化学物質の水中濃度と底質中濃度の関係

嶋 津 治 希* 大 西 英 一* 尾 崎 則 篤*
福 島 武 彦* 中 杉 修 身**

Relationship of Toxic Chemicals Concentrations between Water and Sediment in Natural Aquatic Systems

Haruki SHIMAZU*, Eiichi OHNISHI*, Noriatsu OZAKI*
Takehiko FUKUSHIMA* and Osami NAKASUGI**

* Faculty of Engineering, Hiroshima University, 1-4-1 Kagamiyama, Higashihiroshima, Hiroshima 739-8527 Japan

** National Institute for Environmental Studies, 16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-0053 Japan

Abstract

In order to develop the model for predicting the concentrations of toxic chemicals in natural aquatic systems, their relationship between water and sediment were investigated statistically with the data of "Chemicals in the Environment" published by Japan Environmental Agency. As to both the relationship at each sampling station and the relationship between sampling stations, almost all of the relationships for hydrophobic substances were significantly positive, but less significant correlations (sometimes negative) were observed for hydrophilic substances. In the case of high logKow (Octanol-water partition coefficient) (>2) substances, the calculated logKom (the ratio of concentration in mass of sediment organic matter to that in water) agreed closely with the reported ones for aromatic compounds, chlorinated hydrocarbon etc. by the sorption isotherm. In contrast, there observed from two to five degrees of magnitude differences between them in the case of low logKow (<2) substances. Ionic sorption and chemical reaction on sediment surface were most likely to be taken into consideration in order to explain the discrepancy observed for hydrophilic substances.

Key words: toxic chemical, natural aquatic system, logKom, hydrophobic substance, hydrophilic substance

1. はじめに

二十世紀に入り、多くの化学物質が使用されるようになり、現在では約7～8万種類が商業的に製造されている。また、この他に塩素を用いる浄水処理によって生成するトリハロメタンなどの消毒副生成物¹⁾、焼却処理で発生するダイオキシン類^{2,3)}など非意図的に生成される化学物質があり、これらを含めると一千万種類以上の化学物質が存在するといわれる。これらの化学物質による環境汚染問題は、近年、複雑、多様化しており、その適切かつ効果的な対策が早急に求められている。

こうした管理・対策案の検討にあたってPRTR法が1999年に成立し、化学物質の使用段階での管理方法が実施されようとしているが、化学物質が環境中への排出後にどの環境相にどれぐらいの濃度で存在するのかを把握することが最も重要なプロセスの一つである。これまでに多くの研究者、機関により様々な化学物質の測定が大

気、水、底質などを対象として行われているが、それらのデータが体系的に整理されている例^{4,5)}、環境中での挙動を考察した例⁶⁻⁸⁾は少ないのが実状である。そこで、本報では環境庁が刊行している「化学物質と環境」⁹⁾の水系に関する測定データから有害化学物質の水環境動態について考察することとした。水、底質ともに検出頻度の高い物質の検出状況を整理し、それらの水中濃度と底質中濃度の関係をまとめた。また、logKow (オクタノール/水分配係数) と logK'om (底質有機物当たり濃度と水中濃度の比の対数) の関係を調べ、既往の平衡実験結果と比較した。本研究の実測データと平衡実験データの差の原因は何であるのか、また、その差はどれぐらいの大きさであるのかを考察し、有害化学物質の水、底質への分配特性等の把握を試みた。

* 広島大学工学部 〒739-8527 広島県東広島市鏡山1-4-1

** 国立環境研究所 〒305-0053 茨城県つくば市小野川16-2

2. 調査方法

2.1 解析に用いたデータ

「化学物質と環境」の化学物質環境調査、水質・底質モニタリング、指定化学物質等検討調査の水系に関する1989～1997年度の測定データを解析に用いた。Table 1に示す13種類の物質を解析対象とし、それぞれの調査の概要は以下の通りである。

2.1.1 化学物質環境調査（水系）

化学物質環境調査では、毎年、数十種類の化学物質が選ばれ、水系（河川、海域、湖沼の水と底質）、魚、大気を対象として調査が行われている。ここで解析対象としたのは1989～1996年度のデータで、水、底質ともに検出される調査地点が10地点以上の9物質を解析に用いた。

2.1.2 水質・底質モニタリング

水質・底質モニタリングでは、化審法の第一種特定化学物質を中心とした20物質が1986年度から継続的に測定されている。ここでは1989～1997年度のデータで、水、底質ともに検出頻度が高かったo-ジクロロベンゼン（15地点、62回）、m-ジクロロベンゼン（12地点、47回）、p-ジクロロベンゼン（19地点、104回）を解析に用いた。

