

北海道内底質から検出された多環芳香族炭化水素についての考察

田原るり子 尾原 裕昌 棗 庄輔 中嶋 敏秋

要 約

多環芳香族炭化水素（PAHs）は、変異原性や発ガン性が指摘されている物質でベンゼン環が2つ以上縮合した物質とその類縁物質の総称である。多環芳香族炭化水素は環境中に広く存在し、発生原因によって組成が異なることが知られている。ここでは、北海道内の底質試料中から検出された多環芳香族炭化水素の組成を比較・検討した結果、多くの地点で植物色素のバイオマーカーとして用いられることもあるペリレンが検出された。また、工業活動が盛んな地点において多くの種類のPAHsが検出され、また、検出濃度が高かった。また、これらのPAHsが化石燃料の不完全燃焼あるいは原油関連製品の流出に由来しているのか、おおよその推定を行うことができた。

Key Words: 多環芳香族炭化水素、高圧流体抽出法、GC/MS法、主成分分析

1 はじめに

発ガン性などが指摘されている多環芳香族炭化水素（以下「PAHs」と略す。）は環境中に広く存在している物質で、主に自動車、工場あるいは家庭等における化石燃料の不完全燃焼やオイル漏れ等の日常的な人為活動のほか、森林火災や火山活動などの自然災害からも環境中に放出されている¹⁾。また、底質は環境中に放出された、水への溶解度が低く粒子に吸着しやすい有機化合物が最終的にたどり着く媒体で²⁾、底質試料から人為活動が及ぼす水環境への影響についての情報を引き出すことができる。

PAHsはベンゼン環が2つ以上縮合した物質とその類縁物質から成っており、発生要因により各物質の組成比が異なることが知られている^{1), 2), 3)}。発生要因とPAHsの組成についての知見を元に、底質中のPAHsの組成からその地点におけるPAHsの発生要因を推定した例が報告されている^{2), 3)}。ここでは、北海道内の底質試料から検出されたPAHsについて調査を行い、得られた知見について報告する。

2 調査内容

2.1 調査地点及び対象物質

調査は平成15年度北海道環境ホルモン調査の調査対象地点を中心とした河川、港内及び湖沼の表層の底質を採取した。調査地点を図1に示す10地点で、対象物質は表1に示す38種のPAHsとした。

2.2 分析方法

底質試料は風乾・粉碎した後、高圧流体抽出装置(Dionex ASE300)を用いトルエンを抽出溶媒として対象物質の抽出を行った。

抽出条件は、圧力1500psi、温度150℃、静置時間15分、フラッシュ150%とした⁴⁾。

抽出後の試料はシリカゲルカラムでクリーンアップを行い⁵⁾、内標準物質(ナフタレン-d₈、アセナフテン-d₁₀、フェナンスレン-d₁₀、クリセン-d₁₂、ペリレン-d₁₂)を添加後、GC/MS(Varian GC/MS Saturn 2000)を用いて定量を行った。

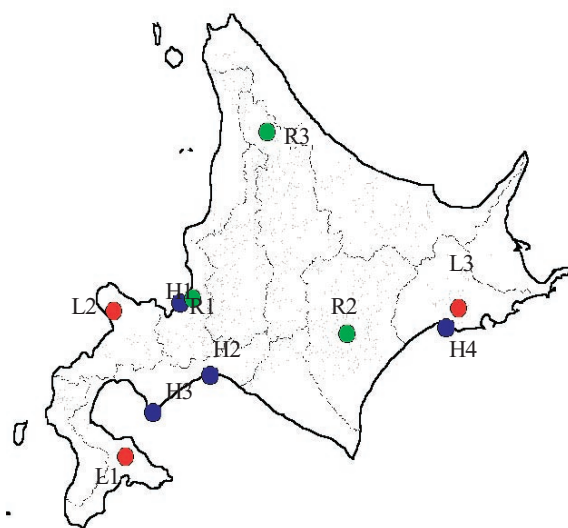


図1 調査地点

R1:石狩川河口橋、R2:十勝川すずらん大橋、R3:天塩川恩根内大橋、H1:石狩港内、H2:苫小牧港内、H3:室蘭港内、H4:釧路港内、L1:大沼、L2:当丸沼、L3:達古武沼

