底質コアサンプル分析結果に基づいた東京湾流域における Co-PCBの排出量の推計に関する研究

志々目 友 博*

Estimation of Amounts of Co-PCB Emission in Tokyo Bay Basin Based on Sediment Core Samples

Tomohiro SHISHIME *

* Department of Environmental Conservation, Chiba City, Chibaminato 1-1, Tyuou-ku, Chiba City, Japan

Abstract

The amounts of Co-PCB emission in Tokyo Bay basin were estimated using a multimedia environmental model, the CoZMo-POP model, which was developed for describing the long-term fate of persistent organic pollutants (POPs) in a coastal environment. The Co-PCB concentrations in sediment estimated using the model effectively explained the chronological changes in the concentrations in substances that settled at the bottom of sea water, which were estimated by a sediment mixing model based on the concentrations in sediment core samples. Furthermore, the estimated chronological changes in the amounts of Co-PCB emission in each year were in agreement with the chronological changes in PCB demand in Japan.

Key words: sediment core sample, Co-PCB, multimedia environmental model, Tokyo Bay basin

1. はじめに

東京湾の魚類中に含まれるダイオキシン類の約74%を占めるCo-PCB¹⁾の発生源等の対策を講じるためには、発生源から排出されたCo-PCBが環境中における移動を経て、魚介類中に蓄積されるまでの過程を記述できるモデルを開発することが有用である。本研究においては、底質コア中のCo-PCB濃度分布を基礎として、当該流域から排出される経年的な排出量をマクロに推定した。

既存の研究成果²⁻⁵⁾によれば、海域底質中のCo-PCB濃度等のピークが発生する時期は、1980年代前半に認められる場合があり、発生源からの排出量のピークであると推定される70年代前半と比較して10年程度のタイムラグが発生している。志々目ら^{2,5)}は、底質中の生物的擾乱等が原因で、タイムラグが発生することを指摘している。本研究では、志々目らが推定した海水中を沈降する物質中に含まれるCo-PCB濃度の経年的な濃度変化を基礎として、環境中のCo-PCBの挙動をモデル化したコンパートメントモデルを活用することによりCo-PCBの流域内における排出量を経年的に推定した。

推定されたCo-PCBの流域内における排出量の経年変化をCo-PCBが含まれているPCBの全国的な需要量の経年変化と比較するとともに、平井ら⁶⁾が推定した全国的なCo-PCBの排出量と比較評価することにより、本研究におい

て推定されたCo-PCBの排出量の検証を行った。

2. 方 法

2.1 使用した基礎データ等

環境庁⁷⁾と国立環境研究所は、ダイオキシン類の環境中での挙動等を評価する際の参考とするため、平成10年度に東京湾の2地点における底質のコアサンプリングを実施しており、各層毎のCo-PCB、ダイオキシン、フラン、²¹⁰Pb、¹³⁷Cs等の濃度を測定している。この調査では、底質の攪乱が少なく層別の年代の特定が行えるコアサンプルを選定し、²¹⁰Pb法により年代測定を実施している。本研究においては、東京湾の多摩川沖で採取されたコアサンプル(地点名称: St-D(北緯35° 31.514', 東経139° 51.459'))を利用した。コアサンプル中の化学物質の濃度の分析方法等については、志々目らの研究⁵⁾を参照されたい。

2.2 推定モデル

本研究では、まず志々目ら²⁾の研究成果を踏まえ、海域底質中のCo-PCBに関する鉛直方向の濃度分布を基礎として底質中のCo-PCBの挙動を記述できるモデルを活用することにより、海水中を沈降する物質中に含まれるCo-PCB濃度の経年変化を推定した。

次にこの海水中を沈降する物質中に含まれるCo-PCB濃度を説明することができるよう、すべてのCo-PCBが大気

* 千葉市環境局環境保全部 〒260-8722 千葉市中央区千葉港1番1号

Fig.1 Schematic diagram on multimedia environmental model and sediment mixing model for describing chemicals behavior in environment.

中または淡水中に放出されたと仮定して、この排出量の経年変化をコンパートメントモデルにより推定した。コンパートメントモデルは、大気、淡水、海水、底質、森林土壌、その他の土壌等のコンパートメント間を残留性有機化学物質が移動することを前提とした既存のモデル (CoZMo-POPモデル)^{8,9)}を利用した。

2.2.1 東京湾底質中のCo-PCBの挙動に関するモデル化

まず、東京湾底質中のCo-PCBの挙動を把握するため、志々目らの研究成果を踏まえ、次の基礎式に基づき指数関数型の生物的擾乱等による拡散係数を仮定し、²¹⁰Pb、¹³⁷Csの再現を確認したのち、Co-PCBの底質中における挙動を検討した。詳細については、志々目ら²⁾の研究を参照されたい。

$$-\frac{\partial}{\partial z}(\omega c) + \frac{\partial}{\partial z}\left(D \frac{\partial c}{\partial z}\right) - \lambda c = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (1)$$

$$D = D_0 \exp(-0.693z/H) \quad (2)$$

ω : 底質の堆積速度 (cm・year⁻¹)

c : 底質中の対象物質の濃度 (pg・g⁻¹)

