

# 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

## Oil pollution in the Straits of Malacca and

## development of molecular markers for source-identification of petroleum

○高田秀重\*、Mohamad Pauzi Zakaria\*\*、Ahmad Ismail\*\*、田辺信介\*\*\*

Hideshige TAKADA, Mohamad Pauzi ZAKARIA, Ahmad ISMAIL, Shinsuke TANABE

\*東京農工大学・農学部、\*\*マレーシアプトラ大学・環境科学科、\*\*\*愛媛大学・沿岸環境科学研究センター

\*Tokyo University of Agriculture and Technology, \*\*Universiti Putra Malaysia, \*\*\*Ehime Universtity

The Straits of Malacca is one of the world's busiest supertanker routes and tanker-derived oil spills occur frequently. In addition, domestic oil spills have been increasing due to growing industrialization of Malaysia. Considerable petroleum pollution was found in the west coasts of Malaysia, although negligible oil pollution was found in the offshore sediments of the Straits. The determination of the exact source of the spills is critically important. This paper examines the utility of biomarker compounds, triterpanes, to identify the source of the oil spills. Middle East crude oils (MECO), South East Asian crude oils (SEACO), tar-balls, sediments and mussels were analyzed. The most distinctive compositional features for the crude oils are that  $17\alpha 21\beta(H)C_{29}$  norhopane and C31-C35 homohopanes, especially C35 homohopanes, are depleted in SEACO. These remarkably different hopane compositions can be explained by the fact that MECO and SEACO are derived from carbonate (marine) and lacustrine/deltaic shale (non-marine) source rocks, respectively. Four of the 13 tar-balls samples collected on the west coast of Peninsular Malaysia were identified to be derived from Middle East petroleum based on their biomarker signatures. The results of oleanane analyses imply that a low concentration of oleanane does not always indicate a Middle East petroleum contribution although at high concentration oleanane can be a useful biomarker for South East Asian oil sources.

### 1. 研究目的

マラッカ海峡は中東と東アジアへの石油の輸送における要所であり、世界で最も石油タンカーの航行の頻繁な海路の一つである。それらのタンカーからのバラスト水の放流等の日常的な汚染と事故による石油流出が頻発している<sup>1)</sup>。一方、マレーシアの急速な経済成長に伴い自国の船舶の航行や陸域からの石油の流入による沿岸域の汚染も顕在化しつつある。さらに、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、原油の採掘・精製・輸送にともなう石油汚染も発生している。しかし、分析技術等の問題からマレーシア沿岸域の石油汚染の実態は十分解明されていなかった。さらに、マラッカ海峡のタンカーの航行に由来する汚染とマレーシア国内起源の石油汚染の区別が困難であるために石油汚染の防止・低減のための効果的な対策は十分なものではなかった。

本研究では、1) マラッカ海峡における石油汚染の実態を解明すること、2) 中東産石油を輸送するタンカー由来の石油汚染とマレーシア国内由来の石油汚染を区別するための指標を開発すること、を目的とした。石油汚染の起源推定の指標としてトリテルパン等のバイオマーカー化合物に注目した。石油中には特定の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<sup>2)</sup>。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いくつか報告されている<sup>3)</sup>。しかし、東南アジア海域における石油汚染へのバイオマーカーの応用例は皆無であった。本研究では東南アジア海域における石油汚染の起源推定のためのバイオマーカーの開発を行った。

### 2. 研究経過

#### 2.1 マレーシア調査

1998年9月18日～27日、1999年7月15日～7月18日およ

び9月20日～26日にマレーシアにおいて現地調査を行い、堆積物、ムラサキイガイ、海岸漂着タールボール、道路粉塵試料を採取した。堆積物試料の一部は1999年8月に行われたJICA-マラッカプロジェクトの航海で採取されたものを提供していただいた。採取・分析した試料を図1および図2に示す。

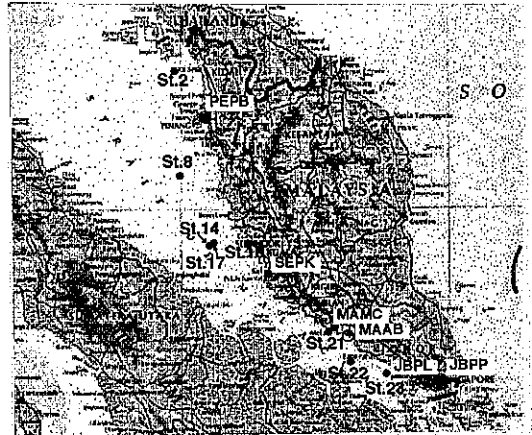


図1 マラッカ海峡堆積物(●)、マレーシア沿岸堆積物(■)、ムラサキイガイ(○)採取地点

Fig.1 Sampling locations for sediment of the Straits of Malacca (●) and the Malaysian coast (■) and mussel (○).

