

B-17 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

○ 佐藤 圭輔^{1*}・清水 芳久¹・朴 白洙¹・兼松 正和¹・早川 和秀²・中村 昌文³

¹京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 滋賀県大津市由美浜1-2)

²滋賀県 琵琶湖・環境科学研究センター 琵琶湖研究部門 (〒520-0022 滋賀県大津市柳が崎5-34)

³株式会社 日吉 技術部 (〒523-0806 滋賀県近江八幡市北之庄町908番地)

* E-mail: sato@biwa.eqc.kyoto-u.ac.jp, keisuke_biwako@ybb.ne.jp

1. はじめに

ダイオキシン類 (DXNs: PCDDs, PCDFs および Co-PCBs) の主な発生源は、焼却排ガスや農薬 (PCP, CNP など) 副生成物¹⁾などが大きいとされるが、いずれにおいても近年の発生源対策によって環境中への排出量が著しく減少してきた²⁾。しかし、DXNs の分解性は極めて低く、疎水性も強いので、過去に環境中に放出され続けてきた DXNs は土壌有機物などに収着した状態で流域環境中に広く残留・蓄積³⁾している。土壌中 DXNs の空間分布にはやや偏りがあるが、これらの DXNs は面源負荷として長年に渡ってゆっくりと流出し、最終的には湖沼などの底質に蓄積していく。筆者らの研究グループでは、図1の概要に示したように、主に琵琶湖流域の様々な環境媒体 (土壌、水、底質) を対象にして DXNs の実測調査を行い、この結果に基づいたモデリングを行うことによって流域挙動と蓄積量を推定してきた。本報告では、毒性を加味した TEQ (Toxic Equivalent Quantity) を DXNs 濃度として用い、二つの動態モデルによる移行量の推定結果を中心に、これまでに得られてきた成果を概説する。

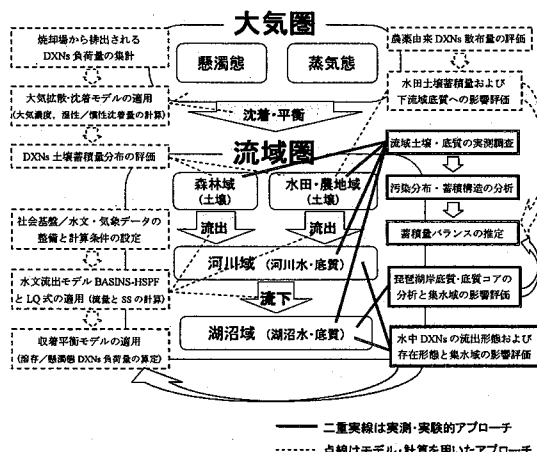


図1 本研究全体の概要

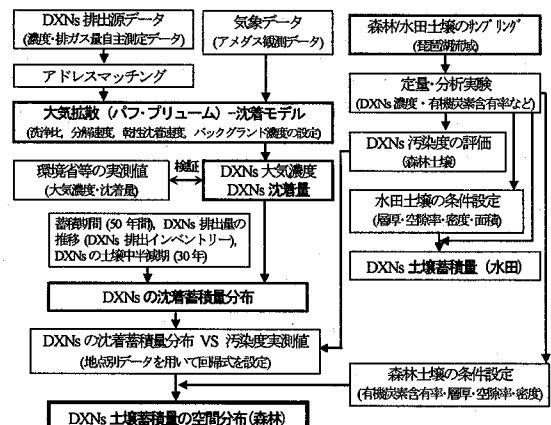
2. 研究の方法

(1) DXNs 土壌蓄積量の推定方法 (大気拡散-沈着モデル)

森林土壌中 DXNs は主に焼却排ガスに由来する³⁾ことから、大気拡散-沈着モデル (AIST-ADMER Ver.1.0)⁴⁾を利用して DXNs 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、これをもとにして森林における DXNs 土壌蓄積量を図2のフローに従って評価した。

本モデルにおける移流・拡散過程の基本原理解はブリューム・パフモデルに基づいており、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で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。

