

木崎湖における多環芳香族炭化水素類の動態に関する研究

宮原 裕一・亀山 智美・山本 雅道

信州大学 山岳科学研究所

Environmental fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in Lake Kizaki

Yuichi MIYABARA, Tomomi KAMEYAMA, Masamichi YAMAMOTO

Institute of Mountain Science, Shinshu University

キーワード: 木崎湖, 多環芳香族炭化水素類

Keywords: Lake Kizaki, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)

1. はじめに

多環芳香族炭化水素類(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon: PAHs)とは、複数のベンゼン環が縮合している有機化合物の総称である。PAHsの中には、発癌性、催奇形性、変異原性といった有害性を持つものも存在し(Kim *et al.*, 2013)、アメリカの環境保護庁は、有害とされる16種のPAHsを規制の対象としている。PAHsの起源として、火山活動や堆積有機物の続成的変化(Meyers and Ishiwatari, 1993)、化石燃料の流出や燃焼(Müller *et al.*, 1977)、樹木の燃焼(Vila-Escale *et al.*, 2007)が挙げられ、コールタールやアスファルトなどの石炭・石油製品にも含まれている(Van Meter *et al.*, 2008; Garcia *et al.*, 2012)。

大気中へ放出されたPAHsはガス態で、あるいは微細な粒子に吸着し、気流によって広範囲に拡散・移動する(Kaupp and McLachlan, 1998; Yang *et al.*, 2007)。微細な粒子に吸着したPAHsはやがて沈降し、湖沼や海洋の堆積物に移行する。そのため、湖沼堆積物中のPAHsの濃度の変化から、PAHs汚染の経年変化を知ることができる。例えば半田・大田(1983)は、東京湾の堆積物中のPAHs濃度が1932年に当たる深度で浅く増加し、1969-1972年の堆積

層に当たる深度にて極大値を示し、以降減少傾向にあったこと、堆積物中のPAHs濃度の経年変化が東京都内市街地における大気中粒子濃度の経年変化と一致していたことを報告しており、その原因として化石燃料の消費量の急増や規制措置の施行による大気中粒子の放出量の減少を挙げている。1950年代後半から1970年代は日本全国で急速な経済成長が進んだ期間であり、都心部のみでなく周辺に大きな汚染源のない湖沼でもこの時期の堆積物にPAHs濃度の極大値が見られる。

門ら(2011)は、長野県仁科三湖(青木湖、中綱湖、木崎湖)にて採取された堆積物コアを分析した結果、青木湖と中綱湖では1950-1960年代に、木崎湖では1970年代に堆積したと見積もられる深度にてPAHs濃度の極大値が見られたことを報告している。これらの湖沼は隣接しているため、日本全域における大気汚染の影響は同時期に現れると考えられる。門ら(2011)は、仁科三湖でPAHsの極大値の出現に時間差が見られた原因のひとつとして、集水域からPAHsの移動や集積に時間差があった可能性を挙げており、PAHs汚染の評価には堆積物中の濃度のみならず、PAHsの堆積物への移行過程の解明も重要な課題である。

一方、諏訪湖では、植物プランクトンから高濃度の PAHs が検出されている（伊藤，2006；池中ら，2008）。また，陸上植物の葉による PAHs の取り込みも報告されている（山本ら，2004）。このことから，湖内での PAHs の動態には植物プランクトンや水草などの植物も大きく関与していると予想された。

そこで本研究では，木崎湖を対象とし，湖底への PAHs の移行に及ぼす植物の影響を明らかにするため，植物をはじめ，湖内外における PAHs の挙動に関与していると考えられる試料の分析や，湖内の PAHs フラックスの季節変化の調査を行なった。

2. 方法

2-1 調査地点

木崎湖は，長野県大町市の北部（東経 137 度 50 分，北緯 36 度 33 分，標高 764 m）に位置する仁科三湖のひとつである。木崎湖は中農具川によって上流の青木湖，中綱湖とつながっており，下農具川は木崎湖より流出後，高瀬川に至る。流入河川は中農具川と稲尾沢の 2 つで，流出河川は下農具川のみである（Fig. 1）。