#### 2.2 試料の分析

1998年10月～12月および1999年10月～12月にマレーシア側研究者(モハマト パウジ ザカリア)が来日、農工大の研究室に滞在し、上記調査で採取した試料の石油成分の分析を行った。試料は有機溶媒で抽出し、カラムクロマトグラフィーで精製後、キャピラリーガ

スクロマトグラフ/質量分析計(GC-MS)により炭化水素成分を同定・定量した。分析方法の詳細はZakaria *et al.*, (2000)<sup>9</sup>ならびに堀之内ら(2000)<sup>10</sup>に記載した。

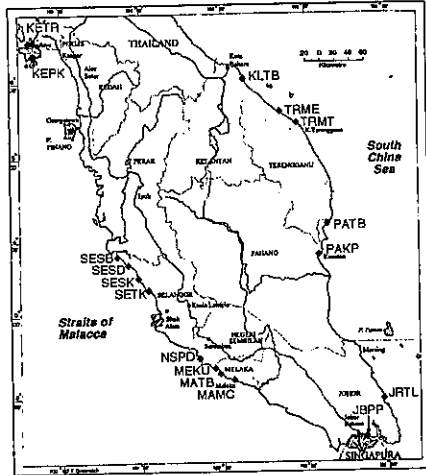


図2 タールボール採取地点  
Fig.2 Sampling locations for the tar-ball samples.

### 3. 研究成果

#### 3-1. マラッカ海峡の石油汚染の実態

石油汚染の指標炭化水素の一種である多環芳香族炭化水素 (PAHs) 濃度を図3に示す。マラッカ海峡内部 (沖合) の堆積物中のPAHs濃度は4.5 ng/g~13.6 ng/gの範囲であった。この値は東京湾における濃度<sup>11, 12)</sup>に比べて3桁低く、直接人間活動の影響をほとんど受けない北半球の外洋の堆積物の値<sup>13)</sup>と比べても一桁程度低かった。マラッカ海峡の沖合の石油汚染は軽微であると判断される。

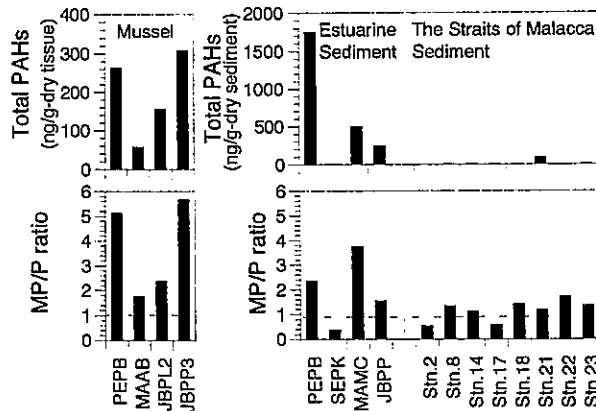


図3 堆積物中およびムラサキガイ中の多環芳香族炭化水素濃度とmethylphenanthrenes/phenanthrene比(MP/P比)

Fig.3 Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) concentrations and methylphenanthrenes/phenanthrene ratio in the sediment and mussel samples

#### 3-2. マレー半島西海岸の石油汚染の実態

マレーシア西海岸の河口、港湾堆積物中のPAHs濃度はマラッカ海峡沖合堆積物よりも高濃度で1000ng/gを越える地点も観測された(図3)。この濃度は東京湾岸の運河堆積物の値よりも1桁低い程度であった。また、化石燃料燃焼起源に対する石油汚染の相対的寄与度を表すMP/P比<sup>10)</sup>はほとんどの地点で1を大きく越えており、石油汚染の寄与が大きいことが明らかになった。マレーシア西海岸から採取されたムラサキガイについてもPAHsの濃度レベルは東京湾と同程度であり、MP/P比は1以上で東京湾における値を越える地点もあり、マレーシア西海岸の石油汚染が進行していることが明らかになった。

