D－2．海洋汚染物質の海洋生態系への取り込み、生物濃縮と物質循環に関する研究
(1) 海洋汚染物質の物質循環と発生源に関する研究
② 有害金属・化学物質の海洋底質への蓄積と挙動の予察的研究

研究代表者　　資源環境技術総合研究所　　宮崎　章

通商産業省　工業技術院　資源環境技術総合研究所
水圏環境保全部　　宮崎　章
水圏環境保全部　水質計測研究室　　富永　衛・木村　明・田尾博明・今川　隆・山下信義
（委託先）　愛媛大学　　立川　涼
通商産業省　工業技術院　地質調査所
地殻化学部　地球化学課　　寺島　滋・今井　登
海洋地質部　海洋底質課　　片山　肇・中嶋　健・池原　研

平成４年度－６年度合計予算額　４０，６４８千円
（６年度当初予算額　１３，８２１千円）

［要旨］有害金属・化学物質の海洋底質への蓄積状況と挙動を解明するため、日本海を中心とする海底質を採取し、有害物質の測定を行うとともに、未知汚染物質の検索を行った。有害金属に関しては、秋田県～石川県沖の水深2500 m程度までの海域を対象として系統的に採取した表層・柱状堆積物におけるＨｇ、Ａｓ、Ｃｒ、Ｃｕ、Ｐｂ、Ｚｎ等の蓄積と挙動について研究した。人為的な影響が最も顕著に認められる元素はＨｇであり、バックグラウンドレベルの約２０倍に達する試料もあった。Ａｓ、Ｐｂ、Ｚｎ等に関しても人為的な影響が認められるが、「汚染」として問題になる濃度ではなかった。有害金属の蓄積と挙動を支配する要因としては、人為的影響の他に地域の地質特性、海底地形、水深、堆積物の粒度組成、続成作用に伴う移動・濃集、生物濃縮等が重要であることが明らかになった。有機ハロゲン化合物に関しては、未知の有機ハロゲン化合物を有機態ハロゲンと既知有機ハロゲン化合物の差として評価した。日本海底質の有機態ハロゲン濃度は大阪湾の10分の1以下であり、相対的に汚染が低いことが示された。しかし、有機態塩素に占める既知の人工有機塩素化合物の割合はいずれも10％以下であり、底質中に存在する有機態ハロゲンの多くは未検討の成分であった。これは今後の詳しい調査が必要であることを示している。一方、東京、多摩川河口底質は大阪湾同様、非常に高い有機態ハロゲン濃度が検出され、人間活動の影響を強く受ける沿岸底質が、有機態ハロゲンの海洋における蓄積の場となっていることが明らかとなった。有機態ハロゲンの分子量分画によるキャラクタリゼーションの結果、有機態塩素、ヨウ素は比較的分子量の大きい、例えば土壌有機物などと結合しているが、有機態臭素は比較的分子量の低い分子として存在していることが推測された。

［キーワード］海洋汚染、底質、有害重金属、有害化学物質、未知汚染物質

１．序

近年世界的規模での産業活動の活性化に伴って大量の有害金属・化学物質が陸域から海域へ流入している。また、これまで海洋へ投棄された廃棄物は、海水中での分解や拡散により底質への蓄積はないとされてきたが、幾つかの海域では底質中から高濃度の有害金属や発ガン物質が検出されるなどの問題が明かとなってきた。海洋底質中に蓄積された有害物質は底層生態系を通じて人間環境に悪影響を与えることが懸念されており、蓄積状況の把握と挙動の解明が緊急の課題である。

２．研究目的

海洋底質中の有害金属・化学物質の蓄積と挙動についてはこれまでに系統的かつ詳細な調査・研究は実施されていない。本研究では、水深の異なる広い海域から表層・柱状試料を採取し、その中に含有される有害金属・化学物質の種類と濃度及び存在形態等を明かにし、その地球化学的挙動を解明すると共に、有害物質の底層生態系への影響を評価するために必要な基礎的資料を得る。

３．研究方法

日本海の海洋底質を採取し、重金属類及び多環芳香族類、有機塩素系農薬、ＰＣＢ、ダイオキシン類などの有害化学物質を定量する。その結果から、日本海に流入する河川や、工業都市からの重金属及び有害化学物質の流入及び拡散による底質への影響を明かにする。また、非汚染地域の底質も採取し、重金属及び有害化学物質の海洋底質における分布を検討する。あわせて、底質中に存在する未知汚染物質の検索を行う。

４．海洋底質における有害金属の蓄積と挙動

沿岸海域における底質中の元素濃度は、堆積物の供給源である陸域の地質特性と人為的な影響、海水中での物理化学的性質、生物濃縮、続成作用の影響等によって支配されると考えられる。本研究では、東北沿岸日本海を主要な研究対象として有害金属の蓄積と挙動の研究を実施し、得られた成果の詳細は既に印刷公表した[1-4]ので、分析方法や引用文献は割愛し、概要のみを以下に記述する。

（１）秋田県～石川県沖海底質中の重金属[1-2]

東北沿岸日本海の底質におけるＣｒ、Ｃｕ、Ｐｂ、Ｚｎ等の重金属の蓄積と挙動を解明するため、秋田県～石川県沖の水深約2500 ｍまでの海域から系統的に採取された表層・柱状堆積物について各種重金属を定量し、広域的分布特性、河川底質との関係、人為的影響、続成作用に伴う移動・濃集等について研究した。

本海域のうち、能登半島北方では石灰質堆積物が卓越するが、その他の海域には泥質堆積物が分布しており、一般に陸側では砂質粒子に富む粗粒堆積物が多く、沖合いでは粘土に富む細粒堆積物が分布する特徴がある。Ｃｒ、Ｎｉ濃度は、富山湾東部の姫川の河口付近で最も高く、能登半島北方の石灰質堆積物では極めて低濃度であった。各種重金属の海域別平均値を表１に示した。

表１　重金属濃度の海域別平均値[1-2]

海域	Fe (%)	Mn (ppm)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Cr (ppm)
西津軽沖	4.08	490	26	24	100	11	24	27
秋田～山形沖	3.97	1760	26	37	105	11	27	46
新潟沖	4.12	1827	20	34	92	9	33	68
富山湾	3.40	497	23	56	140	-	53	77
日本海中央部	4.69	6000	38	28	131	32	53	45
マリアナ海嶺	5.04	2446	122	25	99	23	37	-
太平洋中央部	4.36	7800	399	39	147	111	214	-

本海域の堆積物は、日本海の中央部やマリアナ海嶺、太平洋中央部の試料に比べてＭｎ、Ｃｕ、Ｃｏに乏しいがＦｅ、Ｐｂ、Ｚｎについては顕著な相違は認められない。一方、本調査海域内における濃度変化に注目すると、Ｍｎは西津軽沖、富山湾で低く、秋田～山形県沖及び新潟県沖で高い特徴がある。また、Ｐｂ、Ｚｎ、Ｎｉ、Ｃｒは富山湾で高い。秋田～山形県沖及び新潟県沖でＭｎ濃度が高い原因は、還元的な下層堆積物から溶出したＭｎが酸化され、周辺よりも水深の大きい海域に沈積・濃集した結果である。

本調査海域に流入する主要河川の堆積物について重金属を分析した結果、Ｃｕは秋田県北部の米代川で最も高く、Ｐｂ、Ｚｎは富山湾に流入する神通川で、Ｎｉ、Ｃｒは姫川で最大値を示した。富山湾でＰｂ、Ｚｎが高濃度を示すのは神通川上流における鉱山活動に由来する可能性がある。姫川上流には、他の河川流域には見られない蛇紋岩類が広く分布する。その蛇紋岩中のＮｉ、Ｃｒを分析した結果、Ｎｉは2000-2300 ppm、Ｃｒは2000-2600 ppmであり、従って姫川河口付近の堆積物がＮｉ、Ｃｒに富む原因は地質特性に由来する。一般に、重金属類は粗粒堆積物よりも細粒堆積物により多く含有されると言われており、本調査結果においてもＭｎ、Ｃｕ、Ｐｂ、Ｎｉについてはその傾向があったが、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｃｒでは認められなかった。高濃度のＦｅは砂鉄あるいは海緑石に由来する場合が多かった。人為的影響の評価を主目的として富山湾及び新潟沖から採取した柱状試料を分析した結果、Ｐｂ、Ｚｎでは表層付近で若干高濃度を示し、人為的影響が示唆されたが、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｎｉ、Ｃｒでは明瞭な鉛直変化は認められなかった。

（２）富山湾～新潟沖海底質中のヒ素[3]

