

多摩川およびその支流における直鎖アルキル
ベンゼンスルホン酸塩(LAS)の流下に伴う除去過程

1 9 9 0 年

高 田 秀 重
東 京 農 工 大 学 助 手

目 次

第1章	はじめに	1
1.	研究の位置づけ	1
1-1.	L A Sの毒性	1
1-2.	人工化学物質の環境中での挙動のモデルケースとして	2
1-3.	河川における自浄作用の評価の指標として	3
2.	既往の研究のまとめ	3
3.	本研究の目的	5
第2章	野川におけるL A Sの除去過程	6
1.	研究目的	6
2.	調査水域概要	6
3.	試料及び方法	6
3-1.	現場観測	6
3-2.	河床付着物を用いた分解実験	8
3-3.	L A Sの測定	8
4.	結果及び考察	11
4-1.	野川におけるL A Sの分布の概要	11
4-2.	流下に伴うL A Sの除去	12
4-3.	コンクリート河床の付着物によるL A Sの除去とその要因	17
4-4.	付着物によるL A Sの除去能の定量的評価	31
4-5.	自然河床部分とコンクリート河床部分の比較	34
5.	結論	34
6.	研究成果の意義と今後の課題	35
第3章	多摩川河口域におけるL A Sの除去	37
1.	緒言	37
2.	試料及び方法	38
2-1.	現場観測	38
2-2.	分解実験	38
2-3.	混合実験	38
2-4.	分析法	40
3.	結果及び考察	42
3-1.	河口域におけるL A S濃度の分布の概要	42
3-2.	河口域におけるL A Sの非保存的挙動	42
3-3.	河口域におけるL A Sの除去の内容	46
3-4.	L A Sの除去量の推定	50
4.	結論	55
5.	今後の課題	55
謝辞		56
引用文献		57

第1章 はじめに

1. 研究の位置づけ

LASは環境へ最も大量に放出されている人工有機化合物質の一つである。その生産量は年間20万トン以上と推定される(通産省化学工業統計調査室 1988)。そのほとんどは家庭用の合成洗剤中の界面活性剤として用いられており、LASは日常的に広い範囲で水環境へ放出されている人工化学物質である。本研究ではLASを①毒性物質 ②人工化学物質の挙動の一般化のためのモデル物質 ③河川の自浄作用を評価する一つの指標として捉え研究を行なった。

1-1. LASの毒性

LASの水棲生物に対する影響は多くの研究者により指摘されており、いくつかの総説がある(若林・菊地 1976、菊地・若林 1979)。例えば、水産環境基準(社団法人日本水産資源保護協会 1972)ではヒメダカに対する半数致死濃度は4 ppm、メジナでは1 ppm、ウニの発生安全濃度は0.2 ppmと報告されている。LASの毒性はLAS濃度以外の水質にも大きく影響され、硬度が高くなると半数致死濃度が下がることや、溶存酸素濃度が低い程影響を受け易いことなどが知られている。さらにLASのアルキル鎖長によってもその毒性は大きく異なり、アルキル基の炭素数が10のものに比べ14のものの毒性は強く半数致死濃度は50分の1程度である。このように魚類に対する影響は水質、LASの種類、魚の種類、成長段階によって異なり、一概には論じられないが、1 ppm程度のLAS濃度(環境中で観測される濃度)で死に至る被害が起こると考えられる。さらに、この濃度は致死という生物にとっては最も重い被害の出る濃度であり、より軽度の被害はずっと低い濃度で出る。例えば、立川・日高(1978)は遡上期のアユの忌避行動がLAS濃度0.0015 ppmで起こることを報告している。このように、室内実験的にはLASの魚類への影響は明らかであるが、フィールドにおいてLASによる水棲生物への被害が報告された例はほとんどない。これは、LASが生活雑排水に由来するため、LASで汚染された水域は同時に他の物質による汚染や溶存酸素濃度の低下等の水棲生物の生息にとって不適当な条件が共存しているためであろう。LASに汚染された水域からある種の生物が逃げたり、水棲生物に

なんらかの異常が出てそれがLASに原因するものであると断定する事は困難であろう。しかし、このことはLASが水棲生物にとって無害であることを意味するものではない。上述のように室内実験的にはLASが水棲生物に有害であることから、むしろ、他の汚染物質との複合的な効果も考え、環境中でのLASの濃度レベル、動向は注視していく必要がある。

1-2. 人工化学物質の環境中での挙動の一般化のモデルケースとして

現在地球上には約4,000,000種の合成化学物質が存在し、そのうち約60,000種が日常的に使われている（アメリカ合衆国政府 1981）。そのうちの一部は人間を含めた生物に対して有害であることが知られており、逆に、生物に対して無害であることが確認されているものは極めて少なく、慢性毒性、生殖毒性、突然変異誘発毒性が試験済みのものは10%にも満たない（レスター・R. フラウン 1989）。すなわち、人類は、顕在的あるいは潜在的な人工化学物質による脅威に曝されているといえる。そして実際にこれらの合成化学物質のうちの一部は環境へ放出されこれまでも様々な環境問題を引き起こしてきた。そこから引き出される教訓は、汚染物質による実際の被害が出てから調査を行い、対策を講じることでは手遅れであり、環境中へ放出される化学物質の挙動の予測が重要であるということである。

環境中での人工化学物質の挙動は、分解、吸着、蒸発などの様々な素過程の複合としてとらえられる。環境中でのある人工化学物質の動きを予測するためには、どの様な素過程がその動きを支配しているのかを明らかにし、さらにそれらの素過程を定量的に把握することが必要である。

本研究では、人工化学物質の挙動を支配する諸過程の理解のためのモデルケースとしてLASに注目した。人工化学物質としてのLASの特徴は、LASの放出が空間的にも時系列的にも広い点である。この点で、農業や工業活動に由来して放出される化学物質のように局所的、一時的に放出される物質とは異なる。このように日常的に広い範囲で放出されているというLASの放出のされ方の特徴が、LASの挙動にどのように反映されているかに注目した。また、LASは重金属などの分解されない汚染物質と異なり、水環境中である程度の微生物分解を

受ける。さらに、LASは水溶性ではあるが、疎水基を持つために懸濁物等にある程度吸着される。このようにLASは環境中で微生物分解や吸着等の作用を受けるために、LASの除去過程を観測することは、これらの環境中での人工化学物質の動きを支配する諸過程の理解につながる。

1-3. 河川における自浄作用の評価の指標として

現在、都市河川の有機汚濁の主な原因は家庭排水である。河川へ流入した汚染物質はある程度流下に伴い除去される。都市河川を保全していく上では、家庭排水の流入量を減らしていくことはもちろんであるが、河川を持つ自浄能力がうまく発揮されるように河川を設計していくことが重要であろう。河川の自浄能力は有機炭素、栄養塩類、等を基に総合的に捉えていく必要があるが、その一つの指標としてLASを用いることは有効であろう。その理由は、LASが完全な外来性の物質で河川内で生産されることが無いために、流入した物質の運ばれ方・変化を知ることができる点である。また、LASの微生物による分解はバクテリアによる酸化であり、この点では他の有機物の分解過程と共通する。そこで、河川の流下に伴うLASの除去過程の考察は、河川の自浄能力の理解につながると考えられる。もちろん、LASと他の有機物の間では分解速度等が異なるであろうが、川の自浄作用を生かすための方向性の提示程度はできると考えられる。

2. 既往の研究のまとめ

水環境中でのLAS濃度は簡易法のメチレンブルー法で広くそして長期的に測定されている。この方法は、合成洗剤による汚染の状況の概要を把握する上では重要である。これを用いてLAS分布の概要を解析した例もいくつかある（古武家 1981など）。しかし、メチレンブルー法で測定された値（メチレンブルー活性物質：MBAS）はLAS以外の物質も測定してしまう。MBASに占めるLASの割合は約40%～約90%の範囲を変動する（Hon-nami and Hanya 1980a）。また、LASは同族体異性体の混合物であり、その組成は微生物分解・吸着脱着により変化する。そのため、LASの組成からそれらの除去過程に関する情報が得られるわけだが、メチレンブルー法では組成を明らかにできない。そこで、分子レベ

ルでのLASの測定法の検討が1970年代後半から始められた。

Hon-nami and Hanya (1978)はガスクロマトグラフィー-質量分析計を用いた環境試料中のLASの分子レベルでの分析法を開発した。彼らはこの方法を用いて多摩川や東京湾の水中、堆積物中のLASの分布を分子レベルで明らかにし、水中と堆積物中ではLAS組成が異なりそれが同族体・異性体間での疎水性の相違に起因する事を吸着実験も組み合わせて明らかにした(Hon-nami and Hanya 1980b、本波ら 1979)。また、河川水中と海水中のLAS組成が異なり、それが微生物分解による事を示した。さらに、分解実験の結果も組み合わせてLASの組成からその分解の程度を推定した(Hon-nami and Hanya 1980b)。しかし、時間的空間的変動の大きい環境試料に対しては試料数が少なすぎるためにLASの除去過程の研究としては定性的であった。これはおそらく、難揮発性のLASをガスクロマトグラフに導入するために揮発性の誘導體化する等の煩雑な操作が必要であることに起因すると考えられる。

より簡単な分子レベルでのLASの定量法として、Nakae et al. (1980, 1981)は、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)によるLASの定量法を開発した。HPLC法を用いて分子レベルでのLASの組成が、東京都内の河川(菊地ら 1988)、多摩川(吉村ら 1984、滝田・大場 1985、高田・石渡 1988)、川崎市内の河川(吉川ら 1984)、東京湾と流入河川の河口(Kikuchi et al. 1986)、兵庫県内の河川(古武家 1985, 1988)、手賀沼(Inaba and Amono 1988)等について明らかにされてきている。それらの報告から、大都市圏の生活雑排水により汚染された水域のLAS濃度は 10^{-1} mg/lのオーダーであり、下水道の普及の遅れた新興住宅地の都市河川では数mg/lに達する場合もあることが明らかになっている。また底泥中のLASの分布についても、東京都内の河川(Takada and Ishiwatari 1987)、東京湾流入河川河口(Takada et al. 1990)、鶴見川(吉川ら 1985)、相模川(宇都宮ら 1980)、日本全国の28の湖沼(天野ら 1989)等について明らかにされている。それらの結果から生活排水の影響を受けた水域の堆積物中のLAS濃度は数十~数百 μ g/gであることが明らかにされている。

これらの分子レベルでの観測の中には、汚染状況の把握にとどまったものもあるが、いくつかの報告はLASの挙動について考察を行なっている。古武家(1988)、菊地ら(1988)は河川水中のLASが洗剤中に比べて長鎖同族体と外置換異性体

の存在比が小さいことから、水中のLASが微生物分解を受けていると示唆した。高田・石渡(1988)は多摩川の調布堰において一年半の間2週間に一回の頻度でLASの観測を行ない、冬季に比べて夏季にLAS濃度および通過量が低く、組成の面でも夏季に長鎖同族体と外置換異性体の割合が相対的に低いことを明らかにし、夏季には水温が高くなるために微生物の活性が高くなりより多くのLASが微生物分解されると推定した。同様の季節変化は東京都内の河川(菊地ら1988)や手賀沼(Inaba and Amano 1988)においても観測され、微生物分解の活性が水温に依存しているためと解釈されている。これらの報告から、河川水中からのLASの除去過程として微生物分解が重要な過程であることが明らかになってきたが、定性的な指摘にとどまり、流下に伴いどの程度のLASが除去されるのかについての定量的な知見はほとんど得られていない。Inaba et al.(1988)は、茨城県の湿地帯において1年間毎月LASの流入と流出を観測し、夏季には1日1m²あたり0.2kgのLASが微生物分解により除去され、微生物分解による除去は水温が7℃以下になると起こらず吸着による除去のみになると報告している。しかし、これまで他のフィールドにおいて流下に伴うLASの除去過程に関する定量的な研究は行なわれていない。

3. 本研究の目的

本研究では、多摩川の支流の野川と本流の河口域において流下に伴うLASの除去過程を明らかにすることを目的とした。

第2章 野川におけるLASの除去過程

1. 研究目的

本章では多摩川の支流の野川において以下の課題を明らかにすることを目的とした。

- 1)どの程度流れるとどの程度のLASが除去されるのか?
- 2)LASの除去率あるいは除去量は季節的に変化するのか?
- 3)LASの除去を支配している因子は何か?

2. 調査水域概要(図.1)

野川は多摩川の左支流の一つで源を国分寺市の湧水に発して、武蔵野台地南端国分寺崖線下を南東に流れ、小金井市、三鷹市、調布市、狛江市を貫流して世田谷に入り途中入間川、仙川等の支流を合わせて多摩川に合流する延長20km、流域面積46km²、流域人口約40万人、下水道普及率約80%の一級河川である。河川の大部分は幅5~20m、水深10~30cm(平水時)で礫の河床を持つ自然河床である。ただし、上流部の国分寺市内と小金井市の数kmの区間では3面コンクリート張り幅1.5m程度の水路になっている。平水時の流量は上流部では数十l/s、下流部では数百l/s程度である。また、水深が浅いため河床(3面コンクリート張りのN2~N2A間も含む)には季節により付着物が存在する。本報告書では付着物という言葉で付着藻類とその表面に付着している微生物を指す。付着物の現存量は冬から春にかけて多く、梅雨と夏の降雨により水量が増加し流されるため、夏から秋にかけて少なくなる。

上流の国分寺市で下水の流入があり、それより下流の小金井市、三鷹市、調布市、狛江市では下水の流入が無い(1988年度東京都下水道事業概要)ためにこの区間におけるLASの観測からLASの除去過程の考察が可能である。

3. 試料及び方法

3-1. 現場観測

試料採取地点を図. 1 に示す。

1987年には、野川におけるL A Sの分布の概要の把握を目的にした調査を行なった。上流からN2（国分寺市-小金井市境付近），N3（小金井市-三鷹市境付近），N4（三鷹市-調布市境付近），N5（調布市・狛江市-世田谷区境付近），N6'（仙川合流点直前），N6（多摩川合流点直前）を定点に設定し、1987年1月から12月まで原則として月1回採水を行なった。

1988年からは上流部のN2，N3間でのL A Sの除去過程を詳しく検討するために2地点の間にN2Aを設定して3地点で観測を行なった。N2～N2Aはコンクリート河床、N2A～N3は自然河床（礫または泥質の河床）である。3地点での採水を1989年2,3,4,5,6,11,12月、1990年1,3月に行なった。さらに3地点での連続観測（6～24時間）を1988年4月、8月、1989年12月、1990年2月に行なった。

河川水は現場でろ過し溶存態と懸濁態に分けた。ろ過には予め400℃で焼き有機物を除去したガラス繊維濾紙（東洋濾紙GB100R；平均保持粒子径0.6μm）を用いた。濾液は4N塩酸を加えpH2以下にし低温で保存し研究室へ持ち帰り分析に供した。懸濁物は濾紙ごと分析時まで凍結保存した。

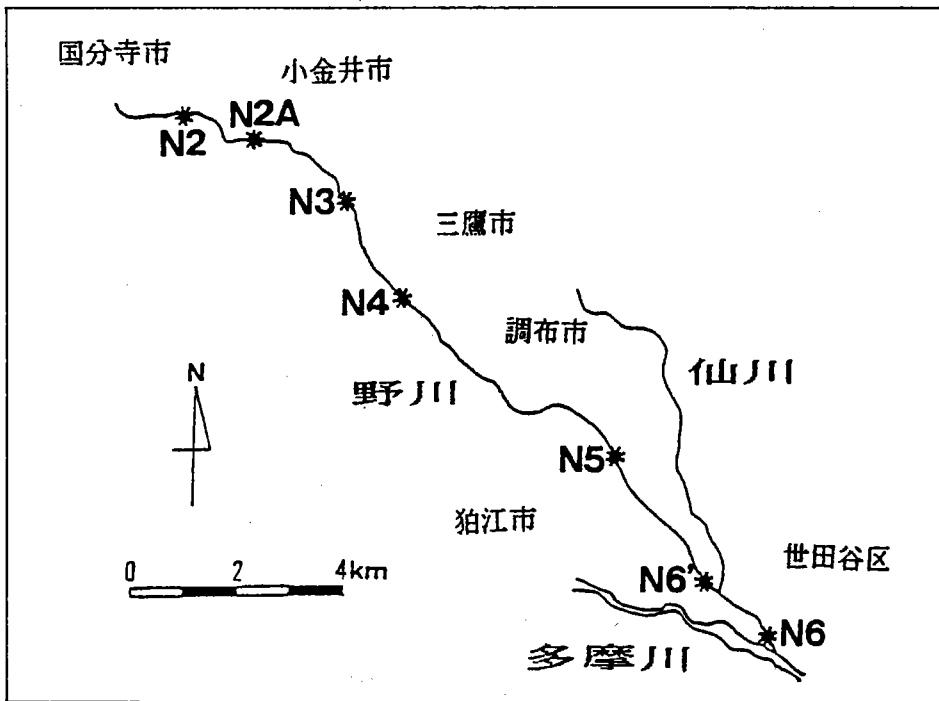


図. 1 調査水域（野川）。

3-2. 河床付着物を用いた分解実験

河川中のLASの除去に果たす河床付着物の役割を検討するために河床付着物を用いたLASの分解実験を行なった。実験に用いた河川水は1990年3月19日にN2で採水し(水温: 10℃)、濾過せずに研究室へ持ち帰り直ちに(2時間以内)分解実験を開始した。付着物として、4cm X 8.5 cmのコンクリート板を2カ月N2の河床に放置しそこに付着したものを付着板ごと用いた。付着物も分解実験開始直前に河川から持ち帰った。現場から持ち帰った付着板は5枚で、そのうち2枚は実験開始と同時に後述の方法でLASを抽出し、残りの3枚を分解実験に用い実験終了時にLASを抽出し、LASの測定を行なった。分解実験は、ガラス製の水槽(直径24cm、深さ12cm、容量5L)に河川水と付着板3枚を入れスターラーで攪拌し行なった。水槽から経時的に採水(100 ml)を行ないLASの測定を行なった。水槽の外側には10℃の水を還流させ、水槽内の河川水の温度を10℃に保った。比較のために付着板を入れずに河川水だけの実験系も作り同じように10℃で攪拌しLAS濃度の測定を行なった。

3-3. LASの測定

LASの測定は高速液体クロマトグラフィーを用いて行なった。

① 溶存態LAS

1987年の試料は、濃縮操作を行なってから高速液体クロマトグラフに注入した。以下に濃縮手順を示す。酸性で保存しておいた試水に4N水酸化ナトリウム水溶液を加えて中和したのち、100~250 mlを分液ロートに取り0.025%メチレンブルー水溶液を加え生じたLAS-メチレンブルー錯体をクロロホルムで抽出した(5 ml x 4回)。抽出物をロータリーエバポレーターを用いて蒸発乾固した後、エタノール0.5 mlに溶かし陽イオン交換樹脂カラム(10mmφ x 50mm)に添加した。続いてエタノール10 mlにてLASを流出させた(流速: 0.3 ml/l)。流出物はロータリーエバポレーターを用いて濃縮後少量のエタノールで1 mlのアンブルに移し変えた。これを真空デシケーター中で溶媒を蒸発乾固後、100~200 μlの100 ppmドデシル硫酸ナトリウム(以下SDSと略す)水溶液に溶解させ、そこから20 μlを高速液体クロマトグラフ(HPLC)へ注入した。HPLCの条件は以下の通り。カラム: 日立ゲル3053C₁₈ODS, 4.6 mm x 150 mm; 溶離液: 0.1 M NaClO₄-CH₃CN/H₂O (45:55); 流速: 1

ml/min; 検出器: 紫外検出器 (島津SPD-2A型) 225 nm. この方法におけるLASの検出限界は全LAS濃度で20 $\mu\text{g/l}$ であった (200mlから抽出した場合)。操作の再現性は野川の河川水の濾液 (LAS濃度: 722 $\mu\text{g/l}$)を用いて検討した。3連の分析値の相対標準偏差は4.7%であった。同時にこの試水に30 μg の C_{12} LASを添加し分析し無添加の試料の測定値との差から回収率を算出した。回収率は90.9%であった。LASの同族体、異性体組成の正確な測定には蛍光検出器を用いた。