本研究では琵琶湖流域内外の影響を考慮して図3に示すようにモデル計算領域を設定し、平成13年を対象にし



*DXNs 汚染度は、有機炭素当たりのDXNs 濃度 (gTEQ/g Organic Carbon) を示す。

図2 DXNs 土壌蓄積量の推定フロー

て計算を行った。焼却排ガス中に含まれている DXNs 濃度は、滋賀県および隣接する 4 府県の事業所別 DXNs 自主測定データ（平成 13 年度）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 m³N/ton）した。また、各事業所の位置情報（経緯度）は、地理情報システムのアドレスマッチングツールを用いて設定し、気象データとして平成 13 年アメダス観測データを入力した。

モデル計算に関わるパラメータは、本来ならば DXNs 同族・異性体について個々に設定されるべきである。しかし、排出から沈着に至るまでに TEQ 濃度に与える同族・異性体分布の変化の影響は小さいと考えられるため、本計算では大気中の標準的な同族・異性体分布を仮定し以下の通りパラメータを設定した。（洗浄比: 5.0×10^4 (-), 分解速度: 6.0×10^{-8} (/sec), 乾性沈着速度: 1.0×10^{-3} (m/sec), バックグラウンド濃度: 0.046 (pgTEQ/m³)³⁾

森林土壌や植生に沈着した DXNs は年々蓄積していくため、沈着蓄積量を評価するためには長期間の影響を考慮する必要がある。そこで本研究では、化石燃料の消費量などが大きく増加した戦後からの影響を想定し、蓄積の対象期間を過去 50 年間（1952～2001 年）と設定した。DXNs 排出量は近年の排出源対策により激減したため、97 年以降は DXNs 排出インベントリ⁹⁾の推移⁹⁾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 DXNs は沈着によってのみ供給を受けるものとし、DXNs 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 DXNs 排出源地点、同族・異性体分布、沈着粒子の性質などは平成 13 年と同一と仮定した。このように推定された DXNs 沈着蓄積量分布と実測調査による DXNs 汚染度（有機炭素当たりの DXNs 濃度）分布とを比較し、回帰分析によって森林域における DXNs 土壌蓄積量を評価した。

(2) DXNs 負荷量の推定方法（水文流出-収着平衡モデル）

河川水中 DXNs の流出負荷量は、水文流出モデル（BASINS 3, HSPF Ver.12）や収着平衡モデル（式 1～4）などを併用し、特に流出形態（降雨流出時（ $Q > 25$ m³/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を対象にして 98 年における年間負荷量の計算を行った。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。

$$L_{DXNs} = (C_{dis} + C_{par}) \times Q \quad \text{式 1}$$

$$\frac{C_{par}}{C_{SS}} = C_{dis} \times K_d \quad \text{式 2}$$

$$K_d = K_{oc} \times f_{oc} \quad \text{式 3}$$

$$\frac{C_{par}}{C_{SS}} = S_{soil} \times f_{oc} \quad \text{式 4}$$

L_{DXNs} : 水中 DXNs 負荷量 (pgTEQ/hr)
 Q : 河川流量 (hr)
 C_{dis} : 溶存態 DXNs (pgTEQ/l)
 C_{par} : 懸濁態 DXNs (pgTEQ/l)
 C_{SS} : 汚濁懸濁物質 (SS) 濃度 (kg/l)
 K_d : 懸濁態-水分配係数 (l/kg)
 K_{oc} : 有機炭素-水分配係数 (l/kgOC)
 f_{oc} : 有機炭素含有率 (kgOC/kg)
 S_{soil} : DXNs 汚染度 (pgTEQ/kgOC)

式 1～式 4 において K_{oc} , f_{oc} および S_{soil} は野洲川河川水の実測調査をもとに設定し、河川流量 Q は水文流出モデルの再現計算による時間流量を入力した。ここで、BASINS は流域の幾何情報を ArcView ベースで整備するプログラムであり、HSPF による水文計算に必要な情報を効率的に作成できる。また Q と C_{SS} の実測データは、それぞれ三雲（国土交通省）と野洲観測所（滋賀県）で計測されている情報を利用し、HSPF のモデルパラメータの設定には Gauss-Marquardt-Levenberg アルゴリズムを用いた最適化プログラム PEST を用いた。 C_{SS} の推定方法について、HSPF にもその計算エンジンが組み込まれているが、本報告では季節変動を考慮した L (C_{SS}) - Q 式（式 5）を用い、PEST で回帰パラメータを設定した。

