The Oceanographic Society of Japan (OSJ)

沿岸海洋研究　第37巻，第1号，23-34，1999
Bulletin on Coastal Oceanography, Vol. 37, No. 1, 23-34, 1999

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*

堀之内 愛**・堤 史薫**・河野 恵里子**・高田 秀重**
モハメド ザカリア パウジ†・乗木 新一郎††

Chemical Characterization of Petroleum Using GC-MS and Behaviors and Effects of Hydrocarbons in the Environments

Ai Horinouchi, Shinobu Tsutsumi, Eriko Kouno, Hideshige Takada, Pauzi Mohamad Zakaria and Shinichiro Noriki

GC-MSによる石油炭化水素分析の毒性評価，石油の環境動態解明，および起源推定における有用性をいくつかの研究により明らかにした．ナホトカ号から流出した重油中には高分子量の多環芳香族炭化水素が原油の100倍程度の高濃度で含まれていた．海岸に漂着した重油中からは低分子の炭化水素は2年以内に90%以上消失したのに対して，高分子の多環芳香族炭化水素は約2年経過後も50%以上残留していた．これらの多環芳香族炭化水素が発ガン性等の毒性を持つことから，長期的な生物影響についての調査を進めることが必要である．一方水深100 m以上の堆積物への流出重油の有意な移行は，セジメントトラップ観測からも堆積物の分析からも，認められなかった．漂着後時間が経過した重油において，直鎖アルカンと多環芳香族炭化水素組成は大きく変化したが，ホパンの組成は一定であり，起源推定指標としての有効性が確認された．ホパン類の起源推定指標としての有効性は，マレーシアにおけるタールボールの発生源の区別（中東産の石油を輸送するタンカーとマレーシア国内の石油汚染起源）においても確認された．

Detailed analysis of hydrocarbons demonstrated that *Nokhodka* cargo oil spilled in the Sea of Japan in 1997 contain two orders of magnitude higher amounts of polycyclic aromatic hydrocarbons including benzo [a] pyrene compared with crude oils used in Japan. Even two years after the oil-spill, more than ~50% of benzo [a] pyrene and some other high-molecular-weight PAHs remain in the shoreline oils, while over 90% of lower-molecular-weight components disappeared. During weathering for two years after the spill, hopane composition was well preserved, indicating their usefulness as source identifier of the petroleum pollution. Analyses of sediment trap samples and offshore (>100 m of water depth) sediments showed no indication of significant contribution of the *Nakhodka* cargo oil to the benthic environments. Hopanes were successfully used for tool to distinguish the source(s) of tar-ball collected on Malaysian coast (i. e. tankers carrying middle-east petroleum *vs.* domestic petroleum).

キーワード：多環芳香族炭化水素，ホパン，バイオマーカー，起源推定

1. はじめに

石油は炭化水素を中心とする多種多様な有機化合物の混合物で，その組成は原油の産地，熟成度，石油製品の種類により異なり，化合物間でそれらの環境動態と影響に違いが生じる．石油汚染の動態と影響を考える上で石油中および環境媒体中の炭化水素を分子レベルで詳細に測定することは重要である．ここ十数年のキャピラリーガスクロマトグラフ—質量分析計 (GC-MS) の進歩により，そのような詳細な成分分析が可能になってきた．本稿ではナホトカ号流出油も含めいくつかの石油に関してその詳細な炭化水素組成を明らかにしたので報告する．特に，ナホトカ号からの流出重油中に毒性と残留性の大きい高分子の多環芳香族炭化水素が高濃度で含まれることを明らかにした．さらに，ナホトカ号流出重油については現場環境での残留性を事故後約2年間調べ，成分間での残留性の相違を明らかにしたのでそれも併せて報告する．

海洋への石油の負荷は量的には都市・工業活動による日常的な汚染とタンカーの通常の航行に伴う負荷が大き

* 1999年1月4日受領，1999年4月12日受理
** 東京農工大学農学部環境資源科学科
† マレーシア Peuta 大学環境科学科
†† 北海道大学大学院地球環境科学研究科化学物質循環講座
連絡先：高田　秀重，東京農工大学農学部環境資源科学科
〒183-8509 東京都府中市幸町3-5-8
E-mail shige@cc. tuat. ac. jp

NII-Electronic Library Service

The Oceanographic Society of Japan (OSJ)

く，タンカー事故によるものは相対的に小さい[1]．流出した石油の寄与を明らかにするためには日常的なバックグランド汚染との峻別が不可欠である．また，ある海域が複数の流出石油により汚染されている場合もあり，石油汚染の起源の特定は実際的に重要な課題である．石油中にはある起源の石油に特異的に含まれる成分や特異的な成分比が存在し，それらは石油バイオマーカーとして，石油探査等に利用されてきた[2]．近年，これらのバイオマーカーを石油汚染の研究に応用した例が多数報告されており[3-11]，Volkman *et al.* (1997)[12] によりレビューされている．我々も前報[13] では1997年の東京湾の原油流出事故由来の炭化水素をバックグランド汚染と区別する方法として炭化水素組成，特にホパン類の組成の応用を報告してきた．今回は，日本海の沈降粒子と海底堆積物中の炭化水素に対するナホトカ号の流出重油の寄与の有無をバイオマーカーを使って明らかにしたので報告する．また，同様のバイオマーカーによる起源推定をマラッカ海峡における石油汚染の起源推定に応用した例についても報告する．

2. 試　　料

マーバン（アラブ首長国連邦），アラビアンライト（サウジアラビア），大慶（中国），スマトラライト（インドネシア），ミリ（マレーシア），ラブアン（マレーシア），タピス（マレーシア）原油は海上保安庁試験研究センターより提供された．ウムシャイフ原油（アラブ首長国連邦）はNYK輸送技術研究所から提供された．日本で使われているC重油の1銘柄（以下日本C重油）は石油連盟より提供された．ナホトカ号に積載されていたC重油（以下ナホトカC重油）は1997年1月に福井県三国町に座礁したナホトカ号船首部分より抜き取り採取した．1997年3月25日～28日の第三開洋丸の航海において日本海堆積物を採取した（Fig. 1）．1996年11月1日～1997年9月21日まで日本海北緯38度20.66分東経135度28.00分水深2983 mの地点において時系列（25日間隔）のセジメントトラップ試料を水深573 mと水深2873 mの2層で採取した．生物活性の抑制のためトラップにはホルマリンを添加した．1998年2月8日，5月9日，10月11日に兵庫県香住町今子地先の海岸で岩に付着した重油（以下漂着重油）を採取した．この海岸にはナホトカ号より流出した重油が漂着したが，研究目的のため重油の除去作業は行われていない．漂着重油は波が穏やかな時の波打ち際から5～10 m離れた岩の表面に付着していたものをステンレス製薬さじにより採取した．各採取時期に複数地点で採取を行ったが，本研究では各時期について2試料ずつ計6試料の分析を行った．6試料の中には日光があたる場所で採取されたものと岩の間で光の当たりにくい場所から採取されたものが含まれる．いずれの場所も荒天時には波に洗われる位置にあった．1998年10月19日～10月27日にマレーシアの西および東海岸においてタールボールを採取した．多環芳香族炭化水素の分析方法の妥当性を検討するための試料として米国商務省のNIST (National Institute of Standards and Technology) のSRM (Standard Reference Material) 1941a (Marine sediment) を用いた．

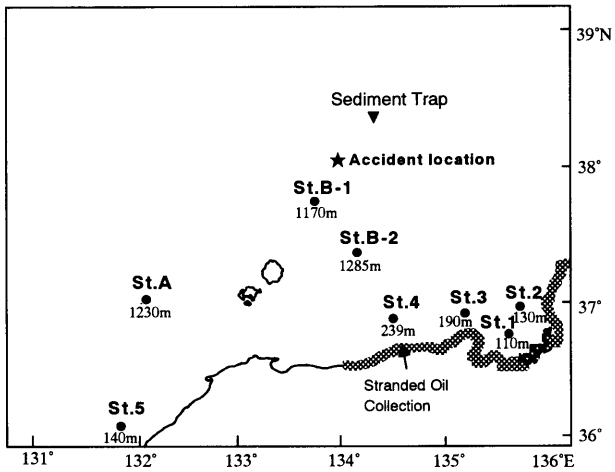

Fig. 1 Sampling locations for the sediment samples (closed circles), the sediment trap sample (closed triangle), and stranded oil (arrow). Hatched shorelines were oiled and the dark hatched heavily oiled.

