

富山県立大学短期大学部専攻科 野坂広恵 富山県立大学 奥川光治
富山大学工学部 下原ひとみ 北國銀行 庄田麻衣子 テイカ製薬 宮本希

1. はじめに

今日我々が生活している中で自動車は必要不可欠なものとなっている。しかし、自動車からの排ガスは多環芳香族炭化水素(PAHs)を含んでおりこれらは大気中に広く分布することになる。PAHs にはベンゾ[a]ピレンなど発ガン性を示すものもあり、人体へ取り入れられるとその影響が心配される。大気中に広く分布した PAHs は降水により、また、晴天時にも地表面へ降下し、川、湖沼、海へと流れ込む。そして、大気あるいは魚介類など食品を通じて人体へと到達する。本研究ではこの過程上である土壌・底泥への PAHs の分布、道路による分布への影響を調査した。また、ソックスレー抽出において2種類の溶媒を使用し、それらの抽出効率を検討した。

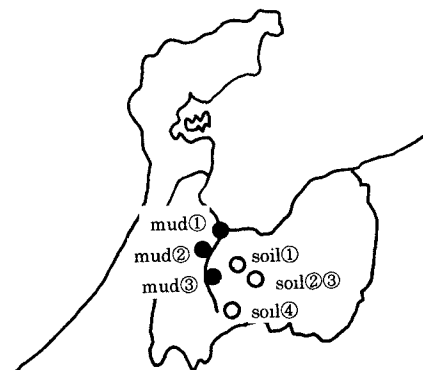


Fig.1 調査地点

2. 調査・分析方法

2. 1 調査方法

調査地点(Fig. 1)はすべて富山県内であり、底泥については、庄川の新庄川大橋(mud①)と高新高大橋(mud②)、庄川支流にある和田川ダムの増山大橋(mud③)、土壌については、新湊市今井の田圃内で主要道路からの距離を考慮した5ヶ所(soil①-1~5)、富山県立大学の水処理実験室横(soil②)と学内圃場(soil③)、庄川水系湯谷川流域(soil④)である。それぞれの採取時の状況を Table 1 に示した。

採取方法は、mud①と③ではエクマンバージ採泥機を橋の中央部から川底におろし底泥を採取、その他については、ステンレス製シャベルを使用し2mmのふるいに通して底泥及び土壌を採取し、持ち帰り分析を行った。

2. 2 分析方法

分析項目は、含水率・強熱減量及び PAHs である。PAHs を分析するため、サンプルの前処理を Fig. 2 にしたがって行った。すなわち、まず、持ち帰った底泥・土壌を真空凍結乾燥機にかけたあと、すりつぶし、よく混合した。次に、試料1gを計りとり、予備洗浄済みの円筒ろ紙を用いてジクロロメタン(DCM)により20~24時間ソックスレー抽出したのち、硫酸ナトリウムのカラムで脱水後、ロータリーエバポレーターで濃縮し、DCM またはアセトン溶液4mLとした。その

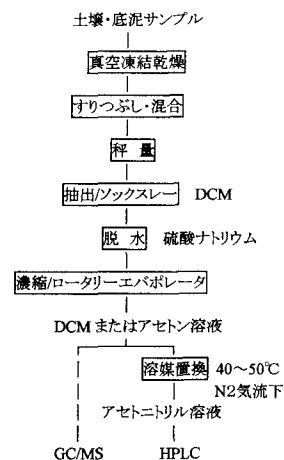


Fig.2 土壌・底泥サンプルの前処理

うち 2mL にジメチルスルホキシド(DMSO)を揮散防止剤として 50 μ L 注入し、40～50℃に保ちながら窒素気流下で DCM またはアセトンを揮発させた(2～4 時間)。そしてアセトニトリルを加え、2mL とした。2～4 環の PAHs は DCM またはアセトン溶液を用いて GC/MS-SIM 法で

Table 1 採取時の状況及び含水率・強熱減量

底泥							
採取場所	年月日	時刻	天候	状態	含水率(%)	強熱減量(%)	
①庄川(新庄川大橋)	2000/10/13	13 50	晴れ	砂質泥(微砂)	28.8	1.43	
②庄川(高瀬大橋)	2000/8/31	11 05	晴れ	砂質泥(粗砂)	23.0	1.39	
③和田川ダム(増山大橋)	2000/8/31	12 10	晴れ	泥質	57.9	7.40	

