1993 年度日本海洋学会岡田賞受賞記念講演

河口・沿岸域における微量有機化合物の動態*

高田秀重†

Behavior of trace organic compounds in the estuaries and coastal environments.

—Lecture by the Member Awarded the Okada Prize of
the Oceanographic Society of Japan for 1993—

Hideshige Takada‡

Abstract

I am deeply honored for being awarded the Okada Prize (1993) for my study. The present paper reviews my research on the distribution and behavior of Linear Alkylbenzenes (LABs) in the coastal environments. 1. Linear alkylbenzenes with C₁₀ to C₁₄ alkylchain were found in Tokyo Bay sediments. Analytical method of LAB including capillary gas chromatography/mass spectrometry was developed. 2. Source of the LABs is unsulfonated raw material alkylbenzenes in LAS-type synthetic detergents. LABs are proposed as a molecular indicator of sewage-derived organic pollutants or riverine input of pollutants to coastal zones. 3. The isomeric composition of LABs is systematically altered by aerobic microbial degradation and is proposed as an indicator of degree of LAB degradation. 4. LABs sorbed to suspended solids are intermittently supplied to the coastal zone associated with flood events. Despite the LABs' highly hydrophobic nature, "Dissolved" LAB input to the estuary was observed. Association of LABs with colloidal material and/or solubilization by surfactants is suggested. 5. LABs are widely distributed in the northern part of Tokyo Bay and the adjacent estuarine sediments. A zone with relative high LAB contents is present ca. 5 km off the mouths of the Tamagawa and Sumidagawa Rivers. The amounts of LABs deposited in whole Tokyo Bay (1700 kg/yr) is comparable to LAB supply from its catchment. Small but significant amounts of LABs were detected in the sediments out of Tokyo Bay. 6. LABs were detected in the sediments beneath Deep Water Dump Site 106, U.S.A., indicating transport of dumped sewage particles to the sea floor (ca. 2500 m depth). LABs are penetrated into deeper part of the sediment, suggesting physical/biological mixing.

1. はじめに

河口・沿岸域へは、陸起源有機物質が河川を通して供給され沿岸域の環境に大きな影響を与える。河川からの有機物質の流入の形態、時間変動、沿岸域での分布・堆積量、外洋への排出量の把握は沿岸域の環境予測に不可欠である。陸に固有な物質を指標として用い、その挙動

* 1993 年 7 月 28 日受領 ; 1993 年 8 月 26 日受理

† 東京農工大学農学部; 〒 183 東京都府中市幸町 3-5-8

‡ Faculty of Agriculture, Tokyo University of Agriculture & Technology, 3-5-8 Saiwai-cho, Fuchu-shi, Tokyo, 183 Japan

Fig. 1. Entry pathway of Linear alkylbenzenes (LABs) to aquatic environments.

を追跡するのは有効な手法である。陸起源有機物の主要成分の動態については炭素安定同位体比 (e.g. Wada *et al.*, 1990), リグニンフェノール (e.g. Hedges and Parker, 1976; Readman *et al.*, 1986a), セルロース (e.g. Cowie and Hedges, 1984) 等を用いて明らかにされつつある。微量有機化合物は起源、輸送経路、環境条件に特有な様々な情報を含んでおり、河川経路で沿岸へ供給される微量有機化合物を指標化合物として用いることにより、陸起源有機物質の動態を明らかにするうえで、主成分からは得ることのできない情報を得ることが可能である。また、微量有機成分の動態の把握は環境汚染という観点からも重要である。これまで、コプロスタノール (e.g. 小倉・市川, 1983; Vivian, 1986; Venkatesan and Kaplan, 1990) や炭化水素 (Readman *et al.*, 1986b) が指標として用いられてきた。河川から流入する有機物は当然単一の化合物でなく極めて多種の化学成分の混合物であり、その物理化学的性質、生物学的な安定性等は広い範囲におよび沿岸域における動態も成分間で大きく異なる。そこで、陸起源有機物の指標として性質の異なる複数の物質を取り上げることから、陸起源物質の流入を多角的、総合的に捉えることができる。

これまで上記の視点で私が行ってきた研究をまとめると以下の通りである。まず第一に、沿岸域の堆積物中の炭化水素を検索中にアルキルベンゼンを発見し、その分析法を開発し、起源、分布、安定性を検討し、それが陸

Fig. 2. Gas chromatogram of LABs in LAS-type detergents (top) and estuarine sediment (bottom). Cn: n indicates the number of alkyl carbons. Superscript on each peak indicates the position of the phenyl group (Takada and Ishiwatari, 1991).

起源有機化合物の指標になり得ることを明らかにした。特に、アルキルベンゼンの異性体組成が好氣的微生物分解の程度の推定に有効であることを明らかにした。第二に、アルキルベンゼンに関して、陸水中での分布、陸から沿岸海域への流入形態、沿岸海域での分布、沿岸から外洋への広がり等の動態に関する研究を行なった。環境中での挙動は物質の性質に依存するので、陸域での分布も含めて脂肪族および多環芳香族炭化水素 (高田ら, 1984; Takada *et al.* 1990, 1991), 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩 (LAS; Takada and Ogura, 1992) の動態も調べ比較研究を行なっている。本稿ではアルキルベンゼンに絞りこれまで行なってきた研究をまとめてみたい。

2. アルキルベンゼンの発見・起源

2.1. 発見

東京湾の堆積物中の炭化水素を検索中に、炭素数 10-14 のアルキル基を持つアルキルベンゼン (Fig. 1, Fig. 2) を

発見した (Ishiwatari *et al.*, 1983). 堆積物中のアルキルベンゼンについてはそれまで報告例がなかった. アルキル炭素鎖のパターンが合成洗剤の界面活性剤の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩 (LAS) のそれと類似していることから, アルキルベンゼンの起源は LAS に関係するものと考えた. 我々のグループと相前後して独立に, アメリカの Dr. Kaplan のグループの Eganhouse *et al.* (1983) もロサンゼルス沿岸堆積物中に同種のアルキルベンゼンを発見した.

