

2. 化学物質リスクの実態把握に関する研究

2. 1 目的

水生生物に関する環境基準の策定（平成 15 年度）、環境ホルモンへの社会的関心の高まりに加え、河川への油や化学物質の流出による水質事故や、工場から下水道への有害物質流入事故の増加など、水環境保全における化学物質を含めた水質管理の重要性が増加している。しかしながら、河川や下水道を管理する国や地方公共団体が、膨大な種類の化学物質について、流域単位で発生源や水環境中での存在量を把握することは、技術的にも経済的にも不可能に近く、さらに人や生態系へのリスクを評価し、流域内の関係者が一体となってリスク管理を行うことは容易ではない。

こうしたなかで、平成 13 年度から「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」（化管法）に基づく PRTR（Pollutant Release and Transfer Register：化学物質排出移動量届出制度）の集計が開始され、対象流域における化学物質排出実態の概要が把握可能となってきた。PRTR では、第 1 種指定化学物質（354 種類）の取扱量 1t/年以上かつ従業員数 21 名以上の事業所については、年間の水域、大気、土壌への排出量と下水道・廃棄物への移行量について届出の義務があり、その事業所毎の排出量（届出排出量）¹⁾を入手することができる。また、取扱量や従業員数が一定未満の事業所（裾切以下事業所）、農地、家庭、自動車等由来の化学物質排出量（届出外排出量）については都道府県毎の推計値²⁾が公表されている。PRTR の情報を河川流域における化学物質の排出量の把握に活用することができれば、排出削減対策を行うべき排出源の効率的な絞り込みが可能になるなど施策への活用が期待される。しかし、PRTR の情報で河川流域における化学物質の排出量の把握がどの程度可能かの検討はほとんど行われていない。

そこで、流域の基礎情報を収集した上で、流域毎の届出排出量、届出外排出量を推計し、モデル河川での実測調査結果と比較することにより、河川流域における化学物質の排出量の把握への PRTR 情報の活用可能性の検討を行った。

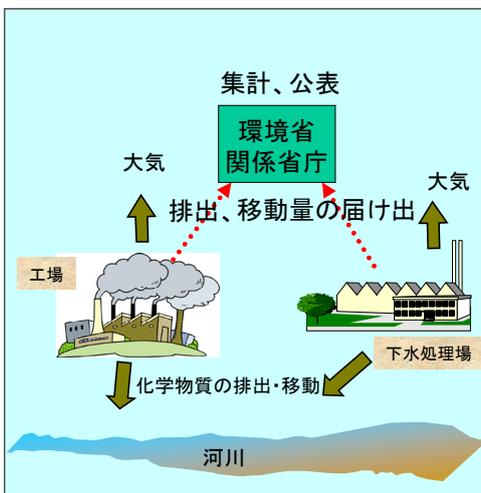


図 2.1 PRTR制度のスキーム

PRTR データ届出内容（個別事業所情報）

届出年度： _____ 整理番号： _____

届出先： _____

届出者	氏名又は名称	所在地		都道府県コード	市区町村コード
事業所	事業者の名称	事業者の名称(前回)	事業者の名称	事業者の名称(前回)	事業者の名称
	事業所の所在地	事業所の所在地		都道府県コード	市区町村コード
事業所において常時使用される従業員の数： _____ 人		別添特表(物質表)： _____ 枚(物質)			
区分	業種コード	業種名			
主たるもの	_____				
従たるもの	_____				

別添番号	第一種指定化学物質名称	排出量		事業所内土壌		事業所内埋立		移動量	
		大気	公共用水域	事業所内土壌	事業所内埋立	下水道	事業所外		
1	亜鉛の水溶性化合物	0.0	0.0	排出先名称	0.0	0.0	場所	0.0	0.0
2	E P N	0.0	0.0		0.0	0.0		0.0	0.0
3	カドミウム及びその化合物	0.0	0.0		0.0	0.0		0.0	0.0
4	クロム及び三価クロム化合物	0.0	0.0		0.0	0.0		0.0	0.0

注) 別添部分で、排出量・移動量の単位は「kg」、ただしダイオキシン類(番号179)は「ng-TEQ」。また、埋立場所は、1:安定型、2:管理型、3:遊離型を示す。

図 2.2 PRTRに基づく事業所からの化学物質排出量届出内容(例)

2. 2 対象地域の選定

平成 13 年度の PRTR の集計結果を用いて、①関東地方にある、②化学物質の流入量が多い、③適当な規模である（大きすぎない）の条件を満たす谷田川（群馬県館林市）をモデル河川に選定した。図 2.3 にモデル河川における測定ポイントと流域の PRTR 届出事業場の位置を、図 2.4 にその流量図を示す。

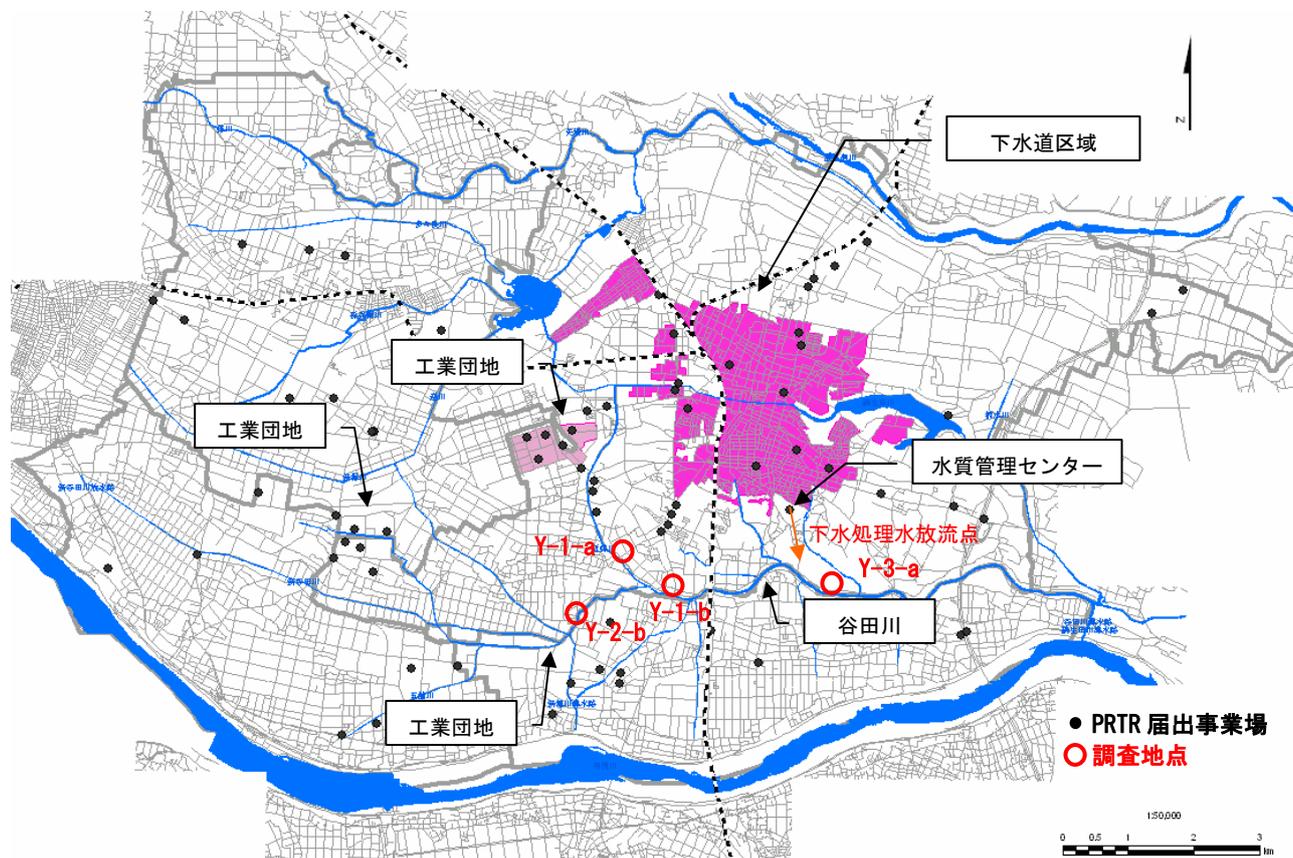


図 2.3 モデル河川における水質測定点および下水道区域、PRTR 排出事業場の位置

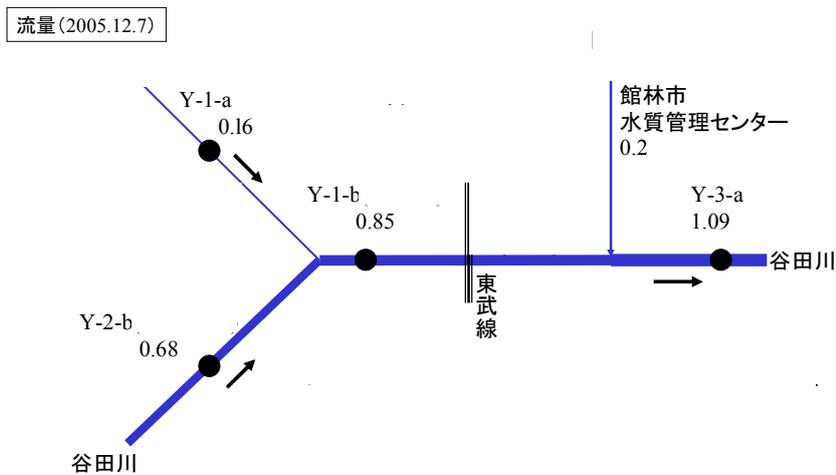


図 2.4 モデル河川の流量図 (単位はm³/s)



写真 2.1 Y-1-a地点

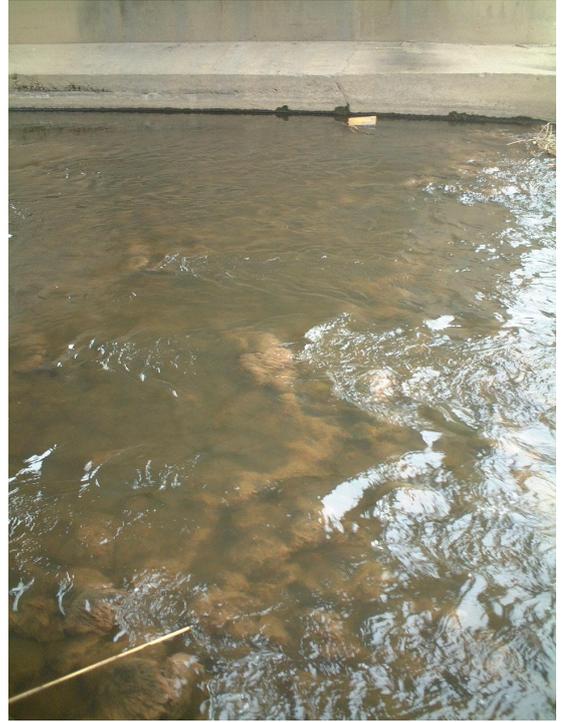


写真 2.3 Y-1-b地点



写真 2.2 Y-2-b地点



写真 2.4 水質管理センター放流口付近



写真 2.5 Y-3-a地点

2. 3 対象化学物質の選定

(1) 環境基準等に基づく調査対象化学物質の選定

PRTR 対象化学物質 (354 種類) を始め膨大な種類の化学物質全てについて調査を行うことは技術的、経済的に困難である。そこで、環境基準、要監視項目及び要調査項目 (環境基準の候補物質) の対象物質や、社会的に関心の高い環境ホルモン等、次の条件に合致する化学物質を選定した。

- ① 健康項目に係る環境基準項目で、平成 13 年度に環境基準値超過検体数が複数あった物質³⁾ (ただし、揮発性物質を除く)。(カドミウム、鉛、砒素、フッ素、ホウ素)
- ② 要監視項目で、平成 6~12 年度に河川において基準超過が複数見られた物質、または 10%以上の地点で検出された物質³⁾。(フェニトロチオン (MEP)、イプロベンホス (IBP)、ニッケル、モリブデン、アンチモン)
- ③ 要調査項目で、50%以上の検出率で検出された物質³⁾。(亜鉛及びその化合物、ウラン、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA)、1-オクタノール、1-デシルアルコール、銅及びその化合物、ニトリロ三酢酸、二硫化炭素、1-ノナノール、ビスフェノール A、マンガン及びその化合物)
- ④ 水生生物の保全に係る水質環境基準の設定について検討されている物質のうち、環境基準として設定された項目 (全亜鉛)、要監視項目として設定された物質 (クロロホルム、フェノール)
- ⑤ 平成 13 年度 PRTR 集計結果において、公共用水域への排出量が多い上位 10 物質⁴⁾。(フッ化水素及びその水溶性塩、ホウ素及びその化合物、エチレングリコール、マンガン及びその化合物、亜鉛の水溶性化合物、ポリ (オキシエチレン) ノニルフェニルエーテル、N,N-ジメチルホルムアミド、ポリ (オキシエチレン) アルキルエーテル、ε-カプロラクタム、トリクロロアセトアルデヒド)
- ⑥ 平成 13 年度 PRTR 集計結果において、下水道から公共用水域への排出量が多い上位 5 物質⁴⁾。(フッ化水素及びその水溶性塩、ホウ素及びその化合物、マンガン及びその化合物、亜鉛の水溶性化合物、クロム及び三価クロム化合物)
- ⑦ 内分泌かく乱物質のうち、河川において重要と思われる物質とその関連物質。(17β エストラジオール、エストロン、エストリオール、ノニルフェノール、ノニルフェノールエトキシレート、ノニルフェノキシ酢酸)

