

2005 年度 修士論文

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

Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
in Lake Teganuma and its Catchment Area

指導教員

影本 浩 教授

阿久津 好明 助教授

東京大学大学院 新領域創成科学研究科
環境学専攻 環境システムコース
地球環境工学研究室
46741 落合 聖史

目次

第1章 序論.....	1
1.1. 背景.....	1
1.1.1. 残留性有機汚染物質.....	1
1.1.2. 水環境と淡水資源.....	1
1.2. 多環芳香族炭化水素類.....	2
1.3. 手賀沼について.....	5
1.4. 研究の目的.....	6
1.5. 既往の研究.....	6
1.5.1. PAHsによる地域汚染に関連した研究.....	6
1.5.2. 手賀沼に関連した研究.....	6
第2章 分析方法の検討.....	10
2.1. 緒言.....	10
2.2. 分析方法の概要.....	10
2.3. サンプルング方法.....	10
2.4. 抽出方法.....	10
2.4.1. ソックスレー抽出法.....	11
2.4.2. 超音波抽出法.....	12
2.4.3. 高速溶媒抽出法.....	12
2.4.4. まとめ.....	13
2.5. 定性・定量方法.....	13
2.5.1. ガスクロマトグラフ（ガスクロ）.....	13
2.5.2. 高速液体クロマトグラフ（液クロ）.....	13
2.5.3. まとめ.....	14
2.6. 本研究で使用する分析機器のまとめ.....	14
第3章 予備実験 ～ガスクロ使用法の確立～.....	16
3.1. 緒言及び目的.....	16
3.2. 分析条件の検討.....	16
3.3. 検量線の作成.....	17
3.3.1. 方法.....	17
3.3.2. 結果.....	19
第4章 基礎実験 ～底質分析法の確立～.....	27
4.1. 緒言及び目的.....	27
4.2. 底質の評価方法.....	27
4.2.1. 湿重量.....	27

4.2.2. 乾重量.....	27
4.2.3. 含水率と灼熱減量.....	28
4.3. 底質のサンプリング.....	28
4.4. 重量測定.....	28
4.4.1. 実験方法.....	28
4.4.2. 測定結果.....	29
4.5. ブランク試験.....	30
4.5.1. 方法.....	30
4.5.2. 結果.....	31
4.6. 添加回収率試験.....	31
4.7. 実験結果.....	34
4.8. まとめ.....	35
第5章 本実験 ～PAHs 定性・定量実験～.....	38
5.1. 緒言.....	38
5.2. 実験準備 ～三四郎池の底質分析～.....	38
5.2.1. 緒言.....	38
5.2.2. 方法.....	38
5.2.3. 結果.....	39
5.3. 実験.....	40
5.3.1. サンプリング.....	40
5.3.2. 重量測定結果.....	43
5.3.3. 実験結果.....	45
5.4. まとめ.....	52
第6章 PAHs の生体影響評価.....	54
6.1. 緒言.....	54
6.2. 生体影響評価指標.....	54
6.2.1. ダイオキシン類の毒性と比較した評価.....	54
6.2.2. 底質ガイドラインを用いた評価.....	55
6.2.3. まとめ.....	56
6.3. 手賀沼底質の生体影響評価.....	56
第7章 PAHs の発生源解析.....	59
7.1. 緒言.....	59
7.2. PAHs 発生源の種類.....	59
7.3. 発生源解析法の種類.....	59
7.3.1. 緒言.....	59
7.3.2. 濃度比較による解析.....	60

7.3.3. 異性体比による解析	60
7.3.4. 主成分分析	60
7.3.5. クラスタ分析	62
7.3.6. 同位体比分析	62
7.3.7. 本研究で用いる発生源解析法	62
7.4. 手賀沼及びその集水域における PAHs の発生源解析	63
7.4.1. 異性体比による推定結果	63
7.4.2. 主成分分析結果	64
7.4.3. PAHs 発生源の推定	66
第 8 章 環境保全対策法	69
8.1. 緒言	69
8.2. 既存の PAHs 対策技術	69
8.2.1. 生物学的手法	69
8.2.2. 化学的・物理化学的手法	70
8.3. 本研究における環境保全対策	72
第 9 章 結言	75
9.1. 結言	75
9.2. 今後の展望	75

第1章 序論

1.1. 背景

1.1.1. 残留性有機汚染物質

1900年代半ばより、ダイオキシンに類似した性質を持つ物質をはじめとする残留性有機汚染物質(Persistent Organic Pollutants, POPs)による地球環境の汚染が深刻化してきている。これらの化合物は一般的に水への溶解性が低く、環境中で分解されにくく、一度環境中に放出されると長期間残留してしまう傾向がある。また、食物連鎖において生物濃縮され、ヒトや生態系の健康に悪影響を与えるとされている。よって、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・研究することは、生態系の保護及びヒトの健康維持のために必要であるとされている。

1.1.2. 水環境と淡水資源¹²³

水は我々の日常生活のみならず、社会生産の面からも、食糧生産、文明社会生産などの資源・資産として重要である。第2次世界大戦後の産業・経済の発展によって社会構造の変化、人口の都市集中化、土地利用の変化が進み、それにともない河川・湖沼・海域などの水環境を含めた地球上の自然環境が変化してきている。具体的には、海洋での原油流出などによる水生生態の破壊、人間活動による陸上負荷の水域流出と富栄養化、各種の有害・有毒物質による表流水や地下水の汚染などが挙げられる。これに対して、1992年6月にブラジルで開催された国連環境開発会議において「アジェンダ21(=21世紀への課題)」が取り決められ、水質に関連する項目としては、淡水資源については安全な飲料水確保のために、地下水保全を含めた水資源・水質・水生生態系の保護が必要であるとされ、また、海洋環境の保護については、陸上起因の海洋環境悪化の防止、負荷削減および抑制のための行動の強化、特に下水およびその他の汚染源に対する措置および国際協力の強化が必要であるとされている。

日本における河川の水質汚濁は重金属による汚染がそのはじまりである。足尾銅山からの銅を含む鉱毒水による漁業被害が一例として挙げられる。その後、積極的な対策がなされないまま産業活動が活発化し、都市部での極度の汚染へと繋がった。これに対し、1958年に「公共用水域の水質の保全に関する法律(水質保全法)」、「工場排水等の規制に関する法律(工場排水法)」が、1970年に「水質汚濁防止法」が制定されている。また、1967年に公害対策基本法、1993年に環境基本法などが制定され、大気汚染や騒音などの問題とと

もに水質汚濁についての対策が掲げられている。その結果、現在では下水道の普及率の増加とともに中小都市の付近の河川の水質は改善されつつある。しかし今後の課題として、非特定汚染源からの負荷量の算定とその制御や、都市で降雨時の雨水とともに排出される汚濁物質についての見積もりなどが残っている。

一方で、湖沼の水質保全は河川のそれと比べて計画通り進行していないのが現状である。その原因としては、湖沼が以下のような特性をもっていることが挙げられる。

- ① 閉鎖系のため流入物質が微量であっても時間の経過とともに蓄積していく
- ② 窒素やリンなどの保存性の成分が富栄養化に関与する
- ③ 沈殿物質の溶出や巻き上がり、水温躍層の生成、滞留時間が長い

富栄養化とは、湖沼など停滞水域中に含まれる窒素やリンなど栄養塩濃度が高まった結果、それらを取りこみ成長する植物プランクトン等の生物の活動が活発化し、異常増殖を起こす現象のことをいう。富栄養化が進行すると、赤潮やアオコの発生、異臭（カビ臭など）などの水質障害や、酸素濃度低下による魚介類の死滅、水域の水質値の悪化などを引き起こす。

富栄養化に関する研究は1969年から琵琶湖を中心に行われている。1982年には、湖沼の窒素およびリンにかかわる環境基準が設定され、1985年には、国民の健康で文化的な生活の確保に寄与することを目的とした「湖沼水質保全特別措置法」が制定されている。

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、現在では上記のように有害汚染物質をはじめとする各種物質により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、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ってもよい。そこで、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重要なことであると考えられる。

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、芳香環を二つ以上含む炭化水素の総称であり、主に物質の不完全燃焼により非意図的に発生する。環成分の構造からはベンゼン系のもので非ベンゼン系のものであり、分子の骨格上からは縮合多環式の

ものと環集合式のものがある。狭義の多環式芳香族炭化水素であるベンゼンの縮合環化合物は有機半導体としての特性をもつほか、環境科学的に、発がんあるいは突然変異を誘発する潜在性をもつ物質（前発がん物質、前変異原物質）として注目されている。その毒性の強さはダイオキシン類と比較すると弱い、PAHs は ppb レベル、あるいはそれ以上のレベルの濃度であらゆる環境に存在するため、場所によってはダイオキシン類に匹敵する毒性を示すこともある。主なものは anthracene, phenanthrene, pyrene, fluoranthene, chrysene, benzo[a]pyrene, perylene などである。その発生源は化石燃料の燃焼と、土壤微生物の合成の二つが挙げられ、前者による環境中への放出量増加が内湾堆積物（沿岸堆積物）にはっきりと記録されている。一方、土壤微生物に由来する perylene は工業活動に関係なく、堆積物におけるその濃度は、少なくとも過去数百年にわたってほぼ一定であることが見いだされている。

PAHs は国連欧州経済委員会(United Nations Economic Commission for Europe, UNECE)により、POPs の対象物質とされている。PAHs は現在数百種類もの化合物が確認されているが、米国環境保護庁(United States Environmental Protection Agency, USEPA)によって環境汚染物質として指定されているのは 16 種類である。本研究ではこれら 16 種類の化合物のうち、低分子量で比較的回収率の低い naphthalene と acenaphthylene を除いた 14 種類の化合物に加え、benzo[e]pyrene と自然由来の PAHs である perylene の計 16 種類について測定を行うこととする。測定対象物質の分子構造を Figure 1.1 に、基本的な物性を Table 1.1 にそれぞれ示す⁴。なお、Table 1.1 においてアスタリスクの付いている化合物は環境汚染物質として指定されているものを表す。また、各物質の略称についても、Table 1.1 に合わせて記す。今後、実験結果などを記述する際はこの略称を用いる。

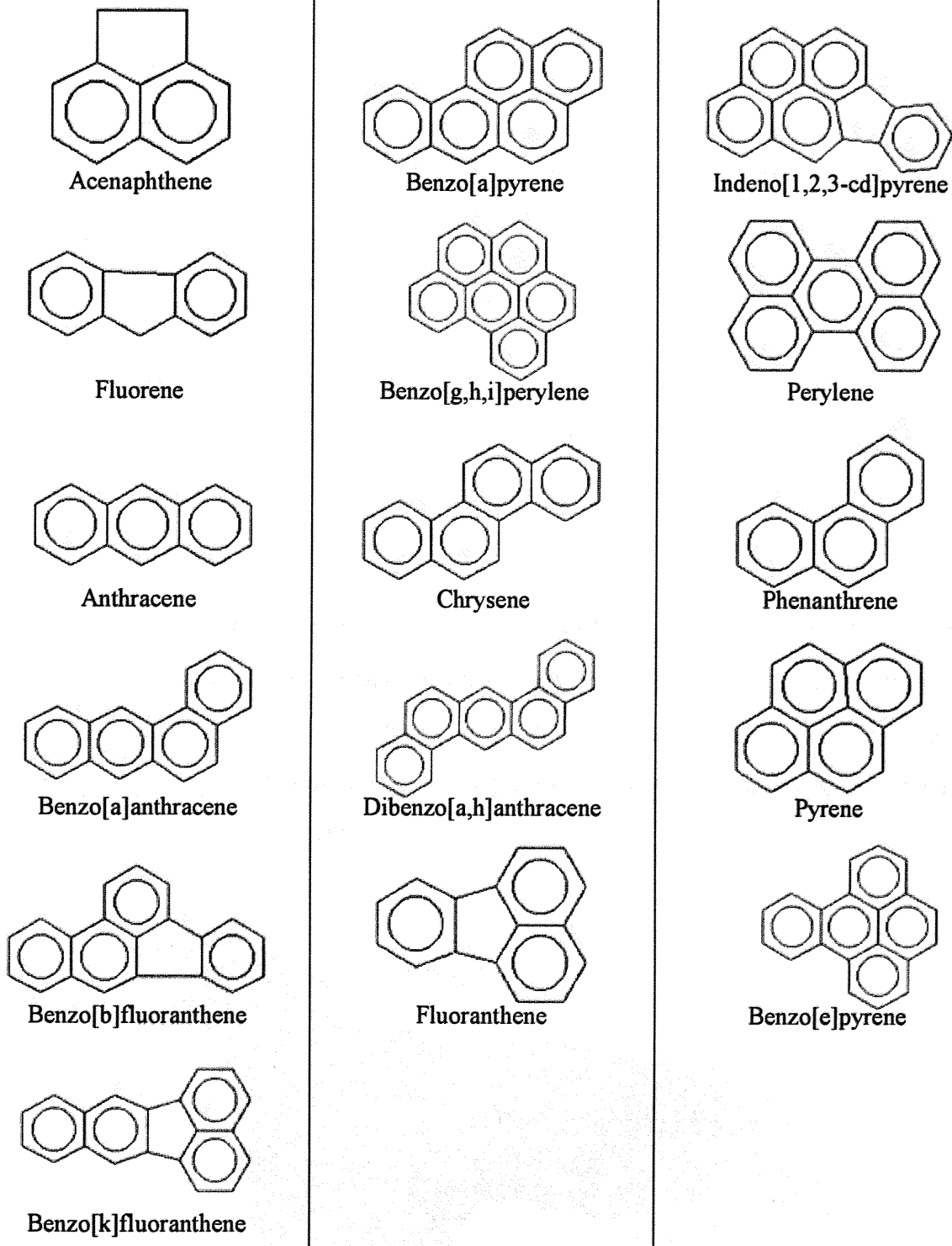


Figure 1.1 本研究で測定する PAHs の分子構造

Table 1.1 測定する PAHs の基本物性

	substance	abbr.	formula	molecular weight	m.p. [°C]	b.p. [°C]
*	acenaphthene	Ace	C12H10	154.21	95	279
*	fluorene	Fle	C13H10	166.22	116~117	295
*	phenanthrene	Phe	C14H10	178.23	100	340
*	anthracene	Ant	C14H10	178.30	217~218	340
*	fluoranthene	Fla	C16H10	202.26	110	
*	pyrene	Pyr	C16H10	202.30	156	404
*	benzo[a]anthracene	BaA	C18H12	228.29	155~157 or 160	
*	chrysene	Chr	C18H12	228.29	255~256	448
*	benzo[b]fluoranthene	BbF	C20H12	252.31		
*	benzo[k]fluoranthene	BkF	C20H12	252.31	217	480
	benzo[e]pyrene	BeP	C20H12	252.31	179	250
	perylene	Per	C20H12	252.31	270	
*	benzo[a]pyrene	BaP	C20H12	252.32	179	
*	benzo[g,h,i]perylene	BghiP	C22H12	276.33	280	
*	indeno[1,2,3-c,d]pyrene	IdP	C22H12	276.33	162	
*	dibenzo[a,h]anthracene	DbA	C22H14	278.35	266~267	

1.3. 手賀沼について⁵

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。手賀沼は大堀川、大津川、染井入落の 3 河川が流入する本手賀沼と、金山落、亀成川の 2 河川が流入する下手賀沼からなり、通常、単に手賀沼という場合は本手賀沼を指すことが多い。本研究でも研究の対象とするのは本手賀沼のみである (Figure 1.2 参照)。



Figure 1.2 手賀沼流域図

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年台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と考えられている。その結果として、全国の公共用水域水質測定が開始された1974年以降、化学的酸素要求量(Cheical Oxygen Demand, COD)の値が27年連続でワースト1を記録していた。近年では下水道の整備、浚渫工事の実施、ビオトープの整備などの浄化対策が実施され、中でも2000年より本格稼働した北千葉導水による水質浄化効果が表れ、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い。また、PAHsに関する測定が行われているのは、関東近辺においては環境省によるB[a]P(隅田川河口)のみで、手賀沼におけるPAHsの測定、及び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。

1.4. 研究の目的

以上より本研究では、まず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に着目することとする。また、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する性質を持つ湖沼として、全国的にも汚染状況が深刻な手賀沼を対象とし、手賀沼のPAHsによる汚染レベルやその発生源、挙動などを調査・研究することとした。その結果を基にして、PAHsが生態系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ことを目的とした。

1.5. 既往の研究

1.5.1. PAHsによる地域汚染に関連した研究

PAHsによる地域汚染の評価については、世界的には多くの研究がなされている。具体的には、特定の地域のPAHsに関して汚染調査を行い、その発生源を推定しているものや⁶⁷⁸、大気質-底質間のPAHs物質輸送の関連を解析したものなどがある⁹。しかし、日本においては比較的研究例が少ない物質群といえる。日本国内の特定の地域においてPAHsの組成分布に関する研究例としては、諏訪湖におけるPAHsの挙動に関する研究や¹⁰、東京湾におけるPAHsの垂直分布測定などが挙げられる¹¹。

1.5.2. 手賀沼に関連した研究¹²

手賀沼は1.3節で述べたように、全国でも特に汚染の激しい湖沼なので、全窒素や全リン

などの栄養塩をはじめとした物質を対象に、多くの研究がなされている。ここでは水中や底質中の物質移動や濃度分布をシミュレーション、及び実測した既往の研究を紹介する。

まず、本研究における PAHs 測定対象地域として手賀沼を選択したきっかけとなった研究として、当研究室の伊能勢が行った、手賀沼における数値シミュレーションと水質保全に関する研究を紹介する。伊能勢は手賀沼を対象として、完全 3 次元乱流計算による流動シミュレーションを試みた。これは、手賀沼のような浅い湖沼で時空間的に 3 次元解析された数値計算例が存在しないためである。本研究ではこの流動シミュレーションを参考にすることを考えていたが、熱収支の算出方法に問題がある（浅い湖沼であるにもかかわらず湖底への日射吸収を考えていない）、短期的、瞬間的水温が合わないなどの欠点を残しており、本研究を行うにあたり、プログラムを走らせる必要はないと考えた。

伊能勢の研究の基となっている研究報告が、電力中央研究所の既往の研究である手賀沼の 2 次元数値シミュレーションである。伊能勢の論文で用いられている栄養塩収支などの基本的な概念は全てこの研究が基になっており、かつ、手賀沼は浅い湖沼であるため、参照するのであればこちらの研究報告で十分と考えた。数値シミュレーション結果には有機態及び吸着態の窒素及びリンの底質中濃度も示されている。この研究報告によると、上記の物質に関しては流下方向に向かって減少傾向を示しており、PAHs についても同様の傾向が見られると期待される (Figure 1.3 参照)。

また、Figure 1.4 及び Figure 1.5 に示すのは、実測によって得られた底泥表層の全窒素及び全リンの分布であり、計算結果と同様に流下方向に向かって減少傾向を示していることが分かる。

