

閉鎖性海域における化石燃料による汚染状況*

—多環芳香族炭化水素を指標として—

花 田 喜 文**水 口 勝***末 田 新 太 郎**
竹 内 良 治**城 戸 浩 三**

1. 緒 言

洞海湾は、鉄鋼と重化学を基盤とした北九州工業地帯の中心として地域発展に貢献してきた閉鎖性海域である。そのため人的活動による汚染物質が流入しやすく、さらに、閉鎖性海域の特徴である海水交換率の低さが拍車をかけ、工場排水や生活廃水により一時期は悪臭の苦情が発生するまでに水質汚濁の顕在化を招く結果となった¹⁾。近年、法による排水規制及び汚泥のしゅんせつによって水質は環境基準を達成するまでに改善されたものの、依然として湾周辺には石炭・石油を多量に使用する重工業中心の工場群が立地しているため、化石燃料による人為的汚染が予想される。

多環芳香族炭化水素 (PAH) は各種生産活動、交通

関連活動、廃棄物焼却等の人間活動に伴って発生するため^{2~4)}、環境中では市街地や工場地帯から多く検出されている^{5,6)}。また、PAHの大部分は化石燃料の燃焼過程において生成し、排ガス、排水として環境中に放出されることから、その環境中での濃度は化石燃料による人為的汚染の指標になり得るものと考えられる。

著者らは、閉鎖性海域における化石燃料由来の汚染状況を把握する目的で、洞海湾沿岸域底質及び湾内に流入する工場排水中の PAH を分析した。さらに、PAH組成を多変量解析することにより、その汚染機構について併せて検討した。PAHは洞海湾底質から確認された成分の中から比較的多量に検出された14種を対象とした。対象とした14種の物質名と略号及び排水の検出限度を表1に示す。

表1 PAHの略号及び検出限度

PAH	MW.	略号	検出限度 [$\mu\text{g}/\ell$]
フェナントレン	178	PHE	0.05
アントラセン	178	AN	0.05
フルオランテン	202	FL	0.05
ピレン	202	PY	0.05
ベンゾ[a]フルオレン	216	BaF	0.05
ベンゾ[b]フルオレン	216	BbF	0.05
ベンゾ[a]アントラセン	228	BaA	0.05
クリセン+トリフェニレン	228	CH+TRI	0.05
ベンゾ[b]フルオランテン	252	BbFL	0.10
ベンゾ[e]ピレン	252	BeP	0.10
ベンゾ[a]ピレン	252	BaP	0.10
ペリレン	252	PE	0.10
インデノ[1,2,3,-cd]ピレン	276	IND	0.20
ベンゾ[ghi]ペリレン	276	BgP	0.20

2. 調査方法

2.1 調査地域の概要

調査対象海域である洞海湾の概略及び底質の採取地点を図1に示す。洞海湾は関門海峡の西口に位置し、湾口を響灘に開口している。この海域は平均水深約7mと浅く、湾口部1.2km、湾奥部0.3km、奥行き13km、湾水域面積10.4km²の東西に細長い小内湾である。また、昭和44年に行われた廃水拡散調査⁷⁾では200潮時(200回の干潮)が拡散計算の基準となっており、この海域の海水交換率が低いことを示している。

洞海湾の周辺には、石炭を用いた重化学工業である北九州工業地帯の工場・事業所約400が立地し、昭和

*The State of Pollution Causing Fossil Fuel in Enclosed Coastal Sea — Investigation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as a Possible Index.

**Yoshifumi HANADA, Shintaro SUETA, Ryoji TAKEUCHI, Kozo KIDO (北九州市環境衛生研究所) Kitakyushu Municipal Institute of Environmental Health Sciences.

