

油濁汚染に関する研究—II

東京湾における水底土中の油分含量について

柿野 純・大矢雅道・上村信明・高橋哲夫

これまで東京湾の水中油分について、千葉県、神奈川県による調査^{1), 2)}では、神奈川県海面のごく沿岸に近い本牧沖、横浜港内、富岡沖等でわずかに検出されているにすぎない。しかし、本研究の一環として行なわれた東京湾内の水産上の有用魚類の食味試験の結果³⁾では、スズキ、イシモチに異臭魚が存在することが判明した。このことを考えるに、これまで海域の油分分析に用いられてきた JIS・K 0102・n-ヘキサン抽出物質・C法⁴⁾(以下 JIS・C法と略称する)の測定限界(0.5ppm)以下の油分量が問題とされよう。また海洋汚染防止法の成立とあいまって、海上保安庁によって行なわれた海洋汚染調査^{5), 6)}でも東京湾水底質中の油分が赤外線分析計を用いて、かなりの低濃度まで分析されている。しかしながら調査点、調査回数ともに少なく、東京湾内の油濁の精密な分布を考察するには不十分と思われる。

昭和50年6月4日、東京湾内、中の瀬において、栄光丸座礁事故により原油が60Kℓ流出し、水産生物への影響が心配され、千葉、神奈川県水試が共同して調査を行なったのを機会に、ひきつづいて東京湾内の油濁汚染状況を把握する調査を実施している。しかし東京湾内水底土中の油の含量、油分の分析法等について様々な問題が発生した。ここに、これらの問題点について種々調査検討したところ、若干の知見を得たので報告する。本報告調査資料の一部は神奈川県水産試験場が担当したものである。

報告に先立ち、調査資料の発表を許可された神奈川県水試伊藤博場長、ならびに調査を担当された水質科職員に感謝の意を表するとともに、赤外線分析計の使用を許可された千葉県水質保全研究所三好洋所長ならびに種々御指導をいただいた、同所、中川保祐研究室長に深く感謝いたします。

調査方法

1) 調査点

調査点は昭和50年(底質のみ33点)のものについて

図1、昭和51年(水質30点、底質18点)、同52年(水底質とも10点)について図2に示した。

2) 調査月日

調査月日は下記のとおりである。

昭和50年の調査

8月5日(st・1~7)

8月26日(st・8~27)

12月3日(st・28~33)

