

一般論文

土壌流出モデルとマルチメディアモデルを
組み合わせた流域スケールでの高疎水性物質の挙動予測加賀 昭和[†]・鶴川 正寛・近藤 明・井上 義雄

摘 要

化学物質の環境動態を記述するマルチメディアモデルにおいて、移動・蓄積を支配する各物理過程の一般的記述法については検討が進んでいるが、モデルを実際に適用するとき、それらの過程に含まれている各パラメータの具体的な値を決めることが必要である。パラメータのうち、適用対象地域に固有なものは、対象地域のスケールと対象化学物質の物性によってもっとも重要となるパラメータが異なり、その推定方法についての検討は進んでいない。本研究では、流域のスケールで、POPs などの高疎水性物の環境動態をマルチメディアモデルにより記述するときに重要なパラメータとなる、土壌粒子の降雨流出量を推定する方法を提案し、それをういたモデルが化学物質の環境動態をどの程度適切に表現できるかを検証しようとした。土壌粒子流出にかかるパラメータを、局地性のある SS 濃度観測値との比較により決定するために、分布型水文モデルによる流出計算を利用し、得られた結果から流域全体を代表するパラメータを推定した。推定したパラメータを用いたマルチメディアモデルにより算出された、ダイオキシン類を対象とした環境濃度の計算結果は観測値とよく整合しており、モデルは、有機物への吸着能の高い化学物質や、環境中で粒子としての存在割合が高い水溶性の低い金属類などの、対象流域における環境動態の記述に有用と考えられた。モデルに用いられているパラメータの不確かさが計算結果に与える影響の大きさを検討するための感度解析、同様の手法を他の流域にも適用することで、本研究で提案したパラメータ推定法の有用性を示すこと、などが今後の課題である。

キーワード：マルチメディアモデル、高疎水性物質、土壌流出、水文モデル、ダイオキシン類

1. はじめに

POPs (残留性有機化学物質) の環境蓄積量の推定など、化学物質の環境動態解明のために、種々のタイプのマルチメディアモデルが種々のスケールで用いられており¹⁻⁷⁾、その性能評価などもなされている⁸⁻¹³⁾。また、化学物質の移動・蓄積を支配する各物理過程のモデル内での一般的記述法についても検討が進んでいる¹⁴⁾が、モデルを実際に適用するとき、それらの過程に含まれている各パラメータの具体的な値を決めることが必要である。パラメータのうち、適用対象地域に固有なものは、対象地域のスケールと対象化学物質の物性によって

もっとも重要となるパラメータが異なり、その推定方法についての検討は進んでいない。本研究では、流域のスケールで、POPs などの高疎水性物の環境動態をマルチメディアモデルにより記述するときに重要なパラメータとなる土壌粒子の降雨流出量^{14, 15)}を推定する方法を提案し、それをういたモデルが化学物質の環境動態をどの程度適切に表現できるかを検証しようとした。土壌粒子流出にかかるパラメータを、局地性のある SS 濃度観測値との比較により決定するために、分布型水文モデルによる流出計算を利用し、得られた結果から流域全体を代表するパラメータを推定した。得られたパラメータを用いたモデルを、データが豊富で環境動態が比

2010年9月16日受付、2011年5月23日受理

大阪大学大学院工学研究科、〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1 S4 棟

[†] Corresponding author: kaga.at.home@gmail.com

較的よく知られているダイオキシン類に適用し、計算結果を観測値と比較するとともに、ダイオキシン類の環境中での動態を適切に表現できていることを確認することで、モデルの構造およびモデルパラメータの値の妥当性を検証しようとした。

2. マルチメディアモデルおよびモデルパラメータ

2.1 モデルの概要

本研究で用いたモデルは、MackayのレベルⅢタイプのモデル¹⁶⁾に、大気層を混合層の上部と下部の2層に分割¹⁷⁾する改良を加えたものである。モデル構造の概要を図1に示す。

環境を構成する大気上層・下層、土壌表層、水域、水域底質の4つのメディアをそれぞれ完全混合ボックスで表現し、各メディア内の気相・液相・固相に含まれる化学物質の濃度の間には瞬時平衡がなりたつと仮定している。大気混合層高さは1日を周期

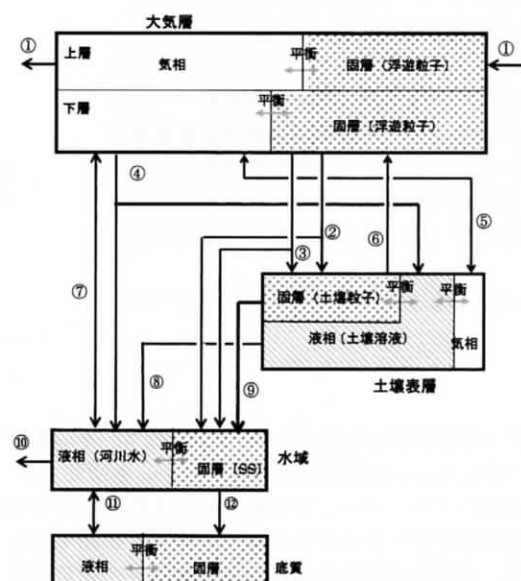
として時刻変化し、それにより、上層と下層の大気が混合される¹⁷⁾。移流による換気効果に関しては、ここでは下層大気に対しては換気効果を無視し、上層大気に対しては、十分な換気量により化学物質がすみやかに領域外に運び去られると仮定した。大気を一層としたボックスモデルにおいて、換気流量をボックス側面の断面積と風速の積で与えたとき、換気効果がボックスの底面積の増加に反比例して小さくなるという不自然な現象が生じるが、本報の仮定では、この問題点はほぼ解消されている。

2.2 モデルパラメータ

(1) パラメータの設定値

本研究で設定した主なパラメータの値を表1、表2に示す。表1のパラメータは厳密には対象地域に依存するものも含まれているが、本研究では地域依存性を無視して、兵庫県および琵琶湖・淀川流域の両対象領域に共通の値として設定している。なお、表中の出典には、表に示した値が代表値として明示されておらず、およその値の範囲が示されているだけのものも含んでいる。土壌厚さ、底質厚さは、後述の解析において、土壌粒子の流出、SSの沈降により経年的に変化する変数として扱っている。

表2中で河川面積として示した値は、琵琶湖・淀川流域で大きな面積と水量とを占める琵琶湖を除いた水域面積である。琵琶湖は水の滞留時間、水質が河川とは大きく異なるため、琵琶湖を含めた水域を一つの完全混合ボックスで表すモデルでは、河川



- ① 領域外からの流入・領域外への流出
- ② 固相成分の降雨洗浄による土壌・水域への沈降
- ③ 固相成分の拡散による土壌・水域への沈降
- ④ 気相成分の降雨洗浄による土壌・水域への沈降
- ⑤ 気相成分と土壌気相成分の間の拡散輸送
- ⑥ 土壌粒子の再飛散
- ⑦ 気相成分と河川水溶解成分との間の拡散輸送
- ⑧ 土壌溶液の河川への流出
- ⑨ 土壌粒子の河川への流出
- ⑩ 河口からの流出
- ⑪ 水溶解成分間の拡散輸送
- ⑫ SSの底質への沈降

