

B-10 江東内部河川における 底泥付着多環芳香族炭化水素の 多毛類への移行性評価

○野口 愛^{1*}・中島 典之²・山本 和夫²

¹ 東京大学大学院工学系研究科都市工学専攻 (〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

² 東京大学環境安全研究センター (〒113-0033 東京都文京区本郷7-3-1)

* E-mail: noguchi@env.t.u-tokyo.ac.jp

1. はじめに

石油等の漏洩や化石燃料・バイオマス等の燃焼に由来する微量有機汚染物質である多環芳香族炭化水素 (polycyclic aromatic hydrocarbon; PAH) は、生物に対する発ガン性などの毒性が示され、また、都市河川や沿岸域の底泥に蓄積していることが報告されている。米国の National Recommended Water Quality Criteria では Priority pollutants として16種のPAHが指定されているが¹⁾、わが国の水質環境基準および要監視項目にはPAHは含まれていない。また、底質中の有害物質の基準は水銀、PCB、ダイオキシン類に限られている²⁾。

堆積物食性の多毛類は水域の生態系において重要な構成生物であり、これらの生物に底泥中の汚染物質が移行すること、およびそれらの汚染物質によって何らかの毒性影響が発現することは他の生物への影響につながる可能性がある。底泥に付着しているPAHのうち、底生生物体内にて脱着する (bioaccessibleな) PAHの量を評価することが重要である³⁾。また、水域には継続的に陸域および流入河川等から様々な物質が排出され、それらの共存物質がPAHの脱着に及ぼす影響も考慮する必要がある。過去の検討により油汚染と底質中PAHのbioaccessibilityとの関連性も示唆されている⁴⁾。

本研究では、都市河川底泥における底泥付着PAHの多毛類への移行性の評価のために、①底生生物模擬消化管液抽出法を用いた底泥からの多毛類へのPAH移行性 (bioaccessibility) の評価と、②底泥粒子サイズと共存する油汚染のPAH脱着に及ぼす影響の検討を目的とした。東京都江東内部河川底泥を対象試料とし、粒径分画とエンジンオイル添加を行い、bioaccessibleなPAH濃度の差異を定量化した。

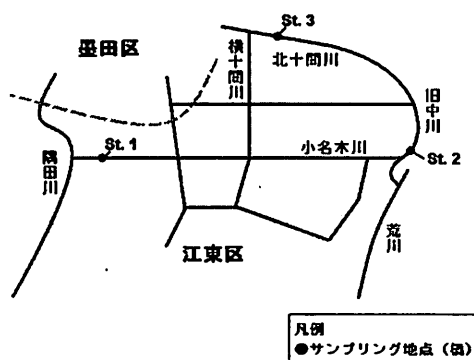


Figure 1 試料採取地点概略図

2. 実験方法

(1) 底泥試料

2007年12月に東京都江東区の感潮域河川に架かる3つの橋St. 1, St. 2, St. 3 (Figure 1) にて表層底泥を採取し、実験室に搬送後、ステンレス製篩(目開き2mm)で粗大な夾雑物を取り除いた。超音波抽出用の試料は凍結乾燥し、模擬消化管液抽出用の試料は冷蔵保存した。

(2) 超音波抽出法

褐色ガラスバイアル中で、凍結乾燥した底泥試料を約1g秤量し、重水素置換体PAH (SUPELCO 4-8902) を内標準物質として添加した。ジクロロメタン (DCM) を約5 mL添加し、30分間超音波を照射することで、底泥粒子に付着しているPAHの全量が脱着されたとみなした。超音波照射後の懸濁試料を孔径0.45 μmの親水性PTFEメ

Table 1.底泥中 PAH の総濃度と模擬消化管液抽出濃度 (単位 mg/kg-dry) (n=3)

成分名	St. 1		St. 2		St. 3	
	超音波	模擬消化管液	超音波	模擬消化管液	超音波	模擬消化管液
Naphthalene	0.16	0.01	0.85	0.02	0.58	0.01
Acenaphthylene	0.05	0.01	0.37	0.02	0.27	0.11
Acenaphthene	0.03	nd	0.18	0.02	0.10	0.00
Fluorene	0.03	0.00	0.12	0.00	0.10	0.00
Phenanthrene	0.10	0.01	0.66	0.01	0.51	0.00
Anthracene	0.07	0.01	0.89	0.08	0.54	0.07
Fluoranthene	0.34	0.07	3.6	0.90	1.6	0.29
Pyrene	0.42	0.09	3.8	1.1	2.5	0.93
Benzo(a)anthracene	0.15	0.01	0.95	0.13	0.46	0.10
Chrysene	0.07	0.01	0.98	0.10	0.34	0.03
Benzo(b)fluoranthene	0.21	0.04	2.6	0.33	1.4	0.30
Benzo(k)fluoranthene	0.05	0.01	0.50	0.06	0.24	0.05
Benzo(a)pyrene	0.10	0.02	2.0	0.19	0.82	0.13
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.23	0.04	2.5	0.18	1.5	0.25
Dibenz(a,h)anthracene	0.17	0.02	1.0	0.06	0.54	0.08
Benzo(ghi)perylene	0.18	0.02	1.4	0.09	0.88	0.11
Sum	2.37	0.37	22.4	3.2	12.3	2.47

