

東京都における土壤中の化学物質の分布 (1)

—多環芳香族炭化水素—

泉川 碩雄 吉岡 秀俊 清宮 隆治

要 旨

土壤中の化学物質の測定は大気中に放出された化学物質が降雨などを介して土壤に沈着することから、その地域の化学物質による大気汚染状況を把握するのに役立つ。ここでは都内60地点、対象地3地点で採取した土壤について固定及び移動発生源が主排出源で、非意図的の化学物質である脂肪族炭化水素と多環芳香族炭化水素の調査をした。土壤中の脂肪族炭化水素は炭素数15~38の成分で、ディーゼル車排出ガスと植物のろう成分に由来している。多環芳香族炭化水素は縮合環数2のナフタレンから5のベンゾ (k) フルオランテまでの成分が確認され、主成分はフェナントレン、アントラセン、フルオランテン、ピレンの各成分とこれらのメチル化合物である。ベンゾ (a) ピレンの都内60地点での濃度範囲は土壤1g当り(乾燥重量) 0.5~6,300ngで主要幹線道路付近で高い値を示している。土壤中の多環芳香族炭化水素の組成比はディーゼル車の排出ガスと類似しており影響が認められる。また、大気中浮遊粉塵とも類似しており両者間で影響していることが認めらる。

1 はじめに

大気中に放出または漏洩した化学物質は土壤や草木への吸着、降雨による降下、などにより土壤に沈着し除去されていく。したがって、土壤中の化学物質の組成、濃度の測定は、その地域の化学物質による大気汚染状況の把握に有効である。また、化学物質の大気-土壤-河川-海洋の環境中での移動を知るうえでも重要である。

当研究所では、昭和63年度から平成2年度にかけて固定及び移動発生源が主排出源で、非意図的の化学物質である脂肪族炭化水素や多環芳香族炭化水素及び含酸素、含窒素、含硫黄の各化合物による都内の大気汚染状況を把握するために土壤調査を実施した。今回は、これらの調査結果のうち脂肪族炭化水素(以下AHCという)及び多環芳香族炭化水素(以下PAHという)についてまとめたので報告する。

2 調査内容及び方法

(1) 調査内容

ア 試料の採取

土壤試料の採取地点の設定は、環境科学研究所を基準

に東京都内を5kmメッシュに切り、その交点付近の寺社、公園などを試料の採取地点とした。この場合の対象となる採取地点数は、都内23区が25地点、多摩地区の市部が29地点、町、村、山間部が18地点の合計72地点となる。今回の報告における試料の採取地点は、試料採取の困難な山間部などを除いた60地点と対照地点として山梨県塩山市一之瀬と小笠原父島の2地点を加えた63地点で、昭和63年2月~3月に採取(小笠原父島は昭和63年9月に採取)したものである。表3に土壤採取地点名を示した。これら採取地点で地表約3cmの深さまでの土壤を採取し試料とした。

イ 土壤中の有機成分の分析

採取した土壤試料の中から、都心部、郊外の土壤試料の中から10地点の土壤を選び、その土壤中の有機成分としてAHCとPAHの定性定量分析を行った。

ウ 土壤中のPAHの濃度分布調査

都内63地点で採取した土壤について、PAHの定量を行い、都内での土壤中のPAHの分布状況を調査した。

(2) 調査方法

ア 試薬

① 試薬：土壤中の有機成分の抽出及び分離用の *n*-ヘキサン、ベンゼン、メタノール、ジクロロメタンは全て残留農薬分析用を使用した。

② 標準物質：PAHの標準物質として、ナフタレン (Np)、アントラセン (An)、フェナントレン (Ph)、ピレン (Py)、フルオランテン (FL)、ベンゾ (k) フルオランテン (BkF)、ベンゾ (a) ピレン (BaP)、ベンゾ (ghi)ペリレン (BghiP)、ベンゾ (a) アントラセン (BaA) を使用した。

③ シリカゲル：カラムクロマト分離用シリカゲルは和光純薬製ワコーゲルC-100を160°Cで2時間活性化し使用した。

イ 器具及び装置

① シリカゲルクロマト管：内径10mm、長さ30cmのガラス製クロマト管に約10gのシリカゲルを *n*-ヘキサンで湿潤し、充填する。更にその上部に約0.5gの無水硫酸ナトリウムを積層したものを使用した。

