

(63) 東大阪市における多環芳香族炭化水素類の水及び大気汚染実態と環境動態

嶋津 治希^{1*}

¹近畿大学理工学部社会環境工学科 (〒577-8502大阪府東大阪市小若江3-4-1)

* E-mail: hshimazu@civileng.kindai.ac.jp

東大阪市における長瀬川及び大気について7種類の多環芳香族炭化水素類(PAHs)を調査した。長瀬川ではすべてのPAHsが検出され、総水溶存態濃度は2.9~73ng/L、総水懸濁態濃度は8.5~190ng/Lであった。水懸濁態は水溶存態の5倍程度であった。大気では6種類のPAHsが検出され、その総濃度は0.73~26 ng/m³であった。大気、水懸濁態における7種類のPAHsの構成比率は似通っていた。本研究のPAHs、環境省調査の残留性有機汚染物質(POPs)のデータを用いてヘンリー定数、大気中濃度と水中濃度の比(Kaw)の関係及びオクタノール/水分配係数、水環境固相中濃度と水中濃度の比(Ksw)の関係を調べた。PAHsのKaw、KswはPOPsに比べて大きく、PAHsは大気、水環境では固相に吸着した状態で存在すると推察された。

Key Words : polycyclic aromatic hydrocarbons, pollution, environmental dynamics, Higashiosaka City

1. はじめに

多環芳香族炭化水素類(polycyclic aromatic hydrocarbons, 以下PAHs)は、複数のベンゼン環が結合している物質群で、その中には発癌性、変異原性、内分泌攪乱性、生物蓄積性を指摘されるものがある^{1,2}。国内では大気汚染防止法の有害大気汚染物質として10種類程度が提示され、その中でもベンゾ[a]ピレンは優先取組物質として指定されている。環境省の「水環境保全に向けた取組のための要調査項目リスト」にも提示されている。国外では、アメリカのTSCA既存化学物質名簿や欧州連合のREACH規則高懸念物質リストに記載される物質があり、PAHsは国内外で注目されている物質群といえる。

PAHsは、石油、石炭など化石燃料の燃焼に伴って非意図的に生成する。そのために多くの排出源があり、既往研究^{3,4}では自動車、廃棄物焼却炉、ボイラーなどがあげられている。このように多くの排出源があること、発癌性等を指摘されることから、国内外で様々な環境相の測定事例が報告されている。大気^{5,6}、降水⁷、環境水^{11,12}、土壌^{13,14}、生物¹⁵などで調査され、PAHsは環境中で幅広く検出されることが明らかにされているが、各環境相間でどのように挙動しているのかという環境動態については不明な点が多い。PAHsの健康リスク、生態リス

クを適切に評価するためには環境動態を把握することが重要であり、喫緊の課題といえる。

本研究では大阪府東部に位置する人口約50万人の東大阪市についてPAHsの汚染実態を調査した。東大阪市を流れる長瀬川と工場、交通量が多い東大阪市の大気においてPAHsの測定を行った。測定データから河川水と大気の間でPAHsがどのように挙動しているのかを考察し、環境動態の把握を試みた。

2. 長瀬川における調査

(1) 長瀬川概要及び調査方法

本研究で調査対象とした河川は図-1に示す大阪府に位置する長瀬川である。奈良県から大阪湾に流れ込む大和川から大阪府柏原市で分岐し、北西に流れる。大阪府の八尾市、東大阪市を通過し、第二寝屋川に合流する全長約14kmの農業用水路である。大阪外環状線、近畿自動車道など非常に交通量の多い道路、また、工場が多く存在する地域を流れる。川幅は2.5~5.0mで、流量は上流において約1m³/sで、中流から下流にかけては0.2m³/s程度であった。地点2から地点3にかけて、玉串川と分流するために流量が減少する。

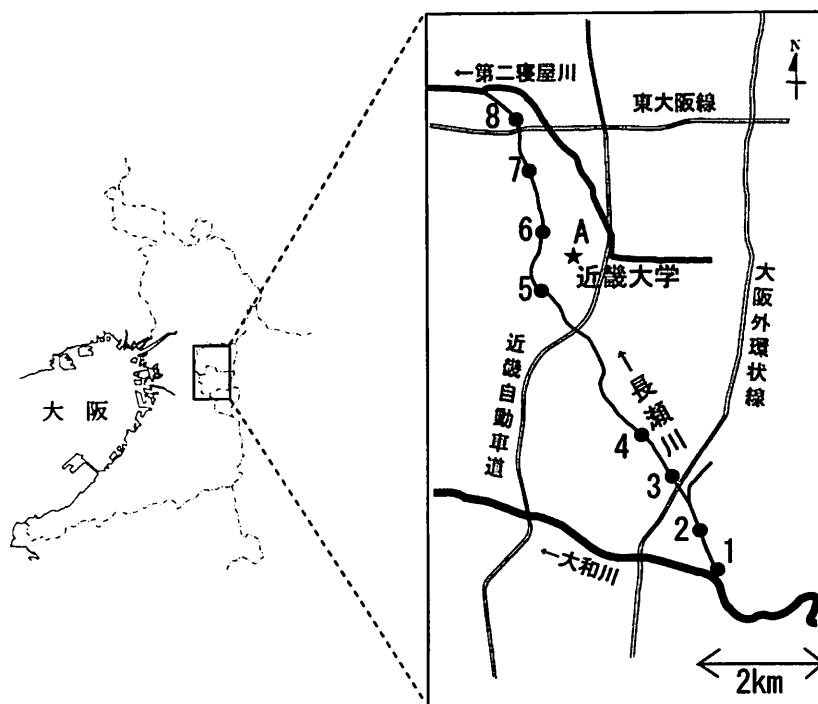


図-1 長瀬川と測定対象地点

今回の調査では地点1～8で調査を実施した。地点別調査では2008年10月25日に地点1, 4～8の計6地点で、2008年11月15日に地点1～8の計8地点で採水を行った。また地点4における経時変動調査では、2008年10月6日午前9時から10月7日午前6時、2008年11月17日午前9時から11月18日午前6時、2008年12月5日午前9時から12月6日午前6時において3時間毎に採水を行った。なお、河川水試料はステンレス製容器を用いてテフロン瓶に採取し、実験室に持ち帰り、速やかに分析に供した。

