

B-26

底質中の多環芳香族炭化水素の分布特性

富山県立大学短期大学部専攻科 ○野坂広恵 奥川光治 田嶋寛史
防衛大学校 宮崎徳明 富山大学工学部 森口舞子 高倉裕子

1. はじめに

今日我々が生活している中で必要不可欠となっている自動車や工場などからの排気ガスは多環芳香族炭化水素(PAHs)を含んでいる。これらは大気中に放出され、広く分布することになり、晴天時には乾性降下物やガスとして、また雨天時には降水によって地上に負荷され、多くが土壤に吸着・捕捉される。そして土壤は雨天時に、河川、湖沼や海などへ流され、底質を形成することになる。このようにして広がったPAHsは大気、あるいは魚介類などの食品を通じて人体へと取り入れられる。PAHsにはベンゾ[a]ピレンなど発がん性を示すものや内分泌攪乱性があると疑われているものがある。このため人体へ取り入れられたときのその影響が心配される。本研究では河川底質、湖沼・溜池底質に注目し、PAHsの含有量、PAHsの組成、上層水の溶存態と懸濁態との間の分配現象、溶存態と底質との間の分配現象について解明した。

2. 調査・分析方法

2.1 調査方法

調査期間は2000年8月から2001年10月で、河川底質の調査地点は富山県を流れる庄川3ヶ所(新庄川大橋、高新大橋、平村)、湖沼・溜池底質の調査地点は富山県内の10ヶ所である。その内容は、庄川水系和田川の貯水池(和田川ダム)、富山県中央部の射水丘陵の8ヶ所(屋敷野池、堀田上堤、F池、清蔵下池、藤ヶ池、古洞池、田尻池、引面池)、庄川上流域標高1000m付近の腐植栄養型の池(猫池)である。屋敷野池(8月)、堀田上堤、F池、猫池、清蔵林下池、藤ヶ池、古洞池、田尻池では底質と同時に上層水も採取した。底質試料の採取にはシャベル(ステンレス製)、エクマンバージ採泥機またはコアサンプラー(硬質塩化ビニル製、直径40mm×長さ2m×2本)のいずれかを使用し、底質表層5cm程度を採取した。試料は2.5mmのふるいに通した後褐色瓶に入れ、発泡スチロール製の保冷庫で実験室へ持ち帰り冷蔵庫で保存、速やかに分析に供した。上層水試料の採取にはポンプまたはバケツ(ステンレス製)を使用し、5L瓶1本分採取した。その後、保冷して実験室へ持ち帰り、すぐに冷蔵庫で保存しできるだけ速やかに実験に供した。試料採取時には採取時刻、天候、底質の状態を記録した(表1)。屋敷野池(2001.8.)、堀田上堤、F池、清蔵林下池の4池の底質試料では粘土質または砂質泥であり、分析の結果、検出限界以下のPAHsが多かったため考察の対象としないこととした。

表1 試料(底質)採取時の状況

	採取場所	年月日	時刻	天候	試料採取の方法	状態	上層水採取の有無	備考
河川底質(庄川)	新庄川大橋	2000/10/13	13:50	晴れ	エクマンバージ採泥機	砂質泥	無	
	高新大橋	2000/8/31	11:05	晴れ	シャベル	砂質泥	無	
	平村	2001/8/27	15:10	曇/雨	コアサンプラー	泥質	無	
湖沼・溜池底質	和田川ダム	2000/8/31	12:10	晴れ	エクマンバージ採泥機	泥質	無	
	屋敷野池(8月)	2001/8/13	10:45-11:30	晴れ	シャベル	粘土質	有	
	堀田上堤	2001/8/13	13:20-13:55	晴れ	シャベル	粘土質	有	
	F池	2001/8/13	14:20-15:05	晴れ	シャベル	粘土質	有	
	猫池	2001/8/27	13:45-14:30	曇/雨	シャベル	腐植	有	
	屋敷野池(10月)	2001/10/5	14:05	曇	シャベル	泥質	無	落水直後に底質を採取
	清蔵林下池	2001/10/24	13:55-14:30	晴れ	コアサンプラー	砂質泥	有	
	藤ヶ池	2001/10/24	15:43-16:10	晴れ	エクマンバージ採泥機	泥質	有	
	古洞池	2001/10/31	13:50-14:50	晴れ	エクマンバージ採泥機	泥質	有	
	田尻池	2001/10/31	14:55-15:50	晴れ	コアサンプラー	腐植+泥質	有	
	引面池	2001/10/31	16:10	晴れ	シャベル	泥質	無	落水直後に底質を採取

