

## General Summary (English)

### 学 位 論 文 の 要 旨

論文題目 Distribution, Sources and Mass Balance of Polycyclic Aromatic  
Hydrocarbons in the Seto Inland Sea and Surrounding Area, Japan  
(瀬戸内海周辺域における多環芳香族炭化水素の分布、発生源、物質収支)

広島大学大学院生物圏科学研究科

環境循環系制御学専攻

学生番号 D 1 8 5 8 1 5

氏 名 辻 浩明

In this study, the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in marine sediments as well as in the river water and atmosphere of the Seto Inland Sea and its surrounding area was determined in order to evaluate environmental pollution and dynamics, elucidate distribution, possible sources and pathways and fluxes of PAHs, and to calculate their mass balance within the study area.

Chapter 1 describes the background of environmental dynamics analysis of trace chemical substances, which is the focus of this study, the concept of trace chemical substances specifically PAHs in the environment, the geography and natural environment of the Seto Inland Sea, and the purpose of this research. PAHs are trace harmful chemical substances that are distributed in the environment such as air, water and soil, and show carcinogenicity, mutagenicity and teratogenicity. The chemical structure of PAHs is composed of two or more benzene rings containing carbons and hydrogens. PAHs are produced in the environment mainly by fossil fuel combustion and biomass burning. In

particular, when PAHs flow into the ocean, they tend to migrate and accumulate in seafloor sediments due to their hydrophobicity, high persistence, and high affinity with organic matters. Therefore, in the marine environment, PAHs are more abundant in seafloor sediments than in overlying seawater. The Seto Inland Sea, which is the target area of this study, is a semi-enclosed sea that is in contact with the open ocean only through the narrow Kanmon Straits, Bungo Channel and Kii Channel. Thus, the exchange rate of seawater in the Seto Inland Sea and the open ocean is slower than that of Tokyo Bay and Ise Bay, and pollutants are not rapidly diluted and diffused into the open ocean. Therefore, pollutants can easily accumulate in the Seto Inland Sea.

Chapter 2 describes a study on the distribution and source estimation of PAHs in the coastal sediments in the Seto Inland Sea. The concentrations of 17 PAHs in marine surface sediments and sediment cores collected in Osaka Bay in June 2015 and in Aki-Nada, Harima-Nada, Osaka Bay and Kii Channel within the Seto Inland Sea in July 2016 were measured. Sediment core samples from the estuary in Osaka Bay were dated by measuring  $^{210}\text{Pb}$  concentration to determine the historical changes of PAHs concentration discharged into the marine environment. The total concentration of 17 PAHs ( $\Sigma 17\text{PAH}$ ) in the surface sediments collected in 2015 and 2016 was  $108 \sim 1,590 \text{ ng g}^{-1}\text{dry weight (dw)}$  (average =  $615 \text{ ng g}^{-1}\text{dw}$ ) and  $65.8 \sim 604 \text{ ng g}^{-1}\text{dw}$  (average =  $245 \text{ ng g}^{-1}\text{dw}$ ), respectively. In Aki-Nada and Osaka Bay, a decreasing PAHs concentration trend towards the offshore was observed. From the historical changes of PAHs concentration in the estuary of Osaka Bay from 1965 to 2010, the highest PAHs concentration (2,810

ng g<sup>-1</sup>dw) was detected around 1978, and then their concentration decreased and remain unchanged until around 2010. PAHs diagnostic ratios and principal component analysis of PAHs sources revealed the possible sources of PAHs in surface sediments and sediment cores collected in 2015 and 2016 to be industrial and traffic activities, and biomass burning.

Chapter 3 describes a study on PAHs concentration in sediments, river water and atmosphere in the Seto Inland Sea and its surrounding area, the relationship between PAHs and organic carbon contents and grain size of sediments, and the risk assessment of PAHs in sediments. Also, based on the measured values obtained in this study and the literature, the transport fluxes in the Seto Inland Sea and its surrounding area were estimated, and the mass balance of PAHs was calculated. 17 PAHs in surface sediments collected from Suo-Nada, Beppu Bay, Bungo Channel, Hiroshima Bay, Iyo-Nada, Hiuchi-Nada, Osaka Bay and Kii Channel in the Seto Inland Sea in December 2018, February–March 2019 and July 2019 were analyzed. Likewise, 17 PAHs in river water samples collected from the Kurose River and Yodo River in November 2019 were also analyzed. In addition, 17 PAHs in rainwater samples collected in Higashi-Hiroshima in December 2020. Furthermore, 12 particulate PAHs in atmospheric samples were collected once a month for 24 h at 4 or 5 air pollution monitoring stations in Osaka city for a total of 4 years from April 2011 to March 2014 and from April 2017 to March 2018.  $\Sigma 17\text{PAH}$  in the surface sediment was 14.6 ~ 1,160 ng g<sup>-1</sup>dw (average = 198 ng g<sup>-1</sup>dw), which was the highest in Beppu Bay and the lowest in Bungo Channel.  $\Sigma 17\text{PAH}$  in

