

東シナ海における残留性有機汚染物質（POPs）調査－2008 年 12 月，測量船拓洋

清水潤子*¹，杉本 綾*¹，山尾 理*²，高橋 真*³

An Investigation on Persistent Organic Pollutants (POPs) in the East China Sea –December 2008,
by the Hydrographic Survey Vessel, Takuyo.

Junko SHIMIZU*¹, Aya SUGIMOTO*¹, Satoshi YAMAOKA*², Shin TAKAHASHI*³

Abstract

An investigation in the East China Sea was conducted in December 2008 to establish a monitoring system for persistent organic pollutants (POPs) in the offshore waters and to elucidate their contamination status, distribution and fate around Japan. Sea water and sediment samples were collected in this investigation, and analyzed for POPs and its candidates i.e. PCDD/Fs, Dioxin like (DL) – PCBs, PCBs, DDTs, CHLs, Heptachlors, HCHs, Drines, Mirex, Toxaphene, HCB, PBDEs, HBCDs and Perfluorinated compounds (PFCs) such as PFOS and PFOA. The on-site large volume (2000 L) water sampling system was constructed on board and evaluated to detect trace level of POPs in offshore waters, and the usability and effectiveness of the system were also confirmed. Despite of the very low contaminations of chlorinated and brominated POPs detected in the waters of Kuroshio Current, the monitoring system using on-site large volume sampler developed in this survey can be used effectively for the detection and quantification of POPs in offshore waters in future.

1 はじめに

海上保安庁海洋情報部では，昭和 47 年より継続して海洋汚染の防止のための科学的な調査を実施してきている。調査結果によれば，我が国周辺における油，重金属，PCB 等による海洋汚染は改善されてきていおり，水質汚濁防止法，海洋汚染等及び海上災害の防止に関する法律等の各種法令に沿った取り組みの効果が出ていると言える（清水ほか，2008）。

一方で，東アジア諸国においては急激な経済成長に伴い，有害物質に起因する環境問題が顕在化しており，海洋汚染が深刻化する懸念がある。わ

が国周辺の海域では，東シナ海，日本海等の沖合海域がその影響を受けるおそれがある。特に残留性有機汚染物質（Persistent Organic Pollutants: POPs）については残留性や生物濃縮性が高く，長距離輸送性をもつことから，沖合海域における比較的低濃度の汚染についても把握することが重要である。海洋汚染の防止には汚染の現状把握と原因究明が必須であり，これらの海域における長期的・体系的な海洋汚染調査の実施が望まれる。しかしながら，我が国周辺の沖合海域において実施された POPs 汚染の調査の例としては，いくつかの研究観測（功刀ほか，2006，2004；Kannan

*1 海洋汚染調査室 Marine Pollution Research Laboratory

*2 海洋研究室 Ocean Research Laboratory

*3 愛媛大学沿岸環境研究センター Center for Marine Environmental Studies (CMES), Ehime University

et. al., 1998) があるものの、定期的な調査は皆無である。

これまで沖合海域において POPs のモニタリング調査が十分されてこなかった背景には、調査に大型船や長期航海が必要であり実施が容易でないこと、かつ海水中の汚染物質が低濃度であるため検出・定量が困難なことが挙げられる。そこで、沖合海域における POPs モニタリング手法を確立することを目的とし、平成 20 年度より「沖合海域における POPs の汚染実態解明に関する研究」を、海上保安庁海洋情報部、愛媛大学、京都大学の共同研究として実施している。本研究では東アジア諸国から相当量の POPs の排出を受けていると考えられる東シナ海をモデルとし、沖合海水中の POPs モニタリング手法を確立し、この手法を用いた調査により、同海域における POPs 汚染の実態を究明することとしている。

3 年計画の研究の初年度にあたる 20 年度は、①極低濃度の海水中 POPs 調査手法確立のための POPs の現場濃縮による試料採取システムの現場試験、② POPs の濃度分布を把握するための分析試料の採取、③ POPs の動態について検討するための海洋観測データ収集、を主な目的とし、海域調査を実施した。本報告では、本海域調査の概要を報告すると共に、特に①の試料採取システムの現場における適用結果について報告する。

2 調査の概要

2.1 研究調査の対象 POPs

本研究調査においては、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約（2004 年発効、以下 POPs 条約と呼ぶ）に当初から指定されていた 12 物質（アルドリン、ディルドリン、エンドリン、クロルデン、ヘプタクロル、DDT、ヘキサクロロベンゼン（HCB）、トキサフェン、マイレックス、ポリ塩化ビフェニール（PCB）、ポリ塩化ジベンゾジオキシン（PCDDs）、ポリ塩化ジベンゾフラン（PCDFs））、および将来対象物質となる可能性の高い POPs 候補物質とした。POPs 候補物質としてはヘキサクロロシクロヘキサン

（HCHs）、臭素系難燃剤であるポリ臭化ジフェニルエーテル（PBDE）及びヘキサブプロモシクロドデカン（HBCD）並びにペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）等の有機フッ素化合物（PFCs）を選択した。これらのうち一部の物質は平成 21 年 5 月に開催された第 4 回 POPs 条約締約国会議において新たに条約対象物質として追加された。以降本稿において、これらの POPs および POPs 候補物質について、便宜上、有機塩素化合物を塩素系 POPs、有機臭素化合物を臭素系 POPs と総称する。

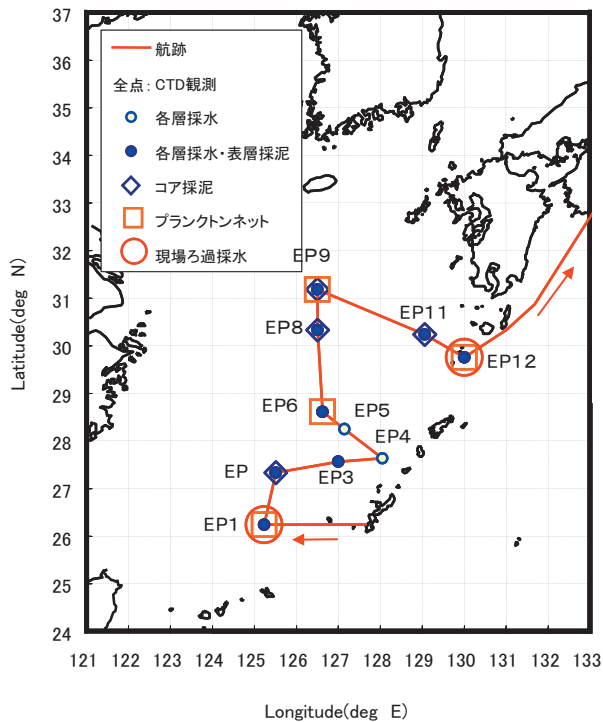
塩素系および臭素系 POPs については、沖合海域における濃度が極めて低値である。これらの POPs については検出・定量には数百 L 以上という大量の海水の濃縮が必要と見込まれるが、これだけの海水を陸上の実験室に持ち帰ることや、液／液抽出等の方法による濃縮を実施することは現実的ではない。そこで、本研究においては現場（試料採取位置）において大量の海水をろ過・濃縮する手法（以下、「現場ろ過採水」という）による調査手法の確立を目標としている。

