

東京都における土壌中の化学物質の分布 (2) —複素環状化合物—

泉川 碩雄 吉岡 秀俊 清宮 隆治
早福 正孝

要 旨

土壌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により降下し、土壌中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有効である。昨年度は固定及び移動発生源から排出される非意図的の化学物質の脂肪族炭化水素や多環芳香族炭化水素による汚染状況について報告した。今回は複素環状化合物類による汚染状況として都内41地点、対照地3地点で採取した土壌の結果について報告する。

土壌中の複素環状化合物類として9-フルオレンン、9, 10-アントラキノン、カルバゾール、アクリジン、ナフトキノリン、ジベンゾチオフェンなどの成分が確認された。主成分は9, 10-アントラキノン、9-フルオレンンで、これら成分の都内41地点での濃度範囲は、土壌1g当たり(乾燥重量)それぞれ検出限界以下 $\sim 22 \mu\text{g}$ 、検出限界以下 $\sim 15 \mu\text{g}$ で主要幹線道路付近で高い値を示している。前回、土壌中の脂肪族炭化水素や多環芳香族炭化水素はディーゼル車の影響が強いことを報告したが、各複素環状化合物はベンゾ(a)ピレンなどの多環芳香族炭化水素と相関が高く、また、9-フルオレンン、9, 10-アントラキノン、ジベンゾチオフェンなどはディーゼル車排出ガスの主成分であることから土壌中の各複素環状化合物においてもディーゼル車の影響が強いことを示唆している。

1 はじめに

大気中に放出された化学物質は降雨などによる降下により土壌に沈着し除去されて行く。このことから、土壌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や発生源を把握するのに有効である。当研究所では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(以下、PAHと記す。)、複素環状化合物類(以下、HCCと記す。))による都内の大気汚染状況を把握するために土壌調査を実施してきた。昨年度の年報では土壌中の脂肪族炭化水素とPAHについて報告した。今回はHCCの調査結果について報告する。

2 調査内容及び方法

(1) 調査内容

ア 試料の採取

土壌試料は、昨年報告した脂肪族炭化水素及びPAH

の調査試料と同一で、当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41地点と対照地として山梨県塩山市一之瀬、小笠原父島において、地表約3cmの深さまでの土壌を採取したものである。表1に土壌の採取地点名を示した。

