

D-2 東アジア海域における有害化学物質の動態解明に関する研究

(2) 東アジア海域における有害化学物質の起源と蓄積に関する研究

研究代表者 資源環境技術総合研究所 富永 衛

通商産業省 工業技術院 資源環境技術総合研究所

水圏環境保全部 水質計測研究室 富永 衛・田尾博明・今川 隆・山下信義

(委託先) 東京水産大学 大槻 晃・橋本伸哉

平成7-9年度合計予算額 23,954千円
(平成9年度予算額 6,066千円)

[要旨] 東シナ海や日本海を中心に、PCB及びダイオキシン等の有機塩素化合物、並びにトリブチルスズ等の有機スズ化合物の汚染実態や汚染メカニズム、特に海水から懸濁態として底質に蓄積される過程の解明に関する研究を行った。まず、分析法として、ガスクロマトグラフと誘導結合プラズマ質量装置(GC/ICP-MS)を結合したシステムを開発することにより、従来よりも100倍以上高感度な分析を可能にした。また、ポンプやフィルター、吸着樹脂等を一体化して海水中でろ過することにより、非汚染で有機塩素化合物を溶存態と懸濁態に分別して濃縮することができる現場ろ過システムを開発した。次にこれらのシステムを用いて、日本海におけるPCBの深度分布と異性体パターンを初めて明らかにした。また、これらのパターンから日本海の複雑な成層の存在を明らかにし、日本海固有水が過去のPCBs汚染を記録している可能性を指摘した。更に人工化学物質の環境挙動を理解するためには、表層海水や底質の分析に加えて、鉛直分布も含めた三次元的なモニタリングが重要なことを明らかにした。一方、有機スズ化合物も疎水性の大きいトリブチルスズ(TBT)は、ジブチルスズ(DBT)やモノブチルスズ(MBT)に比べてより強く懸濁態に吸着され、海水から底質に除去・蓄積されることが分かった。船底塗料のTBTは小型船舶では禁止されているが大型船舶では禁止されていないため、大型船舶からの汚染が懸念される東京湾、マラッカ海峡で調査した結果、巻き貝にインボセックスを起こさせるに十分な濃度のTBTが検出された。また、TBT/DBT比から、マラッカ海峡では船底塗料のTBTが主な起源であり、東京湾ではそれ以外に排水処理施設からのDBTも起源になっていると推測された。有機スズ化合物に関しては、TBT以外にも自然条件下で生成するメチルスズ化合物がかなりの濃度(ppレベル)で存在する場合があります、リスク評価で考慮する必要があることが分かった。

[キーワード] 広域海洋汚染、有機スズ化合物、有機ハロゲン化合物、マッセル

1. 序

産業その他の人為活動により環境中に放出された化学物質は、大気/陸水/海水等の動的な環境コンパートメントにインプットされることで、主たる放出源である陸上から遠く離れた外洋域、

あるいは他の陸域まで長距離輸送されることが知られている。化学物質の全地球的な管理を行うには、これらの環境内動態に関わるメカニズムを明らかにする必要があるが、現在この種の研究が行われているのは限定された数種の化学物質についてのみである。又、地球全体で考えると莫大な容積をもつ海洋はこれら有害化学物質の主たる蓄積場所であると推測されており、地球規模での存在量把握のための重要なコンパートメントである。しかし、海水中の存在量はその濃度が極端に低いため、十分な精度で測定されているとはいえない。例えば、日本海では表層水中の PCBs 濃度についてわずかな報告があるのみであり、三次元的な海洋環境内動態を理解する上で必須である鉛直分布や、溶存態と懸濁態を分別して定量した例は現在まで報告されていない。東アジア海域は、今後著しい産業発展が予測される地域と接しており、また、黒潮海流等によりこれらの海域から日本近海への物質輸送が考えられることから、我が国にとって、この海域での広域汚染の実態把握と汚染メカニズムの解明が急務となっている。

2. 研究目的

東アジア海域の海水試料やマッセル試料中の有機スズ化合物、有機ハロゲン化合物を分析することにより、この海域での汚染実態を明らかにする。有害化学物質の種類と濃度、異性体パターンなどから、これらの起源について推定する。また、溶存態と懸濁態を分別して定量することにより、有害化学物質の海水から底質への除去と蓄積過程を明らかにする。

3. 研究方法

上記の研究目的を達成するためには、従来の分析方法・試料採取方法では不可能であった。このためまず、分析方法・試料採取方法を開発することから研究を開始した。有機スズ化合物の高感度・高選択的分析法として、ガスクロマトグラフー誘導結合プラズマ質量法 (GC-ICP-MS) を開発した。また、有機スズ化合物の迅速な誘導体化法として四エチル化ホウ素ナトリウムを用いる方法を開発した。試料採取方法として、溶存態と懸濁態を分別して採取するため、現場ろ過システムを採用した。次に、これらの方法の実用性試験を日本近海の数地点で行った。最後に、東京湾、日本海、東シナ海、マラッカ海峡等の各海域において試料採取を行い、実験室に持ち帰って分析を行った。

4. 有機スズ化合物

(1) 有機スズ化合物の迅速・高感度分析

有機スズ化合物は、従来炎光光度検出器 (FPD) 付きガスクロマトグラフ (GC) や、GC-質量分析計 (GC-MS) で分析されてきたが、選択性や感度が不十分であった。このため高感度・高選択性が期待できる GC-ICP-MS システムを開発した。また、有機スズ化合物を誘導体化する方法としては、従来グリニャール反応があったが、この反応は水分が在ると進まないため、煩雑な前処理が必要であった。そこで、水分存在下でも誘導体化が可能な方法として、四エチル化ホウ素ナトリウム (NaBEt_4) を用いる方法を開発した。これらを併用することにより有機スズ化合物の迅速・高感度分析が可能となった。

① 実験

有機スズ化合物を含む海水試料 (300 ml) に 5% NaBEt_4 を 100 μl とイソオクタン 1 ml を添加し

て、スターラーにて30分間攪拌して、誘導体化と抽出を同時に行った後、イソオクタンの一部(2 μ l)をGCに注入した。GCで各有機スズ化合物を分離した後、ICP-MSに導入して分析した。GCとICP-MSを結合するために開発したインターフェイスの特徴は、1)GCで分離された化合物が凝縮しないようトランスファーラインをプラズマトーチ先端部まで挿入し、かつ高温に保持すること、2)プラズマトーチを最適観測位置に移動できるようトランスファーラインはフレキシブルなことである。なお、GCの最適ガス流量はヘリウム2 ml/minであり、ICP-MSのそれ(アルゴン1 l/min)と一致しないため、メイクアップガス(アルゴン約 1 l/min)を流した。また、GCと結合した場合は、ICP-MSの最適観測位置が溶液噴霧の場合と大きく異なるので、メイクアップガスにキセノンガスを混ぜ、その強度から最適位置を求めた。GC-ICP-MS分析システムの概略図を図1に示す。

②結果と考察

トランスファーラインの設定温度と実際の温度を測定した結果、設定値が250°Cで実測値は254~5°C、設定値が290°Cで実測値は295~7°C、とやや実際の温度が高い(おそらく内側の方が熱の放散が少ないため)傾向を示したが、十分な精度で温度制御がなされていることが確認できた。この温度に維持されたトランスファーラインでは、有機スズ化合物の凝縮は起こらないと考えられる。実際に何種類かの有機スズ化合物を添加した海水試料を分析した場合のクロマトグラムを図2に示す。各化合物とも非常に鋭いピークが得られ、凝縮やピークのブロードニングは起こっていないことが確認された。本法の検出限界は有機スズ中のスズに換算して、約50 fg(5×10^{-14} g)で、海水300 mlをイソオクタン0.3 mlに濃縮したとすると、海水中の濃度にして25 ppq(25×10^{-15} g/ml)であった。検量線の直線領域は5桁以上である。精度は有機スズ200 pgの濃度レベルで1.1~3.6%である。また、従来法ではエチル化から分析まで半日以上かかっていたが、本法では約45分で済んだ。更に、本法は複数の同位体を同時に測定できるので同定能力が高く、また多元素を一度に分析することも可能であるので、例えば有機水銀も、検出限界5 fgで、同時に測定することが可能であった。

図3に溶存態の有機スズ化合物のクロマトグラムを示す。通常海水中の有機スズ化合物はトリブチル体>ジブチル体>モノブチル体の順に低くなるが、溶存態濃度はこの逆になっていた。このことからトリブチル体のように疎水性の大きいものは懸濁態として海水から底質へ除去されることが推測される。又、メチル体がかなりの濃度で存在することからスズの環境動態においてはバイオメチレーションの寄与を考慮する必要があると考えられた。

(2) 東京湾とマラッカ海峡における有機スズ化合物の濃度と分布

トリブチルスズ化合物(TBT)は船底塗料として広く使用されてきた。それらは、カキの殻に異常をひき起こしたり巻貝のインボセックスの原因となった。多くの国々で小さなボートの塗料へのトリブチルスズ化合物の使用を制限してきた。その結果、沿岸域では水中の濃度が減少したり、インボセックスの割合が減ったりした。しかしながら、大型船の塗料へのトリブチルスズ化合物の使用は未だ制限されていないので、69%の船舶で使用されている。このように、小さなボートによるトリブチルスズ化合物の汚染が主な地域では有機スズ化合物の規制が効果を上げているが、大型船による汚染が主な地域では規制による効果はあまりあがっていない恐れがある。これまでに、沿岸域での有機スズ化合物の測定例は多くあるが、公海上での測定例はほとんどない。

本研究の目的は、大型船（タンカー）航路上の有機スズ化合物の分布を調べることである。大型船（タンカー）航路上として東京湾、マラッカ海峡、及びベンガル湾を調査海域として選んだ。シンガポールや東京湾ではかつて巻貝のインボセックスが報告されている。

①実験

ア．試料

標準化合物は、TBT, DBT, MBT, TPT, DPT, MPTを用いた。海水の採水地点（20地点、69試料）を表1と図4に示す。1996年2月にベンガル湾からマラッカ海峡において行われた東京水産大学の神鷹丸による航海中に、4~15 Lの海水を各地点で採取した。また東京湾では、1993年、1994年、1996年に海水試料として東京水産大学のひよどりによって各地点で1.2 Lの海水を採取した。表層のマイクロレイヤーによる汚染を避けるため水深1.5 mの海水を内面がテフロンコートされているGoflo採水器で採取した。再現性を確認するため、各地点で2サンプルずつ採取した。なお、神鷹丸とひよどりでは、有機スズ化合物を含んだ塗料は使用していない。

イ．分析

海水中の有機スズ化合物の分析では、有機溶媒による汚染を小さくするために、少量抽出法を用いて有機スズ化合物の抽出を行った。すなわち、25 gのNaCl, 20 mLの6 mol/L塩酸、1200 gの海水を含む1.3 Lのガラス瓶にトリベンチルスズ化合物を内部標準として加え、5 mLの0.25%トロポロンベンゼンと5 mLの酢酸エチルを加えて10分間攪拌抽出した。更に同様にして2回抽出を繰り返した。11~20地点では、濃度が非常に低いため、12本のガラス瓶の抽出液をひとつの試料として合わせた。その後、無水硫酸で脱水後、1 mLに濃縮しヘキサンに置換した。1 mLのプロピルマグネシウムプロマイドでプロピル化した後、シリカ/アルミナカラムでクリーンアップした。分析はHewlett-Packard 5890ガスクロマトグラフで行った。3回の抽出試料の分析のばらつきは約8%であった。検出限界は約0.1 ng/Lであった。添加試料での回収率は80-90%であった。ブランクからはスズのピークは検出されなかった。

②結果と考察

ア．有機スズ化合物の濃度と分布

表2に示すとおり、有機スズ化合物はほとんどの海水試料から検出された。TBTは69試料中61試料から、DBTは69試料中57試料から、MBTは69試料中53試料から検出された。TPT, DPT及びMPTは検出されなかった。マラッカ海峡ではベンガル湾に比べて高い濃度の有機スズ化合物が測定された。マラッカ海峡での濃度は、1996年12月の東京湾での濃度とほぼ同じレベルであった。これらの濃度は、巻貝でインボセックスを起こすのに十分な濃度である。

マラッカ海峡では、有機スズ化合物の濃度に空間的な傾斜が見られた。海水中のトリブチルスズと全ブチルスズ化合物の濃度が、シンガポールからの距離が大きくなる程低下した（図5）。マラッカ海峡とベンガル湾でのブチルスズ化合物の分布は、タンカーの航行量に比例する海洋表面の油層の分布と似ており、このことからこれらの海域では大型船がブチルスズ化合物による汚染の主な起源のひとつであることが示唆される。

イ．東京湾とマラッカ海峡での海水中のMBT, DBT及びTBTの比率

東京湾（1993年12月、1994年1月、1996年12月）とマラッカ海峡（1996年2月）での海水中のMBT, DBT及びTBTの比率を図6に示す。環境中でのTBT/全ブチルスズの比の値は時間と共に減少していくと考えられるのでマラッカ海峡での高いTBTの比率は、その海域で最近、有機スズ

化合物による汚染があったことを示すと考えられる。マラッカ海峡と比較すると、同じ時期の東京湾では TBT の比率はもっと低いものであった。東京湾では TBT の濃度と TBT/全ブチルスズの比率がともに、1993年から1996年にかけて減少した。1990年に始まった有機スズ化合物の小さなボートへの使用規制が東京湾では効果があったことが示唆される。

5. 有機塩素化合物

(1) 現場ろ過システムによる試料採取試験

海水中 PCBs の報告が少ない理由の一つは、存在濃度が極端に低いため、従来の採水方法で捕集可能な数十 L の試料量では精度のよい分析が不可能であるためと考えられる。僅かな情報から推測すると、海水中に存在する個々の PCB 異性体は 0.1pg/L から 0.0001pg/L 前後の濃度で存在すると予想されるため、現時点で最高感度の測定装置である高分解能ガスクロマトグラフ-高分解能質量分析計(HRGC-HRMS)を使用しても1000L近い海水を捕集する必要がある。大量の海水を採集する場合は通常、大型の採水器や水中ポンプを使用して海水を船上に汲み上げ、抽出操作を行う。しかし汚染度の高い船上での抽出作業では甲板作業時の二次汚染、大気中 PCBs の影響、有機溶媒の二次汚染等により信頼性の高い分析を行うことは不可能に近いことがわかっている (Petrick 1996)。