PFCs については、沖合海域の海水について数 L 程度と、塩素系および臭素系 POPs に比べ少量の海水で検出・定量が可能であることから、既存の固相抽出法（Kunacheva et al., 2009）により多くの地点・深度から試料を採取し、海域における汚染の 3 次元的分布を捉えることを目的としている。

2.2 調査点配置および調査日程

平成 20 年 12 月、海上保安庁海洋情報部所属の測量船「拓洋」（2,600 トン）によって東シナ海における調査を実施した。調査点について、計画時点では、EP-1~EP-12 の 12 点の調査を予定していたが、天候等の都合により EP-7 および EP-11 の 2 点を欠測し、結果として全 10 点の調査となった。調査航海の航跡及び調査内容を第 1 図に示す。

東シナ海における基本的な POPs 分布を捉えるのを目的に、面的な調査点配置をした。調査点配



第1図 2008年12月に実施した東シナ海における調査測点
 Fig. 1 Sampling points in the East China Sea in December 2008

置の考え方は以下とおりである。

現場ろ過採水の実施点は、EP-1とEP-12に配置した。これは、調査海域における黒潮の上流と下流の試料を採取するためである。

黒潮の横断面として、EP-2, 3, 4及びEP-4, 5, 6を配置した。このうちEP-4, 5, 6は気象庁の定期観測線であるPN線に重ねたものである。

大陸側の汚染分布を見るため、水深100m前後の大陸棚上にEP-2, 6, 8, 9を配置した。

すべての点において水温塩分連続観測、各層採水、表面採泥を予定していたが、強風のためEP-4及び5では採泥を実施しなかった。大陸棚上に設置したEP-2, 6, 8, 9においては、沖縄トラフ内等に設置した他の調査点に対して比較的堆積速度が大きいことが期待できることから、POPs汚染史の解明のための海底堆積物のマルチプルコアサンプルを予定していたが、底質の状況

から判断し、EP-2, 8, 9, 11での実施に変更した。

調査航海の結果の全日程は、第1表のとおり平成20年12月8日から同22日で、海域における観測、試料採取等の作業は12月10日～19日の10日間実施した。

2.3 調査方法

2.3.1 水温塩分

各調査点における水温塩分の鉛直分布を、メモリ式CTD (SBE製SEACAT Profiler SBE-19)を用いて測定した。

2.3.2 現場ろ過採水

EP-1及びEP-12において、海中に投入した採水ホースより実験室に設置した濃縮装置に海水を導入する方式により、表層(採水ホース投入長:海面下5m)及び下層(同100m)の海水を採取した。1層あたり2000Lの海水を現場でろ過し、懸濁態/溶存態別のPOPsを捕集した捕集材を、回収後直ちに冷凍保管し、分析のため海洋情報部に持ち帰った。本システムにおける使用機材及び運用の詳細については3.に詳述する。

2.3.3 各層採水

表層海水は、ポリバケツで採取した。その他の採取水深は50m、底上10m(水深が深い調査点では場合は100m, 500m, 1000m, 底上50m)とし、ニスキンX採水器 (General Oceanics, Inc, U.S.A.製, 10L)を測量船巻上機のワイヤに直結して用いて採取した。

船上においてpH, 溶存酸素の分析をおこなった。PFCs分析用の海水試料については、船上で濃縮処理ののち、京都大学に持ち帰り分析された。海水の塩分, 栄養塩(亜硝酸態窒素, 硝酸態窒素, リン酸態リン, ケイ酸態ケイ素), 油分, 重金属については海洋情報部, クロロフィルaについては愛媛大学の施設に、分析のため持ち帰った。

第1表 調査日程

Table 1 Schedule of the investigation in the East China.

月日(曜日)	測点番号	緯度	経度	内 容
1 12/ 8(月)	那覇港	26° 14.5'	127° 40.5'	那覇寄港中、陸上職員・共同研究者乗船及び観測準備
2 12/ 9(火)				那覇出港
3 12/10(水)	EP-1	26° 14.2'	125° 13.5'	各層採水5層(表、50m、100m、500m、底上50m)、表層採泥、プランクトンネット、現場ろ過採水(表面)
4 12/11(木)				現場ろ過採水(表面続き、100m)
5 12/12(金)				現場ろ過採水(100m続き)
	EP-2	27° 19.9'	125° 30.2'	各層採水3層(表、50m、底上50m)、表層採泥、マルチプルコア採泥
6 12/13(土)	EP-3	27° 33.7'	126° 59.5'	各層採水5層(表、50m、100m、500m、底上50m)、採泥
7 12/14(日)	EP-4	27° 37.9'	128° 02.5'	各層採水3層(表、50m、100m、底上50m)
8 12/15(月)	EP-5	28° 14.9'	127° 08.5'	各層採水5層(表、50m、100m、500m、底上50m)
	EP-6	28° 36.5'	126° 37.1'	各層採水3層(表、50m、底上50m)、表層採泥、プランクトンネット
8 12/16(火)	EP-8	30° 19.6'	126° 30.0'	各層採水3層(表、50m)、表層採泥、マルチプルコア採泥
	EP-9	31° 10.7'	126° 29.7'	各層採水3層(表、50m)、表層採泥、マルチプルコア採泥
	EP-11	30° 14.0'	129° 03.1'	各層採水3層(表、50m、100m、500m、底上50m)、表層採泥、マルチプルコア採泥
9 12/17(水)	EP-12	29° 45.2'	129° 59.8'	現場ろ過採水(表面)
10 12/18(木)				現場ろ過採水(表面続き)、各層採水4層(表、50m、100m、底上50m)、表層採泥、プランクトンネット、現場ろ過採水(100m)
11 12/19(金)				現場ろ過採水(100m続き)
	RW'1	30° 52.0'	131° 40.2'	放射能調査採水
13 12/20(土)	高知入港	33° 30.0'	133° 34.0'	高知入港、共同研究者下船、高知出港
13 12/21(日)	RW'2	33° 35.5'	137° 54.5'	放射能調査採水、機器テスト等
14 12/22(月)	東京基地	35° 38.1'	139° 46.5'	東京入港、陸上職員下船

