

市原港底質を汚染したダイオキシン類発生源の東京湾へ与えた影響

吉澤 正, 石渡康尊, 半野勝正, 仁平雅子, 小倉久子, 依田彦太郎, 原 雄

1. 目的

千葉県内のダイオキシン類による環境汚染の1つに国内最大規模の底質汚染である、千葉港(八幡地区)(図1の⑦, 以後、市原港という)汚染問題がある¹⁾²⁾。

市原港の底質汚染はTEQ(毒性等量)の平均値が約2,000pg-TEQ/g、環境基準値(150pg-TEQ/g)を超過した汚染泥量は約170万³⁾と概算されている³⁾。市原港内のダイオキシン類総量は約8,500g-TEQであり、益永ら⁴⁾が推計した1951年から1995年までの45年間の東京湾での堆積量2,215g-TEQ(PCP由来1,200g-TEQ, CNP由来65g-TEQ, 燃焼由来950g-TEQ)の4倍弱にも相当する。

市原港へのダイオキシン類の流入は水質汚濁防止法施行前の1960年代とその後の1990年代の少なくとも2回以上あり、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)を高濃度に含有しており、ペンタクロロフェノール(PCP)に不純物として含まれるダイオキシン類の組成と類似していた。アンケート調査からPCPを製造していた湾隣接事業場があったことを確認している。筆者らはダイオキシン類の排出量及び汚染状況から汚染源(以後、市原港を汚染した発生源という)が水田に散布された農薬としてのPCPではなく、PCP製造時の残渣等(化学薬品製造業)に由来した可能性を指摘した³⁾。

2002年度には市原港の近くの五井地区、姉崎地区(図1の⑧,⑨)の底質で環境基準値の超過が2地点で相次ぎ確認された⁵⁾⁶⁾。筆者らは市原港と東京湾全体との関係に関する知見を得るため、千葉港を中心とした底質調査を実施した⁷⁾。既存データとともに検討を行い、TEQ及び代表的なコンジェナーの分布状況から東京湾における分布の特徴を明らかにした。

ここではダイオキシン類組成の特徴から東京湾において市原港と類似の組成を持つ水域を抽出するとともに、TEQに占める市原港を汚染した発生源による寄与率を検討したので報告する。

2. 方法

2.1 対象地点

図1に東京湾及び千葉港の概略図、図2に検討対象地点を示した。対象地点は、2003年度に千葉港を重点的に実施した底質調査⁷⁾と他の地方自治体が調査を実施している測定地点(市原市、千葉市、東京都、神奈川県、川崎市)の49地点である。

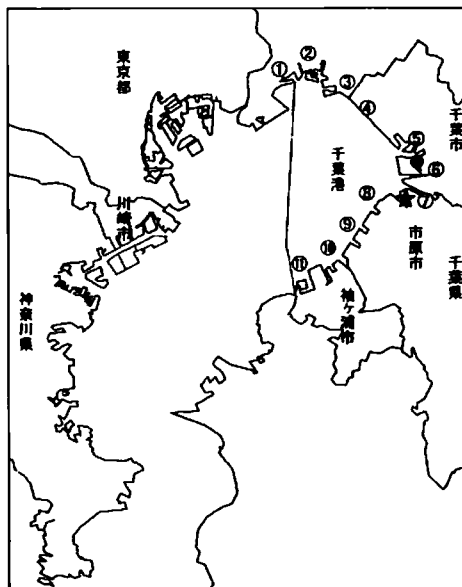


図1 東京湾及び千葉港概略図
(数字は千葉港の各地区) ☆:市原港 ●:低濃度PCDD/F汚染地
①:湾南西部 ②:湾南中央 ③:湾南西部 ④:千葉北部 ⑤:千葉中央
⑥:千葉南部 ⑦:八幡 ⑧:五井 ⑨:姉崎 ⑩:北袖が浜 ⑪:南袖ヶ浜

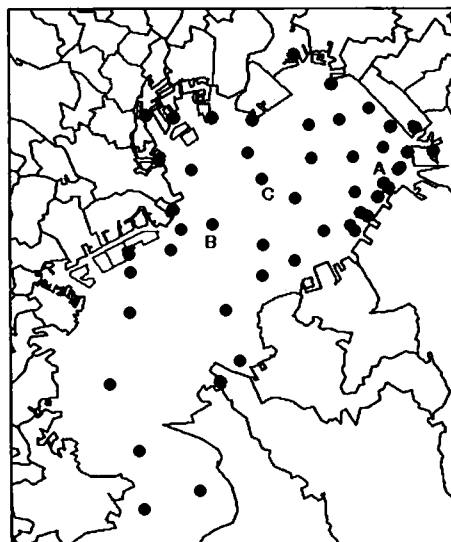


図2 検討対象地点(A, B, Cは柱状泥調査地点)

