

II-1. 海水および底質の油分調査法

海水中の油分は、動・植物に由来する生物起源の脂質と環境汚染物質として海域に流入する石油類に区分される。生物由来の脂質は、炭化水素、脂肪酸、脂肪酸グリセリド、ステロール類、リン脂質などの生体に検出される成分で構成される (Kayama and Yamada, 1975)。一方、石油成分は、総論 I-2 において述べられているように多種多様な成分が検出され、さらに、これらの個々の成分の水生生物にたいする有害性や蓄積性は著しく異なる。したがって、流出油の海洋生態系に対する影響を評価するためには、流出油の濃度を総量 (油分) として測定する他に石油構成成分の各成分に区分して測定する必要がある。

海水中油分は、外洋表層水で $0.1 \sim 10 \mu\text{g/l}$ 、内湾で $1 \sim 10 \mu\text{g/l}$ と低濃度 (日本海洋学会 1979) であるために、個々の成分の濃度及び組成を把握するためには多量な海水を採集する必要がある。

海洋に流出した石油は、一部分は海水に溶存するが、大部分は海表面を拡散して油膜、海水と混合したエマルジョンや油球として存在し、一般的に不均一な分布を示す。したがって、測定結果の解析のためには採水時に油膜と海水に混在するものを区別して採集することも必要である。また、流出油が漂着した沿岸域の調査では潮汐を考慮して調査を繰り返し行うことにより、汚染実態を把握する必要がある。

懸濁物質、動・植物プランクトンの死骸あるいは糞など海水中に懸濁する各種の有機物は最終的には底質に堆積する。したがって、底質には海水と同様に各種の生物起源の脂質が検出される (Kayama and Yamada, 1975)。さらに、流出油汚染に由来する炭化水素類 (Yamada and Kayama, 1975) や多環芳香族化合物 (高田他, 1984) などの各種の成分が検出される。多環芳香族化合物は石油汚染の他に化石燃料の燃焼 (高田他, 1984, 高田, 1993) に由来することが知られており、底質に検出される石油成分の起源の解析とその手法開発は流出油による海洋汚染の影響評価において重要な研究課題である。

1.1 試料の採集と保存

試料の採集と保存は、調査の目的に適合する方法で行う必要がある。特に、試料採集の時に使用するウインチなどの機器類に使用されているグリースによる汚染には細心の注意を払う必要があり、基本的な注意事項は海洋環境調査法 (日本海洋学会, 1979) においてすでに指摘されているので割愛する。

1) 海水

(1) 採水

海洋に流出した油は、海表面に拡散して形成される油膜、あるいはエマルジョンや油球として存在し、その分布は不均一である。したがって、採水は流出油の存在状況及び調査の目的を考慮して行う必要がある。ここでは、主として海水に溶存あるいはエマルジョンとして存在する油分について述べる。

表面海水は、金属バケツで汲み、ガラス瓶に入れる方法が最も簡便である。布製のバケツは石油を吸着させやすいので油汚染の調査には使用できない。

IOC (1984) の方法では、図 II.1.1 に示した採水瓶を用いて水深約 1 m 層の海水を採水する。したがって、IOC 法は海面の油膜あるいは油球の採集・分析ではなく、溶存あるいはエマルジョン化した油分の測定を目的とした採水法である。

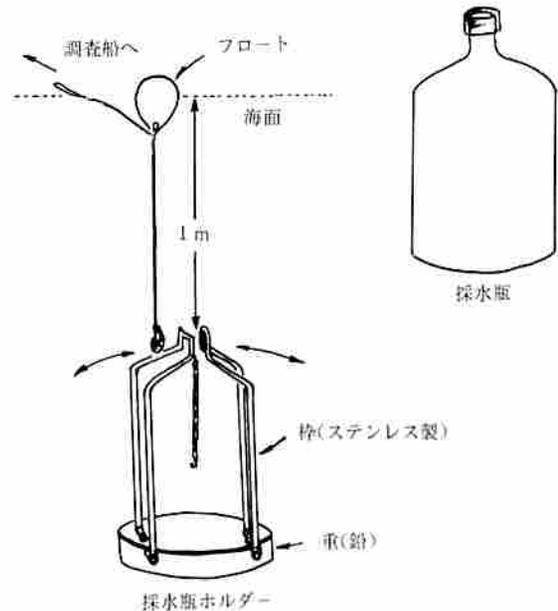


図 II.1.1 海水採水用装置

海表面の油膜も含めて油分を評価する場合には、採集する海水の量と採集面積を常に同一の割合にして採水する必要がある。採水面積と海水の割合を一定にするために、イギリス石油研究所の油汚染分析委員会 (1974) は図 II.1.2 に示したロード型の採水器を採用している。海表面薄膜 (Surface micro layer) の採水方法としてスクリーンを用いる方法 (イギリス石油研究所油汚染分析委員会, 1974) が提案されている。

