

多摩川流域における蛍光増白剤の分布と挙動

2002年

高田秀重

東京農工大学助教授

目 次

第1章 はじめに	1
第2章 下水および河川における分布と動態	3
第3章 地下水中の蛍光増白剤	15
第4章 河口域における蛍光増白剤の挙動	34
第5章 参考文献	59

第1章 はじめに

合成洗剤による環境汚染については、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩 (LAS) に関して多くの研究が行われてきたが、それ以外の成分に関する知見は不足している。本研究で対象とするスチルベン型の蛍光増白剤 (Fluorescent Whitening Agents, FWAs) は、家庭用の衣料用合成洗剤中に広く配合されている。中でも図1に構造を示すDSBPとDAS1の2種が主に使われており、全世界での年間生産量は約20,000トンであり、多摩川流域にも年間数トンが負荷されていると推定される。蛍光増白剤は、300~400nmの波長の紫外線を吸収して400~600nmの蛍光を発する(三宅, 1977)。この性質を利用して、白いものをより白く見せるために、洗濯洗剤や白い製品(紙、布、プラスチックなど)などに添加される合成有機化合物である。中でも、スチルベン型FWAsは様々なFWAsのなかで最も生産量が多く、日本における1997年の生産量は8555t、消費量は8908tである(化成品工業会, 1997)。

これらの蛍光増白剤は微生物分解性が低く、水溶性であることから、水環境中に広く分布していると予想される。しかし、分析法の問題もあり、これまで水環境中での分布はほとんど明らかにされてこなかった。本研究では最近開発された高速液体クロマトグラフィーポストカラム紫外線照射蛍光検出器を用いて多摩川流域内の蛍光増白剤の分布と挙動を明らかにすることを目的とした。

蛍光増白剤による河川の汚染状況に関する研究は世界的にも非常に少ない。日本では神奈川県河川において1980年代に2つ報告例があるのみであるが、それらは河川水と堆積物のみを対象としており、サンプリング頻度も低かった。本研究は、河川水に加えて、生水、下水、下水処理水等のinputおよび河口域の河川水や地下水等広くかつ密に蛍光増白剤の分布を明らかにすることと、その観測値から流域全体での蛍光増白剤の物質収支や挙動を明らかにした点で既往の研究と異なる。

本報告書は第2章で下水と河川における蛍光増白剤の分布と挙動、第3章で地下水中の蛍光増白剤、第4章で河口域における蛍光増白剤の挙動、を論じる。

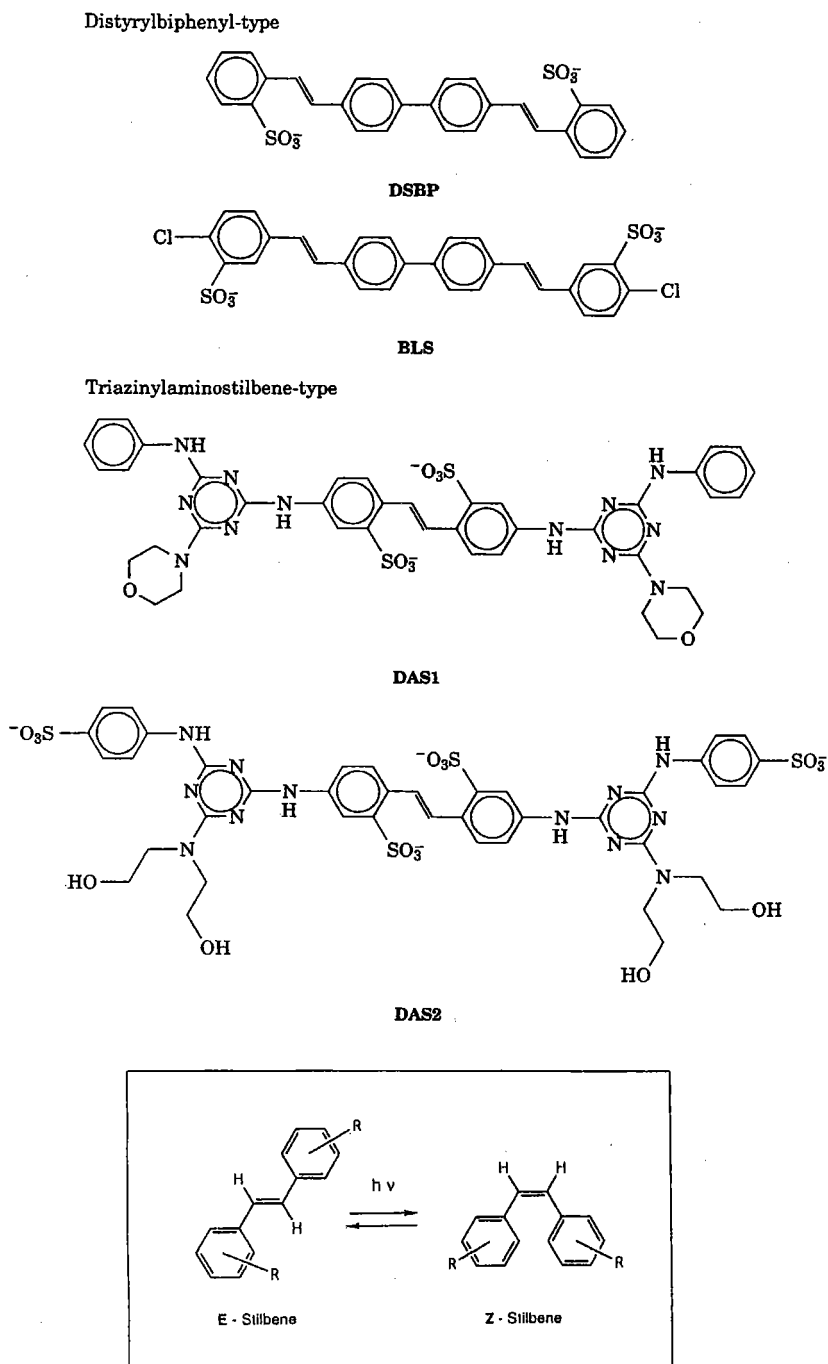


图 1 Structures of major fluorescent whitening agents(FWAs)DSBP : 4,4'-bis(2-sulfostyryl)biphenyl ; BLS : 4,4'-bis(4-chloro-3-sulfostyryl)biphenyl ; DAS1 : 4,4'-bis [(4-anilino-6-morpholino-1,3,5-triazin-2-yl)amino] stilbene-2,2'-disulfonate ; DAS2 : 4,4'-bis-[(4-(4-sulfoanilino) - 6 - bis (2-hydroxyethyl) amino-1, 3, 5-triazin-2-yl) amino] stilbene - 2, 2'-disulfonate.

久保川（ワンド入口）、大栗川（報恩橋）において1998年5月28日に各河川1地点ずつ採水を行った。

下水処理場試料は1997年8月6日、11月3日、1998年3月2日に芝浦水処理センターと北多摩処理場で一沈流出水、二沈流出水のスポットサンプルを採取した。また、1998年8月～10月にかけて、八王子処理場、北多摩1号処理場、南多摩処理場、多摩川上流処理場（すべて流域下水処理場）で24時間コンポジットサンプルを採取した。各処理場のサンプリング日時、採取サンプル等を表1に示す。（以下、下水サンプルについて、多摩川流域下水道を「流域」、それ以外の23区の下水道を「区部」と呼ぶ。）

表1 処理場における水試料採取状況

処理場	日時	採取サンプル	サンプルの種類
区部 芝浦水処理センター	1997年8月日, 11月3日, 1998年3月2日	一沈流出水, 二沈流出水	スポット
流域 多摩川上流処理場	1998年9月23日～24日	流入下水, 放流水	
八王子処理場	1998年8月5日～6日	流入下水, 一沈流入水, 一沈流出水, 放流水	コンポジット
南多摩処理場	1998年9月24日～25日	流入下水, 一沈流入水, 一沈流出水, 凝集沈殿水, 砂ろ過流入水, 砂ろ過流出水, 放流水	コンポジット
北多摩1号処理場	1997年8月日, 11月3日, 1998年3月2日	一沈流出水, 二沈流出水	スポット
	1998年8月18日～19日	流入下水, 放流水	コンポジット

河川水、下水処理水（以下これらを水試料と呼ぶ）はすべて3Lの褐色ガラス瓶に採取して研究室に持ち帰り、直ちに濾過した。濾過にはガラス繊維フィルター（Whatman GF/F90mm保持粒径0.7 μ m）を用い、このフィルターを通過したものを溶存態試料、フィルター上に残ったものを懸濁態試料とした。濾液は4M塩酸を添加しpH1以下にして4℃で、フィルターはマイナス-30℃で保存し、別々に分析した。尚、1998年以降のサンプルについては、分析操作中の紫外線暴露を避けるために全操作を黄灯下の恒温恒湿室（20～25℃）にて行った。

2.1.2 蛍光増白剤(FWAs)分析方法

溶存態の分析法はPoiger et. al. (1996)、吸着態の分析法はStoll et. al. (1997)の分析法を改良し、以下に述べる方法でFWAsを分析した。以下、濾過後の濾液を溶存態試料、濾過後のフィルター（懸濁態）及び堆積物を吸着態試料と呼ぶ。

2.1.2.1 試薬、器具

塩酸 (HCl)、水酸化ナトリウム (NaOH)、過塩素酸ナトリウム一水和物、テトラブチルアンモニウム硫酸水素塩 (TBA)、酢酸アンモニウムはいずれも和光純薬製特級試薬を用いた。また、メタノール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド(DMF)、は和光純薬製高速液体クロマトグラフ用を用いた。

Octadecyl Silica (ODS) ミニカラムによる固相抽出には Waters社製 Sep-Pakt C18 long Environmental Cartridge(充填樹脂量900mg)を、陰イオン交換には Varian社製 SAX(充填樹脂量300mg)を用いた。ガラス繊維フィルターは Whatmann GF/F(保持粒径 $0.7\mu\text{m}$)を予め 400°C で2時間加熱してから使用した。また、アンプルやパスツールピペットなどの各種ガラス製品は予め $450^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ で有機物を除去してから用いた。DAS 1, DAS 2, DSBP, BLSの標準物質および内部標準物質は、Ciba-Gaigy社の Dr. H. Kramer から提供していただいた。純度は DAS 1 96.5%、DAS 2 81.7%、DSBP 92.7%、BLS 99%、ISTD 99%であり、それぞれトランス体100%のものである。

2.1.2.2 溶存態試料からの抽出 (図3)

濾過後4M塩酸を加えて塩酸酸性 (pH1以下) にして保存しておいた試水を、4 M水酸化ナトリウムで中和した後、先端に ODS ミニカラムを装着した30ml容のガラス製の注射筒を SUPELCO 社製吸引マニホールドに取り付けて電動式水流アスピレーターで減圧し、試水適当量 (河川水-20~50ml、一沈流入水-10ml、一沈流出水-10ml、二沈流出水20ml) を通水させた。ODS ミニカラムは、使用前に予め HPLC 用メタノール40mlと蒸留水20mlを通して洗浄しておいたものを用いた。試水は30ml/min. 以下の流速で通水させてミニカラム中に FWAs を吸着させ、その後メタノールを20ml流してカラムに保持されている FWAs をナシ型フラスコに溶出させた。この溶出液をロータリーエバポレーターで蒸発乾固し、適当量 (1ml~100ml) の DMF/water/MeOH (0.5 : 0.5 : 1) に再溶解させた。ここから100 μL を分取し、HPLCで分析を行った。

2.1.2.3 吸着態試料からの抽出 (図3)

試料適当量と0.03M TBA MeOH溶液10mlを50ml容共栓付褐色遠沈管に入れ、手で30秒間軽く振とうし、30分間超音波抽出した。尚、フィルターは抽出液に十分浸すためにはさみで適当な大きさに刻んでから遠沈管に入れた。超音波抽出器は SHARP 社製 UT-105を用いた。その後、堆積物は2500rpmで15分間、フィルターは3000rpmで15分

間遠心分離し、上澄みをクォーツウールをつめたガラス製ロートで濾過しつつ50mlのナシ型フラスコに移した。この操作を4回繰り返した。抽出液はロータリーエバポレーターで蒸発乾固し蒸留水に溶解させた後、溶存態試料と同様の方法でSep-Pakを通過させ、DMF/water/MeOH (0.5 : 0.5 : 1) 適当量に再溶解した。ここから100 μ LをHPLCで分析した。

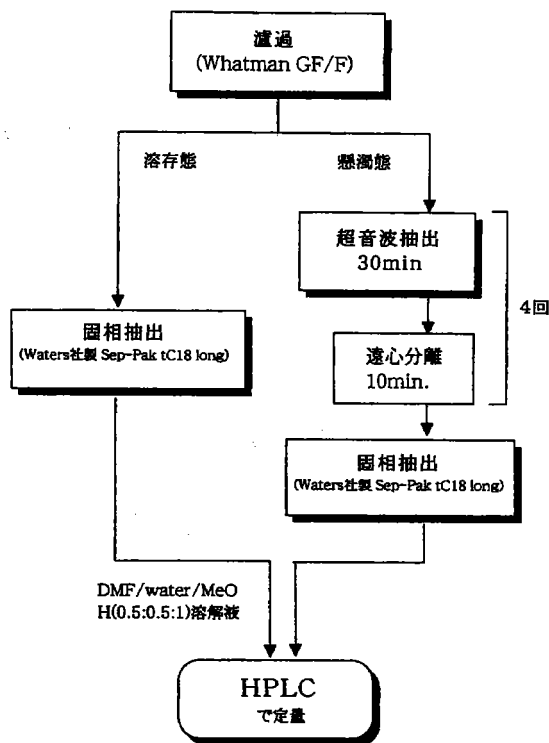


図3 水試料中のFWAs分析方法

2.1.2.4 高速液体クロマトグラフィー

上記で精製した試料各100 μ Lを高速液体クロマトグラフ(以下HPLC)に注入し、FWAsの同定・定量を行った。高速液体クロマトグラフはHewlett-Packard社製G1310シリーズのbinary systemを用いた。溶離液にはアセトニトリル/水(1 : 1)(溶離液A)、0.1M酢酸アンモニウム緩衝溶液(pH 6.5、溶離液B)を用い、1 ml/minで流した。これらの溶離液にA30%/B70%→A70%/B30%で25分間のリニアグラジエントをかけ、その後5分間でA70%/B30%からA30%/B70%に戻した。また、各分析間には5分間のブランクを置き、

ポンプ圧力が安定するのを確認してから次の試料の分析を行った。

カラム (Hewlett Packard社製 ODS Hypersil、粒径 $5\mu\text{m}$ 、 $200\text{mm}\times 4.8\text{mm i. d.}$) で分離したFWAsを、オンラインで反応コイルを内蔵したPhotochemical Reactor (Aura Industry社製) に導入し、内部の $1.2\text{m}\times 0.25\text{mm i. d.}$ の反応コイルを通過する間 (約5秒間) 波長 254nm の紫外線を照射した。この反応時間5秒は、異性体化反応が定常状態に達するのに十分な時間である。反応コイル中で紫外線を照射すると、蛍光を発しないため蛍光検出できないシス型FWAsはトランス型FWAsに変化し、蛍光検出器での検出が可能になる。この後、Photochemical Reactorからオンラインで蛍光検出器 (日立 F-1000型分光蛍光光度計) に導入し、励起波長 430nm 、蛍光波長 350nm で検出、クロマトインテグレーター (日立 D2500型) によってクロマトグラムのピーク面積を測定した。また、各ピークの同定は、標準溶液を注入して得られたクロマトグラムのリテンションタイムをもとに行った。

2.2. 結果および考察

2.2.1 合成洗剤中FWAs

1998年8月にFWAsを含むと思われる衣料用合成洗剤 (トップ、アタック、フルパワーボーナス、アリエール、ボーナス(液)、トップ(液)) を購入しFWAs を分析した。製品中の濃度を表2に示す。Poiger et. al(1993)によると洗剤中に含まれるFWAsの量は重量比で約0.15%ということであるが、今回分析した洗剤は表2のようにいずれもその値を上回っていた。また、含有量が多いことから環境中により高濃度で残留することも予想

表2 洗剤及び市販蛍光増白剤中の組成

Sample Name	形状	メーカー	Composition(%)			concentration (%)
			DSBP	DAS1	BLS	
ザブ	粉末	花王	30	70	0	0.32
アタック	粉末	花王	60	40	0	0.19
アリエール	粉末	P&G	100	0	0	0.16
スーパートップ	粉末	ライオン	50	50	0	0.45
ボーナス*	液状	ライオン	0	0	0	0.00
トップ	液状	P&G	100	0	0	0.22
蛍光増白剤1	粉末		0	100	0	56.86
蛍光増白剤2	粉末		0	100	0	100.00

*本方法では検出できない蛍光増白剤が配合されている。

できる。さらに配合されているFWAsの種類は市販の洗剤ではDSBPおよびDAS 1 がほとんどであることも明らかになった。液体ボーンスはクロマトグラム上にピークが検出されなかったが、成分表示には蛍光増白剤が記載されており、本研究の方法では検出できないFWAsを使用していると思われる。また、もう一方の液体洗剤は水溶性の高いDSBPを使用していた。粉末洗剤ではDSBPとDAS 1 が様々な割合で混合されていた。

今回分析した洗剤サンプルは、数的には市場に出回っているもののほんの一部であるが、それぞれ大手メーカーの主要製品であるため、各家庭で使用されている洗剤の大まかな標本と見なすことができると思われる。

2.2.2 下水処理水中におけるFWAsの分布及び挙動

北多摩処理場（ただし、コンボジットサンプルと記載のあるものを除く）および芝浦水処理センターにおいて採取したサンプルは、すべてスポットサンプルである。従ってこれらのサンプルを含む水塊は同一のものとは限らず、ここから算出する処理効率のデータ等は、下水中のFWAs濃度の時間変動による誤差を含んでいる。しかしながら、処理場での大まかな変化を捕える手がかりとしては有効であると思われる。そこで今後の議論ではコンボジットサンプルの結果を中心に考察するが、スポットサンプルも補完的に用いる。また、八王子処理場、北多摩1号処理場のコンボジットサンプルについては溶存態のみ分析を行ったので、溶存、懸濁両相の変化に関しては南多摩処理場のコンボジットサンプルのデータを用いて考察していく。

まず、4つの下水処理場の溶存態FWAsの分布を図4に示す。南多摩処理場のTotal FWAs分布を図5に示す。totalでDSBP 6.1~23.9 $\mu\text{g/L}$ 、DAS 1 1.8~13.7 $\mu\text{g/L}$ の範囲でFWAsが検出された。これらの分析結果をもとに計算した下水処理場での処理効率を表3に示す。Totalの除去率は、DSBPが約60%、DAS 1 が約80%であった。この除去率は同じ合成洗剤起源のLASの活性汚泥法での除去率（95%以上）に比べて低かった。

分解実験の結果、FWAsがほとんど微生物分解を受けないことが明らかになっている（Burget al., 1977 ; Poigeret al., 1998）。従って、FWAsの除去は吸着あるいは光分解のみであると言えるが、下水処理場では、滞留時間が短く、かつSS濃度が高いために光分解に十分な日光が照射されることはないと考えられるため、下水処理場での除去は吸着が主であると思われる。また、全体としてDAS 1の方が除去率が高い傾向であり、

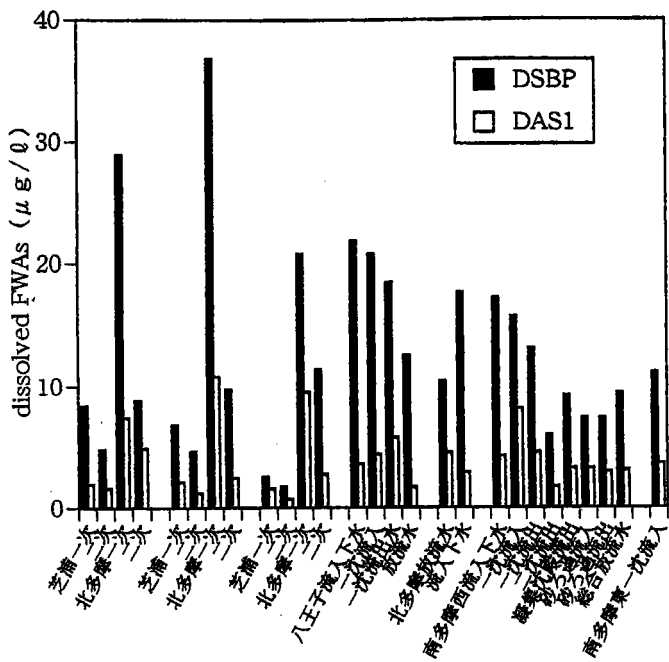


図4 下処理水サンプル中の溶存態FWAsの濃度

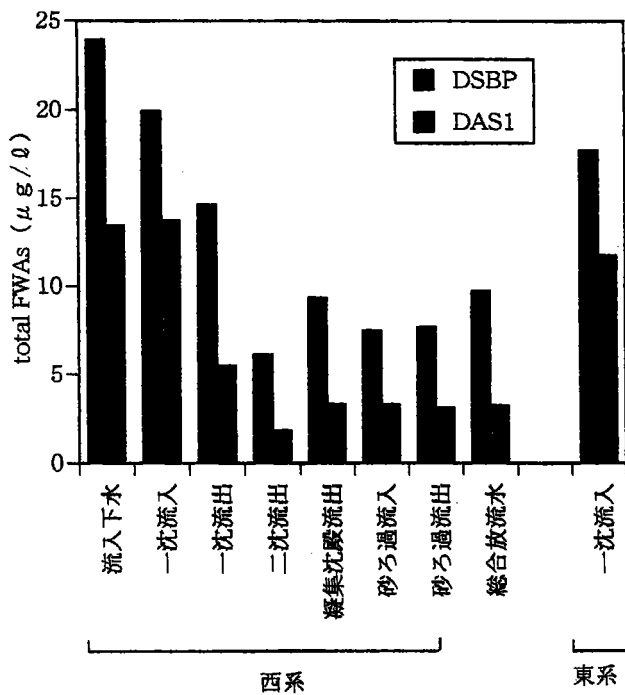


図5 南多摩処理場コンポジットサンプル中Total FWAs濃度

下水処理場ではDAS1の方が除去されやすいことが明らかになった。

流域下水道における下水道普及率と南多摩処理場の結果をもとに、処理水と未処理水の河川水への寄与率を見積もった。流域下水道での普及率は89%であるので、ここから未処理人口は11%であると考えられる。未処理人口率に生下水中の濃度をかけた数値と、処理人口率に放流水中の濃度をかけた数値の比が、河川水に対する未処理水：処理水の寄与率と考えられる。計算の結果、DSBPは未処理：処理=1：4.5、DAS1は未処理：処理=1：1となり、DSBPの方が処理水の寄与が大きいことが示唆された。

下水処理過程におけるFWAsの存在状態を図6に示す。懸濁物濃度が高い(100mg/L以上)流入下水、一次沈殿池流出水では懸濁態のFWAsの割合が高い(DAS1：40～65%；DSBP：20～38%)が、懸濁物濃度が低い(5mg/L以下)処理水の場合は懸濁態のFWAsの割合は5%以下となる。下水処理水として放流される段階ではいずれのFWAsも95%以上が溶存態として存在する。分配の傾向はDAS1の方がどのプロセスでも粒子相への偏りがDSBPよりも大きく、DAS1の粒子親和性(疎水性)がDSBPよりも高いことが明らかとなった。この傾向はPoiger etl alの報告と同様である。

