〔衛 生 化 学〕
EISEI KAGAKU
36 (2) 117-125 (1990)

関川水系及びその河口付近沿岸部の底質中における多環芳香族 炭化水素の分布

川田邦明, 横山ひろみ, 森山 登, 白井文雄
新潟県衛生公害研究所

Distribution of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Sediments from the Seki River System and Coastal Area Near the River Mouth

KUNIAKI KAWATA, HIROMI YOKOYAMA, NOBORU MORIYAMA and FUMIO SHIRAI
*Niigata Prefectural Research Laboratory for Health and Environment, 314-1, Sowa,
Niigata 950-21, Japan*

(Received September 1, 1989)

Horizontal distributions of 8 polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs), *i.e.* pyrene (Py), fluorantene (Fl), benzo[*a*]anthracene (B[*a*]A), benzo[*k*]fluorantene (B[*k*]F), benzo[*b*]fluorantene (B[*b*]F), benzo[*a*]pyrene (B[*a*]P), benzo[*ghi*]perylene (B[*ghi*]P) and perylene (Per), in sediments from the Seki River and coastal area near the river mouth were measured. Sediment cores from off the river mouth were also analyzed to provide data on historical changes of the 8 PAHs.

Concentrations of the total 8 PAHs in the river sediment, the coastal sediment and the sediment core were ranged from <2.6 to 8119, 5.0-298 and 47.9-260 ng/g dry weight, respectively. B[*a*]P concentration, which was correlated to the other 6 PAHs except for Per, was ranged from <0.1 to 369 ng/g dry weight in the river sediment, 0.3-12 ng/g dry weight in the coastal sediment and 0.8-19 ng/g dry weight in the sediment core.

Except for Per, every PAH-concentration per ignition-loss (PAH/IL) in the river sediment was high at downstream and extremely at the places where industrial wastewater flowed. PAH/IL in the coastal sediment and surface of the sediment core which located at the places where suspended materials were flowed out from the Seki River was also high, and each PAH-concentration per B[*a*]P-concentration in the coastal sediment resembled those in the river sediment, suggesting that the river is an important route for supplying PAH to the coastal sediment. On the other hand, it seems that most of Per in sediment originated from natural source and the naturally derived Per-concentrations/IL in the sediment core was estimated at 1.4 ± 0.32 mg/kg.

Keywords — polynuclear aromatic hydrocarbon; benzo[*a*]pyrene; perylene; distribution; sediment; sediment core; river; coastal area

緒 言

多環芳香族炭化水素 (PAH) は、微量ながら気圏、水圏を含む環境中に広く分布している。しかも、PAH にはベンゾ[*a*]ピレン (B[*a*]P) 等の発癌性のある化合物も数多く知られていることから、環境汚染の指標のひとつとして、地球化学や環境化学のみ

ならず、生態学的な見地からも関心がもたれている。¹⁾

水環境中、特に底質中における PAH の分布については、河川や沿岸部を中心として、すでに多くの地点で調査が実施されてきた。しかし、その大部分は表層底質を対象とした水平方向における調査であった。²⁾ これに対し、底質をコア状に採取し、垂直

方向における PAH の分布を調査した例もあるが,³⁾ 垂直方向の分布量を堆積年代によって評価した報告例は比較的少なく,⁴⁾ とくに国内においては、わずかに東京湾内における調査例が散見されるにすぎない。⁵⁾

そこで本研究では、これまで PAH の分布が明らかにされていない新潟県内の代表的な河川のひとつである関川を対象として、関川の本流、支流及び河口付近の沿岸部における表層底質中における PAH の水平方向の分布を調査し、その結果について検討を加えるとともに、関川の河口沖において底質中の PAH の垂直方向の分布についても調査し、沿岸部に対する関川の影響について、堆積年代をもとに検討を加えた。対象とした PAH は、B[a]P、ピレン(Py)、フルオランテン(FI)、ベンゾ[a]アントラセン(B[a]A)、ベンゾ[b]フルオランテン(B[b]F)、ベンゾ[k]フルオランテン(B[k]F)、ベンゾ[ghi]ペリレン(B[ghi]P) 及びペリレン(Per) の 8 種とした。

実験方法

1. 試料の採取及び調整 試料採取地点を Fig. 1 に示す。底質は、St. 1—24 では 1986 年 8—10 月に各調査地点の表層から、また、St. 25 及び 26 では 1984 年 7 月に採泥管の口径 12 cm の不攪乱柱状採泥器を用いてコア試料を採取した。コア試料は採取後、直ちに表層から 5 cm の間隔で切断した。⁶⁾ 各試料とも、風乾後 32 メッシュのふるいを通して粗大粒子を除き、分析用試料とした。なお、St. 25 及び 26 はランドサットのデータ解析の結果、両地点とも関川の影響を受けていることが確認されている。⁷⁾