② 高速液体クロマトグラフ (HPLC)：本体 Waters Associates 社製 Waters 600、蛍光検出器 島津製作所製 RF-530を使用した。

③ ガスクロマトグラフ (GC)：島津 GC-9Aを使用した。

④ ガスクロマトグラフ-質量分析装置 (GC-MS)：日立製作所製 M-80B、データ処理装置M-0101を使用した。

ウ 試験操作

(ア) 土壤試料の調製

採取土壤を風乾した後、フルイ (1.19mm/m) にかけて、粗大ゴミや石を除去したものを分析試料とした。

(イ) 土壤試料の重量測定

採取土壤の一部を秤量瓶に取り重量測定を行った後、110°Cで4時間乾燥する。デシケータ中で放冷後、重量測定を行い、乾燥前後の重量比から試験土壤の乾燥採取重量を求めた。

(ウ) 土壤中の有機成分の分析

① 土壤中の有機成分の抽出

土壤の分析試料10~20gを三角フラスコに取り、ジクロロメタン100mlを加え20分間超音波抽出を行う。静置後、上澄液をろ過する。残渣を更に40~50mlのジクロロメタンで洗浄し、ろ過する。ろ液と洗液を合わせKD濃縮器で約4mlに濃縮し、更に水浴上で加熱しながら窒素

ガスを吹き付けて約0.5mlまで濃縮し、土壤中の有機成分の抽出液とする。

② 有機成分抽出液の分画

抽出液をカラムクロマトグラフ法により4つの画分に分離する。抽出液をシリカゲルカラムクロマト管の上部に注入し吸着させた後、始めに *n*-ヘキサン30mlで溶出し、第1画分を得る。以下、*n*-ヘキサン：ベンゼン (1:1) 30mlで溶出し、第2画分、ベンゼン50mlで溶出し、第3画分、ベンゼン：メタノール (1:1) 30mlで溶出し、第4画分を得る。第1画分にはAHCが含まれ、第2画分にはPAHが、第3画分にはニトロ多環芳香族炭化水素が、第4画分には含酸素化合物が含まれる。今回は第1画分と第2画分について報告する。

③ 第1画分の分析

n-ヘキサン溶出液をKD濃縮器で約4mlに濃縮し、更に水浴上で加熱しながら窒素ガスを吹き付けて約0.5mlまで濃縮する。この濃縮液をキャピラリーカラム付きGCで分析した。定性は標準物質との保持時間値の比較で行った。また、定量は内部標準物質として加えた *n*-ウンデカン及び *n*-ドデカンとの面積比で求めた。

なお、GCの分析条件は次のとおりである。

GCの分析条件

検出器：FID

分離カラム：SPB-5、内径0.25mm、長さ30m、
膜厚0.25μm

カラム温度：60°C (1分保持) - 300°C (6°C/分)

注入部温度：230°C

試料注入方法：スプリットレス

試料注入量：1μl

キャリアーガス：ヘリウム、1ml/分

④ 第2画分の分析

n-ヘキサン：ベンゼン (1:1) 溶出液を第1画分と同様にKD濃縮器で濃縮し、この濃縮液をキャピラリーカラム付きGC-MSで分析した。

得られたトータルイオンモニターのクロマトグラム (TIC) の各ピークについてマススペクトルを取り、自動ライブラリサーチやデータ集をもとに解析し同定した。また、定量はGC-MSのマスクロマトグラフ法 (MC) で各標準物質を用いた1点絶対検量法で行った。

なお、GC-MSの分析条件は次のとおりである。

G C条件

分離カラム：DB-5, 膜厚0.25 μm, 内径0.32mm,
長さ30m
カラム温度：70°C (1分保持) — 200°C (6°C/分)
— 260°C (8°C/分)
注入部温度：230°C
試料注入方法：スプリットレス
試料注入量：1 μl
キャリアガス：ヘリウム, 1 ml/分

