

D-2 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
(3) 有害化学物質の地球規模での時空間変動機構および分解過程に関する研究

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
愛媛大学沿岸環境科学研究センター
東京薬科大学生命化学部

功刀正行・原島省
田辺信介・岩田久人
藤原祺多夫・熊田英峰

平成12～14年度合計予算額 62,381千円
(平成14年度予算額 23,014千円)

〔要旨〕 有害化学物質による地球規模海洋汚染の動態を把握するために、日本-ペルシヤ湾間、日本-オーストラリア東岸間の太平洋における観測を実施した。日本-ペルシヤ湾間における観測結果は、広範な海域において β -HCHが検出されたが、太平洋においても全ての観測地点から β -HCHが検出された。一方、日本-ペルシヤ湾間では α および γ -HCHは一部の海域からのみ検出されたが、太平洋では両異性体とも全ての海域から低濃度であるが検出された。さらに、初年度は固相抽出剤のバックグラウンドが高く明確でなかった α -クロロデンおよび α -ノナクロルが、2年度の観測結果から極めて低濃度ながら太平洋海域の全観測地点から検出された。 β -HCHは、ペルシヤ湾航路においては陸域に近い海域で高く、海洋の中央付近では少なくなる傾向が観測された。また太平洋海域では極めて特徴的なパターンを示し、日本(大陸)から遠ざかるにつれ、濃度は漸減し、赤道付近ではほぼ極小となり、以後オーストラリア沿岸域まで低い状態が継続する傾向が見られた。しかしながら、最終年度に実施した連続観測では、北半球より南半球の方が β -HCHが高いときもあり、大気や海流との関係により変動していることが示唆された。さらに外洋域から100~300pg/Lのparental PAHが検出されており、種々の化学物質が広域に拡散していることを伺わせる。PCB類は本観測においては、通水総量の不足(感度不足)および固相抽出剤のブランクなどにより検出ず、これらに対応するためにはより総通水量を増やせる固相抽出剤と洗浄法の開発が必要である。一方、PAHの光分解は海水中で最も早く、NaCl溶液よりも早いことから海水中のNaCl以外の共存物質が分解を促進していることが明らかになった。沿岸域では諸条件によりこれらの有害化学物質は複雑な動態を示すが、外洋域においても変動が見られ、太平洋の南北間の観測は短期に異なる季節変動を捉えることができ、化学物質の起源および動態を解析する上で極めて貴重な情報を提供することが明らかとなった。

〔キーワード〕 有害化学物質、時空間変動機構、動態解析、POPs、光分解機構

1 はじめに

人為起源有害化学物質による海洋汚染は広域化し、各国沿岸域から外洋の海水や大気など広範囲で検出されている。しかし、これまでの調査では海域や時期が限られており、地球規模での海洋汚染の実態、汚染源の推定、長期変動等を早急に明らかにすることが求められている。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、現実には、どのような物質が、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あまり行われて

いない。これら有害化学物質には内分泌攪乱作用を持つ物もあり、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時空間変動機構および分解過程の解明は、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

有害化学物質による地球規模の海洋汚染動態を把握するためには、時間的空間的な変動を捉え、あわせて輸送過程、分解過程および滞留状況などを明らかとする必要がある。このためには高い信頼性を持ったデータが不可欠である。本研究では、地球規模の広域海洋汚染評価手法の開発を目的としており、本サブテーマにおいては、サブテーマ1で開発された観測システムにより採取された試料から対象化学物質を回収し、分析する方法ならびに、得られた各種データから海洋汚染動態を解析することを目的とする。

天然水（海水及び河川水等）中に存在するフミン酸等の溶存有機物に太陽光が照射されると光励起が起こり水和電子が発生する。これが種々の活性酸素種の発生を促し、水中の汚染化学物質を分解させると考えられている。一方、水中のPAHは太陽光により光分解されることが報告されており¹⁾、その分解速度は天然水質や化学構造の違いに起因すると考えられる。これまで大気中の煤や浮遊粒子中のPAHの光分解については数多くの研究が行われてきているが、水圏環境中での光分解についての研究例は少ない。本研究では天然水を用いて水中の共存物質の有無や種類によるPAHの光分解作用の差異の検討を行い、PAHの水圏環境中での光分解過程を知る手がかりとすることを目的とする。

3 方法

(1)回収率の検討

本研究においては、多くの微量有害化学物質を同時に捕集する必要がある。この濃縮捕集に用いる固相抽出捕集剤は、多くの有害化学物質が捕集可能であるとともに高い回収率を持つことが必要である。初年度、捕集剤としてポリウレタンフォーム(以下 PUF と略す)を使用することとし、回収率の検討を標準試料を用いた添加・回収試験および海水濃縮捕集の際の回収率試により実施した。

①回収率試験1

ア. 添加回収試験

初年度使用する PUF の回収試験は、PUF カラムに有機塩素化合物（以下 OCs と表す）標準溶液を添加し、一定量通水後、OCs がどの程度溶脱しているかを見ることにより行った。これらの試験には、PUF の間に XAD2 を充填した PUF+XAD2 (129) カラム（以下 (129)カラムと表す）と、PUF のみを使用した(131)カラムの2種類を用いた。

表1 回収率試験時の流速と通水量

試験物質	添加量 (ng)	カラムタイプ	流速 (L/min)	通水量 (L)
PCBs	3000	129	1.0	300
	6000	131	1.0	300
農薬類	20	129	1.0	300
	40	131	1.0	300
HCHs, HCB	20	129	0.25	50
	40	131	0.3	50

標準溶液の添加量および、流速と通水量を表1に示す。回収試験では、ポリ塩化ビフェニル (PCBs) と農薬類 (DDTとその代謝物、クロルデン類、ヘキサクロロシクロヘキサン (HCHs: α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH)、ヘキサクロロベンゼン)を定量した。

イ. フィールドにおける回収率試験

前述の添加回収実験では、比較的高い濃度における実験であること、また通水が実際の海水ではないことなど微妙に異なる点があるため、実際の観測環境における回収率を検討しておく必要がある。そこで、船上での濃縮捕集の際に、前述の2種類の捕集剤を用いた代表的な海域で1試料程度カラムを2本直列に配置して捕集し、それぞれの分析結果から回収率を推定することとした。また、カラムへの通水速度も回収率に影響を与えることから、次の通水速度と総通水量における回収率を検討した。

流速: 0.25L/min, 0.5L/min, 1.0L/min 総通水量: 50L, 75L, 150L, 300L

②回収率試験2

より回収率の高い固相抽出剤を開発するために、PUFの材質、より吸着力の強い活性炭素繊維フィルター(以下ACFと略す)の捕集特性および溶出特性の試験を実施した。

ア. 添加回収試験

回収率試験は、 ^{13}C をラベルした対象化学物質希釈溶液を各固相抽出剤に添加後、清水を1L/minの流速で50~300L通水し残存量を分析し求めた。吸着力は、同一固相抽出剤をセットしたカラムを2本直列に配し、それぞれのカラムから検出される濃度を添加量と比較することにより調査した。また、抽出溶媒の検討もあわせて行った。

イ. フィールドにおける回収率試験

後述するように実験室での回収率試験は良好な結果を得られたが、より実際に即した条件下における回収率を把握するために、日本-オーストラリア航路における観測時に、回収率試験を行った。先に実験室での回収率の試験に使用した ^{13}C 安定同位体をラベルした標準物質を、船室においてカラムホルダーに固相抽出剤をセットする際に一定量1本目にのみ添加した後、直ちにホルダーにセットし捕集を開始する。捕集時には濃縮捕集カラムを2本直列に配し、2本同時に試料捕集を行う。後日、分析結果より、添加標準試料量との比較、および前後のカラムから検出される濃度より、回収率、保持力を評価した。

(2)有害化学物質の分析方法

①分析方法1

初年度捕集した試料は次に示す前処理手順で試料調製し、GC/MS-SIMで定量分析を行った。

捕集済みのPUF捕集剤は、ガラス容器に入れたままアセトンで24時間ソックスレー抽出した後、ヘキサンに転溶し100 μL まで濃縮した試料を高分解能GC/MS-SIMで分析した。また、一部の捕集試料においては輸送中にガラス容器が破損したため、この場合にはPUF捕集剤のみを同様に処理した。内標準としてヘキサン転溶前に $^{13}\text{C}_6$ -HCBと d_{10} -フルオランテンを各20ng添加した。

作業フローを図1に示す。

②分析方法2

2年度捕集試料の前処理および分析方法は、初年度とほぼ同一であるが、ACFを用いた固相抽出剤に使用するソックスレー抽出は溶剤をジクロロメタンに変更した。

捕集済みのPUFのみは、ガラス容器に入れたままアセトンで24時間ソックスレー抽出した後、ターボバップで窒素吹きつけにより20mL前後まで濃縮後ヘキサンに転溶し、脱水後再度ターボバップで窒

素吹きつけにより最終的に 100 μ L まで濃縮した試料を高分解能 GC/MS-SIM で分析した。内標準としてヘキサン転溶前に $^{13}\text{C}_6$ -HCB と d_{10} -フルオランテンを各 20ng 添加した。GC-MS 条件および高分解能 SIM 測定のモニターイオンを表 2 に示す。

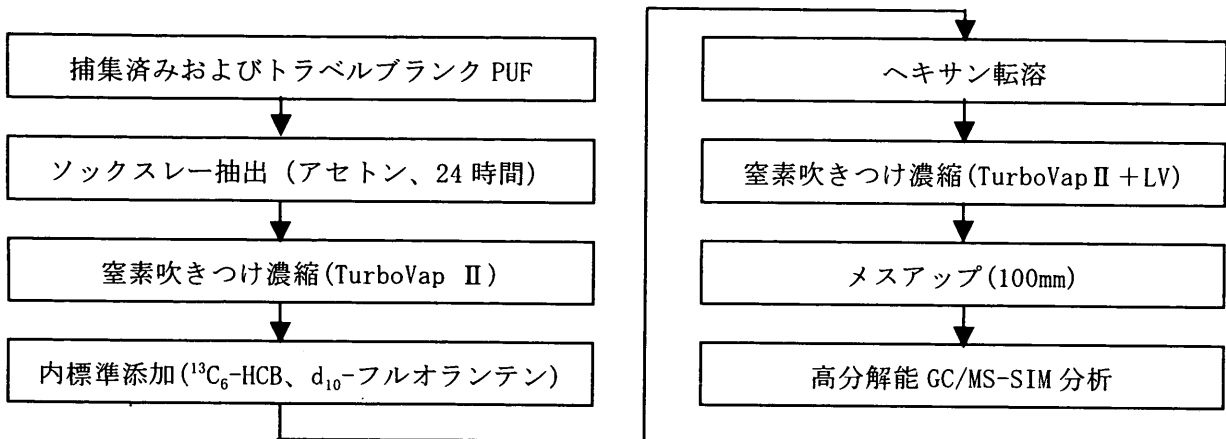


図 1 分析手順フロー図

表 2 GC/MS 測定条件

使用 GC	HP 6890	使用 MS	JEOL JMS-700
使用カラム	BPX-35 (0.25mm, 0.25mm \times 30m)	イオン化法	電子衝撃法
カラム温度 $^{\circ}\text{C}$	注	イオン源温度 $^{\circ}\text{C}$	250
注入口温度 $^{\circ}\text{C}$	250	イオン源圧 (Pa)	4×10^{-4}
インレット温度 $^{\circ}\text{C}$	260	イオン化電圧 (V)	70
ヘリウム流量 (ml/min)	1.5	イオン化電流 (mA)	300
平均線速度 (cm/s)	30	イオン源電圧 (kV)	1.1
注入方式	スプリットレス	検出モード	SIM
注入量 (ml)	1	分解能	10000

注 70 $^{\circ}\text{C}$ (2min) \rightarrow \rightarrow \rightarrow 170 $^{\circ}\text{C}$ \rightarrow \rightarrow \rightarrow 200 $^{\circ}\text{C}$ \rightarrow \rightarrow \rightarrow 220 $^{\circ}\text{C}$ \rightarrow \rightarrow \rightarrow 270 $^{\circ}\text{C}$ (8min)
 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

表 3 高分解能 SIM モニターイオン

対象物質	モニターイオン	
HCHs	216.9145,	218.9116
t-, c-クロルデン	372.8260,	374.8231
t-, c-ノナクロル	406.7870,	408.7841
p, p' -DDT, p, p' -DDD	235.0081,	237.0053
p, p' -DDE	246.0003,	247.9975
HCB	283.8102,	285.8072

(3) 海洋汚染観測

初年度の観測には、前述の SKC 社製 PUF カラム 2 種 (No. 131 および NO. 129) を使用し、2000 年 12 月 24 日から 2001 年 2 月 6 日までの日本-ペルシャ湾往復の航路にて海洋観測を実施した。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 (本報告書サブテーマ 1 図 16 参照)。濃縮捕集に要した時間は、3 時間 20 分から 5 時間である。

2 年度の観測には固相抽出剤 2 種 (PUF のみ、PUF と ACF の複合) をそれぞれ 2 つの洗浄法でクリーンアップした捕集カラムを用い、日本-オーストラリア東岸 (グラッドストーン) 間で 2002 年 1 月 26 日から 2 月 23 日の往復航海において海洋観測を実施した。今観測は、新たに開発した固相抽出剤の性能試験および保存試験を兼ねて、1 日 2 回、PUF のみは通水流量 0.5L/min で総通水量 100L、PUF+ACF は通水流量 1L/min で総通水量 300L の条件で海水中の有害化学物質を濃縮捕集した。さらに、実際のフィールドにおける回収率を把握するために、全ての捕集は同一捕集カラムを 2 本直列に接続して行った。採取した試料数は、48 地点 96 試料である (本報告書サブテーマ 1 図 17 参照)。

減圧パック保存した捕集剤は、居室にて捕集直前に開封しカラムホルダーにセットした。捕集終了後は直ちに居室に持ち帰り、カラムホルダーより取り出し、出来るだけ海水をきった後、捕集剤を保存していたステンレス容器に詰め、冷凍 (-20℃) 保存した。

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 9 日から 2003 年 2 月 14 日にかけての約 5 ヶ月間に日本-ペルシャ湾間の 3 往復で、一方、石炭運搬船は 2002 年 8 月 6 日から 2003 年 1 月 11 日にかけての約 6 ヶ月間に、相馬-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。

(4) 海水中多環芳香族の光分解

① PAH の種類による相対的な光分解速度の測定

20ppm の PAH 標準品 (溶媒:ベンゼン) をヘキサンに置換し、濃度を 1ppm に調整した。調整した試料を石英セルに移し、太陽光シミュレーター (150W キセノンランプ) を用いて 4 時間光照射し、1 時間ごとに試料採取を行った。光源からの距離は 5cm で行った。照射試料の分析はガスクロマトグラフ/水素炎イオン化検出器 (GC/FID) 及び HPLC 吸光光度検出 (245 nm) で行った。

② 塩析等の影響を受けず光分解を測定できる最適な溶媒 (海水+アセトン) 組成と PAH 濃度の検討

PAH はピレン (試薬特級、和光純薬工業社製) を用い、溶媒として海水 (広島湾) とアセトン (高速液体クロマトグラフィー用、和光純薬工業社製) を使用した。Presep-C (C180DS、和光純薬工業社製) のコンディショニングに Hexane、Dichloromethane、Methanol (全て高速液体クロマトグラフィー用、和光純薬工業社製) を用いた。

ア. 実験操作

7) 試料の調整

海水 : アセトン = 20 : 80, 50 : 50, 80 : 20 の割合で作成した溶媒にピレンを添加し、4, 2, 1, 0.5,

0ppmに調整した。また、アセトンのみで同様の濃度溶液を作成し、検量線とした（但し、海水：アセトン=20：80は2, 1, 0.5, 0ppm）。

1) 固相抽出法による脱塩処理

Presep-Cにヘキサン、ジクロロメタン(DCM)、メタノールの順に20mlずつ流しコンディショニングした。Presep-Cに再蒸留水を20ml流し水に置換し、試料を流す。この時抽出液はアンプル管に保存しておく。最後にPresep-Cに再蒸留水を10ml流し脱塩する。

2) 溶媒抽出

1)のカートリッジにDCMを20mlずつ無水硫酸を詰めた漏斗に流し、ナシ型フラスコに移した。抽出液をロータリーエバポレーターで溶媒で濃縮し、アンプル管に移した。試料に窒素を吹き付けて溶媒を注意して全て除去し、DCMを100 μ l加えた（但し、海水：アセトン=80：20は300 μ l加えた）。

3) 分析

試料の分析は高速液体クロマトグラフィー（検出器UV-970、ポンプPU-1580(共に日本分光社製)、カラム(Mightysil RP-18 GP 250-4.6(5 μ m)、HPLC用 高純度シリカゲルベース 逆相HPLCカラム、関東化学社製)で行った。測定条件は流速0.5ml/min、波長254nm、移動相アセトニトリル(高速液体クロマトグラフィー用、和光純薬工業社製)100%で行った。

③PAHを添加した2種類の溶媒(蒸留水、海水)への光照射実験

アントラセン(ナカライデスク社製)、9-メチルアントラセン(試薬特級、和光純薬工業社製)、ベンゾ[a]ピレン(Aldrich Chem社)、ベンゾ[e]ピレン(Aldrich Chem社)を使用した。蒸留水はMILI-Q SP(日本ミリポア社製)を用いて精製したもの、海水は前述と同一のものを使用した。

上記の4種類のPAHをそれぞれ蒸留水と海水に溶解し、①の結果をもとに溶液を調整し、石英セルに移した。石英セルを太陽光シミュレーターから5cmの位置に置いて、真横から光照射を行った。4時間光照射し、1時間ごとに試料採取を行った。海水を溶媒としたものだけ②と同様の方法を用いて、最終的に300 μ lにメスアップした。試料の分析は②に準じて行った。

④共存物質の違いによる光分解促進作用の有無の確認

蒸留水、海水は③に準じ、塩化ナトリウム(試薬特級 和光純薬工業社製)を使用した。塩化ナトリウム(NaCl)を蒸留水に溶解し、3%の濃度に調整した。蒸留水、海水ANaCl水溶液にピレンを添加し②の結果をもとに溶液を調整し、石英セルに移した。石英セルを太陽光シミュレーターから20cmの位置に置き、真横から光照射を行った。30分光照射し、5分ごとに試料採取を行った。海水とNaCl水溶液を①と同様の方法を用いて、最終的に300 μ lにメスアップした。試料の分析は②に準じて行った。

⑤海水中の多環芳香族炭化水素の濃度分布

使用した試料は2002年1月27日~2002年2月7日の日本-オーストラリア間航海で、自動濃縮捕集装置を用いて採取した総通水量100Lのもので、有害化学物質分析用に前処理を施したものである。実験に用いた5%不活性化シリカゲルは、Davison Chemical Corporation F.C. (No. 923) (mesh 100~200)のものを400 $^{\circ}$ Cで4~5時間加熱後に200 $^{\circ}$ Cで5~6時間活性化させ5% (w/w)の再蒸留水を加えたものを用いた。活性化シリカゲルは、SIGMA (Lot105 H0307) (Mesh 60-200)のものを400 $^{\circ}$ Cで4~5時間加熱を2回したものを用いた。実験に用いた無水硫酸ナトリウムは和光純薬試薬特級のものを520 $^{\circ}$ Cで一晩加熱して有機物を除去したものを用いた。

ア. 試料採取条件の検討

7)300L通水時における固相抽出剤の回収率

試料の採取に用いられているものと同じ型ガラス管にポリウレタンフォーム（PUF）と活性炭フィルター（ACF）を詰め直列2連で、10ppmのD-PAHs 200 μ Lを1段目の固相抽出剤に添加して井水300L（1L/min）を通水した。PUFとACFは一緒にアセトン、ジクロロメタンの順にソックスレー抽出した。両抽出液を混合してヘキサン-ジエチルエーテル混合液（約95:5）で液-液間抽出を行い水層を除いた。抽出液をロータリーエバポレータで濃縮後に5%不活性化シリカゲルカラム分画、活性化シリカゲルカラム分画の順に分画を行いPAHs画分を得た。5%不活性化シリカゲルカラムは ϕ 10mm、Length9cmのものを、溶媒にはヘキサン：ジクロロメタン混合液（3:1）を20mL流した。活性化シリカゲルカラムは ϕ 4.5mm、Length18cmのものを、溶媒にはヘキサン30mLとヘキサン：ジクロロメタン混合液（3:1）を15mLを流した。PAHs画分はロータリーエバポレータで濃縮後に適量（1.5~2mL）のジクロロメタン-ヘキサン混合液（1:3）に転溶した。PAHs画分に窒素を吹き付けてジクロロメタン-ヘキサン混合液を乾固させた後、内部標準（アセナフテン-d₁₀、クリセン-d₁₂）を10ppm含むイソオクタンで50 μ Lに定溶した。分析は全てキャピラリーGC/MSで行った。

4) PUFの抽出溶媒の検討

井水を含んでいるPUFに20ppmのPAHs 50 μ L、10ppmD-PAHs 100 μ Lを添加した。その後すぐにPUFをアセトンとジクロロメタンで別々にソックスレー抽出した。アセトンの抽出液はヘキサン-ジエチルエーテル混合液（約95:5）で液-液間抽出を行い水層を除いた。ジクロロメタンの抽出液は無水硫酸に通過させて脱水した。両抽出液をロータリーエバポレータで濃縮後に5%不活性化シリカゲルカラムで分画を行いPAHs画分を得た。5%不活性化シリカゲルカラムは ϕ 10mm、長さ9cmのものを、溶媒にはヘキサン：ジクロロメタン混合液（3:1）を20mLを流した。PAHs画分はロータリーエバポレータで濃縮後に適量（1.5~2mL）のジクロロメタン-ヘキサン混合液（1:3）に転溶した。PAHs画分に窒素を吹き付けてジクロロメタン-ヘキサン混合液を乾固させた後、内部標準（アセナフテン-d₁₀、クリセン-d₁₂）を10ppm含むイソオクタンで100 μ Lに定溶した。分析は全てキャピラリーGC/MSで行った。

5) ACFの適性抽出溶媒の検討

ACFに2ppmPAHs 50 μ L、10ppmのD-PAHs 100 μ Lを添加してすぐにACFをトルエンとジクロロメタンで別々にソックスレー抽出した。両抽出液は無水硫酸に通過させて脱水し、ロータリーエバポレータで濃縮後に5%不活性化シリカゲルカラムで分画を行いPAHs画分を得た。5%不活性化シリカゲルカラムは ϕ 10mm、長さ9cmのものを、溶媒にはヘキサン：ジクロロメタン混合液（3:1）を20mLを流した。PAHs画分はロータリーエバポレータで濃縮後に適量（1.5~2mL）のジクロロメタン-ヘキサン混合液（1:3）に転溶した。PAHs画分に窒素を吹き付けてジクロロメタン-ヘキサン混合液を乾固させた後、内部標準（アセナフテン-d₁₀、クリセン-d₁₂）を10ppm含むイソオクタンで100 μ Lに定溶した。同定、定量は全てキャピラリーGC/MSで行った。

6) 吸着剤にPUFのみを用いた場合の回収率の検討

試料の採取に用いられているものと同じ型のカラムホルダーにPUFを詰め直列2連で、10ppmのD-PAHs 200 μ Lを前段のカートリッジに添加して井水300L（1L/min）を通水した。PUFはジクロロメタンでソックスレー抽出した。抽出液は無水硫酸にて脱水し、ロータリーエバポレータで濃縮後に5%不活性化シリカゲルカラム分画を2回行いPAHs画分を得た。5%不活性化シリカゲルカラムは ϕ 10mm、長さ9cmのものを、溶媒にはヘキサン：ジクロロメタン混合液（3:1）20mLを流した。PAHs画分はロータリーエバポレータで濃縮後に適量（1.5~2mL）のジクロロメタン-ヘキサン混合

液 (1:3) に転溶した。PAHs 画分に窒素を吹き付けてジクロロメタン-ヘキサン混合液を乾固させた後、内部標準 (アセナフテン-d₁₀、クリセン-d₁₂) を 10ppm 含むイソオクタンで 200 μL に定溶した。分析は全てキャピラリーGC/MS で行った。

4) 日本近郊の表層海水の分析

ジクロロメタンで洗浄した PUF を詰めたカラムを直列 2 連にして 34.25' N、135.78' E の地点 (相模湾沖) で表層海水 224.7L を通水した。捕集した PUF はジクロロメタンでソックスレー抽出後、10ppm の D-PAHs を添加しロータリーエバポレータで濃縮後、5%不活性化シリカゲルカラム分画、活性化シリカゲルカラム分画を行い PAHs 画分を得た。5%不活性化シリカゲルカラムは φ10mm、長さ 9cm のもの、溶媒にはヘキサン:ジクロロメタン混合液 (3:1) 20mL を流した。活性化シリカゲルカラムは φ4.5mm、長さ 18cm のものを、溶媒にはヘキサン 30mL とヘキサン:ジクロロメタン混合液 (3:1) を 15mL を流した。PAHs 画分は濃縮後に適量のヘキサン-ジクロロメタン混合液に転溶した。転溶した PAHs 画分は窒素を吹き付けて乾固させた後に内部標準 (アセナフテン-d₁₀、クリセン-d₁₂) を含むイソオクタンで 100 μL に定溶した。同定、定量は全てキャピラリー GC/MS で行った。

5) 未処理でのクロマトグラムの確認

(3) で使用した分析残試料をそのままキャピラリーGC/MS の SCAN モード、SIM モードで同定した。

試料を活性化シリカゲルカラムを用い PAHs 画分を得た。活性化シリカゲルカラムは φ4.5mm、長さ 18cm のものを、溶媒にはヘキサン 30mL とヘキサン:ジクロロメタン混合液 (3:1) を 15mL を流した。PAHs 画分はロータリーエバポレータで濃縮後、適量のアセトン-ジエチルエーテル混合液に転溶した。転溶した PAHs 画分は窒素を吹き付けて乾固させた後内部標準 (アセナフテン-d₁₀、クリセン-d₁₂) を含むイソオクタンで 100 μL に定溶し、キャピラリーGC/MS の SIM モードで同定した。

6) 表層海水試料の分析

試料に 100 μL の内部標準 (*p*-ターフェニル-d₁₄) を 2ppm 含むイソオクタン-ベンゼン (約 99:1) の混合液を添加し、窒素を吹き付けて約 100 μL に定溶しキャピラリーGC/MS-SIM で同定・定量した。

多環式芳香族化合物は、化石燃料の燃焼などに由来し、海水中では難分解性有機汚染物質として、海洋における分布と動態が注目されている。そこで、初年度は、沿岸海水中の多環式芳香族の濃度を測定する。また、海洋表層では太陽光がフミン物質など溶存有機物を光励起し、ここから放出される水和電子と溶存酸素からスーパーオキシド陰イオンが生成し、さらに活性酸素種が生じるとされているので、ピレン、アントラセンなどの光による分解過程を調べた。

ノニルフェノール (以下 NP) およびオクチルフェノール (以下 OP) を添加した 2 種類の溶媒 (アセトン、水:アセトン=9:1) と凍結乾燥させた河川堆積物へ太陽光シミュレーター (150W キセノンランプ) を用いて光照射し、経時的な NP、OP を定量した。光照射時間は溶媒アセトンでは 24 時間まで、水:アセトンでは 4 時間まで、河川堆積物では 24 時間まで行った。定量には溶液は HPLC を、河川堆積物では GC/MS/SIM を用いた。なお、洗浄・ブランク水は、過硫酸カリウムおよびリン酸を加えたミリQ水を蒸留して使用した。

4 結果と考察

(1) 固相抽出剤の回収率

① PUF カラムの回収率

ア. 実験室における添加回収実験結果

(129)カラムを使用した回収試験から、PCBsの回収率は、全同族体で70%程度であり、PCBsが通水により一部溶脱していると考えられる。また一部の低塩素PCBsでは、回収率は150%以上を示した。農薬類は、 α -および γ -HCHの回収率が30%と低く、HCBは80%、クロルデン類およびDDTsも、80%以下の回収率であった。これらの農薬類は通水によって一部溶脱している可能性が考えられた。一方、 β -HCHやp,p'-DDDなど、100%を越える物質もみられた。

上述した試験で低い回収率を示した α -および γ -HCHの溶脱を防ぐため、流速0.25L/minで通水量50Lの試験を行った結果 γ -HCHで回収率の向上がみられたが、 α -HCHは依然として60%程度であった。この結果から(129)カラムでは、低流量でも α -HCHは溶脱することが示された。 γ -HCH、クロルデン類、DDTsでは、ほぼ100%近い回収率が得られたが、p,p'-DDTのように100%を大きく越える物質もみられ、カラム中に存在する妨害物質の影響が考えられる。(131)カラムを使用した回収試験から、PCBsの回収率は、IUPAC No. 4および180を除き、PCBs全同族体で90%~110%であった。回収率の変動も小さく、(131)カラムはPCBsを効果的に捕集できることが示された。農薬類の回収率は、HCHsとHCBを除いてほぼ100%であった。(131)カラムはHCHs、HCB以外の農薬類を効果的に捕集できることが示された。一方、HCHsとHCBの回収率は40~70%であった。PCBsやその他の農薬類で良好な回収率を得た(131)カラムでも、水溶性の高いこれら物質は1L/min×300minの流速で溶脱することが示された。

低い回収率であったHCHsの回収率改善のため、流速0.3L/min通水量50Lの試験を行った結果、 β -HCHとHCBはほぼ100%回収された。しかし α -および γ -HCHは70%程度の回収率であった。

イ. フィールドにおける回収率

フィールド(船上)における回収率試験は、固相抽出剤(131)カラムを用い14地点、(129)カラムで1地点において実施した。しかしながら最も高濃度が予想されたHCHsにおいてもほとんどの地点で検出限界ぎりぎりであり、回収率を推定できる試料は少なかった。この中で最も回収率が高かったのは、(129)カラムで、 α -HCH 76%、 β -HCH 80%、 γ -HCH 56%であった。(131)カラムでは、 β -HCHが60~80%であったが、 α および γ 体の回収率は捕集試料からは検出限界以下あるいは検出限界ぎりぎりの濃度であり、求めることが出来なかった。

②PUFとACFの溶出および回収率試験

ア. 実験室における添加回収試験結果

溶出試験結果を表4に示す。固相抽出剤からの溶出溶媒は、PUFはアセトンでもジクロロメタンでも効率よく抽出された。しかし、ACFはアセトンでは回収率50%程度と低かったが、ジクロロメタンでは現在我々が目的としている対象物質はほぼ100%の回収率であった。

