

室戸海洋深層水特性把握調査研究— I . 環境汚染物質測定結果について

Studies on Muroto Deep Seawater—I. Environmental Pollutants

隅田 隆^{1,3}・渡辺 貢^{1,4}・土居 聡^{1,5}・谷口 道子^{1,6}・田辺 信介²
Takashi SUMIDA, Mitsugu WATANABE, Satoru DOI, Michiko TANIGUCHI
and Shinsuke TANABE

Abstract

Muroto deep seawater is cold, pristine and rich in nutrients. Even though the deep seawater of this area is used for various industrial purposes, no comprehensive study on the levels of environmental pollutants is available at present. So, a study was undertaken on the pollutants in the seawater off Muroto and Kochi Port. All the pollutants analyzed - PCBs, HCB, CHLs, BTs, brominated and phenolic compounds existed at very low levels in all the samples analyzed, and below detection limits, in many instances.

Key Words: deep seawater, environmental pollutant

要 旨

豊富な無機栄養塩類, 清浄性, 表層海水との温度差などの特性を持つ海洋深層水は, 天然資源の乏しい我が国にとって有用な資源としてその早急な利用技術開発が期待されている。高知県海洋深層水研究所では, 海洋深層水利活用の促進に必要な特性を把握するため様々な分野での専門家に分析を委託している。今回は, 環境汚染物質の調査結果を報告する。分析の結果, 測定項目のほとんどは検出限界以下の濃度であった。今後, 深層水の利用のためには, 定期的な測定が必要と思われる。

キーワード: 海洋深層水, 環境汚染物質

1. はじめに

近年, 海洋深層水 (以下, 深層水) の特性を理解し有効利用するための商品化がすすめられている。高知県では, 1995 年の試験分水を開始して以来, 食品, 化粧品, 医薬品などの生活関連分野等で利用されるようになってきている。これは, 海水自体様々な

元素が含まれていることに加え, 深層水の清浄性が注目されたためと考えられる。こうした深層水の利用が進むなか, 深層水の特性把握がこれまで以上に重要になっている。1997 年以来, 高知県海洋深層水研究所では, 各分野の専門家に深層水の分析を依頼し, その基礎データを蓄積している。ところで, 深層水の清浄性については, 生菌数や TOC (有機

¹元高知県海洋深層水研究所 高知県室戸市室戸岬字丸山 7156

²愛媛大学沿岸環境科学研究センター 愛媛県松山市樽味 3 丁目 5-7

³高知県工業技術センター 高知県高知市布師田 3992-3

⁴高知県海洋漁政課 高知県高知市丸ノ内 1-7-52

⁵高知県水産試験場 高知県須崎市浦ノ内灰方 1153-23

⁶かき研究所 宮城県仙台市青葉区大町一丁目 1 番 30 号

体炭素)の報告はあるものの(谷口1997, 隅田ら2001), 内分泌攪乱物質など環境汚染物質の測定値に関する報告はない。内分泌攪乱物質は, 生物の生存に必要なホルモンに影響を及ぼすことから新たな環境問題として社会的注目を集めている汚染物質である。そこで深層水について内分泌攪乱作用が疑われている有機塩素化合物やトリブチルスズ, 揮発性有機化合物(VOC), アルキルフェノール類, フタル酸エステルなどの化学物質の汚染実態を調査したので報告する。

2. 分析内容

2.1 サンプリング

深層水は, 1997年9月から1999年12月にかけて高知県海洋深層水研究所内取水地下ピットより採水した。同研究所では, 水深320mおよび344mの2本の取水管を設置しており, ろ過槽前の着水槽で混合されている。そこで, 320m, 344m, 混合の3種類の深層水を採水した。比較のため室戸沖表層水及び高知港沿岸の表層水も同時期に採水

