

地球化学 35, 73-84 (2001)
Chikyukagaku (Geochemistry) 35, 73-84 (2001)

報 文

南大洋の表層堆積物における 多環芳香族炭化水素の緯度分布

池原 実^{*,**}・竹本 紀之^{*,***}
大河内 直彦^{*,****}・河村 公隆^{*}

(2000年4月26日受付, 2001年2月24日受理)

Latitudinal distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Southern Ocean surface sediments

Minoru IKEHARA^{*,**}, Noriyuki TAKEMOTO^{*,***},
Naohiko OHKOCHI^{*,****} and Kimitaka KAWAMURA^{*}

- * Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University,
Nishi 8, Kita 19, Kita-ku, Sapporo 060-0819, Japan
- ** Present address; Marine Core Research Center, Kochi University,
2-5-1, Akebono-cho, Kochi 780-8520, Japan
- *** Present address; Toray Research Center,
1-111, Tehiro, Kamakura, Kanagawa 248-8555, Japan
- **** Present address; Woods Hole Oceanographic Institution,
Woods Hole, MA 02543, USA

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were determined in nine deep-sea surface sediments collected from the Australian sector of the Southern Ocean (47°S-66°S). Total concentrations of three- to seven-ring PAHs except for perylene show that they are low in the middle latitudes (~48°S) but significantly higher toward higher latitudes (65°S). Their concentrations at 65°S are ~10 times higher than those of the middle latitudes. On the other hand, concentrations of PAHs in the Southern Ocean sediments are remarkably lower than those of the northern North Pacific, indicating an asymmetrical distribution of PAHs between both hemispheres. This may be associated with the concentrated emission sources of PAHs in the middle latitudes in the Northern Hemisphere. Concentrations of retene, which is originated from biomass burning in the middle latitudes, are extremely increased from 60°S to 65°S. These results indicate that PAHs were transported in the atmosphere from source regions to the high-latitude in the Southern Ocean.

Key words: PAHs, Southern Ocean, surface sediments, long-range atmospheric transport

* 北海道大学低温科学研究所
〒060-0819 北海道札幌市北区北19条西8丁目
** 現在, 高知大学海洋コア研究センター
〒780-8520 高知市曙町2-5-1

*** 現在, 東レリサーチセンター
〒248-8555 神奈川県鎌倉市手広1-111
**** 現在, Woods Hole Oceanographic Institution,
Woods Hole, MA 02543, USA

1. はじめに

多環芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: PAHs) の大部分は化石燃料の燃焼によって生成され (Hites *et al.*, 1977), その後大気を通して環境中に放出される。特に, 人間活動が活発な地域の堆積物からは高濃度の PAHs が検出されており, 汚染の程度や過程を明らかにするなどの環境科学的視点から多くの解析が行われている (例えば, 半田・大田, 1983; Ohta *et al.*, 1983; 尹ほか, 1983; 山口ほか, 2000)。PAHs の主たる放出源は北半球中緯度域である (例えば, Alsberg *et al.*, 1985, Freeman and Cattell, 1990)。また, 東南アジアや南米アマゾンなどの低緯度熱帯域における森林火災などのバイオマス燃焼によっても PAHs は発生する (Cooke and Wilson, 1996)。このように PAHs の放出源は, 中～低緯度域に集中しているにも関わらず, 地球上の様々な環境試料, 例えば雨 (Mazurek and Simoneit, 1986; Kawamura and Kaplan, 1986a), 雪 (Kawamura and Kaplan, 1986b), エアロゾル (Sicre *et al.*, 1987; Simoneit *et al.*, 1991), 湖底堆積物 (Wakeham *et al.* 1980) および深海堆積物 (例えば, Laflamme and Hites, 1978; Yunker and MacDonald, 1995; Ohkouchi *et al.*, 1999) から検出されている。さらに, グリーンランド氷床から採取されたアイスコアからは, 大気中の PAHs 濃度が1920年以降に急激に増加したことが示されている (Kawamura *et al.*, 1994)。また, 海洋の藻類やバクテリアおよび陸上高等植物なども PAHs を生成すると考えられているが, 堆積物中の PAHs に対するこれらの寄与は小さいと報告されている (Hase and Hites, 1976)。

南大洋は, 南極大陸を取り巻く高緯度海洋であるが, 太平洋・インド洋・大西洋の各大洋とつながっているという特徴をもつ。南半球の高緯度域は北半球に比べて大陸の占める割合が小さく, また, 化石燃料燃焼などの人為的な汚染物質の主たる供給源から遠く離れているのも特徴の一つである。南大洋における深海堆積物中の PAHs 濃度を報告した例は南極大陸縁辺部に限られている (Venkatesan and Kaplan, 1987; Venkatesan, 1988)。表層堆積物中の PAHs 量の緯度分布を明らかにすることは, 地質学的時間スケールではほぼ「現在」の南大洋における大気を経由した物質輸送を考察する上で非常に重要な観点である。

本研究では, 化石燃料燃焼やバイオマス燃焼などの

主たる大気汚染物質発生源から遠く離れた南大洋において, 表層堆積物に含まれる PAHs の緯度分布を明らかにし, それらの起源・供給プロセスの解析を試みた。また, 南大洋での PAHs 濃度分布を北半球の同様の緯度分布と比較することによって, 南北両半球における PAHs 分布の特徴を明らかにした。

2. 試料および分析法

本研究に用いた試料は, 東京大学海洋研究所白鳳丸の KH 94-4次航海において, タスマニア島南方から南極大陸縁辺にかけて緯度トランセクト (9 地点: 47°S-66°S) で採取された (Ikehara *et al.*, 1996) (Table 1, Fig. 1)。PAHs を定量した地点は, TSP-2を除く 8 地点である。それぞれの堆積物コアは, 表層堆積物を不擾乱で採取可能なマルチプルコアラーを用いて採取された。各地点から採取されたサブコアの最表層 (0~1 cm) を船上ですみやかにスライスし, 有機物分析用試料とした。有機物による汚染を防ぐためにあらかじめ450°Cで加熱処理したガラス瓶に堆積物試料を入れ, テフロンライナーを埋め込んだスクリーキャップで密封し, 分析直前まで約-20°Cで凍結保存した。

凍結試料を解凍, 均一化した後, 10~15 gの湿潤試料に内部標準物質 (5 α -Cholestane, Pyrene-d 10, 1-Nonadecanol, 19-Methyleicosanoic acid) を加え, メタノールおよびジクロロメタンを用いて有機化合物を超音波抽出した。同様の操作を 3 回 (メタノール: ジクロロメタン比, 2:1, 1:2, 1:10) 繰り返し, 抽出液を混合した。その抽出液を 0.5 M の水酸化カリウム/メタノール溶液でけん化し, 堆積物中にグリセライドおよびワックスエステルとして存在している脂肪酸を遊離の脂肪酸に加水分解した。抽出液を濃

Table 1 Core locations.