$$\log C_{ss} = a + b \times (\log Q)^c + d \times \sin((t + e) \times 2\pi / 365.25) \quad \text{式 5}$$

t : Julian Days (日), a, b, c, d, e : 回帰パラメータ

(3) 実測（サンプリング）調査と分析項目・方法

本研究では、琵琶湖流域を対象にして網羅的にサンプリング地点を設定し、2001 年～2005 年にかけて森林土壌（78）、水田土壌（49）、河川水（47）、琵琶湖水（2）、河川底質（57）および琵琶湖底質（163）の計 396 試料が採取された（括弧内数値は試料数を表す）。各試料は凍結乾燥後、2mm 以上の粒子を除去し、DXNs 濃度、有機炭素含有率（島津 TOC-5000A, SSM-5000A）および粒度分布（島津 SALD-2100 および篩分法）などが測定された。但し、水試料は溶存態と懸濁態に分画後、上述の分析に供された。その他の実測調査および分析方法の詳細は、参考文献⁹⁾を参照されたい。

3. 推定結果と考察

(1) DXNs 土壌蓄積量の推定結果と考察

平成 13 年の DXNs 大気濃度（年平均）および沈着量（乾性および湿性沈着を含む）を推定した結果、琵琶湖南東部を中心にやや高い濃度（大気濃度で約 0.1 pgTEQ/m³, 沈着量で約 5,000 pgTEQ/m²/year）が推定され、琵琶湖流域全体では 7.6 gTEQ/year 程度の沈着量となった。大気拡散の効果は大気濃度分布に対して大きく、沈着量分布の方が排出源よりに汚染が偏っていた。言い換えれば、大気汚染の影響は広く及ぶが、土壌汚染に対する影響範囲は限定的であることを意味している。推定精度については大気濃度、沈着量ともに良好であることが確認された。この結果をもとに推定された DXNs 沈着蓄積量の空間分布を図 3 に示した。この図から琵琶湖南東部における局所的な蓄積が確認されるものの、1 年間の沈着量分布と比べると蓄積・分解の影響で分布が平滑化していることが分かった。この沈着蓄積量を三つのサブ流域（野洲川、安曇川および姉川流域）で平均し、実測調査による DXNs 汚染度と比較すると概ね同様の傾向を示した。すなわち、DXNs の排出源データをもとに大気拡散-沈着モデルを利用することによって、最終的に DXNs 土壌蓄積量分布を

推定できる可能性を示すことができた。この関係を利用し、琵琶湖流域の森林土壌における DXNs 蓄積量を推定した結果、約 3,100 gTEQ 程度であることが分かった。

(2) DXNs 負荷量の推定結果と考察

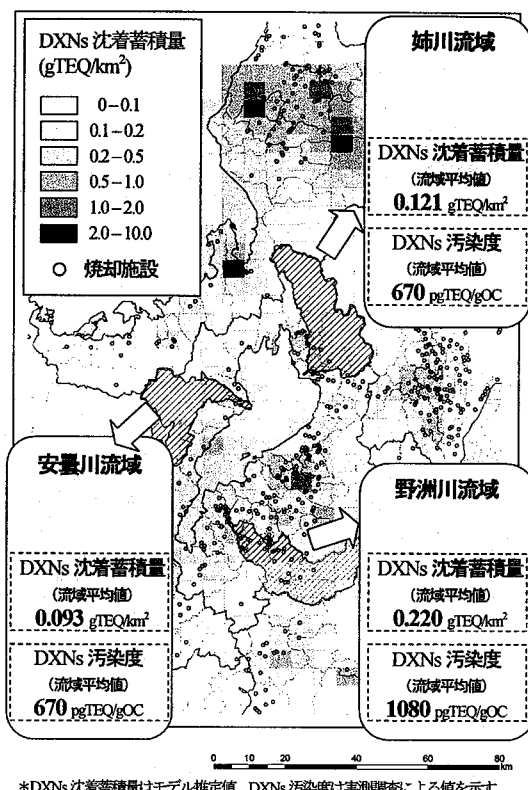
水文流出モデルによる野洲川流量の再現性は、時間流量で決定係数 0.8 を超える値となり、本手法によって簡便にかつ良好な推定精度で流量を推定できることが分かった。また $L-Q$ 式を用いた C_{SS} の推定精度については、実測値にもやや問題があったが、季節変動を考慮することによって一定の再現性が得られた。特に実測の困難な降雨流出時の流況を、年間通じて一定の精度で再現したことは、以下に述べる DXNs 年間負荷量の推定精度向上にあたって極めて有意義な成果と言える。

