

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

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*

東京都環境局 (〒183-0076 東京都新宿区西新宿2-8-1)

*東京都環境科学研究所 (〒136-0075 東京都江東区新砂1-7-5)

[平成14年12月24日受理]

Contamination of Dioxins and PCBs in Sediment Core in Tokyo Bay

Yoshihito TAKEDA, Kouji KASSAI, Fuminari IIMURA*,
Takaaki TSUKUI*, Hidetoshi YOSHIOKA*,
Kazuo HIGASHINO* and Yuko SASAKI*

Bureau of Environment Tokyo Metropolitan Government
(2-8-1 Nishishinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo 183-0076)

*The Tokyo Metropolitan Research Institute for Environmental Protection
(1-7-5 Sinsuna, Koto-ku, Tokyo 136-0075)

[Received December 24, 2002]

Summary

An analysis was conducted of the concentration and composition of dioxin (PCDD/Fs, Co-PCBs) and total PCBs (PCBs) in the sediment core of Tokyo Bay that area administrated by the Tokyo Metropolitan Government(35° 30' 19" N, 139° 50' 58" E). Sedimentary records for these distributions were investigated over the years 1900~2000. It was revealed that contamination from PCBs and Co-PCBs has increased since the 1950's, reaching its maximum in the 1970's, and gradually decreasing after that. There is a connection to the time period between the peak concentration of PCBs and Co-PCBs residue and the maximum production level of commercial PCBs, with the results of principle component analysis of the congener profile indicating that the main source of Co-PCBs is a release of commercial PCBs. Total PCDD/Fs concentration levels were low before the 1950's, the homologue and congener profiles showing similarities in combustion and atmosphere. After that, the contamination level elevated rapidly, the profile suggesting that the cause of this rise was due mainly to the impurity of PCP and CNP. Recently, the levels of individual homologue and congener has decreased or leveled off, implying that pesticide impurities, especially PCP, are continuously being released into Tokyo Bay.

Key words: dioxin, coplaner PCBs, PCBs, Tokyo Bay, sediment core

1. はじめに

日本人におけるダイオキシン類（ポリ塩化ジベンゾ-p-ジオキシン (PCDDs), ポリ塩化ジベンゾフラン (PCDFs) (PCDDs, PCDFsの両者をPCDD/Fsと表記する), コプラナーポリ塩化ビフェニル (Co-PCB)の)の摂取量はその約7割が食物である魚介類に由来する^{1,2)}といわれている。また、日本近海は、世界的に見ても魚介類のダイオキシン類濃度が高く、中でも、東京湾、大阪湾等の大都市近傍で採取された魚介類において高い濃度³⁾が検出されている。

魚介類中のダイオキシン類は、その生息環境から移行したと考えられるため、水質や底質の汚染源を解明することは、発生源対策のみならず、人体の摂取量の低減や、海洋環境保全の観点からも重要な課題である。

近年、海域、湖沼等におけるダイオキシン類、PCBs等の化学物質の汚染源を推定するため、その水域の汚染史の復元が世界各地で試みられている^{4,5)}。わが国でも大阪湾⁶⁾、宍道湖⁷⁾、榛名湖、霞ヶ浦⁸⁾等で、コアサンプリングを用いた検討がなされている。東京湾のダイオキシン類の堆積過程については、益永ら⁹⁾が東京湾中央部の底質コアを調査し、PCDD/Fsの濃度は1970年代初頭に最大となり、その主な起源は、除草剤であるペンタクロロフェノール (PCP) とクロロニトロフェン (CNP) の不純物及び燃焼プロセスであることを示した。

また、姚ら¹⁰⁾は4種のノンオルソ体 Co-PCBs について、PCB 製品に多く含まれる異性体である3,3',4,4'-TeCB (IUPAC #77) が総濃度の90%を占めるが、主に燃焼由来の3,3',4,4',5,5'-PeCB (IUPAC #169) の割合は表層に向かって徐々に増加していることを報告している。

さらに、環境省 (旧環境庁) が平成10年度に行った調査¹¹⁾では、東京湾の多摩川河口沖において、PCDD/Fsは1980年代初頭、Co-PCBは1990年代初頭に汚染レベルのピークがあることが報告されている。

Co-PCBsをその構成成分に持つPCBsについては、奥田ら¹²⁾が東京湾中央部の底質コアについて調査を行い、PCBsは1970年頃に最大となるが、PCB製品の使用開始以前にも検出されていること、使用の中止後は緩やかな減少傾向を示していることを明らかにしている。

我々は前報¹³⁾において、東京湾奥部の魚類では、ダイオキシン類のうち約8割をCo-PCBsが占め、その主要な汚染源としてPCB製品の可能性があることを報告した。ここでは、東京湾の中でも汚染レベルが高い¹⁴⁾湾奥部の多摩川河口沖において、1900年頃からの底質コア中のPCDD/Fs、Co-PCBsと、PCBsの濃度を同時に分析することで汚染原因の解明を試みた。さらに、底質コア及び前報¹³⁾で報告した海水、魚類等の調査結果及び発生源

データについて主成分分析を行い、それぞれの起源を検討したので併せて報告する。

2. 調査方法

2. 1 試料採取

底質コアは平成12年7月17日に多摩川河口沖 (139°50'58"E, 35°30'19"N 水深約15m) において、潜水士により6本の直径10cmのアクリルパイプを1mの深さまで打ち込み、海底から抜き出した後、海中で密封し、船上に引き上げた。

底質コアはアクリルパイプに収納したまま持ち帰り、上陸後、目視により採取時のかく乱がないと判断した2本を直ちに5cm幅に分割、混合し、最大20層を得た。分割には金属製へらを用いた。

なお、底質コアの強熱減量は、9.1%~14.5%であり、表層において有機分が多い傾向にあった。また、底質の粒度は、約65%が粘土分、約35%がシルトであり、表層から深さ1mまで、ほぼ同じ土質であった。