2-2 分析試料

PAHs は微細な粉塵とともに直接乾性・湿性沈着した後，陸上および水中の様々な媒体を経由し湖底へ集積すると予想される。本研究では木崎湖を対象とし，大気浮遊粉塵，降水，陸上植物の葉，リター，土壌，流入河川および湖水中の懸濁物質，植物プランクトン，水草とその付着藻類，新生沈殿物，堆積物を採取した。これら試料は肉厚ガラスビンに移し， -20°C で凍結させた後，凍結乾燥を行なった。凍結乾燥後，陸上植物，水草，リター，土壌，新生沈殿物，堆積物は乳鉢ですりつぶして均一にした。なお，土壌はメッシュサイズ 2 mm の金属製のふるいを用い，事前に小石やゴミを取り除いた。

2-3 PAHs 分析

水中の懸濁物質は，ろ過に用いたフィルター

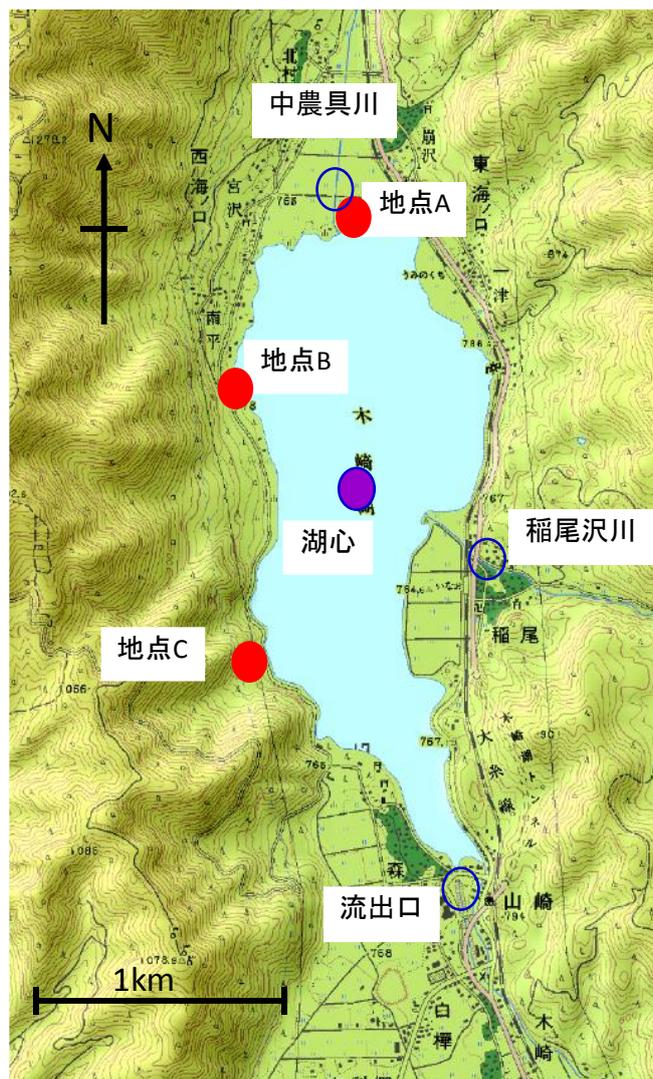


Fig.1 試料採取地点

ごとソックスレー抽出を行なった。抽出は，ヘキサン：アセトン（体積比 1：1）で 20 時間以上行い，抽出液を乾固させた後，残留物をメタノールでふた付き遠沈管に移した。その他の凍結乾燥した試料は，ふた付き遠沈管に秤量した。いずれの試料も，0.5M もしくは 1M の含水 KOH/メタノール溶液を添加し， 95°C の乾燥器中で 4 時間ケン化を行った。