MS条件

イオン化電圧：70eV
イオン源温度：180°C
スキャン範囲：40-500m/z
スキャン速度：1秒
イオンマルチ電圧：1,600v

(エ) 土壤中のPAHの分布調査

① PAHの抽出

土壤の分析試料1~2gを遠心分離管に取り、ベンゼン：エタノール(4：1)を5ml加え、脱気後、20分間超音波抽出を行う。その後、3,000rpmで遠心分離処理を10分間行い、上澄液をPAHの定量分析試料とした。

② PAHの定量

PAHの定量分析試料を5~10 μl、蛍光検出器付HPLCに注入し分析した。定量分析を実施したPAH成分はBaA, BkF, BaP, BghiPで、定量は1点絶対検量法で行った。

なをHPLCの分析条件は次のとおりである。

分離カラム：逆相分配型 Zorbax ODS
(内径4.6mm, 長さ25cm)

移動相：メタノール：水(9：1, v/v)
1 ml/分

カラム温度：32°C

励起波長：295 nm, 蛍光波長：410 nm

3 結果と考察

(I) 土壤中の有機成分の分析

ア 第1画分の定性定量分析

都心部及び郊外で採取した土壤のうち10地点の土壤についてジクロロメタン抽出液を行い、その抽出液をカラムクロマトグラフ法により4分画に分離し、その第1画分についてGCによる定性定量分析を行った。図1に確認された各AHC成分の全AHC量に対する割合を10地点での平均値で求め示した。図2にガスクロマトグラムの一例を示した。また、表1に10地点における土壤1g当り(乾燥重量)のAHC量を示した。これによると、土壤中の有機成分のカラムクロマトグラフ分離による第1画分は炭素数が14(C14)のテトラデカンから炭素数38(C38)のオクタトリアコンタまでのAHCであることが確認された。AHCの組成パターンはC16~C27までの山とC27~C34までの山の2山形を示している。始めの山の主成分はC20~C25であり、この組成パターンは1990年報で既に報告したディーゼル車排出ガス成分1)と類似しており、ディーゼル車排出ガスの影響を受けていることを示している。次の山の主成分はC29~C33で、