2. 2 分析

2. 2. 1 年代測定

底質コアの年代測定は、鉛-210法によって行い、併せてセシウム-137法により、その精度を確認した。その方法は以下のとおりである。

大気から降下した²²⁶Rn起源の²¹⁰Pbと堆積粒子に含まれる²²⁶Ra起源の²¹⁰Pbの和である底質コアの²¹⁰Pbの放射能濃度 (Bq/g) をγ線スペクトロメトリによって測定し、その値が一定となる深さを求めた。²²⁶Rn起源の²¹⁰Pbは半減期22.3年で崩壊するため、一定となった²¹⁰Pbの放射能濃度は堆積粒子中にもともと存在する²²⁶Ra起源の²¹⁰Pbに等しい。そこで、大気より降下した²²⁶Rn起源の²¹⁰Pbは、各層の²¹⁰Pbの放射能濃度から、堆積粒子起源の²¹⁰Pbの放射能濃度を引くことにより求めた。

Fig. 1は、各層の²¹⁰Pbと1cm²あたりの堆積粒子の積算重量 (積算重量深度) の片対数のグラフである。²¹⁰Pbの放射能濃度は、表層から直線的に減少していることから、この底質コアはほぼ攪乱がないことが明らかになった。

その傾き (M) から、①式を用いて平均重量堆積速度 (w : g/cm²/yr) を求めた。各層の年代は積算重量深度に平均重量堆積速度を乗じ、底質が海水と接触している表層からの年数を求め、採取時点の2000年から減じて、各層の堆積年代を推定した。

$$w = \lambda / M \quad \text{①}$$

λ : ²¹⁰Pbの壊変定数 (0.0311yr⁻¹)

2. 2. 2 ダイオキシン類及びPCBs

底質コアの各層を風乾後、2mmメッシュのステンレス篩を通し、粉碎、均質化した。ダイオキシン類は底質

調査測定マニュアル¹⁰⁾, PCBsは内分泌かく乱化学物質調査暫定マニュアル¹¹⁾に準拠し, 前報¹⁰⁾に示す方法に従って試料の前処理並びに高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計による測定を行った。

2. 3 主成分分析

主成分分析では, 本底質コア及び, 前報¹⁰⁾で報告した魚類 (アナゴ (*Conger myriaster*), スズキ (*Lateolabrax*

japonicus)), プランクトン並びに, 平成11年度に東京都などが行った大気, 水質 (海域) などの環境媒体と, 発生源として廃棄物焼却炉排ガスの調査結果¹⁰⁾及びCNP¹⁰⁾, PCP¹⁰⁾, PCB製品²⁰⁾の組成データを用いた。主成分分析には, PCDD/Fs, Co-PCBsの異性体のうち, TEFが付与されている, PCDDs 7種, PCDFs10種, Co-PCBs12種について, PCDD/Fs, Co-PCBs 毎の総和に対するそれぞれの異性体の割合を求め, 基準化した値を用いた。なお, 解析は StatPartnerV3.0を用いた。

3. 結果と考察

3. 1 平均重量堆積速度と堆積年代

得られた平均重量堆積速度は, 0.32g/cm²/yrであった。松本²¹⁾, 奥田ら¹⁰⁾が求めた東京湾の平均重量堆積速度は, 鶴見川, 多摩川, 隅田川, 荒川等の河口をもつ西~北側において約0.3~0.5g/cm²/yrと高く, 千葉県側において約0.2g/cm²/yrとなっており, 今回の結果は過去の測定値とはほぼ一致した。

同時に測定した¹³⁷Csがピークを示した深さ20~25cmの層はPb-210法で1960~1970年代と推定された。大気圏内核実験由来である環境中の¹³⁷Csは1960年代に最大濃度を示すことが知られており, 一致した結果が得られた。

3. 2 ダイオキシン類及びPCBs

各層毎のPCDD/Fs, Co-PCBs, PCBs濃度は, Fig. 2に示すように, いずれも1950年代から急増し, 深さ20~25cmの1960~1970年頃と推定された層で最も高くなった。最大値は毒性当量換算濃度 (TEQ) で145pg-

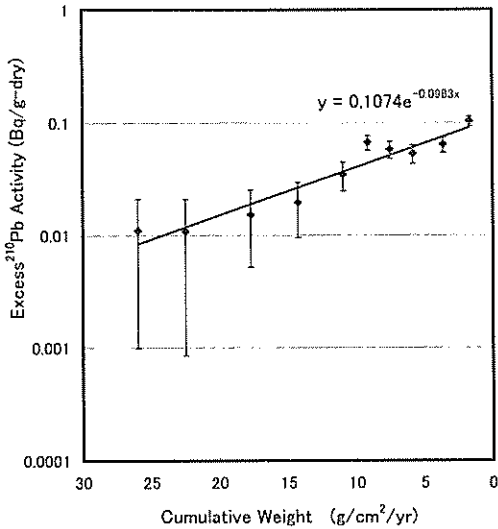


Fig. 1 Relative excess ²¹⁰Pb activity vs. cumulative weight of sediment core from Tokyo Bay

