

日本海重油流出事故

木津良一,* 安藤京子, 早川和一
金沢大学 薬学部 衛生化学研究室

Oil Spill Accident in the Sea of Japan

Ryoichi KIZU,* Kyoko ANDO, and Kazuichi HAYAKAWA
*Laboratory of Hygienic Chemistry, Faculty of Pharmaceutical Sciences,
Kanazawa University, 13-1 Takara-machi, Kanazawa
920-0934, Japan*

(Received July 29, 1998)

The Russian tanker Nakhodka met a hull-broken accident in sailing in the Sea of Japan on January 2, 1997, releasing approximately 6200 kl of heavy oil into the Sea of Japan. The spilled oil was driven by the prevailing winds and water currents and polluted the coastline from the Shimane Prefecture through the Yamagata Prefecture. While much effort was made to remove the reached oil, many workers engaged in oil-removing complained of an eyeache, giddiness, a headache, *etc.* These symptoms were considered to be caused by volatile chemicals in the oil. Although the greater part of the oiled coastline was cleaned shortly after the oil pollution, there is concern that sands, rocks and sea water of the shore were still contaminated with chemicals included in the oil. Furthermore, some part has remained not to be treated. Extensive scientific studies were conducted to 1) evaluate the influence of volatile chemicals in the spilled oil on the health of oil-removing workers, 2) assess the impact of the spill on the ecosystem, 3) where and how long the contamination by the oil or chemicals persists in the environment. This paper reviews the activities and researches made after the Nakhodka oil spill accident.

Key words—— the Nakhodka; oil spill; heavy oil; human health; ecosystem; polycyclic aromatic hydrocarbon

1. はじめに

1997年1月2日, 島根県壱岐島沖北北東106 kmの日本海で19000 klのC重油を積載するロシア船籍タンカー「ナホトカ号」(13157総トン)が沈没した。船体が二つに折れて, 流出した油は, 折りからの強い北西風に流されて島根県から秋田県までの日本海沿岸1府8県に漂着した。とりわけ1月7日に船首部分が漂着した福井県三国町付近から石川県珠洲市にかけての沿岸は油の漂着量が多く大きな被害を被った。これらの海岸では漂着直後から油の回収作業が懸命に行われた。作業に携わった人数は1-2月だけでも延べ77万人を超え, その中には多くのボランティアも含まれている。既に船首部分は除去されたが, 本体部分は依然水深2500 mの海底に沈んでいる。現在までに流出した油の量は, 本体中の残存量と船首から

Table 1. Marine Pollution Caused by Oil Spill

Shipname	Location	Year/month	Spilled oil	Oil class
Torrey Canyon	Dover Strait	1967/ 3	97000 kl	Crude
Exxon Valdez	Alaska	1989/ 3	41000 kl	Crude
MV Braer	Shetland	1993/ 5	100000 kl	Crude
Juliana	Niigata Harbor	1971/11	7200 kl	Crude
Mitsubishi oil plant	Mizushima Harbor	1974/12	7900 kl	Heavy
Nakhodka	Japan Sea	1997/ 1	6200 kl	Heavy
Diamond Grace	Tokyo Bay	1997/ 7	1550 kl	Crude

抜き取られた量を除く 6200 kl 以上と推定される。¹⁾

石油輸送量の増加とタンカーの大型化に伴い、このような大規模な海洋油流出事故は少ない。世界で起こった大きな事故は、1967年に英仏海峡を97000 klの原油が汚染して油濁防止に関する国際ルール作りのきっかけになった「トリー・キャニオン号」事故以来、1989年にアラスカで原油41000 klが流出して米国で油防除体制と資材に関する法律が制定されることになった「エクソン・バルディーズ号」事故などを含めて、過去30年間に15件を数える。これに湾岸戦争による油田からの流出を加えると16件になる。一方、日本沿岸では、1971年に新潟港沖で7200 klの油が流出したタンカー「ジュリアナ号」座礁事故や1974年に岡山県水島港で7900 klの重油が流出した石油タンク破損事故があり、今回の「ナホトカ号」の事故は3番目の規模になる。その後も1997年4月の対馬海峡で重油1700 klが流出した「オーソン号」事故や同年7月の東京湾で原油1550 klが流出した「ダイヤモンドグレース号」事故などが起こっている (Table 1)。

本総説では、国内外で起きたこれまでの海洋油流出事故と「ナホトカ号」事故について報告された環境影響並びにその回復に関する調査研究を紹介し、さらに環境影響の側面から油流出汚染事故対策における今後の課題についても触れる。

2. 海洋油汚染環境影響研究

2.1. 従来の事故 1989年3月にアラスカで起きた「エクソン・バルディーズ号」の事故では、2ヶ月後の5月にはプリンスウィリアム湾及びアラスカ湾沿岸9406マイルの11.5%に相当する1089マイルが原油に汚染されていたが、翌年7月に依然原油に覆われている海岸は115.6マイルに減少したと報告されている。²⁾ 事故直後から、流出原油とその動態に関する化学分析、海岸及び海水の汚染調査、魚介類や野生生物に対する影響調査などが開始され、調査研究の一部は現在まで継続されている。³⁾ この間、シンポジウムも開催されている。⁴⁾ 1993年1月に英国北方シェットランド諸島で約100000 klの原油が流出した「ブレイヤー号」事故では、事故直後にこの海域での魚介類の水揚げを制限する措置が取られ、12ヶ月に渡って採取したムラサキイガイの組織中多環芳香族炭化水素の濃度から汚染の推移が推定されている。^{5,6)}

一方、我が国では、1974年に岡山県水島港で起きた重油タンク破損事故を契機に、重油汚染に関する調査研究が環境庁と岡山県を中心になされている。魚介類の重油汚染の指標とし

て *n*-パラフィン類、ジベンゾチオフェン、多環芳香族炭化水素が測定され、⁷⁻⁹⁾「ナホトカ号」事故においても参考にされた。

2.2. 「ナホトカ号」事故 「ナホトカ号」事故に関しては、国、県、市、大学、その他の団体から、環境影響、流出油処理・回収法、野生生物影響、自治体やボランティアによる緊急体制など様々な視点で取り組みがなされている。¹⁰⁾

まず国では、科学技術庁と海上保安庁において流出油の監視・予測調査がなされた。一方、環境の汚染状況の化学的調査は環境庁、気象庁、農林水産省、水産庁、運輸省、建設省で、水産生物及び野生生物に関する影響調査は環境庁と水産庁でなされた。環境庁では油処理技術に関する検討もなされている。これらの取り組みは環境庁から報告書にまとめられている。^{11,12)} 自治体でも、事故から半年余りにわたる環境影響や動植物影響に関する調査結果が福井県¹³⁾と石川県¹⁴⁾から中間報告にまとめられている。また、金沢大学を中心とする大学研究者から成る研究班が組織されて、汚染環境の緊急調査と復元に関する研究が行われている。¹⁵⁾ さらにこの事故を契機に微生物を含めた油回収処理法に関する研究などが報告されている。^{16,17)} いくつかの専門誌にはこれら研究の速報や途中経過の特集が掲載されている。¹⁸⁻²⁰⁾

