

手賀沼及びその集水域における多環芳香族炭化水素類の解析

環境システムコース 地球環境工学分野
46741 落合 聖史

Abstract

We investigated contents, distribution, and possible sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the bottom sediments of Lake Teganuma and its catchment area in Japan. Sixteen PAHs, including 14 EPA priority PAHs, were examined, and the results indicated that the contents of PAHs range from 1006 to 9099 ng/g-dw, which are lower than the guideline (ERM) proposed by NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration). Isomer ratios and the result of principle component analysis suggest that the source of PAHs is mainly from the combustion, which is mainly related to vehicle emission. These PAH contents were less observed in sediments with high density, which suggests that the quality of sediments in Teganuma would be improved by laying those types of sediments.

1. 序論

1.1. 背景

近年、残留性の強い有害汚染物質(Persistent Organic Pollutants, POPs)による環境汚染が問題となっている。POPsはその難分解性のため、一度環境中に放出されると長期間残留してしまう。また、生物の体内にも蓄積する傾向があり、その生物や生態系への影響が心配されている。よって、生態系の保護及びヒトの健康維持の観点から、環境中に放出・蓄積される汚染物質の種類やその汚染レベル、生物への影響を調査・研究することが必要である。

一方で、今後世界の人口が急激に増加することにより、水不足が深刻化するといわれている。河川、地下水、湖沼等は、現在有害汚染物質によって様々な形で汚染されているが、これらの集水域は人類が直接利用できる淡水資源として重要であり、今後も資源として利用できるよう維持していくことが望ましい。とりわけ水の滞留時間が長い性質を持つ湖沼は、その集水域で発生した有害汚染物質の最終到達地点であり、その集水域の汚染状況を反映しているといつてよい。よって、湖沼における有害汚染物質の汚染濃度、発生源、挙動などを詳細に調査・研究することは、その湖沼集水域の汚染状況の評価や淡水資源の保全へと繋がる。

1.2. 多環芳香族炭化水素類

多環芳香族炭化水素類(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)はベンゼン環を2個以上

Table 1 測定対象とする PAHs

substance	abbr.	substance	abbr.
acenaphthene	Ace	benzo[b]fluoranthene	BbF
fluorene	Fle	benzo[k]fluoranthene	BkF
phenanthrene	Phe	benzo[e]pyrene	BeP
anthracene	Ant	benzo[a]pyrene	BaP
fluoranthene	Fla	perylene	Per
pyrene	Pyr	indeno[1,2,3-c,d]pyrene	IdP
benz[a]anthracene	BaA	dibenz[a,h]anthracene	DbA
chrysene	Chr	benzo[g,h,i]perylene	BghiP

もつ化合物の総称であり、主に物質の不完全燃焼により非意図的に発生する。PAHsには、急性毒性や発ガン性、変異原性を有するものが多く含まれており、最近では内分泌攪乱作用の点からも注目されている。本研究では、EPA(Environmental Protection Agency)により環境汚染物質に指定されているものを中心に、16種類のPAHsに着目する(Table 1 参照)。

1.3. 手賀沼について¹

手賀沼は千葉県北西部に位置する、平均水深 0.86 m(最大水深 3.8 m)の浅い湖沼であり、印旛沼とともに千葉県を代表する湖沼である。本研究では大堀川、大津川、染井入落の3河川が流入する本手賀沼のみを対象とし、下手賀沼は扱わない(Figure 1 参照)。

手賀沼は、かつては水草の宝庫と言われるほどきれいな場所であったが、昭和30年代後半から急速に進められた宅地造成に伴う生活排水の増加と工業団地排水により水質が悪化した。その結果、化学的酸素要求量(Chemical Oxygen Demand, COD)の値が27年連続で全国ワースト1位を記録していた。近年では北千

葉導水による水質浄化などの対策が実施され、水質は改善されつつある。底質についても浚渫工事により改善が図られているが、底質中リン濃度などは依然として高く、また、PAHsで測定がされているのは環境省によるBaPのみで、手賀沼でその組成分布を調査した研究というのは未だ報告されていない。



Fig.1 手賀沼及びその集水域の地図

1.4. 研究の目的

以上より本研究では、有害汚染物質として、特に非意図的に生成され、環境中で残留性の強いPAHsに着目する。また、それらの汚染状況が反映されやすい湖沼として、全国でも最高のCOD値を記録するなどの汚染状況を示していた手賀沼及びその集水域を対象として、PAHsの汚染レベルや発生源、挙動などを調査・解析することとする。その結果を基にして、PAHsが生体に与える影響の評価、及びPAHsによる汚染に対する環境保全対策などを提言するための知見を得ることを目的とする。

2. 実験

2.1. サンプルング地点

底質のサンプルングはFigure 2に示す地点にて行った。本手賀沼内の7地点のうち6地点に関しては、ボートを用いてサンプルングを行い、1地点(大津川河口域)については千葉県土整備部・柏整備事務所建設課の浚渫工事で得られたサンプルをいただいた。手賀沼集水域に関しては4地点でサンプルングを行った。サンプルは全て底質の表層部分のものである。