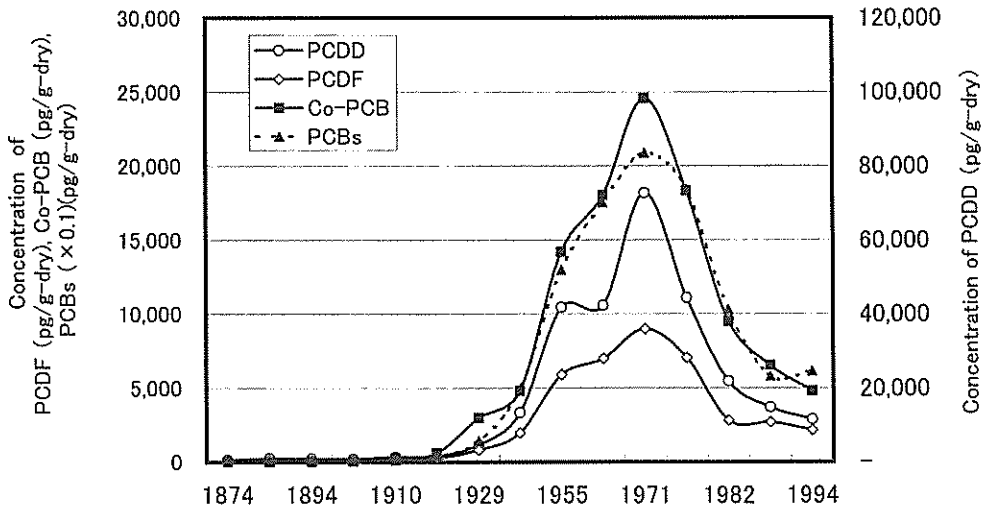


Fig. 2 Time trend of concentration of Dioxins and Total PCBs in sediment core from Tokyo Bay

TEQ/g-dryであり、底質の環境基準である150pg-TEQ/g-dryとほぼ同等であった。しかし、その後は、緩やかに減少し、表層では1/3以下の40pg-TEQ/g-dryとなったが、近年その減少傾向は鈍っている。

経年的には、PCDDsとPCDFs、Co-PCBsとPCBsがそれぞれ似た変動を示した。総濃度ではPCDDsがPCDFsより高い割合を占めたが、TEQに換算すると、最高濃度を示した1970年頃は、PCDFsが約6割を占め、PCDDsが約3割で、Co-PCBsは1割弱であった。

3. 2. 1 PCBsとCo-PCBの経年変化

Fig. 2に示すように表層から、19世紀末と推定されている深さ約1 mまでの全ての層で、PCBsが検出された。PCBs濃度は1950年頃から増加し、1970年頃に最大濃度210ng/g-dryを示した。近年は、緩やかな減少傾向にあり、奥田ら¹⁹の東京湾における調査結果と同様の傾向を示した。昭和48年(1973年)の東京都の調査²⁰によれば、東京都内湾の底質中のPCBs濃度は20~921ng/g-dryであり、本調査結果における同年代の濃度はその範囲内であった。また、PCBs濃度は国内のPCB製品の出荷量が最も多かった1970年代前半に最大となった。しかし、PCB製品が使用されていない1950年代以前の層においても微量ながら(1929年で14ng/g-dry, 1912年で3.8ng/g-dry) PCBsが検出された。TEFを持つCo-PCBの異性体濃度の総和についてもPCBsと同じ傾向を示し、1970年頃に24.6ng/g-dry(11.7pg-TEQ/g-dry)と最大となった。さらに、Co-PCBsの異性体のうち焼却由来と言われている#126, #169の濃度は低く、1960年代以降のそれらの変動はPCBsや#118と類似していた。

なお、環境省が平成11年度に実施した多摩川沖の底質コアの調査と比較すれば、Co-PCBsの濃度は同レベルであったが、総濃度、毒性当量濃度とも本調査結果と異なり、1980年代にピークが認められている。その原因については、環境庁の調査結果におけるピーク後の濃度減少の速度が本研究結果より緩やかなことや環境庁調査が湾奥部に近く堆積速度も異なるため、堆積環境の違いが推定されること、コアサンプリングが2センチ毎(本研究では5センチ毎)であり年代決定の精度が異なることなどが考えられるが、その詳細については不明である。

3. 2. 2 PCBsとCo-PCBsの汚染源の解明

Fig. 3には、底質各層とPCB製品(KC-MIX, KC-300~600)²⁰における同族体組成を示した。わが国がPCB製品の輸入、製造を開始する1950年代以前の底質コアからも、濃度は非常に低いながらPCBsが検出されている(Fig. 2)。そこで、同族体組成を比較すると、下層になるに従ってわずかに低塩素化する傾向は見られるものの1900年代までは3~6塩素体が9割近くを占め、類似した組成を示していた。この同族体組成は、個々のPCB製品よりもKC-300からKC-600を等量混合したKC-MIXの組成に近かった。すなわち7塩素以上の高塩素化合物が1割近いことから、船底塗料などに使用されていたKC-600の存在が推測されるなど様々な種類におけるPCB製品の環境中に流入し、混在して蓄積している状況が示唆された。

PCB製品の輸入、製造前に相当する底質コアから、PCBsが検出される原因としては、焼却など^{21,22}による非意図的な生成とBopp²⁰, 奥田¹⁹らが報告している堆積物

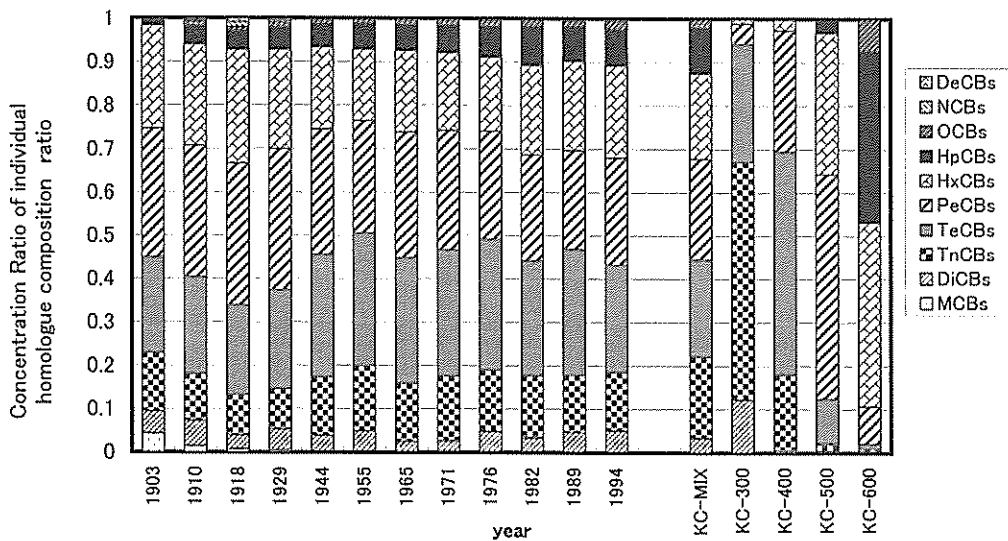


Fig. 3 Profile of homologue of PCBs in sediment core from Tokyo Bay and PCB products