一方、写真集も出版されており、重油漂着から船首部分の回収、油回収作業など自治体の緊急対策の経過を含めて事故直後からの状況が克明に記録されている。^{21,22)}

3. 石油に関する研究

3.1. 原油と重油の成分及びその違い^{23,24)} 石油中には極めて数多くの化合物が含まれる。その主成分は炭化水素化合物であり、脂肪族飽和炭化水素のアルカン（パラフィン）系、脂肪族不飽和炭化水素のアルケン（オレフィン）系、脂環式飽和炭化水素のナフテン（シクロパラフィン）系、芳香族炭化水素系、に大別される。一般に、いずれの分類に属する化合物においても炭素数が多くなるほど沸点が高くなり、炭素数が同じであれば、パラフィン→オレフィン→シクロパラフィン→芳香族の順で沸点が高いため、軽質溜分に比べ重質溜分では炭素数が多く、シクロパラフィン系や芳香族系の化合物の割合が高くなる。この他に石油中に含まれる化合物には、含硫黄化合物、含窒素化合物、含酸素化合物、金属化合物がある。含硫黄化合物では、軽質溜分中にはメルカプタンやジアルキルスルフィドが主であり、重質溜分中では環状ポリメチレン硫化物（チオファン類）やジベンゾチオフェン、ナフトチオフェンなどチオフェン環や芳香環を含む環状化合物が主である。含窒素化合物としては、キノリン骨格やピリジン環を含む塩基性化合物、ピロール環やインドール骨格を含む非塩基性化合物が存在する。これら化合物は軽質溜分にはほとんど移行せず、大部分は残油中に残るので、重油中には窒素化合物が多く含まれる。含酸素化合物としてはナフテン酸、脂肪酸、フェノールが見いだされており、ナフテン酸は灯油、軽油中に多く含まれる。原油中には30種以上の金属元素が検出されている。中でもバナジウム、ニッケル、鉄の濃度が高く、数ppmから数十ppmのレベルで含まれる。石油中金属の一部は、油中に細分散した水分中に含まれるものであり、他は金属-ポルフィリン化合物など油溶性の金属化合物として存在する。いずれの形態においても、金属化合物の大部分は残油中に残るので、重油は金属分の濃度も高い。

3.2. 分析指標物質と分析法 油流出事故が起こった場合、汚染範囲の把握、流出油の環境内動態・残留状況の解析、流出油の回収業者及び付近住民の健康影響評価、漁業資源の安全性評価、汚染起源の推定などが必要となり、主成分のパラフィン類や芳香族炭化水素類

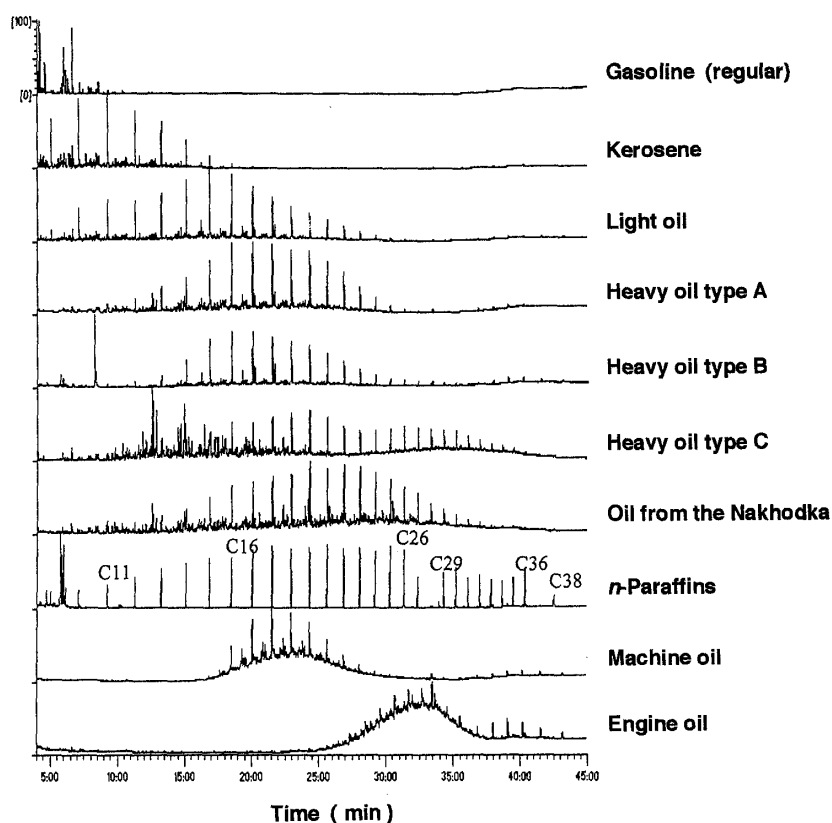


Fig. 1. A Chromatogram of Petroleum (adapted from Ref. 25)

の他に、含イオウ化合物のジベンゾチオフェン類、バイオマーカーと呼ばれる化合物群が分析される。ジベンゾチオフェン類は重質溜分中に多く含まれ、重油による汚染の指標として有効であることが報告されている。²⁵⁾ また、バイオマーカーとは、原油の起源となった生体分子の骨格を保持し難分解性で環境残留性が高い化合物を指し、ステラン、ホパン、フィタン、プリスタン等がある。これら化合物は一般にキャピラリーカラムを用いた GC-MS 法で分析されるが、その条件は、揮発性化合物を対象とする場合とそれ以外の場合に大別される。²⁶⁾ 揮発性化合物は、おおむね炭素数が 15 までの *n*-パラフィン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、アルキルベンゼンなどの単環の芳香族炭化水素類である。一例として Fig. 1²⁶⁾には、種々の石油製品及びナホトカ号積載重油の *n*-パラフィン類のクロマトグラムを示した。また、多環の芳香族炭化水素は蛍光を持つものが多いので、蛍光検出 HPLC により高感度に分析できる。^{27,28)} ナホトカ号積載重油について得られたクロマトグラムの一例²⁸⁾を Fig. 2 に示した。