2. 分析方法 PAH の分析は既報に従って実施した。⁸⁾ コア試料の堆積速度、水分率及び強熱減量は既に大関らが報告した。⁹⁾ それによれば、 γ 線計測による²¹⁰Pb法による測定の結果、St. 25 及び 26 における堆積速度は、それぞれ、 0.383 ± 0.034 cm/年及び 0.209 ± 0.015 cm/年であった。また、両地点とも、水分率の鉛直方向の変化が小さく、試料採取において圧密されていないことから、St. 25 及び 26 における各試料(厚さ 5 cm)の堆積に要した年数は、それぞれ、13 年及び 24 年と算出された。

3. コア試料中の人為的由来の Per の推定 St. 25 及び 26 で採取した各試料について、人為的に由来する Per の強熱減量あたりの推定値 $[\text{Per/IL}]_{\text{an}}$ を、

$$[\text{Per/IL}]_{\text{an}} = \frac{1}{6} \sum ([\text{PAH/IL}] \times f_{\text{PAH}})$$

により計算した。

ここで、 $[\text{PAH/IL}]$ は Per と B[b]F を除いた 6 種の PAH の強熱減量あたりの量である。また、 f_{PAH} は 6 種の各 PAH に対する Per の相対比である。 f_{PAH} の値として、土壌、^{2,8,9)} 大気中浮遊粒子状物質、^{10,11a,c,d)} 自動車排ガス¹⁰⁾ 及びコールタール¹²⁾ の報告値から算出した値の平均値を用いた。すなわち、Py では 0.16,^{2,8)} 0.060,⁹⁾ 0.028,¹⁰⁾ 0.13,^{11c)} 0.21,^{11d)} 0.026¹⁰⁾ 及び 0.15¹²⁾ の平均値 0.11 を、F1 では 0.064,⁹⁾ 0.14,^{11c)} 0.24^{11d)} 及び 0.14¹²⁾ の平均値 0.15 を、B[a]A では 0.69,^{2,8)} 0.45,⁹⁾ 0.12,¹⁰⁾ 0.21,^{11d)} 0.31,^{11c)} 0.22,^{11d)} 0.12¹⁰⁾ 及び 0.53¹²⁾ の平均値 0.33 を、B[k]F では 0.76,^{2,8)} 0.68,⁹⁾ 0.40^{11c)} 及び 0.60¹²⁾ の平均値 0.61 を、B[a]P では 0.44,^{2,8)} 0.21,⁹⁾ 0.28,¹⁰⁾ 0.21,^{11a)} 0.31,^{11c)} 0.18,^{11d)} 0.34¹⁰⁾ 及び 0.30¹²⁾ の平均値 0.28 を、また、B[ghi]P では 0.21,⁹⁾ 0.11,¹⁰⁾ 0.28,^{11a)} 0.21,^{11c)} 0.14,^{11d)} 0.12¹⁰⁾

Fig. 1. Sampling Sites of Sediments

1—19: Sediment from the Seki River and tributaries to the Seki River, 20—24: sediment from coastal area, 25 and 26: sediment core from off the river mouth.

及び0.38¹²⁾の平均値0.21を用いた。なお、B[b]Fについては報告例が極めて少ないため、推定には用いなかった。

結果と考察

1. 表層底質中のPAHの水平分布

St.1—24における表層底質中の8種のPAH濃度と強熱減量をTable Iに示す。また、St.25及び26におけるコア試料中のPAH濃度と強熱減量をTable IIに示す。8種のPAHのうち、最も分布量が多かったのはF1であり、<0.2—5160 ng/gの範囲にあった。逆に最も分布量が少なかったのはB[k]Fで、<0.2—166 ng/gの範囲にあった。

St.1—24における表層底質中のPAHの分布量を評価するために、最も報告例の多いB[a]Pについて、結果を他の河川や河口付近沿岸部の底質における報告値と比較した。

まず、河川底質では、比較的濃度レベルが低い遠賀川で6.4—83 ng/g,^{2a)} 信濃川で14—45 ng/g,⁸⁾ 比較的濃度レベルが高い多摩川で4.2—206 ng/g,^{2b)}

