

D-2 有害化学物質による地球規模海洋汚染の動態解析と予測に関する研究

(1) 有害化学物質による地球規模海洋汚染観測の最適化と動態解明に関する研究

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
兵庫県立健康環境科学研究所

功刀正行
藤森一夫 中野 武 松村千里
鶴川正寛 吉田光方子

<研究協力者> 東海大学海洋学部
(株)日本海洋科学

津金正典 金子 仁
古川洋一

平成15～17年度合計予算額 90,106千円
(うち、平成17年度予算額 23,685千円)

〔要旨〕有害化学物質の地球規模海洋汚染の動態解明に資する観測態勢を確立するために、商船を用いた海洋観測システムの構築し、同システムを用いた地球規模の有害化学物質による海洋汚染観測を実施した。新たに2種類の海洋観測装置を開発し、既存のシステムと併せて、各年度それぞれ2回の広域観測を実施した。2003年度は、石炭運搬船による日豪間、および客船による南太平洋－南極海域、2004年度は、石炭運搬船による日豪間、およびコンテナ船による日米間の北太平洋、2005年度は、客船による欧州沿岸域と北大西洋、およびコンテナ船による日米間の北太平洋において、それぞれ観測を行った。これらの観測結果をみると、HCHsは、ほとんどすべての海域から検出され、その濃度範囲はきわめて広い。南半球においては極めて低濃度であるが、北半球では南半球と比較して一般的に高濃度で海域によって大きくその濃度が異なることが明らかとなった。日豪間においては、北半球では高緯度ほど濃度が高いが、赤道域以南においては濃度が低く明確な傾向は見られない。日米間の同緯度海域では、日本から離れるに従い若干濃度が上昇した後、中間点付近で一旦下がり、北米に近づくにつれ濃度が上昇する傾向にあった。この傾向は、往復の航海で同様であった。クロルデン類は、多くの観測地点から検出されたが、全体に低濃度であり、海域における明確な分布パターンは示さなかった。本研究において開発、確立した商船を用いた広域観測態勢は極めて有用であり、圧倒的に不足している地球規模海洋汚染実態を把握するための観測情報の取得に強力な支援をもたらすものである。

〔キーワード〕有害化学物質、難分解性有機汚染物質、広域海洋汚染、篤志観測船、固相抽出

1. はじめに

農薬、難分解性有機汚染物質、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、海洋生態系への影響ひいては地球環境そのものへの影響が懸念されている。こうした中、2001年に難分解性有機汚染物質に関するストックホルム条約（POPs条約）が成立し、対策と共にこれらの化学物質の地球規模での監視が重点施策として挙げられている。特に、難分解

性有機汚染物質の特性の一つとして長距離移動の潜在的可能性があげられており、例えば α -HCHは大気中で12,000km、海水中で14,000kmの長距離移動性があるとの報告もある。したがって、地球規模での観測が不可欠であるが、特に海洋における要監視濃度レベルは極めて低く、観測手法を含めそのハードルは高い。我々が、平成12年度より本推進費により開発した商船を利用した地球規模海洋観測態勢は、その広域性と共に極めて低濃度の観測を可能としており、こうした要求に応えうる優れた手法である。本研究におけるこれらの海洋観測態勢の確立、および同システムを用いた主として太平洋を対象海域とした海洋汚染動態の把握、海洋中での変質過程および海流や大気の流れをもとにした輸送過程を含めた動態モデルの構築により実現される有害化学物質による海洋汚染予測手法の確立は、POPs条約を含めた有害化学物質の監視・対策のために必要とされている。

2. 研究目的

有害化学物質による海洋汚染の動態を把握するために、商船を用いた広域観測態勢を確立するとともに、主として太平洋を重点海域とし同海域に展開する商船を用いた海洋汚染観測を実施する。一方、POPs条約規制物質の内、現在本観測で未対応のPCB等、今後規制対象となる可能性のある多様な汚染物質の動態解明に資するために捕集方法、分析法を含めた多成分観測手法の確立を行う。さらに、各種商船を篤志観測船に利用する場合の適応性について検討を行う。

3. 研究方法

(1)濃縮捕集および海洋観測システム

2002年度に終了した前課題により開発し商船に搭載した海洋観測システムは順調に稼働し、多くの貴重な試料を採取することが出来、本課題においても引き続き日豪間の試料採取に使用している。一方、本研究課題を含め今後の様々な商船への展開を考えると、より汎用タイプの観測システムを用意する必要がある。そこで、本研究では、より小型なタイプとさらに各ユニットを独立して製作することにより、目的に合わせて自由に組み合わせの出来るタイプの2種類のシステムを新たに開発・製作した。

日豪間の観測には、既存の石炭運搬船に搭載しているかいよう観測システムを用いた。

南太平洋－南極海および欧州沿岸域－北極海の観測には、客船を利用した。観測に用いた客船は総トン数28000トンとこれまで用いてきた貨物船より小型であり、従来と同様な設置スペースの確保が難しいこと、今後多様な商船への搭載の可能性があることから、新たに観測の都度搬出入が可能な小型海洋観測システムの必要性があり、新たに開発することとした。基本的な機能は保持したままで小型化するためと、GPS等の位置情報を得るための配線をその都度用意することは難しいこと、基本的に乗船調査により実施することとするを前提に新たなシステムを開発した。濃縮捕集システムのコンピュータ制御を廃止し、個々の捕集は手動スタートとし、設定通水量での自動停止とする。

この新たに開発制作したシステムを、2003年12月の入渠時に機関室下部のシャフト室内にある補助冷却海水ポンプの出口配管上に新たに設置台を設け、機器を設置した。採水は、同シャフト室の補助冷却海水ポンプの圧力センサーへの導管から分岐し、排水は同室船底に設

置されているシーチェスト蒸気ブロー管を利用し、新たに弁付きフランジを取り付けて排気弁としている。従って、採水位置から観測機器までの配管は極めて短くなった他、さび止め用の鉄イオン注入や塩素注入の影響を受けることが無くなった。客船に設置したシステムを図1に示す。

北太平洋海域の観測には、コンテナ船を利用した。同船は総トン数81,171トンと大型であるが、ブリッジ前後にコンテナが隙間無く搭載され、機材の搬入口および経路が極めて狭いため、従来の観測システムを搬入することが出来ない。また、今後多様な商船への対応も考慮し、新たにユニット化した観測システムを設計制作した。基本的な機能は保持したままで小型化するためと、GPS等の位置情報を得るための配線をその都度用意することは難しいこと、基本的に乗船調査により半自動で観測および濃縮捕集を実施することを前提に次の様なシステムを開発した。濃縮捕集システムのコンピュータ制



図1 客船の機関室に搭載した海洋観測システム
写真の左側ラックは濃縮捕集部、右側ラックは海洋基礎項目観測用センサーおよびロギング用パソコン格納部

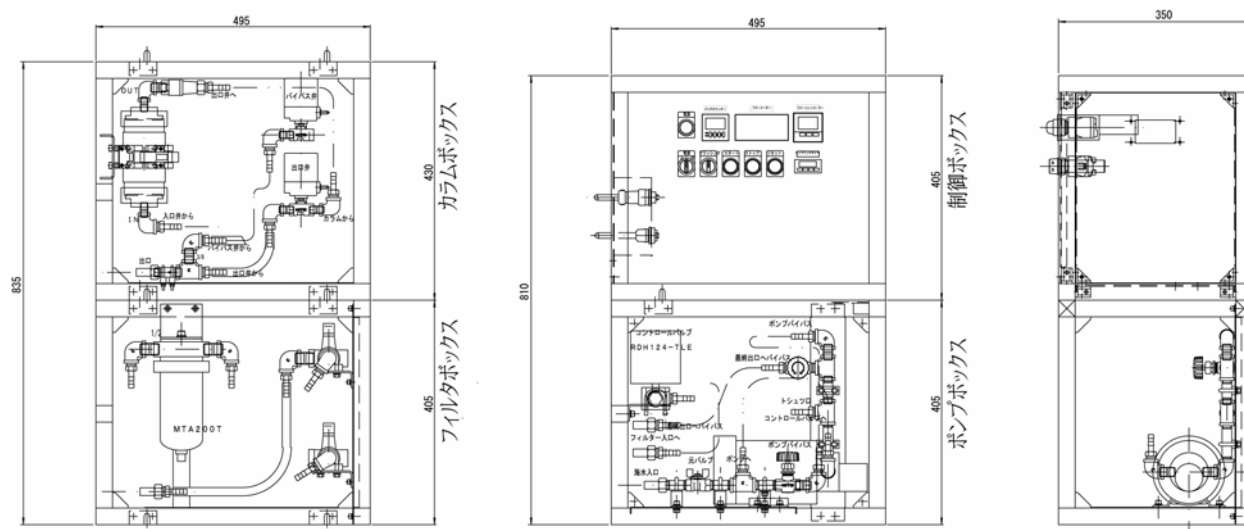


図2 ユニット化した海洋観測システムの濃縮捕集部側面図

御を廃止し、濃縮捕集は手動スタートとし、設定通水量での自動停止とする。また、基本項目の観測はセンサーを用い、連続測定を行いパソコンでロギングを行う。搬入搬出を容易にするために、濃縮捕集システムおよび基礎項目観測システムとも4つのユニットに分ける。濃縮捕集システムは、ポンプ部（流量センサー、流量制御バルブを含む）、フィルター部、濃縮捕集部、制御部の4ユニットから、基礎項目観測システムは、ポンプ部、フィルター部、センサー設置部、制御部の4ユニット構成とした。