2.1.3 指定化学物質等検討調査（水質・底質）

指定化学物質等検討調査では、11種類の物質を測定対象とし、全国で毎年約30地点において測定を実施している。ここでは1989～1997年度のデータで、毎年、水、底質ともに検出されている1,4-ジオキサン（23地点、77回）を解析に用いた。なお、トリブチルスズ化合物とトリフェニルスズ化合物についても毎年、測定データが存在するが、物質群であるので解析の対象から外した。

また、上記の調査における水、底質の採取方法は以下の通りである。試料採取は比較的晴天が続き、水質が安定している日を選んでいく。水試料は流心において表層水（水面下0～50cm）を採水し、ろ過、遠心分離等の処理は行わずに分析に供している。底質試料はエクマンバー型採泥器等で採泥している。小石、貝類などの異物を除き、孔径1mm（16メッシュ）のふるいでふるった後、風乾または加熱乾燥を行わずに分析に供している。次に試料採取に際しての留意事項であるが、(1)調査対象物質が排出されるような汚染の直接的影響を受ける地点は採取地点としない。(2)底質採取にあたっては周囲50m

内の3カ所程度から採取した底質を均等に混合したものを1検体とする。(3)1地点で複数の検体を採取する場合、およそ500m四方の範囲で分散された状態となるように採取点を選び、3検体を採取する。以上のように、その時々偶発的な影響がなるべく低くなるように工夫されている。

2.2 データの整理方法

有害化学物質の水中濃度、底質中濃度のデータの整理方法についてであるが、前節で述べた各調査では測定期間、調査地点における測定数などに違いがある。そこで、各調査におけるデータ整理方法について述べる。

化学物質環境調査から選んだ9物質は単年度の調査で、約20～50地点において測定が行われており、各地点に3個のデータがある。水、底質ともに調査地点に測定データが3個あれば、算術平均値をその地点の代表値とした。各調査地点で水、底質のそれぞれの検出データ数が検出下限値未満（以下、ND）のデータがあるために異なる場合は、データ数が少ない方に合わせて平均濃度を求めた。例えば、水で3個のデータが、底質で2個のデータがある場合は、底質の方に水のデータ数を合わせ、水は上位2個のデータを平均したものを、底質は2個のデータを平均したものをその地点の代表値とした。また、水、底質ともにあるいはどちらかの3個のデータ全てがNDである場合にはその調査地点は解析対象から外した。NDを外す操作をしたのは、今回は分析上、信頼の高いデータ（検出下限値以上）のみを選んで解析を行うためである。また、これに伴い、水と底質のデータ数を揃えたのは、後の解析で水中濃度と底質中濃度の関係をみるので、同じ順位に位置するデータ同士を対応させるためである。

次に水質・底質モニタリング調査から選んだジクロロベンゼン類は複数年度（1989～1997年度）、毎年約30地点で測定されており、年度ごとに各調査地点の測定データが1個ある。水、底質ともに検出されているデータのみを選び、調査地点ごとに各年度データの算術平均値を求め、その地点の代表値とした。

指定化学物質等検討調査の1,4-ジオキサンについては複数年度（1989～1997年度）、毎年約20地点で測定されており、年度ごとに各調査地点の測定データが3個ある。年度ごとの各調査地点の平均濃度は化学物質環境調査と

Table 1 Physico-chemical properties and uses of analysed toxic chemicals^{5,9-12)}

	Molecular formula (Molecular weight)	logKow	Water solubility (mg·l ⁻¹ at 25°C)	Main uses (annual production in Japan, 1997)
Acetonitrile	C ₂ H ₃ N (41.05)	-0.34	*1	raw material for vitamin B (4500-5000 ton)
Aniline	C ₆ H ₇ N (93.13)	0.90	36070	dye, solvent (244480 ton)
Bisphenol A	C ₁₅ H ₁₆ O ₂ (228.29)	3.32	120	raw material for resin (267301 ton)
o-Dichlorobenzene	C ₆ H ₄ Cl ₂ (147.01)	3.38	156	solvent, insecticide
m-Dichlorobenzene	C ₆ H ₄ Cl ₂ (147.01)	3.60	111(20°C)	solvent, intermediate for pesticide
p-Dichlorobenzene	C ₆ H ₄ Cl ₂ (147.01)	3.52	87	dye intermediate, insecticide
1,4-Dioxane	C ₄ H ₈ O ₂ (88.11)	-0.27	*1	solvent for transistor (4500 ton)
Ethanolamine	C ₂ H ₇ NO (61.08)	-1.31	246000	synthetic detergent (45000 ton)
Melamine	C ₃ H ₆ N ₆ (126.13)	-1.37	3240(20°C)	raw material for resin (113580 ton)
2-Methylpyridine	C ₆ H ₇ N (93.13)	1.11	*1	solvent, synthetic material (5000 ton)
Phenol	C ₆ H ₆ O (94.11)	1.46	87000	disinfectant (832731 ton)
Tributylphosphate	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P (266.32)	2.91	6000	solvent, plasticizer
Tris(2-chloroethyl)phosphate	C ₆ H ₁₂ Cl ₃ O ₄ P (285.49)	1.44	8300	fire retardant

*1. There are no numerical data because of high solubilities.