表1 対象地域に依存しないパラメータ

パラメータ	値	出典
大気層高さ	1600m	17)
混合層高さ	100 ~ 1300m	17)
雨滴半径	1mm	
接地拡散底層厚さ	1 m	18)
大気粒子沈降速度	1mm/s	19)
大気粒子洗浄係数 (1/s)	経験式	20)
底質上の拡散底層厚さ	1mm	18)
土壌厚さ (初期値)	5cm	18)
土壌空隙率	50%	
土壌含水率	25%	
土壌粒子密度	2300kg/m ³	
土壌有機炭素含有率*	2%	23)
SS沈降速度	1m/day	21)
SS有機炭素含有率*	20%	23)
底質厚さ (初期値)	10cm	18)
底質含水率	14%	22)
底質有機炭素含有率*	4%	23)

*質量比

図1 マルチメディアモデルの構造

表 2 対象地域に依存するパラメータ

パラメータ	琵琶湖・淀川流域		兵庫県**	
	値	出典	値	出典
領域面積 (km ²)	8240	*1	8392	*1
水域面積 (km ²)	840	*1	316	*1
河川面積 (km ²)	208	*1	同上	*1
混合層風速 (m/s)	2.3	*2	3.6	*3
降水量 (mm/y)	1790	24)	1540	*4
土壌粒子流出量 (mm/y)	0.0803	*5	0.0803	
河川水深 (m)	2.7	*5	2.7	
河口流出水量 (億 m ³ /y)	90	24)	78.9	
SS 濃度 (× 10 ⁻⁶ m ³ /m ³)	12.6	*5	8.7	

**複数の流域を含む行政区画である兵庫県全体を、ここではひとつの対象地域として扱っている

- *1 国土数値情報
- *2 大阪管区気象台データ
- *3 神戸海洋気象台データ
- *4 気象庁気象統計情報から算出
- *5 水文モデルから算出

水域における化学物質濃度の妥当な計算結果が得られず、過小評価となる²⁵⁾可能性が大きい。そこで本研究ではこれを計算対象から除き、大気から湖面に直接降下した固相成分および湖水に溶解する気相成分は、計算対象領域からは失われたものとして扱っている。土壌粒子流出量(単位面積・単位時間あたりに流出する土壌粒子体積で定義)と河川水深の琵琶湖・淀川流域に対する値は、後述の水文モデルにより求めた値の年平均・空間平均値である。モデルでは、土壌水と土壌粒子の河川への流出、河口からの河川水の流出をすべて定常と仮定している。河川中の SS 濃度 C_{ss} , rv (m³/m³) は一定となり、水域に直接落下する大気粒子の SS 濃度への寄与を無視したときのマスバランスから、

$$C_{ss}, rv = R Ssl / (Qrv + VssSrv) \quad (1)$$

(R : 土壌流出量 (m/s), Ssl : 陸域面積 (m²), Qrv : 河口流出水量 (m³/s), Vss : SS 沈降速度 (m/s), Srv : 河川面積 (m²)) により算出している。もうひとつの計算対象領域である兵庫県については、流域としての切り出しができておらず、水文計算ができていないため、ここでは、土壌流出量については琵琶湖・淀川流域と同じ値を、河口流出水量については、流出水量の降水量に対する比が、琵琶湖・淀川流域と等しいものとして、降水量から算出している。

(2) 水文モデルによる土壌粒子流出量の推定

琵琶湖・淀川流域を図2のように1km メッシュ

に分割し、表層流を kinematic wave モデルで、浸透流を線形貯留モデルで表現する分布型水文モデル²⁶⁾を適用し、河川流量と土壌粒子流出に由来する河川水中の SS 濃度を計算した。河川流量に関しては、ダム操作モデルを導入することにより、実測値を再現できている²⁷⁾ことが確認されている。図3に、図2のA~D点における河川流量の計算値と観測値の比較例を示す。

土壌粒子流出に関しては、各メッシュからの流出水中の SS 濃度 C_{ss} , fo (mg/L) を、ここでは

$$C_{ss}, fo = kQfo \quad (2)$$

(k : 定数, Qfo : 流出流量 (m³/s/km²))

のかたちに仮定して与え、移流と沈降による河川水 SS 濃度の変動を計算した。その際、琵琶湖に関しては、北湖を混合層深さ10m²⁸⁾、南湖をその平均水深である深さ4mの完全混合タンクで近似し、北湖から南湖への流入流量を、北湖に流入する河川流量の和で与えた。

定数 k の値は、ここでは⑦の淀川枚方大橋で連続測定がなされている濁度の流量依存性が、計算で得られる SS 濃度の流量依存性と一致するように選んだ。すなわち、図4(a)に、濁度が流量に比例するとして、最小二乗法によりあてはめた回帰式

$$\log(\text{濁度観測値}) = \log(\text{流量観測値}) + a$$

の a の値が、図3(b)にあてはめた回帰式

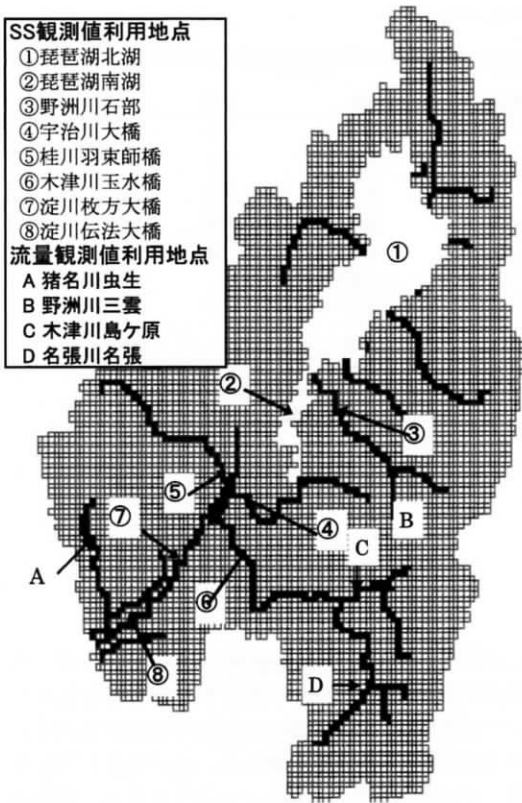


図2 琵琶湖・淀川流域に対する分布型水文モデルのメッシュ分割

$\log(\text{SS 濃度計算値}) = \log(\text{流量計算値}) + a'$
 の a' の値に一致する条件として、 $k = 800$ とした。

つぎに、図2の①～⑧の観測点でのSS濃度の定期観測値と、この k の値でのSS濃度の計算値の比較を図5に示す。図で、人為的負荷の大きい南湖だけがやや過小評価となっており、他は過大評価の傾向にあるもの、おおよそ一致していると考え、この k の値を用いて算出した1年間の各メッシュからの土壌粒子流出量を、流域全体にわたって平均した値が、表2に示した土壌粒子流出量である。