Ａｓは、亜ヒ酸中毒等、人の健康に悪影響を与えるばかりでなく、動植物の生育障害の原因物質としても重要である。しかし、日本の周辺海域におけるＡｓの蓄積と挙動については不明な点が多いため、富山湾～新潟沖から採取した表層試料、柱状試料及び周辺河川の堆積物について全Ａｓ及び0.6 M 塩酸可溶性Ａｓ（以下酸溶出Ａｓと言う）を定量し、地球化学的挙動について考察した。

表層試料中の全Ａｓ濃度に関しては、神通川の河口付近及び上越市の北方では水深が浅い海域でも高濃度を示したが、その他については全体として水深の増加に伴ってＡｓ濃度も高くなる傾向があった。これは、水深の増加にともなって堆積粒子が細粒になるためと考えられる。一方、

神通川河口での高濃度は主として河川から供給されたＡｓの蓄積に由来し、上越市の北方海域での高濃度は砂鉄起源のＡｓと考えられた。底質中のＡｓは、Ａｓ（Ⅲ）及びＡｓ（Ｖ）として存在する。Ａｓ（Ⅲ）はＡｓ（Ｖ）よりも溶出しやすいことが知られており、Ｍｎと同様に続成作用に伴って溶出し、再沈澱して濃集する場合がある。そこで、底質中のＭｎ濃度や底質の酸化還元電位とＡｓ濃度との関係を検討した結果、正負いずれの相関も認められず、続成作用に伴うＡｓの移動・濃集はないであろうと考えられた。

河川底質中のＡｓ濃度は、粒度組成によって大きく変わることがわかったので、あらかじめ細粒部分（150メッシュ以下）と粗粒部分（10～40メッシュ）に分けた試料について分析し、それぞれの平均値を海底質中Ａｓ濃度と比較して表２に示した。主として細粒部分が海域へ移動すると仮定すれば、河川堆積物と海底堆積物中のＡｓ濃度に顕著な差はなく、河川の影響を強く受ける海域の堆積物がＡｓに富む傾向があった。酸溶出Ａｓ濃度は、大多数の試料では全Ａｓ濃度の３～５割であり、この溶出部分は主として鉄やマンガンの水和物に伴うものと判断された。河川堆積物や砂鉄起源のＡｓを含有する試料中の酸溶出Ａｓの割合は一般の海底質よりも少なかった。

表２　全Ａｓ、酸溶出Ａｓ、Ｆｅ、Ｍｎの平均含有量[3)]

試料		分析数	全Ａｓ (ppm)	酸溶出Ａｓ (ppm)	Ｆｅ (％)	Ｍｎ (ppm)
海底質	富山湾北西部	19	9.0	3.5	3.09	578
	富山湾南東部	66	22.7	10.1	3.95	1411
	新潟沿岸	57	16.2	5.9	4.23	2152
	全海底質	142	18.2	7.5	3.95	1598
河川底質	細粒部	36	31.5	7.6	4.41	1239
	粗粒部	28	7.5	-	2.74	697
	全河川底質	64	21.0	-	3.52	1020
世界の頁岩平均		-	13	-	4.72	850
世界の砂岩平均		-	1	-	0.98	-
地殻存在量		-	1.8	-	5.63	950

表２からわかるように、本地域の海底質及び河川底質中のＡｓ濃度は、文献に見られる世界の頁岩中の平均Ａｓ量や地殻存在量よりも明らかに高濃度である。この原因が人為的な影響によるものかどうかを明らかにするため、富山湾及び新潟沖で採取された柱状試料中の全Ａｓの分析を行った。その結果、いくつかの試料では最表層部で高濃度を示したが、人為的な影響はさほど大きくないと考えられた。従って、本地域の海底質及び河川底質がＡｓに富む主要原因は、地質特性に由来するバックグラウンド値にあると判断された。

（３）新潟沖海底質中の水銀[4)]

新潟沿岸には、信濃川や阿賀野川等の大河川が流入し、沖合いには佐渡島があって海底地形や堆積環境が変化するなど沿岸域における有害元素の挙動を研究する上で重要な海域である。そして、阿賀野川の上流では、新潟水俣病の原因とされるＨｇ汚染が知られており、また佐渡島では

金銀鉱の精錬のために多量のＨｇが使用される等の歴史的事実があるため、本海域を対象としてＨｇの挙動を詳細に研究した。

新潟沖海底表層試料についてＨｇを定量した結果をもとに，海底水平方向の濃度分布図を作成し，図１に示した。各海域におけるＨｇ分布の特性を明らかにするため、後述するＨｇの主要供給源を考慮して調査海域をＡ～Ｃゾーンに区分した。Ａゾーンは、佐渡島の西から北東にかけての海域で、Ｂゾーンはその東側の大陸棚を主体とする部分であり、Ｃゾーンは佐渡島の南方海域である。Ｈｇ濃度が最も高い海域は、Ａゾーンの佐渡島の北西沿岸域である。この海域から採取された11試料はＨｇに富み、しかも後述のようにＨｇの挙動が他の試料とは明らかに異なるため佐渡島北西海域（Ａ-１ゾーン）試料と呼び、他試料（Ａ-２ゾーン）とは区別する。相川町の佐渡鉱山に近い水深312 mの地点で採取された細砂試料でＨｇ濃度の最高値1190　ppbが得られた。そして、この地点から離れるに従ってＨｇ濃度は低下する傾向がある。佐渡鉱山では、明治の初期から昭和にかけて混汞法と呼ばれる大量のＨｇを使用する金銀鉱の精錬が行なわれており、この方法では１ kgの鉱石処理において１０～３０ｇの水銀の流出があることから、高濃度のＨｇを含む鉱山排水が放流されていたと考えられる。従って、Ａ－１ゾーンにおける堆積物中の水銀は主として佐渡島における鉱山活動に由来すると考えられる。

阿賀野川河口付近の堆積物中Ｈｇ濃度は200～300 ppbで、佐渡島北西海岸域についで高い。そして、この海域の西方～北方では低濃度となる。Ｂゾーンでは、阿賀野川から供給されたＨｇの影響が大きいと考えられる。これに対してＣゾーンでは、沿岸付近で高濃度を示す海域はなく、Ｈｇは主として富山湾方面からの海流によって供給されたと考えられる。

各ゾーン別の水銀等の平均含有量を算出した結果、Ｈｇ、ＡｕはＡ-１ゾーンで極めて高く、Ｂ、Ｃゾーンでは低かった。Ｍｎは、Ｂ、Ａ－１、Ｃ、Ａ－２ゾーンの順に増加するが、これは平均水深の大きさに一致する。すなわち、本海域では続成作用に伴うＭｎの濃集が認められ、マンガンは水深の大きい海域の表層堆積物で高濃度を示すが、Ｈｇはそのような挙動を示さないことを暗示している。Ｂゾーンは、阿賀野川のＨｇ汚染の影響を受けているが、平均Ｈｇ濃度は143±73ppbで東京湾（平均538 ppb）や大阪湾（平均322 ppb）の表層堆積物よりも低く、水俣湾（10-95 ppm）の100分の1程度である。阿賀野川上流のＨｇの汚染源とされる

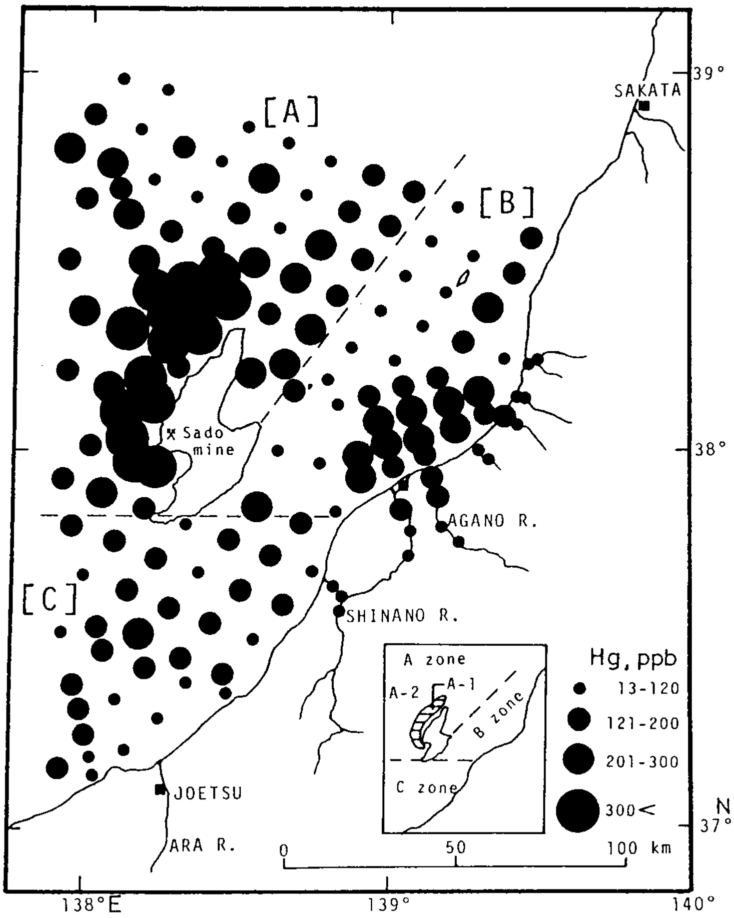

図１　Ｈｇ濃度の広域分布[4)]