中における PCBs の鉛直方向への輸送が考えられる。本調査結果では、深い層になると PCBs に対する Co-PCB の濃度の割合が高くなり (Fig. 4), 特に、焼却の寄与が高いといわれる #126, #169 の割合が著しく上昇していた。

また、深層ほど低塩素化していたことは、Bopp²⁹⁾らの PCBs の低塩素化物が間隙水により選択的移行するとの指摘と一致し、底質中での輸送も関与したと推測される。

ただし、嫌気状態の場合に、PCBs 等は脱塩素するとの報告^{29,30)}がある。堆積期間の長い最深層から PCBs が検出される事実は、PCBs の難分解性を示してはいるものの、一部は微生物により脱塩素し、時間の経過の長い下層ほど低塩素化した可能性がある。また、脱塩素の置換位置については議論があるものの、Co-PCB の割合増加の原因にオルト位の脱塩素が一部関与した可能性も考えられる。一方、表層に近い1990年前後の層でも、#169 の割合が若干高く、PCB 製品の影響の減少に伴い、焼却の寄与がわずかに増加したことを推測させた。

底質のダイオキシン類は、焼却起源の他、PCB 製品や PCP, CNP 等の農薬の不純物の影響を受けていると言われている。さらに、底質コアの組成は、化学物質の環境への排出状況を記録しているとも考えられるため、主成分分析を行い、各層の異性体組成の傾向を主成分得点によって分類した。本法では、その異性体の起源を確定することはできないが、第1, 第2主成分因子得点の散布図上の距離から、発生源を推定しようと試みたものである。

主成分分析に使用したデータは、TEFをもつ Co-PCB の12異性体の総和に対する各異性体の割合を求めたもの

である。その結果、固有値の大きな二つの主成分が抽出され、第1主成分の寄与率は0.39, 第2主成分の寄与率は0.20であり、第2主成分までの累積寄与率は0.59であった。

Fig. 5 は第1主成分と第2主成分の主成分得点をプロットしたものである。魚類、水質、PCB 製品は近くにあり、焼却炉排ガスは離れていた。底質コアは年代の古い順に第1主成分の正から負に分布する傾向にあった。環境中の Co-PCB については、PCB 製品使用前は焼却由来であり、PCB 製品使用後はその影響を受けると考えられ、主成分得点の分布もそうした状況を反映していた。

以上の主成分分析の結果と濃度組成比から、多摩川河口沖底質コアの Co-PCBs, PCBs の汚染源は、焼却の影響を無視できないが、そのほとんどが PCB 製品を起源とすると示唆された。

3. 2. 3 PCDDs の経年変化と汚染源

PCDDs 濃度は、Fig. 2 に示すとおり1950年代から急増し、1970年頃をピークに低下していた。また、同族体別では、いずれの層でも、8塩化物の PCDD (OCDD) が PCDD/Fs 濃度の5割以上を占めており、先に述べた環境省の調査結果¹⁰⁾と同様の傾向を示した。

また、4塩化物の PCDD (TeCDD) のみ、変動が他同族体と異なり、ピークが1980年代にあった。(Fig. 6) この原因は、TeCDD の主な異性体である1,3,6,8-, 1,3,7,9-TeCDD のピークが1980年代にあるためであり、1996年まで農薬として使われ、従来から残留が指摘されている CNP の不純物の影響を受けているものと考えられる。

次に PCDD のうち、TEFを持つ7異性体について、主成分分析を行った結果を示す。

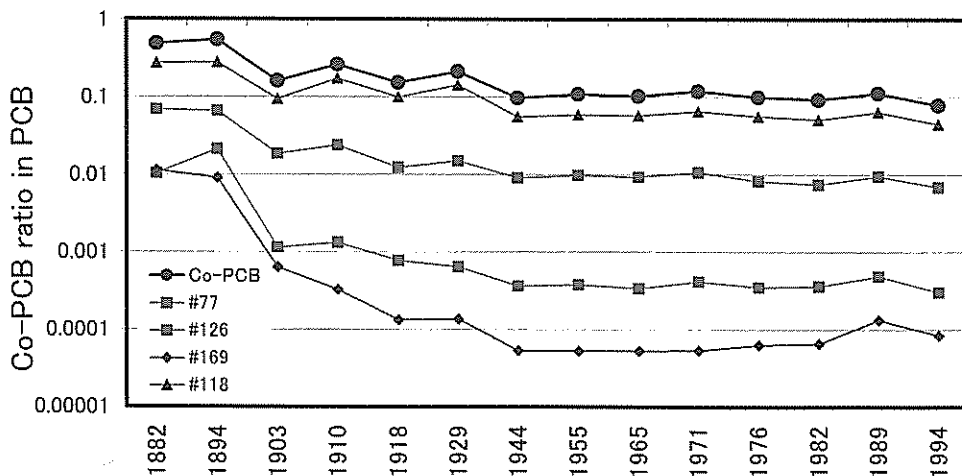


Fig. 4 Time trend of Co-PCB ratio in PCBs

固有値の大きな二つの成分が抽出され、第1主成分の寄与率は0.40、第2主成分の寄与率は0.35であり、累積寄与率は0.75であった。Fig. 7は第1主成分と第2主成分の主成分得点の散布図である。それぞれの媒体の異性体パターンについては、廃棄物焼却炉排ガスと大気が似ており、底質コアと農薬であるCNP、PCPが似ていた。また、プランクトンの異性体パターンは底質コアと似ていたが、アナゴとスズキは農薬、廃棄物焼却炉排ガスとも異なり、異性体による代謝の違いを伺わせる結果となった。