近年、測定対象である海水中に捕集装置を沈めて、微量有機物質を選択的に採集する現場ろ過/吸着装置 (in-situ filtration/extraction water sampler) が Sachs(1989)や Petrick(1996)によって開発されている。類似法として海水中に沈めたポンプ等によって海水を汲み上げ、船上に設置したろ過/吸着装置にオンラインで海水を導入する方法が Schiller (1993)、Matsumura (1995)、功刀(1997)等によって開発されている。この方法は船底塗料、浮遊物質からの二次汚染を十分考慮すれば、表層海水に対しては有効であるが、深海に対しては適用できない。現場ろ過/吸着法を使用する場合、有機物質を捕集するために固相吸着剤を使用する必要がある。これには XAD 等のポリスチレン・ジビニルベンゼン系あるいはアクリル酸エステル系の樹脂を利用し、数十から数百・の水を通過/吸着させる方法が比較的古くから使用されてきた (Junk 1974, Schaeffer 1980, Lebel 1990等)。現場ろ過/吸着装置は市販製品としても AXYS Environmental Systems 製の INFILTREX や Challenger Oceanic 社の製品等が存在するが、現在まで人工有機化学物質の環境分析には一般的には使用されてこなかった。

一般化を妨げる要因として、ろ過/吸着方法のもつ原理的なブラックボックスを考慮する必要がある。即ち、対象物質の吸着効率(回収率)を知ることが非常に難しい点である。PCBs の様な疎水性の高い物質は海水中の粒子に吸着されやすいため、大部分は粒子画分に存在すると予想されるが、この粒子は浮遊粒子 (SPM) として捕集される比較的大きな粒子だけではなく、ろ過では捕集できないコロイドや溶存有機物画分にも分配されていると考えられる。固相吸着剤を用いた場合、後者に存在する PCBs が完全に捕集されているかどうかを知ることは非常に難しい。海水中の PCBs の存在形態自体が十分わかっていないため、吸着剤に PCBs をスパイクし、海水通過後回収率を評価するいわゆる添加回収試験では、実試料での吸着現象は再現できない。本報告では後述するように、直列に接続した二連カラムによる回収率確認試験を行った。また、PCBs を溶存態と吸着態を分けて分析する場合、SPM を捕集するために、ろ紙を使用する必要がある。ろ過の過程では、ろ紙上に捕集された SPM が、通過する海水中の PCBs を吸着する可能性と、

ろ紙上の SPM から PCBs が逆に溶出する可能性が存在するため、この方法で得られたそれぞれの分析値は、ろ過装置や海水の性状によって大きく異なることが予想される。従って、現場ろ過/吸着法で分別された溶存態と吸着態はそれぞれ *apparently dissolved phase*、*apparently particulate phase* と呼ぶべきであり、本報告で以後、溶存態、吸着態に言及する場合、上記の意味を踏まえて議論を行う。

これらの問題点により、研究者間で測定データを比較することは現状では難しく、また、実際に非汚染状況下で調査を行うことも困難なため、ろ過/吸着方法は現在まで一般化してこなかった。しかし、上記の欠点を考慮しても、現場ろ過/吸着法は表層海水だけではなく、装置を深海まで沈めることで海水中 PCBs の鉛直分布を明らかにすることができる現在唯一の方法である。近年、Schlulz (1991) と Petrick (1996) が、この方法を用いて海水中 PCBs の鉛直分布を測定している。

また、現場ろ過/吸着法を使用し、数百 L の海水の採集が可能になったとしても、測定を妨害するきょう雑物質の数量も同時に増大しているため、PCBs の分析に常用されるガスクロマトグラフ-電子捕獲型検出器(GC-ECD)で高精度の測定を行うのは非常に難しい。実際、海洋モニタリングのために GC-ECD による海水中 PCBs 異性体組成を議論している報告もあるが(Iwata 1993)、共溶出現象(*co-elution*)によって多数のきょう雑物質が同時に測定される可能性が高いことが指摘されている(Kannan 1991, 1993)。この問題を解決するためには最近まで HRGC-HRMS を使用する以外選択の余地がなかった。実際、この方法を用いれば分解能 10,000 以上で 10fg (1fg=10⁻³pg) 以下の PCB 異性体が測定可能であるが、非常に高価なため十分普及していない。最近、従来の GC-ECD を改良した 2次元ガスクロマトグラフ(2DGC)が開発され、急速に応用研究が始まっている。Phillips(1997)は 2DGC を用いて 209 種の全 PCB 異性体をキャピラリーカラム上で完全に分離している。Schulz-Bull(1991)はこの方法を海水中の PCBs の分析に用い、きょう雑物質を効果的に除去することで従来の GC-ECD では不可能だった高精度の異性体別測定を行っている。

本研究では、上記の状況を鑑み、原理的に二次汚染が存在しない試料採取方法である現場ろ過/吸着装置として、AXYS Environmental system 社製、INFILTREX 100 を改良し、ろ過性能を向上させたものを東京湾湾口部において係留し、水深 10 m (表層水) と水深 30 m (底層水、底上約 10 m) の海水を連続的に採集した。懸濁態は、孔径 3 μ m のステンレス製カートリッジフィルターと直径 14 cm、孔径 0.7 μ m と 0.42 μ m のグラスファイバーフィルターにより採集し、溶存態は直径 2 cm、長さ 25 cm のテフロンカラムに充填した XAD-2(25 g) に吸着させた。ろ過/吸着は流速 50 mL/min で行った。また、北海道西部海域において、ドイツ、キール大学で開発された現場ろ過/吸着装置 Kiel in-situ pump (KISP) を日本海に適用し、船上から係留した。本システムでは耐圧性が優れており、流速も 1 L/min 以上とれるので、より深部の低濃度海水の採取が可能である。これら両手法の比較検討と、基礎データの収集を行った。その結果より低濃度の測定が可能な、Kiel in-situ pump (KISP) を用いて、北海道南西部海域において、海水の各層採水を行い、各深度での PCBs の異性体別濃度を測定した。

① 実験

海水試料は 1995 年 6 月から 7 月にかけて、鉱業事業団所属「白嶺丸」を用いた海洋調査において採集された。調査地点を図 7 に、試料リストを表 3 に示す。KISP はグラスファイバーフィルター(ろ過孔径 0.42mm、直径 293mm) を装着したテフロンフィルターホルダー、耐圧ポンプ、吸着材

(XAD-2充填ガラスカラム)、内蔵バッテリー、制御用コンピューター、フローメーターで構成される。試料海水に接する材質はテフロン、ガラス、ステンレスのいずれかであり、装置全体は水深6000mで使用可能な耐圧仕様である。採水開始・終了時間、ろ過速度その他の制御パラメーターは、沈める直前に外部コンピューターと接続し、設定値を入力することで、ろ過操作は全て自動で行われる。採水過程で生じるろ過速度の変化(主にフィルターの目詰まりによる)は常に制御コンピューターに記録され、採水終了後にろ過量を算出するために使用される。その他の詳細は Petrick (1996)を参照されたい。

採水方法の概略は以下の通りである。表層海水は船首、船底(水深6m)から採水する、汚染のない研究用海水循環系から、3L ガラスボトル中に連続でオーバーフローされる海水を、KISP に接続したテフロンパイプからろ過/吸着を行った。SPM はグラスファイバーフィルター上に捕集し、フィルターを通過した海水は250ml の XAD-2を充填したガラスカラムに通し、溶存態を捕集した。ろ過速度は70L/時に設定し、60L/時以下になった場合、フィルターを交換した。表層海水の採集地点は図7の transect 1、transect 2の海域を航行中、継続的にろ過を行った。それぞれ、36.53° N、141.11° E から39.07° N、142.08° E の航路、41.29° N、140.36° E から41.22° N、138.55° E の航路に相当する。

深層海水は潤滑油の汚染のない、オイルレスステンレスワイヤーに直列に装着した4器の KISP を海水中に沈め、およそ9時間の間、ろ過/吸着を行った。係留中は操船により、誤差1マイル以内に調査地点を維持した。採水地点と水深は以下の通り。後志海盆では42.58° N、139.32° E、水深3300mの地点で水深50m、100m、1500m、2500m、42.55° N、139.32° E、水深3300mの地点で水深500m、1000m、2000m、3000mに KISP を沈めた。両地点は緯度に3秒差があるが、近接し、後志海盆内、同一水深であるため、同地点として考察した。北海道沿岸では43.15° N、140.06° E、水深510mの地点で50m、100m、200m、300mに沈めた。SPM 捕集後のフィルターはアセトンで洗浄したアルミホイルで密閉し、分析まで-20°C以下で保存した。XAD-2ガラスカラムは空気に触れないように密閉し、冷蔵庫で分析まで保存した。吸着効率の検討は、直列に接続した2連の XAD-2ガラスカラムを用い、同一速度で900 Lの海水をろ過し、目的成分が二番目のカラムに溶出していないことを確認した。

XAD-2及びグラスファイバーフィルターは使用に先立って、以下のように精製した。XAD-2はソックスレー抽出器を用いて90%アセトニトリル水溶液で24時間以上洗浄し、ヘキサン洗浄水で置換後、密封した状態で調査船まで輸送した。グラスファイバーフィルターは300°Cのオーブンで48時間乾燥後、窒素置換したデシケーター内で冷却、アセトン洗浄したアルミホイルで包み、使用時まで密封した。採集後の抽出操作は、XAD-2については洗浄時と同じ条件で抽出し、グラスファイバーフィルターはアセトニトリルで4時間抽出した。抽出液はヘキサンに転溶し、シリカゲルカラム精製・HPLCシリカゲル精製の後、10mlまで濃縮したものを定量に供した。PCB 異性体の定量は、ECD を装備した2次元ガスクロマトグラフ(Siemens Sischromat)を用いて行った。使用カラムは SE-54で、同定及び定量方法は Schulz(1989)の方法に従った。航海中は三つの XAD カラムを調査時に携帯し、これらの分析クロマトグラムを調査および分析の procedural blank として使用した。試料採集方法、分析方法の詳細は UNESCO IOC manual(1993)を参照されたい。

②結果と考察

ろ過速度の時間変化

現場ろ過/吸着装置を用いた場合の採水効率に影響を及ぼす要因として、バッテリーの電圧変化と懸濁態粒子によるフィルターの目詰まりが考えられるが、10時間の採水では電圧変化は殆どなかった。本システムではろ過流量は常にモニターされており、自動的に採水時間と採水量が記録されている。図8は北海道西部の後志海盆で KISP を使用した採水過程において、ろ過速度の時間変化を各調査地点ごとにプロットしたものである。図から明らかなように、流速の減少率は定量的な変化であり、フィルターの目詰まりを直接反映していると思われる。また、ろ過開始後190分後の流速と吸着態 PCBs の濃度をプロットしたのが図9である。吸着態 PCBs の濃度が増加するに従い、流速は減少している。従って、流速の減少率は海水中の粒子の量を反映していると推測される。ややばらつきがあるのは、粒子中の PCBs 濃度が必ずしも一定でないことを示しているのかもしれない。KISP を用いた試料採集では非常に大きなフィルターを用いてろ過を行うため、いわゆる SPM 量を同時に測定するのは難しい。しかし、流速の低下率が粒子濃度を反映するならば、これを SPM 量の指標として使用できる可能性がある。海水中 SPM 量との厳密な比較は今後の課題であるが、従来濁度計、セディメントトラップとの比較改良を行うことで、海洋調査の標準方法として一般化が期待される。

(2) 日本海北部における海水中 PCBs の鉛直分布

現在、引用可能な日本近海海水中の PCBs 測定データは非常に限定される。総 PCBs 濃度に限れば、1970年代に太平洋で総 PCBs の鉛直分布の測定を試みた例があるが、分析法が古いため現在のデータとの比較は難しい(Harvey 1973, 1974 と 立川 1977)。1975年より毎年、環境庁が毎年行っている「日本近海海洋汚染実態調査」(環境庁水質保全局 1991 - 1995)では、PCBs について近海表層海水で1984年度以降、内湾水で1989年度以降全て検出限界(0.2ng/L)以下の報告をしている。1989年から1990年にかけて行われた海洋調査では多くの海域で表層海水中総 PCBs 濃度を報告しているが(Iwata 1993)、日本近海海水中 PCBs の異性体別鉛直分布を検討可能な研究は現在まで報告されていない。過去二十年間の Chemical Abstract 及び Current Content、JICST を検索した結果、日本海海水中に存在する PCBs の異性体別分析データは存在せず、日本海中層及び深海海水については1997年まで、PCBs の測定値自体存在しないことが分かった(Kannan 1997, 1998)。

表4に各地点で検出された30種の PCB 異性体の海水中濃度を示す。同様に、捕集された SPM 中の濃度も表5に示す。PCBs 総濃度は、溶存態で最大値1.2pg/L、最小値0.14pg/Lであった。また、吸着態については最大値1.5pg/L、最小値0.16pg/Lであった。吸着態については SPM 量を測定していないので、SPM 重量あたりではなく、ろ過海水量あたりの濃度で表してある。また、異性体別にみると、後志海盆の水深50mの試料で、IUPAC No. 180 (2,2',3,4,4',5,5'-H7CB)が0.17fg/Lで検出され、KISP と2DGC を組み合わせた方法によって0.1fg/Lの濃度で海水中に存在する PCBs 異性体が測定できることが判明した。この値は環境庁による「日本近海海洋汚染実態調査」(平成7年度)での海水中 PCBs の検出限界(200pg/L)の200万分の1の検出感度に相当する。

また、同様な現場ろ過/吸着装置を用いて地中海(Schulz-Bull 1997)、バルト海(Schulz-Bull 1995)、北海(Schulz-Bull 1991)の海水中 PCBs を測定した結果と比較すると、日本海表層海水中の PCBs はおよそ20分の1から100分の1の低濃度であった。1989年から1990年にかけて行われた海洋調査では北太平洋表層海水中で7.4-63pg/Lの総 PCBs 濃度を報告しており(Iwata 1993)、本調査時の本

