

琵琶湖流域における水環境中の微量化学物質濃度 シミュレーションモデルの構築

金再奎・佐藤祐一・高田俊秀・小松英司¹⁾

要約

本年度は、本研究におけるリスク評価の対象物質であるシメトリン（除草剤）を対象に、琵琶湖流域の河川および湖内の水環境中の濃度や分布を簡易に推定できる水質シミュレーションモデルの構築を行った。モデルは、COD、TN、TPのシミュレーション用として17年度に構築した「琵琶湖流域水物質循環モデル」を基本とし、シメトリンが計算できるよう一部改良した。

そして、河川および湖内でのシメトリン測定データとPRTR排出量データを用いて、改良したモデルの再現性の検証した結果、北湖では概ね観測データと一致し、シミュレーション結果の妥当性が確認されたが、南湖では再現性に改善の余地が多く、特に、流域での正確な散布量や、小流域別の流出率、湖内代謝の度合い、SS吸着率、沈降・溶出量などに関する更なるデータの整備が必要と判断された。

1. はじめに

化学物質の環境リスクは、その物質の暴露量と有害性によって決まる。そのため、リスク評価の過程は、①人および生態系に対する化学物質の環境経由の暴露量を見積もる「暴露評価」、②人の健康および生態系に対する有害性を特定し、用量（濃度）－反応（影響）関係を整理する「有害性評価」に構成される。

そのうち暴露評価においては、その物質の環境中濃度を把握することが最も重要である。リスク評価の際、基本的には実測データに基づいて評価しているが、データに地域的な偏りがある、また、データ数が極めて少ない等、評価に耐えるような実測データが必ずしも十分とはいえない場合が多い。そのような場合、数値モデル等により環境中濃度を推定し、実測データを補完することが必要になる。

そこで、本研究では、評価対象物質であるシメトリン（除草剤）を対象に、琵琶湖流域の河川および湖内の水環境中の濃度や分布を簡易に推定できる水質シミュレーションモデルの構築を行った。モデルは、COD、TN、TPのシミュレーション用として17年度に構築した「琵琶湖流域水物質循環モデル」を基本とし、シメトリンが計算できるよう一部改良した。そして、河川および湖内でのシメトリン測定データとPRTR排出量データを用いて、改良したモデルの再現性の検討を行った。

2. モデルの概要

本研究におけるモデルの全体像を図1に示す。

このモデルは琵琶湖流域の陸域での水物質循環を対象にした陸域モデルに、琵琶湖の湖内を対象にした流動・生態系モデルを融合したモデルである。このモデルを基本とし、化学物質の運命解析に必要な生化学的および理化学的なコンパートメントを新たに追加し、シメトリン濃度のシミュレーションができるようにした。本報では17年度のモデルから、改良および追加を行った部分のみ記述する。

