

土壤中の Benzo (a) pyrene の定量

館野 (白鳥) つや子

(昭和58年9月10日受理)

Determination of Benzo (a) pyrene in Soil

Tsuyako TATENO (SHIROTORI)

(Received September 10, 1983)

1 緒 言

多核芳香族炭化水素¹⁾(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons 以下 PAH と略す)は、微生物、植物、石油産業、鉄鋼工業のコークス製造、交通機間の内部燃焼、調理過程、火災および噴火等によって生成され、そのほとんどのものは大気中に放出され、大気中の aerosols と結合し、直径 $1\mu\text{m}$ 以下のものは4~6週間、直径 $1\sim 10\mu\text{m}$ のものは数日又は1日以内、大気中に浮遊し、その後土壌、海および河川等の自然環境中に落下し、これらを汚染している。しかし PAH の1部は、大気中および水中において、光酸化により分解¹⁾される。

自然環境中に見い出されている PAH の1部を図1に示した。

Suess¹⁾は、PAH の1つで最も発がん性が強いといわれている Benzo (a) pyrene (以下 B(a)P と略す)の世界年間発生量を約5000トンと推定している。また石油精製工場付近²⁾および飛行場周辺³⁾の土壌には、他の場所に比べて高いB(a)P含有量が検出されている。

著者らは、前報⁴⁾において、B(a)Pが土壌から植物へ移行することを、こまつなおよびコンフリーを用いた実験で報告した。このことは、Linne⁵⁾らも人参を用いた実験で同様の結果を得ている。

Grimmer⁶⁾らも、ドイツの汚染地区の麦類から、やはり $0.72\sim 4.13\text{ ng}$ と高濃度の B(a)P を検出している。

著者らの分析結果⁴⁾において、激しい自動車道路沿および工業地帯の大気汚染の激しいところで生産された野菜には、山間部のほとんど汚染が少ないと思われるところで生産された野菜に比べて約10倍高いB(a)Pが検出さ
栄養科食品衛生学第1研究室 館野は旧姓白鳥

れた。

以上の結果から、植物はB(a)Pを大気および土壌から取りこむことがわかったので、今回、土壌中のB(a)Pの分析を行なった。

土壌中の B(a)P の定量方法には、松下⁷⁾⁸⁾らのソクスレー抽出→薄層クロマトグラフィー→エタノール・ベンゼンによる超音波抽出→二層薄層クロマトグラフィー法、また加藤⁹⁾らの薄層プレート上で直接抽出分離する方法等があるが、著者らが確立した食品中のB(a)Pの分析方法を用いても分析が可能であるかどうかを検討し、さらに数ヶ所の土壌試料を分析したので、その結果を報告する。

2 分析方法

試薬

○ 溶媒：*n*-ヘキサン、エーテル、ジメチルスルホキシド (以下DMSOと略す)およびメタノール等の溶媒はいずれも特級品を精留管をつけて蒸留し、初留部分を十分除いた後、一定沸点の留分を使用した。

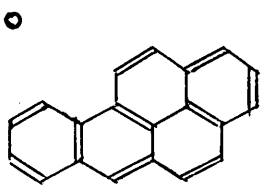
○ 硫酸ナトリウム：(無水)特級品

○ 塩化ナトリウム：特級品

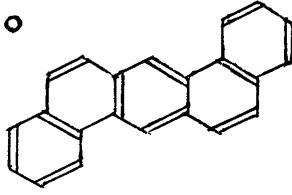
○ リン酸：特級品

○ B(a)P標準溶液：B(a)P 0.001 g を正確に秤り、*n*-ヘキサンの溶かし、100 ml とする。標準溶液は10.0 μg の B(a)P を含む。

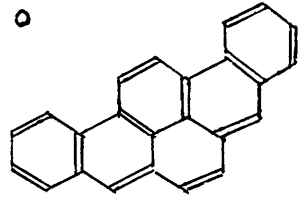
○ カラム用アルミナ：メルク社製、標準酸化アルミナを電気炉に入れ、約400°Cで2~3時間加熱した後、デシケータに放冷する。乾燥アルミナに対し、1%および5%(V/W)の水を加え、それぞれ共せんびんに入れて、よく振りまぜ2~3時間以上放置したものを使用し



