

有害化学物質による地球規模の海洋汚染評価手法の構築に関する研究  
(1) 有機汚染物質による地球規模の海洋汚染評価手法の構築に関する研究

独立行政法人国立環境研究所

化学環境研究領域 動態化学研究室  
東京大学大学院

功刀正行・原島省  
大久保明、半戸里江

平成12～14年度合計予算額 93,762千円  
(うち、平成14年度予算額 29,117千円)

[要旨]

有害化学物質による地球規模の海洋汚染評価に資する観測手段として、日本-ペルシャ湾および日本-オーストラリア間に就航する原材料輸送船に搭載する海洋汚染観測システムを新たに開発し、それぞれ同一海域における複数回の観測を実施することにより、観測システムの評価と改善を行った。原材料輸送船は、各輸送原材料によって構造などが異なるため、海運会社の協力および情報提供を受け、それぞれに対応した観測用採取ライン等を新たに設けた。初年度は、当該年度に進水を迎える油輸送船を対象とし、造船所において基礎設備工事を実施した。また、2年度は石炭運搬船を対象とし、定期ドック入りの際に同様な基礎設備工事を実施した。外洋海水中の極微量有害化学物質を観測するための船上での濃縮捕集には固相抽出法を採用した。固相抽出剤としては我々が推進費で開発したポリウレタンフォームを採用した。しかし、初年度の観測の結果、極低濃度の外洋海水では十分な回収率が得られない物質があることが明らかになったため、活性炭繊維フィルターとポリウレタンフォームとの複合固相抽出剤を開発した。各航路とも、それぞれ往復数十日と長期の航海であるため、全ての観測を研究者が行うことは難しい。当初、海洋汚染観測システムは可能な限り自動化を行う予定であったが、間欠的な運用であること、航路および季節により最適観測条件が異なること、トラブル時対応が難しいこと、さらに船側の協力を得られたことなどから、自動化は最低限とし、乗組員に観測および試料捕集作業を依頼することとした。可能な範囲で乗組員に試料採取作業を代行してもらうために操作マニュアルを作成し、初回我々が乗船観測を実施するとともに操作手順を教え、以後観測を依頼した。概ね順調に観測は実施できたが、偶発的なトラブルにより一時的に観測できない場合があり、帰港時に対応したが、支援態勢を含めた検討が必要である。さらに広汎な化学物質を対象にするために、近年注目されているアルキルフェノール類およびビスフェノール類に関して同一捕集法での観測の可能性を検討した結果、ある程度の傾向は把握できるものの回収率およびコンタミネーションに関してさらなる配慮が必要であることが明らかになった。

[キーワード] 有害化学物質、難分解性有機汚染物質、固相抽出、篤志観測船、ノニルフェノール

## 1 はじめに

農薬、残留性有機汚染物質(POPs)、重金属など人為起源有害化学物質による海洋汚染は広域化し、沿岸域から外洋の海水や大気から有害化学物質が検出されている<sup>1-5)</sup>。海洋はこれら汚染物質の最終到達地でありたまり場であると早くから指摘されてきたが、どのような物質が、どのような経路でどの程度の速度で広がり、どの海域に集積しているのかといった詳細な調査や解析は少ないのが実状である。これら有害化学物質は、食物連鎖を通して海洋生態系に広く蓄積して行くことも懸念されている。有害化学物質による海洋汚染の地球規模での観測態勢の確立および汚染実態の把握は、こうした生物濃縮や生物毒性の理解のための基礎情報としても重要であり、早急な評価手法の確立が必要である。

## 2 目的

残留性有機汚染物質による地球規模での海洋汚染の動態を把握するために、まず地球規模での汚染実態を知る必要がある。しかし、海洋上特に外洋域での観測には、観測を実施するための足場すなわち観測プラットフォームが必要となるが、現在これが圧倒的に不足している。本研究では、我が国が世界各海域に展開している商船を海洋汚染観測プラットフォームとして利用するために最適な商船搭載型有機汚染物質捕集観測システムを開発し、適切な運用システムを含めた海洋汚染評価手法を構築することにより、地球規模での海洋汚染観測態勢を確立することを目的としている。さらに、捕集した試料からより多くの情報を引き出すための多成分一斉分析手法を検討する。

## 3. 研究方法

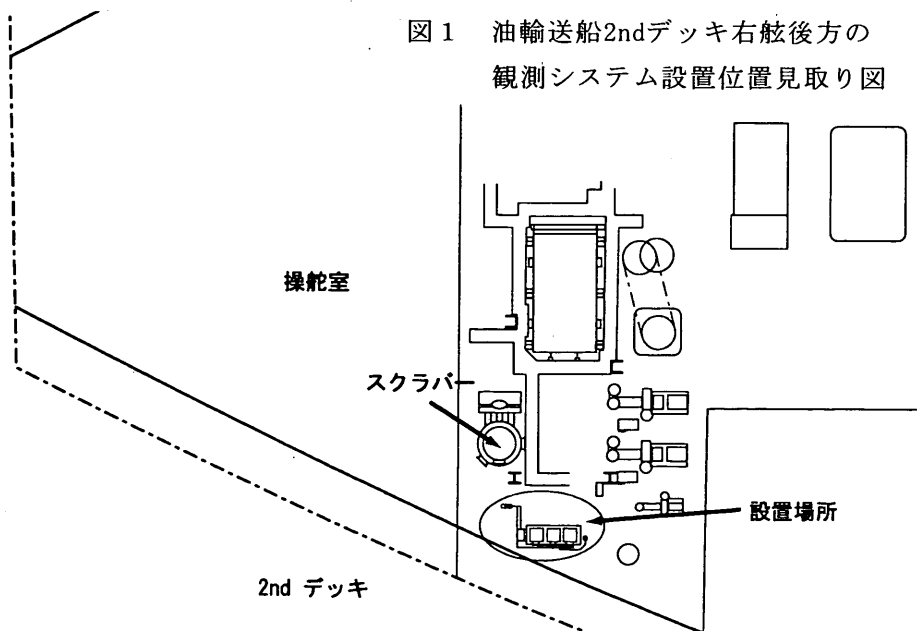
商船を利用した大規模な海洋汚染観測は前例が無いため、当該船舶の選定、設置工事および機器の運用共に、研究サイド、海運会社双方とも未経験であり、設計および工事等に時間的余裕のある船舶を検討した。その結果、初年度は当該年度進水予定の油輸送船、2年度は観測直前に入渠予定のある石炭運搬船を選定し、最終年度は双方の船舶での連続観測を試みた。

### (1) 対象船舶の選定と基礎工事

#### ① 油輸送船

商船は、当然ながら海洋観測を考慮して設計されていないため、設置場所、海水供給方法等全てにおいて始めから考え直さなければならない。既に就航している商船は、運航スケジュールに余裕が少なく機器設置のための基礎工事や、配管・配

図1 油輸送船2ndデッキ右舷後方の観測システム設置位置見取り図



線等の工事は困難が予想されるため、初年度は新造船を対象とすることにし、観測機器が搭載可能な船舶の選定を日本郵船（株）に依頼した。その結果、竣工時期、設置スペース、航路の面等から油輸送船の推薦を受け、これを利用することとした。

造船中の油輸送船において設置場所および採水ライン等の調査を行い、観測機器は2ndデッキ後方場所の図1に示す位置に設置した。基礎工事前の設置場所の写真を図2に示す。採水ラインは、イナートガス精製用スクラバーの冷却水ライン（図3）から分岐採取することとし、配管はすべてステンレス（SUS316）管とした。冷却水ラインから分岐された海水は、ストレーナー（目の粗いフィルター）、流量計を通り、フラッシングラインと観測ラインへ分岐される。また、安全面を考慮し、分岐部に前後に手動ストップバルブをそれぞれ2基直列に配し、さらに電動バルブを設け、後述する機器設置パンにある程度の漏水が合った場合には、機器を自動停止するとともに海水供給も自動停止することとした。海洋汚染観測システムは、3つのユニットで構成することを前提に、運用上の安全確保のために2ndデッキの床面から500mm立ち上げたサイズ3000x1000mmの受け皿（パン）を用意し、観測ユニットはこの上に設置した。基礎配管および機器設置パン工事終了時の設置場所の写真を図4に示す。また、観測位置を正確に把握するためにGPS信号をブリッジから設置場所まで配線した。