2.2. 分析法の確立

アルキルベンゼンの分布, 起源, その地球化学的な意義を明らかにするためにはまず, 分析方法の確立が必要であった. 検討の結果確立した方法を以下に示す (Takada and Ishiwatari, 1985 にその後の改良を加えたもので, 詳細は Takada *et al.*, submitted に記載している). 凍結乾燥した試料からソックスレー抽出法または超音波抽出法で有機溶媒により脂質を抽出し, 5% 不活性化シリカゲル (または活性フロリジル) カラムクロマトグラフィーにより炭化水素画分を得た. 必要に応じて活性銅を添加し硫黄を除去した. この画分に含まれる脂肪族炭化水素, 多環芳香族炭化水素とアルキルベンゼンを活性シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって分画し, 得られたアルキルベンゼン画分をキャピラリーガスクロマトグラフィーにより同定・定量した. 低濃度で挟雑物の影響を受け易い試料についてキャピラリーガスクロマトグラフィー/質量分析法 (SIM; $M/Z = 91 + 105$) により定量した. 試料には分析前に 1-フェニルアルカン ($C_8 - C_{14}$) を添加し, 回収率の補正を行なった. この方法により同一試料を分析したときの測定値の変動係数は 1.2 % であった. 対象としたアルキルベンゼンは Fig. 2 に示すように 26 の同族異性体から構成される. その合計で表わしたときアルキルベンゼンの検出限界は GC/MS 法で 1 試料あたり約 1ng であった.

2.3. 起源

アルキルベンゼンは LAS の原料である. アルキルベンゼンをスルホン化して LAS を合成するが, スルホン化は 100% 進まず合成原料のアルキルベンゼンが 10 分の数% 程度製品 (合成洗剤) 中に残っていることが明らかになった (Eganhouse *et al.*, 1983b; Takada and Ishi-

Fig. 3. Distribution of LABs in river and Tokyo Bay sediments (Takada and Ishiwatari, 1991).

watari, 1987). この未反応の合成原料が洗剤の使用とともに, 河川へ放出され沿岸海域にもたらされるわけである (Fig. 1). 洗剤中の未反応のアルキルベンゼンが起源であるという考えは, 陸域における物質収支と河川堆積物中の分布から支持された. 家庭排水の影響を強く受けた河川の堆積物中でのアルキルベンゼン濃度が高かった (Fig. 3 Takada and Ishiwatari, 1987). さらに, 東京湾の柱状堆積物中での鉛直分布もアルキルベンゼンが合成洗剤由来であることを支持した. すなわち, 鉛-210 法で年代測定した柱状堆積物では直鎖アルキルベンゼンは 1970 年以降検出され, 1960 年代にはハード型の界面活性剤 (ABS) に由来する分枝型のアルキルベンゼンが検出された. 以上のように, 東京湾周辺水域に存在するアルキルベンゼンの起源は LAS 系合成洗剤に混入した未反応の原料のアルキルベンゼンであると結論づけられた.

3. 陸起源指標化合物としてのアルキルベンゼンの特徴

3.1. 指標としての要件

指標化合物が持つべき要件としては 1) 固有の起源, 2) 安定性である. 起源については上述のように LAS 系の洗剤中のアルキルベンゼンであり, LAS 系の洗剤は日本国内および海外で広範に使用されており, 都市域から放出され河川を通して沿岸域へ輸送される有機化合物の指標としては広く応用できるであろう. 沿岸域では, 東京湾だけでなく, 大阪湾, ロサンゼルス沿岸 (Eganhouse and Kaplan, 1988), ボストン港 (Sherblom and Eganhouse, 1991), バルセロナ沿岸 (Valls *et al.*, 1989) 等でアルキ

ルベンゼンが検出されている。このように様々な海域で検出されることは、アルキルベンゼンの広範な放出とともに、環境中での安定性を示している。東京周辺水域堆積物中のアルキルベンゼン濃度は河川 ($3.6 \pm 3.9 \mu\text{g/g}$; $n = 22$), 河口 ($1.6 \pm 1.2 \mu\text{g/g}$; $n = 32$), 東京湾 ($1.5 \pm 0.6 \mu\text{g/g}$; $n = 24$) と減少が認められるもののその減少は数分の1程度でそれほど大きくない (Takada and Ishiwatari, 1991)。このように、アルキルベンゼンは起源に特異的であり、安定であることから指標として有効である (Vivian, 1986)。

3.2. 物理化学的性質

アルキルベンゼンの物理化学的性質は Sherblom and Eganhouse (1988), Sherblom *et al.* (1992) が詳細な研究を進め報告を行なっている。アルキルベンゼンは疎水性の大きい、すなわち水に溶けにくい化合物である。一般に微量有機化合物の疎水性の程度は水-オクタノール分配係数 (K_{ow}) を使って表わされ、 K_{ow} が大きい程疎水性が大きくなる。アルキルベンゼンの K_{ow} はアルキル炭素鎖が長いものほど大きくアルキル炭素数 10 の同族体の K_{ow} は 10^7 , 炭素数 14 の同族体については 10^9 と報告されている (Sherblom *et al.*, 1992)。多環芳香族炭化水素の K_{ow} が 10^4 - 10^7 , ポリ塩化ビフェニルの K_{ow} が 10^5 - 10^8 であり、アルキルベンゼンの疎水性が大きいことが分かる。この K_{ow} から、懸濁物と水相での単純な 2 相分配を仮定すると、沿岸海水 (粒子状有機炭素濃度 1mg/L 以上の場合) では 99% 以上のアルキルベンゼンが懸濁物に吸着して輸送されると予想された。しかし、実際には、有機コロイドへの吸着・界面活性剤による溶解により、溶存態 ($1\mu\text{m}$ の孔径の濾紙を通過するもの) としての存在量が相当量ある。この点については 4. で詳しく論じる。