(2) 河川水中PAHsの分析方法

河川水試料1Lをガラス繊維濾紙(Millipore AP40, フィルター孔径 $0.7\mu\text{m}$)で吸引濾過し、濾液と濾紙捕集物に分けた。本研究では、以下、濾液に含まれるPAHsを水溶性PAHs、濾紙捕集物に含まれるPAHsを水懸濁態PAHsとする。

まず、水溶性PAHsの分析方法であるが、濾液を10 mL/minの流速で、活性化した固相カラム(Sep-Pak Plus PS-2)に加圧濃縮した。エキストラクションマニホールド(Waters)に固相カラムを取り付け、循環アスピレーター(柴田科学, WJ-20型, 排気量 $24\sim 30\text{ L/min}$)で2時間吸引し、固相カラム内の水分を除去した。固相カラム内の水溶性PAHsをジクロロメタン5 mLで溶出し、溶出液を窒素気流下でほぼ乾固するまで濃縮した。これにヘキサン2

mL添加し、溶媒転溶した後、GC/MSで測定を行った。

次に水懸濁態PAHsの分析方法について述べる。濾紙捕集物を暗所に1日放置して、自然乾燥させた。乾燥させた濾紙をマイティバイアル内に置き、これにジクロロメタンを30 mL加えて超音波抽出を40分間行った。抽出液を窒素気流下でほぼ乾固するまで濃縮した。これにヘキサン2 mLを添加して溶媒転溶した後、GC/MSで測定を行った。

GC/MSは5975B inert XL E/CI MSD (Agilent Technologies)で、キャピラリーカラムはHP-5MS($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\mu\text{m}$)、注入口温度は 250°C 、注入方法はスプリットレス、注入量は $2\mu\text{L}$ 、カラム昇温条件は $50^\circ\text{C}(1.5\text{ min})\rightarrow 20^\circ\text{C/min}\rightarrow 180^\circ\text{C}\rightarrow 5^\circ\text{C/min}\rightarrow 290^\circ\text{C}(11\text{ min})$ 、キャリアーガスはヘリウム、インターフェース温度 230°C の条件で表-1に示す7

表-1 本研究で測定対象としたPAHs

略記号	logKow	ヘンリー定数	
		[atm $\cdot\text{m}^3/\text{mol}$, 25°C]	
アントラセン	AN	4.45	5.56×10^5
インデノ[1,2,3-cd]ピレン	IP	6.70	3.48×10^7
フルオランテン	FL	5.16	8.86×10^6
ベンゾ[a]ピレン	BaP	6.13	4.57×10^7
ベンゾ[b]フルオランテン	BbF	5.78	6.57×10^7
ベンゾ[k]フルオランテン	BkF	6.11	5.84×10^7
ベンゾ[ghi]ペリレン	BghiP	6.63	3.31×10^7

*略記号は以下の図表で用いる。

**物性定数は参考文献(16),(17)から収集した。

種類のPAHsの測定を行った。1980年前後にPAHs環境汚染が指摘された頃から測定事例がある代表的なPAHsから7物質を選んだ¹⁸⁾¹⁹⁾。各物質において代表的な質量数を3つ選び、定性評価に用い、また一番感度の大きい質量数で絶対検量線法により定量評価を行った。各物質の検出下限値であるが、GCMSのクロマトグラムにおけるS/N比の3倍値から算出した。なお、本研究の分析方法における水溶性PAHsの回収率であるが、アントラセン(AN)は75%、その他のPAHsは100~116%であった。変動係数(N=5)は7~15%であった。

(3) 長瀬川調査の結果及び考察

長瀬川調査におけるPAHsの検出濃度範囲及び頻度を表-2に示す。なお、検出下限値はGCMSの調整状況により若干の差が生じたが、最小のアントラセン(AN)で0.1 ng/L程度、最大のベンゾ[ghi]ペリレン(BghiP)で0.5 ng/L程度である。地点別調査では6種類のPAHsが、地点4における経時変動調査では7種類すべてのPAHsが溶存態、懸濁態ともに検出された。ベンゾ[k]フルオランテン(BkF)は検出率が20%程度であったが、フルオランテン(FL)、ベンゾ[a]ピレン(BaP)はすべての試料において検出された。地点別調査において検出回数が複数回の物質で水溶性濃度が最も高かったのはBaPで、濃度範囲は3.1~5.8 ng/L、中央値は3.9 ng/Lであった。経時変動調査においても水溶性濃度が最も高かったのはBaPで、濃度範囲は1.1~23 ng/L、中央値は10 ng/Lであった。2002年に環境省により実施された全国38地点の調査結果(0.63~2.1 ng/L)²⁰⁾より若干高い結果となった。図-2に7種類のPAHsの総水溶性濃度に対する各PAHsの平均比率を示しているが、BaPは54%と最も高く、この他にFLの25%が高かった。その他の物質は10%以下であった。地点別調査において水溶性濃度が最も高かったのはIPで、濃度範囲は1.6~28 ng/L、中央値は8.3 ng/Lであった。経時変動調査におい

