

# 複数化学物質の動態を考慮した 流域水・生態環境評価モデルの構築に関する研究

小尻利治・和佐守紘\*・川口智哉\*\*

\*京都大学大学院工学研究科

\*\* (株) 日水コン

## 要 旨

本研究では、分布型流出モデルによって求めた時空間的な水量分布を利用し、環境中における化学物質濃度の動態推定と生態系への影響評価モデルを構築する。対象流域として琵琶湖・淀川流域を選び、界面活性剤として使用されるノニルフェノールと LAS について詳細な水質モデルを用いて濃度分布を推定した後、複数の化学物質への外挿を行う。さらに、求めた複数の化学物質濃度を入力として、PBPKモデルを用い評価対象とする魚類への蓄積濃度を計算する。最後に、求めた蓄積化学物質濃度を用い魚類に対するリスク評価を行う。

キーワード：分布型流出モデル，流域水環境，化学物質，PBPK

## 1. 緒言

現代社会において化学物質は必要不可欠なものであり、日常的に数万種もの化学物質が生成、利用され、その一部は環境中に排出されている。現在に至るまで、その有用性ととも危険性も認識され、近年では環境ホルモン問題に見られるように生態系に対する影響も認識されるようになって来た(松井他, 2002)。水域においても、様々な排出源から常に化学物質が排出されており、生態系に対して何らかの影響を及ぼしている可能性がある。特に、自然流量が少なく、流量の大半を下水が占めるような河川では生態系への影響が懸念されており、今後重点的に研究していく必要がある(Brooks, et al., 2006)。

一方、近年の地理情報システム (Geographic Information System) の発達により、地理情報、気象情報、統計情報等の詳細な空間分布を入手することが容易になってきた。東海らは、河川流量の時空間分布を把握することのできる分布型流出モデルをもとに、魚類個体数に与える影響を指標とし、環境ホルモンの環境中での動態、及び魚体内での動態を考慮した流域環境評価モデル (Hydro-BEAM:

Hydrological river Basin Environment Assessment Model) を提案した(東海他, 2002)。また、1999年には「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」(通称 PRTR 法: Pollutant Release and Transfer Register) が制定され、PRTR 法で指定されている物質については、きめ細かな排出量情報を得ることが可能となってきた。

こうした背景のもと、本研究では、Hydro-BEAM を拡張し、複数の化学物質について物理的性質を考慮した上で魚類に与える影響を評価指標とした流域水・生態環境評価モデルを構築し、対象流域における魚類への化学物質リスク評価を試みる。

## 2. 流域水・生態環境評価モデルの構成

### 2.1 流域水・生態環境評価モデルの概要

流域環境評価モデル (Hydro-BEAM) は大きく分けて、熱収支モデル、分布型流出モデル、水質モデル、生態影響評価モデルの4つのモデルからなる。まず、地理データ、気象データなどから熱収支モデルを用いて地表面の熱収支を求める。求めた熱収支から蒸発散量を推定した上で雨量などのデータを用

い、分布型流出モデルを用いて地表と地下の水分移動量を求める。水分移動量や排出量データなどを用いて、化学物質の流域での動態を推定し、化学物質濃度を用いて、生態系への影響評価を行う (Fig. 1 参照)。

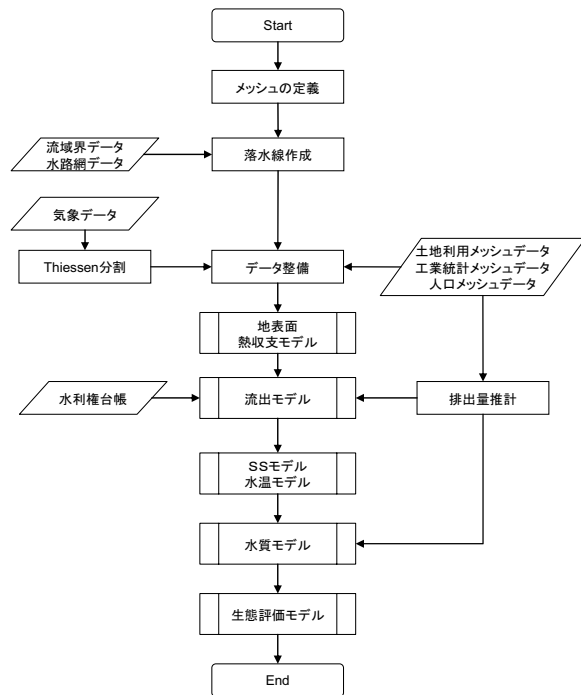


Fig. 1 Evaluation process of basin environment

## 2.2 流域のモデル化とデータ整備

対象流域として琵琶湖・淀川流域を選ぶ。同流域は、三重・滋賀・京都・大阪・兵庫・奈良の2府4県にまたがる流域面積8,240km<sup>2</sup>、幹川流路延長75.1kmに及ぶ日本を代表する流域である。流域平面を1km四方のメッシュ状に分割し、鉛直方向にはA層からD層の4層に分割する。ここで、A層からC層の水平流出量は河川に流出し、D層は河川流量には影響を及ぼさない地下水層とする。また、都市からの排水は分流式下水道を想定し、汚水を下水道普及率に応じて下水処理場に、下水処理場で処理されない汚水は浄化槽を経て流域に排出されるとする。淀川流域の落水線網はFig. 2のとおりである。

## 2.3 排水量の推定

自然起因の降雨流出過程については AMeDAS のデータを用い、人為起因の流出成分については、正確な排水量推計のためには、下水道整備区域図、事業場排水量届出資料だけでなく、人口など環境条件からの排水量推計を行う。

排水量の推計には原単位法を用いるが、生活排水および都市排水は夜間人口  $P_n$  の活動から発生するとし、観光排水は都市活動排水に含まれるものとし

て設定する。すなわち、

$$Q_{pn} = P_n \times D_{pn} \quad (1)$$

$$Q_{pd} = Q_{pn} \times Q_{rde} \quad (2)$$

$$Q_{is} = S \times D_{is} \quad (3)$$

$$D_{pn} = 300 \quad (4)$$

$$Q_{rde} = 0.35 \quad (5)$$

ここに、 $Q_{pn}$ :生活排水量 (L/day)、 $Q_{pd}$ :都市排水量 (L/day)、 $Q_{is}$ :事業場排水量 (L/day)、 $P_n$ :夜間人口 (人)、 $D_{pn}$ :生活排水原単位 (L/day/人)、 $Q_{rde}$ :都市排水率、 $S$ :産業中分類別工業出荷額 (円)、 $D_{is}$ :事業場排水原単位 (L/day/円)、である。

## 2.4 化学物質排出量の推定

化学物質は使用形態によって、点源もしくは面源から環境中に排出される。ここでは、全国 PRTR 届出排出量に基づき化学物質排出量を推計する (Fig. 3 参照)。下水道への移動量は複数の下水処理場がある場合、下水処理場からの晴天時放流量により比例配分する。

## 3. 流域における水・生態環境評価モデル

### 3.1 蒸発散量の推定

地表面まわりの熱収支の基本式は、エネルギー保存則より次のように表される (近藤, 1994)。

$$R \downarrow + Q_a = \sigma T_s^4 + H + IE + G \quad (6)$$

$$l = 2.50 \times 10^6 - 2400 T_a \quad (7)$$

$$R \downarrow = (1 - \text{ref}) S \downarrow + L \downarrow \quad (8)$$

$$H = C_p \rho_a C_H U (T_s - T_a) \quad (9)$$

$$IE = l \rho_a \beta C_H U (q_{aSat} - q_a) \quad (10)$$

ここに、 $R \downarrow$ :地表面への入力放射 ( $\text{Js}^{-1}\text{m}^{-2}$ )、 $Q_a$ :人工排熱量 ( $\text{Js}^{-1}\text{m}^{-2}$ )、 $\sigma T_s^4$ :地表面からの長波放射 ( $\text{Js}^{-1}\text{m}^{-2}$ )、 $H$ :顕熱 ( $\text{Js}^{-1}\text{m}^{-2}$ )、 $IE$ :潜熱 ( $\text{Js}^{-1}\text{m}^{-2}$ )、 $G$ :貯熱量 ( $\text{Js}^{-1}\text{m}^{-2}$ )、 $\sigma$ :ステファン・ボルツマン定数 ( $\text{Js}^{-1}\text{m}^{-2}\text{K}^{-4}$ )、 $T_s$ :地表面温度 (K)、 $l$ :水の気化の潜熱 ( $\text{Jkg}^{-1}$ )、 $T_a$ :気温 (K)、 $E$ :蒸発量 ( $\text{kg s}^{-1}\text{m}^{-2}$ )、 $\text{ref}$ :アルベド、 $S \downarrow$ :全天日射量 ( $\text{Js}^{-1}\text{m}^{-2}$ )、 $L \downarrow$ :上空の雲等からの長波放射量 ( $\text{Js}^{-1}\text{m}^{-2}$ )、 $C_p$ :空気の定圧比熱 ( $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ )、 $\rho_a$ :空気の密度 ( $\text{kgm}^{-3}$ )、 $C_H$ :顕熱輸送のバルク輸送係数、 $U$ :風速 ( $\text{ms}^{-1}$ )、 $\beta$ :蒸発散効率、 $q_{aSat}$ :飽和比湿 ( $\text{gkg}^{-1}$ )、 $q_a$ :比湿 (湿潤空気1kgあたりの水蒸気量) ( $\text{gkg}^{-1}$ )、とする。

