

1.背景

近年，残留性有機汚染物質(POPs)による環境汚染や生態系影響，人への健康影響が問題になっている．特に海洋は環境中に放出された化学物質が最終的に流れ込む場所であり，化学物質による汚染の現状把握や潜在的リスクの考察を行う上で，海洋環境におけるモニタリングは重要な位置を占めている．

ここで，Benzo(a)pyreneをはじめとする多環芳香族炭化水素(以下 PAHs)は発がん性を有するものが多く，近年は内分泌攪乱作用も疑われている．また，水生生物への毒性や水生環境中における長期的影響が認められている．

PAHs は原油に含まれているため，石油製品やエンジン排気などが大きな発生源である．この PAHs は大気や土壌など人間の生活圏に比較的高濃度で存在している．疎水性の物質であるため，水中の濃度は比較的低いが，底質の無機成分などと相互作用する性質があるため，底質中の PAHs は高濃度を示す場合がある．海洋環境における PAHs の発生源には，タンカー事故やオイル漏れ，大気からの降下，自動車排出粒子の流入などがある(Fig.1)．



Fig.1 海洋環境における PAHs の発生源

Table 1 測定対象 PAHs

測定対象PAHs	略称	測定対象PAHs	略称
Naphthalene	Nap	Fluoranthene	Fla
Acenaphthylene	Acel	Pyrene	Pyr
Acenaphthene	Ace	Benz(a)anthracene	BaA
Fluorene	Fle	Chrysene	Chr
Phenanthrene	Phe	Benzo(e)pyrene	BeP
Anthracene	Ant	Benzo(a)pyrene	BaP
3-Methylphenanthrene	3-MP	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	IdP
2-Methylphenanthrene	2-MP	Benzo(ghi)perylene	BghiP
4,5-Methylenephenanthrene	4,5-MP		
9-Methylphenanthrene	9-MP		
1-Methylphenanthrene	1-MP		

2.Mussel Watch

Mussel Watch は，主としてムラサキイガイ(Mytilus galloprovincialis)を用いた生物モニタリング手法である．海水中の人為起源化学物質は低濃度であり，そのため海水中の汚染物質の分析には多量の試料の処理と大量の試薬・労力が必要となる．ここでムラサキイガイをはじめとするイガイ類は海水をろ過する過程で海水中の汚染物質を体内に濃縮し，疎水性の物質を脂肪に蓄積する．さらにイガイ類は芳香族系の汚染物質を代謝出来ないため，芳香族系の有機汚染物質を体内に高濃度に濃縮することになる．この性質により，イガイ類は沿岸海域の汚染モニタリングの指標生物種として広く利用されている．

3.目的

Mussel Watchは特に欧米において盛んであり，PAHsについてもオイル漏れからの環境回復評価 や生物濃縮 ，発生源推定 等の様々な議論が行われている．日本においてもタンカー事故の生態系影響を評価するための汚染前基礎データを得たり ，沿岸域の潜在的な汚染のモニタリングや底質との比較検討を行う目的 で，ムラサキイガイ中のPAHsの分析が行われている．

ここで，環境モニタリングを行なう上では，正しい議論をするために長期的・広域的な

試料採集が必要不可欠である。しかし、環境省が東京湾において生物モニタリングの試料としてムラサキガイを採集しているのは湾口部である三浦半島の1地点のみに過ぎず、その上近年はPAHsの分析は行われていない。又既往の研究例でも近年のデータがない。

そこで本研究では、Mussel Watch による東京湾の海洋環境中 PAHs の測定を行う上で、特に人為的発生源の影響を強く受けっていると考えられる湾奥部沿岸域において集中的な採集を行い、PAHs 汚染に関する最新の情報を得ると共に、汚染源からの拡散や局地的影響について詳しく考察することを目的とする。

