

千葉県市原港におけるダイオキシン類汚染調査 I *

—平面分布調査—

吉澤 正¹⁾・木村 満 男²⁾・石渡 康 尊³⁾
半野 勝 正⁴⁾・田中 崇⁵⁾・依田 彦太郎⁶⁾

キーワード ①底質 ②ダイオキシン類 ③千葉港 ④市原港 ⑤PCP

要 旨

千葉県と市原市は市原港底質の詳細調査（平面分布）および水質調査を実施した。調査地点は湾内を200mメッシュに区切った29地点、湾口部、湾奥部および流入2小河川の計35地点とした。湾内底質は最高12,000pg-TEQ/g、平均値2,000pg-TEQ/gと高濃度にダイオキシン類により汚染されていることが確認された。この汚染は7,8塩素物のPCDD/Fによる汚染であり、O₈CDDの最高濃度は6.8mg/kgにも達した。湾内の離れた2地点で、とくに、高濃度であったが、両地点のTEQ組成や同属体組成は非常に類似していた。水質はすべて環境基準値を満たしていたが、湾口部から湾奥部に向かうに伴い、TEQ組成は汚染底質のTEQ組成と類似し、TEQ値も漸増していた。流入河川の底質、水質のTEQ値はともに低く、河川からの負荷が流入している可能性は小さかった。

1. はじめに

2000年1月にダイオキシン類対策特別措置法が施行され、各地方自治体は水域におけるダイオキシン類のモニタリングを開始した。それに伴い、水域のダイオキシン類汚染が各地で明らかになりつつある^{1,2)}。千葉県においても市原市が2000年8月に行った沿岸海域および千葉港（八幡地区）（以後、市原港という）内における調査により、市原港内で最高1,200pg-TEQ/gのダイオキシン類による底質の高濃度汚染が確認された。千葉県と市原市は共同で市原港およびその流入河川の詳細調査を実施し、汚染実態および汚染原因の解明のための各種調査を開始した。

ここでは平成12年度に千葉県が実施した底質の平面分布調査と市原市が同時に実施した底質お

び水質調査について報告する。

2. 調査方法

2.1 調査地点

調査地点を図1に示した。湾内の調査地点は200mメッシュに区切った地点（地点3～31）と湾口部（地点0～2）、湾奥部の地点（地点32）、計33地点とした。流入している2小河川の調査地点はそれぞれ1地点（地点33, 34）とした。底質調査は地点0を除く34地点で実施し、水質調査は湾内8地点、湾口部3地点、湾奥部1地点、流入河川2地点、計13地点の表層水について実施した。

2.2 試料採取

試料採取は流入河川の2地点以外は千葉県の調査船「きよすみ」により実施した。底質試料は2001

*Contamination of Dioxins in sediment in Chiba Bay (Yawata Area)—horizontal distribution

¹⁾Tadashi YOSHIZAWA, ³⁾Yasutaka ISHIWATA, ⁴⁾Katunasa HANNO, ⁶⁾Hikotaro YODA (千葉県環境研究センター) CHIBA PREFECTURAL ENVIRONMENTAL RESEARCH CENTER

