諏訪湖における多環芳香族炭化水素類污染の特徴とその集水域との関係

池中 良徳, 館野 覚俊, 宮原 裕一

信州大学山岳科学総合研究所山地水域環境保全学部 (〒392-0027 長野県諏訪市湖岸通り5-2-4)

[平成18年12月15日受理]

The Characteristic of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Pollution in Eutrophic Lake “Lake Suwa” and Relations with its Catchment Area

Yoshinori IKENAKA, Akitoshi TATENO and Yuichi MIYABARA

Division of Science for Inland Water Environment,
Institute of Mountain Science, Shinshu University
(5-2-4 Kogandori, Suwa, Nagano 392-0027)

[Received December 15, 2006]

Summary

In the present study, we investigated the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) at the representative eutrophic lake “Lake Suwa”, which has drastically eutrophicated since 1960s by inflow of domestic and industrial effluents. We also investigated PAHs in river sediments, road dusts, suspended solids and air particles of the catchment area of Lake Suwa.

We showed that the concentrations of $\Sigma 17$ PAHs in the lake sediments and river sediments were 364 ± 129 ng/g-dry and 157 ± 194 ng/g-dry, respectively. On the other hand, the concentrations of $\Sigma 17$ PAHs in sediments were relatively high in the northeast part of Lake Suwa.

One of the major PAHs in the sediment of Lake Suwa was perylene. It would be mainly produced from precursor substances (such as perylenequinone) in anoxic lake sediment. On the other hand, the major sources of other PAHs (except perylene) were considered to be both petrogenic and pyrogenic source as diesel exhaust matter and asphalt. They entered the Lake Suwa through rivers and finally precipitated to lake sediment.

Key words: Lake Suwa, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Perylene, Sources

1. はじめに

我が国の富栄養湖は、集水域の人間活動に伴う栄養塩負荷の影響を強く受けている。また、同時に富栄養湖は、工業や農業といった人間活動により排出されるその他の化学物質の影響も受けやすく、重金属類や農薬がその生態系に何らかの影響をおよぼしている可能性があ

る。長野県で最も大きな湖である諏訪湖も1960年代に生活廃水や工業廃水の流入による、急激な富栄養化が進行したが、それと同時にカドミウムやクロム等の重金属やPCBs, DDT, ダイオキシン類等の有機塩素系化合物が湖内に流入し、それらの生物への影響が懸念された¹⁻⁴⁾。最近、我々は諏訪湖湖心で堆積物柱状試料を採取し、ダイオキシン類および多環芳香族炭化水素類 (PAHs) 汚

染の歴史的変遷を調査し、それら汚染物質の流入負荷量は1970年代に最大となり、その後、その流入負荷量が減少していることを明らかにした⁵⁾。また、そこで検出されたダイオキシン類は、その異性体組成から、過去に水田用除草剤として使用されていたペンタクロロフェノールやクロロニトロフェンの不純物として含まれていたものであり、水田の広がる諏訪湖の南側から主に流入したものと考えられた⁶⁾。一方、PAHsは、フェナントレンとアントラセンの比から燃焼由来である可能性が示唆されたが、その詳細な発生源や流入経路を明らかにすることはできなかった。

一方、我々は、堆積物中のPAHsをTill et al.⁷⁾のTCDD毒性等量換算係数(TEF)を用い、TCDDの毒性等量(TEQ)に換算したところ、そのPAHsのTEQはダイオキシン類のTEQに匹敵することを明らかにした⁵⁾。PAHsには、急性毒性、変異原性、発ガン性を有するものが多く含まれているほか、発ガン促進性を示すものもあることが知られている^{8,9)}。湖沼生態系におよぼすPAHsの影響を把握するためには、PAHsのより詳細な発生源や流入経路に関する知見が必要と言える。

そこで本研究では、諏訪湖におけるPAHsの詳細な発生源や流入経路を解明することを目的とし、諏訪湖およ

び、その集水域において、底質または土壌を採取し、そのPAHs含量と組成を調査した。

2. 実験方法

2. 1 諏訪湖および諏訪湖集水域

諏訪湖は、東経138度05分、北緯36度03分、標高759m、長野県で最も標高の高い盆地である諏訪盆地の北側に位置し、今から約100万年前に、静岡-糸魚川構造線の西崖に生じた地殻の変動によってできた断層湖である。平均水深約4m、最大水深でも6.3mと浅い湖で、湖面積は13.3km²である。湖に流入する河川は大小あわせて31河川あり、代表的な河川として、北側から流入する横河川と砥川、南東から流入する上川と宮川がある。また、流出河川は天竜川のみである。諏訪湖の集水域は531km²であり、湖面積の40倍と集水域面積が広いのが特徴である。諏訪湖集水域では、過去には製糸産業、現在では精密機械産業が盛んである。

