

平成21年 6月 1日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18750135
 研究課題名（和文） 流出油由来米 PAHs およびアルキル PAHs の内湾環境内動態と歴史の変遷に関する研究
 研究課題名（英文） The distributions in inner bay and annual changing for PAHs and alkylated PAHs originated from spilled oil
 研究代表者
 宇野 誠一（UNO SEIICHI）
 鹿児島大学・水産学部・助教
 研究者番号：50381140

研究成果の概要：

大阪湾内湾域における PAHs およびアルキル PAHs の分布を明らかにし、その起源を探った。その結果、大阪湾内の PAHs は大気からの拡散後、直接沈降、アルキル PAHs は直接水系に入り込み、その後、水を介して内湾域に拡散分布していくのではないかと予想された。大阪湾の PAHs およびアルキル PAHs の起源は主として4つのグループに分けられ、その1つに淀川からの流入負荷が疑われた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2004年度			
2005年度			
2006年度	1,300,000	0	1,300,000
2007年度	1,400,000	0	1,400,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,600,000	270,000	3,870,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：PAHs、アルキル PAHs、海底泥、石油流出、排気ガス

1. 研究開始当初の背景

海洋域での石油汚染はタンカー事故によるものだけでなく、タンカーの運航やその船底部からの漏れ、その他様々な燃料油などにより継続的に起こっており、結果的に海産生物は常にその汚染の脅威に曝されている。石油は様々な物質から構成されているが、その中でも最も生物に影響を与えると考えられるのが強い発ガン性物質を含む多環芳香族類（Polycyclic Aromatic Hydrocarbons、以下 PAHs）と、PAHs にアルキル基が付加したアルキル化 PAHs である。

2. 研究の目的

：本研究では海水の流入出が小さいために石

油が流出すると長期にわたり汚染が続くと予想される内湾域に注目し、大阪湾、瀬戸内海、鹿児島湾等を中心とした幾つかのモニタリング地点を選定して、海底堆積物中の PAHs およびアルキル化 PAHs の濃度分布から、これらの物質のどの程度が石油流出由来として分布しているかを各々の内湾域で明らかにするとともに、特にタンカーの往来の激しい大阪湾においてコアサンプルを採取して各層の年代測定を行うとともに PAHs およびアルキル化 PAHs の測定を行うことにより石油汚染の歴史の変遷を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

①分析法の確立

EPA Method 8270 を改良して海底堆積物中の PAHs とアルキル化 PAHs の高速溶媒抽出法 (PLE) および GC/MS による分析法を添加回収実験を利用して行うことにより最適化を試みた。

②内湾域の海底泥中 PAHs およびアルキル PAHs の分布調査

大阪湾の調査は調査船および沿岸域に近接した陸上から採泥を行った。さらに数地点においてコアサンプルを採取した。加えて、主として広島市に近接した瀬戸内海沿岸域陸上から採泥を行った。これらのサンプルは①で確立した方法を用いて分析し、PAHs とアルキル PAHs の湾内での分布を調べ、その由来を探った。

4. 研究成果

①分析法の確立

分析法の確立は主として PLE による PAHs およびアルキル PAHs の抽出法の最適化に重点が置かれた。最適化は抽出圧力、温度、および抽出溶媒を変化させることにより、対象とした PAHs およびアルキル PAHs が同時に効率良く抽出できる条件を探った。その結果、最も抽出効率が良い方法は抽出圧力 10MPa、抽出温度 100°C、抽出溶媒がジクロロメタン-ヘキサン混合溶媒 (1:1, v/v) の条件下であった。以下、内湾域の調査は以上の抽出条件下で行った。