*nd: not detected

ンプレフィルター (ADVANTEC) でろ過し、ろ液を褐色試験管に回収した。回収したDCMを試験管エバポレーターTVE-2000 (EYELA) を用いて揮発・濃縮させた後、試験管に1 mLのDCMを入れ分析試料とした。DCM中のPAHは、GCMS (HP6890/HP5973) を用いSIMモードにて定量した。

(3) 模擬消化管液抽出法⁹⁾

多毛類の模擬消化管液としてSDS (ドデシル硫酸ナトリウム) を人工海水に溶解したものを用いた。底泥湿試料を約5 g褐色遠沈管に入れて秤量し、その含水率を考慮したうえで最終的にSDS濃度が1 % (w/v)になるように人工海水と2% SDS溶液を添加した。その際、pHを7.8~8.3に調整した。恒温室内 (23℃) にて100回/分で4時間連続振とうしたのち、遠心分離(3500 rpm, 5 min.)後の上澄み液を回収し、2(2)と同様に内標準物質を添加した。一晩静置後、DCMを加えて15分間振とうし、遠心分離 (3500 rpm, 5 min.)後のDCM相を回収しbioaccessibleな画分とみなした。2(2)と同様に濃縮を経てGCMSにて分析を行った。

本研究では底質中PAHのbioaccessibilityを式(1)のように定義した。

$$\text{bioaccessibility} = (\text{模擬消化管液抽出によるPAH濃度}) / (\text{超音波抽出法によるPAH濃度}) \quad \dots(1)$$

(4) エンジンオイル添加実験

PAHの底泥からの脱着は、固相表面の状態や液相の条件によって変化すると考えられる。本研究では都市水環境において起こりうる低濃度レベルの油汚染を想定し、乗用車のエンジンオイルを底泥に添加することでその脱着率に対する影響を見た。市販のエンジンオイルを二種

類用意し、それぞれOil V, Oil Rとした。本実験では、St. 2の底泥を目開き2mmのステンレス製篩により夾雑物を除去した試料だけではなく、目開き26 μmステンレス製篩を通過した画分も調整し、両者を比較した。なお、この分級操作は人工海水を用いた湿式ろ過とし、篩を通過した懸濁液を遠心分離(3000 rpm, 20 min.)することにより当該画分の底泥を回収した。

500 mLガラス瓶に約50gの底泥湿試料、500 mLの人工海水、そしてエンジンオイルを5 mg/Lになるように入れ、均質になるように30秒間手で激しく振とうした。すぐに50 mL遠沈管9本に分注し、恒温室内 (23℃に設定) にて100 回/分で72 時間振とうした。その後、遠心分離(3000 rpm, 20 min.)にて回収した底質について、2(3)の抽出を行い、bioaccessibleなPAHを評価した。同様にエンジンオイル不添加の系を用意し対照とした。

3. 結果

(1) 江東内部河川底泥中PAHの総濃度とbioaccessibility
底泥中PAHを超音波抽出した結果をTable 1に示す。St. 1-3において超音波抽出された16種類のPAHの合計濃度は237, 224, 123 (mg/kg-dry)であった。この濃度を過去のアジア諸国での報告値⁹⁾と比較すると、測定対象が完全に同一ではないため正確な比較はできないものの、相対的に高いレベルにあると言える。

底泥中PAHを模擬消化管液で抽出した結果を同様にTable 1に示す。模擬消化管液抽出された16種類のPAHの合計濃度はSt. 1-3でそれぞれ0.37, 3.2, 2.47 (mg/kg-dry)であった。底泥中PAHの多毛類に対するbioaccessibility (式(1)) は、それぞれ16, 14, 20.1 %であった。phenanthreneより高分子の12種類のPAHの合計濃度から計算した

bioaccessibilityはそれぞれ16%, 15%, 20.8%となり、過去の報告⁴⁾と比較すると、東京湾周辺の底泥の中央地付近であり、油汚染が示唆される海外の底泥よりは近い値となった。

