

日本海底質中の多環芳香族化合物の特性に関する予察的考察

古内正美¹・塚脇真二²・小河原俊也¹

Preliminary Investigation on Characteristics of Poly-cyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Sediments in Sea of Japan

Masami Furuuchi · Shinji Tsukawaki · Toshiya Kogawara

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in deep sea sediments of the Japan Sea were analyzed to discuss influences of anthropogenic emission sources and their characteristics were compared with those for sediments from Yamato rise, Matsu Ocean Mountain and Nihon Ocean Basin. The total PAHs concentration ranged around 30 ng/g-dry and the mass fraction of PAHs with 4-6 aromatic rings increased along the coast of Japan from Tsushima to Tsugaru channels probably because of the influence of anthropogenic emissions. Indices defined by ratios between PAH compositions may indicate some influence from anthropogenic emissions also in Yamato rise.

1. はじめに

近年、環日本海域の国々(ロシア, 韓国, 日本および北朝鮮)の沿岸部では、経済成長と工業・産業の進展に伴い環境中に放出される汚染物質の量が急増しており、工場や石油プラントなどが集中する港湾部の堆積物中などでは非常に高い汚染物質濃度になっている(Woo Lee et al., 1998)。また、中国は日本海に直接面してはいないが、急速な経済成長に伴って、排出源対策が十分に行われないうまま、人為起源の汚染物質の放出量は増加の一途を辿っている(Chen et al., 2004)。

このような環日本海域および中国で発生する人為起源の汚染物質は、偏西風などの大気流動、河川、海流によって周辺国へ輸送され、環境汚染の越境・広域化が懸念されている(Kang et al., 1997)が、日本海は、こうした沿岸・近隣部の発生源からの汚染物質の流入・蓄積場所として重要な位置を占めると考えられる。その第1の理由は、同海沿岸部工業地帯・港湾部からの排水や排ガス中成分の沈着による直接流入、黄砂に代表されるような中国大陸からの偏西風などの大気流動による輸送と沈着(e.g., 岩坂泰信,

2006)、中国の河川(黄河、長江等)の流れ込みで汚染された黄海・東シナ海を経由して日本海に入る海流による輸送、

河川による日本海沿岸国内陸の工業・生活排水に含まれる汚染物質の輸送・供給が、日本海の汚染状況に大きく影響していると考えられる点である。第2の理由は、日本海が持つ特徴、すなわち、1) 最大水深が約3600mと外洋に引けを取らない深い「入れ物」であること、2) 隣接する外洋との連絡部分(間宮、宗谷、津軽、対馬海峡)の水深がすべて150m以下と非常に浅く、著しく閉鎖的な形状であることが、日本海における汚染物質の長期的な滞留・蓄積をもたらし、汚染を深刻化している可能性があるためである(e.g., 蒲生, 1995)。

海洋汚染を議論する際に、水中に溶存する汚染物質の濃度に着目する手法があるが、これらの濃度は一般的に非常に低いため、成分によっては分析に大量の海水の採取が必要になる。一方、水中に溶存あるいは浮遊する汚染物質は、動物性プランクトンによる代謝プロセスも含めて、固体粒子などに吸着・沈降・堆積して集積・濃縮するため、一般的に、底質中の汚染物質濃度やその特性に汚染状況が明瞭

¹ 金沢大学大学院自然科学研究科: Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan

² 金沢大学環日本海域環境研究センター: Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan

に反映される (Wang et al., 2001)。また、長期にわたる場所による特性差を議論する上で都合が良い。この視点から、日本海沖合でも、たとえば、ロシアのウラジオストク沿岸、韓国沿岸、竹島近海などでの底質中の多環芳香族化合物 (PAHs) や PCB 汚染の調査例が報告されている (e.g., Nemirovskaya, 1999; Yim et al., 2002) が、日本海の広い領域を対象とした調査は多大な時間と労力を要するため、日本海を横断しながら底質試料を採取した Nemirovskaya (1997) の調査を除けば、ほとんど行われておらず、日本海底質汚染の全体像は明らかになっていない。

本研究は、塚脇らによる日本海の広範なエリアでの海洋調査 (Tsukawaki et al., 1999-2004) で得られた数多くの底質 (日本海底堆積物の表層) 試料を分析対象として、試料中の多環芳香族化合物 (PAHs) の濃度を分析することで人為起源汚染物質による日本海底質の汚染の現状を明らかにしようとするものであり、日本海沿岸を流れる対馬海流に沿う点と、海流の影響が少ない点 (日本海盆、大和礁) および日本沿岸部の河川からの流れ込みの影響が少ないと考えられる点 (マツ海山) を比較検討することから、汚染の特性を考察した。

2. 試料採取点および採取方法

2.1 試料採取点

分析対象とした試料は、塚脇らが 1999~2004 年の間に日本の経済水域内で実施した淡青丸 (JAMSTEC (前・東京大学海洋研究所) 所属) 調査時に採取した堆積物試料 (Tsukawaki et al., 1999-2005) である。これらの試料の採取範囲が日本海域の一部に限定されることを考慮した上で、分析対象とする試料の採取点として Fig. 1 に示す場所を選択した。すなわち、日本西岸部の対馬海流沿い (No.1~10) と対馬海流沿いに位置するが地上河川の流入の影響が比較的少ないと考えられるマツ海山頂上 (A, B)、海流

