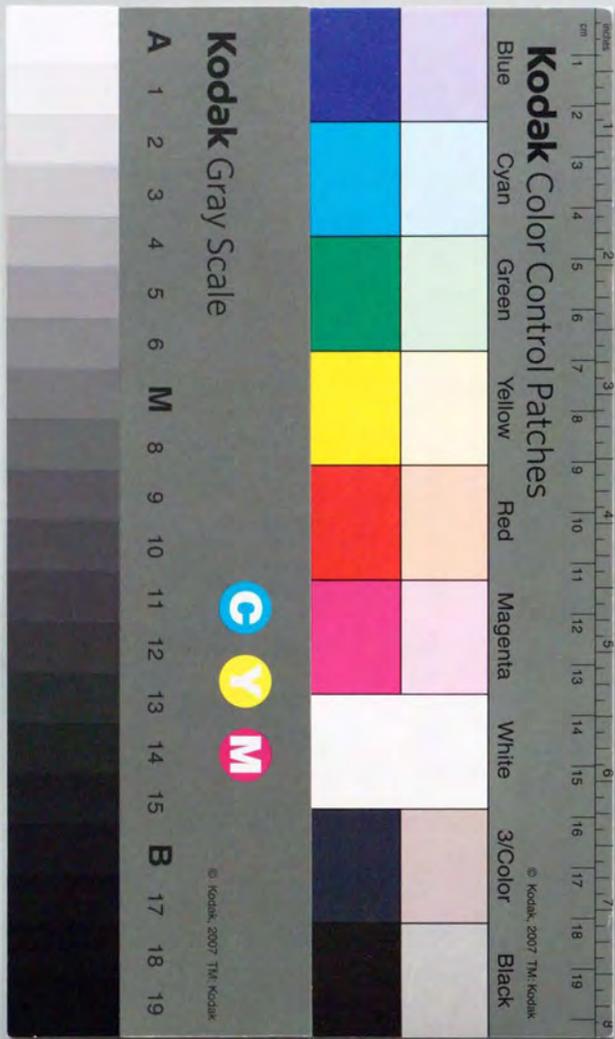


直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩(LAS)による  
湖沼河口域の水および底質汚染の評価と  
その運命予測手法に関する研究

1990年8月

天野 耕二



## 論文目次

序 章	1
研究の背景	
これまでの知見と課題	
本研究の意義と目的	
参考文献	6
第1章 全国湖沼底質中のLASの分布特性	7
1.1 緒論	7
1.2 調査水域と調査方法	7
1.3 同族体・異性体組成	8
1.4 水中LASと底質中LASの関係	10
1.5 鉛直分布	12
1.6 流下方向の変化	14
1.7 他の項目とLASの関係	15
1.8 結論	16
参考文献	17
APPENDIX LASの分析方法	18
第2章 LAS濃度データの代表性と汚染の評価	19
2.1 緒論	19
2.2 調査水域と調査方法	19
2.3 水および底質中のLAS濃度の変動特性	20
2.3.1 季節変動	20
2.3.2 降雨時の変動	21

2.3.3 流下方向の変化	22
2.4 水中LAS濃度と底質中LAS濃度の関係	24
2.5 河口における水中LAS濃度の評価と予測	26
2.6 結論	28
参考文献	29
<b>第3章 LASの懸濁物・底質粒子への吸着特性</b>	<b>30</b>
3.1 緒論	30
3.2 化学物質の吸着に関する既往の研究	30
3.3 実験方法	32
3.4 LASの吸着特性に影響する要因	32
3.5 Freundlich型平衡吸着式における吸着係数 $k$ の変動	35
3.5.1 Freundlich式中の $k$ と $n$ について	35
3.5.2 懸濁物の有機炭素含量と $k$	36
3.5.3 懸濁物濃度と $k$	37
3.5.4 対象LAS成分の成分比と $k$	39
3.6 現場における吸着係数 $k$ の推定と検証	40
3.7 結論	42
参考文献	43
<b>第4章 底質間隙水中の鉛直拡散によるLASの再移動過程</b>	<b>44</b>
4.1 緒論	44
4.2 底質中LAS濃度の鉛直分布と季節変動	44
4.3 拡散実験の方法	47
4.4 底質中LASの溶存態と吸着態の関係	47
4.5 LASの底質内拡散係数	49
4.6 底質の堆積過程を考慮した移流と拡散の関係	52

4.7 底質中のLASの分解	53
4.8 数値計算による手賀沼底質中LAS濃度のシミュレーション	55
4.9 結論	57
参考文献	58
APPENDIX 直上水中の濃度が周期的に変動する場合の底質LAS濃度の変動についての一般解	59
<b>第5章 湖沼河口域におけるLASの運命予測モデル</b>	<b>61</b>
5.1 緒論	61
5.2 水中LAS濃度の流下方向の変化	62
5.3 LASの挙動のモデル化	63
5.3.1 前提条件と全体の構造	63
5.3.2 生分解	66
5.3.3 懸濁物の沈降と内部生産	67
5.3.4 表流水と底質間隙水の間拡散による交換	69
5.4 運命予測モデルの検証	70
5.4.1 流下方向の濃度変化と河口域における収支	70
5.4.2 同族体・異性体組成の変化	71
5.4.3 感度解析	72
5.5 結論	73
参考文献	74
<b>終章</b>	<b>75</b>
研究成果の総括	
今後の課題	

## 序章

### 研究の背景

都市河川の有機汚濁、閉鎖性水域の富栄養化に続いて、重金属や合成有機化合物による微量汚染が新たな水環境問題として注目されている。このような問題についての対策を立てるにあたっては、対象物質の人体および水界生態系への影響を評価し、それが環境中でどのような挙動をとるかという運命予測 (fate analysis) が必須となる。しかし、現在環境中に放出されている有害物質の種類は数万のオーダーを越えるとも言われており、すべての物質についてその濃度を測定することすら不可能に近い。さしあたっては、特に重要と思われる物質に着目した運命予測手法の開発が試みられているが、様々な物質による水環境の汚染が正しく評価、予測されるような解析手法の確立が求められている。

数多い有害化学物質の中でも、誰もが身近に大量に使用・排出しているという点で、合成洗剤は最も重要な物質のひとつである。合成洗剤による環境問題は、主成分である界面活性剤を難分解性のものから易分解性のものに転換することによって解決が試みられてきた。わが国では、1950年代はじめて用いられた分岐鎖型アルキルベンゼンスルホン酸塩 (以下、ABSと略す) が皮膚障害、都市河川等における発泡、下水処理の機能低下などの問題を引き起こしたため、1960年代後半から70年代前半にかけて直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩 (以下、LASと略す) 等の生分解性の高い界面活性剤への転換がはかられた<sup>1)</sup>。この転換 (いわゆる、洗剤のソフト化) により、下水処理場における界面活性剤の除去率は名目90%以上と言われるようになったが、洗剤消費量の急速な伸びにより環境水中の界面活性剤濃度は経年的に増加している<sup>2)</sup>。経済成長と生活様式の変化にともない、合成洗剤の使用量は今後ますます増大するものと考えられるが、誰もが身近に大量に使用できるが故にその汚染の制御は困難を極めることが予想される。

合成洗剤を構成する成分の中でも洗浄という目的にとって最も重要な役割を持つ界面活性剤は油になじみやすい疎水基と水になじみやすい親水基を持つ有機化合物である。界面活性剤は親水基の性質により陰イオン性、陽イオン性、両イオン性および非イオン性に分類される。わが国における各種界面活性剤の生産量は1988年で約102万トンであり、このうち陰イオン界面活性剤が54%を占めており、陰イオン界面活性剤の47%がLASとなっている<sup>3)</sup>。LASよりも生分解性や毒性の点で環境保全上好ましい界面活性剤も開発されているが、コスト的な理由からLASの大量消費はここしばらく続くものと考えられる。

環境保全の立場からみたLASをはじめとする各種界面活性剤の問題点は以下のようにまとめられる。

1)発生負荷が広域的かつ多量であること：工場・事業所等で使用されている特定の物質や、農地から流出する農業などが時期的・場所的に偏った発生負荷となるのに対して、界面活性剤は日常生活排水に含まれるため、年間を通じて全国的に汚染が進行する。また、界面活性剤は他の有害化学物質と比較して桁外れに大量に生産されている上、難分解性の物質や毒性の極めて強い物質の使用量や使用方法が法律により規制されることが多いのに対して、易分解性で毒性も弱いとされているほとんどの界面活性剤はその使用についてほとんど規制はされていない。

2)生分解による消失が期待通りには起きていないこと：現在生産されている界面活性剤はすべて好気的な水中で容易に生分解を受けて消失するとされているが、下水道の普及が立ち後れている上に流下距離の短い中小河川の多いわが国では、未分解の界面活性剤が湖沼・海域等に流入することが多い。このため、生活雑排水負荷の大きい人口密集地域を集水域にもつ多くの河川・湖沼では生分解による消失はさほど期待できない。

3)影響が多様・複合的であること：界面活性剤はそれ自身の毒性もさることながら、複合作用により他の様々な化学物質や重金属の毒性を増大させたり、生体への吸収を促進する可能性を持っている<sup>9)</sup>。最近では各種農薬の溶解度が界面活性剤との共存により増大することも注目されている<sup>9)</sup>。

このような問題点から総合的に判断して、数多い有害化学物質の中でもLASによる水および底質の汚染機構の解明は急務である。しかし、その成果はLAS自身の環境中の運命予測にとって重要であるばかりでなく、他の界面活性剤、さらには一般的な有害化学物質の運命予測を行う場合にもその基礎データの解釈や予測モデルの作成にあたって有効な情報を提供できるものと考えられる。

## これまでの知見と課題

LASは、疎水基としてアルキル鎖を、親水基としてスルホン酸基を持つ界面活性剤である。LASの構造式を図0-1に示すが、 $C_n$ -LASと書き表した場合のnはアルキル基を構成する炭素原子の数である。市販の合成洗剤中のLASには主に $C_{10}$ から $C_{14}$ のアルキル鎖長を有した同族体が含まれ、各々の同族体にはフェニル基のアルキル鎖上の置換位置が異なった異性体が含まれている。通常、異性体はアルキル鎖末端のメチル基から2番目の炭素にフェニル基が置換したものを2-フェニルLAS ( $2\phi$ -LAS)、3番目のものを3-フェニルLAS ( $3\phi$ -LAS)、以下順に $4\phi$ -LAS、 $5\phi$ -LASと書き表されることが多い<sup>10)</sup>。LASは生産・使用される段階から環境中に残留している段階まですべて何種類かの同族体・異性体の集合として存在して

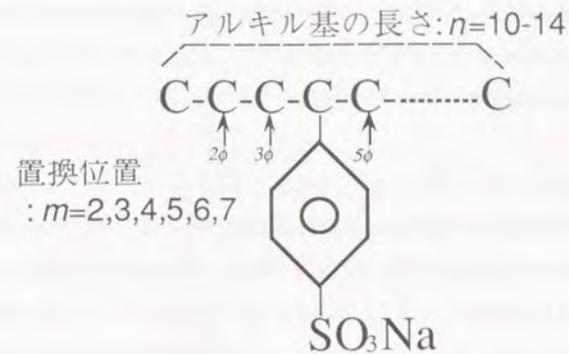


図0-1  $m\phi C_n$ -LASの構造式

いるが、同族体・異性体により生分解や吸着の特性が異なるため、その環境中の存在比率は複雑に変化する<sup>7)</sup>。本論文では、分析法の関係で $C_{11}$ から $C_{14}$ のLAS同族体を対象としている。

環境中のLASについては従来からMBAS（メチレンブルー活性物質）という指標を用いて測定が広く行われていたが、MBASにはLAS以外の陰イオン性の物質も同時に測定されるためにMBASで示された数値を一義的にLASとは解釈できず、正確な汚染状況がつかめなかった。近年、高速液体クロマトグラフィーやガスクロマトグラフィーなどを用いた成分分析法の進展により各同族体・異性体別にLASの分別定量が可能となり<sup>9)</sup>、汚染指標としてLASを特定して追跡する調査も各地で行われるようになった。また、水棲生物を対象とした毒性試験や生分解実験、懸濁物や底質粒子への吸着実験など、化学物質としてのLASの各種特性を明らかにする研究成果も数多く報告されている。しかし、有害化学物質全般による環境汚染機構の解明はもちろんのこと、LAS自身の環境中での挙動についても十分な研究成果が上がっているとは言い難い。

これまで報告されている知見に関する問題点は以下の通りである。

1)データの代表性が評価されていないこと：水および底質中のLAS濃度の時間的・空間的な濃度変動について詳細に観測した知見が少なく、ある時点・場所で得られたデータがどのような意味を持っているのかといった基本的な問題が整理されていない。このため、現地調査結果についての考察が不十分である。

2)現場の実態が未解明であること：限られた条件による室内実験結果に対する考察だけでは現場におけるLASの汚染状況は説明できていない。現場におけるLASの生分解や吸着の実態については、ほとんど検討されていない。

3)底質を考慮した物質収支がとれていないこと：LASは好気的な条件で速やかに分解されて消失するとされているが、河川・湖沼水中からの消失がすべて分解であるという保証はなく、どの程度水中から底質等へ移行し蓄積しているか不明である。

## 本研究の意義と目的

以上の背景を踏まえて、本研究でLASを研究の対象とした意義を要約すると、次の二点にまとめられる。

1)LAS自身が水環境における最も重要な汚染物質のひとつであり、その汚染状況の評価と予測を行うための解析手法が一刻も早く必要とされている。

2)数多い有害化学物質の中でもLASは代表的な存在であり、その汚染機構を解明することによって、他の多くの物質を対象とした運命予測を行う場合に大いに有効な知見を提供することになる。

これらの意義にもとづいた研究の目的と各章の位置づけを以下に述べる。また、本論文の主な構成を図0-2に示す。

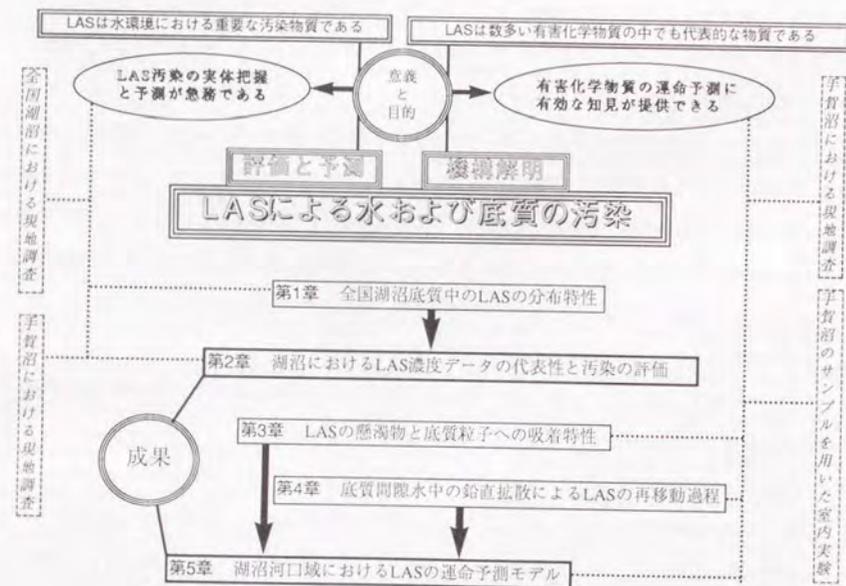


図0-2 本論文の構成

まず、第1章で、日本全国の汚濁の進行した28の湖沼において水質および底質の現地調査を行い、全国の湖沼におけるLASの分布状況を整理する。LASの同族体・異性体組成もそれ自身が情報を持つものとして指標化を行った上、LAS濃度とともに水中と底質中での値の関係、底質中の鉛直分布、流下方向の変化、他の汚濁指標との関係などについて考察する。

さらに、第2章では、LASによる汚染の激しい手賀沼において1年間の定期的な現地調査を行い、水中および底質中のLAS濃度の時間的・空間的な変動特性を整理する。全国湖沼における調査結果と合わせて、前節の「これまでの課題」1)で指摘したデータの代表性について考察する。その後、全国湖沼の調査結果を用いて流域から河川を通じて湖沼に到るLASの流下方向の変化を評価し、湖沼における水および底質中のLAS濃度の一次近似的な予測手法について検討する。

LASだけでなく一般的な有害化学物質の水中での物理・化学的な変化や環境中の運命を解析する際に重要な知見を整理することが本研究のもうひとつの目的である。このため、前節の「課題2)」を解決する主旨で現場におけるLASの挙動に関わる個々の現象をできるだけ一般的な形で定式化し、現場の実測値をふまえて考察を行う。具体的には、懸濁物粒子へのLASの吸着や表流水と底質間のLASの移行過程など、環境中のLASの挙動の中でもこれまであまり整理されていなかった重要な要素について室内実験や理論的考察を行った上で、これらの知見を合わせて現場におけるLAS濃度の時間・空間的な変動を再現する運命予測モデルについて検討する。

そこで、第3章では、手賀沼で採取した懸濁物と底質を用いた室内吸着実験にもとづいてLASの吸着特性の変化とその要因を整理し、実験で得られた知見から現場の水中のLASの溶存・吸着両態の間の分配関係を予測する。また、第4章では、手賀沼の底質コアサンプルを用いた拡散実験を行い、底質間隙水中の溶存LASの鉛直方向の内部拡散係数を求める。底質表層付近のLAS濃度の季節変動を底質内の拡散による再移動と生分解による濃度減少を考慮した拡散方程式型のモデルで再現するとともに、溶存態の拡散による水/底質界面を通じたLASの交換量を推定する。

第5章では、前章までの成果に加えて、懸濁物に吸着したLASの底質への移行過程を定式化し、湖沼河口域におけるLASの運命予測モデルの構造について検討する。この運命予測モデルを用いて水中のLAS濃度と同族体・異性体組成の流下方向の変化を再現し、前節の「課題3)」で指摘したような底質とのやりとりを考慮した物質収支を評価する。

## 参 考 文 献

- 1) 富山新一(1978) 化学洗剤とその周辺, 南江堂, 95p.
- 2) 楠本正康(1980) 合成洗剤概論, 用水と廃水, 22, 389-397.
- 3) 化学工業日報社(1988) 化学工業年鑑昭和63年版, 386pp.
- 4) Little Arthur D., Inc.(1981) 界面活性剤の科学, 米国石鹼洗剤工業会報告書(黒沢幸雄監訳), 35pp.
- 5) Daniel E. Kile and Cray T. Chiou (1989) Water Solubility Enhancements of DDT and Trichlorobenzene by Some Surfactants Below and Above the Critical Micelle Concentration, *Environ. Sci. Technol.*, 23, 832-838.
- 6) 吉村孝一, 林克己, 川瀬次朗, 辻和郎(1984) 河川水中における陰イオン界面活性剤の存在, 陸水学雑誌, 45, 51-60.
- 7) Hon-nami H. and Hanya T.(1980) Difference in the Composition of Linear Alkylbenzene Sulfonate Homologues in River Sediment and River Water, 陸水学雑誌, 41, 1-4.
- 8) 古武家善成(1985) 兵庫県内河川におけるLASの濃度とその同族体・異性体の存在割合, 陸水学雑誌, 46, 279-286.
- 9) 例えば, Nakae A., Tsuji K. and Yamanaka M.(1981) Determination of Alkyl Chain Distribution of Alkylbenzenesulfonates by Liquid Chromatography, *Anal. Chem.*, 53, 1818-1821.

## 第 1 章 全国湖沼底質中のLASの分布特性

### 1.1 緒論

これまでに都市河川を中心として底質中のLAS濃度が各地で測定されている<sup>1)5)</sup>が、いずれもエクマン採泥器やスコップで採取した表層底質を分析したものであり、鉛直方向のLASの分布については検討されていない。易分解性で水中の濃度変化の激しいLASによる汚染状況を的確に把握するためには水質のみならず底質における残留や蓄積の状況を調査する必要がある。特に湖沼や海域などの閉鎖性水域では、汚染された底質と表流水の間の相互作用が無視できないため、底質中の鉛直方向の分布特性に関する情報も重要である。鉛直分布については、東京湾の底質におけるABS<sup>6)</sup>や群馬県の城沼の底質におけるMBAS<sup>7)</sup>について報告されているが、同族体・異性体組成を含むLASを特定した鉛直分布についての情報は得られていない。本章では、LASによる水環境の汚染状況を全国レベルで整理することを目的として、日本国内の汚濁の進行した湖沼における水中および底質中のLAS濃度を各同族体・異性体別に分析した。LASの同族体・異性体組成もそれぞれ自身が情報を持つものとして指標化を行った上、LAS濃度とともに水中と底質中での値の関係、底質中の鉛直分布、流下方向の変化、他の汚濁指標との関係などについて考察する。

### 1.2 調査水域と調査方法

日本国内の水深が浅く、汚濁の進行した28の湖沼を対象とした。各湖沼の位置を図1-1に示す。底質中にLASが検出(0.01  $\mu\text{g g}^{-1}$ 以上)されたのは図中四角で囲んである15湖沼である。各湖沼では、主要な流入河川の河口域から湖心にかけて、流線に沿った複数の採泥地点を取り、ピストン式のコアサンプラーで底質を採取した。地点毎に得られた数本のコアサンプルを厚さ2cm毎にスライスしたものを凍結乾燥して分析に供した。ただし、粒径分布については湿泥のまま測定した。

LAS以外の項目として、20  $\mu\text{m}$ と74  $\mu\text{m}$ のふるいを用いた湿式ふるい法による粒径分布、CHNコーダー(柳本)による有機炭素含量(POC)と有機窒素含量(PON)、オートアナライザー(テクニコン)による全リン(PP)の測定を行った。また、各種金属(Na, Mg, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, K)濃度を、硝酸、フッ酸で160℃加熱分解後ICP(Jarrel-Ash Atomcomp)で測定した<sup>8)</sup>。水中および底質中のLAS濃度の分析方法については、章末のAPPENDIXで詳述する。



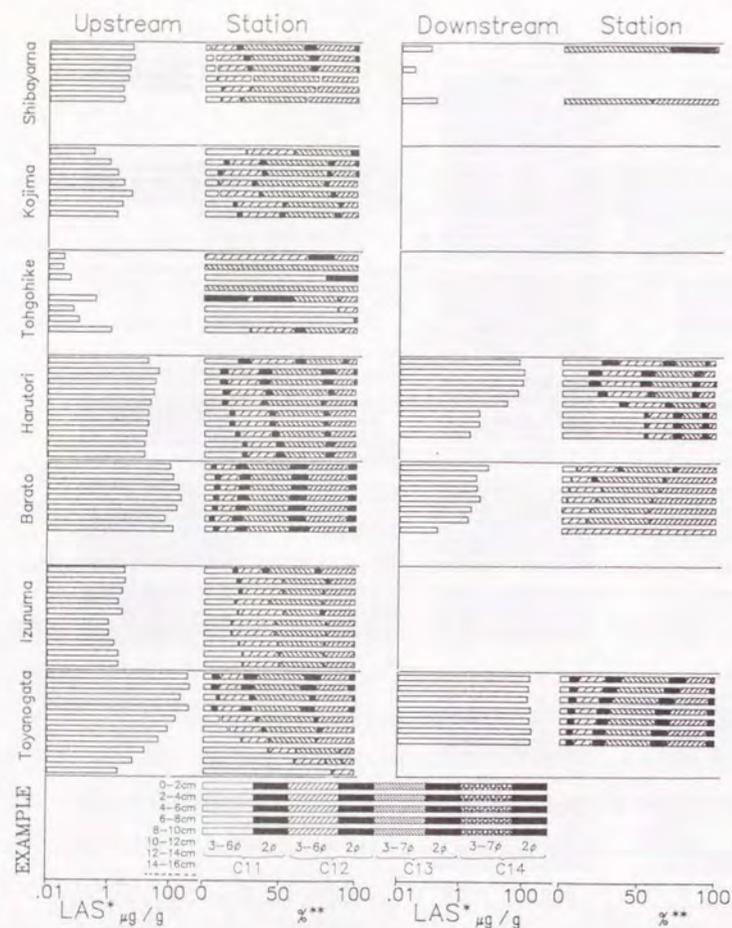


図1-2b 底質中のLAS濃度 ( $C_{11-14}$ ) と同族異性体 ( $2\phi$ 体とそれ以外) 組成の鉛直分布のプロファイル(その2)

#### 1.4 水中LASと底質中LASの関係

潮水中からも溶存LASが検出された9湖沼の12地点における水中および表層(0-2cm)底質中のLAS ( $C_{11}$ ~ $C_{14}$ ) 濃度、 $C_{13+14}$ 比と $2\phi$ 比を表1-1に示す。また各項目について、水中の値と底質中の値の関係を図1-3~1-5に示す。水中の溶存LAS濃度と表層底質に吸着しているLAS濃度には明確な正の相関が認められるが、

表1-1 水中および底質中のLAS濃度 ( $C_{11-14}$ ) と長鎖同族体組成比 ( $C_{13+14}$ 比) と外部位置異性体組成比 ( $2\phi$ 比)

		lake water			surface sediment		
		total-LAS mg/l	$C_{13+14}$ RT %	$2\phi$ RT %	total-LAS μg/g	$C_{13+14}$ RT %	$2\phi$ RT %
L. Teganauma	st.1	0.0101	4.3	0.0	172.62	57.1	13.4
L. Aburagafuchi	st.1	0.0214	13.1	9.1	14.08	53.8	14.8
	st.2	0.0088	9.8	0.0	4.08	48.4	0.0
L. Kahokugata	st.1	0.0150	10.4	0.7	7.60	56.4	14.3
L. Kibagata	st.2	0.0336	5.5	5.2	16.96	62.7	13.0
L. Shibayamagata	st.2	0.0059	0.0	0.0	5.79	76.1	14.5
L. Kojima	st.2	0.0036	15.5	5.0	0.34	44.0	5.1
L. Barato	st.1	0.0356	10.0	20.2	98.02	72.5	27.7
L. Izunuma	st.1	0.0267	4.3	7.1	3.31	56.1	10.4
L. Toyonogata	st.1	0.1459	12.6	18.7	129.05	58.4	25.2
	st.2	0.1966	12.1	19.1	184.38	60.0	30.7
	st.3	0.2168	11.3	18.8	390.00	64.6	28.2

底質中の濃度の方が水中の濃度よりも濃縮されていることが予想された。

水中の $C_{13+14}$ 比は柴山湖の湖岸よりの地点でゼロとなった以外では10%前後であるが、底質中では40~80%になっている。市販の洗剤に含まれているLASの平均的な $C_{13+14}$ 比は10~20%であり、短鎖同族体よりも分解されやすい長鎖同族体の組成比が、水中では元の洗剤中よりも小さいが、底質中では逆に大きく、長鎖同族体が相対的に多く残留していることがわかる。しかし、水中の $C_{13+14}$ 比と底質中の $C_{13+14}$ 比の間にはさほど明白な関係は認められない(図1-4)。したがって、水中の同族体組成が生分解や水中懸濁粒子あるいは底質粒子への吸着などによって変化しても、水中の組成とは関係なく表層底質に長鎖同族体から順に選択的に吸着していると考えられる。底質中のLASの分解は水中と比較すると非常に遅く、底質中の $C_{13+14}$ 比が水中あるいは間隙水中から底質粒子へのLASの選択的吸着の程度を反映していることが予想される。