3. 分析方法

堆積物およびセジメントトラップ試料は凍結乾燥後，適当量（堆積物の場合約2 g，セジメントトラップ試料の場合0.3 g～1 g）を精秤し，ジクロロメタン (DCM) でソックスレー抽出した．石油およびタールボール試料は10 mg～20 mg を精秤し，ヘキサン/DCM (1 : 1) 1 ml に溶解させた．抽出物に多環芳香族炭化水素の回収率補正用内部標準物質 (surrogate) として naphthalene-*d*8, anthracene-*d*10, p-terphenyl-*d*12, benz[a]anthracene-*d*12 を添加した．抽出物を5 %H_2O 不活性シリカゲルカラム (10 mm I. D. ×90 mm) に添加し，DCM/ヘキサン (1 : 3, v/v) 20 ml を流出させ炭化水素画分を得た．炭化水素画分に活性銅を加えて一晩放置し試料中の元素状硫黄を硫化銅にし，過剰の銅と共にろ過し除去した．脱硫黄炭化水素画分は活性シリカゲルカラム (4.8 mm I. D. ×180 mm) に添加し，ヘキサン16 ml 次いで DCM/ヘキサン (1 : 3, v/v) 7 ml を流した．ヘキサンのはじめの4 ml (第1ヘキサン画分) で飽和炭化水素画分を流出させた．この画分にアルカンおよび Triterpane 類が含まれた．次のヘキサン12 ml (第2ヘキサン画分) にナフタ

NII-Electronic Library Service

The Oceanographic Society of Japan (OSJ)

レンとそのアルキル同族体が含まれた．ベンゼン環3以上の多環芳香族炭化水素類はDCM/ヘキサン（1:3, v/v）7 mlの画分に流出した．

アルカンは濃縮後1 ml容アンプルに移し換え，窒素ガス気流下で溶媒除去後イソオクタン（50 μl～1 ml）を加え1 μlをキャピラリーガスクロマトグラフ（島津GC-14B）に注入した．カラムはJ&W社DB-5熔融シリカキャピラリーカラム（0.25 mm×30 m；膜厚0.25 μm）を用いた．注入口温度は300°C，スプリットレスモードで試料注入後，30秒後にパージした．キャリアガスはヘリウム，カラムヘッド圧は200 KPaに保った．検出器は水素炎イオン化検出器（FID），検出器温度は310°Cに保持した．カラム初期温度は70°C（1分間），次いで150°Cまで30°C/minで，310°Cまで5 °C/minで昇温し，310°Cで10分間保持した．アルカン分析用の標準物質としてn-C16, C18, C20, C22, C24, C26, C28, C32, C36の直鎖アルカンを用いた．ピークの同定は標準物質との保持時間の比較，標準物質の無いものについては標準物質の保持時間から推定した．定量はピーク高さにより外部標準法で計算した．標準物質の無い物質のレスポンスファクターは前後の炭素数の標準物質のレスポンスファクターから比例配分して計算した．C16～C36の直鎖アルカンの合計を本稿ではTotal Alkaneと表現した．

Triterpane類はアルカンを測定してから測定した．アルカン測定後のアンプル内のイソオクタンを窒素ガス気流下で除去して，内部標準物質（17β(H), 21β(H)-hopane；5 ppm）のイソオクタン溶液（50 μl～200 μl）を加え，そこから1 μlをガスクロマトグラフ－質量分析計（Hewlett Packard 5890 Series II＋5972A）へ注入した．カラムはHewlett Packard社HP-5MS熔融シリカキャピラリーカラム（0.25 mm I. D. ×30 m；膜厚0.25 μm）を用いた．注入口温度は300°Cで，スプリットレスモードで試料注入後，1分後にパージした．キャリアガスはヘリウムを用い，一定流量（1 ml/min）を保つように注入口圧力を変化させた．カラム初期温度は50°C（2分間），次いで300°Cまで6 °C/minで昇温し，300°Cで15分間保持した．MSのイオンソースは200°C，70 eVで運転した．Selected ion monitoring (SIM) modeで分析を行い，triterpane類はm/e = 191で検出を行った．標準物質として17α(H)-22, 29, 30-trisnorhopane (Tm)，17β(H), 21α(H)-norhopane (C29 17β)，17α(H), 21β(H)-hopane (C30 17α)，17β(H), 21α(H)-hopane (C30 17β)，18α(H)-oleanane，18β(H)-oleanane（いずれもノルウェーChiron社より購入）を用いた．ピークの同定は標準物質との保持時間の比較により行った．標準物質のない成分に関しては試料のルーチン分析に先立ちいくつかの試料についてscan modeで分析を行い，各ピークのマススペクトルをとり，それを文献値[14]と比較し同定を行った．この同定結果をルーチンのSIM modeでの分析の際に参考にした．定量はm/e = 191のマスクロマトグラム上で対象化合物のピーク面積の内部標準物質（17β(H), 21(H)β-hopane）のピーク面積に対する比率に基づき行った．C19～C26のtricyclic terpaneと18α(H)-22, 29, 30-trisnorneohopane (Ts)についてはTmと同じレスポンスを持つと仮定した．同様に，17α(H), 21β(H)-30-norhopane (C29 17α)，18α(H)-30-norneohopane (C29 Ts)はC29 17βと，C31～C35のhomohopanesはC30 17βと同じレスポンスを持つものと仮定した．本稿ではTs, Tm, C29のnorhopanes，C30のhopanes，C31～C35のhomohopanesの合計値をtotal hopaneとして表現した．

多環芳香族炭化水素画分は濃縮し1 ml容アンプルに移し換え溶媒を蒸発乾固後，内部標準物質（acenaphthene-*d*8, chrysene-*d*12）のイソオクタン溶液（50 μl～200 μl）を加え，そこから1 μlをガスクロマトグラフ－質量分析計へ注入した．カラムとMSの条件はhopaneと同様である．キャリアガスはヘリウムを用い，注入口圧力100 KPaで分析した．カラム初期温度は70°C（2分間），次いで150°Cまで30°C/minで昇温し，310°Cまで4 °C/minで昇温し，310°Cで10分間保持した．SIM modeで分析を行い，標準物質とモニターイオン（括弧内）は以下の通りである．naphthalene (128), 2-methylnaphthalene (142), 1, 5-dimethylnaphthalene (156), phenanthrene (178), anthracene (178), 1-methylphenanthrene (192), fluoranthene (202), pyrene (202), chrysene (228), benzo[b]fluoranthene (252), benzo[e]pyrene (252), benzo[a]pyrene (252), perylene (252), benzo[ghi]perylene (276), coronene (300)．ピークの同定は標準物質との保持時間の比較によりおこなった．標準物質のない成分に関しては文献[15,16]で報告されている保持指標をもとに同定した．定量はマスクロマトグラム上で対象化合物のピーク面積の内部標準物質のピーク面積に対する比率に基づき行った．内部標準物質としてクロマトグラム上でnaphthalene～1-methylphenanthreneの間に流出する成分に対してはacenaphthene-*d*8をfluoranthene～coroneneの間に流出する成分に対してはchrysene-*d*12を適用した．2-methylnaphthaleneに対しては1-methylnaphthaleneのレスポンスを仮定した．Dimethyl/ethyl-naphthaleneはm/e = 156のクロマトグラム上で8本のピークが確認されアルキル基の置換位置は特定できなかったが，1, 5-dimethylnaphthaleneと同じレスポンスを持つものと仮定した．3-Meth-