***Masaru MIZUGUCHI (北九州市環境保全部) Kitakyushu Environmental Conservation Department.

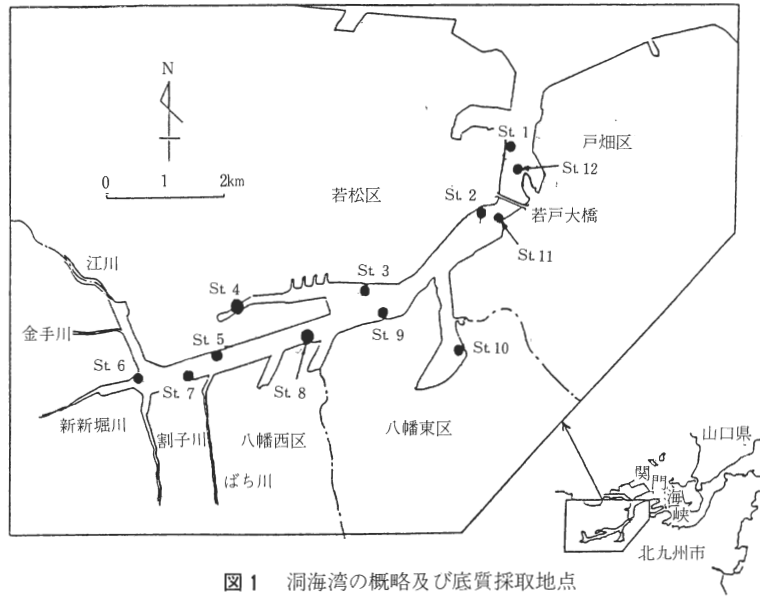


図1 洞海湾の概略及び底質採取地点

43年の調査では、これらの廃水総量は約 410 万 m³/day と報告されている。これは湾流入河川の水量 20～30 万 m³/day の10倍以上に達しているため、当該海域では工場排水の影響が強いことが予想される。また、北九州工業地帯は石炭・石油を原料・燃料とする工場が多く、ほとんどの工場で化石燃料を使用しており、排水中には化石燃料による汚染物質が多量に含まれている可能性が高い。そこで、現在湾内に流入し、法規制対象工場となっている29の排水についても調査

を行うこととした。対象とした29排水の業種及び排水量を表2に示した。

2・2 試料採取方法

試料の採取は底質1989年7月、工場排水同年8月～10月にかけて行った。底質は沿岸より Ekman-Berge 採泥器を用いて表層土を採取した。

2・3 PAHの分析方法

工場排水中 PAH の分析は環境庁の分析方法⁹⁾に準じガスクロマトグラフィー/質量分析 (GC/MS) に

表2 洞海湾周辺工場排水量 (業種別) [m³/day]

業 種	排水コード	排 水 量	業 種	排水コード	排 水 量
製 鉄 業	A 1 ^{*1}	7 0 0	メ ッ キ 工 場	E 1 ^{*9}	5 0
	A 2 ^{*1}	1, 7 0 0		F 1	5, 5 1 5
	B 1 ^{*1}	1 9, 1 4 0		G 1 ^{*10}	2 1 5
	B 2 ^{*1}	1 0 4, 9 6 5	合 板 製 造 業	H 1	6 0
	B 3 ^{*2}	9 0, 5 0 0		H 2	8 1
	C 1 ^{*1}	3. 0 0 0	無 機 薬 品 製 造 業	I 1	1 2 4, 2 0 0
	C 2 ^{*1}	1 5, 5 0 0		I 2	1 2 4, 2 0 0
	C 3 ^{*1}	8, 1 7 0		I 3	5 7, 6 0 0
	C 4 ^{*1}	2 5, 4 2 0		下 水 処 理 水	J 1
C 5 ^{*3}	6 7, 7 9 0	J 2			9 5. 4 0 0
有 機 化 学 品 製 造 業	D 1 ^{*4}	1 0 9, 4 2 8	コークス製造業	K 1	6 9, 8 0 0
	D 2 ^{*5}	7 6, 2 7 8		非鉄金属製造業	L 1
	D 3 ^{*6}	4, 4 1 2	廃 棄 物 処 理 業		M 1
	D 4 ^{*7}	1 3 2, 3 2 2			
	D 5 ^{*8}	1 1, 8 0 0			
	D 6 ^{*8}	3 4, 0 0 0			

注釈) *1：圧延工程排水、*2：工場内発電機冷却水、*3：シームレスパイプ製造工程排水、
*4：コークス炉排水、*5：染料製造工程排水、*6：研究部門排水、*7：肥料製造工程排水、
*8：ラクタム製造工程排水、*9：IC基板メッキ工程排水、*10：表面処理工程排水