表3 各処理場の処理効率(%)

処理場	DSBP			DAS1		
	dissolved	absorbed	total	dissolved	absorbed	total
芝浦水処理センター						
二次処理*	37.00	-	-	38.63	-	-
北多摩1号処理場						
流入～放流	40.87	-	-	-0.56	-	-
二次処理*	65.26	-	-	63.43	-	-
八王子処理場						
流入～放流	42.69	-	-	52.42	-	-
沈砂池	5.01	-	-	-21.91	-	-
一次処理	10.54	-	-	-38.37	-	-
二次処理	27.13	-	-	112.71	-	-
南多摩処理場・西						
流入～放流	44.91	96.48	59.43	27.35	98.73	76.07
沈砂池	19.68	37.18	22.38	-335.31	51.39	-2.72
一次処理	33.61	40.81	29.77	306.34	51.39	80.48
二次処理	91.47	13.05	76.24	245.13	9.03	35.98
凝集沈殿	-42.11	0.64	-22.57	-131.05	0.34	-14.66
砂ろ過	-0.05	-3.71	11.05	25.46	-1.25	1.80
流入～二次処理	144.76	101.98	125.21	216.16	100.55	113.75
南多摩処理場・東						
一沈流入～放流	14.96	96.39	45.15	14.72	98.56	72.61

*スポットサンプルからの算出値

**八王子, 南多摩(西)は「流入～放流」以外は全処理濃度に対する寄与率を示す。

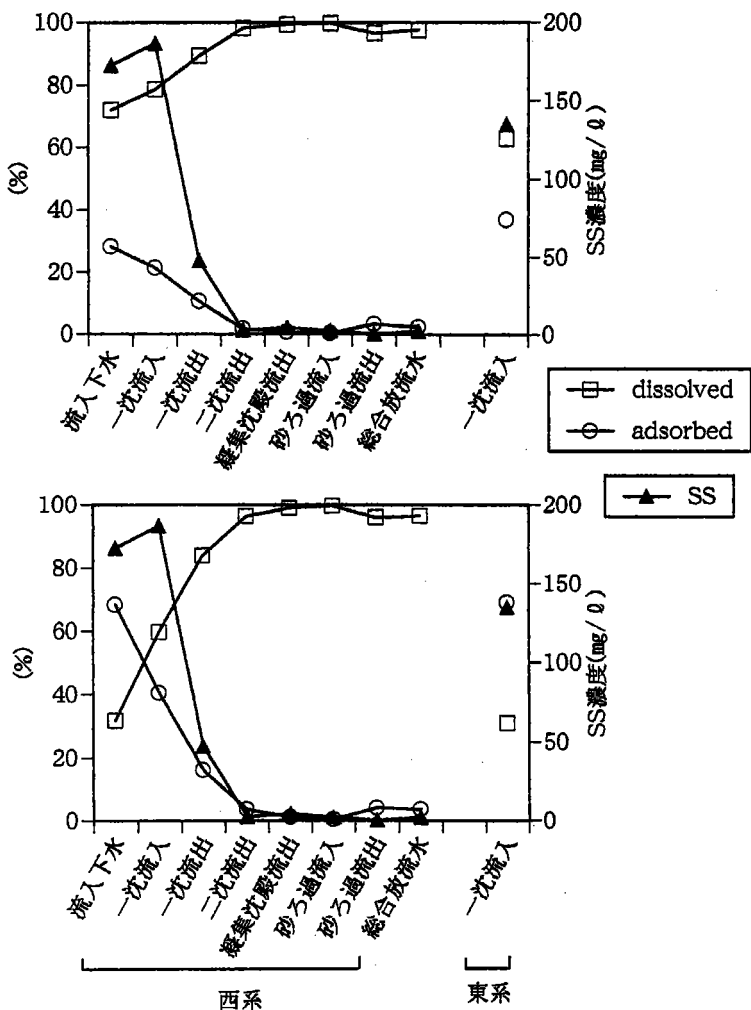


図6 南多摩処理場処理過程におけるFWAs存在形態SS濃度の変化

それぞれの除去機構について考察を行う。除去率が高い処理過程を見てみると、DSBP、DAS1ともに吸着態は沈砂池と一次処理、溶存態は一次処理と二次処理であることが分かる(表3)。特に溶存態が二次処理で多く除去されていることが特徴的である。溶存態のみを分析した八王子処理場、北多摩1号処理場においても同様の傾向が認められた。つまり、まず最初に豊富な懸濁粒子に吸着した吸着態FWAsが沈砂池および一次沈殿池で除去され、続いて溶存態FWAsも曝気槽において汚泥フロックに吸着し二次沈殿池で除去されていく、というシナリオが推測できる。実際にKdは値が上昇し、FWAsが吸着側に傾いていることを示している。これはもともと生下水中の粒子よりも活性汚泥がFWAsを吸着しやすいことを示唆している。

2.2.3 FWAs汚濁負荷原単位

流入下水中のFWAs濃度と処理人口からFWAsの汚濁負荷原単位を計算した。計算するにあたり、北多摩1号処理場、八王子処理場、南多摩処理場で採取したコンポジットサンプルの値を用いたが、吸着態FWAsは南多摩処理場でのみ分析したので、その他の処理場についてはSS濃度から推定したtotal FWAs濃度を使用した。各処理場の流入水量、処理人口、汚濁負荷原単位を表4に示す。原単位はDSBPは7 mg/day・person、DAS1は5mg /day・personとなった。駒城(1984)はバンドルテストによって、家庭洗濯条件におけるおおまかな利用効率を見積もっている。これによるとジアミノスチルベンタイプFWAsの約50%、ジスチリルピフェニルタイプFWAsの約70%が染着せずに洗濯廃液として排出される。この利用効率をもとにさきほど算出した汚濁負荷原単位から、一日一人あたりのFWAs使用量を見積もると、DSBP 10mg/day・person、DAS1 11mg /day・personとなる。(Poigeret al., 1996)もまた、河川水の分析結果から汚濁負荷原単位を算出しており、その値はDSBPが0.51~1.2(平均0.92)mg /day・person、DAS1が0.45~0.95(平均0.67)mg /day・personであった。また、スイスでの一日一人あたりのFWAs使用量はDSBPが16mg、DAS1が49mgということである。また、同様にして下水コンポジットサンプルの放流水濃度をもとに、一日一人当りの下水処理場外へのFWAs排出負荷原単位を算出した(表5)。平均するとDSBPが4 mg /day・person、DAS1が1mg /day・personとなった。

2.2.4 河川水中におけるFWAsの分布

図7、図8に河川水中の溶存態FWAs濃度を示す。季節変化について考察を行う。東京周辺の紫外線降下量は7月に極大値を示し、1月には極小値を示している。スチルベン型蛍光増白剤は295 nm~350 nm以上の紫外線強度で効果的に光分解を受ける(Krameret al., 1996)。FWAsの濃度が光分解のみに支配されているのなら、紫外線強度の大きい春~夏に濃度が減少し、秋~冬に回復するはずであるが、実際には明確な季節変化は見られなかった。濃度変化は紫外線強度よりもむしろ、河川の流量や河川水中のSS濃度等の要因に左右されるようである。

多摩川、隅田川河川水中のTotal FWAsの平均濃度は多摩川がDSBP0.9~2.6 $\mu\text{g/L}$ 、DAS1 0.5~2.0 $\mu\text{g/L}$ であるのに対して、隅田川はDSBP 2.7~5.1 $\mu\text{g/L}$ 、DAS1 1.0~1.5 $\mu\text{g/L}$ であった。DAS1は各河川で大きな差はなかったが、DSBPは隅田川での

表4 FWAsの汚濁負荷原単位

流入下水total濃度($\mu\text{g}/\text{l}$)*		処理人口 (人)	処理水量 (m^3)	原単位($\text{mg}/\text{day} \cdot \text{person}$)	
DSBP	DAS1			DSBP	DAS1
23.94	13.47	286,102	83,570	6.99	3.93
24.42	46.01	170,927	38,770	5.54	10.44
17.96	3.14	446,745	210,430	8.46	1.48
				7.00	5.28

*八王子、北多摩のtotal濃度は推測値

表5 FWAsの環境中への排出負荷原単位

放流水total濃度($\mu\text{g}/\text{l}$)*		処理人口 (人)	処理水量 (m^3)	原単位($\text{mg}/\text{day} \cdot \text{person}$)	
DSBP	DAS1			DSBP	DAS1
9.61	2.92	286,102	83,570	2.81	0.85
12.71	2.97	170,927	38,770	2.88	0.67
14.87	3.14	446,745	210,430	7.01	1.48
				4.23	1.00

*八王子、北多摩のtotal濃度は推測値

濃度が多摩川の約2倍と、隅田川で高濃度で検出される傾向が見られた。FWAsを使用するのは家庭での洗剤の他に、繊維工業、パルプ・紙・紙加工品製造業、プラスチック製品製造業、洗濯業等があげられる。パルプ・紙・紙加工品製造業と繊維工業の事業所数と規模は隅田川流域で非常に多く、これらの排水が下水処理場を通じて隅田川に流入しており、このため隅田川で多摩川よりもDSBPが高くなっていることが示唆された。

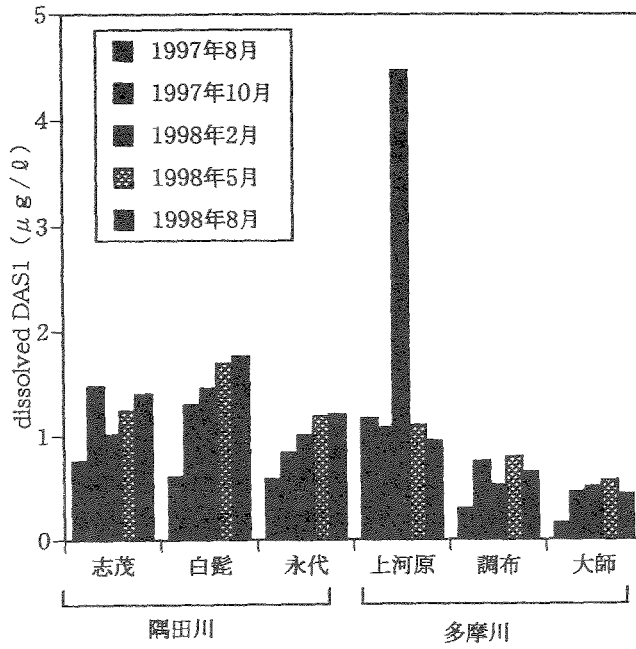


図7 多摩川・隅田川における溶存態DAS1の季節変化

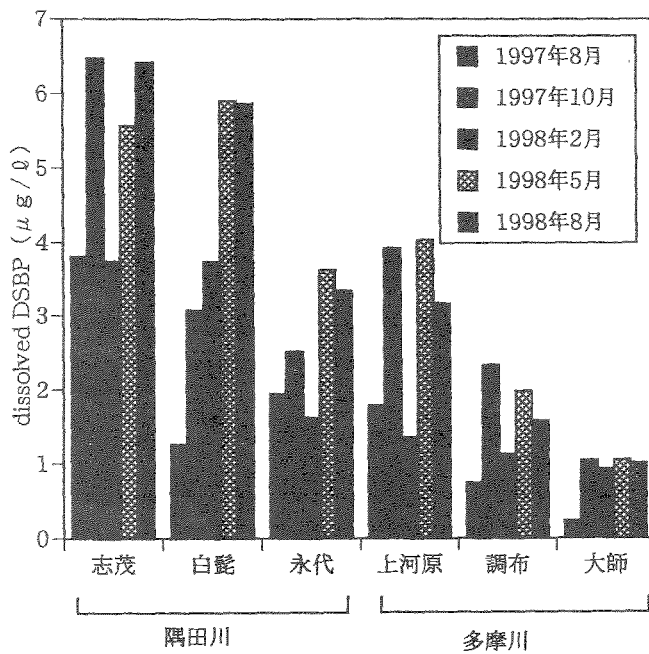


図8 多摩川・隅田川における溶存態DSBPの季節変化

第3章 地下水中の蛍光増白剤

3.1 緒言

土壌は優れた浄化能力を持つため、地下水は表流水と比べると汚染されにくい性質をもつ。しかし一度汚染されると、比較的長い滞留時間をもち、目に見えにくいという地下水の性質から汚染の発見が遅れがちとなり、汚染の除去も困難である。地下水の水量維持や、汚染された地下水の浄化対策など、地下水を保護していく上で、水みち（地下水の流れ）、滞留時間、汚染物質の起源などを把握することは重要である。地下水の水みちや起源の推定に使われる従来のトレーサーとしては、水素や酸素、窒素の同位体比や、臭化物イオンなどがある。また、塩化物イオン、洗剤成分、揮発性有機塩素化合物（Volatile Organic Chlorinated Compounds、VOCCs）の有無や濃度から人為汚染の度合いを推定することが行なわれてきた。

FWAsは微生物分解を受けにくいために環境中に残存しやすく、洗濯洗剤に配合することからもわかるように比較的水溶性の高い物質である。このため、水溶性のAnthropogenic Molecular Markerとして有用性であると期待される。本研究で対象としたFWAsは、DSBP、DAS1、BLSの3種であるが、これらの物質は紫外線暴露によりシス-トランス異性体化を起こす（図1）。製品中に含まれるFWAsはトランス形で、これは紫外線を吸収して蛍光を発するが、日光照射によりシス形に変化していき、このシス形は蛍光を発しない。このような性質から環境中のFWAsのシス-トランス異性体比を測ることにより、その環境試料の光に対する暴露時間が推定できる可能性がある。また、FWAsの個々の化合物やシス体とトランス体とでは吸着や光分解の性質が異なるため、異性体比や化合物間の比を取ることで、その水塊が辿ってきた環境を予測することができる可能性がある。これらのことから地下水中のFWAsの挙動が明らかになれば、人為汚染の指標として、または地下水の流れや滞留時間の推定に利用できる可能性がある。

また同時に、Molecular Markerとして有用であるということは、環境中に残存しやすいやっかいな物質であるという見方もできる。FWAsは毒性は低いとされているが、現在環境中へ放出されている多種多様な化学物質との複合影響なども加味すると、環境中における汚染状況を把握することは重要であると考えられる。

FWAsの先行研究としては、表流水、堆積物および下水処理過程におけるFWAsの挙

動について、近年スイスのWalter Gigerらのグループによりいくつもの報告がなされている (Poiger et al., 1993 ; Poiger et al., 1996 ; Stoll et al., 1997)。しかしながら、地下水における報告例は非常に少なく、ニュージーランドで浄化槽からの排水の汚染指標としての研究があるが (Close, 1989 ; Close et al., 1989)、個々の化合物としてではなくFWAs全量として蛍光強度を測定したのみであり、検出限界も $0.5 \mu\text{g}/\ell$ と高いものであった。

3.2. 試料および方法

3.2.1. 調査地概要

まず本研究では東京都内全域において広く地下水の試料を集め、FWAsの濃度分布特性を明らかにすることを試みた。

次に、青柳段丘の井戸水および湧水において狭い範囲での集中調査を行なった。青柳崖線から湧出する通称ママ下湧水は、水量も豊富で、周辺は田畑や林が多く、良き田園風景の趣がある。この付近は農家が多いために比較的井戸がよく残っており、日常的に井戸水が利用されている。しかし、最近の研究により、青柳段丘上に位置するクリーニング工場から排出されたテトラクロロエチレン (PCE) による高濃度の汚染が広がっていることがわかった。PCEの汚染プルームは水みちに沿って移動しており、井戸水と湧水中の濃度分布から、この付近の地下水の水みちが明らかになった。

そこで水みちが明らかになっているこの地点でFWAsとVOCCsを同時に測定することにより、FWAsの地下水中の挙動を明らかにすることを試みた。

3.2.2. 採水地点

図9.1-9.4に調査地点を示した。また、表6に各地点の詳細を示した。

3.2.3. 採水方法

試水は3ℓの褐色ガラス瓶に採取した。ガラス瓶は洗剤で洗浄後、水道水およびメタノールで洗浄したものをを用いた。コンタミネーションを避けるため、ガラス瓶は地下水以外のサンプルには使用していないものをを用いた。

