

東海地方の沿岸および海洋における微量有機物の
水循環に関連した化学的研究
—揮発性有機物質を中心に—

2005 年

岐阜大学大学院
連合農学研究科

学位論文：博士(農学)乙108

石川 創

目次	Page
序論	1
1 はじめに	1
2 大気中の揮発性有機物質 (VOCs) について	1
3 土壌・地下水の VOCs について	2
4 河川および閉鎖性内湾の VOCs について	4
5 海洋表層水および海洋深層水の VOCs について	5
本研究の目的	7
本論	9
第 I 章 愛知県における河川および海域のトリハロメタンの濃度分布	9
1-1 緒言	9
1-2 採水地点の状況	11
1-3 実験	11
1-3-1 試薬	11

1-3-2	器具および装置	12
1-3-3	調査地点および調査試料	12
1-3-4	測定方法	15
1-4	結果および考察	15
1-4-1	表層水の濃度分布	15
1-4-2	鉛直濃度分布	24
第Ⅱ章	伊勢湾湾奥部と当該海域へ流入する都市河川水中の VOCs の特徴	27
2-1	緒言	27
2-2	実験	27
2-2-1	採水地点の状況および調査地点と調査時期	27
2-2-2	試料の採取および分析方法	29
2-3	結果	29
2-3-1	検出濃度と頻度	29
2-3-2	河川上流部における VOCs 等水質汚濁物質の流下量の季節変化	35
2-4	考察	41
第Ⅲ章	海域の微量有機物質の存在について	44
3-1	伊勢湾の VOCs	44
3-2	海洋深層水中の有害化学物質	45

3-3 駿河湾海洋深層水中の微量有機物質	47
3-3-1 緒言	47
3-3-2 駿河湾の深層水に含まれている杉由来成分のジテルペンの1種, サンダラコピマリノールについて	49
要約	52
謝辞	55
参考文献	56

使用した略号と物質名等の表記について

略号表

1,1,1-Trichloroethane	MC
1,1-Dichloroethylene	1,1-DCE
Tetrachloroethylene	PCE
Trichloroethylene	TCE
<i>cis</i> -1,2-Dichloroethylene	<i>c</i> -1,2-DCE
<i>trans</i> -1,2-Dichloroethylene	<i>t</i> -1,2-DCE
1,2-Dichloroethane	EDC
Chloroform	CF
Dichloromethane	DCM
<i>p</i> -Dichlorobenzene	<i>p</i> -DCB
Bromoform	BF
<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -Xylene	<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -Xyl
Dissolved Oxygen	DO
Biological Oxygen Demand	BOD
Chemical Oxygen Demand	COD
Suspended Solid	SS
Total Nitrogen	T-N

序論

1 はじめに

日本は第二次大戦後、飛躍的に重工業を中心に生産活動が発展し、狭隘な国土に人口 1 億 2000 万人余を擁し、世界第 2 の工業生産を誇るまでになった。そして、人々の生活の利便性追求を支えるために 5 万種とも 10 万種といわれる化学物質が高い密度で生産、使用されるようになり、その結果、環境中から様々な化学物質が見つかっている。環境中で検出される化学物質は人々の生活を豊かにする目的をもって意図的に生産されたものの他に、目的物質の不純物として含まれていたもの、トリハロメタンなどのような消毒副生成物、ダイオキシン類などのような非意図的に生成したもの、環境中での分解過程で生成したもの、生物活動が関与して生成したものなどが絡んで、複雑多岐な様相を呈している。これらの化学物質の中には強い毒性や発ガン性などを有するものもあり、最近では極めて微量であっても人や生物に対しこれまでの毒性の概念とは異なる毒性を発現する、外因性内分泌攪乱物質（環境ホルモン）の存在も注目されている。

化学物質のうち揮発性の高い有機物質（VOCs）は、大気中に存在する割合が高く、ハロゲン化 VOCs は成層圏まで達してオゾン層を破壊し、その強い温室効果作用によって環境に悪影響を及ぼすことが懸念されている。一方、水や土壌に入った VOCs は容易に大気へ移行していくものと考えられ⁽¹⁾、土壌への吸着や生物への濃縮割合は低いとされているが、実際には VOCs は大気中だけでなく、大都市周辺を中心に地下水、河川、湖沼、海などの水環境中から広く検出されており、それらの環境中の存在と挙動を知ることは地球環境の悪化を防ぎ、生態系を守るために重要な課題となっている。

2 大気中の揮発性有機物質（VOCs）について

生物活動で放出される VOCs には、オゾン層破壊物質である臭化メチルや塩化メ

チル、海洋における雲凝結前駆物質になるとされる硫化ジメチル（DMS）などが知られており⁽²⁾、森林大気ではクロロホルムの濃度が上昇するという報告もある⁽³⁾。しかし、大気中から検出される VOCs には人間に都合のよいような物理・化学的な性質を付与する形で人工的に合成されたものが多い。なかでも、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロエチレンなどの塩素系 VOCs は工業製品の原材料、機械・電子部品の脱脂・洗浄剤や衣服などの洗浄剤などに広く使用されてきたが、VOCs の中には毒性や変異原性あるいは発がん性を有するものがあり、防虫剤や防臭剤としての利用が多い *p*-ジクロロベンゼンは、室内における長期暴露が問題になっている。VOCs は世界の大气から検出されており、地球規模の環境問題としてそれらの生産や使用を減らすための対策が講じられつつあり、四塩化炭素と 1,1,1-トリクロロエタンは 1996 年 1 月 1 日以降原則的に生産が禁止され、また同年 5 月には大気汚染防止法が改正され有害大気汚染物質に対する取組みが強化された。こうした法規制等による適正使用の効果が徐々に現れはじめ、全国的にこれらの物質の大气中濃度は徐々に減少してきており、Fig.1 のように愛知県の大気中濃度も同様な傾向をたどっている⁽⁴⁾。

一般的に大気中の VOCs の挙動は、冬季に濃度が上昇し夏季に低下する傾向が認められ⁽⁵⁾、反応性の高い芳香族 VOCs は特にこの傾向が強い⁽⁶⁾が、*p*-ジクロロベンゼンは夏季に濃度が高く冬季に低くなる傾向があり⁽⁷⁾、VOCs の大気中の存在にはそれぞれの VOCs の使用形態や由来のほかに、物理・化学的性質も大きく関与していると考えられている。

また、大気中の VOCs は分解するまで大気中にずっととどまっているわけではなく、水表面とのガス交換⁽⁸⁾や降水中に取込まれて土壌、水圏に移っていくこともある^{(9),(10)}。

3 土壌・地下水の VOCs について

米国のシリコンバレーにおける地下水汚染問題が契機となって 1982 年に環境庁

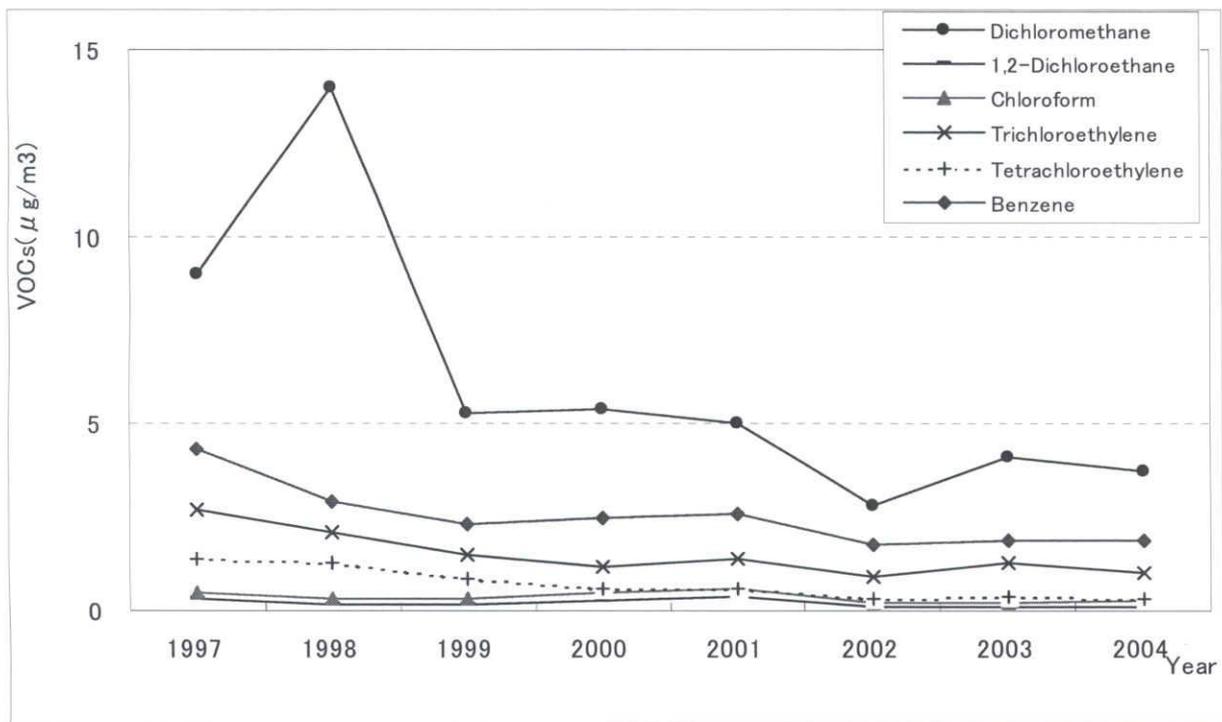


Fig.1 Ambient air concentrations of VOCs in Aichi prefecture⁽⁴⁾

(現：環境省)が実施した全国15都市を対象とした地下水汚染実態調査により、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンによる地下水汚染が全国各地で起きていることが明らかになった。一般に土壌中の有機化合物の移動には、土壌に含まれる有機物量や有機化合物の性質、さらには土壌を構成する無機物の種類や表面積が影響する^{(11),(12)}が、VOCsは常温で液体のものが多く、土壌への吸着性は高くないと考えられるため、液状のまま土壌の深部まで浸透して帯水層まで到達するとされている。地下水は流動速度が遅いため、希釈や拡散等による回復はほとんど期待できないが、緩やかではあるが生物学的および非生物的作用で分解するので、有害物質で汚染された土壌・地下水を修復する技術として微生物を活用するバイオレメディエーション技術が注目されている⁽¹³⁾。土壌・地下水からは、地下に浸透した元のVOCsの他に中間段階の分解生成物もしばしば検出されており、多くの浅層地下水のトリクロロエチレンやテトラクロロエチレンの検出地点では、それらの複数の分解生成物も同時に検出されている⁽¹⁴⁾。そこで、地下水の汚染の程度を評価するのに、たとえばテトラクロロエチレンについては、その分解生成物であるトリクロロエチレンと *cis*-1,2-ジクロロエチレンの和の割合により求めた分解度を利用しようとする提案もある⁽¹⁵⁾。

地下水は沿岸海域に到達すると海水に接触することになるが、沿岸海域によっては海域に流出する地下水が河川流出量の半分以上に達することがあると推定される⁽¹⁶⁾など、海域への地下水流出の重要性が指摘されている。そのため、一般に人口が多く、家庭排水や工場排水、揚水など地下水に与える人間活動の影響が大きいところでは、海水と地下水との相互の汚染物質移動も無視できない。

4 河川および閉鎖性内湾のVOCsについて

公共水域の環境汚染が問題となり始めた当初は、汚濁物質としてBODやCODなど有機性汚濁物質を中心とした生活環境項目やカドミウム、水銀等の重金属を中心とした有害性の高い健康項目を対象に規制指導がなされてきた。しかし、多

種多様な化学物質の生産・使用が拡大するのに伴い、全国の工業地域や都市内の河川、沿岸海域から VOCs も数多く検出され、化学物質による水質汚染への関心が高まっている。

河川から検出される VOCs は、河川への汚染物質の直接の流出がもちろん主因であるが、先に述べたように浅層の地下水は河川水と盛んに交流しているので、地下水が河川水を汚染し、また逆に河川水が地下水汚染の原因となっていることも考えられる^{(17),(18)}。また、沿岸海域では地下水が河川を經由せずに直接海水と接触していることもあり、地下水が VOCs 汚染経路の重要な一部として存在する可能性もある。沿岸海域は陸域からの淡水と外洋からの海水とが混合する水域であり、高い生物生産力を有しているが、閉鎖性の内湾では海水交換の悪さや人間活動の集中等により汚染物質が蓄積しやすく、しばしば大都市が近接しているため人為的な影響を強く受ける海域でもある。また、この海域は水深も浅く、藻場が発達し生物活動の盛んな場所であるため、化学物質の存在が生物に及ぼす影響の最も大きい場所でもある。海域に入った有機汚染物質の表層からの除去機構には、海水による輸送、懸濁物質への吸着・沈降、大気とのガス交換、生物による分解、光化学反応などが考えられる。多くの有機化合物は疎水性であるため、それらの挙動は水中の懸濁物質と密接な関係にあるとされる⁽¹⁹⁾が、オクタノール-水分配係数の小さい物質が多い VOCs の主な除去過程は、分解よりも大気/水のガス交換が支配的であり⁽²⁰⁾、物質への吸着性や生物濃縮性が小さいと考えられるので、海洋汚染物質としての関心は低かった。しかし、VOCs が沿岸海域で局地的に高濃度になって生物相にも影響を及ぼしていることが懸念され⁽²¹⁾、また VOCs には比重が 1 を越えるものもあるため、浅海底に蓄積することも考えられなくはなく、河川や閉鎖性水域の表層水だけでなく海域の水柱や底泥も含めた分布状況の把握が重要になっている。

5 海洋表層水および海洋深層水の VOCs について

海洋に流入した化学物質は、これまで膨大な海水量の存在のために希釈され、自然浄化により減少すると信じられてきた。しかし、有害化学物質によって引き起こされた海洋環境の変化の兆候が現れ始めている。魚食性鳥類の食物連鎖を通しての個体数の減少や、船舶塗料や漁具の付着生物防止剤として用いられてきたトリブチルスズ(TBT)による、特に港湾付近の生態系の被害が数多く報告されている。海洋で検出される化学物質の大部分は水経由によるものと思われるが、人為汚染から隔離されているはずの南極ペンギンの DDT 汚染には、大気による汚染の速い拡散と大気と海洋との物質交換の強い関与が示唆され⁽²²⁾、蒸気圧の高い VOCs は汚染した大気と海面との直接のガス交換の役割が特に大きい。一方、海洋に存在する VOCs は人為起源によるものばかりでなく、藻類や植物プランクトンが塩素化、臭素化やヨウ素化 VOCs^{(23)~(25)}などを生合成することが知られており、生物由来の VOCs が海洋では主要な源になっている⁽²⁶⁾。生物が生産する VOCs には生物の成長や繁殖と密接に関わっているものがあり、その中に人為由来の VOCs が加われば、生態系にとって大きな攪乱要因になることが容易に想像される。また、危険性の高い有害化学物質の多くは疎水性であるため、水柱の有機性懸濁物質に吸着されて沈降し、海底堆積物中で著しく高濃度に達することがあり⁽²⁷⁾、沿岸海域に限らず海底は地球規模で広がりを見せる化学物質汚染の最終的なたまり場になるおそれも懸念されている⁽²⁸⁾。

ところで、200 m以浅の海は日光が射し込み海水の循環、対流も盛んであるため、生物による生産、消費活動が活発であり、海水は様々な生物や物質で満ちあふれている。しかし、水深 200 ~ 300 m以深では光も十分届かないため生物活動は少なくなり、年間を通じて冷たい清浄な海水になる。海洋深層水は硝酸態窒素、リン酸態リン、ケイ酸態ケイ素が表層水の数倍~数十倍と栄養塩類に富み、年間を通じて安定した低温であること、細菌が少なく清浄性が高いこと⁽²⁹⁾などから、未利用資源として水産業、食品、医療等の広い分野での利用の期待がある。商業的な利用が先行し、まだ物理的、化学的、生物学的性状等の基礎的な知見は非常に不足している

状況にあるが、今後未利用資源としてさらに利用が進むであろう深層海水について、人為的化学品等による汚染の有無だけでなく、陸域等から流入する生物由来の有用化学品の存在についても精密な調査が必要になっている。

本研究の目的

急峻な山岳地帯を源として大小多数の河川が形成され、これまで比較的豊富な水資源に恵まれてきた中部地方では、その豊富な水資源と良好な港湾を利用して沿岸部には大規模な工業地域が立地し、平野部においては大都市が形成され、また一方では農林水産業も盛んである。しかし、河川の汚濁の進行によってしだいに良好な水源の確保が困難になり、伊勢湾や三河湾などの閉鎖性水域の汚濁は水産業に大きな打撃を与えかねない状況にまで至っている。

中部地方の沿岸部を概観すると、藤原ら⁽³⁰⁾によれば、伊勢湾には木曾三川をはじめとする多くの河川が流入するので、河川流入量は東京湾や大阪湾と比較して2倍以上と大きく、その流入量は夏季に多く冬季に少ない傾向が認められるとし、陸域からの淡水と外洋からの海水とが混合する高い生物生産力を有するエスチュアリーが発達した伊勢湾の物質輸送については、年間を通じて上層から河川水系の軽い低塩分水の流出と、下層から外洋水系の重い高塩分水の流入による鉛直循環であるエスチュアリー循環流が発達し、常に移流が鉛直拡散を大きく上回るとしている。また、宇野木⁽³¹⁾によれば、三河湾は、水深が浅い割には海水の交換が盛んで、河川水の流入に対して鉛直循環流が生じやすいため、河川の水取量の増加は何倍、何十倍にも拡大されて鉛直循環流を弱め、海域の環境を悪化させる可能性があるとしている。一方、駿河湾は、比較的小さな湾であるにもかかわらず、湾奥部でも水深が1000 mを超える急峻な海底地形を有し、外洋を流れる黒潮の直接的な影響を受けるほか、親潮や太平洋深層水の影響も受けるため、異なる起源の水塊からなる多重

構造を有しているとされる⁽³²⁾。このように愛知県から静岡県にかけての水域は、大、小の河川や閉鎖性沿岸海域、生産力の高い浅海、水深が大きい内湾から外洋を擁し、水循環における汚染物質の移動、消長を知るために重要な地域である。

本研究では、海洋生態系にすでに大きな影響を及ぼしているかもしれない VOCs に関し、第 I 章ではトリハロメタン、第 II 章では VOCs19 物質に着目して、愛知県の都市周辺の河川や閉鎖性湾、沿岸海域でそれらの存在状況を把握するための調査を実施し、それらの特徴を検討することにした。また、第 III 章では商業的利用が進みつつあるにもかかわらず、微量成分についての知見が不足している海洋深層水について、陸域からもたらされる生物活動の影響が深層にどのような形で及んでいるかを知る一助とするため、駿河湾海洋深層水の微量有機成分の存在実態の調査を進めた。

本論

第 I 章 愛知県における河川および海域のトリハロメタンの濃度分布

1-1 緒言

VOCsのうちでもトリハロメタンは、し尿、下水処理場排水やパルプ工場廃液などの高分子有機物を含んだ水や浄水処理でフミン質を含んだ原水を塩素処理することにより生成し、海水等の影響を受けた臭素イオンの多いところでは含臭素トリハロメタンの生成が多くなることが知られており⁽³³⁾、丹保⁽³⁴⁾は臭素化トリハロメタンの生成機構を議論している。佐々木ら⁽³⁵⁾は塩素処理と無関係に思われる東京湾やその流入河川から微量ながら臭素化トリハロメタンを広く検出し、吉澤⁽³⁶⁾は千葉県のかん水（天然ガスとともに汲み上げる海水に由来する地下水）が流入する河川でやはり臭素化トリハロメタンやメタンのヨウ素置換体の検出を報告している。一方、大城ら⁽³⁷⁾は海藻が自己の防御などのためにハロペルオキシダーゼが関与した様々な有機ハロゲン化合物を生合成し、海藻が臭素を含む揮発性ハロゲン化炭化水素の主な生産者であり、2～5月の間に最高値を示す大気中のブロモホルムは紅藻の活動が関係しているのではないかと述べている。また谷口ら⁽³⁸⁾も培養実験で、藻類が植食動物幼生の着底・変態誘起物質として臭素化トリハロメタンを生産していることを報告している。もし、トリハロメタンが海洋生物の活動に関与することがあるのなら、人為的な影響で海洋に流入するトリハロメタンはこれらの生物の活動を乱してしまうおそれがある。

