

千葉県市原港におけるダイオキシン類調査Ⅲ-排水口調査-

吉澤 正、杉山宗男*、強口英行**、石渡康尊、半野勝正、仁平雅子、宇野健一、依田彦太郎
(*:現漁業資源課, **:現産業廃棄物課)

1.目的

千葉港(八幡地区)(以後、市原港という)の底質はダイオキシン類により広い面積で高濃度に表層泥が汚染され、かつ、深さ方向では1960年前後の築港以降の堆積層から表層までにわたって高濃度に汚染されており、汚染規模は国内最大規模であることが明らかになってきた^{1)~5)}。

また、調査結果から以下の事が明らかとなり、汚染が現在も継続している可能性が懸念されるようになった。

- ・表層水中の湾内水質ダイオキシン類縦断調査において、毒性等量(TEQ)は湾口から湾奥へ高くなる傾向があり、その組成はTEQ上昇に伴い汚染底質に類似した組成へと変化した¹⁾。
- ・柱状泥の調査から最も湾奥の地点における表層泥(0-2cm層)のTEQが3,100pg・TEQ/gと環境基準値(150pg・TEQ/g)を大幅に超過し、他の湾奥から湾奥の地点においても0-2cmの堆積層のTEQが環境基準値を超過していた²⁾。

ここでは現在も、多量のダイオキシン類が定期的に湾へ流入が継続しているか否かを確認することを目的として、測定データがなく調査可能なすべての排水口についてダイオキシン類を調査した。また、その結果を受けて、湾内の水質について再度、縦断調査を実施した。それらの結果を報告する。

2.調査方法

2.1排水口調査

2.1.1 調査排水口の選定

事前調査は2003年1月10日に湾周辺の17事業場について実施した。

事前調査はあらかじめ各事業場から提出された排水経路図、施設配置図等の資料をもとに、すべての排水口を現場確認した。排水が市原港に排出されている排水口については排水もしくは堆積物の採取の可否を調べた。なお、この際、適切な採取位置の選定を行うために、採取予定地点より下流で排水の合流が無いことや海水の逆流の有無等を確認した。

その結果、16事業場の58の最終排水口が市原港に排水を放流しており、その位置を図1に示した。



●:採取排水口 ◎:立入検査データ使用排水口 ○:未調査排水口 ◻:海水を間接冷却水として排出している未調査の排水口

図1 排水口位置

2.1.2 試料採取及び方法

試料採取は2003年1月16, 17, 20日に実施した。

選定した排水口からそれぞれ試料を採取した。費用の関係から全試料を個別に分析が行えなかつたため、一部、同一事業場内の試料を等量混合して、すべての調査可能な排水口に関してデータを得るスクリーニング調査を実施した。混合は堆積物で最大3排水口の試料まで、排水で最大2排水口までとし、分析値が判断基準を超過した場合にはさらに個別の排水口データや原因に関する詳細調査を実施することとした。判断基準は環境基準値(底質:150pg・TEQ/g)もしくは排水基準値(10pg・TEQ/l)とした。例えば、3排水口の堆積物を混合した試料は測定値が50pg・TEQ/g、2排水口の堆積物を混合した試料は75pg・TEQ/gで、いずれかの排水口が環境基準値を超える可能性があり、この場合

は詳細調査の実施を各事業場に依頼した。なお、採取した個別排水口の堆積物については保管しておき、その際に提供した。

表 1 排水口の内訳

事業場名	排水口数	調査排水口数	立入検査データ	未調査排水口数	排水口の区分			備考
					工程	間接冷却水・雨水・生活雑排水	不明	
A	16(1)	8	0	8(1)	0	16	0	Bと共用排水口1
B	2(1)	0	0	2(1)	0	2	0	Aと共用排水口1
C	1	0	0	1	0	1	0	
D	4	3	1	0	1	3	0	
E	2	2	0	0	1	1	0	
F	1	1	0	0	0	1	0	
G	1(1)	1(1)	0	0	1	0	0	Hと共用排水口1
H	4(2)	4(2)	0	0	2	1	1	Gと共用排水口1、Iと共用排水口1
I	1(1)	1(1)	0	0	1	0	0	Hと共用排水口1
J	4(1)	1	0	3(1)	2	2	0	Jと共用排水口1、工程排水は最終で3つに分岐
K	4(1)	3	0	1(1)	3	1	0	雨水排水は最終で2つに分岐
L	3	2	1	0	1	2	0	
M	4	4	0	0	2	2	0	
N	1	1	0	0	1	0	0	
O	2	2	0	0	0	2	0	
P	12	5	0	7	0	12	0	