Core Site	Latitude	Longitude	Depth (m)
TSP-1	47°34.3'S	147°29.4'E	1301
TSP-2	48°07.6'S	146°54.0'E	2283
TSP-3	48°33.5'S	146°24.6'E	2897
St.32	56°00.1'S	143°40.9'E	3429
St.34	60°02.7'S	142°00.1'E	4354
St.35	62°00.8'S	141°40.5'E	4265
AMR-1	63°51.3'S	140°14.2'E	3726
AMR-2	64°39.5'S	139°58.7'E	2948
St.45	65°28.1'S	140°29.9'E	1567

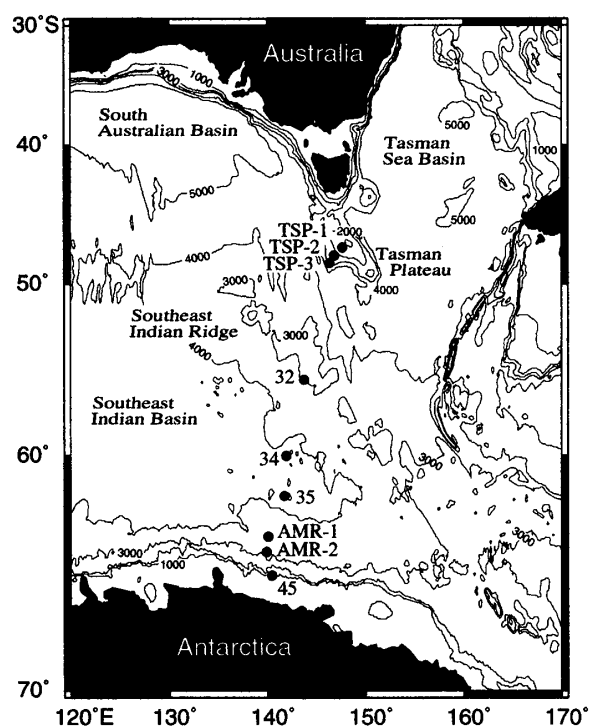


Fig. 1 Location map of surface sediments collected from the Australian sector of the Southern Ocean. Bathymetric contour is 1,000 m.

縮した後、純水、メタノール、ジクロロメタン、ヘキサンを用いて中性成分と酸性成分に分離した。中性成分はさらにシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて炭化水素、芳香族炭化水素、ケトン類、アルコール類の4成分に分画した。PAHs画分をさらに濃縮し、その一部をスプリット/スプリットレスインジェクター付きガスクロマトグラフ (Carlo Erba 8060, ThermoQuest社製)/質量分析計 (Voyager, ThermoQuest社製) に注入し、各化合物の同定・定量を行った (Ohkouchi *et al.*, 1999)。分離カラムには溶融石英キャピラリーカラム (DB-5 ms, 30 m×0.25 mm i.d.; 0.25 μm; J & W社製) を用いた。カラムオープンの昇温プログラムは、50°C (2分間保持)、50°Cから120°C (30°C/分昇温)、120~300°C (6°C/分昇温、15分保持) であった。キャリアーガスとしてヘリウムを用いた。

分析の対象としたPAHsは3環から7環までであり、各化合物をクロマトグラム保持時間およびマススペクトルを用いて同定した。各化合物の濃度は、複数のPAHを混合した外部標準と試料中の化合物とのマクロマトグラム上のピーク面積の比較により求め、

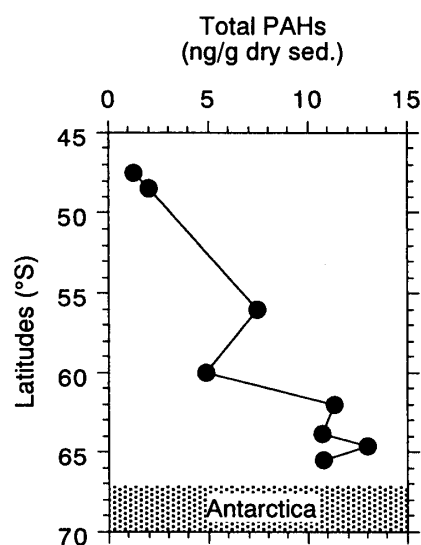


Fig. 2 Latitudinal distributions of concentrations of total three- to seven-ring PAHs except for perylene as normalized by dry sediment weight (ng/g dry sed.) in the Southern Ocean. Shaded area indicates the Antarctic Continent.

乾燥堆積物 1g 中の濃度で示した。分析操作における汚染の程度を見積もるために随時ブランク実験を行ったが、操作上の汚染はほぼ無視できる程度 (平均 1% 以下) であった。フェナントレン (phenanthrene) は分析環境下で大気中から比較的容易に汚染する可能性がある。しかし、本研究で定量したフェナントレン濃度は、他の PAH 類とほぼ同程度の濃度レベルであることから、汚染の程度は十分に低いと考えられる。標準物質を用いた分析操作上の平均回収率 (3 回) は、クリセンで $93.4 \pm 8.0\%$ 、ペリレンで $84.2 \pm 11.2\%$ であった。ただし、本稿で報告する結果は、回収率に基づく補正を行っていない。また、複数の PAHs を混合した標準物質を利用した再現性実験の結果、一連の分析操作における PAHs の誤差は $\pm 15\%$ であった (Ohkouchi *et al.*, 1999)。

3. 結果と考察

3.1 南大洋における PAHs の緯度分布

南大洋の表層堆積物から 3 環~7 環の最大 22 種の PAHs を検出した。それらの総量 (Σ PAHs) の緯度分布を Fig. 2 に示す。ただし、ペリレンは堆積物中での続成過程によっても生成されることから (Aizenshtat, 1973), Σ PAHs には加算しなかった。

南大洋表層堆積物における Σ PAHs濃度は1.27~13.0 ng/gで、それらの平均濃度は7.68 ng/gであった。 Σ PAHsの緯度分布は、南緯47度から高緯度に向かって増加する傾向を示した (Fig. 2)。尹ほか (1983) は、東京湾の表層堆積物におけるペリレンを含めた平均PAHs濃度を 974 ± 299 ng/gと報告したが、南大洋のペリレンを含めた平均PAHs濃度は14.5 ng/gであり、東京湾のPAHs濃度の約1/70と極めて低い。また、Hites *et al.* (1977) が報告した北米東岸のバザース湾におけるペリレンを除いたPAHs濃度(800 ng/g)は、東京湾の平均PAHs濃度と同程度である。これらのことから、南大洋におけるPAHs濃度は、都市に近い湾内の堆積物中のそれに比べて著しく低いレベルであると言える。一方、北大西洋 (Laflamme and Hites, 1978; Takada *et al.*, 1994) や地中海 (Lipiatou and Saliot, 1991) の遠洋性深海堆積物中における Σ PAHs濃度は10~200 ng/gと報告されている。また、南極ロス海 (南緯77度) の深海堆積物中の Σ PAHs濃度は8~54 ng/gと報告されており (Venkatesan, 1988), そのうち表層堆積物における濃度は8~30 ng/gと概算される。これらの結果は、南大洋における表層堆積物中の Σ PAHs濃度が北半球のそれらに比べて低いレベルであることを示している。