1988年以降の測定は検出器に蛍光検出器を用い、また高速液体クロマトグラフへの試料の注入量を500 μl (従来の25倍)に増やしたため感度が向上し、試水を濃縮せずに直接液体クロマトグラフィーへ注入して定量することが可能になった。酸性で保存しておいた試水に4N水酸化ナトリウム水溶液を加えて中和したのち、50mlを三角フラスコに移し、10%ドデシル硫酸ナトリウム水溶液を50 μl 加えて測定試料とし、そこから500 μl を液体クロマトグラフに注入した。HPLCの条件は以下の通り。カラム: 日立ゲル3053 C_{18} ODS, 4.6mm x 150mm; 溶離液: 0.1M NaClO_4 - $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (45:55); 流速: 1ml/min; 検出器: 蛍光検出器 (日立F1000); 励起波長: 225 nm; 吸収波長: 295nm. この方法によるLASの検出限界は全LAS濃度で2 $\mu\text{g/l}$ であった。1988年8月の連続観測の際にはLAS濃度が低かったので、ODSのミニカラム (10mm ϕ x 10mm; Waters社製; 商品名セップパック C_{18})を使ってLASを濃縮した。まず、ミニカラムをガラス製注射器の先に装着し、メタノール10ml, 続いて蒸留水10mlを通しミニカラムを洗浄した後、中和した試水50mlを注射筒から吸着カラムに20ml/minの流速で押し通しLASをミニカラムに吸着させた。吸着させたLASは10mlのメタノールでカラムから流出させた。メタノール抽出液をロータリーエバポレーターで蒸発乾固した後、100ppmSDS溶液を5ml加えてLASを溶解させ、そこから200 μl を液体クロマトグラフへ注入した。この濃縮操作の再現性は野川の河川水を用いて検討した。同じ試水を5連で分析した際のLAS濃度の変動係数は2.3%であった。また、この試料に C_{12} LASを4 μg 添加し、添加しない試料と同時に分析し求めた回収率は $93.0 \pm 2.6\%$ であった。

②懸濁態LAS

懸濁物からのLASの抽出法は、内山・高村(1980)の方法を改良したものであ

る。凍結保存していた懸濁物を濾紙ごと50ml円沈管に移し、ベンゼンメタノール(6:4)を約30ml加え超音波水槽内(トミー精工製UR-200P型; 20KHz; 出力145W)で20分間抽出した後、抽出液を100mlナス型フラスコに移した。この操作を3回繰り返して、合わせた抽出液をロータリーエバポレーターで濃縮、蒸発乾固し、そこへ100ppm SDS水溶液10ml加えLASを溶解させた。このSDS水溶液を10ml遠沈管に移し遠心分離(3000rpm x 15min)し、上澄みから100 μ lを液体クロマトグラフへ注入した。この操作の分析精度は東京都内の空堀川へ流入する下水を濾過して得た懸濁物試料を用いて検討した。100mlの試水を濾過して得た懸濁物試料を3回分析した結果、懸濁態LAS濃度の変動係数は2.9%であった。さらに、試料に直接C₁₀~C₁₄ LASを50 μ g添加し、添加しない試料と同時に分析し求めた回収率は102 \pm 6%であった。

③ 付着物中のLASの分析

付着板(4 x 8.5 cm)上の付着物にメタノールを吹き付けながらブラシ(豚毛製)を用いて50ml遠沈管へ洗い落とした。全部で約30mlになるようにメタノールを円沈管に加え、超音波水槽内(トミー精工製UR-200P型; 20KHz; 出力145W)で20分間抽出した後、抽出液を100mlナス型フラスコに移した。この操作を3回繰り返して、合わせた抽出液をロータリーエバポレーターで濃縮し、メスフラスコに移して25mlに定容した。ここから10ml取り、蒸留水7mlとよく混合し、混合液を予めメタノールと水で洗浄したODSミニカラムに通し、流出物をナスフラスコに集めた。さらに、アセトニトリル/水(10/7)5mlでLASを完全にミニカラムから流出させ同じナスフラスコに集めた。ナスフラスコ中の溶液をロータリーエバポレーターで蒸発乾固させ、残渣にアセトニトリル/水(1:1)を2ml入れ超音波洗浄器を用い溶解させた後、そこから20 μ lをHPLCへ注入した。この操作の分析精度は野川の付着物を用いて検討した。約6gの付着物からのメタノール抽出物を1000mlに定容し、そこから10mlをとり分析を行なった。5連の分析で、LASの各成分の濃度の変動係数は5%以下であった。また、同じ抽出物10mlにC₁₀~C₁₄ LASの混合標準溶液(全LAS濃度:19.5 ppm)を1ml添加し、回収率を測定した。C₁₄の同族体の回収率が66%であったが、それ以外の成分は80%以上の回収率であった。

4. 結果及び考察

4-1. 野川におけるLASの分布の概要

図.2に野川におけるLAS濃度の縦断変化を示す。LAS濃度はN2で1ppm前後であった。この濃度は日本の河川で見いだされる濃度としては高い方であり、多摩川本流の値(高田・石渡 1988)よりも高い。これは、国分寺市における未処理の下水の河川への流入のためと考えられる。N2→N3→N4へとLAS濃度は急減し、N4では検出限界以下となった。この区間では下水道の普及率が100%であるため河川へのLASの流入が無いことと、この区間を流下する間にLASが除去された結果と考えられる。N6'、N6では再びLAS濃度は1ppm程度に増加した。この増加は世田谷区の下水道普及率が低いためこの区間で再びLASが河川へ流入したためと考えられる。

なお、本研究では大部分の試料について、溶存態のLASだけ測定を行なって

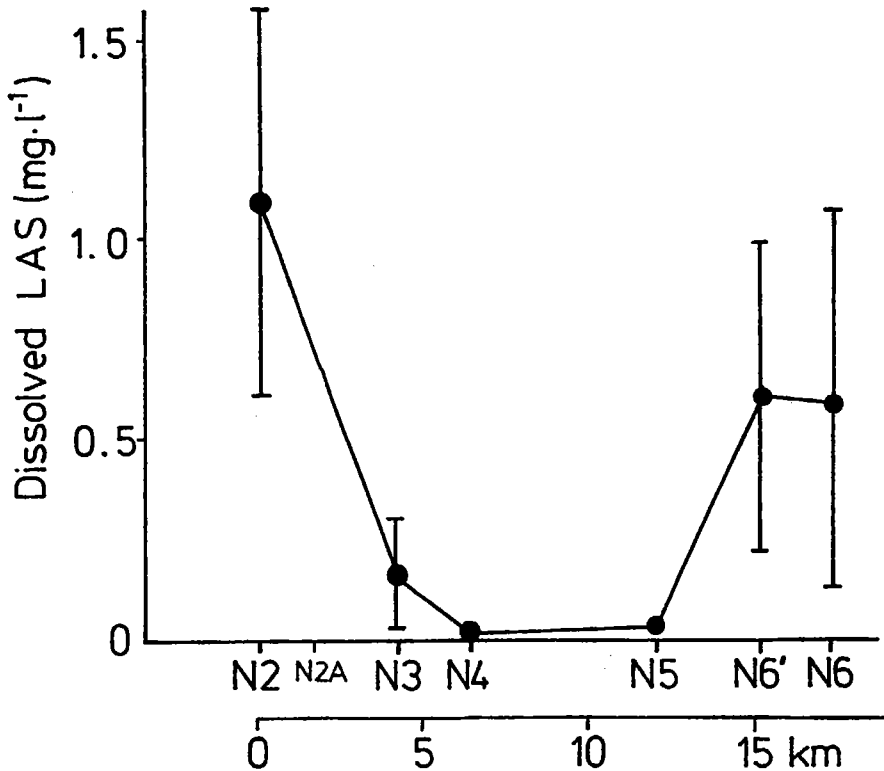


図.2 野川における溶存態LAS濃度の縦断変化。

1987年の試料(n=10)、プロットは平均値、バーは標準偏差。

いる。懸濁物量が100mg/l以下の通常の都市河川では懸濁態のLASが全量（溶存態+懸濁態）の数%しか占めないことが報告されている（高田・石渡 1987）。

また、1988年の4月と8月の連続観測において懸濁態LASは全量の7%以下であった。これらの結果より、LASの分布の全体的傾向の把握は溶存態LASの測定のみに基づいても問題無いと考えられる。

4-2. 流下にもなうLASの除去

N2→N3の間のLAS濃度減少が顕著なので、この区間におけるLASの除去について詳細に検討した。図.3に1987年の毎月のN2、N3のLAS濃度を示す。いずれの月にもLAS濃度はN2→N3にかけて70~99%減少した。図.4にN2、N3の通過量を示す。年間を通して2点間で80%以上のLASのが除去されていることが分かる（表.1）。

図.5にLASのクロマトグラムを示す。LASはアルキル鎖の炭素数が10~14の同族体が存在する。さらに各同族体について、ベンゼン環が置換するアルキル炭素の位置が異なる異性体が存在する。微生物分解の受け易さと吸着しやすさは同族体・異性体間で異なる事が知られている（Swisher 1970, Hand and Williams 1987）。アルキル鎖が長い同族体ほど吸着し易く、また微生物分解を受け易い。異性体間ではベンゼン環の置換位置がアルキル鎖の端による程吸着し易く微生物分解を受け易い。図.5から明らかなようにN2に比べてN3では長鎖の同族体の割合が小さく、またアルキル鎖のより端にベンゼン環が置換した異性体（外置換異性体）の割合も小さくなっている。この組成の変化は、この区間で微生物分解あるいは吸着によるLASの除去が起こっていることを示している。同族体組成はC₁₁の同族体とC₁₂の同族体の比率（以下C₁₁/C₁₂比と略す）として示した（表.1、図.6）。また、異性体組成は存在量が多く分離の良好なC₁₂の同族体についてアルキル炭素鎖の3,2の位置にベンゼン環が置換した異性体の和に対する6,5,4の位置に置換した異性体の和の比率で表わした（以下6,5,4/3,2比と略す）。図.6, 7から明らかなように、7月を除くどの月にもこれらの比率はN2→N3へと大きくなる傾向があり、長鎖同族体と外置換異性体の相対的減少、すなわち、微生物分解 and/or 吸着によるLASの除去が一年を通して起こっていることが推察され

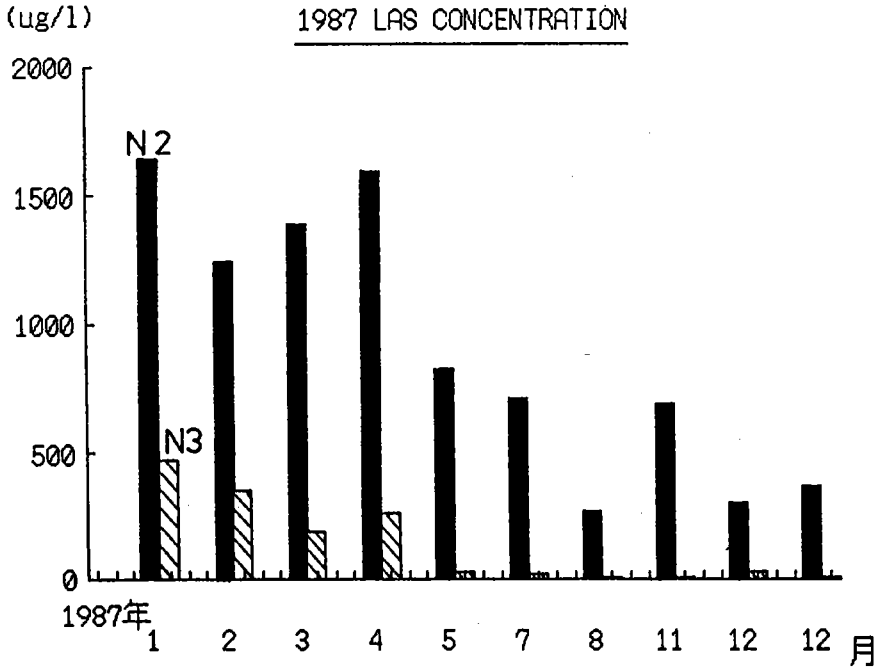


図. 3 野川(1987年)のN2、N3における溶存態LAS濃度の季節変化。
塗りつぶし:N2、斜線:N3

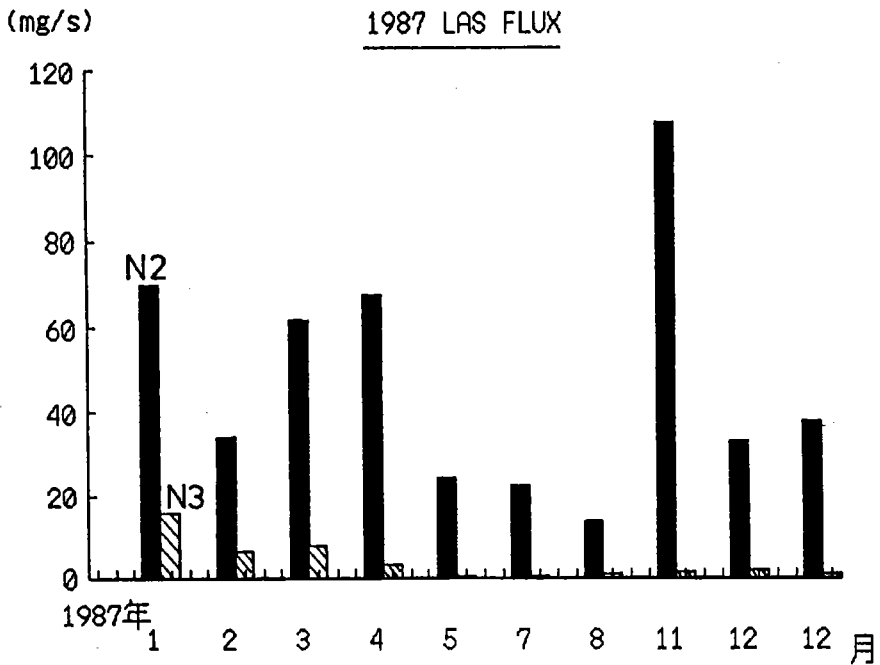


図. 4 野川(1987年)のN2、N3における溶存態LAS通過量の季節変化。
塗りつぶし:N2、斜線:N3

表. 1 1987年の野川 N2、N3の水質とLASのデータのまとめ。

試料採取日	1/29		2/27		3/27		4/25		5/28	
	N2	N3	N2	N3	N2	N3	N2	N3	N2	N3
気温 (°C)	4.9	9.2	8.5	10.0	11.7	12.3	17.8	21.8	21.6	19.0
水温 (°C)	7.7	5.0	7.4	3.7	11.4	14.1	15.9	18.0	20.0	22.2
pH	7.0	7.2	7.2	7.4	7.1	7.5	7.0	9.1	7.1	9.0
電導度 (uS/cm)	265	231	280	248	238	245	271	254	290	250
溶存酸素 (mg/l)	6	10	6	13	6	14	5	22	3	16
懸濁物量 (mg/l)	56.5	52.0	52.0	25.7	35.0	4.4	18.0	7.2	17.4	16.6
流速 (cm/s)	61	5	58	16	65	13	59	14	59	5
流量 (l/s)	43	33	28	18	45	41	43	13	29	18
LAS										
濃度 (μg/l)	1647	481	1250	357	1394	189	1595	264	832	32
通過量 (mg/s)	70	16	35	6	62	8	68	3	25	1
除去量(N2→N3) (mg/s)		55		28		54		65		24
除去率(N2→N3) (%)		78		82		88		95		98
C10 %	13	21	12	16	13	20	17	22	16	18
C11 %	37	45	38	42	38	38	41	40	39	39
C12 %	31	24	30	28	31	26	28	26	28	26
C13 %	17	10	17	12	17	13	12	10	16	14
C14 %	3	0	2	2	1	3	1	1	2	3
6,5,4/3,2	2.0	4.2	2.1	3.5	1.9	3.2	2.5	4.6	2.4	3.2
C11/C12	1.2	1.8	1.3	1.5	1.2	1.5	1.2	1.5	1.4	1.5
試料採取日	7/11		8/25		11/26		12/3		12/26	
	N2	N3	N2	N3	N2	N3	N2	N3	N2	N3
気温 (°C)	31.0	29.5	26.0	26.5	10.0	10.8	8.3	8.4	18.9	12.5
水温 (°C)	23.8	30.4	22.6	25.4	13.0	12.5	10.7	10.5	11.2	10.8
pH	7.2	7.6	6.6	7.1	6.6	7.1	6.8	7.2	7.5	7.4
電導度 (uS/cm)	311	325	250	220	198	186	208	182	202	193
溶存酸素 (mg/l)	6	9	7	9	8	11	7	12	6	9
懸濁物量 (mg/l)	17.7	12.4	5.6	12.4	11.3	14.2	7.4	12.5	19.3	219.0
流速 (cm/s)	71	23	92	20	72	30	88	10	78	6
流量 (l/s)	32	29	50	93	155	198	108	68	100	35
LAS										
濃度 (μg/l)	721	28	278	14	694	8	306	31	375	15
通過量 (mg/s)	23	1	14	1	108	2	33	2	38	1
除去量(N2→N3) (mg/s)		22		13		106		31		37
除去率(N2→N3) (%)		97		91		98		94		99
C10 %	16	18	15	18	16	15			16	19
C11 %	38	35	39	47	44	43			42	43
C12 %	28	28	27	22	28	24			28	24
C13 %	15	16	15	11	11	14			13	12
C14 %	3	2	4	1	0	3			1	3
6,5,4/3,2	2.0	2.8	2.0	4.6	2.3	4.7			2.1	3.2
C11/C12	1.4	1.2	1.4	2.2	1.5	1.8			1.5	1.8