添加回収率試験の結果を表5に示す。PUFは一部の化学物質で100%を大きく越えること、後段からも50%前後の値を示した。一方、ACFの回収率は今回試験した物質のほとんどで100%であったが、100%を越える物質もあった。これは、ACFの吸着力が強く、コンタミによるものと考えられる。特に洗浄後保存環境からのコンタミが考えられるため、保存方法に注意が必要である。また、ACFは1枚が5mm程度と薄いためにACFのみを用いて現在の固相抽出剤用のガラス容器で使用するためには20枚程度重ねて使用しなければならず平面性維持が難しい。

表4 PUFおよびACFの溶出試験 (%)

固相抽出剤 溶 媒	PUF		ACF	
	n-ヘキサン	ジクロロメタン	アセトン	ジクロロメタン
α-HCH	78	74	46	114
β-HCH	79	74	45	105
γ-HCH	64	100	58	95
アルドリン	69	67	18	106
ディルドリン	75	92	28	89
t-クロルデン	80	89	61	103
t-ノナクロル	94	85	68	115
c-ノナクロル	84	95	95	100

表5 固相抽出剤 PUF と PUF+ACF の添加回収試験結果 (%)

固相抽出剤 カラム	PUF		PUF+ACF	
	前段	後段	前段	後段
α-HCH	164	44	110	2
β-HCH	176	50	115	0
γ-HCH	223	70	111	0
アルドリン	217	22	128	0
ディルドリン	175	33	104	0
t-クロルデン	67	53	113	29
t-ノナクロル	78	56	121	30
c-ノナクロル	110	59	101	35

イ. フィールドにおける添加回収率試験結果

2002年8月の乗船調査時に実施したフィールドにおける回収率の結果を表6に示す。

表6 PUFおよびACF複合カラムにおける回収率フィールド試験結果 (%)

試料 No.	No. 3		No. 19	
	前段	後段	前段	後段
カラム				
α-HCH	34	0	28	0
β-HCH	79	0	73	0
γ-HCH	42	0	46	0
t-クロルデン	56		34	
t-ノナクロル	68		47	
c-ノナクロル	69		64	

¹³Cラベル標準試料によるフィールドにおける添加回収試験は表6に示したように実験室の結果から予想したより悪く、28~79%と低かった。特にα-HCHおよびγ-HCHが低い値を示した。しかしながら、直列に配置した後段からは、各成分共にほとんど検出されなかった。前段にセットした固相抽

出剤の PUF 部に 200ml 添加した後直ちに 2つのカラムホルダーを直列に接続し海水を通水していること、漏水などは無いこと。これらをもとに考えると、後段の固相抽出剤から各成分共に検出されないことから、PUF と ACF 複合固相抽出剤ではほぼ 100%添加した標準試料は保持されているが、現在の前処理操作では 100%溶出できていないと考えるのが妥当であろう。この場合、PUF からこれほどの量が溶出されていないとは考えにくいことから、吸着力の強い ACF からの溶出が十分でなかったと考えられる。そこで、以後の試料の前処理時に、従来通りの前処理を施した後、ACF のみ取り出し、ジクロロメタンを用い、ソックスレーでさらに 10 時間程度の抽出操作を試みたところ、かなりの量の対象物質が検出された。しかしながら、抽出量に差があることから、この前処理でも十分な溶出が出来ていない恐れがあることが示唆された。完全に抽出するためには、より溶出力の高いトルエンなどの溶媒を用い、さらに長時間の抽出作業を行うか、近年開発された高速溶媒抽出装置などの利用が必要であると考えられる。しかしながら、この場合、試料採取用カラムの前洗浄で洗い切れていない部分が溶出して来て、バックランドを押し上げる可能性もあり、前洗浄を含めた抽出法の検討が今後の課題である。当面、ACF のみ再抽出を行うことでかなりの部分が回収できるので、この方法で進めることとした。

(2) 有害化学物質の観測結果

初年度観測した日本ーペルシャ湾間の海域から、 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH が、それぞれ検出限界以下 \sim 38pg/L、2 \sim 58pg/L、検出限界 \sim 34pg/L 検出された。クロルデン類は、(129)カラムのブランク値が高いことから参考値であるが t-クロルデンが最大 8pg/L 検出された。また、DDT 類は一部で最大 15pg/L 検出された以外、ほとんどの海域で検出されなかった。HCHs の観測結果と観測地点とを図 2、3 に示す。

2 年度の太平洋における採取試料の結果からは、全観測地点で α 、 β 、 γ -HCH、t、c-クロルデンおよび t-ノナクロルが検出された。それぞれの結果を図 4、5 に示す。 β -HCH は日本から遠ざかり赤道付近までは漸減しており、赤道以降オーストラリア東岸域までは数 pg/L と低濃度である。 α -HCH も β とその分布は似通っているが、全体に 10pg/L 以下と低濃度である。一方、 γ -HCH は、赤道付近までは低濃度であり明確な分布パターンは見られないが、赤道以南オーストラリア東岸域まで漸増している。検出されたクロルデン類は全体に数 pg/L 以下と低濃度であるが、赤道付近で極小となり、そのどちら側も若干濃度が上昇しているが南半球の方が若干高くなっている。日本ーオーストラリア間は、両国およびその周辺以外には HCH 類の大きな発生源が考えられないことから、 β -HCH はアジア大陸（主に日本および中国）からの汚染の影響であろう。一方、オーストラリア近海で微量ながら γ -HCH が高くなっているのは、過去にオーストラリアでは β 異性体と含む BHC は使用されず、 γ -HCH のみのリンデンによる汚染の影響が残っているものと推定される。クロルデンおよびノナクロルは極めて興味深い結果であり、今後同海域周辺国における使用実績などの情報との対応を検討する必要がある。

最終年度の連続観測試料は膨大であり、約半数の分析が終了した。石炭運搬船による観測結果を図 6 \sim 13 に示す。また、油輸送船による観測結果を図 14、15 に示す。日本ーオーストラリア間での観測では、 β -HCH は 2 年度に観測した結果と同様な分布パターンを示す場合（図 6、8、12）とほぼ逆のパターンであるオーストラリア側が高濃度の時（図 10）があった。トラベルブランクおよび分析ブランクともに、検出限界以下であることから、コンタミなどとは考えられず、こうした分布を示す場合があり得ると推測される。

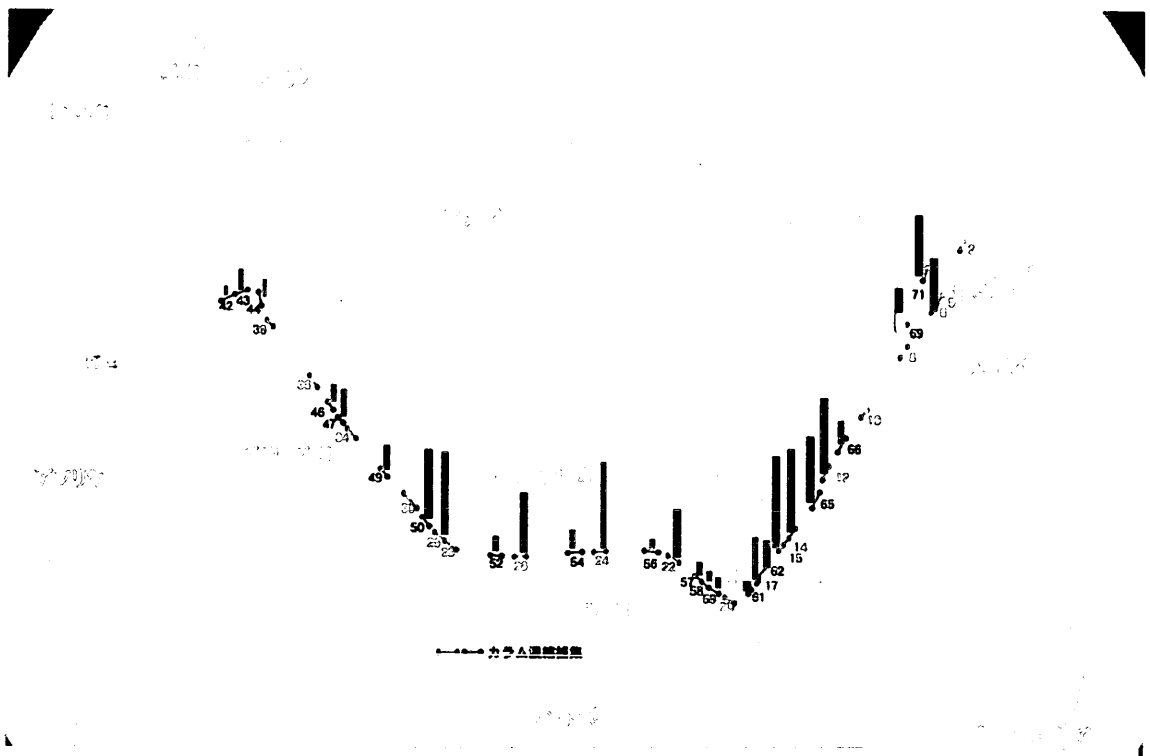


図2 日本-ペルシャ湾間の観測結果 (2000/12-2001/02、 β -HCH)

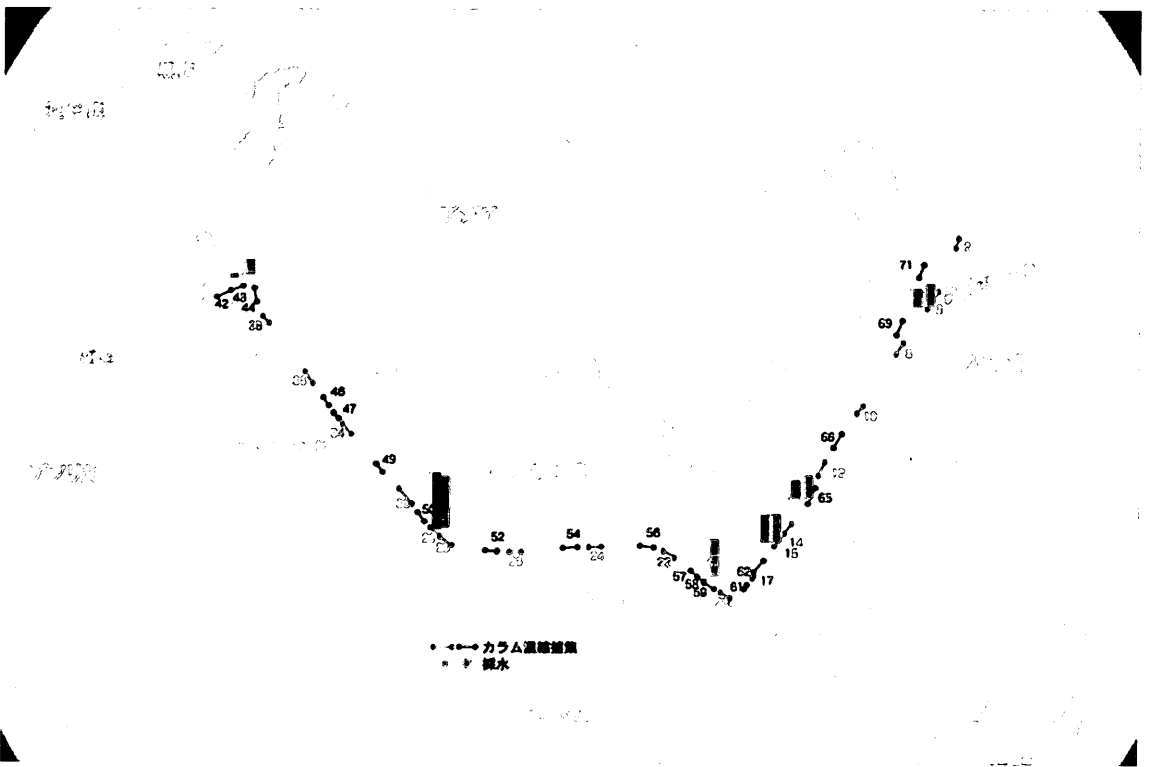


図3 日本-ペルシャ湾間の観測結果 (2000/12-2001/02、 α および γ -HCH)

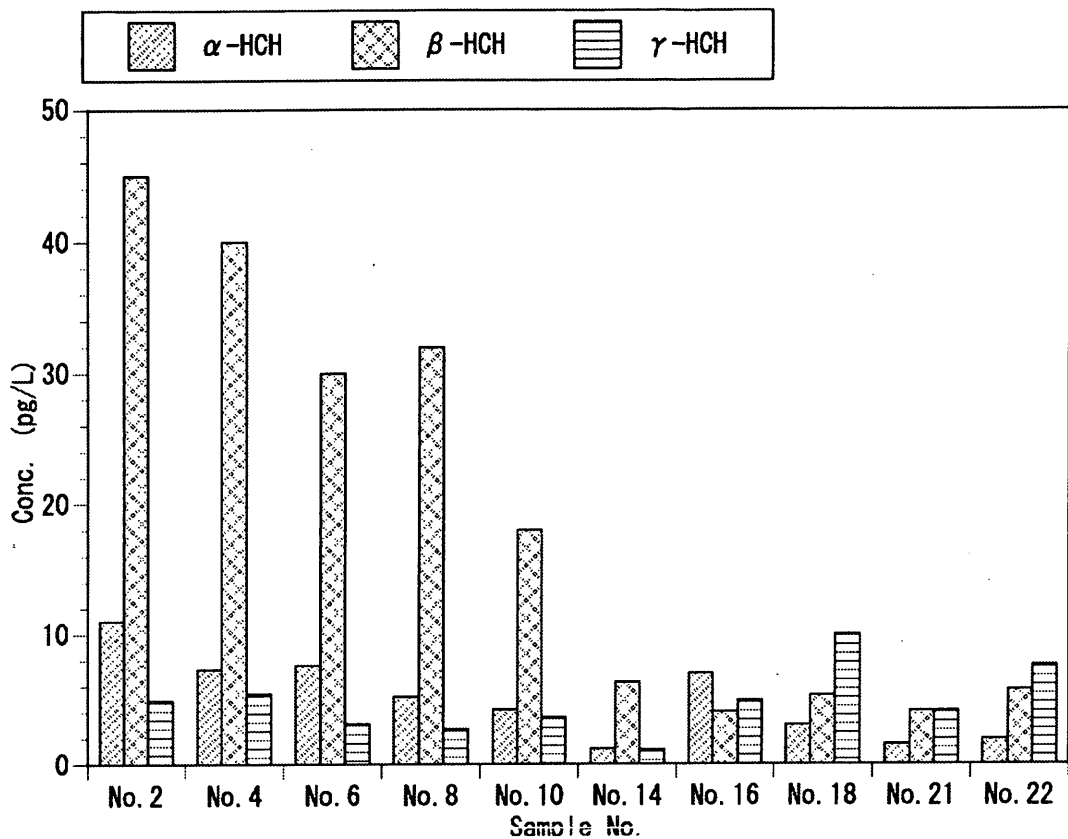


図4 日本-オーストラリア間の観測結果 (2002/01-2002/02、HCH類)

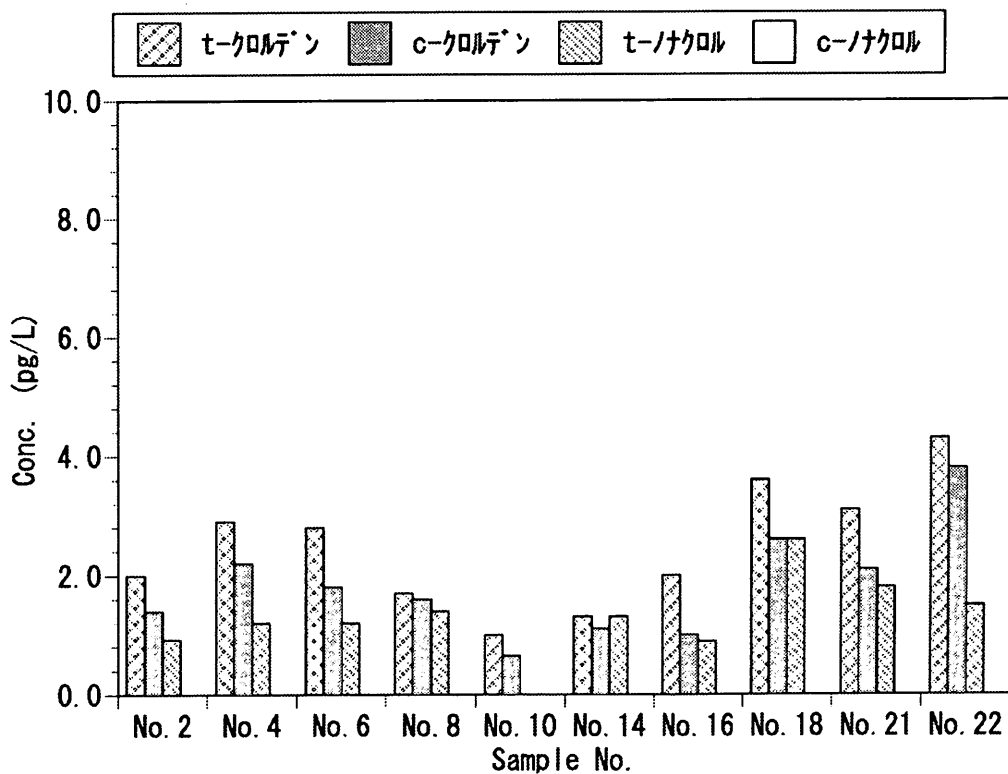


図5 日本-オーストラリア間の観測結果 (2002/01-2002/02、クロルデン類)

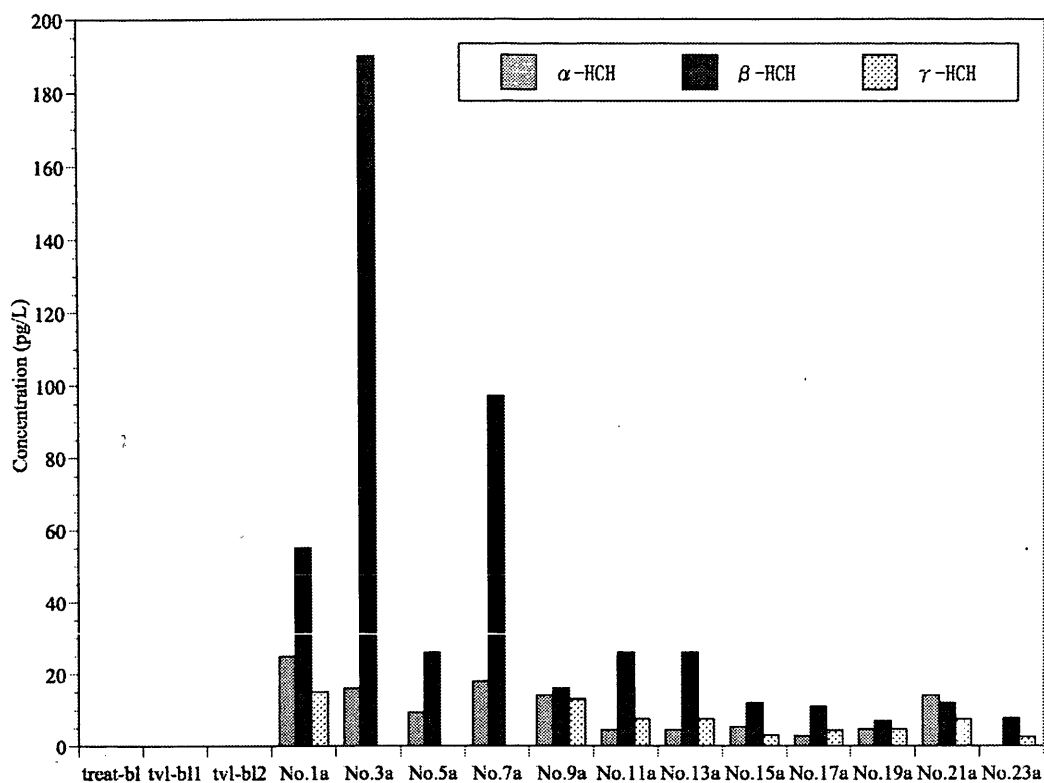


図6 日本-オーストラリア間の観測結果 (2002/08、HCH類)

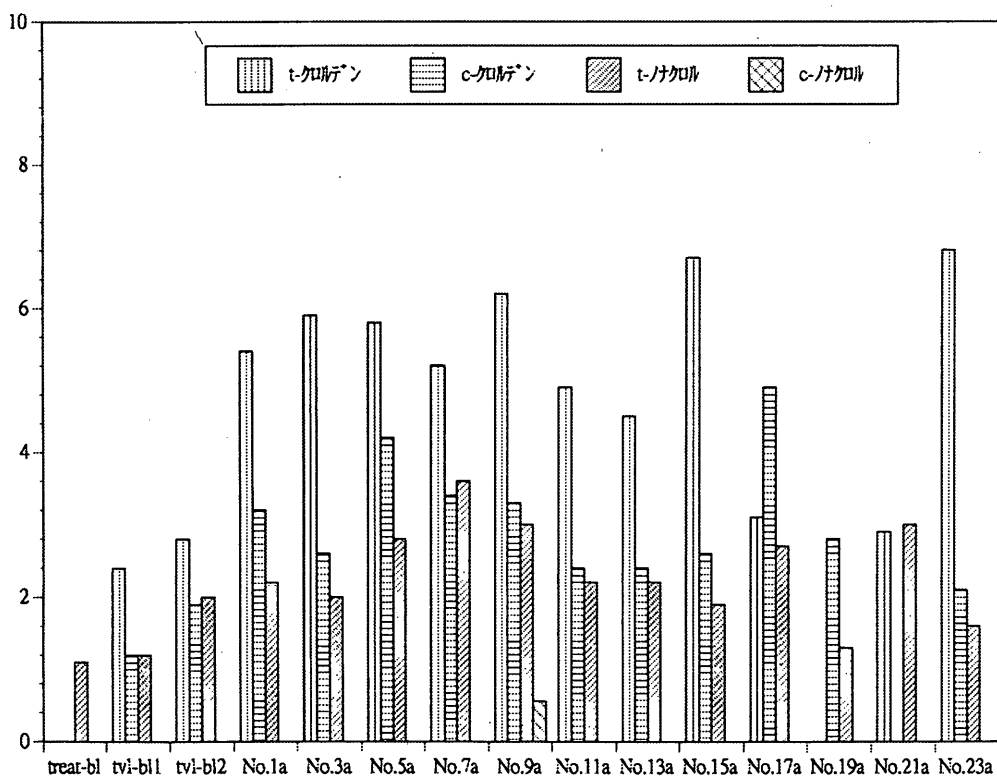


図7 日本-オーストラリア間の観測結果 (2002/08、クロルデン類)

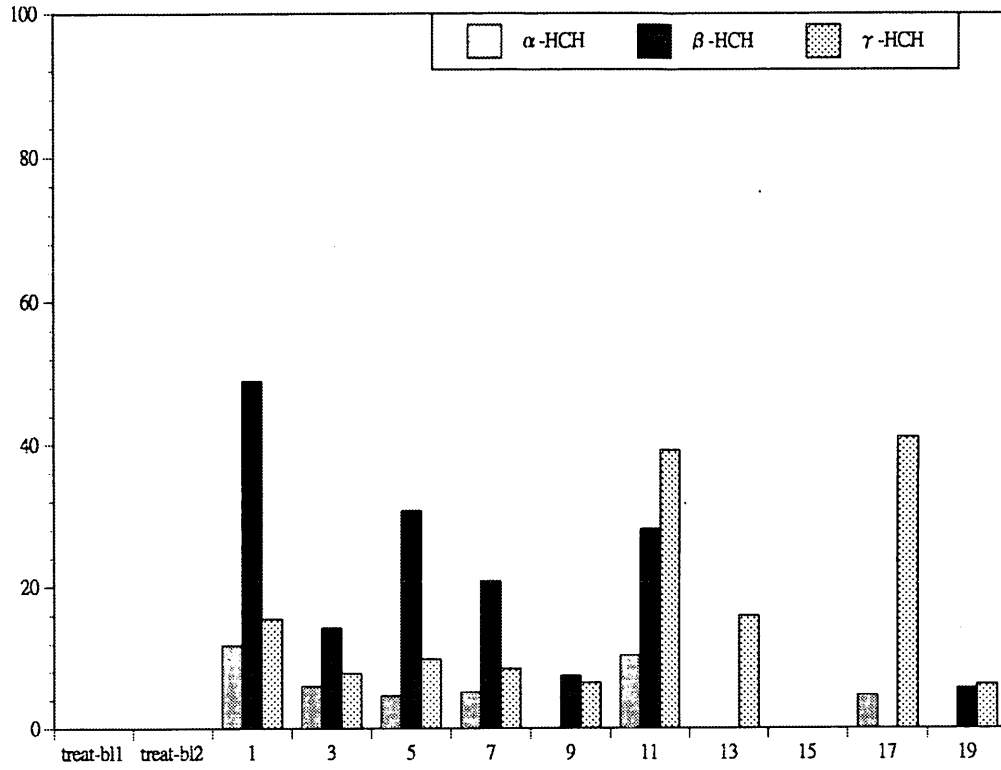


図8 日本-オーストラリア間の観測結果 (2002/09、HCH類)

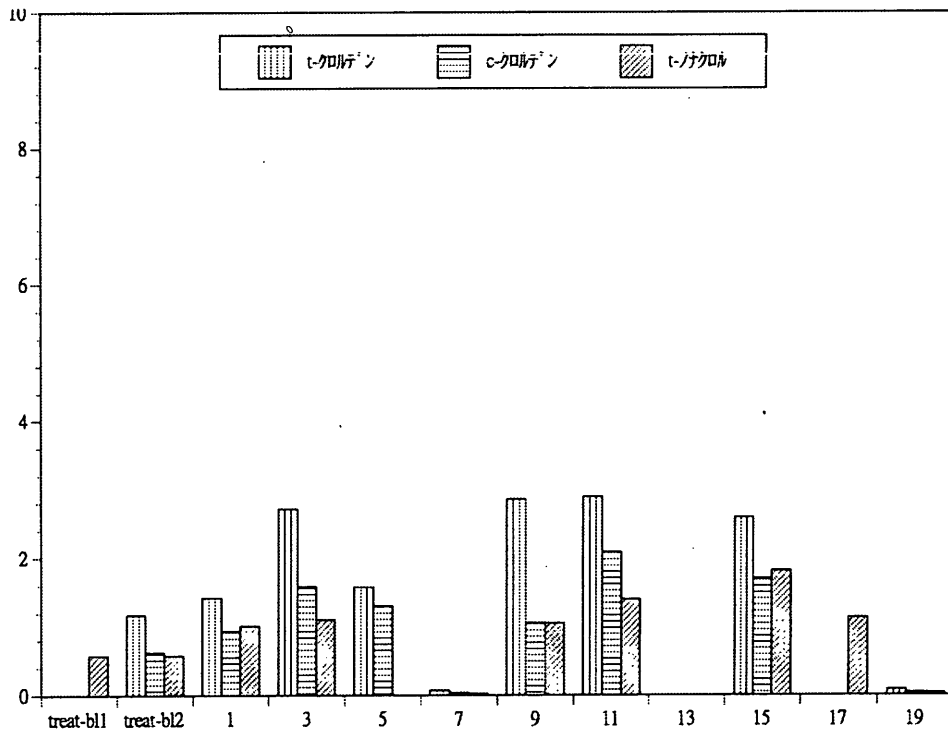


図9 日本-オーストラリア間の観測結果 (2002/09、クロルデン類)

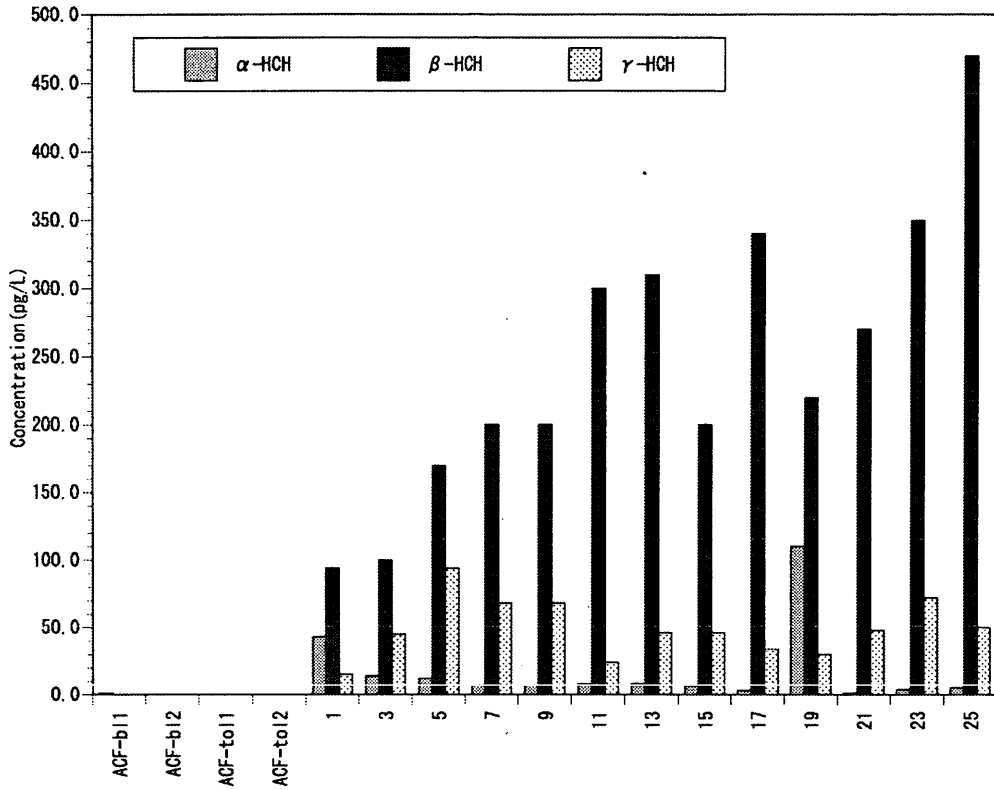


図 10 日本-オーストラリア間の観測結果 (2002/10、HCH類)