λ : 崩壊定数等 (year⁻¹)

D : 生物的擾乱等による底質中における拡散係数 (cm²・year⁻¹)

D_0 : 生物的擾乱等による底質表層における拡散係数 (cm²・year⁻¹)

H : 混合層に関するパラメーター (cm)

z : 底質表層からの深度 (cm)

2.2.2 異性体毎の分布を求めるための手法

次に上記の (1) および (2) の基礎式に基づき異性体毎に海水中を沈降する物質中に含まれるCo-PCB濃度を求めることは可能であるが、本研究では計算効率を向上させるために海水中を沈降する物質中と底質中の濃度の関係を記述できる行列 (以下「インパクトマトリックス」という。)を作成し、これを活用して海水中を沈降する物質中の濃度を異性体毎に簡易に求める手法を採用した。

まず、45年間にわたる各年毎のユニットインパルス (当該年のみ1の大きさとし、他の年は0の大きさとする) を式 (1) および (2) に入力した結果得られる0.02m間隔の底質鉛直方向に深度0.4mまでの濃度分布を基礎として20行×45列の行列 (A) (応答関数に相当) にまとめた。この行列を用いると、45年の各年に海水中を沈降する物質中の濃度で構成されるベクトル (x) と底質中の濃度分布で構成されるベクトル (b) は次の簡単な式で表現できる。

$$A x = b \quad (3)$$

上記の式はAとbを基礎としてxを推定する、いわゆる逆問題である。Christensenら¹⁰⁾は、150年間に海水中から底質に沈降するプロセスを15年毎の10期間に分割するとともに、底質を10層に分割して10行×10列のインパクトマトリックスを作成し、この逆行列を求める手法によりxに相当する亜鉛の経年変化を求めることについて検討している。この手法では、海水中を沈降する物質中に含まれている亜鉛の濃度のばらつきを15年間ずつ平均化することにより、平滑化することができ、逆行列を求めることが可能であったが、本研究のように45年間の短い期間を対象とした推定ではデータのばらつきに伴うノイズを平滑化することができる平均期間をとることは困難なため、適用することができない。したがって、本研究では行列xについて現実的な値を任意に与え、イタレーションによりbに合致する行列xを求めた。

2.2.3 東京湾流域の大気、淡水、海水、底質、土壌間のCo-PCBの挙動のモデル化

CoZMo-POPモデル⁸⁾は沿岸環境とその流域に着目してPOPs (残留性有機汚染物質) の挙動を記述できる非定常のマルチメディア物質収支モデルである。本研究においては、このモデルを活用することにより発生源から排出されるCo-PCBが環境中を移動し、海域の底質に至る過程をモデル化した。構成されるコンパートメントとしては大気、森林キャノピー、森林土壌、その他の土壌、淡水、淡水底質、海水、海水底質を想定している。各コンパートメント内では均一の濃度になっていることを前提としている。

当該モデルは、非定常モデルであり、いわゆるMackay型のフガシティーレベルIVモデル¹¹⁾である。各コンパートメント内のフガシティーの時間変化が計算され、これに各コンパートメントのフガシティー容量が乗じられ、結果としてコンパートメント内の化学物質の濃度が求められるモデルである。

各コンパートメント間の物質の移動等を記述する基礎式は次のとおりである⁸⁾。

大気コンパートメント

$$\begin{aligned} dM_A/dt = & d(V_A \cdot BZ_A \cdot f_A)/dt = E_A + D_{FA} \cdot f_F + D_{BA} \cdot f_B + \\ & D_{EA} \cdot f_E + D_{WA} \cdot f_W + D_{CA} \cdot f_C + D_{Ain} \cdot f_{Aut} - f_A \cdot (D_{RA} + D_{AF} + \\ & D_{AB} + D_{AE} + D_{AW} + D_{AC} + D_{Aut}) \end{aligned} \quad (4)$$

森林キャノピーコンパートメント

$$\begin{aligned} dM_F/dt = & d(V_F \cdot BZ_F \cdot f_F)/dt = E_F + D_{AF} \cdot f_A - f_F \cdot (D_{RF} + \\ & + D_{FA} + D_{FR}) \end{aligned} \quad (5)$$

森林土壌コンパートメント

$$dM_B/dt = d(V_B \cdot BZ_B \cdot f_B)/dt = E_B + D_{AB} \cdot f_A + D_{FB} \cdot f_F - f_B \cdot (D_{RB} + D_{BA} + D_{BW}) \quad (6)$$

