

26 海洋中の微量オイル汚染の検出法開発について

装 備 部 山口 良隆、田口 昇、山之内 博
柴田 俊明、樋富 和夫、山岸 進

1. まえがき

1. 1 地球環境計測手法

人間の活動により自然界の物質循環が変わり始めており、海洋についてもそれらが原因となる異変が起こり始めている。全海域はつながっているために、このような海洋での現象は、温暖化、酸性雨などのような地球環境問題として扱われる。海洋における現象や環境状況を把握するために広域モニタリングは不可欠であり、さらには長期的かつ高頻度での行える計測手法が必要である。そこで1991年より国立環境研究所を中心として定期船舶で連続取水を利用して海洋環境モニタリングが開始された。

今まで行われた計測対象としては、その物質の中で栄養分となる元素(窒素、リン、ケイ素)である。これらのバランスが崩れた事により海洋での生態系が変化を起こしているという事例が知られており、新しい地球規模での環境問題として注目を浴びている。¹⁾ また人工衛星からの海水色のデータと定期船舶からの海水の蛍光度をそれぞれのデータを照らし合わせ、海洋表層の植物プランクトンの色素濃度やバイオマス濃度について行った例もある。この様に地球規模の計測を行うために、他の手法と組み合わせることでデータを相補的に補完することができる。²⁾

また船舶で取水口から連続取水した海水の起源についても、水槽実験により海水表層付近のものであることが明らかになった。³⁾

1. 2 化学物質汚染

海洋のオイル汚染については、タンカー座礁事故や石油輸送パイプラインまたは備蓄基地からの流出オイルが問題になることが多い。流出オイルの回収についても非常に重要な問題ではある。そのためにオイル防除対策や回収のために様々な努力がされている。その一つとして流

出オイル検知のために紫外励起蛍光分析レーザーレーダーの開発を行い、日本海においてナホトカ号起源と思われる漂流オイルを確認した。⁴⁾ また現場の回収については、船舶とオイルフェンスを使用し囲い込みから回収する手法⁵⁾ や吸引による方法⁶⁾ などが開発されている。

今まで述べた回収法ではほとんどのものが回収できるが、必ず海洋環境中に少量のオイルが残存する。それらのオイルについての挙動は推測はされているが、実際には観測された例は少ない。また、次のような事例が報告されている。ナホトカ号の沈没事故で日本海に漂着したオイル上より採取した水鳥の死体を汚染したオイルの指紋領域を調べて見ると羽などのオイルはナホトカ号からのものと一致したが、体内汚染のオイルについては一致しなかった。⁷⁾ この結果は、様々な起源のオイルが海洋に混濁し微生物や魚に蓄積をして生態系の中に入り込んだ可能性が考えられる。

またオイルは様々な有機化合物から構成されており、その中の成分には多環芳香族炭化水素(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, PAH)も含まれる。⁸⁾ PAHの種類の一つにベンゾ[a]ピレンがある。これは発癌性があることがわかっている。またPAHの数種類にも同様に発癌性があることが判っている。PAH汚染は、船底防汚塗料などのように用途が明確に決まって意図的使用された環境ホルモンや焼却炉などで非意図的に生成されるダイオキシン類などの微量化学物質汚染と同様に注目を浴びつつある。

以上のような事例より流出オイルやその他の起源からの海洋に混濁した微量オイルの分析について検討を行った。また最終的には定期船舶に分析システムを搭載をして計測を行う事を考えている。そこで広域の計測が可能な分析手法の調査を行い、さらには調査を行った手法で実

際に分析を行い、システム設計のための評価を行った。

2. 分析手法調査

今までの海水中に溶解または分散しているオイル成分を分析する手法としては、必要な海域で海水採取をしてきて、ラボに持ちかえり四塩化炭素またはヘキサンで濃縮抽出を行い蛍光分析法やクロマトグラフ法で行うものが主流だった。^{9), 10)}

今回はその場で計測ができ、船舶に搭載できる分析法について調査を行った。そのため海水また水に分散または溶解している有機成分の微量分析法を中心に調査を行った。海水中の微量分析候補に上がったのは、ガスクロマト質量分析法 (Gas Chromatograph Mass Spectroscopy, GC-MS)、液体クロマトグラフ質量分析法 (Liquid Chromatograph Mass Spectroscopy LC-MS)、赤外分光法 (Infrared Absorption Spectroscopy, IR)、光音響分析法 (Photoacoustic Spectroscopy, PAS)、蛍光分析法 (Fluorescence Spectroscopy) である。