NII-Electronic Library Service

The Oceanographic Society of Japan (OSJ)

ylphenanthrene, 9-methylphenanthrene, 2-methylphenanthrene は 1-methylphenanthrene と, benz[a]anthracene は chrysene, benzo[j]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene は benzo[b]fluoranthene と, indeno[1, 2, 3-c, d]pyrene は benzo[ghi]perylene と同じレスポンスを持つものと仮定した. 測定値は回収率補正用内部標準物質の回収率により補正を行った. Naphthalene は naphthalene-*d*8 を用いて, phenanthrene, anthracene, methylphenanthrenes は anthracene-*d*10 を用いて, fluoranthene, pyrene は *p*-terphenyl-*d*12 を用いて, クロマトグラム上で benz[a]anthracene 以降に流出する成分については benz[a]anthracene-*d*12 を用いて補正を行った. 各回収率補正用内部標準物質の適用の妥協性は PAHs の標準物質と内部標準物質の混合物を全分析操作過程を通して分析しそれぞれの回収率を比較することにより確認した. ただし, methylnaphthalenes と C2-naphthalenes についてはそれらの回収率が揮発性の相違のため naphthalene-*d*8 の回収率よりも大きかった. そこで, naphthalene, 2-methylnaphthalene, 1, 5-dimethylnaphthalene および naphthalene-*d*8 の標準物質について窒素ガス気流下での溶媒除去を異なる程度で施す実験を行い (n = 6) その結果から以下の回帰式を求めた.

$$\text{2-methylnaphthalene 回収率} = 100 - 0.0035 \times (100 - \text{Na-rec})^2 - 0.431 \times (100 - \text{Na-rec}) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(1)$$

$$\text{1, 5-dimethylnaphthalene 回収率} = 100 - 0.0022 \times (100 - \text{Na-rec})^2 - 0.164 \times (100 - \text{Na-rec}) \quad (2)$$

Na-rec : naphthalene-*d*8 の回収率 (%)

実試料の methylnaphthalenes と C2-naphthalenes についてはそれぞれ naphthalene-*d*8 の回収率をもとに上記の式より推定した 2-methylnaphthalene 回収率と 1, 5-dimethylnaphthalene 回収率により回収率補正を行った. 本稿では Table 1 に示す 3 つ以上ベンゼン環を持つ多環芳香族炭化水素の合計を total PAH (≧ 3) と, それに naphthalene, methylnaphthalenes, C2-naphthalenes を加えたものを total PAH (≧ 2) と表現する.

4. 結果及び考察

4.1 分析精度

アルカン, triterpane, PAHs の分析精度確認はナホトカ C 重油を用いて行った. 重油 5 mg を 4 連で分析した結果, 各成分の分析値の変動係数はアルカンで11%以内, triterpane では13%以内であった. PAHs については benzo[j]fluoranthene + benzo[k]fluoranthene (16%), indeno[1, 2, 3-c, d]pyrene (13%) 以外のすべての成分について10%以内の変動係数であった. Benzo[j]fluoranthene + benzo[k]fluoranthene と indeno[1, 2, 3-c, d]pyrene は重油試料中で相対的に量が少ない成分であったためベースラインの変動の影響を受けやすく再現性が相対的に低かったものと考えられる. ナホトカ C 重油 1 mg にアルカン標準物質とホパン標準物質をそれぞれ 3000 ng, 250 ng 添加し, 分析を行い, 無添加の測定値との差から回収率を計算した. 4 連の分析の結果回収率は直鎖アルカンで82%以上, ホパンで87%以上であった. アルカンの分析精度のチェックは堆積物試料も用いて行った. 東京湾京浜運河内で採取された堆積物を 4 連で分析した結果15%以内の変動係数であった. 多環芳香族炭化水素の分析精度はさらに SRM 1941a を 3 連で分析することにより確認した. 我々の分析値の変動係数は10%以内であり, また公証値とのずれも phenanthrene と perylene を除き13%以内と良好であった (Table 1). phenanthrene については公証値よりも高い値が出ているが, これはこの分析時の操作ブランクが高かったためと考えられる. 操作ブランクは基本的に分析セット (通常 4 試料) 毎に同時に走らせ, 操作ブランク値が測定値の10%以下の場合のみデータとして採用した. Table 1 に示すように通常の操作ブランクは各成分 2 ng (絶対量) 以下であった. また, perylene は天然起源のものの寄与もあるので汚染起源としての詳細な組成の比較から

Table 1 Results of the PAHs determination in SRM1941a

	Present Method		Certified Value	Procedural Blank	
	Average (ng/g)	SD (ng/g)	Mean* (ng/g)	a** (ng)	b*** (ng)
Phenanthrene	702	47	489 ± 23	126	2.2
Anthracene	182	7	184 ± 14	12	0.1
3-Methylphenanthrene	95	4	n. a.****	2	0.3
2-Methylphenanthrene	118	6	n. a.	2	0.5
9-Methylphenanthrene	87	4	n. a.	2	0.4
1-Methylphenanthrene	69	3	n. a.	2	0.2
Fluoranthene	984	47	981 ± 78	40	0.3
Pyrene	785	43	811 ± 24	36	0.2
Benz[a]anthracene	418	38	427 ± 25	1	0.5
Chrysene + Triphenylene	606	49	577 ± 35	12	1.5
Benzo[b]fluoranthene	789	51	740 ± 110	6	0.1
Benzo[k]fluoranthene + Benzo[j]fluoranthene	397	27	n. a.	5	0.03
Benzo[e]pyrene	608	41	553 ± 59	6	0.04
Benzo[a]pyrene	544	52	628 ± 52	4	0.03
Perylene	336	21	452 ± 58	1	0.01
Indeno[1, 2, 3-cd]pyrene	549	35	501 ± 72	3	0.03
Benzo[gni]perylene	526	33	525 ± 67	4	0.03

*weighted means of results from two or more analytical techniques.
The uncertainty is based on a 95% confidence interval for the true concentration.
**Blank run together with SRM 1941a
***Routine blank value
****not available

NII-Electronic Library Service

The Oceanographic Society of Japan (OSJ)

は除外することが多い．以上より，抽出も含め本分析法は環境試料の多環芳香族炭化水素の分析法としては妥当なものと考えられる．

4.2 ナホトカ号流出重油の炭化水素組成の特徴

Table 2 にいくつかの原油と日本C重油，ナホトカC重油の直鎖アルカンと多環芳香族炭化水素（3環以上）の比率を示す．原油中では多環芳香族炭化水素はアルカンに対して1％程度しか占めないが，C重油中では3％以上を占めた．3環以上の多環芳香族炭化水素は沸点が高く石油精製の過程でC重油等の高沸点の画分に濃縮されやすいものと考えられる．さらに，高温・触媒存在下での脱水素化等の石油製品の改質過程で生じる残油（高沸点成分）には高分子の多環芳香族炭化水素が含まれ，それがC重油に混ぜられることもC重油中での高分子量の多環芳香族炭化水素類の高濃度の原因になっていると考えられる．同じC重油でもナホトカC重油は日本のC重油に比べ多環芳香族炭化水素の割合が1桁高く，特に高分子の多環芳香族炭化水素の割合が高かった．Fig. 2 にナホトカC重油の多環芳香族炭化水素の組成を東京湾で流出したウムシャイフ原油のものと比較して示す．高分子の多環芳香族炭化水素の濃度はナホトカC重油の方が1桁～2桁高い．高速液体クロマトグラフィーにより測定されたナホトカC重油の多環芳香族炭化水素濃度はすでに報告されており[17]，今回の GC-MS による測定値とほぼ同じオーダーであった．高分子の多環芳香族炭化水素は残留性が高く，中には benzo[a]pyrene や indeno[1, 2, 3-cd]pyrene のように発ガン性[18]や内分泌攪乱作用[19]を持つものがあるので，長期的な影響調査が必要である．

石油流出への一つの対策として分散剤が使用される場合がある．分散剤の効果は石油を海水中に分散させ分解菌のアタックを促進することである．しかし，一方で分散化は他の生物による摂取の促進にもつながる．分散化による分解の促進は直鎖アルカンや低分子の芳香族炭化水素のように比較的分解性の高い成分には有効な手段とも考えられるが，難分解性の成分の場合には分散化によりその成分を長期間広い範囲の環境中に残存させるだけの可能性がある．ナホトカ号の流出重油の場合には難分解性でかつ発ガン性が高い成分の含量が高かったので，分散剤の使用が限定的であったことは長期影響の抑制の観点からは妥当な措置であったと考えられる．今後，石油流出事故の際の影響予測や対策立案を迅速に行うために，日本で輸入・生産されている原油と石油製品について，多環芳香族炭化水素等の毒性成分の含有量のデータベースを構築しておくことは重要な課題である．ただし，改質過程での脱水素化や水素化脱硫工程により石油製品中の高分子の多環芳香族炭化水素類の含有量は大きく変化する．石油製品については，原油情報だけでなく，改