以上の①~⑦の物質のうち、検出率が極めて低い物質、PRTR 対象物質でありながらほとんど報告例がない物質、及び分析方法が確立されていない物質等は対象外とし、表 2. 1 に示す物質を調査対象物質 (30 物質) とした。

これらの物質について、平成 15 年度に対象地域において水質調査を実施した。水質測定ポイントは、対象地域図 (図 2.3) における下水処理場 (工業排水のみ受け入れ) の直下 (Y-1-a)、上流に工業地帯を抱える地点 (Y-2-b)、Y-1-a と Y-2-b からの河川が合流する地点 (Y-1-b)、下水処理場の放流水が流入した下流の地点 (Y-3-a) の河川 4 箇所であり、それぞれの箇所で 3 時間ごとの 24 時間コンポジット試料を作成した。水質測定は平成 16 年 2, 3 月の計 2 回実施した。水質分析方法を表 2.2 に示す。

水質調査の結果、表 2.1 の「15 年度検出」欄に「○」の記入されている 17 物質(群)が検出された。このうち対象流域で PRTR に基づく届出のある物質は 9 物質であり、残り 8 物質は PRTR の届出対象事業場以外に流域内に何らかの排出源があると考えられた。また PRTR 届出があるにもかかわらず水質調査で未検出の物質が 5 物質あり、環境中での存在量が微量で検出下限以下であるためと考えられた。

表 2.1 調査対象化学物質の選定理由及びモデル流域での検出物質

測定項目	環境基準				PRTR		内分泌かく乱	モデル流域	
	健康	要監視	要調査	水生	事業所から	処理場から		PRTR届出有	15年度検出
亜鉛及びその水溶性化合物			○	○	○	○		○	○
カドミウム	○							○	
鉛	○							○	
砒素	○							○	○
マンガン及びその化合物			○		○	○		○	○
ニッケル		○						○	○
アンチモン		○						○	
銅及びその化合物			○					○	○
クロム及び三価クロム化合物						○		○	○
ウラン			○						
フッ素	○				○	○			○
ホウ素	○				○	○		○	○
エチレンジアミン四酢酸(EDTA)			○						○
ニトリロ三酢酸			○						
1-オクタノール			○						
1-デシルアルコール			○						
1-ノナノール			○						
フェノール				○				○	
二硫化炭素			○						○
エチレングリコール					○			○	○
N,N-ジメチルホルムアミド					○			○	
ホリオキシエチレン型非イオン界面活性剤					○			○	○
クロロホルム				○					○
トリクロロアセトアルデヒド					○				
17β エストラジオール							○		
エストロン							○		○
エストリオール							○		
ノルフェノール							○		○
ノルフェノールエトキシレート							○		○
ノルフェノキシ酢酸							○		○

表 2.2 化学物質の分析方法

測定項目	出典等	分析法	検出限界 mg/l	単位
CODcr	JISK0102		0.5	mg/l
SS	JISK0102	GF法(1μm)	1	mg/l
亜鉛及び亜鉛の水溶性化合物	JISK0102	ICP発光分析法	0.0003	mg/l
鉛	JISK0102	ICP発光分析法	0.0007	mg/l
砒素	上水試験法	原子吸光度法	0.0001	mg/l
マンガン及びその化合物	上水試験法	原子吸光度法	0.0004	mg/l
ニッケル	JISK0102	ICP発光分析法	0.0003	mg/l
アンチモン	JISK0102	原子吸光度法	0.009	mg/l
銅及びその化合物	JISK0102	ICP発光分析法	0.0003	mg/l
クロム及び三価クロム化合物	JISK0102	ICP発光分析法	0.005	mg/l
カドミウム	上水試験法	原子吸光度法	0.0007	mg/l
ウラン	上水試験法	ICP-MS	0.0002	mg/l
フッ素	上水試験法	イオンクロマトグラフ	0.05	mg/l
ホウ素	上水試験法	ICP-MS	0.006	mg/l
エチレンジアミン四酢酸(EDTA)	H12要調査項目調査マニュアル	GC-MS	2	μg/l
ニトリロ三酢酸(NTA)	K0101 GC/MS同時分析		6	μg/l
1-オクタノール			0.002	μg/l
1-デシルアルコール	GC/MSによる同時分析	GC-MS	0.003	μg/l
1-ノナノール			0.002	μg/l
フェノール	上水試験法	GC-MS	0.3	μg/l
二硫化炭素	GC/MS	GC-MS	0.01	μg/l
エチレングリコール	GC/MS	GC-MS	0.8	μg/l
N,N-ジメチルホルムアミド	GC/MS	GC-MS	0.065	μg/l
ホリオキシエチレン型非イオン界面活性剤	GC/MS	GC-MS	2.5	μg/l
クロロホルム	GC/MS	GC-MS	0.001	μg/l
トリクロロアセトアルデヒド(モノハイドレート)	上水試験法	GC-MS	1	μg/l
17β エストラジオール	下水試験法LC/MS/MS		0.0005	μg/l
エストロン	同時分析		0.0005	μg/l
エストリオール			0.0005	μg/l
ノルフェノール	下水試験法	GC-MS	0.03	μg/l
ノルフェノールエトキシレート(n=1)	下水試験法	HPLC	0.1	μg/l
ノルフェノールエトキシレート(n=2)			0.1	μg/l
ノルフェノールエトキシレート(n=3)			0.1	μg/l
ノルフェノールエトキシレート(n=4)			0.1	μg/l
ノルフェノールエトキシレート(n=5)			0.1	μg/l
ノルフェノキシ酢酸(n=1)	下水試験法	GC-MS	0.001	μg/l
ノルフェノキシ酢酸(n=2)			0.001	μg/l
ノルフェノキシ酢酸(n=3)			0.001	μg/l
ノルフェノキシ酢酸(n=4)			0.001	μg/l
ノルフェノキシ酢酸(n=5)			0.001	μg/l

2. 4 対象地域における化学物質の存在量の実態調査

モデル流域で検出され、かつPRTRの届出がある物質のうち、水生生物の保全に係る環境基準物質であり、比較的高濃度で検出された亜鉛及び環境ホルモンであるノニルフェノール及びその前駆物質であるノニルフェノールエトキシレート (n=1~3)・ノニルフェノキシ酢酸 (n=1~3) について、平成16、17年度に詳細な実態調査を実施した(各物質の詳細情報については注1、2を参照)。水質測定ポイントは、対象地域図(図2.3)における下水処理場(工業排水のみ受け入れ)の直下(Y-1-a)、上流に工業地帯を抱える地点(Y-2-b)、Y-1-aとY-2-bからの河川が合流する地点(Y-1-b)、下水処理場の放流水が流入した下流の地点(Y-3-a)の河川4箇所ならびに館林市水質管理センターの流入水及び放流水である。それぞれの箇所で3時間ごとの24時間コンポジット試料を作成した。水質測定は平成17年(2,3月,12月)の計3回実施した。河川での測定対象試料は水質、懸濁態、底質の3種類とした。

注1: 亜鉛について

■用途・排出源⁵⁾

生活系：人類にとって必須元素である亜鉛の含有率が多い食品としては、かき、小麦はいが、かつお類加工品(塩辛)、パプリカ等があり、飲料類としては、ココア(ピュアココア)、緑茶類(抹茶)等に多く含まれている。また、亜鉛成分が多い生活用品としては、日焼け止め、ファンデーション、シャンプー等があげられる。これらは、し尿や生活雑排水等に含まれて排出される。

事業系：塩化亜鉛は、マンガン乾電池の電解液に使われるほか、活性炭や染料、農薬を製造する際に使用される。また、塩化亜鉛の水溶液は金属酸化物を溶かすため、めっきをする際に表面を洗浄する目的で用いられる。さらに、塩化亜鉛は、温水ブローに導管腐食防止剤として添加される場合がある。次に、硫酸亜鉛は、レーヨンの製造工程で液体のレーヨンを凝固させるための溶液として使用される。また、結膜炎などの目の炎症を抑える目薬の添加剤、育児やペット・家畜用の粉ミルクの中にはミネラル分を強化する目的で添加されている製品がある。そのほか、ボルドー液(殺菌剤)などの農薬には、農作物への薬害を防止するために混合されている。

自然系：日本の亜鉛鉱床には、豊羽鉱山、尾小屋鉱山、生野鉱山、対州鉱山等が含まれる鉱脈型鉱床、小坂鉱山等が含まれる黒鉱型鉱床、神岡鉱山等が含まれるスカルン型鉱床と3つのタイプがあるが、これらが発生源となり、公共用水域の亜鉛濃度が上昇する場合がある。

非特定汚濁源：道路の路面排水中に含まれる亜鉛や、農薬類に含まれる亜鉛等が挙げられる。

■健康影響⁶⁾

毒性：亜鉛は人にとって必須元素で、たんぱく質や核酸の代謝にかかわって、正常な生命活動を維持するのに必要な栄養素で、欠乏すると味覚障害、皮膚や粘膜への障害などが起こる。一方、過剰な亜鉛の摂取は、必須元素のひとつである銅の吸収を妨げるおそれがある。なお、労働安全衛生法による管理濃度、日本産業衛生学会による作業環境許容濃度は設定されていないが、塩化亜鉛について、米国産業衛生専門家会議(ACGIH)は1日8時間、週40時間の繰り返し労働における作業者の許容限界値を1 mg/m³と勧告している。

体内への吸収：人が亜鉛を体内に取り込む可能性があるのは、主に飲み水や食事によると考えられる。

体内に入った亜鉛は、便や汗に含まれて排せつされる。

影響：亜鉛の許容上限摂取量は1日当たり30 mgとされている。平成15年度国民健康・栄養調査によると、日本人の亜鉛の摂取量は1日当たり5~10 mgとなっている。

■生態影響⁶⁾ 亜鉛は河川、湖沼、海や川底の泥などから広く検出されている。水生生物保全の観点から定めた水質環境基準値を超過している地点が多数ある。

■環境基準等⁵⁾

水道法：水道水質基準値 1.0 mg/L 以下(味覚及び色の観点から亜鉛として設定)

水質環境基準(水生生物の保全)：(全亜鉛として設定)

河川及び湖沼(生物A[イワナ・サケマス域]、生物特A[イワナ・サケマス特別域]、生物B[コイ・フナ域]、生物特B[コイ・フナ特別域])：0.03 mg/L

海域(生物A；一般海域) 0.02 mg/L、 海域(生物特A；特別域) 0.01 mg/L

水質汚濁防止法：排水基準 5 mg/L (亜鉛含有量)

食品衛生法：食品添加物の指定添加物(硫酸亜鉛)、母乳代替品許容使用量；亜鉛として 0.6 mg/L 以下

化学物質の調査と同時に、有機物の汚濁指標として COD_{Cr} の測定を実施した（計 5 回）。また底質中の有機物の汚濁指標として、有機性炭素(TOC)の測定を実施した（1 回）。各地点における分析結果をまとめたものを図 2.7～図 2.16 に示す。なお参考に、モデル河川流域の館林市が調査した BOD の調査結果を図 2.6 に示す。

流下方向に対する変動に関しては、COD_{Cr} の場合、全ての調査時において Y-1-a 地点 が低い一方で、Y-2-b 地点 が高い値を示す傾向が見られた。しかしながら、亜鉛・ノニルフェノール・ニルフェノールエトキシレート・ノニルフェノキシ酢酸については、COD_{Cr} とは逆に、Y-1-a 地点 が高い一方で、Y-2-b 地点 が低い値を示す傾向を示した。このことから、Y-1-a 地点上流には重金属類や界面活性剤を多く排出する排出源が存在することが示唆される。

また、底質中への濃縮倍率（底質中濃度／水相濃度）で見ると、亜鉛・ノニルフェノール・ニルフェノールエトキシレート・ノニルフェノキシ酢酸のいずれも谷田川と近藤川の合流点である Y-1-b 地点で比較的高かった。有機性炭素（TOC）の底質中濃度が Y-1-b 地点で最も高いことから、有機性炭素が高い地点では亜鉛・ノニルフェノール・ニルフェノールエトキシレート・ノニルフェノキシ酢酸が比較的高い濃度で蓄積していることが示唆される。

亜鉛・ノニルフェノール・ニルフェノールエトキシレート・ノニルフェノキシ酢酸について 2005 年 12 月の調査結果を基に、下水放流水から河川への流入を含めた各地点での物質収支（水中濃度[mg/L]と水量[m³/s]の積）を取った結果を図 2.17～図 2.20 に示す。図中の右矢印が各地点からの単位時間当たりの河川中の物質移動量を示し、破線の矢印は各地点での物質収支の差分（各地点における流出量と流入量の差）を示す。

亜鉛については、Y-1-b 地点、Y-3-a 地点でいずれも物質流入量より流出量が小さく、大気への揮発や生物分解は生じないため、差分は底泥へ蓄積されていると考えられる。

ノニルフェノール・ニルフェノールエトキシレートについては、亜鉛と同様 Y-1-b 地点、Y-3-a 地点でいずれも物質流入量より流出量が小さく、差分は底泥への蓄積の他、大気への揮発や生物分解が考えられる。一方ノニルフェノキシ酢酸については、Y-1-b 地点、Y-3-a 地点でいずれも物質流入量より流出量が大きく、その理由として前駆物質（EO 鎖のより長いノニルフェノールエトキシレート等）からの生物分解等が考えられる。