2.1 化学物質の揮発モデルの追加

物質の水相から大気へ移行する過程については、two-resistance modelを適用した。大気から水相への物質のフラックスは、次の方程式で計算される。

$$F_i = K_i \left(\frac{P_g}{H} - \Phi_i \right)$$

ここで、移行抵抗 K_i は、以下の通りである。

大気－水相面でのガスの交換の抵抗は、大気および水相での各々の抵抗の和に等しい。

1) 東北大学大学院環境科学研究科

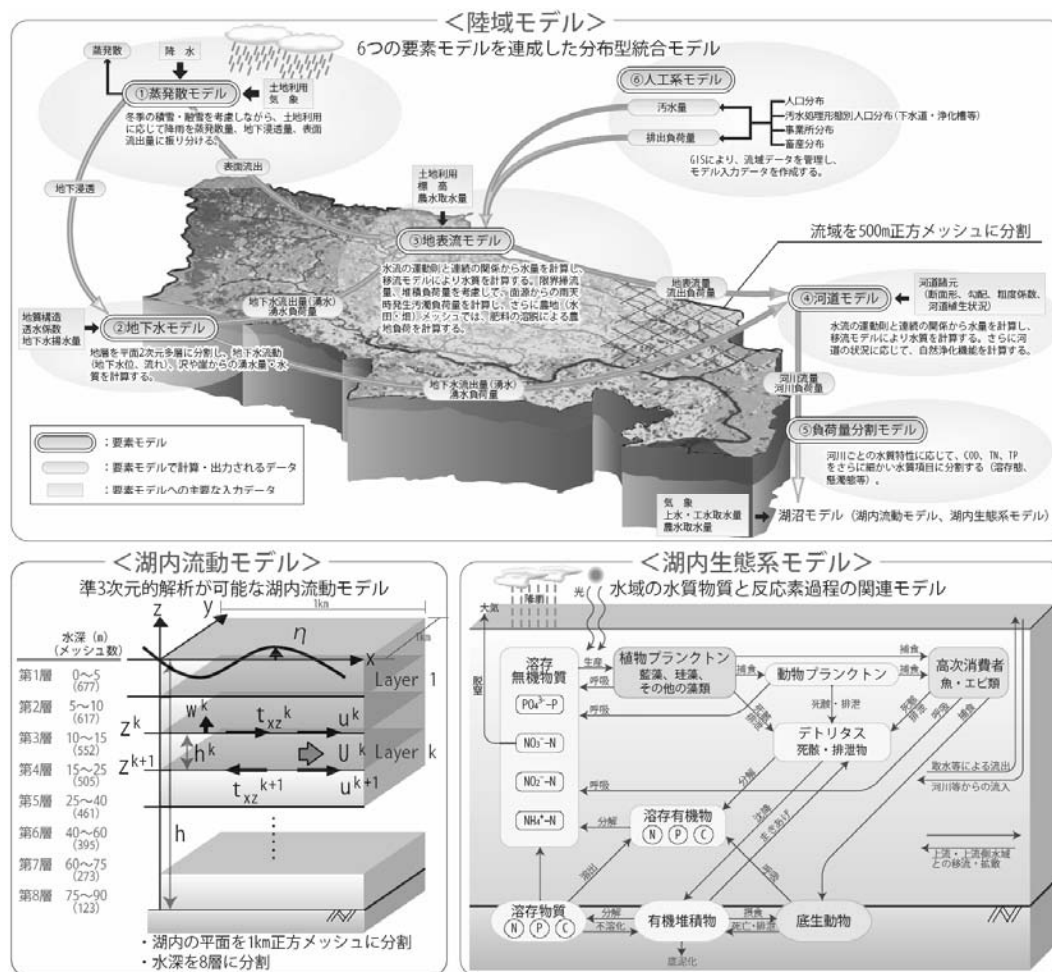


図1 本研究におけるモデルの全体像

$$K_l = \frac{1}{R_l + R_g}$$

$$R_g = \frac{RT}{V_w H \sqrt{18/MWT}}$$

$$R_l = \frac{1}{K_{O_2} \sqrt{18/MWT}}$$

V_w は蒸発速度、 K_{O_2} は酸素の交換速度であり、各々別節で述べている大気－水熱収支モデルおよび溶存酸素交換モデルから計算される。 H は、各物質のヘンリー則定数である。

2.2 pH項の追加

化学物質の中には、水中での物質の存在形態が酸化還元反応や代謝、分解によって変化するものが多い。その過程は、溶存酸素とpH等に依存すると考えられている。

そのため、本モデルでは、湖沼の水質環境を状態変数として、pHを考慮することとし、定式化する。この状態変数を用いて、湖沼に存在する対象化学物質の存在形態を予測することで、吸着、代謝、生分解、蓄積等の生化学的現象および沈殿、溶出、移流・拡散等の物理的現象を再現し、そのメカニズムを評価することとなる。

pHは、アルカリ度[Alk]から求める。炭酸塩および天然水中の[ALNE]がアルカリ度と考えられるため、

$$y[Alk] = [ALNE]$$

と仮定して解くこととする。

pHの基本方程式は、以下のように全炭酸濃度の関数である。

$$pH = f(C_t)$$

湖沼の全炭酸量は、大気と水とのエアレーション、光合成およびアルカリ度の変化によって変化する。ま

た、炭酸塩水溶液は、6つの溶存成分—CO₂, H₂CO₃, HCO₃⁻, CO₃²⁻, H⁺, OH⁻—のシステムから成り立っており、6個の方程式の組によって記述される。全溶存炭酸量の変化量については、以下の通りに記述する。

$$dC_T = dKHpCO_2 + dC_{T/T} + dC_{ALNE}$$

C_T : 全溶存炭酸量

$$C_T = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

$C_{T/f}$ は、光合成と呼吸のフラックスである。統計的均衡モデルでは、レッドフィールド比率C/P=106に基づけば、藻類の光合成により炭酸の消費量は、

$$106CO_2 + 16NO_3^- + HPO_4^{2-} + 122H_2O + 18H^+ = C_{106}H_{26}O_{30}N_{16}P + 138O_2$$

となる。

一方、アルカリ度は、カチオンとアニオンの差と考えることが可能であることから、ALNEは、以下のように仮定できる。

$$\begin{aligned} ALNE &= \Sigma C^+ - \Sigma A^- = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] \\ \Sigma C^+ &= [K^+] + [Na^+] + 2[Ca^{2+}] + 2[Mg^{2+}] \\ \Sigma A^- &= [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}] + [HS^-] + [Cl^-] + [NO_3^-] \end{aligned}$$

水中の荷電はバランスしているため、

$$\begin{aligned} [H^+] + [K^+] + [Na^+] + 2[Ca^{2+}] + 2[Mg^{2+}] + [NH_4^+] \\ = [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}] + [HS^-] + [Cl^-] + [NO_3^-] + [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \end{aligned}$$

となる。

湖沼では、河川および流域から流入してくる栄養塩であるアンモニア態窒素濃度が無視できなく、硝酸態および亜硝酸態へと変化を伴うため濃度が大きく変化することがある。このため、アルカリ度も変化し、pHに影響をもたらすと考えられるため、アルカリ度にアンモニア態窒素を考慮する必要がある。したがって、アルカリ度は以下の通りとなる。

$$ALNE = \Sigma C^+ - \Sigma A^- + [NH_4^+] = \Sigma C^+ - \Sigma A^- + T_{NH4}$$