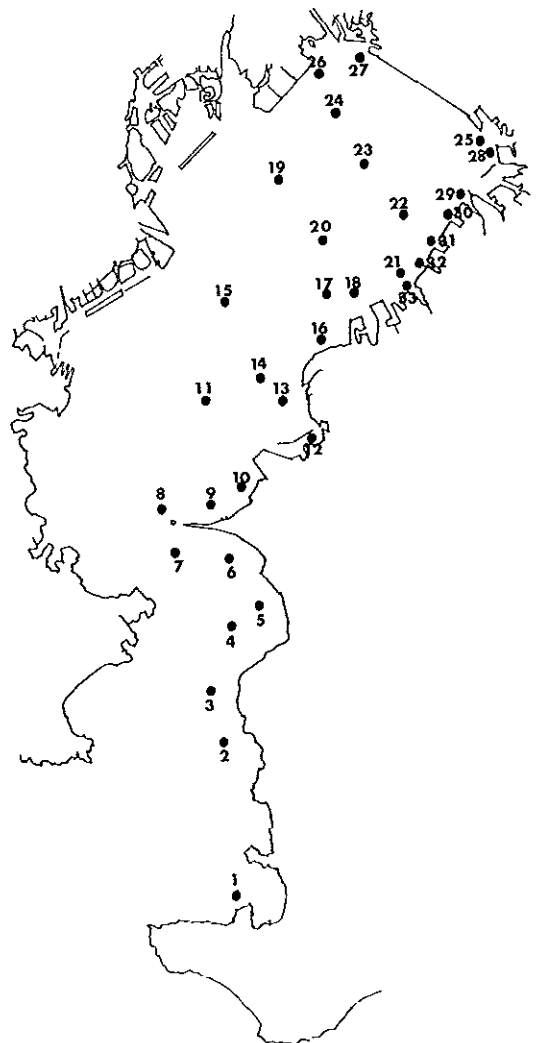


図1 昭和50年8月 底質調査定点

昭和51年の調査

8月21、22日（千葉県側、st・1～10、E-11～17、K-9）

8月18日（神奈川県側、st・1～12）

昭和52年の調査

2月2～3日（千葉県側、st・1～10）

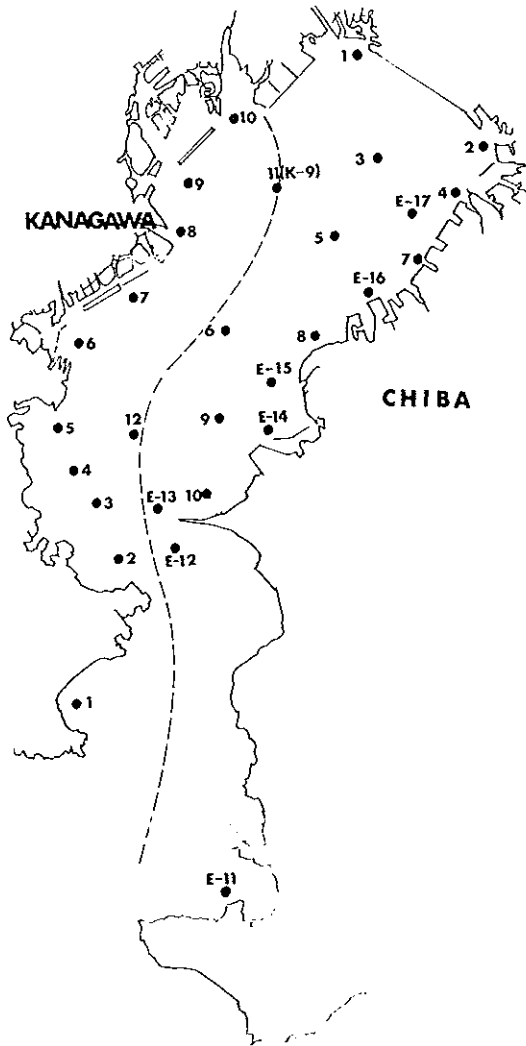


図2 昭和51年8月、同52年2月の水底質調査点
(神奈川県12点、千葉県10点+補足点K-9、E-11～17)

3) 採水、採泥方法

採水層は海面下50～100cmとして、水中ポンプ、あるいは船上のポンプを用いて揚水して分析試料とした。採泥方法は昭和50年のものはSK式、昭和51年、52年のものはエックマン式を用いた。エックマン式採泥器を用いた場合、表層泥から2～3cmまでをとり、混合して分析試料とした。

4) 調査項目、測定方法

調査項目は昭和50年のものについて表1、昭和51年、昭和52年のものについては表2に記したとおりで、測

定方法は水底質とも常法に従ったものは表1、表2に併記し、油分の分析法については、次のとおりである。

表1 昭和50年の底質調査

調査項目	測定法
乾 泥 %	水質汚濁調査指針 ⁷⁾
強 熱 減 量	同 上
全 硫 化 物	同 上
C O D	同 上
n-ヘキサン抽出物質	本文、調査方法4)を参照
紫外部吸光の測定	同 上

表2 昭和51、52年の水底質調査

調査項目	測定法
(水質) 透明度、水温、PH、塩分	海洋観測指針 ⁸⁾
n-ヘキサン抽出物質 (重量法)	JIS. K0102. n-ヘキサン抽出物質. C法
n-ヘキサン抽出物質 (赤外法)	本文、調査方法4)を参照
非イオン界面活性剤	環水規第9号の方法
(底質) 乾 泥 %	水質汚濁調査指針
強 熱 減 量	同上 (ただし、温度のみ450～480℃)
全 硫 化 物	同 上
C O D	同 上
n-ヘキサン抽出物質 (重量法)	本文、調査方法4)を参照
n-ヘキサン抽出物質 (赤外法)	同 上

水中油分の分析方法：水中油分についてはJIS・K0102・n-ヘキサン抽出物質・C法で測定後の乾物に四塩化炭素を加えて全量を10mlとして、n-エイコサンを標準物質として赤外域の2965cm⁻¹付近の吸収を10mm×10mmの石英セルで赤外線分析計を用いて測定した(検量線は図3を参照)。

泥中油分の分析方法：昭和50年の採泥試料については、湿泥を50～60℃で乾燥して後、乳鉢で細粉して1mm目のふるいでふるった。この泥をn-ヘキサンを溶媒として、ソックスレー抽出器で可溶分を抽出した。このn-ヘキサンを無水硫酸ソーダを加えて完全に脱水後口過して、ホットプレート上で濃縮、約7gの秤量瓶に移してさらにn-ヘキサンを揮散させ、80℃で乾燥して恒量とした。この乾物重量から値を算出した。さらにこの乾物をn-ヘキサンに溶解させ、紫外部(200nm付近)の吸収を測定し、別に原油(Alabian light crude oil)をn-ヘキサンを用いて同様処理

