

横浜港の底質及びムラサキイガイに含まれる 残留性有機汚染物質について

酒井 学、小市佳延（横浜市環境科学研究所）

Persistent organic pollutants in sediments and mussels in Yokohama Port
Manabu Sakai, Yoshinobu Koichi (Yokohama Environmental Science Research Institute)

キーワード：化学物質、底質、ムラサキイガイ、横浜港

要 旨

平成 25 年の環境省化学物質環境実態調査において、横浜港の底質及びムラサキイガイを採取し、残留性有機汚染物質を調査した結果、含まれている PCB、DDT 類等が全国平均以上の濃度で検出された。これら物質は周辺自治体（川崎市、東京都）でも、全国平均の濃度より高い例が多く、京浜地域の沿岸域に広く存在しているものと考えられた。また、平成 14～25 年の濃度変化をみると、底質及び生物に含まれる PCB や DDT 類の濃度減少はゆるやかであり、消失するには、時間を要するものと考えられた。

1. はじめに

環境中において、分解性の低い物質、生物濃縮の大きい物質は、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約（POPs 条約）の対象となり、国際的に製造や輸出等が規制されるのみならず、「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（化審法）」の第一種特定化学物質として、現在、厳しく管理されている。

しかし、PCB、DDT 類、クロルデン類等は、かつて国内で広く使用されており、分解性が低いことから、その残留性が未だ懸念されている。横浜市では、環境省の化学物質環境実態調査に参加し、平成 14 年より、横浜港の水質・底質調査及び山下公園前の岸壁に付着しているムラサキイガイ中の残留性有機汚染物質について、モニタリング調査を行っている。今回、平成 25 年度の環境省の全国調査結果が公表されたことに伴い¹⁾、横浜市の底質試料、生物試料を中心に報告を行う。

雌雄については、区別せず、混合したものを試料とした。

なお、平成 22 年は、ムラサキイガイが少なく、ミドリイガイが優占種であった関係でミドリイガイを調査対象の生物とした。

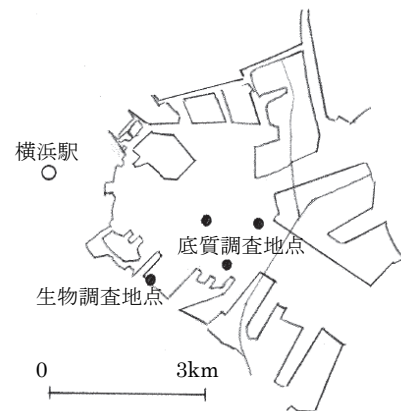


図 1 調査地点

2. 調査及び分析

2-1 調査

横浜港の底質は、毎年 10～11 月に横浜港内 3 地点（図 1）で、エクマンバージ型採泥器により、試料採取を行い、平均の濃度を求めた。生物試料は、横浜港山下公園前の岸壁に付着したムラサキイガイ（図 2）を、毎年 10～11 月（ただし平成 18 年及び 20 年は貝が小型のために、翌年 1 月）に、岸壁よりシャベル等ではぎ取って研究所に持ち帰り、後日、研究所で貝の殻を剥いて可食部を分取し、ホモジナイズした懸濁試料を分析対象とした。

生物試料のムラサキイガイの大きさは、合計 60 個の貝について測定を行い、平均長を算出した。ムラサキイガイの年齢については、過去赤潮の影響によりムラサキイガイが全滅した年があり、横浜港における成長は、半年で 2～3cm、1 年で 5cm 前後と判断し、平成 25 年のムラサキイガイは 1 歳未満が大半であると考えられた。また、



図 2 横浜港のムラサキイガイ

2-2 分析

残留性有機汚染物質の測定は、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS) (Auto Spec Ultima) を用いた。分析項目は、PCB、DDT 類(生物試料のみ)、クロルデン類、HCH 類、ヘキサクロロベンゼン、ペンタクロロベンゼン等であり、詳細な調査項目や物質の構造等は、環境省の報告書¹⁾に記載されている。

