

## 山口県内における多環芳香族炭化水素類の濃度分布

山口県環境保健センター  
下尾和歌子・下濃義弘・田中克正

Polycyclic aromatic hydrocarbons distribution in Yamaguchi Prefecture

Wakako SHITAO・Yoshihiro SHIMONO・Katsumasa TANAKA  
Yamaguchi Prefectural Institute of Public Health and Environment

### はじめに

多環芳香族炭化水素類 (PAHs) はベンゼン環を 2 環以上有する化合物の総称であり, その中には発ガン性や変異原性を引き起こす物質も多く, 最近では内分泌攪乱作用を示すことを疑われている. なかでも, ベンゾ [a] ピレンは IARC (国際ガン研究機関) による発ガン性評価は 1 (人に対する発ガン性が認められる) と発ガン性が強く<sup>1)</sup>, 残留性有機汚染物質 (POPs) の候補物質にもなっていることから, 環境省をはじめ各調査研究機関の対象物質になることが多い. 一方, ベンゼン環の数が少ない PAHs は毒性が低く, 特にナフタレン等は防虫剤, 合成樹脂, 有機顔料などに広く利用されている.

PAHs の大部分は, 有機物の不完全燃焼により非意図的に生成するため, 環境中に広く分布している. これらの物質は, 環境中で様々な挙動を示すが, 主に大気中へ放出された後, 分解性の低いベンゼン環 4 環以上の PAHs は大気降下, 降雨による路面の洗浄など様々な経路で水環境に流入し, 最終的には底質や土壌中に移行・堆積する. 強い疎水性を有するため, 環境水中の濃度は比較的低い, 最終的な蓄積場所である底質中の PAHs は高濃度を示す場合があるため, 底生生物への影響も懸念される.

環境省では, 内分泌攪乱作用を有すると疑われる化学物質について, 微量でも有害影響が懸念されたため, 平成 10 年度から全国調査を行っている. 山口県においてもそれをフォローアップする目的で, 平成 12 年度から県下全域の大気・水質・底質及び水生生物における実態調査を行っており, その調査対象物質にベンゾ [a] ピレンが含まれている. また, 平成 9 年度から「有害大気汚染物質モニタリング調査」においても「優先取組物質」であるベンゾ [a] ピレンの測定を毎月 1 回行っている.

これまでの測定結果から, 湖沼, 特に海域における底

質中のベンゾ [a] ピレンの濃度が上昇傾向にあるという他県とは異なる挙動が見られたことから, その原因及び影響を究明する情報を得るため, 17 種の PAHs の分析を行い, 濃度分布, 影響評価及び起源推定を検討した.

### 実験方法

#### 1 試料採取及び調査地点

平成 20 年度の試料採取は 8 月～11 月に実施し, 調査地点は水質及び底質が河川 6 地点, 湖沼 7 地点, 海域 6 地点の計 19 地点, 水生生物は海域 5 地点とした (図 1). 水生生物はボラを使用した.

#### 2 分析対象物質

EPA (アメリカ環境保護局) が環境汚染物質の優先取組対象として指定した 16 種に Benzo [j] fluoranthene (BjF) を加えた 17 種の PAHs を分析対象とした (図 2).

#### 3 分析方法

PAHs の分析は, 「要調査項目等調査マニュアル」<sup>2)</sup> に準じて行った.