表1 指標の最小値と最大値(上段:MAX, 下段:MIN)

項目	東京湾内	千葉県内淡水域	市原港内
1,2,3,4,6,7,8-H7CDD濃度 (pg/g)	22000	560	690000
	1.1	0.8	4500
H7CDDの割合(%)	49	22	58
	2.5	1.9	41
異性体比	2.1	1.4	3.0
	0.4	0.52	2.0

千葉県内淡水域は2002年度底質測定結果(異性体比は1pg-TEQ/g以上の地点のみ)

市原港は平面調査

表2 他海域の調査結果

水域	異性体比		割合(%)		1,2,3,4,6,7,8-H7CDD濃度(pg/g)		採取年	文献
	min	max	min	max	min	max		
大阪湾	0.25	0.38	-	-	130	240	1979.7	9)
播磨灘	0.21	0.45	-	-	34	140	1981.5	9)
播磨灘(5地点)	0.28	0.75	9	17	12	150	2001.7	10)
水島沖	0.49	0.55	6.1	11	56	79	1999.3	11)

注) - Co-PCBが未測定のため算出していない

2.2 市原港を汚染した発生源の影響を受けた水域の抽出

市原港の汚染底質の特徴は1,2,3,4,6,7,8-H₇CDDをはじめとする7, 8塩素化PCDD/Fが非常に高濃度であること、1,2,3,4,6,7,8-H₇CDDのTEQに占める割合(以後、H₇CDDの割合という)が大きいこと、1,2,3,4,6,7,8-H₇CDDと1,2,3,4,6,7,9-H₇CDDの異性体比(1,2,3,4,6,7,8-/1,2,3,4,6,7,9-H₇CDD(以後、H₇CDDの異性体比という)が大きいことであった。表1に東京湾内⁹⁾、市原港内¹⁾、千葉県内の淡水域の表層泥⁸⁾についてそれぞれの最高値及び最小値を、表2には他海域の柱状泥調査結果^{9)~11)}を示した。

他の海域では1,2,3,4,6,7,8-H₇CDD濃度は240pg/g以下、H₇CDDの異性体比は0.75以下、H₇CDDの割合は17%以下であり、過去にPCPが使用されていた時期でも東京湾のように1,2,3,4,6,7,8-H₇CDD濃度が高い時期、もしくは、H₇CDDの異性体比や割合が高い時期は無かった。このことから東京湾はH₇CDDの異性体比や割合に関しては他海域とは異なる状況を示していると考えられた。

県内淡水域では最高値でも市原港内の最低値よりかなり低い値であった。しかし、東京湾内の最高値は市原港内と同程度であり、類似した組成の地点が存在している可能性があった。底質では濃度のバラツキが大きいことを考慮し、ここでは1,2,3,4,6,7,8-H₇CDD濃度ではなく、H₇CDDの割合と異性体比を指標として、市原港汚染底質と類似の特徴を示す地点の存在状況について検討した。なお、県内淡水域の最大値は市原港を汚染した発生源の影響を考えなくともありうる値と考え、その値を境界値と呼び、ひとつの目安とした。なお、ダイオキシン類濃度やTEQは

すべて乾泥換算の値である。

2.3 寄与率の算出方法

市原港を汚染した発生源の寄与率に関する算出方法は異性体比がこの汚染では高いことを利用することにより、以下のように求めた。

各地点の1,2,3,4,6,7,8-H₇CDD濃度と1,2,3,4,6,7,9-H₇CDD濃度は市原港を汚染した発生源由来と他の発生源由来の和として考え、市原港を汚染した発生源由来の1,2,3,4,6,7,8-H₇CDD濃度は①および②式から求めた。なお、市原港を汚染した発生源の異性体比は市原港内表層泥の回帰式の傾きから2.6と仮定した。それ以外の発生源の異性体比は東京湾流域では同程度とし、影響を受けていないと考えられる地点の最小値(0.4、図5参照)と仮定した。

