

## (46) 大和川における多環芳香族炭化水素類の 流下特性

伊藤 祐一<sup>1</sup>・林 直人<sup>1</sup>・貫上 佳則<sup>1\*</sup>・水谷 聡<sup>1</sup>

<sup>1</sup>大阪市立大学大学院工学研究科 (〒558-8585大阪市住吉区杉本3-3-138)

\* E-mail: kanjo@urban.eng.osaka-cu.ac.jp

8ヶ月にわたる河川水調査と2回の底質調査により、大和川下流における16種類の多環芳香族炭化水素類(以下、PAHs)の流下特性を明らかにした。河川水調査から、全PAHs濃度は8.9~286ng/Lと大きく変動し、降雨時に濃度が高くなった。全調査日(31回)で検出されたPAHsは5環の Benzo[b]fluoranthene(検出範囲: 1.08~34.2ng/L, 検出下限値: 0.90ng/L), Benzo[k]fluoranthene(検出範囲: 0.42~22.3ng/L, 検出下限値: 0.25 ng/L)であった。一方、検出頻度の少なかった物質は3環の Anthracene(検出範囲: 3.17~9.68ng/L, 検出下限値: 0.11 ng/L)と6環の Indeno[1,2,3-cd]pyrene(検出範囲: 8.20~19.1ng/L, 検出下限値: 2.87 ng/L)であり、特にIndeno[1,2,3-cd]pyreneが検出されたのは懸濁態のみで、また採水前24時間において降雨があった調査日のみであった。降雨時の2環, 3環のPAHsの濃度は、平水時とほぼ同程度であったが、4~6環のPAHs濃度はおよそ2~4倍であった。底質調査では、他地点と比較して道路排水の流入地点のPAHs含有量が高かった。CMB法による発生源解析から、PAHsの発生源は平水時・降雨時ともに、アスファルトとガソリンであることが推定された。

**Key Words :** polycyclic aromatic hydrocarbons, Yamato river, bottom sediments, high performance liquid chromatograph, Chemical Mass Balance Method

### 1. はじめに

多環芳香族炭化水素類(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; 以下、PAHs)は二つ以上のベンゼン環から構成された炭化水素化合物の総称であり、発ガン性や内分泌攪乱性を有するとされる物質が多数存在する<sup>1,2)</sup>。また、アメリカ環境保護局(EPA)と毒性物質疾病登録機関(ATSDR)の最新情報をもとに2年ごとに改訂されている「CERCLA有害物質優先リスト」(2005年度<sup>3)</sup>)において、EPAで指定されているPAHs16物質のうち、実に11物質がリストアップされている。特に、1997年度版から上位にランクアップしていることは注目に値する。一般に、PAHsは有機物の不完全燃焼により発生することが知られている。また、タイヤの摩耗片、ガソリン・ディーゼル排ガス、舗装材などにも含まれていることがわかっている<sup>4)</sup>。PAHsは大気環境中では一般に、2~3環はほとんどがガス状であり、4環はガス状と粒子の両方で、5環以上は粉塵に吸着した状態で存在している<sup>5)</sup>とされている。環境中に流出した当初のPAHsは大気中を移流・拡散しながら広範囲に広がり、降雨や沈着によ

りその大部分が河川等の水系に流入すると推定されている。また、PAHsは残留性が高いと認識されており、環境中に長い間留まることが懸念される。国連欧州経済委員会(UN Economic Commission for Europe)では、PAHsは残留性有機汚染物質(Persistent Organic Pollutants, POPs)の対象とされている<sup>6)</sup>。環境省の化学物質環境調査<sup>7)</sup>では、水質からは4環のPyrene(0.006~0.012( $\mu$ g/L))と3環のAcenaphthene(0.012( $\mu$ g/L))以外はほとんど検出されなかったが、底質ではほぼ90%の地点で検出され、濃度範囲は $10^{-4}$ ~ $10^0$ ( $\mu$ g/g乾土)であった。また、一部の魚類からもPAHsが検出されている。よって、PAHsの水系への流出後の挙動を論じるためには、河川水のみではなく、底質も含めて調査することが重要である。

しかし、PAHsは上記のような毒性をもち、水環境での汚染が懸念されているにも関わらず、未だ有効な対策は講じられていない。その背景には、水域におけるPAHsの汚染実態に関する研究が十分ではなく、特に河川環境は、大気や湖沼、海域に比して研究事例が少ないのが現状である。さらに、PAHsは主に降雨に伴い流出すると考えられており、天候による流出量の変動が