実測調査の結果から DXNs の K_{oc} は流出形態や地点に依らず概ね一定となることから、河川水中では DXNs の収着平衡を仮定できることが確認された。この理由は、DXNs の疎水性が強いだけでなく、異なる起源（例えば森林や水田）を想定しても同族・異性体別の TEF（毒性等価係数）や疎水性の重みを考慮して平均化すると概ね同じ K_{oc} になることで説明できる。一方、 f_{oc} および S_{soil} は起源（特に代掻き時の水田流出）の影響をより強く受けるため流出形態を考慮した果乗回帰パラメータ（予測平均値）とその 95% 予測信頼区間を設定した。

DXNs 流出負荷量の予測平均値は図 4 に示したように 3.33 gTEQ/year、パラメータの設定値によっては最大 0.57 ~ 18.99 gTEQ/year 程度の範囲を持つことが分かった。特に影響の大きかったパラメータは S_{soil} と C_{SS} であり、それぞれ負荷量推定の質的、量的指標として重要なパラメータであることが分かった。DXNs の存在形態について着目すると、流出負荷量全体（年間値）に占める溶存態 DXNs の割合は極めて少なく（0.3~7.7 %）、負荷量としてはあまり寄与していないことが分かった。DXNs の流出形態については、降雨流出時の割合が大きく負荷量全体の 7 ~ 8 割を占めていた。降雨流出の期間は 1 年間のうち約 35 日間であったことを考慮すると、短期間に大量の DXNs が C_{SS} とともに輸送されていたことが分かる。一方、晴天時に着目すれば、溶存態として輸送される DXNs が約 92 % と無視できない値であることが明らかとなった。

4. おわりに

本研究は、疎水性有機化学物質を代表する DXNs を対象にして動態モデルによる流域挙動の推定を試み、その有効性を示した。土壌や底質に蓄積している DXNs は、沈着や流出による移行量に比べて圧倒的であり、今後も森林土壌などからの長期に渡る流出が予想される。ゆっくりではあるが、流出を制御している森林域の自浄・分解機能に期待を寄せつつ、根本的な排出源対策を継続することが今後長期間に渡る汚染流出制御の唯一の対策法であると言える。



*DXNs 沈着蓄積量はモデル推定値、DXNs 汚染度は実測値による値を示す。

図3 DXNs 沈着蓄積量分布の推定結果

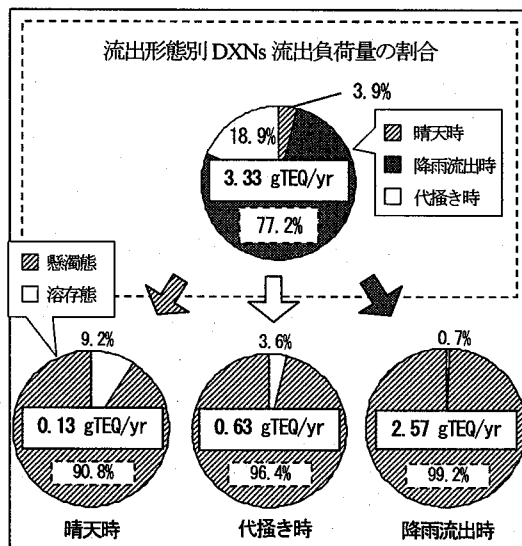


図4 流出形態および存在形態別 DXNs 流出負荷量

参考文献

- 1) 益永茂樹: 農薬のダイオキシン不燃物, 廃棄物学会誌 Vol.13/No.5, pp.247-254, 2002.
- 2) 環境省: ダイオキシン類の排出量の目録 (排出インベントリ), 2005.
- 3) 佐藤圭輔: 流域圏を対象と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, 164p, 2006.
- 4) 東野新行ら: 化学物質運命予測モデルの開発—長期平均的大気環境濃度推定モデルの開発—, 大気環境学会誌 Vol.35/No.4, pp.215-228, 2000.

*本研究は環境技術開発等推進事業による助成を受けて遂行されました。