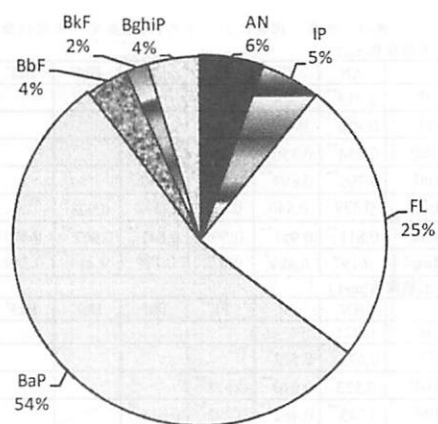


図-2 Σ7PAHsに対する各PAHsの平均比率(水溶性)

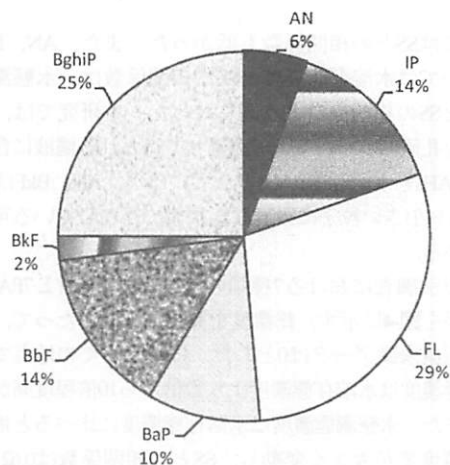


図-3 Σ7PAHsに対する各PAHsの平均比率(水懸濁態)

て水溶性濃度が最も高かったのはFLで、濃度範囲は2.3~59 ng/L、中央値は11 ng/Lであった。図-3に7種類のPAHsの総水懸濁態濃度に対する各PAHsの平均比率を示しているが、FLが29%、BghiPが25%、インデノ[1,2,3-cd]ピレン(IP)とベンゾ[b]フルオランテン(BbF)が14%、BaPが10%となった。

表-3に長瀬川調査における各PAHs濃度の相関係数をまとめたものを示す。検出下限値未満のデータは除外し、SPSS16.0Jを用いて算出した。水溶性態では多くのPAHs間で有意な相関関係が認められた。BkFとその他のPAHsでは有意な相関関係ではなかったが、これはBkFの検出率が20%と低かったことによるものと考えられる。また、水懸濁態においても多くのPAHs間で有意な相関関係が認められたが、水溶性態の場合に比べて全般的に若干低い値となった。ANでは3物質、BkFでは他のすべてのPAHsと有意な相関関係が認められず、これらの物質に

表-2 長瀬川調査におけるPAHsの検出濃度範囲及び頻度

	水溶性態			水懸濁態		
	濃度[ng/L]	検出頻度		濃度[ng/L]	濃度[ng/g]	検出頻度
(1) 地点別調査						
AN	ND	0/14		ND	ND	0/14
IP	1.3-3.3	3/14		1.6-28	130-3800	12/14
FL	1.8-5.3	14/14		2.7-31	250-1100	14/14
BaP	3.1-5.8	14/14		1.4-8.5	72-1100	14/14
BbF	0.63-3.6	5/14		2.6-17	160-1100	14/14
BkF	5.3	1/14		1.8-6.6	180-910	4/14
BghiP	0.52-2.1	4/14		3.1-28	250-1500	14/14
Σ7PAHs	5.4-24	14/14		16-91	1100-9100	14/14
(2) 地点4における経時変動調査						
AN	0.28-3.2	24/24		0.23-39	5.4-2200	17/24
IP	0.23-21	14/24		1.6-41	4.8-1000	21/24
FL	0.82-4.0	24/24		2.3-59	12-2100	24/24
BaP	1.1-23	24/24		1.2-26	2.4-1500	24/24
BbF	0.13-6.5	14/24		0.48-23	5.2-970	24/24
BkF	1.0-9.6	6/24		1.8-6.6	180-910	4/24
BghiP	0.33-7.2	13/24		1.9-55	6.3-980	24/24
Σ7PAHs	2.9-73	24/24		8.5-190	36-8200	24/24

* Σ7PAHsはNDのデータを0として算出した。

** SSは地点別調査では7.2~41 mg/L、経時変動調査では8.1~75 mg/L。

表-3 長瀬川調査における各PAHs濃度の相関係数

(1) 水溶存態[ng/L]							
	AN	IP	FL	BaP	BbF	BkF	BghiP
IP	0.787**						
FL	0.828**	0.478					
BaP	0.854**	0.750**	0.360*				
BbF	0.795**	0.897**	0.570*	0.640**			
BkF	0.339	0.840	0.118	0.312	0.908*		
BghiP	0.811**	0.991**	0.505*	0.841**	0.902**	0.891	
SS[mg/L]	0.197	0.489*	0.077	0.199	0.214	0.359	0.437
(2) 水懸濁態[ng/L]							
	AN	IP	FL	BaP	BbF	BkF	BghiP
IP	0.221						
FL	0.631**	0.522**					
BaP	0.523*	0.610**	0.638**				
BbF	0.743**	0.462**	0.792**	0.615**			
BkF	0.241	-0.214	-0.172	-0.203	-0.172		
BghiP	0.335	0.797**	0.721**	0.726**	0.722**	-0.357	
SS[mg/L]	-0.021	0.522**	0.698**	0.465**	0.518**	-0.365	0.749**