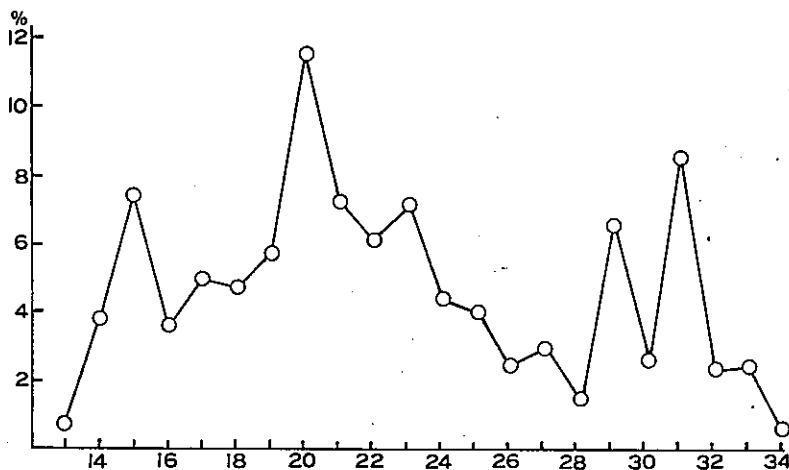


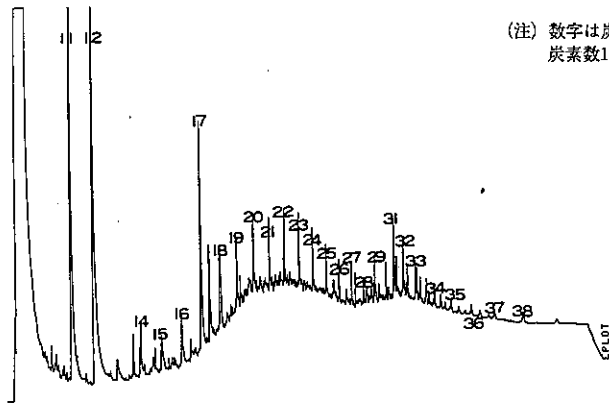
図1 土壤中の脂肪族炭化水素成分の比率

表1 土壤中の脂肪族炭化水素及び多環芳香族炭化水素濃度

単位: $\mu\text{g/g}$

調査地点 番号	成 分 名					
	AHC	Np	Ph	An	FL	Py
3	24.8	0.2	3.1	0.2	7.6	9.6
6	10.7	0.4	4.7	1.3	8.8	10.0
10	12.8	0.5	4.6	0.6	11.1	15.0
12	5.2	0.1	0.7	0.1	1.3	1.6
13	6.1	0.5	1.0	0.3	2.4	3.6
25	11.0	0.9	38.6	3.3	54.1	61.0
27	25.7	11.0	96.1	18.4	78.6	114.0
31	6.0	1.4	16.5	1.5	33.3	38.7
46	7.6	2.3	41.1	4.6	52.5	62.2
10-2	68.2	1.1	7.0	0.5	11.0	12.0

これは植物のクチクラ層のろう炭化水素と類似している。ろう成分はC21~C33のAHCで、主成分はC27, C29, C31と奇数の炭素成分といわれている。したがって、土壤中のAHCはディーゼル車由来の成分と植物由来の成分からなっていると考えられる。これは、都心部と郊外の土壤のガスクロマトグラムのパターンで見ることができる。都心部の土壤には自動車排出ガスの影響が強いことを示すC16~C27の山が現れ、一方郊外の土壤には植物の影響が強いことを示すC27~C34の山が明確に現れている。10地点における土壤中のAHCの含有量はC14~C34の成分の総和で求めると乾燥土壌1g当り6~68 μg の範囲にあった。



(注) 数字は炭素数を表す。
炭素数11, 12は内部標準物質

図2-1 フラクション1のガスクロマトグラム
(都庁前大気汚染測定室)

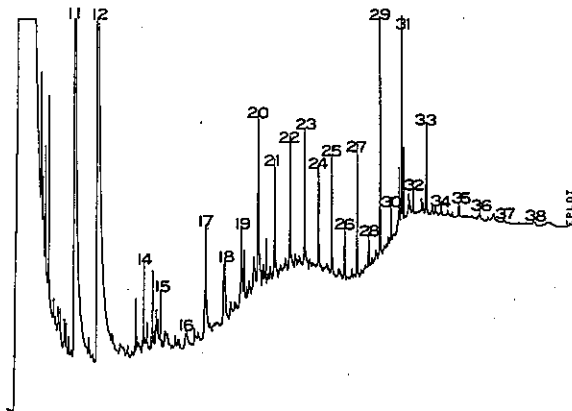


図2-2 フラクション1のガスクロマトグラム
(八王子市中の上町)

イ 第2画分の定性定量分析

上記土壌のカラムクロマトグラフ分画で得た第2画分についてGC-MS分析を行った。また、GC-MSのMCにより主成分の定量を行った。図3に地点10-2の都

庁前測定室の土壌試料のTICと表2に得られたマススペクトルをもとに同定した成分名を示した。また、表1にMCによる定量結果を示した。これによると土壌中のPAHは縮合環数2のナフテンから5のベンゾ(k)フ

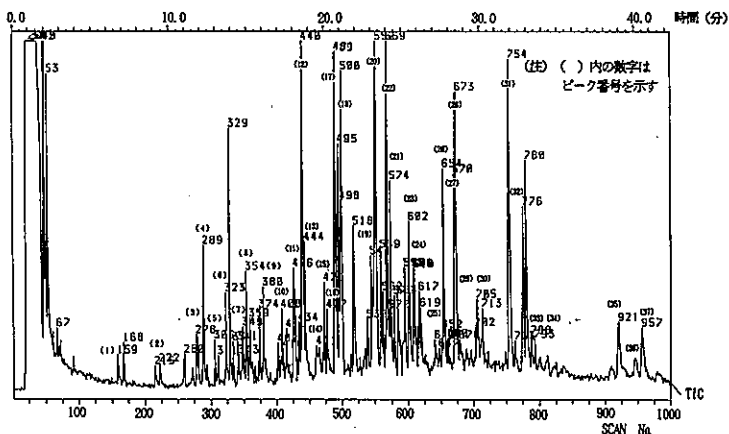


図3 土壌中の多環芳香族炭化水素のトータルイオンクロマトグラム(地点10-2)