して求めた検量線(図4)から原油濃度に換算した。

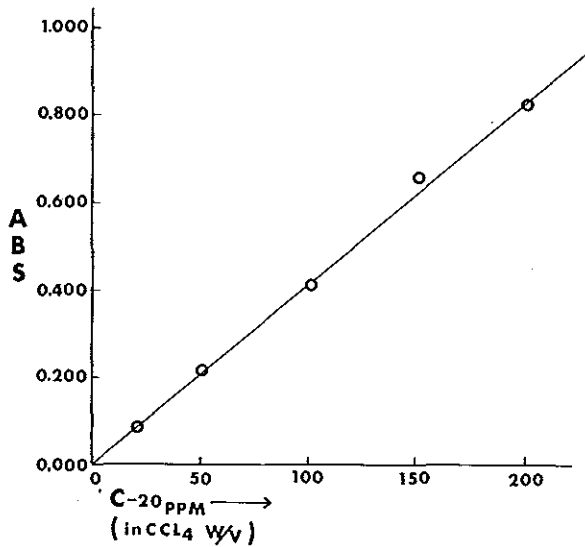


図3 N-エイコサンの赤外吸収による検量線

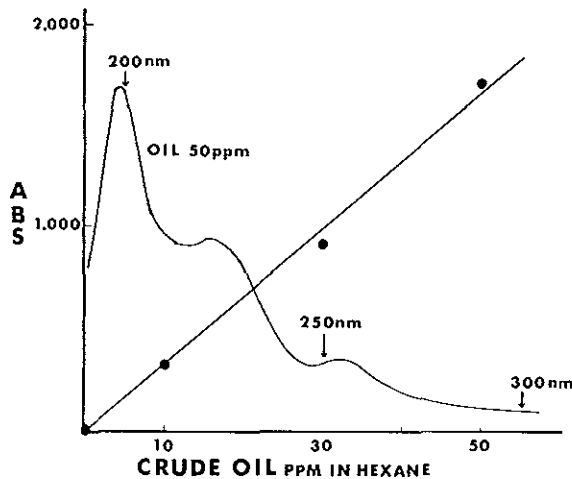


図4 紫外部の吸収(200~300nm)と200nm付近の最大吸収による検量線(日立201,ダブルビーム分光光度計)

昭和51年、52年の採泥試料については、海上保安庁の方法⁵⁾に準じて油分を測定した。この方法は以下のとおりである。

湿泥10gをナス型フラスコに秤取し、InKOH(95%エタノール液)50mlを加えて湯浴上で還流冷却器を付して1時間の加水分解を行ない、冷却後50mlの蒸留水、40mlのn-ヘキサンを加えて激しく振とう後、吸引口過する。口過残渣を葉耳でかきとり、もとのナス型フラスコにもどし、同様処理して前者に加える。これを分液ロートに移し、希薄塩酸、蒸留水でよく洗浄後、無水硫酸ソーダで脱水、濃縮して、1cm×10cmの活性アルミナカラムを通し、このn-ヘキサン液を揮散させ、80℃で乾燥して乾物の恒量を求め、乾泥1g当りの重量を算出する。さらに乾物を四塩素炭素に溶解させ、10mlとして、n-エイコサンを標準物質として、10mm×10mmの石英セルを用いて、2965cm⁻¹付近の赤外域波長の吸収を測定する。

結果

1) n-エイコサンの回収率について

油分の分析に際して、N-エイコサンを用いて泥中油分の回収率を測定し、表3に示した。重量法で100~103%、赤外線分析法で94~95%であった。

2) 調査結果

昭和50年、51年、52年の調査結果については一括して付表1、2、3に示した。

3) 分析法による油分量の比較

水中油分：昭和51年8月、同52年2月の調査ともJIS・C法では全て検出限界(0.5ppm)以下であった。これに対してC法で測定後のわずかの乾物を四塩素炭素に溶かし、赤外線分析計によって測定すると、昭和

