

(43) 市原港の底質ダイオキシン類汚染が 東京湾に及ぼす影響

山崎 智弘^{1*}・益永 茂樹²

¹東洋建設株式会社 技術本部 (〒135-0064 東京都江東区青海二丁目43番地)

²横浜国立大学 大学院環境情報研究院 (〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79-7)

* E-mail: yamasaki-tomohiro@toyo-const.co.jp

国内港湾の底質から高濃度のダイオキシン類が検出されており、周辺海域への拡散と水生生物の汚染が懸念されている。東京湾に対する市原港の底質ダイオキシン類汚染が及ぼす影響を把握するために、ダイオキシン類の発生源における組成および市原港内から東京湾全域にわたる底質調査の定量結果を用いた重回帰分析を行った。解析は、OCDDを除いたPCDD/Fsの全異性体の濃度データを用い、市原港の高濃度地点の異性体組成比を発生源のひとつとした。解析の結果、市原港の影響は、市原港から南方沿岸に広がり、さらに湾中央部に広がっていた。市原港の東京湾に対する負荷フラックスは3.2~6.5 g-TEQ/yr (1993~2003年頃の表層堆積物からの推定) であり、東京湾への全負荷フラックスの6.1%程度と推定された。

Key Words : Tokyo Bay, Port of Ichihara, PCDD/Fs, regression analysis, environmental impact

1. はじめに

千葉港市原市地先海域 (以降、市原港と呼ぶ)、田子の浦港、伏木富山港富岩運河、大阪港、水俣港、新潟港、東京港、下津港、宇部港、北九州港をはじめとする国内の港湾底質からダイオキシン類が高濃度に検出されており、周辺海域への拡散と水生生物の汚染が懸念されている。汚染拡大の防止対策として、浚渫による汚染底質の除去や、覆砂や原位置固化処理による溶出抑制が検討されている。市原港では、港内から東京湾に及ぶ海域の底質調査が様々な機関で実施されており^{1,2,3,4,5)}、市原港の東京湾に対する影響の評価も議論されている。その結果、市原港内からは底質環境基準の150pg-TEQ/gを大きく超過する10,000pg-TEQ/g以上の汚染底質が確認されており、早急に対策を講じる必要性が指摘されている。

日本におけるダイオキシン類の主な発生源としては、農業由来および燃焼由来が挙げられている (本稿において、PCB製品由来のCo-PCBについては対象としないものとする)。農業由来は、ペンタクロロフェノール (PCP) と、クロロニトロフェン (CNP) の2種の農業由来に大別できる。さらにPCP農業は、フェノールを直接塩素化するフェノール法と、ヘキサクロロベンゼン

(HCB) のアルカリ処理するHCB法の2つの異なる製法により副産物として生成し、製造過程または農業の使用に伴い環境中に排出された。

吉澤ら⁶⁾は、PCP農業由来は1,2,3,4,6,7,8-HpCDDを、CNP農業由来は1,3,6,8-TeCDDを、燃焼由来は2,3,4,7,8-PeCDFを代表的な異性体として、東京湾におけるこれらの異性体、および毒性等量換算 (TEQ) の濃度コンター図を示し、TEQ換算濃度は、市原港沿岸域から東京湾市中央部に張り出し、PCP農業由来の1,2,3,4,6,7,8-HpCDD濃度もやや南方にも高濃度域が存在するものの同様な分布であることを示している。そしてPCP農業由来が主たる汚染原因と見なされる市原港のダイオキシン類汚染が、東京湾のダイオキシン類汚染に対する寄与率を1,2,3,4,6,7,8-HpCDD/1,2,3,4,6,7,9-HpCDDの濃度比や1,2,3,4,6,7,8-HpCDDのTEQに占める割合を指標として算定した結果、市原港沿岸部で42~85%、東京湾中央部で25%以上であるとしている。

一方、農業中に含まれるダイオキシン類の研究も行われている。清家ら⁷⁾は1966年から1985年に製造されたPCP農業10検体および1972年から1994年に製造されたCNP農業24検体を対象に、1,3,6,8-TeCDDおよび1,3,7,9-TeCDDおよび2,3,7,8-位塩素置換のCDD/Fsについて定量

している。その結果、PCP 農薬中のダイオキシン類は塩素数が多いほど高濃度になる傾向があり、また製造方法により PCP 農薬中の組成が異なることを示し、ダイオキシン類濃度の TEQ は HCB 法よりフェノール法で高い傾向があるとしている。他方、CNP 農薬については、1,2,3,7,8-PeCDD の TEQ に対する寄与率が高く、製造方法の変化に起因して製造年が 1982 年を境に TEQ が激減していることを示している。

本研究では、国内の港湾ダイオキシン汚染でもその濃度と規模において最悪と指摘される市原港の底質ダイオキシン類汚染が東京湾へ及ぼす影響について、詳細かつ確度の高い知見を得ることを目的とした。市原港の底質に蓄積された高濃度のダイオキシン類は、底質からの溶出や粒子の巻き上げなどにより海水中に回帰し、市原港内外の海水交換に伴い東京湾に流出する。本解析では、発生源因子および市原港内から東京湾全域にわたる底質調査^{8,9,10,11,12}の定量結果から得られたダイオキシン類の全異性体データを用いた重回帰分析を行い、東京湾に及ぼす市原港の負荷フラックスを推定した。

2. 方法

(1) 全異性体データ

市原港および東京湾の全異性体データとして以下のものがある。新井¹²⁾は 2002 年 4 月に市原港内および周辺海域のあわせて 10 地点(図-1 参照)の堆積物表層をエクマンバジ型採泥器にて採取し、ダイオキシン類の全異性体を定量している。結果を表-1 に示す。益永⁹⁾は 1993 年 9 月に図-2 の Core にてアクリルコア(表層 0~3cm 層を本解析対象とした)により、Sakurai⁸⁾は 1995 年 5 月に図-2 の地点 TB#1~8 にてスミスマッキンタイヤー型採泥器により、小林¹⁰⁾は 2003 年 3 月に図-2 の地点 A~C にてスミスマッキンタイヤー型採泥器により堆積物表層を採取し、ダイオキシン類の全異性体を定量している。結果を表-2 に示す。両表とも空欄は定量限界以下であることを示している。

一方、発生源因子となる全異性体データとしては、益永¹³⁾は有効期限が 1967, 1970, 1971 年のフェノール法で製造された PCP 農薬 3 検体、および HCB 法で製造された 1 検体、さらに有効期限が 1978, 1983, 1986, 1987, 1989 年の CNP 農薬 5 検体を対象に全異性体を定量している。小倉¹⁴⁾は 1996~1998 年に東京都と横浜市においての計 16 回の大気沈着物を採取し、ダイオキシン類の全異性体を定量している。

いずれの定量においても、DB-5 (J&W Scientific) カラムを使用したガスクロマトグラフ (Hewlett-Packard

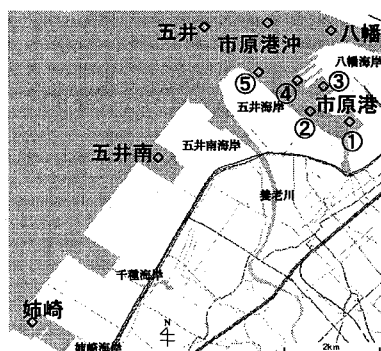


図-1 市原港周辺海域の調査地点

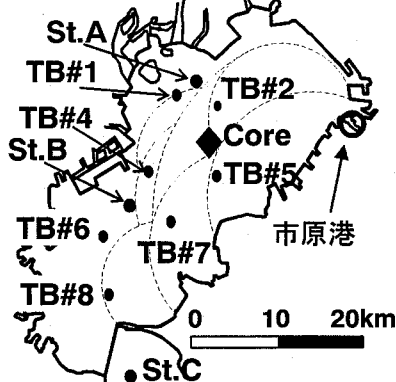


図-2 東京湾の調査地点

HP6890) と高分解能質量分析計 (Micromass, Autospec Ultima) を使用し、個別、あるいは混合した 83 の異性体群として分離定量している。

