

資料

ボーリングコア試料中における多環芳香族炭化水素類濃度について

塚谷裕子, 馬場義輝, 志水信弘, 田中義人, 岩本真二, 中村又善, 池浦太荘

九州北部地域を流れる河川においてボーリング調査を実施し, その試料中の多環芳香族炭化水素類(PAHs)濃度の測定を行った. その結果, No.2の地点で高い値(ナフタレン19000 $\mu\text{g/g-dry soil}$ (深度0m), アセナフチレン2200 $\mu\text{g/g-dry soil}$ (深度1.5m) 他11物質)を示した. また, 今回調査した地点No.1とNo.2におけるPAHs13物質の組成比が類似していることから, 同一の発生源を持つ可能性が高いと考えられた. これら調査地点に隣接する化学工場からの排水は現在行われていないが, 過去にPAHsを含む排水が排出され, 底質に蓄積したものと推察された.

[キーワード: 多環芳香族炭化水素類(PAHs), 底質, 土壌, GC/MS]

1 はじめに

多環芳香族炭化水素類(PAHs)は石油, コールタールなどに含まれる副産物であり, 有機物の不完全燃焼により発生するため, 環境中に広く分布している¹⁻³⁾. また, これらの毒性についてはベンツ[a]ピレン等一部の物質に関しては発ガン性, 遺伝毒性など指摘されているものの, 芳香環の数が少ないPAHsは毒性が低く, 特にナフタレン等は合成樹脂, 防虫剤及び有機顔料などに広く利用されている⁴⁾.

PAHsのうち, 16種がアメリカの環境保護局(EPA)で有害汚染物質としてリストアップされており, オランダでは11種, カナダでは22種のPAHsに対して土壌基準項目が設定されているが, 国内において基準項目は設定されていない. また, PAHsによる汚染事例の報告は, 石油汚染事例に付随した報告はあるものの国内では少ない^{5, 6)}.

平成14年度から平成15年度にかけて, 福岡県では九州北部地域を流れる河川の川底ボーリング調査が実施された^{7, 8)}. その際, PAHs濃度について調査を行ったところ, 特に芳香環の数が少ないPAHsが確認されたため報告する. さらに, 測定地点の各深度におけるPAHs組成の比較検討を行ったので併せて報告する.

2 実験方法⁹⁾

ボーリングコア試料は, ボーリング調査が行われた3地点から採取した(図1). なお, 川底はコンクリート3面張りに施工されていた. 各地点から各々地表からの深さが様々な試料を, 3地点合計15試料採取した. すなわち, No.1では0, 0.6, 1, 1.5, 3, 6mの6試料で, No.2では0, 1, 1.5, 3mの4試料で, No.3では0, 1, 1.2, 1.5, 3mの5試料採取した. この試料各々を湿重量で約10gとり,

50mLの共栓付き三角フラスコに入れた. これに30mLのアセトンを加えよく混合した後, 10分間超音波抽出を行った. この抽出液の上澄みを取り, 硫酸ナトリウムにより脱水し, 100mL容メスフラスコにうつした. さらに残渣に20mLのアセトンを加え同様の操作を行い, さきの抽出液と合わせ, アセトンにより100mLに定容した. このアセトン溶液5mLに, 内部標準物質としてクリセン-d₁₂, アントラセン-d₁₀, ナフタレン-d₈, ペンタフルオロベンゼン-¹³C₆をそれぞれ2.5mg/L含有するアセトン溶液を1mL加え, 20%塩化ナトリウム水溶液で100mLに定容した. これ

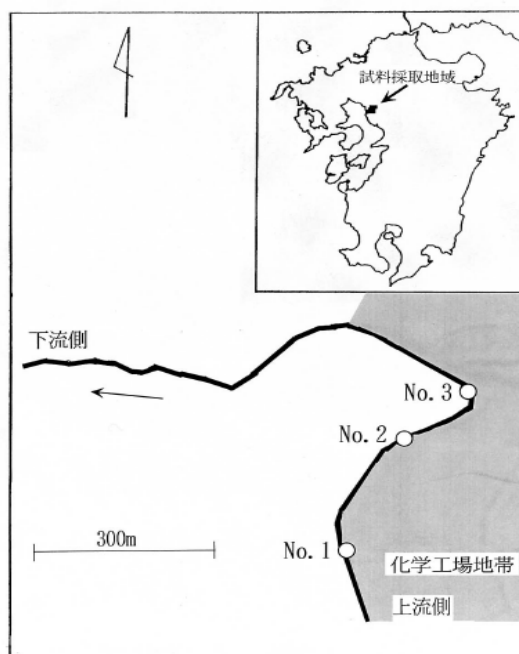


図1 ボーリングコア試料採取地点(No.1~3)