大きく、流下特性の定量化が非常に困難であるとされている。そのため、都市域における水環境汚染の適切な対策には、こうした有害化学物質の流下特性や固液間の分配特性、存在形態の把握が必要であると考えられる。

以上のことから、本研究では大阪市内を流下する大和川の下流域において、約8か月にわたる定点採水調査と採泥調査を行い、PAHsの流下特性を把握することを目的とした。なお、本研究で測定対象としたPAHsはEPAにより毒性が強いとされる16物質を取り上げた。

## 2. 河川調査の方法と解析方法

### (1) 河川水の調査方法と分析方法

2006年5月～12月にわたり、毎週1回、午前10～11時にかけて、大和川において定点水質調査を行った。大和川は初瀬川を源にし、奈良盆地の数多くの支流を集め、大阪平野に入り、さらに支流を集めて大阪湾に注いでいる一級河川である。大和川の緒元を表1に示す。また、採水地点である大和川の流域および吾彦大橋近辺をそれぞれ図1、図2に示す。採水はアルミ製容器を用いて橋上から、流心の表層水約4Lをステンレス製容器に泡立てないように静かに入れ、クーラーボックスにて実験室に持ち帰った。この河川水を速やかにガラス繊維ろ紙(GS-25、孔径 $1\mu\text{m}$ 、ADVANTEC社製)で吸引ろ過し、懸濁態と溶存態に分離した。溶存態試料4Lを2Lずつに分け、一方はろ紙上の残渣の超音波抽出液(アセトン 20mL、10分間)と混合し、他方はろ液のまま分析に供した。両試料ともに、サロゲート(Base-neutral surrogate spike mix 4-8925,  $10\mu\text{g/mL}$ 、溶媒:ジクロロメタン、SPELCO社製)を $10\mu\text{L}$ ずつ添加し、HClを用いてpH3.0に調整した。こうして準備した各試料水を図3に示すような固相抽出(Bond Elut Jr. C18(VARIAN社製)を用いた前処理)手順<sup>9)</sup>により濃縮し、高速液体クロマトグラフ分光蛍光検出法(HPLC/FLD)による分析に供した。使用したカラムは Develosil (ID4.6 $\times$ 250mm、野村化学(株))で、HPLCの分析条件、移動相および測定波長の条件はそれぞれ表2～4に示す通りである。ただし、Acenaphthene および Acenaphthylene は分離が困難であったため、両者の合計値を求めた。

### (2) 底質の調査方法と分析方法

2006年10月と11月の各1回の計2回、吾彦大橋近辺の図2に示す4ヶ所で底質調査を行った。st2は、降雨時に道路排水が路面から大和川に直接流入する場所であり、他に st2の上流約200mのst1、下流約100mのst3および下流約500mのst4を選定した。採泥は港研式採泥器を用いて行った。採取した底質はバットに移し、

ピンセットを用いて小石等の粗大な夾雑物を除去した。これを左右岸および流心の3ヶ所にてそれぞれ行った後に、各々を均等に混合して1試料とした。これらの試料約1kgをステンレス製容器に入れて密封し、実験室に持ち帰り、冷凍保存した。

底質試料は解凍後、環境省の要調査項目等調査マニュアル<sup>9)</sup>に従ってPAHsを抽出・濃縮し、HPLC/FLDによって、上記と同様の条件でPAHsを分析した。

表1 大和川の緒元

| 項目      | 値                  | 備考            |
|---------|--------------------|---------------|
| 流域面積    | 1070 $\text{km}^2$ |               |
| 幹川流路延長  | 68km               |               |
| 年間平均降雨量 | 1258mm             | 全国平均: 1,718mm |
| 流域内人口   | 約215万人             |               |