### 3.2 積雪・融雪量の推定

降雨から融雪までを連続的に捉えることができることから、熱収支法を用いて、メッシュごとの降雨・降雪—積雪—融雪—保水—浸透の一連の過程を考慮

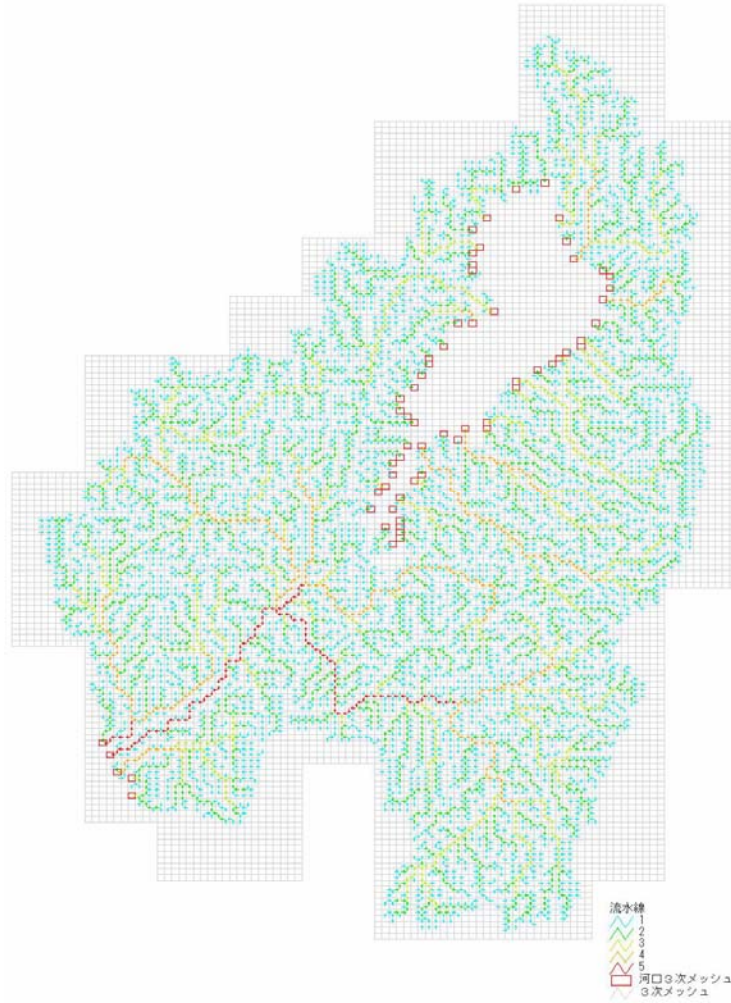


Fig. 2 Flow direction network in the Yodo River Basin

した積雪・融雪モデルを構築する。積雪層の圧密過程は次式によって求められる（近藤・沼田，1988）。

$$\bar{\rho}(t) = \rho(t) + \frac{W_{eq}(t)}{\eta} \rho(t) \Delta t \quad (11)$$

$$\eta = 3.44 \times 10^6 A_T \exp\{0.0253\rho(t) - 0.0958T_s(t)\} \quad (12)$$

$T_a \geq 261.25$  のとき

$$A_T = 10^{-\{0.179(T_a(t) - 273.15) + 2.15\}} + 0.0015 \quad (13)$$

$T_a < 261.25$  のとき

$$A_T = 1.0 \quad (14)$$

ただし、 $\rho$ ：積雪の密度 ( $\text{kg m}^{-3}$ )， $t$ ：現在時刻， $w_{eq}$ ：積雪層の相当水量 ( $\text{kg m}^{-2}$ )， $\eta$ ：圧縮粘性係数（積雪のつぶれにくさ）( $\text{kgdm}^{-2}$ )， $\Delta t$ ：計算時間間隔 (day)， $T_s$ ：積雪層の雪温 (K)，であり，積雪深は以下の式によって推定することができる。

$$H_{ss}(t) = \frac{W_{eq}(t)}{\rho(t)} \quad (15)$$

ここに、 $H_{ss}$ ：積雪深 (m) で、融雪量は次式のようにになる。

$$Q_m = 86400(R \downarrow + Q_a - \sigma T_s^4 - H - lE - Q_s) + Q_r \quad (16)$$

$$Q_r = cT_a r_s \quad (17)$$

$$Q_s = 1.16 \times 10^{-5} l_F \quad (18)$$

ここに、 $Q_m$ ：融雪熱量 ( $\text{Jm}^{-2}$ )， $Q_a$ ：人工排熱量 ( $\text{Js}^{-1}\text{m}^{-2}$ )， $Q_r$ ：雨熱量 ( $\text{Jm}^{-2}$ )， $Q_s$ ：雪温の上昇あるいは低下に用いられる熱量 ( $\text{Js}^{-1}\text{m}^{-2}$ )， $c$ ：比熱 ( $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ )， $l_F$ ：氷の融解潜熱 ( $\text{Jkg}^{-1}$ )，である。

### 3.3 地中温度の推定

月別の変化傾向を考慮するために、地表面温度の30日間の移動平均を定義し、 $\theta_{ave}$  と  $\theta_0$  を求めると、深度0のときの地温を  $\sin$  近似すれば、深度  $z$  のときの地温は式(20)のようになる。

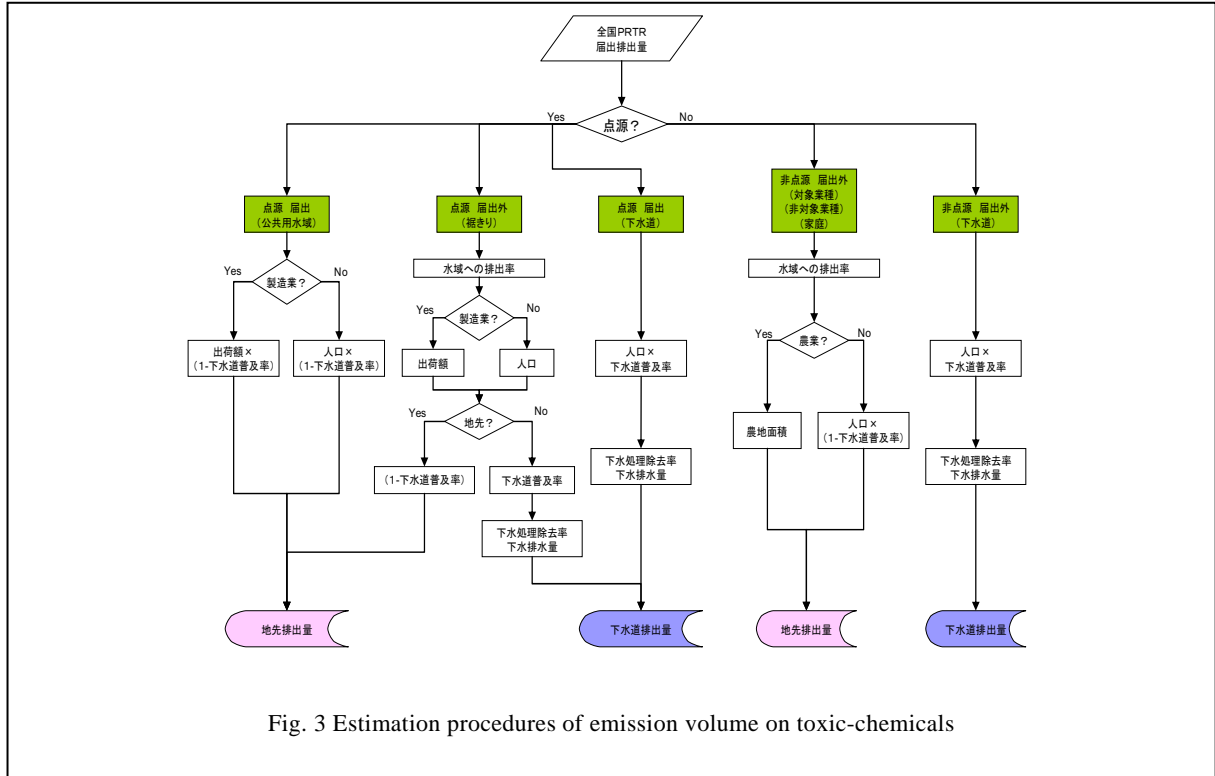


Fig. 3 Estimation procedures of emission volume on toxic-chemicals

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = K \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2}, \quad \theta(0, t) = \theta_{0ave} + \theta_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (19)$$

$$\theta(z, t) = \theta_{0ave} + \theta_0 \exp\left(-z \sqrt{\frac{\omega}{2K}}\right) \sin\left(\omega t - z \sqrt{\frac{\omega}{2K}} + \phi\right),$$

$$\omega = \frac{2\pi}{T} \quad (20)$$

ここに、 $\kappa$ : 熱拡散係数 ( $\text{m}^2 \text{d}^{-1}$ )、 $\theta$ : 地中温度 (K)、 $\theta_{0ave}$ : 年平均地表面温度 (K)、 $\theta_0$ : 地表面温度の振幅 (K)、 $T$ : 周期 (day)、である。