同様の方法で求め、こうして得られた年度平均濃度を、さらに算術平均したものをその調査地点の代表値とした。

なお、瀧ら⁴⁾は、COD や重金属類について全国におけるデータ解析を行っているが、これによると一つの水域(地点)における濃度頻度分布は正規分布に近づく。また、全国における濃度頻度分布は低濃度側にかたよる指数分布、対数正規分布となる。このことから先述のように物質の地点ごとの代表値を求める場合には算術平均値を、また、後の解析のように全国の多様な水域をまとめて代表値を求める場合には中央値を用いた。

3. 調査結果

3.1 有害化学物質の水、底質における検出状況

本研究の対象物質の水、底質における検出頻度、検出濃度等をまとめたものを Table 2 に示す。なお、同じ物質でも調査地点(分析機関)によって検出下限値は異なり、最大と最小では3オーダー程度の差がある。また、物質間でも検出下限値は異なる。物質ごとに全分析機関の検出下限値の中央値をとり、比較すると、最大と最小では2オーダー程度差がある。

これらの物質の調査結果であるが、10以上の調査地点で水、底質ともに検出されており、全国的に汚染が広がっているといえる。フェノールの31地点が最も多く、リン酸トリブチル(以下、TBP)、1,4-ジオキサンも20地点以上となっている。また、検出率で50%以上あったのはジクロロベンゼン類、1,4-ジオキサン、フェノール、リン酸トリス(2-クロロエチル)(以下、TCEP)であった。水域別にみると河川で検出地点が10地点以上と多かったのはTBP、エタノールアミンであり、海域ではフェノール、1,4-ジオキサン、TBP、アニリンであった。検出率では全地点データの結果とほぼ同じであった。また、湖沼では検出地点はフェノールの5地点が最も多く、全般にどの物質においても検出地点が少なかった。

次に検出濃度についてであるが、水中濃度で中央値が最も高かったのは1,4-ジオキサンの $1.9\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ である。この他にアセトニトリル、エタノールアミン、メラミンなどが高かった。また、濃度が最も低かったのはm-ジクロロベンゼンの $0.0082\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ であり、1,4-ジオキサンと2オーダー以上の差があった。水溶解度が高い物質で、水中濃度が高くなる傾向があった。一方、底質中濃度で中央値が最も高かったのはアセトニトリルの $75\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

-dry であり、これにエタノールアミン、フェノールが続いた。濃度が最も低かったのはm-ジクロロベンゼンの $1.5\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ -dry であった。最も高かったアセトニトリルとは1オーダー程度の差で、水中濃度の場合と比較すると物質間の濃度差は小さかった。生産量が高い物質で、底質中濃度が増加する傾向が若干みられた。また、水、底質ともに検出濃度の中央値が高かったのはアセトニトリル、エタノールアミン、メラミン、フェノールであった。これらは水溶解度が高く、生産量が比較的高い物質であった。

3.2 有害化学物質の水中濃度と底質中濃度の関係

3.2.1 個々の調査地点における関係

個々の調査地点における有害化学物質の水中濃度と底質中濃度の異なる年度での関係の例としてo-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼンの結果を Fig. 1 に示す。これらの物質は複数年度測定されたものであり、各プロットは年平均値である。多くの調査地点では隅田川河口のように水、底質ともに濃度に大きな変動がなかったが、一部でo-ジクロロベンゼンの洞海湾のように底質中濃度がほぼ一定で、水中濃度に変動があったり、また、p-ジクロロベンゼンの琵琶湖のように右上がりの回帰式が得られる地点があった。

今回、解析に用いたデータは、先述のように偶発的な

Fig. 1 Relationship of Dichlorobenzenes (DB) concentrations between water and sediment

Table 2 Water and sediment concentrations of toxic chemicals in natural aquatic systems