$2\phi$ 比は、極端に高い値を示している茨戸湖と鳥屋

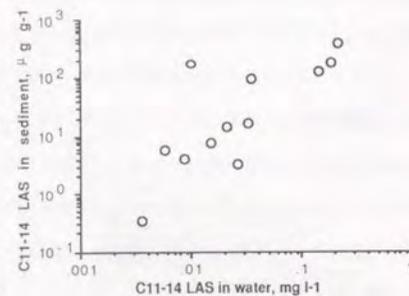


図1-3 水中と底質中のLAS濃度 ( $C_{11-14}$ ) の関係

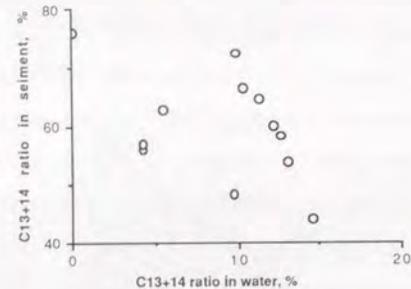


図1-4 水中と底質中の $C_{13+14}$ 比の関係

野潟を除くと、水中で0~数%、底質中では十数%のところが多い。市販のLASの2φ比は平均で20%前後であり、2φ体も長鎖同族体と同様に水中では生分解や吸着によって減少しているが、3φより内側の内部位置異性体よりも底質に移行しやすいことがわかる。しかし水中と底質中の2φ比の間には、極端に高い値(茨戸湖と鳥屋野潟)に引き上げられたものではあるが、やや正の相関がみられ(図1-5)、表層底質の異性体組成(2φ比)は水中の組成と関係を持っていることがわかる。

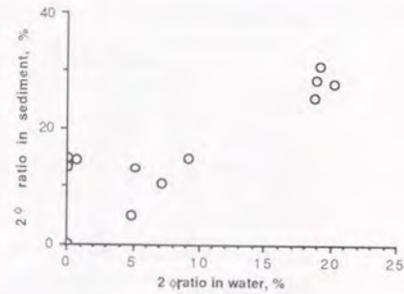


図1-5 水中と底質中の2φ比の関係

### 1.5 鉛直分布

LASによる汚染は底質中かなりの深さまで達しており、20cm付近の深さまで検出された湖沼も数多くみられた。しかし、鉛直分布のパターンに一般的な傾向はなく、かなり深いところで濃度が最大になる地点もあった。また、印旛沼、諏訪湖、柴山潟、東郷池などでは表層あるいは途中の層で不検出でありながら、さらに深い層から検出された。

LASの検出された15湖沼31地点を対象とした、主要な項目毎のピーク位置(最大濃度の存在する深さcm)の頻度分布を図1-6に示す。LAS濃度とC<sub>13+14</sub>比については、0-4cmにピークがある地点が多いものの、4cm以深にピークがある地点もかなりみられ、2φ比については31地点中17地点で0-4cmにピークがあった。他の項目の中では、POC(有機炭素含量)は半分以上の地点で0-4cmにピークがあるが、Zn(亜鉛)は0-4cmにピークがある地点が最も多いものの4-12cmにピークがある地点も他の項目に較べると多かった。また粒径分布については、20μm以下の微細粒子比率のピークは8-12cmにある地点が多く、74μm以上の粗粒子比率のピークは0-4cmにある地点が多くみられ、表層から深さ方向に細粒化していく傾向があった。他の測定項目も含めて、LAS

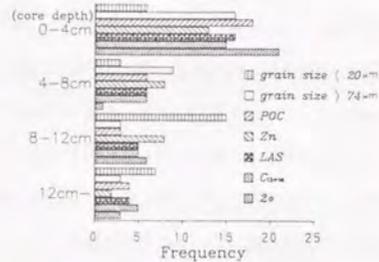


図1-6 底質中の各種水質項目の鉛直深さ方向のピーク位置の頻度分布

のピーク位置と一致する地点数を比較すると、2φ比が最も多く31地点中10地点、次いでCu(銅)とZn(亜鉛)が8地点、Mn(マンガン)、PP(リン)、PON(有機窒素含量)、74μm以上の粗粒子比率が7地点となっている。

底質中の各種物質の鉛直分布を決定する要因としては、次のようなものが考えられる。1)流入負荷量の変化、2)底質中での分解、3)物理的、生物的な底質の攪乱。底質粒子が深層ほど細粒化する傾向を持つ地点が多いことは、1)と3)が無視しうる場合に表層に堆積した有機物の粗い粒子が新たな粒子の堆積の結果、深くなっていくにつれて分解されて細粒化されていった結果<sup>12)</sup>と考えられる。そうであれば、底質中の有機物濃度は表層から深さ方向に漸減するはずであるが、確かにPOC(有機炭素含量)、PON(有機窒素含量)はこの傾向を持つ地点が多い。また2)と3)が無視しうる場合には、流域の発生負荷量の変化が底質中の鉛直分布に記録されていると考えられ、人為起源のCu(銅)やZn(亜鉛)などの分布はこのような情報を持っている。同じ人為起源のLASもまた、流域からの発生負荷量の変化に関する情報を持っている可能性があるが、嫌気的な条件におけるLASの生分解の速度は非常に遅いこと<sup>13)</sup>が報告されており、また、LASが間隙水中での拡散と底質粒子への吸着の相互作用で蓄積と離脱を繰り返していること<sup>14)</sup>も報告されている。そこで、LASの鉛直分布については、上記の3要因に加えてさらに底質中の吸着と拡散を考慮する必要がある、同族体・異性体組成の鉛直分布が重要になる。

図1-7にLAS濃度の高かった21地点におけるC<sub>13+14</sub>比の鉛直分布を、また、図1-8に2φ比の鉛直分布を示す。いずれの組成比も深さ方向に減少している地点が多いが、ほとんど変化のない地点もいくつかみられる。深さ方向に減少している地点については、LASの吸着した懸濁粒子の沈降・堆積と底質中における生分解に加えて、LASが間隙水と底質粒子の間の吸着平衡を保持しつつ、表層から深層にかけて長鎖同族体から、また同じ同族体の中では2φ体から優先的に吸着していった過程が複合した結果と考えられる。

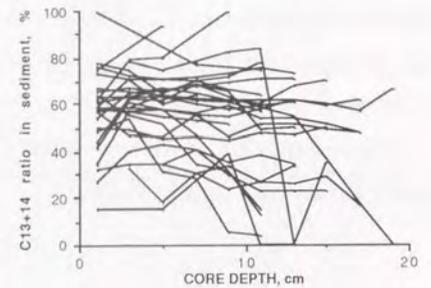


図1-7 湖沼底質中のC<sub>13+14</sub>比の鉛直分布

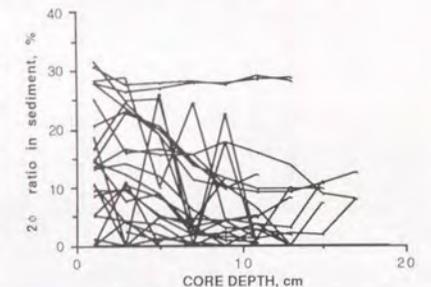


図1-8 湖沼底質中の2φ比の鉛直分布

また、ほとんど変化のない地点は茨戸湖の上流地点であり、LAS濃度についても採取したコアサンプルの範囲ではほぼ均一となっていた。これは鉛直方向の物理的・生物学的攪乱が他の要因よりも卓越しているために、LASの濃度および組成の分布が均一化されたものと考えられる。

### 1.6 流下方向の変化

同じ湖沼でも河口付近と湖心では極端に濃度が異なっており、霞ヶ浦高浜入、河北潟、児島湖、東郷池、伊豆沼では河口付近で検出されながら下流の地点では不検出となった。その他の湖でも流下方向に一桁ないし二桁以上も濃度が減少しているところが多い。河口と湖心のいずれでも底質中にLASの検出された10湖沼について、湖心における各項目の濃度を河口における各項目の濃度で除した値（一種の残存率）の各項目別のばらつきと平均値を図1-9に示す。底質中の濃度は表層（0-2cm）のものを用いた。他の項目と比較してLASは流下方向の残存率が小さく、しかもばらつきが大きいことがわかる。水中のLAS濃度が生分解や吸着により流下方向に激減するため、それに応じて底質中のLAS濃度も減少しているが、底質中のC<sub>13+14</sub>比の流下方向の変動はさほど大きくない。これは、1.4でも述べたように、水中の濃度や組成比の変動とは関係なく、表層底質には長鎖同族体から選択的に吸着していった結果であると考えられる。ただし、2φ体については、水中の組成比の変動の影響を受けて、流下方向の変動がやや大きくなっている。春採湖と鳥屋野潟では2地点の濃度差があまりみられないが（図1-2）、これは湖が小さくしかも流入河川、水路が下流側にも存在するためである。

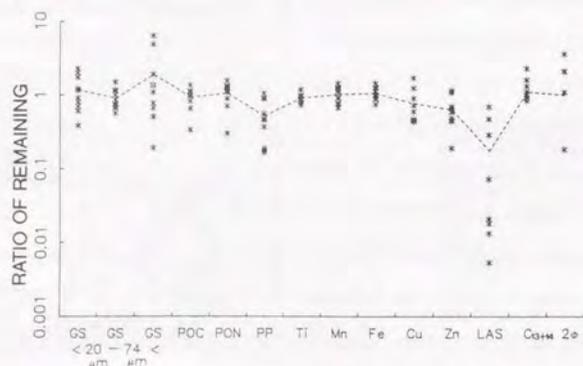


図1-9 湖沼底質中（表層0.2cm）の各種水質項目の流下方向の残存率（上流地点の値に対する下流地点の値、点線は平均値を表す）

表1-2底質中のLASと他の水質項目との相関係数

	<20 <sup>+</sup>	20-74 <sup>+</sup>	74 <sup>c+</sup>	POC	PON	PP	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn
C <sub>13+14</sub> LAS	.19 **	-.09	-.17 *	.25 **	.54 **	.77 **	-.18 *	.32 **	.43 **	.31 **	.61 **
3-6 φC <sub>11</sub>	.27 **	-.21 **	-.18 *	.27 **	.55 **	.78 **	-.19 *	.33 **	.43 **	.27 **	.52 **
2φC <sub>1</sub>	.26 **	-.14	-.23 *	.13	.56 **	.58 **	-.21 *	.26 **	.47 **	.28 **	.41 **
3-6 φC <sub>12</sub>	.14	-.10	-.11	.22 **	.56 **	.80 **	-.13	.37 **	.39 **	.30 **	.57 **
2φC <sub>2</sub>	.20 *	-.10	-.19 *	.15	.54 **	.67 **	-.19 *	.34 **	.52 **	.31 **	.51 **
3-7 φC <sub>13</sub>	.15 *	-.07	-.14	.24 **	.54 **	.81 **	-.16 *	.35 **	.45 **	.32 **	.62 **
2φC <sub>3</sub>	.22 *	-.12	-.20 *	.14	.48 **	.66 **	-.21 *	.31 **	.52 **	.30 **	.56 **
3-7 φC <sub>14</sub>	.21 **	-.12	-.19 *	.17 *	.46 **	.69 **	-.23 **	.30 **	.49 **	.22 **	.60 **
2φC <sub>4</sub>	.30 **	-.15	-.27 *	.05	.40 **	.54 **	-.27 **	.25 *	.57 **	.21	.53 **

+ : pore size, μm      \*: significant at P<0.05      \*\*: significant at P<0.01

### 1.7 他の項目とLASの関係

全地点全層のデータを用いた、LASの各同族体・異性体と他の測定項目との相関係数を表1-2に示す。LASは多くの項目と有意な相関をもつが、特にPP（リン）、Zn（亜鉛）について強い正の相関があった。これは、底質中のPPやZnが外部由来の負荷というLASと共通した起源をもつためと考えられる。また、粒径20μm以下の微粒子の存在割合とLAS濃度が正の相関を持ち、74μm以上の粗粒子の存在割合と負の相関を持つのは、一般的に微細泥の方が有機物濃度が高くLASが吸着しやすいためと考えられる。

LASと他の項目との関係を鉛直分布のパターンとして比較するため、各地点ごとに深さ別のデータを用いてLAS（全LAS濃度）と他の項目との相関係数を計算すると、地点によるばらつきがあったが、図1-10に示すとおり、LASとPON（有機窒素含量）、PP（リン）、Cu（銅）、Znなどの項目とは鉛直分布のパターンが似ていることがわかる。

湖沼・流域特性と底質中LAS濃度の関係という点では、同族体・異性体による差がみられ、長鎖同族体

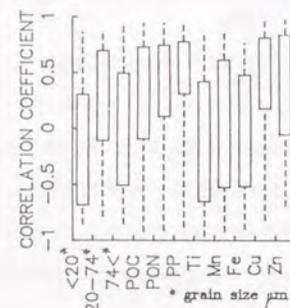


図1-10 鉛直分布パターンからみた底質中のLASと他の水質項目との相関係数の頻度分布

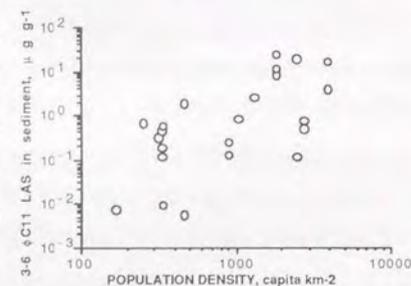


図1-11 湖沼底質中のLAS濃度と流域の人口密度との関係

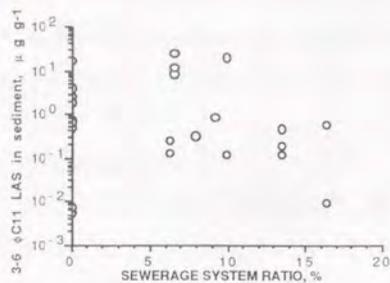


図1-12 湖沼底質中のLAS濃度と流域の下水道普及率との関係

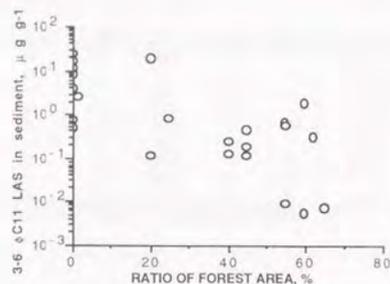


図1-13 湖沼底質中のLAS濃度と流域の山林面積率との関係

( $C_{13}$ ~ $C_{14}$ )よりも分解が遅い短鎖同族体( $C_{11}$ ~ $C_{12}$ )の方が、また外部位置異性体(2 $\phi$ 体)よりも内部位置異性体(3 $\phi$ ~7 $\phi$ 体)の方が流域特性との関係は強かった。図1-11,12,13に底質中のLAS( $\Sigma$ (3 $\phi$ ~6 $\phi$ ) $C_{11}$ -LAS)濃度と流域人口密度、流域の下水道普及率、流域における山林の面積率との関係を示す。流域の都市化の程度が底質中のLAS濃度に強く関係していることがわかる。流域の開発が進行し、人口密度が高いほど生活系の排水負荷も高くなり、下水道の普及が遅れると水域におけるLAS汚染の度合が高くなるというシナリオが反映されている。ここでは、同じ湖沼で複数の地点がある場合は同じ湖沼・流域特性をもつ別個の底質データとしたが、流入河川の河口から湖心にかけて流下方向の底質の変動と湖沼・流域の特性の関係についてのさらに詳しい評価は第2章で行う。

## 1.8 結論

日本全国の浅く、汚濁の進行した28湖沼を対象として、底質中のLASの鉛直分布を各同族体・異性体別に分析したところ、15湖沼の底質からLASが検出された。LASによる汚染が底質中かなりの深さにまで達している湖沼もみられた。得られた知見を以下にまとめる。

1) LASの同族体・異性体組成については、底質中の長鎖同族体( $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{14}$ )、外部位置異性体(2 $\phi$ 体)の存在比が水中よりも高いという結果を得た。最も長鎖側である $C_{14}$ 同族体は従来の底質調査では $C_{12}$ 体や $C_{13}$ 体と比較すると検出されることは少なかったが、今回の調査では多くの湖沼底質中に $C_{14}$ 同族体が残留していることがわかった。長鎖同族体ほど毒性が強いことから、LASによる湖沼の汚染状況がかなり問題とすべきレベルに達していると考えられる。

2) 水中の溶存LAS濃度と表層底質LAS濃度の間には明確な正の相関があった。表層底質には、湖水中の同族体組成によらず、長鎖同族体が選択的に吸着していたが、異性体組成については水中の異性体組成と関係があることがわかった。

3) 他の項目と比較して底質中のLAS濃度は流下方向に激減し、しかもその残存率にはばらつきがあったが、同族体組成は水中の濃度・組成の変動によらず、吸着特性で決まっていることが予想された。

4) 底質中のLAS濃度はZn(亜鉛)やCu(銅)といった人為起源の汚濁指標と正の相関を持ち、さらに人口密度などのいくつかの流域特性とも正の相関があることがわかった。

## 参考文献

- Hon-nami H. and Hanya T.(1980) Difference in the Composition of Linear Alkylbenzene Sulfonate Homologues in River Sediment and River Water, 陸水学雑誌, 41, 1-4.
- 宇都宮暁子, 伊藤伸一, 筒田節子, 内藤昭治, 下里武治(1980) 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS)に関する研究(第1報) 相模川河口底質中のLASについて, 衛生化学, 26, 159-166.
- 岡本拓, 白根義治(1981) 広島県内の主要河川および港湾における直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS)汚染, 広島県環境センター研究報告, No.3, 60-65.
- 田中靖志, 中西弘, 津田泰三, 松下邦子(1983) 含リン洗剤の使用禁止に伴う河川中のLAS量の推移, 陸水学雑誌, 44, 298-303.
- 吉村孝一, 林克己, 川瀬次朗, 辻和郎(1984) 河川水中における陰イオン界面活性剤の存在, 陸水学雑誌, 45, 51-60.
- Ambe Y.(1973) Determination of Alkylbenzenesulfonate(ABS) in Bottom Sediment, *Environ. Sci. and Technol.*, 7, 542-545.
- 内山征洋, 山口道子(1980) 小さな湖におけるメチレンブルー活性物質の分布, 水質汚濁研究, 3, 175-180.
- 福島武彦, 天野耕二, 村岡浩爾(1989) 全国富栄養化湖沼の底質特性について, 土木学会衛生工学研究論文集, 25, 69-79.
- Swisher R. D.(1963) Biodegradation of ABS in Relation to Chemical Structure, *J. Water Poll. Contr. Fed.*, 35, 877-892.
- 古武家善成(1985) 兵庫県内河川におけるLASの濃度とその同族体・異性体の存在割合, 陸水学雑誌, 46, 279-286.
- 大場健吉, 杉山豊樹, 三浦千明, 森崎やよい(1977) 生分解過程におけるLASの魚毒性, 日本水産学会誌, 43, 1001-1008.
- Amano K. and Fukushima T.(1989) On the Longitudinal and Vertical Changes in Lake Estuarine Sediments, *Water Science and Technology*, 20, 143-153.
- Maurer E. W., Cordon T. C. and Sturton A. J.(1971) Microaerophilic Biodegradation of Tallow-Based Anionic Detergents in River Water, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 48, 163-165.
- Uchiyama M.(1981) The Behaviour of Methylene Blue Active Substances (MBAS) in Bottom Muds under Laboratory Conditions, 陸水学雑誌, 42, 176-179.
- Inaba K. and Amano K.(1989) HPLC Determination of Linear Alkylbenzenesulfonate (LAS) in Aquatic Environment. Seasonal Changes in LAS Concentration in Polluted Lake Water and Sediment. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 34, 203-213.

APPENDIX LASの分析方法

LASは高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いた方法<sup>1)</sup>で、同族体 (C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>13</sub>, C<sub>14</sub>) 異性体 (2φ, 3φ, 4φ, 5-7φ) 別に測定した。

水中の溶存LASについては試水に0.2mol l<sup>-1</sup>となるように塩化カリウム (KCl) を加えた後メチルイソブチルケトン (MIBK) に抽出し、MIBK相に同量の純水と5倍量のn-ヘキサンを加えて水相に逆抽出した試料をHPLC (装置:島津LC4A; 検出器:島津SPD2A,UV222nm; カラム:Shimpack CLC-ODS 6mm×150mm; 溶離液:CH<sub>3</sub>CN/(0.02M-NaClO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O), C<sub>11</sub>体~C<sub>14</sub>体測定の場合は50/50~80/20グラジェント溶出, C<sub>12</sub>~C<sub>14</sub>体のみ測定の場合は65/35固定; 流速:C<sub>11</sub>体~C<sub>14</sub>体測定の場合は1ml min<sup>-1</sup>, C<sub>12</sub>~C<sub>14</sub>体のみ測定の場合は2ml min<sup>-1</sup>) に注入した。ピークの同定と定量は同様の前処理を施した標準LAS溶液の保持時間と面積比により行った。この前処理による溶存LASの平均回収率は96.9±4.4% (12ケース) であった。

底質あるいは水中懸濁物中の吸着LASについては、凍結乾燥した底質あるいは懸濁物の付着したる紙からメタノールで超音波抽出 (30分) した。メタノール相に体積で2倍量の純水を加え、KClを0.2mol l<sup>-1</sup>となるように添加した後MIBKに抽出し、以下同様にn-ヘキサンを加えて水相に逆抽出した試料をHPLCに注入した。現場の底質サンプルを用いて、吸着LASについての添加回収実験を行った結果、平均回収率は100.5±2.8% (12ケース) であった。

第2章 LAS濃度データの代表性と汚染の評価

2.1 緒論

水および底質中のLAS濃度については、第1章で述べた調査以外にも多くの機関により全国各地で測定されている。しかし、時間的・空間的な変動について詳細に考察した知見は少なく、現場におけるLASのような不安定な物質の濃度データの代表性の問題はあまり検討されていない。本章では、第1章で挙げた全国湖沼の中でも特にLASによる汚染の激しい手賀沼において1年間の定期調査を行った上で、次のような課題にしたがって湖沼におけるLAS汚染の状況の評価・予測する手法について検討する。

- 1) 水中および底質中のLAS濃度の時間的な変動について考察する。特に、水中LAS濃度と底質中LAS濃度の関係に着目し、底質データの時間的な代表性を利用して年間平均的な汚染状況を評価する。
- 2) LAS濃度の空間的な変動については、河口から湖心にかけての流下方向の変化に着目する。変化の傾向を定式化することによって、湖内の底質データからさかのぼって河口における水中LAS濃度を予測し、流域人口から原単位法で予測した流入濃度と比較する。

2.2 調査方法と調査水域

第1章で挙げた全国の28湖沼80地点の内、底質中にLASが検出され、流域人口などのデータが整備されて

表2-1 解析の対象とした全国13湖沼の主な諸元とLAS濃度

DATE	LAKE(symbol)	AREA OF LAKE km <sup>2</sup>	POPULATION DENSITY cp/km <sup>2</sup>	STATION	TRAVELING TIME day	LAS IN dissolved mg l <sup>-1</sup>	WATER particulate μg g <sup>-1</sup>	LAS IN SEDIMENT μg g <sup>-1</sup>
86.9.24	IMBANUMA(IB)	11.55	1035	e	1.2	0.001<	0.1<	2.0
87.4-88.3	TEGANUMA(TG)	6.50	2453	e	2.6	0.281*	909.2*	226.4**
				c	15.3	0.011	60.2*	0.7*
86.10.7	SUWAKO(SW)	13.30	334	c	17.0	0.001<	0.1<	0.2
				e	2.5	0.001<	0.1<	3.1
86.10.8	ABURAGAFUCHI(AR)	0.64	1289	e	0.9	0.021	89.6	27.0
				c	4.5	0.009	151.2	5.9
86.10.8	SANAFUKO(SR)	1.21	2717	e	6.6	0.001<	0.1<	4.9
				c	11.0	0.001<	0.1<	2.3
86.11.6	KAHOKUGATA(KH)	6.05	339	e1	1.7	0.015	178.1	6.2
				e2	5.2	0.003	75.1	0.2
86.11.6	KIRAGATA(KB)	1.14	467	e	0.8	0.034	431.0	17.7
86.11.7	SHIRAYAMAGATA(SB)	1.85	315	e	0.4	0.006	99.5	5.1
87.4.13	KOJIMAKO(KJ)	10.88	900	e1	6.6	0.004	84.4	1.6
				e2	6.6	0.001<	0.1<	0.3
87.4.14	TOGOKE(TO)	4.08	168	e	2.2	0.002	118.5	0.0
87.10.5	HARUTORIKO(HR)	0.38	3880	e1	7.3	0.001<	0.1<	31.6
				e2	7.3	0.001<	0.1<	84.2
87.10.29	IZUNUMA(IZ)	2.89	250	e	1.8	0.027	55.6	2.9
88.3.24	TOYANOGATA(TY)	1.62	1834	e1	0.3	0.146	901.5	95.5
				e2	0.3	0.197	1415.3	176.0
				e3	0.3	0.217	1304.8	371.6

c: center e: estuary \* average in 1 year

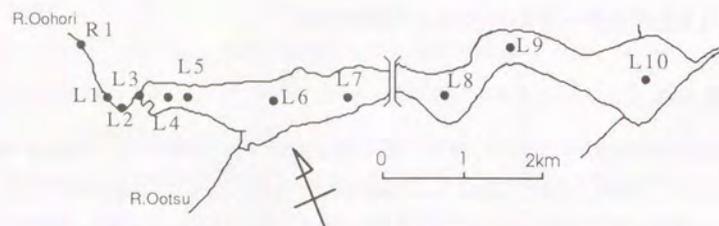


図2-1 手賀沼における調査地点

いる13湖沼22地点を解析の対象とした。表2-1に対象湖沼の調査時期、主要な諸元とLAS濃度（底質中の濃度は底質深さ0~8cmの平均値）の調査結果を示す。各地点までの流下時間は最寄りの流入河川の河口からの流下時間を表わしており、この値は流域からの年間総流出量、湖容積から計算した湖沼全体の滞留時間を地点ごとに河口からの距離により補正したものである。手賀沼のLAS濃度は1年間12回(月1回)の平均値である。

手賀沼では、流入河川（大堀川）の河口から湖心にかけて流下方向に10地点をとった。調査地点の位置を図2-1に示す。1987年4月から1988年3月までの1年間に月1回、R1, L5, L6, L8, L10の5地点において水中のLAS濃度を、L5, L10の2地点で底質中のLAS濃度を測定した。1987年9月には降雨時を含む1週間、地点R1における流量と水中LAS濃度（ $C_{12}$ 体）、地点L5における水および底質中のLAS濃度（ $C_{12}$ 体）の連続観測を行い、1988年2月と8月には湖内の全地点（L1~L10）において水中および底質中のLAS濃度を測定した。

水は表層水をGF/Cろ紙（平均保持粒径 $1.2\mu\text{m}$ ）で吸引ろ過して懸濁物を分離し、LAS濃度を溶存態と吸着態に分けて測定した。底質は長さ10~30cmのコアサンプルを厚さ2cmごとにスライスして凍結乾燥した後各層の吸着LAS濃度を測定した。LASはHPLCにより同族体( $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{14}$ )・異性体(2 $\phi, 3\phi, 4\phi, 5\phi, 7\phi$ )別に測定したが、本章では $C_{11}$ ~ $C_{14}$ 体の合計濃度をLAS濃度データとして以後の解析に用いた。なお、降雨時の調査データについては、分析方法の関係で $C_{12}$ 体のみとなっている。

## 2.3 水および底質中のLAS濃度の変動特性

### 2.3.1 季節変動

流入地点から湖心にかけての5地点（R1, L5, L6, L8, L10）における溶存LAS濃度の季節変動を図2-2に示す。全LAS（溶存・懸濁）に占める溶存態の割合は、いずれの地点においても年間を通して9割前後であり、水

中のLASは平水時にはほとんど溶存態として存在していた。

毎月の調査は原則として月末の晴天時正午前に行い、6月を除いて各月とも調査前の3日間に降雨はなかった。6月だけは、調査当日の早朝に31mmの降雨があり、湖内(L5)の濃度の方が河川(R1)よりも高くなるという他の時期とは異なる結果が得られた。これは、降雨流出の影響で地点R1における流量が平水時の2倍以上となり濃度が希釈されたことに加えて、通常上流側の河川水中に存在する高濃度のLASが湖内まで急激に押し出されたことによるものと考えられる。