2. 2 諏訪湖および流入河川底質の試料採取方法

諏訪湖底質の試料採取は、湖内計16地点(L1~L16)で行った(Fig.1)。流入河川底質の試料採取は、上川、

Fig. 1 Sampling sites of lake sediments, river sediments, road dusts and air particles

L1~L16, R1~R4, RD1~RD6 and Air shows the sampling sites of lake sediments, river sediments, road dusts and air particles, respectively

宮川, 横河川, 砥川の河口付近 (R1~R 4) で行った (Fig. 1)。諏訪湖および流入河川底質の試料採取は2002年5月に行ない, エクマンバージ採泥器を用い, 底質表層約0~5 cmを採取し, 分析まで-20℃で保存した。

2. 3 諏訪湖および流入河川懸濁粒子の試料採取方法

2004年4月から2005年4月まで定期的に, 諏訪湖湖心 (L10), 流入河川河口付近 (R1~R 4) で水試料を, それぞれ計19回採取した。採取した水試料は実験室に持ち帰り, 直ちにガラス繊維濾紙 (GF/C) でろ過し, 懸濁物質 (SS) を集めた。

2. 4 諏訪湖集水域の道路脇土壌の試料採取方法

諏訪湖集水域の道路脇土壌の採取は, 茅野市街地, 岡谷市街地, 諏訪市街地, 塩尻峠, 諏訪湖の西側を走る中央自動車道, および諏訪湖サービスエリア (RD1~R D 6) で2002年10月に行なった (Fig. 1)。

2. 5 諏訪湖周辺の大気浮遊粉じんの試料採取方法

大気浮遊粉じん試料はローボリウムエアーサンプラー (Sibata, SL-30PB) を用い, 2002年7月から10月に諏訪湖湖岸沿いで計3回捕集した (Fig. 1)。ローボリウムエアーサンプラーの吸引速度は約20ℓ/分とし, それぞれ約100時間, ガラス繊維濾紙上に大気浮遊粉じんを捕集した。

2. 6 各試料の含水率, みかけ密度, 灼熱減量

試料の性状として, 含水率, みかけ密度, 灼熱減量を測定した。灼熱減量は, 電気炉中で底質や土壌を600℃で加熱し, その減量から求めた。湿泥の見かけ密度は, 土壌や底質の含水率から, 以下の (1) 式で求めた。灼熱減量, みかけ密度はそれぞれ土壌や底質の有機物含量, 粒径の指標として用いた^{10,11)}。

$$Da = \frac{W_{dry}}{\frac{W_{dry}}{2.65} + \frac{W_{wet} - W_{dry}}{1.00}} \quad (1)$$

Da: みかけ密度 (g/cm³), W_{dry}: 乾燥重量 (g), W_{wet}: 湿重量 (g), 2.65: 石英の密度 (g/cm³), 1.00: 水の密度 (g/cm³)

2. 7 分析対象のPAHsおよび定量に用いた内部標準物質

本研究ではEPAに指定されている16種のPAHs, naphthalene (Nap), acenaphthylene (Ace), acenaphthene (Acn), fluorene (Fle), phenanthrene (Phe), anthracene (Ant), fluoranthene (Flu), pyrene (Pyr), benz[a]anthracene (BaA), chrysene (Chr), benzo[k]fluoranthene (BkF), benzo[b]fluoranthene (BbF), benzo[a]pyrene (BaP), indeno

[1,2,3-cd]pyrene (IDP), dibenz[a,h]anthracene (DBahA), benzo[ghi]perylene (BghiP) に benzo[e]pyrene (BeP), perylene(Per) を加えた計18種のPAHsを分析対象とした。本研究では, これら18種のPAHsの総量を総PAHsと表記し, Perを除いた17種のPAHsの総量をΣ17PAHsと表記する。分析した試料は内部標準法で定量し, 内部標準物質 (IS) として acenaphthene-d10, phenanthrene-d10, chrysene-d12, perylene-d12を用いた。各ISのグループ分けとして, acenaphthene-d10はN ap, Ace, Acn, Fleを定量対象に, phenanthrene-d10はPhe, Ant, Flu, Pyrを定量対象に, chrysene-d12はBaA, Chrを対象に, perylene-d12は残り8種類のPAHsを定量対象とした。