#### 3-3. 東南アジアの石油汚染の起源推定指標の開発

中東産原油と東南アジア産原油の区別トリテルパン組成の相違を利用した。トリテルパン類の構造式を図4に示す。トリテルパン類はバクテリアの細胞膜物質が縮成作用で変化し生成する物質であり、原油中に普遍的に含まれ、またその組成が石油の生成環境や熟成により異なる<sup>2)</sup>。図5に中東産石油と東南アジア産石油のトリテルパン類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 homohopanesが豊富である点が特徴であった。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)は中東産原油の値が東南アジア産原油の値に比べて大きかった(図6)。これらの特徴は中東産石油が炭酸塩岩を基岩に持つのに対して東南アジア産原油は淡水、汽水の頁岩を基岩に持つという地質的背景の相違を反映していると考えられる。この比率をダイアグラムにプロットすると、中東産原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(図7)。このC29/C30-ΣC31-C35/C30ダイアグラムは中東産石油を輸送するタンカーからの石油汚染と東南アジアの自国の石油汚染を区別する有力な指標となると考えられた。

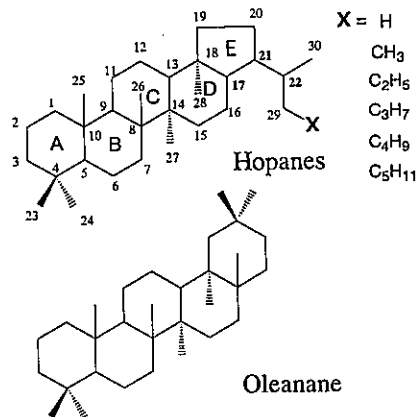


図4 トリテルパン類 (hopaneとoleanane)の構造式

Fig.4 Chemical structure of triterpanes (hopanes and oleanane)

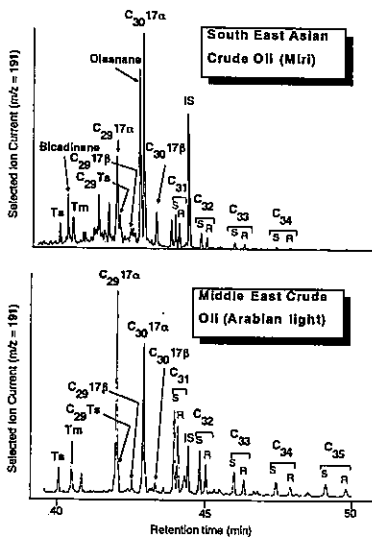


図5 原油中のトリテルパン類のガスクロマトグラム  
 Fig. 5 Gas chromatograms of triterpanes in South East Asian Crude Oil (SEACO) and Middle East Crude Oil (MECO).  
 Ts: 18 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H), 22,29,30-trisnorhopane; Tm: 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H), 22,29,30-trisnorhopane; C29 17 $\alpha$ : 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-norhopane; C30 17 $\alpha$ : 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-hopane; C31 to C35: homohopanes consisting of C31 to C35 carbons; S and R means stereoisomer at 22 carbon, respectively. IS: Internal Injection Standard (17 $\beta$ (H), 21 $\beta$ (H)-hopane)

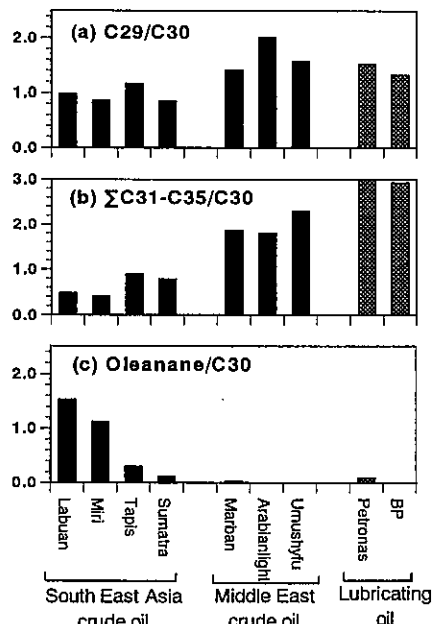


図6 原油中のトリテルパン組成  
 Fig. 6 Triterpane compositions in South East Asian Crude Oils (SEACO) and Middle East Crude Oils (MECO) and lubricating oils used in Malaysia. (a) C29/C30: a ratio of 17 $\alpha$ 21 $\beta$ (H) C29 hopane to 17 $\alpha$ 21 $\beta$ (H) C30 hopane. (b)  $\Sigma$ C31-C35/C30: a ratio of sum of homohopanes ranging from C31 to C35 to 17 $\alpha$ 21 $\beta$ (H) C30 hopane. (c) Oleanane/C30: a ratio of oleanane to 17 $\alpha$ 21 $\beta$ (H) C30 hopane.

