

粒子状物質の流域内挙動の推定のための Molecular Marker の有効性

京都大学環境質制御研究センター 学生会員 ○朴白洙, 鈴木祐麻, 佐藤圭輔, 金秀眞, 兼松正和
 京都大学環境質制御研究センター 正会員 清水芳久, 服部一美
 株式会社 日吉 非会員 中村昌文
 滋賀県 琵琶湖研究所 非会員 横田喜一郎

1. はじめに

近年、多くの疎水性微量汚染物質が流域内に排出されており、これらはヒトや生態系に影響を及ぼす可能性がある。国や地方自治体は特定の疎水性微量汚染物質を対象として、河川や湖沼等の水質調査を実施している。しかし、疎水性汚染物質はその数が多く、濃度が低いので環境中での挙動を把握するのは難しい。本研究では疎水性微量汚染物質のほとんどが粒子状物質に収着されて流域内を移動することに着目し、粒子状物質の流域内挙動を把握することによって流域内の疎水性微量汚染物質の挙動を推定することが可能になると考えた。

分子指標（Molecular Marker）は特定の発生源からの汚染を把握するために利用可能な化学物質のことである。したがって、この分子指標を適用することによって特定の汚染源からの疎水性汚染物質の挙動を追うことが可能であると考えられる。本研究では面汚染源から排出される汚染物質の中からダイオキシン類（DXNs）と多環芳香族炭化水素（PAHs）を選択して分子指標としての妥当性、及び粒子状物質の流域内挙動特性を評価する際の有効性を検討した。

分子指標として DXNs と PAHs を選択した理由は①疎水性汚染物質で粒子状物質に収着して環境中を移動すること、②発生源が限られていること、③ダイオキシン類の分解は短期間ではほとんど無視できるが PAHs の半減期はダイオキシン類のそれより短いこと、および④強い毒性を持つことである。

2. サンプルング及び分析方法

2.1 サンプルング方法

本研究では琵琶湖流域において最も大きい野洲川流域と安曇川流域を研究対象流域として選択した。土地利用（森林、水田、畑、市街地等）に注目し、表層土壌や河川底質についてはステンレス製スコップを用いて表層から 5 cm 程度を採取し、河口部底質（野洲川・安曇川）と琵琶湖南湖の底質についてはコアサンプラーにより、表層から 10 cm を採取した。その後、ステンレス容器に入れ、冷温室（4℃）に保管した。凍結乾燥（FDU-830, ELYELA）した試料は下記の方法により分析に供した。

2.2 分析方法

2.2.1 有機炭素含有率（Organic Carbon Content）

本研究では DXNs と PAHs の疎水性に着目し、環境

中における疎水性汚染物質の粒子への収着を及ぼす最も重要な因子の一つである有機炭素含有率を全有機炭素計（島津製作所、TOC-5000A）を使用して計測した。なお、河口部底質、表層土壌や河川底質中の無機炭素含有率は小さいことから、全炭素含有率（TC）を有機炭素含有率と見なした。

2.2.2 ダイオキシン類毒性等量（TEQ）濃度

DXNs の測定には公定法として高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計（HRGC/HRMS）が用いられてきたが、前処理が煩雑であること、装置や分析費用が高額であること等から、本研究ではより簡便かつ安価な分析法として CALUX（Chemically-Activated Luciferase）Assay を採用した。CALUX Assay はホタルの発光原理を応用し、ルシフェラーゼ遺伝子を導入した培養細胞（マウス肝癌細胞 H1L1）を利用し、DXNs と芳香族炭化水素レセプター（AhR）との結合により誘導されたルシフェラーゼ活性をルミノメーターにより測定するバイオアッセイの一種である。DXNs 濃度は 2,3,7,8-TCDD に対する毒性等量（TEQ）濃度として表す。