表 1 対象物質

2、3員環	Naphthalene (Na), Acenaphthylene (Acl), Acenaphthene (Act), Biphenyl (BiP), Fluorene (Fl), Phenanthrene (Ph), Anthracene (An)
4員環	Fluoranthene (Flt), Pyrene (Py), 11-Benzo(b)fluorene (11B(b)F), Benzo(c)phenanthrene (B(c)P), Benz(a)anthracene (B(a)A), Chrysene (Ch)
5員環	Benzo(b)fluoranthene + Benzo(j)fluoranthene + Benzo(k)fluoranthene (BF), Benzo(a)pyrene (B(a)P), Benzo(e)pyrene (B(e)P), Perylene (Per)
6員環	Indeno(1,2,3-cd)pyrene (InP), Benzo(ghi)perylene (BPer), Dibenzo(a,h)anthracene (DBA)
アルキル置換体	1-Methylnaphthalene (1MNa), 2-Methylnaphthalene (2MNa), 2,3-Dimethylnaphthalene (2,3DMNa), 2,6-Dimethylnaphthalene (2,6DMNa), 2-Ethylnaphthalene (2ENa), 1-Methylphenanthrene (1MPh), 3,6-Dimethylphenanthrene (3,6DMPh), 1-Methylanthracene (1MAn), 2,3-Dimethylanthracene (2,3DMAn), Retene (Ret), 1-Methylpyrene (1MPy), 7,12-Dimethylbenz(a)anthracene (7,12DMB(a)A), 3-Methylcholanthrene (3MCho)

() 内は略称

3 結果と考察

表 2 に各地点におけるPAHs濃度及び総PAHs濃度の結果を示す。近傍に焼結炉等の大規模工場が存在する室蘭港(H3)では、他の地点と比べてほとんどのPAHs濃度が高く検出された。また、総PAHs濃度でみると室蘭港(H3)では10µg/g-dry、その他の地点では0.074µg/g-dry～1.8µg/g-dryの範囲でPAHsが検出され、人為活動の活発な都市部や工業地域で高い濃度を示した。対象物質の中では、Phe、Flt及びPyが多く、かつ高い組成比を示し、都市部や工業地域でより高い濃度を示す傾向が見られた。また、RetやPerは人為活動の多少に関わらず、多くの地点で検出された。

3.1 他都府県との比較

B(a)Pについては、環境省による平成14年度化学物質環境汚染実態調査において全国調査が行われた⁶⁾。環境省及び本調査結果のB(a)P濃度の比較を図2に示す。

河川底質については、図2.1より、石狩川河口橋(R1)では首都圏を流れる荒川及び多摩川の河口底質と同程度の濃度を示し、十勝川すずらん大橋(R2)及び天塩川恩根内大橋(R3)では他県の広瀬川(仙台市内)及び荒川(甲府市内)で採取された底質試料と同程度のB(a)P濃度を示した。

港内底質については、図2.2より、室蘭港(H3)でいずれの港内底質と比べて高いB(a)P濃度を示し、全国的にみても室蘭港(H3)におけるB(a)Pが高濃度であった。また、石狩港(H1)、苫小牧港(H2)及び釧路港(H4)については那覇港を除いた他の港内底質と比べ高濃度のB(a)Pは示さなかった。

湖沼底質についても、図2.3に示すとおり、大沼(L1)で琵琶湖と同程度のB(a)P濃度を示した。一方、当丸沼(L2)及び達古武沼(L3)においてはB(a)Pは検出されなかった。

