

D-2 東アジア海域における有害化学物質の動態解明に関する研究

(1) 有機ハロゲン化合物を中心とする有害化学物質の時空間変動機構に関する研究

研究代表者 国立環境研究所地球環境研究グループ海洋研究チーム 切刀正行

環境庁国立環境研究所

地球環境研究グループ 海洋研究チーム 切刀正行・原島 省
(委託先) 兵庫県立公害研究所 藤森一男・中野 武

平成7-9年度合計予算額 20,841千円
(平成9年度 7,246千円)

[要旨] 人為起源の有害化学物質による海洋汚染は、様々な輸送過程を経て全球的な規模の汚染へと進みつつある。東アジア海域においても、近傍に発生源が存在しない地域で有害化学物質が検出されるようになってきている。本研究は、東アジア海域における有害化学物質の存在状態とその動態を従来に比較して時間的・空間的に密な観測態勢を確立することにより明らかにするものである。海水中の低濃度有害化学物質を高濃度に観測するために固相抽出法を用いたフェリー搭載型連続濃縮捕集システムを開発し、同システムにおける最適捕集条件を把握すると共に、大阪-沖縄間の航路における観測を実施した。また、システムの一部自動化を実施した。同航路上における有害化学物質は、主にHCH、クロルデン、ノナクロルなどの農薬を中心として、数pg/Lから数百pg/Lの広い濃度範囲で検出された。 β -HCHは、瀬戸内海の大阪湾から数百pg/Lの比較的高い濃度で検出された以外は、太平洋沿岸域で100pg/L前後、黒潮および沖縄周辺で100pg/L以下と低濃度であり、季節や気象条件の変化に関係なくほぼこの傾向が見られた。一方、 α -HCHの濃度分布は概ね β -HCHと類似しているが、気象条件（輸送過程の変化）によりその濃度がかなり変化することが明らかとなった。また、クロルデンは、多くの観測域で数pg/L程度ときわめて低濃度であり、ほとんどの地点で検出限界近くであったが、瀬戸内海および沖縄近海で若干高い傾向が見られた。ノナクロルは、クロルデンよりもさらに濃度および変化が少ないが分布傾向は各物質と類似している。これらの濃度分布およびその変動は、使用が禁止された以後も様々なりザーバーに蓄積している有害化学物質が徐々に再析出しているか、あるいはより汚染度の高い地域から輸送されて来ていることを示唆している。

[キーワード] 海洋汚染、有害化学物質、有機ハロゲン化合物、時間変動、空間変動、東シナ海、POPs、固相抽出

1 序

自然界に存在しない人為起源の有害化学物質による海洋汚染は、それ自身の毒性もさることながら、最近ではホルモンに類似した機能による生態系への影響など自然生態系に大きな影響を及ぼす

こと懸念されている。この分野での従来の研究はその発生源近傍の沿岸域や閉鎖系水域がその対象域となっていた。しかしながら、いったん自然界に負荷された難分解性有害化学物質は様々な輸送過程を経て全球的に拡散・蓄積して行き思わぬ所での再汚染を引き起こす可能性がある。

しかしながら、有害化学物質の地球規模における海洋汚染の観測態勢は十分でない。特に、沿岸域や閉鎖系水域以外での観測例はきわめて少ない。しかも、それすら年1回程度かつある限定された観測地点での結果であり、これらから海洋汚染の実態を把握することは困難である（一つの指標であることは論を待たないが）。このため食物網の高次構成者である魚や鳥などに生物濃縮された結果から類推する方法がとられてきた。しかし、これもその生態や行動範囲が広範すぎるなど未解明な点が多く、やはり海洋汚染の実態把握としては不十分である。

海洋における有害化学物質の動態把握には、より広範囲かつ密な情報を必要とするが、従来の調査・観測船を中心とする観測態勢はこの要求に応えられないのが実状である。こうした観測態勢を補完するためにもまた新たな展開のためにも、同一海域を繰り返し航行する民間の定期船を用いた観測いわゆるVOSの活用は重要な課題の一つである。

本研究は、VOSとして大阪－那覇を週1回運行しているフェリーくろしおを用い、このフェリーの船底近くのプラットフォームに海水濃縮捕集装置を設置し、同一海域における時間的・空間的に密な観測態勢を実現した上で、同海域における有害化学物質の動態把握を行うものである。

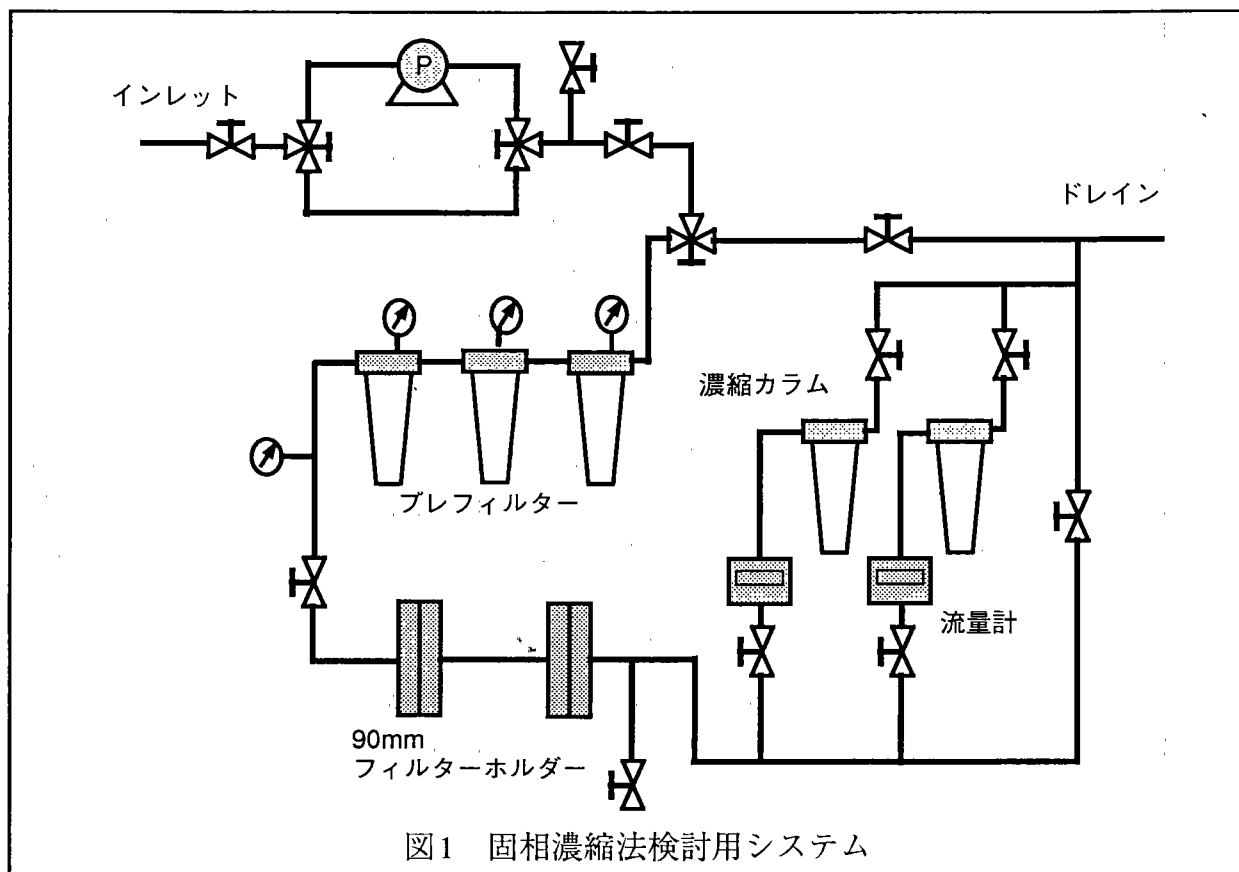
2 方法

2.1 フェリー搭載型連続濃縮捕集システムの開発

2.1.1 濃縮捕集法の検討

海水中特に外洋における有害化学物質の存在量はきわめて微量なため、分析可能な濃度まで海水中の有害化学物質を濃縮捕集しなければならない。従来、濃縮捕集には有機溶剤を用いた液液抽出法が用いられて来たが、廃液による2次汚染防止の観点から固相抽出法が採用されるようになってきた。本研究の様に大量の海水を処理する必要がある場合にはなおさらである。そこで、固相抽出剤として、一般的に広く使われているイオン交換樹脂XAD4、大気中の有害化学物質捕集等に用いられているポリウレタンフォーム、さらに米国EPAの指導の下に開発された固相抽出樹脂を繊維でバインディングして作成した固相抽出用フィルター・エムポアディスクの3種を検討した。検討に当たって、図1に示す海水濃縮捕集法検討システムを作成した。フェリーの船底に設置した専用の採水口よりポンプで汲み上げられた海水は海水基礎項目の観測システムに送られているが、その一部を分岐し本装置に導入した。導入された海水は、ポアサイズ10,3,1ミクロンの3段のフィルターにより海水中のSSなどを取り除き、固相抽出剤に導かれる。XAD4とポリウレタンフォームによる捕集は同時に行われるが、エムポアディスクによる捕集は圧力損失・流量が大きく異なるため別に行う必要がある。固相抽出を充填するカラムは、経費の関係でフィルターハウジングを用いた。