3.3. 好氣的微生物分解による異性体組成変化

Fig. 2 のアルキルベンゼンのガスクロマトグラムから明らかなように、アルキルベンゼンは同族体、異性体の混合物として存在する。Fig. 2 に例として示したように、洗剤中のアルキルベンゼンは同族体内での各異性体の存在比はほぼ一定であるが、河口域堆積物中ではベンゼン環がアルキル鎖の端に置換した異性体 (External isomers) が

アルキル基の中央部に置換した異性体 (Internal isomers) に対して相対的に減少している。この異性体組成の変化を数量的に表わすために、I/E ratio を定義した。I/E ratio は各同族体の中で存在量のもっとも多い C_{12} の同族体について Internal isomers の External isomers に対する比すなわち $[(6-C_{12} \text{ AB} + 5-C_{12} \text{ AB}) / (4-C_{12} \text{ AB} + 3-C_{12} \text{ AB} + 2-C_{12} \text{ AB})]$ と定義される。合成洗剤および環境試料中の I/E ratio をまとめて、Table 1 に示す。洗剤から河川堆積物→河口堆積物→東京湾堆積物と I/E ratio は大きくなり、External isomers の選択的減少が認められる。External isomers が選択的に微生物分解を受けるために、水圏での滞留時間が長くなるほど I/E ratio が大きくなったものと考えられた。この仮説を確かめるために、以下の室内分解実験を行なった。

生下水 300L をバケツに入れ曝気・攪拌し好気条件下で分解を行ない、経時的に 20L の試水采取しアルキルベンゼンを分析した。分解実験におけるアルキルベンゼンのガスクロマトグラムを Fig. 4 に示す (Takada and Ishiwatari, 1990)。分解の進行とともに External isomers が選択的に減少し、I/E ratio が増加することが確認された。同様の結果は Bayona *et al.* (1986), Gledhill *et al.* (1991) により行なわれた室内実験においても確認された。Fig. 5 に分解実験における I/E ratio と分解度の関係を示す。実験は温度を変えて 3 回を行なったが、3 回の実験結果は、よい一致を示し、異性体組成と分解度の関係が分解条件による影響を受けにくいことを示唆している。この I/E ratio-分解度ダイアグラムを用いて、環境試料中のアルキルベンゼンの異性体組成から分解度の推定を行なった。その結果を Table 1 に示す。河川堆積物、河口堆積物、東京湾堆積物ではそれぞれアルキルベンゼンの分解度は 30%, 45%, 45% と推定された。このように、異性体組成は水圏へ供給されてからの時間の経過を反映している。海洋環境中のアルキルベンゼンの存在は河川から供給された物質の存在を意味するだけでなく、その組成から時間の経過に関する情報—古いか、新しいか—を与えてくれる点が指標としての特徴である。

4. 河川からのアルキルベンゼンの供給の特性

沿岸域の環境予測にとっては、河川からの物質輸送の動態の把握が重要である。河川からの供給の時間変動 (季

Table 1. Estimation of Degree of Degradation of LABs by use of I/E ratio*.

	no. of samples	I/E ratio		degree of degradation, %	
		average	range	average	range
synthetic detergents	12	0.81 ± 0.15	0.63 ~ 1.08	-	-
untreated wastewater**	11	0.69 ± 0.05	0.62 ~ 0.81	-	-
river water***	48	1.20 ± 0.23	0.89 ~ 1.75	20	0 ~ 40
river sediments	18	1.48 ± 0.20	1.09 ~ 1.85	30	20 ~ 40
estuarine sediments	32	2.00 ± 0.50	1.13 ~ 3.54	45	20 ~ 60
Tokyo Bay sediments	24	2.02 ± 0.50	1.26 ~ 3.09	45	30 ~ 55
wastewater effluents**	7	3.50 ± 1.74	1.95 ~ 7.28	60	40 ~ 80

* I/E ratio: ratio of $[6-C_{12}AB + 5-C_{12}AB]$ relative to $[4-C_{12}AB + 3-C_{12}AB + 2-C_{12}AB]$

** for Particulates

*** The Tamagawa River, Chofu Dam

Fig. 4. Gas chromatograms of LABs on the incubation experiment (Takada and Ishiwatari, 1990).

節変動はあるのか、連続的な供給なのか間欠的な供給なのか等), 供給の形態 (溶存態と粒子に吸着された形の割合等) は沿岸域での物質の分布, 挙動に大きな影響を与える。

河川からの供給特性把握のために, 多摩川の調布堰において2年間 (1984-1985年) 2週間に1回の頻度で観測を行なった。この堰が淡水域と感潮域を分けおり, また, 東京都水道局により水量の常時観測が行なわれており, 河川水中の物質の濃度を測定すれば淡水域から感潮域へのフラックスの計算が可能である。試水 (100~500L) は現場でガラス繊維濾紙 (Advantec GB-100R; 保持粒子径:

Fig. 5. I/E ratio - degradation diagram for three incubation experiments (Takada and Ishiwatari, 1990).

1 μ m) でろ過し, 懸濁物とろ液に分けてそれぞれ分析を行なった。アルキルベンゼンは疎水性が大きく大部分が懸濁物に吸着された状態 (以下懸濁態アルキルベンゼンと略す) で存在すると予想されたので, 主に懸濁物を分析した。

4.1. 増水時の間欠的輸送

多摩川調布堰における懸濁態アルキルベンゼンの濃度は数10~数100ng/Lで, 平水時のアルキルベンゼン濃度は冬季に比べ夏季に若干低下したが, 年間を通して比較的安定していた (Fig. 6)。しかし, 降雨増水時にはアルキルベンゼン濃度は平水時に比べ増加する傾向が認められた。これは, 平水時にはアルキルベンゼンを吸着した粒子の一部が河床に一旦堆積し, 増水時に再懸濁して運ばれるためと考えられた。濃度と水量をかけあわせた

Fig. 6. Suspended LABs concentration in the Tamagawa River water at Chofu Dam. Arrows indicate high-flow samples (Takada *et al.*, 1992a).