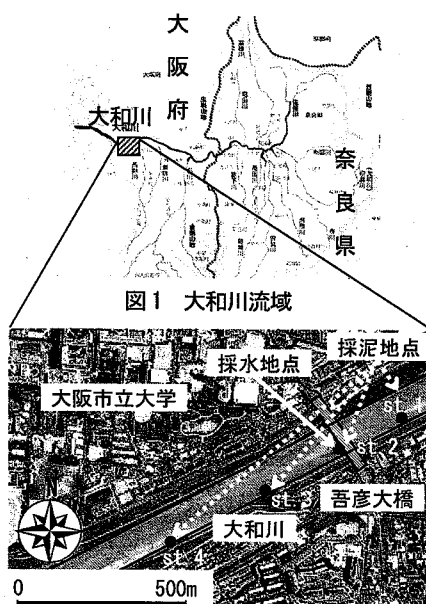


図1 大和川流域

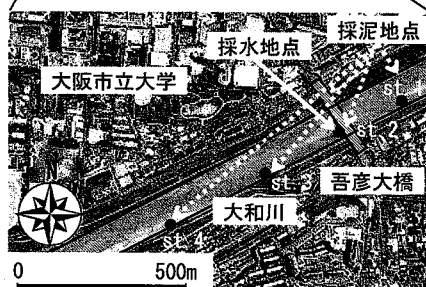


図2 大和川採水および採泥地点

表2 HPLC分析条件

|       |                       |
|-------|-----------------------|
| カラム温度 | 33 $^{\circ}\text{C}$ |
| 移動相流量 | 1.5mL                 |
| 試料注入量 | 20 $\mu\text{L}$      |

表3 移動相の条件

| 時間     | 移動相とその比率                              |
|--------|---------------------------------------|
| 0～11分  | 水:30%, メタノール:70%で一定                   |
| 11～30分 | 水:30%, メタノール:70%から徐々にメタノール:100%に変化させる |
| 30～45分 | メタノール:100%で一定                         |

表4 HPLCによる測定波長

| 時間  | 励起波長  | 蛍光波長  | 対象物質                    |
|-----|-------|-------|-------------------------|
| 0分  | 280nm | 330nm | Nap, Ace+Act, Flu       |
| 20分 | 250nm | 420nm | Phe, Ant                |
| 23分 | 289nm | 450nm | Flt                     |
| 24分 | 334nm | 374nm | Pyr                     |
| 25分 | 279nm | 400nm | BaA, Chr, BbF, BkF, BaP |
| 35分 | 295nm | 410nm | DBaA, BghiP             |
| 39分 | 300nm | 500nm | IP                      |

### (3) 河川水中の PAHs の発生源解析

調査対象である大和川吾彦大橋周辺は、河川への下水の流入は見られず、その他家庭排水などの流入も見られない。一方、吾彦大橋やその上流部の他の橋には雨天時、道路排水が河川へ直接流入するため、道路排水は大和川への主たる PAHs 流入源の一つであると考えられる。タイヤや道路舗装材の塵埃など道路堆積物を流れ出した道路排水には PAHs が多量に含まれていることが解明されている<sup>9,10)</sup>。

そこで、河川中の PAHs の発生源について道路上堆積物に限定して、CMB(Chemical Mass Balance)法を用いて発生源解析を行った。また、その計算には早狩ら<sup>11)</sup>が開発した CMB 法解析マクロ(CMB8J)を用いた。発生源については筆者ら自身のデータがなかったため、尾崎ら<sup>12)</sup>によるディーゼル排気、ガソリン排気、タイヤ、アスファルト中の各 PAHs 含有量をそれぞれ利用した。ただし、対象の PAHs は尾崎らによって求められた 8 種類(Pyr, BaA, Chr, B(b+k)F, BaP, DBahA, BghiP, IP)とした。