上述したように、石油は多様な成分から構成されている他、レジン、アスファルテンと呼ばれる不揮発性の高分子化合物も含まれていることから、油試料や油汚染試料について成分分析を行う場合は、まず成分のクラス分離・精製が行なわれる。一般的な方法は、5%含水シリカゲル (C-200, 1—5 g 程度) によるカラムクロマトグラフィーである。²⁹⁾ 試料をヘキサンに溶解、脱水後、シリカゲルカラムに負荷する。引き続きヘキサンを流すと、*n*-パラフィン類およびジベンゾチオフェン類が溶出され、極性を高めた溶媒 (ヘキサン-ベンゼン (7:3), ヘキサン-アセトン (99:1) など) で多環芳香族炭化水素類が溶出される。巧みな成分クラス分離・精製と GC-MS 法による分析により、100 以上の飽和炭化水素類、120 以上の

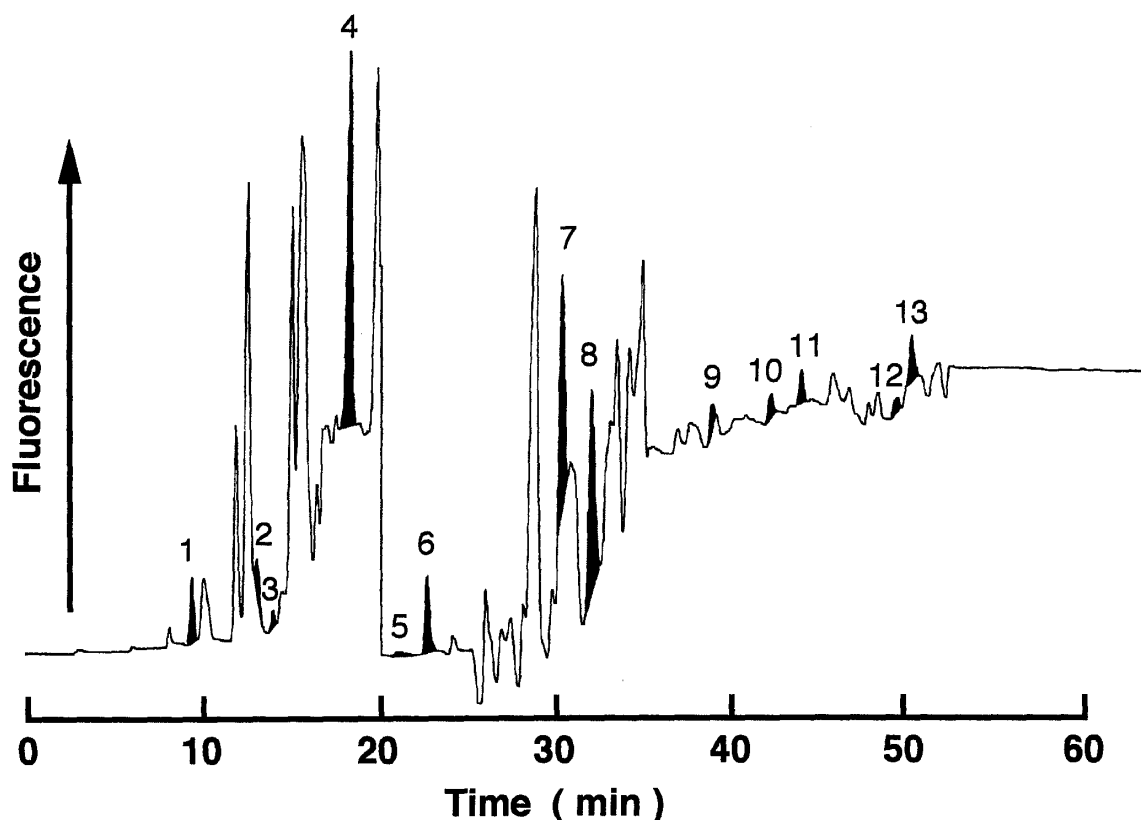


Fig. 2. A Chromatogram of Oil from the Nakhodka

Peaks: 1, naphthalene; 2, acenaphthene; 3, fluorene; 4, anthracene; 5, fluoranthene; 6, pyrene; 7, benz[*a*]anthracene; 8, chrysene; 9, benzo[*b*]fluoranthene; 10, benzo[*k*]fluoranthene; 11, benzo[*a*]pyrene; 12, dibenz[*a,h*]anthracene; 13, benzo[*ghi*]perylene.

芳香族炭化水素類, 50 以上のバイオマーカー類の分析に成功した報告もある.³⁰⁾ 揮発性成分については, ヘッドスペース法やパージトラップ法など一般の揮発性化合物の分析に用いられる方法も適用可能である。

3.3. 毒性 石油類の流出事故では, 大量の油が放出されるため, 環境汚染や生態系への影響が極めて広範囲に及ぶ。流出油の影響でまず懸念されるのは生態系への影響である。流出事故が沿岸部で起きた場合や流出油が沿岸部に漂着した場合は, 油の粘着等による窒息や油中化学成分の大量摂取による急性毒性により, 魚介類や海藻類ばかりでなく, 鳥類に至るまで被害が生じる。水生生物に対する環境汚染物質の急性毒性についてはこれまでに多くの研究があり, Environmental Chemicals Data and Information Network³¹⁾に収められている。急性毒性による影響に加えて, 油流出事故の際に常に懸念されるのは長期的影響である。海洋上に流出した石油の一部はオイルボールとなって海水中に沈降・揮散するので, 周辺の海域までが広く汚染される。上述したように, 石油中には多環芳香族炭化水素など毒性が強く, 難分解性で残留性が高いものも多いので, 海洋生物はたとえ低濃度であっても長期間にわたり有害成分に曝露されることになり, 慢性毒性による影響も無視できない。油汚染の生態系への長期的影響については, 「エクソン・バルディーズ号」の事故で, 事故後3年間にわたりカニ, エビ, 二枚貝, シタビラメ, 紅サケについて生息数の調査が行われたが, 油流出事故が原因と考えられる著しい影響はなかったとの報告³²⁻³⁴⁾がある。しかし, 長期的影

