

大気中における粒子状 NPAHs の検出及び経日的濃度変動要因に関する検討

広島大学大学院工学研究科 学生会員 ○佐々木健二
 学生会員 竹本宣也
 正会員 金田一智規
 正会員 尾崎則篤

1. 背景

現在、我々は生産活動や消費活動の結果、さまざまな排出物や廃棄物を生み出している。その排出量がそれほど大きくないときには自然の浄化作用によって十分に処理されてきたが、排出量が自然の処理能力を超過したり、自然の浄化能力によって処理されずに残ってしまう新しい廃棄物が生まれてきた。こうした大気汚染や水質汚濁を引き起こす環境汚染物質のひとつとして、強い変異原性をもっている多環芳香族炭化水素類(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: 以下 PAHs と略す)及びニトロ化多環芳香族炭化水素類(Nitro Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: 以下 NPAHs と略す)が注目されている。PAHs 及び NPAHs はダイオキシン等と同様にその排出量の減少が重要な課題とされている有害化学物質である。その中でも特に NPAHs は PAHs よりも変異原性が強いと言われている。

2. 目的

NPAHs の発生源としては二つが挙げられ、石炭等の化石燃料及び炭化水素等の有機物の熱分解や燃焼過程において直接的に生成する一次汚染源と呼ばれるものと親物質である PAHs が光条件下で窒素酸化物と反応することによって生成する二次汚染源と呼ばれるものがある。特性として難分解性かつ大気粉塵に付着しての長距離移動が可能であることから生物濃縮されやすく、人体に対する暴露量が大きい可能性がある。

しかしながら NPAHs は環境中での濃度が低い上に測定が容易ではないために PAHs と比べて研究が進んでいないのが現状であり、NPAHs についても環境調査を実施し、実態及び汚染状況の把握をすることが必要とされている。そこで本研究では環境中の NPAHs 濃度の実状を把握し、情報を提供することにより、大気環境中に関する NPAHs の負荷を評価し、また今後大気だけでなく河川や海洋底泥中の NPAHs を測定することにより、発生・排出から沈着・固定までの動態を明らかにすることを目的としている。

3. 実験方法

大気粉塵の捕集には SIBATA 社製ハイボリュームエアサンプラーを使用した。捕集場所は広島大学工学部 A2 棟屋上、捕集対象は直径 7 μ m 以下の小径粉塵、吸引量は 500L/min、ろ紙には SIBATA 社製 GB-100R を使用し、捕集時間は 24h/回、測定期間は 2005 年 12 月 25 日～2006 年 1 月 3 日という条件で行った。NOx の捕集は同期間にフィルムケースに捕集液を染み込ませたろ紙を入れ、地上 1m の位置に逆さにつるし 24h 放置することによって行った。

NPAHs の測定は光変換を防ぐために実験はなるべく遮光状態で行った。捕集されたサンプルを円筒ろ紙の中に入れ、円筒ろ紙をねじロビンの中に入れエタノール-ベンゼン(1+3 v/v)を加える。60 分間超音波抽出を行い、抽出終了後窒素ガスで溶媒を乾固させる。乾固した残留物にエタノール 2mL を加え、20 分超音波を照射させて再び溶媒に溶解させる。超音波抽出後エタノールを 1mL 加え、7%水酸化ナトリウムを溶媒の 1/10 程度加え、オートクレーブで加熱還元する。このとき NPAHs は APAHs (アミノ化多環芳香族炭化水素)に還元され、蛍光性をもつ。これによって蛍光検出器付き高速液相クロマトグラフィー(HPLC)による測定が可能

となる。還元後バイアルビンに移し、蛍光検出器付き HPLC に対象物質を 1-NP、3-NFlt、1,3-DNP、1,8-DNP とし、測定を行った。

NOx 測定は捕集後のろ紙から純水に NOx を超音波抽出し、発色液を加えるという簡便法を用いて、発色液の吸光度から濃度を調べる。この方法では大気中の濃度は算出できないため、あくまでも他の計測データとの比較対照にするための換算値として濃度を求めた。

4. 結果

表 1 に APAHs のカラムの保持時間と励起・蛍光波長を示す。

表 1 APAHs のカラムの保持時間及び励起・蛍光波長

	保持時間(min)	励起波長(nm)	蛍光波長(nm)
1-AP	6.75	360	435
1,3-DAP	3.12	375	450
1,8-DAP	2.80	375	450
3-AFlt	6.60	310	531