表3 GC/MS測定条件

使用機種：DX 3 0 3 [日本電子(株)]
カラム：Ultra 2 (5%phenylmethylsilicone) 25m×0.32mm
カラム温度：80°C(1min)-(30°C/min)-200°C-(10°C/min)-300°C
注入口温度：300°C
注入システム：スプリット/スプリットレスシステム
GC/MS用内標準：p-ターフェニル-d14
イオン化法：電子衝撃法
イオン化電流：300 μ A
測定モード：選択イオン検出法(SIM)
測定イオン(m/z)：178, 202, 216, 228, 252, 276(以上PAH用), 244(内標準用)

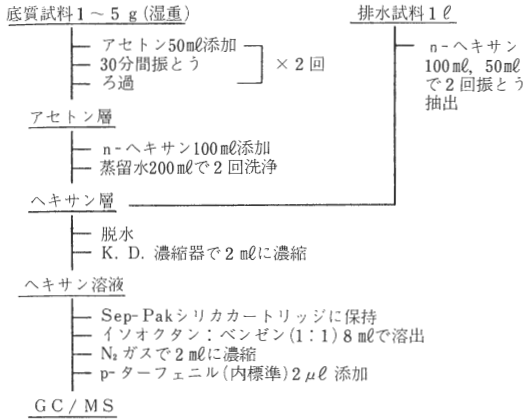


図2 PAH分析操作の概略

よって行った。底質は底質中有機物の抽出力が大きいアセトン⁹⁾を用いて抽出を行い、n-ヘキサンに転溶後工場排水と同様の操作で分析した。分析操作の概略を図2に、GC/MSによる測定条件を表3に示した。

また、底質については環境庁の分析操作を若干改良したので、添加回収実験により分析方法の確認を行っ

た。底質のSIMクロマトグラムを図3に、底質からのPAH回収率を表4に示した。その結果、この分析方法による妨害物質は認められず、また、すべてのPAHで80%以上の良好な回収率であった。

3. 結果及び考察

3・1 沿岸底質中のPAH濃度

洞海湾沿岸底質12地点のPAH濃度測定結果を表5に示した。洞海湾の汚染状況を評価するため代表的なPAHであるベンゾ[a]ピレン(BaP)について、他の海域の報告値と比較した。洞海湾のBaP濃度0.8～51.7 μ g/gに対し、周防灘沿岸部0.01～0.19 μ g/g⁶⁾、東京湾0.07～0.17 μ g/g¹⁰⁾、大阪湾0.08～0.91 μ g/g¹¹⁾であった。洞海湾は他の海域と比較して非常に高く、化石燃料を多量に使用する重工業地帯に囲まれた閉鎖性海域の特徴がみられた。

14種のPAH濃度の合計(T・PAH)は6.1～316.3 μ g/gであり、地点間に濃度差があった。地点ごとのT・PAH濃度を図4に示す。若戸大橋より内湾の湾の本線内にある地点(St. 2, St. 5, St. 6, St. 7, St. 8,

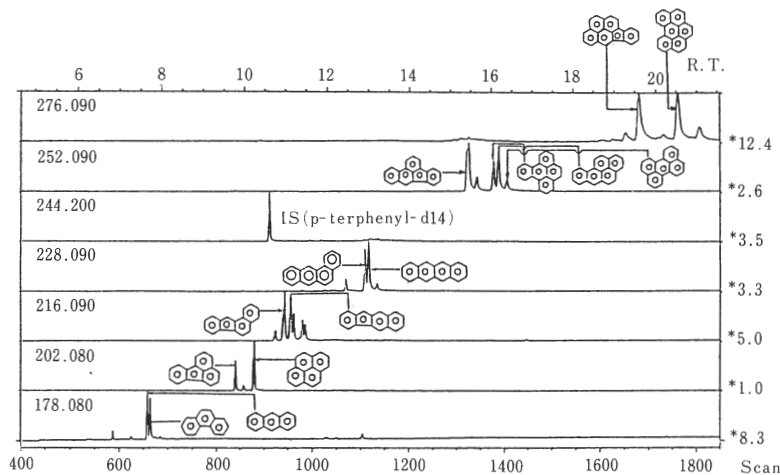


図3 底質中PAHのSIMクロマトグラム

表4 底質からのPAH回収率*

PAH	MW.	回収率(%)n=4
PHE	178	81±3
AN	178	83±2
FL	202	92±2
PY	202	88±2
BaF	216	93±3
BbF	216	87±3
BaA	228	99±3
CH+TR I	228	92±4
BbFL	252	101±2
BeP	252	100±3
BaP	252	97±5
PE	252	100±5
BgP	276	97±8