イ 土壌中のHCCの定性分析

前報で報告したPAHが最高濃度を示した地点27の東久留米市浅間町の土壌試料についてHCCの定性分析を行った。

ウ 土壌中のHCCの濃度分布調査

都内41地点と対照地3地点で採取した土壌について、HCCの定量分析を行い、都内での土壌中のHCCの分布状況を調査した。

エ 環境大気中のHCCの濃度

HCCの土壌と環境大気との関連性を把握するために平成3年度に「化学物質による環境汚染に関する研究」²⁾において都内4地点で四季(各季節2試料)ごとにフイ

表1 土壤採取地点と土壤中の複素環状化合物濃度

単位: ng/g

調査地点 番号	調査地点名		成分名					DBT	
			CA	AC	RNQ	BNQ	FLO		ANQ
1	葛飾区柴又7	江戸川河川敷柴又運動場	5	2	2	24	11	16	7
3	江戸川区東葛西3	香取神社	17	9	9	78	37	110	27
4	葛飾区小菅4	白鷺公園	14	7	9	69	31	130	20
5	墨田区八広2	舟原公園	24	12	9	110	71	110	36
6	江東区新砂1	東京都環境科学研究所	22	13	10	63	44	92	19
7	足立区都舎人町1	太子堂源証寺	6	8	6	10	12	14	5
8	足立区扇2	三島神社	5	3	2	19	16	29	7
9	台東区上野公園	東照宮	11	5	6	55	28	77	19
10	中央区築地1	松竹会館横公園	36	18	17	160	86	150	57
11	港区13号地公園	13号地公園	22	11	11	78	55	110	21
12	大田区城南島1	東京港サービス公社横道路	19	13	10	75	34	39	31
13	板橋区加賀3	加賀公園	32	21	20	75	71	120	17
14	豊島区高田2	神田川面影橋側	59	3	19	180	110	150	41
16	品川区西五反田5	水川神社	52	20	21	240	170	190	74
17	大田区池上1	本門寺公園	31	5	13	120	70	140	23
18	練馬区平和台4	稲荷神社	ND	2	2	16	20	27	9
19	中野区大和町2	環7通り側	9	3	3	38	26	37	13
20	世田谷区大原	大原自動車排出ガス測定室	22	4	46	93	46	58	25
21	世田谷区深沢4	駒沢公園運動場	12	5	7	53	28	60	13
22	練馬区土支田	土支田公園	6	3	5	9	10	24	4
23	杉並区今井2	杉並高校前	170	58	60	65	150	840	120
24	世田谷区南烏山5	芦花公園	41	10	11	150	99	150	43
25	世田谷区宇奈根2	常光寺(東名高速側)	460	150	150	1800	1300	2300	180
26	清瀬市下宿3	清瀬処理場	3	2	5	7	7	12	3
27	東久留米市浅間町2	東久留米第3住宅	6000	730	1200	16000	15000	22000	4400
28	武蔵野市関前2	浄水場側	40	9	12	84	60	110	13
29	調布市神大寺北町1	神大寺植物公園	10	3	5	42	39	94	11
30	東村山市恩多町1	東村山運動公園	26	12	12	94	93	150	29
31	小平市上水南町4	サレジオ学園側	48	16	14	150	100	190	42
32	府中市八幡町3	八幡神社側	3	3	1	8	10	58	3
33	稲城市坂浜	天満神社	21	6	10	87	73	150	29
35	東大和市湖畔3	東大和公園	33	8	11	150	100	180	28
36	国分寺市戸倉4	戸倉神社	6	3	3	14	19	35	8
37	府中市四谷4	多摩川堤防	ND	ND	7	4	8	5	5
39	町田市山崎町	山崎団地	ND	ND	ND	4	ND	1	ND
46	王子市中野上町1	浅川堤防	74	18	200	26	97	340	52
47	八王子市宇津貫町	農地	11	2	22	6	17	63	5
49	秋川市菅生	正勝神社	15	ND	13	2	10	14	6
52	町田市相原町	法政大学	1	ND	ND	2	5	ND	ND
53	青梅市二俣尾4	海禅寺	ND	ND	3	2	14	ND	ND
67	奥多摩町	小河内ダム	ND	ND	ND	1	ND	4	ND
73	山梨県塩山市一之瀬		2	ND	ND	1	4	6	ND
74	小笠原父島	中央山	ND	ND	ND	2	2	ND	ND
75	小笠原父島	三日月山	ND	ND	ND	ND	2	ND	ND

(注) NDは0.5ng以下

表2 土壌中の複素環状化合物

Scan番号	成分名	質量数
2307	9-Fluorenone	180
2324	Dibenzothiophene	184
2418	2-Methylfluorenone	194
2428	α -Naphthoquinoline	179
2443	Acridine	179
2485	Phenanthrone/Anthrone	194
2491	β -Naphthoquinoline	179
2504	Phenanthridine	179
2549	Carbazole	167
2561	?	194
2690	Methylcarbazole	181
2751	Anthraquinone	208
2871	Cyclopentaphenanthrenone	204
2928	Methylanthraquinone	222
2937	Naphthaldehyde	198
2957	Benzodibenzothiophene	208
2973	Aza-fluoranthene	203
3076	Aza-Pyrene	203
3085	Aza-Pyrene	203
3133	Aza-Benzofluorene	217

ルター／ウレタンフォームハイボリウムエアサンプラー法により採取したウレタンフォーム試料（以下、PUFと記する。）についてHCCの定量分析を行った。表3にウレタンフォーム試料採取地点名を示した。