#### 4. 水量・水質モデル

##### 4.1 水量モデルの基礎式

###### (1) 地表面およびA層

畑・山林・市街地では、地表面およびA層に中間流出を考慮した kinematic wave 法を用いる。

$$\frac{\partial h_{AI}}{\partial t} + \frac{\partial q_{AI}}{\partial x} = r f_{AI} \quad (21)$$

$$q_{AI} = \begin{pmatrix} \alpha(h_{AI} - d_A)^{mb} + ah_{AI} \\ ah_{AI} \end{pmatrix}, \quad \text{when} \begin{pmatrix} h_{AI} \geq d_A \\ h_{AI} < d_A \end{pmatrix} \quad (22)$$

$$d_A = \lambda_A D_A \quad (23)$$

$$\alpha = \frac{\sqrt{\sin \theta}}{n}, \quad (\text{Manning type}) \quad (24)$$

$$\alpha = \frac{k \sin \theta}{\lambda_A}, \quad (\text{Darcy type}) \quad (25)$$

$$m_b = \frac{5}{3} \quad (26)$$

ここに、 $h$ : 水深 (m)、 $q$ : 単位幅流量 ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )、 $r$ : 降雨強度 ( $\text{ms}^{-1}$ )、 $f_A$ : 直接流出率、 $\sin \theta$ : 斜面勾配、 $n$ : 斜面の等価粗度 ( $\text{m}^{-1/3} \text{s}$ )、 $k$ : 透水係数 ( $\text{ms}^{-1}$ )、 $\lambda$ : 空隙率、 $D$ : 層厚 (m)、 $d$ : 飽和貯水量 (m)、 $l$ : 土地利用 (ここでは、畑、山林、市街地)、 $A$ : A層、 $m_b$ : manning 則定数、とする。水田には、期別毎に目標維持水深を変化させることのできる複合タンクモデルを用いる。

###### (2) B層での流下モデル

B層では、線形貯留法によって雨水流を追跡する。

$$\frac{dh_B}{dt} = I_B - q_B \quad (27)$$

$$q_B = q_{hB} + q_{vB} \quad (28)$$

$$I_B = r(1 - \bar{f}_{AI}) + u_C \quad (29)$$

$$\bar{f}_{AI} = \frac{\sum_l f_{AI} A_l}{\sum_l A_l} \quad (30)$$

$$q_{hB} = k_{hB} \max(h_B - Z_{B,0}) \quad (31)$$

$$q_{vB} = k_{vB} h_B \quad (32)$$

$$Z_B = D_B(\lambda_B - \lambda_x) \quad (33)$$

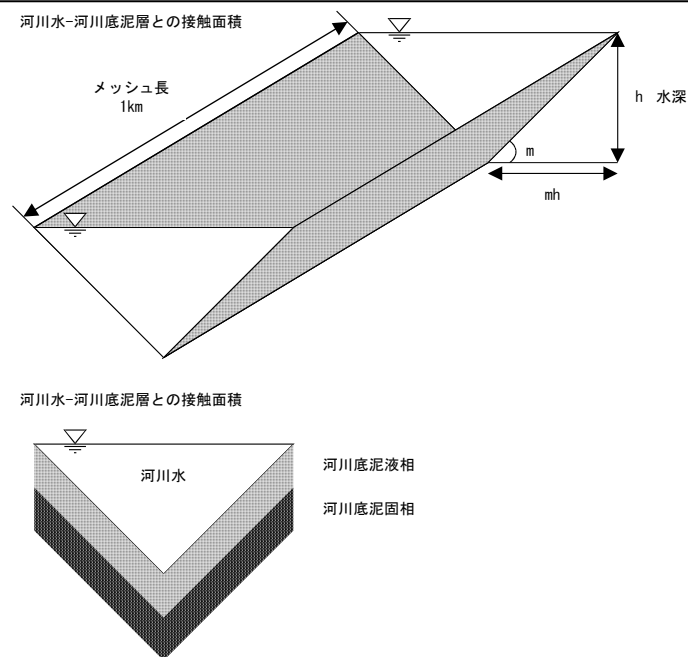


Fig. 4 Channel structure

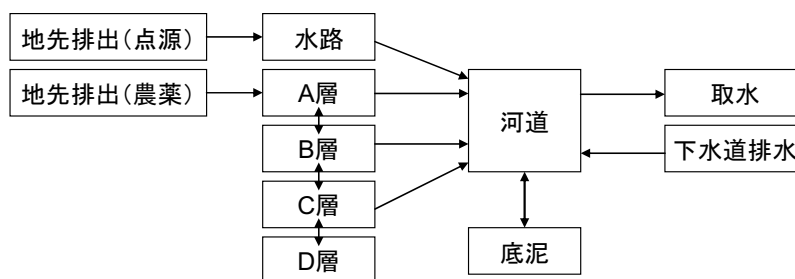


Fig. 5 Emission processes of toxic-chemicals

$$u_B = \begin{pmatrix} h_B - d_B \\ 0 \end{pmatrix}, \text{ when } \begin{pmatrix} h_B \geq d_B \\ h_B < d_B \end{pmatrix} \quad (34)$$

$$d_B = \lambda_B D_B \quad (35)$$

ここに、 $h_B$ : 貯留高 (m),  $I_B$ : 流入高 ( $\text{ms}^{-1}$ ),  $q_B$ : 流出高 ( $\text{ms}^{-1}$ ),  $u$ : 復帰高 ( $\text{ms}^{-1}$ ),  $k_h$  および  $k_v$ : 現地土壌の水平および鉛直透水定数 ( $\text{s}^{-1}$ ),  $\lambda$ : 空隙率,  $D$ : 層厚 (m),  $d$ : 飽和貯水量 (m),  $B$ : B層を表す添字,  $\lambda_w$ : 流出に寄与する空隙率, である。貯留高  $h$  が飽和貯水量  $d$  を超過した場合, その溢水量  $u$  は上層へ復帰するものとする。C層, D層もB層と同じく線形貯留法を用いる。三角形の河道横断面を想定し, 河道流の計算にも kinematic wave 法を適用する。

## 4.2 水質モデル

SS(Suspended Solids)は水中に浮遊する小粒状物質(孔径  $1\mu\text{m}$ - $2\text{mm}$ )の総称であり, 粘土鉱物に由来する微粒子や, 動植物プランクトンおよびその死骸, 下水・工場排水に由来する有機物や金属の沈殿が含

まれる(宗宮, 1990)。水中では, 親水性の高い化学物質は主に水に溶解, 脂溶性の高い化学物質は主にSSに吸着される。そこで, SSに吸着された化学物質は河床へ沈降するか下流へ運搬されるため, 脂溶性の高い化学物質を解析する際にはSSの動態を考慮する必要がある。

河川水と河川底泥層との物質移動に関しては, 河川に流入するSS成分が沈降した浮泥部分が支配的であると仮定し, 河川底泥層の厚さはSSの挙動を追跡することにより決定できるとして, 以下のようにモデルを構築する。なお, 河道からの取水, 下水処理場からの点源排水は合流点において考慮する(Fig. 4参照)。

河川流としての移流拡散モデルでの定式化は, 以下ようになる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(A_r C_{ss}) + \frac{\partial}{\partial x}(A_r U_r C_{ss}) \\ = \frac{\partial}{\partial x} \left( A_r D_r \frac{\partial C_{ss}}{\partial x} \right) - W \frac{A_r}{H_r} + G \frac{A_r}{R} + f_{ss} \end{aligned} \quad (36)$$

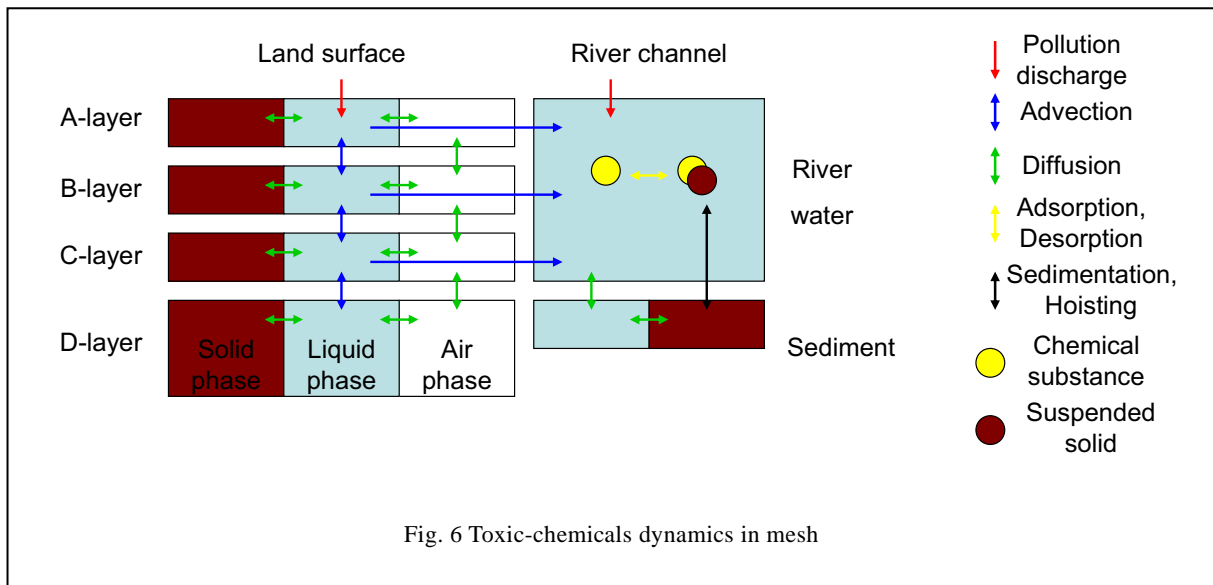


Fig. 6 Toxic-chemicals dynamics in mesh

$$\frac{dF_{ss}}{dt} = W \frac{A_r}{H_r} - G \frac{A_r}{R} \quad (37)$$

$$D_r = 5.93H_r \cdot u^* \quad (38)$$

ここに、 $A_r$ : 流水断面積 ( $\text{m}^2$ )、 $C_{SS}$ : SS の濃度 ( $\text{g m}^{-3}$ )、 $U_r$ : 断面平均流速 ( $\text{m s}^{-1}$ )、 $D_r$ : 拡散係数 ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )、 $W$ : SS の沈降速度 ( $\text{m s}^{-1}$ )、 $H_r$ : 平均水深 ( $\text{m}$ )、 $G$ : SS の再浮上速度 ( $\text{m s}^{-1}$ )、 $R$ : 径深 ( $\text{m}$ )、 $f_{SS}$ : 河道への SS 流入負荷量 ( $\text{g m}^{-1}\text{s}^{-1}$ )、 $F_{SS}$ : 河川底泥の SS 堆積量 ( $\text{g m}^{-1}$ )、 $u^*$ : 摩擦速度 ( $\text{m s}^{-1}$ )、である。ただし、河川底泥厚は

$$\begin{pmatrix} H_{r\,sdw} \\ H_{r\,sds} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{w_c}{(1-w_c)\rho_{sdw}} \\ \frac{1}{\rho_{sds}} \end{pmatrix} \frac{F_{ss}}{A_r R} \quad (39)$$