した。ろ過等採水後の前処理は行わなかった。これはろ過により, 溶存態の測定対象物質が吸着する, 化学形態が変化するなどの可能性が考えられたためである。

2.2 分析項目および分析方法

分析項目は, 有機塩素化合物14種, ブチルスズ化合物3種, 揮発性有機化合物(VOC)15種, 有機リン化合物4種, アルキルフェノール類7種, フタル酸エステル類10種, スチレン(二量体, 三量体を含む), ビスフェノールA, ベンゾ[a]ピレンである。分析は, 愛媛大学沿岸環境科学研究センターにおいて, 同センターの既法(Iwataら1993, Takahashiら1999), 環境庁およびJISの公定法に従った。

3. 結果と考察

有機塩素化合物の分析結果を, Table-1に示す。HCH(ヘキサクロロシクロヘキサン)類, DDT(ジクロロジフェニルジクロロエタン)類を除く,

Table-1 Concentrations (ng/ℓ) of organochlorine compounds in seawater collected from off Muroto and Kochi Port.

Sample	Date (ymd)	PCBs	HCB	trans-chlordane	cis-chlordane	trans-nonachlor
SSW	970919	<0.040	<0.0050	0.0032	0.0038	0.0031
DSW (320 m)	970919	<0.040	<0.0050	<0.0030	<0.0030	<0.0015
DSW (344 m)	970919	<0.040	<0.0050	<0.0030	<0.0030	<0.0015
DSW (Mixed)	970919	<0.040	<0.0050	<0.0030	0.0031	<0.0015
Kochi Port	970919	0.38	<0.0050	0.093	0.13	0.06
Sample	Date (ymd)	cis-nonachlor	oxychlordane	p,p'-DDE	p,p'-DDT	p,p'-DDD
SSW	970919	0.00099	<0.0020	<0.0040	0.0051	0.0026
DSW (320 m)	970919	<0.00030	<0.0020	<0.0040	0.0029	0.00074
DSW (344 m)	970919	0.00057	<0.0020	<0.0040	0.0025	0.00087
DSW (Mixed)	970919	0.00038	<0.0020	<0.0040	0.0028	0.0015
Kochi Port	970919	0.027	0.0079	<0.0040	0.021	0.031
Sample	Date (ymd)	α-HCH	β-HCH	γ-HCH	δ-HCH	
SSW	970919	0.036	0.039	0.016	N.A.	
DSW (320 m)	970919	0.061	0.071	0.018	N.A.	
DSW (344 m)	970919	0.074	0.087	0.023	N.A.	
DSW (Mixed)	970919	0.068	0.080	0.020	N.A.	
Kochi Port	970919	0.058	0.100	0.030	N.A.	
SSW	991213	<25	<25	<25	<25	
DSW (320 m)	991213	<25	<25	<25	<25	
DSW (344 m)	991213	<25	<25	<25	<25	
Kochi Port	991213	<25	<25	<25	<25	

SSW: Muroto surface seawater

DSW: Muroto deep seawater

N.A.: not analyzed

深層水の有機塩素化合物測定結果は、いずれも検出限界以下もしくはそれに近い濃度であった。高知港の海水から検出された PCB (ポリ塩化ビフェニール類)、クロルダン化合物、DDT (ジクロロジフェニルトリクロロエタン)、DDD (ジクロロジフェニルジクロロエタン) は、深層水およびその表層水と比較すると一桁以上高い濃度を示した。HCH 類では、97 年 9 月に採取した深層水試料中で 0.061~0.074 ng/l の α -HCH、0.071~0.087 ng/l の β -

HCH、0.018~0.023 ng/l の γ -HCH が検出された。その総濃度は高知港より低いものの同時採水の表層水より高値であった。この原因については、不明であるが、HCH の微粒子への吸着・沈降による影響等が考えられる。

HCH についてはその後再調査を実施したが、環境庁の「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル (1998)」に準拠したため、25 ng/l 以下という結果となり 97 年の結果との比較はできなかった。

Table-2 Concentrations (ng/l) of butyltin compounds in seawater collected from off Muroto and Kochi Port.