使用する固相抽出剤はそれぞれ次の前処理を行った。XAD4およびポリウレタンフォームは、ソックスレー抽出装置によりアセトンを用いて、それぞれ適量ずつ24時間の連続洗浄を実施した。エムポアディスクはアセトンを用いて洗浄した。洗浄したXAD4は、フィルターハウジングにポアサイズ30ミクロンのフィルターを装填し、その外側に約1リットルを充填した。また、ポリウレ

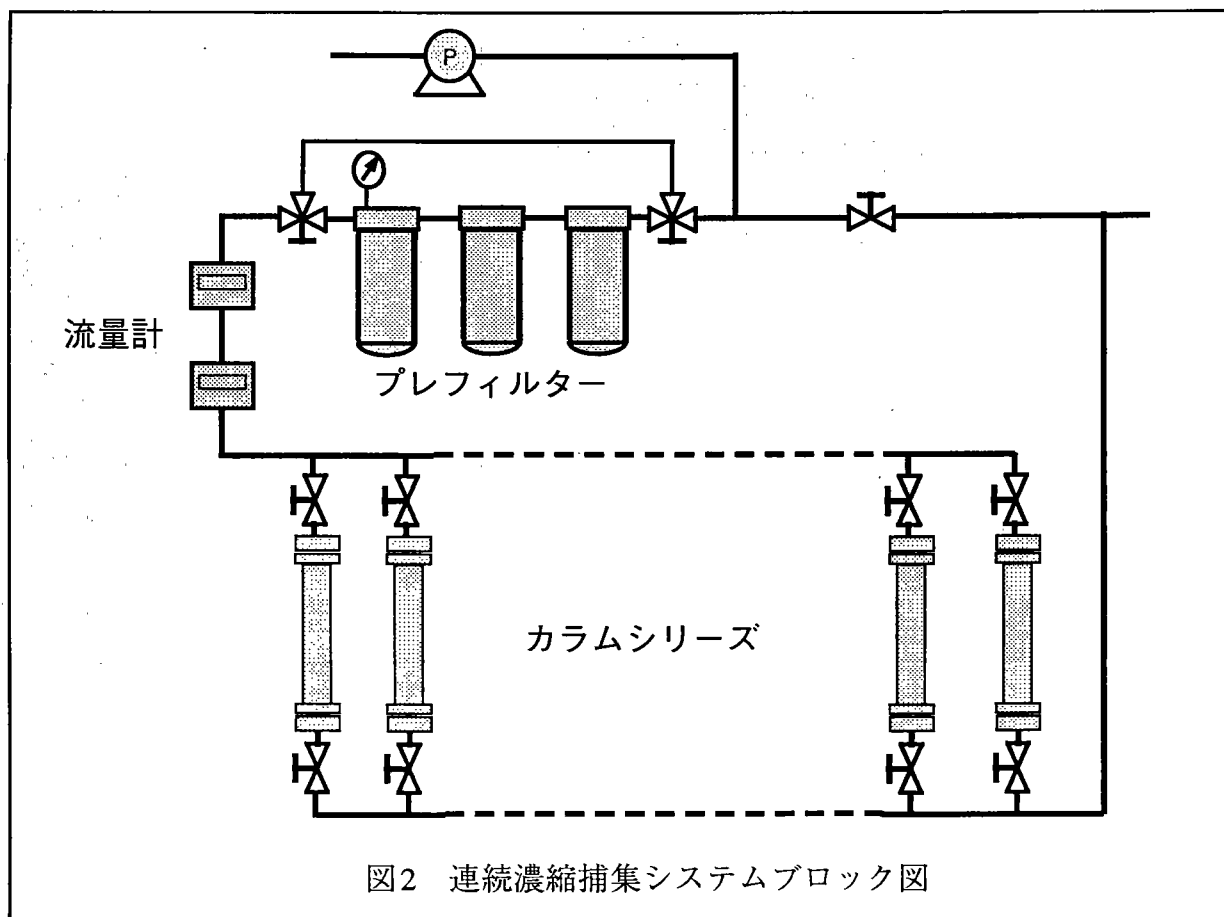


タンポームは、XAD4と同じフィルターを装填しその中心部に約500ミリリットルを充填した。

2.1.2 連続捕集システムの開発

2.1.1の固相抽出剤の検討結果から、本システムではポリウレタンフォームを固相抽出剤として採用することにし、フェリー上において連続濃縮捕集を実現するシステムの設計、制作を行った。海水に常時曝されるため、装置全体の配管には内部鏡面仕上げのステンレス管の採用とともに、ステンレス製のフレキシブルチューブを各所に採用することにより柔軟なシステム設計が可能となった。固相抽出剤を入れるカラムも内部鏡面仕上げのステンレスを用い、容量210mLの円筒状カラムハウジングを新たに作成した。さらに、システム全体に融通性を持たすために、送水ポンプおよびプレフィルター部と濃縮カラム部に分割するとともにブロック化を図った。プレフィルターは、懸濁態を含めたサンプルの捕集を考慮し、バイパス可能としている。カラム部は、1列5本の2列配列、1ブロック10本の構成とし、目的にあわせて縮小・拡大を可能にした。また配管の接続にはヘルールを全面的に採用し、システム設置を容易にするとともに、漏水面でも飛躍的な向上を図った。全体の構成を図2に示す。

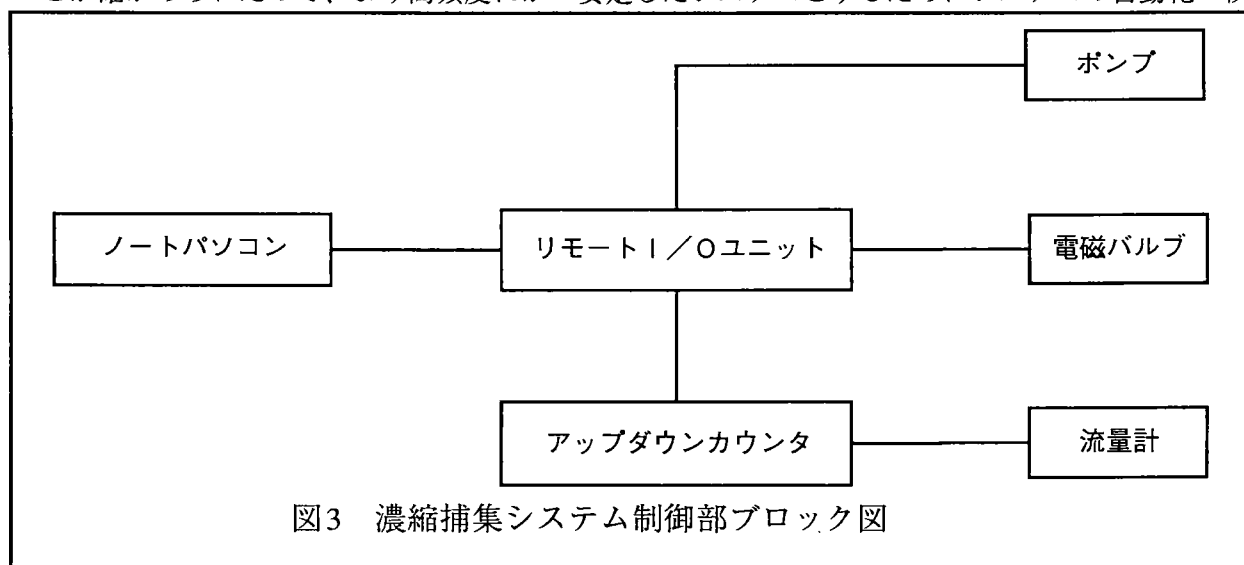
次に、本システムの回収率の試験を行った。できるだけ実際の試料に形態や濃度をあわせて実験することが好ましいが、本システムで対象とする濃度は極めて低濃度であり、現場と同様な状況を実験室で実現することは困難である。そこで、GC-MS測定の際に使用する複数の農薬を一定濃度に調整した標準試料を用い、数百pg/Lの濃度の海水を100L程度濃縮捕集した際に得られる試料量に調整した試験試料を添加回収する方法で行った。ポリウレタンフォームを充填したカラムを2本直列に接続し、さらにこの前に前述の濃度に調整した試験試料100mLを充填したカラムを接続し



た。このカラムシリーズに0.5～2L/minの流速で清浄水を50L通水した。それぞれのカラムに捕集された農薬を、実試料と同一条件で抽出濃縮し、GC-MS-SIMで分析した。さらに、より実際に即した回収率を求める方法として、現場での濃縮捕集時に適宜カラムを2本直列に接続し、各々のカラムから回収された各成分濃度を求め、前後のカラムの濃度比から回収率を求めた。

2.1.3 捕集システムの自動化

固相抽出法による連続濃縮捕集システムは、低濃度の有害化学物質観測に十分な能力を発揮することが確かめられたので、より高頻度にかつ安定したシステムとするためにシステムの自動化の検



討を行った。サンプリング間隔は、時間、通水量および位置による設定が考えられるが、ここでは通水量で制御することとした。なお、プログラムの一部の変更のみでそれぞれのパラメータによる制御も可能である。制