(2) 調査方法

ア 試薬

標準物質としてカルバゾール（以下、CAと記する。）、アクリジン（以下、ACと記する。）、 α -ナフトキノリン（以下、RNQと記する。）、 β -ナフトキノリン（以下、BNQと記する。）、9-フルオレノン（以下、FLOと記する。）、9, 10-アントラキノン（以下、ANQと記する。）、ジベンゾチオフェン（以下、DBTと記する。）を使用した。

その他、抽出及び分離用溶媒として前報と同様のものを使用した。

イ 器具及び装置

シリカゲルカラムクロマト管及びガスクロマトグラフ

表3 環境大気中の複素環状化合物の採取地点と濃度

成分名	単位：ng/m ³	
	FLO	DBT
調査地点名		
環境科学研究所	29 ~ 110 (50.8)	27 ~ 100 (52.1)
都立衛生研究所	22 ~ 71 (38.7)	26 ~ 64 (38.1)
多摩大気汚染測定室	36 ~ 64 (43.3)	24 ~ 57 (38.4)
清瀬大気汚染測定室	35 ~ 110 (54.0)	22 ~ 100 (39.9)

注) () 内は平均値

／質量分析装置（以下、GC/MSと記する。）は前報と同様のものを使用した。

ウ 試験操作

(ア) 土壌試料の調製及び乾燥重量測定

土壌試料の調製及び乾燥重量測定は前報と同様に行った。

(イ) 土壌中のHCCの抽出及び分画

前報と同様に処理した土壌試料10gを300mlの三角フラスコに取り、ジクロロメタン150mlを加え、20分間超音波抽出する。静置後、上澄液を濾過し、ろ液をクデルナ・ダニッシュ濃縮器（以下、KD濃縮器という）で0.5mlまで濃縮する。この濃縮液をシリカゲルカラムクロマト管（直径1cm、長さ30cm）にのせn-ヘキサン30ml、n-ヘキサン：ベンゼン（1:1）30ml、ベンゼン：メタノール（1:1）30mlで順に溶出し、ベンゼン：メタノールフラクションをHCCの分析試料とした。

(ウ) 土壌中のHCCの定性分析

定性分析は、PAHが最高濃度であった地点27の東久留米市浅間町のベンゼン：メタノールフラクションをKD濃縮器で0.5mlまで濃縮し、この濃縮液をキャピラリーカラム付きGC/MSに注入し、得られたマススペクトルをもとに行った。

(エ) 土壌中のHCCの濃度分布調査

各採取地点のベンゼン：メタノールフラクションについてGC/MSのSIM法によりCA、AC、RNQ、BNQ、FLO、ANQ、DBTの定量分析を行った。定量は1点絶対検量法で行った。

(オ) 環境大気中のHCCの濃度

都内4地点で四季（各季節2試料）ごとに採取したPUF試料について定量分析を行った。分析はPUFにアセトンを加え20分間超音波抽出を行う。アセトン抽出液をKD濃縮器で1mlまで濃縮し、この濃縮液をGC/

MSに注入し、SIM法により行った。定量したHCC成分はPUFに捕集されるFLO, DBTで、定量は1点絶対検量法で行った。

なお、各分析におけるGC/MSの分析条件は次のとおりである。

(GC/MSの分析条件)

GC部条件

分離カラム：DB-5内径0.25mm,長さ30m,膜0.25μm

カラム温度：70℃(1分)→300℃(8℃/分)

注入部温度：230℃

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

MS部条件

イオン化電圧：70eV

イオンマルチ電圧：1,800V

モニタリングイオン(M/Z)：

CA (167), AC (179)

RNQ, BNQ (179), FLO (180,152)

ANQ (208,180), DBT (184,152)