PAHsおよびISのSTDは関東化学株式会社より購入した。

2. 8 PAHsの抽出方法

約20gの底質および土壌を精秤し, ISを添加し数時間放置した後, アセトンで3回, 超音波抽出を行なった。大気浮遊粉じんはISを添加し, ガラス繊維濾紙ごとアセトンで18時間以上ソックスレー抽出を行なった。一方, SS中PAHs量は, 蛍光検出器付高速液体クロマトグラフ (LC/FD) を用い, 絶対検量線法で定量を行うため, SSにはISを添加しなかった。SSも大気浮遊粉じん同様, ガラス繊維濾紙ごとアセトンで18時間以上ソックスレー抽出を行なった。

2. 9 PAHsの精製方法

各試料は抽出後, ロータリーエバポレーターでアセトン溶液を約1 mlまで濃縮し, 5% NaCl水溶液とヘキサンで液-液抽出し, 水溶性成分を除去した。PAHsを含むヘキサン相は無水硫酸ナトリウムで脱水し, 濃縮後, 硫黄を除去するために銅線を入れて数時間放置した。硫黄を除去したヘキサン相を5%含水シリカゲル (カラム直径: 10mm, 5%含水シリカゲル: 2.5g) を用いたカラムクロマトグラフィーで精製し, PAHs画分をアセトン/ヘキサン (v/v: 1/99) 100mlで得た。ロータリーエバポレーターで約1 mlまで濃縮後, 窒素気流下で乾固させ, ガスクロマトグラフ/質量分析法 (GC/MS) では, 200 μℓのアセトンに, LC/FD分析法では500 μℓのメタノールに転溶した。

2. 10 機器分析

諏訪湖および流入河川の底質, 大気浮遊粉じん試料中のPAHsはキャピラリーカラム (Agilent, DB-5/MS) を装着したGC/MS (GC: 島津, GC-17A, MS: 島津, QP5050A) で分析を行なった。

一方, 諏訪湖および流入河川SS中のPAHsはODSカラム (関東化学, Mightysil RP-18 GP) を装着した

LC/FD (HPLC: 島津, LC-VP series, FD: 島津, RF-10AXL), で分析を行なった。

GC/MS および LC/FD の分析条件は, Table 1 にまとめて示した。

2. 11 統計処理

Shapiro-Wilk 検定を用い, 標本の正規性を検定した結果, 正規分布に従っていたので ($p < 0.05$), 本研究ではパラメトリック検定を用い有意差検定を行なった。2 群間の有意差検定は Student の t 検定で, 3 群間以上の有意差検定は Tukey-Kramer 検定で行なった。クラスター分析は, ユークリッド距離-ウォード法で行なった。Student の t 検定, Tukey-Kramer 検定は JMP IN 5. 1. 2 を用い, クラスター分析は Excel 多変量解析 4.0 を用いた。

3. 結果

3. 1 試料の性状

本研究で採取した試料の含水率, みかけ密度, 灼熱減量を Table 2 にまとめて示した。諏訪湖底質は, 流入河川底質や道路脇土壌に比べみかけ密度が有意に低く, 灼熱減量が有意に高かった (t 検定 $p < 0.05$)。すなわち, 諏訪湖底質は流入河川底質に比べ底質の圧密度が小さく, 有機物が多く含まれていることが明らかになった。一方, 諏訪湖の SS は河川の SS に対し, 有意に灼熱減量が高かった (t 検定 $p < 0.05$)。これらは, 湖内での植物プランクトンの増殖によるものと言える¹²⁾。

3. 2 諏訪湖および流入河川底質中の PAHs 濃度

諏訪湖および流入河川底質中の PAHs 濃度を Fig. 2 に示した。諏訪湖底質では, Per 濃度が最も高く $566 \pm 317 \text{ ng/g-dry}$ (平均 $\pm$ SD) であり, 次いで Flu

Table 1 GC/MS and LC/FD conditions

GC/MS method			
Gas chromatograph : Shimadzu GC-17A			
Column : DB-5 MS 30 m×0.25 mm i.d. df=0.25 μm Carrier gas : He (1.2 mL/min)			
Injection temperature : 250°C Injection volume : 1 μL			
Injection mode : splitless (purge-off time : 2.0min)			
Column oven temperature : 50°C(1min) - 10°C/min - 280°C(26min)			
Mass spectrometer : Shimadzu QP5050A			
Ionization mode : EI Ionization energy : 70 eV Interface temperature : 270°C			
measurement mode : Scan Scan range : m/z 60 - m/z 450			
Interval : 0.1sec			
Scan speed : 4000 amu/sec			
LC/FD method			
Liquid chromatograph : Shimadzu LC-VP series			
Column : Mightysil RP-18-GP 150 mm×2.0 mm i.d. particle size=5 μm			
Column temperature : 45°C Injection volume : 5 μL			
Carrier : Water - Methanol (0.2 mL/min)			
Gradient program : Methanol 75% (10min) - 5min - 80% (10min) - 15min - 100%			
Fluorescence detector : Shimadzu RF-10A _{XL}			
Excitation wavelength (EX) and Emission wavelength (EM) program			
EX 265nm, EM 360nm : Phe			
EX 321nm, EM 390nm : Pyr			
EX 295nm, EM 405nm : Chr, BeP, BbF, BkF, BaP, DahA, BghiP			