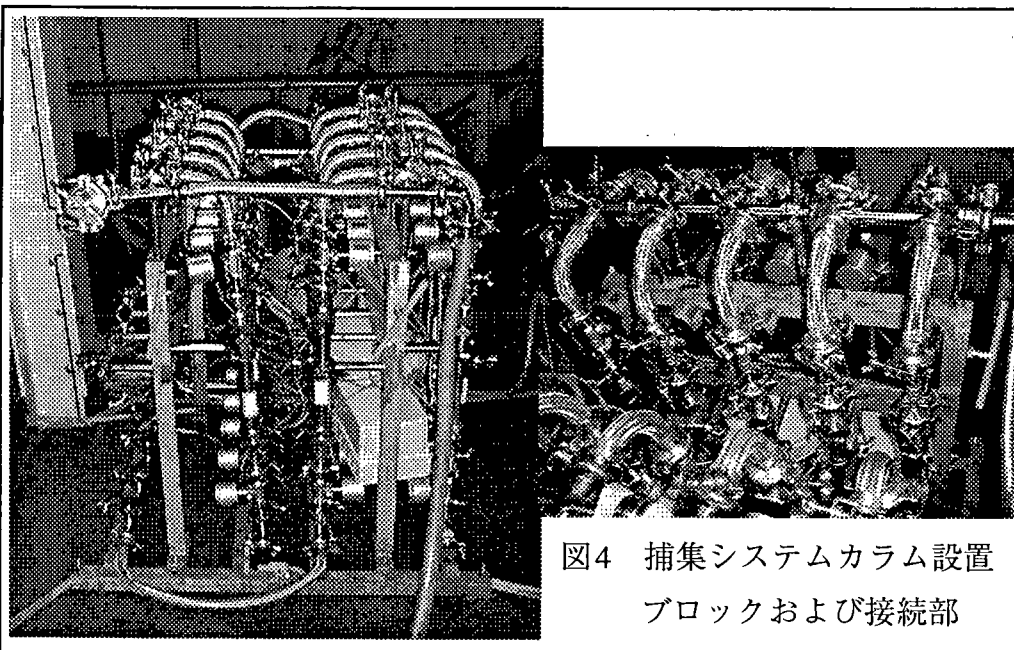


図4 捕集システムカラム設置
ブロックおよび接続部

御システムのフローを図3に示す。また、連続捕集システムのカラム接続部を図4に示す。

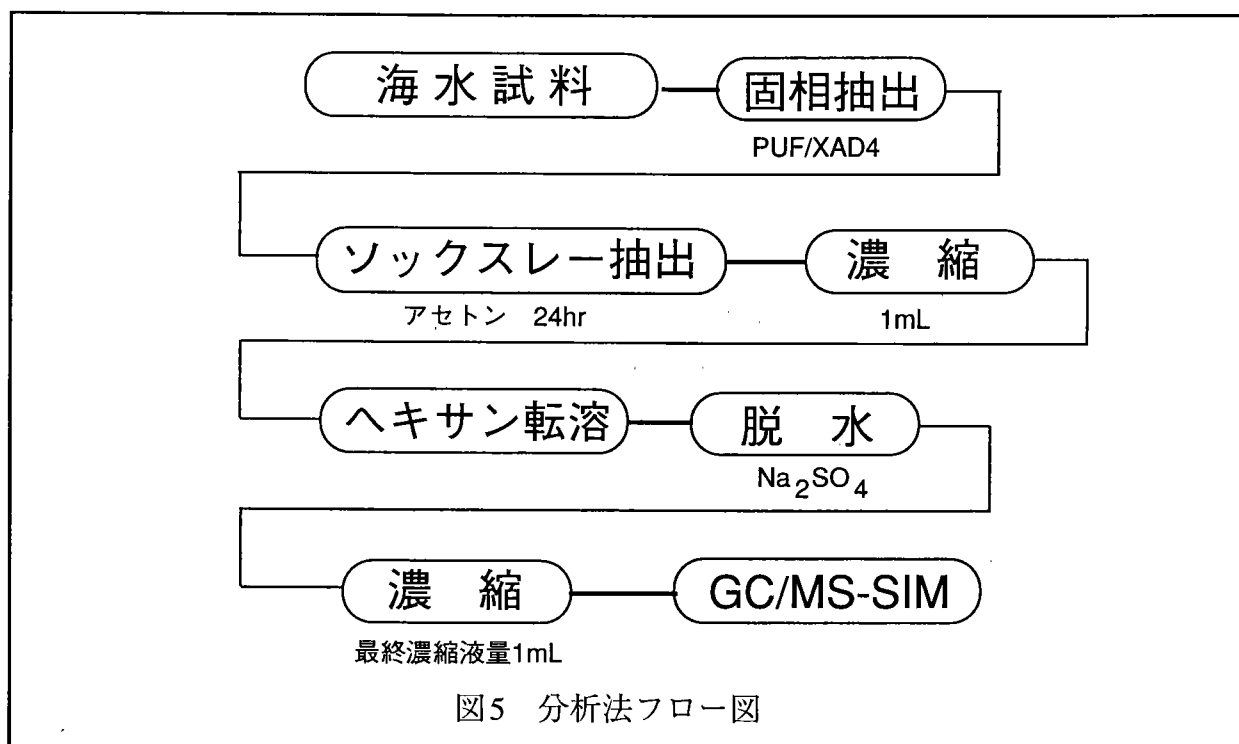
通水量は、捕集流路内に設置した積算流量計のパルスを取り出し、プリセットアップダウンカウンタにより入力し、あらかじめ設定したパルス数に到達するとカウントを停止するとともにリモートI/O部にパルスを出力し、同時にポンプを停止させる。リモートI/O部は、積算終了パルスを受け取るとその信号をRS-232Cのシリアル信号として、ノートパソコンに伝送する。パソコンは、この信号を受け、当該カラムのバルブ閉信号をリモートI/O部にやはりRS-232C信号として伝送する。リモートI/O部は、この信号により当該カラムの電磁バルブを動作させる。捕集の開始は、設定時間にノートパソコンよりバルブ開信号およびプリセットカウンタリセット信号をリモートI/O部に伝送することにより、電磁バルブの開、およびプリセットカウンタを規定の値に設定する。ポンプは、過大な圧力がかからないように上記の設定完了後数秒してから起動する。すべてをコンピュータ制御化することも可能であるが、システムの簡素化とバグ等による誤動作を回避するために一部にディスクリートの部品を使ってシステムを構成した。

2. 2 有害化学物質の分析法

2.2.1 捕集剤の前処理

XAD-4は、蒸留水で数回洗浄した後、メタノール及びアセトンで各24時間ソックスレー抽出を行うことにより精製した。精製したXAD-4は、蒸留水とともに1Lの褐色ガラス瓶に密栓して保存し、現場調査直前にカラムに充填した。PUFも、XAD-4と同様にメタノール及びアセトンで各24時間ソックスレー抽出を行うことにより精製した。精製したPUFは、加熱乾燥後アルミホイルで包み、ビニール袋に密閉して保存し、現場調査直前にカラムに充填した。エムポアディスクは、濾過器にフィルターをセットし、吸引しながらアセトンを滴下することにより洗浄を行った。洗浄済みのフィルターは1枚毎にステンレス製蓋付きシャーレーにて保存した。

濃縮捕集した試料は、図5に示す手順により抽出、濃縮の前処理を施しキャピラリーガスクロマ



トグラフ質量分析計でSIM法により測定を行った。すなわち、濃縮カラムから取り出した固相抽出剤(XAD-4, PUF)は、アセトンで24時間ソックスレー抽出を行うことにより有機ハロゲン系化合物を抽出し、クデルナ・ダニッシュ(K.D.)濃縮器で数mLに濃縮した。精製水1Lを入れた分液ロートに濃縮試料及び塩化ナトリウム50gを添加し、十分混合した後、ヘキサン50mLで2回抽出し、無水硫酸ナトリウムで脱水した後、K.D.濃縮器で1mLに濃縮し、測定用内標準物質として $\text{HCB}^{13}\text{C}_6$ 及びフルオランテン d_{12} を100ng添加してGCMS測定用試料とした。

GCMSの測定条件を下表に示す。

使用GC部	HP-5890A	使用MS部	JEOL JMS-700
カラム	HP-5(30mx0.32idx0.25 μ)	イオン化法	電子衝撃法
カラム温度(℃)	(注1)	イオン源温度(℃)	250
注入口温度(℃)	200	イオン源圧(torr)	10^{-6}
インレット温度(℃)	250	イオン化電圧(V)	70
ヘリウム流量(mL/min)	0.5	イオン化電流(μ A)	300
平均線速度(cm/s)	26	イオンマルチ電圧(kV)	140
注入方法	スプリットレス	検出モード	SIM
注入量(μ L)	2	分解能	10000

注1 70℃(2min) → (30℃/min) → 170℃ → (6℃/min) → 300℃(5min)

測定対象物質およびモニターイオンは次の通りである。

HCB：283.8102, 285.8072

p,p'-DDT, p,p'-DDD : 235.0081, 237.0053

p,p'-DDE : 246.0003, 247.9975

t-, c-クロルデン : 372.8260, 374.8231

t-, c-ノナクロル : 406.7870, 408.7841

HCH類 : 216.9145, 218.9116

2. 3 フェリーにおける有害化学物質測定

2.1.1で示した海水中有害化学物質濃縮捕集評価装置をフェリーくろしお内に設置し、1995年11月2日～7日の大阪－沖縄－大阪の航海において、捕集方法の評価及び海水中の有害化学物質の濃縮捕集を実施した。また、この結果を基に、1996年2月29日～3月2日の大阪－沖縄の航海において改良点の把握と対策を検討した。これらの結果を基に設計制作した海水中有害化学物質連続濃縮捕集システムを同フェリーに設置し、1996年12月5日～7日、および1997年3月29日～31日に航路上で濃縮捕集を実施した。さらに、自動化したシステムを用い、1997年9月18日～24日に同航路上で濃縮捕集を行った。