表2 土壌中の多環芳香族炭化水素成分

ピーク番号	成分名	質量数	ピーク番号	成分名	質量数
1	Naphthalene	128	21	Methylphenylnaphthalen	218
2	Mthyl-naphthalene	142	22	Pyrene	202
3	Dimethylnaphthalene	156	23	Methylfluoranthene	216
4	Acenaphtylene	152	24	Methylpylene	216
5	Acenaphthene	154	25	Dimethylpylene	230
6	Dibenzofurane	168	26	Benzo (ghi) fluoranthene	226
7	Trimethylnaphthalene	170	27	Benz (a) anthracene	228
8	Fluorene	166	28	Chrysene	228
9	Methyldibenzofurane	182	29	Methylbenz (a) anthracene	242
10	Methylfluorene	180	30	Binaphthalene	254
11	Methoxyfluorne	196	31	Benzo (b) fluoranthene	252
12	Phenanthrene	178	32	Benzo (k) fluoranthene	252
13	Anthracene	178	33	Benzo (a) pyrene	252
14	Carbazole	167	34	Methylbenzopyrene	266
15	Phenylnaphthalene	204	35	Indenopyrene	276
16	Tetramethylbiphenyl	210	36	Dibenzanthracene	278
17	Methylphenanthrene	192	37	Benzo (ghi) perylene	276
18	Methylanthracene	192			
19	Dimethylphenanthrene	206			
20	Fluoranthene	202			

表3 土壤採取地点と土壤中の多環芳香族炭化水素濃度

単位: ng/g

調査地点 番号	調査地点名	成分名				
		BaA	BkF	BaP	BghiP	
1	葛飾区柴又7	江戸川河川敷柴又運動場	30	15	35	35
2	江戸川区松本町	松本幼稚園	80	55	110	150
3	江戸川区東葛西3	香取神社	99	66	170	220
4	葛飾区小菅4	白鷺公園	80	53	100	110
5	墨田区八広2	舟原公園	50	43	76	91
6	江東区新砂1	東京都環境科学研究所	180	63	91	140
7	足立区都舎人町1	太子堂源証寺	8	6	11	16
8	足立区扇2	三島神社	10	15	23	28
9	台東区上野公園	東照宮	68	49	110	140
10	中央区築地1	松竹会館横公園	150	86	210	280
11	港区13号地公園	13号地公園	370	120	210	160
12	大田区城南島1	東京港サービス公社横道路	37	21	41	79
13	板橋区加賀3	加賀公園	150	220	590	1070
14	豊島区高田2	神田川面影橋側	92	81	130	190
15	渋谷区神宮	秩父宮ラグビー場前道路	90	80	120	180
16	品川区西五反田5	氷川神社	67	45	98	100
17	大田区池上1	本門寺公園	40	20	22	29
18	練馬区平和台4	稻荷神社	7	8	16	21
19	中野区大和町2	環7通り側	34	28	48	81
20	世田谷区大原	大原自動車排出ガス測定室	91	61	120	190
21	世田谷区深沢4	駒沢公園運動場	34	26	53	81
22	練馬区土支大	土支田公園	5	6	10	3
23	杉並区今井2	杉並高校前	2110	1030	2080	3260
24	世田谷区南島山5	芦花公園	130	76	190	230
25	世田谷区宇奈根2	常光寺(東名高速側)	810	690	1450	1760
26	清瀬市下宿3	清瀬処理場	12	9	15	18
27	東久留米市浅間町2	東久留米第3住宅	4650	3670	6320	6780
28	武蔵野市関前2	淨水場側	170	58	104	130
29	調布市神大寺北町1	神大寺植物公園	51	63	90	100
30	東村山市恩多町1	東村山運動公園	47	38	71	110
31	小平市上水南町4	サレジオ学園側	270	160	460	590
32	府中市八幡町3	八幡神社側	8	8	16	4
33	稲城市坂浜	天満神社	100	61	130	200
34	町田市三輪町	高蔵寺	50	30	62	75
35	東大和市湖畔3	東大和公園	100	68	120	140
36	国分寺市戸倉4	戸倉神社	9	9	16	26
37	府中市四谷4	多摩川堤防	67	64	130	170
38	多摩市貝取2	貝取北公園	1	3	4	2
39	町田市山崎町	山崎団地	0.5	1	0.5	0.5
41	立川中神町	新生公園	54	34	72	89
42	日野市多摩平5	多摩平第2公園	76	50	120	130
43	八王子市南大沢	南大沢団地	29	31	61	66
44	羽村町神明台	あさひ公園	9	9	15	25
45	秋川市小川	清水公園	370	16	72	79
46	八王子市中野上町1	浅川堤防	2010	859	1680	2570
47	八王子市宇津貫町	農地	7	10	15	20
49	秋川市菅生	正勝神社	140	56	110	120
50	秋川市引田	日照山山頂	1	1	1	2
51	八王子市元八王子	御岳神社	24	5	8	11
52	町田市相原町	法政大学	2	4	8	6
53	青梅市二俣尾4	海禅寺	21	14	26	34
54	日の出町	勝峰山	22	1	3	5
56	八王子市上恩方町	宮尾神社	17	6	13	8
57	奥多摩町	黒山山頂	0.5	0.5	0.5	0.5
58	奥多摩町梅沢	御岳山林道	83	44	77	150
60	檜原村下元郷		19	22	54	58
63	奥多摩町日向	青梅街道	9	6	13	17
67	奥多摩町	小河内ダム	12	7	13	18
10-2	千代田区有楽町	都庁前測定室	250	160	270	590
73	山梨県塩山市一之瀬		19	9	16	21
74	小笠原父島	中央山	ND	ND	ND	ND
75	小笠原父島	三日月山	ND	ND	ND	ND