ケン化された試料は，蒸留水とヘキサン：エーテル（体積比 9：1）で液-液抽出し，有機溶媒層を窒素乾固し，ヘキサンを 0.5 mL に溶解した。さらに，シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し，脂肪族炭化水素を含む画分(N1)，PAHs を含む画分(N2)，アルコールとステロールを含む画分(N3)の 3 つに分画した。N2 画分は窒素乾固にて溶媒をアセトニトリル

に置換し、分析時まで 4℃の暗所に保存した。

上記の操作によって得られた N2 分画に含まれる PAHs を、蛍光検出器を接続した高速液体クロマトグラフを用いて定量した。分析用カラムにはガードカラム付きの LC-PAH(5 μm, 25 cm×2.1 mm, SUPELCO SUPELCOSILTM) を用い、流量は 0.2 mL/min, カラムオープン温度は 45℃とし、移動相は水-アセトニトリルでグラジエント分析を行った。

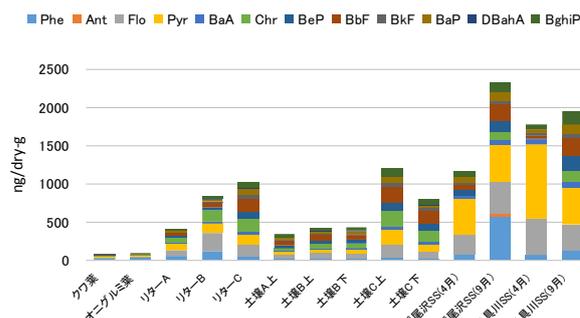


Fig. 2-1 陸上試料中PAHs濃度

2-4 炭素および窒素分析

試料中の炭素の安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) および窒素の安定同位体比 ($\delta^{15}\text{N}$) の測定を行なった。土壌と堆積物の試料は 5 mg ずつ、それ以外は 3 mg ずつ秤量しスズ箔に包み、元素分析計と質量分析計を用いて試料中の炭素および窒素の安定同位体比を測定した。あわせて炭素(C)および窒素(N)含有量から C/N 比の算出も行なった。