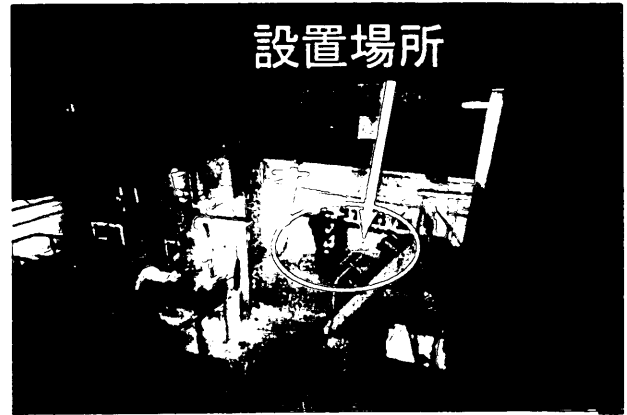


図2 油輸送船の観測システム設置予定場所

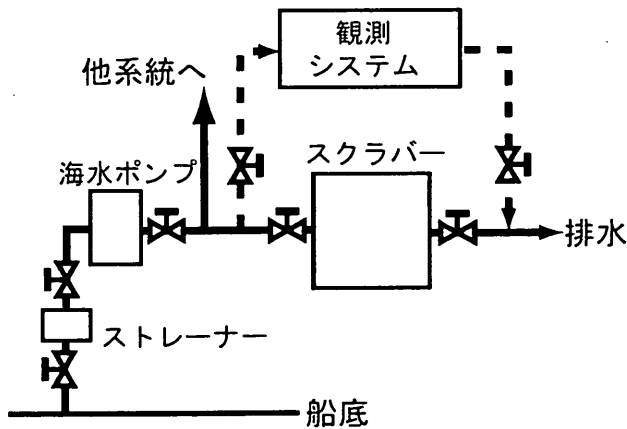


図3 観測システム用採水配管図  
波線部分を新設

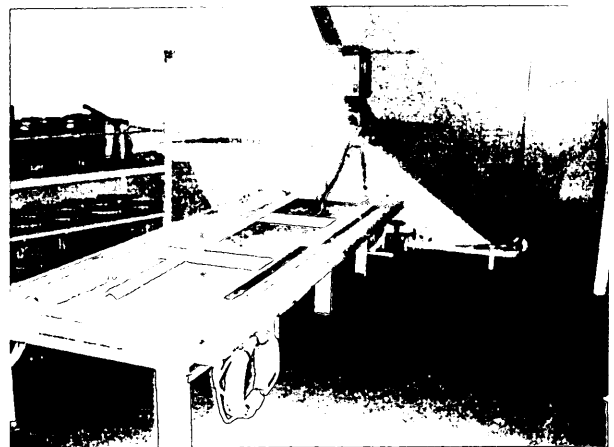


図4 観測システム設置用架台

## ② 石炭運搬船

2年度は実際に就航中の商船を対象とし今後の展開上の問題点を探ることとし、福島県相馬港とオーストラリア東海岸間に就航している石炭運搬船を選定した。実働している商船は停泊中も荷役作業を実施しており、大がかりな工事はできないため、2001年12月の定期ドッグ入りの際に

機器設置架台および配管等の基礎工事を実施することとした。観測機器は油輪送船同様に2ndデッキ後方の図5に示す場所を選定した。基礎工事前の設置場所の写真を図6に示す。本船では、観測用海水は船の空調機器への海水配管(図7)から供給し、同ラインへ排水した。

さらに2002年1月19日からの相馬港入港時に観測機器の搬入設置、電源配管およびGPSラインの新設を行った。停泊中は海水を供給できないために、最終的な機器へのつなぎ込み作業は出航後に実施した。観測機材の設置場所は、同船の右舷後方の2ndデッキである。配管等の使用材料は前年度と同様である。

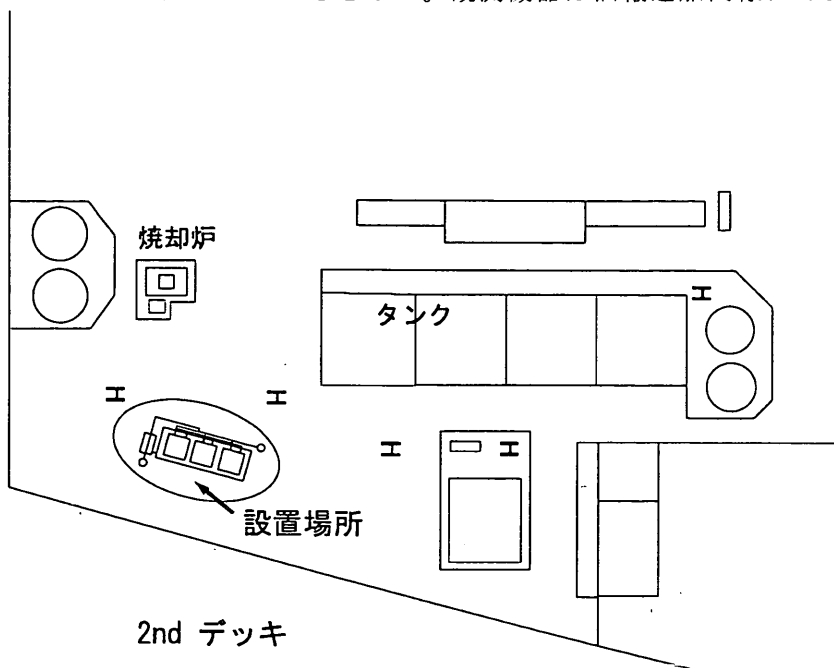


図5 石炭運搬船2ndデッキ右舷後方の観測システム設置場所見取り図

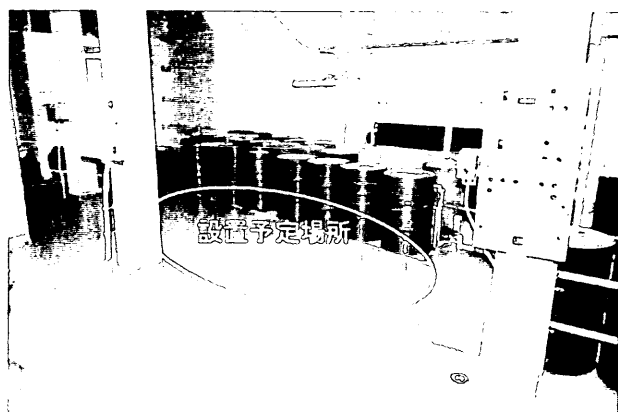


図6 石炭運搬船の観測システム設置予定場所

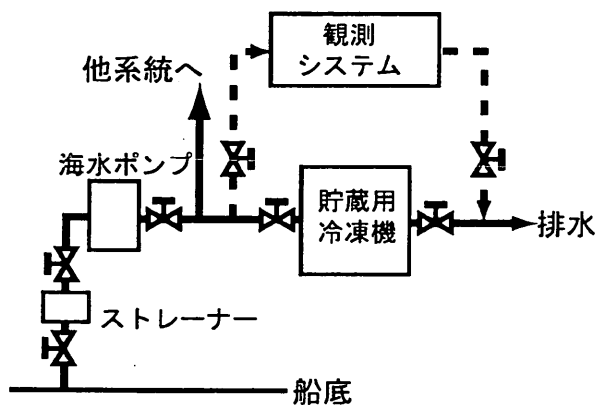


図7 観測システム用採水配管図  
波線部分を新設

## (2) 海洋汚染観測システム

### ①油輪送船に搭載した観測システム

海洋汚染観測システムは3つのユニットで構成されている。即ち、有害化学物質濃縮捕集のためのカラム濃縮捕集ユニット、同ユニットの制御およびセンサー類による海洋基礎項目観測ユニットおよびサブテーマ2において使用する海水試料採取用の採水ユニットである。各ユニットの筐体及び配管主要部は海水による腐食を極力避けるためおよび有機物の混入を避けるため材質としてSUS316を採用した。観測システム前後の海水供給ラインを図8に示す。搭載したシステム全景を図9に示す。

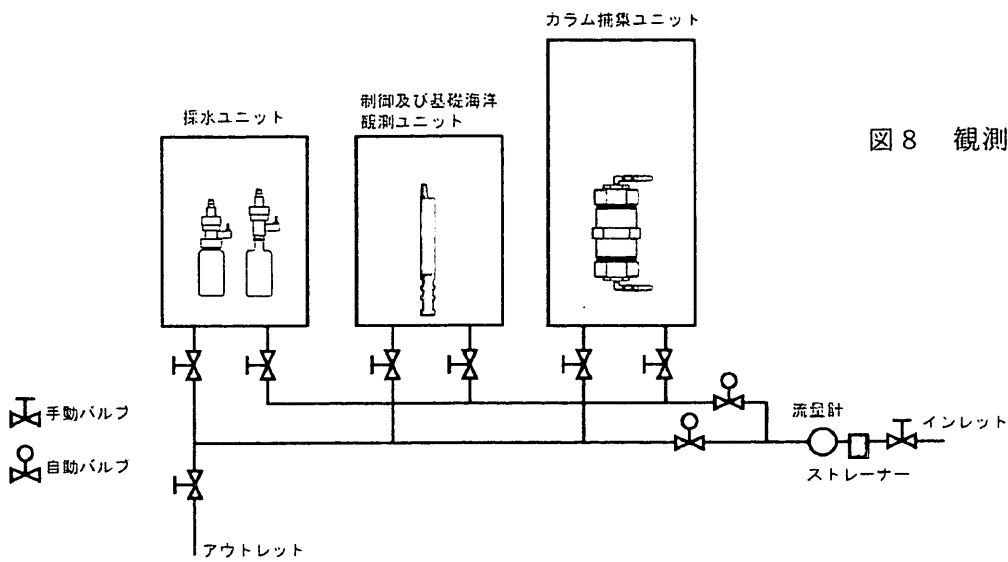


図 8 観測システム配管図



図 9 油輸送船に搭載した海洋汚染観測システム

左は海水採水装置、中央はカラム濃縮捕集制御部および水質観測部、右はカラム濃縮捕集ユニット

### ア カラム濃縮捕集ユニット

固相抽出法による有害化学物質の濃縮捕集カラム収納部および流量制御部から構成され、主要配管は、SUS316を使用し、パーツ間の接続は主としてヘルールを用いている。カラムへの配管などフレキシビリティが必要な部分はテフロン管を用いた。有害化学物質の濃縮捕集は、ポリウレタンフォームによる固相抽出法を採用した。固相抽出カラム専用のSUS306製カラムホルダーを設計し、これを最大40カラム収納可能である。カラムホルダーへの接続は、ワンタッチ継ぎ手を採用することにより、セットしやすくするだけでなく、カラムホルダー交換時の汚染や漏水を最少限としている。また、諸条件により通水時の流量が変化する可能性があるため、自動流量制御装置を組み込んでいる。カラム設置状況を図10に示す。本ユニット内の配管図を図11に示す。