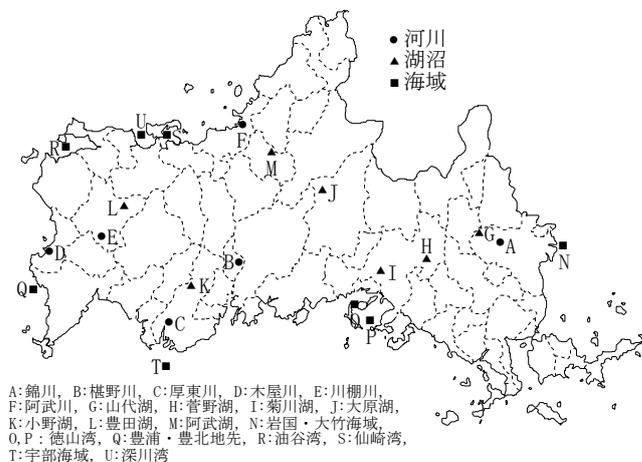


図 1 調査地点

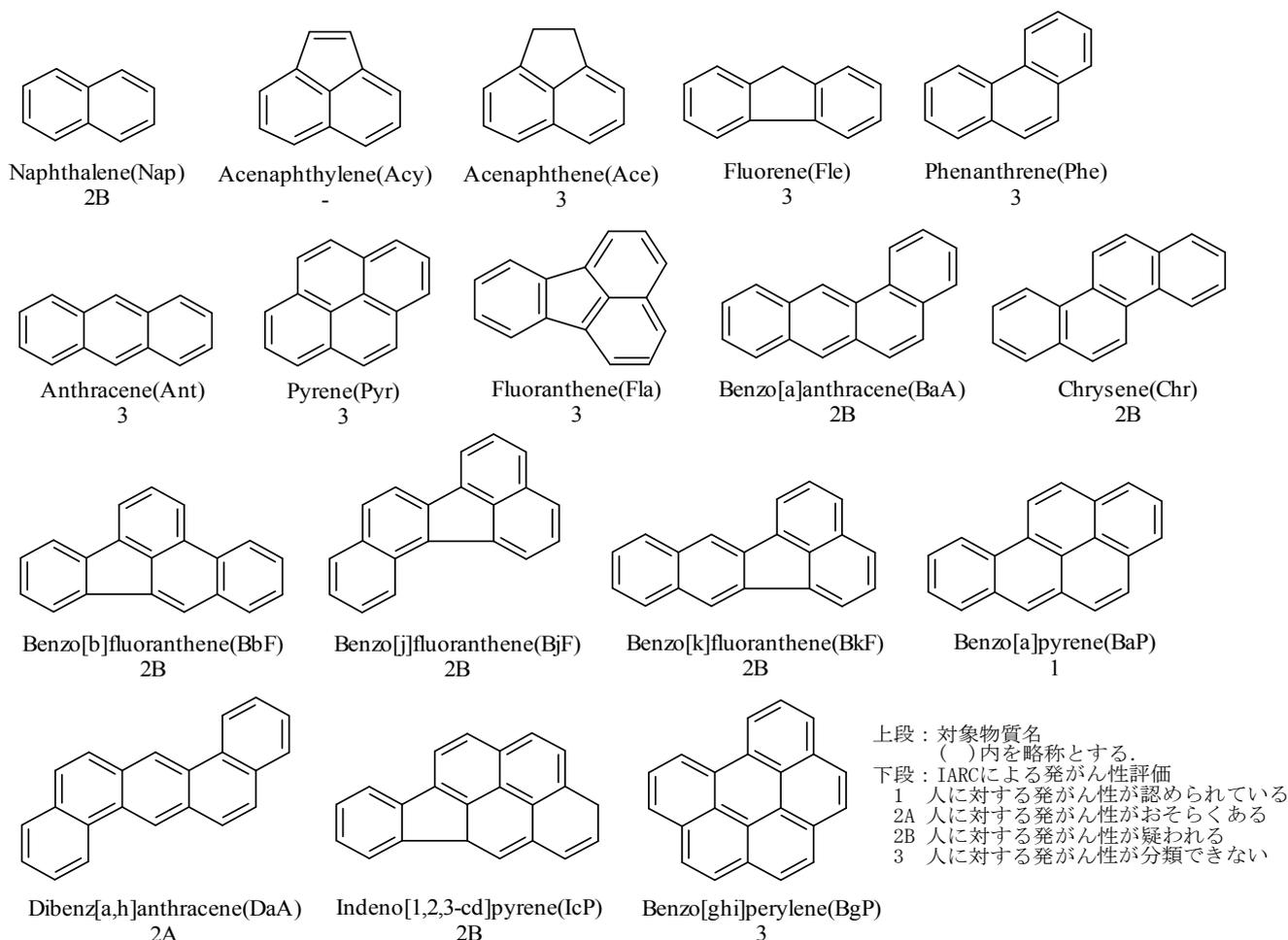


図 2 分析対象物質

試料にサロゲート物質として、ナフタレン-d<sub>8</sub>、フェナンスレン-d<sub>10</sub>、クリセン-d<sub>12</sub>、ピレン-d<sub>10</sub>、ベンゾ[a]ピレン-d<sub>12</sub>を添加し、前処理後、GC/MS (Agilent 6890N/5973inert)を用いて定量した。分析カラムはDB-5MS (30m×0.25mm, 0.25 μm)を使用し、条件はカラム温度 50℃ (1分)-20℃/分-180℃-5℃/分-300℃-10℃/分-320℃ (1分)、注入口温度 250℃、注入法スプリットレス法 (1分)、1 μL 注入、キャリアガス ヘリウム、平均線速度 36cm/秒、インターフェース温度 240℃、イオン化法 EI 法、イオン源温度 250℃、検出モード SIM とした。

なお、BbF、BjF 及び BkF はクロマトグラム上で完全に分離できないため、3 物質の面積値を合計し、BF として定量した。

## 結果及び考察

### 1 ベンゾ[a]ピレンの経年変化

前述のように、生成した PAHs は主に大気中に放出され

るため、大気中の PAHs 濃度は水系の濃度を把握する上で重要となる。大気中の BaP については、大気安定性の変化、蒸気圧の変化、紫外線分解などから、春夏期に低く、秋冬期に高い季節変動がよく知られている<sup>3)</sup>。そのため、大気中の BaP 濃度推移については、年平均値のデータを使用している「有害大気汚染物質モニタリング調査」の結果を参考とした。