²⁾Mituo KIMURA, ⁵⁾Takashi TANAKA (千葉支庁) CHIBA BRANCH OFFICE

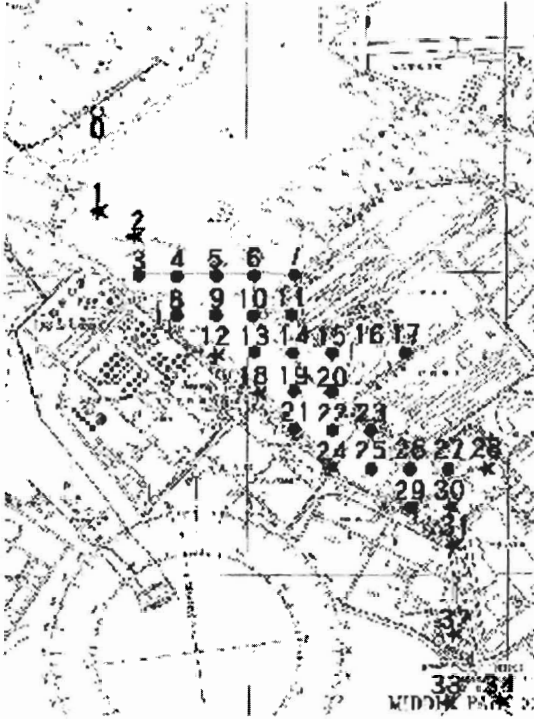


図1 調査地点 (○：水質分析地点 ●：底質分析地点 ★：水質・底質分析地点)

年1月15, 16日に港研式採泥器により表層泥を採取した。水質試料は2001年1月15日にステンレス製容器により表層水を採取した。湾内の採水時刻は9:30~11:00までの間に行った。なお、この日の満潮時刻は9:08であった。

流入河川については2001年1月15日に陸上の橋より河川水および底質の採取を実施した。なお、河川流入水の状況を把握するため、採取は最干潮時刻前後に実施した。

2.3 分析方法

底質のダイオキシン類分析は環境庁「底質マニュアル」(平成12年3月)に準拠し、強熱減量(lg, loss)と含水率は環水管127号により行った。水質のダイオキシン類分析はJIS K0312に準拠し、SSはJIS K0102により行なった。

3. 調査結果および考察

3.1 底 質

3.1.1 TEQ 濃度平面分布

各調査地点の毒性等量(TEQ)を表1に示した。湾内調査地点は地点11と地点27の2地点を中心

表1 ダイオキシン類分析結果

地点番号	底質 (pg-TEQ/g)	水質 (pg-TEQ/l)	地点番号	底質 (pg-TEQ/g)	水質 (pg-TEQ/l)
0	—	0.089	18	840	0.14
1	100	0.23	19	1400	
2	130	0.21	20	1900	
3	330		21	950	
4	440		22	1300	
5	2500		23	1600	
6	1000		24	360	0.27
7	570		25	2300	
8	2100		26	1900	
9	740		27	7400	
10	1700		28	4600	0.71
11	12000		29	2000	
12	1200	0.23	30	1400	0.8
13	1100		31	930	0.65
14	7200		32	370	0.67
15	2700		33	3.4	0.38
16	1200	0.22	34	61	0.41
17	350				

とした2つの範囲でとくに高いTEQを示し、TEQの最高値は地点11の12,000pg-TEQ/gであり、ついで地点27の7,400pg-TEQ/gであった。湾内のTEQ 平均値は約2,000pg-TEQ/gと湾内全域で高濃度であった。環境基準値(150pg-TEQ/g)以下であった地点は湾口部の地点1, 2の2地点のみであった。このような分布から考えて、汚染が地点4~7以北の未調査区域にも広がっている可能性があり、今後さらに調査が必要と考えられた。

流入河川の地点33, 34の底質はそれぞれ3.4, 61 pg-TEQ/gと湾内と比べて低い値であり、汚染が流入河川を經由して広がったとは考えられなかった。

3.1.2 異性体および同属体組成

①県内公共用水域の底質との比較

本調査でTEQ最高値を示した地点11の各2,3,7,8-異性体およびコプラナーPCB (Co-PCB)濃度と2000年度に千葉県が調査した公共用水域底質における各異性体最高濃度および中央値を表2に示した。

最高値および中央値と比較すると、いずれも7,8塩素化物のポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン/ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDD/F)が市原

