

信濃川下流底質コアを用いた多環芳香族炭化水類 (PAHs) 汚染歴の把握

指導教員 藤田昌一 小松俊哉 姫野 修司

廃棄物・有害物管理工学研究室 修士2年 野村敏明

1. 研究背景

近年の化学物質による環境汚染は、高度経済成長期のような高濃度による汚染は見られなくなったものの、ダイオキシン類や環境ホルモンに代表される極低濃度でも人体・生態系に悪影響を及ぼす微量有害化学物質が問題となっている。この微量有害化学物質は非常に多種多様であり、環境基準や排出基準が設けられていない物質も数多く存在する。本研究ではその中でも多環芳香族炭化水素類 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons : PAHs) に着目した。PAHs は発がん性等の毒性が疑われており、経済協力開発機構 (OECD : Organization for Economic Cooperation and Development) で議論されている残留性有機汚染物質 (POPs : Persistent Organic Pollutants) であるにも関わらず、現在の日本では環境基準・規制が設けられていない。

2. 目的

PAHs は多岐に渡る発生源から排出され、最終的には水環境中の河川や海洋の底質に蓄積していると考えられる (図-1)。すなわち、底質は時空間的な変動が少ない環境全体の長期的汚染指標として捉えることができる。また、各種発生源からの PAHs 組成 (プロファイル) は異なることが報告されており、底質中の PAHs プロファイルは発生源情報を含む重要な指標である。そこで、本研究では信濃川をモデルケースとし、底質を柱状 (コア) に採取し、これまでほとんど測定されていない物質を含めた 38 種類の PAHs を測定することにより、詳細な汚染歴の把握を行ない、過去から現在にかけての PAHs 発生源の変化を検討した。

また、底質と他の環境媒体間の関係を把握するために河川水中 SS、道路粉塵および大気との PAHs プロファイルの比較を行い、各環境媒体からの底質への PAHs 汚染に対する影響を推察した。

3. サンプルングおよび分析方法

サンプルングは図-2 に示す信濃川下流域にて 2005 年 10 月 6 日 (天候 : 晴れ) に実施した。コ

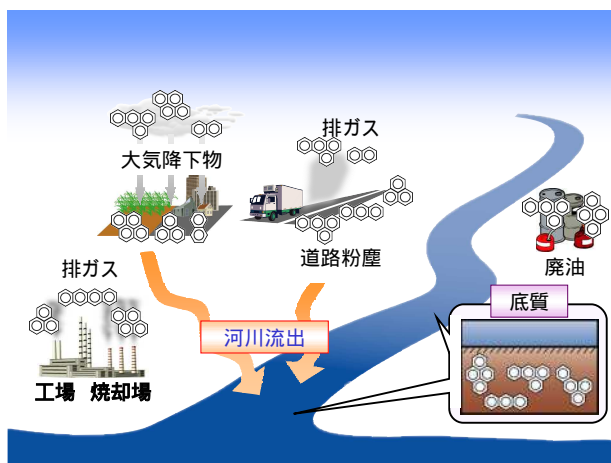


図-1 PAHs の環境中挙動

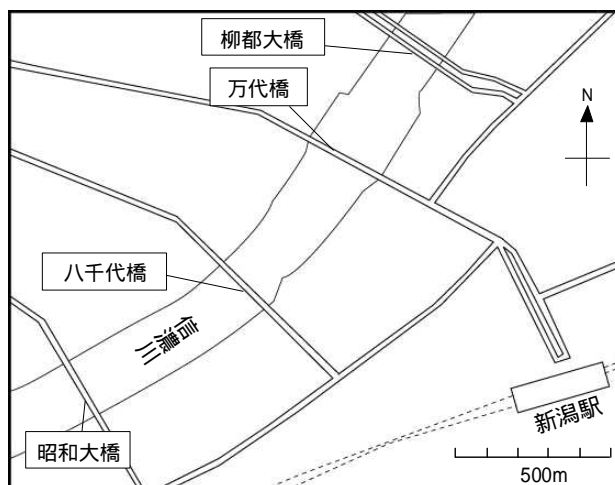


図-2 底質サンプルング地点

アサンプルは潜水土によって採取された。サンプルリングは ~ 地点で行ったが、コアを採取するのに十分な堆積があったのは、 、 、 の 4 地点であった。そのうち、性状や強熱減量測定結果より、攪乱や他の汚染の影響がないと考えられるのは ・ 地点であり、PAHs 分析には、 のコアを用いた。