本研究では、愛知県の閉鎖性海域に流入する中小河川及び当該閉鎖性海域の表層および水深数メートルまでの水中で、Table 1の4種類のトリハロメタンについての分布状況を調査した。これらのトリハロメタンは比重が最も小さいクロロホルムで約 1.5、最も大きいブロモホルムに至っては約 2.9 に達するいずれも非常に重い液体であり、またヘンリー一定数が大きくなるほど水へ溶解しにくくなる性質がある。

Table 1 Physicochemical properties of trihalomethanes

Trihalomethanes	Formula	Molecular weight (a)	Boiling point (°C)(a)	Specific gravity (a)	Henry's low constant at 25°C (b)
Chloroform	CHCl ₃	119.4	61.2	1.498(15°C)	0.152
Bromodichloromethane	CHBrCl ₂	163.8	90.1	2.006(15°C)	0.095
Dibromochloromethane	CHBr ₂ Cl	208.3	120	2.260(20°C)	0.035
Bromoform	CHBr ₃	252.7	149.6	2.902(15°C)	0.024

(a) : data from reference (33)

(b) : data from reference (34)

その調査結果からトリハロメタンに関し幾つかの知見を得ることができた。

1-2 採水地点の状況

伊勢湾（狭義）は愛知県の知多半島先端と三重県の志摩半島大王岬を結ぶ線までの面積 1738 km²、平均水深 19 m の内湾で、湾の奥部には名古屋港、四日市港周辺に大規模な臨海工業地帯を中心として、一般機械及び輸送用機械、電気機器、鉄鋼、化学工業が立地し、木曾・長良・揖斐の 3 河川と庄内川水系を構成する河川が尾張北西部の中小都市と 200 万人都市の名古屋市を通過して流入している。1998 年ベースでみると、愛知県における伊勢湾水域の生活人口は 417 万人、製造品出荷額は 14.0 兆円である。

三河湾は面積 604 km²、平均水深 9 m の知多半島と渥美半島に囲まれた内湾で、知多半島側が衣浦湾、渥美半島側が渥美湾になっている。

衣浦湾は自動車を中心とする輸送機械工業が多く立地し、湾奥部は衣浦港となり、更に奥は豊田市など三河西部の中小都市を流れる境川水系の河川の河口部となっている。衣浦湾の東側は西三河山間部から岡崎市などの都市を通り各種用水の水源になっている矢作川が流入している。衣浦湾水域の生活人口は 193 万人、製造品出荷額は 16.5 兆円である。

一方、渥美湾もやはり自動車を中心とする輸送機械に一般機械、食料品、電気機器、繊維工業等が立地し、湾の東側が豊橋港、西側が蒲郡港になり、東三河山間部から豊橋市など東三河の中小都市を通過して豊川水系の河川が流入している。渥美湾水域の生活人口は 80 万人、製造品出荷額は 4.7 兆円である。

1-3 実験

1-3-1 試薬

揮発性有機化合物標準液は和光純薬工業製水質試験用 23 種揮発性有機化合物混合液（1 mg/ml メタノール溶液）を用いた。メタノールは和光純薬工業製トリハロ

メタン測定用をいた。塩化ナトリウムは和光純薬工業製試薬特級を 110 °C で一夜 (12 時間) 加熱後放冷して用いた。ブランク水は日本ミリポア製 VOC ポリッシャーカートリッジを装着した Milli-Q SP VOC システムで精製した水を使用の都度沸騰し, 冷却して用いた。

1-3-2 器具および装置

ヘッドスペースバイアル (20 ml), アルミキャップ付きテフロンライナーブチルゴムバイアルセプタムは G L サイエンスから購入し, 110 °C で一夜 (12 時間) 加熱後放冷して用いた。ガスクロマトグラフ質量分析計はヒューレットパッカー製 (ガスクロマトグラフ部に HP6890 型, 質量分析計部に HP5973 型) を用いた。カラムは G L サイエンス製 DB-VRX キャピラリーカラム (内径 250 μm , 膜厚 1.40 μm , 長さ 60 m) を用いた。ヘッドスペースオートサンプラーはヒューレットパッカー製 HP7694 型を用いた。表層水の試料の採取にはポリエチレン製のバケツで, 鉛直濃度分布を調べるための水中試料の採取には柴田科学製ハイロート採水器 (500 ml) を用いた。採取した試料の保存にはふ卵びん (102 ml) を用いた。

1-3-3 調査地点および調査試料

調査地点 (Fig. 2)

- ・伊勢湾及び伊勢湾に流入する河川等

海域: I-1 (35° 04' 04" N 136° 52' 20" E), I-2 (35° 02' 55" N 136° 50' 15" E), I-3 (35° 01' 14" N 136° 51' 00" E), I-4 (34° 58' 56" N 136° 48' 51" E), I-5 (34° 58' 33" N 136° 47' 20" E), I-6 (34° 58' 27" N 136° 45' 06" E), I-7 (34° 53' 12" N 136° 45' 00" E), I-8 (34° 37' 00" N 136° 53' 00" E), I-9 (34° 53' 12" N 136° 49' 24" E), I-10 (34° 50' 00" N 136° 51' 24" E), D-1 (I-1 と I-3 の中間点の岸壁)

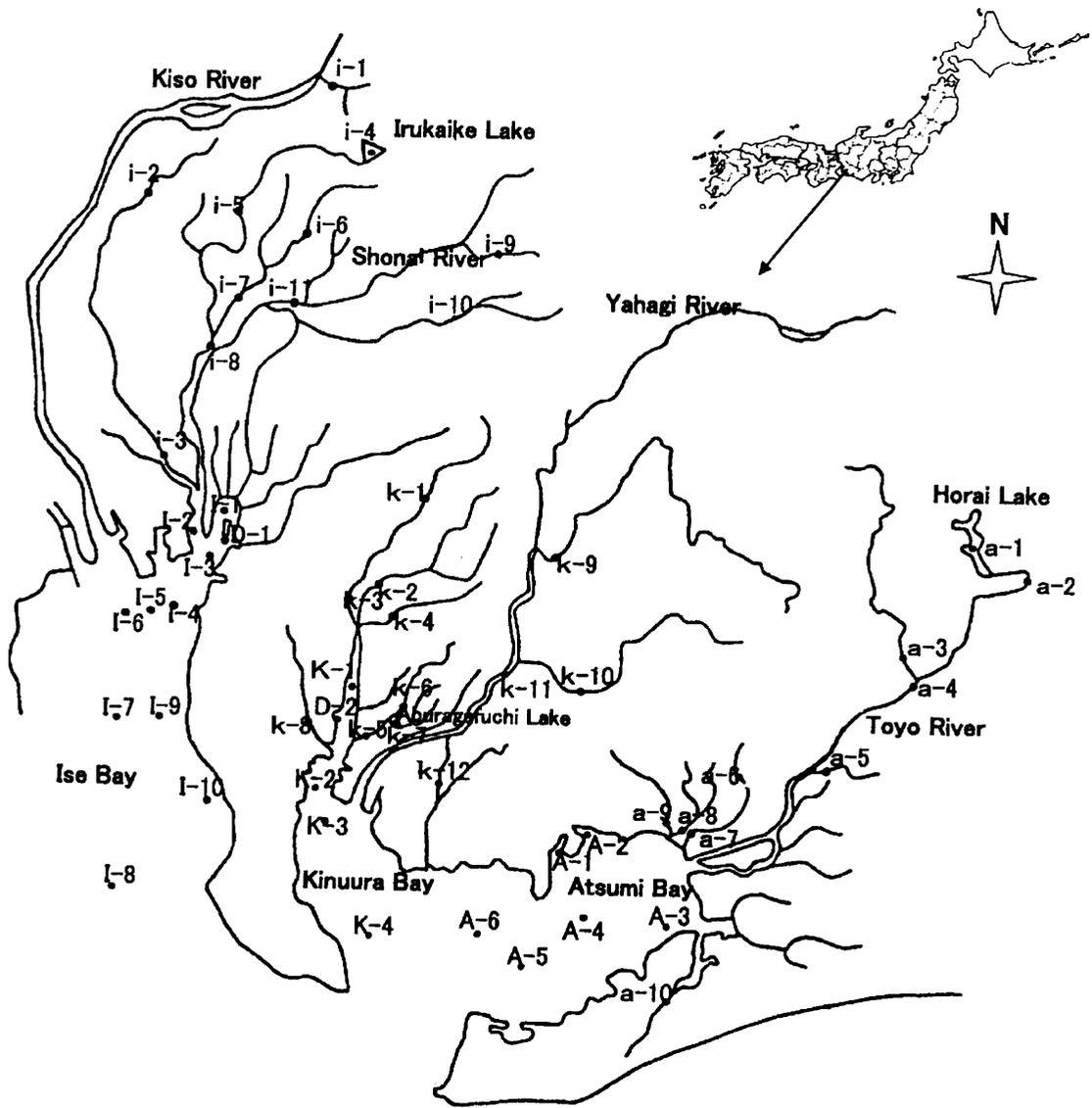


Fig.2 Location of sampling sites

河川域：i-1 合瀬川（公園橋），i-2 日光川（北今橋），i-3 日光川（日光大橋），i-4 入鹿池，i-5 五条川（待合橋），i-6 大山川（小向橋），i-7 新川（比良新橋），i-8 新川（萱津橋），i-9 水野川（荏坪橋），i-10 矢田川（宮下橋），i-11 八田川（御幸）

・衣浦湾及び衣浦湾に流入する河川等

海域：K-1（衣浦大橋），K-2（ $34^{\circ} 50' 18''$ N $136^{\circ} 57' 06''$ E），K-3（ $34^{\circ} 48' 04''$ N $136^{\circ} 57' 12''$ E），K-4（ $34^{\circ} 43' 36''$ N $136^{\circ} 59' 48''$ E），D-2（K-1 と K-2 の中間点の岸壁）

河川域：k-1 境川（新境橋），k-2 逢妻川（境大橋），k-3 逢妻川（市原橋），k-4 猿渡川（三ツ又橋），k-5 新川（水門橋），k-6 長田川（潭水橋），k-7 油ヶ淵，k-8 阿久比川（半田大橋），k-9 巴川（細川頭首工），k-10 乙川（岡崎市上水道取入口），k-11 乙川（占部用水取入口），k-12 矢作古川（古川頭首工）

・渥美湾及び渥美湾に流入する河川等

海域：A-1（ $34^{\circ} 48' 05''$ N $137^{\circ} 12' 22''$ E），A-2（ $34^{\circ} 49' 00''$ N $137^{\circ} 13' 27''$ E），A-3（ $34^{\circ} 43' 48''$ N $137^{\circ} 17' 06''$ E），A-4（ $34^{\circ} 44' 12''$ N $137^{\circ} 13' 12''$ E），A-5（ $34^{\circ} 43' 00''$ N $137^{\circ} 11' 12''$ E），A-6（ $34^{\circ} 45' 00''$ N $137^{\circ} 07' 18''$ E）

河川域：a-1 鳳来湖，a-2 宇連川（鳳来橋），a-3 豊川（長篠橋），a-4 豊川（牛淵橋），a-5 宇利川（大谷橋），a-6 佐奈川（荒古橋），a-7 佐奈川（柳橋），a-8 白川（新白川橋），a-9 音羽川（剣橋），a-10 汐川（船倉橋）

調査試料

表層水：1996年8月から1998年5月までの8月，11月，2月そして5月に1回採取（D-1とD-2を除く）。

海中水：1998年3月，4月，5月に各1回，D-1については水深2.5m（海底），D-2については水深6mまで採取。

試料の保存

採取した試料はふ卵びんに上部に気泡が残らないように満水状態した後、氷冷して実験室に運搬し、分析までの1～2日間4℃に冷蔵保存した。

1-3-4 測定方法

バイアルに試料15mlを分取し、塩化ナトリウム3.5gを加えてアルミキャップでセプタムを締めてバイアルを密閉し、ヘッドスペース法によるGC/MSで各物質の選択イオン強度を測定した。

検量線(0.00～2.00 μg/l)は、標準液をメタノールで段階的に希釈して調製した濃度系列でそれぞれの濃度系列から3 μlを分取してブランク水15mlに添加し、試料水と同様に測定して作成した。

定量下限値は各物質とも0.05 μg/lで、標準偏差は15～20%であった。

1-4 結果および考察

1-4-1 表層水の濃度分布

伊勢湾10地点及び伊勢湾に流入する河川等11地点の調査結果をTable 2に示す。また、衣浦湾4地点と衣浦湾に流入する境川水系の中小河川8地点(k-1～k-8)および矢作川水系4地点(k-9～k-12)計12地点の調査結果をTable 3に示す。

日本や世界の汽水、沿岸海域でトリハロメタンが検出されており^{(8), (35), (36), (39), (40)}、特にクロロホルムがTable 4に示したように工業生産活動の盛んな地域(Liverpool Bay)、パルプ・製紙工業が立地する地域(Swedish W Coast)、いくつかの下水処理場の排水が流入する比較的産業活動の盛んな地域(Southampton estuary)で高濃度検出されている。この調査結果から愛知県の汚染の進んだ海域や河川域のトリハロメタンもこれらと同レベルに達していることがわかった。

河川域ではクロロホルムは山間部にある入鹿池(地点i-4)や矢作川上流の2地点(k-9, k-10)を除いてほぼ年間を通じて検出され、最大値は地点i-11の14.46

Table 2 Concentration (μ g/l) of trihalomethanes in surface water samples collected from Ise Bay and rivers drain into Ise Bay

1 Ise Bay

Sampling site	Chemicals	Aug		Nov		Feb		May	
		1996	1997	1996	1997	1997	1998	1997	1998
I-1	CHCl ₃	0.32	1.48	0.63	0.55	0.38	0.31	0.61	0.26
	CHBrCl ₂	0.07	0.09	0.05	0.07	ND	ND	ND	0.05
	CHBr ₂ Cl	0.14	0.13	ND	0.05	ND	ND	0.20	ND
	CHBr ₃	2.51	0.87	0.11	0.07	ND	ND	0.20	0.13
I-2	CHCl ₃	0.13	0.39	0.45	0.09	--	--	--	--
	CHBrCl ₂	ND	ND	ND	ND	--	--	--	--
	CHBr ₂ Cl	ND	ND	ND	ND	--	--	--	--
	CHBr ₃	0.61	0.21	0.31	0.10	--	--	--	--
I-3	CHCl ₃	0.10	0.46	0.25	0.12	0.54	0.56	0.51	0.17
	CHBrCl ₂	ND							
	CHBr ₂ Cl	ND							
	CHBr ₃	0.65	0.54	0.18	0.12	0.28	0.07	0.26	0.13
I-4	CHCl ₃	0.11	0.10	0.17	0.09	0.35	0.16	0.57	0.10
	CHBrCl ₂	ND							
	CHBr ₂ Cl	ND							
	CHBr ₃	0.42	0.14	0.14	0.12	0.15	0.05	0.29	0.17
I-5	CHCl ₃	0.11	0.16	0.13	0.08	0.21	0.21	0.64	0.08
	CHBrCl ₂	ND							
	CHBr ₂ Cl	ND							
	CHBr ₃	0.09	0.10	0.20	0.12	0.15	0.05	0.24	0.13
I-6	CHCl ₃	0.11	0.16	0.15	0.06	0.27	0.15	0.46	0.05
	CHBrCl ₂	ND							
	CHBr ₂ Cl	ND							
	CHBr ₃	0.08	0.11	0.09	0.08	0.14	0.05	0.17	ND
I-7	CHCl ₃	ND	0.20	--	0.06	--	0.06	0.32	--
	CHBrCl ₂	ND	ND	--	ND	--	ND	ND	--
	CHBr ₂ Cl	ND	ND	--	ND	--	ND	ND	--
	CHBr ₃	ND	0.13	--	ND	--	ND	0.18	--
I-8	CHCl ₃	ND	--	ND	--	ND	--	--	--
	CHBrCl ₂	ND	--	ND	--	ND	--	--	--
	CHBr ₂ Cl	ND	--	ND	--	ND	--	--	--
	CHBr ₃	ND	--	ND	--	ND	--	--	--
I-9	CHCl ₃	0.09	0.09	0.07	0.08	ND	0.08	0.13	0.10
	CHBrCl ₂	ND							
	CHBr ₂ Cl	ND							
	CHBr ₃	0.12	0.10	0.15	0.15	ND	ND	0.24	0.09
I-10	CHCl ₃	ND	0.12	ND	ND	--	--	--	--
	CHBrCl ₂	ND	ND	ND	ND	--	--	--	--
	CHBr ₂ Cl	ND	ND	ND	ND	--	--	--	--
	CHBr ₃	0.05	0.06	0.07	0.07	--	--	--	--

Concentration (μ g/l) of trihalomethanes (Ise Bay)

ND: $<0.05 \mu$ g/l

2 Rivers drain into Ise Bay

Sampling site	Chemicals	Aug		Nov		Feb		May	
		1996	1997	1996	1997	1997	1998	1997	1998
i-1	CHCl ₃	0.16	ND	0.13	0.21	--	--	--	--
	CHBrCl ₂	ND	ND	ND	0.05	--	--	--	--
	CHBr ₂ Cl	ND	ND	0.28	ND	--	--	--	--
	CHBr ₃	ND	ND	ND	ND	--	--	--	--
i-2	CHCl ₃	0.22	0.38	1.01	0.52	0.76	0.78	0.40	0.23
	CHBrCl ₂	ND	ND	0.27	0.19	0.06	0.16	0.07	ND
	CHBr ₂ Cl	ND	ND	ND	0.08	ND	0.05	ND	0.08
	CHBr ₃	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
i-3	CHCl ₃	0.32	0.41	0.30	0.23	0.40	0.32	0.22	0.13
	CHBrCl ₂	0.09	0.24	0.08	0.08	ND	ND	0.08	ND
	CHBr ₂ Cl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	CHBr ₃	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
i-4	CHCl ₃	ND	ND	0.05	ND	--	--	--	--
	CHBrCl ₂	ND	ND	ND	ND	--	--	--	--
	CHBr ₂ Cl	ND	ND	ND	ND	--	--	--	--
	CHBr ₃	ND	ND	ND	ND	--	--	--	--
i-5	CHCl ₃	0.34	0.39	0.55	0.17	0.78	3.32	0.29	1.21
	CHBrCl ₂	ND	ND	ND	ND	0.07	1.34	ND	0.42
	CHBr ₂ Cl	ND	ND	ND	ND	ND	0.55	ND	0.20
	CHBr ₃	ND	ND	ND	ND	ND	0.08	ND	ND
i-6	CHCl ₃	0.14	0.08	0.12	0.19	--	--	--	--
	CHBrCl ₂	ND	ND	ND	ND	--	--	--	--
	CHBr ₂ Cl	ND	ND	ND	ND	--	--	--	--
	CHBr ₃	ND	ND	ND	ND	--	--	--	--
i-7	CHCl ₃	0.21	0.27	0.19	0.11	--	--	--	--
	CHBrCl ₂	ND	ND	ND	ND	--	--	--	--
	CHBr ₂ Cl	ND	ND	ND	ND	--	--	--	--
	CHBr ₃	ND	ND	ND	ND	--	--	--	--
i-8	CHCl ₃	0.25	0.34	0.53	0.22	3.91	0.69	1.57	1.05
	CHBrCl ₂	ND	ND	0.06	ND	0.09	0.08	ND	0.05
	CHBr ₂ Cl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	CHBr ₃	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
i-9	CHCl ₃	0.31	ND	0.06	0.14	--	--	--	--
	CHBrCl ₂	0.10	ND	ND	ND	--	--	--	--
	CHBr ₂ Cl	ND	ND	ND	ND	--	--	--	--
	CHBr ₃	ND	ND	ND	ND	--	--	--	--
i-10	CHCl ₃	0.43	0.20	0.37	0.25	--	--	--	--
	CHBrCl ₂	ND	ND	ND	0.05	--	--	--	--
	CHBr ₂ Cl	ND	ND	ND	ND	--	--	--	--
	CHBr ₃	ND	ND	ND	ND	--	--	--	--
i-11	CHCl ₃	ND	9.93	ND	14.46	--	--	--	--
	CHBrCl ₂	0.07	ND	0.11	0.11	--	--	--	--
	CHBr ₂ Cl	ND	ND	ND	0.07	--	--	--	--
	CHBr ₃	ND	ND	ND	0.10	--	--	--	--