工場付近の河川堆積物からは、1975年においても10～70 ppmの高濃度Ｈｇが検出されされた報告があるので、 阿賀野川を含むいくつかの河川の海岸に近い地点で採取した河川堆積物18試料（1993年9月採取）についてＨｇを定量した。その結果、いずれも200 ppb以下で、特に高濃度を示す試料は認められなかった（図１）。このことは、河川上流域で顕著なＨｇ汚染があったとしても、河口～沿岸域の堆積物への影響はさほど大きくないことを示唆している。

汚染底質中のＨｇは、堆積層が還元的になると溶出し、酸化的条件では溶出しにくいことが知られている。堆積層の酸化一還元環境は底層水中の溶存酸素濃度や有機物供給量の変化に対応して変化すると考えられるが、もし還元的条件下での溶出があるとすれば酸化還元電位が高い堆積物よりも低い堆積物中の水銀濃度が相対的に低くなることが考えられる。そこで、試料採取直後に測定した堆積物の酸化還元電位とＨｇ濃度との関係を検討した。その結果、正の相関はなく、Ｂ、Ｃゾーンでは明らかに負の相関を示すことがわかった（図２）。このことは、本海域では還元的条件下の堆積物の方が多量のＨｇを含有していることを意味し、従って顕著なＨｇの溶出はないと考えられる。本海域でＨｇの溶出が起こりにくい理由としては、常に新鮮な海水が供給されているため底層水が完全に無酸素状態になりにくいこと及びＡ-１ゾーンの堆積物中のＨｇが鉱山由来で溶出しにくい形態で存在すること等が考えられる。

金鉱山に起因するＨｇの汚染については、Ｈｇの一部が金アマルガムとして存在することが知られている。佐渡鉱山は金－銀鉱山であり長い間多量のＨｇを使

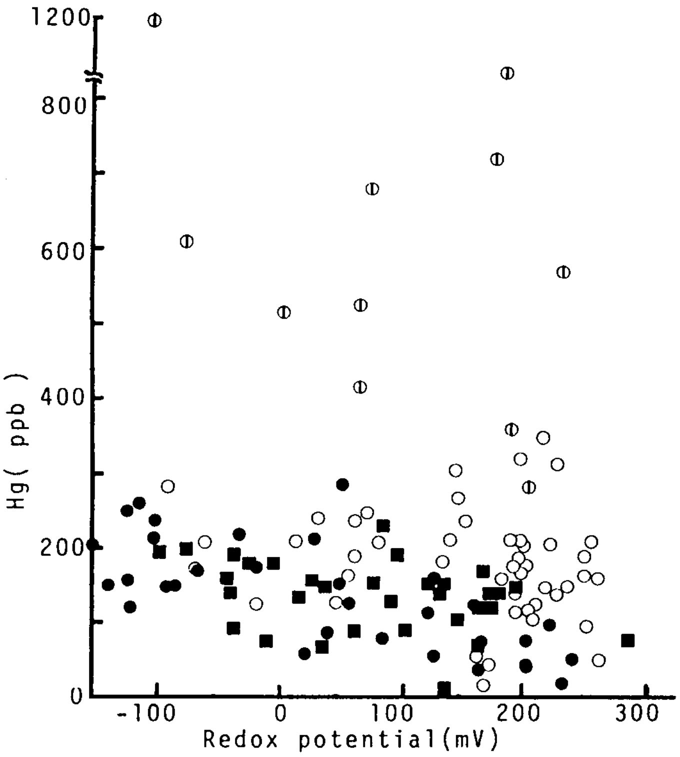

図２　底質の酸化還元電位とＨｇ濃度の関係[4)]

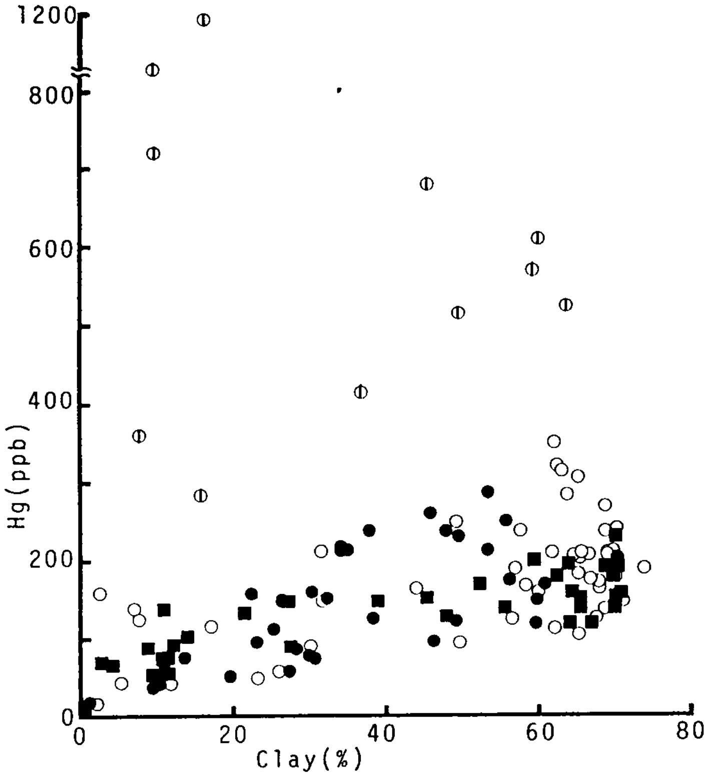

図３　底質の粘土含有率とＨｇ濃度の関係[4)]

用する精錬が行なわれていたこと、A－1ゾーンの堆積物中のＨｇは他海域の堆積物に比べて採泥点の水深との関係、粘土含有率との関係（図３）、酸化還元電位との関係（図２）において異なる挙動を示していることから、金－銀アマルガムの可能性が考えられたので、A－1ゾーンの試料についてのみＡｇの定量を追加し、ＨｇとＡｕ及びＡｇとの相関を検討した。その結果、ＨｇとＡｕ、Ａｇとの間には明らかに正相関が存在し、これら試料中のＨｇの主要部分は金－銀アマルガムとして存在すると解釈された。

阿賀野川の河口に近い海域で採取された5本の柱状試料についてＨｇ等を分析した結果を図４に示した。いずれにおいても最下層部のＨｇ濃度は100 ppb以下で、表層部に向かって高濃度となっている。また、St-91では表層下15 cm、St-126では13 cmの層準でＨｇ濃度が最大となり、それより上位では減少傾向を示す。水銀の汚染源とされる阿賀野川上流の工場でＨｇ触媒を使用するアセトアルデヒド合成が開始されたのは1936年12月であり、操業が停止されたのは1965年1月である。St-91、126の柱状試料でＨｇ濃度が最大となる層準を1965年とし、それより上位の平均堆積速度を求めると、St-91では5.6 mm/年、St-126では4.8 mm/年となる。これらの値は、Pb-210法により求めた堆積速度と同程度である。