鶴見川で7.5—361 ng/g,^{2a)} また、種々の濃度レベルにある新潟県内の11の中小河川では0.4—293 ng/gであった。⁸⁾ 関川ではSt.8, 10及び19で90—369 ng/gと多摩川、鶴見川や中小河川における比較的高い地点と同程度であったが、他の地点では、<0.1—21 ng/gと遠賀川や信濃川と同程度又はそれ以下の比較的低いレベルにあった。

一方、河口付近の沿岸部及び湾内の底質では、白川沖で1.9 ng/g,²ⁱ⁾ 東京湾内で9—16000 ng/g,^{2c,i,m,3c)} 大阪湾で36—1100 ng/g,^{3b)} 岩国地先で19—2280 ng/g,^{2e)} 呉広湾内で46—1720 ng/g,^{2d)} Saudafjordで7.8—7727 ng/g,^{3a)} Penobscot Bayで10—540 ng/g,^{2g)} Baltic海で95—120 ng/g^{2h)} 等の報告がある。これらの値と比較して、関川河口付近の沿岸部ではB[a]Pは比較的低いレベルにあることが分かった。

次に、8種のPAH濃度の相関関係について検討した。地点によりPAH濃度には大きな差があったことから、PAH濃度を対数変換し、その結果についてTable IIIに示す。表層底質中のPAH濃度では、

衛生化学*表組②

TABLE I. PAH Concentrations in Sediment from the Seki River and Coastal Area

Sample site	Concentration (ng/g dry wt.)								IL (%)	
	Py	Fl	B[a]A	B[b]F	B[k]F	B[a]P	B[ghi]P	Per		T-PAH
1	<0.3	<0.2	<0.3	<1.0	<0.2	<0.1	<0.3	0.7	<2.6	1.0
2	<0.3	<0.2	<0.3	<1.0	<0.2	<0.1	<0.3	<0.2	<2.6	8.3
3	1.1	0.2	<0.3	<1.0	<0.2	<0.1	<0.3	1.8	3.1	1.3
4	1.5	0.5	<0.3	<1.0	<0.2	<0.1	<0.3	10	12.0	1.1
5	2.7	1.7	<0.3	<1.0	0.2	0.3	1.3	27	33.2	1.6
6	1.2	1.3	1.0	2.0	1.8	2.0	2.0	3.2	14.5	1.5
7	64	348	62	73	53	90	92	25	807	4.4
8	33	33	8.8	27	12	14	13	8.0	149	1.8
9	43	182	99	97	74	100	91	38	724	1.8
10	49	49	15	29	11	21	18	8.6	201	4.9
11	2.8	1.9	0.3	<1.0	0.4	0.7	1.1	8.1	15.3	1.5
12	3.6	18	6.0	5.4	4.1	6.3	4.9	32	80.3	1.2
13	2.8	2.3	0.3	<1.0	0.5	0.7	1.2	8.6	16.4	0.94
14	3.5	3.2	0.7	5.6	1.5	1.2	2.1	3.0	20.8	9.6
15	21	15	6.6	14	7.2	9.4	13	86	172	2.8
16	4.4	2.9	1.2	1.7	1.3	1.8	2.0	13	28.3	1.1
17	3.0	3.0	0.8	2.6	0.9	1.2	2.2	22	35.7	3.6
18	32	27	8.7	13	8.6	11	14	51	165	1.2
19	958	5160	285	297	166	369	704	180	8119	3.5
20	8.7	4.6	1.0	3.3	0.9	1.1	3.0	9.0	31.6	1.0
21	17	6.2	2.0	7.5	4.0	4.1	8.9	58.0	108	2.3
22	31	21	10	20	10	12	23	171	298	5.3
23	3.4	1.6	1.0	5.2	2.1	1.5	3.5	16	34.3	0.75
24	0.6	0.9	<0.3	<1.0	0.2	0.3	0.7	2.3	5.0	0.72

IL: ignition loss, T-PAH: total amount of the 8 PAHs.