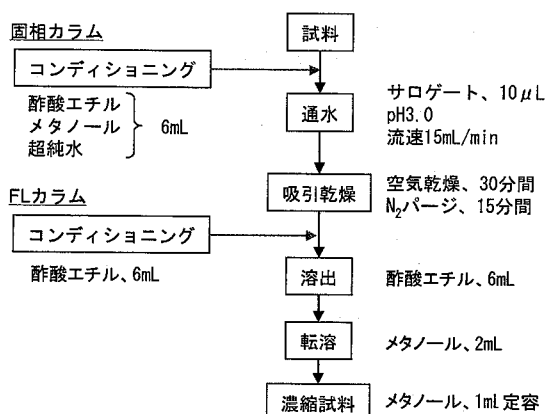


図3 固相抽出法による前処理手順

### 3. 実験結果と考察

#### (1) 河川水中の PAHs

図4に河川水中のSS濃度およびPAHs濃度と降雨量(採水前24時間以内)の推移を示す。PAHsの全濃度(以下、T-PAHsと略す)は $8.9 \sim 286 \text{ ng/L}$ で変動係数は75.4%であり、溶存態の濃度(以下、S-PAHsと略す)は $0.50 \sim 80 \text{ ng/L}$ で変動係数は88.6%であった。また、懸濁態の濃度(以下、P-PAHsと略す)は $7.1 \sim 210 \text{ ng/L}$ で変動係数は85.3%であった。平水時の平均濃度に対する降雨時(採水前24時間に降雨があった場合)の平均濃度の比は、S-PAHsが0.97でほとんど同じであったのに対し、P-PAHsは1.64と降雨時のほうが平水時よりもかなり高いことがわかった。これは、PAHsは疎水性が強いので、多くが懸濁態物質に付着した形態で存在していて、降雨による河川流量の増加で、PAHsが吸着した底泥が巻き上げられて流下したことや、PAHsを含む道路排水が河川に流下したことが考えられる。ただし、10月下旬から11月にかけてはわずかながらS-PAHsの値がP-PAHsを上回っており、河川中には溶存態としても一定以上存在することがわかった。

表5は、河川水の水質調査でのPAHs16物質の検出回数を示したものである。全調査日(31回)で検出されたのは、5環のBbFとBkFの2物質であった。一方、検出頻度の少なかった物質はAntとIPであり、特にIPは溶存態では一度も検出されなかった。また、IPが検出されたのは採水24時間前までに降雨があった場合だけであった。全体的に、Nap, Ace+Actのような低分子は溶存態の検出割合が著しく高く、DBahA, BghiP, IPのような高分子は溶存態の検出割合が著しく低かった。

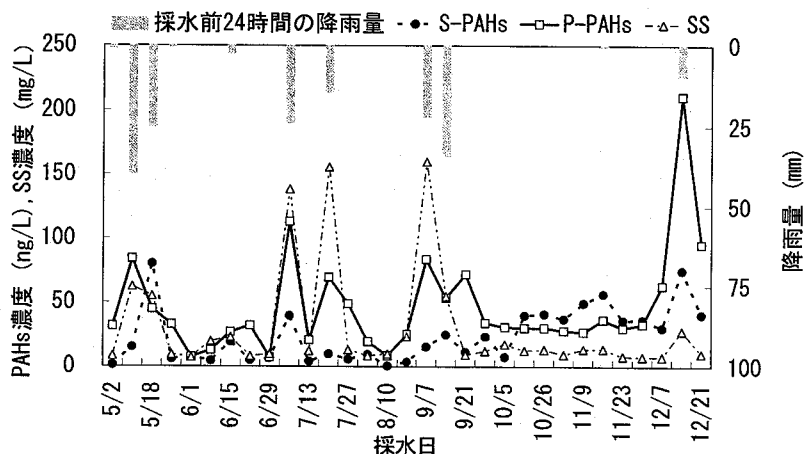


図4 河川水中のSSおよびPAHs濃度と降雨量(採水前24時間以内)の推移

図5は、各PAHsの濃度変化を降雨量とともに環数別に示したものである。採水の24時間前に降雨があった場合、多くのPAHsで平水時と比べて濃度が高くなる傾向がみられた。特に、高分子のPAHsほどその傾向が強いことがわかった。降雨時に流入する道路排水中に4環以上の高分子PAHsが多く含まれている<sup>10)</sup>ことが要因の一つとして考えられる。4環のPyreneについて前述の環境省の調査結果<sup>7)</sup>と比較すると、平均値は5.07ng/Lと環境省の調査の0.012 $\mu$ g/L(約12ng/L)に比べて低かったものの、最も高いときで環境省の調査の2倍の濃度の24ng/Lであった。また、他のPAHsについても環境省の結果(ほぼ検出されず)と比較して高い値であった。

図6に、T-PAHsに対するS-PAHsの割合、すなわち河川水中のPAHsのうち溶存態として存在する割合を環数別に示す。この図から平水時においては、環数の多いPAHsほど、溶存態の割合が低いことがわかる。特に5～6環のPAHsは、溶存態ではほとんど検出されなかつ

た。5～6環の高分子のPAHsは、2～3環の低分子のPAHsに比して疎水性の指標であるオクタノール/水分分配係数( $K_{ow}$ )が $10 \sim 10^3$ 倍高い値であることが知られている<sup>11)</sup>。従って、平水時にはその疎水性の高さゆえ、高分子のPAHsは大部分が懸濁態として存在していたと考えられる。また、降雨時にこれらの高分子のPAHsの溶存態の割合が増加していることから、平水時に底質に吸着していた高分子のPAHsが巻き上げなどにより再び河川を流下していたと考えられる。