3 結果と考察

(1) 土壌中のHCCの定性成分

地点27の東久留米市浅間町で採取した土壌についてジクロロメタン抽出を行い、その抽出液をカラムクロマト

グラフ法により3分画に分離し、その第3画分のベンゼン：メタノールフラクションについてGC/MS分析を行った。図1にGC/MS分析により得られたトータルイオンクロマトグラムと表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。これによると土壌中のHCC成分としてFLOやANQなどの多環式ケトン化合物やCAやAC, RNQ, BNQなどの窒素を持った複素環状化合物、DBTの硫黄を持った複素環状化合物が確認された。これらの成分のうちFLO, ANQ, DBTは1991年報で既に報告したディーゼル車排出ガス中に高濃度に存在している成分である。また、FLO, ANQはDr.Dennis Schuetzleらが自動車排出ガスや大気浮遊粉じん中で最も含有量の多い成分の一つとしてリスクアセスメント物質に選択している。

(2) 土壌中のHCCの濃度分布調査

ア 土壌中のHCCの濃度

44地点の土壌試料についてSIM法による定量分析を実施した。図2にクロマトグラムの一例を示した。また、表1に定量したCA, AC, RNQ, BNQ, FLO, ANQ, DBTの結果を示した。

これによると土壌中のHCCの都内での濃度範囲は土壌1g当たり(乾燥重量)CAが検出限界以下(以下NDという)~6μg, ACがND~0.7μg, RNQがND~1.2μg, BNQがND~16μg, FLOがND~15μg, ANQがND~22μg, DBTがND~4.3μgで、