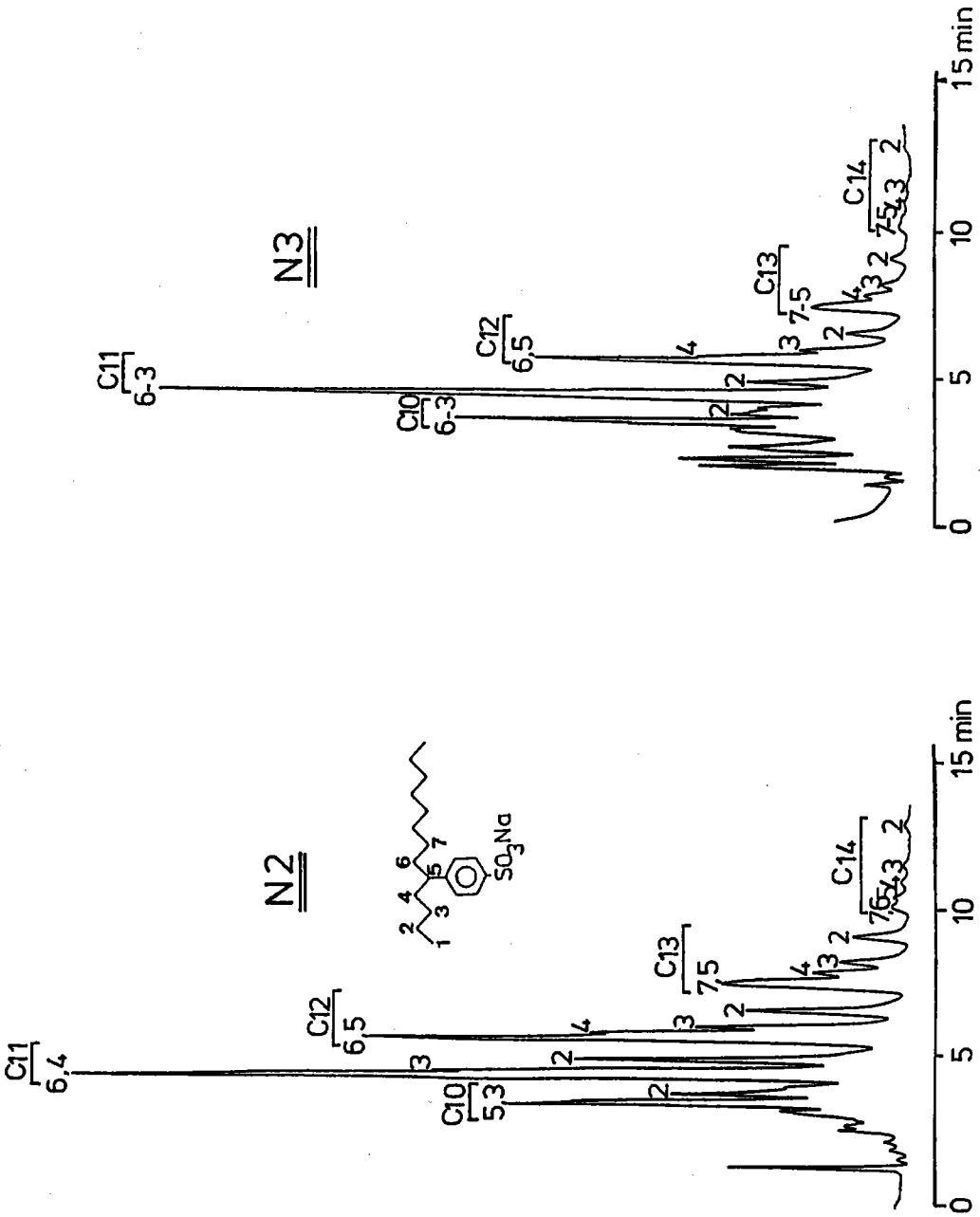


図.5 野川(1987年)のN2、N3における溶存態LASのクロマトグラム。
1987年2月27日の試料。

1987 LAS C11/C12

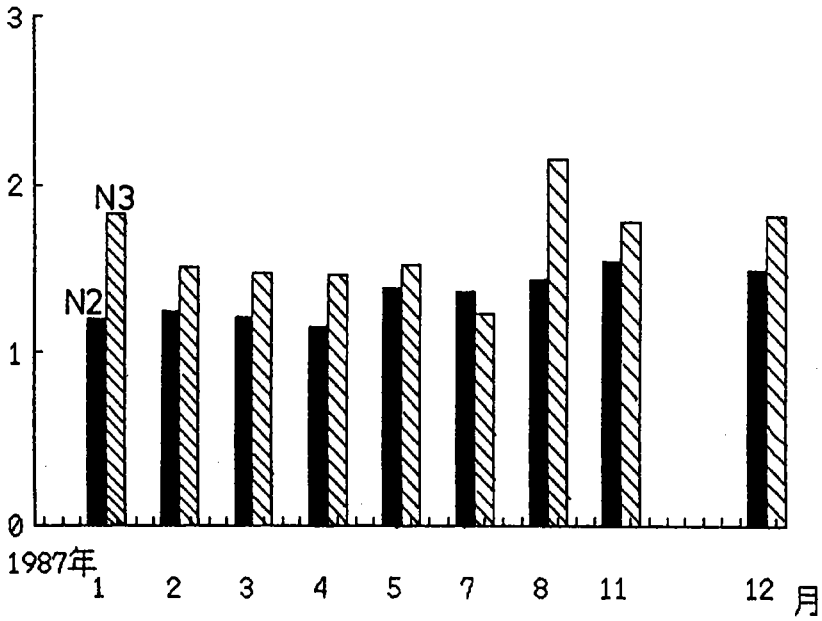


図. 6 野川(1987年)のN2、N3における溶存態LASの同族体組成(C₁₁/C₁₂比)の季節変化。

塗りつぶし:N2、斜線:N3

1987 LAS 6,5,4/3,2 ratio

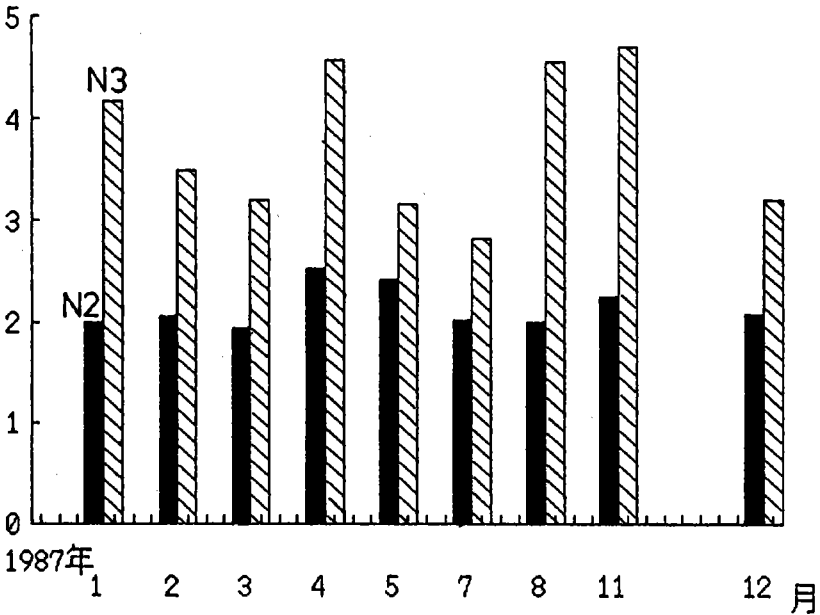


図. 7 野川(1987年)のN2、N3における溶存態LASの異性体組成(6,5,4/3,2比)の季節変化。

塗りつぶし:N2、斜線:N3

る。

以上のように、N2、N3間の約3.5 km、流達時間が5時間程度の間には80%以上のLASの除去が年間を通して起こっていることが明らかになった。しかもその除去が水温が10℃程度の冬季にも起こっているということは従来の環境中のLASの挙動に関する知見からは単純に予想できない。従来LASの微生物分解はdayのオーダーで進み、また10℃以下の低温では進行しないと報告されており(菊地1985)、この区間でのLASの除去は単純な河川水中での微生物分解とは考えられない。そこで、この区間での除去過程をさらに詳しく検討してみた。

4-3. コンクリート河床の付着物によるLASの除去とその要因

表.2、図.8、図.9に1989年～1990年におけるN2、N2A、N3のLASの濃度・通過量を示す。N2～N2Aはコンクリート河床、N2A～N3は自然河床(礫または泥質の河床)である。まずコンクリート河床の部分について考察を行なう。

N2→N2Aの除去は1月から6月にかけて大きく、11、12月は小さかった。また88年の連続の結果では8月の除去も小さかった(表.4)。この区間での除去は冬から春に大きく、夏から秋に小さい傾向を持つようである。図.10にN2とN2AのLASの液体クロマトグラムを示す。N2に比べて、N2Aでは長鎖同族体と外置換異性体が相対的に減少していた。図.11、12、13に組成の変化をまとめて示す。N2からN2Aにかけて、6、5、4/3、2比、 C_{11}/C_{12} 比ともに増加が認められた。これはこの区間でのLASの除去が、吸着and/or分解による事を示唆している。

DOC、POC等のbulkで考えた有機物について、それらの物質の河川中での除去に河床の付着微生物群集が大きく寄与していることはすでに明らかにされている(小倉1981,1983)。人工有機物に対する除去の効果はこれまで指摘されていないが、LASの除去についても同じように河床の付着物が寄与していると考えられる。すなわち、付着物による吸着and/or付着物による分解によりN2、N2A間でLASが除去されていると考えられる。その根拠は1)河川水を使った室内実験においては水温が10℃以下では微生物分解速度はきわめて遅くなり、水温が25℃程度でもLASが80%以上減少するのに数日を要する事が報告されている(菊地1985)。流下時間数時間の短時間でかつ水温が10℃以下になる冬季にも除去が進行するという事実は、この区間での除去が単なる河川水中での微生物分解ではな

表.2 1988~1990年の野川 N2、N2A、N3の水質とL A Sのデータのまとめ。

試料採取日	2 / 29 / 89			3 / 10 / 89			4 / 23 / 89			5 / 19 / 89			6 / 22 / 89		
地点	N2	N2A	N3	N2	N2A	N3	N2	N2A	N3	N2	N2A	N3	N2	N2A	N3
気温 (°C)	11.0	6.6		-	14.0		-	17.5		20.5	21.2		-	22.0	
水温 (°C)	9.7	8.0		10.0	9.2		-	20.6		17.4	17.6		-	17.3	
pH	-	7.4		-	7.3		-	9.2		-	8.2		-	7.7	
電導度 (uS/cm)	232	163		200	182		-	211		208	202		-	210	
溶存酸素 (mg/l)	-	7		-	6		-	16		-	11		-	9	
懸濁物量 (mg/l)	-	38.0		-	29.5		-	11.7		-	3.1		-	6.9	
流速 (cm/s)	28	19		25	16		23	10		28	35		20	31	
流量 (l/s)	23	29		27	24		39	29		69	82		102	110	
L A S															
濃度 (μg/l)	1890	491		1482	171		506	40		520	82		287	52	
通過量 (mg/s)	44	14		39	4		20	1		36	7		29	6	
除去量 (N2→N2A) (mg/s)		30			35			19			29			24	
(N2A→N3)															
除去率 (N2→N2A) (%)		68			90			94			81			81	
(N2A→N3)															
C10 %	15	20		15	17		19	23		15	19		16	28	
C11 %	39	41		41	37		43	42		40	44		41	43	
C12 %	29	26		29	28		26	22		30	25		29	18	
C13 %	16	14		14	18		12	13		14	13		14	10	
C14 %	1	0		1	0		0	0		0	0		0	0	
6,5,4/3,2	2.0	2.8		2.2	3.1		2.7			2.3	4.1		2.3	8.2	
C11/C12	1.4	1.6		1.4	1.4		1.6	1.9		1.4	1.8		1.4	2.4	
試料採取日	11 / 15 / 89			12 / 15 / 89			1 / 29 / 90			2 / 23 / 90			3 / 8 / 90		
地点	N2	N2A	N3	N2	N2A	N3	N2	N2A	N3	N2	N2A	N3	N2	N2A	N3
気温 (°C)	11.0	12.2	12.8	13.1	15.7	15.1	5.0	7.0		12	12.8	10.9	7.2	6.8	
水温 (°C)	14.4	16.3	14.4	13.4	13.6	14.3	7.0	5.0		13.1	11.2	11.4	7.8	6.8	
pH	-	-	-	7.1	-	8.0	9.3	7.3		7.11	7.22	7.27	7.12	7.3	
電導度 (uS/cm)	204	203	203	210	206	203	239	175		223	188	209	184	170	
溶存酸素 (mg/l)	-	-	-	8	-	11	4	10		2.25	5.81	7.27	5	9	
懸濁物量 (mg/l)	6.6	4.6	12.3	3.7	2.0	4.0	31.0	9.0		2.0	6.0	8	15	8	
流速 (cm/s)	62	81	30	59	62	15	27	15		41	9	4	23	7	
流量 (l/s)	209	344	344	156	209	186	36	30		42.6	16.5	17.3	25.1	15.4	
L A S															
濃度 (μg/l)	176	106	8	211	139	14	583	49		420	14	5	568	34	
通過量 (mg/s)	37	36	3	33	29	3	21.1	2		18	0.2	0.1	14	0.5	
除去量 (N2→N2A) (mg/s)		0			4			20			18			14	
(N2A→N3)			34			26									
除去率 (N2→N2A) (%)		1			12			93			99			96	
(N2A→N3)			92			91						60			
C10 %	16	18	25	17	21	12	22	23		18	13	45	14	10	
C11 %	38	41	31	39	42	44	39	36		41	38	55	41	50	
C12 %	29	25	28	28	25	28	26	25		27	29	0	28	40	
C13 %	17	16	16	16	12	16	13	15		15	20	0	17	0	
C14 %	0	0	0	0	0	0	0	1		0	0	0	0	0	
6,5,4/3,2	2.1	3.1	5.0	2.5	3.7		3.1	2.9		2.7			1.81	7.65	
C11/C12	1.3	1.6	1.1	1.4	1.7		1.5	1.5		1.5	1.3		1.44	1.26	

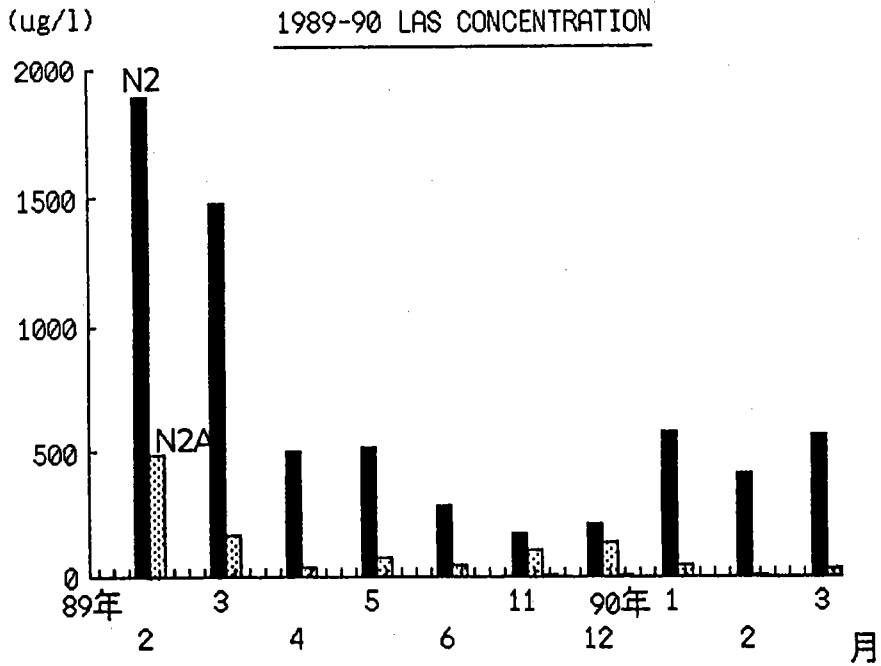


図. 8 野川(1989~1990年)のN2、N2A、N3における溶存態LAS濃度の季節変化。
塗りつぶし:N2、斑点:N2A、斜線:N3

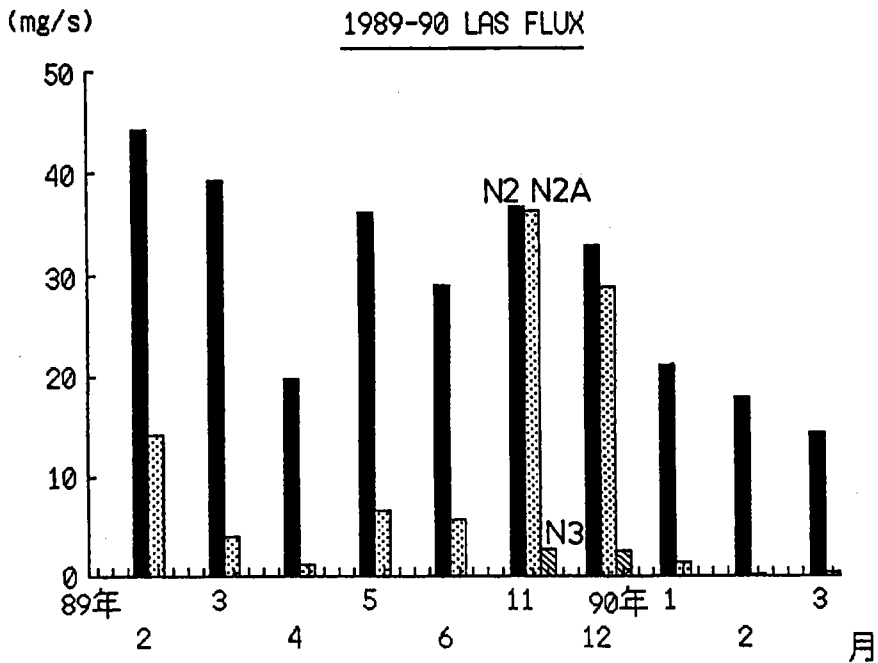


図. 9 野川(1989~1990年)のN2、N2A、N3における溶存態LAS通過量の季節変化。
塗りつぶし:N2、斑点:N2A、斜線:N3

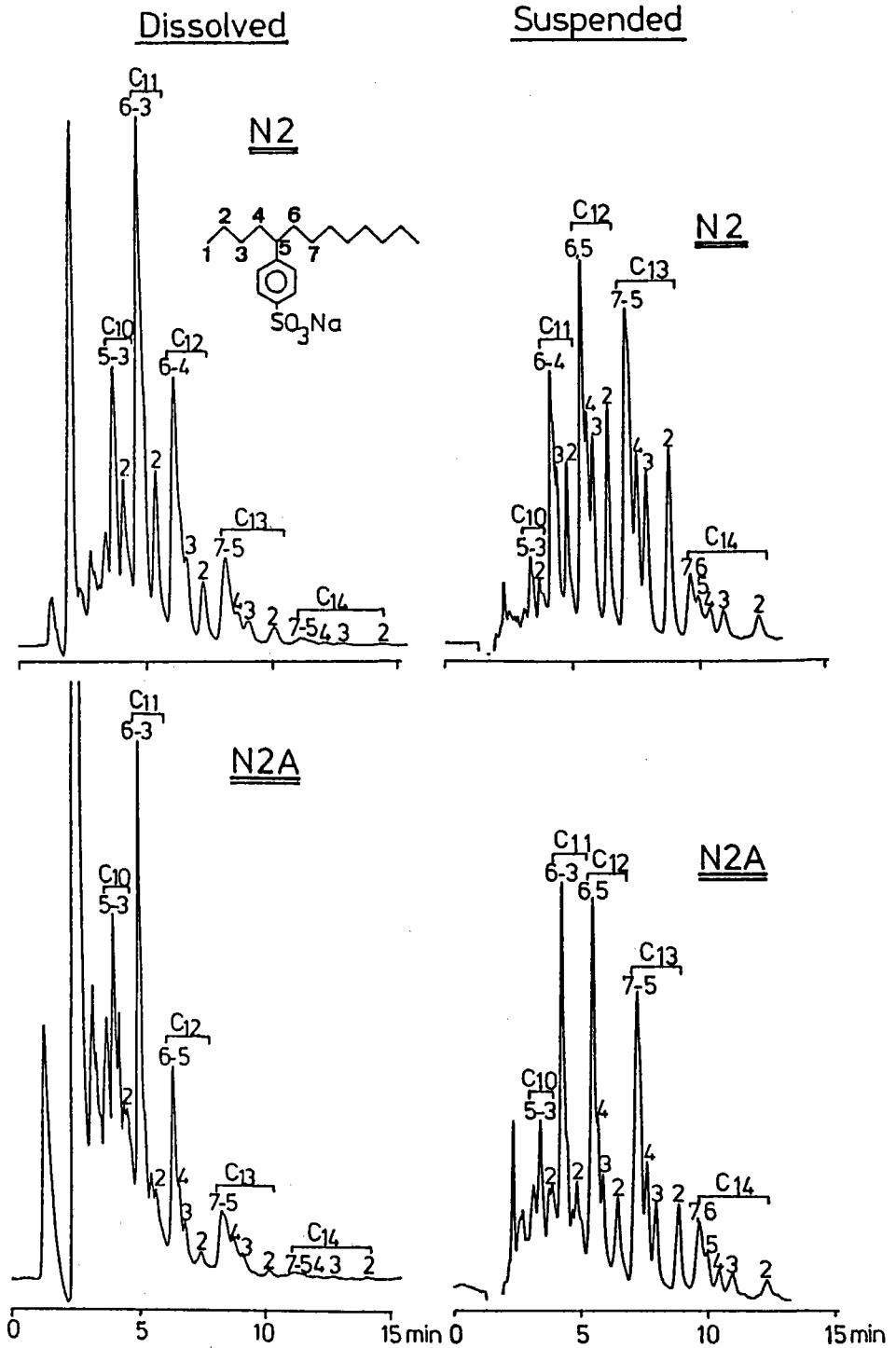


図. 1.0 野川 N2, N2Aにおける溶存態および懸濁態LASの液体クロマトグラム。
1988年4月23日の試料。

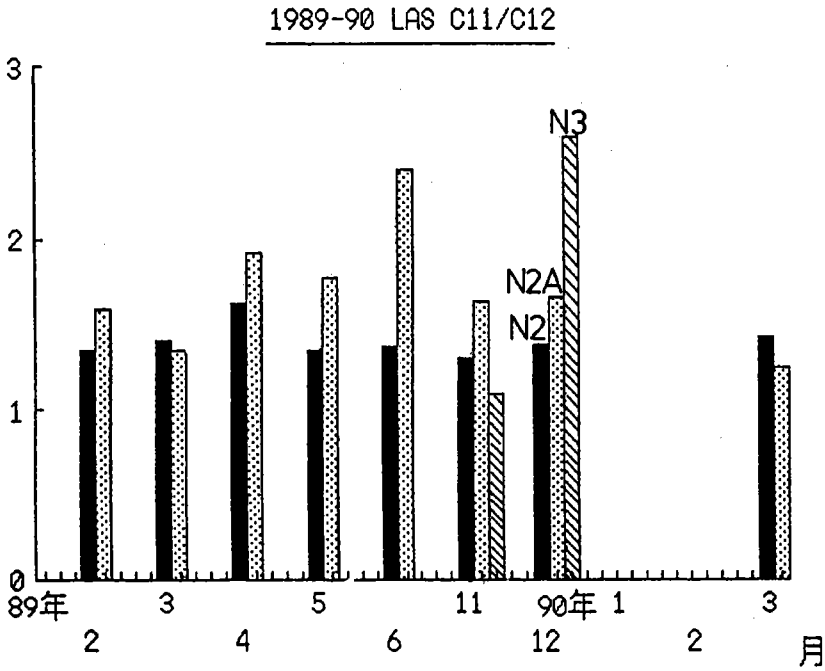


図. 1 1 野川(1989~1990年)のN2、N2A、N3における溶存態LAS濃度の同族体組成(C₁₁/C₁₂比)の季節変化。
塗りつぶし:N2、斑点:N2A、斜線:N3