3. ダイオキシン類への適用

モデルの適用性を検証するための対象物質として、データが豊富で環境動態が比較的良好に知られているダイオキシン類を選択した。ダイオキシン類は、過去に使用された農薬が発生源のひとつとなっており、農用地土壌とその他の土壌とは濃度が大きく異なり、観測値も水田土壌における濃度が一般土壌とは別個に得られていることから、計算結果との比較をより適切に行うために、ここでは土壌を水田土壌とそれを除いた一般土壌とに分割して計算した。水田は、ここでは灌漑期などを考慮した詳細なモデル化は行わず、土壌厚さを20cmとした³⁰⁾ ほかは一般土壌と同じ扱いとした。ダイオキシン類の挙動に影響の大きい水田土壌流出量についても、代掻きなどの人為的な活動の影響が含まれるため、その値は観測者によって大きく異なる³⁰⁾ ので、ここでは一般土

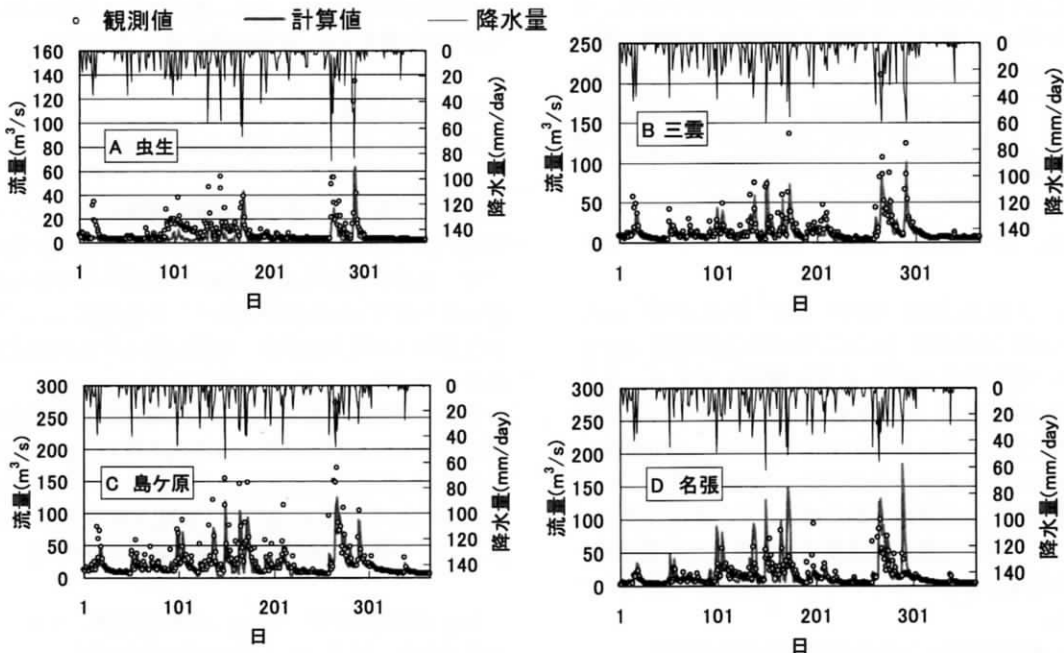


図3 分布型水文モデルによる日平均流量（1998年）の年間変動の計算値と観測値の比較

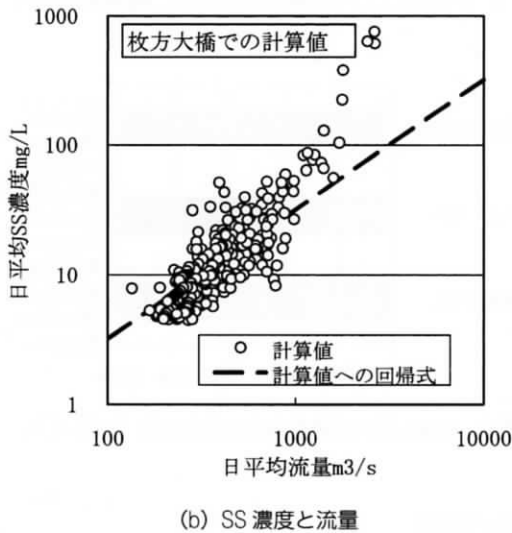
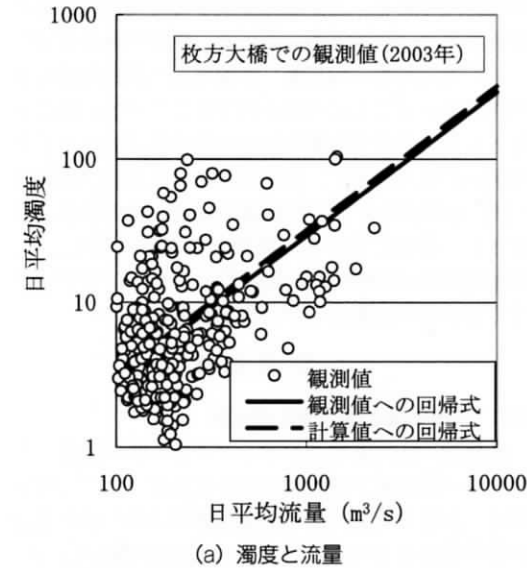


図4 琵琶湖枚方大橋での濁度観測値とSS濃度計算値の流量依存性

壤と同じ値を仮定した。

3.1 排出量推定

兵庫県における大気へのダイオキシン類の排出量については、まず2000年における県の届出施設排出量調査から塩素数別の化合物の排出量を集計したものに、環境省が推定した県別届出外排出量推計結果を加えて、2000年における排出量とした。そして、環境省の排出インベントリが存在する1997～2008年の間は、兵庫県の排出量の経年変化

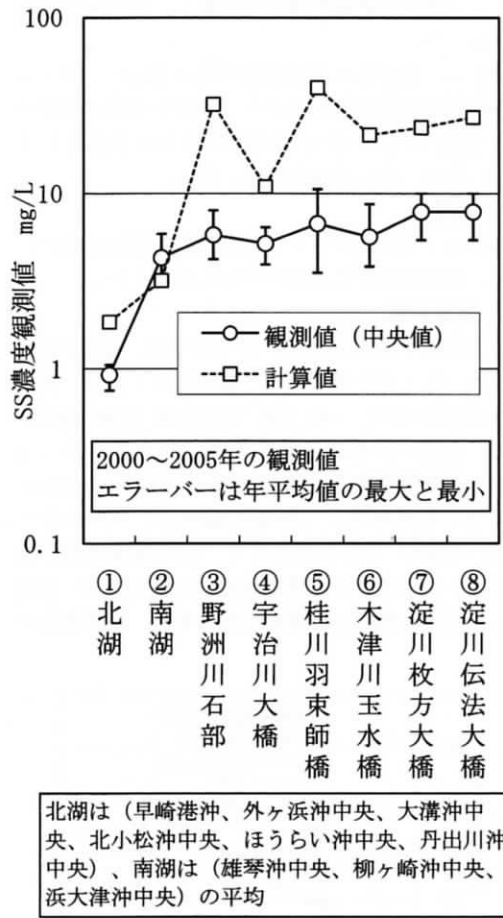


図5 SS観測値と計算値の比較

も、これに比例するとし、1997年以前の排出量については、主たる排出源が廃棄物焼却炉であったと仮定し、排出量が全国で焼却処理された一般廃棄物量（1970年以前は産業廃棄物を含む）の経年変化に比例するとして推定した。塩素数別の化合物割合は、届出施設の集計結果をそのまま適用した。