Concentration (μ g/l) of trihalomethanes (Rivers drain into Ise Bay)

ND: $<0.05 \mu$ g/l

Table 3 Concentration (μ g/l) of trihalomethanes in surface water samples collected from Kinuura Bay and rivers drain into Kinuura Bay

1 Kinuura Bay

Sampling site	Chemicals	Aug		Nov		Feb		May	
		1996	1997	1996	1997	1997	1998	1997	1998
K-1	CHCl ₃	0.12	0.20	ND	ND	ND	ND	0.11	0.08
	CHBrCl ₂	ND							
	CHBr ₂ Cl	ND							
	CHBr ₃	ND	ND	ND	0.11	0.10	0.12	ND	ND
K-2	CHCl ₃	0.06	0.10	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	CHBrCl ₂	ND							
	CHBr ₂ Cl	ND							
	CHBr ₃	ND	0.06	ND	0.12	0.10	0.10	0.12	ND
K-3	CHCl ₃	--	ND	--	ND	--	ND	ND	ND
	CHBrCl ₂	--	ND	--	ND	--	ND	ND	ND
	CHBr ₂ Cl	--	ND	--	ND	--	ND	ND	ND
	CHBr ₃	--	ND	--	0.10	--	0.10	0.14	ND
K-4	CHCl ₃	0.05	--	ND	--	ND	--	--	--
	CHBrCl ₂	ND	--	ND	--	ND	--	--	--
	CHBr ₂ Cl	ND	--	ND	--	ND	--	--	--
	CHBr ₃	ND	--	ND	--	ND	--	--	--

Concentration (μ g/l) of trihalomethanes (Kinuura Bay)

ND: $<0.05 \mu$ g/l

2 Rivers drain into Kinuura Bay

Sampling site	Chemicals	Aug		Nov		Feb		May	
		1996	1997	1996	1997	1997	1998	1997	1998
k-1	CHCl ₃	0.98	ND	0.22	0.08	0.15	0.23	0.15	0.08
	CHBrCl ₂	0.10	ND						
	CHBr ₂ Cl	ND							
	CHBr ₃	ND							
k-2	CHCl ₃	0.13	0.07	0.61	0.18	1.29	0.50	0.66	0.12
	CHBrCl ₂	ND							
	CHBr ₂ Cl	ND							
	CHBr ₃	ND							
k-3	CHCl ₃	0.09	0.07	0.54	0.17	0.33	0.29	0.72	0.11
	CHBrCl ₂	ND							
	CHBr ₂ Cl	ND							
	CHBr ₃	ND							
k-4	CHCl ₃	0.17	0.13	0.49	0.14	0.33	0.44	0.31	0.23
	CHBrCl ₂	ND							
	CHBr ₂ Cl	ND							
	CHBr ₃	ND							
k-5	CHCl ₃	0.09	ND	0.24	0.20	0.42	0.60	0.12	0.10
	CHBrCl ₂	ND	ND	ND	ND	0.05	0.09	ND	ND
	CHBr ₂ Cl	ND							
	CHBr ₃	ND	ND	0.07	0.06	0.11	ND	ND	ND
k-6	CHCl ₃	0.09	0.07	0.17	0.11	0.13	0.21	0.09	0.13
	CHBrCl ₂	ND							
	CHBr ₂ Cl	ND							
	CHBr ₃	ND							
k-7	CHCl ₃	0.07	ND	0.12	0.07	ND	0.11	0.06	ND
	CHBrCl ₂	ND							
	CHBr ₂ Cl	ND							
	CHBr ₃	ND							
k-8	CHCl ₃	0.12	0.11	0.16	0.09	0.12	0.22	0.10	0.11
	CHBrCl ₂	ND							
	CHBr ₂ Cl	ND							
	CHBr ₃	ND							
k-9	CHCl ₃	ND	--						
	CHBrCl ₂	ND	--						
	CHBr ₂ Cl	ND	--						
	CHBr ₃	ND	--						
k-10	CHCl ₃	ND	ND	0.05	ND	ND	ND	0.05	--
	CHBrCl ₂	ND	--						
	CHBr ₂ Cl	ND	--						
	CHBr ₃	ND	--						
k-11	CHCl ₃	0.17	0.06	0.14	0.18	0.28	0.11	0.17	--
	CHBrCl ₂	ND	--						
	CHBr ₂ Cl	ND	--						
	CHBr ₃	ND	--						
k-12	CHCl ₃	0.09	ND	0.07	0.05	ND	0.06	0.06	0.05
	CHBrCl ₂	ND							
	CHBr ₂ Cl	ND							
	CHBr ₃	ND							

Concentration ($\mu\text{g/l}$) of trihalomethanes (Rivers drain into Kinuura Bay)

ND: $<0.05\mu\text{g/l}$

Table 4 Concentrations of trihalomethanes in bay, coastal, estuarine and river water

Location	(μg/l)				Reference
	CHCl ₃	CHBrCl ₂	CHBr ₂ Cl	CHBr ₃	
Tokyo bay	<0.15~Trace	<0.01~ 0.05	<0.01~ 0.04	<0.04~ 0.05	35
Liverpool Bay, U.K.	max. 1	---	---	---	8
Swedish W Coast	max. 9	---	---	---	8
Southampton estuary, U.K.	<0.85~14.61	<0.05	<0.05	<0.05	39
Back river estuary, U.S.A.	<0.12~49	---	---	---	8
Rhine estuary Netherland	0.003~ 0.010	---	---	---	8
Rivers in Tokyo city	<0.15~ 0.27	<0.01~ 0.16	<0.01~ 0.11	<0.04~ 0.22	35
Rivers in Osaka city	<0.15~ 4	<0.07~ 0.9	<0.05~ 0.6	<0.14~ 3	40
Rivers in Chiba Prefecture	<0.2~ 5.58	<0.2 ~ 1.01	<0.2 ~ 1.17	<0.2 ~ 1.03	36
Ise Bay	<0.05~ 1.48	<0.05~ 0.09	<0.05~ 0.20	<0.05~ 2.51	This work
Rivers drain into Ise Bay	<0.05~14.46	<0.05~ 1.34	<0.05~ 0.55	<0.05~ 0.10	
Kinuura Bay	<0.05~ 0.20	<0.05	<0.05	<0.05~ 0.14	This work
Rivers drain into Kinuura Bay	<0.05~ 1.29	<0.05~ 0.10	<0.05	<0.05~ 0.11	
Atsumi Bay	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	This work
Rivers drain into Atsumi Bay	<0.05~ 1.38	<0.05~ 0.22	<0.05~ 0.50	<0.05~ 0.06	

Trace:Chemical was detected but not quantified.

$\mu\text{g/l}$ (Nov/97) だった。ブロモジクロロメタンとジブロモクロロメタンは工場排水や都市下水の流入が多い地点 (i-1, i-2, i-5, i-11, k-5) で検出された。ブロモホルムは地点 i-5, 下水処理場と製紙工場の放流水の混入割合が高い地点 i-11 および河口に近く海水の影響を受ける地点 k-5 で検出されただけであり, 河川域ではそれら以外の地点では検出されなかった。

海域では, クロロホルムは人為的汚染の影響が少ない伊勢湾の入口 (地点 I-8) や衣浦湾の入口 (地点 K-3) と渥美湾を除くすべての地点でほぼ年間を通じて検出され, 最大値は地点 I-1 の $1.48\ \mu\text{g/l}$ (Aug/97) だった。クロロホルムは湾奥部から沖合いに向かうにつれて減少する傾向が認められた。(I-1: $0.57\ \mu\text{g/l}$ → I-3: $0.34\ \mu\text{g/l}$ → I-4: $0.21\ \mu\text{g/l}$ → I-5: $0.20\ \mu\text{g/l}$ → I-6: $0.18\ \mu\text{g/l}$ → I-8: ND; いずれも平均値)。ブロモホルムも伊勢湾と衣浦湾の沿岸部から湾奥部に至る広い範囲で検出され, 最大値は地点 I-1 の $2.51\ \mu\text{g/l}$ (Aug/96) だった。近くに下水処理場などの塩素処理をする施設が立地していない知多半島中南西部の沿岸海域 (I-9, I-10) でも検出され, ブロモホルムもクロロホルムと同様に湾奥部から湾口に向かうにつれて減少する傾向が認められた (I-1: $0.65\ \mu\text{g/l}$ → I-3: $0.28\ \mu\text{g/l}$ → I-4: $0.19\ \mu\text{g/l}$ → I-5: $0.14\ \mu\text{g/l}$ → I-6: $0.10\ \mu\text{g/l}$ → I-8: ND; いずれも平均値) (Fig.3 参照)。

人為汚染との関連をさらに確かめるために, 汚染の尺度として採水時の化学的酸素要求量 (COD) とクロロホルムおよびブロモホルムとの関係をプロットしてみると, Fig. 4 に示したようにクロロホルムについては 1997 年 5 月を除いて COD との間に $R^2 = 0.79 \sim 0.89$ の相関が認められた。しかし, ブロモホルムについては 1997 年 8 月を除いて COD との間に相関は認められなかった。このことは, クロロホルムは人為汚染との関係が強いが, ブロモホルムは人為汚染との関係が弱いことを示している。

クロロホルムおよびブロモホルムの検出濃度と季節との関係を見ると, 丹保⁽⁴¹⁾ は塩素処理する浄水場ではトリハロメタンの生成反応は水温の上昇する夏季で大となり冬季に減少するとしているが, この調査結果では, 海域においてクロロホル

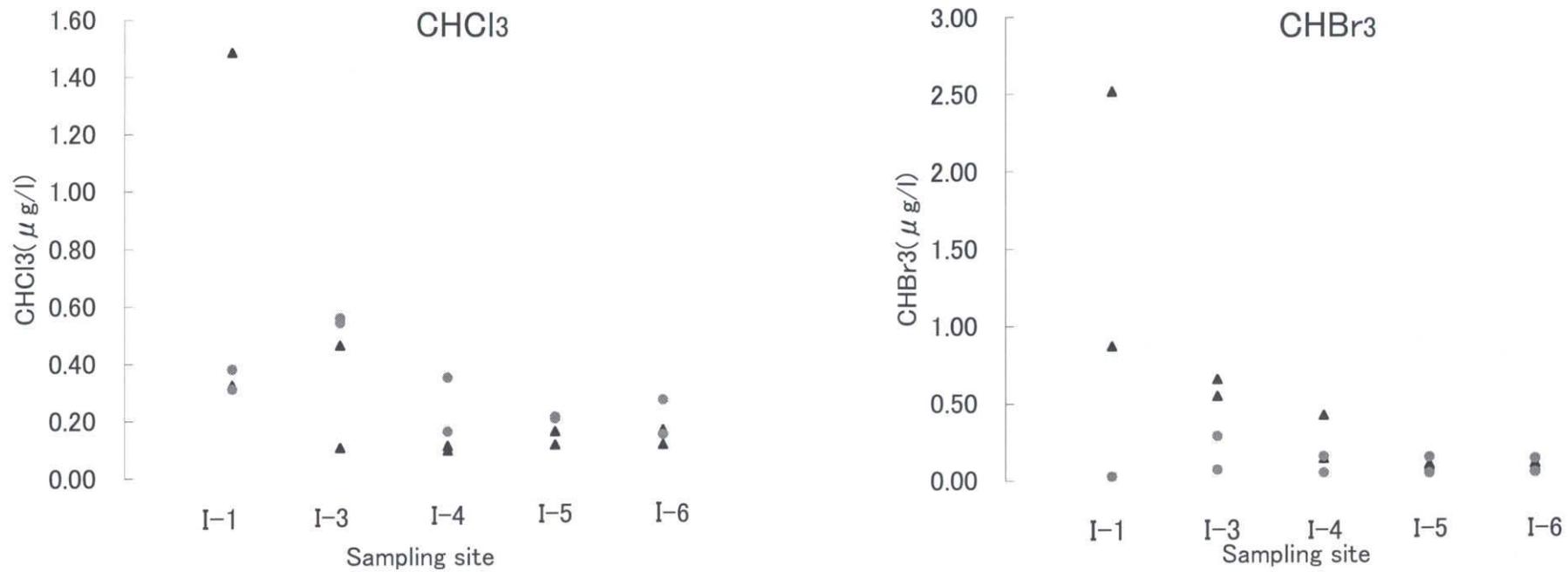


Fig. 3 Concentrations of CHCl₃ and CHBr₃ from coastal site (I-1) to offshore site (I-6) in Ise Bay on August and February
▲ : Aug., ● : Feb.

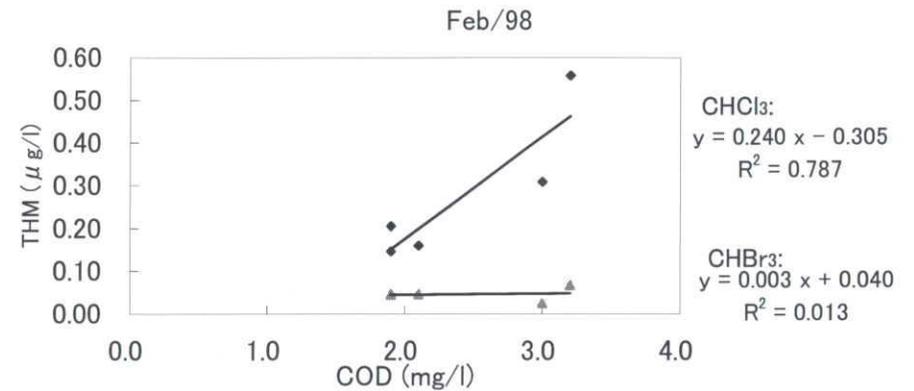
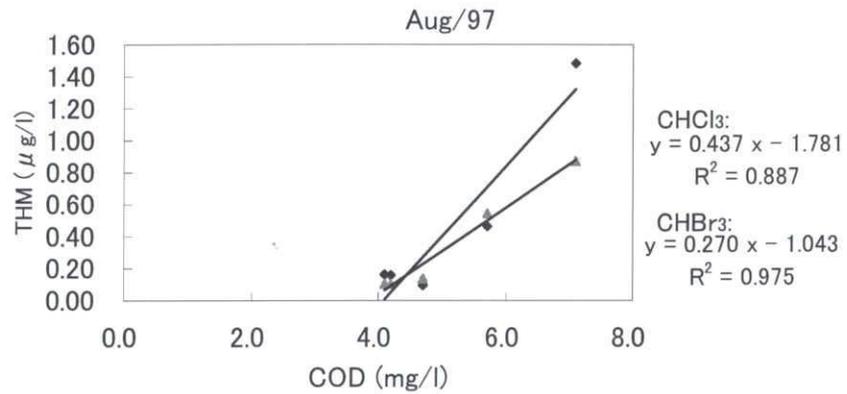
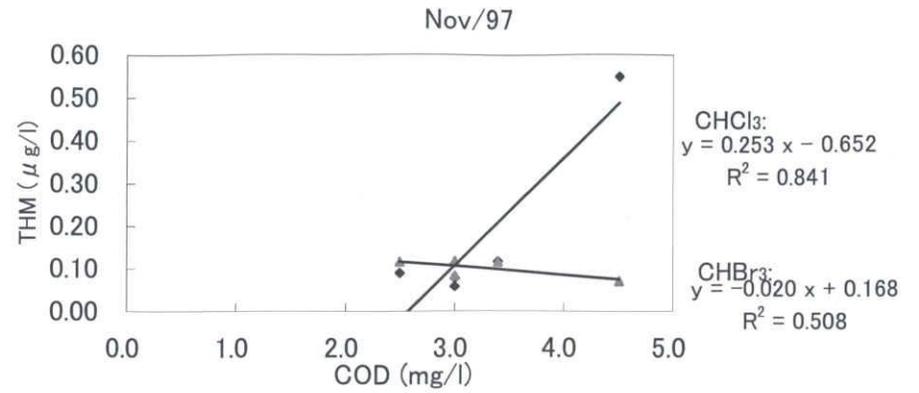
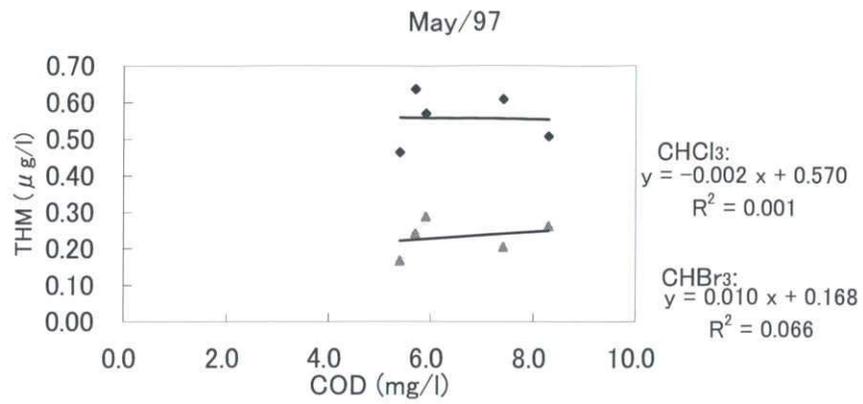


Fig.4 Correlation between COD and trihalomethanes (CHCl₃ and CHBr₃) at sampling sites (I-1,I-3,I-4,I-5,I-6) in Ise Bay

● : CHCl₃, ▲ : CHBr₃

ムは夏季よりも冬季に高く、逆にブロモホルムは冬季よりも夏季に高い傾向が見られた (Fig.3 参照)。

伊勢湾や衣浦湾と比較して人口や産業活動の規模が小さいため人為汚染の影響が少ないと考えられる渥美湾の水域では、河川域において都市内を流れる小河川の5地点 (a-6 ~ a-10) でクロロホルムが検出され、最大値は $1.38 \mu\text{g/l}$ (地点 a-7, Nov/96) だった。また、汚染の進んだ3地点 (a-6, a-7, a-10) ではブロモジクロロメタンが最大 $0.22 \mu\text{g/l}$ (地点 a-10, Feb/98)、ジブロモクロロメタン最大 $0.50 \mu\text{g/l}$ (地点 a-10, Feb/98) 検出された。ブロモホルムは河口に近い地点 a-10 で $0.06 \mu\text{g/l}$ 検出されただけであり、他の地点では検出されなかった。

1-4-2 鉛直濃度分布

伊勢湾内奥部の地点 D-1 (I-1 と I-3 の中間地点) および衣浦湾の地点 D-2 (K-1 と K-2 の中間地点) の調査結果を Table 5 に示す。