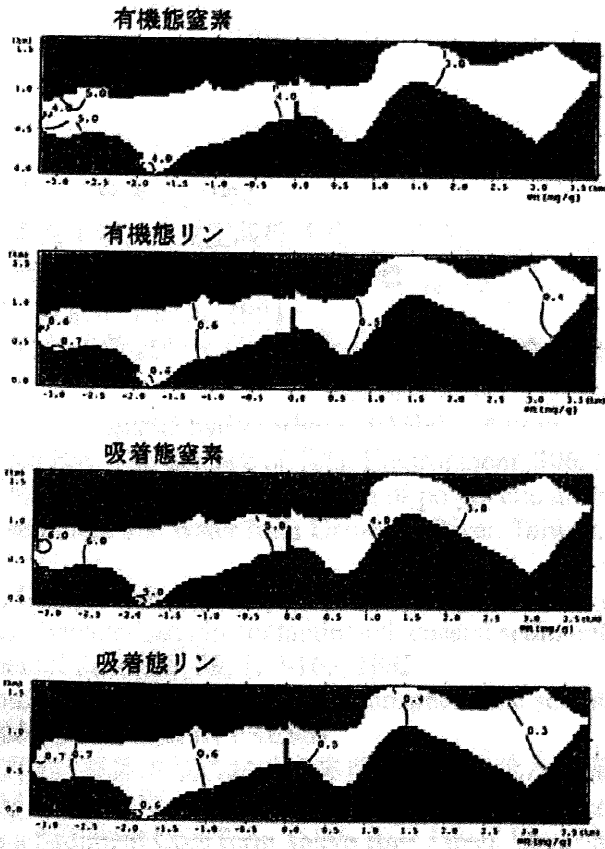


Figure 1.3 底質計算結果

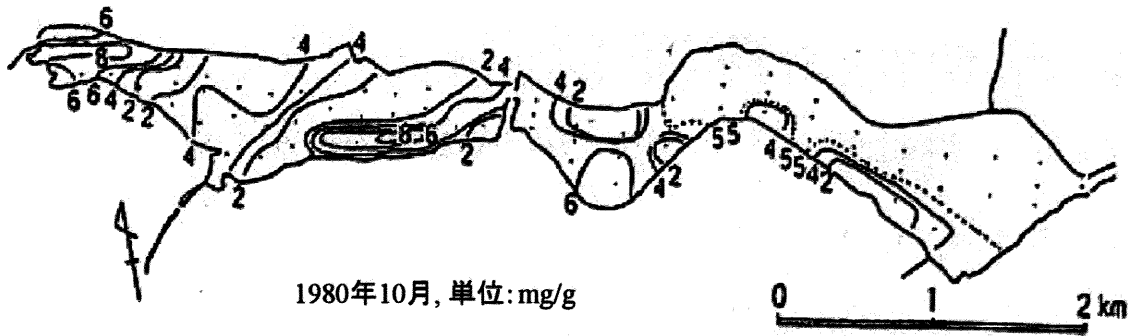


Figure 1.4 底泥表層の全窒素の分布

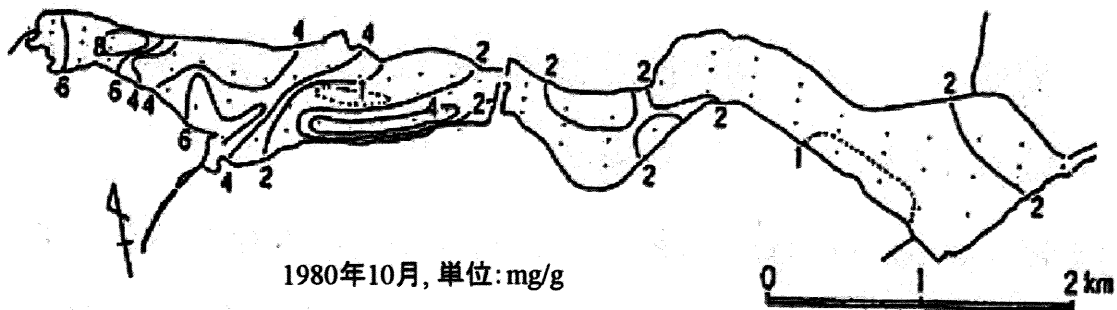


Figure 1.5 底泥表層の全リンの分布

参考文献

-
- ¹ 松本順一郎, 水環境工学, 朝倉書店, 1994
 - ² 津野洋, 西田薫, 環境衛生工学, 共立出版株式会社, 1995
 - ³ 沖野外輝夫, 湖沼の生態学, 共立出版株式会社, 2002
 - ⁴ 大木道則ら, 化学辞典, 東京化学同人, 1994
 - ⁵ 伊能勢悠一, 手賀沼における数値シミュレーションと水質保全に関する研究, 東京大学大学院修士論文, 2003
 - ⁶ Salve Dahle et al., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bottom sediments of the Kara Sea shelf, Gulf of Ob and Yenisei Bay, *The Science of Total Environment*, 306, 57-71, 2003
 - ⁷ Ruey-an Doong et al., Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminations in surface sediment and water from Gao-ping River, Taiwan, *Water Research*, 38, 1733-1744, 2004
 - ⁸ Myrna J. Simpson et al., Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbon distributions and sedimentary organic matter characteristics in contaminated, coastal sediments from Pensacola Bay, Florida, *Marine Environmental Research*, 59, 139-163, 2005
 - ⁹ Eszter Bodnar et al., Material transport between the atmosphere and sediment of the Lake Balaton, *Microchemical Journal*, 2004 (ARTICLE IN PRESS)
 - ¹⁰ 池中良徳, 諏訪湖及び諏訪湖集水域における多環芳香族炭化水素類の挙動, 2003
 - ¹¹ KURUNTHACHALAM KANNAN et al., Vertical Profiles of Dioxin-like and Estrogenic Activities Associated with a Sediment Core from Tokyo Bay, Japan, *Environmental Science and Technology*, 34, 3568-3573, 2000
 - ¹² 松梨史郎ら, 手賀沼における流動・水質・底質のシミュレーションと底泥からの栄養塩溶出の湖内水質への影響, 電力中央研究所報告 U00071, 2001

第2章 分析方法の検討

2.1. 緒言

本研究における分析方法とは、湖沼底質及び集水域の土壌・粉塵等の分析方法を指す。本章では、主に底質の分析において一般的に用いられる分析方法の概要を紹介し、用いられる分析機器の候補を挙げ、その中から本研究で用いる分析機器、及び分析の方法をまとめることとする。

2.2. 分析方法の概要

底質の PAHs を分析する手順の概略を以下に示す。

- ①. 実地において底質のサンプリングを行う
- ②. サンプリングした底質より PAHs を抽出し、濃縮を繰り返しつつ、精製を行う
- ③. ガスクロなどの分析機器で定性・定量を行う

以下の各節においては、それぞれの手順において必要な分析機器を列挙し、その中から本研究を行う上で最適な分析方法を決定した。

2.3. サンプリング方法

底質をサンプリングする目的として、主に現在の汚染状況を把握するための水平分布の測定と、その地域の汚染の経年変化を把握するための垂直分布の測定が挙げられる。水平分布測定ではエクマンバージ型採泥器などの採泥器を用い、垂直分布測定ではアクリルパイプ等を用いて底質のボーリングコアサンプリングを行う。

本研究では現在の汚染状況より、近年の PAHs の発生源解析を行うことを考えているので、水平分布の測定を行う。また、本研究の主旨から逸れるが、霞ヶ浦において底質の垂直分布のサンプリングをさせていただく機会があったため、APPENDIX としてその結果をまとめることにした。

2.4. 抽出方法¹

本研究においては、底質より PAHs を抽出する際に用いられる代表的な 3 種類の抽出方法について検討を行った。

2.4.1. ソックスレー抽出法²

ソックスレー抽出は試料を溶媒で連続抽出するための装置である。抽出管 (Figure 2.1) に固体試料の入った円筒ろ紙を入れ、下部に溶媒の入ったフラスコを、上部に適当な還流冷却器をつなぎ加熱還流すれば抽出が繰り返される。抽出物は下のフラスコに溜まる。

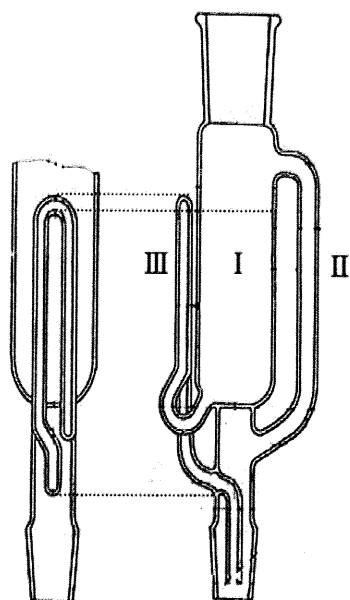


Figure 2.1 ソックスレー抽出管

抽出手順

- ① 捕集した試料を I の部分に設置する
- ② フラスコに抽出溶媒 (ジクロロメタン、シクロヘキサン/エタノール(3:1)混合溶液など) を入れ、加熱する
- ③ 蒸発した溶媒は側管 II を通過し、冷却部へ流れる
- ④ 冷却部で冷やされた溶媒が I の部分に溜まっていく (このときサンプル内の測定対象物質が溶媒へと溶解していく)
- ⑤ 点線部まで溶媒が溜まると、溶媒がサイフォンの原理によってサイフォン管 III を通過して全てフラスコへ落ちる
- ⑥ これを 1 時間で 3~4 回転するような状態で 16~24 時間かけて抽出を行う

ソックスレー抽出は抽出効率が高めで、環境庁のマニュアル等を見ても推奨される手段ではあるのだが、用いる溶媒の量が多めであること、抽出時間が長時間に渡ることを考え

ると、多点サンプリングを前提とする本研究においては得策ではない。

2.4.2. 超音波抽出法

超音波抽出法は試料を三角フラスコ等のガラス器具に入れ、超音波洗浄機等を用いて抽出を行う方法である。必要な溶媒の量は 10~20 ml と少なく、一般的に抽出にかかる時間は 20 分前後とされている。ソックスレー抽出法と比較すると環境負荷が小さく、抽出にかかる時間も短いため、多点サンプリングを行う本研究においては比較的推奨される方法であると考えられる。

超音波抽出法ではサンプル中の炭素質含有量が高いと抽出効率が低下するという欠点も報告されている³ (Table 2.1)。一般的にも、ソックスレー抽出法の方が抽出効率は良いとされており、超音波抽出法を用いる場合はその回収率について特に検討する必要がある。

Table 2.1 メタノール溶媒における抽出時の PAHs 回収率

PAH	PAH concentration [$\mu\text{g/g}$ -stack ash]	Percentage Recovery	
		Sonication	Soxhlet
anthracene		43 \pm 1	57 \pm 6
anthracene-9,10-dione	280	42 \pm 1	66 \pm 2
benz[a]anthracene	332	37 \pm 1	70 \pm 5
benz[a]anthracene-7,12-dione	380	54 \pm 1	85 \pm 3

2.4.3. 高速溶媒抽出法

高速溶媒抽出法(Accelerated Solvent Extraction, ASE 法)は、高温高圧下で抽出を行うことにより抽出時間を短縮する方法で、Figure 2.2 のような装置を用いる。抽出にかかる時間は約 15 分である。必要な溶媒の量は少なく、超音波抽出法と比べてさらに少量の溶媒で分析することも可能であるため、環境負荷は少ないといえる。また、抽出効率も良好であるため、理想的な分析方法であると考えられる。しかしながら装置自体が高価であり、一部では故障しやすいという話も聞くため、本研究では、高速溶媒抽出の使用については特に考えていない。



Figure 2.2 高速溶媒抽出装置(ASE-300)

2.4.4. まとめ

以上より、本研究において底質及び集水域の土壌・粉塵等を分析するにあたり、抽出方法としては、多点サンプリングを前提とした本研究に適している超音波抽出法を用いることとした。

2.5. 定性・定量方法

底質中 PAHs の定性・定量方法については様々な分析機器を用いて達成可能であると考えられるが、本研究ではガスクロマトグラフ及び高速液体クロマトグラフの 2 つに絞って検討を行った。

2.5.1. ガスクロマトグラフ (ガスクロ)

ガスクロは底質中 PAHs を定性・定量する際に一般的に用いられており、環境省の黒本調査において用いられている方法でもある。分析の際に用いる検出器としては質量分析計 (Mass Spectrometry, MS) や水素炎イオン化検出器 (Flame Ionization Detection, FID) が一般的であり、前述の黒本調査でも MS が用いられているが、本研究室には MS が存在しないため、FID により PAHs を検出することとする。

ガスクロは分離性能がよく、本研究で測定する予定である、分子量がほぼ同等である PAHs についても効率よく分離することができるが、その感度は液クロに及ばない。そのため、大気質及び水質の PAHs 測定を行う場合には不向きである。

特に本研究室のガスクロは季節による感度の上下動が激しいことが確認されているため、注意が必要である。

2.5.2. 高速液体クロマトグラフ (液クロ)

PAHs の定性・定量を行う際には液クロを用いることも可能である。主に用いられる検出器としては蛍光検出器 (Fluorescence Detection, FLD) であり、質量分析計の使用は好ましくないとされている。

前節で触れたとおり、液クロの方がガスクロと比較して高感度であり、大気質や水質の測定に適しているが、本研究室には蛍光検出器が存在しないため、水質等については測定を行わないことにした。しかし、第 3 章において、作製した標準溶液の濃度チェックのために他研究室の HPLC-FLD を借用している。

2.5.3. まとめ

以上より、本研究室に存在する分析装置は GC-FID のみであるため、基本的にこれを用いて研究を進めていくことになるが、GC-MS 及び HPLC-FLD についても他研究室より適宜借用することで、実験で得られたデータの信頼性を向上させていくことを目標とした。

2.6. 本研究で使用する分析機器のまとめ

以上をまとめると、本研究では底質からの PAHs 抽出には超音波抽出法を用い、PAHs の定性・定量には GC-FID を用いることにした。なお、本章では特に分析方法を選択する必要のあるものだけについて検討を行った。その他の分析過程や必要な条件などについては第 4 章において詳しく説明する。

参考文献

¹ 有害大気汚染物質測定の実際, 有害大気汚染物質測定の実際編集委員会, 環境庁, 平成9年6月

² 大木道則ら, 化学辞典, 東京化学同人, 1994

³ Daniel L. Stephens et al., THE EFFECT OF SONICATION ON THE RECOVERY OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS FROM COAL STACK ASH SURFACES, Chemosphere, Vol.28, No.10, 1741-1747, 1994

第3章 予備実験 ～ガスクロ使用法の確立～

3.1. 緒言及び目的

本研究では底質等の試料を分析するにあたり、ガスクロマトグラフ・水素炎イオン化検出器(GC-FID, Gas Chromatography Flame Ionization Detection, 以下 GC)を用いることとした。本章では、GCを使用する際の分析条件を検討することを目的とし、それに基づいて測定対象とする16種類のPAHsに関して検量線を作成した。なお、GCで作成した検量線は汎用的に使用できるものではないので、ここで作成する検量線は、各物質についてGCの定量性を確認する程度の意味しか持たない。

3.2. 分析条件の検討

底質中のPAHsを分析している既往の研究¹を参考に、分析条件は以下のようにした。溶媒にアセトンを用いているため、カラム温度は分析開始直後に低く設定し、徐々に温度を上げていく昇温プログラムを用いている。昇温プログラムによって、分子量の大きい化合物の出現ピークがブロードになってしまうのをある程度防ぐことができる。また、キャリアガスには窒素ガスを用い、その線速度は約45 cm/secと高めに設定してある。線速度(すなわち窒素ガスの圧力)を上昇させることによって、定量の際の感度を上昇させることができる。

Table 3.1 PAHs 分析条件

カラム : 5% diphenyl, 95% dimethyl polysiloxane 膜厚 0.5 μm , 内径 0.32 mm, 長さ 30 m	
カラム温度 : 50°C[1 min]→10°C/min[23 min]→280°C[26 min] (分析時間 : 50 min)	
注入法 : スプリット注入	キャリアガス : N ₂ (線速度 : 約 45 cm/sec)
気化室温度 : 250°C	ディテクタ温度 : 280°C

上記の条件によって得られた各物質のおおよその retention time (保持時間) を Table 3.3 に示す。最も retention time が長い BghiP までの物質を、45 min 以内に検出できる。

Table 3.2 各物質の retention time

PAHs	molecular weight	retention time [min]
Ace	154.21	14.4
Fle	166.22	15.8
Phe	178.23	18.4
Ant	178.30	18.5
Fla	202.26	21.6
Pyr	202.30	22.1
BaA	228.29	25.5
Chr	228.29	25.7
BbF	252.31	30.2
BkF	252.31	30.4
BeP	252.31	31.9
BaP	252.32	32.2
Per	252.31	32.8
IdP	276.33	41.6
DbA	278.35	42.0
BghiP	276.33	44.5

3.3. 検量線の作成

3.3.1. 方法

実験器具・試薬

- ① ガスクロマトグラフ【GC-14B, 島津製作所】
- ② 電子天秤【HR-200, 株式会社エー・アンド・デイ】
- ③ 液量計 20 ml
- ④ メスフラスコ 10 ml
- ⑤ ビーカー 50 ml
- ⑥ ビーカー 200 ml
- ⑦ ホールピペット 2 ml
- ⑧ ホールピペット 4 ml
- ⑨ パスツールピペット
- ⑩ 薬さじ
- ⑪ アセトン【試薬特級, 和光純薬】
- ⑫ 多環芳香族炭化水素類【AccuStandard Inc.】(16 種類、Figure 1.1 及び Table 1.1 参照)

検量線用溶液の作製

- ① PAHs 粉末を、電子天秤を用いて秤量し、その重量を記録した。秤量には 20 ml 液量計

を用いた。

- ② PAHs を秤量した液量計にアセトン 1~2 ml を加え攪拌し、10 ml メスフラスコに流し込んだ。
- ③ ②の操作を数回行った。
- ④ パスツールピペットを用い、10 ml メスフラスコの標線までメスアップし、これを標準溶液とした。
- ⑤ 作製した標準溶液を、4 ml ホールピペット（または 2 ml ホールピペット）を用いて異なる 10 ml メスフラスコへ移した。
- ⑥ これを標線までメスアップし、標準溶液の 0.4 倍希釈液（または 0.2 倍希釈液）とした。
- ⑦ ⑥で作製した溶液について⑤~⑥の操作を繰り返し行い、検量線用溶液とした。
- ⑧ ①~⑦を、16 種類の測定対象物質に関して行った。

標準溶液の濃度算出

溶解させた PAHs の濃度は、アセトンの比重が 0.791 であることより、重量比を用いて以下のように表現することができる。

$$\frac{x[\text{mg PAHs}]}{10[\text{ml acetone}]} = \frac{x[\text{mg PAHs}]}{7910[\text{mg acetone}]} = \frac{x}{7910} \times 10^6 [\text{ppm PAHs}]$$

実験手順

まず、本研究室では実験設備を扱う学生が少ないため、将来的なことを考え、GC の基本的な扱い方をここで記しておくことにする。

- ① GC の電源、及びクロマトパックの電源を入れる。
- ② カラムに窒素を流す。
- ③ GC のヒーターの電源を入れる。
- ④ 分析条件を Table 3.1 のように設定する。
- ⑤ 水素を流す。
- ⑥ 空気を流す。
- ⑦ 空気を止めながらディテクタ部分に着火する。
- ⑧ 1 時間~数時間の間、装置を安定させる。
- ⑨ 装置が安定したら、マイクロシリンジを用いて試料 1 μl を導入し、GC のスタートボタ