Table 2 Water content, apparent density and ignition loss of each sample

	Water content (%)	Apparent density (g/cm^3)	Ignition loss(%)
Lake sediments	65.5 $\pm$ 16.5	0.5 $\pm$ 0.3	14.6 $\pm$ 4.6
River sediments	33.6 $\pm$ 13.1	1.2 $\pm$ 0.4	6.0 $\pm$ 5.6
Road dusts	8.5 $\pm$ 10.3	2.2 $\pm$ 0.5	5.3 $\pm$ 3.2
Lake SS	-	-	54.3 $\pm$ 11.1
River SS	-	-	33.2 $\pm$ 8.0

($45 \pm 19 \text{ ng/g-dry}$), Pyr ($44 \pm 20 \text{ ng/g-dry}$) であった。一方、流入河川底質では Pyr 濃度が最も高く ($25 \pm 38 \text{ ng/g-dry}$), 次いで Flu ($22 \pm 32 \text{ ng/g-dry}$), Phe ($19 \pm 28 \text{ ng/g-dry}$) であり、諏訪湖底質で濃度が最も高かった Per の濃度は $12 \pm 16 \text{ ng/g-dry}$ と、その濃度、割合ともに低かった。

3.3 諏訪湖および流入河川底質表層での PAHs の分布

諏訪湖16地点および流入河川4地点の、 $\Sigma 17\text{PAHs}$ 濃度の分布を Fig. 3 に示した。諏訪湖湖内では、北東部 (L1, L2, L9) でやや濃度が高い傾向が見られたが、 $\Sigma 17\text{PAHs}$ 濃度に大きな差は見られなかった。一方、諏訪湖底質中の $\Sigma 17\text{PAHs}$ 濃度は $364 \pm 129 \text{ ng/g-dry}$ であり、流入河川底質 ($157 \pm 194 \text{ ng/g-dry}$) に比べ、有意に高かった (t 検定 $p < 0.05$)。諏訪湖および流入河川底質の灼熱減量およびみかけ密度と、PAHs 濃度との相関を Fig. 4 に示した。灼熱減量と $\Sigma 17\text{PAHs}$ 濃度には正の相関が見られ ($R^2 = 0.502$)、一方、みかけ密度と PAHs 濃度には負の相関が見られた ($R^2 = 0.497$)。概して有機物量が多

いほど、PAHs が高いことが確認された。

3.4 諏訪湖底質中 PAHs と道路脇土壌、水中懸濁粒子、大気浮遊粉じん中 PAHs の関係

諏訪湖および流入河川底質、道路脇土壌、水中懸濁粒子、大気浮遊粉じん中 $\Sigma 17\text{PAHs}$ 濃度を灼熱減量あたりに換算し、Fig. 5 に示した。PAHs 濃度を灼熱減量あたりに換算することにより、性状の異なる底質を標準化した。大気浮遊粉じん中 $\Sigma 17\text{PAHs}$ 濃度が最も高く ($64.2 \pm 28.7 \mu\text{g/g-IL}$)、次いで道路脇土壌 ($10.3 \pm 2.6 \mu\text{g/g-IL}$) であった。一方、諏訪湖および流入河川底質中の $\Sigma 17\text{PAHs}$ 濃度は灼熱減量あたりに換算すると、それぞれ 2.3 ± 0.6 , $2.2 \pm 0.7 \mu\text{g/g-IL}$ であり、有意差は見られなかった (t 検定 $p > 0.05$)。SS 中の PAHs 濃度は、湖内 SS では $0.8 \pm 0.4 \mu\text{g/g-IL}$ であり、流入河川 SS では $3.6 \pm 3.4 \mu\text{g/g-IL}$ であった。

Fig. 2 Concentration of each PAH in lake and river sediment

Solid bar shows the average concentration of each PAH and T line shows the standard deviation (lake sediment $n = 16$, River sediment $n = 4$)

Fig. 3 Spatial distribution of $\Sigma 17\text{PAHs}$ in lake and river sediments

Area of each circle shows concentration of $\Sigma 17\text{PAHs}$. Concentration of $\Sigma 17\text{PAHs}$ was significantly higher in lake sediment compared to river sediment. On the other hands, in lake sediment, there is a tendency that concentration is high with L1, L2 and L9 position