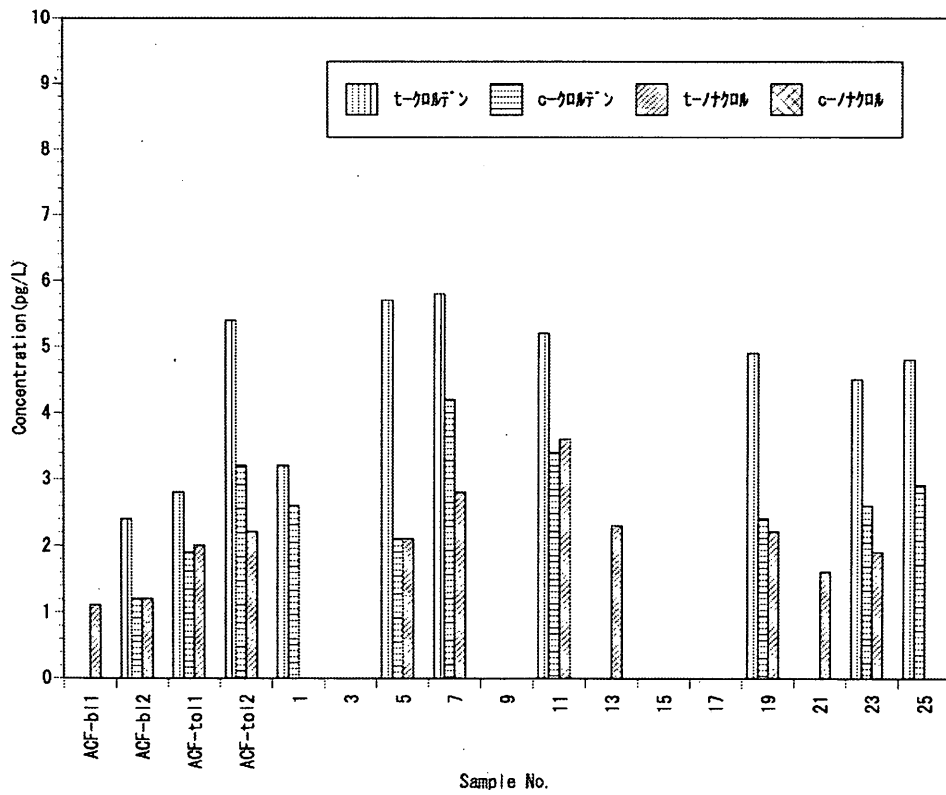


図 11 日本-オーストラリア間の観測結果 (2002/10、クロルデン類)

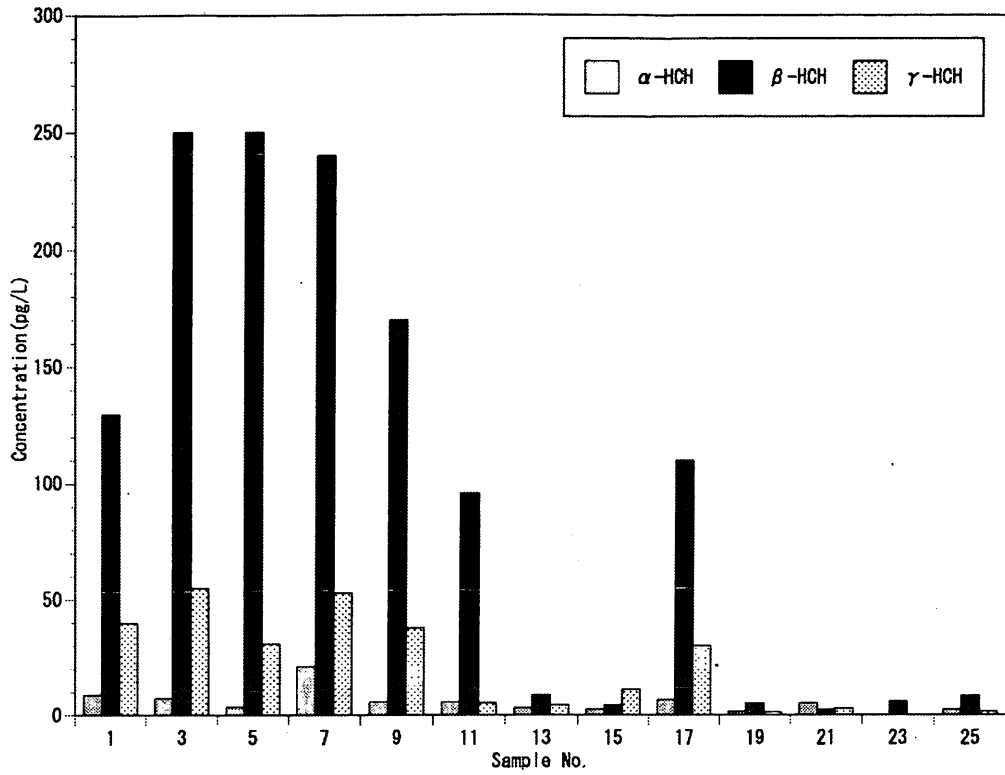


図12 日本-オーストラリア間の観測結果 (2002/11、HCH類)

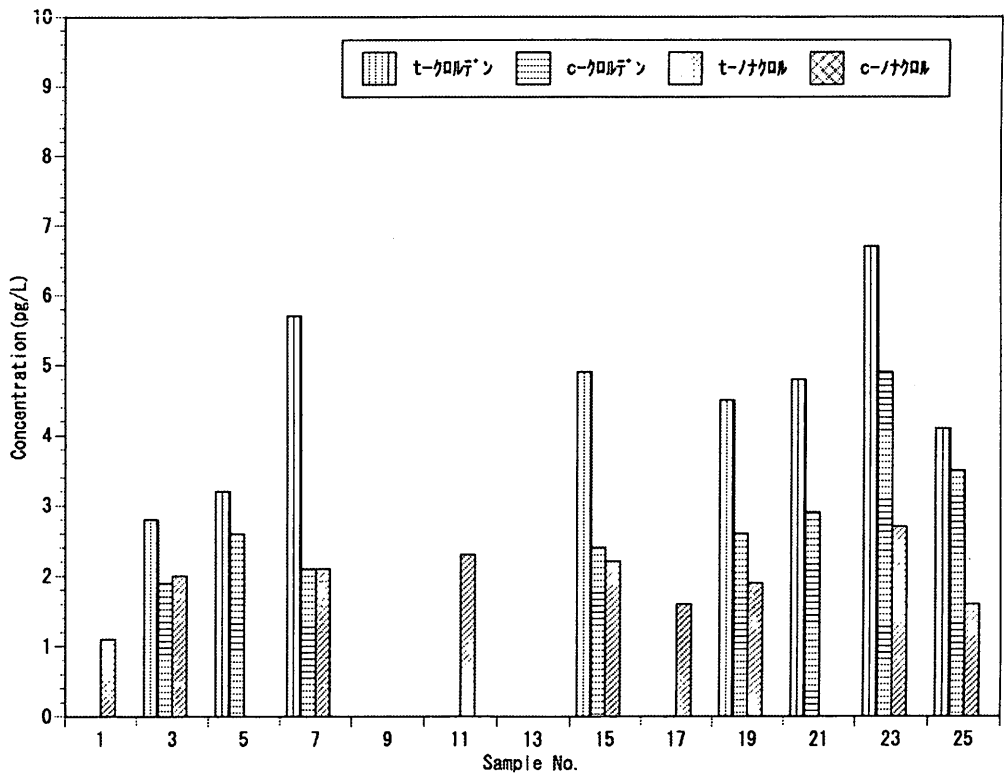


図13 日本-オーストラリア間の観測結果 (2002/11、クロルデン類)

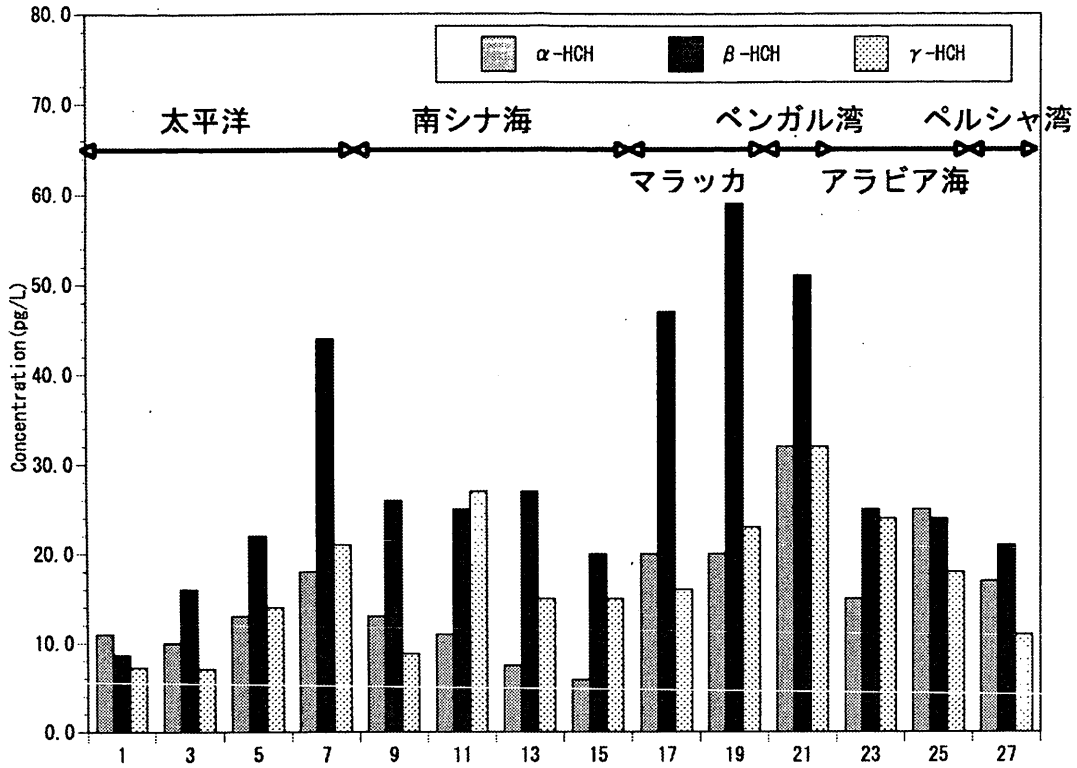


図 14 日本ーペルシヤ湾間の観測結果 (2002/11-2002/12、HCH類)

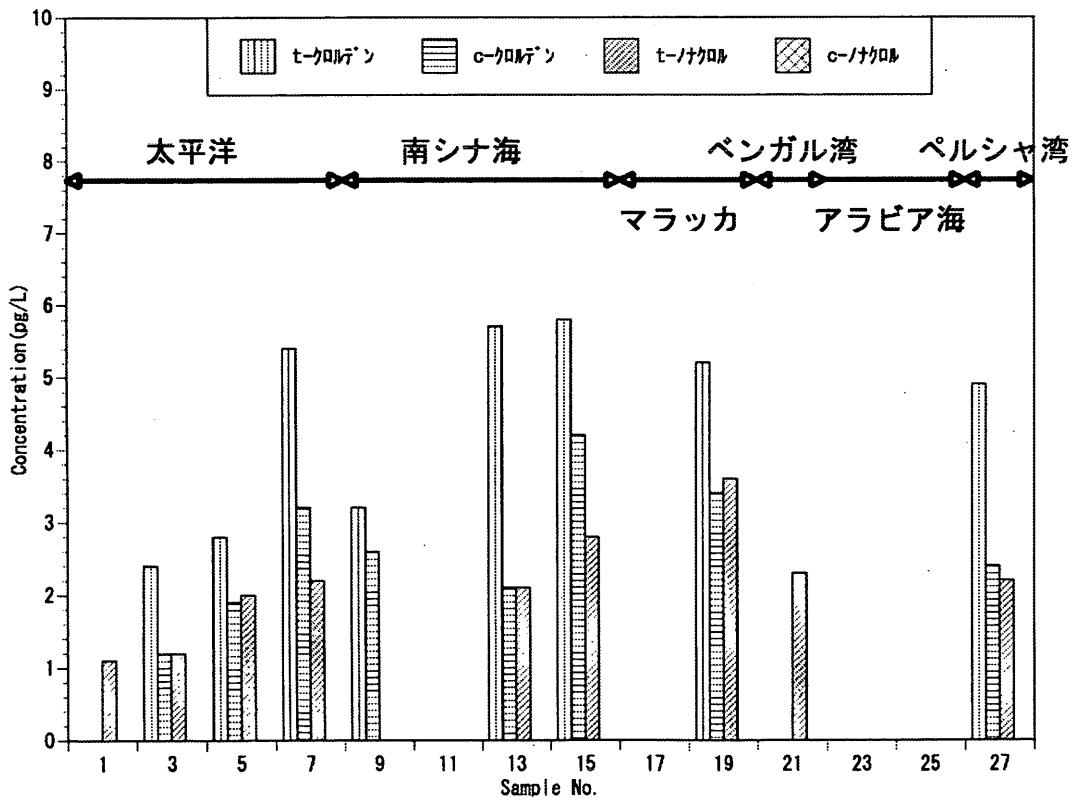


図 15 日本ーペルシヤ湾間の観測結果 (2002/11-2002/12、クロルデン類)

日本ペルシャ湾間の 2002 年 11 月の観測結果をみると、HCH 類は南西諸島沖、マラッカ海峡およびベンガル湾が比較的高めである。最も特徴的なのは γ -HCH が従来の観測よりも高く、多くの地点で α -HCH と同程度か一部では高い地点もある。南シナ海からベンガル湾にかけての地域では現在も HCH 類が使用されているため、その影響が現れている可能性もある。今後引き続き観測する必要性がある。

また、前述した様に ACF からの溶出が十分で無い可能性があるがフィールドでの添加回収試験によりわかったので、2002 年 11 月石炭運搬船にて捕集した試料の一部について、従前の前処理後、ACF のみ取り出しさらにジクロロメタンにて 48 時間のソックスレー抽出を行った結果、特に β および γ -HCH が相当量検出された。再抽出分を上乗せした結果を図 16 および図 17 に示す。

分布の傾向には大きな変化は見られないが、濃度は β および γ -HCH 共に 2, 3 倍になっている。一方、クロルデン類も一部 2 倍程度になっている試料もあるが、バックグラウンドの寄与分もあると考えられ、HCH 類ほど顕著では無い。

この結果から、分布の傾向には大きな影響を与えないと思われるものの海水中の濃度は従来の分析値より高い可能性がある。従って、今後分析分はもとより保存してある未分析の同時期の試料を用いた再分析を行う必要がある。しかしながら、上記の前処理は多大な時間を必要とするため、従来通りの前処理後、ACF のみトルエン等より溶出力の強い溶媒の使用、あるいは近年開発された高速溶媒抽出法 (Accelerated Solvent Extraction: ASE) など利用を考慮する必要がある。

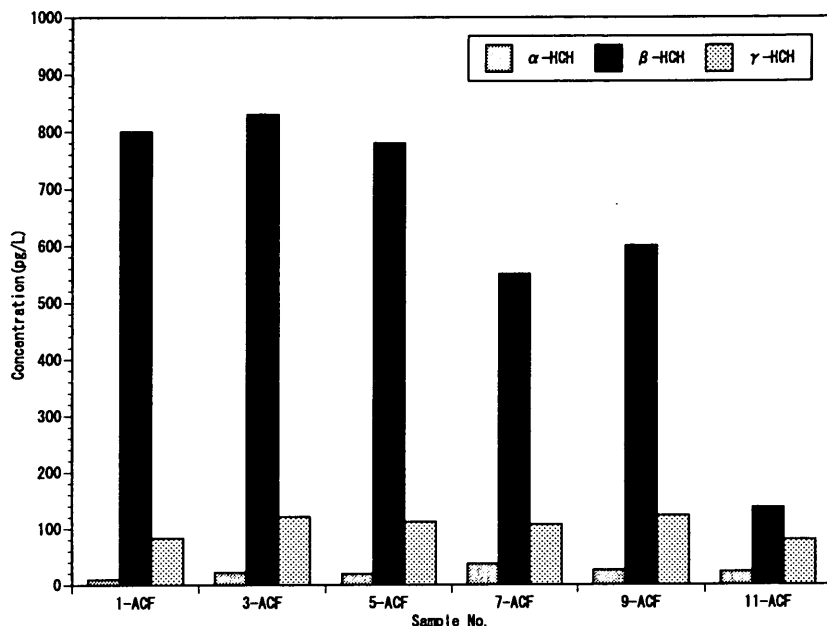


図 16 ACF の再抽出による補正を加えた石炭運搬船による

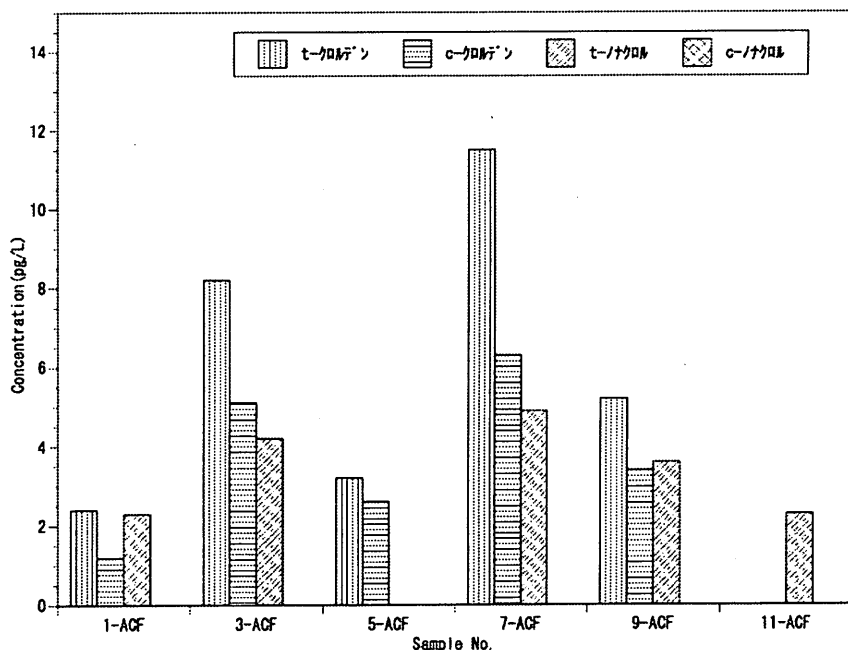


図 17 ACF の再抽出による補正を加えた石炭運搬船による
2002/11 捕集試料 (クロルデン類)

(3) 海水中多環芳香族の光分解

沿岸海水の分析結果からは、代表的な多環式芳香族（フェナントレン、アントラセン、フルオランテン、ピレン）として、大阪湾では 0.31~1.8ng/L、また東京湾では、0.2 ~2.9ng/L の結果を得た。すなわち沿岸海水では、これらは 0.2~3ng/L 程度含まれていることがわかった。

一方、成層圏下部の光強度となるように設定した太陽光シュミレーターによりピレンの分解実験の結果、蒸留水中と比較して、海水中ではピレンの分解速度が半減期 1 分と速いことから、海水中に含まれる溶存有機物質の励起にはじまる活性酸素種の生成と関与が推定される。同様の結果は、アントラセンでも得られた。多環式芳香族化合物は、難分解性有機汚染物質に入れられているが、海洋表層においては、光分解機構が働いているのは間違いないと思われる。

光照射実験では、2 種類の溶媒系に共通して時間とともに NP、OP の減少が見られた。水-アセトン混合溶媒では、4 時間後 NP、OP は暗条件試料の 1.4%、5.5% と大幅に減少したが、アセトン溶媒では同様に 78%、81% と減少するもののその程度は水混合系よりかなり少ない。河川堆積物の光照射実験は、12 時間後の未照射試料と比較して NP は 6.1%、24 時間後 5.1% と大幅に減少した。これらの結果から、溶媒系に水が加わるとその分解速度が大幅に上昇すること、干潮時の干潟のような条件においても光分解が効率的に起きていることが示唆された。

①分解実験

9-メチルアントラセン、2,3-ベンゾフルオレン、ベンゾ[ghi]ペリレン、コロネンが特に速く、次いでベンゾ[a]ピレン、ペリレン、7-メチルベンゾ[a]ピレン、インデノ[1,2,3-cd]-ピレンが比較的速く分解された。残りの PAH は 4 時間の光照射では大きな変化は確認されなかった。ナフタレンに関しては分解が認められず、文献[2]と同様の結果が得られた。分解の速さの順序は以下のようになった。
ベンゾ[ghi]ペリレン > 9-メチルアントラセン > 2,3-ベンゾフルオレン > コロネン > インデノ[1,2,3-cd]ピレン > 7-メチルベンゾ[a]ピレン > ペリレン > ベンゾ[a]ピレン > アントラセン > ピレン > 4H-シクロペンタ[def]フェナントレン > ベンゾ[a]アントラセン > レテン > 1-メチルフェナントレン > フルオランテン > クリセン > フェナントレン > ベンゾ[e]ピレン > ベンゾ[b]フルオランテン > 1-メチルナフタレン > 1,5-ジメチルナフタレン > 2-メチルナフタレン > ナフタレン (太字は発ガン物質、イタリックは発ガン促進物質であると疑いのあるもの)

以上の結果より、置換基の有無や分子量が同一の物質でも環の配置によって分解の速さに差が生じることが確認された。

海水：アセトン=20：80 では検量線より大きく下回る値になった。これは溶媒作成時に塩析によって沈殿物が生じ、それにピレンが吸着してしまったためと考えられる。海水：アセトン=50：50 では全体的に検量線より低い値をとり、濃度が高くなるとさらに大きく下がった。海水：アセトン=80：20 では 1ppm までは検量線と近い値をとった。以上の結果より、今後の実験は海水：アセトン=80：20 で PAH 濃度 1ppm までの範囲で行うことにした。

4 種類の PAH の光照射による分解は 9-Methyl アントラセン > アントラセン > ベンゾ[a]ピレン > ベンゾ[e]ピレンの順に速かった(図 18)。また、蒸留水中と海水中の比較では海水中の方が速く分解することが確認された(図 19)。アントラセンと 9-Methyl アントラセンを比較すると 9-Methyl アントラセンの方が分解が速いことから、CH₃ 基の存在が分解性に関与している可能性があると考えられる(図 20)。一方、ベンゾ[a]ピレンとベンゾ[e]ピレンの分解速度の差は酸素との反応性に起因するものと考えられる(図 21)。

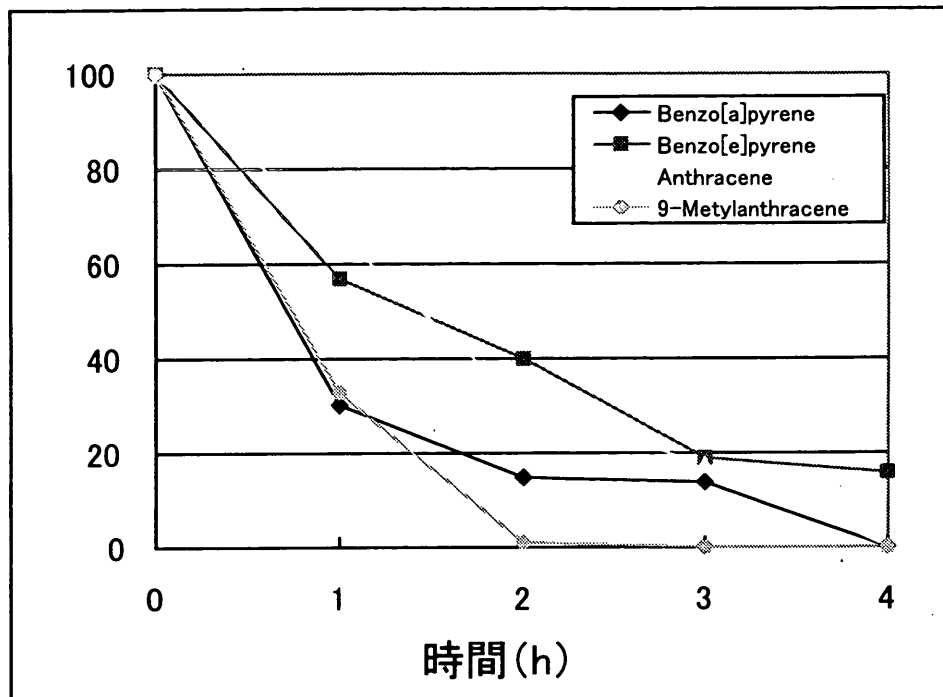


図 18 光照射による残存率の変化(蒸留水)

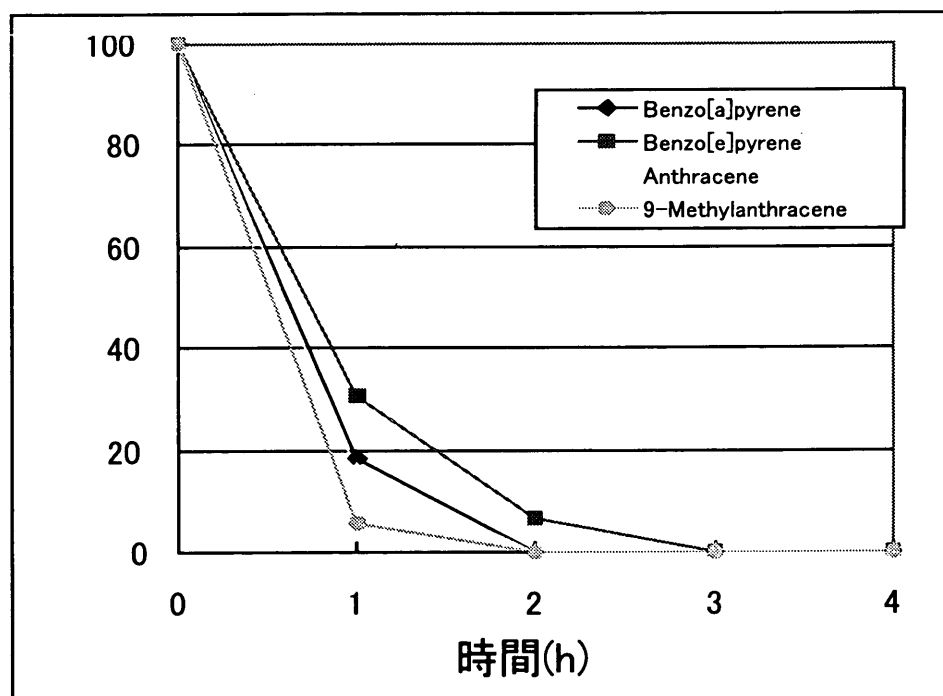


図 19 光照射による残存率の変化(海水)

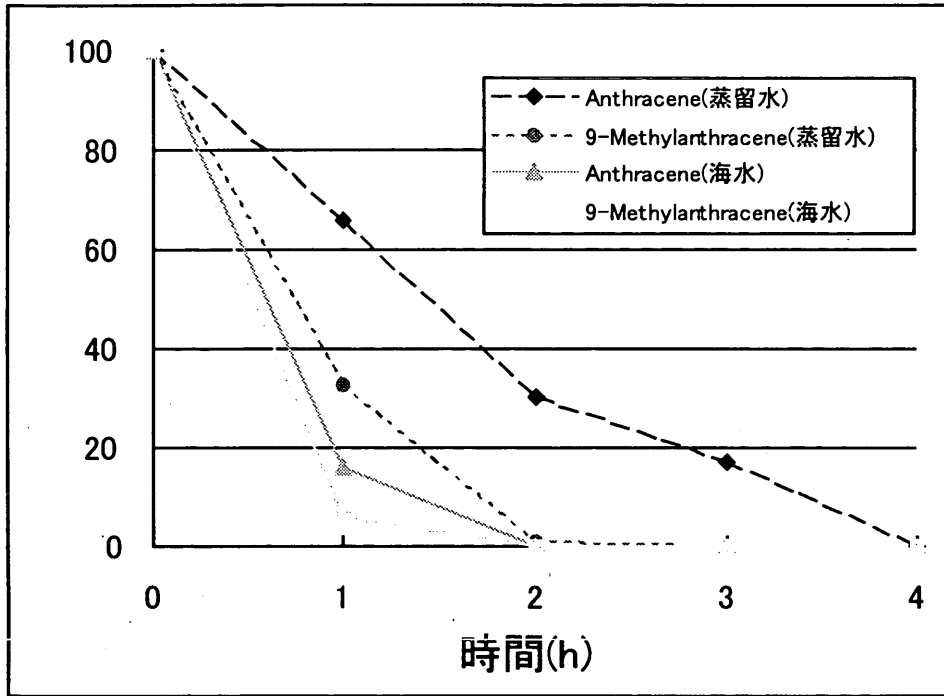


図 20 アントラセンと 9-メチルアントラセンの比較

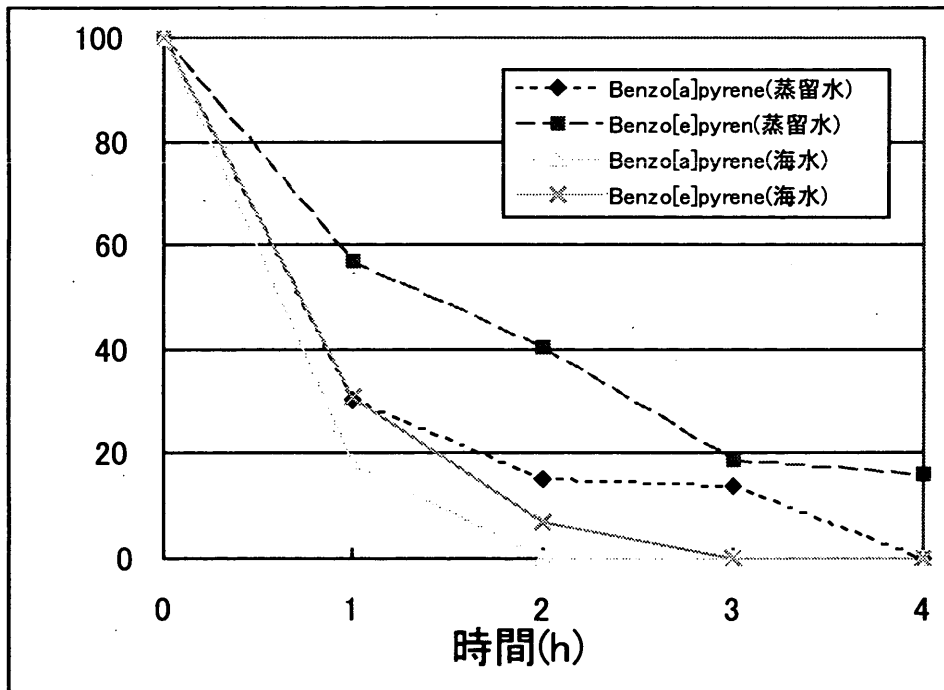


図 21 ベンゾ[a]ピレンとベンゾ[e]ピレンの比較

②考察

海水中での分解が最も速く、蒸留水中と NaCl 水溶液中での分解には大きな差異は確認されなかった(図 22)。以上より、PAH の光分解は NaCl 以外の共存物質によって促進されている可能性が示唆された。

