

F-111-'98/NIES

日本海重油汚染事故調査資料

Compilation of Primary Data on the Oil Pollution in the Sea of Japan

National Institute for Environmental Studies

環境庁 国立環境研究所

本資料集は、平成9年1月2日に起こったロシア船籍タンカーナホトカ号の沈没事故によって引き起こされた日本海沿岸域の重油汚染について、国立環境研究所で実施された現地調査並びに化学分析に関わるデータの一部をとりまとめたものである。また関連するものとして、同年4月3日に韓国南方沖で座礁、沈没した韓国船籍タンカー Oh Sung No.3 による重油汚染（対馬）の調査報告と分析結果もあわせてとりまとめた。

現時点での情報をとりあえずまとめて研究者自身の記録として残すとともに今後の所内外の関連研究への参考資料として利用していただくことを主な目的とし、データの記載、並びに採取場所、時期、分析法などの付随した情報の記載を中心としている。採取・測定できた試料の数や場所、時期などは限られており、ここに記載した分析値はあくまで一例として捉えられるべきものであろう。しかしながら、関連する分析は大学、地方自治体機関など多くの研究者によっても様々な時期、場所において行われており、それらのデータとあわせて解析することで、今回の重油汚染事故に関する、より信頼の置ける全体像を描くことができるのではないかと期待される。そのための材料として本資料集が少しでも役立つことを希望している。

なお、本資料集は特別経常研究「スペシメンバンキングによる環境の時系列変化の保存並びに復元に関する研究」の活動の一環として作成したが、ここに記載された調査研究の実施にあたっては次ページに記載した研究費等の支援を受けている。また、環境庁、関係地方自治体をはじめ、多くの機関、関係者にお世話になった。さらに、分析の実施にあたっては執筆者以外にも多くの研究者、特別研究員、客員研究員、委託・賃金職員などの協力を得た。一々名前を挙げることはしませんが、ご協力いただいた方々に厚く御礼申し上げます。

1998年2月

執筆者一同を代表して
化学環境部 柴田康行

<主な調査の日程、並びに支援を受けた主な研究費等>

*環境庁／国立環境研究所合同調査 (1997年1月15日～17日)

*福井～石川沿岸生物調査 (1997年3月24日～27日)

*ナホトカ号重油湧出地点現地調査 (1997年3月27日～29日)

*対馬沿岸域環境影響調査 (1997年4月11日～12日)

*福井～石川沿岸調査 (1997年11月6日～8日)

なお、以上の調査の他に、鳥獣保護連盟、野生動物救護医師協会を通じて分析依頼のあった海鳥試料の分析値を含めて記載した。

- : 国立環境研究所特別経常研究「スペシメンバンキングによる環境の時系列変化の保存並びに復元に関する研究」(平成8年度、平成9年度)
- : 環境庁地球環境研究総合推進費 FS 課題「石油汚染の海産生物に及ぼす影響及びモニタリング手法の開発に関する予備的研究」(平成8年度)
- : 科学技術庁科学技術振興調整費緊急研究「ナホトカ号油流出事故による環境影響に関する緊急研究」(平成8年度)

目次

日本海重油汚染事故調査の目的並びに経緯	1
第1次海水試料採取報告	4
第2次海水試料採取報告	13
第1次生物調査（1997年1月中旬）	20
第2次生物調査（1997年3月下旬）	22
韓国籍タンカー「No.3 オーソン」事故にともなう流出重油による海洋汚染に対する 対馬北西部緊急現地視察調査の概要	24
現場大気中成分の分析	27
重油中成分の分析	34
ナホトカ号から流出した重油の水蒸気蒸留成分の同定	43
海水中の揮発性有機化合物の分析（VOCs）	63
海水中の多環芳香族炭化水素の分析	67
生物試料中の重油成分分析	75
（関連資料）ナホトカ号重油流出事故に係る主要経緯（環境影響調査関連）	83

日本海重油汚染事故調査の目的並びに経緯

森田昌敏（地域環境研究G）

柴田康行（化学環境部）

Summary

On January 2, 1997, a Russian Tanker "Nakhodka" sank near Oki Islands in the Sea of Japan, and caused severe oil pollution along the coast lines of Honshu Island, covering seven prefectures. Characterization of the spilled heavy oil, analysis of the toxic components, search of specific compounds and/or patterns characteristic to the oil, and elucidation of the state of pollution in the area were conducted. In this section, outline of the research activities are described.

1. はじめに

平成9年という年は、いくつかの重篤な石油汚染が発生した年として長く記憶されることになろう。1月2日に島根県隠岐北東沖でロシア船籍タンカーナホトカ号が沈没し、日本海側沿岸7府県にまたがる重篤な重油汚染を引き起こした。4月には韓国沖で別のタンカーが沈没し、対馬に重油が漂着した。また、7月には大型タンカーが東京湾内で座礁事故を起こし、多量の原油が漏出する事故が発生した。

石油汚染は古くて新しい課題である。過去に掘削現場から或いはタンカーや精油所からの多くの漏出事故があり、重篤な被害が報告されてきた。一方、石油は極めて複雑な有機化学物質の混合物であり、化学的特性の記述もまだまだ不十分な段階にある。さらに、それらの成分の毒性評価や生物・生態影響評価、混合物としての複合影響評価に関しては、まったく不十分な状況と言わざるを得ない。また、産地によって成分が大きく異なるほか、精製過程等を経て様々な石油製品に加工されていく過程で熱・触媒処理をうけたり添加物を加えられたりし、化学的組成も変化していくことも問題を複雑にする要因となっている。

本報告書は日本海重油汚染事故を中心とするこれらの石油汚染事故に対して、化学分析を一つの柱としながら取り組んだ一連の結果をまとめたものである。これまでの関連調査の結果等も参考にしながら、特に、

- 1) 回収作業従事者の健康保持の観点からの有害化学物質の分析
- 2) 漏出重油の化学的な特徴の記述
- 3) 重油成分の追跡、汚染状況の把握、起源の特定のための特徴的な分析項目の探索
- 4) 現場の汚染状況の実態把握

を目標として、研究・調査を進めた。実態把握を優先し、公定法など確立された分析手法のない対象に対しても可能な限り分析を試みている。時間的制約から既存の方法で適用可能と思われるものを大胆に適用している所もあり、また手法によっては定量性の評価など十分な検討のすんでいないものもある。また試料採取時の制約などから試料の代表性にも十全と言えない場合が多く、以下の報告にある定量値については、その時々現場の状況

に関してのあくまで一つの目安と考えていただきたいと思います。

以下、(1)調査の日程と採取試料、並びに(2)主な分析項目と目的、について、それぞれ概要をまとめる。

2. 調査の概要

本報告書にまとめた内容に関連する調査の概要を以下に記す。なお、より詳細については各章を参照されたい。

<1>環境庁／国立環境研究所合同調査（1月15日～17日）

沈没して2週間後、船首が三国に漂着し重篤な汚染が始まって1週間後に、環境庁と国立環境研究所の合同で、能登半島西部から若狭湾中部にかけて現場の状況調査並びに試料採取、分析を行った。作業従事者の健康保持を優先項目の一つとして三国周辺で現場の大気分析並びにガス状、粒子状物質の採取を行ったほか、海水試料（揮発性有機化合物（VOC）分析用、及び溶媒抽出用）の採取を沿岸一帯で行い、また採取できた場所では重油（漂着油、並びに船首からの抜き取り油）や潮間帯生物（巻き貝、二枚貝など）の採取も行った。調査結果に基づき同月22日付けで第1報を、2月26日付けで分析結果を含めた中間報告を公表した。また、調査結果並びに分析結果の一部は2月20日に国立環境研究所で開かれた全国公害研究所シンポジウムで発表したほか、主な結果を研究所のホームページに記載し外部から自由に閲覧できるようにした。

<2>福井～石川沿岸生物調査（3月24日～27日）

1月の調査後に多量の重油が漂着した能登半島北部沿岸域を含む調査を行い、生物試料を採取した。

<3>ナホトカ号重油湧出地点現地調査（3月27日～29日）

科学技術庁科学技術振興調整費緊急研究課題として実施されたナホトカ号重油事故調査の一環として、沈没地点周辺の航空調査並びに海洋調査を行い、漂流油及び漂流油周辺の海水採取、分析並びに植物プランクトン種組成の解析を行った。

<4>対馬沿岸域環境影響調査（4月11日～12日）

環境庁、自治体等と合同で、4月3日に韓国南方沖で沈没した韓国船籍タンカー Oh Sung No.3号重油の対馬への漂着状況調査、並びに漂着油の採取、分析を行った。

<5>野生生物の分析

石川県沿岸で保護・採取された海鳥（衰弱しその後死亡した個体、或いは死体で回収されたもの）の病理解剖後の臓器、消化管内容物の分析を行って、重油汚染との関連を調べた。また、新潟県で採取された海亀死体の胃内容物の分析も行った。

<6>福井～石川沿岸調査（11月7日～8日）

事故から10か月後、1月の調査地点（三国以東）並びに3月に調査した能登半島北部、

さらに北東部を加えて沿岸調査並びに海水試料、潮間帯生物試料、残留重油の採取を行い、重油成分の分析を行った。

3. 主な分析項目と目的

ナホトカ重油の化学的組成の概要と特徴を明らかにするため、ガスクロマトグラフィー／質量分析計 (GC/MS) による一斉分析が行なわれた。対象物質は n-アルカン類のほか、芳香族炭化水素、多環芳香族炭化水素、及びそれらのアルキル体、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン及びアルキル体、ホパン類、ステラン類、フィタン、プリスタン等である。特に n-アルカン類、芳香族炭化水素を除く残りの物質は、環境残留性が高くナホトカ重油の環境動態の追跡や分解過程の解明に使える物質の候補を探す目的からも分析が行われた。一方、健康影響面から心配される揮発性の高い化合物、酸素等ヘテロ原子を含む芳香族類 (フェノール等)、悪臭物質等を特に対象として、水蒸気蒸留法による重油成分の分析も行われた。また、同じく健康影響の観点から現場の大気中のガス状並びに粒子状物質中の芳香族炭化水素 (ベンゼン、トルエン、キシレン等) とベンゾ (a) ピレンの分析も進められた。さらに環境中残留重油の分析、海水中の VOC (揮発性有機物) の分析も行われた。また一方で HPLC-蛍光検出法を用いて多環芳香族炭化水素の分析が行なわれ、ベンゾ (a) ピレンのピークの後ろに特徴的なクロマトグラムパターンが見いだされた。

ついで、上記の分析結果を受けてナホトカ号に特徴的かつ環境残留性も比較的高いと判断された多環芳香族炭化水素のパターンを指標として、ナホトカ重油の環境影響や環境動態の把握を目的とした海水、生物試料の分析が進められた。海水は福井～石川両県の沿岸域を中心とし、さらに 3 月下旬には沈没地点付近の湧出／漂流重油の帯の近くでの採取も行われた。一方、生物試料は福井～石川沿岸の潮間帯生物で海洋汚染の指標生物として広く用いられてきたイガイの仲間などの二枚貝、及び巻き貝を主に採取した。また、鳥獣保護連盟、野生生物救護医師会から分析を依頼された海鳥試料 (事故直後に石川県沿岸各地で打ち上げられた死体の消化管内容物並びに肝臓) の多環芳香族炭化水素分析もあわせて進められている。

4. まとめ

詳細は各項目を参照していただきたいが、ナホトカ号が積載していた C 重油は炭素数 20 前後を中心とする n-アルカンを主成分とし、多種類の芳香族、多環芳香族炭化水素を含むきわめて複雑な混合物であった。様々な成分のなかで、特にジベンゾチオフェン類並びにベンゾ (a) ピレンを含む多環芳香族炭化水素のパターンに特徴が認められ、特に後者は感度の高い測定が可能で環境残留性も比較的高いと考えられることから今後の追跡研究の良い指標化合物として使えるのではないかと期待される。

第 1 次海水試料採取報告

米田 穰 (化学環境部動態化学研究室)

福島路生 (地域環境研究G開発途上国

生態系管理研究T)

熊本雄一郎 (新技術事業団)

J. S. Edmonds (西豪海洋研究所)

The first field survey on the effects of crude oil spilled from a Russian tanker, the Nakhodka, which was wrecked on the Sea of Japan near the Oki island at January the second, 1997, was carried on for January 15th to 17th, 1997. The seawater samples for the analyses of oil materials, PAH and VOC were collected at the 15 sites along the shore of Ishikawa and Fukui Prefectures and the mousse samples were collected at the three sites, Ojima, Kotogahama, and Kato. All sampling locations were identified by using GPS and photographs and video were taken at the same time. In this section, we show the detailed information about the all locations and some pictures of the scenes we observed.

1.はじめに

平成9年1月2日に島根県沖にて発生したロシア船籍タンカー、ナホトカ号による積載C重油流出事故に伴い、国立環境研究所では平成9年1月15日から17日にかけて重油漂着地域を中心に海水、大気、生物における汚染状況の現地調査を実施した。海水試料採取班は、当時、大規模な重油漂着が報告されていた福井県および石川県において可能な限り広範囲に海水試料の採取を行い、同時に現地状況の映像記録を目的としてビデオ映像やスチルカメラによる記録を行った。本章では、平成9年1月15日～17日に福井県および石川県沿岸で海水試料を採取した15地点における現場概況を報告する。

2.調査概要

第1次海水試料サンプリング

日時：平成9年1月15日～17日

採取地点：15箇所（石川県、福井県）

調査者：米田 穰（国立環境研・化学環境部）

福島路生（国立環境研・地域環境研究グループ）

熊本雄一郎（新技術事業団）

J. S. Edmonds（西オーストラリア海洋研究所）

畑野 浩（環境庁・水質保全局・水質規制課）

海水試料に関しては、プラスチック製のバケツおよび漏斗を使用して海藻類や砂泥が混入しないよう留意しながら、PAH分析用試料を5L硬化ガラス瓶に、油分分析用試料を1L硬化ガラス瓶に、揮発性成分分析用試料をVOC測定

用瓶(50mL)に採取した。それぞれのガラス瓶は事前に蒸留水およびアセトンで洗淨したものを使用した。また、漂着重油が認められた琴ヶ浜、加斗の2地点では100mLプラスチック瓶に油塊を採取した。調査地では海水試料等の採取と並行してVTR、35mmカメラによる映像記録、地元住民等への聞き取り調査、GPSシステムによる緯度・経度の測定を実施した。

3.調査地点概要

各調査地点を調査時系列に従って概説する。

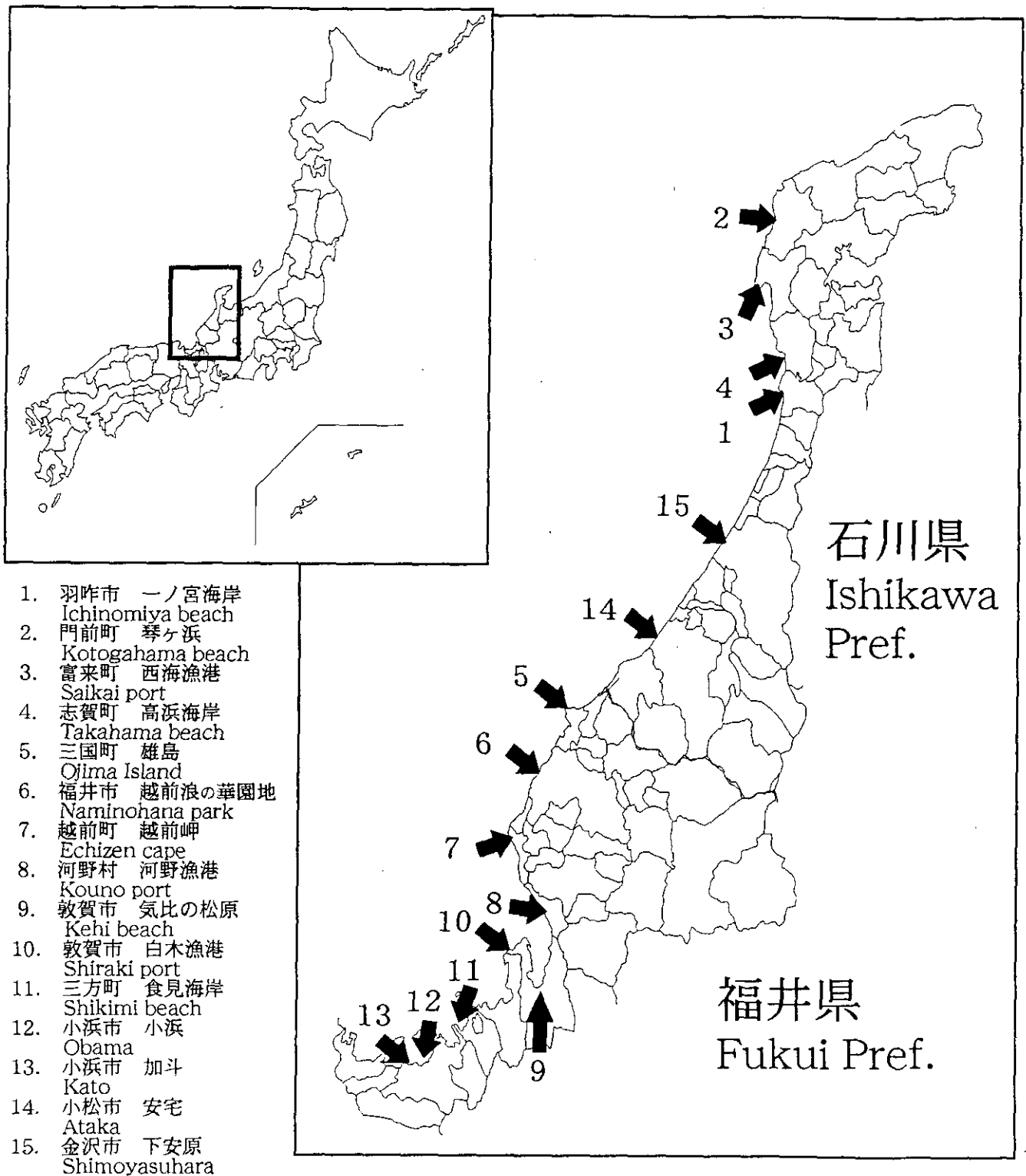
- ①石川県羽咋市一ノ宮町「一ノ宮海岸」 (36° 54' 55" N, 136° 45' 44" E)
1997年1月15日14:00
重油漂着無し。砂浜に設置された消波ブロックから採水。
- ②石川県鳳至郡門前町「琴ヶ浜」 (37° 13' 27" N, 136° 42' 25" E)
1997年1月15日15:40
調査直前に大規模な重油漂着があったため、回収作業が行われていた。砂浜へ漂着した油の回収はほぼ終了しており、ゴロタ石の裏側を中心に手作業で回収を行っていた。ドラム缶約35本分の重油および重油を含んだ砂を回収したとのこと。砂浜より15m程沖に出て採水。
- ③石川県羽咋郡富来町「西海漁港」 (37° 08' 48" N, 136° 42' 16" E)
1997年1月15日17:00
重油漂着無し。漁港の堤防より港外の海水を採取。
- ④石川県羽咋市志賀町「高浜海岸」 (36° 59' 41" N, 136° 46' 26" E)
1997年1月15日17:20
重油漂着無し。海水浴場で採取したが近くに漁港がある。
- ⑤福井県坂井郡三国町「雄島」 (36° 14' 51" N, 136° 07' 35" E)
1997年1月16日10:00
付近にナホトカ号船首部分が漂着したため大量の重油が漂着。潮間帯の岩場が重油に被覆されている。海水面には漂着直後のような明らかな油膜は無くなっていたが、波打ち際には海水中に油の細粒子が認められる。周辺ではボランティア、自衛隊による大規模な回収作業が実施されていた。油類分析用海水1L及び油塊試料は15日に大気班によって採取された。
- ⑥福井県福井市「越前浪の華園地」 (36° 05' 46" N, 136° 02' 13" E)
1997年1月16日11:20
重油漂着は認められなかったが、極小さな油膜を確認した。しかし、これは前試料採取地点、雄島で汚染した胴長等に由来する可能性も考えられる。試料採取地点は小さな入り江になった岩場。
- ⑦福井県丹生郡越前町「越前岬」 (35° 57' 26" N, 135° 58' 40" E)
1997年1月16日12:05
重油漂着無し。森脇隧道の北側、国道下の小さな船着き場(?)から採取。係留されている船舶等はなかった。

- ⑧福井県南条郡河野村「河野漁港」 (35° 49' 13" N, 136° 04' 31" E)
1997年1月16日 14:15
重油漂着無し。砂浜にて採水。近くに漁港がある。
- ⑨福井県敦賀市「気比の松原」 (35° 39' 10" N, 136° 03' 16" E)
1997年1月16日 15:20
重油漂着無し。砂浜より約15m沖で採水。近くにある敦賀港では沖合いで船舶によって回収された重油類ドラム缶約20本が陸揚げされていた。
- ⑩福井県敦賀市「白木漁港」 (35° 43' 57" N, 135° 58' 43" E)
1997年1月16日 16:15
重油漂着無し。漁港の堤防先端より港外の海水を採水。
- ⑪福井県三方市「食見海水浴場」 (35° 33' 25" N, 135° 50' 38" E)
1997年1月16日 17:25
重油漂着無し。海水浴場のコンクリート製の階段から採水した。
- ⑫福井県小浜市 小浜 (35° 29' 24" N, 135° 44' 17" E)
1997年1月17日 9:15
重油漂着無し。堤防上に突き出したコンクリートの階段から採水。
- ⑬福井県小浜市「加斗」 (35° 29' 07" N, 135° 40' 50" E)
1997年1月17日 9:50
重油の漂着が報告されていたが、当日までに回収作業は終了していた。油を含む海砂が袋に詰められ回収を待っていた。岩に少量の油塊が付着していたので、試料として採取。採水は砂浜中央部の岩場付近にて行う。
- ⑭石川県小松市安宅町「安宅」 (36° 25' 06" N, 136° 25' 15" E)
1997年1月17日 15:00
梯川河口左岸近くの砂浜にて。河口にはオイルフェンスが設置されていたが重油漂着は認められなかった。消波ブロックより採水。
- ⑮石川県金沢市「下安原」 (36° 25' 06" N, 136° 25' 15" E)
1997年1月17日 16:10
重油の漂着は見られなかった。コンクリートで被覆された海岸と消波ブロックの間にて採水。元々は砂浜であった様子。近くに砂防林からの排水口がある。

4.おわりに

1月7日に重油が漂着して以来、多くの報道がなされ、また多くのボランティアが集まった当地域であるが、重油が大規模の漂着した地域は意外に限られた範囲であり、漂着した場所とそうでない場所の落差の落差の大きさが印象に残った。調査地の様子は後頁の写真を参照していただきたい。今回、採取した海水資料はその後各種の分析が迅速に行われ、情報が少なかったなかである程度の貢献をしたと考える。今回の調査は我々にとっても初めての経験であり、必ずしも万全の準備が行えたとは言えない。今後、この種の緊急を要する調査に

に対する準備態勢、調査マニュアルの整備、また追跡調査等の検討が必要だと考えられる。なお、当地域において追跡調査として平成9年11月に海水試料等を再びサンプリングした。第2次海水試料採取および海水試料の分析結果に関しては別章を参照されたい。



← Sampling at Jun. '97

Fig. Location of sampling points for sea water



1-1 一ノ宮海岸 採取地点付近の状況



1-2 一ノ宮海岸 採取風景



2-1 琴ヶ浜 採取地点遠景



2-2 琴ヶ浜 油塊および砂を回収した袋



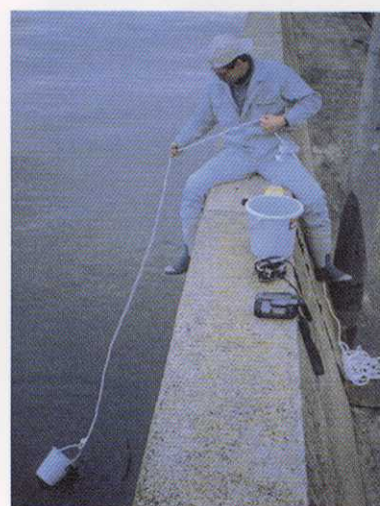
2-3 琴ヶ浜 ゴロタ石に付着した油の回収作業



2-4 琴ヶ浜 回収された重油



3-1 西海漁港 前方に見える堤防の裏側にて試料採取



3-2 西海漁港 採取風景



4-1 高浜海岸 試料採取風景
(採取地点遠景は第2次海水試料採取を参照)



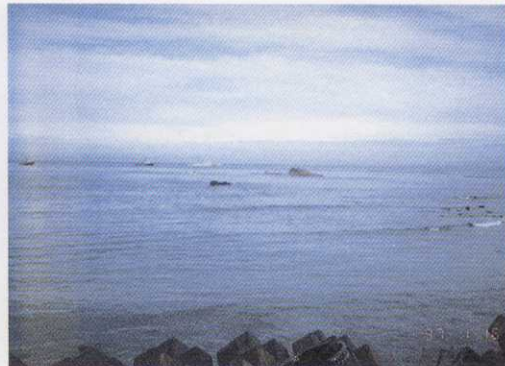
5-1 雄島 採取地点遠景
鳥居右側にて試料採取



5-2 雄島 潮間帯を被覆した油膜



5-3 雄島 グロタ石に付着した油膜



5-4 ナホトカ号船首



6-1 越前浪の華園地 採取地点遠景



6-2 越前浪の華園地 試料採取風景



7-1 越前岬 採取地点遠景



7-2 越前岬 試料採取風景



8-1 河野漁港 採取地点遠景



8-2 河野漁港 試料採取風景



9-1 氣比の松原 採取地点遠景



10-1 白木漁港 試料採取風景



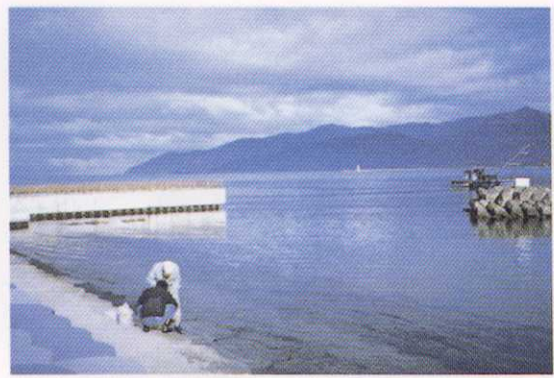
11-1 食見海水浴場 採取地点遠景



11-2 食見海水浴場 試料採取風景



12-1 小浜 採取地点遠景



12-2 小浜 試料採取風景



13-1 加斗 採取地点遠景
砂浜中央の岩場にて試料採取。手前は回収された油塊。



13-1 加斗 石に付着した油塊



14-1 安宅 採取地点遠景
堤防右側は梯川河口



14-2 安宅 試料採取風景



15-1 下安原 採取地点遠景



15-2 下安原 試料採取風景

第 2 次海水試料採取報告

米田 穰 (化学環境部動態化学研究室)

柴田康行 (化学環境部動態化学研究室)

Just after the oil spill from the Nakhodka, we collected the seawater samples for oil material, VOC and PAH. After almost one year, the local governments had addressed the ending of the emergency situation. For understanding the results of the first survey which carried on at the January of 1997, the second sampling was undertaken on November 7th and 8th. We collected the seawater at the five sites which were exactly same positions to the first field survey. Further, we added five more locations for sampling along the shore of the Noto peninsula and found crude oil residue on the seashore between Kinoura cape and Shakugazaki cape. At several locations, the shell samples were collected to estimate the damage on the biological system. We record the details of this second sampling survey by the each site in this section.