この新たに開発制作したシステムを、2005年1月の東京コンテナ埠頭入港時に搬入した。2005年3月7日からの乗船時に、同船4thデッキ下部の熱交換器部に本システムを設置し、海水は同熱交換器に使用している冷却水を分岐し、各システムに供給した。排水は、同冷却水

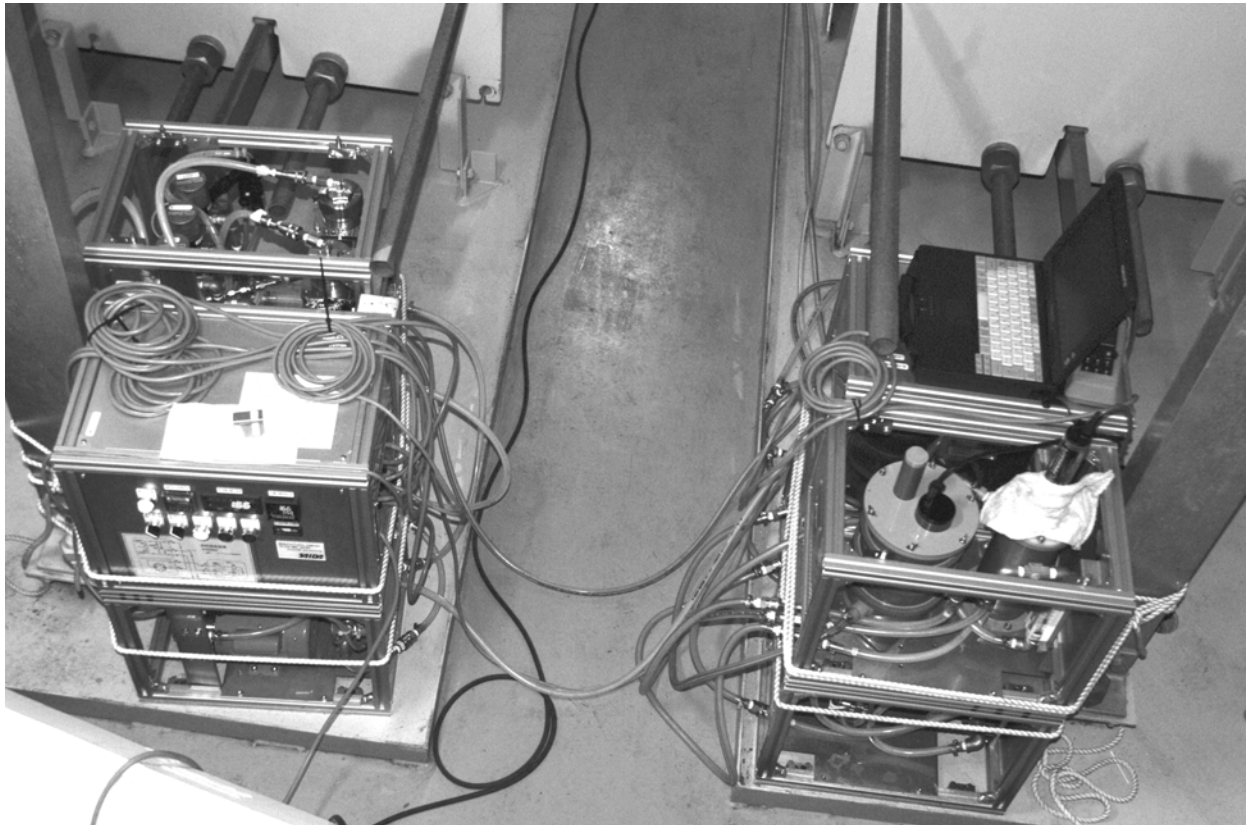


図3 コンテナ船の機関室に設置したユニット化海洋観測システム

写真の左側4ユニットが濃縮捕集部、右側の4ユニットが海洋基礎項目測定およびロギング部

排水配管へ戻した。本システムの設置状況を図3に示す。

(2) 広域観測

2003年度は、太平洋海域観測として日本ーオーストラリア間の西部太平洋域、ニュージーランドーチリ間の南太平洋海域、および南米チリ・アルゼンチン沿岸海域と南米ー南極半島間の南極海を対象域とした。日豪間には石炭運搬船に搭載した専用の商戦搭載型海洋観測システムを用い、2003年12月28日～2004年1月9日に西部太平洋海域の南北中緯度間で試料採取等を実施した。南太平洋および南極海海域の観測には、客船に新たに開発した観測システムを搭載し、2004年1月20日～2月22日に、オークランドータヒチーイーaster島ーバルパライソの南太平洋、バルパライソーブンアレナスーウシュワイアーホーン岬ーフォークランド諸島

ープエルトマドリシーブエノスアイレスの南米チリおよびアルゼンチン沿岸域および、ホーン岬ードレーク海峡ー南極半島ードレーク海峡の南極海において試料採取を実施した。

2004年度は、太平洋海域観測として日本ーオーストラリア間の西部太平洋域、アジア東岸ー北米西岸間の北太平洋海域を対象域とした。西部太平洋海域の南北中緯度間の観測は石炭運搬船に搭載した専用の商戦搭載型海洋観測システムを用い、2004年8月18日～9月1日に試料採取等を実施した。北太平洋海域の観測は、コンテナ船に新たに開発したブロック化した小型な観測システムを搭載し、2005年3月7日～4月4日に、香港ー台湾南岸ー東シナ海ー八丈島沖ー北太平洋ーロサンゼルスー北米西岸沿岸ーオークランドー北太平洋ー東京間の航路上において試料採取を実施した。

2005年度は、北極域を中心とする欧州沿岸域ー北大西洋海域、および日米間の北太平洋海域を対象とした。欧州沿岸域および北大西洋は、客船に搭載した観測システムを用い、2005年5月5日～6月11日に、地中海（イスタンブールージブラルタル海峡）ー東部大西洋欧州沿岸域ー北海ーバルト海ー北極海（ノルウェー海）ー北部大西洋（ノールカップーニューヨーク）間において観測を行った。北部太平洋域は、コンテナ船を用い、2005年8月24日～9月30日に、アジア東岸域（日本ー中国ー日本海）ー北太平洋ー北米ー北太平洋ー日本間において観測を実施した。

全捕集地点を図4に示す。

(3) 試料捕集

有害化学物質の観測試料は、ポリウレタンフォーム（以下PUFと略す）と活性炭素繊維フィルター（以下ACFと略す）を用いた固相抽出法により海水を毎分0.5Lの流量で100L通水することにより濃縮捕集した。固相抽出用PUFは、アセトン300および5000でそれぞれ24時間洗浄後、真空乾燥機で常温にて乾燥した。ACFは、アセトン中で超音波洗浄により微細繊維の除去および予備洗浄を行った後、ジクロロメタン300および5000を用い24時間洗浄を2回実施後、真空乾燥機で乾燥した。それぞれ別途洗浄したPUFおよびACFをクリーンルームにおいてガラス容器に詰め、ステンレス容器あるいはポリ容器に入れた後2本毎に真空パックし、捕集カラム保存時の汚染を防いだ。

観測精度の向上のために全地点の試料捕集の際に、対象とする有害化学物質の安定同位体を混合した標準物質（サンプリングスパイク）を添加した。標準物質の添加法としては当初次の2手法を用いた。即ち、固相抽出カラムホルダーの前にセプタムによる注入口を備えた標準物質添加用配管を作成し、海水通水後しばらくしてから、セプタム部よりシリンジにて標準試料を50 μ L添加する方法。もう一方は、固相抽出剤を充填したガラス容器をカラムホルダーにセットする際に、上部のPUF部に標準試料50 μ Lをシリンジを用いて表面より2,3cm下部に打ち込む方法である。2年次以降は、より実際に即した方法およびコンタミ防止の面から、前者の方法に統一した。また、ほとんどの観測地点において、固相抽出剤を入れたカラムホルダーを2本直列に配置してサンプリングしたが、長期の観測の際には、試料保存場所の点も考慮し、一部の観測地点では1本のみの使用とした。

洋上大気中の有害化学物質の観測は、ミドルボリュームポリウレタンフォームエアーサンプラーを用い、捕集剤としては海水中の有害化学物質捕集に用いたものと同様のPUFとACFの複合捕集剤を使用した。大気試料捕集の際には捕集剤のエアーサンプラーへの取り付け時に

安定同位体標準試料50 μ LをPUFの上部に添加した後捕集を開始した。エアロゾル除去のために石英繊維フィルターを捕集剤の前に配置し、24時間毎に捕集材およびフィルターを交換し、捕集試料は容器に入れ、冷凍保存した。エアーサンプラーは主としてブリッジ屋上に設置したが、船の構造等により他の場所に設置したケースもある。

(4) 捕集試料の前処理および分析

濃縮捕集した試料は、船上において水切りを行った後、冷凍保存し持ち帰った。持ち帰った試料は前処理および分析操作を行うまで国立環境研究所の冷凍庫により冷凍保存した。分析の前処理は、冷凍保存した試料に d_{12} -フルオランテンを添加し、アセトン5000でソックスレーにより3時間抽出した後、抽出液はジクロロメタン5000に転溶した。さらに固相抽出剤をジクロロメタン5000でソックスレー抽出を24時間行った抽出液を、転溶したジクロロメタン溶液と一緒にし、脱水後窒素吹きつけにより数mLに濃縮する。アセトン及びジクロロメタンによりソックスレー抽出した固相抽出カラムからACFのみ取り出し、ジクロロメタン5000によりソックスレー抽出を24時間行った後、脱水、窒素吹きつけにより数mLに濃縮したを先の濃縮試料と合わせ、再度窒素吹きつけにより最終的に0.1mLまで濃縮した試料をHRGC/HRMS-SIM法で定量した。