suspended river water averaged 176 ng g<sup>-1</sup>dw in the Kurose River and 42.1 ng g<sup>-1</sup>dw in the Yodo River. The particulate Σ12PAH in the atmosphere of Osaka city was 0.38 ~ 7.4 ng m<sup>-3</sup> (average = 2.3 ng m<sup>-3</sup>). Atmospheric particulate PAHs showed seasonal variations wherein concentration is high in winter and low in summer. From the measurement of organic carbon in sediments and grain size distribution of sediments, the PAHs showed high concentrations in sediments when the organic carbon ranged between 2 ~ 5 % wet weight (ww), silt content 85 ~ 90 %, clay content 10 ~ 15 %, and gravel + sand content is < 5 %. From the PAHs risk assessment in sediments, only fluorene concentration in Beppu Bay exceeded the ERL (concentration at which a biological adverse effect occurs with 10 % probability) set by the sediment quality guidelines, but was still below the ERM value (biological adverse effect is 50 % or less); all PAHs concentrations were below the ERL at all sites except Beppu Bay. From the mass balance calculation in the Seto Inland Sea regions, the flux of PAHs flowing into the Seto Inland Sea through rivers was 2.3 ± 0.3 ton yr<sup>-1</sup>, and the flux of PAHs deposited from the atmosphere into the Seto Inland Sea was 13 ± 1 ton yr<sup>-1</sup>, and the flux of PAHs deposited on the bottom sediments of the Seto Inland Sea was 5.5 ± 3.3 ton yr<sup>-1</sup>. The difference between the total flux of PAHs input into the Seto Inland Sea and the flux of PAHs deposited on the seafloor (2.3 + 13 – 5.5 = 9.8 ton yr<sup>-1</sup>) is considered as the flux that disappears due to discharge to the open ocean, uptake by marine organisms, photodegradation and/or biodegradation, etc. It was estimated that the outflow flux through the uptake by bivalves and microbial degradation were 0.17 and 4.4 ton yr<sup>-1</sup>, respectively, but other outflow fluxes are

unclarified.

Chapter 4 describes the general discussion, summary, conclusions and suggestions for future work.

## General Summary (Japanese)

### 学 位 論 文 の 要 旨

論文題目 Distribution, Sources and Mass Balance of Polycyclic Aromatic  
Hydrocarbons in the Seto Inland Sea and Surrounding Area, Japan  
(瀬戸内海周辺域における多環芳香族炭化水素の分布、発生源、物質収支)

広島大学大学院生物圏科学研究科

環境循環系制御学専攻

学生番号 D 1 8 5 8 1 5

氏 名 辻 浩明

本論文は、瀬戸内海の海底堆積物および瀬戸内海周辺域の河川水、大気中における多環芳香族炭化水素（PAHs）の濃度測定、分布および発生源の解析、物質収支に関する研究をまとめたものである。

第1章では、本論文の研究分野である微量化学物質の環境動態解析学の背景、環境中の微量化学物質“PAHs”の概念、瀬戸内海の地理・自然環境、本研究目的について述べられている。PAHsは大気・水質・土壌等の環境中に分布し、発がん性・変異原性・催奇形性を有する微量有害化学物質である。PAHsの化学構造は炭素・水素を含む2個以上のベンゼン環により構成されるものである。主に化石燃料やバイオマスの燃焼によりPAHsは環境中に生成する。特に、PAHsは海洋へ流入すると、疎水性・高残留性・有機物との親和性により海底堆積物へ移行・蓄積しやすい。そのため、海洋環境においてPAHsは海水よりも海底堆積物中に多く存在する。また、本研究の対象地域である瀬戸内海は関門海峡、豊後水道、紀伊水道の狭い水域でのみ外洋と接する半閉鎖性水域である。その