捕集した試料は、順次2. 2で示した前処理および分析法に従って分析した。

3 結果と考察

3. 1 フェリー搭載型海水中有害化学物質濃縮捕集システム

3.1.1 濃縮捕集法の検討

2.1.1の装置を用いて、固相捕集法の検討を行った。濃縮カラムおよび全システムの圧力損失、送水能力等から、XAD4およびポリウレタンフォームへの通水流量は、当初毎分7リットルで約70分強とした。また、捕集時における圧力損失の増大により若干の漏水が見られること、カラムの取り付け・取り外しなどの取り扱いに改良が必要であることがわかった。エムボアディスクは、製品に規格上の問題があることが直前に判明し急遽応急措置を行って検討したが、圧力損失が非常に大きく実効的な流量を確保するには装置の耐圧の問題等があり初回は検討を断念した。

1996年3月の航海において、上記の問題を解決する対策を施した濃縮捕集装置による検討を実施した。主な改良点は、システム全体の耐圧を上げるために配管全体をステンレス製に変更した。特に、エムボアディスクをセットするフィルターハウジングへの配管にステンレス製のフレキシブルチューブを用いた。また、メーカーから規格上の問題を改善したエムボアディスクの供給を得た。この結果、エムボアディスクでの捕集も可能となったが、捕集開始時の流量は最大で毎分1.3リットルであるが経過時間とともに急速に流量が低下し、10分程度で半分以下に下がり、50分後には全く流れなくなった。したがって、ろ過総量は、最大に見積もっても約30リットルと少ない。

これらの検討により、

1) XAD4は、固相濃縮捕集法に多く用いられているが、今回実施した洗浄時間ではクリーンアップが十分でないためかコンタミと思われるバックグラウンドが比較的高かった。また、本研究の様に多数の地点での捕集が必要な場合には、大量の樹脂が必要となり、予備洗浄に伴う溶剤等の廃棄物の発生も多く、トータルのコスト面からも不利である。

2) ポリウレタンフォームは、濃縮捕集率においてXAD4に遜色がなく、またコンタミも少ない。さらに取り扱いも容易で、本研究のように大量の捕集剤を使用する場合には予備洗浄および試料の抽出の上でも優れている。かつ、コスト面でも適当であり適切な処理の下に用いれば、本目的には最も適していると判断される。

3) エムポアディスクは、取扱いは容易であるが、圧損が大きく流量が十分にとれないばかりでなく、通水中に流量が急激に低下してしまい本研究のように大量の試験海水を通水する目的には適していない。エムポアディスクの前段で、3段階のろ過を実施しているにも係わらず、圧損が増加するのは、固相抽出剤を繊維でバインディングすることによって十分な空隙を確保するために比較的緩い結合となっているものが、水圧により圧縮され空隙が徐々に減少するためと思われる。1リットル程度の試験水を自然ろ過で捕集する際には問題が少ないが、本システムのような使用目的には適していないと判断される。

4) 濃縮捕集装置は、固相抽出剤の充填のし易さや機器への取り付けなどの取り扱い上さらにコンタミの点からも専用の濃縮カラムの利用が好ましいと判断される。設置環境からの大きなコンタミは観測されなかったが、より信頼性の高いシステムとするためには、現場でその都度組み立てる方式よりは常設型にし内部や接続面からのコンタミを最小限にする必要がある。

評価に用いたフィルターホルダーは、海水の入口と出口が接近しており全固相抽出剤を有効に利用していないこと、またそのためもあり回収率が十分でないことが判明したため、専用のカラムを設計制作し、以後の評価および測定に用いた。

3.1.2 フェリー搭載型海水中有害化学物質連続濃縮捕集システムの検討

回収率の実験結果から、流量2L/minでは回収率が90%以下に低下し、2段目のカラムからも添加した物質が検出された。一方、1L/min以下では95%以上の回収率が得られ、2段目のカラムから検出される量はバックグラウンドレベルであった。したがって、ポリウレタンフォームを固相抽出剤とする本濃縮捕集システムでは、流量を2L/min以下で捕集する必要がある。そこで、1996年12月の観測では、2L/minの流量で約50分間の濃縮捕集を行うとともに、一部カラム2本を直列にした捕集を行うことで、現場における回収率の検討を行った。その結果、2本目のカラムからも有害化学物質が検出された。ただし、検出される量は低濃度であり、また物質の種類によって異なっていた。クロルデンなどの極めて低濃度な物質においては、検出限界とブランクの変動の範囲であると思われる。これらの結果をもとに、1997年3月の観測では、1L/minの流量で約50分間の捕集を行うとともに、再度一部についてはカラム2本直列での捕集を実施し回収率の確認を行った。1996年12月と同様にクロルデンなどの極低濃度の物質は、ブランク値と同程度であった。また、HCH類もブランクより若干高め程度で、ブランク値補正後の回収率は93%~95%であった。これらの結果を総合すると、本連続濃縮捕集システムにおいては、1L/minの流量で50L程度の海水を濃縮捕集することで、クロルデン等の比較的質量数の高い物質は検出限界約5pg/Lで、HCH類は検出限界約10pg/Lで観測できることが明らかとなった。

1997年度に付加した自動制御部は概ね正常に動作したが、設置環境がエンジンルームのすぐ隣ということもあり、パルス状ノイズが電源や周囲環境から制御部に飛び込むことによると推察される誤動作が稀に見られた。安定度のさらなる向上のためにシステムのシールドおよび制御信号伝送