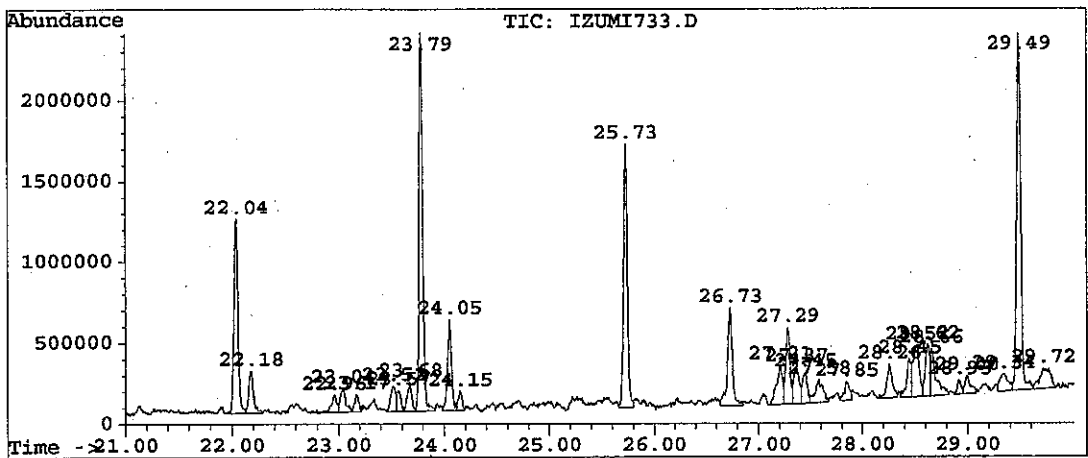


図1 ガスクロマトグラフ・質量分析計によるトータルイオンクロマトグラムの一例

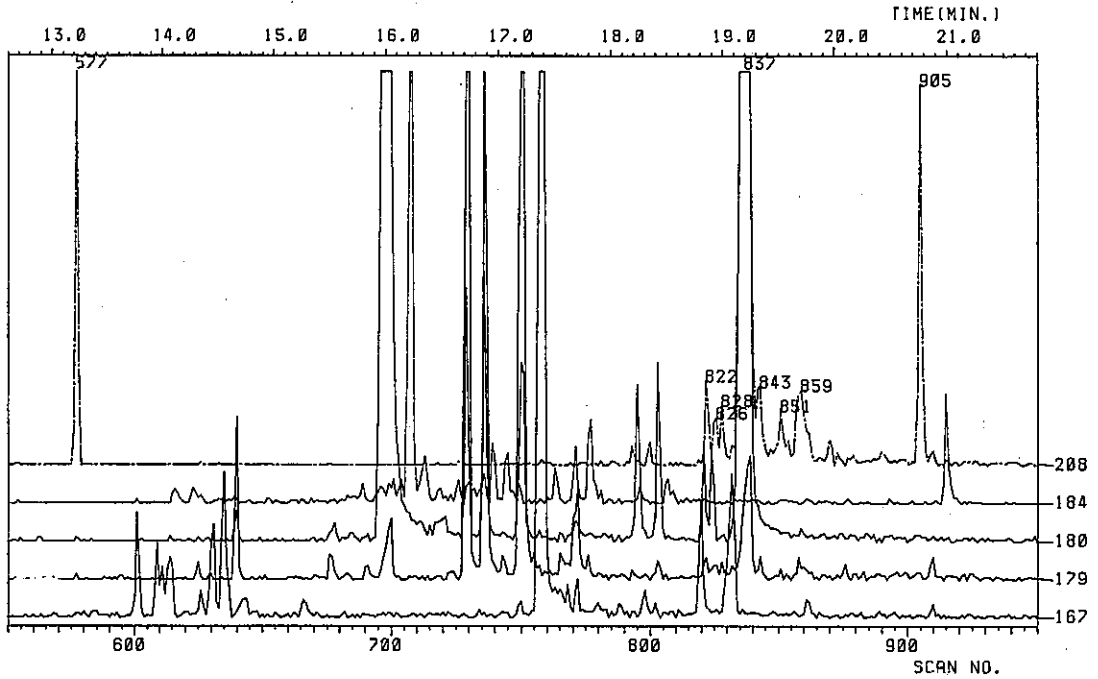


図2 ガスクロマトグラフ・質量分析計のSIM法によるクロマトグラムの一例

BNQ, FLO, ANQが高濃度成分となっている。最高濃度は各成分とも地点27の東久留米市浅間町で採取した土壌であった。また、最低濃度は各成分とも地点39の町田市山崎町及び地点67の奥多摩町小河内ダムで採取した土壌であった。

この最高濃度を示した地点27及び最低濃度を示した地点39は前報で報告したPAH（ベンゾ（a）アントラセン、ベンゾ（k）フルオランテン、ベンゾ（a）ピレン、ベンゾ（ghi）ペリレン）においても同様となっている。対照地として選定した山梨県塩山市一の瀬の測定値はCAが2 ng, BNQが1 ng, FLOが4 ng, ANQが6 ngで、その他の物質はNDであった。この濃度値は、青梅市や奥多摩町とはほぼ同値であった。また、小笠原父島の測定値はBNQが2 ng, FLOが2 ngで、その他の物質はNDであった。

イ HCCの濃度分布

HCC各成分の都内での濃度分布についてみると主要道路付近に位置した地点が各成分とも高濃度となっている。最高濃度を示した東久留米市浅間町や次に高濃度の世田谷区宇奈根などは関越や東名高速自動車道に近接した地域であり、この他、環状7号線、環状8号線、日光

街道、青梅街道などに近接した地点が高い値を示している。この状況は前報で報告したPAHにおいても同様である。

ウ HCC成分間の関係

測定した土壌中の7成分について相互関係を求めた。表4に、最も高濃度成分であるANQと他の6成分との回帰式、決定係数（ r^2 ）を示した。これによるとANQと他の6成分との決定係数は、いずれも0.98（ $n=44$ ）以上で高い相関を示している。この他の成分間においても決