Fig. 7. Suspended LABs flux in the Tamagawa River water at Chofu Dam. Arrows indicate high-flow samples (Takada *et al.*, 1992a).

通過量でみてみると、増水時には平水時の最大で100倍の通過量に達することが明らかになった (Fig. 7). このように懸濁態アルキルベンゼンは降雨増水時に間欠的に東京湾に流入することが明らかになった (Takada *et al.*, 1992a).

多摩川から東京湾への懸濁態アルキルベンゼンの年間供給量を推定するために、流量 (水量) とアルキルベンゼンの通過量の関係を検討した. Fig. 8 に示すように、水量と懸濁態アルキルベンゼンの通過量の間に高い相関が認められた. この回帰式に堰で測定されている水量の常時観測値を代入し、アルキルベンゼンの通過量を計算し、それを一年分積算し、年間の通過量は160kg (95%信頼区間: 48 ~ 560kg) と推定された. このうち、67%が年間の20%程度の日数を占めるにしかすぎない増水時に東京湾へ運ばれると計算され、増水時の寄与が示された.

Fig. 8. Relationship between flux of suspended LABs and water flow in the Tamagawa River at Chofu Dam. The solid line and dotted lines indicate the regression line and the 95% confidence intervals, respectively (Takada *et al.*, 1992a).

4.2. 溶存有機物に吸着された輸送の示唆

前述したように、アルキルベンゼンは疎水性が大きい化合物なので (K_{ow} : $10^7 \sim 10^9$) 単純な懸濁物-水相の2相での分配ならば河川水中では99%以上懸濁態であると予測されたが、実際には、河川水を孔径 $1\mu\text{m}$ のフィルターでろ過したろ液からは予想を上回る濃度のアルキルベンゼンが検出された (以下これを溶存態アルキルベンゼンと呼ぶ). 溶存態アルキルベンゼンは懸濁態アルキルベンゼンの2倍から3倍の濃度で検出され、単純な懸濁物と水相の2相の分配から予想されるよりも、2~3桁も高濃度のアルキルベンゼンがろ液中に存在することが明らかになった (Table 2. Takada *et al.*, 1992). この現象の解釈として、アルキルベンゼンが水中の溶存高分子有機物に吸着してろ液中に存在する可能性が考えられる. 室内実験的には疎水性の有機化合物が水中の溶存高分子有機物に吸着されて溶存相に存在する事が多くの実験により示されている (e.g. Hassett and Anderson, 1979; Means and Wijayarathne, 1982; Wijayarathne and Means, 1984; Herbert *et al.*, 1993). 実際の環境中では、Baker *et al.* (1986) や Brownawell and Farrington (1986) が K_{ow} から予測されるよりも高濃度の PCBs が溶存態として存在することを観測し、それは有機コロイドと吸着しているためと推定した. 本研究で調査した多摩川 (調布堰) 河川水中には懸濁態有機炭素 ($0.8\text{--}8.8\text{ mg/L}$; Table 2) よりも高濃度の溶存態有機炭素 ($5.2 \pm 1.3\text{ mg/L}$; 小川・小倉, 1990) が存在することから、溶存態のアルキルベン

ゼンは水中の溶存高分子有機物への吸着により説明することが可能と考えられる。もう一つの溶存相（ろ液中）でのアルキルベンゼンの存在の機構として、界面活性剤による溶解の可能性が考えられる。界面活性剤の存在により疎水性の有機化合物が溶解度以上の高濃度で水溶液中に存在することも、いくつかの室内実験により示されている (Kile and Chiou, 1989; Kile *et al.*, 1990). 調査地点の多摩川調布堰において界面活性剤 (LAS) が数 10 ～ 数 100 $\mu\text{g/l}$ で検出されており (高田・石渡, 1988), これらがアルキルベンゼンを溶解させている可能性も考えられる。ただし, 室内実験で観察されている疎水性有機化合物の溶解効果は臨界ミセル濃度以上の界面活性剤濃度で起こることがほとんどであり, 多摩川調布堰における LAS の濃度は臨界ミセル濃度 (500mg/L) 以下であることから, LAS による溶解の寄与は低いかもしれない。これまで, 疎水性の微量有機化合物の河川から沿岸域への供給形態として粒子に吸着された輸送形態が考えられてきた。しかし, 本研究からは溶存高分子有機物に吸着された輸送形態が示唆された。この形態で河口域へもたらされたもののなかには, 河口域でのコロイドのフロキュレーションにともなって懸濁物, 堆積物へ移行する部分があると考えられる。一方, そのような河口域での除去作用を免れたものは, 粒子態のものに比べ遠くまで輸送される可能性がある。今後, 溶存高分子有機物に吸着された形態での疎水性の汚染物質の輸送, 特に河口域での挙動について研究をすすめる必要があると考えられる。

5. 東京湾におけるアルキルベンゼンの分布と物質収支

5.1. 表層堆積物中における分布と輸送機構

東京湾におけるアルキルベンゼンの分布を明らかにするために, 表層堆積物の分析を行なった。試料は東京大学海洋研究所淡青丸 1984 年 16 次航海および 1985 年東京水産大学青鷹丸の航海において湾内 24 地点で, 松本式柱状堆積物採取装置を使って採取し, 得られた柱状堆積物の表層 2.5cm の部分を用いた。Fig. 9 に東京湾表層堆積物中のアルキルベンゼンの分布を示す。湾西北部に $1\mu\text{g/g}$ 以上の濃度の範囲が広がっていた (Takada *et al.*, 1992b)。また, 多摩川・隅田川沖 5 ～ 10km に高濃

Fig. 9. Distribution of LABs in surface sediments of Tokyo Bay (Takada *et al.*, 1992b).