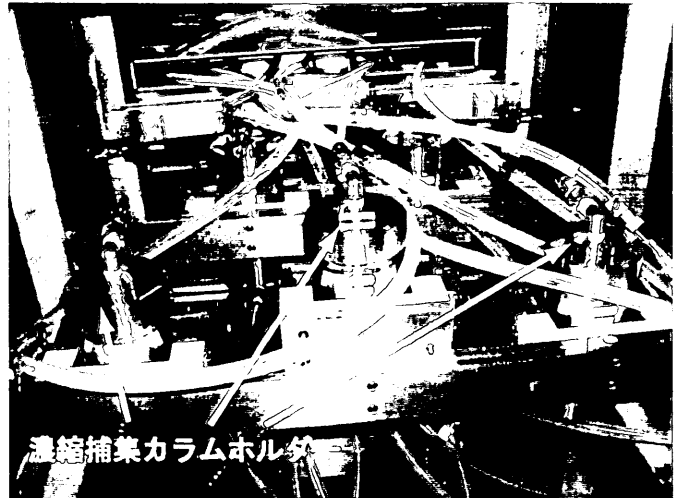


図10 カラム設定ユニット内、カラムホルダー取り付け例

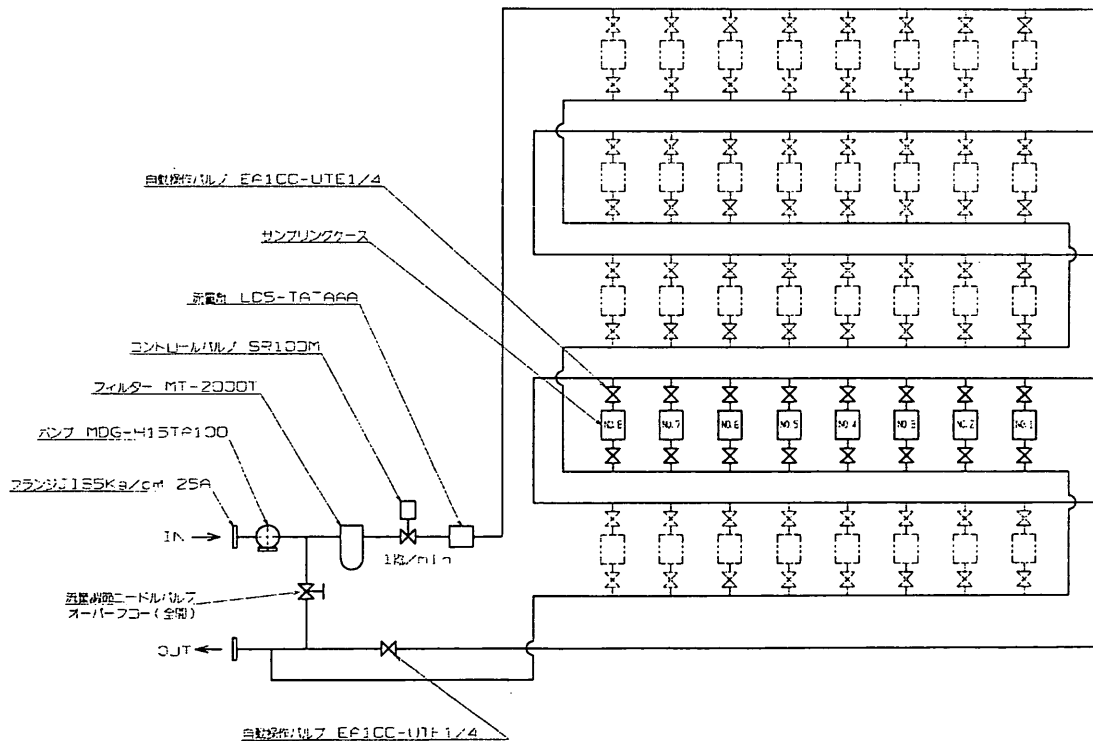


図11 濃縮捕集ユニット配管図

### イ カラム濃縮捕集制御装置および海洋基礎項目観測ユニット

カラム濃縮捕集は、任意の場所および時間で制御可能とするためパソコンによる制御を行って

いる。位置情報としてGPSを使用し、GPS信号はブリッジより分岐し観測機器設置場所まで専用線を設置した。カラム捕集採取開始は、任意の時間あるいは位置（緯度、経度、あるいはその両方）で設定可能であり、予め設定した総通水量に達するとその時刻および位置を記録して停止する。何らかのトラブルにより予め設定した想定時間を超えても通水が完了しない場合は、設定時間で自動停止し、終了時間、位置およびその時点までの通水量を記録し、捕集を終了する。また、濃縮捕集は間欠的であるため、カラム捕集システム内などに残存する海水からのコンタミの可能性がある。こうした影響を避けるために濃縮捕集前に設定された時間（任意に設定可能。通常は5分間に設定。）系内のフラッシングを自動的に実行する。

海洋基礎項目観測には、堀場製作所製水質センサーU-22および米国ハイドロラボ社製 Model:DS4aを使用した。どちらも制御用パソコンと接続し、連続データの採取と表示を可能としている。

#### ②石炭運搬船に搭載した観測システム

初年度開発し油輸送船に搭載した際に得た改良点を盛り込んだ海洋汚染観測システムを新たに製作した。基本的に大きな変更は無く、3つのユニットで構成されている。即ち、有害化学物質捕集用カラム濃縮捕集部、濃縮捕集装置制御およびセンサー類による海洋基礎項目観測部、海水試料採水部である。カラム濃縮捕集部のカラムホルダー取り付け可能数は最大8個とした。これ

