

評価環境における化学物質分配モデルの特性

岐阜大学工学部 学生員[†] 近藤兼史

岐阜大学工学部 正員 東海 明宏

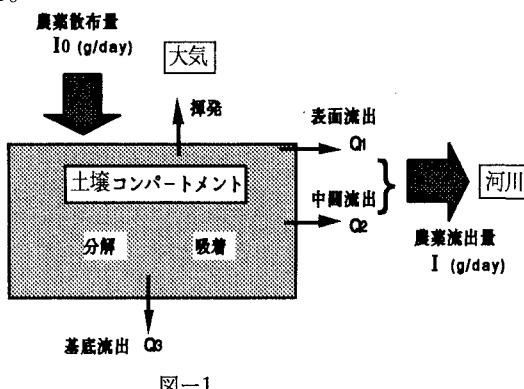
岐阜大学流域環境研究センター 正員 湯浅 晶

1.はじめに

環境運命予測モデルは環境アセスメントの段階よりもPremarketing assessmentの段階で用いられる。すなわち、化学物質の環境安全性は市場に商品として出される前になるべく環境影響までも事前に審査するという方針に基づいている。そこでPremarketing assessmentにおいて設定される『評価環境』における化学物質の挙動モデルの特徴・利用対象の拡張性について検討する。

2.『評価環境』の設定

対象となる実環境を簡略化のレベルが異なる2つの評価環境として設定する。それらは、環境への化学物質の進入速度と環境の気相-固相-液相間の物質移動、変換プロセスが定常であり化学平衡に達しているかどうかという視点より定常平衡な系と非定常非平衡な系に分かれる。単純化されたモデルとして、固相-気相-液相間の物質移動、変換プロセスの機構を組み入れた図-1の様な土壌コンパートメントモデルを想定する。



3.定常平衡を仮定した土壌コンパートメントモデル

3.1. 土壌コンパートメントモデルにおいて考えている固相-気相-液相間の物質移動、変換プロセスの機構は、揮発、分解、吸着、化学物質の流入出である。これらの内吸着項について考えてみる。

今、流出率の算定にあたって(1)式を取りあげている。

$$\alpha = \frac{\Sigma C_{sw} (Q1 + Q2)}{\Sigma I} \quad \dots(1)$$

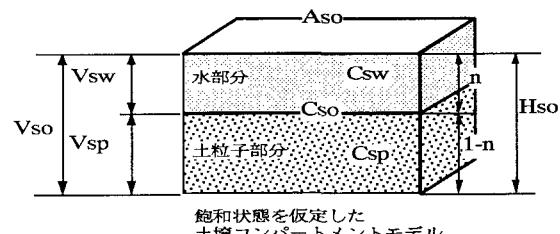
C_{sw} : 土壌中水部分農薬濃度 (g/m^3)

化学物質の土壌から河川への流出に対し、主に考えられているのは土壌中水部分に溶解した化学物質の挙動プロセスである。

実環境に照らし合わせて考えてみると、化学物質の流出過程においては、水への溶解による流出と、更に土壌粒子吸着後の懸濁態での流出も考えられる。

ここでは流出過程が溶解態化学物質の輸送のみで決まる場合を考えると、流出率は(1)式で与えられる。

3-2. モデルの適用の予備検討



V_{sw} : 土壌中水部分体積 (m^3)
 V_{sp} : 土壌中土粒子部分体積 (m^3)
 V_{so} : 土壌体積 (m^3)
 C_{so} : 土壌中農薬濃度 (g/m^3)
 C_{sp} : 土壌中土粒子部分農薬濃度 (g/m^3)
 A_{so} : コンパートメント面積 (m^2)
 H_{so} : コンパートメント厚さ (m)

図-2

今、対象土壌を揮発、分解項を考慮しない定常平衡な系と仮定する。このとき、土壌中水部分農薬濃度 C_{sw} は、土壌が耕作期間を通じて湛水状態に保たれることが多いことから、図-2に示すような飽和状態を仮定することによって、推定する。

これより、土壌中での農薬の収支について(2)式が成り立つ。

$$C_{so} V_{so} = C_{sp} V_{sp} + C_{sw} V_{sw} \quad \dots(2)$$

そして、土壌中土粒子部分の農薬と水部分の農薬が、平衡状態にあるという仮定より(3)式が導かれる。

$$C_{sp} = \frac{\rho_{sp}}{\rho_{sw}} K_p C_{sw} \quad \dots(3)$$

式(3)を式(2)に代入することによって(4)式が得られる。ただし、 r は降雨量(m)、 n は土壌中間隙率を表し、 ρ_{sp} 、 ρ_{sw} はそれぞれ土壌中土粒子部分密度(g/m^3)と土壌中水部分密度(g/m^3)を表す。

$$\frac{C_{sw} V_{sw}}{C_{so} V_{so}} = \frac{C_{sw} V_{sw}}{I} = \frac{r}{r + \frac{\rho_{sp}}{\rho_{sw}} K_p (1-n) H_{so}} \quad \dots(4)$$