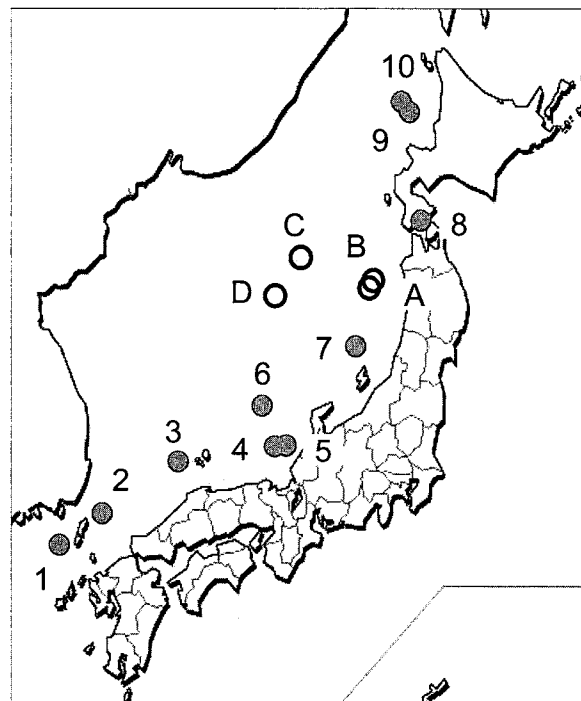


Fig.1 Sampling locations

の影響が少ないと考えられる日本海盆 (C)、および大和礁 (D) の各点である (Moriyasu, 1964; Naganuma, 1977)。各試料の採取日・採取緯度経度・水深に関する情報を Table 1 に、各試料の性状に関する情報を Table 2 に示した。

ここで、対馬海流は、冬季に沿海州沿岸で活発となるリマン海流を除けば日本海へ恒常的に流入する唯一の海流であり、九州の南で黒潮から分離し、対馬海峡を通過して日本海へ入ってからは本州沿岸寄りを北東に向かって流れ、大部分は津軽海峡から太平洋へ流れ去る。残りは北海道西岸を流れ、宗谷海峡から出て行く (Moriyasu, 1964)。夏季には、対馬海峡から流入後に 39°N 線付近を北上、日本沿岸を東行、およびこれらの中間付近を北上する 3 分岐が明

Table 1 Sample information

Sample No.	Sample code	Locality	Sampling Device	Date (Y/M/D)	Latitude (N)	Longitude (E)	Water Depth(m)
1	KT00-14 G-8	SW Tsushima	Okean L	2000/9/26	34 06.3	128 44.1	107
2	KT00-14 G-13	NE Tsushima	Okean L	2000/9/26	34 35.9	129 44.5	108
3	KT00-14 G-26	off Shimane	Okean L	2000/9/30	35 53.5	132 28.1	254
4	KT05-9 G-12	off Wakasa Bay	Okean L	2005/5/5	36 38.8	135 36.6	979
5	KT05-9 G-10	off Wakasa Bay	Okean L	2005/5/5	36 33.9	135 35.6	757
6	KT05-9 G-14	off Wakasa Bay	Okean L	2005/5/5	37 58.1	135 36.9	1486
7	KT99-14 G-33	upper slope of Toyama Trough NW off Sado Isle	Okean L	1999/9/20	38 32.5	138 16.0	491
8	KT04-21 G-47	off Cape Esan	Okean L	2004/9/26	41 57.2	141 29.9	453
9	KT04-21 G-23	off Rumoi	Okean L	2004/9/24	44 10.8	140 29.4	330
10	KT04-21 G-22	off Rumoi	Okean L	2004/9/24	44 11.0	140 23.2	495
A	KT03-10 G-27	summit of Matu Smt	Okean L	2003/7/17	39 31.7	138 11.0	946
B	KT03-10 G-27'	summit of Matu Smt	Okean L	2003/7/18	39 31.8	138 10.8	962
C	KT04-21 G-48	off Fukaura	Okean L	2004/9/27	40 31.0	136 06.0	3317
D	KT04-21 G-49	Yamato Rise	Okean L	2004/9/28	39 25.0	135 30.0	687

確になることも知られている (e.g., Naganuma, 1977; Hase et al., 1999)。その厚さは、季節変動はあるが海水面から約 300 m 程である。また、流量は 3~7 万 ton/s、流速は 0.54 km/h と見積もられているが、これらはそれぞれ黒潮の 1/10, 1/4 であり、比較的弱い流れである(Naganuma, 1977)。季節による蛇行経路の変動等はあるが、対馬海流は東シナ海や沿岸部から流入する汚染物質の輸送に重要な役割を果たしていると予想される。

2. 2 試料採取方法

海底の表層試料をオケアン採泥器によって採取し (e.g., Tsukawaki et al., 1998)、試料表面から 1~2 cm の深さ (面積約 1,250 cm²) から、プラスチック製スパチュラを用いて採取したものを分析対象試料 (以下底質試料) とし、ガラス製バイアル中に保存した。

採取後の底質試料は全て冷蔵庫中で冷暗所保存されたものであるが、採取時期が広範なため、試料表面部分での酸化や紫外線による分解・変質の影響はある程度避けられないと考えられる。したがって、できるだけこの影響を排除して議論するため、保存試料の表層部から約 2 cm 内側の変質が少ない部分を取り出して分析用試料とした。