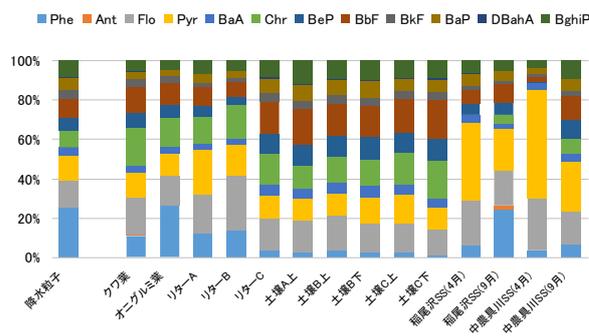


Fig. 2-2 陸上試料中PAHs組成

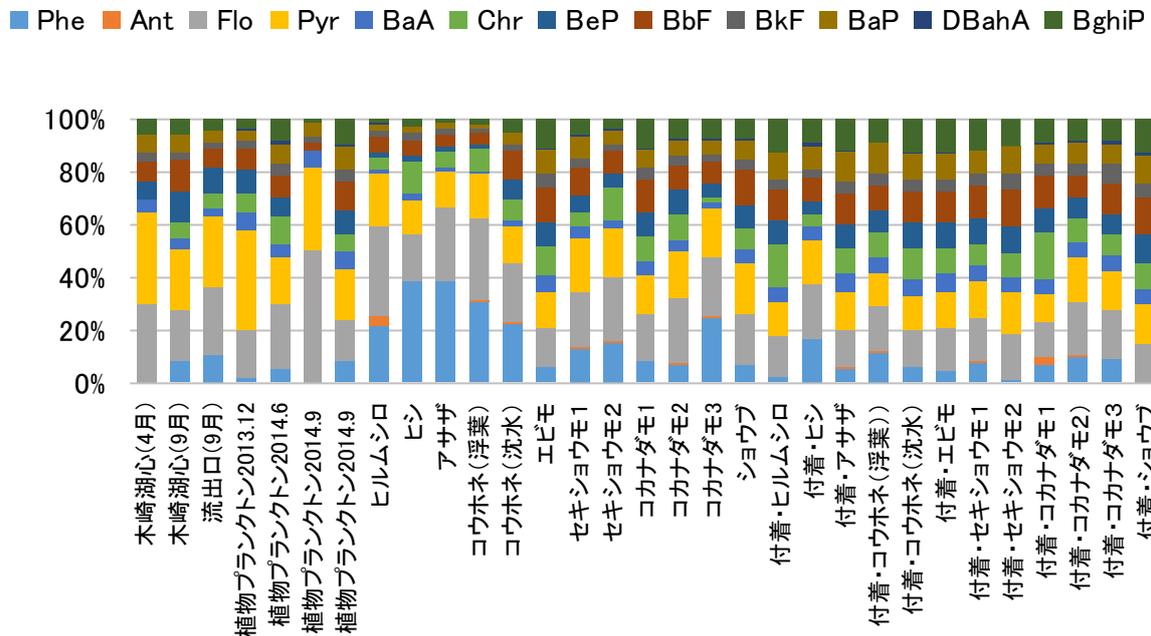
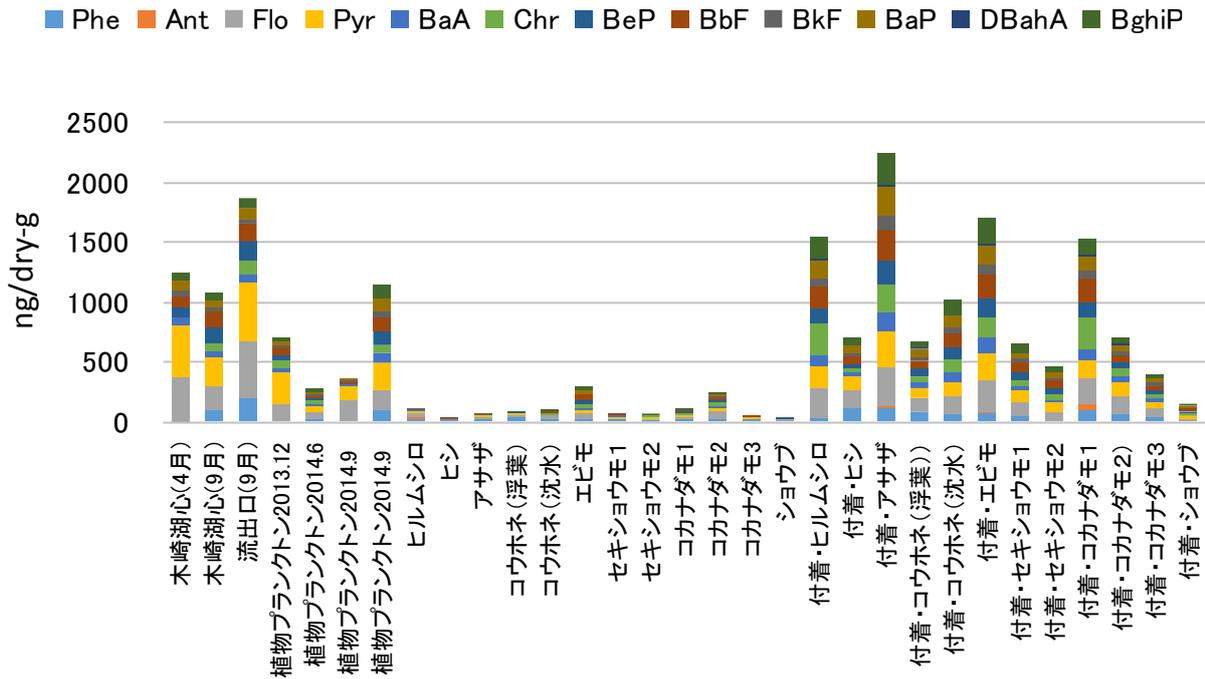
3. 結果および考察