注釈) 底質5gに各PAH2μgずつを添加したときの回収率

表5 洞海湾底質中PAH濃度

PAH	[μg/g·dry]		
	最小	最大	平均
PHE	0.1~21.5	4.1	
AN	0.1~9.2	2.1	
FL	0.2~34.3	9.8	
PY	0.2~42.4	13.0	
BaF	0.2~15.3	4.4	
BbF	0.2~15.1	3.8	
BaA	0.5~18.4	7.0	
CH+TR I	0.5~23.8	8.1	
BbFL	0.9~55.7	17.0	
BeP	0.7~24.4	8.7	
BaP	0.8~51.7	14.6	
PE	0.3~12.8	4.2	
I ND	0.8~17.7	6.9	
BgP	0.8~16.3	6.6	
T・PAH	6.1~316.3	110.2	

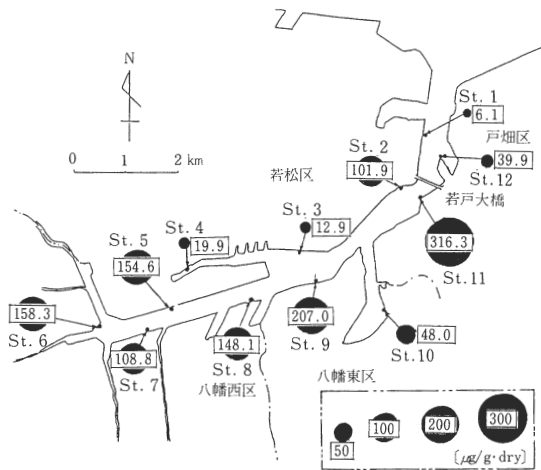


図4 底質中T・PAHの濃度分布 [μg/g·dry]

St. 9及びSt. 11)は101.9~316.3μg/gであり、他の地点より高い傾向を示した。このことから、当海域に対する化石燃料由来の汚染は、湾奥部の湾の本線を中心に広がっていると考えられた。しかし、PAHの底質への吸着は、底質中の有機物量に依存するため¹²⁾、底質重量当りのPAH濃度で地点間の蓄積状況を比較することは必ずしも適切ではない。そこで、強熱減量当りのPAH量(T・PAH/IL)を算出して比較した。その結果、若戸大橋より内湾で、かつ、湾の本線内にある地点は、432~1,433μg/gとなり、他の地点の132~321μg/gより高く、T・PAH濃度の結果と同様に、湾の本線を中心とした化石燃料の影響がみられた。

3・2 工場排水中のPAH濃度

洞海湾流入排水中のPAH測定結果を表6に示した。29排水中19排水と大部分の排水からPAHは検出

され、その濃度レベルはT・PAHで0.14~11.2μg/ℓであった。業種別にみると、有機化学品製造業とコークス製造業からの排水が、T・PAH濃度で0.48~11.2μg/ℓと高く、下水処理水等は低い傾向を示した。

排水量からBaPとT・PAHの年間排出量を算出し表7に示した。通常PAHは有機物の燃焼に伴って大気中に排出され降下ばいじんとして沈降したものが水質環境を汚染しているとされている。しかし、洞海湾への大気中からのBaP負荷量を児玉ら¹⁴⁾の報告にある北九州市工業区降下ばいじん中のBaP量から試算すると、3.4kg/年であり、排水のBaP排出量合計値92.0kg/年の20分の1以下であった。また、T・PAHについても排水からは866.4kg/年と高い負荷であった。これらのことより、洞海湾では、大気中からの負荷よりも排水によるPAHの負荷が高いことが示された。

また、PAH排出量の最も多い有機化学品製造業の排水口は、湾奥部に位置しており、3・1の結果「湾奥部の湾の本線を中心とした化石燃料の影響」は工場排水による寄与が高いことが推察された。

3・3 多変量解析によるPAHパターン分析

沿岸底質及び工場排水中のPAH濃度を分析することにより、この海域に対する化石燃料汚染の概要が把握できたが、さらに詳細に汚染状況を調べるため多変量解析を用いたPAH組成のパターン分析を試みた。解析手法としては、14種のPAHの相対割合を特性値としたクラスター分析¹⁴⁾及び主成分分析¹⁵⁾を使用した。対象データとして洞海湾底質12地点及び湾への負荷が高く、全PAHが検出された有機化学品製造業排水のPAHパターンを用いた。