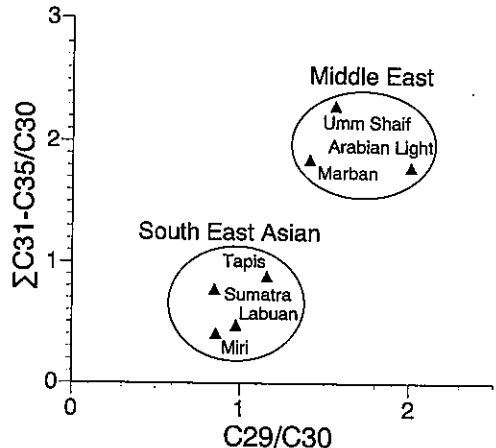


図7 原油のC29/C30 vs.  $\Sigma$ C31-C35/C30 ダイアグラム  
 Fig. 7 C29/C30 vs.  $\Sigma$ C31-C35/C30 diagram for the crude oil samples.

3-4. マレーシア海岸に漂着したタールボールの起源推定

マレーシア西海岸で採取した13試料のうち4試料が高いC29/C30比と $\Sigma$ C31-C35/C30比を持ち(図8)、ダイアグラム上でも中東産原油のクラスターに入り(図9)、これらの4試料が中東産原油、おそらくはタンカー由来、であると考えられた。一方、マレーシアの東海岸で採取されたタールボールは全て低いC29/C30比と $\Sigma$ C31-C35/C30比を持ち(図8)、ダイアグラム上でも東南アジア産原油のクラスターに入った(図9)。これは東海岸は中東と東アジアを結ぶタンカールートからはずれていること、東海岸沖には海底油田がありそこからのしみ出しの可能性があることから妥当な結果である。これらの結果からC29/C30- $\Sigma$ C31-C35/C30ダイアグラムは中東産石油由来の石油汚染と東南アジア産石油由来の石油汚染を識別する有力な指標であると結論づけられた。

従来、Oleananeという高等植物起源のtriterpane類(図4)を東南アジア産の石油の指標としての使用することが提案されてきた<sup>3,14</sup>。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(図6)。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。また、タールボールについても中東産と示唆されたものについてはいずれもoleanane含有量は低かったが、東南アジア産と示唆されたタールボールについては含有量が高いものもあったが、含有量の低いものも多数認められた。これらのことはoleananeの指標性に限界があることを示している。本研究で提案・検証したC29/C30比と $\Sigma$ C31-C35/C30比の方がより広い範囲の地質条件に基づく指標であるためにより普遍性の高い指標であると考えられる。

4. 今後の課題と発展

本研究において提唱した中東産石油と東南アジア産石油の起源識別指標(C29/C30- $\Sigma$ C31-C35/C30ダイアグラム)は他の東南アジア諸国にも応用可能であると考えられる。今後の応用と検証が求められる。

本研究結果からマレーシア西海岸に漂着するタールボールのうち一定量は中東産石油を輸送するタンカー由来のものであることが明らかにされ、それらへの対策が必要であることが明らかになった。しかしながら、西海岸に漂着したタールボールの半数以上は東南アジア産の石油由来のものであり、国内の汚染源への対策の方がより必要であることが明らかになった。今後は国内の各種の汚染源の特定、それらからの寄与の推定を通して、効果的な対策を講じていくことが必要である。国内の汚染源の推定においても今回用いた指標化

化合物の応用が有効であると考えられる。  
 河口沿岸域では比較的石油汚染が進行していることが明らかになったが、沖合の石油汚染の程度は軽微であった。今後の経済発展によっては沿岸の汚染が沖合へ拡散する可能性も考えられる。沿岸から沖合への汚染物質の輸送・拡散過程を明らかにしておくことが必要である。特に、熱帯アジア地域は降水頻度と降水量が多いことから、河川を通じた海洋への汚染物質の輸送が中高緯度地域に比べ活発であると考えられる。河川から沖合への物質輸送についての基礎的な研究が必要である。その際、陸起源の指標化合物が威力を発揮するであろう。

マレーシアにおける現地調査と一部の試料の分析から、マレーシアの都市河川では石油汚染だけでなく尿尿・下水汚染が深刻であることがわかってきた。今後は尿尿・下水汚染も含めて総合的に東南アジアの汚染の問題に取り組む必要があると痛感された。様々な汚染源が混在する状況で指標化合物を用いたアプローチが威力を発揮するであろう。