下層水は、各種の採水器を用いて採水される。採水器

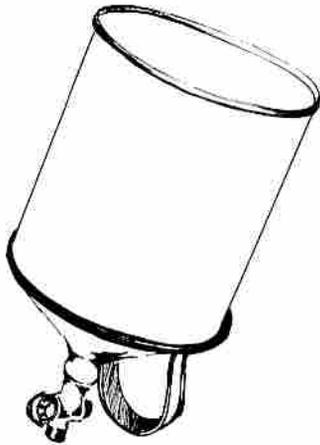


図 II.1.2 海面油膜採集器

の汚染や調査船自体に由来する石油によるコンタミに細心の注意を払う必要がある。海水中の石油成分濃度及び組成の分析では多量な海水が必要であり、一度に多量な海水の採水が可能な採水器（例えば、バンドーン採水器）を使用する必要がある。

(2) 保存方法

試水は、ネジ口ガラス瓶に保存するのが一般的である。ポリエチレン製の容器は、油分として測定されるような成分の溶出が危惧されること、さらに、試料瓶壁面に吸着した油分を抽出溶剤を用いて洗浄・回収することができないために使用することができない。油分分析過程で使用する各種器具類（例えば、メスシリンダーなど）への石油の吸着による分析誤差を小さくするために、分析過程での容器の移し替えを極力少なくする必要がある。したがって、容積が目盛られているネジ口ガラス瓶を用い、分析に用いる海水量を採水と同時に測定すると以後の分析操作において有利である。

石油成分も石油分解細菌や光の作用により分解・変性することが報告されている。したがって、採水後速やかに分析することが望ましいが、船上では分析操作に支障をきたすことも考えられ、試料を保存しなければならないこともある。一般的には、光分解と微生物分解を阻止する必要があり、JIS (1986a) の方法では、試水に塩酸を添加し酸性条件下 (JIS 法では pH 4 以下) で冷暗所に保存することが推奨されている。

流出油の海洋生態系に対する影響調査において、油汚染防除のために使用した油処理剤（非イオン界面活性剤）による汚染状況の把握も重要な課題である。非イオン界面活性剤は JIS 法 (JIS 1986b) ではイオン交換樹脂による分離精製過程で試水の pH を中性に調整する必要がある。したがって、試水の酸性条件下での保存は、以降の分析操作に支障を及ぼすので、上水試験法（厚生省生活衛生局水道環境部, 1993）ではアジ化ナトリウムの添加が提案されている。

2) 底 質

(1) 採 泥

底質は、エックマンバージヤスミスマッキンタイヤーなど各種の採泥器を用いて採集される。底質への懸濁物質の堆積速度は、富栄養化した懸濁物質の多い閉鎖的な東京湾でも $0\sim 0.58\text{ g/cm}^2/\text{年}$ であり (松本, 1982), その速度は遅い。流出油事故による底質汚染の実態を解明するためには、底質と底層水の境界層の薄い層の最近堆積した底質を採集することが要求される。泥深の深い層までの底質を採集することは、採集した底質は過去の汚染状況も反映しており、最近の流出油事故の影響を不明確にすることが考えられる。エックマンバージヤスミスマッキンタイヤー型採泥器では、採泥器内海水の除去に伴って採集された底質の表層が流失する可能性がある。したがって、底層水と底質の境界面の底質を採集するためには自重式柱状採泥器による底質コアの採集が必要であり、底質の石油成分濃度と組成を鉛直的に測定することにより底質汚染の変遷を把握することもできる。

採泥器へのグリース塗りや注油は絶対に避けねばならず、機械的構造の少ない柱状採泥器の使用はコンタミの原因となる注油を避けることができる点において有利である。

(2) 保存方法

底質の凍結・解凍は、底質に結合する水分の遊離により多量な水を析出させ、以後の分析操作の障害となる。環境庁 (環境庁水質保全局水質管理課, 1988) では、各種化学成分分析用底質は、小石や貝殻などの異物を除き、遠心分離 (3000 rpm, 20分) により間隙水を除去した後 -20°C で凍結保存する方法が提案されている。

1.2 我が国周辺海域におけるモニタリング調査

流出油の汚染実態や海洋生態系に及ぼす影響調査では、油流出事故が起こった水域における海水中油分の事故以前の濃度が影響評価解析において必要不可欠な情報である。海水中油分は本指針でも述べているように、抽出方法や定量方法によりその値は大きく異なる。本指針で述べている方法 (ヘキサン抽出・蛍光光度法) による海水中油分調査は、環境庁 (1998) 及び気象庁 (1999) においてそれぞれ日本近海海洋汚染調査及び海洋バックグラウンド汚染観測として実施されている。例えば、環境庁による「日本近海海洋汚染実態調査」では、図 II.1.3 に示した観測点において調査が実施され (日本海洋学会, 1979), 調査結果は海上保安庁水路部日本海洋データセンター (JODC) に登録されている。しかし、これらの海洋汚染モニタリング調査海域は図 II.1.3 にも示したように限られており、油流出事故調査を実施しなければならない海域のバックグラウンドデータが入手できない場合もある。さらに、石油系炭化水素類は海域に種々