TABLE II. PAH Concentrations in Sedimental Cores

Sample site	No.	Depth (cm)	Concentration (ng/g dry wt.)									IL (%)
			Py	Fl	B[a]A	B[b]F	B[k]F	B[a]P	B[ghi]P	Per	T-PAH	
25	1	0— 5	68	36	10	26	10	16	20	45	231	2.9
	2	5—10	86	29	11	21	8.6	15	17	41	229	2.6
	3	10—15	26	13	7.3	12	4.7	8.7	13	53	138	2.5
	4	15—20	26	11	4.9	9.0	3.3	7.1	9.3	64	135	3.3
	5	20—25	9.9	5.2	2.1	7.9	0.9	2.5	3.8	66	98.3	3.6
	6	25—30	5.6	3.6	1.6	5.6	0.4	1.7	2.3	57	77.8	3.3
	7	30—35	4.8	3.7	1.6	5.0	0.2	1.3	1.6	40	58.2	3.4
	8	35—40	3.6	4.5	1.4	6.7	0.3	1.9	2.0	49	69.4	3.5
26	1	0— 5	47	29	11	23	9.6	14	16	65	215	3.6
	2	5—10	70	38	18	26	12	19	20	57	260	5.5
	3	10—15	20	12	4.9	11	3.5	5.8	7.9	75	140	5.5
	4	15—20	8.8	6.0	2.1	7.2	1.4	3.0	4.5	57	90.0	4.2
	5	20—25	6.8	4.7	1.6	7.2	0.5	2.1	3.7	63	89.6	5.6
	6	25—30	5.0	4.0	1.6	6.1	0.4	1.8	3.0	56	77.9	5.9
	7	30—35	2.5	1.7	0.9	2.4	0.6	0.8	1.0	38	47.9	3.0

IL: ignition loss, T-PAH: total amount of the 8 PAHs.

TABLE III. Coefficients of Correlations among PAH Concentrations

	Py	Fl	B[a]A	B[b]F	B[k]F	B[a]P	B[ghi]P	Per	T-PAH
Py		0.93	0.89	0.93	0.88	0.90	0.94	0.62	0.95
Fl	<i>0.98</i>		0.97	0.95	0.95	0.97	0.97	0.55	0.97
B[a]A	<i>0.98</i>	<i>0.98</i>		0.95	0.98	0.99	0.97	0.57	0.96
B[b]F	<i>0.95</i>	<i>0.98</i>	<i>0.95</i>		0.97	0.96	0.97	0.52	0.95
B[k]F	<i>0.95</i>	<i>0.93</i>	<i>0.95</i>	<i>0.88</i>		0.99	0.97	0.55	0.95
B[a]P	<i>0.99</i>	<i>0.99</i>	<i>0.99</i>	<i>0.97</i>	<i>0.96</i>		0.97	0.55	0.96
B[ghi]P	<i>0.98</i>	<i>0.97</i>	<i>0.97</i>	<i>0.96</i>	<i>0.95</i>	<i>0.99</i>		0.64	0.99
Per	<i>-0.19</i>	<i>-0.21</i>	<i>-0.14</i>	<i>-0.19</i>	<i>-0.16</i>	<i>-0.16</i>	<i>-0.11</i>		0.70
T-PAH	<i>0.98</i>	<i>0.98</i>	<i>0.98</i>	<i>0.97</i>	<i>0.94</i>	<i>0.98</i>	<i>0.98</i>	<i>-0.08</i>	

Roman: sediment from the Seki River and coastal area.

Italic: sedimental cores.

Perを除く7種のPAH濃度と8種のPAH濃度の合計量(T-PAH)は相互に有意な($p < 0.01$)高い正の相関関係にあった($r > 0.8$)。このような傾向は、信濃川や新潟県内の中小河川においても認められている。⁸⁾

著者らは、信濃川及び新潟県内の中小河川の底質中におけるPer以外の7種のPAHの由来について、B[a]Pに対するPAHの相対比が、他の河川の底質、土壌あるいはコールタール等におけるこれらのPAHの存在比とよく一致したことから、Per以外の7種のPAHが大気中浮遊粒子状物質や自動車排気ガス、更に、コールタール等のカーボン製品に由来すると推定した。⁸⁾そこで、関川水系におけるPAHの由来を推定するために、St.1—24を3グ

ループに分類し、B[a]Pに対する各PHの相対比を算出しTable IVに示す。

関川では、底質中のPerを除く7種のPAHは、相互に高い正の相関関係にあること、及びB[a]Pに対する相対比が信濃川等他の地点の底質や土壌中における相対比と一致したことから、信濃川など他の河川の場合と同様に、7種のPAHは主として化石燃料の燃焼をはじめとする人為的活動により環境中に放出されたものであり、降水や道路粉塵により供給されたものと推定された。^{2,8)}更に、化学工場の排水が流入する地点(St.7, 9及び19)及びその下流に位置する地点(St.8及び10)では、PAH濃度が他の地点に比べて高いことから、工場排水からもPAHが供給されていると考えられた。^{2b)}

