

## 〈研究発表〉

# 大気・土壌・水連結型-化学物質動態モデルの構築と現地適用性の評価

佐藤 圭輔<sup>1)</sup>, 清水 芳久<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 立命館大学 理工学部 環境システム工学科 (〒525-8577 草津市野路東 1-1-1, E-mail: k-sato@fc.ritsumeai.ac.jp)

<sup>2)</sup> 京都大学大学院 工学研究科 附属流域圏総合環境質研究センター

(〒520-0811 大津市由美浜 1-2, E-mail: shimizu@biwa.eqc.kyoto-u.ac.jp)

### 概要

流域環境を扱うモデルは対象物質やプロセス, 取り扱うフェーズによって様々に分類される。本研究では, 大気拡散-沈着モデルと水文-水質統合モデルを併用して, 大気から土壌を経て水・底質に至る一連の動態をモデリングし, その現地適用性を評価した。対象化学物質は POPs の代表格であるダイオキシン類とした。研究の特徴は, 途上国などへの展開も可能な汎用性を考慮していること, モデルプロセス・パラメータの変更などによってシナリオ分析や施策評価が可能という点にある。成果として, 一連のモデリング法を提示し, それによる動態の推定精度を様々な時空間位置で検証することができた。

キーワード: 大気拡散, 水文流出, ダイオキシン類, 流域統合モデル, GIS

## 1. 背景と目的

近年, 我が国のみならず全世界的に残留性有機汚染物質 (POPs) の重要性が認識されつつある<sup>1)</sup>。POPs とは難分解性, 高蓄積性, 長距離移動性, そして人や生物への有害性を持つ有機物質の総称であり, 2004 年に発効された“POPs に関するストックホルム条約”によって監視体制や対策が世界的に強化されてきた。中でも POPs の代表格とされるダイオキシン類は, 我が国では 1985 年から監視対象(水域底質や水生生物)となり, 1986 年に大気, 1998 年には水および土壌が対象となるなど, 監視体制は年々強化されてきた。また, 2000 年に制定されたダイオキシン類対策特別措置法<sup>2)</sup>に基づき, 地方公共団体はさらに詳細な監視体制を展開し, 一方で規制によるダイオキシン類の排出源対策も進めて, 近年においては十分な効果 (2007 年の国内ダイオキシン類総排出量約 300gTEQ/year<sup>3)</sup>, 1997 年比 96%減, 環境省) が得られてきた。しかし, 筆者らの研究<sup>4)</sup>によれば, 物質が長期間保持されやすい森林土壌, ダイオキシン類 (非意図的な副生成物) を含む農薬が過去に散布された水田土壌, 流出物が蓄積している底質などに保持されているダイオキシン類は琵琶湖流域だけでも合計で 18kg-CALUX TEQ 以上と見積もられるため, 現在ダイオキシン類の排出量が激減している我が国においても, 負の遺産である残留ダイオキシン類の流域動態を継続的に監視していく必要があるとされている。また, 特に途上国ではダイオキシン類を含む POPs の調査が十分に進んでおらず, 今後 POPs 条約を参考とした取り組みを推進していくことが必要である。

さて, POPs の環境中の動態を推定するためには監視も重要であるが, 動態予測を行うモデル開発も併行して進めるべきである。特にダイオキシン類のように微量 POPs の監視には, 一定の条件を満たすような場合を除いて, センサによる常時観測が困難である。そのため, 監視 (定量分析) のためにはサンプリングから抽出, 精製, HRGC/HRMS による定量に至るまで大きな労力と費用がかかることになる。そこで, 流域環境中の様々な空間位置における濃度, 蓄積量を場の特性や指標物質によって評価可能な方法を見だし, 移動や移行のメカニズムとドライビングフォースをモデリングすることによって, 最終的に POPs 動態の時空間内挿すなわち分布の再現と予測を行うことが出来る。しかしながら, 発生源から最終的な移行先 (主に下流水域の底質) までをシミュレートするためには, 大気, 土壌, 水の間での移行過程 (沈着, 収着, 流出など) を扱う必要があるため, 様々な現象を取り扱ったモデルを用意し, 必要な環境情報やパラメータを全て入力する必要がある。個々の情報整備や現象モデルの開発は実施されているが, 現状ではこれらを縦横断的に統合・利用したモデリング手法は完成されていない。そこで本研究では, POPs の代表的物質であるダイオキシン類を対象とし, ①流域動態を推定するための要件整理を行い, ②要件を満たす既存モデルの選定と現地適用を実施して, ③推定精度の検証を試みた。本稿では過去の再現性分析に留まるが, 将来の動態予測, 対策効果の評価, 途上国への展開性, 他の POPs 物質への展開性などを意識しながら, モデルの適用手法を構築した。