図7に平水時、降雨時の環数別の流下平均T-PAHs濃度を示す。2環、3環では、降雨時が平水時に比べて濃度が同程度であるが、降雨による流下水量の増加により4～6環ではおよそ2～4倍となっていることがわかった。降雨時に、道路排水の流入や底質の巻き上がりにより相当量のPAHsが河川を流下していることが示唆された。

表5 各PAHsの検出状況

| 物質名                         | 構造式                                                                                 | 略称      | 検出回数<br>(回/31回) |        | 検出限界<br>(ng/L) |
|-----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------|-----------------|--------|----------------|
|                             |                                                                                     |         | T-PAHs          | S-PAHs |                |
| Naphthalene                 |    | Nap     | 14 /31          | 13 /31 | 1.06           |
| Acenaphthene+Acenaphthylene |    | Ace+Act | 25 /31          | 14 /31 | 0.47           |
| Fluorene                    |   | Flu     | 20 /31          | 24 /31 | 0.41           |
| Phenanthrene                |  | Phe     | 29 /31          | 24 /31 | 0.67           |
| Anthracene                  |  | Ant     | 10 /31          | 10 /31 | 0.11           |
| Fluoranthene                |  | Flt     | 23 /31          | 10 /31 | 0.81           |
| Pyrene                      |  | Pyr     | 25 /31          | 15 /31 | 0.30           |
| Benzo[a]anthracene          |  | BaA     | 27 /31          | 24 /31 | 0.20           |
| Chrysene                    |  | Chr     | 26 /31          | 23 /31 | 0.23           |
| Benzo[b]fluoranthene        |  | BbF     | 31 /31          | 9 /31  | 0.90           |
| Benzo[k]fluoranthene        |  | BkF     | 31 /31          | 25 /31 | 0.25           |
| Benzo[a]pyrene              |  | BaP     | 30 /31          | 16 /31 | 0.17           |
| Dibenzo[a, h]anthracene     |  | DBaA    | 10 /31          | 1 /31  | 0.32           |
| Benzo[g, h, i]perylene      |  | BghiP   | 29 /31          | 6 /31  | 0.52           |
| Indeno[1, 2, 3-cd]pyrene    |  | IP      | 6 /31           | 0 /31  | 2.87           |