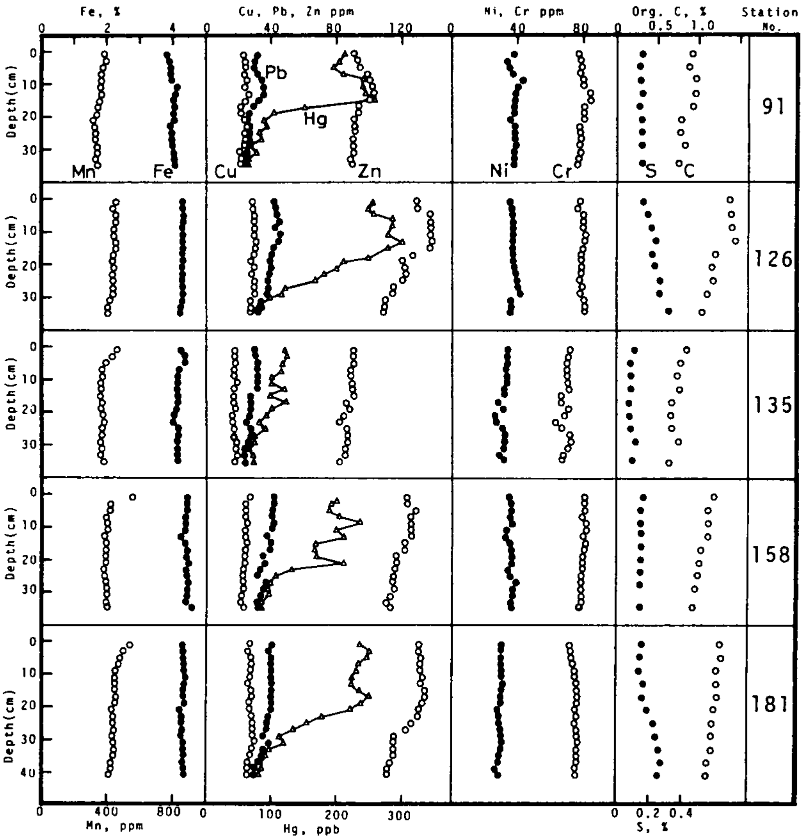

図４　柱状試料中Ｈｇ濃度の鉛直変化[4]

新潟沿岸海域の堆積物中Ｈｇ濃度のバックグラウンド値を求めるため、人為的な影響が無視できると考えられる表層下30 cm以深の堆積物について平均Ｈｇ濃度を算出した結果、49±9ppb（n=75,）であった。この値は、ベーリング海（平均30 ppb）や黄河の河口域（同20 ppb）の堆積物より若干高いが、紀伊水道南方（117±15ppb,n=9）や東北沖太平洋（111±23ppb、n=20）より低く、太平洋中央部（56±20ppb,n=54）と同程度である。従って、新潟沿岸の表層堆積物中にはバックグラウンド値の２～２０倍のＨｇが含有されていることになる。

５．海底質中の有機ハロゲン化合物の蓄積

有史以来、人類は1000万種以上にも達する化学物質を合成し[5]、そのうち10万種ほどが日常的に使用されている[6]。それらに加え、人間活動に伴い二次的に生成する化学物質の存在も考えられる。これらの化学物質のうち、特に環境残留性を有し、生物に顕著な毒性影響を与える環境汚

染物質として有機ハロゲン化合物が注目されている。特に塩素では、年間の世界の生産量が1,000万トンと推定され[7]、15,000種もの塩素を含む化学物質、例えば農薬、医薬品、殺菌剤などとして日常的に使用されている[8]。これらの有機塩素化合物以外にも、有機臭素化合物が合成されている。特に、一部の有機臭素化合物は、近年、社会的要請に応えて難燃剤として使用量が急増している[9]。このように、今日、数多くのしかも大量の有機ハロゲン化合物が製造・使用されているが、環境中における存在が確認され、その分布と挙動が解明されているのは、PCB, DDT, HCH (BHC), クロルデン化合物, ダイオキシン類などごくわずかである。環境中には、未だ検討されていない人工有機ハロゲン化合物が数多く存在することが懸念される[10]。これらの化合物の同定・定量と動態及び生物影響の解明が急がれる。更に、環境中には天然生成の有機ハロゲン化合物の存在も知られているが[11]、環境中における循環と生物影響について興味が持たれる。

有機ハロゲン化合物は、環境中で安定で、しかも生物に蓄積し、毒性影響を及ぼすなど、環境中での挙動や生理・生態学的影響に共通性があるものと考えられる。そこで、有機ハロゲン化合物を総体としてとらえる有機態ハロゲンの測定を試みた。有機態ハロゲンの分析は、重要な幾つかの情報を与える。即ち、有機態ハロゲンと既知有機ハロゲン化合物の濃度比較から、未検討の有機ハロゲン化合物をハロゲン濃度としてとらえることが可能となる。更に、物理・化学的性質に基づく分画を行うことにより、その性質を明らかにし、有機態ハロゲンを構成する化合物の構造解明の手がかりを得ることができる。

（1）実験方法

人間活動に伴い生成する環境残留性を有する人工有機ハロゲン化合物の蓄積の場として、沿岸底質が考えられる。更に、環境残留性を有する化学物質は、海洋生態系の食物網を通して高次の生物に濃縮されることが考えられる。そこで沿岸底質試料、更に生物試料として海洋生態系の高次に位置する海生哺乳動物を研究対象として用いた。特に海生哺乳動物は、これまで既知人工化学物質の生物蓄積に関する研究により、陸生動物よりむしろ高濃度蓄積を引き起こすことが明らかにされている生物である。これらの試料について、有機態ハロゲンの濃度分布と

JRR-4(Japan Atomic Energy Research Institute)
4.0×10^{13} n/cm^2・sec.,Irradiation time 2 min.
^{38}Cl(1643, 2167keV) ^{80}Br(617, 666keV) ^{128}I(443keV)
Detector:EG&G ORTEC MODEL GEN-15180
Multichannel analyzer:CANBERRA SERIES 35 PLUS

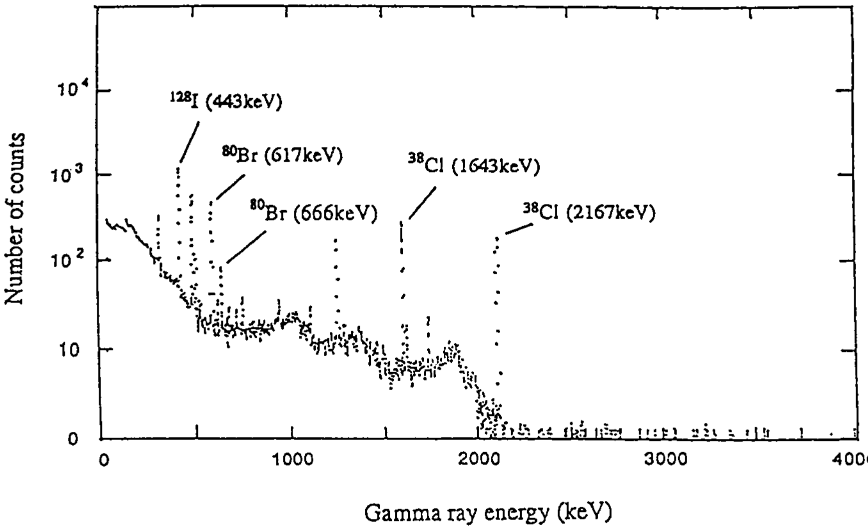

Fig. 5 Conditions of instrumental neutron activation analysis and gamma ray spectrum of halogens.

既知有機塩素化合物との比較、及び化学操作と分子量分画の結果から有機態ハロゲンを構成する化合物の推定を行った。

底質試料は風乾後、32メッシュで篩別した後、有機溶媒（アセトン、ヘキサン）により有機態ハロゲンを抽出し、有機溶媒層を精製水で水洗して無機ハロゲンを除去した。又生物試料は、有機溶媒（アセトン、ヘキサン）を用いてソックスレー抽出器又はホモジナイザーを用いて有機態ハロゲンを抽出した。得られた有機溶媒層を精製水で洗浄した。更にバイオビーズSX-3（バイオラッドラボラトリーズ社製）を用いるゲル浸透クロマトグラフィーによる分子量分画を行った。

有機態ハロゲンは中性子放射化分析により測定した。中性子放射化分析は、日本原子力研究所JRR-4原子炉、熱中性子束$3.7\times10^{13}n\cdot cm^{-2}\cdot sec^{-1}$によりドライアイス冷却下で2分間照射し、その後$^{38}Cl$、$^{80}Br$、$^{128}I$をγスペクトロメトリーにより測定した。放射化分析条件を図５に示す。又個別化合物は、先に報告した方法[12)]に従ってGC-ECD及びGC-MSにより定量した。

（２）結果と考察

日本海底質の分析の結果、有機態ハロゲンとして330-620 ng/gが検出され、各々有機態塩素160-420 ng/g、有機態臭素44-130 ng/g、有機態ヨウ素40-220 ng/gであった。（表３）得られたγ-スペクトルを図５に示す。

Table 3 The concentrations (ng/g on dry weight basis) of extractable organic halogens (EOX) in sediment samples