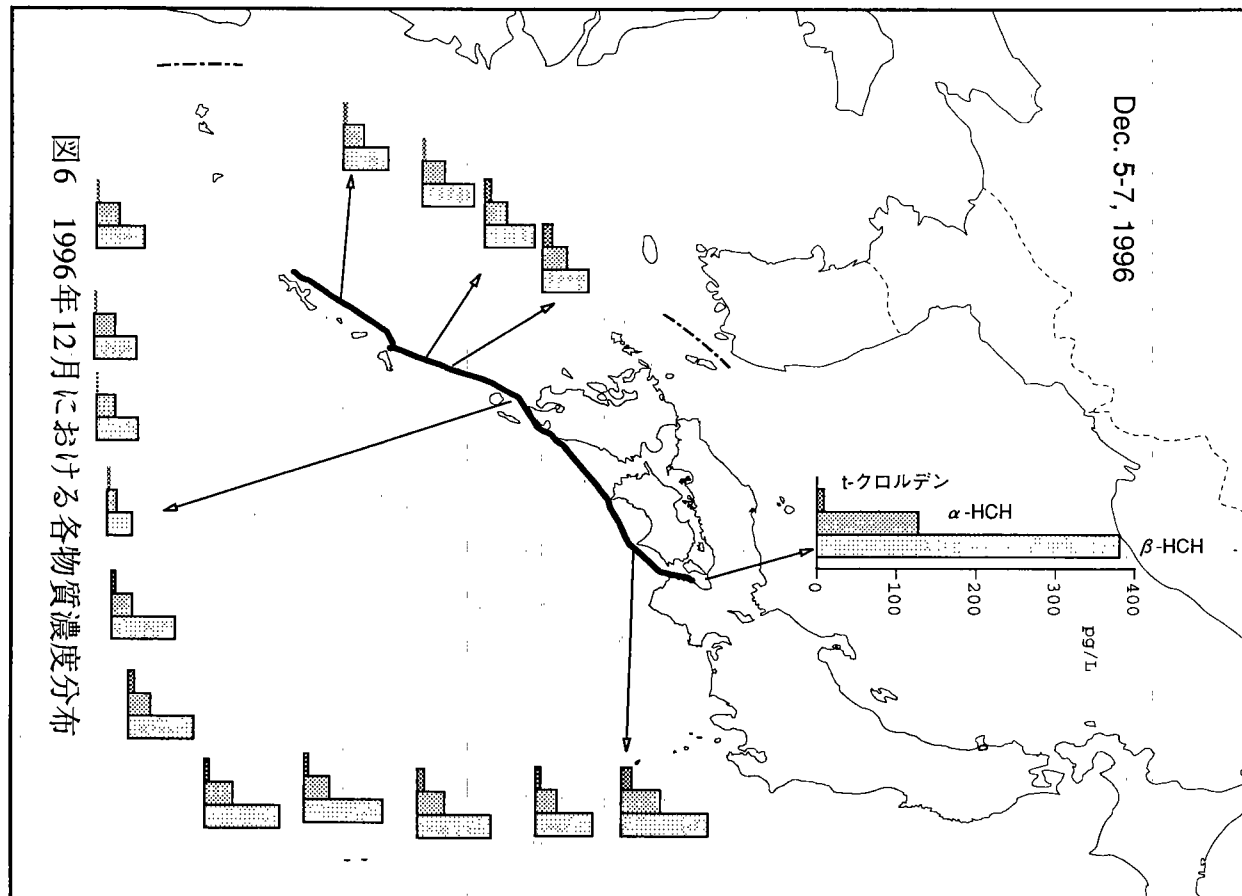
距離の短縮などによるノイズ対策が必要である。

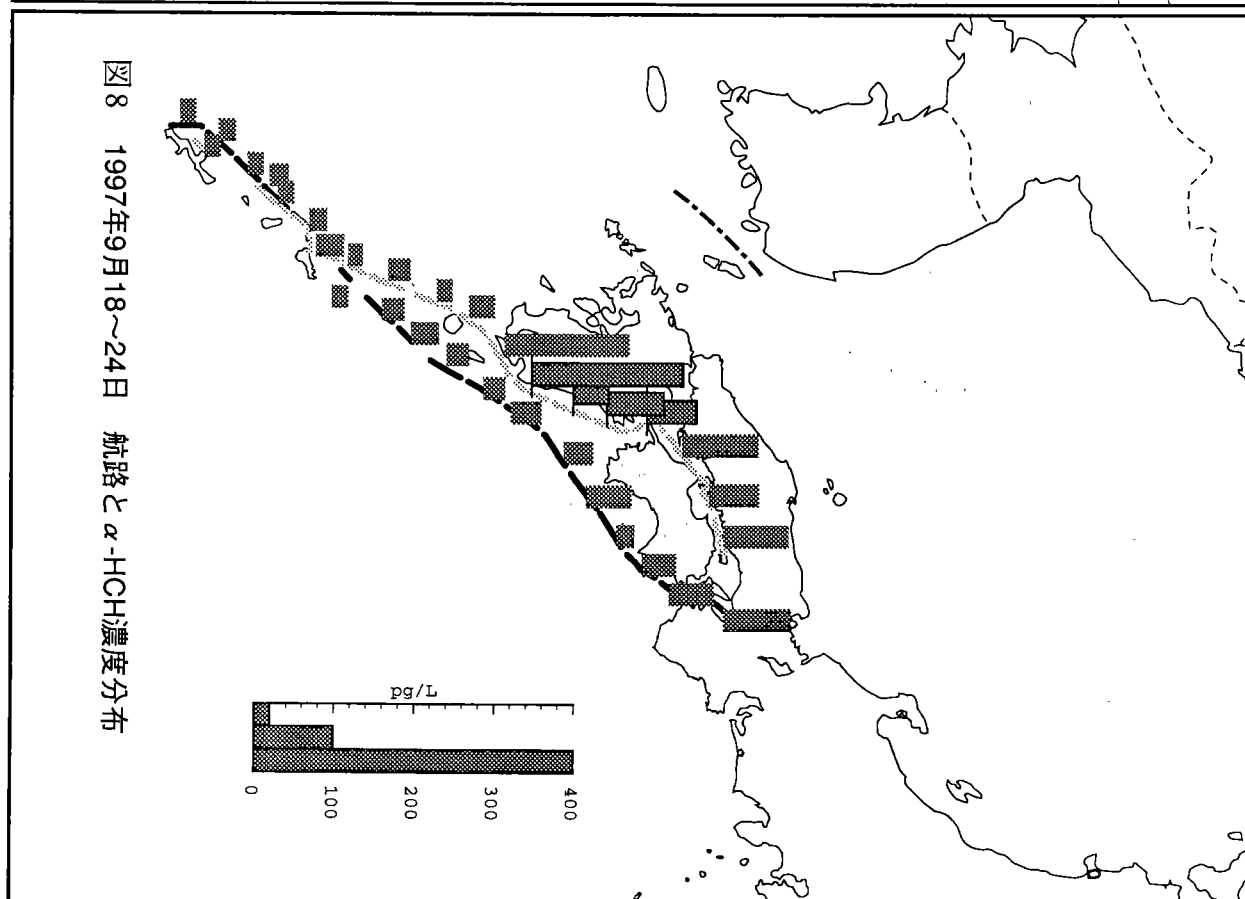
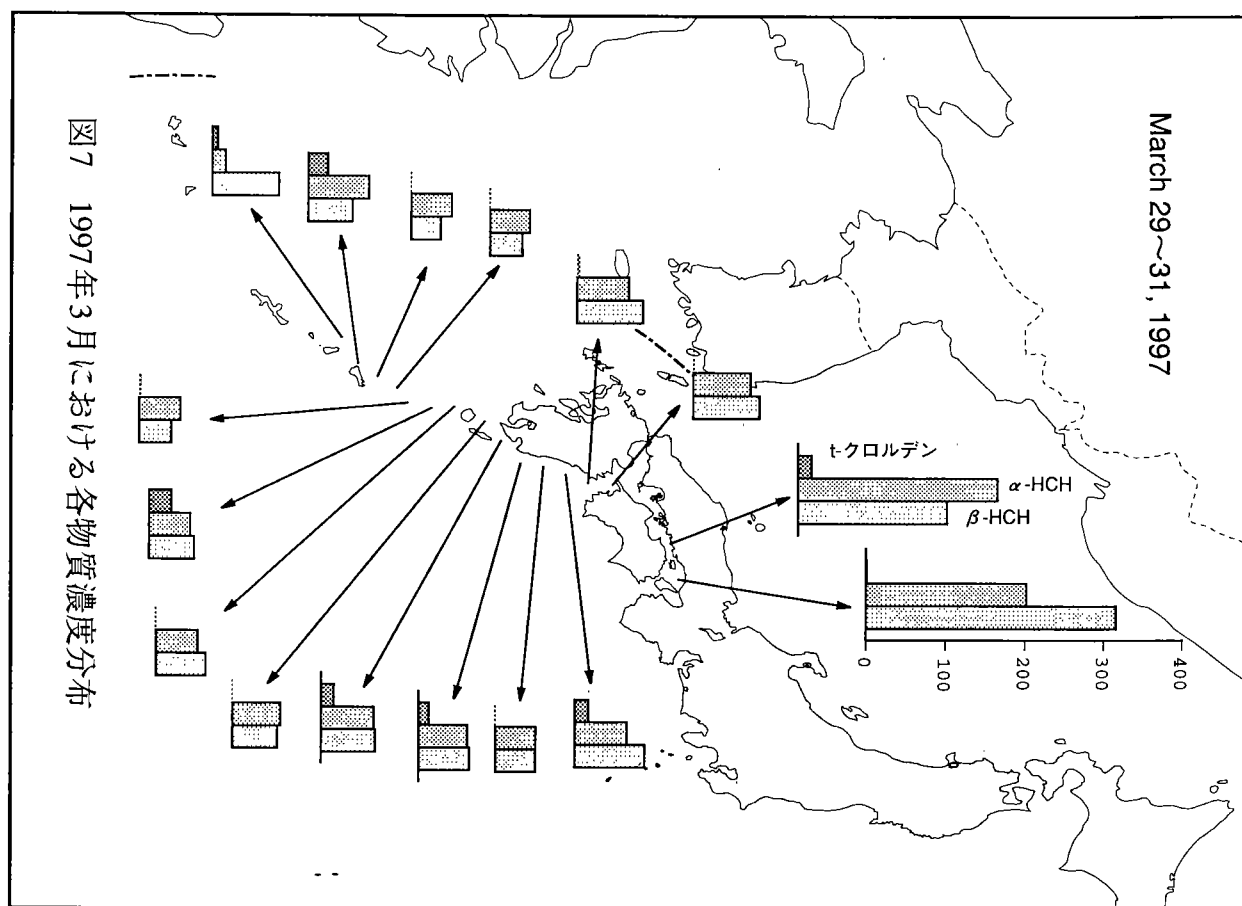
3. 2 東アジア海域における有害化学物質の観測

