

東京湾流入河川におけるダイオキシン類の発生源と輸送量の推定

小林 憲弘¹⁾ 益永 茂樹¹⁾ 中西 準子^{1,2)}

1) 横浜国立大学 大学院環境情報研究院

2) 産業技術総合研究所 化学物質リスク管理研究センター

1. はじめに

近年、ダイオキシン類(PCDD/Fs 及び co-PCBs)による環境汚染が問題となっているが、日本では主要な人体曝露経路が魚介類由来である(厚生労働省, 1998)¹⁾ことから、ダイオキシン類の汚染実態の解明において水環境の調査は非常に重要であると考えられる。本研究では、これまで多摩川や神奈川県内の幾つかの河川において河川水中ダイオキシン類の測定を行い、濃度レベル、水中における存在形態と挙動、発生源について明らかにしてきた^{2), 3), 4), 5)}。今回は、東京湾に流入する主要な4河川(江戸川、中川、荒川、隅田川)についての測定結果を新たに加え、重回帰分析により発生源寄与率の推定を行って河川による違いを比較した。また、東京湾流入河川において、ダイオキシン類濃度と河川流量からダイオキシン類の輸送量について試算を行った。更に発生源寄与率推定結果と輸送量推定結果とを合わせることで輸送量を発生源毎に見積り、河川による発生源寄与率の違いが東京湾への輸送量全体に対して与える影響についても考察した。

2. 試料採取・分析

試料採取は多摩川と鶴見川については2000年7月から2002年11月にかけて行った(多摩川:n=3、鶴見川:n=8)。江戸川、中川、荒川、隅田川については2003年3月11日に行った(n=1)。その採取地点について図1に示す。採取方法と分析方法については既に報告した^{2), 3), 5)}のでここでは省略する。また、燃烧由来のダイオキシン類の組成情報を入手する為に、燃烧の組成に近いと考えられる大気沈着物について同時期に横浜国大屋上にて数回採取を行い、同様の方法で分析を行った。



図1. 試料採取地点

3. 重回帰分析による発生源寄与率の推定

発生源の組成 重回帰分析には発生源の組成情報が必要である。PCDD/Fsの発生源として、燃烧由来と農薬の不純物由来が考えられる。燃烧の組成には本研究により採取した大気沈着物を、農薬の組成にはMasunaga et al.(2001)⁶⁾によるPCP、CNPの報告値を用いた。co-PCBsの発生源としては燃烧由来とPCB製品由来が考えられる。燃烧の組成には焼却排ガスの組成(東京都, 2001)⁷⁾を用い、PCB製品(KC300,400,500,600)の組成には高菅ら(1995)⁸⁾、Boonyathunanonndh et al.(1995)⁹⁾、Kannan et al.(1998)¹⁰⁾の報告値を用いた。

発生源寄与率推定方法 以下に示す(1)式に基づいて、河川水試料中のコンジェナー*i*の濃度 C_i に応じて加重した残差の2乗和の値を最小にするような発生源 $j(S_j)$ からの寄与率 a_{ij} を計算した。(1)式において k はコンジェナーの数、 p は発生源の数である。

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^k \left(\frac{1}{C_i} \left(C_i - \sum_{j=1}^p a_{ij} S_j \right) \right)^2 \quad (1)$$

Estimation of Source and Load of PCDD/Fs and Dioxin-like PCBs in River Water in Tokyo

Norihiro KOBAYASHI¹⁾, Shigeki MASUNAGA¹⁾, Junko NAKANISHI^{1), 2)}

1) Graduate School of Environment & Information Sciences, Yokohama National University, 79-7 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501, Tel:045-339-4362, FAX:045-339-4373

e-mail:d02td010@ynu.ac.jp 2) Research Center for Chemical Risk Management, AIST

PCDD/Fsについては塩素数による環境中挙動の違いを考慮に入れる為、基本的には同族体毎に重回帰分析を行い、それらを集計した。co-PCBsについては12コンジェナーをまとめて一度に重回帰分析を行った。

発生源寄与率推定結果 PCDD/Fsとco-PCBsの発生源寄与率推定結果をTEQに換算し両者を合わせたものを図2に示す。多摩川、鶴見川の2つの河川では平均でTEQの85%以上が燃焼由来であり、その他の発生源からの寄与は合計しても非常に小さいと推定された。それに対し、新たに測定を行った江戸川、中川、荒川、隅田川の4つの河川は農薬由来のダイオキシン類の影響がこれら2つの河川よりも若干強く、特に中川や隅田川では約40%が燃焼以外の発生源の寄与によるものであるとの解析結果となった。河川流域における土地利用の違いが発生源寄与率推定結果に表れたものと考えられる。