、 地点の底質コアについて、表層から 5cm ごとにカットした各層を分析した。底質中の PAHs 分析方法の概略を図-3 に示す。また、測定対象とした PAHs の一覧を表-1 に示す。PAHs 濃度は内標準物質の回収率による補正を行なった。

4.結果および考察

PAHs 分析の結果、 地点についても攪乱またはタールピッチ汚染による影響を受けている可能性があったため、 地点のサンプルについて結果・考察を述べる。

4.1.表層底質の B(a)P の濃度レベル

全国における信濃川の B(a)P の汚染レベルを把握するために、近年の汚染を表す表層底質について全国河川底質の調査¹⁾との比較を行なった。比較結果を図-4 に示す。131 地点での調査の結果、59 地点は定量下限値未満 (1.0 μ g/kg-dry) で定量下限値未満の地点を除く平均濃度は 11 μ g/kg-dry であった。今回の表層底質では 36 μ g/kg-dry であり、全国 131 地点の中で 5 番目に高い値であった。したがって、信濃川は全国でも B(a)P 汚染が進んでいる河川だと考えられる。

4.2.深度方向における PAHs 濃度の変化

38 種類の合計 PAHs (T-PAHs) および環数別 PAHs の濃度の変化を図-4 に示す。ここで一般的な水環境中の底質堆積速度は 0.3~1cm/year 程度といわれている。そこで本研究で採取した底質の堆積速度を 0.5cm/year と仮定すると、20-30cm の PAHs 濃度のピークは 1950 年前後となり、こ

表-1 測定対象とした PAHs

Ring		PAH	Abbreviation
No.	Number		
1	2	naphthalene	Nap
2	3	acenaphthylene	AcI
3	3	acenaphthene	Ace
4	3	fluorene	Fle
5	3	phenanthrene	Phe
6	3	anthracene	An
7	4	4,5-methylephenanthrene	4,5-MPhe
8	4	fluoranthene	Flu
9	4	pyrene	Pyr
10	4	1,2-benzofluorene	1,2-BFlu
11	4	2,3-benzofluorene	2,3-BFlu
12	4	benzo(c)phenanthrene	B(c)P
13	4	benz(a)anthracene	B(a)A
14	5	cyclopenta(cd)pyrene	CP(c,d)P
15	4	triphenylene	Tri
16	4	chrysene	Chry
17	5	2,3-benzanthracene	2,3-BAn
18	5	benzo(j)fluoranthene	B(j)F
19	5	benzo(b)fluoranthene	B(b)F
20	5	benzo(k)fluoranthene	B(k)F
21	4	7,12-dimethylbenz(a)anthracene	7,12-DMB(a)A
22	5	benzo(e)pyrene	B(e)P
23	5	benzo(a)pyrene	B(a)P
24	5	perylene	Pery
25	5	3-methylcholanthrene	3-MCho
26	5	benzo(g,h,i)perylene	B(g,h,i)Pery
27	5	1,2:3,4-dibenzanthracene	1,2:3,4-DMA
28	5	dibenzo(a,h)anthracene	DB(ah)An
29	5	benzo(b)chrysene	B(b)C
30	5	picene	Pic
31	6	indeno(1,2,3-cd)pyrene	In(1,2,3-cd)P
32	6	anthanthrene	Ant
33	6	dibenzo(a,l)pyrene	DB(a,l)P
34	6	dibenzo(a,e)fluoranthene	DB(a,e)F
35	6	coronene	Cor
36	6	dibenzo(a,e)pyrene	DB(a,e)P
37	6	dibenzo(a,i)pyrene	DB(a,i)P
38	6	dibenzo(a,h)pyrene	DB(a,h)P