以上の式において、下線がついている濃度は、湖沼の水および底質の環境条件によって変化する変数である。

これらの変数については、湖沼の水質に大きく寄与している栄養塩モデル、鉱物循環モデルと連成的に解くことによって、湖沼の環境水質が求まる。

二酸化炭素の平衡係数を用いれば、炭酸イオンは、全

炭酸量から以下ようになる。

$$[HCO_3^-] = \{C_T - K_1 [H^+]\} / \{K_1 K_2 + [H^+]^2 + K_1 [H^+]\}$$

同様に、アンモニア態濃度について解くと以下の通りとなる。

$$NH_T = [NH_4^+] \{K_{NH} / [H^+] + 1\}$$

上式から[H⁺]について解くと以下の式が導出することとができ、[H⁺]を解くことでpHが求めることとする。

$$\begin{aligned} [H^+]^4 + [H^+]^3 \{K_1 + K_{NH} + ALNE\} + [H^+]^2 \{K_1 K_2 + \\ (K_{NH} + ALNE) K_1 + K_{NH} (ALNE - T_{NH4}) - C_T K_1\} + [H^+] \\ \{[(K_{NH} + ALNE) K_1 K_2 + K_1 K_{NH} (ALNE - T_{NH4})] - C_T K_1 \\ (K_{NH} + 2K_2) - 2 C_T K_1 K_2 K_{NH}\} = 0 \end{aligned}$$

2.3 化学物質のSSへの吸着の考慮

水相および底質での化学物質の懸濁物質濃度(SS)への吸着・脱着は、化学物質とSSが等温吸着をすると仮定し、水相中（湖水、底質の間隙水）の吸着過程であることを考慮し、ここではLangmuir型吸着等温式を使用する。物質の吸着係数(K_d)は、有機炭素吸着定数(K_{oc})を用いて以下の式で求める。

$$K_d = K_{oc} f_{oc}$$

f_{oc} : 有機炭素含有率

但し、 f_{oc} は、表1を参考にし、選択する。また、有機炭素吸着定数は、表2の経験式から適切なものを選定し、求めることとした。

水相および底質での物質の吸着・脱着による物質移行に関する方程式は以下の通りである。

$$\frac{\partial \Phi_i}{\partial t} = -\Phi_{ss} \frac{\partial \Phi_{i,ss}}{\partial t} \quad (\text{水相})$$

$$\frac{\partial \Phi_{i,s}}{\partial t} = -\frac{(1-\phi_s)}{\phi_s} \rho_s \frac{\partial \Phi_{i,ss}}{\partial t} \quad (\text{底質})$$

Φ_{ss} : 水中のSS濃度、

$\Phi_{i,ss}$: SSに吸着している物質iの濃度

表1 有機炭素含有率 (foc)

物質	有機炭素含有率 [g/g]
Medium sand	0.00017
Fine to medium-grained sand	0.00023
Fine sand	0.00026
Medium sand	0.00065
Fine-grained sand	0.00102
Silt	0.00108
Sand, gravel	0.0023
Sand, gravel	0.0073
Sediment from a eutrophic lake	0.019 to 0.058

表2 有機炭素吸着定数の経験式

予測式	参考文献
$\log(K_{OC}) = 1.000 \log K_{OW} - 0.21$	Karickhoff, et al. 1979
$\log(K_{OC}) = 0.544 \log K_{OW} + 1.377$	Kenaga and Goring 1980
$\log(K_{OC}) = 1.029 \log K_{OW} - 0.18$	Roa and Davidson 1980
$\log(K_{OC}) = 0.940 \log K_{OW} + 0.22$	Roa and Davidson 1980
$\log(K_{OC}) = 0.989 \log K_{OW} - 0.346$	Karickhoff 1981
$\log(K_{OC}) = 0.937 \log K_{OW} - 0.006$	Lyman 1982
$\log(K_{OC}) = 0.720 \log K_{OW} + 0.49$	Schwabenbach and Westall 1981
$\log(K_{OC}) = 1.000 \log K_{OW} - 0.317$	Hassett, et al. 1980
$\log(K_{OC}) = 0.524 \log K_{OW} + 0.618$	Briggs 1973
$\log(K_{OC}) = 0.830 \log K_{OW} + 0.3$	Matthes et al. 1985
$\log(K_{OC}) = \ln K_{OW} - 0.7301$	McCall et al. 1983
$\log(K_{OC}) = 0.63 \log K_{OW}$	Karickhoff, et al. 1979

右辺の固相の濃度変化を水相の物質から見れば、Sink項とみなして、Langmuir型吸着等温式を当てはめると、物質のSink/source項に以下の項が付加され、吸着過程に伴う、溶存態物質の水相での濃度を計算することが出来る。

$$\Delta S_i = -\Phi_{ss} Kd \frac{\partial \Phi_i^{1/n}}{\partial t}$$

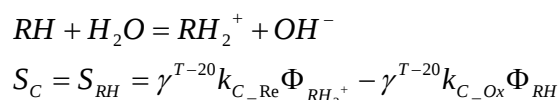
$$\Delta S_{is} = -\frac{(1-\phi_s)\rho_s}{\phi_s} Kd \frac{\partial \Phi_{i,s}^{1/n}}{\partial t}$$