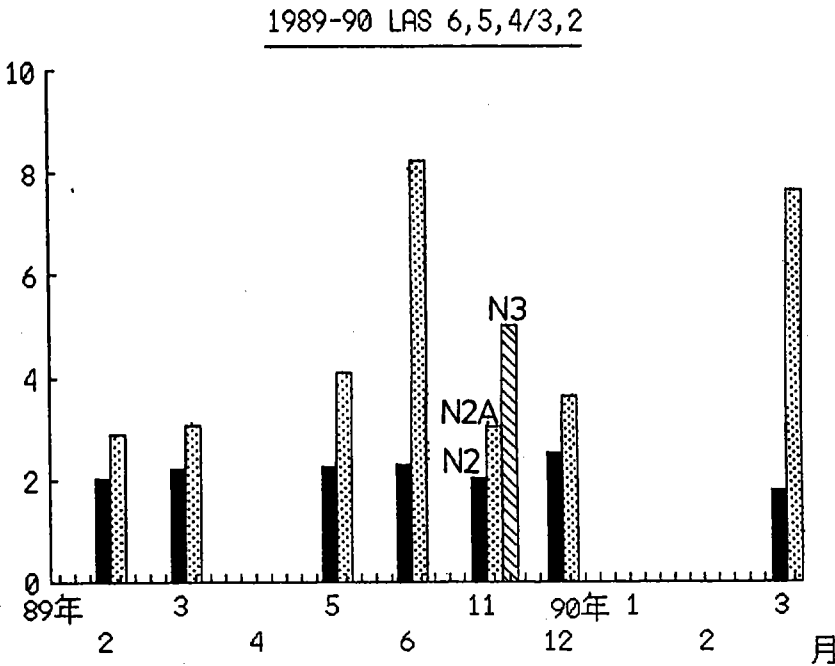
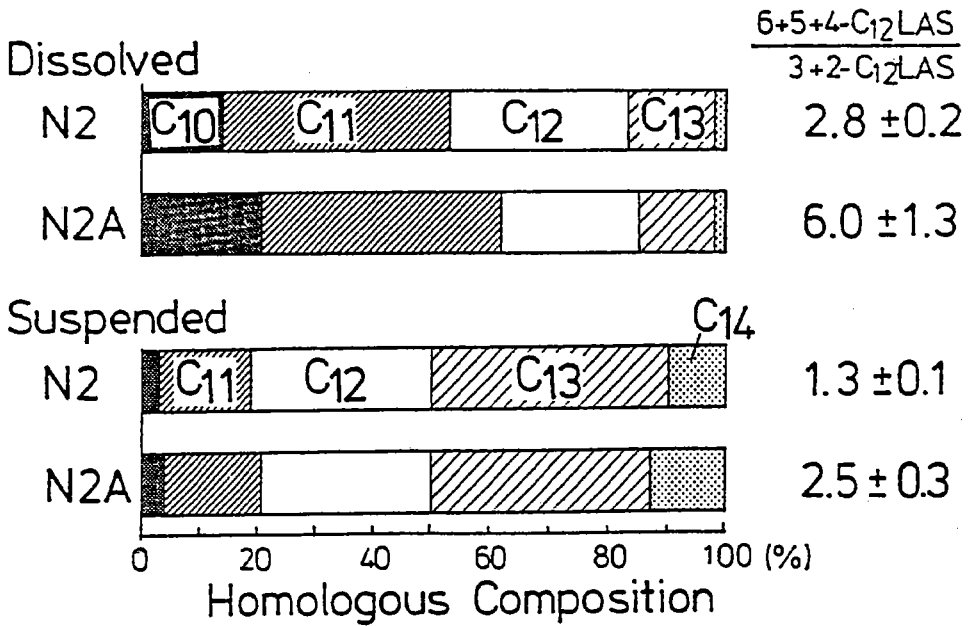
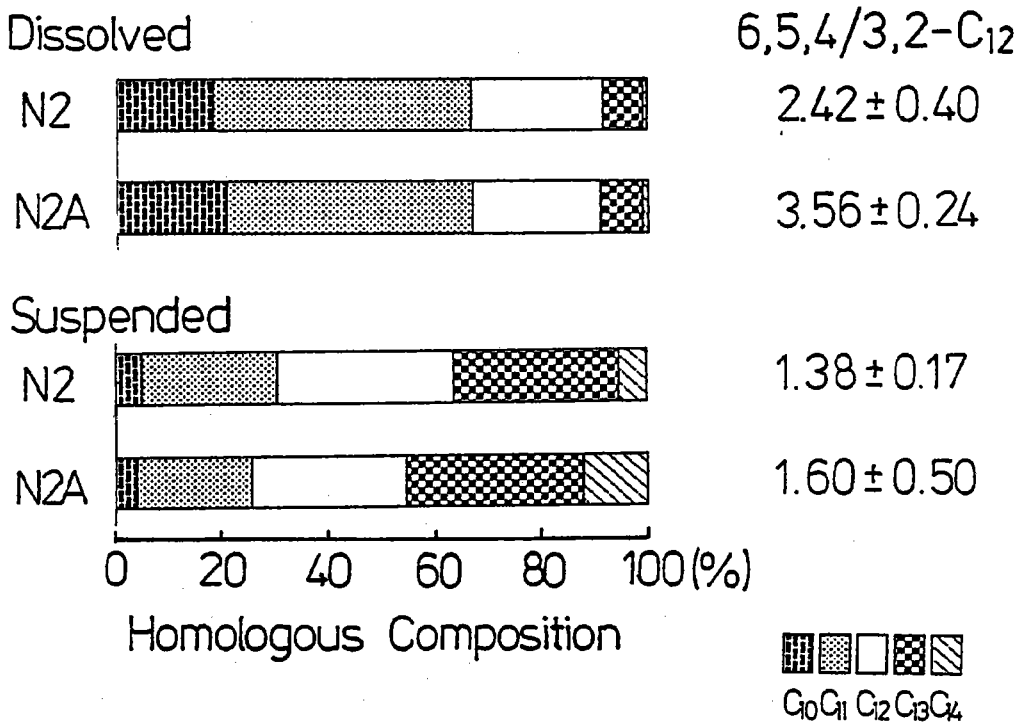


図. 1 2 野川(1989~1990年)のN2、N2A、N3における溶存態LAS通過量の異性体組成(6,5,4/3,2比)季節変化。
塗りつぶし:N2、斑点:N2A、斜線:N3

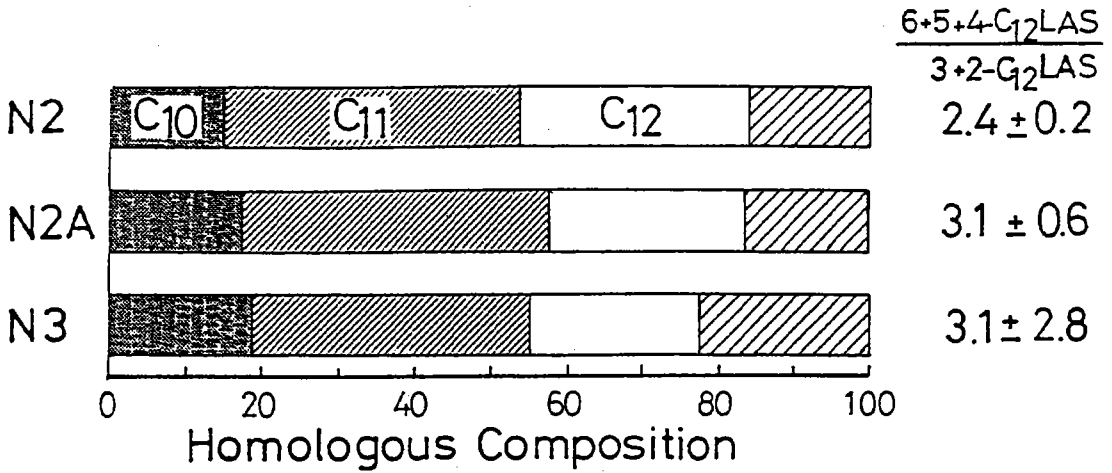
a: 1988年4月23~24日



b: 1988年8月25日



c: 1989年1月26日



d: 1990年2月23日

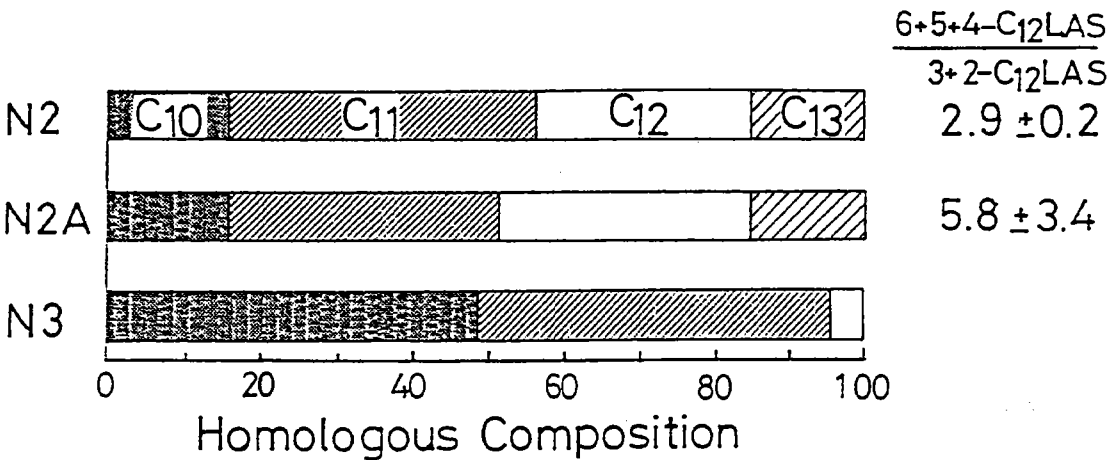


図. 1 3 野川 N2, N2A, N3における連続観測時のLAS組成のまとめ
(平均値)。

いことを示唆している。2)この区間はコンクリート河床であり、コンクリートは無機物でありLASは吸着しにくく、吸着能の大きい有機物は付着物である。3)付着物の現存量は流速の大きい梅雨から夏にかけて少なく、流速が少ない冬季から春にかけて大きい。この季節変化の傾向は除去の季節変化と一致する。以上の理由からN2からN2A間でのLASの除去に付着物が寄与していると考えられた。この考えは付着物を用いた微生物分解実験によって支持された。

図.14に付着物を使ったLASの微生物分解実験の結果を示す。図から明らかのように、河川水だけの系に比べて、付着物を加えた系では溶存相からLASが急速に減少した。LASが半減するのに河川水だけの系では40時間程度要したのに対して、付着物を加えた系では10時間でLASが半減した。河床の付着物が水中のLASの除去にとって重要な役割を果たしていることが確認された。この実験における水中からのLASの減少は、付着物にLASが吸着されたことだけに因るとも考えられる。しかし、実験の開始時に付着物中のLASは418 μ gであったが、40時間後(この時点で水中のLASは97%減少している)には、119 μ gに減少しており、付着物も含めた系全体からLASが除去されていることが明らかになった(表.3)。この分解実験の結果から、付着物は高いLAS分解能力を持っていることが明らかになった。このことは、N2→N2A間でのLASの除去に対して付着物が寄与しており、さらに、それが単なる吸着ではなく付着物表面あるいは付着物内の微生物によるLASの分解による事を示している。

N2、N2A間でLASの微生物分解が進行しているという考えは、アルキルベンゼンの観測の結果からも支持された。アルキルベンゼンは最近発見された環境汚染物質である(Ishiwatari et.al 1983, Eganhouse et al. 1983)。この物質はLASの合成の原料であり、アルキルベンゼンをスルホン化してLASを合成するがこのスルホン化が100%進まず、未反応のアルキルベンゼンが洗剤中に混入している。これが洗剤の使用とともに水環境へ放出される事が明らかにされてきた(Takada and Ishiwatari 1987, Eganhouse et al. 1983)。アルキルベンゼンの異性体組成も微生物分解により変化することが明らかにされている(Bayona et al. 1986, Takada and Ishiwatari 1990)。しかし、LASと異なりアルキルベンゼンの異性体組成は吸脱着により変化せず、微生物分解のみにより変化する。そこで、N2、N2Aにおけるアルキルベンゼンの組成の比較を行なった(分析法の詳細

表. 3 付着物を用いた分解実験におけるLASの収支。

	付着物有り			付着物なし
	溶存	付着物	合計	溶存
開始	2390 μg (100%)	418 μg (100%)	2808 μg (100%)	2516 μg (100%)
35時間	84 μg (3%)	119 μg (28%)	203 μg (7%)	1650 μg (66%)
79時間	-	-	-	167 μg (7%)

*)系内のLASの絶対量

表. 4 連続観測におけるLASの収支。

観測日		平均水温 ($^{\circ}\text{C}$)	平均流速 (cm/s)	流量 ($10^3\text{m}^3/\text{day}$)	溶存態LAS収支		
					通過量 (g/day)	除去量 (g/day)	除去率 (%)
4/23/88	N2	14.6	23	2.79	1340		
	N2A	14.3	24	4.05	384	960	70
	N3	15.5	3	0.59	54	330	86
8/25/88	N2	18.5	90	28.3	1190		
	N2A	17.9	90	29.8	1020	170	14
12/6/89	N2	13.7	58	13.4	1930		
	N2A	13.4	59	16.3	1320	610	32
	N3	13.4	13	13.6	390	930	70
2/23/90	N2	12.4	31	2.68	1014		
	N2A	11.9	9	1.30	28	990	98
	N3	11.9	9	1.64	10	18	64

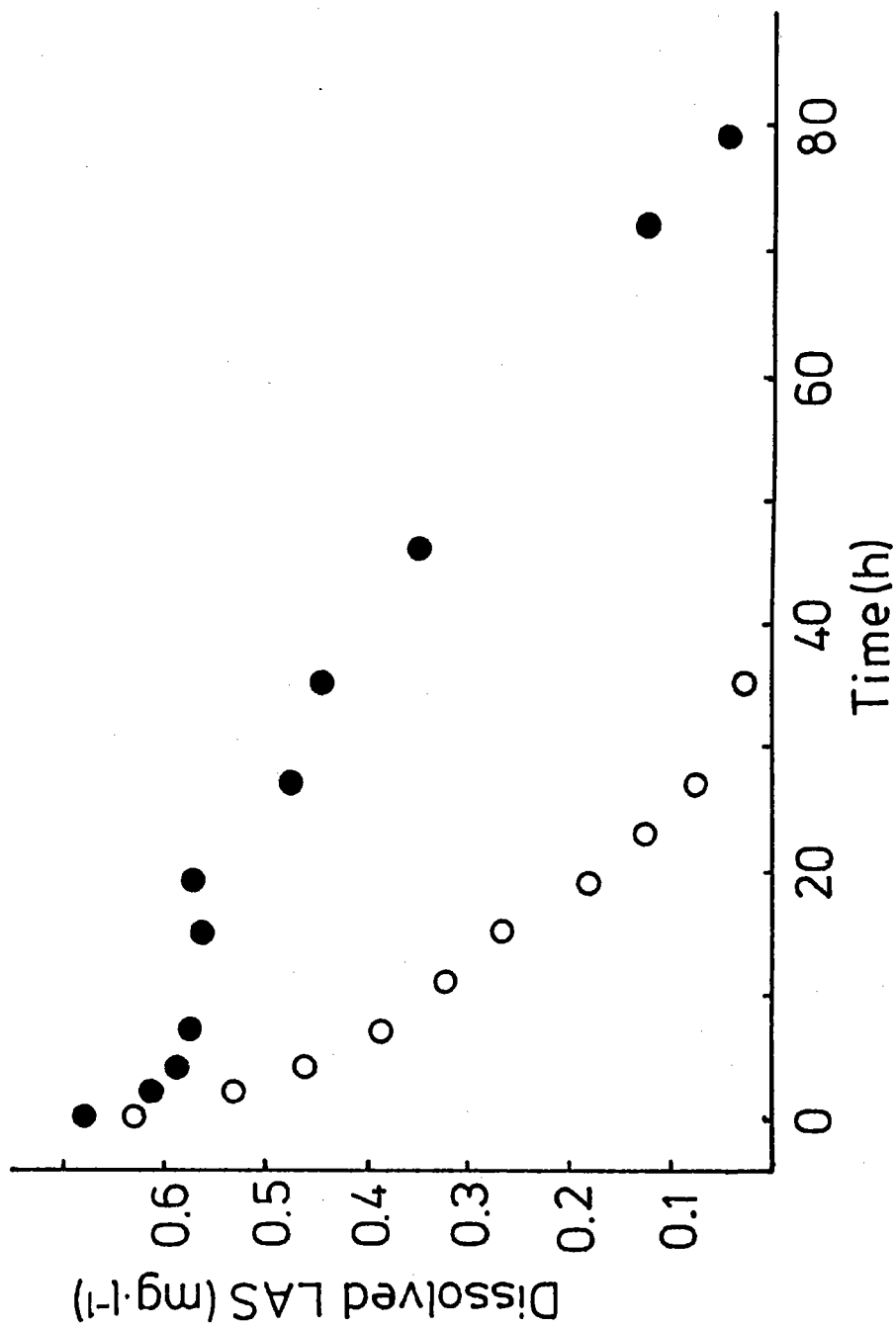


図. 1.4 分解実験における溶存態LAS濃度の時間変化。

Open circle: 付着物有り、closed circle: 付着物なし

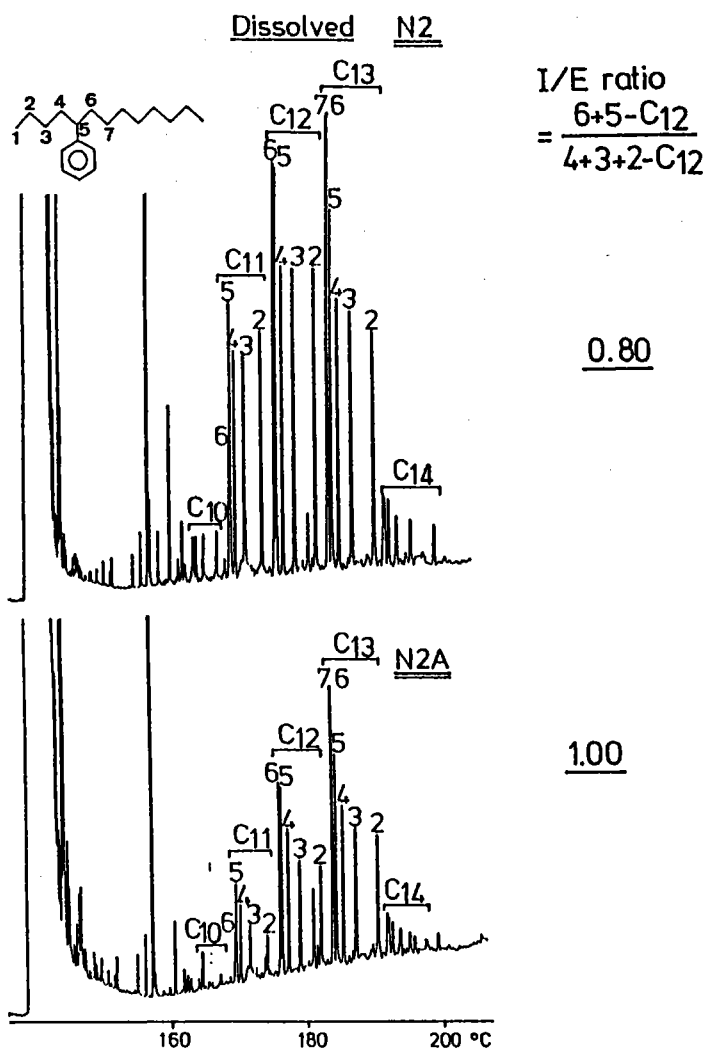


図. 1 5 野川(N2, N2A)における懸濁態アルキルベンゼンのキャピラリーガスクロマトグラムとI/E ratio

1988年4月23日～24日の連続観測の試料、I/E ratioは12試料の平均値と標準偏差で示してある。

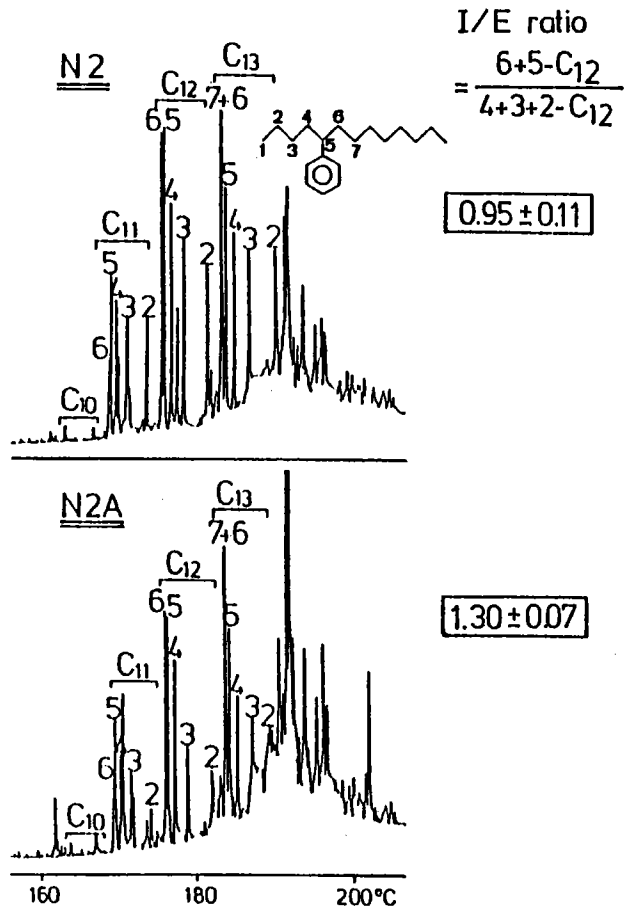


図. 1 6 野川(N2,N2A)における溶存態アルキルベンゼンのキャピラリーガスクロマトグラムとI/E ratio.