2. 3 底質試料の推定年代幅

底質試料が代表する堆積年代幅は、堆積速度や底層生物 (ゴカイなど) の擾乱などの程度、そして底層流の強弱といった堆積条件に影響される (e.g., Tsukawaki et al., 1998)。一方、日本海域では対馬海盆、日本海盆、大和海盆などの深海底や、隠岐堆などの海嶺頂部での堆積速度は比較的知られており、たとえば日本海盆で約 1 cm /1000 年、大和海盆で約 1 cm /100 年などが報告されている (e.g., Tsukawaki et al., 1998)。したがって、日本沿岸の対馬海流の影響外として取り扱う A~D の 4 試料については、過去数千年から 1 万年程度の堆積年代幅があると考えられる。一方、日本沿岸の海流沿いとして取り扱う試料 (1~10) は、試料 6 を除けばいずれも水深 1000 m 以浅のものであり、柱状採泥器の技術的な限界からこれらの海域での堆積速度は現在のところ測定されていない。しかし、これらの海域では海底基盤高度がきわめて高く (岩淵, 1968)、表層堆積物がこの基盤を厚さ数 m で薄く被うことが確認されている (Tsukawaki et al., 1998)。一方、これらの海域が最終氷期最大期に離水していなかったことは採集深度から明らかであり (Wang et al., 1997)、この事実を考えると上述の表層堆積物は底層流や堆積物重力流などによる削剥と定常的な堆積との繰り返しのことによって形成されたものと判断される。

このような理由でいずれの海域でも堆積速度は見かけ上小さく、多くの場合底層生物などによって表層部の 1~2 cm の範囲は均一に攪拌されていると考えて良い (e.g.,

Tsukawaki et al., 1998)。したがって、日本海南側主流沿いを含めた日本海域で採取した底質試料は、産業革命以後の人為起原汚染物質の大量発生の開始から現在にいたるまでの数百年を含めた平均的な汚染の影響下にあったものであり、実質的には大気・海洋汚染が急激に増加した直近 50 年前後の汚染の影響を強く受けていると推察される。なお、Yim ら(2002)による Ulleung (対馬) 海盆 (水深 2000 m 以上) のコアサンプルの分析結果で、表層から 3 cm 以内に PAHs の集中が示されていることもこの考えを支持するものといえよう。

3. 試料前処理および分析方法

3. 1 底質前処理

底質中 PAHs の分析前処理手法として、アルカリ分解法 (小野ら, 2000) を採用し、既報と同様の操作で抽出した。

Table 2 Sediment characteristics

Sample No.	Sample code	Sediment characteristics
1	KT00-14 G-8	olive grey compact mud covered by reddish brown soft mud
2	KT00-14 G-13	molluscan shell bearing olive grey fine to medium-grained muddy sand
3	KT00-14 G-26	molluscan shell rich bearing olive grey muddy sand
4	KT05-9 G-12	molluscan shell fragment bearing dark olive grey sandy mud or mud
5	KT05-9 G-10	pebble-to cobble-gravels-bearing olive brown muddy medium-to coarse-grained basaltic sand
6	KT05-9 G-14	pebble-gravels-bearing olive brown muddy medium-to coarse-grained basaltic sand
7	KT99-14 G-33	surface olive grey soft slightly very fine-grained sandy mud, lower light olive grey compact mud, surface partly lost
8	KT04-21 G-47	surface olive grey soft slightly very fine-grained sandy mud, lower light olive grey compact mud, serpent stars
9	KT04-21 G-23	greenish olive pumiceous slightly very fine-grained mud, lower rather compact, no distinguishable difference of surface
10	KT04-21 G-22	dark brownish red soft clay in the surface, lower chocolate brown sticky soft clay, a pyroclastic layer, K -Ah 6cms below the surface
A	KT03-10 G-27	foraminifers-bearing pale olive grey homogeneous compact mud, slightly sandy, lower same but farther compact
B	KT03-10 G-27'	olive grey homogeneous mud, surface a few millimetres reddish brown soupy mud
C	KT04-21 G-48	bluish olive grey homogeneous compact mud, surface one centimetre reddish brown soupy mud
D	KT04-21 G-49	bluish olive grey homogeneous compact mud, surface a few centimetres thick reddish brown and soft

底質試料（およそ 30 g）をガラス製シャーレ上に 2 mm 厚前後にのぼした後、ステンレス製バットに入れて蓋を被せ、冷蔵庫(5~6℃)内で 10 日~14 日間で乾燥させた。乾燥後にすり鉢と乳棒で細かく磨り潰して秤取した試料 (5 g) に 1 mol の KOH/EtOH (水酸化カリウム/エタノール) を 50 ml 加え、常温で 15 時間振とうした後、ろ過で試料を吸引ろ過した。次に、精製水 20 ml を加えて 10 分間振とうし、分離水相を捨てた後、無水硫酸ナトリウム充てんカラムに試料を通して脱水した。脱水後の試料を Rotary Evaporator で減圧乾固 (30℃, 60 rpm, 160 hPa) してヘキササン中に抽出した。Sep-Pak Plus Silica (Waters 社製) に抽出試料を通液して液中の PAHs をシリカゲルに保持した後、1%アセトン/ヘキササン 20 ml を通液して得た試料液を Rotary Evaporator で減圧乾固した。10 ml バイアル中の抽出液に窒素ガスを 1.0 l/min 前後流すことでアセトンを揮発させてアセトニトリルに溶媒置換し、これを最終的な抽出試料とした。