また、年代の古い底質コアは、やや廃棄物焼却炉排ガスや大気に近いが、徐々に農薬に近くなる傾向が見られた。底質コアの異性体パターンは1960~70年頃にはPCPに、1982年頃にはCNPに近くなり、その後、表層に向けて、PCP、CNPから遠くなる傾向が見られ、各農薬の主な使用時期を反映しているとも考えられる。

ただし、最近の堆積層でも、異性体パターンは廃棄物焼却炉排ガスよりも、比較的農薬に近いことから、これら農薬が、引き続き東京湾へ供給され、底質コアの異性体パターン影響を与えていることが示唆された。

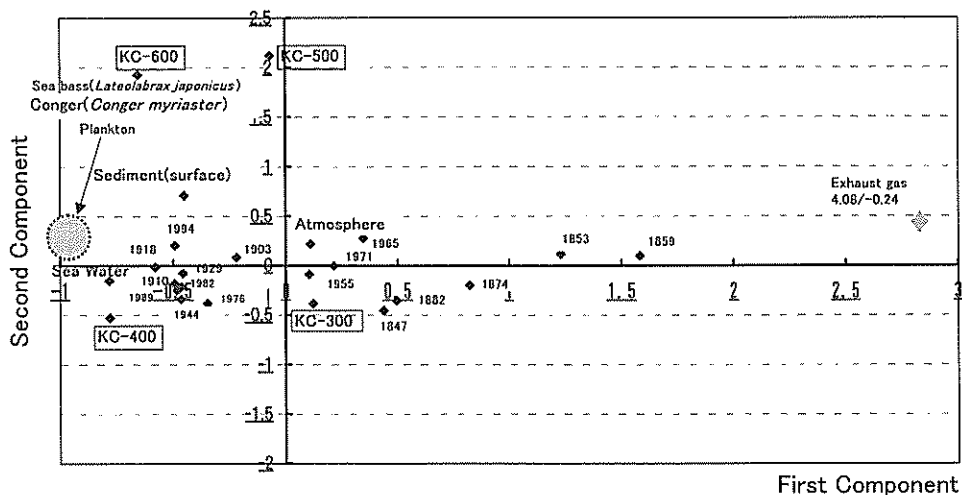


Fig. 5 Scatter plot of principal component score (Co-PCB Sediment Core)

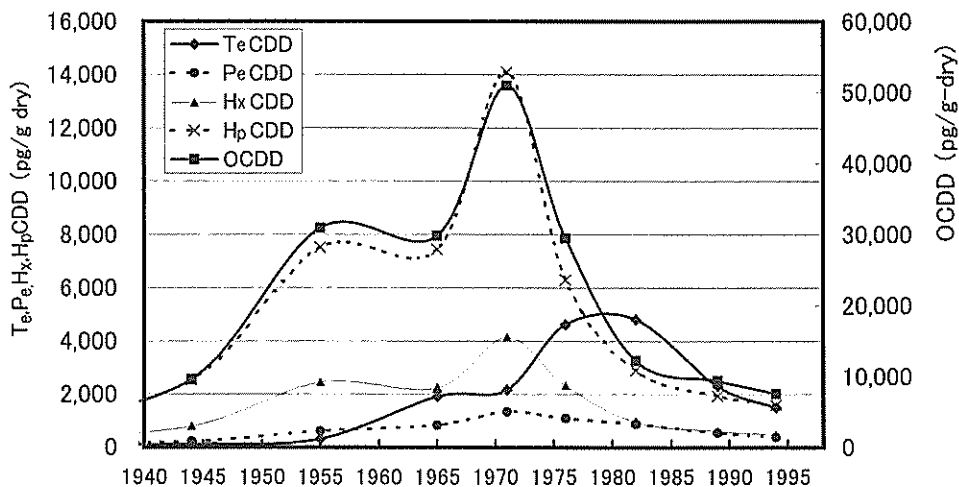


Fig. 6 Time trend of concentration of PCDD homologue in sediment core from Tokyo Bay

3. 2. 4 PCDFsの経年変化と汚染源

PCDF濃度はFig.2に見られるように1970年頃をピークとする変動を示していたが、Fig.8のように同族体では一部異なった変動を示した。このうち7塩化物のPCDF (HeCDF) の1930年頃からの増加は、脇本ら²⁰⁾が松山平野の水田土壌で、益永ら²¹⁾が東京湾の底質で指摘しているとおりに、PCPの不純物の影響によるものと考えられる。

また、HpCDFの異性体については、そのほとんどが

1970年代にピークとなり、その後緩やかに減少傾向を示した。しかし、1,2,3,4,5,6,7,9-HpCDFのみ、近年まで濃度がわずかに増加しており、今後の解明が必要と考えられる。

さらに、PCDFの同族体別の経年変動を見ると、5塩化のPCDF (PeCDF) も他の同族体と異なり、近年やや増加傾向を示している (Fig.8)。この現象は、Yaoら²²⁾も東京湾の他の地点 (35° 33' N, 139° 55' E) で観察しており、かなり広い地域に見られていることが分かる。そ