Sample No.	EOCl	EOBr	EOI	EOX
Sea of Japan[1]				
NI-8	160	63	220	440
NI-12	160	44	130	330
NI-108	420	130	68	620
NI-127	300	75	40	420
Tokyo Bay[2]				
TK-1	8,300	610	100	9,000

1: Off Sado Island
2: Estuary of River Tama

海底質について有機態ハロゲンを測定した例は少ない。先に筆者らが大阪湾について分析したデータ[13)]と比較すると、日本海底質の有機態ハロゲン濃度は10分の1以下であり、相対的に大阪湾試料が高い値を示した。この原因としては、大阪湾は人間活動の場に近く、汚染の影響を強く受けているのに対し、日本海は相対的にその影響が低いことが考えられる。更に日本海試料の有機態ハロゲンの塩素/臭素比、臭素/ヨウ素比は、各々2.5-4.0と0.29-1.9であった。これらの値は、大阪湾で得られた値に比較して小さい。有機態塩素に占める既知人工有機塩素化合物の割合はいずれも10%以下であり、底質中に存在する有機態ハロゲンの多くは未検討の成分であることが明らかとなった。

人工の有機ハロゲン化合物の生産量は、塩素＞臭素＞ヨウ素であること、更に有機臭素、ヨウ素化合物は天然に生成することが知られ、海藻類に比較的高い濃度で見い出されていることなどを考慮すると、日本海底質の有機態臭素、ヨウ素は天然の寄与が大きいことが推定される。換言すれば、大阪湾試料の有機態塩素、臭素は人間活動により供給された可能性が強い。一方、東京、多摩川河口底質中の有機態ハロゲンは塩素、臭素、ヨウ素が各々8,300、610、100 ng/gであり、大阪湾底質に匹敵する濃度を検出した。又ハロゲン間の組成比にも大きな違いは見られなかった。

試料数が少なく明確なことは言えないが、人間活動の影響を強く受け陸起源化学物質の沈積の場である沿岸底質が有機態ハロゲンの海洋における蓄積の場として重要な役割を担っていることが考えられる。更に土壌試料についても有機態ハロゲンと既知有機ハロゲン化合物の関係を検討したところ、未知成分が多いという結論が得られた。

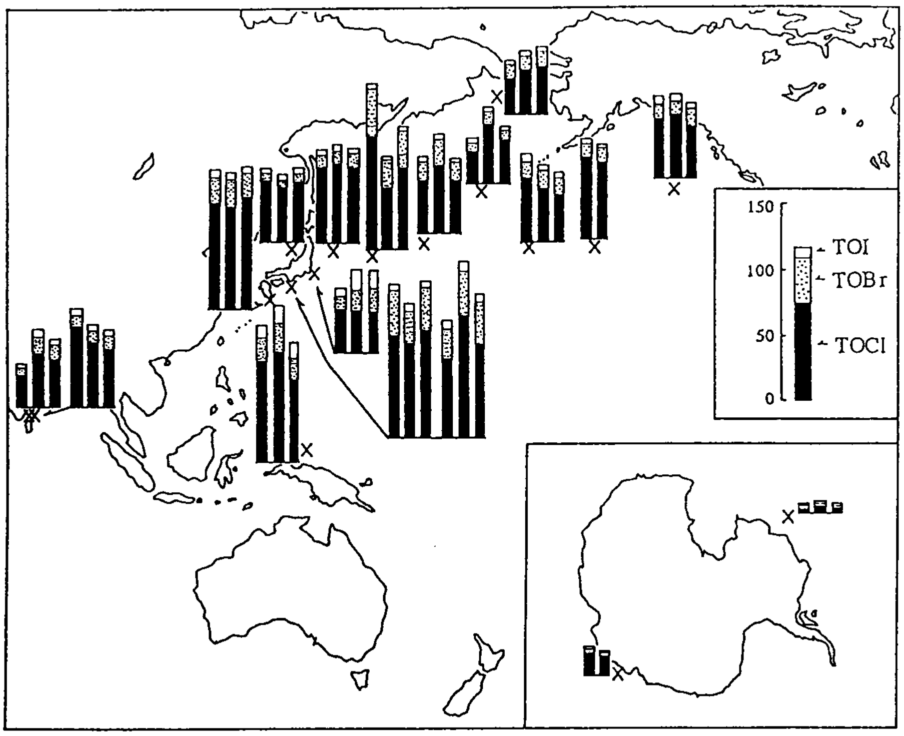

Fig. 6 EOX concentrations (μg/g on fat weight basis) in marine mammals.

海棲哺乳動物試料として北太平洋高緯度域及び中緯度域、日本海、熱帯アジアの海域及び南極海で捕獲したイルカ、クジラ類12種の脂皮中の有機態ハロゲンを分析した。その結果、全ての試料から有機態ハロゲンは検出され濃度の順位は塩素＞臭素＞ヨウ素であり、なかでも塩素がその大半を占めた（図６）。有機態ハロゲン濃度は、多くの種で50μg/g以上を示し、海棲哺乳動

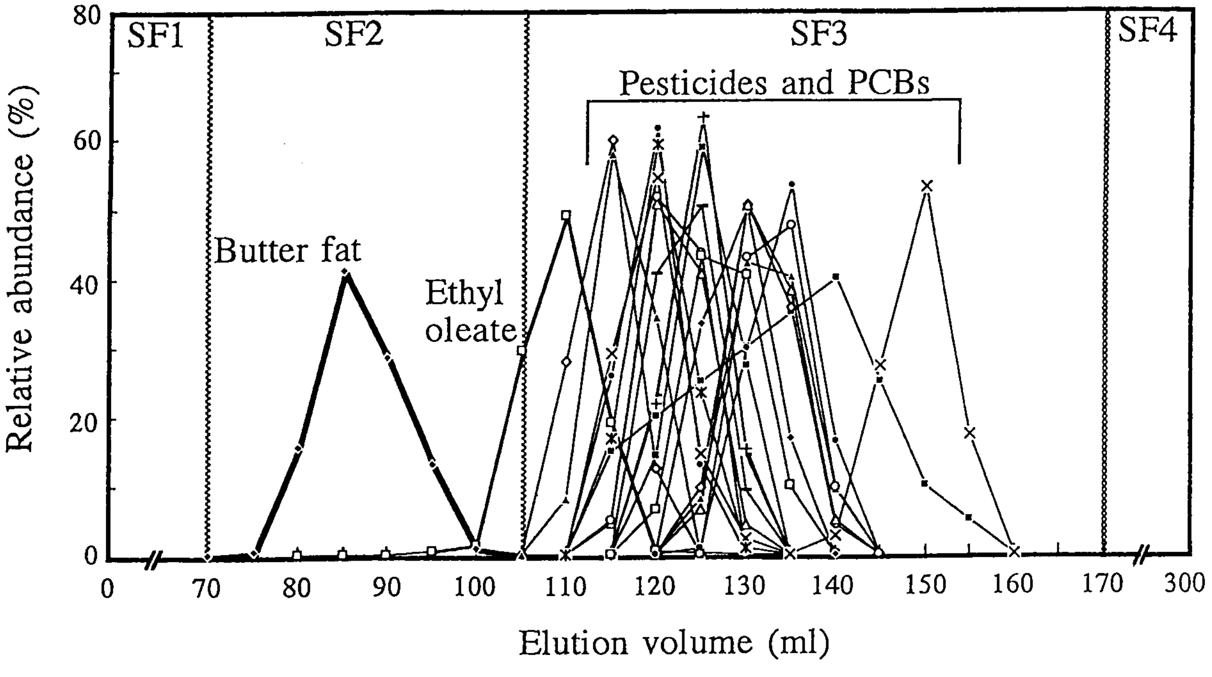

Fig. 7 Elution patterns of fats and organochlorines through gel permeation column chromatography (Bio-Beads SX-3).