岩国市、周南市及び宇部市の 3 地点における平成 10~19 年度の測定結果では、いずれの地点も BaP 濃度は低下傾向にある (図 3)<sup>4)</sup>。環境省による「平成 19 年度地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果」においても、BaP は経年的に見ると低下傾向であり<sup>5)</sup>、全国的にみても大気中の濃度は低下傾向であると言える。これは、「大気汚染防止法」の大幅な改正により、ばい煙、有害大気汚染物質及び自動車排出ガス対策などが進んだ結果、大気汚染物質の排出量が削減された効果が現れていると考えられる。

水系については、環境ホルモン環境実態調査の結果が

ら、これまで水質(河川水・湖沼水・海水)からBaPは検出されておらず(定量下限値:  $0.01 \mu\text{g/L}$ ), 水生生物(ボラ)についても検出されたことはない(定量下限値:  $1 \mu\text{g/kg}$ )<sup>6)</sup>. それに対して、底質からは継続的に検出されており(定量下限値:  $1 \mu\text{g/kg}$ ), 河川底質については一定の傾向が見られないが(図4), 湖沼, 特に海域の底質についてはわずかに上昇傾向が見られる(図5, 図6).

一般に5環以上のPAHsは主に浮遊粉じんなどの粒子状物質に吸着した状態で存在する上に<sup>7)</sup>, BaPのLog Kow(オクタノール/水分配係数)は $5.97 \sim 6.20$ <sup>8)</sup>と強い疎水性を有するため, 水環境に流入した後も水には溶解せず, 底質に堆積すると考えられる. しかし, 水生生物への影響は現在のところ現れていない.

