

化合物群レベル放射性炭素同位体分析 (CCSRA) と分子組成解析を用いたインドコルカタ運河堆積物中 PAHs の起源識別 Source diagnosis of PAHs using compound class specific ^{14}C analysis and Monte Carlo source apportionment at Kolkata canal

熊田 英峰^{1*}; 内田 昌男²; 近藤 美由紀²; 柴田 康行²; Saha Mahua³; 高田 秀重³
KUMATA, Hidetoshi^{1*}; UCHIDA, Masao²; KONDO, Miyuki²; SHIBATA, Yasuyuki²; SAHA, Mahua³; TAKADA, Hideshige³

¹ 東京薬科大学生命科学部, ² 国立環境研究所, ³ 東京農工大学農学部
¹Tokyo Univ Pharm Life Sci, ²NIES, ³Tokyo Univ Agri Technol

多環芳香族炭化水素 (PAHs) はその有害性から主要な大気汚染物質として注目されている。その排出を制御するために起源の定量的識別が求められている。近年、分取キャピラリー GC (PCGC) と加速器質量分析計 (AMS) を用いた極微量スケール放射性炭素同位体測定を組み合わせたにより、環境試料中の個別の有機化合物または化合物群について放射性炭素年代を測定できるようになった。例えば Kanke ら¹ や Kumata ら² は、この化合物レベル放射性炭素同位体測定 (CSRA) を堆積物やエアロゾル試料中の PAHs に適用し、化石炭素と現代炭素の寄与を識別することに成功している。しかし、堆積物試料など石油燃焼と石炭燃焼など異なる種類の化石燃料の寄与が想定されるケースでは、CSRA のみでの起源推定には不十分であった。

本研究では、インド第3の都市コルカタ (人口約 1500 万人) 市内の運河から高濃度の PAHs で汚染された堆積物を採取し、PAHs の化合物群レベル放射性炭素同位体測定 (CCSRA) によってバイオマス/化石炭素の起源を識別したほか、メチル化 PAHs/PAHs 比、石油起源マーカー物質であるホパン、PAHs の異性体比のモンテカルロシミュレーションによる 3 エンドメンバーモデルでの解析を併用した複合的なアプローチによって、PAHs の汚染源を解析した。

これまでの調査から、コルカタ市内運河の Σ 14-parental-PAHs 濃度は $15.9 \pm 11.6 \mu\text{g/g}$ ($n=12$) と、他の熱帯アジア地域 8 カ国都市域の沿岸堆積物中 PAHs の濃度範囲 ($0.21 \pm 0.17 \mu\text{g/g}$ (マレーシア $n=17$) $\sim 1.76 \pm 1.53 \mu\text{g/g}$ (カンボジア $n=4$)) と比べ、極端に高いことが分かっている³。

PAHs 生成温度指標であるメチル化 PAHs/PAHs 比が 0.47 ± 0.24 と低いことから、燃焼由来の PAHs の影響が強いと考えられた。

コルカタでの燃焼起源は、自動車排ガス、レンガ製造での石炭燃焼、家庭用調理ストーブでの薪、石炭燃焼があげられる。C30-hopane/ Σ PAHs 比 (0.09 ± 0.05) も含めた分子組成解析から、このうちガソリン車排ガスと家庭用調理ストーブでの石炭燃焼については、影響は限定的と判断できた。

コルカタ運河堆積物から精製した Σ 178 (フェナントレン+アントラセン)、 Σ 202 (フルオランテン+ピレン)、 \boxtimes HMW (分子量 228 以上のペアレント PAHs の合計) の放射性炭素同位体比 ($p\text{MC} \pm \sigma$) は、それぞれ 10.6 ± 0.1 , 5.9 ± 0.4 , 7.6 ± 0.5 (KKNC)、 8.4 ± 0.5 , 8.3 ± 0.4 , 8.5 ± 0.3 (KKSC) であり、化石炭素由来の PAHs が卓越した。2000 年 (試料採取から 6 年前) の大気中 CO_2 と化石炭素をエンドメンバーとした同位体マスバランス計算から、 Σ 178、 Σ 202、 Σ HMW-PAH へのバイオマス燃焼の寄与率はそれぞれ 9.8, 5.5, 7.0 % (KKNC)、7.8, 7.7, 7.9 % (KKSC) と試算された (Fig)。化石燃料燃焼に由来する残りの 90-94% の PAHs を、石炭燃焼 (レンガ製造) とディーゼル排ガスの 2 種類の混合によるものと仮定し、MPy/Py 比を用いて計算すると、石炭燃焼 (レンガ製造) とディーゼル排ガスの寄与率はそれぞれ 60~65%、29~33% と試算された。文献に報告されている石油、石炭、バイオマスの各種燃料の燃焼由来 PAHs の分子量 202 (フルオランテンとピレン)、276 (インデノ [123-cd] ピレンとベンゾ [ghi] ペリレン) の異性体比をエンドメンバーとして用いたモンテカルロシミュレーション⁴ でも、石油、石炭燃焼由来 PAHs の寄与率はそれぞれ 11%, 50% (KKNC)、13%, 56% (KKSC) と、化石炭素起源 PAHs の大部分が石炭燃焼によることを示した。

1. Kanke H. et al., *Nucl. Instrum. Meth. B*, **2004**, 223-224 (August), 545-554
2. Kumata H. et al., *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, 40 (11) 3474-3480
3. Saha M. et al., *Mar. Pollut. Bull.*, **2009**, 58 (2), 189-200
4. Sheesley R.J. et al., *Atmos. Environ.*, **2011**, 45(23), 3874-3881

キーワード: 化合物群レベル ^{14}C 測定, PAHs, モンテカルロシミュレーション, 分子組成解析, 起源識別

Keywords: compound class specific radio carbon analysis, PAHs, monte carlo simulation, molecular fingerprinting, source apportionment