で示される。ここに、 $H_{r\,sdw}$ : 底泥液相の厚み ( $\text{m}$ )、 $H_{r\,sds}$ : 底泥固相の厚み ( $\text{m}$ )、 $w_c$ : 河川底泥の含水率、 $\rho_{sdw}$ : 媒体密度 ( $\text{g m}^{-3}$ )、 $\rho_{sds}$ : SS 粒子の密度 ( $\text{g m}^{-3}$ )、である。沈降・再浮上や水温も考慮するが、ここでは省略する。

### 4.3 化学物質モデル

化学物質モデルは Fig. 5 のように構成され、A-D 層、水路、河道に分けて求められる。土壌中では、化学物質は土粒子の間隙に水と空気が入り混じっているが、計算のため模式的に気相・液相・固相に分けて考える。また、液相を流出に寄与する成分と寄与しない成分に分け、気相と流出寄与部の液相の割合は流出モデルの結果より求める (Fig. 6 参照)。土壌層の気相間 (ia-ja) での分子拡散による物質移動は、式(40)のように表される。

$$\frac{dh_{ia}AC_{ia}}{dt} = \begin{pmatrix} -\frac{D_{sa}}{h_{ia}} AC_{ia} \\ \frac{D_{sa}}{h_{ja}} AC_{ja} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \frac{dh_{ja}AC_{ja}}{dt} = \begin{pmatrix} -\frac{D_{sa}}{h_{ja}} AC_{ja} \\ \frac{D_{sa}}{h_{ia}} AC_{ia} \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$\text{when } \begin{pmatrix} C_{ia} \geq C_{ja} \\ C_{ia} < C_{ja} \\ C_{ia} = C_{ja} \end{pmatrix}$$

(40)

また、土壌層内での気相-液相間 (ia-iw) の分子拡散による物質移動は、以下のように表される。

$$\frac{dh_{ia}AC_{ia}}{dt} = \begin{pmatrix} -\frac{D_{sa}}{h_{ia}} AC_{ia} \\ \frac{D_{sa}}{h_{ja}} AC_{iw} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \frac{dh_{jw}AC_{jw}}{dt} = \begin{pmatrix} -\frac{D_{sa}}{h_{ia}} AC_{iw} \\ \frac{D_{sa}}{h_{ia}} AC_{ia} \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$\text{when } \begin{pmatrix} C_{ia} \geq C_{jw} \\ C_{ia} < C_{jw} \\ C_{ia} = C_{jw} \end{pmatrix}$$

(41)

一方、土壌層内での液相-固相間 (iw-is) の移動速度定数にて定義される物質移動は、以下のようなになる。

$$\frac{dh_{iw}AC_{iw}}{dt} = -U_{iw,is}A \left( C_{iw} - \frac{C_{is}}{H_{is,iw}} \right),$$

$$\frac{dh_{is}AC_{is}}{dt} = U_{iw,is}A \left( C_{iw} - \frac{C_{is}}{H_{is,iw}} \right) \quad (42)$$

ここに、 $H$ : 分配平衡定数、 $i,j$ : 土層、 $a$ : 気相、 $w$ : 液相、 $s$ : 固相、を示す。土壌層内での分解は、以下のように表される。

$$\frac{dh_x}{dt} = -K_x h_x AC_x, \quad K_x = 1.047^{\theta b - (20+273.15)} \theta dk_x \quad (43)$$

( $x = Aa, Aw, As, Ba, Bw, Bs, Ca, Cw, Cs, Da, Dw, Ds$ )

ここに、 $\theta$  : 分配率,  $dk$  : 分解速度定数 ( $s^{-1}$ ),  $\theta b$  : 土壌温度 (年平均温度を設定) (K),  $x$  : 任意のコンパートメント,  $D$  : 土壌中の分子拡散係数, を表す。土壌層の気相・液相・固相での化学物質の収支式は、以下ようになる。すなわち、

A 層気相 (Aa) :

$$\frac{dh_{Aa} AC_{Aa}}{dt} = \begin{pmatrix} -\frac{D_{Aa}}{h_{Aa}} AC_{Aa} \\ \frac{D_{Aa}}{h_{Ba}} AC_{Ba} \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -\frac{D_{Aa}}{h_{Aa}} AC_{Aa} \\ \frac{D_{Aa}}{h_{Aa}} AC_{Aw} \\ 0 \end{pmatrix} - K_{Aa} h_{Aa} AC_{Aa} \quad (44)$$

A 層液相 (Aw) :

$$\begin{aligned} \frac{dh_{Aw} AC_{Aw}}{dt} = & -r(1 - \bar{f}_{Al}) AC_{Aw} - \bar{q}_{Al} C_{Aw} \\ & + u_B AC_{Bw} + x_{mp}^{ini} + \begin{pmatrix} -\frac{D_{Aa}}{h_{Aa}} AC_{Aw} \\ \frac{D_{Aa}}{h_{Aa}} AC_{Aa} \\ 0 \end{pmatrix} \\ & - U_{Aw,As} A \left( C_{Aw} - \frac{C_{As}}{H_{As,Aw}} \right) - K_{Aw} h_{Aw} AC_{Aw} \end{aligned} \quad (45)$$

固相 (is) :

$$\frac{dh_{is} AC_{is}}{dt} = U_{iw,is} A \left( C_{iw} - \frac{C_{is}}{H_{is,iw}} \right) - K_{iw} h_{iw} AC_{iw} \quad (46)$$

B層, C層, D層は同様に定式化されるので、ここでは省略する。

水路における物質収支の定式化として、地先排水が水路を通り河川に流れ込む過程をモデル化する。そこで、流達過程と堆積掃流過程に分けてモデル化する。点源排水の質量配分率は流達過程と堆積掃流過程は平衡であると仮定し、物質の物性値を反映すべくフガシティーモデル (レベル1) に基づき設定する。晴天時に流出しない残存負荷量 (沈降による残存) は出水時に掃流されるとし、次のように定式化する。

$$f_p = \frac{Z_{cw} \cdot h_{cw}}{(Z_{cw} \cdot h_{cw} + Z_{csd} \cdot h_{csd})} \quad (47)$$

$$Z_{cw} = \frac{1}{Hen}, \quad Z_{csd} = \frac{koc \cdot Msd \cdot \rho_{sd}}{Hen}, \quad (48)$$

$$Hen = \frac{V_p}{(Ws/Mw)}$$

$$f_{rp} = kw_p \cdot S_p \cdot (\bar{q}_{al} + q_w) \quad (49)$$

$$\frac{dS_p}{dt} = f_p \cdot x_{mp}^{ini} - f_{rp} - K_p \cdot S_p, \quad (50)$$

$$K_p = 1.047^{\theta b - (20+273.15)} \theta dk_w$$

ただし、 $f_p$  : 点源排水に伴う排出物質の流達負荷量 ( $mg s^{-1}$ ),  $x_{mp}$  : 地先排出量 (農薬以外) ( $mg s^{-1}$ ),  $ini$  : 排出物質 (代謝後の物質は含まない),  $Z$  : フガシティー容量 ( $pa^{-1} m^{-3} mol$ ),  $h$  : 水路における容積分率,  $Hen$  : ヘンリー定数 ( $pa m^3 mol^{-1}$ ),  $cw$  : 流達過程を想定した水路,  $V_p$  : 蒸気圧 ( $pa$ ),  $Ws$  : 水溶解度 ( $gm^{-3}$ ),  $csd$  : 堆積掃流過程を想定した水路 (水路底泥),  $\rho_{sd}$  : 水路底泥の密度 ( $gm^{-3}$ ),  $S_p$  : 残存負荷量 ( $mg$ ),  $kw_p$  : 掃流係数 ( $m^{-3}$ ), とする。

水路における堆積掃流過程は、点源排水により流達しえない物質 (吸着・沈降による堆積) と出水時に土壌A層から供給される物質を対象に、堆積・掃流を表現する。すなわち、

$$f_{mp} = kw_{np} \cdot S_{np} \cdot \frac{\bar{q}_{al}}{A} \quad (51)$$

$$\frac{dS_{np}}{dt} = (1 - f_p) \cdot x_{mp}^{ini} + \bar{q}_{al} \cdot C_{aw} - f_{mp} - K_{np} \cdot S_{np}, \quad (52)$$

$$K_{np} = 1.047^{\theta b - (20+273.15)} \theta dk_w$$

ここに、 $f_{rp}$  : 流達負荷量 ( $mg s^{-1}$ ),  $S_{np}$  : 堆積負荷量 ( $mg$ ),  $kw_{np}$  : 掃流係数 ( $m^{-1}$ ), である。掃流係数に関しては、出水のない晴天時を想定し、 $d$ を相当時間数 ( $s$ ), 残存負荷量の飽和値  $S_{p0}$ を投入する負荷量  $f_p x_{mp}^{ini}$ の相当時間数  $d$ の残存分であるとする。

$$kw_p \cdot S_{p0} \cdot q_w = f_p \cdot x_{mp}^{ini}, \quad kw_p = \frac{1}{q_w \cdot d} \quad (53)$$