4. 実験結果

4.1 サンプルング

本研究におけるムラサキガイの採集地点を Fig.2 に示した。また、採集したムラサキガイの詳細を Table 2 に示した。

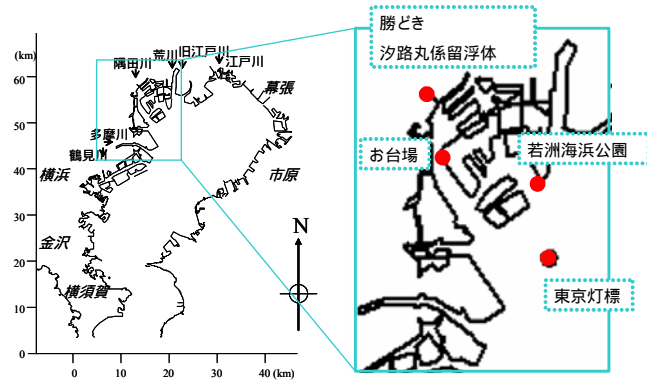


Fig.2 ムラサキガイの採集地点

Table 2 採集したムラサキガイ

採集地点	採集日	個体数	殻長(mm)			軟体部重量(g)		
			Av.	min.	Max.	Av.	min.	Max.
お台場	2006/8/31	15	32.79	30.14 -	39.09	1.53	0.96 -	2.96
東京灯標	2006/9/21	16	32.82	30.19 -	39.60	1.51	1.09 -	2.33
勝どき 汐路丸	2006/10/16	24	32.43	30.26 -	35.80	1.18	0.90 -	1.69
若洲海浜公園	2006/12/5	17	36.09	32.44 -	39.74	1.04	0.65 -	1.95
若洲海浜公園	2006/12/5	17	35.88	31.35 -	38.90	0.95	0.53 -	1.48
若洲海浜公園	2006/12/5	18	35.91	31.87 -	39.73	1.00	0.77 -	1.26

4.2 分析

採集したムラサキガイは、ホモジナイズした後内部標準物質を添加してアルカリ分解し、ヘキサンで PAHs を抽出し、精製して GC/MS により分析した。

得られた TPAHs (乾重量濃度) の平面分布と組成を Fig.3, Fig.4 に示す。

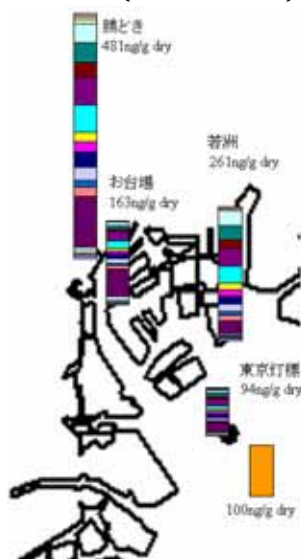


Fig.3 東京湾におけるムラサキガイ中 TPAHs の平面分布

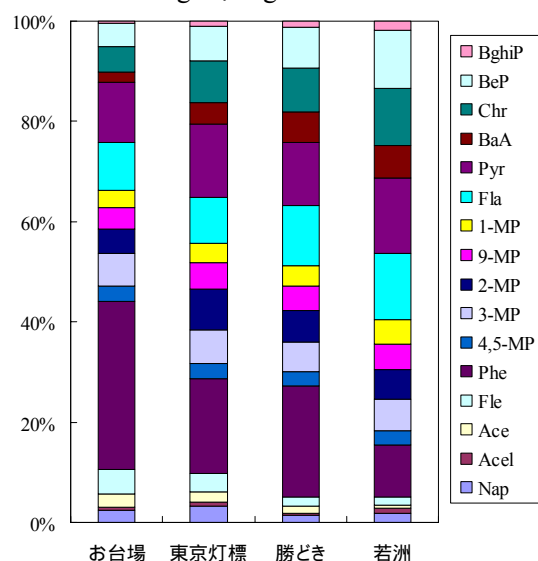


Fig.4 東京湾におけるムラサキガイ中 PAHs の組成

5. 考察

5.1 PAHs の濃度分布

本研究で得られたムラサキイガイ中PAHs濃度に加え、瀬戸内海区水産研究所で実習を行った際に分析を行った外海及び東京湾湾口部におけるPAHs濃度*（瀬戸内海区水産研究所試料）と、山口らの研究 によって得られた東京湾におけるムラサキイガイ中のTPAHs**をFig.5 に比較した(湿重量濃度)。

本研究で採集・分析を行った東京湾では、外海と比較して高濃度のPAHsが検出された。特に船舶係留点である勝どきでは、86ng/g-wet(481ng/g-dry)と高い濃度を示した。既往の研究例でも、フェリー発着場の近傍岸壁であるSt.4において1269ng/g-dryのPAHsが検出されており、船舶が停泊する地点では船舶排気やオイル漏れなどによる影響を強く受けていると考えられる。