に1mLのヘキサンを加え、撹拌子をメスフラスコに入れ、10分間撹拌抽出を行い、静置後にヘキサン層をとった。セップパックプラスシリカカートリッジ（Waters社製）を10mLの1%アセトン/ヘキサン溶液で洗浄した後さきの抽出液を通し、10mLの1%アセトン/ヘキサン溶液で溶出した。この溶液を約0.5mLまで濃縮した後、ヘキサンで5mLに定容し、ガスクロマトグラフ質量分析計（以下GC/MS）に供する試料とした。なお、アセトン、ヘキサンは残留農薬試験・PCB試験用を用い、試薬は全て関東化学社製を用いた。分析項目は、ナフタレン、アセナフチレン、アセナフテン、フルオレン、フェナンスレン、アントラセン、フルオランテン、ピレン、ベンツ(a)アントラセン、クリセン、ベンツ(b,j,k)フルオランテン、ベンツ(a)ピレン、ベンツ(e)ピレンの13項目とした。装置及び分析条件は以下の通りである。

GC/MS：QP-5000（島津製作所製）

カラム：DB-1(J&W Scientific社製；内径0.25mm，長さ30m，膜厚0.25μm)

カラム温度：50（5分保持）→100（20 /min）→300（7.5 /min），300（15分保持）

注入口及び検出器温度：300

注入方法：スプリットレス

イオン化電圧：70eV

3 結果及び考察

ボーリングコア試料中のPAHs分析結果を表1に示す。また、今回測定したPAHsの濃度を各地点で深さ別に棒グラフに示す（図2）。

表1及び図2で示すとおり、特にNo.2で他地点よりも高い濃度が確認された。No.2では0mから3mにかけてナフタレン含有量が11000-19000 μg/g-dry soilで、アセナフチレンでは1000-2200 μg/g-dry soil、フェナンスレンで850-1900 μg/g-dry soilの濃度を示した。13種PAHs濃度合計値で比較すると、図2に示しているように、No.1はNo.2よりも低い濃度ではあるがPAHsが検出されており、13種PAHs濃度合計値は検出下限値未満から約4700 μg/g-dry soilであり、No.3では0.5-170 μg/g-dry soilであった。No.2では13種PAHs濃度合計値は約15000-25000 μg/g-dry soilを示し、3地点中最も高い濃度を示している。各測定地点におけるPAHs濃度合計値を100%としたときの、各地点におけるPAHs濃度組成を図3に示す。No.2のPAHs組成では、深さ0mから3mまでの全ての試料で、ナフタレン濃度がPAHs濃度全体に対して約75%程度を占めている。また、No.1では0mから1.5mにかけてナフタレンが全体の60-70%を占めており、3mでは全体の46%を占め、6mではPAHsは検出されていない。No.1とNo.2はPAHs濃度全体に対するナフタレン濃度の割合がほぼ同程度という共通点を持っていることから、同一の主要な発生源を持