紫外線暴露を避けるため、採水はできるだけ湧出口に近いところから採水した。直接採水が困難な場合にはガラス瓶の口に、2本のガラス管を通したシリコン栓をつけ、片

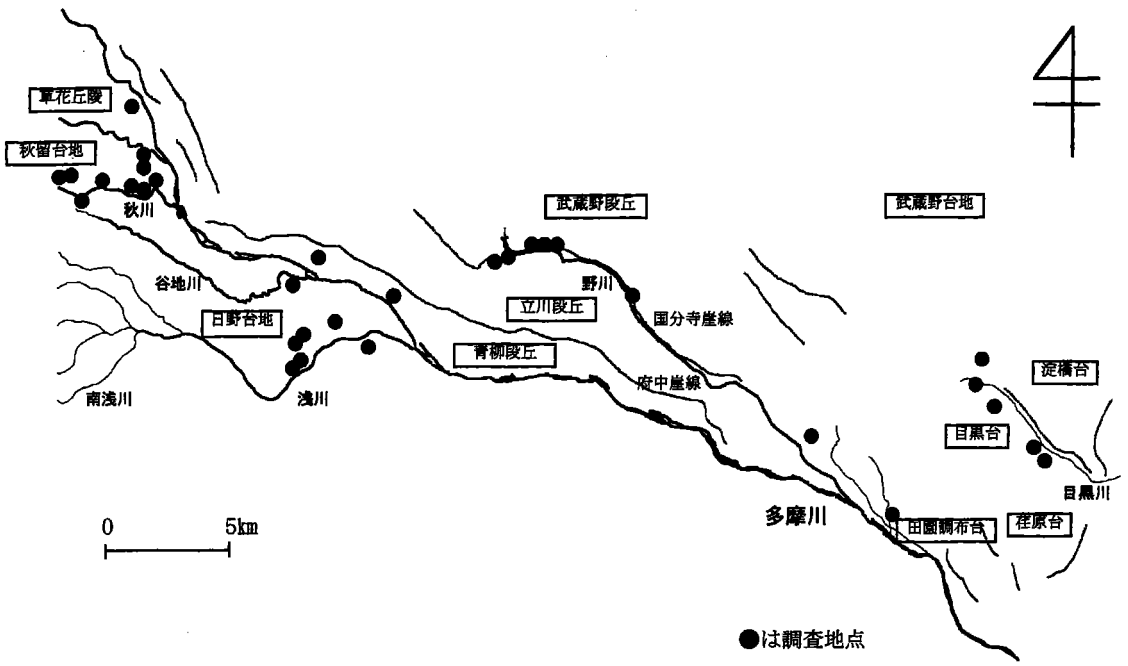


図 9 - 1 調査地概要

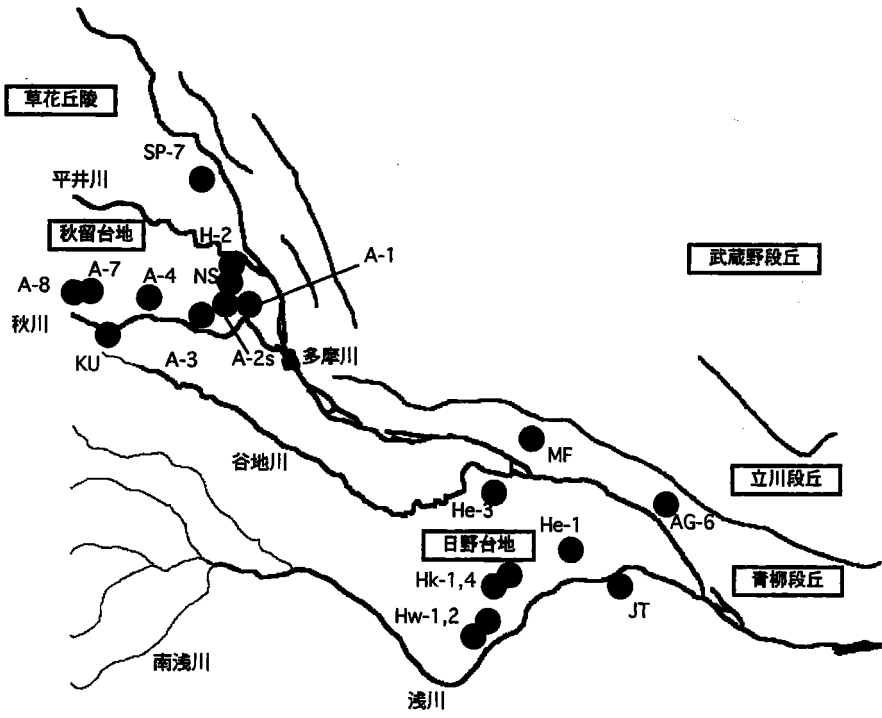


図 9 - 2 多摩方面採水地点詳細

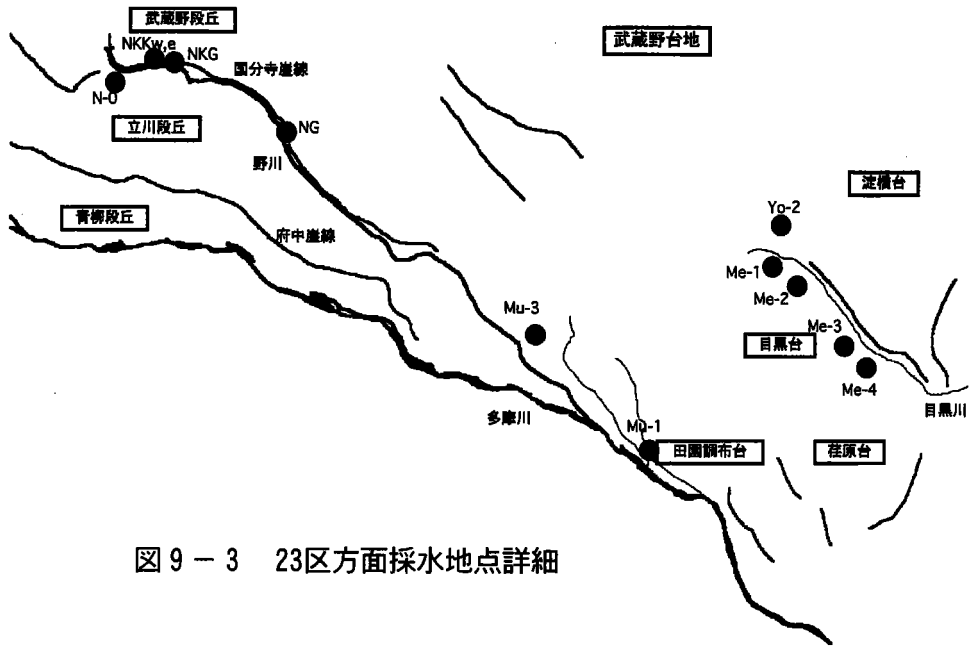


図 9 - 3 23区方面採水地点詳細

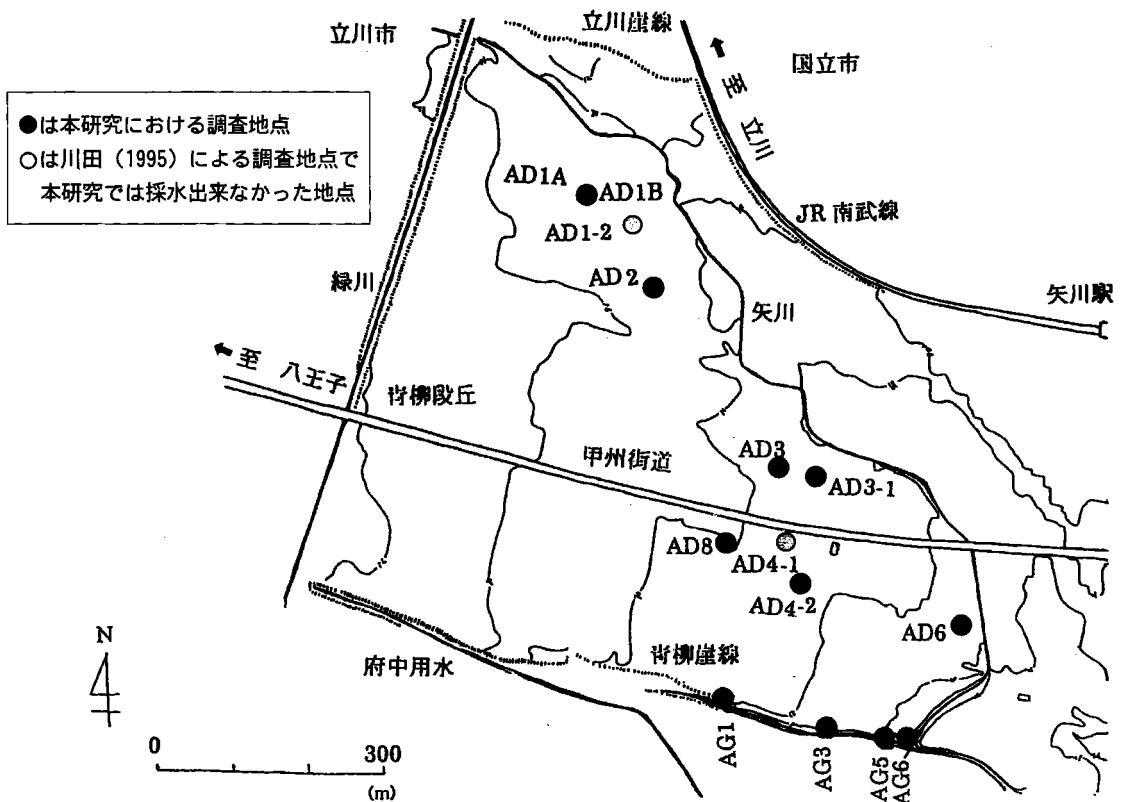


図 9 - 4 青柳段丘における調査地点

表6 調査地点一覧

	Station	地点詳細	採水日	住所	過去に行なわれた調査	*2
秋留台地	A-1	道路下継の池	990730	あきる野市小川811	土橋 (1994,1996)*1	●
	A-2s	東秋川橋	990730	あきる野市小川	"	●
	"	"	990823	"	"	●
	A-3e	野辺	990823	あきる野市野辺818	"	●
	A-4	雨間	990730	あきる野市雨間697	"	●
	A-7	白滝神社	981203	あきる野市下代継299	"	
	A-8	真城寺	981203	あきる野市上代継344	"	
	"	"	990927	"	"	●
	H-2	広済寺	981203	あきる野市平沢739-2	"	
	NS	二宮神社	990823	あきる野市二宮1190	"	●
KU	加住丘陵	990823	あきる野市雨間	"	●	
草花丘陵	Sp-7	草花丘陵	981203	あきる野市草花1901	対馬 (1998)	
日野台地	He-1	谷仲山	990118	日野市日野		○
	"	"	990423	"		○
	"	"	991018	"		○
	He-3	東光寺	990628	日野市栄町5-10		○
	Hk-1	黒川清流公園	990225	日野市東豊田3-16		○
	Hk-4	剣道場前	990628	日野市多摩平2-14		○
	Hw-1	中央図書館下	990118	日野市豊田2-49-2		○
	"	"	991018	"		○
	Hw-2	民家前の土管	990118	日野市豊田2丁目		○
JT	潤徳小学校内観測井戸	990528	日野市高橋	対馬	◇	
武蔵野段丘	NOw	真姿の池湧水西側	990929	国分寺市東元町3-19-9	竹内(1997)他	
	NOe	真姿の池湧水東側	990929	"	"	
	NKKw	東京経済大学構内池西側	990826	国分寺市南町1-7	平野(1990)他	
	NKKe	東京経済大学構内池東側	990826	"	"	
	NKG	真井神社	990826	小金井市真井南町3-8	"	
	NG	野川公園	991001	三鷹市大沢3-10	"	
	Mu-1	等々力深谷公園	991030	世田谷区等々力1-21	竹上 (1994)	
	Mu-3	大蔵住宅	991030	世田谷区大蔵3-2	"	
淀橋台	Yo-2	東京大学構内池	991030	目黒区駒場3-8-1	"	
目黒台	Me-1	東山貝塚公園	991030	目黒区東山3-16-7	"	
	Me-2	烏森神社	991030	目黒区上目黒3-39-14	"	
	Me-3	目黒不動尊	991030	目黒区下目黒3-20	"	
	Me-4	水川神社	991030	品川区西五反田5-6	"	
青柳段丘	MF	南富士見小学校内観測井戸	990528	立川市富士見町6-198-7	対馬	◇
	AD1A	Hクリーニング内井戸 南方の井戸	991202	国立市石田632	中祿(1993),川田(1995)	
	AD1A浄化	AD1Aの浄化装置通過後	991202	"	"	
	AD1B	Hクリーニング内井戸 北方の井戸	991202	"	"	
	AD2	足立龍司宅	991202	国立市青柳575	"	
	AD3	佐伯登美男宅	991202	国立市谷保6456	"	
	AD3-1	佐伯晴宅	991202	国立市谷保6464	"	
	AD4	佐伯茂一宅	991202	国立市谷保6407	"	
	AD6	佐伯松市宅	991202	国立市谷保6333	"	
	AD8	沢井芳雄宅	991202	国立市谷保6443	"	
	AG1	通称ママ下湧水 (東側)	991202	国立市谷保	"	
	AG3	滝野川学園湧水 (西南端)	991202	国立市谷保6312	"	
	AG5	滝野川学園湧水 (AG6の西数10m)	991202	"	"	
	AG6	滝野川学園湧水 (矢川のすぐ西)	991202	"	"	
	"	"	981203	"	"	
矢川	国立第六小学校前	991202	国立市谷保	"		

*1 数字は年度

*2 印を付けた試料については、FWAs以外のデータは以下の方々に提供していただいた。

●齋藤真理

○平松浩平(2000)

◇対馬孝治

方のガラス管にテフロンチューブを接続しその先端を湧出口につけ、もう一方のガラス管から減圧することにより試水を採取した。テフロンチューブには紫外線暴露を避けるため、アルミホイルを巻いて用いた。

採水した試料は研究室に持ち帰った後、予め400°Cで2時間焼き、有機物を除去したWhatman GF/Fガラスファイバーフィルターを用いて当日あるいは翌日に濾過した。濾液に、生物活動を抑えるために4M塩酸を3ℓガラス瓶一本につき4ℓ添加し、分析を行なうまで冷蔵保存した。

3.2.4. 固相抽出

冷蔵保存しておいた試水を、4M水酸化ナトリウムで中和した後、先端にODSミニカラムを装着した20mL容のガラス製注射筒をスペルコ製吸引マニホールドに取り付けて電動減圧ポンプで減圧し、試水を適当量（5～2000mL）通水させた。ODSミニカラムは、通水前にHPLC用メタノールを40mL通してコンディショニングしたものをを用いた。試水を通す際は、試水を25mL程度入れたガラス製注射筒の上部にテフロンチューブを通したシリコン栓で蓋をし、テフロンチューブのもう一方の先端を試水を入れたガラス瓶に入れて、通水させた。試水は20mL/min以下程度の流速で通水させてミニカラム中にFWAsを吸着させ、その後メタノール、あるいはエタノールを20～25mL流してカラムに保持されているFWAsをナン型フラスコに溶出させた。この溶出液をロータリーエバポレーターで蒸発乾固させ、500μLのDMF/Water/MeOH（1：1：2）に再溶解させ、HPLCで分析を行なうまで褐色アンプルに入れて保存した。

以降の分析方法は第2章で記載したものと同一なので省略する。

3.3. 結果および考察

3.3.1. FWAsの分析法の検討

第2章で記載した河川水試料の分析法をもとにし、地下水中の蛍光増白剤をより高感度に測定するために以下の検討を行なった。

濃縮量

地下水中で検出されるFWAsは数ng/L程度で非常に低濃度である。蛍光検出器による定量ではDSBPよりもDAS1の方が感度が低く、DAS1の定量できる濃度は0.1μg/L

程度までである。なるべく低濃度まで検出し、かつ採水や処理上の便宜性を考えて、1サンプルにつき最大2000mLを濃縮することにした。

ブランク

衣類や紙などFWAsは実験環境周辺に溢れている。コンタミネーションを避けるため、以下のことに注意した。

- ・試料を扱う実験台で、濃い標準溶液を扱わないようにした。
- ・実験を開始する直前に実験台をよく洗浄した。
- ・毎回、ブランクを同時に測定した。
- ・検出値はブランク値と比較して、ピーク面積で2倍以上のとき有意とみなした。

抽出溶媒

試料をODSミニカラムに通水した後、FWAsを抽出する溶媒とし第2章で用いたメタノールを用いた。その結果、回収率と再現性は良好であったが、ミニカラムのLotによっては、メタノールでは抽出力が不十分であることがわかった。そこでより極性の低い抽出溶媒として、エタノールとアセトンを試した結果、エタノールのほうがDSBPとDAS1のあいだの回収率のばらつきが小さかったため、エタノールで抽出することとした。エタノール抽出ではDAS1の回収率が43~62%と低めであったため、結果の考察の際はこの点に留意した。

3.3.2. 東京都内地下水中における

FWAsおよび人為起源汚染物質の分布と挙動

濃度分布

都内の地下水ではDSBPが0.02~690ng/L、DAS1が0.08~390ng/Lの範囲で検出された(図10, 11)。採取した地下水49試料のうち39試料でDSBPが、37試料でDAS1が有意に検出された。同じ地下水を日を変えて複数回採水した地点もあるので地点数に直すと、43地点のうち33地点でDSBPが、34地点でDAS1が有意に検出された。

ほとんどの地点では、採水回数は1回で採水日もバラバラである。地点間の濃度差を議論するためには、各地点の濃度変動が地点間の濃度差よりも小さくなければ意味をなさない。そこで同一地点の採水日による濃度のばらつきの程度を見るために、秋留台地、

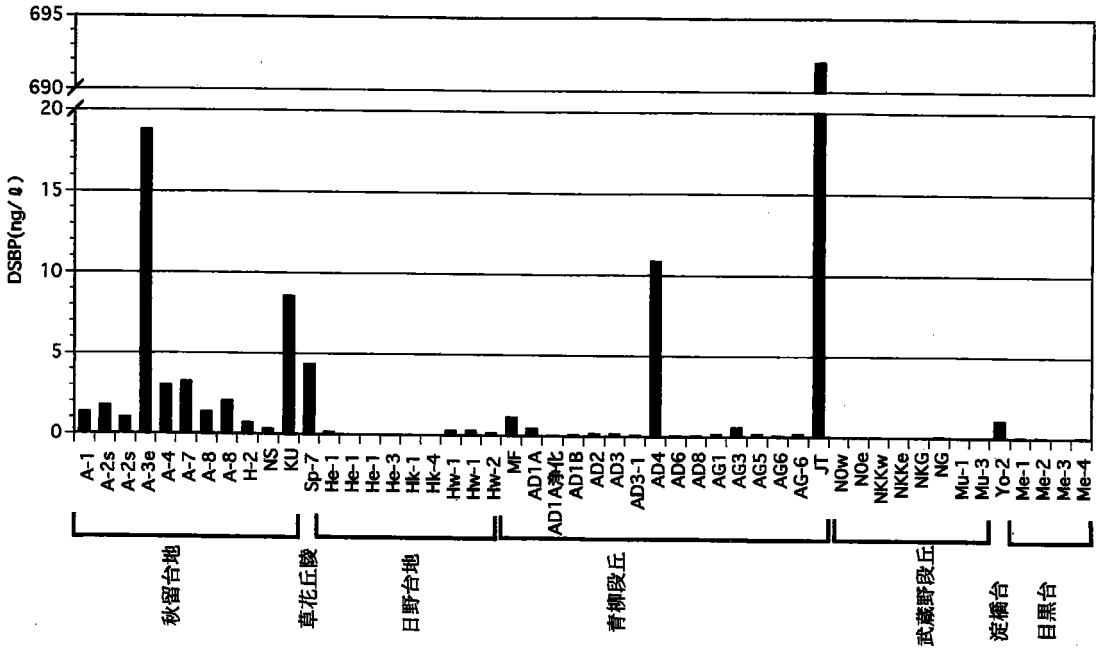


図10 DSBP濃度分布

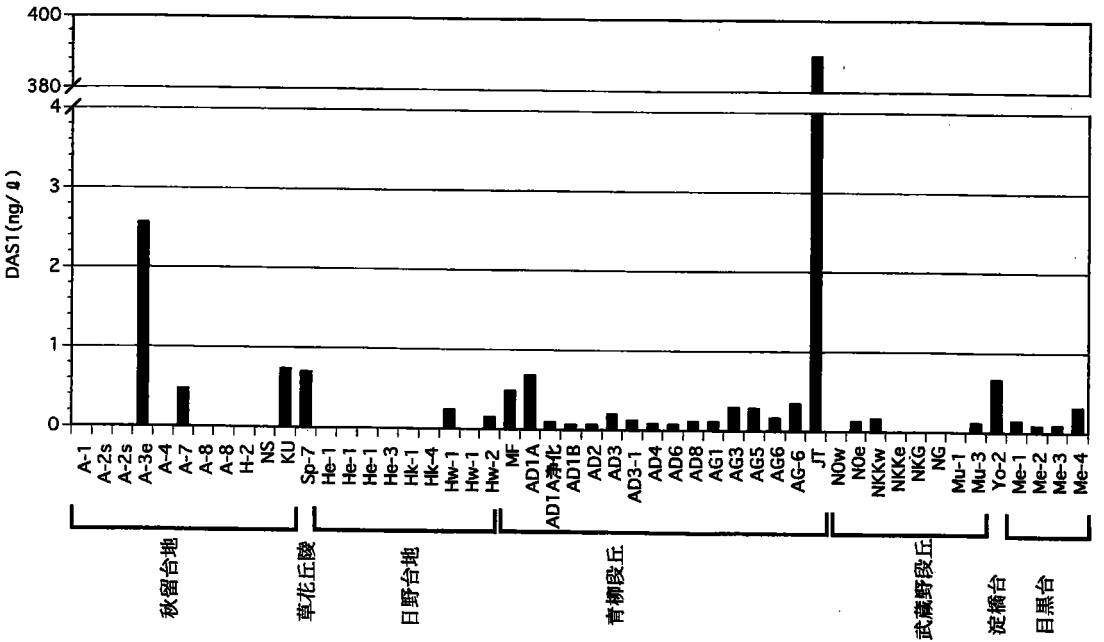


図11 DAS1濃度分布

日野台地、青柳段丘の湧水から5地点を選び、複数回のサンプリングを行なった。その結果、各地点の濃度変動は、地点間の濃度差を議論する際には支障のない程度であると考えられたので（図.12、表.7）、以後各地点1回の調査を基に地点間の濃度差の議論を進めることにした。

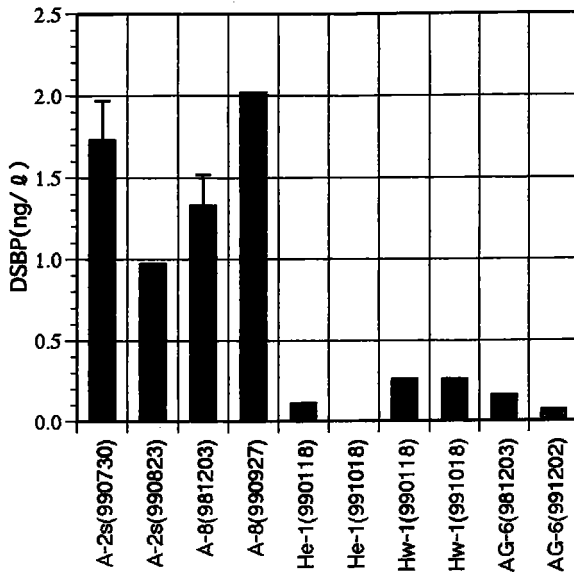


図12 同一地点にDSBP濃度差

表7 同一地点にDSBP濃度のばらつき

地点	採水日	DSBP濃度	2回の調査間の変動係数 (%)
A-2s	990730	1.73	40
	990823	0.97	
A-8	981203	1.33	29
	990927	2.02	
He-1	990118	0.11	141
	991018	0.00	
Hw-1	990118	0.26	1
	991018	0.26	
AG-6	981203	0.16	55
	991202	0.07	

他の地点と比較して一桁以上高く、特に大きな値を示した多摩丘陵のJTは小学校の敷地内に設置された建設省の水位観測用の井戸で、水位観測および年2回の水質測定以外には利用されていない。この井戸は日野市内を流れる向島用水路から数mしか離れておらず、用水の水面と井戸の地下水面の高さも同程度であるため、用水が伏流したものと考えられる。第2章で示した結果では河川水中の溶存態FWAs濃度は、DSBP：100～6420ng/L、DAS1：100～4450ng/L程度であり、これらと比較しても地下水よりも河川水中の濃度に近い。

JT以外では、秋留台地の湧水で、FWAsが他の地点に比べて高濃度の地点が多かった。秋留台地の湧水は土橋（1995, 1997）により、窒素安定同位体比、イオン成分、VOCCs、湧水量などが測定されている。安定同位体比からは、秋留台地の硝酸塩の起源は、生活雑排水と化学肥料由来であるとされている。秋留台地湧水でA-3eに次いで2番目にFWAs濃度が高かったKUは、塩化物イオン濃度などが他の秋留台地の湧水と比較して低く、人為影響の比較的小さい地点と位置付けられていた（土橋, 1995）。しかしFWAs濃度はDSBP：8.53ng/L、DAS1：0.73ng/Lと共に高く、これまで測定されていた物質の濃度からは感知できなかったが、なんらかの人為汚染の影響が大きいことが示唆された。

日野台地や武蔵野段丘、23区の地下水ではFWAsは他の地点と比べて低濃度であった。

DSBP/DAS1比

FWAsが検出された地点では、ほとんどがDSBP濃度のほうがDAS1濃度よりも高かった（図.10,11）。また、DAS1濃度が高い試料は、DSBP濃度も高くなる傾向を示した。そしてDSBPをDAS1で割った値（DSBP/DAS1比）は～13程度で（図.13）、秋留台地（A-3e、A-7、A-8、KU）、草花丘陵（Sp-7）では比較的高く（6～13）、淀橋台のYo-2、伏流水と考えられる多摩丘陵のJTでは低い値を示した（それぞれ1.8、1.6）。その他の地点（日野台地、武蔵野段丘、目黒台）では1以下程度であったが、これらの地点では検出濃度が低く、コンタミネーションを受けている可能性があり、比の値が有効とは言い切れないのでここでは議論しないこととする。

地下水は河川水よりも滞留時間が長いいため、地下水で現在検出されるFWAsは過去に地下へ負荷されたものと考えられる。今回調査を行なった地下水は、湧水、井戸水共にすべて浅層地下水であり、これらの滞留時間は数十年程度以下であることから、検出

されるFWAsは滞留時間に対応して数十年前以降に地下に負荷されたものと推測される。蛍光増白剤が市場に出回り始めたのは1940年代からであり、中でもDSBPおよびDAS 1が市場に出回ったのは、1960年代から1970年代とされる(駒城, 1984)。東京湾の柱状堆積物中のFWAsの測定と、他成分との比較による年代推定の結果からは、DSBP、DAS 1が環境中に負荷され始めたのはそれぞれ1970年、1950年と推定される。堆積物中のDSBP/DAS 1比は、0~4.06程度であり、比較的新しい年代ほどその値は高くなる。比の値が2を超えるのは1975年以降である。

地下水中のDSBP/DAS 1比は値の幅が広く、特に秋留台地、草花丘陵の比の値は堆積物中のDSBP/DAS 1比よりも大きかった。堆積物中のDSBP/DAS 1比は、この2種の物質が環境中へ負荷されてきた割合を反映していると考えられるので、地下水へ負荷されたこれらの物質の割合もおおむね堆積物中のものと一致するはずである。すなわち、堆積物中よりも高いDSBP/DAS 1比を示した地下水においては、これらの物質が地下に負荷された後、地下水へ移行し流れていく過程でDSBPよりもDAS 1が選択的に除去されたと考えられる。

土壌粒子などへの吸着に関してはDSBPとDAS 1では、DAS 1のほうが吸着係数(Kd、単位：L/kg)が高い。このため常に土壌粒子と接触する状態にある地下の環境におい

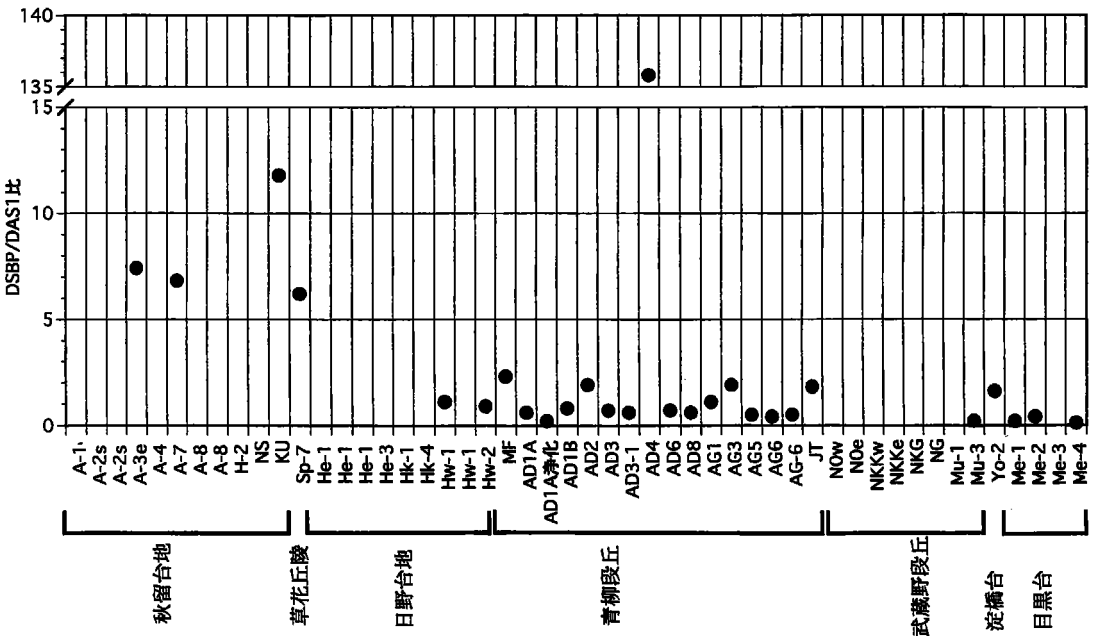


図13 DSBP/DAS1比

て、より吸着しやすいDAS 1がDSBPよりも優先的に除去されるものと考えられる。

吸着のほかに、環境中でFWAsが分解あるいは除去されるプロセスとしては、紫外線による分解、微生物分解が考えられるが、紫外線による分解については、FWAsが使用されて地下へ排出されるあいだにはそれほど光に暴露される時間は長くないと考えられるので除外できよう。DSBPの光分解による半減期は約1.5時間、DAS 1は4.5時間である (Kramer et al, 1996) が、これは夏の正午の日光下での結果である。家庭、工場のいずれにしてもFWAsを使用する作業、すなわち洗濯は室内で作業することが多いと考えられ、室内でのFWAsの光分解は日光下よりも遅いと予測できる。また、もしも光分解の影響が大きいとすると、DAS 1よりもDSBPの方が早く分解されるはずである。実際の地下水中ではDAS 1よりもDSBPの濃度の方が高いことから、光分解の影響は小さいと考えられる。