Fig.2 サンプルング地点

2.2. 重量測定結果

上記によって得られた各サンプルに対し、重量測定を行った。重量測定では100及び600でサンプルを乾燥・加熱させ、得られた乾重量・灼熱減量より底質の含水率・含有機物率を算出した。その結果をFigure 3及びFigure 4に示す。

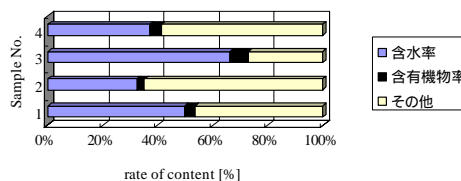


Fig.3 手賀沼集水域の重量測定結果

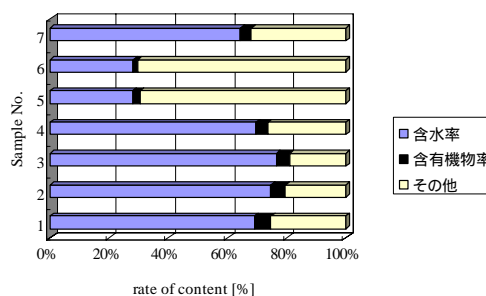


Fig.4 本手賀沼内の重量測定結果

それぞれの図におけるサンプル No.は、Figure 2中のサンプルング地点の番号と対応している。まず、手賀沼集水域については、河川の中・上流域に向かうほど含水率が低い傾向にある。これは、底質が砂状であるか泥状であるかに関係している。砂状であれば底質の粒径が増し、含水率は相対的に低下する

ことになる。一方、本手賀沼内にも底質の含水率が低い地点が見られるが、この理由についても同様である。

2.3. PAHs 定量結果

続いて PAHs の定量を行った。各サンプルに対して、まずアセトンにより PAHs の抽出を行い、ヘキサンに転溶した後、精製作業を経て GC-FID により分析した。得られた結果の水平分布を Figure 5 に示す。

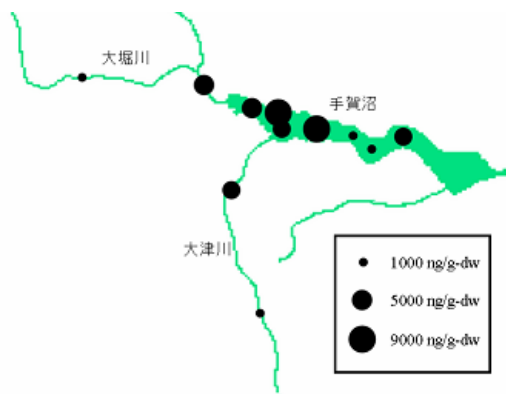


Fig.5 手賀沼における PAHs 水平分布

PAHs は 2 つの河川の下流域から河口域、本手賀沼上流域にかけて高濃度で分布している。また、本手賀沼中流域の 2 地点については比較的濃度が低い結果となっているが、これは底質の粒径が関係している。底質の粒径が大きい、つまり、含水率が低い地点では、含有機物率も同様に低い傾向にあった (Figure 4 参照)。

また、本手賀沼内の各地点における PAHs 組成分布を Figure 6 に示す。重量測定結果と同様、地点の番号は Figure 2 と対応している。Phe, BbF, Per の各物質が比較的高い組成を占める傾向にある。

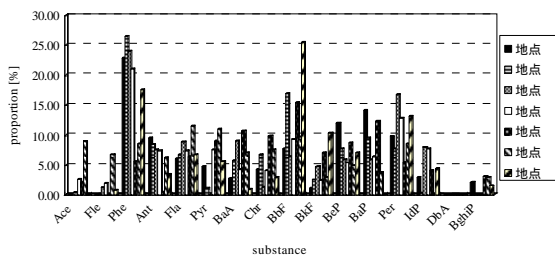


Fig.6 手賀沼における PAHs 組成分布

3. 考察

3.1. 生体への影響評価

本研究の PAHs による生体への影響評価には、NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) により経験的に定められた ERL 値 (生物学的悪影響が滅多に観測されない濃度) 及び ERM 値 (生物学的悪影響が高確率で観測される濃度) を用いる²。ここでは便宜上、本研究の測定結果で総 PAHs 濃度が比較的良かった地点 (point 2) と良かった地点 (point) の 2 地点について、ガイドラインと比較したものを Table 2 に示す。

Table 2 生体への影響評価

substance	concentration		ERL	ERM
	point 2	point		
Ace	37	240	16	500
Fle	30	173	19	540
Phe	79	1911	240	1500
Ant	52	676	85.3	1100
Fla	59	666	600	5100
Pyr	82	684	665	2600
BaA	516	383	261	1600
Chr	66	372	384	2800
BaP	124	578	430	1600
DbA	0	0	63.4	260
Total PAHs	1386	9099	4022	44792

[ng/g-dw]

総 PAHs 濃度が低い地点ではほとんどの物質が ERL 値を下回っており問題ないといえるが、総 PAHs 濃度が高い地点では、高分子量の物質が ERL 値とほぼ同等、低分子量の物質は ERM 値を超えるものもあり、低分子量の物質を中心に生体影響を与える可能性がある。