無相関の検定*:5%:, **:1%

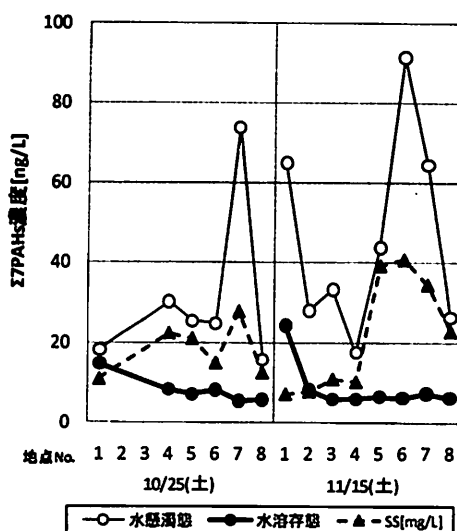
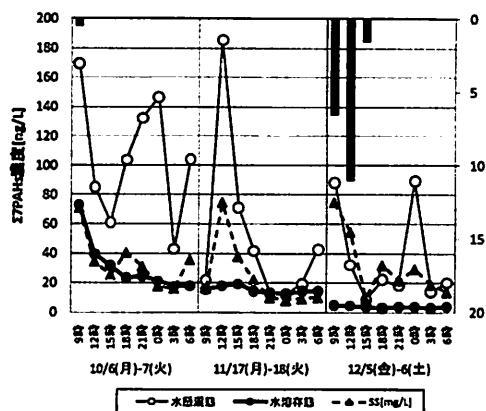
ついでSSとの相関係数も低かった。また、AN、BkFについては水溶存態濃度とSSの相関係数は、水懸濁態濃度とSSの相関係数より高くなった。本研究では、水試料を孔径 $0.7\mu\text{m}$ のろ紙で濾過して得られる濾液に含まれるPAHsを水溶存態PAHsとしているが、AN、BkFは $0.7\mu\text{m}$ より小さい粒子に吸着した状態で存在している可能性がある。

地点別調査における7種類のPAHsの総濃度($\Sigma 7\text{PAHs}$)の結果を図-4に示す。総濃度を算出するにあたって、検出下限値未満データは0とした。ほぼすべての地点で水懸濁態濃度は水溶存態濃度より数倍から10倍程度高かった。また、水懸濁態濃度は水溶存態濃度に比べると地点間の濃度差が大きく変動し、SSとの相関係数は0.621と高かった。次に地点4における $\Sigma 7\text{PAHs}$ の経時変動調査の結果を図-5に示す。この調査においてもほとんどの時間帯で水懸濁態濃度が水溶存態濃度を上回った。降雨、非降雨に関わらず、水懸濁態濃度は経時変動が大きく、SSとの相関係数は0.685と強い相関が認められた。地点別調査、経時変動調査ともに水懸濁態濃度とSSには有意な相関関係が認められ、測定対象としているPAHsは主に懸濁態で河川に存在していると考えられる。

3. 東大阪市における大気調査

(1) 大気調査概要及び調査方法

大気調査のサンプリングは、東大阪市にある近畿大学本部キャンパス(図-1の地点A)内の33号館屋上(高さ約30m)において行った。長瀬川の地点5、地点6とは約1km離れている。地点A周辺には1日の交通量が4万台以上の近畿自動車道など交通量が多い主要路線がある。また、

図-4 地点別調査における $\Sigma 7\text{PAHs}$ 図-5 地点4における $\Sigma 7\text{PAHs}$ の経時変動

東大阪市内には事業所が約4000あり、多くの中小工場が存在する。

今回の調査では2008年10月9日午前9時から10月16日午前9時、2008年11月15日午前9時から11月22日午前9時、2008年12月8日午前9時から12月12日午前9時において、石英繊維濾紙(ADVANTEC, QR-100)を取り付けたハイボリウムエアサンプラー(柴田科学, HV-500F)を用いて採気した。サンプリング期間中はエアサンプラーを600 L/minの吸引速度で連続稼働させ、3時間毎に濾紙を交換した。交換した濾紙を順次、前処理し、大気中のPAHsを測定した。なお、エアサンプラーにはポリウレタンフォームを取り付けていないので、主に大気浮遊粒子態のPAHsを測定しているといえる。

(2) 大気中PAHsの分析方法

大気を吸引した後の石英繊維濾紙を16等分に切り、マイティパイアル内に置いた。これにジクロロメタンを30 mL加えて超音波抽出を40分間行った。抽出液を窒素気流下でほぼ乾固するまで濃縮した。これにヘキサン2 mLを添加して溶媒転溶した後、GC/MSで測定を行った。GC/MSを用いた測定は河川水試料の場合と同様の条件で行った。