3. 5 クラスター分析による諏訪湖底質中 PAHs の発生源解析

諏訪湖底質中 PAHs の発生源を解析するため、クラスター分析を行なった。本研究では、発生源のデータとしてペンシャイラ¹⁰⁾によって報告された、起源試料の PAHs プロファイル (S1～S 6) を基に分類を行なった。S1～S 6の具体的なプロファイルは Table 3 に示した。クラスター分析を行なった結果、諏訪湖底質は、流入河川底質、道路脇土壌と同一のクラスターに分類され、さらにこのクラスターには起源試料のディーゼル排出物や舗装材中の PAHs を含む画分 (S2) が分類されていた (Fig. 6)。

4. 考察

4. 1 諏訪湖および流入河川における PAHs の分布

流入河川底質では、湖内底質に比べ乾重量当たりの $\Sigma 17\text{PAHs}$ 濃度が有意に低かった。これは、諏訪湖と流入河川底質の性状の違いが影響しているためと考えた。本研究の結果より、諏訪湖底質は流入河川底質に比べ、底質の圧密度が小さい、すなわち粒径が小さく^{10,11)}、有機物量が多い性状を持つことが明らかとなった。PAHs のような疎水性の化学物質は、一般に粒径が小さく、有機物量の多い性質の粒子に吸着しやすい⁶⁾、これを裏付けるように、本研究でも底質中の $\Sigma 17\text{PAHs}$ 濃度と灼熱減量には正の相関が見られ、 $\Sigma 17\text{PAHs}$ 濃度とみかけ密度には負の相関が見られた。この底質の性状を左右するも

のとして河川水と湖水の流速の違いが挙げられる。すなわち、河川や河口付近では、流速が早く、PAHs を多く吸着する微細な粒子が堆積できず、流速の緩やかな湖内で堆積する。これが、両者の乾重量あたりの濃度差を決定している要因と言えよう。

一方、諏訪湖底質中 $\Sigma 17\text{PAHs}$ 濃度の湖内における分布を調査した結果、北東部 (L1, L2, L9) でやや濃度が高い傾向が見られたが、各地点の濃度差は最大でも約 5 倍程度であり (最小濃度地点 L15: 197ng/g-dry, 最大濃度地点 L2: 1598 $\mu\text{g/g-dry}$)、PAHs は湖内ではほぼ均一に分布していた。豊田ら¹⁰⁾は諏訪湖特有の西北西の風により、湖全層で反時計回りの湖流が形成されることを明らかにしている。湖内で濃度差が小さかったのは、諏訪湖のように浅く、風の影響を受けやすい湖では、形成された湖流により微細な粒子が移動し、それに吸着した PAHs も湖内全面に拡散したものと考えられた。一方、やや PAHs 濃度が高かった諏訪湖北東部では、湖流の流速が低下することが豊田ら¹⁰⁾の調査によって示されている。さらに、この地点には水草のヒシ (*Traça natans*) が夏季に繁茂する。Nakajima et al.¹⁰⁾は陸上植物のサクラやカエデ、イチヨウにおいて、PAHs が葉のクチクラ層に吸着されることを示している。ヒシは浮葉植物であるため、陸上植物と同様に大気中の PAHs を吸着すると考えられる。諏訪湖北東部の底質で見られた、やや高い PAHs 濃度は、湖流の流速低下による微細な粒子の沈降と、水草による大気からの PAHs の吸着といった、相乗的な効果によるものと予想される。

Fig. 4 Correlation between ignition loss, apparent density and concentration of $\Sigma 17$ PAHs

Upper figure shows the correlation between ignition loss and concentration of $\Sigma 17$ PAHs ($R^2 = 0.502$). Lower figure shows the correlation between apparent density and concentration of $\Sigma 17$ PAHs ($R^2 = 0.497$).

● shows the lake sediment, and ○ shows the river sediment

4. 2 Perylene について

本研究の結果より、諏訪湖底質で流入河川底質に比べ、Per 濃度が非常に高いことが明らかになった。諏訪湖底質中 PAHs は約60%が Per であったが、流入河川底質では Per の占める割合は約8%程度であり、諏訪湖底質に比べ、少ない。一方、湖沼底質中¹⁶⁻²⁰⁾や海洋底質中²²⁻²⁴⁾で Per 濃度が高いことが数多く報告されている。例えば、Barra et al.¹⁶⁾はチリの方岳湖沼で Per 濃度が全 PAHs の60~90%以上を占めていることを明らかにしている。また、Jiang et al.¹⁷⁾は、湖沼底質の高い Per 濃度は Per の安定性や有機物の燃焼による発生だけでは説明できず、高等植物や菌類、昆虫に含まれる色素である perylenequinone から還元状態で Per が生成されるとしている。諏訪湖の下層は夏季に貧酸素状態になることが知られており、底質表層においても、溶存酸素濃度が