2.3.4 下表面採泥

各調査点においてスミスマッキンタイヤ型採泥器で海底堆積物を採取した。採泥器のバケットに採取された堆積物の表面0-2cmを専用のステンレス製シャベルで採取し、ステンレスバット内でよく攪拌混合し、分析項目別の容器に保存した。

2.3.5 コア採泥

(株)離合社製小型マルチプル柱状採泥器(コア長400mm, 4本組)により採取した。層別切り分を陸上に持ち帰ってから実施するため、ポリカーボネイト製コア筒の上下にゴム栓をし、航海中は測量船の糧食用冷蔵庫で保管し、コア観察及び層切りのため愛媛大学の実験施設に持ち帰った。

2.3.6 プランクトンネット

動物プランクトン採取のため、プランクトンネットを100又は200m鉛直引きした。採取試料は船上でソーティングを行い、動物プランクトンについてはPOPs分析用に冷凍保管した。

2.4 観測, 試料採取および分析結果

2.4.1 水温塩分分布

CTD観測により得られた水温・塩分の鉛直分布を第2図に示す。調査時期は冬季であったことから、海面冷却によって100m程度まで鉛直混合している様子が見られた。観測結果から得られた水塊構造については検討の結果、本報別稿(山尾ほか, 2010)に記述するとおり、今回の調査点のうち、EP-1, EP-3, EP-5及びEP-12が黒潮水塊といえた。

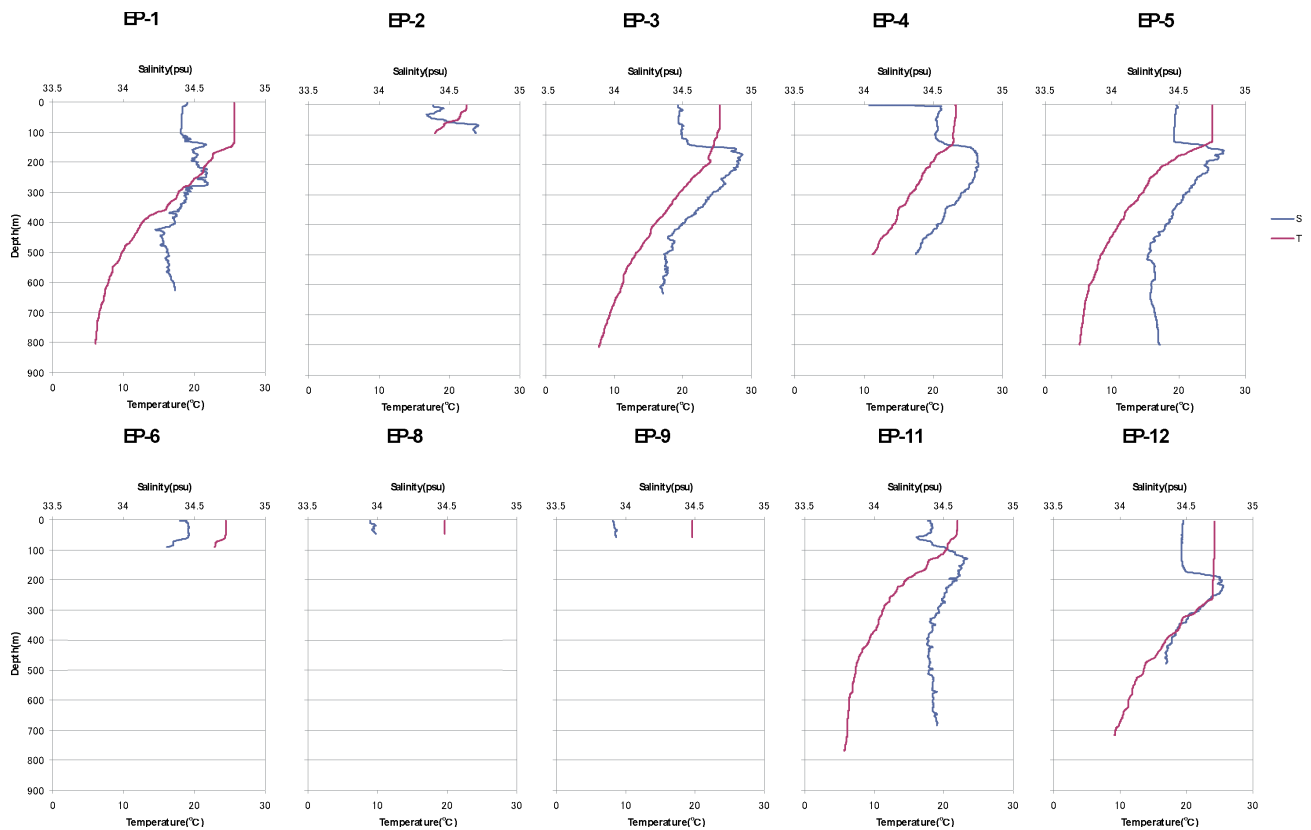
2.4.2 採取試料

2.4.2.1 海水試料

現場ろ過採水では、EP-1および12の2点で各2層、計4試料を採取した。各層採水では、全10調査点、計37試料を採取した。

2.4.2.2 表層堆積物および堆積物コア試料

表面採泥では8調査点において試料を採取した。EP-1, 3, 9, 11については泥質であった。EP-2, 6, 12については砂質、EP-8については砂泥であった。コア採泥ではEP-2は砂礫、EP-8は砂礫と泥の互層であり、年代測定やPOPs分析に適さなかった。EP-9, 11につ



第2図 東シナ海調査における塩分水温鉛直分布
Fig. 2 Vertical distribution of water temperature and salinity