	Measured years	Detected stations*1	Water ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)			Sediment ($\mu\text{g}/\text{kg-dry}$)		
			maximum	median	minimum	maximum	median	minimum
Acetonitrile	1992	13(6,7,0)/54(29,20,5)	6.5	1.2	0.35	1900	75	3.0
Aniline	1990	19(9,10,0)/53(29,19,5)	0.31	0.032	0.0040	210	17	1.0
Bisphenol A	1996	14(6,7,1)/56(30,21,5)	0.27	0.042	0.014	460	18	3.0
o-Dichlorobenzene	1989-1997	15(7,6,2)/20(8,9,3)[62(31,28,3)/156(74,59,23)]*2	0.053	0.0093	0.0018	46	3.8	0.29
m-Dichlorobenzene	1989-1997	12(6,5,1)/20(8,9,3)[47(22,23,2)/156(74,59,23)]*2	0.015	0.0082	0.00013	21	1.5	0.069
p-Dichlorobenzene	1989-1997	19(8,8,3)/20(8,9,3)[104(51,40,13)/156(74,59,23)]*2	0.19	0.036	0.0030	98	11	0.71
1,4-Dioxane	1989-1997	23(7,13,3)/38(21,13,4)[77(25,37,15)/300(94,170,36)]*2	15	1.9	0.054	74	4.3	0.44
Ethanolamine	1994	19(10,8,1)/56(30,21,5)	2.0	0.68	0.077	750	64	15
Melamine	1994	10(6,4,0)/56(30,21,5)	0.87	0.41	0.063	58	15	2.7
2-Methylpyridine	1994	10(6,4,0)/56(30,21,5)	2.2	0.11	0.052	12	3.2	1.2
Phenol	1996	31(9,17,5)/55(29,21,5)	0.86	0.087	0.029	333	45	6.3
Tributylphosphate	1993	23(11,11,1)/56(30,21,5)	0.23	0.026	0.0073	120	3.4	0.42
Tris(2-chloroethyl)phosphate	1993	14(5,7,2)/25(13,10,2)	0.70	0.073	0.025	68	5.1	1.4

*1 The number of detected points both water and sediment, all water bodies (rivers, seas, lakes)/the number of all measured points both samples, all water bodies (rivers, seas, lakes)

*2 The case in bracket indicates the total data of plural years.

Fig. 2 Relationship of toxic chemicals concentrations between water and sediment

影響がなるべく低くなるように採取された検体の測定値である。しかしながら、どのような割合で存在するかは不明であるが、平衡なものも非平衡なものも存在すると考えられる。地点ごとの水中濃度と底質中濃度の関係には様々なパターンが現れたが、これは各地点の物質排出量や物質移動現象（過去の陸域からの負荷排出、水域の流動状態、雨水流出、底質の流動など）の違いなどから非平衡状態のものがはいっている可能性がある。

3.2.2 日本全国における関係

全国における有害化学物質の水中濃度、底質中濃度の関係を Fig. 2 に示す。なお、図中のプロットは2.2の方法で求めた各地点の代表値である。水中濃度と底質中濃度の関係は、全水域データの解析結果ではアニリン、o-ジクロロベンゼン、TBP、TCEP において明確な比例関係がみられた。水中濃度と底質中濃度の相関を調べてみるとこれらの物質では有意な正の相関関係 ($p < 0.10$) が得られた。また、その他の物質でも相関に強弱の差はあるが、全般的に正の相関がみられた。水域ごとにみると、海域データによる結果が全水域データの場合と同じ物質で有意な相関となり、全水域データの場合より高い相関関係が得られた。河川データ、湖沼データの解析では有

Fig. 3 logKow vs. water and sediment correlation coefficients

意な相関関係が得られた物質はなかった。この原因は、河川では水中濃度の変動が大きいためではないかと考えられ、湖沼についてはデータ数が少なかったためであろう。

また、logKow が高いほど、底質への吸着が安定するので相関係数が高くなると考え、全水域データと海域データにおける各物質の logKow と相関係数 (以下、 r) の関係を調べた (Fig. 3)。全水域データでは logKow が 1 以下の物質の r の平均値は 0.24、1～3 の物質の r の平均値は 0.36、3 以上の物質の r の平均値は 0.39 となった。logKow の増加とともに r が増加するという結果となった。また、海域データにおいても全水域データとほぼ同様な傾向がみられ、推測通りの結果となった。

次に底質中濃度と水中濃度の回帰式の係数、傾き及び相関係数をまとめたものを Table 3 に示す。回帰式の傾きについてであるが、これにも物質の特性が現れ、アセトニトリル、アニリンなど多くの物質では、傾きの値に差があるものの、右上がりとなった。一方、1,4-ジオキサン、エタノールアミン、フェノール、2-メチルピリジンでは傾きがほぼ 0 であり、他の物質とは異なる傾向を示した。これらの物質は対象物質の中では水溶解度が高く、水中で中性体やイオン体など様々な形態で存在する。水環境の条件、底質の性状によって吸着挙動が大きく変化する可能性があり、そのために回帰式の傾きが低くなったものと考えられる。