また、収支式は以下のように表現される。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (A_r C_{rw}) + \frac{\partial}{\partial x} (A_r U_r C_{rw}) = & \frac{\partial}{\partial x} \left( A_r D_r \frac{\partial C_{rw}}{\partial x} \right) \\ & + W_r \frac{A_r}{H_r} + G_r \frac{A_r}{R} \end{aligned} \quad (54)$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{d \left( \frac{A_r}{R} H_{rsdw} C_{rsdw} \right)}{dt} \right) = & - \left( G_r \frac{A_r}{R} + W_r \frac{A_r}{H_r} \right) \\ & + \left( \begin{matrix} D_{sd2} \\ -D_{sd2} \end{matrix} \right) - \left( \begin{matrix} K_{sdw} \frac{A_r}{R} H_{rsdw} C_{sdw} \\ K_{sds} \frac{A_r}{R} H_{sds} C_{rsds} \end{matrix} \right) \end{aligned} \quad (55)$$

河道への流入負荷量は

$$f_r = \frac{(f_{rp} + f_{mp} + q \cdot h_b \cdot A \cdot C_{bw} + q \cdot h_c \cdot A \cdot C_{cw})}{b_l} \quad (56)$$

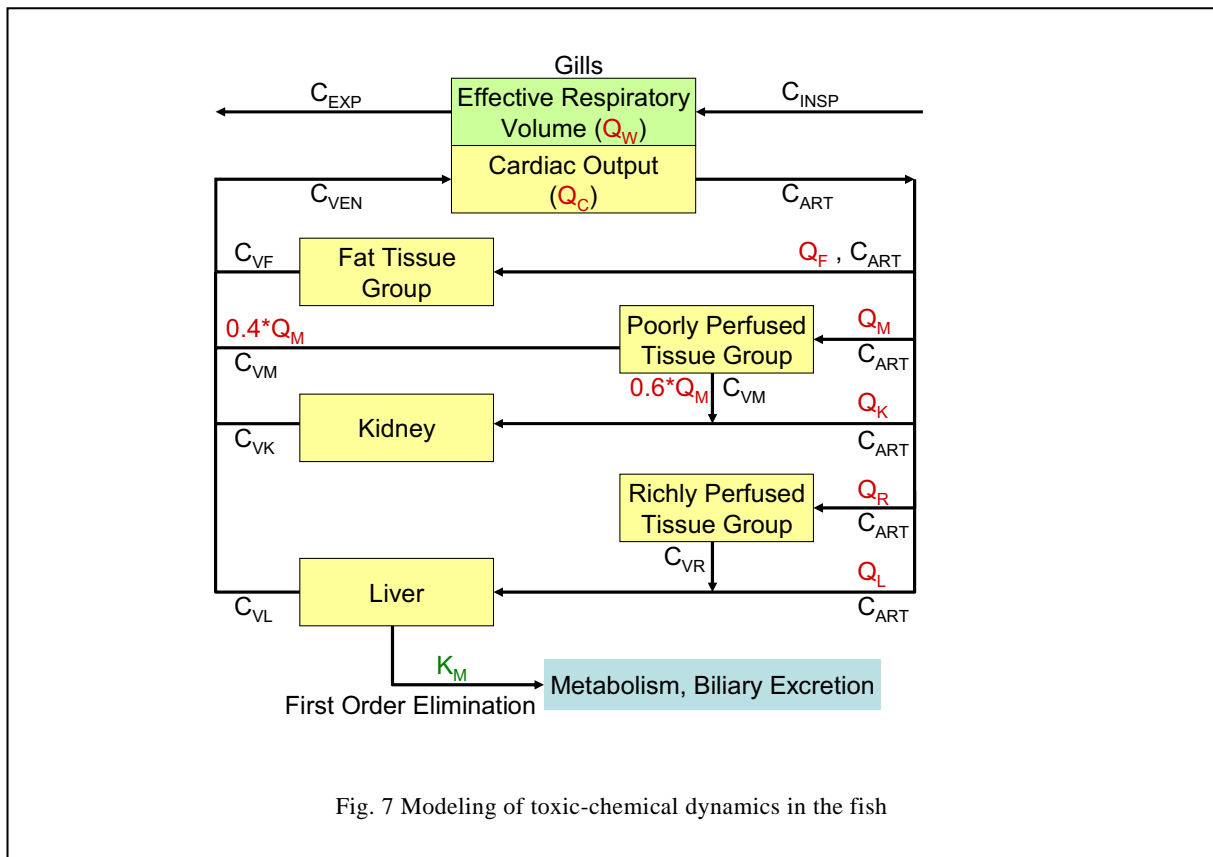


Fig. 7 Modeling of toxic-chemical dynamics in the fish

で求められる。ここに、 $C_r$ : 濃度 ( $\text{g m}^{-3}$ ) ,  $fr$ : 斜面から河道への流入負荷量 ( $\text{g m}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) ,  $\rho_{sds}$ : SS粒子の密度 ( $\text{g m}^{-3}$ ) ,  $K$ : 分解速度定数 ( $\text{s}^{-1}$ ) ,  $Koc$ : 有機性炭素水分配係数 ( $\text{m}^3\text{g}^{-1}$ ) ,  $Msd$ : 有機性炭素含有率,  $U$ : 移動速度定数 ( $\text{m s}^{-1}$ ) ,  $u$ : コンパートメントからの移動係数 ( $\text{m s}^{-1}$ ) ,  $H$ : 分配平衡定数,  $\theta$ : 分配率,  $dk$ : 分解速度定数 ( $\text{s}^{-1}$ ) ,  $sdw$ : 河川底泥液相,  $sds$ : 河川底泥固相, を意味している。

## 5. 生態評価モデル

### 5.1 PBPKモデルの導入

流域に生息する魚類の体内にどれほど化学物質が蓄積するのかを推定するためにPBPK(Physiologically Based Pharmacokinetic Model)(Nichol et al., 1990)モデルを導入する。基礎式として,

$$dA_i / dt = Q_i(C_{art} - C_{vi}) \quad (57)$$

$$C_i = A_i / V_i \quad (58)$$

$$C_{vi} = C_i / P_i \quad (59)$$

を用いる。ここに、 $A_i$ : コンパートメント中の化学物質の総量 ( $\mu\text{g}$ ) ,  $Q_i$ : コンパートメントへ流入する動脈 (liters/hour) ,  $C_{art}$ : 動脈での血中化学物質濃度( $\mu\text{g}$  /liter) ,  $C_{vi}$ : コンパートメントでの血中化学物質濃度 ( $\mu\text{g}$  /liter) ,  $C_i$ : コンパートメント中での化学物質濃度 ( $\mu\text{g}$  /liter) ,  $V_i$ : コンパートメントの体積 (liters) ,  $P_i$ : 臓器と血液の分配係数( $\mu\text{g}$  /liter in tissue /  $\mu\text{g}$  /liter in

blood), である。

ここで, Fig. 7 に示すように魚体をモデル化するに際して, 化学物質の摂取経路としてエラからの摂取を考慮し, コンパートメントは呼吸量・心臓・腎臓・肝臓・脂肪組織・血流量の少ない組織・血流量の多い組織の7つを考慮する。すなわち,

エラ組織 (Fish gill description):

$$Q_w \leq Q_c \cdot P_{bw} \text{ のとき}$$

$$F_g = Q_w \left( C_{insp} - \frac{C_{ven}}{P_{bw}} \right) \quad (60)$$

$$Q_w > Q_c \cdot P_{bw} \text{ のとき}$$

$$F_g = Q_c \cdot P_{bw} \left( C_{insp} - \frac{C_{ven}}{P_{bw}} \right) \quad (61)$$

血中化学物質濃度 (Concentration in blood):

$$F_g = Q_c(C_{art} - C_{ven}), \quad C_{art} = C_{ven} + \frac{F_g}{Q_c} \quad (62)$$

血流量の多い組織 (Richly perfused tissue group):

$$V_r \frac{dC_r}{dt} = Q_r(C_{art} - C_{vr}), \quad C_{vr} = C_i / P_i \quad (63)$$

血流量の少ない組織 (Poorly perfused tissue group):

$$V_m \frac{dC_m}{dt} = Q_m(C_{art} - C_{vm}), \quad C_{vm} = C_m / P_m \quad (64)$$

腎臓 (Kidney):

$$V_k \frac{dC_k}{dt} = Q_k \cdot C_{art} + 0.6Q_m \cdot C_{vm} - (Q_l + 0.6Q_m)C_{vk}, \quad C_{vk} = C_k / P_k \quad (65)$$