$$X+Y=a \text{ ————— ①}$$

$$X \div 0.4 + Y \div 2.6 = b \text{ ————— ②}$$

X: その他の発生源由来の1,2,3,4,6,7,8-H₇CDD濃度

Y: 市原港を汚染した発生源由来の1,2,3,4,6,7,8-H₇CDD濃度

a: 1,2,3,4,6,7,8-H₇CDDの実測濃度 b: 1,2,3,4,6,7,9-H₇CDDの実測濃度

市原港内での回帰式(TEQ=0.018×Y)を用い、1,2,3,4,6,7,8-H₇CDD濃度からTEQを算出し、次式のように市原港を汚染した発生源の寄与率(R)を求めた。

$$TEQ=0.018 \times Y \text{ ————— ③}$$

$$R=TEQ/TEQ_r \times 100 \text{ ————— ④}$$

R: 市原港を汚染した発生源のTEQへの寄与率

TEQ: 市原港に排出した発生源由来のTEQ

TEQ_r: TEQの実測値

3. 考察

3.1 市原港を汚染した発生源の影響を受けた水域

3.1.1 表層泥

図3にH₇CDDの割合と異性体比の関係を示した。

図3のように対象地点はほぼ2つのグループに分かれた。グループ①の地点は両指標ともいずれも境界値よりも明らかに低い値であった。グループ②の両指標は境界値付近から、正の相関関係を示しながら市原港内の地点と同程度の値まで変化していた。両指標とも境界値以上の地点は市原港の沿岸域に集中していた。このような変化はH₇CDDの割合が高く、異性体比も大きな発生源の影響をグループ②の地点が受けていることを表わしていると推察された。

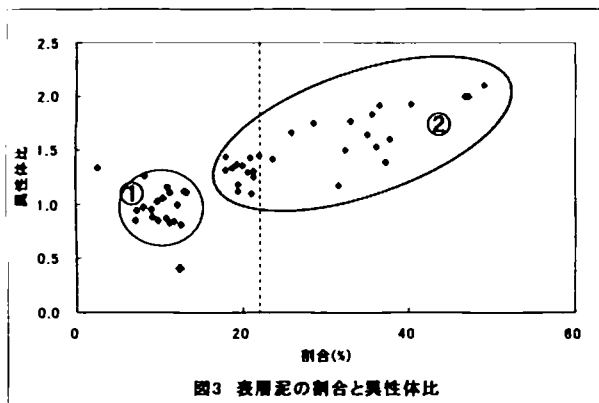
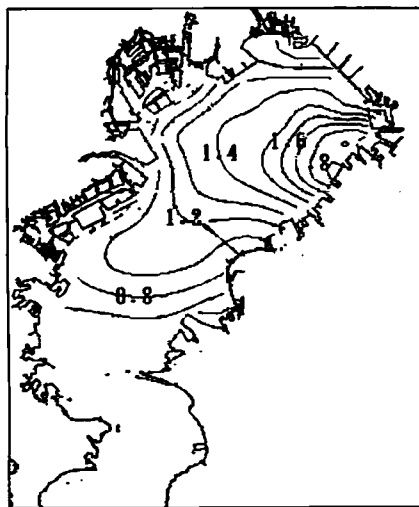


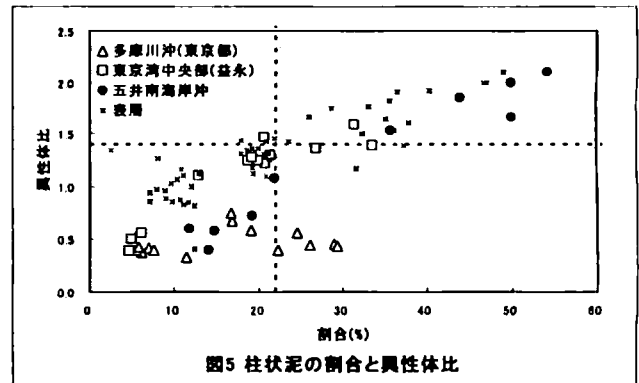
図4に異性体比の等値線を示した。異性体比は市原港付近から同心円状に広がっていた。H₇CDDの割合についても同様な分布をしており、最も高いエリアがある市原港付近に発生源があると考えられた。また、異性体比の境界値は東京湾中央付近にまで広がっており、市原港付近を中心として広範囲に影響が及んでいると考えられた。市原港のある八幡地区から姉崎地区付近の流入河川底質や周辺の泊地内の底質にはこのような特徴を持つ高濃度汚染水域はなく、市原港を汚染した発生源が影響を及ぼ