また微生物分解については、FWAsの微生物分解性は非常に小さく、河川水においては30日間生分解は起こらなかったとされている。また片山 (1984) による土壌環流実験の結果からは、黒土に111日間FWAs水溶液を環流した範囲では生分解は確認できなかったとされ、環流液中のFWAsの減少は主に土壌に対する吸着が原因であると推定されている。地下を長期に渡って滞留するあいだには微生物分解の可能性は否定できないが、優先的なファクターではなく、主な除去作用は土壌粒子への吸着であると考えられる。

すなわち、秋留台地や草花丘陵では、滞留時間が比較的に長いためにDAS 1がDSBPよりも選択的に除去されていき、DSBP/DAS 1比が高い。これに対して淀橋台のYo-2、伏流水と考えられる多摩丘陵のJTでは秋留台地などに比べて滞留時間が短く、比較的新しい水塊であったために比の値が低いものと考えられる。

第2章の結果からは、河川水中の溶存態DSBP/DAS 1比は0.30~5.04程度である。日本におけるDSBPおよびDAS 1の生産量あるいは使用量は把握できなかったが、河川水中の値はそれぞれの現在の使用量をある程度反映していると考えられる。JTのDSBP/DAS 1比は河川水の比に近く、伏流水は一般的な地下水よりも滞留時間は短く、JTの比の値が小さいことに矛盾しない。

秋留台地、草花丘陵のDSBP/DAS 1比が、他の地点に比べて特異的に高い値を示したことについて、この地点のFWAsの使用の割合が特異的だった (DSBPの使用割合が他の地点に比べて高かった) というとも考えられようが、秋留台地の土地利用には農地が多く、特に規模の大きい工場があるわけではない。FWAsの起源としては、家庭排

水、クリーニングあるいは製紙工場などからの排水が考えられるが、工場排水であれば小規模な工場からの点源汚染になると思われる。排水を地下浸透させるような工場が、数多く秋留台地全体に点在していたとは考えにくいからである。秋留台地全体でDSBP/DAS 1比が高かったことから、やはりこの地域のFWAsの使用が特異であったと考えるよりも、負荷の状況は他の地域と同じであるが滞留時間が長いために比の値が大きくなったと考えるほうが妥当であろう。

浅層地下水は滞留時間が比較的短く、排水の地下浸透など人為影響を受けていることが多い。このためトリチウムなどによる滞留時間の推定は困難で、秋留台地においても浅層地下水の滞留時間が長いことを実証するデータはない。しかし逆に、そのような滞留時間の短い浅層地下水においてFWAsの比の値を用いることにより、滞留時間を推定できることが示唆された。

cis/trans比

FWAsは、紫外線暴露によりシス-トランス異性体化を起こす。製品中に含まれるFWAsはトランス形で、これは紫外線を吸収して蛍光を発するが、日光照射によりシス形に変化していき、このシス形は蛍光を発しない。日光照射による異性体化反応が平衡に達したときのシス体の割合は、夏の正午の日光でDSBP：20%、DAS 1：85%である(Kramer et al., 1996)。これはcis/trans比(c/t比)として表わすとそれぞれ0.25、5.67であり、平衡に達するまでに要する時間は3～5分である。環境中に排出されたFWAsは、河川水のように光の当たる環境ではシス化が進み、異性体化反応が比較的速やかに平衡に達した状態で存在すると思われる。

地下水においては、FWAsは先にも述べたように光による影響は小さいはずである。しかし蛍光灯の下でもシス化は起きるので、FWAsが家庭や工場などで使用される間に、ある程度のシス化をした後、地下へ移行すると思われる。地下への移行後、ここでも影響を及ぼすのはKd(吸着係数)の違いである。(E, E)-DSBPのKdが218に対して、(E, Z)-DSBPは32、(E)-DAS 1が444に対して、(Z)-DAS 1は109であり、両物質共にシス体よりもトランス体のほうが吸着が起りやすい(Stoll et al., 1997)。すなわち、長く地下を滞留するほどc/t比は大きくなると予想される。

地下水試料中のc/t比をみると、日光照射による異性体化反応が平衡に達したときのc/t比DSBP：0.25、DAS 1：5.67を上回る地点もあった(図. 14, 15)。これらの地点で

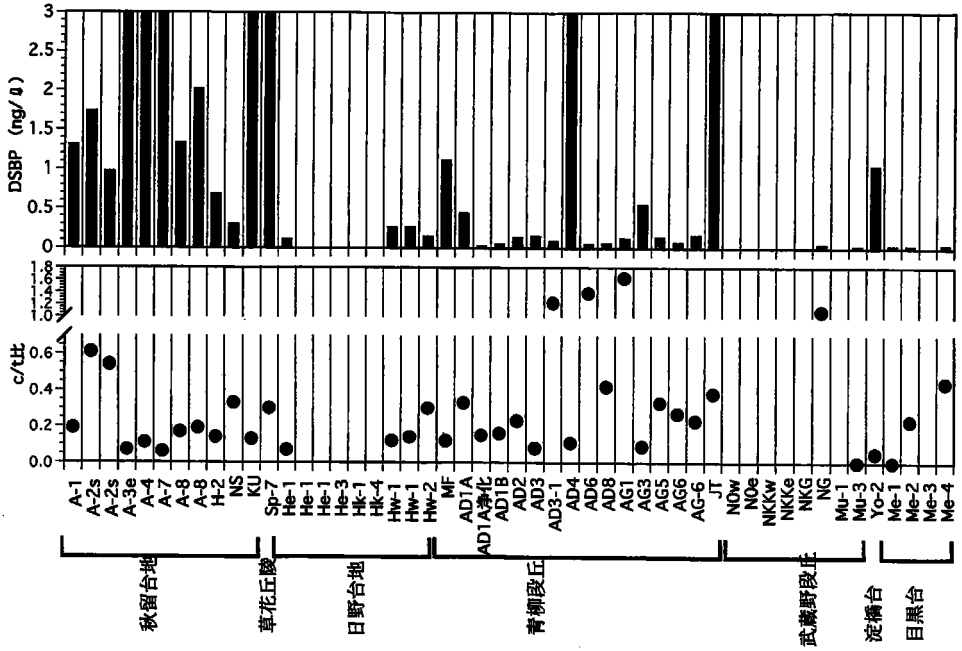


図14 DSBP c/t比

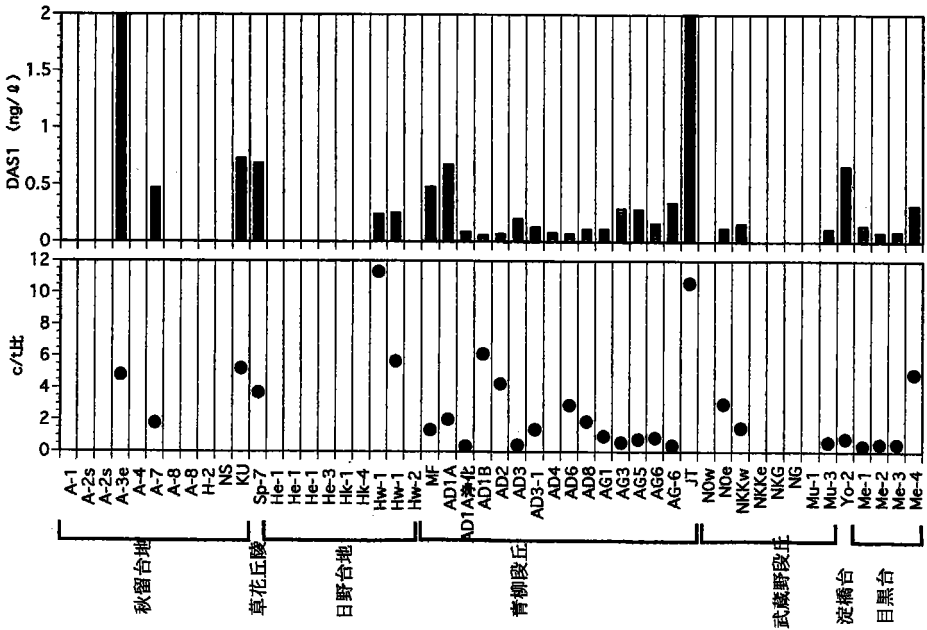


図15 DAS1 c/t比

はDSBP/DAS 1比と同様に、滞留時間が長いために比の値が大きくなったものと考えられる。ただし、もとの濃度が低い試料については、DSBP/DAS 1比と同様にコンタミネーションの影響が考えられる。特に、DSBPのc/t比が1を超えるものについては値の信憑性が低い。このため高濃度で検出された地点についてのみ議論する。

DSBPとDAS 1のc/t比のあいだには、相関関係はみられなかった。コンタミネーションの影響を考慮して、濃度が高いもののみを選んだ相関もみたが、やはりあまりよい結果は得られなかった。

DSBP、DAS 1共に比較的高い濃度で検出されたYo-2は両物質ともにc/t比が低く(DSBP : 0.05、DAS 1 : 0.82)、DSBP/DAS 1比と矛盾なく新しい水塊であることが示唆された。秋留台地ではA-3e、KUともにDAS 1のc/t比は高く(それぞれ4.8、5.2)、DSBP/DAS 1比と一致して、古い水塊であると考えられた。しかし逆にDSBPのc/t比は低く(それぞれ0.07、0.13)、前述の二つの値とは矛盾した。これについては、吸着係数は大きい順に(E)-DAS 1 > (E, E)-DSBP > (Z)-DAS 1 > (E, Z)-DSBPであることから、滞留時間の長さには、まず(E)-DAS 1が減少することによりDSBP/DAS 1比とDAS 1のc/t比が先に影響を受け、より滞留時間が長くなるとDSBPのc/t比にも影響するものと考えられる。このため、DSBPとDAS 1のシス体の割合のあいだには、相関がなかったものと考えられる。ただし、DSBPのc/t比とDSBP/DAS 1比とのあいだに、良好な相関は認められなかった。

DAS 1がN. D.だったA-2sではDSBP/DAS 1比が計算できなかったが、DSBPのc/t比は0.54、0.61(2回採水)と高く、滞留時間が長いためにDAS 1は吸着によって検出限界以下まで除去され、DSBPもトランス体が優先して除去されたためにc/t比が上昇したと考えられる。

伏流水と考えられるJTではc/t比はDSBP : 0.38、DAS 1 : 10.6で、河川水の値やc/t比が日光下で平衡に達したときの値を上回った。これはJTの水の起源と考えられる向島用水を流れるあいだにFWAsが光平衡に達し、その後伏流してトランス体が優先的に吸着によって除去された結果、地下における滞留時間は比較的短くても光平衡のc/t比よりも高い値となったものと考えられた。

FWAsと各成分との相関関係

VOCCsが特に高濃度で検出された地点は以下の地点であった。

- 野川公園 (NG) -38 $\mu\text{g/L}$ (TCE)
- 水川神社 (Me-4) -104 $\mu\text{g/L}$ (TCE) (1994年当時、43~100 $\mu\text{g/L}$ (竹上))
- 烏森神社 (Me-2) -32 $\mu\text{g/L}$ (PCE) (1994年当時、0~23 $\mu\text{g/L}$ (竹上))
- 青柳段丘 (AD, AG) -35~444 $\mu\text{g/L}$ (PCE)

これらの地点で特にFWAsが高濃度で検出されるような傾向はなかった (図. 10, 11)。Me-2, 4 を1994年の竹上の結果と比較すると、5年前と汚染レベルにそれほど変化がなかった。

FWAsと電気伝導度やSiO₂、無機イオン成分、VOCCsとのあいだには、単純に全地点をプロットするだけでは、明確な相関関係は見られなかった。VOCCsとFWAsのあいだに相関が認められなかったこと、下水道の普及が比較的遅く生活雑排水汚染の割合が大きいと考えられる秋留台地でFWAsが高濃度であったことから、FWAsの汚染起源としては工場排水よりも家庭排水の寄与率が高いと思われる。それではなぜ、家庭排水起源が主と考えられるナトリウムイオン、塩化物イオンなどとも相関が見られないのであろうか。

第2章での結果では都内の流域下水道における流入下水中のFWAs濃度は平均でDSBP: 22 $\mu\text{g/L}$ 、DAS 1: 21 $\mu\text{g/L}$ であった。これを地下水中の値と比較してみよう。地下水中のDSBP濃度を仮に10ng/L、DAS 1濃度を1ng/Lとすると、下水に対する地下水中のFWAs濃度はDSBPで約2000倍、DAS 1で約20000倍となる。これに対して、東京都下水道局によると流域下水道における流入下水中の塩化物イオンは50~500mg/Lで平均値は160mg/Lであった (東京都下水道局, 1998)。排水としてFWAsと塩化物イオンが同時に地下へ負荷され、同じ様に希釈されたと仮定すると、

$$160\text{mg/L} \div 2000 = 0.08\text{mg/L}$$

となる。すなわち、地下水中のDSBPが10ng/Lとなる量の排水が地下へ負荷されても、塩化物イオンの増加量は0.08mg/Lにしかない。地下水中の塩化物イオンは降水起源だけでも3mg/L程度はあり (半谷・小倉, 1995)、人為影響のほとんどない奥多摩の南秋川の渓流水においても1~2mg/L程度検出される (磯部, 1996)。このようなバックグラウンドの値に比べて0.08mg/Lの増加量は微量で影響として現われてこない。それゆえに、塩化物イオンやナトリウムイオンとFWAsとのあいだに相関が認められないものと考えられる。

また、実際に都内で検出された塩化物イオン濃度は、3~26mg/Lの範囲であったが、海に近い都心の試料は海水の影響を受けている可能性も考えられ、塩化物イオンの値の大小から単純に人間活動の影響の大小を評価するのは困難である。

これらのことからFWAsは、無機イオン成分などの従来の測定成分ではわからないレベルの微量な汚染を感知できることが示された。多摩地区に比べて人間活動の影響が大きいと考えられる23区内の地下水で、FWAs濃度が低かったことについては、下水道の普及時期が比較的早かったために近年のFWAsの負荷が少なかったためと考えられる。

3.3.3 青柳段丘の地下水におけるFWAsの分布と挙動

FWAsの濃度分布

DSBPについては、AD4でもっとも高濃度（10.9ng/L）で、次いで青柳崖線上の湧水（AG3）で0.55ng/L、クリーニング工場内の井戸であるAD1Aで0.44ng/Lであった（図16）。DAS1については、AD1Aでもっとも高濃度で（0.68ng/L）、湧水ではAG3（0.29ng/L）、AG5（0.28ng/L）が高かった（図17）。

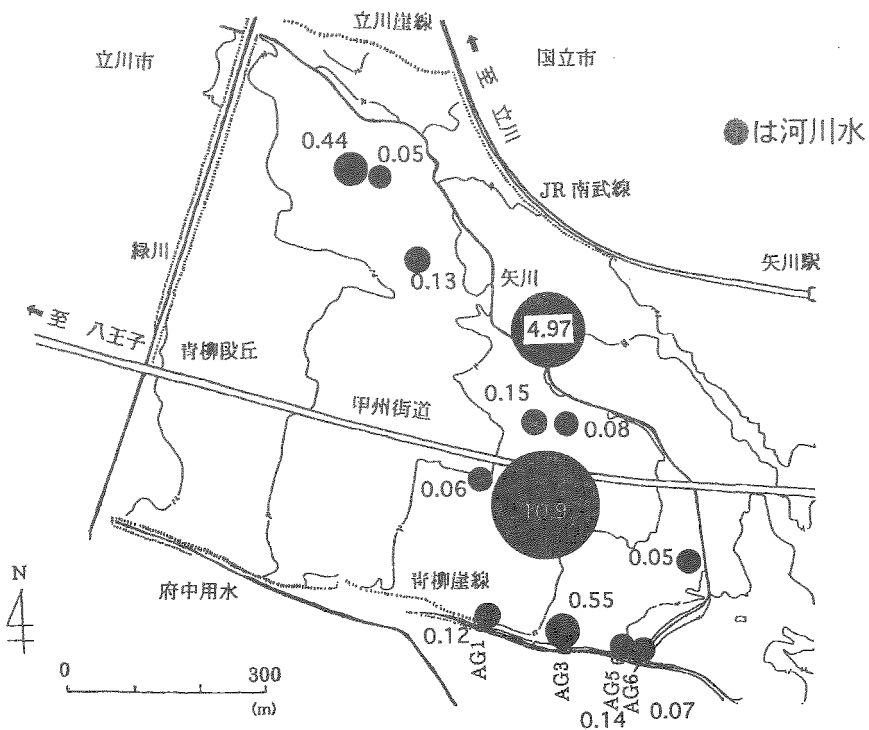


図16 青柳段丘のDSBP濃度分布 (ng/ℓ)

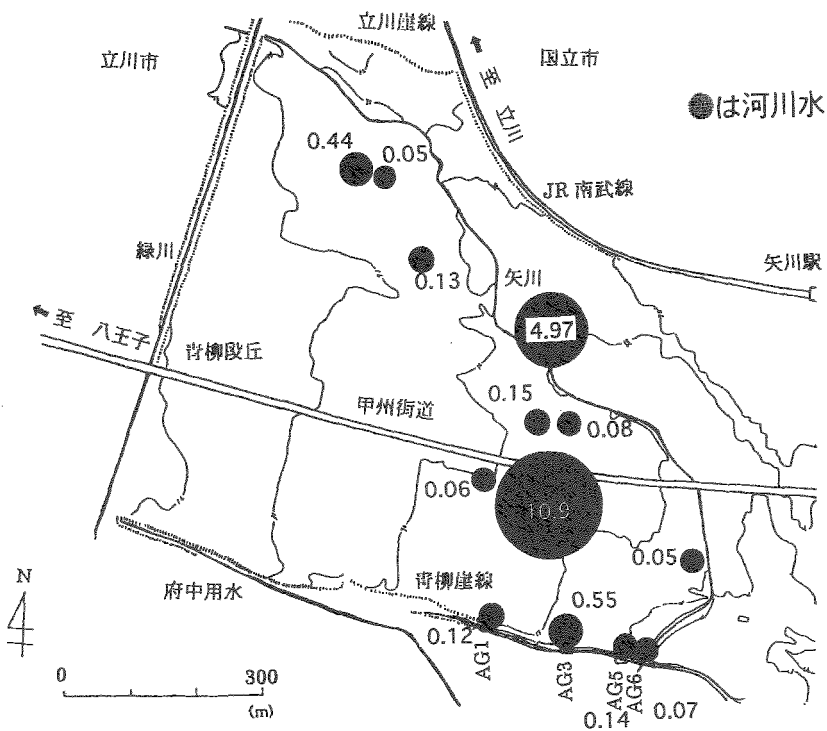


図17 青柳段丘のDSBP濃度分布 (ng/l)

また、クリーニング工場の井戸 (AD1A、AD1B) ではBLSが検出された (それぞれ 0.20ng/L、0.05ng/L)。BLSが検出されたのは、本研究で調査を行なったすべての試料のうちでも、この2地点のみであった。BLSはスイスにおいては規模の大きいクリーニング工場 (病院など) でごく最近まで使われていた (Poiger et al., 1993) が、日本における使用量は把握されていない。第2章の結果からはBLSは地下水からもほとんど検出されず、日本ではあまり使用されていないと考えられていた。しかし今回クリーニング工場内の井戸からのみ検出されたことから、過去にクリーニング工場で使用されていたと考えられた。

DSBP、DAS1とPCEの濃度分布のあいだには、相関は見られなかった。PCEの汚染源であるクリーニング工場では、下水道が普及する以前は排水を地下浸透して処理していたそうである。しかし、PCEとは違って家庭用洗濯洗剤にも含まれるFWAsはクリーニング工場の点源汚染とは限らない。都内全体の地下水中のFWAsとVOCCsの間には相関が認められなかったので、FWAsの汚染源としては家庭排水の方が高い可能性がある。したがって、青柳段丘においてもFWAsは汚染源が複数あったためにPCEとは同じ

挙動を示さなかったものと考えられる。

AD 4では特にDSBPが高濃度であり、検出された値(10.9ng/L)は青柳段丘以外の地点と比べても高いほうであったが、DAS 1は検出限界に近く0.08ng/Lしか検出されなかった。そのためこの地点におけるDSBP/DAS 1比は136と非常に特異的な値となった。したがって、このAD 4のDSBPは近くの民家等からの点源汚染で、比較的新しい時期に洗濯洗剤を含むような排水の負荷があったと考えられる。DSBPのcis/trans比は0.11と低く、この値も採取したAD 4の水塊の滞留時間が短いということを裏付ける。

また、湧水起源とされる矢川でもDSBPが4.97ng/L、DAS 1が5.53ng/L検出され、なんらかの形で洗剤を含むような排水が流入していることが示唆された。

硝酸イオンや塩化物イオンなどその他の成分については、地点間で明白な違いは認められなかった。

3.3.4 まとめ—FWAsの地下水トレーサーとしての評価

FWAsは他成分との相関は低かったが、都心から多摩地区に至るまで多くの地点で有意に検出され、人為汚染の指標として有効であることが明らかとなった。他成分からは人為汚染の強さが感知できなくてもFWAsが高濃度で検出された地点もあり、従来の測定成分ではわからないレベルの人為汚染を感知できることが示された。FWAsは天然には存在せず、非常に低濃度まで検出可能なため、人為汚染の指標として塩化物イオンに比べ、2～3桁程度高い感度で人為的負荷を検出できるものと考えられた。

また、DSBP/DAS 1比、cis/trans比からは試料の特性によって異なる値が得られ、水塊の滞留時間が長いとこれらの比は高くなると考えられた。濃度とこれらの比の値を他の情報と組み合わせることによって、FWAsは人為汚染や滞留時間の指標として有用であることが示唆された。