Second Component

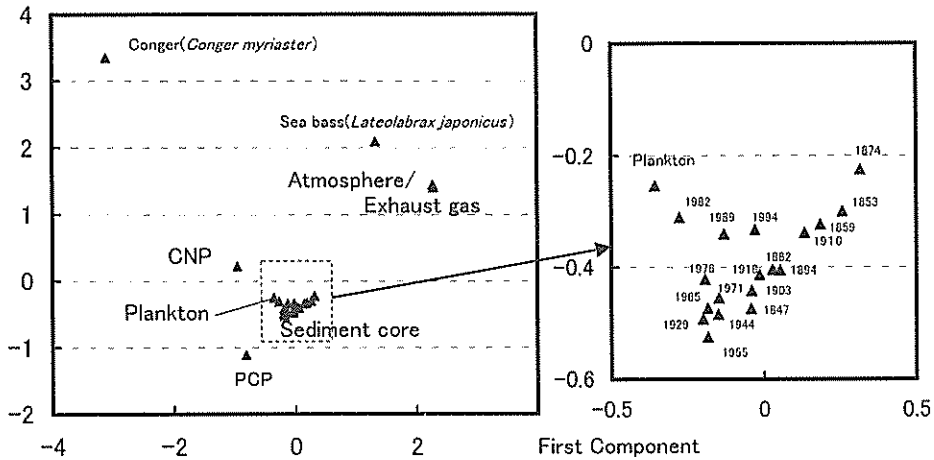


Fig. 7 Scatter plot of principal component score (PCDD)

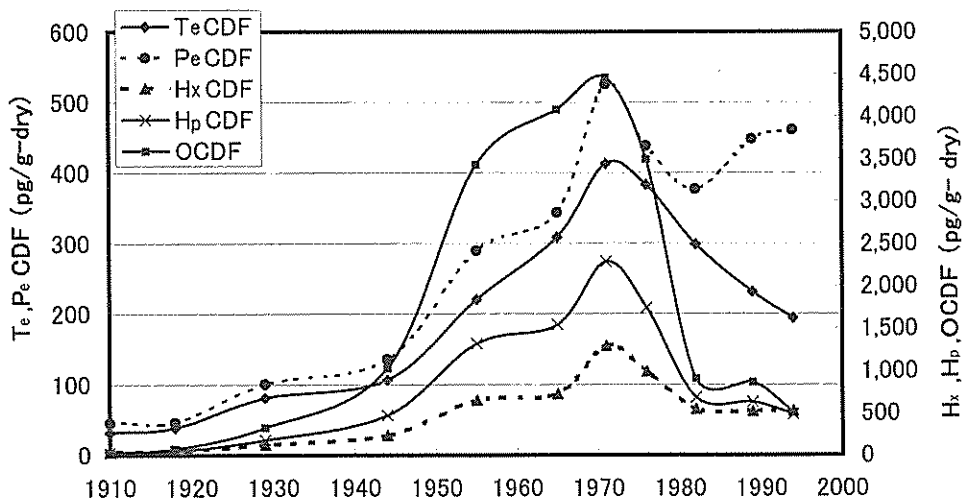


Fig. 8 Time trend of concentration of PCDF in sediment core from Tokyo Bay

ここで、PeCDFの異性体組成を見ると、他のPeCDFの異性体は減少傾向にあるのに対し、1,2,4,6,8-PeCDFの濃度のみが上昇傾向を示していた。現在、1,2,4,6,8-PeCDFを特異的に排出する原因は明らかでないことから、東京湾には未知の発生源からの流入があると推定される。

また、Fig.9に底質コアのTeCDFのクロマトを示した。1910年代の底質コア全体の濃度は低いが、漂白バ

ターンとして知られる異性体³⁰の1,2,7,8-TeCDF、2,3,7,8-TeCDFのピークが明らかに高く、この当時塩素漂白由来のダイオキシン類が流入していた可能性が示唆された。なお、これ以降の底質コアには明確な漂白パターンは見られていないが、他の発生源由来のダイオキシン類が増加し、わずかな量の漂白由来のダイオキシン類ピークを埋没させたためと考えられる。