2.2 分析方法

底質の分析項目は、含水率・強熱減量及びPAHsであり、上層水の分析項目はPAHsとSS、TOCなど基礎的な水質項目である。PAHsを測定するために、まず底質・上層水試料ともに前処理を行った。底質については持ち帰った試料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1～2gを計りとり、ジクロロメタン(DCM)によりソックスレー抽出したのち、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。そのうち2mLは窒素気流下40～50℃で溶媒置換し、アセトニトリル溶液とした。2～4環のPAHs 7種類はDCMまたはアセトン溶液を用いてGC/MS-SIM法で分析を行った。また、4～5環以上のPAHs 10種類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), Fluoranthene(FLRT), Pyrene(PRN)をGCMS法で、Benzo[a]anthracene(BaA), Chrysene(CRS), Benzo[e]pyrene(BeP), Benzo[e]acephenanthrylene(BeAP), Benzo[k]fluoranthene(BkF), Benzo[a]pyrene(BaP), Dibenzo[a,h]anthracene(DBahA), Benzo[ghi]perylene(BghiPRL), Indeno[1,2,3-cd]pyrene(I123cdP), Coronene(CRN)をHPLCで分析を行った。上層水についてグラスファイバーフィルターで濾過して分画し、濾液を溶存態(Sol.)サンプル、グラスファイバーフィルターを懸濁態(Part.)サンプルとした。溶存態サンプルは濾液4Lの固相抽出を行い、アセトンで脱離し4mLに定容した。アセトン溶液のうち2mLは溶媒置換し、アセトニトリル溶液とした。懸濁態サンプルについては底質・土壌と同様の前処理を行った。

3. 調査結果及び考察

3. 調査結果及び考察

3.1 含有量と組成

庄川の3試料では、PAHs10成分量で乾燥重量1gあたり約100～240ngであった(図1)。上流の平村、高新大橋、下流の新庄川大橋の順に含量が多くなると予想されたが、結果は高新大橋が最も多く、次いで平村、新庄川大橋の順であった。高新大橋が最も大きな値を示したのは、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。また平村が新庄川大橋よりも大きい値を示した原因としては、平村の強熱減量が新庄川大橋に比べ約6倍(表2)であったことが考えられる。

湖沼・溜池の6試料(猫池を除く)では、PAHs10成分量で約180～380ng/g-dw(図1)、PAHs17成分量で約260～780ng/g-dwであった。藤ヶ池、古洞池、田尻池の含量が多い傾向が見られた。これは強熱減量が和田川ダム、屋敷野池(10月)、引面池では約5.8～8.4%なのに比べ藤ヶ池、古洞池、田尻池では約10.3～17.0%と高めの値を示し、有機物量が多くPAHsの吸着量が多くなったためと考えられる。猫池はPAHs10成分量が約1630ng/g-dw、PAHs17成分量が約3500ng/g-dwであった。猫池はほとんどが腐植で強熱減量が約95%と非常に高く、これも有機物へのPAHs吸着量が多くなったためと考えられる。

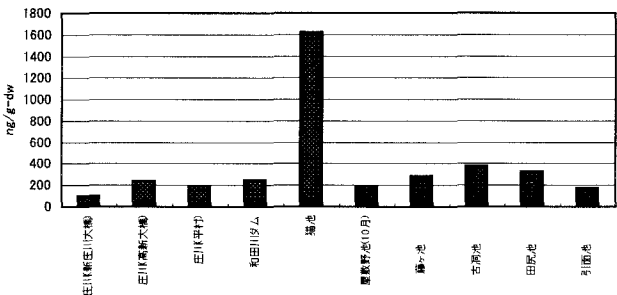


図1 底質中の PAHs10成分含量

表2 含水率及び強熱減量

	採取場所	含水率(%)	強熱減量(%)
河川(庄川)	新庄川大橋	28.8	1.43
	高新大橋	23.0	1.39
	平村	63.8	8.33
湖沼・溜池	和田川ダム	57.9	7.40
	屋敷野池(8月)	38.0	6.53
	堀田上堤	39.1	5.62
	F池	38.3	3.64
	猫池	91.6	94.6
	屋敷野池(10月)	52.7	5.81
	清蔵林下池	36.1	6.11
	藤ヶ池	67.4	12.3
	古洞池	72.9	10.2
	田尻池	65.5	17.1
	引面池	56.0	8.48

成分の組成は、庄川の3試料でも、湖沼・溜池7試料でもACNL, ACNT, FLRN, CRS以外のPAHsがが常に検出された。PAHsを分子量によりグループ分けして考察する。すなわちグループ1は分子量128のNP T、グループ2は分子量152～178のACNL, ACNT, FLRN, PNT、グループ3は分子量202～228のFLRT、PRN, BaA, CRS、グループ4は分子量252のBeP, BeAP, BkF, BaP、グループ5は分子量276～300のD BahA, BghiPRL, I123cdP, CRNである。河川、湖沼・溜池ともに分子量が大きくなるほど含量は多くなる傾向にあった(図2)。これは低分子のもののほど水に溶けやすい性質から、低分子のものは上層水に溶け底質中の含量が少なくなったものと考えられる。