表1 ボーリングコア試料中のPAHs濃度

単位：μg/g-dry soil

採取地点	No.1						No.2				No.3				
深さ	0m	0.6m	1m	1.5m	3m	6m	0 m	1 m	1.5 m	3 m	0m	1m	1.2m	1.5m	3m
ナフタレン	460	3400	780	260	660	<2.8	19000	12000	16000	11000	25	<2.8	3.5	<2.8	<2.8
アセナフチレン	32	200	46	16	240	<1.2	1600	1000	2200	1000	<1.2	<1.2	4.2	<1.2	<1.2
アセナフテン	39	170	35	13	67	<4.0	<4.0	<4.0	<4.0	<4.0	16	<4.0	34	<4.0	<4.0
フルオレン	45	190	40	15	130	<0.4	1500	880	510	700	19	0.9	9.2	<0.4	<0.4
フェナンスレン	110	460	120	40	200	<0.2	1900	850	1600	1400	53	2.6	43	0.5	0.3
アントラセン	22	97	23	8.2	40	<0.4	740	330	530	250	19	0.8	9.3	<0.4	<0.4
フルオランテン	21	85	21	8.7	46	<0.6	340	80	240	150	20	0.8	9.2	<0.6	<0.6
ピレン	7.6	36	8.7	1.5	18	<0.2	310	96	210	110	7.2	<0.2	1.6	<0.2	<0.2
ベンツ(a)アントラセン	3.6	27	3.5	1.4	7.5	<1.2	65	17	35	<1.2	5.5	<1.2	3.2	<1.2	<1.2
クリセン	4.8	32	4.6	<1.4	10	<1.4	60	16	34	<1.4	4.6	<1.4	1.7	<1.4	<1.4
ベンツ(b,j,k)フルオランテン	<3.2	<3.2	<3.2	<3.2	4.9	<3.2	<3.2	<3.2	<3.2	<3.2	<3.2	<3.2	<3.2	<3.2	1.2
ベンツ(e)ピレン	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	6.2	<0.8	8.4	<0.8	<0.8	<0.8	2.7	<0.8	<0.8	<0.8	2.2
ベンツ(a)ピレン	<1.2	<1.2	<1.2	<1.2	5.7	<1.2	22	<1.2	9.1	<1.2	3.0	<1.2	<1.2	<1.2	<1.2