3. 結果及び考察

PCB、DDT 類、クロルデン類、HCH 類、ヘプタクロル類、ペンタクロロベンゼン等の数項目について調査を実施しているが、ここでは比較的濃度の高かった PCB、DDT 類、クロルデン類、HCH 類について報告を行うものとする。(他の項目等については、環境省の報告書¹⁾を参照)

3-1 PCB

PCB は絶縁油等に使用されていたが、昭和 49 年 6 月に化審法第一種特定化学物質に指定され、製造等が規制され、原則開放系における使用が禁止されることとなった。

しかし、環境中において分解性が低く、平成 25 年横浜港の底質試料から 130,000pg/g-dry、生物試料から 9,900pg/g-wet の PCB が検出された。

底質試料について、他の自治体も含めた結果を図 3 に示す。今回の調査で最も高い濃度は、大阪市の大阪港外の 650,000pg/g-dry であり、東京都の隅田川河口や川崎市の京浜運河なども 100,000pg/g-dry を超えており、都市部の沿岸海域の底質は、全国平均(6,200 pg/g-dry)より高い傾向が認められた。

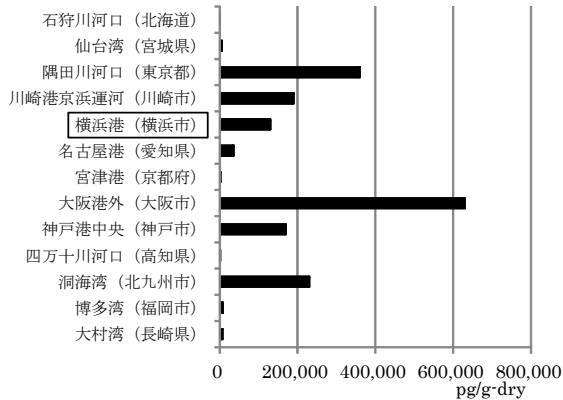


図 3 底質試料中の PCB 濃度
(平成 25 年：調査地点から一部抜粋)

横浜港の平成 14~25 年の底質中の PCB の濃度を調べたところ¹⁻¹²⁾、図 4 の結果となった。

平成 25 年は、130,000pg/g-dry であり、平成 18 年、23 年と比較すると低いものの、平成 16 年、21 年とほぼ同じ濃度であり、濃度の減少傾向はゆるやかなものであった。

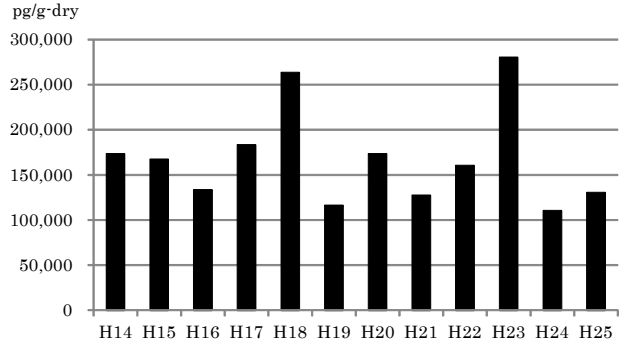


図 4 横浜港の底質試料中の PCB 濃度
(平成 14~25 年)

生物試料中の PCB 濃度 (1 地点で複数の試料を分析した場合、平均値) を図 5 に示す。横浜港のムラサキガイの PCB 濃度は、9,900pg/g-wet となり、貝類の中では北九州市洞海湾(44,000 pg/g-wet)に次ぐ濃度であった。一方、岩手県山田湾(1,600 pg/g-wet)、及び石川県能登(730 pg/g-wet)のムラサキガイは、大型(平均長 7cm 以上)にもかかわらず、PCB 濃度は、横浜港のムラサキガイより低い濃度であった。