州北部太平洋岸の値(1.2pg/L)よりもかなり高いが、上記調査で使用された採水方法は現場ろ過/吸着法ではなく、船上での抽出作業を含み二次汚染の可能性があるため、比較は難しい。

後志海盆における溶存態および吸着態 PCBs の鉛直分布を図10に示す。比較のため、Petrick 等(1996)が報告した北大西洋外洋域(47° N、20° W)の海水中 PCB 鉛直分布を右に示す。北大西洋外洋域の海水中 PCBs は表層が最も高濃度で、深層ほど濃度が減少している。太平洋や大西洋等の外洋域では一般に表層から深層にかけて PCBs 濃度は減少する傾向にあり、給源のほとんどが大気経由であることが示唆されている(Schulz-Bull 1991)。対照的に、日本海では溶存態については表層と底層で最も低濃度であった。また、溶存態、吸着態とも500m-1000m、2000m-2500mで高濃度を示し、調査期間中、鉛直方向に PCBs 濃度の異なる複数の水塊が存在したことが窺われた。北海道南西部沿岸域では表層50mの PCBs 濃度は後志海盆に比べて高かったが、100m-300mでは同程度であった。また、沿岸部では後志海盆で認められた複雑な成層構造は認められなかった。ただし、粒子と溶存態の濃度比は50mと100m以深で異なっていた。これは陸水起源の汚染の影響を示唆していると考えられる。

各試料中の PCBs 異性体組成比較を図11、12、13に示す。後志海盆の試料では、50m-100m、500m-1500m、2000m-2500m、3000mの各々の深度で明らかに異性体組成が異なっていた。また、表層水、中層水、深層水の PCBs 組成の差が比較的明瞭に現れたことから、これらの水塊間の混合は非常に少ないことも窺われた(図11)。北海道南西部沿岸域では溶存態の PCBs 組成の変動は小さかったが、粒子態は深度によって若干異なっていた(図12)。これは前述の粒子と溶存態の濃度比の差に関係していると思われる。太平洋沿岸(transect 1)及び北海道南部表層海水(transect 2)については、若干前者の方が低塩素化する傾向があったが、有意な差とは考えにくいため追試が必要である(図13)。

日本海の水塊構造、特に表層水に関しては1950年代から様々な物理探査が行われており、概要が明らかにされているが(Moriyasu 1972)、局所的な潮流については不明な点が多い。また、1960年代までは、水深300m以深の海水については変化の少ない、「日本海固有水」という均一構造であると考えられてきた(Akagawa 1954, Kajiura 1958, Miyata 1958等)。しかし、1970年代初めに Nitani (1972)によって、2000m以深の底層水の存在が報告され、1993-1996年に行われた、Circulation Research of the East Asian Marginal Sea (CREAMS)において得られた TS 分布によっても(Takematsu 1996,)、日本海海水が少なくとも表層水・中層水・深層水・底層水の四つの水塊から構成されることが指摘されている(Kim 1996a, 1996b)。このうち、表層水は対馬暖流等、外部から流入してくる海水の影響が大きく、日本海固有水とは大きく異なった性質をもつ。また、日本海固有水の中でも底層水と深層水の間には温度・栄養塩等の不連続面が存在し、底層水内でのみ活発な鉛直混合をもつと推測されている。この底層水は冬季に日本海北部表層で生成すると推測されているが、毎年生成しているのではなく、不活発な時期もあることが指摘されている(Gamo 1986)。

このような日本海海水の成層構造を PCBs の鉛直分布と比較すると興味深い結果が得られる。図10、11から明らかなように、50-100mの表層水の PCBs は500mの海水とは組成・濃度のいずれも明らかに異なっている。また、500m-1000mで高濃度を示し、1500m-2000mで減少するが、これは中層・深層水に相当し、2500m以深の底層水とは明らかに不連続な組成を示す。いいかえると、低濃度の表層水は現在の PCBs 汚染状況を表しており、中層から底層へかけての高濃度

の PCBs は1960年代から1970年代にかけての PCBs 汚染の影響を受けている可能性がある。すなわち、日本海北部の中層・深層水は冷水塊(底層水)の生成・沈降現象により過去の PCBs 汚染を記録しているのではないだろうか。2500m と3000m の PCBs 濃度の差は、特定の PCBs 供給源の存在、または深層水の底層への沈降の可能性を窺わせる。また、底層水は100年以上の交換時間を要すると推測されているが、1960-1970年代に放出された PCBs が底層水から検出されたことは、少なくとも北海道南西部沖、後志海盆では PCBs を含んだ表層水の沈降現象が生じており、その原因は表層での底層水の生成だと考えられる。逆に PCBs の鉛直分布から考えると、この海域では、中層水・深層水は数十年規模で生成している可能性がある。

PCBs 等、微量有機汚染物質の海水中三次元分布を明らかにした報告は非常に少ないが(Bromann 1991)、最近、Yamashita(1997, 1998)が KISP を使用して東京湾周辺海域中の PCBs、polychlorinated dibenzo-p-dioxins(PCDDs)、polychlorinated dibenzofurans(PCDFs)の三次元分布を明らかにした。Yamashita の調査によると、東京湾外湾部と相模湾ではそれぞれ深層水と中層水が PCBs、PCDDs、PCDFs のいずれについても高濃度を示し、表層水はこれらの化学物質の汚染を反映していなかった。この現象は、部分的には Yanagi (1992)の推測する「潮汐ポンプ」に起因していると推測されている。「潮汐ポンプ」は陸水起源汚染の影響が強い大陸棚、沿岸部での現象であるため、同じ現象が日本海で生じているとは考えにくい。現場ろ過/吸着装置を使用した海洋調査を行うことで、従来見過ごされてきた有害有機化合物の海水中三次元挙動が明らかになったと考えられる。従来、PCBs の海洋環境挙動に関するモデルとしては、ヘンリー一定数等の物理化学的性質をもとにシュミレーションを行う、海水/大気フラックスモデルが多用されている(Kurtz 1990 と Iwata 1993)。しかし、上記の結果を考慮すると、日本海の PCBs の動態については単なる PCBs の物理化学的性質や海水/大気交換だけではなく、ダイナミックな海流の動きが直接 PCBs の挙動に影響している可能性が高いと推測される。

PCB 異性体組成の PCA

海水中に存在する PCBs の給源の推定を行うために、各試料中の溶存態 PCBs の異性体組成と、各種 PCBs 製剤の異性体組成について PCA を行った結果を図14、15に示す。PCBs 製剤の組成は、日本製 PCBs 製剤である KC-300, KC-400, KC-500, KC-600と旧ソビエト製の Sovol は Kannan の報告(1992)を、ドイツ製の Clophen A30, A40, A50, A60は Schulz の報告(1989)を用いた。異性体組成の解析は統計プログラムの「SYSTAT」を使用し、principal component analysis(PCA)を行った。後志海盆の結果を図14に示す。表層50m の PCBs 組成は、日本で過去大量に使用された KC-400と類似しており、現在も河川による流出が続いていることを窺わせた。深層と底層水は Sovol と KC-500に類似している。旧ソビエト連邦で広く使用された Sovol の生産量、用途等についてはほとんど情報がない。しかし、東欧で使用されていたポーランド製 PCB 製剤である Chlorofen は PCBs 製剤の中でも珍しく、鉱山用機械の潤滑剤として使われ、直接開放環境へ放出されていたことが知られている(Falandysz 1992)。従って、Sovol 等未知の PCB 製剤による環境汚染状況を調べることは重要である。これら高塩素 PCBs が深海海水中に存在する原因としては二通り考えられる。一つは Gamo(1986)が報告したように、冬季に日本海北部表層で低温高密度の水塊が生じる時期に、高塩素 PCBs が表層海水中に放出され、深層へ沈み込むこんでいる可能性。もう一つは PCBs 製剤を含んだ機械類などが深海に海洋投棄されている可能性である。500-1500m

の中層水の PCBs 組成は A50 に類似しており、多くの環境試料で認められる組成であった。北海道沿岸表層 (Transect 2) と太平洋沿岸部 (Transect 1) の組成は KC-500、A50 等、中程度に塩素化された PCB 製剤と類似しており、同様に陸域からの汚染が継続していることを窺わせる。

本研究の主要な成果は以下の三点である。

- 1) 日本海において現場ろ過吸着装置を用いた非汚染型採水方法の適用を検討し、海水中 PCBs の異性体別鉛直分布を始めて報告した。
- 2) 日本海の複雑な成層の存在を PCBs の異性体組成解析から明らかにし、日本海固有水が過去の PCBs 汚染を記録している可能性を指摘した。
- 3) 本来三次元的な環境である海洋環境中の有害化学物質の挙動を知るためには、従来使用されてきた、表層海水の化学分析情報に加えて、鉛直分布も含めた三次元的なモニタリング手法の開発が必要不可欠であることを明らかにした。

ただし、今回の研究は日本海北部のみでの調査であり、試料数も少ないため詳細な議論は難しい。今後、日本海の海水中有害化学物質の三次元挙動を明らかにするためには、複数の調査地点で季節的変動を解析するための包括的な研究が必要である。

6. 参考文献

- 1) Ambrose, P., (1994), *Anti-fouling news. Mar. Pollut. Bull.*, 28, 134.
- 2) Alzieu, C., Sanjuan, J., Deltreil, J. P. and Borel, M. (1986), *Mar. Pollut. Bull.*, 17, 494-498.
- 3) Bryan, G. W., Gibbs, P. E., Huggett, R. J., Curtis, L. A., Bailey, D. S. and Dauer, D. M., (1989), *Mar. Pollut. Bull.*, 20, 458-462.
- 4) Davies, I. M. & Bailey, S. K. (1991). *Mar. Environ. Res.*, 32, 201-211.
- 5) de Mora, S. J., Stewart, C. & Phillips, D. (1995). *Mar. Pollut. Bull.* 30, 50-57.
- 6) Donard, O. F. X., Quevauviller, Ph. & Bruchet, A. (1993). *Wat. Res.*, 27, 1085-1089.
- 7) Dowson, P. H., Bubb, J. M. & Lester, J. N. (1993). *Mar. Pollut. Bull.* 26, 487-494.
- 8) Ellis, D. V. & Pattisina, L. A. (1990). *Mar. Pollut. Bull.* 21, 248-253.
- 9) Evans, S. M., Evans, P. M., & Leksono, T. (1996). *Mar. Pollut. Bull.* 32, 263-269.
- 10) Gupta, R. S. & Kureishy, T. W. (1981). *Mar. Pollut. Bull.* 12, 295-301.
- 11) Hallers-Tjabbes, C. C. T., Kemp, J. F., and Boon, J. P. (1994), *Mar. Pollut. Bull.*, 28, 311-313.
- 12) Hashimoto, S., Koshikawa, Y., Serizawa, Y., and Otsuki, A. (1991), *IEEE Oceans Proceedings* vol. 2, October 1-3, 1991, 1049-1053.
- 13) Higashiyama, T., Shiraishi, H., Otsuki, A. and Hashimoto, S. (1991), *Mar. Pollut. Bull.*, 22, 585-587.
- 14) Horiguchi, T., Shiraishi, H., Shimizu, M. and Morita, M. (1994), *J. mar. biol. Ass. U.K.*, 74, 651-669.
- 15) Huet, M., Paulet, Y. M. & Glemarec, M. (1996). *Mar. Environ. Res.*, 41, 157-167.
- 16) Kubilay, N., Yemenicioglu, S., Tugrul, S., and Salihoglu, I. (1996), *Mar. Pollut. Bull.*, 32, 238-240.
- 17) Minchin, D., Oehlmann, J., Duggan, C. B., Stroben, E., and Keatinge, M. (1995), *Mar. Pollut. Bull.* 30, 633-639.
- 18) Minchin, D., Stroben, E., Oehlmann, J., Bauer, B., Duggan, C. B., and Keatinge, M. (1996), *Mar. Pollut. Bull.* 32, 188-195.
- 19) Page, D. S., Dassanayake, T. M. and Gilfillan, E. S. (1995), *Mar. Environ. Res.*, 40, 409-421.