## 2. 方法

### 2.1 動態モデルの要件と概要

ダイオキシン類の流域動態を再現するためのモデル要件を Table.1 に整理した。これらの要件は、ダイオキシン類の物性や既往の知見によるものであり、主に①焼却場から排出されたダイオキシン類の大気拡散および陸面への沈着を計算する部分、②沈着後のダイオキシン類の主なドライビングフォースとなる水文、粒子移動を再現する部分、③水中で懸濁態（有機炭素成分）と溶存態への平衡分配を計算する部分に分けて記述した。ダイオキシン類は極めて強い疎水性を有する<sup>6)</sup>ため、本モデルでは粒子への収着とその移行過程（SPM→土壌 PM→SS）の計算を重要事項と位置づけ、ガス態や溶存態については懸濁態との平衡状態を仮定することとした。粒子に収着した状態のダイオキシン類は極めて分解性が低いものの、ガス態では比較的分解するため、このことも考慮した<sup>7)</sup>。また、下流へのダイオキシン類の量的負荷は、流域の水文・水理および流出の物理が支配するため、これらを記述するモデルを利用した。

本研究で取り扱うモデル (Fig.1) は、上記にも述べてきたように Table.1 の要件を満たすように構成した。筆者らがこれまでに報告した大気拡散<sup>8)</sup>、水文流出<sup>9)</sup>および収着平衡<sup>9)</sup>に関する調査とモデリングの成果を連続的に取り扱うことで、一連の計算を実現している。主なモデルについて以下の 2.2 節で詳述する。

### 2.2 大気拡散モデルによる計算方法

森林土壌中ダイオキシン類は主に焼却排ガスに由来する<sup>8)</sup>ため、大気拡散モデル(AIST-ADMER Ver.1.0)<sup>10)</sup>を利用して大気濃度および乾性・湿性沈着量の空間分布を推定した。また、これを基にしてダイオキシン類の土壌蓄積量を以下の説明に従って評価した。

本モデルにおける移流・拡散過程の基本原理はブリューム・パフモデルであり、階級に区分された気象条

件ごとに拡散計算を行っている。広域での濃度評価を目的とするため、大気安定度に応じて一意的に拡散高度を設定し、その範囲内を平均濃度として推定値を示す。水平方向の空間分解能は約 5×5 km とし、解析領域内すべての発生源から全グリッドへの寄与を重ね合わせることによって濃度を計算している。また、乾性および湿性沈着量は対象物質の物性に応じたパラメータ（乾性沈着速度と洗浄比）を設定することによって計算される。このモデルは無償公開されているため、様々な地域で一般利用が可能である。