水系への排出量は、大気への排出量の1/1000とした。

農薬起源の土壌への排出量は、PCP（ペンタクロロフェノール）およびCNP（クロルニトロフェン）からの全国でのダイオキシン類排出量の経年変化の推定値³¹⁾に、全国に対する対象領域の水田面積比を乗じて求めた。塩素数別化合物の含有比には益永らの推定値³²⁾を用いた。

琵琶湖・淀川流域における大気への排出量については、2000年における排出量をPRTRデータから集計し、経年変化については兵庫県と同様の仮定を

した。土壌への農業起源の排出量も、兵庫県と同様に推定した。

図6に、推定された排出量の経年変化を、図7に塩素数別の化合物割合を示す。兵庫県の農業起源物質の土壌への排出量も淀川流域における値とほぼ等しいため、図には表示していない。

3.2 物性値

本研究で用いたダイオキシン類の物性値を表3に示す。物性値は主に文献^{14, 18)}から引用した。

3.3 計算手順

計算手順を図8に示す。本研究では、時間 t を独立変数、各メディア（大気上層の気相・固相、大気下層の気相・固相、一般土壌、水田土壌、水域の液相・固相、底質）における化学物質の存在量 y_i ($i = 1 \sim 9$)を従属変数とした連立微分方程式 $dy_i/dt = f_i(t, y_i)$ を数値積分(Runge-Kutta法、時間ステップ $\Delta t = 360s$)することにより、化学物質濃度の経年変化を求めている。微分方程式の右辺 f_i は、図1に示した各過程による移動に起因する、化学物質の

増減速度である。大気混合層高さの時間変化に伴う物質交換は、別途計算している。瞬時平衡を仮定している大気気相・固相間、水域液相・固相間では各時間ステップごとに平衡を再計算している。降雨条件として、ここでは簡単のために3日ごとに1日の降雨日があるとして、各年の最後の3日間（降雨日1日、非降雨日2日）の時間平均値をその年の計算値として出力している。変数 y_i の初期条件として、計算開始時の1955年において、すべてのメディアで化学物質存在量をゼロと仮定している。

4. 計算結果

4.1 計算結果と観測値との比較

琵琶湖・淀川流域におけるダイオキシン濃度の計算結果と観測値との比較を図9に示す。ここで観測値は、少数の高濃度値と定量限界以下の低濃度値の影響を軽減するため、すべて中央値で表している。流域観測値は、「ダイオキシン類にかかる環境調査結果（環境省）」の収録データから、観測地点が琵琶

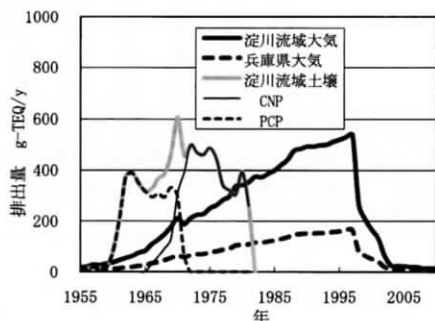


図6 ダイオキシン類排出量の経年変化

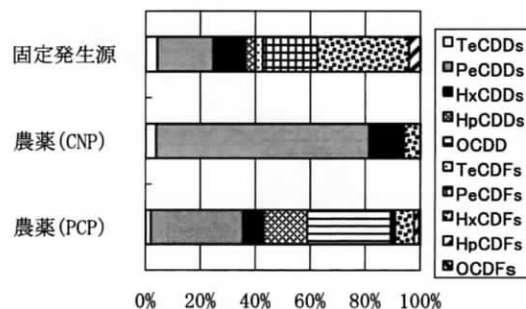


図7 各排出源の塩素数別化合物の割合 (TEQ基準)

表3 ダイオキシン類の物性値

	分子量 g/mol	ヘンリー定数 ¹⁴⁾ Pa/(mol/m ³)	蒸気圧 ¹⁴⁾ Pa	logKow ¹⁴⁾	拡散係数*		分解速度 ¹⁸⁾			
					気中	水中	大気	水域	土壌	底質
					m ² /s		day ⁻¹			
TeCDDs	322.0	1.72E+00	1.90E-06	6.50	4.76E-06	4.78E-10	2.0E-02	2.0E-03	2.0E-04	1.0E-04
PeCDDs	356.5	2.60E-01	7.50E-08	6.60	4.52E-06	4.52E-10	1.1E-02	1.1E-03	1.1E-04	5.5E-05
HxCDDs	391.0	1.11E+00	5.90E-09	7.30	4.32E-06	4.30E-10	6.3E-03	6.3E-04	6.3E-05	3.2E-05
HpCDDs	425.5	1.28E+00	4.30E-09	8.00	4.14E-06	4.11E-10	3.6E-03	3.6E-04	3.6E-05	1.8E-05
OCDD	460.0	6.80E-01	1.10E-10	8.20	3.98E-06	3.94E-10	2.0E-03	2.0E-04	2.0E-05	1.0E-05
TeCDFs	228.0	1.42E+00	3.30E-06	6.20	5.65E-06	5.76E-10	2.0E-02	2.0E-03	2.0E-04	1.0E-04
PeCDFs	212.0	5.10E-01	3.60E-07	6.40	5.86E-06	5.99E-10	1.1E-02	1.1E-03	1.1E-04	5.5E-05
HxCDFs	237.0	1.11E+00	3.70E-08	7.00	5.54E-06	5.64E-10	6.3E-03	6.3E-04	6.3E-05	3.2E-05
HpCDFs	229.0	1.42E+00	6.30E-09	7.40	5.64E-06	5.74E-10	3.6E-03	3.6E-04	3.6E-05	1.8E-05
OCDF	259.0	1.90E-01	4.70E-09	8.00	5.30E-06	5.37E-10	2.0E-03	2.0E-04	2.0E-05	1.0E-05