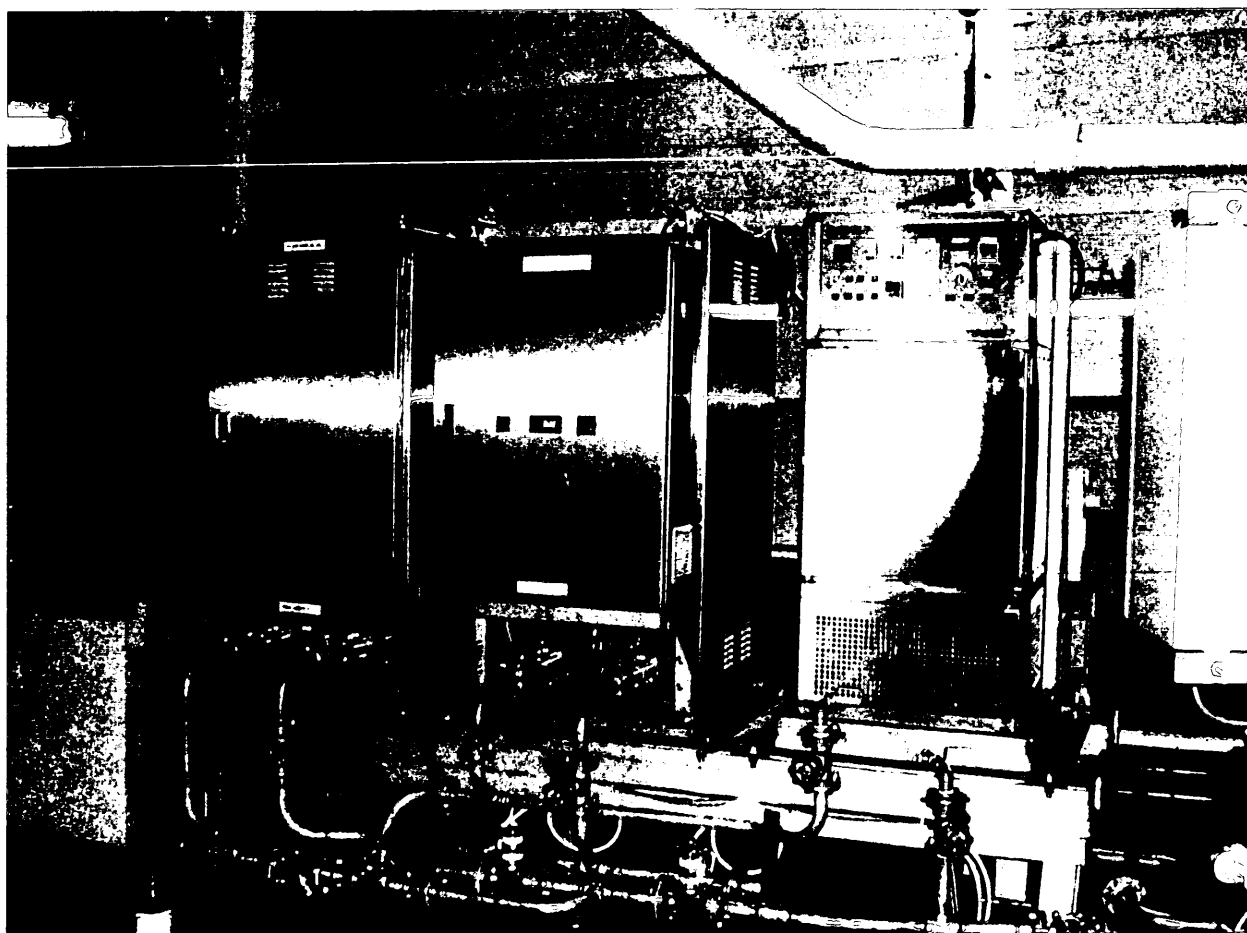


図12 石炭運搬船に搭載した海洋汚染観測システム

左はカラム濃縮捕集ユニット、中央はカラム濃縮捕集制御部および水質観測部、右は海水採水装置

は、機器のサイズの40カラム収納可能なシステムは大きな管体となり搬入および設置に問題があったため小型化と、実際にはカラム捕集部内に長時間カラムを取り付けたままにしておくことは試料の汚染や変質を招く可能性など望ましくないが、海況により交換することが困難な場合も想定し、複数本の収納を可能とした。初年度開発した装置では、ギアポンプと流量センサーおよび電動バルブによるPID制御による流量の自動制御を行ったが、フィルターの目詰まりなど供給海水の圧力が低下すると制御条件が設定値から外れ、ハンチングを起こすなど、制御が不安定になることがあった。そこで、2年度は、新たに市販されるようになった定量ポンプ（イワキ製電磁定量ポンプEH-E55）を採用した。位置情報のGPS信号はブリッジより分岐し観測機器設置場所まで専用線を引いた。カラム捕集採取開始は、任意の時間あるいは位置に設定可能であり、予め設定した総通水量に達するとその時刻および位置を記録して停止する。海洋基礎項目観測には、堀場製作所製水質センサーU-22を使用した。石炭運搬船に設置したシステム全景を図12に示す。また、観測システム制御ソフトウェアのカラム捕集実行中の画面を図13に示す。

カラム	採取開始時刻	採取停止時刻	開始経度	開始緯度	停止経度	停止緯度	採取状態	通水(Q2)
1	07/09/13 01:00	07/09/13 01:28	506° 29' 45.0"	E153° 42' 04.4"	507° 14' 22.3"	E153° 51' 50.5"	採取中	100.10
2	07/09/13 01:28		507° 15' 28.4"	E153° 51' 23.4"			未記録	0.00
3							未記録	0.00
4							未記録	0.00
5							未記録	0.00
6							未記録	0.00
7							未記録	0.00
8							未記録	0.00

図13 カラム捕集中の制御用コンピュータ画面

### (3) 固相抽出剤

初年度に使用した固相抽出剤は、米国 S K C 社 No. 226-131 および No. 226-129 である。No. 226-129 は、イオン交換樹脂 XAD-2 をポリウレタンフォーム（以下 PUF と略す）で挟み込んだタイプ（図14）であり、No. 226-131 より回収率が良いことが見込まれる。しかし、受注生産品であり、歩留まりも悪いため十分な数が確保できなかったため、基本は No. 226-131 とし、各海域で 1 地点程度 No. 226-129 を使用し、比較することとした。これらに使用される PUF およびイオン交換樹脂は米国 EPA の指定法にそった前処理（洗浄）が施され、1 本ずつアルミホイールでラップされた後、ガラス瓶に詰められている。



後述するように初年度使用した固相抽出剤米国SKC社No. 226-131およびNo. 226-129は、回収率が若干低いことまた一部の化学物質のバックグラウンドが高いことがわかったため、新しい固相抽出剤を検討した。PUFはアキレス社製のハードタイプ、および今後より広汎な化学物質を対象とすることを考慮し最近開発された活性炭素繊維フィルター（以下ACFと略す）を検討した。PUFとACFの複合カラムを図15に示す。

PUFの洗浄はバックグラウンド低減のために、アセトンによる24hrソックスレー抽出を2回とアセトンおよびジクロロメタンによる24hrソックスレー抽出をそれぞれ1回の2法を検討した。また、ACFは、活性炭素繊維の抜け落ちがあるためにまず予備洗浄としてアセトン超音波洗浄を行った後、ジクロロメタンによる24hrソックスレー抽出を2回およびジクロロメタンおよびトルエンによる24hrソックスレー抽出をそれぞれ1回の2法を試みた。

最終的な固相抽出剤のクリーンアップは、次のような手順で行うこととした。

- a) PUFは残留農薬試験用アセトン2000を用いソックスレー抽出器にて24時間洗浄後、専用のガラス筒（直径8cm、長さ15cm）に入れ、真空乾燥機を用い常温で数時間乾燥後、ガラス筒に入れたままアルミホイルでラップし、クリーンベンチ内に保管。
- b) ACFは、アセトン300を用い超音波洗浄機で1時間洗浄し、微細な繊維およびゴミなどを除去する。洗浄後、直ちに残留農薬試験用ジクロロメタン2000を用いソックスレー抽出器で24時間洗浄後、真空乾燥機にて一晩乾燥する。
- c) 1次洗浄したPUF 1個およびACF 5枚を図15に示すように、専用のガラス容器に入れ、ガラス容器ごとジクロロメタン2000を用いソックスレー抽出器にて24時間洗浄後、真空乾燥機を用い1晩乾燥する。乾燥した洗浄済み固相抽出カラムはクリーンルームにて、直ちにアルミホイルで包みステンレス管に入れる。カラムが入ったステンレス管は2本一組としてポリスチレン袋に入れ、アスピレータで袋内の空気を抜き、溶着し、保存する。

#### (4) アルキルフェノール類およびビスフェノール類の観測

##### ①対象物質

ここではアルキルフェノール類とビスフェノールAを測定対象とした。ここで、アルキルフェノール類とは、4-*tert*-ブチルフェノール、4-ペンチルフェノール、4-*n*-ヘキシルフェノール、4-*n*-ヘプチルフェノール、4-オクチルフェノール、及びノニルフェノール（構造異性体混合物として定量）を指す。これらの物質を測定対象として選択した理由として、生産量が多く、界面活性剤や樹脂の原料として使用されているなど、身近に存在する物質であることが挙げられる。アルキ

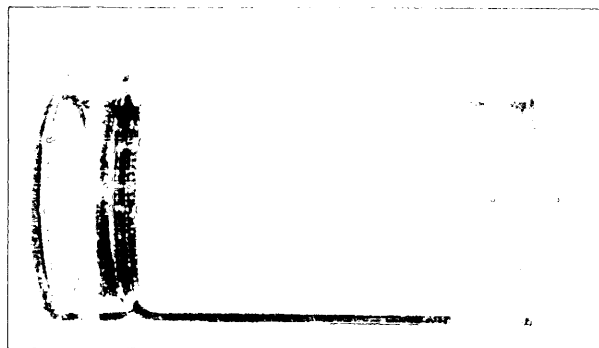


図14 固相抽出剤 SKC No. 226-129

白い部分がXAD-2



図15 PUFとACFを組み合わせた新しい固相抽出カラム  
（上部白い部分がPUF、その下の黒い部分がACF）

ルフェノール類のうち、ノニルフェノールに関して、環境省の研究では、メダカのおスに於いてノニルフェノールの水中濃度17.7 µg/Lで性分化異常、受精率低下等が認められた<sup>10)</sup>。また、オクチルフェノールに関しては、ニジマスやメダカのおスについて、4.8 µg/L以上の暴露群に於いて血漿中または血清中にビテロジェニンが誘導されたことが報告されている<sup>7,8,9, 11)</sup>。

②前処理法

各試料（油輸送船により捕集した試料の分析残。ヘキサン溶液。全50サンプル）に内部標準物質としてフェナントレン-*d*<sub>10</sub>を12.5 ng添加し、混合した。そこから30 µl分け取り、窒素吹き付けにより約5 µlまで濃縮した。そこへジクロロメタン15 µlを添加した。BSTFAを5 µl加え、40℃で45 min、TMS誘導体化反応を行い、GC/MS測定に供した。サンプルをヘキサン溶液のまま測定に供しなかったのは、検量線作成用標準試料がヘキサン溶液とジクロロメタン溶液の混合液だったためである。標準試料とサンプルの溶媒組成を極力同じにするためにサンプルにジクロロメタンを添加した。GC/MS-SIM測定条件は以下に示した条件に従った。

GC-MSは島津製作所製QP5050Aで、GCおよびMSの測定条件を表1に示す。

③検出限界・定量限界

各測定対象物質が1.0、2.0、10、20 ppb、内部標準物質が50 ppbの濃度で含まれる標準試料を使用して検量線を作成した。各測定対象物質由来のピークが確認される最低濃度は成分によって異なり、1.0 ppbまたは2.0 ppbだったことから、次に、1.0 ppbまたは2.0 ppbの標準試料をそれぞれ5つのターゲットバイアルに取り分け、各々TMS誘導体化をした後にGC/MS-SIM測定を行った。その後、先の検量線（標準試料濃度1.0~20 ppb）を用いて定量計算を行い、定量値を算出した。各成分につき5つの定量値が算出されるが、その標準偏差から、検出限界、定量限界を算出した。それを表2に示した。表中の値は海水中濃度 (ng/L) に換算した値である。

表1 GC-MSの測定条件 (QP5050A)

