

環境中における多環芳香族炭化水素類の光変換とその毒性に及ぼす影響

広島大学大学院	学生会員	○竹内 真也
広島大学	正会員	尾崎 則篤
広島大学	正会員	福島 武彦

1. 研究の背景と目的

多環芳香族炭化水素類（PAHs）は、化石燃料の燃焼によって粉塵に付着する形で大気中に放出される。PAHsには発癌性等の毒性を持つものや、それ自体は毒性のないものでも環境中で光変換することによって毒性を持つ誘導体を生じるものもあり、その影響が懸念されている。そこで、実環境中におけるPAHsの光変換性、および光変換に伴う毒性変化を測定し、解析することを目的として研究を行った。

2. 実験方法

1) 浮遊粉塵、堆積粉塵のサンプリング及び光変換

広島大学工学部A-2棟屋上にエアサンプラーを設置し、粒径 $7\mu\text{m}$ 以下の粉塵（小径粉塵）と粒径 $7\mu\text{m}$ 以上の粉塵（大径粉塵）を区別してサンプリングした。小径粉塵、大径粉塵をそれぞれ2系列サンプリングし、一方を採取後すぐにPAHsを測定し、もう一方は光変換容器内で3日間太陽光下で光変換させた後に測定した。また、堆積粉塵は地表面から1mの高さに採取容器を3日間設置し採取した。採取容器は2系列用意し、片方の粉塵を光変換させた。光変換は、地表面を模擬した装置で3日間行った。装置は外気との交換はある程度生じさせつつ、新たな粉塵の流入は生じない様な容器である。

2) 水中光変換実験用サンプル

Milli-Q水にPAHs濃度が予め測定されている底泥（標準底泥）を懸濁（ 25mg/l ）させたものをサンプルとした。これを石英フラスコ内で 25°C の条件下で3日間太陽光下に設置することによって光変換させた。

3) PAHsの抽出および測定

以上のサンプルは必要に応じて水で洗い流し、暗所風乾後、ジクロロメタンによる超音波抽出、 N_2 の吹き付け濃縮を経て、GC/MS（SHIMADZU GC17A/QP5050）で定量した。各PAHsの光変換性の評価には一次反応を仮定し、反応速度係数 k （ $1/\text{d}$ ）を用いた。

4) Microtox 毒性による実サンプルの光変換前後の毒性評価

光変換前および光変換後のサンプルをMilli-Q水に懸濁させ、超音波によりPAHsを溶出させ、ろ液の毒性を測定した。サンプルとしては小径粉塵を用い、Microtox 毒性試験を実施して得られる $100/\text{EC}_{50}$ を毒性単位として毒性を評価した。また、PAHs抽出と同様の手順で洗浄した土にPAHsを再び含有させ、PAHsそのものの毒性を評価した。

3. 結果と考察

1) 小径粉塵・大径粉塵・堆積粉塵の反応性

小径粉塵に含まれるPAHsの光変換前後における含有量の変化の例を図-1に示す。これら各PAHsの反応速度係数 k （ $1/\text{d}$ ）の全種類の中央値をそのサンプルの代表値として、PAHsの反応性の季節変化を表したのが図-2である。

反応性を比較すると（表-1）、夏期においては小径粉塵＞大径粉塵＞堆積粉塵となり、冬期には全体として値は低く、明確な違いは確認されなかった。

小径粉塵の反応性が高いことの原因として、粉塵の起源の違いが考えられる。大径粉塵は土粒子などの自然起源の粒子であり、一方、小径粉塵は燃焼起源の粒子であり、主に有機物によって構成されていると考え

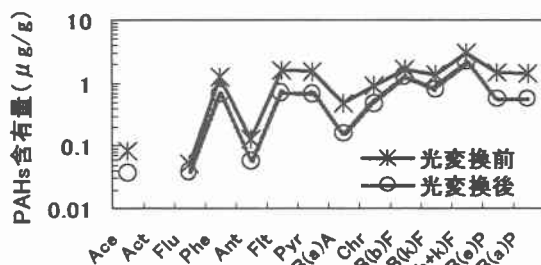


図-1 光変換前後のPAHs含有量（ $\mu\text{g/g}$ ）
（光変換日程：2000/8/25～28）

られる。有機物に付着したPAHsは光反応が促進されるという報告¹⁾があり、このような粒子特性の違いが反応性に影響を与えたために、小径粉塵で特に反応が見られたものと考えられる。また、夏期の大径粉塵>堆積粉塵、冬期の大径粉塵>堆積粉塵という結果から、堆積粉塵に含まれるPAHsは、大径粉塵を起源としていることが考えられる。すなわち、大気中に浮遊する小径粉塵・大径粉塵のうち沈降性の高い大径粉塵が主に沈降して形成したのが堆積粉塵であると考えられる。また、夏期に堆積粉塵の値が低かったのはサンプリング容器中で既に変換が進行し、変換しにくい条件のものが残っていたためではないかと推測される。

