

大気中における PAHs の固気分配特性

復建調査設計㈱ 正会員 ○小林 慎治
 広島大学大学院 学生会員 小島 啓輔
 広島大学大学院 正会員 金田一 智規
 広島大学大学院 正会員 尾崎 則篤

1. はじめに

多環芳香族炭化水素類(PAHs ; Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)は、発がん性や変異原性を有しており、非特定汚染源から排出される汚染物質の一つとして大気および水環境を汚染している。PAHs は主に化石燃料の燃焼過程で生成され、大気中において粒子状物質に付着した状態、またはガス状で存在する。排出された PAHs は、まず大気を媒体として環境を広く汚染することから、大気中における PAHs の動態を把握することは重要である。環境中での PAHs の動態に影響を及ぼすものとして、光変換、粒子状物質とガスおよび水との固気、固液分配、生物学的分解などが挙げられる。

本研究では、環境中への最初の流入経路である大気環境中での PAHs に注目し、季節ごとの大気中における粒子状およびガス状 PAHs 濃度を測定することで、大気中の PAHs 濃度および固気分配の季節変動を把握した。また大気中における PAHs の固気分配が他の動態にどのような影響を及ぼしているか、ここでは地表面への降下に与える影響に着目し、降水量の実測値と推定値から評価した。

2. 調査方法

試料の採取は、広島大学工学部 A-2 棟屋上において2004年12月、2005年7月および10月に行った。大気中浮遊粉塵およびガス状物質は、ガラス繊維ろ紙とポリウレタンフォーム2個を装着したハイボリュームエアサンプラーを用いて、捕集流量 500L・min⁻¹にて行った。捕集時間を、浮遊粉塵は24時間、ガス状物質は72時間として連続採取を行った。降下粉塵はバケツを用いて、降雨の有無に関わらず3日間設置することで行った。対象 PAHs を3環～6環の代表的な PAHs 16物質として、各試料の分析を行った。

PAHs の固気分配係数は式(1)により算出した。C_p および C_g は粒子状およびガス状 PAHs 濃度、TSP は

浮遊粉塵濃度を表している。

$$K_p = \frac{(C_p/TSP)}{C_g} \quad (1)$$

降雨による PAHs 降下量の推定は、地表面 1m² 上の大気柱を考え、この柱の中の雨水中に存在する PAHs 量を算出し、雨粒の速度定数を乗じることで行った。液相については大気中の気相と平衡になっていると考え、Henry 定数から導出した。固相については、全降雨の平均的な大気中濃度と雨水中濃度の比を求め、その比に各降雨の降水量と、その直前の大気中濃度を掛け合わせて求めた。

3. 調査結果

(1)大気中 PAHs 濃度および固気分配

2004年12月、2005年7月および10月における粒子状 PAHs 濃度(16種の合計値)の平均値は 6.34±4.48 ng m⁻³、0.79±0.55 ng m⁻³ および 3.12±2.05 ng m⁻³ であった。同期間のガス状 PAHs 濃度の平均値は、16.14±4.95 ng m⁻³、3.39±0.67 ng m⁻³ および 6.72±3.15 ng m⁻³ であった。粒子状およびガス状 PAHs とともに夏季から冬季にかけて濃度が上昇していた。またいずれの期間においても、ガス状 PAHs 濃度が粒子状 PAHs 濃度よりも高くなっていた(図1)。

これらの結果をもとに、大気中の固相と気相の分配を観察するために、各物質について(1)式に基づき分配係数を算出し、気温との関係を調べた。対象としたのは気相に検出されなかった比較的高環の4物質を除く12物質である。気温が高い方が気相へ分配が寄ると考えたが、実際には温度に関する依存性は見いだされず、各物質おおむね一定の値が得られた。また特に4環および5環の PAHs については緩やかなS字を描くような関係が見いだされた(図2)。この原因については今度の検討課題であるが夏季と冬季、固相と気相のいずれかが異常に高いか低いかのいずれかひとつと見なして可能性を考えると、夏の気相濃度が低すぎると考えるのがまずありそうな要因で

ある。そしてその原因としては、測定法上の問題(捕集中のロス)と、光反応が考えられた。今後これらの点を中心に検討していきたいと考えている。

(2)全 PAHs 降下量

2005 年 7 月および 10 月における全 PAHs 降下量は、 $248\text{--}11500\text{ ng m}^{-2}\text{ day}^{-1}$ および $234\text{--}2430\text{ ng m}^{-2}\text{ day}^{-1}$ であった。粉塵降下量、PAHs 降下量ともに降雨時に増加しており、粉塵降下量に比べ PAHs 降下量の変動が大きくなっていた。