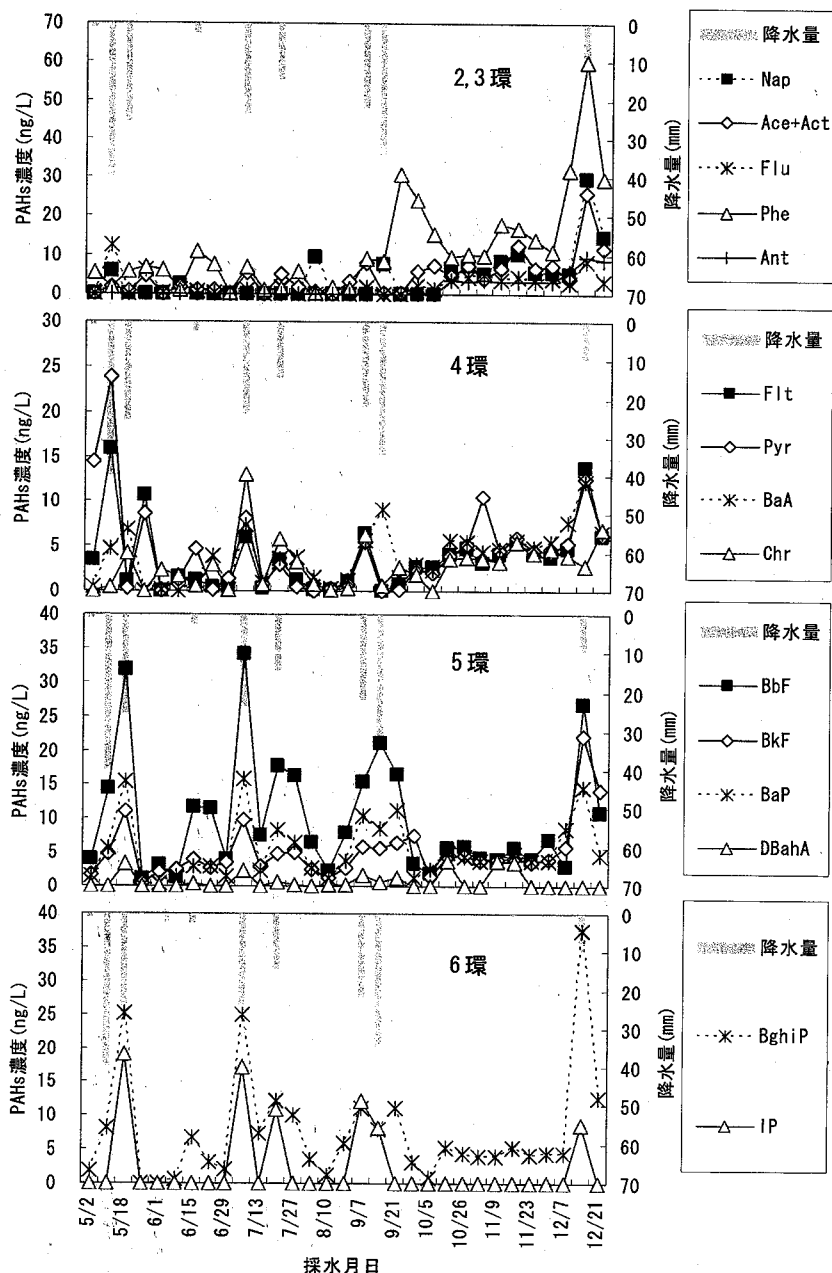


図5 河川水中のPAHs濃度と降雨量(採水前24時間以内)

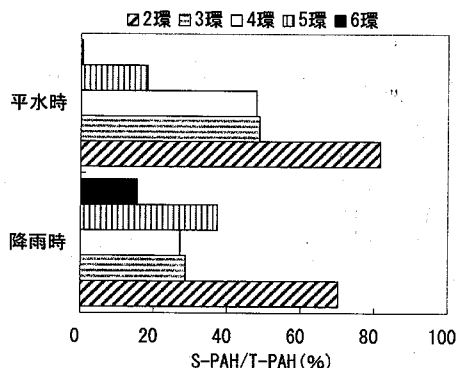


図6 環数別T-PAHsに対するS-PAHsの割合

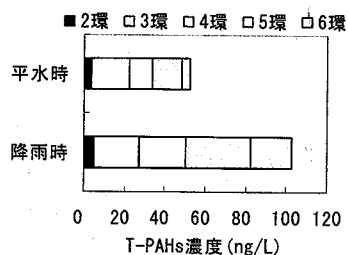


図7 平水時・降雨時の環数別流下T-PAHs

図8に、 $K_{OW}$ (文献値<sup>11)</sup>)とP-PAHsのS-PAHsに対する割合(以下、 $K_{PS}$ と表記する)との相関を示す。 $K_{PS}$ は各調査日ごと各物質ごとに算出した値を調査日で平均して示した。平水時では、 $\log K_{OW}$ と $\log K_{PS}$ の間に正の相関がみられた。一方、降雨時はこのような相関がみられなかった。また図9に、 $K_{OW}$ と $K_{OC}$ (有機炭素に基づく分配係数)との相関を示す。平水時では相関係数が0.51、降雨時では相関係数が0.41となり、いずれも高い相関はみられなかった。

## (2) 底質中のPAHs

図10に採泥地点別のPAHs総量を環数により分類して示す。吾彦大橋直下のst2では、PAHs含有量が1000ng/g乾土であり、他地点と比べて非常に高かった。吾彦大橋から下流に離れるに従って含有量は低下した。特に、st2では4環以上のPAHsが多く存在しており、下流側ほ

ど値が低下したが、逆に2~3環のPAHsは下流側ほど値が高くなる傾向がうかがえた。これはst2における降雨時の道路排水の流入によるものと考えられる。また、これらの値と上述の環境省の調査結果を比較すると、環境省のオーダー( $10^1 \sim 10^3$  ng/g乾土)とほぼ一致した。

## (3) 河川水中のPAHsの発生源解析

CMB法を利用、全調査日程(31回)のうち、平水時および降雨時のPAHs濃度の平均値を測定値としてマクロ計算による推定値と比較した結果を図11に示す。ばらつきは大きいものの、B(b+k)F以外は推定値が測定値とおおよそ説明していたが、B(b+k)Fは推定値が測定値の13.3%、7.79%となり、他の発生源の存在を示唆していると判断できる。また、上記の4種類のうち最適発生源の組み合わせは平水時・降雨時ともにアスファルト(90%以上)とガソリンであった。