(3) 東大阪市大気調査の結果及び考察

東大阪市大気調査におけるPAHsの検出濃度範囲及び頻度を表-4に示す。なお、検出下限値はGC/MSの調整状況により若干の差が生じたが、最小のアントラセン(AN)で0.01 ng/m³程度、最大のベンゾ[ghi]ペリレン(BghiP)で0.05 ng/m³程度である。ANは検出されず、ベンゾ[k]フルオランテン(BkF)は検出率が10%程度であったが、その他のPAHsのほぼすべての試料で検出された。大気中濃度が最も高かったのはベンゾ[b]フルオランテン(BbF)で、濃度範囲は0.020~7.8 ng/m³、中央値は1.3 ng/m³であった。1999年に環境省により実施された全国12地点の調査結果(0.36~7.8 ng/m³)²¹⁾と同程度となった。図-6に7種類のPAHsの総大気中濃度に対する各PAHsの平均比率を示しているが、BbFが26%、ベンゾ[a]ピレン(BaP)が25%、フルオランテン(FL)が20%、インデノ[1,2,3-cd]ピレン(IP)が16%となった。長瀬川調査の水懸濁態濃度の場合の構成比率と似通った結果となった。

表-5に東大阪市大気調査における各PAHs濃度の相関係数をまとめたものを示す。検出下限値未満のデータは除外し、SPSS16.0Jを用いて算出した。検出されたすべてのPAHs間で有意な相関関係が認められた。AN以外の検出された物質では、長瀬川調査における水溶存態、水懸濁態の場合よりも相関係数が高かった。すべての物質間の相関係数は0.720以上と強い相関があり、本研究で取り上げたPAHsは大気由来で環境中に放出されていると考えられる。

東大阪市大気調査における7種類のPAHsの総濃度(Σ7PAHs)の経時変化を図-7に示す。総濃度を算出するにあたって、検出下限値未満データは0とした。この図から明らかなように1日における最大濃度と最小濃度には10倍程度の差があり、時間毎の濃度変動が大きい。また、降雨があった場合、総濃度は低くなる傾向があった。大浦ら⁸⁾は降水中にPAHsが検出されることを報告しており、降雨によって大気中のPAHsは地表に移行したと推察される。また、冬季にPAHs濃度が高くなるという報告例が一般的であるが⁸⁾、本研究の測定結果では12月に低くなった。12月は他の月に比べると人口が約260万人の大阪市が位置する西方面から吹く風の頻度が低く、このことがPAHs濃度を低くした可能性がある。

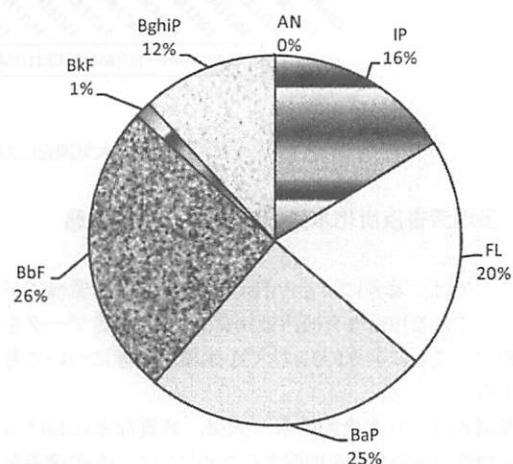


図-6 Σ7PAHsに対する各PAHsの平均比率(大気)

表-5 東大阪市大気調査における各PAHs濃度の相関係数

	IP	FL	BaP	BbF	BkF
FL	0.736**				
BaP	0.720**	0.773**			
BbF	0.763**	0.838**	0.872**		
BkF	0.935**	0.918**	0.980**	0.980**	
BghiP	0.846**	0.741**	0.775**	0.855**	0.935**

無相関の検定**:1%

表-4 東大阪市大気調査におけるPAHsの検出濃度範囲及び頻度

	10/9AM9~10/16AM9 気温14.4~29.2℃		11/15AM9~11/22AM9 気温5.6~20.7℃		12/8AM9~12/12AM9 気温7.1~16.4℃	
	濃度[ng/m ³]	検出頻度	濃度[ng/m ³]	検出頻度	濃度[ng/m ³]	検出頻度
AN	ND	0/54	ND	0/54	ND	0/32
IP	0.060-2.6	54/54	0.40-4.5	55/55	0.15-1.0	32/32
FL	0.10-2.9	54/54	0.28-3.1	55/55	0.30-1.6	32/32
BaP	0.15-7.4	54/54	0.11-4.0	55/55	0.29-3.5	32/32
BbF	0.020-7.8	53/54	0.46-5.8	54/55	0.050-2.8	31/32
BkF	0.20-4.2	11/54	ND	0/55	0.40-0.56	2/32
BghiP	0.070-1.9	54/54	0.090-2.6	55/55	0.13-1.3	31/32
Σ7PAHs	0.73-26	54/54	0.97-18	55/55	1.1-9.7	32/32

* Σ7PAHsはNDのデータを0として算出した。

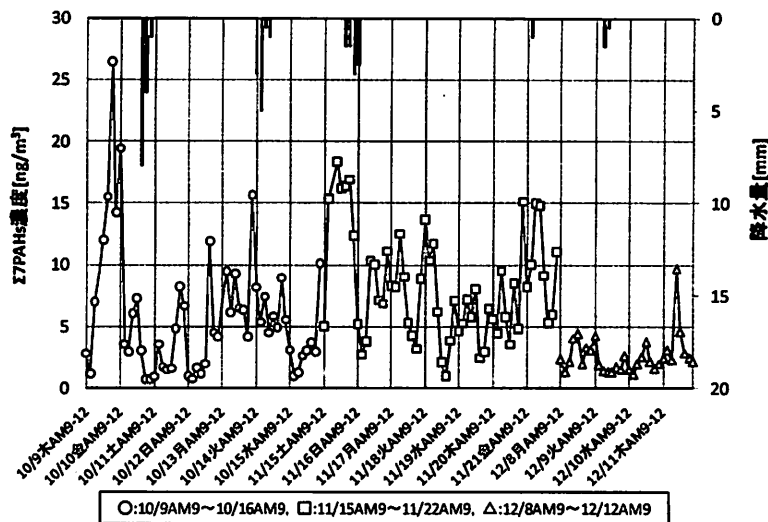


図-7 大気調査におけるΣ7PAHsの経時変動

4. 多環芳香族炭化水素類の大気-水環境動態

ここでは、著者によるPAHsの測定データと環境省が公表している残留性有機汚染物質(POPs)の測定データを比較することによりPAHsの大気-水環境動態について考察する。