物に高濃度で蓄積していることが明らかとなった。特に北太平洋中緯度域で捕獲された種で比較的高い濃度（150μg/g以上）が検出され、工業活動の著しい中緯度先進諸国の影響をうかがわせた。有機態塩素に占める既知人工有機塩素化合物の割合は魚類で約10%以下、又海棲哺乳動物で50%程度であった。これらの試料中の有機態臭素、ヨウ素を構成する個別化合物については、殆ど明らかでない。

次に、これらの有機態ハロゲンの海洋生態系における濃縮性を推定するために、北太平洋海洋生態系の高次生物であるイシイルカ、ゼニガタアザラシとその餌生物スケトウタラの有機態ハロゲンを測定し、それらの濃度比について検討した。このような検討により有機態ハロゲンの概略の濃縮性を明らかにし、有機態ハロゲンを構成する化合物を推定する手がかりを得ることができるものと考えられる。検討の結果、低次生物である魚類からも有機態ハロゲンは検出された。魚類と海棲哺乳類間の濃度比は、臭素＞塩素＞ヨウ素の順であった。人工有機塩素化合物としてDDTsやPCBsが海洋生態系において低次から高次生物へ著しく濃縮されることが明らかにされているが、今回得られた結果は、塩素よりも臭素の濃度比が大きいことは注目に値する。これは海洋生態系の食物連鎖を通じて濃縮される比較的残留性の強い有機臭素化合物の存在の可能性を示唆しているといえる。

有機態ハロゲンを構成する化合物を明らかにする研究の一環として、

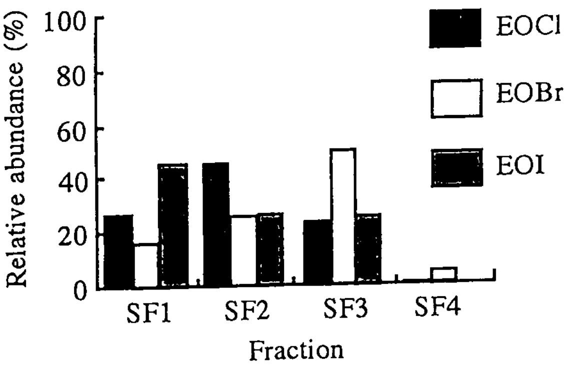

Fig. 8 Elution patterns of EOX in sediment from the estuary of River Tama.

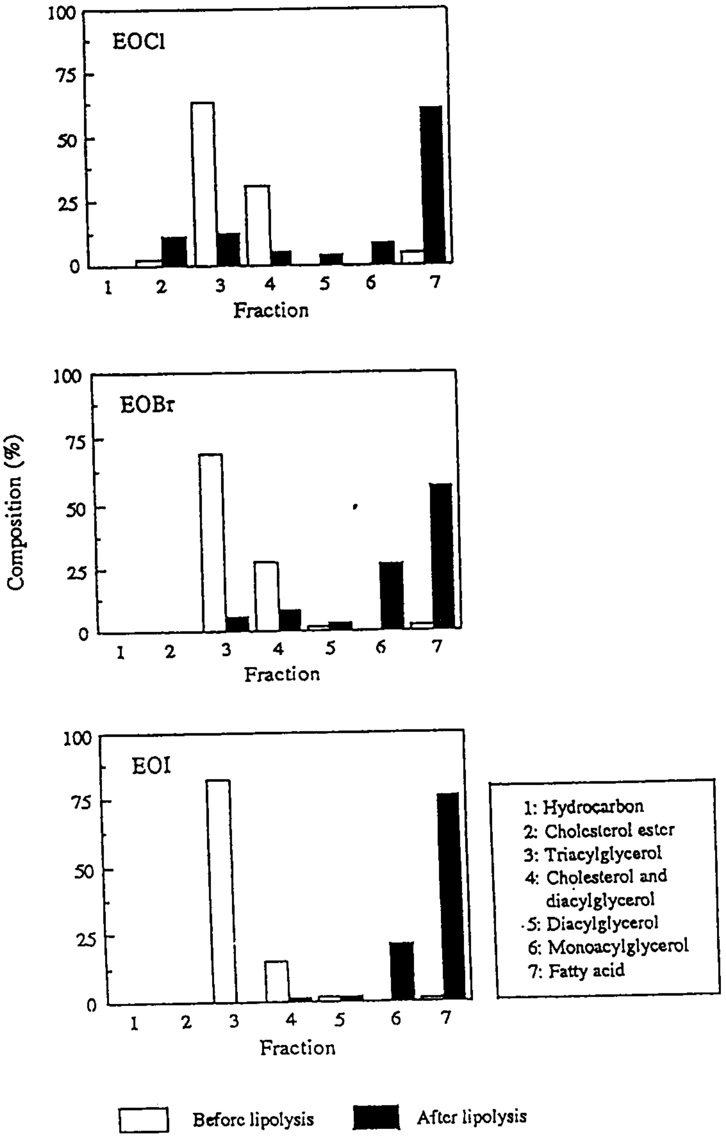

Fig. 9 Elution patterns of EOX (marine mammals) fractionated by Florisil column chromatography before and lipolysis by enzyme.

分子量分画によるキャラクタリゼーションを試みた。図７にはSX-3カラムクロマトグラフィーによる溶出パターンを示している。底質試料として、有機態ハロゲン濃度が比較的高い多摩川河口底質を用いた。その結果、有機態ハロゲンは広い分子量分布を示し、有機態塩素は既知人工有機塩素化合物より高分子量域に溶出量のピークが見られ、臭素は既知人工有機塩素化合物と同じ分子量域に、又有機態ヨウ素は有機態塩素と同じ様な溶出挙動を示した（図８）。このことは、塩素とヨウ素は比較的分子量の大きい、例えば土壌有機物などと結合していることが、一方臭素は比較的分子量の低い分子として存在していることを予想させる。

同様に、海棲哺乳動物の有機態ハロゲンについて分子量分画を行い、その分子量分布を明らかにした。その結果、有機態臭素が有機態塩素に比べ概して低分子量画分に多く存在した。一方、有機態ヨウ素は90％以上が人工有機塩素化合物より大きい分子量域に溶出した。又、有機態塩素のほぼ50％は、この比較的分子量の大きい画分に溶出した。この高分子量画分にはトリグリセリドなどの脂質が溶出する。従って、塩素やヨウ素の一部は脂質に結合することが推定される。そくで、次に、この高分子量画分について膵臓リパーゼによる加水分解とフロリジルカラムによる脂質分画を行った。結果は、加水分解前では塩素、臭素、ヨウ素ともトリグリセリド画分に存在する割合が大きいが、加水分解後は脂肪酸画分のハロゲン量が多くなった。（図９）。このことは、トリグリセリドの分解による遊離脂肪酸の生成に伴い脂肪酸に結合するハロゲンがトリグリセリド画分から脂肪酸画分へ移行したことによると考えられる。即ち高分子量画分の中のハロゲンの一部が脂肪酸に結合しているか[14,15]、あるいはフロリジルに対する吸着性が脂肪酸に極めて類似し酸加水分解で遊離するような化学構造を有する分子骨格にこれらのハロゲン原子が結合していることを示唆している。

6　超臨界流体を用いた底質試料中のＰＣＢの抽出

(1)　目的

底質など、固体試料からの有機汚染物質の抽出には、従来ソックスレー抽出が最も確実な方法として用いられることが多かったが、抽出に時間と手間がかかり、さらに試料精製のためには溶媒を一度留去し転溶しなおすような煩雑な操作が必要であった。

最近、超臨界状態の二酸化炭素が、温度や圧力で溶解力をコントロールできる溶媒として注目され、環境試料にも適用されつつある。本研究では、超臨界二酸化炭素にモディファイアーを加えて底質試料から、ＰＣＢを抽出する場合について、抽出条件と抽出率、オンラインでの妨害物質除去方法について検討した。

(2)　実験

抽出装置として、日本分光製SUPER-200 SYSTEM3を用いた。抽出容器の後流に妨害物質除去用の吸着剤充填管を直列接続し、背圧調整器の出口流体をステンレス管でジクロロメタン入りの試験管に導入し回収物を捕集した。（図10）

抽出率の評価のために添加回収実験はあまり意味がないため、保証値の明らかなNISTの標準試料SRM1939を用いた。定量用標準溶液としては、同族体ごとに、2,3',4-Tri, 2,3,5,6-Tetra, 3,3',4,4',5-Penta, 2,2',4,4',6,6'-Hexachlorobiphenylの約0.1 mg/l、n-ヘキサン溶液を用

