

## 千葉県市原市地先海域における底質中ダイオキシン類の発生源解析

横浜国立大学大学院 環境情報研究院・学府 ○新井麻里、小林憲弘、益永茂樹

Source Identification of Dioxins and Dioxin-like PCBs in Sediment Collected from the Ichihara Port, Chiba, by Mari ARAI, Norihiro KOBAYASHI and Shigeki MASUNAGA (Graduate School of Env. and Inf. Sci., Yokohama National Univ.)

**1. はじめに** ダイオキシン類(ポリ塩素化ジベンゾ-p-ダイオキシン(PCDDs)とジベンゾフラン(PCDFs)、ポリ塩化ビフェニル(co-PCBs))は残留性や脂溶性が高いため、水環境中では底質に過去から現在の汚染が蓄積されている。通常ダイオキシン類の濃度は毒性等価量(TEQ)を用いて表され、底質に関しては環境基準値が 150pg-TEQ/g-dry と定められている。現在ほとんどの地域ではこれより低濃度だが、局地的に高濃度汚染地域が存在し問題となっている。

その一例として、千葉県市原市の市原地先海域(市原港)では 2000 年の行政調査<sup>1)</sup>により 1200pg-TEQ/g-dry という極めて高濃度の汚染が発覚した。しかしその発生源は未だ明らかになっていない。底質は人体への主要な曝露経路となる魚貝類や水への汚染源にもなるため、発生源の特定と環境修復が急務と考えられる。そこで我々は市原港とその周辺海域において PCDD/Fs の全異性体(210 種)と co-PCBs (12 種)を測定し、統計解析により各発生源の寄与率を推定した。

**2. 試料採取及び分析方法** 試料採取は 2002 年 4 月に図 1 に示す 8 地点で行った。分析は「ダイオキシンに係る底質調査測定マニュアル」(環境庁水質保全局水質管理課、2000 年 3 月)に準拠した。

### 3. 結果と考察

**①毒性等価量(TEQ)** 市原港内では全ての地点で環境基準を上回り港奥にいくほど濃度が高くなった(図 1)。なお co-PCBs の寄与は 0-4%と小さい。

**②組成の特徴による発生源の推定** 市原港内は全て組成が似ていたため発生源は同一であると考えられた。PCDD/Fs の主要な発生源としては燃焼と、農薬のペンタクロロフェノール(PCP)やクロロニトロフェン(CNP) に不純物として含まれることが知られており、それぞれ特徴的な組成を有する<sup>2,3)</sup>。市原港底質の同族体組成(基本骨格と塩素数が同じ異性体の集合における各異性体の割合)は Cl<sub>8</sub>CDD が 60%以上、Cl<sub>7</sub>CDD/F と Cl<sub>8</sub>CDF がそれぞれ 10%程度を占め、7,8 塩素化物の寄与が高かった(注:Cl の後の数字は塩素数を表す)。これは PCP の特徴と一致している。次に市原港底質と主要な発生源の異性体組成(ある同族体における各異性体割合)を比較したところ、市原港底質は PCP の組成と特に 6,7 塩素化物でよく一致した。

また PCP の合成方法にはフェノールの塩素化(Phenol法)とヘキサクロロベンゼンのフェノール化(HCB法)の 2 通りがあり、製法によって副生される PCDD/Fs の濃度や異性体の組成が異なる<sup>2,4)</sup>。そのため組成から製造方法を推定することが可能であり、市原港について検討したところ Phenol法で製造された PCP が中心と考えられた。

**③重回帰分析による発生源寄与率の推定** 独立変数として燃焼<sup>3)</sup>・PCP<sup>2,4)</sup>・CNP<sup>2)</sup>の発生源組成を用い、従属変数として底

質中の濃度を入力することで発生源毎の寄与率を推算した。計算は最小二乗法で、基本的には同族体別に行った値を合計した。その結果、市原港では PCP の TEQ 濃度に対する寄与が 70%と非常に高いことがわかった(図 2)。同様の手法で東京湾底質(n=7)<sup>5)</sup>を評価したところ PCP の寄与は平均 20%程度であり、今回得られた結果は市原港特有のものであることがわかった。

**4. まとめ** 市原港の底質から高濃度のダイオキシンが検出され、原因として Phenol法により製造された PCP の影響が考えられた。検出されたダイオキシン類濃度はあまりに膨大であり、農薬として使用されたものが流出したとは考えにくい。市原港周辺は工業地帯であり、隣接工場からの排出や農薬の不法投棄などが可能性として挙げられる。

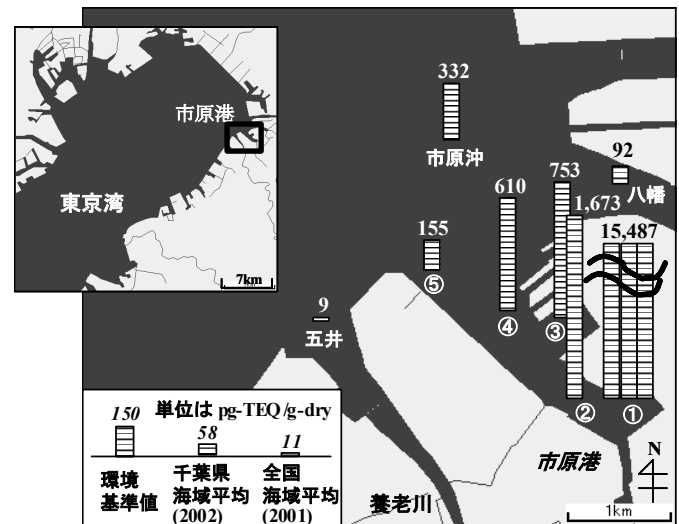


図 1 試料採取地点と TEQ 濃度分布

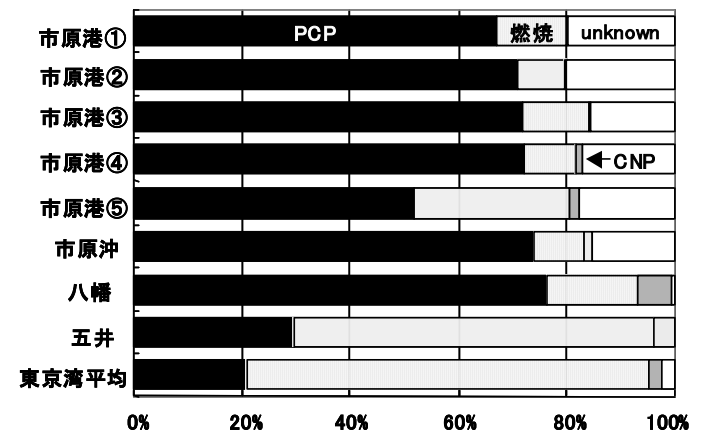


図 2 PCDD/Fs の TEQ 濃度に対する発生源毎の寄与率推定

### 参考文献

- 1) 千葉県市原市環境管理課(2000)「ダイオキシン類調査結果について」
- 2) Masunaga et al. (2001) Chemosphere 44, 873-885.
- 3) Ogura et al. (2001) Chemosphere 45, 173-183.
- 4) 清家ら(2003) 環境化学 13, 117-131.
- 5) Sakurai et al. (2000) Chemosphere 40, 627-640.