また、本研究における採集地点の中では最も陸地から遠い東京灯標では19ng/g-wetと最も低い濃度を示した。お台場と若洲においてはそれぞれ45ng/g-wet, 42ng/g-wetと、東京灯標の2倍強であり、ほぼ同程度の濃度を示し、河口域で濃度が高く、陸から遠ざかるほど濃度が低くなるという傾向が見られた。しかし、東京湾の湾奥部は外海と比較して高濃度のPAHsが存在することがわかる。

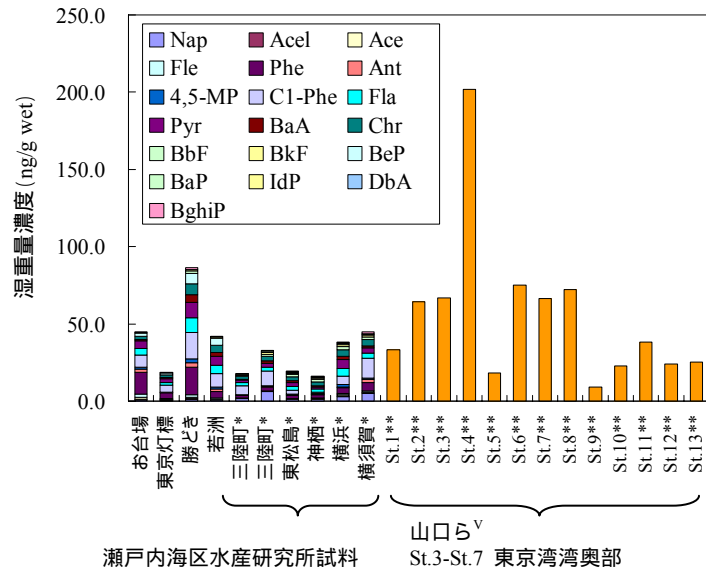


Fig.5 東京湾におけるムラサキイガイ中 PAHs の既往研究との比較

5.2 発生源推定

特定の PAHs の濃度比を比較することにより、発生源推定を行うことが出来る。本研究では、MP/P, 4,5-MP/MP, Ant/(Ant+Phe), BaA/(BaA+Chr), Fla/(Fla+Pyr), IdP/(IdP+BghiP) から PAHs の発生源推定を行った。各濃度比と発生源の関係は Table 3, Table 4 の通りである。Fig.5 に示した値について、MP/P 比を Fig.6 に示した。また、本研究で得た PAHs 濃度データ()と、瀬戸内海区水産研究所の PAHs 濃度データ()について二次元プロットを行った (Fig.7 ~ Fig.9)。

Table 4 PAHs 異性体濃度比と発生源の関係

Source	PAH isomer ratios			
	Ant/(Ant+Phe)	BaA/(BaA+Chr)	Fla/(Fla+Pyr)	IdP/(IdP+BghiP)
Petroleum (unburned)	<0.10	<0.20	<0.40	<0.20
Petroleum combustion			0.40-0.50	0.20-0.50
Petroleum and combustion (mixed)		0.20-0.35		
Combustion	>0.10	>0.35		
Biomass and coal combustion			>0.50	>0.50

Table 3 PAHs 濃度比と発生源の関係

Source	PAH ratios	
	MP/P	4,5-MP/MP
Petroleum	> 2	<about 0.25
Pyrolysis	<1	>about 0.25