3-1 PAHs 濃度と組成

PAHs の試料間での移行を見るため、各試料の PAHs 濃度と組成の比較を行った。まず、陸上試料の PAHs 濃度は、植物葉<リター≒土壌<流入河川 SS の順となっていた (Fig. 2-1)。この植物葉とリターの PAHs 濃度の差は、植物葉への PAHs 取り込みの樹種による違い、リターの有機物分解にともなう PAHs の濃縮、PAHs の乾性・湿性沈着による PAHs のリターへの蓄積が考えられたが、検体数が少ないことも合わせ現時点ではそのいずれとも言い難い。少なくとも、降水中粒子、植物葉、リターの PAHs 組成は類似しており (Fig. 2-2)、これら PAHs の起源は大気からの取り込みや沈着によるものと考えられた。リターと土壌を比較すると、3 環および 4 環の PAHs 濃度の違いが大きかった。これら環数の少ない PAHs は、生物利用性が高く微生物によって分解されやすいため (Juhász and Naidu, 2000)、リターと土壌で PAHs 組成に差が見られたものとも考えられる。一方、流入河川 SS では 3 環および 4 環の PAHs の割

合が高く、リターや土壌とは PAHs 組成が異なっていた。これら 3 環および 4 環の PAHs は、水中では溶存態と懸濁態間で平衡関係にあり、水温が低いほど、あるいは水中溶存有機物濃度が低いほど懸濁粒子に吸着しやすい (館野, 2008)。また、これら流入河川には水田や道路などからの排水も流入しており、広域に沈着した PAHs とは組成の異なる近傍での人間活動 (野焼きや自動車排ガス) にともなう PAHs が流入していることも、河川 SS が特異的な PAHs 組成を示した一因と考えられた。

次に、湖内試料の PAHs 濃度を見ると、変動は大きいものの水草中の PAHs 濃度は低く、湖水 SS、植物プランクトン、水草の付着物はほぼ同程度であった (Fig. 3-1)。そもそも、PAHs は湖内起源の化学物質ではないため、この濃度の相違は流入した PAHs の生物への取り込みの差と考えられた。微細な植物プランクトンの方が水中に溶存している PAHs の吸着量が多い (Fan and Reinfelder, 2003) ことから、重量あたりの表面積の違いとしてこの結果は説明できる。特に、水草では 3 環および 4 環の PAHs の割合が高く (Fig. 3-2)、懸濁態で



はなく溶存態の PAHs を内部に取り込んでいるものと考えられた。また、懸濁態の PAHs は付着物とともに分離されることもその一因である。

また、湖内で増殖した植物プランクトンや付

着藻類に流入した懸濁態の PAHs が取り込まれているのであれば、河川 SS に比べ、湖水 SS、植物プランクトンおよび水草付着物中の PAHs 濃度は減少するはずである。検体数が少ないためか、本研究からはそのような傾向は確認でき