(5) PCBの分析

前述した各固相抽出剤の前処理（洗浄）法および保存法は、使用したトラベルブランクの分析結果からかなり低濃度の物質へも十分適応可能なことが判明したので、従来分析が困難であったPCBの分析を検討した。

PCBs 各 209 異性体の標準物質は Accu Standard Inc. 製を用いた。5%フェニルメチルシリコン系 HT8 カラムにおける PCB 全 209 成分の分離挙動を参考にガム溶出順位を確定できるように 13~14 種類の異性体の混合標準液 15 種（CB-1~CB-15）を調整した。それぞれ、同じ塩素化物の異性体が最も少なくかつ溶出時間の差が大きくなるように組み合わせた。また、分離状況を確認するために PCBs 全 209 異性体の混合溶液（209-Mix, 約 50ppb）と KC300, 400, 500 及び 600 の等量混合溶液（KC-Mix, 5ppm）を調整した。さらに、CB-1~CB-15, 209-Mix, KC-Mix の各標準混合溶液には塩素数ごとに ^{13}C でラベル化した異性体を含む内標準混合溶液を予め添加した。

予備試験の結果、十分な分離、感度を得られることがわかったので、2005 年 3 月にコンテナ船において捕集した試料の一部、および 2005 年 5~6 月に客船において捕集した試料の一部の PCB を HRGC/HRMS-SIM 法で分析した。

(6) 海洋汚染観測機器搭載適応性調査

本システムを今後広く適応し、より広域の海洋観測に資するために各種船舶への機器の搭載時に遭遇する問題点および可能性を探るために、以下の調査を実施した。

- ① 海洋汚染観測機器の運用・保守管理
- ② 海洋汚染観測機器および観測資材の船-陸輸送の方法・体制
- ③ 観測員の乗船、陸上業務員の訪船
- ④ 陸上管理体制および業務内容
- ⑤ 海洋汚染観測機器のための海水の船内採水・排水方法
- ⑥ 海洋汚染観測機器および資材の寸法等

⑦ 海洋汚染観測機器および資材の船内設置場所、スペース

以上の項目を、本年度は石炭運搬船 3 隻、油輸送船 1 隻、コンテナ船 3 隻および客船 1 隻に関して調査を実施した。

4. 結果・考察

(1) 濃縮捕集および海洋観測システム

既存のシステムおよび本研究で新たに開発・製作した 2 種類のシステム共に順調に稼働し、後述する広域海洋における試料濃縮捕集および観測を滞りなく実施することが出来た。

海水に曝される機会が多いために主要部はなるべく SUS316 を用いたが、そのためどうしてもシステムはかなりな重量になった。特にカラムを固定する部分は、これも SUS316 を用いた重いカラムホルダーを保持するために強固な造りとせざるを得ない。一方、作業中にどうしても機器内に海水が漏れるが、長期に渡る観測においてもほとんどトラブルは発生しなかった。

ユニット化したシステムは、それぞれのサイズが各辺 45cm 程度と小型であり、重量も最大で 30kg 強程度であり、搬出入および船内での移動もスムーズになり、設置場所の制約も大幅に軽減したことから、汎用性が極めて高くなった。一体型の場合には時化などに備えた固定方法にかなり難しい点もあったが、ユニット高を低く出来ることから、固定面でも有利であった。

なお、GPS ラインを利用できないことから、捕集位置情報は航海ログより 1 時間値（船によっては 4 時間値）を写すことで対応した。

(2) 広域観測結果

2003～2005 年度の都合 6 回の広域観測は、インド洋を除く世界各海域におよび、採取した試料は 270 地点 496 サンプルにおよぶ。現時点までに終了した試料の分析結果の内、HCHs の全データを図 5 に示す。

本図をみると、この航海による観測はそれぞれ興味深い結果であるが、全体を一度に概観すると、各海域の特徴が良くわかる。

ここでは、各航海による観測結果の概要を述べ、引き続き全海洋における動態に関して検討する。

① 2003 年 12 月～2004 年 1 月に実施した日豪間の観測結果は、2002 年度に実施した観測結果

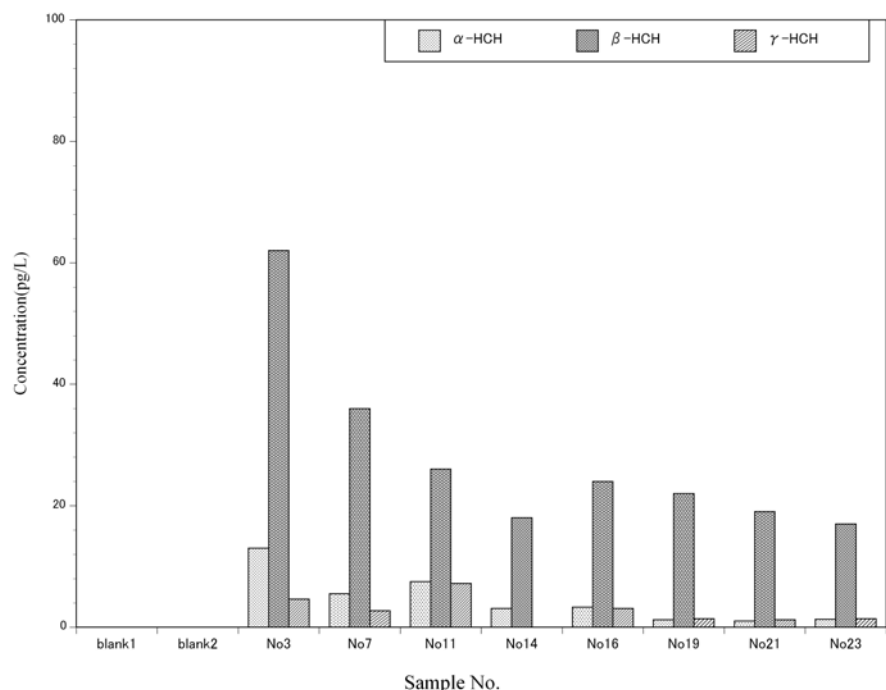


図 6 日豪間における HCHs の測定結果 (2003/12-2004/1)

とその傾向は同一であった（図5および図6参照）。即ち、日本から遠ざかるにつれて、 α および β -HCHは漸減し、赤道付近前後からは明確な変動は観測されない。しかしながら、2002年度に観測された

オーストラリア近海で γ -HCHが相対的に増加する傾向は観測されなかった。これは、今回のオーストラリア入港がハイポイントとオーストラリア北部であり、珊瑚海の入り口までの観測になったためではないかと示唆される。

クロルデン類の測定結果を図8に示す。HCHsと異なり、赤道域で最大となり、南北半球間での差はあまりない。

2004年8月の観測結果は、季節が上述の観測時期とほぼ逆であったが、各濃度の傾向はほぼ同一で、あった（図7参照）。 β -HCHは南下するにつれ減少傾向にあり、珊瑚海で最小濃度を示した。 α 及び γ -HCHは、濃度は低いが赤道付近までは同様に漸減傾向（ γ 体は一部検出限界以下）であったが、南半球が冬であったためか、赤道以内の方が高濃度を示した。

クロルデン類の測定結果を図9に示す。この時期は赤道以南が高い傾向にあった。② 2004年1月～2月に実施した南太平洋－南極海における観測結果は、全試料からHCHのいずれかのあるいは全異性体が極めて低濃度ながら検出され、海域毎にその異性体に興味深い分布パターンがみられた（図5および図8参照）。クロルデン類、DDT類等の一部の試料から検出されたが特徴的な分布は観測されなかった。

ニュージーランドからタヒチ間は、 β -HCHは北上とともに増加傾向、一方 α -および γ -HCHは減少傾向が観測された。タヒチからイースター島にかけての南太平洋では β -HCHが支配的となり、 γ 体は検出限界以下、 α -HCHは痕跡程度と非常に少なかった。 β -HCHは西経120° 南緯25° 付近まではほぼ同一濃度であったが、この後南下するにつれ減少し始めチリ

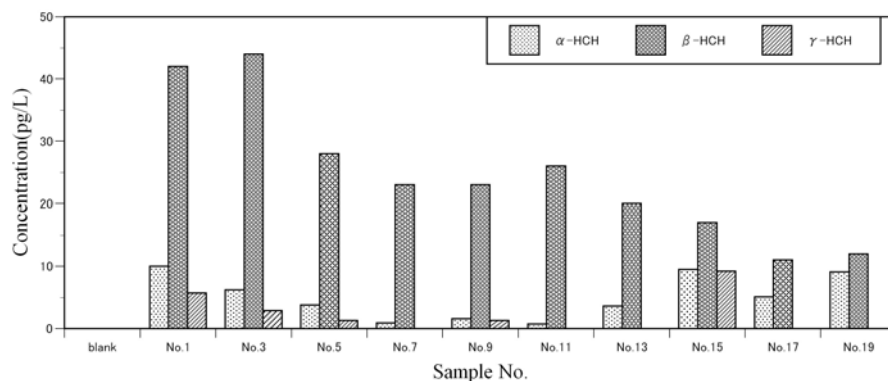


図7 日豪間におけるHCHsの測定結果(2004/8)