②内湾域の海底泥中 PAHs およびアルキル PAHs の分布調査

試験期間を通して幾つかの調査を行ったが紙面の都合もあるため、大阪湾の調査結果をここでは示す。

まず図 1 に Σ PAHs、図 2 に Σ アルキル PAHs の分布を示す。PAHs とアルキル PAHs の分布の共通点としては大阪市近郊、堺市近郊、岸和田～泉佐野付近のそれぞれの沿岸域周辺、さらには神戸港沖でそれぞれの濃度が高い傾向にあった。特に神戸港沖では PAHs およびアルキル PAHs 濃度が著しく高い。アルキル PAHs の性質からこれらはそのほとんどは船舶などからの石油流出が主たる原因だと考えられるが、PAHs が著しく濃度が高い原因としてはこの他の要因もあると考えられる。その仮説として、神戸大震災の折の火災による PAHs の大量発生により、この周辺が PAHs に高濃度で汚染されている可能性もあると考察される。 Σ PAHs およびアルキル PAHs とともに湾口から湾奥に向かって濃度が高くなる傾向が見られた。PAHs はその由来が燃焼由来と石油流出由来の両者の由来が考えられるが、大阪湾に分布する PAHs は人口密集地からの自動車の排ガスが大気中に排出後、大気を介して直接海域に降り注いだ結果と考

えられる。湾奥～湾口にかけての濃度低下は

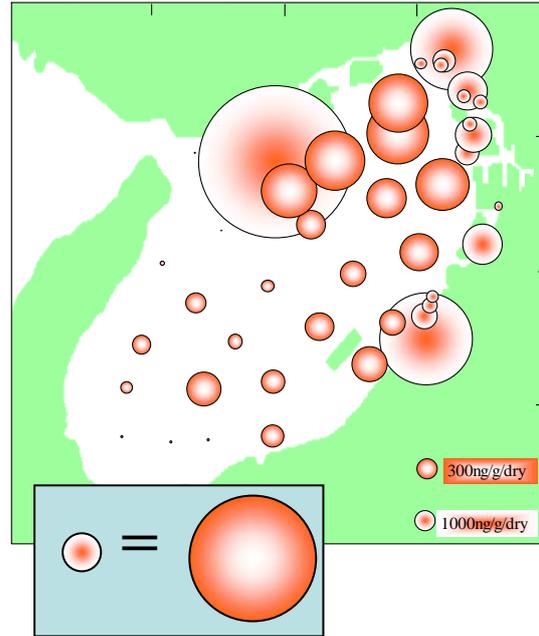


図 1. 大阪湾の Σ PAHs 分布

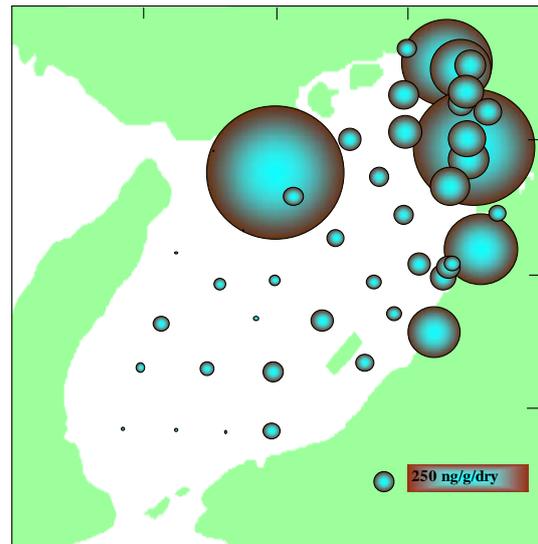


図 2. 大阪湾の Σ アルキル PAHs

大気中である程度 PAHs は拡散したのではないかと考えられた。これに対してアルキル PAHs はその主由来が石油流出によるものと考えられるが大阪、神戸、境、岸和田～泉佐野に所在する比較的大きな湾港に停泊する船舶からの何らかの石油流出が主たる原因で分布していると考えられた。アルキル PAHs は PAHs に比べると湾奥～湾奥に向かって濃度減少が PAHs と比較すると比較の著しくなっていることは海水中を移動するアルキル PAHs が大気を介して移動する PAHs よりも移動距離が短く、速やかに海底泥に沈降