Table 2 Alkanes and PAHs concentrations in petroleum

	Alkanes* (mg/g)	PAHs** (mg/g)	PAHs/Alkanes (%)
Crude oil			
Marban	48.9	0.34	0.70
Arabian light	24.9	0.19	0.76
Sumatora light	109.1	0.7	0.64
Taikei	83.7	0.78	0.93
Umm Shaif	37.9	0.7	1.85
Heavy residual oil C grade			
A product used in Japan	18.5	0.47	2.5
Nakhodka cargo oil	20.9	4.94	23.6

*sum of n-C 16 to n-C36
**sum of PAHs containing 3-7 benzene rings

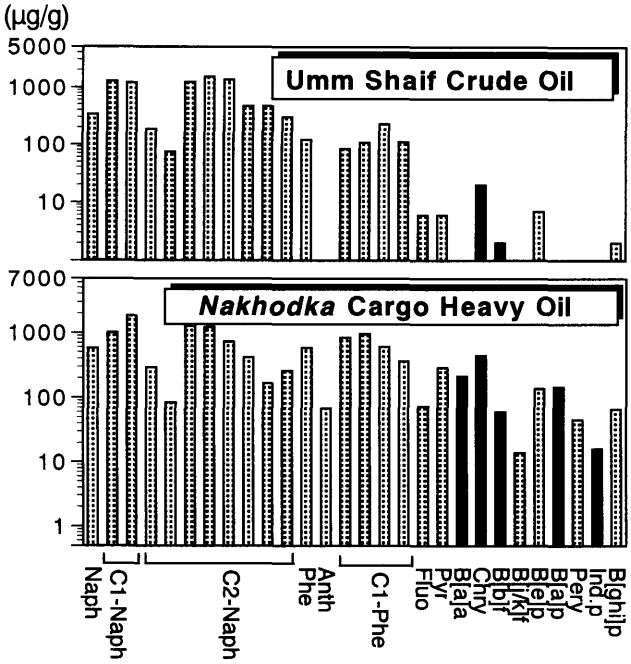

Fig. 2 Polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations (PAHs) in Umm Shaif Crude Oil and *Nakhodka* cargo heavy oil. Black bars mean carcinogenic components. Naph : naphthalene ; C1-Naph : methylnaphthalenes ; C2-Naph : dimethyl or ethylnaphthalenes ; Phe : phenanthrene ; Anth : anthracene ; C1-Phe : 3-methyl, 2-methyl, 9-methyl, 1-methylphenanthrene (from left to right) ; Fluo : fluoranthene ; Pyr : pyrene ; B[a]a : benz[a]anthracene ; Chry : chrysene and/or triphenylene ; B[b]f : benzo[b]fluoranthene ; B[j/k]f : benzo[j]fluoranthrene and/or benzo[k]fluoranthene ; B[e]p : benzo[e]pyrene ; B[a]p : benzo[a]pyrene ; Pery : perylene ; Ind. p : Indeno[1, 2, 3-cd]pyrene, B[ghi]p : benzo[ghi]perylene.

NII-Electronic Library Service

The Oceanographic Society of Japan (OSJ)

質工程に関する情報，特に残油の成分やそれらの製品への混入に関する情報も整備する必要がある．残油の混入は製品ごとさらに同じ製品でも精製時期により変動があるので，製品や精製時期単位での細かなデータベース化も検討する必要があろう．

4.3 漂着した重油の残留性

ナホトカ号から流出し兵庫県の香住町の今小地先に漂着し海岸の岩に付着していた重油の残存度を調べた．海岸から採取した重油は砂や水を含み，単純な重量あたりの比較では重油の減少の程度の評価が困難なので，石油の中で安定な成分に対する比率を算出しその比較で分解度を評価することが行われている[20,21]．1967年に起こったWest Falmouth の oil spill の後の研究の際には pristane が安定成分として用いられたが[22]，生物由来の pristane の寄与や低分子量のため揮発や溶出の可能性があることから，より最近では triterpane 類の1種の 17α, 21(H) β-hopane (C30 17α) を安定成分として用いる研究が行われるようになってきている[20,21]．

Fig. 3(a)に今小浦の残留重油中のアルカンと多環芳香族炭化水素の残存度の推定結果を示す．多環芳香族炭化水素は2環以上のものと3環以上のものの2通りの合計量を示した．残留重油中の各種炭化水素の濃度の C30 17α 濃度に対する比率を計算して，その比率をナホトカ号から抜き取った重油の比率を100%としてプロットしたものが Fig. 3 である．アルカン，多環芳香族炭化水素とも時間の経過と共に C30 17α に対する比率は減少し，これらの炭化水素の除去が起こっていることが示された．事故から21ケ月後にはアルカンが25%，2環以上の多環芳香族炭化水素が20%，3環以上が50%の残存度と推定された．比率の減少傾向は指数曲線で近似することができた．この近似曲線を将来に向けて外挿し事故から5年後の炭化水素の残存度を推定すると，3環以上の多環芳香族炭化水素が約10%，2環以上の多環芳香族炭化水素が約0.3%，アルカンが約4%程度残ると予測された．

ナホトカC重油と21ケ月後の残留重油中のアルカンと多環芳香族炭化水素の相対組成を Fig. 4 に示す．アルカンは時間の経過と共に高分子側にシフト，すなわち低分子量のアルカンの除去が示された．同様に多環芳香族炭化水素についても，低分子側の成分の減少が認められた．特にナフタレンとその同族体の減少が顕著であった．早川ら(1997)[17]も福井県，石川県で漂着重油の多環芳香族炭化水素の減衰を3カ月観測し，ナフタレン等の低分子の多環芳香族炭化水素が流出後の1カ月程度で急速に消失することを明らかにしている．このように低分子量のものの減少が目立つことから，揮発による大気への移行

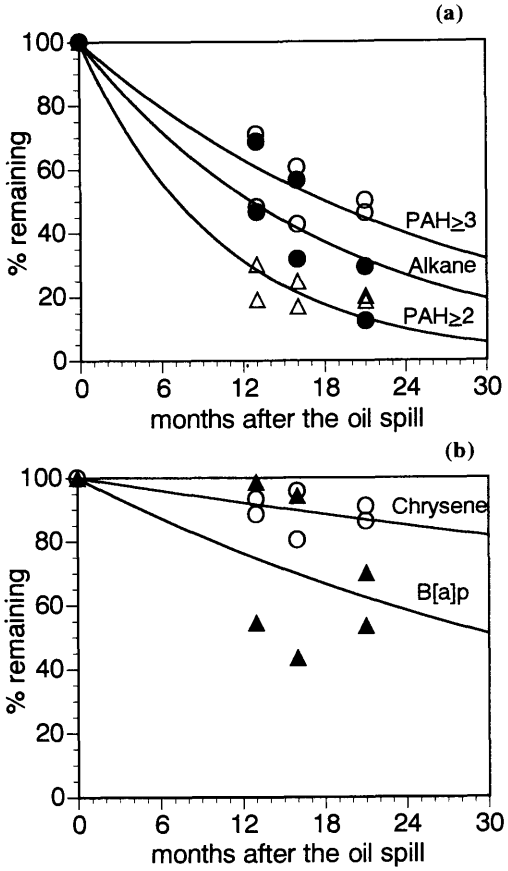

Fig. 3 Relative depletion of ratio of hydrocarbons to 17α(H), 21β(H)-hopane. (a)Total alkane (closed circle); total PAH consisting of 2 or more benzene rings (open triangle); and total PAH consisting of 3 or more benzene rings (open circle). Regression equation is $y = 100e^{-0.055x}$, $y = 100e^{-0.097x}$, $y = 100e^{-0.038x}$, respectively. (b)Chrysene (open circle) and benzo[a]pyrene (closed triangle). Regression equation is $y = 100e^{-0.0068x}$, $y = 100e^{-0.023x}$, respectively.