度域が存在した。このような高濃度域を持つ分布は, 有機炭素 (石渡, 1988), 粘土含量 (日本海洋学会沿岸海洋研究部会, 1985), 重金属 (Fukushima *et al.*, 1992) についても認められる。一方, 疎水性の微量有機汚染物質である多環芳香族炭化水素の場合は, 河口からの距離が離れるに従い濃度は減少しこのような高濃度域は持たない (Yun *et al.*, 1983; 石渡, 1988). 表層堆積物中での分布様式の違いは, それらが吸着している粒子の比重の違いによるものと解釈される。Yanagi and Shimizu (1993) は数値実験を行ない, 河川から供給された粒子のうちで比重の大きい粒子 (平均比重 2.0) は河口近くに堆積し, 比重の小さい粒子 (平均比重 1.2) は湾内に広く分布し, 河口の沖に高濃度域を持つと推定した。多環芳香族炭化水素は燃焼生成物の煤や路上の粉塵 (Takada *et al.* 1990, 1991) が輸送媒体となるので, 比較的比重の大きい粒子として沿岸へ供給されと考えると無理はない。一方, アルキルベンゼンは, 発生源の家庭廃水中の懸濁粒子に吸着して輸送されと考えられるので, 比較的比重が小さい粒子に吸着していると考えられる。沿岸域での粒子状物質及びそれに吸着された物質の挙動をモデルを使い予測して行くためには, 物質輸送を担っている粒子の比重の実測を行なっていくことが不可欠である。

5.2. 物質収支-供給量と堆積量の比較

松本 (1983) は鉛-210 法を用いて, 東京湾全域の堆積速度を報告している。堆積物中のアルキルベンゼン濃度はこの堆積速度をかけて, 観測した 24 地点のアルキルベンゼンの堆積速度を推定した。これをもとに, 東京湾全域

Table 2. Dissolved and Suspended LABs in the Tamagawa River Water at Chofu Dam.

Sampling Date	POC (mg/L)	LAB Concentration (ng/L)		
		Sorbed	Dissolved	
		Observed	Observed	Predicted*
Nov.29,1985	1.3	202	426	2
Feb.6, 1986	2.2	295	1000	1
Feb.14	3.1	380	834	1
Jun.30	6.8	942	343	1
Aug.5	8.8	383	52	1
Aug.19	1.3	129	126	1
Aug.22	1.1	112	217	1
Aug.25	0.8	126	165	2

*Prediction of Dissolved LAB Concentration

$$\text{Predicted Dissolved LAB (ng/L)} = \frac{\text{Observed Sorbed LAB (ng/g-POC)}}{\text{Kow of LAB}}$$

へのアルキルベンゼンの堆積量は 1700kg/年と計算された (Takada *et al.* 1992b). 次にこれを河川からの供給量と比較した.

前項で示した調布堰における懸濁態アルキルベンゼン通過量と流量の相関から, 多摩川の淡水域から河口域への懸濁態アルキルベンゼンの年間供給量は 160kg (48 ~ 560kg) と推定された. 供給されたアルキルベンゼンが河口域を経て東京湾へ堆積するまでの間の分解の程度を, アルキルベンゼンの異性体組成の変化を用いて推定した. すなわち, 調布堰懸濁物の I/E ratio は 1.2 でこれは生下水を基準としたときに分解度 20% (残存率 80%) に対応する. 東京湾堆積物の I/E ratio は 2.0 でこれは分解度の 45% (残存率 55%) に対応する. 80% が 55% に分解されることから, 河川から東京湾へいたる間に 30% 分解されると推定される. 調布堰の通過量の 160kg が東京湾へ堆積するまでに 30% 分解され, 東京湾への供給量は 110kg になると推定された. これは多摩川についての推定値であるので, 多摩川の流域人口 (300 万人) と東京湾流域の人口 (2300 万人) の比から, 東京湾流入全河川からの懸濁態アルキルベンゼンの供給量は年間 840kg と推定された. この供給量は東京湾への年間堆積量 1700kg よりも小さい. しかし, 供給量の推定が対数-対数の相関式に基づいており約 1/3 ~ 3 倍 までの誤差をもつことを考えると物質収支計算は妥当な範囲で一致していると考えられる. さらに, 河川からの供給量の推定においては懸濁態のみ考えたが, 前項で指摘したように溶存態としての河口域への供給が懸濁態と同程度にあるので, それらが河口沿岸域で懸濁粒子, 堆積物へと移行するとすると河川からの供給量はこの推定値よりも大きくなる可

Fig. 10. Sampling station of Tokyo Bay sediments (Takada, 1993).

能性がある. 溶存態のアルキルベンゼンが有機コロイドに吸着しているならば河口域における塩析効果による凝集・沈澱, 河口および内湾で生産された粒子への吸着 (分配の移動) などにより懸濁粒子, 堆積物への移行の可能性があり得る. また, 界面活性剤による溶解であれば界面活性剤の分解により粒子, 堆積物への移行の可能性もある. いずれにせよ, 河川からの供給量をより正確に把握するためには, 溶存態のアルキルベンゼンの河口域での動態を明らかにする必要がある.

6. 東京湾外への輸送

流域から供給されたアルキルベンゼンの東京湾への堆積をここまで述べてきた. 果して, 内湾は河川から供給された有機化合物を完全にトラップするのだろうか? 最近, 東京湾口から高濁度の底層水が湾外へ流出している

Fig. 11. Organic carbon contents of Tokyo Bay sediments (Takada, 1993).

Fig. 12. LAB concentration and I/E ratio of Tokyo Bay sediments (Takada, 1993).

ことが指摘され (Yanagi *et al.*, 1989), それにともなう粒子に吸着した汚染物質の湾外への流出が予想される。外洋の汚染という点では内湾でトラップされず外洋へ流出する物質が問題となる。そこで、本研究では、湾奥から湾口の測線に沿って採取した堆積物を分析し、湾外の堆積物中にアルキルベンゼンが検出されるかどうかを調べた (高田, 1993)。

試料として東京大学海洋研究所淡青丸 1989 年 第 13 次航海において採取した表層堆積物を用いた。試料採取地点を Fig. 10 に示す。Fig. 11 に堆積物中の有機炭素濃度を示す。湾内の堆積物は 20 ~ 30mg-C/g で有機炭素に富んでいたが、湾口 (観音崎~富津岬) 付近は砂質で有機炭素濃度は低かった。湾口の外 (S-9, S-10) に有機炭素濃度が高い泥質の堆積物が存在した。

Fig. 12-(a) に堆積物中のアルキルベンゼン濃度を示す。アルキルベンゼン濃度は、湾奥で高濃度であるが、横浜

Fig. 13. Deep Water dump Site 106, U. S. A. (Takada *et al.*, submitted).