環境省は、日本全国の水、大気、底質などにおける化学物質の汚染状況を把握するためにいくつかの調査を実施している。その中のモニタリング調査では、主に「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約(POPs条約)」で規制対象とされている物質を毎年、調査している。本章では、この調査データの中で、大阪府における大気、水、底質の2003年～2007年の測定データ²⁾を用いることとした。対象としたのはディルドリン、エンドリンなど表-6に示す21物質群である。

大気試料は大阪府環境農林水産総合研究所において毎年、温暖期、寒冷期の2回、1検体ずつ測定されている。石英繊維濾紙、ポリウレタンフォーム、活性炭素繊維フェルトでサンプリングし、ソックスレー抽出-GCMS法で分析している。水試料は大和川河口において年1回、1検体測定されている。ろ過した試料を固相抽出-GCMS法で分析している。底質試料は大和川河口において年1回、3検体測定されている。乾燥した試料をソックスレー抽出-GCMS法で分析している。なお、大阪府環境農林水産総合研究所と大和川河口の距離は約10kmである。

POPsと大気、水ともに検出されたPAHsのヘンリー定数(H)、大気中濃度(Ca)と水中濃度(Cw)の比(Kaw)の関係を図-8に示す。Kawの単位は $(\text{ng/m}^3)/(\text{ng/m}^3)$ である。ここ

表-6 本研究において解析対象とした物質群(環境省調査)

	logKow	ヘンリー定数 [atm・m ³ /mol, 25℃]
エンドリン	5.20	6.36×10^{-6}
オキシクロルデン	5.48	8.60×10^{-6}
cis-クロルデン	6.10	3.47×10^{-6}
trans-クロルデン	6.22	4.84×10^{-6}
ディルドリン	5.40	1.00×10^{-5}
cis-ノナクロル	6.08	2.48×10^{-5}
trans-ノナクロル	6.35	2.48×10^{-5}
α-ヘキサクロシクロヘキサン	3.80	1.22×10^{-5}
β-ヘキサクロシクロヘキサン	3.78	4.40×10^{-7}
γ-ヘキサクロシクロヘキサン	3.72	5.14×10^{-6}
δ-ヘキサクロシクロヘキサン	4.14	4.29×10^{-7}
ヘキサクロベンゼン	5.73	1.70×10^{-5}
cis-ヘプタクロルエポキシド	4.98	2.10×10^{-5}
ポリ塩化ビフェニル類(1~10塩化物質族体の総量)	7.10	4.15×10^{-4}
マイレックス	6.89	8.11×10^{-4}
op'-DDD	5.87	8.17×10^{-6}
op'-DDE	6.00	1.85×10^{-5}
op'-DDT	6.79	7.41×10^{-6}
pp'-DDD	6.02	6.60×10^{-6}
pp'-DDE	6.51	4.16×10^{-5}
pp'-DDT	6.91	8.32×10^{-6}

* 物性定数は参考文献16),17)から収集した。

でPOPsはポリウレタンフォームを用いて大気サンプリングしているので、Caは大気浮遊粒子態とガス態を合わせたPOPsの濃度である。一方、本研究ではポリウレタンフォームを用いずに大気サンプリングしているので、Caは主に大気浮遊粒子態のPAHsの濃度である。Cwに関してはPOPs, PAHsともに水溶存態濃度である。環境省調査のPOPsにおけるCaは2003年から2007年の10個の測定データの中央値で、Cwは5個の測定データの中央値である。PAHsにおけるCaは東大阪市大気調査で検出された測定データ(データ数は13~141)の中央値で、Cwは長瀬

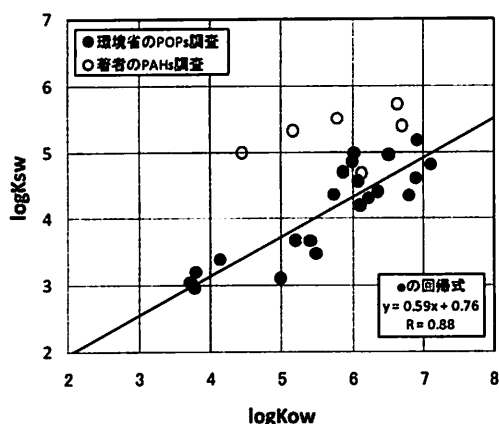


図-8 化学物質のlogHとlogKawの関係

川調査の地点別調査及び地点4における経時変動調査で検出された測定データ(データ数は6~38)の中央値である。

Kawは大气, 水における観測値の比率であり, 化学的な分配係数とは異なるが, Hは環境中における化学物質の大气と水との分配の指標になるといった報告があり²⁹⁾, ここではHとKawの関係を調べた。環境省調査のPOPsデータでは図-8に示している通り, 有意な正の相関関係がみられた。著者が調査したPAHsについてはCaが大气浮遊粒子態のみであるにも関わらず, 環境省調査データよりKawが1オーダー程度以上高い値となり, PAHsはPOPsに比して, 特異的に大气浮遊粒子状物質(大气中の固相)に吸着して存在しているといえる。