響に関する系統だった追跡調査・研究は未だ少なく、不明な点が多い。

流出油によるもう一つの重大な影響に、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの揮発性成分による重油回収作業員や地域住民の健康影響がある。ベンゼン、トルエン、キシレン蒸気の吸入による急性毒性には、めまい、興奮、頭痛、呼吸促迫、胸部圧迫感、視覚傷害、痙攣、速脈、精神錯乱、昏睡などがあり、重篤な場合には死に至ることがある。また、慢性毒性には、頭痛、めまい、不快感、食欲減退、呼吸促迫、眼炎、嘔吐、咽頭及び気道粘膜の炎症、粘膜出血などがある。これら化合物について労働衛生上の許容濃度が勧告されており、ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 米国産業専門家会議)ではベンゼン 10 ppm, トルエン 100 ppm, キシレン 100 ppm としている。³⁵⁾ 流出油の種類や気温によっても異なるが、揮発性成分の揮発は速やかで、流出後 1, 2 日以内にはほとんどが揮発する³⁶⁾との試算がある。「エクソン・バルディーズ号」の事故の場合は、現場大気中のベンゼン、トルエンなどの濃度は事故後 8 時間程度で最大に達したと推定されている^{37,38)}ほか、東京湾で起きた「ダイアモンドグレース号」の事故 (1997 年 7 月) では、事故後数時間の間に関東各地で異臭騒ぎを引き起こしている。「ナホトカ号」事故においても、重油回収作業員の中に頭痛、めまい、吐き気などの症状を訴える者が続出し、揮発性成分による影響が考えられた。³⁹⁾

3.4. バイオレメディエーション 岩場や磯などに付着した重油は人による除去が困難であり、自然浄化力を利用することが求められる。バイオレメディエーションは微生物を利用した環境修復技術であり、これには大きく 2 つの考え方があり、1 つは環境中に生息する環境修復に有効な微生物を栄養塩や界面活性剤等を撒くことにより活性化させ分解を促進する「Fertilization」であり、もう 1 つは汚染物質を分解する能力の高い菌あるいは高めた菌を直接環境中に撒く「Seeding」である。⁴⁰⁾

海洋環境中には石油分解菌が存在することが知られている。多くの微生物が脂肪族炭化水素を酸化分解するが、高分子量のもの、置換基や分鎖、環状構造を持つものは分解されにくい。多環芳香族炭化水素の分解菌も単離されているが、4 環以上のもは分解されにくい。⁴¹⁾ バイオレメディエーション技術は海外で試験的に実施され効果がはっきりしない例もあるが、「エクソン・バルディーズ号」事故では栄養剤添加により易分解性炭化水素について分解性の向上が認められた。⁴²⁾ これらの技術の適用にあたっては、栄養剤による水域の富栄養化、増殖した微生物の環境影響等の副次的影響が懸念され、注意が必要である。

「ナホトカ号」重油事故においてもバイオリメディエーション研究が行われ、流出油の汚染地域から石油分解菌が単離された。⁴³⁾ また、海岸砂に重油を添加して行った分解試験では、栄養剤・分解菌共に重油濃度の減少が認められた。⁴⁴⁾ また、国立環境研究所が兵庫県と共同で現場でのモデル実験に着手した。¹⁾ 今後、重要な知見が得られると期待される。

4. 「ナホトカ号」事故の環境影響調査研究

4.1. 変異原性/発癌性と多環芳香族炭化水素²⁸⁾ 上述したように、油流出事故が生態系に及ぼす長期的影響に関する知見は十分ではないことから、著者等は「ナホトカ号」事故に際し、突然変異/発癌や催奇形性につながる遺伝子傷害に着目した。すなわち、「ナホトカ号」積載重油について、細菌の突然変異を観察する Ames 試験により変異原性を調べ、また、ヒト培養細胞系における p53 遺伝子の応答を指標として DNA 損傷作用を検討した。

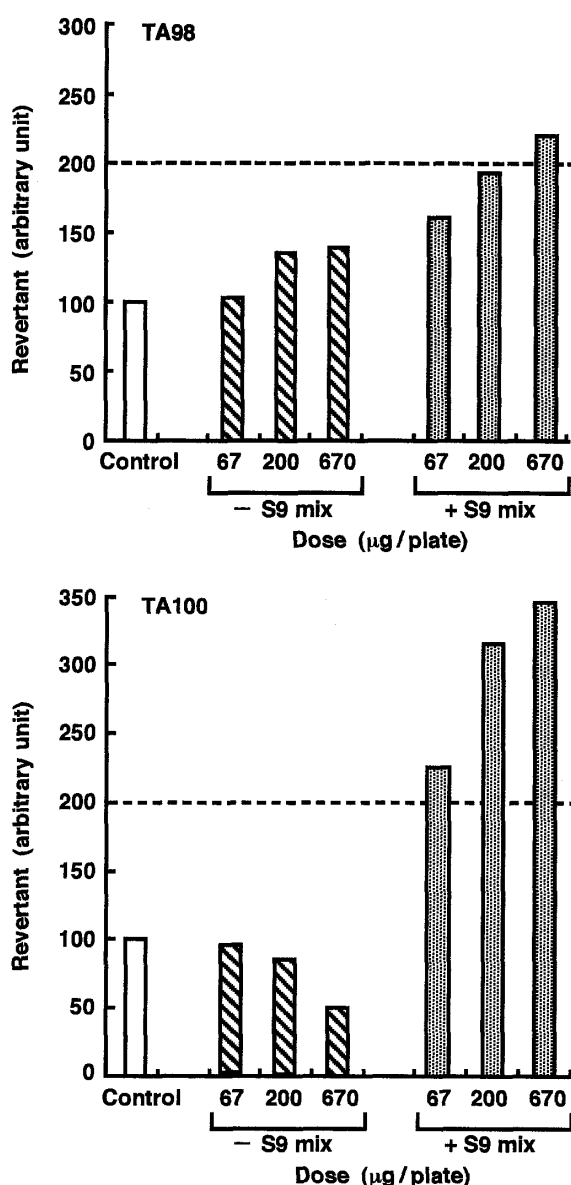


Fig. 3. Mutagenicity of Oil from the Nakhodka

Fig. 3. Mutagenicity of Oil from the Nakhodka

p53 遺伝子は DNA の損傷認識及び損傷修復に関わる遺伝子で、DNA 損傷が起きると *p53* 遺伝子の転写が活性化され、*p53* 蛋白の合成が促進される。DNA 損傷試験は、プロモーター領域に *p53* 蛋白の結合領域を挿入したルシフェラーゼ遺伝子をヒト FL 細胞にトランスフェクションし、*p53* 遺伝子の応答をルシフェラーゼ活性として測定して行った。Fig. 4 に示したように、重油処理細胞でルシフェラーゼ活性が上昇し、重油処理により DNA 損傷が起きていることが明らかになった。多環芳香族炭化水素はチトクローム P 450 によって代謝活性化されて DNA に結合するが、本研究で用いた FL 細胞はチトクローム P 450 を持たない細胞であり、肝臓由来の細胞のようにチトクローム P 450 を発現している細胞を用いて DNA 損傷試験を行えば、更に強い DNA 損傷作用が重油に見いだされる可能性がある。