次にPCDFのうち、TEFを持つ10異性体について、主

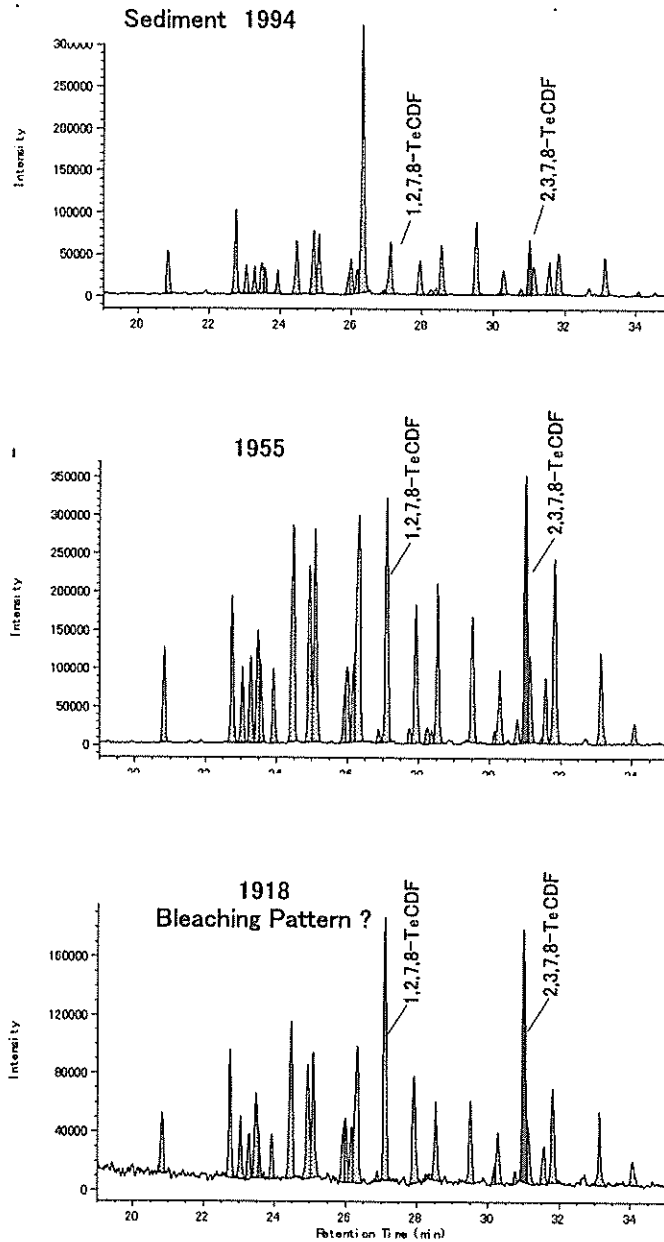


Fig. 9 HR-GC/MS chromatograms of TeCDF in sediment core from Tokyo Bay

成分分析を行った結果を示す。固有値の大きな二つの成分が抽出され、第1主成分の寄与率は0.40、第2主成分の寄与率は0.31であり、累積寄与率は0.71であった。

Fig.10は第1主成分と第2主成分の主成分得点の散布図である。それぞれの媒体の異性体パターンは、廃棄物焼却炉排ガスと大気及び底質コアのうち1910年以前の層(A群)が近く、PCP、CNP等の農薬と底質コアのうち1918年～1994年(B群)が近かった。A群は焼却や大気のプロットに近いことから主に燃焼起源と解釈したが、一方、B群について詳しく見ると、1918年から次第に第1主成分の主成分得点が小さくなり、PCPに近づくが、1965年を境に再び正方向へ増加した。このことから、PCDDの結果同様、1965年頃に、PCPの影響が最も大きくなったと解釈した。なお、Fig.10からは農薬の影響が継続していることが示唆されたが、PCPとCNPの寄与の差は認められなかった。

4. おわりに

ダイオキシン類対策特別措置法の施行に伴う規制強化で廃棄物焼却からのダイオキシン類の発生量は大幅に減少している²⁰。

しかし、過去に使用された化学製品に由来する汚染は、未だに継続していることが確認された。さらに、起源が明確でない一部異性体濃度の上昇が見られ、今後も起源解明を行っていく必要がある。また、ダイオキシン類の中でもCo-PCBsは生物への蓄積性が特に高いことが知られている。そのため、PCB製品の早急な処理体制の確立とともに、保管されているPCB製品の一層の管

理強化が求められる。

平成14年度7月にダイオキシン類について、底質の環境基準が設定された。本調査では、堆積物の表層下20～30cmに濃度のピークがあり、その濃度は環境基準値とはほぼ同レベルであった。そのため、浚渫等の除去対策を行う際は、下部に高濃度の堆積層がある可能性なども考慮し、的確な対策を行うよう今後とも情報を集積していく必要がある。

要約

東京湾の湾奥部において、底質の柱状試料(底質コア)を採取し、ポリ塩化ジベンゾ-p-ジオキシン(PCDDs)、ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDFs)、コプラナーポリ塩化ビフェニル(Co-PCBs)からなるダイオキシン類及びポリ塩化ビフェニル(PCBs)の分析を行い、年代別の濃度分布を検討した。PCBsの濃度は1950年頃から増加し、国内のPCB製品生産量が最も多かった1970年頃に最大となり、その後、緩やかな減少を示した。Co-PCBのうち、燃焼起源とされている異性体の#169、#126についても他の異性体と同じ年代で最大濃度を示した。廃棄物焼却炉排ガス及びPCB製品を含めた主成分分析結果では、魚類、水質、底質等はPCB製品と同じ領域に分布し、海洋環境におけるCo-PCBのほとんどがPCB製品由来の可能性が高いことが明らかとなった。PCDD/Fsについては、年代の古い底質コアは、廃棄物焼却炉排ガスや大気に近いが、徐々に農薬の影響が強くなり、1960～70年頃にPCPが、1982年頃にはCNPの影響が最も強くなり、使用された除草剤がPCP

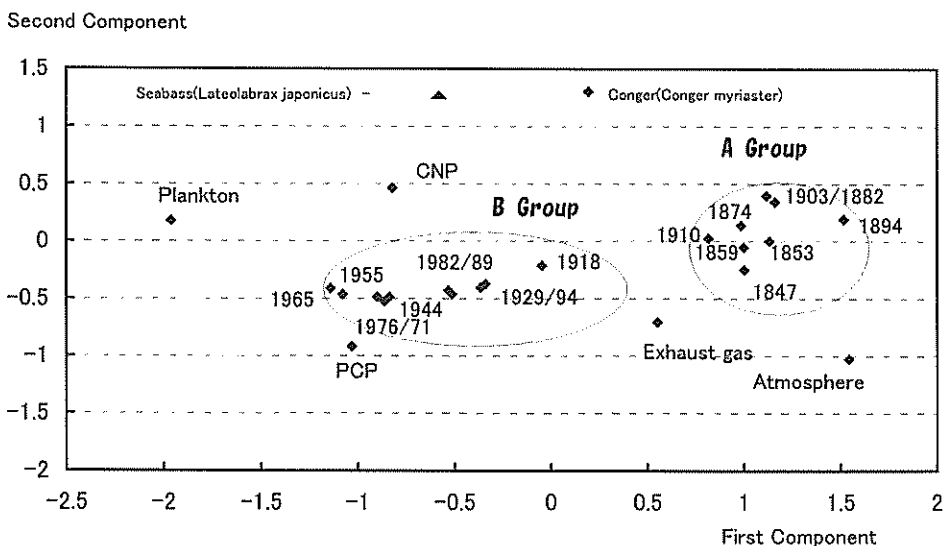


Fig. 10 Scatter plot of principal component score (PCDF)