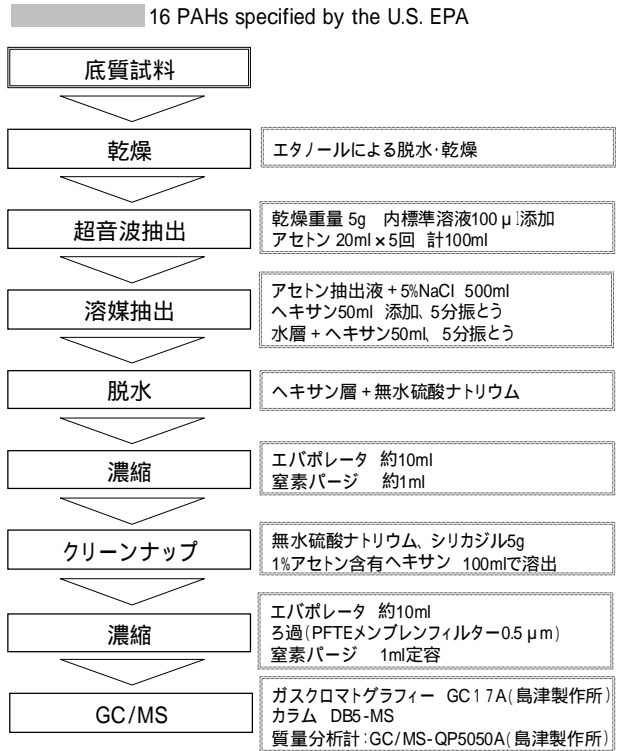


図-3 底質の PAHs 分析方法

のピークは高度経済成長期の影響を受けたと推測される。また、ピーク以降(20cmより浅い部分)では減少傾向が見られた。これは高度経済成長期以降の公害対策基本法、大気汚染防止法の施行や自動車排ガスに対する規制・対策によるものと考えられる。

4.3. 東京湾との濃度レベル比較

東京湾では底質コアを採取し、PAHs8物質について測定を行なっている²⁾。東京湾は閉鎖系水域であり、全国でもPAHs汚染が進んでいると考えられているため、今回採取した信濃川底質との比較を行なった。比較結果を図-5に示す。Pb-210法による年代測定を行なっている東京湾では1950

年程度にPAHsの濃度ピークを向かえており、その後は減少傾向であった。今回採取した信濃川底質でも同様の傾向が見られおり、地方域においてもPAHs汚染は高度経済成長期に最も深刻だった可能性が示唆された。また、PAHs8物質の合計濃度は東京湾で370~530 $\mu\text{g}/\text{kg-dry}$ 、信濃川で71~1200 $\mu\text{g}/\text{kg-dry}$ であった。信濃川底質のピーク時のPAHs濃度レベルは、東京湾の2倍以上高く、信濃川のPAHs汚染レベルは国内でも高いことが示唆された。

4.4. 深度方向におけるPAHsプロファイルの変化

各種発生源におけるPAHsプロファイルは異なるため、底質コアの深度方向におけるPAHsプロファイルの変化より、過去から現在にかけての発生源の変化の予測が可能となると考えられる。深度方向でのPAHs合計濃度(T-PAHs)に占める環数別PAHs割合の変化を図-6に、各環数別PAHsのプロファイルを図-7に示す。これより、環数別PAHs割合は深度方向において特徴的な変化を示していなかった。また、各環数別PAHsのプロファイルでは5環でPeryの割合が大きく変動していた。Peryは昆虫等に含まれるキノン類が底質中で還元されることによって生成される可能性がある³⁾と報告されている。高度経済成長期の影響を受けたと推測され、PAHs濃度のピークを向かえている10cm~30cm程度でPeryの割合が減少している。これは、自然由来であるPeryよりも人的由来であるPAHsの割合が増加していることを示しており、高度経済成長期では高濃度の