Sample	Date (ymd)	MBT	DBT	TBT
SSW	970919	<10	<4.0	<10
SSW	991213	<5.0	<3.0	<1.0
DSW (320 m)	970919	<10	<4.0	<10
DSW (320 m)	991213	<5.0	<3.0	<1.0
DSW (344 m)	970919	<10	<4.0	<10
DSW (344 m)	991213	<5.0	<3.0	<1.0
DSW (Mixed)	970919	<10	<4.0	<10
Kochi Port (Front of the dock)	971105	60	77	100
Kochi Port (Front of the dock)	991213	11	13	26
Kochi Port (the wharf)	971105	<10	14	11
Kochi Port (the estuary)	970919	<10	<4.0	<10

SSW: Muroto surface seawater

DSW: Muroto deep seawater

Table-3 Concentrations (ng/l) of volatile organic compounds and organophosphorus compounds in seawater collected from off Muroto and Kochi Port.

Sample	Date (ymd)	Chloroform	Dibromochloromethane	Bromodichloromethane	Bromoform
SSW	971104	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
DSW (320 m)	970919	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
DSW (344 m)	970919	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
Kochi Port	970919	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0

Sample	Date (ymd)	Trichloroethylene	Tetrachloroethylene	Dichloromethane	Carbon tetrachloride
SSW	971104	<1.0	<0.50	<2.0	<0.50
DSW (320 m)	970919	<1.0	<0.50	<2.0	<0.50
DSW (344 m)	970919	<1.0	<0.50	<2.0	<0.50
Kochi Port	970919	<1.0	<0.50	<2.0	<0.50

Sample	Date (ymd)	1,2-Dichloroethane	1,1-Dichloroethane	cis-1,2-Dichloroethane	1,1,1-Trichloroethane
SSW	971104	<2.0	<1.0	<1.0	<0.50
DSW (320 m)	970919	<2.0	<1.0	<1.0	<0.50
DSW (344 m)	970919	<2.0	<1.0	<1.0	<0.50
Kochi Port	970919	<2.0	<1.0	<1.0	<0.50

Sample	Date (ymd)	1,1,2-Trichloroethane	Benzene	1,1,2-Trichloroethane	Organophosphorus*
SSW	971104	<2.0	<1.0	<1.0	<100
DSW (320 m)	970919	<2.0	<1.0	<1.0	<100
DSW (344 m)	970919	<2.0	<1.0	<1.0	<100
Kochi Port	970919	<2.0	<1.0	<1.0	<100

* Parathion, Methylparathion, Methyldimethone, EPN only

SSW: Muroto surface seawater

DSW: Muroto deep seawater

次にブチルスズ化合物の分析結果を Table-2 に示す。これらの物質は、97年9月および99年12月に採水した室戸沖の深層水および表層水のいずれも検出限界以下の値であった。一方、高知港の表層水の一部から TBT (トリブチルスズ) をはじめとするブチルスズ化合物が検出された。深層水中の有機スズの定量値については、田尾らの報告がある(田尾ら 2001)。田尾らは、新たな形態別有機スズ分析システムを開発し、検出下限値を MBT (モノブチルスズ) で 0.5 ng/l, DBT (ジブチルスズ) で 1.7 ng/l, TBT で 0.038 ng/l と低濃度の検出を可能にした (Tao ら 1999)。今回の有機スズの測定結果では、検出限界以下の値であったが、田尾

らによると深層水の TBT 濃度は平均 0.014 ng/l, 表層水で平均 0.276 ng/l と 20 倍清浄であり北太平洋の表層水と同レベルの清浄性を有していると報告している。

揮発性有機化合物と有機リン化合物の分析結果は Table-3 に示す。これらの物質は、97年9月および11月に採水し分析を実施したが、いずれの試料でも検出限界以下の値であった。その他の化学物質の分析結果は、Table-4 に示す。これらの物質は、99年1月および12月に採水し分析したが、深層水および室戸沖表層水の濃度はいずれも検出限界以下の値であった。高知港では1月に採水した試料からビスフェノール A が 0.02 ng/l の濃度で検

Table-4 Concentrations (ng/l) of alkylphenol, bisphenol-A, benzo [a] pyrene and phthalates in seawater collected from off Muroto and Kochi Port.