Fig. 5 Concentration of $\Sigma 17$ PAHs in lake sediment, lake SS, river sediment, river SS, road dust and air particle

Solid bar shows the average concentration of each sample and T line shows the standard deviation (lake sediments $n=16$, lake SS $n=19$, river sediments $n=4$, river SS $n=82$, road dusts $n=4$, air particles $n=3$)

Alphabet shows the significant difference due to Tukey-kramer test

0.3mg-O₂/ℓ以下といった還元的な環境が生じる。諏訪湖底質中の Per も物質の燃焼だけでなく、このような貧酸素による還元的な環境で生成されている可能性が高い。

4. 3 Perylene 以外の PAHs について

クラスター分析を行なった結果、諏訪湖底質、流入河川底質、道路脇土壌は全てディーゼル排出物、道路舗装材を含む画分に分類された。また、濃度では、諏訪湖底質中 $\Sigma 17$ PAHs 濃度 ($2.3 \pm 0.6 \mu\text{g/g-IL}$) に対し、大気浮遊粉じん中 ($64.2 \pm 28.7 \mu\text{g/g-IL}$) および道路脇土壌中 ($10.3 \pm 2.6 \mu\text{g/g-IL}$) で有意に高く、さらに、流入河川 SS 中 $\Sigma 17$ PAHs 濃度も、諏訪湖底質中 $\Sigma 17$ PAHs 濃度より高い傾向が見られた。すなわち、諏訪湖底質中の PAHs の起源はディーゼル排出物や道路舗装材などが主であり、それらが大気浮遊粉じんや道路脇土壌を経て、流入河川を通じ諏訪湖底質に堆積しているため、このような濃度の違いが生じたものと考えられた。ディーゼル排出物や道路舗装材が粉じん中 PAHs の主要な起源とする報告は日本の各地でなされている^{13,25)}。小瀬ら²⁶⁾は岡山市内主要幹線道路の道路脇土壌を採取し、トリテルパン類を指標に PAHs の起源推定を行なった結果、タイヤ磨耗物および道路舗装材 (アスファルト) 磨耗物である

Table 3 Categorized PAHs profiles reported by Pengchai et al.¹³⁾

	Source groups					
	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Diesel exhausts	0	3	10	3	7	0
Gasoline exhausts	0	0	1	8	24	12
Tire	8	0	0	0	0	0
Road materials	0	6	2	0	0	0
Naphthalene	1.0	3.8	6.5	42.7	81.0	59.7
Acenaphthylene	1.5	1.0	0.3	4.8	4.0	0.8
Acenaphthene	0.0	0.3	0.0	0.8	3.8	13.1
Fluorene	0.4	3.1	0.5	4.6	2.5	0.9
Phenanthrene	5.0	15.6	33.7	19.9	2.2	2.1
Anthracene	0.4	1.8	1.3	3.0	1.7	4.0
Fluoranthene	11.9	7.5	17.1	9.2	1.0	3.0
Pyrene	43.5	13.7	27.7	10.0	1.4	2.9
Benz[a]anthracene	0.5	3.8	1.9	0.7	0.5	6.3
Chrysene	3.5	11.6	3.8	1.1	0.2	1.2
Benzo b k fluoranthenes	3.6	14.2	2.9	1.3	0.6	2.7
Benzo[a]pyrene	3.9	6.7	1.1	0.5	0.2	0.8
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	5.7	3.9	0.7	0.5	0.2	0.5
dibenz[a,h]anthracene	0.3	2.7	0.1	0.4	0.4	1.7
Benzo[ghi]perylene	18.9	10.4	2.3	0.5	0.3	0.4

Fig. 6 Cluster analysis of each sample based on the Euclidean distance method

S1~S6 shows the categorized PAHs profiles reported by Pengchai et al.¹³⁾

ことを報告している。また、ベンシヤイら¹³⁾は、東京都内の環七通りと桜田通りの道路側溝堆積物中の PAHs を調査し、環七通りではタイヤ磨耗物、桜田通りではディーゼル排出物が PAHs 含量に大きく寄与しているこ