地点 D-1 では採水地点の水深が浅かったため鉛直濃度分布を調べるためにはあまり適切な地点でなかったが、それでもクロロホルムは表層: $0.42 \mu\text{g/l}$ →水深 1.5 m: $0.21 \mu\text{g/l}$ →水深 2.5 m: $0.19 \mu\text{g/l}$;いずれも平均値と、表層からわずか数メートル下であっても濃度が減少する傾向であるのに対し、ブロモホルムは表層: $0.16 \mu\text{g/l}$ →水深 1.5 m: $0.13 \mu\text{g/l}$ →水深 2.5 m: $0.13 \mu\text{g/l}$;いずれも平均値と、水深による濃度の減少はほとんど認められなかった。ブロモジクロロメタンとジブロモクロロメタンは表層水でわずかに検出されただけだった。

地点 D-2 でもクロロホルムが表層から 3 m 位までで検出されなくなったのに対し、ブロモホルムは表層から 6 m の深さでもほぼ同じ濃度であり、地点 D-1 の場合と同様に深度による濃度の減少が認められなかった。

クロロホルムは水中より表層の濃度が高く、なおかつ 1.4.1 で述べたように夏季より冬季に濃度が高くなる傾向があることは、他の汚染物質とともに河川等を経由して海域に流入したクロロホルムが下層にはあまり拡散せずに表層付近にとどま

Table 5 Vertical concentration (μ g/l) of trihalometanes at the site D-1 of Ise Bay and the site D-2 of Kinuura Bay

Site D-1				
Depth	Chemicals	Feb/'98	Mar/'98	May/'98
Surface	CHCl ₃	0.51	0.61	0.14
	CHBrCl ₂	0.10	0.15	ND
	CHBr ₂ Cl	ND	0.06	ND
	CHBr ₃	0.09	0.28	0.12
1.5 m	CHCl ₃	0.24	0.24	0.14
	CHBrCl ₂	ND	ND	ND
	CHBr ₂ Cl	ND	ND	ND
	CHBr ₃	0.09	0.19	0.11
2.5 m (bottom)	CHCl ₃	0.19	0.24	0.14
	CHBrCl ₂	ND	ND	ND
	CHBr ₂ Cl	ND	ND	ND
	CHBr ₃	0.09	0.19	0.12

ND: <0.05 μ g/l

Site D-2				
Depth	Chemicals	Feb/'98	Mar/'98	May/'98
Surface	CHCl ₃	0.05	0.09	0.05
	CHBrCl ₂	ND	ND	ND
	CHBr ₂ Cl	ND	ND	ND
	CHBr ₃	0.11	0.07	ND
1.5 m	CHCl ₃	ND	0.05	ND
	CHBrCl ₂	ND	ND	ND
	CHBr ₂ Cl	ND	ND	ND
	CHBr ₃	0.11	0.07	ND
3.0 m	CHCl ₃	ND	0.05	ND
	CHBrCl ₂	ND	ND	ND
	CHBr ₂ Cl	ND	ND	ND
	CHBr ₃	0.12	0.09	ND
6.0 m	CHCl ₃	--	ND	ND
	CHBrCl ₂	--	ND	ND
	CHBr ₂ Cl	--	ND	ND
	CHBr ₃	--	0.09	ND

ND: <0.05 μ g/l

っているか、あるいは、または同時に、クロロホルムを含んでいる都市の大気^{(4), (7), (42)}と海面とのガス交換⁽⁴³⁾により特に水温の低い冬季に表層の濃度が高くなっているためと考えられる。

ブロモホルムはクロロホルムと異なり、水深 6 m の水中でも表層とほとんど濃度が変わらず、水中までもブロモホルムの汚染が広がっていることが予想された。1.ブロモホルムが塩素処理による影響が考えられない地点も含めて広範囲の海域で検出されたのに対し、海域へ流入する河川からは全くといっていいほど検出されなかったこと、2.クロロホルムとは逆に、水温の低い冬季よりも化学反応が盛んになる夏季に濃度が高くなる傾向があること、3.ブロモホルムは表層でも水中でもほとんど濃度が変わらないこと、4.汚染が少ないと考えられる渥美湾や伊勢湾の外洋に近い地点ではブロモホルムは検出されなかったので、海藻由来のブロモホルムの寄与は小さいものと思われること、これらを合わせ考えると、海域において塩素による酸化反応によらずにブロモホルムが生成し、クロロホルムとの分布の違いには両物質の比重の差、水への溶解度の差（ヘンリー一定数の差）などが関係しているものと推察される。一方、ブロモジクロロメタンとジブロモクロロメタンについては、伊勢湾の汚染が著しい湾奥部で検出された以外は海域の他の地点では検出されず、またこれらがブロモホルムと同時に検出されないことは、ブロモホルムの生成反応へのブロモジクロロメタンとジブロモクロロメタンのかかわり方を示唆しているものと思われる。Goodwin ら⁽⁴⁴⁾は、海藻類が大気中に放出する臭素量は人為的な起源から放出される臭素量に匹敵すると見積もっているが、本調査のような汚染の進んだ沿岸海域では、非生物学的に生成する臭素化合物の存在が無視できない量に達するかもしれない。

海水という希薄な反応系の中でブロモホルムがどのようにして生成し、また移動し、分布しているかを知ることは、ブロモホルムの生物への影響だけでなく大気環境に及ぼす影響⁽⁴⁵⁾を研究するうえでも興味深い。

第Ⅱ章 伊勢湾湾奥部と当該海域へ流入する都市河川水中の VOCs の特徴

2-1 緒言

第Ⅰ章では愛知県の河川、海域全体について、VOCsのうちトリハロメタンに着目してそれらの分布と特徴を議論した。本章では、名古屋市を中心に都市化、工業化が進んだ愛知県の尾張地方北西部の都市内を流れる河川とそれらが流れ込む閉鎖性の高い伊勢湾湾奥部で検出された VOCs19 物質の濃度とそれらの季節的变化、VOCs 成分相互および他の水質指標との関連等を検討し、それらの特徴をまとめた。

2-2 実験

2-2-1 採水地点の状況および調査地点と調査時期

調査地点は、Fig.5 に示した愛知県の尾張地方北西部から名古屋市近郊を流れる中河川の日光川水系 4 地点 (n-1:板倉橋, n-2:北今橋, n-3:日光橋, n-4:日光大橋) と新川水系 4 地点 (s-1:待合橋, s-2:稲春橋, s-3:新川橋, s-4:萱津橋) の計 8 地点、および両河川が注ぐ伊勢湾内奥部の名古屋港臨海工業地帯沿岸の 6 地点 (I-1 : 35° 04' 04" N, 136° 52' 20" E ; I-2 : 35° 02' 55" N, 136° 50' 15" E ; I-3 : 35° 01' 14" N, 136° 51' 00" E ; I-4 : 34° 58' 56" N, 136° 48' 51" E ; I-5 : 34° 58' 33" N, 136° 47' 20" E ; I-6 : 34° 58' 27" N, 136° 45' 06" E) である。調査地点はいずれも工場排水や都市下水などによる汚濁が進み、多種類の VOCs がしばしば検出されている。なお、本調査では第Ⅰ章の河川の調査地点である北今橋 : i-2 を n-2 に、日光大橋 : i-3 を n-4 に、待合橋 : i-5 を s-1 に、萱津橋 : i-8 を s-4 にそれぞれ読み替えている。

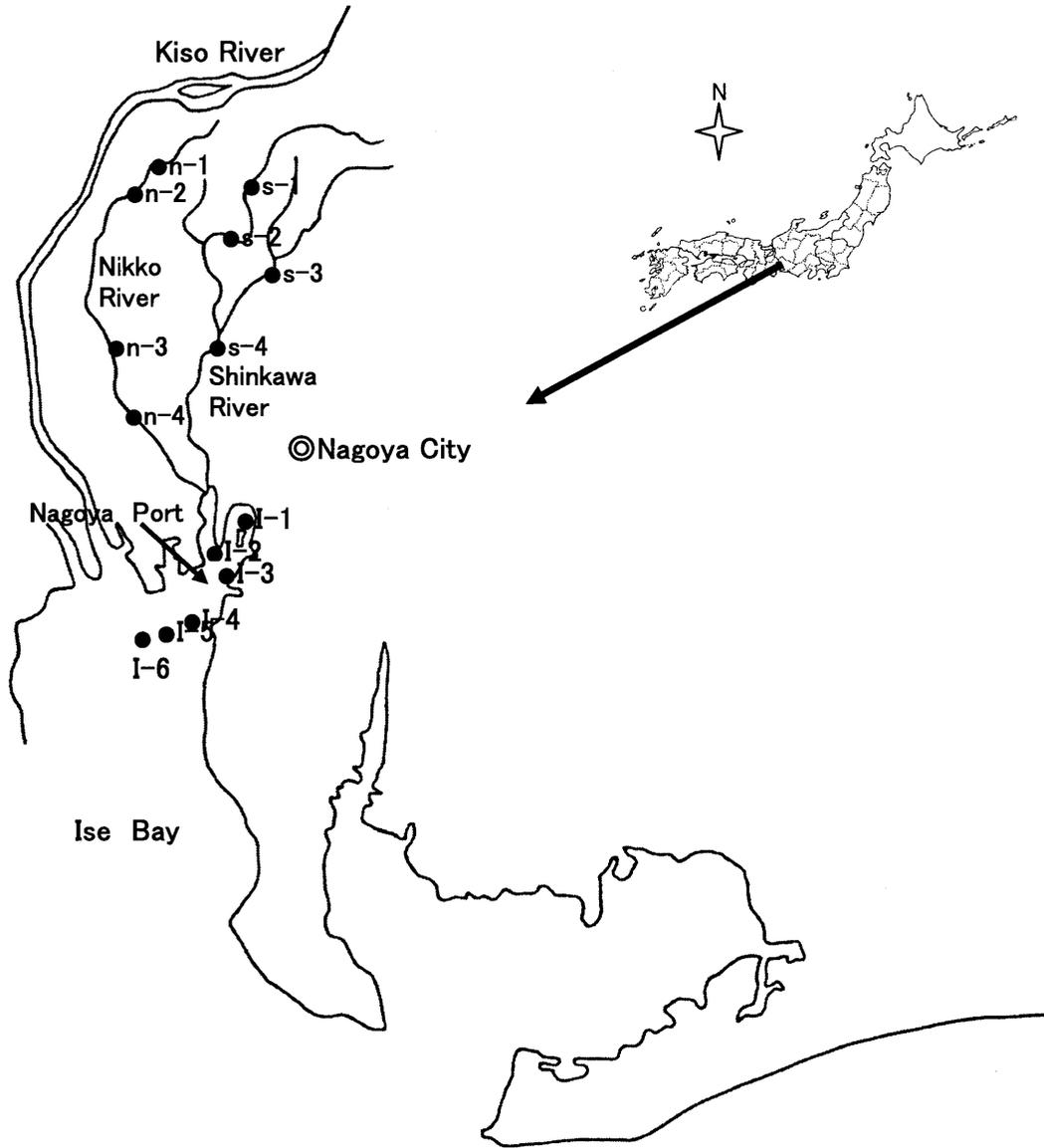


Fig.5 Location of sampling sites

2-2-2 試料の採取および分析方法

試料は 1996 年 5 月から 1999 年 2 月までの 5 月, 8 月, 11 月, 2 月に年 4 回 (調査地点によっては年 2 回), 平常水量, 平常水質に近いと判断される降雨のない日を選んで, 河川および内湾の表層水をポリバケツで採取した。

VOCs 分析はヘッドスペース - ガスクロマトグラフ質量分析法によった。分析に使用した試薬, 器具および分析機器の測定条件は第 I 章と同じである。また, VOCs 分析用試料の採取と同時に採取した試料について, 工場排水の試験方法 (JIS K0102-1993) により水温, pH, 溶存酸素量 (DO), 生物学的酸素要求量 (BOD) (河川水のみ), 化学的酸素要求量 (COD), 懸濁物質 (SS) (河川水のみ), 全窒素量 (T-N) を測定した。調査地点 s-1 と n-2 においては試料採取時に河川の流量も計測した。

分析した VOCs19 成分の物理化学的性質と使用量を Table 6 に示した。定量下限値は, ブランク値の変動の 10 倍を目安とし, 環境中の微量存在量を把握する必要があることを考慮して有機塩素系成分とブロモホルムの計 14 成分を $0.03 \mu\text{g/l}$, 芳香族 5 成分を $0.05 \mu\text{g/l}$ とした。定量下限値濃度標準液の各成分の繰り返し測定による標準偏差は 11 ~ 24 % (n=15) であり, 20 % を超える標準偏差になったものはジクロロメタン (23 %), *trans*-1,2-ジクロロエチレン (24 %), テトラクロロエチレン (22 %), ベンゼン (22 %), トルエン (23 %) の 5 成分だった。なお, *m*-および *p*-キシレンは分離定量が不可能であったため合計量として定量した。

2-3 結果

2-3-1 検出濃度と頻度

内湾海域 6 地点および内湾に流入する河川水 8 地点の 3 年間の分析結果を季節ごとにまとめて Table 7 に示した。平均値の算出では ND を定量下限値の 1/2 の濃度として計算した。海域での四塩化炭素, *trans*-1,2-ジクロロエチレン, 1,2-ジクロロ

Table 6 Physicochemical properties and consumption of VOCs^{(46)~(51)}

Compound	Formula	Molecular weight	Vapor pressure (hPa)	Solubility (mg/l)	Log P _{ow}	Consumption in 1998 (ton)
Dichloromethane	CH ₂ Cl ₂	84.94	506.5 (20°C)	13,030 (25°C)	1.25	99,056
<i>t</i> -1,2-Dichloroethylene	CHClCHCl	96.95	340 (20°C)	6,300 (25°C)	2.06	–
<i>c</i> -1,2-Dichloroethylene	CHClCHCl	96.95	208 (20°C)	3,500 (25°C)	1.86	–
1,1-Dichloroethylene	CCl ₂ CH ₂	96.95	591 (20°C)	250 (20°C)	2.37	–
1,2-Dichloroethane	CH ₂ ClCH ₂ Cl	98.96	64 (20°C)	8,820 (20°C)	1.48	4,061,242
1,2-Dichloropropane	CH ₂ ClCHClCH ₃	112.99	50 (20°C)	2,700 (20°C)	2.28	* ¹ 2,226
Chloroform	CHCl ₃	119.3	159 (20°C)	7,950 (20°C)	1.97	79,854
Trichloroethylene	CHClCCl ₂	131.4	77 (20°C)	1,070 (20°C)	2.42	48,677
1,1,1-Trichloroethane	CCl ₃ CH ₃	133.42	123.7 (25°C)	347 (25°C)	2.49	26,290
1,1,2-Trichloroethane	CHCl ₂ CH ₂ Cl	133.41	19 (20°C)	4,500 (20°C)	2.38	–
<i>p</i> -Dichlorobenzene	C ₆ H ₄ Cl ₂	147.01	0.853 (20°C)	79 (25°C)	3.39	* ² 28,845
Carbon tetrachloride	CCl ₄	153.82	91.3 (20°C)	805 (20°C)	2.61	5,323
Tetrachloroethylene	CCl ₂ CCl ₂	165.82	19 (20°C)	150 (20°C)	2.86	37,691
Bromoform	CHBr ₃	252.77	5.6 (20°C)	3,190 (20°C)	2.38	–
Benzene	C ₆ H ₆	78.11	75 (20°C)	1,750 (20°C)	2.13	4,463,301
Toluene	C ₆ H ₅ CH ₃	92.13	22 (20°C)	515 (20°C)	2.69	1,504,157
<i>m</i> -Xylene	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	106.17	10 (28.3°C)	160 (20°C)	3.20	} 1,338,859
<i>o</i> -Xylene	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	106.17	5 (20°C)	175 (20°C)	3.12	
<i>p</i> -Xylene	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	106.17	6.5 (20°C)	156 (20°C)	3.18	

*1 Data is in 1990, *2 data is in 1996.

Table 7 Concentrations of VOCs and values of water quality indicators

1 Ise Bay inner coastal area

Compound	Mean	All season			May			August			November			February		
		Area	Detected frequency (%)	Mean	Area	Detected frequency (%)	Mean	Area	Detected frequency (%)	Mean	Area	Detected frequency (%)	Mean	Area	Detected frequency (%)	
1,1,1-Trichloroethane	$\mu\text{g/l}$	ND	ND~0.05	14/66 (21)	ND	ND~0.04	1/15 (7)	0.03	ND~0.05	8/18 (44)	ND	ND~0.04	5/18 (28)	ND	ND	0/15 (0)
1,1-Dichloroethylene	$\mu\text{g/l}$	0.05	ND~0.47	19/66 (29)	0.03	ND~0.11	4/15 (27)	0.05	ND~0.23	6/18 (33)	ND	ND~0.05	4/18 (22)	0.10	ND~0.47	6/15 (40)
Tetrachloroethylene	$\mu\text{g/l}$	ND	ND~0.07	16/66 (24)	ND	ND~0.07	5/15 (33)	ND	ND~0.06	4/18 (22)	ND	ND~0.07	7/18 (39)	ND	ND~0.06	1/15 (7)
Trichloroethylene	$\mu\text{g/l}$	0.06	ND~0.37	37/66 (56)	0.07	ND~0.37	8/15 (53)	0.05	ND~0.20	8/18 (44)	0.06	ND~0.22	11/18 (61)	0.07	ND~0.23	10/15 (67)
<i>c</i> -1,2-Dichloroethylene	$\mu\text{g/l}$	ND	ND~0.10	11/66 (17)	ND	ND~0.09	2/15 (13)	0.03	ND~0.10	4/18 (22)	ND	ND~0.08	2/18 (11)	ND	ND~0.05	3/15 (20)
1,2-Dichloroethane	$\mu\text{g/l}$	0.04	ND~0.22	22/66 (33)	0.06	ND~0.22	6/15 (40)	ND	ND~0.06	5/18 (28)	0.04	ND~0.11	6/18 (33)	0.03	ND~0.09	6/15 (40)
Chloroform	$\mu\text{g/l}$	0.26	ND~1.48	64/66 (97)	0.26	ND~0.64	13/15 (87)	0.27	0.09~1.48	18/18 (100)	0.18	0.05~0.63	18/18 (100)	0.32	0.15~0.56	15/15 (100)
Dichloromethane	$\mu\text{g/l}$	0.10	ND~0.73	40/66 (61)	0.09	ND~0.55	5/10 (50)	ND	ND~0.73	10/18 (56)	0.05	ND~0.19	12/18 (67)	0.10	ND~0.22	13/15 (87)
<i>p</i> -Dichlorobenzene	$\mu\text{g/l}$	0.11	ND~1.70	28/66 (42)	0.24	ND~1.70	6/15 (40)	0.14	ND~1.17	10/18 (56)	ND	ND~0.08	6/18 (33)	0.03	ND~0.09	6/15 (40)
Bromoform	$\mu\text{g/l}$	0.19	ND~2.51	55/66 (83)	0.12	ND~0.29	9/15 (60)	0.41	0.08~2.51	18/18 (100)	0.11	ND~0.31	15/18 (83)	0.11	ND~0.28	13/15 (87)
Benzene	$\mu\text{g/l}$	ND	ND~0.12	11/66 (17)	ND	ND~0.06	2/15 (13)	ND	ND~0.12	8/18 (44)	ND	ND	0/18 (0)	ND	ND~0.06	1/15 (7)
Toluene	$\mu\text{g/l}$	ND	ND~0.10	13/66 (20)	ND	ND~0.10	5/15 (33)	ND	ND~0.06	6/18 (33)	ND	ND~0.05	1/18 (6)	ND	ND~0.05	1/15 (7)
<i>m,p</i> -Xylene	$\mu\text{g/l}$	ND	ND~0.15	6/66 (9)	ND	ND~0.15	2/15 (13)	ND	ND~0.09	4/18 (22)	ND	ND	0/18 (0)	ND	ND	0/15 (0)
<i>o</i> -Xylene	$\mu\text{g/l}$	ND	ND~0.16	7/66 (11)	0.05	ND~0.16	3/15 (20)	ND	ND~0.08	4/18 (22)	ND	ND	0/18 (0)	ND	ND	0/15 (0)
Water temp.	$^{\circ}\text{C}$	18.5	5.3~29.8	---	17.8	13.1~21.0	---	27.9	26.9~29.8	---	18.6	16.4~20.9	---	7.9	5.3~8.8	---
pH		8.1	7.5~8.8	---	8.0	7.8~8.5	---	8.5	8.0~8.8	---	7.9	7.6~8.2	---	7.9	7.5~8.2	---
DO	$\mu\text{g/l}$	7.9	3.1~13	---	8.4	6.2~11	---	9.3	4.6~13	---	5.9	3.1~9.0	---	8.3	7.1~9.0	---
COD	$\mu\text{g/l}$	3.1	0.9~8.3	---	3.9	1.1~8.3	---	4.1	0.9~7.1	---	2.5	1.1~4.5	---	2.0	0.9~3.2	---
T-N	$\mu\text{g/l}$	0.8	0.2~2.2	---	0.9	0.4~1.5	---	1.0	0.2~2.2	---	0.8	0.3~1.5	---	0.6	0.3~1.2	---