3. 2 PAHs 分析

抽出液をろ過した後ジメチルスルホキシドを混合し、減圧乾固した。減圧乾固後の抽出液を高速液体クロマトグラフ HPLC (日立製作所, L-2300/2130/2480) で分析した。分析対象とした PAHs 化合物は以下の 15 種類である: Naphthalene (Nap), Acenaphthene (Ace), Anthracene (Ant), Phenanthrene (Phe), Fluorene (Fle), Fluoranthene (Flu), Pyrene (Pyr), Benz[a]anthracene (BaA), Chrysene (Chr), Benzo[a]Pyrene (BaP), Benzo[b]fluoranthene (BbF), Benzo[k]fluoranthene (BkF), Dibenz[a,h]anthracene (DBA), Indeno[1,2,3-cd]pyrene (IDP) 及び Benzo[ghi]perylene (BghiPe)。既報 (Toriba *et al.*, 2003) の方法に従い、アセトニトリル+超純水移動相、可視蛍光検出、Intertsil ODS-P カラム (5 μm, 直径 3.0 mm × 長さ 250 mm) で分析した。標準サンプルで確認した分析再現性誤差は 1.4% ($n=3$) であった。また、分析 PAHs 成分全てについて、2~200 ng/ml の範囲で検量線の直線性が ± 5.7% 以内の誤差であることを確認した。

4. 結果及び考察

4. 1 試料変質の影響の確認

試料保存中の変質を正確に評価するのは難しいが、少なくとも、PAHs濃度や各成分比率を比較・議論する上で、変質の影響が顕著かどうかを確認することは重要である。ここでは、PAHsの反応性 (Seinfeld *et al.*, 1999; Finlayson-Pitts and Pitts, 1999) に着目し、反応性が高いBaPとAntの全PAHsに対する比率を、No.7採取日からの経過日数の関数としてFig. 2のように整理した。ただし、試料No.7 (1999年9月採取) の値で比率を規格化し、採取日が近接する試

料の分析値の平均値で示している。時間経過に伴う単調な BaP, Ant比率の減少は見られず、保存期間中の分解による変質の影響は少ないことが推察される。したがって以下では、試料変質の影響は考慮せずに議論を行うものとする。

4. 2 総PAHs濃度とその分布

各採取点での総 PAHs濃度 (分析15成分の総和) を、3環以下の低沸点成分と4環以上の中・高沸点成分の比率も合わせてFig. 3に示した。場所による差異はあるが、全サンプルの平均総PAHs濃度は 25.9 ± 5.5 ng/g-dryと比較的一定している。この値は、有明海 (260 ± 20 ng/g-dry, ただしEPA16成分) (Nakata *et al.*, 2003), 黄海 (360~3800 ng/g-dry) (Wu *et al.*, 2001, 13成分) 等の汚染が深刻な内海や沿海部より低い、中部太平洋の深海底の濃度範囲 (0.81~60.6 ng/g-dry, 15成分) (Ohkouch *et al.*, 1999) と類似した範囲にある。一方、日本海沖合でも、竹島近傍の約 2000mの深海底で300 ng/g-dry (24成分) を超えるような

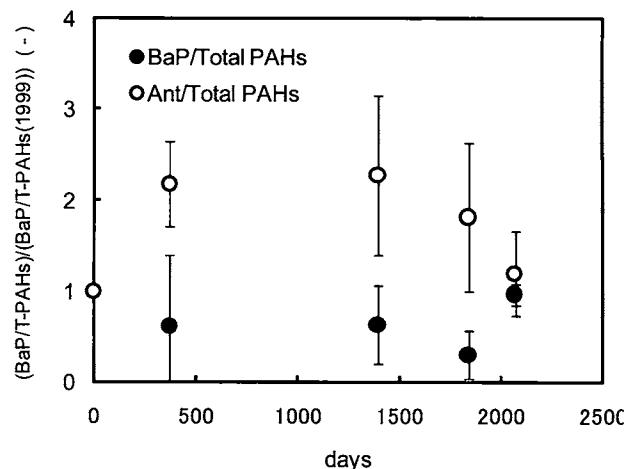


Fig. 2 Mass fraction of Bap and Ant in relation to days elapsed after the sampling in 1999 (sample No.7).

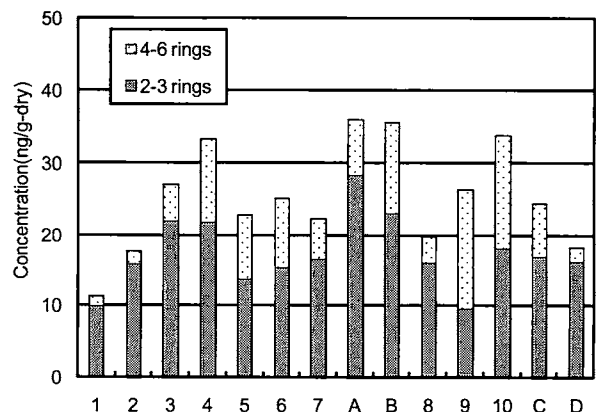


Fig. 3 Total PAHs concentrations at each sampling site in the order of Tsushima Current.