4. 考 察

芳香族炭化水素、塩素化炭化水素、クロロフェノールといった有機物質では、logKow と logKom (底質有機物当たり濃度と水中濃度の比の対数) の関係が次式で表される¹³⁾。

$$\log K_{om} = 0.82 \times \log K_{ow} + 0.14 \quad (n=34, r=0.964) \quad (1)$$

なお、この(1)式は、実際に採取された種々の底質を用いた吸着平衡実験結果による関係式である。対象とされた物質は logKow が約 1～7 の範囲にある 34 物質で、また、この式の相関係数は 0.964 と報告されている。

ここで Fig. 4 に logKow と本研究における実測の底質有機物当たり濃度と水中濃度の比の対数 (以下、logK'om) の関係を示す。なお、底質有機物当たり濃度とは底質中濃度を強熱減量 (概ね 10% 程度) で除して求めたも

Table 3 Regression fits ($C_s = a \times C_w^b$) and the correlation coefficients of toxic chemicals concentrations between waters (C_w) and sediments (C_s)

	n*1	All water bodies			Rivers			Seas			Lakes		
		a	b	r	a	b	r	a	b	r	a	b	r
Acetonitrile	13(6,7,0)	46.3	0.763	0.464	72.7	0.556	0.333	26.8	0.116	0.0458	—	—	—
Aniline	19(9,10,0)	208	0.733	0.631*2	140	0.562	0.500	306	0.878	0.749*2	—	—	—
Bisphenol A	14(6,7,1)	164	0.633	0.385	20.5	0.0000310	0.0000329	680	1.07	0.484	—	—	—
o-Dichlorobenzene	15(7,6,2)	151	0.876	0.580*2	29.8	0.600	0.362	1460	1.35	0.820*2	—	—	—
m-Dichlorobenzene	12(6,5,1)	4.59	0.219	0.225	0.0159	-0.937	-0.928	209	0.779	0.718	—	—	—
p-Dichlorobenzene	19(8,8,3)	33.5	0.385	0.380	67.9	0.766	0.497	54.4	0.424	0.523	34.0	0.346	0.454
1,4-Dioxane	23(7,13,3)	5.11	0.0226	0.0539	5.96	-0.114	-0.222	4.76	0.0885	0.186	14.1	0.388	0.345
Ethanolamine	19(10,8,1)	76.5	-0.384	-0.320	73.9	-0.215	-0.175	81.2	-0.465	-0.320	—	—	—
Melamine	10(6,4,0)	21.3	0.345	0.358	21.8	-0.0196	-0.0200	10.5	0.220	0.327	—	—	—
2-Methylpyridine	10(6,4,0)	3.49	0.0945	0.186	4.86	0.199	0.283	2.67	0.0570	0.304	—	—	—
Phenol	31(9,17,5)	50.8	0.0741	0.0640	46.2	0.284	0.248	29.7	-0.290	-0.233	35.4	-0.387	-0.536
Tributylphosphate	23(11,11,1)	34.0	0.627	0.427*2	6.65	0.284	0.205	232	1.08	0.753*2	—	—	—
Tris(2-chloroethyl)phosphate	14(5,7,2)	31.3	0.743	0.751*2	29.5	0.676	0.526	31.2	0.727	0.932*2	—	—	—

*1 The number of data: All water bodies (rivers, seas, lakes)

*2 Significant ($p < 0.10$)

Fig. 4 logKow vs. logK'om

Fig. 6 logKow vs. logK'om at the Saigawa River

Fig. 5 logKow vs. correlation coefficient between waters and sediments and those between waters and masses of sediment organic matter

のである。各物質の $\log K'_{om}$ のプロットは、地点ごとに求めた K'_{om} の中央値の対数であり、各プロットに K'_{om} の75%値と25%値の対数もあわせて示している。

得られた回帰式の傾きは0.181, 相関係数は0.508となった。今回、用いたデータには平衡なものも非平衡なものも含まれており、 $\log K'_{om}$ はそういったデータの代表値であることを考えれば、比較的高い相関係数となった。また、この図から明らかなように各物質のプロットと(1)式の間には $\log Kow$ の値によって特徴的な差が生じている。 $\log Kow$ が2より大きい物質については $\log K'_{om}$ は(1)式より0.5~1高い程度であるが、 $\log Kow$ が2より小さい物質については2~5も高く、大きな差が生じている。