2 Rivers pour into Ise Bay

Compound	Mean	All season			May			August			November			February		
		Area	Detected frequency (%)	Mean	Area	Detected frequency (%)	Mean	Area	Detected frequency (%)	Mean	Area	Detected frequency (%)	Mean	Area	Detected frequency (%)	
1,1,1-Trichloroethane	$\mu\text{g/l}$ 0.81	ND~5.28	71/73 (97)	0.72	ND~3.11	12/13 (92)	0.54	0.04~2.08	24/24 (100)	0.92	0.06~5.28	24/24 (100)	1.27	ND~4.69	11/12 (92)	
1,1-Dichloroethylene	$\mu\text{g/l}$ 0.06	ND~0.37	37/73 (51)	0.03	ND~0.17	4/13 (31)	0.07	ND~0.35	10/24 (42)	0.07	ND~0.37	16/24 (67)	0.07	ND~0.28	7/12 (58)	
Tetrachloroethylene	$\mu\text{g/l}$ 0.17	0.03~0.72	73/73 (100)	0.10	0.03~0.25	13/13 (100)	0.17	0.05~0.40	24/24 (100)	0.18	0.06~0.56	24/24 (100)	0.21	0.03~0.72	12/12 (100)	
Trichloroethylene	$\mu\text{g/l}$ 0.35	ND~2.50	71/73 (97)	0.26	ND~1.60	11/13 (85)	0.22	0.04~0.61	24/24 (100)	0.37	0.06~1.78	24/24 (100)	0.65	0.04~2.50	12/12 (100)	
<i>t</i> -1,2-Dichloroethylene	$\mu\text{g/l}$ ND	ND~0.04	3/73 (4)	ND	ND~0.03	1/13 (8)	ND	ND	0/24 (0)	ND	ND~0.04	2/24 (8)	ND	ND	0/12 (0)	
<i>c</i> -1,2-Dichloroethylene	$\mu\text{g/l}$ 0.52	ND~5.36	67/73 (92)	0.26	ND~0.80	10/13 (77)	0.33	ND~0.78	24/24 (100)	0.77	ND~5.36	23/24 (96)	0.64	ND~2.09	11/12 (92)	
1,2-Dichloroethane	$\mu\text{g/l}$ 0.09	ND~1.27	21/73 (29)	0.06	ND~0.40	3/13 (23)	0.05	ND~0.43	5/24 (21)	0.14	ND~1.27	9/24 (38)	0.10	ND~0.94	4/12 (33)	
Chloroform	$\mu\text{g/l}$ 0.64	0.13~6.29	73/73 (100)	1.01	0.13~6.29	13/13 (100)	0.32	0.16~0.47	24/24 (100)	0.56	0.13~1.61	24/24 (100)	1.04	0.30~3.91	12/12 (100)	
Dichloromethane	$\mu\text{g/l}$ 0.54	ND~5.87	55/69 (80)	1.18	ND~5.87	4/13 (31)	0.38	ND~3.55	18/24 (75)	0.21	ND~0.74	21/24 (88)	1.01	0.12~3.89	12/12 (100)	
<i>p</i> -Dichlorobenzene	$\mu\text{g/l}$ 0.35	ND~2.00	67/73 (92)	0.42	ND~1.15	11/13 (85)	0.25	ND~0.65	20/24 (83)	0.27	0.05~0.81	24/24 (100)	0.61	0.09~2.00	12/12 (100)	
Benzene	$\mu\text{g/l}$ 0.07	ND~0.60	32/73 (44)	ND	ND~0.11	3/13 (23)	0.10	ND~0.27	17/24 (71)	0.08	ND~0.60	10/24 (42)	ND	ND~0.05	2/12 (17)	
Toluene	$\mu\text{g/l}$ 0.39	ND~5.67	65/73 (89)	0.37	ND~0.78	11/13 (85)	0.24	ND~0.79	22/24 (92)	0.29	ND~1.60	22/24 (92)	0.91	ND~5.67	10/12 (83)	
<i>m,p</i> -Xylene	$\mu\text{g/l}$ 0.21	ND~1.31	60/73 (82)	0.20	ND~0.80	10/13 (77)	0.15	ND~0.34	19/24 (79)	0.27	ND~1.31	21/24 (88)	0.25	ND~0.99	10/12 (83)	
<i>o</i> -Xylene	$\mu\text{g/l}$ 0.42	ND~6.09	56/73 (77)	0.22	ND~1.47	8/13 (62)	0.20	ND~0.91	19/24 (79)	0.63	ND~6.09	19/24 (79)	0.67	ND~5.51	10/12 (83)	
Water temp.	$^{\circ}\text{C}$ 20.3	3.5~31.5	---	20.9	18.1~26.0	---	27.3	24.0~31.5	---	17.5	15.4~22.0	---	10.9	3.5~16.0	---	
pH	6.9	6.5~ 7.2	---	6.9	6.7~ 7.2	---	6.8	6.5~ 7.0	---	7.0	6.7~ 7.2	---	7.0	6.8~ 7.2	---	
DO	$\mu\text{g/l}$ 5.0	0.9~ 9.8	---	5.7	0.9~ 9.3	---	5.2	3.0~ 9.2	---	4.2	1.4~ 9.0	---	5.2	2.5~ 9.8	---	
BOD	$\mu\text{g/l}$ 5.7	1.8~19	---	5.4	3.4~ 9.1	---	3.5	1.8~9.2	---	6.7	1.9~16	---	8.2	2.7~ 19	---	
COD	$\mu\text{g/l}$ 10.1	4.6~27	---	8.5	6.4~ 11	---	6.6	4.6~12	---	12.2	6.1~21	---	14.4	7.4~ 27	---	
SS	$\mu\text{g/l}$ 8.7	<1~24	---	11	5 ~ 20	---	9	2 ~21	---	7	1 ~14	---	8	<1~ 24	---	
T-N	$\mu\text{g/l}$ 5.2	1.5~14	---	3.8	2.2~ 8.5	---	2.5	1.5~ 3.8	---	6.6	3.2~11	---	7.9	5.8~ 14	---	

プロパン，1,1,2-トリクロロエタンおよび河川での四塩化炭素，1,2-ジクロロプロパン，1,1,2-トリクロロエタン，ブromoホルムは，すべての試料において定量下限値以下の濃度であったため省略した。

海域では，湾内で最奥部に位置する地点 I-1 でブromoホルム(2.51 $\mu\text{g/l}$; Aug/'96)，*p*-ジクロロベンゼン (1.70 $\mu\text{g/l}$; May/'97)，クロロホルム(1.48 $\mu\text{g/l}$; Aug/'97)，ジクロロメタン (0.73 $\mu\text{g/l}$; Aug/'98) が高い濃度で検出された。これら4成分は平均値も 0.10 $\mu\text{g/l}$ を超えていた。50 %以上の試料が定量下限値を超えて検出されたのはクロロホルム，ブromoホルム，ジクロロメタン，トリクロロエチレンで，特にクロロホルムはほとんどすべての試料で高濃度が検出された。濃度は低いですが，全体の 20% 近い試料で *cis*-1,2-ジクロロエチレンが検出されたのに対し，その *trans*-体は検出されなかった。また，1,2-ジクロロエタンが平均濃度は低いですが比較的高い頻度で検出され，河川では検出されなかったブromoホルムが海域では広く検出された。

季節的な変化では，1,1-ジクロロエチレン，トリクロロエチレン，クロロホルムおよびジクロロメタンの4成分が2月に平均値が最高であった。1,1,1-トリクロロエタン，*cis*-1,2-ジクロロエチレンおよびブromoホルムは8月に平均値と検出頻度が，*p*-ジクロロベンゼンは5月に平均値が最高であった。また，ベンゼン，トルエンおよびキシレン類の芳香族成分は5月と8月に検出頻度が高かった。

Table 8は海域におけるVOCs各成分相互および水質汚濁項目(DO, COD, T-N)や他の水質指標(水温)との相関係数をまとめたものである。テトラクロロエチレン，トリクロロエチレン，*cis*-1,2-ジクロロエチレン，クロロホルム，ジクロロメタン，*p*-ジクロロベンゼンは，相互および水質汚濁項目(COD, T-N)と1%の有意水準で有意な相関が認められた。トルエンもこれらのVOCs成分や水質汚濁項目のCODと有意な相関が認められた。一方，1,1,1-トリクロロエタン，1,1-ジクロロエチレン，1,2-ジクロロエタンおよびブromoホルムと他の塩素系成分や水質汚濁項目にはほとんど有意な相関が認められなかった。1,1,1-トリクロロエタン，ブromo

Table 8 Correlation coefficients among concentrations of VOCs and water quality indicators (water temp.,DO,COD,T-N) in Ise Bay inner coastal

area														
Compound	MC	1,1-DCE	PCE	TCE	c-1,2-DCE	EDC	CF	DCM	p-DCB	BF	Benzene	Toluene	m,p-Xyl	o-Xyl
1,1,1-Trichloroethane (MC)	1.00													
1,1-Dichloroethylene (1,1-DCE)	-0.21	1.00												
Tetrachloroethylene (PCE)	0.21	-0.18	1.00											
Trichloroethylene (TCE)	0.04	-0.11	<u>0.72</u>	1.00										
c-1,2-Dichloroethylene (c-1,2-DCE)	0.14	0.09	<u>0.63</u>	<u>0.68</u>	1.00									
1,2-Dichloroethane (EDC)	-0.03	-0.12	0.09	0.01	-0.01	1.00								
Chloroform (CF)	0.18	-0.08	<u>0.54</u>	<u>0.59</u>	<u>0.59</u>	-0.13	1.00							
Dichloromethane (DCM)	-0.13	0.21	<u>0.48</u>	<u>0.57</u>	<u>0.67</u>	-0.05	<u>0.48</u>	1.00						
p-Dichlorobenzene (p-DCB)	0.09	-0.09	<u>0.58</u>	<u>0.62</u>	<u>0.55</u>	-0.12	<u>0.60</u>	<u>0.52</u>	1.00					
Bromoform (BF)	<u>0.45</u>	-0.08	0.04	0.12	0.08	-0.19	<u>0.27</u>	0.07	0.16	1.00				
Benzene	<u>0.47</u>	-0.09	<u>0.25</u>	0.23	<u>0.48</u>	-0.13	<u>0.49</u>	<u>0.36</u>	<u>0.38</u>	<u>0.51</u>	1.00			
Toluene	0.10	-0.06	<u>0.25</u>	<u>0.36</u>	<u>0.32</u>	-0.08	<u>0.41</u>	<u>0.30</u>	<u>0.60</u>	0.13	<u>0.46</u>	1.00		
m,p-Xylene (m,p-Xyl)	0.17	-0.12	-0.15	-0.07	-0.12	-0.07	0.17	-0.13	0.10	<u>0.41</u>	0.21	<u>0.55</u>	1.00	
o-Xylene (o-Xyl)	0.09	-0.13	0.06	0.14	0.07	-0.07	0.23	0.06	0.22	<u>0.27</u>	<u>0.33</u>	<u>0.77</u>	<u>0.55</u>	1.00
Water temp.	<u>0.42</u>	-0.19	0.12	-0.04	0.19	-0.17	0.00	0.17	0.20	<u>0.39</u>	<u>0.41</u>	0.24	0.24	0.19
DO	-0.22	0.19	0.09	0.04	0.11	-0.09	0.20	<u>0.26</u>	0.22	0.13	0.06	0.15	0.10	0.19
COD	0.03	-0.05	<u>0.46</u>	<u>0.41</u>	<u>0.49</u>	0.03	<u>0.52</u>	<u>0.58</u>	<u>0.66</u>	0.14	<u>0.25</u>	<u>0.49</u>	0.17	<u>0.30</u>
T-N	0.21	-0.11	<u>0.63</u>	<u>0.59</u>	<u>0.66</u>	0.20	<u>0.52</u>	<u>0.64</u>	<u>0.43</u>	0.19	<u>0.34</u>	0.17	-0.07	-0.01

==: p < 1 % ; -: p < 5 % n=66

ホルムおよびベンゼンは水温と 1 %の有意水準で有意な相関が認められた。このことはこれらの成分が春から夏にかけて高い頻度で検出された結果とも一致している。

河川水については Table 7 に示したように、検出濃度が高かった成分はクロロホルム (6.29 $\mu\text{g/l}$, s-3, May/'96), *o*-キシレン (6.09 $\mu\text{g/l}$, s-4, Nov/'96), ジクロロメタン (5.87 $\mu\text{g/l}$, s-4, May/'96), トルエン (5.67 $\mu\text{g/l}$, s-4, Feb/'97), *cis*-1,2-ジクロロエチレン (5.36 $\mu\text{g/l}$, s-3, Nov/'96), 1,1,1-トリクロロエタン (5.28 $\mu\text{g/l}$, n-1, Nov/'96) であった。テトラクロロエチレンとクロロホルムは全試料で定量下限値以上が検出され、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、*cis*-1,2-ジクロロエチレン、*p*-ジクロロベンゼン、トルエン、キシレン類およびジクロロメタンも高い頻度で検出された。これらの成分は調査地点の流域ではほぼ年間を通じて定量下限値以上が検出されていることを示している。*cis*-および *trans*-1,2-ジクロロエチレンは *cis*-体が高濃度で検出されているのに対し、*trans*-体はほとんど検出されなかった。

季節変化では、2月に平均値が最高になる成分が多い中で、ベンゼンは8月に平均値、検出頻度ともに最高になり、他の成分とは異なる傾向であった。

Table 9 は河川の水質指標である水温、pH および DO と、検出された VOCs の濃度との相関係数をまとめたものである。1 %の有意水準でトリクロロエチレンは水温と、1,1-ジクロロエチレン、クロロホルムおよびベンゼンは pH と、*cis*-1,2-ジクロロエチレンおよびキシレン類は DO とそれぞれ有意の相関が認められた。

2-3-2 河川上流部における VOCs 等水質汚濁物質の流下量の季節変化

試料採取時に河川水の流量を計測した新川上流部の地点 s-1 と、日光川上流部の地点 n-2 における VOCs 等水質汚濁物質流下量の 3 年間の季節変化をまとめて、Table 10 に示した。流下量 (検出濃度 \times 河川の流量) 算出において、検出濃度が ND の場合は Table 1 と同様にその値を定量下限値の 1/2 の値に置き換えた。

Table 9 Correlation coefficients among concentrations of VOCs and water quality indicators (water temp.,pH,DO) in rivers pour into Ise Bay

Compound	MC	1,1-DCE	PCE	TCE	<i>c</i> -1,2-DCE	EDC	CF	DCM	<i>p</i> -DCB	Benzene	Toluene	<i>m,p</i> -Xyl	<i>o</i> -Xyl
Water temp.	-0.19	0.01	-0.16	<u>-0.33</u>	-0.23	-0.12	<u>-0.30</u>	-0.18	<u>-0.24</u>	0.15	<u>-0.26</u>	-0.20	-0.20
pH	-0.22	<u>-0.44</u>	-0.04	0.19	0.02	-0.11	<u>0.36</u>	<u>0.26</u>	-0.04	<u>-0.38</u>	0.19	-0.01	0.20
DO	-0.23	-0.16	-0.23	-0.21	<u>-0.32</u>	-0.04	0.00	0.14	<u>-0.27</u>	-0.13	-0.17	<u>-0.39</u>	<u>-0.38</u>

=: p < 1 % ; -: p < 5 % n=73 (except for n=67 of DCM)

Table 10 Flowing amounts of VOCs and other water pollutions (BOD,COD,SS,T-N) in river sampling site,s-1 and s-2

1 sampling site s-1

Compound		All season		May		August		September		February	
		Mean	Area	Mean	Area	Mean	Area	Mean	Area	Mean	Area
1,1,1-Trichloroethane	mg/s	0.33	<0.03 ~ 1.78	0.16	<0.11 ~ 0.22	0.87	0.34 ~ 1.78	0.11	0.10 ~ 0.12	0.18	<0.03 ~ 0.35
1,1-Dichloroethylene	mg/s	0.06	<0.03 ~ 0.11	<0.11		<0.23		<0.04	<0.04 ~ 0.06	0.04	<0.03 ~ 0.09
Tetrachloroethylene	mg/s	0.40	0.03 ~ 2.04	0.21	0.13 ~ 0.30	1.02	0.50 ~ 2.04	0.15	0.12 ~ 0.18	0.21	0.03 ~ 0.49
Trichloroethylene	mg/s	0.75	0.16 ~ 2.36	0.44	0.31 ~ 0.57	1.34	0.75 ~ 2.36	0.40	0.27 ~ 0.57	0.83	0.16 ~ 1.99
<i>t</i> -1,2-Dichloroethylene	mg/s	<0.11		<0.11		<0.23		<0.06		<0.04	
<i>c</i> -1,2-Dichloroethylene	mg/s	0.40	<0.04 ~ 1.14	0.46	<0.11 ~ 0.99	0.59	<0.23 ~ 1.14	0.34	<0.04 ~ 0.54	0.22	<0.04 ~ 0.46
1,2-Dichloroethane	mg/s	0.06	<0.03 ~ 0.11	<0.11		<0.23		<0.06		0.05	<0.04 ~ 0.11
Chloroform	mg/s	1.85	0.24 ~ 3.63	1.92	1.03 ~ 3.63	2.84	2.34 ~ 3.26	1.29	0.24 ~ 2.86	1.36	0.47 ~ 2.47
Dichloromethane	mg/s	3.42	0.18 ~ 15.83	8.17	0.51 ~ 15.83	5.20	1.98 ~ 11.30	0.33	0.18 ~ 0.48	1.57	0.32 ~ 3.98
<i>p</i> -Dichlorobenzene	mg/s	0.55	0.08 ~ 3.25	0.31	<0.11 ~ 0.62	1.23	<0.20 ~ 3.25	0.20	0.08 ~ 0.39	0.47	0.16 ~ 0.84
Benzene	mg/s	0.21	<0.08 ~ 1.39	<0.18		0.69	0.31 ~ 1.39	<0.09		<0.08	
Toluene	mg/s	0.72	0.07 ~ 2.07	0.99	0.53 ~ 1.49	1.53	1.04 ~ 2.07	0.15	0.07 ~ 0.28	0.20	0.09 ~ 0.35
<i>m,p</i> -Xylene	mg/s	0.51	<0.08 ~ 2.40	1.04	0.13 ~ 2.40	0.85	<0.35 ~ 1.76	<0.09	<0.09 ~ 0.11	0.10	<0.08 ~ 0.23
<i>o</i> -Xylene	mg/s	0.37	<0.08 ~ 1.64	0.53	<0.14 ~ 1.05	0.82	0.35 ~ 1.64	<0.09		0.09	<0.08 ~ 0.19
BOD	g/s	11.5	3.5 ~ 26.6	15.0	10.8 ~ 22.7	20.6	12.4 ~ 26.6	5.5	3.5 ~ 7.4	5.1	4.2 ~ 5.8
COD	g/s	21.8	10.6 ~ 42.4	24.7	21.6 ~ 30.6	38.1	32.5 ~ 42.4	11.5	10.6 ~ 12.5	13.0	11.3 ~ 16.3
SS	g/s	19.0	<0.8 ~ 60.5	26.4	14.3 ~ 46.9	45.3	27.7 ~ 60.5	2.5	1.9 ~ 2.9	1.8	<0.8 ~ 3.1
T-N	g/s	14.7	9.2 ~ 28.8	13.4	10.5 ~ 15.9	19.2	10.4 ~ 28.8	13.0	11.6 ~ 15.4	13.5	9.2 ~ 20.7
Water temp.	°C	19.5	12.0 ~ 29.0	20.5	19.0 ~ 21.5	26.6	25.0 ~ 29.0	18.3	17.5 ~ 19.0	12.7	12.0 ~ 13.5
Flow volume of water	m ³ /s	3.30	1.02 ~ 7.57	3.15	2.86 ~ 3.61	7.10	6.81 ~ 7.57	1.58	1.40 ~ 1.87	1.35	1.02 ~ 1.56
pH		7.0	6.9 ~ 7.2	7.0	6.9 ~ 7.2	7.0	7.0 ~ 7.0	7.1	7.0 ~ 7.2	7.1	6.9 ~ 7.2
DO	mg/l	8.5	5.8 ~ 9.8	8.0	5.8 ~ 9.3	8.2	7.5 ~ 9.2	8.4	7.5 ~ 9.0	9.3	8.5 ~ 9.8