土壌							
採取場所	年月日	時刻	天候	状態	含水率(%)	強熱減量(%)	
①-1新湊市今井	2001/4/18	13 40	晴れ	水田土壌(少し粘土状)	33.1	8.53	
①-2新湊市今井	2001/4/18	14 10	晴れ	水田土壌(乾燥)	19.6	7.53	
①-3新湊市今井	2001/4/18	14 25	晴れ	水田土壌(堅め)	28.6	7.97	
①-4新湊市今井	2001/4/18	14 25	晴れ	水田土壌(乾燥 堅め)	19.2	7.18	
①-5新湊市今井	2001/4/18	15 05	晴れ	水田土壌(堅め)	26.8	5.55	
②県立大学内(実験室横)	2000/10/13	14 50	晴れ	緑地土壌	30.4	12.9	
③県立大学内(園地)	2000/10/13	15 05	晴れ	休耕田土壌	27.9	9.42	
④庄川水系湯谷川流域	1996/5/24	10 30	晴れ	褐色森林土壌	-	26.6	

分析を行った。また、5 環の PAHs はアセトニトリル溶液を用いて蛍光検出 HPLC により分析した。すなわち、Naphthalene(NPT)、Acenaphthylene(ACNL)、Acenaphthene(ACNT)、Fluorene(FLRN)、Phenanthrene(PNT)、Anthracene(ANT)、Fluoranthene(FLRT)、Pyrene(PRN)を GCMS 法で、Benz[a]anthracene(BaA)、Chrysene(CRS)、Benzo[e]pyrene(BeP)、Benz[e]acephenanthylene(BeAP)、Benzo[k]fluoranthene(BkF)、Benzo[a]pyrene(BaP)を HPLC で分析を行った。

ソックスレー抽出には DCM を使用したが、soil①-4 については、アセトン:ヘキサン=1:1 (Ac-Hx)も使用しソックスレー抽出を行い、抽出率の違いを検討した。

3. 調査結果および考察

含水率と強熱減量については Table 1 に示したとおりである。

3. 1 底泥中の PAHs 含量

Fig. 3 に乾燥重量 1g あたり(乾燥重量基準)の各 PAH 含量(ng/g-dw)を示す。PAHs 全成分量は約 100～254ng/g-dw であった。BeP を除いて mud①<mud②<mud③と含量が多くなる傾向が見られた。原因として mud③は mud①②に比べ強熱減量が 5.17～5.32 倍と有機物量が多く PAHs の吸着量が多いことによるものと考えられる。また、mud②については採取にシャベルを使用し、河岸の底泥を採取したため、降水時の橋梁上の路面流出水による影響と高岡市街地に近く工場排水の影響があったためと考えられる。

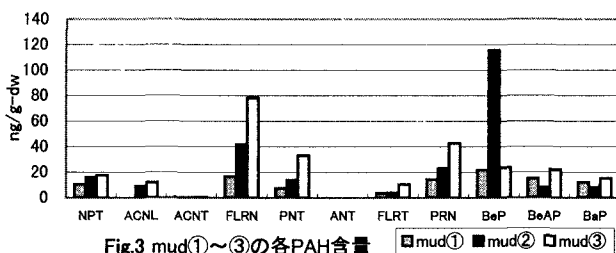


Fig.3 mud①～③の各PAH含量

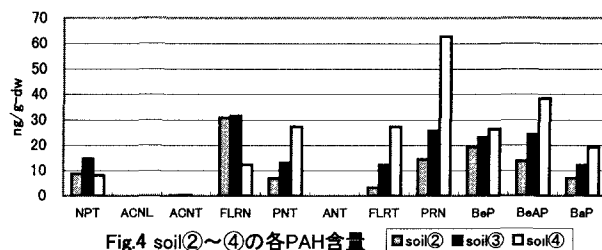


Fig.4 soil②～④の各PAH含量

3. 2 土壌の PAHs 含量

Fig. 4 に soil②～④の乾燥重量基準の各 PAH 含量を示す。また、Fig. 5 に soil①-1～5 の PAHs 全成分量

を示す。PAHs 全成分量は約 105～410ng/g-dw であった。PNT より高分子の PAHs では soil②③に比べ soil④の値が高くなる傾向が見られた。これは底泥の場合と同様に、soil④は soil②③に比べ強熱減量が 2.06～2.82 倍と有機物量が多く PAHs の吸着量が多いことによるものと考えられる。また、soil①の PAHs 全成分量は 250～410ng/g-dw と高めであったが、これは自動車排ガスの影響と、周辺に工場が立地していたため、これらの工場からの排ガスによる影響がでたためと考えられる。