1.はじめに

平成 9 年 1 月 2 日に島根県沖にて発生したロシア船籍タンカー、ナホトカ号による積載 C 重油流出事故に伴い、国立環境研究所では発生直後の海水、大気、生物等への影響を調査するため平成 9 年 1 月 15 日～17 日に福井県および石川県沿岸で第 1 次海水試料採取を実施した (別章参照)。その後、平成 9 年 4 月には各地で緊急対策終息宣言が出され、事態は一応の収拾を見ている。我々は、第 1 次試料採取によって得られた結果と比較するために、第 1 次海水試料サンプリング地点のうち 5 地点に新たに 5 地点を加えた計 10 地点において、平成 9 年 11 月 7 日～8 日に海水試料および生物試料を採取したのでその概要を報告する。

2.調査概要

第 2 次海水試料サンプリング

日時：平成 9 年 11 月 7 日～8 日

採取地点：10 箇所 (石川県、福井県)

調査者：柴田康行 (国立環境研・化学環境部)

米田 穰 (国立環境研・化学環境部)

第 1 次海水試料と比較するために前回海水試料を採取した 5 地点 (①雄島、④下安原、⑤一ノ宮海岸、⑥高浜海岸、⑦琴ヶ浜) と、今回、福井県・石川県の定点調査地点等を新たに 5 地点 (②安島、③片野海岸、⑧袖ヶ浦、⑨曾々木海岸、⑩木ノ浦～シャク崎) 加えた計 10 地点において PAH 分析用海水試料の採取を試みた。同時に付着性二枚貝を中心とした生物試料の採取を実施した。また、漂着重油が残存した木ノ浦～シャク崎ではプラスチック袋に油塊を採取した。海水はプラスチック製バケツおよび漏斗を使用して海藻類や砂泥が混入

しないよう留意して採取された。ガラス瓶は事前に蒸留水およびアセトンで洗浄したものを使用した。

3. 調査地点概要

各調査地点を調査時系列に従って概説する。

①福井県坂井郡三国町 「雄島」

1997年11月7日 6:30

第1次調査と同地点にて海水試料を採取。1月に大量の重油がナホトカ号船首とともに漂着したが、11月の時点では表面上の影響は認められなかった。しかし、波打ち際を良く観察すると極小さな油膜が散見された。生物試料に関しては北側ではクボガイを中心に、南側ではイシダタミ、イボニシ類を採取した。二枚貝は見られなかった。

②福井県坂井郡三国町 「安島」

1997年11月7日 7:10

村落より少し東側の旧テレビカメラ台の下。ナホトカ号船首における作業用のコンクリート台周辺にて海水・生物試料を採取。貝類はクボガイを少数採取した。

③石川県加賀市 「片野海岸」

1997年11月7日 10:15

砂浜に接した岩場に群生しているムラサキインコを採取した。同地点で海水を採取した。

④石川県金沢市 「下安原」

1997年11月7日 12:15

第1次調査と同地点。海水試料及び消波ブロック上に棲息していたムラサキイガイ、イボニシ類を採取した。

⑤石川県羽咋市一ノ宮町 「一ノ宮海岸」

1997年11月7日 13:40

第1次調査と同地点。砂浜に設置された消波ブロックに大量のカキが群生している。生物試料としてムラサキイガイ、ムラサキインコ、イボニシを採取した。

⑥石川県羽咋市志賀町 「高浜海岸」

1997年11月7日 15:05

第1次調査と同地点。砂浜であり貝類のサンプリングは行わず、海水のみ採取した。

⑦石川県鳳至郡門前町 「琴ヶ浜」

1997年11月7日 15:40

第1次調査と同地点。岩場に付着していたムラサキインコ、イボニシ類を採取した。海水は前回と同様に砂浜から採取した。

⑧石川県輪島市 「袖ヶ浦」

1997年11月8日 6:30

海浜公園として整備された岩礁の突端にて海水及び生物試料を採取。生物はムラサキインコ少数とイボニシ類を得た。

⑨石川県輪島市 「曾々木海岸」

1997年11月8日 11:00

岩礁にて海水を採取。付近に観光ホテルが複数存在し、排水が流入している可能性がある。生物試料の採取は行わなかった。

⑩石川県珠洲市 「木ノ浦～シャク崎」

1997年11月8日 11:30

今回は木ノ浦とシャク崎の中間点でサンプリングを行ったが、シャク崎脇の入り江にも道路から重油が認められた。潮間帯には重油漂着の痕跡は認められなかったが、海岸線より上ではゴロタ石に暗褐色の油膜が付着している。生物試料としてムラサキインコ少数とイボニシ類を採取した。また、ゴロタ石の下に滞積した油塊をプラスチック袋に採取した。

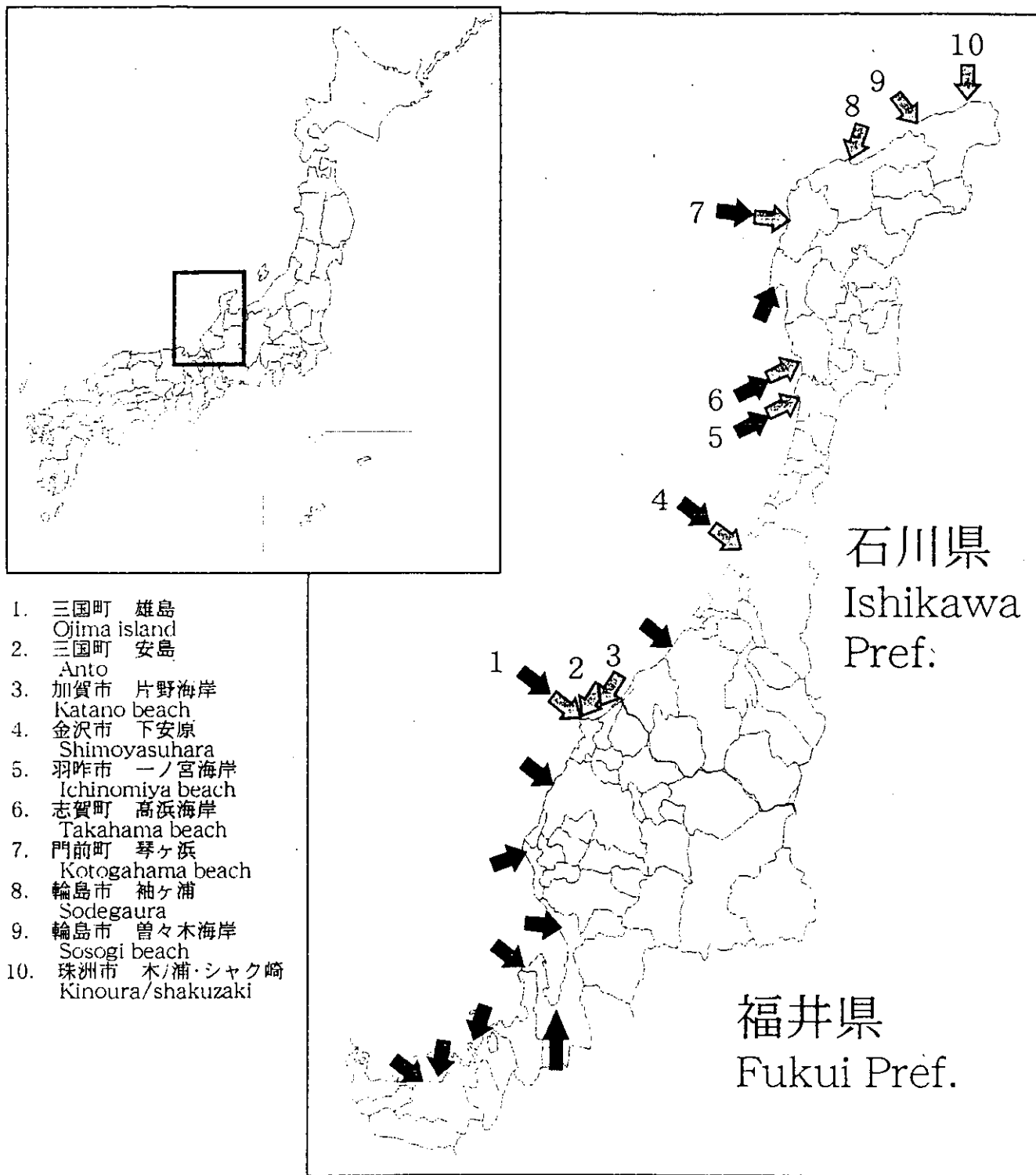


Fig. Location map of sampling points for sea water and shellfish



1-1 雄島 採取地点



1-2 雄島 油膜



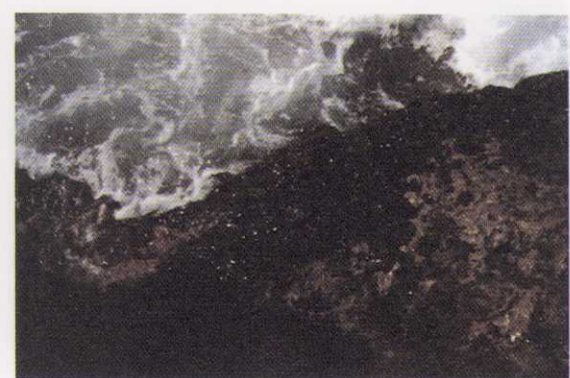
2-1 安島 採取地点遠景



2-2 安島 試料採取風景



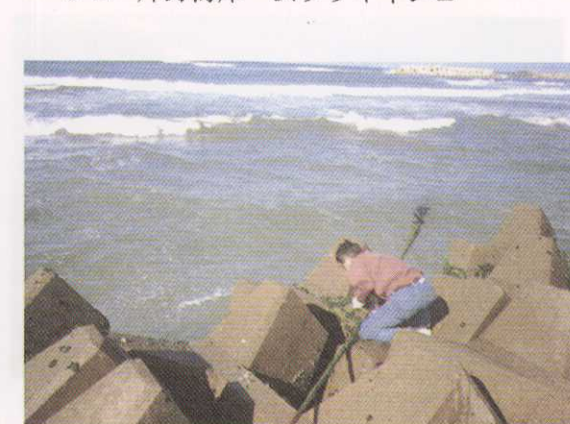
3-1 片野海岸 採取地点遠景



3-2 片野海岸 ムラサキインコ



4-1 下安原 採取地点遠景



4-2 下安原 試料採取風景



5-1 一ノ宮海岸 採取地点遠景



5-2 一ノ宮海岸 生物試料採取風景



6-1 高浜海岸 採取地点遠景



6-2 高浜海岸 試料採取風景



7-1 琴ヶ浜 採取地点遠景



7-2 琴ヶ浜 採取地点遠景



8-1 袖ヶ浦 採取地点遠景



8-2 袖ヶ浦 生物試料採取風景



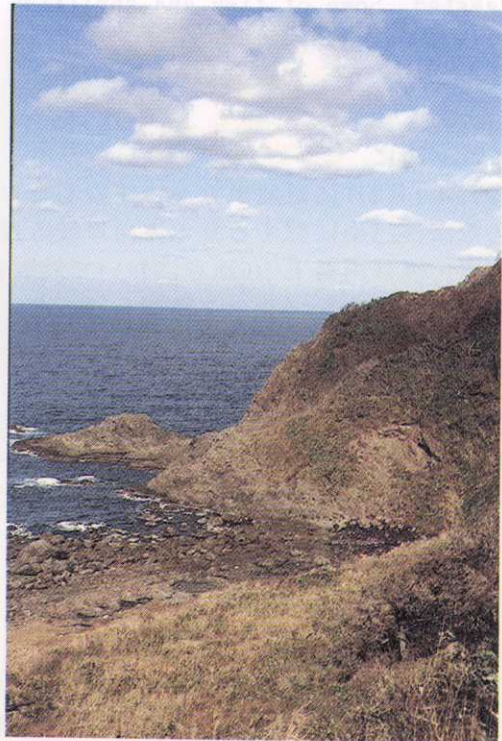
9-1 曾々木海岸 採取地点遠景



9-2 曾々木海岸 海水試料採取風景



(上) 10-1 木ノ浦～シャク崎 採取地点遠景
木ノ浦方面。岩礁と草場の間にあるゴ
ロタ石を重油が被覆。



(右) 10-2 木ノ浦～シャク崎 採取地点遠景
シャク崎方面。入り江の奥に黒く重油
が堆積しているのが認められる。



10-3 木ノ浦～シャク崎 採取地点
重油に覆われたゴロタ石。



10-4 木ノ浦～シャク崎 採取地点
石の下に堆積した重油層。ここから油塊試料
を採取。

第1回生物調査（1997年1月中旬）

堀口敏宏（地域環境研究G有害廃棄物対策T）

Summary

Field studies on effects of the heavy oil from the Russian tanker, Nakhodka to biota were carried out at both Ishikawa and Fukui Prefectures between 15-17 January 1997. Biological samples were collected especially in the intertidal zone. The number of both individuals and species collected at Oshima, where the head (bow) of the tanker was drifted ashore, was much smaller than that collected at other sites. High mortality due to the acute toxicity of the heavy oil from Nakhodka was suggested. Some of fish and shellfish sold at the fish market were also collected for chemical analysis.

1. はじめに

1997年1月2日に隠岐東方沖で沈没したロシアのタンカー『ナホトカ』から漏れ出したC重油による海洋汚染に関する日本海沿岸域の環境影響調査の一環として、1997年1月15日から17日まで石川・福井両県下の6地点において潮間帯生物を中心とした採集調査を実施し、併せて魚市場での魚介類のサンプリング調査も行った。その概要について以下に記す。

2. 材料と方法

以下に掲げる調査地点において、海面における油及びその粒子等の分布状況並びに岩礁・砂浜海岸への重油の漂着もしくは付着の様子を目視観察するとともに潮間帯生物の採集を行った。潮間帯生物は胴長の着用と箱眼鏡の使用により観察し、採集した。また現地での聞き取り調査も実施した。さらに市場での魚介類のサンプリング調査も行った。

3. 結果

調査地点

- ①石川県加賀市・橋立漁港(970115)／油の臭いがした。薄い油膜が一部で見られた。
- ②福井県三国町・雄島(970115, 16)／岩肌に油がべったり付着。海水中にも多数の油の粒子。
- ③福井県福井市・糸崎(970116)／油の付着痕や油膜などは見られず。
- ④福井県越前町・玉川温泉南(970116)／所々、岩肌に油の付着痕が見られた。
- ⑤福井県敦賀市・松ヶ崎(970116)／油の付着痕や油膜などは見られず。
- ⑥福井県小浜市・小浜漁港魚市場(970117)／油膜等については未確認。
- ⑦福井県小浜市・松ヶ崎(970117)／油の付着痕や油膜などは見られず。

このうち福井・三国町雄島周辺では海岸の岩などに重油がべったりと付着し、海水中にも重油の粒子が多数浮遊していたが、その他の地点では、肉眼で見た限り、そのようなことはほとんどなかった。三国町雄島を除く地点ではさまざまな潮間帯生物が採集されたが、雄島ではその種類数も個体数も少なく、採集された巻貝類や褐藻類の表面が油で覆われていた。地元の海女さんも「ヤドカリなどがいない」と話しており、付近に潜水して映像を収めたNHK記者によると水深30cm程度のところに巻貝やウニ及びヒトデ類が多数（ひっくり返った状態で）集積しており、水深1m程度のところにいたウニ及びヒトデ類ではその吸着力が弱くなっているようだったという。また採集されたイボニシやカサガイ類などの巻貝は、ひっくり返ったまま起き上がってこない（通常は、ひっくり返った状態から足（軟体部）を使ってもとの状態に起きあ

がろうとする)及び岩肌に付着している個体が手で容易に引き剥がせる(通常は手では剥がせず、磯ガネなどを使用する必要がある)など、その活力が低下しているとみられた。これらは重油成分による急性毒性で生じた結果であると推察された。さらに海岸部に16日朝、コタマガイが生きた状態で打ち上げられたと聞いた。地元の漁師さんによれば、こうしたことは初めてだという。こうしたコタマガイも試料として採集した。

なお、分析用試料として購入した魚介類は、福井・小浜漁港で17日朝に水揚げされた12種である。海鳥類の調査は行わなかった。

なお、各地点で採集もしくは購入した生物は以下の通り(学名省略。未同定の種を含む。)

①石川県加賀市・橋立漁港(970115)

イボニシ、ムラサキインコガイ、バフンウニ、褐藻類(3種)

②福井県三国町・雄島(970115,16)

カサガイ類(2種)、イボニシ、イソニナ、アメフラシ、ムラサキインコガイ、褐藻類
*フジツボ類は見られず。

③福井県福井市・糸崎(970116)

カサガイ類(2種)、サザエ、イシダタミガイ、クボガイ、タマキビ、イボニシ、レイシガイ、その他巻貝類(数種)、カメノテ、ヤドカリ類、マクサなど紅藻類(2種)、褐藻類(数種)

*フジツボ類やイガイ類は見られず、イワノリは見られた。

④福井県越前町・玉川温泉南(970116)

カサガイ類(2種)、サザエ、イシダタミガイ、クボガイ、タマキビ、イボニシ、レイシガイ、その他巻貝類(数種)、アメフラシ、イワガキ、ムラサキインコガイ、ヒザラガイ、カメノテ、ヤドカリ類、ムラサキウニ、アカウニ、バフンウニ、その他ウニ類(1種)、褐藻類(数種)

*フジツボ類はあまり見られず、イソギンチャク類は多数見られた。イワノリも見られた。

⑤福井県敦賀市・松ヶ崎(970116)

カサガイ類(2種)、サザエ、イシダタミガイ、クボガイ、タマキビ、イボニシ、レイシガイ、その他巻貝類(数種)、イワガキ、ムラサキインコガイ、カメノテ、ヤドカリ類、ムラサキウニ、バフンウニ、イトマキヒトデ、褐藻類(数種)

*フジツボ類はあまり見られず、イソギンチャク類は多数見られた。

⑥福井県小浜市・小浜漁港魚市場(970117)

マアジ、スズキ、キジハタ、イシナギ、シログチ、ホウボウ、カサゴ、カレイ類、ウマツラハギ、サザエ、アサリ、ナマコ類(マナマコ)

⑦福井県小浜市・松ヶ崎(970117)

カサガイ類(2種)、スガイ、コシダカガンガラ、クボガイ、イシダタミガイ、タマキビ、イボニシ、レイシガイ、その他巻貝類(数種)、アメフラシ、イワガキ、ムラサキインコガイ、ヤドカリ類、フジツボ類(クロフジツボ)、カメノテ、イトマキヒトデ、クモヒトデ、イソギンチャク類(2種)、ゴカイ類、褐藻類(4種)、紅藻類(1種)

4. 付記：今後必要と考えられる調査

今回の調査結果は、船首部が漂着した雄島周辺で重油成分の急性毒性による潮間帯生物の斃死が多数生じたことを示唆するものと考えられた。しかしながら、その慢性毒性による影響については、現在のところ、不明である。したがって、海藻類やそれを餌とするサザエ、アワビ類及びウニ類、その他の潮間帯生物、沿岸及び沖合性魚介類並びに海鳥類に対する詳細な生息状況や生態影響調査が必要と考えられる。但し、調査対象生物が多岐にわたり、また調査対象範囲が広いことから、関係8府県の他、水産庁や大学などとの共同調査が望ましい。

第2回生物調査(1997年3月下旬)

堀口敏宏(地域環境研究G有害廃棄物対策T)

Summary

Field studies on effects of the heavy oil from the Russian tanker, Nakhodka to biota were carried out at both Ishikawa and Fukui Prefectures between 24-27 March 1997. Biological samples were collected especially in the intertidal zone. The number of both individuals and species collected at each site was recorded, although the natural condition was severe for survey; there was a big wave accompanied with a strong wind. There was a remarkable observation that few barnacles distributed.

1. はじめに

1997年1月2日に隠岐東方沖で沈没したロシアのタンカー『ナホトカ』から漏れ出したC重油による海洋汚染に関する日本海沿岸域の環境影響調査の一環として、1997年3月24日から27日まで石川・福井両県下の7地点において潮間帯生物を中心とした採集調査を実施した。その概要について以下に記す。

2. 材料と方法

以下に掲げる調査地点において、海面における油及びその粒子等の分布状況並びに岩礁・砂浜海岸への重油の漂着もしくは付着の様子を目視観察するとともに潮間帯生物の採集を行った。潮間帯生物は胴長の着用と箱眼鏡の使用により観察し、採集した。

3. 結果

調査地点

- ①福井県三国町・雄島(970324)／岩肌やテトラポットに油跡が残存。砕波帯周辺では一部に油膜も。
- ②石川県志賀町・栽培漁業センター地先(970325)／岩肌に油跡が残存。油膜は見られず。
- ③石川県富来町・前浜(970325)／岩肌やテトラポットに油跡が残存。油膜も広範に見られた。
- ④石川県門前町・腰細北(970325)／岩肌に油跡が残存。油膜は見られず。
- ⑤石川県輪島市・袖ヶ浜(970326)／岩肌と砂浜に表面上、油跡は見られず。油膜も見られず。
- ⑥石川県珠洲市・赤島(970326)／転石に油跡が残存。油膜は見られず。
- ⑦石川県七尾市・観音崎(970327)／油の跡も油膜も見られず。

採集された生物種のリストは以下に掲げるとおりである。しかし、全般的に言って、調査期間中の波と風が強かったため、潮間帯でのサンプリング調査は困難であった。生息量に関する議論をこの結果に基づいて行うのは適当ではないが、参考として記録する。また併せて、観察結果も付記する。

福井県三国町・雄島(調査所要時間は2時間)ではフジツボ類の付着数が比較的少ないと感じられ、また全て死んでいた。カメノテは散見できた。ヤドカリ類は全く採集されなかった。アメフラシは1個体、比較的小さな個体を確認した。風と波が強かった。

石川県志賀町・栽培漁業センター地先(調査所要時間は2時間弱)ではイワフジツボが多数付着していたが、概観したところ、半数以上が死んでいた。イボニシは11個体しか採集されなかった。ミドリイソギンチャクなどのイソギンチャク類が多数観察された。風と波が強かった。

石川県富来町・前浜(調査所要時間は1時間)では岩肌に白くて小さな円形の跡が多数見られた。フジツボ類の付着跡ではないかと思われた。風と波が強かった。

石川県門前町・腰細北(調査所要時間は0.5時間)ではフジツボ類及びイボニシが見られな

った。藻食性巻貝類が優占していた。風と波が強かった。

石川県輪島市・袖ヶ浜（調査所要時間は1時間）ではフジツボ類もヤドカリ類も観察も採集もされなかった。ただ、フジツボ類に関しては、岩礁もしくは海中構造物などの付着基盤が少ないという海岸の地形・地勢の特性から、元々その分布量が多くなかった可能性があると思われた。風、波とも前日までと比べて幾分弱まった。

石川県珠洲市・赤島（調査所要時間は1.5時間）ではイソギンチャク類が多数見られた。海藻類と藻食性巻貝類及びヤドカリ類が豊富に見られた。イボニシは少ないとの印象を受けた。フジツボ類はほとんど見られず、付着痕と見られる白くて小さな円形跡が岩肌に多数認められた。

石川県七尾市・観音崎（調査所要時間は1時間）ではカサガイ類が豊富に見られ、またタマキビやムラサキウニも観察された。褐藻を中心とした海藻類と藻食性巻貝類が多く分布しているとの印象を受けた。ヒザラガイやヤドカリ類も多く観察された。イボニシは少なく、フジツボ類やイソギンチャク類はほとんど観察されなかった。

なお、各地点で採集した生物は以下の通り（学名省略。未同定の種を含む。）

①福井県三国町・雄島(970324)

イボニシ、レイシガイ、クボガイ、イシダタミガイ、タマキビ、カサガイ類、ムラサキウニ、褐藻2種

②石川県志賀町・栽培漁業センター地先(970325)

イボニシ、クボガイ、イシダタミガイ、タマキビ、カサガイ類、ヒザラガイ、ヤドカリ類、バフンウニ、褐藻3種

③石川県富来町・前浜(970325)

クボガイ、カサガイ類、褐藻3種

④石川県門前町・腰細北(970325)

クボガイ、イシダタミガイ、カサガイ類、褐藻2種

⑤石川県輪島市・袖ヶ浜(970326)

イボニシ、レイシガイ、クボガイ、イシダタミガイ、タマキビ、カサガイ類、ムラサキウニ、アサリ、ツノマタ、褐藻5種

⑥石川県珠洲市・赤島(970326)

イボニシ、レイシガイ、クボガイ、イシダタミガイ、タマキビ、カサガイ類、原始腹足類、ヤドカリ類、アマモ、フクロノリ、褐藻4種

⑦石川県七尾市・観音崎(970327)

イボニシ、レイシガイ、クボガイ、イシダタミガイ、サザエ、原始腹足類、ヤドカリ類、褐藻4種

4. 付記：今後必要と考えられる調査

潮間帯生物は種類数が多い。複雑であろう相互の種間関係も考慮に入れて、また風と波が強いという日本海側特有の厳しい自然条件下で実施するとの前提に立ち、それぞれの種に対する定量的な調査計画の立案と遂行が必要と思われる。また過去の生息量に関する情報が蓄えられている種とそうでない種とでは調査手法を分ける必要もあろう。後者の場合には、年齢組成の解析が重油汚染の個体群影響を知る上で有効となるかもしれない。

韓国籍タンカー「No.3オーソン」事故にともなう流出重油による海洋汚染に対する対馬北西部緊急現地視察調査の概要

堀口敏宏（地域環境研究G有害廃棄物対策T）

Summary

Field studies on effects of the heavy oil from the Korean tanker, No.3 Oh Sung to biota were carried out at Tsushima, Nagasaki Prefecture on 11-12 April 1997. Biological samples were collected especially in the intertidal zone. The number of both individuals and species collected at each site was recorded, although the natural condition was severe for survey; there was a big wave accompanied with a strong wind and a high tide. High mortality due to the acute toxicity of the heavy oil from No.3 Oh Sung was suggested in some crustacean species.

1. はじめに

1997年4月3日に韓国南方沖合で座礁、沈没した韓国のタンカー『No.3オーソン』から漏れ出した重油による海洋汚染に関する対馬沿岸域の環境影響調査の一環として、1997年4月11日から12日にかけて対馬の5地点において潮間帯生物を中心とした採集調査並びに観察調査を実施した。その概要について以下に記す。

2. 材料と方法

以下に掲げる調査地点において、海面における油及びその粒子等の分布状況並びに岩礁・砂浜海岸への重油の漂着もしくは付着の様子を目視観察するとともに潮間帯生物の採集を行った。潮間帯生物は胴長の着用と箱眼鏡の使用により観察し、採集した。

3. 結果の概要

視察期間：1997年4月11日（金）～12日（土）

視察地点：①上県郡峰町木坂
②上県郡上県町女連（うなつら）
③上県郡上対馬町鰐浦
④上県郡上対馬町白浜崎南
⑤上県郡上県町西津屋

参加者：環境庁水質保全局海洋環境・廃棄物対策室長	太田 進
国立環境研究所水圏環境部 主任研究員	西村 修
国立環境研究所地域環境研究グループ 同	堀口敏宏
環境庁自然保護局九州地区国立公園・野生生物事務所	佐藤一交
長崎大学薬学部 助教授	有菌幸司
長崎県対馬保健所 衛生環境課長	仁位敏明
長崎県生活環境部環境保全課 係長	矢野博巳
上県町並びに上対馬町現地対策本部の方々	

活動内容：現地対策本部を訪問し、重油の漂着並びに回収状況の説明を受けた後、現地を視察した（上記5地点）。このうち、③上県郡上対馬町鰐浦及び④上県郡上対馬町白浜崎南においては、漂着重油と生物試料を採取もしくは採集した。

視察メモ：

①上県郡峰町木坂

テトラポットに数百メートルにわたって油の付着跡が見られたが、付近に浮遊している油はほとんど認められなかった。試料採取（採集）せず。

②上県郡上県町女連(うなつら)

テトラポットの間及び礫・小石から成る浜に漂着油が見られ、回収作業が行われていた。海水中に油膜や油粒子は見られず、潮間帯生物としてイソギンチャク類や巻貝類などが観察された。潮間帯生物に著しい被害が生じているとの印象は受けなかった。試料採取（採集）せず。

③上県郡上対馬町鱒浦

漂着量の多い地点として案内された。チョコレートムースのような油が大量に漂着しており、回収作業が行われていた。しかし油臭はせず、海水中に油膜などは見られなかった。潮間帯生物としてイソギンチャク類の他、フジツボ・カメノテ類、イシダタミガイやタマキビ、カサガイ類などの巻貝類及びヒジキなどの褐藻類等が観察された。潮間帯生物に著しい被害が生じているとの印象は受けなかったが、一部のイシダタミガイなどが油にまみれており、またこれら藻食性巻貝類などが今後油の付着した岩の付着藻類などを餌として食することを考えると、今後も引き続きその生息状況を監視し影響の把握に努めることが望ましい。漂着油の他、イシダタミガイ、マツバガイなどのカサガイ類、ヒジキ、アオサなどの海藻類を試料として採集した。

④上県郡上対馬町白浜崎南

漂着量の多い地点として案内された。陸路でのアクセスが不可能なため船外機付きボートで現場まで連れていただいた。チョコレートムースのような油が大量に漂着しており、回収作業が行われていた。しかし油臭はせず、海水中に油膜などは見られなかった。潮間帯生物としてイソギンチャク類の他、フジツボ・カメノテ類、イボニシ、イシダタミガイやタマキビ、カサガイ類などの巻貝類及びヒジキなどの褐藻類等が観察された。概して、潮間帯生物に著しい被害が生じているとの印象は受けなかったが、多くのフナムシが油にまみれて斃死もしくは瀕死の状態であり、また藻食性巻貝類などが今後油の付着した岩の付着藻類などを餌として食することを考えると、今後も引き続きその生息状況を監視し影響の把握に努めることが望ましい。漂着油の他、イボニシ、イシダタミガイ、マツバガイなどのカサガイ類、ヒジキ、アオサなどの海藻類及びフナムシを試料として採集した。

⑤上県郡上県町西津屋

漂着量の多い地点として案内された。陸路でのアクセスが困難であり、工事中的林道を登り、林を抜け海岸まで下りた。チョコレートムースのような油が大量に漂着しており、回収作業が行われていたとの説明を受けた（時化のためこの日の午後打ち切りとなった）。しかし油臭はせず、海水中に油膜などは見られなかった。潮間帯生物としてイソギンチャク類の他、フジツボ・カメノテ類、イボニシ、シマレイシガイダマシ、イシダタミガイやタマキビ、カサガイ類などの巻貝類、アメフラシ及びヒジキなどの褐藻類等が観察された。概して、潮間帯生物に著しい被害が生じているとの印象は受けなかったが、藻食性巻貝類などが今後油の付着した岩の付着藻類などを餌として食することを考えると、今後も引き続きその生息状況を監視し影響の把握に努めることが望ましい。試料採取（採集）せず。

その他：

今回の視察時には、北西の風にともなう2.5-3メートルの波で海が少々時化しており、また満潮の時刻に重なったことから、観察と採集が困難であった。また上記のメモには、ナホトカ事故調査の際の経験等に基づいた堀口の主観が加わっている。なお西村主任研究員による試料採取の記録（西村 修(1997)：オゾン3号重油流出事故現地調査報告書）などには記載されていない。別途、参照されたい。

4. 付記：今後必要と考えられる調査

潮間帯生物は種類数が多い。複雑であろう相互の種間関係も考慮に入れて、それぞれの種に対する定量的な調査計画の立案と遂行が必要と思われる。また過去の生息量に関する情報が蓄えられている種とそうでない種とでは調査手法を分ける必要もあろう。後者の場合には、年齢組成の解析が重油汚染の個体群影響を知る上で有効となるかもしれない。

5. 謝辞

今回の調査に際し、現地での案内、対応、同行その他の面で長崎県対馬保健所の仁位敏明・衛生環境課長並びに長崎県生活環境部環境保全課の矢野博巳・係長に大変お世話になりました。また上県町並びに上対馬町現地対策本部の方々にも多くのお気遣いご協力をいただきました。ここに深く感謝いたします。

また環境庁水質保全局海洋環境・廃棄物対策室の太田 進室長、環境庁自然保護局九州地区国立公園・野生生物事務所の佐藤一交氏、並びに長崎大学薬学部（現、環境科学部）の有菌幸司助教授には試料採集の面などで大変お世話になりました。併せて深謝いたします。

現場大気中成分の分析

柴田康行（化学環境部動態化学研究室）

白石寛明（地域環境研究G有害廃棄物対策研究T）

相馬悠子（化学環境部計測技術研究室）

Summary

Both volatile organic compounds (VOCs) in gas phase and polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in particulate matters were analyzed by a canister sampling - GC/MS analysis and a personal filter sampler - HPLC-fluorescence detection system, respectively. Several aromatic compounds were detected in the ambient air at low levels. Benzo(a)pyrene concentrations were found to be around 1 ng/m^3 level or less.