3.2. 発生源解析

本研究において、PAHs の発生源の推定は異性体の含有比率による燃焼起源の推定、及び主成分分析による解析より行った。

3.2.1. 異性体比による起源推定

環境に含まれる PAHs の異性体比を見ることで、その発生源が石油由来 (petrogenic) であるか燃焼由来 (pyrogenic) であるかを推定することができる。どちらの発生源かを判断する目安は既往の研究により調べられている³。

その判断基準を用いて、手賀沼における PAHs の発生源の推定を行った。その結果を Table 3 に示す。

Table 3 PAHs 発生源推定結果

source	PAH isomer ratios			
	Ant/(Ant+Phe)	BaA/(BaA+Chr)	Fla/(Fla+Pvr)	IdP/(IdP+BehiP)
petroleum (unburned)	< 0.10	< 0.20	< 0.40	< 0.20
petroleum combustion			0.40 - 0.50	0.20 - 0.50
petroleum and combustion (mixed) combustion	> 0.10	0.20 - 0.35		
biomass and coal combustion		> 0.35	> 0.50	> 0.50
point 1	0.39	0.89	0.42	1
point 2	0.26	0.51	0.49	1
source identification	combustion	combustion	petroleum combustion	biomass and coal combustion

発生源の推定は生体影響評価と同様、2 地点のみについて行った。その結果、比較が可能である全ての物質について、本研究における PAHs の発生源は石油や石炭、バイオマスなどの燃焼による起源であるという結果が得られた。

3.2.2. 主成分分析による解析

主成分分析とは、多変量の資料からエッセンスとなる少数の資料を合成し、それを用いて資料を分析する方法である。本研究では、2.2 節で得られた重量測定結果、及び 2.3 節で得られた PAHs 定量結果を標準化した値を用いて主成分分析を行った。主成分分析によって得られた各地点の第 1 主成分(PC1)及び第 2 主成分(PC2)の得点をプロットしたものを Figure 7 に示す。プロットの横の数字は今まで同様、Figure 2 の地点番号と対応している。

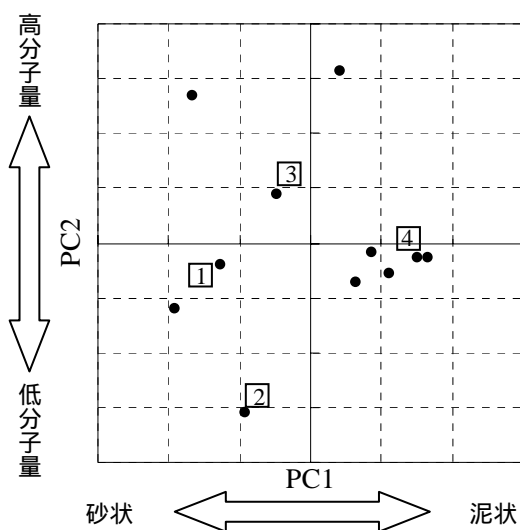


Fig.7 主成分分析結果

第 1 主成分は 2.2 節で触れた底質の性質を表現しており、正方向のプロットが泥状の性質を、負方向のプロットが砂状の性質を持つ。また、第 2 主成分は、測定を行った PAHs の分子量の大小を分ける成分で、正方向のプロットは高分子量の PAHs が、負方向のプロットは低分子量の PAHs が、それぞれ支配的となる。ここで第 2 主成分に着目してグラフを見ると、2 つの河川の下流域、河口域を中心に、プロットが低分子量側に集中しており、本手賀沼下流域では逆に高分子量側にシフトする傾向がある。これより、手賀沼集水域からは低分子量の PAHs が相対的に多く流入しており、手賀沼上流域を中心に沈着していることが示唆される。

3.2.3. 発生源の推定

以上の実験結果及び解析をまとめると、

- 全般に Phe の組成、濃度が比較的高い
- 異性体比の比較結果はいずれも燃焼起源
- 手賀沼集水域からの流入は Phe を含めた低分子量の PAHs が支配的

となる。これらのことから、手賀沼集水域における PAHs の発生源として、Phe 等の低分子量の PAHs が主に排出される自動車の排ガスや、手賀沼西部に位置する工場等のボイラーからの排出が挙げられる。

4. 結論

本研究では手賀沼における PAHs の汚染状況を測定し、評価・解析を行った。その結果、一部の地域で低分子量の PAHs を中心に生体へ悪影響を与える可能性が示唆された。また、その発生源は主に自動車の排ガスや工場のボイラー等からの排出であることが推定された。汚染の改善策の 1 つとして、現行のような底質浚渫ではなく、PAHs の吸着量が少ない砂状の底質への転換が効果的であると考えられる。

References

- ¹ 伊能勢悠一, 東京大学大学院修士論文, 2003
- ² Long et al., Environmental Management, 1995, 19(1), 81-97
- ³ D. R. Oros, et al., Marine Environmental Research, 2005, 60, 466-488