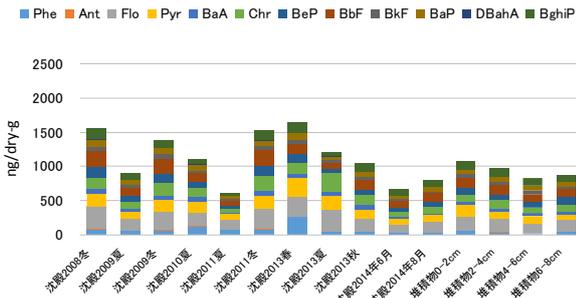


Fig. 4-1 堆積物試料中PAHs濃度

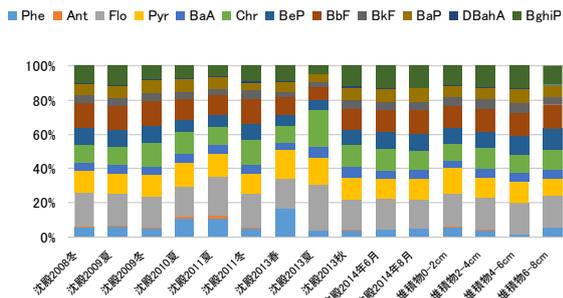


Fig. 4-2 堆積物試料中PAHs組成

なかったが、木崎湖の滞留時間は 186 日であることから、湖内への PAHs 負荷を流入河川以外にも考える必要がある。例えば、大気から湖面への PAHs の湿性・乾性沈着が挙げられる。また、レジャーにともなう船舶からの PAHs 排出も無視できない。

湖内 SS, 植物プランクトンおよび水草付着物の PAHs 組成をみると、付着物で 3 環および 4 環の PAHs の割合が低い傾向が見られた。水草付着物は付着藻類だけでなく無機粒子からも構成されているため、他の試料と比べ炭素含量が低く、3 環および 4 環の PAHs との親和性が低いかもしれない。

最後に、新生沈殿物と堆積物を比較すると、その PAHs 濃度、組成ともほぼ一致した (Fig. 4-1, 4-2)。新生沈殿物に比べ堆積物の炭素含量は約 2 分の 1 と、堆積物中で有機物が分解していることが示されたが、新生沈殿物の炭素含量は全重量の約 1 割であるため、PAHs 濃度の変化は確認できなかったものと考えられた。つまり、堆積物に移行した後も PAHs は比較的安定に存在し続けるものと言える。

Table 1 試料の炭素および窒素安定同位体比とその含量

| 試料 | $\delta^{15}\text{N}$ (‰) | $\delta^{13}\text{C}$ (‰) | 強熱減量 (%) | 炭素含量 (%) | 窒素含量 (%) | C/N比 (重量比) |
|----------|------------------------------|------------------------------|-------------|-------------|-------------|---------------|
| リター | | | | | | |
| リター-A | 0.38 | -30.10 | 56.21 | 30.35 | 1.59 | 19.06 |
| リター-B | -0.89 | -29.19 | 62.75 | 37.96 | 1.59 | 23.82 |
| リター-C | 0.40 | -29.09 | 77.29 | 35.68 | 2.04 | 17.46 |
| 土壌 | | | | | | |
| 土壌A上 | 2.11 | -27.37 | 15.93 | 6.44 | 0.55 | 11.62 |
| 土壌B上 | 0.47 | -27.59 | 29.27 | 15.92 | 0.95 | 16.67 |
| 土壌C上 | 2.52 | -26.46 | 30.25 | 15.32 | 1.10 | 13.97 |
| 水草 | | | | | | |
| ヒシ | 2.33 | -26.44 | 91.51 | 38.61 | 2.71 | 14.26 |
| コカナダモ2 | 2.53 | -16.68 | 69.49 | 28.04 | 2.82 | 9.95 |
| シヨウブ | 3.39 | -27.55 | 79.66 | 31.98 | 2.78 | 11.49 |
| 水草付着物 | | | | | | |
| ヒルムシロ | 3.10 | -20.49 | 43.38 | 17.84 | 1.91 | 9.33 |
| コカナダモ2 | 2.44 | -19.50 | 39.40 | 13.76 | 1.53 | 9.01 |
| エビモ | 3.22 | -19.13 | 42.80 | 17.83 | 2.03 | 8.79 |
| 植物プラン | | | | | | |
| 2013年12月 | 7.26 | -31.84 | - | 37.64 | 5.90 | 6.38 |
| 2014年6月 | 1.87 | -19.93 | - | 45.40 | 4.01 | 11.32 |
| 2014年9月 | 5.27 | -22.03 | - | 21.50 | 3.53 | 6.10 |
| 新生沈殿物 | | | | | | |
| 2008年冬 | 3.91 | -28.73 | 20.84 | 8.13 | 0.85 | 9.51 |
| 2009年夏 | 3.04 | -25.97 | 25.69 | 10.36 | 1.15 | 9.05 |
| 2009年冬 | 2.39 | -29.80 | 23.47 | 9.72 | 1.00 | 9.68 |
| 2010年夏 | 3.37 | -28.04 | 25.04 | 11.12 | 1.27 | 8.78 |
| 2011年夏 | 2.84 | -27.39 | 17.76 | 6.72 | 0.57 | 11.70 |
| 2011年冬 | 3.23 | -28.73 | 22.89 | 9.46 | 1.00 | 9.46 |
| 2013年春 | 2.92 | -29.69 | 21.19 | 9.05 | 0.95 | 9.49 |
| 2013年夏 | 2.60 | -26.08 | 23.25 | 10.19 | 1.00 | 10.24 |
| 2013年秋 | 2.07 | -26.63 | 25.76 | 10.46 | 1.12 | 9.33 |
| 2014年6月 | 4.73 | -24.04 | 34.50 | 15.77 | 1.45 | 10.88 |
| 2014年8月 | 4.58 | -25.29 | 29.67 | 12.23 | 1.30 | 9.43 |
| 堆積物 | | | | | | |
| 0-2cm | 1.74 | -27.74 | 14.99 | 6.21 | 0.60 | 10.42 |
| 4-6cm | 1.79 | -27.73 | 13.06 | 5.30 | 0.54 | 9.86 |
| 8-10cm | 1.68 | -27.50 | 10.45 | 4.00 | 0.40 | 10.03 |