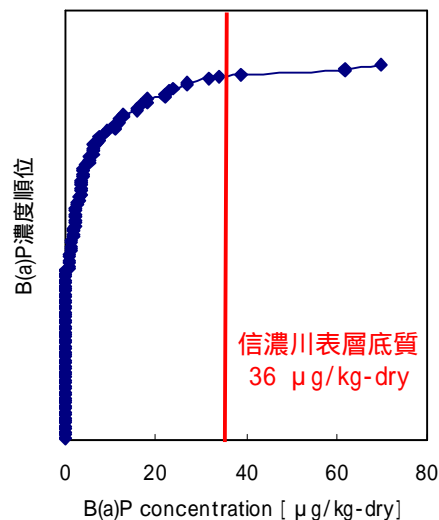


図 3 B(a)P濃度の全国河川との比較

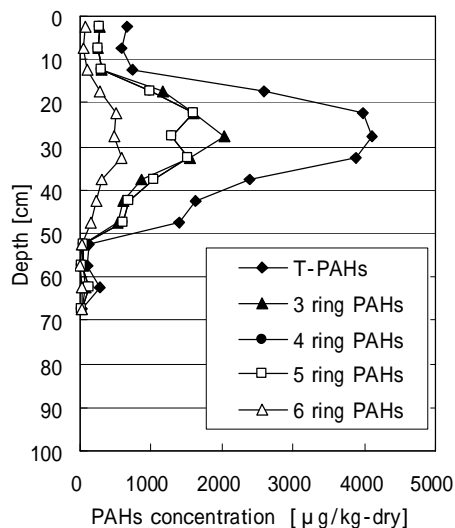


図 4 深度方向におけるPAHs濃度変化

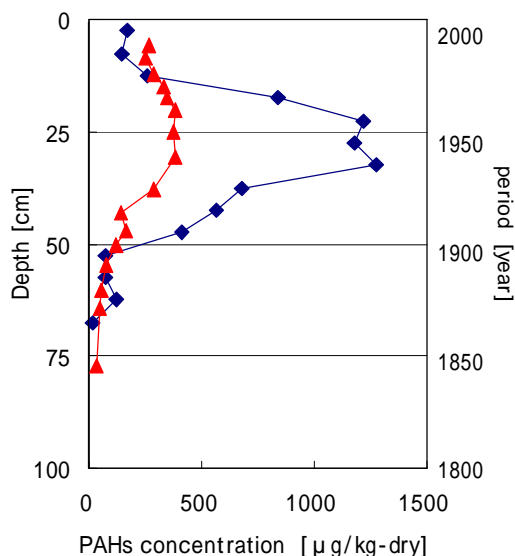


図 5 8PAHsの合計による東京湾との比較

PAHs が環境中に放出され、底質へと堆積していた可能性が高いことがこのことよりも示唆された。しかしながら、これ以外には発生源の変化を示すような特徴的な変化はみられず、底質コアによる過去から現在にかけてのPAHs 発生源の変化を予測することは困難であった。しかし、T-PAHs に占める各環数別 PAHs 割合および各環数別 PAHs のプロファイルがほとんど変化していないことから、PAHs の底質における分解速度は非常に遅く、底質に残留しやすいことが示唆された。