したと考えるのが妥当であると推察された。

3.1.2 柱状泥

これまでに行われた東京湾底質の柱状泥を用いた調査結果から、両指標の関係を図5に示した。



調査地点は図2に示したAからCで、それぞれ五井南海岸沖(千葉港五井地区)¹²⁾、多摩川沖¹⁴⁾、東京湾中央部であり¹⁴⁾、多摩川沖および東京湾中央部の調査では年代測定が行われている。

多摩川沖の1940年代から1970年代の堆積層で、H₇CDDの割合が判断基準値を超えているが、H₇CDDの異性体比は0.5前後、最大でも近年の0.74と低い値であり、市原港を汚染した発生源の影響ではないと考えられた。それに比べ、東京湾中央部では1960年代後半の層でH₇CDDの割合と異性体比がともに判断基準値を超え、表層泥のグループ②と同様の状態になっており、この時期には現在よりも強く市原港を汚染した発生源の影響を受けていたと推察された。五井南海岸沖は年代測定が行われていないが、表層から40cmまでの底質がH₇CDDの割合及び異性体比ともに判断基準値を超えていた。20-30cm層でいずれも最大値を示し、東京湾中央部のピーク時期と同じ時期に流入したダイオキシン類による汚染と考えられた。

一般にPCP由来と言われているダイオキシン類は水田に散布されたPCPに由来するダイオキシン類を意味している。東京湾以外でもPCPの使用量がピークを迎える時期前後に1,2,3,4,6,7,8-H₇CDD濃度はピークになる場合があるが、東京湾の場合は市原港を汚染した発生源に由来する多量のダイオキシン類がそれに加わったために、1,2,3,4,6,7,8-H₇CDD濃度に加え、両指標もこのような明瞭な変化が現れていると考えられた。

3.2 寄与率の試算

3.2.1 表層泥

2.3 寄与率の算出方法により計算した市原港を汚染した発生源に由来する TEQ への寄与率はグループ②の地点が 26~85%, 特に、市原港沿岸域の地点で 42~85% であった。グループ①は 20%以下であった。

図 6 に現状の TEQ と市原港を汚染した発生源由来部分を除外した TEQ の等値線図を示した。両図を比較すると、市原港を汚染した発生源の影響を差し引くことにより市原港付近から東京湾中央部に張り出していた 40pg-TEQ/g 以上の水域はほぼ無くなり、30pg-TEQ/g 以上の水域は東京都に近いところと市原港より北の泊地付近に残るだけとなった。このように東京湾中央部の表層泥には市原港を汚染した発生源による影響が明確に表れていた。なお、市原港の北側にある TEQ の高い場所は低塩素 P CDD/F が高濃度である泊地(図 1 の●印)からの影響と考えられた。

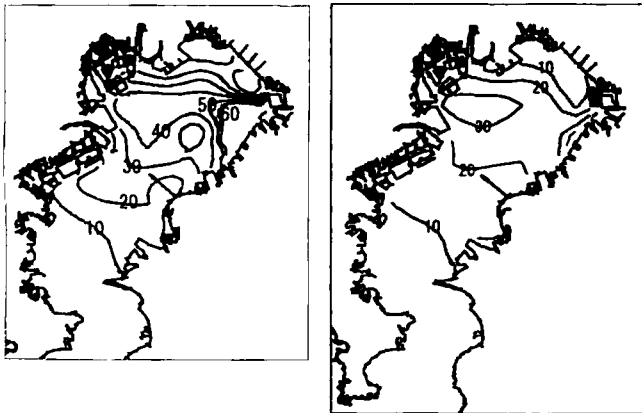


図 6 表層泥の TEQ 分布

(右:現状, 左:市原港の発生源からの寄与分を除外後)

3.2.2 柱状泥

表層泥と同様に、過去の影響について東京湾中央部と五井南海岸沖の柱状泥の調査結果を用いて、TEQへの市原港を汚染した発生源の寄与率を算出した。その結果を図7, 8に示した。

東京湾中央部では1965~1969年ごろに堆積した底質がもっとも寄与率が高く、TEQの約半分が市原港を汚染した発生源由来であった。前述の事業場でPCPが製造されていた時期は1961年から1971年であり、その時期はほぼ一致していた。その後、調査時の表層泥では寄与率は28%にまで低下し、TEQは極大値の57%にまで減少していた。