1988年4月23日～24日の連続観測の試料、I/E ratioはN2,N2A各々、23日10時、11時の試料についての値。

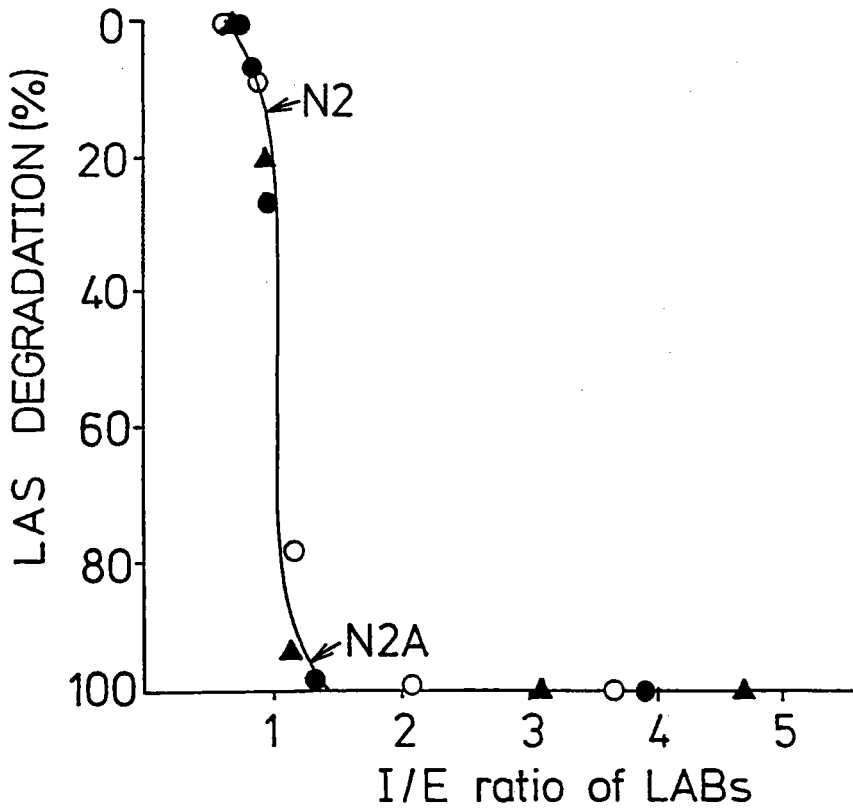


図. 1.7 下水を使った分解実験におけるアルキルベンゼンのI/E ratioとLASの分解度の関係。

実験条件の詳細はTakada and Ishiwatari (1990)参照

はTakada and Ishiwatari 1986, 1987に記してある)。図.15、16に河川水中のアルキルベンゼンのキャピラリーガスクロマトグラムを示す。懸濁態においても、溶存態においても、N2に比べN2Aのアルキルベンゼンはアルキル鎖のより端にベンゼン環が置換した異性体が相対的に減少していた。これはこの区間でアルキルベンゼンが微生物分解を受けていることを示している。アルキルベンゼンの異性体組成はI/E ratio (C₁₂の同族体についてアルキル炭素鎖の4,3,2の位置にベンゼン環が置換した異性体の和に対する6,5,1の位置に置換した異性体の和の比率)で表わされ、I/E ratioの増加は分解の進行を意味する。野川河川水中でのI/E ratioはN2で0.95、N2Aで1.30であり、この区間で分解が進行していることを示している。さらに、下水を用いた分解実験の結果(Takada and Ishiwatari 1990)からはアルキルベンゼンの異性体組成がこの程度変化するとき(I/E ratio:0.95→1.30)、80%以上のLASが分解されることが明らかにされている(図.17)。このことは、N2からN2Aの間でLASを80%以上除去する微生物の活動が起こっていることを意味している。このように、アルキルベンゼンの観測結果からもこの区間でLASは単なる吸着ではなく微生物分解により除去されていることが示唆された。

図.14に示したように付着物を用いた分解実験は水温10度で行なったにもかかわらずLASは10時間程度で半減した。また、現場においても1、2月の冬季(水温10℃以下)にもLASは他の季節と同じかあるいは速い速度で除去されている(図.9)。このような低温でのLASの分解はこれまでの報告とは異なる。菊地ら(1985)は河川水を用いたLASの分解実験を5,10,20,25℃で行いLASの微生物分解は10℃以下では進行しないという結果を得ている。また、吉村ら(1984)も10℃以下ではLASの分解は20日以上経過しても起こらないと報告している。しかし、彼らは一旦20℃で1週間前培養した河川水の場合はそれを10℃に下げて分解実験を行なうと10日で80%のLASが分解され、LAS資化性菌が順化されていれば低温でもLASの微生物分解は進行すると報告している。付着物を使った分解実験においても野川においても低温でLASが分解された現象は、このLAS資化性菌の順化で説明できる可能性がある。すなわち、野川には一年を通してLASが流れているために河床の付着物中にはLASを分解する能力を持った細菌が順化されていて、いつでもLASを分解できる態勢ができて

いるために、現場で水温が低下した冬季にもLASは分解されるし、また付着物を使った室内実験において低温でもLASが分解されたものと考えられる。

4-4. 付着物によるLASの除去能の定量的評価

図.18, 19, 20, 21に1988年4月、8月, 1989年12月, 1990年2月の連続観測結果を示す。N2のLAS濃度は時間変化が大きかった。N2Aとの間での除去を定量的に考える場合には各々の地点での一定の時間帯の通過量で比較する必要があることがわかる。表.4に各連続観測における通過量を示す。一日あたりの除去量に換算すると、夏季(89年8月)には除去量は200gと小さいが冬季と春季には除去量は600g~1000gと大きい。この違いは前述のように付着物の現存量の季節変化—夏季に少なく春・冬季に多い—と、夏季に流速が速いために河川水と付着物の接触時間が短いためであると考えられる。

流下にとまなうLASの除去の定量的な観測としては、Inaba et al.(1988)が茨城県の湿地帯(面積: 474 m²; 水深: 10 cm程度; 水の滞留時間: 5時間~1日程度)においてLASの除去を1年間にわたり毎月測定した例がある。彼らは1)LASの除去は冬季には一日あたり30g程度、夏季には90g程度である
2)LASの除去能は底泥への吸着と生分解の2つの作用が関与し、水温が高いと微生物分解能が高く、気温が7℃以下になると微生物分解は作用せず底泥への吸着のみが作用する、と報告している。この報告と今回野川の付着物で得られた結果を比較する。野川のN2→N2Aは流下距離約2km、流下時間2~3時間程度で、一日あたり1000gのLASが除去された。N2~N2Aは川幅1.2~1.5mなので面積は約3000m²であるから、面積あたりでのLASの除去量は0.3g/m²/dayと計算される。Inaba et al.(1988)の湿地の場合は除去量は0.2g/m²/dayであり、野川における値はこれとほぼ同程度であるといえる。しかし、除去能の内容は野川と湿地では異なる。野川におけるLASの除去量は水温の低い冬季にも高く、逆に水温の高い夏季に浄化能は低い。この違いは湿地の底が泥質であることと、野川の河床が付着物でおおわれる事の違いが反映されていると思われる。Inaba et al.(1988)の湿地の底泥は吸着の場として作用し分解の場としては働かず、分解は水中のみで起こり水温のみに依存しており、それに対して、野川ではLASの分解に付着物が寄与しており、その分解の活性は水温が低下しても下がらないためと考えられる。

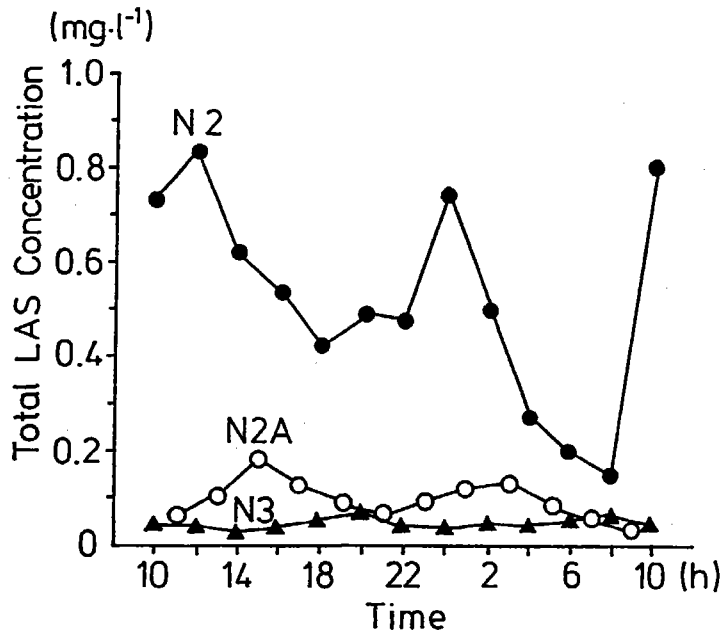


図. 1 8 1988年4月23~24日の連続観測における全量（溶存態+懸濁態）LAS濃度の時間変化。

closed circle:N2, open circle:N2A, closed triangle:N3

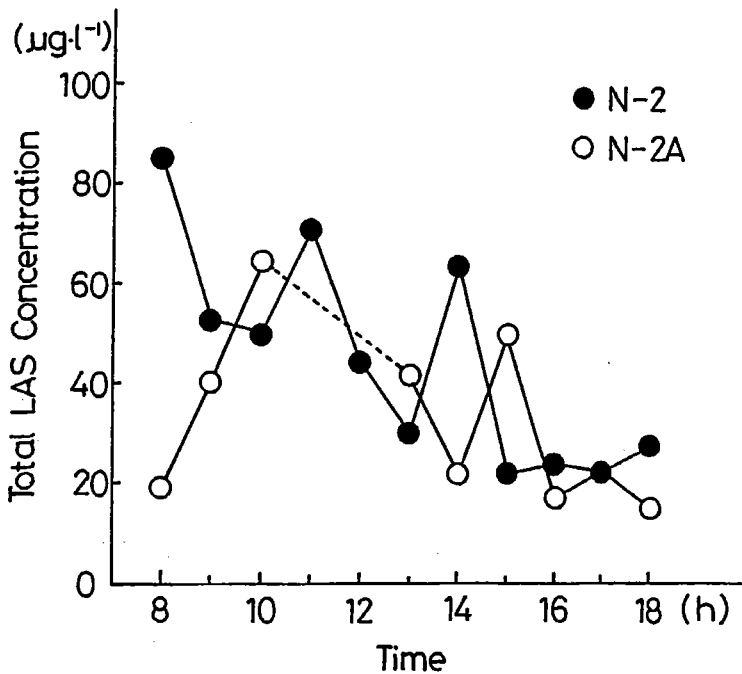


図. 1 9 1988年8月25日の連続観測における全量（溶存態+懸濁態）LAS濃度の時間変化。

closed circle:N2, open circle:N2A

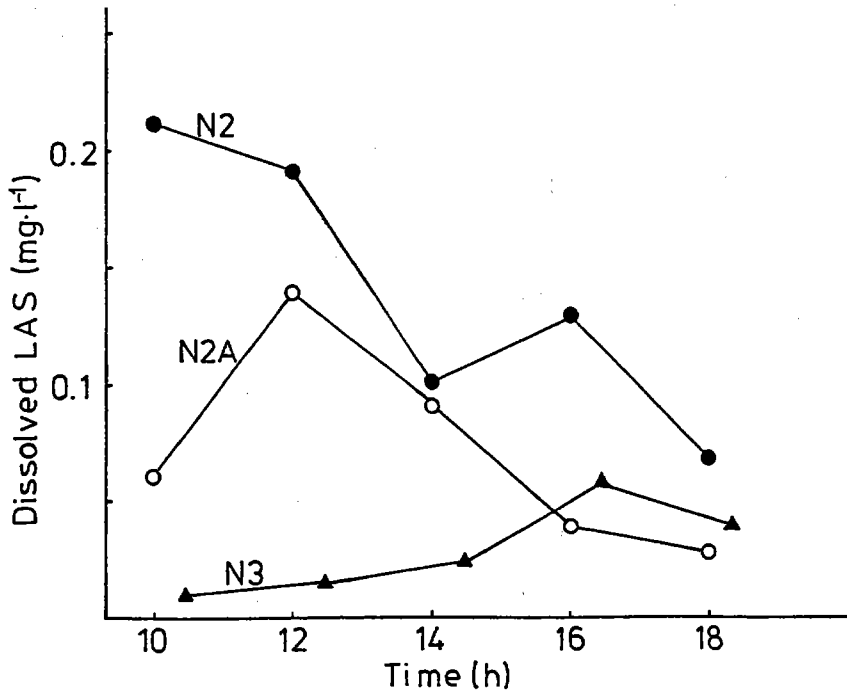


図. 2 0 1989年12月6日の連続観測における溶存態LAS濃度の時間変化。
closed circle:N2, open circle:N2A, closed triangle:N3

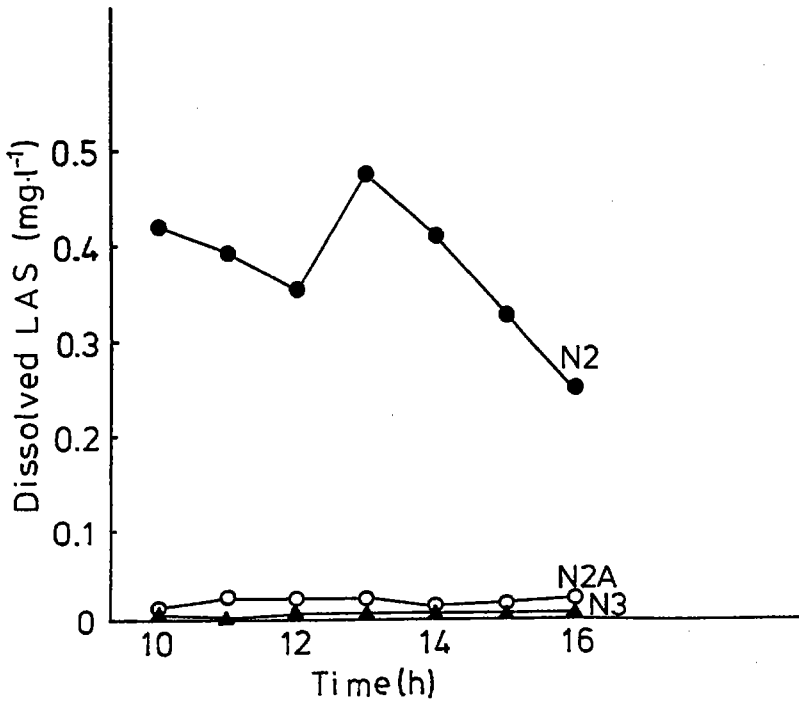


図. 2 1 1990年2月23日の連続観測における溶存態LAS濃度の時間変化。
closed circle:N2, open circle:N2A, closed triangle:N3

野川においても夏には水温が上がるので分解活性は高まると予想されるが、梅雨と夏季には水量が増し流速が早くなり付着物が流されてしまった事と流速が速いために残っていた付着物と水中のLASの接触時間が短いためにLASの除去が小さかったものと推論される。

4-5. 自然河床部分とコンクリート河床部分の比較

前節で述べたように、コンクリート河床のN2～N2AにおけるLASの除去は冬から春に大きく、夏から秋に小さい傾向があった。一方、自然河床のN2A→N3における除去は、N2→N2Aの除去が小さかった11、12月に大きかった(図.9)。また、87年のN2からN3への除去が一年を通して安定して行なわれていること(図.4)を考えると、N2からN2Aへの除去が低下する夏季から秋にかけてはN2AからN3で除去が行なわれているものと思われる。この理由として、N2AからN3の区間は川幅が広くなり、河床も自然河床になりなめらかでなくなるために、コンクリートに比べ河床の付着物が流されにくく安定して存在することが考えられる。

5. 結論

①野川のLAS濃度は、上流部(国分寺市)で1ppm前後であり、N3、N4へと急減し、N4では検出限界(0.02ppm)以下となった。N6'、N6では再びLAS濃度は1ppm程度に増加した。この増加は世田谷区の下水道普及率が低いためと考えられる。

②N2からN3への3.5kmの流下に伴い80%以上のLASの除去が年間を通して起こっている事が明らかになった。

③N2からN2Aのコンクリート河床の部分でのLASの除去には、河床の付着物が寄与していることが明らかになった。そしてこの除去は付着物による生分解であろうと推定された。これまで、河川水中の人工有機物の除去に付着物による分解が寄与しているという報告は見あたらず、人工有機物の環境中での挙動を考

える上で、河床の付着物による除去を一つの素過程として扱う必要があることが示された。

④コンクリート河床部分での面積あたりでのLASの除去量は冬から春にかけて $0.3\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ と計算された。これは 湿地帯における除去量と同程度であった。湿地帯と異なり冬季に除去能は低下せず、夏季に低下した。夏季の低下は流速の増加とそれによる付着物の流失の結果であると考えられる。コンクリート河床部でLASを安定して除去するためには除去能力のある付着物を常時存在させられるような河床の構造が望ましい（例えば、川幅を広くする、河床に凹凸を付ける、構造物を設置する等）。

6. 研究成果の意義と今後の課題

本研究の結果、付着物がLASの除去に対して有効であることが明らかになった。これまで、bulkでとらえた有機物の除去に対しての付着物の有効性については多くの報告例があるが、人工有機物に対する除去能力はこれまで知られていなかった。このような付着物の付着したコンクリート水路は日本中いたるところに存在すると考えられるので、今後、人工有機物の挙動を考える上で付着物による除去を一つの素過程として取り上げる必要があるだろう。

今後行なわれるべき研究として以下の項目が挙げられる。

1) 付着物の人工有機物の自浄能力の一般性の検討

①地域的な一般性

都市にはN2~N2A間のようなコンクリート3面張りの河川（むしろ下水路と呼ばれているのかも知れない）が多数存在する。そこでも同じようにLASが除去されるのか？また、暗渠化した下水路や下水管の中のように付着藻類のいないコンクリート水路では同じような除去があるのだろうか？様々なフィールドでの観測と室内実験を組み合わせ水温、照度、付着物の量・組成など付着物による除去を