いては、均質な泥質で乱れのないコアが採取できた。

2.4.2.3 プランクトン試料

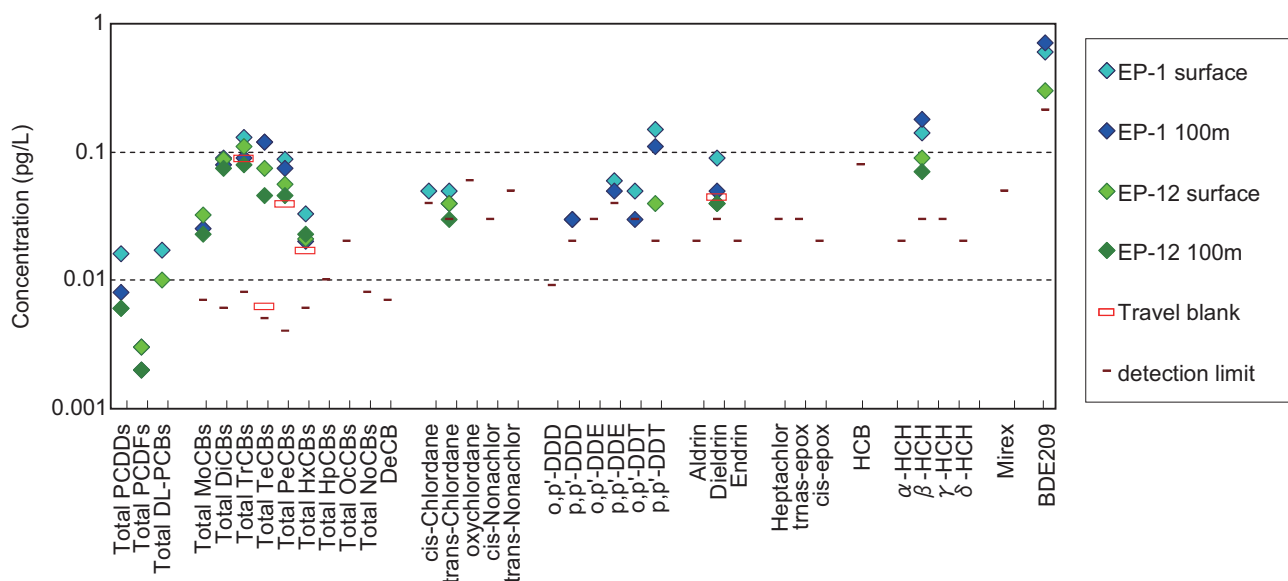
プランクトンネットでは、全点において定性分析を実施したほか、EP-1, 2, 6, 12において POPs 分析用に必要な約 20 g の動物プランクトンが採取できた。

2.4.3 試料分析結果

採取した海水および海底堆積物中の POPs 濃度について、一部分析結果が出ており（清水ほか, 2009; Shimizu et. al., 2009; Kunacheva et. al., 2009), 概要は以下のとおりである。

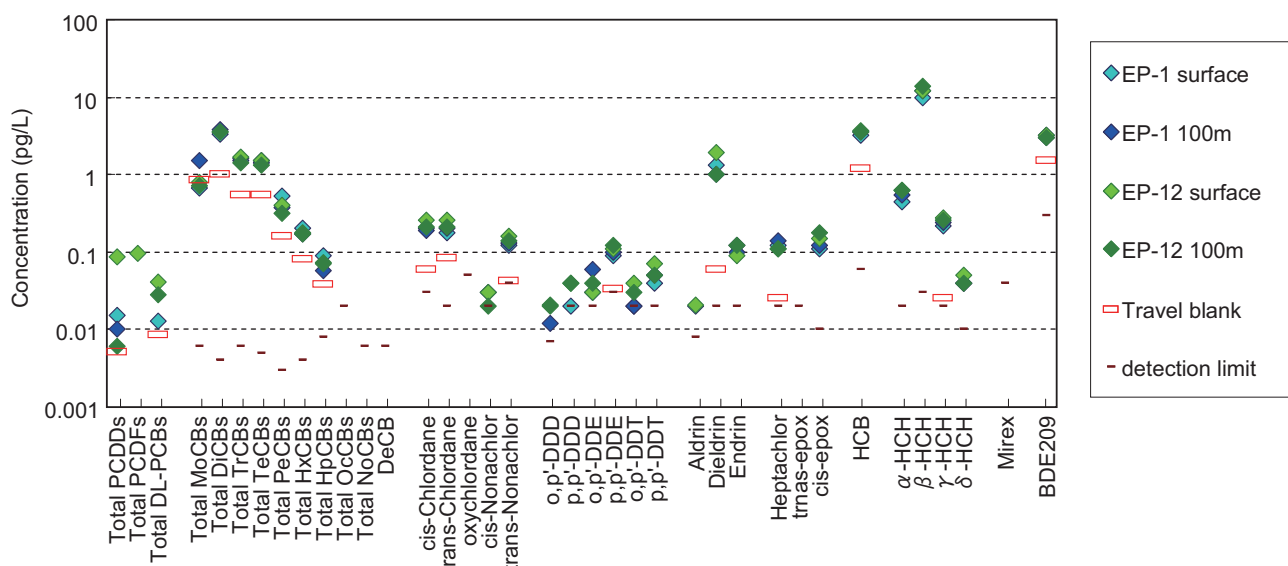
現場ろ過採水試料については環境省（2006）及び厚生労働省（2007）の測定マニュアルに従って分析を行った。塩素系および臭素系 POPs について、懸濁態濃度の一覧を第3図に、溶存態濃度の一覧を第4図にそれぞれ示す。懸濁態 POP 濃度

はダイオキシン類、クロルデン類、DDT 類、HCH 類、PBDEs が、いずれも 0.01~0.1 pg/L のオーダーであった。溶存態 POPs 濃度は、DDT 類が数 pg/L、 γ -HCH が十数 pg/L、ダイオキシン類、ドリノ類が 0.01~0.1 pg/L のオーダーであった。他の POPs については低濃度による不検出またはトラベルブランクの値が高く、定量できなかったが、多項目の POPs について、非常に低い濃度レベルで定量できたといえる。懸濁態 POPs 濃度については海水中に含まれる懸濁粒子の量に依存するが、黒潮水のため懸濁粒子が少なかったため非常に低濃度であったと考えられる。2000 L の海水中に含まれる懸濁態 POPs の濃度は、下層（採取ホース投入長 100 m）より表層（同 5 m）で、EP-12 より EP-1 で、比較的高濃度の傾向であったが、本方法では、懸濁粒子の量を求めているため、この傾向について懸濁粒子量による検討はできない。溶存態 POPs については EP-12 において PCDDs 及び PCDFs が高めであった