沖から湾口へと減少した。湾口の S-8 では検出限界以下となった。しかし、湾外の S-9, 10 では湾奥に比べれば低濃度であるが、確かにアルキルベンゼンが検出された。このことは、河川から供給された汚染物質が湾外に運ばれ堆積していることを示している。Fig. 12-(b) にアルキルベンゼンの I/E ratio と I/E ratio から推定した分解度を示す、この分解度は生下水中のものを 100% とした時の値である。S-0 から S-2 の湾奥に比べて、横浜横須賀沖のアルキルベンゼンは分解が進んでいることがわかる。横浜横須賀沖は好気的な堆積環境にあるため、S-3 ~ 6 に堆積しているアルキルベンゼンは好気的分解の程度が大きいものと考えられる。奇妙なことに、S-9, 10 のアルキルベンゼンの分解度は横浜横須賀沖よりも低く、湾奥のものと同程度である。湾奥に堆積していた粒子が横浜横須賀沖での好気的な分解を受ける機会が少ないまま湾外へ排出され嫌気環境下に堆積している可能性も考えられる。

このように、湾外の堆積物から河川経由のアルキルベンゼンが検出されたことは内湾から湾外へと粒子が排出されている証拠を提供している。今後、湾からの排出がどの程度の規模で起こり、湾から排出された物質はどこまで輸送されるか明らかにしていく必要がある。

7. 深海汚泥投棄海域でのアルキルベンゼンの応用

ここまでのアルキルベンゼンの指標としての特徴と東京湾周辺水域での動態について述べてきた。アルキルベンゼンを指標として外洋へ応用した例を最後に示す。

大西洋, ニューヨーク沖約 150km の Deep Water Dump Site 106 と呼ばれる水深約 2500m の海域 (Fig. 13) には 1988 年から 1992 年 6 月 まで毎年 800 万トンの下水汚泥が海洋投棄されてきた。外洋への汚泥の投棄は, 海水による無限に近い希釈と水中での分解を期待しており, 深海底への汚染物質の蓄積はないと考えられてきた。しかし, 最近のモデル計算からこの海域の海底へ汚泥粒子が蓄積する可能性が指摘されてきた (Fry and Butman, 1991)。そこで, アルキルベンゼンを汚泥の指標化合物として用いて, 投棄汚泥由来の汚染物質が深海底に達しているのか? それらが深海底へ運ばれる間に分解を受けるのかどうか? そしてそれらが海底に蓄積されているならば, 海底で安定に存在しているのか? 等の点について検討した。Dump Site から表層堆積物, 柱状堆積物, セディメントトラップ試料等を潜水艇 (Deep Sea Vessel; ALVIN; Woods Hole 海洋研究所) を用いて採取した。また, Dump Site から海流の向きとは逆方向に約 100km 離れている地点を Control site としてここからも堆積物とセディメントトラップ試料を採集した。

Dump Site の堆積物から有意な濃度のアルキルベンゼンが検出された (Table 3, Bothner *et al.*, 1993; Takada *et al.*, submitted)。このことは, 投棄汚泥由来の汚染物質が深海底まで運ばれ海底に蓄積している事を示している。また, その分布は投棄海域の南西で高く, この海域の海流の向きと一致していた。I/E ratio は汚泥→セディメントトラップ試料→堆積物へと系統的な増加は認められず (Table 3), アルキルベンゼンの微生物分解は Water column 中および堆積物中でほとんど進行していないことが示された。これは, 汚泥に由来する粒子の沈降が急速であること, 深海底では低温と高圧のために微生物の活性が低いことによると考えられる。しかし, 堆積物中のアルキルベンゼンの濃度はトラップ中よりも 2 桁小さかった (Table 3)。これは堆積物中での混合によると考えられる。沈降し堆積物表層に達した汚泥粒子は汚泥投棄以前に堆積した堆積物により混合希釈され, アルキルベンゼン濃度は堆積物中でトラップ試料に比べて低くなっているものと考えられた。このことは, 柱状堆積物中の鉛直分布から支持された。この海域での堆積速度は 100 年で 1cm 程度で, 汚泥の投棄は試料採取の 3 年前に始まったので, 堆積物の混合がなければアルキルベンゼンは表層 1cm の層のみに検出されるはずであるが, 実際

Table 3. Linear Alkylbenzenes in DWDS samples.

	Linear Alkylbenzenes*	
	Concn, (ng/g)	I/E ratio
Dumped Sludge	150000	1.7
Sediment Trap	6900	1.4
Sediment (Dump Site)	84	1.7
(Control Site)	n.d.**	-

*mean values

**below 1ng/g

Fig. 14. Vertical distribution of LABs in sediment core from DWDS 106 (Takada *et al.*, submitted).