- 20) Ruiz, J. M., Bryan, G. W., Wigham, G. D. and Gibbs, P. E. (1995), *Mar. Environ. Res.*, 40, 363-379.
- 21) Smith, P. J. (1996), *Mar. Pollut. Bull.* 32, 362-365.
- 22) Stewart, C., de Mora, S. J., Jones, M. R. L. and Miller, M. C. (1992), *Mar. Pollut. Bull.*, 24, 204-209.
- 23) Takayama, T., Hashimoto, S., Tokai, T. and Otsuki, A. (1995), *Environmental Sciences* 8, 1-9.
- 24) Tolosa, I., Readman, J. W., Blaevoet, A., Ghilini, S., Bartocci, J. and Horvat, M. (1996), *Mar. Pollut. Bull.* 32, 335-341.
- 25) Akagawa, M. (1954): *J. Oceanogr. Soc. Japan*, 10, 189-199
- 26) Broman, D., Naf, C., Roiff, C. and Zebuhr, Y. (1991): *Environ. Sci. Technol.*, 25, 1850-1864
- 27) Falandysz, J., Yamashita, N., Tanabe, S. and Tatsukawa, R. (1992): *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 47, 129-136
- 28) Gamo, T., Nozaki, Y., Sakai, H., Nakai, T. and Tsubota, H. (1986): *J. Mar. Res.*, 44, 781-793.
- 29) Halloway, G., Sou, T., Epy, M., (1995): *J. Mar. Res.*, 53, 539-569
- 30) Harvey, G. R., Steinhauer, W. G. and Teal, J. M. (1973): *Science*, 180, 643-644
- 31) Harvey, G. R., Steinhauer, W. G. and Miklas, H. P. (1974): *Nature*, 252, 387-388
- 32) Iwata, H., Tanabe, S., Sakai, N. and Tatsukawa, R. (1993): *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1080-1098
- 33) Junk, G. A., Richard, J. J., Grieser, D., Witiak, D., Witiak, J. L., Arguello, M. D., Vick, R., Svec, H. J., Fritz, J. S. and Calder, G. V. (1974): *J. Chromatogr.*, 99, 745-762
- 34) Kajiura, K., Tsuchiya, M., Hidaka, K. (1958): *Rep. Develop. Fisher. Resour. In the Tsushima Warm Current*, 1, 158-170
- 35) Kannan, N., Petrick, G., Schulz, D. and Duinker, J. (1991): *Chemosphere*, 23, 1055-1076
- 36) Kannan, N., Schulz-Bull, D. E., Petrick, G. and Duinker, J. C. (1992): *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 47, 201-215
- 37) Kannan, N., Petrick, G., Schulz-Bull, D. E. and Duinker, J. C. (1993): *J. Chromatogr.*, 642: 425-434.
- 38) Kannan, N., Yamashita, N., Petrick, G. and Duinker, J. C. (1997): *Chem. Eco.*, 112, 1-9
- 39) Kannan, N., Yamashita, N., Petrick, G. and Duinker, J. C. (1998): *Environ. Sci. Technol.*, (in press)
- 40) Kim, K. and Kim, K. (1996): *J. Kor. Soc. Oceanogr.* 31, 164-172
- 41) Kim, K., Kim, K. R., Kim, Y. G., Cho, Y. K., Chung, J. Y., Choi, B. H., Byun, S. K., Hong, G. H., Takematsu, M., Yoon, J. H., Volkov, Y. and Danchenkov, M. (1996): *J. Kor. Soc. Oceanogr.* 31, 155-163
- 42) 切刀 正行 (1997): 未発表データ, 地球環境総合研究推進会議
- 43) Kurtz, D. A. and Atlas, E. L. (1990): In *Long Range Transport of Pesticides*. Kurtz, D. A. eds., Lewis Publishers, 143-160
- 44) 環境庁水質保全局 (1991-1995): 「日本近海海洋汚染実態調査」環境庁委託業務結果報告書, 平成3-7年度
- 45) Lebel, G. and Williams, D. T. (1990): *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 38, 21-29
- 46) Matsumura, T., Fukami, M., Tsubota, H., Tsutsumi, K., Kuramoto, K., Ito, H., Yamamoto, T., Morita, M., (1995): *Organohalogen Compounds*, 353-356
- 47) Miyata, K. (1958): *Umi to Sora*, 43, 1-20
- 48) Moriyasu, S., Ed. (1972): *The Tsushima current, Kuroshio Physical aspects of the Japan Current.*

- (Stommel, H., Yoshida, K., eds.), University of Washington Press. London, 353-369
- 49) Nitani, H. (1972): On the deep and bottom waters in the Japan Sea, In Research in Hydrography and Oceanography, (Shoji, D. eds.), Hydrographic Department of Japan, 151-201
- 50) Petrick, G., Schulz-Bull, D. E., Martens, V., Scholz, K., Duinker, J. C. (1996): Mar. Chem. 54, 97-105
- 51) Phillips, J. B. and Xu, J. (1997): Organohalogen compounds, 31, 199-202
- 52) Sachs, P. L., Hammar, T. R., Bacon, M. P. (1989): A large-volume, deep-sea submersible pumping system. Technical Report of Woods Hole Oceanographic Institution, WHOI-89-55
- 53) Schaeffer, D. J., Tiswell, D. C., Somani, S. M. and Janardan, K. J. (1980): Bull. Environ. Contam. Toxic., 25, 569-573
- 54) Schussler, Uwe. and Kremling, K. (1993): Deep-Sea Res., 40(2), 257-266
- 55) Schulz, D. E., Petrick, G. and Duinker, J. C. (1989): Environ. Sci. Technol., 23, 852-859
- 56) Schulz, D. E., Petrick, G., Kannan, N. and Duinker, J. C. (1995): Mar. Chem. 48, 245-270
- 57) Schulz-Bull, D. E., Petrick, G. and Duinker, J. C. (1991): Mar. Chem. 36, 365-384
- 58) Takada, H., Satoh, F., Bothner, M. H., Tripp, B. W., Johnson, C. G. and Farrington, J. W. (1997): Anthropogenic molecular markers: tools to identify the sources and transport pathways of pollutants. Molecular Markers in Environmental Geochemistry (Eganhouse, R. P. eds.), 178-195
- 59) Takematsu, M., Yoon, J. H., Kim, C. H., Zentaro, N., (1996): Bull. Res. Inst. Appl. Mech. Kyushu Univ. 80, 1-9
- 60) Tanabe, S., Kannan, N., Fukushima, M., Okamoto, T., Wakimoto, T., Tatsukawa, R. (1989): Mar. Pollut. Bull., 20 (7), 344-352
- 61) 立川 涼 (1977): PCB等合成有機化合物による汚染, 用水と廃水, 19, 44-48
- 62) UNESCO, Intergovernmental Oceanographic Commission (1993): Chlorinated biphenyls in open ocean waters: sampling, extraction clean-up and instrumental determination Manuals and Guides 27, 1-34
- 63) Yamashita, N., Imagawa, T., Miyazaki, A. (1997): Organohalogen Compounds, 32, 204-209
- 64) Yamashita, N., Kannan, N., Tominaga, M. and Miyazaki, A. (1998): Proceeding of international workshop on chemical safety research (IWCSR), Jan. 29-30, Japan, 46-48
- 65) Yanagi, T.; Shimizu, M.; Saino, T.; Ishimaru, T., (1992): J. Oceanogr., 48, 13-22

7. 研究発表

論文

- 1) Takayama, T., Hashimoto, S., Tokai, T. and Otsuki, A. (1995). "Measurements of organic tin compounds in fish and crustaceans of Tokyo Bay", Environmental Sciences, 8, 1-9.
- 2) C. Quétel, H. Tao, M. Tominaga and A. Miyazaki: "Rapid and Multielemental Speciation of Organometallics in Seawater below the $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ by Simultaneous In-Situ Ethylation/Extraction and Capillary GC-ICP-MS", Analyst (submitted).
- 3) M. Watanabe, S. Hashimoto, K. Fujita and A. Otsuki: "Distribution of Organotin Compounds in Fish and its Ratio of Phenyl-tin to Total Organic-tin in the ROPME Sea Area", Terra Scientific Publishing Company, Tokyo, (1998).

- 4) Hashimoto, S., Watanabe, M., Noda, Y., Hayashi, T., Kurita, Y., Takasu, Y., and Otsuki, A., "Concentration and Distribution of Butyltin Compounds in a Heavy Tanker Route in the Strait of Malacca and in Tokyo Bay", *Marine Environmental Research*, 45, 169-177 (1998).
- 5) 山下信義:"現場ろ過/吸着法を用いた海水中 non-ortho planar PCBs の超微量分析法について", *資源と環境*, 4巻, 315-319頁(1995年).
- 6) Yamashita, N., Kannan, N., Tominaga, M., and Miyazaki, A. (1996): "Ultra-trace analysis of polychlorinated biphenyls in sea water using in-situ filtration/adsorption sampler and multi-dimensional gas chromatograph", *Proceeding of the third international symposium of ETERNET-APR*, Dec 3-4, Thailand, 50-55.
- 7) Yamashita, N., Imagawa, T., Miyazaki, A. (1997): Three dimensional distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and polychlorinated biphenyls in sea water using in-situ filtration/adsorption water samplers. *Organohalogen Compounds*, 32, 204-209
- 8) Kannan, N., Yamashita, N., Petrick, G. and Duinker, J. C. (1997): "Polychlorinated biphenyls (PCBs) pollution in sea of Japan", *Chem. Eco.*, 112, 1-9
- 9) Yamashita, N., Kannan, N., Tominaga, M. and Miyazaki, A. (1998): Estimated total amounts of PCDDs/Fs and PCBs in the whole sea water of Tokyo Bay. *Proceeding of international workshop on chemical safety research (IWCSR)*, Jan. 29-30, Japan, 46-48
- 10) Kannan, N., Yamashita, N., Petrick, G. and Duinker, J. C. (1998): "Polychlorinated biphenyls and nonylphenols in the sea of Japan", *Environ. Sci. Technol.*, (in press)

学会発表

- 1) C. Quétel, H. Tao, M. Tominaga and A. Miyazaki: "Separation and Elemental Analysis of Volatile Compounds by Capillary GC Coupled to a Bench-top ICP-MS", 1996 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, 1996 Jan., (Fort Lauderdale, Florida).
- 2) 田尾博明, クリストフ・ケテル:"クロマトグラフィー/ICP-MSによる環境汚染物質のスペシエーション", 第7回物質研フォーラム, 予稿集1-9頁, 1996年2月.
- 3) 田尾博明, クリストフ・ケテル, 富永衛, 宮崎章:"GC-ICP-MS インターフェイスの作製と分析性能の検討", 平成8年度日本分光学会春季講演会, 1996年5月.
- 4) クリストフ・ケテル, 田尾博明, 富永衛, 宮崎章, "Rapid Determination of Organometallics in Seawater by Simultaneous Ethylation/Extraction and Capillary GC-ICP-MS", 日本分析化学会第57回分析化学討論会, 1996年5月.
- 5) 富永衛, クリストフ・ケテル, 田尾博明, 宮崎章:"GC-ICP-MSによる水中の有機金属化合物の高感度分析", 第4回資源環境連合部会研究発表会, 1996年5月.
- 6) M. Watanabe, S. Hashimoto, K. Fujita and A. Otsuki: "Organotin Compounds Contamination in Fish in ROPME Sea", *International Symposium on the Status of the Marine Environment in the ROPME Sea Area after the 1990-1991 Environmental Crisis with Special Emphasis to the Umitake-Marun Cruises*, December 4-7, 1995, Tokyo
- 7) H. Tao, "Principles and Applications of ICP-MS", *JICA/CENMA Project Seminar on Environmental Analysis*, Mar 9-16, Chile, 1-7 (1997).

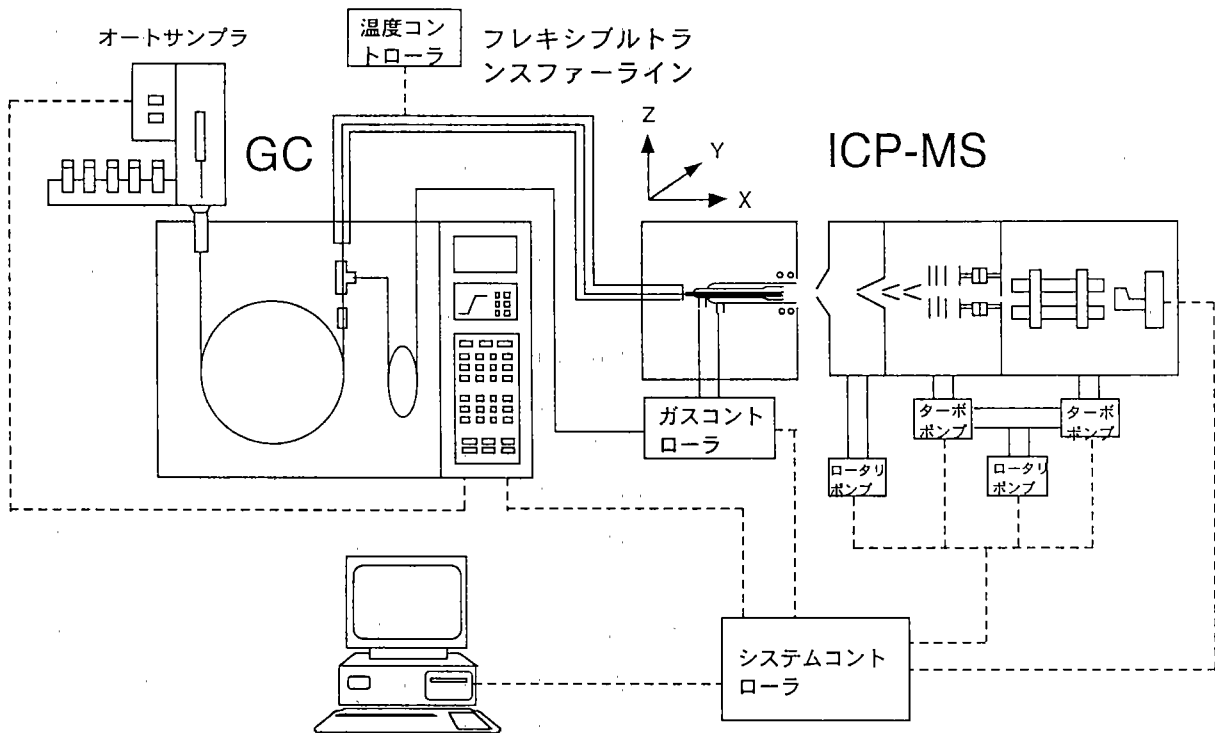


図1 GC/ICP-MS システムの概略図

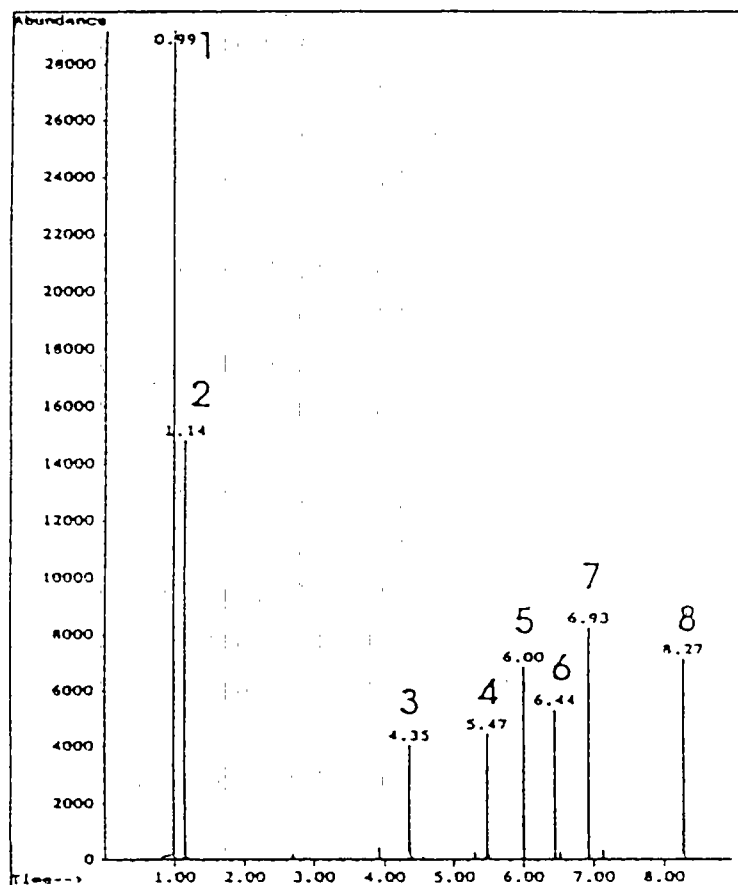


図2 GC/ICP-MS システムにより得られるクロマトグラム. 1: Me₃SnEt (227pg), 2: Me₂SnEt₂ (214 pg), 3: Pr₃SnEt (212 pg), 4: Bu₃SnEt (243 pg), 5: Bu₄Sn (218 pg), 6: Pe₃SnEt (224 pg), 7: Ph₂SnEt₂ (167 pg), 8: Ph₃SnEt (302 pg).