表3 泥中油分のN-エイコサンを用いた回収率

分析法	使用した溶媒とその量(ml)	n-エイコサン添加に用いた泥量(g)	n-エイコサン添加量(mg)	泥のBlank(μg)	実測値(μg)	添加したn-エイコサン量(μg)	回収率(%)
昭和51, 52年のn-ヘキサン抽出物質(重量法)	n-ヘキサン 120ml	東京湾泥*1 10.00g	*2 19.9	1.7 } (平均) 1.8 } 1.9 }	21.7	19.9	100.0
					21.9		101.0
					22.3		103.0
同上(赤外法)	n-ヘキサン 120ml CCl4, 10ml	同上	*2 19.8	0.8 } (平均) 0.9 } 1.0 }	19.6	18.7	94.4
					19.7		94.9

*1. 昭和52年2月2日採泥の東京湾st. 7の泥を用いた。

*2. n-エイコサンの1%液を2mlとり、活性アルミナカラムを通し、80℃で乾燥すると、19.9mg、さらに、四塩化炭素に溶かし、赤外線分析法で分析すると、19.8mgの量となった。

51年8月の検出限界0.1ppmの程度で、全測定30点のうち13点に0.1~0.3ppmが検出され、昭和52年の調査においてさらにn-ヘキサン、四塩化炭素を精製し、検出限界0.01ppmの程度で全10点に0.01~0.07ppmが検出された。

泥中油分：昭和50年の調査における乾泥からn-ヘキサンによって抽出、測定した値では、0.00~2.34mg/g乾泥を示し、またこの値は紫外部の吸収測定値とも相関関係はなかった。これに比較して、昭和51、52年の値は両者が同様の傾向を示し、また昭和50年の測定値と比較して、重量法の値で0.03~0.96mg/g乾泥と半分以下に減少した。この重量法によって測定した乾物をさらに赤外線分析計を用いて測定すると0.00~0.34mg/g乾泥の値となり、重量法によって測定した値と相関関係を持ち、重量法の値=赤外線によって測定した値×2.2となった(図5)

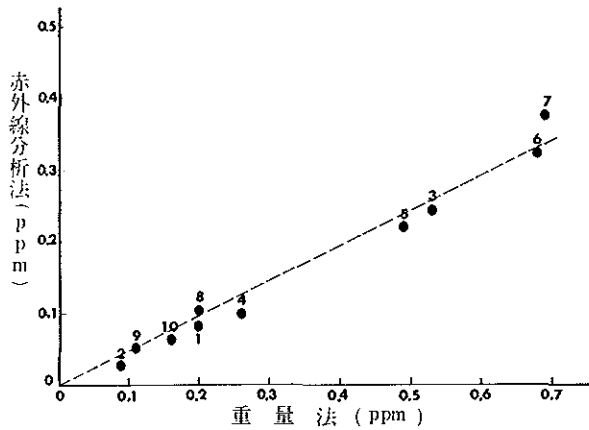


図5 n-ヘキサン可溶性物質、重量法と赤外線分析法の比較

考 察

1) 東京湾の一般底質と汚染の分布

一般に強熱減量、全硫化物、CODの値は有機汚染の指標として使用される。東京湾千葉県沿岸について、昭和50、51年の調査では富津岬が汚染の明瞭な境界となっている。東京内湾では汚染の程度が高く、内房海域では低いと思われる。東京内湾では港の浚渫工事、埋め立て等が本調査時にも行なわれており、これらの海底泥は新しいものであり、測定値も近傍の定点と比較して、硫化物、COD、強熱減量の値がずっと低くなることもある。昭和50年調査時のst. 26はこのために測定値が低くなったものであり、追跡調査の必要がある。東京内湾の本調査定点のなかでは、汚染の程度が高いのはst. 15、19(東京湾中央部)、st. 22~33(市原、五井、千葉港口、船橋港口)、汚染の程度が

低いのは、st. 16(盤洲の周辺)であるという結果になった。

2) 紫外部吸光の測定値

三重県の報告⁹⁾によれば、紫外部(230nm)付近の波長吸収と底質の異臭源物質との間に何らかの相関関係があることが示唆されている。そこで、本調査では原油をn-ヘキサンに溶解させ、その吸収を190~300nmについて調べると200nm付近に最大吸収を示し、これは原油濃度と直線関係にあった。また、ベンゼン、アセトン、硫化ジ-n-プロピルについて吸収程度を調べたが、ベンゼンが強い吸収を示し、それぞれ後者の36倍、5倍であった。この波長に強い吸収を示すのは石油のみではないと思われるが、n-ヘキサン抽出物質について測定したものであるから、この値が高ければ二重結合を有する石油系物質(芳香族等を含む)が多く含まれる可能性が高いと思われる。本調査結果では底質のCODとともにst. 28~33(姉ヶ崎~五井沿岸)で高い値を示している。