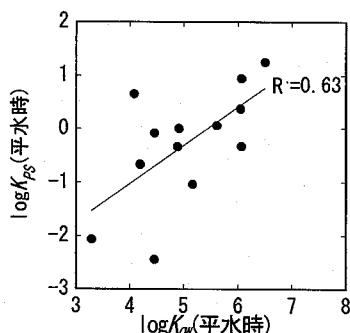


図8 平水時の $K_{OW}$ と $K_{PS}$ の関係

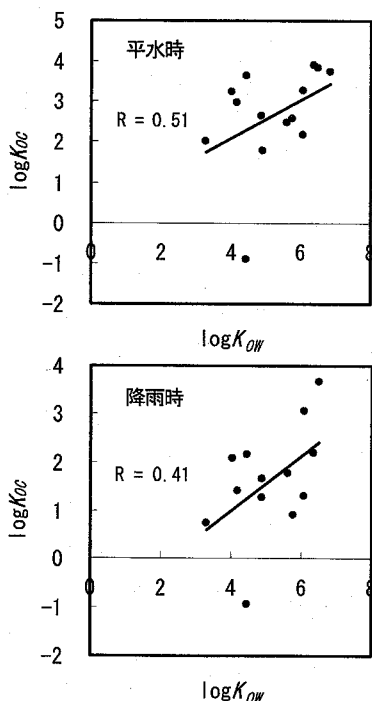


図9 平水時および降雨時の $K_{OW}$ と $K_{OC}$ の関係

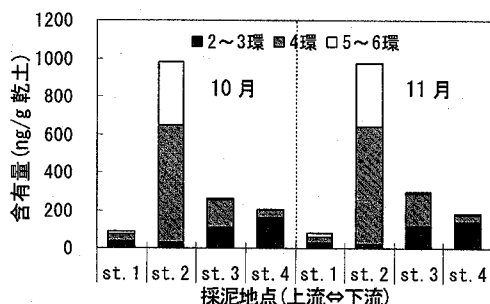


図10 採泥地点別のPAHs総量

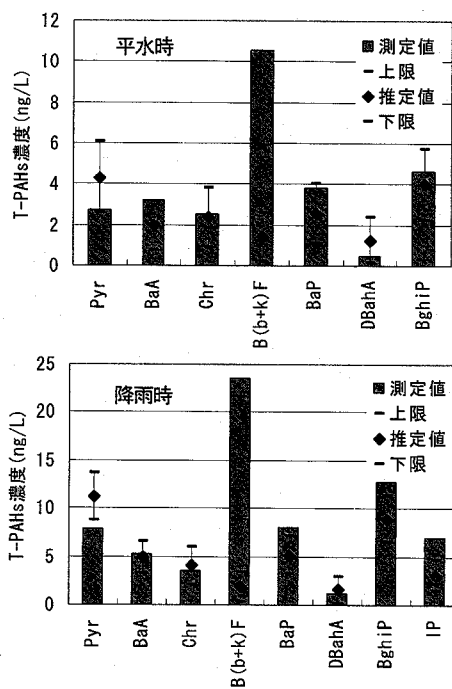


図11 平水時および降雨時の実測値と推定値の比較

## 5. 結論

本研究では約8か月にわたる定点採水調査と2回の採泥調査により、大和川下流域におけるPAHsの流下特性を調べた。以下に本研究で得られた結果を示す。

- 1) 大和川におけるPAHs濃度は、T-PAHsで8.9~286ng/L、S-PAHsで0.50~80ng/L、P-PAHsで7.1~210ng/Lであった。また、T-PAHsは変動係数77.5%であり、調査日ごとに大きく変動した。
- 2) 全調査日(31回)で検出されたPAHsは5環のBenzo[b]fluorantheneとBenzo[k]fluorantheneであった。一方、検出頻度の少なかった物質は3環のAnthraceneと6環のIndeno[1,2,3-cd]pyreneであり、特にIndeno[1,2,3-cd]pyreneが検出されたのは、採水前24時間において降雨があった調査日の懸濁態のみであった。一般に、低分子のPAHsは、溶存態の検出頻度が高く、高分子のPAHsは懸濁態の検出頻度が高かった。
- 3) 降雨時の2環、3環のPAHsの濃度は平水時とほぼ同程度であったが、4~6環のPAHs濃度は平水時のおよそ2~4倍であった。降雨時に道路排水の流入や底質の巻き上がりにより、相当量のPAHsが河川を流下していることが示唆された。
- 4) 平水時では、河川水中における $K_{ow}$ と $K_{ps}$ との間に正の相関関係がみられた。
- 5) 吾彦大橋直下では、底質中のPAHs含有量は約1000ng/g乾土と他地点と比べて高く、下流側ほど値が低下した。
- 6) CMB法を用いた発生源解析から、平水時・降雨時ともに発生源はアスファルトとガソリンと推定された。