五井南海岸沖については20-30cmのTEQの極大値

(350pg-TEQ/g)を示した層の寄与率は94%にも達していた。また、現在の表層泥でもまだ寄与率は74%と高いが、TEQは極大値の17%にまで急速に減少しており、市原港を汚染した発生源からの供給は現状で無くなったか激減した状態にあると推察された。

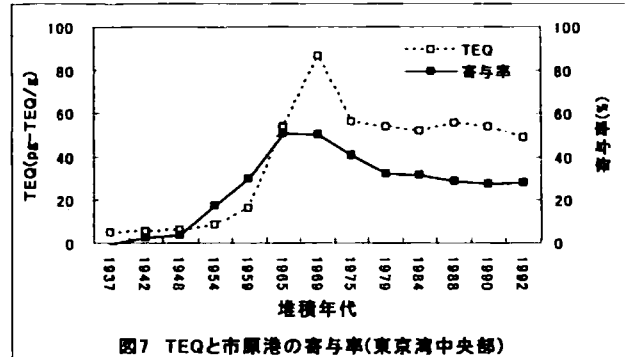


図7 TEQと市原港の寄与率(東京湾中央部)

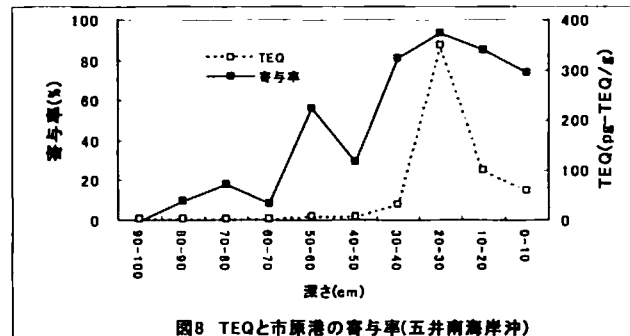


図8 TEQと市原港の寄与率(五井南海岸沖)

これまで主成分分析などにより、東京湾に流入したダイオキシン類の起源が推定され、水田に散布されたPCPに由来する部分が東京湾の堆積量の54%を占めていると計算されている⁴⁾。水田由来のPCPの寄与は1,2,3,4,6,7,8-H₇CDDやO₂CDDなどの高塩素化PCDD/Fによって表されているため、上述のような市原港を汚染した発生源(化学薬品製造に由来する発生源)の影響はその中に取り込まれるため、水田からの流出量が過大評価されている可能性があると考えられた。

4.まとめ

市原港底質と類似した組成をもつ水域についての分布を抽出したところ、市原港を汚染した発生源の影響は過去から現在までかなり広範囲で東京湾に影響を与えていた。また、市原港汚染底質の特徴的な指標であるH₇CDDの異性体の比を利用し、表層泥および柱状泥について市原港底質を汚染した発生源に由来するTEQの寄与率を試算した。

- ・ 1,2,3,4,6,7,8-H₇CDDのTEQに占める割合とH₇CDDの異性体比を指標として東京湾の底質を区分したところ、表層泥については2つのグループに分けられた。それらは2つの指標とも低く、市原港を汚染した発生源の影響を受けていない地点群と2つの指標に正の相関関係がある地点群であった。後者は市原港を汚染した発生源の影響を受けている地点群と考えられ、指標の分布から影響を与える発生源は市原港付近にあった。市原港底質を汚染した発生源がそれであり、東京湾の底質にも影響を与えていた可能性が高いと推察された。
- ・ 既存の柱状泥の調査結果を用いて、過去における市原港を汚染した発生源の影響は以下であった。東京湾中央部における1960年代の堆積泥では市原市の沿岸域の表層泥と同程度の影響を受け、現時点よりもさらに広い範囲で影響が強く及んでいた時期があったと推察された。
- ・ 市原港底質を汚染した発生源に由来するTEQの寄与率は表層泥で市原港沿岸域が42～85%であった。既存の柱状泥の調査結果からTEQの寄与率は東京湾中央部で1960年代には約50%、市原港の沿岸域の五井南海岸沖では年代は不明であるが、最大で94%にも達していた。
- ・ 東京湾の場合、市原港底質を汚染した発生源に由来のダイオキシン類は水田に散布されたPCP由来のダイオキシン類とは区別しがたいため、これまでに算出された水田に散布されたPCP由来のダイオキシン類流出量は過大評価されている可能性があった。