次に, POPsのオクタノール/水分配係数(Kow), 底質中濃度(Cs)と水中濃度(Cw)の比(Ksw)の関係を図-9に示す。本研究において水懸濁態, 水溶存態ともに検出されたPAHsのKow, 水懸濁態濃度と水溶存態濃度の比も合わせてプロットしている。Kswの単位は(n_g/kg) / (n_g/L)である。環境省調査のPOPsにおけるCsは2003年から2007年の各年度の3個のデータ平均値の中央値で, Cwは5個の測定データの中央値である。PAHsにおける水懸濁態濃度, 水溶存態濃度ともに長瀬川調査の地点別調査及び地点4における経時変動調査で検出された測定データ(データ数は6~38)の中央値である。

Kswは, 底質, 水における観測値の比率であり, Kawと同様に化学的な分配係数とは異なるが, Kowは水環境中における化学物質の底質, 懸濁物質などの固相と水との分配の指標になるといった報告があり²⁹⁾, KowとKswの関係を調べた。環境省調査のPOPsデータでは図-9に示している通り, 有意な正の相関関係がみられた。著者が調査したPAHsの水懸濁態と水溶存態の比は, 多くの物質で, 環境省調査データによるKswより1オーダー以上高くなった。難分解で疎水性を有するPOPsでは底質中濃度と水懸濁物質中濃度に大きな差異はないと予想され

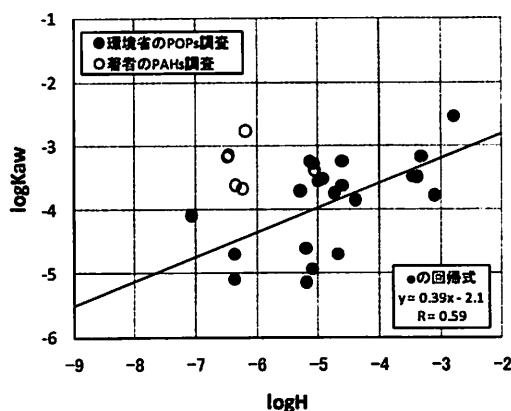


図-9 化学物質のlogKowとlogKswの関係

るので, 比較を行ったが, PAHsはPOPsに比べ, 特異的に懸濁物質(水環境中の固相)に吸着して存在しているといえる。

図-8, 図-9から明らかのようにPAHsは大气, 水ともに固相に吸着した状態で存在していることから固相に吸着した状態で大气環境に存在するPAHsは地表に降下し, 河川に流入後もその状態で存在していると考えられる。

4. おわりに

本研究では, 東大阪市において河川水及び大气に含まれる多環芳香族炭化水素類(PAHs)の汚染実態を調査した。河川水, 大气の測定データから, 研究対象物質の汚染特性及び大气-水環境動態について考察を行った。本研究で得られた主な結論をまとめると以下ようになる。

- (1) 長瀬川における水質測定結果であるが, 地点別調査では6種類のPAHsが, 地点4における経時変動調査では7種類すべてのPAHsが溶存態, 懸濁態ともに検出された。7種類のPAHsの総水溶存態濃度は29~73ng/L, 総水懸濁態濃度は8.5~190ng/Lであった。総水懸濁態濃度の中央値は総水溶存態濃度の中央値の5倍程度であった。水溶存態における7種類のPAHsの構成比率であるが, ベンゾ[a]ピレンは54%, フルオランテンは25%で, その他の物質は6%以下であった。水懸濁態における構成比率であるが, フルオランテンは29%, ベンゾ[ghi]ペリレンは25%, インデノ[1,2,3-cd]ピレンとベンゾ[b]フルオランテンは14%で, その他の物質は10%以下となった。
- (2) 東大阪市における大气測定結果では, アントラセン以外の6種類のPAHsが検出され, その総濃度は0.73~26ng/m³であった。7種類のPAHsの構成比率であるが, ベンゾ[b]フルオランテンは26%, ベンゾ[a]ピレンは

25%, フルオランテンは20%, インデノ[1,2,3-cd]ピレンは16%, ベンゾ[ghi]ペリレンは12%となり, 水懸濁態の場合と似通った結果となった。

- (3) 本研究で得られたPAHs, 環境省公表の大阪府における残留性有機汚染物質(POPs)のデータを用いて, 化学物質のヘンリー定数, 大気中濃度と水中濃度の比(K_{aw})の関係及びオクタノール/水分配係数, 水環境固相(底質, 懸濁物質)中濃度と水中濃度の比(K_{sw})の関係を調べた。PAHsは K_{aw} , K_{sw} ともにPOPsより1オーダー程度以上高かった。固相に吸着した状態で大気環境に存在するPAHsは地表に降下し, 河川に流入後もその状態で存在していると考えられる。

PAHsは大気, 水環境中の固相に存在していると考えられることから, 今後, 底質及び生物における汚染状況を調査し, PAHsの濃縮性を評価していく必要があるといえる。