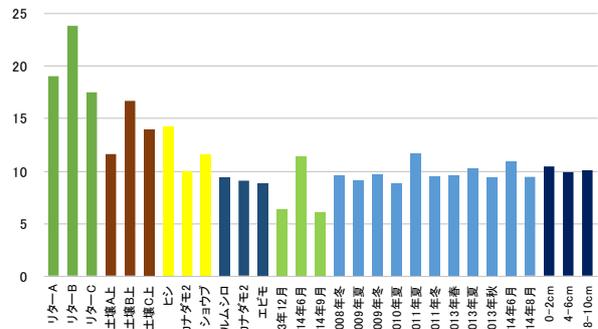


Fig. 5 C/N比

3-2 炭素および窒素濃度

本研究では PAHs の湖底への輸送経路を明らかにするため、各試料中の炭素 ^{13}C と ^{12}C の安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) および窒素 ^{15}N と ^{14}N の安定同位体比 ($\delta^{15}\text{N}$) の測定を行なった。PAHs の湖内での重要な輸送媒体と考えられた植物プランクトンの安定同位体比が試料によって大きく異なったため、安定同位体比を用いた PAHs の輸送媒体間の関係の解析はできなかった (Table 1)。

そこで、試料中の炭素および窒素含量から、両者の重量比(C/N 比)を算出した。C/N 比は陸上に生育する高等植物に由来する陸上の有機物では 15-30 程度の値を、淡水域の植物プランクトンや動物プランクトンに由来する有機物では 6-15 程度の値を取るとされている。すなわち C/N 比は、湖内で得られる堆積物などの

試料に対して陸上起源の有機物と湖内で生産される自生有機物の寄与率の推定に有効である(公文, 2003). 木崎湖の植物プランクトンおよび水草の付着物の C/N 比は, 新生沈殿物や堆積物の C/N 比と同程度であり, 木崎湖の堆積物中の有機物は主に湖内起源と考えられた (Fig. 5).