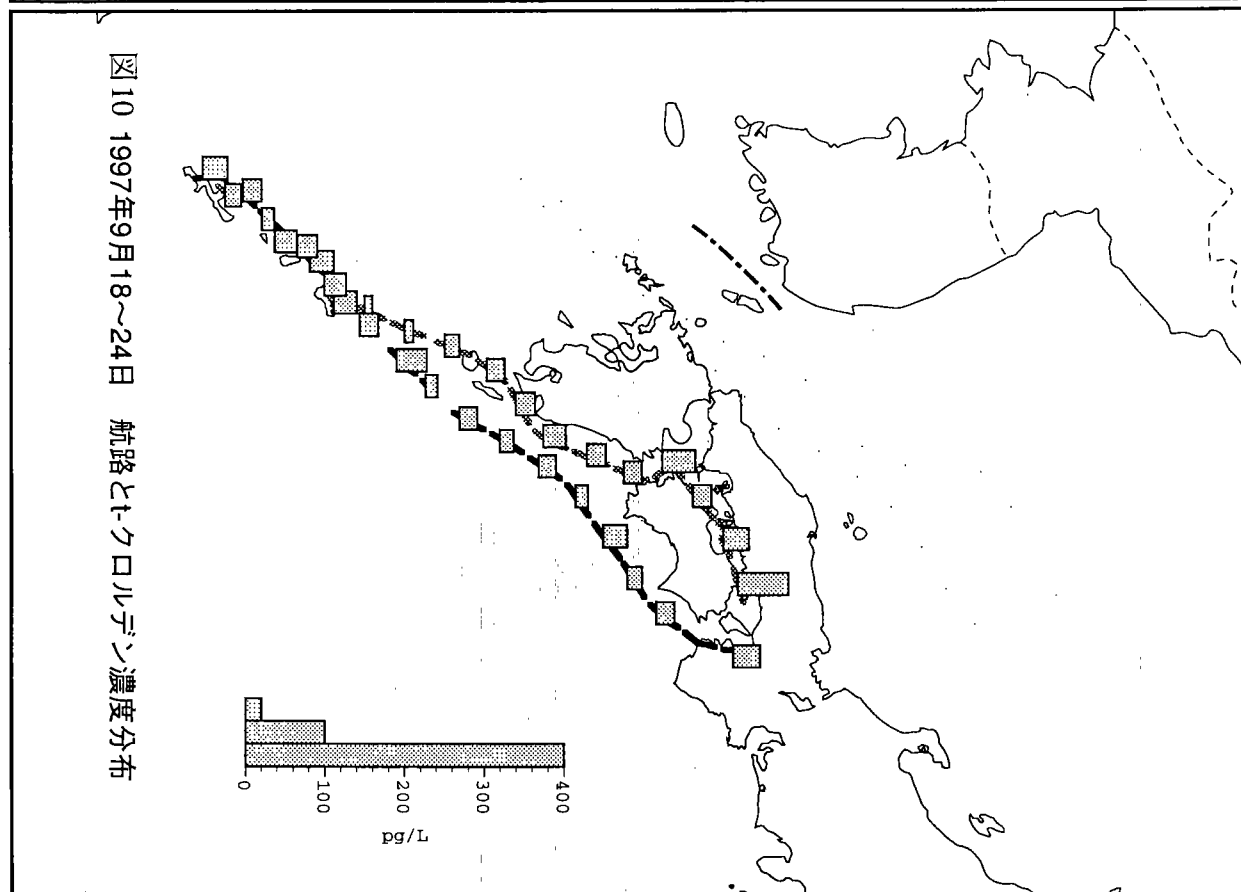
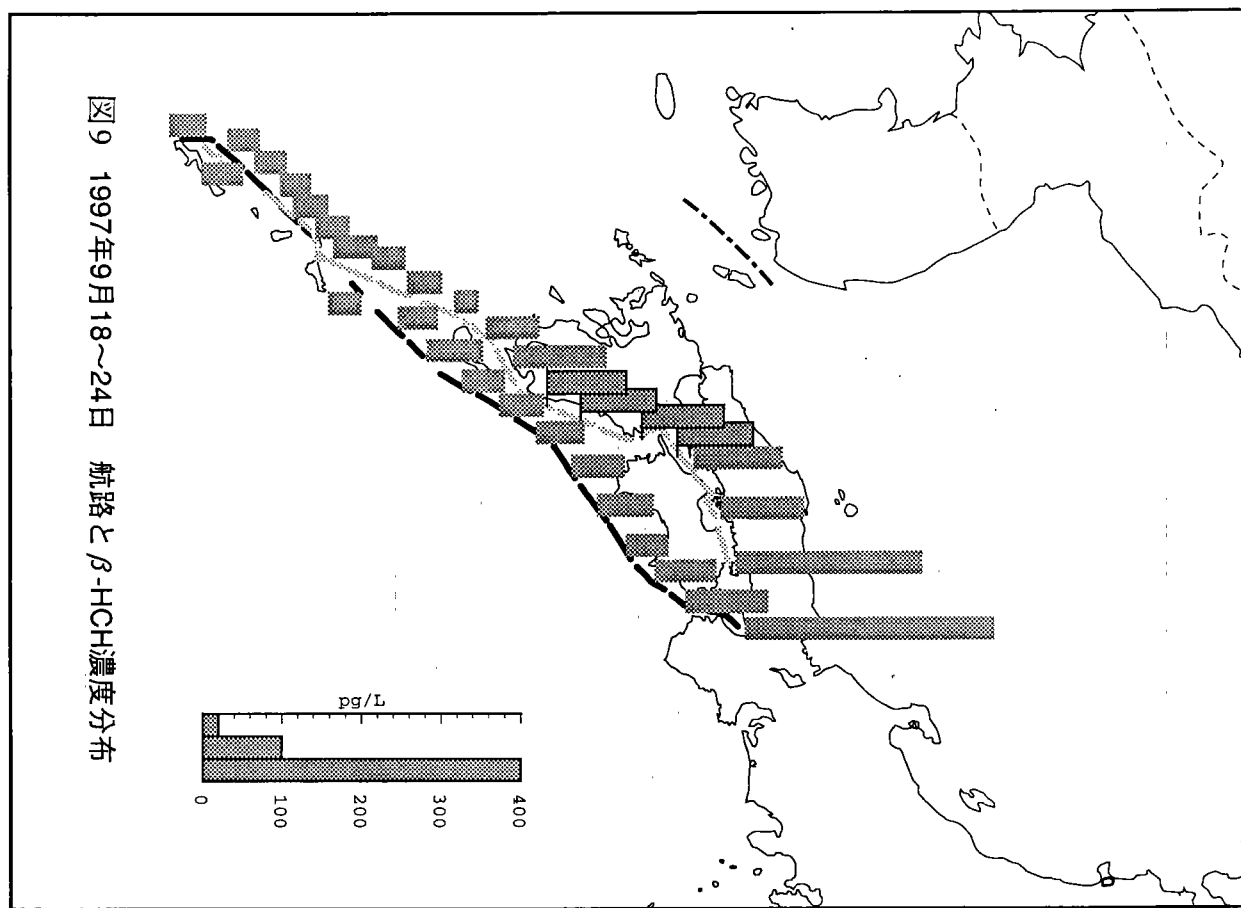
1996年12月の観測結果では、大阪湾周辺で α -、 β -、 γ -HCHはそれぞれ130、370、59pg/L、クロルデン、ノナクロル類は1~5pg/Lと検出限界ぎりぎり程度であった。HCH類は、太平洋岸沖でそれぞれ14~47、68~100、7~20pg/Lであり、大隅海峡の黒潮上で同様に10、23、1pg/Lと最も低くなり、さらに奄美大島、沖縄周辺で、22~30、44~58、3~7pg/Lと若干高くなる傾向が見られた。一方、クロルデン類は室戸岬沖および奄美大島沖で10pg/L弱が検出されたが、それ以外は検出限界前後かそれ以下であった。航路と各物質の濃度を図6に示す。

1997年3月の観測は、発達した低気圧の影響で太平洋側での波高が高いために瀬戸内海-伊予灘-豊後水道経由となった。瀬戸内海で α -、 β -、 γ -HCHはそれぞれ200~250、190~320、80~98pg/L、クロルデン、ノナクロル類は、検出限界以下~17pg/Lと変動が大きかった。さらにHCH類は、豊後水道から大隅海峡でそれぞれ50~72、50~88、9~25pg/Lであり、以後奄美大島、沖縄周辺域で50~76、37~62、9~14pg/Lであった。一方、クロルデン、ノナクロル類は、何カ所かで10~30pg/Lの濃度が観測された。航路と各物質の濃度を図7に示す。