このように、河川中で化学物質は、底泥への蓄積、大気への揮発、生物分解等により複雑な挙動を示し、ノニルフェノキシ酢酸のように他物質からの生成等により増加する物質もある。河川に排出された化学物質の挙動を把握するためには、こうしたメカニズムの解明が必要である。（なお参考資料 2 に、ノニルフェノール、ニルフェノールエトキシレート・ノニルフェノキシ酢酸について、モデルを用いた挙動の解析を行った結果を示す。）



図 2.6 モデル河川流域における水質の状況(BOD) [単位は mg/l]

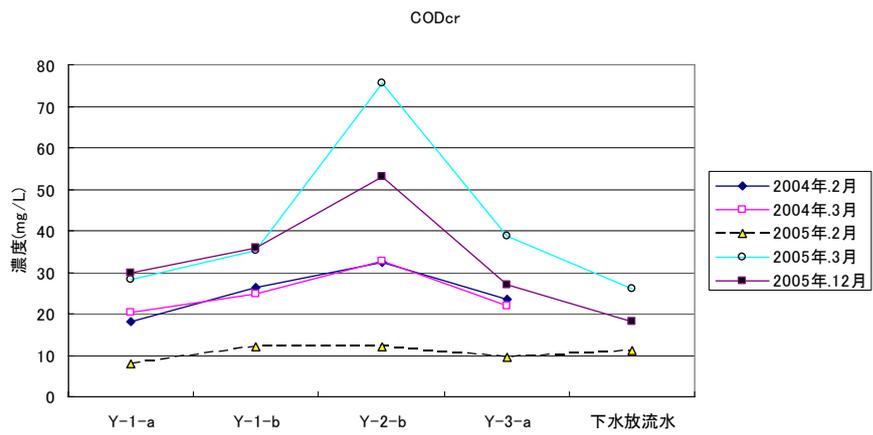


図 2.7 モデル河川における水質の状況 (CODcr)

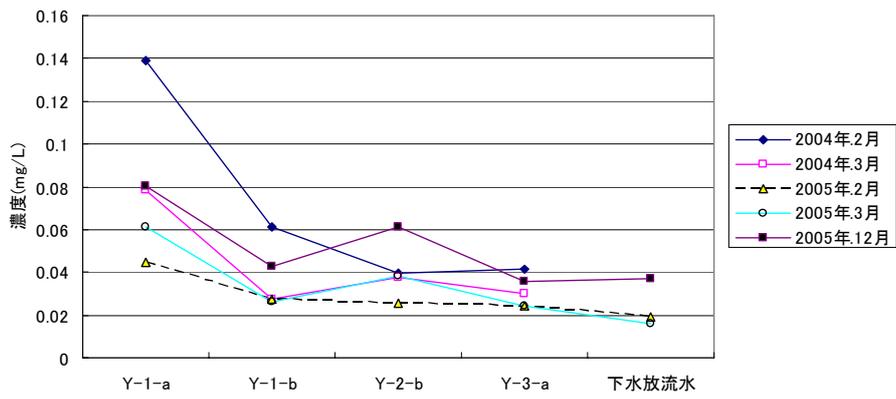


図 2.8 モデル河川における水質の状況(垂鉛及び垂鉛の水溶性化合物)

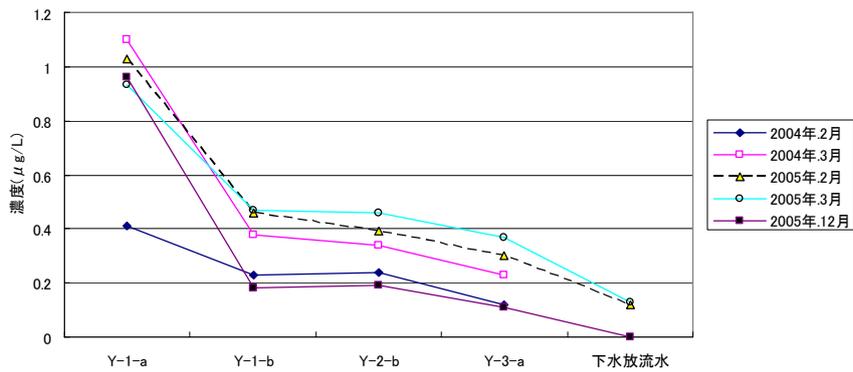


図 2.9 モデル河川における水質の状況(ノニルフェノール)

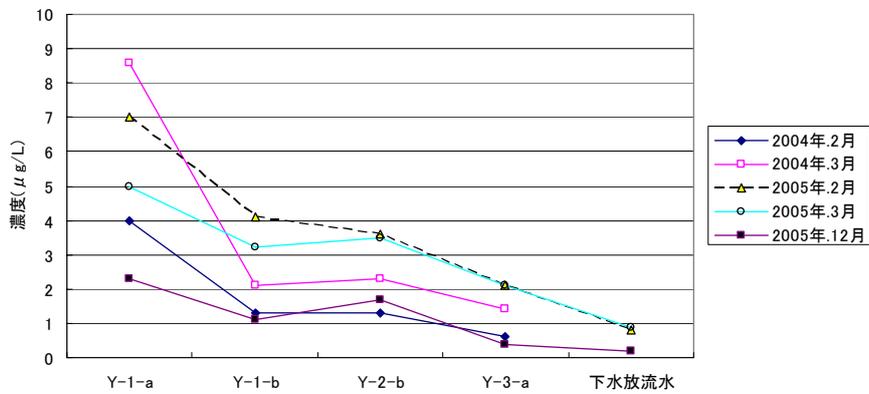


図 2.10 モデル河川における水質の状況(ノニルフェノールエトキシレート(n=1~3))

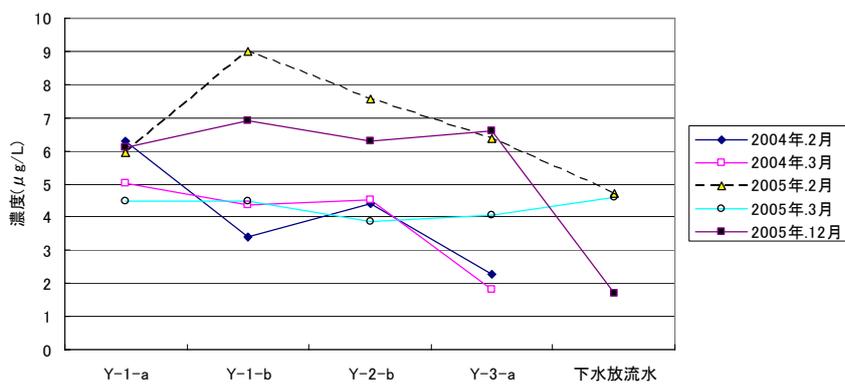


図 2.11 モデル河川における水質の状況(ノニルフェノキシ酢酸(n=1~3))

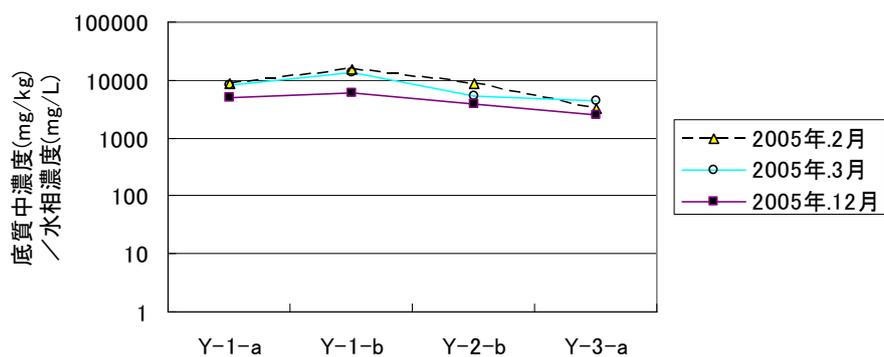


図2. 12 モデル河川における化学物質の底質中濃度／水相濃度(垂鉛及び垂鉛の水溶性化合物)

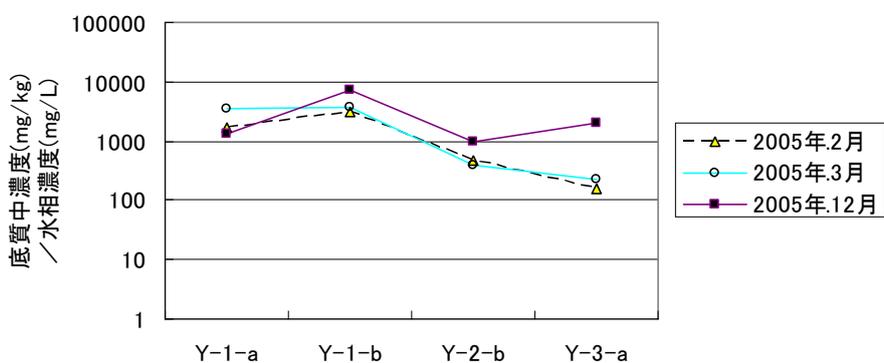


図2. 13 モデル河川における化学物質の底質中濃度／水相濃度(ノニルフェノール)

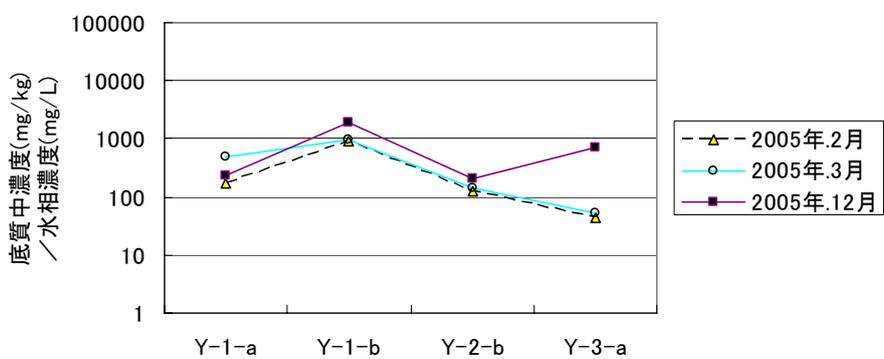


図2. 14 モデル河川における化学物質の底質中濃度／水相濃度(ノニルフェノールエトキシレート(n=1~3))

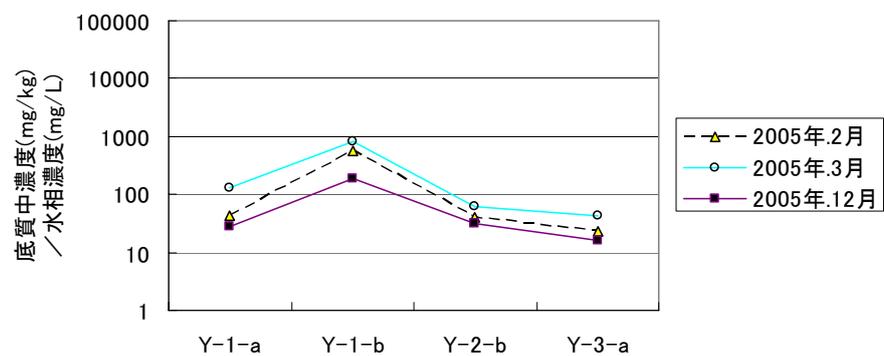


図2. 15 モデル河川における化学物質の底質中濃度／水相濃度(ノニルフェノキシ酢酸(n=1~3))

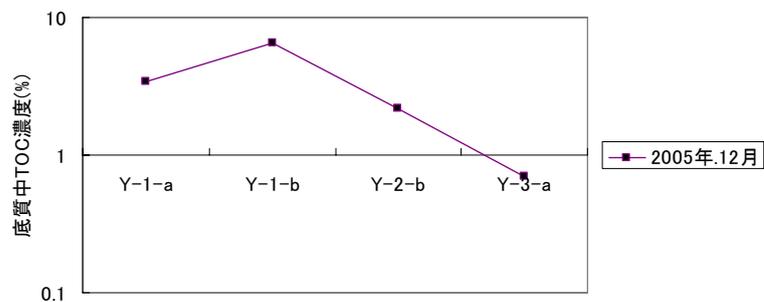
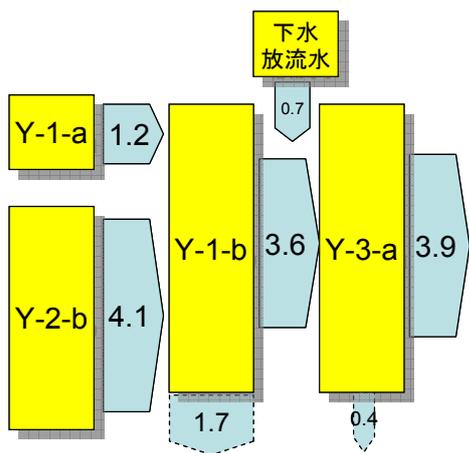
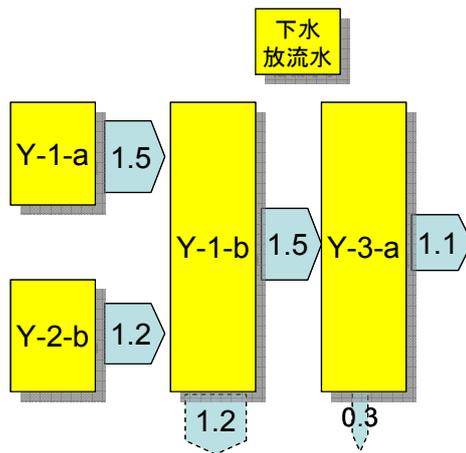