6月の調査結果を除くと、平水時のLAS濃度は春から夏にかけて低く、秋から冬にかけて高くなる傾向があった。これは他の河川等で報告されている水中LAS濃度の季節変動の傾向<sup>1)2)</sup>と一致しており、夏には長鎖同族体（ $C_{13}$ ・ $C_{14}$ 体）や外部位置異性体（2 $\phi$ 体）の割合が減少していることから、おもに生分解活性の差によるものと考えられる。

地点L5における水中の懸濁態LAS濃度（懸濁物あたりの吸着量）と表層底質(0-2cm)中LAS濃度の季節変動を図2-3に示す。懸濁物・底質粒子の重量あたりの吸着量で比較しているため濃度は水中の方が高くなっている。底質中の季節変動は水中と同様のパターンを示すが、変動幅は水中よりも小さいことがわかる。

### 2.3.2 降雨時の変動

河川(地点R1)における、降雨期間の流量と水中の溶存LAS濃度（ $C_{12}$ 体）の変動を図2-4に示す。降雨は9月25日と26日の両日にいずれも早朝から午前中に40mm程度のものであった。25日だけは日中1~2時間ごとに観測したが、それ以外の日は午前中1回だけの観測結果である。

降雨とともに流量は急激に増大するがLAS濃度は希釈されて下がり、時間あたりの負荷量が瞬間的に平水時の3倍程度まで上がるものの、1日あたりの負荷量としては平水時の20~30%増しになる程度である。懸

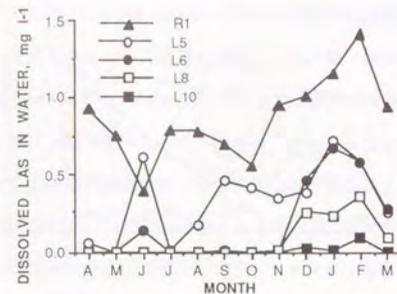


図2-2 手賀沼における水中LAS濃度の季節変動

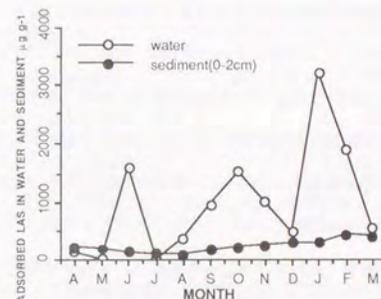


図2-3 水中の懸濁態LAS濃度と表層底質中LAS濃度の季節変動

濁態のLAS濃度についても全く同様の傾向がみられ、降雨時に流出する大量の懸濁物に希釈されて水中のLASの懸濁態濃度は減少した。LASのような水溶性の化学物質の場合、降雨時の流出量は年間総流出量に対して大きな割合を占めず、疎水性の物質の場合には降雨時の流出が大きな割合を占めることは高田ら<sup>3)</sup>も指摘している。それによると、疎水性の物質であるLAB（直鎖アルキルベンゼン、LASの原料であり合成過程で未反応のまま微量ながら洗剤中に混入している）は平水時に土壌や河床に吸着しやすいため、LASと同じ起源と流出過程を経ながらも、平水時に対する降雨時流出の割合がLASと比較して極めて大きいことが観測されている。第1章では、湖沼におけるLASの蓄積状況について検討したが、より疎水性の強い物質と比較するとLASの河床への蓄積は相対的に小さく降雨時の流出量の影響は少ないと考えることができる。

このような降雨期間に湖内(地点L5)における水中の懸濁物濃度(SS)、溶存態LAS濃度(WTR-D)、懸濁態LAS濃度(WTR-P)および底質(0-2cm)中LAS濃度が年間平均値と比較してどの程度変動したかを図2-5に示す。

LAS濃度は $C_{12}$ 体のみである。いずれの項目も年間平均値を100とした場合の数値である。降雨流出の影響により河川(R1)よりもやや遅れて水中のLAS濃度は溶存態、懸濁態ともに減少したが、底質中のLAS濃度は安定していた。

### 2.3.3 流下方向の変化

手賀沼の冬期(1988年2月)と夏期(1988年8月)における流下方向(L1-L10の10地点)の水中LAS濃度(溶存態)の変化と、地点L5と地点L10における1年間の平均濃度を河口からの流下時間を横軸として図2-6に示す。流

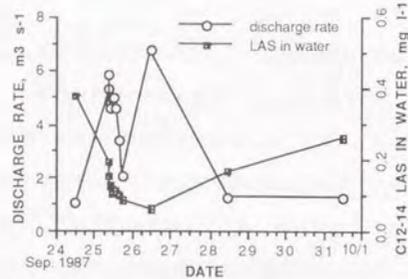


図2-4 大堀川における流量と水中LAS濃度の降雨時における変動

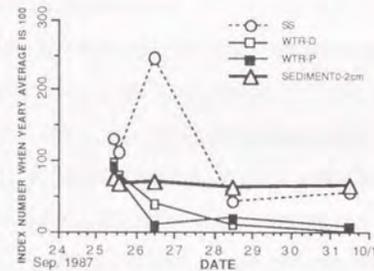


図2-5 手賀沼における懸濁物濃度と水および底質中のLAS濃度の降雨時における変動

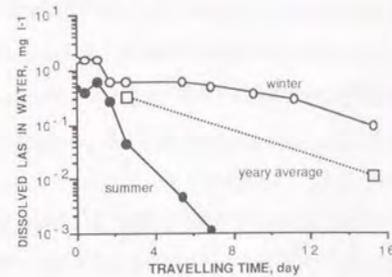


図2-6 手賀沼における水中の溶存態LAS濃度の流下方向の変化

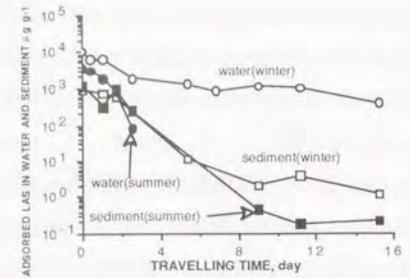


図2-7 手賀沼における水中の懸濁態LAS濃度と底質(0-8cm)中LAS濃度の流下方向の変化

下時間は流域からの年間総流出量と各区間ごとの湖容積から推定した。夏は流下時間7日前後の地点より下流では水中LAS濃度は検出限界以下となった。このような、水中LAS濃度の流下方向の減少はおもに生分解によるものであり、夏冬の生分解活性の差が濃度変化の大きさに影響していると考えられる。しかし、年間を通して湖内の底質からLASが検出されていることから、水中濃度の減少がすべて生分解によるものではなく、底質への移行にも由来していることが予想される。底質への移行過程を含めた、LAS濃度の流下方向の変化の詳細については第3章以下で扱う。

図2-7に示すように、水中の懸濁物吸着態LAS濃度(懸濁物あたりの吸着量)の流下方向の変化は溶存態濃度と同様である。同じ濃度軸で表わした、底質(0-8cm)中LAS濃度の流下方向の変化パターンは水質変化パターンの季節変動の間にあり、水中濃度の年間平均的なパターンを表わしていることが予想される。

実際は、河口から湖心にかけての湖水の流れには混合拡散の影響や気象条件の違いなどがあるが、流下方向の変化を一次近似的に把握する目的で、次のような仮定のもとにこの変化を定式化してみる。

(仮定1) 流下方向の流れを定常的なプラグフローとする。

(仮定2) 濃度変化は流下時間を変数とする一次反応で表される。

$$\frac{dC}{dT} = -d_1 C \quad (2-1)$$

$$\frac{dS}{dT} = -d_2 S \quad (2-2)$$

C: 水中濃度,  $d_1$ : 水中濃度の減少速度定数  
S: 底質中濃度,  $d_2$ : 底質中濃度の減少速度定数  
T: 河口からの流下時間

底質中の濃度変化をそのまま一次反応にあてはめることは現象論的には問題が多いが、ここでは水中の濃

度変化を代表する指標として底質データの解釈を行う。最小自乗法により計算した減少速度定数は、 $d_1$ (水中)が0.19(冬)~1.45(夏) $d^{-1}$ 、 $d_2$ (底質中)が0.49(冬)~0.67(夏) $d^{-1}$ となった。流下方向の変化の大きさについても、底質データを用いることによって、調査時期とは関係なく平均的な濃度変化が把握できると考える。

## 2.4 水中LAS濃度と底質中LAS濃度の関係

手賀沼における詳細な調査結果から、底質中のLAS濃度は流下方向には水中濃度と同様の変化を示すが、時間的には水中濃度の季節変動や降雨時の一時的な変動を積分した「その地点における年間平均的な汚染状況」を表わしていることが予想された。そこで、底質データの代表性を水中濃度との関係からさらに詳しく検討する。

手賀沼(地点L5)における1年間の調査結果を用いて、水中の溶解態LAS濃度と底質中LAS濃度(0~2cmの測定値と0~8cmの4層の平均値)の関係を図2-8に示す。水

中のLAS濃度には検出限界(0.001 $mg\ l^{-1}$ )以下から1 $mg\ l^{-1}$ 程度まで3~4オーダーの幅の季節変動があるが、底質中の濃度は数倍程度しか変動していない。底質深さ0~8cmの平均濃度は水中濃度の変動の影響を若干受ける表層(0~2cm)濃度よりも安定しており、底質深さ0~8cm層の平均値を用いることによって、調査時期とは無関係に「ある一定の期間で平均した」LAS汚染の状況が把握できると考える。厳密には、底質深さ0~8cm層の持つ情報は堆積速度や底質鉛直方向の混合状況に依存しており、水域や地点により「水中の濃度変化を積分した時間」の長さは異なるはずである。しかし、手賀沼の底質中LAS濃度の年間平均値は底質深さ0~2cm値と0~8cm(4層平均)値では1%程度の差であり、0~8cm値の持つ情報はほぼ1年間の平均的な汚染状況と一致している。

手賀沼の年間平均値(2地点)に全国湖沼の測定結果

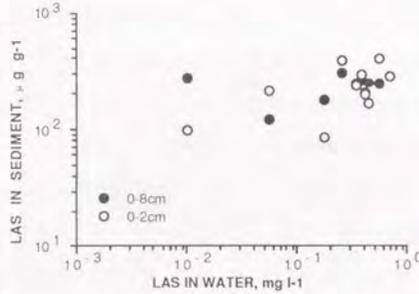


図2-8 水中の溶解態LAS濃度と底質(0-8cm)中LAS濃度の関係

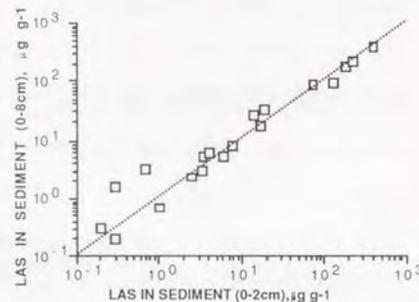


図2-9 底質中LAS濃度の0-2cm値と0-8cm平均値の関係

(13湖沼17地点)も加えて、底質中LAS濃度の0~2cm値と0~8cm値の関係を図2-9に示す。全国湖沼においても0~2cm値と0~8cm値はほぼ一致している。表2-1に示す通り、いずれの湖沼も調査を行ったのが春期あるいは秋期であり、調査したときの0~2cm値は1年間の季節変動の中でも年間平均に近い値になっていることが予想される。堆積速度や底質鉛直方向の混合状況は湖沼あるいは地点により異なっているはずであるが、0~2cm値と0~8cm値に大きな差はないことから、他の湖沼でも手賀沼と同様に0~8cm値が年間平均に近い汚染状況を表わしているものと考えられる。すなわち、本研究で対象としたような浅い湖沼においては、エクマンバーチ採泥器によるグラブサンプルでも平均的な汚染状況の把握には有効であると思われる。

底質中のLAS濃度は空間的な代表性に問題が多く、水平分布や鉛直分布については第4章で統計解析や数値モデルを用いて詳細に検討する。砂などの大きな粒子の混入による底質の水平・鉛直方向の不均質さも考慮する必要があるが、これについては粒度分布や有機炭素含量などの指標を用いて確認することができる。本章で対象とした全国の13の湖沼は水深が浅く(6m以下)、汚濁が進行しているという点では共通しており、底質組成の点でも有機炭素含量などに大きなばらつきはなかった。したがって、底質データの空間的な分布については流下方向の減少のみを考えて、水域内の任意の地点における「年間平均的な汚染状況」を評価・予測する手法について検討する。

水中LAS濃度と底質(0~8cm)中LAS濃度の関係を、手賀沼上流地点の年間データ(地点L5, 1年間12回)、手賀沼湖心の年間データ(地点L10, 1年間12回)、冬期の手賀沼10地点のデータ(L1~L10, 1988年2月)、および他の全国湖沼データ(11地点)の4グループに分けて図2-10に示す。底質データは季節的に安定しているため、手賀沼の上流地点(L5, ●)と湖心(L10, ○)の年間の変動は図中の点線で描いたような水平の直線上にあり、

流下方向の各途中地点における年間の変動も冬期のデータ(△)から左にのびる水平直線上にあることが予想される。これは、冬期のデータが各地点における水中濃度の年間最大値(一般に水中LAS濃度は冬期が最も高い)の集合と仮定できるためである。調査時期から考えて全国湖沼の水中LAS濃度は年間平均に近い値であると仮定されるが、高濃度側から低濃度側への分布については、同じ湖沼の場合(△)は主に流下時間の違いに起因しているのに対して、全国湖沼の場合(□)は地点ごとの流下時間に加えて湖沼ごとの流入濃度の違

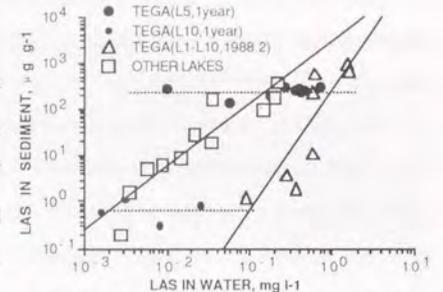


図2-10 水中の溶解態LAS濃度と底質(0-8cm)中LAS濃度の関係

いも関係していると考える。

## 2.5 河口における水中LAS濃度の評価と予測

全国湖沼の調査結果（手賀沼は年間平均値）を用いて、底質(0-8cm)LAS濃度と河口からの流下時間の関係を図2-11に示す。上流地点と湖心の両方でLASが検出された湖沼は手賀沼(TG)、佐鳴湖(SR)、油ヶ淵(AR)、諏訪湖(SW)の4湖沼だけであるが、これらの湖沼では流下方向の濃度の減少と流下時間の関係が確認された。4湖沼とも変化の傾き（流下方向の変化を一次反応にあてはめたときの減少速度定数）に大きな差はみられない。他の湖沼についても、このよう

な傾きで流下時間を逆にさかのぼることによって、河口における年間平均的なLAS濃度（流下時間がゼロのときの濃度）が推定できると考えられる。しかし、図2-11に表れているように、河口までさかのぼったときの濃度が湖沼により異なることが予想される。この値は流域から水域内に流入するLAS濃度、すなわち「汚染源の強度」として説明できると考える。

そこで、流域人口、原単位、流速率などから予測した「流域の終点(河口)における水中LAS濃度(予測値A)」と、底質中のLAS濃度の値に流下方向の減少や水/底質関係に関する知見を加えて河口までさかのぼって予測した「湖内流下時間の起点(河口)における水中LAS濃度(予測値B)」を比較する事によって、流域特性から水域内の任意の地点における底質中のLAS濃度を予測する手法の検証を行う。予測手法を単純化するために以下のような仮定および条件のもとで検討する。

1) LASの排出原単位は一定で、発生源は流域内に一様に分布し、LASは河川を通して一様に湖沼へと流入する。

2) 発生源から河口に到るまでの濃度の減少率（流域における流速率）は流域の土地利用形態や下水道普及率などにより異なると考えられるが、今回対象とした13の湖沼流域はいずれも下水道の普及が遅れており（普及率は平均で10%前後）、流速率は流下時間を変数とする一次反応で近似する。流域内の平均的な流下時間は流域の面積と形状により推定すべきであるが、流域面積の平方根が平均的な流下時間に近い指標

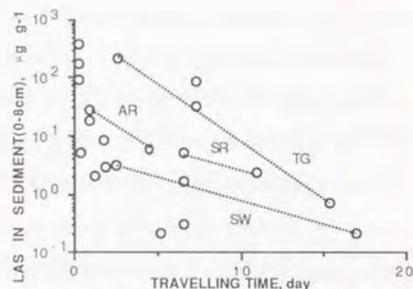


図2-11 全国湖沼における底質(0-8cm)中LAS濃度と河口からの流下時間の関係

になりうると考えて各流域における流速率を定式化する。

3) 河口から湖心までの流れは定常で湖内のLAS濃度は河口からの流下時間を変数とする一次反応で流下方向に減少する。減少速度定数は図2-11にも示したように湖沼による差は大きくないと考えて、2.3.3節で計算した手賀沼における平均値を用いる。

4) 季節変動は考慮せず、年間平均値を対象とする。湖沼ごとの地域差による年間平均的な分解速度の差は他の要因と較べて小さいと考慮して無視する。表2-1に示す通り、全国湖沼の調査は手賀沼以外はいずれも春期または秋期に行ったものであり、調査時の各地点の水温も9.7~15.8℃の範囲で大きな差はなかった。予測値Aは、仮定1)、2)および4)より、次式を用いて計算される。

$$C_A = \frac{UP}{Q} \exp(-D_r \sqrt{A}) \quad (2-3)$$

$C_A$ : 河口における予測値A,  $\text{mg l}^{-1}$   
 $U$ : LAS排出原単位,  $\text{g capita}^{-1} \text{d}^{-1}$   
 $P$ : 流域人口,  $\text{capita}$   
 $Q$ : 流域からの総流出流量(年平均),  $\text{m}^3 \text{d}^{-1}$   
 $D_r$ : 流域内の濃度減少速度定数,  $\text{km}^{-1}$   
 $A$ : 流域面積,  $\text{km}^2$

LASの排出原単位はMBASに関するこれまでの報告<sup>2)9)</sup>から、 $1 \text{ g capita}^{-1} \text{d}^{-1}$ と仮定した。また流域内の減少速度定数は手賀沼の流入地点(R1)における年間平均濃度から推定した。

予測値Bは、仮定3)および4)より、次式を用いて計算される。

$$C_B = \frac{\left(\frac{S}{y}\right)^{\frac{1}{z}}}{D} \exp(d_r T) \quad (2-4)$$

$C_B$ : 河口における予測値B,  $\text{mg l}^{-1}$   
 $S$ : 底質(0-8cm)LAS濃度,  $\mu\text{g g}^{-1}$   
 $D$ : 海水による希釈率,  
 $d_r$ : 湖内の流下方向の濃度減少速度定数,  $\text{d}^{-1}$   
 $T$ : 河口からの流下時間,  $\text{d}$   
 $y, z$ : 水/底質関係式における係数

全国湖沼の中には塩分濃度の比較的高い汽水湖もあるため、海水による希釈の効果を湖水中のナトリウムイオン濃度から推定した。水/底質の濃度関係式は図2-10に示した全国湖沼(□印)の調査結果から非線形関係を仮定して、最小自乗法により係数( $y=2741.7, z=1.3541, n=11, r^2=0.86$ )を計算した。

予測値Aと予測値Bの関係を図2-12に示す。同じ湖沼で予測値Bの値が2通りある場合は、複数の地点の濃

度から別々に予測した値が異なったためである。流域からの予測値Aと湖沼底質からの予測値Bは適合直線(1:1)からほぼ1オーダーの範囲(図中の破線によって囲まれた部分)に入っている。予測値どうしの関係が適合直線と少し傾きが異なるようにみえるのは、仮定1)~4)で切り捨てた情報が重要な環境条件となっているためと考えられる。湖心からさかのぼる場合(予測値B)には流下時間の値が特に重要な問題である。全体として1オーダーの範囲で予測値が一致したことから、流域の発生源から河川を経て湖沼に到るまでのLASの流れについては、このような一次近似的な予測式で評価できると考える。

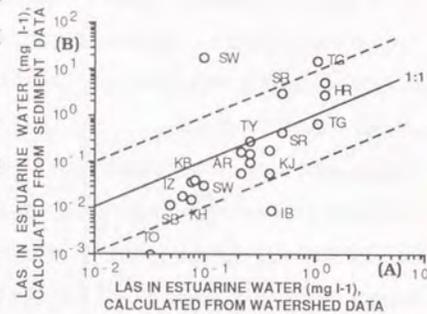


図2-12 河口における流域からの予測値(A)と湖沼底質からの予測値(B)の関係

## 2.6 結論

流域からの生活雑排水負荷の大きい手賀沼で1年間の定期調査を行った結果、水中および底質中のLAS濃度データの変動特性について次のようなことがわかった。

1) 平水時の水中LAS濃度は春から夏にかけて低く、秋から冬にかけて高くなる傾向があり、年間で検出限界(0.001mg<sup>l</sup>-1)以下から1mg<sup>l</sup>-1程度まで3~4オーダーの変動を示したが、底質中の濃度は数倍程度しか変動しなかった。

2) 降雨時に河川から流出するLAS濃度は溶存態・懸濁態ともに希釈されて低くなったが、湖内の底質中LAS濃度は降雨時流出の影響を受けなかった。

3) 水および底質中のLAS濃度は河口から湖心にかけて流下方向に明確な減少傾向を示したが、底質濃度の変化の大きさは水中濃度と比較して年間で安定していた。

このような、水および底質中のLAS濃度の変動特性から底質深さ0~8cmの平均値を用いることによって、LASによる「ある地点における」汚染状況を調査時期とは無関係に評価できることがわかった。水域内の流下方向の濃度変化についても、底質データを用いることによって、年間平均的な変化が河口からの流下時間の関数として評価できることがわかった。

底質中のLAS濃度は流域からの流入負荷量と湖内での流下方向の変化の大きさでおおまかに説明できるこ

とが予想された。そこで、全国湖沼の底質調査の結果から流入河川の河口における年間平均的な水中のLAS濃度までさかのぼって予測し、この予測結果と流域特性から原単位法を用いて予測した結果とを比較する事によってこの考え方の妥当性を検証した。LASに限らず、底質の汚染は本来数年以上の時間スケールで「蓄積」としてとらえる必要があるが、湖沼底質へのネットの蓄積を評価するには沈降量や堆積速度に関する膨大な情報が必要である。詳細な実測データに基づいた、底質へのLASの蓄積量の試算については、第5章で手賀沼の河口域を対象としたケーススタディを行う。本章では、ある時点における現場の濃度からLASによる汚染状況を整理し、環境中の濃度の一次近似的な予測を簡易に行なう方法を提示できたものと考えられる。

## 参考文献

- 1) 田中靖志, 中西弘, 津田泰三, 松下邦子(1983) 含リン洗剤の使用禁止に伴う河川中のLAS量の推移, 陸水学雑誌, 44, 298-303.
- 2) 高田秀重, 石渡良志(1988) 多摩川(調布堰)河川水中の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩(LAS)の挙動, 水質汚濁研究, 11, 569-576
- 3) 高田秀重, 齋藤裕政, 石渡良志(1987) 多摩川(調布堰)における合成洗剤由来の汚染物質の挙動, 日本地球化学会1987年会講演要旨集, 126-127.
- 4) Amano K. and Fukushima T. (1989) On the Longitudinal and Vertical Changes in Lake Estuarine Sediments, *Water Science and Technology*, 20, 143-153.
- 5) 山根敏子, 岡田光正, 須藤隆一(1981) 生活排水に占める洗たく用洗剤に由来する汚濁負荷, 下水道協会誌, 18(11), 11-19
- 6) 浦野紘平, 古賀雅隆, 齊藤昌明, 林幸子, 小池順一, 山田健二郎(1983) 家庭からの洗剤等の汚濁負荷, 水質汚濁研究, 6, 311-318.