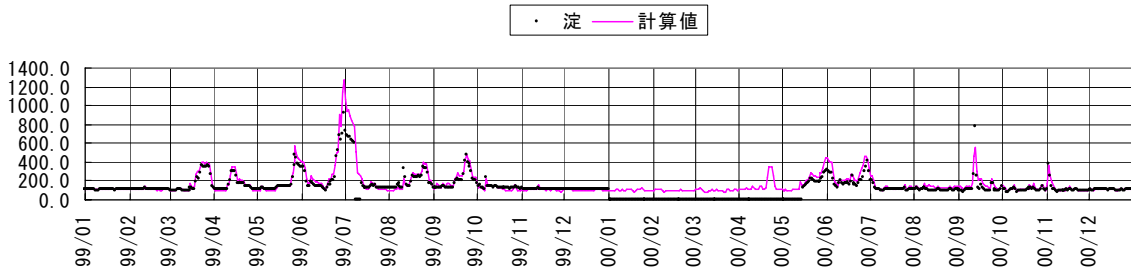


Fig. 8 Hydrograph at Yodo

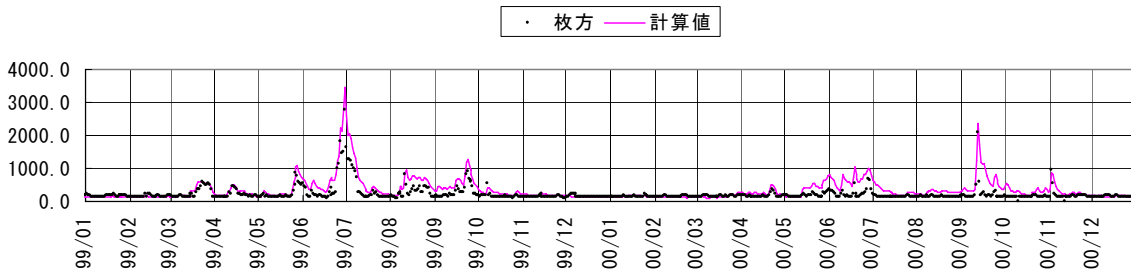


Fig. 9 Hydrograph at Hirakara

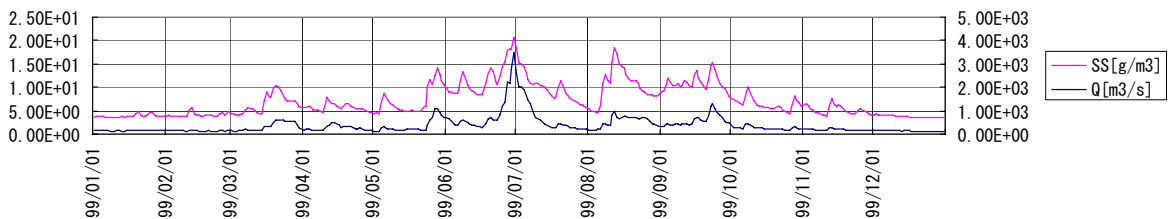


Fig. 10 Calculated concentration of SS in the river water at Hirakata

脂肪組織 (Fat tissue group):

$$V_f \frac{dC_f}{dt} = Q_f (C_{art} - C_{vr}), \quad C_{vf} = C_f / P_f \quad (66)$$

肝臓 (Liver):

$$V_l \frac{dC_l}{dt} = Q_l \cdot C_{art} + Q_r \cdot C_{vr} - (Q_l + Q_r) C_{vl} - K \cdot C_{vl} \cdot V_l, \quad C_{vl} = C_l / P_l \quad (67)$$

静脈 (Mixed venous blood):

$$Q_c \cdot C_{ven} = Q_f \cdot C_{vf} + 0.4Q_m \cdot C_{vm} + (0.6Q_m + Q_k) \quad (68)$$

ここに、 $l$ : 肝臓コンパートメント、 $f$ : 脂肪組織コンパートメント、 $m$ : 血流量の少ない組織のコンパートメント、 $r$ : 血流量の多い組織のコンパートメント、 $k$ : 腎臓コンパートメント、 $Q_w$ : 有効呼吸気量 (liters water/hr),  $Q_c$ : 心臓からの血流量 (liters blood/hr),  $P_{bw}$ : 血液と水の分配係数 ( $\mu\text{g/liter in blood} / \mu\text{g/liter in water}$ ),  $C_{insp}$ : エラに取り込まれた水中の化学物質濃度 ( $\mu\text{g/liter}$ ),  $C_{ven}$ : 静脈中の化学物質濃度 ( $\mu\text{g/liter}$ ),  $F_g$ : エラでの化学物質フラックス ( $\mu\text{g/hr}$ ),

$Km$ : 分解係数 (1/hr), である。

## 5.2 複数化学物質に対するリスク評価手法

流域における化学物質リスク算定のために、ノニルフェノールと LAS(linear alkylbenzene sulfonate)を 対象物質とする。ノニルフェノールと LAS は界面活性剤の一種であり洗剤として使用されるため、流域へ排出されやすい物質であるといえる。化学物質混合物の毒性を考慮する際に用いられる手法は、似ている化学物質同士をグループに分ける手法、数種類の既知の化合物のみに着目しその他の物質を媒体として取り扱う手法の 2 種類があり (Robinson et al., 2004), 本研究では、前者の手法を用いる。対象化学物質のリストから、対象流域で観測された物質群を選び出すために、対象化学物質群の  $Koc$  を調べ、ノニルフェノールに近い  $Koc$  を持つグループと LAS に近い  $Koc$  を持つグループに分ける。それぞれのグループについて、水質モデルによって得られた化学物質の分布を利用し、観測濃度の比から分布を推定す

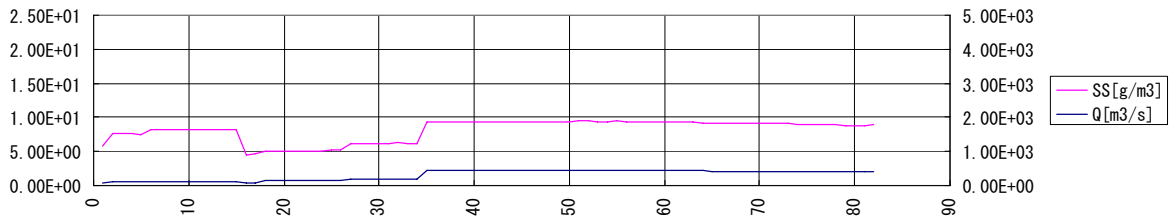


Fig. 11 Concentration profile of SS in the river water

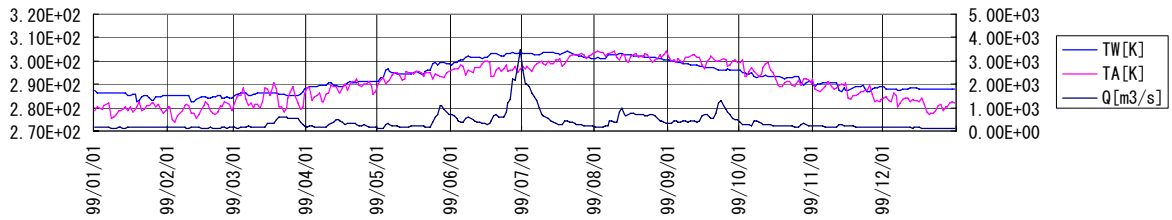


Fig. 12 Calculated water temperature at Hirakata

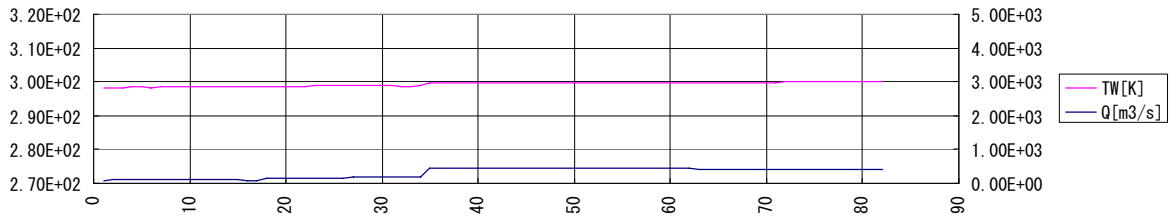


Fig. 13 Vertical profile of water temperature

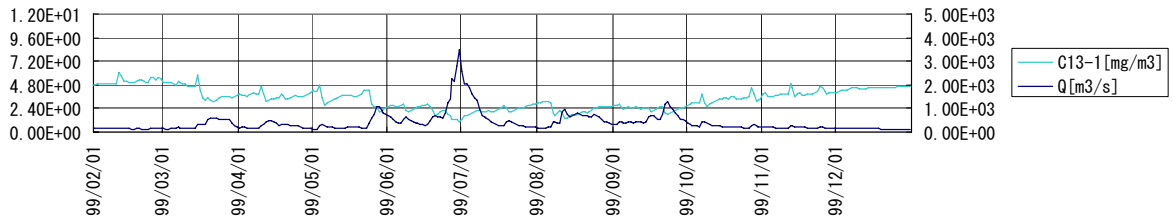


Fig. 14 Calculated result of LAS concentration in the river water at Hirakata

る。式で示すと

$$\frac{C_a}{C_b} = \frac{C_{a\_ob}}{C_{b\_ob}} \quad (69)$$

となる。ここに、 $C_a$ :対象化学物質の推定濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )、 $C_{a\_ob}$ :対象化学物質の観測濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )、 $C_b$ :ノニルフェノールまたはLASの推定濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )、 $C_{b\_ob}$ :ノニルフェノールまたはLASの観測濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )、である。PBPKモデルにおいては体内での化学物質濃度を計算するため、体内での化学物質動態が化学物質ごとに異なるが、ノニルフェノールを代表値として取り扱う。

$$C_{EQ,NP} = \sum_x C_x \cdot R_{p_x} = \sum_x C_x \frac{P_{NP}}{P_x} \quad (70)$$