ルオランテまでの成分が確認された。主成分はフェナントレン、アントラセン、フルオランテン、ピレンの各成分とこれらのメチル化合物であった。

土壌中の主なPAHの10地点における濃度範囲は土壌1g当り(乾燥重量)ナフタレンが0.1~11 μ g, フェナントレン1~96 μ g, アントラセン0.1~18 μ g, フルオランテン0.1~78 μ g, ピレン2~110 μ gであった。BaPは0.04~6.3 μ gであり, 含有量の多いピレン及びフェナントレンはBaP量のそれぞれ50~100倍, 20~50倍の濃度となっている。

(2) 土壌中のPAHの濃度分布調査

ア 土壌中のPAHの濃度

63地点の土壌試料についてHPLCによる定量分析を実施した。表3に定量したBaA, BkF, BaP, BghiPの結果を示した。

これによると土壌中のPAHの都内での濃度範囲は土壌1g当り(乾燥重量)BaAが0.5~4,700ng, BkFが1~3,700ng, BaPが0.5~6,300ng, BghiPが0.5~6,900ngにあった。最高濃度は4成分とも地点27の東久留米市浅間町で採取した土壌であった。また, 最低濃度は4成分とも地点39の町田市山崎町及び地点57の奥多摩町黒山で採取した土壌であった。対照地として選定した山梨県塩山市一之瀬の測定値は, BaAが19ng, BkFが9ng, BaPが16ng, BghiPが21ngで, 東京都の山間部とほぼ同程度の値であった。また, 小笠原父島中央山山頂及び三日月山の測定値はいずれの成分とも検出限界以下であった。

イ PAHの濃度分布

BaPの都内での濃度分布についてみると土壌1g当り100ngを越す地点が23地点あり, このうち14地点が区部, 9地点が市部で区部の東部地域, 区部と市部の隣接地域, 及び市部の中央部に見られる。これら100ngを越すほとんどの地点は環状7号線, 環状8号線, 日光街道, 青梅街道, 中央高速道などの主要道路付近に位置している。この他のBaA, BkF, BghiPについても後述するがBaPとの相関が高くBaPと同様の濃度分布を示している。

ウ PAH成分間の関係

測定した土壌中の4成分間の関係について求めた。表4は63地点の測定結果から求めたBaPと他の3成分との回帰式, 相関係数である。これによるとBaPと他の3成分はいずれも高い相関を示しており, これら成分の排出由来が同一であることが示唆される。

表4 ベンゾ(a)ピレンと他の多環芳香族炭化水素成分との関係

BaA = 0.78BaP + 19 (r:0.978)
BkF = 0.56BaP - 14 (r:0.997)
BghiP = 1.15BaP + 44 (r:0.988)