### 第3章 LASの懸濁物・底質粒子への吸着特性

#### 3.1 緒論

排水口から水路、河川、河口域を経て湖沼あるいは海域に到るまでに、水中のLASは好気的な条件下で生分解を受けて消失していくと同時に、懸濁物質への吸着を通して底質に移行・蓄積する。第1章でも指摘したように、LASが水中では極く微量あるいは未検出であった湖沼でも、底質中には高濃度のLASが検出された場合もみられ、水中の懸濁物質や底質への吸着は水環境中のLASの運命を考える上で重要な要素と考えられる。LASの吸着については、限られた条件による実験的な検討<sup>1)9)</sup>がなされているが、様々な条件を持つ現場の水域における吸着特性の変化とその要因についての定量的な解析はほとんどなされていない。LASは疎水基と親水基を合わせ持つ界面活性物質であり、土壌や底質への吸着に関しては農薬などの疎水性化合物と共通した性質を持つと予想される。このような疎水性化合物の吸着に影響を及ぼす外的要因についての定量的な知見<sup>10)13)</sup>もあるが、河川・湖沼等実際の水環境中にはまだ応用されていない。そこで、本章では現場の河川・湖沼水中の溶存態と懸濁物吸着態の間のLASの分配を推定することを目的として、実験データと現地データに基づいて、LASの吸着特性の変化とその要因について考察を行う。

#### 3.2 化学物質の吸着に関する既往の研究

LASの吸着については、吸着媒として粘土鉱物、下水汚泥、河川底質、河川水中懸濁物などをを用いた吸着実験<sup>1)9)</sup>が行われている。しかし、溶質中の吸着媒濃度が $10^3 \sim 10^4 \text{ mg l}^{-1}$ 、LASの初期濃度が $10^1 \sim 10^3 \text{ mg l}^{-1}$ の条件で行われたものが多く、実際の河川・湖沼水中の条件を再現したものにはなっていない。

これまでの知見では、LASの吸着はFreundlichの等温吸着式

$$Q = k C^{1/n} \quad (3-1)$$

Q: 吸着濃度 ( $\text{mg g}^{-1}$ )  
C: 溶存濃度 ( $\text{mg l}^{-1}$ )  
k, n: 定数

に従うとされている。多くの実験から求めたnの値が1.0~2.0と安定しているのに対して、kの値は2オーダー程度のばらつきを示している<sup>9)8)</sup>。

吸着に影響する要因としては、LASの同族体・異性体による吸着量の違いを報告したものが多く、長鎖同族体ほど、また外部位置異性体ほど吸着しやすいとされている<sup>11)7)9)</sup>。高田<sup>14)</sup>らは多摩川の水中懸濁物に吸着しているLAS濃度の測定から現地データについても同様の結果を報告している。Hand<sup>15)</sup>は同族体・異性

体による吸着量の違いをアルキル基の疎水性の強さで説明し、各同族体・異性体毎にオクタノール/水分分配係数との関係を指摘している。

その他の要因については、吉村ら<sup>3)</sup>が5~30℃の範囲で温度による吸着の差はなかったことに加えて、溶液中のpHが6以下の酸性領域で吸着量が増加する傾向があったことも報告しているが、山本ら<sup>2)</sup>は逆にアルカリ性領域でABSの吸着量が増大する結果を得ている。

一方、有機物一般の吸着については線型吸着等温式にあてはめて、吸着相と溶存相の間の分配を論じたものが多い。Freundlichの等温吸着式で、定数n=1の場合、吸着濃度と溶存濃度の関係は線型となり、

$$Q = K_p C \quad (3-2)$$

という平衡吸着式が成り立つ。Karickhoff<sup>16)</sup>は、分配係数 $K_p$ が吸着媒粒子の有機炭素含量 $f_{oc}$ と比例関係にあるとし、これで補正した分配係数

$$K_{oc} = K_p / f_{oc} \quad (3-3)$$

を定義している。ここでは、 $K_{oc}$ は吸着媒の特性によらず吸着質の疎水性のみで決定できるものとして、吸着質である化合物のオクタノール/水分分配係数 $K_{ow}$ の関数になるとされている。

$$K_{oc} = F(K_{ow}) \quad (3-4)$$

また、O'Connor<sup>11)</sup>は分配係数 $K_p$ が吸着媒の有機炭素含量だけでなく溶液中の吸着媒濃度にも影響されることを指摘している。この理由としては、Gschwend<sup>15)</sup>が懸濁物濃度の増加に伴って、ろ過や遠心分離などでは分離できない微粒子の濃度も増加し、これらの粒子に吸着した成分が溶存態として測定され、みかけの分配係数が減少するためとしている。これらの知見を受けて、Voice<sup>12)</sup>は $K_p$ に対するオクタノール/水分分配係数、吸着媒濃度、吸着媒の有機炭素含量の3変数による非線形回帰式を統計的に求めている。

$$K_p = F(K_{ow}, m, f_{oc}) \quad (3-5)$$

m: 吸着媒濃度 ( $\text{mg l}^{-1}$ )

その他として、Crittenden<sup>16)</sup>は活性炭による水中有機成分の吸着除去の際に複数の成分の競合効果のために、単一成分の場合に較べて吸着量が低下することを報告している。

Freundlich式はあくまで経験式であり、kの値をそのまま用いて一般的な議論をすることは適当ではないが、本章では、室内実験および現地調査で得られたデータの範囲で(3-1)式にあてはめたときのkの値(すなわち、溶存LAS濃度 $1 \text{ mg l}^{-1}$ における平衡吸着LAS濃度)の変動について検討する。kの変動を説明する要因としては、吸着質であるLASの同族体・異性体毎に異なる疎水性、吸着媒である懸濁物質の有機炭素含量と懸濁物の濃度、さらにLASの同族体・異性体相互の競合吸着の効果について考察する。

### 3.3 実験方法

C<sub>12</sub>体、C<sub>13</sub>体、C<sub>14</sub>体の標準LAS（いずれも異性体混合物）を用いて、吸着媒の種類、吸着媒濃度、混合LASの同族体組成、温度、水中の電解質濃度などの因子を変化させた吸着実験を行った。各実験（run 1～run16）の条件を表3-1に示す。

表3-1 吸着実験の条件

run	factor	value	unit
run1	fractional organic carbon content of adsorbent	0.08	run1
run2	fractional organic carbon content of adsorbent	0.16	run2
run3	fractional organic carbon content of adsorbent	0.25	run3
run4	fractional organic carbon content of adsorbent	0.30	run4
run5	fractional organic carbon content of adsorbent	0.30	run5
run6	fractional organic carbon content of adsorbent	0.30	run6
run7	fractional organic carbon content of adsorbent	0.30	run7
run8	fractional organic carbon content of adsorbent	0.30	run8
run9	fractional organic carbon content of adsorbent	0.30	run9
run10	fractional organic carbon content of adsorbent	0.30	run10
run11	fractional organic carbon content of adsorbent	0.30	run11
run12	fractional organic carbon content of adsorbent	0.30	run12
run13	fractional organic carbon content of adsorbent	0.30	run13
run14	fractional organic carbon content of adsorbent	0.30	run14
run15	fractional organic carbon content of adsorbent	0.30	run15
run16	fractional organic carbon content of adsorbent	0.30	run16

1988年6月22日に手賀沼（第2章の図2-1における地点LS）と大津川で大量に採水し、遠心分離（3,000rpm, 40min.）に

より濃縮した試水を凍結乾燥して得られた水中懸濁物と、同日地点LSで採取し凍結乾燥して得られた表層（0-2cm）底質をLAS吸着実験の吸着媒として用いた。予備実験で懸濁物へのLASの吸着が30分から1時間で吸着平衡に達することが確認されたため、純水と3種類の吸着媒（河川水中懸濁物、湖沼水中懸濁物、湖沼底質）と標準LASの混合物を所定の濃度に調整した上で恒温室内のビーカーで2～3時間攪拌した後、GF/Cろ紙で吸引ろ過して懸濁物を分離し、溶存LAS濃度と吸着LAS濃度を測定した。分解による消失やビーカー等ガラス器具への吸着によるLASの実験中における損失については、吸着媒（懸濁物、底質）に元々吸着していたLAS濃度と初期濃度から、吸着実験後のLASの回収率を計算して確認した。16通りの実験条件ごとに4通りの初期LAS濃度（C<sub>12</sub>～C<sub>14</sub>体合計で0.3, 0.9, 3.0, 9.0 mg F<sup>-1</sup>）で吸着実験を行った結果、全64ケースで平均93.9(±50.1)%の回収率（C<sub>12</sub>～C<sub>14</sub>体合計）が得られた。

実験結果はすべてFreundlich式にあてはめて、一条件につき4点からなる等温吸着線と、最小自乗法により計算したkの値を用いて考察を行った。

### 3.4 LASの吸着特性に影響する要因

#### (a) LAS同族体・異性体 (run1)

吸着媒は湖沼底質（LSの表層底質）、吸着媒濃度は100mg F<sup>-1</sup>の条件でC<sub>12</sub>、C<sub>13</sub>、C<sub>14</sub>の各体LASの混合物（組成比1:1:1）を吸着質とした吸着実験結果を同族体（各々複数の異性体の合計）別の吸着関係（吸着LAS濃度と溶存LAS濃度の関係）として図3-1に示す。また、吸着媒粒子の種類と濃度を変化させた6通り（run1～6）の実験データから最小自乗法により計算されたkの値のC<sub>12</sub>とC<sub>13</sub>の各異性体別の分布を図3-2に示す。

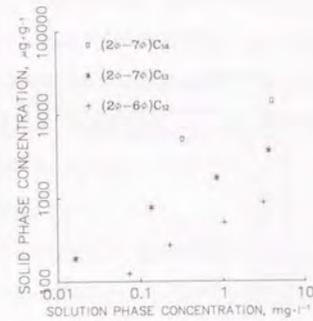


図3-1 LAS同族体別の湖沼底質への吸着関係

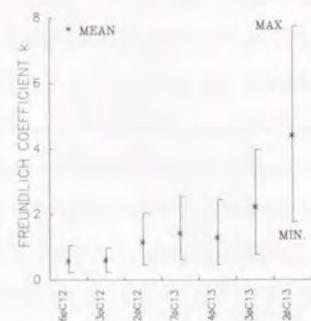


図3-2 LAS異性体別のFreundlich式中のkの値のばらつき

これらの結果からLASの湖沼底質への吸着に関しては、長鎖同族体ほど吸着しやすく、同じ同族体でもベンゼン環の置換位置がアルキル鎖の末端に近いほど吸着しやすいというこれまでの知見を裏付けている。しかし、図3-2に示す通り異性体間での吸着の違いについて2φ体と3φ体以上では明らかであったが、3φ体以上については大きな差が認められなかったため、以後本研究では異性体について各同族体ごとに2φ体と3φ体以上の合計という2種類に分けて考察する。

吸着実験の結果を各条件（run）ごとにFreundlich式（(3-1)式）にあてはめて、最小自乗法により求めたkとnの値を表3-2に示す。C<sub>14</sub>体については吸着実験において溶存濃度が検出限界以下となることが多くケース数が少なかったため、計算は行わなかった。C<sub>12</sub>体とC<sub>13</sub>体については、前述のようにそれぞれ2種類の異

表3-2 各要因別の吸着実験から推定されたFreundlich式中のkとnの値

experimental conditions	(3α-6α)C <sub>12</sub>		2αC <sub>12</sub>		(3α-7α)C <sub>13</sub>		2αC <sub>13</sub>	
	k	n	k	n	k	n	k	n
fractional organic carbon content of adsorbent								
0.08 run1	1.35	1.92	2.02	1.76	4.36	1.66	7.70	1.41
0.16 run2	1.38	2.36	1.92	2.16	4.25	2.13	5.56	2.59
0.25 run3	0.30	2.12	0.45	1.92	1.10	1.95	1.74	2.15
concentration of adsorbent								
10 run4	0.58	2.67	0.87	2.11	2.23	2.37	3.98	1.82
50 run5	0.71	2.14	1.11	1.91	2.76	1.98	4.98	1.69
100 run1	0.30	2.12	0.45	1.92	1.10	1.95	1.74	2.15
1000 run6	0.35	1.75	0.57	1.55	1.24	1.60	2.41	1.50
temperature °C								
0:1:0 run7	-	-	-	-	2.75	1.40	4.91	1.60
1:4:1 run8	0.17	1.71	0.28	1.45	0.95	1.50	1.57	1.38
LAS homologues								
1:1:1 run1	0.30	2.12	0.45	1.92	1.10	1.95	1.74	2.15
C <sub>12</sub> :C <sub>13</sub> :C <sub>14</sub>								
4:1:1 run9	0.34	1.53	0.53	1.38	0.78	1.30	1.47	1.22
1:0:0 run10	1.07	1.46	1.86	1.40	-	-	-	-
5 run11	0.29	1.34	0.62	1.07	0.88	1.00	-	-
10 run12	0.38	1.41	0.78	1.31	1.09	1.60	-	-
25 run13	0.34	0.92	0.80	1.02	1.14	0.92	-	-
0 run13	0.34	0.92	0.80	1.02	1.14	0.92	-	-
concentration of KCl mg l <sup>-1</sup>								
100 run14	0.40	1.50	0.60	1.27	0.87	1.83	-	-
200 run15	0.40	1.27	0.64	1.23	1.27	0.82	-	-
500 run16	0.44	1.11	0.68	1.25	1.42	0.86	-	-

性体に分けて、全部で4種類の異性体を対象とした。本章では、この4種の異性体、(3φ~6φ)C<sub>12</sub>、2φC<sub>12</sub>、(3φ~7φ)C<sub>13</sub>、2φC<sub>13</sub>を4種のLAS成分と記す。

(b) 吸着媒の種類 (run1,2,3)

吸着媒濃度は100mg l<sup>-1</sup>、吸着質は混合LAS (C<sub>12</sub>:C<sub>13</sub>:C<sub>14</sub>=1:1:1) の条件で、吸着媒は湖沼底質、湖沼水中懸濁物、河川水中懸濁物を用いた吸着実験の結果を、吸着媒ごとのC<sub>12</sub>体LASの吸着関係として図3-3に示す。LASは湖沼底質よりも河川および湖沼の水中懸濁物の方に吸着しやすい傾向があった。吸着媒粒子の有機炭素含量は重量比で河川水中懸濁物が0.25、湖沼水中懸濁物が0.16、湖沼底質が0.08であり、有機炭素含量の高い吸着媒ほどLASが吸着しやすいものと推定された。

(c) 吸着媒の濃度 (run1,4,5,6)

吸着媒は湖沼底質、吸着質は混合LAS (C<sub>12</sub>:C<sub>13</sub>:C<sub>14</sub>=1:1:1) の条件で、吸着媒の濃度を10,50,100,1000mg l<sup>-1</sup>と変化した実験結果を吸着媒濃度別のC<sub>12</sub>体LASの吸着関係として図3-4に示す。吸着媒濃度が50mg l<sup>-1</sup>以下の場合に比べて100mg l<sup>-1</sup>以上の場合では、LASの分配はより溶存相に偏っていることがわかる。

(d) LASの成分比 (run1,7,8,9,10)

吸着媒は湖沼底質、吸着媒濃度は100mg l<sup>-1</sup>、吸着質は混合LAS (混合条件は同族体の成分比による) の条件で、吸着質のLAS同族体(C<sub>12</sub>, C<sub>13</sub>, C<sub>14</sub>)の成分比 (混合比) を変化する実験を行った。初期濃度の成分比は表3-1に示す。成分比は溶存態・吸着態を合わせた全LAS濃度として計算した。(3φ~6φ)C<sub>12</sub>体LASを例として、全LAS(C<sub>12</sub>~C<sub>14</sub>)中に占める成分比 (fraction of isomer) の条件ごとの吸着関係 ((3φ~6φ)C<sub>12</sub>体LASの溶存濃度と吸着濃度の関係) を図3-5に示す。成分比により吸着特性が変化し、成分比が高いほど、すなわち、全LAS濃度の中で対象とするLAS成分の割合が

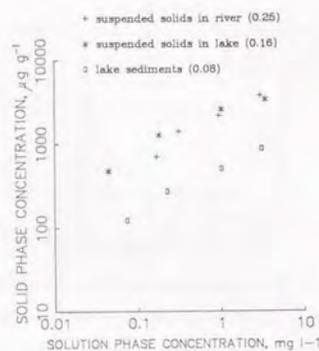


図3-3 異なる吸着媒に対するC<sub>12</sub>-LASの吸着関係 (括弧内の数値は各吸着媒の有機炭素含量を示す)

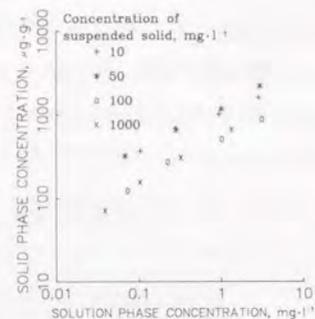


図3-4 湖沼底質に対するC<sub>12</sub>-LASの吸着関係 (吸着媒濃度を変化させた場合)

高いほど底質に吸着しやすい傾向が観測された。

(e) 水中の温度および電解質濃度 (run11~16)

表3-2に示す通り、温度および電解質濃度ともに現場の水域における変動範囲では、LASの吸着特性にはほとんど影響しなかった。

(f) 溶液中のpH

吸着実験における、溶液中のpHは5.5~6.5の範囲であった。吉村ら<sup>3)</sup>はpH6以下の酸性領域で懸濁粒子表面の負電荷が減少するためにLAS吸着量が増加するとしているが、これに対して山本ら<sup>2)</sup>は吸着媒として用いた

Kerogen (堆積高分子有機物) がアルカリ性領域で負電荷どうしの反発から膨潤を起こして表面積が大きくなり、ABSの吸着量が酸性領域よりも増大するという全く逆の傾向を指摘している。

LASは疎水基を持った電解質であり、その物理化学的な挙動は当然pHの影響を受けることが予想されるが、吸着に対するpHの影響には吸着媒の表面状態、溶存LASの初期濃度や、pH調整のため用いた緩衝液の存在など多くの要因が関係していると考えられる。上述のように、吉村ら<sup>3)</sup>の報告と山本ら<sup>2)</sup>の報告には整合性がなく、彼らの実験によるとpH5.5~6.5の範囲での吸着量の変動は10~20%程度であった。表3-2に示す通り今回取りあげた主要な要因 (吸着媒の有機炭素含量、吸着媒の濃度、対象LAS異性体成分比) による吸着量の変動の大きさはpHによる影響と比較して十分大きいと考えられるため、本章ではpH以外の重要な要因について検討する。

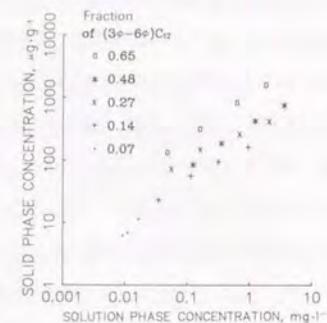


図3-5 湖沼底質に対する(3φ~6φ)C<sub>12</sub>LASの吸着関係 (全LASの中の成分比を変化させた場合)

### 3.5 Freundlich型平衡吸着式における吸着係数kの変動

#### 3.5.1 Freundlich式中のkとnについて

表3-2よりkの値は明らかにLAS分子のアルキル基の直鎖の長さが高いほど大きい。アルキル基の長さkの値との関係については同様の結果を示す報告も多い。水中懸濁物や底質へのLASの吸着が主にLAS分子の疎水基 (アルキル基) による吸着であり、「吸着のしやすさ」はLASの疎水性に依存するとされている。

多くの疎水性有機化合物 (hydrophobic compounds) の分配係数が対象物質のオクタノール/水分配係数の関数として計算されたように、LASの吸着係数kについても同族体・異性体ごとに基本となる値を仮定する

と、現場の河川・湖沼水中では吸着媒である懸濁物質や水の特異性（例えば、懸濁物の濃度や有機炭素組成、水温やpHなど）により $k$ の値が基本値から変動することが予想される。前述したように、温度、水中の電解質濃度、pHなどは現場の条件ではLASの吸着にほとんど影響がないと考えられるため、現場におけるLASの吸着に影響する因子として、懸濁物の有機炭素含量と懸濁物濃度、さらに溶存態と吸着態を合わせた全同族体・異性体LASに占める対象LAS成分（同様に溶存態・吸着態の合計）の成分比に着目し、*Freundlich*式における $k$ の値とこれらの関係について定式化を試みる。

一方、*Freundlich*式における $n$ の値について、Handら<sup>9)</sup>はC<sub>10</sub>とC<sub>14</sub>のLAS同族体を用いて溶存LASの初期濃度0.01、0.1、1mg・l<sup>-1</sup>の3点による平衡吸着関係が線型（ $n=1$ ）になるとしている。しかし、これまでのLASの吸着実験では $n$ の値は1よりも大きいという結果の方が多く、Matthijsら<sup>7)</sup>は初期濃度0.25、1、2.5、5、15mg l<sup>-1</sup>という条件の吸着実験で、いくつかの吸着媒（河川底質）について1よりも大きい $n$ の値を報告している。本章の吸着実験で得られた $n$ の値は、これまで報告されている多くの知見と同様にいずれの条件においても1より大きかったが（平均1.60～1.75）、実験条件や同族体異性体による明確な変動傾向はみられなかった。したがって本章では、LASの吸着特性の指標として*Freundlich*式における $k$ を吸着係数と定義して解析を進める。

### 3.5.2 懸濁物の有機炭素含量と $k$

いくつかの疎水性化合物について、水～懸濁物間の分配が懸濁粒子の有機炭素含量 $f_{oc}$ と関係することがKarickhoffら<sup>10)</sup>やO'Connorら<sup>11)</sup>により報告されており、

$$k = k_1 \cdot f_{oc} \quad (3-6)$$

$k_1$ : 吸着質ごとに異なる基本的な吸着係数

という関係式が提示されている。図3-6に示すとおり、LASについても $k$ が各成分ごとに懸濁物の有機炭素含量に比例して変化していることが確認された。ただし、今回の実験は懸濁物の種類（有機炭素含量）が3通り（ $f_{oc} = 0.25, 0.16, 0.08$ ）しかなく、若干のばらつきがあった。

Handらの実験<sup>9)</sup>ではLASの吸着と吸着媒の有機炭素含量の間には相関がみられなかったが、これは用いた吸着媒の有機炭素含量の変動範囲（0.009～0.035）が小さか

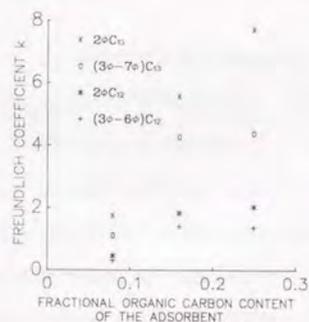


図3-6 各LAS成分ごとの吸着係数 $k$ と吸着媒の有機炭素含量との関係

ったためと考えられる。Matthijsら<sup>7)</sup>やUranoら<sup>6)</sup>の実験ではLASの吸着と吸着媒の有機炭素含量の間には相関が認められており、LASの懸濁物への吸着が主に疎水基による吸着であることから、他の疎水性化合物と同様にLASの吸着が吸着媒の有機炭素含量と関係があると考えることが妥当である。

実験結果を各成分ごとに(3-6)式にあてはめた場合、 $k_1$ の値（図3-6の各点を線型回帰したときの勾配）はLAS成分のアルキル基の直鎖の長さが長いほど大きくなった。

### 3.5.3 懸濁物濃度と $k$

O'Connorら<sup>11)</sup>は疎水性化合物の水～懸濁物間の分配が水中の懸濁物濃度にも影響されることを指摘し、その関係を懸濁物濃度が $10^1 \sim 10^4$ mg l<sup>-1</sup>の範囲では次式で表わしている。

$$k = k_2 / m^a \quad (3-7)$$

$k_2$ : 吸着質ごとに異なる基本的な吸着係数  
 $m$ : 懸濁物濃度 (mg l<sup>-1</sup>)  
 $a$ : 懸濁物濃度の効果の大きさを表わす係数

懸濁物濃度のみを変化させた今回の吸着実験の結果から、 $k$ と懸濁物濃度の関係を図3-7に示す。懸濁物濃度が高い領域（100mg l<sup>-1</sup>以上）の方が低い領域（50mg l<sup>-1</sup>以下）に比べて $k$ の値が小さいことが明らかである。

水中の懸濁物濃度と吸着係数の関係についての物理的な解釈としては、Gschwendら<sup>12)</sup>が指摘しているように溶存態と懸濁態に分ける操作が完全ではなく、懸濁物濃度の増加にしたがって懸濁態として分離できない微粒子（この粒子に吸着した物質は溶存態として測定される）

の量も増えるため、懸濁態濃度が過小評価され、結果的に $k$ の値のみかけ上の低下が観測されるものと考えられる。このような現象についての直感的なイメージを図3-8に示す。水中の全懸濁物に占める微粒子の存在比を $f_p$ とすると、懸濁物濃度は

$$m = (1 - f_p)m + f_p m \quad (3-8)$$

$f_p$ : 微粒子の存在比 ( $0 < f_p < 1$ )

と分けて考えることができる。そこで、真の吸着関係

$$Q = k_{true} C^{1/n} \quad (3-9)$$

に対して、みかけの吸着関係

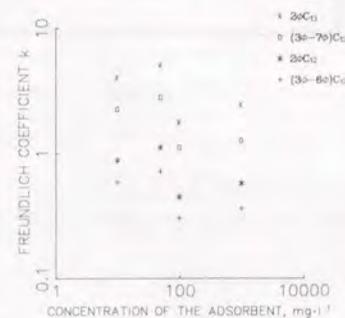


図3-7 各LAS成分ごとの吸着係数 $k$ と吸着媒の濃度との関係

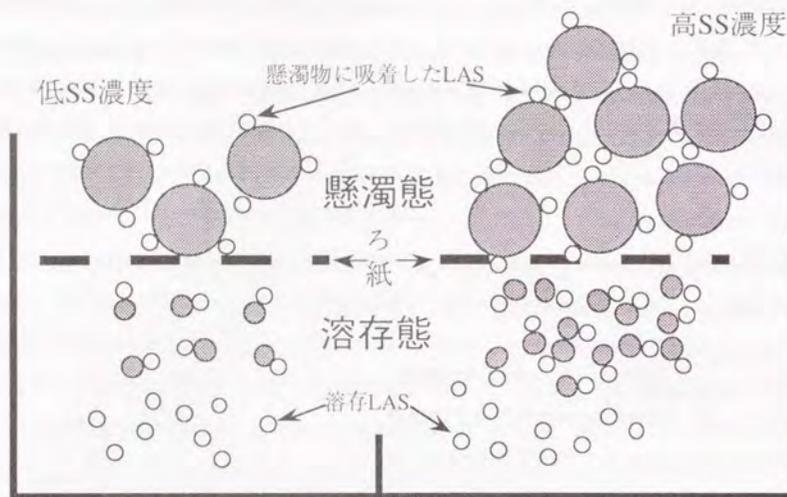


図3-8 水中の懸濁物濃度の増加によるみかけの吸着係数の低下についてのイメージ

$$Q = k_{\text{observed}} (C + Q f_p m)^{1/n} \quad (3-10)$$

が観測されることになるが、係数 $n=1$ を仮定することにより、みかけの吸着係数と真の吸着係数の関係は

$$k_{\text{observed}} = \frac{k_{\text{true}}}{1 + k_{\text{true}} f_p m} \quad (3-11)$$

となる。実際は係数 $n$ の値は1ではなく、吸着量や吸着係数が粒子の大きさにより異なるため、このような簡単な定式化はできないが、みかけの吸着係数が懸濁物濃度の増加によって真の吸着係数の値よりも小さくなるのがわかる。(3-11)式より微粒子の存在比 $f_p$ は

$$f_p = \frac{1}{m} \left( \frac{1}{k_{\text{observed}}} - \frac{1}{k_{\text{true}}} \right) \quad (3-12)$$

と表され、懸濁物濃度 $m=1000\text{mg l}^{-1}$ 、みかけの吸着係数を $m=1000\text{mg l}^{-1}$ のときの実験値、真の吸着係数を $m=10\text{mg l}^{-1}$ のときの実験値として $f_p$ の値を計算すると、いくつかの異性体についての実験結果から $f_p=0.18$ という平均値が得られた。O'Connorら<sup>11)</sup>は経験的に(3-7)式のような関係で実験データを解釈しているが、(3-12)式から計算された微粒子の存在比の値からも、このような考え方に大きな問題はないことが予想された。

本章では、現場で実際に観測される吸着特性を評価するという目的により、現場のサンプルを用いた吸着実験から得られたみかけ上の吸着係数がそのまま評価できるような解析方法のひとつとして、実験結果を(3-7)式にあてはめた。データ数が少なくばらついているが、実験結果を(3-7)式にあてはめると、 $k_2$ の値(図3-7の各点を非線型回帰したときのy軸の切片)は、対象成分のアルキル基の直鎖の長さが長いほど大きくなった。

### 3.5.4 対象LAS成分の成分比と $k$

水中有機成分の活性炭による吸着除去の際に吸着質が多成分の場合、競合吸着平衡の考え方が必要になっており、単成分系における特定成分の吸着量が多成分系では低下していることが観測されている。

本章では、溶存LASの初期濃度の組成比のみを変化させて $k$ の値の変化を調べたが、吸着媒として用いた現場の底質・懸濁物粒子には、もともと多種多様の化合物が吸着していたものと考えられ、多成分系の吸着についてLASのみの組成変動だけで一般的な議論はできないと思

われる。ここでは、手賀沼のように特にLASによる汚染の激しい水域における競合吸着の効果を評価するという目的で、LASの同族体・異性体のみによる組成比の効果について検討した。

図3-9に示すとおり、吸着媒である懸濁物の種類、濃度ともに一定の条件で、4種のLAS成分ごとの $k$ の値は全LAS( $C_{12}, C_{13}, C_{14}$ の合計)における各成分の成分比( $p$ : fraction)が大きいかほど大きくなる傾向があり、 $k$ と成分比との関係は、

$$k = k_3 \cdot p^\beta \quad (3-13)$$

$k_3$ : 吸着質ごとに異なる基本的な吸着係数  
 $p$ : 対象成分の存在比  
 $\beta$ : 成分比の効果の大きさを表す係数

という非線型の式で表わされることが実験結果から予想された。実験結果を(3-13)式にあてはめると、 $k_3$ の値(図3-9の各点を非線型回帰したときのy軸の切片)は前述の $k_1, k_2$ と同様にアルキル基の直鎖の長さが長いほど大きかった。すなわち、疎水性の強いLAS成分の方が基本的な吸着のしやすさが強いという一般的な知見が裏付けられている。

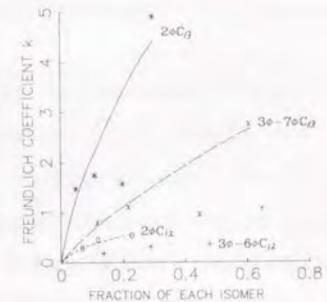


図3-9 各LAS成分ごとの吸着係数 $k$ と全LASの中の成分比率との関係

### 3.6 現場における吸着係数kの推定と検証

有機化合物の吸着に関するこれまでの知見と今回の実験結果から、LASの各成分ごとの懸濁物質への吸着をFreundlichの等温吸着式にあてはめたときのkの値を、LAS成分(同族体・異性体)ごとに持つ基本的な定数に、懸濁物の有機炭素含量、懸濁物濃度、対象LAS成分の全LASに対する成分比という三つの変数の関数を乗じた式で表わす。

$$k = k_0 \cdot F(f_{oc}, m, p) \quad (3-14)$$

関数Fの形式については、個々の因子との関係式を組み合わせると、

$$k = k_0 \cdot f_{oc} \cdot p^\beta / m^\alpha \quad (3-15)$$

$k_0$ : LASの成分ごとに異なる定数  
 $f_{oc}$ : 懸濁物の有機炭素含量(重量比)  
 $m$ : 懸濁物濃度(mg l<sup>-1</sup>)  
 $\alpha$ : 懸濁物濃度の効果の大きさを表わす係数  
 $p$ : 対象LAS成分の全LASに対する成分比  
 $\beta$ : 成分比の効果の大きさを表わす係数