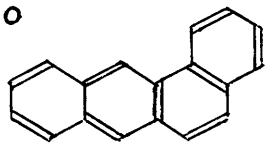
Benzo(a)pyrene



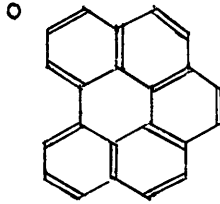
Dibenz(a,h)anthracene



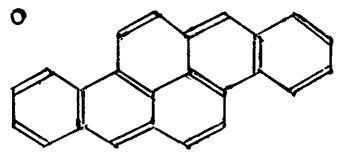
Dibenzo(a,i)pyrene



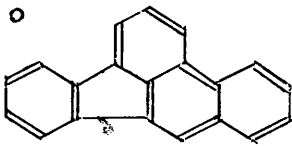
Benz(a)anthracene



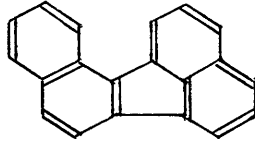
Benzo(ghi)perylene



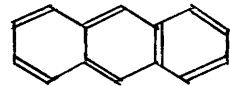
Dibenzo(a,h)pyrene



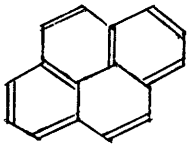
Benzo(b)fluoranthene



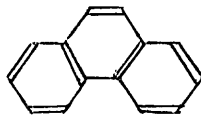
Benzo(k)fluoranthene



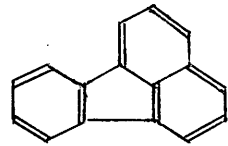
Anthracene



Pyrene



Phenanthrene



Fluoranthene

○発がん性のあるもの

図1 環境中から検出された Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

土壌中のB(a)Pの定量

た.

装置・器具

- ソックスレー抽出器：抽出管部分約4×20 cm, 受器容量300 ml
- けい光分光光度計：日立 MPF-4 型けい光分光光度計
- ローター・エバポレーター
- アルミナカラム管：1%および5%含水アルミナ用カラム管(1×40 cm) 外套管付
- 展開そう

試料

試料の土は、電気乾燥器中 70~80°C で乾燥し、その 100 g を秤る。また添加回収実験は、これに標準 B(a)P 400ng を *n*-ヘキサンに溶かして添加し、風乾し、*n*-ヘキサンをとばして用いる。

操作

ソックスレー抽出器からの操作は、液々分配抽出→カラムクロマトグラフィー→けい光測定と、穀類および海藻類の分析法¹⁰⁾に準じて分析を行なった(前報、米の B(a)P の定量参照)。

なお最終測定溶液が、黄色等の着色を示すものは、薄層クロマトグラフィーを行なって分離した。

薄層クロマトグラフィーによる分離：最終測定溶液を少量に濃縮し、アビセル薄層板上に帯状に塗布し、その端に標準B(a)P液をスポットする。次にジメチルスルホアミド・水・メタノール(1:1:1)で15 cmの高さに展開する。薄層板上の標準B(a)Pと同じ高さのけい光帯をけずりとり、*n*-ヘキサンで抽出し、この抽出液について、上記分析法と同様けい光測定を行う。

3 実験結果および考察

(1) 薄層クロマトグラフィーによるクлинаップ

土壌中のB(a)P分析を行なう場合、食品と同じ分析方法を用いると、最終測定溶液が、黄色等の着色を示すものがあり、測定不可能であった。そこで薄層クロマトグラフィーを行なったところ、薄層板の原点に着色物質が吸着し、B(a)Pのみが移動し、B(a)Pを分離することができた。