場合も報告されているが (Yim et al., 2002), 少なくとも日本海沿岸部と中央付近では, 内海並に卓越して濃度が高くなっている場所はない。

場所による差異が全体的に少ないため, 傾向はそれほど明確ではないが, 日本海への入り口 (対馬海峡, No.1) を最小として, 日本海内部を海流下流に向かうに従って, 若狭湾沖 (No.4) 付近まで総PAHs濃度が上昇している。また, 下流に向かうに従い4環以上の成分の比率が増加するが, これは, Fig. 4のように成分間比率の変化で示すとより明瞭になる。北海道・留萌沖の2か所で, 5-6環成分の比率が増加していることも注目されるが, これらの高沸点系成分はPAHsの中でも特に人為起源の影響に密接に関連しているため (Finlayson-Pitts and Pitts, 1999), 本州沿岸とは異なった人為起源汚染の影響が推察される。

4. 3 各PAH成分の濃度および比率

各採取点14サンプル中のPAHs各成分の濃度をTable 3にまとめた。対馬海流沿い (No.1~8およびA, B) では, 成分間比率が類似することを考慮し, 対馬海流沿い (No.1~8およびA, B), 留萌沖 (9, 10) および海流の影響が少ない領域 (C, D) について, 15成分の濃度の総和を100%として各成分の質量比率を表した結果をFig. 5に示す。マ

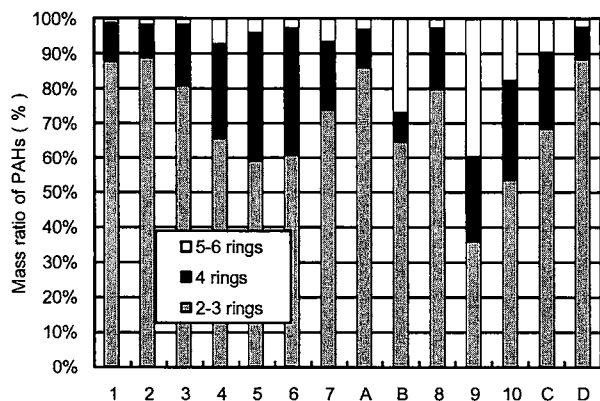


Fig. 4 Mass ratios of 2-3, 4 and 5-6 rings of PAHs in total PAHs concentration at each sampling site.

Table 3 PAH concentrations of each sample (X 10² ng/g-dry)

Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	A	B	8	9	10	C	D
Nap	290	27	211	227	52	34	96	211	941	14	548	43	18	53
Ace	11	0	42	7.0	1.7	1.3	14	10	92	3.1	49	8.3	7.2	0.7
Flu	417	59	69	64	89	92	74	76	79	58	7.2	17	62	84
Phe	8960	1450	1850	1870	1190	1370	1440	2460	1150	1490	303	1720	1570	1430
Ant	278	34	28	24	29	25	18	86	49	29	44	26	27	46
Flu	664	89	188	390	403	384	195	366	54	162	175	466	328	117
Pyr	190	26	111	308	356	315	150	223	46	120	217	407	185	28
BaA	62	13	33	93	23	42	33	24	156	21	7.3	104	10	2.2
Chr	324	47	147	128	63	185	63	64	43	49	258	13	21	25
BbF	97	1.4	8.4	85	15	27	33	64	69	3.3	6.3	29	34	3.3
BkF	0.5	2.8	0.0	21	4.0	3.7	37	3.2	21	6.0	908	61	5.1	4.0
BaP	2.1	19	19	29	23	24	22	11	32	14	1.5	3.4	5.6	7.2
DBA	10	0.7	6.2	7.4	1.1	5.4	0	11	828	1.9	63	37	2.0	22.8
BghiPe	13	2.7	5.6	94	48	4.2	49	1.8	6.1	23	68	459	183	0.7
IDP	26	0.6	3.1	0.1	0.6	1.3	1.2	3.4	6.1	1.0	1.4	0.3	0.2	1.1

ツ海山, 津軽海峡を含む対馬海流沿いの日本沿岸と, 海流の影響が少ないと考えられる大和礁, 日本海盆は類似した傾向がある一方, 留萌沖は Pyr, BkF, BghiPe といった燃焼起源の中・高沸点化合物の比率が高くなっている。

4. 4 PAHs成分間比で表わされる汚染指標値

対馬海流に沿った総PAHs濃度の増加傾向が若干ある一方で, 4-6環の中・高沸点系成分比率が下流方向に明らかに増加する傾向から, 日本近海での人為起源汚染の影響が示唆されるが, 具体的な汚染源の特定など, その詳細に立ち入るのは現時点では情報量の観点で困難である。そこで以下では, PAHs成分間比を用いて汚染源特性を考察した。PAHs成分間比に基づく汚染源の議論は, 大気汚染の分野では一般的であり (Finlayson-Pitts and Pitts, 1999; Tang et al., 2005), 海洋底質でも同様の議論が行われている (e.g., Wu et al., 2001)。ここでは, 日本海底質について Naeminorovska (1999) が用いた以下の成分間比を用いて各試料間の差異の議論を試みた。すなわち, Phe/Chr, (Flu+Pyr)/Chr および (Pyr+BaP)/(Phe+Chr) である。Flu, Pyr はバイオマス燃焼 (eg., Furuuchi et al., 2007), Pyr, BaP は化石燃料系の燃焼生成物 (Hites et al., 1980) や原油・石油化学系の廃液を含む海中で濃度が高くなることが報告されている (Naeminorovska, 1999)。Phe は植物や土壌などの自然起源

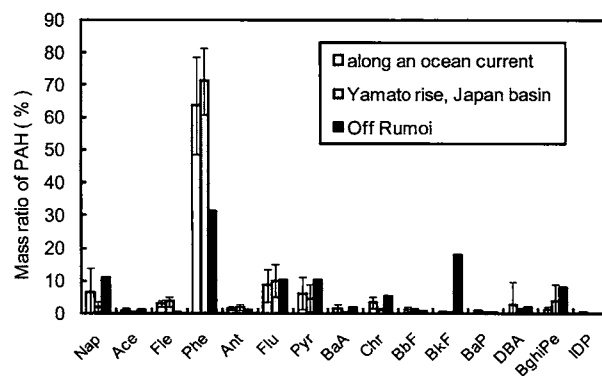


Fig. 5 Mass ratios of each PAH for different groups.