## 参考文献

- 1) IARC (International Agency for Research on Cancer) : IARC Monograph on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol.3, No.32, <http://monographs.iarc.fr/>
- 2) 日本水道協会 : 上水試験方法 解説編 2001年版, pp.746-750
- 3) ATSDR: CERCLA Priority List of Hazardous Substances, <http://www.atsdr.cdc.gov/cercla/05list.html>, 2005
- 4) ベッ・ペンシャイ, 中島典之, 古米弘明 : 自動車廃棄物, タイヤおよび道路舗装材のPAHsプロファイルとそれらの側溝堆積物中PAHsへの寄与, 環境科学会誌, Vol.15, No.6, pp.433-442, 2002
- 5) 南山瑞彦, 鈴木穰 : 湖沼底泥中の多環芳香族炭化水素類(PAHs)の存在実態と対策の可能性, 環境工学研究論文集, Vol.41, No.53, pp.497-506, 2004
- 6) 三井昌文, 島田明彦, 米田稔, 森澤眞輔 : SPMEを用いたPAH及びPAEによる土壌汚染調査, 環境工学研究論文集・Vol.37, pp.287-298, 2000
- 7) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課 : 化学物質と環境, 平成12年度版, [http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/http2000/sec1\\_1\\_4.html](http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/http2000/sec1_1_4.html), 2001
- 8) U.S. Environmental Protection Agency : Method 525.2 Determination of organic compounds in drinking water by liquid-solid extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry, pp.1-60, 1998
- 9) 環境省環境管理局水環境部企画課 : 要調査項目等調査マニュアル(水質, 底質, 水生生物), pp.108-135, 2003
- 10) 廣澤友美 : 廃木材炭化物を充填した排水ますによる雨天時道路排水処理の基礎的検討, 大阪市立大学大学院工学研究科修士論文, pp.26-27, 2004
- 11) 早狩進, 花石竜治 : 環境データ解析用表計算マクロの紹介と解析例(Ⅱ)—CMB法解析マクロ—, 大気環境学会誌, Vol.36, pp.39-45, 2001
- 12) 尾崎則篤, 棚池誠, 小島啓輔, 金田一智規, 福島武彦 : 大気および水環境中のPAHsの発生と拡散, 環境工学研究論文集, Vol.42, pp.1-8, 2005
- 13) ATSDR: Toxicological Profile for Naphthalene, 1-Methylnaphthalene, and 2-Methylnaphthalene, Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), <http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaq.html>

(2007.5.25 受付)

## The Flow Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs) in Yamato River

Yuichi ITO<sup>1</sup>, Naoto HAYASHI<sup>1</sup>, Yoshinori KANJO<sup>1</sup>  
and Satoshi MIZUTANI<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Osaka City University

Behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at the downstream of Yamato River was studied. River water were surveyed once a week for a duration of May to December in 2006, and the sediments were surveyed twice in October and November, 2006. In the river water, T-PAHs concentration changed widely from 8.9 ng/L to 286 ng/L, and tend to be higher when it rained within 24 hours. Benzo[b]fluoranthene and benzo[k]fluoranthene (with 5-rings) were detected in all of the 31 samples of water. On the other hand, anthracene (with 3-rings) and indeno [1,2,3-cd] pyrene (with 6-rings) were not detected in many samples. Indeno [1,2,3-cd] pyrene was only detected in rainy days' samples in the form of P-PAH. The level of PAHs with 2 or 3 rings in rainy days were almost same as those of sunny days, whereas PAHs with 4 to 6 rings were about 2 to 4 times higher. T-PAHs in the river sediments at the point of receiving road drainage of the Abiko-ohashi bridge was much higher than that at the other points. According to the Chemical Mass Balance method, it was presumed that the sources of PAHs were asphalt and gasoline.