支配する因子を明らかにし、定量化する事が重要であろう。

本研究ではコンクリート河床の付着物に力点をおいたため自然河床における除去能について十分な検討が行えなかった。本文で言及したように、もし浅い自然河床を持つ河川が年間を通じて高い除去能を有するならば、夏季から秋季に除去能の低下する現在のコンクリート河床よりも自然河床が望ましいと言うような提言が行えるのではないだろうか？

②他の化合物への拡張

本研究では、LASは常時河川を流れているのでその付着物はLAS分解菌が順化されているという仮説を提示した。もしこの仮説が正しければ、農業などの一時的に流れてくるような人工有機物に対しては付着物は除去能を持たないし、リゾート地のようにある季節だけ集中してLASが流れる場合にはいくら付着物があってもLASは除去されない可能性がある。

2) 河川の自浄作用における付着物の役割の総合評価

LASのように外来性の有機物の除去という点では付着物が有効であるということが明らかになった。また、河川の流速が速くなると付着物は剥離してしまい、除去能力は低下することが示された。付着物による除去を有効に行なわせるには、河床の構造を付着物が剥離し難いような形状にすることが必要だと考えられる。但し、総合的な自浄能力という点では、付着物の剥離や藻類からの排出物質などの内部生産物質による自濁作用についても考慮し評価する必要がある。

第3章. 多摩川河口域におけるLASの除去

1. 緒言

陸から海洋への汚染物質の負荷を見積るためには河口域における汚染物質の挙動（除去）を明らかにすることが必要である。これまで、河口域における物質の挙動の研究は、重金属（Li and Chan 1979, Maeda and Window 1982など）、栄養塩類（Fisher et al. 1988, Boyle et al. 1974、鎌谷・前田1989など）については多くの研究例がある。しかし、人工有機化合物についての研究例は少ない。

人工有機物の河川から河口域への輸送に関するこれまでの研究（石渡ら1986）から、疎水性の物質の場合は懸濁物に吸着して輸送され、大部分が降雨時の流量増加時に運ばれ、一方親水性の物質の場合には非降雨時（平水時）の輸送量が大きいが明らかにされてきている。河口域における流量増加時の観測は膨大な労力を必要とするため本研究では取り上げず、平水時の観測に的を絞り、化合物として親水性で平水時の輸送の寄与大きいLASを扱った。

河口域におけるLASの除去過程に関する研究は少ない。多摩川河口域のLASについてはHon-nami and Hanya (1980), Kikuchi et al. (1987)等の報告例があるが、それらは、河口の水中のLASの濃度の分布を報告したのみで、試料数の少なさもあり、河口域におけるLASの動きには迫ることができなかった。堆積物の側ではTakada et al. (1990)が河口域で堆積物中のLAS濃度が上流から東京湾へと急減することを明らかにしているが、水中でLASがどのような挙動を取るのかは明らかにされていない。

本研究では多摩川の河口域における水中のLASの分布を明らかにし、以下の疑問に答えることを目的とした。

・多摩川の河口域においてLASは保存的に挙動するのか？ 除去されるのか？

・除去があるとすれば、

それは何によるのか？

その程度はどれ位なのか？

季節変化はあるのか？

さらに、陸から海洋への汚染物質の負荷を推定するための方法論の検討を行な

った。

2. 試料及び方法

2-1. 現場観測

図. 2 2 試料採取地点を示す。多摩川大橋から川崎フェリー埠頭沖の間に7つの測点を設定してモーターボートを用いて表層水を採取した。試料の採取は、1988年6月、11月、1989年5月、8月、11月、1990年2月の計6回行なった。1990年2月には採取地点を10地点増やして17地点の詳細な調査を行なった。水試料の採取と現場での処理方法はII章の野川の場合と同様である。また、1988年11月には堆積物試料をEkman採泥器を用いて採取した。採取した堆積物試料はポリの密閉容器に保存し氷冷下研究室へ持ち帰り、凍結乾燥した。

2-2. 分解実験

1989年3月28日にSt.1(多摩川大橋)の河川水を採取後ただちに(2時間以内)研究室へ持ち帰り、分解実験に供した。試水10Lをろ過せずに10Lのガラス製試薬瓶に入れ、大型振盪機で振盪させながら培養した。エアポンプを用いて好氣的に保った。また、大型振盪機ごと恒温槽に入れて水温を20℃に保った。そこから経時的(4~8時間おき)に試水(200ml)を採り、ガラス繊維濾紙でろ過し、LASの分析を行なった。

2-3. 混合実験

淡水と海水との混合時にLASがFlocculationに因り溶存相から除去されるかどうかを、混合実験により検討した。淡水として多摩川丸子橋で採取した河川水、海水として東京湾の海水(東京都環境保全局の試料採取地点st.35の表層水; 一年間20℃で保存しておいた; 塩分: 31%; 実験前にGF/Cでろ過)を用いた。

0, 5, 10, 15, 20, 25, 31%になるように2液を混合し、その混合液900mlを1000mlの3角フラスコに入れ室温(約12.5℃)で2時間振盪、ガラス繊維濾紙で濾過し、溶存相・懸濁相のLASの分析を行なった。

2-4. 分析法

① 溶存態試料

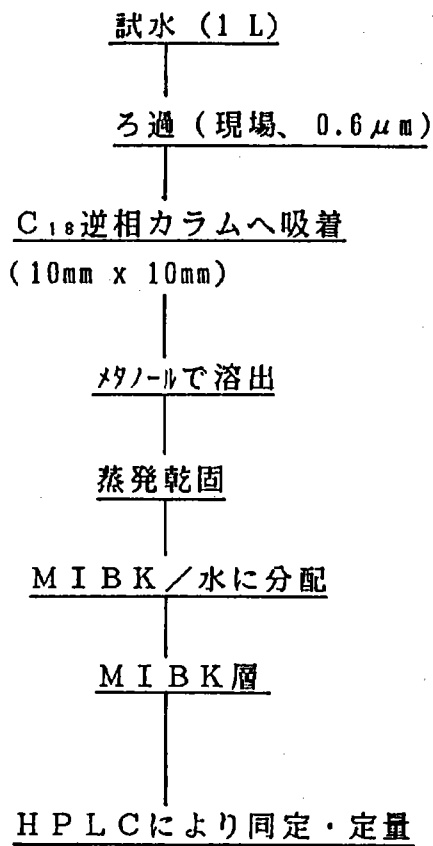
分析手順を図.23に示す。ODSのミニカラム(10mmφ x 10mm; Waters 社製; 商品名セップパックC₁₈)を使ってLASを濃縮した。ガラス製のリザーバー(容量1000ml)の先に予めメタノール10mlと蒸留水10mlを通し洗浄したミニカラムを装着し、そこへ中和した試水400~1000mlを入れた。リザーバーの上部に窒素で圧力をかけ、試水を吸着カラムに20ml/minの流速で押し通し、LASをミニカラムに吸着させた。吸着させたLASは10mlのメタノールでカラムから流出させた。メタノール抽出液をロータリーエバポレーターで蒸発乾固し、残査を4 mlのメチルイソブチレート(MIBK)に溶解させ、10mlの共栓付き遠沈管に移した。そこへ1%塩化ナトリウム水溶液1 mlと2%水酸化ナトリウム1滴加え、栓をして1分間攪拌した。それを遠心分離し(500rpm x 10 min)上層のMIBKを20mlのアンプルに移した。もとの試験管には再びMIBK2mlを加え同様に振盪・遠心分離し、これもアンプルに加えた。アンプル中のMIBKを真空デシケータに入れて蒸発乾固し、100ppmSDS溶液を適量(500 μl ~ 20 ml)加えてLASを溶解させ、そこから200 μlを液体クロマトグラフへ注入した。HPLCの条件は第2章で示した方法と同様である。

操作の再現性は多摩川大橋で採取した試水(90年2月採取)を3連で分析し確認した。LAS濃度の変動係数は2.4%であった。回収率はろ過した海水試料にC₁₂LAS 5 μg添加し分析し、求めた。回収率は88.7%(n=2)であった。

② 懸濁態および堆積物

凍結乾燥した試料をベンゼン/メタノール(6:4)を用いてソックスレー抽出した。抽出物を蒸発乾固後、残査をエタノール0.5mlに溶かし陽イオン交換樹脂カラム(10mmφ x 50mm)に添加した。続いてエタノール10mlにてLASを100mlのなす型フラスコに流出させた(流速:0.3ml/l)。流出液を蒸発乾固後、残査を蒸留水とクロロホルムに溶解・分配し、水層を取り蒸発乾固した。残査を4 mlのMIBKに溶解させ、10mlの共栓付き遠沈管に移した。後は、溶存態と同様に分析した。

操作の再現性はSt.5で採取した堆積物を4連で分析し確認した。LAS濃度の変動係数は9.8%であった。回収率は同じ堆積物からの抽出物にC₁₂LAS 2 μ



HPLCの条件

カラム：日立ゲル 3053 C₁₈ ODS 4.6 x 150 mm

溶離液：0.1M NaClO₄-CH₃CN/H₂O(45:55) 1ml/min.

検出：蛍光；励起波長：225 nm；蛍光波長：295 nm

図. 23 河口域の水中のLASの分析方法の概略

g添加し分析し、無添加の試料との差から計算した。回収率は80.5% (n=3)であった。

3. 結果および考察

3-1. 河口域におけるLAS濃度の分布の概要

図.24に、溶存態LAS濃度の縦断変化をまとめて示す。6回のいずれの観測においてもLAS濃度は、上流のSt.1の数十~数百 $\mu\text{g/l}$ から海側のSt.7の数 $\mu\text{g/l}$ へと急激に減少した。多摩川の河口域ではHon-nami and Hanya(1980a), Kikuchi et al.(1986)の報告例があるが、それらの報告値は本研究で得た濃度の範囲内であった。しかし、それらの報告例は試料数も限られており上流から下流への明確な減少傾向を示せなかった。

88年の11月の試料で測定した懸濁態のLASはSt1~St.7までの4地点において全量(溶存態+懸濁態)の2%以下で、水中のLASはほとんどが溶存態として存在していた(表.5)。

3-2. 河口域におけるLASの非保存的挙動

図.24に示したLAS濃度の上流から東京湾への急激な減少が単なる海水による希釈によるものなのか、あるいは水中からのLASの除去によるものなのかを検討するために、Mixing diagramを使って考察を行なった。

88年6月の観測におけるLAS濃度を塩分に対してプロットしてみた(図.25)。実際に観測されたLAS濃度は理論混合直線を下回り、LASが河口域で水中から除去されていることが示された。また、観測されたLAS濃度はこのようになめらかな下に凸の曲線で近似でき、LASの除去が河口域全体で起こっていることが示唆された。図.26に6回の観測におけるMixing diagramをまとめて示す。いずれの観測においても、観測されたLAS濃度は理論希釈直線の下に位置し、なめらかな曲線で近似できた。一年を通して多摩川の河口域においてLASが水中から除去されていることが明らかになった。

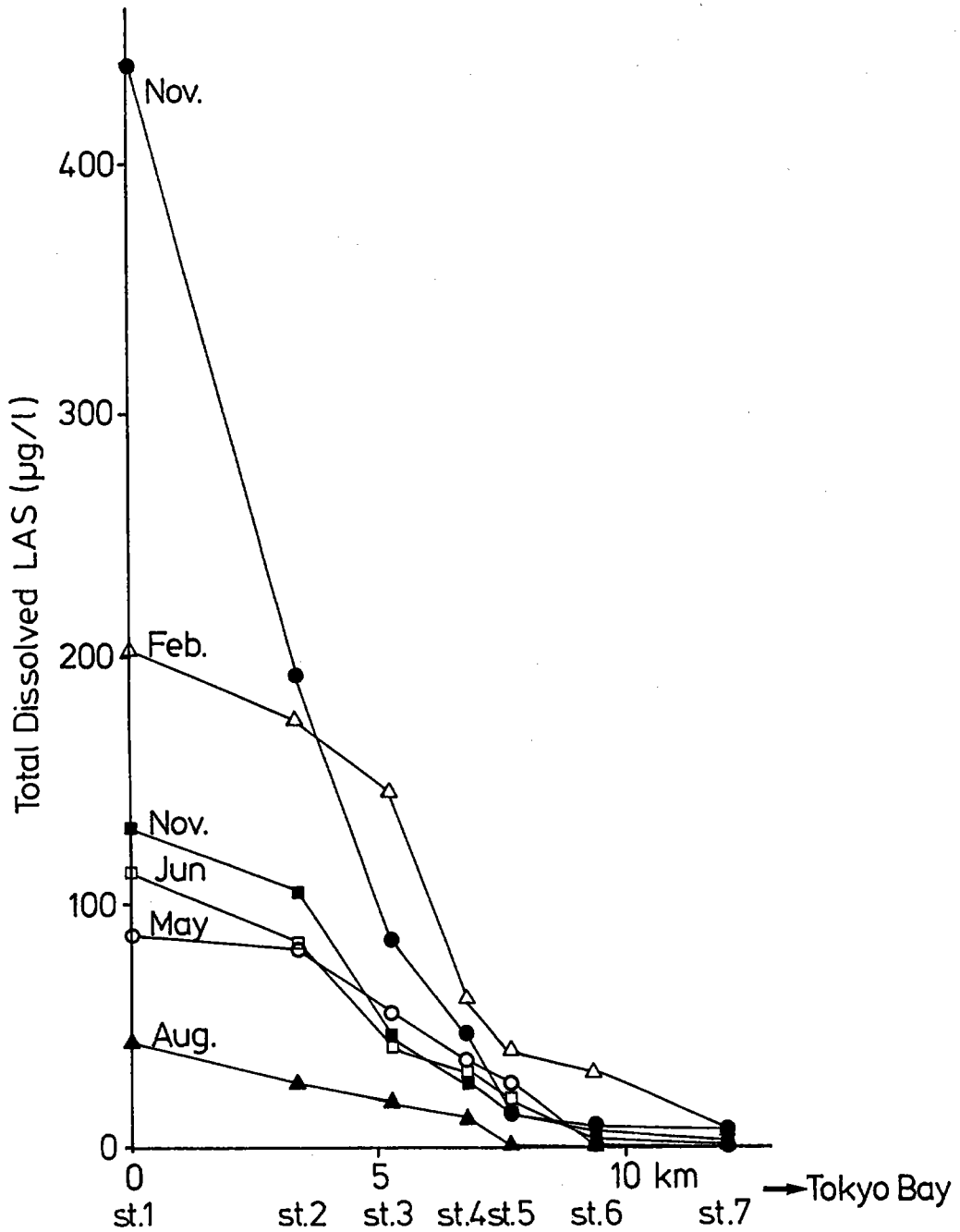


図. 2 4 多摩川河口域における溶存態LAS濃度の縦断変化

open square:6/9/88/, closed circle:11/21/88, open circle:5/17/89,

closed triangle:8/25/89, closed square:11/21/89,

open triangle:2/7/1990

表. 5 多摩川河口域における溶存態および懸濁態LAS濃度。

	St.1	St.3	St.5	St.7	
Dissolved LAS ($\mu\text{g/l}$)	443.7	86.6	12.9	8.1	
Suspended LAS ($\mu\text{g/l}$)	7.04	0.44	0.05	0.03	
	($\mu\text{g/g}$)	704	44	4	3
Total LAS ($\mu\text{g/l}$)	450.8	87.0	12.9	8.1	
Sus/Total (%)	1.6	0.5	0.4	0.3	
SS (mg/l)	10	10	12.1	8.6	

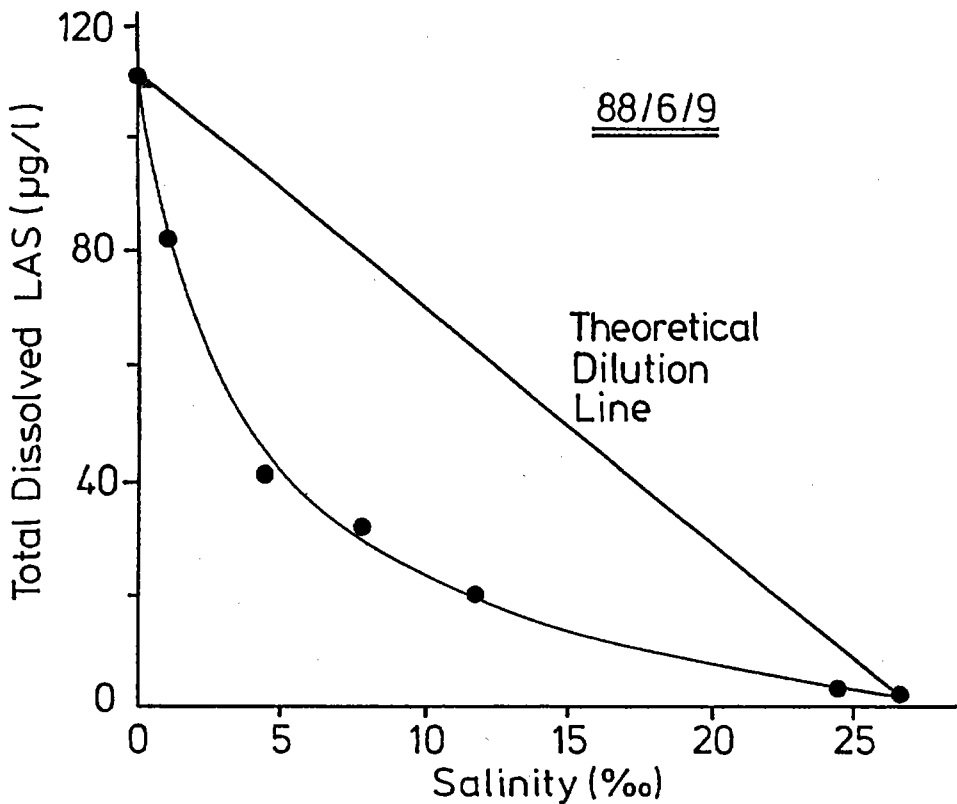


図. 2 5 多摩川河口域における溶存態LAS濃度-塩分ダイアグラム (mixing diagram)。

1988年6月9日の観測。

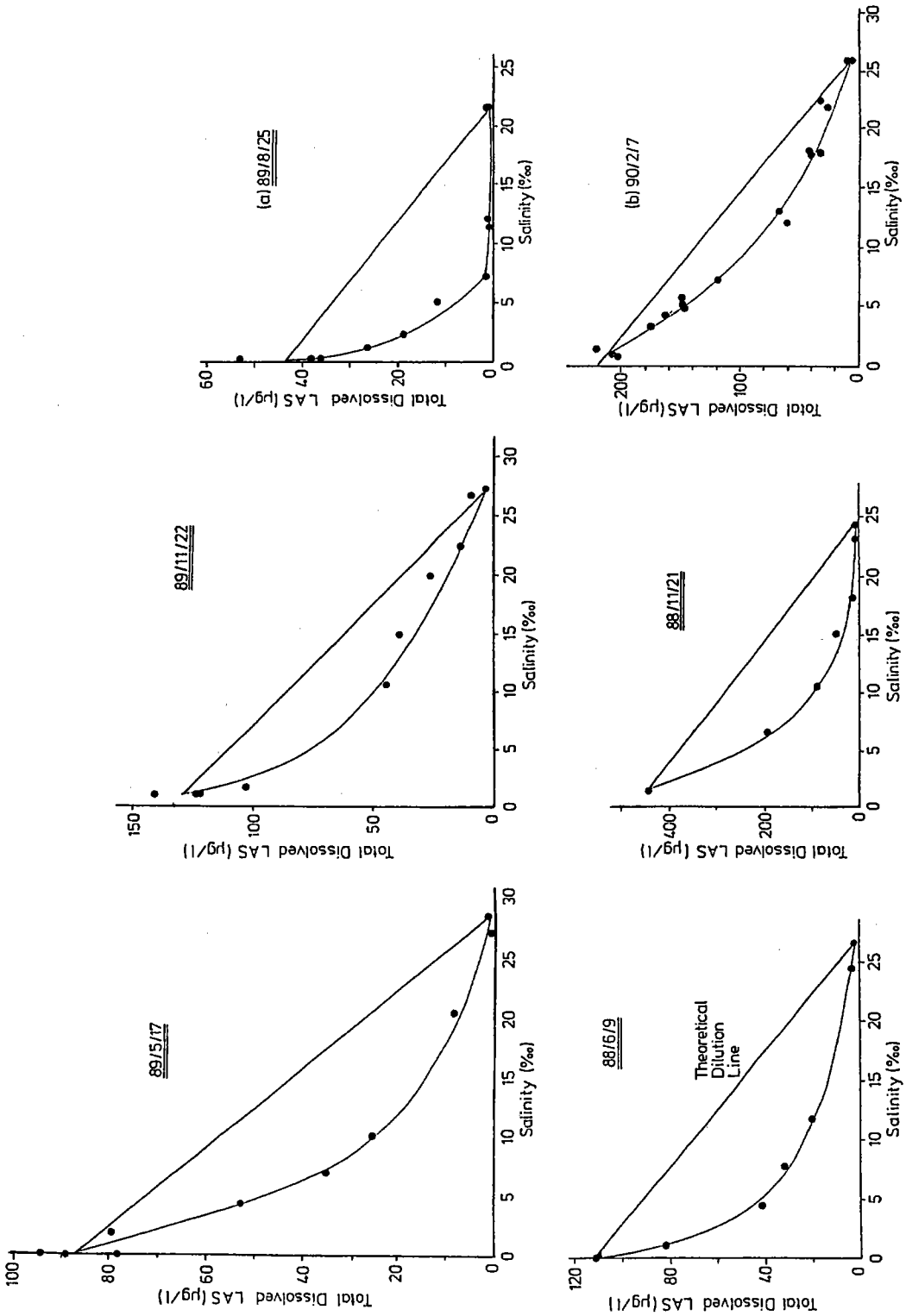


図. 2.6 多摩川河口域における溶存態LAS濃度-塩分ダイアグラム (mixing diagram)。

3-3. 河口域におけるLASの除去の内容

図.27に90年2月の観測時のLASのクロマトグラムを示す。St.1に比べて、東京湾側のSt.7ではアルキル基のより端にベンゼン環が置換した異性体が相対的に減少していた。6,5,4/3,2比は上流から東京湾へと増加していた。また同族体組成を表わす C_{11}/C_{12} 比もわずかではあるが増加の傾向が認められた。6,5,4/3,2比と C_{11}/C_{12} 比の上流から東京湾側への増加傾向は他の観測時にも観測された。ただし、他の季節には外置換異性体の減少が大きくSt.4よりも東京湾側では検出されなくなってしまうために、6,5,4/3,2比の増加傾向は上流部に限って観察された。このような外置換異性体と長鎖同族体の相対的減少は、河口域でのLASの減少が単なる海水による希釈ではなく、微生物分解あるいは吸着/沈降による除去であることを支持する。