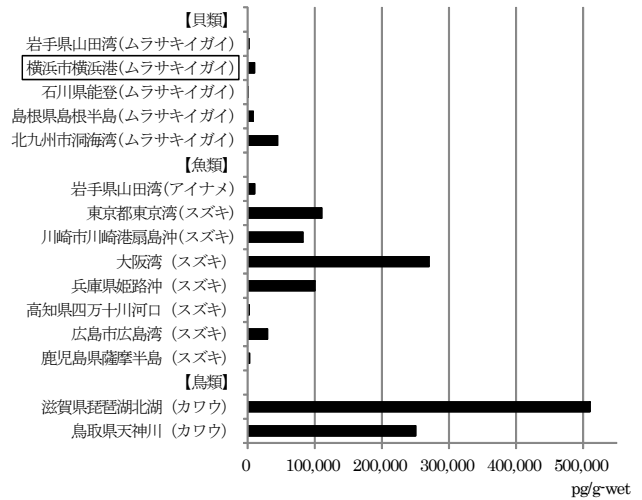


図 5 生物試料中の PCB 濃度
(平成 25 年：調査地点から一部抜粋)

貝類と魚類を比較すると、概して魚類の濃度は貝類の濃度より高く、最も高い濃度は大阪湾のスズキであった(270,000pg/g-wet)。なお、横浜市近傍のデータではないが、魚等を捕食して生活しているカワウは高濃度であり、特に滋賀県琵琶湖北湖のカワウは、510,000pg/g-wet と生物試料の中で最も高い濃度で、生物濃縮が影響しているものと考えられる。

図 6 には、平成 14 年から平成 25 年までの横浜港のムラサキガイに含まれる PCB 濃度の経年変化を示した¹⁻¹²⁾。平成 14 年は濃度が 50,000pg/g-wet を超え、平成 23 年は

29,000pg/g-wet であったが、他の年は 10,000pg/g-wet 前後が多かった。

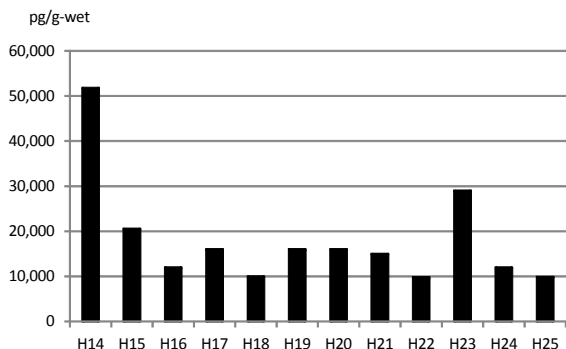


図6 横浜港のムラサキガイ中のPCB濃度 (平成14~25年：平成22年はミドリイガイ)

PCBの濃度とムラサキガイの大きさとの関係を考察するため、横浜港のムラサキガイ平均長を図7に示した¹⁻¹²⁾。平成25年の平均長は約3cmと、平成24年とほぼ同じで、小型のものが多かった。過去の調査では、平成14年及び23年は長さが5cmを超えるムラサキガイが多く採取され、この年は、生物試料のPCB濃度も高い(図6)ことから、PCB濃度は、生物の大きさも一因となる可能性が考えられる。

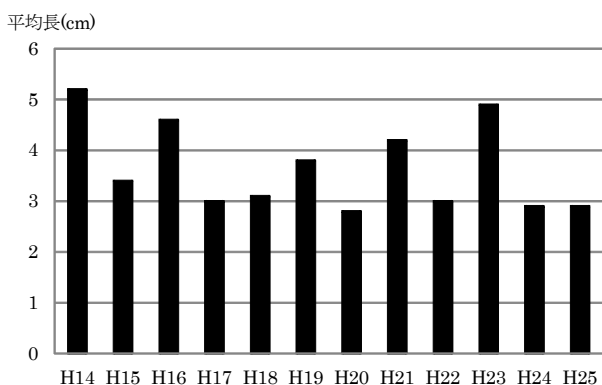


図7 横浜港の生物試料(ムラサキガイ)の平均長 (平成14~25年：平成22年はミドリイガイ)