最近、Ohkouchi *et al.* (1999) は太平洋 (東経175度線上) における北緯48度から南緯15度までの表層堆積物中におけるPAHs濃度を報告した。その結果は、北半球高緯度のPAHs濃度は中~低緯度域のそれに比べて著しく高く、北緯27度付近から高緯度に向かって急激に増加していることを示した (Fig. 3)。我々が明らかにした南緯47~49度の平均 Σ PAHs濃度 (1.66 ng/g) は、南緯15度から北緯24度までの平均 Σ PAHs (1.96 ng/g) (Ohkouchi *et al.*, 1999) とほぼ一致した。南緯15度から48度にかけてのデータが欠損しているものの、南北両半球におけるPAHs濃度が低緯度で低く高緯度で高いという同様の分布パターンであると仮定するならば、太平洋における北緯24度から南緯48度付近に至る中~低緯度海域では、深海堆積物中に保存されているPAH量は一様に極めて少ない可能性を示している。一方、南緯48度付近の Σ PAHs濃度は北緯48度における Σ PAHs濃度 (60.6 ng/g) の1/35しかない。また、南半球高緯度 (南緯65度付近) の Σ PAHs濃度は、北緯48度のそれのおよそ1/5である。これはPAHs濃度が赤道を挟んで南北に対称に分布しているのではなく、北半球高緯度に偏って

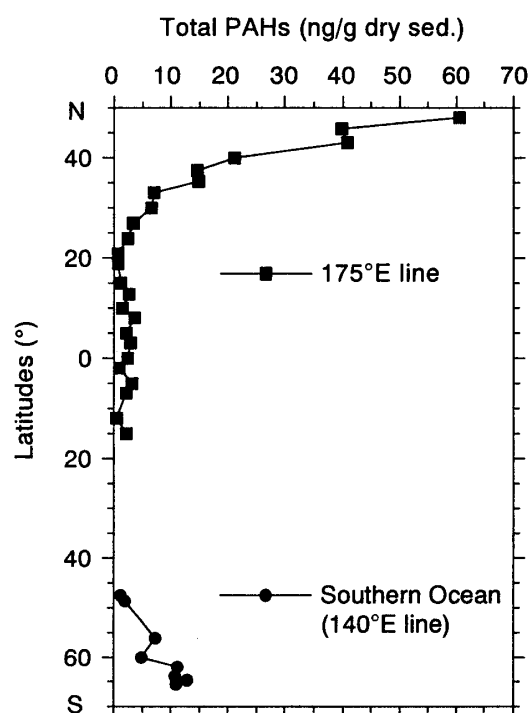


Fig. 3 Latitudinal distributions of concentrations of total three- to seven-ring PAHs except for perylene in the Pacific Ocean. Solid squares were obtained from the 175°E transect (Ohkouchi *et al.*, 1999) and solid circles were obtained from the Southern Ocean (this study).

いることを示している (Fig. 3)。このことは、PAHsの発生源が化石燃料燃焼が盛んな北半球中緯度および森林火災などのバイオマス燃焼が活発な熱帯域 (例えば, Cooke and Wilson, 1996) であり、南半球にPAHsの発生源となる大陸や人口密集地が少ないことから当然の結果であろう。また、PAHs濃度の緯度分布は南北非対称であるが、両半球ともに高緯度側にPAHsがより多く存在していることは重要である。

次に、Fig. 4に代表的な化合物ごとの濃度の緯度分布を示す。いずれのPAHもほぼ類似した緯度分布パターンを示し、高緯度ほどより高い濃度を示す。化石燃料の燃焼を主な起源とするピレン (pyrene), ベンゾ(a)ピレン (benzo(a)pyrene), コロネン (coronene) の濃度は、南緯47度から高緯度へ向けて徐々に増加する傾向を示す (Fig. 4)。一方、レテン (retene) やペリレン (perylene) は、他の化石燃料燃焼由来の化合物とは若干異なる濃度分布パターンを示し、南緯60度付近から高緯度へむけて急激に濃度が

増加する (Fig. 4)。レテンは、針葉樹の燃焼によって生成することから、これまで森林火災の指標になるとされてきた (Benner *et al.*, 1995; Rogge *et al.*, 1998)。しかし、熊田ほか (2000) はバイオマス燃焼の影響下にあるマレーシアから採取されたエアロゾル中におけるレテンの相対濃度が、日本や中国のそれよりも低いことを明らかにした。このことは、熱帯域に繁茂する広葉樹がレテンの先駆物質であるアビエチン酸を生成しない (Benner *et al.*, 1995) ことと整合的であり、レテンが熱帯域でのバイオマス燃焼を示す指標とは考えにくいことを示唆している (熊田ほか, 2000)。したがって、南大洋におけるレテンの供給源は南半球の温帯域におけるバイオマス燃焼 (針葉樹林) である可能性があり、供給源から放出されたレテンが何らかの要因によって南大洋高緯度域へ運ばれたことが推定される。この点の詳細については、後述す

る。

ペリレンは、褐炭の燃焼によって放出される粒子中 (Grimmer *et al.*, 1983) や都市大気中のエアロゾル (熊田ほか, 2000) に一般的に存在することから、化石燃料の燃焼過程で大気中へ放出されると考えられる。しかし、ペリレンは堆積物中での続成過程によっても生成されるため (Aizenshtat, 1973), 堆積物中のペリレン濃度の分布を規定する要因について考察するには注意を要する。南大洋における表層堆積物中のペリレン濃度は、他の PAHs 化合物のそれに比べて一桁以上卓越していることから (Table 2, Fig. 4), ペリレンの大部分は堆積物中での続成過程で生成したものであろうと推測される。ただし、ペリレンの続成過程が高緯度ほどより進行したとする積極的要因は考えにくい。したがって、ペリレンの前駆体であるペリレンキノンの地理的分布には、レテン同様、南大洋の