2) 水中における光変換性

本研究ではPAHsが標準底泥粒子に付着した状態の懸濁態サンプルとPAHsが水に溶解した状態の溶存態サンプルの両方の光変換性を測定した(図-3)。懸濁態粒子と比較して水に溶解したPAHsの反応性は高いことが確認された。これはPAHsが水相に溶解したことで光や水中のラジカル類との反応が促進されたためと考えられる。

3) 光変換による実サンプルの毒性変化

実サンプルの持つ毒性とそのサンプルに含まれるPAHsの持つ毒性を比較したところ(図-4)、実サンプルの持つ毒性への主要な寄与はPAHsであることが確認された。一方、光変換後はPAHs以外の寄与が増加している。これは光変換によって毒性の強い誘導体が生じているためと考えられる。

4. 結論

- 1) 大気環境中のサンプルでは、小径粉塵の反応性が最も高いことが確認された。これは、粒子の起源の違いが原因であると考えられる。
- 2) 水中では懸濁粒子に付着したPAHsの反応性は低く、一方水に溶解したPAHsの反応性は高かった。
- 3) 実サンプルのMicrotox毒性に対する主要な寄与はPAHsであった。また、光変換後PAHs以外の毒性が確認され、PAHsは光変換を経て、毒性の強い誘導体が生じることが示唆された。

5. 参考文献

- 1) McDow, S.R. et al. : Atmospheric Environment Vol.29, No7, pp.791-797, 1995

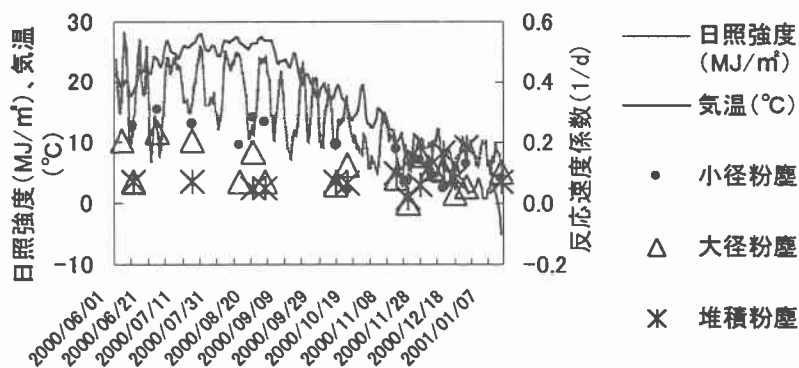


図-2 各粉塵のk (1/d)の経時変化

表-1 k (1/d)の平均値(±バー:標準偏差)

	夏期 (2000/6~2000/8)	冬期 (2000/10~2001/1)
小径粒子	0.24±0.06	0.11±0.05
大径粒子	0.10±0.15	0.08±0.05
堆積粉塵	0.04±0.05	0.09±0.05

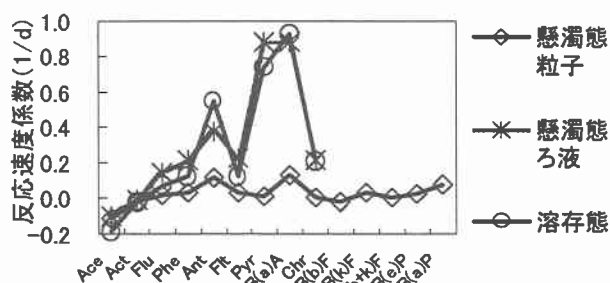


図-3 水中実験で得られたk (1/d)
(光変換日程: 2000/12/17 ~ 20)

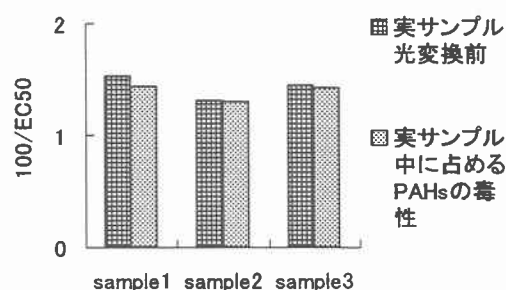


図-4 実サンプルの毒性とPAHsの毒性

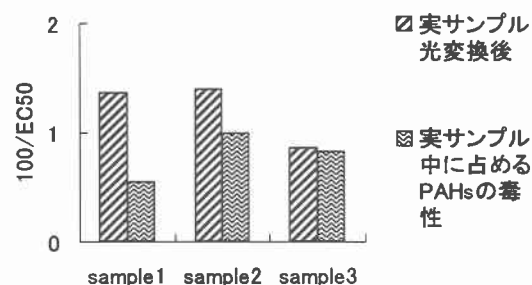


図-5 光変換後の実サンプルの毒性とPAHsの毒性