第4章 河口域における蛍光増白剤の挙動

4.1. はじめに

本章では河川と海水が混ざりあう河口域において調査を実施した。河口域は非常に複雑な環境であり、河口域での挙動はsalinity, pHなどの変化に伴って物理的、化学的に影響を受けるため理論的な考察のみで予測をおこなう事は非常に難しい(Turner et al., 1996)。そのため、実際の測定が重要になってくる。また、河口域は凝集沈澱、堆積、化学的、生物的分解といった過程をうけ、海洋に流入する前に除去されることが分かっている。いわば河口域は海洋に入る前のトラップ場所として作用するわけである。このような河口域での除去に関する研究例はいくつかあり、対象成分は栄養塩、有機炭素、重金属と様々である。しかし、汚染物質に着目した例はこれまで数える程度しかなく (e. x. Readman et al 1982, Takada and Ogura 1992, Turner et al., 2001, 中田ら、2002)、河口域における汚染物質の挙動、除去過程を明らかにすることは河口域、海洋双方にとって重要である。そこでこの章の目指すところは以下のとおりである。

(1) 河口域における濃度の把握

(2) 河口域においてFWAsはなにが原因でどの程度除去されているのか

ただし、(2)については多摩川河口域を集中的に研究した。多摩川河口域は他の河川に比べ途中の流入が少なく、かつ過去に研究例があり、比較しやすい。そのため、調査地点を選んだ。

4.2. 試料及び方法

4.2.1. 環境試料の採取および分析

河口域については東京湾に流入する河川の中から流入量が多いと考えられる多摩川、江戸川、旧江戸川、荒川、鶴見川を対象とした(図18、図19)。江戸川、旧江戸川、荒川については1999年6月6日に、鶴見川は2000年5月25日に採取した。江戸川、旧江戸川、荒川については石橋丸の船上から水試料はステンレスバケツを用いて3L褐色ガロン瓶(MeoH for HPLC)に採水し、表層堆積物についてはエクマン採泥器にて採泥をおこなった。鶴見川では橋上から水試料と表層堆積物試料を採取した。多摩川河口域は2000年8月3日、12月6日と2001年5月30日、10月25日においてナショナルボート社からモーターボートをチャーターし、船上から適当な塩分濃度を目安に上流から下流

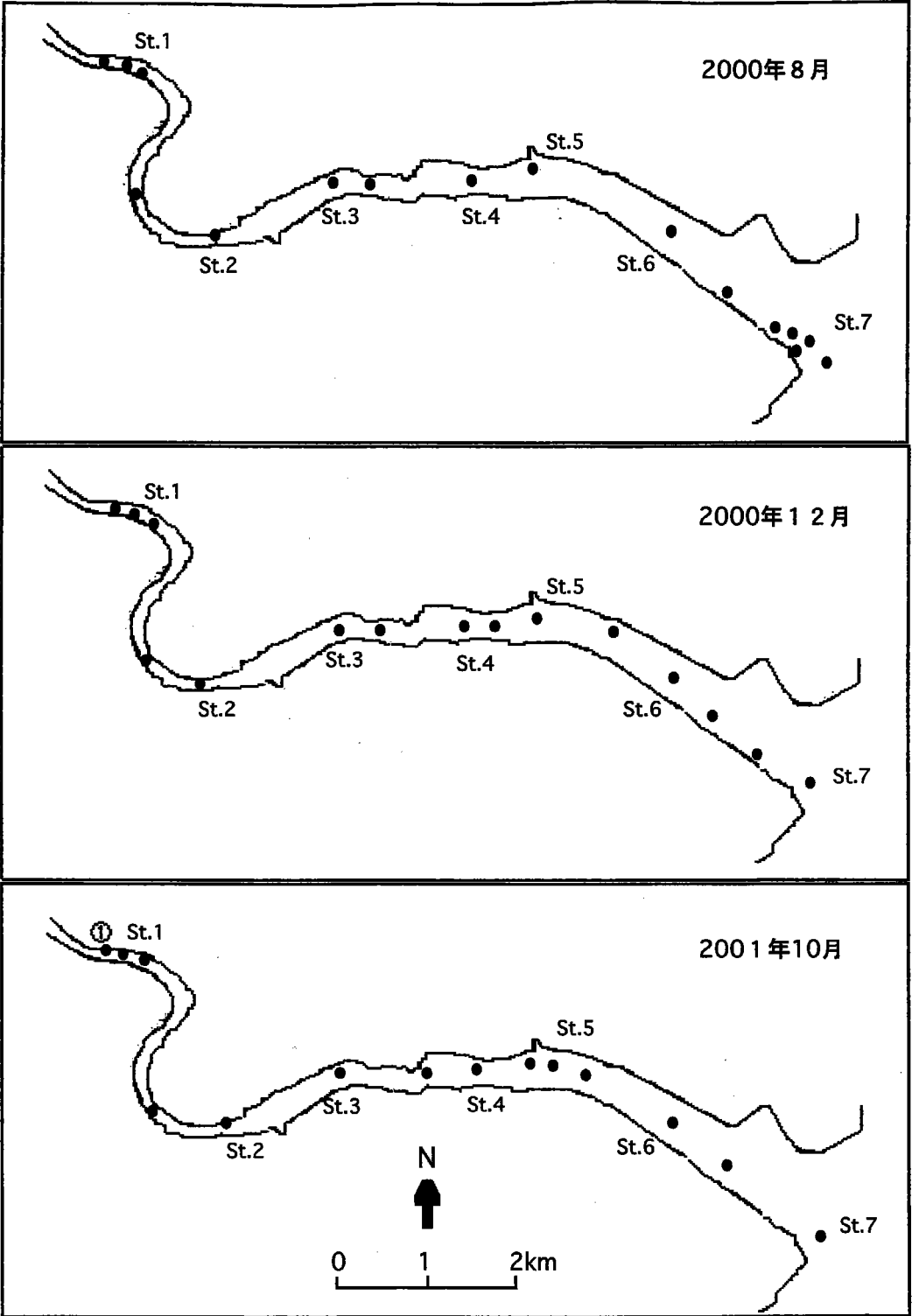


図18 多摩川河口域サンプリング地点

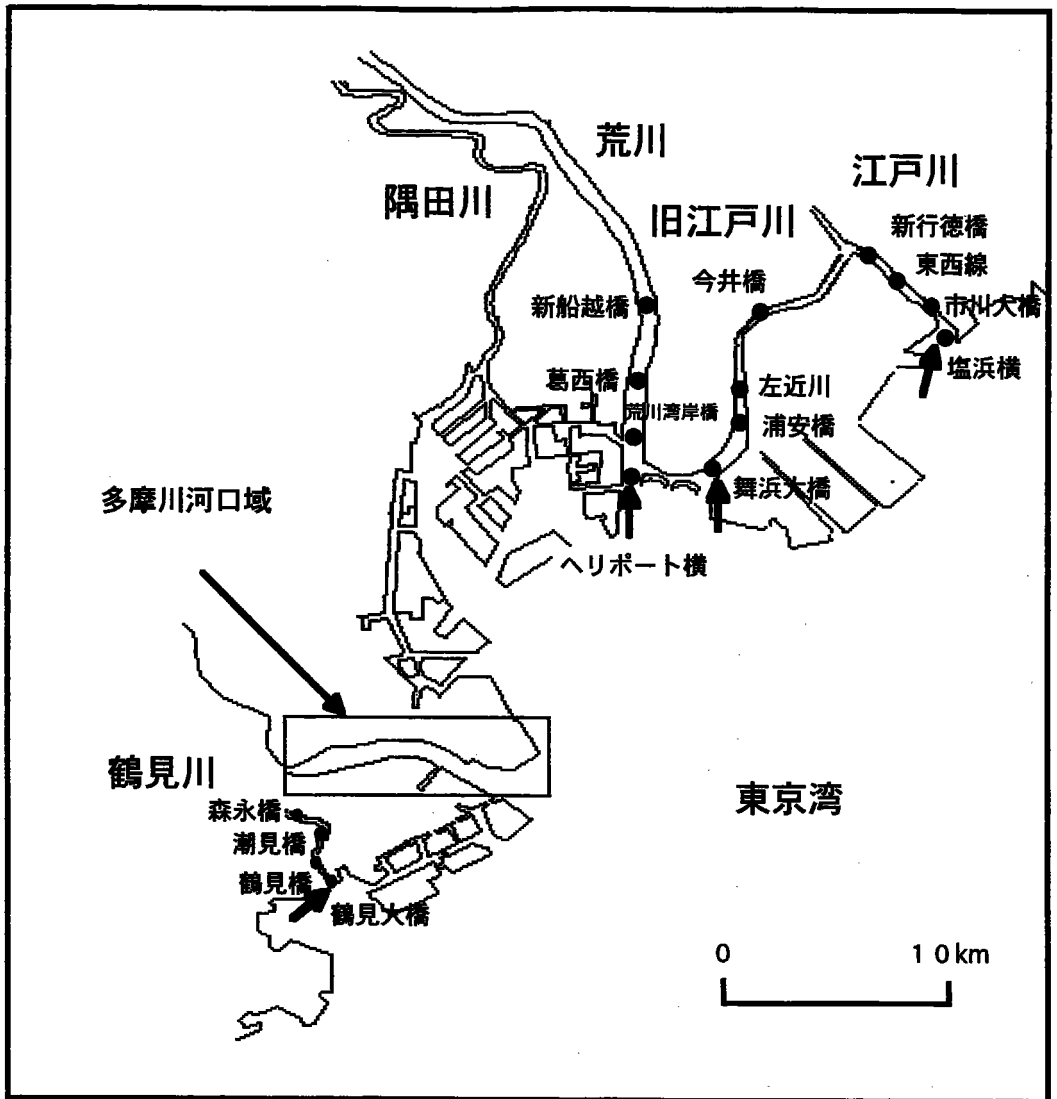


図19 河口域サンプリング地点

↑は河口域からの距離0 kmを示す。

(河口) 12kmの区間にかけてステンレスバケツにて採水をおこなった。塩分濃度を目安に採取場所を決めたため、サンプリング地点と地点数は毎回異なった(表8)。それぞれの採取地点については図18に示すとおりである。河口域は海水と淡水の混ざりあう感潮域であるので、海水による希釈の影響を考慮にいれて、サンプリングの日時を考え採水をおこなった。またFWAsは光分解による除去が考えられたため、天候をできる限り一定に保ち日時を設定した。ただし、2001年5月30日のサンプリングについては1週間

表 8 多摩川河口域サンプリングの詳細

多摩川河口		2000.8.3						
Location	Time	TA (,C)	TW (,C)	pH	(TW)	EC (mS/cm)	(TW)	Salinity (o/oo)
No. 1	9:35	34.7	28.4	7.40	28.7	0.42	28.8	0.4
No. 2	9:55	36.7	28.2	7.36	29.8	0.51	30.1	0.5
No. 3	10:00	34.8	28.4	7.26	29.1	0.80	29.4	0.7
No. 4	10:12	35.7	28.6	7.31	30.2	1.98	29.4	1.4
No. 5	10:30	33.8	29.2	7.44	30.7	3.61	30.2	2.3
No. 6	11:10	33.0	29.4	7.49	30.5	8.07	29.7	4.2
No. 7	11:25	33.0	29.9	7.60	30.8	8.78	31.0	5.1
No. 8	11:40	32.8	30.2	7.63	30.7	13.7	30.3	8.1
No. 9	11:55	32.9	30.2	7.69	30.8	13.8	30.2	8.3
No. 10	12:10	32.8	29.8	7.74	30.8	20.1	30.4	12.1
No. 11	12:30	32.8	29.8	7.81	30.8	21.8	30.9	13.1
No. 12	12:40	31.3	29.8	7.82	30.3	23.0	30.0	14.4
No. 13	12:50	31.1	29.5	7.89	30.4	29.0	29.8	19.0
No. 14	13:05	29.3	28.3	8.37	29.5	40.3	28.8	26.7
No. 15	13:15	29.6	28.9	7.99	29.8	29.0	29.6	18.5
No. 16	13:20	13.4	28.4	8.04	29.9	31.2	30.2	19.9

多摩川河口		2000.12.6						
Location	Time	TA (,C)	TW (,C)	pH	(TW)	EC (mS/cm)	(TW)	Salinity (o/oo)
No. 1	11:15	12.5		6.10	11.2	2.03	11.2	1.3
No. 2	11:25	13.0		6.13	12.2	2.10	12.2	1.3
No. 3	11:30	14.0		5.90	12.0	2.17	12.0	1.4
No. 4	11:37	14.0		5.96	12.0	2.72	12.1	1.6
No. 5	11:45	13.0		6.19	11.9	3.63	11.9	2.1
No. 6	12:07	13.5		6.00	12.2	7.34	12.2	4.3
No. 7	12:15	14.0		6.07	12.6	10.33	12.6	6.2
No. 8	12:23	14.2		5.95	12.4	20.4	12.4	9.6
No. 9	12:40	14.2		6.02	12.4	30.1	12.4	14.5
No. 10	12:55	13.5		6.17	12.6	34.3	12.6	21.5
No. 11	13:05	14.5		6.24	13.0	41.4	13.0	26.2
No. 12	13:15	14.2		6.18	13.0	41.8	13.0	26.3
No. 13	13:25	14.5		6.22	12.8	43.2	12.8	27.3
No. 14	13:35	13.5		6.24	13.2	44.1	13.2	27.4
No. 15	13:50	13.2		6.37	13.6	33.2	13.6	19.7
No. 16	14:10	13.0		6.41	12.2	19.5	12.2	11.5

多摩川河口		2001.5.30						
Location	Time	TA (,C)	TW (,C)	pH	(TW)	EC (mS/cm)	(TW)	Salinity (o/oo)
No. 1	11:40	23.7		7.19	21.9	0.27		0.3
No. 2	11:55	23.6		7.11	21.5	0.26		0.3
No. 3	12:05	23.0		7.04	21.4	0.28		0.3
No. 4	12:35	23.0		7.24	21.2	0.44		0.5
No. 5	12:45	22.9		7.19	20.8	1.11		0.8
No. 6	13:20	22.8		7.14	20.8	4.41		2.6
No. 7	13:30	22.5		7.17	20.9	3.57		2.1
No. 8	13:40	22.8		7.23	21.4	3.5		2.0
No. 9	13:50	22.6		7.24	21.6	4.0		2.3
No. 10	14:05	22.6		7.61	21.9	7.3		4.3
No. 11	14:20			7.34	22.2	7.9		4.7
No. 12	14:30	22.9		7.55	22.1	18.2		11.1
No. 13	14:50	22.6		7.89	21.4	29.6		18.5
No. 14	15:00	22.7		7.83	21.6	27.0		16.8
No. 15	15:10	22.8		7.70	23.6	23.9		7.4

多摩川河口		2001.10.25						
Location	Time	TA (,C)	TW (,C)	pH	(TW)	EC (mS/cm)	(TW)	Salinity (o/oo)
No. 1	11:45	18.2		7.74	18.4	0.28		0.3
No. 2	12:05	18.9		7.66	18.3	0.29		0.3
No. 3	12:15	18.9		7.66	18.4	0.30		0.4
No. 4	12:25	19.0		7.55	18.3	0.47		0.5
No. 5	12:40	19.0		7.53	18.2	1.37		1.0
No. 6	13:05	18.5		7.52	18.6	2.78		1.8
No. 7	13:20	17.8		7.46	18.9	7.58		4.6
No. 8	13:30	17.9		7.46	19.0	9.5		5.6
No. 9	13:40	18.0		7.47	19.2	12.6		7.5
No. 10	13:50	17.8		7.53	19.3	16.0		9.5
No. 11	14:05	17.8		7.66	19.7	24.2		15.0
No. 12	14:20	17.0		8.03	19.2	29.3		18.5
No. 13	14:35	17.0		8.10	19.0	30.8		19.5
No. 14	14:50	17.0		8.34	19.1	33.4		21.2
No. 15	14:55	17.1		8.34	19.2	34.3		21.9

前に大雨が降ったため他のサンプリングと状態が異なっていた。河口域の水は全て3 Lの褐色瓶に採取して研究室に持ち帰り、河口域については採水後3時間以内にろ過をおこなった。水試料は予め400℃で2時間、有機物除去をおこなったガラス繊維フィルター(Whatman GF/F 90mm 保持粒径0.7μm)を用いてろ過をおこない、フィルターを通ったろ液を溶存態試料、フィルター上に残った粒子を懸濁態試料とした。ろ液は保存用の試薬を加えずに分析まで4℃で暗室保存し、ろ過後3日以内に抽出をおこなった。フィルターは分析まで-30℃で保存した。堆積物試料はステンレス製の容器に採取し、分析まで遮光状態、-30℃で保存した。試料は分析操作時でのFWAsの紫外線暴露による影響を避けるために全操作を黄灯下の恒温恒湿室にておこなった。分析の作業は2章に記載されている。

4.2.2. 分解実験

多摩川河口域10月の水試料(原水)3Lを水槽にいれて、東京農工大学5号館屋上にて自然光にあてた。実験開始時間はa.m.10:00とし、実験期間内で一日4時間、計4日照射した。自然光に暴露していない時間帯は4℃の低温室に暗室保存した。一方、対象区として同試料を恒温恒湿室(25℃)に暗室下の条件で放置した。これらのサンプルは任意の時間0, 1, 2, 3, 4, 5, 6.5, 8, 10, 12, 16時間ごとに分析量として0.3Lを採取した。採取した試料はすぐろ過をおこない、分析した。諸条件は表9に示す。

表9 分解実験詳細

		Exposure Time	Weather	Tw (°C)	UV-B(Wm-2) (1)
20.Nov.01	No.1	9:30-10:30	Fine	13.2	0.3
	No.2	10:30-11:30	Fine	18.1	0.3-0.4
	No.3	11:30-12:30	Fine	19.3	0.3-0.4
	No.4	12:30-13:30	Fine	20.2	0.3-0.4
21.Nov.01	No.5	9:45-10:45	Fine	20.1	0.3
	No.6	10:45-12:15	Fine	20.1	0.3-0.4
	No.7	12:15-14:15	Fine	20	0.3-0.4
22.Nov.01	No.8	9:50-11:50	Fine	21.7	0.4-0.5
	No.9	11:50-14:00	Fine	20.4	0.3-0.5
23.Nov.01	No.10	9:30-14:30	Fine	21.4	

(1) http://www.shonan-it.ac.jp/each_science/info/uvobs/hrink/kaneken/mk.html

4.3. 結果および考察

4.3.1. 河口域におけるFWAsの分布

水中濃度

河口域におけるFWAs濃度を図20に示す。河口域における濃度範囲はDSBP 0.06~3.58 $\mu\text{g/L}$, DAS1 0.09~1.13 $\mu\text{g/L}$ であった。第2章で示したのと同様に河川ごとに濃度の違いが明確であった。Isobe, et al. (2001)、中島 (2001) は河川水中における数種の環境ホルモンについて濃度を報告している。FWAs濃度の値はBPA, NPと比べると一桁以上高い値を示し、河川ごとの濃度範囲の違いもほぼ一致していた。続いてDSBP/DAS1比を図21に示す。横軸は距離を表し、東京湾付近の任意の地点を0 kmとした。この結果からDSBP/DAS1比は流下にともない減少傾向を示し、河口域でFWAs

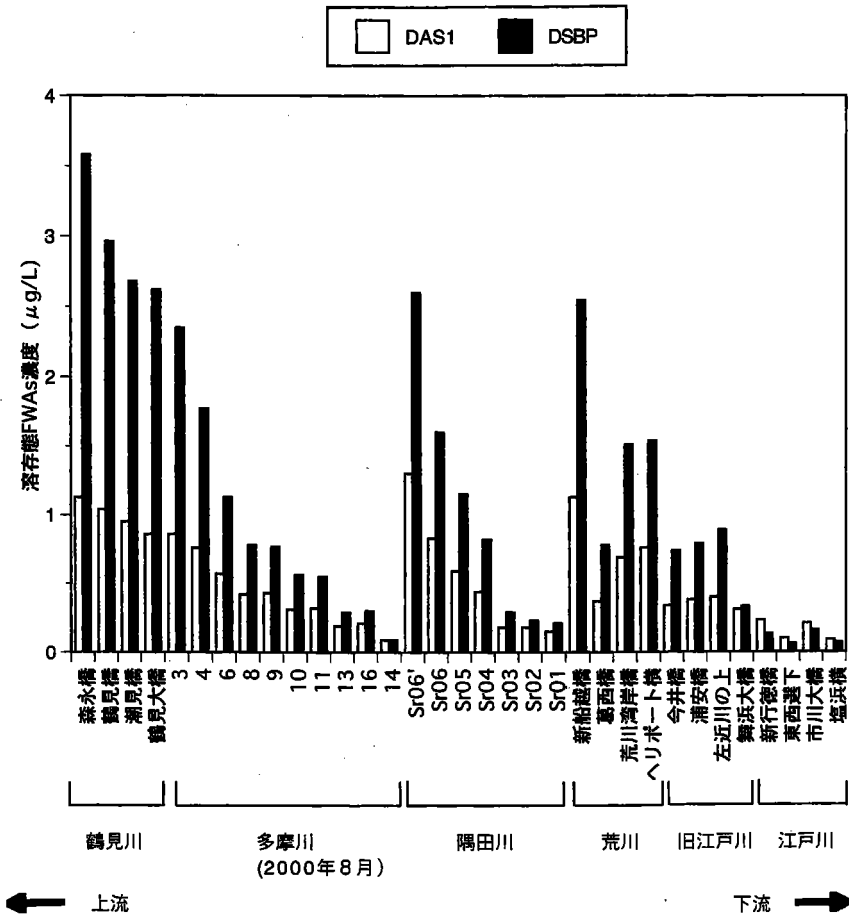


図20 河口域におけるFWAs濃度 ($\mu\text{g/L}$)

が光分解をうけている可能性が考えられた。

次に河口域におけるFWAsの溶存相と懸濁相との分配について述べる。それぞれの溶存態と懸濁態の割合は表10に示す通りである。DSBPとDAS1の存在状態を比べると、懸濁態の割合はDSBPの方が多結果となった。Poiger, et al.(1996)によれば、吸着係数は720L/kg- (E, Z) DSBP, 3600L/kg- (E, E) DSBP, 1600L/kg- (Z) DAS1, 37000L/kg- (E)-DAS1である。そのため、懸濁態の割合はDAS1 > DSBPとなるはずである。実際に第2章に示したように、下水処理場内においてはDAS1の方が懸濁態の割合は高い (ex. 懸濁態 DSBP 9.73%, 懸濁態DAS1 17.32%) ことが示されている。しかし、今回の結果はDSBP > DAS1であった。これには以下の説明が加えられる。

FWAsの光分解性はDSBP > DAS1 (Kramer, H et al., 1996)である。そのため、環境中ではDSBPの方が早く分解する。つまり河口域における溶存態と懸濁態DSBP, DAS1の割合の変化は粒子への吸着でなく、溶存相でDSBPが早く光分解をうけ、見ため上懸濁態DSBP濃度の割合が増加したという説明である。このような過程はDSBP/DAS1比からも明らかであると林は考察している。仮に溶存態から懸濁態への移項がおこっているのであれば、溶存態DSBP/DAS1比はDAS1の懸濁態への選択的移行により流下にともない増加傾向を示すはずである。しかし、表10に示した溶存態DSBP/DAS1比は減少傾向を示した。そのため、溶存相においてFWAsが光分解をうけたことがわかり、