*分子量からの回帰式

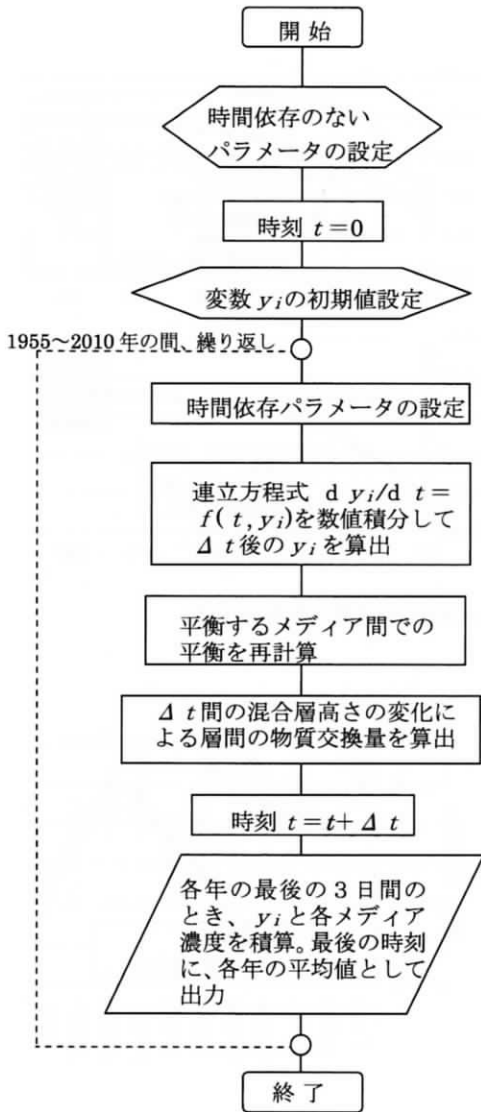


図8 計算手順

琵琶湖・淀川流域内にあるデータを抽出し、地点によるばらつきに対数正規分布をあてはめることで中央値と幾何標準偏差を算出したものであり、図中の n はデータ数を表している。また、図中に■で示した全国観測値は、同調査結果の全観測値の中央値を、土壌に対する図中に◆で示した全国観測値は、「農用地土壌及び農作物に係るダイオキシン類実態調査（環境省・農林水産省）」の、水田に対する全観測値の中央値を、それぞれ表している。

計算結果を観測値（中央値）と比較したとき、水域・底質については、計算結果が観測値とよく一致

しており、水田土壌の計算値も全国観測値とよく一致していることがわかる。大気に関しては計算結果が観測値よりも低くなっているが、計算結果が流域全体の平均値を表しているのに対して、観測値が人間活動のある地点を中心に収集されていることが、その理由であると考えられる。一般土壌に関しては計算結果が観測値よりも高くなっているが、琵琶湖流域で佐藤¹⁵⁾らが森林土壌の平均濃度 40pg-TEQ/g 以上の値を得ていることを考えれば、流域平均の土壌中濃度の計算値 8 pg-TEQ/g は過大評価とは考えられず、むしろ、土壌に関してはサンプリング地点にかたよりの影響があったものと考えられる。土壌中濃度と水域濃度は土壌粒子の降雨流出を通じて、水域濃度と底質濃度は SS の沈降を通じて、それぞれ密接に関係していることを考えれば、水域・底質の濃度の計算値が観測と一致し、土壌の計算値だけが実際と大きく異なっていることは考えにくい。水域濃度が、流域の多くの地点から流出した土壌粒子が混合した結果を反映しており、土壌中濃度が観測点それぞれの局所的な値であることから、サンプリング地点のかたよりの影響は土壌でより大きいと考えられる。全国観測値と比較したとき、水域・底質が全国値より高い値を示しており、土壌だけが同程度の値を示していることも、この推定を裏付けている。

つぎに、観測値が存在する 1998 年以降の経年変化の傾向をみれば、大気・水域では減少傾向があり、土壌・底質では明らかな傾向がないが、この傾向は計算結果にもよく再現されている。

つづいて、2000 年に実施された兵庫県自主観測結果で得られた、塩素数別化合物濃度の観測値と計算値との比較を図 10 に示す。図 9 と同様に、観測値は対数正規分布をあてはめたときの中央値と幾何標準偏差とで現しており、図中の n はデータ数を表している。琵琶湖・淀川流域の場合と同様に、濃度そのものの値は必ずしも一致しないが、土壌・底質における OCDD（オクタ塩化ジベンゾパラジオキシン）を除いて、各化合物の環境中での存在割合は、計算と観測とでよく一致している。OCDD は除草剤 PCP に含まれるダイオキシン類の主成分のひとつであり、PCP を長期間使用した水田土壌では、現在も OCDD が 20,000pg/g (60pg-TEQ/g) 程度の高濃度で残留すると報告されている^{33, 34)} ことから、OCDD 濃度は農用地土壌の寄与割合の指標となっていると考えられる。図 11 に、全ダイオキシン類に占める OCDD の濃度割合 (pg-TEQ/pg-TEQ) の計算値と観測値の比較結果を示す。図中に▲で示した全国観測値は、「平成 10 年度ダイ