TABLE IV. Relative PAH Ratio to B[a]P in Environmental Samples

Sample	Ratio of PAH to B[a]P (B[a]P=1.0)							Per
	Py	Fl	B[a]A	B[b]F	B[k]F	B[a]P	B[ghi]P	
Sediment								
Seki River (A) ^{a)}	2.6	2.2	0.61	1.8	0.78	1.0	1.3	6.8
Seki River (B) ^{b)}	1.7	4.9	0.76	1.2	0.63	1.0	1.1	0.43
Coastal area ^{c)}	3.8	2.3	0.72	2.5	0.94	1.0	2.3	11
Sedimental cores ^{d)}	3.1	2.7	0.77	2.1	0.64	1.0	1.5	14
Small streams ^{e)}	2.1	2.1	0.57	0.61	0.62	1.0	0.71	1.2
Shinano River ^{e)}	1.5	0.88	0.61	1.2	0.71	1.0	1.0	6.7
Tokyo Bay ^{f)}	1.2	0.96	0.52	—	—	1.0	0.90	1.7
Penobscot Bay ^{g)}	1.0	7.2	0.95	1.3	1.0	1.0	1.5	—
Saudafjord ^{h)}	1.7	3.3	1.1	1.3	—	1.0	1.3	0.20
Washington coast ⁱ⁾	2.2	1.9	0.80		1.8	1.0	1.8	3.2
Soil								
Kanagawa Pref. ^{j)}	2.7	—	0.64	—	0.58	1.0	—	0.44
Kawasaki City ^{k)}	3.5	3.3	0.47	—	0.31	1.0	1.0	0.21

a) Average of the Seki River (St.6, 8, 10, 11 and 13—18).

b) Average of the Seki River (St.7—10 and 19).

c) Average of the coastal area (St.20—24).

d) Average of the sedimental cores (St.25 and 26).

e) Data calculated from ref.8). f) Data calculated from ref.2m).

g) Data calculated from ref.2g). h) Data calculated from ref.3a).

i) Data calculated from ref.2n). j) Data calculated from ref.2k).

k) Data calculated from ref.9).

Per は、例えば都市ごみ焼却施設の排ガス中からも B[a]P 等と共に検出されており、¹³⁾ 大気中にも存在することが報告されている。¹¹⁾ そして、大気中の Per は B[a]P, B[a]A, B[k]F, B[ghi]P 等と有意な正の相関関係にあることが認められている。^{11b)} また、B[a]P に対する Per の相対比は 0.18—0.31 程度であり、¹¹⁾ 底質中における相対比に比べてはるかに小さい。したがって、Per は他の PAH と同様の起源を有する以外に、底質中で非人為的にも生成していると考えられる。^{4a,10)} 例えば、昆虫類や菌類に含まれるキノン類が底質中で還元されることにより Per が生成する可能性が報告されている。¹⁴⁾

関川では、工場排水の影響を受けていると考えられる地点以外では、B[a]P に対する Per の相対比は信濃川における相対比と等しかったのに対して、工場排水の影響を受けていると考えられる地点 (St. 7—10 及び 19) では、Per の相対比が低く、土壌における相対比に近い値であった。したがって、St. 7—10 及び 19 では人為的活動に由来する Per に比べ、自然由来の Per の存在比は小さいものと考えられた。

一方、関川沖では、B[a]P に対する Per の相対比は東京湾等他の地点に比べて大きい値であった。底

質中における Per の濃度として、信濃川で 48—382 ng/g、⁸⁾ 新潟県内の中小河川で 0.7—435 ng/g、⁸⁾ 鶴見川で 13.1—668 ng/g、^{2k)} 東京湾内で <0.6—446 ng/g、^{2c,e,i)} 岩国地先で <4—259 ng/g、^{2e)} 呉広湾内で <10—310 ng/g、^{2d)} Baltic 海で 50—65 ng/g、^{2h)} また、Saudafjord で 1.4—1658 ng/g^{3a)} 等の報告がある。関川沖では 2.3—171 ng/g であり、これらの地点と同レベルであった。したがって、関川沖における B[a]P に対する Per の相対比が大きかった理由として、Per 以外の 7 種の PAH 濃度が相対的に低いため、自然由来と考えられる Per の存在比が大きかったことによるものと考えられた。

PAH の底質への吸着が底質の有機物量に依存することから、性状の異なる底質について PAH の濃度を比較することは必ずしも適当ではない。ここでは前報と同様に強熱減量あたりの PAH 量 (PAH/IL) を算出し (Table V)、以下の考察に用いた。⁸⁾ なお、各 PAH/IL 及び強熱減量あたりの 8 種の PAH の合計量 (T-PAH/IL) 相互間にも、Table III に示したものとほぼ同様の相関関係が認められた。