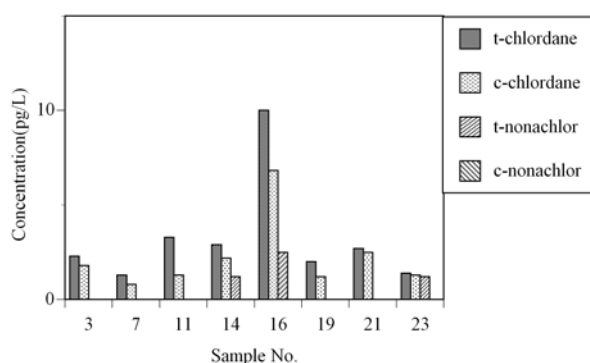


図8 日豪間におけるクロルデン類の測定結果(2003/12)

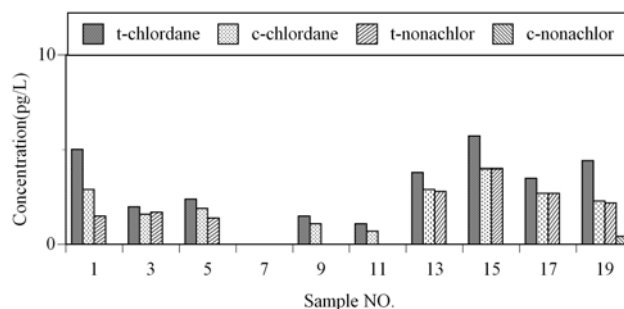


図9 日豪間におけるクロルデン類の測定結果(2004/08)

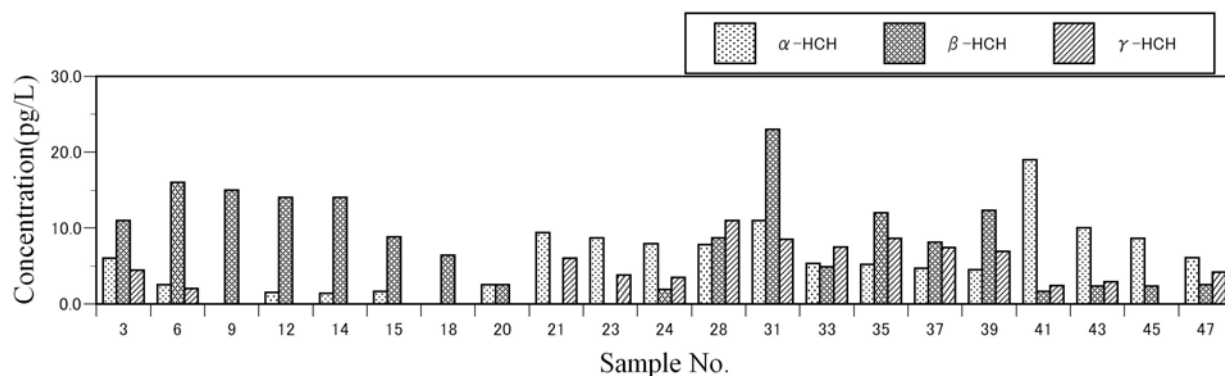


図 1 0 南太平洋－南極海－南米沿岸海域におけるHCHsの測定結果(2004/01-02)

沖では検出限界以下となった。 α -HCHは、イースター島とチリの間付近より検出され、チリ沖1000km付近からは γ -HCHも検出された。チリ南部パタゴニアフィヨルドから南極海にかけては α -、 β -、 γ -HCHの3異性体全てが検出され、各異性体濃度も特に特徴的な差は見られなかった。しかし、ドレーク海峡の大西洋側からアルゼンチン沖にかけては3異性体の中で α -HCHが最も高く、北上すると共に低下する傾向が見られた。

本南太平洋広域観測は、熱帯から南極域まで気候が大きく異なる海域を対象に出来たため、極めて示唆に富んだデータを得ることが出来た。特に海水温は、タヒチ周辺の32℃から南極海の3℃まで大きく変化している。この水温変化と各海域へのHCHsの負荷状況によりHCHsの濃度および異性体パターンが変化していると考えられる。タヒチ周辺海域で観測された β -HCH以外極めて低濃度となっている異性体パターンは、この海域が一年中ほぼ一定で高温に保たれているため、蒸気圧の高い α -および γ -HCHはほとんど存在せず、一時的に負荷があったとしても、比較的早く海水からは除去される。陸からも遠い南太平洋の中部域では、各負荷が少なく、全異性体が低い。一方、イースター島からチリ沖までは急激に水温が下がり、また海流の影響もあり、 α -および γ -HCHが検出されるようになる。 β -HCHが低濃度か検出されないのは、南米ではBHCではなくリンデンが使用されていたからであろう。さらに、水温が更に下がる南太平洋高緯度地域では、 α -および γ -HCHは南米沿岸から、また全異性体を極微量含んだ南極周回流により、特徴的な異性体分布が見られなくなっているものと考えられる。しかしながら、ドレーク海峡の大西洋側からアルゼンチンにかけて観測された異性体パターンは特異である。特にドレーク海峡において観測されたHCHsの異性体パターンは、BHCの原体と類似したパターンであるため、BHCが現在も使用されている可能性があると考えられたが、濃度が極めて低いこと、またアルゼンチンの水研究所からの情報では、リンデンを近年まで使用していたとのことであり、環境中での各異性体の動きによるものと考えられる。

図 1 1 にクロルデン類の測定結果を示す。全観測地点で全て10pg/L以下と低濃度であった。海域による明確な特徴は見られないが、南太平洋域では観測地点ごとのばらつきが大きい。南極海域 (No. 33～39) では濃度も各異性体パターンもほぼ一定であり、その後ドレーク海峡からアルゼンチンまで漸減している。

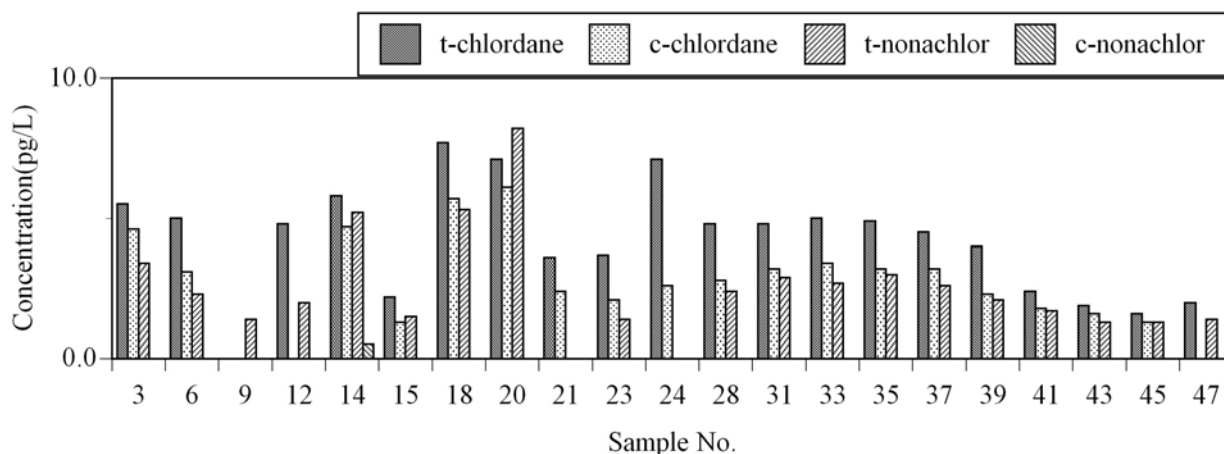


図 1 1 南太平洋－南極海－南米沿岸海域におけるクロルデン類の測定結果 (2004/01-02)

③ 2005年3月の日米間北太平洋における観測では、全試料からHCHsが検出された（図 1 2 参照）。クロルデン類も多く試料から検出された（図 1 3 参照）。

HCHsは、3 異性体ともほぼ同様な分布の傾向を示しているが、3 異性体ごとに微妙な分布の違いを示している。まず、全体の傾向としては、日本から離れるに従い徐々に増加傾向を示すが、東経175°

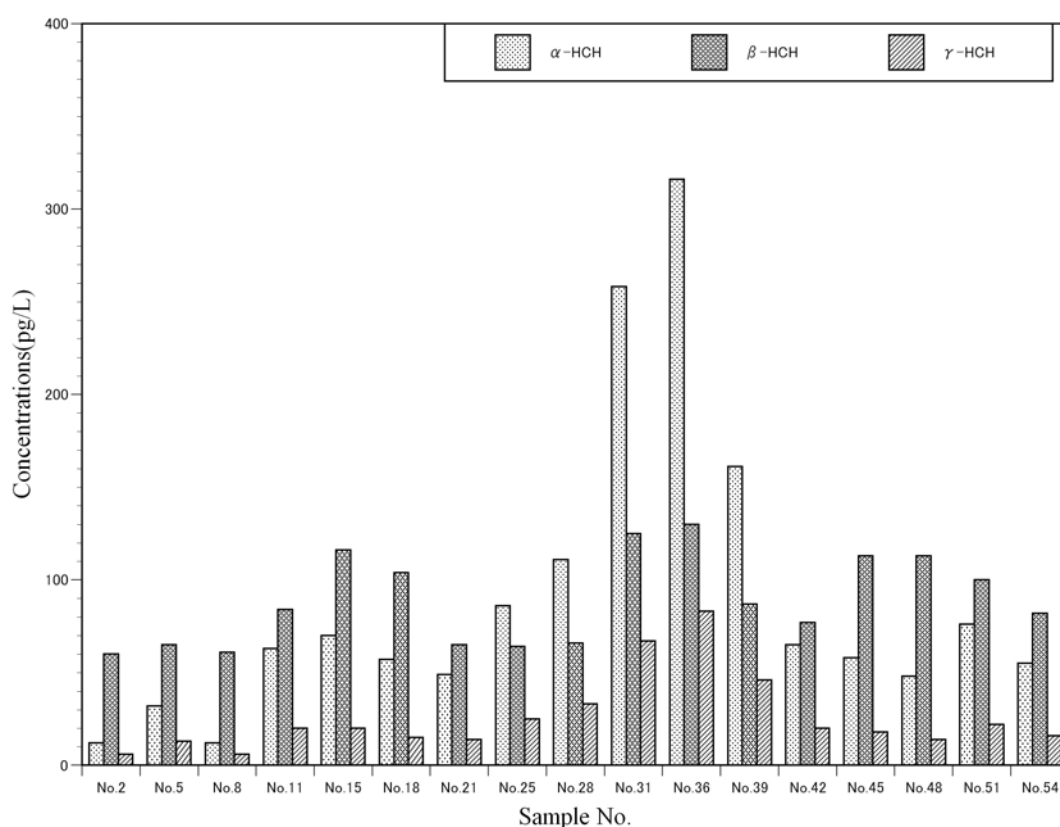


図 1 2 日米間におけるHCHsの測定結果 (No. 2-No. 31:往路、No. 36-54:復路、2005/03)