底質の採取は, 河川については直接採取, 湖沼・海域については, エクマンバージ採泥器を使用しており, 表層から10~15cmの底質は攪拌により均一化されるため, 短期間での経年変化とするにはさらにデータを蓄積が必要ではあるが, 同様の調査を行っている他県では, 底質のBaP濃度は横ばいあるいは低下傾向にあり<sup>9-10)</sup>, 大気濃度低下が水環境にも反映されている結果となっていることから, 他県と挙動が異なる県内の濃度推移を今後も把握する必要がある.

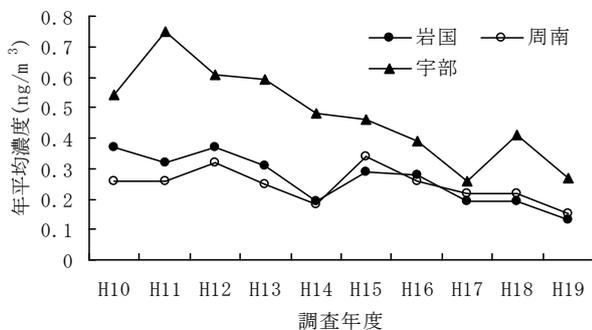


図3 BaP濃度の経年変化(大気)

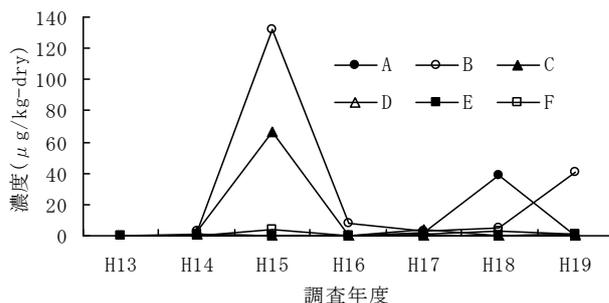


図4 BaP濃度の経年変化(河川底質)

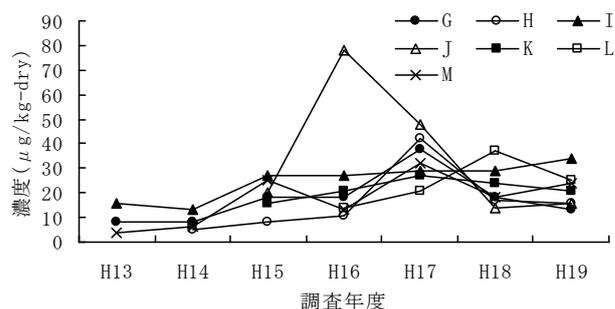


図5 BaP濃度の経年変化(湖沼底質)

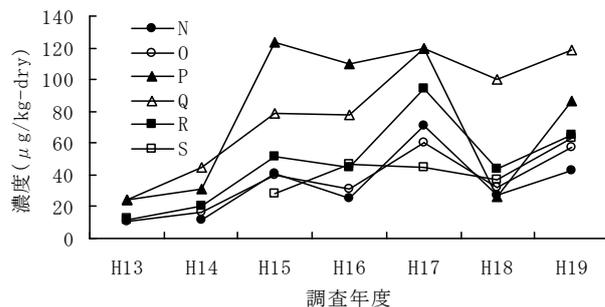


図6 BaP濃度の経年変化(海域底質)

## 2 PAHsの濃度分布

平成20年度の試料について, PAHs17種を分析した結果, 水質は19地点中11地点, 底質は全地点, 水生生物は5地点中2地点でいずれかのPAHsが検出された(図7, 図8, 図9). 底質は多くの地点で17物質が検出されていたが, 水質と水生生物については, 5環以上の物質は検出されず, 水生生物のAceを除く同一の物質が水質から検出された. このことから, 水生生物のPAHsは底質より水質からの影響を受けていることが示唆された. 底質については, 前述したように粒子状物質に吸着した5環以上のPAHsが堆積したため, 幅広い組成であったと考えられる.