関川の底質中の PAH/IL は、おおむね、上流から下流にかけて上昇する傾向が認められた。一般に底質中の PAH の存在量はその流域の都市化の指標と

考えられることから,¹⁴⁾ 関川の流域ではおおむね上流に比べて下流で都市化が進行していることに対応すると考えられた。

T-PAH/IL は、沿岸部における調査地点のうち St.24 では 0.69 mg/kg と低かったのに対し、St.20—23 では 3.2—5.6 mg/kg であり、また、St.25 及び 26 の表層 (0—5 cm) では 8.0 及び 6.0 mg/kg であった。沿岸部及び河口沖の底質中に存在する PAH の由来として、河口からの流出と大気からの降下とが報告されている。¹⁵⁾ 関川については、ランドサットデータの解析により、関川から海域への流出パターンを調べた結果から、⁷⁾ St.20—26 のうち、T-PAH/IL が低い St.24 を除く地点は関川からの流出物の影響を強く受ける範囲にあることが分かった。したがって、沿岸部及び関川沖の底質中の PAH は、直接大気中から降下することにより供給された可能性よりも、関川から供給された可能性が高いと考えられた。^{15a)}

2. PAH の垂直分布

関川沖で採取したコア試料中の 8 種の PAH 濃度 (Table V) の対数値の相関関係を Table III に、各 PAH の B[a]P に対する相対比を Table IV にそれぞれ示した。Table III 及び IV から、コア試料についても、表層の底質の場合と同様に、Per を除く 7 種の PAH は相互に有意な高い相関関係にあり、しかも、B[a]P に対する相対比が河川底質や土壌等における相対比とよく一致したことから、過去においても PAH は主に関川から供給されていたものと考えられた。

PAH/IL の変動を Fig. 2 に示す。このうち、Per/IL を除く 7 種の PAH/IL は 1920 年頃から増加を開始したことがわかった。そして、おおむね 1970 年頃以降にはやや減少傾向も認められた。

Hites らは、Pettaquamscutt 川の底質中の PAH 濃度が 1900 年頃から激増し、1950 年以降に減少したことを報告し、その理由として、底質中の PAH が化石燃料の燃焼により生じたものであり、PAH 濃度が燃料の消費量の増加に伴って増加したが、家庭

TABLE V. PAH-concentrations/Ignition-loss in Sediment

Sample site	PAH/IL (mg/kg)								T-PAH
	Py	Fl	B[a]A	B[b]F	B[k]F	B[a]P	B[ghi]P	Per	
3	0.08	0.02	—	—	—	—	—	0.14	0.24
4	0.14	0.05	—	—	—	—	—	0.91	1.1
5	0.17	0.11	—	—	0.01	0.02	0.08	1.7	2.1
6	0.08	0.09	0.07	0.13	0.12	0.13	0.13	0.21	0.97
7	1.5	7.9	1.4	1.7	1.2	2.0	2.1	0.57	18.3
8	1.8	1.8	0.49	1.5	0.67	0.78	0.72	0.44	8.3
9	2.4	10.1	5.5	5.4	4.1	5.6	5.1	2.1	40.2
10	1.0	1.0	0.31	0.59	0.22	0.43	0.37	0.18	4.1
11	0.19	0.13	0.02	—	0.03	0.05	0.07	0.54	1.0
12	0.30	1.5	0.50	0.45	0.34	0.53	0.41	2.7	6.7
13	0.30	0.24	0.03	—	0.05	0.07	0.13	0.91	1.7
14	0.04	0.03	0.01	0.06	0.02	0.01	0.02	0.03	0.22
15	0.75	0.54	0.24	0.50	0.26	0.34	0.46	3.1	6.1
16	0.40	0.26	0.11	0.15	0.12	0.16	0.18	1.2	2.6
17	0.08	0.08	0.02	0.07	0.03	0.03	0.06	0.61	0.99
18	2.7	2.3	0.73	1.1	0.72	0.92	1.2	4.3	13.8
19	27.4	147	8.1	8.5	4.7	10.5	20.1	5.1	232
20	0.87	0.46	0.10	0.33	0.09	0.11	0.30	0.90	3.2
21	0.76	0.27	0.09	0.33	0.17	0.18	0.39	2.5	4.7
22	0.58	0.40	0.19	0.38	0.19	0.23	0.43	3.2	5.6
23	0.45	0.21	0.13	0.69	0.28	0.20	0.47	2.1	4.6
24	0.08	0.13	—	—	0.03	0.04	0.10	0.32	0.69
25 ^{a)}	2.3	1.2	0.34	0.90	0.34	0.55	0.69	1.6	8.0
26 ^{a)}	1.3	0.81	0.31	0.64	0.64	0.39	0.44	1.8	6.0

IL: ignition loss, T-PAH: total amount of the 8 PAHs.

a) Data of surface (0—5 cm) sediment.