表6 工業排水中PAH測定結果(業種別)

[$\mu\text{g}/\ell$]

PAH	製鉄業		有機化学品製造業		無機薬品製造業		下水処理水		M1 ¹⁾	K1 ²⁾	その他 ³⁾
	検出	濃度	検出	濃度	検出	濃度	検出	濃度	濃度	濃度	検出
PHE	0/10		3/6	0.10~0.43	1/3	0.07	0/2			0.08	0/6
AN	2/10	0.07~0.07	2/6	0.06~0.10	3/3	0.07~0.08	0/2		0.07	0.13	0/6
FL	4/10	0.05~0.18	6/6	0.11~1.86	3/3	0.06~0.11	0/2		0.05	1.60	0/6
PY	3/10	0.05~0.23	5/6	0.06~1.40	2/3	0.06~0.06	0/2		0.05	0.49	0/6
BaF	1/10	0.05	4/6	0.05~0.44	0/3		0/2			0.53	0/6
BbF	0/10		3/6	0.05~0.30	0/3		0/2			0.44	0/6
BaA	4/10	0.08~0.10	6/6	0.08~0.78	0/3		1/2	0.08		0.83	0/6
CH+TRI	6/10	0.06~0.11	6/6	0.08~0.98	3/3	0.06~0.10	2/2	0.06~0.07	0.06	0.91	0/6
BbFL	1/10	0.21	6/6	0.10~1.56	0/3		0/2			0.79	0/6
BeP	3/10	0.10~0.17	6/6	0.11~0.85	0/3		1/2	0.11		0.41	0/6
BaP	1/10	0.16	4/6	0.11~1.32	0/3		0/2			0.73	0/6
PE	0/10		2/6	0.15~0.40	0/3		0/2				0/6
IND	0/10		2/6	0.37~0.47	0/3		0/2			0.35	0/6
BgP	0/10		2/6	0.44~0.46	0/3		0/2			0.37	0/6
T・PAH	6/10	0.23~0.75	6/6	0.48~11.2	3/3	0.20~0.35	2/2	0.14~0.18	0.23	7.66	0/6

注釈) *1: 廃棄物処理業排水, *2: コークス製造業排水, *3: メッキ工場・合板製造業・非鉄金属製造業排水

表7 排水からのPAH年間排出量 [kg/年]

業種	BaP	T・PAH
製鉄業	2.1	27.2
有機化学品製造業	71.3	598.8
無機薬品製造業	0	31.9
下水処理水	0	13.1
コークス製造業	18.6	195.4
合計	92.0	866.4

クラスター分析は、標準ユークリッド距離に基づいて distance index を計算し、その後階層的方法のうちクラスター化を行っても、クラスター間の距離が保存される群平均法に従って系統分類を行った。分析結果を樹系図として図5に示した。樹系図の結果から3つのクラスターに分類すると、Aグループ(St.2, St.11, St.6)を降いた全底質測定地点及び排水, Bグループ(St.2, St.11)及びSt.6に分類される。Aグループ

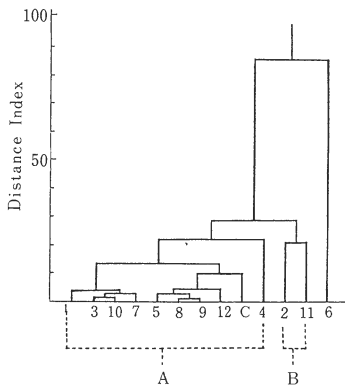


図5 測定地点の樹系図(Cは工場排水)

には有機化学品製造業排水を含むため、このグループに属する地点のPAHパターンは有機化学品製造業排水に類似していると考えられる。当該海域のほとんどの地点がこのAグループに属していた。Aグループに含まれない3地点のうちBグループを構成しているSt.2及びSt.11は、交通量の多い若戸大橋に近い測定地点であった。

クラスター分析により分類されたグループ間のPAHパターンの違いについて主成分分析から検討した。主成分分析はPAH相対割合の分散行列に基づいて行った。主成分分析の結果を第1主成分(Z1)及び第2主成分(Z2)について表8及び図6に示す。この