このように土壌中のB(a)Pの分析には、薄層クロマトグラフィーによるクлинаップが必要なことを認めた。

(2) 添加回収率

土壌中のB(a)P分析に穀類および海藻類の分析法を用

表1 土壌の Benzo (a) pyrene 添加回収率

乾燥土壌(g)	B(a)P添加量(ng)	回収率(%)
100	400	88.9
100	400	85.9
100	400	90.1
平均		88.3

表2 地域別による土壌中の Benzo (a) pyrene の含有量

非工業地帯		工業地帯	
場	所	場	所
B(a)P量(ppb)		B(a)P量(ppb)	
青梅市沢井周辺	8.94	東電鶴見火力 発電所周辺	2.20
鳥取砂丘周辺	8.06	京浜工業地帯 日本鋼管周辺	2.12
埼玉県志木市周辺 (a)	5.16	平均	2.16
埼玉県大宮市周辺	2.19		
成田山周辺	1.68	駐車場	
河口湖周辺	0.65	板橋区内駐車場	46.36
長野県豊科周辺 (a)	0.15		
長野県茅野周辺	0.14		
長野県豊科周辺 (b)	0.12		
埼玉県志木市周辺 (b)	0.10		
神奈川県伊勢原周辺	0.01		
平均	2.66		

い、さらに薄層クロマトグラフィーの操作を加え、B(a)P 添加回収実験を行なった結果を表1に示した。

B(a)P 添加回収率は、平均88.3%とほぼ良行な結果が得られ、この分析方法が、土壌中のB(a)P分析に十分供しうるものと考えられる。

(3) 土壌中の B(a)P 分析結果

14ヶ所の土壌中のB(a)P含有量を表2に示した。この表よりB(a)Pは山間部の非工業地帯で 0.01~8.9 ppb 平均2.66 ppb、工業地帯の汚染地区で平均2.16 ppbで、2ヶ所ではあるが、工業地帯の汚染地区のB(a)P量は予想より低い値であった。

非工業地帯でのB(a)P量が0.01~8.94 ppbと範囲が広く、しかもその差が約100倍と大きく、工業地区をはるかにうまわる8.94、8.06および5.16 ppbと高濃度を検出した地区もあった。この中で、埼玉県志木市周辺の5.16 ppb および大宮周辺の2.19 ppbと高い B(a)P 含有量は、交通量が多い近郊の土壌のためと思われる。

汚染源がほとんどないと思われる、長野県の山間部および河口湖周辺の土壌のB(a)P量は0.01~0.65 ppbと非

常に少ない量であった。

また駐車場は1ヶ所であるが46.36 ppb と最も高い濃度のB(a)Pが検出された。

松下⁹⁾らのデータによるとB(a)Pは川崎市の汚染地区平均11.9 ppm 非汚染地区0.07~11 ppb で著者らのデータと比較すると、汚染地区では数1000倍も高い含有量であるが、非汚染地区ではほぼ同含有量であった。

また松下らによると、都市の土壌中のB(a)P含有量は、大阪平均2.00ppm、名古屋平均1.56ppmおよび京都平均0.13 ppmで大気汚染の高い地区ほどB(a)Pの含有量が高いことが確認されている。

また、アメリカのSuess¹⁾はハイウェー近くの土壌で数 μg および石油精製工場の土壌で数100 μg と報告している。

これらの結果と比較すると、著者らの汚染地区の土壌中のB(a)P含有量は非常に小さい。試料数が少なく、たまたま汚染度の小さい試料を得たものと考えられる。

本研究に御指導いただきました元国立公衆衛生院衛生薬学部室長白石慶子氏に深謝致します。

文 献

- 1) M. J. Suess : The Science of the Total Environment., **6**, 239 (1976)
- 2) L. M. Shabad, Y. L. Cohan, A. P. Ilnitsky, A. Khesina, P. N. Shcherbak and G. A. Smirnov : J. of the National Cancer Institute USSR., **30**, 139 (1971)
- 3) L. M. Shabad and G. A. Smirnov : Atmospheric Environment Pergamon Press., **6**, 153 (1972)
- 4) 白石慶子, 白鳥つや子他 : 日大医誌., **41**, 315 (1982)
- 5) C. Linne und R. Martens : Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd., **141**, 265 (1978)
- 6) G. Grimmer und A. Hildebrandt : Zeitschrift für Krebsforschung., **67**, 272 (1965)
- 7) 松下秀鶴, 嵐谷奎一, 小谷野道子, 大気汚染研究 **11**, 352 (1977)
- 8) 松下秀鶴, 加藤幸彦, 久松由東, 大気汚染誌., **15**, 348 (1980)
- 9) 加藤拓紀, 酒井茂克, 松本寛, 北海道公害防止研究所報告., **5**, 23 (1978)
- 10) 白石慶子, 白鳥つや子, 高島英伍, 食衛誌., **14**, 173 (1973)