その他の土壌コンパートメント

$$dM_E/dt = d(V_E \cdot BZ_E \cdot f_E)/dt = E_E + D_{AE} \cdot f_A - f_E \cdot (D_{RE} + D_{EA} + D_{EW}) \quad (7)$$

淡水コンパートメント

$$dM_W/dt = d(V_W \cdot BZ_W \cdot f_W)/dt = E_W + D_{AW} \cdot f_A + D_{BW} \cdot f_B + D_{EW} \cdot f_E + D_{SW} \cdot f_S - f_W \cdot (D_{RW} + D_{WA} + D_{WC} + D_{WS}) \quad (8)$$

淡水底質コンパートメント

$$dM_S/dt = d(V_S \cdot BZ_S \cdot f_S)/dt = D_{RS} \cdot f_W - f_S \cdot (D_{RS} + D_{LS} + D_{SW}) \quad (9)$$

海水コンパートメント

$$dM_C/dt = d(V_C \cdot BZ_C \cdot f_C)/dt = E_C + D_{AC} \cdot f_A + D_{RC} \cdot f_W + D_{LC} \cdot f_L + D_{OC} \cdot f_O - f_C \cdot (D_{RC} + D_{CL} + D_{CA} + D_{CO}) \quad (10)$$

海水底質コンパートメント

$$dM_L/dt = d(V_L \cdot BZ_L \cdot f_L)/dt = D_{CL} \cdot f_C - f_L \cdot (D_{RL} + D_{LL} + D_{LC}) \quad (11)$$

上記の式内の添字のA, F, B, E, W, S, C, Lは、それぞれ大気、森林、森林土壌、その他の土壌、淡水、淡水底質、海水、海水底質のコンパートメントを示す。また、Rについては、分解等による消失を意味する。

上記の各式内の f_i および BZ_i (i は、それぞれのコンパートメントを示す添字)は、それぞれMackayが提案¹¹⁾したモデルで用いられるフガシティーとフガシティー容量を示している。このフガシティーにフガシティー容量を乗じることにより各コンパートメント内の濃度が計算され、この濃度を各コンパートメントの容量(V_i)に乘じることによりコンパートメント内の化学物質の量(M_i)が算出される。また、物質移動係数である D_{ij} (コンパートメント i から j への移動を示す)にフガシティーを乗じることにより、コンパートメント間の物質移動量が算出される。また、 E_i は当該コンパートメント内における発生量である。

なお、当該モデルは、年間を通じた気温変化、海水温変化、森林キャノピーの体積変化、底質における生物学的擾乱等を考慮できるものとなっている。

次に、本モデルで使用されるパラメーター等については、原則としてWaniaら⁹⁾のデフォルト値を使用しているが、東京湾の流域に適用したことから、面積等の緒元は別途設定した。主要な条件等をTable 1に示す。また、予測の対象としたCo-PCBの異性体(#118, #105, #77)の物理化学的な特性については、基本的にはCoZMo-POPモデルの中でWaniaら⁹⁾が設定したデフォルト値を使用した。ただし、#77については、デフォルト値が設定されていないことから、分子量が類似の#52のデフォルト値を用いて予測を行った。また、底質中におけるCo-PCBの半減期については既存の研究成果^{12, 13)}が一部あるが、その推定値には幅があることから、基本的に底質中では分解しないことを仮定した。

Fig.2 Schematic representation of the environmental compartments and contaminant fate processes in CoZMo-POP.⁹⁾

計算にあたっては、まずCoZMo-POPモデルにより計算された淡水から海水への流入水量や底質に沈降する有機炭素の量が実測値等と整合がとれていることを確認した。

淡水から海水への流入量については、流域における降水量データを基礎として、本モデルにより計算された沿岸域に流入する水量が河川流入量の実測値と整合がとれていることを確認した。この結果、本モデルにより計算された東京湾への淡水の流入量は8.4km³/年であった。これに対し実測値は、9.5km³/年¹⁴⁾であり、実測値の方が約1割程度大きな値になっている。この誤差の原因としては、東京湾流域は、流域外の利根川から当該流域に導水されていることが原因と考える。このため、流域面積に当該地域の降水量を乗じても導水量を考慮しないかぎり厳密には東京湾への流入量を計算することができない。しかしながら、本モデルでは、流域外からの導水量を見込むことができないことから、このような誤差を許容せざるを得ないものである。