表 2 県内公共用水域の底質との比較

異性体名	市原港 地点11	公共用水域 中央値(A)	公共用水域 最大値(B)	比 C/A	比 C/B
2,3,7,8-T4 CDD	97	0.1	3	970	32
1,2,3,7,8-P5 CDD	120	1.2	11	100	11
1,2,3,4,7,8-H6 CDD	650	0.84	22	774	30
1,2,3,6,7,8-H6 CDD	14000	1.4	77	10000	182
1,2,3,7,8,9-H6 CDD	730	2.5	30	292	24
1,2,3,4,6,7,8-H7 CDD	690000	26	2400	26538	288
O8 CDD	6800000	530	23000	12830	296
2,3,7,8-T4 CDF	34	0.56	25	61	1
1,2,3,7,8-P5 CDF	1500	1.1	14	1364	107
2,3,4,7,8-P5 CDF	180	0.95	13	189	14
1,2,3,4,7,8-H6 CDF	8700	1.6	51	5438	171
1,2,3,6,7,8-H6 CDF	2300	1.2	26	1917	88
1,2,3,7,8,9-H6 CDF	100	0.2	7.1	500	14
2,3,4,6,7,8-H6 CDF	540	1.6	31	338	17
1,2,3,4,6,7,8-H7 CDF	160000	8.4	630	19048	254
1,2,3,4,7,8,9-H7 CDF	23000	1.4	71	16429	324
O8 CDF	890000	16	2900	55625	307
3,4,4',5-T4 CB(#81)	42	0.4	42	105	1
3,3',4,4'-T4 CB(#77)	2900	12	690	242	4
3,3',4,4',5-P5 CB(#126)	140	1.3	29	108	5
3,3',4,4',5,5'-H6 CB(#169)	11	0.1	4.8	110	2
2',3,4,4',5-P5 CB(#123)	830	2.7	70	307	12
2,3',4,4',5-P5 CB(#118)	78000	130	3600	600	22
2,3,3',4,4'-P5 CB(#105)	11000	56	1300	196	8
2,3,4,4',5-P5 CB(#114)	290	5	110	58	3
2,3',4,4',5,5'-H6 CB(#167)	3400	7.8	310	436	11
2,3,3',4,4',5-H6 CB(#156)	5000	17	580	294	9
2,3,3',4,4',5'-H6 CB(#157)	850	3.9	180	218	5
2,3,3',4,4',5,5'-H7 CB(#189)	1600	1.1	39	1455	41

港底質で高い値であった。地点11の濃度は公共用水域の最高値に対して200~300倍と高い値であった。それに比べ、Co-PCBと4,5,6塩素化物のPCDD/Fの比率はそれより1桁以上小さい数十倍~数倍の比率であり、市原港のダイオキシン類汚染は7,8塩素化合物のPCDD/Fが中心の汚染であることがわかった。

②異性体の特徴

この汚染と異性体の関係を検討した。本調査で分析に使用したDB5カラムで分離した異性体とTEQの相関関係は1,3,6,8-,1,3,7,9-,1,2,3,4-/1,2,6,9-,1,2,3,7-/1,2,3,8-,1,2,3,9-T4 CDD,1,2,3,6,8-,1,2,3,7,9-P5 CDD,2,4,6,8-T4

CDFが有意水準1%で棄却されたが、その異性体数は少なかった。とくに、1,3,6,8-,1,3,7,9-T4 CDDの2異性体はT4 CDDsでは最も大きなピークであり、CNPとの関係が知られているが、この底質汚染とは無関係であった。

地点11と地点27の底質中TEQ組成を図2,3に、図4,5に同族体組成を示した。

両地点ともTEQ組成および同族体組成ともきわめて類似していた。TEQに占める各異性体の割合は1,2,3,4,6,7,8-H7 CDDがもっとも高く5割以上を占め、ついで1,2,3,4,6,7,8-H7 CDF,1,2,3,6,7,8-H6 CDDであった。同族体組成は両地点ともO8 CDDがもっとも高く、ついでO8 CDF,

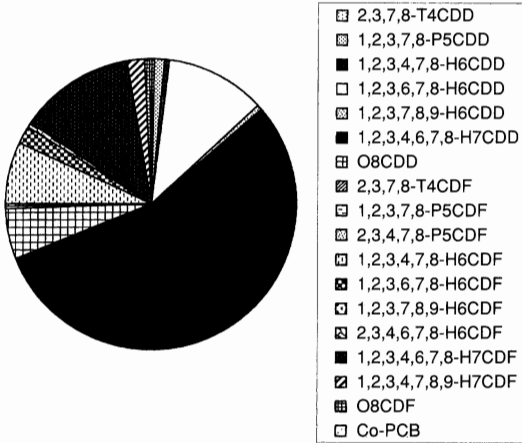


図2 TEQ組成(市原港, 地点11)