(2) 解析方法

ダイオキシン類は疎水性が強いので、環境中では粒子に付着した形態で輸送が支配的である。またダイオキシン類は難分解性のため、発生源の異性体組成比は輸送中に変化せず堆積物に保存されているものとした。

PCP 農薬 (フェノール法および HCB 法) および燃焼は全異性体の総濃度に対する OCDD の濃度比が非常に大きく (図-3 参照)、OCDD を含んだ重回帰分析を行うと、OCDD が回帰係数の解析に支配的に影響するため結果に偏りが生じる可能性がある。したがって OCDD を重回帰解析の対象外とし、OCDD を除いた 82 の異性体群の合計濃度で各異性体群の濃度を除し、異性体組成比を算出した。OCDD を控除した解析においても、その他の異性体の数が十分多いため情報量は十分で、解析および結果の信頼性の精度は向上するものと考えられる。

市原港内および東京湾の各地点における異性体組成比ベクトル Y は式(1)の回帰式で表されるものとした。

$$Y = a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_4 + B \quad (1)$$

表-1 市原港内および周辺海域の全異性体濃度 (pg/g-dry, 空欄は定量限界値以下, 文献12)より取りまとめた)

Homologue	Congener	2002(Surface) ¹²⁾									
		市原港①	市原港②	市原港③	市原港④	市原港⑤	市原港沖	八幡沖	五井沖	五井南沖	崎崎沖
TeCDD	1368	3.71E+3	1.85E+4	2.67E+3	3.66E+3	2.50E+3	1.98E+3	5.03E+3	1.37E+3	2.95E+3	1.24E+3
	1379	1.51E+3	6.45E+3	9.70E+2	1.46E+3	1.01E+3	7.60E+2	2.01E+3	5.60E+2	1.08E+3	4.97E+2
	1369	6.76E+1	1.51E+2	2.10E+1	3.29E+1	2.12E+1	1.30E+1	3.15E+1	1.20E+1	1.97E+1	1.62E+1
	1247/1248/1378/1469	3.12E+2	1.84E+2	3.61E+1	3.09E+1	1.83E+1	1.66E+1	2.46E+1	6.23E+0	1.39E+1	1.25E+1
	1246/1249/1268/1478	1.71E+1	5.42E+1	4.98E+0	3.08E+0			3.44E+0	1.62E+0	1.70E+0	1.72E+0
	1279	3.59E+2	5.89E+1	1.11E+1	7.67E+0	2.59E+0	4.14E+0	3.12E+0		1.02E+0	1.67E+0
	1234/1236/1269		1.50E+1	4.37E+0	6.10E+0	4.60E+0	7.29E+0	8.37E+0	2.66E+0	2.82E+0	3.41E+0
	1237/1238	3.82E+1	1.44E+2	3.65E+1	4.85E+1	3.53E+1	2.06E+1	6.19E+1	1.39E+1	2.83E+1	2.56E+1
	2378	1.86E+2	2.48E+1	4.16E+0	4.38E+0	1.69E+0	1.12E+0	9.78E-1	8.60E-1	7.37E-1	8.95E-1
	1239				2.43E+0	1.47E+0	1.89E+0	2.67E+0	9.68E-1	6.92E-1	9.54E-1
	1278	1.89E+1									6.17E-1
	1287		1.03E+1		5.13E+0	2.81E+0	3.84E+0		2.51E+0		
	1289						7.32E-1		4.36E-1		
	12468/12479	2.18E+3	6.60E+2	1.90E+2	2.19E+2	1.05E+2	8.68E+1	1.20E+2	3.27E+1	6.68E+1	7.02E+1
	12469	1.87E+2	3.98E+1	5.86E+1	2.78E+1	5.36E+1	4.30E+1	8.62E+0	5.47E+0	6.52E+0	6.47E+0
PeCDD	12368	8.59E+2	9.24E+2	2.95E+2	5.07E+2	3.38E+2	2.07E+2	6.97E+2	1.49E+2	3.93E+2	2.80E+2
	12478	4.70E+1	2.28E+1	1.14E+1	9.40E+0	5.71E+0	3.62E+0	4.43E+0	1.62E+0	1.50E+0	7.37E+0
	12379	3.60E+2	2.47E+2	9.26E+1	1.47E+2	9.47E+1	5.83E+1	1.91E+2	4.26E+1	1.08E+2	1.05E+2
	12369				3.58E+0	1.62E+0	2.20E+0		9.17E-1	2.39E+0	2.16E+0
	12467/12489		6.32E+0	1.13E+1	1.55E+1	1.07E+1	1.91E+1		1.68E+0	2.60E+0	5.61E+0
	12347/12346	9.40E+1	2.32E+1	1.24E+1	1.27E+1	6.78E+0	5.07E+0	4.48E+0	1.72E+0	4.04E+0	4.64E+0
	12378	2.42E+2	2.89E+1	1.16E+1	1.47E+1	5.37E+0	5.38E+0	5.86E+0	1.52E+0	4.11E+0	4.99E+0
	12367		9.93E+0	2.73E+0	3.51E+0	2.60E+0	3.19E+0	2.31E+0	9.40E-1	4.93E+0	2.29E+0
	12389		5.97E+0	2.99E+0	5.31E+0	2.63E+0	3.38E+0	2.89E+0	1.07E+0	1.76E+0	2.97E+0
	124679/124689	8.07E+3	2.16E+3	9.11E+2	8.06E+2	3.62E+2	6.86E+2	1.48E+2	8.58E+1	1.05E+2	7.08E+1
HxCDD	123468	1.82E+3	2.69E+2	1.22E+2	1.26E+2	5.33E+1	5.79E+1	5.65E+1	1.75E+1	2.61E+1	3.23E+1
	123679/123689	1.54E+4	3.01E+3	1.22E+3	1.10E+3	3.06E+2	7.38E+2	1.67E+2	8.22E+1	1.17E+2	7.42E+1
	123469		4.78E+1	1.45E+1	1.53E+1	8.13E+0	1.15E+1	4.96E+0	2.49E+0	5.02E+0	4.68E+0
	123478	6.35E+2	1.38E+2	4.96E+1	5.39E+1	1.71E+1	2.58E+1	7.87E+0	3.32E+0	5.77E+0	5.37E+0
	123678	1.28E+4	2.62E+3	1.06E+3	9.35E+2	1.94E+2	4.88E+2	8.14E+1	3.27E+1	6.02E+1	3.03E+1
	123467		1.88E+1		1.78E+1	1.04E+1	9.42E+0	4.16E+0	1.60E+0	3.19E+0	
	123789	1.61E+3	2.81E+2	1.11E+2	1.21E+2	2.97E+1	1.72E+1	8.59E+0	1.24E+1	1.66E+1	
	1234679	3.91E+5	3.82E+4	1.82E+4	1.33E+4	4.02E+3	7.32E+3	2.15E+3	1.02E+3	1.74E+3	8.42E+2
	1234678	8.66E+5	8.35E+4	3.75E+4	2.99E+4	8.30E+3	1.54E+4	3.86E+3	1.73E+3	3.00E+3	1.34E+3
	OCDD	12346789	8.13E+6	8.26E+5	3.61E+5	3.12E+5	8.82E+4	1.61E+5	4.58E+4	1.96E+4	3.54E+4
TeCDF	1368	2.28E+2	2.19E+1	1.20E+1	9.86E+0	4.55E+0	3.22E+0	1.20E+0	1.61E+0	3.02E+0	
	1468	1.89E+3	1.54E+2	2.03E+1	1.63E+1	5.13E+0	2.08E+1	5.10E+0	2.03E+0	1.62E+0	2.58E+0