1. はじめに

石油汚染が起きた場合の優先分析項目の一つとして、大気経由の曝露による汚染地域周辺の住民への健康被害、並びに除染作業への健康被害の防止の観点が挙げられる。石油中に含まれる様々な成分の中で、健康影響評価の側面からはベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素、並びにベンゾ(a)ピレンに代表される多環芳香族炭化水素 (PAHs) が特に注目される。ベンゼン等は揮発性が高く、主にガス状で存在して呼気を通じての曝露が懸念される。一方、ベンゾ(a)ピレン等の環数の多い PAHs はほとんど揮発性がなく、大気中には主に粒子状物質に付着した形で存在すると考えられる。重油は石油の中で揮発性の低い、分子量の大きい成分の集まりで、一般に揮発性の高い成分はほとんど含まれていないと考えられるが、現場周辺の大気環境の状態を把握するため、キャニスターによるガス採取を行った。また、風や波浪によって細かい油滴や油分を含む水滴等が形成される可能性も考え、あわせて粒子状成分もフィルターをつけたパーソナルサンプラーによって採取した。ガス状の炭化水素、並びに粒子状物質中の PAHs は、それぞれガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS) 並びに高速液体クロマトグラフィー/蛍光検出法 (HPLC/FL法) で分析を行った。

2. 実験条件

試料採取は平成9年1月15日、16日、17日の3日間にかけて、主に福井県三国町周辺を中心とする地域で行った (Table 1 及び Fig. 1 参照)。大気中ガス成分は、ガス採取用キャニスター (Entech 06-00621) を用いて採取した。また、粒子状物質は、乾電池駆動のシバタ科学製パーソナルポンプシステムにフィルターユニットをつけ、毎分 2.5 リットルに吸入速度を合わせて数時間携帯しながら現場周辺を歩き回り、或いは現場に放置する形で捕集した。キャニスターは研究所に持ち帰った後、オートサンプラー並びにインターフェース (Nutech VOC Autosampler + Nutech 3550A Cryogenic Concentrator) を装着したヒューレットパッカード社製 GC 5890 II を用いて含まれる主な炭化水素の定量を行

った。フィルターはアルミ箔につつんで持ち帰り、ヘキサン超音波抽出（10分）画分をHPLC/FL法（カラム Inertsil ODS-2、溶離液 アセトニトリル：水（9:1）、1.2ml/分、検出 励起 375nm、発光 410nm）で測定してベンゾ(a)ピレンの定量を行った。

3. 結果

GC/MSによる分析結果をTable 2に、PAHsの分析結果をTable 3にまとめる。GC/MSではベンゼン並びにアルキル体があわせて8種類検出されたが、三国安島での16日午前11時のデータを除くといずれも低い値で、汚染された海岸から遠く離れたバックグラウンド地点の値ともほとんど違いが認められなかった。この11時のデータは他と比較して一桁高い値を示している。Table 1にもあるように、三国の11時の試料は除染がまだ進んでいない場所の風下で採取したものだが、すぐそばに重油回収ドラム缶がおかれていた。あとで気付いたことだが、この場所では時々回収作業に従事している人々が灯油を用いて作業衣についた重油を落としていた。また、すぐそばに道路があり、大型のダンプトラックなどが常に行き来しているほか道路際に発電機もおかれて使われていた。さらに、東側に少し離れた場所では座礁した船首部分への取り付け道路を作る作業が急ピッチで進められており、大型の重機、トラック等が活動していた。ドラム缶から少し離れた場所で夕方にとった試料は、11時のデータと比較していずれもずっと低い値を示している。気温の変化にともなう気中濃度の変化の可能性も考えられるものの、以上のことから、この11時の値は未回収の重油の影響を見ているというより、上記の様な作業環境の影響をより強く受けているのではないかと考えられる。

以上の推測はキャニスター捕集試料のGCクロマトグラムからも支持された（Fig. 2）。現場大気中の主成分はC₁₀前後のn-アルカン類であったが、これは典型的な灯油のパターンである。ナホトカ号船首から直接くみ取った重油の揮発性成分はキシレン、トルエンなどの芳香族炭化水素が中心で（別項重油成分の分析参照）、n-アルカン類は少量しか含まれていなかった。濃度が低かった雄島の採取試料でもC₁₀前後のn-アルカンが主成分である点はかわらなかった。従って、当時の現場周辺大気中揮発性成分は漂着したナホトカ重油ばかりでなく、回収作業のために持ち込まれた灯油などが強く影響していたと考えられる。

一方、抽出されたベンゾ(a)ピレン濃度は検出限界以下から最高1 ng/m³までの範囲であった（Table 3）。このうち、午前中から午後早い時間にかけて装着しながら、或いは除染作業場所近くに設置して採取した試料は、0.数 ng/m³から1ng/m³と相対的に高めの値であり、その大部分は、最も粒径の小さい画分の集まる後段フィルターに捕集されていた。この濃度レベルは、都市部で冬季に観測される一般的なレベルと同等である¹⁻⁵⁾。上記の様に、日中は海岸沿いの狭い道路は回収作業などに関係した交通量が多く、また近くで重機を使った取り付け道路設置作業が進められているなど、この時期のこの場所としては異例に自動車排ガスの影響を受ける状態にあったと考えられる。夕方作業の停止後に急に濃度が下がったことも、日中の結果が自動車等のエンジンの排ガスの影響を強く受けていたことを示唆しているように思われる。なお、今回用いた分析手法はPAHsの中でベンゾ(a)ピレン、ベンゾ(k)フルオランテン、ベンゾ(ghi)ペリレンの3種類に選択的な条件であるが、別項にあるように今回のナホトカ重油ではベンゾ(a)ピレンのピークの後ろ

に多くの特徴的なピークが認められた。フィルターに捕集された画分にはこの特徴的なパターンは認められず、このベンゾ(a)ピレンがナホトカ重油以外に主な起源を持つことを支持する結果となった。

4. まとめ

いわゆる石油臭は、車が入らず、また主な作業現場から遠く離れて重機などの影響も少ないと思われる雄島でもはっきり感じられた。しかしながら、ベンゼン、トルエン、キシレン等の毒性面から注目される揮発性芳香族炭化水素及びベンゾ(a)ピレンが高いレベルで放出され続けている形跡は認められず、むしろ回収作業に伴う車両、重機等の導入や洗浄のための溶剤（灯油など）の使用によってこれらの濃度が検出可能なレベルで上昇していることが示唆される結果となった。試料を採取したのは沈没事故の2週間後、三国に重油と船首が漂着してからほぼ10日後で、揮発性成分がより多かったと思われる初期のデータは得られなかった。主な悪臭成分や刺激性成分の同定と測定体制の確立、初動体制並びに現場での測定（その場分析）体制の整備が今後の課題と考えられる。

謝辞

分析前処理並びに分析作業をお手伝いいただいた坂田明子さん、小森住美子さんに感謝します。また、現場で可搬式ガスクロマトグラフのデータを見せていただいた（株）テクノインターナショナル野口政明氏、分析データや結果に関するコメントをいただいた資源環境技術総合研究所田中敏之氏に感謝します。

参考文献

- 1) Anal. Chem., 48, 368 (1976)
- 2) Anal. Chem., 48, 992 (1976)
- 3) 分析化学 32, 761 (1983)
- 4) 大気汚染学会誌 22, 334 (1987)
- 5) Environ. Sci. Technol. 30, 825 (1996)

Table 1 試料の採取場所、採取時刻、周辺の様子など

<キャニスター>

平成9年1月15日	午後3時30分	①福井県三国町雄島 島の北側のまだ除染されていない岸辺のそば ほぼ東風（船首方向から雄島に向かう）
	同上	②同上
平成9年1月16日	午前11時13分	③三国町安島 風は西向き。除染作業中のごろた石の海岸の東 のへりで、かがみ込んだ人の顔の位置付近で採 取。すぐそばに回収した重油のドラム缶あり。
	午後4時10分	④同上 風向きは同様。上記の場所から少し沖合に離れ た岩場のかげで採取。
	午後4時55分	⑤同上 夕方作業者がいなくなり重機もとめた段階で再 度採取。
平成9年1月17日	正午頃	⑥福井県芦原町芦原海水浴場 砂浜沿いの細い道路脇（車はほとんどいなかっ た）で採取。風は海から。
	午後2時頃	⑦福井市郊外（坂井町下兵庫）の道路際、田圃の あぜにて採取（幹線道路からは離れている）。

<フィルター> いずれも平成9年1月16日に採取

- 1) 午前9時35分～10時25分（雄島）＋10時30分～午後4時30分（安島）
雄島では装着して移動しながら採取。安島ではキャニスター試料の採取位置付近
に設置して採取。分級タイプフィルター 2.5リットル/分
- 2) 午前11時3分～午後5時5分（装着して三国町海岸沿いに移動しながら採取）
分級タイプフィルター 2.5リットル/分
- 3) 午後5時30分～9時15分（安島）波消ブロック上に設置。
分級タイプフィルター 2.5リットル/分
- 4) 午後5時30分～9時15分（安島）波消ブロック上に設置。
石英フィルター 2.5リットル/分

Table 2 Concentration of volatile aromatic compounds in ambient air at or near Mikuni,
Fukui Prefecture
(See Table 1 for sampling sites)

	三国雄島		三国安島			芦原海岸	福井市郊外
	Mikuni Oshima		Mikuni Anto			Awara	Background
	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
Benzene	0.1	0.4	0.9	0.2	0.2	0.2	0.5
Toluene	0.1	0.1	8.2	0.2	0.1	1.4	1.0
Ethylbenzene	0.1	0.0	3.7	0.2	0.0	0.1	0.1
<i>m,p</i> -xylene	0.1	0.1	4.9	0.2	0.0	0.1	0.1
<i>o</i> -xylene	0.1	0.1	5.6	0.3	0.0	0.1	0.1
4-Ethyltoluene	0.2	0.1	5.7	0.5	0.1	0.1	0.0
1,3,5-Trimethylbenzene	0.1	0.1	2.1	0.1	0.0	-	0.0
1,2,4-Trimethylbenzene	0.3	0.3	6.3	0.4	0.2	0.0	0.1

Table 3 Concentration of Benzo (a) pyrene in atmospheric particulate matters at Mikuni,
Fukui Prefecture
(See Table 1 for sampling sites)

	1)		2)		3)	4)
	9:35-10:25 / 10:30-16:30		11:03-17:05		17:30-21:15	17:30-21:15
	pre-filter	2nd- 3rd-	3rd-	3rd-	3rd-	Quartz filter
Benzo (a) pyrene (ng/m ³)	0.2	n.d.	0.8	0.5	0.08	n.d.

大気サンプリング地点

- ㊦-1 '97-1-15 雄島 船首部座礁の近く 15:30～(～1分) 汚染地
- ㊦-2 '97-1-15 雄島 ㊦-1と同地点、直後 汚染地
- ㊦ '97-1-17 芦原海水浴場 ～12:00 汚染地(清掃済み)
- ㊦ '97-1-17 坂井町下兵庫 大気バックグラウンドデータ用
- ㊦-1 '97-1-16 三国町安島海岸 11:13～(～1分) 汚染地
- ㊦-2 '97-1-16 三国町安島海岸沖 島岩障 16:10～16:15 汚染地
- ㊦-3 '97-1-16 三国町安島海岸 ㊦-1と同地点 16:55～17:02 汚染地

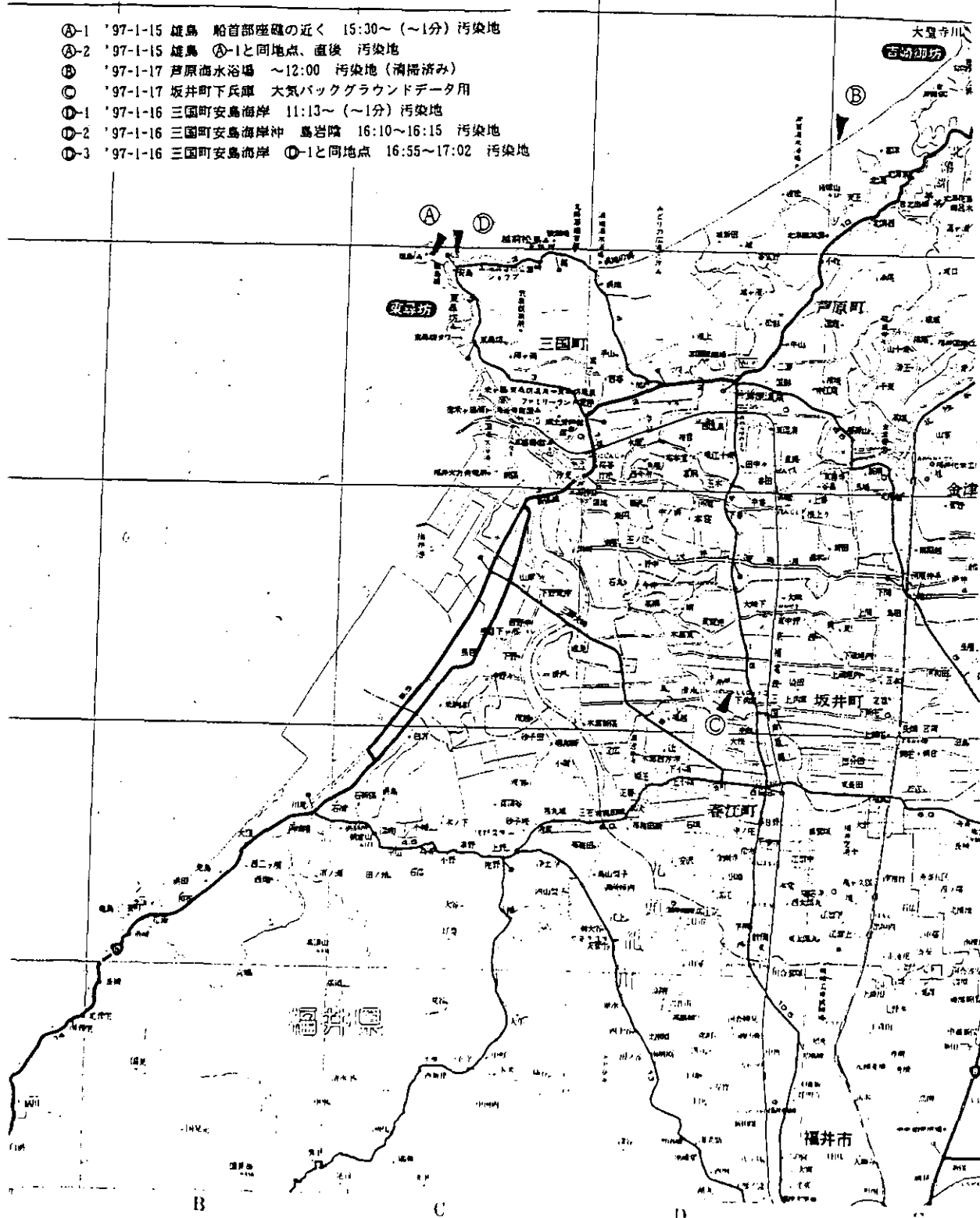


Figure 1 Sampling locations for ambient air by the canisters

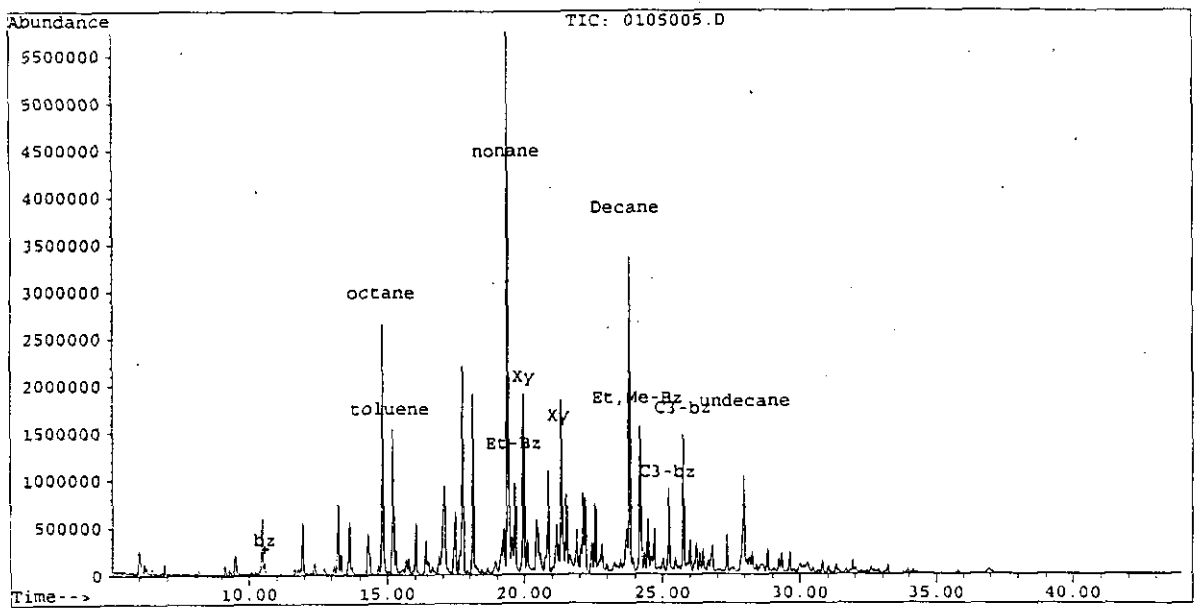


Figure 2 TIC of an ambient air sampled at Anto, Mikuni (Site ③)

重油中成分の分析

柴田康行（化学環境部動態化学研究室）

森田昌敏（地域環境研究G）

Major aliphatic and aromatic compounds in the heavy oil from the Russian tanker "Nakhodka" were analyzed by a gas chromatograph - mass spectrometry (GC/MS) and a high performance liquid chromatography equipped with a fluorescence detector (HPLC-FL). In addition to characteristic peak pattern of n-alkanes (C_{10} to C_{30} , peak around C_{20}), a large number of small peaks, including aromatic, polyaromatic hydrocarbons and their alkylated forms, were detected between the n-alkane peaks. Dibenzothiophene and its alkylated derivatives were also identified. Benzo(a)pyrene and other polyaromatic hydrocarbons (PAHs) were present in fairly high level, and a characteristic pattern of the fluorescent peaks after the peak of B(a)P was evident in the HPLC-FL chromatograms. On the other hand, the levels of phytane and pristane were found to be rather low, and hopanes were present at around or less than detection limits.

This characteristic PAHs pattern was clearly recognized even in the oil samples left on the surface of stones at the shore for 10 months, and this pattern in the HPLC-FL chromatograms was proposed as a good marker for the identification of, and the investigation of the fate of spilled Nakhodka heavy oil in the environment.

1. はじめに

石油汚染が起きた場合、汚染の起源を同定し、その広がりを把握し、環境動態や運命・分解過程の解明を行うことはきわめて重要である。そのためには、漏出した石油に特徴的、かつ長期にわたって分解、揮散せずに安定して残留する成分を同定する必要がある。これまで世界各地で起こった石油汚染事故に対応して多くの化学分析が行われ、多くのレポートが報告されてきた。石油中には、主成分として直鎖状飽和炭化水素の n-アルカン類（或いは n-パラフィン類）のほか、様々な芳香族・多環芳香族炭化水素とそれらのアルキル化体が含まれている。さらに、ホパン（hopanes）やステラン（steranes）、或いはフィタン（phytane）やプリスタン（pristane）など、脂質由来でもとの生体分子の骨格を残している分岐状ないし環状飽和炭化水素が様々な割合で含まれている。これらは化石燃料である石油がもとの生体成分から極めて長い年月をかけて作られていく間に骨格構造を維持してきた安定な分子と考えられ、バイオマーカー（biomarkers）と総称されて石油の生成環境の推定、或いは石油汚染の際のマーカーとして利用されてきている。一方、重油は原油を精製する過程で作られる、揮発性の低い、比較的高分子量の成分を多く含む画分で、実際には蒸留してナフサや灯油、軽油成分をとった残りに、ガソリン分の収率の向上や高オクタン化を目指して行われる各種改質、分解過程でできた残さを加えて作られる。即ち、もとの原油に様々な熱処理、触媒分解過程が加えられて作られる成分を含んでおり、

原油の分析の場合と同じと考えて取り組むことは、必ずしも適当ではないように思われる。ここでは、ナホトカ重油の主成分を把握すると共に特徴的な成分を同定することを目的として、GC/MS 並びに HPLC- 蛍光検出法を用いてナホトカ号船首部分からのくみ取り油並びに福井～石川沿岸で採取された漂着油の分析を行った。また、ヘッドスペース分析手法を応用して、重油から発生するガス状成分の分析をあわせて行った。

2. 実験条件

漂着重油試料は1月中旬に福井～石川県沿岸で、また11月上旬に石川県能登半島北部の珠洲市木の浦で採取した。また、くみ取り重油は採取翌日の1月17日に海上保安庁より入手したものである。重油試料はジクロロメタンで適宜希釈し、GC/MS (MStation、Jeol: カラム Ultra 1、昇温条件 40度(5分) - 8度/分 - 300度) で分析を行った。PAHsの分析はGC/MS分析の他、ジクロロメタン希釈液をヘキサンに、さらにアセトニトリルに転溶して、HPLS- 蛍光検出法(カラム Inertsil ODS-2 (ジーエルサイエンス)、溶離液 アセトニトリル:水=9:1、1.2ml/分、蛍光励起波長 375 nm 発光波長 410 nm) で分析を行った。ヘッドスペース分析は、重油少量をヘッドスペース分析用ガラスバイアルに入れ、常法に従ってGC/MSで測定を行った。

3. 結果

ナホトカ号重油のTICをFig. 1に示した。炭素数の異なるn-アルカン類のピークが一定間隔で強く出現している。炭素数範囲はだいたいC₁₀からC₃₀で、C₂₀付近が中心であった。軽い(揮発性の高い)画分はほとんど含まれておらず、一般的な重油のパターンと考えられる。規則的なn-アルカンのピークの間認められる多数の小さいピークは、様々な芳香族、多環芳香族炭化水素及びそれらのアルキル化体を含んでいる。これらの詳細な同定については、別項の水蒸気蒸留成分の同定結果を参照されたい。バイオマーカーとして注目されるフィタン、プリスタンはそれぞれn-アルカンのC₁₈並びにC₁₇のごく近傍に出現するはずであるが、TICではそれと確認できるピークは見あたらない。マススペクトルではこれらと思われるピークが確認できたが、量的には比較的少なく、ナホトカ重油に特徴的なマーカーとして用いるには必ずしも適当ではないと判断された。

ヘッドスペースガスの分析結果を眺めると(Fig. 2)、量的には少ないもののキシレン、トルエンなどのアルキル化芳香族炭化水素が主成分であることがわかる。これは、1月中旬に福井県三国周辺で採取した大気成分(キャニスター分析)の結果(別項大気中成分の分析参照)とは大きく異なっており、別記の様に現場の大気の主成分がナホトカ重油以外に由来していたことを支持する結果となった。

これらに対してより安定性が高くマーカーとして使えそうな化合物を探索するため、環数の多い多環芳香族炭化水素、ジベンゾチオフェン類などのヘテロ原子を含む芳香族炭化水素、並びにホパン類の分析を行った。ジベンゾチオフェン類の分析結果をFig. 3にまとめた。ジベンゾチオフェン類の含有量は比較的高く、分析も容易で、ジベンゾチオフェン及びそのアルキル体各種の量的な比率のパターンは、重油の起源の同定や環境動態の追跡のための一つの有力なマーカーとして利用可能なように思われる。一方、ホパン類はm/z=191の一斉分析ではほとんどピークらしいピークが見あたらず、マススペクトルを見

でもはっきりと同定できるものは見あたらなかった。ホパンはバイオマーカーの代表例の一つで、エクソンバルディーズ号事故の際などにも、分解過程の追跡に良いマーカー、或いは分解されない基準物質として用いられた物質である。残念ながら、今回のナホトカ重油では濃度レベルが低く、マーカーとしての利用は難しいと考えられた。これに対し、PAHsに関しては、米国 EPA が監視対象としている 16 種類の PAHs の他にも多くのアルキル体ピークが同定されている（アルキルナフタレン、アルキルフルオレン、アルキルフェナンスレン、アルキルクリセン等）。アルキル化された PAHs が多く認められるのは石油の一般的な特徴であり、地中での熱変成過程を含むその成因に関係するほか、重油の場合は精油過程での熱処理、触媒分解処理などの影響も受けているものと思われる。特に、高オクタン価のガソリンを作るために用いられる改質（Reformation）過程は、触媒を利用して芳香族炭化水素を作る化学反応が中心であり、ベンゼン、トルエン、キシレン（いわゆる BTX）のほか、より環数の多い様々な PAHs が作られるとされる。これらの内 BTX や高オクタン価ガソリンの材料として用いられた残りは重油に混ぜられて燃焼されるため、重油中には多くの PAHs が含まれる。企業などから入手した少数の他の C 重油と比較した限りでは、今回のナホトカ C 重油は比較的 PAHs の多く含まれる重油であったように思われる。

PAHs のもう一つの一般的な分析手法である HPLC-FL 法では、これらの数多くの誘導体の分離同定が必ずしも容易ではない。しかしながら、蛍光検出条件を、ベンゾ(k)フルオランテン、ベンゾ(a)ピレン、ベンゾ(ghi)ペリレンの 3 種類に特異的な、選択的条件に設定すると、ベンゾ(a)ピレン (B(a)P) がほとんど妨害なく分析可能であることに加え、B(a)P のピークより後ろに、通常は認められない複数の強いピークの連なりが、特徴的なパターンとして検出できることが明らかとなった (Fig. 4)。これらがどのような化合物であるのか現時点では不明であるが、恐らくアルキル化された PAHs を含むものであろうと考えられる。HPLC- 蛍光検出法は極めて感度が高く、水中などに含まれる低濃度の重油成分の追跡にも使えるものと期待される。B(a)P 等は生物によって代謝分解されることが知られており、必ずしも長期的に安定とは限らないが、当面の追跡の目的には良い指標の一つとなりうるものと期待される。なお、B(a)P のナホトカ重油中の濃度は HPLC クロマトグラム中のピーク強度から比較する限り約 100ppm であった（上記のようにアルキル体が多く含まれるため、或いは HPLC で分離できない他の化合物が重なっているかもしれない）。これは、B(a)P を高濃度含むことが知られているコールタールと比較すると 2 桁ほど低い値であった。一方、原油などで報告されている値と比較すると 1 ~ 2 桁高い数値であり、先に記したように改質過程の残さなどが含まれているためかもしれない。

11 月 8 日に珠洲木の浦で採取した残留重油試料には 2 種類のものがあつた。一つは海岸の礫の表面に付着した黒色の重油で、皮膜状に石の表面についていてほとんど粘りけも失ってしまった状態であつた。もう一つは岩の下に付着していた重油で、比較的明るい茶色でまだ柔らかさを保っていた。一見したところまったく違う油のようであり（別項第 2 次海水試料採取報告の写真 10-3、10-4 参照）、GC/MS のクロマトグラムにも大きな違いが認められた (Fig. 5)。即ち、岩の下の柔らかい重油の TIC はくみ取り重油のそれとほとんど変化がないのに対し、礫の表面の黒色皮膜状重油抽出物の TIC には n- アルカンの

特徴的なピークが含まれていなかった。礫の表面で日の光や風雨に10ヶ月さらされている間に、*n*-アルカン類はほぼ完全になくなってしまったものと思われる。ちなみに表面の黒色皮膜状重油抽出物をアルカンに共通の $m/z=57$ の SIM で眺めたスペクトルを Fig. 6 に示す。この条件では微量の残存 *n*-アルカンが観察されるが、もとの重油と比較してかなり重い（炭素数の多い）方にずれている。また、TIC では確認できなかったプリスタン、フィタンのピークが *n*-アルカンよりも大きくはっきりと観測され、これらの環境残留性が *n*-アルカンよりは長いことを示している。一方、これらの PAH 類の HPLC-FL 法のクロマトグラムにはいずれもナホトカ重油に特徴的なパターンが残っていることが明らかとなった (Fig. 7)。B(a)P 等の PAHs は一般に光分解或いは微生物活動などによって次第に環境中で減少していくものと思われているが、今回の結果はこれらの相対的比率はほとんど変化せず、少なくとも同定のための目印としては有効なことを示していると思われる。