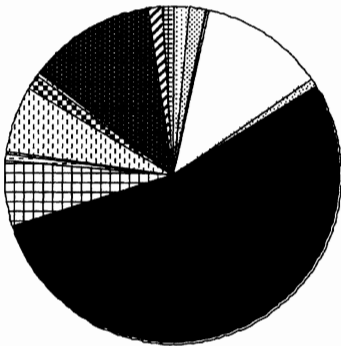


図3 TEQ組成(市原港, 地点27)

H₇CDDs, H₇CDFsが高いパターンを示した。このため、2つの離れた高濃度のエリアはTEQ組成および同族体組成がきわめて類似しており、同一汚染源によるものである可能性が高いと考えられた。一つの発生源による汚染とするとこの汚染はかなり不均一な広がり方をしているのではないかと考えられた。

7,8塩素化合物のPCDD/Fが高いパターンは農薬のペンタクロロフェノール(PCP)が示すパターンとしてよく知られている³⁾。もっとも高濃度であった地点11のO₈CDD濃度は6.8mg/kgにも達し、かなり高濃度の7,8塩素化合物のPCDD/Fが排出されたと考えられた。PCP原体中のO₈CDD濃度は高いものでは5.8g/kgが報告されている。7,8塩素化合物のPCDD/Fを高い割合で含む汚染原因となり得るPCP以外の化成品にはジオキサジン顔料などがあるが、それらの化成品中のO₈CDD濃

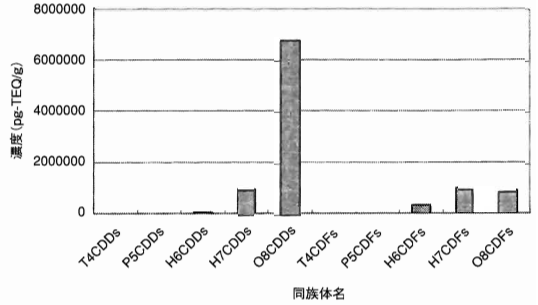


図4 同族体組成(底質, 地点11)

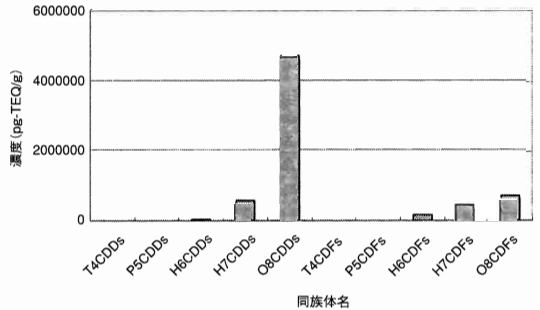


図5 同族体組成(底質, 地点27)

度は高い濃度のものでも数十mg/kg程度で、現時点の情報ではPCP関連した汚染源がもっとも可能性が高いと考えられた⁴⁾。

益永らによればPCPに含まれているダイオキシン類の特徴としては、

- ① O₈CDDがもっとも多い
- ② H₇CDDの比(1,2,3,4,6,7,9-:1,2,3,4,6,7,8-H₇CDD)が約1:3である
- ③ H₆CDDsの主要異性体は2,3,4,6-テトラクロロフェノールが2分子縮合した異性体である(1,2,3,6,7,8-H₆CDD, 1,2,3,6,8,9-H₆CDD, 1,2,4,6,7,9-H₆CDD)
- ④ H₇CDFでは1,2,3,4,6,7,8-と1,2,3,4,6,8,9-H₇CDFが主要異性体でその比は約1:3である

——との4点が指摘されている。

市原港底質はO₈CDD濃度がもっとも高く、また、図6のクロマトグラムに示したように②~④の大小関係は一致している。図7, 8にH₇CDDとH₇CDFの対象となる異性体間の相関関係を示した。H₇CDDの2異性体の比は1:2.5と文献値に近い値であったが、H₇CDFの2異性体の比は