Fig. 2. Vertical Profiles of PAH-Concentrations/Ignition-Loss in Sediment Core

○: St.25 (± 6.5 years), ●: St.26 (± 12 years).

The putative dating was estimated by ^{210}Pb method (ref 6).

用の燃料が石炭から石油や天然ガスに変化していったのに伴って減少したと推定している。^{4b)} 半田らは、東京湾の底質中の PAH 濃度について 1950 年代半ばから 1969 年までは化石燃料の年間販売量の増加に伴って増加したが、1969 年から 1972 年頃を境として、燃料の種類の変化や法的規制措置等により底質中の PAH 濃度は減少する傾向が認められたと報告している。⁵⁾ そして、関川沖における傾向は東京湾における傾向とよく類似していることが分かった。

これに対し、Per/IL では最高値が最低値の約 2 倍程度と、堆積年代による濃度変動は他の PAH に比べて小さいことが分かった。このような Per の垂直

分布の特異的な傾向は東京湾⁵⁾ や Sagamore 湖、Wood 湖⁴⁾ 等においても指摘されている。また、Table IV に示したように、コア試料中の B[a]P に対する Per の存在比は他の地点に比べて極めて大きい値であった。

Per の由来については、すでに述べたように、人為的な由来と自然由来とが考えられる。しかし、人為的に由来する Per が底質中の Per の濃度にどの程度寄与しているかについてはほとんど検討されていない。^{5a)} PAH は底質中で分解される可能性があるが、アントラセンやフェナントレンなど分子量が比較的小さく縮合環数が少ない化合物に比べ、分子量が大きく縮合環数が多い Py, Fl, B[a]A, B[a]P,

Fig. 3. Estimated Anthropogenically Derived Per/Ignition-Loss and Naturally Derived Per/Ignition-Loss in Sediment Core

Anthropogenically derived Per-concentration/ignition-loss (■) and naturally derived Per-concentration/ignition-loss (□) were estimated by assuming that all of Py, Fl, B[a]A, B[k]F, B[a]P and B[ghi]P were supplied by anthropogenic combustion to the sediment and that anthropogenically derived Per ratios to the other PAHs in sediment were the same as those in soil, atmospheric particulate material, automobile exhaust and coal tar.

Per等は分解を受けにくい。¹⁶⁾そこで、底質に供給された人為的由来の8種のPAHが、その供給源である土壌、大気中浮遊粒子状物質、自動車排ガス等における相対比と同一の比率で底質中に存在し、しかも底質中のPer以外のPAHはすべて人為的に由来すると仮定することにより、St.25及び26における人為的由来のPer/ILを推定した。その結果、Fig. 3に示すように、人為的由来のPer/ILはSt.25では0.012–0.195 mg/kg, St.26では0.009–0.122 mg/kgと推定された。そして、Per/ILに占める人為的由来のPer/ILの場合は0.7–12.4%と少ないものと考えられた。

更に、Per/ILについて、実測値と人為的由来の推定値との差を自然由来のPer/ILと仮定すれば、Per/ILの大部分は自然由来と考えられた。そして、自然由来のPer/ILは堆積年代によらずおおむね同様の値であり、その平均値は、St.25では 1.6 ± 0.28 mg/kg, St.26では 1.2 ± 0.24 mg/kg, 両地点の平均では 1.4 ± 0.32 mg/kgと推定された。

引用文献

- 1) T. Sato, T. Momma, Y. Ose, T. Ishikawa, K. Koto, *Mutat. Res.*, **118**, 257 (1983); I.R. DeLeon, J.B. Ferrario, C.J. Byrne, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **41**, 872 (1988).
- 2) a) 嵐谷奎一, 吉田正博, 児玉 泰, 衛生化学, **31**, 24 (1985); b) 有賀孝成, 押出裕子, 栃本 博, 中村 弘, 坂井千三, 東京都衛生研究所年報, **35**, 371 (1984); c) 早坂孝夫, 小清水正, 島田 要, 川崎市公害研究所年報, **7**, 76 (1986); d) 松島 肇, 医学と生物学, **103**, 309 (1981); e) 松島 肇, 医学と生物学, **111**, 141 (1985); f) G. Mille, J.Y. Chen, H.J.M. Dou, *Int. J. Environ. Anal.*