Fig. 7 logKow vs. logK'om at the Osaka Port

なお、ここで参考までに底質有機物当たり濃度と水中濃度の関係、底質中濃度と水中濃度の関係はどの程度差があるのかについて述べる。 $\log Kow$ を横軸に、底質有機物当たり濃度と水中濃度、底質中濃度と水中濃度のそれぞれの相関係数を縦軸にプロットしたものを Fig. 5 に示す。底質有機物当たり濃度の場合に、河川データで若干、相関係数が高くなる物質もあったが、全水域データでみるとほぼ同じ結果が得られている。底質有機物当たり濃度と水中濃度の関係、底質中濃度と水中濃度の関係に大きな差は生じなかった。

次に調査地点毎の $\log Kow$ と $\log K'_{om}$ の関係を見ることとする。本研究の5種類以上の対象物質が水、底質ともに検出された調査地点は17地点あるが、その中で代表的な傾向を表すものとして犀川河口、大阪港の結果をそれぞれ Fig. 6, Fig. 7 に示す。犀川河口では $\log Kow$ と $\log K'_{om}$ の関係式は、傾きがほぼ0で、 $\log Kow$ の値に関わらず、濃度比に変化がない。一方、大阪港では相関係数が0.799と正の相関が見られ、また、傾きは0.469

Table 4 Regression fits ($C_{\text{som}}=a \times C_w^b$) and the correlation coefficients of toxic chemicals concentrations between waters (C_w) and masses of sediment organic matter (C_{som})

	n ^{*1}	All water bodies			Rivers			Seas			Lakes		
		a	b	r	a	b	r	a	b	r	a	b	r
Acetonitrile	13(6,7,0)	447	0.345	0.240	705	0.114	0.0693	275	-0.199	-0.0872	—	—	—
Aniline	19(9,10,0)	1540	0.522	0.540 ^{*2}	809	0.217	0.291	2690	0.763	0.729 ^{*2}	—	—	—
Bisphenol A	14(6,7,1)	3020	0.716	0.482 ^{*2}	1500	0.468	0.526	2700	0.725	0.335	—	—	—
o-Dichlorobenzene	15(7,6,2)	3060	0.910	0.684 ^{*2}	1240	0.708	0.753	9040	1.20	0.725	—	—	—
m-Dichlorobenzene	12(6,5,1)	114	0.326	0.357	0.0485	-1.21	-0.997	980	0.623	0.671	—	—	—
p-Dichlorobenzene	19(8,8,3)	427	0.314	0.405	30.4	-0.801	-0.400	534	0.384	0.444	—	—	—
1,4-Dioxane	23(7,13,3)	70.2	0.122	0.206	134	-0.146	-0.145	61.6	0.00827	0.0141	233	1.05	0.607
Ethanolamine	19(10,8,1)	1190	-0.384	-0.321	1500	-0.215	-0.543	864	-0.465	0.451	—	—	—
Melamine	10(6,4,0)	468	0.720	0.543	722	0.650	0.480	88.8	0.155	0.309	—	—	—
2-Methylpyridine	10(6,4,0)	29.4	-0.136	-0.227	20.4	-0.401	-0.477	35.7	0.132	0.602	—	—	—
Phenol	31(9,17,5)	454	-0.0709	-0.0566	497	0.0670	0.0458	288	-0.346	-0.245	459	-0.145	-0.306
Tributylphosphate	23(11,11,1)	439	0.623	0.414 ^{*2}	80.5	0.191	0.119	2220	1.05	0.718 ^{*2}	—	—	—
Tris(2-chloroethyl)phosphate	14(5,7,2)	538	0.873	0.734 ^{*2}	1140	1.16	0.765	211	0.514	0.653	—	—	—

*1 The number of data: All water bodies (rivers, seas, lakes)

*2 Significant ($p < 0.10$)

Fig. 8 Concentrations of toxic chemicals in sediments in rivers and seas

で、右上がりの傾向が得られた。全体としては犀川河口のような地点が多く、Fig. 4の形に似ている結果となった。なお、これらの図にも(1)式を示しているが、logKowが小さい物質(親水性物質)ほどlogK'omと平衡実験結果の差が大きくなる傾向がみられる。この原因として以下のことが考えられる^{13,14)}。

(1) 底質表面のイオンによるイオン吸着

通常の水で解離する物質についてはイオン吸着による粒子への濃縮が存在する。この因子に影響を及ぼすのは、水環境のpH、底質のイオンを有する表面積の大きさや底質の性状、化学物質のpKa($pKa = -\log Ka$: Kaは酸解離定数)や物質が有する疎水性部分など多くの要素があげられる。これらの要素によって底質への吸着が進行すると考えられ、イオン吸着は親水性物質の濃縮では重要な因子の一つといえる。