本研究では琵琶湖流域内外の影響を考慮して計算領域を設定し、2001 年を対象に計算を行った。焼却排ガスに含まれているダイオキシン類濃度は、滋賀県お

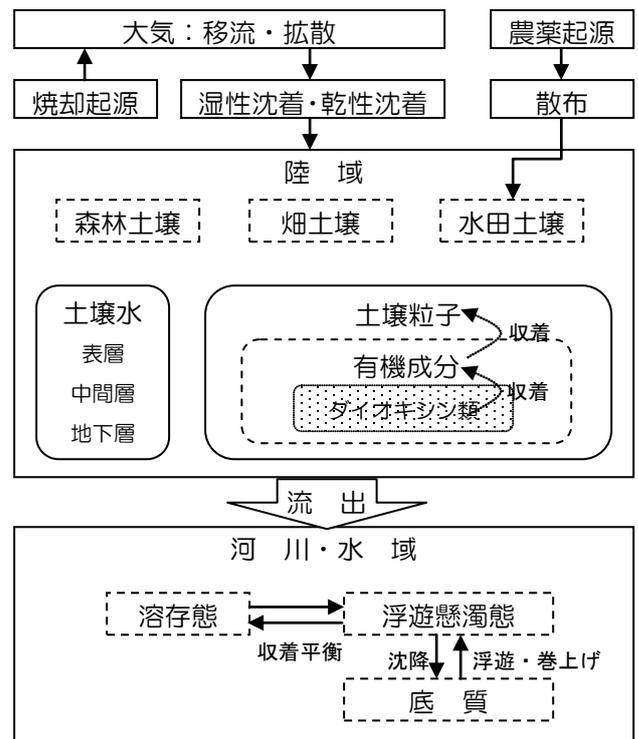


Fig.1: Conceptual Diagram of the Dioxins Behavior Modeling in this Research.

Table.1: Requirements of Dioxins Behavior Modeling in Atmosphere and Watershed.

No.	モデル	項目・現象	モデリングに必要な要件	要件の主な理由
1	大気	排出源	点源（位置，排出量）の設定が可能	環境への主な排出源の一つ
2	大気	水平移動	実気象条件に応じた移流・拡散を計算	実際の移行過程再現
3	大気	分配	係数によるガス・粒子（SPM）分配を考慮	ダイオキシン類の強い粒子吸着性
4	大気	分解	係数（一次反応）による分解挙動を考慮	ガス態ダイオキシン類の易分解性
5	大気（沈着）	沈着	湿性沈着と乾性沈着のそれぞれを考慮	気象による影響範囲の違いを考慮
6	大気（蓄積）	土壌蓄積	土壌半減期を考慮した経年蓄積量の計算	土壌蓄積（残留）量の分布を評価
7	水文・水質	水文	降雨，蒸発散，浸透，流出（表面，中間，地下），河川流などの一連の水文現象を考慮	河川流量の経時変化を再現 陸面からの流出粒子量を評価
8	水文・水質	集水・流程	空間分布（小集水域，落水線NW）を設定	流量・負荷量の空間分布を評価
9	水文・水質	土地特性	水・粒子の起源（土地利用別）を設定	水・粒子移動の起源依存性
10	水文・水質	粒子流出	浸食・剥離，陸面流出，河川流砂現象の計算	陸面→下流に至る粒子移動を再現
11	水文・水質	時間分解能	1時間ステップの計算	流量・負荷量の時間変化を評価
12	収着・平衡	起源・収着特性	粒子態のダイオキシン類濃度を考慮 有機炭素中のダイオキシン類濃度を考慮	収着特性の起源依存性を考慮
13	収着・平衡	分配平衡	水中SS特性に応じたダイオキシン類の粒子-水分配を考慮	負荷の形態別（溶存・懸濁）定量評価
14	収着・平衡	分配平衡	ダイオキシンの有機炭素-水分配係数を考慮	上記を既存の物性情報を用いて評価

よび隣接する4府県の事業所別自主測定データをもとにした。ここで、焼却排ガス量は焼却量（もしくは平均焼却能力）に依存させ、焼却量当たりの排ガス量原単位は実測データに基づいて設定（約 5,000 m<sup>3</sup>N/ton）した。また、各事業所の位置情報は、GISを用いて設定し、気象データにはアメダスデータを入力した。モデルパラメータについては既報論文<sup>8)</sup>と同様のため説明を省略する。

森林土壌や植生に沈着したダイオキシン類は年々蓄積していくため、沈着蓄積量を評価するために長期的な影響を考慮する必要がある。本研究では、蓄積の対象期間を過去50年間（1952～2001年）と設定した。ダイオキシン類排出量は97年以降をダイオキシン類排出インベントリーの推移<sup>4)</sup>に従い、それ以前は97年の排出レベルと同等と見なした。また、土壌中ダイオキシン類は沈着によってのみ供給を受けるものとし、ダイオキシン類の土壌中分解は半減期30年を一律に仮定した。その他、過去における排出源地点、同族・異性体分布などは2001年と同一に仮定した。このように地域別に推定されたダイオキシン類沈着蓄積量と実測調査によるダイオキシン類濃度（有機炭素当たりの濃度）とを比較し、回帰分析によってダイオキシン類の土壌蓄積量（森林域）を定量評価した。