ここに、 $C_{EQ,NP}$ :混合物全体をノニルフェノールに換算した濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )、 $x$ :対象化学物質、 $C_x$ :化合物 $x$ の濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )、 $R_p$ :相対毒性強度 (Relative Potency)、 $P$ :予測非影響濃度 (Predicted No-Effect Concentration) ( $\mu\text{g/L}$ )、である。有害化学物質の水生生物に対するリスク評価手法としては、生態毒性試験の結果より求めたPNEC(Predicted No Effect Concentration)とモデル等によって推定したPEC(Predicted Environment Concentration)を用いてPEC/PNECを計算する手法が

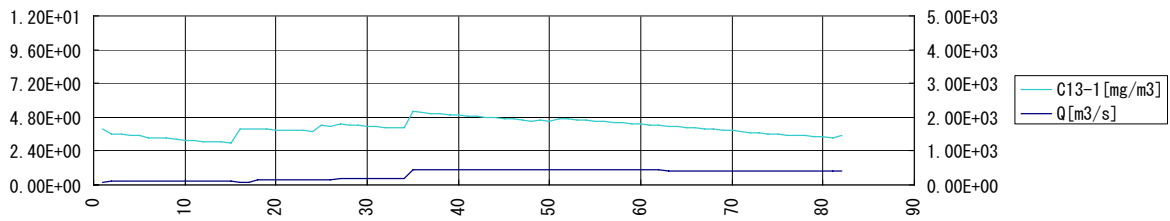


Fig. 15 Vertical profile of LAS concentration in the river water

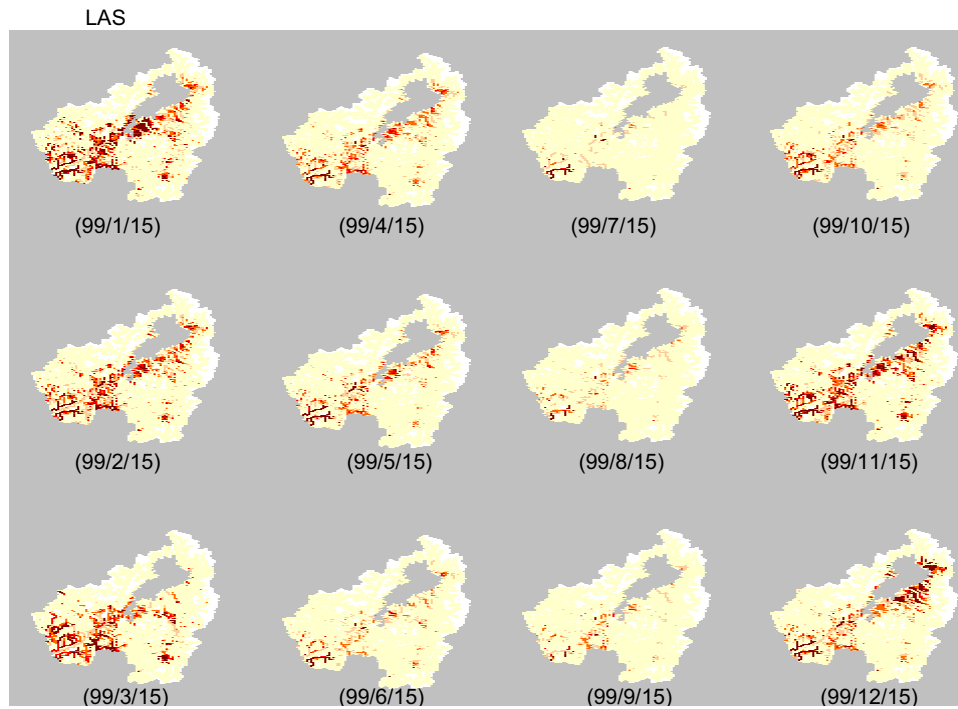


Fig. 16 Concentration distribution of LAS in the air

一般的である。環境中濃度ではなく魚体内での濃度を用い

$$R_x = \frac{C_{x\_fish}}{C_{PNEC\_x\_fish}} \quad (71)$$

と考える。ここに、 $R_x$  : 化合物 x のリスク、 $C_{x\_fish}$  : 化合物 x の予測魚体内濃度、 $P_{NEC\_x\_fish}$  : 化合物 x の予測無影響魚体内濃度であり、対象生物に対する化学物質リスク R は

$$R = \sum_x R_x \quad (72)$$

となる。

## 6. 適用と考察

### 6.1 水量モデルの適用結果

Fig. 8,9に各流量観測地点における流量の計算結果

を示す。淀や枚方などの淀川下流域においては、観測値と計算値の誤差が少ないことが見てとれる。一方、その他の比較的上流の地点では観測値と計算値の誤差が大きくなっていった。

### 6.2 水質モデルの適用結果

Fig. 10に枚方でのSS濃度を示す。図より河川水中濃度は流量に比例して増減することがみてとれる。また、河川底泥の厚みはほぼ一定であった。これは、上流からのSSの供給と下流への流出がつりあっているためと考えられる。計算に際して境界条件を南郷洗堰地点においたため、上流からのSSの供給が十分でなく、常に底泥の厚みが減少していると推定される。また、Fig. 11に南郷洗堰・枚方間でのパーセントイル75%濃度時の濃度縦断分布を示す。これより、SS濃度が流量に比例している様子がわかる。Fig. 12に枚方での水温の計算結果を示す。図より水温は気

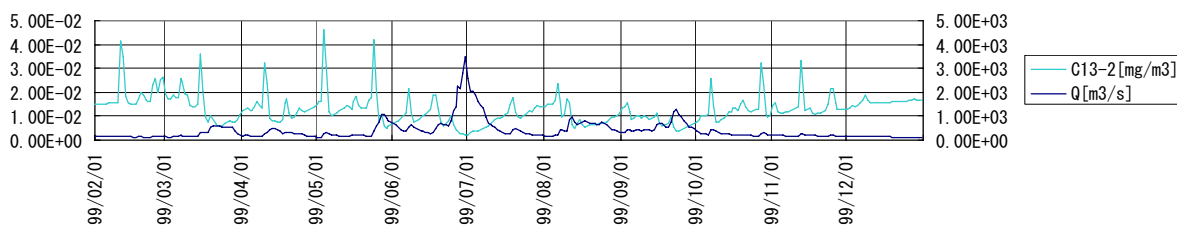


Fig. 17 Concentration of Nonylphenool in the river water

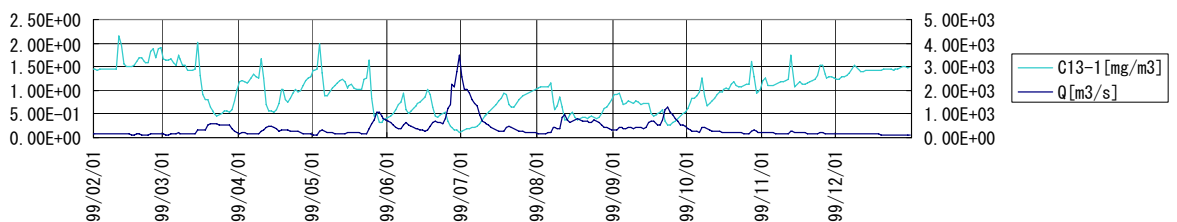


Fig. 18 Concentration of Nonylphenool Etokisilate in the river water

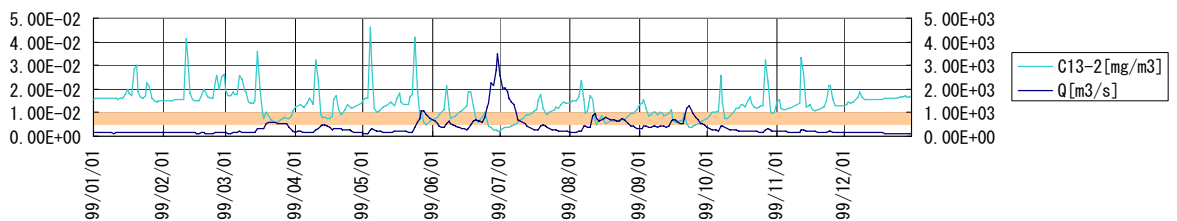


Fig. 19 Comparison of Calculated concentration of Nonylphenool with monitored one

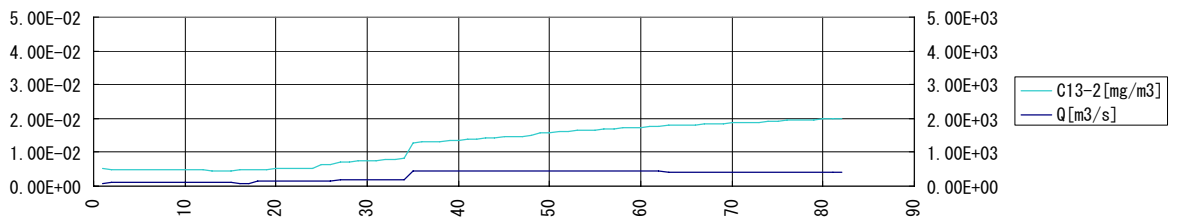


Fig. 20 Concentration of Nonylphenool in the river water

温に類似した変動を示すことがわかる。Fig. 13に南郷洗堰・枚方間でのパーセントイル75%時の水温縦断分布を示す。水温は河道内においてはほぼ一定であることが推定される。

### 6.3 化学物質モデルの適用結果

Fig. 14に化学物質モデルをLASに適用した結果を示す。図より、夏場に流量が増えて濃度が希釈され、また、水温が上がることによって分解が促進された結果、濃度が下がることわかる。これは、水温が上がったため分解が促進され、また河川水中の濃度が下がったため河川水中に一部が溶け出したためで

あると考えられる。Fig. 15に南郷洗堰・枚方間でのパーセントイル75%濃度時の濃度縦断分布で、河川水中での濃度が流下距離にかかわらずほぼ一定であることがわかり、適切な希釈効果が働いているといえる。