- Chem.*, **11**, 295 (1982); *g*) A.C. Johnson, P.F. Larsen, *Marine Environ. Res.*, **15**, 1 (1985); *h*) E.-L. Poutanen, S. Räsänen, J.J. Lindberg, *Chemosphere*, **10**, 347 (1981); *i*) 高田秀重, 石渡良志, 尹 順子, 水質汚濁研究, **7**, 172 (1984); *j*) 辻 功, 小出圭子, 森山秀樹, 田辺 潔, 松下秀鶴, 食衛誌, **26**, 50 (1985); *k*) 吉見 洋, 神奈川県公害センター報告, **4**, 24 (1982); *l*) 尹 順子, 石渡良志, 塩谷 真, 松本英二, 地球化学, **17**, 53 (1982); *m*) H. Matsushima, *Agric. Biol. Chem.*, **46**, 1489 (1982); *n*) F.G. Prahl, R. Carpenter, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 1013 (1983).
- 3) *a*) A. Bjørseth, J. Knutzen, J. Skei, *Sci. Total Environ.*, **13**, 71 (1979); *b*) Y. Kawasaki, H. Nishimura, *J. Oceanogr. Soc. Jpn.*, **32**, 175 (1976); *c*) 松島 肇, 医学と生物学, **103**, 267 (1981).
 - 4) *a*) F.G. Prahl, R. Carpenter, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 1959 (1979); *b*) R.A. Hites, R.E. Laflamme, J.G. Windsor, Jr., J.W. Farrington, W.G. Deuser, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 873 (1980); *c*) M. Heit, Y. Tan, C. Klusek, J.C. Burke, *Water Air Soil Pollut.*, **15**, 441 (1981); *d*) T.S. Bates, S.E. Hamilton, J.D. Cline, *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 299 (1984); P.M. Gschwend, R. A. Hites, *Geochem. Cosmochim. Acta*, **45**, 2359 (1981); G. Müller, G. Grimmer, H. Böhnke, *Naturwissenschaften*, **64**, 427 (1977); H.M. Platt, P.R. MacKie, *Nature* (London), **280**, 576 (1979).
 - 5) *a*) 半田暢彦, 大田啓一, 地球化学, **16**, 60 (1983); *b*) K. Ohta, N. Handa, E. Matsumoto, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 415 (1983).
 - 6) 大関正春, 渋谷信雄, 田海直樹, 松本英二, 地球化学, **21**, 91 (1987).
 - 7) 鈴木 修, 森山 登, 新潟県衛生公害研究所年報, **3**, 84 (1987).
 - 8) 川田邦明, 横山ひろみ, 森山 登, 白井文雄, 衛生化学, **34**, 248 (1988).
 - 9) 松本秀鶴, 嵐谷奎一, 小田野道子, 大気汚染研究, **11**, 352 (1977).
 - 10) T. Handa, Y. Kato, T. Yamamura, T. Ishii, K. Suda, *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 416 (1980).
 - 11) *a*) J.R. Cretney, H.K. Lee, G.J. Wright, W.H. Swallow, M.S. Taylor, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 397 (1985); *b*) 松下秀鶴, 嵐谷奎一, 広野富雄, 朝来野国彦, 大平俊雄, 大気汚染研究, **9**, 602 (1974); *c*) W.E. May, S.A. Wise, *Anal. Chem.*, **56**, 225 (1984); *d*) 田畑啓一, 末田新太郎, 重森伸廉, 大気汚染学会誌, **14**, 143 (1979).
 - 12) 松下秀鶴, 江間凱夫, 鈴木 彰, 半田 隆, 分析化学, **21**, 1471 (1972).
 - 13) 古原大司, 橋場常雄, 尹 順子, 田中 勝, 大気汚染学会講演要旨集, 仙台, 1988年11月, p.602.
 - 14) R.E. Laflamme, R.A. Hites, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 289 (1978).
 - 15) *a*) F.G. Prahl, E. Crecelius, R. Carpenter, *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 687 (1984); *b*) K. Jensen, *Water Air Soil Pollut.*, **22**, 57 (1984).
 - 16) W.S. Gardner, R.F. Lee, K.R. Tenore, L.W. Smith, *Water Air Soil Pollut.*, **11**, 339 (1979); I.D. Bossert, R. Bartha, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **37**, 490 (1986).