表10 河口域におけるFWAsの存在割合

DAS1	conc. (μg/L)		TotalDAS1	Partitioning(%)		DSBP	conc.(μg/L)		TotalDSBP	Partitioning(%)	
	dissolved	particulate		dissolved	particulate		dissolved	particulate		dissolved	particulate
森永橋	1.13	0.04	1.17	96.8	3.2		3.58	0.14	3.72	96.2	3.8
鶴見橋	1.04	0.04	1.08	96.7	3.3		2.96	0.10	3.06	96.6	3.4
潮見橋	0.95	0.04	0.99	95.8	4.2		2.68	0.11	2.79	96.0	4.0
鶴見大橋	0.86	0.03	0.89	96.7	3.3		2.62	0.08	2.70	97.1	2.9
Sr01	0.15	0.0043	0.15	97.1	2.9		0.21	0.0101	0.22	95.3	4.7
Sr02	0.18	0.0035	0.18	98.1	1.9		0.23	0.0156	0.24	93.6	6.4
Sr03	0.18	0.0062	0.19	96.7	3.3		0.29	0.0215	0.31	93.0	7.0
Sr04	0.44	0.0152	0.46	96.7	3.3		0.82	0.0580	0.87	93.6	6.4
Sr05	0.59	0.0337	0.62	94.6	5.4		1.15	0.1517	1.30	88.4	11.6
Sr06	0.83	0.0521	0.88	94.1	5.9		1.60	0.2468	1.85	86.6	13.4
Sr06'	1.30	0.0497	1.35	96.3	3.7		2.60	0.1769	2.77	93.6	6.4
新船越橋	1.13	0.03	1.16	97.3	2.7		2.55	0.06	2.61	97.5	2.5
葛西橋	0.37	0.02	0.39	95.4	4.6		0.78	0.04	0.82	94.6	5.4
荒川湾岸橋	0.69	0.03	0.73	95.5	4.5		1.51	0.08	1.60	94.8	5.2
ヘリポート橋	0.76	0.02	0.78	97.0	3.0		1.54	0.06	1.60	96.1	3.9
今井橋	0.34	0.02	0.36	94.9	5.1		0.74		0.74	100.0	0.0
浦安橋	0.38	0.01	0.39	97.5	2.5		0.79		0.79	100.0	0.0
左近川の上	0.40	0.02	0.42	95.9	4.1		0.89		0.89	100.0	0.0
舞浜大橋	0.31	0.02	0.33	95.4	4.6		0.33		0.33	100.0	0.0
新行徳橋	0.23	0.01	0.25	94.4	5.6		0.13	0.01	0.14	93.8	6.2
東西運下	0.10	0.01	0.11	93.9	6.1		0.06	0.01	0.06	91.2	8.8
市川大橋	0.21	0.03	0.24	89.3	10.7		0.16	0.02	0.18	87.1	12.9
塩浜橋	0.09	0.01	0.10	88.0	12.0		0.07	0.01	0.08	84.8	15.2
	avg.			95.4	4.6				avg.	94.3	5.7

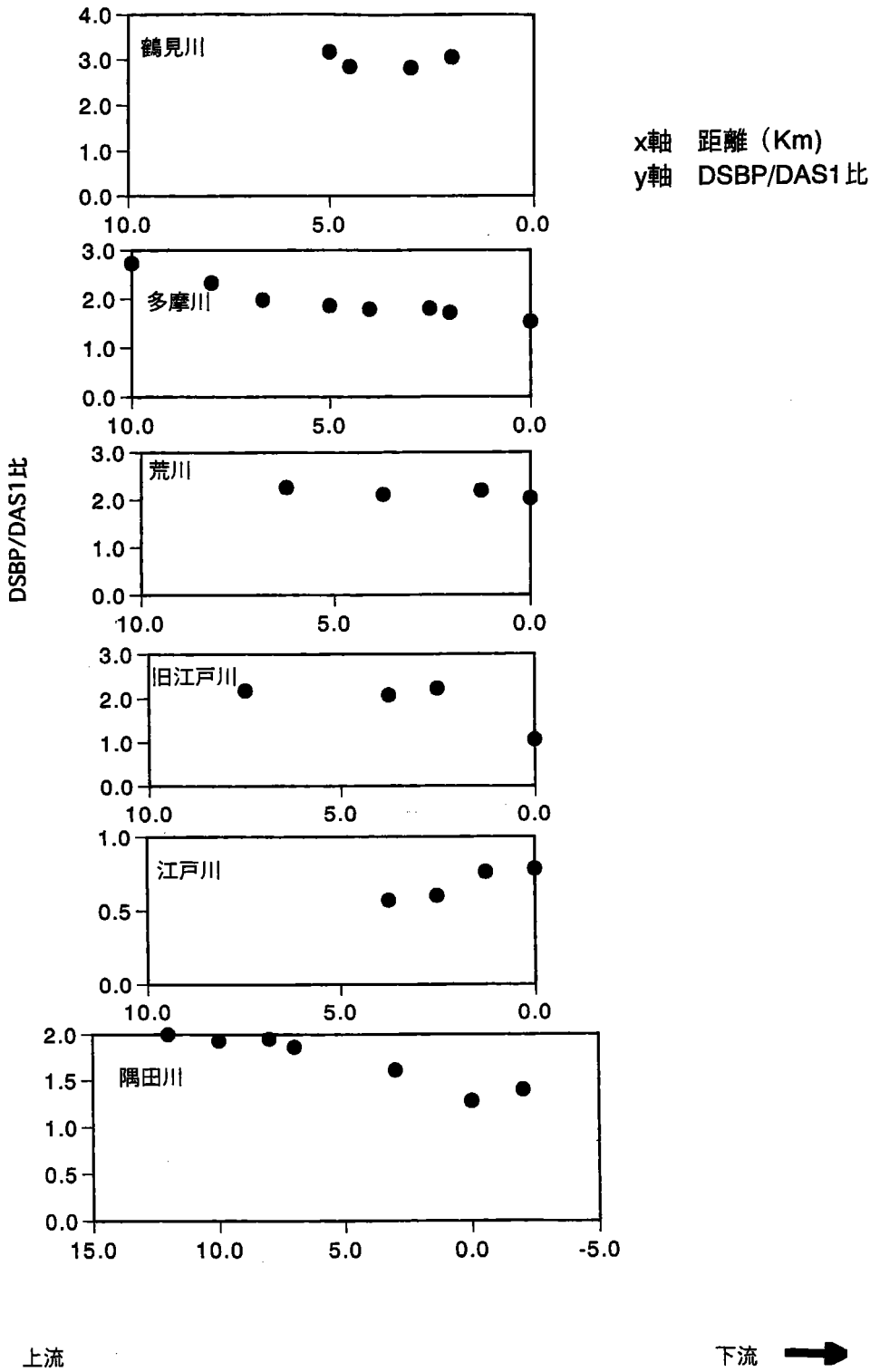


図21 溶存態DSBP/DAS1比と河口域からの距離

上の説明と整合性をもつ。ただし、溶存相においてFWAsの光分解による減少量が、粒子吸着量より優勢であるため、溶存態DSBP/DAS 1比の変動が粒子吸着を反映していないことは十分に考えられる。そのため、溶存態DSBP/DAS 1比だけでデータの考察をおこなうには注意を要する。この点については次項の分解実験の項でさらに補充する。最後に江戸川について加えておく。江戸川の溶存態と懸濁態の割合とDSBP/DAS 1比は他の河口域とは異なる値をとった。DSBP/DAS 1比は1以下でこれは東京表層海水中の値と同程度である。また懸濁態の割合も多く、溶存相でよく光分解された結果と考察される。これには以下の事が考えられた。サンプリング時、江戸川は赤潮が発生していた。赤潮の発生は水が滞っていることが一つの原因である。この滞留時間が原因で光分解を他の河口域より多く受け、上で述べたような値をとったと推測した。ただしこれは現場観測からおこなった推測であるし、測定も一回だけである。赤潮になった時の酸素状態などもデータが欠如しているため、今後このような仮定を考察する場合は他のデータと合わせて考察していくことが必要である。

堆積物濃度

各河口域における堆積物中のFWAs濃度を図22に示す。堆積物中の濃度はDSBP 0.02~8.06 $\mu\text{g/g}$ 、DAS 1 0.02~1.55 $\mu\text{g/g}$ であった。高田 (1989) は河口域 (多摩川、隅田川、荒川) 堆積物中での直鎖アルキルベンゼン (LAB) 濃度の傾向を報告しており、その平均濃度は $1.57 \pm 1.23 \mu\text{g/g}$ である。ただし、堆積物については地点によりその堆積物の性質 (泥質、砂質など) が異なるため、一概に比較はできない。この点については有機物含量あたりの濃度に直す事で補正することができる。そこで有機物含量で補正した堆積物中の濃度を示す (図23)。高田 (1989) によればLABsは隅田川、荒川で流下に伴う減少が認められる一方で多摩川では濃度の減少はみることができないとしている。FWAsは (図24)、鶴見川、隅田川、隅田川 (SR04を除く) において上流から下流 (東京湾) に向かうに従って濃度の減少が認められた。また、多摩川ではそのような傾向は見る事ができなかった。DSBP/DAS 1比で同様の傾向を見ると図25に示すようになる。サンプリング区間内では溶存態DSBP/DAS 1比と異なり (図25)、どの河川も上流から下流にかけて堆積物中のDSBP/DAS 1比は一定であった。

そこで次に河川ごとの堆積物中のDSBP/DAS 1比を示す (図26)。河川ごとにDSBP/DAS 1比が異なった。第2章では溶存態DSBP/DAS 1比の解析から、この違いにつ

いて、工場排水による寄与、環境中での照射量の違い（例えば、隅田川は周囲に建物が存在しているのに対して、多摩川は開かれた空間である。）があるのではないかと考察した。また、水深が深くなればなるほど、FWAsの光分解性が低くなるという報告もある（Poiger et al., 1999）。確かに洗剤中に含まれる成分比（DSBP/DAS 1比）は一定と考えてよく、生活排水中のDSBP/DAS 1比は同じはずである。DSBP/DAS 1比の河川ごとの違いはその他の原因によるところが大きい。そのため、上記の2つの仮定は十分に考えられる。照射量と光分解性の違いについては、分解実験から明らかにしていくことが可能である。下水処理場におけるDSBP/DAS 1比から工場からの寄与をみることは今後なすべき課題である。下水処理場の実験結果からこの点がさらに明らかになっていくと思われる。

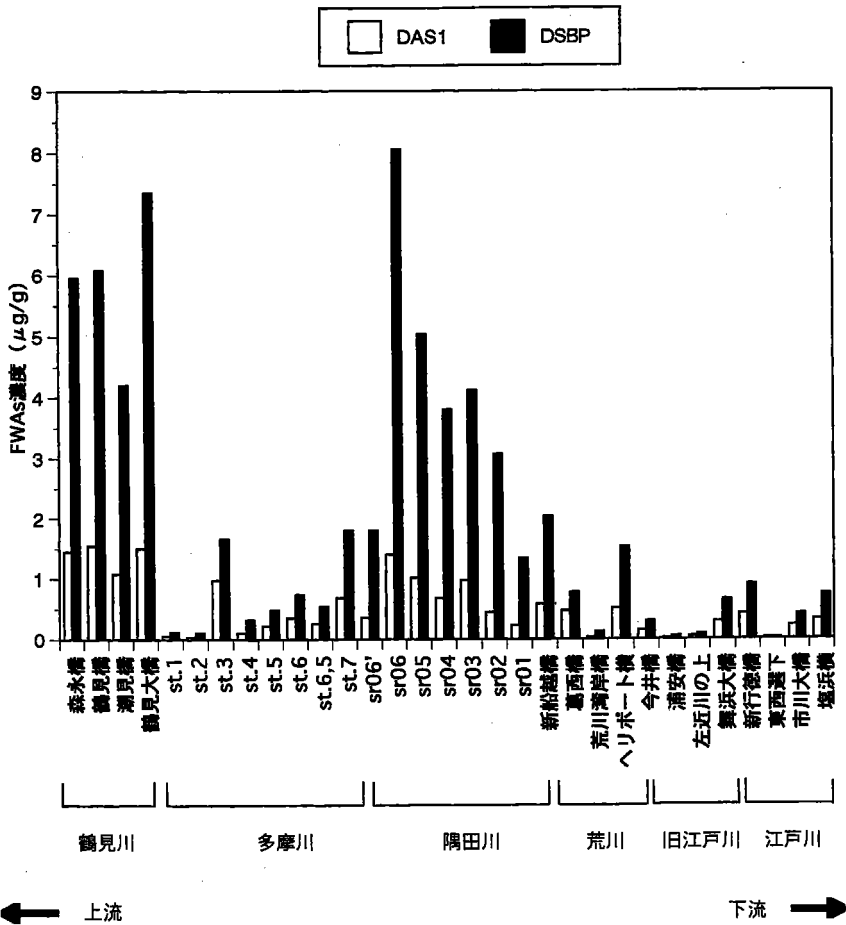


図22 河口域における堆積物中のFWAs濃度 (µg/g)

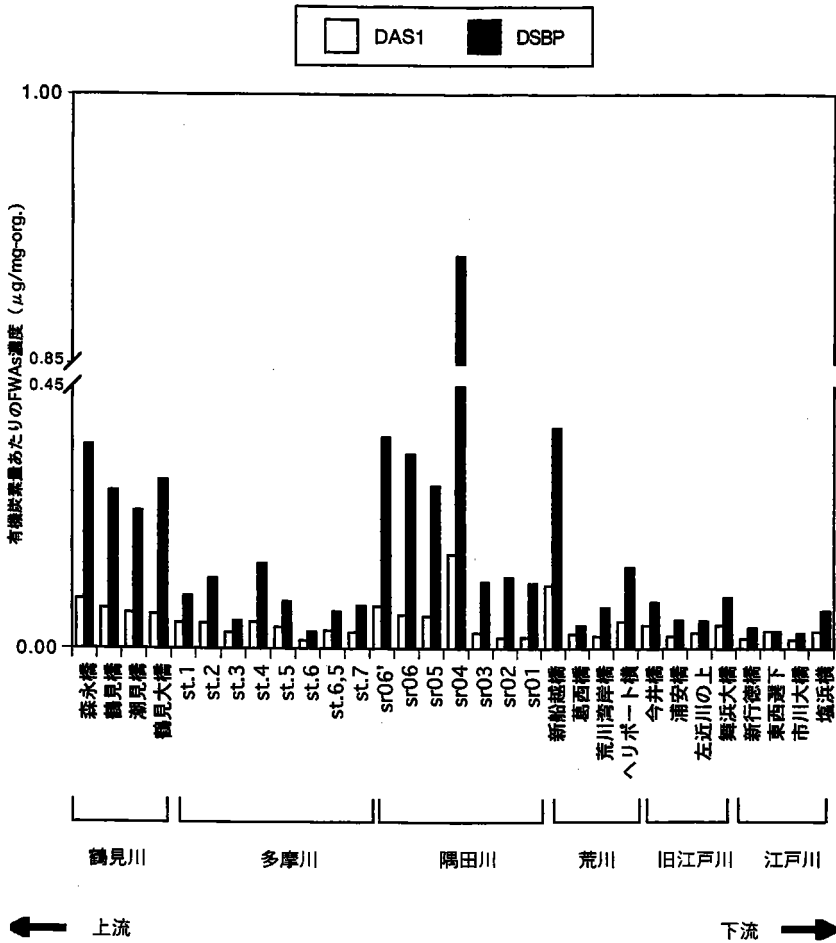


図23 有機炭素量で補正した堆積物FWAs濃度 (µg/mg-org.)

4.3.2. 多摩川河口域におけるFWAsの除去について

観測結果からの除去の推定

異なるサンプリング時期に採取した多摩川河口域におけるFWAs濃度分布を表11に示す。流下にともない濃度の変動が確認できるが、これは海水による希釈効果と河口域における実質的な除去が考えられる。FWAsについては環境中では光分解をうけることが示されており(poiger et al., 1998)、河口域においても光分解をうけていることがDSBP/DAS1比から示唆される。表11に示すDSBP/DAS1比をみると、どの季節に置いてもDSBP/DAS1比は流下に伴い、つまり光環境中に長く存在しているほど減少していることが確認できた。FWAsは流下にともない、海水による希釈の他に光分解を受けて