—GC測定条件—	
カラム槽温度	: 60℃—35℃/min—240℃ (2.2min)—20.0℃/min—260℃ (1.7min)—40℃/min—300℃
He圧力	: 56.7 kPa (3.0 min)—2.0 kPa/min—70 kPa (1.39 min)
気化室温度	: 300 °C
注入量	: 3 µl
試料注入法	: スプリットレス (サンプリング時間: 1 min)
カラム流量	: 1.2 ml/min
スプリット比	: 30
—MS測定条件 (SIM) —	
インターフェース温度	: 270 °C
サンプリングレート	: 0.2 sec
検出器ゲイン	: 1.5 kV

表2 検量線による検出限界 (DL)、定量限界 (QL)

Compound	DL	QL
4- <i>tert</i> -Butylphenol	0.03	0.08
4-Pentylphenol	0.02	0.05
4- <i>n</i> -Hexylphenol	0.02	0.06
4- <i>n</i> -Heptylphenol	0.03	0.1
4-Octylphenol	0.03	0.09
Nonylphenol(mix)	0.2	0.6
Bisphenol A	0.1	0.4
		(ng/L)

#### 4. 結果・考察

##### (1) 各船舶によるシステムの運転と試料採取

###### ①油輸送船による海洋汚染観測システムの試運転および試料採取

初年度に開発・製作した海洋観測システムは、2000年12月下旬の国内港に入港した際に搬入、設置工事を行った。しかしながら、荷役中は火気を一切使用できないことから、最終的な配管、特に溶接作業は出航後乗組員に依頼し実施した。本観測機器の試運転および試料採取は、2000年12月24日から、2001年2月6日までの日本ーペルシャ湾往復の航路上で行った。この航海では、71地点、100試料を濃縮捕集した。分析項目、回収率の検討などのためのカラム捕集条件は、流速0.25、0.5、1L/min、総通水量は50、75、150、300Lに設定した。濃縮捕集に要した時間は、3時間20分から5時間である。全捕集試料の採取条件を巻末の付表1に示す。

カラムホルダーへの抽出剤の装填および取り出しは、コンタミを最小限とするため、船内居住域の船室において、捕集の直前・直後に実施した。捕集後の捕集剤は海水を出来る限り除去してから、ステンレス容器に入れ、専用の冷凍庫を観測システムの近くに用意し、直ちに冷凍(-20℃)保存した。

海洋基礎項目用のU-22は標準液による各項目の自動校正が可能であるので、航海中適宜校正を行った。DS4aは、観測項目毎に校正液が必要であり、その数も多数にのぼるので航海前に一度校正し、ドリフトなどの状況を把握することとした。U-22は校正が楽で使いやすいが、比較的ドリフトが大きく長期の連続観測には向かないようである。また、塩分濃度の測定上限が4%であり、ペルシャ湾内では測定上限を超えてしまい観測できなかった。DS4aは、比較的安定していたがやはり長期の連続観測には不安が残る。さらに、フローセル部の容量が大きいので、流量が低下した場合の応答速度に問題が残った。

###### ②石炭運搬船による海洋汚染観測システムの試運転および試料採取

2年度に初年度の結果を踏まえ改良を施し制作した観測機器の試運転および試料採取は、2002年1月26日から、2001年2月23日までの福島県相馬港ーオーストラリア クイーンズランド州グラッドストーン港往復の航路上で行った。カラムホルダーへの抽出剤の装填および取り出しは、コンタミを最小限とするため、船内居住域の船室において、捕集の直前・直後に実施した。捕集後の捕集剤は海水をきり、ステンレス容器にて冷凍(-20℃)保存した。カラム捕集条件は、通水流量0.5L/minおよび1L/min、総通水量はそれぞれ100Lおよび300Lである。全捕集試料の採取条件を巻末の付表2に示す。

###### ③油輸送船および石炭運搬船による連続観測

2度の試験航海により、システムはほぼ順調に稼働することがわかったので、最終年度は各船舶での連続運転、観測を実施した。油輸送船は、2002年10月から2003年2月にかけての約5ヶ月間に日本ーペルシャ湾間の3往復で、一方、石炭運搬船は2002年8月から2003年1月にかけての約6ヶ月間に、相馬ーオーストラリア東海岸間(マッカイ1往復、グラッドストーン1往復、ニューキャッスル3往復)の5往復で、それぞれ観測および試料採取を行った。全航海の観測を研究者が全て対応することは時間的にもまた期間の重複もあるためできないため、初回のみ研究者が乗船し、観測および試料採取を実施すると共に、操作マニュアル等を作成し、観測作業と同時に乗組員に作業手順を教授し、次航海以降は乗組員に全ての試料捕集作業を依頼した。カラムホルダーへの固相抽出剤の充填及び取り出し作業は、喫煙の影響を避けるため乗組員の船室では行わず、

デッキ1階医務室において実施することとした。センサーの校正に関しては、日本に帰港する毎に赴き、停泊中に校正を行うことで対応した。この期間の全濃縮捕集試料の採取条件を付表3～10に示す。また、油輸送船による日本-ペルシャ湾間の初年度実施分を含む全捕集地点を図16に、石炭運搬船による日本-オーストラリア間の2年度実施分を含む全捕集地点を図17に示す。さらに、乗組員向けに作成した濃縮捕集作業マニュアルを参考資料として本報告書巻末に掲載した。

## (2) 固相抽出剤の洗浄方法と回収率

初年度は、洗浄済みの固相抽出剤を購入したが、本研究に使用するためには洗浄が十分でないこと、また回収率も低めであった。次年度以降、膨大な試料を採取する必要があるため、コスト面からも洗浄からガラス容器への充填、保存等を含め、全て研究室で行うこととした。まず、PUFの洗浄は、アセトンによるソックスレー24hr抽出2回の洗浄で十分であることがわかった。ジクロロメタンを用いた洗浄では、洗浄後膨潤状態になり破損しやすいことがわかった。PUFは乾燥時に高温にすると弾力が失われ、縮んだままもとに戻りにくく、かつちぎれやすい。一方、ACFは通常ジクロロメタンによるソックスレー24hr抽出2回による洗浄で十分であるが、汚れが激しい場合や脱着しにくい物質がある場合には、トルエン洗浄との組み合わせが効果的であることがわかった。しかし、トルエンは劇物であること、洗浄後の乾燥に時間がかかることなどの問題があり、通常はジクロロメタンを用いることとした。

前述の洗浄方法により各固相抽出剤のバックグラウンドを低減できても、洗浄後実際に試料の捕集に使用するまでの保存期間に外部からの再コンタミがあつては困る。そこで、洗浄乾燥後直ちにアルミホイルでラップし、ステンレス容器に収納後、真空パック袋で減圧保存することを試みた。実際には、捕集に使用するカラムおよびトラベルブランクを2本ずつ真空パックに入れ、パック内の空気が無くなるまでアスピレータで吸引し減圧状態として保存し捕集に供した。

## (3) アルキルフェノール類およびビスフェノール類の観測

各測定対象物質の定量方法について説明する。まず、フェナントレン- $d_{10}$ を内部標準としてフルオランテン- $d_{10}$ の検量線を作成した。サンプル全てにフェナントレン- $d_{10}$ を内部標準として添加し、GC/MS測定を行うことにより、各試料に含まれるフルオランテン- $d_{10}$ を定量した。次に、フルオランテン- $d_{10}$ を内部標準として各測定対象物質の検量線を作成し、前述の定量計算により算出されたフルオランテン- $d_{10}$ の定量結果から各測定対象物質の定量値を算出した。但し、HCHsなどの分析前処理で添加した内部標準物質のうち、 $^{13}C_6$ -HCBは入手困難だったため、フルオランテン- $d_{10}$ を購入し、定量に使用した。このような方法で算出した測定結果を図18に示した。図18の左の数字(2a～66a)は試料採取地点を示しており、バーの長さで各地点に於ける測定対象物質の海水中濃度 (ng/L) を表した。海水中濃度を示す軸に関して、上の軸はノニルフェノール (mix) 以外の各測定対象物質の定量結果 (ng/L) を、下の軸はノニルフェノール (mix) の定量結果 (ng/L) を表している。尚、図18中、試料採取地点に「2a、2b」などの表記があるが、例えばst.2に於いて直列に接続した捕集カラムのうち、1番目の捕集カラムを2a、2番目の捕集カラムを2bとした。また、図18中、試料採取地点によってはデータが欠けているものがあるが、これは定量の際に内部標準として用いたフルオランテン- $d_{10}$ 由来のピーク形状が悪く、正確なピーク面積を算出することが出来なかったサンプルである。