図2.16 モデル河川における有機性炭素の底質中濃度



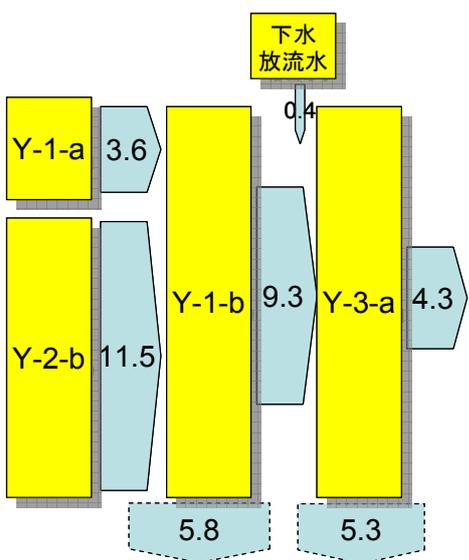
亜鉛(単位: $10^{-2}g/s$)

図 2.17 モデル河川における化学物質の物質収支 (亜鉛)



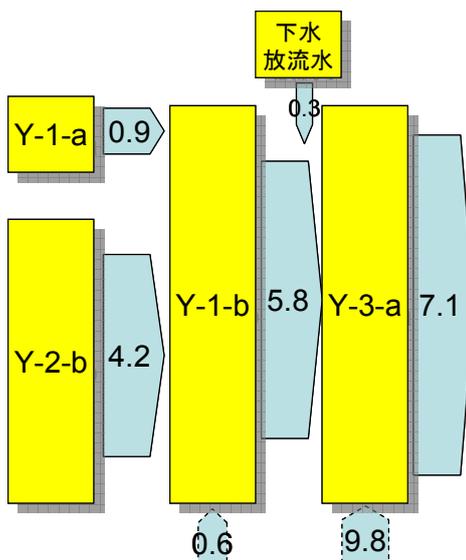
ノニルフェノール(単位: $10^{-1}mg/s$)

図 2.18 モデル河川における化学物質の物質収支 (ノニルフェノール)



ノニルフェノールエトキシレート (n=1~3)(単位: $10^{-1}mg/s$)

図 2.19 モデル河川における化学物質の物質収支 (ノニルフェノールエトキシレート)



ノニルフェノキシ酢酸 (n=1~3)(単位: mg/s)

図 2.20 モデル河川における化学物質の物質収支 (ノニルフェノキシ酢酸)

2. 5 PRTRを活用した化学物質排出量の推定手法の検討

(1) PRTR 届出外排出量の推計対象とする排出源の選定

亜鉛、ノニルフェノール、ノニルフェノールエトキシレート、ノニルフェノキシ酢酸について、流域の基礎情報を収集した上で、流域毎の届出排出量、届出外排出量を推計し、モデル河川での実測調査結果と比較することにより、河川流域における化学物質の排出量の把握へのPRTR情報の活用可能性の検討を行うこととした。

なお、化学物質排出把握管理促進法（化管法）に基づき、事業者から届出される第一種指定化学物質の排出量を「届出排出量」といい、それ以外の第一種指定化学物質の排出量を届出外排出量という。届出外排出量には、対象業種に属する事業者からの排出量でありながら届出対象とならない排出量（従業員数や年間取扱量の要件を満たさないもの）が含まれるが、そのような裾切以下事業者からの排出量を除いた全ての届出外排出量を非点源排出量という。

表 2.3 届出外排出量と非点源排出量²⁾

届出外排出量			
裾切以下事業者	非点源排出量		
	非対象業種	家庭	移動体
従業員数21人未満 取扱量1t未満	農林水産業 建設業 医療業、等	家庭用塗料 家庭用接着剤 住居用洗浄剤、等	自動車・二輪車 船舶 航空機、等

表 2.4 届出外排出源²⁾

1	裾切以下	15	船舶
2	農業	16	鉄道車両
3	殺虫剤	17	航空機
4	接着剤	18	水道
5	塗料	19	オゾン層破壊物質
6	漁網防汚剤	20	ダイオキシン類
7	医薬品	21	低含有率物質
8	洗浄剤・化粧品等		殺藻剤
9	防虫剤・消臭剤		農業以外の除草剤
10	汎用エンジン		医薬品以外の殺菌剤
11	たばこの煙		可塑剤
12	自動車		難燃剤
13	二輪車		銃弾
14	特殊自動車		ガス石油燃焼機器

表 2.5 届出外排出量の推定対象とする排出源

	裾切以下	農業	殺虫剤	生活雑排水
亜鉛	○	○		○
ノニルフェノール	○		○	○
ノニルフェノールエトキシレート		○	○	○
ノニルフェノキシ酢酸				○

対象流域における届出外排出量の推定対象とする排出源は、表 2.5 のとおり選定した。なお選定にあたっては平成 15 年度 PRTR 届出外排出量の推計方法等の概要²⁾で示されている排出源の対象から外れているが一定の排出源と考えられる家庭からの生活雑排水も対象に含めることとした。

(2) 裾切以下事業所からの排出量の推計方法

亜鉛については、裾切以下事業所からの排出量の推計は、群馬県から提供頂いた対象地域における特定施設の排水量データに、平成 16 年度水質汚濁物質排出量総合調査（環境省）⁸⁾に示される各物質の代表特定施設排水濃度を乗じることにより算出した。

ノニルフェノールおよびノニルフェノールエトキシレートに関する裾切以下の推計は、「平成 15 年度 PRTR 届出外排出量の推計方法等の概要」に示される、対象業種を営む事業者からの裾切以下の排出量

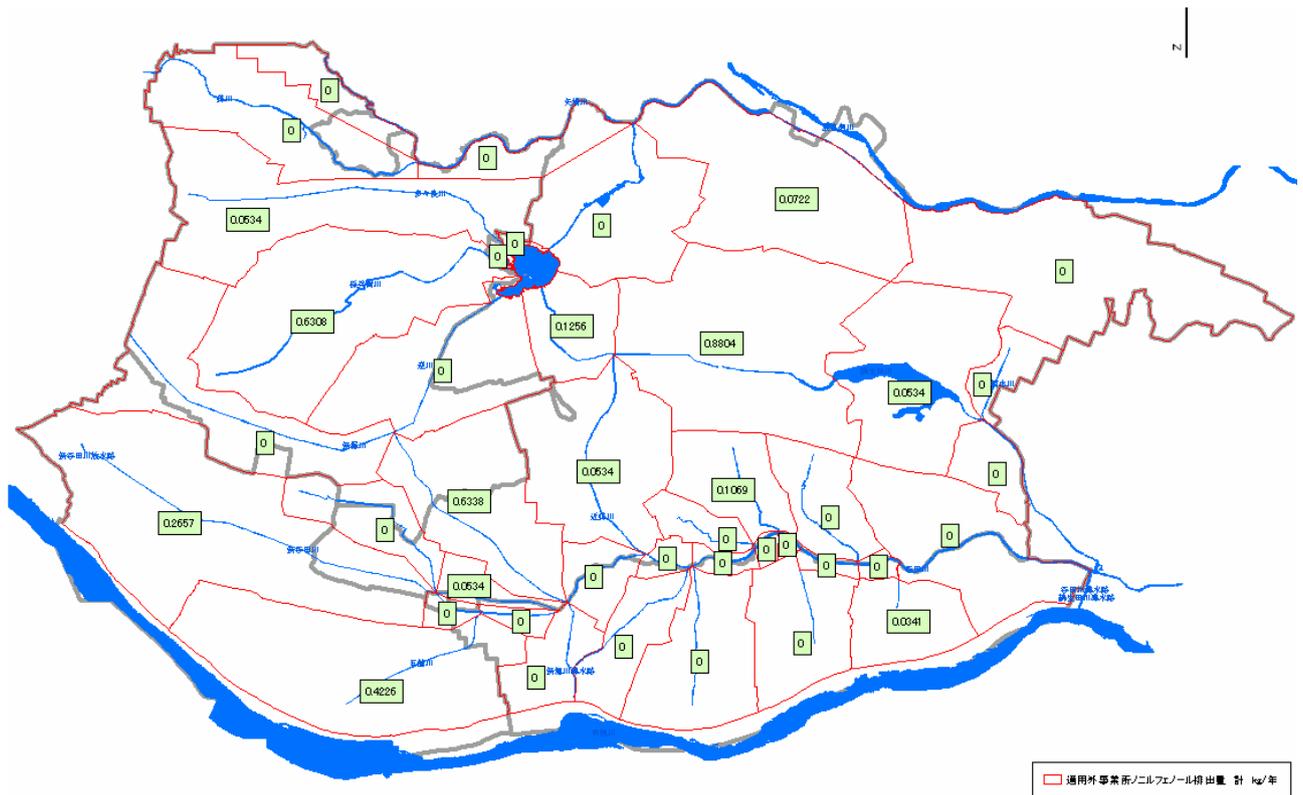


図 2.22 モデル河川における裾切以下事業所からの排出量推計値(ノニルフェノール)



図 2.23 モデル河川における裾切以下事業所からの排出量推計値(ノニルフェノールエトキシレート)

(3) 農薬による排出量の推計方法

平成 15 年度 PRTR 届出外排出量の推計方法等の概要²⁾に示されている、対象物質の発生源となる土地利用（亜鉛であれば果樹園、ノニルフェノールエトキシレートであれば田、果樹園、畑、家庭、ゴルフ場、森林、その他の非農耕地）別の群馬県の排出量推計値を、群馬県の各土地利用毎の面積で除することにより、土地利用別の排出量原単位を推定した。なお、群馬県における田、果樹園、畑、家庭、森林、その他の非農耕地の面積は、各々耕地及び作付面積統計（平成 15 年度）⁹⁾、果樹生産出荷統計（平成 15 年度）¹⁰⁾、耕地及び作付面積統計（平成 15 年度）⁹⁾及び野菜生産出荷統計（平成 15 年度）¹¹⁾、国土数値情報¹²⁾における建物用地面積、農林業センサス（2000 年）¹³⁾における人工林面積、国土数値情報¹²⁾の土地利用メッシュ（1997 年度版）の荒地面積から求め、ゴルフ場については対象地域内に存在しないことから推定対象から外した。

そして、対象流域における農薬からの対象物質の排出量は、推定された群馬県における土地利用別の排出量原単位を流域ごとの各土地利用面積に掛け合わせて推定した。対象流域における土地利用面積は、国土数値情報¹²⁾土地利用メッシュ(1997 年度版)を用いたが、果樹園・畑については 1997 年度版では項目から削除されているため、1987 年版を用いた。

対象流域における土地利用メッシュデータ(1987 年度版及び 1997 年度版)および亜鉛、ノニルフェノール、ノニルフェノールエトキシレートの農薬による排出量マップを図 2.24～27 に示す。

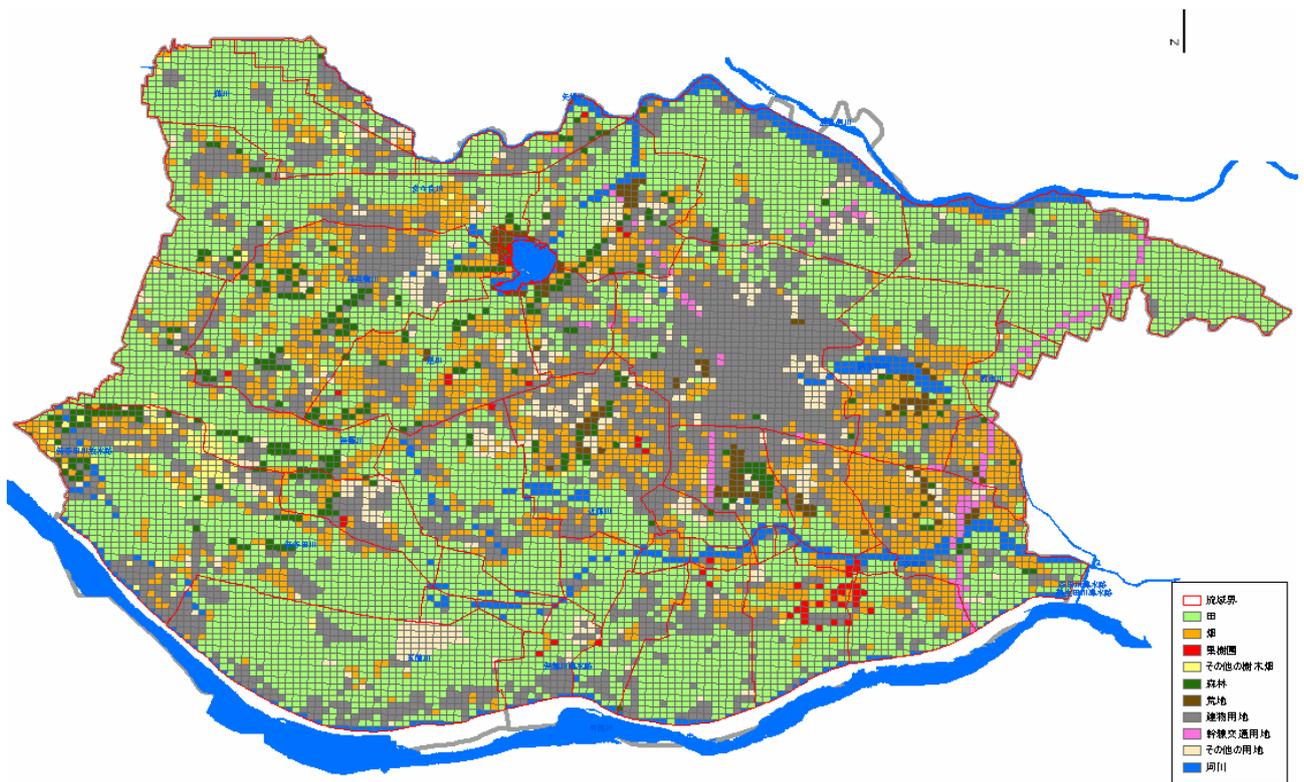


図 2.24 モデル河川における土地利用状況別メッシュデータ(1987 年度版)