4. まとめ

ナホトカ重油を GC/MS 並びに HPLC-蛍光検出法で分析し、主成分並びに特徴的な指標物質の探索を行った。GC/MS によるジベンゾチオフェン類、並びに HPLC-FL 法による B(a)P 及びその後ろの特徴的なピークパターンがナホトカ重油の追跡に有効な指標として見つかった。特に後者は環境中で10ヶ月にわたり日光や風雨にさらされた重油中からも見つかり、比較的長期にわたって指標として使えるものと期待される。

謝辞

試料の前処理、並びに分析をお手伝いいただいた坂田明子さん、小森住美子さんに感謝します。

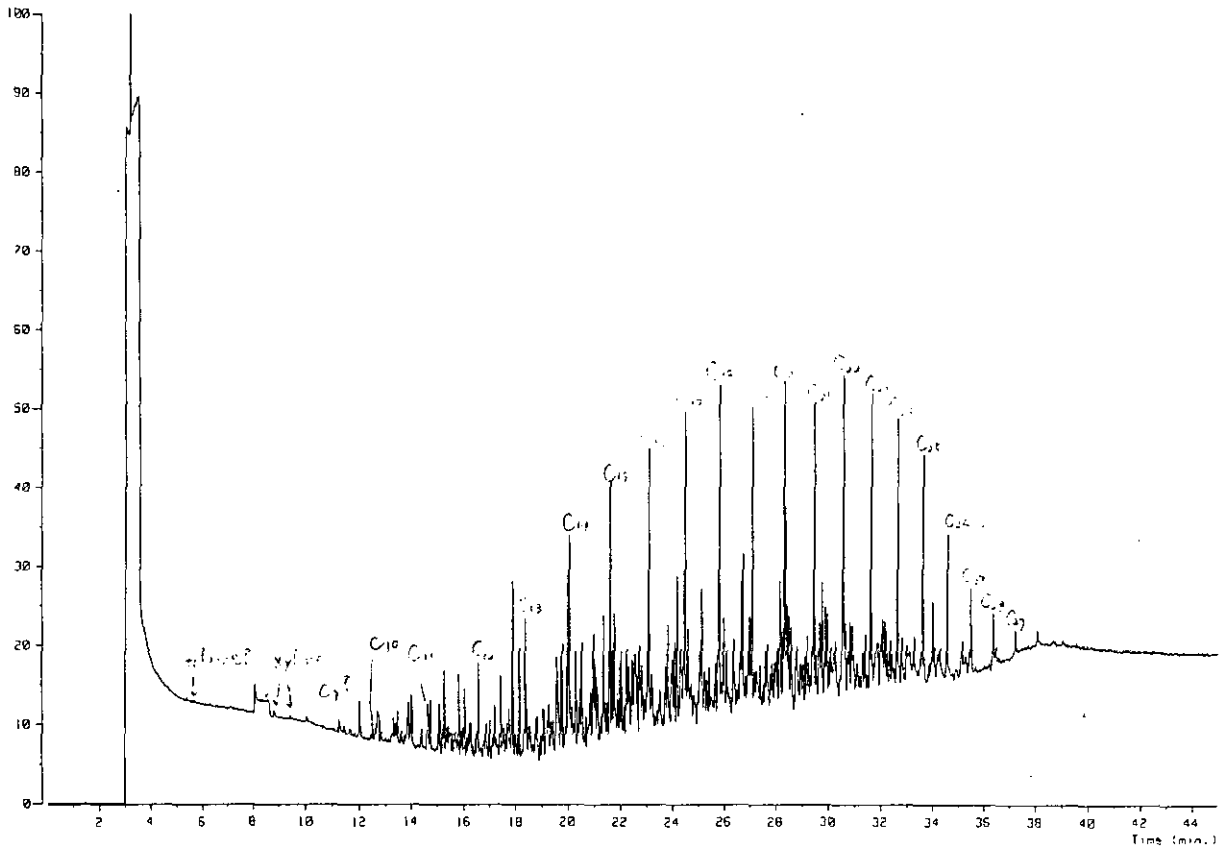


Figure 1 Total ion chromatogram (TIC) of the heavy oil from the Russian tanker "Nakhodka"

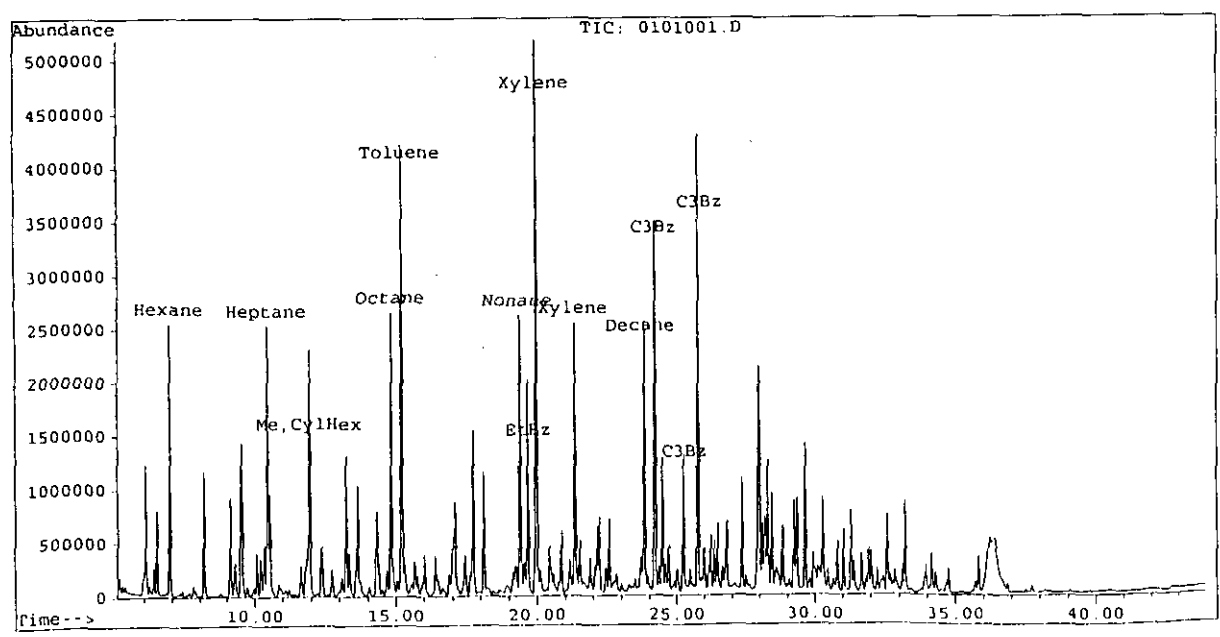


Figure 2 Head-space gas analysis of the "Nakhodka" heavy oil

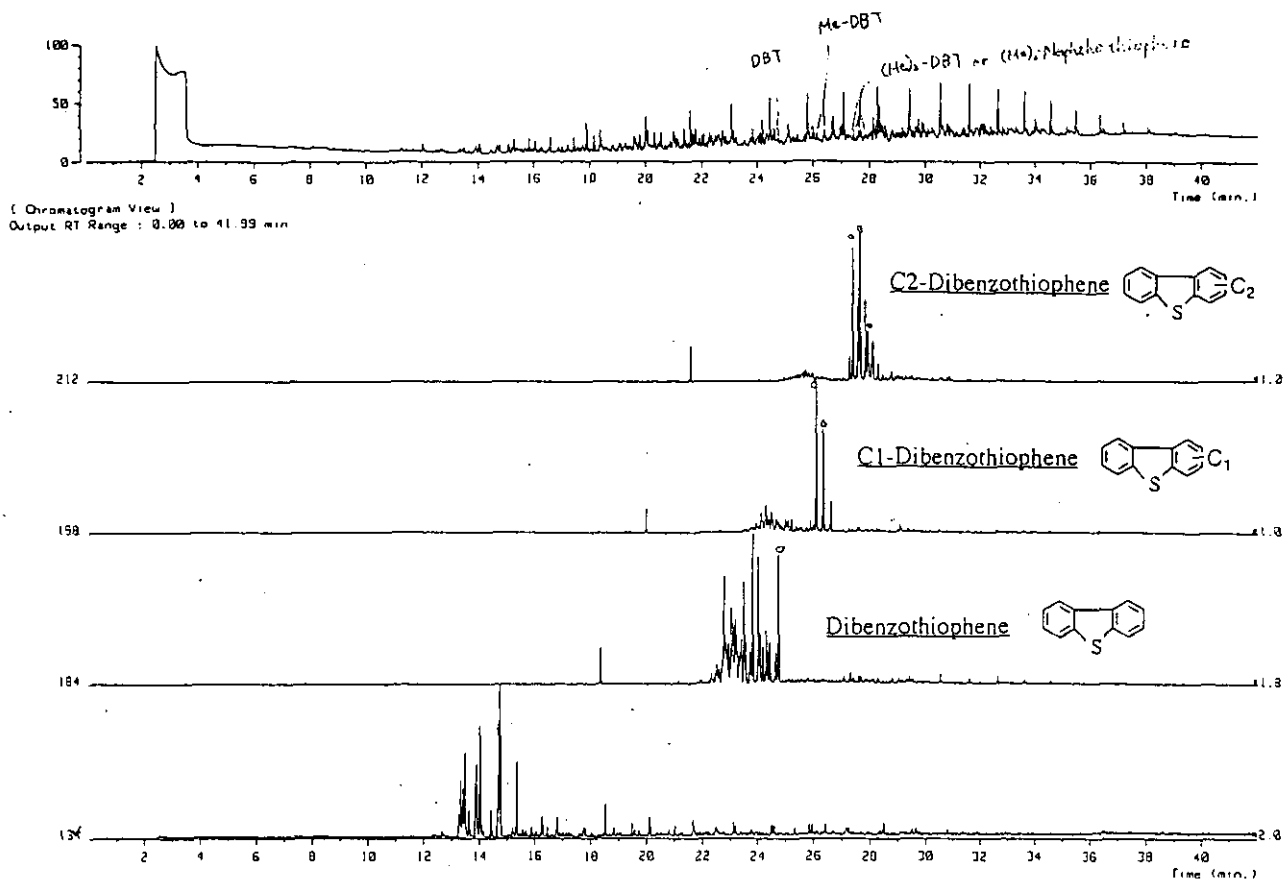


Figure 3 Dibenzothiophene and its alkylated derivatives

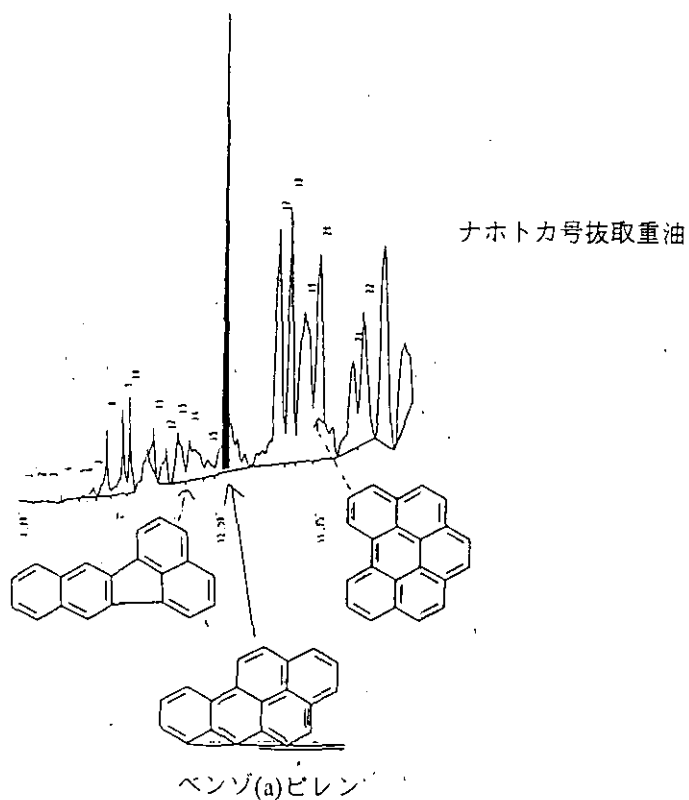
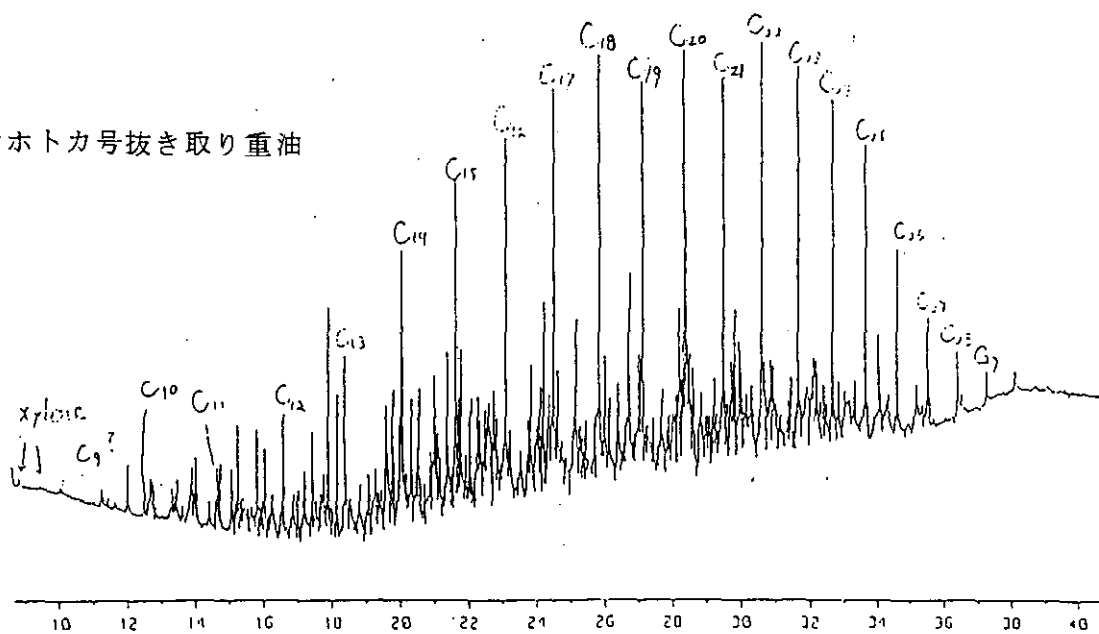
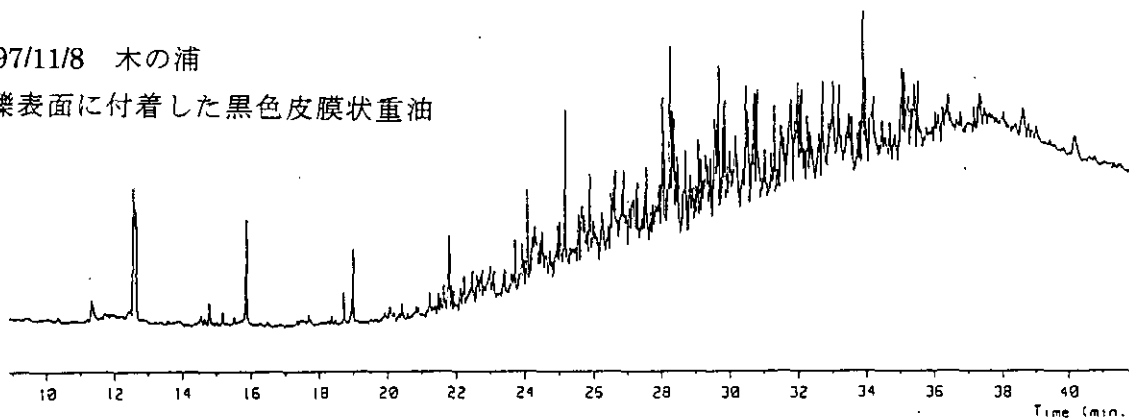


Figure 4 Characteristic pattern of the HPLC chromatogram of the "Nakhodka" heavy oil

ナホトカ号抜き取り重油



'97/11/8 木の浦
礫表面に付着した黒色皮膜状重油



'97/11/8 木の浦
岩の裏側にあった茶褐色の重油

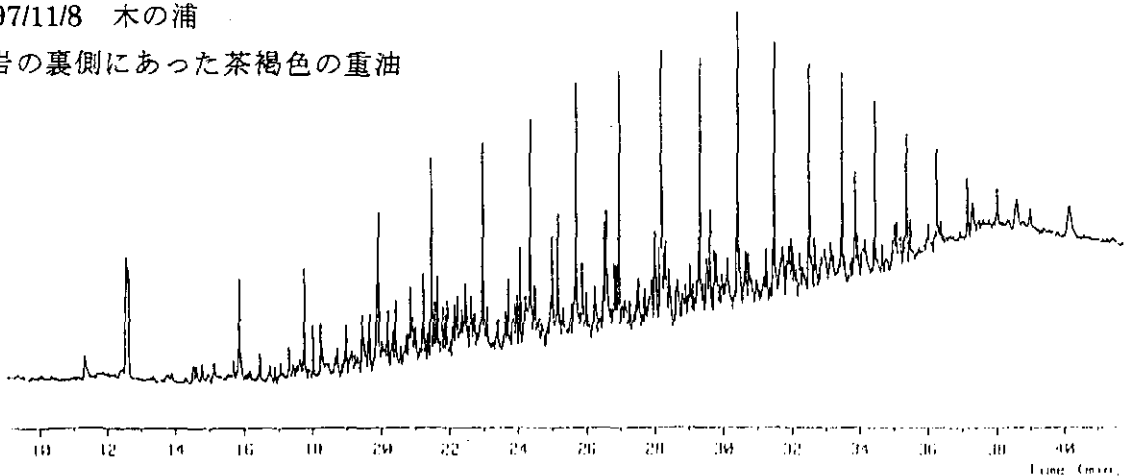


Figure 5 TIC of the "Nakhodka" oils

- Upper: Original oil
- Middle: Residual oil on the surface of the stones
- Lower: Residual oil under the stones

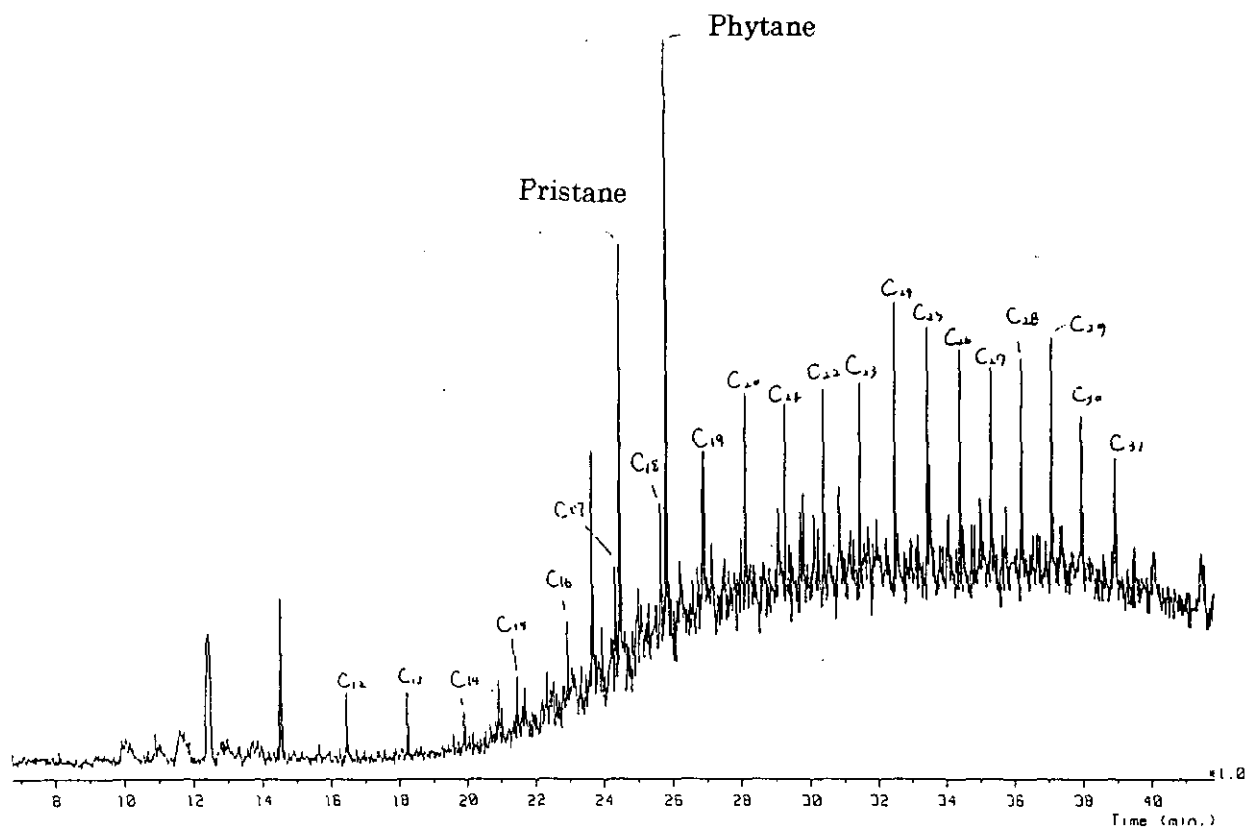


Figure 6 An SIM chromatogram of the residual Nakhodka oil on the surface of the stones (m/z=57)

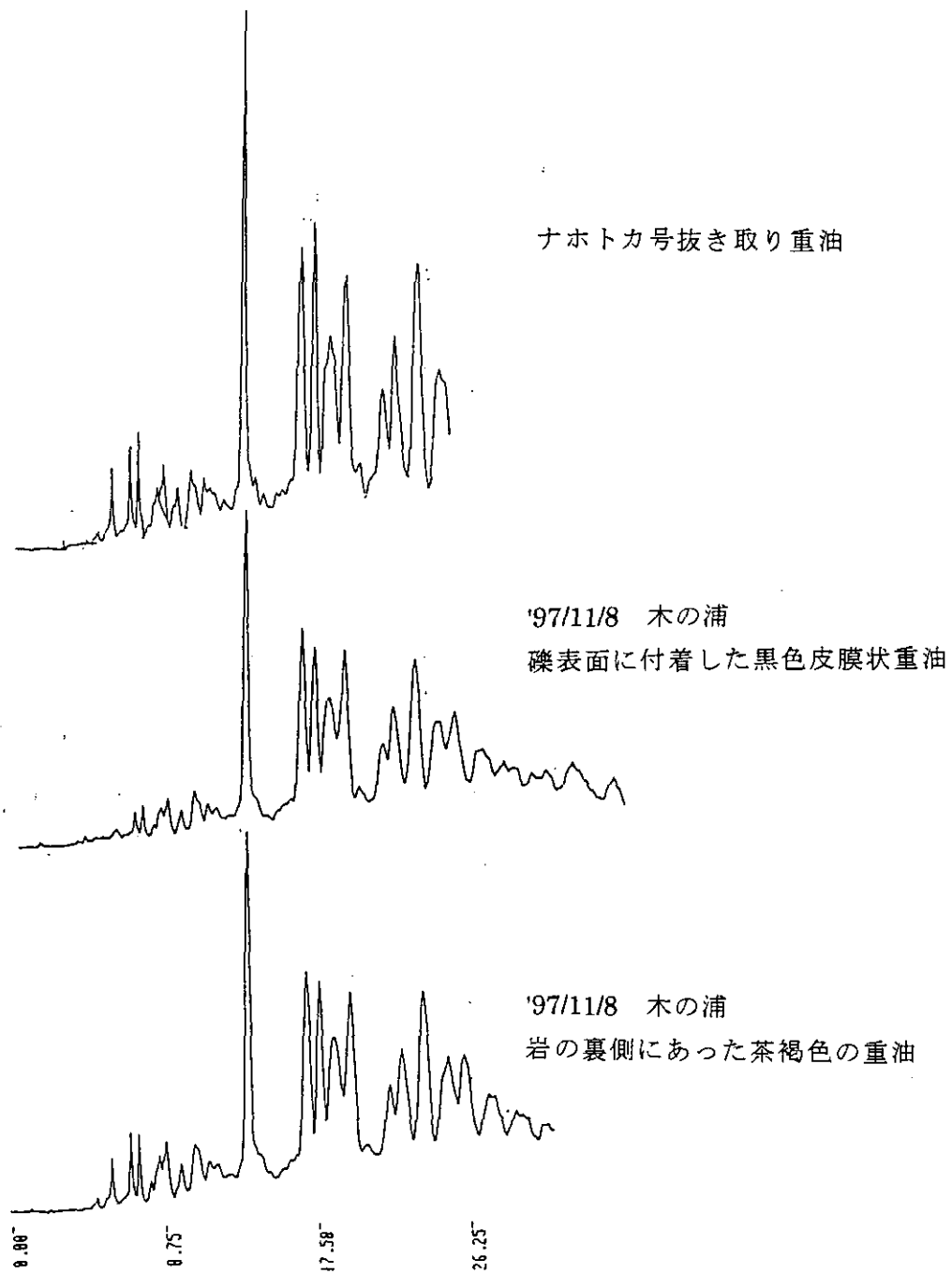


Figure 7 HPLC chromatograms of the "Nakhodka" oils

Upper: Original oil

Middle: Residual oil on the surface of the stones

Lower: Residual oil under the stones

ナホトカ号から流出した重油の水蒸気蒸留成分の同定

安原昭夫（化学環境部・計測管理研究室）

Summary

Volatile organic components in the two samples of the heavy oil from the Russian tanker Nakhodka, which were sampled immediately after the accident at the coast on Mikuni-cho in Fukui Prefecture, were isolated by combination of cyclic steam-distillation and continuous liquid-liquid extraction and identified by gas chromatography-mass spectrometry using 5% phenyl-methyl silicone capillary column. Most of volatile compounds identified were aromatic hydrocarbons such as alkylbenzenes, alkenylbenzenes, and alkylnaphthalenes.