Sample	Date (ymd)	4-t-Butylphenol	4-n-Benzylphenol	4-n-Hexylphenol	4-n-Heptylphenol	4-t-Octylphenol	4-n-Octylphenol
SSW	991213	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
DSW (320 m)	990111	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
DSW (320 m)	991213	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
DSW (344 m)	990111	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
DSW (344 m)	991213	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Kochi Port	990111	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Kochi Port	991213	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

Sample	Date (ymd)	Nonylphenol	Bisphenol-A	Styrene	Dimer-styrene	Trimer-styrene	benzo [a] pyrene
SSW	991213	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
DSW (320 m)	990111	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
DSW (320 m)	991213	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
DSW (344 m)	990111	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
DSW (344 m)	991213	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Kochi Port	990111	<0.1	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Kochi Port	991213	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

Sample	Date (ymd)	Diethylphthalate	iso-Dipropylphthalate	n-Dipropylphthalate	iso-Dibutylphthalate	n-Dibutylphthalate	Dipentylphthalate
SSW	991213	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.5	<0.2
DSW (320 m)	990111	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.5	<0.2
DSW (320 m)	991213	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.5	<0.2
DSW (344 m)	990111	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.5	<0.2
DSW (344 m)	991213	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.5	<0.2
Kochi Port	990111	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.5	<0.2
Kochi Port	991213	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.5	<0.2

Sample	Date (ymd)	Dihexylphthalate	DEHP (di (2-ethylhexyl) phthalate)	Dicyclohexylphthalate	Butylbenzylphthalate
SSW	991213	<0.2	<0.5	<0.2	<0.2
DSW (320 m)	990111	<0.2	<0.5	<0.2	<0.2
DSW (320 m)	991213	<0.2	<0.5	<0.2	<0.2
DSW (344 m)	990111	<0.2	<0.5	<0.2	<0.2
DSW (344 m)	991213	<0.2	<0.5	<0.2	<0.2
Kochi Port	990111	<0.2	<0.5	<0.2	<0.2
Kochi Port	991213	<0.2	<0.5	<0.2	<0.2

SSW: Muroto surface seawater
DSW: Muroto deep seawater

出された。

4. まとめ

有機塩素化合物 14 種, ブチルスズ化合物 3 種, 揮発性有機化合物 (VOC) 15 種, 有機リン化合物 4 種, アルキルフェノール類 7 種, フタル酸エステル類 10 種, スチレン, ビスフェノール A, ベンゾ [a] ピレンについて室戸沖深層水の汚染調査を実施したところ, その大半は検出限界以下の濃度であった。今回の報告は 1~2 回の測定結果であるが, この種の物質は地球規模での海洋汚染の広がり指摘されていることから (田辺 2001), 食品をはじめとする生活関連分野で深層水利用をする場合, 継続的かつ定期的な測定が必要であろうと考える。

文 献

Iwata, H., S. Tanabe, N. Sakai, R. Tatsukawa (1993): Distribution of persistent organochlorines in the

oceanic air and surface seawater and the role of ocean on their global transport and fate. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1080-1098

隅田 隆, 田村愛理, 川北浩久 (2001): 室戸海洋深層水の特性, 日本海水学会誌, 55, 158-165.

Tao, H., R. B. Rajendran, C. R. Quetel, T. Nakazato, M. Tominaga, A. Miyazaki (1999): Tin speciation in the demtogram range in open ocean seawater by gas-chromatography/Inductively coupled plasma mass spectrometry using a shield torch at normal plasma conditions. *Anal. chem.* 71. 4208-4215.

田尾博明, 中里哲也, 富永 衛, 宮崎 章 (2001): 微量有機金属化合物の解明, 22-36 頁, 室戸海洋深層水の特性把握および機能解明, 高知県産業振興センター編。

田辺信介 (2001): 海洋環境における内分泌攪乱物質問題の現状と課題, 海棲哺乳動物の汚染と影響, 日本海水学会誌, 55, 228-235.

谷口道子 (1997): 高知県における水産利用, 海洋深層水 '97 富山シンポジウム講演記録集, 29-34 頁。

(2001. 1. 29 受付, 2002. 8. 6 受理)