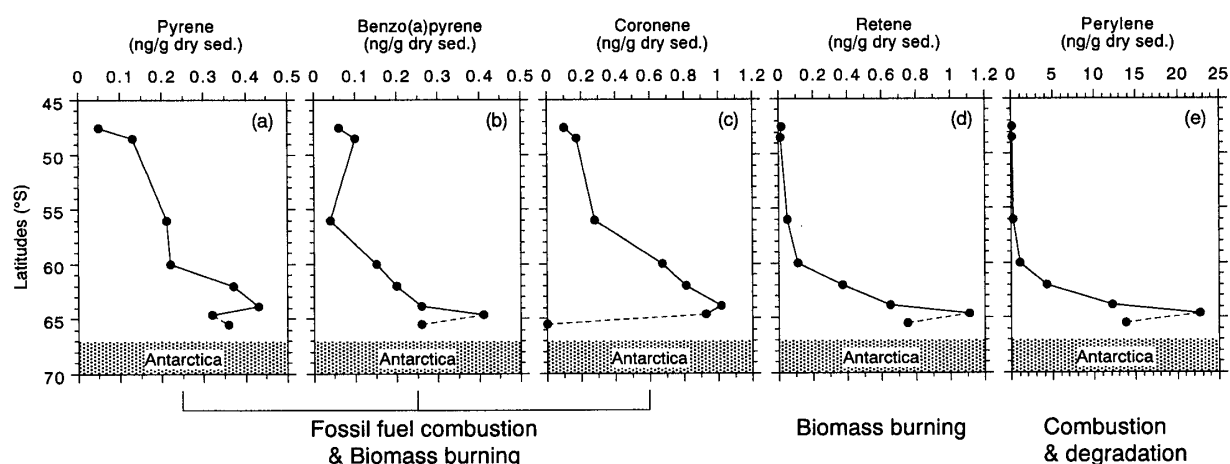


Fig. 4 Latitudinal distributions of concentrations of (a) pyrene, (b) benzo (a) pyrene, (c) coronene, (d) retene, and (e) perylene in the Southern Ocean. Shaded area indicates the Antarctic Continent.

Table 2 Concentrations of PAHs in deep sea sediments from the Southern Ocean.

Core Site	Latitude	Total PAHs ¹	Total PAHs ²	Phen ³	Fluo ⁴	Pyrene	Retene	B(a)P ⁵	B(b+k)F ⁶	Perylene	Coronene	B(a)P/B(e)P ⁷
TSP-1	47°34.3'S	1.40	1.27	0.15	0.18	0.05	0.02	0.06	0.32	0.13	0.10	0.82
TSP-3	48°33.5'S	2.15	2.05	0.30	0.23	0.13	0.01	0.10	0.44	0.11	0.17	1.87
St.32	56°00.1'S	7.66	7.42	2.39	0.49	0.21	0.05	0.04	0.31	0.24	0.28	1.67
St.34	60°02.7'S	5.88	4.85	1.14	0.37	0.22	0.11	0.15	1.00	1.03	0.67	0.40
St.35	62°00.8'S	15.7	11.3	2.54	0.49	0.37	0.20	2.11	4.35	4.35	0.81	0.28
AMR-1	63°51.3'S	22.9	10.7	1.28	0.57	0.43	0.65	0.26	3.71	12.2	1.02	0.44
AMR-2	64°39.5'S	35.7	13.0	0.74	0.79	0.32	1.11	0.41	4.27	22.7	0.93	0.52
St.45	65°28.1'S	24.6	10.8	1.82	0.49	0.36	0.75	0.26	2.48	13.8	0.00	0.83

¹Total PAHs: total 3-7 ring PAHs (Phenanthrene, Anthracene, Fluoranthene, Pyrene, Retene, Benz(a)anthracene, Benzo(b+k)fluoranthene, Benzo(e)pyrene, Benzo(a)pyrene, Perylene, Benzo(ghi)perylene, and Coronene)

²Total PAHs: total 3-7 ring PAHs except for perylene

³Phen: Phenanthrene, ⁴Fluo: Fluoranthene, ⁵B(a)P: Benzo(a)pyrene, ⁶B(b+k)F: Benzo(b+k)fluoranthene, ⁷B(a)P/B(e)P: Benzo(a)pyrene/Benzo(e)pyrene

高緯度域へ濃集するプロセスが働いていた可能性が示唆される。

3.2 PAHsの緯度分布の支配要因

南大洋におけるPAHs濃度の緯度分布の特徴は、中緯度で小さく高緯度ほど大きいというものである。これらの分布を規定する要因としては、供給源域におけるPAHsの大気への供給量、大気を通したPAHsの長距離輸送、大気から海面へのフラックス、海水中および堆積物表層での分解、堆積物の乾燥かさ密度、堆積速度などが挙げられる。南大洋におけるPAHs濃度の緯度分布は、供給源からの距離の違いだけでは説明できない。つまり、高緯度域にPAHsが濃集している現象を供給源からの距離の近さをもって説明するためには、南極大陸に主たるPAHs放出源がなくてはならない。しかし、南極大陸上にはPAHsの放出源の一つである森林はなく、人間活動も極めて限られている。また、大気中のPAHsを海洋表層へ降下させる機構として降水が挙げられる。仮に大気中のPAHs濃度が緯度方向に一様であったとしても、降水量の違いによって大気から海洋へのPAHs降下量には偏りが生じる可能性がある。しかし、タスマニア島での年間降水量が1,000 mmを超えるのに対し、極地での降水量を正確に評価することは難しいものの、南極大陸でのそれは数10～数100 mm程度であろうと見積もられている(国立極地研究所編, 1991)。したがって、南大洋の高緯度域における高いPAHs濃度を、降水による大気からの除去機構によって説明することはできない。

大気から海面へ降下したPAHsは、ある程度海水中にとどまりながら、やがて海底へ沈降していく。南大洋の表層には、強い西風によって一様に東向きに流れている海流があり(例えば, Tomczak and Godfrey, 1994), 周南極海流と呼ばれる。そのため、一旦海洋表面へ降下したPAHsが海水中に滞留している間、それらは東西方向には容易に移動することが予想されるが、極前線や南極発散域などの前線構造が発達している南大洋では、南北方向への物質の移流は考えにくい。したがって、海流もしくは水塊の移動によって、海底堆積物中のPAHs分布の偏りを説明することは困難である。また、有機物の分解速度を規定している要因の1つである底層水の酸化還元状態は、南大洋においてはほぼ一様に酸化的である。したがって、PAHs濃度の緯度偏差に対する分解の効果はほとんど無視できるであろう。一方、底層水が酸化的であるた

め、底生生物による底質の攪拌、均質化が生じる。この生物擾乱の程度は、Ikehara *et al.* (2000) ではおよそ10 cm程度であると見積もられている。したがって、南大洋における平均堆積速度をもとに換算すると、生物擾乱によって過去数千年間の堆積物が均質化されていると考えられる。よって、表層堆積物(0～1 cm)を分析することによって得られたPAHs濃度は、過去数千年間の平均値として表れる。また、最も高緯度に位置する地点(St. 45; 65°28'S)におけるほとんどのPAH濃度は、それより北の地点(AMR-2; 64°40'S)における濃度に比べて低い値を示した(Fig. 4)。St. 45は南極大陸の陸棚斜面に位置しており、その堆積物中には氷山や海水などによって運搬・供給されたと考えられる粗粒砂や礫が多く含まれていた。そのため陸起源碎屑物による希釈効果によって各化合物濃度を過小評価している可能性がある。