はじめに

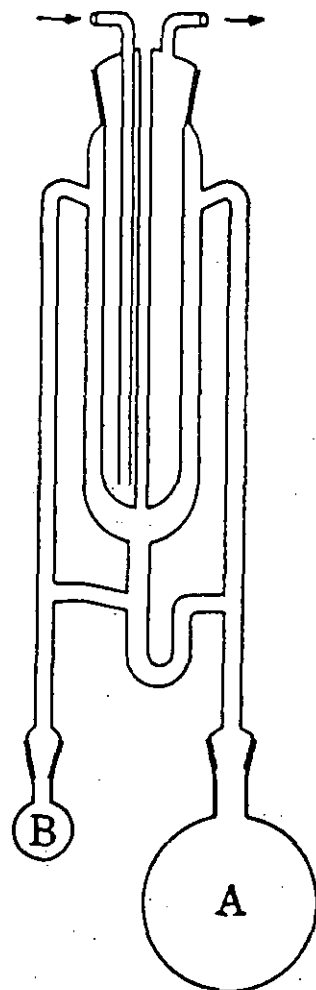
1991年1月2日に日本海で沈没したロシア船籍タンカー「ナホトカ」から流出したC重油が福井県三国町の海岸を中心に、島根県から秋田県までの日本海側9府県の海岸に漂着した。この重油による環境汚染・生態系破壊を調べるための基礎調査として、この重油に含まれる化学成分を分析することが要請された。この実験では三国町に最初に漂着した重油中に含まれる揮発性成分を水蒸気蒸留で分離し、ガスクロマトグラフ質量分析法（Gas Chromatography-Mass Spectrometry、GC/MS）で各成分を同定した。

実験方法

福井県三国町に漂着したC重油2種類（試料1および試料2：共に少量の砂と海水を含んだ粘稠なグリース状）の各5gを10ccのベンゼン（残農用1000）に溶かして、純水150ccに分散させ、図1に示した装置で循環式水蒸気蒸留一連続抽出（容媒、エーテル：2時間）を行った。抽出液を常圧下で濃縮して得られた濃縮液はかすかに淡黄色を帯びた透明な液体で、強い重油臭がした。GC/MS分析の条件は以下の通り。

装置：HP5890 Series II plus ガスクロマトグラフ/HP5972 四重極質量分析計、カラム：ヒュレットパッカー社製5%フェニルメチルシリコン系カラム Ultra 2（長さ50m、内径0.2mm、膜厚0.33 μ m）、カラム温度：50 $^{\circ}$ C（8min） \rightarrow （6 $^{\circ}$ C/min） \rightarrow 280 $^{\circ}$ C（25min）、注入口温度：250 $^{\circ}$ C、キャリアガス（He）流速：0.8 ml/min（線速度：25.1 cm/sec）、注入口圧力：177 kPa、インターフェース温度：280 $^{\circ}$ C、注入方式：スプリットレス（パージオフ時間は1分）、イオン化法：電子衝撃（EI）、イオン化電圧：70 V、スキャン幅：m/z 10 - 550。

化合物の同定は質量分析計のデータ処理システムで各ピーク毎にバックグラウンドを差し引いたマススペクトルを取り出し、マススペクトル検索システムで検索を行った。使用した検索システムはヒュレットパッカー社のシステム（データ処理システムに内蔵されているもの）と国立環境研究所が開発したシステムである。



A: Sample
B: Extraction solvent

図1 循環式水蒸気蒸留—連続液々抽出装置

Figure 1 Cyclic steam-distillation/continuous liquid-liquid extraction apparatus

結果

揮発性成分の同定のみで、定量計算は行っていない。試料1と試料2のクロマトグラムと同定結果をそれぞれ図2～6と表1及び図7～10と表2に示した。標品のないものについては、置換位置は確定されていない。表の見方は次の通り。

No. : クロマトグラム上に現れたピークの番号 (流出順)。基準に使った脂肪族直鎖炭化水素については、Cxx (xx は炭素数) として表示した。各試料の中での図と表の番号は一致している。

Time (min) : GC 保持時間

RT : 昇温プログラムによる GC 保持指標

Mol. Wt. : マススペクトルあるいは同定結果から判断した分子量。分子イオンピークがはっきりしない物質については不等号で表示。

Name : 化合物名あるいは構造情報。同定結果があやしいものには?が付いている。

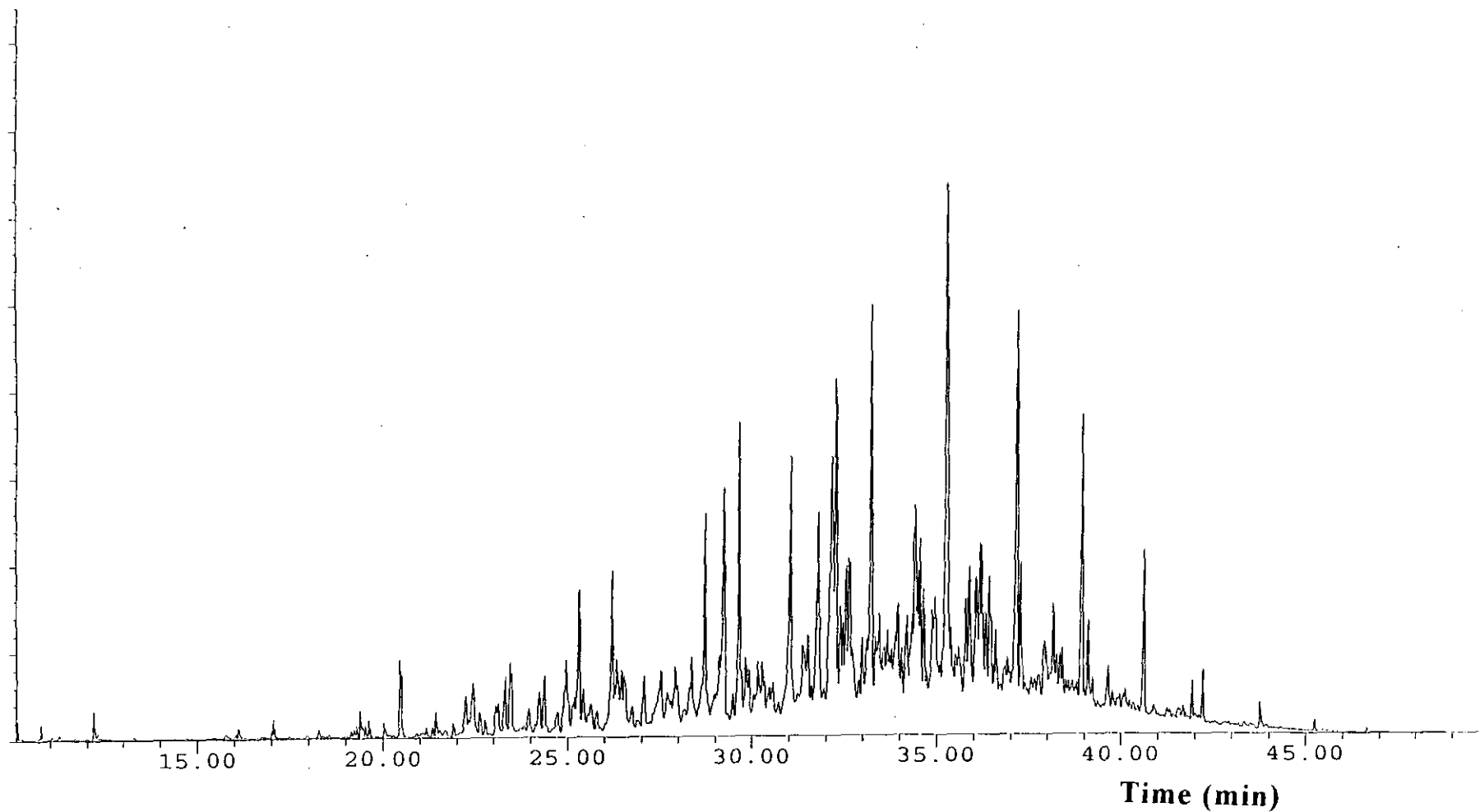


図2 ナホトカ号流出重油（試料1）の水蒸気蒸留物のGC/MS全イオンクロマトグラム

Figure 2 Total ion chromatogram by GC/MS of the steam-distillates of the heavy oil (No.1) from the tanker Nakhodka

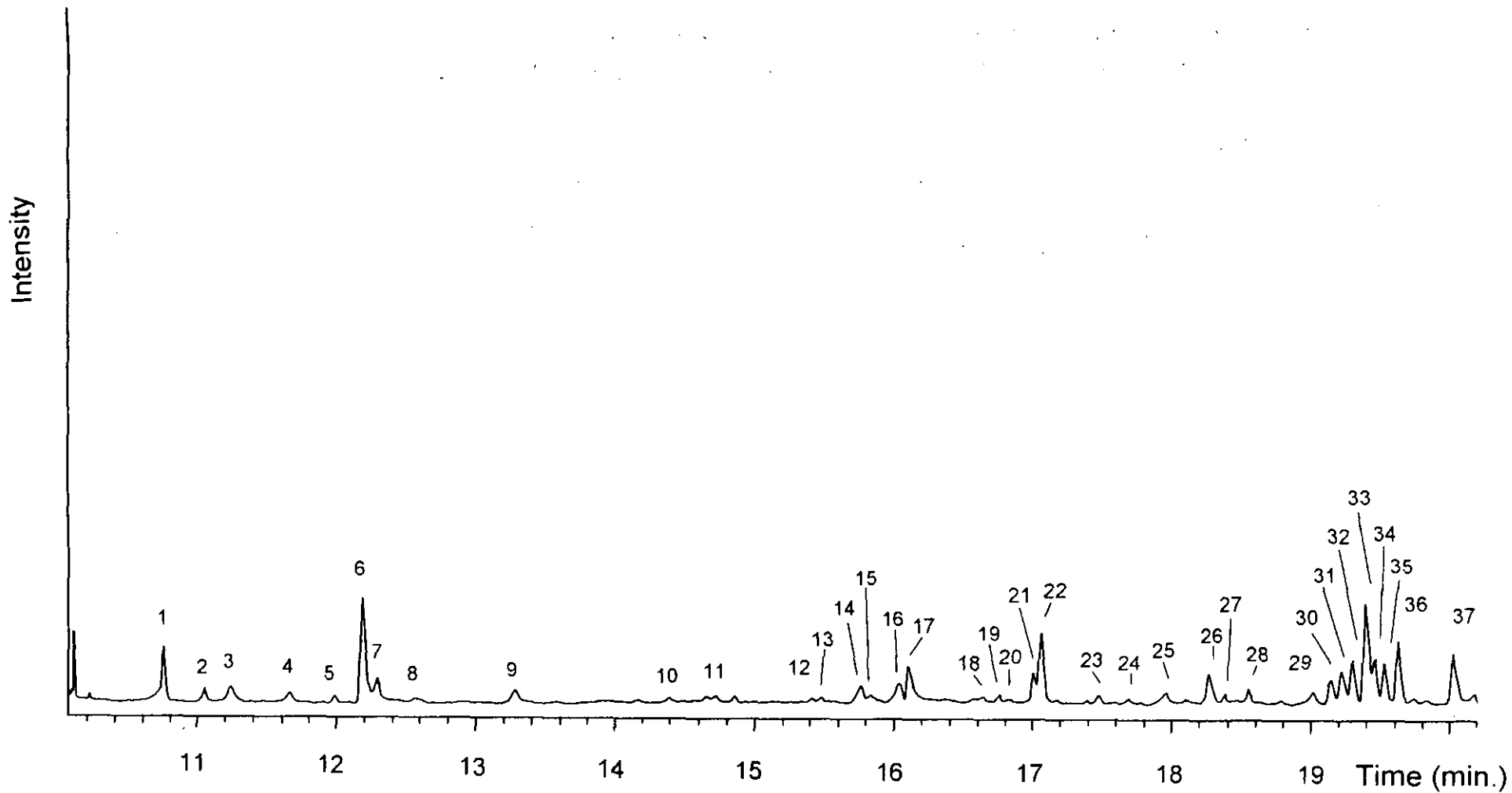


図3 ナホトカ号流出重油（試料1）の水蒸気蒸留物のGC/MS全イオンクロマトグラム（拡大図）

Figure 3 Expanded total ion chromatogram by GC/MS of the steam-distillates of the heavy oil (No.1) from the tanker Nakhodka

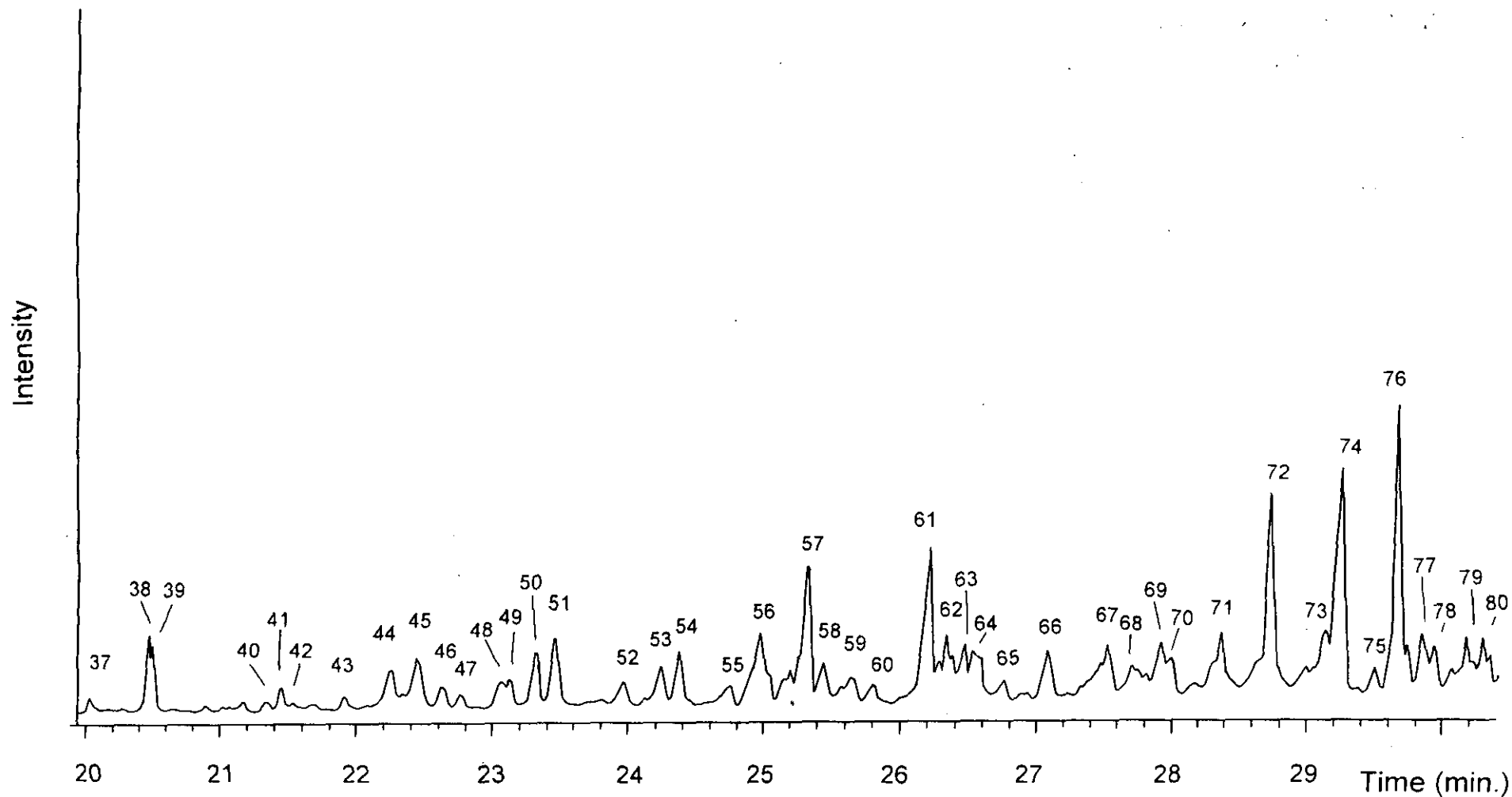


図4 ナホトカ号流出重油（試料1）の水蒸気蒸留物のGC/MS全イオンクロマトグラム（拡大図）

Figure 4 Expanded total ion chromatogram by GC/MS of the steam-distillates of the heavy oil (No.1) from the tanker Nakhodka

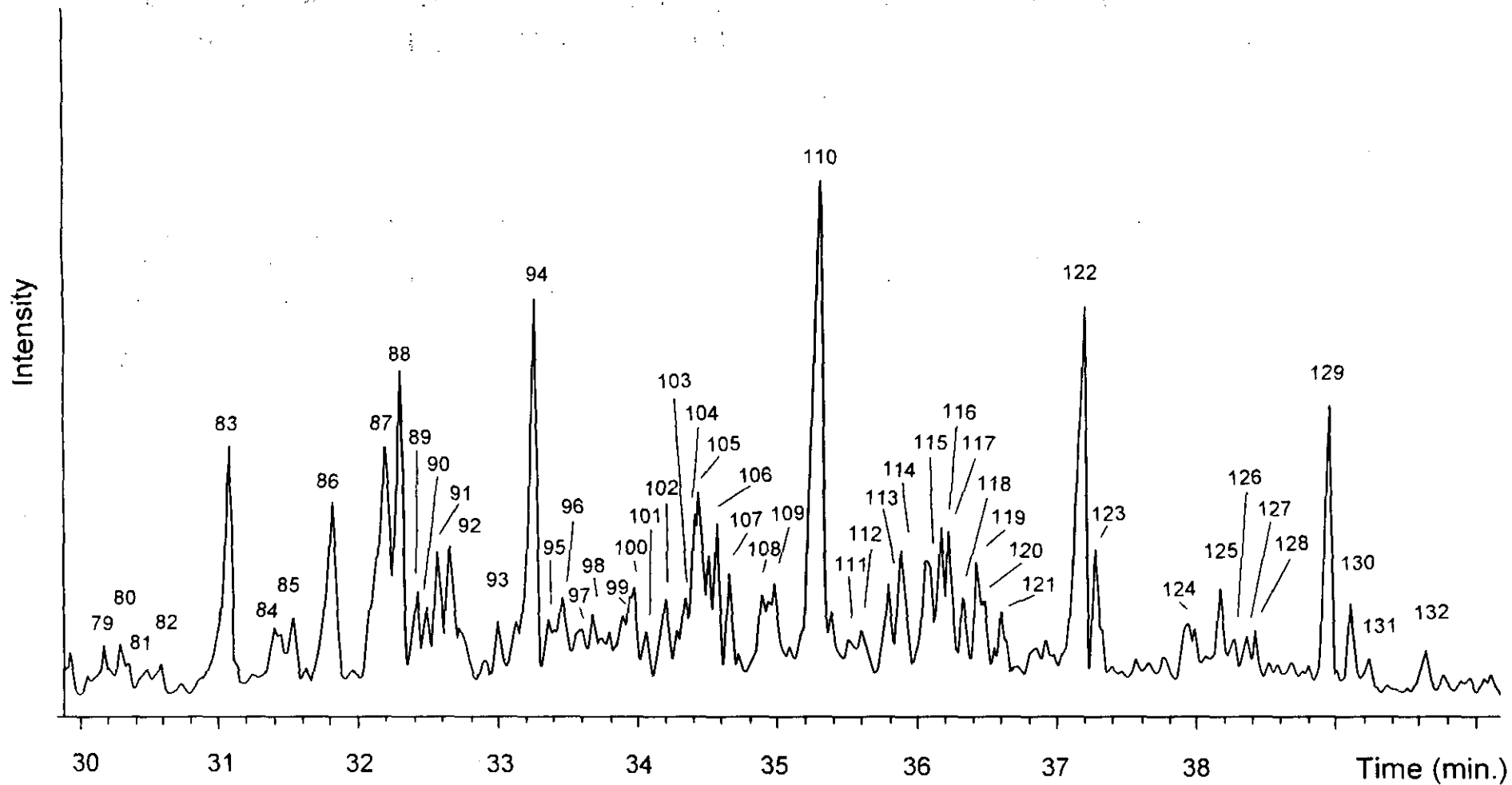


図5 ナホトカ号流出重油（試料1）の水蒸気蒸留物のGC/MS全イオンクロマトグラム（拡大図）

Figure 5 Expanded total ion chromatogram by GC/MS of the steam-distillates of the heavy oil (No.1) from the tanker Nakhodka

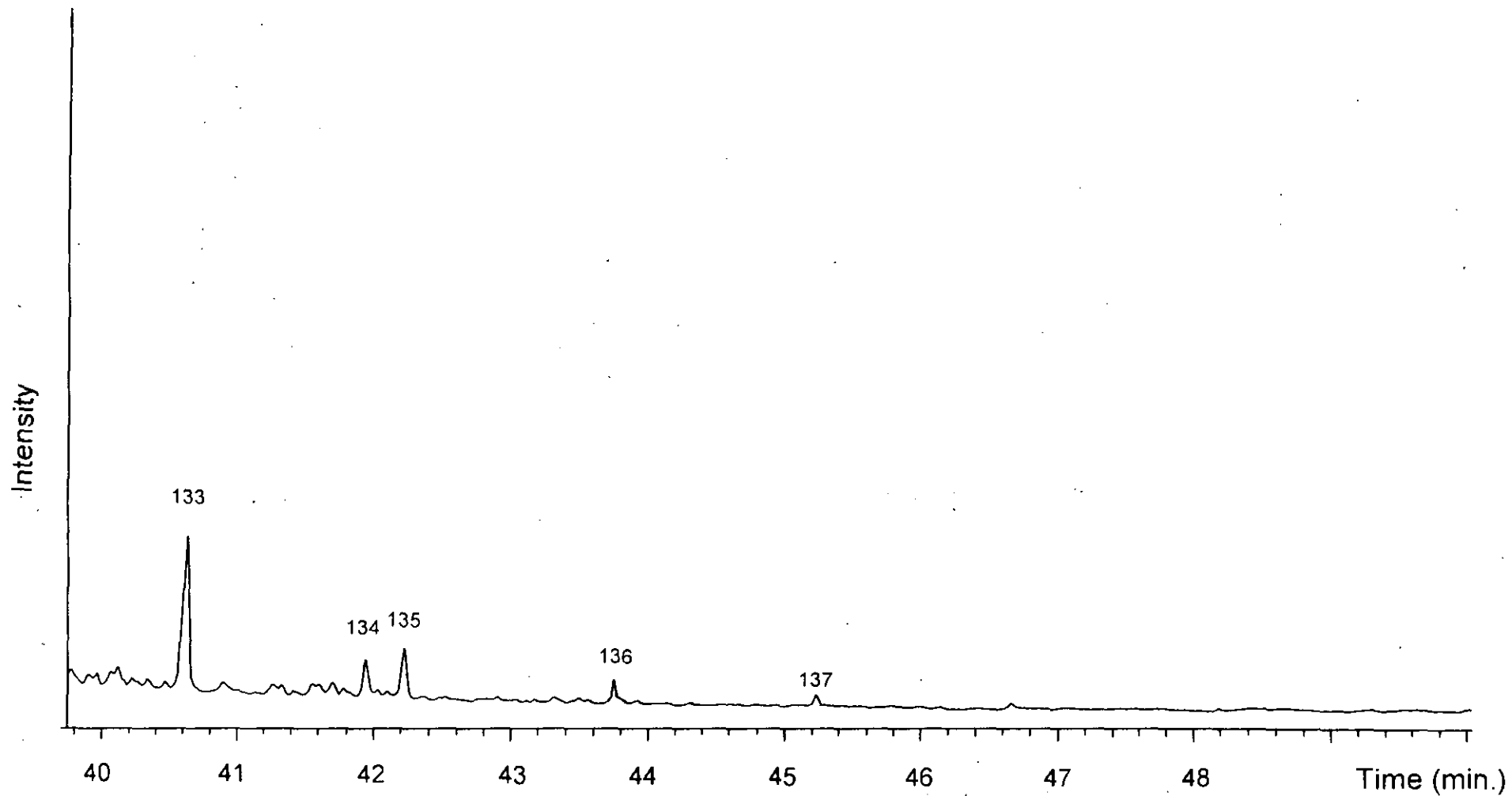


図6 ナホトカ号流出重油（試料1）の水蒸気蒸留物のGC/MS全イオンクロマトグラム（拡大図）

Figure 6 Expanded total ion chromatogram by GC/MS of the steam-distillates of the heavy oil (No.1) from the tanker Nakhodka

表 1 試料 1 の揮発性成分同定結果

Table 1 Volatile components identified by GC/MS in Sample #1

No.	Time (min)	RT	Mol. Wt.	Name
1	10.741		98	oxygen-containing compound
2	11.038		98	oxygen-containing compound
3	11.236		96	2,4-hexadienal
4	11.668		96	alicyclic hydrocarbon
5	11.989		> 99	unknown
6	12.187		92	toluene
7	12.286		96	oxygen-containing compound
8	12.557		112	oxygen-containing compound
C ₈	13.237			[Standard] octane
9	13.274	801	114	unknown
10	14.398	830	>85	unknown
11	14.732	839	112	ethylcyclohexane
12	15.387	856	> 111	unknown
13	15.485	859	>85	unknown
14	15.757	866		unknown
15	15.844	868	106	C ₂ -benzene
16	15.943	871	106	unknown
17	16.103	875	106	C ₂ -benzene
18	16.634	889	> 125	unknown
19	16.758	892	126	1-ethyl-4-methylcyclohexane (cis-/trans-)
20	16.832	894	126	1-ethyl-4-methylcyclohexane (cis-/trans-)
21	16.993	898	106	C ₂ -benzene
C ₉	17.067			[Standard] nonane
22	17.067	900	128	nonane
23	17.487	912	126	1-ethyl-2-methylcyclohexane
24	17.697	919	>85	unknown
25	17.944	926	>98	oxygen-containing compound
26	18.278	936	126	oxygen-containing compound
27	18.352	938	>83	unknown
28	18.549	944	98	alkene (?)
29	18.994	957		oxygen-containing compound
30	19.142	961	120	C ₃ -benzene

No.	Time (min)	RT	Mol. Wt.	Name
31	19.204	963	98	oxygen-containing compound
32	19.303	966		unknown
33	19.402	969	120	C ₃ -benzene
34	19.464	971	120	C ₃ -benzene
35	19.525	972	142	alkane
36	19.698	977	120	nitrogen-containing compound
37	20.032	987	120	C ₃ -benzene
C ₁₀	20.464			[Standard] decane
38	20.464	1000		decane
39	20.514	1002	120	C ₃ -benzene
40	21.329	1029	134	C ₄ -benzene
41	21.44	1033	120	C ₃ -benzene
42	21.527	1036		alkane
43	21.897	1049	118	2,3-dihydro-1H-indene
44	22.256	1061	134	C ₄ -benzene
45	22.441	1067	134	C ₄ -benzene
46	22.626	1074		alkane
47	22.774	1079	134	C ₄ -benzene
48	23.059	1088	134	C ₄ -benzene
49	23.157	1092	134	C ₄ -benzene
50	23.318	1097	134	C ₄ -benzene
C ₁₁	23.404			[Standard] undecane
51	23.466	1102	132	C ₄ -alkenylbenzene
52	23.973	1120	134	C ₄ -benzene
53	24.245	1130	134	C ₄ -benzene
54	24.381	1135	134	C ₄ -benzene
55	24.726	1147	148	C ₅ -benzene
56	24.974	1156	132	C ₄ -alkenylbenzene
57	25.319	1168	132	C ₄ -alkenylbenzene
58	25.431	1172	148	C ₅ -benzene
59	25.641	1179	148	C ₅ -benzene
60	25.801	1185	148	C ₅ -benzene
C ₁₂	26.221			[Standard] dodecane
61	26.221	1200	170	dodecane
62	26.357	1205	128	naphthalene
63	26.456	1209	148	C ₅ -benzene
64	26.555	1213	146	2,3-dihydrodimethyl-1H-indene

No.	Time (min)	RT	Mol. Wt.	Name
65	26.765	1222	148	C ₅ -benzene
66	27.086	1234	146 or 162	1,2,3,4-tetrahydro-2-methyl-naphthalene (?)
67	27.531	1252	146 or 162	1,2,3,4-tetrahydro-2-methyl-naphthalene (?)
68	27.704	1259		benzene-compound (?)
69	27.914	1267	146	2,3-dihydrodimethyl-1H-indene
70	27.988	1270	162	alkane (?)
71	28.371	1285	146	methyltetraline
C ₁₃	28.742			[Standard] tridecane
72	28.742	1300	184	tridecane
73	29.137	1317	142	2-methylnaphthaline
74	29.248	1322	142	1-methylnaphthaline
75	29.483	1332	176	benzoyl compound (?)
76	29.681	1340	142	benzocycloheptatriene
77	29.841	1347	160	2,3-dihydro-1,4,7-trimethyl-1H-indene
78	29.928	1351		unknown
79	30.162	1361		alkane (?)
80	30.298	1367	160	C ₂ -tetraline
81	30.484	1375		alkane
82	30.582	1379	160	C ₂ -tetraline
C ₁₄	31.064			[Standard] tetradecane
83	31.064	1400	198	tetradecane
84	31.398	1415	160	C ₂ -tetraline
85	31.534	1434	156	C ₂ -naphthalene
87	32.176	1450	156	C ₂ -naphthalene
88	32.300	1455	156	C ₂ -naphthalene
89	32.411	1460		alkane
90	32.497	1464		benzene-compound
91	32.559	1467	174	C ₃ -tetraline
92	32.658	1471	174	C ₃ -tetraline
93	32.991	1486	156	C ₂ -naphthalene
C ₁₅	33.239			[Standard] pentadecane
94	33.239	1500	212	pentadecane
95	33.362	1506	174	C ₃ -tetraline
96	33.449	1510	168	methylbiphenyl

No.	Time (min)	RT	Mol. Wt.	Name
97	33.584	1517		naphthalene-compound
98	33.683	1522	168	methylbiphenyl
99	33.893	1532	182	C ₂ -biphenyl
100	33.967	1536	170	C ₃ -naphthalene
101	34.066	1540	170	C ₃ -naphthalene
102	34.19	1546	170	C ₃ -naphthalene
103	34.326	1553		unknown
104	34.412	1557	170	C ₃ -naphthalene
105	34.449	1559	170	C ₃ -naphthalene
106	34.573	1565	170	C ₃ -naphthalene
107	34.647	1569		isohexadecane (?)
108	34.882	1580	170	C ₃ -naphthalene
109	34.981	1585	170	C ₃ -naphthalene
C ₁₆	35.289			[Standard] hexadecane
110	35.289	1600	226	hexadecane
111	35.512	1612	182	C ₂ -biphenyl
112	35.598	1616	182	C ₂ -biphenyl
113	35.796	1627		unknown
114	35.895	1632		unknown
115	36.068	1641	168	methylbiphenyl
116	36.167	1646		alkane (?)
117	36.228	1649		unknown
118	36.327	1655	184	C ₅ -naphthalene
119	36.426	1660		unknown
120	36.475	1662	184	C ₅ -naphthalene
121	36.599	1669	240	isoheptadecane
C ₁₇	37.192			[Standard] heptadecane
122	37.192	1700	240	heptadecane
123	37.278	1705	268	tetramethylpentadecane (?)
124	37.921	1741		unknown
125	38.18	1756	180	methyl-9H-fluorene
126	38.254	1760		isooctadecane
127	38.353	1766		unknown
128	38.415	1769		unknown
C ₁₈	38.959			[Standard] octadecane
129	38.959	1800	254	octadecane
130	39.119	1810	282	tetramethylhexadecane (?)