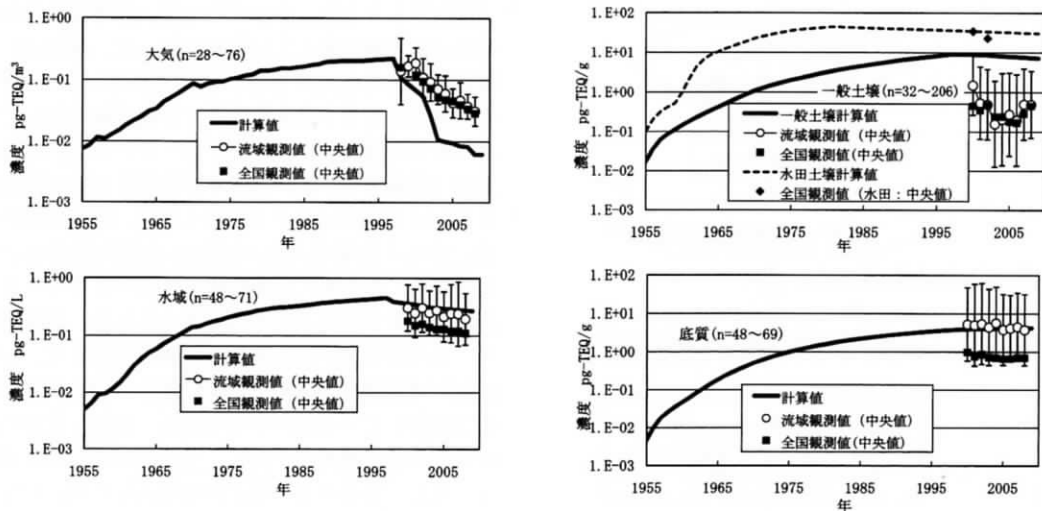


図9 琵琶湖・淀川流域におけるダイオキシン濃度の計算値と観測値の比較

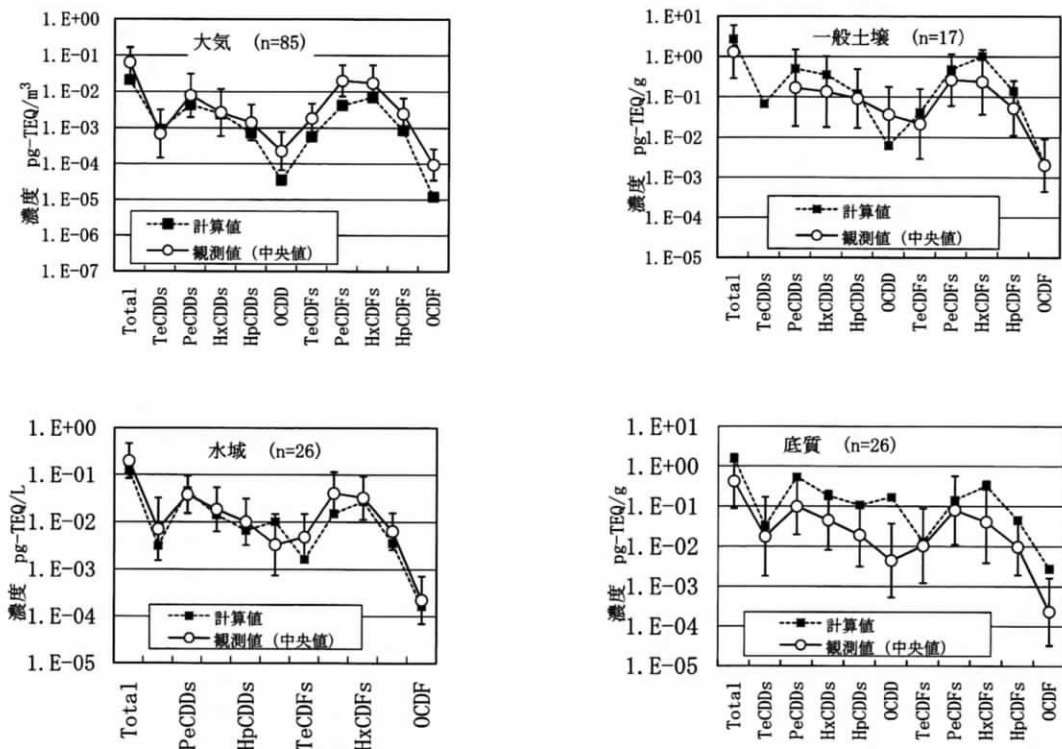


図10 兵庫県における2000年の塩素数別化合物濃度の計算値と観測値の比較

オキシン類緊急全国一斉調査（環境省）」で得られた OCDD 濃度割合の中央値を表している。土壤中濃度の計算値は兵庫県、全国値のいずれの観測値よりも低くなっているが、これは、モデル計算では水田土壤を分離し、水田以外の土壤には PCP の散布が全くなかったと仮定しているのに対し、実際には PCP が水田以外の農用地にも広く用いられており、調査でサンプリングされた土壤中にも混入しているためであると推測される。水域・底質中濃度の計算値は、兵庫県の観測値に対しては過大評価であるが、全国値とはよく一致しており、兵庫県での

OCDD の観測値がやや特異であったと考えられる。以上の検討結果から、ダイオキシン類環境濃度の計算値と観測値の比較においては、本研究で用いたモデルの構造およびモデルパラメータの妥当性が示唆されたと考える。

4.2 ダイオキシン類の環境中での挙動

(1) 環境中の蓄積量と移動量

琵琶湖・淀川流域における、環境中ダイオキシン類の蓄積量と移動量の、2000年における計算値を図12に示す。大気は上層と下層を、土壤は水田とその他の土壤を合わせた量で表示している。各ボックス下部の正負の数値はそれぞれ、年間の排出量と分解量を表している。ダイオキシン類が大気中で主として大気粒子に吸着して存在し、それが降雨洗浄・沈降によって土壤に落下して蓄積され、その一部が土壤粒子の降雨流出によって水域に移動し、水域では主としてSSに吸着して存在し、それが沈降することによって底質に蓄積するという、これまで推測されてきたダイオキシン類の環境中での主要な移動過程が、定量的に適切に表現できていると考える。水域ではダイオキシン類の90%以上がSSに吸着して存在しているが、この高比率も他の地域での観測値^{15, 35, 36}とよく一致している。