2.2.3 多環芳香族炭化水素（PAHs）

本研究では米国環境保護局（US.EPA）によって指定されている 16 種の PAHs を EPA 8270 に基づいて以下のように測定した。凍結乾燥試料（約 10 g）に回収率を求めるため 5 種のサロゲート物質を添加した後、20 mL の混合有機溶媒（hexane/acetone, 9:1(v/v)）と共に超音波処理し、約 2 mL まで濃縮した。更に、これらの濃縮液を 3mL の混合有機溶媒（methylene chloride/hexane, 1:4(v/v)）と共にシリカゲルカラムを用いて精製し、GC/MS を用いて内部標準法で定量した。その結果、5 種のサロゲート物質に対して 81~95% の高い回収率が得られた。

3. 結果と考察

3.1 分子指標と有機炭素含有率の相関関係

土地利用別の表層土壌及び河川・琵琶湖底質中のダイオキシン類濃度と有機炭素含有率の関係を図 1 に示す。図 1 により、水田以外のサンプルにおけるダイオキシン類濃度は有機炭素含有率と比例関係にあることが分った。これらと比較して、水田土壌の高いダイオキシン類濃度は過去に散布された有機塩素系農薬中に不純物として含まれていたダイオキシン類の影響と考えられる。森林においては PAHs と有機炭素含有率の間にもほぼ同様の比例関係が見られた。

キーワード ダイオキシン類, PAHs, 有機炭素含有率, 分子指標, 粒子状物質, 流域内挙動

連絡先 〒520-0811 大津市由美浜 1-2 環境質制御研究センター TEL:077-527-6221 Mail:beaksoo2000@biwa.eqc.kyoto-u.ac.jp

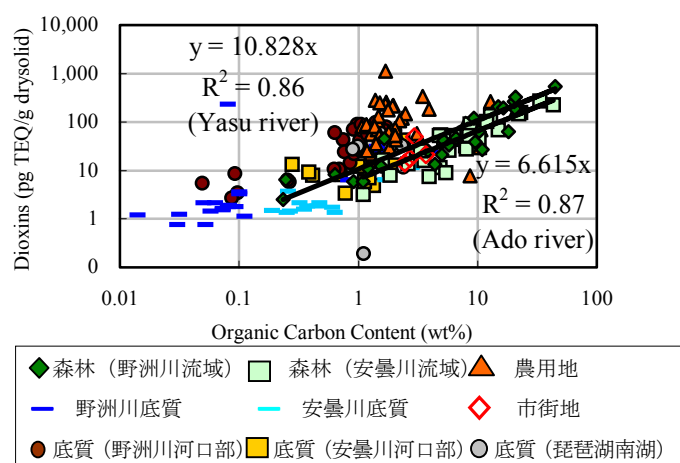


図 1. DXNs と有機炭素含有率の相関

3.2 DXNs と PAHs の相関

DXNs と PAHs の比較 (図 2) はこれらの流域中での発生源と挙動を示している。DXNs と PAHs の物理・化学的特性、発生源の違い等からそれらの挙動が異なるにも関わらず、森林のサンプルにおいて正の相関が見られた。これは 2 つの物質群が大气由来 (焼却所等) から表層土壌に沈着するまで同じメカニズムに支配されていることを意味する。

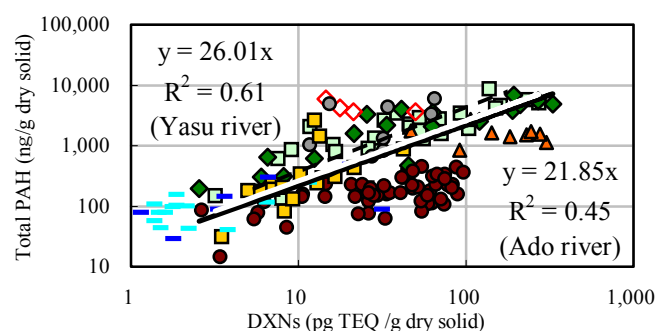


図 2. DXNs と PAHs の相関 (凡例は図 1 に示す)