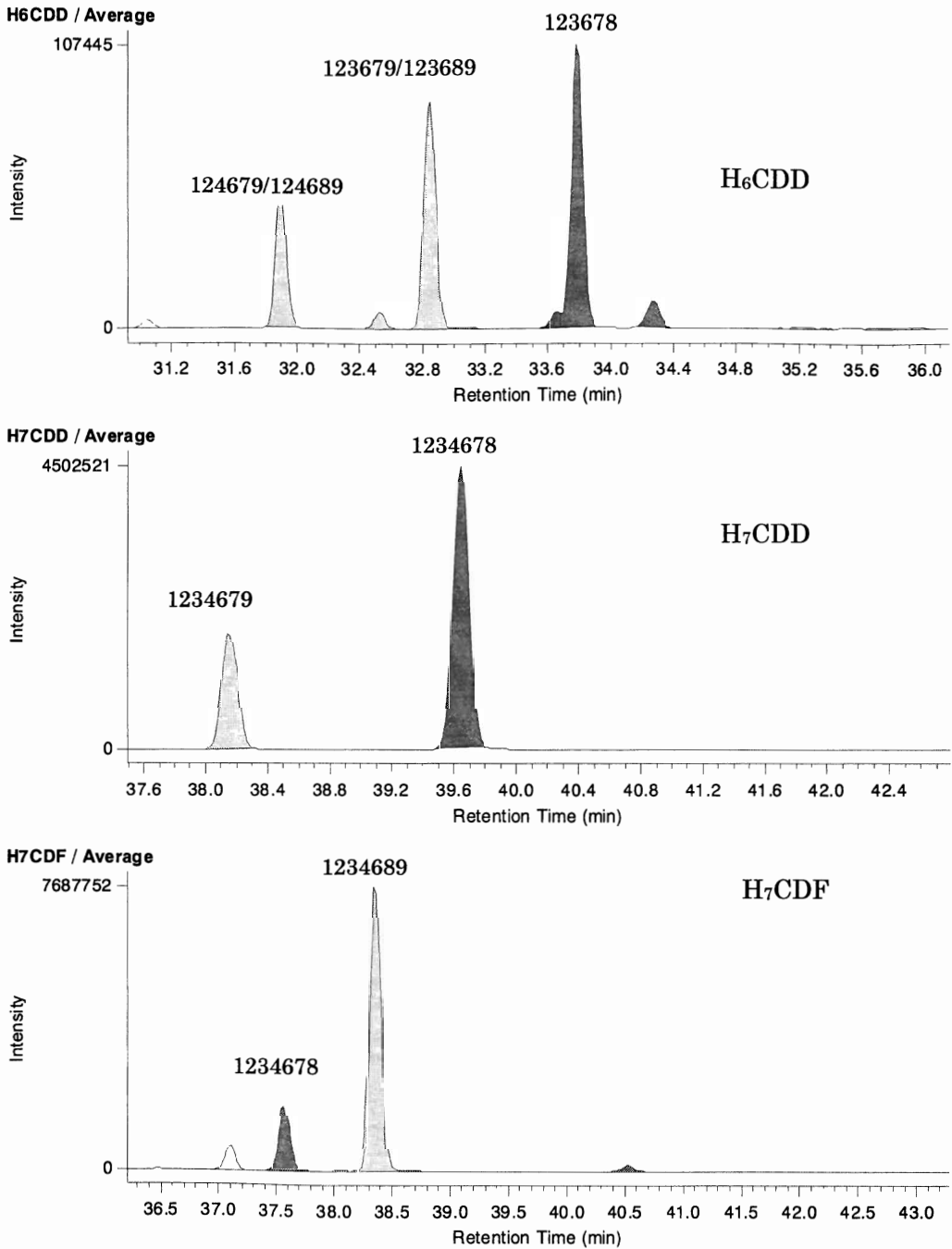


図6 地点11のクロマトグラム (分析カラム: DB5)