No.	Time (min)	RT	Mol. Wt.	Name
131	39.243	1817		unknown
132	39.65	1841	178	anthracene
C ₁₉	40.626			[Standard] nonadecane
133	40.626	1900	268	nonadecane
134	41.936	1982		phthalate
C ₂₀	42.220			[Standard] eicosane
135	42.22	2000	282	eicosane
C ₂₁	43.74			[Standard] heneicosane
136	43.74	2100		isoalkane
C ₂₂	45.235			[Standard] docosane
137	45.235	2200	310	docosane

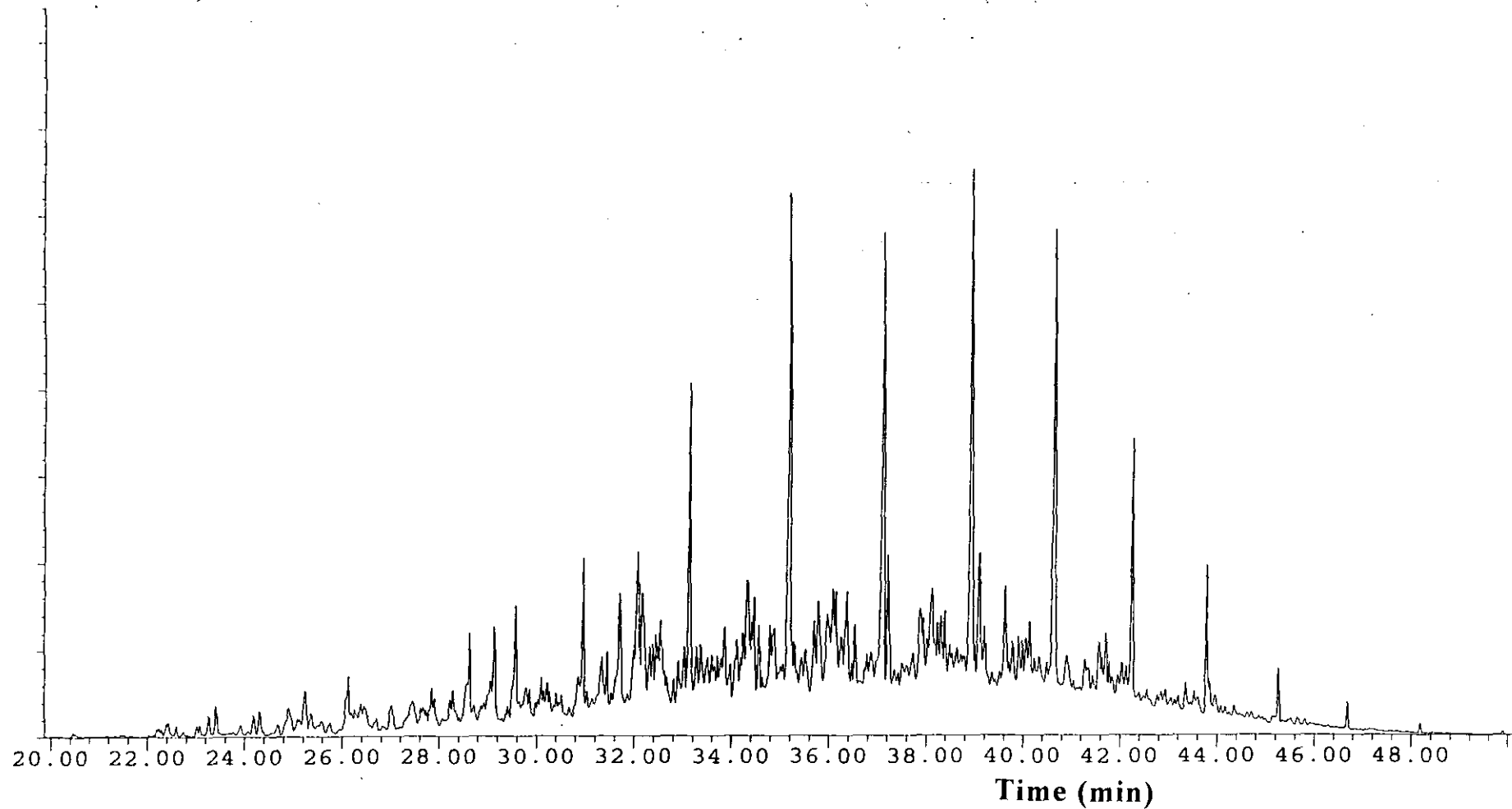


図7 ナホトカ号流出重油（試料2）の水蒸気蒸留物のGC/MS全イオンクロマトグラム

Figure 7 Total ion chromatogram by GC/MS of the steam-distillates of the heavy oil (No.2) from the tanker Nakhodka

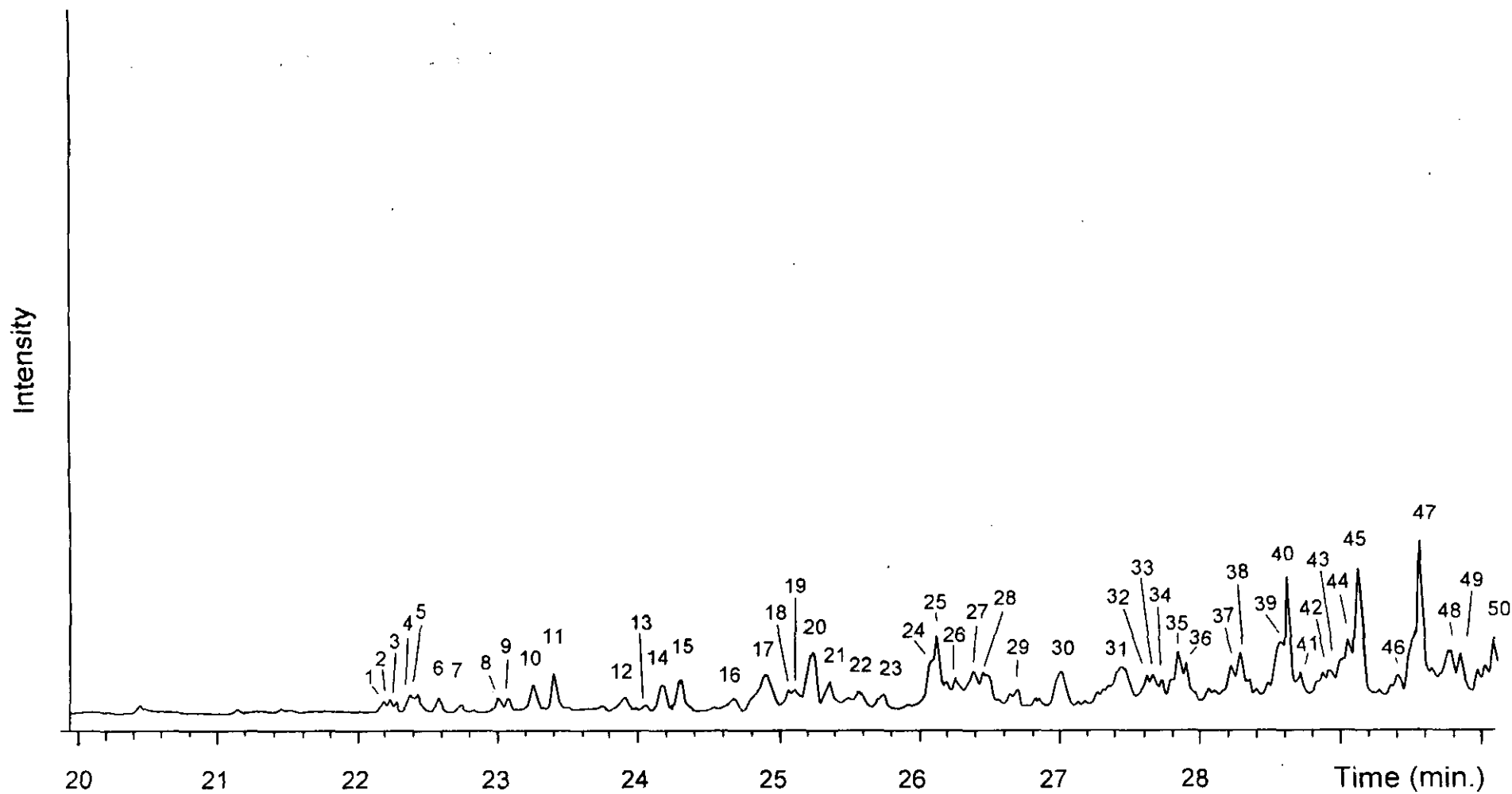


図8 ナホトカ号流出重油（試料2）の水蒸気蒸留物のGC/MS全イオンクロマトグラム（拡大図）

Figure 8 Expanded total ion chromatogram by GC/MS of the steam-distillates of the heavy oil (No.2) from the tanker Nakhodka

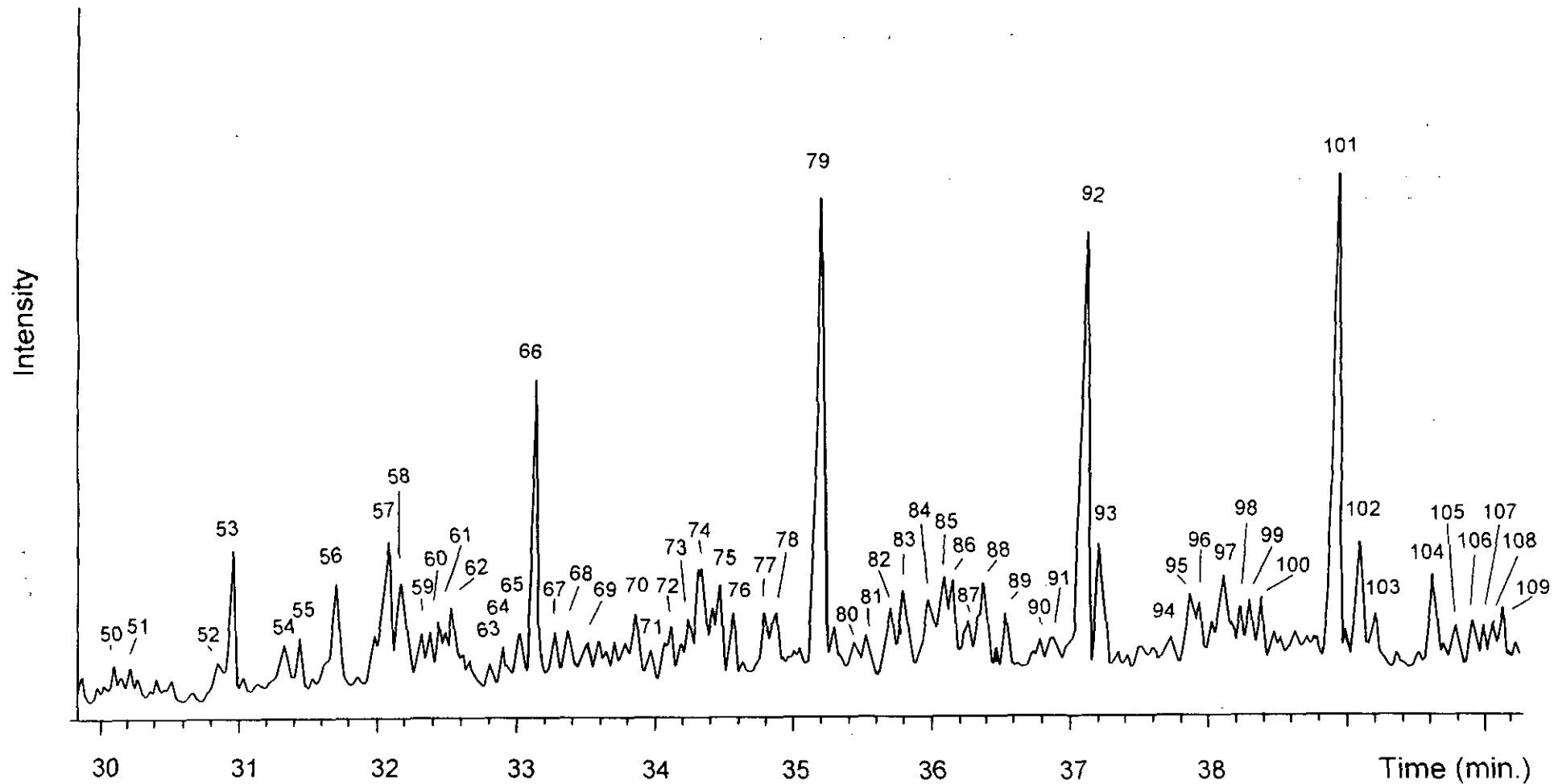


図9 ナホトカ号流出重油(試料2)の水蒸気蒸留物のGC/MS全イオンクロマトグラム(拡大図)

Figure 9 Expanded total ion chromatogram by GC/MS of the steam-distillates of the heavy oil (No.2) from the tanker Nakhodka

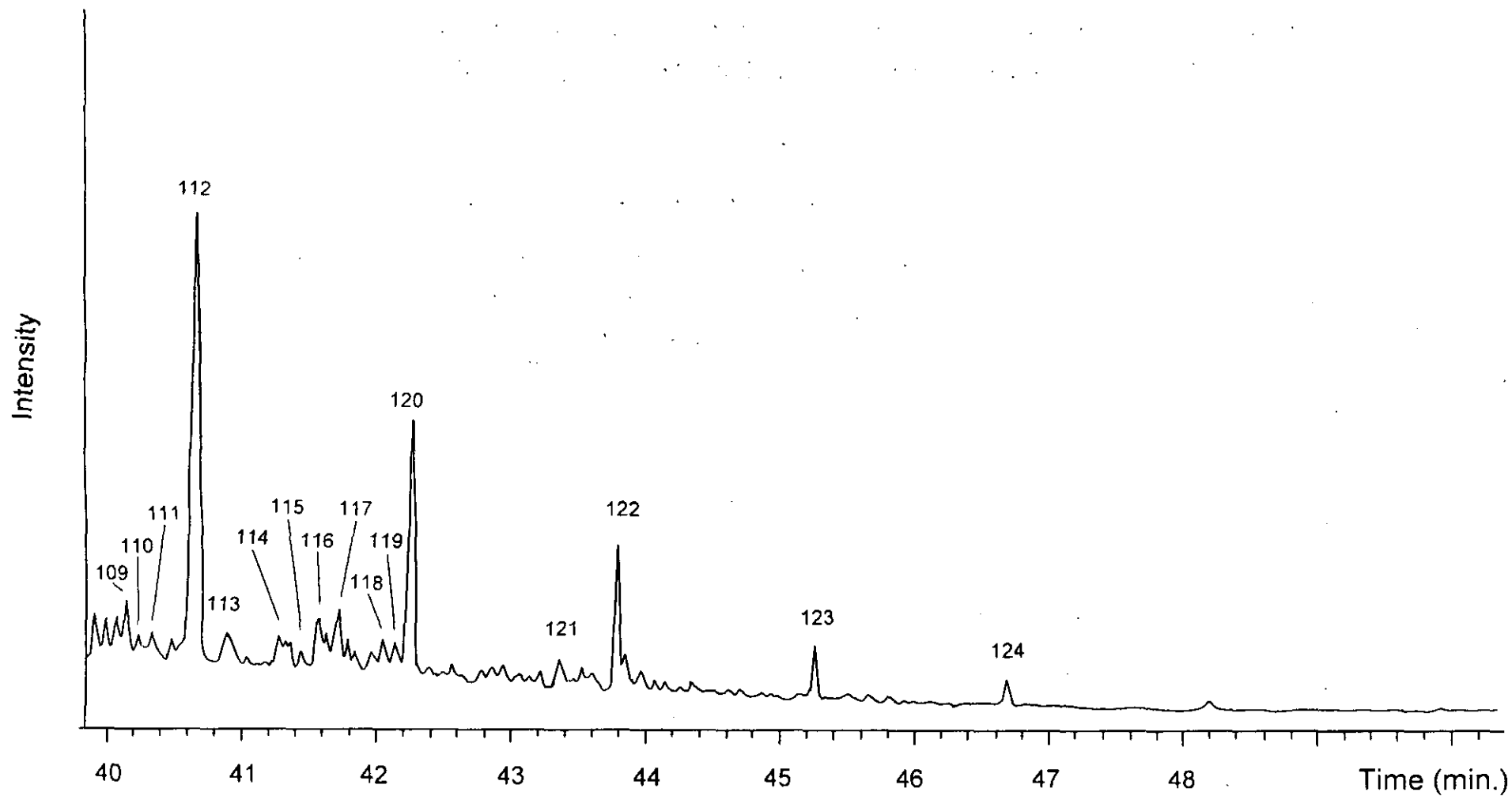


図10 ナホトカ号流出重油(試料2)の水蒸気蒸留物のGC/MS全イオンクロマトグラム(拡大図)

Figure 10 Expanded total ion chromatogram by GC/MS of the steam-distillates of the heavy oil (No.2) from the tanker Nakhodka

表 2 試料 2 の揮発性成分同定結果

Table 2 Volatile components identified by GC/MS in Sample #2

No.	Time (min)	RI	Mol. Wt.	Name
C ₁₀	20.452			[Standard] decane
1	22.181	1059		unknown
2	22.23	1060	134	C ₄ -benzene
3	22.267	1061		unknown
4	22.379	1065		alkane
5	22.44	1067	134	C ₄ -benzene
6	22.589	1072	198	isoalkane
7	22.737	1077	134	C ₄ -benzene
8	23.009	1087	134	C ₄ -benzene
9	23.07	1089	134	C ₄ -benzene
10	23.256	1095	134	C ₄ -benzene
C ₁₁	23.404			[Standard] undecane
11	23.404	1100	156	undecane
12	23.91	1118	134	C ₄ -benzene
13	24.059	1124	170	dodecane
14	24.182	1128	134	C ₄ -benzene
15	24.306	1133	134	C ₄ -benzene
16	24.676	1146	148	unknown
17	24.899	1155	132 or 148	benzene-compound
18	25.084	1161		benzene-compound
19	25.109	1162	148	C ₅ -benzene
20	25.245	1167	132	C ₄ -alkenylbenzene
21	25.356	1171		benzene-compound
22	25.578	1179	148	C ₅ -benzene
23	25.751	1186	148	C ₅ -benzene
24	26.048	1196	146	C ₅ -alkenylbenzene
C ₁₂	26.147			[Standard] dodecane
25	26.147	1200		dodecane
26	26.258	1204	146	2,3-dihydrodimethyl-1H-indene
27	26.394	1210	148	C ₅ -benzene
28	26.492	1214	146	C ₅ -alkenylbenzene
29	26.69	1222	148	C ₅ -benzene
30	26.999	1234	146 or 162	benzene-compound
31	27.444	1252		alkane

No.	Time (min)	RT	Mol. Wt.	Name
32	27.617	1259		unknown
33	27.678	1262		unknown
34	27.728	1264	226	hexadecane
35	27.851	1269	146 or 162	C ₂ -dihydro-1H-indene
36	27.901	1271		isoalkane
37	28.222	1284	146	methyltetraline
38	28.272	1286	146	methyltetraline
39	28.531	1296		unknown
C ₁₃	28.63			[Standard] tridecane
40	28.63	1300	184	tridecane
41	28.729	1304	160	C ₃ -dihydro-1H-indene
42	28.865	1310	160	C ₃ -dihydro-1H-indene
43	28.926	1313	160	C ₃ -dihydro-1H-indene
44	29.05	1318	142	2-methylnaphthalene
45	29.136	1322	142	1-methylnaphthalene
46	29.408	1333		unknown
47	29.556	1340	142	benzocycloheptatriene
48	29.791	1350		isoalkane
49	29.878	1353		unknown
50	30.1	1363		unknown
51	30.223	1368	160	C ₂ -tetraline
52	30.841	1395	198	isotetradecane
C ₁₄	30.965			[Standard] tetradecane
53	30.965	1400	198	tetradecane
54	31.323	1416	160	C ₂ -tetraline
55	31.447	1422	156	C ₂ -naphthalene
56	31.706	1434	156	C ₂ -naphthalene
57	32.064	1450	156	C ₂ -naphthalene
58	32.188	1456		unknown
59	32.324	1462		alkane
60	32.373	1464		unknown
61	32.447	1468	174	C ₃ -tetraline
62	32.521	1471		unknown
63	32.806	1484		unknown
64	32.904	1489	156	C ₂ -naphthalene
65	33.016	1494	212	isopentadecane
C ₁₅	33.151			[Standard] pentadecane

No.	Time (min)	RT	Mol. Wt.	Name
66	33.151	1500	212	pentadecane
67	33.263	1505		unknown
68	33.374	1511	168	methylbiphenyl
69	33.485	1516		alicyclic compound
70	33.856	1534	170	C ₃ -naphthalene
71	33.967	1540	170	C ₃ -naphthalene
72	34.115	1547		unknown
73	34.251	1554		unknown
74	34.337	1558	170	C ₃ -naphthalene
75	34.461	1564	170	C ₃ -naphthalene
76	34.572	1569		alkane
77	34.795	1580	170	C ₃ -naphthalene
78	34.869	1584	170	C ₃ -naphthalene
C ₁₆	35.202			[Standard] hexadecane
79	35.202	1600	226	hexadecane
80	35.437	1612	182	C ₂ -biphenyl
81	35.523	1617	182	C ₂ -biphenyl
82	35.696	1626		unknown
83	35.795	1631	182	C ₂ -biphenyl
84	35.968	1640	168 or 182	methyl- or C ₂ -biphenyl
85	36.092	1646		unknown
86	36.154	1649		unknown
87	36.265	1655		alkane
88	36.376	1661		unknown
89	36.537	1669		alkane
90	36.771	1681		unknown
91	36.858	1686		alkylbenzene
C ₁₇	37.13			[Standard] heptadecane
92	37.13	1700	240	heptadecane
93	37.216	1705		isoalkane
94	37.723	1733		unknown
95	37.871	1741		unknown
96	37.933	1744	180	methyl-9H-fluorene
97	38.13	1755	180	methyl-9H-fluorene
98	38.229	1761		alkane
99	38.303	1765	186	octahydrophenanthrene
100	38.39	1769		unknown

No.	Time (min)	RT	Mol. Wt.	Name
C ₁₈	38.946			[Standard] octadecane
101	38.946	1800	254	octadecane
102	39.094	1809		isoalkane
103	39.205	1815		unknown
104	39.625	1840	178	diphenylacetylene
105	39.773	1848		isoalkane
106	39.909	1856		unknown
107	39.983	1860		unknown
108	40.058	1865		unknown
109	40.144	1870		unknown
110	40.23	1875		C ₂ -9H-fluorene
111	40.342	1881		unknown
C ₁₉	40.663			[Standard] nonadecane
112	40.663	1900	268	nonadecane
113	40.898	1915	198	methyldibenzothiophene
114	41.256	1937		alkane
115	41.367	1944		alkane
116	41.565	1956	192	methylphenanthrene/-anthracene
117	41.713	1965	192	methylphenanthrene/-anthracene
118	42.047	1986	192	phenyl-1H-indene
119	42.133	1992	192	methylphenanthrene/-anthracene
C ₂₀	42.269			[Standard] eicosane
120	42.269	2000	282	eicosane
121	43.344	2071	206	C ₂ -phenanthrene
C ₂₁	43.789			[Standard] heneicosane
122	43.789	2100		heneicosane
C ₂₂	45.259			[Standard] docosane
123	45.259	2200		docosane
C ₂₃	46.679			[Standard] tricosane
124	46.679	2300		tricosane

海水中の揮発性有機化合物の分析 (VOCs)

伊藤裕康 (化学環境部・計測管理研究室)

Summary

A purge and trap gas chromatography-mass spectrometric(P&T-GC/MS) method was developed to determine concentrations of 23 volatile organic compounds(VOCs) in sea water.

1. はじめに

トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ベンゼン等の揮発性有機化合物(VOCs)は、有害性を有することから海水中の汚染による生物、人への健康影響が懸念された。この VOCsは、公害対策基本法に基づく環境基準¹⁾、水質汚濁防止法に基づく排水基準^{2) 3)}等により、23種が規制対象とされている。これらの検定方法では、ページ・アンド・トラップGC/MS (P&T-GC/MS) 法、ヘッドスペースGC/MS法あるいは溶媒抽出法等、種々の方法がある。本分析には、試料の汚染濃度が不明である点、微量 VOCs成分の分析に適している事等から、P&T-GC/MS法により測定した。

2. 分析方法

2-1 試薬

メタノール：和光純薬社製 残留農薬試験用300

揮発性有機化合物混合標準原液：関東化学(株)製 水質試験用(23成分含有)

精製水：ミネラルウォーター、ボルヴィック (Volvic)

2-2 試料水の採取地点及び採取時期

1997年1月15～17日の3日間、福井県から石川県にかけての日本海の海岸の海水を以下の15地点から採水した。1月15日に試料 No.1：羽咋市の海、No.2：琴が浜、No.3：西海、No.4：志賀町の海、1月16日に No.5：三国雄島、No.6：越前浪の花園地の海、No.7：越前岬、No.8：河野海岸、No.9：敦賀気比の松原、No.10：もんじゅの前の海、No.11：倉見の海、No.12：小浜の海、No.13：小浜大斗の海、No.14：小松市安宅の海、No.15：金沢市下安原の海(詳細は第1次海水試料採取報告(P.4)参照)。試料採取容器はGLサイエンス社製オートサンプラーバイアルびん(40ml)で、直接採水を行った。

2-3 装置及び条件

測定に用いた装置は、オートサンプラーと P&T 装置がTekmar社製 LSC-3000、ガスクロマトグラフ/質量分析計は Hewlett-Packard 社製 HP-5890 / 日本電子(株)製 Automass50 を用いた。P&T-GC/MS法の分析条件は Table 1 に示す。

Table 1 P&T GC/MS operation conditions

PURGE & TRAP

Model LSC-3000(Tekmar)

Sample Temp. : 40 °C Sample Size : 5ml
 Purge Time : 6min Purge Flow : 35ml/min
 Cryo. Temp. : -130 °C Drypurge : 2min
 Desorb Temp. : 180 °C Desorb Time : 6min
 Inject Temp. : 200 °C Inject Time : 2.5min
 Bake Temp. : 225 °C Bake Time : 40min

Trap : Tenax GR

GAS CHROMATOGRAM

Model : HP-5890(HP)

Column Aquatic(60m × 0.25 φ mm, df 1.0 μ m, GL)

Press : 1.2kg/cm² Carrier Gas : He

Injection Temp. : 40 °C

Column Temp. : 40 °C (1min) → 100 °C (4 °C /min) → 200 °C (8 °C /min)

Separator Temp. : 200 °C

MASS SPECTRUM(SIM)

Model : Automass(JEOL)

Ionization Current : 300 μ A Chamber Temp. : 200 °C

Ionization Energy : 70eV Photo.Mult.Volt. : -400V

3. 結果

各23成分のVOCの試料採取地点ごとの濃度をTable 2に示す。試料No.15において、1,2-Dichloropropane(0.38ppb)、cis-1,3-Dichloro-1-propene(1.4ppb)、trans-1,3-Dichloro-1-propene(1.9ppb)が、他の海水濃度に比べ高濃度の値を示した。

また、試料No.9のアルキルベンゼン類が、他の海水濃度と違って高めの値を示し、特にトータルのo-,m-,p-Xyleneの濃度0.4ppbと高濃度の値を示した。一般にアルキルベンゼン類は、重油、ガソリン等の燃料や燃焼から発生する排ガス中に含まれていることが知られており、また、トルエン等は溶剤として使用されている。

各採取地点の試料は、23成分の揮発性有機化合物の測定結果から環境基準値及び排水基準値を超える濃度は検出されなかった。しかしながら、塗料の溶剤か、油成分から起因すると思われる成分が、微量ながら検出された。

表 2 海水中のVOC濃度 (単位: ng/ml)
Table 2 VOC concentrations in sea water (unit: ng/ml)

Sampling date	'97. 15. Jan.				'97. 16. Jan.							'97. 17. Jan.			
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10	No. 11	No. 12	No. 13	No. 14	No. 15
1, 1-Dichloroethene	0.11	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.11	0.11
Dichloromethane	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.07	0.05	0.05	0.05	0.05	0.09	0.05
trans-1, 2-Dichloroethene	0.08	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.08	N. D.
cis-1, 2-Dichloroethene	0.08	0.08	0.08	0.08	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.09	N. D.
Chloroform	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.08
1, 1, 1-Trichloroethane	0.17	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.08	0.08
Carbon Tetrachloride	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
1, 2-Dichloroethane	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Benzene	0.10	0.10	0.10	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
Trichloroethene	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.10	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.10	0.09
1, 2-Dichloropropane	0.17	0.17	0.17	0.17	N. D.	0.16	N. D.	0.17	0.17	0.17	N. D.	0.16	0.17	0.17	0.38
Bromodichloromethane	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
cis-1, 3-Dichloro-1-propene	0.14	0.13	N. D.	0.13	0.13	0.14	0.13	0.12	0.13	0.13	0.13	0.13	0.16	0.13	1.4
Toluene	0.10	0.10	0.10	0.11	0.09	0.09	0.09	0.09	0.13	0.10	0.10	0.10	0.13	0.11	0.10
trans-1, 3-Dichloro-1-propene	0.11	0.10	0.11	0.10	0.10	0.10	N. D.	0.10	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.10	1.9
1, 1, 2-Trichloroethane	0.05	0.05	0.05	0.05	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.07
Tetrachloroethene	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.08	0.07
Dibromochloromethane	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.37	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
m-, p-Xylene	0.07	0.06	0.06	0.06	0.06	0.07	0.06	0.06	0.23	0.06	0.07	0.06	0.06	0.06	0.06
o-Xylene	0.12	N. D.	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.18	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
Bromoform	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.09	N. D.	0.05	0.05	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
1, 4-Dichlorobenzene	0.06	0.06	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05

*detection limit: 0.05ng/ml

4. 謝辞

試料の分析にご協力頂いた（株）環境研究センターの永野公代氏に感謝致します。

<引用文献>

- 1) 水質汚濁に係わる環境基準について、環境庁告示第16号、平成5年3月8日付
- 2) 排水基準に係わる検定方法、環境庁告示第2号、平成6年1月10日付
- 3) 新しい排水基準とその分析法、環境化学研究会編、平成6年

海水中の多環芳香族炭化水素の分析

柴田康行（化学環境部動態化学研究室）

Summary

Benzo(a)pyrene (B(a)P) and other polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in sea water were analyzed by solvent-extraction and an HPLC-fluorescent detection method. 5 liters of sea water was sampled at each sampling site along the coast line of Fukui and Ishikawa Prefectures on Jan. 15 - 17 and Nov. 7, 8, and near the sinking position on March 27-28, 1997. The samples were sent back to the institute, and were extracted with 200 ml of hexane. The extract was concentrated by a rotary evaporator to around a few ml, concentrated further by dry N₂ gas, transferred into 0.5 ml acetonitrile, and were analyzed.

Detection limit of B(a)P was lower than 0.1 ppt. As high as 15 ppt or 100 ppt of B(a)P was detected in coastal water in January or in water near the sinking position in March, respectively, while the levels were much lower in coastal waters in November. A characteristic pattern of PAH peaks for the Nakhodka heavy oil was evident in many of the samples containing higher levels of B(a)P, and the locations of these samples corresponded to the landing record of the oil well.