3-2 DDT類

DDT類はかつて殺虫剤として使用されていたが、昭和46年に農薬取締法による登録が失効し、昭和56年10月に化審法における第一種特定化学物質に指定され、原則使用が禁止されている。平成25年は、生物試料についてのみ測定を行い、*p,p'*-DDT、*o,p'*-DDTおよび環境中における分解生成物である、*p,p'*-DDE、*o,p'*-DDE、*p,p'*-DDD及び*o,p'*-DDDの合計は6,200pg/g-wetであった。この濃度は、25年の貝類では、最も高い濃度であったが、近隣の魚類と比較すると、川崎市の扇島沖や東京湾のスズキより低い濃度となった(図8)。

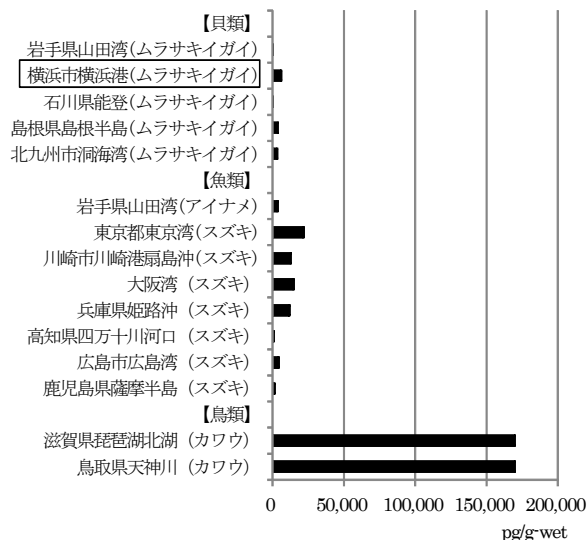


図8 生物試料中のDDT類濃度 (平成25年：調査地点から一部抜粋)

DDT類は、PCBよりも生物種による差が大きく、滋賀県及び鳥取県のカワウは、170,000pg/g-wetとなり、スズキの最高濃度よりも約10倍高い濃度であった。今回は都市沿岸域に生息する鳥類の調査は実施されておらず、今後の課題と思われる。

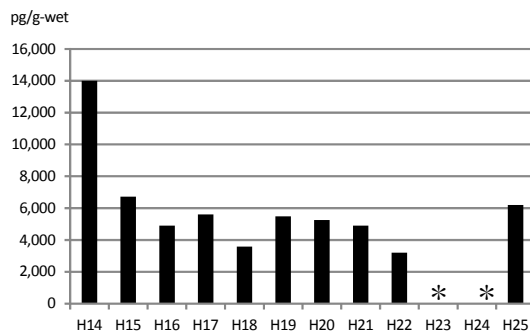


図9 横浜港のムラサキガイに含まれるDDT類濃度 (平成14~25年：22年はミドリイガイ) (*：平成23、24年は未調査)

図9にムラサキガイのDDT類の経年変化を示す¹⁻¹²⁾。PCB同様、平成14年の濃度が最も高く(14,000pg/g-wet)、平成25年(6,200pg/g-wet)の2倍以上の濃度であった。なお、平成23、24年については、DDT類の調査は未実施であり、図に表示されていない。

3-3 クロルデン類

クロルデン類はシロアリ防除のため、木材加工や家屋などで使用されていたが、昭和61年9月化審法に基づく第一種特定化学物質に指定され、一般的な使用が禁止された。クロルデン類は、多くの異性体が存在しており、その中から、検出頻度の高かった *trans*-及び *cis*-クロルデン、

trans-及び *cis*-ノナクロル、オキシクロルデンの5種類を対象とし、底質試料の濃度を求めたところ、**図 10** の結果となった（一部抜粋）。平成 25 年の横浜市の濃度は、790pg/g-dry であり、平均濃度（250pg/g-dry）より高い濃度であったが、横浜周辺の川崎港京浜運河（940pg/g-dry）、多摩川河口（5,100pg/g-dry）、隅田川河口（8,600pg/g-dry）より低い濃度であった。