2 sampling site n-2

Compound		All season			May			August			September			February		
		Mean	Area		Mean	Area		Mean	Area		Mean	Area		Mean	Area	
1,1,1-Trichloroethane	mg/s	11.01	3.54 ~ 20.32		10.78	8.99 ~ 11.76		11.85	7.71 ~ 17.50		11.91	3.54 ~ 20.32		9.52	6.72 ~ 14.56	
1,1-Dichloroethylene	mg/s	0.90	<0.24 ~ 3.33		0.54	<0.24 ~ 1.39		1.63	0.76 ~ 3.33		0.80	0.28 ~ 1.07		0.65	0.36 ~ 1.09	
Tetrachloroethylene	mg/s	0.97	0.29 ~ 3.57		0.70	0.57 ~ 0.91		1.70	0.73 ~ 3.57		0.77	0.49 ~ 0.94		0.71	0.29 ~ 1.15	
Trichloroethylene	mg/s	0.90	<0.21 ~ 3.34		0.46	<0.21 ~ 0.82		1.75	0.53 ~ 3.34		0.76	0.46 ~ 0.91		0.64	0.45 ~ 0.87	
<i>t</i> -1,2-Dichloroethylene	mg/s	<0.13			<0.24			<0.32			<0.16			<0.13		
<i>c</i> -1,2-Dichloroethylene	mg/s	3.66	<0.21 ~ 6.99		2.56	<0.21 ~ 4.85		4.95	2.80 ~ 6.99		3.93	1.34 ~ 5.58		3.19	1.96 ~ 4.89	
1,2-Dichloroethane	mg/s	1.10	<0.13 ~ 4.33		1.19	<0.24 ~ 3.36		0.91	<0.32 ~ 2.45		1.49	<0.16 ~ 4.33		0.78	<0.13 ~ 2.22	
Chloroform	mg/s	3.45	1.47 ~ 8.33		3.09	1.92 ~ 4.11		2.44	1.47 ~ 3.96		5.40	2.59 ~ 8.33		2.86	2.25 ~ 3.29	
Dichloromethane	mg/s	0.39	<0.16 ~ 0.86		<0.24			0.54	0.32 ~ 0.86		0.27	<0.16 ~ 0.66		0.55	0.29 ~ 0.73	
<i>p</i> -Dichlorobenzene	mg/s	3.08	0.37 ~ 8.67		3.88	1.59 ~ 7.45		2.57	1.09 ~ 4.51		2.33	0.86 ~ 4.26		3.53	0.37 ~ 8.67	
Benzene	mg/s	0.56	<0.24 ~ 2.17		<0.42	<0.42 ~ 0.48		0.93	<0.44 ~ 2.04		0.89	<0.24 ~ 2.17		<0.22		
Toluene	mg/s	2.49	0.13 ~ 6.37		4.74	3.71 ~ 6.37		1.84	0.63 ~ 3.48		1.43	0.67 ~ 1.99		1.97	0.13 ~ 3.52	
<i>m,p</i> -Xylene	mg/s	1.11	0.21 ~ 3.32		0.80	<0.34 ~ 1.85		1.42	<0.44 ~ 3.32		1.22	0.53 ~ 2.48		1.00	0.21 ~ 1.44	
<i>o</i> -Xylene	mg/s	0.97	0.14 ~ 3.21		0.76	<0.34 ~ 1.77		1.38	<0.44 ~ 3.21		0.84	0.44 ~ 1.46		0.88	0.14 ~ 1.39	
BOD	g/s	43.1	20.6 ~ 82.2		46.4	39.3 ~ 58.3		39.9	34.3 ~ 43.2		38.7	31.2 ~ 47.6		47.3	20.6 ~ 82.2	
COD	g/s	70.7	30.8 ~ 116.8		66.0	53.3 ~ 82.1		59.5	47.1 ~ 74.9		88.4	78.5 ~ 103.9		68.7	30.8 ~ 116.8	
SS	g/s	82.8	23.7 ~ 179.9		102.5	34.4 ~ 158.3		158.7	116.9 ~ 179.9		37.4	25.9 ~ 44.5		32.7	23.7 ~ 43.3	
T-N	g/s	21.0	14.2 ~ 29.5		21.6	15.2 ~ 29.5		18.7	14.6 ~ 25.3		21.3	20.2 ~ 22.5		22.5	14.2 ~ 27.3	
Water temp.	°C	20.5	10.0 ~ 28.5		20.6	19.5 ~ 22.5		27.7	27.0 ~ 28.5		20.1	17.6 ~ 22.0		13.5	10.0 ~ 16.0	
Flow volume of water	m ³ /s	6.46	2.37 ~ 10.55		7.81	6.89 ~ 8.33		9.37	8.57 ~ 10.55		5.12	4.95 ~ 5.24		3.53	2.37 ~ 4.33	
pH		6.8	6.7 ~ 7.0		6.8	6.7 ~ 7.0		6.8	6.7 ~ 6.9		6.8	6.8 ~ 6.9		6.9	6.8 ~ 7.0	
DO	mg/l	5.1	3.0 ~ 7.6		6.7	5.9 ~ 7.6		4.8	4.7 ~ 4.9		4.0	3.0 ~ 5.2		4.7	4.2 ~ 5.1	

地点 s-1 の年間の平均流量は 3.30 m³/s, 地点 n-2 の年間の平均流量は 6.46 m³/s であり, 地点 n-2 は地点 s-1 の 2.0 倍 (n-2/s-1=6.46 m³/s / 3.30 m³/s) の流量であった。また, 両地点の年間の平均水質は, 地点 s-1 が BOD 3.8 mg/l, COD 7.6 mg/l, SS 4.4 mg/l, T-N 6.3 mg/l, DO 8.5 mg/l, 地点 n-2 が BOD 7.6 mg/l, COD 12.6 mg/l, SS 11.6 mg/l, T-N 3.8 mg/l, DO 5.1 mg/l であり, 水質汚濁が著しいことや, 平均水温の高さ, 水量変化の少なさを合わせて考えると, 地点 n-2 の方が地点 s-1 より生活排水や産業排水等の流入割合が高いことがわかる。

VOCs の年間の平均流下量を比較すると, 上述の流量の比 2.0 にほぼ対応した流下量の比となったテトラクロロエチレン 2.4 (=0.97 mg/s / 0.40 mg/s), トリクロロエチレン 1.2 (=0.90 mg/s / 0.75 mg/s), クロロホルム 1.9 (=3.45 mg/s / 1.85 mg/s), ベンゼン 2.7 (=0.56 mg/s / 0.21 mg/s), キシレン類 2.2~2.6 (=1.11 mg/s / 0.51 mg/s~0.97 mg/s / 0.37 mg/s) については, 両地点を含む広い汚染源からの由来が予想された。しかし, 1,1,1-トリクロロエタン 33.4 (=11.01 mg/s / 0.33 mg/s), 1,1-ジクロロエチレン 15.0 (=0.90 mg/s / 0.06 mg/s), *cis*-1,2-ジクロロエチレン 9.2 (=3.66 mg/s / 0.40 mg/s), 1,2-ジクロロエタン 18.3 (=1.10 mg/s / 0.06 mg/s) および *p*-ジクロロベンゼン 5.6 (=3.08 mg/s / 0.55 mg/s) については地点 n-2 の流下量が地点 s-1 の流下量を大きく上回り, 逆にジクロロメタン 0.11 (=0.39 mg/s / 3.42 mg/s) は水質汚濁が小さいと考えられる地点 s-1 の流下量が地点 n-2 の流下量を大きく上回り, これら 6 成分には採水地点周辺集水域に固有の局地的な汚染源の存在が示唆された。

VOCs や水質汚濁項目の流下量の季節変化をみると, 濃度の季節変化 (Table 7 参照) とは逆に大部分の成分が河川の流量が最大となる 8 月に流下量が最大となったが, 他の 3 季節における流下量の変化は比較的小さかった。

Table 11 は両地点の VOCs や水質汚濁項目 (BOD, COD, SS, T-N) の流下量相互の相関係数をまとめたものである。大部分の VOCs が相互および水質汚濁項目との間に有意水準 1% で有意の相関が認められたが, 1,2-ジクロロエタンとジクロ

Table 11 Correlation coefficients among flowing amounts of VOCs and water pollutions (BOD,COD,SS,T-N) in river two sampling site,s-1 and s-2

Compound	MC	1,1-DCE	PCE	TCE	<i>c</i> -1,2-DCE	EDC	CF	DCM	<i>p</i> -DCB	Benzene	Toluene	<i>m,p</i> -Xyl	<i>o</i> -Xyl
1,1,1-Trichloroethane (MC)	1.00												
1,1-Dichloroethylene (1,1-DCE)	<u>0.76</u>	1.00											
Tetrachloroethylene (PCE)	<u>0.59</u>	<u>0.83</u>	1.00										
Trichloroethylene (TCE)	0.30	<u>0.65</u>	<u>0.87</u>	1.00									
<i>c</i> -1,2-Dichloroethylene (<i>c</i> -1,2-DCE)	<u>0.85</u>	<u>0.86</u>	<u>0.63</u>	<u>0.45</u>	1.00								
1,2-Dichloroethane (EDC)	0.32	0.31	0.07	0.07	<u>0.53</u>	1.00							
Chloroform (CF)	<u>0.58</u>	0.37	0.35	0.14	<u>0.50</u>	0.39	1.00						
Dichloromethane (DCM)	-0.34	-0.21	-0.17	-0.08	-0.22	-0.13	-0.15	1.00					
<i>p</i> -Dichlorobenzene (<i>p</i> -DCB)	<u>0.54</u>	0.31	<u>0.44</u>	0.20	<u>0.42</u>	-0.07	0.38	-0.21	1.00				
Benzene	<u>0.64</u>	<u>0.64</u>	<u>0.77</u>	<u>0.64</u>	<u>0.49</u>	-0.08	<u>0.44</u>	-0.13	0.40	1.00			
Toluene	<u>0.62</u>	0.38	<u>0.46</u>	0.15	<u>0.44</u>	0.05	0.36	-0.12	<u>0.69</u>	0.32	1.00		
<i>m,p</i> -Xylene (<i>m,p</i> -Xyl)	<u>0.55</u>	<u>0.59</u>	<u>0.71</u>	<u>0.52</u>	<u>0.49</u>	-0.19	<u>0.44</u>	-0.24	<u>0.59</u>	<u>0.72</u>	<u>0.48</u>	1.00	
<i>o</i> -Xylene (<i>o</i> -Xyl)	<u>0.58</u>	<u>0.68</u>	<u>0.85</u>	<u>0.64</u>	<u>0.55</u>	-0.18	0.39	-0.21	<u>0.65</u>	<u>0.73</u>	<u>0.60</u>	<u>0.94</u>	1.00
BOD	<u>0.70</u>	<u>0.42</u>	0.40	0.10	<u>0.64</u>	0.22	<u>0.44</u>	-0.28	<u>0.84</u>	0.32	<u>0.68</u>	<u>0.48</u>	<u>0.53</u>
COD	<u>0.66</u>	<u>0.43</u>	<u>0.43</u>	0.14	<u>0.60</u>	0.21	<u>0.57</u>	-0.25	<u>0.74</u>	0.35	<u>0.57</u>	<u>0.47</u>	<u>0.53</u>
SS	<u>0.56</u>	<u>0.67</u>	<u>0.61</u>	<u>0.42</u>	<u>0.63</u>	0.24	0.08	-0.19	<u>0.41</u>	<u>0.42</u>	<u>0.54</u>	<u>0.42</u>	<u>0.54</u>
T-N	<u>0.53</u>	0.40	<u>0.58</u>	0.33	<u>0.50</u>	0.04	0.33	-0.24	<u>0.75</u>	<u>0.45</u>	<u>0.67</u>	<u>0.60</u>	<u>0.71</u>

==: p < 1 % ; -: p < 5 % n=24 (except for n=22 of DCM)

ロメタンは他の VOCs や水質汚濁項目と相関がほとんど認められなかった。

2-4 考察

VOCs は都市内や工業地域を流れる河川とその沿岸海域で広く検出され、河川水中の VOCs 濃度は夏季よりも冬季に高くなる傾向のあることが報告されている⁽⁵²⁾。本調査でも河川水から東京、大阪などの大都市周辺の水域と同様に多くの VOCs が検出され、海域も含めて大部分の VOCs が冬季に濃度が高くなる傾向のあることが確認できた。しかし、河川の流量を考慮した VOCs の流下量は、生活排水や産業排水の流入の影響が大きい中小河川では水量が多くなる8月に大部分の VOCs が最大となり、それ以外の季節は比較的变化が少ないという、濃度とは逆の結果であった。河川水で検出された大部分の VOCs が流下量において、VOCs 相互および水質汚濁項目と有意な相関性が認められたことは、これらの VOCs 成分は河川水が媒介する共通の汚染源に由来していることが推察される。一方、他の成分と相関性がほとんど認められなかったジクロロメタンと 1,2-ジクロロエタンは、河川水以外からの由来の影響が大きいものと考えられた。

1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレンやテトラクロロエチレンは生物学的および非生物的分解作用で分解するとされている⁽⁵³⁾。また、好気条件下では分解しにくいテトラクロロエチレンは嫌気条件下の脱塩素化反応によりトリクロロエチレンに分解し、トリクロロエチレンは更により毒性の強いジクロロエチレン異性体 (1,1-ジクロロエチレン, *cis*-および *trans*-1,2-ジクロロエチレン) やジクロロメタン、塩化ビニルに分解することが知られている^{(54)~(56)}。Yamamoto ら⁽⁴⁰⁾は大阪市内の河川でも、検出された *cis*-および *trans*-1,2-ジクロロエチレンのうち *cis*-体と比べて *trans*-体の濃度が非常に低いことを報告しているが、本調査でも海、河川両水域とも *cis*-体が多く検出され、*trans*-体が検出されることはまれであった。*cis*-体は工場でほとんど使用されていないため、河川から検出される原因として、テトラクロロエチレンやトリクロロエチレンから *cis*-体が生成することがあるとされる

地下水^{(14),(57)}が河川へ流入している可能性も考えられる。しかし、検出された *cis*-体は濃度が高く、分布も広範囲であり、DO と負の有意な相関が認められることから、*cis*-体が嫌気条件下の汚濁した河川の底泥中で生成していることも考えられる。

1,2-ジクロロエタンは合成樹脂原料としての使用量が多く、大気中への排出も多いため都市の大気中からしばしば検出されており^{(42),(58),(59)}、愛知県の 1997 年～1998 年における大気中の平均濃度も $0.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった⁽⁴⁾。1,2-ジクロロエタンは、その使用方法と大気中の濃度の高さ、河川、海域ともに他の塩素系成分や水質汚濁項目との相関性が認められないこと、他の成分と比較した相対的な蒸気圧の低さと水への溶解度の高さを合わせ考えると、井川ら⁽⁵⁸⁾も指摘しているようにその由来が主として大気にあることが推察された。

p-ジクロロベンゼンはトイレ用防臭剤や衣料用殺虫剤の用途で日常生活の中で主に使用されているため、一般家屋内外の空気中から高濃度検出されている^{(5),(7),(42),(60)}。*p*-ジクロロベンゼンは海域や海域へ流入する河川からも高い濃度で検出され、その汚染が大気から水域まで広範囲に渡っていることがわかった。大気中の *p*-ジクロロベンゼンの濃度は、他の塩素系 VOCs とは逆に冬よりも夏に高くなる傾向がある⁽⁵⁾とされている。海域で春から夏にかけて検出された *p*-ジクロロベンゼンの濃度の高さが、河川からの流入量の季節変化とはあまり一致していないように見えることから、水由来に加えて汚染した大気との関連も考えられた。

ブロモホルムは、河川水からは検出されず、海域でのみ高い濃度と頻度で検出された。ブロモホルムの濃度と水質汚濁項目との相関性は認められなかったが、水温とは認められたことから、第 I 章で述べたように汚濁した水温の高い海域で非生物学的反応によりブロモホルムが盛んに生成しているものと思われた。しかし、夏に海藻の繁茂する沿岸海域で生物学的に生成した臭素化炭化水素化合物の濃度が高くなることも報告されている⁽⁶¹⁾。

クロロホルムは他の大都市周辺の水域で広く検出されている^{(35),(39),(40)}。本調査でも河川、海域とも高い濃度と頻度で広く検出され、他の塩素系成分や水質汚濁項目

との相関性も認められた。クロロホルムの検出濃度および頻度が高い理由として、使用量の多さ、物理化学的性質に加えて、下水等の塩素処理によるクロロホルムの副生や生物生成的な要因も関与している^{(3),(8)}ものと思われる。

海域で検出された芳香族成分はベンゼンも含めていずれも夏に高い頻度で検出され、河川から流入する芳香族成分も春から夏にかけてやや多くなる傾向が認められた。芳香族炭化水素は反応性が高いため、大気中濃度はおおむね夏季に低く、冬季に高くなる傾向があるとされ^{(5),(62)}、またトルエンは生物活動で生成するとの報告もある⁽⁶³⁾。海域で夏に高い頻度で検出される芳香族成分の濃度は、河川等からの流入、高い反応性による分解、生物活動による生産などが複雑に絡み合った結果であると考えられる。