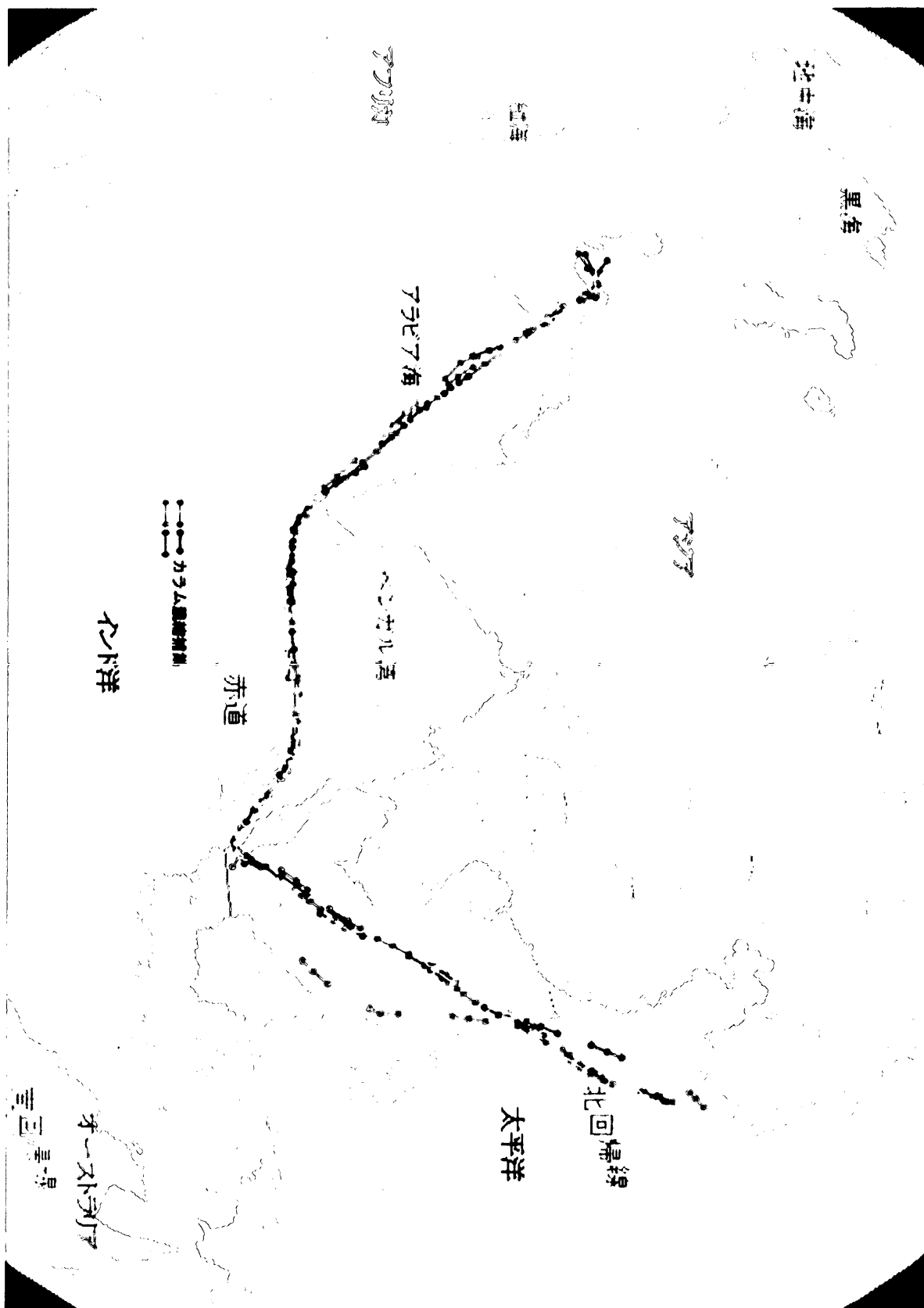


図16 油輸送船による日本ーペルシャ湾間におけるカラム濃縮捕集全サンプリングポイント

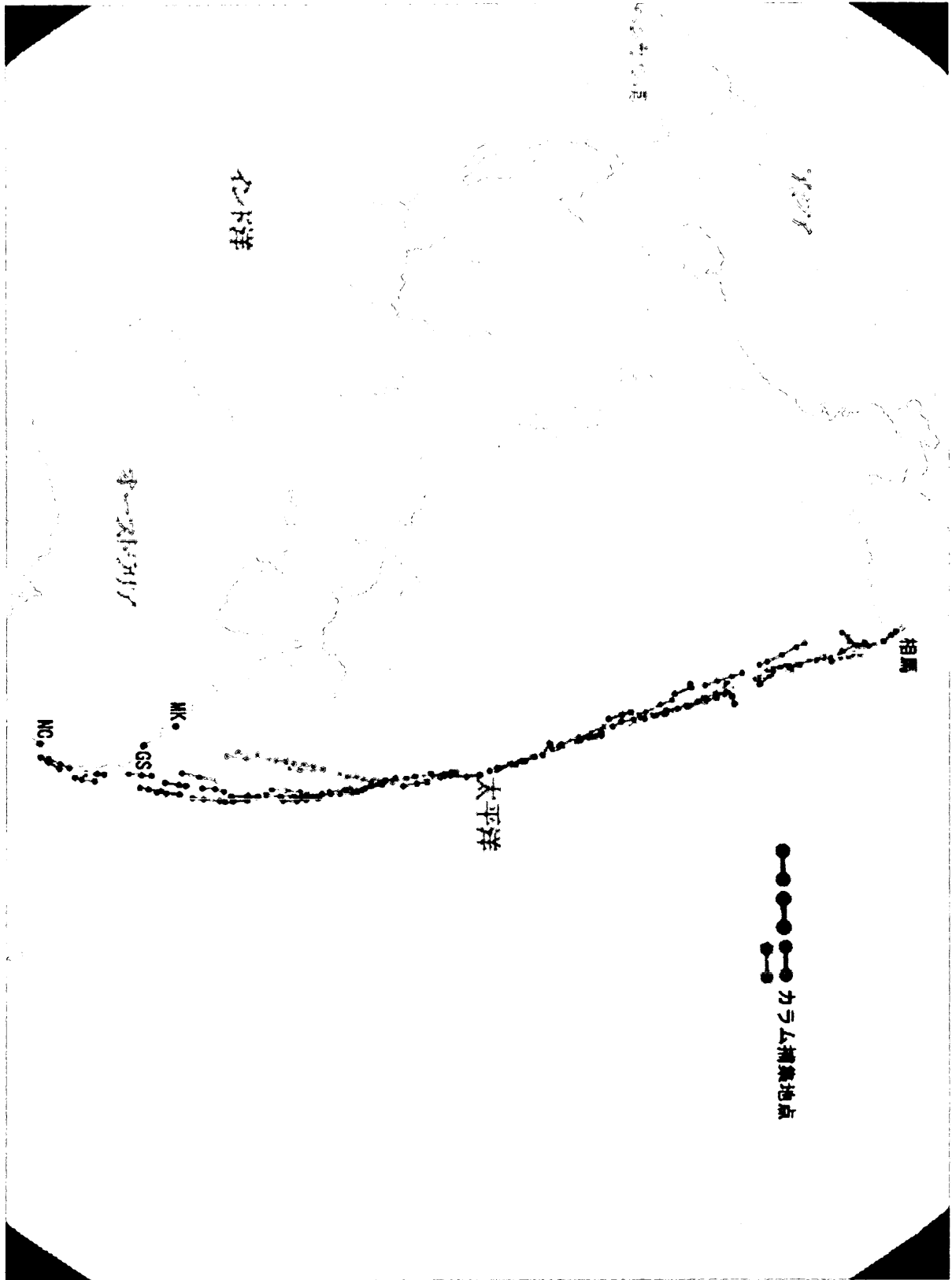


図17 石炭運搬船による日本-オーストラリア間におけるカラム濃縮捕集  
全サンプリングポイント

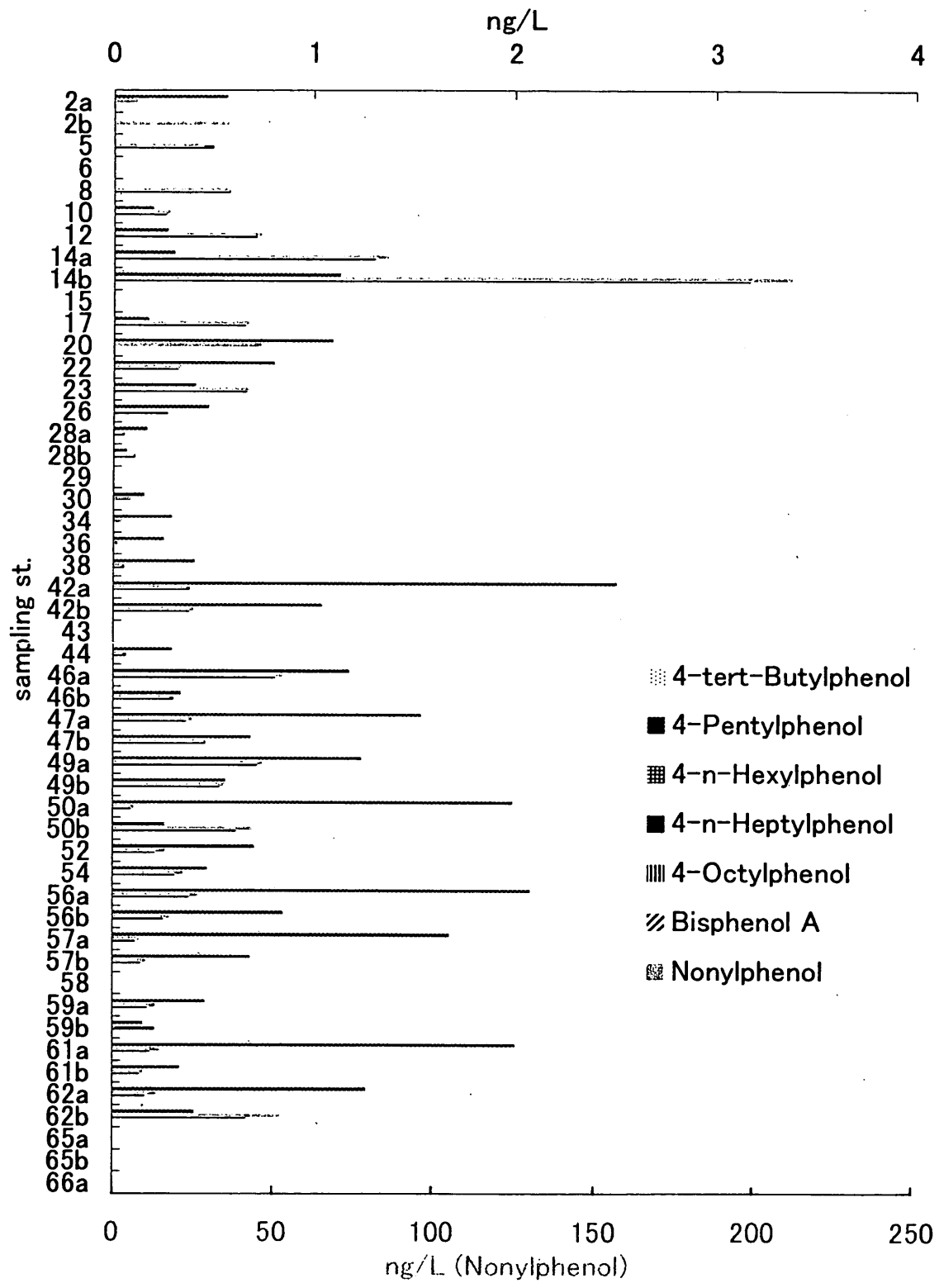


図18 日本 - ペルシャ湾往復航路上におけるアルキルフェノール類およびビスフェノール類の分析結果

#### (4) 考察

海洋汚染観測システムはほぼ順調に動作し、システムとしてはほぼ完成に近い。ペルシャ湾航路では、夏場東アジアから中央アジアにかけて高温になるほか、ペルシャ湾内では水温もかなり高く、設置室温は50℃程度まで上昇する。一方、オーストラリア航路は、赤道を挟んで太平洋を南北に横断する航路は、季節が逆転しており、温度差が激しく、かつ毎回赤道を通過するため設置場所の室温も赤道周辺では50℃近くまで上昇する。事実、制御用パソコンも長時間触れないほど高温になり、動作の継続が懸念されたが、特に問題なく使用できた。しかし、より安定にシステムを運用するには何らかの対応が必要と思われる。海水温は高くとも30℃前後であるので、観測システム排水を循環させるなどの手段を考慮したい。水質観測装置は、当初ドリフトが大きい応答が遅いなどの問題であったが、次年度以降導入した改良型W-22はドリフトが少なく、また応答も十分な早さであることから、帰港時の校正である程度の精度での観測が可能である。しかし、より観測の精度を上げるためには、より頻繁な校正が望ましいことは言うまでもない。一方で、よりスキルの高い作業を依頼するためには、コストもかかることから、妥協点を見極める必要がある。

固相抽出剤の洗浄にはかなり試行錯誤を繰り返したが、最終的な洗浄法および保存法は、キャリアブランクにほとんど異常が認められないことから、十分かつ実用的である。とくに、減圧状態での保存は極めて有効な方法であることが確かめられた。船室でカラムホルダーへの固相抽出剤の入れ替えを行っているため、室内での汚染を危惧したが、ほとんど発生源が無いことから、むしろ様々な薬品や標品扱っている実験室より、汚染は少ないと思える。しかしながら、より低濃度への対応のためには、移動式のクリーンベンチを持ち込むなどの対応を考慮する方が安全であろう。

固相抽出剤の回収率は、さらに検討する必要がある。特にACFからの脱着方法、およびより低濃度の化学物質に対応するための濃縮捕集法を検討する必要がある。ACFからの脱着には、2回のソックスレー抽出の後、高速溶媒抽出法などを用いて、未脱着成分の溶出を行うなどの方法が考えられ、継続検討課題である。また、より大容量例えば1m<sup>3</sup>程度の濃縮が可能になれば、現在未検出の化学物質が捉えられる可能性がある、大口径のACFなどがその候補になると考えられる。

図18より、ノニルフェノール (mix) 以外の各測定対象物質は、検出・定量限界付近の値となった。殆どの試料採取地点に於いて検出限界以下だった成分もいくつかあった。このことから、外洋に於けるこれらの存在濃度は極微量であり、表1に示したような大量の試料水を通水しても、検出限界以下となったと言える。検出限界以下の成分が多かった要因の一つとして、前処理の途中で添加したフルオランテン- $d_{10}$ の回収率が50%前後となっており、試料中の測定対象物質も十分に回収されなかった可能性が考えられる。フルオランテン- $d_{10}$ の回収率のばらつきが大きかった原因として、窒素吹き付けの際にフルオランテン- $d_{10}$ が揮発してしまった可能性も考えられる。本分析に使用し試料の捕集には、SKC-No. 129およびNo. 131を使用した。これらの結果より、アルキルフェノール類およびビスフェノール類においても十分な回収率が得られていない。一方、ノニルフェノール (mix) については、他の測定対象物質と比較して高い値となった。ノニルフェノール (mix) 以外の各成分が非常に低い値で算出された試料中に、ノニルフェノール (mix) だけがこれほどの高濃度で存在するということは考えにくく、試料採取や試料の前処理の時点で何らかのコンタミネーションが起った可能性が高いと考えられる。ノニルフェノールは、実験室でのコン



タミネーションの恐れが高いことが指摘されており、固相抽出剤の洗浄および分析前処理においても他の化学物質捕集用とは別途実施するなどの対策が必要であると考えられる。

## 5. 本研究により得られた成果

油輸送船および石炭運搬船に新たに設計、製作した海洋汚染観測システムを搭載し、それぞれ日本ーペルシャ湾往復45日間、日本ーオーストラリア東岸往復30日間の航海で試運転を行った。システムは概ね順調に作動し、多数の貴重な試料を採取できたが、初年度の乗船調査で若干の修正点、さらに低濃度かつ多成分の有害化学物質を観測するためには捕集剤の検討が必要な事がわかり、2年度には改良した観測システムおよび新たに開発した固相抽出剤を用いて乗船調査を行った結果、観測システムはほぼ満足できる性能が得られた。一方、固相抽出剤は実験室ではほぼ満足出来る回収率が得られたが、フィールドにおける添加回収実験では十分な回収率が得られなかった。これは、捕集した試料から、特に活性炭素繊維フィルターからの溶出が従来の前処理法では十分でなかったことがわかり、前処理法を改良した。