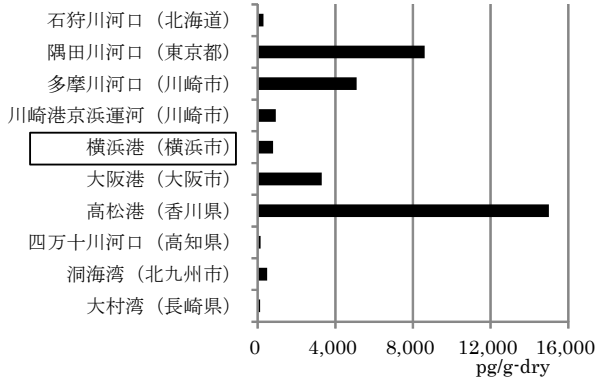


図 10 底質試料中のクロルデン類濃度
(平成 25 年：調査地点から一部抜粋)

クロルデン類と PCB の比較を行うと、隅田川河口が、クロルデン類の濃度も PCB 濃度も周辺自治体と比較して高い濃度であったが、洞海湾（北九州市）では、PCB 濃度は高いものの、クロルデン類は、極端に高いものではなく、必ずしも PCB とクロルデン類濃度の地域的傾向は一致しないものと考えられた。

図 11 に横浜港の底質中のクロルデン類濃度の経年変化を示す¹⁻¹²⁾。平成 16 年は調査物質の対象とされておらず、データは記載されていない。平成 25 年は平成 23 年より濃度は高いものの、平成 14 年の半分以下の濃度であり、平成 14 年以降、ゆるやかな減少傾向が認められた。

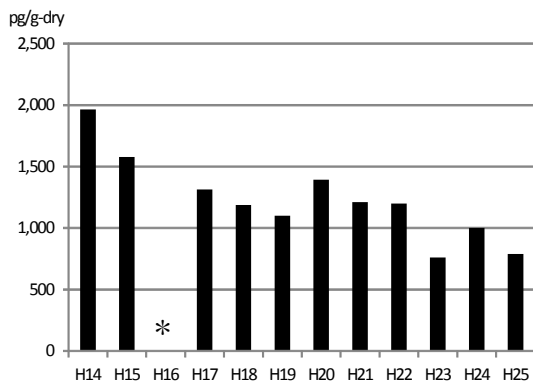


図 11 横浜港の底質試料中のクロルデン類濃度
(平成 14～25 年：*平成 16 年は未調査)

次に生物試料のクロルデン類について調べたところ、横浜港のムラサキイガイでは 2,000pg/g-wet となり、山田湾（岩手県）や能登（石川県）より高い濃度であった（**図 12**）。

洞海湾（北九州市）のムラサキイガイに含まれる濃度は、6,800pg/g-wet であり、底質中の濃度は横浜港の底質より低いものの、ムラサキイガイ中の濃度は横浜港より 3 倍以上高い濃度となった。

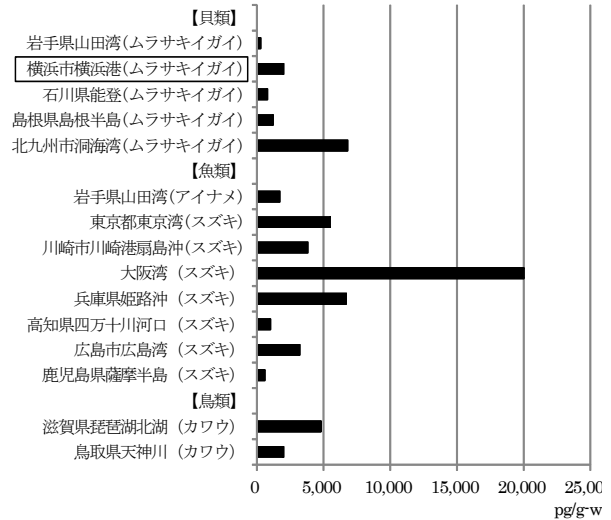


図 12 生物試料中のクロルデン類濃度
(平成 25 年：調査地点から一部抜粋)