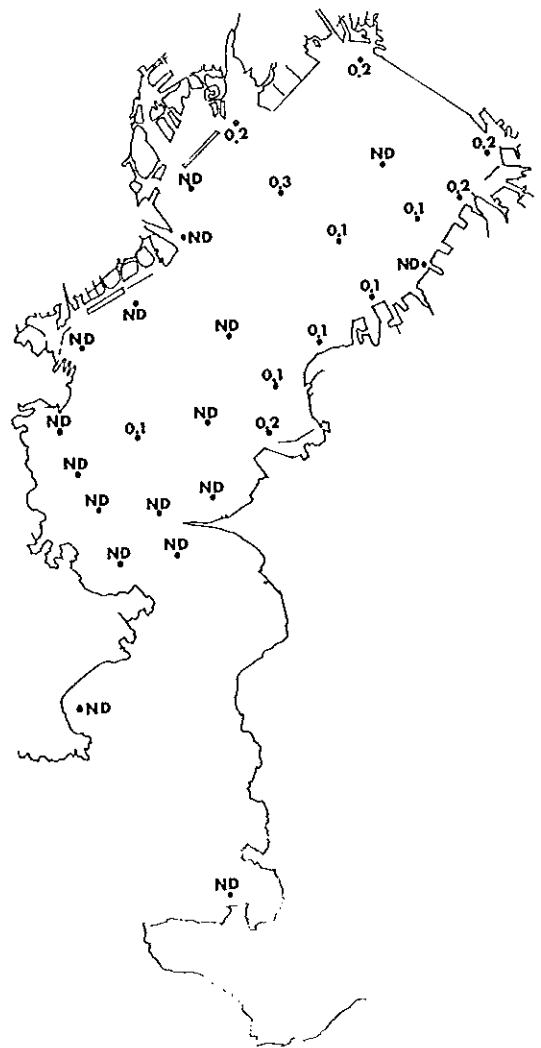


図6 昭和51年8月 水中油分の分布(ppm)

3) 水中油分の分布

本調査における分析法、すなわち、JIS・C法では不検出であるが、同じ試料について赤外線分析法を用いて測定すれば油分として検出され、その分布は図6、7のようになる。海上保安庁の報告^{4、5)}によれば東京湾の昭和48年1月に0~56ppb、8月に0~32ppbとなっており、8月の値の方が低いが、いずれにしても本調査の測定値より低くなっている。東京湾の油分にそれ程の大きな変動がないものとするれば、海上保安庁によって測定された方法では、IN KOHでアルカリ分解後、活性アルミナ-シリカゲルカラムを通す、という操作が入っており、このことによる生物由来の油脂類の除去による測定値の低下が考えられる。しかし測定値そのものの分布傾向は同一で、東京内湾奥部になるにしたがい油分濃度は高くなった。

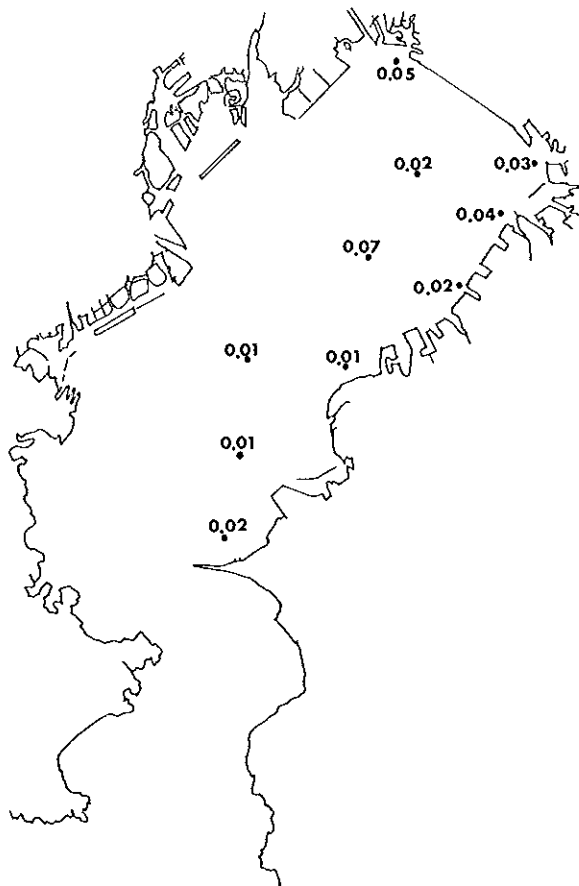


図7 昭和52年1月 水中油分の分布(ppm)