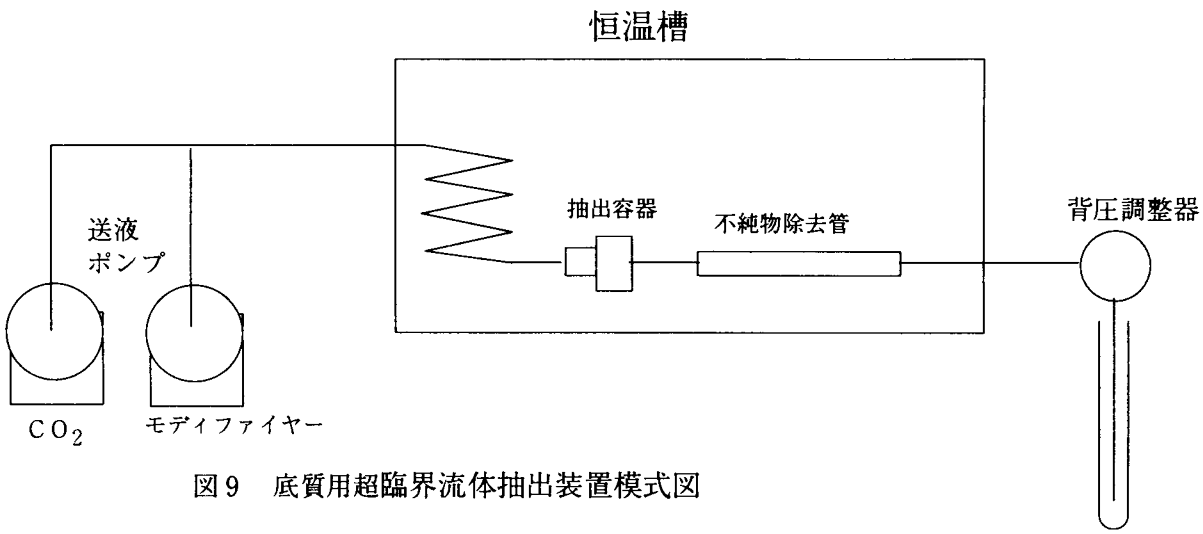

図9　底質用超臨界流体抽出装置模式図

いた。ＰＣＢの分析は、日立製作所GC/MS M-80B に、0.25mm ×60m DB-5カラムを接続し、選択イオン検出により行った。(分析温度 160～300 ℃、昇温4℃/min)

表4　回収率検討に用いたＰＣＢ異性体番号と塩素置換位置

番号	異性体	SRM1939中の濃度　保証値
18	2,2',5-Tri	3.46ppm
26	2,3',5-Tri	4.20
44	2,2',3,5'-Tetra	1.07
49	2,2',4,5'-Tetra	3.78
52	2,2',5,5'-Tetra	4.48

以上の装置、試料、試薬を用いて、抽出補助溶媒、圧力、温度、時間を変えた時、表4の５種類の主要な異性体について抽出量から濃度を測定し、保証値との比較から抽出率を求め、抽出条件の最適化を行った。抽出操作は３回行い、その平均値を用いた。また、吸着剤の種類を変え、妨害物質の除去効果を調べた。

(3)　結果と考察

①　妨害物質の除去

底質試料を普通に抽出すると極めて着色の強いサンプルが得られ、そのまま機器分析できない。そのため、オンラインで妨害有機物を除去するために、幾つかの吸着剤を試してみた。その結果、フロリジル、シリカゲルでは、あまり着色物質を除けなかったが、グラファイトカーボン系のカーボトラップCを用いると無色に近いサンプルが得られ、ＰＣＢのロスもなかった。このため、精製としては不十分ではあるがこの方法をもって、抽出効率試験の実験を行うことにした。

② モディファイアー濃度の影響

二酸化炭素だけでは満足な抽出率は得られなかったので、モディファイアー溶媒として、ジクロロメタンを選び、その濃度の影響を調べた。80℃,200kg/cm^{2}で60分抽出の条件で、ジクロロメタン濃度5%～20%と変化させたところ、図11のように、15%で各異性体の抽出率は最大となり、15%を最適値とみなした。

③　抽出圧力の影響

抽出温度80℃、時間は60分に固定し、抽出圧力を100 ～300kg/cm^2 の範囲で変化させ

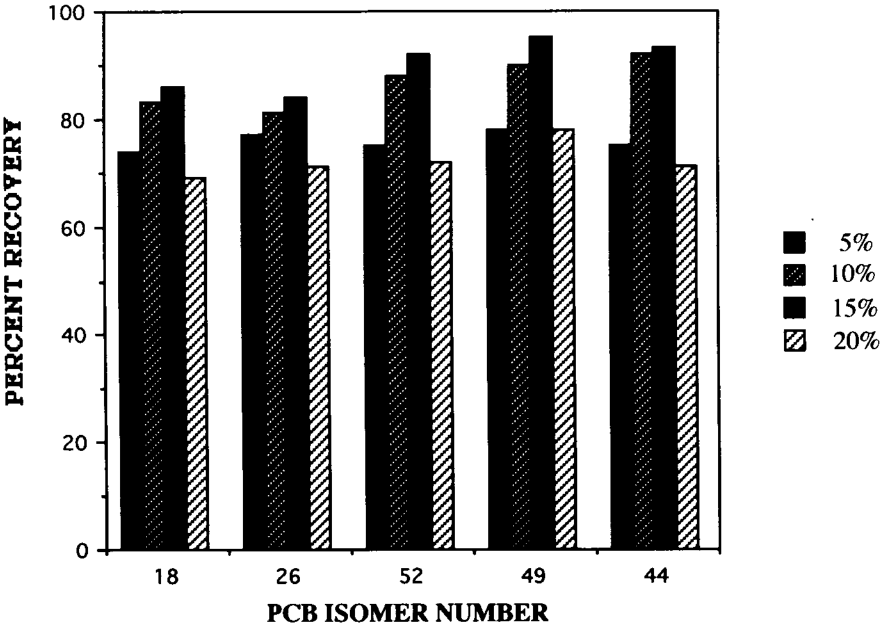

図11　超臨界二酸化炭素による底質中PCB抽出におけるジクロロメタン添加の効果

た。圧力は抽出率にあまり大きな影響を与えなかったが、200kg/cm^{2}を越えると抽出率が低下する傾向があり、200kg/cm^2 を最適圧力とみなした。

④ 温度の影響

抽出圧力200kg/cm^2、時間は60分に固定し、温度を60～100 ℃で変化させた。80℃までは、温度の上昇とともに抽出率は増加し、80％以上となった。それ以上の温度では横ばいまたは微減傾向であった。このため、80℃を最適温度とみなした。

⑤ 抽出時間の影響

抽出時間を45, 60, 75, 90 分と変えて抽出率の変化を調べた。抽出率は60分で最大となりそれ以上ではかえって減少した。これは、揮発によるロスによるものと解釈される。以上の実験より、ジクロロメタン15％、抽出圧力200kg/cm^2 、温度80℃、60分間を最適条件として選定した。抽出率は、表１のうち、３塩素化物の異性体で82～86％、４塩素化物の異性体で90～95％が得られた。

⑥ イオウの除去

①の方法では、イオウが除去できず、試料濃縮時に大きな問題となった。このため、試料捕集管に還元銅を添加してイオウの除去を行った。その結果、図12に示すように満足のできる除去がなされた。

⑦ 実試料の分析

実試料として、洞海湾の底質試料を分析し、トルエン・ソックスレー抽出と比較した。結果を表５に示す。ポイントデータではあるが、測定結果は良く

表５　従来法および超臨界流体抽出による洞海湾底質中のＰＣＢ濃度測定値

PCB Congener	Soxhlet	SFE
Tri-	27 ng/g	27 ng/g
Tetra-	54	57
Penta-	37	39
Hexa-	11	14

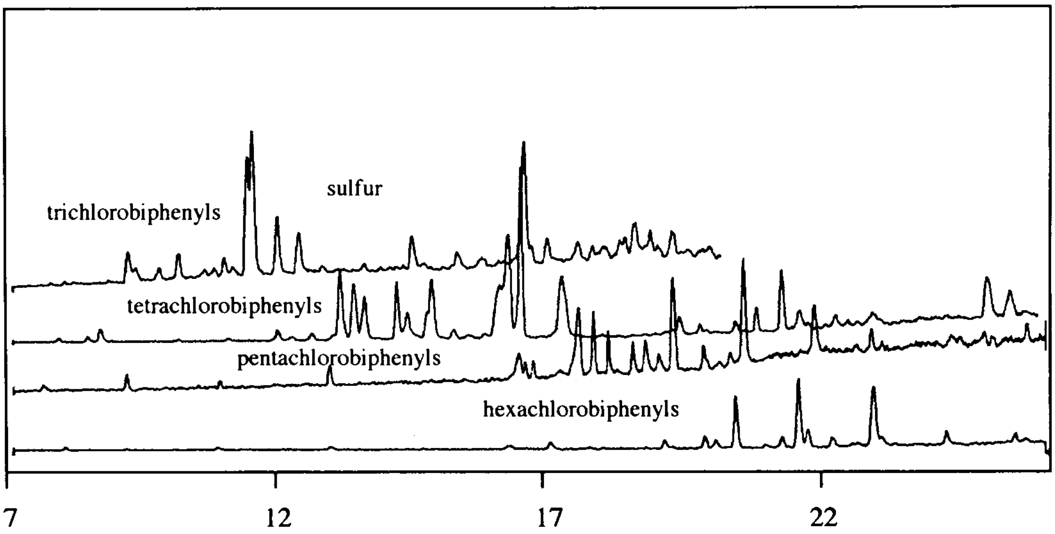

図12　超臨界流体抽出後、カーボトラップおよび活性化銅精製による底質中PCBのクロマトグラム

引用文献

1) 寺島　滋、片山　肇、新潟沖海底表層堆積物中の重金属等１２元素の地球化学的挙動、地調月報、44､55(1993)

2) 寺島　滋、中嶋　健、片山　肇、池原　研、今井　登、谷口政碩、秋田～山形沖海底堆積物における重金属等の地球化学的研究、地調月報、46､153(1995)

3) 寺島　滋、今井　登、片山　肇、中嶋　健、池原　研、富山湾～新潟沖海底堆積物におけるヒ素の地球化学的挙動、地調月報、44､669(1993)

4) 寺島　滋、片山　肇、中嶋　健、池原　研、新潟沿岸日本海堆積物における水銀の地球化学的挙動、地球化学、29､1(1995)

5) L. Ember, Study confirms paucity of chemical toxicity data. Chemical & Engineering News, 12, March,12(1984).