そこで降雨時の PAHs 降下量の構成要因を検討するために大気中濃度と降雨量から降下量を推定し実測値との比較を行った。対象とした降雨は 2004 年 12 月(2 回)、2005 年 8 月(2 回)と 10 月(1 回)の計 5 降雨である。図 3 に典型的な結果例として 2004 年 12 月 3-5 日の推定を示す。各降雨の推定/実測の比率は、懸濁態はおおむね近い値(0.2-3 倍、平均 1.2 倍; $n=5$)であったのに比較して溶存態かなり推定値のほうが高かった(65-513 倍、平均 330 倍; $n=5$)。

推定で用いたヘンリー定数は 25°C における値としたが、実際の降雨時に取り込まれる際の温度はこれより低く、このため推定値に比べ実測値が大きくなったと考えられる。また粒子状 PAHs の固液分配の変化など他の化学的要因が影響していることも考えられる。

4. 結論

- ・大気中におけるガス状および粒子状 PAHs 濃度はともに夏季から冬季にかけて増加していた。また、いずれの期間においても粒子状 PAHs に比べガス状 PAHs 濃度が高くなっていた。

- ・固気分配と気温に対する強い依存性は見られなかった。ただしいくつかの物質において緩やかな S 字を描く関係が得られた。

- ・降雨による PAHs の降下量を、大気中濃度と降雨量から推定したところ、懸濁態に関してはおおむね一致したが、溶存態については推定値が実測値よりもかなり低かった。

5. 今後の課題

本研究では、PAHs の固気分配と気温との関係を示したが、既往の研究のような気温との相関関係が得られなかった。この要因について検討が必要である。また、本研究では降雨によるガス状 PAHs の降下についてひとつの結論を得た。しかし一通りの推

定を用いたに過ぎないため、降雨前後の詳細な大気中 PAHs 濃度および降下量を用いた物質収支による検証など、他の方法による評価も必要であると考えられる。

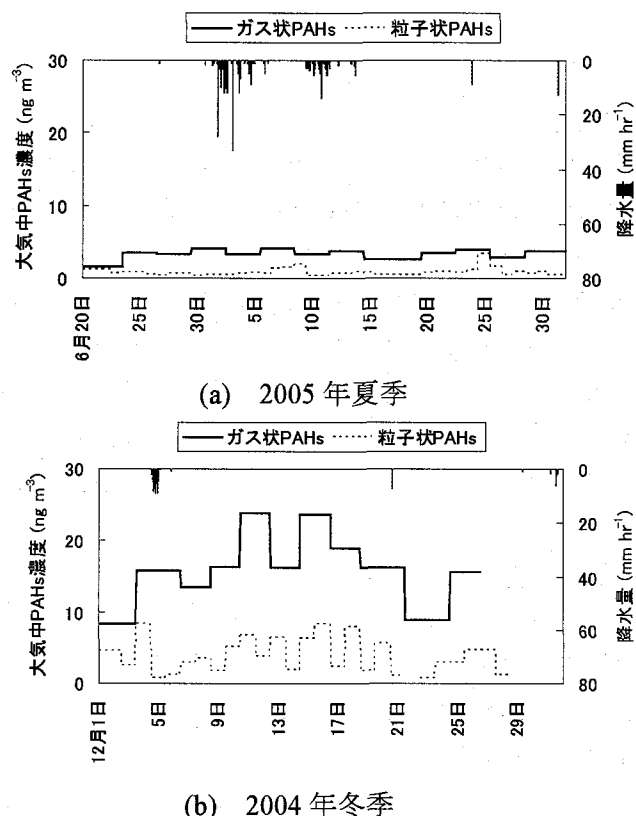


図 1 大気中 PAHs 濃度の経日変化

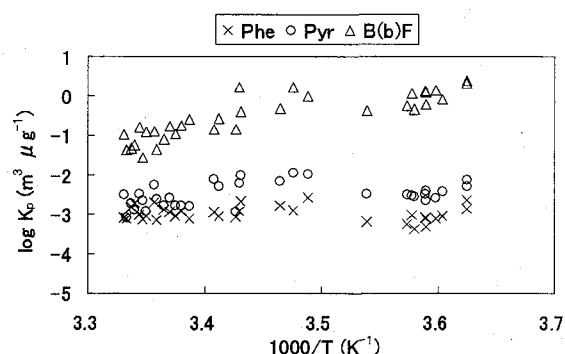


図 2 大気中 PAHs の固気分配と気温との関係

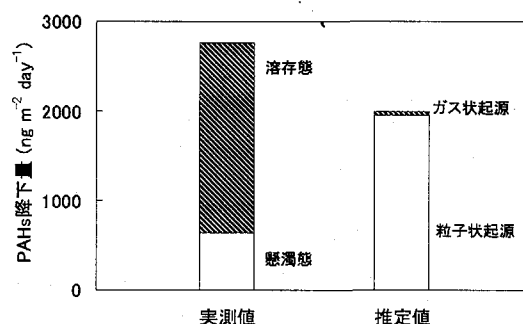


図 3 PAHs 降下量の推定結果
(観測日: 2004 年 12 月 3-5 日)