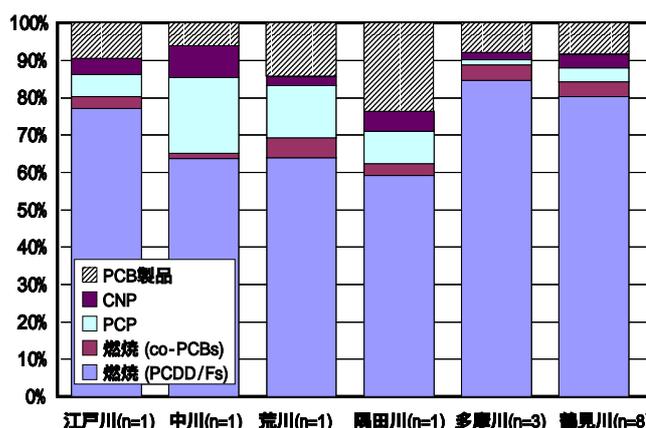


図2. 総TEQ (co-PCBs含む) に対する各発生源の寄与率

4. 輸送量の推定

測定した河川水中ダイオキシン類濃度を用いて、1995年から2002年までの河川毎の東京湾への年間ダイオキシン類輸送量を算出した。溶存態ダイオキシン類は水量当たりの平均濃度(pg/L)に流量を掛け合わせることで、懸濁態ダイオキシン類はSS当たりの平均濃度(pg/g)にSS濃度を掛け合わせることで輸送量を算出した。懸濁態の輸送量を流量ではなくSS濃度に基づいて推定したのは、著者らの多摩川と鶴見川における観測結果^{2), 3), 5)}において、懸濁態のダイオキシン類濃度はそのSS濃度との相関が非常に高かったことから、洪水時などSS濃度が高いときにダイオキシン類が大量に輸送されることを考慮した為である。その結果、毎年これら6つの河川の合計で4-8Cl PCDD/Fs総量で440~2200 g/year(懸濁態)、20~72 g/year(溶存態)が輸送されていると推定され、懸濁態PCDD/Fsが輸送量全体の88~97%を占める推定結果となった。河川流量から判断して、この6河川以外の河川が東京湾への輸送量全体に対して与える影響は小さいものと思われる。TEQ換算値(co-PCBs含む)では1.7~7.5 g-TEQ/year(懸濁態)、0.23~0.75 g-TEQ/year(溶存態)と推定され、TEQについても同様に懸濁態ダイオキシン類の輸送が大部分を占める推定結果となった。

また、河川毎の輸送量推定結果を前述した発生源寄与率推定結果と合わせて考える事で、河川毎の発生源別の輸送量について推定した。それらを発生源毎に6河川で合計することで、輸送量全体に対する各発生源の寄与率を算出した。その平均値(TEQ換算値、co-PCBs含む)を図3に示す。6つの河川を合計した場合、江戸川、中川、荒川の輸送量が特に多い為、その3河川の発生源寄与率が輸送量全体に対して強い影響を与える結果となった。

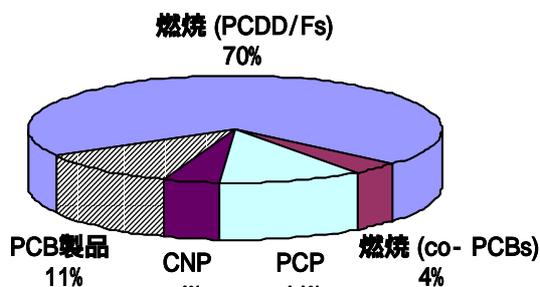


図3. 輸送量全体 (TEQ換算値、co-PCB含む) に対する各発生源の寄与率

5. まとめ

主要な東京湾流入河川においてダイオキシン類の測定を行い、重回帰分析の手法を用いて発生源寄与率の推定を行った。また、ダイオキシン類の発生源別の輸送量について推定を行った。ただし、この推定は非常に少ないデータを用いた試算であるため、今後調査を継続することで推定の精度向上を図る予定である。

謝辞: 本研究は文部科学省産官学連携イノベーション創出事業費補助金および文部科学省21世紀COEプログラムの支援を受けて行いました。ここに記して謝意を表します。

参考文献: 1) 厚生労働省 (1999) 平成10年度「食品からのダイオキシンの一日摂取量調査」 2) 小林ら(2002) 第36回日本水環境学会講演集 311 3) 小林ら (2002) 第11回環境化学討論会講演要旨集 256-257 4) 小林ら (2003) 第37回日本水環境学会講演集 560 5) 小林ら (投稿中) 水環境学会誌 6) Masunaga et al. (2001) Chemosphere 44 873-885 7) 東京都 (2001) 平成12年度「ダイオキシン類測定結果報告書」 8) 高菅ら (1995) 環境化学, 647-675 9) Boonyathunanondh et al. (1995) Fresenius J. Anal. Chem. 352, 561-567 10) Kannan et al. (1998) Bull. Environ. Contam. Toxicol. 41, 267-276