第三章 海域の微量有機物質の存在について

3-1 伊勢湾の VOCs

産業が高度に集積し、人口が密集した地域を後背地にもつ伊勢湾では、湾奥部を中心に調査した VOCs 19 物質のうち 15 物質が検出された。これら湾内で検出された VOCs の多くは、相互にまた水質汚濁項目 (COD, T-N) と相関 (正) が強いので主に河川等の水由来で、河川水中では SS と相関 (正) も強いことから懸濁物質にも吸着する形で湾内に流入しており、またこれら VOCs の流入量は、河川の水量が増える夏季が最大となり、他の季節は河川の水量にかかわらず、ほぼ一定であることがわかった。湾奥部で検出された VOCs は、ベンゼンやトルエンなどの芳香族成分、環境中で二次的に生成していると思われるブromホルムや *cis*-1,2-ジクロロエチレンを除けば、大体において冬季に検出頻度や濃度が高くなる傾向であることが確認できた。逆に河川から流入する VOCs は上述したように夏季に最大となる傾向にあるので、湾奥部で冬季に検出頻度や濃度が高くなる傾向は、同様に冬季に濃度が高くなる傾向にあるとされる都市大気との相互作用による影響が大きいものと思われ、Dewulf ら⁽²¹⁾の沿岸海域の VOCs は大気/水のガス交換が主要過程であるとの指摘と一致している。このため、伊勢湾で検出された VOCs の大気/水のガス交換の寄与をより定量的に知るために、多くの VOCs が検出された 2 地点 (Fig. 5 の I-1 および I-2) の VOCs 濃度と、ほぼ同時期に採取したそれらの地点に近い陸上大気中の VOCs 濃度との比較を試みたが、両者の対比できるデータ数が少ないため、残念ながら大気/水のガス交換の寄与を確認するまでには至らなかった。なお、1,2-ジクロロエタンは海水でも河川水でも他の VOCs 成分や水質汚濁項目と関連が認められず、他とは異なる起源で主として大気由来で海水に入っているものと思われた。

クロホルムは海域でも河川でも高い頻度と濃度で検出された VOCs であり、工業的使用の多さに加えて、廃水等の塩素処理でも生成し、また海域でも陸域でも生

物的に生成することが知られており、その起源の多様性を裏付ける結果となった。一方、ブロモホルムは河川では全くといってよいほど検出されず、都市大気中濃度もクロロホルムと比べてはるかに低濃度⁽⁵⁹⁾であるのにもかかわらず、海域ではクロロホルムに次ぐ頻度と濃度で検出された。ブロモホルムは他の成分や水質汚濁項目とも相関が無く、汚濁の進んだ海域で水温が高いほど高濃度であった。これらのことは、海域で検出されたブロモホルムは陸上の塩素処理に伴って生成したものが湾内に流入したのではなく、また海藻が生産したのものとも考えにくく、汚濁した海域で水温の高い夏季に盛んに生成していることを示している。さらに、ブロモホルムは表層で高濃度となるクロロホルムとは異なり、調査水深は 6 m までではあるが、表層でも水中でもほとんど濃度が変わらず、その汚染が水中にまで及んでいることが確認できた。ブロモホルムは塩素処理と無関係な地下水からも検出されるという報告⁽⁶⁴⁾もあり、わずかでも臭素イオンが存在すれば比較的容易に自然界で生成するものと思われる。

cis-1,2-ジクロロエチレンはブロモホルムとともに環境中で二次的に生成する物質であり、河川水からはクロロホルムとジクロロメタンに次いで多く検出され、湾内でも河川水の流入地点に近い採水地点 (I-1 および I-2) で高い頻度で検出された。*cis*-1,2-ジクロロエチレンは 1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレンやテトラクロロエチレンが土壌中で分解して生成することが知られているが、本調査でもこれらの物質と強い相関 (正) があり、河川水では DO と相関 (負)、水質汚濁項目とは相関 (正) が認められ、また都市大気中の濃度が低い⁽⁴²⁾ことは、*cis*-1,2-ジクロロエチレンが汚濁の進んだ河川の底泥や土壌中で生成して水経路で湾内にもたらされていることを示唆している。

3-2 海洋深層水中の有害化学物質

最近、海洋資源として利用が盛んになりつつある海洋深層水は、分解されやすい有機物は光の届く水深 100 m あたりまでで分解し、水深 200 m 以深ではほとんど

分解し尽くされてしまうため、有機物が分解して生じた無機栄養塩類に富む清浄な冷たい海水であるとされる。深層水は、硝酸態窒素とリン酸態リンおよびケイ酸態ケイ素に富んでいるが、光が届かないので葉緑素を有する生物や大腸菌や細菌類が少なく、必要な有機性炭素や鉄に欠け、生物活動の弱い冷たい海水である。微量元素ではマンガンとアルミニウムが表層水と比べて少ないが、その他の元素は表層水とほとんど差がない^{(65)~(68)}。深層水は、プランクトンの死骸などの有機物が沈降していくにつれて無機化して生成する硝酸塩やリン酸塩などの栄養塩類の濃度が高いことが特徴である。

深層水に含まれる化学物質の汚染についての分析例は乏しいが、室戸深層水から微量ではあるが有機塩素化合物のヘキサクロロシクロヘキサン(HCH)や DDT、クロルデン化合物⁽⁶⁹⁾が検出され、駿河湾の深海生物から有機スズ化合物⁽⁷⁰⁾、相模湾の深層水からダイオキシン類⁽⁷¹⁾、富山湾深層水から深度に依存した多環芳香族炭化水素⁽⁷²⁾の検出といった、人為的化学物質による汚染の報告がなされている。Log Pow が大きく有機物と親和性の高い多環芳香族炭化水素は、懸濁物質に吸着などして沈降することが知られおり⁽⁷³⁾、これらの物質は懸濁物質に運ばれて最終的に海底堆積物にまで達するものと考えられる。溶解度の小さい PCB や DDT は表層から深層まで比較的均一な濃度分布をとっているという報告⁽⁷⁴⁾があり、表層水は化学物質の汚染を反映せず東京湾や相模湾の PCB やダイオキシン類は深層水や中層水で濃度が高いこと、それらの移動については、溶存態有機物による移動や比較的大きな再懸濁した底質粒子などが湾外斜面を滑り落ちて湾外へ移動する過程も指摘されている⁽⁷⁵⁾。

清浄性で知られる海洋深層水も人為汚染の影響を避けられないことがしだいに明らかになりつつあり、海洋が陸域から運ばれた大量の化学物質の最終的な受け皿になり、生物活動の小さい深層水が様々な化学物質によって汚染されていく可能性は否定できない。

3-3 駿河湾海洋深層水中の微量有機物質

3-3-1 緒言

駿河湾は伊勢湾や三河湾とは異なり、フォッサ・マグナの南部に位置し、大陸棚が狭く、湾口の深さは 2500 m に達する日本一深い海であり、比較的産業活動が活発な湾岸地域を背にしてはいるが、海水交換が良いため人間活動による汚染等の影響が比較的少ない湾であることを特徴としている。駿河湾は湾奥部まで深層水が入り込んで湾内の水塊構造は Fig.6 に示したように、0 ~ 20 m の深さの沿岸水系(A)、(A)水塊と(C)水塊の混合水である表層水(B)、塩分極大で特徴付けられる 200 ~ 300 m の深さの黒潮系暖水層 (C)、塩分極小で特徴付けられる 300 ~ 1,300 m の深さの親潮系冷水層 (D)、溶存酸素量増加と塩分増加で特徴付けられる 1,300 m 以上の深さの北西太平洋固有深層水 (E) の 5 水塊から成っている。

海洋の表層中の有機物は、岸から 200 km 以内の沿岸海域で除去されるとされる陸起源物質を含めて、大型粒子化して有光層から中・深層へと輸送される。鉛直輸送において、生物作用により高分子の溶存有機物(DOC)の形をとった後⁽⁷⁶⁾、深度とともに徐々に低分子化し、構造が不明瞭な物質に変化しながら最終的に無機化していくと考えられている。駿河湾深層水の有機物の組成は、有機物量換算で 0.2 mg/l の粒子態有機物は、たんぱく質 40 %、核酸 5 %、脂質 23 %、未知同定 19 % の組成であり、有機物量換算で 1.7 ~ 2.1 mg/l の DOC では、アミノ酸 5 %以下、炭水化物 10 %、脂質 8 %、残り 80 %近くは未同定有機物からなっている⁽⁷⁷⁾。従来、この未同定有機物の大部分は腐植様物質と考えられていたが、田上⁽⁷⁸⁾は海洋における有機物の特性とその動態に関する研究の中で、生物が合成する高分子化合物はそれ程修飾されないまま海洋有機物プールにおいて、他の有機物や無機物との相互作用により分解を免れて、多くは低分子状態でも存在すると述べている。これを裏付けるように深層水から高木ら^{(79),(80)}は、細胞外膜由来のエンドトキシンがまだ水深 700 m でも生理学的活性を保持した状態で溶存していることを確認し、深層水のアトピー性皮膚炎に対する有効性との関連を指摘した。深層水の中には微量で

はあるが、海洋有機物プールの大部を占めるというバクテリア由来の分解有機物などが、まだ元の生理活性を残した形で今後も発見される可能性は高い。

ところで、陸域から河川などを経由して有害な化学物質ばかりでなく、様々な有用物質も海域に流入しているが、近年、沿岸海域の生産活動にはその沿岸海域の後背にある森林の存在が大きな役割を果たしていることがわかってきた。いわゆる“磯やけ”を防ぐためには森林の保全が大切であると言われている。駿河湾の後背には広大な森林が存在している。陸から海に運び込まれた有機物質が表層での分解を免れて冷たく生物活動の弱い深層に入れば、そのまま分解せずに元の姿で深層水中に存在している可能性が高い。

そこで、駿河湾の異なる季節と深さで採取した海水中の森林由来の微量有機物質の探索を行った。

3-3-2 駿河湾の深層水に含まれている杉由来成分のジテルペンの 1 種、サンダラコピマリノールについて

駿河湾の焼津市沖 (Fig.6 参照) 水深 687 m から汲み上げた海洋深層水 1.5 l を酢酸エチル (EtOAc) 300 ml で 10 分間抽出した。水層を分離し、再び EtOAc 200 ml で抽出し、EtOAc 抽出液を合わせて無水硫酸ナトリウムで乾燥後、エバポレータで濃縮した。この操作を繰り返すことによって 483 l の深層海水から濃縮した AcOEt 抽出物 175 mg を得た。この抽出物をさらに分別するため、続けてヘキサンと CHCl_3 で抽出した。濃縮した CHCl_3 抽出液は 63 mg になった。ヘキサン抽出液は濃縮すると 97 mg の残留物になり、これをシリカゲルカラム ($\phi 1.3 \times 45 \text{ cm}$) でヘキサンとヘキサン- CHCl_3 (20:80) 溶媒系で溶出すると分画 1~8 に分離した。分画 7 (8.9 mg) を再度シリカゲルカラムでヘキサン- CHCl_3 (85:15) により溶出したところ、さらに 4 分画 (7-a~7-d) に分かれた。分画 7-c (1.1 mg) は ^1H -および ^{13}C -NMR スペクトルより 2 つの二重結合 (Fig.7 のスペクトルのシグナルに矢印で表示) を有し、分子量が 288 であることから、pimarane 骨格を持つジテル

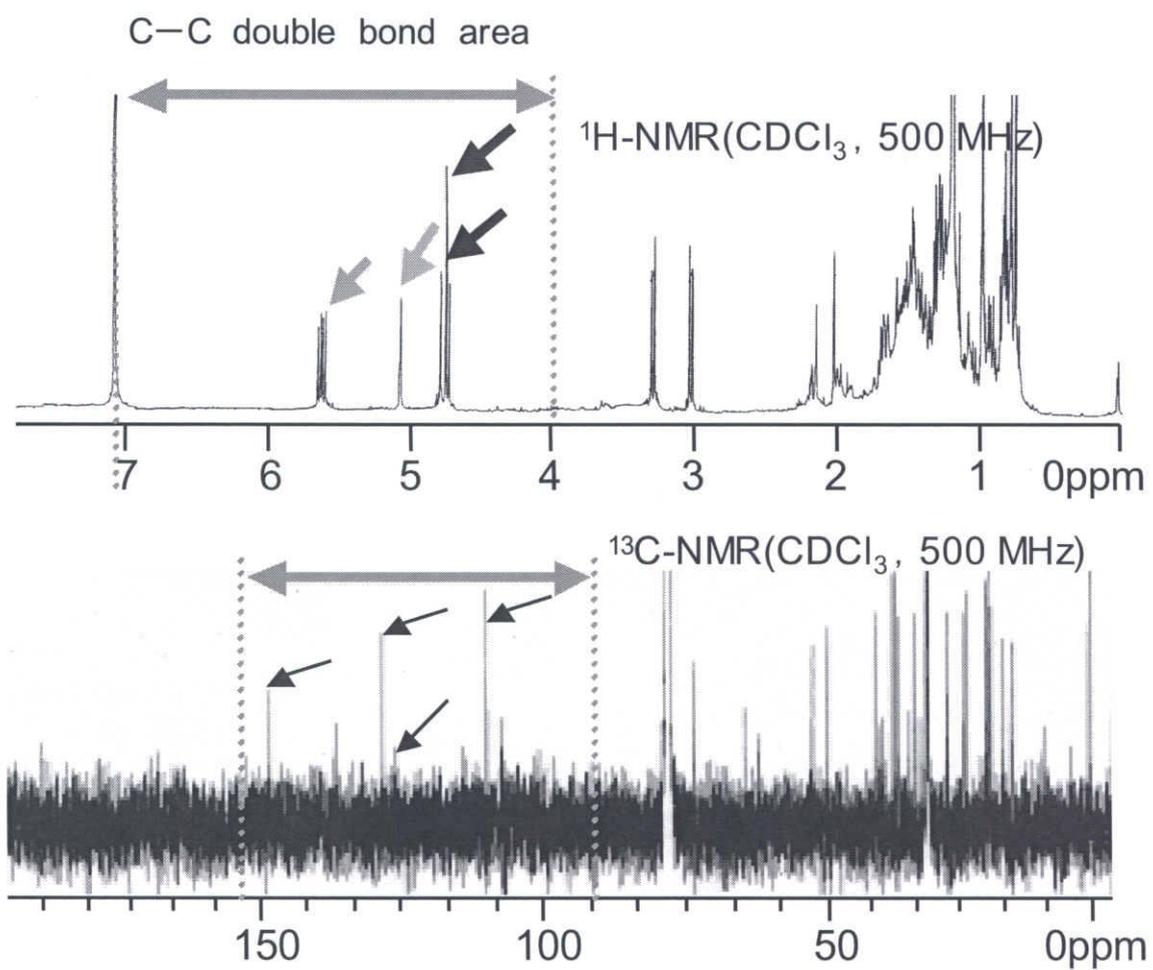
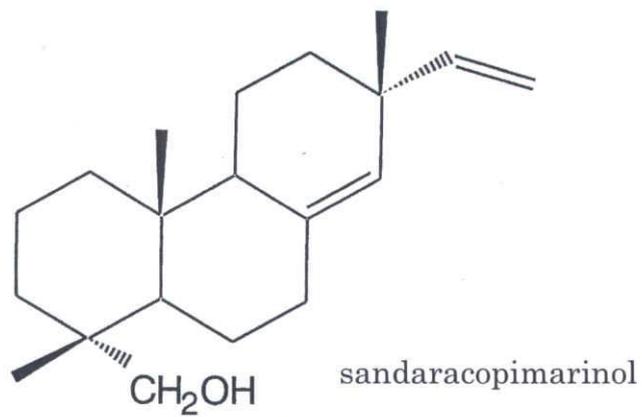


Fig.7 ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectra of fraction 7-c

ペンとのスペクトル比較⁽⁸¹⁾によって、サンダラコピマリノールと同定した。分画 7-d を PLC (CHCl₃-100%) で再度分離したところ、さらに 4 分画 (7-d-i~7-d-iv) に分かれた。分画 7-d-ii をやはり標準試料のスペクトルデータと比較同定^{(82)~(84)}することによって、0.7 mg のβ-シトステロールを得ることができた。

サンダラコピマリノールを 2003 年の 8 月から 11 月および 2004 年の 5 月から 9 月の海水から 3 回の調査のうち 2 回単離できた。しかし、表層の海水からはサンダラコピマリノールを確認できなかった。サンダラコピマリノールは以前に日本杉の *Cryptomeria japonica* から単離されており、この物質は忌避活性^{(81),(85)}を有している。この植物の葉から作った茶は日本でスギ茶として知られている。単離したサンダラコピマリノールも日本杉と同じ臭気と抗菌性があった。

静岡県の駿河湾の近くには広大な日本杉 (*Cryptomeria japonica*) の山岳地域が広がっている。単離した有機物質はこれら日本杉の山岳地域から河川水の流れによって海に運ばれたものと思われる⁽⁸⁶⁾。有機物は海水の上層で生物過程により分解して消費されたり、深層混合により下方へ輸送される⁽⁸⁷⁾。しかし、陸域由来の生物分解に耐性のある物質は、それらの構造があまり壊れずに沈降し、水温が低く生物活動の弱い深層水中に長期間とどまっているものと思われる⁽⁸⁸⁾。深層海水からのサンダラコピマリノールの単離は、森林と川と海洋との関係を示す最初のものである。この単離物は種属学的起源や、まだあまり知られていない海水中の有用有機物質についての情報を提供してくれるものと思われる。

本研究は、含有物の点で良質な飲料水として深層水の発展の可能性を示している。深層水にはさらに研究する必要がある他の有用成分が含まれているかもしれない。静岡県には製紙工場が立地しており、そこからの廃水もサンダラコピマリノールの源の 1 つになっているかもしれないので、高知県、富山県、沖縄県、静岡県など様々な場所から集めた海水について研究を進め、海洋水で起こっている生物地質学的、物理学的過程の研究に拡大する作業を進めている。

4 要約

伊勢湾や三河湾（衣浦湾，渥美湾）およびそれらの湾に流入する河川でトリハロメタン 4 物質を含む VOCs21 物質を調査した。愛知県の汚染の進んだ海域や河川域のトリハロメタンも東京湾や大阪湾など汚染の進んだ閉鎖性の内湾や流入河川および世界の同様な汽水と沿岸海域のトリハロメタンと同レベルに達していることがわかった。河川では，クロロホルムが山間部の池や上流河川を除く多くの地点でほぼ年間を通じて検出された。ブロモジクロロメタンとジブロモクロロメタンも工場排水や都市下水の流入が多い地点で検出された。ブロモホルムは下水処理場と製紙工場の放流水が流入する地点や海水の影響を受ける地点以外では検出されなかった。

産業活動が盛んな地域を後背地にもつ伊勢湾では，湾奥部を中心に VOCs15 物質が検出された。これらの VOCs の多くは，相互にまた水質汚濁項目（COD, T-N）と相関（正）が強いので主に河川等の水に運ばれて，河川水中では SS と相関（正）も強いことから懸濁物質にも吸着する形で湾内に流入しており，またこれら VOCs の流入量は，河川の水量が増える夏季が最大となり，他の季節は河川の水量にかかわらず，ほぼ一定であることがわかった。湾奥部で検出された VOCs は，ベンゼンやトルエンなどの芳香族成分や環境中で二次的に生成していると思われるブロモホルムや *cis*-1,2-ジクロロエチレンを除けば，河川から流入する VOCs とは逆に冬季に検出頻度や濃度が高くなる傾向であることが確認できた。湾奥部でのこの傾向は，同様に冬季に濃度が高くなる傾向にある都市大気との相互作用による影響が大きいものと思われた。なお，1,2-ジクロロエタンは他とは異なる起源，主として大気由来で海水に移っているものと思われた。

クロロホルムは海域でも河川でも高い頻度と濃度で検出された VOCs であり，工業的使用の多さに加えて，廃水等の塩素処理でも生成し，また海域でも陸域でも生物的に生成することが知られており，その起源の多様性を裏付ける結果となった。一方，ブロモホルムは河川では全くといってよいほど検出されず，都市大気中濃度