Table 1 Environmental input parameter

Parameters	Unit	value	remarks
Area			
Surface area of the Basin	km ²	7550	*1
Tokyo Bay(inner bay)	km ²	960	*1
Forest covered fraction of the terrestrial area	—	0.23	*1
Fraction of the drainage basin covered by fresh water	—	0.05	default value
Depth			
Average atmospheric height	km	2	default value
Average coastal water depth	m	15.6	
Average fresh water depth	m	2	default value
Average soil depth (forest)	m	0.1	default value
Average soil depth (others)	m	0.2	default value
Surficial sediment depth (fresh water)	m	0.05	default value
Surficial sediment depth (coastal water)	m	0.05	default value
Velocity etc.			
Rain rate	cm·year ⁻¹	155	*2
Evaporation loss from fresh water (fraction of input)	—	0.2	default value
Evaporation loss from coastal water (fraction of input)	—	1	default value
Evaporation loss from forest soil (fraction of input)	—	0.25	default value
Evaporation loss from other soil (fraction of input)	—	0	*3
Particle scavenging ratio	—	68000	default value
Volume fraction of solids in run-off water(forest)	—	0.0001	default value
Volume fraction of solids in run-off water(other)	—	0.0005	default value
Mass fraction of organic carbon in solid soil	—	0.02	default value
Primary productivity (fresh water)	gC·(m ² ·year) ⁻¹	153	default value
Primary productivity (coastal water)	gC·(m ² ·year) ⁻¹	1860	*4
Atmospheric residence time	days	48	default value

*1:Ministry of the Environment data

*2:Ministry of Land and Transport data

*3:100% of the run-off coefficient was assumed.

*4:Ogura ed.(1993)Tokyo Bay Its Environmental Changes, pp.67, Kouseisyakouseikaku,Tokyo.

また、海水中から底質への有機炭素の移動量についてはCoZMo-POPモデルにより計算された有機炭素の底質への沈降量に関するフラックスとコアサンプルの実測値から求められる有機炭素の海水中を沈降するフラックスを比較することによりモデルの妥当性を検証した。本モデルによって推定された底質に沈降する有機炭素のフラックスは、78.7kton/年であった。一方、底質表層近くの底質中のTOC濃度の実測値は25.8mg/gである⁷⁾。底質の重量堆積速度および東京湾の面積から求めた底質中に沈降する有機炭素のフラックスは63.9kton/年となる。本モデルにより推定された底質に沈降する有機炭素のフラックスは実測値と比較するとやや大きな値であるがおおむね妥当な値であり、この条件で計算を実施した。

3. 結果

3.1 東京湾の底質中のCo-PCBの挙動

志々目ら²⁾の研究結果によると、式(1)および(2)のモデルについて、底質コア中の²¹⁰Pbおよび¹³⁷Csの濃度分布が再現できるようキャリブレーションを行っている。この結果求められた生物的擾乱等による底質表層における拡散係数(D_0)および混合層に関するパラメーター(H)を使用して底質コア中のCo-PCB濃度(すべての異性体の濃度の合計値であり、毒性換算していない濃度)を基礎として、海水中を沈降する物質中に含まれるCo-PCB濃度の経年変化を推定している。この結果は、Fig.3に示すとおり、海水中を沈降する物質中のCo-PCB濃度のピークが発生する時期は、底質中Co-PCBの濃度のピークが発生する時期と比較して約10年前になっていたことが推定されている。

3.2 インパクトマトリクスを活用した海水中を沈降する物質中の濃度の推定

次に、インパクトマトリクスを活用して海水中を沈降する物質中に含まれる異性体毎のCo-PCB濃度を推定するために、まず、1954年から1998年までの各年のユニットインパルスをもとに(1)および(2)の基礎式に与えた。この結果得られた底質中の各層への寄与率をFig.4に示す。

Fig.4の寄与率は、各年毎のユニットインパルスを与えた際に当該インパルスによって形成される深度毎の寄与率の分布になっている。各グラフは右から左に向けて

Fig.3 Estimated chronological changes in Co-PCB concentrations in the substance that settled at the bottom of sea water and calculated and surveyed Co-PCB concentrations in bottom sediment.²⁾

1954年から1998年までの各年のユニットインパルスを与えた結果得られるものである。

この分布を基礎として作成される20行×45列の行列Aに海水中を沈降する物質中に含まれるものと推定された1954年から1998年までの各年の濃度によって構成されるベクトルxを乗じることにより、底質中のCo-PCB濃度分布のベクトルbを計算する。まず、(1)および(2)の基礎式により、志々目ら²⁾が推定した海水中を沈降する物質中のCo-PCB濃度をxとして与え、その結果得られる底質中の濃度分布と実測値を比較することによりインパクトマトリクスによる推定方法の妥当性を検証した。

この結果、次のFig.5に示すとおり実測値に近い値で推定されており、比較的良好に再現されている。

また、このインパクトマトリクスを活用した方法では、底質中の濃度は各年に海水中を沈降する物質中に含まれていたCo-PCB濃度によって形成される底質濃度の総和になっている。このため、底質中の各層について、各年に海水中を沈降したCo-PCBの寄与割合を推定することが可能になる。