### 2.3 水文水質統合モデルによる計算方法

河川水中ダイオキシン類の流出負荷量は、水文水質統合モデル（BASINS Ver.4.0+HSPF Ver.12<sup>11)</sup>）と収着平衡モデル<sup>9)</sup>を併用し、特に流出形態（降雨流出時（ $Q>25\text{m}^3/\text{sec}$ ）、代掻き時（4/15～5/31）および晴天時）や存在形態（溶存態および懸濁態）に着目して推定した。本報告では、琵琶湖に流入する野洲川流域（388km<sup>2</sup>）を100個程度のサブ流域に分割し、年間流出負荷量（1998年）の計算を行った。降水量は野洲川流域周辺の11観測地点（国土交通省）をティーセン分割し、各サブ流域に占める支配面積を考慮して平均された値を設定した。蒸発散については、彦根気象台の気象データを用いて求められた可能蒸発散量をHSPFに入力し、計算結果として実蒸発散量を求めている。その他、地形（傾斜など）は標高GISデータを基に算定した数値を、河川横断面形状（F-TABLE）は実測調査による測量値を入力した。浸透や流出に関わるパラメータは土地利用毎に標準的な値を中心としてキャリブレーションを行った。

水文水質統合モデルについて説明する。本モデルは米国スタンフォード大学とEPAにより開発された無償公開モデルで、水文水質を解析するものとしては世界に先駆けて開発されたモデルである。水文水質の動態計算を行うエンジン部分の他、GISベースで幾何的な入力データを作成するBASINS、高圧縮にて時系列情報を保管するWDMUtil、制御ファイルをGUIベー

スで作成するWin-HSPF、パラメータを自動チューニングするTSPROCとPESTなどから構成されている。

ダイオキシン類流出負荷量  $L_{DXNs}$  (pgTEQ/hr) を求めるための収着平衡モデルは式1に従った。式中の有機炭素-水分配係数  $K_{OC}$  (L/kg) は同族体分布を考慮した重み付き平均値を、有機炭素含有率  $f_{OC}$  (kgOC/kg) と  $C_{SS}$  (kg/L) は流量  $Q$  (L/hr) との対数回帰式による計算値を、 $Q$  はHSPFによる計算値を入力し、ダイオキシン類濃度  $S_{soil}$  (pgTEQ/kgOC) は集水域の土地利用（ダイオキシン類の起源特性）に応じた実測値<sup>12)</sup>に基づく値を設定した。なお、計算に際してはパラメータ設定値等の不確実性を勘案し、95%信頼区間を考慮した。

$$L_{DXNs} = \frac{1 + K_{OC} \times f_{OC} \times C_{SS}}{K_{OC}} \times S_{soil} \times Q \quad \text{式1}$$

このように本手法では、汎用性に優れたBASINS-HSPFとPOPsの物性に基づくパラメータを利用することで、様々な地域やダイオキシン類以外のPOPsの動態予測にも展開することが可能である。

## 3. 結果と考察

### 3.1 陸域土壌への移行量（沈着量）と蓄積量

大気拡散モデルを用いた計算結果に基づき、琵琶湖流域周辺の地域別ダイオキシン類沈着量を推定した結果、約150～5,000pgTEQ/m<sup>2</sup>/yearの値であることが明らかとなった。琵琶湖流域合計では約7.6gTEQ/yearの沈着量と推定された。1998年に実施された降下ばいじんの実測結果（4地点）と比較すれば、濃度の高低傾向は再現された。計算値は実測値の約0.5倍～0.8倍となったが、降下ばいじんの観測年が計算年の3年前であることを考慮すれば妥当な値である。