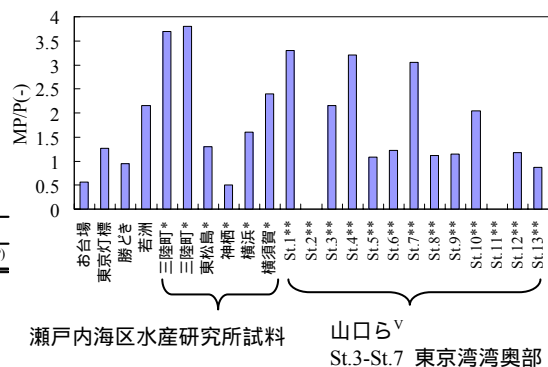


Fig. 6 各地点におけるMP/P比

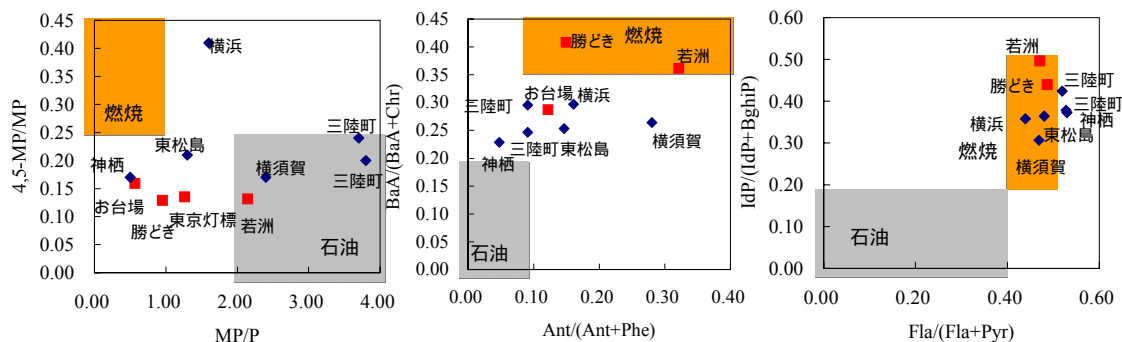


Fig.7 4,5-MP/MP vs. MP/P Fig.8 BaA/(BaA+Chr) vs. Ant/(Ant+Phe) Fig.9 IdP/(IdP+BghiP) vs. Fla/(Fla+Pyr)

各濃度比は地点ごとにさまざまな傾向を示し、10km四方の採集場所の中でも局所的な排出源の影響を受けていることが示唆された。お台場はMP/Pが0.57と4地点の中で最も低く、また、Fla/(Fla+Pyr)は0.45と同様に燃烧影響を示したことから、燃烧起源のPAHsの影響が強いと考えられる。また、Phenanthreneに対してFluorantheneやPyreneの量が少ないことから、フェリーやコンテナ船の排気の影響が大きいと考えることができる。東京灯標では、MP/P、BaA/(BaA+Chr)が比較的燃烧起源の傾向を示し、4,5-MP/MP、Fla/(Fla+Pyr)が石油起源の傾向を示している。勝どきでは、MP/Pが1以下であり、他の指標も概ね燃烧起源を指し示していることから、主に燃烧起源のPAHsであると考えられる。若洲では、MP/Pが2.1と高い値を示している。山口らの研究でも、若洲に近いSt.7で高いMP/Pが観測されており、石油起源のPAHsが寄与していることを示唆される。しかし、Fig.8、Fig.9においては燃烧起源の可能性が示されている。

本研究で測定した湾奥部の値と、外海や湾口部の値とを比較すると、湾奥部のプロットは比較的燃烧側に偏っている。全体の傾向として、東京湾湾奥部では、外海や湾口部と比較して燃烧起源のPAHsの影響を受けている可能性がある。

6.結論

本研究で得られた東京湾湾奥部におけるムラサキイガイ中のPAHs濃度を、外海や湾口部における測定結果や既往研究の東京湾における測定結果と比較した。その結果、東京湾湾奥部では外海に比較してPAHs濃度が高く、特に河川河口部において高濃度のPAHsが存在する可能性が示唆された。また、PAHs濃度比による発生源推定の結果、東京湾におけるムラサキイガイ中PAHsは石油起源と燃烧起源の双方に由来すると考えられた。外海や湾口部と比較すると、燃烧起源のPAHsの影響が大きいと推測されたが、ムラサキイガイ中のPAHsは局所的な環境の影響が強いため、今後も広域的かつ継続的なモニタリングを行い、周辺環境を考慮した考察が必要であると考えられる。

参考文献

- David S.P, et al., Marine Environmental Research, 60, 422-436 (2005)
- Daniele F, et al., Chemosphere, 64, 1083-1092 (2006)
- Anna S, et al., Analytica Chimica Acta, 461 201-213, (2002)
- 大和田他, 水産学シリーズ 145 流出油の海洋生態系への影響—ナホトカ号の事例を中心に—, 85-95, 恒星社厚生閣 (2005)
- 山口他, 地球化学, 34, 41-57 (2000)
- Blumer M., Scientific American, 234, 34-45 (1976)
- Pascale B. et al., Environmental Toxicology and Chemistry, 17, 5, 765-776 (1998)
- Daniel R. Oros and John R.M. Ross, Marine Environmental Research, 60, 466-488 (2005)
- D.A.Cooper, Atmospheric Environment, 37, 3817-3830 (2003)