第3図 現場ろ過採水で得られた懸濁態塩素系及び臭素系 POPs 濃度

Fig. 3 Concentrations of POPs in the particulate phase of water samples from the East China Sea



第4図 現場ろ過採水で得られた溶存態塩素系及び臭素系 POPs 濃度

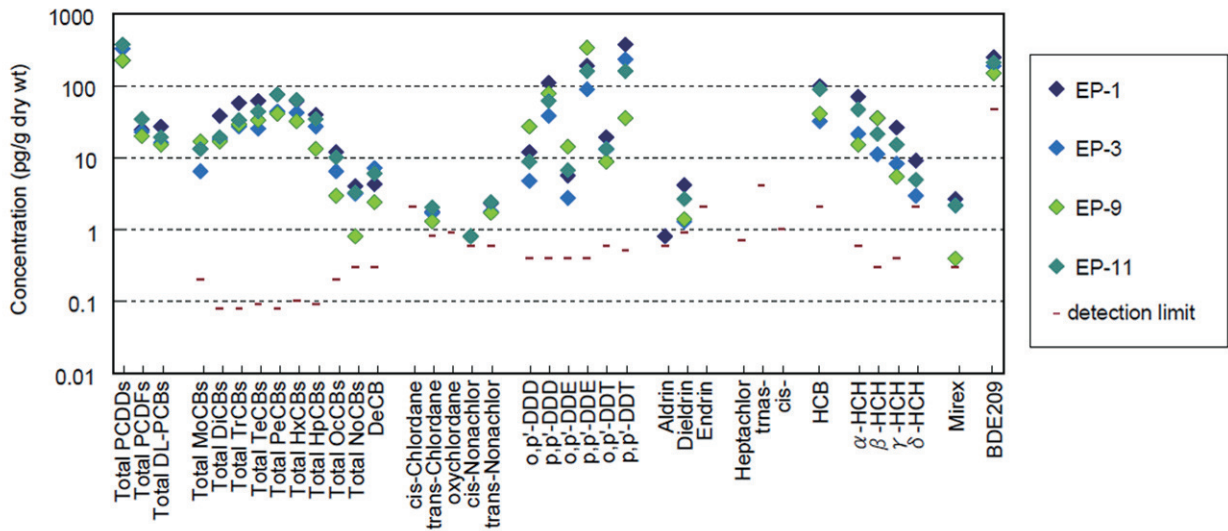
Fig. 4 Concentrations of POPs in the dissolved phase of water samples from the East China Sea

ほか、試料による差異は見られなかった（清水ほか，2009；Shimizu et. al., 2009）。

表層堆積物試料について環境省のマニュアル（2008）に従って分析した結果、塩素系 POPs について、トキサフェンとヘブタクロルが不検出であったほかは、多くの物質において定量が可能であった。得られた濃度の一覧を第5図に示す。濃度レベルのオーダーは、汚染の進んだ閉鎖性海域である東京湾における濃度（清水ほか，2005；

Mihn et. al., 2007）と比べて1～3桁ほど低い値であった。多くの塩素系 POPs について、大陸棚上に位置する EP-9 と沖縄トラフ内に位置 EP-1, 3, 11 では、後者の試料において比較的高濃度を示したほか、異性体組成も大陸棚上と沖縄トラフ内で差異があった（清水ほか，2009）。

一方、PFCs については、4Lの海水から固層抽出法と HPLC-ESI-MS/MS 法により分析を行った（Kunacheva et. al., 2009）。PFOS 及び



第5図 表層堆積物 (0-2 cm) 中の POPs 濃度

Fig. 5 Concentrations of POPs in the surface sediments (0-2 cm depth) from the East China Sea.

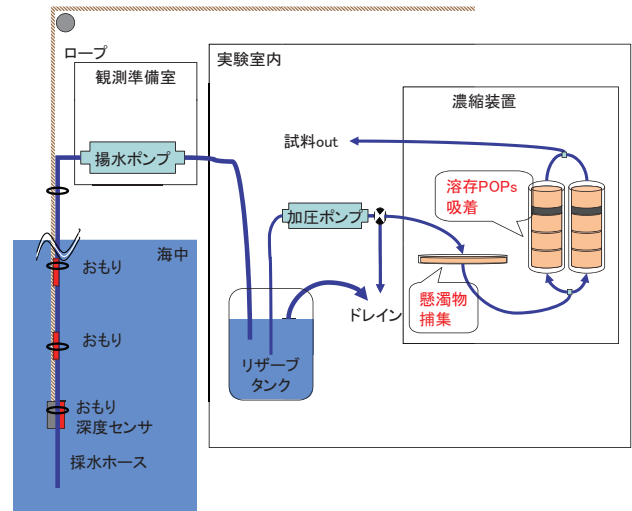
PFHOA の懸濁態・溶存態合計濃度範囲は、それぞれ定量下限下~584 pg/L 及び 6~300 pg/L で、EP-1 において最も高濃度であった。そのほか PFNA 等複数の物質が十分定量可能であった。南側の調査点で PFOS 及び PFOA、北側の調査点で PFNA の濃度が高い等の特徴が得られた。PFCs の分布については本研究報告別報 (山尾ほか, 2010) において論じている。

3 現場ろ過採水手法についての検討

3.1 現場ろ過採水システムの設計

3.1.1 システム全体の構造

船上における現場ろ過採水のシステムは以下のとおりである。海中に投入した採水ホース (株トヨックス製 TG-25) から揚水ポンプ (株寺田ポンプ製作所製セルプラテックポンプ CMP2-60.2 F) を用いて、実験室に設置した 20 L のリザーブタンク (イーアイエス・ジャパン(株)製 ws-n-rt 20) に 13 L/min で導入し、リザーブタンクから加圧ポンプ (株アイチポンプ興業製 MCS-20 S 4 LH) により 3 L/min の流速で濃縮装置 (イーアイエス・ジャパン(株)製微量有機化学物質濃縮装置 MEWS-2100 S) に導入する方式とした (第6図参照)。