3.2 PAHsの由来推定

環境試料から検出されるPAHsの組成比を用いて、その周辺がどのような活動の影響を受けているか推定する報告がある。大気中のPAHsについては、いくつかの物質の濃度比(Isomer ratio)からその地点に影響を及ぼしている要因を推察する方法が広く利用されている⁷⁾。しかしながら、底質中のPAHsについては、大気中とはPAHsの存在形態が必ずしも同じではないことや、Isomer ratioでは考慮されない物質からも知見を得られる可能性があること、底質試料中のPAHsについて主成分分析を用いてその発生源を推定した報告があることから⁸⁾、ここでは、各地点から検出されたPAHsについて、その組成比を主成分分析により解析し、PAHsの分布傾向について検討を行い、PAHsの由来の推定を行った。主成分分析に用いた変数は、各地点から検出されたPAHsのうち、いずれかの地点で3%以上の組成比を示した物質を選択し、各地点における組成比を変数として用いた。各物質の寄与率を表3に各地点の主成分スコアを表4に示す。PC1についてはPerが大きな負の値をとり、その他の物質はゼロに近い値或いは正の値をとった。PC2についてはアルキル置換体及びNaが負の値をとり、アルキル基を持っていないParent PAHs (以下「P-PAHs」と略す。)のうち3員環及び4員環の物質が正の値をとる傾向がみられた。これらの結果から推定されるPAHsの由来について、次項以降で詳しく考察する。

3.2.1 人為的活動由来か自然由来か

前述のとおりPC1は、Perのみが大きな負の値をとり、その他の物質はゼロに近い或いは正の値をとった。Perは他のPAHs同様に、不完全燃焼などの人為活動により生成するほか、植物色素が常温付近で溶解・沈殿等によって構造が変化していく過程の初期段階で生じることもあり、しばしばクロロフィルaのような植物色素の地球化学的なバイオマーカーとなっている⁹⁾。また、人為的活動によ

表2 各地点におけるPAHs濃度

Compound	単位: $\mu\text{g/g-dry}$												
	R1	R2	R3	H1	H2	H3	H4	L1	L2	L3			
Na	0.14	0	0.00025	0.098	0.0079	0.34	0	0	0	0			
AcI	0.02	0	0	0.013	0	0.11	0	0	0	0			
Act	0.007	0	0	0	0	0.096	0	0	0	0			
BiP	0.012	0.00027	0.0022	0.0071	0.006	0.098	0.00051	0	0	0.0047			
Fl	0.02	0	0	0.017	0.0091	0.14	0	0	0.0074	0.026			
Ph	0.13	0.0024	0.0032	0.076	0.044	0.65	0.0018	0.0027	0.28	0.015			
An	0.019	0	0	0.011	0.011	0.28	0	0	0	0			
Flt	0.11	0	0.0066	0.1	0.079	1.1	0.032	0	0.054	0.024			
Py	0.12	0	0.00025	0.12	0.055	1.1	0.0025	0.0015	0.016	0.012			
11B(b)F	0.0023	0	0	0.0011	0.0058	0.11	0	0	0	0			
B(c)P	0	0	0	0.0011	0.0026	0.055	0	0	0.0048	0			
B(a)A	0.021	0	0	0.017	0.03	0.63	0.0036	0	0.01	0.0035			
Ch	0.05	0	0.0054	0.027	0.046	0.91	0.0061	0	0.072	0.015			
BF	0.029	0	0	0.039	0.063	1.5	0	0.0072	0.025	0.057			
B(a)P	0.06	0	0.0022	0.029	0.041	0.62	0	0.017	0	0			
B(e)P	0.008	0	0	0.015	0.012	0.47	0	0	0	0			
Per	0.27	0.07	0.1	0.094	0.053	0.17	0.037	0.39	0	0.42			
InP	0	0	0	0.012	0.023	0.5	0	0	0	0			
BPer	0.034	0	0	0.041	0.014	0.51	0	0	0	0			
DBA	0	0	0	0	0	0.086	0	0	0	0			
1MNa	0.073	0	0	0.036	0.0086	0.084	0	0	0	0			
2MNa	0.068	0	0	0.043	0.015	0.17	0	0	0	0			
2,3DMNa	0.04	0	0	0.023	0.0091	0.031	0	0	0	0			
2,6DMNa	0.064	0	0.0042	0.042	0.03	0.11	0.0099	0.0027	0.046	0.031			
2ENa	0.018	0	0	0.011	0.0037	0.03	0	0	0	0.18			
1MPH	0.11	0	0	0.063	0.03	0.13	0	0	0	0			
3,6DMPh	0	0	0	0.0037	0.0033	0.0091	0	0	0	0			
1MAAn	0.031	0	0	0.016	0.0091	0.049	0	0	0	0			
2,3DMAAn	0.015	0	0	0	0	0.066	0	0	0	0			
Ret	0.35	0.0016	0.072	0.23	0.086	0.08	0.027	0	0.00037	0.0012			
1MPy	0.009	0	0.0029	0.0058	0.0058	0.025	0	0	0.0048	0			
7,12DMB(a)A	0.0083	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
3MCho	0	0	0	0	0	0.023	0	0	0	0			
total PAHs	1.8	0.074	0.20	1.2	0.70	10	0.12	0.42	0.52	0.79			
Water content(%)	51.3	41.1	41.7	46.6	35.7	35.3	48.1	82.6	82.7	76.5			
Ignition loss (%)	8.9	5.3	6.7	7.8	6.6	11.1	8.5	8.5	23.8	21.2			