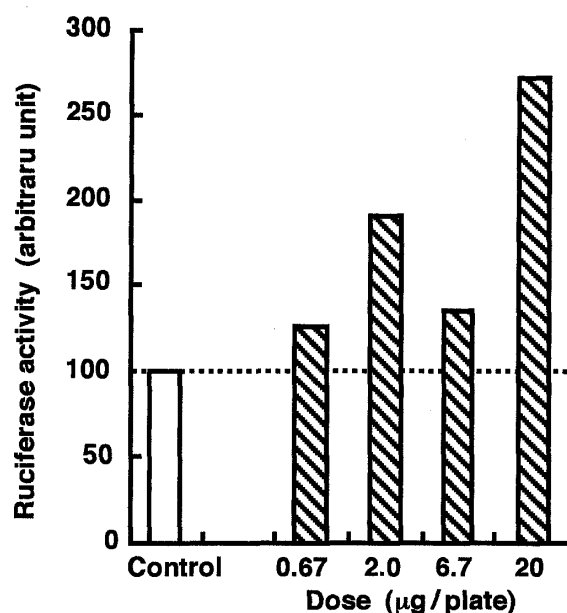


Fig. 4. DNA Damaging Effect of Oil from the Nakhodka

Ames 試験には TA 98 株と TA 100 株を用いた。Fig. 3 に示したように、+S9 mix 条件では、「ナホトカ号」積載重油はコントロールの 2 倍以上のコロニー数を与え、間接変異原性を示すことが明らかとなった。間接変異原性は、フレームシフト型変異を検出する TA 98 株に比べ、塩基対置換型変異を検出する TA 100 株の方が強く現れた。また、-S9 mix 条件ではいずれの株でも有意なコロニー数の増加は認められず、直接変異原性は検出されなかった。ベンゾ[*a*]ピレンを始めとする多環芳香族炭化水素の多くは、塩基対

4.2. 神経症状と揮発成分²⁸⁾ 前述したように、「ナホトカ号」事故後の初期の重油回収作業の中には眼の痛み、頭痛、吐き気などの症状を訴える者がでた。³⁹⁾ この原因を明らかにし、対策を講じる目的で、著者等も重油からのベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレンの揮散について検討した。まず、珠洲市鞍崎海岸、長橋海岸、門前町鹿磯海岸 (Fig. 5 参照) で大気中のベンゼン、トルエン、キシレンを分析したところ、いずれの地点においても大気中濃度は労働環境基準より低かった。その原因の一つとして、大気の採取が重油漂着から2週間以上経過した時点であったため、揮発性成分のほとんどは既に揮発していたことが考えられた。そこで次に、実験室内で重油成分の揮発に関するモデル実験を行った。その結果、Table 2 に示したように、10°Cという比較的低温にも関わらず、ナフタレンがトルエン、キシレンより速やかに揮散しうることが明らかになった。ナホトカ号重油ではナフタレン及びそのアルキル置換体の濃度は、芳香族炭化水素の中でも最も高かった。^{26,28)} このことを考え合わせると、重油漂着直後の現場では、ナフタレン類の大気中濃度が高かった可能性があり、ベンゼン、トルエン、キシレン以外の成分の影響も無視できないと考えられた。

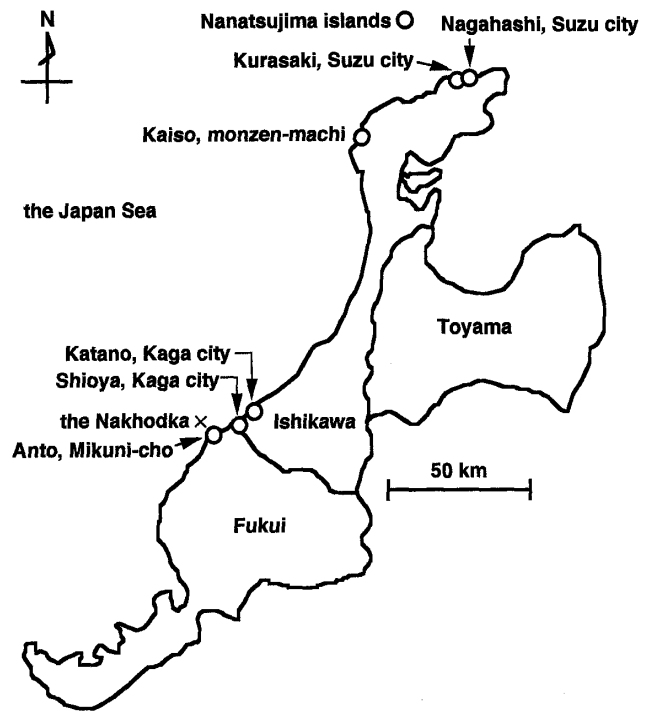


Fig. 5. Sampling Locations

Table 2. Time Courses of Toluene, Xylenes and Naphthalene Concentration in Gas Phase at 10°C

Time (h)	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
	Toluene	<i>m</i> -+ <i>p</i> -Xylene	<i>o</i> -Xylene	Naphthalene
72	28	67	31	84
146	15	34	13	5
197	12	28	12	nd
332	8	22	9	nd
575	4	8	3	nd

nd, not detected.

4.3. 1年後の重油汚染海岸 「ナホトカ号」重油流出事故から1年余を経過した平成10年の3月から4月にかけて、石川県内の能登半島から加賀の海岸において残存重油調査を行った。Fig. 6に示したように、事故後1年余を経過した今もなお重油が残存している地域があった。重油が残存している地域は、奥能登地方に集中しており、このような場所の多くは、地形が大変険しく人目につきにくい岩場であること、交通の便が悪く事故当時重油除去作業があまりおこなわれなかった地域であること、荒天の時以外は波が及ばない位置であること、

などの特徴を持つ地域であった。砂浜海岸では目立った重油の残存は見られなかった。原油流出事故の際、柔らかい基質（砂浜）の方が岩や大きな石から成る海岸よりも汚染の回復が速かったという報告²⁾もあり、砂浜海岸では波による除去効果に加えて、砂中微生物による重油分解が起きていることが考えられた。砂浜海岸の中でも、加賀市の片野海岸では残存重油が見られたが、これは事故当時に砂中深くまで入り込んだ漂着重油が波や風による砂の浸食で再び露出してきたものと考えられた。

4.4. 多環芳香族炭化水素による環境の汚染と回復経過²⁸⁾ 著者らは蛍光検出 HPLC 法を用いて「ナホトカ号」積載重油及び漂着重油から2環から6環の多環芳香族炭化水素13化合物を検出した (Fig. 2 参照)。これらの中にはベンゾ[a]ピレンを始めとして発癌性を有し難分解性である化合物も多く、重油汚染が生態系に及ぼす影響を評価するうえで、多環芳香族炭