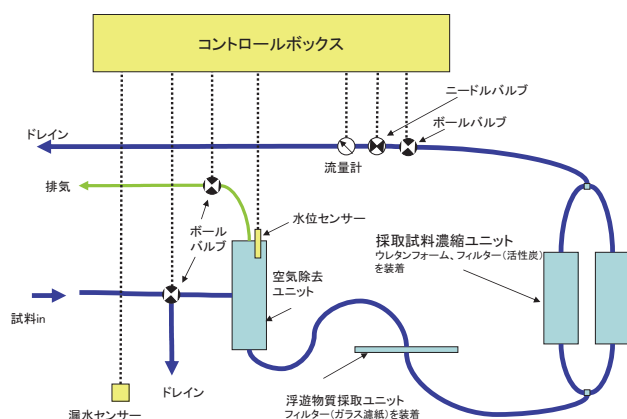


第6図 船上における現場ろ過採水システム

Fig. 6 On-site large volume water sampling system for POPs

3.1.2 POPs 濃縮装置の構造

POPs 濃縮装置として用いた MEWS-2100 S の構造を第7図に示す。POPs の捕集材としては、懸濁態 POPs 捕集にガラス繊維フィルター (GFF) を、溶存態 POPs 捕集にはポリウレタンフォームプラグ (PUFP) 及び活性炭素フィルター (ACF) を用いた。本装置は河川水や上水中のダイオキシン類調査用に開発された微量有機化学物質濃縮装置を一部改良したものである。海水濃縮のラインを並列 2 列に増設して流量を増やす



第7図 現場ろ過採水に用いる濃縮装置の構造
Fig.7 Schematic design of the on-site large volume water sampling system

ことで、通常 1.5 L/min の試水流量を 3.0 L/min まで増量し、沖合海水中の塩素系及び臭素系 POPs 検出に必要な 2000 L の試料を 12 時間程度で採取可能とした。

3.1.3 POPs 吸着材の選定

今回用いた MEWS-2100 S 類似の濃縮装置を用いた通常のダイオキシン類のみの調査の場合は、溶存態の捕集には PUFP のみを用いるが、PUFP では他の POPs については破過してしまうことが知られている。そこで、過去の研究例（功刀ほか，2006；増崎ほか，2002）で多種類の POPs について良好な回収率を示している活性炭素フィルター（ACF）を吸着材として併用した。船内実験室で調査点ごとに吸着材を効率的に交換するためには、XAD 樹脂等の粒子状の樹脂よりも、ブロック上の PUFP やシート状の ACF は扱い易い点もこれらを選定した理由である。

GFF にはアドバンテック東洋株式会社製 GC-50 (φ 300 mm, 保留粒子径 0.5 μm) を 450℃ で 4 時間加熱処理したものを用いた。PUFP には柴田科学株式会社製 (直径 90 mm × 高さ 50 mm) を、ACF には昭和電気株式会社製 Autoprep FiberAC Disk (直径 83 mm × 高さ 5 mm) を、有機溶媒でソックスレー洗浄したものを用いた。

これらの吸着材の有効性を確認するため、陸上試験により各種 POPs の ¹³C ラベル化標準を用い

た回収率の試験を実施したところ、いずれの POPs 成分についても概ね 90% 以上の良好な回収率を示した。（未発表）

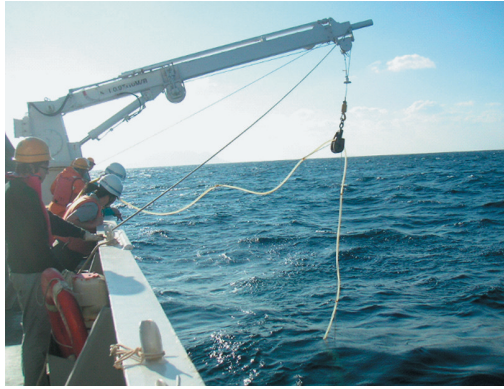
3.2 船上における運用

3.2.1 採水ホースの投入

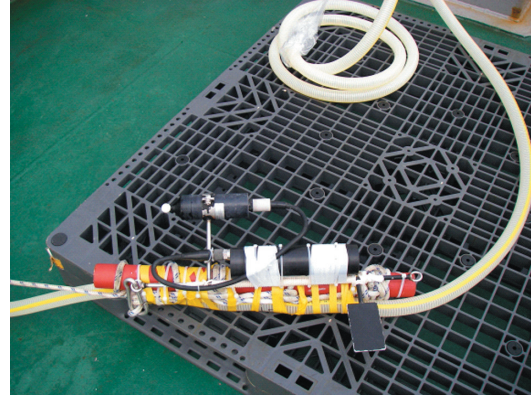
表層海水については、海中にホースを 5 m, 下層については 100 m 投入して採取した。海中に投入したホースは内径 25 mm × 長さ 50 m で、甲板上に設置した揚水ポンプまで 4 本（合計 200 m 分）を接続した。表層採取時はホース先端を 5 m, 下層採取時は、ホース先端を 100 m 分海中に投入し、余りのホースは甲板上に蛇行させておいた。ホースは甲板後部の伸縮ダビット先端につけた滑車に通し、キャプスタンで投入巻き上げを行った。つり下げのテンションを受けるため、採水ホースには φ 8 mm のナイロンロープを約 2 m 沖にビニールテープとインシュロックで固定した。また、ホースを水中に沈めるため、5 kg の棒状の錘 1 本をホース先端 5 m の位置に結びつけた。ホース長 100 m 投入時には、さらにホースが流されやすいため、錘を増やすことを検討したが、つり下げ時の過剰な重量は作業上の安全から困難であったので、錘については 2 本、合計 10 kg の使用とした。実際の採取水深を調べるため、ホース先端 5 m の位置に水深センサーをつけた。

3.2.2 採水準備

採水ホースによる採水では、水面から甲板上の揚水ポンプまで 2 m 程度であり、揚水ポンプの能力（揚程 8 m）から十分と見積もっていたが、吸水側のホース長が 200 m と長いため、ポンプへの呼び水だけではホース内に海水を導入することはできなかった。そこで、ホース全体を甲板上の同平面に広げ、揚水ポンプの吸水側と吐水側のホース（10 m）をつなぎ替え、まず吐水側ホースから吸水側ホースに水を満たし、揚水ポンプと両ホースの端を 1 m 程の高さに持ち上げてから揚水ポンプをいったん停止し、吸水／吐水側をす



↑ 伸縮ダビットへホースをセットし、90° 横へ振りだし



↑ ロープ先端におもり (5 kg), 深度センサ装着



↑ ホース投入側先端



↑ ロープとホースのつなぎ

←後部甲板でのホース投入作業の様子

第8図 海水現場ろ過採水甲板上的の様子

Fig. 8 Sampling scene of the on-site large volume water sampling system on the deck