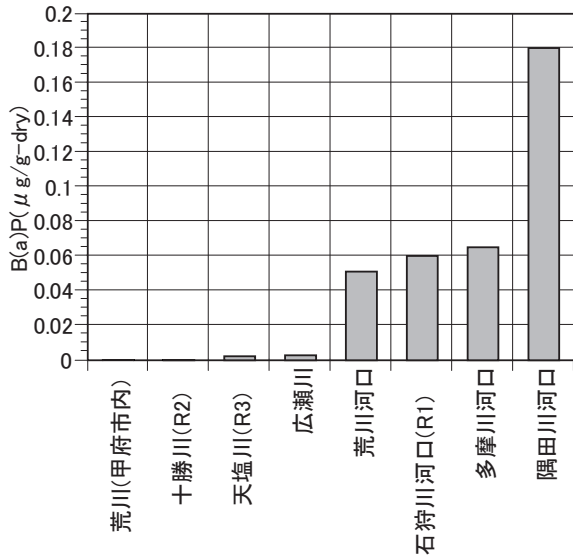


図2.1 B(a)P濃度

他地点との比較 (河川底質)
参考文献6より作成

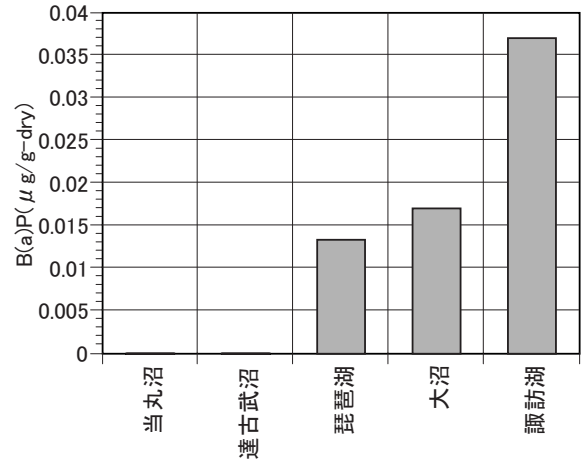


図2.3 B(a)P濃度

他地点との比較 (湖沼底質)
参考文献6より作成

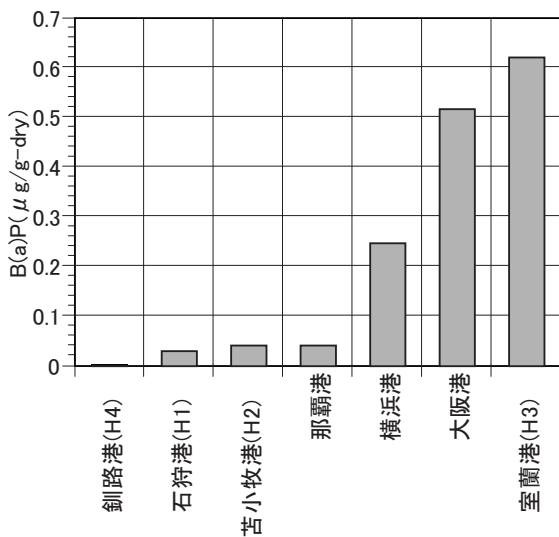


図2.2 B(a)P濃度

他地点との比較 (港内底質)
参考文献6より作成

てPerのみが生成することは考えにくいことから、PC1は植物色素由来の、すなわち自然由来のPAHsとそれ以外のPAHsを区別する成分と考えられる。このため表4中、PC1の値が負の値をとっている十勝川すずらん大橋 (R2)、天塩川恩根内大橋(R3)、釧路港 (H4)、大沼 (L1)、当丸沼 (L2) 及び達古武沼 (L3) は、植物の影響を大きく受けている地点、それ以外は人為的活動により生成したPAHsの影響を受けている地点と考えられる。

3.2.2 不完全燃焼か石油関連製品由来か

PAHsの環境への人為的放出要因は主に不完全燃焼と原

油をはじめとする石油関連製品の流出が挙げられる。一般的に不完全燃焼からは分子量の大きいP-PAHsが発生し、石油関連製品はNaなどの低分子量のPAHsが多く、更に、P-PAHsに比べ多くのアルキル置換体を含むといわれている¹⁾。

表3より、これらのアルキル置換体は負のPC2の値をとる傾向がみられ、一方で、不完全燃焼によって発生するといわれている高分子量のP-PAHsは正のPC2の値をとる傾向がみられた。

このことから、表4において正のPC2の値を持つ地点は不完全燃焼由来のPAHs、負のPC2の値を持つ地点は石油関連製品由来のPAHsの影響を受けていると考えられる。

