

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

2006年

佐藤 圭輔

博士学位論文題目：

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

— 目次 —

第 1 章	はじめに	1
1.1	研究の背景と目的	1
1.2	研究の概要と本論文の構成	4
1.3	ダイオキシン類に関わる既往の知見	8
1.3.1	ダイオキシン類の種類と毒性および物性	8
1.3.2	ダイオキシン類の生成と起源	12
1.3.3	ダイオキシン類の分析方法	13
1.3.4	ダイオキシン類の調査と検出事例	14
1.3.5	ダイオキシン類の環境挙動	15
1.3.6	ダイオキシン類の法的規制	18
第 2 章	GIS を利用した流域環境情報の整備	21
2.1	GIS の有効性と近年の動向	21
2.2	整備データの項目と分類	23
2.3	流域環境情報の整備仕様と方法	24
2.4	GIS を用いた流域特性の解析	33
2.4.1	流域界の画定方法	33
2.4.2	研究対象流域の概要	36
2.5	第 2 章まとめ	49
第 3 章	サンプリング調査の概要と分析方法	51
3.1	サンプリング地点と項目および方法	52
3.1.1	表層土壌のサンプリング	53
3.1.2	河川水と湖水のサンプリング	55
3.1.3	河川底質のサンプリング	59
3.1.4	河口底質のサンプリング	60
3.1.5	琵琶湖表層底質と湖岸底質のサンプリング	62
3.1.6	琵琶湖底質コアのサンプリング	63
3.2	前処理と分析項目	64
3.2.1	前処理	64
3.2.2	分析項目	66
3.3	ダイオキシン類の測定方法	67
3.3.1	CALUX [®] アッセイ法とHRGC/HRMS法の比較	67

3.3.2	CALUX [®] アッセイ法の測定原理	69
3.3.3	CALUX [®] アッセイ法の測定方法	70
3.4	第3章まとめ	74
第4章	陸域圏を対象にしたダイオキシン類の起源と蓄積量分布の推定	75
4.1	土壌中ダイオキシン類に与える粒子特性の影響と起源の推定	76
4.1.1	試料媒体別のダイオキシン類	76
4.1.2	ダイオキシン類の挙動に与える有機炭素含有率の影響	77
4.1.3	ダイオキシン類の同族・異性体分布と流域特性の比較	79
4.1.4	陸域圏におけるダイオキシン類分布の視覚化	80
4.2	大気拡散モデルを利用した焼却に伴うダイオキシン類の空間挙動の推定	83
4.2.1	焼却由来ダイオキシン類の挙動特性と解析の目的	83
4.2.2	大気拡散モデルの概要と計算条件の設定	84
4.2.3	大気拡散計算の結果と再現性	90
4.3	森林土壌におけるダイオキシン類蓄積量の推定	92
4.4	第4章まとめ	95
第5章	水圏を対象にしたダイオキシン類流出負荷量の推定とモデリング	97
5.1	河川水中ダイオキシン類に与える水質特性の影響と起源の推定	98
5.2	水文水質流出解析モデル(BASINS-HSPF)を用いた流量・SSの推定	103
5.2.1	BASINS-HSPFおよびその関連ツールの概説	103
5.2.2	流域の設定と入力データの整備	108
5.2.3	モデルの最適化と再現性の検討	110
5.3	野洲川を対象とした河川水中ダイオキシン類の流出負荷量の推定	114
5.3.1	ダイオキシン類流出負荷量の推定方法	114
5.3.2	対象の河川とパラメータの設定	115
5.3.3	流出負荷量の推定結果と考察	120
5.4	第5章まとめ	124
第6章	底質圏を対象にしたダイオキシン類の起源と蓄積量分布の推定	127
6.1	底質中ダイオキシン類に与える粒子特性の影響と起源の推定	127
6.2	琵琶湖底質中ダイオキシン類の鉛直プロファイルと陸域土壌の影響	134
6.3	琵琶湖表層底質中ダイオキシン類の空間分布と集水域特性の影響	141
6.3.1	琵琶湖底質を対象にしたダイオキシン類の空間分布	141
6.3.2	琵琶湖底質を対象にしたダイオキシン類の起源と集水域特性の影響	144
6.4	流域圏を対象にしたダイオキシン類蓄積量分布の推定と媒体間比較	149
6.4.1	森林土壌および水田土壌におけるダイオキシン類蓄積量の推定	149