表4 土壌及び環境大気中の複素環状成分間の関係
土壌中の成分

CA = 0.27 ANQ - 8.2 (r^2 : 0.999)	
AC = 0.03 ANQ - 5.7 (r^2 : 0.988)	
RNQ = 0.05 ANQ + 9.7 (r^2 : 0.976)	
BNQ = 0.07 ANQ - 8.3 (r^2 : 0.998)	
FLO = 0.68 ANQ - 26 (r^2 : 0.998)	
DBT = 0.20 ANQ - 4.6 (r^2 : 0.996)	
BaP = 0.29 ANQ - 161 (r^2 : 0.865)	
環境大気中の成分	
DBT = 0.87 FLO + 1.4 (r^2 : 0.86)	
BaP = 0.03 FLO - 0.48 (r^2 : 0.69)	
BaP = 0.03 DBT - 0.29 (r^2 : 0.58)	

定係数がすべて0.97以上となっている。また、前報で報告したBaPとの決定係数も0.84以上で高い相関を示しており、これらの成分の排出由来がBaP等の多環芳香族炭化水素を含め同一であることが示唆される。

(3) 環境大気中のHCCの濃度

都内4地点で四季ごとに採取したPUFのFLO, DBTとフィルター捕集したBaPについての分析結果の濃度範囲を表3に示した。また、4地点におけるFLO, DBT及びBaPの測定結果をもとに両者間の回帰式及び決定係数を求め表4に示した。

これによると環境大気中のFLO及びDBTの平均濃度は環境科学研究所がそれぞれ51 ng/m³, 52 ng/m³, 衛生研究所が39 ng/m³, 38 ng/m³, 多摩測定室が43 ng/m³, 38 ng/m³, 清瀬測定室が54 ng/m³, 38 ng/m³, であった。

また、FLOとDBTとの決定係数は土壌中の場合と同様に高い相関を示している。FLOとBaP, DBTとBaPとの決定係数はそれぞれ0.69, 0.58であった。

(4) HCCの組成比

発生源種により排出成分の組成比が異なることから、環境大気中などにおける成分の組成比を求めることにより、これら成分の発生源を推定する手法が取られている。前報ではPAHの組成比から土壌中のPAHはディーゼル自動車の影響が強いことやPAHの土壌と環境大気の組成比が類似しており両者間で影響していることを示した。今回はHCCの組成比について検討した。表5に土壌中のHCCについてANQなどを基準にした各成分間の比率を求め示した。また、環境大気中のFLO, DBTと1991

年報で報告したディーゼル車排出ガスの結果についても示した。これによると、土壌中のFLOとANQとの比やDBTとANQとの比、DBTとFLOとの比をディーゼル車排出ガス中のこれらの比と比較してみたが、明確な一致はみられずディーゼル車排出ガスとの関連を評価することができなかった。また、環境大気においても同様の結果であった。今回の結果では、種々の発生源でのこれら成分の測定結果が不足なため土壌中のHCC成分の排出由来を推定するには至らなかった。今後、種々な発生源でのこれら成分の測定を実施し、排出由来を確定していく予定である。

4 まとめ

① 土壌中の複素環状化合物類として9-フルオレノン, 9, 10-アントラキノンの多環式ケトン化合物やカルバゾール, アクリジン, α-ナフトキノリン, β-ナフトキノリンなどの窒素を持った複素環状化合物, ジベンゾチオフェンの硫黄を持った複素環状化合物が確認された。

また、主成分は9, 10-アントラキノンの9-フルオレノン, β-ナフトキノリンジベンゾチオフェンであった。これらは、ディーゼル車排出ガス中に高濃度に存在している成分である。

② 土壌中の主な複素環状化合物類の都内での濃度範囲は土壌1g当たり(乾燥重量)9, 10-アントラキノンの検出限界以下~22μg, 9-フルオレノンの検出限界以下~15μg, β-ナフトキノリンが検出限界以下~16μg, ジベンゾチオフェンが検出限界以下~4.4μg