3.2 上層水との関係

上層水のPAHs17成分量は懸濁態で約33～160ng/L、溶存態で約3～57ng/Lだった。成分の組成は、懸濁態ではNPT, PNT, FLRT, PRN, BaA, CRSが主に検出され、中でも特にPNTが大きな割合を占めていた。溶存態では、NPTとPNTが大きな割合を占めて検出された。PAHsをグループ分けしてみると、懸濁態ではグループ2、3が大きな割合を占め、高分子のものは割合が小さい。溶存態ではグループ1、2の割合が多く、高分子になるほど割合は小さい。これは先にも述べたように、低分子のもののほど水に溶けやすいためと考えられる。また、上層水ではグループ4やグループ5の高分子の割合が小さいのに対し、底質ではこれらの割合が大きい。これは上層水の懸濁態は流動性があるののに対し、底質は長期間水中にあるため水に溶けにくい高分子のものが蓄積しその割合が多くなったためと考えられる。

図3と4は各PAHsのオクタノール-水分配係数Kowと分配比Kocの関係をみたものである。ここに $Koc = C_{oc}/C_s(L/kgC)$ であり、 C_{oc} は有機炭素量に対する懸濁態または底質中PAHs濃度、 C_s は溶存態PAHs濃度である。BaPよりも高分子のものは溶存態で安定して検出されなかったため、解析に含まなかった。図にはKarickhoff et al.とSchwarzenbachによる吸着平衡状態における実験式も示した。実験式と比較すると、懸濁態への分配(図3)は約10～1000倍程度大きい。底質への分配(図4)は約1～100倍程度大きい。すなわち、底質のほうが懸濁態に比べより平衡に近いといえる。これは、先にも述べたように、懸濁態は流動性があるののに対し底質は長期間水中にあり停滞時間が長いいためためより平衡状態に近くなったためと考えられる。

4. 終わりに

本研究では、河川及び湖沼・溜池底質中の多環芳香族炭化水素の分布特性と分配現象について解析した。得られた結果は次のとおりである。(1)河川のPAHs10成分量は約100～240ng/g-dwであった。(2)湖沼・溜池の10成分量は約180～380 ng/g-dw、17成分量は約260～780ng/g-dwであった。(3)上層水の17成分量は懸濁態で約33～160ng/L、溶存態で約3～57ng/Lだった。(4)底質では高分子のものの割合が大きく、上層水の懸濁態では中間の分子量のものの割合が大きかった。(5)底質のほうが懸濁態に比べてより吸着平衡状態にあるといえる。

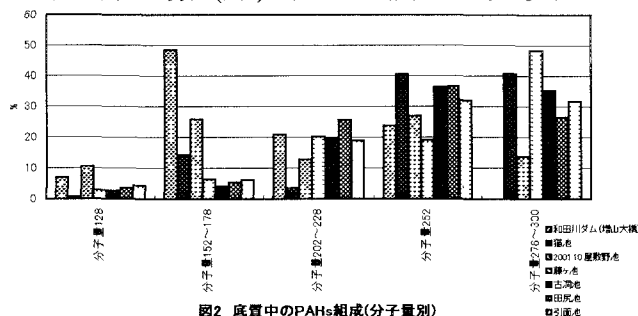


図2 底質中のPAHs組成(分子量別)

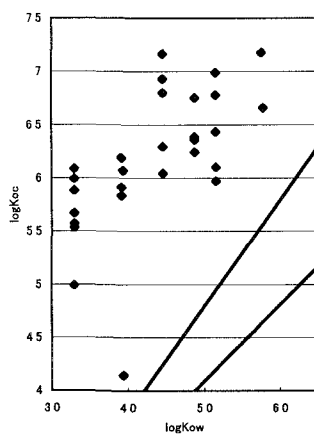


図3 KowとKocの関係(溶存態と懸濁態)

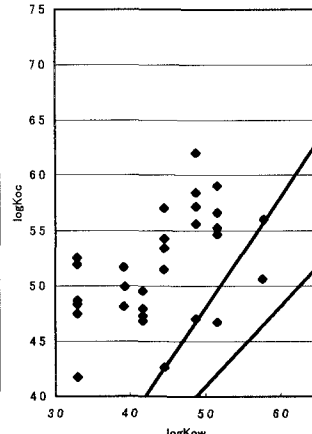


図4 KowとKocの関係(溶存態と底質)