	2468	2.84E+2	2.55E+2	6.88E+1	1.02E+2	6.51E+1	4.23E+1	1.11E+2	2.99E+1	7.30E+1	4.88E+1
	1247/1347/1378/1346/1246	3.30E+2	4.47E+1	3.20E+1	2.97E+1	1.62E+1	8.56E+0	1.33E+1	2.76E+0	5.36E+0	9.47E+0
	1367/1348/1379/1248	1.26E+2	7.61E+1	2.85E+1	3.01E+1	1.68E+1	1.81E+1	1.19E+1	3.39E+0	5.15E+0	8.95E+0
	1268/1467/1478	5.07E+3	1.15E+3	1.62E+2	1.16E+2	3.02E+1	7.58E+1	2.43E+1	7.86E+0	7.78E+0	9.43E+0
	1369/1237/2368	1.47E+2	2.14E+1	1.91E+1	1.93E+1	1.03E+1	5.74E+0	9.47E+0	2.72E+0	4.03E+0	7.30E+0
	2467/1238/1236/1469/1678/1234	1.66E+3	1.78E+1	5.50E+1	6.36E+1	2.77E+1	1.13E+2	2.20E+1	8.82E+0	1.07E+1	1.44E+1
	1278	6.10E+3	1.72E+3	2.39E+2	2.02E+2	4.30E+1	7.95E+2	5.46E+1	2.89E+1	3.11E+1	1.18E+1
	1267/1349	4.94E+1	1.40E+2	2.73E+1	2.83E+1	1.18E+1	2.52E+2	1.27E+1	1.41E+1	6.48E+0	5.24E+0
	2348/2378/2347/2346/1249/1279	2.57E+2	6.15E+1	4.31E+1	4.94E+1	2.22E+1	2.39E+1	2.31E+1	4.91E+0	7.58E+0	1.29E+1
PeCDF	2367			1.18E+1	1.22E+1	6.25E+0	2.51E+0	7.03E+0	1.48E+0	2.36E+0	4.87E+0
	3467/1269	1.90E+2	2.37E+1		1.35E+1	7.52E+0		6.08E+0	1.33E+0	1.48E+0	4.18E+0
	1239	2.01E+3	1.20E+3	1.34E+2	1.20E+2	3.43E+1	1.58E+3	7.89E+1	7.18E+1	3.12E+1	9.43E+0
	1289	2.40E+3	4.58E+1	8.87E+0	5.82E+0	1.39E+0	2.17E+1		1.95E+0		5.48E-1
	13468/12468	7.17E+3	1.48E+3	4.81E+2	4.28E+2	1.40E+2	3.74E+2	7.74E+1	4.13E+1	5.09E+1	4.11E+1
	13678	9.02E+1	6.66E+0	4.77E+0	5.30E+0	3.22E+0	2.36E+0	3.25E+0	9.50E-1	8.01E-1	2.54E+0
	12368/12478/13467/13478/12467	2.16E+3	5.12E+2	1.69E+2	1.80E+2	6.05E+1	4.13E+2	6.94E+1	2.57E+1	2.85E+1	3.37E+1
	13479/14678	4.08E+1	1.47E+1	7.10E+0	9.18E+0	4.72E+0	5.27E+0	5.04E+0	1.64E+0	1.77E+0	3.88E+0
	12479	6.50E+2							0.00E+0		
	13469	4.65E+3	7.41E+2	1.33E+2	9.44E+1	2.66E+1	4.18E+2	2.74E+1	1.81E+1	2.54E+1	1.16E+1
HxCDF	23468/12469/12347/12346	3.23E+3	3.16E+2	1.08E+2	1.06E+2	4.05E+1	3.74E+1	4.47E+1	1.19E+1	1.55E+1	2.41E+1
	12348	2.42E+3	3.34E+2	4.68E+1	4.62E+1	1.63E+1	3.23E+2	3.03E+1	1.78E+1	1.55E+1	7.04E+0
	12378	1.95E+2		1.46E+1	1.43E+1	5.77E+0					4.33E+0
	12367				2.37E+0			1.92E+0			2.02E+0
	12678/12379			7.41E+0	9.46E+0	5.70E+0		5.51E+0			4.65E+0
	23478/12489/12679/12369	1.46E+3	2.04E+1	1.62E+1	1.67E+1	1.10E+1	9.19E+0	9.35E+0	2.27E+0	3.83E+0	7.08E+0
	23467	7.62E+2	1.16E+1		3.11E+1	2.10E+1	4.53E+0	8.38E+0	4.58E+0	4.14E+0	1.30E+1
	12349				2.19E+0	1.63E+0					8.16E-1
	12389				2.21E+0	8.29E-1	9.63E-1				
	123468	1.23E+4	1.77E+3	5.73E+2	4.61E+2	1.63E+2	6.26E+2	8.38E+1	4.65E+1	8.04E+1	4.40E+1
HpCDF	134678/124678	5.60E+4	9.33E+3	3.54E+3	2.59E+3	8.05E+2	2.77E+3	4.51E+2	2.36E+2	3.88E+2	1.70E+2
	134679					3.42E+0	6.37E+0	1.90E+0	1.31E+0	1.13E+0	
	124679	8.20E+3	1.82E+3	3.45E+2	3.77E+2	8.60E+1	1.56E+3	1.43E+2	7.53E+1	8.90E+1	3.81E+1
	124689	1.57E+5	2.84E+4	1.10E+4	8.54E+3	2.01E+3	6.02E+3	9.37E+2	4.17E+2	6.44E+2	2.27E+2
	123467/123478	6.70E+3	1.56E+3	5.78E+2	5.73E+2	1.24E+2	3.16E+2	9.22E+1	2.43E+1	4.01E+1	3.62E+1
	123678	2.09E+3	1.95E+2	1.02E+2	6.32E+1	2.68E+1	8.37E+1	2.07E+1	1.08E+1	1.32E+1	1.32E+1
	123479	1.05E+3									1.94E+1
	123469/123679		8.99E+1	2.44E+1	1.39E+1	4.51E+0	1.24E+1	5.17E+0	2.48E+0		4.10E+0
	123689	3.17E+3	5.66E+2	1.90E+2	1.52E+2	2.66E+1	1.78E+2	1.21E+1	1.10E+1	1.18E+1	8.57E+0
	234678	1.92E+3	1.82E+2	7.67E+1	7.95E+1	2.67E+1	8.13E+1	3.14E+1	1.09E+1	1.71E+1	2.23E+1
	123789		2.57E+1	1.11E+1	1.06E+1	3.88E+0	1.05E+1	2.61E+0	9.19E-1	7.37E-1	1.18E+0
OCDF	123489	7.44E+2	1.85E+2	6.64E+1	4.98E+1	1.39E+1	4.25E+1	8.74E+0	3.44E+0	3.76E+0	4.12E+0
	1234678	2.53E+5	2.33E+4	1.06E+4	8.76E+3	2.55E+3	5.37E+3	1.09E+3	5.76E+2	8.95E+2	3.75E+2
	1234679	4.25E+3			8.92E+1		5.19E+1				
	1234689	8.96E+5	7.27E+4	3.30E+4	3.14E+4	7.29E+3	1.62E+4	3.04E+3	1.42E+3	2.00E+3	9.50E+2
	1234789	2.06E+4	1.94E+3	9.59E+2	7.25E+2	2.10E+2	4.41E+2	8.74E+1	4.85E+1	6.41E+1	4.09E+1
	12346789	1.12E+6	1.44E+5	6.34E+4	6.42E+4	1.36E+4	3.13E+4	5.48E+3	2.71E+3	3.56E+3	1.71E+3