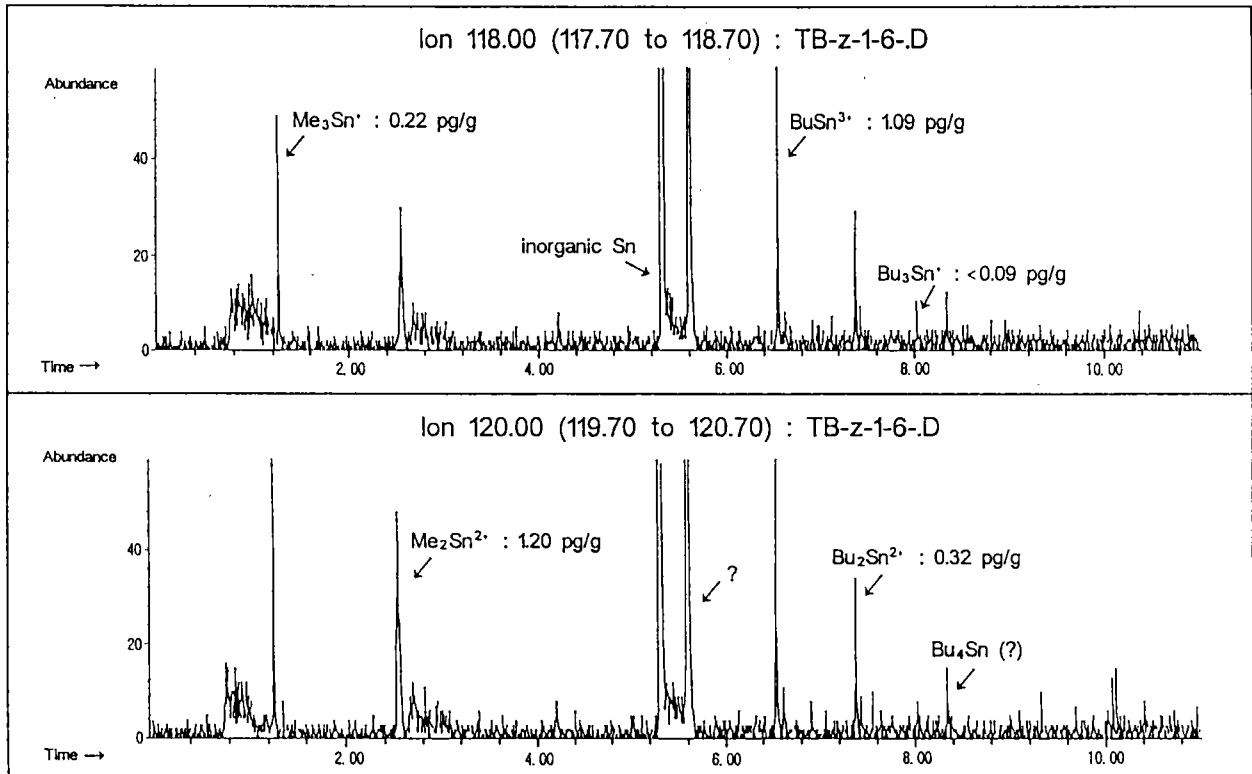


図3 海水中溶存態有機スズ化合物のクロマトグラム

TABLE 1
Locations, salinity and water temperatures of butyltin sampling stations

| Sta. No. | Latitude (°N) | Longitude (°E) | Salinity* (PSU) | Water Temperature* (°C) |
|----------|------------------|-------------------|--------------------|----------------------------|
| 1 | 35° 35.00′ | 139° 50.00′ | 32.54 | 11.4 |
| 2 | 35° 35.00′ | 139° 55.00′ | 31.69 | 11.0 |
| 3 | 35° 35.00′ | 140° 00.00′ | 32.45 | 11.1 |
| 4 | 35° 30.50′ | 139° 50.05′ | 33.55 | 11.3 |
| 5 | 35° 31.00′ | 139° 55.00′ | 32.10 | 11.0 |
| 6 | 35° 31.00′ | 140° 00.00′ | 32.51 | 11.3 |
| 7 | 35° 27.00′ | 139° 50.00′ | 32.72 | 10.8 |
| 8 | 35° 22.00′ | 139° 42.00′ | 32.86 | 11.9 |
| 9 | 35° 11.00′ | 139° 44.00′ | 34.93 | 16.9 |
| 10 | 35° 04.00′ | 139° 41.50′ | 34.65 | 16.5 |
| 11 | 16° 39.80′ | 118° 30.82′ | -** | 26.6 |
| 12 | 1° 15.65′ | 104° 00.14′ | - | 27.1 |
| 13 | 1° 42.00′ | 102° 47.02′ | - | 28.4 |
| 14 | 2° 54.02′ | 100° 56.87′ | - | 28.0 |
| 15 | 6° 07.96′ | 99° 21.82′ | - | 28.8 |
| 16 | 5° 16.75′ | 99° 01.36′ | - | 27.9 |
| 17 | 7° 53.31′ | 95° 52.22′ | - | 28.6 |
| 18 | 8° 23.91′ | 94° 45.02′ | - | 28.2 |
| 19 | 9° 30.56′ | 92° 50.03′ | - | 28.1 |
| 20 | 12° 06.17′ | 89° 35.61′ | - | 27.4 |

*Salinity and water temperatures at Sta. 1-10 were measured on January 18-19, 1994.

Water temperatures at Sta. 11-20 were measured during February and March, 1996.

** -: no data.

TABLE 2
Concentration of butyltin compounds in surface sea water (ng l⁻¹ as chlorides)

| | MBT | DBT minimum - maximum, mean | TBT |
|--------------------------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|
| Strait of Malacca (Feb. 1996) | | | |
| Sta. 12 | 5.4 - 5.9, 5.7 | 2.0 - 2.2, 2.1 | 5.1 - 5.2, 5.2 |
| Sta. 13 | 1.1 | < 0.1 | 2.9 |
| Sta. 14 | 0.4 | 0.9 | 0.7 |
| Sta. 15 | 1.0 - 1.2, 1.1 | 1.8 - 2.4, 2.1 | 1.8 |
| Sta. 16 | 0.2 - 0.3, 0.3 | < 0.1 | 0.1 - 0.2, 0.2 |
| Open Ocean (Feb. 1996) | | | |
| Sta. 11 | < 0.1 | < 0.1 | < 0.1 |
| Sta. 17 | 0.2 | < 0.1 | 0.3 |
| Sta. 18 | < 0.1 | < 0.1 | < 0.1 |
| Sta. 19 | < 0.1 | < 0.1 | < 0.1 |
| Sta. 20 | < 0.1 | < 0.1 | < 0.1 |
| Tokyo Bay (Dec. 1993) | | | |
| Sta. 1 | 14.5 - 16.3, 15.4 | 23.0 - 28.2, 25.6 | 8.7 - 9.7, 9.2 |
| Sta. 2 | 3.0 - 3.9, 3.5 | 22.4 - 26.5, 24.4 | 7.4 - 9.3, 8.4 |
| Sta. 3 | 5.5 - 6.1, 5.8 | 29.5 - 32.9, 31.2 | 7.7 - 8.0, 7.9 |
| Sta. 4 | 7.6 - 10, 8.8 | 17.3 - 23.9, 20.6 | 6.6 - 8.0, 7.3 |
| Sta. 5 | 8.9 - 12.1, 10.5 | 5.3 - 8.1, 6.7 | 8.7 - 11.1, 9.9 |
| Sta. 6 | < 1 | 8.7 - 11.3, 10.0 | 5.2 - 7.5, 6.4 |
| Sta. 7 | 5.7 - 8.9, 7.3 | 9.8 - 11.8, 10.8 | 8.2 - 11.8, 10.0 |
| Sta. 8 | 9.8 - 11.6, 10.7 | 7.1 - 8.9, 8.0 | 4.2 - 5.0, 4.6 |
| Sta. 9 | 5.6 - 6.6, 6.1 | 2.6 - 3.2, 2.9 | 4.0 - 4.8, 4.4 |
| Sta. 10 | 7.9 - 10.1, 9.0 | 3.5 - 4.5, 4.0 | 4.1 - 5.9, 5.0 |
| Sta. 1 (Jan. 1994) | | | |
| Sta. 1 | 16.2 - 19.2, 17.7 | 24.5 - 29.5, 27.0 | 9.1 - 11.3, 10.2 |
| Sta. 2 | 3.1 - 3.9, 3.5 | 29.6 - 36.2, 32.9 | 7.4 - 9.3, 8.4 |
| Sta. 3 | 2.1 - 2.7, 2.4 | 29.8 - 35.0, 32.4 | 6.1 - 9.3, 7.7 |
| Sta. 4 | 8.5 - 11.3, 9.9 | 35.2 - 44.8, 40.0 | 6.2 - 8.4, 7.3 |
| Sta. 5 | 9.2 - 11.7, 10.5 | 43.2 - 53.4, 48.3 | 8.6 - 11.1, 9.9 |
| Sta. 6 | 2.0 - 2.5, 2.3 | 45.4 - 49.3, 47.3 | 5.8 - 7.6, 6.7 |
| Sta. 7 | < 1 | 34.4 - 43.9, 39.1 | 6.1 - 7.9, 7.0 |
| Sta. 8 | 0.7 - 1.2, 1.0 | 29.8 - 38.0, 33.9 | 9.2 - 11.4, 10.3 |
| Sta. 9 | < 1 | 16.3 - 20.1, 18.2 | 3.0 - 4.0, 3.5 |
| Sta. 10 | < 1 | 21.4 - 26.3, 23.8 | 3.1 - 3.5, 3.3 |
| Sta. 1 (Dec. 1996) | | | |
| Sta. 1 | 59.6 - 72.8, 66.2 | 39.3 - 50.1, 44.7 | 4.2 - 5.6, 4.9 |
| Sta. 2 | 37.0 - 47.1, 42.1 | 9.1 - 11.7, 10.4 | 2.4 - 3.1, 2.7 |
| Sta. 3 | 13.0 - 14.1, 13.6 | 7.1 - 9.0, 8.1 | 1.9 - 2.5, 2.2 |
| Sta. 4 | 17.7 - 22.7, 20.2 | 17.3 - 22.1, 19.7 | 5.5 - 7.4, 6.5 |
| Sta. 5 | 34.2 - 43.6, 38.9 | 5.4 - 7.1, 6.2 | 0.8 - 1.4, 1.1 |
| Sta. 6 | 61.6 - 78.6, 70.1 | 12.5 - 16.1, 14.3 | 2.9 - 3.7, 3.3 |
| Sta. 7 | 19.5 - 23.5, 21.5 | 20.4 - 26.3, 23.3 | < 1 |