と波や雪雨による海水への溶出がこの場での除去に大きな役割を果たしていると考えられる．一方，高分子の成分の残留は長く続き，Fig. 3(b)に示すように chrysene は21ケ月後でも90%程度，benzo[a]pyrene は50%程度の残留が示された．また，benzo[a]pyrene について残留度の変動が大きいが，これは benzo[a]pyrene が光分解を比較的受けやすいので，日当たり等の条件の差により同じ時期に採取した試料の間で光分解の程度に差が出たのではないかと考えられる．これらの個々の多環芳香族炭化水素についても指数関数的な減衰を仮定し近似曲線を外挿し，5年後の残存を推定した．Chrysene が67%，benzo[a]pyrene が26%と推定され，長期残留の可能性が示唆された．これらの高分子の成分は発ガン性や内分泌攪乱作用を持つことから，それらの生物影響について長期的な調査を行う必要がある．

NII-Electronic Library Service

The Oceanographic Society of Japan (OSJ)

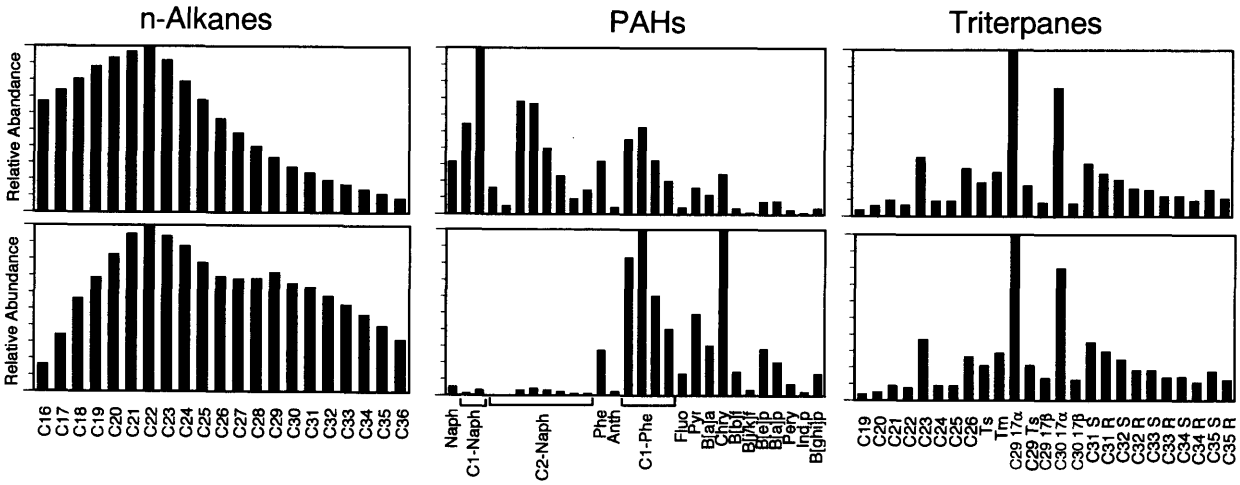

Fig. 4 n-Alkanes, PAHs and triterpanes compositions in *Nakhodka* cargo heavy oil (top) and weathered shoreline oil collected 21 months after the spill (bottom). See caption of Fig. 2 for abbreviations for PAHs. C19 to C26 : tricyclic triterpanes consisting of C19 to C26 carbons, respectively. Ts : 18α(H), 21β(H), 22, 29, 30-trisnorneohopane ; Tm : 17α(H), 21β(H), 22, 29, 30-trisnorhopane ; C29 17α : 17α(H), 21α(H)-norhopane ; C29 Ts : 18α(H)-30-norneohopane ; C29 17β : 17β(H), 21α(H)-norhopane, C30 17α : 17α(H), 21β(H)-hopane, C30 17β : 17β(H), 21α(H)-hopane ; C31 to C35 : homohopanes consisting of C31 to C35 carbons ; S and R means stereoisomer at 22 carbon, respectively.

4.4 深海堆積物への重油の移行の可能性

流出した石油の一部が海洋堆積物に移行することはこれまでにもいくつかの報告例があり Teal and Howarth (1984)[23] により review されている．また，一旦堆積物，特に嫌気的な堆積物に炭化水素が取り込まれるとその分解は抑制され汚染は長期化する[22]．海洋表層から堆積物への炭化水素の移行は堆積物の炭化水素の測定，セジメントトラップ[24]，メソコズム[25] 等を用いて研究されてきた．本研究でもセジメントトラップおよび堆積物の測定により日本海の水深100 mから2000 mの海域の堆積物へのナホトカC重油の移行を検討した．これまでの研究[13] から堆積物への石油汚染の寄与を推定するためにはアルカンの奇数炭素優位性指標（Carbon Preference Index : CPI）と methylphenanthrenes/phenanthrene 比(MP/P 比)が有効であり，石油の種類特定には hopane 類の組成が有用であることが示されてきた．本稿でもそれらの指標を使って考察を進める．これらの組成と各炭化水素のフラックスを Fig. 5 に示す．

573 m，2873 m のセジメントトラップ共に CPI は 2.5～5 の範囲をとり，セジメントトラップ中の直鎖アルカンは高等植物のワックスがエアロゾルとして陸から海洋に運ばれたものが主体で，石油汚染の影響はあったとしても小さいと考えられた．しかし，2873 m の12/21～1/14，1/15～2/8と573 m の2/9～3/5，3/6～3/30では，その前後の試料に比べて CPI が低下しており，なんらかの石油汚染の影響が考えられた．

多環芳香族炭化水素については2873 m では MP/P 比は全観測期間を通して 1 以下であり，この深度のセジメントトラップの多環芳香族炭化水素へは石油汚染の寄与はほとんどなく燃焼起源が主体と考えられた．一方，573 m の96/11/1～3/5にかけて MP/P 比が高く，かつフラックスも高く，何らかの石油汚染の寄与が示唆された．しかし，この石油汚染のシグナルは下層の2873 m のトラップに反映されていない．石油由来の炭化水素は燃焼起源のものに比べて微生物分解を受けやすく粒子からの溶脱も起こりやすく，578 m から2873 m に粒子が沈降する間に石油由来の炭化水素は微生物分解や溶脱により粒子から消失した可能性と，2873 m のトラップに底層からの巻き上げの粒子が多く含まれていた可能性が考えられる．

上述のように直鎖アルカンと多環芳香族炭化水素類について一部の試料において石油汚染の寄与が示唆された．これがナホトカ号から流出した重油なのかどうかを hopane 類の組成から考察する．ナホトカ C 重油は C23 と C26の tricyclic triterpane 類が相対的に多いという組成の特徴を持っていた．その特徴を数値で表すために (Ts+Tm)/(C23+C26) という比率を計算した (Fig. 5)．この比率はナホトカ C 重油で0.7であった．CPI あるいは MP/P 比から石油汚染の寄与が示唆された試料は 2/9～3/5の試料を除きいずれにおいても (Ts+Tm)/(C23+C26) は0.7から離れており，ナホトカ号の影響は認められなかった．2/9～3/5の試料についても全体の triterpane 類組成はナホトカ C 重油とは大きく異なり (Fig. 6)，他の起源からの寄与と考えられた．以上のように炭化水素フラックスと組成からはセジメントトラッ

NII-Electronic Library Service

The Oceanographic Society of Japan (OSJ)