以外に石油類にも含まれ、植物の燃焼などからも発生する (Finlayson-Pitts and Pitts, 1999)。これらの指標は、こうした人為起源汚染の影響を反映するものと考えられる。

Fig. 6 は (Pyr+BaP) / (Phe+Chr) の値を比較したものである。Fig. 3 に示した総 PAHs の変化と類似しており、対馬海峡 (No.1) から海流の下流方向に、若狭湾沖 (No.4) で急増する付近まで増加し、その後は津軽海峡 (No.8) へ向かって緩やかに減少している。また、留萌沖 (No.9) で大きな値となるが、マツ海山、大和礁・日本海盆では目立って大きくない。Fig. 7 に Phe/Chr と (Flu+Pyr)/Chr の結果を示した。両者に類似した傾向がある一方、(Pyr+BaP) / (Phe+Chr) でみられた海流沿いの増加傾向はない。留萌沖 (No.9,10) で高くなるのは (Pyr+BaP) / (Phe+Chr) の場合と同様であるが、汚染源や海流の影響が少ないと考えられる大和礁と日本海盆でも高い値となっているのが注目される。

以上示した結果から、日本沿岸部での河川や工業地帯

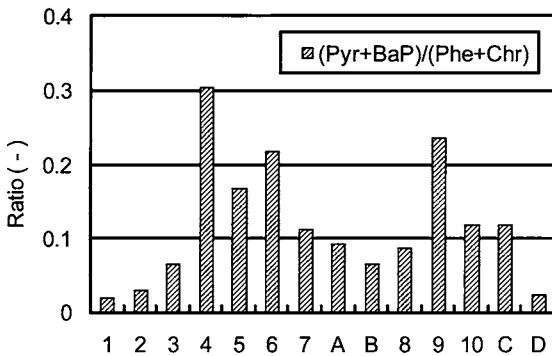


Fig. 6 Mass ratios of 2-3, 4 and 5-6 rings of PAHs in total PAHs concentration at each sampling site.

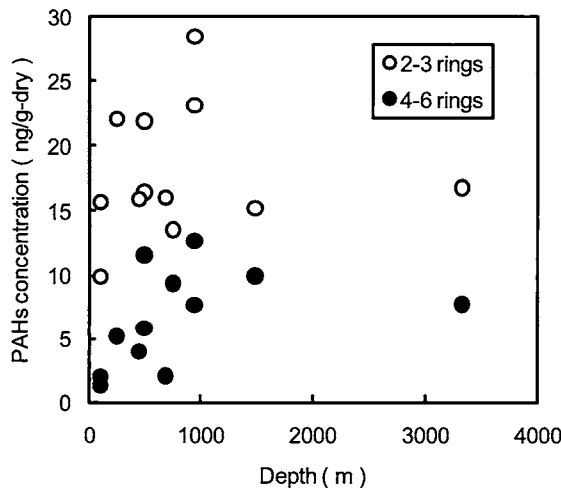


Fig.8 Relation between ocean depth and PAHs concentration.

などからの人為起源汚染の影響が推察されるが、これらの詳細な寄与を明らかにするには、河口や港湾部などでの汚染状況を把握する必要がある。また、近接する汚染源がなく、海流の影響も少ないと思われる場所で人為起源影響が現われている点については、大気中からの汚染物質沈降フラックスの情報も重要になると考えられる。

4.5 汚染状況と水深との関係

Fig. 8 に水深と2-3環および4-6環PAHs濃度の関係を示す。ただし、特定の汚染源の影響が強いと考えられる留萌沖データは用いていない。4-6環成分は水深が増加するほど濃度が高くなる傾向がある。Fig. 9 は Phe/Chr と (Flu+Pyr)/Chr の場合であり、(Flu+Pyr)/Chr は水深とほぼ直線的な関係にある。現時点ではデータ数が少ないため参考程度とするべきであり、これらの関係を確認するには、より多くのデータに基づく検証を必要とするが、沈降・堆積に要する時間、底質表面付近の海水流動に伴う堆積後の再飛散などの現象が、汚染物質濃度に関係している可能性は推察される。

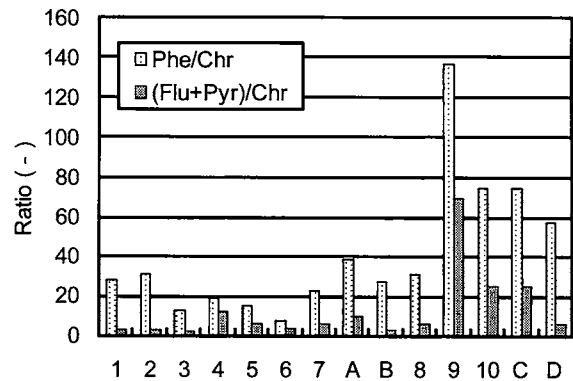


Fig. 7 Mass ratios of 2-3, 4 and 5-6 rings of PAHs in total PAHs concentration at each sampling site.