ばやく元につなぎ替ることで、ホース全体に呼び水を満たした。初回の試料採取は呼び水準備等のため3時間程度を要したが、2回目以降は1時間以内の準備時間で試料採取にかかることができた。

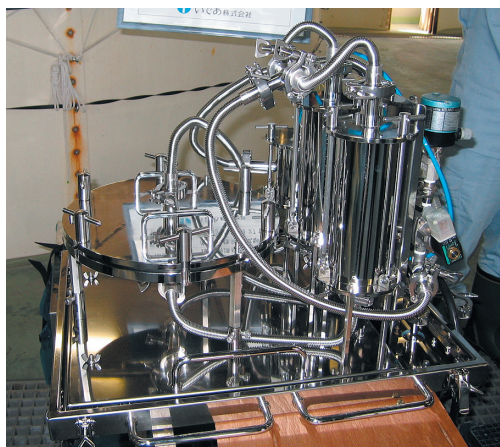
3.2.3 試料採取

採水ラインの共洗いのため、揚水ポンプを15分以上運転した後、揚水ポンプの吐水側をリザーブタンクに接続し、さらに10分以上リザーブタンクを洗浄してから濃縮装置に接続した。濃縮装置へのPOPs吸着材の充填は、採水ラインの共洗いの間に実施した。流量・流速については、濃縮装置にあらかじめプログラムしたとおりに自動制御されるため、特段の操作・作業は必要としなかったが、GFFでろ過された懸濁物質質量が増えると流量が落ちるため、採水の途中、1ないし2回GFFの交換を行った。GFF交換の時間を含め

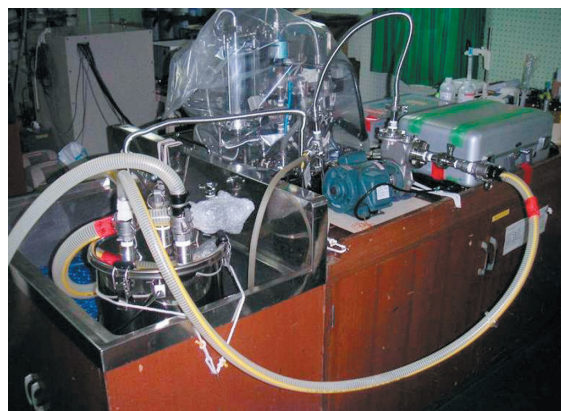
ても、概ね12時間程度で2000Lの海水のろ過・濃縮ができた。採水ホースの海中への投入の間は、ホースのプロペラへの絡まりを防ぐため、推進機を停止し、船を漂流させたが、試料採取開始から終了の間の漂流の距離は3M~18Mであった。また、100mホース投入中の試料採取水深は、ホース先端につけた深度センサーによれば、50~80m程度であった。試料採取中の甲板及び実験室における関係機材設置状況の写真を第8図に、実験室の写真を第9図に示す。

3.3 現場ろ過採水システムの評価

現場ろ過採水については、既存の濃縮装置の改造により、12時間程度で2000Lの海水のサンプリングを可能とした。船上における運用でも、採水ホースの投入から採取終了後のホース引き上げまで14時間程度で実施が可能であった。そのため、他の複雑な機器操作等を必要とする甲板作業



濃縮装置本体



リザーブタンク, 加圧ポンプ, 本体, コントローラー

第9図 海水現場ろ過採水実験室内の様子

Fig. 9 Sampling scene of the on-site large volume water sampling system in the laboratory on board

に不向きな夜間を連続採水に当てることにより、シフトタイムの有効利用が可能となった。

甲板からホースの吊り下げによる海水の汲み上げについては、ホース重量および揚水ポンプの吸引の状態から考え、今回のホース長 200 m、海中への投入長 100 m 程度が限度と考えられるが、表層と 100 m 程度までの 2 層の調査であれば、十分実用性の高い方法と思われる。これ以上の水深の調査にはより揚程の高い揚水ポンプを使用し、ホースの吊り下げにおいてホース自体に係るテンションを小さくするような工夫が必要である。

濃縮装置については、コントローラーにプログラムした自動制御機能により、基本的に無人での運転が可能である。12 時間の試料採取中においては、安全確保、異常の早期発見、流量低下時の GFF 交換のため夜間交代制による対応を行ったが、特段に夜間の操作・作業の負担が大きいとはいえず、実用性の高い方法と思われる。

採取試料の分析結果については、2-4-3 で示したとおり、不検出や高トラベルブランクによる定量不可の POPs がいくつか見られたが、多種類の POPs について検出・定量が可能であった。今回は非常に POPs 濃度の低い黒潮水選択したので、いくつかの物質で必要とされるトラベルブランク値を満たせなかったものと考えられる。トラ

ベルブランクの主な原因は、溶存態 POPs の吸着剤として用いた ACF のバックグラウンド値であると考えられる。ACF は有機物質の吸着性に優れる反面、使用前の洗浄時に残留した POPs や POPs 以外の夾雑物、取り扱い時のコンタミネーションの影響でバックグラウンド値が高くなってしまったと考えられる。この問題は ACF の洗浄レベル向上、POPs 種類による分析時の抽出液 (PUFP のみの抽出液にするか、ACF 分も含むか) の選択により改善できると考えられ、今回の実海域試験により検討に必要な有用な情報が得られたと考える。検出・定量が可能であった HCHs 等については、過去の研究例 (功刀ほか, 2006, 2004) と比較して妥当な値であったと言える。

以上より、本手法は沖合海域における有効な調査手法となりうると言える。

4 まとめと今後の展望

平成 20 年 12 月、測量船拓洋により実施した東シナ海 POPs 調査により、本研究の初年度の目標であった、沖合海水中の極低濃度の POPs 濃度を調査するシステムの開発及び検討が実施できた。また、各層採取海水試料の分析によるフッ素系 POPs 分析の結果および海底堆積物試料の分析結果より、東シナ海における POPs 分布の特徴を一

部捉えることができた。堆積物コア試料、プランクトン試料については今後分析を実施することで、東シナ海における POPs の汚染史の復元や POPs 輸送・生物濃縮過程に関する詳細情報を得ることが期待できる。