2.4 化学物質の可逆反応（酸化・還元）の考慮

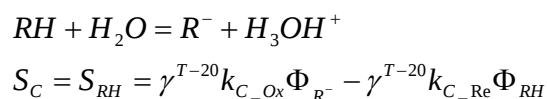
対象とする化学物質の中には、湖沼で酸化・還元反応を起こし、イオン化されるものも存在する。化学物質のイオン化に伴い物理化学的特性が変化し、溶解度、懸濁態物質への吸着係数等が変化することにより生物への取り込み、沈降、溶出速度が変化する。したがって、

化学物質の酸化・還元反応について、一次速度式を用いてモデル化を行った。化学物質の化学態ごとに1コンパートメントとして方程式群を形成し、化学態ごとに吸着係数、沈降速度、拡散係数等を設定する必要がある。

酸化反応



還元反応



但し、 k_{C_Ox} は酸化反応速度定数、 k_{C_Re} は還元反応速度定数である。 γ は、Arrhenius coefficientである。これらの反応系は、イオンの価数まで拡張され、同

じ反応速度式で記述することができる。なお、反応速度定数は、鉄と同様溶存酸素の関数で、最大酸化速度は物質の反応ポテンシャルによって異なり、最大還元速度は還元菌の量によって変化する。

2.5 モデルの統合化

上記の生化学反応系の過程を組み込んだ生態系モデルのシステムダイアグラムを図2に示す。本研究では、点線の部分の現象を明らかにした上でモデル化し、既存の生態モデルに連動するようシステムダイナミックスを構築した。これによって、湖沼に存在している物質および生物相等による化学物質の挙動への影響を考慮した水質・生態系モデルになり、対象化学物質の循環を再現することが可能であると考えられる。

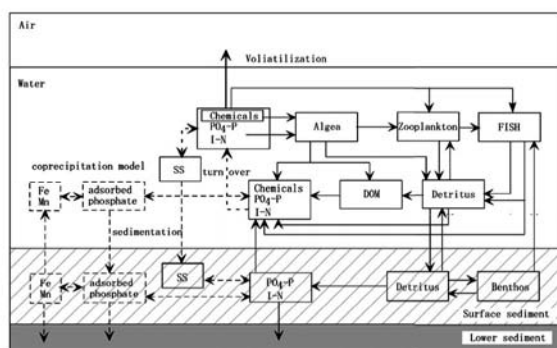


図2 改良した水質・生態系モデル

3. 計算条件

3.1 シメトリンの環境中排出量

シメトリンは、田植え後1週間から1ヶ月の間に、中期剤として水田一年生雑草等の防除に用いられ、これを含む製剤としては1998年の時点で22種類の粒剤が登録されている（日本植物防疫協会，1998）。有効成分（原体）換算で10aあたり45g程度使用され、水田に使用後も35～50日間は効果があるとされる農薬である（八州化学工業，1996）。また、ヘンリ定数が小さいため、大気揮散は少ないが、水への溶解度が450mg/lと高いため、水田から比較的流出しやすく（丸論，1993）、環境水中での検出例が多い。そのため要調査項目として指定され、公共用水域における水質評価指針値は0.06mg/lと定められている。

滋賀県におけるシメトリンの散布時期は、5月下旬～6月中旬（特に、5月23～6月1日に集中）の間に行われる場合が多い（須戸 他，2003、2006）と報告されている。

散布量については、農家へのアンケート等を用いて実際の散布量を把握する必要があるが、本研究では琵琶湖流域全体を対象としているため、散布量の詳細把握は難

しく、国が都道府県ごとに推計し、公表している平成15年度PRTR排出量データ（環境省HP）を用いることにした。

そのデータは農業年度（前年10月～当該年9月）の出荷量すべてが土壌で使用されるものと仮定し、農薬種類ごとの適用対象（稲、野菜、果樹等）別需要割合と農薬種類ごとのシメトリン含有率を考慮して推計したものである。その結果、平成15年度滋賀県におけるシメトリンの環境（土壌）中排出量は、3,654kg/年であった。その排出量の空間分布を図3に示す。

3.2 陸域モデルの計算条件

現況再現対象としては、2004年4月1日～2005年3月31日の1年間とし、その期間における社会条件、気象条件等のデータを用いた。計算のメッシュサイズは500m（図4）であり、計算ピッチは、計算結果が安定し、なおかつできるだけ短時間で計算が終わるように、蒸発散と地下水モデルは3,600秒、地表流と河道流モデルは600秒にした。地下水モデルにおける地層構造は透水層、難透水層で構成される5層とし、地下水位の初期条件は、年間降雨量程度の降雨を定常的に与えて長期間（60年間）の計算を行い、変化が微少になった時点の水位を初期条件として与えた。地下水境界条件は滋賀県ボーリング調査デー