表5 複素環状化合物の組成比

試料名	土 壌	環境大気	ディーゼル車
CA/ANQ	0 ~ 1.07 (0.21)		
AC/ANQ	0 ~ 0.57 (0.08)		
RNQ/ANQ	0 ~ 1.40 (0.18)		
BNQ/ANQ	0 ~ 4.00 (0.75)		
FLO/ANQ	0 ~ 1.60 (0.50)		1.08 ~ 2.08 (1.43)
DBT/ANQ	0 ~ 1.00 (0.23)		0.60 ~ 0.75 (0.68)
BaP/ANQ	0 ~ 7.57 (1.22)		
DBT/FLO	0 ~ 0.91 (0.38)	0.61 ~ 1.32 (0.91)	0.32 ~ 0.70 (0.51)

注) 1. 環境大気試料は4地点, 4シーズンの結果による。
 2. ディーゼル車試料は黒煙除去装置を取り外し時の結果による。
 3. () 内の数字は平均値を示す。

であった。対照地の山梨県塩山市一之瀬の測定値は、青梅市や奥多摩町と同程度の値であった。小笠原父島の測定値はβ-ナフトキノリンが2 ng, 9-フルオレノンが2 ngで他の成分は検出限界以下であった。

③ 土壌中の複素環状化合物類の濃度は主要幹線道路付近で高い値を示している。この状況は既に報告した多環芳香族炭化水素でもみられる。

④ 土壌中の複素環状化合物類相互間に高い相関が認められることから、これら成分の排出由来が同一であることが示唆される。

⑤ 土壌及やディーゼル車排出ガス、環境大気中の複素環状化合物類の組成比率から両者間の影響について検討したが明確にすることはできなかった。

参考文献

- 1) 泉川碩雄ら：東京都における土壌中の化学物質の分布 (1) —多環芳香族炭化水素—, 東京都環境科学研究年報1991-2, p.81.
- 2) 泉川碩雄ら：化学物質による環境汚染に関する研究 (第3報), 東京都環境科学研究年報1991-2, p.289.
- 3) 泉川碩雄ら：ディーゼル車からの微量有機物の排出量調査—黒煙除去装置の微量有機物への影響—東京都環境科学研究年報1991, p.88.
- 4) 自動車研究8, 12, p.486.

Distribution of chemicals contents in soil in Tokyo (2)

---Heterocyclic compounds---

Sekio Izumikawa, Hidetoshi Yoshioka, Takaharu Kiyomiya
and Masataka Soufuku

(Abstract)

The chemical compounds measurements in the soil are available to understand the air pollutions in the area, because the chemical compounds after release in the air, fall a rain or other, and are absorbed the inside of soil. Last year, we reported concerning the air pollution caused by the unintentional chemical compounds on aliphatic hydrocarbon and polycyclic aromatic hydrocarbon exhaust from stationary source or mobile source in the air. And now, we report about the air pollution caused by heterocyclic compounds were picked up at the Tokyo 41 areas and an objective point of 3 areas. As a result of the investigation it was confirmed that the heterocyclic compounds in the soil contained the 9-fluorenone, 9,10-anthraquinone, carbazole, acrydine, naphthoquinoline, dibenzothiophene and other constituents.

The main components are 9,10-anthraquinone and 9-fluorenone, and the concentration ranges in the Tokyo 41 areas have shown at detectable points between 22 μg and 15 μg per 1 gram soil (dry weight).

The concentration are high detect indicator nearby the main high way.

The last time, it was reported that the aliphatic hydrocarbone and the polycyclic aromatic hydrocarbon in the soil were caused density of the diesel vehicles. Every heterocyclic compounds are in the high correlation to benzo(a)pirene and other compounds of polycyclic aromatic hydrocarbone. Besides, 9-fluorenone, 9,10-anthraquinone, dibenzothiophene and other compounds are main components exhausted by the diesel vehicles.

Acordingly it suggests that the heterocyclic compounds are severely affected by the diesel vehicles.