図.26に示した6つのMixing diagramにおける、理論混合直線との観測値との差、すなわち除去の程度は、秋季・春季に比べ夏季に大きく、冬季に小さいという傾向が認められた。これは、LASの除去が主に微生物分解によって起こり、水温が高く微生物の活性が高い夏季に大きな除去があるためではないかと考えられた。

河口域における物質の除去過程として、淡水と海水の混合によるイオン強度の変化により溶存物質が粒子化したり、そうして生成した粒子に吸着したりして除去されるなどの過程が報告されている(Olsen et al. 1982, Ogura et al. 1984など)。このFlocculationがLASの除去にも寄与しているのかどうかを検討するために混合実験を行なった。実験の結果を図.28に示す。溶存態LAS濃度は混合に対して保存的であった。このことからFlocculationによるLASの除去の可能性は低いと考えられる。

河口域でLASが物理化学的に除去されるもうひとつの可能性として、現場での一次生産により作られた粒子にLASが吸着し、その粒子が沈降して除去される可能性が考えられる。懸濁態で存在するLASの割合は河口域を通して2%以下であり(TABLE.5)、このように懸濁物への分配が小さい物質が吸着・沈降により数十%以上も除去されるためには、かなり高い生産が起こっていることが必要になる。この可能性について、多摩川の河口域での一次生産量、懸濁態LAS

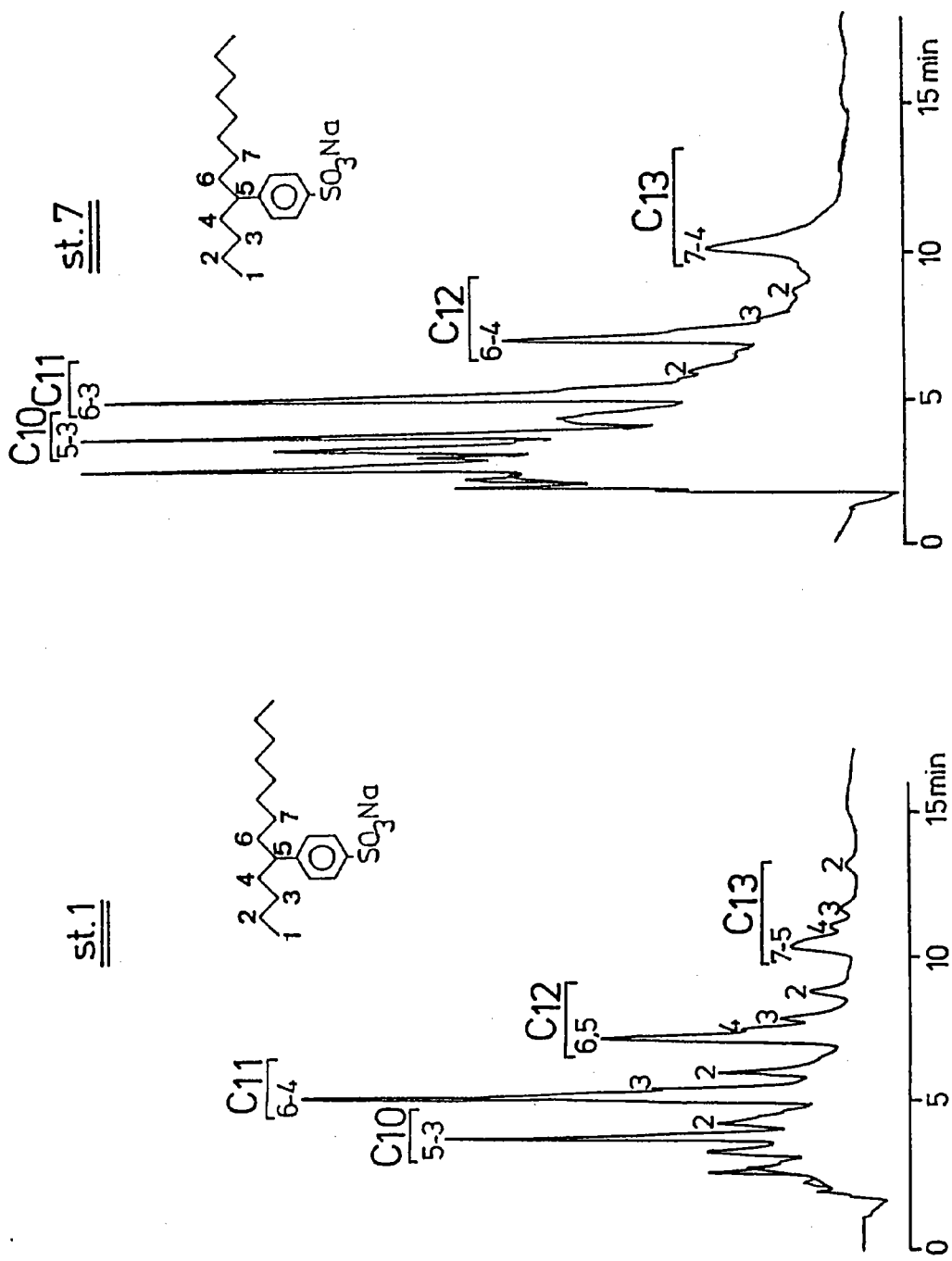


図. 27 多摩川河口域における溶存態LASの液体クロマトグラム。
1990年2月7日の観測

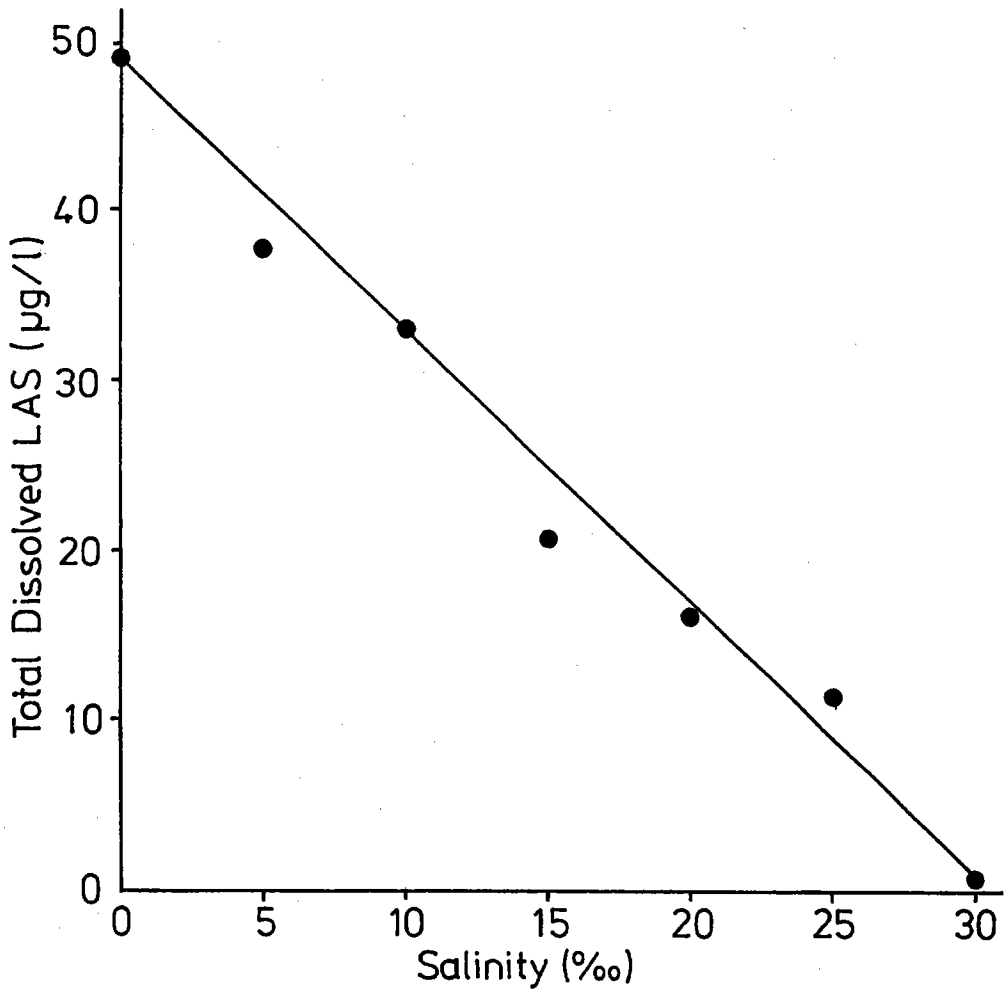


図. 28 混合実験における溶存態LAS濃度-塩分ダイアグラム (mixing diagram)。

表. 6 多摩川河口域におけるLASの除去率と除去量の推定結果。

	除去率 (%)	除去量 (kg/day)
6/9/88	84	147
11/21/88	93	382
5/17/89	80	190
8/25/89	96	126
11/21/89	53	-)
2/7/90	55	-)

a) 流量のデータ未入手のため計算できず

の粒子重量あたりの濃度などを使って検討を試みた。有賀ら(1990)は多摩川河口域における一次生産量は3月に最低、7月に最高となり、 $1.08\sim 14.61\text{gC}/\text{m}^2/\text{day}$ 平均 $5.50\text{gC}/\text{m}^2/\text{day}$ と報告している。多摩川の河口の面積は 2km^2 (長さ 10km 、幅 200m)なので、河口域全体での一次生産量は一日あたり $1.1\times 10^7\text{gC}$ と推定される。ここで、一次生産された粒子中の炭素含量を30%と仮定すると、多摩川の河口域で一日あたり $3.7\times 10^7\text{g}$ の粒子が生成したと推定される。一方、本研究における観測(11/21/88の観測)で懸濁物 1g あたりのLAS濃度はst.1における $704\mu\text{g}/\text{g}$ からSt.7における $3\mu\text{g}/\text{g}$ の値を取った。そこで、st.1における $704\mu\text{g}/\text{g}$ に一次生産された粒子の量(一日あたり $3.7\times 10^7\text{g}$)をかけて、一次生産された粒子に吸着されて除去されるLASの量は一日あたりの 26Kg と計算される。他方、後述するように、現場での観測値からMixing diagramを使って計算した河口域でのLASの除去量は $380\text{kg}/\text{day}$ である(表.6: 11/21/88の観測)から、吸着・沈降によるLASの除去の見積は、河口でのLASの除去の推定値の7%を占めるに過ぎない。但し、この見積は以下に述べる理由から吸着・沈降による除去の見積の最大値と考えられる。1)懸濁物 1g あたりのLAS濃度はst.1で最大値で流下方向へ減少し、St.7ではSt.1の $1/200$ 以下になる。この減少は溶存相のLAS濃度の減少と対応している。河口域での一次生産の推定は河口域全体についての値であり、また、図.26に示したように除去は河口域全体で起こっていると考えられるので、吸着・沈降による除去を正確に見積るためには河口を流下方向にいくつかの部分に分けて各部分での懸濁物 1g あたりのLAS濃度を用いて見積る必要があるが、上記の見積では最大値であるSt.1の値を河口全域に適用したため過大評価になっている。2)この見積では一次生産された粒子はすべて沈降すると仮定しているが、実際にはwater column内で無機化される粒子がかなり存在すると予想され(服部ら1983)、無機化にともないLASは再び水相に放出されるはずである。このように、上記の沈降・吸着による除去の見積は過大評価だと考えられる。この過大評価の見積を使っても吸着・沈降による除去は現場でのLASの除去の7%しか占めないと推定され、実際の現場でのLASの除去に対して吸着・沈降の過程の寄与は小さいと考えられる。

河口域で吸着・沈降によるLASの除去の寄与について、堆積物中のLASの

データも併せて、さらに考察を行なう。図.29に堆積物中のLAS濃度の分布を示す。堆積物中のLAS濃度は上流側の数十 $\mu\text{g/g}$ から減少し、海側では $1\mu\text{g/g}$ 以下になった。ただし、この濃度の減少は海側ほど砂や土壌がより多く堆積しLASを吸着した粒子が希釈されて見かけ上減っているとも考えられるので、アルキルベンゼンでnormalizeしてみた。

図.30にアルキルベンゼンでnormalizeしたLAS濃度を示す。このLAS/LABs比も上流から海側へと減少傾向を示し、陸側から東京湾へと堆積物中でのLASの減少が進行している事が示された。LASの組成からこの減少は主に微生物分解によるものと推察された。すなわち、6,5,4/3,2比と C_{11}/C_{12} 比について上流から海側への増加傾向が認められた。このことは微生物分解の進行を示唆している。もしLAS濃度の減少が主に堆積物からの溶脱により起こっているならば、堆積物中のこれらの比率は減少傾向を示すはずである（ \because 外置換異性体と長鎖同族体はより吸着し易く、溶脱し難い）。以上のように堆積物中でも陸側から東京湾側へとLASが微生物分解により消失していることが明らかになった。このことから、水中からのLASの除去も考え合わせると、堆積物も含めた河口域の系全体からLASが除去されていることが明らかとなった。そしてこのLASの除去は主に微生物分解によると考えられた。