エ PAHの組成比

PAH成分の組成比は発生源種により異なることから, 環境中などにおけるPAHの発生源を推定する目的で求められている。表5に土壌中のPAHについてBaPを基

表5 多環芳香族炭化水素の組成比

試料名	BaA/BaP	BkF/BaP	BghiP/BaP	Py/BaP
土 壌	0.25~2.0 (0.78)	0.35~0.91 (0.52)	0.25~2.2 (1.25)	50~100
ガソリン車 (1)	2.2	0.5	3.5	2.7
ガソリン車 (2)			1.7~5	2~6
ガソリン (3)	4.1	0.6	3.6	
ディーゼル車 (4)	5	0.3	0.5	55~190
ディーゼル車 (5)				20~60
軽 油 (6)	10	0.5		
大気浮遊粉塵 (7)		0.33~0.98 (0.53)	0.77~2.6 (1.57)	
家庭燃料排ガス (8)			1.3 以上	0.3~0.8

註) 1. 試料名の (1), (4) は著者らの調査したガソリン車, ディーゼル車排出ガスの結果による。^{1), 2)}
 2. 試料名の (3), (6) は著者らの調査したガソリン, 軽油中の結果による。^{1), 2)}
 3. 試料名の (2), (5), (8) は M.Moller らの報告値で, これら発生源の影響が強い地域での大気浮遊粉塵中の結果による。³⁾
 4. 試料名 (7) は吉岡らの報告値で, 東京都内での調査結果による。⁴⁾
 5. 土壌及び大気浮遊粉塵の () 内の数字は平均値を示す。

準にした各成分間の比率を求め示した。また、これまでに報告されている値を同時に示した。この土壌中のPAHの組成比率からこれらPAHの排出由来を推定するには固定発生源でのデータがないことなどから困難であるがPy/BaP比でディーゼル車の排出ガスと類似しておりAHCの排出由来と合わせディーゼル車の影響を受けていることが示唆される。また、ハイボリウムサンプラーで採取した大気中の浮遊粉塵におけるPAH組成比とはほぼ類似しており両者間で影響していることを示している。

4 まとめ

① 土壌中のAHCは炭素数が15~38のもので、ディーゼル車排出ガスと植物のろう成分の影響を受けている組成となっている。

② 土壌中のPAHは縮合環数2のナフタレンから5のベンゾ (k) フルオランテまでの成分が確認された。

また、主成分はフェナントレン、アントラセン、フルオランテン、ピレンの各成分とこれらのメチル化合物であった。

③ 土壌中のPAHで含有量の多いピレン及びフェナントレンは BaP量のそれぞれ50~100倍、20~50倍の濃度であった。

④ 土壌中のPAHの都内での濃度範囲は土壌1g当り(乾燥重量) BaAが0.5~4,700ng, BkFが1~3,700ng, BaPが0.5~6,300ng, BghiPが0.5~6,900ngであった。

対照地の山梨県塩山市一之瀬の測定値は、東京都の山間部と同程度の値であった。小笠原父島の測定値はいずれの成分とも検出限界以下であった。

⑤ 土壌中のBaPなどのPAH濃度は主要幹線道路付近で高い値を示している。

⑥ 土壌中のPAH間の組成比率からディーゼル車の排出ガスの影響が示唆された。

⑦ 土壌中のPAH間の組成比は大気中浮遊粉塵の組成比と類似しており両者間で影響していることが認められた。

参考文献

- 1) 泉川碩雄ら：ディーゼル自動車排出ガス中の多環芳香族炭化水素について、東京都環境科学研究所年報1990, p. 3.
- 2) 泉川碩雄ら：ガソリン自動車の排気浄化対策による排出ガス中の多環芳香族炭化水素の変化、東京都環境科学研究所年報1989, p. 24.
- 3) M.Moller and I.Alfheim: Mutagenicity and PAH—Analysis of Airborne Particulate Matter, Atmospheric Environment 14, 83, (1980).
- 4) 吉岡秀俊ら：環境大気における多環芳香族炭化水素の濃度推移と挙動、東京都環境科学研究所年報1991—2, p.89