表-2 東京湾の全異性体濃度 (pg/g-dry, 空欄は定量限界値以下, 文献8, 9, 11)より取りまとめた)

Homologue	Congener	1993 ³⁾			1995(Surface) ⁸⁾								2003(Surface) ¹¹⁾		
		Core	TB#1	TB#2	TB#4	TB#5	TB#6	TB#7	TB#8	StA	StB	StC			
TeCDD	1368	1.80E+3	5.63E+2	1.20E+3	4.98E+2	7.84E+2	2.32E+2	3.71E+2	1.49E+2	5.60E+2	1.90E+2	2.00E+1			
	1379	6.70E+2	2.43E+2	4.46E+2	1.90E+2	3.03E+2	9.58E+1	1.56E+2	5.98E+1	2.30E+2	8.10E+1	9.00E+0			
	1369	1.70E+1	4.53E+0	1.02E+1	4.47E+0	6.30E+0	2.39E+0	3.55E+0	1.48E+0	1.40E+1	2.20E+0	2.60E-1			
	1247/1248/1378/1469	1.70E+1	7.22E+0	1.18E+1	7.25E+0	9.01E+0	4.20E+0	5.84E+0	2.98E+0	8.20E+0	4.00E+0	7.00E-1			
	1246/1249/1268/1478	6.40E+0	3.15E+0	4.30E+0	3.81E+0	3.99E+0	2.28E+0	3.63E+0	1.60E+0	3.30E+0	2.40E+0	3.90E-1			
	1279	2.90E+0	1.78E+0	2.17E+0	1.89E+0	1.84E+0	1.15E+0	1.51E+0	7.37E-1		1.00E+0	1.90E-1			
	1234/1236/1269	3.80E+0	2.06E+0	3.23E+0	2.34E+0	2.74E+0	1.33E+0	1.88E+0	9.90E-1	2.10E+0	1.40E+0	2.80E-1			
	1237/1238	4.30E+1	1.69E+1	2.71E+1	1.72E+1	1.88E+1	6.36E+0	9.94E+0	4.79E+0	2.50E+1	9.70E+0	1.30E+0			
	2378	1.50E+0	1.48E+0	5.05E-1	8.41E-1	9.79E-1	7.04E-1	6.35E-1	2.88E-1	1.00E+0	5.30E-1	1.80E-1			
	1239	1.40E+0	8.57E-1	1.16E+0	9.14E-1	1.15E+0	5.40E-1	9.47E-1	3.94E-1	7.90E-1	7.90E-1	8.40E-2			
	1278	1.20E+0	8.30E-1	1.01E+0	1.07E+0	8.37E-1	6.42E-1	6.31E-1	4.99E-1	6.50E-1	3.60E-1	1.20E-1			
	1267											4.60E-2			
	1289	4.40E-1	3.05E-1	3.69E-1	3.85E-1	3.97E-1	3.28E-1	3.20E-1	2.71E-1			1.10E-1			
	12468/12479	8.00E+1	4.50E+1	6.38E+1	3.85E+1	5.79E+1	2.38E+1	3.35E+1	1.48E+1	4.00E+1	2.00E+1	3.20E+0			
	12469	5.10E+0	3.27E+0	5.05E+0	3.83E+0	5.79E+0	2.96E+0	3.61E+0	2.19E+0	4.00E+0	3.40E+0	7.20E-1			
PeCDD	12368	2.70E+2	9.93E+1	2.05E+2	8.73E+1	1.73E+2	4.70E+1	7.72E+1	3.05E+1	9.10E+1	3.40E+1	4.40E+0			
	12478	5.60E+0	4.83E+0	4.20E+0	4.00E+0	4.47E+0	3.38E+0	2.92E+0	1.87E+0	4.20E+0	2.50E+0	5.50E-1			
	12379	9.20E+1	3.78E+1	7.43E+1	3.58E+1	6.55E+1	1.81E+1	3.03E+1	1.19E+1	3.60E+1	1.40E+1	2.10E+0			
	12369	1.90E+0	1.77E+0	2.93E+0	2.35E+0	2.84E+0	1.18E+0	1.58E+0	8.83E-1	1.80E+0	1.20E+0	2.00E-1			
	12467/12489	5.10E+0	3.78E+0	4.78E+0	5.17E+0	5.69E+0	3.29E+0	3.82E+0	2.55E+0	4.20E+0	3.00E+0	8.60E-1			
	12347/12346	7.30E+0	5.45E+0	6.15E+0	5.50E+0	6.09E+0	2.71E+0	3.54E+0	1.79E+0	4.90E+0	2.49E+0	3.80E-1			
	12378	5.30E+0	4.26E+0	5.22E+0	4.46E+0	5.76E+0	2.80E+0	3.24E+0	2.01E+0	4.40E+0	2.90E+0	5.70E-1			
	12367	2.30E+0	1.63E+0	1.90E+0	1.87E+0	2.06E+0	1.04E+0	1.32E+0	7.60E-1	3.70E+0	8.60E-1	1.80E-1			
	12389	2.40E+0	2.08E+0	2.37E+0	2.36E+0	3.62E+0	1.59E+0	1.71E+0	1.17E+0	1.90E+0	1.30E+0	3.30E-1			
	124679/124689	7.00E+1	5.01E+1	7.55E+1	5.83E+1	7.74E+1	4.71E+1	6.38E+1	2.88E+1	5.20E+1	4.20E+1	9.00E+0			
	123468	5.00E+1	3.93E+1	4.47E+1	4.07E+1	4.01E+1	2.12E+1	2.99E+1	1.20E+1	5.00E+1	2.00E+1	3.00E+0			
	123679/123689	8.50E+1	6.18E+1	9.47E+1	6.73E+1	8.71E+1	4.17E+1	6.24E+1	2.58E+1	5.60E+1	3.30E+1	6.30E+0			
	123469	5.10E+0	2.93E+0	5.03E+0	3.71E+0	4.04E+0	2.10E+0	3.06E+0	1.22E+0	3.00E+0	1.40E+0	4.30E-1			
	123478	8.40E+0	6.82E+0	9.70E+0	7.51E+0	8.97E+0	4.03E+0	5.44E+0	2.73E+0	5.20E+0	2.50E+0	4.90E-1			
	123678	2.80E+1	2.00E+1	3.34E+1	1.98E+1	3.20E+1	1.08E+1	1.68E+1	7.11E+0	1.60E+1	7.20E+0	1.10E+0			
HxCDD	123467									3.40E+0	1.00E+0	3.40E-1			
	123789	1.90E+1	1.71E+1	2.50E+1	2.01E+1	2.15E+1	1.19E+1	1.61E+1	7.85E+0	1.10E+1	7.60E+0	1.70E+0			
	1234679	7.40E+2	4.13E+2	8.21E+2	5.02E+2	7.46E+2	2.89E+2	4.24E+2	1.68E+2	3.80E+2	2.00E+2	3.50E+1			
	1234678	9.40E+2	4.50E+2	1.20E+3	6.06E+2	1.07E+3	2.69E+2	5.29E+2	1.75E+2	4.20E+2	1.70E+2	2.30E+1			
	12346789	1.10E+4	5.85E+3	1.28E+4	6.15E+3	1.16E+4	3.03E+3	5.18E+3	1.84E+3	5.30E+3	2.10E+3	3.20E+2			
TeCDF	1368	1.60E+0	8.13E+0	5.37E+0	4.94E+0	5.60E+0	2.56E+0	2.37E+0	1.51E+0	5.90E+0	2.20E+0	2.80E-1			
	1468	4.40E+0	3.30E+0	3.57E+0	3.29E+0	4.34E+0	1.66E+0	1.64E+0	1.11E+0	3.50E+0	1.80E+0	2.30E-1			