深海堆積物の乾燥かさ密度は堆積物組成の違いによって支配されている。南大洋表層堆積物における乾燥かさ密度は、主に炭酸カルシウムから構成されるタスマニア島に近い中緯度域、および、陸源碎屑物の供給量が比較的多い南極大陸縁辺部で大きく、主に珪藻遺骸から成る南緯55度～60度で小さい(Fig. 5b)。PAHs濃度に対する堆積物密度の違いの効果を取り除くために、全PAH濃度に乾燥かさ密度を掛け合わせ、全PAHの単位体積当たりの濃度(体積濃度)を算出した。その結果、南半球の中緯度から南緯60度付近までは全PAHの体積濃度は一様に小さいにもかかわらず、南緯60度から南極大陸縁辺部にかけてのそれは著しく増加する傾向を示した(Fig. 5c)。つまり、南大洋表層堆積物中には高緯度ほどより多くのPAHsが含まれていることがわかる。

次に、全PAHの体積濃度の緯度分布に対する堆積速度の違いの効果を考察する。南緯48度付近の海底コア(TSP-2 PC)から抽出された浮遊性有孔虫殻のAMS ¹⁴C年代に基づくと、混合層以深における平均堆積速度はおよそ1.5 cm/kyrと見積もられる(Ikehara *et al.*, 2000)。さらに、St. 32(南緯56度)地点におけるAMS ¹⁴C年代に基づく平均堆積速度はおよそ3.7 cm/kyrである(池原ほか, 未公表データ)。一方、St. 34より南側の地点においては有孔虫化石がほとんど産出しないため、現時点では正確な堆積速度が見積もられていない。南大洋における海洋表層の動物植物プランクトン群集は、緯度によって大きく異なる。そのため深海底に堆積する生物源堆積物の組成も

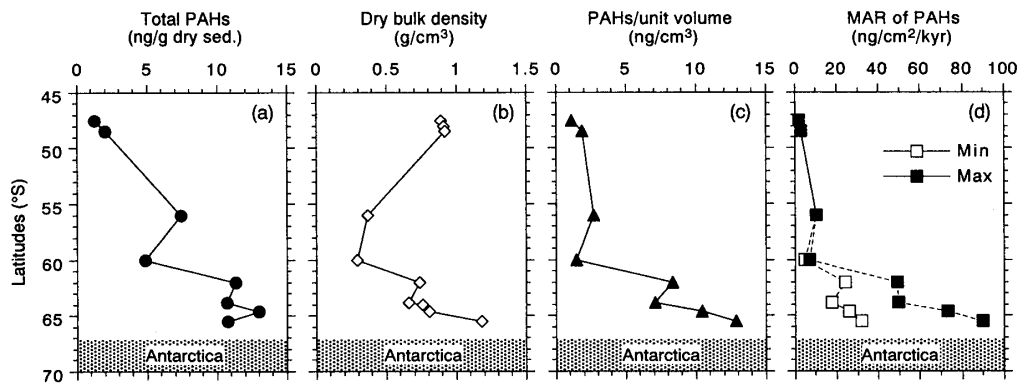


Fig. 5 Latitudinal distributions of (a) concentrations of total PAHs except for perylene, (b) dry bulk density, (c) concentrations of total PAHs per unit volume, and (d) mass accumulation rate (MAR) of total PAHs in the Southern Ocean. In the Fig. 5 d, open squares and closed squares indicate minimum and maximum estimated MAR of total PAHs, respectively. Shaded area indicates the Antarctic Continent.

緯度方向に変化する。およそ南緯55度付近に存在する南極極前線の北側（亜南極域）では、石灰質ナノプランクトンや有孔虫が主体を成すのに対し、南側（南極域）ではシリカ骨格を形成する珪藻が主体となる。したがって、より詳細な堆積物の年代決定が可能となる石灰質殻有孔虫の放射性炭素年代測定は南極大陸縁辺部では利用できない。そのため、高緯度海域では正確な堆積速度を見積もることが困難である。しかしながら、南極大陸縁辺部の大西洋セクターにおいては、酸素同位体比層序の確立したコアと他のコアとの間を主として岩相層序に基づいて対比を行うことによって、完新世の平均堆積速度が見積もられている (Bonn *et al.*, 1998)。その値は2.5 cm/kyr (67°03' S), 6 cm/kyr (62°50' S), 6.8 cm/kyr (69°44' S) と多少ばらつきがあるものの、TSP-2やSt. 32の平均堆積速度と同じオーダーである。したがって、南極大陸縁辺部における平均堆積速度を最大7 cm/kyr, 最小2.5 cm/kyrと仮定して、全PAHの最大および最小フラックスの算出を試みた。

Fig. 5 d に示されるように、PAHs フラックスの緯度分布は基本的には PAH 密度の緯度分布と同様である。南緯48度から60度までは PAH フラックスは小さく、その値は1.7~10.0 ng/cm²/kyr であるのに対し、南緯60度より南側では最小見積もりで18~32 ng/cm²/kyr, 最大見積もりで49~90 ng/cm²/kyr であった。したがって、南大洋には PAHs が一様に供給されているわけではなく、高緯度域により多くの PAHs が供

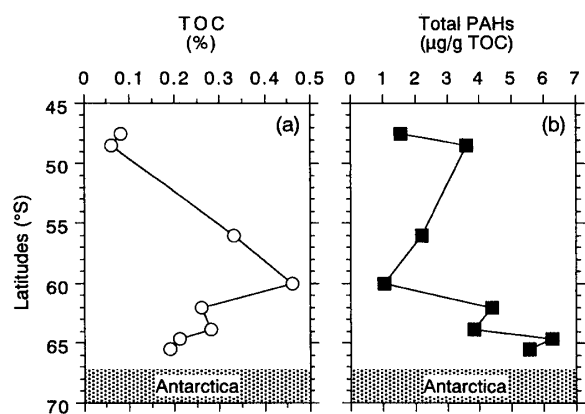


Fig. 6 Latitudinal distributions of (a) concentrations of total organic carbon (TOC), and (b) total PAHs, which were standardized by TOC in the Southern Ocean. Shaded area indicates the Antarctic Continent.