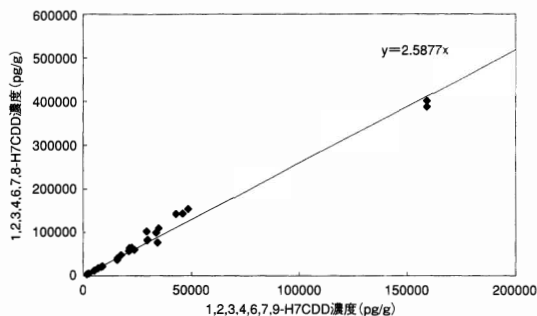


図7 1,2,3,4,6,7,9-H₇CDD と 1,2,3,4,6,7,8-H₇CDD 濃度 (市原港, 底質)

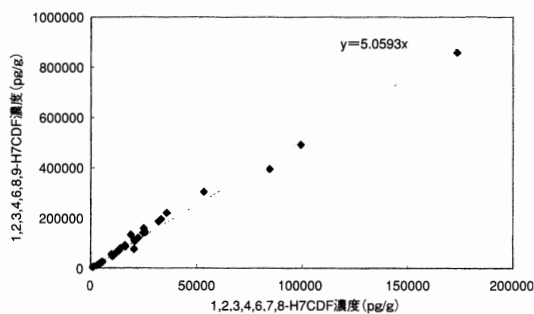


図8 1,2,3,4,6,7,8-H₇CDF と 1,2,3,4,6,8,9-H₇CDF 濃度 (市原港, 底質)

1 : 5.1と多少差があった。千葉県内の公共用水域の底質調査結果では H₇CDD の 2 異性体について 300pg/g 以下では比が 1 : 0.86 に対し, 300pg/g 以上では 1 : 2.0 であった。

図 9, 10 に流入河川の底質中の TEQ 組成を示した。流入河川の TEQ 組成は市原湾内のそれとは異っており, ダイオキシン類が流入河川から湾内に流入した可能性は低いと考えられた。

3.1.3 Ig. loss

底質中の化学物質は微細泥率や底質中の有機物量によりその含有量が変化することが知られており, 粒度組成や全有機炭素 (TOC) などが底質調査においては有用な指標であることが知られている。また, Ig. loss は TOC と相関関係があることが知られている。

2000年度千葉県内公共用水域底質調査結果から一般的な水域の底質における Ig. loss と TEQ の関係は図 11 のように正の関係があり, 有機物の多い底質ほど TEQ が高くなる傾向があり, 同一の水域内ではさらに明瞭な関係が Ig. loss と TEQ の間にあった。

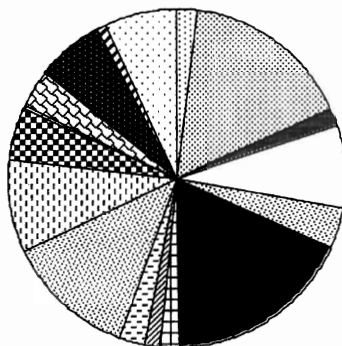


図9 TEQ組成 (市原港, 地点34)

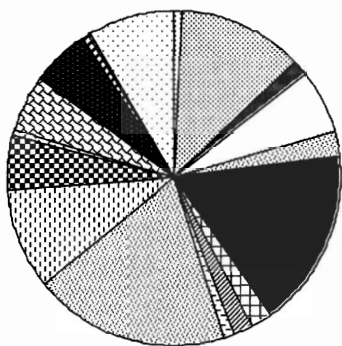


図10 TEQ組成 (市原港, 地点33)

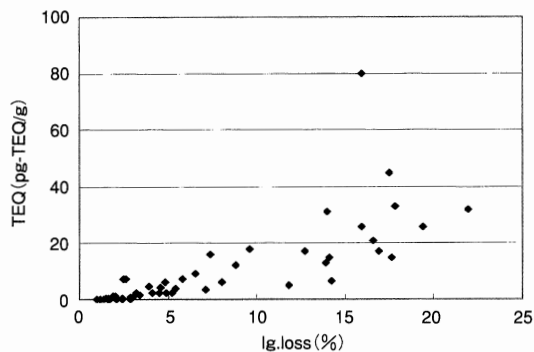


図11 Ig.loss と TEQ (2000 年度公共用水域底質)