近辺で極大になり、その後わずかではあるが減少傾向を

示す。西経160° 付近で極小を示した後、北米沿岸域まで増加し、沿岸域で最高濃度となる。 α 、 β 、 γ 3つの異性体の内 β -HCHは最も変化が少なく、日本近海から東経155° 付近までは、70pg/L程度でほぼ一定、その後漸増し、東経170° から西経160° 付近までは100pg/L前

後であり濃度変化が無く、その後西経145° 付近まで約65pg/L前漸減して、北米沿岸域で130pg/Lまで上昇した。一方、 α -HCHの海域による濃度変化はかなり大きい。日本沿岸では、10~30pg/Lであるが、東経175° 付近まで70pg/Lまで上昇し、その後西経165° 付近で50pg/Lまで減少後、沿岸域で300pg/L程度まで急増した。 γ -HCHも α 体とほぼ同様な分布を示していた。日本近海では6~13pg/Lと低濃度であるが、一旦20pg/L程度まで上昇、その後15pg/L程度に減少後、急増し沿岸域では80pg/Lと比較的高濃度を示した。

これらの濃度変動は、往路復路とも同様な傾向が観測されている。

クロルデン類は、No. 51を除いてほとんどの海域で10pg/L以下であった。HCHsと異なり中部太平洋域では低くなる傾向が見られ、北米沿岸域は若干高めな濃度となっているが、顕著ではない。ただ、全ての観測地点で、 t -クロルデン> c -クロルデン> t -ノナクロル> c -ノナクロルと異性体の濃度には明確なパターンが観測された。

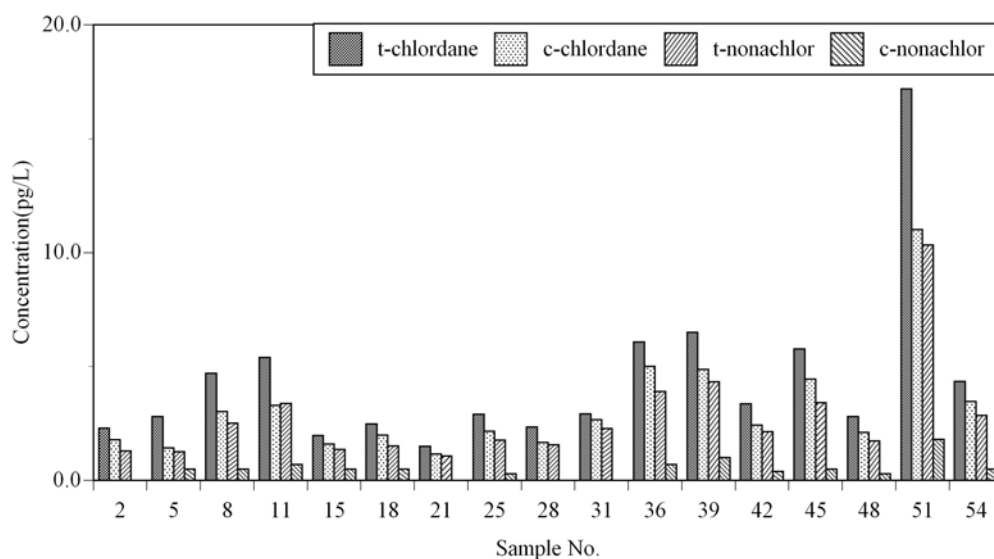


図 1 3 日米間におけるHCHsの測定結果 (No. 2-No. 31:往路、No. 36-54: 復路、2005/03)

④ 2005年5~6月の欧州沿岸から北米東岸における観測では、ほとんど全ての試料からHCHsが検出され、多くの試料からクロルデン類が検出された (図 5 および図 1 4 参照)。

HCHsの異性体存在比は、海域ごとに大幅に異なっていた。地中海では、全体的に β -HCHの存在比高く、エーゲ海120pg/L、イオニア海70pg/L、リグリア海57pg/L、ジブラルタル海峡近く26pg/Lと順に低下する傾向にあった。 α 体は3つの異性体中では最も低く、エーゲ海27pg/L以外は12~15pg/Lで変動はあまり無い。 γ 体は25~43pg/Lであった。欧州沿岸の大西洋では一転し、3異性体中 β -HCHが最も低濃度(9~11pg/L)であった。 α 体は、24~51pg/Lであり、 γ 体は、46~100pg/Lであった。ポルトガル沖以外の2地点では、 α 体と γ 体の濃度はほぼ同程度であった。セーヌ湾では、 α 体は検出されず、 β 体が8pg/L、 γ 体が88pg/Lと γ 体が卓越していた。北海は、エルベ川河口域で各異性体共に極めて高濃度が検出されたが、回収率が低かったため、データとして取り上げなかった (しかし、明確なスペクトルが観測されていることから、かなりな高濃度であることは間違いないと思われる)。バルト海は1試料のみであるが、各異性体ともに高濃度(α -HCH:290pg/L、 β -HCH:250pg/L、 γ -HCH:340pg/L)であった。ノルウェー海のノルウェー沿岸域では、異性体存在比は、 $\alpha > \gamma > \beta$ であり、 γ 体と β 体は高緯度で低くなっていることが観測された。北極海 (ノルウェー

沖) からニューファンドランド沖の北部大西洋においては、全試料とも異性体存在比は、 $\alpha > \gamma > \beta$ であり、どの試料も α 体が卓越していた。ニューファンドランド沖の2試料は、ともに630pg/Lと本研究で観測中最高濃度を示した。

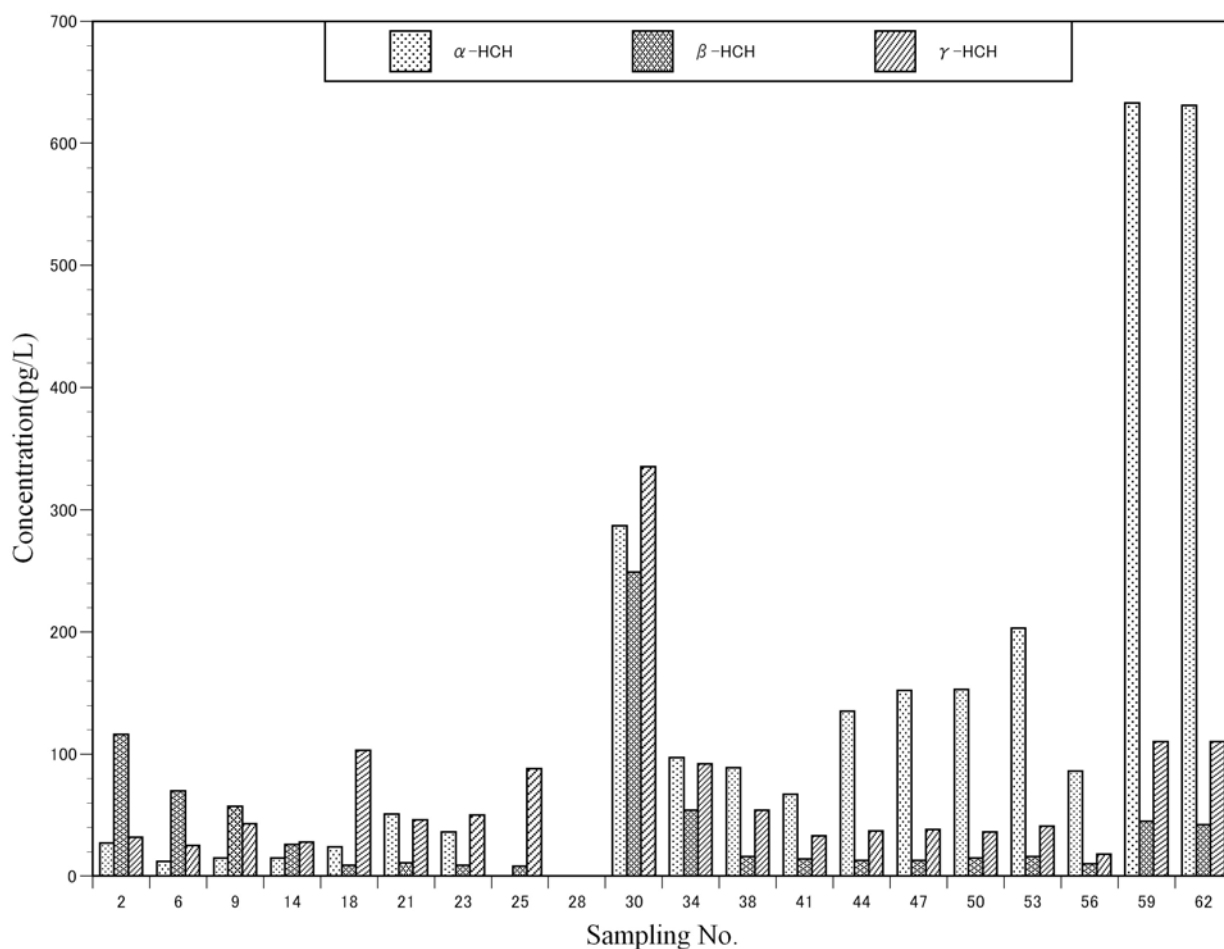


図 1 4 欧州沿岸－北大西洋海域におけるHCHsの観測結果 (2005/5-6)