6) T. H. Maugh II, Chemicals: How many are there?, Science 199, 162(1978).

7) I. Amato, The crusada against chlorine, Science 261, 152-154(1993).

8) B. Hileman, Concerns broaden over chlorine and chlorinated hydrocarbons, Chemicals & Engineering News 19 April, 11-20(1993).

9) 立川　涼、渡辺　功、有機臭素系難燃剤の環境問題、公害と対策 26, 34-44(1990).

10) G. Lunde and E. Steinnes, Presence of lipid-soluble chlorinated hydrocarbons in marine oils, Environmental Science & Technology 9, 155-157(1975).

11) 納屋洋子、化学総説 No.25 天然物化学、日本化学会編、88-110、学会出版ｾﾝﾀｰ、東京(1979).

12) M. Kawano, T. Inoue, T. Wada, H. Hidaka and R. Tatsukawa, Bioconcentration and residue patterns of chlordane compounds in marine animals: invertebrates, fish, mammals and seabirds, Environmental Science & Technology 22, 792-797(1988).

13) I. Watanabe, T. Kashimoto, M. Kawano and R. Tatsukawa, A study of organic bound halgens in human adipose, marine organisms and sediment by neutron activation and gas chromatographic analysis, Chemosphere 16, 849-857(1987).
14) I. J. Tinsley and R. R. Lowry, Bromine contents of lipids of marine organisms, J. Americ. Oil Chem. Soc., 57, 31-33(1980).
15) C. Wesen, H. Mu and P. Sundin, Occurrence of halogenated fatty acids in bivalve lipids, Abstracts of International Conference on Naturally-Produced Organohalogens, 14-17 Sep., Delft, 47-48(1993).

研究発表

論文等

1) 寺島　滋、片山　肇、新潟沖海底表層堆積物中の重金属等１２元素の地球化学的挙動、地調月報、４４、５５（１９９３）
2) 寺島　滋、今井　登、片山　肇、中嶋　健、池原　研、富山湾～新潟沖海底堆積物におけるヒ素の地球化学的挙動、地調月報、４４、６６９（１９９３）
3) S. Terashima, Determination of total nitrogen and carbon in twenty-two sedimentary rock reference samples by combustion elemental analyzer, Geostandards Newsletter, 17, 123(1993)
4) S. Terashima, H. Katayama, S. Itoh, Geochemical behavior of Pt and Pd in coastal marine sediments, southeastern margin of the Japan Sea, Applied Geochemistry, 8, 265(1993)
5) S. Terashima, Determination of Hg in one hundred and eighteen geochemical reference samples by cold vapor atomic absorption spectrometry, Geostandards Newsletter, 18, 199(1994)
6) 寺島　滋、中嶋　健、片山　肇、池原　研、今井　登、谷口政碩、秋田～山形沖海底堆積物における重金属等の地球化学的研究、地調月報、４６、１５３（１９９５）
7) 寺島　滋、片山　肇、中嶋　健、池原　研、新潟沿岸日本海堆積物における水銀の地球化学的挙動、地球化学、２９、１（１９９５）
8) S. Terashima, S. Nakao, N. Mita, Y. Inouchi, and A. Nishimura, Geochemical behavior of Au in terrigenous and pelagic marine sediments, Applied Geochemistry, 10, 35(1995)
9) 立川　涼、河野公栄、Vu Duc Thao、吉岡　宏、有機態ハロゲン(Cl,Br,I)による地球規模の土壌・底質汚染、原研施設利用共同研究成果報告書、東京大学原子力研究総合センター、86-88(1993).
10) 河野公栄、立川　涼、講座　中性子放射化分析 Ⅲ. 環境化学における放射化分析　1. 環境中の有機態ハロゲン、Radioisotopes 43, No.4, 228-232(1994).
11) 今川　隆、山本佳孝：原子発光検出器によるPCN製剤組成の分析、分析化学、43、629(1994).
12) P. Tong and T. Imagawa: Optimization of supercritical fluid extraction for PCBs from sediments, Analytica Chimica Acta (in Press)

学会発表等

1) 今井 登・寺島 滋・片山 肇・池原 研、 能登半島周辺海域における海底堆積物中の各種微量元素の広域分布特性、日本地球化学会年会講演要旨集、213,(1993).

2) M. Kawano, H. Yoshioka and R. Tatsukawa, Total organic halogens (Cl, Br and I) in marine mammals. Proceedings of The International Symposium of the University of Osaka Prefecture on Global Amenity (ISGA Osaka'92), Osaka, 439-444(1992).

3) M. Kawano, H. Yoshioka, Y. Tejima and R. Tatsukawa, Occurrence of organic halogens in marine mammals. Proceedings of the Intern. on Naturally-Produced organohalogens, 14-17th Sept, Delft, 47-48(1993).

4) M. Kawano, S. Kitamura, J. Falandysz and R. Tatsukawa, Occurrence of extractable organic halogens(EOX) in Polish marine sediments, 19th Conference of the Baltic Oceanographers, Gdansk, 29 Aug.-1 Sep., 725-731(1994).

5) M. Kawano, Y. Tanaka and R. Tatsukawa, Occurrence of extractable organic halogens (EOX) in some marine organisms, 19th Conference of the Baltic Oceanographers, Gdansk, 29 Aug.-1 Sep., 732-738(1994).

6) M. Kawano, J. Falandysz, S. Tsuji and R. Tatsukawa, Organochlorine Residues in Soils from Gdansk and Katowice, Poland, 5th Polish Conference on Analytical Chemistry, Gdansk, Poland, 3-9 Sep., (1995).

7) 河野公栄、立川 涼、海産哺乳動物に蓄積する有機態ハロゲン(TOX)、放射化分析研究会(東京大学原子力研究総合センター)、神奈川、40-41(1993).

8) 河野公栄、吉岡 宏、立川 涼、地球規模の有機態ハロゲン分布-鯨類について-、第30回理工学における同位元素研究発表会要旨集、東京、.98(1993).

9) 田中芳寛、吉岡 宏、手島有加里、河野公栄、立川 涼、有機態ハロゲンの海洋生態系における存在と蓄積傾向、環境化学討論会、講演要旨集、大阪、6月(1994).

10) 北村清司、河野公栄、立川 涼、ポーランドの土壌・底質における有機態ハロゲン、環境化学討論会、講演要旨集、大阪、6月(1994).

11) 河野公栄、辻 聡志、J. Falandysz, 立川 涼、有機塩素化合物によるポーランドの土壌汚染、日本土壌肥料学会 1995年度大会講演要旨集、仙台、4月(1995).

12) 河野公栄、辻 聡志、J. Falandysz, 立川 涼、有機塩素化合物によるポーランドの土壌・底質中の有機塩素化合物、第4回環境化学討論会講演要旨集、つくば、6月(1995).

13) 河野公栄、辻 聡志、J. Falandysz, 立川 涼、有機塩素化合物によるポーランドの土壌・底質中の有機ハロゲン、第32回理工学における同位元素研究発表会、東京、7月(1995).

14) M. Kawano, Organohalogens (Cl, Br and I) in marine mammals, Polish Academy of Sciences, Gdansk, Poland, 19th May, 1994.

15) M. Kawano, Organochlorine Pollution in Global Environment, University of Gdansk/ Academy Society of Gdansk, 19th Oct., 1994.