最終年度は、この2隻の船でそれぞれ5ヶ月から6ヶ月の連続観測を実施し、約400試料を採取した。連続観測に当たっては乗組員に対し連続観測の初回に運用手順を教授し、以降試料採取およびシステムの運用を依頼した。概ね順調に観測を継続することが出来、運用上の改良点などはその都度対応したが、一部トラブルが発生した場合の対応法に検討の余地があることがわかり、今後の課題とした。

同一固相抽出剤でなるべく多くの化学物質の捕集できれば、より広汎な海洋汚染状況が把握でき、また汚染機構の解析にも有用な情報を提供できると考えられるが、アルキルフェノール類やビスフェノール類は農薬などと異なりより広汎に使用されており、固相抽出剤の洗浄から濃縮捕集行程、さらに分析用前処理までの全課程でのコンタミネーションを防ぐ必要があり、本研究で採用した捕集剤の減圧保存などの措置をより広範囲に適用することが必要であろう。

商船を用いて海水中の極微量有害化学物質を観測するという、本研究目的はほぼ達成できたが、これは海運会社および各船舶の乗組員が本研究の意義を理解していただき、多忙な業務の中多大な協力を得ることによって成し得たものである。今後、さらなる地球規模環境問題への対応にはこうした協力無しでは成し得ないことを考えると、本研究の最大の成果は、研究サイドとこうした実フィールドとの接点を確保できたことにある。

## 6. 引用文献

1. H. Iwata, S. Tanabe, N. Sakai, and R. Tatsukawa (1993): Distribution of Persistent Organochlorines in the Oceanic Air and Surface Seawater and the Role of Ocean on Their Global Transport and Fate, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1080-1098.
2. K. Kawamura, and K. Ikushima (1993): *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 2227-2235.
3. H. Iwata, S. Tanabe, N. Sakai, A. Nishimura, and R. Tatsukawa (1994): Geographical Distribution of Persistent Organochlorines in Air, Water and Sediments from Asia and Oceania, and Their Implications for Global Redistribution from Lower Latitudes, *Environmental Pollution*, **85**, 15-33.
4. 田辺信介 (1995): 有害物質による海洋汚染の歴史と現状、沿岸海洋研究ノート、**32**、137-144.

5. 前田 勝(1995) : 東南アジア諸国の環境問題の現状、沿岸海洋研究ノート、**32**、147-161.
6. 松村 徹、伊藤裕泰、山本貴士、森田昌敏(1993) : 環境水中のダイオキシン類の分析法について、環境化学、**3**、683-697.
7. Bayley, M., Nielsen, J. R. and Baatrup, E. (1999) : Guppy sexual behavior as an effect biomarker of estrogen mimics. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **43**, 68-73.
8. Gronen, S., Denslow, M., Manning, S., Barnes, S., Barnes, D. and Brouwer, M. (1999) : Serum vitellogenin levels and reproductive impairment of male Japanese medaka (*Oryzias Latipes*) exposed to 4-tert-octylphenol. *Environmental Health Perspective*, **107**, 385-390.
9. Jobling, S., Sheahan, D., Osborne, J. A., Matthiessen, P. and Sumpter, J. (1996) : Inhibition of testicular growth in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to estrogenic alkylphenolic chemicals. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **15**, 2, 194-202.
10. 環境省総合環境政策局環境保健部 (2001) : ノニルフェノールが魚類に与える内分泌攪乱作用の試験結果に関する報告。
11. Pedersen, S. N., Christiansen, L. B., Pedersen, K. L., Korsgaard, B. and Bjerregaard, P. (1999) : *In vivo* estrogenic activity of branched and linear alkylphenols in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *The Science of the Total Environment*, **233**, 89-96.