ちなみに1970年から75年の間に海水中を沈降した物質による寄与を示したものがFig.6である。Fig.6の中の全ての年代の寄与は、各層(底質の年代で表示)において45年間に沈降した物質による寄与の総和(=底質中の濃度)を示している。また、同時に沈降物質中に含まれるCo-PCB濃度がピークとなった時期に相当する1970年から1975年の間(以下「ピーク時」という。)に沈降した物質による寄与の和も示している。ピーク時の沈降による寄与が最も大きくなっているのは、1980年代前半であり、その後急激に寄与が小さくなり、1990年代はほとんどその寄与が認められない結果になっている。このことから海水中を沈降する物質による影響は、約10年後の年代の層に顕著に現れ、約20年でその影響がほとんど無くなることが理解できる。

次にこの手法を用いて、海水中を沈降する物質中に含まれる各異性体毎のCo-PCBの濃度を推定した。この結果、海水中を沈降する物質中のCo-PCB濃度を基礎として計算した各異性体毎の底質中の濃度分布は、実測値をおおむね良好に再現することが確認された。

Fig.4 Contribution rates of unit impulse input to each sediment layer

Fig.5 Estimated and surveyed Co-PCB concentrations in sediment by depth.

Fig.6 Contribution of the substance that settled at the bottom of sea water in each year to the formation of Co-PCB concentration at the surface of the sediment.

以上の手法により、異性体別の海水中を沈降する物質中のCo-PCB濃度を各年毎に推定したものが Fig.7 である。この図によれば異性体の中で#118, #105, #77が全体の濃度の約90%を全年にわたって占めている。

3.3 東京湾流域の大気、淡水、海水、底質間のCo-PCBの挙動のモデル化

次に、コンパートメントモデルを活用し、Co-PCBの異性体である#118, #105, #77の3物質について経年的な大気環境中への放出量を推定した。1950年代から90年代に至るまでの経年的な排出ルートについては特定できないことから、ここではすべて大気中へ一様に排出されるものと仮定した。

以上の仮定をおいて#118について排出量を推定したものが Fig.8 である。この大気中への経年的な排出量をコンパートメントモデルに入力して計算した結果、海水中を沈降し底質表層に至った際の#118の濃度の経年変化は、Fig.9 に示す実線として計算された。これを Fig.7 に示す海水中を沈降する物質中に含まれる#118の濃度の経年変化 (Fig.9 の中では・印で表示) と比較すると良好な一致が見られた。このため、Fig.8 に示す#118の大気環境中への排出量を推定排出量とした。

Fig.7 Chronological changes in Co-PCB concentrations by isomers and homologues in the substance that settled at the bottom of sea water.

#118と同様の手法により#105と#77に関する大気環境への排出量を推定し、3つの異性体についての大気環境中への排出量の経年変化を示したものが Fig.10 である。さらに、この排出量と日本全国のPCB需要量のパターンを比較したものが Fig.11 である。

Fig.11 が示すように70年までは、全国PCB需要量と3つのCo-PCB異性体の環境中への推定排出量の間には明確な相関が見られる。また、ピーク年がいずれも70年になっており、タイミングも良好に説明できる。一方、需要量は70年以降急激に減少しており、大気環境中への排出量も減少しているが大気への排出は90年代まで継続しているものと解釈できる。

Fig.10 が示すとおり、全体のCo-PCBの排出量の約90%を占めると考えられる3つの異性体濃度の合計で見ると、ピーク時の70年頃には、2.5ton/年を超えるCo-PCBが環境中に排出されていたことが推定された。さらに、70年以降もピーク時に比べると少ない量ではあるがコンスタントに環境中に放出されており、90年代においても約600kg/年の排出量がある。

環境庁¹⁶⁾は、過去20年間 (1972年から92年) において、PCBの保管を続けた結果、全国で14~140ton/年のPCBが

Fig.8 Estimated chronological PCB118 emissions into atmosphere in Tokyo Bay Basin.

Fig.9 Comparison between Co-PCB concentrations in sediment estimated by the multimedia environmental model and the concentrations in the substance that settled at the bottom of sea water estimated by sediment mixing model.

Fig.10 Chronological changes in estimated PCB118, PCB105 and PCB77 emissions into atmosphere in Tokyo Bay Basin.

Fig.11 Chronological changes in estimated PCB118, PCB105 and PCB77 emissions into atmosphere and in the amounts of PCB demand in Japan.