なお、PCB、DDT 類では、鳥類（カワウ）の濃度が魚類や貝類と比較して高い濃度であったが、クロルデン類の場合は、貝類、魚類、鳥類の生物種による差は少なく、大阪湾のスズキが最も高い濃度となった。

図 13 に横浜港のムラサキイガイに含まれるクロルデン類の濃度の経年変化を示す¹⁻¹²⁾。PCB 濃度の経年変化のパターン（**図 6**）に近く、平成 14 年、23 年が前後の年と比較して高い濃度となった。

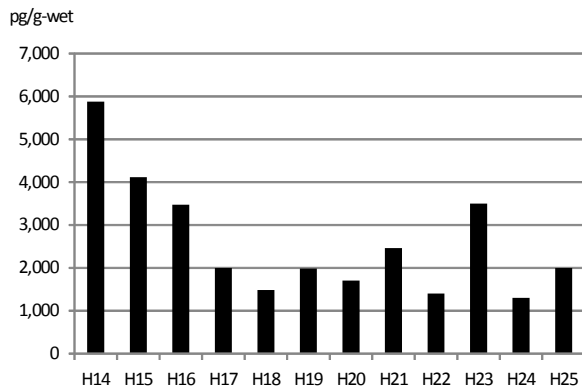


図 13 横浜港のムラサキイガイに含まれるクロルデン類濃度
(平成 14～25 年：平成 22 年は、ミドリイガイ)

3-4 HCH 類

HCH 類は化審法における第一種特定化学物質に指定され

ており、使用が原則禁止されている。

多くの異性体が存在するが、化学物質環境実態調査では、 α -、 β -、 γ -、 δ -の4異性体の調査を実施している。横浜港の底質の濃度は4異性体の合計が700pg/g-dryであり、洞海湾（11,000pg/g-dry）の濃度の10%以下となった（図14）。また、クロルデン類の高かった高松港では2,300pg/g-dryとなり、高濃度の地域はクロルデン類とHCH類では一致しなかった。

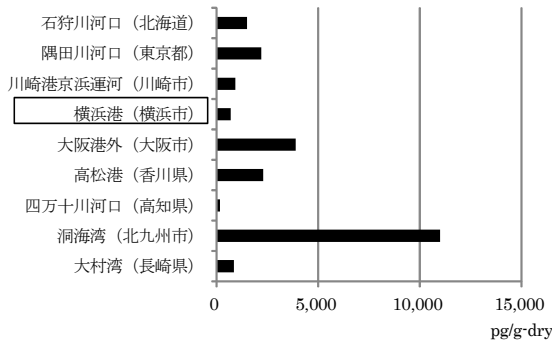


図14 底質試料中のHCH類濃度
(平成25年：調査地点から一部抜粋)

横浜港の底質試料中のHCH類濃度の経年変化を図15に示した(平成14年は調査が α -及び β -HCHの2異性体の合計、他の年は α - β - γ - δ -の4異性体の合計)¹⁻¹²⁾。DDT類、クロルデン類の濃度変化とやや異なり、ここ数年ほぼ同じ濃度であり、濃度の減少傾向は明白には示されなかった。

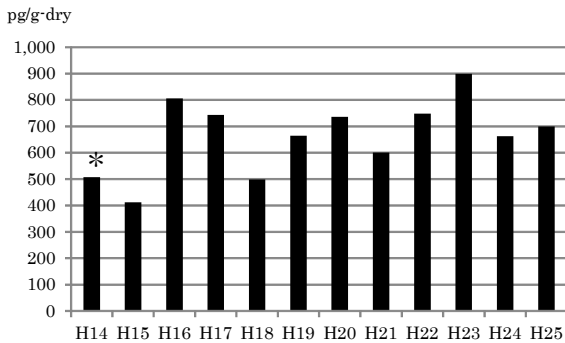


図15 横浜港の底質試料中のHCH類濃度
(平成14年~25年：* 平成14年は α -と β -の和)