(2) 乗用車用エンジンオイルのbioaccessibilityに与える影響

(1)において最もPAH濃度が高かったSt2の底泥を対象とし、環境共存物質としてエンジンオイルを添加し、その模擬消化管液による脱着への影響を評価した。結果をFigure 2に示す。

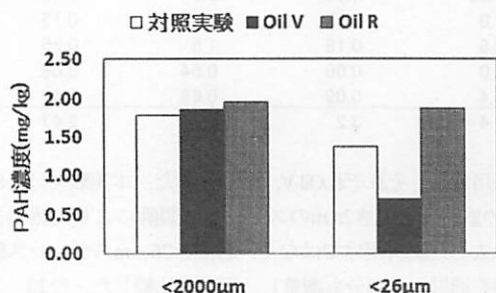


Figure 2. エンジンオイル添加による底泥中PAHの模擬消化管液抽出濃度の変化 (St2底泥およびその微細粒径画分)(n=1)

未分画の底泥 (<2000 µm) では、エンジンオイル添加による変化は明確ではなかった。一方、粒径<26 µmの画分では、Oil V添加時には、対照実験よりも低い濃度のPAHが抽出され、Oil R添加時には、対照実験よりも高い濃度のPAHが抽出された。なお、エンジンオイル中のPAHについては妨害物質が多く定量はできなかったが、GC/MS分析のクロマトグラムから判断して、この添加濃度では無視できる濃度レベルであることを確認した。

過去の検討では、底泥中PAHの油汚染起源の比率が燃焼起源に対して高い場合に、bioaccessibilityが高くなる傾向が示唆されており⁴⁾、本実験でもbioaccessibilityが高くなることが予想されたが、粒径<26µmの画分にOil Vを添加した系では予想とは逆の結果が得られた。今回用いた二種類のエンジンオイル中の添加剤等も含めた詳細な組成は不明であるが、Oil Vはベースオイルとして鉱物油が使用され、Oil Rは化学合成油が用いられていることが分かっている。このベースオイルの差異がSDSを用いた抽出の際の違いを生じた可能性がある。オイルの底泥粒子表面への付着親和性やその後の底質中PAHの再分配、模擬消化管液（界面活性剤）による油分除去の程度など、が今後詳細に検討すべき視点となろう。また、この実験では模擬消化管液を用いて化学分析的な評価を行ったが、ゴカイ等の生物を用いた試験による生物移行性の定量も

合わせて検討するべきである。

4. 結論

①江東内部河川底質中PAHの模擬消化管液抽出法により評価された生物移行性 (bioaccessibility) は、14~20%であった。

②粒径<26µmの画分にエンジンオイルを添加した系では、二種類のエンジンオイルで結果が異なり、模擬消化管液により抽出されるPAHが増加する場合と減少する場合があった。

5. 参考文献

- 1) United States Environmental Protection Agency: National Recommended Water Quality Criteria, 2005.
<http://www.epa.gov/waterscience/criteria/wqtable/>
- 2) 環境省環境管理局水環境部長通知：底泥の処理・処分等に関する指針について、環水管第211号（平成14年8月30日）、2002.
<http://www.env.go.jp/water/dioxin/teishitsu-s.pdf>
- 3) Mayer L.M., Chen Z., Findlay R.H., Fang J., Sampson S., Self R.F.L., Jumars P.A., Quétel C. and Donard O.F.X.: Bioavailability of sedimentary contaminants subject to deposit-feeder digestion, *Environmental Science & Technology*, Vol. 30, pp. 2641-2645, 1996.
- 4) 斉藤夏恵, 中島典之, 古米弘明, 高田秀重, 東後綾子: 底泥中PAHsのbioaccessibilityと石油起源指標MP/P比の関係について, 第15回環境化学討論会講演要旨集, pp.222-223, 2006.
- 5) Nakajima F., Saito K., Isozaki Y., Furumai H., Christensen A.M., Baun A., Ledin A. and Mikkelsen P.S.: Transfer of hydrophobic contaminants in urban runoff particles to benthic organisms estimated by an in vitro bioaccessibility test, *Water Science & Technology*, Vol. 54, No. 6-7, pp. 323-330, 2006.
- 6) Saha M., Togo A., Mizukawa K., Murakami M., Takada H., Zakaria M.P., Chiem N.H., Tuyen B.C., Prudente M., Boonyatumanond R., Sarkar S.K., Bhattacharya B., Mishra P., Tana T.S.: Sources of sedimentary PAHs in tropical Asian waters: Differentiation between pyrogenic and petrogenic sources by alkyl homolog abundance, *Marine Pollution Bulletin*, Vol.1 58, No. 2, pp. 189-200, 2008.