(2) 農業起源物質の寄与

現在環境中に存在するダイオキシン類には、農業起源のもの固定発生源起源のものが含まれてお

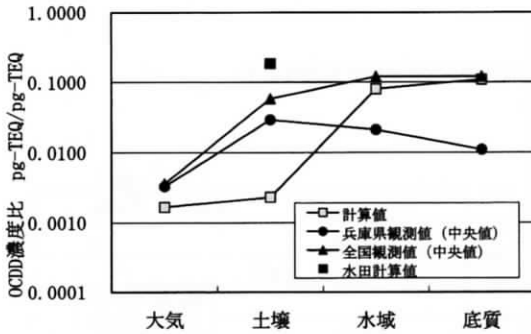


図11 環境中ダイオキシン類に占めるOCDDの濃度比

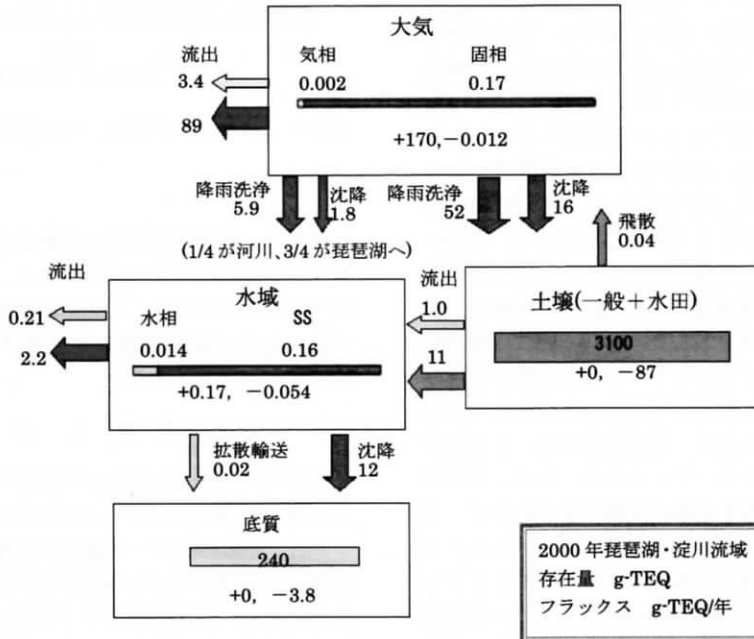


図12 琵琶湖・淀川流域における環境中ダイオキシン類の蓄積量と移動量（2000年）

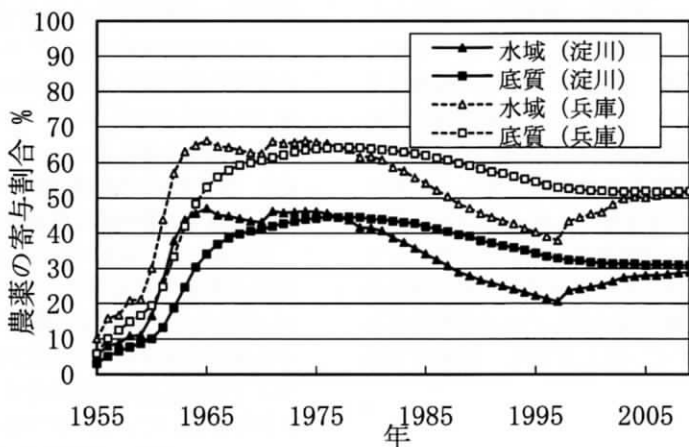


図 13 環境中ダイオキシン類濃度に対する農業の寄与割合の経年変化

り、両者は排出先メディア、環境中での蓄積期間を異にしている。これらの異なる排出起源物質の環境濃度への寄与の計算値を、観測値から推定されている結果と比較することは、モデル計算結果の妥当性を検証する一助になると考えられる。琵琶湖・淀川流域および兵庫県において、農業起源物質が環境中ダイオキシン類に占める寄与割合の経年変化の計算値を図 13 に示す。両対象領域とも、農業からの排出量が激減する 1980 年頃から水域・底質への寄与割合が減少に転じ、その後の固定発生源からの排出量が多かった琵琶湖・淀川流域では、現在の寄与割合が 30% 台に、相対的に固定発生源からの排出量が少なかった兵庫県では 50% 台に低下している。

この推定結果の妥当性を直接検証するデータは見出せなかったため、地域の人口が固定発生源からの排出量の指標になると仮定して、各地で観測値から重回帰分析などにより推定されている、水域・底質における農業起源物質の寄与割合と、人口あたりの農地面積との関係を図 14 のように作成し、図中に計算結果をプロットした。なお、図には平均値が出典中に記載されておらず、出典中の図から読み取って算出した値も含まれている。人口あたり農地面積の算出に用いた人口、農地面積には、ともに行政区間単位の数値を用いているため、必ずしも観測地点上流の地域特性を正確に反映できておらず、そのためにばらつきはきわめて大きい。一人当たり水田面積の多い地域ほど水域・底質中のダイオキシン類に占める農業の寄与割合が大きいという傾向はみとれ、本研究で対象とした 2 地域に対する寄与割合の計算結果も、その傾向と整合している。

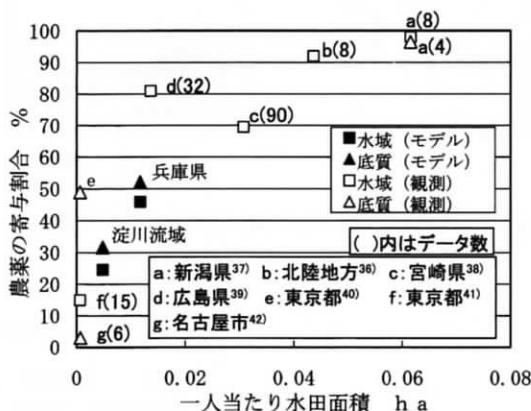


図 14 農業の寄与割合と一人当たり水田面積の関係

以上の、環境中蓄積量と移動量および農業起源物質の寄与割合のいずれにおいても、計算結果はほぼ妥当であると思われ、これらの結果からも、本研究で用いたモデルの構造およびモデルパラメータは適切であったと考える。

5. まとめ

POPs などの高疎水性化学物質の、流域スケールでの環境動態を記述するためのマルチメディアモデルと、そのパラメータ推定法を検討した。物質の循環量に影響の大きい降雨時の土壌粒子の河川への流出量を、分布型水文モデルによる SS 濃度の計算値が観測値に一致するように決定し、モデルを兵庫県、琵琶湖・淀川流域におけるダイオキシン類の

環境循環の評価に適用した。モデル計算で得られた環境濃度は観測値と比較して矛盾のないものであり、推定された循環量も妥当と考えられることから、本研究で用いたモデルの構造、パラメータの値は、対象地域に対してほぼ適切であったと考えられた。今後、この地域でのほかのPOPs類や水溶性の低い金属類などの環境動態解析にも、本研究のモデルとパラメータが適用可能と思われた。しかし、モデルには本報で着目したものの意外にも多くのパラメータが用いられており、それらのパラメータの中には値の妥当性が十分検討されていないものも残されているため、これらのパラメータの不確かさが、計算結果に与える影響の大きさを検討するための感度解析が、今後の課題である。また、同様の手法を他の流域にも適用することで、本研究で提案したパラメータ推定法の汎用性を示すことも、残された課題である。

文 献

- 1) Bogdal, B., M. Scheringer, P. Schmid, M. Bläuenstein, M. Kohler and K. Hungerbühler (2010) Levels, fluxes and time trends of persistent organic pollutants in Lake Thun, Switzerland: Combining trace analysis and multimedia modeling, *Science of the Total Environment*, 408, 3654-3663.
- 2) Sommerfreund, J.K., N. Gandhi, M.L. Diamond, C. Mugnai, M. Frignani, G. Capodaglio, M. Gerino, L.G. Bellucci and S. Giuliani (2010) Contaminant fate and transport in the Venice Lagoon: Results from a multi-segment multimedia model, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73, 222-230.
- 3) Weia, Y., M. Nishimori, Y. Kobara and T. Akiyama (2008) Development of global scale multimedia contaminant fate model: Incorporating paddy field compartment, *Science of the Total Environment*, 406, 219-226.
- 4) Li, Q., T. Zhu, X. Qiu, J. Hu and M. Vighi (2006) Evaluating the fate of p, p'-DDT in Tianjin, China using a non-steady-state multimedia fugacity model, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 63, 196-203.
- 5) Wania F., K. Breivik, N.J. Persson and M.S. McLachlan (2006) CoZMo-POP 2-A fugacity-based dynamic multi-compartmental mass balance model of the fate of persistent organic pollutants, *Environmental Modeling & Software*, 21, 868-884.
- 6) Scheringer, M., M. Salzmann, M. Stroebe, F. Wegmann, K. Fenner, and K. Hungerbühler (2004) Long-range transport and global fractionation of POPs: insights from multimedia modeling studies, *Environmental Pollution*, 128, 177-188.
- 7) Prevedouros, K., M. MacLeod, K.C. Jones, and A.J. Sweetman (2004) Modeling the fate of persistent organic pollutants in Europe: parameterisation of a gridded distribution model, *Environmental Pollution*, 128, 251-261.
- 8) Pistocchi, A., D.A. Sarigiannis and P. Vizcaino (2010) Spatially explicit multimedia fate models for pollutants in Europe: State of the art and perspectives, *Science of the Total Environment*, 408, 3817-3830.
- 9) Hollander, A., F. Sauter, H. Hollander, M. Huijbregts, A. Ragas and D. Meent (2007) Spatial variance in multimedia mass balance models: Comparison of LOTOS-EUROS and Simple Box for PCB-153, *Chemosphere*, 68, 1318-1326.
- 10) Babendreiera, J.E. and K.J. Castleton (2005) Investigating uncertainty and sensitivity in integrated multimedia environmental models: tools for FRAMES-3MRA, *Environmental Modeling & Software*, 20, 1043-1055.
- 11) Margni, M., D.W. Pennington, C. Amman and O. Joliet (2004) Evaluating multimedia/multipathway model intake fraction estimates using POP emission and monitoring data, *Environmental Pollution*, 128, 263-277.
- 12) Wania F. and D. Mackay (1999) The evolution of mass balance models of persistent organic pollutant fate in the environment, *Environmental Pollution*, 100, 223-240.
- 13) Klepper, O. and H.A. Hollander (1999) A comparison of spatially explicit and box models for the fate of chemicals in water, air and soil in Europe, *Ecological Modeling*, 116, 183-202.
- 14) 環境省 (2004) ダイオキシン類挙動モデルハンドブック, 102pp.
- 15) 佐藤圭輔 (2006) 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, 京都大学博士学位論文, 182pp.
- 16) Mackay, D., S. Paterson and W.Y. Shiu (1992) Generic models for evaluating the regional fate of chemicals, *Chemosphere*, 24(6), 695-717.
- 17) 岡本真一・小林恵三・片谷教孝・吉田忠雄 (1988) ボックスモデルによる光化学大気汚染予測, *大気汚染学会誌*, 23 (1), 13-23.
- 18) 中央環境審議会大気部会ダイオキシン類環境基準専門委員会 (1999) 大気の汚染に係るダイオキシン類-環境基準専門委員会報告 (案), 106pp.
- 19) 高橋幹二 (1984) 応用エアロゾル学, 養賢堂, 100.
- 20) 同上, 104.
- 21) 横山 洋・山下彰司 (2008) 旧川における水中懸