から CNP へ移り変わる傾向を確認することができた。しかし、表層においても、依然として PCP の影響は強く、引き続き都内湾へ流入していると考えられる。

文 献

- 1) 厚生労働省：平成12年度食品からのダイオキシン類一日摂取量調査等の調査結果について (2000)
- 2) 東京都衛生局：平成12年度一般的な生活環境からのダイオキシン類の暴露状況の推定 (2000)
- 3) 環境庁水質保全局水質管理課：平成11年度公共用水域等のダイオキシン類調査結果について (2000)
- 4) Czuczwa, M.J. and Hites, R.A.: Environmental fate of combustion-generated polychlorinated dioxins and furans. *Environ. Sci. Technol.* 18, 444-450 (1984)
- 5) Czuczwa, M.J., Niessen, F. and Hites, R.A.: Historical record of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in Swiss Lake sediments. *Chemosphere*, 14, 1175-1179 (1985)
- 6) Hites, R.A.: Environmental behavior of chlorinated dioxins and furans. *ACC. Chem. Res.*, 23, 194-201 (1990)
- 7) Min, Qi, Bierenga, S. and Carson, J.: Distribution of polychlorinated biphenyl congeners in Bear Lake sediment. *American Chemical Society*, 83-94, chapter 9 (1997)
- 8) 酒井伸一, 出口晋吾, 浦野真弥, 高月 紘, 恵 和子：琵琶湖および大阪湾底質中のダイオキシン類に関する歴史トレンド解析, *環境化学*, 9, 379-390 (1999)
- 9) 益永茂樹：コプラナー PCB 汚染に関する一考察, *水情報*, 20, 3-7 (2000)
- 10) 環境庁環境保健部環境リスク評価室：平成10年度ダイオキシン類コアサンプリング調査結果について (2000)
- 11) 益永茂樹, 姚 元, 高田秀重, 桜井健郎, 中西準子：東京湾のダイオキシン汚染組成と汚染源推定, *地球化学*, 35, 159-168 (2001)
- 12) 姚 元, 益永茂樹, 中西準子, 奥田啓司, 高田秀重：東京湾におけるダイオキシン類汚染の歴史的変遷に関する研究, pp278-279, 第9回環境化学討論会予稿集。(2000)
- 13) 奥田啓司, 中田典重, 磯部友彦, 西山 肇, 真田幸尚, 佐藤 太, 高田秀重：東京湾堆積物中の環境ホルモン物質—過去50年間の歴史変遷—, *沿岸海洋研究*, 37, 97-106 (2000)
- 14) 飯村文成, 佐々木裕子, 津久井公昭, 吉岡秀俊, 東野和雄, 竹田宜人, 葛西孝司：東京湾における魚類のダイオキシン類, PCB 汚染, *環境化学*, 12, 343-352 (2002)
- 15) 環境省：化学物質と環境 (1998)
- 16) 環境省：ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル (2000)
- 17) 環境省：外因性内分泌撹乱化学物質調査暫定マニュアル (水質, 低質, 水生生物) (1998)
- 18) 東京都二十三区衛生一部事務組合：清掃工場のダイオキシン類測定結果
<http://tokyo23.seisou.or.jp/daioxn/haigasu/haigus1405.htm>
- 19) 益永茂樹, 高菅卓三, 中西準子：農薬中のダイオキシン類の BPX 5 カラムによる全異性体分析, *横浜国大環境研紀要*, 26, 1-9, (2000)
- 20) 高菅卓三, 井上 毅, 大井祝雄：各種クリーンアップ法と HRGC/HRMS を用いたポリ塩化ビフェニル (PCBs) の全異性体詳細分析方法, *環境化学*, 5, 647-675 (1995)
- 21) 松本英二：東京湾の底質環境, *地球化学*, 17, 27-32 (1983)
- 22) 東京都公害局：東京都 PCB 総合調査第二回中間結果 (1973)
- 23) Alder, A.C., Haggblom, M.M., Oppenheimer, S.R. and Yong, L.Y.: Reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls in anaerobic sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 530-538 (1993)
Hartkamp-Commandeur, L.C.M., Gerritse, J., Govers, H.A.J. and Parsons, J.R.: Reductive dehalogenation of polychlorinated biphenyls by anaerobic microorganisms enriched from duck sediments. *Chemosphere*, 32, 1275-1286 (1996)
- 24) Sokol, R.C., Bethoney, C.M. and Rhee, G-Y.: Effect of PCB concentration on reductive dechlorination and dechlorination potential in natural sediment. *Water Res.*, 29, 45-48 (1995)
- 25) Vanier, C., Sylvestre, M. and Planas, D.: Persistence and fate of PCBs in sediment of the Saint Lawrence River. *Science Total Environ.* 102, 229-244 (1996)
- 26) Sakai, S., Hayakawa, K., Takatsuki, H. and Kawakami, I.: Dioxin-like PCBs released from waste incineration and their deposition flux. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3601-3607 (2001)
- 27) Chang, Y.-S., Kong, S.-B. and Ikonomou, G.: PCBs contributions to the total TEQ released from Korean municipal and industrial waste incinerators. *Chemosphere*, 39, 2629-2640 (1999)
- 28) Bopp, R.F., Simpson, H.J., Olsen, C.R., Trier, R.M. and Kostyk, N.: Chlorinated hydrocarbons and chro-

- nologies in sediments of the Hudson River and estuary, New York. *Environ. Sci. Technol.* **16**, 666-676 (1982)
- 29) 脇本忠明：農用地土壌におけるダイオキシン類の分布と動態, pp16-19, 第23回日本環境化学講演会予稿集 (1998)
- 30) Yao, Y., Takada, H., Masunaga, S. and Nakanishi, J.: PCDDs, PCDFs and Co-PCBs in Tokyo Bay: Source-sand contribution. *Organohalogen Compounds*, **46**, 491-494 (2000)
- 31) Dimmel, D.D., Riggs, K.B., Pitts, G., White, J. and Lucas, S.: Formation mechanisms of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans during pulp chlorination. *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 2665-2558 (1993)
- 32) 環境省：ダイオキシン類排出量の目録（排出インベントリー）について (2001)