それぞれの特徴を述べて行く。GC-MS および LC-MS は、検出限界は ppb レベルまでであり非常に高感度である。しかしながら煩雑な前処理が必要なために現場分析装置に用いるのは難しい。そのため他の手法で広域なスクリーニング分析を行い、興味のある箇所について詳細な結果が必要な時に使用するのに向いている。

IR は赤外光を試料に照射し、分子中の原子間振動を観察する手法である。また赤外光は水に対する吸収が強いためフローセルに水を流しての分析は難しい。そのために流水とパッチ法で全反射条件の光ファイバーを通して計測を行う。¹¹⁾ ここでの問題は IR で得られるスペクトルは分子中の基に由来したピークしか観察できず、オイル全体量の見積もりが難しい。また相補的な分光法としてラマン分光法 (Raman Spectroscopy) がある。水中成分を分析するには原理的に向いているが試料中の含有量が少ないために今回は使用できない。

PAS は、レーザー光を液体試料に照射をして、そこで分子が励起をして振動したものを音波としてとらえるものである。¹²⁾ 最近では光熱変換分光法 (Photothermal Spectroscopy) と呼ばれる。¹³⁾

また自然環境中で採取した水に含まれる分子の計測も行われている。¹⁴⁾ しかしながら完全に確立された手法ではなく、データベースが非常に少ない。

蛍光分析法は、化学、生物、医学の分野でその場観察用に良く使用されている分析法である。¹⁵⁾ この手法は光で励起された電子が基底状態に戻るときに発せられる光の1種である。蛍光分光法の特徴として、類似の分子では同じような波長の蛍光を出すので、ある分子の特定には向かない。しかしながら同じグループを大まかに捉えるには非常に有用な手法である。また蛍光法は先ほどの原理的なことから励起波長に対する蛍光波長がことなり、また蛍光の寿命も物質によって異なる。このような性質を利用して物質を区別できる。蛍光ライダーも、このような性質を利用して海上のオイル¹⁶⁾ や微生物¹⁷⁾ を観察できるものである。また装置自体もフロー分析が出来るので今回の船舶に搭載する分析装置としては向いていると考えられる。そのため今回は蛍光法を採用して、実際に使用出来るかの検討を行った。

3. 実験

3. 1 オイル微量添加試料

オイル微量添加試料は次ぎのように調整した。蒸留水または海水を 100 ml とり、そこに 50 ppm になるように、注射器でA重油、軽油などのオイルを測り添加した。その後、高速攪拌器で低速攪拌 5 分、高速攪拌 5 分をそれぞれ行い標準原液とした。その後、原液を蒸留水または海水希釈をし 10 ppb ~ 50 ppm の溶液を調整した。それぞれの含有量のものを実験に使用した。

3. 2 吸光光度計測

紫外光および可視光を用いた吸光光度計測は 2 の調査の項目には載せなかったが、溶液分析で良く使用される手法の一つである。吸光光度計を用いたオイル測定を行った。200 ~ 600 nm の波長で計測を行った。装置は日立U-3310形分光光度計を使用して行った。

3. 3 蛍光計測

本装置は、それぞれの励起光の波長に対する蛍光波長において強度が観測でき、3次元スペ

クトルが得られる。このスペクトルは、蛍光波長に対する強度の2次元スペクトルに比べて情報が多く、物質によって特徴的な蛍光を把握でき物質同定において3次元スペクトルは有用な情報である。

バックグラウンドの補正用として蒸留水および海水の計測を行った。その後、3.1で調整した模擬海水を励起光波長：220～700 nm、蛍光波長：220～700 nm、スリット幅 10 nm、フォトマル高感度検出条件で観測を行った。装置は日立F-2500形分光蛍光光度計を使用して行った。

4. 結果と考察

4.1 吸光光度計測

下限値が 10 ppb までのオイルが入った海水を使って計測を行った。ここでは 1 ppm 以下の吸収については、バックグラウンドレベルとほとんど差が見られなかった。ppm 以上のレベルでは使用出来るが ppm 以下つまり ppb レベルだと分析ができない。この手法は簡単であるが、もっと高感度の手法を使わなければならない。