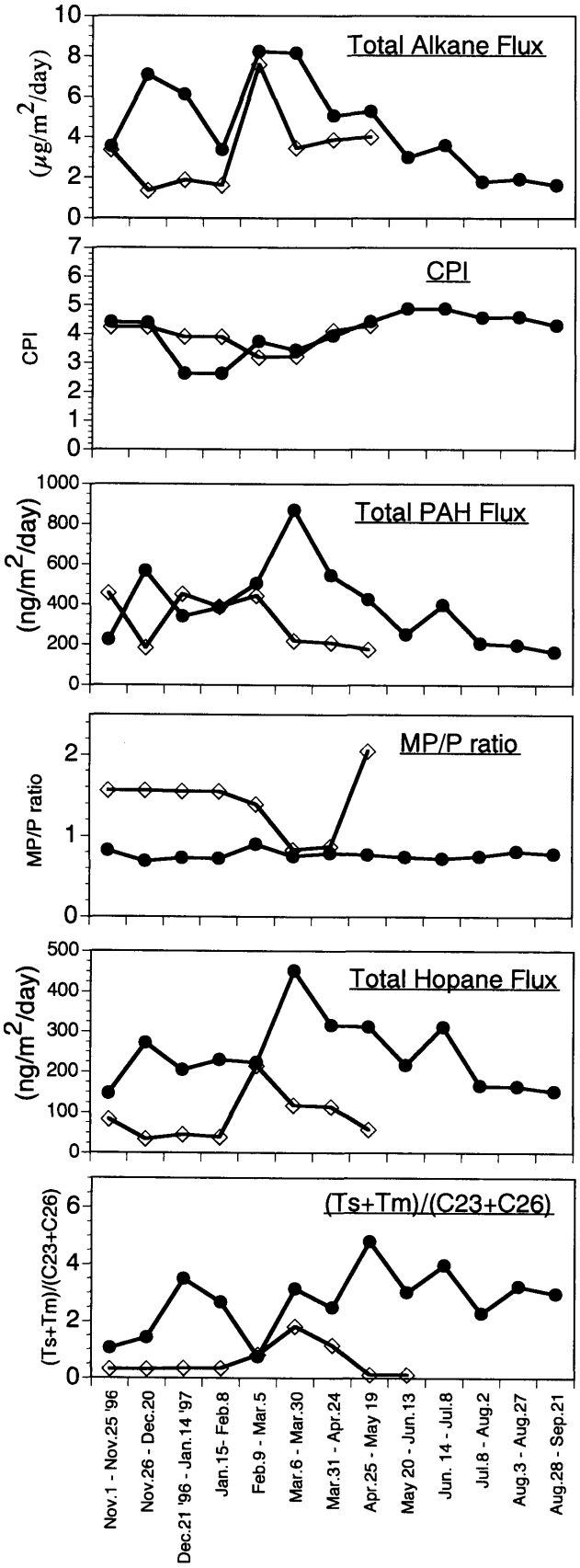

Fig. 5 Temporal changes in hydrocarbon fluxes and hydrocarbon compositions observed for the sediment trap deployed in the Ses of Japan. Closed circle: 2873 m; open square: 573 m. CPI = 1/2[(C25+C27+C29+C31+C33)/(C24+C26+C28+C30+C32)+(C25+C27+C29+C31+C33)/(C26+C28+C30+C32+C34)]. MP/P raio = (3-methyl+2-methyl+9-methyl+1-methylphenanthrenes)/phenanthrene.

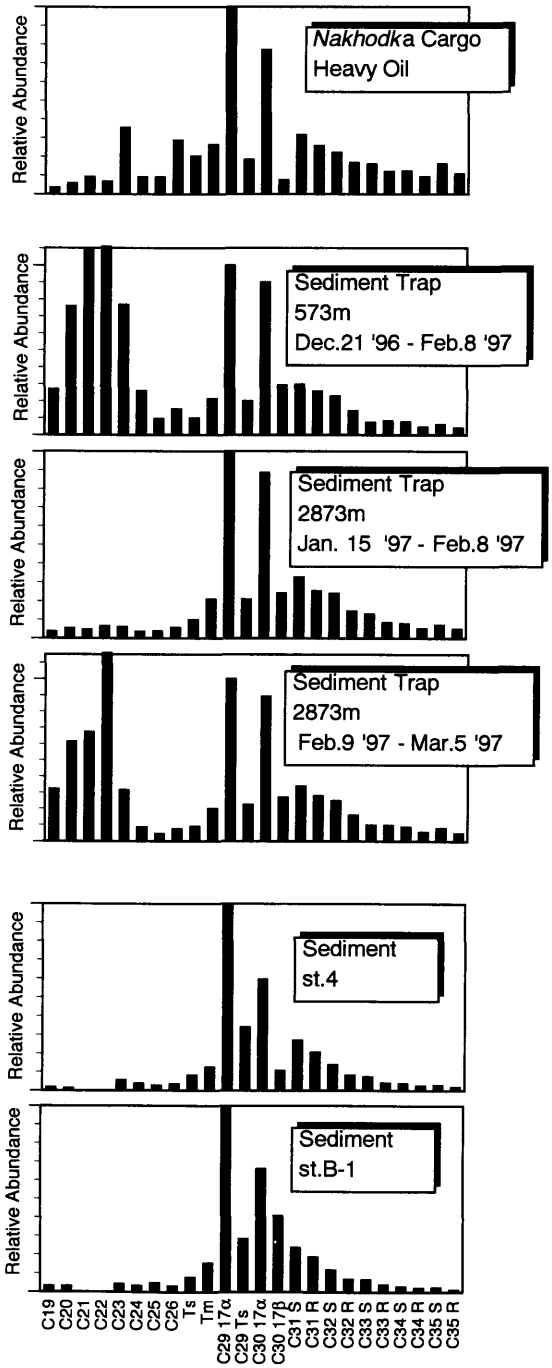

Fig. 6 Triterpane compositions in *Nakhodka* cargo heavy oil, sediment trap samples, and sediment samples collected from the Sea of Japan.

NII-Electronic Library Service

The Oceanographic Society of Japan (OSJ)

プ中の炭化水素は主に陸起源のバックグランド汚染の寄与が大きく，ナホトカ号の事故由来の重油の寄与は関知されなかった．同様のバックグランド汚染の優越性は，バルト海におけるセジメントトラップ観測でも報告されている[24]．

上記のセジメントトラップが1地点のみの観測であるので，日本海の堆積物についてより広範な地域でナホトカ号由来の重油の影響を検討した．Fig. 7 に日本海堆積物のアルカン濃度，CPI，多環芳香族炭化水素濃度，MP/P 比を示す．炭化水素濃度は堆積物の粒径の影響を小さくするために有機炭素濃度で規格化して表現している．沿岸 (st. 1-st. 4)，深海 (st. B-1，st. B-2) ともに CPI は3以上，MP/P 比は1以下で，大気経由で輸送された陸起源炭化水素が卓越していた．炭化水素濃度もコントロール地点(st. 5, st. A)に対して有意な増加は認められず，ナホトカC重油の寄与は示されなかった．堆積物中の triterpane 類組成もナホトカC重油とは異なっていた (Fig. 6)．以上のように対象海域の堆積物へのナホトカ号から流出した重油の寄与は認められなかった．1997年7月の東京湾の石油流出後には，堆積物への石油炭化水素の移行が観測された[13]．但し，その際も広い範囲の堆積物に均一に石油が検出されたわけではなく，水平的に不均質な石油の分布が示唆された．また，東京湾の調査海域の水深は15 m程度であり，今回調査した日本海の100 m以深とは海況は全く異なる．日本海における今回の観測点の密度が粗いことも考えると，「水深100 m以深の海底に石油が広範囲に堆積することは観測されなかった」と結論づけることが妥当であろう．

4.5 石油の起源推定指標

石油流出直後に海岸に漂着する石油の起源の推定は海況等から比較的容易に行うことができる．しかし，石油流出後に時間が経過した場合や目立った事故がないのに石油やタールボールが漂着した場合，あるいは生物試料への特定の石油の取り込みの有無の判断等には化学分析が威力を発揮する．ナホトカ号の事故の際には，多環芳香族炭化水素の組成からナホトカC重油の生物への取り込みが明らかにされた[26]．多環芳香族炭化水素やアルカンの相対組成の比較は有効ではあるが，Fig. 4 に示すように環境放出後の時間の経過とともに組成が変化することを考慮する必要がある．一方，ホパン類の組成は環境中での変成作用に対して安定で，起源推定に適しており，これまでにもいくつかの応用例が報告されている[3-8]．Fig. 4 に示すように海岸に漂着したナホトカC重油のホパン組成は約2年間ほとんど変化せず，またこの地域におけるバックグランド汚染の炭化水素と組成が異なること (Fig. 6) から，ナホトカ号由来の重油汚染の特定に有効であると考えられる．