	2468	7.40E+1	2.63E+1	5.55E+1	2.59E+1	4.39E+1	1.31E+1	1.70E+1	8.25E+0	2.80E+1	1.30E+1	1.50E+0			
	1247/1347/1378/1346/1246	2.10E+1	1.75E+1	1.79E+1	1.50E+1	1.73E+1	9.97E+0	1.01E+1	6.01E+0	1.30E+1	7.30E+0	1.10E+0			
	1367/1348/1379/1248	2.10E+1	1.94E+1	1.82E+1	1.36E+1	1.51E+1	7.26E+0	8.11E+0	4.60E+0	1.80E+1	6.20E+0	8.40E-1			
	1268/1467/1478	1.80E+1	1.31E+1	1.46E+1	1.19E+1	1.29E+1	7.24E+0	7.66E+0	4.24E+0	1.30E+1	7.20E+0	1.00E+0			
	1369/1237/2368	1.40E+1	1.03E+1	1.13E+1	8.53E+0	1.03E+1	5.24E+0	5.45E+0	3.29E+0	8.00E+0	3.70E+0	5.90E-1			
	2467/1238/1236/1469/1678/1234	2.80E+1	1.87E+1	1.98E+1	1.90E+1	2.04E+1	1.05E+1	1.12E+1	7.09E+0	1.50E+1	7.90E+0	1.20E+0			
	1278	8.00E+0	7.79E+0	8.87E+0	6.35E+0	6.59E+0	3.44E+0	3.92E+0	1.83E+0	9.40E+0	4.00E+0	4.30E-1			
	1267/1349	7.20E+0	4.93E+0	5.32E+0	4.91E+0	4.76E+0	3.37E+0	3.62E+0	1.81E+0	5.00E+0	3.00E+0	4.30E-1			
	2348/2378/2347/2346/1249/1279	2.70E+1	2.40E+1	2.52E+1	2.05E+1	2.24E+1	1.18E+1	1.24E+1	7.27E+0	1.60E+1	7.90E+0	1.20E+0			
	2367	8.80E+0	7.01E+0	8.17E+0	6.32E+0	7.80E+0	3.76E+0	3.76E+0	2.19E+0	5.50E+0	2.80E+0	4.30E-1			
	3467/1269	8.00E+0	6.62E+0	6.85E+0	6.84E+0	8.43E+0	4.31E+0	4.56E+0	2.69E+0	5.10E+0	2.90E+0	4.90E-1			
	1239	8.10E-1	5.33E-1	5.65E-1	5.79E-1	6.01E-1	3.01E-1	3.04E-1	1.84E-1	5.00E+0	1.70E+0	1.10E-1			
	1289	5.70E-1	6.18E-1	7.45E-1	8.83E-1	6.58E-1	3.24E-1	3.82E-1	1.69E-1						
PeCDF	13468/12468	8.70E+1	3.27E+1	5.40E+1	9.09E+1	6.71E+1	2.39E+1	3.10E+1	2.55E+1	1.10E+2	1.10E+2	1.10E+1			
	13678	4.80E+0	4.93E+0	4.72E+0	4.79E+0	4.71E+0	2.52E+0	2.94E+0	1.53E+0	3.50E+0	2.00E+0	3.10E-1			
	12368/12478/13467/13478/12467	4.70E+1	4.01E+1	4.57E+1	4.29E+1	4.51E+1	2.39E+1	2.90E+1	1.49E+1	3.60E+1	2.10E+1	3.10E+0			
	13479/14678	7.60E+0	7.49E+0	6.31E+0	6.56E+0	6.03E+0	3.66E+0	3.75E+0	1.94E+0	7.10E+0	3.10E+0	4.50E-1			
	12479	6.50E-1	1.05E+0	1.04E+0	1.12E+0	1.27E+0	4.61E-1	6.65E-1	4.00E-1		2.90E-1	6.10E-2			
	13469	1.30E+0	1.40E+0	1.78E+0	1.85E+0	1.63E+0	8.15E-1	1.16E+0	5.59E-1	6.50E+0	3.30E+0	3.40E-1			
	23468/12469/12347/12346	3.40E+1	2.31E+1	3.05E+1	2.78E+1	4.19E+1	1.34E+1	1.74E+1	9.38E+0	2.10E+1	1.30E+1	2.00E+0			
	12348	3.40E+0	3.23E+0	3.62E+0	3.70E+0	3.78E+0	1.87E+0	2.20E+0	1.09E+0	2.40E+0	1.70E+0	2.80E-1			
	12378	8.30E+0	7.36E+0	8.76E+0	7.70E+0	9.74E+0	4.56E+0	5.26E+0	2.60E+0	6.60E+0	3.70E+0	4.60E-1			
	12367	4.70E+0	4.57E+0	5.03E+0	5.33E+0	5.83E+0	2.89E+0	3.30E+0	1.60E+0	2.60E+0	1.70E+0	2.70E-1			
	12678/12379	7.90E+0	7.47E+0	8.18E+0	8.82E+0	8.75E+0	4.65E+0	5.39E+0	2.70E+0	5.00E+0	2.30E+0	4.70E-1			
	23478/12489/12679/12369	1.20E+1	1.03E+1	1.20E+1	1.22E+1	1.31E+1	6.23E+0	7.45E+0	3.91E+0	7.70E+0	4.10E+0	6.10E-1			
	23467	2.40E+1	1.89E+1	1.98E+1	2.56E+1	2.81E+1	1.22E+1	1.42E+1	7.98E+0	1.40E+1	8.60E+0	1.40E+0			
	12349	1.20E+0	1.22E+0	1.18E+0	1.56E+0	1.33E+0	6.93E-1	7.96E-1	4.69E-1						
	12389	5.90E-1	9.02E-1	9.45E-1	1.07E+0	1.38E+0	5.17E-1	6.08E-1	3.04E-1	1.10E+1	3.70E+0	2.60E-1			
HxCDF	123468	4.90E+1	2.16E+1	3.64E+1	2.91E+1	3.13E+1	1.31E+1	1.66E+1	8.29E+0	2.50E+1	1.50E+1	2.30E+0			
	134678/124678	2.10E+2	7.41E+1	1.39E+2	1.60E+2	1.43E+2	5.24E+1	7.16E+1	3.76E+1	1.70E+2	1.20E+2	1.50E+1			
	124679	4.30E+0	2.75E+0	2.40E+0	3.63E+0	2.74E+0	1.74E+0	1.93E+0	1.12E+0	2.90E+0	2.00E+0	2.50E-1			
	124679	9.10E+0	6.00E+0	7.69E+0	9.44E+0	9.44E+0	4.10E+0	6.01E+0	3.07E+0	2.10E+1	1.00E+1	1.00E+0			
	124689	1.70E+2	5.01E+1	1.38E+2	8.39E+1	1.40E+2	3.18E+1	6.24E+1	2.34E+1	9.20E+1	5.40E+1	6.60E+0			
	123467/123478	4.90E+1	3.80E+1	4.77E+1	4.34E+1	4.70E+1	2.17E+1	2.74E+1	1.28E+1	3.00E+1	1.62E+1	2.51E+0			
	123678	1.90E+1	1.60E+1	1.64E+1	1.77E+1	1.95E+1	8.75E+0	1.10E+1	5.12E+0	1.80E+1	9.00E+0	1.30E+0			
	123479	2.10E+0	1.63E+0	1.66E+0	2.17E+0	1.72E+0	8.71E-1	1.05E+0	6.74E-1	1.40E+0		1.40E-1			
	123469/123679	8.10E+0	7.27E+0	7.37E+0	8.61E+0	8.58E+0	3.87E+0	4.69E+0	2.42E+0	5.50E+0	2.90E+0	5.20E-1			
	123689	6.40E+0	4.												