は, 堆積物の 6cm 以下の部分まで検出され (Fig. 14), 堆積物中での活発な鉛直混合が明らかになった。

8. おわりに

本研究で用いた手法は有機地球化学的なアプローチである。海洋環境中に存在する有機化合物の量と質 (組成) の測定からは, 物質の起源・輸送経路・環境条件等に関する多くの情報が得られる。当然, アルキルベンゼンだけでなく他の多くの有機化合物も有用な情報を提供する。また, どのような情報を提供するのがあるいは同定すらなされていない有機物も多数存在する。今後, 指標化合物の種類を拡大しながら有機地球化学的手法を用いて海洋の諸過程に関する様々な情報を提供していきたいと考えている。

河口・沿岸域における微量有機化合物の輸送過程の鍵

は輸送媒体の特定とその挙動の解明である。特に疎水性の物質に関してはそれが吸着している粒子(コロイド粒子も含め)の種類と性質(大きさ, 比重)に大きく依存していることが, 本研究から明らかになった。今後, コロイド粒子も含めた粒子の特徴づけとそれらの海洋環境中での挙動, 微量有機化合物との相互作用について研究を進めていく必要がある。

さらに, 微量有機化合物と輸送媒体の相互作用は化合物の物理化学的性質と環境への放出形態に大きく依存することが, アルキルベンゼンと他の化合物の挙動の比較から浮かび上がってきた。今後, 物理化学的性質と放出形態の異なる化合物を系統的に取り上げその挙動を比較研究し, 一般化につなげていく必要がある。

謝 辞

今回荣誉ある岡田賞を授かったことは浅学な私にとって身に余る光栄である。海のものとも山のものとも分からぬ私の研究成果がこのような形で評価をされるとは思ってもよらなかったことであり, 推薦して下さった小倉紀雄教授, 選考にあられた先生方並びに学会員の皆様に厚くお礼申し上げる次第である。今後さらに研鑽を重ね, 海洋学の発展に貢献できる研究成果を挙げていきたいと考えている。今回述べた研究の内容の大半は, 筆者が東京都立大学大学院在学中に行なったものであり, 東京都立大学石渡良志教授のご指導によっている。ここに深甚の謝意を申し述べたい。また, 学位論文をまとめるにあたり貴重な議論をいただき, また励まして頂いた東京都立大学半谷高久名誉教授, 東京農工大学小倉紀雄教授, 東京都立大学河村公隆助教授に感謝致します。東京都立大学理学部化学科分析化学研究室および東京農工大学農学部環境保護学科土壌水界環境学講座の皆様には, 常に活発な議論をしていただき, また試料の採取において協力を頂いた。さらに, 名古屋大学大気水圏科学研究所松本英二教授, 東京水産大学鎌谷明善教授, 東京大学海洋研究所才野敏郎助教授, 愛媛大学柳哲雄教授には試料採取でお世話になり, 貴重なコメントを頂いた。試料の採取にあたっては東京大学海洋研究所淡青丸, 東京水産大学青鷹丸の乗組員の皆様並びに乗船されていた研究者の皆様大変お世話になった。また, ウッズホール海洋研究所で研究を進めるにあたり, Dr. Farrington, Dr. Bothner, Dr. Grassle, Mr. Tripp, Mr. Johnson, Ms. McGroddyにお世話になった。この場をお借りしてあらためて感謝

させて頂きたい。

References

- Baker, J. E., P. D. Capel, and S. J. Eisenreich (1986): Influence of colloids on sediment-water partition coefficients of polychlorobiphenyl congeners in natural waters. *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 1136-1143.
- Bayona, J. M., J. Albaiges, A. M. Solanas, and M. Grifoll (1986): Selective aerobic degradation of linear alkylbenzenes by pure microbial cultures. *Chemosphere*, **15**, 595-598.
- Bothner, M. H., H. Takada, I. T. Knight, R. T. Hill, B. Butman, J. W. Farrington, R. R. Colwell, and J. F. Grassle (1993): Indicators of sewage contamination in sediments beneath a deep-ocean dump site off New York. *Marine Environ. Res.*, in press.
- Brownawell, B. J. and J. W. Farrington (1986): Biogeochemistry of PCBs in interstitial waters of a coastal marine sediment. *Geoch. Cosmoch. Acta*, **50**, 157-169.
- Cowie, G. L. and J. I. Hedges (1984): Carbohydrates sources in a coastal marine environment. *Geoch. Cosmoch. Acta*, **48**, 2075-2087.
- Eganhouse, R. P., D. L. Blumfield, and I. R. Kaplan (1983a): Long-chain alkylbenzenes as molecular tracers of domestic wastes in the marine environment. *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 523-530.
- Eganhouse, R. P., E. C. Ruth, and I. R. Kaplan (1983b): Determination of long-chain alkylbenzenes in environmental samples by argentation thin-layer chromatography/high resolution gas-chromatography and gas chromatography/mass spectrometry. *Anal. Chem.*, **55**, 2120-2126.
- Eganhouse, R. P. and I. R. Kaplan (1988): Depositional history of recent sediments from San Pedro shelf, California: reconstruction using elemental abundance, isotopic composition and molecular markers. *Mar. Chem.*, **24**, 163-191.
- Fry, V. A. and B. Butman (1991): Estimates of the seafloor area impacted by sewage sludge dumped at the 106-mile site in the Mid-Atlantic Bight. *Marine Environ. Res.*, **31**, 145-160.
- Fukushima, K., T. Saino, and Y. Kodama (1992): Trace metal contamination in Tokyo Bay, Japan. *Total Environ.*, **125**, 373-395.
- Gledhill, W., V. W. Saeger, and M. L. Trehay (1991): An aquatic environmental safety assessment of linear alkylbenzene. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **10**, 169-178.