もクロロホルムと比べてはるかに低濃度であるのにもかかわらず、海域ではクロロホルムに次ぐ頻度と濃度で検出された。ブromoホルムは他の VOCs や水質汚濁項目とも相関が見られず、汚濁の進んだ海域で水温が高いほど高濃度である。このことは汚濁した海域で水温の高い夏季に盛んに生成していることを示している。さらに、ブromoホルムは表層で高濃度となるクロロホルムとは異なり、調査したのは水深は 6 m までではあるが、表層でも水中でもほとんど濃度が変わらず、その汚染が水中にまで及んでいることが確認できた。藻類は臭素化トリハロメタンを生産し、臭素化トリハロメタンが藻類の生殖を含む生物活動に関係しているとする研究報告もあり、本調査のような汚染の進んだ沿岸海域では、すでに人為活動によってもたらされた臭素化トリハロメタンが生物活動に大きな影響を及ぼしていることが懸念され、この方面の研究の進展が期待される。

cis-1,2-ジクロロエチレンは河川水からクロロホルムとジクロロメタンに次いで多く検出され、湾内でも河川水の流入地点に近い採水地点で高い頻度で検出された。*cis*-1,2-ジクロロエチレンは 1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレンやテトラクロロエチレンが土壤中で分解して生成することが知られているが、本調査でも *cis*-1,2-ジクロロエチレンが汚濁の進んだ河川の嫌氣的な底泥や土壤中で生成し、水経由で湾内にもたらされていることが示唆された。

海洋深層水は、有機物が分解して生じた無機栄養塩類に富む清浄な冷たい海水であるとされる。深層水に含まれる化学物質の汚染についての情報は乏しいが、微量ではあるが有機塩素化合物の HCH, DDT, ダイオキシン類や有機スズ化合物、多環芳香族炭化水素類といった人為的化學物質が検出され、清浄性で知られる海洋深層水も人間活動の影響が避けられないことが明らかになりつつある。一方、光が届かず冷たく生物活動が弱い中で、深層水中にはバクテリア由来の分解有機物などがまだ元の生理活性を残した形で分解を免れて存在していることもわかっている。海域には、陸域から河川などを經由して有害な化学物質ばかりでなく様々な有用物質も流入している。近年、沿岸海域の生産活動にはその沿岸海域の後背にある森林の

存在が大きな役割を果たしていることがわかってきた。

そこで、駿河湾の異なる季節と深さで採取した海水中の森林由来の微量有機物質の探索を行った。駿河湾の水深 687 m から採取した深層海水 483 l の濃縮抽出物からスペクトル比較同定によって 1.1 mg のサンダラコピマリノールと 0.7 mg の β -シトステロールを単離できた。サンダラコピマリノールは 3 回の調査のうち 8 月から 11 月および 5 月から 9 月の海水から 2 回単離できた。サンダラコピマリノールは日本杉 (*Cryptomeria japonica*) に含まれ、忌避活性を有している。単離したサンダラコピマリノールにも日本杉と同じ臭気があり、抗菌性があった。静岡県駿河湾の近くには広大な日本杉の山岳地域が広がっている。単離した有機物質は日本杉の山岳地域から河川水の流れによって海に運ばれたものと思われる。深層海水からのサンダラコピマリノールの単離は、森林と川と海洋との関係を示す最初のもので、この単離物は種属学的起源や、まだあまり知られていない海水中の有用有機物質、あるいは機能性食品としての深層海水の利用の可能性についての情報を提供してくれるものと思われる。

謝辞

本研究を実施するにあたり、指導教官として長期間にわたり、研究内容から実施方法、論文の作成、校閲等に至るまで、全面的にご助言、ご指導を賜りました静岡大学農学部衛藤英男教授に心から感謝いたします。また、本研究のご校閲、ご審査を賜りました静岡大学農学部轟 泰司助教授、岐阜大学農学部篠田善彦教授、信州大学農学部茅原 紘教授に深謝いたします。

研究調査への協力やデータの取りまとめ、分析機器の使用や測定にご配慮とご指導をいただいた愛知県環境調査センター水圏部の職員の皆様、深層水の研究において、試料の採取から分析、データの取りまとめまで様々な面でご援助をいただきました共同研究者の方々および静岡大学農学部附属フィールド科学教育研究センター、用宗フィールド施設の皆様に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 中杉修身 (1989). 環境科学シンポジウム 1988 III-1 4 揮発性有機塩素化合物の環境中での挙動. 環境科学会誌 **2**, 135-138.
- 2) 独立行政法人国立環境研究所 (2001). 国立環境研究所年報 pp.58-59.
- 3) Haselman K. F., Ketola R.A., Laturnus F., Lauritsen F.R. and C. Grøn (2000). Occurrence and formation of Chloroform at Danish forest sites Atmos. Environ. **34**, 187-193.
- 4) 愛知県 平成 9 年度～平成 16 年度大気汚染調査報告
- 5) 浦野紘平, 宮本健一, 奥山勝男, 藤江幸一 (1992). 有機ハロゲン化合物および芳香族炭化水素化合物による都市大気汚染. 大気汚染学会誌 **27**, 227-236.
- 6) 田中敏之 (1991). 海陸風によって移動する大気中の有機化学物質の挙動. 大気汚染学会誌 **26**, 340-346.
- 7) 烏蘭参丹, 雨谷敬史, 松下秀鶴 (1998). 揮発性有機ハロゲン化合物への曝露実態に係る調査研究: 静岡市における個人曝露, 大気および室内濃度. 環境化学 **8**, 47-62.
- 8) Dewulf J. and Langenhove H.V. (1997). Chlorinated C₁- and C₂-hydrocarbons and monocyclic aromatic hydrocarbons in marine waters: An overview on fate processes, sampling, analysis and measurements, Wat. Res. **31**, 1825-1838.
- 9) 佐野政文, 横内陽子, 中杉修身, 河村 武 (1991). 土壌中の揮発性有機塩素化合物の測定. 環境科学会誌 **4**, 27-32.
- 10) 井川 学, 中田典秀, 大河内 博 (1999). 降水中の揮発性有機化合物濃度とその支配要因. 大気環境学会誌 **34**, 211-218.
- 11) 成瀬洋児, 渡辺正敏, 土山秀樹, 伊藤英一, 矢木修身 (1993). トリクロロエチレンの土壌への収・脱着について. 水環境学会誌 **16**, 346-353.
- 12) Diamadopoulos E., Sakellariadis D. and Koukouraki E. (1998). The effect of

- humic acid on the transport of volatile chlorinated hydrocarbons in soil. *Wat. Res.* **32**, 3325-3330.
- 13) 中杉修身 (1999). 特集 揮発性有機化合物による土壌・地下水汚染対策の動向-有機塩素化合物による土壌・地下水汚染対策-わが国における土壌・地下水汚染の調査・対策技術の現状と課題. *生活と環境* **44**, 16-20.
 - 14) 渡辺正子 (1998). 地下水中の化学物質 (その 2). *東京都環境科学研究所年報* 54-61.
 - 15) 二宮勝幸, 大場栄次, 酒井 学, 若林信夫, 悪七由美子 (1994). 分解反応モデルを用いたテトラクロロエチレンによる汚染地下水の評価. *水環境学会誌* **17**, 383-389.
 - 16) 谷口真人 (2001). 誌面講座 地下水と地表水・海水との相互作用 4. 海水と地下水との相互作用. *地下水学会誌* **43**, 189-199.
 - 17) Squilance P.J. and Thurman E.M. (1992). Herbicide transport in rivers: Importance of hydrology and geochemistry in nonpoint-source contamination. *Environ.Sci.Technol.* **26**, 538-545.
 - 18) Ahel M. (1991). Infiltration of organic pollutants into groundwater :Field studies in the alluvial aquifer of the Sava River. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **47**, 586-593.
 - 19) 名古屋大学大気水圏科学研究所年報 (2000). pp.41-42.
 - 20) Dewulf J., Langenhove H.V., Everaert M. and Vanthournout H. (1998). Volatile organic compounds in the estuary along the trajectory Antwerp-Vlissingen: Concentration profiles, modelling and estimation of emissions into the atmosphere. *Wat. Res.* **32**, 2941-2950.
 - 21) Roose P., Dewulf J., TH. Brinkman U.A. and Langenhove H.V. (2001). Measurement of volatile organic compounds in sediments of the scheldt estuary and the southern north sea. *Wat. Res.* **35**, 1478-1488.

- 22) 關 文威 (2002),—特集 21 世紀の海洋学の展望 1—生物海洋学における展望.
海の研究 11 ,213-215.
- 23) Scarratt M.G. and Moore R.M.(1999). Production of chlorinated hydrocarbons and methyl iodide by the red microalga *Porphyridium purpureum*. Limnol. Oceanogr. 44 ,703-707.
- 24) Manley S.L.,Goodwin K. and North W.J. (1992). Laboratory production of bromoform, methyl bromide, and methyl iodide by macroalgae and distribution in nearshore southern California waters.Limnol. Oceanogr. 37 ,1652-1659.
- 25) Nightingale P.D., Malin G.,and Liss P.S. (1995). Prouction of chloroform and other low-molecular-weight halocarbons by some species of macroalgae. Limnol. Oceanogr. 40 ,680-689.
- 26) Singh H.B., Salas L.J. and Stiles R.E. (1983).Methyl halides in and over the eastern Pacific(40 ° N-32 ° S). J. Geophys.Res. 88 , 3684-3690.
- 27) Goldberg E.D.(1998). 海洋全体に影響を及ぼす人間活動の生態学的諸問題 Changing ocean chemistry and impacts on living resources.海の研究 73-76.
- 28) 宮崎 章,今川 隆,山下信義,長縄竜一 (2000). 海洋環境中強毒性汚染物質の超高感度分析システムの開発.通商産業省工業技術院 特別研究報告集(平成 12 年度版) pp.228-231.
- 29) 谷口道子 (1999).化学と工業 52 ,262-264.
- 30) 藤原建紀,福井真吾,杉山陽一 (1996). 伊勢湾の成層とエスチュアリー循環の季節変動. 海の研究 5 ,235-244.
- 31) 宇野木早苗 (1998).内湾の鉛直循環流と河川流量との関係.海の研究 7 ,283-292.
- 32) 海洋深層水-取水とその資源利用.月刊海洋号外 No.22(2000).海洋出版, pp.220.
- 33) 日本水道協会編 ”1993 年版上水試験方法 (解説編)”.日本水道協会 (1995).

pp.475-476.

- 34) 丹保 憲仁 編著.”水道とトリハロメタン”, 技報堂出版 (1995)
pp.90,91,112-114,131-133.
- 35) 佐々木裕子,森田一夫,和田照美 (1995). 東京における水環境の化学物質モニタリング. 水環境学会誌 18 ,655-662.
- 36) 吉澤 正 (1996). 千葉県内公共用水域における揮発性有機物質に関する実態調査.用水と廃水 38 ,991-996.
- 37) 大城 隆,和泉好計 (1994). 海藻と微生物が生産するハロゲン化酵素. 化学と生物 32 ,35-43.
- 38) 谷口和也,蔵多一哉,鈴木 稔(1994). 海藻のケミカルシグナル. 化学と生物 32 ,434-442.
- 39) Bianch A.P. and Varney M.S. (1998). Volatile organic compounds in the surface waters of a British estuary. Part 1. Occurrence,distribution and variation. Wat.Res. 32 ,352-370.
- 40) Yamamoto, K., Fukushima M., Kakutani N., and Kuroda K. (1997). Volatile organic compounds in urban rivers and their estuaries in Osaka Japan. Environmental Pollution 95 ,135-143.
- 41) 丹保憲仁編著 ”水道とトリハロメタン”, 技報堂出版 (1995) pp.74-76.
- 42) 星 純也,泉川碩雄 (1997). 東京都における有害大気汚染物質の実態調査 (その 1) .東京都環境科学研究所年報 pp.65-73.
- 43) Bianch A.P.and Varney M.S. (1998). Volatile organic compounds in the surface waters of a British estuary. Part 2. Wat.Res. 32 ,371-379.
- 44) Goodwin K.D., North W.J. and Lidstrom M.E. (1997). Production of bromoform and dibromomethane by Giant Kelp: Factors affecting release and comparison to anthropogenic bromine sources. Limnol.Ocenogr. 42 ,1725-1734.

- 45) 今村 清, 坂東 博, 前田泰昭 (1995). 大気系及び水系における揮発性有機化合物の同定. 環境化学 5 ,215-225.
- 46) 日本薬学会(1995).衛生試験法・注解 1990・追補.金原出版 pp.1801-1816.
- 47) 健康影響評価検討委員会 有機塩素化合物・炭化水素類評価作業小委員会報告 (1):ジクロロメタンの健康影響について (1997)
- 48) 中央環境審議会大気部会 環境基準専門委員会:トリクロロエチレンに係る環境基準専門委員会報告 (1996)
- 49) 健康影響評価検討委員会 有機塩素化合物・炭化水素類評価作業小委員会報告 (2):1,4-ジクロロベンゼンの健康影響について (1997)
- 50) 中央環境審議会大気部会 環境基準専門委員会:テトラクロロエチレンに係る環境基準専門委員会報告 (1996)
- 51) 12996 の化学商品 (1996),13700 の化学商品 (2000). 化学工業日報社,東京
- 52) 田辺顕子,川田邦明,水戸部英子,坂井正昭 (1997). ヘッドスペース GC/MS による河川水中の揮発性有機化合物類のスクリーニング. 環境化学 7 , 69-79.
- 53) 浦野紘平,宮本健一 (1993). 土壌・地下水中での有機塩素化合物の反応. 用水と廃水 35 ,209-223.
- 54) 滝口 洋 (1995). 揮発性有機塩素化合物の *in situ* 嫌氣的野外試験. 水処理技術 36 ,185-195.
- 55) Perkin,G.F. (1999). Anaerobic biotransformation of chlorinated aliphatic hydrocarbons : Ugly duckling to beautiful swan, Wat. Environ.Res. 71 ,1158-1164.
- 56) 古川謙介,陶山明子,李 泰鎬 (1999). 特集バイオレメディエーション技術を活用する汚染環境の修復 微生物による有機塩素化合物の分解. 環境科学会誌 12 ,449-461.
- 57) 丸山朝子,吉川サナエ,黒沢康弘 (1999). 川崎市における揮発性有機化合物による地下水汚染調査(第1報)ー揮発性有機化合物使用事業所周辺井戸調査ー.川崎

- 市公害研究所年報 25 ,43-48.
- 58) 井川 学,中田典秀,大河内 博 (1999). 降水中の揮発性有機化合物濃度とその支配要因. 大気環境学会誌 34 ,211-218.
- 59) 徳原 賢,貴戸 東,藤野 廣,薬師神重二,城戸浩三,渡辺征夫,後藤純雄 (1997). 室内及び屋外の揮発性有機化合物の北九州市における分布の実態 (I). 環境化学 7 ,809-819.
- 60) 吉田俊明,安藤 剛,福原守雄 (1998). 住居環境における揮発性有機塩素化合物への曝露実態とその体内吸収量の推定. 大気環境学会誌 33 ,371-383.
- 61) Klick S. (1992). Seasonal variations of biogenic and anthropogenic halocarbons in seawater from a coastal site. *Limnol.Oceanogr.* 37 ,1579- 1585.
- 62) 田中敏之 (1991). 海陸風によって移動する大気中の有機化学物質の挙動. 大気汚染学会誌 26 ,340-346.
- 63) Juttner F.,Henatsch J.J. (1986). Anoxic hypolimnion is a significant source of biogenic toluene. *Nature* 323 ,797-798.
- 64) 小西浩之,矢口久美子,近藤治美,鈴木俊也,中川順一,真木俊夫 (2001). 多摩地域における地下水中の臭化物の実態調査. 東京衛生年報 52 ,240-244.
- 65) 海洋深層水－取水とその資源利用 (2000). 月刊海洋号外 No.22 海洋出版 pp.111,125
- 66) 海洋観測指針 (気象庁編) (1990). 日本気象協会 pp.147.
- 67) 平井一行,田口弘道,鈴木孝雄,杉本勝臣,瀧本俊晴,守屋司子,増田教子,杉山寛治,郷田淑則,秋山真人,横山玲子 (1999). 深層水中の深度別微量成分に関する研究－駿河湾深層水の水質に関する研究,静岡県環境衛生科学研究所報告 42 ,123-127.
- 68) 紀 杉,藪谷智規,伊藤彰英,千葉光一,原口絃 (2000). 天然塩製造過程における海水から塩への元素の分配. 分析化学 49 ,111-119.
- 69) 海洋深層水特性把握調査研究 (平成 10 年度～) 高知県海洋深層水研究所ホー

- 70) Takahashi S., Tanabe S. and Kubodera T. (1997). Butyltin residues in deep-sea organisms collected from Suruga Bay, Japan, *Environ. Sci. and Technol.* **31**, 3103-3109.
- 71) 宮崎 章, 今川 隆, 山下信義, 長縄竜一, 海洋環境中強毒性汚染物質の超高感度分析システムの開発 (2000). 通商産業省工業技術院 特別研究報告集 (平成12年度版) pp.228-231.
- 72) 大浦 徹, 大戸幹也, 松永明信 (2002). 富山湾における多環芳香族炭化水素の深度別濃度分布. 富山衛研年報 **25**, 145-148.
- 73) 陣矢大助, 門上希和夫, 岩村幸美, 濱田建一郎, 山田真知子, 柳 哲雄 (2001). 閉鎖性内湾一洞海湾における化学物質の分布と挙動. 水環境学会誌 **24**, 441-446.
- 74) 立川 涼(1988). 有機塩素化合物による汚染. 水質汚濁研究 **11**, 148-152.
- 75) 山下信義, 数種の内分泌攪乱物質の海水中三次元分布について, 1999年1月資源環境技術総合研究所 NIRE ニュース ホームページ <http://www.aist.go.jp/webmaster@aist.go.jp>
- 76) 田上英一郎(1998). 海水中の溶存有機物のキャラクタリゼーション. ぶんせき **8**, 598-603.
- 77) 静岡大学 地域環境 (駿河湾深層水と相良油田) の共生資源の有効利用に関する基盤研究 (2002). pp.7-8.
- 78) 田上英一郎 (2004). 海洋における有機物の特性とその動態に関する研究. 海の研究, 7-23.
- 79) Takagi K., Inamura T., Kawajiri K., Noya K., Hagiwara Y. and Suketa Y. (2002). Estimation of endotoxin-like substances in deep seawater by using bioassay. *Wat. Res.* **36**, 239-247.
- 80) 高木邦明 (2002). 化学物質による炎症・アレルギーの誘導. 水環境学会誌 **25**, 73-75.

- 81) Morisawa J., Kim C-S., Kashiwagi T., Tebayashi S. and Horiike M.(2002). Repellents in the Japanese cedar, *Cryptomeria japonica*, against the pill-bug, *Armadillidium vulgare*. Biosci. Biotechnol. Biochem. **66** ,2424-2428.
- 82) Arigoni D., Sogner S., Latzel C., Eisenreich W., Bacher A. and Zenk H.(1997). Terpenoid biosynthesis from 1-deoxy-D-xylulose in higher plants by intramolecular skeletal rearrangement Proc. Natl. Acad. Sci. **94** , 10600-10605.
- 83) Lee S., Kim K.S., Shim S.H., Park Y.M. and Kim B.K.(2003). Constituents from the non-polar fraction of *Artemisia apiacea*. Arch. Pharm. Res. **26** ,902-905.
- 84) Robert B.G.(1977). The cycling of labile organic compounds : sterols in the North Atlantic Ocean in "Marine Science, Vol.5; Oceanic sound scattering prediction." (ed. By Neil R. Anderson and Bernard J. Zahuranc). pp. 85-100. Plenum Press, New York
- 85) Ashitani U., Ueji M., Nagahama S., Ueno T. and Sakai K. (2001). Characterization of sugi (*Cryptomeria japonica*) bark extracts. Mokuzai Gakkaishi **47**,276-281.
- 86) Opsahl S. and Benner R.(1997). Distribution and cycling of terrigenous dissolved organic matter in the ocean. Nature **386** ,480-482.
- 87) Shinomura Y., Iwata T. and Suzuki Y.(2005). Diel changes in dissolved organic carbon in the upper layer of Suruga Bay, Japan. Estuarine, Coastal and Shelf Science **62** ,699-709.
- 88) Suzuki Y.(2005). The characteristics of organic components in seawater in the Suruga Bay, Shizuoka, Japan (In press)