## 7. 国際共同研究等の状況

POPs条約の発効に向け今後多方面での国際協力が必要になる。特にアジア地域における観測体制は我が国がある程度主導する必要もあり、関係諸国諸機関との連携を強化する（中国からは共同研究を打診されており、前向きに対応する）。

## 8. 研究成果の発表状況

### (1) 誌上発表（学術誌・書籍）

〈学術誌（査読あり）〉

- ① 功刀正行、藤森一男、中野 武、原島 省：定期フェリーを用いた海水中の有害化学物質の観測、分析化学、**51**、1001-1008.

〈学術誌（査読なし）〉

- ① 功刀正行：海洋の計測、計測と制御、**40**、268-273(2001)。
- ② 功刀正行、藤森一男、中野武：分析値の取り扱いと信頼性、環境試料の取り扱い—サンプリングと前処理—、ぶんせき、2001 5号、222-230(2001)。
- ③ 功刀正行：環境試料の取り扱いについて、ケミカルエンジニアリング、**47**、424-428.

〈書籍〉

- ① 功刀正行：海洋環境計測、1023-1033、山崎弘郎他編計測工学ハンドブック、朝倉書店、1291pp(2001)。
- ② 功刀正行：海洋汚染、； In 茅 陽一監修：環境ハンドブック、（社）産業環境管理協会（丸善）東京、pp1238(2002)。

〈報告書類等〉

- ①原島省、功刀正行：フェリー利用による海洋環境モニタリングおよび関連研究—経緯と総合的とりまとめ—、フェリー利用による海洋環境モニタリングおよび関連研究に関する総合報告書、CGER-REPORT、CGER-M007-2000、1-28。
- ②功刀正行、原島省、藤森一男、中野武：フェリーを利用した有害化学物質による海洋汚染の観測、フェリー利用による海洋環境モニタリングおよび関連研究に関する総合報告書、CGER-REPORT、CGER-M007-2000、137-149。
- ③田尾博明、RAMASWAMY Babu Rajendran、長縄竜一、中里哲也、宮崎章、功刀正行、原島省：フェリー利用による瀬戸内海海水中の有機スズ化合物のモニタリング、フェリー利用による海洋環境モニタリングおよび関連研究に関する総合報告書、CGER-REPORT、CGER-M007-2000、137-149。

(2) 口頭発表

- ①功刀正行、原島省、藤森一男、中野武：定期フェリーを用いた海水中有害化学物質の高密度観測、日本分析化学会第49年会(2000)。
- ②功刀正行：有害化学物質による海洋汚染を地球規模ではかる、地球環境研究総合推進費公開シンポジウム(2000)。
- ③M. KUNUGI, A. HARASHIMA, K. FUJIMORI, and Takeshi NAKANO: "Studies on seasonal and spatial distributions of hazardous chemicals", International Workshop on Marine pollution by Persistent Organic Pollutants (POPs) (2001)
- ④功刀正行：定期フェリーを用いた有害化学物質の高密度観測, Separation Sciences 2001(2001)。
- ⑤功刀正行：広大な海洋環境をいかに把握するか、2001年度国立環境研究所公開シンポジウム(2001)。
- ⑥功刀正行：海水中有害化学物質の高密度観測、日本化学会第80秋季年会(2001)。
- ⑥功刀正行：商船を用いた広域海洋汚染観測(I)、日本分析化学会第50年会(2001)。
- ⑦田尾博明、R. Babu Rajendran、中里哲也、功刀正行、一色健司：GC/ICP-MSによる有機スズの地球規模海洋汚染実態の解明、日本分析化学会第50年会(2001)。
- ⑧功刀正行：海洋環境分野におけるセンサの利用状況及び期待されるセンサ技術、第40回次世代センサセミナーシリーズ(2001)。
- ⑨榎島美由紀、功刀正行、澁川雅美、鈴木茂：海洋環境中における非イオン界面活性剤の分析、日本分析化学会第51年会(2002)。
- ⑩功刀正行：商船を用いた広域海洋汚染観測(II)、日本分析化学会第51年会(2002)。
- ⑪功刀正行：広大な海洋環境をいかに把握するか、日本分析化学会群馬地区分析化学講演会(2002)。
- ⑫功刀正行：環境分析におけるサンプリングを考える、第3回日本分析化学会環境分析研究懇談会講演会(2002)。
- ⑬半戸里江、安保充、山崎素直、大久保明：GC/MSによる海洋における外因性内分泌攪乱化学物質の測定、日本農芸化学会2001年度大会(2001)。
- ⑭半戸里江、安保充、大久保明：GC/MSによる東京湾表層水中の外因性内分泌攪乱化学物質の定量、日本分析化学会第50年会(2001)。
- ⑮半戸里江、安保充、大久保明：GC/MSによる海洋表層水中の内分分泌攪乱化学物質の定量、日本農芸化学会2002年度大会(2002)。

⑩半戸里江、安保充、大久保明：GC/MSによる海水中の内分泌攪乱化学物質の定量(2)、日本分析化学会第51年会(2002)。

(3) 出願特許

なし

(4) 受賞等

なし

(5) 一般への公表・報道等

日本経済新聞(2001年7月6日朝刊、全国版、次頁参照)

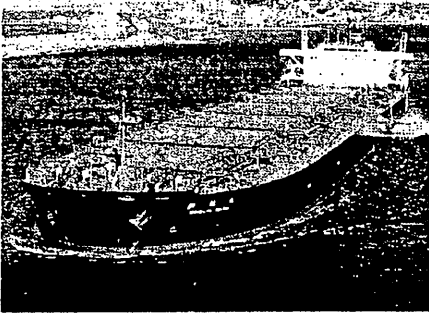
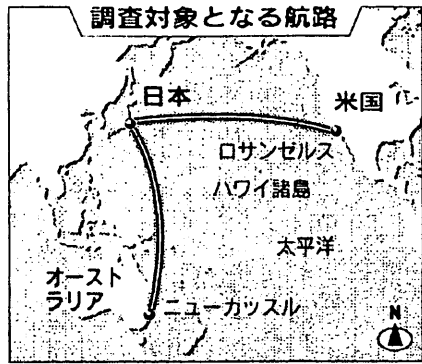
NHKニュース(2002年1月8日午前11時関東地方ニュース、同正午全国ニュース、商船を利用した海洋観測の試みについて紹介)

#### 9. 成果の政策的な寄与・貢献について

POPs条約に係る環境省対応部局への情報提供の他、今後POPs条約上対応が必要になる化学物質の本観測システムでの対応を試みるなど積極的に協力する。

# 商船使い 海洋汚染調査

環境省は来年から、国際航路の商船を利用して世界の海洋の汚染調査を始める。最初の調査は来年一月に太平洋を横断する日本郵船の船に観測装置を載せて実施、途上国などで使われた農薬が原因の有害物質などの分布を調べる。国境を越えた海洋汚染は急テンポで進んでいるとみられるが、試料の採取が困難で実態はよく分かっていない。同省は今後、世界中の商船の協力を得て地球規模で海洋汚染の状況を解明する。



## 環境省、世界規模で

### まず日本郵船 航海中に試料

来年一月の調査は、日本とオーストラリアのニューカッスル、米国のロサンゼルス、米国のロサンゼルスとオーストラリアのニューカッスルの間を往復する大型石炭運搬船「新地丸」に観測装置を載せ、航路上で一日に一二回海水を採取する。採取した海水は船上でフィルターに通し有害物質などを吸着させる。このフィルターと海水そのものを持ち帰って国立環境研究所で分析する。

この調査では、農薬が分解してできるヘキサシアン類やダイオキシン、有機スズ、重金属、環境ホルモンなどを対象に調べる予定。一月以降も定期的に調査し汚染が季節でどう変動するかも解明。海外の商船の協力も得て調査を世界の海域に広げていく計画だ。

海洋汚染の調査はこれまで日本郵船の石炭運搬船「新地丸」に観測装置を載せる

でも大学などの保有する海洋調査船を使って実施されてきているが、集める試料の数が少なく、大洋の汚染の全体像をつかむのは困難だった。世界の海を行き交う商船を利用できれば汚染の実態に迫ることが期待できる。

毒性の強い農薬や殺虫剤がいまでも使用されている。これらの有害物質は河川を通じて海に流れ込んだり、揮発して雨に混じって海に落ちる。農薬が分解してできた物質には発がん性があったり環境ホルモンとしての作用を持つものもあり、害虫の多い熱帯地域の途上国の一部では、日本では既に使用が禁止されている。

最近の調査で、イルカやクジラなど沖合にすむ生物の体内からも高濃度のポリ塩化ビフェニール(PCB)などが検出されており、汚染物質は海流のついで世界中の外洋に広がっていると予測されている。しかし海洋観測船は数が少ないため世界的に見ても汚染物質に関するデータはほとんど得られておらず、海洋汚染の実態は未解明だ。