ホパン類をタールボールの起源特定に応用した最近の研究例を示す．マラッカ海峡は世界で最もタンカーの航行の激しい海路の一つであり，その大半は中東産の石油を輸送している．それらのタンカーの航行に伴う日常的な汚染と事故による石油汚染が頻発している．一方海峡の両側のマレーシア，インドネシアともに油田を持ち，原油の提掘・精製・輸送にともなう石油汚染も発生している．それらの区別を行うことは汚染対策上重要な課題である．その区別に中東産原油と東南アジア産原油のホパ

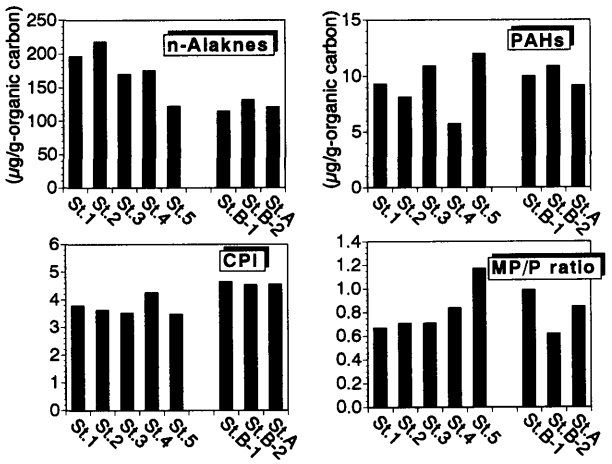

Fig. 7 Total alkanes and total PAH (>3) concentrations and CPI and MP/P ratio in the sediment samples collected from the Sea of Japan.

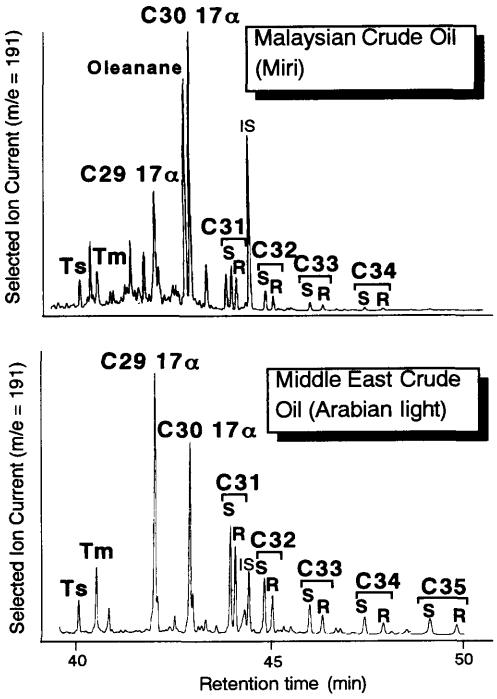

Fig. 8 Mass fragmentograms of a Malaysian crude oil (Miri) and a Middle East crude oil (Arabian light).

NII-Electronic Library Service

The Oceanographic Society of Japan (OSJ)

ン組成の相違を利用した．Fig. 8 に中東産石油（アラビアンライト）と東南アジア産石油（ミリ）のホパンのクロマトグラムを示す．中東産石油は C29 17α が C30 17α に対して豊富である点と C31～C35 の homohopanes が豊富である点が特徴であった．これらの特徴は石油の生成環境（中東産石油が炭酸塩岩を基岩に持つ）に関連すると考えられている[12]．この 2 つの特徴を数量的に表すために C30 17α に対する C29 17α の比率（C29/C30 比）と C30 17α に対する C31～C35 の homohopane の合計量の比率（ΣC31-C35/C30 比）を計算し，ダイアグラムにプロットした（Fig. 9）．中東産石油と東南アジア産原油は 2 つのクラスターに明瞭に区別された．マレーシア沿岸で採取したタールボールについてホパン類を測定し同じダイアグラム上にプロットすると，それらは中東産原油のクラスターあるいは東南アジア産原油のクラスターに入り，それらのタールボールの産地の区別が可能であることが明らかになった．

Oleanane という高等植物起源の triterpane 類を東南アジア産の石油のマーカーとして使用することが提案されてきた[3,27]．今回分析した東南アジア産の原油のいくつかでは oleanane の含有量が高かったが，oleanane の含有量は同じ東南アジア産でも原油間で大きく異なり，中には oleanane をほとんど含まないものも存在した．おそらく高等植物由来の起源物質の堆積環境への負荷に地域的な変動があるためであろう．タールボールについても C29/C30 比 vs ΣC31-C35/C30 比ダイアグラムから東南アジア産が示唆されたものでも oleanane 量が極めて微量なものも存在し，マーカーとしての有効性が制限されることが明らかとなった．

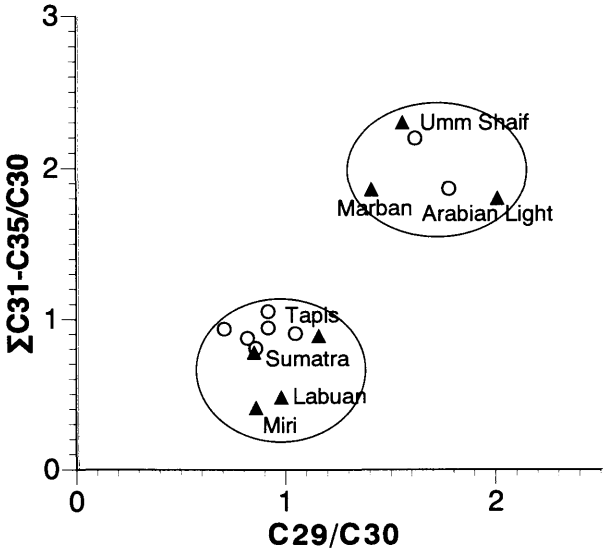

Fig. 9 C29/C30 vs ΣC31-C35/C30 diagram for crude oils (closed triangles) and tar-ball samples collected on Malaysian beaches (open circles). C29/C30 = a ratio of 17α(H), 21α(H)-norhopane relative to 17α(H), 21β(H)-hopane ; ΣC31-C35/C30 = a ratio of sum of C31 to C35 homohopanes relative to 17α(H), 21β(H)-hopane.

5. 今後の課題

石油中の炭化水素組成の詳細な測定が毒性評価，石油汚染の起源推定に有効であることを述べてきた．今後，石油及び石油製品中の有害成分のデータベースの構築が石油汚染が起こった時に対応を迅速に行う上で重要な課題である．また，ホパン等のバイオマーカー化合物についても起源推定や分解の推定を効率的に行うために，各種の石油および石油製品についてデータベースを作ることが重要である．起源推定のためのあらたな方向性としては個別化合物の安定同位体比の測定が今後有力な手法となるであろう．バイオマーカー化合物の組成と相補的あるいはバイオマーカー化合物の組成に相違が認められないようなケースで個別炭化水素の安定同位体比は有効であろう．

石油の海洋での動態については，石油と分散剤（界面活性剤）の相互作用を中心に未解明な部分が多い．現場での観測とメソコズム，マイクロコズム等の室内実験系での研究を組み合わせて，動態解明に取り組む必要がある．

6. 謝　　辞

石油試料を快く提供して下さった海上保安庁試験研究センター，東京水産大学大槻晃先生，NYK 輸送技術研究所，ならびに石油連盟に感謝いたします．日本海堆積物の採取にあたって，資源環境総合研究所の山下信義氏ならびに日本海洋株式会社第三開洋丸の乗組員にお世話になりました．セジメントトラップ試料の採取にあたっては北海道大学水産学部練習船「おしょろ丸」と「北星丸」の乗組員並びに北大大学院の阿部光幸氏，早坂順一郎氏にお世話になりました．香住町での調査にあたっては東京大学海洋研究所の大和田紘一，小松輝久，仲岡雅裕先生，神戸大学の川井浩史先生，鹿児島大学の山本智子先生，広島大学の岡田光正，馬場栄一先生，本学の片山葉子先生，環境庁竹野スノーケリングセンターの方々にお世話になりました．マレーシアのタールボールの採取にあたっては愛媛大学の田辺信介先生，マレーシア Peutra 大学のイスマイル先生にお世話になりました．NIST の SRM 1941a は Rhode Island 大学の Quinn 教授より提供された．本研究の遂行にあたっては本学小倉紀雄先生より様々な助言をいただきました。この場を借りて感謝いたします．本研究の一部は，日本学術振興会の未来開