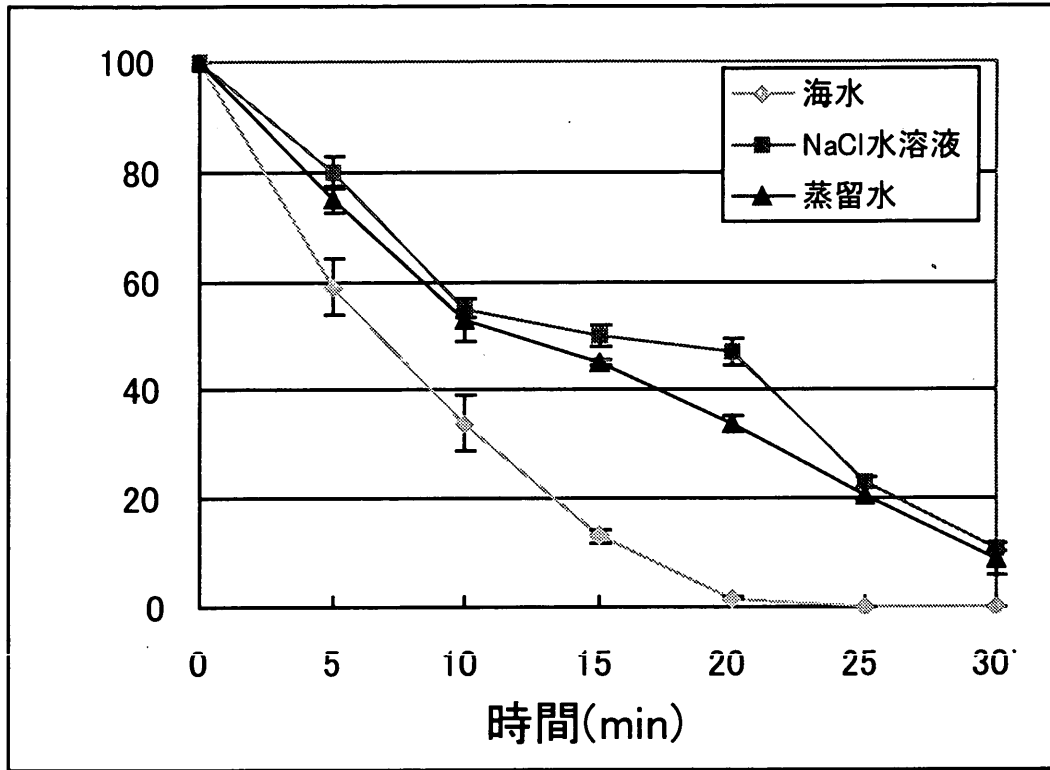


図 22 光照射による残存率の変化

(4) 海水中の多環芳香族炭化水素の濃度分布

①試料採取条件の検討

300L 通水した場合の回収率の検討の結果は表 7 に示した。PUF、ACF の抽出溶媒の検討の結果は表 8 と表 9 に示した。吸着剤に PUF のみを用いた場合の回収率の検討の結果は表 10 に示した。

表 7 300L 通水した場合の SPE カードリッジの PAHs 回収率 (%)

	ナフタレン-d ₈	アントラセン-d ₁₀	p-テトラフェニル-d ₁₄
1 st	50.9	10.2	28.9
2 nd	0	0	0

表8 溶媒別の PUF の PAHs 回収率 (%)

	アセトン	ジクロロメタン
ナフタレン-d ₈	97.7	57.4
アントラセン-d ₁₀	139	135
p-テトラフェニル-d ₁₄	102	122
ナフタレン	164	169
2-メチルアントラセン	202	197
1,5-ジメチルアントラセン	19.5	23.2
フェナントレン	182	155
アントラセン	141	135
4H-シクロペンタ[def]フェナントレン	127	121
1-メチルフェナントレン	128	120
9-メチルアントラセン	115	109
フルオランテン	113	125
ピレン	117	122
レテン	56.0	62.0
ベンゾ[a]フルオレン	78.0	93.0
ベンゾ[a]アントラセン	78.2	104
クリセン	82.9	101
ベンゾ[b]フルオランテン	55.1	82.4
ベンゾ[e]ピレン	78.1	88.0
ベンゾ[a]ピレン	53.1	78.4
ペリレン	57.5	90.2
インデノ[1,2,3-cd]ピレン	49.0	79.7
ベンゾ[g,h,i]ペリレン	50.0	82.8

表9 溶媒別の ACF の PAHs 回収率 (%)

	アセトン	ジクロロメタン
ナフタレン-d ₈	17.3	15.7
アントラセン-d ₁₀	75.2	3.06
p-テトラフェニル-d ₁₄	89.8	4.35
ナフタレン	19.7	16.6
2-メチルアントラセン	31.2	24.4
1,5-ジメチルアントラセン	48.4	41.9
フェナントレン	73.5	7.08
アントラセン	73.0	4.76
4H-シクロペンタ[def]フェナントレン	48.1	4.11

1-メチルフェナントレン	73.2	6.49
9-メチルアントラセン	70.8	3.19
フルオランテン	77.6	1.63
ピレン	71.7	1.23
レテン	50.8	20.7
ベンゾ[a]フルオレン	9.69	0.230
ベンゾ[a]アントラセン	44.5	0.253
クリセン	64.5	0.206
ベンゾ[b]フルオランテン	15.5	0.102
ベンゾ[e]ピレン	15.6	0.107
ベンゾ[a]ピレン	8.65	0.107
ペリレン	9.93	0.101
インデノ[1,2,3-cd]ピレン	0.964	0.114
ベンゾ[g,h,i]ペリレン	1.07	0.093

表 10 吸着剤に PUF のみを用いた場合の PAHs 回収率 (%)

	ナフタレン-d ₈	アントラセン-d ₁₀	p-テトラフェニル-d ₁₄
1 st	0.396	61.8	49.4
2 nd	0.822	38.7	13.6

②日本近郊の表層海水の分析

前段の濃縮捕集試料からは 1540pg/L の parental PAHs (3-5 環) が、後段からは 821 pg/L の Parental PAHs が検出された。

③表層海水試料の分析

各地点の PAHs 濃度を図 23 に示した。検出された Parental PAHs (3-4 環) の総濃度は 100~318 pg/L であった。いずれの地点でも検出された PAHs の組成に大きな違いは見られず、全地点において高分子量 (分子量 216 \leq) の PAHs の濃度は検出限界未満 (<10pg/L) であった。

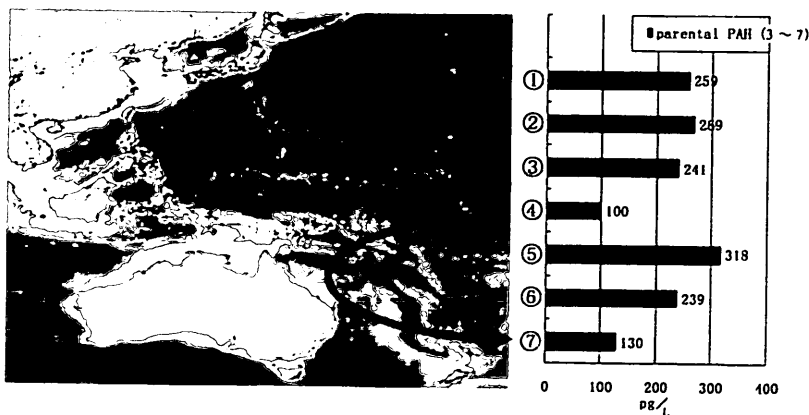


図 23 太平洋採水地点とその表層海水中的 PAHs 濃度

④考察

ア. 試料採取の条件の検討

吸着剤に PUF と ACF を用いれば前段のみに D-PAHs が検出されたためバックアップが必要でないことが確認できた。しかしどの D-PAHs の回収率も 10～50 % と低かった。これは PUF と ACF の抽出溶媒が適切でなかったためと思われる。PUF をアセトンとジクロロメタンで抽出した場合、ジクロロメタンの方が高分子量（分子量 202 ≤）PAHs 回収率が若干（5～33%）高かったため PUF の適切な抽出溶媒はジクロロメタンであると確認できた。しかしアセトンで抽出した場合でも、回収率に大きな差はなく、十分に分析可能な範囲であると思われる。低分子量（分子量 192 ≥）PAHs は回収率が明らかに高すぎるため PUF 自体が汚れていることが考えられた。ACF をジクロロメタンで抽出した場合はほとんど抽出されず、明らかにジクロロメタンよりトルエンの方が回収率が高かった。このことより ACF の適切な抽出溶媒はトルエンであることが確認できた。吸着剤に PUF のみを用いた場合でもバックアップと合わせれば 87～101%の回収率があることから、吸着剤に PUF だけを用いた場合でも十分に水中の PAHs が捕集できることが確認できた。

以上の結果より分析する試料は吸着剤に PUF のみを用いて表層海水を 100L 通水したものを選択した。

イ. 日本近郊の表層海水の分析

他の海域で採取した試料に比べ、比較的高濃度の PAHs が検出されたが、これは相模湾沖という非常に日本に近い地点で試料を採取したためだと思われる。またバックアップからも有意な量（25 %）の PAHs が検出されたため前述の濃度は過小評価をしていると考えられた。

ウ. 表層海水試料のクロマトグラムの確認

未処理のまま分析した試料からは SIM、SCAN とともに PAHs が検出されたが、活性化シリカゲルカラム分画を行った試料からは PAHs は検出されなかった。これは大量の有機物（ノナン）の影響によって、シリカゲルでの分画条件が影響を受け、事前に検討した PAHs の溶出条件では PAHs を回収できていないためだと考えられた。この結果より表層海水試料は未処理のまま分析することに決定した。

エ. 表層海水試料の分析

陸源から離れているにも関わらず高濃度の PAHs が検出された地点では黒潮と北赤道海流が流れていた。PAHs はこれらの海流によって発生源から輸送されていることが示唆された。またこれらの海流は北半球を循環する流れの一部であるため、外洋域の PAHs は北半球を循環していることが示唆された。また全ての地点においてバックアップからも有意な量（20～50%）の PAHs が検出されたため、前述した PAHs 濃度は過小評価をしていると思われる。

以上をまとめると、水試料において陸源からの距離だけではなく海流の有無も PAHs の分布に影響を与えていることが示唆された。これらのことより人間活動が少ないリモート地域において季節風、偏西風や海流等によって PAHs は発生源から長距離輸送されていることが示唆された。

5 本研究により得られた成果

我が国でも大気中の有害化学物質の捕集に広く使われ始めている PUF カラムの海水中有害化学物質濃縮捕集への利用は、比較的高濃度に存在する物質への応用は比較的良好であったが、より低濃度の有害化学物質を濃縮捕集するためには大量の海水を処理する必要がある場合には十分な回収率および保持能が得られず、外洋域を含む広域海洋汚染観測には新たな捕集剤の開発が必要であることがわかった。この問題を解決するために、PUF と ACF を組み合わせた複合固相抽出剤は実験室での回収率試

験では概ね良好な結果が得られたが、フィールドでの ^{13}C 標準試料添加回収試験では十分な回収率が得られなかった。この原因は、直列し配した後段のカラムから標準試料が検出されないことから吸着力の強い ACF からの溶出が十分でないことにあった。そこで、従前の前処理後、ACF のみ更に抽出操作を行ったところ、特に β および γ -HCH はさらにかなりの量の溶出が見られることがわかった。今後、更に膨大な試料の分析が必要になるため ACF の前処理に関してはより迅速な ASE などの方法を確立する必要がある。

初年度調査した海域における HCHs を初めとする農薬の多くが事前の予想より低濃度であったが、これは回収率の問題と同時に季節的な要因である可能性もある。また、海域毎にその存在量はかなり変動していることが明らかとなった。最終年度に実施した同航路における観測結果からは、初年度ほとんど検出できなかった α および γ -HCH が 10~30pg/L 検出された。これは、回収率の改善と同時に季節要因が効いているものと思われる、沿岸域と外洋域をほぼ交互に航海する本航路は動態解析に向け重要な情報が得られることが明らかとなった。一方、日本-オーストラリア航路は、常に反対の季節を捉えることが出来ること、比較的低緯度においてもかなり高濃度の HCH 類が検出されることなどから、やはり有害化学物質の動態解析には貴重な情報を提供可能である。

海洋における動態把握の上で重要な、分解機構に関する研究では、PAH の光分解は置換基の有無や分子量が同一の物質でも環の配置によって分解に差が生ずることを明らかにした。また、海水は光分解を促進し、海水中の NaCl 以外の共存物質によって光分解が促進されることが確認できた。今後、フミン酸等の溶存有機物を用いての光照射実験、光照射による分解生成物の同定を行うことにより水圏環境中での分解過程を明らかにする。

陸からかなり離れている外洋表層海水から PAHs が検出されたことから、また高濃度に検出されたサンプリングポイントは海流の流れと一致することから、海流が一つの輸送手段と考えられる。これは難分解性有機汚染物質だけでなく、様々な化学物質が広く海洋環境に輸送、拡散しているという、新しい知見を得ることが出来た。

6. 引用文献

- 1) Scheringer M. (1997): Characterization of the Environmental Distribution Behavior of Organic Chemicals by Means of Persistence and Spatial Range., *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2891-2897.
- 2) Brubaker W. W. and Hites R. A. (1998): OH Reaction Kinetics of Gas-Phase α - and γ -Hexachlorocyclohexane and Hexachlorobenzene, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 766-769.
- 3) Helm P. A., Diamond M. L., Semkin R., and Bidleman T. F. (2000): Degradation as a Loss Mechanism in the Fate of α -Hexachlorocyclohexane in Arctic Watersheds, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 812-818.
- 4) Wiberg, K., Letcher R. J., Sandau C. D., Norstrom R. J., Tysklind M., and Bidleman T. F. (2000): The Enantioselective Bioaccumulation of Chiral Chlordane and α -HCH Contaminants in the Polar Bear Food Chain, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 2668-2674.
- 5) Brorström-Lundén, E and Lövblad, G. (1991): Depositoion of soot related hydrocarbons during long-range transport of pollution to Sweden. *Atmospheric Environmet* **25A**, 2251-2257.

- 6) Kaneyasu, N., Murakami, S. (2000): High concentrations of black carbon over middle latitudes in the North Pacific Ocean. *J. Geophys. Res.* **105**, 19881-19890.
- 7) Kaneyasu, N., Takeuchi, K., Hayashi, M., Fujita, S., Uno, I. And Sasaki, H. (2000): Outflow patterns of pollutants from East Asia to the North Pacific in the winter monsoon. *J. Geophys. Res.* **105**, 17361-17377.
- 8) 池原実, 竹本紀之, 大河内直彦, 河村公隆 (2001): 南大洋の表層堆積物における多環芳香族炭化水素の濃度分布 *地球化学* **35**, 73-84.
- 9) 熊田英峰, 高田英重, 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.

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 (2002) : 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.
- ② Kumata, H., Yamada, J., Masuda, K., Takada, H., Sato, Y., and Fujiwara, K. : Benzothiazolamines (BTs) as Tire Derived Molecular Markers: Sorptive Behavior in Street Runoff and Application to Source Apportioning, *Environ. Sci. Technol.* **36**, 702-708 (2002)
- ③ 長南学、熊田英峰、藤原祺多夫 : 摩川河口域の水中および干潟からのアルキルフェノール類の非生物学的除去の可能性について、(水環境学会誌投稿中)。

<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)。

⑦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)。

⑧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)。

⑨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)。

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太田宇海、櫻井照明、落合将之、小島力、藤原祺多夫：ヒト末梢血単球を用いた環境汚染化学物質の免疫毒性の *in vitro* 評価法、日本分析化学会第51年会(2002)。

⑭櫻井照明、太田宇海、落合将之、小島力、藤原祺多夫：ヒト末梢血単球からマクロファージへの分化におけるヒ素化合物の影響、フォーラム 2002：衛生薬学・環境トキシコロジー(2002)。

⑮池田美和子、内田達也、藤原祺多夫：水晶振動子型ナノチャンネルセンサーの構築、日本分析化学会第51年会(2002)。

⑯須藤康夫、内田達也、藤原祺多夫：発光型ナノチャンネルセンサーによる金属イオンの検出、日本分析化学会第51年会(2002)。

⑰野田詠子、内田達也、藤原祺多夫：レーザーフラッシュホトリシス法によるフミン質含有水溶液における光化学過程の解析、日本分析化学会第51年会(2002)。

⑱熊田英峰、神門尚子、佐久間英輔、藤原祺多夫：ルミノールの化学発光を用いた天然水中溶存有機物質の光励起能の評価手法の検討、第67回日本陸水学会(2002)。

- ⑱長南学、熊田英峰、藤原祺多夫：多摩川河口域におけるノニルフェノール・オクチルフェノールの分布と水中及び堆積物からの非生物的除去について、第67回日本陸水学会(2002)。
- ⑲神門尚子、熊田英峰、佐久間英輔、藤原祺多夫：河川水中溶存有機物の光化学的キャラクタリゼーション、第51回日本分析化学会(2002)。
- ⑳長南学、熊田英峰、藤原祺多夫：多摩川流域におけるアルキルフェノール類の分布と水中からの除去過程について、第51回日本分析化学会(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 (日本近海での γ -HCH の検出例) の他、今後 POPs 条約上対応が必要になる広域観測結果を積極的に提供する。

参考資料 1

全サンプリング条件一覧

付表1-1 油輸送船(日本-ペルシヤ湾)捕集記録(20001225-20010112)

試料番号	捕集年月日	開始時間	開始位置緯度	開始位置経度	終了時間	終了緯度	終了経度	通水量
No.1-a	2000/12/25	23:15	29 47'	132 47'	4:10	29 08'	131 39'	300
No.2-a	2000/12/26	4:40	29 04'	131 33'	8:12	28 35'	130 43'	50
No.3	2000/12/26	8:25	28 33'	130 40'	13:20	27 46'	129 36'	300
No.4	2000/12/26	23:00	25 52'	127 51'	3:56	25 06'	126 48'	300
No.5	2000/12/27	4:40	24 59'	126 39'	8:07	24 28'	125 57'	50
No.6	2000/12/27	8:15	24 27'	125 55'	11:24	23 57'	125 15'	50
No.7	2000/12/27	23:00	22 05'	122 47'	3:56	21 22'	121 49'	300
No.8	2000/12/28	4:40	21 44'	121 39'	8:15	20 39'	120 51'	50
No.9	2000/12/29	0:12	17 45'	117 43'				300
No.10	2000/12/29	7:15	16 26'	116 25'	10:50	15 46'	115 45'	50
No.11	2000/12/30	0:10	13 15'	113 23'	5:15	12 13'	112 31'	300
No.12	2000/12/30	5:50	12 06'	112 25'	9:24	11 22'	111 47'	50
No.13-a	2000/12/31	0:10	8 20'	109 17'	5:15	7 14'	108 22'	300
No.14-a	2000/12/31	5:40	7 08'	108 17'	9:13	6 20'	107 38'	50
No.15	2000/12/31	9:24	6 18'	107 36'	12:55	5 34'	106 59'	50
No.16	2001/1/1	22:25	3 30'	105 22'	3:30	3 26'	105 20'	300
No.17	2001/1/1	4:05	3 25'	105 20'	7:38	3 17'	105 21'	50
No.18	2001/1/1	7:54	3 17'	105 21'	12:59	3 07'	105 22'	300
No.19	2001/1/2	0:06	1 19'	104 19'	5:11	1 23'	103 13'	300
No.20	2001/1/2	5:30	1 26'	103 09'	9:08	1 56'	102 18'	50
No.21	2001/1/3	0:06	4 28'	99 20'	5:11	5 18'	98 16'	300
No.22	2001/1/3	5:30	5 21'	98 12'	9:07	5 47'	97 20'	50
No.23	2001/1/4	1:00	6 16'	93 13'	6:05	6 12'	91 50'	300
No.24	2001/1/4	6:30	6 11'	91 42'	10:07	6 09'	90 43'	50
No.25	2001/1/5	0:55	5 55'	86 49'	6:00	5 51'	85 27'	300
No.26	2001/1/5	6:30	5 51'	85 18'	10:08	5 41'	84 22'	50
No.27-a	2001/1/6	1:55	5 48'	79 57'	7:00	6 22'	78 40'	300
No.28-a	2001/1/6	7:30	6 25'	78 33'	11:07	6 50'	77 39'	50
No.29	2001/1/6	11:15	6 51'	77 37'	14:52	7 17'	76 46'	50
No.30	2001/1/7	1:47	9 34'	74 59'	5:23	10 18'	74 24'	50
No.31	2001/1/7	5:50	10 24'	74 20'	10:55	11 24'	73 24'	300
No.32	2001/1/7	11:05	11 26'	73 22'	16:10	12 24'	72 19'	300
No.33	2001/1/8	2:55	14 19'	70 12'	8:00	15 12'	69 13'	300
No.34	2001/1/8	8:30	15 18'	69 07'	12:05	15 56'	68 24'	50
No.35	2001/1/9	2:50	18 32'	65 29'	7:55	19 26'	64 27'	300
No.36	2001/1/9	8:20	19 31'	64 22'	11:54	20 11'	63 37'	50
No.37	2001/1/10	3:45	23 04'	60 16'	8:50	23 45'	59 05'	300
No.38	2001/1/10	9:30	23 51'	58 55'	13:02	24 22'	58 01'	50
No.39	2001/1/11	11:00	25 49'	56 43'	16:05	26 24'	56 07'	300
No.40	2001/1/11	18:00	26 03'	55 42'	23:05	25 24'	54 14'	300
No.41-a	2001/1/12	1:00	25 12'	53 38'	6:05	24 30'	52 30'	300

付表1-2 油輸送船(ペルシヤ湾-日本)捕集記録(20010116-20010204)

試料番号	捕集年月日	開始時間	開始位置緯度	開始位置経度	終了時間	終了緯度	終了経度	通水量
No.42-a	2001/1/16	0:10 24 50'	52 55'	52 55'	5:28 25 26'	25 26'	54 21'	75
No.43	2001/1/16	7:00 25 35'	54 47'	54 47'	12:19 26 23'	26 23'	56 06'	75
No.44	2001/1/16	14:00 26 32'	56 35'	56 35'	19:18 25 13'	25 13'	57 28'	75
No.45-a	2001/1/21	5:35 22 52'	60 31'	60 31'	10:40 21 57'	21 57'	61 34'	300
No.46-a	2001/1/22	4:59 18 37'	65 21'	65 21'	10:21 17 38'	17 38'	66 28'	75
No.47-a	2001/1/22	16:36 16 29'	67 44'	67 44'	21:33 15 35'	15 35'	68 45'	150
No.48-a	2001/1/23	8:35 13 35'	70 56'	70 56'	13:40 12 43'	12 43'	71 54'	300
No.49-a	2001/1/23	14:20 12 37'	72 01'	72 01'	19:17 11 47'	11 47'	72 59'	150
No.50-a	2001/1/24	11:31 8 34'	75 44'	75 44'	16:57 7 24'	7 24'	76 41'	75
No.51	2001/1/25	8:49 5 38'	80 26'	80 26'	13:54 5 41'	5 41'	81 37'	300
No.52	2001/1/25	15:13 5 42'	81 56'	81 56'	20:36 5 46'	5 46'	83 19'	75
No.53	2001/1/26	12:29 5 59'	87 26'	87 26'	17:34 6 03'	6 03'	88 45'	300
No.54	2001/1/26	18:19 6 04'	89 56'	89 56'	23:42 6 08'	6 08'	90 19'	75
No.55-a	2001/1/27	13:33 6 19'	93 56'	93 56'	18:38 6 20'	6 20'	95 16'	300
No.56-a	2001/1/27	19:19 6 17'	95 26'	95 26'	0:16 6 00'	6 00'	96 42'	150
No.57-a	2001/1/29	2:22 4 24'	99 26'	99 26'	7:50 3 23'	3 23'	100 22'	75
No.58	2001/1/29	8:13 3 18'	100 26'	100 26'	13:10 2 37'	2 37'	101 20'	150
No.59-a	2001/1/29	13:49 2 33'	101 26'	101 26'	17:27 2 01'	2 01'	102 01'	50
No.60-a	2001/1/29	19:19 1 47'	102 26'	102 26'	0:24 1 12'	1 12'	103 24'	300
No.61-a	2001/1/30	5:10 1 15'	104 02'	104 02'	10:07 1 57'	1 57'	104 45'	150
No.62-a	2001/1/30	11:30 2 16'	104 53'	104 53'	16:46 3 26'	3 26'	105 23'	75
No.63-a	2001/1/30	17:00 3 29'	105 26'	105 26'	22:05 4 27'	4 27'	106 13'	300
No.64-a	2001/1/31	19:55 8 26'	109 31'	109 31'	1:00 9 25'	9 25'	110 21'	300
No.65-a	2001/2/1	3:28 9 56'	110 47'	110 47'	7:02 10 41'	10 41'	111 25'	50
No.66-a	2001/2/1	18:07 12 56'	113 19'	113 19'	21:41 13 40'	13 40'	113 56'	50
No.67-a	2001/2/2	1:22 14 26'	114 35'	114 35'	6:27 15 27'	15 27'	115 27'	300
No.68-a	2001/2/2	21:44 18 26'	118 04'	118 04'	2:49 19 23'	19 23'	118 56'	300
No.69-a	2001/2/3	17:16 22 26'	121 32'	121 32'	22:35 23 40'	23 40'	122 22'	75
No.70-a	2001/2/4	10:17 25 56'	124 51'	124 51'	15:22 27 00'	27 00'	125 53'	300
No.71	2001/2/4	15:30 27 01'	125 55'	125 55'	20:48 28 06'	28 06'	126 58'	75

付表2-1 石炭運搬船(相馬-グランドストーン)捕集記録(20020126-20020206)

試料番号	捕集年月日	開始時間	開始位置緯度	開始位置経度	終了時間	終了位置緯度	終了位置経度	流量	通水量
1	20020126	14:00			17:20			0.5L/min	100L
2	20020127	8:18	34° 18.1	142° 43.6	11:56	33° 59.5	142° 47.0	0.5L/min	100L
3	20020127	11:59	33° 59.3	142° 47.1	16:44	33° 35.9	142° 53.5	1L/min	300L
4	20020128	8:00	32° 44.3	142° 12.6	11:49	32° 25.2	141° 50.3	0.5L/min	100L
5	20020128	11:52	32° 25.0	141° 50.0	17:09	32° 00.7	141° 21.3	1L/min	300L
6	20020129	7:52	28° 40.8	142° 50.1	11:10	27° 56.2	143° 10.2	0.5L/min	100L
7	20020129	11:13	27° 55.7	143° 10.5	16:13	26° 45.3	143° 39.8	1L/min	300L
8	20020130	7:48	23° 21.9	145° 0.9	10:57	22° 37.5	145° 19.3	0.5L/min	100L
9	20020130	11:10	22° 34.2	145° 20.6	16:01	21° 23.5	145° 47.6	1L/min	300L
10	20020131	8:00	17° 42.4	147° 14.0	11:38	16° 53.4	147° 31.7	0.5L/min	100L
11	20020131	11:40	16° 53.0	147° 31.8	16:37	15° 44.3	147° 56.8	1L/min	300L
12	20020201	8:10	12° 11.3	149° 15.2	12:10	11° 16.7	149° 36.2	0.5L/min	100L
13	20020201	12:15	11° 15.6	149° 36.6	17:16	10° 8.7	150° 5.1	1L/min	300L
14	20020202	8:05	6° 41.6	151° 21.1	11:16	5° 53.2	151° 30.0	0.5L/min	100L
15	20020202	11:40	5° 46.6	151° 31.2	16:24	4° 36.2	151° 43.6	1L/min	300L
16	20020203	8:10	0° 41.4	152° 24.9	11:45	S0° 10.3	152° 31.5	0.5L/min	100L
17	20020203	11:45	S0° 12.7	152° 31.9	16:20	S1° 21.6	152° 41.4	1L/min	300L
18	20020204	8:10	S5° 12.6	153° 30.0	11:39	S6° 8.2	153° 38.3	0.5L/min	100L
19	20020204	11:45	S6° 9.6	153° 38.6	16:27	S7° 19.5	153° 50.6	1L/min	300L
20	20020205	8:00	S11° 8.2	154° 32.0	11:29	S11° 58.9	154° 25.3	1L/min	300L
21	20020205	13:15	S12° 25.2	154° 21.3	16:39	S13° 17.0	154° 14.5	0.5L/min	100L
22	20020206	8:05	S17° 13.2	153° 41.3	11:08	S17° 58.4	153° 32.6	0.5L/min	100L
23	20020206	11:40	S18° 6.2	153° 31.7	16:39	S19° 17.9	153° 20.4	1L/min	300L

付表2-2 石炭運搬船(グラッドストーン-相馬)捕集記録(20020211-20020221)

試料番号	捕集年月日	開始時間	開始位置緯度	開始位置経度	終了時間	終了位置緯度	終了位置経度	流量	通水量
24	20020211	8:52	S17° 47.5	153° 37.7	11:24	S17° 12.8	153° 43.3	0.5L/min	100L
25	20020211	12:23	S16° 59.1	153° 45.6	17:12	S15° 52.3	153° 55.9	1L/min	300L
26	20020212	8:10	S12° 26.9	154° 25.3	10:34	S11° 51.6	154° 31.8	0.5L/min	100L
27	20020212	11:30	S11° 37.0	154° 34.2	16:27	S10° 18.2	154° 22.6	1L/min	300L
28	20020213	8:05	S06° 31.2	153° 42.2	10:30	S05° 56.9	153° 36.4	0.5L/min	100L
29	20020213	11:33	S05° 42.5	153° 34.1	16:33	S04° 33.8	153° 22.5	1L/min	299.4L
30	20020214	8:07	S00° 59.3	152° 35.9	10:53	S00° 18.5	152° 30.8	0.5L/min	100L
31	20020214	11:55	S00° 34	152° 28.7	17:07	01° 12.3	152° 19.3	1L/min	300L
32	20020215	8:07	04° 39.5	151° 37.0	11:08	05° 20.1	151° 28.0	0.5L/min	100L
33	20020215	11:30	05° 24.9	151° 26.8	17:00	06° 38.8	151° 13.4	1L/min	298.2L
34	20020216	7:57	9° 57.3	150° 09.7	10:49	10° 36.1	149° 54.5	0.5L/min	100L
35	20020216	11:30	10° 45.2	149° 50.9	15:40	11° 39.7	149° 28.2	1L/min	300L
36	20020217	8:01	15° 04.9	147° 59.5	10:46	15° 35.7	147° 46.5	0.5L/min	100L
37	20020217	11:25	15° 42.9	147° 43.7	15:51	16° 32.4	147° 22.6	1L/min	300L
38	20020218	8:03	19° 48.4	145° 55.6	11:17	20° 29	145° 38.3	0.5L/min	100L
39	20020218	11:25	20° 30.6	145° 38.6	15:50	21° 26.2	145° 13.5	1L/min	300L
40	20020219	9:02	25° 00.2	143° 38.3	12:14	25° 40.4	143° 20	0.5L/min	100L
41	20020219	12:29	25° 43.4	143° 18.6	17:09	26° 37.2	142° 53.6	1L/min	300L
42	20020220	9:00	29° 07.8	142° 30.8	12:11	29° 36.1	142° 29.7	0.5L/min	100L
43	20020220	12:22	29° 37.9	142° 29.5	17:02	30° 29.8	142° 23.8	1L/min	300L
44	20020221	8:55	33° 43.8	142° 6.9	12:32	34° 33.7	142° 01.6	0.5L/min	100L
45	20020221	12:24	34° 36.5	142° 01.3	18:02	35° 48.1	142° 10.8	1L/min	300L