紛失していると推定している。ただし、東京湾流域等地域ごとの紛失量については推定されていない。このため、便宜的に地域毎の出荷割合に基づき関東地域における紛失量を推定した。1962年～66年に出荷されたPCBの地域

別の比率をみると、関東は24.2%となっている¹⁷⁾。この割合に応じて関東地域でも紛失しているものと仮定すると関東における紛失量は3.39～33.9ton/年と推定される。一方、代表的なPCB製品であるKC300, KC400, KC500, KC600の等量混合製品中の#118, #105, #77のそれぞれの存在割合は、2.26%, 0.907%, 0.197%である¹⁶⁾。これらの割合に応じて関東で紛失していると想定される量の中に含まれる3異性体の合計量を推定すると0.114～1.14ton/年となる。一方、Fig.10の1972年から92年までの間の年平均排出量を求めると1.08ton/年となり、関東で紛失していると想定される3異性体の合計量の上限値に近い値になっている。

また、平井ら⁶⁾が、日本全国のCo-PCBの環境中への排出量を類似のコンパートメントモデルで予測した結果によれば、1998年の環境中の濃度分布を説明するためには、日本全国で1.4～14ton/年のCo-PCBが排出されている可能性があると推定している。この推定排出量に、先に述べた関東地域へのPCBの出荷率を乗じて、関東地域におけるCo-PCBの排出量をおおまかに見積ると、0.34～3.4ton/年となる。さらに、#118, #105, #77の3つの異性体の割合が、先に述べたとおり海水中を沈降する物質中では全体の約90%を占めていることを踏まえ、排出ベースでも同じ程度の割合だったと想定すると、3つの異性体の排出量は0.31～3.1ton/年と推定される。本モデルで推定した90年代における東京湾流域の環境中への3つの異性体の排出量は、約0.6ton/年であり、この範囲の中に含まれている。

以上の検証は数少ない排出量のデータを基礎としたものであるが、本モデルで推定したCo-PCBの3異性体の排出量はおおむね妥当であると考えられる。

3.4 淡水経路でCo-PCBを排出する場合の推定結果

以上説明したとおり、Co-PCBの環境中への排出については、すべて大気中に放出されることを想定して計算を行った。本来、大気、淡水、海水等の様々な媒体にCo-PCBは排出されているものと考えられ、単一の大気へ

Fig.12 Chronological changes in estimated PCB118, PCB105 and PCB77 emissions into fresh water environment in Tokyo Bay basin

の排出のみ考慮することは現実的ではないが、媒体毎の排出先について過去に遡って推定することは不可能である。このため、淡水にすべて排出することを仮定した場合と比較して排出先の媒体の違いによるCo-PCBの環境中への排出量に関する推定誤差を明確にすることとした。Co-PCBがすべて流域内の淡水中に排出されたことを前提として計算した結果が Fig.12 である。すべて大気中へ排出されることを仮定して計算した Fig.10 と比較すると、排出量のピークが発生する時期は1970年となり同じタイミングになっている。しかしながら、ピーク時の排出量は約2.2ton/年程度であり、大気中へ排出した場合と比較すると78%に相当する排出量になっている。

特に、70年代中旬以降の排出量は、淡水中に排出することを仮定した場合の方がより小さな排出量として推定された。1990年以降で見ると約0.24ton/年程度の排出量で推移しており、大気中へ排出することを仮定して計算した場合の約40%の値になる。

また、1972年から92年までの間の平均排出量を求めると、0.54ton/年であり、すべて大気中に排出されることを仮定して計算した場合の約半分の排出量になる。

このように全量を淡水中に排出することを前提とする場合、1970年中旬以降の排出量は特に小さな値になり、排出される媒体によって推定される量が異なる結果となっている。現実的には、大気中と淡水中、さらに海水中や土壌中への排出の組み合わせになっていると考えられるため、推定排出量は一定の幅があり得ることに留意する必要がある。

3.5 コンパートメントモデルに関する今後の課題

以上、コンパートメントモデルを活用することにより東京湾流域におけるCo-PCBの排出量を推定したが、このモデルに関する推定手法について今後改善すべき点について整理すると次のとおりである。

- (1) 当該モデルは東京湾流域と東京湾を媒体毎に単一のコンパートメントで構成しているため、発生源の地域分布等を考慮することができない。また、発生源から排出されたのち、排出先のコンパートメント内で均一な濃度になることを前提としており、当該コンパートメント内の拡散や移流による移動のプロセスはモデル化できない。
- (2) 東京湾流域外の水が利根川からの取水により東京湾流域に流入しているが、使用したコンパートメントモデルの特性上、この水量を表現できない。このため、東京湾に流入する水量が実測の水量と比較して1割程度不足している。このような流域外からの流入量を考慮できるモデルとする必要がある。
- (3) CoZMo-POPモデルは、カナダで開発されたモデルであり、森林とそれ以外の農地等の土地区分になっているため、市街地が比較的大きな割合を占める東京湾流域への適用については、改良が必要な面がある。
- (4) Persson¹⁸⁾は、海域中において富栄養化等により有機物質が生産されることから、これにPCBが吸着されるメカニズムを取り込むことにより、よりモデルの精度が向上することを指摘している。東京湾の富栄養化の程度は時代とともに変遷してきており、海域における内部生産量が年代によって異なっていたものと予想されるため、内部生産量を経年的に変化させ