NII-Electronic Library Service

The Oceanographic Society of Japan (OSJ)

拓学術研究推進事業「沿岸油濁の生態系に与える負荷の評価とその軽減」，日産科学振興財団助成研究「マラッカ海峡の石油汚染の実態解明と石油汚染の起源推定指標の開発」，文部省国際学術研究「マッセルウォッチ—二枚貝を生物指標としたアジアの海洋汚染モニタリング」，日本生命財団助成研究「ナホトカ号から流出した重油の環境汚染—日本海での水平拡散と深海への移動に関する研究—」の援助で行われた．

参 考 文 献

1) National Reserch Council (1985): Oil in the Sea, Inputs, Fates, and Effects. National Academy Press, Wachington D. C.
2) Peters, K. E. and J. M. Moldowan (1993): The biomarker guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ.
3) Currie, T. J., R. Alexander, and R. I. Kagi (1992): Coastal bitumens from Western Australia-long distance transport by ocean currents. Org. Geochem., **18**, 595-601.
4) Kvenvolden, K. A., F. D. Hostettler, J. B. Rapp, and P. R. Carlson (1993): Hydrocarbons in oil residues on beaches of islands of Prince William Sound, Alaska. Mar. Pollut. Bull., **26**, 24-29.
5) Wang, Z., M. Fingas, and G. Sergy (1994): Study of 22-year-old *Arrow* oil samples using biomarker compounds by GC/MS. Environ. Sci. Technol., **28**, 1733-1746.
6) Kvenvolden, K. A., F. D. Hostettler, P. R. Carlson, J. B. Bapp, C. N. Threlkeld, and A. Warden (1995): Ubiquitous tar balls with a California-source signature on the shorelines of Prince William Sounds, Alaska. Environ. Sci. Technol., **29**, 2684-2694.
7) Wang, Z., M. Fingas, and G. Sergy (1995): Chemical characterization of crude oil residues from an Arctic beach by GC/MS and GC/FID. Environ. Sci. Technol., **29**, 2622-2631.
8) Bence, A. E., K. A. Kvenvolden, and M. C. Kennicutt II (1996): Organic geochemistry applied to environmental asssessments of Prince William Sound, Alaska, after the Exxon Valdez oil spill-a review. Org. Geochem., **24**, 7-42.
9) Bieger, T., J. Hellou, and T. A. Abrajano Jr. (1996): Petroleum biomarkers as tracers of lubricating oil contamination. Mar. Pollut. Bull, **32**, 270-274.
10) Douglas, G. S., A. E. Bence, R. C. Prince, S. J. McMillen, and E. L. Bulter (1996): Environmetal stability of selected petroleum hydrocarbon source and weathering ratios. Environ. Sci. Technol., **30**, 2332-2339.
11) Whittaker, M. and S. J. T. Pollard (1997): A performance assessment of source correlation and weathering indices for petrolemn hydrocarbaons in the einvironment. Environ. Toxicol. Chem., **16**, 1149-1158.
12) Volkman, J. K., A. T. Revill, and A. P. Murray (1997): Applications of Biomarkers for Identifying Sources of Natural and Pollutant Hydrocarbons in Aquatic Environments, in Molecular Markers in Environmental Geochemistry, R. P. Eganhouse, Editor. American Chemical Society: p. 83-99.
13) 河野恵里子・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.
14) Wang, Z., M. Fingas, and K. Li (1994): Fractionation of a light crude-oil and identification and quantitation of aliphatic, aromatic, and biomarker compounds by GC-FID and GC-MS. Part II. J. Chrom. Sci., **32**, 367-382.
15) Lee, M. L., D. L. Vassllaros, C. M. White, and M. Novotny (1979): Retention indices for programmed-temperature capillary-column gas chromatography of polycyclic aromatic hydrocarbons. Anal. Chem., **51**, 768-773.
16) Takada, H., T. Onda, and N. Ogura (1990): Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dusts and their source materials by capillary gas chromatography. Environ. Sci. Technol., **24**, 1179-1186.
17) 早川和一・木津良一・安藤京子・村橋毅・東成見・山本茂樹・長谷川幸司・中浜慶子・阿久津和彦・山下克美・松本健・後藤純雄 (1997)：ナホトカ号流出重油及び汚染環境試料中の芳香族炭化水素と毒性．環境化学，**7**，545-552.
18) National Academy of Sciences (1972): Particulate polycyclic organic matter. Washington D. C.
19) Tran, D. Q., C. F. Ide, J. A. McLachlan, and S. F. Arnoln (1996): The anti-oestrogenic activity of selected polynuclear aromatic hydrocarbons in yeast expressing human estrogen receptor. Biochemical and Biophysical Research Communication, **229**, 102-108.
20) Prince, R. C., D. L. Elmendorf, J. R. Lute, C. S. Hsu, C. E. Halth, J. D. Senlus, G. J. Dechert, G. S. Douglas, and E. L. Butler (1994): 17α(H), 21α(H)-hopane as a conservative internal marker for estimating the biodegradation of cruce oil. Environ. Sci. Technol., **28**, 142-145.
21) Venosa, A. D., M. T. Suidan, B. A. Wrenn, K. L. Strohmerler, J. R. Haines, B. J. Eberhart, D. King, and E. Holder (1996): Bioremediation of an experimental oil spill on the shoreline of Delaware Bay. Environ. Sci. Technol., **30**, 1764-1775.
22) Blumer, M. and J. Sass (1970): Oil pollution: Persistence and degradation of spilled fuel oil. Science, **176**, 1120-1122.
23) Teal, J. M. and R. W. Howarth (1984): Oil spill studies: A review of ecological effects. Environmental Management, **8**, 27-44.
24) Pettersen, H., C. Naf, and D. Broman (1997): Impact of PAH outlets from a oil refinery on the receiving water area -sediment trap fluxes and multivariate statistical analysis. Mar. Pollut. Bull., **34**, 85-95.
25) Wade, T. L. and J. G. Quinn (1980): Incorporation, distribution, and fate of saturated petroleum hydrocarbons in sediments from a controlled marine ecosystem. Marine Environ. Res., **3**, 15-33.
26) 柴田康行・森田昌敏 (1998)：生物試料中の重油成分分析．日本海重油汚染事故調査資料，環境庁国立環境研究所 p. 75-82.
27) Sosrowidjojo, I. B., R. Alexander, and P. Kagi (1994): The biomarker composition of some crude oils from Sumatra. Org. Geochem., **21**, 303-312.

NII-Electronic Library Service

The Oceanographic Society of Japan (OSJ)

質 疑 応 答

問：流出油の天然の分解に関して，特に多環芳香族のデータがない．光（紫外線）により分解しているという文献もあるが，一方で光で多環芳香族分子同士の重合が促進されているという文献もあり，今後この辺の研究を是非進めて下さい．

（愛国学園短大，徳田　拡士）

答：非常に重要な指摘です．石油に限らず有機汚染物質は分解産物の毒性・消長まで視野に入れることが重要です．実際問題は炭化水素だけでも複雑な混合物なのでその分解産物を測るためには，分析面での進展，新たな技術の導入等が必要です．

問：指摘されていたデータベース化は実際には進行しつつあるのか？　（東大海洋研，木暮　一啓）

答：海上保安庁試験研究センターの方で進められつつあるという話です．

問：漂流タンカーが沿岸に流れ着いた方が環境影響が大きいか沈めて海底に置いた方が大きいか，化学的面から評価することができるか．

答：一旦海底に石油が堆積すると，好気的微生物分解と光分解が抑制されるので，汚染は長期化する．また，海底にある汚染物質を後から人為的に除去するのは困難である．これらの点だけ考えれば沈めない方がよいと思う．

NII-Electronic Library Service