付表3-1 石炭運搬船(相馬-ニューキャッスル)捕集記録(20020806-20020817)

試料番号	捕集年月日	開始時間	開始位置緯度	開始位置経度	終了時間	終了位置緯度	終了位置経度	流量	通水量
1	20020806	8:40	N32 43.0	E143 13.8	12:01	N31 56.1	E143 31.6	0.5	0.4978607
2	20020806	12:30	N31 49.5	E143 34.4	17:35	N30 33.3	E144 02.9	1	0.9839672
3	20020807	8:15	N26 56.6	E145 14.0	11:19	N26 11.7	E145 29.3	0.5	0.4906863
4	20020807	11:45	N26 5.5	E145 31.3	16:33	N24 57.1	E145 55.2	1	1.0420833
5	20020808	8:15	N21 9.6	E147 6.3	11:14	N20 26.4	E147 21.0	0.5	0.5030151
6	20020808	11:45	N20 18.8	E147 22.9	16:36	N19 8.4	E147 43.1	1	1.0312371
7	20020809	8:05	N15 34.7	E148 47.0	11:06	N14 52.6	E149 0.2	0.5	0.5524862
8	20020809	11:35	N14 46.0	E149 2.4	16:38	N13 35.3	E149 23.4	1	0.990231
9	20020810	8:00	N10 18.0	E150 23.2	12:24	N9 15.8	E150 40.1	0.5	0.379053
10	20020810	12:24	N9 15.8	E150 40.1	17:35	N8 0.6	E150 59.5	1	0.9649196
11	20020811	8:00	N4 32.8	E151 45.8	11:14	N3 46.1	E151 54.3	0.5	0.5159794
12	20020811	11:27	N3 43.3	E151 54.7	16:19	N2 33.4	E152 7.0	1	1.0276712
13	20020812	8:00	S1 13.6	E152 35.1	10:44	S1 49.0	E152 40.3	0.5	0.6103659
14	20020812	11:30	S1 58.5	E152 41.9	16:29	S3 1.3	E152 43.3	1	1.0034783
15	20020813	8:05	S6 29.5	E153 42.9	11:28	S7 14.2	E153 51.5	0.5	0.4931034
16	20020813	11:35	S7 15.8	E153 51.7	16:28	S8 20.9	E154 3.1	1	1.0241297
17	20020814	8:05	S11 44.7	E154 33.6	11:26	S12 31.5	E154 35.4	0.5	0.4978109
18	20020814	11:35	S12 33.5	E154 35.2	16:35	S13 45.0	E154 28.4	1	1.0002333
19	20020815	7:55	S17 31.2	E154 15.0	11:03	S18 16.6	E154 13.4	0.5	0.5323404
20	20020815	11:25	S18 21.9	E154 13.1	16:15	S19 32.5	E154 8.6	1	1.0347586
21	20020816	8:27	S23 11.8	E153 54.5	11:36	S23 53.7	E153 52.6	0.5	0.529418
22	20020816	11:55	S23 57.8	E153 52.5	16:53	S24 59.0	E153 48.2	1	1.0069128
23	20020817	8:05	S28 9.6	E153 48.8	10:53	S28 44.2	E153 49.3	0.5	0.5992814
24	20020817	11:35	S28 52.5	E153 48.8	16:34	S29 47.2	E153 39.6	1	1.0036789
									300.1

付表3-2 石炭運搬船(ニューキャッスル-相馬)捕集記録(20020823-20020903)

試料番号 Sample No.	捕集年月日 Date	開始時間 Start Time	終了時間 End Time	開始位置緯度 Start Position(lat.)	開始位置経度 Start Position(long.)	終了位置緯度 End Position(lat.)	終了位置経度 End Position(long.)	流量 Flow rate	通水量 Total Volume
25	20020823	8:40	11:47	S30-17.8	E154-24.2	S29-34.3	E154-34.9	0.5	100.11
26	20020823	12:00	16:44	S29-31.2	E154-35.0	S28-24.9	E154-36.8	1.0	300.1
27	20020824	8:35	11:44	S25-01.0	E154-32.8	S24-15.9	E154-35.4	0.5	100.04
28	20020824	12:05	16:58	S24-10.7	E154-35.3	S23-05.5	E154-34.9	1.0	300.01
29	20020825	8:30	11:20	S19-36.4	E154-39.0	S18-56.5	E154-37.7	0.5	100.07
30	20020825	11:55	16:48	S18-48.8	E154-37.7	S17-41.3	E154-36.4	1.0	300.06
31	20020826	8:35	11:41	S13-58.9	E154-35.8	S13-16.5	E154-35.5	0.5	100.04
32	20020826	11:55	16:40	S13-13.5	E154-35.5	S12-09.1	E154-37.6	1.0	300.1
33	20020827	8:35	11:21	S08-24.1	E154-01.9	S07-44.1	E153-54.0	0.5	100.07
34	20020827	11:40	16:23	S07-39.7	E153-53.2	S06-34.3	E153-44.5	1.0	300.06
35	20020828	8:30	11:28	S02-45.8	E152-50.9	S02-0.9	E152-44.9	0.5	100.04
36	20020828	11:40	16:38	S01-58.2	E152-44.5	S00-45.8	E152-34.3	1.0	300.04
37	20020829	8:20	11:04	N02-52.0	E152-06.4	N03-27.7	E151-56.3	0.5	100.07
38	20020829	11:50	16:41	N03-67.8	E151-54.0	N04-44.7	E151-42.8	1.0	300.06
39	20020830	7:55	11:25	N08-15.0	E150-56.3	N09-05.0	E150-40.0	0.5	100
40	20020830	11:40	16:36	N9-07.4	E150-42.5	N10-15.9	E150-43.0	1.0	300.03
41	20020831	8:11	11:20	N13-40.8	E150-42.8	N14-20.6	E150-57.8	0.5	100.04
42	20020831	11:35	16:33	N14-23.5	E150-59.0	N15-29.4	E151-03.9	1.0	300.03
43	20020901	8:06	10:59	N19-12.3	E151-01.7	N19-46.6	E150-44.2	0.5	100.07
44	20020901	11:20	16:10	N19-50.7	E150-42.0	N20-51.2	E150-13.6	1.0	300.08
45	20020902	8:05	11:10	N24-02.6	E148-34.5	N24-35.9	E148-01.7	0.5	100.04
46	20020902	11:20	16:10	N24-37.2	E147-59.5	N25-36.7	E147-39.7	1.0	300.05
47	20020903	8:10	11:16	N28-54.3	E146-06.9	N29-34.8	E145-48.2	0.5	10.06
48	20020903	11:30	16:20	N29-37.6	E145-47.0	N30-38.8	E145-15.9	1.0	300.05

付表4-1 石炭運搬船(相馬ーグラッドストーン)捕集記録(20020909-20020918)

試料番号 Sample No.	捕集年月日 Date	開始時間 Start Time	終了時間 End Time	開始位置緯度 Start Position(lat)	開始位置経度 Start Position(long)	終了位置緯度 End Position(lat)	終了位置経度 End Position(long)	流量 Flow rate	通水量 Total Volume
1	20020909	8:20	11:59	N34-46.5	E142-38.0	E33-57.8	E142-56.0	0.5	100.02
2	20020909	12:10	17:00	N33-55.4	E142-56.8	N32-47.3	E143-17.3	1.0	300.03
3	20020910	8:22	11:43	N29-08.6	E144-30.5	N28-20.0	E144-47.6	0.5	100.01
4	20020910	11:55	16:45	N28-17.2	E144-48.6	N27-06.4	E145-11.4	1.0	300.02
5	20020911	8:15	11:39	N23-32.0	E146-21.4	N22-44.0	E146-36.6	0.5	100.02
6	20020911	11:59	16:49	N22-39.7	E146-38.1	N21-34.6	E146-57.3	1.0	300.03
7	20020912	8:15	11:22	N17-50.8	E148-06.9	N17-3.9	E148-21.2	0.5	100.04
8	20020912	11:27	16:08	N17-02.1	E148-31.6	N15-53.8	E148-40.4	1.0	300.07
9	20020913	8:13	11:25	N12-01.7	E149-50.3	N11-16.4	E150-04.4	0.5	100.04
10	20020913	11:36	16:19	N11-13.9	E150-05.1	N10-06.3	E150-26.0	1.0	300.05
11	20020914	8:15	11:19	N06-30.2	E151-22.1	N05-45.5	E151-31.6	0.5	100.05
12	20020914	11:45	16:26	N05-39.0	E151-32.7	N04-31.2	E151-44.5	1.0	300.06
13	20020915	8:06	11:06	N00-58.9	E152-23.7	N00-16.8	E152-25.8	0.5	100.06
14	20020915	11:20	15:59	N00-13.7	E152-26.0	S00-49.0	E152-33.9	1.0	300.05
15	20020916	8:12	11:40	S04-21.9	E153-15.6	S05-06.2	E153-07.0	0.5	100.00
16	20020916	11:49	16:39	S05-08.1	E153-06.6	S06-10.9	E152-51.0	1.0	300.00
17	20020917	8:25	12:01	S09-33.5	E152-12.8	S10-24.7	E152-11.8	0.5	100.03
18	20020917	12:09	16:56	S10-26.5	E152-11.3	S11-36.8	E152-02.9	1.0	300.05
19	20020918	8:10	11:15	S15-08.5	E151-31.8	S15-53.1	E151-24.6	0.5	100.05
20	20020918	11:30	16:16	S15-56.6	E151-24.0	S17-05.3	E151-16.6	1.0	300.06

付表4-2 石炭運搬船(グラッドストーン-相馬)捕集記録(20020923-20021002)

試料番号 Sample No.	捕集年月日 Date	開始時間		終了時間		開始位置緯度		開始位置経度		終了位置緯度		終了位置経度		流量 Flow rate	通水量 Total Volume
		Start Time	End Time	Start Time	End Time	Start Position(lat.)	Start Position(long.)	End Position(lat.)	End Position(long.)	Start Position(lat.)	Start Position(long.)	End Position(lat.)	End Position(long.)		
21	20020923	7:48	10:40	S19-08.1	E150-39.1	S18-30.6	E150-51.6	0.5	100.09						
22	20020923	11:20	16:07	S18-21.9	E150-54.6	S17-17.3	E151-14.6	1.0	300.03						
23	20020924	8:15	11:52	S13-42.4	E151-46.1	S12-52.0	E151-52.9	0.5	100.00						
24	20020924	12:00	16:30	S12-50.1	E151-53.2	S11-46.3	E152-02.6	1.0	300.68						
25	20020925	8:13	10:53	S08-08.7	E152-25.4	S07-32.0	E152-33.2	0.5	100.09						
26	20020925	11:37	16:14	S07-22.0	E152-35.2	S06-20.8	E152-48.9	1.0	300.09						
27	20020926	8:10	11:12	S02-35.0	E152-48.9	S01-51.8	E152-42.7	0.5	100.07						
28	20020926	11:55	16:45	S01-42.0	E152-41.4	S00-34.7	E152-32.8	1.0	300.07						
29	20020927	8:15	11:21	N02-53.5	E152-04.3	N03-33.9	E151-55.1	0.5	100.07						
30	20020927	11:30	16:18	N03-35.7	E151-54.7	N04-40.5	E151-43.4	1.0	300.08						
31	20020928	8:18	11:21	N08-12.7	E150-57.5	N08-52.5	E150-46.0	0.5	100.07						
32	20020928	11:34	16:27	N08-55.3	E150-45.3	N10-01.6	E150-26.5	1.0	300.06						
33	20020929	8:21	11:33	N13-35.9	E149-21.3	N14-18.3	E149-10.3	0.5	100.06						
34	20020929	11:40	16:12	N14-19.8	E149-09.9	N15-20.9	E148-50.5	1.0	300.81						
35	20020930	8:15	10:52	N19-14.8	E147-42.9	N19-48.7	E147-31.6	0.5	100.08						
36	20020930	11:45	16:36	N19-59.9	E147-27.9	N21-3.9	E147-7.9	1.0	300.06						
37	20021001	8:13	11:35	N24-31.9	E146-03.5	N25-12.5	E145-48.8	0.5	100.05						
38	20021001	11:46	16:37	N25-14.7	E145-48.3	N26-14.0	E145-29.7	1.0	300.04						
39	20021002	8:22	11:43	N29-14.6	E144-32.6	N29-53.2	E144-20.1	0.5	100.04						
40	20021002	11:50	16:42	N29-54.4	E144-19.7	N30-50.9	E143-58.5	1.0	300.06						

付表5-1 石炭運搬船(相馬-ニューキャッスル)捕集記録(20021008-20021020)

試料番号 Sample No	捕集年月日 Date	開始時間		終了時間		開始位置緯度		開始位置経度		終了位置緯度		終了位置経度		流量		通水量	
		Start Time	End Time	Start Position(lat.)	Start Position(long.)	Start Position(lat.)	Start Position(long.)	End Position(lat.)	End Position(long.)	Flow rate	Total Volume						
1	20021008	8:40	11:17	N37-42.1	E141-25.3	N37-07.2	E141-47.8	0.5	100.08								
2	20021008	12:24	16:50	N36-50.7	E141-54.3	N35-45.3	E142-19.3	1.0	300.07								
3	20021009	8:10	11:03	N32-12.8	E143-33.4	N31-33.5	E143-44.1	0.5	100.08								
4	20021009	11:25	16:09	N31-28.5	E143-45.6	N30-21.8	E144-07.8	1.0	300.09								
5	20021010	8:09	11:25	N26-50.3	E145-18.4	N26-26.2	E145-38.3	0.5	100.11								
6	20021010	11:40	16:21	N26-16.1	E145-46.8	N25-32.5	E146-24.8	1.0	300.11								
7	20021011	8:57	11:17	N23-23.9	E147-34.1	N23-07.5	E147-02.3	0.5	100.10								
8	20021011	11:43	16:24	N23-04.8	E146-56.4	N22-29.4	E145-57.4	1.0	300.10								
9	20021012	8:10	11:00	N19-06.1	E146-5.9	N19-07.6	E146-24.3	0.5	100.03								
10	20021012	11:20	16:52	N19-03.4	E146-26.2	N17-59.3	E146-52.4	1.0	300.06								
11	20021013	8:11	11:38	N14-33.3	E148-18.7	N13-45.8	E148-37.6	0.5	100.05								
12	20021013	11:47	16:43	N13-43.9	E148-38.4	N12-34.3	E149-06.0	1.0	300.08								
13	20021014	8:18	11:21	N08-52.2	E150-35.2	N08-07.7	E150-03.8	0.5	100.00								
14	20021014	11:29	15:51	N08-06.0	E150-54.5	N07-01.9	E151-16.8	1.0	300.16								
15	20021015	8:11	11:41	N02-58.3	E152-03.7	N02-03.9	E152-12.8	0.5	100.03								
16	20021015	11:55	16:52	N02-00.3	E152-13.3	N00-42.3	E152-24.9	1.0	300.04								
17	20021016	8:12	10:53	S03-16.7	E152-57.5	S03-42.6	E153-06.8	0.5	100.14								
18	20021016	11:35	16:10	S04-05.7	E153-15.0	S05-08.2	E153-28.3	1.0	300.14								
19	20021017	8:07	11:18	S08-58.2	E154-07.0	S09-42.9	E154-16.3	0.5	100.06								
20	20021017	11:36	16:10	S09-47.0	E154-17.1	S10-50.0	E154-28.6	1.0	300.13								
21	20021018	8:10	11:41	S14-45.8	E154-24.9	S15-37.2	E154-21.2	0.5	100.10								
22	20021018	11:50	16:44	S15-39.3	E154-21.1	S16-50.4	E154-18.4	1.0	300.16								
23	20021019	8:11	11:00	S20-45.1	E154-04.5	S21-16.2	E154-02.4	0.5	100.12								
24	20021019	11:22	16:00	S21-35.0	E154-02.1	S22-41.7	E153-57.3	1.0	300.12								
25	20021020	8:12	11:14	S27-05.5	E153-48.9	S27-52.3	E153-47.3	0.5	100.07								
26	20021020	11:25	16:05	S27-54.9	E153-47.9	S29-06.6	E153-47.7	1.0	300.10								

付表5-2 石炭運搬船(ニューキヤッスルー相馬)捕集記録(20021026-20021107)

試料番号	捕集年月日	開始時間	終了時間	開始位置緯度	開始位置経度	終了位置緯度	終了位置経度	流量	通水量
Sample No	Date	Start Time	End Time	Start Position(lat.)	Start Position(long.)	End Position(lat.)	End Position(long.)	Flow rate	Total Volume
27	20021026	7:55	10:20	S32-43.2	E152-41.2	S32-14.6	E153-00.3	0.5	100.10
28	20021026	11:11	16:11	S32-06.2	E153-06.2	S31-14.9	E153-41.1	1.0	300.00
29	20021028	8:08	10:17	S23-02.6	E154-34.6	S22-35.9	E154-34.5	0.5	100.11
30	20021028	11:12	16:10	S22-25.5	E154-35.0	S21-17.2	E154-36.1	1.0	300.00
31	20021029	8:11	11:04	S17-24.9	E154-36.9	S16-45.3	E154-35.4	0.5	100.09
32	20021029	11:25	15:51	S16-40.8	E154-35.4	S15-41.4	E154-33.2	1.0	300.15
33	20021030	8:10	11:21	S11-55.7	E154-34.9	S11-10.3	E154-31.8	0.5	100.04
34	20021030	11:40	16:30	S11-05.9	E154-30.9	S09-54.3	E154-17.3	1.0	300.02
35	20021031	8:09	11:22	S06-07.8	E153-39.0	S05-22.0	E153-30.2	0.5	100.00
36	20021031	11:34	16:14	S05-20.7	E153-29.9	S04-17.2	E153-16.6	1.0	300.00
37	20021101	7:36	11:10	S00-48.5	E152-34.1	S00-00.7	E152-26.4	0.5	100.15
38	20021101	11:17	15:21	N00-00.8	E152-26.2	N00-56.5	E152-18.8	1.0	301.60
39	20021102	8:15	11:25	N04-46.2	E151-42.1	N05-28.1	E151-34.2	0.5	100.09
40	20021102	11:28	16:13	N05-28.8	E151-34.0	N06-32.4	E151-20.9	1.0	300.12
41	20021103	8:11	11:17	N10-09.1	E150-23.1	N10-51.0	E150-12.1	0.5	100.07
42	20021103	11:25	16:15	N10-52.6	E150-11.6	N11-57.0	E149-51.3	1.0	300.10
43	20021104	8:08	11:33	N15-26.3	E148-49.6	N16-11.1	E148-36.5	0.5	100.04
44	20021104	11:51	16:37	N16-15.0	E148-35.1	N17-17.3	E148-13.0	1.0	300.09
45	20021105	8:10	11:22	N20-40.7	E147-16.8	N21-21.5	E147-02.7	0.5	100.06
46	20021105	11:35	16:23	N21-24.2	E147-01.8	N22-25.4	E146-41.8	1.0	300.11
47	20021106	8:09	11:16	N25-33.7	E145-43.6	N26-13.2	E145-30.6	0.5	100.06
48	20021106	11:25	16:15	N26-15.0	E145-30.0	N27-16.2	E145-11.1	1.0	300.00
49	20021107	8:08	11:14	N30-45.8	E143-58.1	N31-25.1	E143-45.3	0.5	100.06
50	20021107	11:40	16:21	N31-30.6	E143-43.7	N32-31.3	E143-23.4	1.0	300.10

付表6-1 石炭運搬船(相馬-マツカイ)捕集記録(20021114-20021122)

試料番号 Sample No.	捕集年月日 Date	開始時間		開始位置緯度		開始位置経度		終了位置緯度		終了位置経度		流量 Flow rate	通水量 Total Volume
		Start Time	End Time	Start Position(lat.)	Start Position(long.)	Start Position(lat.)	Start Position(long.)	End Position(lat.)	End Position(long.)				
1	20021114	8:15	11:24	N33-07.4	E143-39.5	E32-22.9	E143-54.4	0.5	100.11				
2	20021114	11:40	16:30	N32-19.3	E143-55.5	N31-08.3	E144-18.8	1.0	300.11				
3	20021115	8:28	11:28	N27-34.3	E145-22.1	N26-51.8	E145-33.6	0.5	100.07				
4	20021115	11:53	16:52	N26-47.8	E145-34.7	N25-40.6	E145-58.2	1.0	300.07				
5	20021116	8:15	10:25	N22-00.7	E147-03.0	N21-31.0	E147-12.3	0.5	100.12				
6	20021116	11:25	16:22	N21-18.1	E147-16.6	N20-10.8	E147-36.0	1.0	300.15				
7	20021117	8:15	11:26	N16-31.6	E148-29.0	N15-48.3	E148-40.4	0.5	100.05				
8	20021117	11:40	16:23	N15-45.2	E148-41.2	N14-39.9	E148-55.4	1.0	300.13				
9	20021118	8:09	11:36	N11-10.0	E149-58.5	N10-23.1	E150-12.2	0.5	100.26				
10	20021118	11:50	16:50	N10-20.3	E150-13.1	N09-13.0	E150-33.1	1.0	292.15				
11	20021119	8:15	11:20	N05-42.6	E151-31.2	N04-58.9	E151-40.2	0.5	100.24				
12	20021119	11:30	16:27	N04-56.7	E151-40.6	N03-45.1	E151-55.8	1.0	300.25				
13	20021120	8:15	11:30	S00-03.8	E152-28.0	S00-47.3	E152-34.7	0.5	100.11				
14	20021120	11:40	16:26	S00-49.5	E152-35.0	S01-54.9	E152-43.3	1.0	300.10				
15	20021121	8:15	11:23	S05-32.5	E153-00.4	S06-17.4	E152-51.6	0.5	100.14				
16	20021121	11:32	16:32	S06-19.4	E152-51.2	S07-28.0	E152-34.0	1.0	296.46				
17	20021122	8:12	11:15	S11-02.1	E152-05.5	S11-43.3	E152-02.4	0.5	100.19				
18	20021122	11:26	15:57	S11-45.5	E152-02.1	S12-46.0	E151-52.6	1.0	300.16				

付表6-2 石炭運搬船(マッカイ-相馬)捕集記録(20021126-20021205)

試料番号 Sample No	捕集年月日 Date	開始時間		終了時間		開始位置緯度		終了位置緯度		開始位置経度		終了位置経度		流量 Flow rate	通水量 Total Volume
		Start Time	End Time	Start Time	End Time	Start Position(lat.)	End Position(lat.)	Start Position(long.)	End Position(long.)	Start Position(lat.)	End Position(lat.)	Start Position(long.)	End Position(long.)		
19	20021126	8:15	11:16	S16-24.2	E151-20.9	S15-43.2	E151-28.7	0.5	100.02						
20	20021126	11:30	16:10	S15-40.3	E151-29.1	S14-35.8	E151-38.0	1.0	300.15						
21	20021127	8:12	10:52	S10-57.3	E152-06.3	S10-57.3	E152-11.8	0.5	100.05						
22	20021127	11:02	15:45	S10-17.3	E152-11.7	S09-09.2	E152-13.5	1.0	300.10						
23	20021128	8:15	10:25	S05-30.0	E153-02.7	S05-00.5	E153-08.2	0.5	100.10						
24	20021128	11:10	15:52	S04-50.3	E153-10.6	S03-47.9	E153-05.4	1.0	300.01						
25	20021129	8:20	11:07	S00-14.3	E152-31.6	N00-19.9	E152-25.7	0.5	100.10						
26	20021129	11:20	16:03	N00-22.5	E152-25.2	N01-21.8	E152-17.9	1.0	300.10						
27	20021130	8:17	11:10	N04-49.5	E151-43.6	N05-28.2	E151-37.0	0.5	100.11						
28	20021130	11:19	15:49	N05-30.1	E151-36.6	N06-30.5	E151-24.3	1.0	300.17						
29	20021201	8:14	10:59	N10-03.8	E150-23.7	N10-37.9	E150-14.5	0.5	100.09						
30	20021201	11:09	15:48	N10-39.7	E150-14.1	N11-37.1	E149-56.6	1.0	300.00						
31	20021202	8:10	11:26	N15-01.5	E148-56.6	N15-41.5	E148-43.7	0.5	100.03						
32	20021202	11:35	16:19	N15-43.3	E148-43.1	N16-43.3	E148-24.7	1.0	300.13						
33	20021203	8:09	11:06	N20-07.6	E147-24.7	N20-46.1	E147-13.9	0.5	100.05						
34	20021203	11:15	15:48	N20-48.1	E147-13.3	N21-45.8	E146-55.6	1.0	300.00						
35	20021204	8:18	11:15	N24-55.7	E145-54.9	N25-28.1	E145-45.8	0.5	100.30						
36	20021204	11:26	16:04	N25-30.1	E145-45.2	N26-17.8	E145-28.5	1.0	300.10						
37	20021205	8:10	11:08	N29-35.4	E144-25.7	N30-07.6	E144-11.7	0.5	100.11						
38	20021205	11:27	16:08	N30-10.9	E144-10.2	N31-01.6	E143-51.6	1.0	300.10						

付表7-1 石炭運搬船(相馬-ニューキャッスル)捕集記録(20021212-20021223)

試料番号 Sample No.	捕集年月日 Date	開始時間 Start Time		終了時間 End Time		開始位置緯度 Start Position(Lat)		終了位置緯度 End Position(lat)		開始位置経度 Start Position(Long)		終了位置経度 End Position(Long)		流量 Flow rate	通水量 Total Vol.
1	2002	8:08	11:17	N33-44.0	E142-59.9	N32-59.8	E143-15.0	0.5	100.11						
2	12.12	11:26	15:49	N32-57.7	E143-15.7	N31-55.6	E143-38.6	1.0	300.00						
3	2002	8:12	11:10	N28-11.1	E144-53.6	N27-27.9	E145-08.3	0.5	100.08						
4	12.13	11:22	16:03	N27-25.2	E145-09.1	N26-17.7	E145-30.3	1.0	300.09						
5	2002	8:10	11:18	N22-29.6	E146-40.8	N21-46.9	E146-55.8	0.5	100.09						
6	12.14	11:30	16:24	N21-44.3	E146-56.6	N20-38.4	E147-16.5	1.0	300.09						
7	2002	8:11	11:12	N17-02.1	E148-19.0	N16-21.7	E148-31.3	0.5	100.12						
8	12.15	11:21	16:17	N16-19.8	E148-31.9	N15-13.4	E148-52.2	1.0	300.20						
9	2002	8:09	11:25	N11-33.4	E149-57.0	N10-48.3	E150-11.0	0.5	100.04						
10	12.16	11:38	16:39	N10-45.3	E150-12.0	N09-35.5	E150-34.6	1.0	300.16						
11	2002	8:07	11:26	N05-49.6	E151-31.8	N04-59.7	E151-41.1	0.5	100.06						
12	12.17	11:35	16:28	N04-57.6	E151-41.4	N03-45.5	E151-52.4	1.0	300.05						
13	2002	8:09	11:11	S00-11.0	E152-30.9	S00-57.5	E152-36.0	0.5	100.15						
14	12.18	11:22	16:20	S01-00.3	E152-36.3	S02-17.0	E152-47.4	1.0	300.09						
15	2002	8:20	11:23	S06-13.4	E153-39.7	S06-57.9	E153-47.7	0.5	100.08						
16	12.19	11:31	16:22	S06-59.8	E153-48.1	S08-07.7	E154-03.7	1.0	300.16						
17	2002	8:20	11:21	S11-53.2	E154-32.7	S12-37.8	E154-30.9	0.5	100.09						
18	12.20	11:35	16:22	S12-41.1	E154-30.9	S13-52.3	E154-26.6	1.0	300.13						
19	2002	8:18	11:21	S17-43.9	E154-13.4	S18-28.3	E154-12.6	0.5	100.10						
20	12.21	11:34	16:17	S18-31.3	E154-12.4	S19-40.0	E154-08.6	1.0	300.10						
21	2002	8:13	11:11	S23-16.8	E153-53.9	S24-03.6	E153-50.9	0.5	100.08						
22	12.22	11:21	16:08	S24-06.2	E153-50.7	S25-23.4	E153-47.9	1.0	300.10						
23	2002	8:13	11:13	S29-58.7	E153-35.3	S30-51.5	E153-15.1	0.5	100.19						
24	12.23	11:55	16:46	S31-03.4	E153-15.9	S32-16.2	E152-47.1	1.0	300.00						

付表7-2 石炭運搬船(ニューキャッスル-相馬)捕集記録(20030102-20030111)