4) 底土中油分の分布

底土中油分の昭和51年8月、昭和52年2月における調査結果は図8のとおりである。8月と2月ではわずかに2月の方が油分含量が高くなっている。東京湾における油分負荷量に時期的な変化が少ないとすれば、冬期にはバクテリアによる分解が水温低下のために減

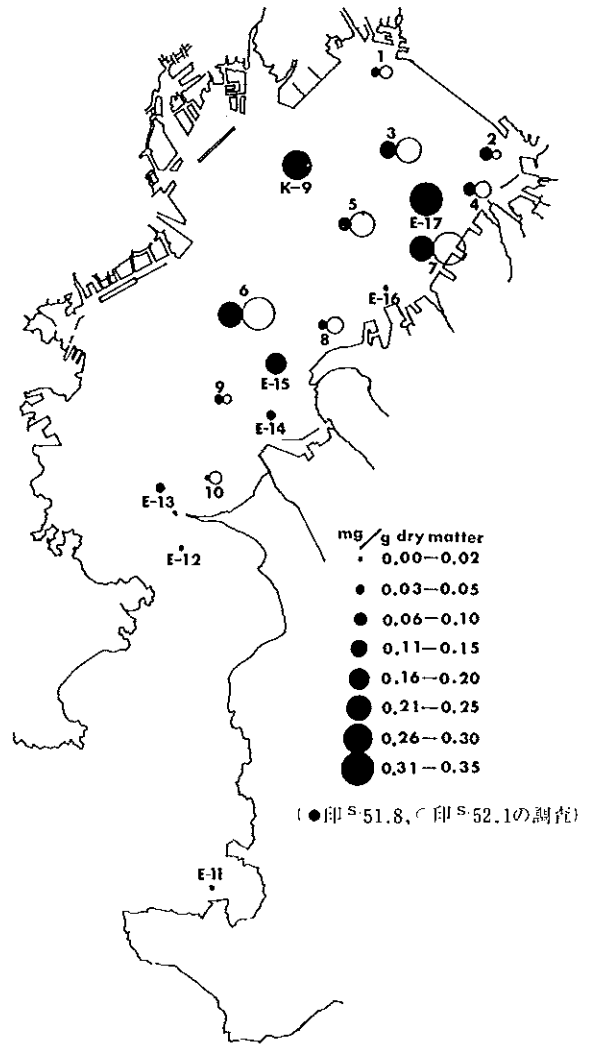


図8 昭和51.8 同52年2月の底土中油分量

少することが考えられるが、調査回数が少ないので、さらに追跡調査が必要と思われる。これらの値と海上保安庁によって測定された値とを比較すると、海上保安庁の値は昭和48年1月に55~741ppm(乾泥あたりの重量法による測定値)、8月には104~682ppmが東京内湾で測定されており、また東京内湾でも奥部に油分含量が高くなるなど、数値的にも、分布傾向でも一致している。

要 約

- 1) 東京湾の一般土質および水底土中の油分を昭和50~52年にわたって調査、測定した。
- 2) 東京湾の一般底質は富津岬を境界として、東京内湾で強熱減量、全硫化物、CODの値が高く、内湾で低い。千葉県沿岸では姉ヶ崎、五井から千葉にかけて特に高い。
- 3) 底土のn-ヘキサン抽出物質について紫外部(195

～200 nm)吸収を調べたところ、東京内湾の湾央部、五井から千葉の沿岸に特に強い吸収があった。

- 4) 東京湾水中の油分を J I S ・ C 法で測定すると、0.5ppm 以下であるが、わずかに検出された乾物を赤外線分析計を用いて測定すると、昭和51年8月に30点中13点に0.1～0.3ppm が検出され、さらに昭和52年2月には全測定点に0.01～0.07ppm が検出された。
- 5) 底土中油分の調査においては、昭和50年の乾泥からソックスレー抽出法によって n-ヘキサン抽出物質を測定すると0.00～2.35mg/g 乾泥となった。昭和51、52年の調査で湿泥のまま I N KOH による加水分解、活性アルミナによる処理をすると、昭和51年8月に重量法で0.03～0.96mg/g 乾泥、赤外線分析法では0.00～0.34 mg/g 乾泥、昭和52年2月に重量法で0.09～0.69 mg/g 乾泥、赤外線分析法で0.03～0.38 mg/g 乾泥となった。