1. はじめに

石油汚染の状況把握や環境影響評価のためには、水中に存在している石油成分の分析が欠かせない。通常は油分の分析が行われるが、赤外或いは蛍光強度に頼る通常の方法ではナホトカ号重油と他の石油とを明確に区別することはできず、重油汚染の追跡調査を長期的に行うには問題がある。別項に記したように、HPLC-蛍光検出法（HPLC-FL法）で分析した場合に、ナホトカ号C重油にはベンゾ(a)ピレン（B(a)P）のピークより遅れた位置に特徴的なパターンが現れてくることが分かった。そこで、このパターンを手がかりとして、また容易に高感度な定量が可能なB(a)Pを重油成分濃度の代表値として当面の間扱うこととして、ナホトカ号重油成分の海水中分布についての調査を試みた。

2. 実験条件

海水の採取に用いたガラスビン（5リットルのサイズで（Duran製）、あらかじめ洗剤洗浄後、アセトン-ヘキサン-アセトン-精製水で洗浄し、200度の乾燥機で一晩焼いて使用した。沿岸海水はポリバケツとポリプロピレン製ロートを用いて採取し、共洗い後ビンからあふれるまで加え、一部捨てて上部に空間を残した形で栓を閉めて研究所まで送付した。沖合での採取では、表層は同じくポリバケツで、3m及び10mの試料は採水器で採取した。また、新潟県沿岸の試料は新潟県保健環境研究所の協力を得て採取した。なお新潟県の試料は酸を添加し、低温室で約10ヶ月保存後に分析を行っている。採取場所・日時等の詳細については、別項の海水試料採取報告（第1次、第2次）、並びに湧出地点

現地調査報告を参照のこと。送付した試料は研究所内実験室で目視で海水量を5リットルにあわせ、ヘキサン（和光残農 1000 又は同等品）約 200ml を加えて洗浄済み攪拌子を入れ、マグネティックスターラーで 24 時間以上攪拌を続けて抽出を行った。分液ロートを用いてヘキサン層を回収し、残りの海水にヘキサン約 100ml を加えて軽く振り、静置後再び分離してヘキサン層をあわせ、ロータリーエバポレータで 2～3ml まで濃縮した（水温 40 度）。ヘキサン層を 10ml の KD 受け器に洗い込み、乾燥窒素で 1ml 以下に濃縮後、アセトニトリル 0.5ml に転溶して分析溶液とした。

PAHs の分析は、HPLC-FL 法で行い（カラム Inertsil ODS-2（ジーエルサイエンス）、溶離液 アセトニトリル：水＝9：1、流速 1.2ml/分、蛍光励起波長 375 nm、発光波長 410 nm）、16 種類の PAH 標準液（NIST SRM 1647c）を適宜希釈して定量用スタンダードとした。

3. 結果

各試料中の B(a)P 濃度を Table 1 及び Table 2 に、また代表的なクロマトグラムを Fig. 1 にまとめた。なお、第 1 次調査の結果（1 月中旬のデータ）は平成 9 年 2 月 26 日発表の中間報告の結果と同じ試料であるが、先の結果では途中で計算違いをしていたことがわかり、改めて計算をやりなおした結果を記した。お詫びして訂正します。また、新潟県の試料についてはいずれも操作ブランクより有意に高いものではなく、この表には掲載していない。分析上の B(a)P の検出限界は元の海水濃度に換算して 0.01ppt 前後、操作ブランクの値は 0.0 数 ppt 程度であった。Table 1 には、分析毎の操作ブランク値を差し引いた値を記載している（Table 2 は補正なしの値）。

最も高い値を与えたのは、3 月下旬に沈没地点付近の油が湧出している場所で漂流重油の帯のすぐ近くで採取した表層海水であった。なお、採取の際に付近の海面に油が浮いていることが確認されており、また採取されたビン内に微小な重油の粒が 2、3 個へばりついていた。抽出はこの油の粒が入った状態で行われており、海水中に溶けている濃度というより共存している油滴を含めた値になっていると考えるべきである。また、2 番目に高かった 1 月中旬の三国町雄島での採取海水には目視では油滴は確認できなかったものの、採水の際に用いた胴長には重油がこびりつく状態で、周辺海水中にはやはりかなりの程度の量の重油が懸濁している状態であったと推定される。元の重油中の B(a)P 濃度は約 100ppm と推定され、これらの濃度から換算される油分濃度は 3 月の表層海水で 1ppm、1 月の三国の沿岸海水で約 150ppb、その他の場所では数 ppb レベルないしそれ以下ということになる。ただし、いずれも 1 試料の値であり、どれほどの代表性があるかについてははっきりしない。

福井～石川両県にかけての沿岸海水中の B(a)P 濃度分布を見ると、1 月、11 月いずれの場合も、重油漂着量の多かった福井県三国周辺並びに能登半島北西部～北部一帯で相対的に高めの B(a)P 濃度が認められている。このうち、採取時期以前に重油の漂着が確認された三国周辺並びに能登半島北西部の門前町の海水抽出物には、ナホトカ重油に特徴的なクロマトグラムのパターンが認められた（Fig. 1）。一方、この 2 つの場所の中間に位置して漂着が認められていない金沢周辺では特徴的なパターンも認められず、重油そのものの漂着の有無と海水中重油成分の有無がきれいに対応していることがわかる。同様の傾

向は3月の湧出地点調査の際にも認められた (Table 2 及び Fig. 2)。即ち、漂流する油の帯から少し離れると B(a)P 濃度は急速に減少して行き、油そのものがないところで PAHs が問題になるような高い濃度で存在する兆候は認められなかった。なお、1月の敦賀以西の若狭湾一帯の採水は小浜加斗を除いて重油が漂着する前に行われており、特徴的なパターンが認められなかったことから重油の影響を受ける前のデータと考えて良いと思われる。

1月、11月ともに沿岸域では福井県三国町で最も高い数値が得られている。三国は最も多くのボランティアが活動するなど、恐らく回収作業が最も徹底して行われたところではないかと思われ、現に11月に調査した時には一見重油汚染の跡を認めがたいほどにきれいになっていることに強く印象づけられた。また、各県の報告している重油回収量の統計では、むしろ敦賀周辺や能登半島北部の方が三国より回収量が多く、これらの場所でも多量の重油が漂着したことを示している (ただしこれらは正確な統計とは言い難い。これらの回収量は回収重油を入れたドラム缶の本数で数えられたものだが、実際には砂混じり、海水混じりの場合も多いとされ、福井、石川両県の和だけで推定漏出量をはるかに上回ってナホトカ号積載重油総量をも越えてしまう)。しかしながら、今回の分析は、三国の汚染がやはり最も深刻であったことを推測させる結果となった。恐らく船首の漂着などによって、水面下の汚染が他より進んだためではないだろうか。ただし、11月の調査結果では、ナホトカ重油の影響の形跡の認められない金沢周辺の B(a)P レベルと同程度まで下がってきており、警戒の継続や特別の対策をとる必要がある状況ではないように思われる。なお、能登半島北部の輪島～珠洲にかけては、1月の調査直後に多量の重油が漂着したため1月の時点でのデータがない。今後の推移を定期的に見守っていきたいと考えている。

なお、1月、11月いずれの場合も、金沢周辺で少し高めの B(a)P 濃度が観測されている (いずれもナホトカ重油に特徴的なパターンは認められなかった)。1月と11月で場所は異なるが、海水循環がそれぞれの時期で違っていた可能性もあり、金沢周辺に PAHs の別の源があることを示唆しているように思われる。また、重油漂着前の敦賀でも、周囲に比較して相対的に高い濃度の B(a)P が検出された。PAHs は石油製品の他、燃焼過程一般で容易にできる物質で、港湾や人口密集地など人間活動の盛んな場所にはそれだけ多くの発生源があるものと考えられる。沿岸域の通常レベルの PAHs 濃度の分析にも目を向ける必要があることを、今回のデータは示しているように思われる。

謝辞

試料の前処理、分析作業をてつだっていただいた小森住美子さん、黒岩貴芳氏に感謝します。また、試料採取にご協力いただいた新潟県保健環境研究所川田邦明氏に感謝します。

Table 1 Concentrations of Benzo(a)pyrene in sea water samples along the coast line of the Sea of Japan

採取場所 Sampling sites	年月日 Date	ベンゾ(a)ピレン濃度 B(a)P Conc. (ng/m ³)	特徴的パターンの有無 "Nahdodka Pattern"
小浜加斗	'97/1/17	0.09	○
小浜	'97/1/17	0.02	—
食見	'97/1/16	0	—
白木漁港	'97/1/16	0.005	—
敦賀 氣比の松原	'97/1/16	0.09	—
河野漁港	'97/1/16	0.02	—
越前岬	'97/1/16	0.005	—
越前浪の華園地	'97/1/16	0.91	○
三国 雄島	'97/1/16	15.1	○
	'97/11/7	0.6	○
三国 安島	'97/11/7	0.32	○
加賀市 片野海岸	'97/11/7	0.08	—
小松 安宅の関	'97/1/17	0.11	—
金沢 下安原	'97/1/17	0.03	—
	'97/11/7	0.44	—
羽咋 ノ宮海岸	'97/1/15	0.29	—
	'97/11/7	0.14	—
志賀町 高浜海岸	'97/1/15	0.47	—
	'97/11/7	0.14	—
門前町 琴ヶ浜	'97/1/15	0.66	○
	'97/11/7	0.25	○
輪島 袖ヶ浦	'97/11/8	0.05	○
輪島 曾々木海岸	'97/11/8	0.06	○
珠洲 木ノ浦	'97/11/8	0.17	○

(なお、新潟県の試料はいずれも n.d. で記載していない)

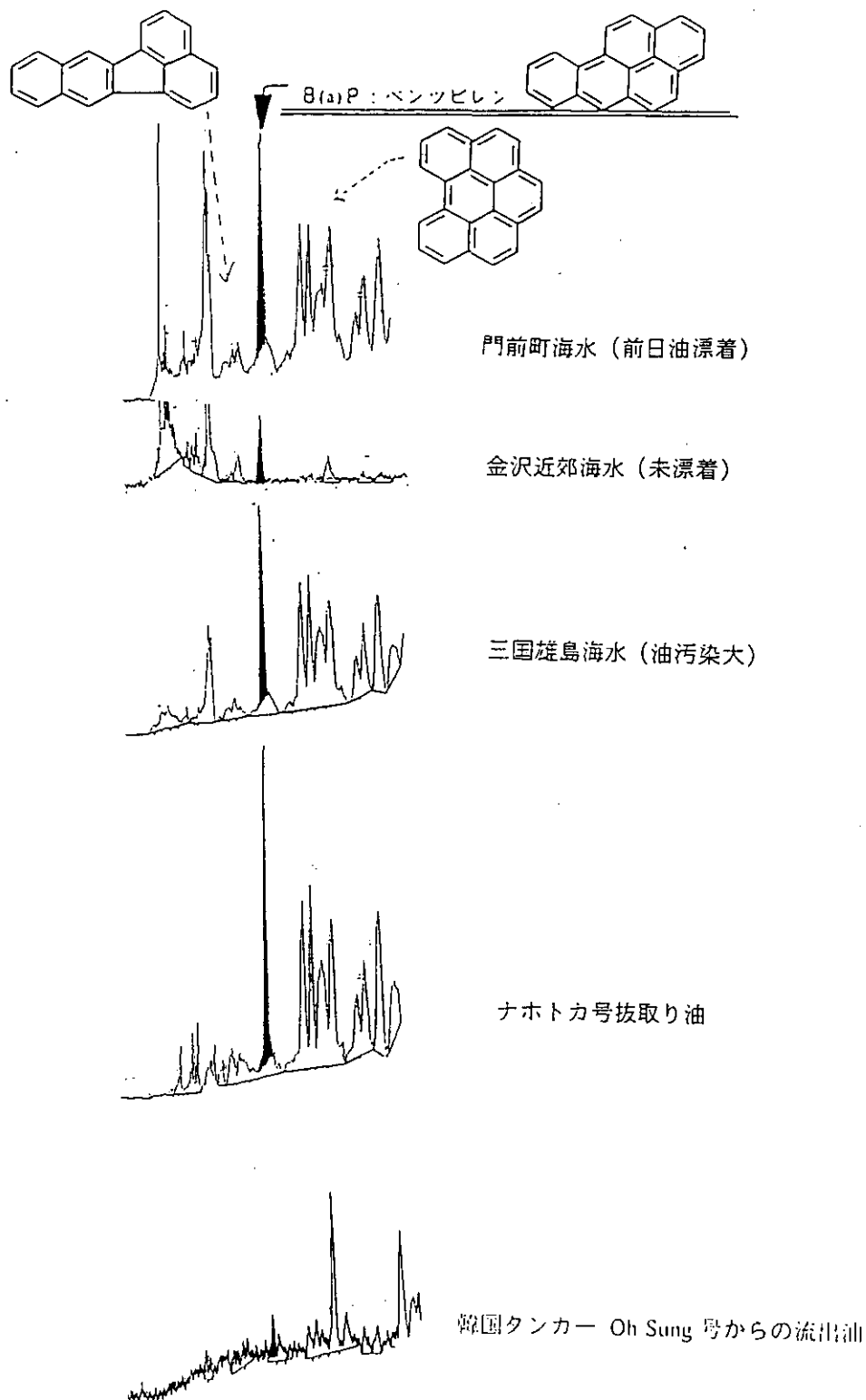


Figure 1 Typical chromatograms of the sea water extracts by HPLC-FL
(From Top)

- 1) Sea water at Kotogahama (琴ヶ浜) on Jan. 15, 1997
- 2) Sea water near Kanazawa (金沢) on Jan. 17, 1997
- 3) Sea water at Mikuni (三国) on Jan. 16, 1997
- 4) "Nakhodka" heavy oil
- 5) Another heavy oil spilled from a Korean Tanker "Oh Sung No. 3"

海水中ベンゾ(a)ピレン濃度		
採取位置	深さ(m)	Conc.(ppt)
St.1	0	0.10
St.2	0	0.10
	3	0.10
	10	0.11
St.3	0	0.12
	3	0.06
	10	0.04
St.4	0	96
	3	0.64
	10	0.23
St.5	0	0.40
	3	0.12
	10	0.09
St.6	0	0.10
	3	0.07
St.7	0	0.22
	3	0.15
	10	0.16

* 試薬・操作ブランク < 0.1ppt
(補正していない)

Table 2 B(a)P concentrations in sea water near the sinking site

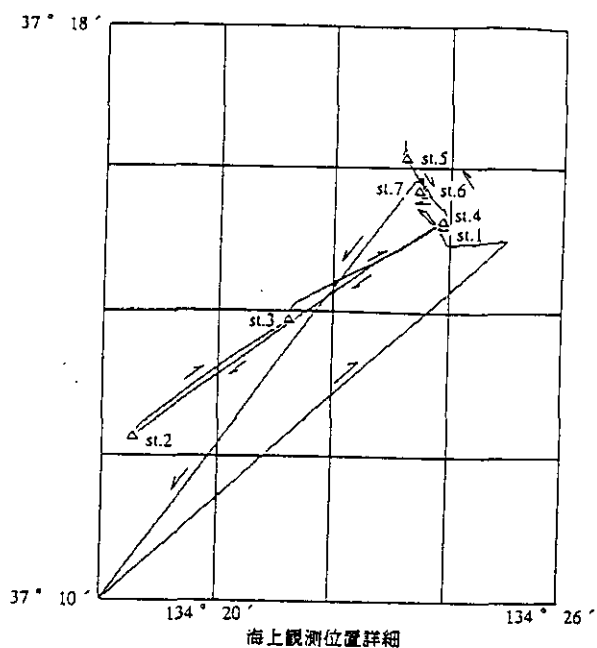
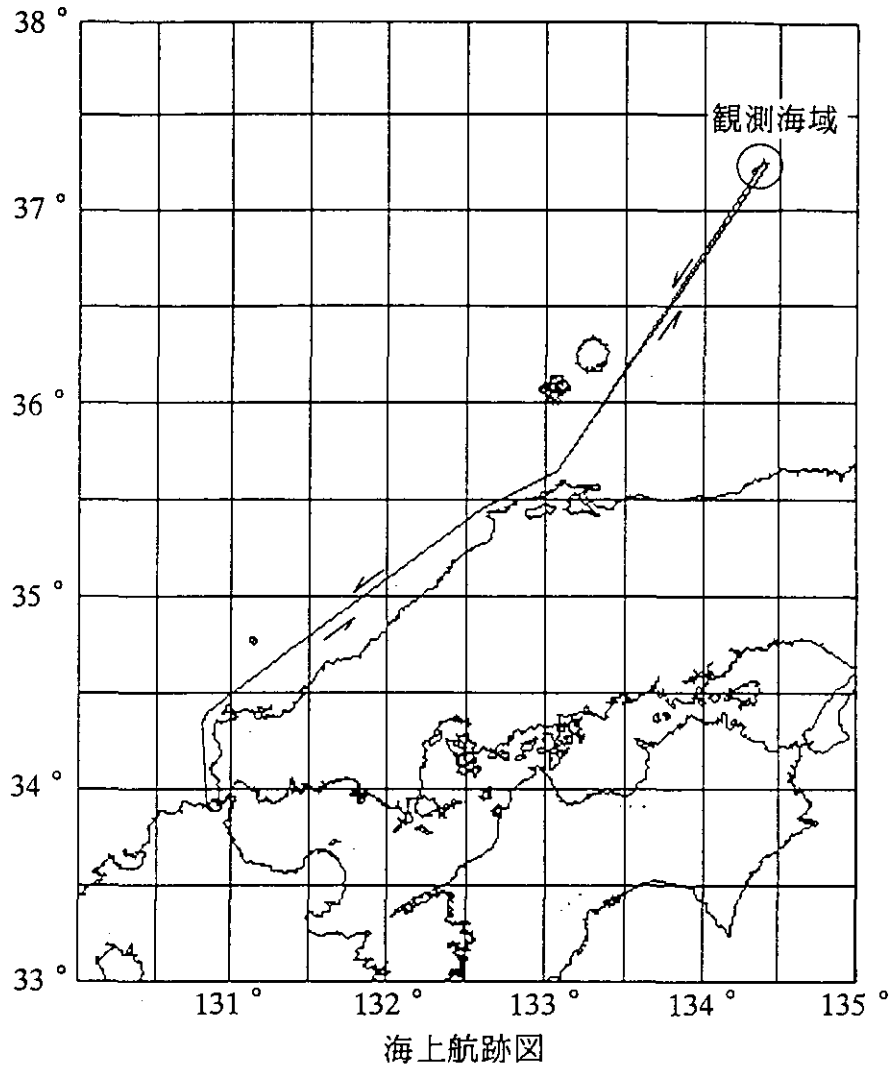


Figure 2 Sampling locations near the sinking site of the tanker "Nakhodka"

Table 3 Composition of phytoplankton species near the sinking site

(単位: 細胞/L)

測点		1	2	3	4	5	6	7		
採集月日										
採集時刻										
全水深 (m)										
採水深 (m)										
採水量 (L)		5	5	5	5	5	5	5		
沈澱量 (mL / m ³)		10	10	10	10	30	16	20		
門	綱	種 名								
クリプト植物	クリプト藻	CRYPTOMONADALES	3,840	3,240	3,840	5,120	640	3,200	3,840	
渦鞭毛植物	渦鞭毛藻	<i>Prorocentrum compressum</i>		20	20				20	
		<i>Dinophysis acuminata</i>				20				
		GYMNODINIALES	80						20	
		<i>Protoperidinium</i> sp.			20		40			
		<i>Ceratium fusus</i>				60	20			
		PERIDINIALES							20	
ハプト植物	ハプト藻	COCCOSPHAERALES						640		
黄色植物	黄金色藻	<i>Meringosphaera</i> sp.		40	60					
		<i>Distephanus speculum</i>	420	40	200	160	120	120	80	
		<i>Ebria tripartita</i>							40	
	珪藻	<i>Skeletonema costatum</i>		80						
		<i>Thalassiosira</i> sp.	1,960	800	1,200	1,320	720	840	1,040	
		Thalassiosiraceae	5,120	600	10,880	7,680	4,480	11,520	1,280	
		<i>Corethron criophilum</i>		100	40	20	60	40	80	
		<i>Leptocylindrus danicus</i>			80					
		<i>Coscinodiscus</i> sp.				20				
		<i>Actinocyclus senarius</i>		20						
		<i>Rhizosolenia delicatula</i>			40				40	
		<i>Rhizosolenia fragilissima</i>	240	220			200	80	20	
		<i>Rhizosolenia hebetata</i>		300			140	120	80	
		<i>Rhizosolenia stolterfothii</i>	800	820		80	920	240	200	
		<i>Chaetoceros atlanticum</i>		80						
		<i>Chaetoceros concavicornis</i>		520	200	1,120	1,240	680	240	
		<i>Chaetoceros debile</i>			160					
		<i>Chaetoceros didymum</i>			160					
		<i>Chaetoceros lorenzianum</i>		80			180			
		<i>Chaetoceros</i> sp. (<i>Phaeoceros</i>)	380	320			760	320	320	
		<i>Chaetoceros</i> sp. (<i>Hyalochaete</i>)	240	60						
		<i>Ditylum brightwellii</i>		20						
		<i>Thalassionema nitzschioides</i>	80	60	240				160	
		<i>Thalassiothrix frauenfeldii</i>		20						
		<i>Navicula</i> sp.	40				40	40	20	
		<i>Pleurosigma</i> sp.							60	
		<i>Nitzschia</i> sp.		20						
		PENNALES		300	40	100	40			220
		微細鞭毛藻類		Unknown Micro-flagellate	42,240	35,840	28,480	24,320	27,520	31,360
Total			55,740	43,340	45,720	39,960	37,080	48,600	60,220	



- St.1 湧出点
- St.2 湧出点より 10 マイル上流 (海流の流れに対し)
- St.3 湧出点より 5 マイル上流
- St.4 湧出点にもどる。漂流重油の帯確認
- St.5 海水の流れによって St.4 から漂流
- St.6 湧出点から 5 マイル下流
- St.7 湧出点の際、油の帯に最接近

st.1	37° 15.20' N	134° 23.85' E
st.2	37° 12.26' N	134° 18.53' E
st.3	37° 13.89' N	134° 21.22' E
st.4	37° 15.26' N	134° 23.88' E
st.5	37° 16.11' N	134° 23.20' E
st.6	37° 15.65' N	134° 23.55' E
st.7	37° 15.65' N	134° 23.48' E

Figure 3 Sampling locations and related information

生物試料中の重油成分分析

柴田康行（化学環境部動態化学研究室）

森田昌敏（地域環境研究 G）

Summary

PAHs and aliphatic compounds in the extracts of mussels, birds, and a turtle samples were analyzed by HPLC-FL and GC/MS methods. The characteristic pattern of PAHs after the B(a)P peak was evident in many of the samples. B(a)P concentrations in mussels seemed to be two to three orders higher than the previous level inferred from the analysis of stored samples in the Specimen Bank at the National Institute for Environmental Studies.

1. はじめに

石油汚染事故の広がりや程度を把握する上で、生物中に蓄積された特徴的な成分の分析は重要な手がかりを与えてくれる。生物は環境中の微量有機物質を濃縮する傾向があり、水や大気などの環境媒体中に極めて微量しか存在しないものでもその増減をよりはっきりと捉えることができる。また、時間的にある程度平均化した濃度分布を反映すると考えられることも有利な点の一つである。これまで沿岸域の海洋環境の監視を目的として、特にムラサキイガイなどの二枚貝を用いた生物モニタリングが日本を含めて各国で進められてきた。本研究所でも日本沿岸各地で試料を採取して分析した経験を有しており、さらに-20度の冷凍室に試料を長期保存して必要なときに過去に遡った分析を可能にしている（スペシメンバンキング）。幸い、これらの保存試料の中に今回の重油汚染の被害をうけた場所に近い越前岬、七つ島等で採取した二枚貝があり、これらを事故前のベースラインを表す試料として比較することで、事故後の重油成分濃度の上昇をある程度定量的に把握することが可能となった。そこで、1月中旬、3月下旬、11月上旬の3回にわたって現地調査を行った際に、可能な場所でイガイの仲間の二枚貝を採取し、その中に蓄積されたベンゾ(a)ピレン（B(a)P）等の多環芳香族炭化水素（PAHs）の分析を行った。また、鳥獣保護連盟、野生動物救護獣医師協会を通じて事故直後に石川県沿岸各地に打ち上げられた海鳥死体の組織の分析依頼があり、これらについても PAHs の分析を行うとともに、GC/MS による n-アルカン類やジベンゾチオフェン類等の分析を試みた。

2. 実験条件

二枚貝試料は、無水硫酸ナトリウムと組織をよく混ぜてヘキサン：アセトン=1：1を加えてホモジナイズし、脂肪を抽出する。抽出した脂肪は秤量後 500mg 相当に 10% KOH/Methanol 10ml、水 2ml を加えて 80 度 2 時間加熱してアルカリ分解し、ヘキサン抽出、シリカゲルカラムクリーンアップ（SepPak Si60）し、最後にアセトニトリルに転溶して HPLC-蛍光検出法で PAHs を分析した¹⁾（カラム Inertsil ODS-2（ジーエルサイエンス）、溶離液 アセトニトリル：水=9：1、1.2ml/分、励起波長 375 nm、発光波長 410

nm)。

鳥の試料としては、黒色の消化管内容物、並びに肝臓試料が提供された。消化管内容物は試料 10mg 前後をガラス製遠沈管に秤量し、ヘキサン、ジクロロメタン、アセトン、アセトン/水(1:1)、ヘキサン/アセトン(1:1)でそれぞれ抽出処理し、有機溶媒画分を GC/MS 及び HPLC-蛍光検出法で分析した。また、内容物ないし肝臓数百 mg に 10% KOH/Methanol 10ml、水 2ml を加えて 80 度 2 時間加熱後、ヘキサン抽出、シリカゲルカラム処理で妨害成分を除き、一定量の有機溶媒に溶かして GC/MS 及び HPLC-蛍光検出法で分析した。

GC/MS 分析条件及び HPLC 条件の詳細は以下の通り。

* GC: HP 5890 II column Ultra 1 25 m x 0.2 mm

MS: Jeol MStation

* HPLC: GL Science 576 pump + LaChrom L-7480 蛍光検出器

励起波長 375nm、発光波長 410nm

Column: GL Science Inertsil ODS-2 Acetonitrile/水(9:1) 1.2ml/分

3. 結果

イガイ科の二枚貝としてムラサキイガイのほかムラサキインコガイが採取された。また、1月 17 日に芦原海水浴場で砂浜に打ち上げられていたコタマガイを採取した。これらを上記のように処理し、スペシメンバンクに保存されてあった試料を同時に前処理してあわせて分析した結果を Table 1 にまとめる。二枚貝の B(a)P 濃度としては、1980 年代中頃から後半にかけて国立環境研究所で行った全国調査の際の値が 0.01 ~ 14.5 ng/g の範囲で散らばっていた。事故前の試料として分析した 4 つの試料の値は、その中で比較的低い方の部類に入る。一方、事故後に各地で採取した二枚貝の B(a)P 濃度は最高で 100 ng/g を超え、事故前の試料の平均値と比較して最高で 3 桁高い結果となった。なお、コタマガイの値は遠心管のひび割れ事故によって一部が失われたため、分析結果より高いはず、という意味で不等号がつけてある。これら 1 ng/g レベルを超える試料のクロマトグラムはいずれもナホトカ重油に特徴的なパターンを示し (Fig. 1)、ナホトカ重油の影響で B(a)P 等の PAHs 濃度が上昇していることが明らかであった。

一方、ウミスズメ、ウトウの死体の消化管内に認められた黒色物質は粘性が高くガラス管壁にねばり付き、一見したところ重油そっくりであった。しかしながら重油特有のにおいはなかった。また、いずれの試料も有機溶媒ではうまく溶解できず、大部分は管壁にべっとりした塊として残った。試しにヘキサン抽出液を HPLC-蛍光検出法、GC/MS 法で分析したが、何も検出されなかった。水溶性物質による妨害を考慮に入れてヘキサン/アセトン混合溶媒-無水硫酸ナトリウム系で抽出し、HPLC-蛍光検出法で多環芳香族化合物 (PAH) の分析を試みたが、一部の試料でごく小さいピークが認められただけであった。一方、アセトンにとかすと少しゆるんだ状態となり、さらに水を 1 : 1 の割合で加えたところ塊が崩れて懸濁状態となった。以上の結果は、この物質が重油ではなく、むしろ水溶性粘性物質によって固められた有機成分ないし無機成分であることを示している。

そこで、生体試料中の n-パラフィンや PAH の分析手法であるアルカリ分解法をもとに、シリカゲルクリーンアップと組み合わせて消化管内容物の分析を行った。GC/MS 分析結果の例を Fig. 2 に、PAH の分析結果の例を Fig. 3 に示す。それぞれナホトカ号重油、並

びに関連試料の分析例を比較のためにのせた。ウトウの消化管内容物からは GC/MS では強度の強いピークは検出されず、主成分が重油でないことは明らかである。又、PAH 濃度も低かった。B(a)P 濃度は最も高いもので 30ppb のものが一つ、他は 2ppb 以下で、ナホトカ重油中の B(a)P 濃度（約 100ppm）から推測すると、消化管内容物には最高でも重量あたり 0.1%以下の重油しか含まれない結果となる。肝臓からも低濃度の B(a)P が検出された。B(a)P 濃度の測定結果を Table 2 にまとめた。同じ結果を Fig. 4 に図示する。消化管内容物と肝臓中の B(a)P 濃度変動には弱い正の相関が認められる。なお、内容物、肝臓を問わず濃度が低くて判別の難しい数試料を除いて、いずれも明らかにナホトカ号重油に特有のパターンが認められた。