5. 謝辞

柱状泥の調査結果を提供していただいた東京都、横浜国立大学大学院環境情報研究院の益永茂樹教授及び国立環境研究所の橋本俊次博士に深く感謝します。

参考文献

- 1) 吉澤 正, 木村満男, 石渡康尊, 半野勝正, 田中 崇, 依田彦太郎: 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 -, 全国環境研会誌 28(2)105-112(2003)
- 2) 千葉県千葉地区地域整備センター千葉港湾事務所: 平成15年度公害防止対策調査(ダイオキシン類調査)

報告書(2004)

- 3) 吉澤 正, 強口英行, 石渡康尊, 半野勝正, 田中 崇, 依田彦太郎, 木村満男, 原 雄: 市原港におけるダイオキシン類汚染調査 II (鉛直分布), 全国環境研会誌 28(2)105-112(2003)
- 4) Shigeki Masunaga, Yuan Yao, Isamu Ogura, Takeo Sakurai, Junko Nakanishi: Source and Behavior Analyses of Dioxins Based on Congener-Specific Information and Their Application to Tokyo Bay Basin, Chemosphere, 53(4)315-324(2003)
- 5) 石渡康尊, 吉澤 正, 強口英行, 依田彦太郎, 半野勝正, 田中 崇, 仁平雅子: 千葉県千葉港沿岸における底質中のダイオキシン類, 416-417, 第12回環境化学討論会(2003)
- 6) 平成14年度市原市ダイオキシン類調査
- 7) 吉澤 正, 石渡康尊, 半野勝正, 仁平雅子, 小倉久子, 鯉淵幸生, 依田彦太郎, 原 雄: 東京湾底質のダイオキシン類汚染の概況, 投稿中
- 8) 千葉県: 平成14年度公共用水域ダイオキシン類常時監視データ
- 9) 橋本俊次: 海洋環境におけるダイオキシン類の分布と起源, 博士論文(1998)
- 10) 交通エコロジー・モビリティ財団: 平成13年度 瀬戸内海(播磨灘)におけるダイオキシン類分布調査報告書(2002)
- 11) 環境庁: 平成10年度ダイオキシン類コアサンプリング調査(年代別ダイオキシン類測定)結果
- 12) 千葉県環境生活部: 千種海岸沖及び五井南海岸沖の底質ダイオキシン類詳細調査報告書(2005)
- 13) 竹田宜人, 葛西孝司, 飯村文成, 津久井公昭, 吉岡秀俊, 東野和雄, 佐々木裕子: 東京湾堆積物中のダイオキシン類及びポリ塩化ビフェニルの分布について, 環境科学, 13(2)379-407(2003)
- 14) Yuan Yao, Shigeki Masunaga, Hideshige Takada, Junko Nakanishi: Identification of polychlorinated dibenzo-p-dioxin, dibenzofuran, and coplanar polychlorinated biphenyl sources in Tokyo Bay, Japan, Environmental Toxicology and Chemistry 21(5) 991-998(2002)

Influence of Source to Contamination of Dioxins in sediment in Yawata area in Chiba Port (Ichihara anchorage) on Tokyo Bay

Tadashi YOSHIZAWA, Yasutaka ISHIWATA, Katumasa HANNO, Noriko NIHEI, Hisako OGURA, Hikotaro YODA, Yu HARA

国内最大規模のダイオキシン類による底質汚染である千葉港八幡地区(市原港)では湾外にも同様な組成を持つ環境基準値超過地点が複数確認され、東京湾全体と市原港の関係を明らかにすることが必要になってきた。これまでの検討から、東京湾における底質中のダイオキシン類分布の検討からTEQや1,2,3,4,6,7,8-H₇CDD濃度やH₇CDD異性体比は市原港から移動・拡散したと考えられるような分布を示していた。そこで、組成の特徴から市原港と類似組成をもつ地点を抽出し、その影響の程度を表層泥及び柱状泥データから現在及び過去にわたって検討した。市原港沿岸域の表層泥はTEQの42～85%が市原港底質を汚染した発生源に由来すると試算された。1960年代には東京湾中心部でも市原港底質を汚染した発生源由来のTEQが50%に達しており、現状より広範囲に影響が及んでいたと推察された。また、市原港底質を汚染した発生源はPCPI関連と推定され、中心部で影響が強い時期は市原港に隣接してPCPを製造していた事業場のプラント稼働時期とほぼ一致した。東京湾において、これまでに水田のPCP由来とされてきた部分には市原港底質を汚染した発生源が東京湾に及ぼした影響が入っていると考えられた。

キーワード:市原港 底質 ダイオキシン類 東京湾 PCP