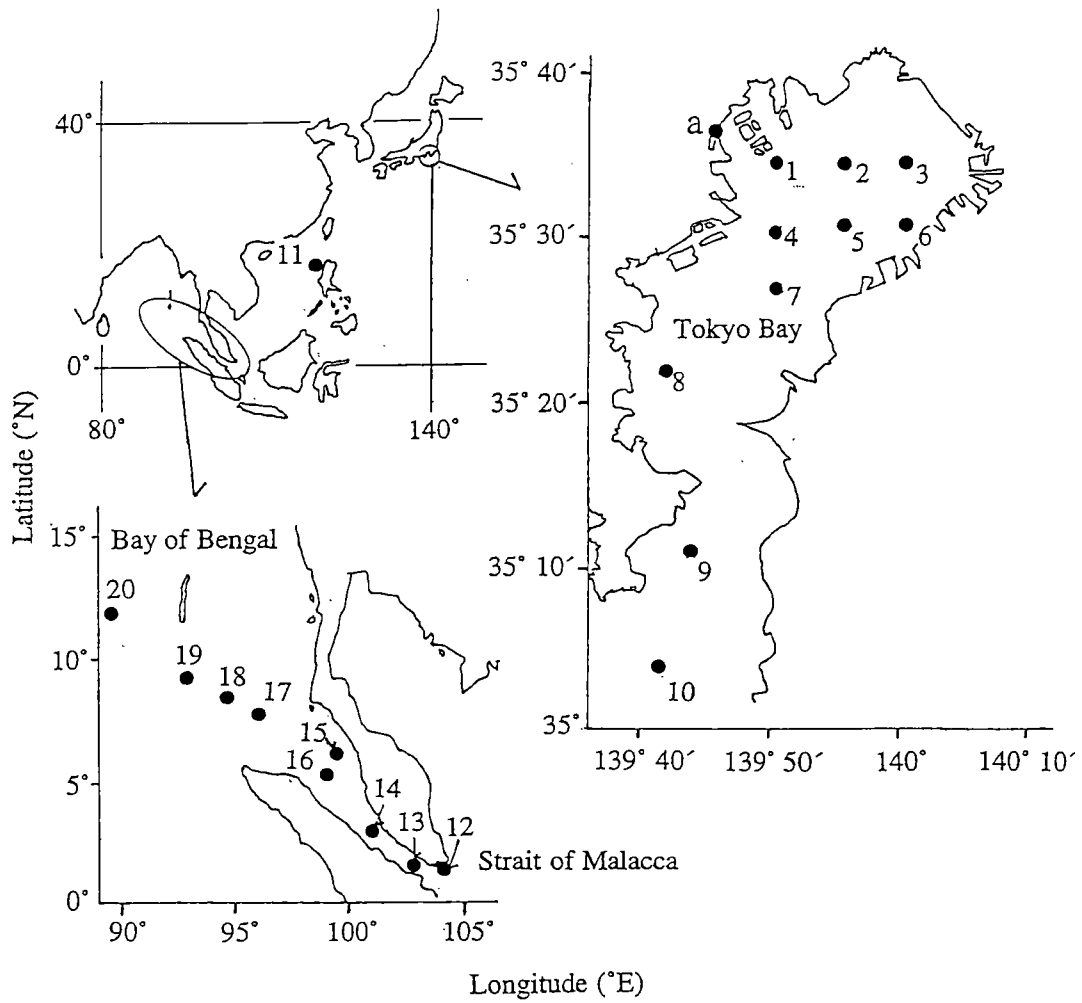


図4 採水地点（有機スズ化合物）

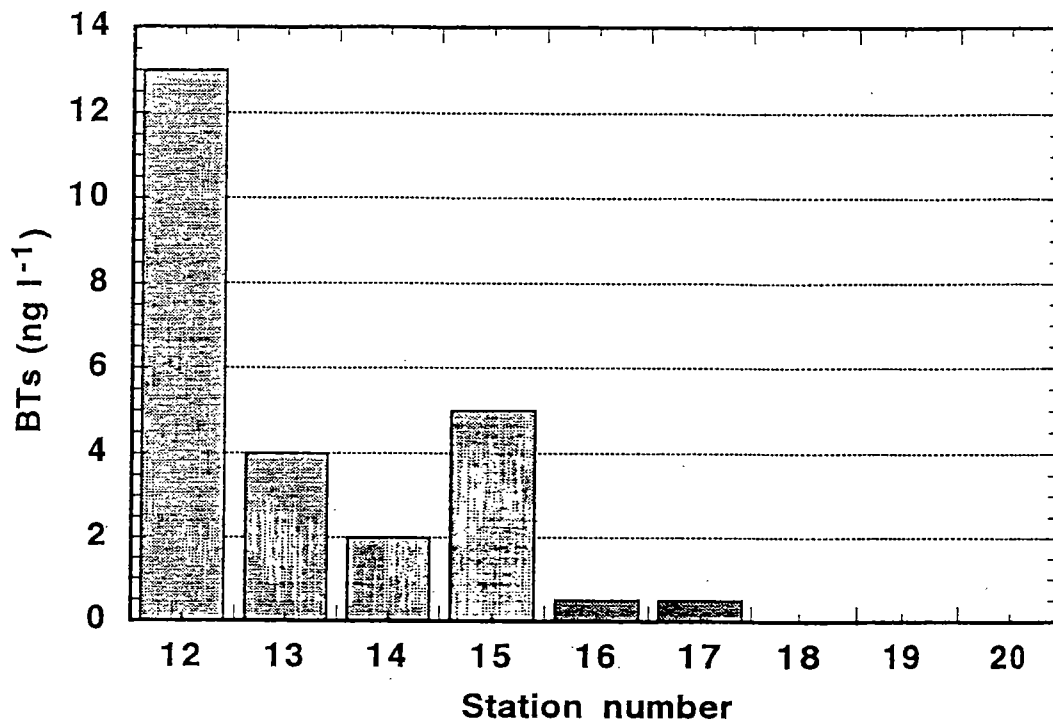


図5 全有機スズ化合物の採水地点毎の変化

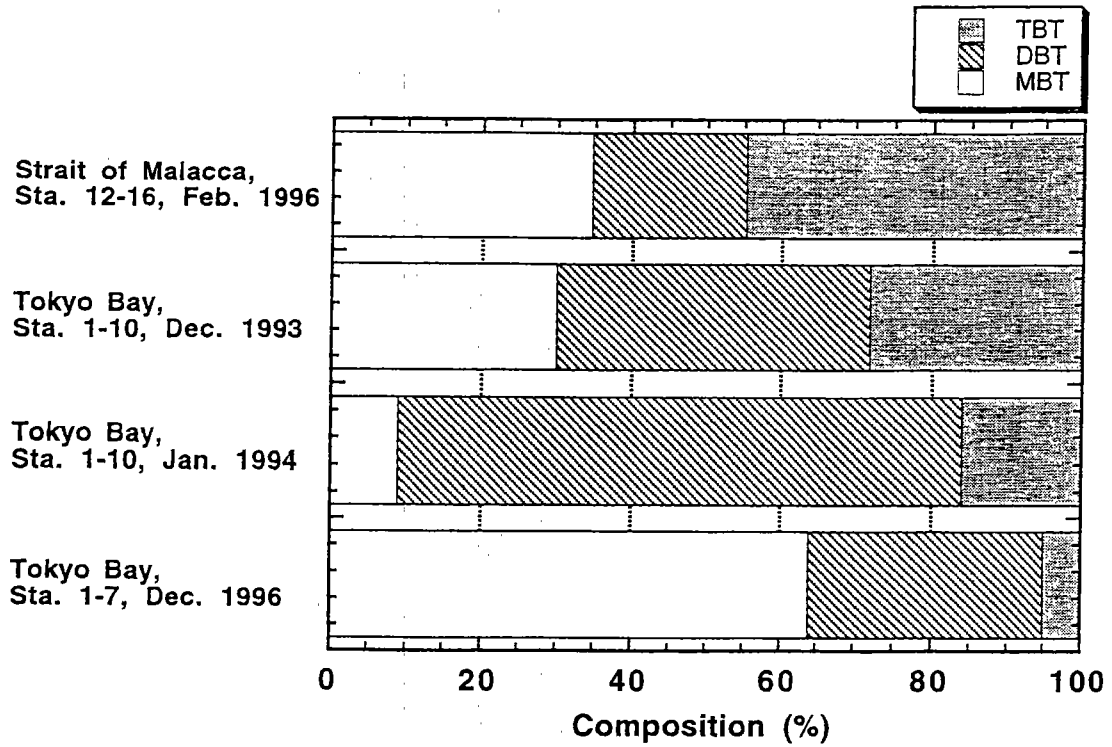


図6 MBT, DBT, TBT の比率

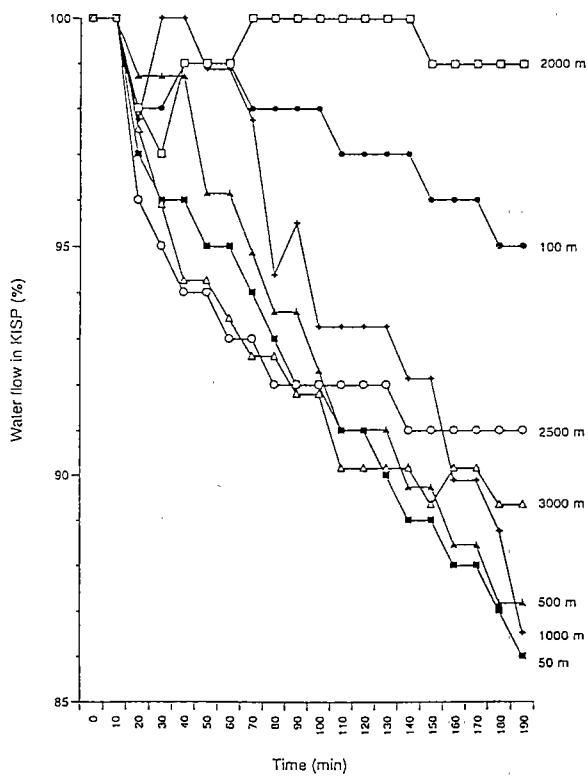


図8 各水深における、ろ過/吸着開始後 190 分間の KISP の流速変化

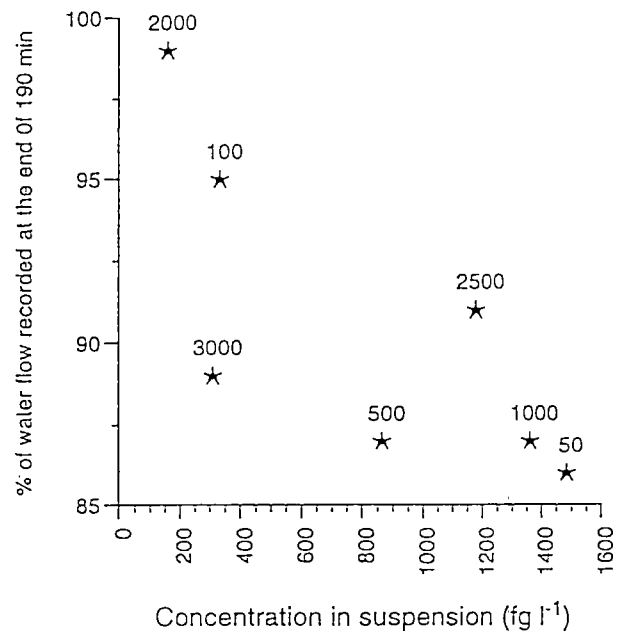


図9 ろ過/吸着開始後 190 分間の KISP の流速とフィルターに補足された粒子中の PCBs 濃度の比較

表3 試料リスト

| Location | Date | Latitude / Longitude | Sampling depth (m) | Sample volume (L) |
|------------------------------|--------------|---|--------------------|-------------------|
| Transect 1 | June/20/1995 | 36.53°N / 141.11°E - 39.07°N / 142.08°E | 6 | 686 |
| Transect 2 | June/21/1995 | 41.29°N / 140.36°E - 41.22°N / 138.55°E | 6 | 487 |
| Shiribeshi Trough (3300m) | June/25/1995 | 42.58°N / 139.32°E | 50 | 368 |
| | | | 100 | 335 |
| | | | 1500 | 359 |
| | | | 2500 | 539 |
| Shiribeshi Trough (3300m) | July/2/1995 | 42.55°N / 139.32°E | 500 | 235 |
| | | | 1000 | 173 |
| | | | 2000 | 335 |
| | | | 3000 | 379 |
| Hokkaido coast (510m) | July/6/1995 | 43.15°N / 140.06°E | 50 | 185 |
| | | | 100 | 291 |
| | | | 200 | 306 |
| | | | 300 | 306 |

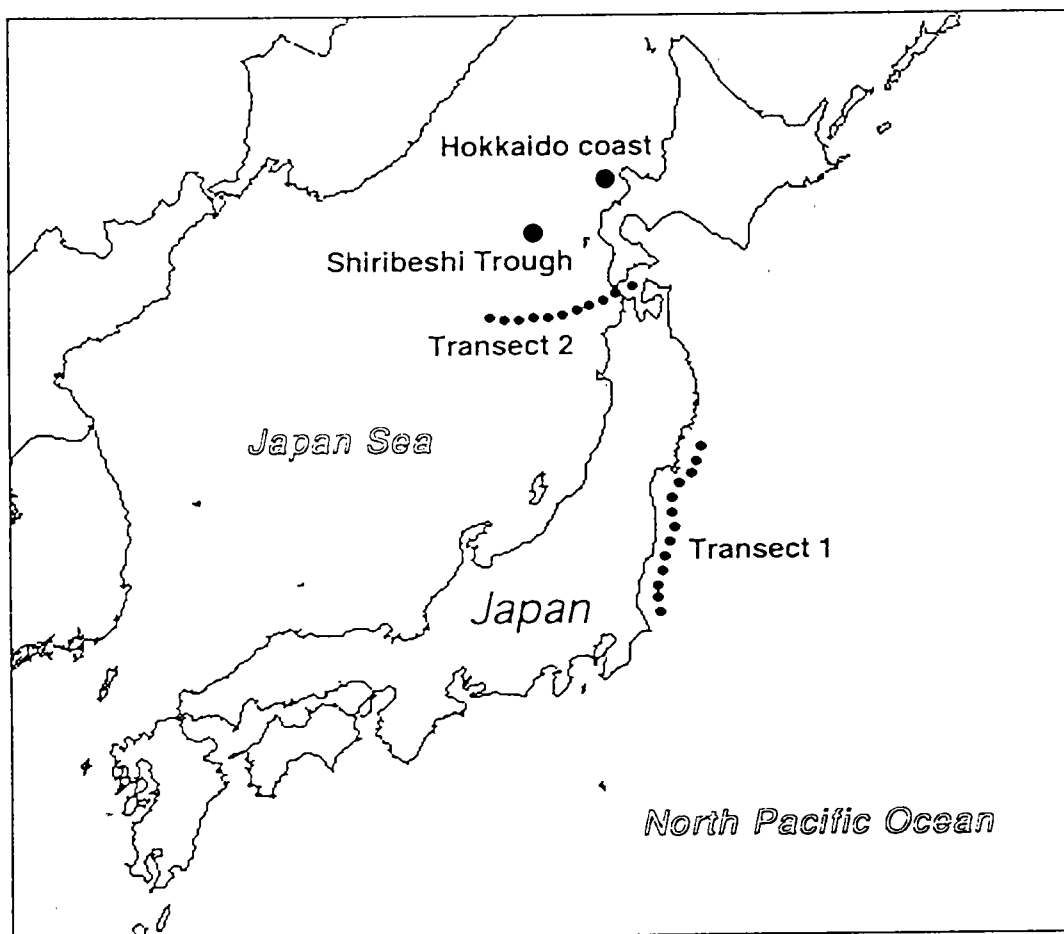


図7 採水地点 (PCB)