ため、瀬戸内海の海水と外洋水の交換率は東京湾や伊勢湾と比較すると遅く、汚染物質は外洋へ希釈・拡散しにくい。従って、瀬戸内海は汚染物質が蓄積しやすい環境である。

第2章では、瀬戸内海の沿岸海底堆積物中の PAHs の分布および発生源推定における研究結果を述べている。2015年6月に大阪湾、2016年7月に瀬戸内海の安芸灘、播磨灘、大阪湾、紀伊水道において採取した海底表層堆積物および柱状堆積物中の17種類の PAHs 濃度が調査された。大阪湾の河口域における柱状堆積物試料に関しては  $^{210}\text{Pb}$  濃度の測定による年代測定が行われ、海洋環境中に排出された PAHs 濃度の経年変化が求められた。2015年および2016年に採取された表層堆積物中17種の PAHs の合計濃度 ( $\Sigma 17\text{PAH}$ ) はそれぞれ  $108\sim 1,590\text{ ng g}^{-1}\text{dry weight (dw)}$  (平均  $615\text{ ng g}^{-1}\text{dw}$ )、 $65.8\sim 604\text{ ng g}^{-1}\text{dw}$  (平均  $245\text{ ng g}^{-1}\text{dw}$ ) であった。安芸灘・大阪湾では河口域から沖合域に離れるに従い PAHs 濃度が減少する傾向にあった。大阪湾河口域における1965年頃～2010年頃の PAHs 濃度の経年変化から、1978年頃に最も高い PAHs 濃度 ( $2,810\text{ ng g}^{-1}\text{dw}$ ) が検出されて以降 PAHs 濃度が減少し2010年頃まで濃度に変化が見られなかった。また、PAHs の発生源に関する異性体比解析および主成分分析より、2015年および2016年に採取された表層・柱状堆積物中の PAHs の発生源は産業活動、バイオマスの燃焼、自動車の燃焼排ガスだと推定された。

第3章では、瀬戸内海およびその周辺域における堆積物、河川水、大気中の PAHs 濃度の測定結果、堆積物中の PAHs と有機態炭素・粒度分布との関連性、堆積物中 PAHs のリスク評価について述べている。また、本研究で得られた実

測値と文献値を基に、瀬戸内海周辺域における PAHs の輸送・蓄積フラックスを見積もり、瀬戸内海周辺域における PAHs の物質収支を計算した。2018 年 12 月、2019 年 2～3 月、2019 年 7 月に瀬戸内海の周防灘、別府湾、豊後水道、広島湾、伊予灘、燧灘、大阪湾、紀伊水道において採取した表層堆積物中の 17 種 PAHs、2019 年 11 月に黒瀬川と淀川において採取した河川水試料中 17 種 PAHs を測定した。雨水は 2020 年 12 月に東広島市にて採取し、17 種 PAHs を測定した。また、2011 年 4 月～2014 年 3 月、2017 年 4 月～2018 年 3 月の計 4 年間に大阪市内の大気汚染常時監視測定局 4 地点または 5 地点において毎月 1 回 24 時間採取された大気試料中粒子態 12 種 PAHs を測定した。表層堆積物中  $\Sigma 17\text{PAH}$  は  $14.6\sim 1,160\text{ ng g}^{-1}\text{dw}$  (平均  $198\text{ ng g}^{-1}\text{dw}$ ) であり、別府湾で最も高く豊後水道で最も低かった。河川水中懸濁態  $\Sigma 17\text{PAH}$  は黒瀬川で平均  $176\text{ ng g}^{-1}\text{dw}$ 、淀川で平均  $42.1\text{ ng g}^{-1}\text{dw}$  であった。大阪市の大気中粒子態  $\Sigma 12\text{PAH}$  は  $0.38\sim 7.4\text{ ng m}^{-3}$  (平均  $2.3\text{ ng m}^{-3}$ ) であった。大阪市の大気中粒子態 PAHs は冬に濃度が高く夏に低い季節変動を示した。堆積物中の有機態炭素と堆積物の粒度分布の測定から、有機態炭素が 2～5% wet weight (ww)、シルト含有割合が 85～90%、粘土含有割合が 10～15%、礫・砂含有割合が <5% の堆積物粒子に PAHs は比較的高濃度に存在することが認められた。堆積物中 PAHs リスク評価から別府湾でフルオレンの濃度のみが堆積物品質ガイドラインの ERL (生物学的な悪影響が 10% の確率で発生する濃度) を超え ERM (生物学的な悪影響が 50% の確率で発生する濃度) 以下であり、別府湾以外の地点では全ての PAHs 濃度が ERL 以下であった。瀬戸内海周辺域における物質収支計算から、瀬戸内海に河川を通じて流



入する PAHs のフラックスは  $2.3 \pm 0.3 \text{ ton yr}^{-1}$ 、瀬戸内海に大気から沈着する PAHs のフラックスは  $13 \pm 1 \text{ ton yr}^{-1}$ 、瀬戸内海の海底に堆積する PAHs のフラックスは  $5.5 \pm 3.3 \text{ ton yr}^{-1}$  であった。瀬戸内海に流入する PAHs の合計フラックスと瀬戸内海海底に堆積する PAHs のフラックスの差 ( $2.3 + 13 - 5.5 = 9.8 \text{ ton yr}^{-1}$ ) は外洋への流出、海洋生物への取り込み、光・生物分解による消失フラックス等であると考えられる。これらの消失先については、二枚貝への取り込みおよび微生物分解でそれぞれ  $0.17$ 、 $4.4 \text{ ton yr}^{-1}$  であると推測したが、他の消失先のフラックスは未解明である。

第4章では、総合考察・結論・今後の展望について述べている。