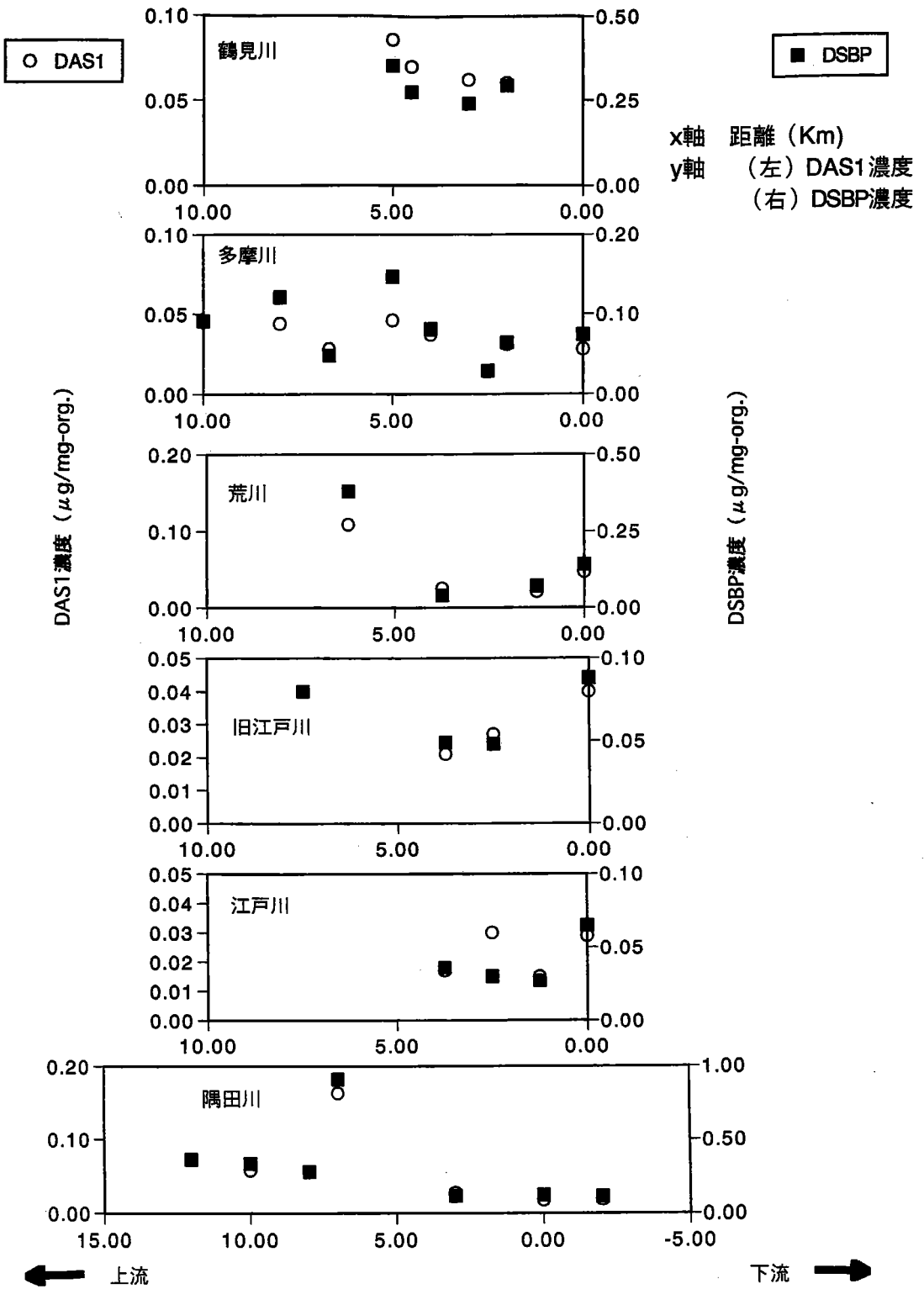


図24 堆積物FWAs濃度と河口域からの距離

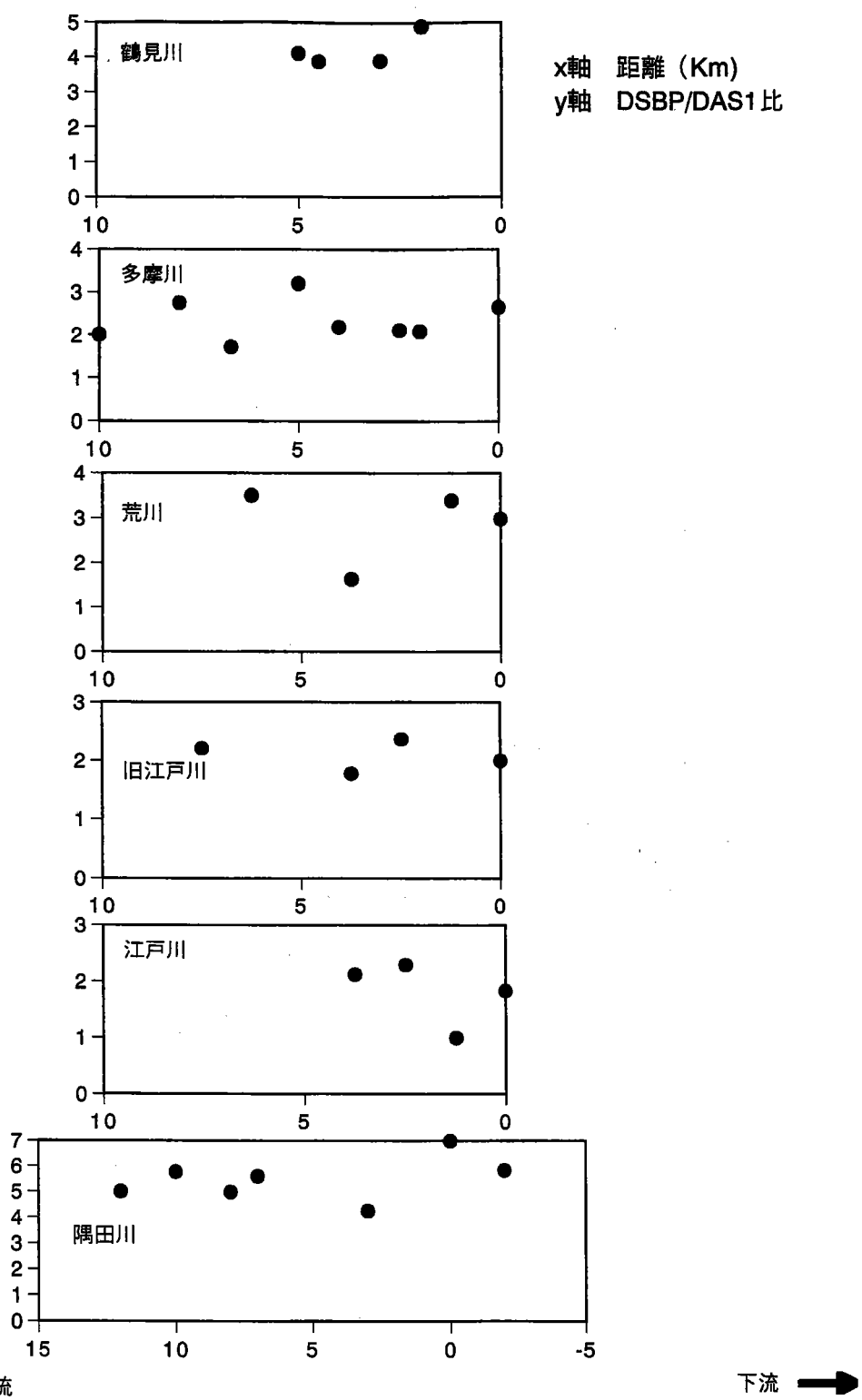


図25 堆積物中のDSBP/DAS1比と河口域からの距離

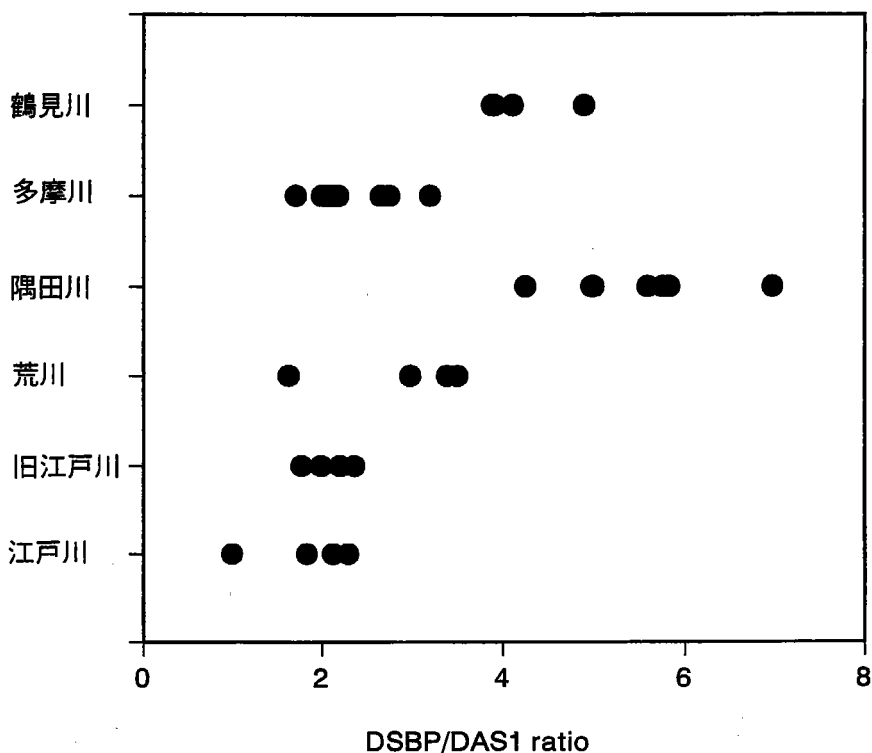


図26 堆積物のDSBP/DAS1 ratio

いる可能性が高い。

そこで河口域におけるFWAsの挙動を解析するためにMixing Diagram を作成した(図27)。Mixing Diagramは保存的な挙動を示す塩分濃度(Cl⁻濃度)と対象成分との関係を見る。仮に直線関係が得られた場合は、対象成分の濃度変動が淡水と海水の混合によってのみ支配されている事を表している。一方河口域において効果的に除去をうける成分は下に凸の曲線を与える。逆に河口域で増加する成分は上に凸の曲線となるが、これは植物プランクトンなどがあてはまる。図27のMixing diagramはDSBP, DAS 1ともに下に凸になり、なんらかの除去を受けているといえる。また成分ごとで比べるとDSBPの方が全ての季節においてDAS 1より下に凸つまり除去されている事も確認できた。光分解によりDSBPの方がDAS 1よりも早く分解するという報告を指示している。他の有機成分では例えば中田ら(2002)によれば、BPAなどは直線関係に近い保存的な挙動を示す。一方でLASは下に凸をとり多摩川河口域では80-100%除去される(Takda and Ogura et al., 1992) そこで次にFWAsの除去率の計算を試みた。(Takda

表11 多摩川河口域FWAs濃度 (μg/L)

2000年8月3日	FWAs濃度 (μg/L)		DSBP/DAS1比	salinity(‰)	定点
	DAS1	DSBP			
	0.86	2.35	2.74	0.7	St.1
	0.76	1.77	2.35	1.4	
	0.57	1.13	1.99	4.2	St.3
	0.42	0.78	1.86	8.1	St.4
	0.43	0.77	1.79	8.3	St.5
	0.31	0.56	1.83	12.1	St.6
	0.32	0.55	1.71	13.1	
	0.19	0.29	1.49	19.0	St.7
	0.21	0.30	1.46	19.9	
	0.09	0.09	1.02	26.7	

2000年12月6日	FWAs濃度 (μg/L)		DSBP/DAS1比	salinity(‰)	定点
	DAS1	DSBP			
	0.71	2.43	3.4	1.3	
	0.67	2.29	3.4	1.3	St.1
	0.7	2.53	3.6	1.6	
	0.65	2.18	3.4	2.1	
	0.58	1.79	3.1	4.3	St.2
	0.53	1.45	2.7	6.2	St.3
	0.43	1.23	2.9	9.5	
	0.37	1.01	2.7	11.5	St.4
	0.17	0.49	2.9	21.5	
	0.22	0.71	3.2	19.7	St.5
	0.31	0.89	2.9	14.5	
	0.1	0.21	2.1	26.2	St.6
	0.08	0.15	1.9	27.3	St.7
	0.07	0.13	1.9	27.4	

2001年10月25日	FWAs濃度 (μg/L)		DSBP/DAS1比	salinity	定点
	DAS1	DSBP			
	0.45	2.01	4.5	0.3	
	0.45	2.04	4.6	0.3	St.1
	0.44	1.98	4.5	0.4	
	0.38	1.74	4.6	1.0	
	0.38	1.56	4.1	1.8	St.2
	0.29	1.12	3.8	4.6	St.3
	0.30	1.03	3.4	5.6	
	0.25	0.90	3.5	7.5	St.4
	0.22	0.80	3.6	9.5	
	0.15	0.47	3.1	15.0	St.5
	0.09	0.24	2.6	18.5	
	0.13	0.35	2.6	19.5	St.6
	0.11	0.27	2.5	21.2	
	0.10	0.23	2.3	21.9	St.7

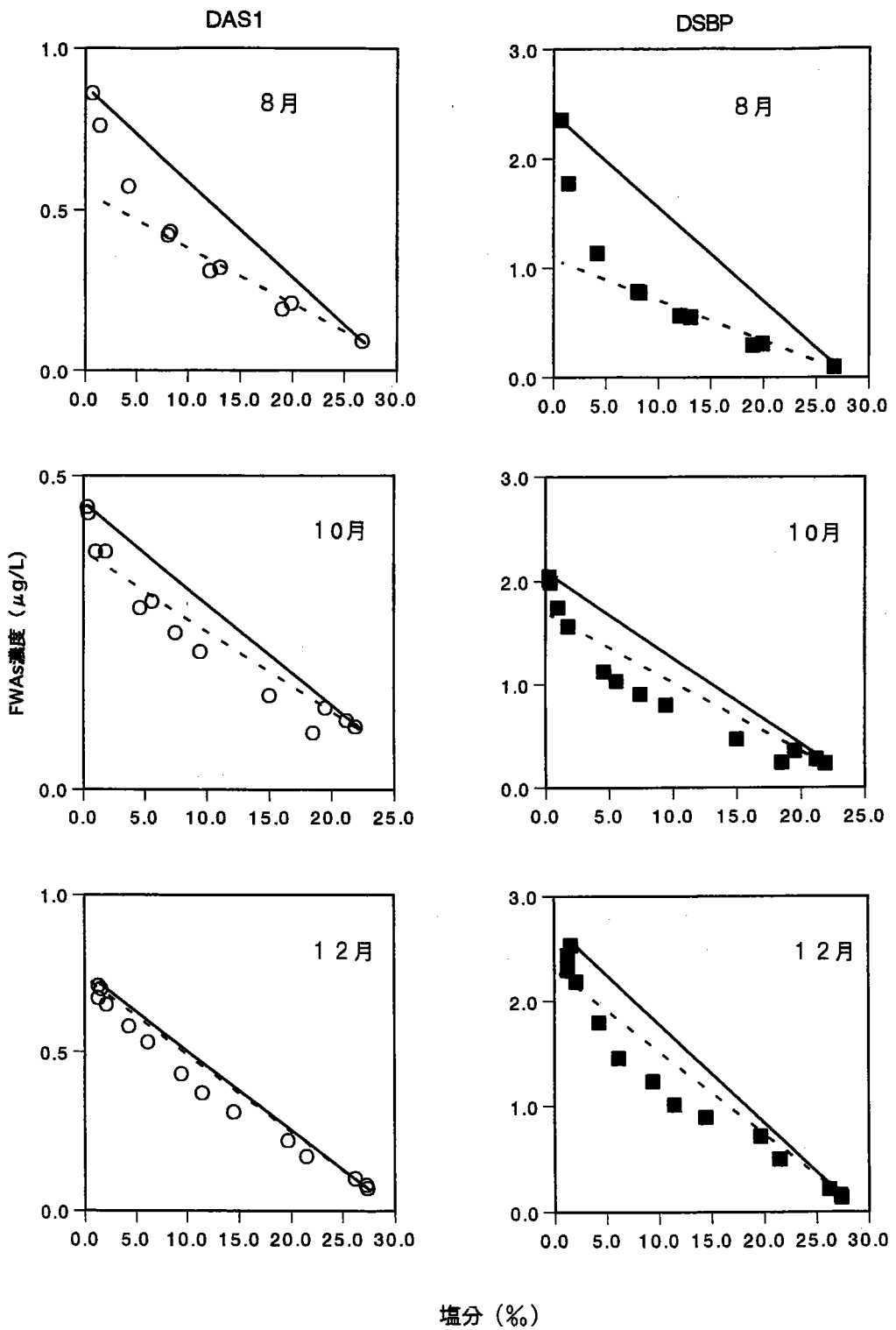


図27 多摩川河口域におけるFWAs濃度と塩分濃度の関係

and Ogura et al., 1992)がLASの除去率計算に用いた計算式を今回は適用した。(Head, 1985)により、河口域のある地点(x)の通過量を求める事が可能である。ここでは、用いた式とパラメーターの説明をする。

$$F(x) = Q(c-s * dc/ds)$$

F(x) = 河口域の地点にxにおける目的成分の下流方向への通過量

Q = 淡水流量、

c = 地点xにおける目的成分の濃度

S = 地点xにおける塩分濃度、

dc/ds = 地点xにおける目的成分の濃度の塩分濃度に対する変化率

= Mixing diagramの塩分sにおける接線の傾き

である。この式を用いて計算すると表12に示すようになった。平均してDSBPが約77%、DAS1が約50%除去されていた。ただし、この式を用いた除去率の計算は以下の条件が加わる。それは、

$F(x) > 0$ つまり、 $(c-s * dc/ds) > 0$ である。計算過程でこの条件を満たす任意の区間、または回帰曲線が必要である。今回の計算では一定区間内における除去率を求める事にし、St. 1からSt. 7までを一区間とした。

光分解実験結果

河口域における除去を具体的に明らかにし、分解実験系の結果が環境試料を反映しているかどうかを調べるために室内において実験をおこなった。河口域における除去は(1)粒子吸着における除去、凝集沈澱による除去、(2)微生物分解による除去、(3)化学的分解(加水分解、光)、(4)揮発による除去が考えられる。このうち、(4)の揮発は蛍光増白剤が高分子(m. w > 500)であり、極性が高く、陰イオン成分であるため除去としては無視できると考えられた(poiger et al., 1998; Buser et al., 1998)。

FWAsにおける主要な分解経路は光分解であることが環境試料による結果(poiger et al., 1998)と分解実験の結果から明らかになっている(Kramer et al., 1996)。その一方で微生物分解を容易に受けないとも報告されている(Poiger et al., 1998)。そこで多摩川河口域10月(①)の水試料(原水)を自然光に暴露した結果と暗室下に放置した実験結果を図28、図29に示す。この結果からFWAsは溶存態、懸濁態共に濃度は時間の

表12 多摩川河口域 (St. 1~St. 7) におけるFWAsの除去率計算

		C ₀	C ₀ *	C	S	Sr	dC/dS	除去率 Z (%)
2000年8月	DAS1	0.86	0.52	0.19	19.0	0.7	-0.018	40%
	DSBP	2.35	0.87	0.30	19.0	0.7	-0.031	63%
2001年10月	DAS1	0.45	0.36	0.10	21.9	0.3	-0.012	20%
	DSBP	2.04	1.29	0.23	21.9	0.3	-0.049	37%
2000年12月	DAS1	0.67	0.65	0.08	27.3	1.3	-0.022	3%
	DSBP	2.29	1.76	0.15	27.3	1.3	-0.062	23%

$$C_0 * = C - (S - Sr) \times dC/dS$$

$$Z = (C_0 - C_0 *) / C_0$$

経過とともに減少傾向を示し、一方暗室下で放置した試料については明確な濃度減少は認められなかった。そのため、実験時間内においてはFWAsは微生物分解や化学分解を明確にうけず、対して光分解を溶存態、懸濁態ともに受けていることが確認された。また光分解をうけているとすると、(Kramaer et al., 1996) の報告からDSBPがDAS1に対して早く分解される。暗室下と比較して、自然光に暴露した系においてはDSBP/DAS1比は溶存態、懸濁態ともに時間の経過に対して減少傾向を示した (図30、図31)。

このDSBP/DAS1比と暴露実験における濃度変化 (残存率) の関係をみると図32に示すようになる。縦軸の分解率 (%) は0時間におけるFWAs濃度と各時間におけるFWAs濃度の変化を示している。DSBP, DAS1ともに良い相関関係にあることが分かる。そこで次に図32に示した関係式を実際の多摩川河口域10月のデータにあてはめた。多摩川河口域のグラフは先に示したとおり、下に凸となり、なんらかの除去を受けていることがわかる。この除去はこれまでの実験から光分解が大きく寄与していると考えらる。そこで図32に示す関係式を用いて、多摩川河口域の各地点における残存率をDSBP/DAS1比から算出し、各地点でどの程度除去されているかを求めた (表13)。次に多摩川河口域の各地点における残存率を100%に補正し、この補正した値と塩分濃度との関係を図33に示した。この補正した値と塩分濃度との間に直線的な関係を得る事ができた。この結果は実際の多摩川河口域において、他の除去機構、例えば微生物分解による除去等より光分解が優先している事をサポートするデータである。

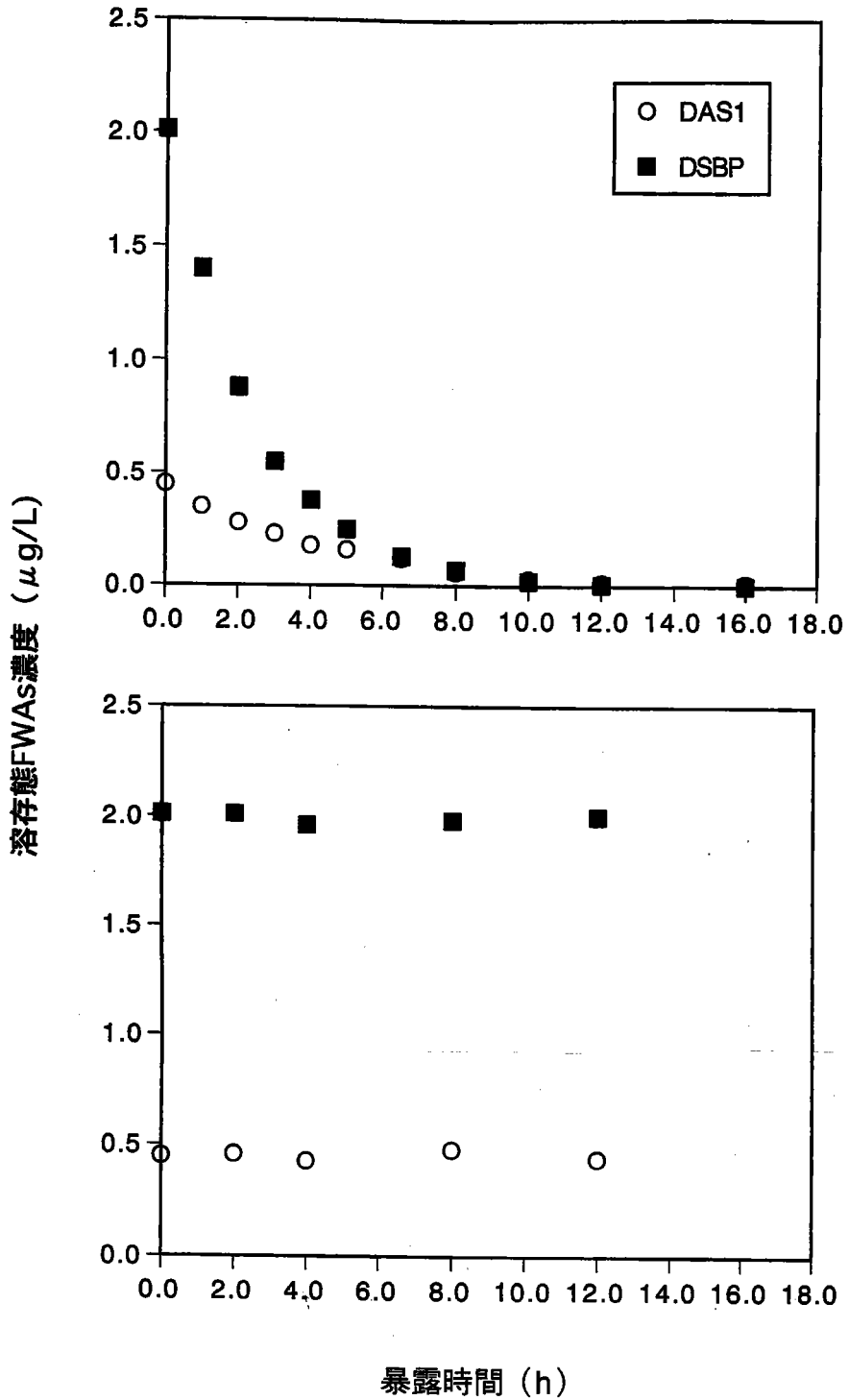


図28 溶存態FWAsの分解について

(上図) 自然光に暴露 (下図) 暗室下に放置

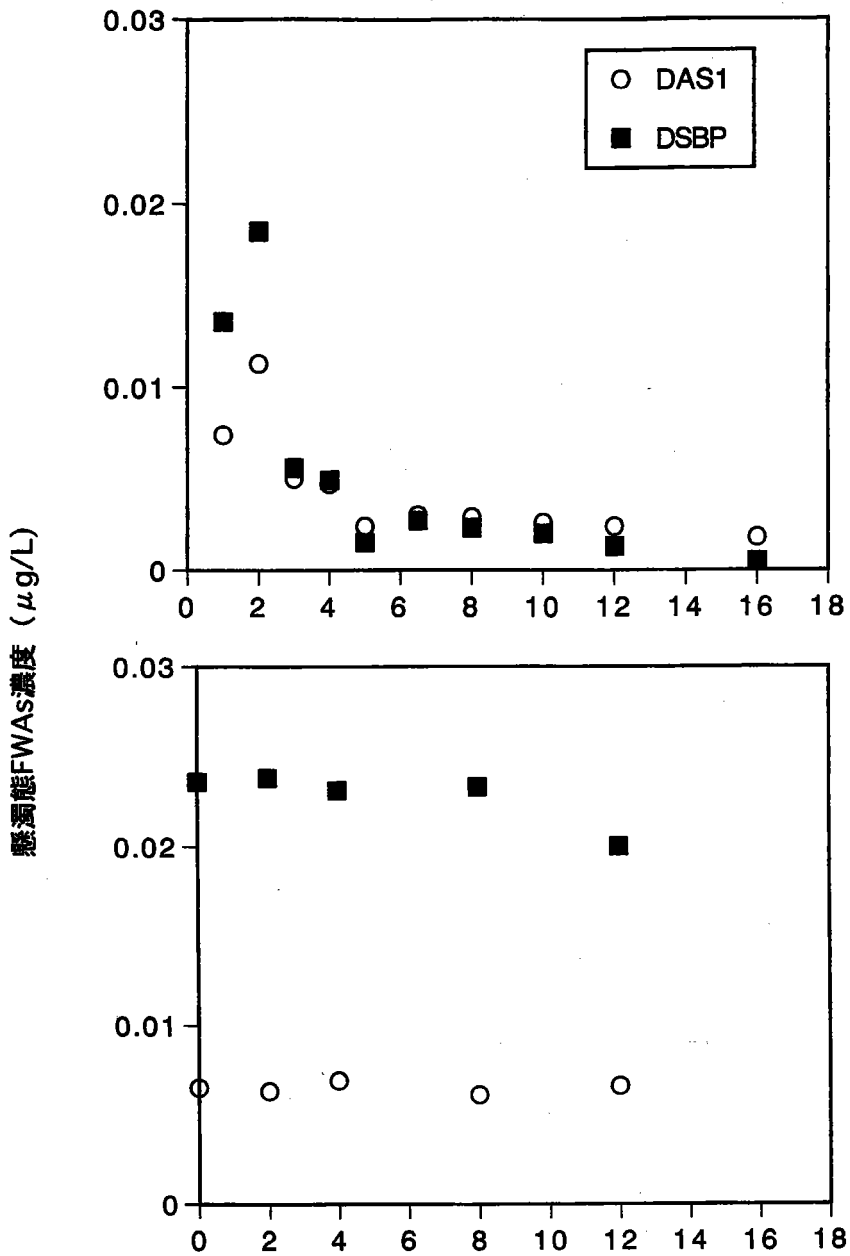


図29 懸濁態FWAsの分解について

(上図) 自然光に暴露 (下図) 暗室下に放置

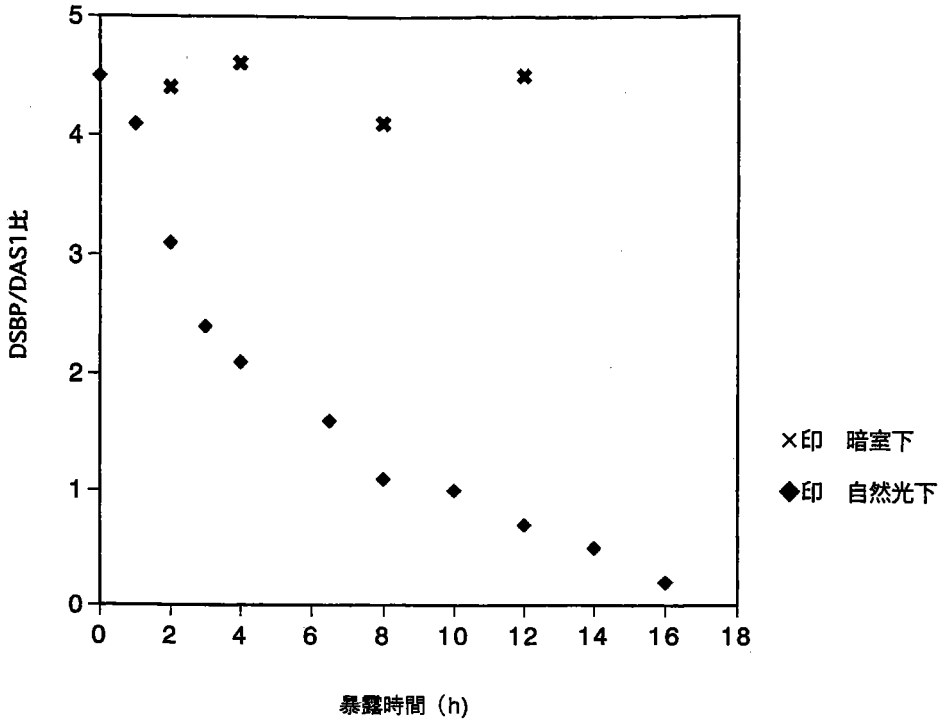


図30 暗室下と自然光下における溶存態DSBP/DAS1比の比較

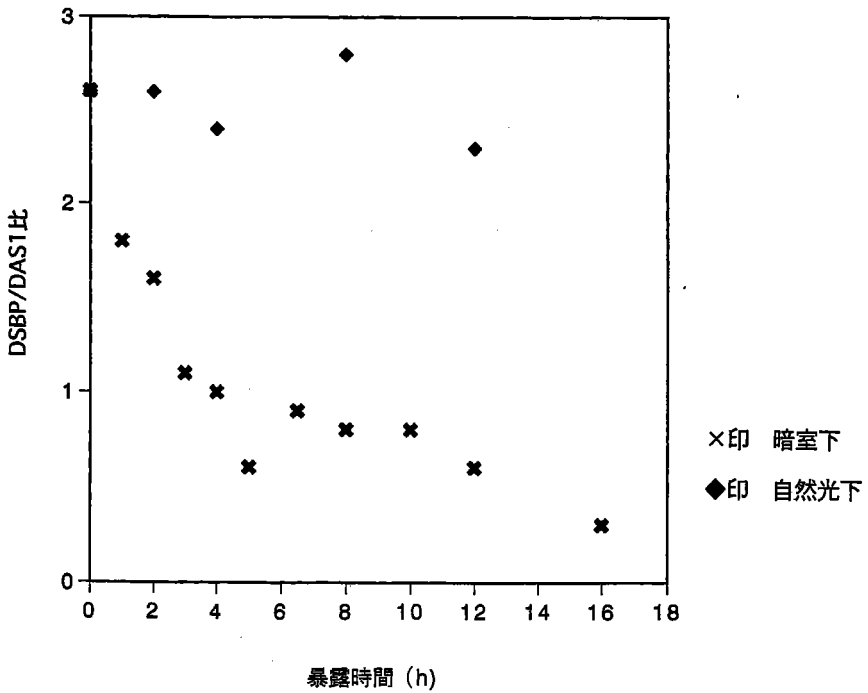


図31 暗室下と自然光下における懸濁態DSBP/DAS1比の比較

最後の可能性として(1)粒子吸着、凝集沈澱による除去が考えられる(ex. sholkoviz, 1975; Boyle et al., 1977; Ogura et al., 1984)。多摩川堆積物中からFWAsが検出されるため、吸着による除去はおこっているが、溶存態FWAsに対して懸濁態FWAsが数%であることからその除去は光分解に比べて十分に小さいといえる。Kdを室内実験の結果から算出すると図34に示すようになる。時間の経過にしたがい、Kdが増加していくことから吸着平行に先行して、溶存相での光分解が活発におこっていると考えられた。以上の結果からFWAsの河口域での除去は主に光分解であると結論された。