クロルデン類の測定結果を図 1 5 に示す。濃度は5~10pg/Lであり、c-ノナクロル以外はほとんど同程度の濃度であった。
⑤ 図 1 6 に太平洋および大西洋（地中海を含む）におけるPCBの分析結果

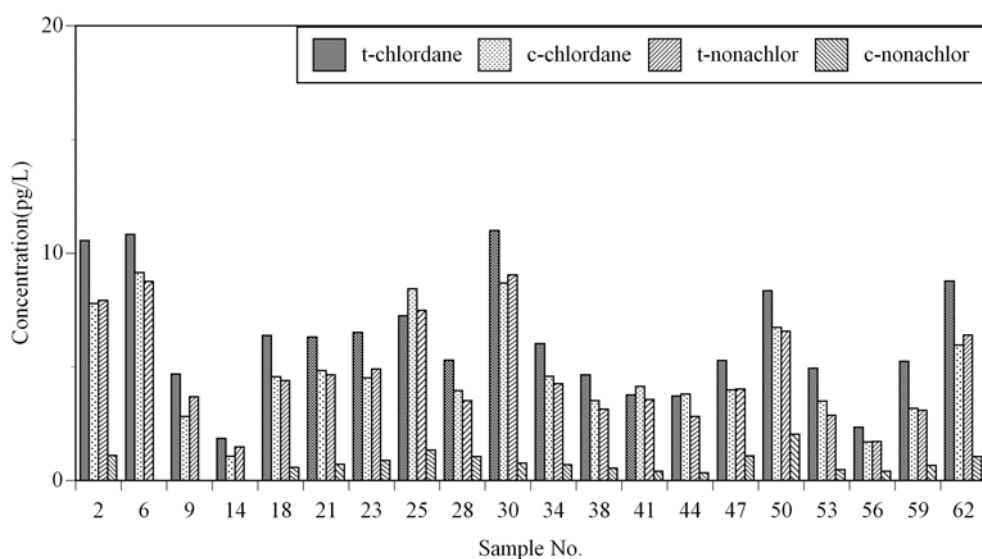


図 1 5 欧州沿岸－北太平洋におけるクロルデン類の測定結果 (2005/5-6)

を示す。太平洋域では、傾向として中部太平洋から北米沖が相対的に濃度が高めで、北米沿岸域が10pg/Lと最も高かった。欧州沿岸域では、地球海の奥部エーゲ海が18pg/Lと最も高く、それ以外の沿岸域は5～10pg/Lであった。大西洋は一般的に低く、2～5pg/Lであった。中部太平洋域（7pg/L）の地点の同族体分布（図17）をみると、3塩素の比率が高く、6塩素

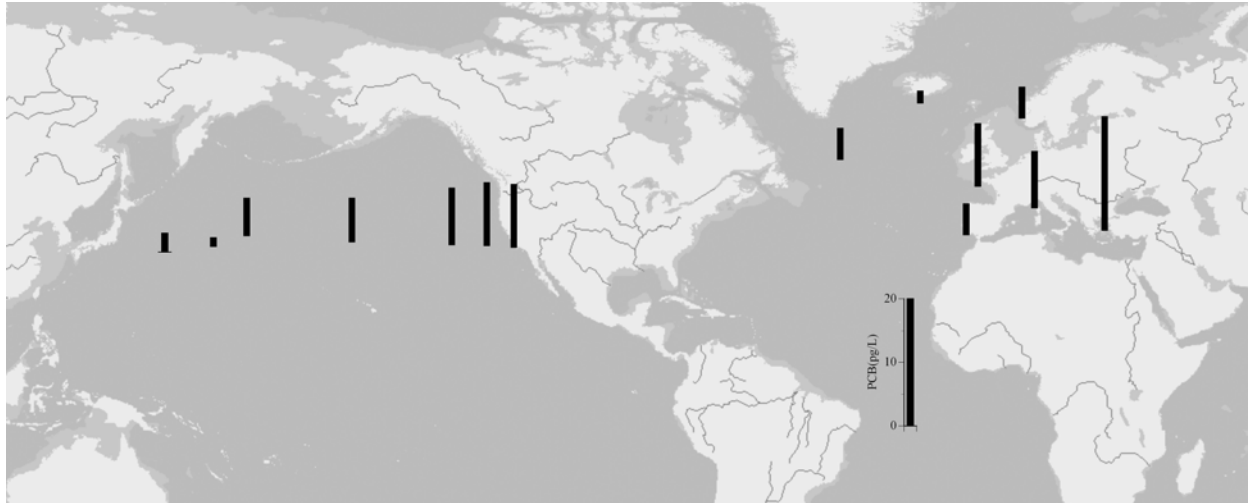


図16 北太平洋、欧州沿岸および北大西洋におけるPCBの測定結果

以上は検出されなかった。日本の河口域における分析結果では、4塩素の比率が最も高く、7塩素まで検出されることが多い。これは、粒子などに吸着していた高塩素態がSSとともに沈降して除去され、溶存態として存在する底塩素態が支配的になってきていると推察される。

(3) 海洋汚染観測機器搭載適応性調査

船種によりほぼ傾向は同一であったので、船種毎にまとめて記載する。

①石炭運搬船

海洋汚染観測機器は、現在石炭運搬船および油輪送船に設置しているものは大きすぎて今後搭載対象船舶を増やすためにはより小型なシステムにする必要がある。即ち、基本的に観測の都度搬出入を求められることから、狭い舷梯、傾斜のきつい機関室階段、狭い機関室通路を人が持ち運びできること、機関室に設置した場合に倒れないこと（動揺に強いこと）、期間室内に設置した場合、機関設備に死角を作らないこと、各ユニットの分散設置が可能なことなどから機能分割した複数のユニット構造が望ましい。また、電源がある制御ユニット以外は、重量軽減および運転中に外から水漏れなどの以上が発見しやすいなどの理由により内部が見えることが望ましい。機器への取水に関しては、調査した3隻とも空調器室の糧食用冷凍機の海水を利用することが、排水面からも最適である。

乗船調査に関しては2名程度の居住設備があり、運用・保守に関しては研究者が実施することで問題は無く、停泊中および航海中に関しても運航面からの制約は少ない。しかしながら、乗組員は日本人が少なくなってきたり、全員が外国人の船も多く、乗組員と十分意思

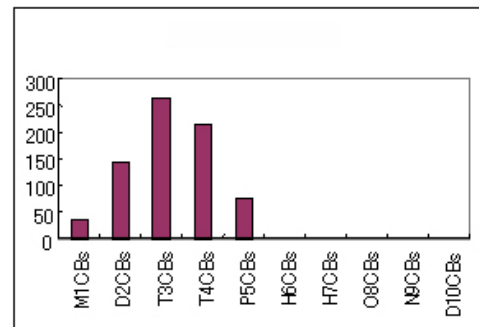


図17 北太平洋海水中のPCB同族体分布

疎通ができるような体制作りが必要である。

②油輸送船

海洋汚染観測機器に関しては、石炭運搬船と同様な対応が必要であるほか、油輸送船は岸壁に接岸できない場合がほとんどであり、船への機材搬出入には通船を利用することになり、動揺している通船からシーバースおよび油輸送船に移動する際に重いものを持っていることは危険である。また、インド洋のモンスーン時期は大時化となり動揺が激しい。きわめて短い停泊時間内に搬出入を行う必要があるなどの点に配慮することが求められる。機器への取水は、今回調査した油輸送船に関しては、セントラルクーリング清水冷却器、MGPS、鉄イオン発生器、デッキシールポンプなどからが適当である。

乗船調査に関しては2名程度の居住設備があり、運用・保守に関しては研究者が実施することで問題は無いが、貨物が原油ということで災害対策に敏感であるため、荷役停泊中は機器の運転は出来ない、保守においても停泊中は制限があり、航海中に行うことが必要になる、さらに油輸送船へのアクセスは通船を利用することになり作業時間が制限されることがある。海洋観測を支援する機関部乗組員は外国人であることが多く、十分な意思疎通ができる体制が重要である。

③コンテナ船

海洋汚染観測機器に関しては、石炭運搬船と同様な対応が必要であるほか、コンテナ船では陸上から船に上がるための「狭く、急傾斜で、長い」舷梯への配慮、冬季の北米航路は大時化となるため、耐動揺性に関してはより十分な対応が必要である。機器への取水は、今回調査した3隻においては、造水器、MGPS、セントラルクーリング清水冷却器、鉄イオン発生器が適当であった。