カラムの保持時間は、APAHs の標準物質がある 1-AP と 3-AFlt については標準物質を溶媒に溶かし、濃度を変えた複数のものを測定し、ピークの位置を調べた。また APAHs の標準物質がない 1,3-DNP 及び 1,8-DNP については、NPAHs の標準液を還元した検液の濃度を変えたものを用いてピークの位置を測定した。保持時間が非常に近い 1-AP と 3-AFlt は励起・蛍光波長が大きく異なることを利用し、励起・蛍光波長を変えて二回測定することにより独立して検出した。

NPAHs 及び APAHs の標準物質を用いて HPLC 還元アミノ化蛍光検出法における検出下限を測定した。検液として APAHs の標準液がある 1-AP と 3-AFlt は APAHs を溶媒に溶かしたもので検出下限を測定し、APAHs の標準物質が無い 1,3-DAP 及び 1,8-DAP については NPAHs の標準物質である 1,3-DNP と 1,8-DNP を APAHs に還元したもので検出下限を測定した。以下の表 2 に APAHs の検出下限を示す。

表 2 APAHs の検出下限

	検出下限(μg)
AP	0.145
1,3-DAP	5.82
1,8-DAP	24.1
AFlt	13.3

APAHs、NPAHs 両方の標準物質がある 1-AP 及び 3-NFlt について還元率の測定を行った。以下の図 1 及び図 2 に、NPAHs の還元率と還元作業のばらつきを示す。

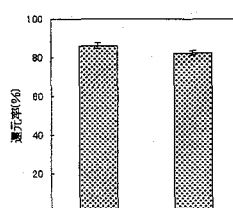


図 1 NPAHs の還元率

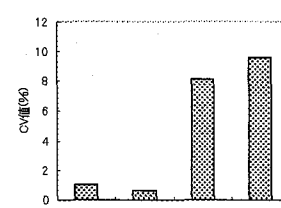


図 2 還元作業のばらつき

還元率は共に85%程度となった。各測定におけるばらつきを計るために還元作業におけるCV値を求めたが、1-NPと3-NFltで1%以下、1,3-DNPと1,8-DNPで10%以下となり、測定に必要な精度をもっていると言えた。

また本実験では、抽出・溶媒の移し変え・還元といった多段階の工程を経るために、対象物質の損失が起こりうると考えられる。そこでその損失の程度を知るために回収率を求めた。蛍光検出の結果を用いて検量線を引き、これを元にサンプルの環境中濃度を算定した。回収率の測定は2005年11月5日に捕集した大気粉塵の付着したろ紙を2つに分け、そのうち1つはそのまま、もう1つに濃度が既知のNPAHs標準物質を添加し、抽出・溶媒の移し変え・還元の工程を経た後に測定を行うという添加回収によって行った。表3と図3及び図4に測定結果、表4にNPAHsの回収率及びその日の添加量を示す。この日の捕集PM量は30.46mgであった。

表3 添加回収実験測定結果

無添加サンプル		添加サンプル	
物質名	大気中濃度($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	物質名	大気中濃度($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
1-NP	44.647	1-NP	105.863
3-NFlt	8.004	3-NFlt	9.270
1-3DNP	209.020	1-3DNP	262.233
1-8DNP	N.D. ^{※1}	1-8DNP	N.D. ^{※1}

※1 N.D.は未検出

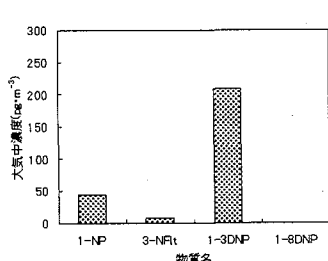


図3 無添加の測定結果

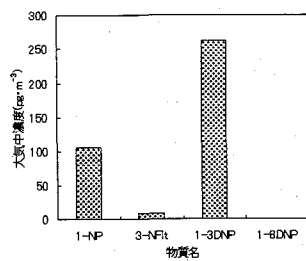


図4 標準物質添加の測定結果

表4 添加量及び回収率

添加物質	添加濃度($\text{ng}\cdot\mu\text{L}^{-1}$)	添加量(μL)	回収率(%)
1-NP	4.16	10	106.0
1,3-DNP	5.82	10	1.8
1,8-DNP	5.82	10	N.D. ^{※1}
3-NFlt	5.00	10	65.8