図 12 に市原港の底質の Ig. loss と TEQ の関係を示した。市原港の底質は両者には関係はまったく無かった。市原港の底質の外観は黒色泥であったが, Ig. loss はすべて 12% 以下で, 最高値を示した地点 11 では 5.5% と低値であった。

3.2 水 質

3.2.1 湾内および流入河川

表 1 に示したように調査した 11 地点の TEQ (水質) は 0.089 ~ 0.80pg-TEQ/l であり, 全地点で環

境基準値(1 pg-TEQ/l)を満たしていた。しかし、湾口部から湾奥部に向かうに伴い、TEQは漸増

する傾向があった。

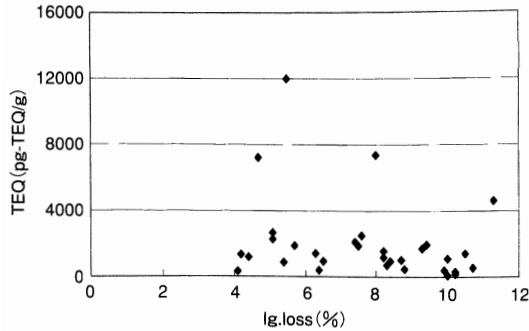


図 12 lg.loss と TEQ (市原港底質)

図 13 に湾内の主な地点および流入河川の TEQ (水質) 組成を示した。湾口部から湾奥部へと TEQ 組成に変化があった。湾奥部へ向かうに従い 1,2,3,4,6,7,8-H7CDD の TEQ に占める割合は増加し、湾奥の地点 28 の TEQ 組成は湾内汚染底質の TEQ 組成と類似していた。TEQ 組成の変化は汚染源からダイオキシン類負荷が継続的に流入しているか汚染底質の巻き上げによると考えられたが、SS と水質の TEQ には関係はみられなかった。また、流入河川水では 1,2,3,4,6,7,8-H7CDD の占める割合は低く、かつ、TEQ 自体も低く、流入河川水が湾内水質の TEQ 組成変化に関与して