3. 3 道路からの距離と土壌中の PAHs 含量

主要幹線道路からの各サンプリング地点の直線距離はそれぞれ soil①-1=102m、2=126m、3=117m、4=291m、5=612m である。Fig. 5 に道路からの距離と PAHs 含量の関係を示す。ほぼ道路からの距離が遠くなるにつれて含量が少なくなる傾向が認められた。

3. 4 ソックスレー抽出における溶媒の検討

soil①-4 を使用して DCM と Ac-Hx によるソックスレー抽出を行った。それぞれ 3 サンプルずつ分析を行い、PAHs 含量の平均値・標準偏差・変動係数を求め、平均含量の比(Ac-Hx/DCM)を算出した(Table 2)。BaA や BaP などでは DCM による抽出率が良く、PNT や ANT などでは Ac-Hx の抽出率が良い。また、Ac-Hx 抽出の場合、データのばらつきの大きいものがあった。今回 Ac-Hx を使用した時、少量ではあるが突沸により装置の上部より Ac-Hx が吹き出したため、PAHs が回収できなかった可能性がある。この現象の対策、再実験による確認、Ac-Hx の割合を変えた場合の検討が必要である。著者らは抽出率にあまり差がなければ、抽出の溶媒を毒性の強い DCM から他の溶媒に変更したいと考えている。

4. 終わりに

本研究では、底泥・土壌中の多環芳香族炭化水素の分布特性について GCMS・HPLC による分析値から解明した。得られた結果は以下のとおりである。

(1)底泥の PAHs 全成分量は 100～254ng/g-dw であり、有機物量が多いと含量が多い。(2)土壌の PAHs 全成分量は 105～462ng/g-dw であり、自動車や工場からの排出ガスの影響で含量が多くなる。また、有機物量が多いと含量が多くなると思われる。(3)道路からの距離が大きくなるにつれて PAHs 含量は減少傾向である。(4)ソックスレー抽出の溶媒は DCM と Ac-Hx のどちらが良いか現在の時点でははっきりとは言えず、データの蓄積が必要である。

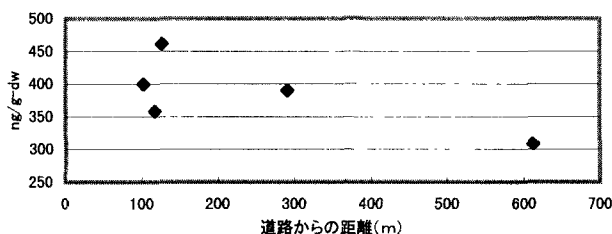


Fig.5 道路からの距離とPAHs全成分量の関係
(Soil①-1～5)

Table 2 DCM抽出とAc-Hx抽出の比較(soil①-4)

PAHs	DCM抽出			Ac-Hx抽出			C2/C1
	平均値C1 ng/g-dw	標準偏差 ng/g-dw	変動係数	平均値C2 ng/g-dw	標準偏差 ng/g-dw	変動係数	
NPT	25.9	2.96	0.11	29.0	2.59	0.09	1.12
ACNL	-	-	-	-	-	-	-
ACNT	-	-	-	-	-	-	-
FLRN	8.3	0.72	0.09	11.6	0.32	0.03	1.39
PNT	26.5	5.19	0.20	50.1	17.69	0.35	1.89
ANT	28.8	1.13	0.04	43.3	5.41	0.12	1.50
FLRT	39.9	6.24	0.16	34.7	2.82	0.08	0.87
PRN	59.4	5.69	0.10	46.3	4.90	0.11	0.78
BaA	18.4	1.79	0.10	10.7	3.86	0.36	0.58
CRS	40.6	2.52	0.06	48.8	3.39	0.07	1.20
BeP	43.2	1.53	0.04	40.6	5.81	0.14	0.94
BeAP	51.2	4.98	0.10	48.8	5.65	0.12	0.95
BkF	18.2	2.18	0.12	12.9	2.25	0.17	0.71
BaP	29.4	2.32	0.08	13.1	6.24	0.48	0.45