つまり、苫小牧港 (H2)、室蘭港 (H3)、釧路港 (H4)、当丸沼 (L2) 及び達古武沼 (L3) では不完全燃焼由来の、石狩川河口橋 (R1)、十勝川すずらん大橋 (R2)、天塩川恩根内大橋 (R3)、石狩港 (H1) 及び大沼 (L1) では石油関連製品由来のPAHsの影響を受けていると考えられる。

一方、不完全燃焼由来といわれている5員環及び6員環のPAHsのうちPerを除いた物質は表4において示したPC1からPC4全てにおいてほぼ同じような主成分スコアを示した。PC3及びPC4がどのような事柄を示しているのか、一般的な知見から推察することは困難ではあるものの、今回検討した範囲では、Perを除いた5員環及び6員環の分子量の大きい物質は、発生由来及び環境中での挙動がほぼ同じであると推察できる。

本検討においては、不完全燃焼由来といわれているPAHsの全てが同じような主成分スコアを示したわけではなかった。このことは、各物質の発生条件の違い⁹⁾や環境中での挙動の違い^{1),2)}が、主成分分析の結果に反映していると考えられる。

3.2.3 その他の指標物質

主成分分析の結果からは各地点がどのような由来のPAHsの影響を受けているかを推察することができ、植物色素の指標物質であるPerの影響が主成分分析の結果に反映された。その一方で、Retは主成分分析の結果には反映されなかったが、製紙工場の指標物質として利用されることがある⁸⁾。石狩川河口橋(R1)及び天塩川恩根内大橋(R3)の上流には製紙工場が存在し、この両地点では他の地点と比べRetの存在比が高かった。Retは製紙工場からの排水などに含まれる木材関連の物質が変換して生成する物質であることから、個々の製紙工場排水の河川への影響範囲や木材関連物質のRetへの変換条件など様々な因子が影響し、その結果、ここではRetの組成比が主成分分析の結果に反映されなかったと考えられる。