とを示している。Smirnov et al.²⁶⁾は、五大湖の一つエリー湖の PAHs の流入源を詳細に調査し、大気との分配による湖内への PAHs の取り込みよりも、デトロイトなどの主要都市を流れる河川からの PAHs 流入による寄与が大きいことを報告している。さらに、諏訪湖においても、宮原²⁷⁾は流入河川（上川、宮川、砥川、横河川）から湖内に直接流入する PAHs 量と、流出河川（天竜川）から直接流出する PAHs 量がそれぞれ約15kg/yr、約5 kg/yr、すなわち、年間 PAHs 堆積量を約10kg/yr と示している。一方、本研究によって得られた諏訪湖底質中の PAHs 濃度と、諏訪湖堆積物の年間平均堆積速度⁹⁾から、PAHs の年間堆積量を推定すると、約6 kg/yr であり、堆積物中での PAHs の分解を考慮すると、宮原²⁷⁾によって得られた結果を支持するとともに、PAHs の河川からの流入負荷が強い事が分かる。これらの結果は、諏訪湖のように、集水域面積が広く、集水域における人間活動の活発な湖沼では、粒子に強く結合した PAHs が河川を介し流入し、その底質に移行していると言える。

また、道路舗装材中の主要な PAHs である BbF、BkF の毒性は BaP を 1 とした毒性等価係数でそれぞれ 1.6、9.6 であり、PAHs の中でも毒性が強い⁷⁾。これら PAHs の湖沼生態系への影響は未だ明らかとされていないが、PAHs の流入負荷量を減少させるためにも、今後、道路舗装材の湖沼への流入を防ぐ必要があると言えよう。

5. まとめ

本研究の調査結果より、諏訪湖底質中 PAHs の起源は、ディーゼル排出物や道路舗装材が主であると考えられた。これは、環境媒体である大気浮遊粉じんや道路脇土壌中の高い PAHs 濃度やその PAHs 組成から示された。これら発生源から放出された PAHs は、粒子とともに降雨等により河川に流入し、最終的には湖内底質に移行する。一方、諏訪湖底質中や諏訪湖 SS 中の PAHs 濃度は流入河川 SS 中 PAHs 濃度よりも低かった。これは、諏訪湖湖内で増殖した植物プランクトン等の有機物による希釈効果によるものと考えられた。

謝 辞

本報をまとめるにあたり、多大なご助言をいただいた信州大学理学部物質循環学科および信州大学山岳科学総合研究所の関係各位には深く感謝いたします。特に、信州大学山岳科学総合研究所花里孝幸先生、佐久間昌孝氏には総括的なご指導、ならびに試料採取にご協力いただき厚く御礼申し上げます。また、諏訪湖の湖流データを快く提供していただいた信州大学工学部豊田政史先生にはこの場をお借りして感謝申し上げます。

要 約

湖沼環境はその集水域の環境を反映しており、特に富栄養湖は人間活動に伴う化学物質の流入による影響を強く受けている。我々は富栄養湖である諏訪湖において、有害化学物質である多環芳香族炭化水素類 (PAHs) による汚染の実態を調査し、その発生源、流入経路の解明を試みた。その結果、諏訪湖底質中の主要な PAHs は perylene であり、底質中で前駆物質 (perylenequinone 等) の還元により生じることが示唆された。一方、perylene 以外の PAHs は、主にディーゼル排出物や道路舗装材が主な発生源であることが示され、それらが流入河川を介し諏訪湖底質に移行していることが示された。