- Hassett, J. P. and M. A. Anderson (1979): Association of hydrophobic organic compounds with dissolved organic matter in aquatic systems. *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 1526-1529.
- Hedges, J. I. and P. L. Parker (1976): Land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico. *Geoch. Cosmoch. Acta*, **40**, 1019-1029.
- Herbert, B. E., P. M. Bertsch, and J. M. Novak (1993): Pyrene sorption by water-soluble organic carbon. *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 398-403.
- Ishiwatari, R., H. Takada, S. -J. Yun, and E. Matsumoto (1983): Alkylbenzene pollution of Tokyo Bay sediments. *Nature*, **301**, 599-600.
- 石渡良志 (1988): 東京湾への陸源有機物の流入と堆積, 沿岸海洋研究ノート, **25**, 127-133.
- Kile, D. E. and C. T. Chiou (1989): Water solubility enhancements of DDT and trichlorobenzene by some surfactants below and above the critical micelle concentration. *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 832-838.
- Kile, D. E., C. T. Chiou, and R. S. Helburn (1990): Effect of some petroleum sulfonate surfactants on the apparent water solubility of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 205-208.
- 松本 英二 (1983): 東京湾の底質環境, 地球化学, **17**, 27-32.
- Means, J. C. and R. Wijayarathne (1982): Role of natural colloids in the transport of hydrophobic pollutants. *Science*, **215**, 968-970.
- 日本海洋学会沿岸海洋部会 (1985): 日本全国沿岸海洋誌, p.340.
- 小川 浩史・小倉 紀雄 (1990): 東京湾における有機炭素の起源および挙動, 地球化学, **24**, 27-41.
- 小倉 紀雄・市川 陽子 (1983): 東京湾堆積物中のコプロスタノール, 地球化学, **17**, 76-81.
- Readman, J. W., R. F. C. Mantoura, C. A. Llewellyn, M. R. Preston, and A. D. Reeves (1986a): The use of pollutant and biogenic markers as source discriminants of organic inputs to estuarine sediments. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **27**, 29-54.
- Readman, J. W., M. R. Preston, and R. F. C. Mantoura (1986b): An integrated technique to quantify sewage, oil and PAH pollution in estuarine and coastal environments. *Mar. Pollut. Bull.*, **17**, 298-308.
- Sherblom, P. M. and R. P. Eganhouse (1988): Correlations between octanol-water partition coefficients and reversed-phase high-performance liquid chromatography capacity factors - chlorobiphenyls and alkylbenzenes. *J. Chromatogr.*, **454**, 37-50.
- Sherblom, P. M. and R. P. Eganhouse (1991): Bioaccumulation of molecular markers for municipal wastes by *Mytilus edulis*, p.139-158. In: *Organic substances and sediments in water*, vol.3, ed. by R. A. Baker.
- Sherblom, P. M., P. M. Gschwend, and R. P. Eganhouse (1992): Aqueous solubility, vapor pressure, and n-octanol-water partition coefficients for C9-C14 linear alkylbenzenes. *J. Chemical and Engineering Data*, **37**, 394-399.
- 高田秀重・石渡良志・尹 順子 (1984): 東京湾堆積物中の炭化水素類, 水質汚濁研究, **7**, 172-181.
- Takada, H. and R. Ishiwatari (1985): Quantitation of long-chain alkylbenzenes in environmental samples by silica gel column chromatography and high-resolution gas chromatography. *J. Chromatogr.*, **346**, 281-290.
- Takada, H. and R. Ishiwatari (1987): Linear Alkylbenzenes in Urban Riverine Environments in Tokyo: Distribution, Source, and Behavior. *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 875-883.
- 高田 秀重・石渡 良志 (1988): 多摩川 (調布堰) 河川水中の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩 (LAS) の挙動, 水質汚濁研究, **11**, 569-576.
- Takada, H. and R. Ishiwatari (1990): Biodegradation experiments of linear alkylbenzenes (LABs): Isomeric composition of C₁₂ LABs as an indicator of the degree of LAB degradation in the aquatic environment. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 86-91.
- Takada, H., T. Onda, N. Ogura (1990): Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dusts and their source materials by capillary gas chromatography. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1179-1186.
- Takada, H. and R. Ishiwatari (1991): Linear alkylbenzenes (LABs) in urban riverine and coastal sediments and their usefulness as a molecular indicator of domestic wastes. *Water Science and Technology*, **23**, 437-446.
- Takada, H., T. Onda, M. Harada, N. Ogura (1991): Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust from the Tokyo Metropolitan area. *The Sci. Total Environ.*, **107**, 45-69.
- Takada, H., R. Ishiwatari, and N. Ogura (1992a): Seasonal variations and modes of riverine input of organic pollutants to the coastal zone: I. Flux of detergent-derived pollutants to Tokyo Bay. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 2517-2523.
- Takada, H., N. Ogura, and R. Ishiwatari (1992b): Distribution of Linear alkylbenzenes (LABs) and Linear alkylbenzenesulfonates (LAS) in Tokyo Bay sediments. *Estuarine Coastal Shelf Sci.*, **35**, 141-156.

- Takada, H. and N. Ogura (1992): Removal of Linear Alkylbenzenesulfonates (LAS) in the Tamagawa Estuary. *Mar. Chem.*, **37**, 257-273.
- 高田 秀重 (1993): 堆積物中の陸起源炭化水素, 月刊海洋, **25**, 24-28.
- Takada, H., J. W. Farrington, M. H. Bothner, C. H. Johnson, and B. W. Tripp (submitted): Sewage sludge linear alkylbenzenes, coprostanol, and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and sediment trap samples from Deep Water Dump Site 106 off the eastern United States. *Environ. Sci. Technol.*,
- Valls, M., J. M. Bayona, and J. Albaiges (1989): Use of trialkylamines as an indicator of urban sewage in sludges, coastal waters and sediments. *Nature*, **337**, 722-724.
- Venkatesan, M. I. and I. R. Kaplan (1990): Sedimentary coprostanol as an index of sewage addition in Santa Monica Basin, Southern California. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 208-214.
- Vivian, C. M. G. (1986): Tracers of sewage sludge in the marine environment: a review. *Total Environ.*, **53**, 5-40.
- Wada, E., Y. Kabaya, K. Tsuru, and R. Ishiwatari (1990): ^{13}C and ^{15}N abundance of sedimentary organic matter in estuarine areas of Tokyo Bay, Japan. *Mass Spectrometry*, **38**, 307-318.
- Wijayarathne, R. D. and J. C. Means (1984): Affinity of hydrophobic pollutants for natural estuarine colloids in aquatic environments. *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 121-123.
- Yanagi, T., H. Tamaru, T. Ishimaru, and T. Saino (1989): Intermittent outflow of high-turbidity bottom water from Tokyo Bay in summer. *La mer*, **27**, 34-40.
- Yanagi, T. and M. Shimizu (1993): Sedimentation Processes in Tokyo Bay, Japan. *La mer*, in press.
- 尹 順子・石渡 良志・塩谷 真・松本 英二 (1983): 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, **17**, 53-59.