4. まとめ

木崎湖の湖内 SS, 植物プランクトンおよび水草付着物の PAHs 濃度は高く, また新生沈殿物とその濃度や組成が類似していた. また, これらの C/N 比も同程度であったため, これらが PAHs の堆積物への移行に強く関わっているものと考えられた. しかし, これらの PAHs 濃度は流入河川 SS の PAHs 濃度と大きく変わらないことから, 周辺からの PAHs を含む土壌の流入以外に, 湖面や湖内に直接負荷される PAHs の存在が示唆された. いずれにせよ, これら湖内生産物の PAHs 濃度が高いことから, これらが湖内に負荷された PAHs を集積し, 堆積物へと輸送していると考えられた. 一方, 3 環および 4 環の PAHs は, 溶解-吸着平衡や, 生物分解の影響を受け, 媒体間でその割合が大きく変化することも確認された.

引用文献

- Fan, C., W., Reinfelder, J. R., 2003, Phenanthrene accumulation kinetics in marine diatoms. *Environmental Science & Technology*, **37** (15), 3406-3412
- Garcia, R., Diaz - Somoano, M., Calvo, M., Lopez - Anton, M. A., Suarez, S., Ruiz, I. S., Martinez-Tarazona, M. R., 2012, Impact of a semi-industrial coke processing plant in the surrounding surface soil. Part II: PAH content. *Fuel Processing Technology*, **104**, 245-252
- 半田暢彦・大田啓一, 1983, 東京湾の多環芳香族炭化水素による汚染過程. *地球化学*, **16**, 60-67
- 池中良徳・伊藤有希・殷熙洙・渡邊栄喜・宮原裕一, 2008, 諏訪湖に生息する生物の多環芳香族炭化水素類汚染とその蓄積特性. *環境化学*, **18** (3), 341-352
- 伊藤有希, 2006, 諏訪湖に生息する生物の多環芳香族炭化水素汚染. 信州大学理学部物質循環学科 2005 年度卒業論文
- Juhasz, A., L. and Naidu, R., 2000, Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **45**, 57-88
- Kaupp, H. and McLachlan, M., S., 1998, Atmospheric particle size distributions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and their implications for wet and dry deposition. *Atmospheric Environment*, **33**, 85-95
- Kim, K., H., Jahan, S., A., Kabir, E., Brown, R., J., C., 2013, A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment International*, **60**, 79-80
- 公文富士夫, 2003, 古気候指標としての湖沼堆積物中の全有機炭素・全窒素含有率の有効性. *第四紀研究*, **42** (3), 195-204
- Meyers, P., A. and Ishiwatari, R., 1993, Lacustrine organic geochemistry—an overview of indicators of organic matter source and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry*, **20** (77), 867-900
- 門雅莉, 水本健, 福島和夫, 2011, 日本の内陸湖沼堆積物における人為起源の多環芳香族炭化水素の分布について—長野県仁科三湖と野尻湖—. *Researches in Organic Geochemistry*, **27**, 117-127
- Müller, G., Grimmer, G., Böhnke, H., 1977, Sedimentary record of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in Lake Constance. *Naturwissenschaften*, **64**, 427-431

館野覚俊, 2008, 水圏における多環芳香族炭化水素類の動態に関する研究. 信州大学大学院工学系研究科地球生物圏科学専攻 2007 年度修士論文

Van Mater, P. C., Mahler, B. J., Wilson, J. T., 2008, PAHs underfoot: contaminated dust from coal-tar seal coated pavement is widespread in the United States. *Environmental Science & Technology*, **43** (1), 20 - 25

Vila-Escalé, M., Vegas-Vilarrúbia, T., Prat, N., 2007, Release of polycyclic aromatic compounds into a Mediterranean creek (Catalonia, NE Spain) after a forest fire. *Water Research*, **41**, 2171-2179

山本高士・関口幹周・小野芳朗, 2004, 道路近傍ツツジ葉中の多環芳香族炭化水素類の濃度分布. 統計数理, **52** (2), 297-307

Yang, X., Okada, Y., Tang, N., Matsunaga, S., Tamamura, K., Lin, J., Kameda, T., Toriba, A., Hayakawa, K., 2007, Long-range transport of polycyclic aromatic hydrocarbons from China to Japan. *Atmospheric Environment*, **41**, 2710-2718

(原稿受付 2015. 3. 10)