表4 海水試料中の溶存態PCBs濃度 (fg/L)

| IUPAC No. | Shiribeshi Trough | | | | | | Hokkaido coast | | | | | | Transects | |
|-----------|-------------------|------|------|-------|-------|-------|----------------|-------|-----|------|------|------|-----------|---------|
| | 50m | 100m | 500m | 1000m | 1500m | 2000m | 2500m | 3000m | 50m | 100m | 200m | 300m | Track 1 | Track 2 |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| 41 | 6.6 | 10 | 40 | 48 | 11 | 9.4 | 12 | 9.4 | 2.6 | 0.29 | 14 | 13 | 5.4 | 10 |
| 44 | 10 | 16 | 63 | 75 | 15 | 16 | 21 | 14 | 43 | 26 | 25 | 25 | 8.4 | 16 |
| 49 | 14 | 16 | 66 | 71 | 17 | 14 | 21 | 18 | 44 | 30 | 19 | 31 | 10 | 15 |
| 52 | 14 | 18 | 76 | 70 | 16 | 17 | 22 | 16 | 48 | 31 | 22 | 25 | 12 | 16 |
| 60 | 4.6 | 5.5 | 31 | 39 | 10 | 5.5 | 10 | 5.9 | 12 | 8.9 | 9 | 8.4 | 4.3 | 11 |
| 70 | 10 | 17 | 69 | 76 | 19 | 22 | 24 | 10 | 41 | 25 | 25 | 18 | 9.4 | 14 |
| 82 | 3.9 | 5.8 | 14 | 19 | 5.5 | 22 | 6.6 | 4.3 | 11 | 6.8 | 4.2 | 6.1 | 1.1 | 2.3 |
| 84 | 4.8 | 15 | 81 | 43 | 16 | 16 | 28 | 3.8 | 30 | 19 | 14 | 6.4 | 3.1 | 7 |
| 85 | 0.6 | 2.1 | 18 | 15 | 3.5 | 6.3 | 5.3 | 1.6 | 5.6 | 2.3 | 3.7 | 2.3 | 1.9 | 1 |
| 87 | 5.8 | 10 | 60 | 57 | 10 | 24 | 18 | 5.8 | 27 | 11 | 16 | 10 | 6.4 | 9.3 |
| 97 | 3.2 | 6.1 | 30 | 30 | 6.3 | 14 | 10 | 3.2 | 16 | 7 | 9.1 | 5.9 | 4.2 | 8.5 |
| 99 | 5 | 7.7 | 37 | 34 | 11 | 11 | 11 | 4 | 22 | 9.4 | 11 | 7.3 | 5 | 7.6 |
| 101 | 10 | 16 | 110 | 106 | 12 | 34 | 28 | 11 | 46 | 29 | 23 | 18 | 10 | 16 |
| 110 | 10 | 17 | 121 | 121 | 21 | 53 | 37 | 11 | 54 | 23 | 30 | 20 | 12 | 23 |
| 118 | 1.9 | 7.9 | 58 | 40 | 10 | 44 | 22 | 5.5 | 28 | 7.3 | 13 | 7 | 6.2 | 12 |
| 128 | 1.6 | 1.8 | 2.6 | 11 | 0.6 | 11 | 5.6 | 2.8 | 6.9 | 3.5 | 3.5 | 2.2 | 1 | 0.9 |
| 135 | 0.7 | 1.9 | 25 | 18 | 2.5 | 8.6 | 7.2 | 0.76 | 9.1 | 3 | 5.5 | 2.2 | 1.3 | 4.9 |
| 136 | 3.6 | 4 | 32 | 25 | 3.5 | 4.4 | 6.1 | 2.8 | 8.5 | 3.6 | 2.6 | 2.9 | 1.5 | 2.8 |
| 138 | 2.7 | 7.8 | 58 | 55 | 17 | 65 | 35 | 11 | 36 | 14 | 15 | 12 | 7.8 | 12 |
| 141 | 0.3 | 1.9 | 18 | 15 | 3 | 13 | 9 | 1.9 | 6.8 | 2.3 | 4 | 2 | 1.8 | 1.7 |
| 146 | 0.26 | 0.2 | 8.6 | 8 | 1 | 7.3 | 5.4 | 0.8 | 3.4 | 0.34 | 0.8 | 1 | 0.5 | 0.9 |
| 149 | 3.6 | 7 | 102 | 77 | 17 | 41 | 31 | 6.5 | 40 | 12 | 17 | 12 | 6.6 | 16 |
| 153 | 3.1 | 4.6 | 56 | 43 | 8.6 | 45 | 30 | 8.5 | 26 | 8.7 | 13 | 6.1 | 4.9 | 0.9 |
| 156 | 0.29 | 1.9 | 6.4 | 7.5 | 2.7 | 16 | 4.3 | 2.4 | 5.6 | 3.2 | 4 | 2.7 | 1.8 | 2.2 |
| 170 | 0.36 | 1.5 | 7.2 | 10 | 2.9 | 18 | 7.2 | 3.5 | 7.2 | 3.5 | 2.5 | 3.2 | 2 | 6.4 |
| 176 | 7.2 | 4.2 | 10 | 15 | 13 | 3.9 | 11 | 6.3 | 7.2 | 7.1 | 12 | 2.4 | 2.5 | 2.7 |
| 177 | 0.24 | 1.3 | 7.3 | 9.5 | 3 | 9.2 | 4.8 | 3 | 2.9 | 3.2 | 3.3 | 3.5 | 3.1 | 2.1 |
| 180 | 0.17 | 1.5 | 10 | 14 | 3.3 | 23 | 11 | 5.6 | 19 | 4.2 | 5.5 | 5.4 | 2.5 | 3.3 |
| 183 | 0.22 | 0.8 | 7 | 6.7 | 1.3 | 8.1 | 6.2 | 2.5 | 7.8 | 2.7 | 2.9 | 2.1 | 0.8 | 0.9 |
| 187 | 7.8 | 2.9 | 2.3 | 16 | 3.3 | 24 | 3.8 | 0.69 | 2.9 | 4.9 | 3.2 | 4.1 | 1.8 | 0.8 |
| Total CBs | 136 | 213 | 1226 | 1176 | 265 | 604 | 452 | 183 | 619 | 312 | 330 | 266 | 138 | 228 |

(fg/L, N.D. < 0.1 fg/L)

表 5 海水試料中の吸着態 PCBs 濃度 (fg/L)

| IUPAC No. | Shiribeshi Trough | | | | | Hokkaido coast | | | | | | |
|-----------|-------------------|------|------|-------|-------|----------------|-------|-------|-----|------|------|------|
| | 50m | 100m | 500m | 1000m | 1500m | 2000m | 2500m | 3000m | 50m | 100m | 200m | 300m |
| 41 | 128 | 7 | 32 | 46 | 16 | 8.2 | 7 | 12 | 1.9 | 32 | 33 | 27 |
| 44 | 143 | 13 | 37 | 32 | 14 | 16 | 52 | 10 | 20 | 8.6 | 14 | 34 |
| 49 | 116 | 15 | 34 | 84 | 5.8 | 12 | 36 | 14 | 20 | 29 | 40 | 34 |
| 52 | 88 | 28 | 30 | 94 | 55 | 11 | 39 | 27 | 26 | 47 | 33 | 28 |
| 60 | 76 | 33 | 34 | 75 | 14 | 1.7 | 61 | 4.8 | 20 | 57 | 1.2 | 23 |
| 70 | 116 | 28 | 43 | 104 | 23 | 13 | 55 | 7.7 | 30 | 42 | 41 | 34 |
| 82 | 36 | 12 | 19 | 1.6 | 8.7 | 1.7 | 25 | 6.5 | 14 | 11 | 23 | 18 |
| 84 | 40 | 8.4 | 20 | 48 | 8.7 | 1.7 | 13 | 4.3 | 15 | 18 | 10 | 13 |
| 85 | 24 | 8.2 | 37 | 1.8 | 4.3 | 1.6 | 44 | 4.3 | 10 | 35 | 34 | 88 |
| 87 | 60 | 12 | 39 | 62 | 17 | 8.8 | 46 | 8.6 | 31 | 30 | 40 | 23 |
| 97 | 28 | 3.5 | 19 | 40 | 8.7 | 6.9 | 15 | 6 | 10 | 15 | 14 | 10 |
| 99 | 32 | 8.2 | 25 | 1.6 | 8.7 | 1.6 | 28 | 9.1 | 16 | 20 | 21 | 13 |
| 101 | 100 | 18 | 54 | 96 | 32 | 1.6 | 69 | 18 | 47 | 48 | 58 | 41 |
| 110 | 108 | 23 | 61 | 106 | 32 | 12 | 82 | 19 | 57 | 58 | 58 | 44 |
| 118 | 48 | 17 | 29 | 106 | 20 | 6.9 | 58 | 11 | 40 | 24 | 29 | 28 |
| 128 | 4 | 2.8 | 9 | 13 | 5.8 | 1.6 | 16 | 1.7 | 3 | 8.6 | 5.4 | 8.8 |
| 135 | 24 | 9.4 | 13 | 1.7 | 5.8 | 1.5 | 24 | 13 | 18 | 29 | 21 | 8.8 |
| 136 | 12 | 4.2 | 17 | 30 | 2.3 | 1.5 | 16 | 29 | 15 | 29 | 10 | 13 |
| 138 | 68 | 16 | 63 | 88 | 29 | 13 | 124 | 17 | 50 | 54 | 95 | 43 |
| 141 | 12 | 6.8 | 17 | 36 | 8.7 | 2.9 | 27 | 3.6 | 6.9 | 4.5 | 18 | 9.4 |
| 146 | 12 | 4.2 | 10 | 45 | 4.3 | 1.5 | 13 | 2.9 | 8.9 | 7.4 | 9.1 | 5.6 |
| 149 | 100 | 4.2 | 34 | 62 | 26 | 12 | 76 | 17 | 31 | 11 | 20 | 34 |
| 153 | 32 | 10 | 42 | 53 | 27 | 5.2 | 66 | 28 | 37 | 42 | 66 | 27 |
| 156 | 10 | 4.7 | 15 | 13 | 8.7 | 1.4 | 19 | 1.9 | 12 | 10 | 7.4 | 9.4 |
| 170 | 12 | 6.8 | 26 | 29 | 8.7 | 5.2 | 45 | 2.2 | 21 | 23 | 27 | 13 |
| 176 | 24 | 3.5 | 6 | 28 | 23 | 1.4 | 6.6 | 7.2 | 7.9 | 5.6 | 19 | 11 |
| 177 | 8 | 6.3 | 10 | 23 | 4.3 | 1.4 | 23 | 0.7 | 7.9 | 7.1 | 1.2 | 2.5 |
| 180 | 16 | 13 | 35 | 39 | 14 | 1.4 | 61 | 2.6 | 31 | 30 | 4.5 | 20 |
| 183 | 4 | 4 | 7.2 | 1.6 | 2.9 | 1.5 | 20 | 12 | 2 | 10 | 12 | 6.9 |
| 187 | 8 | 2 | 49 | 1.6 | 29 | 1.4 | 14 | 10 | 1.9 | 4.3 | 47 | 2.4 |
| Total CBs | 1484 | 332 | 865 | 1362 | 470 | 159 | 1179 | 311 | 607 | 748 | 812 | 672 |

(fg/L, N.D. < 0.1 fg/L)

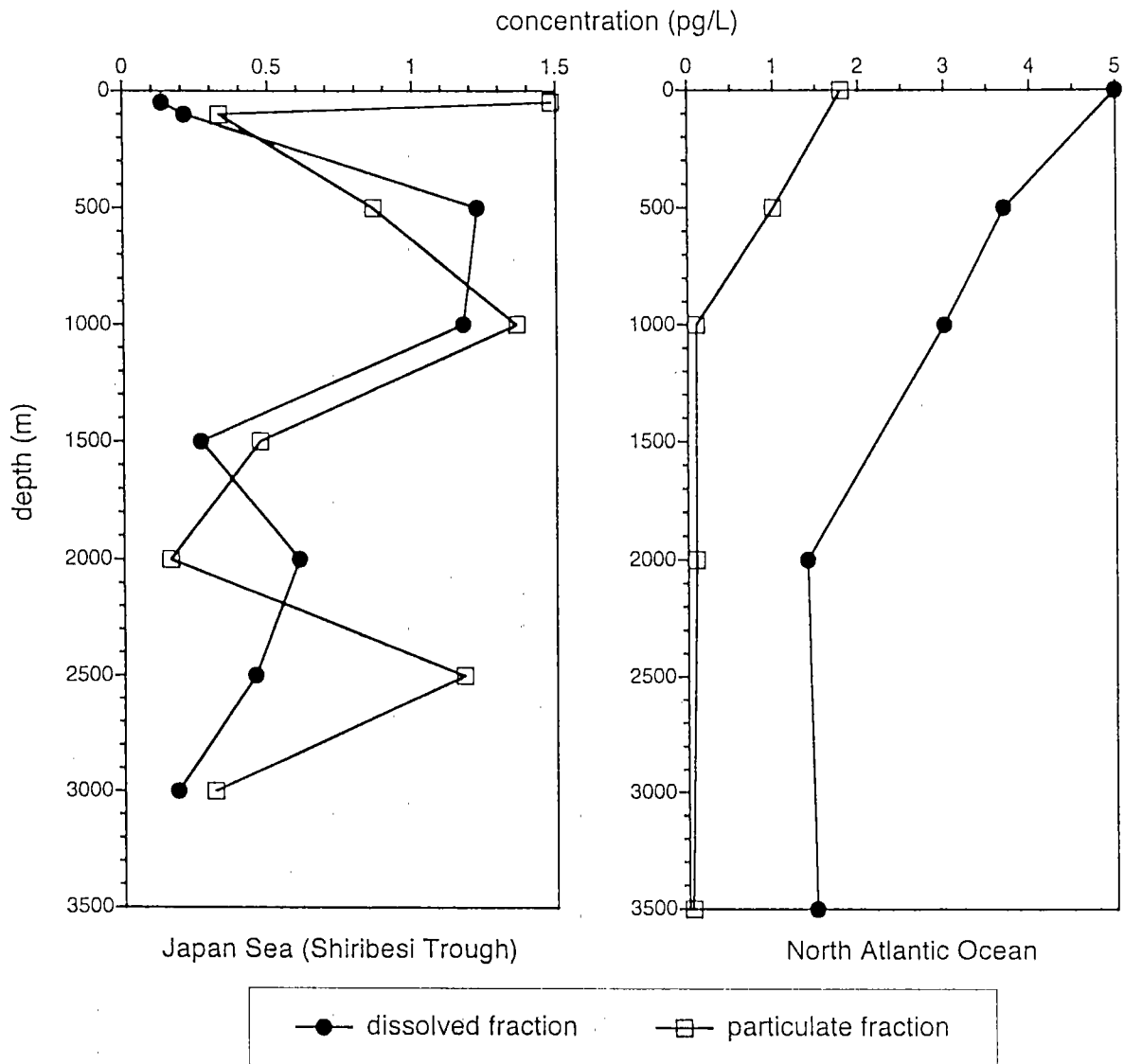


図10 日本海（後志海盆）及び北大西洋における溶存態及び吸着態 PCBs の海水中鉛直分布。注)北大西洋（47° N/20° W）の鉛直分布は Petrick(1996)の分析値を使用した。