4.2 蛍光分析

3.1で調整した試料を用いて蛍光測定を行った。水中に分散させた軽油とA重油の典型的スペクトルについて次の図1、図2にそれぞれ示す。水中のオイル含有量はそれぞれ 500 ppb である。

ここでの表示はEXは励起波長、EMは検出波長をそれぞれ示す。そしてある励起波長に対する検出波長の強度を等高線表示を行っている。物質により蛍光3次元スペクトルが異なり、また

同系列の物質でも特定の指紋領域が異なることがあり、これで物質を特定できる。今回は軽油とA重油ともに、それぞれの起源と考えられるEX：318 nmとEM：277 nmのピークに頂上を持つスペクトルが得られた。(図中の矢印)ピークトップの相対強度は軽油：1624、A重油：1025である。等高線は100ごとに引いてある。蛍光分光法を利用して海中に分散したオイル成分の検出は出来るが、軽油とA重油の区別をスペクトルからは区別がつかない事がわかった。また他の解釈として $Y(EX) = X(EM)$ の線は励起光源の散乱そのもので強度が非常に強く出ている。また $Y = 1/2X$ についても光学的に出たものでスペクトルとして物質情報は持っていない。またEX：230 nmとEM：320 nm付近のピークの山は水のラマン散乱である。

分析の下限値はEX：318 nmとEM：277 nm付近のピークトップを用いて、バックグラウンドの水と含有量が 50 ppb のもので比較したところ、20の相対強度差があった。以上の結果から蛍光分光法でのオイル検出については、数十 ppb あたりが限界であると考えられる。

5. まとめ

海洋での微量オイル成分の計測を船舶上で行うための分析法の調査およびそれに基づいた実験を行った。いくつか分析手法があるが、蛍光分析法が比較的簡単で高感度である。船上計測の際に研究者および船員の方々の負担を少なくするために、これらの分析システムは最終的に自動化を目指している。この観点からもフロー分析が行える分光分析は向いていると言える。

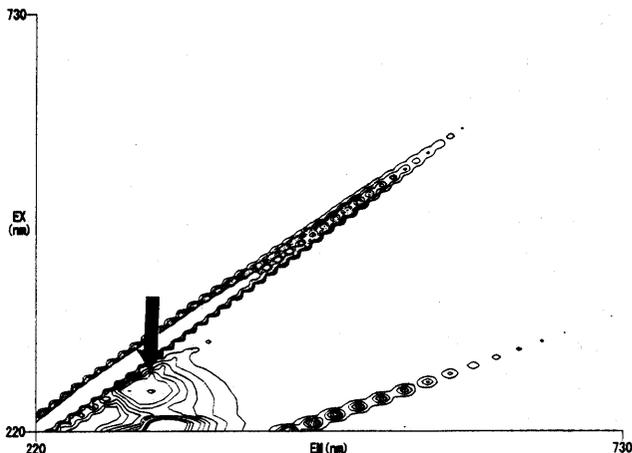


図1 軽油の3次元蛍光スペクトル

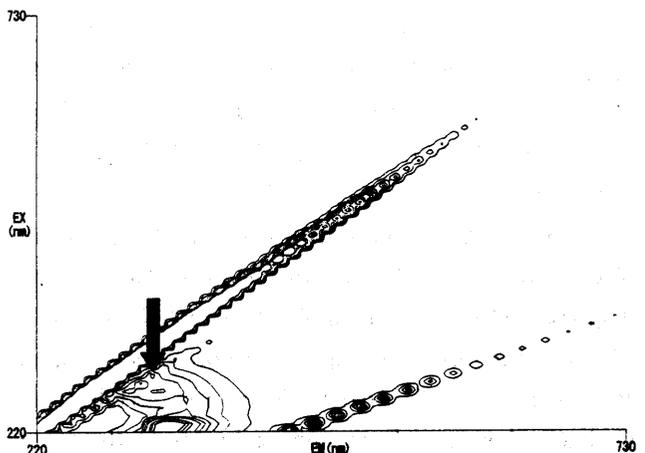


図2 A重油の3次元蛍光スペクトル

蛍光分析法ではオイルをとらえる事はできるが、種類やその中の化学物質を詳細に分析する事は難しい。そのために船舶を使用しての広域分析はスクリーニングとして行い、異常な値がでた海域については海水のサンプリングを行い、研究室に持ち帰って詳細分析を行う必要がある。そのために蛍光分光法で得られたデータとGC-MSおよびLC-MSを使用しての比較検討が必要と考えられる。