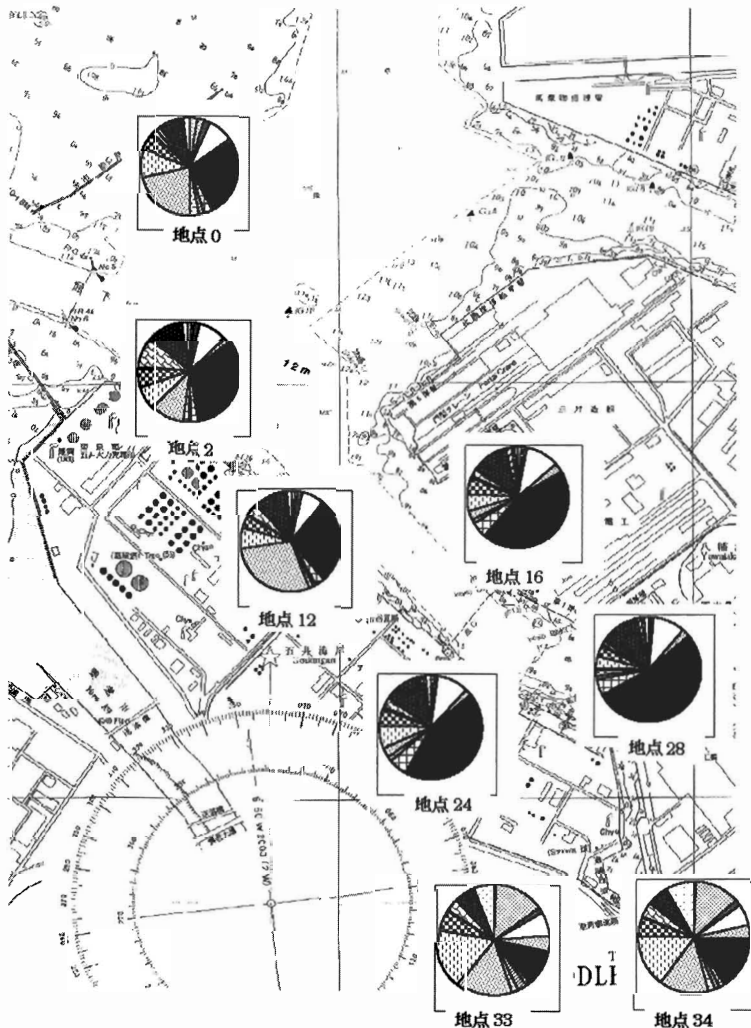


図 13 水質の TEQ 組成 (凡例は図 2 と同じ)

いるとは考えられなかった。

3.2.2 湾隣接事業場

ダイオキシン類特別措置法の特設施設で、平成12年度立入検査において排水基準を超過した湾隣接事業場は1事業場であった。しかし、同族体組成やTEQの組成は汚染底質とはまったく異なっていた。その他の事業場排水は0.17~5.1pg-TEQ/lの範囲であった。TEQ組成や同族体組成の類似した事業場排水が1事業場あったが、TEQは1.7pg-TEQ/lと低濃度であった。なお、湾隣接事業場は複数の排水口を持つ場合もあるが上記の立入検査は特定施設の排水が流入している排水口が対象となっているため、現在も市原港に高濃度のダイオキシン類が流入しているかどうかを確認するためには湾隣接事業場のすべての排水口をチェックする必要がある。

現在までに汚染源の特定までには至っておらず、湾周辺企業に対するアンケート調査、全排水口のダイオキシン類測定、底質の鉛直分布の調査、類似している港湾底質調査等の調査を実施中である。

4. ま と め

千葉県と市原市はダイオキシン類により高濃度に汚染した市原港底質の詳細調査(平面分布)および水質調査を実施した。

- ・調査地点は湾内を200mメッシュに区切った29地点、湾口部、湾奥部および流入2小河川の計35地点とした。
- ・湾内底質のダイオキシン類は最高12,000pg-

TEQ/g、平均値でも2,000pg-TEQ/gと高濃度のダイオキシン類汚染が確認された。

- ・ダイオキシン類濃度は7,8塩化物のPCDD/Fが県内公共用水域の底質調査における最大値の200~300倍高濃度であり、7,8塩素化物PCDD/Fによる汚染であることがわかった。O₈CDDの最高濃度は6.8mg/kgにも達した。
- ・湾内2地点を中心とする2つの高濃度エリアがあるが、両エリアともにTEQ組成や同族体組成は非常に類似していた。
- ・水質は調査した全地点で環境基準値を満たしていたが、湾口部から湾奥部に向かうに伴い水質のTEQ組成は汚染底質のTEQ組成と類似するようになり、TEQも漸増していた。
- ・流入河川の底質、水質のTEQはともに低く、TEQ組成の汚染底質との類似性も低く、河川流域からの負荷が流入している可能性は小さかった。

— 参 考 文 献 —

- 1) 飯村文成, 池田広数, 佐々木裕子, 津久井公昭, 吉岡秀俊: 東京都の運河におけるダイオキシン類の堆積状況, 第11回環境化学討論会要旨集, 258-259 (2002)
- 2) 永島裕久: 綾瀬川水系ダイオキシン汚染問題への対応について, 七都県市ダイオキシン類対策講演会, 3-6 (2001)
- 3) Shigeki Masunaga, Takumi Takasuga, Junko Nakanishi: Dioxin and dioxin-like PCB impurities in some Japanese agrochemical formulations, *Chemosphere*, (44) 873-885 2001
- 4) David T. Williams, Guy L. LeBel, Frank M. Benoit: POLYCHLORODIBENZODIOXINS AND POLYCHLORODIBENZOFURANS IN DIOXAZINE DYES AND PIGMENTS, *Chemosphere* (24) 169-180 1992