2.1.3 ダイオキシン類分析

ダイオキシン類分析は排水及び海水についてはJIS K0312、堆積物については「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」(平成12年3月)に準拠して行った⁶⁾。

2.2 湾内水質ダイオキシン類縦断再調査

前回調査と類似した条件及び地点で表層水の採水するため、調査船「きよすみ」で2003年11月19日の満潮時に実施した。採水地点は図2の5地点とした。



図 2 採水地点

3.結果

3.1 排水口調査

試料採取可能な排水口は13事業場の33排水口で、その一部が分岐により複数の最終排水口になったものがあるので最終排水口の数としては36であった。また、立入検査データが本調査に利用できる最終排水口は2個所であった。把握できる最終排水口は38であり、湾流入の全最終排水口に対する補足率は66%であった。

調査ができない20の排水口のうち16排水口は雨水排水が主なものが多く、事前調査時には排水がほとんどなく、また、排水口に堆積物もなかった。これらの排水口については本調査からデータは得られないが、湾内水質ダイオキシン類縦断調査の実施日及びその前日に降雨はなく、これら16排水口は事前調査時と同じように排水が出ていなかったと考えられた。残りの5排水口のうち、2排水口は現在使用されておらず、1排水口は工程排水用であるが、通常は排水がほとんどなかった。2排水口(B, P事業場)は間接冷却水として利用した海水を排水していた。なお、P事業場の排水は湾内水質ダイオキシン類縦断再調査時に排出が無く、B事業場は排水の99%以上が海水とのことであった。

表1に各事業場の排水口数や用途等を示した。

3.1.1 スクリーニング調査

① 排水

排水については9事業場の15排水口について調査を実施し、10の混合試料として分析を行った。排水のTEQを表2に示した。

排水試料のTEQは0.00024~2.0pg-TEQ/Lの範囲であった。混合試料であることを考慮しても、判断基準を超過する排水口はなく、現在、それらの排水口から高濃度のダイオキシン類が定常的に排出されていないことが確認された。

排水中のTEQ組成で市原港の汚染底質と類似した高塩素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)が主体であったのはL事業場の排水(L-1W)であり、この排水口は雨水排水や冷却水などの通常は水処理を必要としない排水系統であった。なお、この排水口の2002年度の自主測定値は15pg-TEQ/Lであった。

② 堆積物

排水口の堆積物は9事業場の18排水口について調査を実施し、12の混合試料として分析を行った。堆積物のTEQを表3に示した。

堆積物試料のTEQは12～430pg-TEQ/gの範囲であった。判断基準を超過した5試料の内訳はA事業場2試料(5排水口分)、M事業場2試料(4排水口分)、P事業場1試料(1排水口分)であった。A事業場の5排水口はいずれも雨水排水及び生活雑排水用であり、P事業場の排水口も雨水排水用であった。また、M事業場に関しては雨水排水及び生活雑排水以外にも工程排水及び冷却水が含まれていた。

得られた分析結果から、採取した堆積物には市原港内を高濃度に汚染した高塩素PCDD/Fを多量に含んだ組成のダイオキシン類を含む堆積物はなく、調査した排水口から湾を汚染したような組成の高濃度ダイオキシン類が定常的に排出されていないと推定された。

表2 排水測定結果(pg-TEQ/L)

事業場名	試料名	n	PCDD	PCDF	PCDD+PCDF	Co-PCB	TEQ
A	A-1W	1	0.0018	0	0.0018	0.00072	0.0025
D	D-1W	2	0.003	0	0.003	0.0041	0.0071
E	E-1W	1	0.0009	0	0.0009	0.0011	0.002
F	F-1W	1	0.031	0	0.031	0.0015	0.033
H	H-1W	2	0.00024	0	0.00024	0	0.00024
H,J							
J	J-1W	1	0.00022	0	0.00022	0.0059	0.0081
L	L-1W	1	1.5	0.45	1.95	0.0091	2.0
O	O-1W	2	0.027	1.4	1.427	0.008	1.4
P	P-1W	2	0.48	0.45	0.93	0.007	0.95
	P-2W	2	0.15	0.27	0.42	1.2	1.6

n:排水口の数

表3 排水口堆積物測定結果(pg-TEQ/g)