生物試料のHCH類濃度を図16に示す。横浜港のムラサキガイの濃度は、平成25年は、28pg/g-wetであり、洞海湾のムラサキガイ(1,700pg/g-wet)の1/50以下の濃度であった。最も高い濃度は、滋賀県琵琶湖北湖のカワウ(3,200pg/g-wet)であるが、DDT類と比較して、生物種による差が少なかった。

また、横浜港のムラサキガイのHCH類濃度は、平成15年は108pg/g-wetであったが、平成24年は22pg/g-wet、平成25年は28pg/g-wetと、50pg/g-wet以下の濃度であり、濃度の減少傾向が認められた。

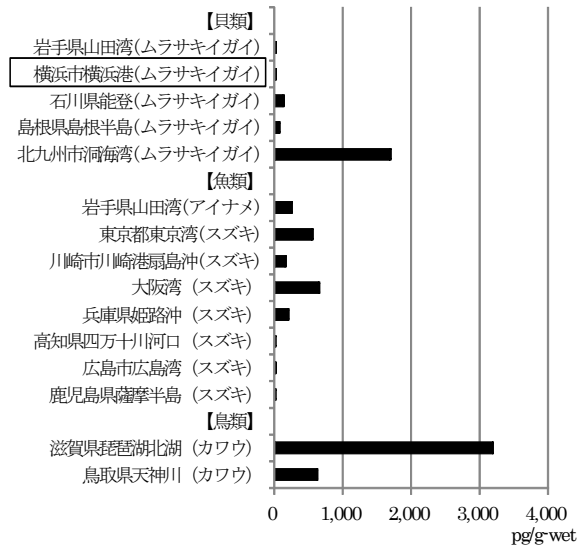


図16 生物試料中のHCH類濃度
(平成25年：調査地点から一部抜粋)

4. まとめ

化学物質環境実態調査のモニタリング調査において、横浜港の底質、生物試料に含まれるPCB、DDT類(平成25年は生物試料のみ)、クロルデン類、HCH類を調査したところ、全国平均値より高い濃度で検出されることが多かった。周辺自治体(川崎市、東京都)も全国平均濃度より高い例が多く、これら化学物質は、横浜港のみならず、東京湾の河口~沿岸域において広く存在しているものと考えられる。

また、平成14年からの濃度の経年変化を見ると、調査を行った年により多少上下に変動するものの、多くの物質で減少傾向は緩やかであり、底質や生物から消失するまでにはまだ時間を要するものと考えられる。

5. 補足

今回の調査等に関しては、環境省化学物質環境実態調査の一環として実施し、環境省の報告書等から、横浜市の部分を中心に記載したものである。

文献

- 1) 環境省：平成26年度版 化学物質と環境 (2015)
- 2) 環境省：平成25年度版 化学物質と環境 (2014)
- 3) 環境省：平成24年度版 化学物質と環境 (2013)
- 4) 環境省：平成23年度版 化学物質と環境 (2012)
- 5) 環境省：平成22年度版 化学物質と環境 (2011)
- 6) 環境省：平成21年度版 化学物質と環境 (2010)
- 7) 環境省：平成20年度版 化学物質と環境 (2009)
- 8) 環境省：平成19年度版 化学物質と環境 (2008)
- 9) 環境省：平成18年度版 化学物質と環境 (2007)
- 10) 環境省：平成17年度版 化学物質と環境 (2006)
- 11) 環境省：平成16年度版 化学物質と環境 (2005)
- 12) 環境省：平成15年度版 化学物質と環境 (2004)