※1 N.D.は測定不能

この測定では、回収率は1.82%~106%と幅広いものとなった。この原因として1-NPについては測定の濃度が高く検出されたことから添加量が誤差の範囲内に入ってしまう、回収率が100%を超えたと考えられる。3-NFltについては回収率が低い理由は不明であった。1,3-DNPの回収率についてはおおよそ適当であると思われる値が得られ、1,8-DNPについては無添加サンプルにおいて未検出であったため測定が不可能であった。本来添加回収実験で得られた回収率は実サンプルの測定データに戻し、より実環境に近いデータを得るために使うが、今回の回収率のばらつきが多かった上に1,8-DNPが検出できなかったことから回収率による補正は行わず、参考値とするにとどまった。

次に測定期間内の測定結果として図3に個NPAHsの大気中濃度とNOx測定値、湿度を載せる。測定は広島大学A2棟の屋上でハイボリュームエアサンプラーを用いて2005年12月25日~2006年1月3日の10日間、捕集時間24時間で行った。今回のサンプリング期間中はいずれも晴天が続き、同条件下において測定をするには良好な気象条件に恵まれた。

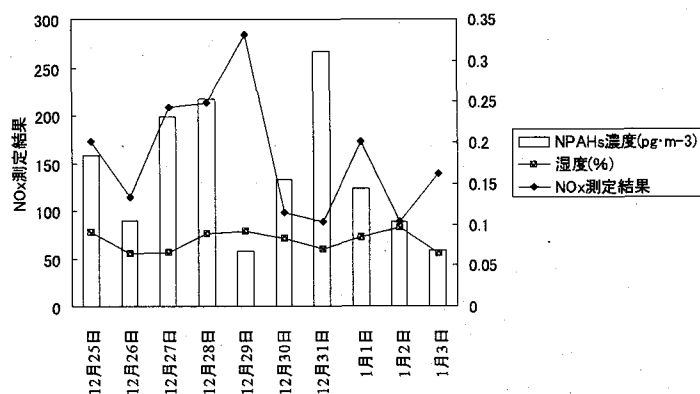


図5 NPAHsの大気中濃度とNOx値及び湿度

四種のNPAHsの大気中濃度総量は50~270 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ であった。ここでNOx測定値は大気中濃度を示すものではなく、経日変動を表す変動値となっている。本研究ではNPAHsの変動要因として考えられるNOx及び湿度の変化との間に直接的な関係性みられなかった。

図6に大気中濃度と粉塵中含有量の比較を示す。

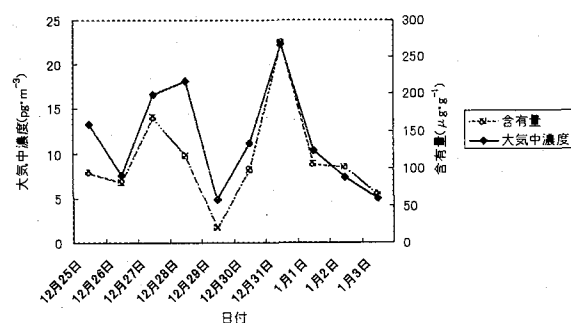


図6 NPAHsの大気中濃度及び粉塵中含有量

捕集期間内での捕集粉塵量に大きな変化はみられなかったのに対し、NPAHsの大気中濃度及び粉塵中含有量は大きく変化していた。そこで図6を見るとNPAHsの大気中濃度は浮遊粉塵量の多少ではなく粉塵中のNPAHs濃度の変動に起因して変動していることがわかる。つまり、大気中に存在している粉塵の濃度が、粉塵に付着しているNPAHsの粉塵中含有量に依存しているという結果になった。

5. 課題

本研究において、Noxや湿度とNPAHs濃度との相関及び大気中濃度と粉塵中含有量に対する関連性を検討した。今回の相関を踏まえた上で親物質であるPAHsとの相関を調べたり、また種々の環境媒体中のNPAHsを測定することによってその環境中での動態を考察することが課題として挙げられる。

このようにして本研究では大気中のNPAHsについての測定及び考察を行ったが、大気粉塵に付着しているNPAHsは降雨などにより水域へと侵入し、水環境への影響が出ることも考えられる。そこで今後の課題として大気中から降雨などによって河川、海域といった水環境への流出状況を調べ、最終沈着場所である底泥へと移動する中でどのような変遷を辿るかといった実態の把握をすることが必要となる。