という形となる。 $k_0$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ を求める手順は以下のようになる。

1) 吸着媒の種類のみを変化させた実験結果(図3-6)を(3-6)式にあてはめて、最小自乗法により第一の要因による基本的な吸着係数

$$k_1 = k_0 \cdot p^\beta / m^\alpha \quad (3-16)$$

を4種のLAS成分ごとに計算する。

2) 吸着媒濃度のみを変化させた実験結果(図3-7)を(3-7)式にあてはめて、最小自乗法により第二の要因による基本的な吸着係数

$$k_2 = k_0 \cdot f_{oc} \cdot p^\beta \quad (3-17)$$

と $\alpha$ を4種のLAS成分ごとに計算する。

3) LAS異性体の成分比(fraction)のみを変化させた実験結果(図3-9)を(3-13)式にあてはめて、最小自乗法により第三の要因による基本的な吸着係数

$$k_3 = k_0 \cdot f_{oc} / m^\alpha \quad (3-18)$$

と $\beta$ を4種のLAS成分ごとに計算する。

4) (3-16)~(3-18)式にそれぞれの実験における統一条件( $f_{oc}$ ,  $p$ ,  $m$ の値)と最小自乗法により計算された $\alpha$ 、 $\beta$ を代入して、各実験別の $k_0$ を4種のLAS成分ごとに求める。

3通りの各要因ごとに求められた $k_0$ の値とその平均値、また2)で求められた $\alpha$ 、および3)で求められた $\beta$

表3-3 吸着係数kの予測式中の全パラメータ値(吸着実験から各LAS成分ごとに最小自乗法により推定)

parameter	(3a-7a)C <sub>12</sub>	3a(7)	(3a-7a)C <sub>13</sub>	3a(7)
FACTOR** k <sub>0</sub>	28.1	49.3	129.3	171.2
(correlation coefficient)	(0.86)	(0.90)	(0.86)	(0.98)
FACTOR** α	24.0	27.9	118.9	117.0
(correlation coefficient)	(0.13)	(0.12)	(0.15)	(0.16)
(correlation coefficient)	(0.49)	(0.45)	(0.34)	(0.55)
FACTOR*** k <sub>0</sub>	12.5	26.5	98.0	138.8
α	0.57	0.51	0.29	0.40
(correlation coefficient)	(0.94)	(0.92)	(0.99)	(0.99)
AVERAGE k <sub>0</sub>	21.5	41.2	122.2	176.3

\*): organic carbon content of adsorbent  
 \*\*): concentration of adsorbent  
 \*\*\*): fraction of each LAS isomer

の値を4種のLAS成分ごとに表3-3に示す。各実験ごとの最小自乗法の結果得られた相関係数も付記してある。要因2(懸濁物濃度のみの効果)におけるあてはめるときの相関係数が小さいが、基本値である平均 $k_0$ の値はLAS成分のアルキル基の長さが長いほど大きくなり、吸着特性と疎水性の関係が確認された。

このようにして得られた平均 $k_0$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ の値による(3-15)式の検証を現地データを用いて行った。現地調査で得られた水中の溶存LAS濃度と懸濁物中のLAS吸着量の一対のデータを用いてFreundlich式におけるkを計算するためには、現場のnの値を決める必要がある。同じ現場の底質・懸濁物を用いた吸着実験による異性体別のnの平均値は1.60~1.75の範囲だったが、実験で最も検出件数の多かった(3φ~6φ)C<sub>12</sub>体LASで得られた平均値n=1.75の値を用いて現場のkを計算した。また、溶存・吸着態を合わせたC<sub>11</sub>~C<sub>14</sub>体LAS濃度の合計を全LASとし、現場のLAS成分比はこの全LASに対する対象成分の比として計算した。

kの実測値と推定値の関係を4種のLAS成分ごとに図3-10に示す。実測値と推定値の間の相関係数は0.63~0.87の範囲であり、(3-15)式で表される吸着モデルは現場のLASの吸着をよく再現していたが、C<sub>13</sub>体の推定値がやや高めの傾向を示した。この理由としては、現場の水中ではLAS以外の多くの吸着質との競合効果もあることが考えられる。現場における実測のk(n=1.75)と懸濁物の有機炭素含量、懸濁物濃度との関係は図3-11と図3-12に示すとおり、実験結果と同様の傾向を示した。しかし、LAS成分の間の競合吸着の効果については、現場の成分比の変動幅が他の

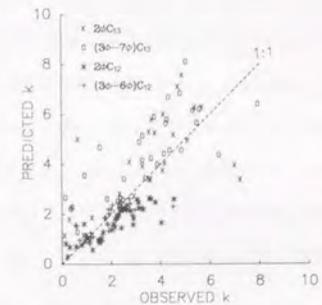


図3-10 各LAS成分ごとの吸着係数kの予測値と現場における実測値の関係

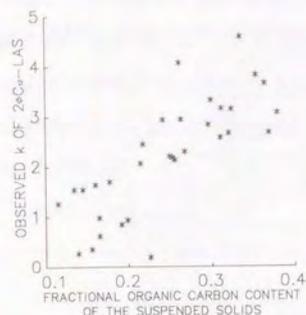


図3-11 現場の河川湖沼水中の2,6-C<sub>12</sub>-LASの吸着係数kと現場の懸濁物の有機炭素含量の関係

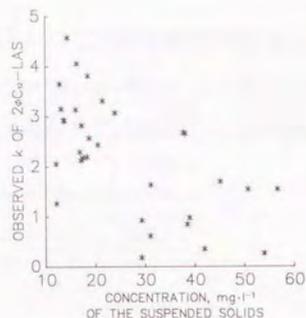


図3-12 現場の河川湖沼水中の2,6-C<sub>12</sub>-LASの吸着係数kと現場の懸濁物濃度との関係

要因と比較して小さかったため明確な関係は得られなかった。

### 3.7 結論

現場(手賀沼と大津川)で採取した懸濁物および底質を用いて行った吸着実験により、LASの吸着をFreundlichの等温吸着式にあてはめたときの吸着係数kの値が次のような環境要因により変動することが実証された。

- 1) 吸着媒(懸濁物)の有機炭素含量が高いほどkの値は大きくなる。
- 2) 吸着媒(懸濁物)濃度が高いほどkの値は小さくなる。
- 3) 対象LAS成分の成分比(fraction)が大きいかほどkの値は大きくなる。

実験結果から求められたkの推定式を現場のデータを用いて検証した結果、河川および湖沼水中のkの値が上記の3つの説明変数により同族体・異性体別に予測できることがわかった。一般に、環境汚染物質の懸濁物・底質粒子への吸着は可逆吸着である保証はなく、脱着過程を含んだ系では同一の吸着平衡を前提とした議論ができない場合もある。しかし、本章では、現場のサンプルをそのまま用いて現場の濃度範囲で吸脱着させた場合の吸着係数の変動をおさえており、現場におけるLASの吸着平衡を支配する主要な要因については整理できたものとする。

### 参考文献

- 1) 本波裕美, 山本修一, 半谷高久(1979)水環境中におけるABSの組成変化, *地球化学*, 13, 51-55.
- 2) 山本修一, 石渡良志, 本波裕美(1981)水環境における堆積高分子有機物(Kerogen)とABSとの相互作用, *水質汚濁研究*, 4, 65-72.
- 3) 吉村孝一, 中榮篤男(1982)活性汚泥による直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS)の生分解性に関する研究(1)-LASの吸着機構について-, *水質汚濁研究*, 5, 19-25.
- 4) 伏臨裕一, 田中克彦, 浦野紘平(1982)界面活性剤の粘土鉱物への吸着性, *水質汚濁研究*, 5, 151-159.
- 5) Urano K. and Saito M. (1984) Adsorption of Surfactants on Microbiologies., *Chemosphere*, 13, 285-292.
- 6) Urano K., Saito M. and Murata C. (1984) Adsorption of Surfactants on Sediments., *Chemosphere*, 13, 293-300.
- 7) Matthijs E. and De Henau H. (1985) Adsorption and Desorption of LAS., *Tenside Detergents*, 22, 299-304.
- 8) Hand V. C. and Williams G. K. (1987) Structure-Activity Relationships for Sorption of Linear Alkylbenzenesulfonates., *Environ. Sci. Technol.*, 21, 370-373.
- 9) 古武家善成(1988)河川環境における直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩(LAS)の生分解と吸着-兵庫県内明石川水系での事例, *陸水学雑誌*, 49, 27-36.
- 10) Karickhoff S. W., Brown D. S. and Scott T. A. (1979) Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments., *Water Research*, 13, 241-248.
- 11) O'Connor D. J. and Connolly J. P. (1980) The Effect of Concentration of Adsorbing Solids on the Partition coefficient., *Water Research*, 14, 1517-1523.
- 12) Voice T. C., Rice C. P. and Weber W. J., Jr. (1983) Effect of Solids Concentration on the Sorptive Partitioning of Hydrophobic Pollutants in Aquatic Systems., *Environ. Sci. Technol.*, 17, 513-518.
- 13) Weber W. J., Jr. (1972) *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, 640pp. Wiley-Interscience, New York.
- 14) 高田秀重, 石渡良志(1988)多摩川(調布堰)河川水中の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩(LAS)の挙動, *水質汚濁研究*, 11, 569-576.
- 15) Gschwend P. M. and Wu S. (1985) On the Constancy of Sediment-Water Partition Coefficient of Hydrophobic Organic Pollutants., *Environ. Sci. Technol.*, 19, 90-96.
- 16) Crittenden J. C., Luft P. and Hand D. W. (1985) Prediction of Multicomponent Adsorption Equilibria in Background Mixtures of Unknown Composition., *Water Research*, 19, 1537-1548.

## 第4章 底質間隙水中の鉛直拡散によるLASの再移動過程

### 4.1 緒論

第3章では、河川および湖沼水中の懸濁物へのLASの吸着特性に影響するいくつかの要因について考察し、溶存・吸着両態の間の簡単な分配モデルについて実測値を用いた検証を行った。このような、汚染物質の分配を河川、湖沼といった水域全体で考えてみると、表流水と底質という二つの相の間の分配あるいは交換が特に問題となってくる。水相と底質相の間の物質収支については、水中の懸濁物質の沈降による底質への移行も重要であるが、水/底質界面を原点とする底質深さ方向の鉛直座標でみた汚染物質の分布状況によっては、拡散や生物攪乱による底質中の物質の再移動の効果も無視できない。底質中の物質の再移動過程については、深海堆積物中の放射性核種や $\text{SiO}_2$ をトレーサーとしたモデル化<sup>1)</sup>が報告されているが、一般的な汚染物質の動態を短い時間スケール(例えば季節変動)で扱ったものではない。本章では、手賀沼底質中のLAS濃度の鉛直分布の詳細な調査結果を基に、特に底質表層付近のLAS濃度の季節変動を底質内の拡散による再移動と分解による減少を考慮した拡散方程式型のモデルで再現し、このモデルを用いて溶存態LASの拡散による水/底質界面を通じた移行量を推定する。底質内部の拡散係数の推定にあたっては、現場のコアサンプルを用いた拡散実験を行う。また、懸濁態の沈降過程も考慮した水域全体におけるLASの収支については、第5章で詳細に検討する。

### 4.2 底質中LAS濃度の鉛直分布と季節変動

手賀沼における底質中LAS濃度の調査は、第2章で述べた1987年4月～1988年3月の1年間の定期調査に加えて、1986年4月～1987年3月の1年間も1～2ヶ月に1度行っており、合計2年間の季節変動を観測した。地点L5(手賀沼上流部、位置については第2章の図2-1を参照)の底質中にLASは2年間の調査を通して常に20～30cmの深さまで検出された。その濃度範囲は乾重当りでN.D.～ $500 \mu\text{g g}^{-1}$ ( $\text{C}_{11}$ 体～ $\text{C}_{14}$ 体合計)であった。一方、湖心の地点L10の底質中でLASは10cm前後の深さで検出されることもあ

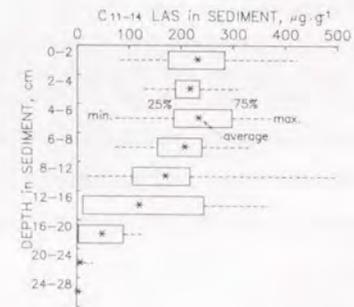


図4-1 手賀沼底質中の深さ別のLAS濃度の2年間の変動

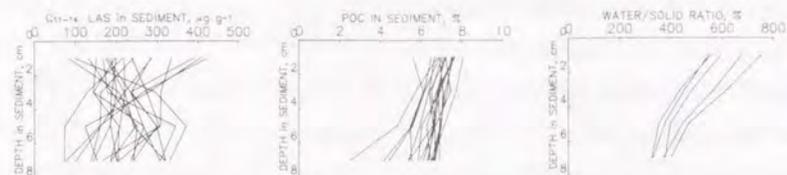


図4-2 底質表層付近(0-8cm)のLAS濃度の鉛直分布 図4-3 底質表層付近(0-8cm)の有機炭素含量の鉛直分布 図4-4 底質表層付近(0-8cm)の含水比の鉛直分布

ったが、0～8cmの部分の2年間の平均濃度は $1 \mu\text{g g}^{-1}$ 以下( $\text{C}_{11}$ 体～ $\text{C}_{14}$ 体合計で定量限界前後の値)であった。

図4-1に地点L5の底質中のLAS濃度の深さ別の2年間の平均値と変動を示す。各層ごとの平均値は表層から6～8cmの深さまでほとんど変化はなく、8～20cmで漸減し、20～30cmの層で検出されなくなる傾向があった。同族体・異性体組成については、深さ方向のLAS濃度の漸減に応じて長鎖同族体( $\text{C}_{13}$ ・ $\text{C}_{14}$ 体)の組成比と外部位置異性体(2 $\beta$ 体)の組成比も漸減し、第1章で述べた全国の湖沼底質におけるLAS濃度の鉛直分布の傾向と一致した。

2年間の調査結果から、地点L5の底質の浅い部分(深さ0～8cm)における鉛直分布の特徴をLAS(図4-2)、有機炭素含量(図4-3)、含水比(図4-4)の3項目で比較すると、LASの季節変動が大きいことがわかる。有機炭素含量が表層から漸減しているのは主に堆積後の分解によるもの、含水比の漸減は圧密によるものと考えられ、いずれもLASに較べると季節変動は小さい。

図4-5に地点L5における湖水中の溶存LAS濃度と底質中(0～2cm, 2～4cm)のLAS濃度の季節変動を示す。湖水中のLAS濃度が夏に低く、冬に高いのは生分解活性の差であると考えられるが、表層(0～2cm)底質中のLAS濃度の季節変動は直上水のこのような明確な季節変動に少し遅れを保ちながら同様の変動傾向を示している。また、2～4cm層のLAS濃度は表層よりもさらに遅れを保ちつつ、より減衰した振幅で変動しているように見える。

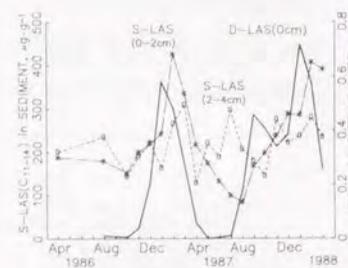


図4-5 手賀沼における水中および底質中のLAS濃度の2年間の季節変動

このような、底質中のLAS濃度の様々な変動を整理するために、鉛直分布、季節変動に加えてサンプリングのばらつきを考慮した分散分析を行い、底質中の有機炭素含量(POC)と有機窒素含量(PON)の分布特

性と比較した。まず、底質の深い部分を含む鉛直分布(0~8cmは2cmごと、8~28cmは4cmごとで9層)と季節変動(12ヶ月)の二元配置の分散分析の結果を表4-1に示す。用いたデータは、1987年4月より1988年3月までの12回の地点L5における調査結果である。分散比のF検定では鉛直、季節いずれの要因も危険率1%で有意であったが、変動全体に対する寄与率は鉛直分布の方が大きかった。これらの傾向は各同族体・異性体に共通してみられた。

次に、底質表層付近の鉛直分布(0~8cmで4層)と季節変動(2年間で19~20通り)の掛け合わせによる二元配置の分散分析の結果を表4-2に示す。深い部分を含まない表層付近で鉛直分布を見ると、LASの変動の寄与率は季節変動の方が大きくなり、鉛直分布は有意でなくなっている。一方、有機炭素含量と有機窒素含量は表層付近でも季節変動と共に鉛直分布が有意になっている。表層付近のLASは有機炭素含量などと異なり、堆積後も直上水の季節変動に応じて再移動することなどにより鉛直分布を変化させていることが予想される。

さらに、表層付近の鉛直分布(0~8cmで4層)とサンプリングのばらつき(12通り)の二元配置の分散分

表4-2 LAS濃度の底質表層付近(0-8cm, 4層)の鉛直分布と季節変動(2年間)による分散分析結果

factor	degree of freedom	variance ratio	contribution rate(%)	
C <sub>12</sub> -LAS	vertical <sup>1</sup>	3	1.70	5.5
	seasonal <sup>2</sup>	19	1.60	32.8
	residual	37		61.7
	total	79		100.0
C <sub>13</sub> -LAS	vertical <sup>1</sup>	3	0.69	2.0
	seasonal <sup>2</sup>	19	2.31*	42.7
	residual	37		55.3
	total	79		100.0
POC	vertical <sup>1</sup>	3	25.10*	30.6
	seasonal <sup>2</sup>	19	7.67**	49.9
	residual	37		19.5
	total	67		100.0
PON	vertical <sup>1</sup>	3	27.62**	35.7
	seasonal <sup>2</sup>	19	6.73**	43.1
	residual	37		20.1
	total	67		100.0

1: distribution in 0-8cm depth.  
2: variation from April'86 - March'88.  
\*: significant at P<0.05.  
\*\*: significant at P<0.01.

表4-1 底質中LAS濃度の鉛直分布(0-28cm, 9層)と季節変動(12ヶ月)による分散分析結果

factor	degree of freedom	variance ratio	contribution rate(%)	
C <sub>12</sub> -LAS	vertical <sup>1</sup>	8	25.20**	60.0
	seasonal <sup>2</sup>	11	4.20**	13.8
	residual	88		26.2
	total	107		100.0
C <sub>13</sub> -LAS	vertical <sup>1</sup>	8	23.21**	54.5
	seasonal <sup>2</sup>	11	3.49**	18.5
	residual	88		27.0
	total	107		100.0

1: distribution in 0-28cm depth.  
2: variation from April'87 - March'88.  
\*: significant at P<0.05.  
\*\*: significant at P<0.01.

表4-3 LAS濃度の底質表層付近(0-8cm, 4層)の鉛直分布とサンプリングのばらつき(12通り)による分散分析結果

factor	degree of freedom	variance ratio	contribution rate(%)	
C <sub>12</sub> -LAS	vertical <sup>1</sup>	3	3.16	12.1
	sampling <sup>2</sup>	11	3.26*	45.7
	residual	33		42.1
	total	47		100.0
C <sub>13</sub> -LAS	vertical <sup>1</sup>	3	0.70	2.2
	sampling <sup>2</sup>	11	3.06*	49.4
	residual	33		48.4
	total	47		100.0
POC	vertical <sup>1</sup>	3	10.08*	36.4
	sampling <sup>2</sup>	11	1.80	23.8
	residual	33		39.8
	total	47		100.0
PON	vertical <sup>1</sup>	3	13.32*	41.1
	sampling <sup>2</sup>	11	2.20	24.9
	residual	33		33.9
	total	47		100.0

1: distribution in 0-8cm depth.  
2: variation between 12 core samples at st.1.  
\*: significant at P<0.05.  
\*\*: significant at P<0.01.

析の結果を表4-3に示す。用いたデータは、1987年4月に地点L5で同時に採取した12本の底質コアサンプルの測定値である。12本のコアサンプルは半径10m以内で10分以内に採取されたものである。分散比のF検定ではLASはサンプリングのばらつきの要因の方が有意、有機炭素含量と有機窒素含量は鉛直分布の要因の方が有意(いずれも危険率5%)となった。LAS濃度のサンプリングのばらつきは分析上の精度以上のものであった。底質表層付近のLAS濃度の変動については、鉛直分布よりも季節変動やサンプリングのばらつきに注意して検討する必要があると考えられる。

### 4.3 拡散実験の方法

底質内部におけるLASの鉛直方向の拡散係数を推定するために、高濃度の標準LASを添加した直上水から底質間隙水への溶存態LASの移行過程を追跡する実験を行った。底質中のLASの初期濃度のばらつきを少なくするため、含有LAS量の極めて少ない10本の底質コアサンプル(底質深さ15cm前後、1988年2月に地点L10で採取)を用いた。初期LAS濃度は間隙水中の溶存態が0.001mg/l(C<sub>11</sub>-C<sub>14</sub>同族体合計)以下、吸着態が1μg/g(同)以下だった。実験方法は以下の通りである。

まず、アクリル製のパイプ(内径4cm、長さ30cm)に入っている水・底質柱状試料からコマゴメベットにより直上水を取り除き、底質上部の空間の深さが10cmになるように底質を押し上げる。さらに、上部の空間に濃度1,000mg/l(C<sub>12</sub>体のみ)の標準LAS溶液を、底質がまき上がらないように静かに流し込み、空気が入らないように上端にゴム栓をする。このゴム栓が上端から2cmだけパイプ内に入るため、直上水の深さはどのコアも8cmになる。同様の処理をした10本のコアを25℃の恒温室に静置し、1~2週間毎に1本ずつ取り出して、直上水中の溶存LAS濃度と、底質中の深さ2cmごと6cmまでの3つの層におけるLAS濃度を測定した。底質は各層とも遠心分離(3,000rpm, 20min.)により吸着態と間隙水中溶存態に分けて測定した。

### 4.4 底質中LASの溶存態と吸着態の関係

湖沼底質の表層付近は含水比が500%前後であり、体積比では9割以上が間隙水となっている。表流水中と同様に、底質中でもLASは間隙水中の溶存態と底質粒子に吸着した吸着態の間に吸着平衡が成立している。底質中のLASの移動はおもに間隙水中の分子拡散によるが、第

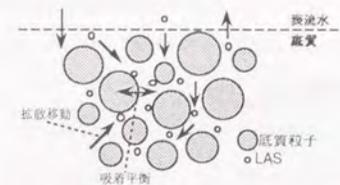


図4-6 吸着平衡を伴った底質間隙水中のLASの拡散

3章でも述べたように吸着平衡が即時に成り立つことが仮定できるため、常に溶存態と吸着態の濃度関係を考慮しながら考える必要がある。吸着を考慮した底質間隙水中のLASの拡散過程のイメージを図4-6に示す。

実際の底質中におけるLASの吸着の状態を図4-7に示す。これは、地点L5の現場底質中の吸着態LASと間隙水中溶存態LASの吸着関係と、拡散実験中の底質（地点L10のコアサンプル）内部における吸着態と間隙水中溶存態の吸着関係を $C_{12}$ 同族体について表している。吸着データをFreundlichの等温吸着式にあてはめて、最小自乗

法により傾き $n$ の値を計算すると、地点L5の底質では $n=2.17$ 、地点L10で採取した拡散実験中の底質では $n=1.02$ であった。第3章の吸着実験では $n$ の値は1.5~2.0の範囲になることが多く、現場（L5）の底質ではこれに近い結果が得られた。しかし、拡散実験結果のようにLASの濃度範囲を4オーダー程度とすると、図4-7に示す通りほぼ線型（ $n=1$ ）の吸着関係が認められる。Freundlich式は経験式で、 $n$ の値そのものに一般的な意味をもたせて考察することは困難であるが、吸着を考慮した拡散方程式の解析解を得るためには線型の吸着関係を仮定する必要がある。したがって、本章の解析では拡散実験の結果を解析解にあてはめて底質中のLASの内部拡散係数を求めるときには線型の吸着関係を仮定し、拡散モデルの数値解を用いて現場の底質中LAS濃度の数値計算シミュレーションを行う際に地点L5の現場で実際に観測された吸着関係（ $C_{11}$ — $C_{14}$ 体合計として $n=2.08$ ）を用いる。

Freundlich式の切片である $k$ の値は $C_{12}$ 体については現場底質で $k=248$ 、実験中の底質で $k=313$ という結果が得られたが、いずれも第3章で述べた湖水中の $k$ の値（ $C_{12}$ 体）と比較して1オーダー程度小さかった。第3章で述べたように、水中のLASの吸着特性は水中の懸濁物の濃度や有機炭素含量と関係があり、懸濁物濃度が大きいほど $k$ の値は小さくなる。底質中では粒子の存在比率が湖水中と比較して極めて高い（水に対する懸濁物濃度換算で $10^5 \text{mg l}^{-1}$ のオーダー）ため、 $k$ が小さくなったものと考えられる。粒子の存在比率が高いため、 $k$ の値が小さくても、底質中の全LAS量に占める吸着態の割合は99%以上となっており、湖水中の吸着態の割合と比較しても、底質中のLASのほとんどが吸着態で存在していることがわかる。同族体・異性体別に見ると、現場底質中の $k$ の値は長鎖同族体ほど、また外部位置異性体ほど大きくなっており、湖水中の吸

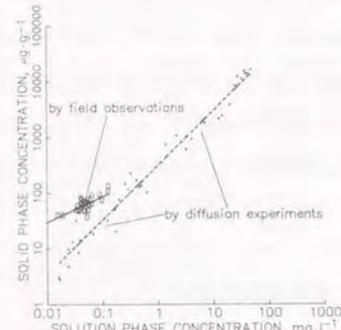


図4-7 底質中の間隙水中溶存LAS濃度と底質吸着LAS濃度の関係

着特性と一致した。

#### 4.5 LASの底質内拡散係数

直上水から底質への拡散によるLASの移行過程を追跡した実験(4.3節)では、直上水中の濃度の減少と共に底質中の濃度の増大が観測された。直上水と表層底質(0~2cm)部分の溶存LAS濃度は50日前後ではほぼ同じ濃度となった。実験中にコアサンプル内の全LAS量(直上水+底質)はわずかながら減少し、これを一次反応にあてはめると減少速度定数は $0.0035 \text{d}^{-1}$ (最小自乗法により算定、相関係数は0.59)となった。LASの初期濃度が $1000 \text{mg l}^{-1}$ と極めて高く直上水中での生分解がほとんど期待できないことから、この損失の理由としては底質中の生分解と実験器具への吸着などが考えられる。

この拡散実験の結果を、分解項を含む拡散方程式にあてはめて、底質中のLASの拡散係数を推定する。LASは $C_{12}$ 体のみを対象とし、以下のような仮定をおく。

- 1) 底質中のLASの吸着関係は線型である。
- 2) 底質の空隙率、粒子の密度、底質中のLASの拡散係数は深さ方向に一定とする。(実際は圧密により空隙率は深さ方向に減少するが、表層付近の浅い部分だけを対象とするため、このような効果は考慮しない。)
- 3) 底質中の生分解によるLASの損失は、実験中のコア全体のLASの減少を一次反応にあてはめたときの速度定数 ( $0.0035 \text{d}^{-1}$ ) に従う。
- 4) 直上水の上下方向の拡散混合速度は底質内の拡散速度よりも十分大きい。

まず、仮定1)より底質中の吸着LAS濃度 $q$ と溶存LAS濃度 $c$ の関係は、

$$q = Kc \quad (4-1)$$

$q$ : 吸着態LAS濃度 ( $\text{mg g}^{-1}$ ).  
 $c$ : 溶存態LAS濃度 ( $\text{mg cm}^{-3}$ ).  
 $K$ : 定数 ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ).