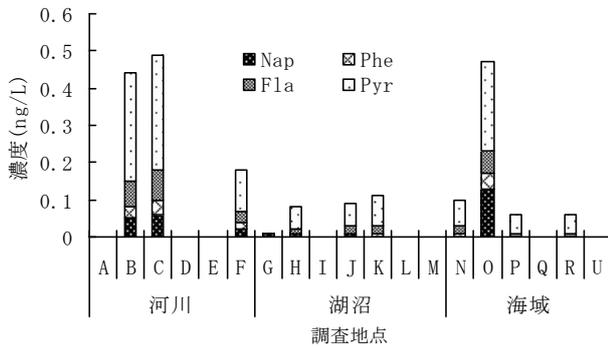


図 7 PAHs検出状況 (水質)

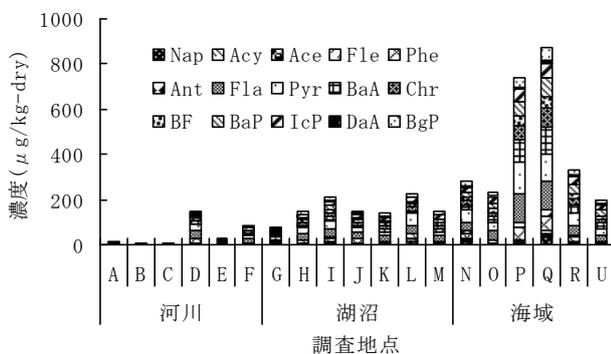


図 8 PAHs検出状況 (底質)

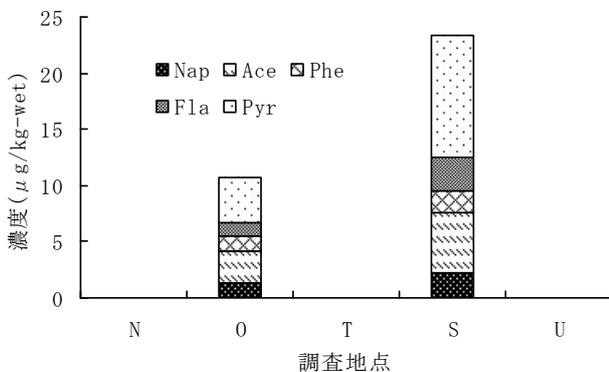


図 9 PAHs検出状況 (水生生物)

### 3 底生生物への影響評価

PAHs 類は、米国や欧州等において、底泥汚染の代表的物質として考えられており、底生生物への影響評価として、米国 NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) により経験的に定められた ERL (生物学的悪影響が 10%の確率で発生する濃度) 及び ERM (生物学的悪影響が 50%の確率で発生する濃度) を使用した<sup>11)</sup>。代表地点として、測定地点のうち PAHs が高濃度で検出された海域の底質 P 及び Q 地点の濃度を ERL, ERM 値と比較

した結果、今回高濃度の PAHs が検出された地点は ERL を下回っており、現段階で底質の PAHs が底生生物に影響を与えている可能性は低い(表 2)。その他の地点についても、各物質について ERL を上回る濃度は検出されていない。

表 2 ERL, ERM との比較

物質名	P	Q	ERL	ERM
Nap	6	34	160	2100
Acy	ND	7	44	640
Ace	8	8	16	500
Fle	3	11	19	540
Phe	60	65	240	1500
Ant	19	26	85.3	1100
Pyr	140	121	665	2600
Fla	128	126	600	5100
BaA	96	117	261	1600
Chr	67	84	384	2800
BaP	66	88	430	1600
DaA	12	15	63.4	260