また、本研究プロジェクトの2年目である平成21年7月には測量船昭洋による夏季の東シナ海において、中国大陸からの淡水の影響を受けていると考えられる海水のサンプリングに成功し、POPs 分析及びデータ解析を進めているところであり、最終年度に当たる22年度には2年間の調査データを検証する海域調査を実施する予定である。これらの調査によって得られた POPs のデータは、本研究プロジェクトにおいて別途取り組まれている POPs 輸送モデル (Ono et. al, 2009) において海水中 POPs 濃度の境界条件や検証の実測データとして適用する予定である。将来、本研究プロジェクトにより検証・確率された手法を沖合海域のモニタリングに活用することで、POPs による越境汚染の実態や、汚染史の解明など、海洋汚染の予測に資する基礎情報の提供ができることを最終的な目標としている。

謝 辞

本研究は環境省の移替研究経費である公害防止等試験研究費（公害一括）による、海上保安庁海洋情報部と愛媛大学沿岸域環境科学研究センター（武岡英隆教授・田辺信介教授）及び京都大学大学院地球環境学堂（藤井滋穂教授・田中周平准教授）との共同研究であり、POPs 動態解析モデル及び臭素系 POPs 分析については愛媛大学、フッ素系 POPs 分析については京都大学が主担当として実施しています。

海域調査は、海洋情報部所属の測量船「拓洋」（菅沼高志船長（当時））により実施されました。海域での調査に著者らと共に従事し、主にCTD観測を担当してくれた環境調査官付宮野雅士さん、プランクトン調査を担当された愛媛大学グローバルCOE准教授チャン・クアンヒオンさん、作業全般で活躍くださった愛媛大学技術員大

西秀次郎さん、主にPFCs試料の採取・処理に従事された京都大学大学院博士課程学生クナチワ・チナガンさんには、それぞれの担当を超え、現場作業において大変な戦力となってくださいました。拓洋船長・乗組員の皆様には、非常に多項目にわたる長時間の調査にご対応くださり、また初めての経験である現場ろ過採水の準備立ち上げにご協力いただきました。また、調査開始に先立って、イーアイエスジャパン(株)／いであ(株)松村徹さんには現場ろ過採水システムの構築に貴重なアドバイスをいただき、イーアイエスジャパン(株)大塚俊晶さんにはシステムの作成及び装置試験に貢献いただきました。調査点の選定については愛媛大学准教授の郭新宇さん示唆をいただきました。研究計画から船上調査項目・作業計画策定には海洋情報部主任環境調査官（当時）當重弘さんに共に検討いただきました。吸着材の洗浄、塩素系 POPs 分析、回収率試験には、いであ(株)深海稔さん、内田圭祐さんに尽力いただき、臭素系 POPs の分析には愛媛大学沿岸環境研究センター磯部友彦さんにご担当いただきました。そのほか、多くの方のご協力により研究が進められていることを感謝します。

参考文献

- Kannan, N., N. Yamashita, G. Petric and J. C. Dummer, Polychlorinated Biphenyls and Nonylphenols in the Sea of Japan, Environ. Sci. Technol. 32, p.1747-1753, (1998)
- 環境省環境保健部環境安全課，モニタリング調査マニュアル，平成18年度版化学物質と環境，(2006)
- 環境省水・大気環境局水環境課：ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル（平成20年3月），(2008)
- 功刀 正行，藤森 一男，中野 武，篤志観測船を用いる残留性有機汚染物質による地球規模海洋汚染観測システムの開発，分析化学，55，11，p.835-845 (2006)
- 功刀 正行，藤森 一男，中野 武，原島 省，

- フェリーを利用する海洋観測プラットフォームの開発及び日本近海における有害化学物質による海洋汚染観測, 分析化学, 53, 12, p. 1375-1387, (2004)
- 厚生労働省健康局水道課, 水道原水及び浄水中のダイオキシン類調査マニュアル (改訂版) (平成 19 年 11 月), (2007)
- 増崎優子, 松村徹, 関好恵, 大塚俊晶, 眞柄泰基, 柴田康行, 伊藤裕康, 森田昌敏, 海水中の POPs および関連物質の分析—II. 沿岸海水中の濃度と組成—, 日本海洋学会 2002 年秋季大会講演予行集, p 349
- Kunacheva, C., S. Fujii, S. Tanaka, J. Shimizu and B. R. Shivakoti, Occurrences and Transport of Perfluorinated Compounds in East China Sea, Organohalogen Compounds, vol. 71 p. 002583-002588, (2009)
- Minh, N. H., Isobe, T., Ueno, D., Matsumoto, K., Mine, M., Kajiwara, N., Takahashi, S., Tanabe, S., Spatial distribution and vertical profile of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecanes in sediment core from Tokyo Bay, Japan., Environmental Pollution, 148, p. 409-417, (2007)
- Ono, J., D. Takahashi, X. Guo, S. Takahashi and H. Takeoka, Development of a Mathematical Model for 3 D-Dynamics of Persistent Organic Pollutant in the East China Sea, Organohalogen Compounds, vol. 71 p. 001314 - 001317, (2009)
- Shimizu Junko, Takahashi Shin, Isobe Tomohiko, Subramanian Annamalai, Kunacheva Chingarn, Hukaumi Minoru, Uchida Keisuke, Matsumura Toru, Toju Hiroshi, Tanaka Shuhei, Fujii Shigeo, Tanabe Shinsuke, Development of Monitoring System for Persistent Organic Pollutants in Offshore Waters around Japan : Results from the First Investigation in the East China Sea, Organohalogen Compounds, vol. 71 p. 001823-001828, (2009)
- 清水潤子, 山尾理, 野坂琢磨, 野口賢一, 峯正之, 松本敬三, 大市一芳, 堤一尚, 宮本哲司, 池田善郎, 東京湾海底堆積物中における POPs (残留性有機汚染物質) 濃度分布の特徴について (平成 14 年東京湾 POPs 調査結果より), 海洋情報部研究報告, 41, p. 35, (2005)
- 清水潤子, 野口賢一, 三浦幸広, 友久武司, 主要湾域の海底堆積物中における有害汚染物質濃度の経年変化の傾向, 海洋情報部研究報告, 44, p. 57, (2008)
- 山尾理, 清水潤子, 郭新宇, 田中周平, クナチワチナガン, 藤井滋穂, 東シナ海におけるペルフルオロ化合物 (PFCs) 分布及び起源推定, 海洋情報部研究報告, 46, p. 13, (2010)