過去50年間（1951年～2001年）の影響を考慮したダイオキシン類蓄積量の計算結果を見ると、地点間の蓄積量分布は沈着量分布に比べて平滑化される（一律の半減期を設定しているため）が、琵琶湖流入河川流域毎に比較すれば最大で数倍程度の差があるものと評価された。具体的には、野洲川流域の面積平均値で0.220gTEQ/km<sup>2</sup>、安曇川流域で0.093gTEQ/km<sup>2</sup>、姉川流域で0.121gTEQ/km<sup>2</sup>となった。この値は実測調査<sup>12)</sup>による有機炭素あたりダイオキシン類濃度（pgTEQ/gOC）の流域間比と良く一致している。

一方、水田域のダイオキシン類蓄積量は、本研究により無作為に設定された49地点の水田土壌を対象に、含水率や空隙率（一律70%）を仮定して推定された。その結果、約21.6gTEQ/km<sup>2</sup>（4.6～101.8、95%予測信頼区間）となり、森林のそれと比較すれば1～2オーダー高い値となっていることが分かった。なお、農薬不純物によるダイオキシン類消費量（散布量）は琵琶

琵琶湖流域の水田で約 49,400gTEQ と見積もられており<sup>13)</sup>、そのうち約 3 割が未だに水田に残留している(本調査に基づく推定)と推測された。

### 3.2 野洲川への移行量(河川流出量)

本モデルの成果として野洲川の任意地点におけるダイオキシン類の流出負荷量(1時間単位)を流出形態(溶存態, 懸濁態)別に計算することが可能である。ここでは紙面の関係で, 野洲川中流地点の三雲観測所における負荷量およびその構成を Fig.2 に示す。年間負荷量の計算値は約 3.33gTEQ (0.57~18.99gTEQ, 95%予測信頼区間)となった。この値は流域土壌の有機炭素あたりダイオキシン類濃度  $S_{soil}$  の設定に最も大きく影響を受けることが分かった。また, 流出形態としては降雨時に年間総量の約 8 割が懸濁態ダイオキシン類として流出する一方, 晴天時には SS が少ないため約 1 割が溶存態として流出していると推定された。

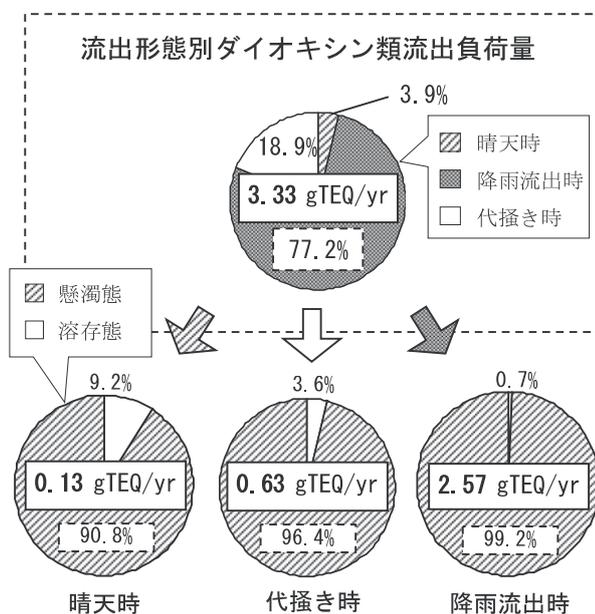


Fig.2: Dissolved and Particulate Dioxins Loads on Mikumo Observation Point in Yasu River.

### 3.3 野洲川流域におけるダイオキシン類動態とまとめ

実測調査およびモデル計算で得られた結果を Fig.3 にまとめた。この図からも分かるように, 近年は大気中のダイオキシン類汚染問題はほぼ解決したものの, 流域土壌には過去の影響が残留しているため, 河川水へのダイオキシン類流出も今後しばらくは続くことが予想された。このように, 本研究で構築した手順に従って排出から流出までの動態が定量的に評価された。本稿で構築された手法は, 基本的な GIS データと気象データ, および排出源情報(土壌濃度など)を設定できれば, 様々な地域に展開可能である。また, 化学物質の物性などを入力すれば, 例えば有機フッ素化合物などの新たな POPs にも対応可能である。今後は, この手法を他地域に適用し, 汎用性を検証していきたい。