(2) 底質表面の反応基への化学吸着

底質表面に存在するある種の反応基と有害化学物質の反応基が共有結合を行い、吸着する場合に濃縮が生じる。

イオン吸着と密接な関係があり、それぞれ複雑な吸着機構によって濃縮が進行すると考えられる。

(3) 底質の鉱物(無機物)による濃縮

底質の鉱物表面にファンデルワールス力、極性、水素結合などの作用により化学物質が濃縮する。この要因が底質への濃縮に影響を及ぼすのは底質の有機物含有量が2%より小さい場合であり、本研究で取り上げた試料の強熱減量は10%程度であることを考慮すれば、この要因による影響は小さいと考えられる。

なお、ここで底質無機物にどの程度、有害化学物質が吸着するかを考察することとする。Table 3に示す各物質の底質中濃度と水中濃度の回帰式とTable 4に示す底質有機物当たり濃度と水中濃度の回帰式に、河川、海域のそれぞれの水中濃度の中央値を代入して、底質中濃度、底質有機物当たり濃度を算出した。

まず、底質中濃度の結果をFig. 8に示す。底質中濃度ではlogKowが2より低い物質で河川と海域はほぼ同じ濃度であるが、logKowが2より高い物質では海域の

Fig. 9 Concentrations of toxic chemicals in masses of sediment organic matter in rivers and seas

方が河川より若干高くなった。水域ごとの強熱減量は、河川では中央値が7.4% (25%値～75%値は3.1%～11.2%)、海域では9.1% (25%値～75%値は6.7%～11.0%)で、海域の方が若干高い。logKowが高い物質は有機物に吸着されやすいという特性から、強熱減量が高い海域において底質中濃度が高くなったものと推測される。

次に底質有機物当たり濃度の結果を Fig. 9 に示す。底質有機物当たり濃度ではlogKowが2より低い物質で河川の方が海域より若干高くなっており、logKowが2より高い物質ではほぼ同じ濃度となっている。logKowが2より高い物質では有機物への吸着が主体であるので、有機物当たり濃度は水域での差がなく、logKowが2より低い物質では無機物への吸着の影響が現れるため、無機物含量の高い河川における濃度の方が高くなった可能性がある。差が大きい物質でも1オーダーの差はないが、有害化学物質の無機物吸着が存在する可能性が考えられる。

(4) 底質における他の物質からの副生成

底質における他の物質が加水分解、生物分解することにより有害化学物質が副生成する。例として1,1,1-トリクロロエタンが生物分解により1,1-ジクロロエチレンに変換する場合があげられる。

(5) 底質内部の有機物質による濃縮

水中の懸濁物質に吸着した状態で水環境に流入し、そのまま沈殿し、底質中の有機物に取り込まれる、あるいは有機物に存在する孔に化学物質が入り込むなどの現象により有害化学物質が濃縮される。また、ここで対象とした底質試料はエクマンバージ型採泥器を用いて採泥していることから過去に蓄積されたものを分析に供しているので、このことが底質中濃度を高くしている可能性がある。しかし、底質に取り込まれた親水性物質は水に移行しやすいと一般的には考えられることから、有機物質による濃縮は説明因子としての寄与は小さいと予想され

る。

(6) 水中のコロイドへの吸着

今回の試料では水中濃度を測定するのにろ過を行っていないので、水中にコロイドが多く存在すればその影響を受けることになる。つまり、コロイドへの吸着分は本来ならば底質中濃度として測定されるべきであるが、今回の前処理法では水中濃度として測定されると考えられ、濃度比が予測と異なる結果をもたらすといえる。しかしながら、この影響は疎水性物質において大きいと考えられ、また、水中濃度を高める方向に働くので、今回の結果を説明できない。

(7) 水中での分解

水中での加水分解、光分解、生物分解などの分解速度が底質における分解速度よりはるかに大きい場合に生じる。親水性物質については水における光分解、加水分解が重要であると考えられる。

(8) 水から大気、生物など他の相への移行

水の部分から他の環境相に移動することにより水中濃度が減少する。親水性物質の一般的性質を考慮すれば、大気への蒸発による移行が可能性のあるプロセスといえる。

(9) 非平衡状態

化学物質が非平衡状態で水系に流入し、測定地点に到達するまでに平衡にならない場合がある。また、水系において水の流動、底質への過去の蓄積などにより、結果として非平衡にみえてしまう場合がある。これらの非平衡性が親水性物質のlogK_{ow}を平衡実験結果よりどの程度高くしているのかは今回の結果から明らかにできないが、何らかの影響を及ぼしていると推測される。