することを意味すると予想している。

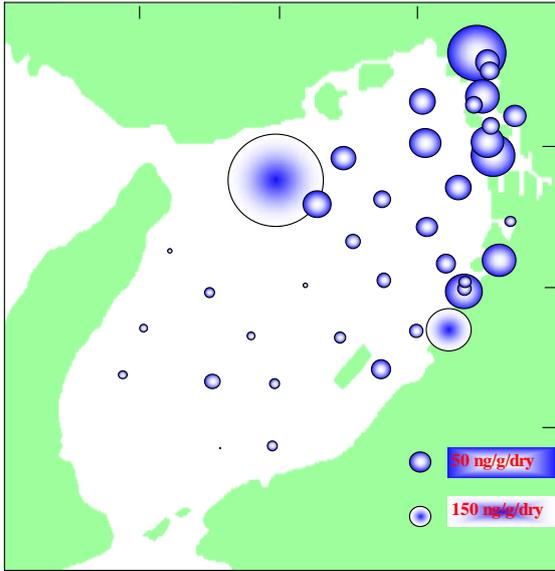


図3.ベンゾ(a)ピレンの濃度分布

今回調査対象としたPAHsの中でも強い変異原性を持つことで知られるベンゾ(a)ピレンの濃度分布を図3に示す。この分布からは神戸沖、および岸和田市周辺の濃度が著しく高い。しかし、湾口～湾奥にかけての濃度勾配は Σ PAHsに比べると非常に緩やかであった。これは Σ アルキルPAHsの分布と比較的共通しているように見える。このことは大気を介して拡散するPAHsの大部分が分子量の軽い2～3環のPAHsであり、分子量の比較的大きなベンゾ(a)ピレンなどはあまり大気で運ばれることなく、陸上に近い部分で速やかに沈降した後、水中をゆっくりと移動することを表しているのかもしれない。

今回の大阪湾底泥から検出された個々のPAHsおよびアルキルPAHsの濃度分布を用いてクラスター解析を行い、由来の相同相違を

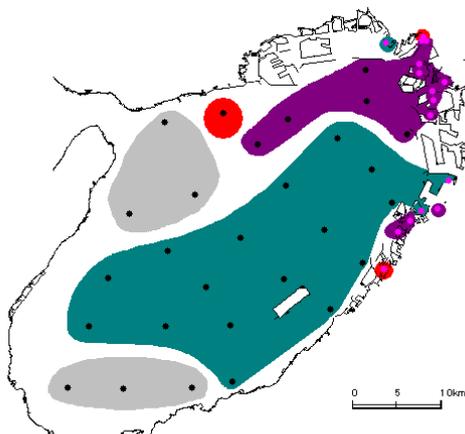


図4.PAHsおよびアルキルPAHs起源の相違

調べた。図4に解析から得られた由来が共通性を示したものを掲げる。それぞれ同じ色が起源を同じくすると予測されたものを示す。これによると紫で示した部分は河川流入負荷が主たる原因となっていることが予想された。特に大阪湾湾奥の紫の部分は淀川の流入負荷が大きいことが予想された。また、赤い部分は港湾の中の船舶の石油流出由来だと考えられた。灰色の部分は大気からの直接沈降、さらには緑の部分は水を介して広がっている部分だと予想している。

最後に経年変化に関して述べる。PAHsおよびアルキルPAHsともに高度経済成長期の1960年代中期、1980年代初期に濃度極大が見られた。さらに1980年代からの変化は比較的緩やかに推移していた。このことは1980年代から大なり小なり大阪湾を舞台として多くの船舶が航行し、恒常的に石油汚染が起こっている、さらには過剰な交通量のために恒常的に大気からのPAHs汚染が起こっていることを示していると考えられる。

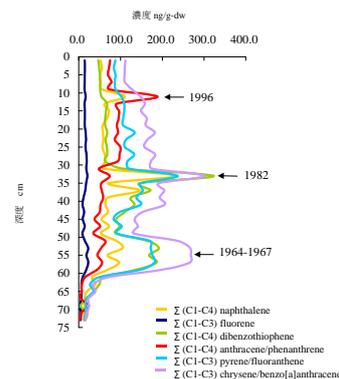


図5. アルキルPAHsの経年変化

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔学会発表〕(計2件)

1) 三木志津帆、宇野誠一、田中博之、小山次朗：大阪湾底泥中のアルキル化PAH及びPAH類の分布(2007年9月15～16日、第13回日本環境毒性学会・バイオアッセイ研究会、東京)

2) 三木志津帆、宇野誠一、小山次朗：高速溶媒抽出法を用いた底質中多環芳香族類及びアルキル化多環芳香族類の同時分析法の開発(2006年6月20～22日、第15回環境化学討論会、仙台)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宇野 誠一 (UNO SEIICHI)

鹿児島大学・水産学部・助教

研究者番号：50381140