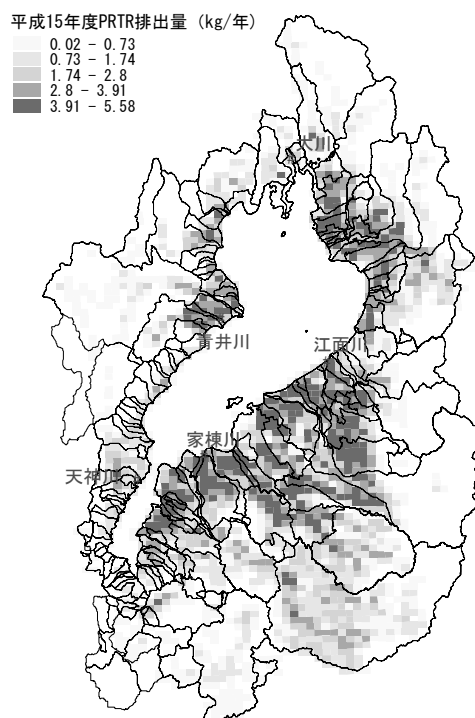


図3 シメトリンの排出量の空間分布
（平成15年度PRTRデータより作成）

タから作成した。

また、琵琶湖流域におけるCOD、TN、TPの浄化係数は土地利用ごとに設定した。河道モデルにおける粗度係数は0.03とした。各流域に関する負荷量分割モデルのパラメータは1997年4月から2004年3月までの月一回の定期水質観測データから算出した。データの無い流域については、他流域の平均的なパラメータを与えた。降雨に関する負荷量分割モデルのパラメータは、2000年4月から2005年3月までの月数回の降雨水質観測データから算出した。

一方、シメトリンについては、モデル内では水田への施肥と同様の挙動をすると仮定した。散布量は平成15年度PRTR排出量データより3,560kg/年、散布時期は5月/17日～6月5日（ただし5月23日～6月1日は他時期の倍量を散布）とした。また、散布したシメトリンのうち約25%（須戸 他, 2003、2006）が地表流や地下浸透として溶出するように、シメトリンの溶脱率を設定し、水系へ溶出後の分解はないものとした。

3.2 湖内流動モデルの計算条件

湖内モデル（流動・生態系）においては、湖内を水平方向1kmのメッシュに区切り、鉛直方向には水深ごとに湖内を8つの層に区切り（図4、表3参照）、メッシュおよ

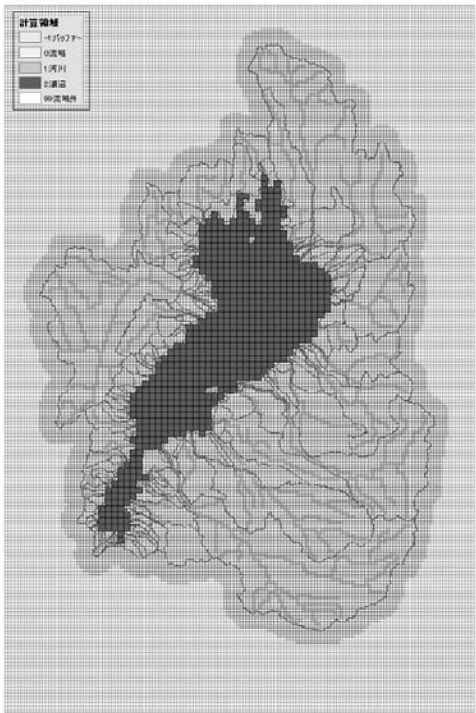


図4 琵琶湖流域のメッシュ分割

表3 湖内鉛直方向の層の設定

	水深(m)	メッシュ数
第1層	0 ～ 5	677
第2層	5 ～ 10	617
第3層	10 ～ 15	552
第4層	15 ～ 25	505
第5層	25 ～ 40	461
第6層	40 ～ 60	395
第7層	60 ～ 75	273
第8層	75 ～ 90	123

び各層について計算を行う。

鉛直方向渦動粘性係数は $2.0e-3m^2/s$ を、鉛直方向渦動拡散係数は $1.0e-4m^2/s$ を採用する。長波放射量（Q1）の計算式は、下記の式を採用する。

$$Q1=0.96\times5.67e-8\times(VL\{1\}.t+273.15)^4\times a_1\times a_2+16\times0.96\times5.67e-8\times(VL\{1\}.t+273.15)^3\times a_3$$

VL{1}.t：第1層の水温

a₁：水蒸気圧の影響項

a₂：雲による影響項

a₃：水温と気温の差

2004年度を対象として、陸域モデルの計算結果（湖流入流量）、彦根气象台等で観測された気象データ、洗堰等の流出量データをもとに、琵琶湖内部における水の流動（流向・流速）および水温の分布を計算する。

3.3 湖内生態系モデルの計算条件

モデルの初期値は、平面分布についてはモニタリングデータからIDW法を用いて内挿補完して設定する。そして、鉛直分布については、鉛直分布モデルにより3次元空間補完して設定する。