以上、様々な要因があげられ、これらの要因の中でも親水性物質の特徴を考慮すれば、イオン吸着、化学吸着が重要な因子になると推測される。しかし、実際には上記の要因が複雑にからみあい、親水性物質のlogK_{ow}が平衡実験結果より高くなったと考えられる。

5. おわりに

有害化学物質が環境中に排出された後、環境相にどのような比で分配するのかを把握することは適切な化学物質対策を立てる上で重要となる。そこで、本報では水系における有害化学物質の水、底質の分配を実測データから解析し、考察を行った。結果をまとめると以下のようになる。

1) 全水域の有害化学物質の水中濃度、底質中濃度の関係において有意な相関 ($p < 0.10$) が得られる物質もあり、全般的に正の相関関係が得られた。

2) 有害化学物質の水中濃度、底質中濃度の関係において水域ごとにみると、河川、湖沼では相関はみられなかったが、海域では全水域の場合より有意な相関関係が得られる物質があった。

3) $\log K_{ow}$ が高い、疎水性物質において水中濃度、底質中濃度の回帰式の相関係数が高くなる傾向がみられた。

4) 有害化学物質の水中濃度、底質中濃度の回帰式の傾きは多くの物質で右上がりとなったが、親水性の強い物質では傾きがほぼ0となった。

5) $\log K_{ow}$ と $\log K'_{om}$ の関係を調べた結果、 $\log K_{ow}$ が高い物質では $\log K'_{om}$ は既往の平衡実験結果とほぼ一致した。 $\log K_{ow}$ が低い物質では $\log K'_{om}$ が平衡実験結果より2~5大きくなった。

6) 調査地点ごとの $\log K_{ow}$ と $\log K'_{om}$ の関係についてもほぼ同様な結果が得られた。

本研究の結果から親水性の強い物質では既往の平衡実験の結果とは大きく異なったが、これは親水性物質の特性を考慮すれば、イオン吸着、化学吸着などによるものと考えられる。今後の課題としてさらに多くの親水性物質のデータを収集すること、また、平衡実験などを行い、親水性物質の底質への吸着挙動を把握することがあげられるだろう。

有害化学物質の適切な対策を講じるためには環境中の

分配を予測するモデルを構築することが有効な手段となり、そのためには環境相における分配挙動を解明する必要がある。今後、より多くの有害化学物質の実測データを対象として解析を進める必要はあるものの、本研究はモデル構築に向けての第一歩に成ると考えられる。

(原稿受付 2000年3月17日)

(原稿受理 2000年9月19日)

参考文献

- 1) 丹保憲仁 (1983) 水道とトリハロメタン, 技術堂出版.
- 2) 平岡正勝 (1990) 廃棄物処理におけるダイオキシン類の生成と制御, 廃棄物学会誌, 1 (1), 20-37.
- 3) 酒井伸一 (1998) ダイオキシン類のはなし, 日刊工業新聞社.
- 4) 瀧和夫, 福島武彦 (1993) 底質データベースと底質汚染の評価, 水環境学会誌, 16 (2), 85-90.
- 5) 環境庁環境保健部環境安全課 (1989-1997) 化学物質と環境.
- 6) 日本環境協会 (1985) 化学物質環境運命予測手法開発調査 (昭和59年度環境庁公害防止等調査研究委託費による報告書), 1-24.
- 7) 東海明宏 (1988) 環境運命予測にもとづく化学物質のリスク評価に関する研究, 大阪大学大学院工学研究科環境工学専攻博士論文.
- 8) 川本克也, 浦野紘平 (1990) 化学物質の特定地域での運命予測方法, 環境科学会誌, 3 (4), 249-259.
- 9) 神奈川県環境科学センター, 化学物質安全情報提供システム—インターネット対応 kis-net テスト版, <http://www.k-erc.pref.kanagawa.jp/index.htm>.
- 10) David R Lide (1994-1995) *CRC Handbook of Chemistry and Physics 75th Edition*, CRC Press, Florida.
- 11) Philip H Howard (1989) *Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals*, Lewis Publishers, Michigan.
- 12) 化学工業日報社 (1998) 13599の化学商品.
- 13) Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M. and Imboden, D. M. (1993) *Environmental Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York.
- 14) Warren J. Lyman, William F. Reehl, David H. Rosenblatt (1990) *Handbook of Chemical Property Estimation Methods*, American Chemical Society, Washington. D. C.