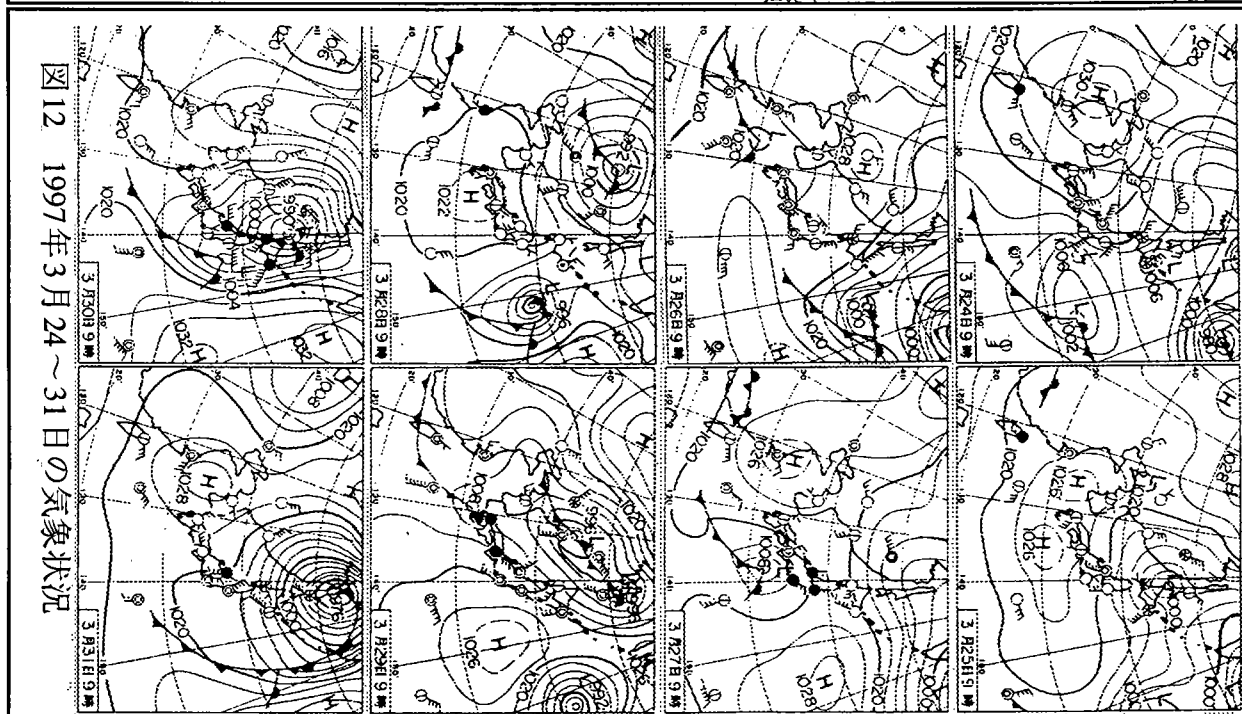
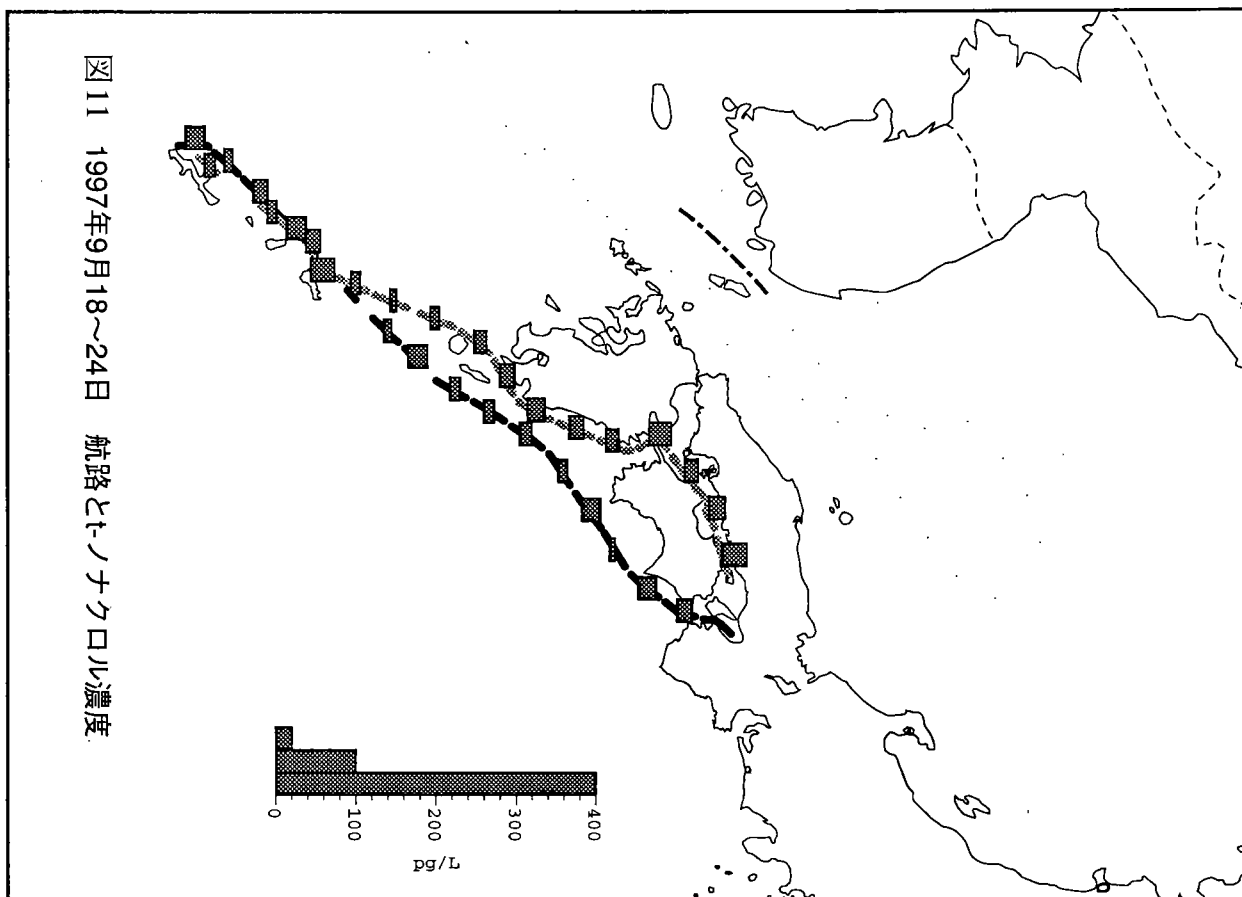
1997年9月は、往復の航路で観測を行った。往路の大阪-沖縄間は台風20号の接近に伴い太平洋沿岸は大時化であったために、瀬戸内海経由となったが、復路は台風一過で通常通りの航路であった。瀬戸内海での α -、 β -、 γ -HCHは、それぞれ60~94、90~300、30~40pg/L、クロルデン類は、6~50pg/L、ノナクロル類は検出限界~20であった。豊後水道から大隅海峡では、HCH類は豊後水道から大隅海峡で、それぞれ43~190、80~100、10~45pg/L、クロルデン類、ノナクロル類







は、7～30、検出限界～10pg/Lであった。黒潮フロントから沖縄にかけては、HCH類は、それぞれ18～33、20～40、5～15pg/L、クロルデン類、ノナクロル類は、検出限界～15、検出限界～20pg/Lであった。航路と各物質の濃度を図8～11に示す。



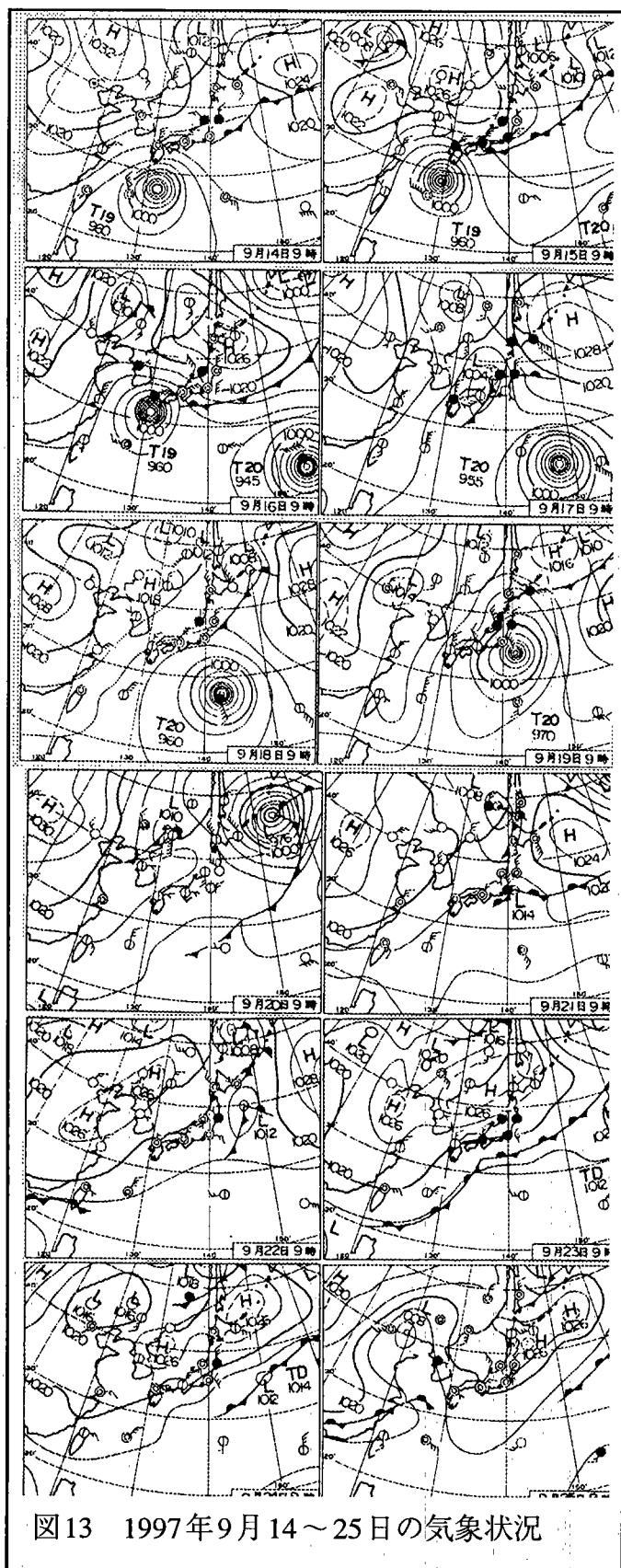


図13 1997年9月14～25日の気象状況

3. 3 考察

海水中の β -HCH濃度は、瀬戸内海で高く、ついで四国や九州沿岸部が高く、黒潮上で最も低くなり、奄美大島、沖縄近海でまた少し高くなる傾向は各観測でほとんど差が無かった。一方、 α -HCHは、概ねその分布は β -HCHに類似しているものの観測の都度大きな変動が見られた。特に、1997年3月および9月の往路において大きく変動していた。

1997年3月時には、 β -HCHと同程度からそれ以上の濃度の α -HCHが各海域で観測された。この観測時は日本の太平洋沿岸を東シナ海から発達しながら低気圧が進み、海上の大時化を避けるために瀬戸内海を通る航路に変更されている。この前後の気象概要を図12に示す。この低気圧は雨はあまり降らせていないことから、大気中に存在するより揮発性の高い α 体が、強風により海水との混合が盛んになり大気側から海洋に移行したものと考えられる。一方、 β 体は沸点が高く大気中の存在量がきわめて低いために変化があまりなかったものと推察される。

1997年9月の観測時は、観測直前に台風19号が九州に上陸し、大雨による被害が各地に出た直後で、台風20号の接近にともない太平洋側は大時化であったため、3月の観測時と同様に瀬戸内海を通る航路となった(図13にこの観測前後の気象状況を示す)。この往路時の観測結果をみると3月時と同様に β 体と同程度以上の α 体が観測されている場所とそうでない場所がある。九州沿岸域では、大雨により火山灰台地からの大量の土砂により海水が白濁していた。これらの懸濁物質の除去のためにプレフィルターを用いているが、あまりに懸濁物質が多いためにこれに各化学物質が吸着し除去されている可能性が考えら

れる。そこで、プレフィルターをバイパスしたところ、その直後のサンプルからは高濃度の α 体が

検出された。 β 体は、サブテーマ4で明らかになったように東シナ海では塩分濃度に逆比例、つまり河川水からの負荷が考えられる。しかしながら、この9月時の結果で明らかに大雨による淡水の影響が考えられるにもかかわらず明確な増加が見られていない。