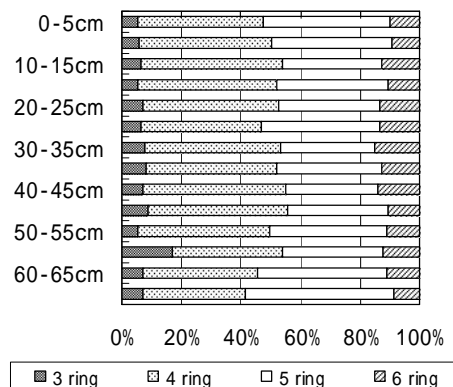


図 6 T PAHs に占める各環数別 PAHs 割合

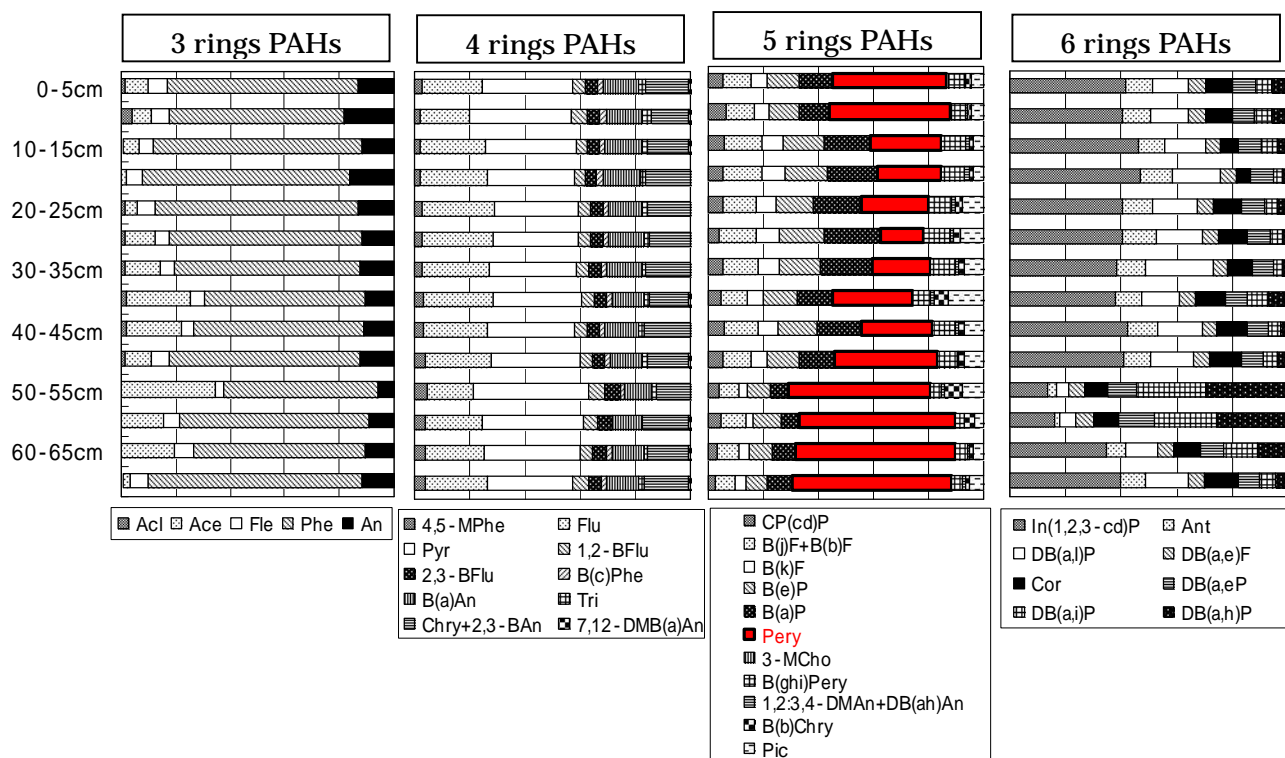


図 7 各環数別 PAHs のプロファイル

4.5.底質と他の環境媒体との比較

各種発生源からの底質への寄与は、環境全体への寄与として捉えることができるため、底質への寄与の大きい発生源に対して重点的な PAHs 抑制を行うことにより、効率的かつ効果的な PAHs 汚染対策を行なうことができると考えられる。そこで、近年の汚染を示す表層底質と河川水中 SS、道路粉塵および大気とのプロファイルの比較を行い、各環境媒体からの表層底質への影響の大きさを把握するために各環境媒体間の相関係数を算出した。自然由来のものを含むと考えられる Pery を除く全 PAHs (37 種類) による相関係数算出結果を表-2 に、各環数別 PAHs による算出結果を表-3 に示す。なお、相関係数の算出にはピアソンの相関係数検定を用い、全ての検定において危険率は 5% 以下であった。