### 5. 引用文献

- [1] Abdullah, A.R., N.M. Tahir, T.S. Loong, T.M. Hoque, and A.H. Sulaiman (1999) : The GEF/UNDP/IMO Malacca Straits demonstration project: sources of pollution. *Mar. Pollut. Bull.*, **39**, 229-233.
- [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, P.R. Carlson, J.B. Bapp, C.N. Threlkeld, and A. Warden (1995) : Ubiquitous tar falls with a California-source signature on the shorelines of Prince William Sounds, Alaska. *Environmental Science & Technology*, **29**, 2684-2694.
- [5] Wang, Z., M. Pingas, and G. Sergy (1995) : Chemical characterization of crude oil residues from an arctic beach by GC/MS and GC/FID. *Environmental Science & Technology*, **29**, 2622-2631.
- [6] Bence, A.E., K.A. Kvenvolden, and M.C. Kennicutt II (1996) : Organic geochemistry applied to environmental assessments of Prince William Sound, Alaska, after the Exxon Valdez oil spill - a review. *Org. Geochem.*, **24**, 7-42.
- [7] Volkman, J.K., A.T. Revill, and A.P. Murray, *Applications of Biomarkers for Identifying Sources of Natural and Pollutant Hydrocarbons in Aquatic Environments*, in *Molecular Markers in Environmental Geochemistry*, R.P. Eganhouse, Editor. 1997, American Chemical Society: p. 83-99.
- [8] Whittaker, M. and S.J.T. Pollard (1997) : A performance assessment of source correlation and weathering indices for petroleum hydrocarbons in the environment. *Environ. Toxicol. Chem.*, **16**, 1149-1158.
- [9] Zakaria, M.P., H. Takada, A. Horinouchi, S. Tanabe, and A. Ismail (2000) : Application of Biomarkers for Source Identification of Oil Pollution in The Straits of Malacca, Malaysia. *Environmental Science & Technology*, **34**, 1189-1196.
- [10] 堀之内 愛、堤 史薫、河野 恵里子、高田 秀重、モハマドザカリヤ パウジ、乗木 新一郎 (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, *沿岸海洋研究*, **37**, 23-34.
- [11] 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.
- [12] 山口 友加、佐藤 太、秋山 賢一郎、河野 恵里子、堤 史薫、高田 秀重 (2000) : ムラサキイガイを用いた沿岸海域の微量有機物質汚染のモニタリング-汚染物質の蓄積特性と東京湾への応用-, *地球化学*, **34**, 41-57.
- [13] Laflamme, R.E. and R.A. Hites (1978) : The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**,

289-303.

- [14] Sosrowidjojo, I.B., R. Alexander, and P. Kagi (1994) : The biomarker composition of some crude oils from Sumatra. *Org. Geochem.*, **21**, 303-312.

### 6. 発表論文リスト (上記 [9], [10])

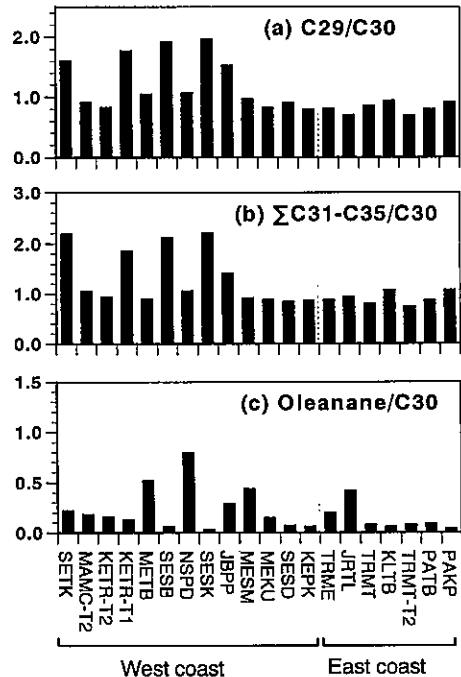


図8 タールボール中のトリテルパン組成

Fig.8. Triterpane compositions in the tar-ball samples collected from coasts of Peninsular Malaysia. See caption of Fig.6 for the definitions of the ratios.

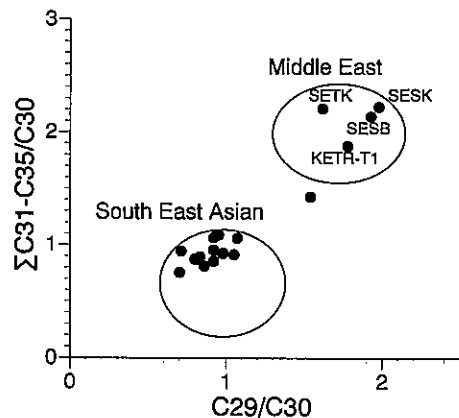


図9 タールボールについてのC29/C30 vs. ΣC31-C35/C30 ダイアグラム

Fig.9 C29/C30 vs. ΣC31-C35/C30 diagram for the tar-ball samples. The circles are drawn based on the data for the crude oils in Fig.7.