全観測データの α および β -HCHと塩分との関係を図14に示す。 β -HCHと塩分とは逆相関があるように見えるが、高濃度の数点は他の多くの点から大きく外れている。この、高濃度を示す地点は全て瀬戸内海の大阪沿岸であるが、塩分濃度からも高濃度の要因は河川水の直接の影響ではないと思われる。サブテーマ4の鉛直分布測定の結果、 β は深度とともに増加する傾向が見られ、底泥からの回帰が考えられることから、瀬戸内海の高濃度は、過去に底泥に蓄積したものが徐々に回帰しているものと推察される。 α -HCHも塩分との逆相関があるようにも見えるが、高濃度の数点

(強風後の瀬戸内海と台風通過後の九州沿岸)を除くと塩分との関係はほとんど見られなくなる。またこの高濃度地点での塩分濃度はそれほど低くない。

これらの結果とサブテーマ4の知見から、 α -HCHの東アジア海域における表層海水中的濃度は、陸地の残留農薬と気象状況の影響を受けており、大きく変動している。一般的には、陸域からの風が強い場合や降水時には大気との混合や大気から降水により除去されたものが表層海水に負荷され一時的に高濃度となるが、比較的速やかに表層から除去されているようである。荒天時およびその直後以外は陸域に近いほど濃度が高い傾向が見られる。 β -HCHの東アジア域での起源は、陸地に残留しているものおよび底泥に蓄積されたものと考えられ、陸域での残留が多い地域では沿岸近くで河川からの寄与が大きく、塩分と負の相関が見られる。一方、瀬戸内海や日本沿岸では河川からの負荷はそれほど小さくなく、むしろ

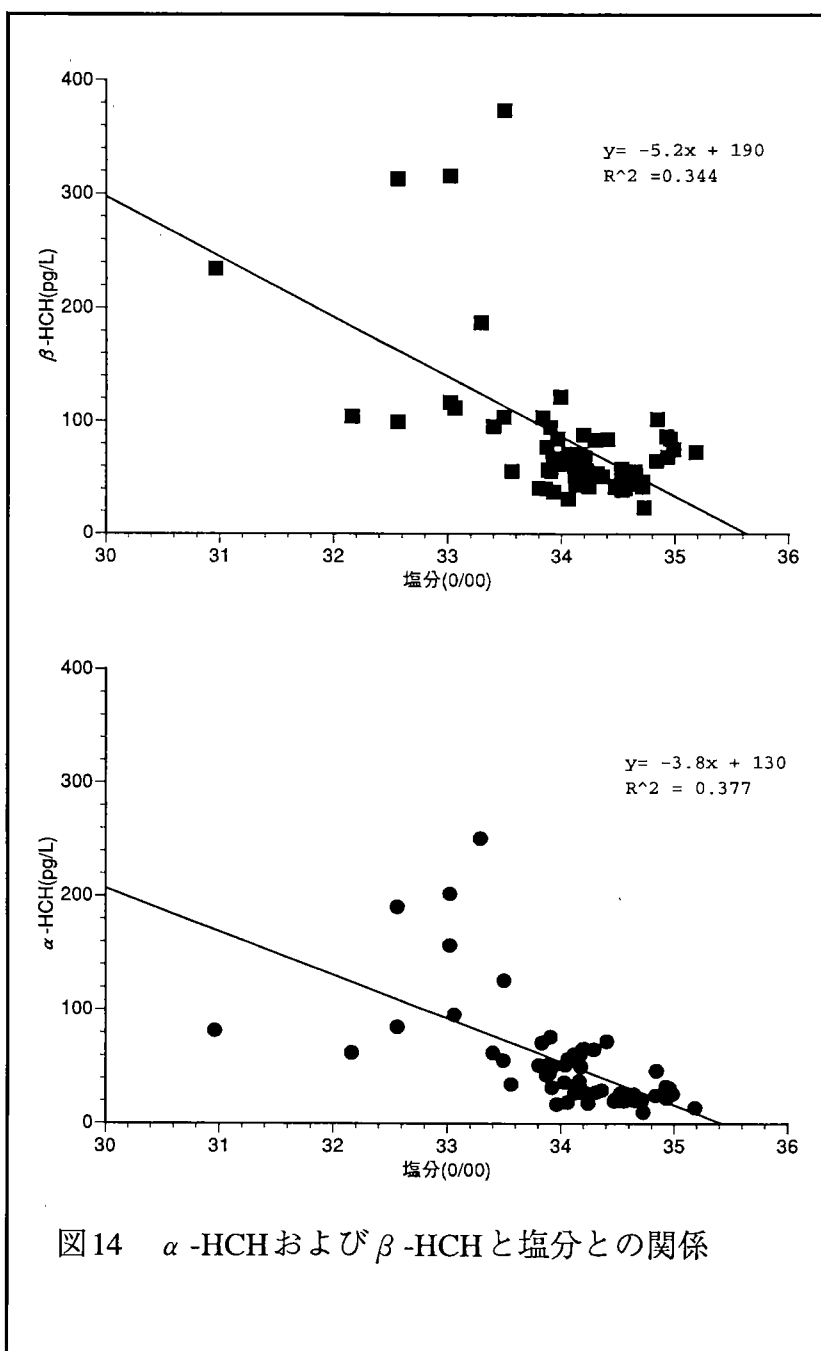


図14 α -HCHおよび β -HCHと塩分との関係

底泥に蓄積されたものの回帰によるものと思われる。このため、日本沿岸での分布は比較的一定しており、瀬戸内海が高濃度で、九州や四国沿岸域が次に高濃度となり、沖縄周辺海域がそれに続き、黒潮上では最も低濃度となっていることが明らかとなった。

4 まとめ

本研究で開発した連続濃縮捕集システムは、流量1L/minで50Lの海水を濃縮捕集を行うことで90%以上の回収率、検出限界としてクロルデン類で約5pg/L、HCH類で約10pg/Lの観測が可能である。このシステムをフェリーくろしおに搭載し、大阪―沖縄間における有害化学物質の観測を行った結果、有害化学物質によってまた同じ有害化学物質であっても異性体によってその存在状態や動態はかなり異なっていることが明らかとなった。すでに使用が禁止されてから長時間が経過しているにも関わらず、相変わらず広範囲の海域で検出されており、一旦環境に負荷された難分解性有害化学物質は長期にその影響が残ることが本研究でも明らかであり、広範囲な汚染防止のためには環境への負荷そのものを抑制する必要がある。一方、本システムの濃縮範囲では検出できなかった有害化学物質はまだ多い、さらに近年問題となっている環境ホルモンはさらに低濃度であることが予想される。これらの物質の捕集にはさらに濃縮係数を高くする必要がある、システムを含めた更なる検討が必要であろう。

フェリーによる高密度観測は従来の観測では得られなかった汚染物質のダイナミックな動態を捉えることが可能であり、近年問題となっている環境ホルモンの実態把握のためにも継続した観測が重要であるとともに、今後さらに海上における大気側の観測、鉛直分布、底泥の分析などより総合的な観測が求められる。

5. 参考文献

- 1) H. Iwata, S. Tanabe, N. Sakai, and R. Tatsukawa(1993), Environ. Sci. Technol., 27, 1080-1098.
- 2) H. Iwata, S. Tanabe, N. Sakai, A. Nishimura and R. Tatsukawa(1994), Environmental Pollution, 85, 15-33.
- 3) 田辺信介(1995)、沿岸海洋研究ノート、32、137-144.
- 4) 前田 勝(1995)、沿岸海洋研究ノート、32、147-161.
- 5) 村松 徹、伊藤裕康、山本貴士、森田昌敏(1993)、環境化学、3、683-697.
- 6) C. Lee and S.G. Wakeham(1992), Marine Chemistry, 36, 95-118.
- 7) K. Kawamura, and K. Ikushima(1993), Environ. Sci. Technol., 27, 2227-2235.

研究成果の発表状況

(1) 口頭発表

- 1) 藤森一男、中野武、高石豊、切刀正行(1996)：東アジア海域の海水中有機塩素化合物のGC/MS微量分析、第30回日本水環境学会
- 2) 切刀正行、藤森一男、中野武、原島省(1996)：定期フェリーを用いた海水中の有害化学物質の

高密度観測、日本分析化学会第45年会

- 3) 刃刀正行、藤森一男、中野武、原島省(1997)：フェリーによる有害化学物質の高密度観測、1997年度日本海洋学会春季大会
- 4) 刃刀正行、藤森一男、中野武、原島省(1997)：定期フェリーを用いた海水中の有害化学物質の高密度観測(II)、日本分析化学会第46年会
- 5) 藤森一男、中野武、松村千里、刃刀正行(1997)：海域における有機塩素系化合物の調査、第6回環境化学討論会
- 6) 刃刀正行(1997)：海の働きと海洋汚染、第5回「環境と化学」講演会
- 7) Masayuki Kunugi, Akira Harashima, Kazuo Fujimori, and Takeshi Nakano(1998): Observation of time-space variation of hazardous chemicals in sea water using a ferry, Meeting Towards a Cooperative Marine Environmental Monitoring in the Asian Marginal Seas
- 8) 刃刀正行(1998)：海洋汚染と地球環境、第7回湘南ハイテクセミナー
- 9) 刃刀正行、藤森一男、中野武、原島省(1998)：ボランティア観測船を用いた海水中の有害化学物質の高密度観測(III)、日本化学会第74春季年会

(2) 論文発表

- 1) 刃刀正行、藤森一男、中野武、原島省(1996)：定期フェリー会社が海洋の環境監視に全面協力、日本分析化学会展望とトピックス
- 2) 原島省、刃刀正行(1997)：海の働きと海洋汚染、裳華房ポピュラーサイエンスシリーズ