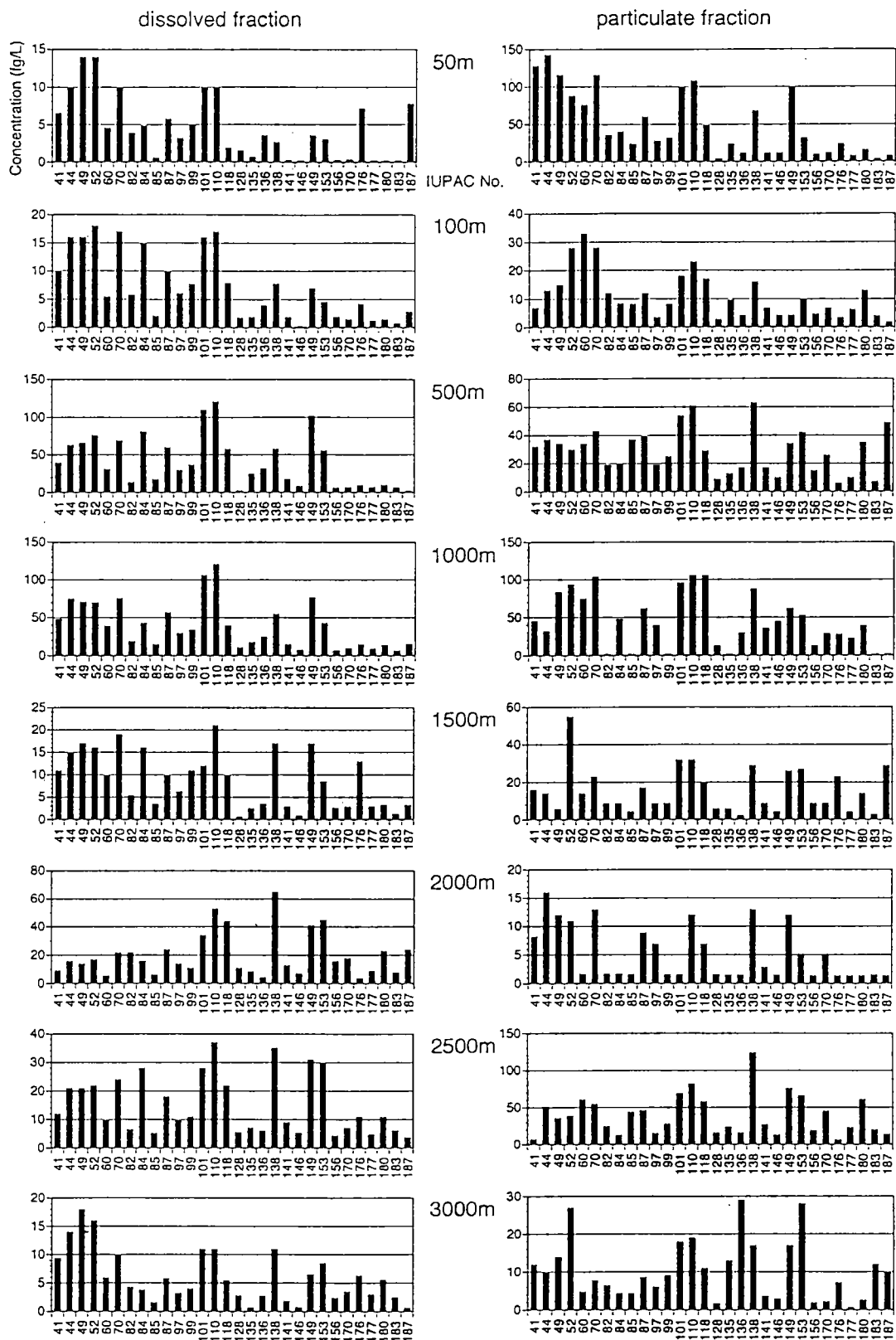


図 11 日本海（後志海盆）海水中の溶存態及び吸着態 PCBs の異性体別鉛直分布

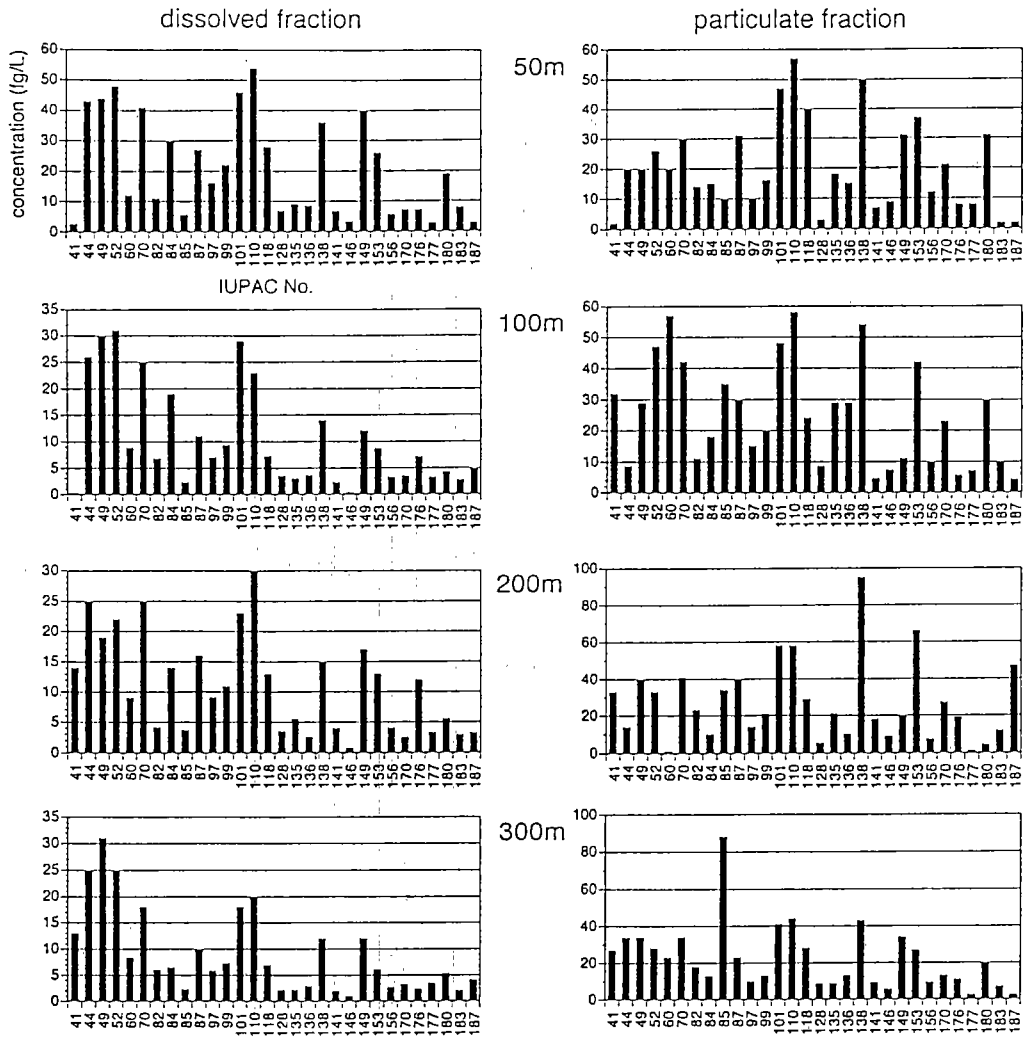


図 12 北海道南西部沿岸海水中の溶存態及び吸着態 PCBs の異性体別鉛直分布

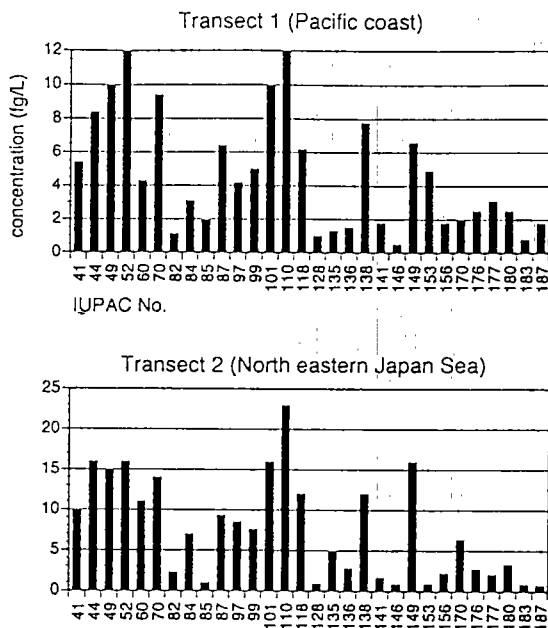


図 13 太平洋沿岸部(transect 1) 及び北海道南西部沿岸(transect 2) 表層海水中の溶存態 PCBs の異性体組成

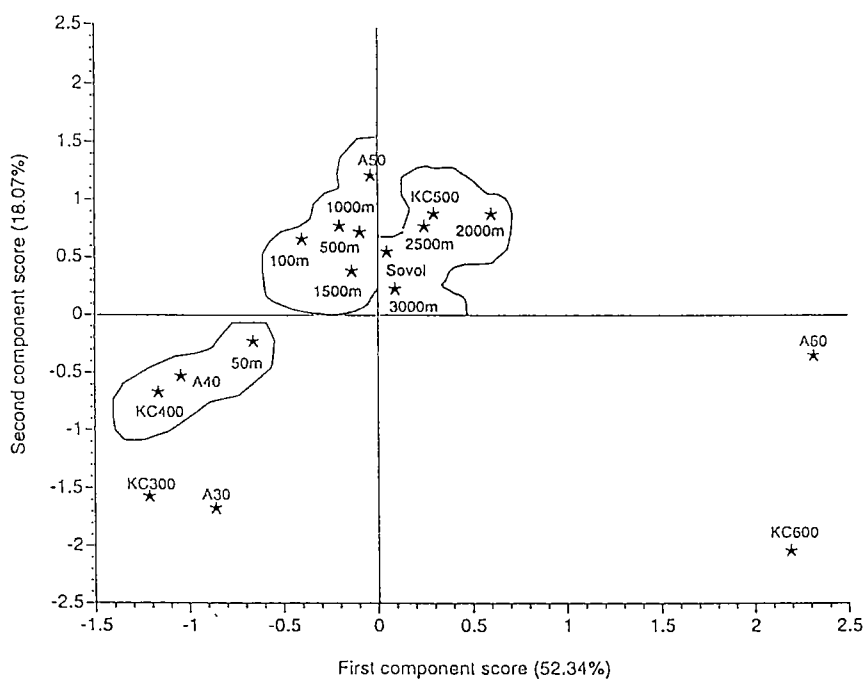


図 14 後志海盆における海水中溶存態 PCBs の組成と PCBs 製剤組成を用いた principal component analysis の結果

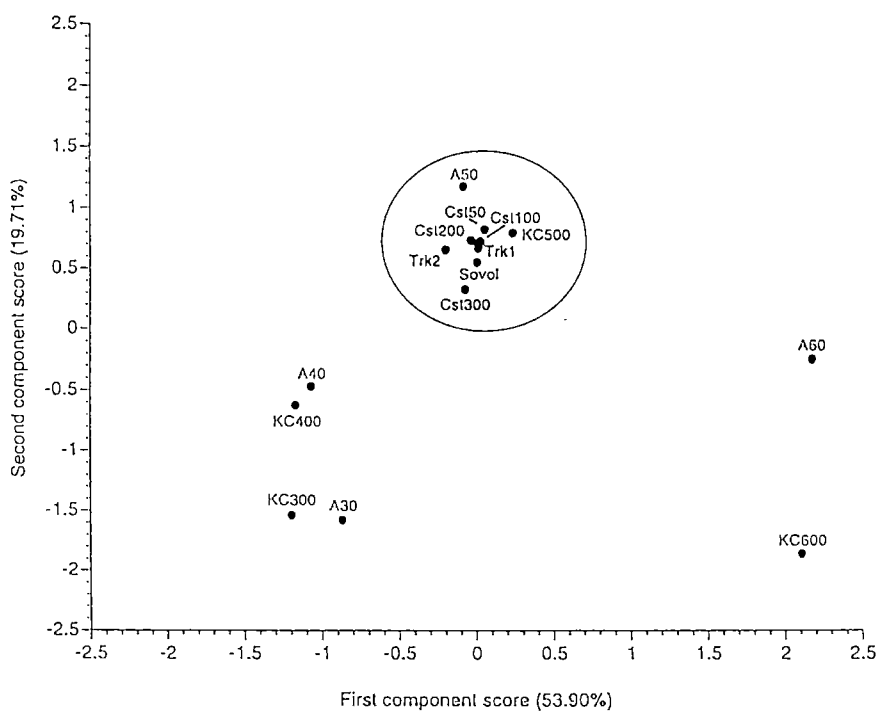


図 15 北海道南西部沿岸及び transect 1、transect 2 における海水中溶存態 PCBs の組成と PCBs 製剤組成を用いた principal component analysis の結果