4. 計算結果および考察

4.1 陸域モデルの計算結果

モデル計算結果の検証には、大川、天神川、家棟川、青井川、江面川での観測データ（流量については天神川と家棟川のみ、シメトリンの観測は1988年～1989年、1ヶ

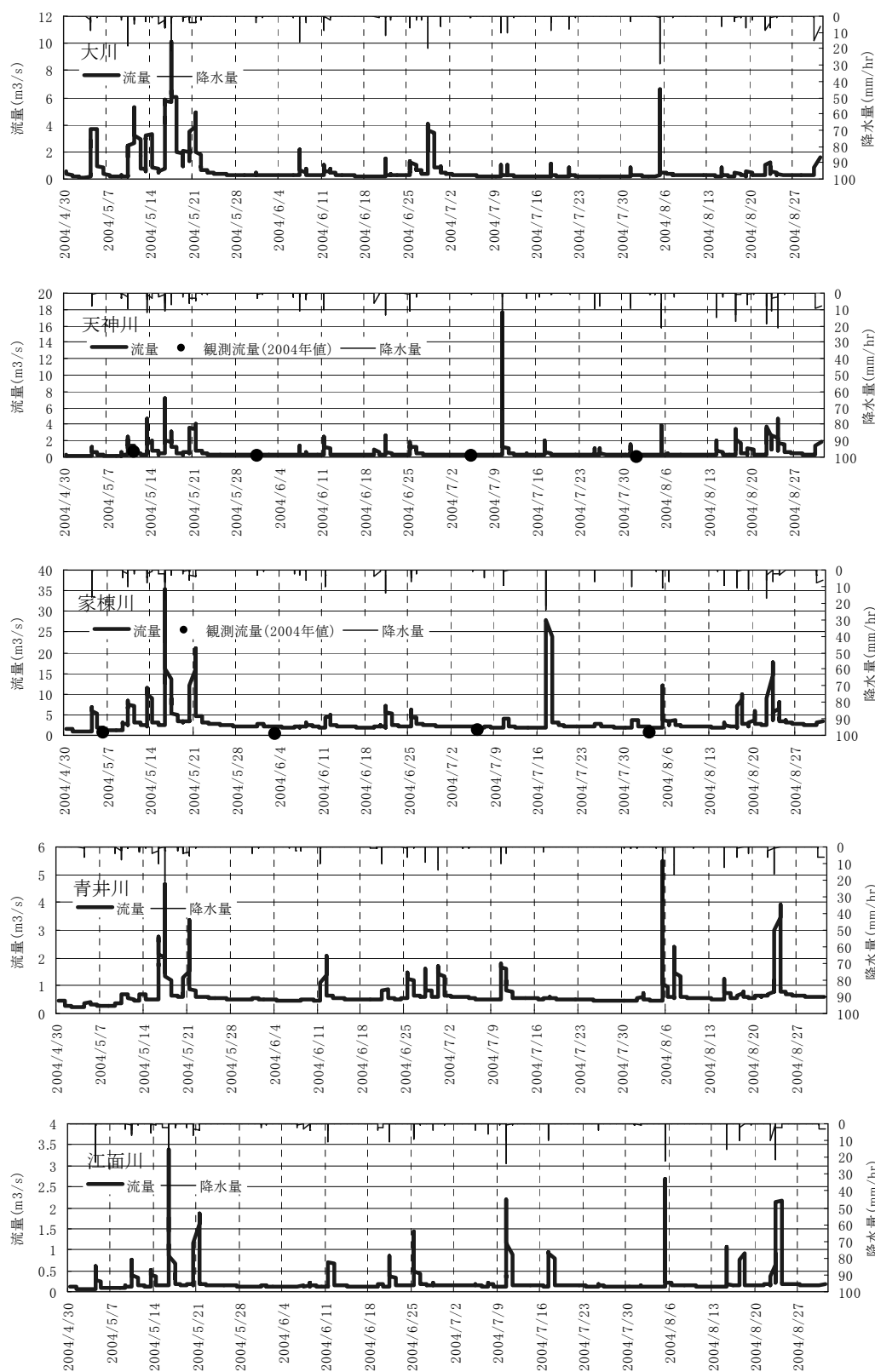


図5 各河川における流量の計算値(実線)と観測値(●、2004年値)の比較

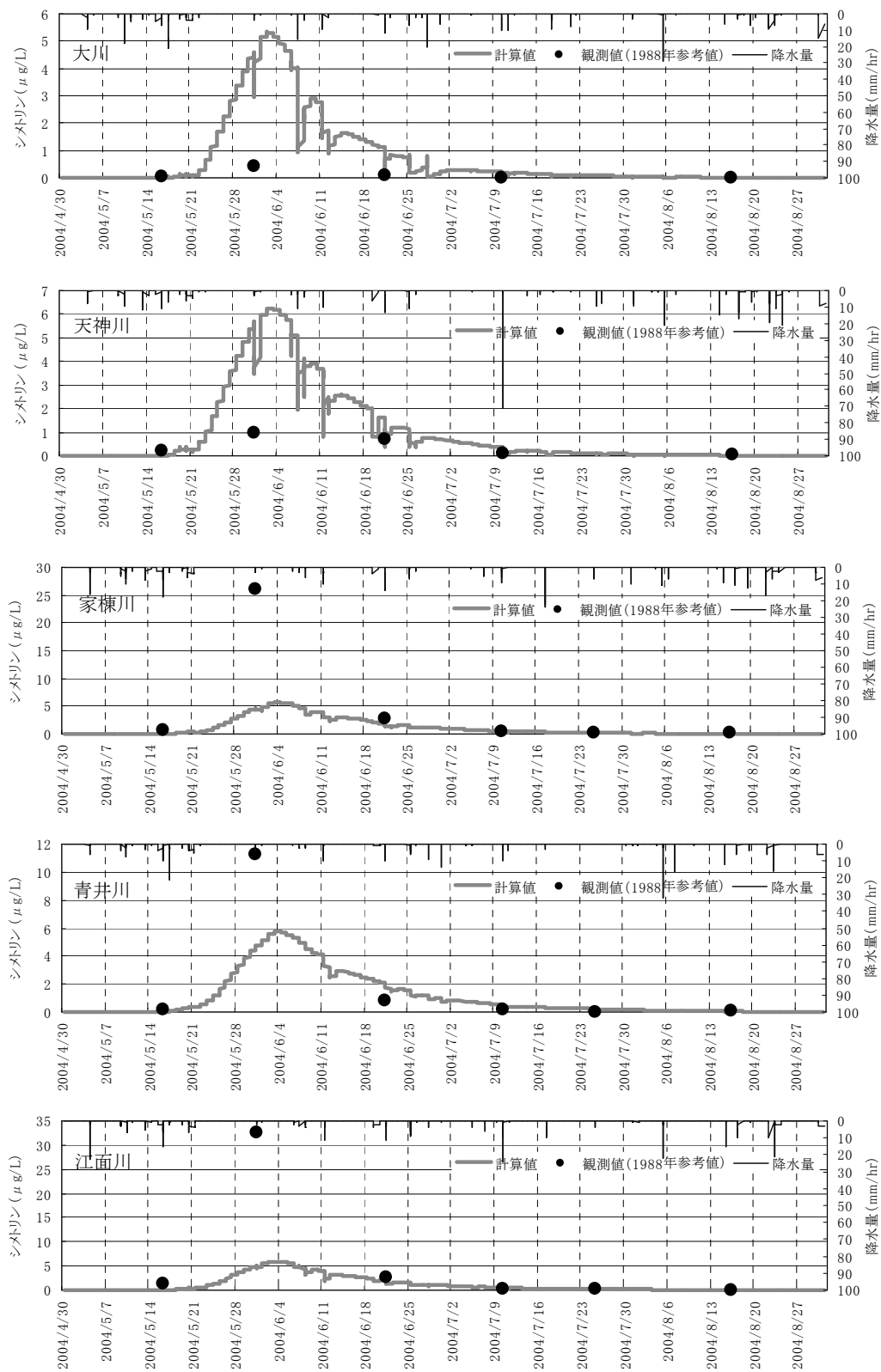


図6 各河川におけるシメトリン濃度の計算値（実線）と観測値（●、1988年値）の比較

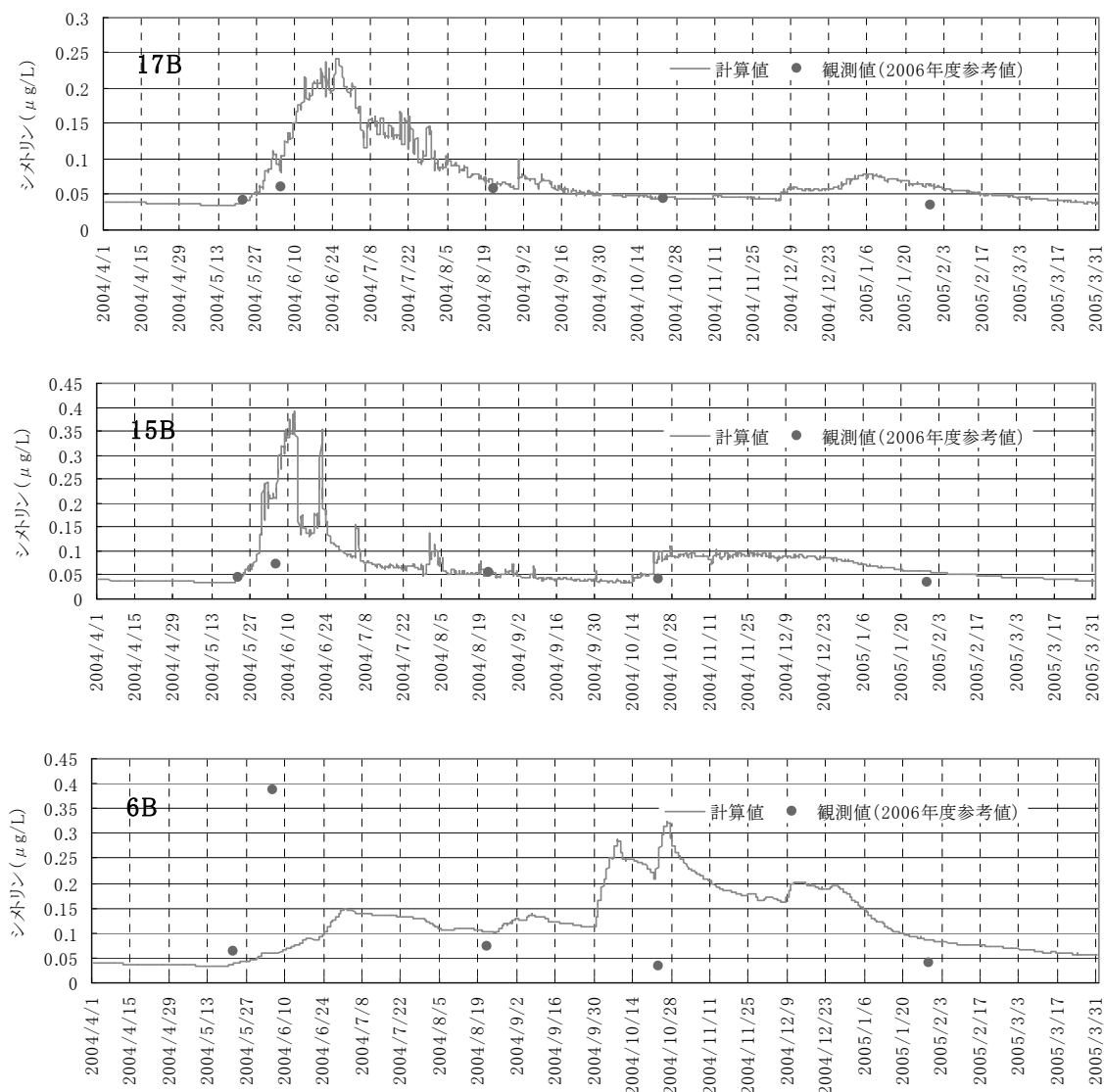


図7 琵琶湖内におけるシメトリン濃度の計算値（実線）と観測値（●、2006年度値）の比較

月～2ヶ月に1回測定 (Taizo Tsuda他, 1991)) を用いた。

流量とシメトリン濃度の再現計算結果を図5と図6にそれぞれ示す。

観測値が存在する天神川、家棟川の流量の再現結果を見ると、概ね良好な結果となった。

一方、シメトリン濃度の場合、シメトリンの水田からの流出は散布時期とその直後の5月～6月の期間に全流出量の85%が流出され、9月以降はほとんど検出されないと報告されている (須藤ら, 2003) 。モデルを用いた計算結果、各河川ともこのようなシメトリンの流出の傾向はうまく再現できているが、特にピーク時において観測値と計算値の間に±5倍ぐらいの差がみられた。これ