乗船調査に関しては2名程度の居住設備があり、運用・保守に関して航海中は研究者が実施することで問題は無い。停泊中は、荷役中はクレーンの利用ができないため、大型の機材の搬出入が出来ない、停泊時間が短いので保守時間に制限がある、スケジュール調整で寄港しない場合や船主、船舶管理会社が変わるケースがしばしばあるため、柔軟に対応できる体制を整えることが必要である。米国航路において、米国はテロ対策、船舶の安全運航、海洋汚染対策等厳しい規制があるので、対応できる陸上管理支援体制が不可欠である。

④客船

海洋汚染観測機器に関しては、石炭運搬船と同様な対応が必要であるほか、機関室は乗客の見学コースに入っているため外観に配慮しておく必要がある。機器への取水は、空調器、主冷却海水ポンプ、主セントラルクーリング清水冷却器、補助セントラルクーリング清水冷却器が適当である。

観測員用の居室の空きに関してはタイトであることが多く、流動的である。客船は1つの港で多数の乗客の乗下船があり、携帯品の積み卸し、食材等の積み込みが一度に実施されるため、観測機材の搬出入はこれらの混雑時間を外す必要がある。

⑤木材チップ運搬船

本木材チップ運搬船は、製紙原料用木材チップを輸送しており、主な積地は、SAN VICENT（南米チリ）、RICHARDS BAY（南アフリカ）、AL BANY（豪州）、NAPIER（ニュージーランド）等であり、国内の境港、油津、小松島などに入港する。

篤志観測船への適応に関しては、舷梯の寸法、機関室での移動のしやすさ、海水の取水・排水が簡単にできる船内機器付近の設置スペース、揺れ防止等から1つのユニットが高さ0.5m以下、底辺が0.3m×0.6m以下とし、4～5ユニットに機能分割し、保守管理面および軽量化のためにも内部が常に見える構造の観測システムとすることが望ましい。海水の取水に関しては、一般に木材チップ運搬船はセントラルクーリング清水冷却方式を採用していないため、大きな工事をせずに可能である。同船の場合には、空調器室の糧食用冷凍機の海水を利用が適しており、これ以外にもディーゼル発電機清水冷却器、主機潤滑油冷却器、MGPSなどの利用が可能である。

(4) 考察

HCHsの全観測データをみると、北半球と南半球の違いが歴然としている。北半球においても太平洋と大西洋では異性体存在パターンが明らかに異なっており、発生源および長距離移動の結果を示唆していると考えられる。太平洋では多くの調査地点で β 体が卓越しているが、大西洋では β 体の存在量はほとんど全ての調査地点で3異性体中最も低い。これは、アジア域においてはBHCが主として用いられたこと、海水試料であることによると推察される。一方、米国および欧州（旧東欧を除く）においてはリンデンが主として用いられたことによると考えられる。しかしながら、北太平洋において、今回観測された範囲では、北米側ほど高濃度であったことは、海流によるものと考えられるが、輸送経路、発生源を含めた検討が求められる。一方、大西洋では、 γ 体は沖合に比べ沿岸域で相対的に高くなっていることは土壌に残存しているものが河川等により負荷されていることが、雪解け時期でもあり考えられる。北大西洋、特にニューファンドランド沖で極めて高濃度が観測されたが、この海域はセントローレンス川河口域であり、五大湖からの流出水の影響が示唆される。本報告書データには掲載していないが、その後確認のために近傍（表記した2試料の中間地点、河口のほぼ延長線上にあたる）の試料を分析したところ、さらに高濃度が検出されたことから、伺える。

また、各観測間の整合性であるが、石炭運搬船による2回の観測とコンテナ船による観測において、日本沖の太平洋で比較的近い地点で採取した試料は、どれもほぼ同様な異性体分布比と濃度を示したことから、本研究における各観測地の整合性（比較検討の正当性）は十分高いと考えられる。これは、本研究における試料捕集方法、前処理を含めた分析法ともに信頼性が高いことを示している。

5. 本研究により得られた成果

本研究において構築を目指した、篤志観測船を用いた有害化学物質による地球規模海洋汚染観測態勢はほぼ確立できた。新たに開発した観測システムは、多様な篤志観測船への適応性に優れており、今後ますます要求が増すと考えられる広域海洋観測に資するものである。本研究によるわずか3年間の観測にもかかわらず、極めて広域な海洋環境から様々な貴重な知見を得ることが出来たことから、本手法の有用性が明らかである。特に、外洋海域を含めた広域海洋における実測データは極めて不足していることから、本研究による観測結果は多方面で利用可能である。

一方、対象化学物質が極めて低濃度な試料を取り扱う必要から、船上における試料採取等

の作業は研究者が対応せざるを得ない状況があり、本法をより広汎に適応するためには、例えば船員に作業を依頼できるカラム交換システムが必要である。今後、多方面での本手法の利用および応用を期待するところである。

6. 引用文献

- 1) Iwata H., 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) Beyer A., D. Mackay, M. Matthies, F. Wania, and E. Webster, “Assessing Long-Range Transport Potential of Persistent Organic Pollutants”, Environ. Sci. Technol., **34**, 699-703(2000).
- 3) Yi-Fan L., M. T. Scholtz, and B. J. Heyst(2003): Global Gridded Emission Inventories of b-Hexachlorocyclohexane, Environ. Sci. Technol., **37**, 3493-3498.
- 4) Meijer S. N., W. A. Ockenden, E. Steinnes, B. p. Corrigan, and K.C. Jones(2003): Spatial and Temporal Trends of POPs in Norwegian and UK Background Air: Implications for Global Cycling, Environ. Sci. Technol., **37**, 454-461..

7. 国際共同研究等の状況

客船による南太平洋調査の際に、アルゼンチンのブエノスアイレスにある Insitituto Nacional del Aquaを訪れ、同研究所研究員に本研究内容を紹介した他、同国の海洋汚染に関して情報交換を行った。現在、有害化学物質特にPCBの汚染が深刻化しており、今後海洋環境中の観測を含め対応を迫られているとのことで、さらに情報交換を継続し、試料捕集や観測手法などJICAを通じて協力をするとともに共同研究を検討している。また、南米沿岸域の観測結果を検討するために、同国における近年の農薬の使用状況に関して情報を得、動態解析の参考とした。

8. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表（学術誌・書籍）

<論文（査読あり）>

- ① 功刀正行、藤森一男、中野 武、原島 省：フェリーを利用する海洋観測プラットフォームの開発及び日本近海における有害化学物質の海洋汚染観測、分析化学、53、1375-1388(2004)。
- ② 功刀正行：有害化学物質による海洋汚染とその観測、日本海水学会誌、58、12-23(2004)。
- ③ 功刀正行、藤森一男、中野 武：篤志観測船を用いた有害化学物質による地球規模海洋汚染観測システムの開発、分析化学（投稿中）。

<その他誌上発表（査読なし）>

- ① 総合科学技術会議：地球環境調査検討ワーキンググループ各部会報告(2004)
「3-5. 海洋汚染（難分解性有機汚染物質等）観測調査（功刀正行）」

②(社)日本分析化学会編：分析化学実験の単位操作法、朝倉書店、59-73(2004)

「試料採取(執筆担当：功刀正行)」

③酒井忠雄、小熊幸一、本水昌二監修：環境測定のための最新分析技術、シーエムシー出版、115-119(2005)

「試料採取(水質)(執筆担当：功刀正行)」

(2) 口頭発表

①功刀正行：日本分析化学会第52年会(2003年)

「商船を用いた広域海洋汚染観測(Ⅲ)」

②功刀正行、能勢由紀江、藤森一男：日本分析化学会第53年会(2004年)

「商船を用いた広域海洋汚染観測(Ⅳ)」

③功刀正行：第65回分析化学討論会(2004年)

招待講演「有害化学物質による地球規模海洋汚染とその観測」

④功刀正行：環境微量有機物質の計測・除去技術に関する研究会(2004年)

「海水中の極微量有害化学物質の観測」

⑤功刀正行：第20回湘南ハイテクセミナー(2004年)

「有害化学物質による地球規模海洋汚染とその観測」

⑥功刀正行：日本水環境学会中部支部学術集会(2004年)

特別講演「商船を利用した海水中極微量有害化学物質の広域観測」(2004年)

⑦功刀正行：日本分析化学会環境分析研究懇談会セミナー(2004年)

「POPs条約の発効と環境分析の課題」

⑧功刀正行：日本海水学会分析科学研究会講演会(2004年)

特別講演「海洋環境の化学物質による汚染とその分析評価法」

⑨功刀正行：日本分析化学会第54年会(2005年)

「商船を用いた広域海洋汚染観測(V)」

⑩T. Kawanishi, M. Kunugi and K. Hayakawa: North Pacific Area, PICES 14th Annual Meeting(2005)

「Monitoring chemical substances in surface sea water in North Pacific Area」

⑪鶴川正寛、松村千里、中野武、功刀正行：第15回環境化学討論会(2006年)

「海洋における有害化学物質モニタリング」

⑫平本幸子、鶴川正寛、松村千里、中野武、功刀正行：第15回環境化学討論会(2006年)

「POPs分析法上の問題点と課題」

⑬M. Kunugi, K. Fujimori, T. Nakano: 26th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants(2006)

“DEVELOPMENT OF OBSERVATION TECHNOLOGY FOR GLOBAL-SCALE MARINE POLLUTION WITH HAZARDOUS CHEMICALS DEPLOYED ON VOLUNTARY OBSERVATION SHIPS”(アブストラクト提出済み)