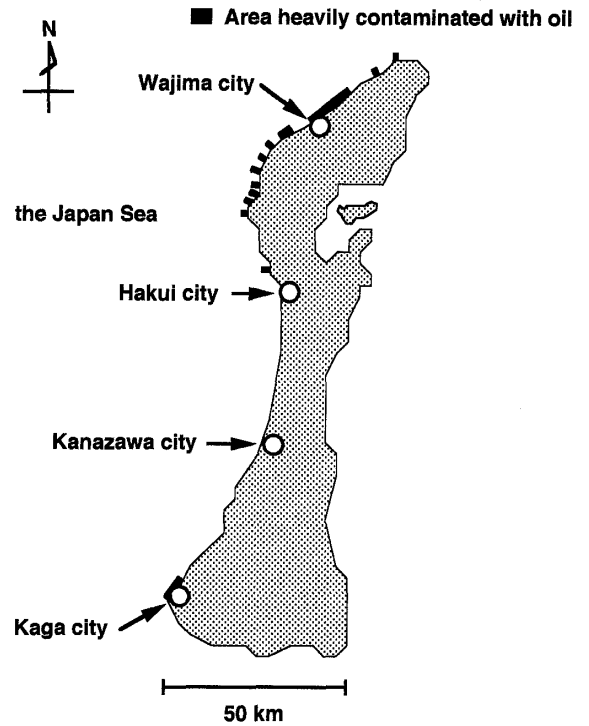


Fig. 6. Area Still Heavily Contaminated with the Spilled Oil

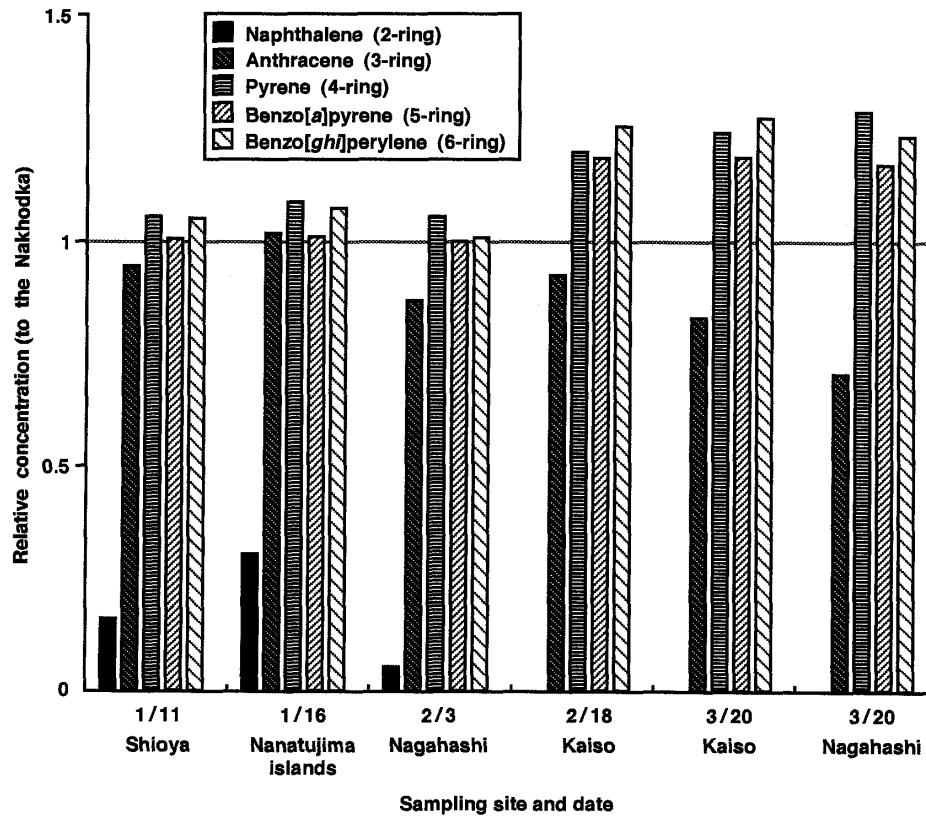


Fig. 7. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Concentrations in Reached Oil

化水素の汚染状況を把握することは重要である。

そこで、漂着あるいは漂着後の重油中の多環芳香族炭化水素濃度の経時変化を推定するために、1月11日—3月20日の間に石川県各地(Fig. 5)で採取した漂着重油を分析した。Fig. 7には、検出した13化合物の中から、2環のナフタレン、3環のアントラセン、4環のピレン、5環のベンゾ[a]ピレン、6環のベンゾ[ghi]ペリレンの結果について示した。漂着重油の採取地点によらず採取日の順に見ると、2環のナフタレン濃度は時間経過とともに減少する傾向がみられた。この減衰が一次反応式に従うと仮定すると半減期は3—8日と比較的速い。3環のアントラセンも減衰速度は小さい(半減期150—530日)が、比較的低温でも減少する傾向が見られた。一方、ピレン、ベンゾ[a]ピレン、ベンゾ[ghi]ペリレンの濃度は時間が経過しても減少は認められず、これらの化合物は海岸に打ち上げられた後も比較的安定なことがわかった。また、ボーリングして砂中から採取した重油についても同様の傾向が認められ、1—3月の間は微生物分解も顕著ではなかったことが推定される。その後の詳細については現在調査を継続中であるが、夏期には太陽光によると推定される多環芳香族炭化水素の減衰速度の増加が認められている。

また漂流中に多環芳香族炭化水素が重油から海水中に移行すれば海洋生物に影響を与えることが懸念されることから、多量の重油が漂着した三国町安島について、代表的な多環芳香族炭化水素であるベンゾ[a]ピレンの海水中の濃度を測定した。その結果、事故から約1ヶ月後(2月8日)に4—5 ppt 前後であったが、4ヶ月後(5月2日)には0.3 ppt 以下に減少し、汚染の回復傾向が見られた(Fig. 8)。なお環境庁による水質調査では、海水中ベンゾ[a]ピレン濃度は、事故直後(1月15—17日)で最大15 ppt、2ヶ月後(3月6—17日)で最大3.7 ppt と減少傾向を示しており、^{1,12)} 著者等の結果と一致した。同地点のその後の経過は他の地点と併せて、現在調査を継続中である。