単位:  $\mu\text{g}/\text{kg-dry}$

### 4 異性体比による起源推定

これまでに様々な PAHs 発生源の異性体比が調査されており、環境試料と比較することで、その起源推定を行う手法が報告されている<sup>12-13)</sup>。今回得られた底質の PAHs の異性体比のうち、Ant/Ant+Phe, BaA/BaA+Chr, IcP/IcP+BgP を Fla/Fla+Pyr に対してプロットし、既報<sup>12-13)</sup>の発生源データと比較した(図 10)。その結果、3 環(Ant/Ant+Phe)の PAHs のうち約 20%が石油由来、約 80%が燃焼由来を示し、4 環 (BaA/BaA+C 及び Fla/Fla+Pyr) の約 0~10%が石油由来、その他燃焼由来のうち、バイオマス・石炭由来が約 47%、石油燃焼由来が約 42%を、6 環 (IcP/IcP+BgP) の 100%がバイオマス・石炭燃焼由来を示したことから、今回分析した県内底質の PAHs の発生源は主に燃焼由来(原油、ガソリン、灯油、軽油、バイオマスなど)であることが示唆された(図 10, 図 11)。3 環, 4 環の PAHs が若干石油由来を示したのは、路面から洗い出されたアルファルトの流入や工業製品として利用されているものの影響が考えられる。

水質、水生生物については、検出率が低く、低濃度のため情報量が少ないが、限られた地点で Fla/Fla+Pyr の値が得られた。水質 19 地点中 10 地点で Fla/Fla+Pyr の値が得られ、その範囲は 0.14-0.25、水生生物 5 地点中 2 地点で得られ、0.21, 0.23 であった。これは、水質及び水生生物中の PAHs は石油由来であることを示しており、Fla/Fla+Pyr 値の大部分が 0.4 以上(燃焼由来)であった底質とは明らかに異なる傾向を示した。