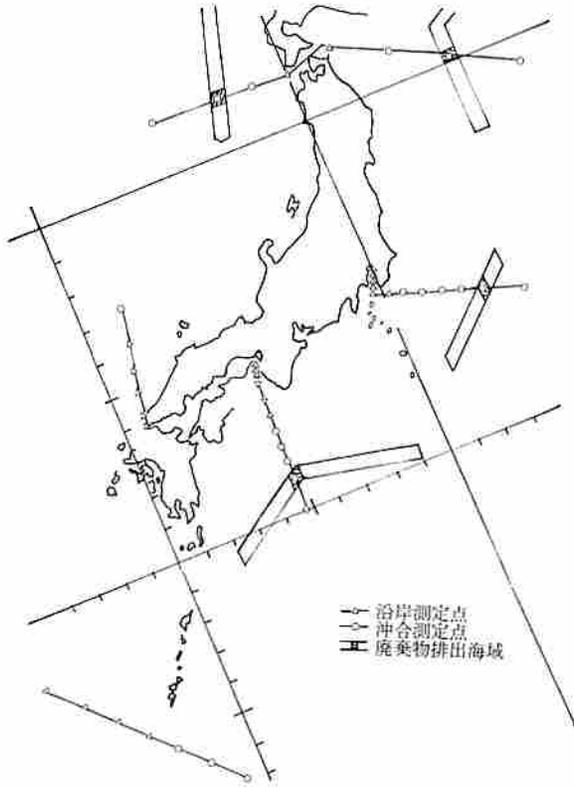


図 II.1.3 環境庁の海洋汚染調査地点

の経路を經由して流入していると考えられ、特に東京湾や大阪湾などの閉鎖性内湾域ではその濃度変動が大きい。したがって、油流出事故海域におけるバックグラウンド油分を把握することは影響評価の解析に必要不可欠であると考えられるので、当該海域の非汚染域において事故後速やかに調査を実施し、油分を把握することが必要である。

1.3 石油成分の汚染指標性

1) 脂肪族炭化水素

脂肪族炭化水素は、*n*-アルカン (*n*-パラフィンとも言う)、分枝、環状構造を持つ化合物および各々の成分に分離できない混合物 (Unresolved Complex Mixture: UCM と総称される) に大きく区分される。*n*-アルカンは、石油汚染と高等植物のワックスの2つの起源に由来する。また、ペンタデカン (C₁₅) 及びヘプタデカン (C₁₇) は植物プランクトンにより合成 (Blumer *et al.*, 1971, Youngblood *et al.*, 1971) されることが報告されている。石油汚染に由来する *n*-アルカンは、偶数炭素数のものと奇数炭素数のものがほぼ等量存在するのに対し、高等植物の *n*-アルカンは奇数炭素数のものが優先する。したがって、石油汚染成分と高等植物由来の *n*-アルカンの相違を奇数炭素数と偶数炭素数の *n*-アルカンの比 (Carbon Preferential Index: CPI) を指標にして

表すことができる (高田, 1993)。石油に由来する *n*-アルカンの CPI は1であるが、高等植物の *n*-アルカンの CPI は4~10であり、大きな CPI は高等植物由来の *n*-アルカンの寄与が大きいことを示す。一方、UCM は主として石油に起因するので、大きな UCM の存在は、石油汚染の影響の可能性を示唆する。このように、*n*-アルカンの濃度及びそれらの組成を解析することにより石油汚染の影響を明らかにすることができる。高田他 (1984) および高田 (1993) は東京湾底質の脂肪族炭化水素の CPI が2~3であることを明らかにし、東京湾底質の *n*-アルカンは石油汚染及び高等植物の2つの起源に由来することが推察された。

2) 多環芳香族化合物

多環芳香族化合物の起源は、化石燃料の燃焼と流出油汚染に大別される。多環芳香族化合物はアルキル置換基を持つものと持たないものがあり、それらの割合はこれらの2つの起源で異なる。アルキル基を持つ化合物と持たない化合物の割合は、しばしば、メチルフェナントレンとフェナントレンの比 (MP/P比) として表されることが多い。化石燃料の燃焼に由来する多環芳香族化合物は、アルキル置換をした化合物が少なく、MP/P比は1以下であるが、石油製品はアルキル置換化合物を多量に含有し、MP/P比は2以上である。