給されていると解釈できる。

一方、南大洋の表層堆積物における有機炭素含有量 (TOC) は、南緯48度付近で0.06~0.08%と低く、南緯60度付近で0.46%と極大値をとり、南極大陸に近い高緯度海域では0.19~0.28%である (Fig. 6 a)。このような TOC の緯度分布は、主に海洋表層の生物生産量の違いを反映していると考えられる。また、TOC によって規格化した PAHs 量は、南緯48度で若干高い値 (3.6 µg/g-TOC) を示すが、南緯60度で極小値をとり、より高緯度へ向けて高くなる傾向を示した (Fig. 6 b)。南極大陸縁辺部での PAHs 量は6.3 µg/g

-TOCに達する。全有機炭素に占める PAHs 濃度の緯度分布パターンは、PAHs フラックスの分布パターン (Fig. 5d) と概ね一致する。したがって、南大洋における PAHs 量は高緯度ほどより多い傾向をとると結論づけられるであろう。

3.3 PAHs の輸送プロセス

PAHs の主な供給源と考えられる熱帯域および北半球中緯度から遠く離れた南極大陸縁辺部において PAHs 濃度 (およびフラックス) が極大を示すことは、大気循環が PAHs 輸送プロセスとして重要であることを示唆する。また、一旦大気から海洋表層へ降下した PAHs がスキャベンジング効果の違いによって、海底へのフラックスに差が出た可能性も考えられる。しかし、南大洋において海洋表層の生物生産量が高い海域は、Fig. 6a の TOC 分布パターンにも表れているように南緯55度付近の南極極前線帯および南極大陸に近い南極発散域であり (例えば、Poisson *et al.*, 1994), しかも、両前線帯における生産量には PAHs 濃度の違いを説明するだけの大きな差は認められない。したがって、南大洋表層堆積物中の PAHs 濃度分布を規定している要因は、PAHs が大気から海洋へ降下した後の二次的濃集プロセスではないと解釈される。このことから、南極大陸縁辺部で観察される高い PAHs 濃度 (およびフラックス) を説明するプロセスとして、以下のことが重要となる。つまり、供給源から大気中へ放出された PAHs の多くは、供給源近傍の地表面に降下するものの、それを免れた一部の PAHs が大気による長距離輸送を経て、南大洋高緯度域に選択的に供給されている可能性である。

南大洋に長距離輸送される PAHs の供給源としては、北半球中緯度における化石燃料の燃焼過程や熱帯域におけるバイオマス燃焼が挙げられる。一方、南半球に存在する都市域での化石燃料燃焼や南米アマゾン、オーストラリア、アフリカなどでのバイオマス燃焼によっても PAHs が放出されているであろう。現時点において、緯度毎の PAHs 放出量の違いを明らかにした研究例はないが、ブラックカーボンの供給量をモデル計算した結果 (Cooke and Wilson, 1996) によると、ブラックカーボンの放出量は北半球の方が南半球よりも数10~100倍程度多いと考えられる。しかし、北半球高緯度の PAH 濃度と南半球高緯度のそれとの差は、5~6倍程度である (Fig. 3)。南北両半球で生成された PAHs が単純にそれぞれの半球の高緯度域に運搬されていったとすると、南北両半球に

おける PAHs 濃度にはさらに大きな偏りが存在する必要がある。つまり、Fig. 3に見られるような PAHs 濃度分布を説明するためには、北半球で放出された PAHs の一部が赤道を超えて南半球高緯度域に運搬されていたことを仮定しなければならない。したがって、これらの PAHs 濃度の緯度分布は、南北両半球を繋ぐ物質輸送経路としての大規模大気循環の可能性を示唆するものであろう。

ベンゾ(a)ピレン (B(a)P) とベンゾ(e)ピレン (B(e)P) は共に燃焼起源の PAH であり、両者は化石燃料の燃焼生成物におよそ1:1の割合で放出されている (Rogge *et al.*, 1993)。実際、都市域のエアロゾル中における B(a)P/B(e)P 比は、ロサンゼルスを含む南カリフォルニアの平均値で0.64 (Fraser *et al.*, 1998)、カナダ、オンタリオ州のハミルトンで0.87 (Legzdins *et al.*, 1994)、デンマークのコペンハーゲンで1.00~1.08 (Nielsen *et al.*, 1996) と報告されている。南カリフォルニアでの B(a)P/B(e)P 比はロサンゼルス郊外の観測値も含めた平均値であるため、市街地での B(a)P/B(e)P 比はさらに大きい値をとっていると考えられる。また、穀物や森林の燃焼過程で生成される各 PAH の濃度 (Jenkins *et al.*, 1996) から算出した B(a)P/B(e)P 比は、種類によって0.47~1.90までばらつきが認められるものの、その平均値は1.11である。したがって、化石燃料燃焼およびバイオマス燃焼によって発生する B(a)P と B(e)P の存在比はほぼ1に近い値であるといえる。

大気中において、B(a)P は B(e)P よりも OH ラジカルなどの酸化剤の攻撃を受けやすい (Brorström *et al.*, 1983; McDow *et al.*, 1994) ため、B(a)P/B(e)P 比は大気中での光化学反応の進行度の指標となりうる (Nielsen, 1984)。つまり、B(a)P/B(e)P 比が小さいほどより光化学的分解を受けた、言い換えると、放出源からより長い時間を輸送されてきたことを反映している。南大洋における B(a)P/B(e)P 比は0.28~1.87の範囲で変化している (Table 2)。その緯度分布は南緯62度付近で極小値をとり、それより低緯度側および高緯度側へ向け B(a)P/B(e)P 比が増加する傾向を示した (Fig. 7)。したがって、南緯62度付近に堆積した PAHs が最も長い時間大気中を輸送されてきたと推定される。さらに、ここで注目すべき点は、極小値を示した南緯62度から南極大陸に近づくにしたがい、B(a)P/B(e)P 比から推定される PAHs の滞留時間がより短くなるという結果がみられることであ

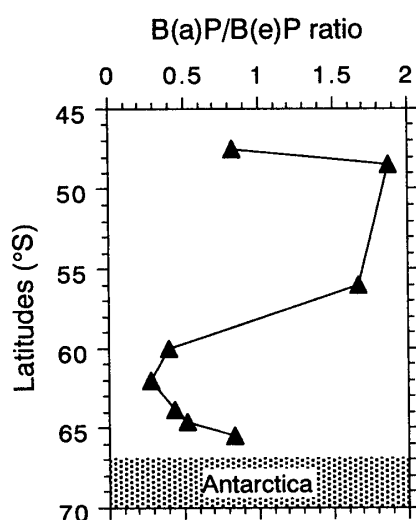


Fig. 7 Latitudinal distributions of PAH ratios between benzo (a) pyrene (B(a)P) and benzo (e) pyrene (B(e)P) in the Southern Ocean. Shaded area indicates the Antarctic Continent.