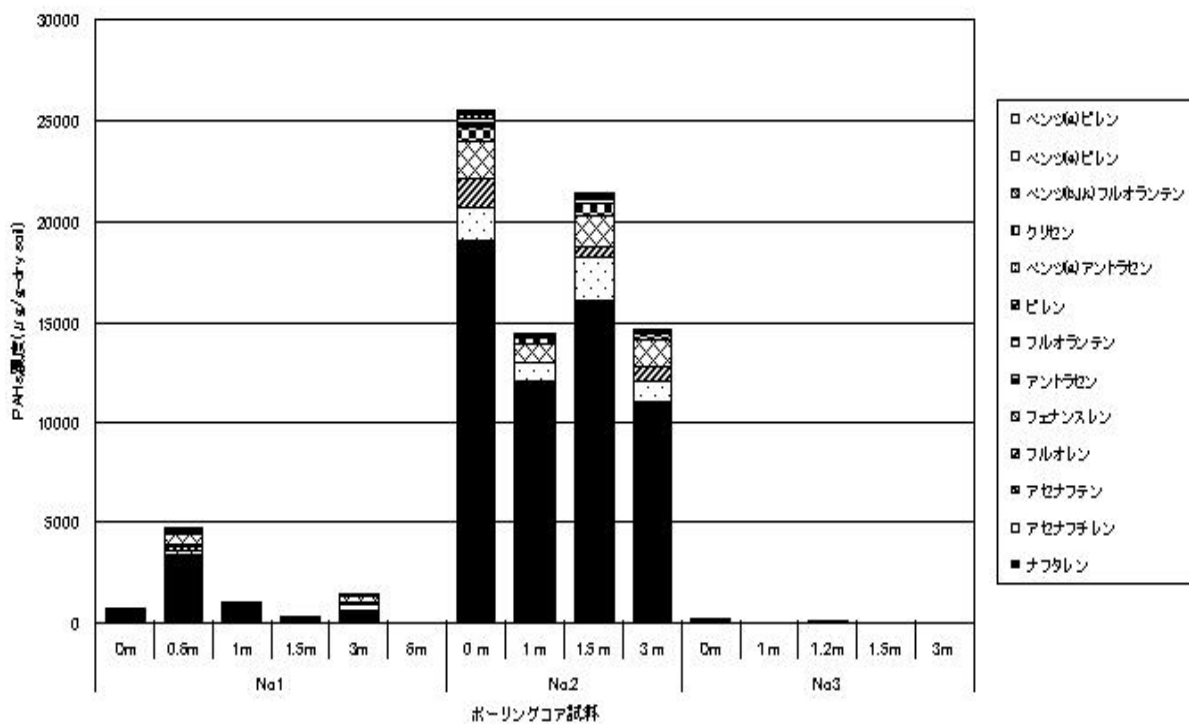


図2 試料中のPAHs13種含有量

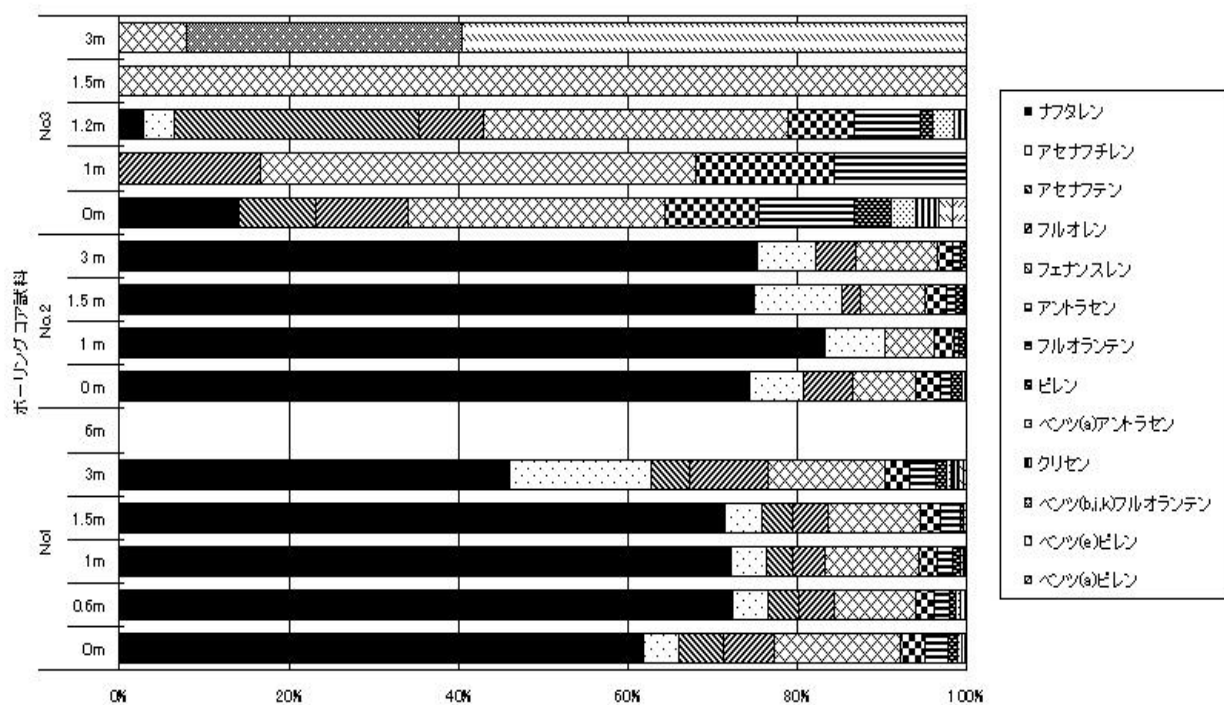


図3 各試料におけるPAHs組成比

つ可能性が高いと考えられた。一方、No.3はNo.1、No.2の組成とは異なった組成を示しているため、No.1、No.2

の発生源とは異なった発生源を持つかあるいはNo.1及びNo.2に影響を及ぼす主要ではない別の発生源がNo.3にも

寄与しているものと考えられる。今回測定しているPAHsのうちナフタレンを含む数種は、染料及び有機顔料などに使用されている物質である。またナフタレンは石炭を乾留したときに得られるコールタールを蒸留することにより得られるものであることが知られている。PAHs濃度が最も高く検出されたNo.2地点には染料工程を有する化学工場が隣接しており、さらに過去には石炭の乾留によるコークス生産が行われていたが、現在は化学工場から河川への排水は行われていない。以上の結果から、過去に工場からPAHsを含んだ排水が流され、底質に蓄積した状態でコンクリート3面張り施工をし、現在に至っているのではないかと推察された。

文献

- 1) 川田邦明ら：中小河川底質中の多環芳香族炭化水素の分布，衛生化学，34(3)，248-255，1988．
- 2) 竹田竜嗣ら：分析化学，Vol.53，No.9，1003-1008，2004．
- 3) 松下秀鶴ら：環境化学，Vol.8，No.1，63-70，1998．
- 4) 萩野景規，小栗一太監修：環境化学物質の代謝とその周辺，1-18，(財)日本公衆衛生学会，2003．
- 5) 早川和一ら：環境化学，Vol.7，No.3，545-552，1997．
- 6) 後藤純雄ら：環境化学，Vol.7，No.3，553-559，1997．
- 7) 第6回福岡県保健環境研究所成果発表会講演要旨集，福岡県保健環境研究所，2001．
- 8) 第9回福岡県保健環境研究所成果発表会講演要旨集，福岡県保健環境研究所，2004．
- 9) 平成10年度化学物質分析法開発調査報告書(その2) 環境庁環境保健部環境安全課，2000．