Fig. 16に濃度の空間分布を示す。ここで、夏場には流域全体で濃度の減少が起こっていることがわかる。夏場には流量が増加するため化学物質が流されやすくなり、また、水温が高くなるため分解が進みやすくなるためであると考えられる。また、河川下流部に、高濃度地域ができていることがわかる。

ノニルフェノールの解析においては、2段階の分

Table 1 Classified results of considered toxic-chemicals

物質	観測値(μg/L)	PNEC(μg/L)	Koc
ノニルフェノール	0.278	2.1	60,000
4-t-オクチルフェノール	0.013	0.48	78124
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	0.020	6.6	48,600
LAS	5.200	250	278
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	0.486	1.3	72
ビスフェノール A	0.053	11	314
フタル酸ジ-n-ブチル	0.250	4	3.14

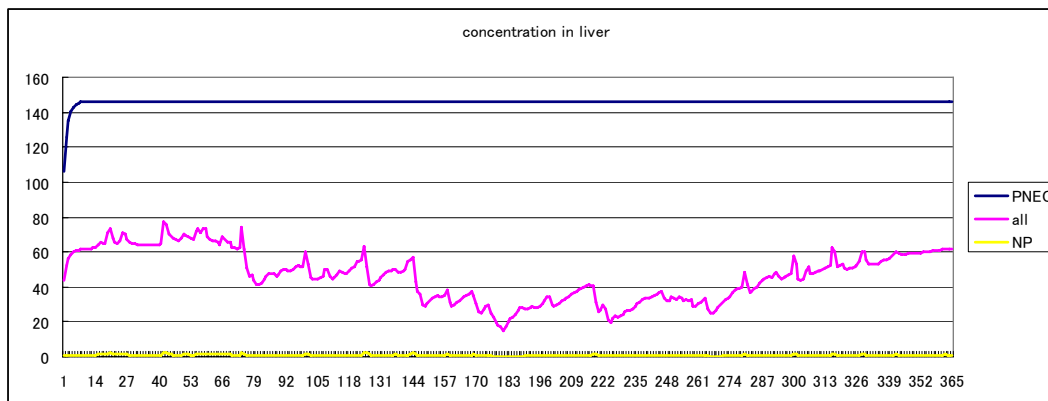


Fig. 21 Concentration of toxic-chemical in liver

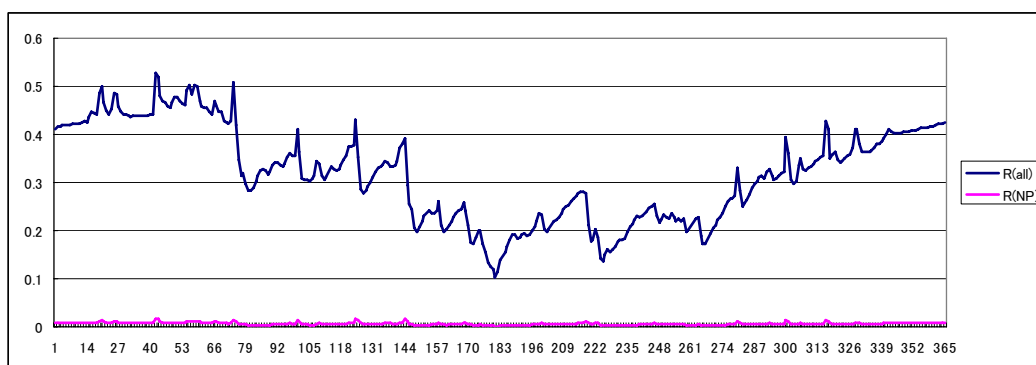


Fig. 22 Evaluated risk

解過程を考慮するため、ノニルフェノールとノニルフェノールエトキシレートとの計算結果を示す。排出段階では、ノニルフェノールエトキシレートの形で排出され、環境中で分解されてノニルフェノールになり、さらに分解が進めば無害な物質に分解されると設定する。Fig. 17,18 は、ノニルフェノールとノニルフェノールエトキシレートの枚方地点での水中濃度計算の結果である。ノニルフェノールとノニルフェノールエトキシレートは同様の波形を示すが、ノニルフェノールの方がノニルフェノールエトキシレートに比べて濃度が低いことがわかる。また、濃度が流量に反比例している。これは、希釈効果による

ものであり、夏場の濃度の減少の原因であるといえる。7月か10月ごろにかけて濃度が減少し、周期的な波形を示している。夏から秋にかけては流量が多く、累積的に底泥が流出しやすく、また冬から春にかけて底泥質を蓄積していくと考えることができる。

Fig. 19に計算濃度と観測値との比較結果を示す。なお、十分な観測値が得られなかったため観測値はその観測範囲のみ示す。図をみると濃度の低いときはほぼ観測濃度と同程度の結果を得ることができたといえる。しかしながら、図では実際よりも過大評価しているといえる。これは、化学物質の分解過程をノニルフェノールとノニルフェノールエトキシレ

ートの2種類のみを簡略化し、ノニルフェノールの計算結果の精度を上げるようにパラメータをあわせてためであると考えられる。Fig. 20に、南郷洗堰・枚方間でのパーセントイル75%濃度時の濃度縦断分布を示す。図より流下距離に比例して濃度が上昇していることがわかる。ここから、ノニルフェノールは分解速度が遅いため、希釈効果が十分に働かずに、下流域において高濃度になる傾向があることがわかる。また、ノニルフェノールエトキシレートの分解物であるノニルフェノールは、ノニルフェノールエトキシレートに比べてさらに蓄積傾向が顕著であるといえる。

ノニルフェノールの濃度の空間分布では、冬場に高濃度になり、夏場に低濃度になる傾向が把握できた。また、河川下流部、つまり人口密度の高い地域において高濃度になっていた。

#### 6.4 生態評価モデルの適用結果

Table 1に化学物質の分類結果を示す。また、Fig. 21に枚方地点での魚類の肝臓中での化学物質濃度、Fig. 22に、枚方地点での化学物質リスク評価の結果を示す。これを見ると夏場にリスクが低くなっていることがわかる。夏場は流量の増加により化学物質が下流に流されることによるものと考えられる。

### 7. 結論

本研究では、流域の環境評価を目的として、琵琶湖・淀川流域を対象にノニルフェノールとLASを代表として化学物質の動態解析とその魚類への影響評価を行った。その過程では、熱収支解析モデル、水量モデル、水質モデル、生態影響評価モデルを用い、河川流域というマクロな視野から、魚体内の化学物質濃度というミクロな視野へと解析を展開し、総合的な検証を行った。最後に本研究の成果をまとめると以下ようになる。

- i) 熱収支解析モデルでは、流域内の水温・蒸発散量・融雪量を求めた。
- ii) 水量モデルでは、流域内での水分移動量分布を求めた。
- iii) 水質モデルでは、流域内でのLASとノニルフェノールの分布とその動態を求めた。
- iv) PBPKモデルでは、魚体内への化学物質蓄積濃度を求めた。
- v) 複数化学物質のリスク評価では、複数化学物質の魚に対するリスク評価を行った。

今後、検証に必要なデータの収集、生物間の相互影響の考慮、流域における化学物質リスク評価、を

行いたい。

### 参考文献

- 近藤純正 (1994) : 水環境の気象学, 朝倉出版, pp.1-133.
- 近藤純正・沼田洋一 (1988) : 積雪密度のパラメータ化, 日本氷雪学会誌 氷雪, 50 巻 2 号, pp.80-86.
- 宗宮 功 (1990) : 自然の浄化機構, 技報堂出版.
- 東海明宏・小尻利治・吉川仁恵 (2002) : 分布型流出モデルをベースとした生態水質モデルによる流域環境評価, 第6回水資源に関するシンポジウム論文集, pp.229-234.
- 松井三郎・田辺伸介・森 千里・井口泰泉・吉原新一・有菌幸司・森澤眞輔 (2002) : 環境ホルモンの最前線, 有斐閣選書.
- Brooks, B.W. (2006): Timothy M. Riley, Ritchie D. Taylor: Water quality of effluent-dominated ecosystems: ecotoxicological, hydrological, and management considerations, *Hydrobiologia* 556, pp.365-379.
- Nichols, J.W., Mckim, J.M., Andersen, M.E., Gargas, M.L., Clewell, H.J. III, and Erickson, R.J. (1990): A Physiologically Based Toxicokinetics Model for the Uptake and Disposition of Waterborne Organic Chemicals in Fish, *Toxicology and Applied Pharmacology*: vol.106, pp.433-447.
- Robinson, P., and MacDonell, M. (2004): Priorities for mixtures health effects research, *Environmental Toxicology and Pharmacology* 18, pp.201-213.

## **River Basin Environment Assessment Considering Chemical Impact against Fish**

Toshiharu KOJIRI, Morihiko WASA<sup>\*</sup>, and Tomoya KAWAGUCHI<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Graduate School of Engineering, Kyoto University

<sup>\*\*</sup>Nihon Suido Consultants Co., Ltd. Japan

### **Synopsis**

For an environment assessment related with the water pollution, an analysis of each process such as the pollutants release process, distribution process, and exposure process is need to be linked in an appropriate scale. The purpose of this research is to build the hydrological river basin assessment model for an assessment of the water pollution distribution and damage on fish population using the distributed runoff model. A target area of proposed simulation is the Yodo River basin with the Lake Biwa. The simulation is performed for an assessment of Nonylphenol and Linear Alkylbenzene Sulfonate to show the survival rate of the fish.

**Keywords:** distributed runoff model, river basin environment, chemical materials, PBPK