文 献

- 小椋和子：諏訪湖ワカサギの DDT および PCB と浚渫、水, **259**, 41-44 (1999)
- 佐々木一敏, 小澤秀明, 川村 實, 掛川英男, 清水重徳：諏訪湖底質中における有機塩素化合物の動態、用水と排水, **39**, 136-140 (1997)
- 寺島 滋, 井内美朗, 中尾征三, 米谷 宏：諏訪湖底質中の重金属, 有機炭素, 硫黄, りん等14元素の地球化学的研究, 地質調査所月報, **41**, 147-172 (1990)
- 寺島 滋, 井内美朗, 宮田雄一郎, 片山 肇, 齊藤文紀, 安田 聡, 渡辺和明, 吉川秀樹, 稲崎富士：諏訪湖底質中の重金属等11元素の地球化学的研究, 地質調査所月報, **43**, 549-564 (1992)
- Ikenaka, Y., Eun, H., Watanabe, E., Kumon, F. and Miyabara, Y.: Estimation of sources and inflow of dioxins and polycyclic aromatic hydrocarbons from the sediment core of lake Suwa, Japan. *Environ. Pollut.*, **138**, 530-538 (2005 a)
- Ikenaka, Y., Eun, H., Watanabe, E. and Miyabara, Y.: Sources, distribution, and inflow pattern of dioxins in the bottom sediment of lake Suwa, Japan. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **75**, 915-921 (2005 b)
- Till, M., Riebner, D., Schmitz, H.J. and Schrenk, D.: Potency of various polycyclic aromatic hydrocarbons as inducer of CYP1A1 in rat hepatocyte cultures. *Chem. Biol. Interact.*, **117**, 135-150 (1999)
- Xue, W. and Warshawsky, D.: Metabolic activation of polycyclic and heterocyclic aromatic hydrocarbons and DNA damage: A review. *Toxicol. Appl. Pharm.*, **206**, 73-93 (2005)
- Baird, W.M., Hooven, L.A. and Mahadevan, B.: Carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbon-DNA adducts and mechanism of action. *Environ. Mol. Mut.*, **45**, 106-114 (2005)
- 公文富士夫, 田原敬治, 山本雅道：信州, 木崎湖における最近の堆積物の年代と堆積速度, 信州大学山地水環境教育研究センター研究報告, **3**, 77-84 (2004)
- Adhikari, D.P. and Kumon, F.: Climatic changes during the past 1300 years as deduced from the sediments of Lake Nakatsuna, central Japan. *Limnology*, **2**, 157-168 (2002)
- 赤岡 輝：水質の変遷, pp28-43, 「アオコが消えた諏訪湖－人と生き物のドラマ」, 沖野外輝夫他編集, 信濃毎日新聞社発行, 長野市南県町657 (2005)
- ベッペンシャイ, 中島典之, 古米弘明：自動車排出物, タイヤおよび道路舗装材の PAHs プロファイルとそれらの側溝堆積物中 PAHs への寄与, 環境科学会誌, **15**, 433-442 (2002)
- 豊田政史, 宮原一道, 萩庭康光, 寺沢和晃, 正田 真, 降矢利勝, 宮原裕一, 富所五郎：諏訪湖における湖上風の非一様性とそれが湖流形成に与える影響, 水工学論文集, **50**, 1303-1308 (2006)
- Nakajima, D., Kojima, E., Iwaya, S., Suzuki, J. and Suzuki, S.: Presence of 1-hydroxypyrene conjugates in woody plant leaves and seasonal changes

- in their concentrations. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1675-1679 (1996)
- 16) Barra, R., Popp, P., Quiroz, R., Treutler, H.C., Arana, A., Bauer, C. and Urrutia, R.: Polycyclic aromatic hydrocarbons fluxes during the past 50 years observed in dated sediment cores from Andean mountain lakes in central south Chile. *Eco-tox. Environ. Safe.*, **63**, 52-60 (2006)
 - 17) Jiang, C., Alexander, R., Kagi, R.I. and Murray, A.P.: Origin of perylene in ancient sediments and its geological significance. *Org. Geochem.*, **31**, 1545-1559 (2000)
 - 18) Jones, B.G.K.C. and Hamilton-Taylor, J.: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) deposition to and processing in a small rural lake, Cumbria UK. *Sci. Total Environ.*, **215**, 231-242 (1998)
 - 19) Silliman, J.E., Meyers, P.A. and Eadie, B.J.: Perylene: an indicator of alteration processes or precursor materials. *Org. Geochem.*, **29**, 1737-1744 (1998)
 - 20) Silliman, J.E., Meyers, P.A., Ostrom, P.H., Ostrom, N.E. and Eadie, B.J.: Insights into the origin of perylene from isotopic analyses of sediments from Saanich Inlet, British Columbia. *Org. Geochem.*, **31**, 1133-1142 (2000)
 - 21) Wakeham, S.G., Schaffner, C. and Giger, W.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments-II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, **44**, 415-429 (1980)
 - 22) Boonyatumanond, R., Wattayakorn, G., Togo, A. and Takada, H.: Distribution and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in riverine, estuarine, and marine sediments in Thailand. *Mar. Pollut. Bull.*, **52**, 942-956 (2006)
 - 23) Dahle, S., Savinov, V.M., Matishov, G.G., Evenset, A. and Nas, K.: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bottom sediments of the Kara Sea shelf, Gulf of Ob and Yenisei bay. *Sci. Total Environ.*, **306**, 57-71 (2003)
 - 24) Yang, G. P.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the South China Sea. *Environ. Pollut.*, **108**, 163-171 (2000)
 - 25) 小瀬知洋, 山本高士, 柿川 彩, 毛利紫乃, 小野芳郎: 道路塵埃および排水中の多環芳香族炭化水素類の汚染源の検討, 環境科学会誌, **19**, 461-469 (2006)
 - 26) Smirnov, A., Abrajano, T.A. Jr., Smirnov, A. and Stark, A.: Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of Lake Erie, Part 1. Spatial distribution, transport, and deposition. *Org. Geochem.*, **29**, 1813-1828 (1998)
 - 27) 宮原裕一: 諏訪湖における多環芳香族炭化水素類の収支に関する研究, 河川整備基金助成事業報告書, 課題番号16-1-①-13 (2004)