表8 Z1及びZ2の固有ベクトルと寄与率

PAH	Z1	Z2
PHE	0.282	-0.318
AN	0.095	-0.150
FL	0.500	-0.317
PY	0.579	0.459
BaF	0.002	0.009
BbF	-0.017	0.023
BaA	-0.093	-0.126
CH+TRI	-0.077	-0.015
BbFL	-0.227	0.447
BeP	-0.227	-0.024
BaP	-0.139	0.474
PE	-0.078	0.032
IND	-0.302	-0.217
BgP	-0.302	-0.275
固有率	79.794	25.498
寄与率	0.662	0.212
累積寄与率	0.662	0.874

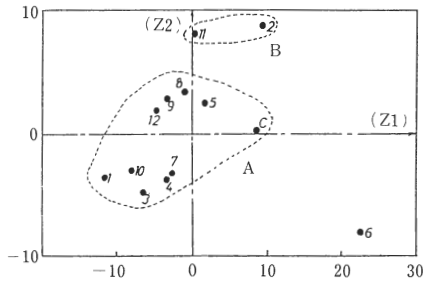


図6 Z1及びZ2の主成分得点
(数値は地点番号, Cは工場排水)

2つの主成分の累積寄与率は0.874であった。

図6をみると、Z1ではA、Bグループに差がなく、Z2でBグループが高い値であることが分かる。A、Bグループの差を表しているZ2は、表8の固有ベクトルからピレン(PY: MW. 202)ベンゾ[b]フルオランテン(BbFL: MW. 252)及びBaP(MW. 252)の3物質の相対割合が大きくなると、高くなる主成分である。3物質の相対割合は、AグループがPY 2.4~10.4%、BbFL 13.0~18.6%、BaP 8.7~15.0%であるのに対し、BグループはPY 13.4~23.5%、BbFL 15.1~17.6%、BaP 12.9~16.3%である。BbFL及びBaPは両グループとも同レベルであるが、PYの相対割合にA、Bグループの差が現れている。

したがって、BグループのSt. 2及びSt. 11のPAHパターンは、Z1が同レベルであることから概ねAグループと類似した傾向であるが、分子量202のPYの相対割合がAグループに比べ高いという特徴を示した。半田ら¹⁶⁾は、ガソリンエンジンからの排ガスには分子量202のPAH割合が高いことを報告している。この知見を主成分分析の結果と照らし合わせると、交通量の多い若戸大橋近辺のSt. 2及びSt. 11は、排水からの影響に加えて自動車排ガスからの影響が付加されていることが示唆された。

他の地点とPAHパターンの異なるSt. 6は、最も湾奥に位置し荷役の高い工場排水群より湾奥側にあるため、調査した排水以外の影響が加算されていることが考えられる。参考までにSt. 6のPAHパターンの特徴は分子量178と202のPAHが高くなっている。分子量178のPAHが高くなるパターンの汚染源としては燃料用石油が知られており¹⁷⁾、今後St. 6周辺の汚染機構を解明していく上で重要な情報になるものと考えられる。

4. 結 語

閉鎖性海域である洞海湾について、PAHを指標と

して化石燃料による汚染状況を調査し、次のような結果を得た。

(1) 洞海湾沿岸底質中のBaP濃度は、0.8~51.7 $\mu\text{g/g}$ で、周防灘沿岸(0.01~0.19 $\mu\text{g/g}$)、東京湾(0.07~0.17 $\mu\text{g/g}$)、大阪湾(0.08~0.91 $\mu\text{g/g}$)より高く、化石燃料を多量に使用する重工業地帯に囲まれた閉鎖性海域の特徴がみられた。

(2) 底質中のT・PAH濃度は6.1 $\mu\text{g/g}$ ~316.3 $\mu\text{g/g}$ の範囲であった。T・PAH濃度が若戸大橋より内湾の湾の本線内の地点が高いことから、当該海域に対する化石燃料由来の汚染は湾の本線を中心に広がっていると考えられた。また、工場排水中のPAH測定結果からこの原因が工場排水によることが示唆された。

(3) 洞海湾に流入する法規制対象工場排水では、29排水中19排水でPAHが検出された。有機化学品製造業とコークス製造業のT・PAH濃度は0.48~11.2 $\mu\text{g/l}$ であり、他の排水より高い値であった。