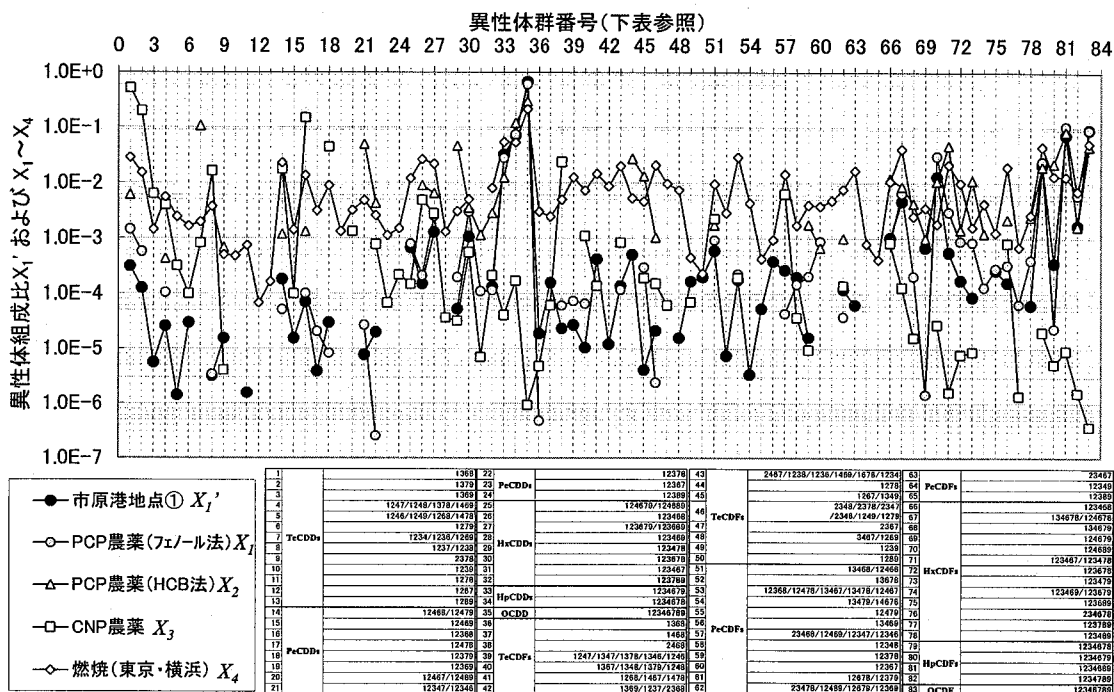


図-3 発生源別の異性体組成比

ここに、 a_1 および X_1 : PCP 農薬 (フェノール法) の寄与率を表す回帰係数および異性体組成比ベクトル、 a_2 および X_2 : PCP 農薬 (HCB 法) の寄与率を表す回帰係数および異性体組成比ベクトル、 a_3 および X_3 : CNP 農薬の寄与率を表す回帰係数および異性体組成比ベクトル、 a_4 および X_4 : 燃焼の寄与率を表す回帰係数および異性体組成比ベクトル、 B : 未確認の発生源の寄与を表す定数ベクトルである。

東京湾を汚染したダイオキシン類の発生源因子は、本検討において対象としている4つ以外にも未確認の発生源があるものと考えられ、したがって回帰式における B は正值とはなるものの負値となることはない。したがって B が負値となった場合は未確認の発生源の寄与がほとんどないものとし、 $B=0$ として再解析を行った。また、発生源ごとの回帰係数 $a_1 \sim a_4$ が負値の場合は、その発生源は寄与していないものとし、その発生源を除いた他の発生源のみを発生源因子として再解析を行った。重回帰分析は、Microsoft Excel 2002 の回帰分析ツールを用いた。

(3) 解析に用いたデータ

重回帰分析に用いた発生源因子の異性体組成比ベクトル $X_1 \sim X_4$ は以下のように設定した。

PCP 農薬 (フェノール法) の異性体組成比ベクトル X_1 は、全異性体の分析値の報告^{13a)}のある3検体を発生源因子とし、市原港内で最も汚染濃度の高い地点①(図-1参照)を回帰ベクトル値 Y とした重回帰分析により、

1967年: 1970年: 1971年=26: 15: 59を算出し、この比率で3検体の異性体組成比ベクトルを合成した。しかし、この3検体では地点①の組成を十分に再現できず、市原港を汚染した PCP 農薬 (フェノール法) のダイオキシン類は特有の組成をしていたと考えられる。

PCP 農薬 (HCB 法) の全異性体組成比ベクトル X_2 は、分析値の報告^{13a)}のある1検体における異性体組成比ベクトルを用いた。

CNP 農薬の全異性体組成比ベクトル X_3 は、清家ら⁷⁾の考察を参考に、異性体構成が大きく異なる以前の毒性の高い2検体 (有効期限 1978, 1983 年) の異性体組成比ベクトル^{13a)}の平均値を用いた。

燃焼由来の全異性体組成比ベクトル X_4 は、報告¹⁴⁾のある16試料とも同様な異性体組成比ベクトルであったため、16試料の異性体組成比ベクトルの平均値を用いた。

以上の発生源4種 ($X_1 \sim X_4$) の全異性体組成比を図-3に示す。

事前解析の結果、市原港地点①での寄与率は $a_1: a_2: a_3: a_4=81.4: 0.0: 0.0: 18.6$ であり、PCP 農薬 (フェノール法) が汚染要因の大部分を占め、一部燃焼由来となった。本研究の目的は市原港の東京湾に対する影響把握であるため、市原港地点①における異性体組成比ベクトル X_1' を、PCP 農薬 (フェノール法) の異性体組成比ベクトル X_1 の代替として用いるものとした。ここに燃焼由来の実質の寄与率は市原港地点①における寄与率 a_1' 中に含まれる分と a_4 との合計 ($0.186a_1' + a_4$) となる。

表-3 各発生源の寄与率についての回帰分析結果（OCDDを除いた場合）

解析対象地点		市原港①	市原港④	市原港③	市原港②	市原港沖	市原港⑤	五井沖	五井南沖	八幡沖	姉崎沖	
コア採取年		2002										
発生源因子	市原港地点① a_1	(1)	0.998	0.955	0.900	0.877	0.869	0.698	0.616	0.610	0.585	
	PCP農薬(HCB法) a_2	(0)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
	CNP農薬 a_3	(0)	0.038	0.018	0.067	0.031	0.095	0.216	0.286	0.339	0.253	
	燃焼 a_4	(0)	(0.000)	(0.073)	(0.063)	(0.059)	(0.091)	(0.167)	(0.221)	(0.127)	(0.252)	
	燃焼の合計 $a_1 \times 0.186 + a_4$	(0.186)	0.186	0.250	0.230	0.222	0.253	0.297	0.335	0.241	0.361	
解析対象地点		TB#5	TB#2	TB#7	Core	TB#8	TB#4	TB#1	TB#6	St.A	St.B	St.C
コア採取年		1995					1995			2003		
発生源因子	市原港地点① a_1	0.513	0.473	0.460	0.397	0.380	0.375	0.370	0.338	0.337	0.247	0.210
	PCP農薬(HCB法) a_2	0.005	0.016	0.000	0.000	0.000	0.007	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	CNP農薬 a_3	0.195	0.273	0.178	0.385	0.172	0.177	0.254	0.174	0.243	0.158	0.102
	燃焼 a_4	(0.392)	(0.371)	(0.494)	(0.318)	(0.570)	(0.569)	(0.486)	(0.625)	(0.502)	(0.668)	(0.797)
	燃焼の合計 $a_1 \times 0.186 + a_4$	0.487	0.459	0.580	0.392	0.641	0.639	0.554	0.688	0.564	0.714	0.836