ン、及びクロマトパックのスタートボタンを押して分析を開始する。

最も注意すべき点は、GCのヒーターの電源を入れる前にカラムに窒素を流す部分で、この順序を間違えるとカラムが損傷してしまう可能性がある。また、装置を止めるときは上記①～⑦までの手順を、最後から順に実行していく。

装置に導入する試料の量は1 µl かそれ以下が適切である。それ以上の量を導入すると再現性のある定量結果が得られない。試料導入量に対するGCの定量性の変化についてはAPPENDIX第10章で触れることにする。また、「試料の導入」「GCのスタートボタン入力」「クロマトパックのスタートボタン入力」は順不同で構わないが、毎回同じ順序で実行する必要がある。

3.3.2. 結果

3.3.2.1. HPLC-FLDによる濃度値クロスチェック結果

前節「検量線用溶液の作製」において標準溶液を作製する際に電子天秤を用いているが、この電子天秤の測定精度は0.1 mg オーダーまでであった。一方、秤量したPAHs粉末は1 mg オーダーであるため、有効数字が2桁となり正確な秤量できていない可能性がある。そこで、他研究室（環境システムコース、吉永研）にお願いして、作製した標準溶液を分析していただいた。なお、分析していただいたPAHsは、既に検量線が作成されていたPhe, Ant, Fla, Pyr, BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, DbA, BghiP, IdPの計12種類である。

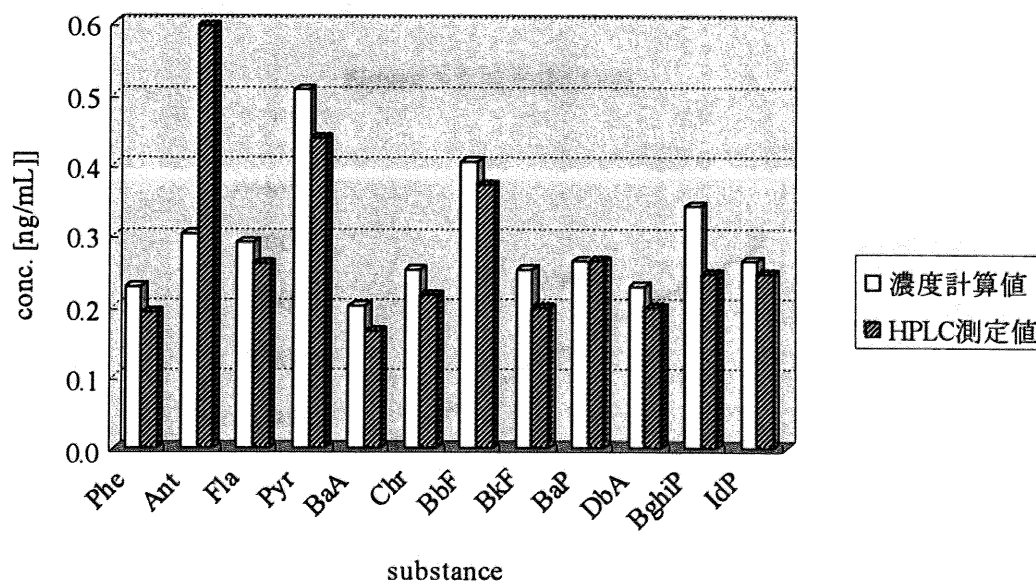


Figure 3.1 HPLCによる濃度値クロスチェック結果

HPLC-FLD による分析に用いた溶液は、前節「検量線用溶液の作製」の手順を応用して、全ての PAHs 粉末を溶解させたアセトン溶液を 100 ml メスフラスコで調製したものを 10 万倍希釈した溶液である。分析した結果を、秤量した PAHs 粉末とそれを溶解させたアセトンの量より算出した濃度値と合わせて Figure 3.1 に示す。

Ant 以外の各物質について、計算した標準溶液濃度が HPLC の測定値と比較してやや高い傾向にあるが、全体として濃度に誤りはないと考えてよい。よって今回測定できなかった物質についても大幅な誤りはないと考えられる。

3.3.2.2. 検量線作成結果

測定対象としている 16 種類の PAHs に関して作成した検量線を以下に順次示す (Figure 3.2 ~ Figure 3.17)。

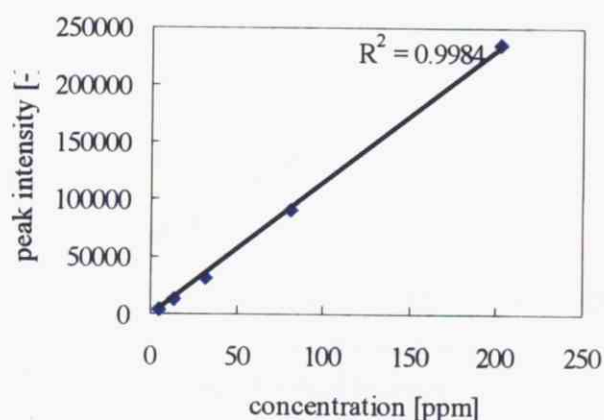


Figure 3.2 検量線(Ace)

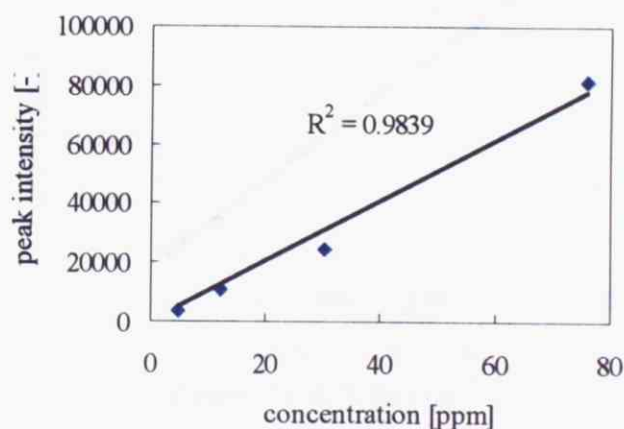


Figure 3.3 検量線(Fle)

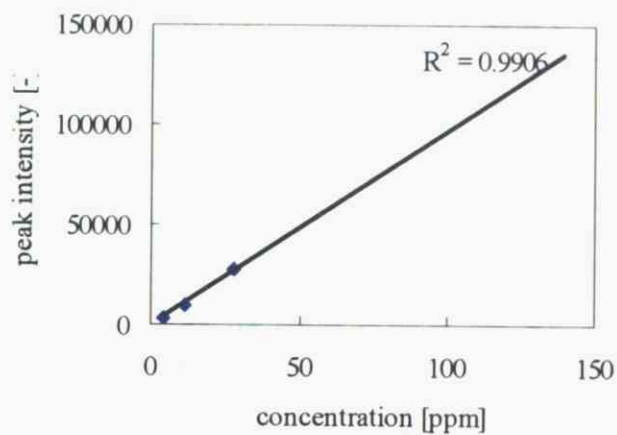


Figure 3.4 検量線(Ant)

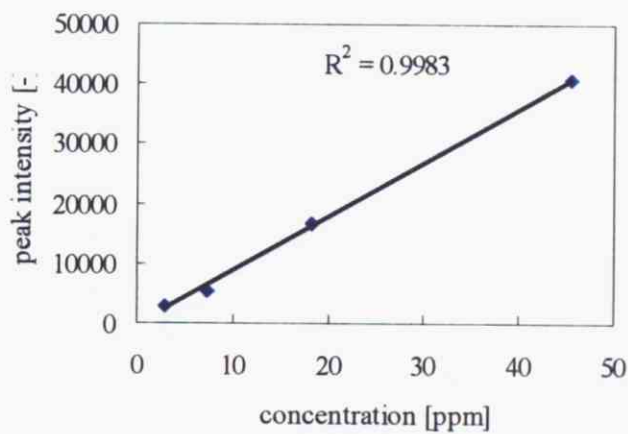


Figure 3.5 検量線(Phe)

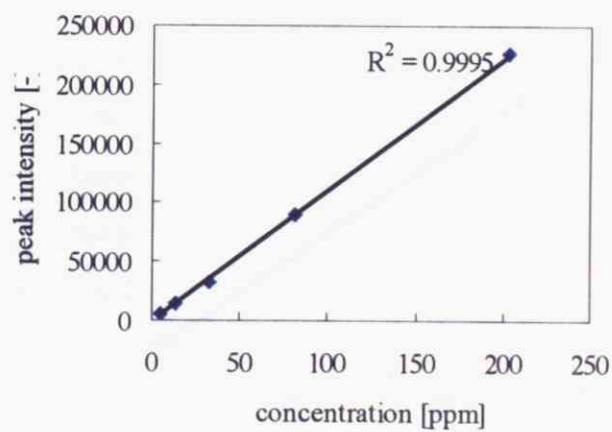


Figure 3.6 検量線(Fla)

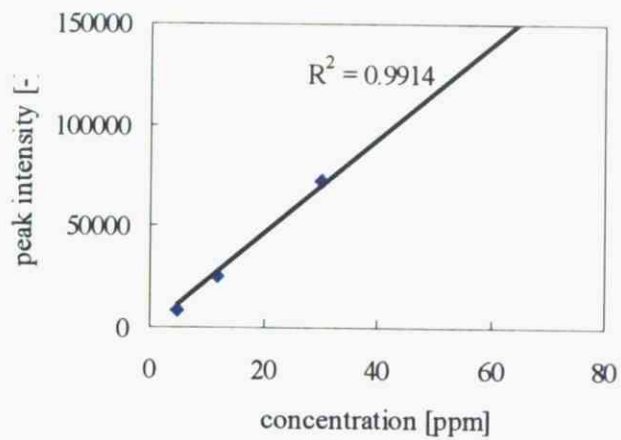


Figure 3.7 検量線(BaA)

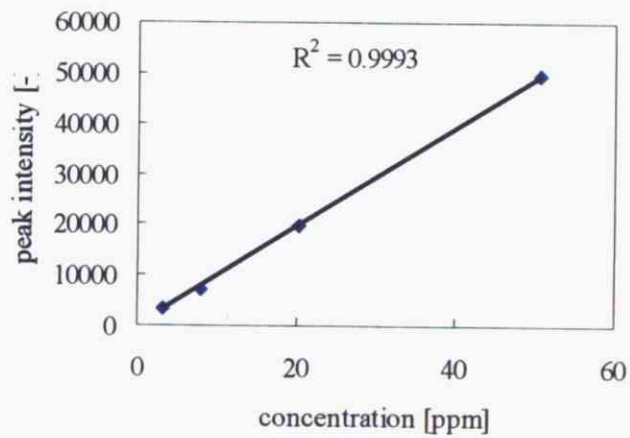


Figure 3.8 検量線(Pyr)

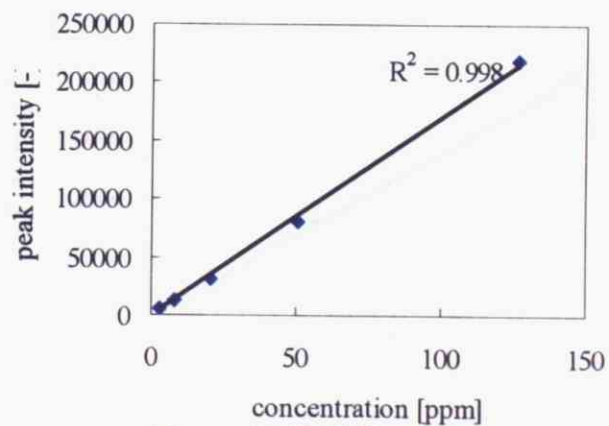


Figure 3.9 検量線(Chr)

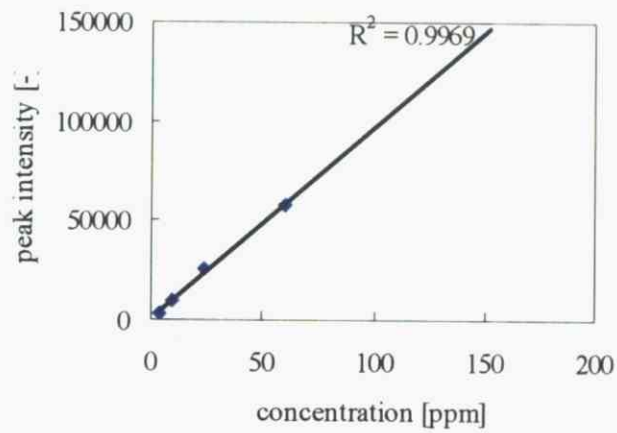


Figure 3.10 検量線(BkF)

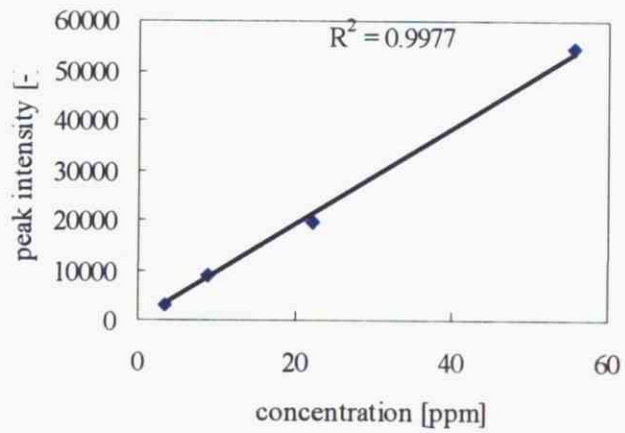


Figure 3.11 検量線(BbF)

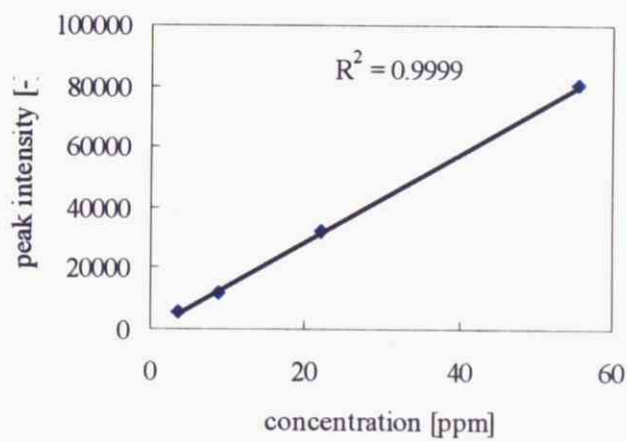


Figure 3.12 検量線(BeP)

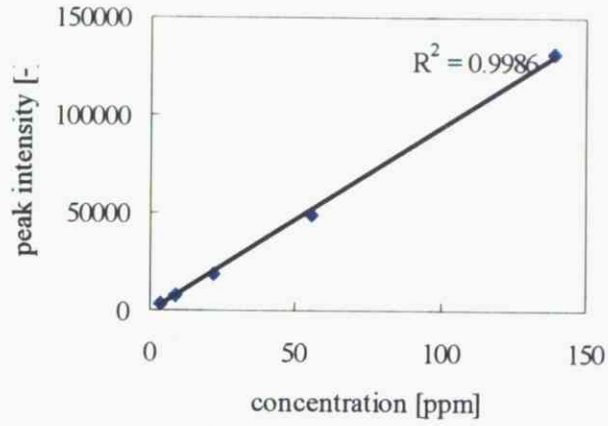


Figure 3.13 検量線(Per)

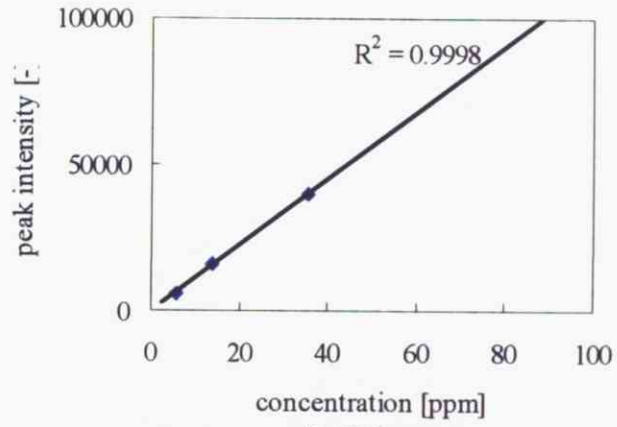


Figure 3.14 検量線(BaP)

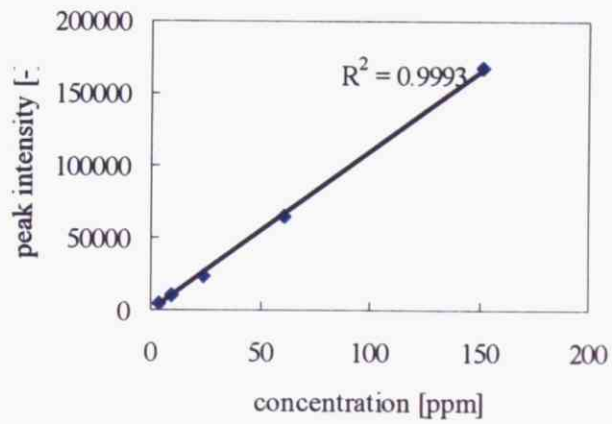


Figure 3.15 検量線(IdP)

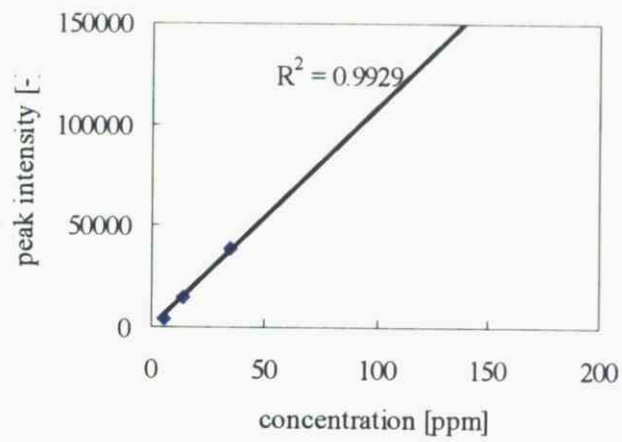


Figure 3.16 検量線(DbA)

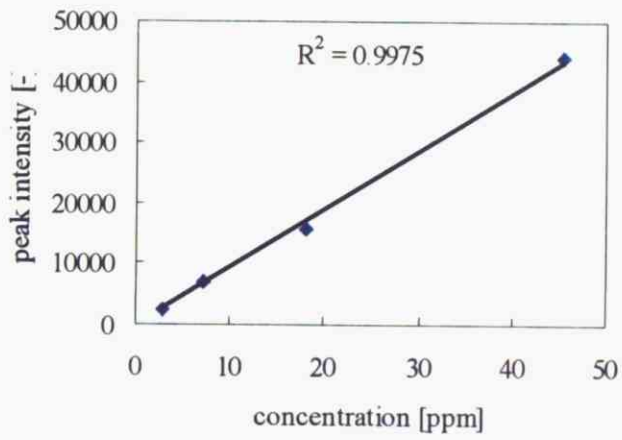


Figure 3.17 検量線(BghiP)

参考文献

- ¹ 池中良徳, 諏訪湖及び諏訪湖集水域における多環芳香族炭化水素類の挙動, **2003**

第4章 基礎実験 ～底質分析法の確立～

4.1. 緒言及び目的

本章では、まず底質の基本的な性質である湿重量や乾重量などの情報について、本研究における測定方法の定義を述べる。その後、東京大学三四郎池の底質をサンプルとして、重量測定やブランク試験、及び添加回収率試験を通して、本研究における底質の具体的な分析条件を確立することを目的とする。