高田他 (1984) および高田 (1993) による東京湾の調査によると、東京湾底泥の MP/P比は、浦賀水道では2以上の水域があり、局所的な石油汚染が認められるが、それ以外の地点では MP/P比は1以下であり、化石燃料に由来する多環芳香族化合物の影響が大きいことが示唆される。従って、脂肪族炭化水素と同様に、多環芳香族化合物の濃度と組成の検討が流出油汚染の実態把握において有効であることが考えられる。

1.4 流出油の起源の同定方法

流出油の起源の解明は、流出油の海域環境に及ぼす影響の解明及び評価並びに汚染の回復過程の解析において必要かつ重要な情報である。*n*-アルカンの組成、バナジウムやニッケルなど重金属元素濃度などの種々の方法が検討されているが、その手法は確立していない。近年、原油中のバイオマーカーである Hopanes を用いる方法が検討されている。Hopanes とは図 II.1.4 に代表的な構造を示したが、イソプレネ6分子が縮合体を形成した Triterpanes の中で5環を持つものの総称であり、図 II.1.4 のクロマトグラムに示したように炭素数30を中心にして炭素数27から35のものが存在し、立体異性体や同族異性体を多く持っている。Hopanes の主な起源は原核生物の細胞膜脂質であり、原油中には必ず含まれており、その組成は起源生物の種類及び堆積環境により影響

引用文献

- Blumer, M., R. R. L. Guillard and T. Chase, 1971. Hydrocarbon of marine phytoplankton. *Marine Biology*, **8**, 183-189.
- Institute of Petroleum, Oil Pollution Analysis Committee, 1974. Sample Collection, Storage and Transportation, Marine Pollution by Oil, Characterization of Pollutants, Sampling, Analysis, and Interpretation, Applied Science Publishers Ltd, London, pp. 17-27.
- Intergovernmental Oceanographic Commission, 1984. Manual for Monitoring Oil and Dissolved/Dispersed Petroleum Hydrocarbons in Marine Waters and on Beaches. IOC Manuals and Guides 13, pp. 35.
- JIS, 1986a. 25. 四塩化炭素抽出物質, 工場排水試験方法 (JIS K 0102), pp. 62-63.
- JIS, 1986b. 23.2. 非イオン界面活性剤, 工場排水試験方法 (JIS K 0102), pp. 67-70.
- Kayama, M. and H. Yamada, 1975. Studies on the lipids of coastal waters I. General composition of lipids in seawater sediments and suspensoids. *J. Fac. Fish. Anim. Husb., Hiroshima Univ.*, **14**, 23-35.
- 環境庁水質保全局水質管理課, 1988. II 分析方法, 2. 分析試料の調整, 改訂版底質調査方法とその解説, pp. 3-4, (社)日本環境測定分析協会
- 環境庁, 1998. 平成9年度環境庁委託業務結果報告書, 海洋環境モニタリング調査指針等作成調査, pp. 136.
- 気象庁, 1999. 気象庁海洋バックグラウンド汚染観測報告, 海洋の温室効果気体と海洋汚染, 第45号, 平成9年観測結果, pp. 52.
- 厚生省生活衛生局水道環境部, 1993. 11-非イオン界面活性剤, 上水試験方法1993年版, (社)日本水道協会, pp. 404-406.
- 河野恵理子・高田秀重, 1998. 東京湾流出原油の堆積物への移行と残留, 月刊海洋, **30**, 661-665.
- 松本英二, 1982. 赤潮による底質汚染機構に関する研究, 産業公害防止技術, 工業技術院, 179-189.
- 日本海洋学会, 1979. 7. 化学調査, 7.2 油分及びベンゾ(a)ピレン, 海洋環境調査法, pp. 162-203, 恒星社厚生閣.
- Schmitter, J. M., W. Sucrow and P. J. Arpino, 1982. Occurrence of novel tetracyclic geochemical markers. 8, 14-seco-hopanes in a Nigerian Crude oil. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **46**, 2345-2350.
- 高田秀重・石渡良志・伊 順子, 1984. 東京湾堆積物中の炭化水素類, 水質汚濁研究, **7**, 172-181.
- 高田秀重, 1993. 堆積物中の陸起源炭化水素, 月刊海洋, **25**, 24-28.
- Yamada, H. and M. Kayama, 1975. Studies on the lipids of coastal waters II. Hydrocarbons in sediments in Hiuchi Nada. *J. Fac. Fish. Anim. Husb., Hiroshima Univ.*, **14**, 37-47.
- Youngblood, W. W., M. Blumer, R. L. Guillard and F. Fiore, 1971. Saturated and unsaturated hydrocarbons in marine benthic algae. *Marine Biology*, **8**, 190-201.

<山田 久>