謝 辞

本研究にご協力をして頂いた、国立環境研究所地球環境グループ・原島省博士、功刀正行博士、海上技術安全研究所推進性能部・富田宏室長、日夏宗彦室長、運動性能部・石田茂資室長、日本気象協会・太田英介氏、住化分析センター・田中佑子氏、小俣美郁子氏、岡田氏に感謝致します。

また本研究は「環境省地球環境総合推進費D3」および「科学技術振興調整費」により実行された。

参 考 文 献

- 1) 原島省、功刀正行：フェリー利用による海洋環境モニタリングおよび関連研究、フェリー利用による海洋環境モニタリングおよび関連研究に関する総合報告書、p.2 (2000)
- 2) 原島省、福島甫、野中智幸：衛星による海水色データとフェリーによるクロロフィル蛍光データの比較および相互検証、フェリー利用による海洋環境モニタリングおよび関連研究に関する総合報告書、p.46 (2000)
- 3) 日夏宗彦、塚田吉昭、南佳成、原島省：フェリーによる海水モニタリング用連続取水の深度代表性に関する船体模型実験、フェリー利用による海洋環境モニタリングおよび関連研究に関する総合報告書、p.38 (2000)
- 4) Susumu YAMAGISHI, Kazuo HITOMI, Hiroshi YAMANOUCI, Yoshitaka YAMAGUCHI and Toshiaki SHIBATA, Scientific Approach To Improve Slicks Monitoring Using a Fluorescence Lidar, Proceeding of Joint Seminar SRI and Cedre(Exchange of Experience In At-sea Response To Offshore Oil Spills By Passing Ships) p.77 (2000)

5) Shoich HARA, Improvement of Performance On Multi-Purpose Vessel, P 119, Proceeding of Joint Seminar SRI and Cedre(Exchange of Experience In At-sea Response To Offshore Oil Spills By Passing Ships) p.121 (2000)

6) 小野志郎、末田高嗣、岩崎徹、中川寛之、山賀秀夫、小沢宏臣：荒天対応型大型油回収装置の開発(その1)、日本造船学会論文集第189号、p.337 (2001)

7) 堀之内愛、堤史薫、河野恵里子、高田秀重、モハメド・ザカリヤ・パウジ、乗気信一郎：GC-MSによる石油成分の詳細分析と炭化水素の環境影響・環境動態、湾岸海洋研究, 37, p. 23 (1999)

8) 松沢貞夫：有害多環芳香族水素(PAH)の環境挙動と運命-PAHの発生源、移動および分解について-、資源環境技術研究所NIREニュース、2000年11月号

9) 吉村廣三：海洋の油汚染と分析法、環境と計測技術、14, p. 47(1987)

10) 陶正史：日本周辺の油汚染の現状、月刊海洋, 30, p.533 (1998)

11) Boris Mizaikoff, Michael Jakusch and Martin Kraft, Infrared Fiber-Optic Sensors- Aersatile Tool for Water Monotoring, Sea Technology, p.25 (1999)

12) 菅原一晴：光音響分析の応用とその可能性、ぶんせき、1、p.72 (1999)

13) 澤田良朗編：光熱変換分光法とその応用、日本分光学会計測法シリーズ36

14) I. Carrer, P. Cusmai, E. Zanzottera, W. Martinotti and F. Realini, Application of Photoacoustic Spectrometry to Flow-Injection Analysis, Analytica Chimica Acta, 308, p.20 (1995)

15) 河津博文：レーザーに支援された検出法、ぶんせき、8、p.39 (1999)

16) 樋富和夫、山之内博、山岸進：蛍光ライダーによる海洋汚染検知に関する研究、第2報：実時間画像表示システム、平成10年度春季船舶技術研究所研究発表会p.109 (1998)

17) 山口良隆、田口昇、山之内博、柴田俊明、樋富和夫、山岸進：海上でのオイルセンサー開発およびフィールド実験、分析化学、49、p.1009 (2000)