3.2.4 各地点におけるPAHsの由来推定のまとめ

主成分分析の結果から、各地点におけるPAHsの由来について、次のとおりまとめることができる。

石狩川河口橋(R1)及び石狩港(H1)では、PC2の絶対値が大きく、かつ負の値をとっていることから、石油関連製品の流出によるPAHsの影響を受けていると考えられた。両地点の周辺には石油精製所などの石油製品関連施設は存在しない一方で、家庭用などの小規模の暖房からはこれらの分子量の小さいPAHsが多く発生するという報告もあり¹⁾、PAHsの発生源について更なる知見を必要とする。

苫小牧港(H2)及び室蘭港(H3)では、PC1及びPC2が正の値をとっていることから、これらの地域では、主に自動車や工業施設などによる不完全燃焼の影響を受けていると推察できた。

十勝川すずらん大橋(R2)、天塩川恩根内大橋(R3)、大沼(L1)、及び達古武沼(L3)の郊外地域では、PC1の値が大きき負の値をとっていることから、植物由来のPerの影響を大きく受けていることがわかった。

釧路港(H4)ではPC1とPC2の絶対値がほぼ同じで、PC1が負、PC2が正の値をとっていることから、Perの影響とほぼ同程度の不完全燃焼由来のPAHsの影響を受けていると考えられた。

一方、当丸沼(L2)でも同様にPerの影響を受けているものの、PC2の絶対値がPC1のものよりも大きく、かつ正の値をとっていることから、不完全燃焼由来のPAHsの影響をより強く受けていると示唆された。当丸沼の周辺は人為的活動が活発要因が特に存在しないことから、周辺地域以外の人為的活動の影響を受けている可能性が考えられる。

以上、主成分分析を用いたPAHsの由来の推定については、付近の状況からも推定が可能ではあるが、このような統計的な方法を用いることで、より客観的な推定を行うことができる。

表3 各物質の寄与率

主成分 寄与率	PC1	PC2	PC3	PC4
Na	45.0	-36.8	7.3	4.0
Fl	10.4	6.9	1.0	78.0
Ph	0.1	33.9	23.5	3.9
Flt	7.8	18.0	29.6	-11.1
Py	96.8	-0.3	0.2	0.3
B(a)A	61.6	24.4	-0.6	-7.7
Ch	15.7	62.2	13.1	-0.1
BF	50.5	24.1	-20.3	4.1
B(a)P	55.6	1.6	-16.6	-6.6
B(e)P	71.6	4.1	-16.7	-3.5
Per	-62.4	-8.5	-24.8	-1.1
InP	66.3	7.8	-17.9	-5.1
BPer	89.0	-1.0	-3.8	-0.3
1MNa	39.3	-41.6	11.5	4.7
2MNa	60.4	-30.3	5.6	2.4
2,6DMNa	0.0	27.8	64.3	1.7
2ENa	-4.3	1.7	-7.5	68.0
1MPh	47.5	-33.3	9.2	3.0
Ret	0.0	-20.2	25.0	-13.2

単位；%

表4 各地点の主成分スコア

地点	PC1	PC2	PC3	PC4
R1	1.846	-2.938	1.607	0.817
R2	-3.066	-0.938	-1.393	-0.583
R3	-2.464	-0.919	0.187	-1.291
H1	2.726	-2.336	1.179	0.742
H2	2.794	0.612	-0.319	-0.485
H3	4.863	1.837	-2.384	-0.901
H4	-1.489	1.228	2.093	-1.664
L1	-2.493	-0.907	-1.863	-0.779
L2	-0.769	3.450	2.300	0.755
L3	-1.948	0.911	-1.407	3.388

4 結 言

北海道内で採取された底質試料から検出されたPAHsの組成について、主成分分析を用いて解析を行った。その結果、分子量の小さいP-PAHsとそのアルキル置換体が同様の挙動を示し、分子量の大きいP-PAHsがそれぞれ同様の挙動を示すという、他の報告例^{2), 3)}で見られる傾向がここでも示された。また、Perは他のPAHsとは異なる主成分スコアを示したことから、今回調査対象とした地点の多くでPerは植物色素由来と推察できた。製紙工場の指標物質といわれているRetについては、主成分分析の結果には反映されなかったものの、指標物質と統計的手法を用いて環境中のPAHsの由来についてより正確に推定できると思われる。そのためには、今後も更に多くの環境試料と発生源試料について検討を行う必要がある。