ることをモデルに反映することも改善方策の一つになる。

- (5) フガシティーによる化学平衡を前提としたモデルについては、PCB等水オクタノール分配係数の大きな物質については、平衡状態に至るまでに長時間を要する¹⁹⁾。また、水オクタノール分配係数の大きな物質ほど有機物質に吸着して底質に移動しやすい傾向がある。これらの点については、コンパートメントモデルにより表現することには限界がある。
- (6) Persson¹⁸⁾の指摘によれば、吸着平衡を考慮する対象として粒子態の有機物質のみならず、溶存態の有機物質、煤状の物質を考慮することにより精度が大幅に向上することを指摘されており、このような要素を取り入れることによりモデルの精度が高まる可能性がある。
- (7) 本研究では東京湾の底質の代表地点を湾内の中央部の一点で代表させているが、複数の地点における検証を実施することにより精度を向上させることが課題である。

4. おわりに

本研究では、底質コアサンプル分析結果に基づき、東京湾流域におけるCo-PCBの排出量について推定する手法の検討を試みた。得られた主要な結論を以下に示す。

- (1) ピーク時（1970年から1975年の間）に沈降した物質による寄与率が最も大きくなっている底質の年代は、1980年代前半であり、その後の年代では小さくなっていることが示された。
- (2) 生物学的擾乱等を考慮した底質中の化学物質の挙動を説明できるモデルと複数媒体から構成されるコンパートメントモデルにより、東京湾流域で排出されたCo-PCBの環境中における挙動を明らかにした。推定された東京湾流域におけるCo-PCBの排出量の経年変化は、全国のPCB需要量の経年変化と整合が図られていることが示された。
- (3) 大気にすべて排出するシナリオと淡水にすべて排出するシナリオでは、いずれの場合も1970年代始めに排出量のピークがあったことが推定された。ただし、淡水に排出するシナリオは、大気に排出するシナリオと比較して排出量が小さくなることが推定された。過去に約5万4000tonのPCBが日本全国で使用¹⁰⁾されている。関東における出荷割合¹⁷⁾と代表的なPCB製品に含まれる全Co-PCB濃度中に占める#118, #105, #77の各々の濃度の割合¹⁶⁾を踏まえ、関東における3つの異性体の出荷ベースの量を見積ると439tonとなる。一方、本研究で推定された1954年から98年までの総排出量（大気へすべて排出することを仮定したケース）は46.4tonとなる。この推定総排出量は関東における推定出荷量の約1割強程度になると見込まれる。したがって、まだ約9割のCo-PCBが陸上に存在していることが予想され、今後とも環境中に継続して排出される可能性があるため、PCB等の適正処理を計画的に進めていくことが重要である。

なお、本研究については個人的な見解であり、所属先の見解ではないことを断っておく。

謝 辞

本研究は、京都大学大学院工学研究科武田信生教授、

慶應義塾大学大学院政策・メディア研究科渡辺正孝教授のご指導・ご助言をいただき遂行したものである。また、CoZMo-POPモデルについては、トロント大学Wania博士より利用許可をいただいた。ここに記して、感謝の意を表する。

(原稿受付 2006年1月30日)

(原稿受理 2006年6月13日)

コンパートメントモデルの使用記号

コンパートメント記号

A: 大気, F: 森林, B: 森林土壌, E: その他の土壌, W: 淡水, S: 淡水底質, C: 海水, L: 海水底質
 M_i : コンパートメント内の化学物質の量(mol)
 V_i : コンパートメントの体積(m^3)
 BZ_i : コンパートメントのフガシティー容量($mol \cdot (m^3 Pa)^{-1}$)
 f_i : コンパートメントのフガシティー(Pa)
 E_i : コンパートメント内の化学物質の排出量($mol \cdot h^{-1}$)
 D_{AF} : 大気から森林への物質移動係数($mol \cdot (hPa)^{-1}$)
 D_{AB} : 大気から森林土壌への物質移動係数($mol \cdot (hPa)^{-1}$)
 D_{AE} : 大気からその他の土壌への物質移動係数($mol \cdot (hPa)^{-1}$)
 D_{AW} : 大気から淡水への物質移動係数($mol \cdot (hPa)^{-1}$)
 D_{AC} : 大気から海水への物質移動係数($mol \cdot (hPa)^{-1}$)
 D_{FA} : 森林から大気への物質移動係数($mol \cdot (hPa)^{-1}$)
 D_{BA} : 森林土壌から大気への物質移動係数($mol \cdot (hPa)^{-1}$)
 D_{EA} : その他の土壌から大気への物質移動係数($mol \cdot (hPa)^{-1}$)
 D_{WA} : 淡水から大気への物質移動係数($mol \cdot (hPa)^{-1}$)
 D_{CA} : 海水から大気への物質移動係数($mol \cdot (hPa)^{-1}$)
 D_{FB} : 森林から森林土壌への物質移動係数($mol \cdot (hPa)^{-1}$)
 D_{BW} : 森林土壌から淡水への物質移動係数($mol \cdot (hPa)^{-1}$)
 D_{EW} : その他の土壌から淡水への物質移動係数($mol \cdot (hPa)^{-1}$)
 D_{WS} : 淡水から淡水底質への物質移動係数($mol \cdot (hPa)^{-1}$)
 D_{SW} : 淡水底質から淡水への物質移動係数($mol \cdot (hPa)^{-1}$)
 D_{CL} : 海水から海水底質への物質移動係数($mol \cdot (hPa)^{-1}$)
 D_{LC} : 海水底質から海水への物質移動係数($mol \cdot (hPa)^{-1}$)
 D_{LS} : 淡水底質における埋設による物質移動係数($mol \cdot (hPa)^{-1}$)
 D_{LL} : 海水底質における埋設による物質移動係数($mol \cdot (hPa)^{-1}$)
 D_{CO} : 海水から外海への物質移動係数($mol \cdot (hPa)^{-1}$)
 D_{OC} : 外海から海水への物質移動係数($mol \cdot (hPa)^{-1}$)
 D_{A0} : 外部の大気からモデル対象の大気中への物質移動係数($mol \cdot (hPa)^{-1}$)
 D_{A0t} : モデル対象の大気中から外部の大気への物質移動係数($mol \cdot (hPa)^{-1}$)
 D_{Ri} : コンパートメントにおける分解等による消失に関する物質移動係数($mol \cdot (hPa)^{-1}$)