- 濁物の挙動と底質巻上げ量の推定, 水工学論文集, 52.
- 22) 大阪府域河川等水質調査結果 http://www.epcc.pref.osaka.jp/center_etc/water/
- 23) Mackay, D. et al (2006) Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals, 2nd Ed, CRC Press, 19.
- 24) 水資源機構関西支社HP, 淀川流域概要 <http://www.water.go.jp/kansai/kansai/html/yodogawagaiyou/yodogawagaiyou.htm> (参照 2010-7-10).
- 25) 川島元樹・戸部達也・加賀昭和・近藤 明・井上義雄・達脇浩平 (2007) 琵琶湖・淀川流域における PRTR 化学物質のスクリーニングレベル環境リスク評価, 環境科学会誌, 20 (2), 119-132.
- 26) 小尻利治・東海明宏・木内陽一 (1998) シミュレーションモデルでの流域環境評価手順の開発, 京都大学防災研究所年報, 41, B-2.
- 27) Shrestha, K.L. (2010) Water resource assessment of Yodo River basin using coupled hydro-meteorological modeling approach, 大阪大学博士学位論文.
- 28) 滋賀県水産試験場だより (2009) 琵琶湖水の混合 (全層循環) について, 第3号 <http://www.pref.shiga.jp/g/suisan-s/suisansikenjyoudayori/files/3gou.pdf> (参照 2010-8-10).
- 29) 国土交通省国土技術政策総合研究所 HP, 河川における浮遊物質量 (SS) と濁度の関係 <http://www.nilim.go.jp/lab/bcg/siryou/tnn/tnn0594pdf/ks059410.pdf> (参照 2010-8-20)
- 30) 加藤陽一・玉田将文・秀平敦子・加藤みか (2009) 水田土壤中のダイオキシン類残留量および流出量の推計, 環境化学, 19-1, 25-40.
- 31) 清家伸健 (2004) 農耕地における残留性有機汚染物質 (POPs) の消長, The Chemical Times, 192-2, 1-5.
- 32) 益永茂樹・中西準子 (1999) 日本の農業中のダイオキシン類, 第8回環境化学討論会講演要旨集, 212-213.
- 33) 農業環境技術研究所 HP, 水田土壤中のダイオキシン類起源の推移 http://www.niaes.affrc.go.jp/sinfo/result/result20/result20_01.html (参照 2010-8-20).
- 34) 農林水産研究情報総合センター HP, 土壌表層中ダイオキシン類の光分解反応実験装置の開発 http://www.affrc.go.jp/ja/research/seika/data_niaes/h14/niaes02003 (参照 2010-8-20).
- 35) 佐々木啓行・津久井公昭・吉岡秀俊・飯村文成・佐々木裕子 (2003) 玉川上水におけるダイオキシン類濃度上昇原因の検討, 東京都環境科学研究所年報, 72-77.
- 36) 高橋信幸・土屋泰夫 (2008) 北陸地方における河川水中のダイオキシン類の特性について, 国土交通省北陸地方整備局 HP http://www.hrr.mlit.go.jp/library/kenkyukai/h20/pdf/ge_06hokugi.pdf (参照 2010-8-20).
- 37) 鈴木貴博・山口 晃・茨木 剛・大野勝之・村山等・澁谷信雄・橋本俊次・柏木宣久 (2005) ダイオキシン類による環境汚染と発生源寄与率の推定, 新潟県 HP http://www.pref.niigata.lg.jp/HTML_Article/H17DXN.pdf (参照 2010-8-20).
- 38) 赤崎いずみ・岩切 淳・関屋幸一ほか (2008) 県内河川におけるダイオキシン類の分布状況及び発生由来の推定, 宮崎県衛生環境研究所報, 75-80.
- 39) 日浦盛夫 (2005) 広島県における環境中のダイオキシン類の異性体組成について, 広島県立総合技術研究所保険環境センター資料, http://www.pref.hiroshima.lg.jp/hec/press/pdf/gyouseki13/gyouseki13_2.pdf (参照 2010-8-20).
- 40) 佐々木啓行・飯村文成・佐々木裕子 (2004) 水環境のダイオキシン類発生源組成解析, 第7回 MS 技術研究委員会シンポジウム.
- 41) 小林憲弘・益永茂樹・中西準子 (2003) 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, 第12回環境化学討論会講演要旨集, 404-405.
- 42) 大場和生・勝又英之・渡辺正敏・鈴木直喜ほか (2009) 名古屋市内底質におけるダイオキシン類の発生源推定, 分析化学, 58 (2), 81-86.

Prediction of the Environmental Behavior of High Hydrophobic Chemicals by Coupling a Soil Erosion Model and a Multimedia Model

Akikazu KAGA, Masahiro TSURUKAWA, Akira KONDO and Yoshio INOUE
(Graduate School of Engineering, Osaka University,
2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan)

Abstract

A multimedia model and its parameters for describing the behavior of hydrophobic chemicals, such as POPs (Persistent Organic Pollutants), in a basin-scale environment were investigated. The amount of soil particles flowing into the river, which also controls the movement of chemicals from soil to the river, was determined so that the concentration of SS (Suspended Solid) calculated by a distributed hydrological model agreed with the observed values. The model was applied to the evaluation of environmental behavior of dioxins in Hyogo Prefecture and Biwako-Yodogawa basin. Since the environmental behavior and environmental concentration of dioxin obtained by the model are consistent with the observed values, the model and its parameters presented in this paper can be considered to be suitable for the prediction of the environmental behavior of such chemicals.

Key Words: Multimedia model, hydrophobic chemicals, soil erosion, hydrologic model, dioxins