は、観測値が極めて少ないため、比較のため用いた観測値は1988年の値であるが、計算値は2004年度の社会条件、気象条件下での値であることや、シメトリンの流出率を全流域一律で与えたことなどが原因と考えられる。今後更なるデータの蓄積が必要である。

4.2 湖内生態系モデルの計算結果

湖内生態系モデル計算結果の検証には、琵琶湖農業調査 (琵琶湖環境科学研究センター、調査日：2006年5月22日、6月5日、8月22日、10月23日、2007年1月29日、調査地点：20地点 (琵琶湖18地点表層0.5m、今津沖中央は40m、90mも調査)) を用いた。

琵琶湖湖内でのシメトリン濃度の再現計算結果を図7に示す。

北湖（17B、15B）では概ね良好な再現結果となったが、南湖（6B）の場合では、再現性に改善の余地が多い。これは、①流域での散布量推定における誤差、②水田からの流出率の流域一括値の適用、③生物相等によるシメトリンの代謝の一括値の適用、などが原因であると考えられる。今後シメトリンの流域での正確な散布量や、小流域別の流出率、湖内代謝の度合い、SS吸着率、沈降・溶出量などに関するデータの整備が必要である。しかし、南湖の場合でも観測値と計算値の間に±5倍ぐらいの誤差はあるが、初期リスク評価のための簡易濃度推定モデルとしては使えると考えられる。

5. まとめ

本研究では、リスク評価の対象物質であるシメトリン（除草剤）を対象に、琵琶湖流域の河川および湖内の水環境中の濃度や分布を簡易に推定できる水質シミュレーションモデルの構築を行った。再現計算の結果、北湖では概ね観測データと一致し、シミュレーション結果の妥当性が確認されたが、南湖では再現性に改善の余地が多く、特に、流域での正確な散布量や、小流域別の流出率、湖内代謝の度合い、SS吸着率、沈降・溶出量などに関するデータの整備が必要と判断された。

参考文献

環境省HP, <http://www.env.go.jp/chemi/prtr/risk0.html>

丸論(1993)：水系環境における農薬の動態に関する研究. 日本農薬学会誌, 18：135-143.

日本植物防疫協会(1998)：農薬要覧1998, 83:373-396.

八州化学工業(1996)：'96八州の農薬:362-365、377-388.

滋賀県琵琶湖環境科学研究センター：琵琶湖農薬調査（2006年5月22日～2007年1月29日）

須戸幹・大久保卓也・国松孝男（2003）：水田流域からの除草剤の流出と内湖での浄化効果－エカイ沼流域での研究－. 農業土木学会論文集, No. 223：71-77.

須戸幹・川地武（2006）：琵琶湖流域の水田群における除草剤の流出とその要因. 水環境学会誌, Vol. 29, No. 11：715-721.

Taizo Tsuda, Shigeru Aoki, Mihoko Kojima and Hiroyuki Harada(1991) Pesticides in Water and Fish from

Rivers Flowing into Lake Biwa, Toxicological and Environmental Chemistry, Vol.34：39-55.