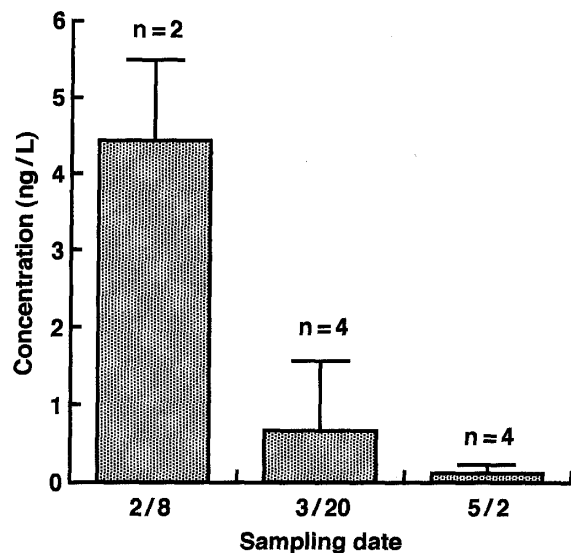


Fig. 8. Benzo[a]pyrene Concentration in Sea Water at Anto, Mikuni-cho

4.5. 魚介類 「エクソン・バルディーズ号」事故の際の研究結果によると、重油によって汚染された地域では汚染を受けていない同様の生態系における種が90%以上減少し、生息密度も低下した。²⁾ また汚染湾内ではオオズワイガニの稚カニの死体が捕獲され、タラバエビ属の産卵能力は30%低下し、シタビラメの若年魚は有意に減少、老年魚が増加した。³²⁾ その他油流出事故事例と魚介類への影響については緒方らがまとめている。⁴⁵⁾

このように「エクソン・バルディーズ号」事故は湾内で起きたために大きな被害になったが、今回のナホトカ号事故は外海での重油流出であり、人手による初期回収量も多かった点で性格が異なる。しかし魚介類への影響は否定できず、特に底質に生息する甲殻類や潮間帯に生息するサザエ、アワビなど貝類は重油中成分の生物濃縮をうけやすいと思われる。ちなみに石川県の発表した「ロシアタンカー油流出事故に伴う魚介類影響調査結果」によると

1997年の1, 3, 6, 9, 11月に採取したニギス, アマエビ, ズワイガニ, アカガレイ, 茶バチメ, サザエからは多環芳香族炭化水素は検出されなかった(定量限界は0.003 ppb).⁴⁶⁾ 当研究室でも魚介類中の多環芳香族炭化水素を臓器別に分析中であり, 継続して調査していく予定である.

5. おわりに

「ナホトカ号」事故は, 著者らにとって全く予想もしなかったことであり, 環境試料のサンプリングや分析のための器材, 方法の準備など, 多くの点で後手, 後手になり, 反省点も多い. 初期の重油回収作業中の中, 目の痛みや頭痛, 吐き気などの症状を訴える者が続出し, 重油成分との関連性は明かではないが, 数名の死者も出た. 著者らは事故後, 現場に器材を持ち込んで大気サンプリングし, それを研究室に持ち帰ってGC-MSでベンゼン, トルエン, キシレンなどの芳香族炭化水素類を分析したが, 上記の症状に結び付くレベルではなかった. この理由の一つとして, 器材の調達に手間取り, 現場大気のサンプリングが重油漂着からかなりの日数が経過した後であったことがある. また, 重油には同様の中枢神経作用を有する他の揮発成分, 例えば前述したナフタレンやそれらのアルキル置換体なども多く含まれているにもかかわらず, 当初これらの成分測定は念頭になかった. しかも, 混乱する現場では, パーソナルサンプラーのスイッチのON/OFFの切り替えさえままならず, 即時に判断が求められる緊急事態に, 繁雑な方法では全く対応できないことも痛感した.

ところで, 毒性の観点から残留重油成分として多環芳香族炭化水素類が注目されているが, HPLCやGC-MSで測定されているのは主に6-7環程度までであり, これより多環のレジンやアスファルテンはほとんど測定されていない. さらに, 多環芳香族炭化水素の一つであるベンゾ[*a*]ピレンには内分泌攪乱作用が疑われており,^{47,48)} 重油中には他にも同様の作用を発現する化合物が存在する可能性がある. 今後, この点を踏まえた重油代謝分解物の同定とその毒性評価が重要であろう.

「ナホトカ号」事故は, 一度タンカー事故が発生すると大規模な海洋油汚染を引き起こすことになるが, その危険性は国内外の海域でも高いことを知ることになった. 被害を最小に食い止めるために, 今後の対策マニュアルには上述した化学調査に係る項目も整備されなくてはならない.

謝辞 本総説の執筆にあたり, 資料の収集整理に協力頂いた本学の内海彰子, 中川拓也両大学院生, また, 貴重な情報並びに御助言, コメントを頂いた国立環境研究所柴田康行氏に深謝致します.

References

- 1) Hatano H., *Shigen Kankyo Taisaku*, **33**, 1185 (1997).
- 2) Maki A.W., *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 24 (1991).
- 3) Neff J.M., Burns W.A., *Environ. Toxicol. Chem.*, **15**, 2240 (1996).
- 4) Wells P.G., Butler J.N., Hughes J.S. (eds.), "Exxon Valdez Oil Spill: Fate and Effects in Alaskan Waters: STP1219," American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1995.
- 5) Davies J.M., Topping G. (eds.), "The Impact of an Oil Spill in Turbulent Waters," The