参 考 文 献

- 環境庁(2000) 平成11年度公共用水域等のダイオキシン類調査結果, <http://www.env.go.jp/press/press.php3?serial=1486>.
- 志々目友博, 渡辺正孝(2004) 堆積物コア中のダイオキシン, フラン, Co-PCB等の濃度分布のモデル化に関する研究, 海岸工学論文集, **51**, 971-975.
- Yamashita, N., Kannan, K., Imagawa, T., Villeneuve, D. L., Hashimoto, S., Miyazaki, A. and Glesy, J. P. (2000) Vertical Profile of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, Biphenyls, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Alkylphenols in a Sediment Core from Tokyo Bay, Japan, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3560-3567.
- Hosomi, M., Matsuo, T., Dobashi, S., Katou, S. and Abe, H. (2003) Survey of dioxins in Tokyo Bay bottom sediment, *Marine Pollution Bulletin*, **47**, 68-73.
- 志々目友博, 渡辺正孝, 土井妙子(2002) 堆積物コア中の ^{137}Cs 濃度分布のモデル化に関する研究, 海岸工学論文集, **49**, 966-970.
- 平井康宏, 高月紘, 酒井伸一(2003) PCB処理促進によるリスク削減効果の検討, 環境化学, **13**(1), 103-115.
- 環境庁(1999) 平成10年度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, 117pp.
- Wania, F., Persson, J., Di Guardo, A. and McLachlan, M. (2000) A Fugacity-Based Multi-Compartmental Mass Balance Model of the Fate of Persistent Organic Pollutants in the Coastal Zone, 26pp., WECC Report.
- Wania, F., Persson, J., Di Guardo, A. and McLachlan, M. (2000) The POPCYCLING-Baltic Model A Non-Steady State Multicompartment Mass Balance Model of the Fate of Persistent Organic Pollutants in the Baltic Sea Environment, 81pp.
- Christensen, E. R. and Goetz, R. H. (1987) Historical Fluxes of Particle-Bound Pollutants from Deconvolved Sedimentary Records, *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 1088-1096.
- Mackay, D. (2001) Multimedia Environmental Models(The Fugacity Approach) Second Edition, pp. 181-183, Lewis Publishers.
- Kjeller, L. and Rappe, C. (1995) Time Trends in Levels, Patterns, and Profiles for Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, Dibenzofurans, and Biphenyls in a sediment Core from the Baltic Proper, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 346-355.
- Sinkkonen, S. and Paasivirta, J. (2000) Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling, *Chemosphere*, **40**, 943-949.
- 古川恵太(2004) 東京湾内における水の循環そのおもしろい特徴, 54-57, 国総研アニュアルレポート2004.
- (社)日本化学会編(1980) 環境汚染物質シリーズPCB, pp. 8-9, 丸善株式会社.
- PCB廃棄物処理事業評価検討会(2003) PCB廃棄物処理事業評価検討会〜中間とりまとめ〜, pp. 3-4.
- 日本水産学会編(1977) 海洋生物のPCB汚染, 恒星社厚生閣, p. 112.
- Persson, N. J. (2003) Models of the Distribution of Persistent Organic Pollutants in the Marine Environment, p. 38, Doctoral Thesis Stockholm University.
- Koelmans, A. A., Gillissen, Frits, M. W. and Van Der Berg, M. (1997) Organic Carbon Normalisation of PCB, PAH and Pesticide Concentrations in Suspended Solids, *Water Res.*, **31**, 461-470.