以上の結果は、これらの試料の大半がいずれもナホトカ号重油に直接的、間接的にさらされて体内にも指標成分の蓄積が進んでいることを示している。また、肝臓中の環数の多い PAH 成分の特徴的なパターンが崩れていないところからみて、代謝分解が進んでいない、すなわち曝露後あまり時間がたっていない（しかしながら、PAH が吸収されて肝臓にたまるだけの時間的余裕はあった）試料であることが推測される。しかしながら、重油の漂着した海岸で採取した二枚貝試料中の B(a)P 濃度と比較すると、海鳥肝臓中の B(a)P 濃度は一桁ないしそれ以上低い。これらの海鳥の直接の死因がナホトカ号重油かどうかは、以上の結果だけでは判断しがたい。なお、文献²⁾によれば、重油を飲み込んだ海鳥の消化管内粘膜で急激な炎症が起こり、上皮粘膜及び粘膜結合組織が剥離して腸炎が致死的に進行するとされている。今回分析した黒色物質がこれらの粘膜或いは血液のまざりものであるとすれば、重油を飲み込んで致死的な炎症を起こしたことが死因につながっていると考えて良いのであろう³⁾。

なお、Fig. 2 には、新潟沿岸でつかまったウミガメの胃の中の重油状物質の分析結果もあわせて示した。ウミガメの場合は、ナホトカ重油そのものであることが分析結果から明らかである。

謝辞

分析を手伝っていただいた小森住美子さん、坂田明子さんに感謝します。また、野生動物救護獣医師協会の梶ヶ谷博氏、環境庁自然保護局野生生物課の水谷氏には、試料の分析に当たって様々な情報を提供していただきました。この場を借りて御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 中川友夫、森田昌敏「二枚貝に含まれる多環系芳香族炭化水素」、『ムラサキイガイ等の二枚貝中に含まれる微量元素及び有機汚染物質』国立公害研究所資料 F-8-'89/NIES、p.79 (1989)
- 2) J.E.クーパー、J.T.エリー「野鳥の医学」どうぶつ社 (1997)
- 3) ナホトカ号油流出事故による海鳥類への影響調査－病理学的検討－、岐阜大学農学部獣医学科家畜病理学講座／野生動物救護獣医師協会 共同報告 (1997年10月30日)

Table 1 Benzo (a)pyrene concentrations in mussels and clams

採取場所	月日	種類	B(a)P濃度 (ppb)
<重油漂着地並びに周辺>			
橋立漁港	H9/1/15	ムラサキインコ	8.0
越前浜岬	H9/1/16	ムラサキインコ	0.46
敦賀松ヶ崎	H9/1/16	ムラサキインコ	0.60
内外海半島	H9/1/17	ムラサキインコ	0.62
芦原海岸	H9/1/17	コタマガイ	>50
三国	H9/3/24	ムラサキインコ	67
輪島	H9/3/26	ムラサキイガイ	124
<事故前の試料 (スペシメンバンクに保存)>			
越前岬	H6/6/27	ムラサキイガイ	0.09
七つ島	H6/7/14	ムラサキイガイ	0.02
隠岐	H7/11/14	ムラサキイガイ	0.16
対馬	H7/11/23	ムラサキインコ	0.19

Table 2 消化管内容物並びに肝臓中のベンゾ(a)ピレン濃度 (単位: ng/g)

種類	試料番号	消化管内容物	肝臓
ウトウ	E97034	1.05	1.20
	E97036	0.11	0.68
	E97037	1.40	4.72
	E97039	0.26	0.18
	E97040	—	6.66
ウミスズメ	E97024	0.66	0.14
	E97026	1.96	1.03
	E97032	0.87	3.74
	E97045	1.76	2.14
	E97050	1.50	3.63
	E97051	32.20	2.23
	E97052	0.86	2.17
	E97056	1.57	1.47

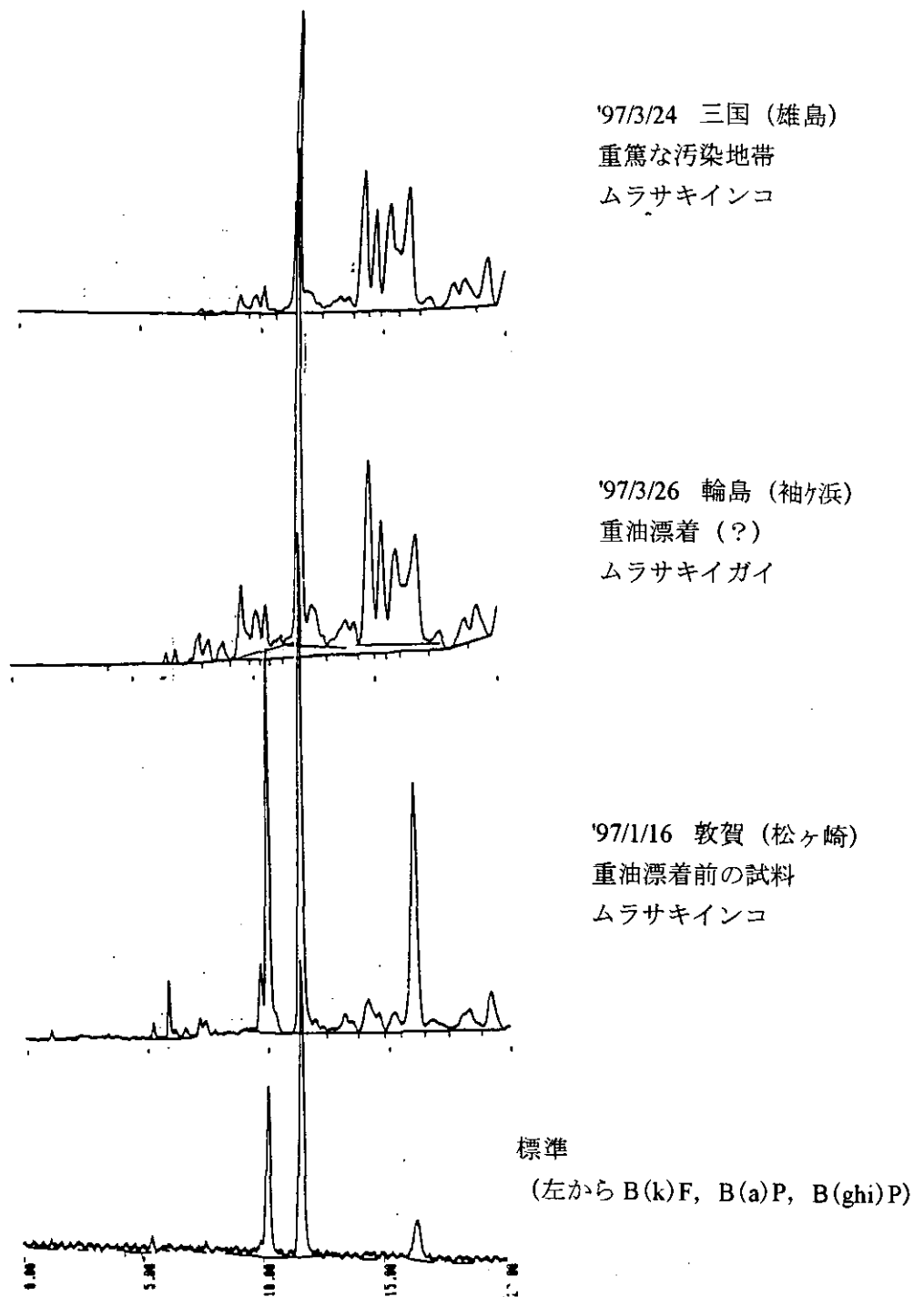


Figure 1 Chromatograms of the extracts of some of the bivalves

Top: mussel (*Septifer virgatus*) from Mikuni, March 24, 1997 (polluted by oil)

2nd: mussel (*Mytilus galloprovincialis*) from Wajima, March 26, 1997 (polluted)

3rd: mussel (*S. virgatus*) from Tsuruga, Jan. 16, 1997 (unpolluted)

Bottom: Standards

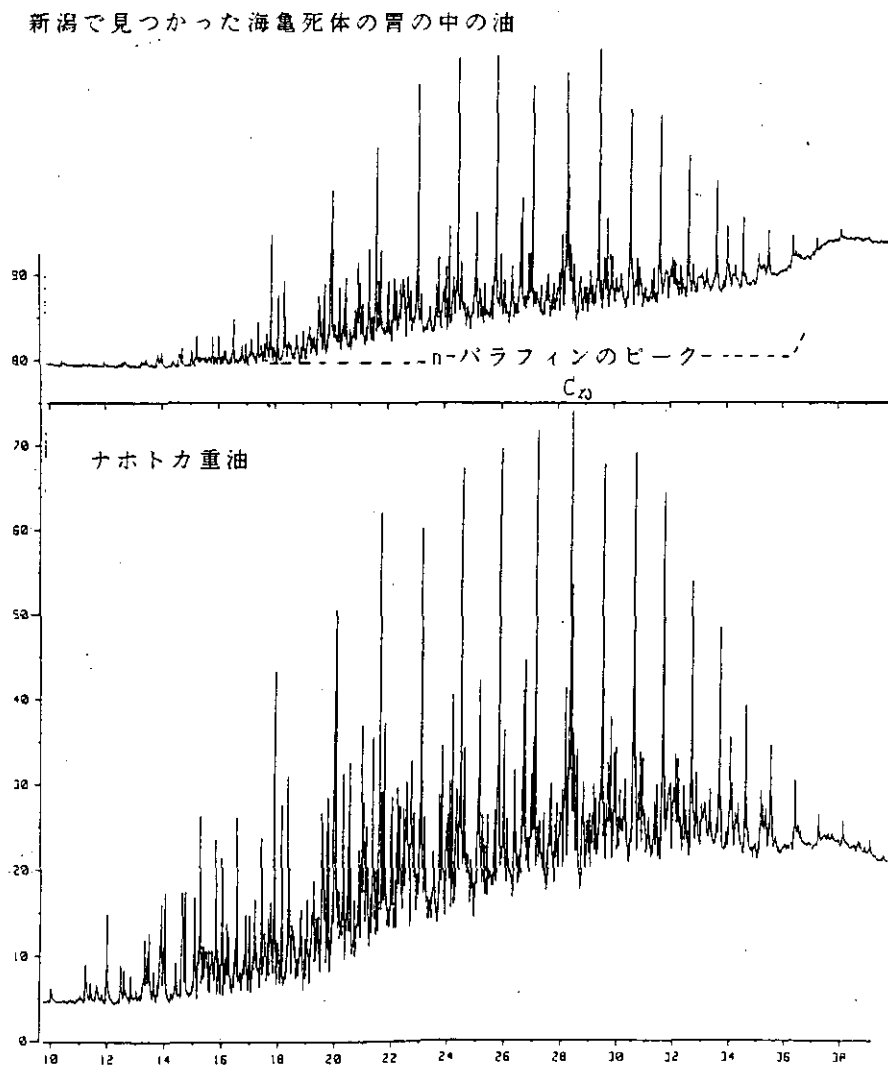
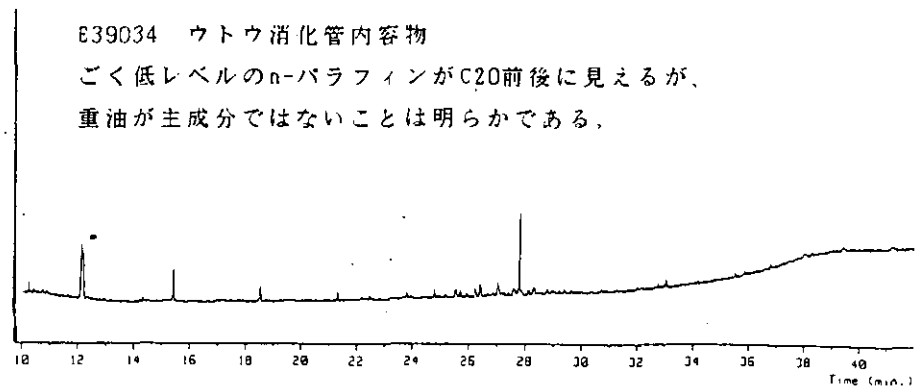
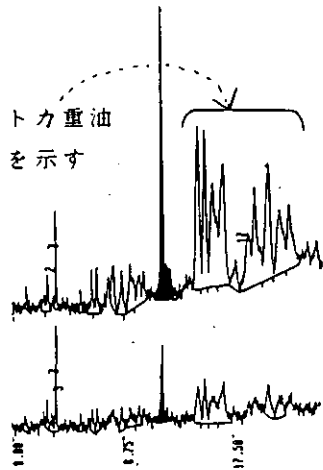


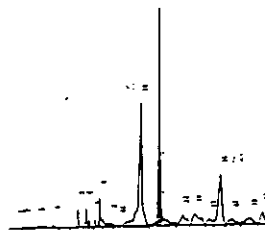
Figure 2 Total ion chromatograms of "Nakhodka" oil (bottom), oil from the stomach of dead turtle (middle) and the black material in the gastrointestinal tract of a seabird, *Cerorhinca monocerata* (ウトウ)

濃度は低いが、ナホトカ重油
に特徴的なパターンを示す

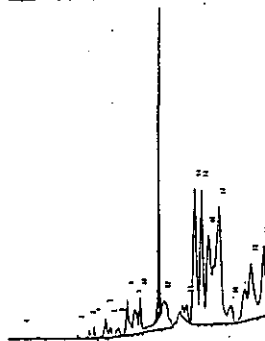


E97037 ウトウ消化管内容物

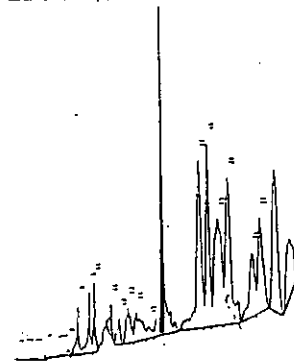
E97039 ウトウ消化管内容物



アサリ: 東京湾多摩川河口
東京湾アサリ (比較のため)



コタマガイ: 福井芦原海岸
1月10日に多量の重油が打ち寄せられた
芦原海岸で、1月17日に採取した貝



ナホトカ号採取重油

Figure 3 HPLC chromatograms of seabird extracts and clams
Top two: Extracts from the black material in the gastrointestinal tracts of the seabird, *Cerorhinca monocerata* (ウトウ)
3rd: Extract of clam from Tokyo Bay (for comparison)
4th: Extract of clam from Awara on Jan. 17, 1997 (heavily polluted by oil)
Bottom: "Nakhodka" heavy oil

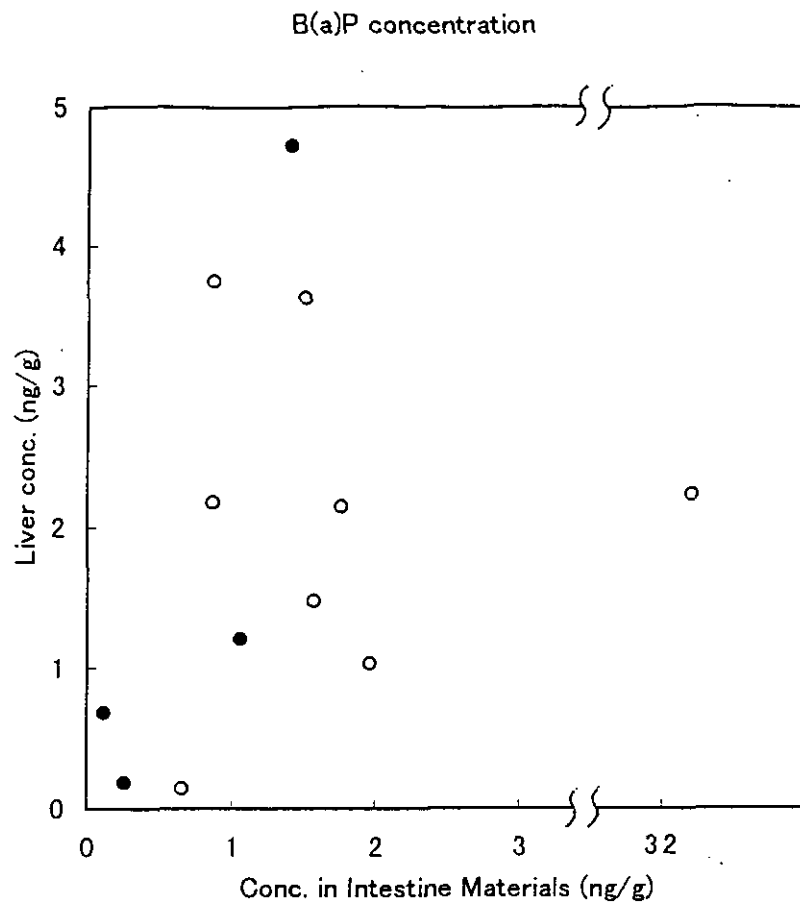


Figure 4 Relationship between Benzo(a)pyrene concentrations in the black intestinal material and in the liver of the seabirds, *Cerorhinca monocerata* (ウトウ : ●) and *Synthliboramphus antiquus* (ウミスズメ : ○)

(関連資料)

ナホトカ号重油流出事故に係る主要経緯（環境影響調査関連）

日 時	対 応
1月 2日（木） 02:40頃	<ul style="list-style-type: none"> ・上海からペトロブロフスク(ロシア)に向け航行中のロシア船籍タンカー「ナホトカ号」（総トン数13,000t、C重油19,000kl搭載）が船体損傷により船体後部沈没、推定約3,700klの重油が流出、船首部は漂流（1/14に5,000klに修正、2/20に6,240klに再修正）
4日（土）	<ul style="list-style-type: none"> ・11府県127市町村（災害対策本部等）設置（～28日） ・地方公共団体職員及びボランティアによる油回収作業等開始 ・海上保安庁から事故発生の連絡、関係自治体へ情報を提供すると共に、連絡体制の確立と関連情報の収集を指示
6日（月）	<ul style="list-style-type: none"> ・第1回ナホトカ号油流出事故等関係省庁連絡会議（以下「18省庁連絡会議」という。事務局は海上保安庁） ・野鳥救護体制を整備、「野鳥の油汚染救助マニュアル」（暫定版）を関係府県に配布（6日以降順次）（環境庁）
7日（火）	<ul style="list-style-type: none"> ・漂流船首部（重油約2,800kl搭載）、福井県三国町の沖合に座礁（距岸約350m）、同町安島岬雄島東側付近に油の漂着を確認 ・第2回18省庁連絡会議
9日（木）	<ul style="list-style-type: none"> ・日本海区水産研究所所長を本部長とする現地連絡協議会を設置（水産庁）
10日（金）	<ul style="list-style-type: none"> ・「ナホトカ号海難・流出油災害対策本部」（以下「災対本部」という。事務局は海上保安庁）設置を閣議口頭了解 ・第1回災対本部会合 ・運輸大臣、現地視察
12日（日）	<ul style="list-style-type: none"> ・ナホトカ号沈没推定位置38km付近に浮流油を確認、ナホトカ号からの湧出油の可能性 ・地球観測衛星による重油流出海域の集中観測により浮遊油を検出、観測画像提供を関係省庁、各府県対策本部及びプレス等に提供、インターネットによる公開。観測、情報提供は引き続き実施（科技厅）
14日（火）	<ul style="list-style-type: none"> ・船首部分の潜水調査により第4割の損傷が確認された結果、流出油量を推定約5,000klに修正（修正前3,700kl、2/20に6,240klに再修正） ・第2回災対本部会合（船首部の油抜き取り方法の了解） ・舞鶴海洋气象台による日本海における定期海洋観測、海洋バックグラウンド汚染観測（～2/27日）（気象庁）
15日（水）	<ul style="list-style-type: none"> ・環境庁長官、現地視察（石川県片野海岸、福井県三国町他） ・環境庁・国立環境研究所調査団現地調査（～17日）（環境庁） ・日本海区水産研究所による「開洋丸」緊急調査（～17日）（水産庁）
16日（木）	<ul style="list-style-type: none"> ・ナホトカ号船首部からの油抜き取り作業開始（16:45）
17日（金）	<ul style="list-style-type: none"> ・環境モニタリング調査に関する「ナホトカ号油流出事故環境対策関係府県連絡会議」の開催（於福井市、8府県担当者出席）（環境庁） ・関係省庁、関係府県へ国内外の油流出事故の環境対策対応事例等送付（環境庁）

日 時	対 応
1月 20日(月)	<ul style="list-style-type: none"> ・「ナホカ号流出油災害対策関係閣僚会議」(以下「関係閣僚会議」という。事務局は内閣内政審議室)設置を臨時閣議口頭了解 ・第1回関係閣僚会議開催 ・第3回災対本部会合 ・日本海区水産研究所による現地調査(～23日)(水産庁) ・調査研究打合せのため日本海区水産研究所を中心とした現地連絡協議会の調査団を現地へ派遣(水産庁)
21日(火)	<ul style="list-style-type: none"> ・重油回収作業に伴う健康上の注意事項等を取りまとめ、都道府県、政令指定都市環境主管部(局)長に通知(厚生省、労働省、環境庁) ・関係閣僚会議、担当課長会議 ・農林水産大臣、現地視察(石川県、福井県)
22日(水)	<ul style="list-style-type: none"> ・緊急現地調査(1月15～17日)の結果公表(第1報、国立環境研究所)(環境庁)
23日(木)	<ul style="list-style-type: none"> ・第4回災対本部会合(自衛隊、警察、消防の増員、回収油の処分) ・全国都道府県及び指定都市環境担当部局長会議において、ナホカ号油流出事故につき報告、関係府県に対する環境調査等に関する支援を要請(環境庁) ・福井県海岸部の現地調査開始(建設省)
24日(金)	<ul style="list-style-type: none"> ・第1回関係閣僚会議幹事会(ワキウツグループの設置等) ・政府窓口の統一 <ul style="list-style-type: none"> 応急対策: 海保、運輸 中長期対策: 内閣安保室 ・環境調査に関する関係府県との連絡会議(自然局、水局、国環研合同)(環境庁)
25日(土)	<ul style="list-style-type: none"> ・海洋科学技術センター(科技厅所管)の深海探査装置「ディープ・ブルー」、調査海域到着、ナホカ号沈没部の調査開始(科技厅)
28日(火)	<ul style="list-style-type: none"> ・米国商務省国家海洋大気局(NOAA)専門家との情報交換(環境庁)
29日(水)	<ul style="list-style-type: none"> ・関係閣僚会議「被害状況把握ワキウツグループ(WG)」、「その他被害WG」第1回会合 ・第5回災対本部会合(健康管理等、防除体制強化の状況、船尾部調査他) ・NOAA専門家現地調査、国立環境研究所研究者2名同行(環境庁) ・関係閣僚会議「被害状況把握WG」各省庁の環境・水産資源等への影響把握調査の実施予定のとりまとめに着手
31日(金)	<ul style="list-style-type: none"> ・閣議後記者会見(環境庁) ①環境調査の予算確保 ②専門家による委員会設置指示 ・米国/国家海洋大気局(NOAA)専門家現地調査報告(環境庁) ・水産資源への影響調査の実施計画公表(水産庁)
2月 3日(月)	<ul style="list-style-type: none"> ・関係閣僚会議「即応体制PT」第1回会合
4日(火)	<ul style="list-style-type: none"> ・第2回関係閣僚会議
5日(水)	<ul style="list-style-type: none"> ・海鳥類への影響に関する検討委員会(第1回)(環境庁) ・自然環境影響調査に関する打合せ会議(石川県・金沢大学生島教授・環境庁)(環境庁)

日 時	対 応
2月 6日(木)	<ul style="list-style-type: none"> ・関係閣僚会議 被害状況把握WG その他被害対策WG 第2回会合 ・被害に関する関係府県との連絡会議(運輸省) ・「ナホカ号からの『2-フルフリルアルコール』と考えられる物質の流出の可能性について」記者発表(環境庁) ・水産資源への影響調査のため第1回現地連絡協議会開催(水産庁)
7日(金)	<ul style="list-style-type: none"> ・ナホカ号油流出事故環境影響評価総合検討会設置 ・日本海区水産研究所「みすほ丸」による沖合・陸棚域調査(～24日)(水産庁)
8日(土)	<ul style="list-style-type: none"> ・自然環境保全審議会現地調査(越前海岸～能登半島、～9日)(環境庁)
9日(日)	<ul style="list-style-type: none"> ・海洋科学技術センターの深海探査機「トドマイン-3K」、油湧出点付近の海域において「ディーブ・トリ」による調査で確認した船体が「ナホカ号」であることを確認(科技厅)
10日(月)	<ul style="list-style-type: none"> ・海上から船首部の油抜き取り作業終了(抜き取り総量2,450kl)、以後はクローラークレーンを介して残油回収の予定 ・ナホカ号油流出事故環境影響評価総合検討会(第1回)
13日(水)	<ul style="list-style-type: none"> ・「ナホカ号重油流出事に関連した『2-フルフリルアルコール』の分析結果について」記者発表(環境庁) ・ナホカ号油流出災害に関する緊急調査(大気環境関係、～14日)(環境庁)
14日(金)	<ul style="list-style-type: none"> ・仮設道路からクローラークレーンを介して残油の回収作業開始
17日(月)	<ul style="list-style-type: none"> ・被害状況把握WG、「環境調査に係る関係省庁連絡会議」の設置 その他被害対策WG 第3回会合
19日(水)	<ul style="list-style-type: none"> ・環境調査に係る関係省庁連絡会議
20日(木)	<ul style="list-style-type: none"> ・海洋科学技術センターの深海探査機「トドマイン-3K」による「ナホカ号」沈没部の確認結果から流出量を推定約6,240klに修正 ・重油漂着が確認された7府県において、海岸への油の漂着・汚染に関する緊急調査を開始(農林水産省、水産庁、運輸省、建設省)
25日(火)	<ul style="list-style-type: none"> ・仮設道路からの船首部分の油抜き取り作業終了(仮設道路からの抜き取り量合計381kl、船首部からの総抜き取り量2,831kl) ・第3回関係閣僚会議
26日(水)	<ul style="list-style-type: none"> ・国環研、緊急環境調査の中間報告公表(環境庁)
27日(木)	<ul style="list-style-type: none"> ・関係閣僚会議 被害状況把握WG その他被害対策WG 第4回会合 ・ナホカ号油流出事故による海域・海浜生物等への影響に関する調査検討委員会の設置、第1回会合開催(環境庁)
3月 10日(月)	<ul style="list-style-type: none"> ・日本海区水産研究所による沿岸岩礁域調査(～22日)(水産庁)
11日(火)	<ul style="list-style-type: none"> ・油濁関連研究渡米調査(～16日)(水産庁他)
14日(金)	<ul style="list-style-type: none"> ・関係閣僚会議 被害状況把握WG その他被害対策WG 第5回会合
18日(火)	<ul style="list-style-type: none"> ・日本海区水産研究所による沿岸砂浜域調査(～20日)(水産庁)

日 時	対 応
3月	
27日(木)	・関係閣僚会議 被害状況把握WG その他被害対策WG 第6回会合
31日(月)	・林内号油流出事故に関する緊急調査結果(大気環境関係)公表(環境庁)
4月	
1日(火)	・海水中の油分濃度の測定結果に関する公表(水産庁)
4日(金)	・関係閣僚会議「即応体制PT」
9日(水)	・日本海区水産研究所による沿岸岩礁・砂浜域調査(～23日)(水産庁)
15日(火)	・関係閣僚会議 被害状況把握WG その他被害対策WG
20日(日)	・船首部引き上げ
21日(月)	・環境調査関係省庁連絡会議
25日(金)	・林内号油流出事故環境影響評価総合検討会(第2回) ・舞鶴海洋気象台による日本海における定期海洋観測、海洋バックグラウンド汚染観測(第2次)(～5/26日)(気象庁)
5月	
7日(水)	・林内号油流出事故による環境影響調査結果(水質・底質関係)公表(環境庁)
13日(火)	・林内号油流出事故による海域・海浜生物等への影響に関する調査検討委員会(第2回)、調査結果(速報)公表(環境庁)
14日(水)	・日本海区水産研究所によるマイワシ卵稚仔調査(～28日)(水産庁)
6月	
3日(火)	・水産資源への影響調査のため第2回現地連絡協議会開催(水産庁)
6日(金)	・流出油の分布及び油による水産生物への影響等に関する平成8年度調査結果公表(水産庁)
25日(水)	・舞鶴海洋気象台による日本海における定期海洋観測、海洋バックグラウンド汚染観測(第3次)(～8/13日)(気象庁)
8月	
12日(火)	・環境調査関係省庁連絡会議
18日(月)	・林内号油流出事故による海域・海浜生物等への影響に関する調査の結果(中間とりまとめ)公表(環境庁)
19日(火)	・林内号油流出事故環境影響評価総合検討会(第3回) ・日本海区水産研究所による砂浜域の底生動物相調査(水産庁)
26日(火)	・林内号重油流出事故による環境影響調査結果(水質・底質関係:第2次調査)公表(環境庁)

日 時	対 応
9月 5日（金）	・ 姉妹号油流出事故功労者感謝状の贈呈（環境庁）
6日（土）	・ 日本海区水産研究所による砂浜域の魚類相調査（水産庁）
10月 8日（水）	・ 舞鶴海洋気象台による日本海における定期海洋観測、海洋バクテリア汚染観測（第4次）（～11/5日）（気象庁）
12月 3日（水）	・ 姉妹号油流出事故による海域・海浜生物等への影響に関する調査検討委員会（第3回）（環境庁）
平成10年 3月 6日（金）	・ 海洋科学技術センターの深海探査機「ドルフィン-3K」による、沈没部からの重油流出状況及び沈没部船体の状況（姿勢、形状等）の再調査（～7日）（科学技術庁）

【平成10年3月4日編集委員会受理】
〔国立環境研究所資料 F-111-'98/NIES〕

日本海重油汚染事故調査資料

問い合わせ先：化学環境部 柴田 康行
電 話 0298-50-2450 (ダイヤルイン)

平成10年3月31日 発行

発 行：環境庁 国立環境研究所
〒305-0053 茨城県つくば市小野川16番2

印 刷 (会社名) 朝日印刷株式会社
(住 所) 茨城県下館市中館186