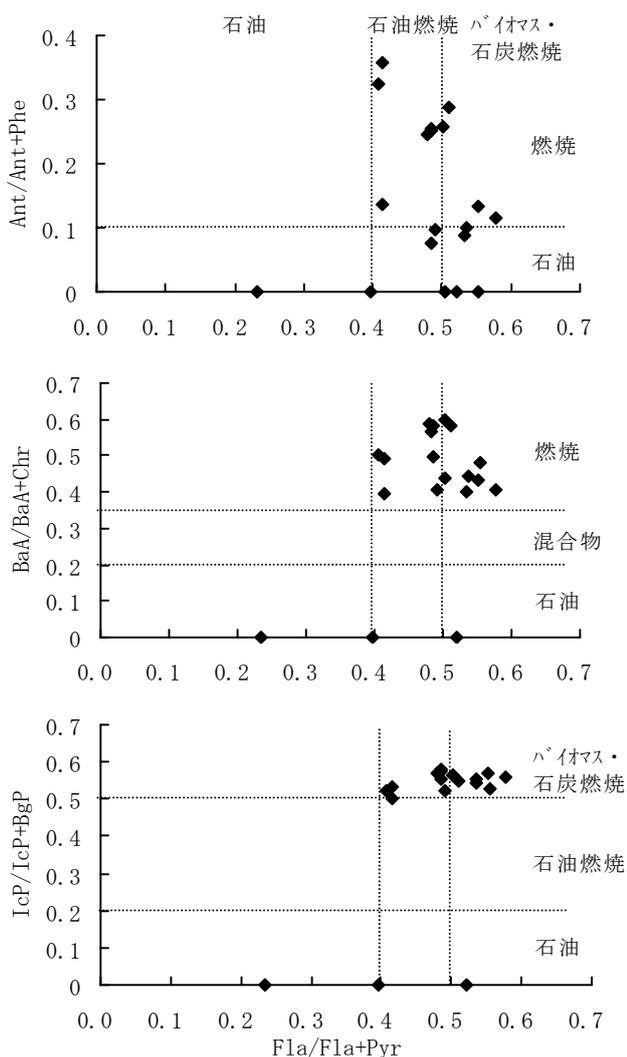


図10 PAHs異性体比による起源推定

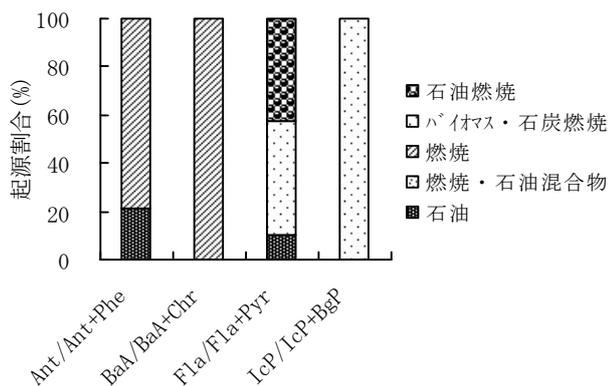


図11 異性体比別の起源推定

### まとめ

近年のBaP濃度推移は、大気は低下傾向、水質及び水生生物はこれまで不検出であるが、特に湖沼及び海域の底質は近年、他県にない上昇傾向が見られる。

県内の河川、湖沼、海域において、水質、底質及び水生生物中の17種のPAHs濃度を調査した結果、水質と水生生物は検出率・濃度レベルは低く、環数の少ないPAHsによるほぼ同様の組成であり、水生生物は底質より水質の影響を受けていることが示唆された。それに対して、底質は検出率・濃度レベルが高く、幅広い組成を示した。

NOAAによるガイドラインと比較すると、県内の底質中のPAHs濃度レベルでは底生生物に影響を与えている可能性は低いと考えられる。

PAHs異性体比による起源推定を行った結果、底質中のPAHsは大部分が燃焼由来であり、環数の多いPAHsほどその傾向が顕著であった。水質及び水生生物中のPAHsは石油由来であるという底質とは異なる傾向を示した。

### 参考文献

- 1) IARC: <http://monographs.iarc.fr/index.php>
- 2) 環境省環境管理局水環境部企画課：要調査項目等調査マニュアル，108-121(平成15年3月)。
- 3) 杉山英俊，齋藤剛：環境大気中における多環芳香族炭化水素の粒径別濃度分布と季節変動，神奈川県環境科学センター研究報告，**27**，70-76(2004)。
- 4) 山口県：平成11-20年版 山口県環境白書(2000-2009)。
- 5) 環境省：[http://www.env.go.jp/air/osen/monitoring/mon\\_h19/index.html](http://www.env.go.jp/air/osen/monitoring/mon_h19/index.html)
- 6) 山口県環境生活部：平成14-20年版 環境白書—参考資料集—(2003-2009)。
- 7) Arey, J., B. Zielinska, R. Atkinson and A.M. Winer, Polycyclic aromatic hydrocarbon and nitroarene concentrations in ambient air during a wintertime high-NOx episode in the Los Angeles Basin, *Atmos. Environ.*, **21**, 1437-1444(1987)。
- 8) 環境省環境保健部環境リスク評価室：化学物質の環境リスク評価第7巻，平成18年12月。
- 9) 西野貴裕，星純也，濱名健太郎，佐々木裕子：東京湾底質中の多環芳香族炭化水素の経年変化，東京都環境科学研究所年報，124-128(2004)。
- 10) 西野貴裕，山崎くみ子，大庭智弘，太田早苗，白石直也，工藤麻由，佐々木裕子：東京都内における内分泌かく乱化学物質の汚染実態，東京都環境科学研究所年報，151-157(2005)。

- 11) NOAA : Sediment Quality Guidelines developed for the National Status and Trends Program, <http://www.noaa.gov/>
- 12) Mark B. Yunker, Robie W. Macdonald, Roxanne Vingarzan, Reginald H. Mitchell, Darcy Goyette, Stephanie Sylvestre, PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratio as *Geochemistry*, **33**, 489-515(2002).
- 13) John R. M. Ross, Daniel R. Oros, Polycyclic aromatic hydrocarbons in the San Francisco Estuary water column: Sources, spatial distributions, and temporal trends(1993-2001), *Chemosphere*, **57**, 909-920(2004).

indicators of PAH source and composition, *Organic*