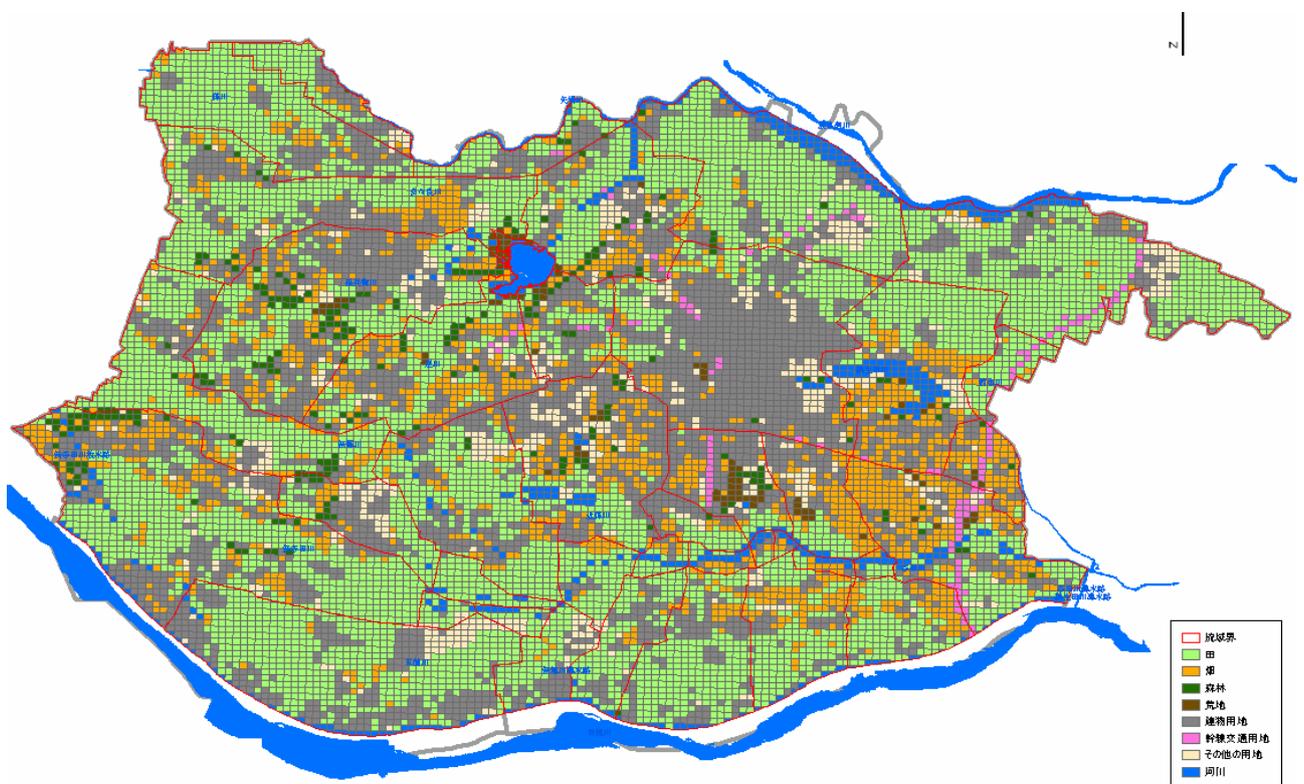


図 2.25 モデル河川における土地利用状況別メッシュデータ(1997 年度版)

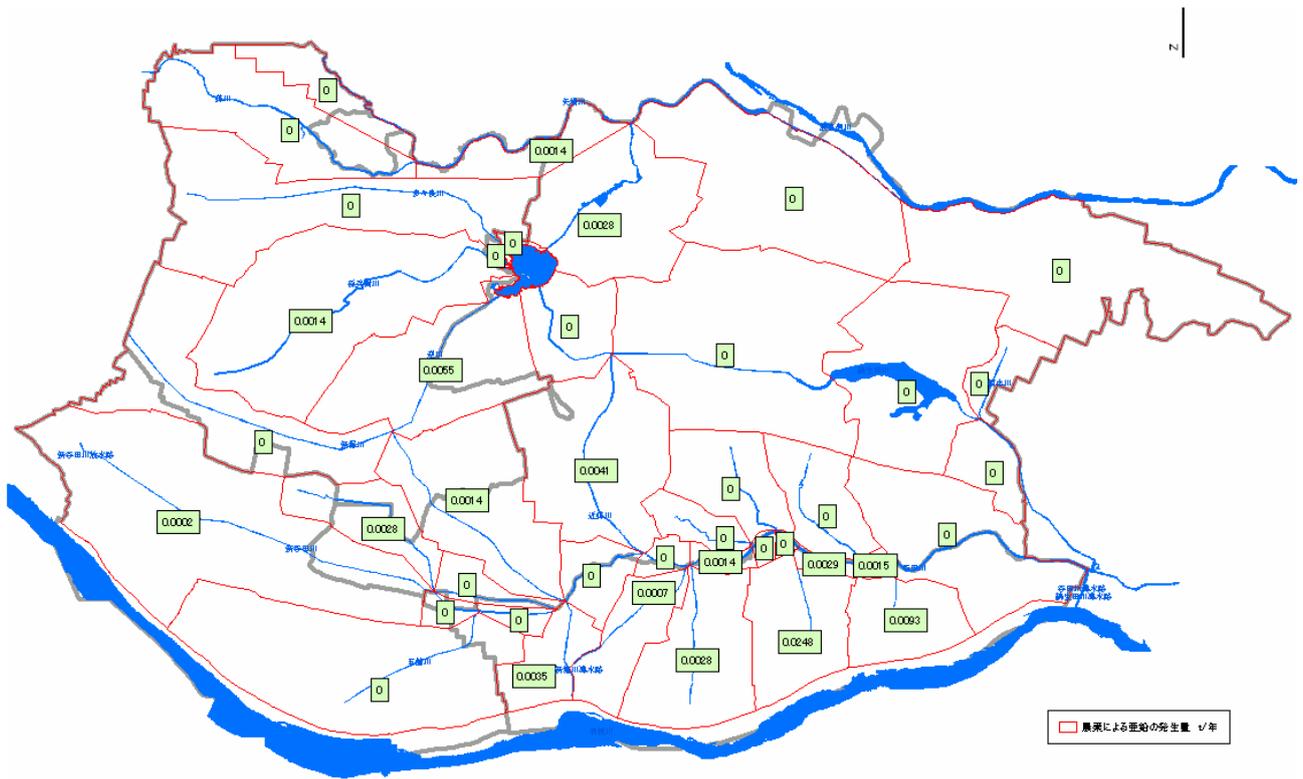


図 2.26 モデル河川における農業による排出量推計値(亜鉛)

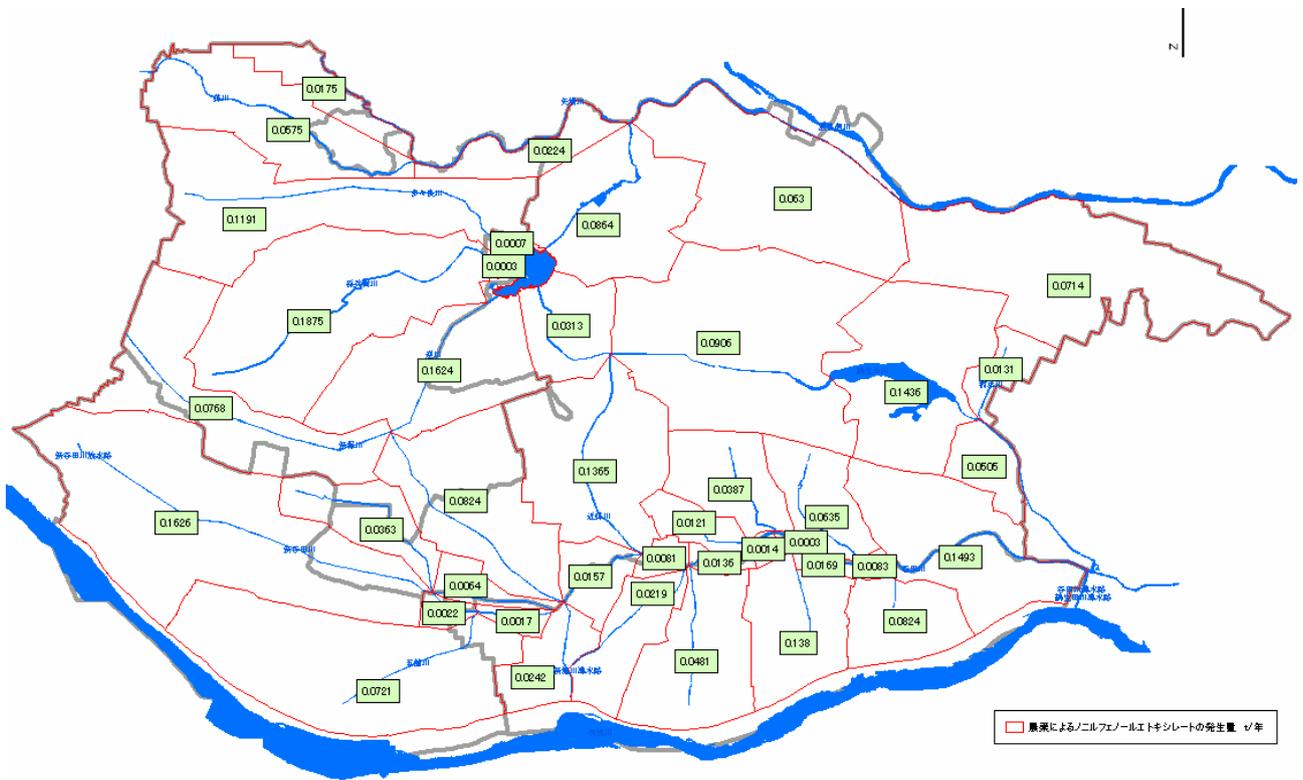


図 2.27 モデル河川における農業による排出量推計値(ノニルフェノールエトキシレート)

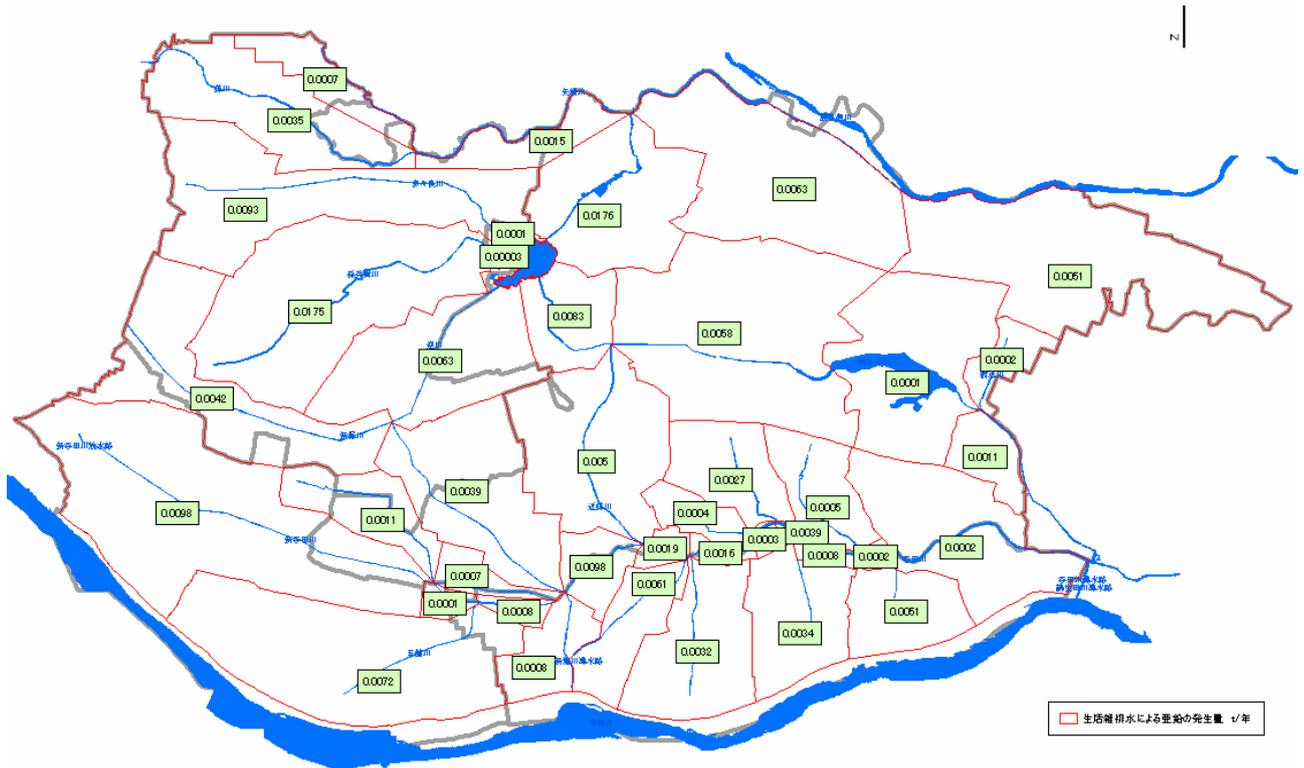


図 2.29 モデル河川における生活雑排水による排出量推計値(亜鉛)