文 献

- 1) 千葉県：公共用水域水質測定結果、(1974)
- 2) 神奈川県：神奈川県水質調査年表、(1975)
- 3) 柿野 純・高橋哲夫：油濁汚染に関する研究—I，食味試験による東京湾における異臭魚の種類と分布，本誌，(1977)
- 4) 日本規格協会：工場排水試験方法・J I S ・ K 0102，(1971)
- 5) 海上保安庁：海洋汚染調査報告書，(1974)
- 6) —————：同上報告書，(1976)
- 7) 松江吉行：水質汚濁調査指針，恒星社厚生閣，(1961)
- 8) 日本気象協会：海洋観測指針，(1970)
- 9) 三重県：異臭魚に関する特別研究報告書，(1966)

付表1 昭和50年8月~12月東京湾底質調査結果

St. No.	乾 泥 (%)	強熱減量	全硫化物 (mg/g 乾泥)	COD (mg/g 乾泥)	n-ヘキサン抽出物質 (mg/g 乾泥)	紫外部吸収の測定値 (mg/g 乾泥)
1	73.4	2.74	ND	1.37	0.08	0.05
2	68.5	4.24	ND	3.19	0.05	0.15
3	73.4	2.50	ND	0.76	ND	0.06
4	74.7	1.43	ND	1.56	0.02	
5	74.0	2.02	ND	1.21	0.04	0.04
6	70.8	1.62	0.01	3.37	0.11	0.44
7	63.1	5.38	0.01	4.79	0.07	0.30
8	81.6	2.37	0.23	0.65	0.21	0.32
9	74.5	2.56	0.35	3.92	0.38	0.43
10	74.0	2.66	0.06	1.08	0.61	0.09
11	53.9	5.94	0.46	4.71	0.54	0.67
12	31.0	8.83	1.51	11.14	1.55	0.83
13	49.0	7.25	1.64	7.43	1.44	1.74
14	31.2	6.30	1.48	8.96	1.58	1.94
15	22.1	9.55	2.44	6.58	1.61	1.31
16	76.0	1.45	0.18	2.15	0.15	0.38
17	26.8	10.50	1.10	11.54	1.22	3.46
18	34.8	6.61	1.12	7.53	0.89	1.18
19	23.2	12.37	1.87	25.55	2.35	5.72
20	23.9	13.48	1.49	11.53	1.07	1.50
21	29.3	10.66	0.70	11.10	0.69	0.70
22	23.5	12.50	1.23	15.06	1.31	3.32
23	23.0	9.54	1.64	14.10	1.36	1.45
24	30.0	11.11	1.76	15.00	1.25	1.89
25	28.1	12.40	2.45	11.37	1.78	2.70
26	69.6	1.45	0.11	0.25	0.05	0.15
27	28.0	11.04	2.68	14.70	2.34	2.93
28	36.4	13.7	0.55	20.52	0.33	5.6
29	31.9	12.5	2.78	42.73	1.19	35.0
30	35.1	11.8	0.46	24.99	0.57	14.0
31	30.8	12.8	0.58	29.39	1.04	15.0
32	27.9		2.17	34.73	1.28	
33	35.3	9.8	0.56	18.91	0.30	11.0