試料番号 Sample No.	捕集年月日 Date	開始時間 Start Time	終了時間 End Time	開始位置緯度 Start Position(Lat)	開始位置経度 Start Position(Long)	終了位置緯度 End Position(lat)	終了位置経度 End Position(Long)	流量 Flow rate	通水量 Total Vol.	発送
25	2003	8:10	11:18	S29-04.0	E154-34.7	S28-51.2	E154-34.6	0.5	100.10	
26	2003	11:26	16:03	S28-49.6	E154-34.5	S27-53.0	E154-33.9	1.0	300.01	
27	2003	8:09	11:33	S24-07.8	E154-35.0	S23-24.5	E154-34.8	0.5	100.20	
28	2003	11:42	16:13	S23-22.9	E154-34.9	S22-26.5	E154-34.7	1.0	300.15	
29	2003	8:15	11:02	S18-44.8	E154-38.0	S18-06.8	E154-38.2	0.5	100.05	
30	2003	11:25	16:18	S18-01.9	E154-38.0	S16-57.5	E154-36.4	1.0	300.12	
31	2003	8:09	11:07	S12-58.6	E154-34.8	S12-17.0	E154-34.5	0.5	100.01	
32	2003	11:24	15:59	S12-13.1	E154-34.4	S11-05.3	E154-30.5	1.0	300.13	
33	2003	8:20	11:28	S01-56.7	E152-43.5	S01-13.6	E152-37.8	0.5	100.07	
34	2003	12:15	16:48	S01-02.7	E152-36.4	S00-00.4	E152-29.6	1.0	300.17	
35	2003	8:08	10:45	N03-15.2	E151-58.6	N03-48.9	E151-53.4	0.5	100.09	
36	2003	10:55	15:47	N03-51.0	E151-52.9	N04-53.3	E151-41.6	1.0	300.06	
37	2003	8:15	11:22	N08-16.0	E150-56.3	N08-52.9	E150-48.2	0.5	100.16	
38	2003	11:32	16:06	N08-54.9	E150-47.8	N09-47.3	E150-30.7	1.0	300.07	
39	2003	8:10	11:20	N13-05.6	E149-32.8	N13-46.1	E149-20.5	0.5	100.07	
40	2003	11:30	16:25	N13-48.1	E149-19.9	N14-51.3	E149-01.4	1.0	300.04	
41	2003	8:07	11:17	N18-08.3	E147-58.7	N18-48.8	E147-47.7	0.5	100.03	
42	2003	11:26	16:01	N18-50.6	E147-47.2	N19-49.7	E147-31.0	1.0	300.12	

付表8-1 油輸送船(日本-ペルシヤ湾)捕集記録(20021009-20021016)

試料番号 Sample No.	捕集年月日 Date	開始時間 Start Time	終了時間 End Time	開始位置緯度 Start Position(Lat)	開始位置経度 Start Position(Long)	終了位置緯度 End Position(lat)	終了位置経度 End Position(Long)	流量 Flow rate	通水量 Total Vol.
1	2002/10/9	8:17	11:35	N 30 - 18.3	E 132 - 23.5	N 29 - 51.3	E 131 - 41.8	0.50	100.11
2	2002/10/9	12:00	16:56	N 29 - 46.1	E131-36.7	N28-44.3	E130-37.2	1.00	300.16
3	2002/10/10	8:05	11:23	N25-32.3	E127-24.1	N24-56.6	E126-35.6	0.50	100.10
4	2002/10/10	11:30	16:26	N24-55.4	E126-33.9	N24-02.4	E125-20.6	1.00	300.17
5	2002/10/11	8:06	11:24	N21-15.8	E121-38.9	N20-40.5	E120-53.7	0.50	100.10
6	2002/10/11	11:32	16:28	N20-39.2	E120-51.9	N19-45.7	E119-42.2	1.00	300.17
7	2002/10/12	8:11	11:29	N16-17.9	E116-16.8	N15-37.7	E115-36.9	0.50	100.10
8	2002/10/12	11:36	16:32	N15-36.3	E115-35.6	N14-38.9	E114-38.8	1.00	300.16
9	2002/10/13	9:09	12:27	N11-11.0	E111-38.6	N10-34.8	E111-08.4	0.50	100.10
10	2002/10/13	12:37	17:33	N10-32.9	E111-07.0	N9-36.7	E110-20.1	1.00	300.15
11	2002/10/14	8:12	11:30	N6-20.5	E107-37.7	N5-48.8	E106-59.1	0.50	100.10
12	2002/10/14	11:55	16:51	N5-42.4	E106-57.2	N4-37.9	E106-07.0	1.00	300.16
13	2002/10/15	8:19	11:37	N1-17.7	E140-13.9	N1-12.3	E103-33.2	0.50	100.08
14	2002/10/15	11:51	16:47	N1-13.2	E103-29.7	N1-56.3	E102-19.3	1.00	300.15
15	2002/10/16	8:19	11:37	N4-42.4	E98-57.4	N5-13.2	E98-19.3	0.50	100.09
16	2002/10/16	11:46	16:42	N5-13.5	E98-18.8	N5-38.8	E97-21.2	1.00	300.14

付表8-2 油輸送船(ペルシヤ湾-日本)捕集記録(20021028-20021108)

試料番号	捕集年月日	開始時間	終了時間	開始位置緯度	開始位置経度	終了位置緯度	終了位置経度	流量	通水量
17	2002/10/28	8:26	11:44	N26-25.0	E53-39.6	N26-10.9	E54-35.5	0.05	100.12
18	2002/10/28	11:59	16:54	N26-10.5	E54-39.9	N26-22.6	E56-00.0	1.00	300.17
19	2002/10/29	8:20	11:37	N23-56.8	E58-59.5	N23-18.1	E59-39.0	0.50	100.10
20	2002/10/29	11:58	16:53	N23-14.2	E59-43.2	N22-17.0	E60-47.7	1.00	300.17
21	2002/10/30	8:24	12:03	N19-30.2	E64-06.1	N18-51.2	E64-52.0	0.50	100.18
22	2002/10/30	12:33	17:29	N18-46.2	E64-57.9	N17-54.0	E65-58.9	1.00	300.18
23	2002/10/31	8:26	11:44	N15-18.5	E68-59.0	N14-44.2	E69-37.7	0.50	100.11
24	2002/10/31	11:56	16:52	N14-42.2	E69-40.1	N13-49.8	E70-40.7	1.00	300.12
25	2002/11/1	8:15	11:33	N11-19.7	E73-31.2	N10-41.9	E74-04.9	0.50	100.11
26	2002/11/1	11:45	16:41	N10-39.3	E74-06.5	N9-34.8	E74-48.2	1.00	300.18
27	2002/11/2	8:22	11:40	N6-43.6	E77-31.4	N6-17.4	E78-13.6	0.50	100.10
28	2002/11/2	11:51	16:47	N6-16.0	E78-15.9	N5-40.5	E79-13.0	1.00	300.13
29	2002/11/3	8:20	11:38	N05-30.5	E82-36.2	N05-32.9	E83-26.5	0.50	100.10
30	2002/11/3	11:49	16:49	N05-32.7	E83-29.3	N05-30.0	E84-45.5	1.00	300.14
31	2002/11/4	8:11	11:29	N05-30.0	E88-42.8	N05-34.6	E89-35.2	0.50	100.10
32	2002/11/4	11:38	16:34	N05-34.9	E89-37.6	N05-4.4	E90-55.0	1.00	300.11
33	2002/11/5	6:53	10:11	N06-15.0	E94-18.1	N06-18.0	E95-05.4	0.50	100.10
34	2002/11/5	10:21	15:17	N06-17.9	E95-07.7	N05-57.8	E96-13.4	1.00	300.17
35	2002/11/6	8:20	11:38	N03-55.4	E99-42.6	N03-228	E100-15.2	0.50	100.10
36	2002/11/6	11:47	16:43	N03-21.3	E100-16.6	N02-43.7	E101-07.5	1.00	300.10
37	2002/11/7	8:17	11:35	N01-05.6	E103-42.4	N01-16.5	E104-18.0	0.50	100.07
38	2002/11/7	11:44	16:40	N01-17.3	E104-19.9	N02-19.9	E104-54.9	1.00	300.09
39	2002/11/8	8:27	11:45	N05-32.8	E107-08.8	N06-11.7	E107-38.7	0.50	100.09

付表 9-1 油輸送船(日本一ペルシヤ湾)捕集記録(20021121-20021016)

試料番号 Sample No.	捕集年月日 Date	開始時間		終了時間		採水所要時間		開始位置緯度		開始位置経度		終了位置緯度		終了位置経度		流量		通水量 Total Vol.
		Start Time	End Time	開始	終了	Start Position(Lat)	Start Position(Long)	End Position(Lat)	End Position(Long)	Set	Flow rate	Set	Flow rate					
1	2002/11/21	8:54	12:59	4:05	N 30 - 57.4	E132-45.1	N30-05.9	E131-56.9	17	0.02-1.00	17	0.02-1.00	100.08					
2		13:22	18:20	4:58	N30-01.4	E131-51.5	N28-59.4	E130-51.1	34	1.00	34	1.00	300.12					
3	2002/11/22	8:17	12:19	4:02	N25-53.9	E127-52.6	N25-08.5	E126-51.7	17	0.02-1.00	17	0.02-1.00	100.08					
4		12:42	17:38	4:56	N25-04.4	E126-46.2	N24-11.0	E125-33.2	34	1.00	34	1.00	300.13					
5	2002/11/23	7:21	11:41	4:20	N21-38.2	E122-10.3	N20-52.1	E121-09.2	17	0.02-1.00	17	0.02-1.00	100.06					
6		12:49	17:49	5:00	N20-40.0	E120-51.6	N19-42.7	E119-42.5	34	0.80-1.20	34	0.80-1.20	299.14					
7	2002/11/24	6:11	10:45	4:34	N16-53.4	E-116-52.2	N15-57.3	E115-55.8	17	0.02-1.00	17	0.02-1.00	100.08					
8		10:54	15:50	4:56	N15-55.4	E115-54.3	N14-56.0	E114-55.7	34	1.00	34	1.00	300.13					
9	2002/11/25	7:25	11:31	4:06	N11-37.2	E112-01.3	N10-43.1	E111-15.3	17	0.02-1.00	17	0.02-1.00	100.08					
10		13:10	18:06	4:56	N10-21.0	E110-57.0	N09-13.7	E110-01.0	34	1.00	34	1.00	300.13					
11	2002/11/26	6:42	10:00	3:18	N06-14.0	E107-32.0	N05-25.0	E106-52.0	17	0.50	17	0.50	100.09					
12		10:40	15:36	4:56	N05-15.5	E106-44.0	N04-39.9	E105-28.2	34	1.00	34	1.00	300.14					
13	2002/11/27	6:57	10:15	3:18	N01-19.9	E104-20.8	N01-10.9	E103-39.2	17	0.50	17	0.50	100.09					
14		10:35	15:31	4:56	N01-11.9	E103-34.5	N01-52.8	E102-25.0	34	1.00	34	1.00	300.13					
15	2002/11/28	6:55	10:13	3:18	N04-43.5	E098-52.7	N05-21.5	E098-12.2	17	0.50	17	0.50	100.08					
16		10:35	15:31	4:56	N05-24.2	E098-06.5	N05-50.4	E096-43.5	34	1.00	34	1.00	300.12					
17	2002/11/29	6:51	10:09	3:18	N06-12.2	E092-04.2	N05-57.7	E091-11.0	17	0.50	17	0.50	100.07					
18		10:37	15:33	4:56	N05-54.9	E091-03.8	N05-30.0	E089-44.2	34	1.00	34	1.00	300.11					
19	2002/11/30	5:54	9:15	3:21	N05-30.0	E085-13.6	N05-30.0	E084-13.1	17	0.50	17	0.50	100.08					
20		10:49	15:45	4:56	N05-30.0	E083-44.9	N05-30.0	E082-17.4	34	1.00	34	1.00	300.11					
21	2002/12/1	6:30	9:48	3:18	N06-37.1	E078-00.0	N07-00.4	E077-06.0	17	0.50	17	0.50	100.08					
22		11:25	16:21	4:56	N07-16.4	E076-41.6	N08-05.8	E075-33.4	34	1.00	34	1.00	300.13					
23	2002/12/2	7:50	11:08	3:18	N11-01.4	E071-39.7	N11-44.7	E070-58.6	17	0.50	17	0.50	100.07					
24		11:40	16:36	4:56	N11-51.3	E070-52.3	N12-54.5	E069-52.0	34	1.00	34	1.00	300.13					
25	2002/12/3	7:18	10:36	3:18	N16-02.8	E066-50.9	N16-40.5	E066-37.5	17	0.50	17	0.50	100.08					
26		11:28	16:24	4:56	N16-33.8	E066-23.7	N17-33.4	E065-22.7	34	1.00	34	1.00	300.14					
27	2002/12/4	6:48	10:06	3:18	N20-47.9	E062-10.9	N21-31.5	E061-53.9	17	0.50	17	0.50	100.08					
28		11:03	15:59	4:56	N21-28.5	E061-36.1	N22-27.6	E060-31.0	34	1.00	34	1.00	300.14					

付表 9-2 油輸送船(ペルシヤ湾-日本)捕集記録(20021211-20021229)

試料番号	捕集年月日	開始時間	終了時間	採水所要時間	開始位置緯度	開始位置経度	終了位置緯度	終了位置経度	Flow	流量	通水量
29	2002/12/11	9:13	12:32	3:19	N26-19.1	E056-01.3	N26-23.2	E056-41.2	17	0.50	100.10
30		12:50	17:46	4:56	N26-19.3	E056-43.3	N25-17.9	E057-31.6	34	1.00	300.16
31	2002/12/12	6:26	9:48	3:22	N22-55.9	E080-02.2	N22-16.3	E060-42.2	17	0.50	100.10
32		10:14	15:10	4:56	N22-11.3	E080-47.4	N21-16.3	E061-43.1	34	1.00	300.17
33	2002/12/13	6:56	11:30	4:34	N18-19.5	E064-37.7	N17-28.0	E065-28.0	17	一定せず	100.10
34		13:24	18:24	5:00	N17-06.6	E065-49.4	N16-08.9	E066-45.6	34	一定せず	294.27
35	2002/12/14	6:29	10:47	4:18	N13-50.5	E088-58.4	N12-59.9	E069-46.8	17	一定せず	100.10
36		10:56	15:51	4:55	N13-58.2	E089-48.5	N12-01.9	E070-42.2	34	1.00	300.18
37	2002/12/15	7:55	11:54	3:59	N09-27.1	E073-41.1	N08-49.0	E074-33.8	17	一定せず	100.10
38		12:58	17:53	4:55	N08-39.0	E074-47.8	N07-50.9	E075-54.0	34	1.00	300.17
39	2002/12/16	8:18	11:36	3:18	N05-56.2	E78-47.8	N05-33.8	E079-23.8	17	0.50	100.11
40		13:30	18:25	4:55	N05-31.4	E079-46.9	N05-30.4	E080-49.3	34	1.00	300.17
41	2002/12/17	5:20	8:40	3:20	N05-30.1	E083-12.4	N05-30.0	E084-04.7	17	0.50	100.11
42		11:10	16:05	4:55	N05-30.5	E084-43.1	N05-30.0	E086-00.3	34	1.00	300.18
43	2002/12/18	7:18	10:59	3:41	N05-38.0	E090-00.6	N05-45.5	E090-57.9	17	一定せず	100.08
44		11:22	16:18	4:56	N05-46.3	E091-03.9	N05-57.0	E092-22.0	34	1.00	300.18
45	2002/12/19	7:19	10:37	3:18	N06-18.3	E095-50.4	N06-17.9	E096-13.0	17	0.50	100.11
46		10:48	15:44	4:56	N06-17.9	E096-12.8	N06-11.0	E096-22.2	34	1.00	300.18
47	2002/12/20	8:20	11:38	3:18	N03-57.3	E099-40.8	N03-25.0	E100-13.0	17	0.50	100.11
48		11:57	16:52	4:55	N03-21.7	E100-16.3	N02-41.9	E101-11.0	34	1.00	300.14
49	2002/12/21	8:44	12:02	3:18	N01-05.6	E103-43.1	N01-17.1	E104-19.3	17	0.50	100.08
50		12:46	17:41	4:55	N01-22.7	E104-26.3	N01-55.4	E105-34.5	34	1.00	300.13
51	2002/12/22	6:49	10:07	3:18	N03-07.8	E108-35.9	N03-25.8	E109-24.2	17	0.50	100.09
52		11:23	16:18	4:55	N03-32.8	E109-42.8	N03-58.8	E110-54.0	34	1.00	300.14
53	2002/12/23	5:23	8:41	3:18	N05-27.1	E113-41.9	N06-03.3	E114-15.4	17	0.50	100.09
54		9:30	14:25	4:55	N06-12.1	E114-23.6	N07-04.2	E115-11.2	34	1.00	300.14
55	2002/12/24	5:46	9:04	3:18	N10-05.5	E117-37.1	N10-51.6	E117-56.8	17	0.50	100.08
56		9:20	14:15	4:55	N10-55.5	E117-58.1	N12-10.4	E118-21.3	34	1.00	300.13
57	2002/12/25	5:50	9:08	3:18	N15-59.5	E119-29.1	N16-52.2	E119-42.2	17	0.50	100.08
58		9:27	14:22	4:55	N16-56.8	E119-44.6	N18-13.6	E120-08.9	34	1.00	300.14
59	2002/12/26	5:52	9:48	3:56	N20-53.0	E121-31.1	N21-23.6	E121-55.4	17	一定せず	100.08
60		9:59	14:54	4:55	N21-24.6	E121-56.5	N21-54.1	E122-34.9	34	1.00	300.15
61	2002/12/27	5:38	10:14	4:36	N23-52.7	E124-38.2	N24-22.6	E125-27.5	17	一定せず	100.09
62		11:42	16:37	4:55	N24-32.6	E125-41.9	N25-01.5	E126-30.4	34	1.00	300.13
63	2002/12/28	5:27	10:00	4:33	N26-59.4	E128-42.9	N27-47.2	E129-37.7	17	一定せず	100.09
64		10:42	15:42	5:00	N27-55.3	E129-45.4	N28-57.5	E130-35.6	34	1.00	300.17
65	2002/12/29	6:20	9:38	3:18	N32-06.2	E132-53.1	N32-24.3	E133-51.7	17	0.50	100.10
66		10:02	14:57	4:55	N32-26.4	E133-58.9	N32-53.6	E135-3.1	34	1.00	300.16

付表 10-1 油輸送船(日本ーペルシヤ湾)捕集記録(20030101-20021016)

試料番号	捕集年月日	開始時間	終了時間	採水所要時間	開始位置緯度	開始位置経度	終了位置緯度	終了位置経度	Flow	流量	通水量
1	2003/1/1	9:46	13:04	3:18	N36-01.2	E140-43.9	N35-27.8	E140-54.5	17	0.50	100.09
2		13:52	18:48	4:56	N35-16.4	E140-46.2	N34-24.1	E139-40.9	34	1.00	300.11
3	2003/1/2	6:17	9:35	3:18	N32-35.4	E136-56.8	N32-06.8	E136-04.3	17	0.50	100.09
4		10:08	15:04	4:56	N32-04.9	E135-53.8	N31-50.1	E134-19.6	34	1.00	300.12
5	2003/1/3	6:23	9:41	3:18	N29-02.3	E131-00.8	N28-23.7	E130-18.7	17	0.50	100.09
6		9:59	14:55	4:56	N28-20.4	E130-15.0	N27-25.9	E129-12.9	34	1.00	300.12
7	2003/1/4	5:46	9:04	3:18	N24-08.9	E126-18.2	N23-28.9	E125-39.0	17	0.50	100.09
8		9:13	14:09	4:56	N23-27.7	E125-36.7	N22-44.8	E124-17.4	34	1.00	300.12
9	2003/1/5	5:33	8:51	3:18	N20-12.8	E120-15.0	N19-34.2	E119-32.8	17	0.50	100.09
10		9:17	14:13	4:56	N19-28.5	E119-27.8	N18-26.9	E118-25.7	34	1.00	300.11
11	2003/1/6	4:33	7:52	3:19	N15-36.6	E115-33.6	N14-55.0	E114-55.8	17	0.50	100.08
12		8:26	13:23	4:57	N14-48.8	E114-48.5	N13-48.5	E113-50.8	34	1.00	300.09
13	2003/1/7	7:25	11:01	3:36	N09-57.7	E110-37.4	N09-10.5	E109-58.3	17	不安定	100.08
14		11:10	16:06	4:56	N09-08.7	E109-56.8	N08-02.2	E109-03.1	34	1.00	300.16
15	2003/1/8	1:19	5:06	3:47	N05-48.9	E107-11.5	N04-57.9	E106-31.6	17	不安定	100.08
16		5:42	10:38	4:56	N04-49.0	E106-23.0	N04-33.2	E105-33.6	34	1.00	300.16
17	2003/1/9	8:08	12:24	4:16	N01-16.5	E104-07.6	N01-24.0	E103-11.7	17	不安定	100.07
18		12:57	17:53	4:56	N01-29.1	E103-03.8	N02-16.7	E101-53.0	34	1.00	300.14
19	2003/1/10	2:47	6:39	3:52	N03-54.5	E099-53.0	N04-37.7	E099-04.6	17	不安定	100.08
20		8:23	13:19	4:56	N04-56.4	E098-43.2	N05-36.1	E097-27.0	34	1.00	300.14
21	2003/1/11										
		2:19	7:15	4:56	N06-21.0	E093-14.5	N06-06.4	E091-47.2	34	1.00	300.15
22	2003/1/12										
		5:42	10:42	5:00	N05-30.4	E084-53.8	N05-30.0	E083-25.8	34	不安定	293.91
23	2003/1/13										
		5:59	10:56	4:57	N06-43.4	E077-44.4	N07-25.5	E076-29.2	34	1.00	300.17
24	2003/1/14										
		6:23	11:23	5:00	N10-42.8	E071-58.0	N11-46.6	E070-56.8	34	不安定	299.01
25	2003/1/15										
		17:37	22:33	4:56	N18-03.4	E064-53.5	N19-03.4	E63-53.7	34	1.00	300.14
26	2003/1/16										
		6:38	11:33	4:55	N21-01.4	E061-57.7	N22-03.3	E60-55.5	34	1.00	300.14

付表 10-2 油輸送船(ペルシヤ湾-日本)捕集記録(20030126-20030214)

式料番号	捕集年月日	開始時間	終了時間	採水所要時間	開始位置緯度	開始位置経度	終了位置緯度	終了位置経度	Flow	流量	通水量
27	2003/1/26	9:12	12:30	3:18	N25-56.7	E054-22.2	N26-03.6	E055-09.5	17	0.50	100.09
28		12:51	17:49	4:58	N26-05.8	E055-13.2	N26-34.4	E056-32.7	34	1.00	300.17
29	2003/1/27	6:57	11:13	4:16	N23-56.7	E058-58.4	N23-05.6	E059-52.3	17	不安定	100.08
30		11:46	16:46	5:00	N22-59.5	E059-58.4	N22-05.5	E060-52.8	34	不安定	296.25
31	2003/1/28	7:22	11:53	4:31	N19-24.3	E063-32.6	N18-33.6	E064-23.7	17	不安定	100.09
32		12:02	16:58	4:56	N18-32.0	E064-25.3	N17-35.3	E065-20.6	34	1.00	300.17
33	2003/1/29	6:54	10:12	3:18	N14-54.7	E067-56.5	N14-17.1	E068-32.8	17	0.50	100.11
34		11:13	16:09	4:56	N14-05.7	E068-43.8	N13-09.8	E069-37.4	34	1.00	300.17
35	2003/1/30	6:47	10:05	3:18	N10-34.9	E072-06.5	N10-04.9	E072-48.9	17	0.50	100.11
36		10:44	15:40	4:56	N09-58.6	E072-57.4	N09-11.9	E074-02.2	34	1.00	300.18
37	2003/1/31	7:38	10:56	3:18	N06-48.0	E077-24.1	N06-20.8	E078-08.1	17	0.50	100.11
38		11:11	16:07	4:56	N06-18.8	E078-11.4	N05-39.0	E079-15.5	34	1.00	300.17
39	2003/2/1	6:35	9:53	3:18	N05-30.0	E082-29.0	N05-30.0	E083-19.2	17	0.50	100.11
40		10:04	15:00	4:56	N05-30.0	E083-21.9	N05-29.9	E084-35.8	34	1.00	300.18
41	2003/2/2	6:45	10:23	3:38	N05-29.9	E088-26.4	N05-32.6	E089-19.6	17	不安定	100.11
42		10:48	15:44	4:56	N05-32.4	E089-25.4	N05-42.1	E090-32.3	34	1.00	300.18
43	2003/2/3	9:11	12:29	3:18	N06-16.0	E094-14.0	N06-17.7	E094-57.4	17	0.50	100.11
44		13:19	18:15	4:56	N06-17.3	E095-08.1	N05-57.0	E096-12.3	34	1.00	300.18
45	2003/2/4	6:56	10:14	3:18	N04-37.7	E098-51.2	N04-09.8	E099-30.9	17	0.50	100.11
46		11:08	16:03	4:55	N04-01.2	E099-40.2	N03-09.8	E100-28.6	34	1.00	300.17
47	2003/2/5	4:35	7:53	3:18	N01-37.9	E102-46.5	N01-15.9	E103-19.3	17	0.50	100.11
48		8:35	13:31	4:56	N01-11.0	E103-25.2	N01-14.3	E104-01.7	34	1.00	300.16
49	2003/2/6	9:30	12:48	3:18	N02-50.6	E107-55.4	N03-08.5	E108-35.6	17	0.50	100.11
50		13:26	18:22	4:56	N03-11.2	E108-43.7	N03-33.1	E109-45.1	34	1.00	300.17
51	2003/2/7	7:50	11:08	3:18	N04-35.0	E112-32.5	N04-55.9	E113-13.0	17	0.50	100.12
52		11:41	16:37	4:56	N05-01.5	E113-18.2	N05-52.2	E114-05.4	34	1.00	300.18
53	2003/2/8	6:36	9:54	3:18	N08-17.2	E116-20.6	N08-54.2	E116-54.7	17	0.50	100.11
54		10:56	15:52	4:56	N09-07.4	E117-03.2	N10-11.8	E117-41.0	34	1.00	300.18
55	2003/2/9	8:41	11:59	3:18	N14-14.3	E118-57.2	N15-02.6	E119-12.2	17	0.50	100.11
56		12:43	17:39	4:56	N15-14.0	E119-15.4	N16-29.0	E119-40.3	34	1.00	300.18
57	2003/2/10	7:31	11:05	3:34	N19-58.6	E121-01.8	N20-48.3	E121-28.5	17	不安定	100.11
58		11:21	16:17	4:56	N20-51.7	E121-30.3	N21-43.9	E122-19.3	34	1.00	300.18
59	2003/2/11	6:35	9:53	3:18	N23-47.3	E125-05.2	N24-18.3	E125-43.7	17	0.50	100.11
60		10:53	15:49	4:56	N24-27.1	E125-55.7	N25-12.9	E126-57.6	34	1.00	300.15
61	2003/2/12	4:46	8:19	3:33	N27-33.7	E129-23.4	N28-12.9	E130-06.0	17	不安定	100.11
62		8:38	13:33	4:55	N28-15.7	E130-10.2	N28-53.3	E131-28.1	34	1.00	300.18
63	2003/2/13	6:50	10:20	3:30	N31-03.9	E136-00.0	N31-27.8	E136-52.8	17	不安定	100.11
64		11:31	16:28	4:57	N31-37.3	E137-08.6	N32-10.7	E138-24.7	34	不安定	300.17
65	2003/2/14	6:17	9:35	3:18	N34-05.8	E141-05.2	N34-56.5	E141-04.9	17	0.50	100.08
66		9:50	14:45	4:55	N35-00.5	E141-05.0	N35-57.4	E140-49.8	34	1.00	300.17

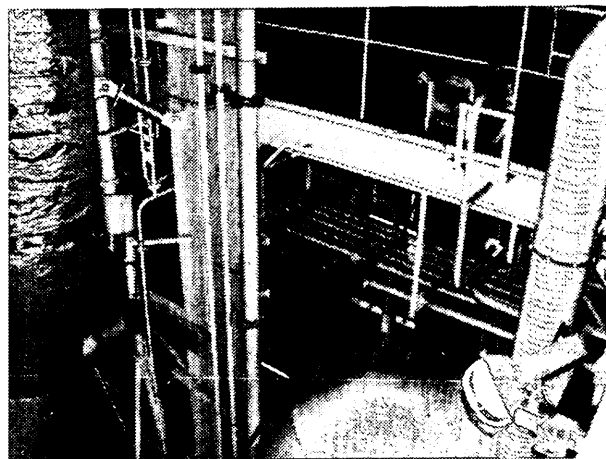
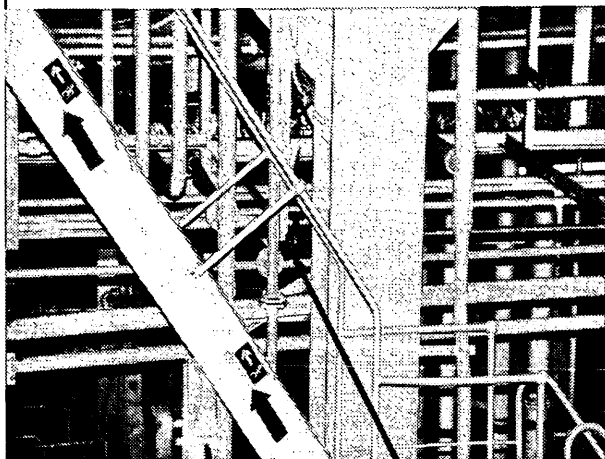
参考資料

海洋汚染観測システム運用マニュアル

システムの始動

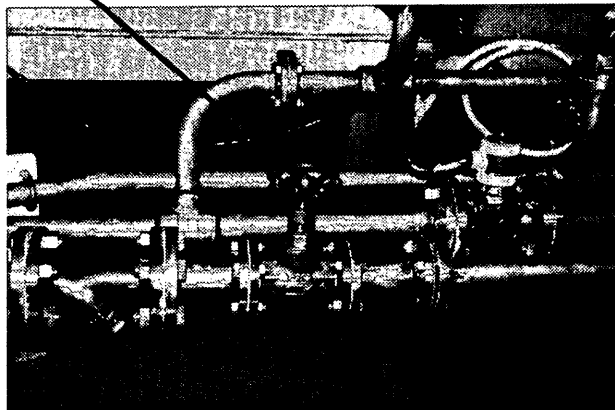
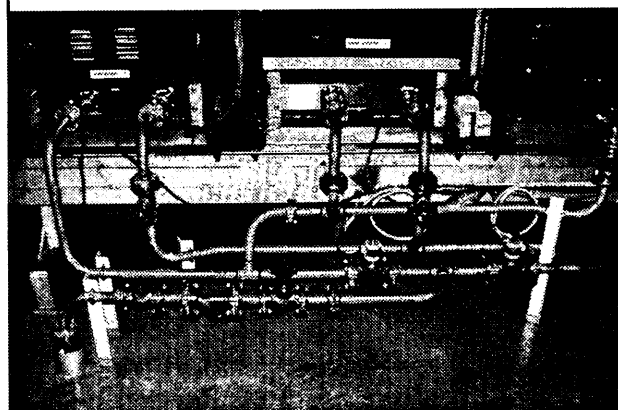
確認事項