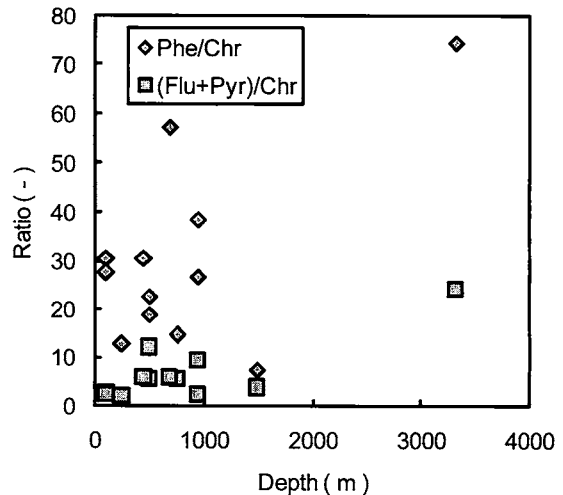


Fig. 9 Relation between ocean depth and emission indices defined by ratios between PAHs components.

5. 結論

対馬海峡から津軽海峡および留萌沖に至る日本海沿岸の対馬海流沿いと日本海中央付近の大和礁、日本海盆およびマツ海山山頂の底質中の多環芳香族化合物 (PAHs) 濃度、成分比率を考察することから、以下の環日本海域からの人為起源汚染物質の流入による海洋汚染の状況の基礎情報を得た。すなわち、

- 1) 日本沿岸部で海流沿いに総 PAHs 濃度が増加するが、その濃度は太平洋海底と類似した範囲にあり、比較的一様な分布である。
- 2) 日本海沿岸に沿って、高沸点系の PAHs 成分比率が増加する傾向にあり、留萌沖で顕著になる例があった。
- 3) 大和礁や日本海盆のような汚染源や海流の影響が少ない場所で、PAHs 成分間比で表わされる人為起源指標値が高くなる場合がある。
- 4) 底質汚染の程度が水深と関係している可能性がある。

今後は、日本海域の分析サンプル数を増やすこと、日本海に流れ込む主要河川からの汚染物質の排出状況、港湾部汚染状況などの発生源情報を把握することが課題となる。

謝辞

淡青丸の調査航海にあたっては、JAMSTEC (前・東京大学海洋研究所) のスタッフの方々にも多大なご協力とご助力をいただいた。また、富山県立大学短期大学部環境システム工学科・奥川光治准教授にはアルカリ分解法に関する懇切丁寧なご指導をいただいた。さらに、東北大学大学院理学研究科・堂満華子博士、国立科学博物館地学研究部・小沢広和博士には、日本海海況について貴重なご助言をいただいた。記して深甚なる謝意を表する。

引用文献

- Chen, B., Hong, C., Kan, H., Exposures and Health Outcomes from Outdoor Air Pollutants in China, *Energy Policy*, 198 (1-3), pp.291-300, 2004
- Finlayson-Pitts, B.J. and Pitts, J.N., Jr., *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press, San Diego, pp. 436-466, 1999.
- Furuuchi, M., Murase, T., Yamashita, M., Oyagi, H., Sakai, K., Tsukawaki, S., Sieng S. and Hata, M., Temperature Distribution and Air Pollution in Phnom Penh, Cambodia - Influence of Land Use and the Mekong and Tonle Sap Rivers, *Aerosol Air Qual. Res.*, 6, pp.134-149, 2006.
- 蒲生俊敬, 日本海の底層循環, 科学, 65(5), pp.316-323, 1995.
- Hase, H., Yoon, J.-H. and Koterayama, W., The Current Structure of the Tsushima Warm Current along the Japanese Coast, *J. Oceanography*, 55, pp.217-235, 1999
- Hites, R. A., Laflamme, R. E., Windsor Jr., J. G., Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Marine Sediments: Their Ubiquity, *Adv. Chem. Ser.*, 185, pp.289-311, 1980.
- 岩坂泰信, 黄砂その謎を追う, 紀伊国屋書店, 2006.
- 岩淵義郎, 日本海南東部の海底地質, 東北大学理学部地質学古生

物学教室邦文研究報告, 66, pp.1-76, 1968.