(3) 出願特許

なし

(4) 受賞等

なし

(5) 一般への公表・報道等

なし

9. 成果の政策的な寄与・貢献について

総合科学技術会議が環境研究開発推進プロジェクトチームに地球観測調査検討ワーキンググループを設置し、地球観測を国際協力のもとに効率的・効果的に進める上で、我が国として地球観測に対する基本的な考えを明確にすること目的に調査検討を開始した。このワーキンググループの下に地球温暖化、地球規模水循環、地球環境、自然災害・地図作成・資源探査、定常観測、地球科学部会が設けられ、各検討範囲内において、当該分野の現状・ニーズ・今後の取り組み方針案をとりまとめることとなった。地球環境部会においては、地球温暖化・地球規模水循環以外の地球環境（対流圏汚染問題、成層圏問題、海洋広域汚染分野）に係る観測に関しまとめることとなった。本研究分担者は、この地球環境部会にメンバーとして参加し、海洋観測に関し提言を行うにあたり、特に本研究の成果である篤志観測船をその中間報告の中に重要な手法として盛り込むなど大きく貢献した（地球環境部会中間報告に「海洋環境の観測調査」として5ページにわたり記載されている他、将来展開に向けての提言の中でも取り上げている）。

金沢大学21世紀COEプログラム「環日本海域の環境計測と長期・短期変動予測－モニタリングネットワークの構築と人為的影響の評価－」推進に当たり、日本海における有害化学物質の観測が求められている。同COEのメンバーより本研究において実施している篤志観測船による海洋観測を全面的に採用したい旨申し入れがあり、濃縮捕集法、前処理法、観測機器および篤志観測船の運用に関して協力を行った。同COEプログラムにおいて2005年度より日本海海域の観測の実施および解析に関しても協力すると共に、情報交換を行い、日本周辺における化学物質の動態解析に資する。

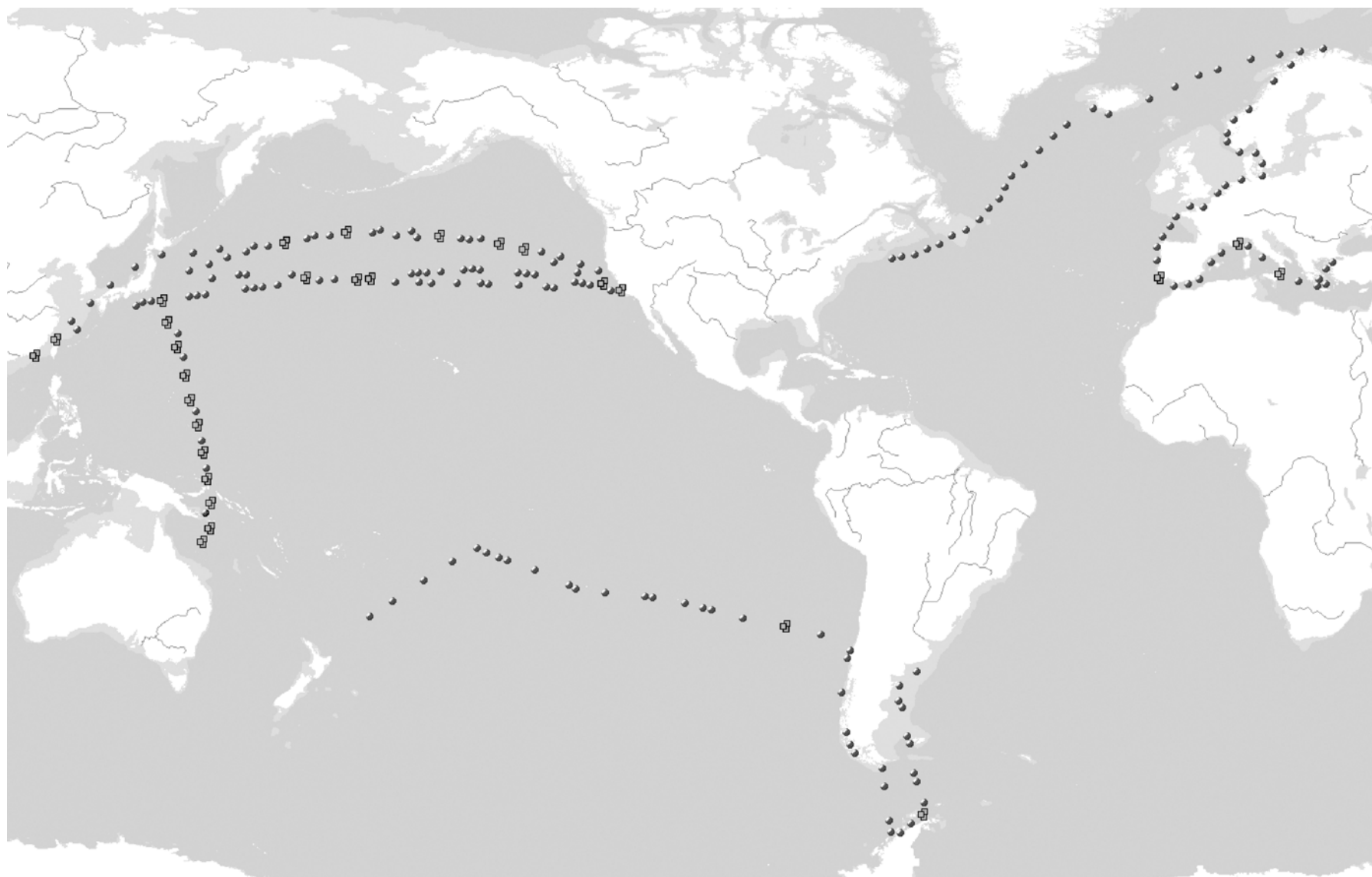


図4 篤志観測船により試料採取を実施した全調査地点（2003年12月～2005年9月）

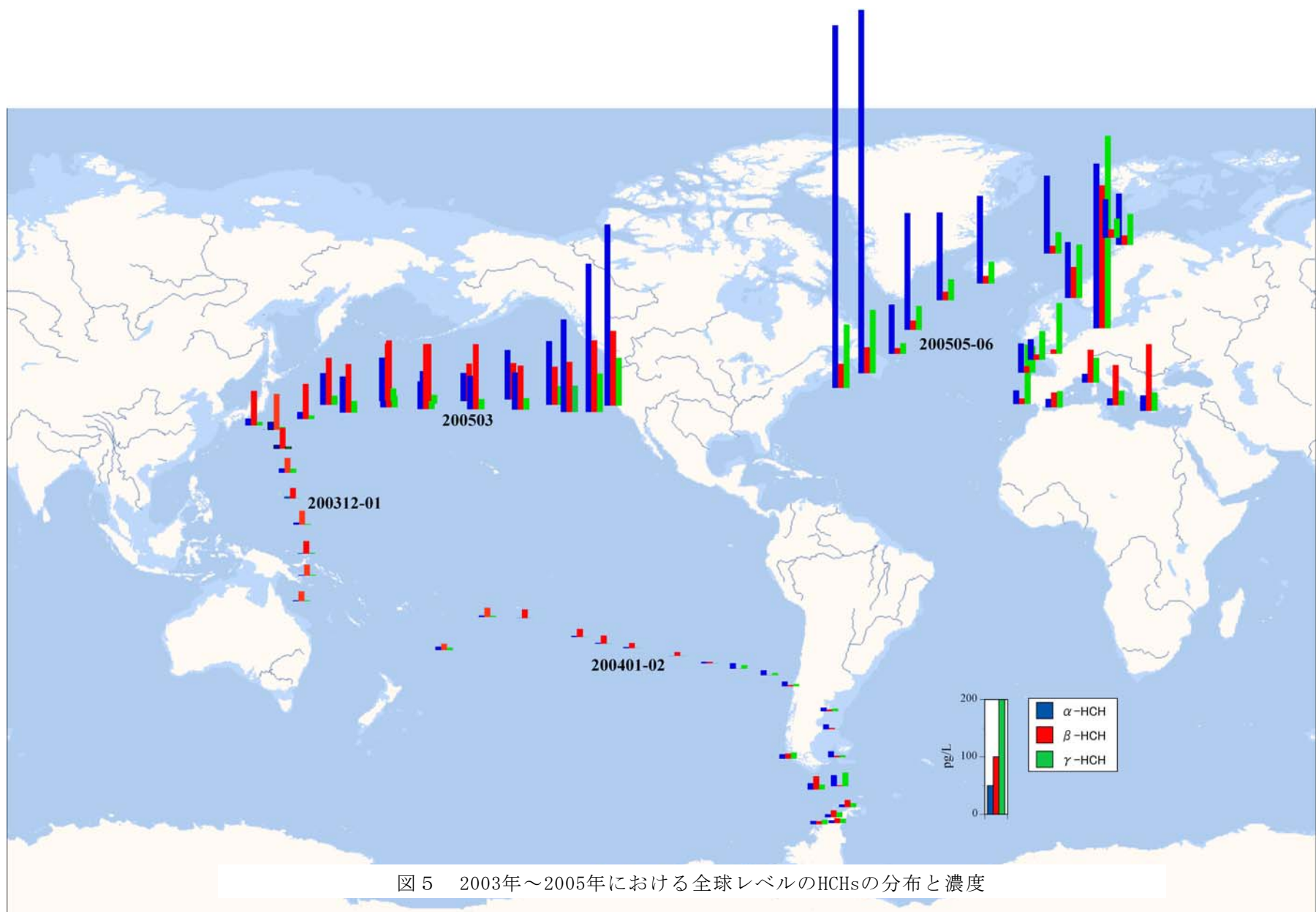


図5 2003年～2005年における全球レベルのHCHsの分布と濃度