今、既存の研究より表-1に示す33種類の農薬の土壤吸着平衡定数Koc(g-水/g-土)のデータを得、土壤中有機炭素含有率OC(%)の値を0.04と設定することにより、式(5)によって土壤吸着平衡係数K_pを算出した。

$$K_p = K_{oc} \times OC \quad \dots (5)$$

ここで(5)式を使用して、土壤中農薬溶存率C_{sw}V_{sw}/I' と土壤吸着平衡係数K_pの関係をグラフ化すると図-3の結果が得られる。ただし、降雨量の設定は年間降雨量として1600mm、農薬の散布が行われると目される期間として5、6、7月の降雨量に400mm、特に散布の集中が甚だしい月として5月の降雨量に100mm、をあてる。

使用農薬		
1 DEP	12 マラソン	23 エカルテオメトロン
2 メンミル	13 メチルインチアシネット	24 DBN
3 DCIP	14 ベスジョン	25 ブロビザミド
4 キリネット	15 MEP	26 DDVP
5 異化メチル	16 MPP	27 ブタミホス
6 アセフェート	17 ジメタメトリシン	28 イノキサチオン
7 アスリシン	18 DCMU	29 プロモホス
8 ベンケブン	19 NAC	30 クロルビクリン
9 シンケトリシン	20 DCMU	31 トリフルラリン
10 DMTP	21 ダイアジノン	32 オキサジアノン
11 CVP	22 ベンチオカーブ	33 キャブタン

表-1

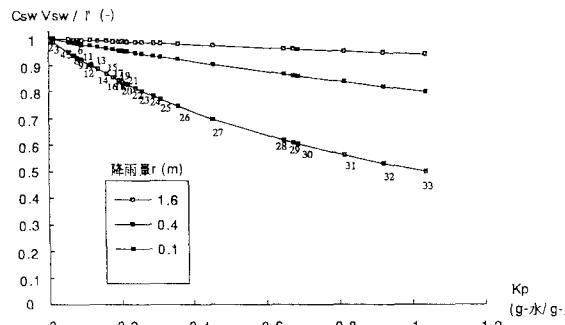


図-3 土壤中水部分農薬残存率-土壤吸着平衡係数グラフ

図-3より、K_pの値が低いほど水部分農薬残存率が高いことがわかり、図-1に示す様な土壤コンパートメントモデルに対し、適用可能な農薬を選ぶことができる。また、このグラフより降雨量が多いほど農薬の土壤からの流出はK_pに関わらず進行し、反対に降雨量が低いほど農薬の流出は、K_pの大きさによって変化することがわかる。

4. 非定常非平衡を仮定した土壤コンパートメントモデル

4.1. ここで希釈率αを農薬流出量I(t)(g/day)と農薬散布量I₀(g/day)との比(I(t)/I₀)で表す。また、非定常非平衡な系を仮定することによって(6)式が得られる。

$$A_{so} H_{so} \frac{dC_{so}}{dt} = I(t) - K_{ss} K_p C_{sw} A_{so} H_{so} - K_{sa} C_{sw} A_{so} - C_{sw} (Q1 + Q2 + Q3) \dots (6)$$

t: 時間 (day)	Q1: 表面流出量 (m ³ /day)
I: 農薬散布量 (g/day)	Q2: 中間流出量 (m ³ /day)
C _{so} : 土壤中農薬濃度 (g/m ³)	Q3: 基底流出量 (m ³ /day)
C _{sw} : 土壤中水部分農薬濃度 (g/m ³)	K _{ss} : 土壤中分解速度定数 (1/day)
A _{so} : 土壤コンパートメント面積 (m ²)	K _{sa} : 探発速度定数 (m ³ /day)
H _{so} : 土壤コンパートメント厚さ (m)	K _p : 土壤吸着平衡係数 K _p (g-水/g-土)

からなる係数()

4.2. パラメータ不確定要因の伝播

(6)式より流出率αの推定に必要なパラメータは、K_{ss}、K_p'、K_{sa}、の3つである。(以後、この3つのパラメータをまとめてK_iとする。)。それぞれのパラメータが取り得る値を、理論式に基づくものと、観測(もしくは実験)に基づくものとに分類する。それぞれの値の分布は評価環境内の確率的要因(温度、風速、降雨強度など)によって確率分布をとると考えられる。この様なパラメータの不確定な要因が実際、流出率αにもたらす影響の程度を明らかにする。

4.3. 条件付き確率の考えに基づいたデータの更新

条件付き確率の考えに従うと、パラメータθは(7)式によって更新される。ただし、εは実験観測結果である。

$$f''(\theta | \varepsilon) = P(\varepsilon | \theta) \times f'(\theta) / (\int P(\varepsilon | \theta) \times f'(\theta) d\theta) \dots (7)$$

f'(\theta): θの事前分布

f''(\theta | \varepsilon): θの事後分布

P(ε | θ): θに対してεの起こる確率

$\int P(\varepsilon | \theta) \times f'(\theta) d\theta$: 事象εのもとでのθの起こる全確率

4.4. 流出率αに対するパラメータ影響特性の推定

(6)式に各パラメータの事前分布の値を代入し、流出率αの初期分布を決定する。次に各パラメータごとの事後分布f''(\theta | \varepsilon)を代入して得られる流出率αの更新分布を決定する。この初期α分布と、各パラメータごとで更新されたαの分布を比較することによって流出率に対する各パラメータの影響特性を明らかにする。また、パラメータの感度解析による検討も行う。

参考文献

- 1) 加藤秀男: 平成5年度岐阜大学大学院土木工学研究科、修士論文。