となり、底質中の総LAS濃度(吸着態と溶存態の合計)を間隙水中の濃度に換算すると、

$$c_T = \lambda c \quad (4-2)$$

$$\lambda = 1 + \frac{1-f}{f} \rho K \quad (4-3)$$

$c_T$ : 総LAS濃度 ( $\text{mg cm}^{-3}$ ).  
 $f$ : 空隙率(-).  
 $\rho$ : 底質粒子の比重 ( $\text{g cm}^{-3}$ ).

となる。

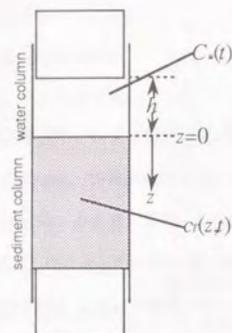


図4-8 底質コアサンプルにおけるLASの鉛直方向の拡散モデルの各変数のとり方

図4-8に示すように水/底質界面を原点 ( $z=0$ ) とし、底質深さ方向にのびる鉛直一次元座標 (単位: cm) をとる。底質中の総LAS濃度  $c_T(z,t)$  の変動を間隙水中の拡散と、一次反応による分解で表わすと、

$$\frac{dc_T}{dt} = D_i \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - rc_T \quad (4-4)$$

$D_i$ : 拡散係数 ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )  
 $r$ : 生分解速度定数 ( $\text{s}^{-1}$ )

である。 $D_i$ は寺島ら<sup>4)</sup>の定義した底質中の内部拡散係数である。(4-2)式を用いて  $c_T$  を消去すると、底質間隙水中溶存LAS濃度  $c(z,t)$  を変数として、

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_i}{\lambda} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - rc \quad (4-5)$$

が成り立ち、 $D_i/\lambda$ は底質粒子との吸着現象が複合した「みかけの」拡散係数を意味することになる。直上水中のLAS濃度については、仮定4)より、

$$\left. \frac{dC_u}{dt} = \frac{fD_i}{h} \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (4-6)$$

$C_u$ : 直上水中の溶存LAS濃度 ( $\text{mg cm}^{-3}$ )  
 $h$ : 直上水の深さ (cm)

が成り立つ。ここで、次のような変数変換<sup>10)</sup>を行う。

$$c = c' \exp(-rt) \quad (4-7)$$

これにより、(4-5)式の分解項が消去できる。

$$\frac{\partial c'}{\partial t} = \frac{D_i}{\lambda} \frac{\partial^2 c'}{\partial z^2} \quad (4-8)$$

実験条件より、初期および境界条件は以下のとおりである。

$$c'(0,0) = C_u(0) \quad (4-9)$$

$$c'(z,0) = 0 (z > 0) \quad (4-10)$$

$$c'(0,t) = C_u(t) \quad (4-11)$$

$$c'(z \rightarrow \infty, t) \rightarrow 0 \quad (4-12)$$

これらの条件による(4-6)、(4-8)の解は寺島ら<sup>4)</sup>が既に報告しており、最終的に  $c$  と  $C_u$  について解くと、間隙水について、

$$c(z,t) = C_u(0) \exp(H+T-rt) \operatorname{erfc} \left( \frac{H}{2\sqrt{T}} + \sqrt{T} \right) \quad (4-13)$$

直上水について、

$$C_u(t) = C_u(0) \exp(T) \operatorname{erfc}(\sqrt{T}) \quad (4-14)$$

ここに、

$$H = \frac{f\lambda}{h} z \quad (4-15)$$

$$T = \frac{f^2 \lambda D_i t}{h^2} \quad (4-16)$$

という解が求められる。

10本の実験コアサンプルから、1~2週間おきに1本ずつ取り出して測定した直上水中および底質間隙水中の溶存LAS濃度の測定値をそれぞれ(4-13)式、(4-14)式の  $c(z,t)$ 、 $C_u(0)$  に代入することによって、該当する底質深さ ( $z$  cm) と経過時間 ( $t$  day) ごとの内部拡散係数  $D_i$  が計算できる<sup>4)</sup>。 $C_u(0) = 1 \text{ mg cm}^{-3} = 1000 \text{ mg l}^{-1}$ 、 $h = 8 \text{ cm}$ 、 $f = 0.91$ 、 $\rho = 2.14 \text{ g cm}^{-3}$ 、 $K = 313 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  という実験条件から計算された  $D_i$  の値を表4-4に示す。なお、各層の底質深さは中央をとって  $z = 1.3, 5 \text{ cm}$  とした。

底質中のLASの拡散係数は、底質の深さや経過時間のとり方によりばらついているが、一般的な分子拡散係数

表4-4 実験結果から推定された底質間隙水中のLASの内部拡散係数

DIFFUSION COEFFICIENT, $D_i (\times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1})$						
CORE No.	t (days)	calculated from				
		$C_u(t)$	$c(1,t)$	$c(3,t)$	$c(5,t)$	average
1	7	0.4	16.0	51.0	110.0	44.3
2	14	1.3	9.5	45.0	61.0	29.2
3	21	3.2	8.1	23.0	48.0	20.6
4	28	4.0	5.4	23.0	37.0	17.4
5	35	5.8	7.6	26.0	35.0	18.6
6	42	36.0	5.3	14.0	24.0	19.8
7	56	14.0	-	43.0	21.0	26.0
8	77	30.0	11.0	10.0	13.0	16.0
average		11.8	9.0	29.4	43.6	23.9

のオーダー ( $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) とほぼ一致している。実験全体を通して求められた  $D_I$  の平均値は  $2.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  であり、NaClの分子拡散係数の理論値 (20°Cで  $1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) よりもやや大きめになっている。空隙率  $f$  の値が小さくなると底質内部の拡散係数は自由空間における分子拡散係数よりも小さくなる<sup>5)</sup>とされているが、現場の底質内では通常嫌気性分解によるガスの発生のために底質内部の拡散係数が分子拡散係数よりも大きくなることも報告されている<sup>6)</sup>。今回の実験で得られた  $D_I$  の平均値は、手賀沼の底質内部におけるLASの平均的な拡散係

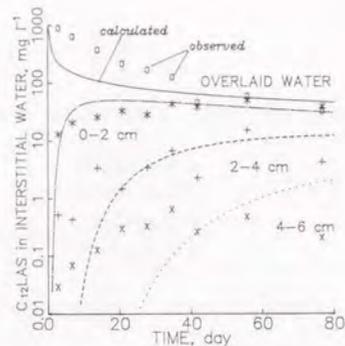


図4-9 拡散実験の結果と数値モデルによるシミュレーション結果

数を表すものとする。 (4-13)式および(4-14)式に  $D_I = 2.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  を代入して計算した各層のLAS濃度の計算結果 (単位は  $\text{mg l}^{-1}$  に変換) を実験結果と共に図4-9に示す。2-4cm層と4-6cm層では拡散実験の立ち上がり部分の計算結果が実測とかけ離れているが、直上水と0-2cm層では本章のモデルにより拡散過程がほぼ再現されている。深い層については、実験底質中の初期LAS濃度が厳密には0ではなかったことや、 $f$ 、 $\rho$ 、 $K$ などを深さ方向に一定とした仮定にも問題があったためと考えられる。

#### 4.6 底質の堆積過程を考慮した移流と拡散の関係

底質コアサンプルを用いたLASの拡散実験では懸濁粒子の沈降による底質の堆積過程がないため、底質中のLAS濃度の変動はLASの拡散による移動と分解による減少だけで説明できた。しかし、実際の湖沼では常に湖水中の懸濁物の沈降堆積による新たな底質層の生成が起きており、底質深さ方向の鉛直座標の原点 ( $z=0$ ) を水/底質界面にとる移動座標でみると、底質中のLAS濃度の変動は新たな底質層の生成による深さ方向のLASのみかけの移流と拡散 (混合)、底質内の生分解による濃度変化などの組み合わせで説明することになる<sup>7)</sup>。この場合、底質中の総LAS濃度の変動は、

$$\frac{\partial c_T}{\partial t} = V \frac{\partial c_T}{\partial z} + D_I \frac{\partial^2 c_T}{\partial z^2} - r c_T \quad (4-17)$$

$V$ : 堆積速度 ( $\text{cm s}^{-1}$ )

という式で与えられる。底質中の吸着関係を線型 ( $q = kc$ ) であると仮定し、みかけの拡散速度 ( $D_I / \lambda$ ) を用いると(4-2)式より、間隙水中の溶存濃度について、

$$\frac{\partial c}{\partial t} = V \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{D_I}{\lambda} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - r c \quad (4-18)$$

が成り立つ。右辺の第一項は底質の堆積作用による鉛直方向のみかけの移流を表わし、第二項 (拡散項) は物理的な拡散だけでなく生物的な混合現象も含めた鉛直方向の混合を表わしている。

Guinasso and Schink<sup>2)</sup>は、このようなモデルによる、深海底質中の放射性核種の鉛直一次元の変動の解析を行い、堆積速度に対する混合速度の比 ( $D_I / V \lambda$ ;  $D_I$ は混合速度、 $V$ は堆積速度、 $\lambda$ は底質深さのスケール) が重要であるとしている。堆積速度に比べて混合速度が十分大きければ、底質中の物質の鉛直分布は(4-17)式の第一項を除いた(4-4)式で説明できるが、逆に堆積速度が十分大きくて混合速度が無視できる場合は、(4-17)式から第二項を除いた式で説明することになる。手賀沼の上流部における正確な堆積速度は得られていないが、仮に霞ヶ浦で報告されている  $5 \sim 10 \text{ mm y}^{-1}$  という値<sup>7)</sup>と同様とすると、 $V$ は  $10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$  のオーダーとなる。堆積速度は空隙率が圧密により鉛直分布を持つため、底質深さのスケールのとりかたにより値の評価が異なるが、この値は底質深さ数cm～十数cmのスケールのみたものである。4.5節で求めた、手賀沼の底質内部におけるLASの平均的な拡散係数は  $D_I = 2.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  であるが、底質内のみかけの拡散速度  $D_I / \lambda$  はおおむね  $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  のオーダーと推定される。従って、底質表層から数cm～十数cmの深さスケールでは移流と拡散はどちらも無視できず、深さ数十cm以上では堆積作用による移流の効果の方が卓越することになる。

一方、実測結果を見ると、図4-2と図4-3に示したように現場の底質表層付近の有機炭素含量が常に深さ方向に漸減する傾向を示すのに対して、LAS濃度は表層付近では鉛直分布の季節変動が大きい。また、4.2節の分散分析の結果にも底質表層付近のLASの鉛直分布には季節変動が強く影響した効果が現われている。これらの知見から、底質表層付近のLAS濃度の変動は定常的な移流よりも鉛直方向の拡散 (混合) に強く支配されていると考えざるを得ない。すなわち、手賀沼における底質表層付近のLAS濃度の変動は拡散による再移動と分解による濃度変化を考慮したモデル ((4-4)あるいは(4-5)式) で説明できると考える。

#### 4.7 底質中のLASの分解

ここでは、底質中のLASの分解速度について検討する。(4-5)式において定常状態 ( $\partial c / \partial t = 0$ ) および各パラメータが深さ方向に一定 ( $D_I / \lambda = \text{const.}$ ,  $r = \text{const.}$ ) であると仮定し、 $c(z=0) = C_w$ ,  $c(z \rightarrow \infty) = 0$  の境界条件で  $c(z)$  について解くと

$$c(z) = C_w \exp\left(-\sqrt{\frac{r\lambda}{D_i}} z\right) \quad (4-19)$$

という解が得られる。 $C_w$ が直上水中の平均的なLAS濃度を表わすとすると、 $c(z)$ は底質のある深さにおける平均的なLAS濃度を表わすことになる。従って、直上水および任意の深さの底質中の溶存LAS濃度の年間平均値の比率（一種の平均残存率）をとることによって現場の底質中の年間平均的な $r$ （分解速度定数）の値を推定することができる。ただし、このような解析が適用できるのは混合あるいは拡散の効果が大きい底質表層付近に限られる。

月1回、2年間の定期調査で得られた地点L5における底質表層（0~2cm）の吸着LAS濃度を間隙水中溶存濃度に換算して平均し、直上水中の溶存LAS濃度の2年間の平均値に対する比率を求めて(4-19)式に代入すると、 $r = 0.00216 \text{ d}^{-1}$ が得られた。拡散係数は4.5節で得られた実験値（ $D_i = 2.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ）、吸着の効果を表す係数 $\lambda$ は地点L5の底質の空隙率（ $\theta$ ）、密度（ $\rho$ ）、吸着係数（ $K$ ）の実測結果を用い、 $z = 1 \text{ cm}$ とした。また、底質深さ2cm以上の層を対象として計算すると、 $r$ の値はさらに1~2オーダー小さくなった。

このようなモデル解析とは別に底質内部におけるLASの生分解速度を実測する目的で、現場の底質サンプルをそのまま用いた分解実験を行った。実験方法は以下の通りである。1987年8月に地点L5で採取した十数本の底質コアサンプルの表層0~2cmの部分だけを集めて混ぜあわせ、新たな標準LASの添加は行わなかった。この底質サンプル（初期LAS濃度は $C_{12} \sim C_{14}$ 体合計で $143.7 \mu\text{g g}^{-1}$ ）を湿泥のまま容量15mlの試験管12本に空気が入らないように詰め込み、密栓した上でアルミホイルでくるみ、5℃と25℃の恒温室に6本ずつ静置した。静置して5日、10日、20日、98日、166日、

235日後にそれぞれ1試料ずつ中身を取り出してLAS濃度を測定し、時間変化を調べた。また、コントロール実験として同じ底質サンプルをオートクレーブ（1.05気圧、121℃）により滅菌処理した後、同様に6本の試験管に詰めて25℃の恒温室に放置し、LAS濃度の変化を調べた。

この分解実験の結果を図4-10に示す。滅菌処理した試料についても、実験器具への吸着などにより濃度の減少（1日当たり平均・ $0.13 \mu\text{g g}^{-1}$ ）が見られたため、図では減少の効果を補正してある。底質中のLASの減少を一次反

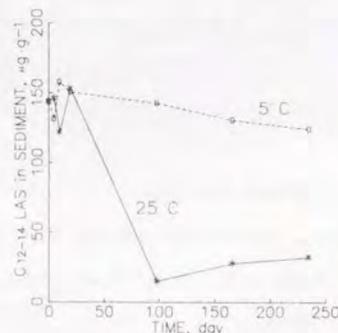


図4-10 嫌気的条件下による底質中のLASの生分解

応による分解と仮定し、最小自乗法により分解速度定数を計算すると、5℃では $0.0006 \text{ d}^{-1}$ （相関係数は0.94）となった。25℃では20~100日の間のデータが欠測で正確な分解過程が追跡できなかったため、100日以前に分解された可能性を考慮して、分解速度定数は $0.008 \sim 0.056 \text{ d}^{-1}$ の範囲と推定された。同族体・異性体による差は2~3倍程度で、温度による差ほどではなかった。

環境中のLASの生分解については、これまで主に好気的な条件で河川水や活性汚泥を微生物源とした分解試験が行われている<sup>8)15)</sup>。これらの知見によると、分解速度は $0.1 \text{ d}^{-1}$ 前後のオーダーであり、低温の条件では分解速度が小さくなることも報告されている<sup>15)</sup>。また、低酸素水あるいは嫌気的な条件では好気的な場合よりも分解速度定数が1オーダー程度小さくなる（ $0.01 \text{ d}^{-1}$ 前後）という報告<sup>16)17)</sup>もある。今回のモデル解析や分解実験の結果だけでは厳密な議論はできないが、水中よりも嫌気的な条件となる底質中のLASの分解速度定数が底質深さや温度により変動し、 $0.001 \sim 0.01 \text{ d}^{-1}$ のオーダーになっていることが予想された。

#### 4.8 数値計算による手賀沼底質中LAS濃度のシミュレーション

ここでは、拡散項と分解項を含むモデル式（(4-4)式）を数値計算することによって手賀沼の上流地点L5における底質中のLAS濃度の変動を再現し、直上水から底質への拡散による溶存態LASの移行量を求める。LAS濃度は $C_{11} \sim C_{14}$ 体の合計とし、以下の条件あるいは仮定のもとで行う。

1) 底質中のLASの吸着関係は地点L5の現場の間隙水調査の結果（ $q = kc^{1/n}$ において、 $n = 2.08$ ,  $k = 486$ ）を用いる。4.5節でLASの内部拡散係数を求めた場合と異なり数値解を用いた計算を行うため、*Freundlich*式における $n < 1$ でない条件でも扱うことができる。底質の空隙率と粒子の密度は地点L5における実測値を用いる。

2) 底質中のLASの内部拡散係数は4.5節で得られた実験値（ $D_i = 2.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ）を用いる。

各パラメータはいずれも深さ方向・時間方向ともに一定とした。一般に分子拡散速度は絶対温度に比例する<sup>9)</sup>が、現場の温度の変動範囲では $D_i$ の季節変動は無視できると考えた。

底質中の総LAS濃度 $c_T$ は(4-3)式の $\lambda$ を用いて

$$c_T = c + (\lambda - 1)c^{1/n} \quad (4-20)$$

と表され、底質中LAS濃度の変動は(4-4)式と(4-20)式から間隙水中の溶存濃度 $c(z,t)$ を変数として

$$\frac{\partial}{\partial t} \{c + (\lambda - 1)c^{1/n}\} = D_i \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - r \{c + (\lambda - 1)c^{1/n}\} \quad (4-21)$$

と表わされる。ここでさらに以下の条件あるいは仮定をおく。

3)底質中のLASの分解速度定数 $r$ は4.7節で得られた底質表層部分における年間平均的な値(0.002d<sup>-1</sup>)を0-2cm層に用いる。2cmよりも深い層の分解速度は実測濃度に合わせる形でキャリブレーションを行う。分解実験の結果から夏と冬で分解速度が1オーダー程度異なることが予想されたが、季節変動のパターンが不明であることや水温と比較して泥温の変動幅が小さいことなどから $r$ の季節変動は考慮しなかった。

4)境界条件として、 $z=0$ における底質間隙水中の溶存LAS濃度 $c(0, t)$ が直上水中の溶存濃度に等しいとし、 $c(z \rightarrow \infty, t) = 0$ とする。

5)直上水中の溶存LAS濃度は鉛直方向に均一と仮定し、その変動は月単位の実測値を内挿して与える。

6)初期条件は1986年4月の底質中LAS濃度の実測値を間隙水中濃度に換算した値を内挿して与える。

このような条件で(4-21)式を数値的に解く。Crank-Nicolsonの差分公式を用いて(4-21)式を差分し、差分近似解はGauss-Seidel反復法で求めた。差分ステップは $\Delta t = 0.01$ day、 $\Delta z = 0.1$ cmとして、1986年4月から2年間の変動を計算した。なお、直上水が周期的に変動する場合にこのような分解項を含む拡散方程式の解が一般的にどのような形になるかについては章末のAPPENDIXに示した。

図4-11に表層(0~2cm)および2~4cm層の計算結果を吸着LAS濃度(単位:  $\mu\text{g g}^{-1}$ )に変換して、月ごとの実測値とともに示す。計算値は、対象とする深さ範囲(0-2cm, 2-4cm)の全ステップにおける値を平均したものである。表層の計算値は実測値の季節変動のパターンをほぼ再現しているが、2-4cm層については実測レベルを再現するには分解速度を表層よりも1オーダー程度小さくする必要があった。実測値にいくつか高い値がみられるのは、直上水の急激な変動の影響や4.2節の分散分析で指摘したサンプリングのばらつきなどによるものと考えられる。

細見ら<sup>19)</sup>は底質中の有機態リンの分解による $\text{PO}_4\text{-P}$ の生成速度が表層部分とそれ以深で大きく異なるとし、底質下層の分解速度については表層よりも2オーダー程度小さい値を与えている。底質中のLASについても直上水に接している表層部分よりも下層の方がより嫌気的であるため、分解は遅いと考えられる。4.7節のモデル解析による現場の年間平均的な分解速度の推定結果と同様に、今回の数値計算においても2cmよりも深い層の実測値を再現するためには、これらの層における $r$ を表層にお

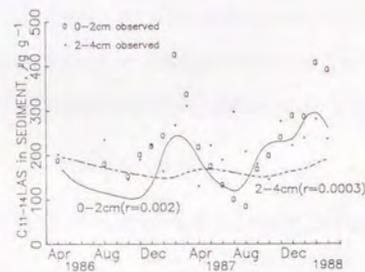


図4-11 手賀沼底質中(0-2cm, 2-4cm)のLAS濃度の2年間の実測値の変動と拡散モデルによる計算結果

る値(0.002d<sup>-1</sup>)よりも1~2オーダー小さくする必要があった。正確な分解速度が測定できないため具体的な $r$ の値についての考察はできないが、底質中のLASの分解速度が鉛直分布を持つことは確かである。

最後に、水/底質界面を通した直上水から底質への拡散による溶存LASの移行量(フラックス)を計算する。移行量 $F_d$ ( $\text{mg cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ )は次式で表わされる。

$$F_d = -fD_i \left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (4-22)$$

数値計算シミュレーションで得られた $F_d$ の2年間の変動を直上水と底質表層(0~2cm)間隙水中の溶存LAS濃度の計算値とともに図4-12に示す。単位は1時間・底質面積1m<sup>2</sup>当りに変換してある。直上水から底質への溶存LASの拡散による移行量は年間最大0.52  $\text{mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ( $C_{11} \sim C_{14}$ 同族体合計、以下同じ)、逆に底質からの溶出量は年間最大0.20  $\text{mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ であり、溶存態LASは拡散により1年間に底質面積1m<sup>2</sup>あたり約0.7g底質へ移行することになる。

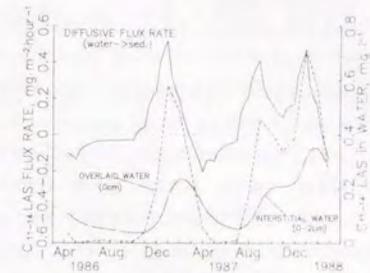


図4-12 水/底質界面を通した拡散による溶存LASの交換フラックスの計算結果

#### 4.9 結論

手賀沼上沼の河口域における底質中のLAS濃度について2年間の詳細な調査を行った結果、次のような変動傾向が整理できた。

1) 表層0~2cmの部分は直上水の変動にしたがって明確な季節変動を示したが、変動のパターンは直上水よりも少し遅れ気味で減衰した変動を示した。

2) 深さ2~8cmの部分は混合されて比較的不規則に変動し、8cm以深で漸減する傾向を示した。

底質中のLASの鉛直分布は有機炭素含量と比較して時間的な変動が大きく、底質の堆積作用による鉛直方向のみかけの移流と分解だけでは説明できなかったが、分解項を含んだ底質鉛直方向の拡散方程式を用いることによって現場のLAS濃度の変動を再現することができた。実測値の変動が説明できたことから、現場の底質をそのまま用いた室内実験で得られた底質中のLASの拡散係数や分解速度の値が適当であることも検証

できた。このような解析により、底質表層付近の鉛直拡散（混合）によるLASの再移動の効果を評価し、LASの運命予測において重要な要素のひとつである「溶存態LASの拡散による水/底質界面を通じた交換フラックス」を的確に推定する方法が提示できた。

#### 参 考 文 献

- 1) Berger, W.H. and Heath, G.R. (1968) Vertical Mixing in Pelagic Sediments, *Journal of Marine Research*, 26, 134-143.
- 2) Guinasso, N.L., Jr. and Schink, D.R. (1975) Quantitative Estimates of Biological Mixing Rates in Abyssal Sediments, *Journal of Geophysical Research*, 20, 3032-3043.
- 3) Schink, D.R. and Guinasso, N.L., Jr. (1977) Effects of Bioturbation on Sediment-Seawater Interaction, *Marine Geology*, 23, 133-54.
- 4) 寺島泰, 菅原正孝, 鈴木秀男 (1979) 水中重金属の底質への移行機構について, *水質汚濁研究*, 2, 89-96.
- 5) Manheim, F. T. (1970) The Diffusion Ions in Unconsolidated Sediments, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 9, 307-309.
- 6) 茂庭竹生 (1978) 底泥が河川水質に及ぼす影響に関する研究, *水質汚濁研究*, 1, 63-69.
- 7) 大坪国順, 相崎守弘, 福島武彦, 岩田敏, 村岡浩爾, 高松武次郎 (1984) 霞ヶ浦底泥の物性と栄養塩の分布特性(1)物性の分布特性, 国立公害研究所研究報告第51号, 157-174.
- 8) Setzkorn, E.A., Huddleston, R.L. and Allred, R.C. (1964) An Evaluation of the River Die-away Technique for Studying Detergent Biodegradability, *The Journal of the American Oil Chemists' Society*, 41, 826-830.
- 9) 大場健吉, 吉田幸雄, 富山新一 (1967) 合成洗剤の生分解に関する研究 (第1報) 好気・嫌気両条件下の陰イオン界面活性剤の生分解について, *油化学*, 16, 517-523.
- 10) 藤原喜久夫, 杉山豊樹, 小池和子 (1975) 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩の人口河川における生分解性, *日衛誌*, 29, 552-557.
- 11) 関口一, 三浦千明, 大場健吉 (1975) 河川水および海水におけるアニオン界面活性剤の生分解, *油化学*, 24, 451-455.
- 12) 中原俊治, 奥田正, 名切徹, 森永繁則, 釘田芳文 (1979) 合成洗剤の分解に関する研究 (第1報) - 河川水による分解の効果 -, *水処理技術*, 20, 227-232.
- 13) 河崎忠雄, 水野勝, 佐藤正光, 小島一郎 (1983) 自然水中における界面活性剤の分解, *用水と廃水*, 25, 1251-1258.
- 14) 吉村孝一, 荒勝俊, 林克己, 川瀬次朗, 辻和郎 (1984) 河川水中におけるLASおよび石けんの生分解性, *陸水学雑誌*, 45, 204-212.
- 15) 菊地幹夫 (1985) 界面活性剤の河川水中での生分解, *日本水産学会誌*, 51, 1859-1864.
- 16) 中原俊治, 奥田正, 名切徹, 森永繁則, 釘田芳文 (1979) 合成洗剤の分解に関する研究 (第3報) - LAS生分解における酸素の影響 -, *水処理技術*, 20, 739-747.
- 17) 三浦千明, 西沢寛昭 (1982) 低溶存酸素環境における界面活性剤の生分解, *油化学*, 31, 367-371.
- 18) 細見正明, 須藤隆一 (1987) 湖沼底泥からのリン溶出モデルに関する研究, *衛生工学研究論文集*, 23, 15-28.
- 19) Crank, J. (1975) *The Mathematics of Diffusion: Diffusion and Chemical Reaction*, Clarendon Press, Oxford, p329.
- 20) 例えば, 石津武彦ほか編 (1969) *応用数学演習 2*, 培風館, 416pp.