3.3 DXNs と PAHs の分子指標としての妥当性

DXNs は環境中における分解がほぼ無視できると考えられる。一方、清原ら¹⁾ は表層土壌と河川や湖沼底質から低分子 PAHs (2, 3 環 PAHs) を好気性条件下で分解する微生物を報告している。このことより低分子 PAHs の割合から粒子が環境中を移動した“時間”に関する情報が得られると考えられる。実測の結果 (図 3)、森林土壌に対して PAHs の芳香環の数が増えると共にダイオキシン類濃度との高い相関が得られた。これは低分子 PAHs (2, 3 環 PAHs) が生物学的分解や光学的分解を受けていることを示唆しており、上記の推測を裏付けている。以上より、DXNs と PAHs は分子指標として有効であることが示された。

3.4 粒子状物質の流域内の挙動特性

野洲川河口部底質の低分子 PAHs の割合は河川底質と比べて大きかった (図 4)。この結果は①野洲川河口部

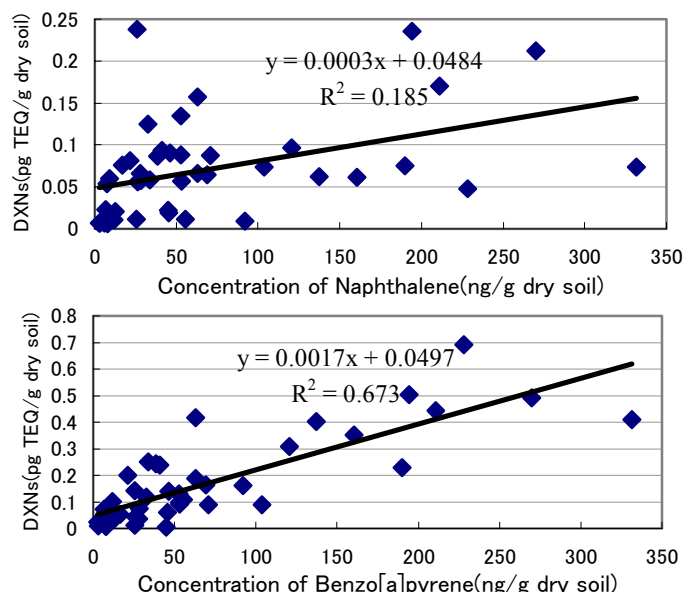


図 3. 芳香環の数の増加による DXNs と PAHs の相関

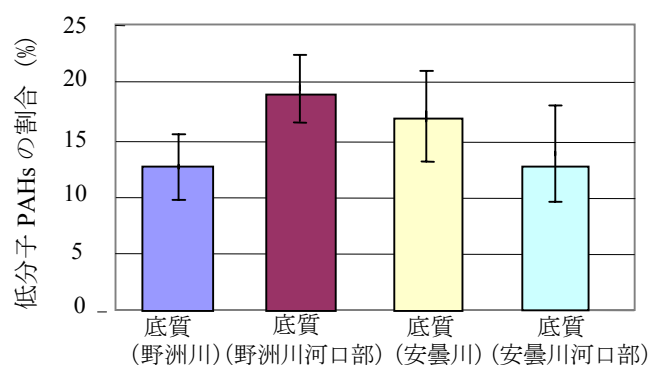


図 4. 野洲川・安曇川底質における低分子 PAHs の割合。
エラーバーは標準偏差を示す。

底質の粒子状物質は河口部の周りの表層土壌 (ほとんどが水田) 由来であること、②野洲川上流の細かい粒子状物質が沈降せずに比較的短い時間で河口部へ到達することを意味する。しかし、安曇川河川底質は河口部底質より低分子 PAHs の割合が高い。これは、野洲川と安曇川の地理的な違い (例えば、土地利用、河川沿岸の地形等) に起因すると考えられる。

4. 結論

DXNs と PAHs は面汚染源からの疎水性汚染物質の分子指標として有効であることが示唆された。また、野洲川河口部底質と安曇川の河口部底質においては、流域特性を反映した堆積状況が確認された。本研究で得られた結果は、粒子状物質の挙動の推定に分子指標が有効な手段であることを示すものである。

参考文献

- 1) Kiyohara, H.; Takizawa, N.; Nagao, K., *J.Ferm.Bioeng.*, **74**, 49, 1992.

本研究は、環境省環境研究総合推進費の補助を受けて遂行したものです。ここに感謝の意を表します。