注)市原港①は発生源因子のひとつであるため、寄与率は上記のとおりとなる。

3. 結果

各地点の解析結果を、市原港の寄与率が高い順に並べて表-3に示す。なお全ての地点におけるY切片Bは負値となったため0とおいて再回帰した。

市原港の寄与率は市原港内で最も高く、東京湾内では市原港から南方に沿岸に沿って広がり、さらに中央部に広がっていることが分かる。この結果は吉澤らの結果⁹⁾と同様であった。PCP農薬(HCB法)の寄与率は市原港内および周辺海域ではほとんどなく、東京湾で数%未満の寄与率であった。CNP農薬の寄与率は、市原港内は10%未満、周辺海域から東京湾にかけて約10~40%であった。燃烧由来の寄与率は、市原港内で30%未満、東京湾で約40~80%であった。

4. 考察

(1) 解析の妥当性

本解析による市原港の東京湾に及ぼす影響が吉澤ら⁹⁾の結果と同様の傾向を示していることから、本解析手法の妥当性が示唆できる。

数地点における異性体組成比の実測値と式(1)による推定値の比較を図-4に示す。市原港周辺でのバラツキが多少あるものの、その他の調査地点において組成割合が大きくない異性体については概ね推定値が実測値より1オーダー以内で大きくなる傾向がみられた。この理由としては、農薬由来の異性体組成比において非常に高い割合を有する異性体が存在する。この場合、分析上の困難から異性体組成比の小さい異性体が定量限界以下となることが多い。それに対して、燃烧由来の異性体組成比は比較的均一な割合を示し、ほぼ全異性体が定量可能となっている。このため実測値において異性体組成比の小さな異性体を重回帰分析する際、燃烧由来による寄与率が大きくなる。したがって、さらに低濃度に定量された

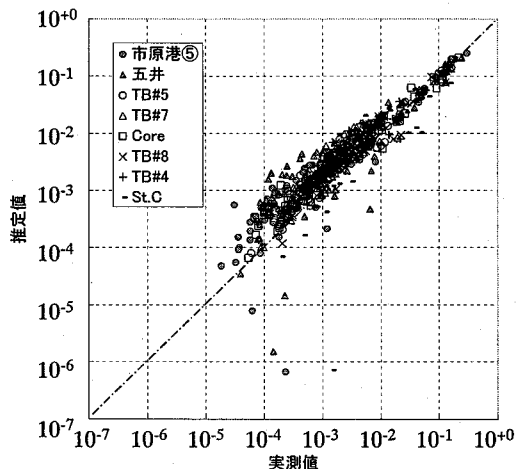


図-4 異性体組成比の比較

異性体についても同様の寄与率で回帰する場合、ほぼ全異性体が定量されている燃烧由来の異性体組成比と寄与率の積により推定値が過大に評価されたと考えられる。

本解析では東京湾内においてPCP農薬(HCB法)の寄与率をある程度分離定量することを期待したが、PCP農薬(HCB法)の発生源データの検体数や定量された異性体群数が少なかったこと、また他の発生源と異性体組成比ベクトルが類似していることによりうまく分離定量することができなかったと考えられる。

また別検討として、7塩素以上の異性体を除外した75異性体群による同様の解析や、発生源因子の異性体組成比ベクトル $X_1 \sim X_6$ を各地点の異性体濃度比で除し高濃度異性体の回帰解析に対する影響度を低減する重み付けを行った解析も行ったが、市原港に遠い地点が近い地点より市原港の寄与率が大きいなど、実態から想定されることと整合性の取れない結果であった。したがって、本解析方法が最も妥当であると考えられた。

(2) 市原港から東京湾への負荷フラックスの推定

市原港が東京湾に及ぼす負荷フラックス F_s (g-TEQ/yr) を式(2)で算定する。

$$Fs = \sum_{i=1}^M \left[\sum_{j=1}^N [X_{ij} \times TEF_i] \times (a_{1j} - a_{1b}) \alpha_j A_j S_j / 100 \right] \quad (2)$$

ここに、 M ：対象調査地点総数（=7, TB#5, TB#2, TB#7, Core, TB#8, TB#4, TB#1）、 N ：異性体群総数（=83）、 α_j ：地点 j における OCDD を除く総濃度（pg/g）、 a_{1j} ：地点 j における市原港の寄与率、 a_{1b} ：市原港の寄与率のバックグランド値（市原港由来以外の PCP 農薬（フェノール法）の寄与率に相当、市原港の影響が僅かと考えられる東京湾の西側⁹および湾口外の SLA~C および TB#6 の地点をバックグランドとし、 a_{1b} は 21.0~33.8%の範囲とする）、 X_{ij} ：市原港地点①の異性体群 i の異性体組成比（OCDD は濃度に比例させて比率を設定、したがって異性体組成比の総和は OCDD の比率分だけ 1 を超える。なお OCDD の総 TEQ に占める割合は約 5 %であった）、 TEF_i ：異性体群 i の毒性等価係数、 A_j ：地点 j で代表される面積（km²、図-2 中の点線内面積とし、表-4 に示す）、 S_j ：地点 j における堆積速度は 0.2 g/cm²/yr¹⁹ とし全地点同値とする。

算定結果を表-4 に示す。算定の結果、東京湾に及ぼす市原港の負荷フラックスは 32~65 g-TEQ/yr（中央値 4.9 g-TEQ/yr）と推定された。小林¹⁰ は東京湾への発生源別の負荷フラックスを算定しており、河川流入 17 g-TEQ/yr、大気沈着 63 g-TEQ/yr、その他の負荷 2.6 g-TEQ/yr としている。市原港の影響はその他の負荷 2.6 g-TEQ/yr に含まれ、本検討結果はこれと同程度であり信頼性の高い結果と考えられる。

次に、市原港由来以外の PCP 農薬（フェノール法）の寄与率を、市原港の寄与率のバックグランド値とし、東京湾全域に一定値 $a_{1b}=0.28$ （SLA~C および TB#6 の a_{1j} の平均値）と仮定する。PCP 農薬（HCB 法）および CNP 農薬、燃焼と併せて 4 つの発生源について、表-4 に示す 7 地点への負荷フラックスを、同様に式(2)により算定した。ただし、これらの発生源における寄与率のバックグランド値は 0.0 とした。

その結果、市原港由来以外の PCP 農薬（フェノール法）は 7.1 g-TEQ/yr、PCP 農薬（HCB 法）は 1.0 g-TEQ/yr、CNP 農薬は 1.5 g-TEQ/yr、燃焼は 64.6 g-TEQ/yr であり、市原港の負荷フラックスの中央値 4.9 g-TEQ/yr と合わせ、