- Kang, S. J., Ueda, H., Numerical Study on Long-range Transboundary Transport of Air Pollutants in East Asia Numerical Simulation of Springtime High-concentration, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 23 (6), pp.859-860, 1997(in Japanese).
- Moriyasu, S., Hydrography of Japan Sea, *Kaiyo Kagaku*, 4(3), pp.27-33, 1964(in Japanese).
- Naganuma, K., The Oceanographic Fluctuations in the Japan Sea, *Kaiyo Kagaku*, 2, pp.183-187, 1977(in Japanese).
- Nakata, H., Sakai, Y., Miyawaki, T. and Tekemura, A., Bioaccumulation and Toxic Potencies of Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Tidal Flat and Coastal Ecosystem of the Ariake Sea, Japan, *Environ. Sci. Technol.*, 37, pp.3513-3521, 2003.
- Nemirovskaya I.A., Hydrocarbons in the Sea of Japan Ecosystem, *Geochemistry International* 37 (1), pp. 39-45, 1999.
- Ohkouch, N., Kawamura, K. and Kawahata, H., Distribution of Three- to Seven-ring Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on the Deep Sea Floor in the Central Pacific, *Environ. Sci. Technol.*, 33, pp.3086-3090, 1999.
- 小野芳朗, 水環境学会誌, 23(12), pp.778-785, 2000.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N., *Atmospheric Chemistry and Physics*, Wiley Interscience, New York, pp.111, 1998.
- Tang, N. Hattori, T., Taga, R., Igarashi, K., Yang, X., Tamura K., Kakimoto, H., Mishukov, V. F., Tproba, A., Kizu, R. and Hayakawa, K., Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Air Particulates and Their Relationship to Emission Sources in the Pan-Japan Sea Countries, *Atmos. Environ.*, 39, pp.5817-5826, 2005.
- Toriba, A., Kuramae, Y., Chetianukornkul, T., Kizu, R., Makino, T., Nakazawa, H., and Hayakawa, K., Quantification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Human Hair by HPLC with Fluorescence Detection: A Biological Monitoring Method to Evaluate the Exposure to PAHs, *Biomed. Chromatogr.*, 17, pp.126-132, 2003.
- Tsukawaki, S., Kamiya, T., Ozawa, H. and Kato, M., Preliminary Results on the Sediment Samplings during the R. V. Tansei-maru Cruise KT96-17 Leg 2 in the Southwestern Part of Japan Sea - Sediments, Benthic Foraminifers and Ostracodes -, *Bulletin of the Japan Sea Research Institute*, 29, pp.67-89, 1998.
- Tsukawaki, S., Ozawa, H., Domitsu, H., Tanaka, Y., Kamiya, T., Kato, M. and Oda, M., Preliminary Results from the R. V. Tansei-maru Cruise KT97-15 in the Eastern Marginal Part of Japan Sea off Tsugaru Peninsula, Northeast Japan - Sediments, Benthic and Planktonic Foraminifers, and Ostracodes -, *Bulletin of the Japan Sea Research Institute*, 30, pp.99-140, 1999.
- Tsukawaki, S., Ozawa, H., Domitsu, H., Kamiya, T., Kato, M. and Oda, M., Preliminary Results from the R. V. Tansei-maru Cruise KT98-17 in the Southwestern Marginal Part of the Japan Sea - Sediments, Benthic and Planktonic Foraminifers, and Ostracodes -, *Bulletin of the Japan Sea Research Institute*, 31, pp.89-119, 2000.
- Tsukawaki, S., Ozawa, H., Domitsu, H., Hirano, K., Maeda, T., Tomii, Y., Saitoh, S., Xuedong, Xu, Kamiya, T., Kato, M. and Oda, M., Preliminary Results from the R. V. Tansei-maru Cruise KT99-14 in the Central and Northeastern Marginal Part of the Japan Sea - Sediments, Benthic and Planktonic Foraminifers, and Ostracodes - (Part I: Surface Sediments), *Bulletin of the Japan Sea Research*

- Institute*, 32, pp.1-28, 2001.
- Tsukawaki, S., Kuroda, J., Ozawa, H., Kamiya, T. and Kato, M., Onboard Results from Sediment Samplings on the R. V. Tansei-maru Cruises KT00-14 in the Southwestern Marginal Part of the Japan Sea and KT00-17 in the Northeastern Marginal Part of the East China Sea, *Bulletin of the Japan Sea Research Institute*, 33, pp.43-56, 2002.
- Tsukawaki, S., Ozawa, H. Kamiya, T. Kato, M., A Preliminary Report on the Recent Ostracodes Sediment Samples from the R. V. Tansei-maru Cruise KT01-14 in the Southwestern Okhotsk Sea and the Northeastern Japan Sea off Hokkaido, *Bulletin of the Japan Sea Research Institute*, 35, pp.33-45, 2004.
- Tsukawaki, S., Ohtaka, A., Tanaka, G. and Watanabe, M., Preliminary Results from Sediment Sampling of the R. V. Tansei-maru Cruise KT03-10 in the Eastern Marginal Part of the Japan Sea off Akita and Niigata Prefectures, *Bulletin of the Japan Sea Research Institute*, 36, pp.69-81, 2005.
- Wang, P., Bradshaw, M., Ganzei, S. S., Tsukawaki, S., Bin Hassan, K., Hantoro, W. S., Poobrasert, S., Burne, R., Zhao, Q. and Kagami, H., West Pacific Marginal Seas during Last Glacial Maximum: Amplification of Environmental Signals and Its Impact on Monsoon Climate, *Proc. the 30th IGC*, 13 - Marine Geology and Palaeoceanography, pp.65-86, 1997
- Wang, X.-C., Zhang, Y.-X., Chen, R.F., Distribution and Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Different Size Fractions in Sediments from Boston Harbor, United States, *Marine Pollution Bulletin* 42 (11), pp. 1139-1149, 2001.
- Woo Lee, K., Seong Kang, H., Hyung Lee, S., Trace Elements in the Korean Coastal Environment, *Science of the Total Environment*, 214 (1-3), pp. 11-19, 1998.
- Wu, Y., Zhang, J., Mi, T. and Li, B., Occurrence of *n*-alkanes and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Core Sediments of the Yellow Sea, *Marine Chemistry*, 76, pp.1-15, 2001.
- Yim, U.H., Oh, J.R., Hong, S.H., Li, D.H., Shim, W.J., Choi, H.K., Kim, E.S., Shim, J.H., Trace Organic Contaminants in Sediments from Deep-sea Basin near Dokdo, Korea, *Ocean and Polar Research*, 24 (4), pp. 391-398, 2002.