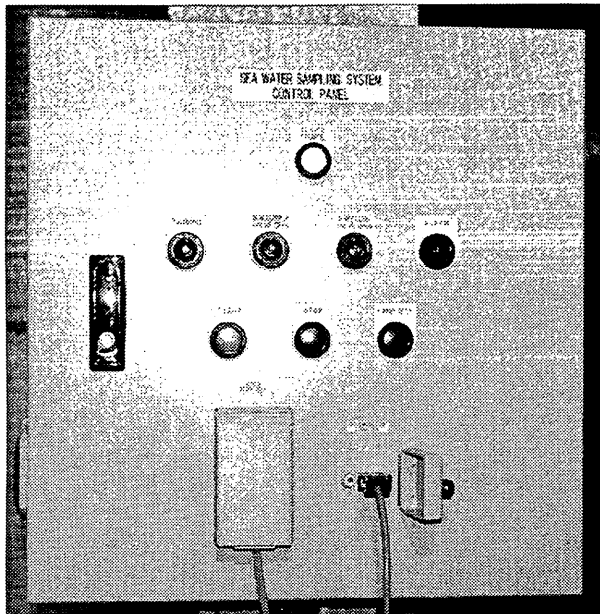
- 配電盤内のBypass SW が OFF になっているか。
- 装置へ接続されているバルブは全て閉まっているか。



給水システムの始動

1. 観測システムへの配管の給水バルブを開ける
2. 観測システムからの配管の排水バルブを開ける。
3. 観測システム前部の配管の給水バルブを開ける。

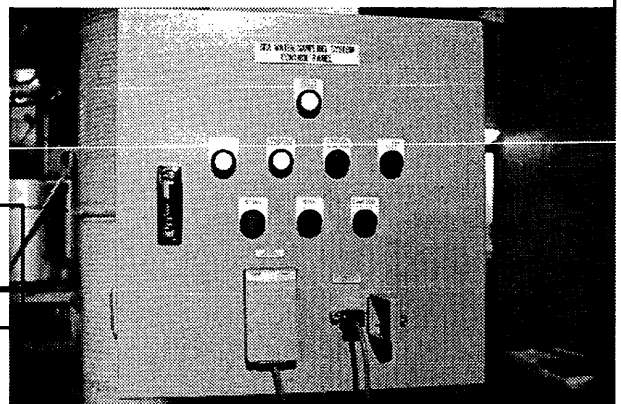
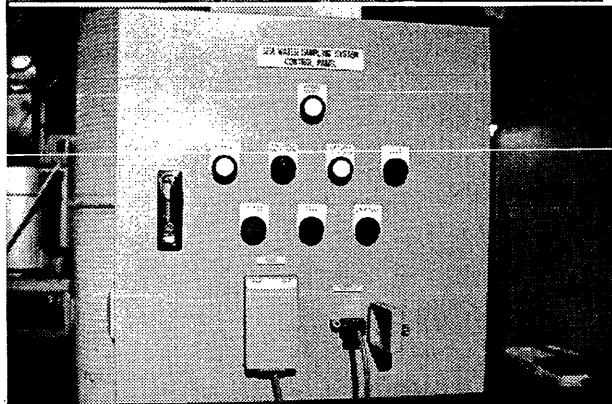




4. 装置脇の配電盤の始動ボタンを押す。
約10分間配管内のフラッシングのために、バイパスバルブが開く。

緊急停止

緊急時は左図操作パネルのSTOPボタンを押すと、全ての電源が切れ、給水が停止される。

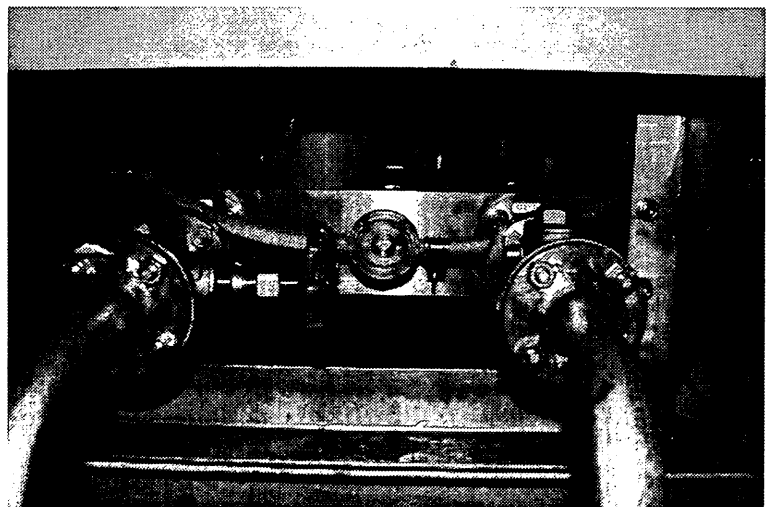
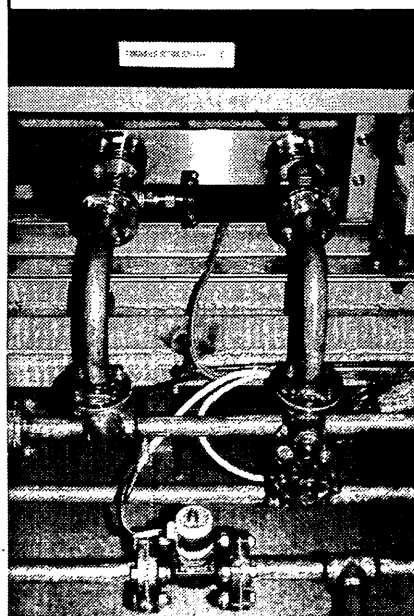


5. 水質センサー部への給水

排水バルブを全開にし、給水は、途中に挿入されているローターメータを確認しながら、赤い玉がわかるかわからない程度に回転している様にバルブを調整する。あまり厳密に制御する必要はない（他の装置への給水量に応じて変化します）。

また、バルブを開けてもローターメータの回転が遅い場合は、フィルターが目詰まりを起こしている可能性が高いので、フィルターを切り替える。

6. カラム捕集装置のバルブ操作

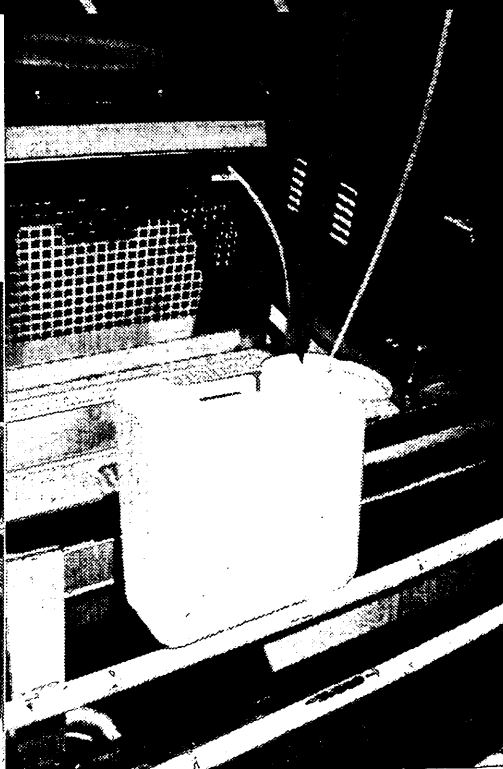
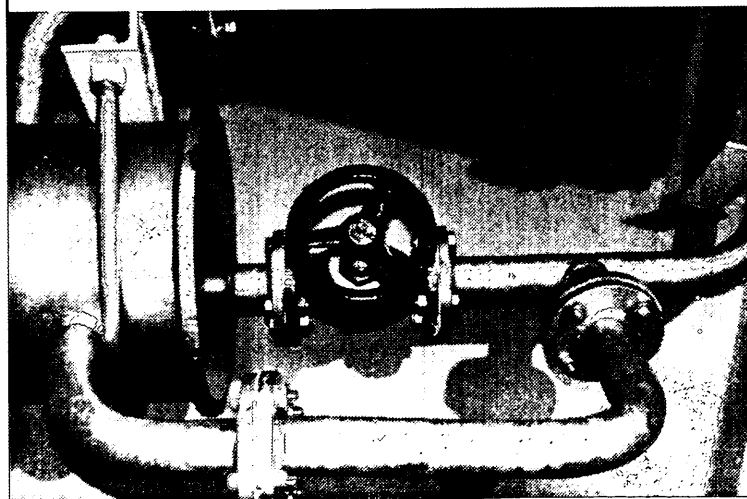
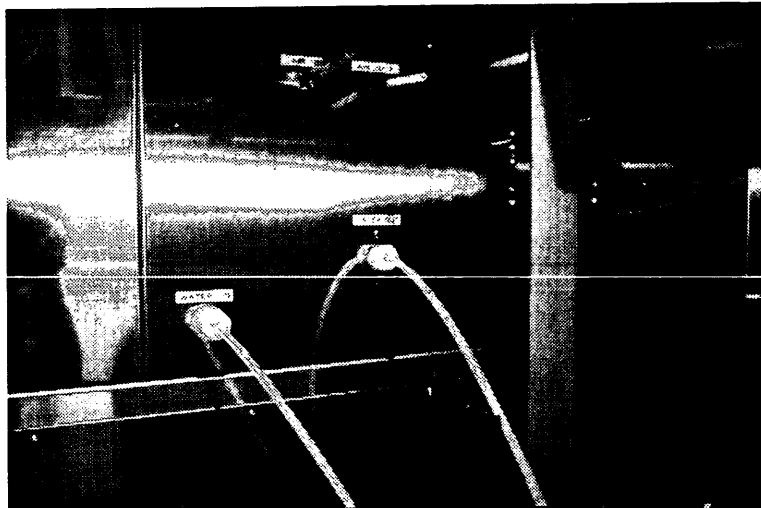
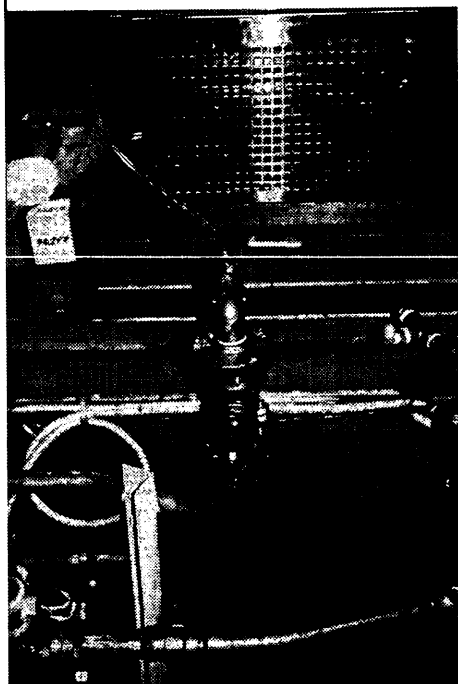
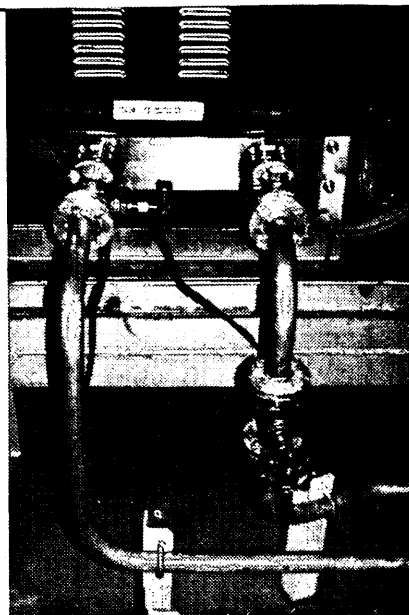


カラム濃縮捕集の採水側のバルブは、全開せずに少し開けた程度にしておく。全開にするとセンサーへ海水が供給されない事がある。排水側のバルブは全開。

7. 採水装置のバルブ操作

採水装置のバルブは、採水時のみ開き、通常は閉じておく。

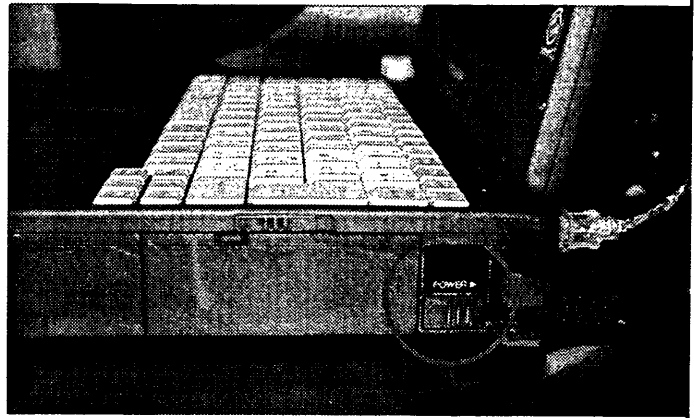
注意事項：採水システムの排水は排水ラインに接続せず、ポリタンクにためて、採水終了時に、設置架台の排水口に捨てる。この際、漏水検知槽出口側のバルブを開き、捨て終わったら必ず閉める。このバルブを開かずに捨てると漏水センサーが働き、給水システムが自動的システム全体の電源を切り、かつ制御室のアラームが鳴るので、注意。



8. パソコンの始動

ノートパソコン右サイド奥の電源SWをON。

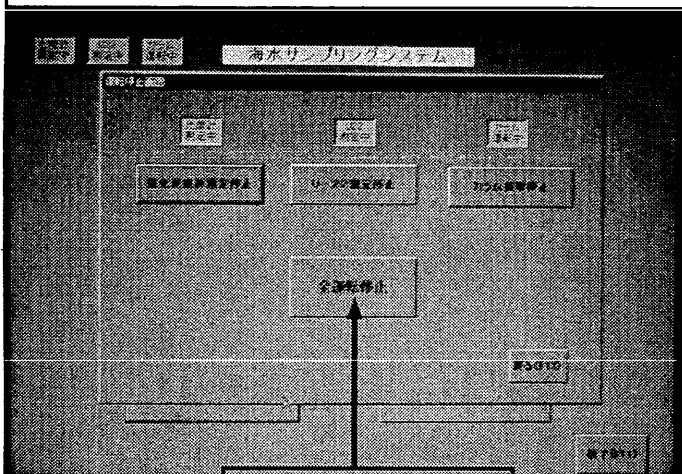
Windowsが始動し、その後観測システムソフトが自動的に立ち上がり、メニュー画面が表示される。



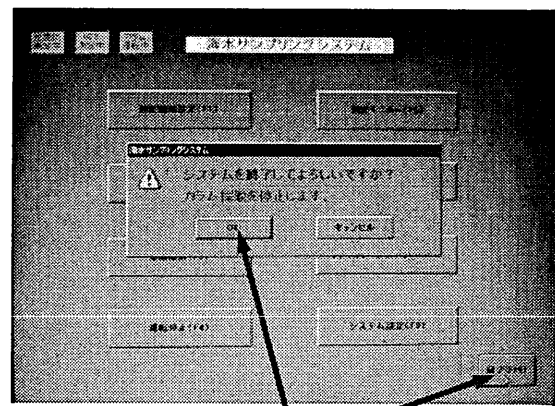
9. システムの停止

下船前日等全ての作業が終了したら、パソコンを終了し、全ての給水・排水バルブを閉め、配電盤のSTOPボタンを押し、全システムの停止する。

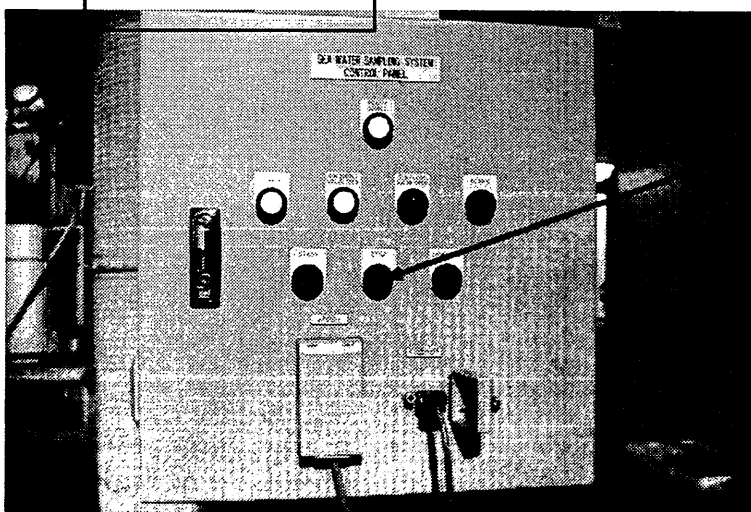
また、設置架台の漏水受けは、かなり塩などが析出している可能性が高いので、清水で洗い流しておく。



全装置の停止



ソフトの終了



停止ボタン

濃縮捕集操作マニュアル

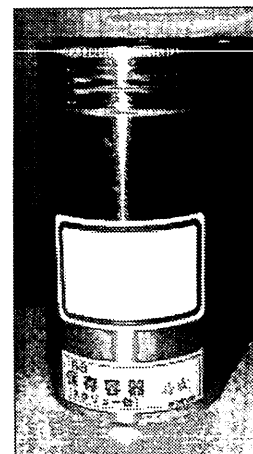
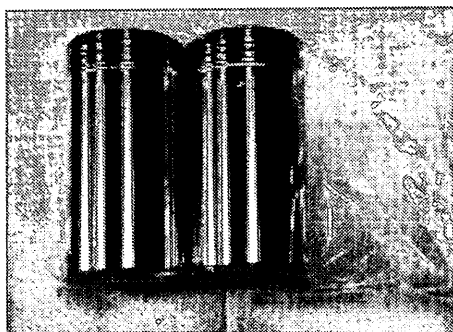
捕集カラムの準備（カラムホルダーへの固相抽出剤の挿入、取り出しは喫煙していない居室で行う。）

ステンレス製のカラムホルダーは、全部で6本あるが、4本は予備。
カラムホルダーには、番号をふってあるので、下記のそれぞれの条件で、同一のホルダーを使用する。それぞれ下記の流量、通水量で捕集を行う。

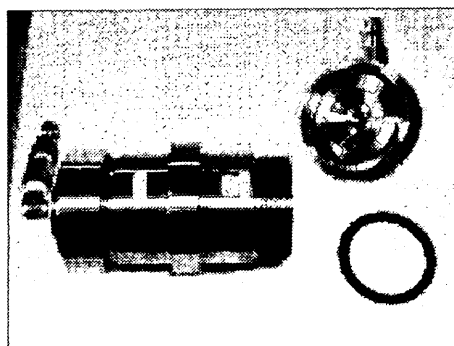
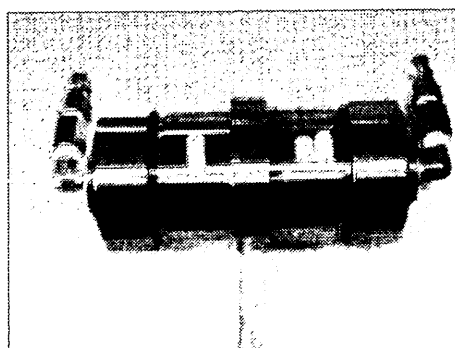
濃縮捕集1：流量 0.5L/min（流量制御器を12に設定）
通水量 100L（カウンターを40000にセット）
捕集時間約 200分（3時間20分）

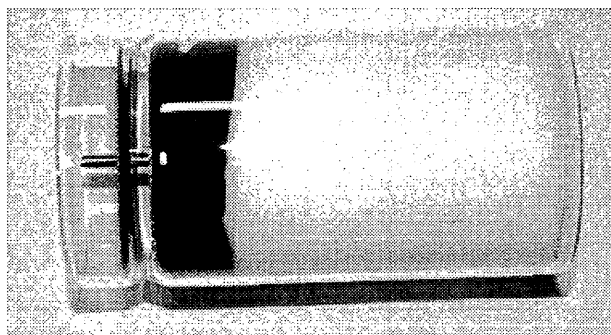
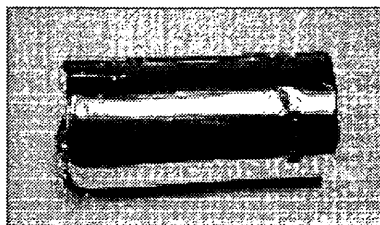
濃縮捕集2：流量 1L/min（流量制御器を26に設定）
通水量 300L（カウンターを120000にセット）
捕集時間約 300分（5時間）

捕集剤は、アルミホイルで包み、ステンレス缶に入れ、さらに減圧シールしてあるので、シールを破り、サス缶を取り出し、それぞれの缶にラベルを貼り、番号、採取年月日、通水量などを記入する。ラベルが剥がれる場合もあるので、缶にも番号などを直接記入する。

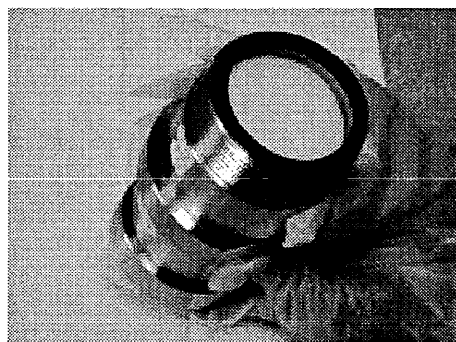
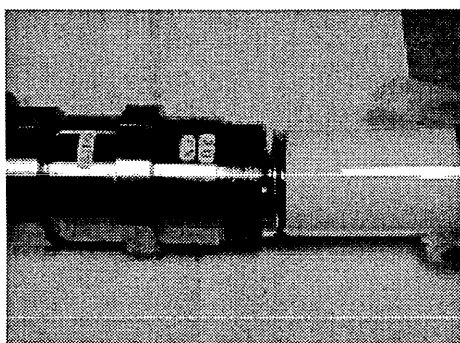


カラムホルダーを用意し、IN側を開け、パイトンリングをサニメント手袋を使って取り出し、カラムホルダーの蓋の部分におく。





捕集剤を、サス缶から取り出してください。ここまでは、特に手袋を使う必要はありません。ガラス容器を持つ方の手に手袋をし、アルミホイルを剥がす。



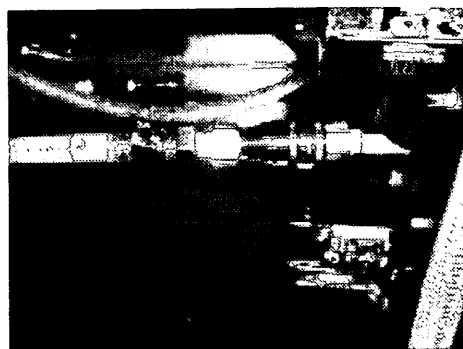
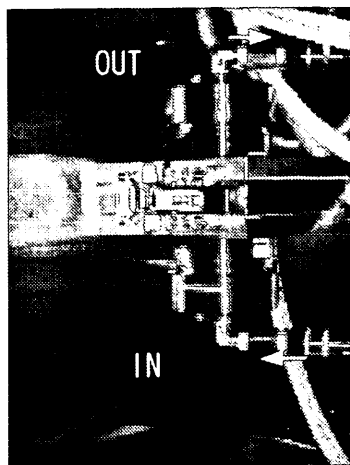
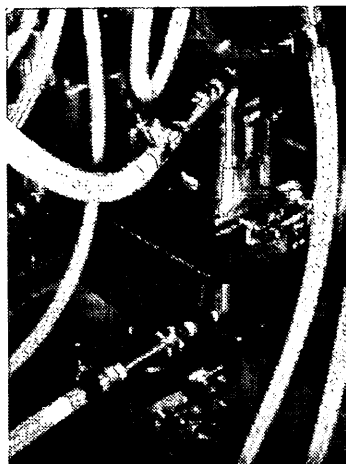
オープン側をホルダーのIN側、サス網側をOUT側にして挿入する。取り出しておいたバイトンリングをガラス容器の上にはめ込み（この際OUT側のネジをゆるめておくスペースが空き、バイトンリングが入りやすい）、蓋をします。工具を使って閉め込む必要はない。通常手で強く締めるだけで十分である。

濃縮捕集作業

捕集剤を入れたカラムホルダーを捕集システムに取り付ける。

カラムホルダーは、どちらもIN側が下、OUT側が上になるようにセットする。ホルダー中央両サイドの切り込みがある部分が横に、小さな切り込みを奥側に入るとスムーズに入る。

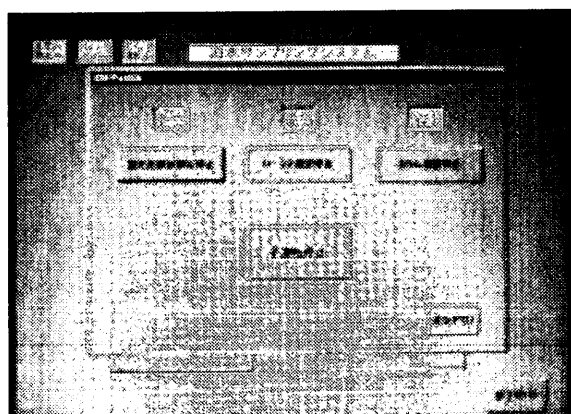
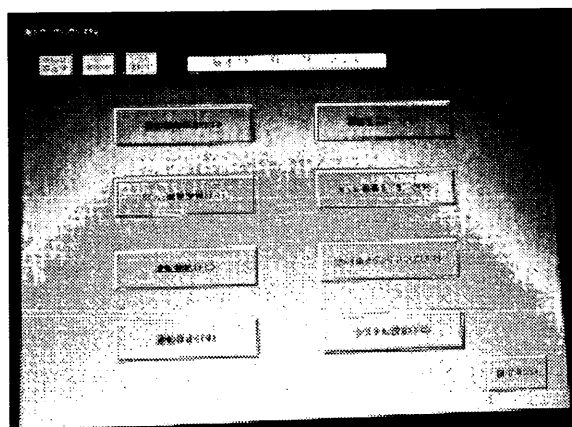
カラムホルダーのINに1番の給水ホースを、OUTに1番の排水側のホースを接続する。もう一つのカラムホルダーも同様に、2番のホースを接続する。



コンピュータの設定

(カラム運転中が表示されているの場合は、メニュー画面の運転停止 (F 4) を選択し、カラム採取停止ボタンをクリックする。)

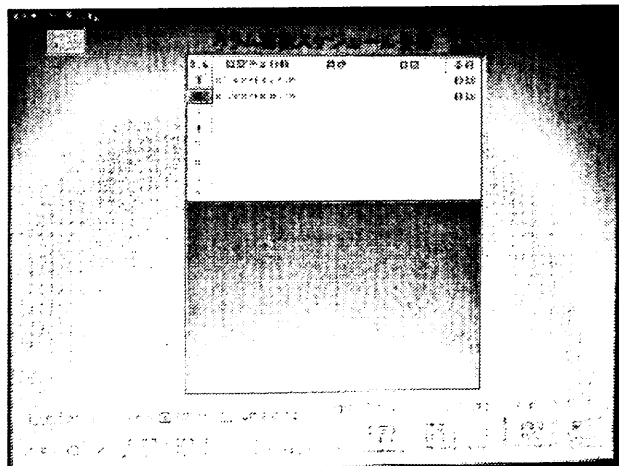
トップメニュー画面で、カラム蓄積登録 (F 2) を選択。



捕集条件の設定

既に終了した採取予定が表示されている場合は、初期化 (F 2) ボタンをクリックし、内容をリセットする。

設定 (F 3) ボタンをクリックし、カラム 1 採取予定日時の欄をクリックする。現在の日時が表示されるので、採取予定の日時に合わせる。欄横に表示される変更ボタンあるいは、キーボードを用いて反転している数字を変更する。



同様にカラム1の条件欄をクリックすると項目が表示されるので、時刻を選択する。

同様にカラム2についても、採取予定日時、条件を設定する。

全ての項目の設定が終了したら、登録ボタン（F4）をクリックする。

設定内容が登録され、カラム番号の部分の色が水色に変わる。

設定内容を確認に間違いがなければ、スタートボタン（F5）をクリックする。

注意：パソコンの時刻はGMTで表示されるので、時差に注意。

設定した開始時刻の5分前から配管内のフラッシングを行うので、スタートは開始時刻の5分以上前に行う。

次に、正面パネル左側カウンターを通水量にあわせて40000あるいは120000に設定し、リセットボタンを押す。

設定した時間の5分前になるとフラッシングが始まる。カウンターもカウントを開始するがそのままよい。

流量が0.5L/min場合は、右側の流量制御器の数字を12に、
流量が1L/minの場合は、同じく26に設定する。

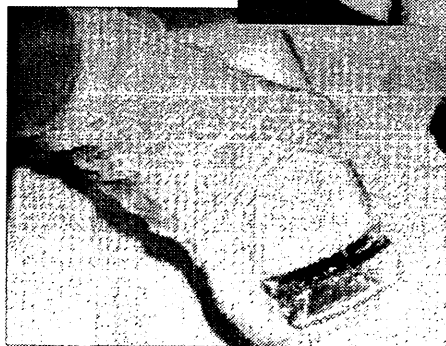
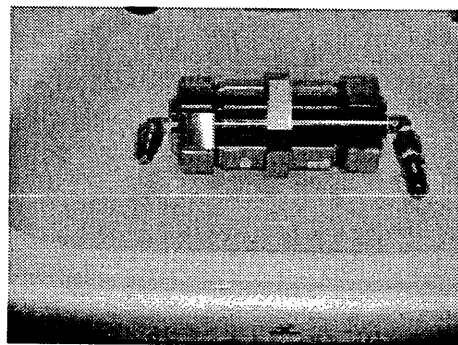
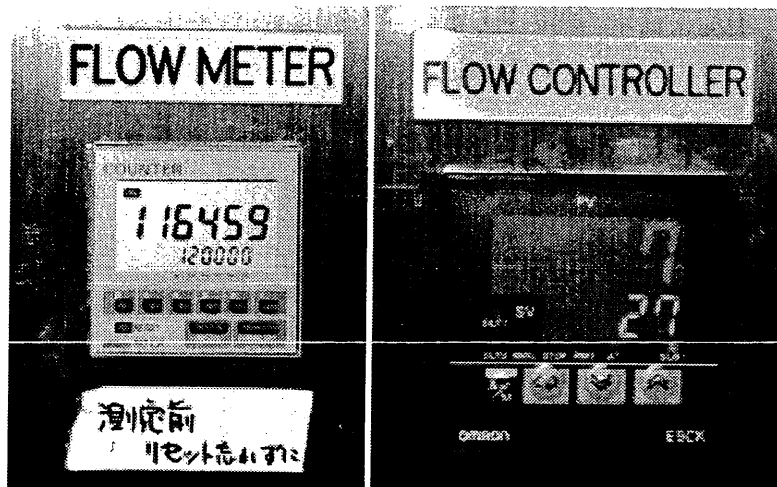
開始直後は中央の流量表示がかなり変化するが、そのままよい。