4.2. 底質の評価方法

底質には多量の水分が含まれているほか、様々な有機物が含まれており、測定を行う底質の含水率や含有機物率はその測定対象地域によっても様々である。よって、水分を含んだ状態の湿重量、水分を除いた状態の乾重量、水分と有機物を除いた状態の乾重量の値もまた地域によって様々である。多くの既往の研究において、底質中の PAHs 含有量は主に乾重量当たりで記述されているが、実際の環境中に存在する底質は湿った状態にあり、生体への影響評価を行う際には湿重量という指標も重要になってくると考えられる。また、これらの指標を測定することは、地域間、及び地点間の底質の性質を把握し、比較考察を行う際にも有意義であると考えられる。

そこで、以下に湿重量と乾重量について、本研究における各々の定義を記すことにした。

4.2.1. 湿重量

サンプリングした底質を遠心分離機にかけ(15 min, 3000 rpm)、上澄みの水分を取り除いたときの底質の重量を湿重量(Wet Weight, WW)と定義する。なお、この定義は既往の研究¹を参考にしたものであり、汎用的な定義ではないことに注意されたい。

4.2.2. 乾重量

上記操作により得られた底質を 80°C~100°Cのオーブンの中で24時間乾燥させる。これにより得られた底質の重量を乾重量①(Dry Weight@100°C, DW₁₀₀)とする。

また、上記操作により得られた底質を、600°Cの電気炉の中で2~3時間加熱する。これにより得られた底質の重量を乾重量②(Dry Weight@600°C, DW₆₀₀)とする。

4.2.3. 含水率と灼熱減量

前節で得られたデータより、その底質の含水率(Water Content)と灼熱減量(Loss on Ignition, LOI)、及び含有有機物率(Organic Content)を算出することができる。算出方法は以下のとおりである。

$$\text{Water Content} [\%] = \frac{WW - DW_{100}}{WW} \times 100$$

$$\text{Loss on Ignition} [\%] = \frac{DW_{100} - DW_{600}}{DW_{100}} \times 100$$

$$\text{Organic Content} [\%] = \frac{DW_{100} - DW_{600}}{WW} \times 100$$

※このように、灼熱減量の本来の定義は乾重量当たりの有機物の損失率であるが、乾重量①と乾重量②という名称を用いると今後の議論が分かりにくくなるので、乾重量②を便宜上「灼熱減量」と呼び、乾重量①は単に乾重量と呼ぶことにする。

4.3. 底質のサンプリング

緒言で述べたとおり、本章における底質分析には東京大学三四郎池のものを用いる。以下にサンプリングの詳細を示す。

・採集日：5月26日(木) 午前中

・採集地点：右の Figure 4.1 の①～④

・天気：快晴

・各地点の簡単な特徴

- ① 小石が多くてなかなか底質が採れない
- ② 特に目立った特徴はない
- ③ 近くに流入口と思われる樋がある
底質が非常に硬い
- ④ 枯葉が多くてなかなか底質が採れない



Figure 4.1 底質サンプリング地点

4.4. 重量測定

4.4.1. 実験方法

実験器具

- ① 電子天秤【HR-200, 株式会社エー・アンド・アイ】

- ② 遠心分離機【株式会社井内盛栄堂】
- ③ 電気炉【株式会社井内盛栄堂】
- ④ デシケーター
- ⑤ ねじ口遠沈管
- ⑥ 蒸発皿
- ⑦ 薬さじ

測定方法

- ① ねじ口遠沈管を2本用意し、片方に底質を約5gと適当量の水を入れた。これをねじ口遠沈管Aとした。ねじ口遠沈管Aの重量を電子天秤で測定し、この重量に等しくなるようにもう片方のねじ口遠沈管に水を加えた。これをねじ口遠沈管Bとした。
- ② ねじ口遠沈管A,Bを、遠心分離機の中に対角線上に配置し、蓋を閉じた。
- ③ 回転数3000rpmで15分間遠心分離を行った。
- ④ ねじ口遠沈管Aを取り出し、上澄みの水を捨てた。
- ⑤ ねじ口遠沈管Aの中に残った底質を、薬さじを用いて蒸発皿へ適当量移した。なお、蒸発皿の重量はあらかじめ電子天秤で測定し、記録した。
- ⑥ 蒸発皿+底質の重量を電子天秤で測定、記録した。この重量と、⑤で述べた蒸発皿の重量との差分が湿重量となる。
- ⑦ ⑥の蒸発皿を電気炉に入れ、100℃で24時間乾燥させた。
- ⑧ 乾燥させた底質(+蒸発皿)の重量を電子天秤で測定し、記録した。この重量と、⑤で述べた蒸発皿の重量との差分が乾重量①となる。
- ⑨ ⑧の蒸発皿を電気炉に入れ、600℃で3時間加熱した。
- ⑩ 加熱した底質(+蒸発皿)の重量を電子天秤で測定し、記録した。この重量と、⑤で述べた蒸発皿の重量との差分が乾重量②となる。

4.4.2. 測定結果

4.3節に示した4地点について、4.2節の評価方法及び4.4.1節の実験方法に基づいて底質の重量を測定し、その含水率と含有機物率を算出した。それがFigure 4.2である。

同じ三四郎池の底質でも、場所によって含水率、含有機物率が異なっていることが分かる。含水率が低い地点は、含有機物率も同様に低い傾向がある。

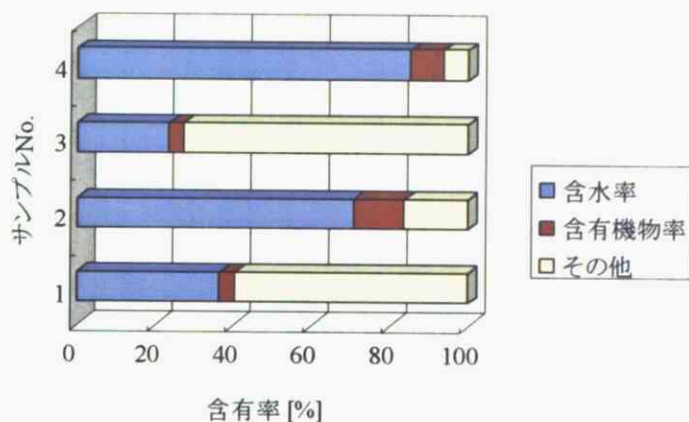


Figure 4.2 重量測定結果

4.5. ブランク試験

4.5.1. 方法

実験器具・試薬

- ① ロータリーエバポレータ【RE200, ヤマト科学】
- ② ドライブロックバス【アズワン】
- ③ なす形フラスコ 200 ml
- ④ 分液漏斗 200 ml
- ⑤ ねじ口遠沈管 30 ml
- ⑥ 液量計 20 ml
- ⑦ 共栓沈でん管 10 ml
- ⑧ クロマトグラフ管
- ⑨ ヘキサン【ダイオキシン類分析用, 和光純薬】
- ⑩ アセトン【試薬特級, 和光純薬】
- ⑪ 5%含水シリカゲル【環境分析用, 和光純薬】

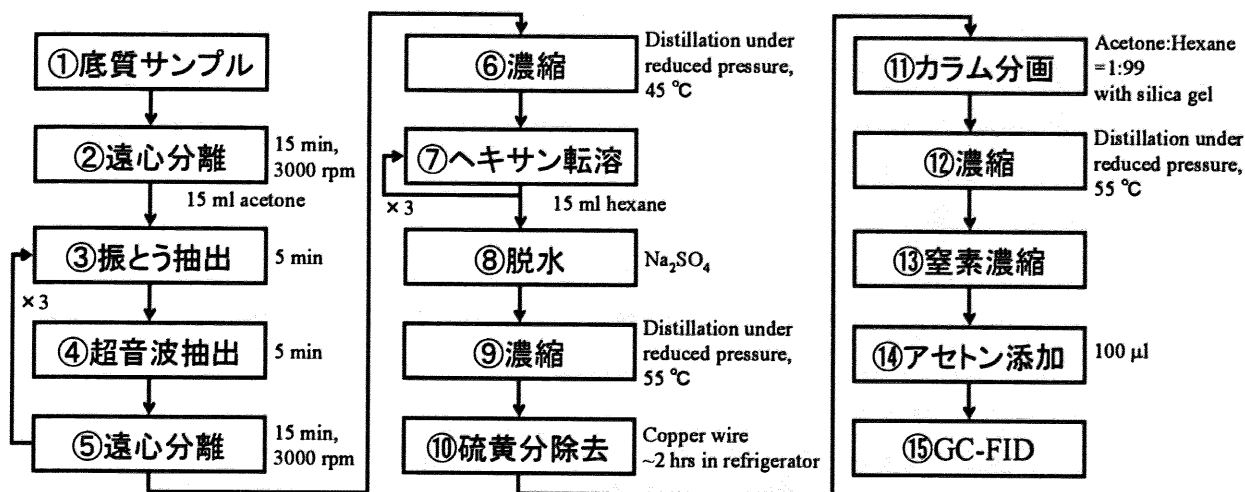


Figure 4.3 底質の抽出・精製・濃縮手順

試験方法

Figure 4.3 に、本研究における底質からの PAHs 抽出・精製・濃縮に関する一連の分析手順を示す。ブランク試験においては実際の底質サンプルは用いず、⑥の操作から最後まで操作を行うこととする。よって、この手順全体の説明は 4.6 節にて後述する。

4.5.2. 結果

本研究室の GC は感度が若干低いこともあり、いずれの PAHs も検出されなかった。

4.6. 添加回収率試験

実験器具・試薬

添加回収率試験において使用する実験器具・試薬類は 4.5 節のブランク試験で用いるものの他に、下記のものを用いた。

- ① 遠心分離機【井内盛栄堂】
- ② 万能シェーカー【アズワン】
- ③ 超音波洗浄器【アズワン】
- ④ 銅線
- ⑤ 葉さじ
- ⑥ PAHs 標準溶液

⑦ 底質（三四郎池）

試験溶液の調製

試験溶液は 3.3.1 節「検量線用溶液の作製」において作製したものをを用いる。

試験方法

以後、底質中の PAHs 測定を行う際には Figure 4.3 に沿った手順を実行することとする。
ここで一度、Figure 4.3 の分析手順について解説を行う。

・抽出

- ① ねじ口遠沈管を 2 本用意し、片方に底質を約 5 g と適当量の水を入れた。これをねじ口遠沈管 A とした。ねじ口遠沈管 A の重量を電子天秤で測定し、この重量に等しくなるようにもう片方のねじ口遠沈管に水を加えた。これをねじ口遠沈管 B とした。
- ② ねじ口遠沈管 A,B を、遠心分離機の中に対角線上に配置し、蓋を閉じた。
- ③ 回転数 3000 rpm で 15 分間遠心分離を行った。
- ④ ねじ口遠沈管 A を取り出し、上澄みの水を捨てた。
- ⑤ 上記「試験溶液の調製」により得られた溶液 1 ml ないし 2 ml を、ねじ口遠沈管 A に加えた。
- ⑥ さらにアセトン約 15 ml を加えた。
- ⑦ 万能シェーカーを用いてねじ口遠沈管 A を約 10 分間振とうし、抽出を行った。
- ⑧ 超音波洗浄器を用いてねじ口遠沈管 A に 5 分間超音波処理をし、抽出を行った。
- ⑨ 回転数 3000 rpm で 15 分間遠心分離を行った。
- ⑩ ねじ口遠沈管 A を取り出し、上澄みのアセトンを 200 ml なす型フラスコに移した。
- ⑪ ⑥～⑩の操作をさらに 2 回行った。
- ⑫ 得られた溶液を、ロータリーエバポレータを用いて濃縮した。

・精製

- ① 得られた濃縮液（主に水）はパスツールピペットを用いて 200 ml 分液漏斗に移した。
- ② ヘキサン約 15 ml を加え、よく振り混ぜて濃縮液中の有機物をヘキサンに転溶させた。
- ③ その後分液漏斗を静置させ、中の溶液が水相とヘキサン相に分離したところで、水相

のみ別の分液漏斗に移した。

- ④ ②～③の操作をさらに2回行った。
- ⑤ 上記操作により得られたヘキサン相は Figure 4.4 のように硫酸ナトリウムを通して脱水、200 ml ナスフラスコへ移した後、ロータリーエバポレータを用いて濃縮した。
- ⑥ 得られた濃縮液はパスツールピペットを用いて共栓沈殿管へ移し、硫黄分除去のため銅線を入れた後、冷蔵庫の中に3時間以上放置した。
- ⑦ 上記の溶液について、Figure 4.5 に示すような方法でカラム分画を行った。カラム分画の際の条件は4.6節で検討したとおりである。
- ⑧ カラム分画後に得られた溶液を、ロータリーエバポレータを用いて濃縮した。

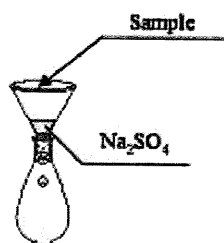


Figure 4.4 脱水方法

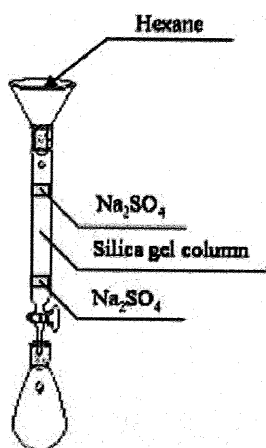


Figure 4.5 カラム分画方法

・濃縮、溶液調整

- ① 得られた濃縮液はパスツールピペットを用いて共栓沈殿管へ移し、ドライブロックバスを用いて窒素ガスを吹きつけ、蒸発濃縮を行った。ドライブロックバスの温度は40 °Cに設定するとよい。
- ② 溶媒がほぼ蒸発したら窒素ガスによる濃縮を終了し、アセトン 100 μ l を添加し、分析

用の試料とした。

GC への試料導入などの操作については、3.3.1 節の「実験手順」の項に準ずる。

カラム分画の際には通過させる溶媒、及び充填するシリカゲルカラムの量などの要素によって、その回収率が変化すると考えられる。ここでは上記2つの要素を変化させて、その回収率への影響を測定した。実験は Table 4.1 に示すような4種類の条件について行った。

Table 4.1 カラム分画条件

	溶媒	シリカゲル量
1	ヘキサン	1g
2	ヘキサン	2g
3	ヘキサン99% アセトン1%	1g
4	ヘキサン99% アセトン1%	2g

4.7. 実験結果

Figure 4.6 は、溶媒にヘキサンを用いたときの、それぞれのシリカゲル量に対する PAHs 回収率が示してある。これによると、PAHs の回収率は全体的に低く、DbA に関しては全く検出されない結果となった。また、一部を除き、シリカゲル量を増加させることによって回収率が顕著に落ちていることが分かる。

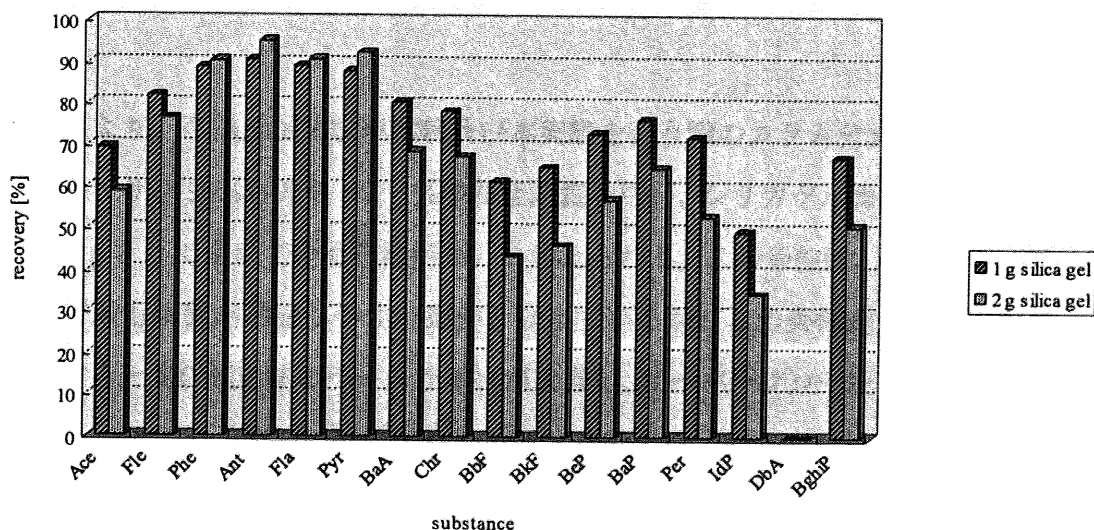


Figure 4.6 ヘキサン溶媒によるカラム分画における PAHs 回収率

一方、Figure 4.7 には、溶媒としてヘキサン 99%、アセトン 1%を混合させたものを用いたときの、それぞれのシリカゲル量に対する PAHs 回収率が示されている。これによると、溶媒がヘキサンのときに比べ全体的に PAHs の回収率は高い傾向を示しているが、やはりシリカゲル量を増加させると回収率は落ちる傾向にあり、DbA については全く検出されない結果となった。

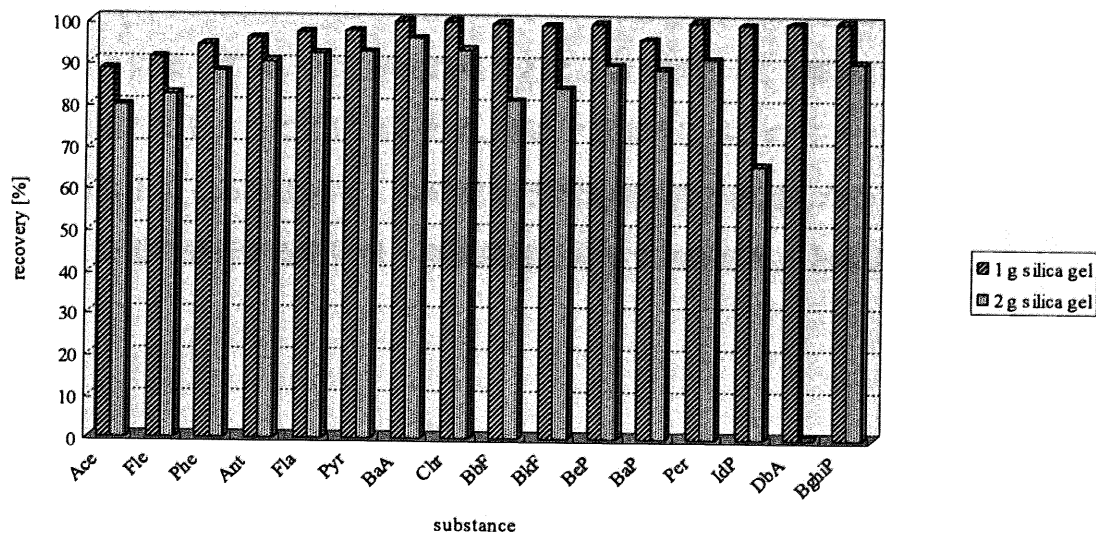


Figure 4.7 ヘキサン、アセトン混合溶媒によるカラム分画における PAHs 回収率

以上の結果より、今後添加回収率試験及び本実験を行う際のカラム分画の条件としては、溶媒としてヘキサン 99%とアセトン 1%の混合溶媒を用い、シリカゲルカラムにおけるシリカゲル量は 1g として進めていく方法が良いと考えられる。この条件は、検証を行った 4 つの条件の中で最も物質が通過しやすい条件となっているが、この条件を用いて実際の底質試料を分析すると GC 測定時にベースラインが上昇し、オーバーフローをおこしてしまうことが分かった。そこで、実際の底質試料を分析する際には、回収率は低いものの、ヘキサンを溶媒としてカラム分画を行うことにした。用いるシリカゲル量は 1g である。