4.3.3 まとめ

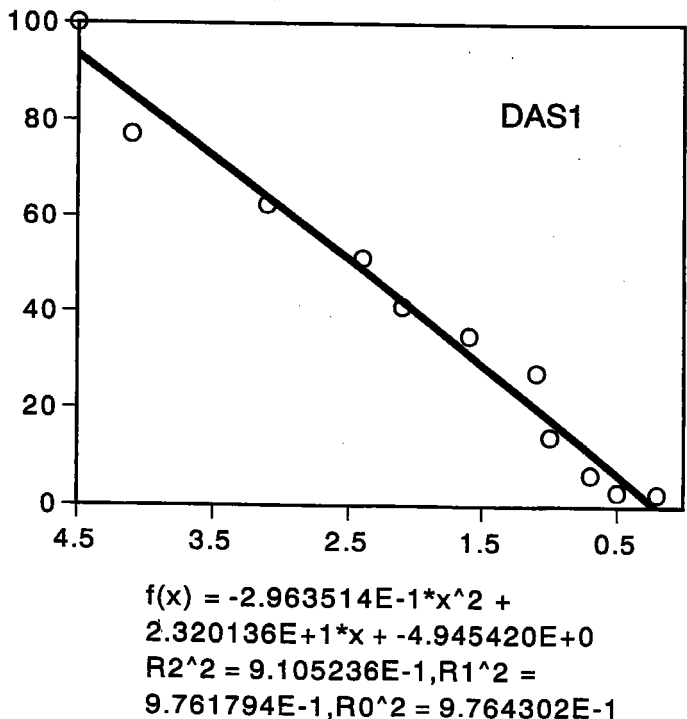
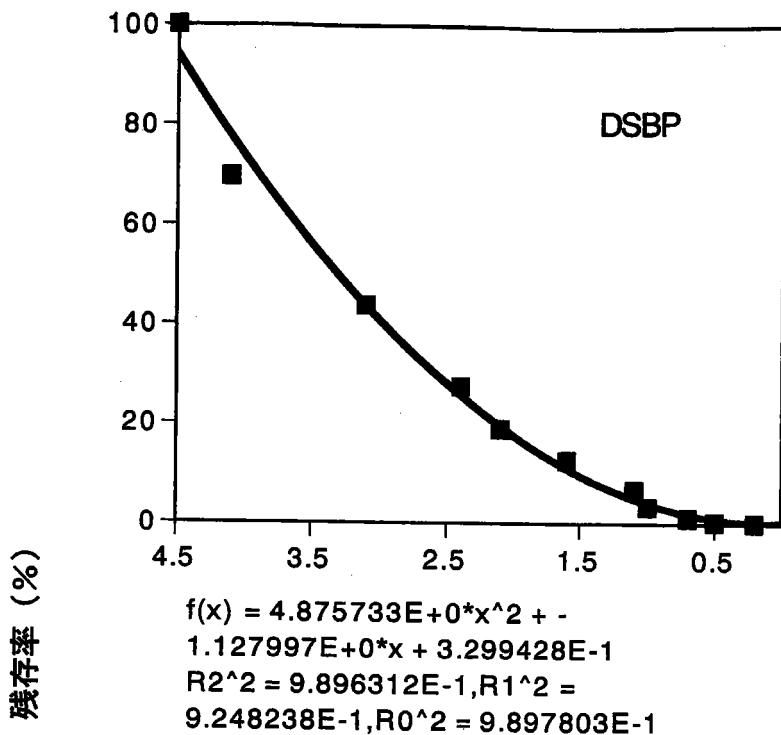
東京湾に流入する河川中の河口域にはFWAsが堆積物や水中に広く分布していた。

多摩川河口域においてはDSBP約70%、DAS 1約50%が除去されていた。

その除去過程は分解実験の結果とあわせ、光分解であると結論された。

分解実験の結果は環境試料中の結果をよく反映したものであり、分解具合や滞留時間等広く応用できることが示唆された。

河口域で活発な除去をうけず、海洋環境中に広がることが明らかになった。このことはMolecular Markerとしての特性を示す。



DSBP/DAS1 比

図32 DSBP/DAS1比と残存率の関係

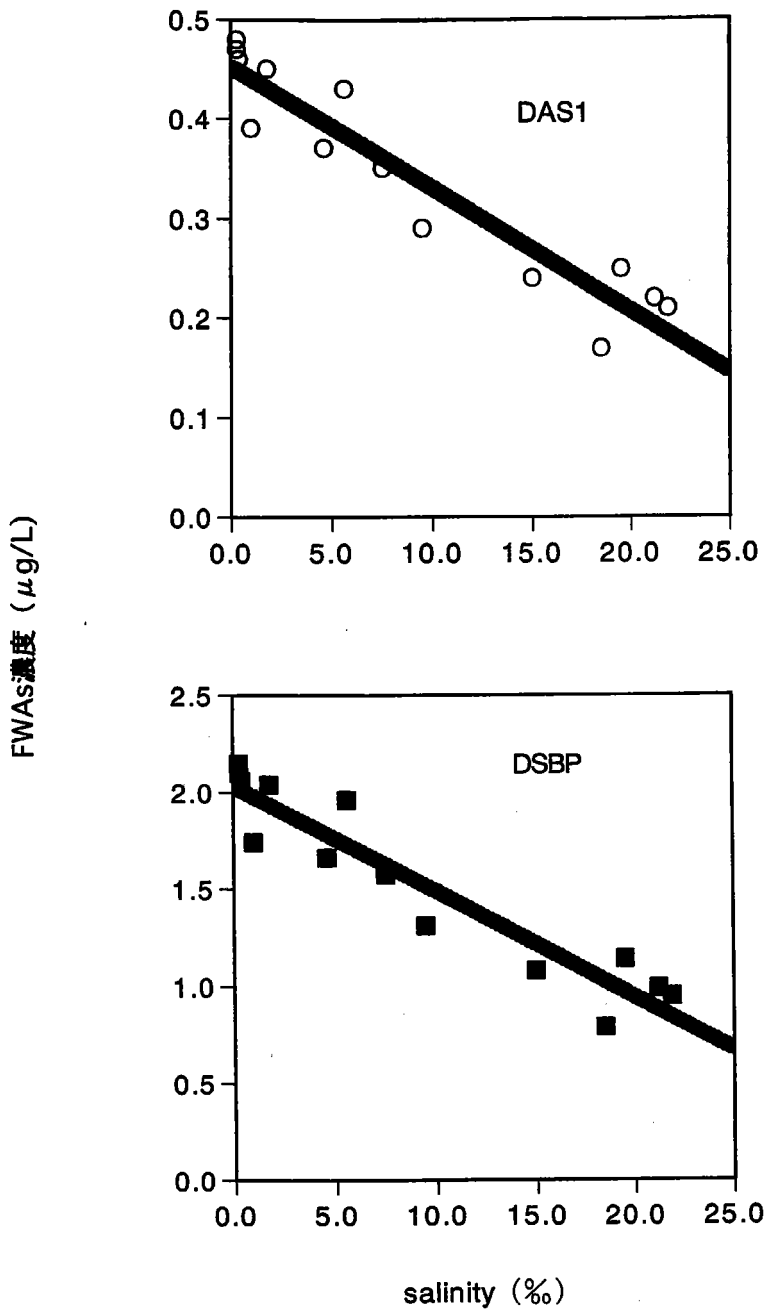


図33 多摩川河口域における室内実験結果で補正したFWAs濃度

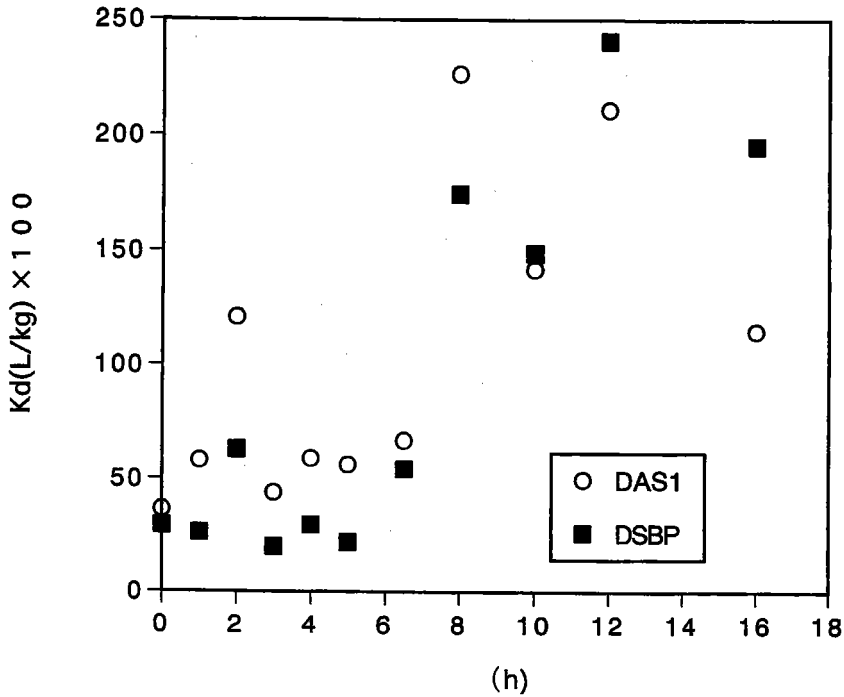


図34 光分解実験におけるKdの変化

表13 多摩川河口域10月FWAs濃度と室内実験の結果を用いた地点ごとの分解率

多摩川河口域10月FWAs濃度 (μg/L)			残存率 (%)		残存率を補正した多摩川河口域10月FWAs濃度 (μg/L)			salinity
DAS1	DSBP	DSBP/DAS1比	DAS1	DSBP	DAS1	DSBP	DSBP/DAS1比	
0.45	2.01	4.5	93.4	93.8	0.48	2.15	4.5	0.3
0.45	2.04	4.6	95.0	97.3	0.47	2.10	4.5	0.3
0.44	1.98	4.5	94.3	95.7	0.46	2.06	4.5	0.4
0.38	1.74	4.6	96.5	100.3	0.39	1.74	4.5	1.0
0.38	1.56	4.1	84.6	76.5	0.45	2.04	4.5	1.8
0.29	1.12	3.8	79.7	67.7	0.37	1.66	4.5	4.6
0.30	1.03	3.4	70.3	52.6	0.43	1.96	4.5	5.6
0.25	0.90	3.5	73.5	57.4	0.35	1.57	4.5	7.5
0.22	0.80	3.6	75.7	61.0	0.29	1.31	4.5	9.5
0.15	0.47	3.1	64.1	43.6	0.24	1.08	4.6	15.0
0.09	0.24	2.6	53.5	30.5	0.17	0.79	4.6	18.5
0.13	0.35	2.6	53.5	30.4	0.25	1.14	4.6	19.5
0.11	0.27	2.5	50.6	27.4	0.22	0.99	4.6	21.2
0.10	0.23	2.3	47.3	23.9	0.21	0.95	4.6	21.9

第5章 参考文献

Abe, A. ; Tanaka, K. ; Fukaya, K. ; Takeshita, S. (1983) : Determination of fluorescent whitening agents in river water and sediment by high pressure liquid chromatography. Jap. J. Water Pollution. 6, 399-405

Abe, A. ; Yoshimi, H. (1979) : Quantitative Analysis of Fluorescent whitening agents in River Water. Water Reserch, 13, 1111-1112

Boyle, E. ; Collier, R. ; Dengler, A. T. ; Edmond, J. M. . ; Ng, A. C. ; Stallard, R. F. Geochim. Cosmochim. Acta. 1974, 38, 1719

Boyle, A. E. ; Edmond, J. M. ; Sholkovitz, R. E. (1977) : The mechanism of iron removal in estuaries. Geochim. Cosmochim. Acta.

Burg, W. A. ; Rohovskym, W. M. ; Kensler, J. M. (1977) : Current States of Human Safety and Environmental Aspects of Fluorescent Whitening Agents Used in Dtergents in the United States. Critical Reviews in Environmental Cotnrol, 91-120

Blumer, M(1975) : "Organic compounds in nature : Limit of our knowledge" Angewandte Chemie International Edition in English, 14, 507-514

Buser, H. ; Poiger, T. ; Muller , D, M. (1998) : Occurrence and Fate of the pharmaceutical Drug Diclofenac in Surface Waters : Rapid Photodegradation in Lake. Environmental science & Technology, 32, 3449-3456

Callender, J. (1987) : evaluation of FluorescentEhitening Agents. Food and Chemical Toxicology, 25, 719-720

Canonica, S. ; Kramer, B. J. (1997) : Photoisomerization kinetics of stilbene-type Fluorescent Whitening Agents. *Environmental science & Technology*, 31, 1754-1760

Chaloux, N. ; Takada, H. ; Bayona, M. J. (1992) : Molecular Markers in Tokyo Bay Sediments : Sources and Distribution. *Marine Environmental Reserch* 40, 77-92

Eganhouse, R. P. ; Blumfield, D. L. ; Kaplan, I. R. B. *Environ. Sci. Technol.* 1983, 17, 523.

Eganhouse, R. P "Molecular Markers and Environmental Organic Geochemistry : An Overview", in Eganhouse, R. P, ed, *Molecular Markers in Environmental Organic Geochemistry*, American Chemical Society, Washington D. C. , 1997, 1-21

Ganz, R. C. ; Schulze, J. ; Stensby, P. (1975) : Accumulation and elimination studies of four detergent fluorescent whitening agents in Bluegill (*Leponis macrochirus*). *Environmental Science and Technology*, 9, 738-744

Hayashi, Y. ; Managaki, S. ; Takada, H. (2002) ; Fluorescent Whitening Agents (FWAs) in Tokyo Bay and adjacent rivers : their application as anthropogenic molecular markers in coastal environments. *Environmental science & Technology*, 36, 3556-3563.

Head, P. C. In *Practical Estuarine Chemistry* ; Head, P. C. , Ed. ; Cambridge University Press : Cambridge, 1985 ; pp. 278-330.

Hedges, I. J ; Patrick, L. P. (1976) : Land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* , 40, 1019-1029

Isobe, T. ; Nishiyama, H. ; Nakashima, A. ; Takada, H. (2001) : Distribution and Behavior of Nonylphenol, Octylphenol, and Nonylphenol Monoethoxylate in Tokyo Metropolitan Area : Their Association with Aquatic Particles and Sedimentary Distributions. *Environmental science & Technology*, 35, 1041-1049

Komaki, M. ; Kawasaki, M. ; Yabe, A. (1981) : Behaviour and Mass Balance of Fluorescent Whitening Agents in the Environmenta. *Sen-I Gakkaisi*, 37, 95-101

Kramer, J. B. ; Canoncia, S. ; Hoigne, J. ; Kaschig, J. (1996) : Degradation of Fluorescent Whitening Agents in Sunlit Natural Water. *Environmental science & Technology*, 30, 2227-2234

Kumata, H. ; Yamada, J. ; Masuda, K. ; Takada, H. ; Fujiwara, K. *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36, 702.

Lee, F. (1991) : Fluorescent Whitening Agents in heavy duty liquid detergent. *Journal of the Chemical Technology and Biotechnology*, 50, 301-319

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

Olsen, R. C. ; Cutshall, H. N. ; Larsen, L. I. (1982) : Pollutant-Particle associations and dynamics in coastal marine environments : A Review. *Marine Chemistry*, 11, 501-533

Matson, A. E. ; Brinson, M. M. (1990) : Stable carbon isotopes and the C : N ratio in the estuaries of the Pamlico and Neuse Rivers, North Carolina. *Limnol. Oceanogr.*, 35, 1290-1300

Poiger, T. ; Field, J. A. ; Field, T. M. ; Giger, W. *Analytical Method and Instrumentation*. 1993, 1, 104.

Poiger, T. ; Field, A. J. ; Field, T. M. ; Giger, W. (1996) : Occurrence of Fluorescent Whitening Agents in Sewage and River Water Determined by Solid-Phase Extraction and High-Performance Liquid Chromatography. *Environmental science & Technology*, 30, 2220-2226

Poiger, T. ; Field, J. A. ; Field, T. M. ; Siegrist, H. ; Giger, W. (1998) : Behavior of Fluorescent Whitening Agents during sewage treatment. *Water Research*, 6, 1939-1947

Poiger, T. ; Kari, F. G. ; Giger, W. (1999) : Fate of fluorescent whitening agents in the River Glatt. *Environmental science & Technology*, 33, 533-539

Readman, J. W. ; Mantoura, R. F. C. ; Rhead, M. M. ; Brown, L. (1982) : Aquatic distribution and heterotrophic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Tamar Estuary. *Estuarine, Coastal Shelf Science.*, 14, 369-389

Sholkovitz, E. R. (1976) : Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 40, 831-845

Sturm, R. N. ; Willams, K. E. (1975) : Fluorescent Whitening Agents : Acute Fish Toxicity and Accumulation Studies. *Water Research*, 9, 211-219

Stoll, J. M. ; Giger, W. (1997) : Fluorescent Whitening Agents as Molecular Markers for Domestic Waste Water in Recent Sediments of Greifensee, Switzerland. *Analytical Chemistry*, 37, 2594-2599

Stoll, J. M. ; Giger, W. (1998) : Mass balance for detergent-driven Fluorescent Whitening Agents in surface waters of Switzerland. *Water Research*, 32, 2041-2050

Stoll, J. M. ; Ulrich, M. M. ; Giger, W. (1998) : Dynamic behavior of Fluorescent Whitening Agents in Greifensee: Field measurements combined with mathematical modeling of sedimentation and photolysis. *Environmental science & Technology*, 32, 1875-1881

Takada, H. ; Ogura, N. (1992) : Removal of linear-alkylbenzenesulfonates(LAS) in the Tamagawa Estuary., Marine Chemistry, 37, 257-273

Takada, H. ; Egahouse, R., In The Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation ; Meyers, R., Ed. ; Wiley and Sons : New York, 1998 ; Vol. 5, 2883-2940

Tan, F. C. ; Strain, P. M. (1979) : Estuarine, Coastal Marine Science., 8, 213-225

Tuner, A. ; Millward, E. G. ; Leroux, M. S. (2001) : Sediment-Water Partitioning of Inorganic Mercury in Estuaries. Environmental science & Technology, 35, 4648-4654

Wada, E. et al. : Estuarine Coastal Shelf Science., 25, 321-336 (1987)

高田 秀重 都市水域における直鎖アルキルベンゼンおよび直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩 1989年度 博士論文集

高田 秀重 陸域から沿岸海域への物質フラックス 沿岸海洋研究 第34巻 111-117

高田 秀重 人為分子指標. 月刊海洋/ Vol. 32, No. 9, 2000 598-605

中田 典秀 下水処理放流水に含まれる内分泌攪乱物質の測定と生物影響の推定 1999年度東京農工大学修士論文

中田 典秀、真名垣 聡、高田秀重(2002) : 女性ホルモンおよびフェノール系環境ホルモンの河口域における挙動, 第36回水環境学会年会講演集、

中嶋 亜梨沙 東京湾集水域におけるフェノール系内分泌攪乱物質(APs, BPA)の分布と挙動 2000年東京農工大学度修士論文集

真名垣 聡 蛍光増白剤を指標とした陸起源汚染物質の輸送課程の解明 1999年度東京農工大学卒業論文集

真名垣 聡、高田 秀重 蛍光増白剤を指標とした陸起源汚染物質の輸送課程の解明 2000年度日本地球化学会第四十七回年会講演集

林 優子 水環境におけるスチルベン型蛍光増白剤の分布及び挙動 1998年度 東京農工大学修士論文集

謝 辞

本研究は東京農工大学農学部環境資源科学科の林優子氏、竹内陽子氏、真名垣聡氏の修士論文の研究の一環として遂行されました。各氏の努力にここに謝意を表します。また、サンプリングや試料処理にあたって本研究室の多くの学生諸氏に手伝っていただきました。どうもありがとうございます。

「た ま がわりゅういき多摩川流域におけるけいこうぞうはくざい蛍光増白剤のぶん ぷ分布ときんどう挙動」

(研究助成・学術研究VOL. 31-No.228)

著 者 たか だ ひで しげ高田 秀 重

発行日 2002年 3月31日

発 行 財団法人 とうきゅう環境浄化財団

〒150-0002

渋谷区渋谷 1-16-14 (渋谷地下鉄ビル内)

TEL (03)3400-9142

FAX (03)3400-9141