5 参考文献

- 1) Irwin R. J. and National Park Service; ENVIRONMENTAL CONTAMINANTS ENCYCLOPEDIA PAHS ENTRY, National Park Service, Colorado, 1997
<http://www.nature.nps.gov/hazardssafety/toxic/pahs.pdf>
- 2) Mai B. X., Fu J. M., Sheng G. Y., Kang Y. H. Lin Z., Zhang G., Min Y. S. and Zeng E. Y.; Chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine and estuarine sediments from Pearl River Delta, China, Environ. Pollut., 117, pp 457-474, 2002, Mai B., Qi S., Zeng E. Y., Yang Q., Zhang G., Peng P. and Wang Z.; Environ. Sci. Technol., 37, pp 4855 - 4863, 2003
- 3) Li A. Jang J. K. and Scheff P. A.; Application of EPA CMB8.2 Model for Source Apportionment of Sediment PAHs in Lake Calumet, Chicago, Environ. Sci. Technol., 37, pp 2958-2965, 2003, Bzdusek P. A., Christensen E. R., Li A. and Zou Q.; Source Apportionment of Sediment PAHs in Lake Calumet, Chicago: Application of Factor Analysis with Nonnegative Constraints, Environ. Sci. Technol, 38, pp 97-103, 2004
- 4) Dionex Corporation; Dionex Application Note 323, "Extraction of polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans from Environmental Samples Using Accelerated Solvent Extraction (ASE[®])"
- 5) 環境庁環境保健部環境安全課, 「平成10年度化学物質分析法開発調査 (その2)」 pp 1, 平成12年1月
- 6) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課, 「平成15年度(2003年度)版 化学物質と環境」, 平成16年3月
- 7) 小田淳子, 西川雅高, 黄業茹, 全浩; 中国3都市における大気中の多環芳香族炭化水素類の汚染特性, 環境化学, Vol. 13, pp 653-671, 2003
- 8) Canton L. and Grimalt J. O.; Gas chromatographic-mass spectrometric characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in polluted coastal sediments, J. Chromatogr., 607, pp 279-286, 1992
- 9) Zimmerman R., Heger H. J., Kettrup A. and Boesl U.; A Mobile Resonance-enhanced Multiphoton Ionization Time-of-flight Mass Spectrometry Device for On-line Analysis of Aromatic Pollutants in Waste Incinerator Flue Gases: First Results, Rapid Commun. Mass Spectrom., 11, pp 1095-1102, 1997, Zimmerman R., Blumenstock M., Heger H.J., Schramm K. -W. and Kettrup A.; Emission of Nonchlorinated and Chlorinated Aromatics in the Flue Gas of Incineration Plants during and after Transient Disturbances of Combustion Conditions: Delayed Emission Effects, Environ. Sci. Technol. 2001, 35, 1019-1030

Consideration on PAHs detected in sediment samples in Hokkaido.

Ruriko TAHARA, Hiroaki OHARA,
Shosuke NATSUME and Toshiaki NAKAJIMA

Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediment samples were determined by GC/MS. The concentrations and composition of PAHs depended on points where the sediment samples were collected. Many kinds and high-concentration PAHs were detected in sediment samples collected near industrial areas and urban areas. On the other hand, high concentration of perylene was detected in rural areas. We tried to analyze PAHs compositions of these samples by principal analysis method to obtain knowledge about all samples. As a result, the followings were clarified: (1) perylene detected in rural sediment samples would originate from plant pigment, (2) retene, which is said to be a marker of paper mills, was detected in high concentration from sediment samples collected at down stream points of a paper mill, but it did not effect on the result of principal analysis, and (3) PAHs except for perylene were divided into two groups, one consisted of high-molecular-weight PAHs and was detected at industrial areas, and the other consisted of low-molecular-weight PAHs and their alkyl homologues and was detected at urban area. This tendency agreed with those reported in many papers. Then we were able to presume roughly where PAHs originate from at individual sampling points.