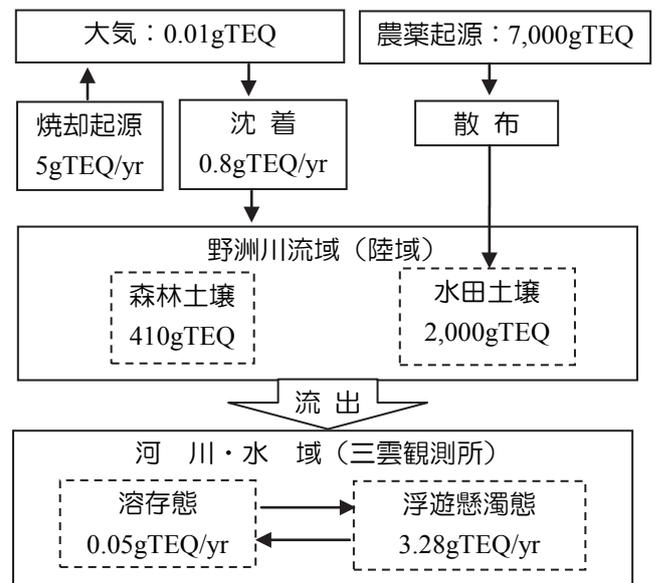


Fig.3: Quantitative Estimation of Dioxins Occurrence, Movement and Accumulation around the Yasu River Basin.

### 参考文献

- 1) 橋田 基司, 北野 大: POPs に関するストックホルム条約と今後の化学物質管理のあり方, 水環境学会誌, Vol.32, No.11, pp.568-573 (2009).
- 2) 柴田 康行, 高澤 嘉一: 新規追加 POPs の環境中存在実態について, 水環境学会誌, Vol.32, No.11, pp. 574-577 (2009).
- 3) 環境庁企画調整局, 環境庁大気保全局, 環境庁水質保全局: ダイオキシン類対策特別措置法の施行について, 環境と測定技術, Vol.27, No.2, pp. 5-24 (2000).
- 4) 環境省水大気環境局総務課ダイオキシン対策室, 環境省水大気環境局水環境課: ダイオキシン類の排出量の目録(排出インベントリ)について, 環境と測定技術, Vol.34, No.1, pp. 17-39 (2007).
- 5) Keisuke SATO, et al.: Spatial Distribution and Movement of Dioxins Accumulated in Soils/Sediments in Lake-BIWA Basin, Proceedings of Environmental Science and Technology C., pp.97-103 (2006).
- 6) D.T.H.M Sijm, et al.: Octan-1-OL/Water partition coefficients of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans: Experimental values determined with a stirring method, Chemosphere, Vol.19, No.1-6, pp.263-266 (1989).
- 7) Roger Atkinson: Atmospheric lifetimes of dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, The Science of The Total Environment, Vol.104, Issues 1-2, pp.17-33 (2003).
- 8) 佐藤圭輔ら: 流域土壌を対象にした焼却に伴うダイオキシン類の空間分布推定に関する研究, 環境システム計測制御学会(EICA)研究論文集, Vol. 9, No. 2, pp.273-276 (2004).
- 9) 佐藤圭輔ら: 大気拡散および水文流出モデルを利用したダイオキシン類の流域挙動と蓄積量の解明, 環境工学研究フォーラム講演論文集, pp.83-85 (2006).
- 10) URL: <http://www.riskcenter.jp/ADMER/>, ADMER 公式サイト.
- 11) URL: <http://water.usgs.gov/software/hspf.html>, HSPF 公式サイト.
- 12) 佐藤圭輔ら: 琵琶湖流域を対象とした土壌中ダイオキシン類の調査と蓄積量の推定, 環境システム計測制御学会(EICA)研究論文集, pp.94-95 (2005).
- 13) 佐藤圭輔: 流域圏を対象にしたダイオキシン類の蓄積量と起源および流出挙動の推定, 博士学位論文, pp.149-152 (2006).