付表2 昭和51年8月水底質調査結果

St. No.	透明度 (m)	水温 (℃)	P H	塩分 (%)	水 質			底 質					
					n-ヘキサン抽出物質・重量法 (ppm)	n-ヘキサン抽出物質・赤外法 (ppm)	非イオン界面活性剤 (ppm)	乾 泥 (%)	強熱減量	全硫化物 (mg/g 乾泥)	n-ヘキサン抽出物質・重量法 (mg/g 乾泥)	n-ヘキサン抽出物質赤外法 (mg/g 乾泥)	
千葉県水産試験場担当	1	1.6	25.1	8.8	27.6	ND	0.2*2	ND*3	32.2	6.1	1.99	0.16*4	0.05*5
	2	1.5	25.7	8.8	28.0	◇	0.1	◇	25.3	8.7	2.67	0.08	0.06
	3	2.8	26.5	8.8	28.8	◇	ND	◇	21.4	10.2	1.94	0.42	0.13
	4	1.5	27.5	8.8	28.3	◇	0.2	◇	27.9	7.8	3.45	0.32	0.07
	5	2.0	26.2	8.8	28.8	◇	0.1	◇	23.7	10.5	1.02	0.38	0.07
	6	2.2	25.8	8.6	30.4	◇	ND	◇	21.7	9.3	2.34	0.60	0.22
	7	1.7	28.6	8.8	28.9	◇	◇	◇	25.6	7.5	1.87	0.51	0.25
	8	2.0	25.9	8.8	29.6	◇	0.1	◇	33.2	6.2	1.09	0.18	0.03
	9	4.0	26.2	8.4	31.8	◇	ND	◇	65.0	1.3	0.08	0.11	0.03
	10	5.5	25.6	8.3	32.1	◇	◇	◇	61.8	3.2	0.10	0.08	0.01
	E-11					◇	◇	◇	79.3	2.0	0.01	0.03	0.00
	E-12					◇	◇	◇	70.4	1.5	0.05	0.04	0.02
	E-13					◇	◇	◇	73.6	1.2	0.03	0.07	0.02
	E-14					◇	0.2	◇	55.5	4.9	0.44	0.13	0.04
	E-15					◇	0.1	◇	26.3	9.4	1.60	0.46	0.16
	E-16					◇	0.1	◇	24.3	9.1	3.59	0.33	0.02
	E-17					◇	0.1	◇	17.8	10.3	2.65	0.96	0.34
K-9					◇	0.1	◇	20.4	7.6	1.86	0.73	0.27	
神奈川県水産試験場担当	1		23.8	8.5	33.8	◇*1	ND	ND					
	2		23.9	8.4	32.6	◇	◇	◇					
	3		24.2	8.5	32.8	◇	◇	◇					
	4		25.4	8.7	33.2	◇	◇	◇					
	5		26.3	8.9	31.2	◇	◇	◇					
	6		26.2	8.8	30.7	◇	◇	◇					
	7		25.7	8.9	29.6	◇	◇	◇					
	8		25.5	8.9	29.2	◇	◇	◇					
	9		25.5	8.5	28.9	◇	◇	◇					
	10		25.6	8.5	27.7	◇	0.2	◇					
	11		25.5	8.7	27.2	◇	0.3	◇					
	12		25.4	8.7	25.5	◇	0.1	◇					

* 1. 試水 5 ℓ で検出限界 1.0 ppm

* 2. 検出限界 0.1 ppm

* 3. 検出限界 0.2 ppm

* 4. 重量の秤量値が小さく、参考値として示した。

* 5. 検出限界 0.01 mg/g 乾泥

付表3 昭和52年2月調査結果

St. No.	透明度 (m)	水温 (℃)	pH	塩分 (%)	水質			底質					
					n-ヘキサン抽出物質・重量法 (ppm)	n-ヘキサン抽出物質・赤外法 (ppm)	非イオン界面活性剤 (ppm)	乾泥 (%)	強熱減量	全硫化物 (mg/g 乾泥)	COD (mg/g 乾泥)	n-ヘキサン抽出物質・重量法 (mg/g 乾泥)	n-ヘキサン抽出物質・赤外法 (mg/g 乾泥)
1	3.0	6.6	8.4	31.8	ND	0.05* ¹	ND	24.6	8.49	2.83	31.54	0.20* ²	0.08
2	3.4	7.9	8.3	32.0	◇	0.03	◇	33.5	8.06	1.00	18.27	0.09	0.03
3	4.0	7.8	8.2	32.2	◇	0.02	◇	20.8	9.13	1.45	38.20	0.53	0.24
4	3.5	7.6	8.1	31.2	◇	0.04	◇	30.8	7.94	3.77	26.00	0.26	0.10
5	6.0	8.1	8.2	32.2	◇	0.07	◇	18.5	9.26	2.41	48.54	0.49	0.22
6	8.0	8.2	8.2	32.3	◇	0.01	◇	19.2	10.82	2.54	42.48	0.68	0.32
7	4.0	8.0	8.2	31.9	◇	0.02	◇	24.5	8.52	1.97	34.90	0.69	0.38
8	5.1	8.4	8.2	32.1	◇	0.01	◇	35.3	6.10	0.86	28.31	0.20	0.10
9	8.0	8.4	8.3	32.3	◇	0.01	◇	44.5	5.94	0.18	13.85	0.11	0.05
10	5.3	8.4	8.2	32.5	◇	0.02	◇	56.1	4.10	0.32	7.13	0.16	0.06

* 1. 検出限界0.01ppm、他は付表2と同様

* 2. 重量の秤量値が小さく参考値として示した。