4.8. まとめ

本章では底質の分析方法について、重量測定から添加回収率試験まで検討を行ってきた。三四郎池を対象とした重量測定では、サンプリング地点によって含水率に差が生じてお

り、乾重量当たりの PAHs 含有量のみで一意に議論を進めるべきではない可能性が示唆された。

本研究におけるブランク試験では、特に容器等からの PAHs の汚染はないと考えられるが、これは GC の感度が低いことと多量の底質中有機物を濃縮していることが関係しており、感度の高い HPLC などを用いる際には、ブランク試験が不可欠である。

また、添加回収率試験については、特にカラムの項が重要であり、溶媒にアセトンを微量添加することによって高い回収率を確保することはできるが、同時に他の多くの有機物がカラムを通過してしまうことになるため、後述するように GC のピークが振り切れてしまうという問題も出てくる。よって、本研究では時間の都合で検討しなかったが、関東近辺の汚染された底質を分析する際には、精製段階を増やす必要があると考えられる。

参考文献

- ¹ 池中良徳, 諏訪湖及び諏訪湖集水域における多環芳香族炭化水素類の挙動, 2003

第5章 本実験 ～PAHs 定性・定量実験～

5.1. 緒言

本章では、第3章及び第4章より得られた知見を基に、手賀沼及びその集水域の底質、また、その他周辺土壌中などに含まれる PAHs の定性・定量を行う。その前準備として三四郎池の底質について定性・定量を行う。

5.2. 実験準備 ～三四郎池の底質分析～

5.2.1. 緒言

本実験を行う前に、前章において用いた三四郎池の底質を用いて、PAHs の定性及び定量に関する基礎的な考察を行う。主に、本研究室の GC を用いて PAHs を検出するために必要なサンプルの量などについて検討する。

5.2.2. 方法

用いた底質は Figure 4.1 の①でサンプリングを行った底質である。分析の手順は Figure 4.3 に示した方法に準ずるものとする。分析は2回行い、1回目は 16.86 g、2回目は 19.41 g の底質を濃縮した。4.6 節において検討したカラム分画条件として、1回目は Table 4.1 の1番目の条件（溶媒にヘキサン、シリカゲル量 1 g）を、2回目は3番目の条件（溶媒にヘキサン 99%アセトン 1%の混合溶媒、シリカゲル量 1 g）を用いた。

5.2.3. 結果

1回目、2回目の分析結果をそれぞれ Table 5.1、Table 5.2 に、それらの乾重量をグラフに表したものを Figure 5.1 に順次示す。

Table 5.1 三四郎池の分析結果 1

substance	湿重量 ng/g	乾重量 ng/g	灼熱減量 ng/g
Ace	-	-	-
Fle	n.d.	n.d.	n.d.
Phe	n.d.	n.d.	n.d.
Ant	n.d.	n.d.	n.d.
Fla	36.58	57.66	61.60
Pyr	12.84	20.25	21.63
BaA	34.54	54.45	58.17
Chr	31.13	49.07	52.43
BbF	44.91	70.79	75.64
BkF	115.26	181.68	194.10
BeP	21.96	34.62	36.99
BaP	53.72	84.68	90.47
Per	418.81	660.12	705.27
IdP	99.10	156.20	166.88
DbA	n.d.	n.d.	n.d.
BghiP	n.d.	n.d.	n.d.

Table 5.2 三四郎池の分析結果 2

substance	湿重量 ng/g	乾重量 ng/g	灼熱減量 ng/g
Ace	45.38	71.52	76.41
Fle	21.52	33.91	36.23
Phe	19.75	31.13	33.26
Ant	30.35	47.83	51.10
Fla	54.39	85.72	91.59
Pyr	58.53	92.26	98.57
BaA	388.60	612.51	654.41
Chr	39.83	62.77	67.07
BbF	65.06	102.54	109.55
BkF	37.84	59.65	63.73
BeP	62.89	99.13	105.91
BaP	50.67	79.86	85.32
Per	344.03	542.25	579.34
IdP	19.29	30.41	32.49
DbA	31.20	49.17	52.54
BghiP	18.59	29.30	31.31

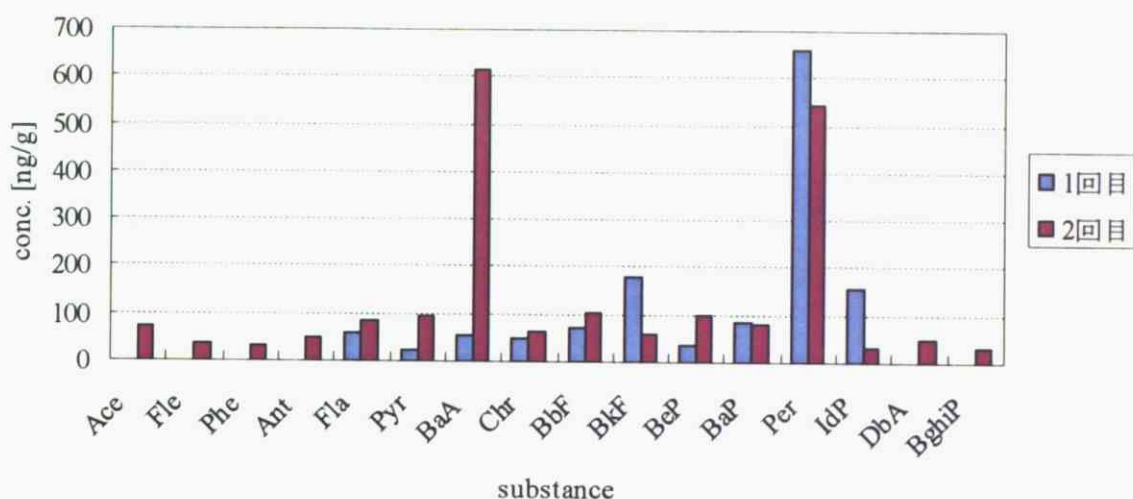


Figure 5.1 三四郎池における分析結果の比較

1回目の分析では回収率の悪さが影響し、低分子量及び高分子量のPAHsが検出されなかった。一方、2回目の分析では測定を行った全てのPAHsが検出されたが、BaAについては1回目の分析における低い回収率を考慮に入れても過大な値を示してしまった。

BkFやPerなどについては、回収率の悪かった1回目の分析結果の方が高濃度で検出されており、GCによる定量性に疑問が残る結果となった。

この結果より、2回目の分析で用いた回収率の高いカラム分析条件だと、他の物質のピークが重複してしまい、正確な定量を行うことができない可能性が示唆された。一方、1回目の分析で用いた回収率の低いカラム分析条件だと、物質によっては測定下限を下回ってしまい、やはり定量を行うことができないことが分かった。よって、用いるカラムの条件は本実験で分析を行う手賀沼の底質サンプルの分析状況を見つつ、判断することとした。

5.3. 実験

5.3.1. サンプルング

5.3.1.1. 手賀沼及びその集水域における浄化活動¹

手賀沼は1.3節で触れたとおり、全国でもトップレベルの水質汚濁が記録され続けてきたため、近年、水質の改善に向けて様々な活動が行われている。これらの活動が底質中のPAHs含有量に影響を与えている可能性も考えられるため、主要な浄化活動について、以下に列挙していく。

①. 大津川接触酸化浄化施設

大津川が国道 16 号線を通過する直前の部分に設置されている施設。生物接触酸化方式(プラスチック濾材)を用いており、その浄化能力は一日当たり 40,000 m³である。浄化前後の水質の値は Table 5.3 に示すとおり。

Table 5.3 大津川接触酸化浄化施設による浄化前後の水質

	BOD	SS
浄化前 [mg/L]	9.0	9.0
浄化後 [mg/L]	5.9	3.9
除去率 [%]	34	56

②. 大堀川礫間浄化施設

大堀川中流に位置する浄化施設で、平成 10 年 9 月に完成した。曝気式礫間接触酸化方式を用いており、その浄化能力は一日当たり 33,000 m³である。浄化前後の水質の値は Table 5.4 に示すとおり。

Table 5.4 大堀川礫間浄化施設による浄化前後の水質

	BOD	SS
浄化前 [mg/L]	35.0	25.0
浄化後 [mg/L]	8.1	5.4
除去率 [%]	77	78

大津川の浄化施設と比較して BOD、SS とともに高い除去率を示しており、PAHs 測定の際には特に留意しなければならないことが分かる。

③. 逆井河川浄化 (リン除去) 施設

大津川の水系である逆井川に設置された浄化施設で、平成 13 年 3 月に完成した。浄化方法として凝集沈殿法と砂濾過法を組み合わせ用いており、水中の全リンや溶解性リンに対して高い除去率を示す。浄化能力は一日当たり 11,200 m³である。浄化前後の水質の値は Table 5.5 に示すとおり。

Table 5.5 逆井河川浄化施設による浄化前後の水質

	T-P	D-P	SS	BOD	COD
浄化前 [mg/L]	1.9	1.4	30.0	38.0	21.0
浄化後 [mg/L]	0.4	0.2	6.0	15.0	11.0
除去率 [%]	80	85	80	60	50

この浄化施設は大津川の支流部分に存在しているため、サンプリングの地点によっては考慮に入れる必要はないと考えられる。

5.3.1.2. サンプリング日程及びサンプリング地点

手賀沼及びその集水域のサンプリングは以下の日程で行った。

①. 2005年11月10日(木)

- ・天気：晴れ
- ・サンプリング地点：本手賀沼、大津川河口付近

本手賀沼の上流域では水質浄化のため、土壌の浚渫が行われている(1.3節参照)。そこで、千葉県県土整備部・柏整備事務所建設課に依頼し、その時期に掘削を行っていた大津川河口付近の底質を提供していただいた。

②. 2005年12月6日(火)

- ・天気：曇り時々雪
- ・サンプリング地点：手賀沼集水域(大堀川、大津川)、Figure 5.2 参照

サンプリングは大堀川、大津川に沿って車で移動し、サンプリング可能な地形を見つけてスコップを用いて行った。サンプリング箇所としては各河川の中流域、及び下流域についてそれぞれ1箇所ずつ、計4地点で行った。

③. 2006年1月8日(日)

- ・天気：晴れ
- ・サンプリング地点：本手賀沼、Figure 5.2 参照

本来であれば2005年12月下旬のサンプリングを予定していたが、当日は強風のためボートを出すことができず、サンプリングを行うことができなかった。サンプリングは本手賀沼上流域で貸し出している手漕ぎボートで、エグマンバージ型採泥器を用いて行った。サンプリング箇所としては手賀沼の流域中心付近に沿って、大堀川河口付近、大津川河口手前、手賀大橋手前、手賀大橋下、手賀大橋下流域2地点の計6地点で行った。所要時間は合計5時間であった。



Figure 5.2 底質サンプリング地点

5.3.2. 重量測定結果

以下に各地点における底質の重量測定結果を示す。Figure 5.3 に本手賀沼内における結果を、Figure 5.4 に手賀沼集水域における結果を示す。サンプルの番号は、Figure 5.2 の底質サンプリング地点の番号と対応している。

手賀沼における重量測定結果をみると、地点によって含水率に大きな差が出ていることが分かるが、これは底質の粒径が関係している。サンプリング地点による粒径の違いの理由は分からないが、粒径が大きい地点の含水率が低い傾向がある。また、それらの地点では含有機物率も低い傾向にあり、PAHs 分析の際には多量のサンプルを濃縮しなければならないことが分かった。

集水域の重量測定結果については、上流の底質ほど含水率が低下する傾向にあるが、これは上流に行くほど底質の粒径が増加することと関係している。

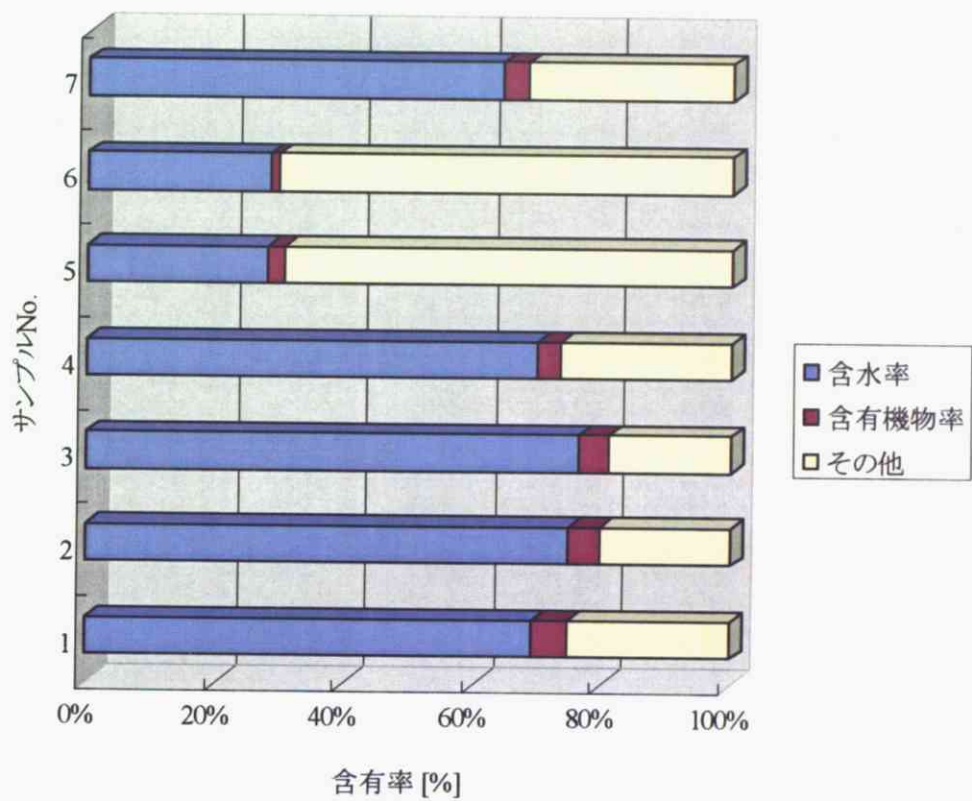


Figure 5.3 手賀沼における重量測定結果

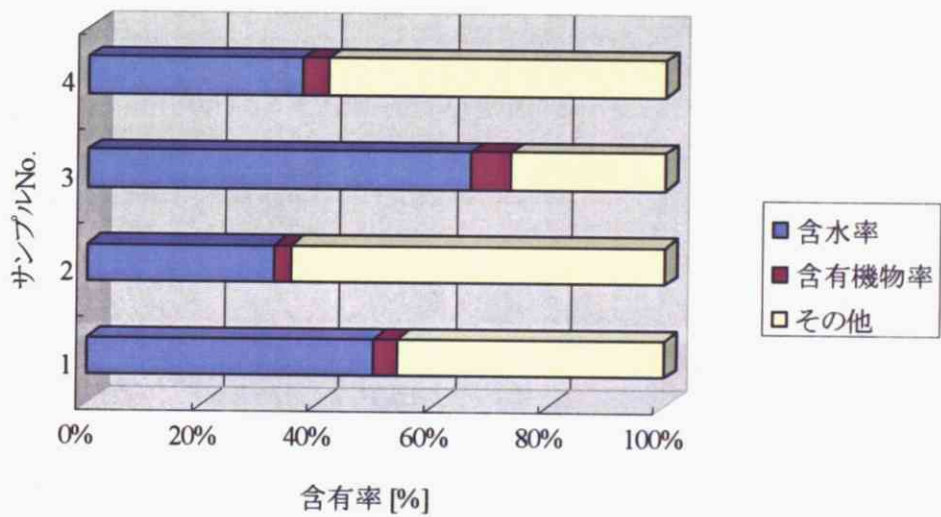


Figure 5.4 手賀沼集水域における重量測定結果

5.3.3. 実験結果

以下に手賀沼及びその集水域における PAHs の定量結果、その乾重量の水平分布、及び組成分布を順次示す。なお、以下に示す結果は物質ごとの回収率を加味していない。

本手賀沼

Table 5.6 地点①（大堀川河口）の分析結果

substance	湿重量	乾重量	灼熱減量
Ace	0.00	0.00	0.00
Fle	0.00	0.00	0.00
Phe	334.11	1084.56	1317.69
Ant	142.47	462.47	561.87
Fla	88.49	287.25	349.00
Pyr	69.78	226.50	275.19
BaA	36.96	119.96	145.75
Chr	55.01	178.56	216.94
BbF	77.41	251.27	305.28
BkF	12.45	40.40	49.08
BeP	144.57	469.29	570.17
BaP	177.89	577.44	701.57
Per	116.10	376.89	457.90
IdP	23.83	77.36	93.99
DbA	0.00	0.00	0.00
BghiP	23.66	76.81	93.33
T-PAHs	1302.70	4228.78	5137.77

単位：[ng/g]

Table 5.7 地点②（発着場所上流）の分析結果

substance	湿重量	乾重量	灼熱減量
Ace	0.00	0.00	0.00
Fle	0.00	0.00	0.00
Phe	508.54	2013.26	2490.98
Ant	165.73	656.09	811.77
Fla	129.84	514.04	636.02
Pyr	22.01	87.12	107.79
BaA	101.10	400.24	495.21
Chr	114.32	452.57	559.96
BbF	225.51	892.79	1104.63
BkF	35.82	141.82	175.47
BeP	121.35	480.42	594.42
BaP	156.51	619.60	766.63
Per	120.79	478.20	591.67
IdP	3.73	14.76	18.26
DbA	0.00	0.00	0.00
BghiP	0.00	0.00	0.00
T-PAHs	1705.25	6750.90	8352.81

単位：[ng/g]

Table 5.8 地点③（大津川河口）の分析結果

substance	湿重量	乾重量	灼熱減量
Ace	3.24	11.99	13.81
Fle	12.09	44.75	51.55
Phe	252.88	936.47	1078.72
Ant	81.49	301.78	347.62
Fla	93.21	345.18	397.62
Pyr	0.59	2.20	2.53
BaA	86.16	319.09	367.56
Chr	12.70	47.01	54.16
BbF	47.13	174.55	201.06
BkF	36.48	135.11	155.63
BeP	51.38	190.27	219.18
BaP	54.10	200.35	230.79
Per	143.93	533.03	614.00
IdP	46.82	173.37	199.71
DbA	0.00	0.00	0.00
BghiP	0.00	0.00	0.00
T-PAHs	922.20	3415.17	3933.93

単位：[ng/g]

Table 5.9 地点④（手賀大橋前）の分析結果

substance	湿重量	乾重量	灼熱減量
Ace	44.98	166.56	191.86
Fle	38.32	141.90	163.46
Phe	457.99	1696.08	1953.71
Ant	165.24	611.94	704.90
Fla	160.09	592.86	682.91
Pyr	162.28	600.98	692.27
BaA	83.23	308.24	355.06
Chr	78.63	291.17	335.40
BbF	139.74	517.49	596.10
BkF	38.34	142.00	163.57
BeP	95.70	354.40	408.23
BaP	118.91	440.37	507.26
Per	226.86	840.12	967.74
IdP	94.16	348.69	401.65
DbA	0.00	0.00	0.00
BghiP	0.00	0.00	0.00
T-PAHs	1904.47	7052.81	8124.12