規定通水量に達すると自動的に停止する。

捕集終了時の作業と試料の保存

捕集が終了したら、カラムホルダーを外し、部屋に持ち帰り、洗面台でカラム蓋を外す。中に充満しています海水があふれ出るので、洗面台の中で作業する。

IN側を開け、手袋を用いてパイトンリングを外し、ホルダーを傾け中のガラス容器を取り出す（この時PUFのみが出て来る場合があるので気をつける）。ガラス容器の一端に指をかけ、ガラス容器を振って海水をよく切る。若干海水が残っていてもかまわない。捕集した捕集材は、アルミホイルには包まずにそのまま



サス缶に入れてください。2本同時に作業する場合は、間違えて入れない様に注意。

サス缶に入れた

試料は、システム脇の冷凍庫で保存する。

相馬入港時の試料のパッキング

相馬入港数日前に、クーラーボックス内の保冷剤を冷凍庫に入れ凍結しておく。

入港前日あるいは当日にクーラーボックスにサス缶を入れ（1つの容器に4本入る。）、隙間および上部に保冷材を十数個入れ、最後に荷造り用のベルトで固定する。エンジンルーム内は暑いので、梱包したクーラーボックスは荷下ろしまで涼しい場所に保管する。

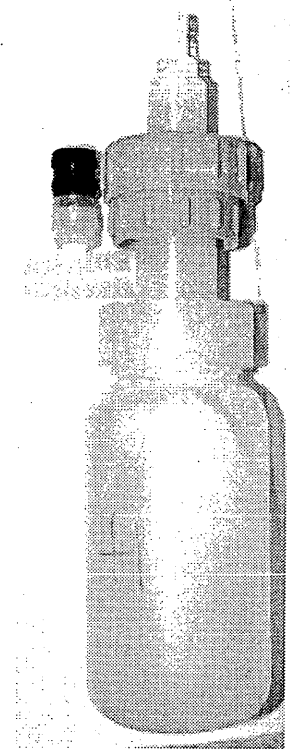
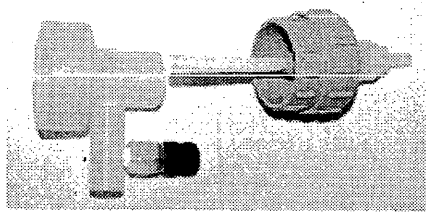
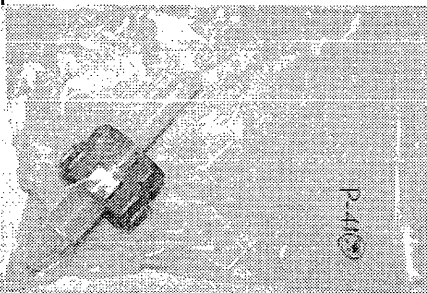
採水装置

採水準備

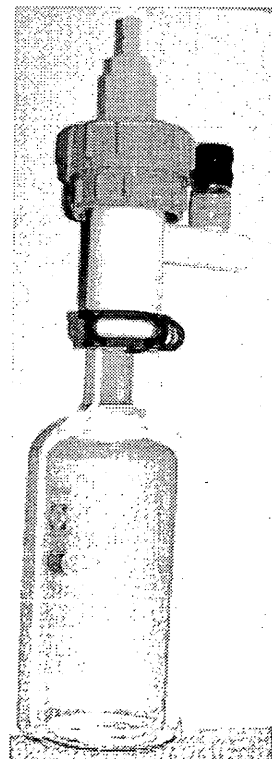
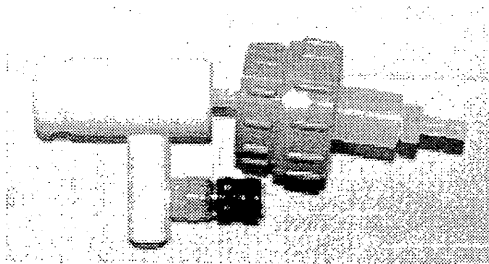
冷蔵庫から使用するポリ瓶とガラス瓶を取り出し、同一番号のフィルターを用意する（ポリ瓶用はP-00と、ガラス瓶用はG-00と表記）。

ポリ瓶用のフィルターホルダーを下記の様にポリ瓶用アタッチメントに取り付ける。フィルターホルダーを取り付けたアタッチメントをポリ瓶に取り付ける。

注意：ポリ瓶には保存のための酸が入っているので、蓋を取ったら直ちに垂直の状態のアタッチメントを取り付ける。



同様にガラス瓶用のフィルターをアタッチメントに取り付け、ガラス瓶に取り付ける。

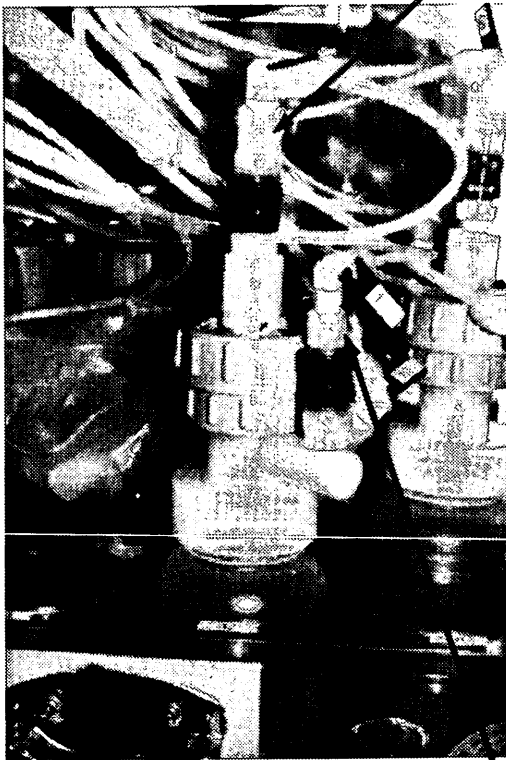


以上の作業は現場でよい。

フィルターを取り付けた採水瓶を採水装置の枠に入れ、ポリ瓶にはNo. 1の採水用ホースと排気用ホースを接続する。

同様にガラス瓶にNo. 2の採水用ホースと排気用ホースを接続する。

採水ホース



排気ホース

システムのマニュアル 7. 採水装置のバルブ操作の項にあるように、ポリタンクにドレインホースを入れておく。

採水本数カウンターが2を表示している時は、カウンター左の黒いボタンを押し、0にリセットする。

採水装置のバルブを開け、運転ボタンを押し、タイマーのスイッチをONすると採水が始まる。装置内洗浄用に2回採水-排水後、海水が採水され、ろ過表示とともにまずポリ瓶に採水される。同様の手順でガラス瓶にも採水されるとシステムは自動停止する。

採水バルブを閉め、排水ポリ容器内の海水を捨てる。

採水した試料は、フィルターを外し、それぞれの冷蔵庫で保存する。フィルターはもとの袋に戻す。

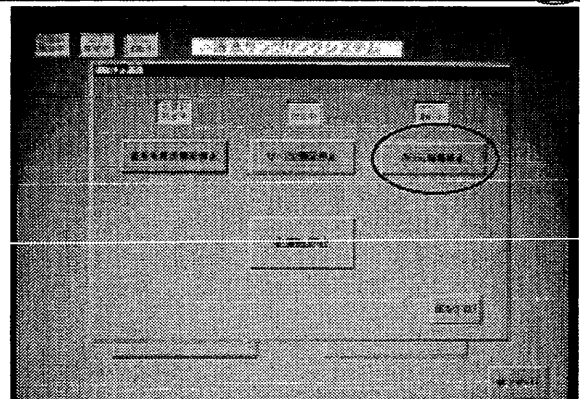
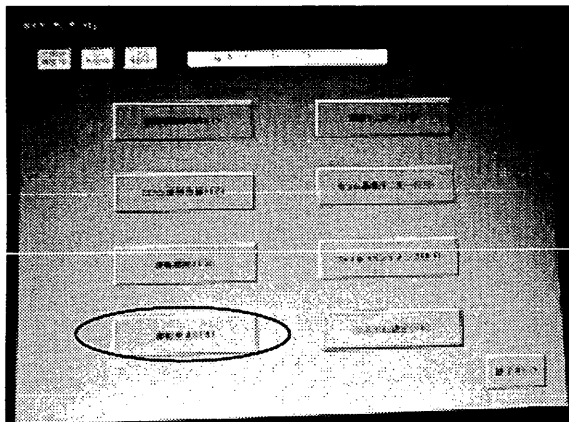
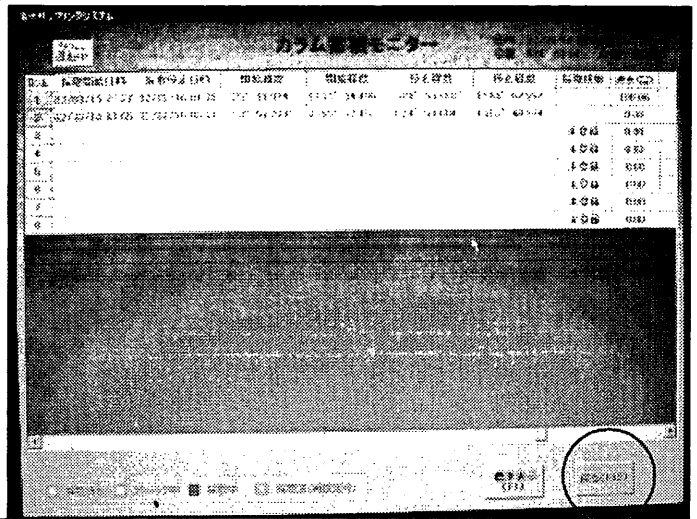


When two sampling procedures have done, screen displayed fig.1.

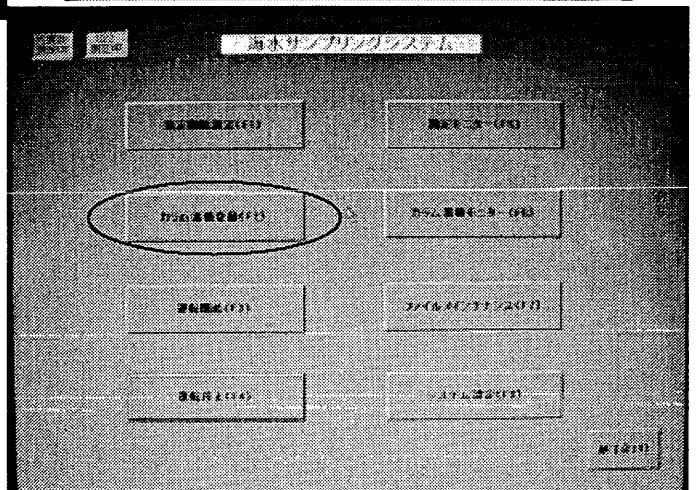
You want to set sampling conditions, mouse move to F12 button and click.

Then screen shows fig.2, click F4 button.

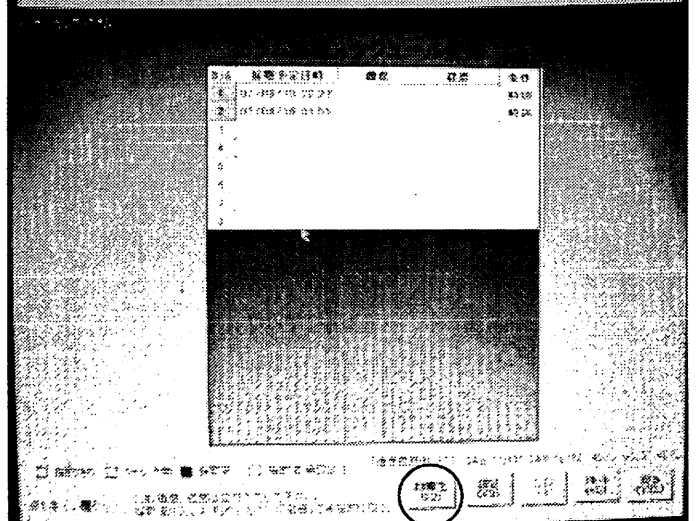
And, click right button.



Next, click F2 button, then shows fig.5 screen.

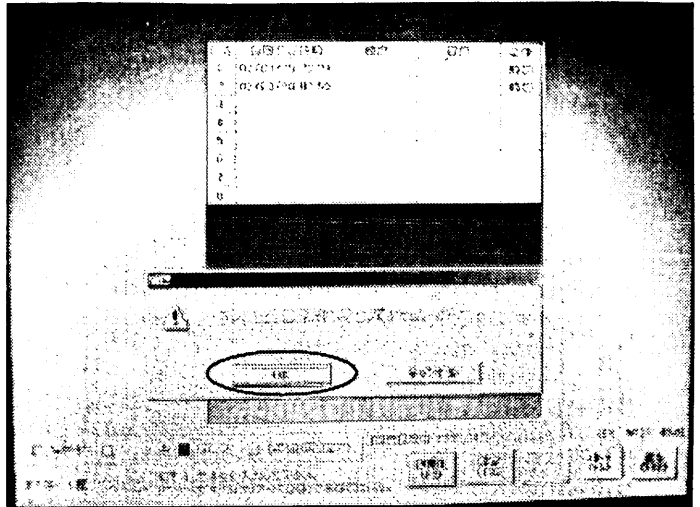


On fig.5 screen, click F2 button.

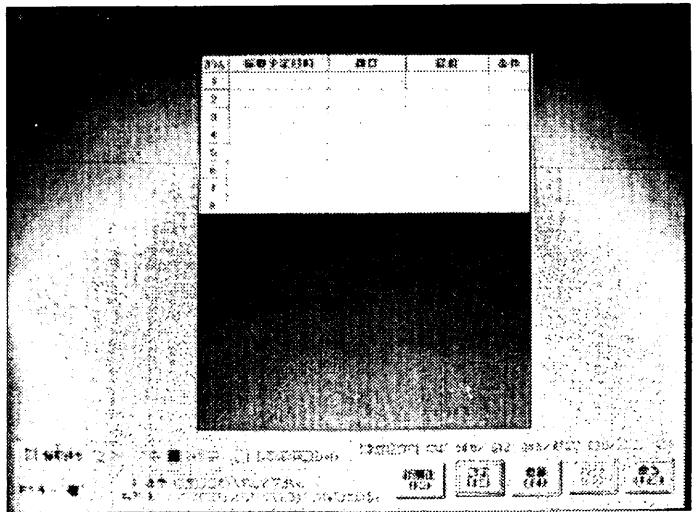
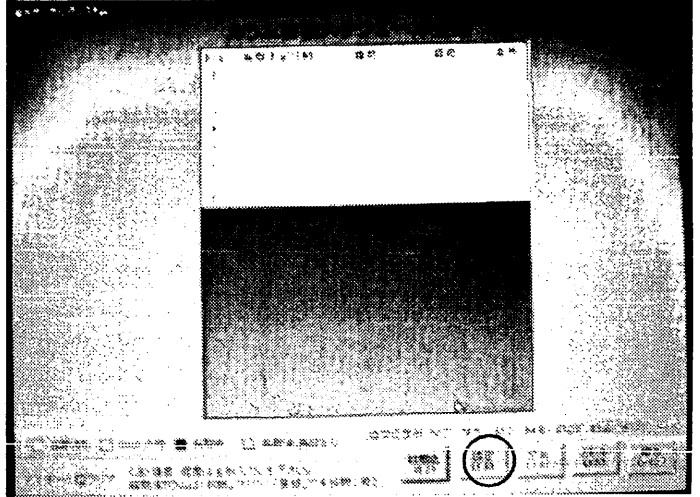


You can see right screen, then click OK button.

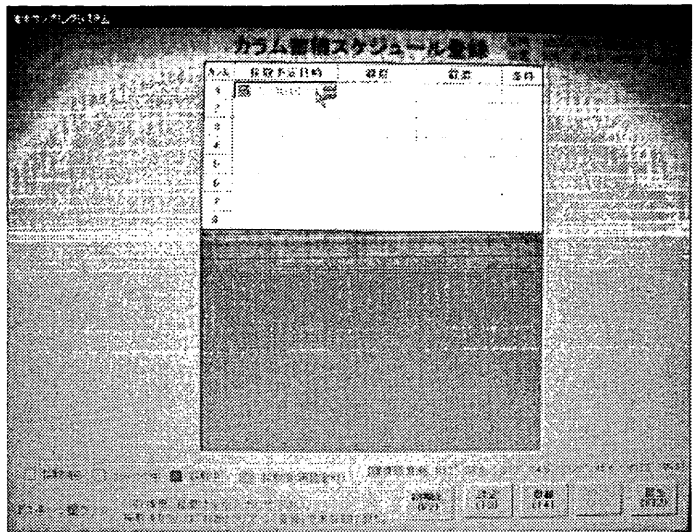
All sampling condition is cleared as shown fig. 7.



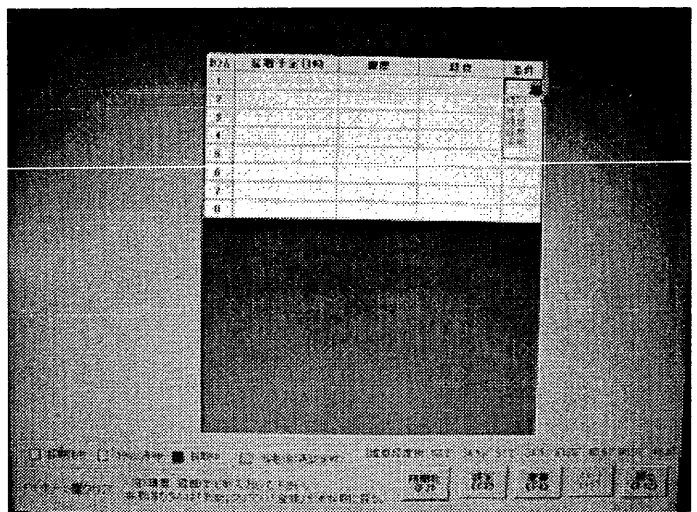
Click F3 button, then screen change to fig.8 screen.



Mouse move to 1 column and 1line, and click, then this show present time. Mouse move to change date or time, and date an time adjust to sampling start date and time.

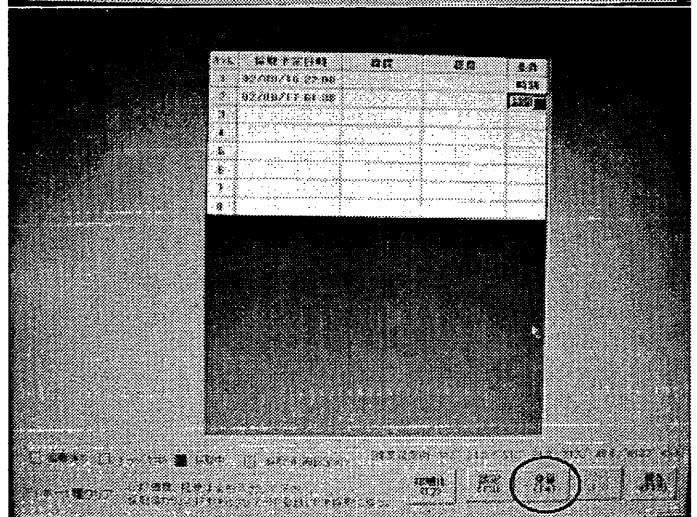


Mouse move to last column and click, then shows right screen. Mouse move to top word (meant time), and click, then column is filled same word.

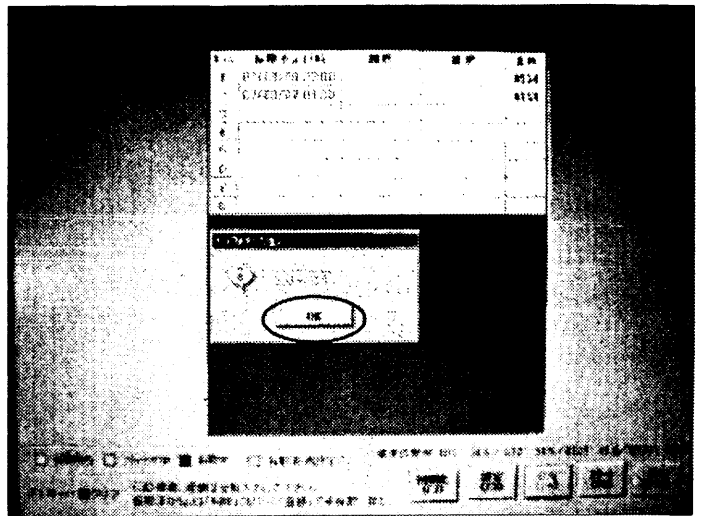


Set two sampling start time, and check condition. IF all condition are correct, click F4 button.

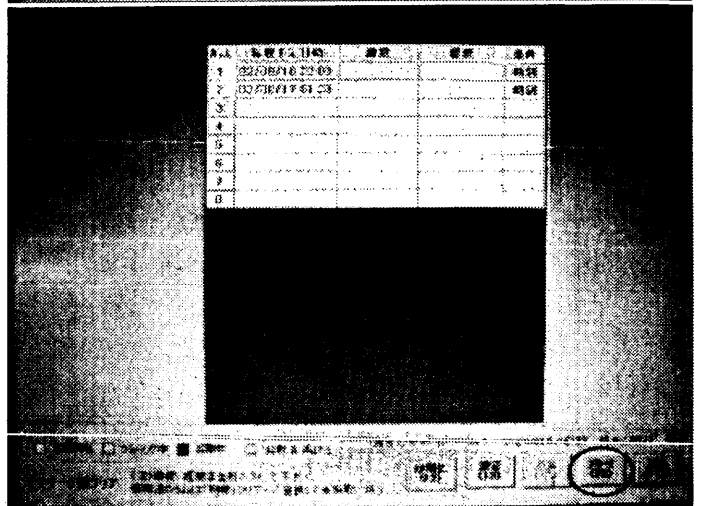
Then shows following screen.



Click OK button, sampling conditions (sampling start time) are registered to computer memory.



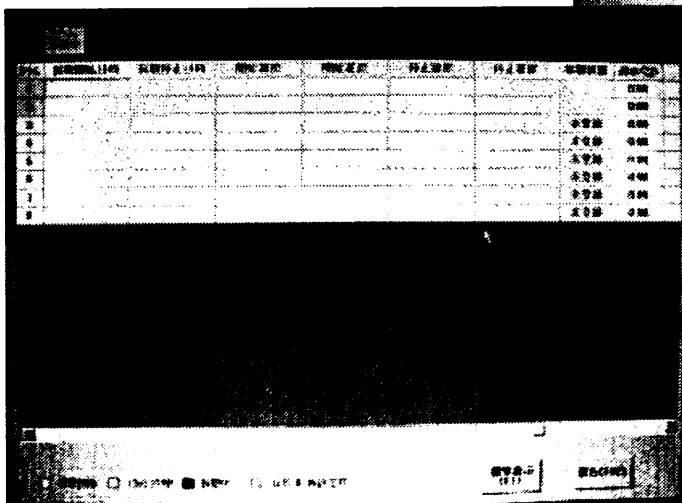
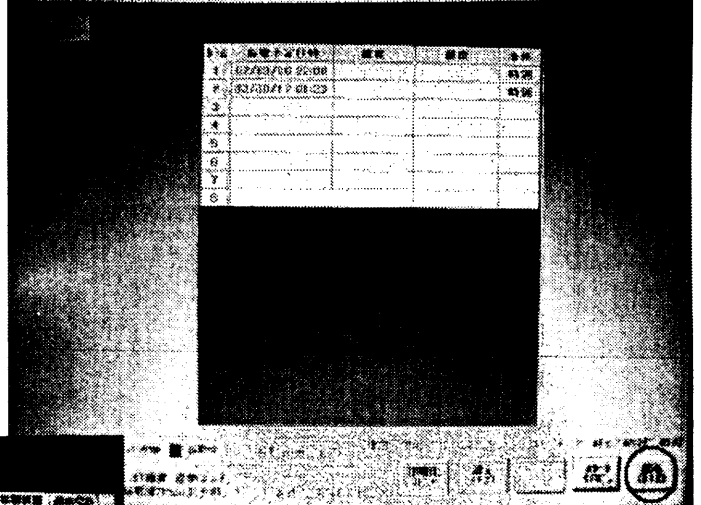
Next, click F5 button, you can see green small windows (sampling system started).



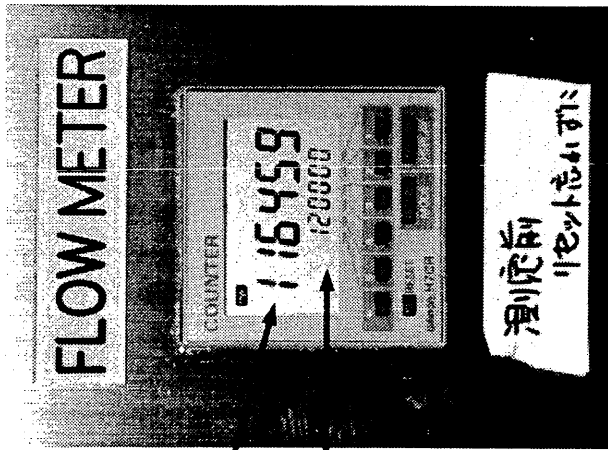
Click F12 button, display fig. 2 screen, click F6 button.

You can see last fig., sampling monitor screen.

When sampling are finished, you can see fig.1, please copy to chart

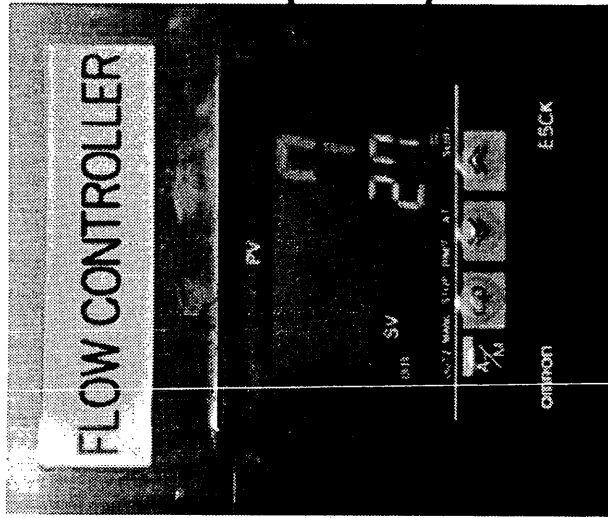


times and positions.



REAL COUNTS

SET COUNTS

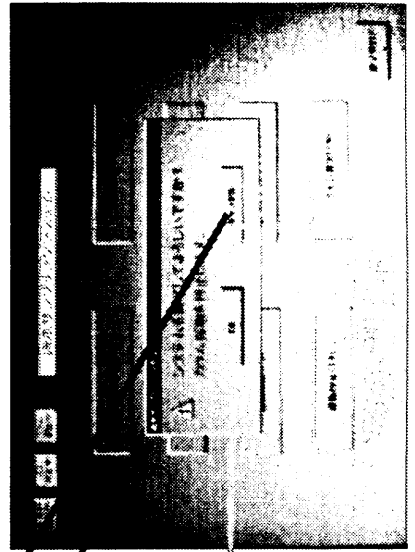
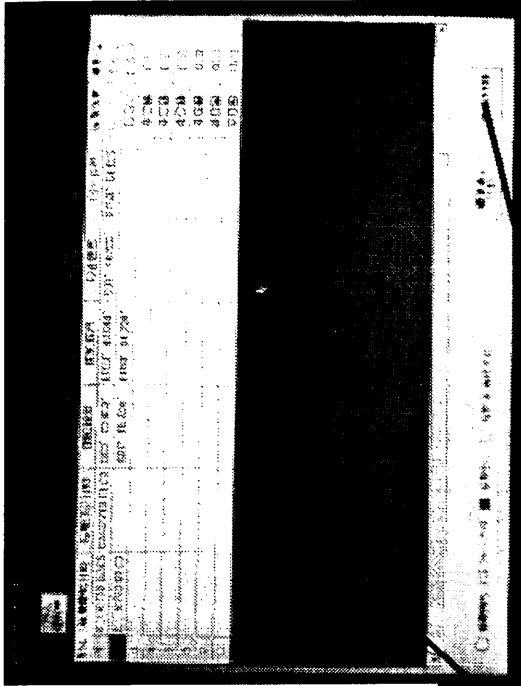


CONTROL PARAMETER

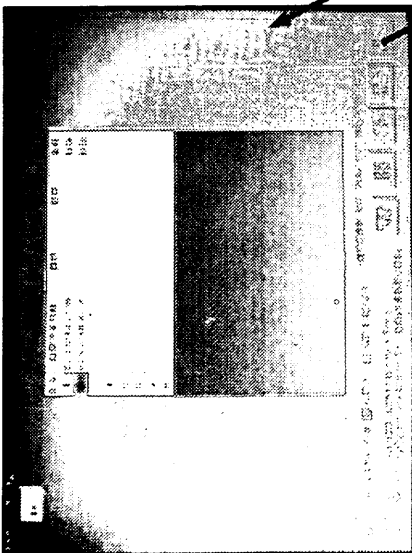
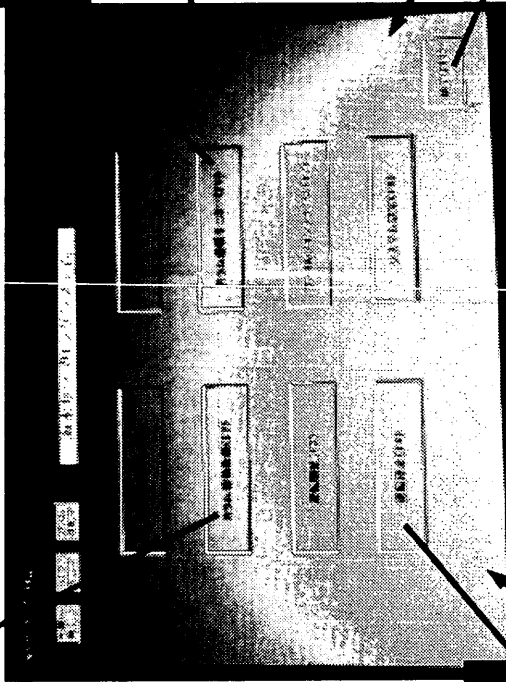
SET PARAMETER

SET TOTAL COUNTS	TOTAL VOLUME
40000	100L
120000	300L
400counts/1L	
2.5mL/count	
Exp. 116459=291.1475L	

SET PARAMETER	FLOW RATE
13	0.5L/min
26	1.0L/min
If flow rate is low(high), push button, then set parameter is increase(decrease) and also flow rate is increase(decrease).	



Monitoring System
Software Stop
(Back to Windows)



Column Sampling Stop