3-4. LASの除去量の推定

Mixing diagramを使った除去率の推定を、88/5/17の試料について試みてみた（図.31）。

河口域における物質の通過量は次式で表わされる（Head 1985）。

$$F(x) = Q(c - s * dc / ds) \quad \dots \dots (1)$$

ここで

$F(x)$: 河口域の地点xにおける目的成分の下流への通過量

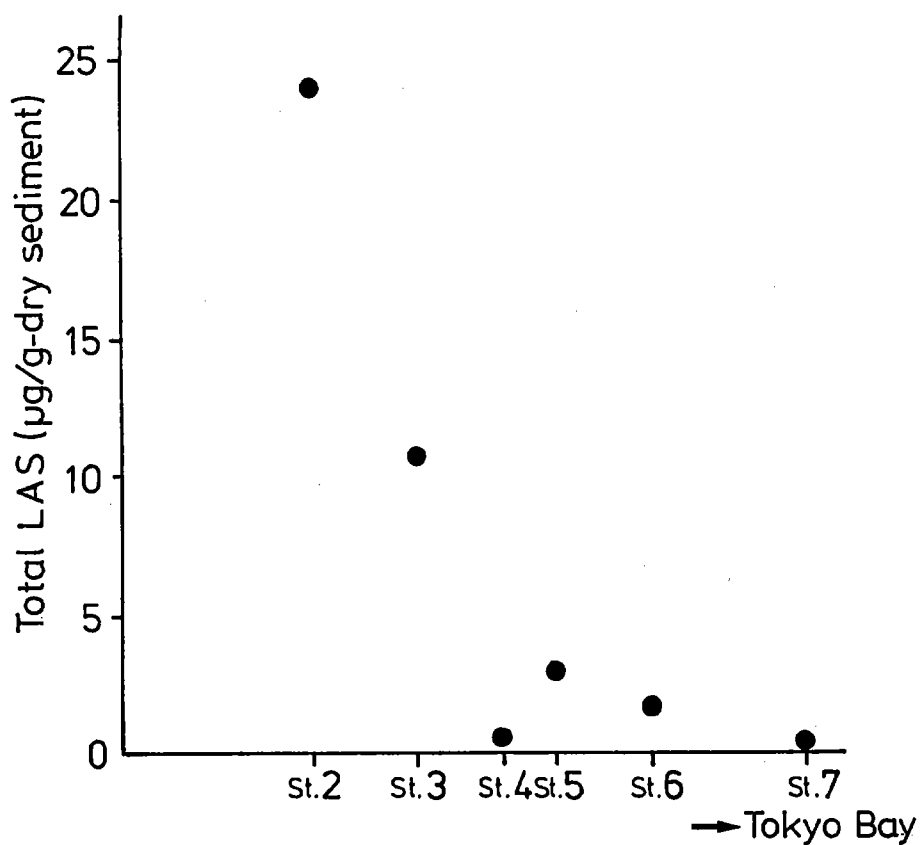


図. 29 多摩川河口域における堆積物中のLAS濃度の縦断変化。

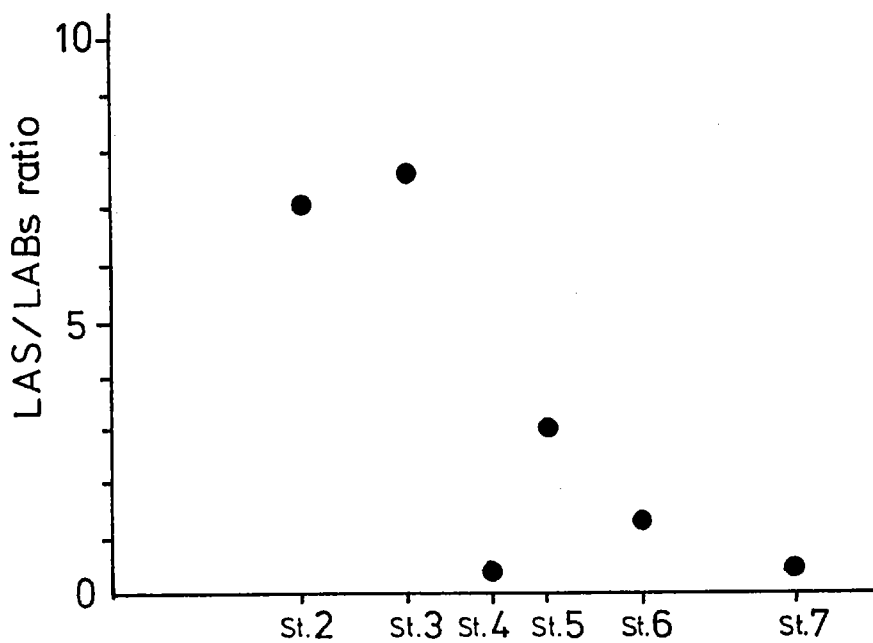


図. 30 多摩川河口域における堆積物中のLAS/LAB比の縦断変化。

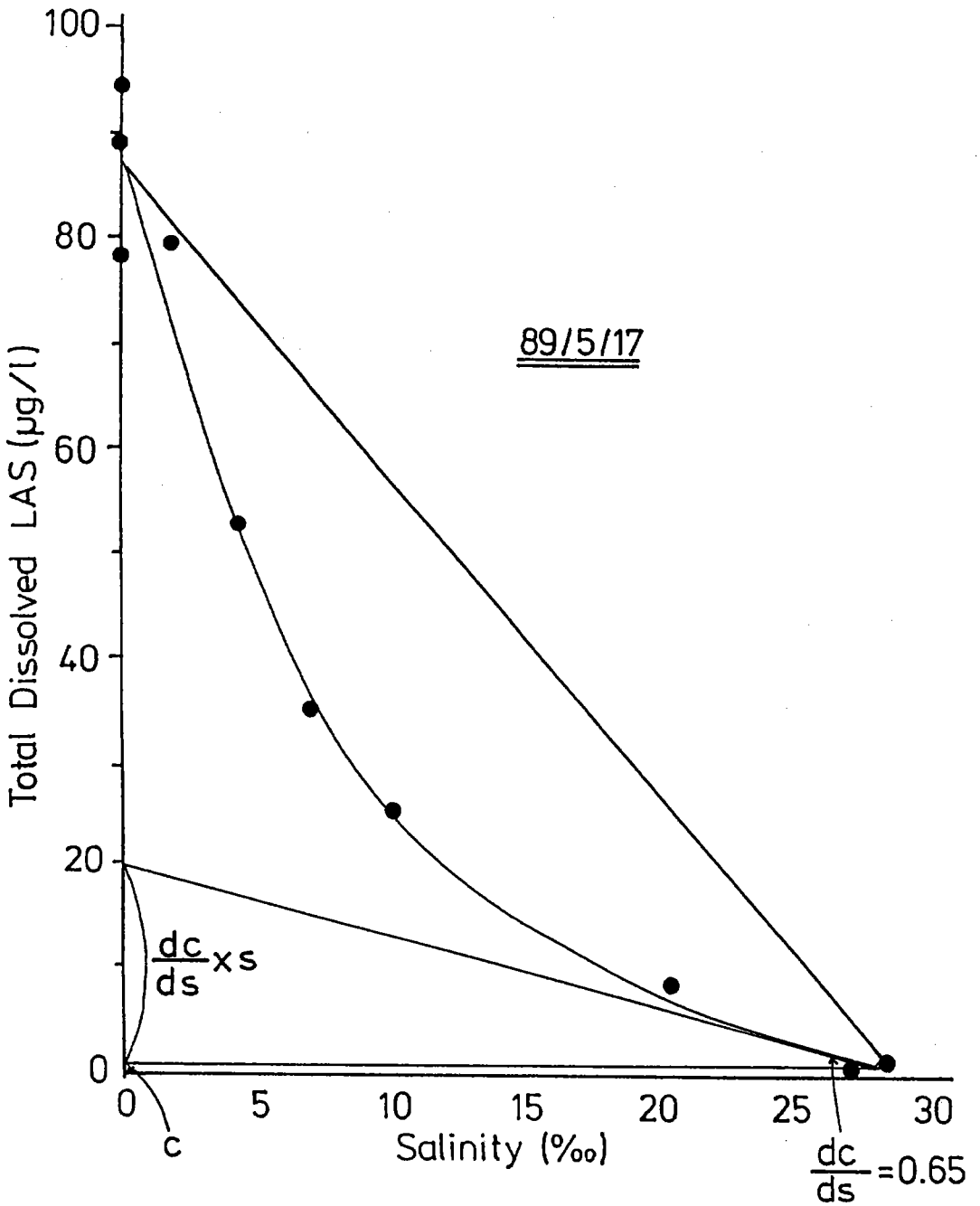


図. 3 1 溶存態LAS濃度塩分ダイアグラムを使ったLASの除去率の推定法。

- Q : 淡水流量
 c : 地点 x における目的成分の濃度
 s : 地点 x における塩分
 dc / ds : 地点 x における目的成分の濃度の塩分の変化に対する変化率
 = Mixing diagramの塩分 s における接線の傾き

88/5/17の観測における、St.1とSt.7の溶存態LASの通過量 F (St.1) と F (St.7) をそれぞれ計算してみる。

St.1:

- $Q = 31.8 \text{ m}^3/\text{s}$ 東京都水道局調布取水堰におけるデータより
 $c = 86.9 \text{ } \mu\text{g}/\text{l}$ 実測値
 $s = 0 \text{ } \%$ 実測値

$$F(\text{St.1}) = 2800 \text{ mg/s}$$

St.7:

- $Q = 31.8 \text{ m}^3/\text{s}$ St.1と同じ
 $c = 1.0 \text{ } \mu\text{g}/\text{l}$ 実測値
 $s = 29 \text{ } \%$ 実測値
 $dc / ds = -0.65$ Mixing diagramの塩分 s における接線の傾き

$$F(\text{St.7}) = 630 \text{ mg/s}$$

このようにSt.1, St.7におけるLASの通過量はそれぞれ 2800 mg/s, 630 mg/s と推定された。この河口域でのLASの除去量は2200 mg/s、一日あたり190kgと推定された。また、除去率は約80%と推定された。この推定は、分解実験の結果と淡水の滞留時間から推定されるLASの分解度の推定と一致した。

図.32にLASの分解実験の結果を示す。LASが80%程度分解されるのに、48時間(2日)を要した。これは、淡水の滞留時間が2日~4日程度と推定さ

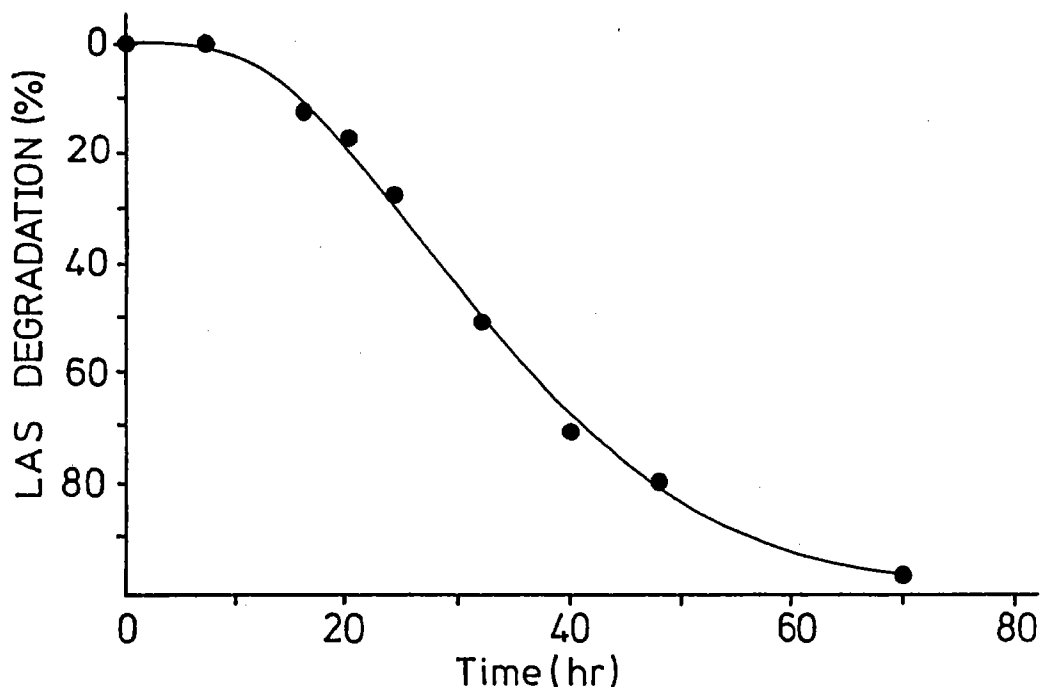


図. 3 2 分解実験における溶存態 L A S 濃度の時間変化。

れること（有賀ら 1990）と一致した。L A S の微生物分解は水温に依存するが、分解実験における水温（20℃）と88/5/17の現場の水温（17℃～19℃）はほぼ同じであり、両者の比較は妥当であろう。以上のように、様々な水理学的な条件により淡水の滞留時間が長くなり、微生物分解が進行するという点が、河口域におけるL A S の除去の特徴であると結論つけられる。

同様の推定を他の観測についても行なった結果を表. 6 に示す。L A S の除去率は約50%から約95%の範囲であり、冬季に小さく夏季に大きいという傾向が認められた。また、除去量で考えると一日あたり100～400kgのL A S がこの河口域で除去されていると推定された。今後、観測界頻度を高くしていくことと、室内実験を組み合わせるにより、除去率を水温、淡水の流量などで定量的に表現していくことが可能ではないかと考えられる。

4. 結論

- ・多摩川の河口域において溶存態LASは非保存的に挙動し、河口域でLASが除去されていることが明らかになった。
- ・多摩川河口域において堆積物中のLAS濃度は上流から下流へと減少していた。
- ・多摩川河口域におけるLASの除去に対して、Flocculation等の物理化学的な除去の寄与は小さく、LASの除去は主に微生物分解によるものと推察された。
- ・LASの除去は夏に大きく冬に小さい傾向が認められた。
- ・Mixing diagramを使った解析を試み、この河口域におけるLASの除去は50%～95%、一日あたり数百kg程度であると推定された。

5. 今後の課題

河川から海洋への汚染物質の負荷量を考える際には河口域での除去を考える必要がある。順流域での負荷量の実測と河口域での除去率の推定を組み合わせれば海洋への負荷を見積る事が可能である。本研究では多摩川の河口域のLASについて、mixing diagramを使った方法が除去率の推定に有効である事を示した。また、LASの除去率は季節的にも大きく変動することも明らかになったので、海洋へのLASの負荷量を見積りするためには、より頻度の高い(月1回程度)観測が必要であろう。本研究の結果から、多摩川河口域のLASの除去は主に微生物分解によると考えられる。その除去は、水温に依存する微生物の活性と上流からの淡水の供給量に依存する淡水の滞留時間により決まると予想される。水温、淡水供給量のデータは入手可能なので、水温と除去、滞留時間と除去を関数化すればモデル化も可能になるであろう。モデル化のためには水温を変化させた室内実験と、水温、淡水の供給量の異なる条件下での複数の現場観測が必要であろう。

謝辞

試料の採取にご協力頂いた埼玉大学山口征矢氏、東京水産大学佐藤博雄氏、東京大学海洋研究所杉本隆成氏に感謝致します。また河口域における測定値の取扱方について貴重なご助言を頂いた東京水産大学前田勝氏に感謝致します。海水中のLASの分析方法の検討をして頂いた海上保安庁坂野満治氏に感謝致します。

本研究の遂行の機会と貴重なご助言を頂いた本学環境保護学科小倉紀雄教授ならびに岡崎正規助教授に感謝致します。また、試料採取にご協力いただき、有益な討論をして下さった本学環境保護学科土壌水界環境学研究室の皆様、ここに付して謝意を表します。特に、LASの分析を行なって頂いた武藤国浩氏、宮津毅氏、富田尚道氏、河口における試料採取・混合実験等での協力・有益な助言を頂いた小川浩史氏に厚く感謝致します。

また本研究の一部は、文部省科研費「内湾河口域の物質循環におよぼす流入負荷の影響とその制御」（課題番号 63602023；代表：有賀祐勝）により援助された。ここに、付して感謝致します。

引用文献

天野耕二・福島武彦・稲葉一穂・中杉修身(1989): 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS)の河川・湖沼水中懸濁物への吸着特性の変化とその要因について. 水質汚濁研究, 12:506-515.

天野耕二・福島武彦・中杉修身(1989): 全国湖沼底質中の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩(LAS)の分布特性. 衛生工学研究論文集, 25:59-68.

Ambe, Y. (1972): ABS as a geochemical tracer. Nature Physical Science 239: 24-25.

Ambe, Y. (1973): Alkylbenzenesulfonate (ABS) in the bottom muds of the inner part of Tokyo Bay. J. Oceanographical Society of Japan 29: 1-7.

Ambe, Y. (1973): Determination of alkylbenzenesulfonates (ABS) in bottom sediment. Environ. Sci. Technol. 7:542-545.

アメリカ合衆国政府(1981): 西暦2000年の地球

有賀祐勝・杉本隆成・小倉紀雄・山口征矢(1990)内湾河口域における流入負荷と植物プランクトンによるNの取込み. 文部省科学研究費「人間環境系」G008N1小領域人為起源物質の環境中の循環と制御 平成2年度研究成果報告書:p.174-176.

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.

Boyle, E., R.Cllier, A.T. Dengler, J.M. Edmond, A.C. Ng and R.F. Stallard (1974): On the chemical mass-balance in estueries. Geochim. Cosmochim. Acta. 38:1719-1728.

Eganhouse, R.P., D.L. Blumfield and I.R. Kaplan (1983): Long-chain alkylbenzenes as molecular tracers of domestic wastes in the marine environment. Environ. Sci. Technol. 17:523-530.

Fisher, T.R., L.W. Harding, Jr, D.W. Stanley and L.G. Ward (1988): Phytoplankton, nutrients, and Turbidity in the Chesapeake, Delaware, and Hudson Estuaries. Estuarine, Coastal Shelf Sci. 27:81-93.

Hand, V.C. and G.K. Williams (1987): Structure-activity relationships for sorption of linear alkylbenzenesulfonates. Environ. Sci. Technol. 21: 370-373.

服部明彦・松本英二・半田暢彦(1983): 沿岸域における汚染物質の挙動. 昭和57年度文部省科学研究費による特別研究「環境科学」研究報告「沿岸域における環境保全のあり方に関する研究」より

Head, P.C. (1985): Data presentation and interpretation. In practical estuarine Chemistry, (P.C. Head ed.), Cambridge Univ. Press, Cambridge, p278-330.

Hon-nami, H. and T. Hanya (1978): Gas-liquid chromatographic-mass spectrometric determination of alkylbenzenesulphonates in river water. J. Chromatogr. 161: 205-212.

本波裕美・山本修一・半谷高久(1979): 水環境中におけるABSの組成変化. 地球化学. 13: 51-55.

Hon-nami, H. and T. Hanya (1980): Linear alkylbenzene sulfonates in river, estuary and bay water. Water Res. 14: 1251-1256.

Hon-nami, H. and T. Hanya (1980): Difference in the composition of linear alkylbenzene sulfonates homologus in river sediment and river water. Jap. J. Limol. 41: 1-4.

Inaba, K. and K. Amano (1988): HPLC determination of linear alkylbenzenesulfonates (LAS) in aquatic environment. Seasonal changes in LAS concentration in polluted lake water and sediment. Intern. J. Environ. Anal. Chem. 34: 203-213.

Inaba, K., K. Iwasaki and O. Yagi (1988): A method for behaviour of synthetic chemicals in the aquatic environment using their adsorption contents. -A study of linear alkylbenzenesulfonate in wetland-. Environ. Technol. Letter 9: 1387-1392.

稲葉一穂・須藤隆一(1988): 湿地における合成洗剤の自然浄化能の季節変動. 国立公害研究所研究報告, 119: 19-30.

Ishiwatari, R., H. Takada, Yun, S.-J. and E. Matsumoto (1983): Alkylbenzene pollution of Tokyo Bay sediments. *Nature* 301: 599-600.

石渡良志・高田秀重・斉藤裕政・伊順子(1986): 東京湾周辺環境における有機汚染物質の挙動:多環芳香族炭化水素およびアルキルベンゼン. *Res. Org. Geochem.* 5:51-55.

鎌谷明善・前田勝(1989): 東京湾における燐の分布と収支. *地球化学*, 23:85-95.

環境庁環境保健部保健調査室(1978): 化学物質と環境 - 化学性物質環境調査結果の総括 -.

菊地幹夫・若林明子(1979): 界面活性剤の水生生物に及ぼす影響. *生態化学*, 1: 195-209.

菊地幹夫(1985): 界面活性剤の河川水中での生分解. *日水誌*, 51:1859-1864.

Kikuchi, M., A. Tokai, and T. Yoshida (1986): Determination of trace levels of linear alkylbenzenesulfonates in the marine environment by high-performance liquid chromatography. *Water Res.* 47: 643-650.

菊地幹夫・渡辺のぶ子・小笠原道正・紺野良子・桜井博・中島秀和(1988): 東京都内河川水中の界面活性剤の濃度分布と挙動. *水質汚濁研究*, 11:248-256.

古武家善成 (1981): 兵庫県下の河川・海域における陰イオン界面活性剤濃度およびリン濃度との関係. *陸水雑*, 42:189-200.

古武家善成(1985): 兵庫県内河川におけるLASの濃度とその同族体・異性体の存在割合. *陸水雑*, 46:279-286.

古武家善成 (1988): 河川環境における直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩(LAS)の生分解と吸着 - 兵庫県内明石水系での事例 -. *陸水雑*, 49:27-36.

Li, Y.H. and L.G. Chan (1979): Desorption of Ba and ^{226}Ra from river-borne sediments in the Hudson Estuary. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 43:343-350.

Maeda, M. and H.L. Window (1982): Behavior of uranium in two estuaries of the southeastern United States. *Mar. Chem.* 11:427-436.

Nakae, A., K. Tsuji, and M. Yamamoto (1980): Determination of trace amount of alkylbenzenesulfonates by high-performance liquid chromatography with fluorometric detection. *Anal. Chem.* 52: 2275-2277.

Nakae, A., K. Tsuji, and M. Yamamoto (1981): Determination of alkyl chain distribution of alkylbenzenesulfonates by liquid chromatography. *Anal. Chem.* 53: 1818-1821.

小倉紀雄 (代表) (1981): 河川の自浄作用 - 研究の現状と課題 -. 文部省科学研究費「環境科学」研究報告集 B75-S504.

小倉紀雄 (代表) (1983): 河川の自浄作用. 文部省科学研究費「環境科学」研究報告集 B207-R12-5.

Ogura, N., Y. Tanaka, J. Itoh and K. Takahasahi (1984): Behaviour of proteinaceous substances in the estuary of Tama River. *J. Oceanogr. Soc. Japan.* 40:184-191.

Olsen, C.R., N.H. Cutshall and I.L. Larsen (1982): Pollutant-Particle associations and dynamics in coastal marine environments: a review. *Mar. Chem.* 11:501-533.

レスター・R・ブラウン(1989): 地球白書

社団法人 日本水産資源保護協会(1972): 水産環境水質基準.

Swisher, R.D. (1970): "Surfactant Biodegradation" New York; Marcel Dekker.

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. 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., R. Ishiwatari and N. Ogura (in preparation): Distribution of linear alkylbenzenes (LABs) and linear alkylbenzene-sulfonates (LAS) in Tokyo Bay sediments.

滝田八広・大場健吉(1985): 多摩川河川水の陰イオン系界面活性剤の微量分析. 水質汚濁研究, 8:752-754.

田中靖志・中西弘・津田泰三・松下邦子(1983): 含リン洗剤の使用禁止に伴う河川中のLAS量の推移. 陸水雑.

立川涼・日高秀夫(1978): 魚類による化学薬剤の忌避試験法—アユによる洗剤の忌避—. 農化, 52:263-270.

東京都下水道局(1988): 下水道事業概要

通産省化学工業統計調査室(1988): 化学工業統計年報.

内山征洋・高村実(1980): 底泥中のメチレンブルー活性物質の超音波による抽出. 水質汚濁研究, 3:133-136.

宇都宮暁子・佐藤伸一・節田節子・内藤昭治・下里武治(1980): 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS)に関する研究(第1報)—相模川河口域底質中のLASについて. 衛生化学, 26:159-166.

山本修一・石渡良志・本波裕美(1981): 水環境における堆積高分子有機物(Kerogen)とABSとの相互作用. 水質汚濁研究, 4:65-72.

吉川サナエ・佐野仁・原田忠彦(1984): 高速液体クロマトグラフィーによる河川水中のLASの定量. 水質汚濁研究, 7:191-194.

吉川サナエ・佐野仁・原田忠彦(1985): 鶴見川における河川水および底質中のLASについて. 水質汚濁研究, 8:755-758.

吉村孝一・林克己・川瀬次朗・辻和郎(1984): 河川中における陰イオン界面活性剤の存在. 陸水雑, 45:51-60.

吉村孝一・中柴篤男(1982): 活性汚泥による直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS)の生分解性に関する研究(I) - LASの吸着機構について - . 水質汚濁研究、5:19-25.

吉村孝一・荒勝俊・林克己・川瀬次朗・辻和郎(1984): 河川水中におけるLASおよび石けんの生分解性. 陸水雑、45:204-212.

若林明子・菊地幹夫(1976): 界面活性剤の水生生物に対する影響. 遺伝、30:10-17.