単位：[ng/g]

Table 5.10 地点⑤（手賀大橋下）の分析結果

substance	湿重量	乾重量	灼熱減量
Ace	11.61	16.11	16.70
Fle	0.00	0.00	0.00
Phe	39.58	54.95	56.96
Ant	3.92	5.44	5.64
Fla	45.90	63.72	66.05
Pyr	63.71	88.44	91.68
BaA	68.78	95.48	98.97
Chr	62.08	86.19	89.34
BbF	75.92	105.40	109.26
BkF	37.14	51.56	53.45
BeP	51.03	70.85	73.44
BaP	75.20	104.40	108.22
Per	31.61	43.89	45.49
IdP	16.26	22.57	23.40
DbA	0.00	0.00	0.00
BghiP	16.77	23.28	24.13
T-PAHs	599.52	832.27	862.72

単位：[ng/g]

Table 5.11 地点⑥（銅像下流）の分析結果

substance	湿重量	乾重量	灼熱減量
Ace	44.71	62.38	63.56
Fle	39.29	54.82	55.86
Phe	54.22	75.65	77.08
Ant	40.35	56.29	57.36
Fla	74.00	103.25	105.21
Pyr	69.07	96.37	98.19
BaA	40.71	56.79	57.87
Chr	42.58	59.40	60.53
BbF	42.86	59.79	60.93
BkF	13.67	19.07	19.43
BeP	26.06	36.37	37.05
BaP	20.73	28.93	29.47
Per	44.12	61.56	62.73
IdP	0.00	0.00	0.00
DbA	0.00	0.00	0.00
BghiP	14.09	19.66	20.03
T-PAHs	566.46	790.34	805.29

単位：[ng/g]

Table 5.12 地点⑦（ピオトーブ周辺）の分析結果

substance	湿重量	乾重量	灼熱減量
Ace	0.03	0.09	0.10
Fle	9.46	26.48	29.67
Phe	214.47	600.52	673.00
Ant	43.66	122.24	136.99
Fla	82.93	232.21	260.23
Pyr	66.82	187.10	209.68
BaA	10.69	29.93	33.54
Chr	31.26	87.51	98.08
BbF	215.34	602.95	675.72
BkF	92.82	259.90	291.27
BeP	70.64	197.80	221.67
BaP	0.00	0.00	0.00
Per	130.64	365.79	409.93
IdP	29.83	83.53	93.61
DbA	0.00	0.00	0.00
BghiP	14.51	40.63	45.53
T-PAHs	1013.09	2836.66	3179.02

単位：[ng/g]

Table 5.13 地点① (大堀川下流) の分析結果

substance	湿重量	乾重量	灼熱減量
Ace	0.00	0.00	0.00
Fle	0.00	0.00	0.00
Phe	387.91	771.61	835.16
Ant	282.76	562.45	608.77
Fla	139.73	277.95	300.84
Pyr	240.09	477.57	516.90
BaA	191.45	380.81	412.17
Chr	118.98	236.67	256.16
BbF	144.39	287.21	310.86
BkF	92.26	183.51	198.62
BeP	135.05	268.64	290.76
BaP	146.29	291.00	314.96
Per	58.88	117.12	126.77
IdP	28.07	55.83	60.43
DbA	0.00	0.00	0.00
BghiP	16.37	32.57	35.25
T-PAHs	1982.24	3942.94	4267.65

単位 : [ng/g]

Table 5.14 地点② (大堀川上流) の分析結果

substance	湿重量	乾重量	灼熱減量
Ace	17.37	25.68	26.82
Fle	16.72	24.72	25.81
Phe	47.62	70.42	73.53
Ant	31.51	46.60	48.66
Fla	35.76	52.89	55.22
Pyr	48.74	72.08	75.26
BaA	280.58	414.94	433.24
Chr	35.03	51.80	54.08
BbF	55.26	81.73	85.33
BkF	23.16	34.24	35.75
BeP	30.83	45.59	47.60
BaP	63.89	94.48	98.65
Per	24.11	35.66	37.23
IdP	14.30	21.15	22.08
DbA	17.07	25.24	26.35
BghiP	0.00	0.00	0.00
T-PAHs	741.93	1097.22	1145.62

単位 : [ng/g]

Table 5.15 地点③ (大津川下流) の分析結果

substance	湿重量	乾重量	灼熱減量
Ace	0.00	0.00	0.00
Fle	0.00	0.00	0.00
Phe	314.89	929.90	1166.93
Ant	94.34	278.59	349.61
Fla	241.63	713.55	895.44
Pyr	24.85	73.38	92.09
BaA	69.42	205.00	257.26
Chr	27.18	80.25	100.71
BbF	84.57	249.74	313.40
BkF	61.63	182.01	228.40
BeP	67.10	198.15	248.65
BaP	135.84	401.14	503.39
Per	82.25	242.89	304.80
IdP	6.29	18.57	23.30
DbA	0.00	0.00	0.00
BghiP	0.00	0.00	0.00
T-PAHs	1209.96	3573.18	4483.99

単位 : [ng/g]

Table 5.16 地点④ (大津川中流) の分析結果

substance	湿重量	乾重量	灼熱減量
Ace	42.97	59.65	61.83
Fle	11.30	15.69	16.26
Phe	76.55	106.27	110.16
Ant	25.51	35.41	36.71
Fla	81.76	113.51	117.66
Pyr	54.50	75.66	78.43
BaA	40.01	55.54	57.57
Chr	45.02	62.50	64.79
BbF	77.28	107.28	111.20
BkF	26.30	36.51	37.85
BeP	47.24	65.58	67.98
BaP	66.30	92.04	95.40
Per	71.64	99.45	103.09
IdP	45.03	62.52	64.80
DbA	0.00	0.00	0.00
BghiP	0.00	0.00	0.00
T-PAHs	711.42	987.61	1023.75

単位 : [ng/g]

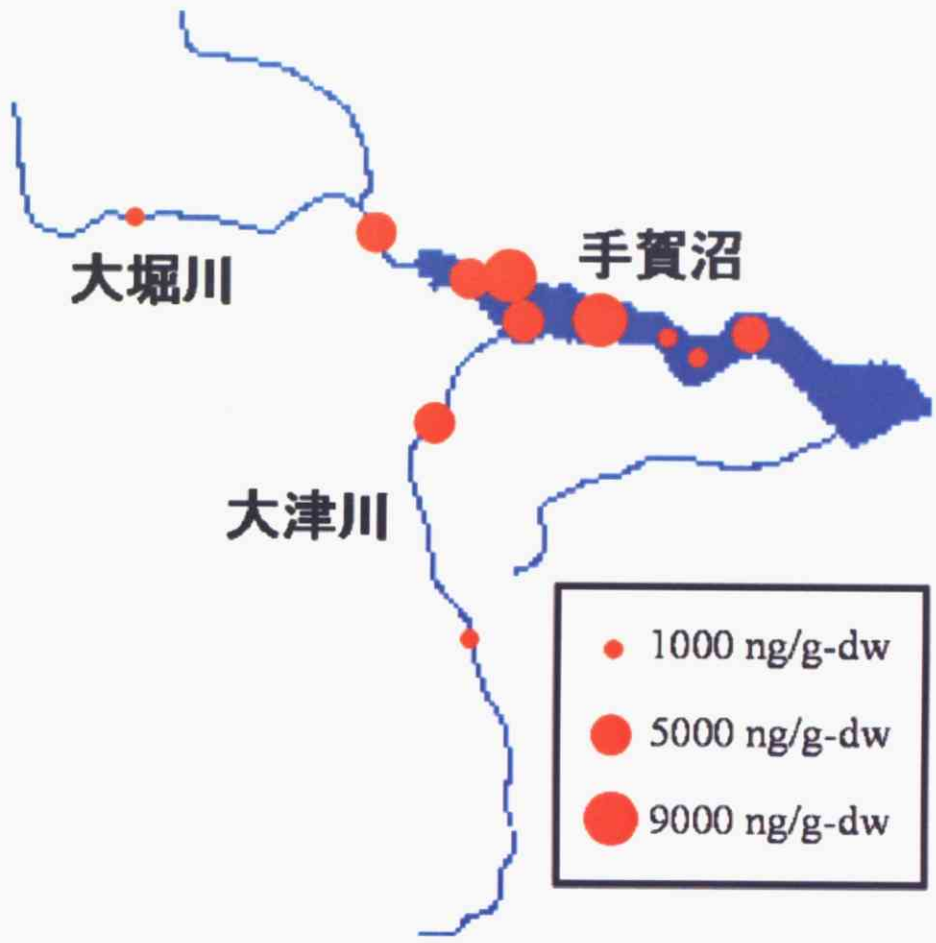


Figure 5.5 手賀沼における PAHs 水平分布

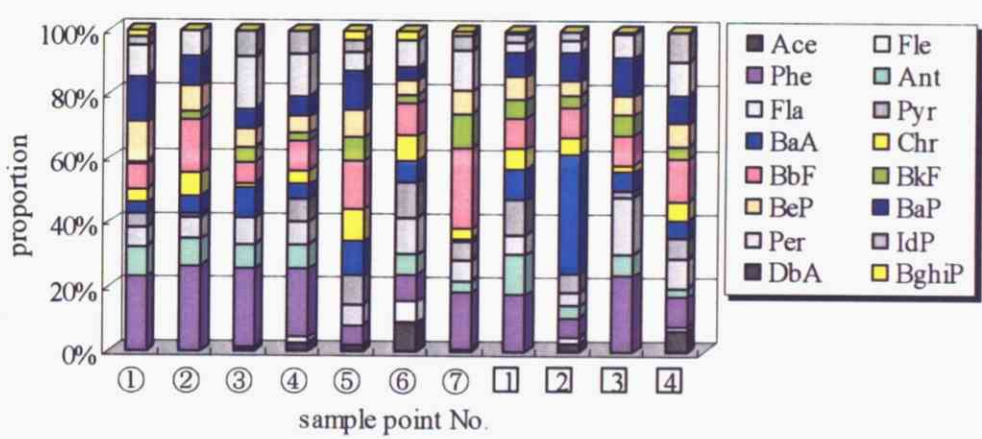


Figure 5.6 手賀沼における PAHs 組成分布

5.4. まとめ

本章では底質中 PAHs の定量を行った。当初の予定では、三四郎池における分析結果から最適な底質濃縮量、カラム分画条件などを模索するつもりであったが、三四郎池と手賀沼の汚染レベルが異なるなどの理由で不可能であった。

続いて手賀沼及びその集水域の PAHs の定量を行った。その水平分布の結果より、2つの河川の河口から手賀沼上流域にかけて高い汚染が確認された。また、組成分布の結果を見ると、Phe や BbF などの物質が特に高い組成を示していた。これらに関する詳しい考察は第6章、第7章で行っていく。

参考資料

¹ 手賀沼総合浄化計画（千葉県パンフレット）

第6章 PAHs の生体影響評価

6.1. 緒言

本章では、前章で得られた底質及び集水域の土壌・粉塵等に含まれる PAHs 濃度の結果より、それらが環境中に存在することによる影響がどの程度であるかを検討するために生態系リスクの評価を行いたいと考えていた。しかしながら、現状では PAHs について、その水質や底質の環境基準値というものは設定されていない¹。また、生態系リスクの評価方法についても、現段階では確立されておらず²、これら 2 点について独自の考え方を導入して評価を行うことは無味乾燥な議論となる可能性が否めない。

本研究室では、生物学的な観点から各物質の毒性評価を行うような研究は不可能である。そこで、現在までに PAHs の毒性評価を行った研究例が多く存在するため、これら既往の評価を参考にした上で本研究に用いるにふさわしいと思われる毒性評価法を選定し、それを用いて本研究で得られた結果と比較することにより、ひとつの評価としたい。本章では基準とする毒性評価法の選定過程、及びそれを用いて前章で得られた結果を比較することを目的とする。

6.2. 生体影響評価指標

6.2.1. ダイオキシン類の毒性と比較した評価

1つの方法として、PAHs の毒性をダイオキシン類の毒性と比較換算して、その生体影響を評価する方法がある。これには毒性等量(Toxicity Equivalence Quantity, TEQ)と呼ばれる指標を用いる。TEQ 値とは、ある物質についてダイオキシン類で最も凶悪とされる 2,3,7,8-TCDD の毒性に換算したときの、その物質の毒性の強さを指し、物質の毒性等価係数(Toxicity Equivalency Factor, TEF)にその物質の環境中における濃度を乗じることで、その物質の影響力を相対的に評価することができる指標である。

Table 6.1 既往の研究により算出された TEF 値

substance	Willett TEF	Clemons TEF	Klimm TEF
Ant		0.0001	
BaA	0.000025	0.00001	0.000027
Chr	0.0002	0.01	
BbF	0.00253		0.00038
BkF	0.00478	0.05	0.00029
BaP	0.000354	0.00001	0.0003
IdP	0.0011		0.000086
DbA	0.00203	0.05	0.000078

PCBs や PCDDs、PCDFs などのダイオキシン類については世界保健機関(World Health Organization, WHO)によってその TEF 値が定められているが、PAHs については定められておらず、既往の研究により様々な報告がなされている³⁴⁵。それをまとめたものが Table 6.1 であるが、これらの研究により算出された TEF 値は毒性評価方法が全て異なり、IdP や DbA などの物質については評価方法によって TEF 値が大幅に変わってしまっているのが分かる。

6.2.2. 底質ガイドラインを用いた評価⁶

底質ガイドライン(Sediment Quality Guideline, SQG)とは、国立海洋大気圏庁(National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA)に所属する科学者らが、底質中の化学物質の影響をある程度定量的に扱うことができるように考案されたものである。9種類の微量金属類、13種類の PAHs、その他 Total PAHs や Total PCBs などについて非公式的、解釈的に設定されている (Table 6.2 参照)。毒性試験に基づいて設定されたものではないため、公式的な環境基準ではないが、本研究においてもひとつのガイドラインとして活用できると考えられる。

Table 6.2 生体影響に関する底質ガイドライン

Chemical	Guidelines		Percent incidence of effects		
	ERL	ERM	<ERL/RL--ERM	>ERM	
acenaphthene	16	500	20	32.4	84.2
acenaphthylene	44	640	14.3	17.9	100
anthracene	85.3	1100	25	44.2	85.2
fluorene	19	540	27.3	36.5	86.7
naphthalene	160	2100	16	41	88.9
phenanthrene	240	1500	18.5	46.2	90.3
sum LPAH	552	3160	13	48.1	100
benzo[a]anthracene	261	1600	21.1	43.8	92.6
benzo[a]pyrene	430	1600	10.3	63	80
chrysene	384	2800	19	45	88.5
dibenzo[ah]anthracene	63.4	260	11.5	54.5	66.7
fluoranthene	600	5100	20.6	63.6	92.3
pyrene	665	2600	17.2	53.1	87.5
sum HPAH	1700	9600	10.5	40	81.2
sum of total PAH	4022	44792	14.3	36.1	85

単位 : [ng/g-dw]

6.2.3. まとめ

以上より、既往の研究により評価された TEF 値は、評価値にばらつきがあり、また、評価されている物質が少ないといえる。それに対し、底質ガイドラインは毒性試験に基づいておらず非公式であるとはいえ、評価されている物質も比較的多く、ある程度定量的な議論が可能なものとなっている。そこで本研究ではこの底質ガイドラインを用いて得られた分析結果を比較し、生体影響評価を行うこととする。

6.3. 手賀沼底質の生体影響評価

本研究で得られた結果について、Table 6.2 のガイドラインとの比較を行った。その結果を Table 6.3 (本手賀沼) 及び Table 6.4 (手賀沼集水域) に示す。なお、DbA については多くの地点で内部標準物質として使用してしまったため、評価の対象外とする。

Table 6.3 手賀沼における乾重量当たりの PAHs 量とガイドラインの比較

	地点①	地点②	地点③	地点④	地点⑤	地点⑥	地点⑦	ERL値	ERM値
Ace	n.d.	n.d.	17	240	23	90	0	16	500
Fle	n.d.	n.d.	55	173	n.d.	67	32	19	540
Phe	1222	2268	1055	1911	62	85	677	240	1500
Ant	511	725	334	676	6	62	135	85.3	1100
Fla	323	577	388	666	72	116	261	600	5100
Pyr	258	99	3	684	101	110	213	665	2600
BaA	149	497	396	383	119	71	37	261	1600
Chr	228	578	60	372	110	76	112	384	2800
BaP	758	813	263	578	137	38	n.d.	430	1600
T-PAHs	5356	8582	4412	9099	1118	1006	3857	4022	44792

単位：[ng/g-dw]

Table 6.4 手賀沼集水域における乾重量当たりの PAHs 量とガイドラインの比較

	地点 1	地点 2	地点 3	地点 4	ERL値	ERM値
Ace	n.d.	37	n.d.	86	16	500
Fle	n.d.	30	n.d.	19	19	540
Phe	869	79	1048	120	240	1500
Ant	622	52	308	39	85.3	1100
Fla	312	59	801	127	600	5100
Pyr	544	82	84	86	665	2600
BaA	473	516	255	69	261	1600
Chr	302	66	102	80	384	2800
BaP	382	124	526	121	430	1600
T-PAHs	4947	1386	4457	1332	4022	44792

単位：[ng/g-dw]

2つの表の数字のうち、薄く塗り潰された数字は ERL 値を上回っていた地点であり、濃く塗り潰された数字が ERM 値を上回っていた地点である。多くの地点で、PAHs 濃度が ERL 値を上回ってしまう結果となった。特に低分子量の PAHs に関してその傾向が強く、Phe については ERM 値をも上回る地点があった。地点別に見てみると、これは第 5 章でも触れたが、本手賀沼では汚染が上流域に集中しており、集水域では下流域から河口域にかけての部分で高濃度の汚染が確認できる。

表の最下段には総合的な PAHs 量(T-PAH)を示した。ただし、この値は本研究で扱った全ての PAHs の合計値を示しているのに対し、ガイドラインの値は、はっきりとした記述はないものの、Table 6.2 に記述された PAHs の合計値であると考えるのが自然である。つまり、本研究で測定の対象となっていなかった naphthalene や acenaphthylene の影響が加算されており、逆に本研究で測定の対象となっていた BeP や Per などの影響は加算されていない。よって比較すること自体に若干の問題があると考えられるが、ガイドラインに記述されている物質のうち本研究で測定されなかった物質は 2 種類であるのに対し、本研究で測定された物質のうちガイドラインに記述されていない物質は 6 種類に上るため、実験値が過大評価されていることはあっても過小評価されていることはないと考えられる。

参考文献

- ¹ World Health Organization, POLYCHLORINATED BIPHENYLS: HUMAN HEALTH ASPECTS, Concise International Chemical Assessment Document 55, **2003**
- ² 中西準子, 環境リスク学, 日本評論社, **2004**
- ³ ETHEL ELJARRAT et al., Toxic Potency Assessment of Non- and Mono-ortho PCBs, PCDDs, PCDFs, and PAHs in Northwest Mediterranean Sediments (Catalonia, Spain), Environmental Science and Technology, Vol.35, No.18, 3589-3594, **2001**
- ⁴ K. L. Willett et al., Characterization of the H4IIE Rat Hepatoma Cell Bioassay for Evaluation of Environmental Samples Containing Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 32, 442-448, **1997**
- ⁵ J. H. Clemons et al., Evidence of Estrogen- and TCDD-Like Activities in Crude and Fractionated Extracts of PM10 Air Particulate Material Using in Vitro Gene Expression Assays, Environmental Science and Technology, 32, 1853-1860, **1998**
- ⁶ National Oceanic and Atmospheric Administration, Sediment Quality Guidelines developed for the National Status and Trends Program, <http://www.epa.gov/>