る。

以上の結果と考察から、南大洋に輸送され堆積した PAHs の輸送経路について2つの可能性が指摘される。その1つは供給源から直接南大洋へ輸送される経路であり、もう一方は一旦南極大陸上空に到達してからカタバ風によって南大洋へ北向きに輸送される経路である。カタバ風とは、南極氷床の中心域から海岸部へ向けて吹き下ろす卓越風であり、それによって生じる氷床上での気塊の流出を補償するように、より上空では低緯度側から極へ向かう大気の流れが形成される(例えば、菊地時夫, 1997)。その結果、南極大陸を中心とする子午面循環が形成されている。庭井 (1996) は南大洋から採取された海洋エアロゾル中の脂質成分を分析し、それらの緯度分布を明らかにした。その結果は、陸起源バイオマーカーである炭化水素や脂肪酸が PAHs と同様に南極大陸近傍で高い濃度を示しており、南大洋の脂質成分の分布にはカタバ風が大きく影響していると推測される。また、放出源から離れている極域の雪や土壌および生体試料中から高い濃度の人為起源化学物質が検出されている (Welch *et al.*, 1991; Wania and Mackay, 1993, 1996; Simoneit and Hites, 1995) ことから、PAHs を含めた人為起源化学物質が極域へ長距離輸送されていることがわかる。

ほとんどの5環以上の PAHs は、すす (black car-

bon) に吸着する形で大気中を長距離輸送されていると報告されている (Kamens *et al.*, 1988; Behymer and Hites, 1985; Gustafsson *et al.*, 1997; Ohkouchi *et al.*, 1999)。したがって、主に北半球中緯度および熱帯域で大気中に放出された PAHs は、微細粒子であるすすに吸着し、強い上昇気流に乗って対流圏上部まで持ち上げられ、大気の子午面循環によって極域方向へ運ばれていると考えられる。

4. まとめと今後の展望

南大洋の表層堆積物中における多環芳香族炭化水素 (PAHs) 濃度を分析し、その緯度分布を明らかにした。その結果、全 PAHs 濃度は高緯度 (南極大陸縁辺部) ほど高く、中緯度 (タスマニア島南方) で低いことが明らかとなった。また、南大洋の PAHs 濃度は北半球高緯度のそれに比べて有意に低いレベルであった。この結果は、化石燃料燃焼およびバイオマス燃焼などの PAHs の主たる供給源が北半球に集中していることと調和的である。さらに、南北両半球における PAHs の濃度分布は赤道を挟んで非対称であるが、より高緯度域に PAHs が濃集している点については両半球ともに認められた。それらの輸送プロセスには低緯度—高緯度間を結ぶ長距離大気輸送と南極大陸上空に特有のカタバ風が大きく関与している可能性が指摘された。

このような陸起源マーカーの一種である PAHs の空間分布を明らかにすることは、地質学的時間スケールにおける現在での陸域—海洋間および低緯度—高緯度間の物質輸送に関する新たな知見をもたらすことになる。そして、その結果得られた物質輸送のプロセスは、海底コアを用いた古環境研究における基礎データを提供する意味でも重要なものである。PAHs を含めた分子マーカー (molecular marker) を古環境解析のよりよい指標として発展させるためには、不擾乱表層堆積物を様々な海域から採取し、それらを利用した分子マーカーのグローバルマッピングを強力に推し進めていくことが必要であろう。

謝辞

本稿は著者の一人 (竹本) が修士論文の一部として行った研究に基づいている。東京大学海洋研究所白鳳丸 KH 94-4次航海の主席研究員である川口弘一教授 (東京大学海洋研究所) をはじめ乗船研究者および乗組員の方々には、試料の採取にご協力いただいた。中

塚武助教授および齊藤拓也氏（北海道大学低温科学研究所）には PAHs に関する議論をしていただいた。また、2名の匿名の査読者ならびに担当編集者の方々には、本稿査読の際に有益なご助言をいただいた。以上の方々に深く感謝いたします。本研究の一部は文部省科学研究費補助金（研究課題番号10144101および09304054）、および特別研究員奨励費（2057）に依った。（1998年10月日本地球化学会にて一部発表）

文 献

- Aizenshtat, Z. (1973) Perylene and its geochemical significance. *Geochim. Cosmochim. Acta* **37**, 559-567.
- Alsberg, T., Stenberg, U., Westerholm, R., Strandell, M., Rannug, U., Sundvall, A., Romert, L., Bernson, V., Pettersson, B., Toftgard, R., Franzén, B., Jansson, M., Gustafsson, A., Egeback, K. E. and Tejie, G. (1985) Chemical and biological characterization of organic material from gasoline exhaust particles. *Environ. Sci. Technol.* **19**, 43-50.
- Behymer, T. D. and Hites, R. A. (1985) Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on simulated atmospheric particulates. *Environ. Sci. Technol.* **19**, 1004-1006.
- Benner, J., B. A., Wise, S. A., Currie, L. A., Klouda, G. A., Klinedinst, D. B., Zweidinger, R. B., Stevens, R. K. and Lewis, C. W. (1995) Distinguishing the contributions of residential wood combustion and mobile source emissions using relative concentrations of dimethylphenanthrene isomers. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 2382-2389.
- Bonn, W. J., Gingele, F. X., Grobe, H., Mackensen, A. and Fütterer, D. K. (1998) Palaeoproductivity at the Antarctic continental margin: opal and barium records for the last 400 ka. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **139**, 195-211.
- Brorström, E., Grennfelt, P. and Lindskog, A. (1983) The effect of nitrogen dioxide and ozone on the decomposition of particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons during sampling from the atmosphere. *Atmos. Environ.* **17**, 601-605.
- Cooke, W. F. and Wilson, J. J. N. (1996) A global black carbon aerosol model. *J. Geophys. Res.* **101**, 19395-19409.
- Fraser, M. P., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T. and Rasmussen, R. A. (1998) Air quality model evaluation data for organics. 5. C₆-C₂₂ nonpolar and semipolar aromatic compounds. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 1760-1770.
- Freeman, D. J. and Cattell, F. C. R. (1990) Wood-burning as a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 1581-1585.
- Grimmer, G., Jacob, J., Naujack, K. -W. and Dettbarn, G. (1983) Determination of polycyclic aromatic compounds emitted from brown-coal-fired residential stoves by gas chromatography/mass spectrometry. *Anal. Chem.* **55**, 892-900.
- Gustafsson, Ö., Haghseta, F., Macfarlane, J. and Gschwend, P. M. (1997) Quantification of the dilute sedimentary soot phase: Implications for PAH speciation and bioavailability. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 203-209.
- Hase, H. and Hites, R. A. (1976) On the origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments: biosynthesis by anaerobic bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 1141-1143.
- 半田暢彦, 大田啓一 (1983) 東京湾の多環芳香族炭化水素による汚染過程. *地球化学*, **16**, 60-67.
- Hites, R. A., Laflamme, R. E. and Farrington, J. W. (1977) Sedimentary polycyclic aromatic hydrocarbons: The historical record. *Science* **198**, 829-831.
- Ikehara, M., Ahagon, N., Murayama, M., Matsuoka, H., Niwai, T., Shirayama, Y., Shimanaga, M., Tamura, C. and Igarashi, C. (1996) Description of piston core samples in the Southern Ocean. In: *Preliminary Report of the R/V Hakuho Maru Cruise KH 94-4* (ed. K. Kawaguchi), Ocean Research Institute, University of Tokyo, Tokyo, pp. 69-71.
- Ikehara, M., Kawamura, K., Ohkouchi, N., Murayama, M., Nakamura, T. and Taira, A. (2000) Variations of terrestrial input and marine productivity in the Southern Ocean (48°S) during the last two deglaciations. *Paleoceanogr.* **15**, 170-180.