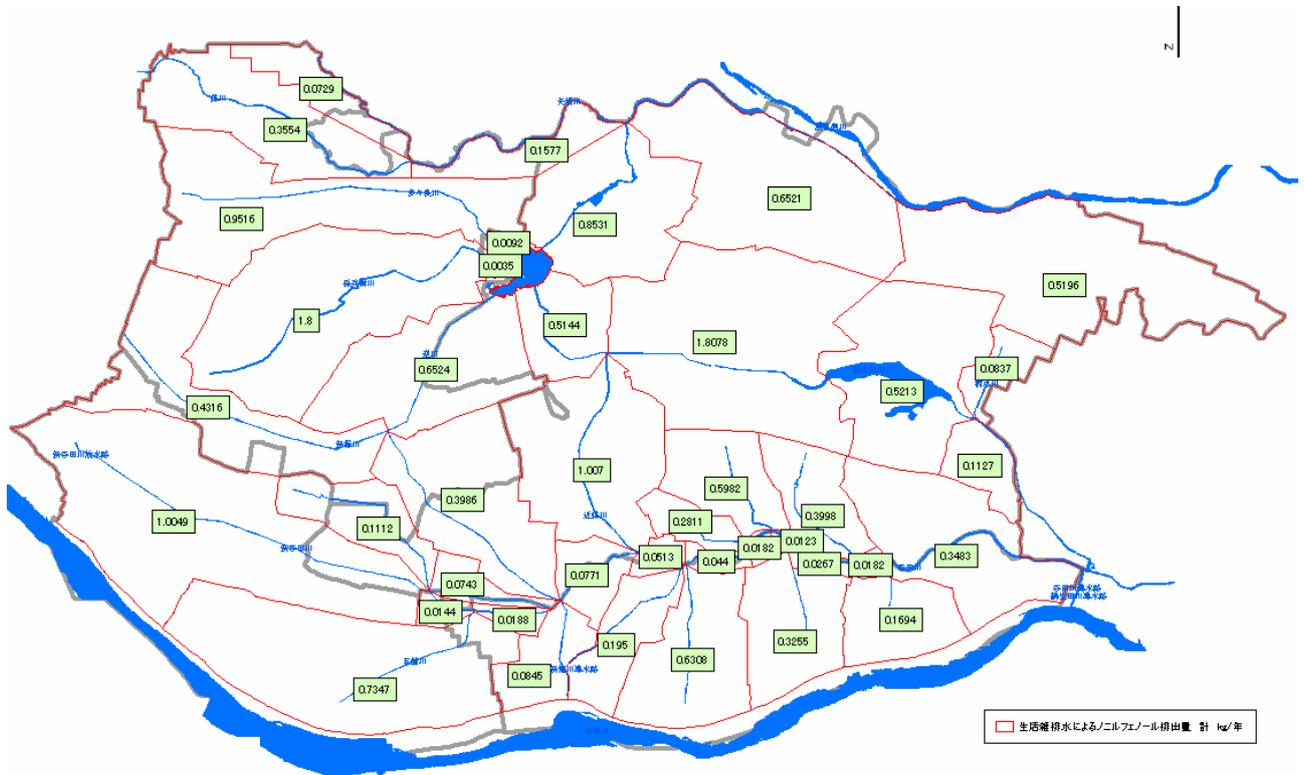


図 2.30 モデル河川における生活雑排水による排出量推計値(ノニルフェノール)

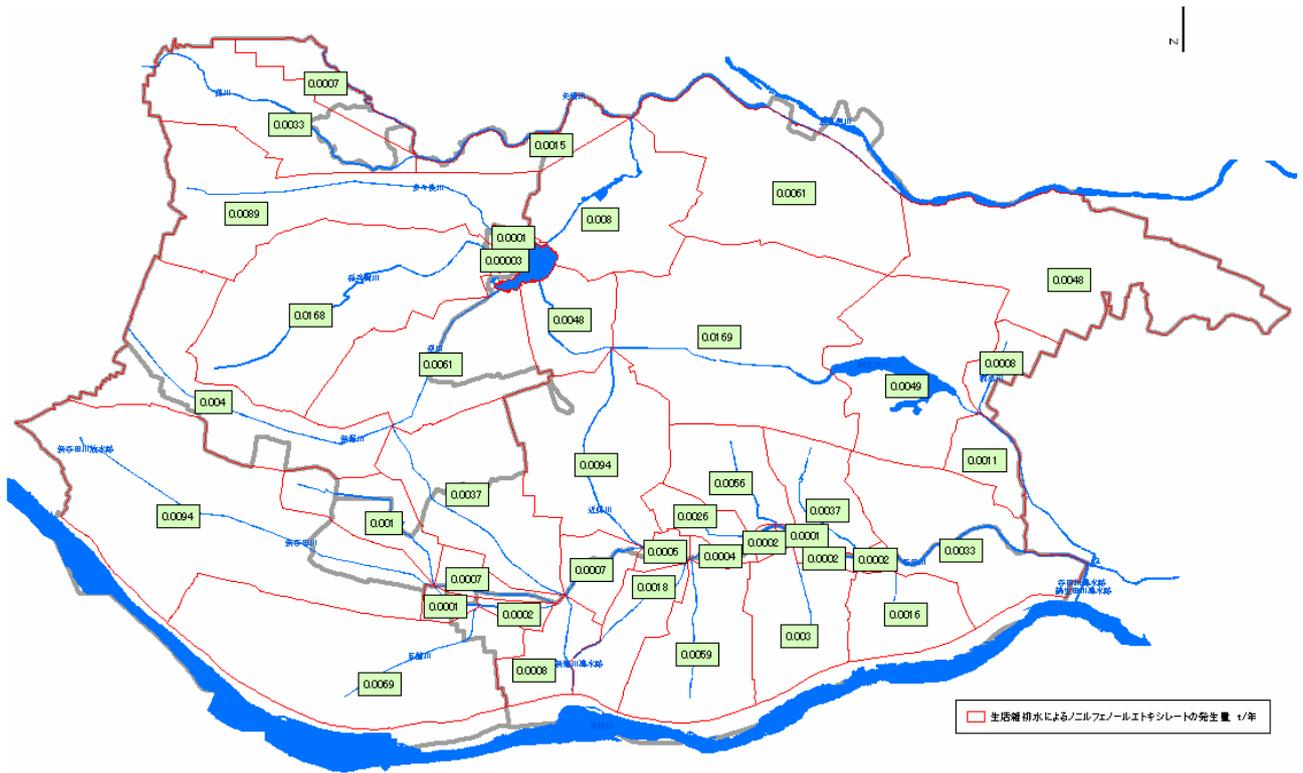


図 2.31 モデル河川における生活雑排水による排出量推計値(ノニルフェノールエトキシレート)

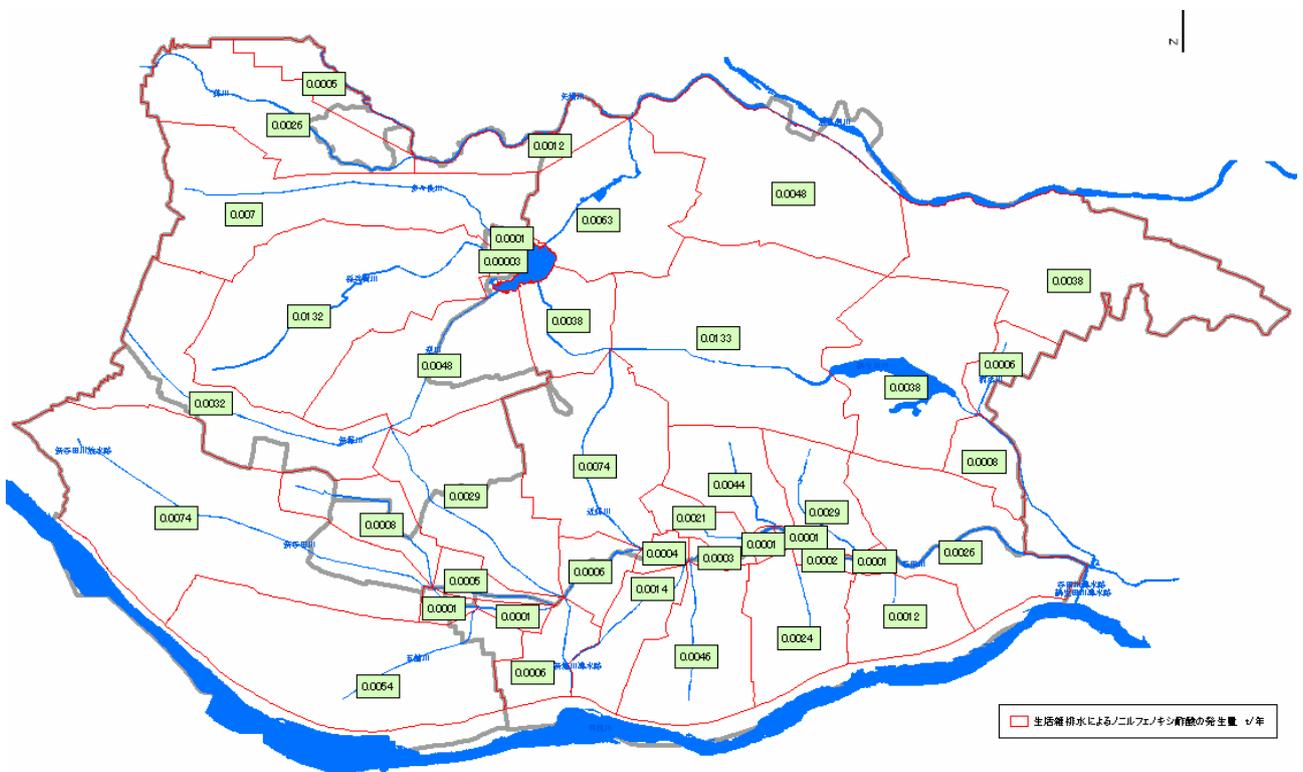


図 2.32 モデル河川における生活雑排水による排出量推計値(ノニルフェノキシ酢酸)

(5) 届出外排出量の集計

PRTR の届出排出量と、届出外排出量の推計値を、対象流域面積で除すると、各物質について、特に排出量が多い流域を判別することができる。(図 2.33～図 2.36)

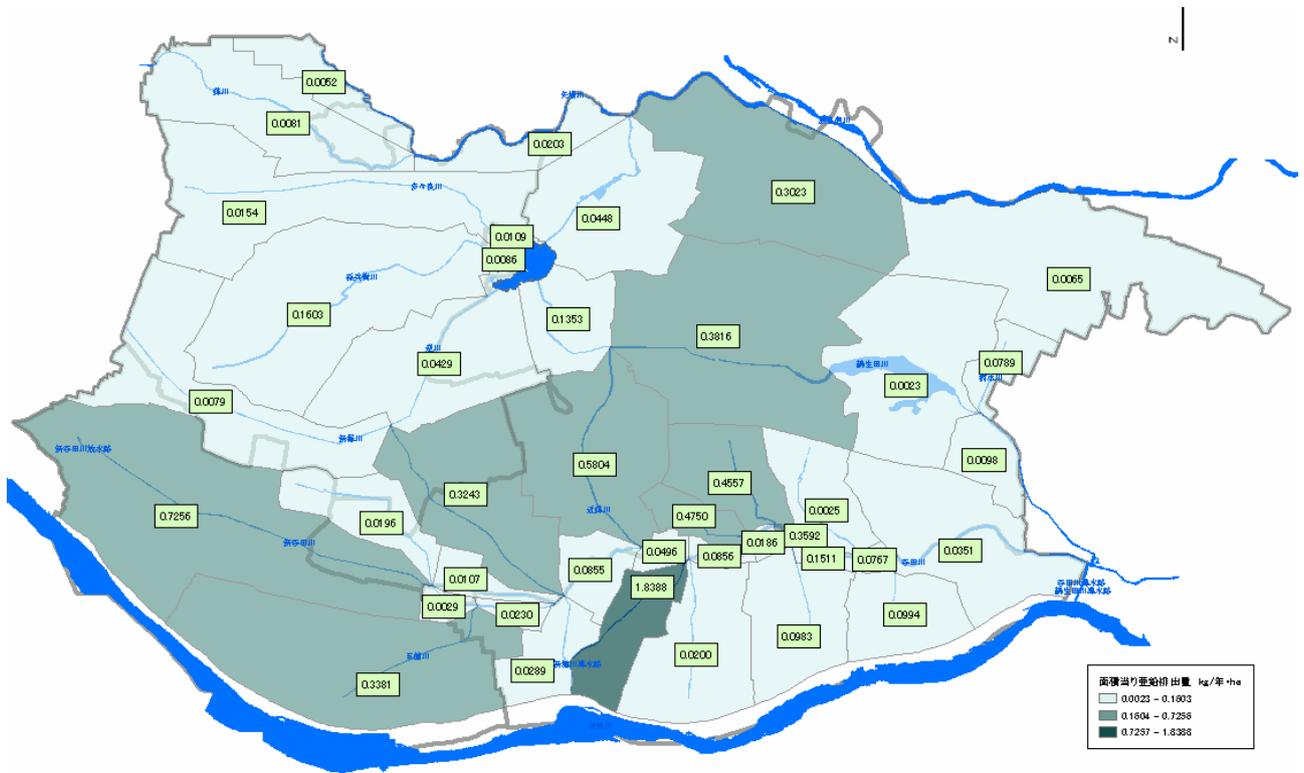


図 2.33 モデル河川における面積当たり届出排出量と届出外排出量推計値の合計(亜鉛)