#### APPENDIX 直上水中の濃度が周期的に変動する場合の 底質中LAS濃度の変動についての一般解

直上水中の溶存LAS濃度が周期的に変動し、これを境界条件として底質中の濃度が拡散と分解により変動する場合の一般的な底質深さ別の変動パターンの概略を(4-4)あるいは(4-5)式の解析解から調べる。

解析解を得るために、底質中の吸着関係は線型で、底質の空隙率、粒子の密度、拡散係数、分解速度などが深さ方向に一定であると仮定する。底質間隙水中の溶存LAS濃度の変動を(4-5)式で表わすと、(4-7)式の変数変換により(4-8)式を得るが、直上水中の濃度を時間の関数  $C_u(t)$  とするため、 $c$  についての境界条件は(4-7)式および(4-11)式より、

$$c'(0,t) = C_u \exp(-rt) \quad (4-A1)$$

となる。このような条件による(4-8)式の解は既にGreen関数を用いた方法<sup>20)</sup>などで得られており、(4-7)式から  $c(z,t)$  についての解は

$$c(z,t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\lambda z}{D_r}}}^{\infty} C_u \left( t - \frac{\lambda z^2}{4D_r \eta^2} \right) \exp \left( -\eta^2 - \frac{r \lambda z^2}{4D_r \eta^2} \right) d\eta \quad (4-A2)$$

という形になる。

そこで、直上水の変動を適当な周期関数にあてはめて、十分時間が経過したときの底質中の濃度の変動を調べる。まず、直上水が1年周期で季節変動すると仮定して、

$$C_u(t) = C_w \left( 1 - \sin \frac{2\pi t}{T_d} \right) \quad (4-A3)$$

$C_w$ : 直上水濃度の年間平均値  
 $T_d$ : 変動の周期(day)

とおき、1年を30日×12ヶ月とする( $T_d=360$ )。(4-A3)を(4-A2)に代入し $t \rightarrow \infty$ とすると、 $\sqrt{\lambda/D_i} t \rightarrow 0$  だから十分時間が経過したときの底質中の濃度は

$$\begin{aligned}
 c(z, \infty) &\rightarrow \frac{2C_w}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \left\{ 1 - \sin\left(\frac{2\pi\eta}{T_d} - \frac{\pi\lambda z^2}{2D_i T_d \eta^2}\right) \right\} \exp\left(-\eta^2 - \frac{r\lambda z^2}{4D_i \eta^2}\right) d\eta \\
 &= C_w \exp\left(-\sqrt{\frac{r\lambda}{D_i}} z\right) \\
 &\quad - C_w \exp\left(-\sqrt{\frac{\sqrt{(rT_d)^2 + 4\pi^2} - rT_d}{2(D_i/\lambda)T_d}} z\right) \\
 &\quad \times \sin\left(\frac{2\pi}{T_d} \left( t - \sqrt{\frac{T_d \sqrt{(rT_d)^2 + 4\pi^2} - rT_d^2}{8\pi^2(D_i/\lambda)}} z \right) \right) \quad (4-A4)
 \end{aligned}$$

となる。これは、底質の深さ ( $z$ ) にしたがって減衰する振動であり、位相も深さに比例して遅れる関数である。さらに、年間平均値となる値 (第一項) も深さにしたがって小さくなっている。一例として、地点L5における水中LAS濃度の年間平均値、底質の物性・組成の実測値、拡散実験で得られた拡散係数の実験値などを用いて計算した直上水中濃度 ((4-A3)式) と底質間隙水中濃度 ((4-A4)式) の時間変動を図4A-1に示す。なお、分解速度 $r$ は定数 (0.0001d<sup>-1</sup>) とした。図では2年間の変動を示しているが、底質間隙水中の濃度が底質深さにしたがって直上水の季節変化に遅れ、減衰し、振動の中心を下げながら変動していることがわかる。

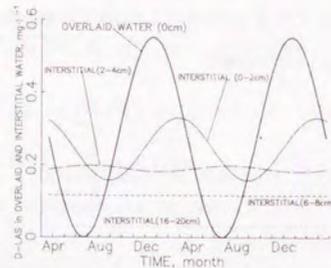


図4A-1 解析による底質中LAS濃度の季節変動

## 第5章 湖沼河口域におけるLASの運命予測モデル

### 5.1 緒論

第1章と第2章で述べたように、環境中のLAS濃度は時間的にも空間的にも他の水質項目と比較して変動が大きい。LASは好気的な条件で速やかに分解されて消失するとされているが、河川・湖沼水中からの消失がすべて分解であるという保証はなく、LASの環境中の運命予測を行う際には、どの程度水中から底質へ移行・蓄積しているかを知るための解析手法が求められる。これまでの章では、LASによる汚染状況の把握と評価 (第1章・第2章) を行い、水環境におけるLASの運命の中でも特に重要と考えられる吸着特性 (第3章) や水/底質界面を通じた拡散フラックス (第4章) について検討してきたが、最終的にはひとつひとつの現象を組み合わせた上でLASが実際の水域でどのような運命をたどり、底質への蓄積を含めた物質収支がどのように説明できるかという問いに答える必要がある。

様々な水域の中でも、河川と湖沼の接合部である河口域は水を取りまく物理・化学・生物的環境が急変する場とされ、湖沼水質を支配する重要な水域とされている。本章でも、水環境におけるLASの運命の中でも湖沼河口域における動態が最も重要であると考え、以下の目的に従って湖沼河口域におけるLASの運命予測モデルの構造を検討する。

- 1) 水中のLAS濃度と同族体・異性体組成の流下方向の変化を説明する。
- 2) 同族体・異性体別のLAS収支を分解による消失と底質への移行に分けて整理する。

湖沼河口域のもつ場の特徴のひとつとして、河川由来の外来性懸濁物の沈降と内部生産による植物プランクトン由来の懸濁物の増加が顕著に表れはじめることが挙げられる。図5-1に手賀沼におけるクロロフィルa濃度の流下方向の変化を示すが、内部生産が地点L5からL6にかけてはほぼ飽和に達していることから、上流地点R1からこの水域までが大堀川と手賀沼を結ぶ「湖沼河口域」として定義づけられるものと考えられる。地点L6から下流では他の流入河川の影響も考えられるため、本章ではR1~L5の区間 (第2章の図2-1参照) を解析の対象とした。

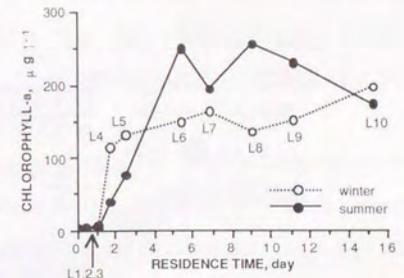


図5-1 手賀沼における水中のクロロフィルa濃度の流下方向の変化

## 5.2 水中LAS濃度の流下方向の変化

手賀沼河口域の入り口(地点R1)と出口(地点L5)における水中LAS濃度(溶存態と懸濁態の合計)およびL5における底質中(0-2cm)LAS濃度の1年間の最大、最小、平均濃度と同族体・異性体組成の平均値(%)を表5-1に示す。地点R1から地点L5にかけて流下方向に水中のLAS濃度は年間平均で60%程度の減少を示しているが、減少率は各同族体・異性体や季節により異なっていた。同族体・異性体組成の流下方向の変化も顕著であり、長鎖同族体(C<sub>13</sub>, C<sub>14</sub>)、外部位置異性体(2φ)の割合は流下方向に減少している。LASの中でも長鎖同族体、外部位置異性体ほど生分解を受け易いため、流下方向の水中LAS濃度の減少が分解による消失で決まっているように思われる。しかし、下流側の地点L5の底質中の同族体・異性体組成は地点R1の水中の組成と比較しても長鎖同族体、外部位置異性体の割合が高く、流下方向に減少した水中のLASがすべて分解されたわけではないことが予想される。

分解以外の濃度減少の要因としては、水中から底質へのLASの移行が考えられるが、底質への移行過程は懸濁態の沈降と溶存態の底質間隙水への拡散に分けられる。河口域における懸濁態の挙動としては、河川

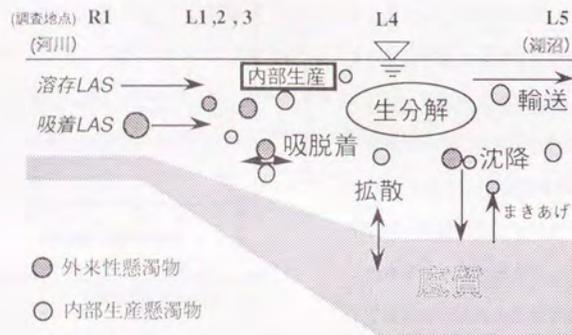


図5-2 湖沼河口域におけるLASの挙動

表5-1 手賀沼の河口域における水中LAS濃度と同族体・異性体組成の流下方向の変化

		R1		L5	
		water	water	water	sediment
		mg l <sup>-1</sup>		μg g <sup>-1</sup>	
concentration	maximum	1.582	0.770	406.2	
	minimum	0.593	0.010	83.7	
	average	0.985	0.365	223.1	
fraction of isomer (average)		%	%	%	
	3-6φC11	35.7	49.5	13.3	
	2φC11	10.1	6.3	3.9	
	3-6φC12	27.4	27.4	26.6	
	2φC12	6.6	2.5	6.1	
	3-7φC13	15.2	11.6	34.4	
	2φC13	2.8	0.9	5.3	
	3-7φC14	1.8	1.6	9.1	
2φC14	0.4	0.1	1.3		

由来の外來性懸濁物の流入、植物プランクトンなどの内部生産懸濁物の生成、両方の懸濁物の沈降という現象を検討する必要がある。このような河口域におけるLASの挙動を図式化すると、図5-2のようになる。本研究では、図5-2に示した現象をモデル化することによって、水中LAS濃度の流下方向の変化を各同族体・異性体別に説明し、河口域におけるLASの収支を整理する。なお、懸濁物の沈降は物理的な巻き上げも考慮したネットの沈降として考える。

## 5.3 LASの挙動のモデル化

### 5.3.1 前提条件と全体の構造

河口域におけるLASの挙動のモデル化は以下の仮定および条件のもとに行った。

- 1) 水中の懸濁物を河川由来の外來性のもものと湖内の内部生産によるものに分け、LAS濃度は溶存態と二種類(外來性・内部生産)の懸濁物への吸着態の合計とする。吸着濃度は、懸濁物の種類ごとに Freundlich 型の吸着に従うものとする。
- 2) 濃度の変化は流下方向一次元で考える。一般にこのような流れの場における水質モデルは次元の移流分散型となるが、本研究で対象とした区間は湖の入り口にあたる部分であり、現場で予想される移流項と分散項の比(平均流速、分散係数、水域の長さのスケールから求まる<sup>3)</sup>)から分散は無視しようと考えた。さらに、定常状態(初期濃度が一定)を仮定し、流下方向の濃度分布を流下時間の関数で表わす。
- 3) LAS濃度は溶存・吸着両成分の生分解(一次分解)、吸着成分の沈降、溶存成分の底質間隙水への拡散(溶出あるいは浸透)により変化する。第4章4.7節で指摘したように、底質におけるLASの生分解は水中よりも2桁以上遅いことから、生分解は表流水中のみで考える。また、第3章の吸着実験では吸着平衡が分解よりもはるかに速く達成されることが確認されたため、生分解を溶存態、吸着態に分けて観測することは不可能と考えて、溶存・吸着両成分の合計として生分解を考える。
- 4) 定常状態として、生分解活性が最も高いと思われる夏期と、逆に最も低いと思われる冬期の2つのケースを想定する。多様な温度条件における生分解活性の変動を推定することは困難であり、季節的に両極端の状態でもモデル計算を行うことによって、水域におけるLASのおおまかな収支は推定できるものと考えられる。第2章で述べた手賀沼における調査結果から、降雨時に河川から湖沼に流入するLAS量は平水時と比較してそれほど大きくはならず年間総流出量にはほとんど影響しない<sup>4)</sup>ことがわかったことから、流入LAS濃度は平水時における実測値より推定する。すなわち、水中LAS濃度の初期値(地点R1における値)は、毎月の調

査結果から水温の高い3回分(7,8,9月)の平均濃度を高温期(夏期)のケース、水温の低い3回分(12,1,2月)の平均濃度を低温期(冬期)のケースとして用いる。地点L5における高温期の平均水温は26.4℃、低温期の平均は5.9℃であった。

仮定1)より、全LAS濃度は

$$c_T = c + q_1 m_1 + q_2 m_2 \quad (5-1)$$

$c_T$ : 全LAS濃度 (mg cm<sup>-3</sup>).

$c$ : 溶存LAS濃度 (mg cm<sup>-3</sup>).

$q$ : 吸着LAS濃度 (mg mg<sup>-1</sup>, 1: 外来性, 2: 内部生産).

$m$ : 懸濁物濃度 (mg cm<sup>-3</sup>, 1: 外来性, 2: 内部生産).

とする。それぞれの懸濁物への吸着LAS濃度と溶存LAS濃度の関係は、

$$q_1 = K_1 c^{1/n} \quad (5-2)$$

$$q_2 = K_2 c^{1/n} \quad (5-3)$$

$K, n$ : Freundlich定数

である。手賀沼におけるLASの水中懸濁物への吸着がFreundlichの等温吸着式(5-2)、(5-3)式に従い、吸着係数 $K$ が水中の懸濁物濃度と懸濁物中の有機炭素含量に従って変動すること、現場の温度の変動範囲では吸着における温度の効果は無視できることなどは第3章で述べた室内吸着実験により実証されている。地点R1と地点L5における定期調査の結果から、4つのLAS成分(C<sub>11</sub>~C<sub>14</sub>の各内部位置異性体)を例として、

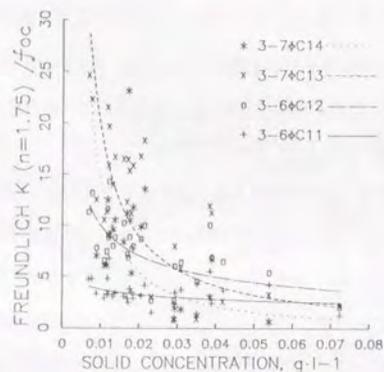


図5-3 河川および湖水中の懸濁物の有機炭素含量当りのLASの吸着係数と懸濁物濃度との関係

懸濁物の有機炭素含量当りの吸着係数 ( $K/f_{oc}$ ) と懸濁物濃度の関係を 図5-3に示す。Freundlich式中の $n$ の値は室内実験で得られた平均値( $n=1.75$ )を用いている。Freundlich式は経験式であり係数の物理的な意味を議論することは妥当でないが、現場における外来性・内部生産性それぞれの懸濁物ごとの吸着係数 ( $n=1.75$ としたときの $K$ ) も室内吸着実験の場合と同様に、以下のような懸濁物濃度と懸濁物の有機炭素含量の関数として表わすことができると考えられる。

$$K_1 = K_0 \frac{f_{oc1}}{(m_1 + m_2)^\alpha} \quad (5-4)$$

$$K_2 = K_0 \frac{f_{oc2}}{(m_1 + m_2)^\alpha} \quad (5-5)$$

$K_0, \alpha$ : 定数

$m$ : 懸濁物濃度 (mg cm<sup>-3</sup>, 1: 外来性, 2: 内部生産).

$f_{oc}$ : 懸濁物の有機炭素含量 (-, 1: 外来性, 2: 内部生産)

第3章では、このLAS同族体・異性体の成分比による競合吸着の効果も考慮したが、懸濁物濃度や有機炭素含量など他の要因と比較して現場における変動が小さいことなどから、本章ではこの効果は無視した。モデル計算に用いる $K_0$ および $\alpha$ の値は図5-3に示した現場の実測値から最小自乗法で計算した。

全LAS濃度の変化は、仮定2)および3)より

$$\begin{aligned} \frac{dc_T}{dt} &= -rc_T - W_1 q_1 m_1 - W_2 q_2 m_2 - \frac{F_d}{h} \\ &= -rc - \{ (r + W_1) K_1 m_1 + (r + W_2) K_2 m_2 \} c^{1/n} - \frac{F_d}{h} \end{aligned} \quad (5-6)$$

$r$ : 生分解速度定数 (h<sup>-1</sup>).

$W$ : 沈降速度定数 (h<sup>-1</sup>, 1: 外来性, 2: 内部生産)

$F_d$ : 拡散による水底質間の移行量 (mg cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>).

$h$ : 水深 (cm).

と表わされる。(5-6)式をルンゲ・クッタ・ギル法で数値計算し、時間ステップは1時間とした。LASの生分解と吸着に関して、同族体による差に加えて2φ体と3φより内側の異性体の差が大きかったことから、本研究では、各同族体(C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>13</sub>, C<sub>14</sub>)を2φ体と3φより内側の異性体合計に分ける。この中で、年間を通して水中の全LASに占める割合が1%以下で検出限界以下のデータが多い2φC<sub>14</sub>体を除き、全部で7つのLAS成分毎に別個に計算を行う。

計算に用いた初期値およびパラメータの値を一覧を表5-2に示し、生分解、懸濁物の挙動、底質への移行過程の詳細は以下の節で考察する。

表5-2 LAS濃度の流下方向の変化モデルにおける各パラメータの値

	ADSORPTION PARAMETER	K <sub>s</sub> α	3-6 φC <sub>12</sub>		3-6 φC <sub>13</sub>		3-7 φC <sub>13</sub>		3-7 φC <sub>14</sub>	
			1.374	0.171	0.961	0.133	0.109	0.034	0.023	
CASE of summer	INITIAL CONCENTRATION	C <sub>0</sub>	0.296	0.075	0.219	0.053	0.129	0.023	0.016	
	BIODEGRADATION RATE CONSTANT	k	1.19	2.40	2.42	3.04	3.33	-	-	-
	DIFFUSIVE FLUX from WATER to SEDIMENT	F <sub>d</sub>	0.038	-0.007	-0.022	-0.025	-0.072	-0.034	-0.022	
CASE of winter	INITIAL CONCENTRATION	C <sub>0</sub>	0.468	0.140	0.345	0.098	0.197	0.040	0.023	
	BIODEGRADATION RATE CONSTANT	k	0.05	0.17	0.06	0.24	0.10	0.25	0.39	
	DIFFUSIVE FLUX from WATER to SEDIMENT	F <sub>d</sub>	0.136	0.018	0.036	-0.025	-0.065	-0.038	-0.032	

### 5.3.2 生分解

#### (a) 実験方法

LASの分解には、無機化(究極分解)に到るまでに何段階も分解過程が考えられるが、ここでは界面活性を失う一次分解を扱う。既に数多くの分解実験<sup>9)10)</sup>が報告され、長鎖同族体(C<sub>13</sub>, C<sub>14</sub>)、外部位置異性体(2φ)ほど分解されやすいこと、また、温度が高いほど分解が速く進むことなどが報告されている。しかし、具体的に分解速度の値を求めた知見や、現場の水中の分解速度について考察した知見はほとんどない。本章では、現場の河川水をそのまま無処理で用いた分解実験を行うことによって水中のLASの生分解速度を各同族体・異性体別に計算した。すなわち、地点R1で採水した水に新たにLASや微生物源を一切添加しないで3 lのガラス瓶に入れ、アルミホイルでくるんで光が入らないようにした上でスターラーで軽く攪拌して好気的な条件を保ちながら25℃と5℃の恒温室に放置した。

#### (b) 実験結果

実験中のLAS濃度の変化の一例を図5-4に示す。

これは、(3-6φ)C<sub>12</sub>体LASの残存率(初期濃度に対する割合)の経時変化を片対数表示で表わしてある。図中の縦棒による幅は2回の実験(1988年2月, 1989年6月)結果を示している。他のLAS成分についても、分解の速さが異なる以外は同様の結果を示した。すなわち、25℃では一段階で分解が進み、5℃でははじめにゆっくり分解が進んだ後分解速度が大きくなるという二段階の変化を示した。このような二段階の分解は、はじめの段階がLAS

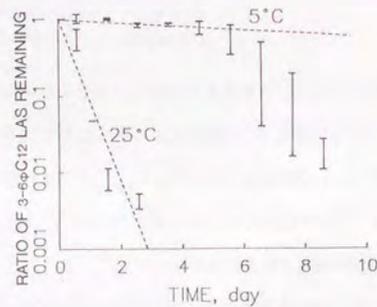


図5.4 河川水中の溶存LASの生分解

分解菌の馴致期間になっているためと予想されるが、厳密な考察を行うには分解菌の量など他の重要な情報を必要とする。LASの生分解という現象については、分解菌その他の詳細なデータも用いて考察すべきであるが、ここではLAS収支のモデル計算に最低限必要な情報を得るために、5℃と25℃における実験結果が現場の水中の分解速度を表わしていると仮定した。

対照実験として、同じ水サンプルを滅菌処理した後、水中のLAS濃度の変化を調べたが、5℃では約1週間後に、25℃では約4日後以降に濃度が少しずつ減少し始めた。このことから、実験中のはじめの3~4日間におけるLAS濃度の変化には生分解以外の影響はほとんどなかったものと考えられる。対象区間(地点R1~L5)の平水時の流下時間は約34時間(約1.5日)であるため、高温期のケースには25℃で得られた分解速度を、低温期のケースには5℃の実験前半(第一段階のゆっくりとした分解)で得られた分解速度を用いた。各温度条件とも長鎖同族体・外部位置異性体ほど生分解速度は大きくなった。25℃における実験では、2φC<sub>13</sub>体と(3-7φ)C<sub>14</sub>体が24時間以内に検出されなくなり、分解速度が計算できなかったため、これらの成分の高温期の分解速度定数については(3-7φ)C<sub>13</sub>体の25℃における実験結果を代用した。

### 5.3.3 懸濁物の沈降と内部生産

ここでは、水中の外来性および内部生産性の両懸濁物濃度の流下方向の変化を再現するモデル式について検討する。まず、外来性懸濁物濃度は沈降のみによって変化し、内部生産懸濁物濃度は沈降と内部生産により変化すると仮定する。内部生産懸濁物の増加は、主に植物プランクトンの増殖によるものと考えられ、その詳細は温度、光強度、栄養塩濃度など多くの環境要因に依存している。植物プランクトンの増殖モデルに関しては数多くの知見があるが、本研究では栄養塩濃度などの必要な情報が不足していること、植物プランクトンの増殖過程の厳密な再現は本質的な目的ではないことから、内部生産過程は密度依存型のロジスティック式<sup>14)</sup>を用いて単純に表わす。ただし、生産速度や飽和濃度については現場の実測値から推定する。これらの仮定により、外来性、内部生産性それぞれの懸濁物濃度について、

$$\frac{dm_1}{dt} = -W_1 m_1 \quad (5-7)$$

$$\begin{aligned} \frac{dm_2}{dt} &= (P_a - P_b m_2) m_2 - W_2 m_2 \\ &= P_a \left\{ 1 - \frac{P_b}{P_a} m_2 \right\} m_2 - W_2 m_2 \\ &= (P_a - W_2) \left\{ 1 - \frac{P_b}{P_a - W_2} m_2 \right\} m_2 \\ &= (P_a - W_2) \left\{ 1 - \frac{m_2}{m_{2max}} \right\} m_2 \end{aligned} \quad (5-8)$$

$m$ : 懸濁物濃度 ( $\text{mg cm}^{-3}$ , 1: 外来性, 2: 内部生産).  
 $W$ : 沈降速度定数 ( $\text{h}^{-1}$ , 1: 外来性, 2: 内部生産).  
 $P_a, P_b$ : ロジスティック定数  
 $m_{2\text{max}} = \frac{P_a W_2}{P_b}$ : 懸濁物濃度の最大値 ( $\text{mg cm}^{-3}$ ).

という変化式をたてる。ここで、

$$W_1 = \frac{W_{p1}}{h} \quad (5-9)$$

$$W_2 = \frac{W_{p2}}{h} \quad (5-10)$$

$w_p$ : 沈降速度 ( $\text{cm h}^{-1}$ , 1: 外来性, 2: 内部生産).  
 $h$ : 水深 ( $\text{cm}$ ).

である。(5-7)および(5-8)式から両懸濁物濃度は、

$$m_1 = m_{01} e^{-W_1 t} \quad (5-11)$$

$$m_2 = \frac{m_{2\text{max}}}{1 + \left(\frac{m_{2\text{max}}}{m_{02}} - 1\right) e^{-(P_a - W_2)t}} \quad (5-12)$$

と表わされる。初期値およびパラメータ等については、以下のように検討した。

(a) 懸濁物濃度の初期値 (地点R1における値,  $m_{01}, m_{02}$ )

地点R1における懸濁物濃度やクロロフィル a 濃度には規則的な季節変動はみられなかったため、年間平均値 ( $0.020 \pm 0.013 \text{ g l}^{-1}$ ) を全懸濁物濃度の初期値 ( $m_{01} + m_{02}$ ) とした。外来性・内部生産性の内訳は、懸濁物当りのクロロフィル a 含量の比率から推定した。

(b) 懸濁物の沈降速度 ( $w_{p1}, w_{p2}$ )

上流部 (地点L1~L3) の調査結果から、外来性懸濁物のみかけ上の平均沈降速度として  $1.7 \text{ m d}^{-1}$  という値が推定された。内部生産懸濁物の沈降速度についても、沈澱物トラップを用いた沈降量の測定結果から  $0.2 \sim 0.8 \text{ m d}^{-1}$  という値が推定されたが場所や時間によるばらつきがあった。霞ヶ浦でも湖水中懸濁物の沈降速度として  $0.2 \sim 1 \text{ m d}^{-1}$  という値が報告されているが、季節的には一定の傾向はなかった<sup>15)</sup>。そこで、外来性懸濁物の沈降速度としては  $1.7 \text{ m d}^{-1}$  を用いるが、内部生産懸濁物の沈降速度はばらつきを考慮して  $0.2$  と  $1 \text{ m d}^{-1}$  の2つのケースで計算する。

(c) 内部生産懸濁物の増殖速度定数 ( $P_a$ )

手賀沼における植物プランクトンの一次生産量については、Takamuraら<sup>16)</sup>が年間総一次生産量として  $1450 \text{ g C m}^{-2} \text{ y}^{-1}$  という値を報告しているが、季節変動として  $1.2 \sim 3.0 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  から  $6.0 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  以上という

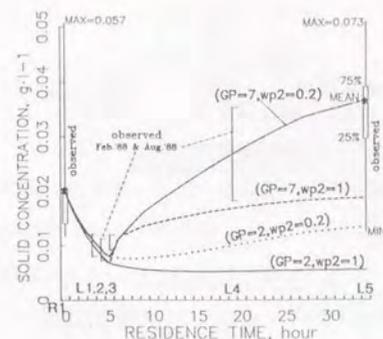


図5-5 手賀沼の河口域における懸濁物濃度の流下方向の変化モデルの計算結果

幅をもつとしている。一方、湖内の懸濁物濃度やクロロフィル a 濃度は、一年間の調査結果から、春先に高くなる傾向を示したが、夏場と冬場では大きな差はみられなかった。そこで、今回のモデル計算では  $2.0$  と  $7.0 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  の2通りの総生産量のケースを考えて、計算ステップごとに内部生産懸濁物の増殖速度定数に換算した。換算にあたっては、霞ヶ浦における植物プランクトン中の有機炭素組成の調査結果 (POCとして  $35\%^{17)}$  を用いた。ただし、地点R1~L3の区間では、懸濁物当りのクロロフィル a 含量に大きな変化はみられなかったことから内部生産がほとんど影響していないと考えて、増殖速度定数はゼロとした。

(d) 内部生産懸濁物の最大濃度 ( $m_{2\text{max}}$ )

沈降を含んだ内部生産関数 ((5-8)式) の飽和濃度にあたる最大濃度として、L5における懸濁物濃度の最大値 ( $0.0726 \text{ g l}^{-1}$ ) を用いた。

懸濁物モデルのパラメータの中では、内部生産懸濁物の沈降速度と増殖速度についてそれぞれ2つのケースを考えたため組合せとして4通りの計算を行った。計算結果を全懸濁物濃度 (外来性・内部生産の合計) の流下方向の変化として図5-5に示す。内部生産懸濁物の沈降速度と増殖速度の4通りの組合せにより計算結果はばらついたが、これは湖内の全懸濁物濃度の年間の変動幅とほぼ一致している。

### 5.3.4 表流水と底質間隙水の間の拡散による交換

底質間隙水の調査から、間隙水中のLAS濃度は表流水と較べると季節差が小さいために、冬は表流水よりも濃度は低い、逆に夏は高い傾向がみられた。水・底質界面を通した、表流水から底質への拡散による溶存LASの移行量  $F_d$  ( $\text{mg cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) は第4章でも述べたように次式で表わされる。

$$F_d = -f D_i \left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (5-13)$$

f: 空隙率(-)  
 $D_i$ : 拡散係数 ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )  
 $c$ : 間隙水中の溶存LAS濃度 ( $\text{mg cm}^{-3}$ )  
 $z$ : 底質深さ (cm).