(4) 工場排水からのBaPの排水量(92.0 kg/年)と大気中からのBaP降下量(3.4 kg/年)を比較すると排水からの荷役が高く、洞海湾では排水による化石燃料の影響が強かった。

(5) PAH組成を多変量解析によりパターン分析を行った結果、洞海湾底質はSt. 2、St. 6、St. 11を除いたすべての地点が工場排水と同じグループに分類された。

(6) 主成分分析からSt. 2及びSt. 11は、分子量202のPYの相対割合が高いことが明らかとなった。ガソリンエンジンからの排ガスでは分子量202の割合が高くなることと、2地点が交通量の多い若戸大橋に近いことから、St. 2及びSt. 11は自動車排ガスの影響が加算されていることが示唆された。

(本論文の1部は第16回環境保全・公害防止研究発表会(1989年12月14日)において発表された)。

— 引用 文 献 —

- 1) 北九州市衛生研究所: 北九州市衛生研究所報, No. 1, pp. 192-199, 1966.
- 2) 松島 肇, 杉本弘司, 桜井信夫: 水環境に対する多環芳香族炭化水素の起源及び供給源, 生態化学, Vol. 4, No. 3, pp. 49-54, 1981.
- 3) 今井雅裕, 山崎裕康, 垣内靖男: 交通関連環境におけるベンゾ[a]ピレン汚染源の基礎的研究, 衛生化学 Vol. 32, No. 6, pp. 470-474, 1986.
- 4) Davies W. I., M. R. Harrison, R. Perry, D. Rantnayaka and R. A. Wellings: Municipal Incinerator as Source of Aromatic Hydrocarbons in Environment, Environ. Sci. Technol., Vol. 10, No. 5, pp. 451-453, 1976.
- 5) 花田喜文, 石川精一, 末田新太郎, 城戸浩三: 北九州市周辺海域の多環芳香族炭化水素の濃度分布と特徴: 衛生化学, Vol. 36, No. 1, pp. 8-14, 1990.

- 6) PrahI G. F., E. Crecellus and R. Carpenter: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Washington Coastal Sediments: Evaluation of Atmospheric and Riverine Routes of Introduction, Environ. Sci. Technol., Vol. 18, No. 9, pp. 687-693, 1984.
- 7) 矢野雄幸: 海域における廃水の希釈混合計算について—水域分割による混合モデル, 用水と廃水, Vol. 14, No. 1, pp. 18-28, 1972.
- 8) 環境庁環境保全部: 昭和63年度化学物質分析法開発調査報告書, pp. 9-29, 1989.
- 9) 北九州市環境衛生研究所: 昭和53年度化学物質環境追跡調査報告 (環境庁依託), pp. 2-5, 1979.
- 10) 尹 順子, 石渡良志, 塩谷 真, 松本英二: 東京湾表層堆積物中の多環芳香族炭化水素類の分布と特徴, 地球化学, Vol. 17, pp. 53-59, 1983.
- 11) 高見勝重, 石谷 寿, 久下芳生, 浅田真吾: 多環芳香族炭化水素類の高速液体クロマトグラフィーによる分析, 日本化学会誌, No. 2, pp. 223-228, 1979.
- 13) Means J. C., S. G. Wood, J. J. Hassett and L. Banwart: Sorption of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by Sediments and Soils, Environ. Sci. Technol., Vol. 14, No. 12, pp. 1524-1528, 1980.
- 13) 児玉 泰, 石西 伸: 大気中の Benzo(a)pyrene の分布, 大気汚染研究, Vol. 10, No. 6, pp. 723-741, 1976.
- 14) 田中 豊, 垂水共之, 脇本和昌「パソコン統計解析ハンドブック II 多変量解析編」, pp. 226, 共立出版, 東京, 1984.
- 15) 奥野忠一, 芳賀敏郎, 久米 均, 古沢 正「多変量解析法」, pp. 159, 日科技連, 東京, 1981.
- 16) 半田暢彦, 太田啓一: 東京湾の多環芳香族炭化水素による汚染過程, 地球化学, Vol. 16, pp. 60-67, 1983.
- 17) Lake J. L., C. Norwood, C. Dimock and R. Bowen: Origins of polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine sediments, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 43, pp. 1847-1854, 1979.