表-4 東京湾に及ぼす市原港の毒性影響

	TB#5	TB#2	TB#7	Core	TB#8	TB#4	TB#1
$\Sigma [X_{ij} \times TEF_i]$	0.0041						
市原港の寄与率 $a_{1j}-a_{1b}$	0.18~ 0.30	0.14~ 0.26	0.12~ 0.25	0.06~ 0.19	0.04~ 0.17	0.04~ 0.17	0.03~ 0.16
総濃度 α_j (pg/g)	6,595	7,433	3,285	8,164	1,309	4,212	3,677
面積 A_j (km ²)	172	110	110	55	75	24	25
堆積速度 S_j (g/cm ² /yr)	0.2						
F_{S_j} (g-TEQ/yr)	1.65~ 2.85	0.91~ 1.78	0.37~ 0.75	0.22~ 0.70	0.03~ 0.14	0.03~ 0.14	0.02~ 0.12
F_s (g-TEQ/yr)	3.2~6.5 (中央値4.9)						

表-4 に示す 7 地点へは 79.1 g-TEQ/yr が負荷されていると推定される。このとき、全負荷フラックスに対する市原港および燃焼の割合はそれぞれ 6.1%および 81.7%である。小林ら¹⁷ は Co-PCB も含めた東京湾への輸送量の割合を示しているが、PCDDs/Fs のみで PCP 農薬由来および燃焼由来の割合を算出すると、それぞれ 10.0%および 74.0%となる。したがって本解析の結果は従来の知見と同様な結果が得られ妥当性が確認でき、より詳細な推定がなされたものと考えられる。

5. まとめ

東京湾に対する市原港の底質ダイオキシン類汚染が及ぼす影響を把握するために、発生源因子および市原港内から東京湾全域にわたる底質調査結果を用いて重回帰分析を行った。解析の特徴としては、①ダイオキシン類の OCDD を除いた全異性体データを用いたこと、②濃度による解析を行ったこと、③市原港の高濃度地点の異性体組成比を発生源のひとつとして解析を行ったことが挙げられる。解析の結果、市原港の影響は、市原港から南方沿岸に広がり、さらに湾中央部に広がっていた。東京湾に及ぼす市原港の負荷フラックスは 3.2~6.5 g-TEQ/yr（中央値 4.9 g-TEQ/yr）であり、東京湾への全負荷フラックスに対する割合は 6.1%と推定された。また 4~8 塩素の PCDD/Fs の実量としては約 800~1600g/yr の負荷フラックスがあったと推定された。

ただし負荷フラックスの算定に用いた東京湾内の底質調査結果は 1993 および 1995 のデータである。環境省¹⁹によると、1997 年から 2005 年にかけて燃焼由来による大気中への排出量は約 1/20（うち水への排出は約 1/7）となっている。したがって現在の東京湾においては、市原港内から回帰したダイオキシン類が東京湾へ寄与する割合は増加しているものと懸念される。

謝辞：本研究を行うにあたり、新井麻里氏（横浜国立大学大学院博士課程前期院生[当時]）、姚元氏（横浜国立大学博士研究員[当時]）小林憲弘氏（産業技術総合研究所、横浜国立大学大学院博士課程後期院生[当時]）、小倉勇氏（産業技術総合研究所、横浜国立大学大学院博士課程後期院生[当時]）、桜井健郎氏（国立環境研究所、東京大学大学院博士課程後期[当時]）らの分析によるデータを使用させていただいた。また、これら分析の多くは、JST CREST「環境影響と効用の比較評価に基づいた化学物質の管理原則」（研究代表者：中西準子（産業技術総合研究所、横浜国立大学[当時]））の下で行われたものである。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 環境庁企画調整局：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)結果について 平成 10 年度, p.117, 2000.
- 2) 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, 環境化学, vol.13, No.2, pp.397-407, 2003.
- 3) 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, vol.28, No.2, pp.105-112, 2003.
- 4) 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ダイオキシン類, 第 12 回環境化学討論会, pp.416-417, 2003.
- 5) Hosomi M., Matsuo T., Dobashi S., Katou S. and Abe H.: Survey dioxinsin Tokyo Bay bottom sediment, *Marine Pollution Bulletin*, vol.47, pp.68-73, 2003.
- 6) 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: 東京湾底質中のダイオキシン類分布と起源, 水環境学会誌, vol.29, No.8, pp.463-468, 2006.
- 7) 清家伸康, 大谷卓, 上路雅子, 高菅卓三, 都築伸幸: 水田土壌中ダイオキシン類の起源と推移, 環境化学, vol.13, No.1, pp.117-131, 2003.
- 8) Sakurai T., Kim J. G., Suzuki N., Matsuo T., Li D. Q., Yao Y., Masunaga S. and Nakanishi J.: Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in sediment, soil, fish, shellfish, and crab samples from Tokyo Bay area, Japan, *Chemosphere*, vol.40, No.6, pp.627-640, 2000.
- 9) 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, vol.35, pp.159-168, 2001.
- 10) Yao Y., Masunaga S., Takada H. and Nakanishi J.: Identification of polychlorinated dibenzo-p-dioxin, dibenzofuran, and coplanar polychlorinated biphenyl sources in Tokyo Bay, Japan, *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol.21, No.5, pp.991-998, 2002.
- 11) 小林憲弘: 東京湾流域の環境水中におけるダイオキシン類汚染の実態把握とモデルを用いた濃度予測, 横浜国立大学博士論文, 2004.
- 12) 新井麻里: 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, 横浜国立大学修士論文, 2004.
- 13a) 益永茂樹, 高菅卓三, 中西準子: 農薬中のダイオキシン類の BPX5 カラムによる全異性体分析, 横浜国立大学環境科学研究センター紀要, vol.26, No.1, pp.1-9, 2000.
- 13b) Masunaga, S., Takasuga T. and Nakanishi J.: Dioxin and dioxin-like PCB impurities in some Japanese agrochemical formulations, *Chemosphere*, vol.44, No.4, pp.873-885, 2001.
- 14) 小倉勇: 大気中ダイオキシン類の排出から沈着に至る挙動の解析, 横浜国立大学博士論文, 2001.
- 15) Hosomi M.: THE SURVEY OF DIOXINS DISTRIBUTION IN BOTTOM SEDIMENT OF TOKYO BAY, *Proceedings of EMECS2002*.
- 16) 小林憲弘: 東京湾流域におけるダイオキシン類の移動量と収支, 海洋と生物, vol.26, No.5, pp.410-417, 2004.
- 17) 小林憲弘, 益永茂樹, 中西準子: 東京湾流入河川におけるダイオキシン類の輸送量と発生源, 水環境学会誌, vol.27, No.7, pp.465-472, 2004.
- 18) 環境省: ダイオキシン類の排出量の目録(排出インベントリ), <http://www.env.go.jp/air/report/h18-10/>, p.24, 2006.

(2007.5.25 受付)

Influence of Dioxin-Contaminated Sediment of the Port of Ichihara on the Sediment Pollution in Tokyo Bay

Tomohiro YAMASAKI¹ and Shigeki MASUNAGA²

¹Environmental Engineering Department, Technical Division, Toyo Construction Co., Ltd.

²Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University

High concentrations of dioxins are detected from the sediment of the port of Ichihara. The expansion of pollution to the surrounding area in Tokyo Bay and the pollution of the aquatic life are of concern. In this study, multiple regression analyses using source dioxin congener profiles as independent variables and those in surface sediments from the port of Ichihara to the Tokyo Bay as dependent variables were conducted. The regression analyses used all the dioxin congener data except for OCDD due to the very high concentration of OCDD compared to other congeners. The congener profile of the most contaminated sediment in the port of Ichihara was used as one of the independent source variables. The obtained results showed that dioxins originated from the port of Ichihara spread from the harbor to the south coast of Tokyo Bay, and also to the center of Tokyo Bay. The annual flux of dioxins originated from the port of Ichihara to the whole area of Tokyo Bay was estimated to be 3.2~6.5 g-TEQ/year. This contributes about 6.1% of the total dioxin deposition flux in Tokyo Bay.