謝辞: 試料分析の際には近畿大学理工学部社会環境工学科環境衛生工学研究室卒業生の内藤英人氏, 東佑樹氏, 高橋政規氏, 中村優志氏の協力を得た。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) IARC (International Agency for Research on Cancer): IARC Monograph on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, <http://monographs.iarc.fr>
- 2) 久松由東: 大気環境中の発癌物質, 大気環境学会誌, Vol.34, No.6, A43-A52, 1999.
- 3) 吉岡秀俊, 秋山薫, 鎌滝裕輝, 辰市祐久, 北村清明, 上野広行, 岩崎好陽: 固定発生源から排出される多環芳香族炭化水素の測定, 東京都環境科学研究所年報, pp.155-161, 1998.
- 4) 柏倉桐子, 佐々木左宇介, 坂本和彦: 近年のガソリン車における規制・未規制大気汚染物質排出量と排出傾向, 大気環境学会誌, Vol.44, No.2, pp.102-116, 2009.
- 5) Yang H., Hsieh L., Liu H., and Mi H.: Polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from motorcycles, *Atmos. Environ.*, Vol.39, pp.17-25, 2005.
- 6) Sadhra S., Wheatley A.D.: Polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from clinical waste incineration, *Chemosphere*, Vol.66, pp.2177-2184, 2007.
- 7) 久保隆, 小野敏路, 浦野絳平: 多環芳香族炭化水素類による大気汚染特性, 大気環境学会誌, Vol.37, No.2, pp.131-140, 2002.
- 8) 大浦孝祐, 村山等, 家合浩明, 狩野直樹, 今泉洋: 大気・降水中に含まれる多環芳香族炭化水素類(PAHs)の測定とその挙動, 環境化学, Vol.17, No.2, pp.205-216, 2007.
- 9) Merichini E., Iacovella N., Monfredini F. and Turrio-Baldassani L.: Atmospheric pollution by PAHs, PCDD/Fs and PCBs simultaneously collected at a regional background site in central Italy and at an urban site in Rome, *Chemosphere*, Vol.69, pp.422-434, 2007.
- 10) Sharma H., Jain V.K. and Khan Z.H.: Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the urban environment of Delhi, *Chemosphere*, Vol.66, pp.302-310, 2007.
- 11) 池中良徳, 館野覚俊, 宮原裕一: 諏訪湖における多環芳香族炭化水素類汚染の特徴とその集水域との関係, 環境化学, Vol.17, No.2, pp.217-226, 2007.
- 12) 和田安彦, 三浦浩之: 分布型雨天時汚濁解析モデルによる自動車排ガス由来汚染物質ベンゾ(a)ピレンの自動車道での堆積・流出挙動解析, 水環境学会誌, Vol.30, No.5, pp.257-265, 2007.
- 13) Honda K., Mizukami M., Ueda Y., Hamada N. and Seike N.: Residue level of polycyclic aromatic hydrocarbons in Japanese paddy soils from 1959-2002, *Chemosphere*, Vol.68, pp.1763-1771, 2007.
- 14) Chung M.K., Hu R., Chung K.C. and Wong M.H.: Pollutants in Hong Kong soils: Polycyclic aromatic hydrocarbons, *Chemosphere*, Vol.67, pp.464-473, 2007.
- 15) 嶋津治希: 微量有機汚染物質によるアマガエルの汚染実態と生物濃縮性, 環境工学研究論文集, Vol.46, pp.321-327, 2009.
- 16) Interactive PhysProp Database Demo, <http://www.symres.com/what-we-do/databases/forms.aspx?id=386>
- 17) 国立環境研究所: WebGIS-Plus 化学物質データベース, <http://w-chemdb.nies.go.jp/>
- 18) Basu, D. K. and Saxena, J.: Polynuclear aromatic hydrocarbon in selected U.S. drinking waters and their raw water sources, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.12, No.7, pp.795-798, 1978.
- 19) Sorrell, R. K., Brass, H. J. and Reding, R.: A review of occurrences and treatment of polynuclear aromatic hydrocarbons in water, *Environment International*, Vol.4, No.3, pp.245-254, 1980.
- 20) 環境省: 平成15年度版「化学物質と環境」, <http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/index.htm#top>
- 21) 環境省: 平成12年度版「化学物質と環境」, <http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/index.htm#top>
- 22) 環境省: 平成16～20年度版「化学物質と環境」, <http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/index.htm#top>
- 23) Boethling, R. S. and Mackay, D.: *Handbook of property estimation methods for chemicals: environmental and health sciences*, Lewis Publishers, pp.189-231, 2000.

(2010.5.21 受付)

Occurrence and Environmental Dynamics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Nagase River and the Atmosphere of Higashiosaka

Haruki SHIMAZU¹

¹School of Science and Technology, Kinki University

This paper reports on 7 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Nagase River and the atmosphere of Kinki University campus of Higashiosaka, Japan. All of the PAHs were detected in the Nagase River. The total concentrations of the dissolved PAHs and the suspended PAHs ranged from 2.9 to 73 ng/L and from 8.5 to 190 ng/L. The suspended PAHs represented around five times higher than the dissolved PAHs. 6 kinds of PAHs were detected in the atmosphere of Kinki University campus. The total concentrations of the atmospheric PAHs ranged from 0.73 to 26 ng/m³. The ratios of the atmospheric PAHs were similar with those of the suspended PAHs in the Nagase River. The relationship between H and air-water partition coefficient (K_{aw}) and the relationship between K_{ow} and solid phase-water partition coefficient (K_{sw}) were investigated using PAHs data in this study and persistent organic pollutants (POPs) data by the Environmental Agency in Japan. K_{aw} and K_{sw} in the case of PAHs were higher than them in the case of POPs. It is supposed that this is because most of the measured PAHs are at the state of solid phase in the aquatic and the atmospheric environments.