全 PAHs による検定の結果、信濃川 SS、道路粉塵の底質との相関係数は 0.9 以上と高かったが、

大気においては0.4と低かった。しかし、分解性の近い各環数別PAHsのプロファイルによる算出結果では、大気においても相関係数は0.8以上と高かった。これは大気中では他の環境媒体に比べてPAHs分解速度が早く、分解の影響を考慮していない全PAHsによる相関係数は低くなったと考えられる。これより、信濃川SS、道路粉塵および大気は表層底質のPAHs汚染に対して大きな影響を与えていると推測される。また、大気中では他の環境媒体に比べてPAHs分解が早いことも確認された。道路粉塵のPAHs濃度は表層底質のおよそ20倍、信濃川SSのおよそ5倍であった。これより、道路粉塵のPAHsは河川に対して大きな負荷となっていることが示唆された。

5. 結論

信濃川下流域において、高度経済成長期と推測される深度でPAHs汚染のピークを向かえており、それ以降の年代の底質では減少傾向が見られた。また、PAHs濃度レベルは日本で汚染の進んでいると考えられる東京湾よりも高い傾向が見られた。

底質コアのプロファイル変化より過去から現在にかけての発生源の変化を予測することは困難であった。

信濃川下流域の底質では深度方向においてPAHsプロファイルの

表 2 ピアソンの相関係数検定結果 (37 種類 PAHs)

	Surface sediment	SS of Shinano River water	Road dust	Atmosphere
Surface sediment	-	-	-	-
SS of Shinano River water	0.92	-	-	-
Road dust	0.91	0.97	-	-
Atmosphere	0.40	0.50	0.59	-

表 3 ピアソンの相関係数検定結果 (各環数別)

3 rings PAHs				
	Surface sediment	SS of Shinano River water	Road dust	Atmosphere
Surface sediment	-	-	-	-
SS of Shinano River water	0.99	-	-	-
Road dust	0.98	1.00	-	-
Atmosphere	0.99	1.00	0.99	-
4 rings PAHs				
	Surface sediment	SS of Shinano River water	Road dust	Atmosphere
Surface sediment	-	-	-	-
SS of Shinano River water	0.98	-	-	-
Road dust	0.99	1.00	-	-
Atmosphere	0.95	0.98	0.98	-
5 rings PAHs				
	Surface sediment	SS of Shinano River water	Road dust	Atmosphere
Surface sediment	-	-	-	-
SS of Shinano River water	0.99	-	-	-
Road dust	0.99	0.99	-	-
Atmosphere	0.99	0.99	0.99	-
6 rings PAHs				
	Surface sediment	SS of Shinano River water	Road dust	Atmosphere
Surface sediment	-	-	-	-
SS of Shinano River water	0.88	-	-	-
Road dust	0.90	0.93	-	-
Atmosphere	0.88	0.95	0.92	-

変化が無いことより、底質での PAHs 分解速度は非常に遅く、底質に残留しやすいことが示唆された。

河川水中 SS、道路粉塵および大気底質の PAHs 汚染への影響が大きいことが確認された。従って、環境全体に放出される PAHs についてもこれらの影響を大きく受けられていると考えられる。

道路粉塵中に含まれる PAHs は非常に高濃度であり、道路排水の PAHs は河川に対して大きなノンポイント汚染負荷となっていることが示唆された。

これより、地方域においても PAHs 汚染についても調査・モニタリングを行なう必要性が示唆された。また、今後は発生源をより細分化し、数多くの発生源からの詳細なプロファイルを求め、細分化した各種発生源からの底質への寄与率を明確することにより、効率的かつ効果的な PAHs 汚染対策に繋がると考えられる。

参考文献

- 1) 国土交通省：平成 13 年全国底質実態調査
http://www.mlit.go.jp/kisha/kisha02/05/051212/051212_2_2.pdf
- 2) 西野貴裕，星純也，濱名健太郎，佐々木裕子：東京湾底質中の多環芳香族炭化水素の経年変化，東京都環境科学研究所年報，2004，pp124-128
- 3) Laflamme, R.E. , R.A. Hites. : The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* Vol42 , 1978 , pp289-303