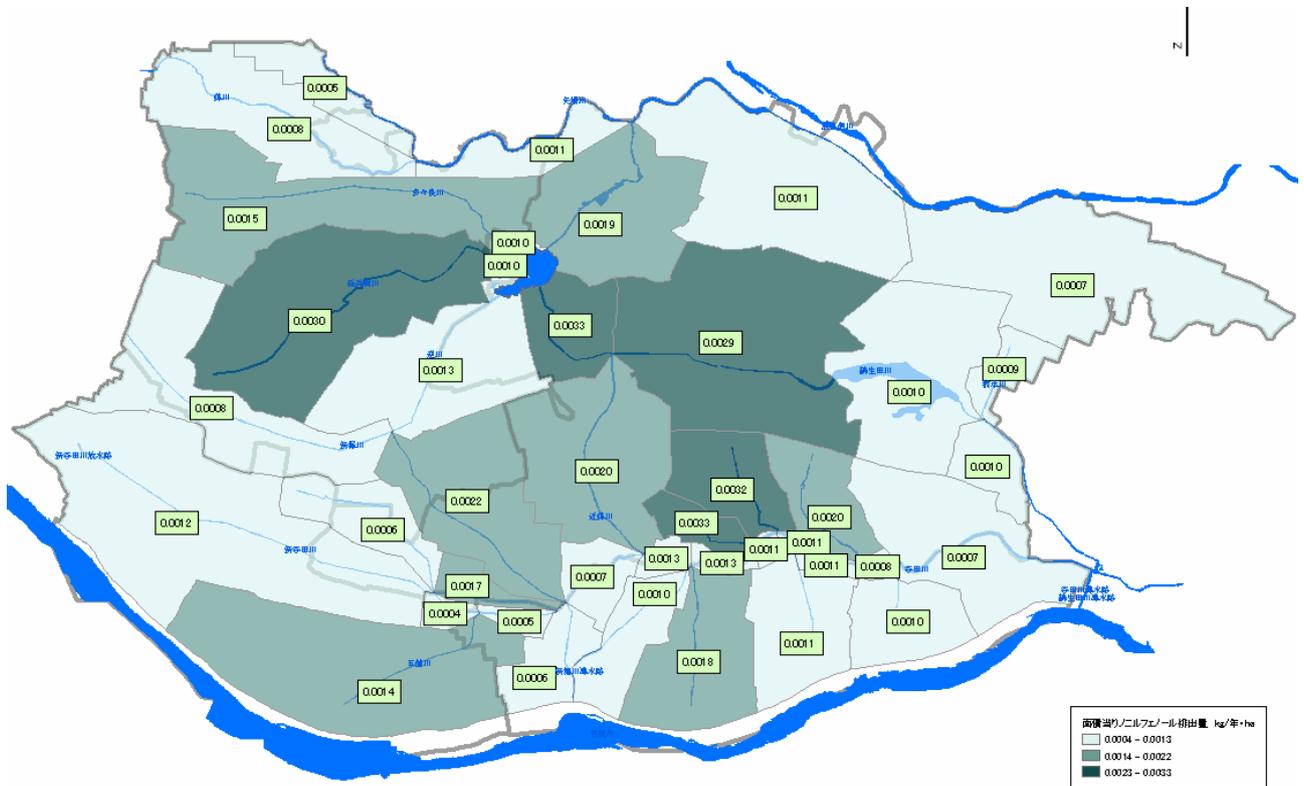
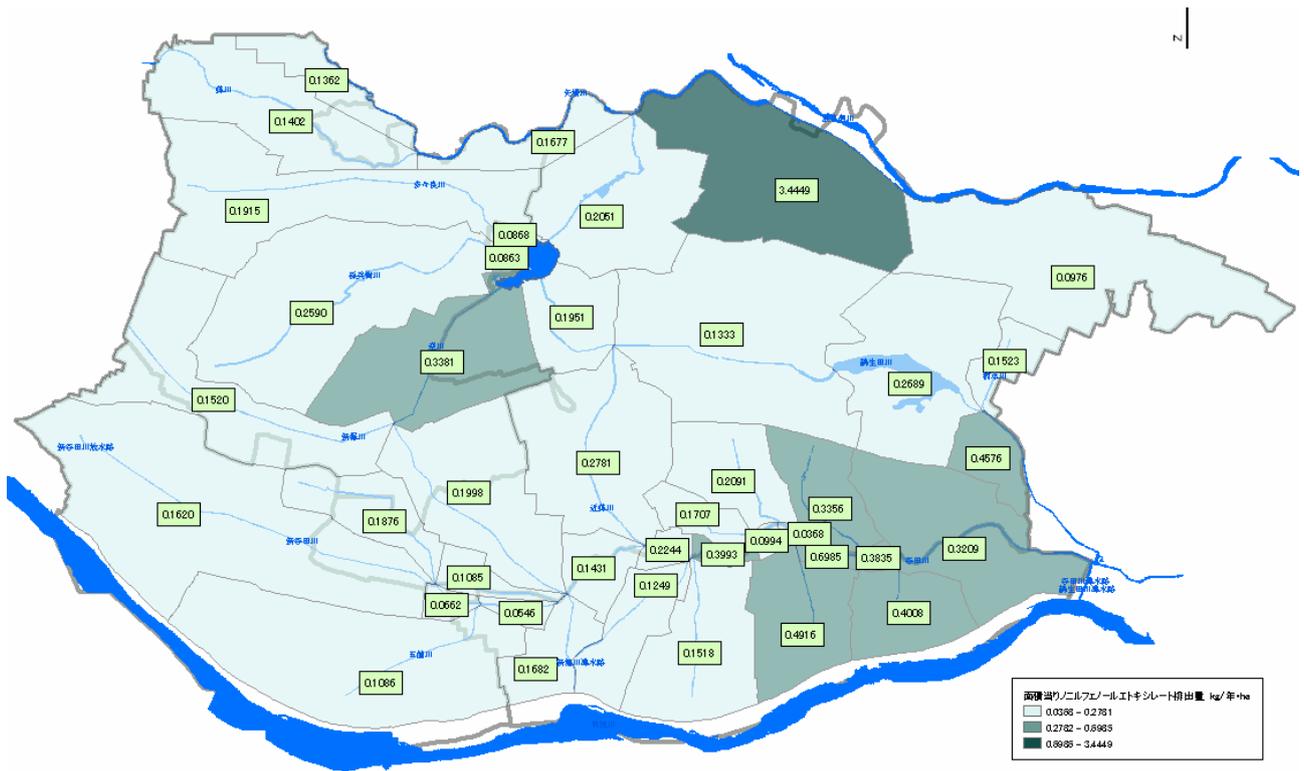


図 2.34 モデル河川における面積当たり届出排出量と届出外排出量推計値の合計
(ニルフェノール)



(6) 実測値と予測値の比較

PRTR のデータの精度を検証するために、対象流域の化学物質排出量推計値（PRTR 届出排出量＋PRTR 届出外排出量推計値：以下、予測値）と谷田川において現地調査を行った結果（以下、実測値）との比較を行った。

実測値と予測値の比較検証地点は、現地調査を行った 4 地点（Y-1-a、Y-1-b、Y-2-b、Y-3-a）とし、各地点の予測値は、流域界図をもとに各地点に流入するエリアの排出量の合計値とした。その結果を以下に示す。

① 亜鉛（図 2.37）

亜鉛に関しては、実測値と予測値ではオーダーは等しくほぼ同程度の値を示した。亜鉛については流下過程で水域外への移行が無く、物質収支が取れる物質であるため、本方法によって、比較的精度良く推定できることが示唆された。予測値の内訳を見ると、Y-1-a では PRTR 届出排出量、Y-2-b、Y-1-b、Y-3-a では裾切以下事業所排出量が大半を占めており、対象河川に存在する亜鉛の発生源は主に事業所からの排出量であることが示唆された。

② ノニルフェノール（図 2.38）

ノニルフェノールの場合、Y-1-a では実測値が予測値の 5 倍程度であったが、Y-2-b、Y-1-b、Y-3-a では実測値と予測値がほぼ同程度の値を示した。

予測値の内訳を見ると、下水道未整備区域からの生活雑排水が大半を占めており、対象河川に存在するノニルフェノールの発生源は主に下水道未整備区域からの生活雑排水であることが示唆された。

③ ノニルフェノールエトキシレート（図 2.39）

ノニルフェノールエトキシレートの場合、全ての地点において予測値が実測値の 10 倍以上高かった。予測値の内訳を見ると、農薬が大半を占めていた。

実測値が予測値より低かった原因としては、以下のような課題があると考えられる。

- ・ 実測値が農閑期に調査したものであるため、農薬による河川への対象物質の流出が捉えきれなかった可能性がある。したがって、灌漑期の調査結果との比較を行う必要がある。
- ・ 農薬の届出外排出量推定方法は、使用量を推定するものであるため、土壌への吸着・蓄積等により、晴天時の対象河川への流出量は非常に少ない可能性がある。したがって、対象物質の農地への使用量と対象河川への流出量の関係について検討を行う必要がある。
- ・ 水環境中に含まれるノニルフェノールエトキシレートは、環境中でノニルフェノキシ酢酸などの中間体を経てノニルフェノールに化学変化すると言われている。したがって、対象河川に排出されたノニルフェノールエトキシレートが、ノニルフェノキシ酢酸やノニルフェノールに変化した可能性が考えられる。

④ ノニルフェノキシ酢酸（図 2.40）

ノニルフェノキシ酢酸については、全ての地点において実測値が予測値の 3～5 倍程度高かった。予測値の内訳を見ると、下水道未整備区域からの生活雑排水が大半を占めていた。

実測値が予測値より高かった原因としては、以下のような課題があると考えられる。

- ・ 水環境中に含まれるノニルフェノールエトキシレートは、環境中でノニルフェノキシ酢酸類などの中間体を経てノニルフェノールに化学変化すると言われている。したがって、対象河川に排出されたノニルフェノキシ酢酸がノニルフェノールに変化した可能性や、ノニルフェノールエトキシレートの分解によりノニルフェノキシ酢酸が生成した可能性などが考えられる。