第7章 PAHs の発生源解析

7.1. 緒言

本章では、前章で得られた手賀沼及びその集水域の底質中に含まれる PAHs 組成の結果より、それらがどこから発生したのか、また、どのような経路を経て湖沼及びその集水域の環境に蓄積したのか、などを考察する「発生源解析」を行う。まず、既往の研究により行われている種々の PAHs 発生源解析法を列挙し、本研究において用いる解析法を示した後、本研究で実際に得られた結果にそれらの解析法を適用して、集水域の汚染状況を評価することとする。

7.2. PAHs 発生源の種類

PAHs の発生源は、主に石油起源のものと燃焼起源のもの2種類に大別される。石油や重油中にはある程度の組成で PAHs が含まれており、それが環境中に流出したものが石油起源の PAHs である。一方、燃焼起源の PAHs には様々な起源が存在する。例えば、エネルギー燃焼やエネルギー変換産業、各種燃焼施設、自動車などの交通機関、下水処理施設、農業によるものなどが挙げられる。

上記の発生源に該当しないものとしては、自然発生が挙げられ、Per などは微生物の生産による物質であることが知られている。

7.3. 発生源解析法の種類

7.3.1. 緒言

既往の研究により行われている PAHs 発生源の解析あるいは推定方法には、以下のようなものが挙げられる。

- ・濃度、及び濃度比による発生源の推定
- ・異性体比による発生源の推定
- ・主成分分析による解析
- ・クラスター分析による解析
- ・同位体比分析による解析

以下の節では、それぞれの推定法及び解析法についての特徴を記していく。

7.3.2. 濃度比較による解析¹

分析により得られたデータの濃度比などを比較することにより、PAHs 発生源のある程度の検討をつけることができる（濃度比は 7.3.3 節の異性体比と大差はないが、あえて区別して本節で触れることとする）。

1つ目の方法は、得られたデータ全体より、低分子量の PAHs が支配的であるか、高分子量の PAHs が支配的であるかにより判断するものである。前者であればそれは石油起源、後者であれば燃焼起源と判断できる。

2つ目として、methylphenanthrene と phenanthrene の濃度比より、石油起源、燃焼起源を決定する方法があるが、本研究では methylphenanthrene は測定しないため、その詳細はここでは割愛させていただく（文献を参照されたい）。

7.3.3. 異性体比による解析

分子量が同じ、もしくは同程度の化合物を比較して、その発生源を推定する。主に用いられている指標を Table 7.1 に示す²。前節のものと比較して、石油やバイオマス、石炭などの燃焼源までが推定できるようになっている。

Table 7.1 種々の発生源と PAHs 異性体比の関係

Source	PAH isomer ratios			
	Ant/(Ant+Phe)	BaA/(BaA+Chr)	Fla/(Fla+Pyr)	IdP/(IdP+BghiP)
Petroleum (unburned)	<0.10	<0.20	<0.40	<0.20
Petroleum combustion			0.40-0.50	0.20-0.50
Petroleum and combustion (mixed)		0.20-0.35		
Combustion	>0.10	>0.35		
Biomass and coal combustion			>0.50	>0.50

これを用いて、ある 2 種類の異性体比について各地点で得られた結果を 2 次元平面にプロットすることで、その PAHs の発生源を視覚的に議論することも可能である³。

7.3.4. 主成分分析⁴

主成分分析は統計解析法の一つで、多変量の資料から、エッセンスとなる少数の変量を合成し、それで資料を分析する方法である。複雑な資料を見やすい方向から分析することが可能なので、本研究のように測定対象物質や測定地点が多岐に渡る場合に適した分析方法といえることができる。

主成分分析についての詳しい解説は教科書を参照していただきたい。ここでは3変量 x, y, z の場合について、一通りの概略のみ説明する。

主成分とは、分散を最大にするような合成変量のことである。変量 x, y, z に対して、

$$u = ax + by + cz \quad (a, b, c \text{ は定数}) \quad \dots\dots\dots 7-1$$

という合成変量を作成し、その分散 s_u^2 が最大になるように、係数 a, b, c を定める (ただし、 $a^2 + b^2 + c^2 = 1$)。分散の定義式にこの式を代入し整理すると、分散 s_u^2 は以下の式で表される。

$$s_u^2 = a^2 s_x^2 + b^2 s_y^2 + c^2 s_z^2 + 2abs_{xy} + 2bcs_{yz} + 2acs_{xz} \quad \dots\dots\dots 7-2$$

この係数 a, b, c が満たすべき方程式は、ラグランジュの定数変化法などを用い、最終的に以下の行列により与えられる。

$$\begin{bmatrix} s_x^2 & s_{xy} & s_{xz} \\ s_{xy} & s_y^2 & s_{yz} \\ s_{xz} & s_{yz} & s_z^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} = \lambda \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} \quad \dots\dots\dots 7-3$$

ここで、 s_n^2 は変量 n の分散を表しており、 s_{mn} は変量 $m - n$ の共分散を表している。また、7-2 式を行列式に整理し直すと

$$s_u^2 = (a \quad b \quad c) \begin{bmatrix} s_x^2 & s_{xy} & s_{xz} \\ s_{xy} & s_y^2 & s_{yz} \\ s_{xz} & s_{yz} & s_z^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} \quad \dots\dots\dots 7-4$$

となる。これと 7-3 式、及び $a^2 + b^2 + c^2 = 1$ より、

$$s_u^2 = \lambda \quad \dots\dots\dots 7-5$$

となり、分散・共分散行列の固有値 λ はこの主成分の分散となっていることが分かる。また、係数 a, b, c はこの行列の固有ベクトルとなっている。データ解析の際は、各変量の固有ベクトルの向きによって、その主成分が有している性質を判定することになる。その具体的な方法については実際に解析した結果を参照されたい (Table 7.3、Figure 7.1、Figure 7.2)。

上記の式を解くことによって、例えば3変量なら3つの固有値、すなわち、3つの主成分を導くことができる。これらの主成分が資料全体をどの程度表現しているかの目安を与え

るのが主成分の寄与率であり、以下の式で与えられる。

$$C = \frac{s_u^2}{s_x^2 + s_y^2 + s_z^2 + \dots} \dots\dots\dots 7-6$$

また、第1主成分から第n主成分までの寄与率の累計を以下の式で表すことができる。

$$C_{total} = \frac{s_{u1}^2 + s_{u2}^2 + \dots + s_{un}^2}{s_x^2 + s_y^2 + s_z^2 + \dots} \dots\dots\dots 7-7$$

これを累積寄与率という。ただし、 u_i を第*i*番目の主成分とし、 s_{ui}^2 は第*i*主成分の分散を表す。一般に、累積寄与率が0.8を超える主成分まで分析すればその資料は十分に説明されているといえるが、本研究における主成分分析では変数が多いため、累積寄与率が0.8を超えるためには相応の主成分を抽出しなければならない。

7.3.5. クラスタ分析⁵

クラスタ分析も主成分分析同様、統計解析法の一つである。性質の似た要素を順に線で繋いでゆき、デンドログラムと呼ばれる樹状図で出力する。分析方法として最近隣法、最遠隣法、メディアン法、重心法、群平均法、可変法、ウォード法などが存在し、用いる手法によって分析結果が変わってくる。また、正規化の有無、デンドログラムを描く基準として選択する距離の種別によっても出力が変化する。

7.3.6. 同位体比分析⁶

同位体比を分析することによってPAHsの発生源を推定する方法である。通常測定されるのは炭素同位体比で、¹³Cと¹²Cの比(δ¹³C)により判断される。分析にはGC-IRMS (Gas Chromatography – Isotope Ratio Mass Spectrometry)が必要。

7.3.7. 本研究で用いる発生源解析法

以上より、本研究で用いる発生源解析法としては、7.3.2 節前半で触れた濃度比較による解析のほか、異性体比による解析、主成分分析、そして場合によってクラスタ分析も用いることとする。同位体比分析については、本研究室には設備がないため割愛させていただく。

7.4. 手賀沼及びその集水域における PAHs の発生源解析

7.4.1. 異性体比による推定結果

各地点について PAHs の異性体比を算出し、Table 7.1 との比較を行った。その結果を Table 7.2 に示す。

Table 7.2 異性体比による手賀沼における PAHs の発生源推定結果

point source	PAH isomer ratios				
	Ant/(Ant+Phe)	BaA/(BaA+Chr)	Fla/(Fla+Pyr)	IdP/(IdP+BghiP)	
本手賀沼	地点①	0.299	0.402	0.559	0.502
		combustion	combustion	biomass and coal combustion	biomass and coal combustion
	地点②	0.246	0.469	0.855	1.000
		combustion	combustion	biomass and coal combustion	biomass and coal combustion
	地点③	0.244	0.872	0.994	1.000
		combustion	combustion	biomass and coal combustion	biomass and coal combustion
	地点④	0.261	0.507	0.493	1.000
	combustion	combustion	petroleum combustion	biomass and coal combustion	
手賀沼集水域	地点⑤	0.090	0.526	0.419	0.492
		petroleum	combustion	petroleum combustion	petroleum combustion
	地点⑥	0.427	0.489	0.517	n.d.
		combustion	combustion	biomass and coal combustion	-
	地点⑦	0.169	0.255	0.554	0.673
		combustion	petroleum and combustion	biomass and coal combustion	biomass and coal combustion
	地点①	0.422	0.617	0.368	0.632
	combustion	combustion	petroleum	biomass and coal combustion	
地点②	0.394	0.886	0.420	1.000	
	combustion	combustion	petroleum combustion	biomass and coal combustion	
地点③	0.231	0.719	0.907	1.000	
	combustion	combustion	biomass and coal combustion	biomass and coal combustion	
地点④	0.250	0.471	0.600	1.000	
	combustion	combustion	biomass and coal combustion	biomass and coal combustion	

発生源が石油起源であると推定されたのは、地点⑤における Ant/(Ant+Phe)比、及び地点①の Fla/(Fla+Pyr)比のみで、それ以外は燃焼起源であると推定された。全体的に見ると、石油の燃焼からバイオマス、石炭の燃焼まで幅広い発生源が示唆されるが、Fla と Pyr からの結果に関しては石油燃焼起源とバイオマス、石炭燃焼起源の両方が混在しているのに対し、IdP と BghiP からの結果に関してはバイオマス、石炭燃焼起源が支配的となっていることが分かる。一概に断定はできないが、日本の発電所でバイオマスや石炭を燃焼させるときの運転条件が、比較的高分子量の PAHs を発生させるものなのかもしれない。

この結果から、手賀沼及びその集水域の PAHs による汚染は、燃焼起源の発生源が大部分で、多種多様なエネルギー資源の燃焼によって汚染が進行したといえる。

7.4.2. 主成分分析結果

続いて、得られた分析結果に対して主成分分析を行った。主成分分析は、各地点における乾重量換算時の 15 種類の PAHs の組成、及び重量測定結果（含水率、含有機物率、その他）の 3 種類の項目、計 18 種類の資料を標準化した上で、一括して行った。なお、DbA のみ分析の対象外としたが、これは GC による分析の結果を表示する際に DbA を内部標準物質として使用したことにより、ほとんど全ての地点においてその組成が 0 になってしまったためである。

主成分分析はエクセルでプログラムを組んで行うこともできるが作業が困難であるので、web 上の統計解析ソフト“R”を利用した⁷。ある程度使い方をマスターすれば、初心者でも容易に主成分分析を行うことができる。これを用いて各主成分の固有ベクトル、及び固有値を計算した。その結果が Table 7.3 である。なお、ここでいう固有値とは各主成分の分散と同値である（7.3.4 節参照）。

Table 7.3 各主成分の固有ベクトル、固有値の計算結果

factor	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
Ace	-0.235	-0.342	-0.164	-0.152	-0.010
Fle	-0.207	-0.394	-0.239	-0.217	0.052
Phe	0.368	-0.093	0.003	-0.166	0.026
Ant	0.199	-0.450	0.041	-0.228	-0.027
Fla	0.116	-0.008	-0.021	0.019	0.487
Pyr	-0.334	-0.038	0.000	-0.241	-0.123
BaA	-0.159	-0.066	0.029	0.557	0.053
Chr	-0.288	0.104	0.274	-0.134	-0.054
BbF	-0.026	0.456	-0.143	-0.219	0.159
BkF	-0.006	0.407	-0.248	-0.065	0.378
BeP	0.106	0.168	0.476	-0.277	-0.209
BaP	0.051	-0.037	0.584	0.227	0.003
Per	0.235	0.179	-0.259	-0.094	-0.362
IdP	0.074	0.172	-0.210	0.243	-0.582
BghiP	-0.200	0.165	0.210	-0.421	-0.036
含水率	0.365	-0.055	-0.051	-0.137	-0.046
含有機物率	0.331	-0.042	0.166	0.064	0.230
その他	-0.369	0.055	0.036	0.125	0.027
標準偏差	2.583	1.731	1.559	1.394	1.195
分散	6.672	2.996	2.430	1.943	1.428
寄与率	0.371	0.166	0.135	0.108	0.079
累積寄与率	0.371	0.537	0.672	0.780	0.859

累積寄与率は第 5 主成分まで考慮に入れてようやく 8 割を超える。しかしここでは累積寄与率が 5 割を超える第 2 主成分までを考察する。ここでは第 1 主成分を横軸に、第 2 主成分を縦軸にとり、各地点の第 1、第 2 主成分の主成分得点をプロットしたもの（変量プロット）を作成した。それを Figure 7.1 に示す。

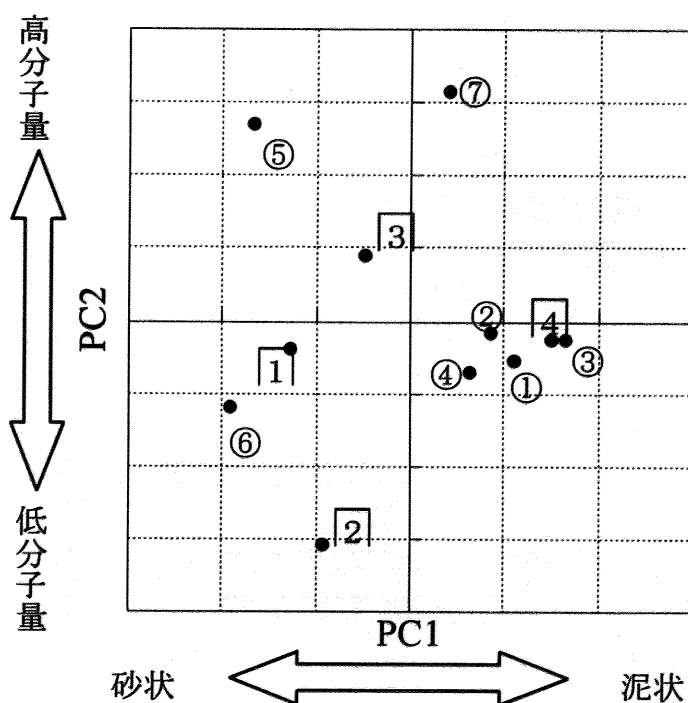


Figure 7.1 変量プロット

Table 7.3 より、第 1 主成分は含水率や含有機物率の固有ベクトルが高い値を示していた。つまり第 1 主成分が正方向に評価されるとその底質は含水率、含有機物率が高いことになる。これは 5.3.2 節で考察したことより、その底質が泥状であることを意味している。逆に第 1 主成分が負方向に評価されると、その底質は砂状の性質を持っていることになる。実際にプロットされた地点を見ると、含水率、含有機物率の大小によりプロットが分かれており、重量測定結果が反映されていることが分かる。

続いて第 2 主成分についてである。これは固有ベクトルを図式化してみると分かりやすいが、低分子量の物質がマイナスの値を示し、高分子量の物質がプラスの値を示していることが分かる (Figure 7.2 参照)。

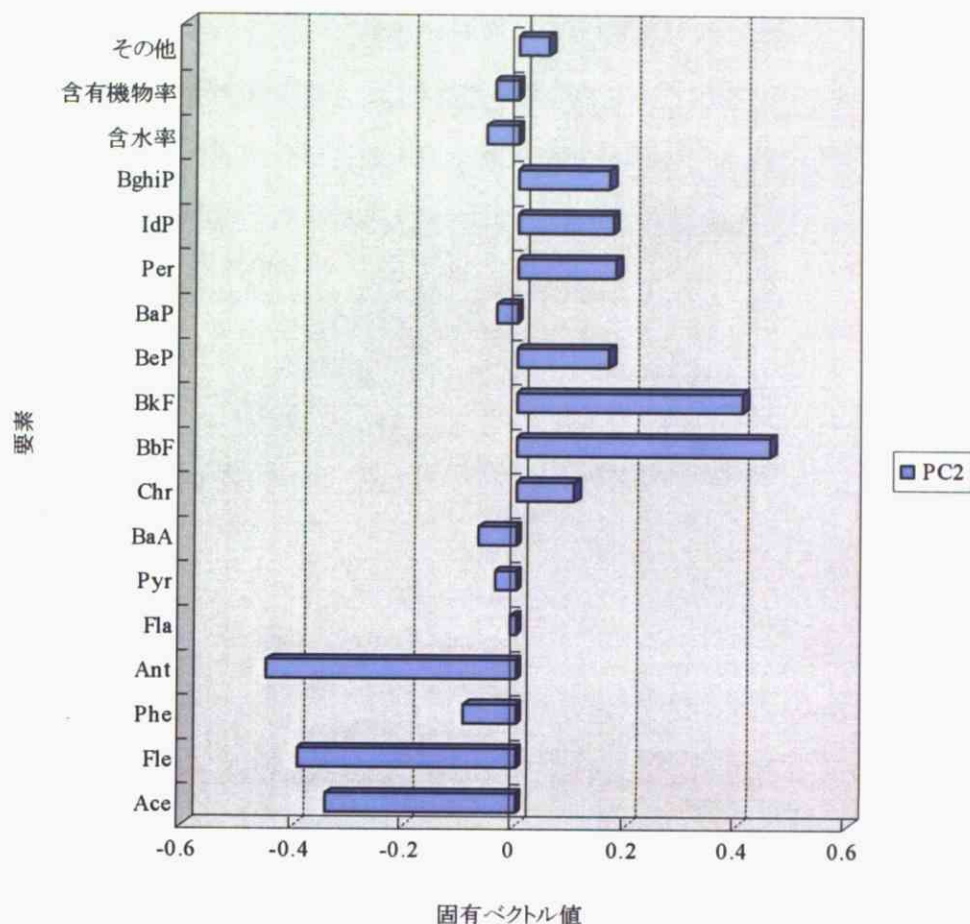


Figure 7.2 第2主成分の固有ベクトル値

ここで再び Figure 7.1 を見ると、第2主成分がマイナスに評価されているのは大津川、大堀川の下流から河口にかけての地域や手賀沼上流域を中心とした地域であり、プラスに評価されているのは手賀沼下流域を中心とした地域であることが分かる。すなわち、手賀沼の集水域からは低分子量の PAHs が比較的多く流入しており、それが河口周辺の有機物が吸着しやすい底質に吸着している可能性が示唆される。