水・底質界面 ( $z=0$ ) における濃度が表流水中の濃度に等しく、表層 (0-2cm) 底質の間隙水中の平均濃度が底質深さ1cmにおける濃度に等しいと仮定すると、現場の表流水および間隙水の実測結果から濃度勾配が求められ、さらに(5-13)式を用いて溶存LASの移行量が計算できる。手賀沼底質の間隙水中LASの平均的な内部拡散係数としては、第4章の底質コアサンプルを用いた拡散実験から得られた  $2.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  を用いた。 $F_d$ の計算結果 (単位は  $\text{mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  に換算し表5-2に示す) から夏期調査 (1988年8月) の結果を高温期のケースとして、また冬期調査 (1988年2月) の結果を低温期のケースとしてそれぞれ5つの地点 (L1~L5) を平均した値を全区間通して用いた。

## 5.4 運命予測モデルの検証

### 5.4.1 流下方向の濃度変化と河口域における収支

図5-6に  $C_{12}$  体の内部位置異性体 (3-6  $\phi$   $C_{12}$ ) を例として河口域における水中LAS濃度の計算結果を示す。高温期と低温期では計算結果が異なっているが、実測値の季節変動の幅とはほぼ一致しており、流下方向の

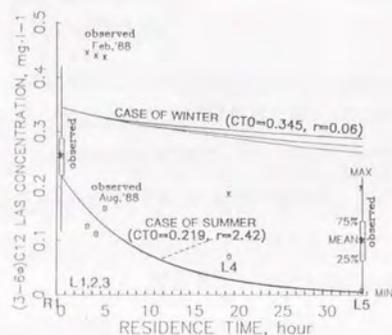


図5-6 手賀沼の河口域におけるLAS濃度の流下方向の変化モデルの計算結果

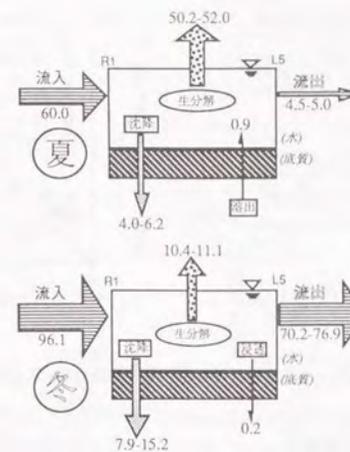


図5-7 手賀沼の河口域におけるLAS( $C_{11,14}$ )収支の計算結果(単位は  $\text{Kg d}^{-1}$ )

濃度変化を再現している。高温期、低温期それぞれの4通りのケース (内部生産懸濁物の沈降および増殖パラメータのばらつき) では結果に大きな差はなかった。

7つの各LAS成分ごとに計算した結果を合計して、対象区間 (地点R1~L5) における全LAS ( $C_{11} \sim C_{14}$  体の合計) の収支を高温期と低温期に分けて図5-7に示す。それぞれ4つのケースによる結果のばらつきは、値の範囲で示してある。負荷量を計算するときの流量の値は、地点R1における平水時の日平均流量の推定値 ( $0.85 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) を用いた。いずれのケースにおいても、流入LAS量の1割前後が沈降により底質へ移行しており、拡散による交換量よりも1桁程度大きい。また、沈降による移行量は高温期では生分解による消失が大きいいため、これより1桁程度小さいが、低温期では同程度の量となっている。

手賀沼における栄養塩収支についての報告によると、手賀沼上沼 (地点L5よりもさらに下流にわたり、流下時間は1週間前後) において、湖内へ流入するリンの3割前後が沈降により底質に移行するとされている<sup>18)</sup>。今回のモデル計算によりLASは易分解性の化学物質であるにもかかわらず河口域 (流下時間は約1.5日) だけで流入量の1割前後が底質に移行・蓄積していることがわかった。

### 5.4.2 同族体・異性体組成の変化

流入LAS量に対する生分解による消失量、懸濁物の沈降による移行量、溶存態の拡散による交換量の割合

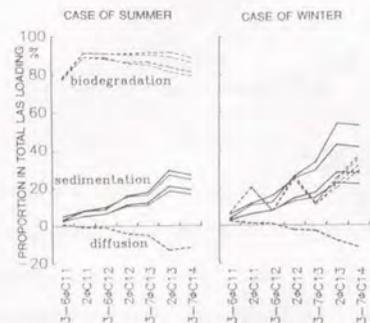


図5-8 各同族体異性体別のLAS収支に占める生分解、懸濁物の沈降、溶存態の底質との交換の割合

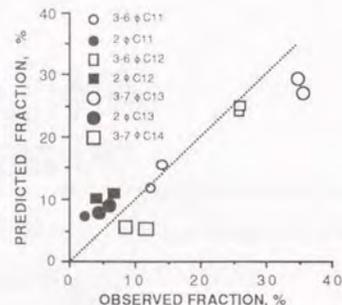


図5-9 本章のモデルによる底質中のLAS同族体異性体組成の計算結果と実測の組成との関係

がLASの同族体・異性体ごとにどの程度異なるかを図5-8に示す。長鎖同族体(C<sub>13</sub>, C<sub>14</sub>)ほど、また外部位置異性体(2φ)ほど懸濁態LASの沈降による底質への移行量の割合が高温期、低温期ともに大きいことが再現されている。

この知見を用いて、LASの同族体・異性体組成の水中と底質中における違いについて説明してみる。モデル計算で得られた7つの各LAS成分毎の収支比率から沈降による移行比率を高温期・低温期それぞれのケースで計算し、地点R1の水中の同族体・異性体組成から地点L5の底質中の組成を予測した。地点L5の底質中LASの組成比の実測値と予測値の関係を図5-9に示す。各成分ごとに同じ記号が2つあるのは高温期と低温期の2つのケースを示している。底質中のLAS組成の予測結果は現場の状況を的確に再現しており、本研究のモデルによる河口域のLAS収支の計算結果は妥当であると考えられる。

### 5.4.3 感度解析

本章で検討した、河口域における水中LAS濃度の流下方向変化モデルでは、主にLASの物理化学的な性質(吸着特性や生分解速度など)を表すパラメータと懸濁物の挙動(沈降や内部生産など)を表すパラメータが重要な意味を持っている。ここでは簡単な感度解析を行うことによって、モデルの出力における主なパラメータの影響度を評価する。まず、地点R1におけるLAS初期濃度を1mg l<sup>-1</sup>とし、標準条件として生分解速度 $r=0.5d^{-1}$ 、吸着係数 $K_d=1.0$ 、自生性懸濁物の総一次生産量 $G_p=4.5gC m^{-2}d^{-1}$ という条件でL5の水中LAS濃度を計算する。次に、これらの3つのパラメータをそれぞれ単独で10倍から10分の1まで振らせた場合のL5におけるLAS濃度を計算し、その結果を図5-10に示す。また、計算結果を生分解、沈降、残余という対象区

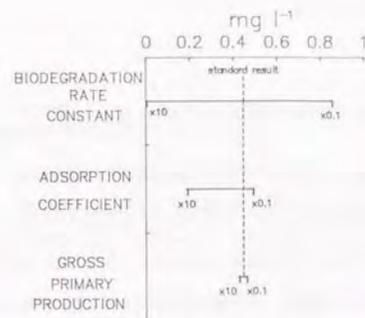


図5-10 モデルの感度解析その1(地点L5におけるLAS濃度の計算結果)

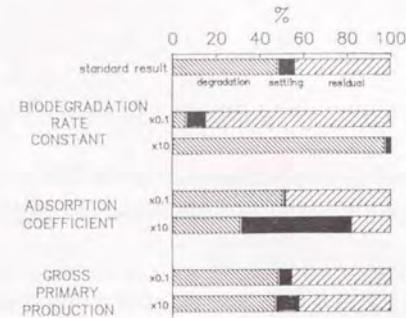


図5-11 モデルの感度解析その2(地点R1-L5におけるLAS収支の内訳)

間におけるLAS収支の内訳の違いを示した棒グラフを図5-11に示す。本章のモデルの出力が主に対象物質の生分解速度と吸着係数に影響され、自生性懸濁物の生産量にはさほど影響されないこと、特に沈降による底質への移行量には吸着係数、すなわち対象物質の疎水性が強く影響していることがわかる。

### 5.5 結論

本章では、LASの運命予測においては、生分解による消失に加えて、底質への移行過程が重要であると見え、この移行過程を水中の懸濁物に吸着したLASの沈降によるものと水/底質界面を通した溶存LASの拡散によるものとに分けて検討した。最終的には、湖沼河口域におけるLASの運命予測のための有効なモデル(式(5.6)で表される微分方程式型の数値モデル)が提示できた。このモデルの妥当性については、次のような検証結果から明らかである。

1) 手賀沼上流部の河口域における水中のLAS濃度だけでなく、同族体・異性体組成についても流下方向の変化が再現できた。

2) 対象区間におけるLASの収支を平水時の夏期と冬期に分けて整理するとともに、水中から底質への総移行量を評価することができた。

本章の運命予測モデルの特徴は、環境汚染物質の動態を溶存態と懸濁態に分けた上で沈降や拡散など物理的な変化項と分解など化学的な項を現場の状況に応じて制御できる所にあり、生分解速度や吸着係数など対象物質の物性に関するパラメータを変えることにより、LASだけでなく一般的な化学物質の運命予測へ発展させることも可能である。

## 参考文献

- 1) 福島武彦, 相崎守弘, 海老瀬善一(1987)湖沼河口域での懸濁物質組成の特性と底泥組成との関係, 衛生学研究論文集, 23, 31-40.
- 2) Swisher R. D.(1963) Biodegradation of ABS in Relation to Chemical Structure. *J. Water Poll. Contr. Fed.*, 35, 877-892.
- 3) 福島武彦(1984)浅い湖沼の水質変化特性と水質管理方法に関する研究, 東京大学工学部都市工学科博士論文, 25pp.
- 4) Setzkorn E. A., Huddleston R. L. and Alfred, R.C. (1964) An Evaluation of the River Die-away Technique for Studying Detergent Biodegradability, *J. of Am. Oil Chem. Soc.*, 41, 826-830.
- 5) Maurer E. W., Cordon T. C. and Storton A. J. (1971) Microaerophilic Biodegradation of Tallow-Based Anionic Detergents in River Water *J. of Am. Oil Chem. Soc.*, 48, 163-165.
- 6) 藤原喜久夫, 杉山豊樹, 小池和子 (1975) 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩の人口河川における生分解性, 日衛誌, 29, 552-557.
- 7) 関口一, 三浦千明, 大場健吉 (1975) 河川水および海水におけるアニオン界面活性剤の生分解, 油化学, 24, 451-455.
- 8) 中原俊治, 奥田正, 名切徹, 森永繁則, 釘田芳文 (1979) 合成洗剤の分解に関する研究 (第1報) - 河川水による分解の効果 -, 水処理技術, 20, 227-232.
- 9) 中原俊治, 奥田正, 名切徹, 森永繁則, 釘田芳文 (1979) 合成洗剤の分解に関する研究 (第3報) - LAS生分解における河川水質の影響 -, 水処理技術, 20, 539-552.
- 10) Larson R. J. and Payne A. G. (1981) Fate of the Benzene Ring of Linear Alkylbenzene Sulfonate in Natural Waters, *Apl. Envir. Micr.*, 41, 621-627.
- 11) 刈崎忠雄, 水野勝, 佐藤正光, 小島一郎 (1983) 自然水中における界面活性剤の分解, 用水と廃水, 25, 1251-1258.
- 12) 吉村孝一, 荒勝俊, 林克己, 川瀬次朗, 辻和郎 (1984) 河川水中におけるLASおよび石けんの生分解性, 陸水学雑誌, 45, 204-212.
- 13) 菊地幹夫 (1985) 界面活性剤の河川水中での生分解, 日本水産学会誌, 51, 1859-1864.
- 14) 丹保恵仁, 奥山秀樹, 亀井 翼 (1982) 藻増殖関数の研究, 水道協会雑誌, 570, 7-15.
- 15) 松岡 謙 (1984) 葎ヶ浦の富栄養化モデル, 国立公害研究所研究報告, 第54号, 53-242.
- 16) Takamura K., Sugaya Y., Takamura N., Hanazato T., Yasuno M. and Iwakuma T. (1989) Primary Production of Phytoplankton and Standing Crops of Zooplankton and Zoobenthos in Hypertrophic Lake Teganuma, *Hydrobiologia*, 173, 173-184.
- 17) 津野 洋, 相崎守弘, 須藤隆一, 合田 健 (1977) 葎ヶ浦高浜入の夏期における水質生物変動-2, 国立公害研究所研究報告, 第1号, 80-94.
- 18) 細見正明, 須藤隆一 (1988) 手賀沼における栄養塩収支, 国立公害研究所研究報告, 第117号, 69-86.

## 終章

### 研究成果の総括

本研究は、合成洗剤の主成分である界面活性剤として現在最も多く使用されている直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩(LAS)による水および底質の汚染状況の評価と汚染機構の解明を目指し、全国の湖沼を対象とした現地調査、室内実験、理論的考察や数値モデルによるシミュレーションを通して環境中のLASのみならず他の数多くの有害化学物質による環境汚染の評価と環境中の運命予測に対して有効な知見を提供できたものとする。これまで、このような有害化学物質の挙動については実験室的な考察に終始することが多く、実験室で得られた貴重な知見を現場のデータの解釈に活用する試みはほとんどなされていなかったが、本研究では常に現場のデータの再現を意識して「何が現場では最も重要な因子となっているか」という問いに答えることに多くの注意を払った。本研究で得られた成果をまとめると、以下のようになる。

第1章では、日本国内の汚濁の進行した湖沼における水および底質中のLAS濃度の分布特性を整理した。調査した28の湖沼のうち、15の湖沼で底質中にLASが検出され、水中では検出限界以下でも底質中にLASが検出された地点も数多くみられた。LASの同族体組成については、水中よりも底質中に長鎖同族体(C<sub>13</sub>・C<sub>14</sub>体)が多く含まれるという従来の知見と一致する結果を得た。LASの異性体組成については、市販の合成洗剤に含まれるLASと比較して2φ体が水中ではかなり分解されて少なくなっているが、底質中には市販のLASと同じかそれ以上の割合で存在していることがわかった。水中のLAS濃度と表層底質中のLAS濃度の間には明確な正の相関があった。表層底質には、表流水の同族体組成によらず、長鎖同族体が高い割合で存在していたが、底質中の異性体組成については表流水の異性体組成と関係があることがわかった。LASによる汚染が底質中の深さ30cm前後にまで達している地点もみられ、その鉛直分布を決定する要因としては、流入負荷量の変化、底質中での生分解、物理的・生物的な攪乱などに加えて、間隙水を通した吸脱着と拡散を考慮する必要があることが予想された。他の項目と比較して底質中のLAS濃度は流下方向に激減し、しかもその残存率にはばらつきがあった。底質中のLAS濃度はZn(亜鉛濃度)やCu(銅濃度)といった人為起源の汚濁指標と正の相関を持ち、さらに流域の人口密度とも正の相関があることがわかった。

第2章では、時間的・空間的な変動の大きいLAS濃度データの代表性について考察し、湖沼における水および底質中のLAS濃度を簡易に予測できる方法を検討した。流域からの生活雑排水負荷の大きい手賀沼で1年間の定期調査を行った結果、降雨時における流出量の瞬間的な増大がLASの年間総流出量にはそれほど影

響しないこと、平水時の水中LAS濃度は春から夏にかけて低く、秋から冬にかけて高くなる傾向があるが、流下方向の地点による差も大きいこと、水中のLAS濃度は年間で3~4オーダー変動するが、底質中の濃度は数倍程度しか変動しないことなどがわかった。水中および底質中のLAS濃度の変動特性から、底質深さ0~8cmの平均値を用いることによって、調査時期とは無関係に「ある地点における」LAS汚染の状況を評価できることがわかった。多くの湖沼で流下方向のLAS濃度の減少と流下時間の関係が確認されたが、河口における濃度（流下時間がゼロのときの濃度）が湖沼により異なることが予想された。そこで、流域人口、原単位、流速率などから予測した河口における水中LAS濃度と、底質中のLAS濃度に流下方向の変化や水/底質間の濃度関係に関する知見を加えて河口までさかのぼって予測した濃度を比較した。流域からの予測値と底質からの予測値は1オーダーの範囲で適合し、水および底質中のLAS濃度が主に流域からの流入負荷量と水域内での流下方向の変化の大きさで説明できることがわかった。このような解析により、LASによる湖沼汚染の状態を評価し濃度の一次近似的な予測を行う手法が提示された。

第3章では、水環境におけるLASの挙動の中でも重要な要素のひとつである溶存態・懸濁物吸着態の分配について検討した。室内吸着実験の結果、水中の溶存・懸濁両態のLAS濃度をFreundlichの等温吸着式にあてはめたときの吸着係数 $k$ の値は、これまで報告されているように、同族体・異性体によって1~2オーダー程度の変動を示したが、同じ異性体でも吸着媒（懸濁物）の有機炭素含量、吸着媒濃度、多成分吸着における競合の効果などの要因により1オーダー近い変動を示した。同族体・異性体ごとに、これらの要因を説明変数とする $k$ の予測式を立て、手賀沼の水中LAS濃度のデータをFreundlichの等温吸着式にあてはめたときの $k$ の値を検証データとして予測式の検証を行った。その結果、懸濁物や底質へのLASの吸着特性の変化の要因を整理し、現場におけるLASの吸着量を予測する手法を提示することができた。

第4章では、底質中のLAS濃度の季節変動と、水/底質界面を通した溶存LASの交換フラックスについて検討した。手賀沼における現地観測から、底質中のLAS濃度の鉛直分布は有機炭素含量のような項目とは異なり、堆積作用による鉛直方向のみかけの移流と分解だけでは決定できないこと、また、特に底質表層付近では拡散（混合）によるLASの再移動の効果の方が移流の効果よりも大きいことが予想された。手賀沼で採取した底質コアサンプルを用いた拡散実験から間隙水中のLASの平均的な拡散係数として $2.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ という値が得られた。この値を用いて、分解項を含む拡散方程式型のモデルで底質中LAS濃度の季節変動を再現した。底質中のLASの分解速度は、実測値のモデル解析と現場の底質をそのまま用いた分解実験から、これまで報告されている嫌気的な条件での水中のLASの分解速度よりも小さい値（ $0.001 \sim 0.01 \text{ d}^{-1}$ ）が得られ

たが、下層では表層よりも1~2オーダー小さいことが予想された。手賀沼における底質表層付近の実測LAS濃度の季節変動を数値モデルにより再現した結果、拡散による表流水から底質への溶存LASの移行量として $-0.20 \sim -0.52 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1} (C_{11-14})$ 、年間平均移行量で底質面積 $1 \text{ m}^2$ 当り約 $0.7 \text{ g}$ という値が推定された。

第5章では、湖沼河口域におけるLASの運命予測モデルの構造について検討した。運命予測の鍵となる、水中LAS濃度の流下方向の変化の要因としては、1)生分解による消失、2)懸濁態の沈降による底質への移行、3)溶存態の拡散による水/底質間の交換、という3つの現象を考慮した。生分解については、現場の水サンプルを用いた室内実験から分解速度を推定し、水中懸濁物の挙動については、懸濁物を河川由来の外來性のもとの湖内の内部生産性のものに分けた上で微分方程式型の数値モデルで説明した。溶存・吸着両態間のLASの分配と水/底質界面を通した溶存LASの交換に関しては、第3章と第4章の成果をそのまま利用した。最終的には、水中LAS濃度と同族体・異性体組成の流下方向の変化を再現し、対象区間におけるLAS収支が平水時の夏期と冬期に分けて整理できたことから、1)~3)の現象を組み合わせた微分方程式モデルがLASだけでなく、一般的な化学物質の運命予測手法にも応用可能であることを示した。計算によると、手賀沼の河口域では年間を通して流入LAS量の1割程度が懸濁物の沈降により底質に移行しており、特に、冬期では分解による消失量と同程度の量が底質に移行していることがわかった。

第1章から第5章を通してLASによる汚染の評価と主要な汚染機構の解明を図ってきたわけであるが、評価および機構解明のいずれの観点においてもLASの化学物質としての物性の中で最も重要となったのは分解性と吸着特性（疎水性）であった。そこで、分解速度と疎水性（オクタノール/水分配係数）の2つの軸でいくつかの化学物質の位置付けを表したグラフを図6-1に示す。用いたデータは(附)日本環境協会発行の「化学物質環境運命予測手法開発調査」に整理されている文献値である。LASよりも分解性が悪く、なおかつ疎

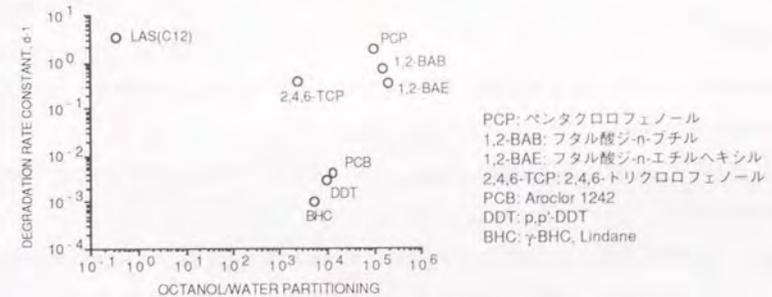


図6-1 分解速度とオクタノール/水分配係数の2つの軸でみた各種化学物質の位置付け

水性が強いため土壌・底質などへ蓄積しやすい化学物質も多いが、このような物質についても重要なパラメータである分解速度と吸着係数（例えば、オクタノール/水分配係数のような疎水性を表す指標）を用いることによって、本研究で提示した汚染評価や汚染機構解明のための様々な手法が活用できるものと考えられる。例えば、「栄養度の高い閉鎖性水域において、水中のPCB残留濃度が貧栄養水域と比較して低い傾向がみられる理由は、内部生産性の懸濁物への吸着と沈降により底質への移行が促進されているためである」、というようなことも本研究で提示した手法を用いることによって説明できる。

戦後華々しく登場した合成洗剤は高度成長時代に生産量を飛躍的に増大させ、オイルショックの影響による一時的な停滞の後ここ数年は円高・原油安による価格低下もあいまって再び成長期に入っている。使用後の合成洗剤は複雑な経路を経て環境（特に水生生態系）に影響を与えるが、消費者も使ったあとの排水に残っている洗剤の環境リスクまではなかなか目が行き届きにくいのが現状である。合成洗剤をはじめとする有用な化学物質に関して現在巷にあふれている情報のほとんどは「便利で清潔な暮らし」への賛歌であり、使用後環境中に放出された化学物質の運命と生態系へのリスクに関する情報は少ない。環境へのリスクをどの程度まで受け入れながら清潔さや便利さを追求するかという意志決定を消費者がはっきりできるような研究成果が何よりもまず必要であろう。そのような意味においても、本研究では生態系への影響も含めた総合的なリスクの同定にまでは踏み込めなかったものの、環境中の化学物質の運命予測に関しては多くの有用な知見が提供できたものと思われる。本研究の成果が合成洗剤のみならず環境中に残留している各種の有害化学物質に関する基礎データの解釈、さらにはこれらの物質の環境中の運命の中でも重要な要素である底質への蓄積状況の推定などを行う際に活用されることを期待したい。

## 今後の課題

環境中の有害化学物質による汚染の評価や運命予測に関して必要不可欠な研究課題は多岐にわたっており、本研究の今後の課題として残されたことも数多くある。

まず、環境中のLASに関する個々の細かい現象については、科学的な厳密さを追求する視点から数多くの問題が残されており、その主なものは次の通りである。

1) 溶存・吸着両態の間のLASの分配を決定する場合には、LAS以外の吸着質による競合吸着の効果やpHの影響も考慮する必要があり、これらの要因を含んだ定式化によりさらに正確に現場の吸着特性が評価さ

れるであろう。

2) 底質中のLASの鉛直方向の混合については、現場では物理的な外乱や生物攪乱などにより拡散実験で得られた速度以上に速く混合されている可能性がある。実質的な拡散あるいは混合速度については現場においてさらに厳密に検討する必要がある。

3) LASの生分解は多くの環境要因に影響される現象であり、LAS分解菌に関する知見を加えた詳細な考察と、現場の多様な温度条件における生分解活性の変動についての検討が必要である。

一般的な有害化学物質の運命予測からさらに総合的な環境リスクの同定にまで研究を進展させる際に必要な課題としては、次のようなことが考えられる。

4) 底質の汚染については、濃度だけでなく蓄積している絶対量も重要である。したがって、流域からの負荷が実際にどの程度底質へ移行しているかを長い時間スケールで水域全体にわたって評価する手法が求められている。

5) 有害化学物質の消費と環境汚染の因果関係を単純化した統計的な水系モデルによる予測手法の開発も、水環境管理や対策立案の立場からは早急に求められている。

6) 合成有機化合物の分解は何段階にもわたる複雑なものであり、一次分解後の中間生成物質の挙動を無視することはできない。

7) 降雨時の流出が問題となる一部の農業のような、疎水性が強く溶解度が低い物質の年間総流出量の評価についての検討が必要である。

## 謝 辞

本論文をとりまとめるにあたり、その機会を与えて下さり、執筆に細やかな御指導を賜った東京大学教授 松尾友矩先生に深く感謝の意を表します。また、論文草稿に目を通して頂き、貴重な御指摘を賜った東京大学教授 藤田賢二先生、同 鈴木基之先生、同 大垣眞一郎先生、同助教授 花本啓祐先生に深く感謝いたします。

本研究は国立環境研究所（旧名称、国立公害研究所）における研究成果をまとめたものである。同研究所部長 内藤正明先生ならびに村岡浩爾先生（現在、大阪大学教授）、同研究所室長 中杉修身先生には自由な研究の場を与えて頂くとともに貴重な御示唆を頂いたことに感謝の意を表します。また、同研究所主任研究員 福島武彦先生には本研究の直接の御指導を賜った。本研究の根幹を成す大量の現場データは、のべ80日間にわたって日本全国の湖沼を駆け巡ることにより集められたものであるが、福島先生にはそのすべてに御同行して頂くとともに、調査方法から室内実験、データ解析、数値モデル計算に至るまで研究全体のすみずみに終始熱意溢れる御指導、御助言を頂いた。数々の共著の論文を発表させて頂いたことも含めて、心より厚く御礼申し上げます。現場の貴重なデータ収集にあたっては、同研究所水質土壌環境部（現在、水士壌圏環境部）室長 海老瀬潜一先生ならびに同部主任研究員 細見正明先生をはじめとして同部の多くの方々に御尽力頂くとともに貴重な御助言を賜った。重ねて感謝の意を表します。

機器分析に不慣れな著者が高速液体クロマトグラフィーを駆使して総数二千を越える水および底質サンプルの分析を続けられたのは、国立環境研究所主任研究員 稲葉一穂先生の御助言ならびに御援助の賜であり、心より感謝の意を表します。また、兵庫県立公害研究所主任研究員 古武家善成先生と東京農工大学助手 高田秀重先生には、環境中の界面活性剤の動態に関する多くの御教示を頂いたことに深く謝意を表します。最後に、環境研究における「現場をみる眼」を著者の学生時代より終始鍛えて頂いた東京大学助教授 市川新先生に改めて感謝の意を表します。