事業場名	試料名	n	PCDD	PCDF	PCDD+PCDF	Co-PCB	TEQ
A	A-1	3	79.5	58.9	138.4	179	320
	A-2	2	40.8	23	63.8	21.8	86
	A-3	2	15.7	10.9	26.6	4.7	31
D	D-1	1	7	4.5	11.5	0.92	12
E	E-1	1	16.4	10.1	26.5	2.5	29
G,H	G-1	2	14.2	8.4	22.6	2	25
H	H-1	1	13.7	14.8	28.5	2.8	31
K	K-1	1	29.6	13.1	42.7	2.1	45
M	M-1	2	37.8	24.4	62.2	87.6	150
	M-2	2	49.3	24.8	74.1	356	430
N	N-1	1	60.2	35.6	95.8	23.6	120
P	P-1	1	42.5	21.6	64.1	111	170

n:排水口の数

3.1.2 詳細調査結果

判断基準を超過した混合試料4検体の排水口ごとの

分析結果を表4、5に示した。

A事業場の5排水口のうち2排水口の堆積物が150pg-TEQ/gを超過していた。Co-PCBのTEQは両排水口とも300pg-TEQ/g程度であるが、PCDD/Fは480pg-TEQ/gと124pg-TEQ/gと差がみられた。汚染原因は現在までに特定はできていないが、この2つの排水口は同じ集水エリアの両端に位置し、隣接したエリアにPCBを含むトランスの保管庫があった。なお、集水エリアから雨水が流入する溝の清掃については行われた記録はなかった。

M事業場の4排水口のうち2排水口の堆積物が150pg-TEQ/gを超過していた。4排水口ではPCDD/FよりCo-PCBのTEQが高く、特に、TEQ740 pg-TEQ/gの排水口の堆積物はCo-PCBのTEQが644pg-TEQ/gと飛びぬけて高い値であった。M事業場については過去にPCBを生産に使用していたことがあり、それに由来している可能性が考えられた⁷⁾。しかし、TEQが150pg-TEQ/g以上であった2排水口とも数年の間隔で採取地点付近の清掃が行われているにもかかわらず、TEQの高い堆積物が堆積していたことから、現在でも排水口へ流入している可能性が考えられた。そのため、最も高濃度の堆積物があった排水口についてはその汚染の主要部分であるPCBの含有試験を毎年行い、その結果で排水口の管理していくこととなった。

P事業場の堆積物もCo-PCBがTEQに占める割合は65%とかなり高い値であった。近隣を集水エリアとする排水口の排水試料(P-2W)は雨水用であるが、この排水もCo-PCBがTEQに占める割合が高かった。P事業場では過去にPCB含有塗料が使われていた可能性があるが、現在のところ原因は不明であった。

表4 A事業場詳細結果

排水口区分	1	2	3	4	5
スクリーニング時試料名	A-1		A-2		
TEQ(PCDD)	320	33	24	29	11
TEQ(PCDF)	160	91	49	47	16
TEQ(Co-PCB)	300	360	30	37	11
TEQ	780	490	100	110	38

表5 M事業場詳細結果

排水口区分	1	2	3	4
スクリーニング時試料名	M-1		M-2	
TEQ(PCDD)	23	25	16	34
TEQ(PCDF)	13	55	80	18
TEQ(Co-PCB)	86	86	644	66
TEQ	120	180	740	120

注)排水口1と4の分析を実施し、計算から残りを算出した。

このように複数の異業種事業場排水にCo-PCBを主体としたTEQの高い堆積物があることから、県内臨海工業地帯の他の事業場にも共通する問題に発展する可能性のあると考えられた。

3.2 水質縦断調査

図3にTEQと本汚染の主要異性体である1,2,3,4,6,7,8-H₇CDD濃度の縦断変化を示した。

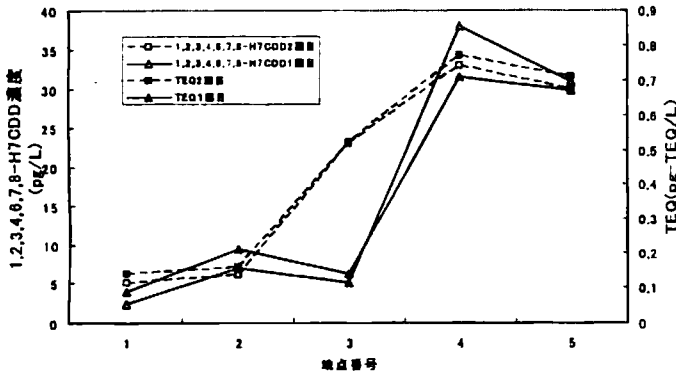


図3 縦断変化(TEQ, 1,2,3,4,6,7,8-H₇CDD濃度)