- Jenkins, B. M., Jones, A. D., Turn, S. Q. and Williams, R. B. (1996) Particle concentrations, gas-particle partitioning, and species intercorrelations for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) emitted during biomass burning. *Atmos. Environ.* **30**, 3825-3835.
- Kamens, R. M., Guo, Z., Fulcher, J. N. and Bell, D. A. (1988) Influence of humidity, sunlight, and temperature on the daytime decay of polyaromatic hydrocarbons on atmospheric soot particles. *Environ. Sci. Technol.* **22**, 103-108.
- Kawamura, K. and Kaplan, I. R. (1986 a) Compositional change of organic matter in rainwater during precipitation events. *Atmos. Environ.* **20**, 527-535.
- Kawamura, K. and Kaplan, I. R. (1986 b) Biogenic and anthropogenic organic compounds in rain and snow samples collected in southern California. *Atmos. Environ.* **20**, 115-124.
- Kawamura, K., Suzuki, I., Fujii, Y. and Watanabe, O. (1994) Ice core record of polycyclic aromatic hydrocarbons over the past 400 years. *Naturwissenschaften* **81**, 502-505.
- 菊地時夫 (1997) 東クイーンモードランドの気温・風・大気循環. 南極資料, **41**, 9-22.
- 熊田英峰, 高田秀重, モハマド・パウジ・ザカリヤ (2000) 中国, 日本, マレーシアのエアロゾル中の多環式芳香族炭化水素組成. *Res. Org. Geochem.* **15**, 13-25.
- 国立極地研究所編 (1991) 南極の科学 1 総説. 国立極地研究所, 136 pp.
- Laflamme, R. E. and Hites, R. A. (1978) The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 289-303.
- Legzdins, A. E., McCarry, B. E. and Bryant, D. W. (1994) Polycyclic aromatic compounds in Hamilton air: Their mutagenicity, ambient concentrations, and relationships with atmospheric pollutants. *Polycyclic Aromat. Compd.* **5**, 157-165.
- Lipiatou, E. and Saliot, A. (1991) Fluxes and transport of anthropogenic and natural polycyclic aromatic hydrocarbons in the western Mediterranean Sea. *Mar. Chem.* **32**, 51-71.
- Mazurek, M. A. and Simoneit, B. R. T. (1986) Organic components in bulk and wet-only precipitation. *Crit. Rev. Environ. Control* **16**, 1-140.
- McDow, S. R., Sun, Q. -R., Vartiainen, M., Hong, Y. -S., Yao, Y. -L., Fister, T., Yao, R. -Q. and Kamens, R. M. (1994) Effect of composition and state of organic components on polycyclic aromatic hydrocarbon decay in atmospheric aerosols. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 2147-2153.
- Nielsen, T. (1984) Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons towards nitrating species. *Environ. Sci. Technol.* **18**, 157-163.
- Nielsen, T., Jørgensen, H. E., Larsen, J. C. and Poulsen, M. (1996) City air pollution of PAH and other mutagens: Occurrence, sources, and health effects. *Sci. Total Environ.* **190**, 41-49.
- 庭井毅治 (1996) 南極海を中心とした南大洋エアロゾル中の脂質成分の分布と挙動. 修士論文, 東京都立大学, 115 pp.
- Ohkouchi, N., Kawamura, K. and Kawahata, H. (1999) Distribution of three- to seven-ring polynuclear aromatic hydrocarbons on the deep sea floor in the Central Pacific. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 3086-3090.
- Ohta, K., Handa, N. and Matsumoto, E. (1983) Trends and factors governing polycyclic aromatic hydrocarbon levels in Tokyo Bay sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 1651-1654.
- Poisson, A., Metzl, N., Danet, X., Louanchi, F., Brunet, C., Schauer, B., Bres, B. and Ruiz-Pino, D. (1994) Air-sea CO₂ fluxes in the Southern Ocean between 25°E and 85°E. In: *The Polar Oceans and Their Role in Shaping the Global Environment* (eds., Johannessen, O. M., Muench, R. D. and Overland, J. E.) Geophysical Monograph 85, Amer. Geophys. Union, Washington, D. C., pp. 273-284.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T. (1993) Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 636-651.

- Sicre, M. A., Marty, J. C. and Saliot, A. (1987) Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: Occurrence and origin. *Atmos. Environ.* **21**, 2247-2259.
- Simoneit, S. L. and Hites, R. A. (1995) Global distribution of persistent organochlorine compounds. *Science* **269**, 1851-1854.
- Simoneit, B. R. T., Sheng, G., Chen, X., Fu, J., Xhang, J. and Xu, Y. (1991) Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban area of China. *Atmos. Environ.* **25 A**, 2111-2129.
- Takada, H., Farrington, J. W., Bothner, M. H., Johnson, C. G. and Tripp, B. W. (1994) Transport of sludge-derived organic pollutants to deep-sea sediments at Deep Water Dump Site 106. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 1062-1072.
- Tomczak, M. and Godfrey, J. S. (1994) *Regional Oceanography: An Introduction*. Pergamon, 422 pp.
- Venkatesan, M. I. (1988) Organic geochemistry of marine sediments in Antarctic region: Marine lipids in McMurdo Sound. *Org. Geochem.* **12**, 13-27.
- Venkatesan, M. I. and Kaplan, I. R. (1987) The lipid geochemistry of Antarctic marine sediments: Bransfield Strait. *Mar. Chem.* **21**, 347-375.
- Wania, F. and Mackay, D. (1993) Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions. *Atmos. Environ.* **27**, 107-118.
- Wania, F. and Mackay, D. (1996) Tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 390-396.
- Welch, H. E., Muir, D. C. G., Billeck, B. N., Lockhart, W. L., Brunskill, G. J., Kling, H. J., Olson, M. P. and Lemoine, R. M. (1991) Brown Snow: A long-range transport event in the Canadian Arctic. *Environ. Sci. Technol.* **25**, 280-286.
- Wakeham, S. G., Schaffner, C. and Giger, W. (1980) Polycyclic aromatic hydrocarbon in recent lake sediments-I. Compounds having anthropogenic origins. *Geochim Cosmochim. Acta* **44**, 403-413.
- 山口友加, 佐藤太, 秋山賢一郎, 河野恵里子, 堤史薫, 高田秀重 (2000) ムラサキガイを用いた沿岸海域の微量有機物質汚染のモニタリング—汚染物質の蓄積特性と東京湾への応用—. *地球化学*, **34**, 41-57.
- 尹順子, 石渡良志, 塩谷真, 松本英二 (1983) 東京湾表層堆積物中の多環芳香族炭化水素類の分布と特徴. *地球化学*, **17**, 53-59.
- Yunker, M. B. and McDonald, R. W. (1995) Composition and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mackenzie River and on the Beaufort Sea shelf. *Arctic* **48**, 118-129.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T. (1998) Sources of fine organic aerosol. 9 Pine, oak, synthetic log combustion in residential fireplaces. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 13-22.