7.4.3. PAHs 発生源の推定

以上の解析をまとめると、7.4.1 節の異性体比による推定では PAHs の主な発生源は燃焼起源であることが考えられ、7.4.2 節の主成分分析による解析では手賀沼集水域から流入している PAHs は低分子量のものが比較的多く存在することが示唆された。また、Figure 5.6 より、低分子量の PAHs の中で高い組成を占めているのは Phe であることが確認できる。こ

これらの結果から、手賀沼中の PAHs の主要な発生源として Phe が多く含まれる自動車の排ガスが考えられる。しかし、既往の研究結果から、自動車の排ガス中には Ant がほとんど含まれていない。それにもかかわらず、異性体比による起源推定では Phe が Ant に比べて過度に存在していると、その発生源は石油起源と判断されてしまうという矛盾点が存在する。ともかく、本研究では Phe に対する Ant の割合も相応の値を示していたため、PAHs の主要な発生源として自動車の排ガスのほか、Ant を多く含む工場等のボイラーからの発生も見逃せない。

参考文献、参考資料

¹ Laiguo Chen et al., Contents and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in vegetable soils, *Chemosphere*, **2005** (ARTICLE IN PRESS)

² Daniel R. Oros, John R. M. Ross, Polycyclic aromatic hydrocarbons in bivalves from the San Francisco estuary: Spatial distributions, temporal trends, and sources (1993-2001), *Marine Environmental Research*, 60, 466-488, **2005**

³ Giuseppe De Luca et al., Nature, distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments of Olbia harbor (Northern Sardinia, Italy), *Marine Pollution Bulletin*, 50, 1223-1232, **2005**

⁴ 涌井良幸, 涌井貞美, 図解でわかる多変量解析, 日本実業出版社, **2001**

⁵ Michio Murakami et al., Size- and density-distributions and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road dust, *Chemosphere*, **2005** (ARTICLE IN PRESS)

⁶ Shelby E. Walker et al., Molecular and isotopic identification of PAH sources in a highly industrialized urban estuary, *Organic Geochemistry*, 36, 619-632, **2005**

⁷ The R Project for Statistical Computing (統計解析用フリーソフトのホームページ) , <http://www.r-project.org/>

第8章 環境保全対策法

8.1. 緒言

PAHs 汚染への環境保全対策というのは、わが国ではほとんど叫ばれないことである。しかし、1.2 節においても触れたように、PAHs は場所によってはダイオキシン類に匹敵する毒性を発揮することもあるため、その生態系への影響は無視できないものと考えられる。

ここでは PAHs の既往の分離・除去技術としてどのようなことが行われているかを紹介する。その後、本研究における結果を踏まえて、それらの技術がどのように適用されるのか、その可能性を検証していきたい。

8.2. 既存の PAHs 対策技術

8.2.1. 生物学的手法¹

いわゆるバイオレメディエーション法である。PAHs を分解する手法として主流なのは微生物を利用した嫌氣的消化法である。既往の研究によると、13 種類の PAHs について CSTR 中で 40 日間の嫌氣的消化を行い、その全ての PAHs について 50 %が分解された (Figure 8.1)。この分解率は、そのまま固体の減少率に直接リンクしていたということである。つまり、PAHs の生分解を制限しているのはバイオアベイラビリティ (生物学的利用能) ということになる。これは PAHs の汚泥中の有機物への吸着力が強いことによる。

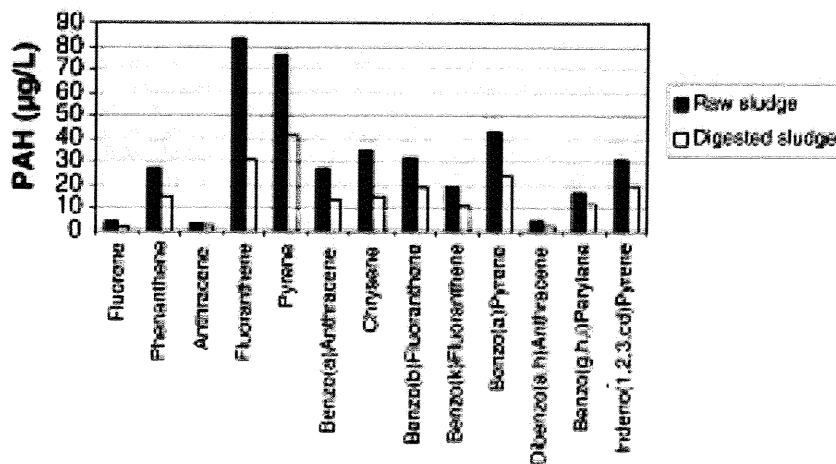


Figure 8.1 嫌氣的消化法による汚泥中 PAHs の減少

8.2.2. 化学的・物理化学的手法

8.2.2.1. オゾン処理法

Bernal-Martin らは、8.2.1 節で紹介した嫌氣的消化法とオゾン処理法を組み合わせ、PAHs の分解を試みている。これはオゾン処理を用いることによって汚泥の一部を酸化させ、汚泥中の特定の有機物を可溶化し、嫌氣性微生物が消化しやすいようにすることを目的としている。組み合わせの方法としては、嫌氣的消化法を用いて汚泥中の有機物を除去する際の前処理としてオゾン処理法を利用する方法と、後処理としてオゾン処理法を利用し、処理後の汚泥をリアクタに戻して再利用する方法の 2 種類が存在する。Goel らによれば、後者の方が有効であるとされている。

Bernal-Martin らは後者について、CSTR により 20 L の反応器中で 40 日間の滞留時間を設け、消化後の汚泥は容積 1 L のバッチ式反応容器に導入し、オゾン処理を行う実験を試みた。Figure 8.2 にその結果を示す。Pyrene をはじめ多くの物質について、嫌氣的消化法のみを行った場合の PAHs 残存量と比較して減少傾向が示されている。しかし、中にはオゾン処理を行ってもその濃度が減少しない物質もあり、何より汚泥 20 L に対して 40 日間という長い時間をかけて分解をおこなっているため、実際の現場における適用は極めて困難であると考えられる。

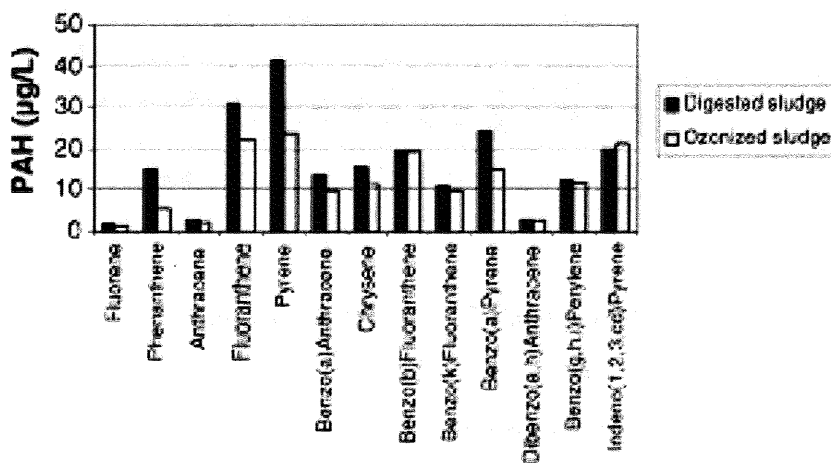


Figure 8.2 嫌氣的消化法にオゾン処理法を追加した時の PAHs の減少

8.2.2.2. 触媒酸化法²

Baldrian らは過酸化水素による PAHs の分解を、様々な触媒を用いて分解する実験を試みている。8-ヒドロキシキノリンなどで形成された不均一ポリマーと Co, Cu, Fe の金属類を組み合わせて触媒とし、温度 25℃、過酸化水素濃度 100 mM の条件下で 7 日間 PAHs の分解を行った。その結果、一部の触媒については Ant や BaP などの物質を 100 % 分解するという結果が得られた。8.2.2.1 節の「嫌氣的消化法+オゾン処理法」と比較して短期間の実験でより良い分解率が達成されていることになるが、本論文で扱われた PAHs の試料濃度は、いずれも 33 ppm (8.2.2.1 節の PAHs 試料濃度の約 1000 倍) であり、ppb レベルの実験系において同様の分解率が得られるかは分からない。

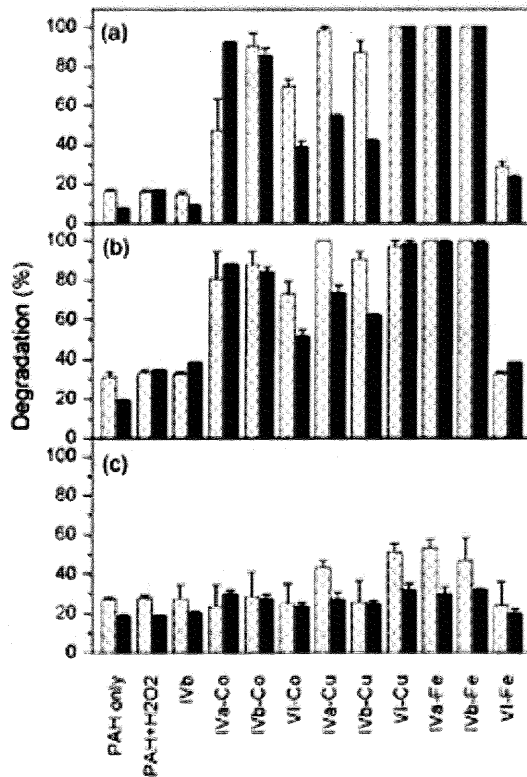


Figure 8.3 各触媒による PAHs の分解率

IVa などの記号は用いられたポリマーの種類 (文献参照)、

ハイフンの後に続くのが組み合わせられた金属

8.2.2.3. その他

その他の化学的・物理化学的手法としてはγ放射線分解、紫外線、超音波処理などが挙げられるが、これらはいずれも運営費が高コストだったり特別な装置が必要だったり、実用化に制限が出るといわれている。

8.3. 本研究における環境保全対策

本章では既往の研究による PAHs 分解・除去技術の一部を紹介してきた。しかし、これらの浄化技術を、例えば直接河川に設置するなどというのは実際的でなく、河川の流量の観点からも難しいと考えられる。そこで、本研究では PAHs に対する環境保全に向けて、分解・除去とは異なる別のアプローチを考察した。

第 4 章や第 5 章で行った重量測定の結果より、含水率が低い底質は含有機物率も低い傾向にあること、また、それらの底質が砂状であることが分かった。既往の研究によれば、粒径の大小や密度の大小により、PAHs の吸着に差が見られることが明らかとなっている³ (Figure 8.4 参照)。そこで、この砂状の底質と泥状の底質に着目し、それぞれの密度を測定することにした。測定した底質は、泥状の底質が地点④（手賀大橋前）であり、砂状の底質が地点④（大津川中流）である。密度の測定方法は、公式なものに準じた方法ではないと思われるが、以下の方法を用いた。

実験・解析方法

- ① メスシリンダー中に適当量の底質を投入し、適当量の水を加え、全体の体積を測定した。
- ② 中身を蒸発皿に移し（このとき、一定体積の水を測っておき、それを用いてゆすぎながら移した）、その重量を電子天秤にて測定した。
- ③ 蒸発皿を電気炉に入れ、100℃で 24 時間放置し、底質を乾燥させた。
- ④ ③により得られた底質について、その重量を電子天秤にて測定した。
- ⑤ 水の密度を 1 g/cm^3 とし、蒸発した水の重量分だけ①で測定した体積の値から差し引くことで、乾燥させた底質の体積を算出した。
- ⑥ $(\text{乾燥した底質の重量}) / (\text{乾燥した底質の体積})$ の値を、その底質の密度とした。

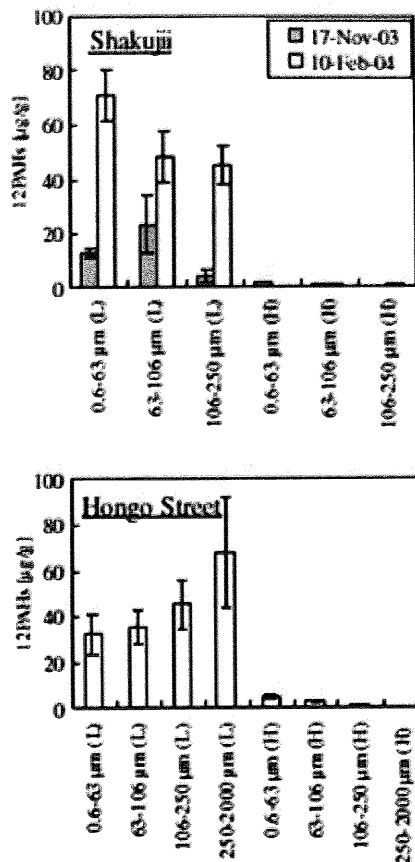


Figure 8.4 粒子密度による PAHs 吸着量の違い (石神井、本郷通り)

横軸の数字は粒径、(L)は密度 1.7g/cm^3 以下、(H)は密度 1.7g/cm^3 以上。

密度が高い粒子には、PAHs はほとんど吸着していない。

結果

上記の方法により算出された底質の密度を Table 8.1 に示す。

Table 8.1 底質の密度測定結果

	泥重量 [g]	泥体積 [cm ³]	密度 [g/cm ³]
砂状底質	6.37	2.97	2.14
泥状底質	4.38	3.00	1.46

砂状底質の密度は泥状底質の密度と比較して高いことが分かった。本研究の PAHs 定量結果 (Figure 5.5 参照) において、砂状底質部分の PAHs 濃度が低かったことは、Figure 8.4 の研究結果と一致している。そのため、手賀沼における PAHs の環境保全対策としては、特に手賀沼上流域において現在実施している浚渫工事よりも、粒径の大きい (密度の高い) 底質への転換が有効であることが示唆される。

参考文献

¹ A. Bernal-Martinez, et al., Combining anaerobic digestion and ozonation to remove PAH from urban sludge, *Process Biochemistry*, 40, 3244-3250, **2005**

² Petr Baldrian, et al., Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by hydrogen peroxide catalyzed by heterogeneous polymeric metal chelates, *Applied Catalysis B: Environmental*, 59, 267-274, **2005**

³ Michio Murakami, et al., Size- and density-distributions and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road dust, *Chemosphere*, **2005** (ARTICLE IN PRESS)

第9章 結言

9.1. 結言

本研究では手賀沼及びその集水域の底質を対象に、PAHs の汚染調査を行った。その結果、手賀沼上流域を中心に、主に低分子量の PAHs による生体への影響が懸念された。総合的な PAHs 量は 1006 ~ 9099 ng/g-dw の間で推移し、ERM 値を大幅に下回っているため、T-PAHs 量の観点からは、生体への影響はそれほど深刻なものではないと考えられるが、Phe 等、一部の低分子量の物質に関しては ERM 値をも上回っている地点があり、地域生態系へ深刻な影響を及ぼしている可能性もある。ただし、留意しておかなければならないのは、本研究で用いている GC-FID はその装置の特性上、同じ retention time で検出される異なる物質を識別することができないため、特に PAHs 以外にも多種多様な物質のピークが出現する低分子量側の PAHs については過大評価されている可能性があることである。

また、発生源解析の結果、手賀沼集水域における PAHs の発生源はほぼ燃焼起源であることが確認され、主要な発生源としては、Phe を多く含む自動車排ガスが挙げられた。主成分分析の結果からは、大堀川と大津川の発生源にも若干の相違点の確認され、手賀沼西部（大堀川近辺）に位置する工場や発電所からの PAHs 発生の影響も考えられる。

PAHs の主要な発生源が自動車の排ガスであると推定される以上、PAHs による環境汚染の対策として、発生源への直接の対策というのは極めて難しい。そこで、本研究では重量測定結果を踏まえ、底質の粒径による吸着量の差異に着目し、底質の密度測定を行った。その結果、有機物の吸着量が少ない地点の底質の密度は高く、吸着量が多い地点の底質の密度は低い結果となった。既往の研究と総合して考えると、保全対策としては密度の高い底質、つまり本研究では粒径の大きい底質への転換が、特に汚染された手賀沼上流域への対策として有効であると考えられる。

9.2. 今後の展望

PAHs に関する研究は、その環境基準値が与えられていないほど世界的にもまだまだ進んでおらず、日本に関していえばさらに遅れているといえる。本研究ではケース・スタディとして、手賀沼及びその集水域における PAHs の挙動を調査し、その生体影響や発生源の推定を行ったが、生体影響の評価にはその環境基準値が求められ、発生源解析には各汚染源についてのプロフィール（組成分布）が必要となる。しかし、その両方について確立した

指標が与えられていないのが現状である。

今後 PAHs による汚染評価を行う上で重要となるのは、生体影響評価に関していえば毒性試験に基づいた環境基準値の確立であり、発生源解析に関していえば各汚染源から発生する PAHs の詳細なプロファイルデータの取得である。特に日本では、後者の PAHs プロファイルに関するデータが不足しているため、日本の PAHs 発生源に関するケース・スタディが重要となってくると考えられる。

謝辞

研究室のゼミにて適切なご指導をいただいた影本浩教授、阿久津好明助教授に深く感謝いたします。また、日常生活面等においてもご相談に乗っていただいた多部田茂助教授に深く感謝いたします。

本研究を始めるきっかけとして、お忙しい中時間をいただき PAHs の測定実習を行っていただいたほか、本研究の方向性について度々メール等でご指導いただいた信州大学・山地水環境教育研究センターの宮原裕一助教授、池中良徳さんに深く感謝いたします。

研究室で日常生活に活気を与えてくれた先輩方、共に研究や就職活動、スポーツ等を通して交流を深め、切磋琢磨した同期の皆、若干頼りない先輩を最後まで温かく見守ってくれた後輩の皆に深く感謝いたします。中でも、1年間の実験室生活において適切なご指導をいただいた瀬尾美智子さん、私が実験を始めるにあたって、忙しい時期であったにもかかわらず装置の使い方等のご指導をいただいた廣江慶一さん、手賀沼集水域底質サンプリングの際に車を出していただき、作業の円滑化にご協力いただいた安藤明さん、そして、真冬の寒波が襲来する中、5時間に渡って手漕ぎボートでの本手賀沼底質サンプリングにご協力いただいた森永建司さんには改めて感謝申し上げます。

また、標準溶液の濃度チェックのため HPLC-FLD による測定にご協力いただいた吉永研究室の鈴木香織さん、霞ヶ浦の底質サンプルをご提供いただいた徳永研究室の徳永朋祥助教授、木村ゆきさんに深く感謝いたします。

そのほか、手賀沼の浚渫工事についてお話をいただき、貴重な底質サンプルをご提供いただいた千葉県県土整備部・柏整備事務所建設課の皆様、研究の方向が定まらなかった時期に、研究室訪問に親身に応じていただいた名古屋大学地球水循環研究センターの方々、そして富山大学理学部の方々に深く感謝いたします。

最後になりましたが、自分の取るべき進路について幾度となく悩んだ私を支え、最後には常に私の意志を尊重してくれた両親には本当に感謝しております。ありがとうございました。