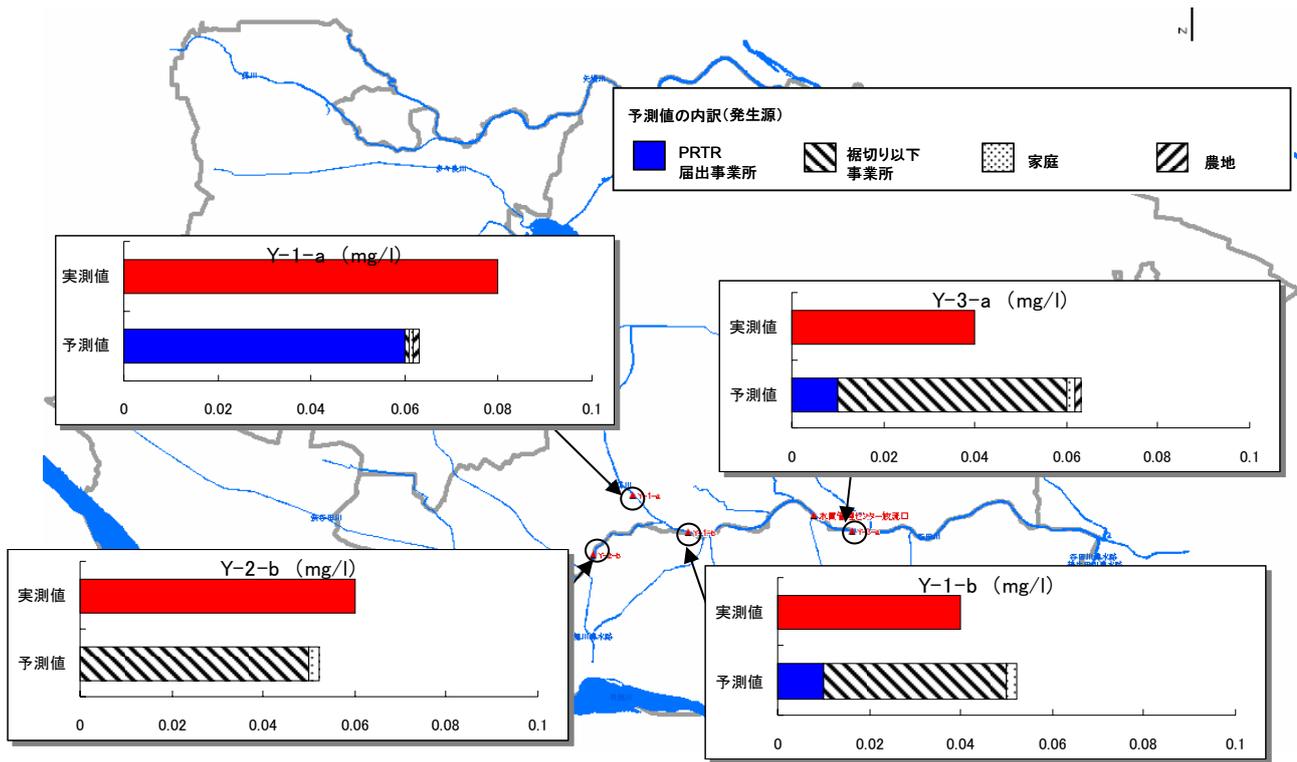


図 2.37 亜鉛に関する実測値と予測値の比較

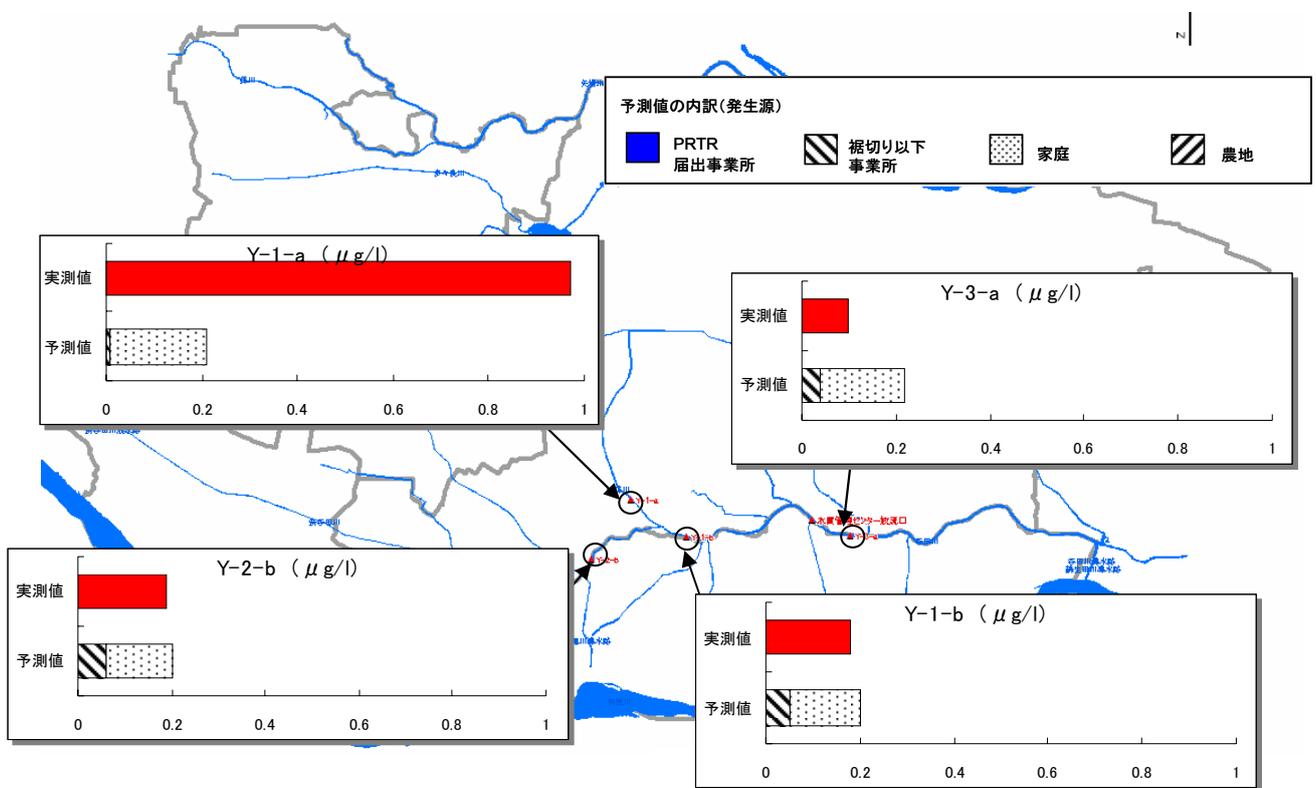


図 2.38 ノニルフェノールに関する実測値と予測値の比較

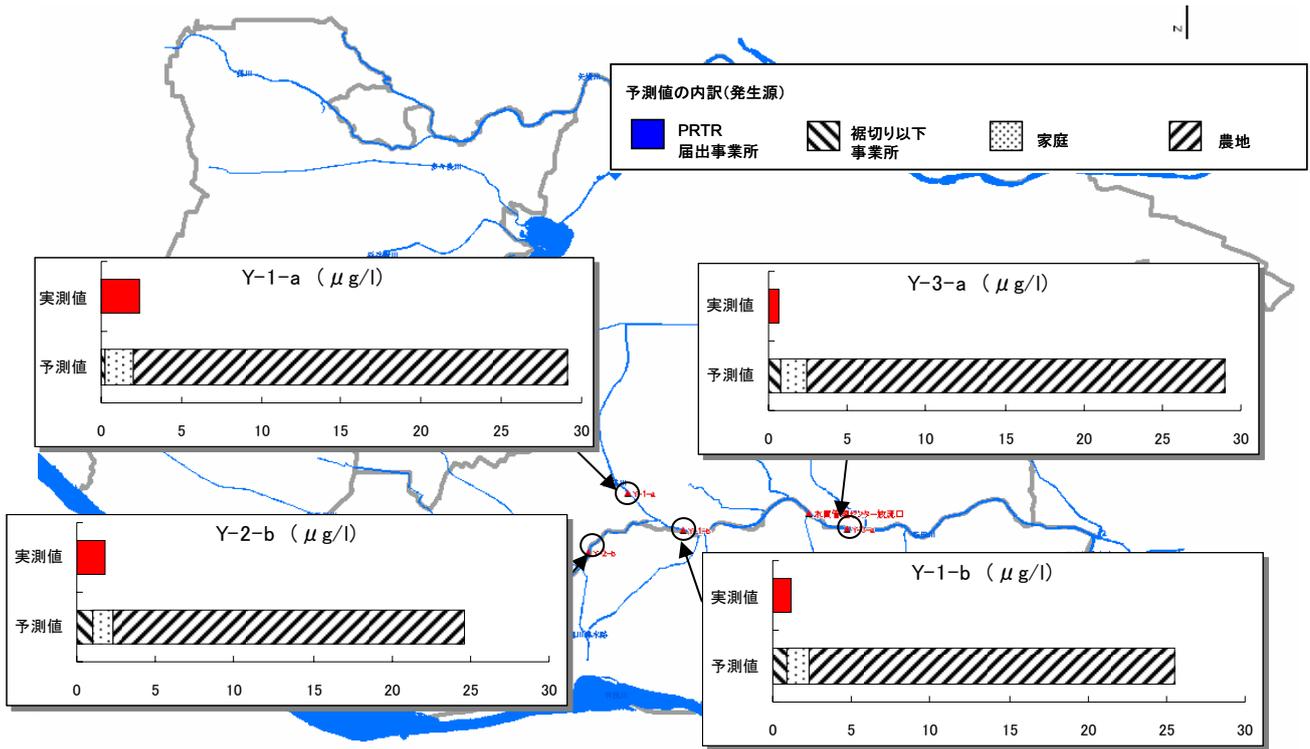


図 2.39 ノニルフェノールエトキシレートに関する実測値と予測値の比較

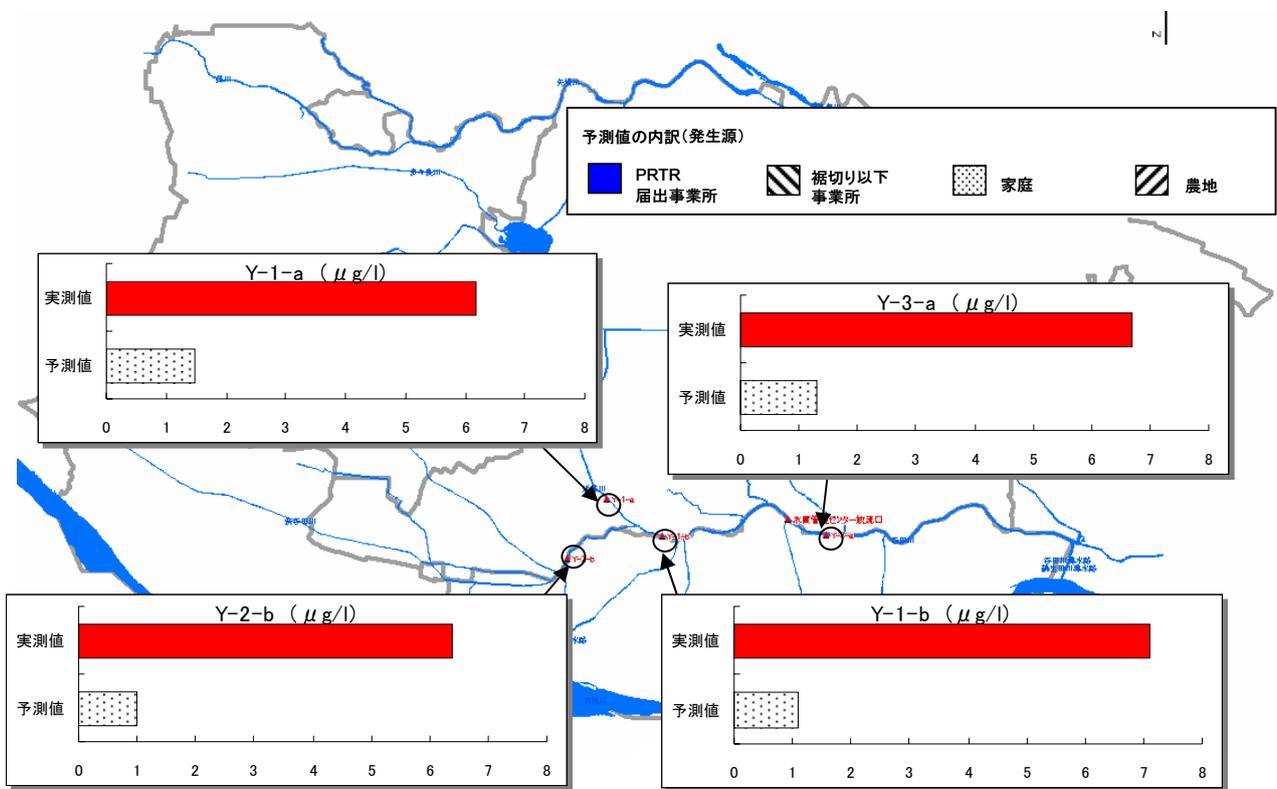


図 2.40 ノニルフェノキシ酢酸に関する実測値と予測値の比較

2.6 まとめ

本章では、工場排水や下水処理水が流入するモデル流域を対象に、流域毎の届出排出量、届出外排出量を推計し、平成15～17年度における本研究でのモデル河川での実測調査結果と比較することにより、河川流域における化学物質の排出量の把握へのPRTR情報の活用可能性の検討を行った。その結果、亜鉛及びノニルフェノールに関しては比較的精度良く推定でき、河川流域における化学物質の排出量の把握へのPRTR情報の活用可能性が示唆された。一方、ノニルフェノールエトキシレートやノニルフェノキシ酢酸については、水環境中での化学変化の影響等により推定精度にやや問題があった。また、農薬による河川への対象物質の排出量の推定については、今回は十分な検討ができなかったため、今後の課題としたい。

【参考文献】

- 1)環境省・経済産業省、PRTR 特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律第 11 条に基づく開示 ファイル記録事項（全データ）CD-ROM
- 2)環境省、平成 15 年度 PRTR 届出外排出量の推計方法等の概要
- 3)環境省ホームページ (<http://www.env.go.jp>)
- 4)経済産業省製造産業局化学物質管理課、環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：平成 13 年度 PRTR データの概要－化学物質の排出量、移動量の集計結果(2003)
- 5)環境省、2004 年度版化学物質ファクトシート
- 6)環境省、中央環境審議会水環境部会水生生物保全排水規制等専門委員会報告
- 7)産業技術総合研究所化学物質リスク管理総合センター(2004)：詳細リスク評価書ノニルフェノール、pp.V-1,2
- 8)環境省、平成 16 年度水質汚濁物質排出量総合調査
- 9)農林水産省、耕地及び作付面積統計（平成 15 年度）
- 10)農林水産省、果樹生産出荷統計（平成 15 年度）
- 11)農林水産省、野菜生産出荷統計（平成 15 年度）
- 12)国土交通省、国土数値情報
- 13)農林水産省、農林業センサス（2000 年）
- 14)総務省、国勢調査（平成 12 年）
- 15)環境省、中央環境審議会水環境部会水生生物保全排水規制等専門委員会（第 2 回）資料 3-2