- Stationery Office, Edinburgh, 1997.
- 6) Webster L., Angus L., Topping G., Dalgarno E.J., Moffat C.F., *Analyst*, **122**, 1491 (1997).
 - 7) Uchiyama M., Takeda A., Saito Y., Kashimoto T., Nakamura A., Matsunaga K., Imanaka M., Adachi K., Kuroda H., "Kankyo Hozen Kenkyu Seikashu," vol.22, ed. by Kankyocho, 1976, p.1.
 - 8) Uchiyama M., Takeda A., Saito Y., Kashimoto T., Nakamura A., Matsunaga K., Imanaka M., Adachi K., Kuroda H., Kayama H., Naoi K., "Kankyo Hozen Kenkyu Seikashu," vol.26, ed. by Kankyocho, 1977, p.1.
 - 9) Uchiyama M., Takeda A., Saito Y., Kashimoto T., Nakamura A., Hori S., Matsunaga K., Imanaka M., Adachi K., Kuroda H., Kayama H., Naoi K., "Kankyo Hozen Kenkyu Seikashu," vol.28, ed. by Kankyocho, 1978, p.1.
 - 10) Tokushu/Kaijo Ryushutuyu Osen To Sono Taisaku, *Shigen Kankyo Taisaku*, **33**, 1185 (1997).
 - 11) Kankyocho (ed.), "Nahotoka-go Abura Ryushutu Jiko Kankyo Eikyo Hyoka Sogo Kentokai Chukan Hokoku," Tokyo, 1998.
 - 12) Kankyocho Kokuritu Kankyo Kenkyujo, "Nihonkai Juyu Osen Jiko Chosa Shiryo," 1998.
 - 13) Hukui-ken Kankyo Hozen Gijutu Taisaku Purojekuto Timu (ed.), "Nahotoka-go Juyu Ryushutu Jiko Ni Kakawaru Kankyo Eikyo Chosa Ni Tuite (Chukan Hokoku)," 1997.
 - 14) Ishikawa-ken (ed.), "Ishikawa-ken Roshia Tanka Abura Ryushutu Kankyo Eikyo Chosa Chukan Hokoku," Kanazawa, 1998.
 - 15) Tazaki K., "Nihonkai Juyu Ryushutu Jiko Ni Tomonau Osen Kankyo No Kinkyu Chosa To Hukugen Ni Kansuru Kenkyu—Genjo Hokoku (Heisei 9 Nendo Tokutei Kenkyu Keihi Jisshi Keika Hokokusho)," 1997.
 - 16) Zaidan Hojin Sekiyu Kasseika Senta, "Baiotekunoroji Ni Yoru Abura Osendo No Shuhuku Chosa," 1997.
 - 17) Sekiyu Renmei (ed.), "Daikibo Na Sekiyu Ryushutu Ni Sonaete —Daikibo Sekiyu Saigai Taio Taisei Seibi Jigyo Ni Tuite—," 1997.
 - 18) Nishihara T., *Farumashia*, **33**, 385 (1997).
 - 19) "Shotokushu: Nihonkai Juyu Osen," *Kankyo Kagaku*, **7**, 533 (1997).
 - 20) "Sotokushu: Nihonkai Juyu Osen Jiko," *Gekkan Kaiyo*, **29**, 567 (1997).
 - 21) Hukui Shinbunsha (ed.), "Juyu Osen Nahotoka-go Jiko Kara Senshu Kaishu Made," 1997.
 - 22) Kanazawa-shi (ed.), "Kanazawa-shi Roshia Tanka Abura Ryushutu Saigai Kiroku, Torimodositazo! Hurusato No Utukushii Umi," 1998.
 - 23) Nihon Sekiyu Kabushikigaisha (ed.), "Sekiyu Binran," Tokyo, 1994.
 - 24) Nihon Kagaku Kai (ed.), "Sekiyu To Sekiyu Kagaku," Dainippon Tosho, 1984, p.29.
 - 25) Ogata M., Fujisawa K., *Bull Environ. Contam. Toxicol.*, **44**, 884 (1990).
 - 26) Kenmotsu K., Hagino Y., Matunaga K., Mori T., Ogata M., *Kankyo Kagaku*, **7**, 561 (1997).
 - 27) Furton K.G., Jolly E., Penzke G., *J. Chromatogr.*, **550**, 193 (1993).
 - 28) Hayakawa K., Kizu R., Ando K., Murahashi T., Azuma N., Yamamoto S., Hasegawa K., Nakahama K., Yamashita K., Matsumoto K., Goto S., *Kankyo Kagaku*, **7**, 545 (1997).
 - 29) Kankyocho Chosashitu (ed.), "Suishitu, Teishitu Monitaringu Chosa Manyuaru (1991 edition)," 1991.
 - 30) Wang Z., Fings M., Li K., *J. Chromatogr. Sci.*, **32**, 367 (1994).

- 31) Environmental Chemicals Data and Information Network, Compiled and Provided by Commission of the European Communities, Joint Research Center.
<http://ulisse.etoit.eudra.org/Ecdin/Ecdin.html>
- 32) Armstrong D.A., Dinnel, P.A., Orensanz J.M., Armstrong J.L., McDonald T.L., Cusimano R.F., Nemeth R.S., Landolt M.L., Skalski J.R., Lee R.F., Huggett R.J., "Exxon Valdez Oil Spill: Fate and Effects in Alaskan Waters: STP1219," ed. by Wells P.G., Butler J.N., Hughes J.S., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1995, p.485.
- 33) Brannon E.L., Moulton L.L., Gilbertson L.G., Maki A.W., Skalski J.R., "Exxon Valdez Oil Spill: Fate and Effects in Alaskan Waters: STP1219," ed. by Wells P.G., Butler J.N., Hughes J.S., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1995, p.548.
- 34) Maki A.W., Brannon E.J., Gilbertson L.G., Moulton L.L., Skalski J.R., "Exxon Valdez Oil Spill: Fate and Effects in Alaskan Waters: STP1219," ed. by Wells P.G., Butler J.N., Hughes J.S., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1995, p.585.
- 35) "Standard Methods of Analysis for Hygienic Chemists —with Commentary— (1990), with Supplements (1995)," ed. by the Pharmaceutical Society of Japan, Kanehara Shuppan, 1995, p.1860.
- 36) Stiver W., Shiu W.Y., Mackay, D., *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 101 (1989).
- 37) Hanna S.R., Drivas P.J., *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **43**, 298 (1993).
- 38) Wolf D.A., Hameedi M.J., Galt J.A., Watabayashi G., Short J., O'Claire C., Rice S., Michel J., Payne J.R., Braddock J., Hanna S., Sale D., *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 561A (1994).
- 39) Shimada K., Sakai K., Omote S., Hamano K., Minami M., Uetani H., *Hokuriku Koshu Eisei Gakkaishi*, **24**, 30 (1997).
- 40) Iwabuchi T., *Mizu Kankyo Gakkaishi*, **16**, 770 (1993).
- 41) Cookson, J.T., Jr., "Bioremediation Engineering: Design and Application," translated into Japanese by Fujita M., Yagi O., NTS, Tokyo, 1996.
- 42) Watanebe M., *Mizu Kankyo Gakkaishi*, **20**, 649 (1997).
- 43) Kishira H., Harayama S., The Proceeding of Japan Society for Bioscience, Biotechnology, and Agrochemistry 1998 Annual Meeting, 2B2a1, Nagoya, 1998, p.94.
- 44) Fujita T., Sugai E., Fushitani H., Komemushi S., The Proceeding of Japan Society for Bioscience, Biotechnology, and Agrochemistry 1998 Annual Meeting, 2B2a4, Nagoya, 1998, p.94.
- 45) Ogata M., Fijisawa K., *Mizu Kankyo Gakkaishi*, **20**, 644 (1997).
- 46) Ishikawa-ken Koseibu Seikatueisei-ka (ed.), "Roshia Tanka Abura Ryushutu Jiko Ni Tomonau Gyokairui Eikyo Chosa Kekka," Kanazawa, 1998.
- 47) Colborn T., Dumanoski D., Myers J.P., "Our Stolen Future," Penguin Books, New York, 1997.
- 48) Kankyocho Risuku Taisaku Kento Iinkai, "Kankyo Horumon," Kankyo Shinbunsha, Tokyo, 1997.