TEQは前回同様、環境基準値は超過しなかったが、湾口の0.14pg-TEQ/Lが、湾中央から上昇して、湾奥では0.77pg-TEQ/Lにまで上昇した。1,2,3,4,6,7,8-H₇CDD濃度の変化も前回同様、湾口では数pg-TEQ/Lであるが、湾中央の地点3付近から上昇し、湾奥では30pg-TEQ/Lにまで上昇した。このようにTEQと1,2,3,4,6,7,8-H₇CDD濃度は同じ挙動をしており、高塩素PCDD/Fの供給があると考えられた。

4. 考察

本調査を行うひとつの契機となった水質縦断調査は前回の調査と同様の結果を得たことから、偶発的な原因ではないと考えられた。本調査の結果から平常時には汚染底質と類似した組成の高濃度ダイオキシン類の流入は無いことが確認されたことから、水質の縦断変化の原因がダイオキシン類の大量流入に起因していないと推察された。そのため、TEQ上昇の原因としては平均 2,000pg-TEQ/g の濃度を持つ汚染底質の関与している可能性が高いと考えられた。

汚染底質が海水へ回帰する要因としては潮の干満に伴う底質の巻き上げも考えられたが、B事業場の間接冷却水として利用した海水を排出する未調

査排水口は海水の取水口の構造から底質が混入した冷却水が関与している可能性が考えられた。水質を0.6pg-TEQ/L上昇させるために必要な底質は0.3mg/L程度であり、プランクトンの存在を考えると、SS測定から底質の影響を評価することは難しいと考えられ

また、かなりの雨水排水口の測定ができなかったことやL事業所のように類似組成の雨水排水システムの排水を含む排水口の存在から降雨時に高濃度ダイオキシン類が流入することは否定出来なかった。その場合、事業場内の土壌が高濃度に汚染されている可能性が高く、それが降雨とともに流出する可能性が高いと考えられた。降雨時の調査はかなり困難なため、土壌調査による調査の必要性も考えられた。

5. まとめ

これまでの調査から市原港底質のダイオキシン類汚染を引き起こした高塩素PCDD/Fが現在も多量に排出されている可能性があったため、湾に排出している排水口のうち調査可能なすべての排水口の堆積物および排水のダイオキシン類調査を実施した。また、湾内の水質縦断調査を再度実施した。

- ・事前調査を実施し、計38の最終排水口についてのダイオキシン類の排出状況が把握できた。全排水口に対する補足率は66%であった。未調査の排水口は雨水排水口がほとんどを占めていた。
- ・排水試料のTEQは0.00024~2.0pg-TEQ/Lであった。堆積物試料のTEQは12~430pg-TEQ/gであった。分析結果から、採取した堆積物及び排水試料からは市原港の汚染底質と同じ組成のダイオキシン類は高濃度では検出されなかった。
- ・判断基準値を超過した4混合試料の関する詳細調査の結果も合わせると、3事業場5排水口の堆積物で150pg-TEQ/gを超過していた。そのうち3排水口の堆積物中のCo-PCBのTEQが300pg-TEQ/g以上と非常に高い値であった。原因について現在のところ不明である。
- ・湾内水質ダイオキシン類縦断調査を前回と同様の条件で実施した。前回と同じようにTEQと本汚染の主要異性体である1,2,3,4,6,7,8-H₇CDD濃度は湾口から湾奥へと上昇していた。

謝辞

本調査を実施するにあたり、千葉支庁、市原市環境管理課及び同市監視センターの皆様のご協力をいただきました。ここに、深く感謝いたします。

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－、全国環境研究会誌、28(2)105-112(2003)
- 2) 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)、全国環境研究会誌、投稿中
- 3) 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)
- 4) 吉澤 正、石渡康尊、強口英行、半野勝正、仁平雅子、鯉淵幸生、依田彦太郎、原 雄：市原港底質ダイオキシン類汚染に関する調査－東京湾の概況調査－、564-565、第13回環境化学討論会(2004)
- 5) 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、修士論文(2004)
- 6) 環境庁：ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル(平成12年3月)
- 7) 千葉県PCB調査委員会：PCB総合調査報告書(昭和48年3月26日)