6.4.2	琵琶湖底質におけるダイオキシン類蓄積量の推定	153
6.4.3	ダイオキシン類蓄積量の媒体間比較	156
6.5	第6章まとめ	158
第7章	まとめと今後の展望	159
7.1	研究の成果	159
7.2	今後の展望	164

参考文献

謝辞

第1章 はじめに

1.1 研究の背景と目的

人類は化学あるいはその操作という技術を会得し、その結果様々な有益な化学物質が研究・生産されてきた。医学の分野では、難病を治癒する医薬品が現在も新たに開発され続け、産業界においても工業製品の生産過程などで高効率な化学物質が大量に使用され、また身の回りの家庭用必需品にも様々な化学物質が見受けられるなど、これらの物質は我々に大きな恩恵をもたらしてきた。しかしながら、これらの化学物質は変換のし易さの大小はあれど、必ず廃棄物あるいは廃棄物とは名の付かない媒体(水や空気など)とともに環境中へ放出される。環境の分野では、これら廃棄物の無害化処理や環境汚染状況のモニタ、あるいはそのリスク評価などを一つの大きな使命としてきた。しかし、技術が発達し、多種多様な人間活動のなされる現代では多くの問題を抱えている。例えば、どこの地方でも当たり前のように存在している都市ごみ焼却場や下水処理場、これらの施設は環境汚染を軽減するために設置されているが、近年は「新しい汚染源」としての認識も一方で持たれている。特に微量汚染化学物質については、これまでの一般的な質的指標ではその処理効果が評価できず、結果として我々環境サイドから見ればこれらの施設を汚染源と扱うことがある。逆に言えば、これらの施設は微量汚染化学物質を集約する系であるため、一部の高度/超高度処理に見られるような除去効果が期待できれば、環境へのインパクトは飛躍的に改善されるものと思われる。

それでは、我々は何の微量汚染化学物質に対し、どこでどのような処理をどのくらい実施するのが効果的なのであろうか？また、どの程度の汚染濃度であれば環境に対する許容レベルで、生物生態系リスクを回避できるであろうか？この答えに向け、研究者らは様々な側面から研究を行ってきており重要な成果も挙がってきているが、問題の解決に至っていない理由の一つは「環境中の汚染レベルやその動態の推定」が適切に行われていないことにある。これについては、環境調査あるいは研究対象となる物質種の数が増加し、さらにその起源や挙動メカニズムについても物質ごとに様々であることなどが一因となっている。従って、特定の物質に対する集中的な調査やそれに基づいた総合的な挙動の解明までを目的とする研究は少なかった。

そこで本研究では、微量有機汚染物質の中でも最も毒性が強く、残留性有機汚染物質(POPs: Persistent Organic Pollutants)の代表的な物質であるダイオキシン類(DXNs)を対象にして、流域圏における存在量および動態に関して現地調査を実施しながらその全容を明らかにすることを試みた(ダイオキシン類に関わる重要な知見は本章第3節にまとめる)。これは、ダイオキシン類が強い疎水性¹⁾⁻³⁾と難分解性⁴⁾⁻⁹⁾を併せ持つため疎水性微量有機汚染物質の指標(トレーサー)として有用であり、実際の流域環境中の大気、土壌、および水や底質にも存在¹⁰⁾しているこ

とから面源流出などの動態を総合的に解析するモデルケースとして極めて理想的であると考えたからである。ダイオキシン類をはじめとする疎水性微量有機汚染物質の挙動は、水文や大気の挙動に密接に関係している(図 1-1)。発生源から環境中に放出されたダイオキシン類は、大気、土壌および水などの環境媒体を経由してゆっくりと輸送され、最終的には水系の底質に蓄積されていくと考えられる。水系に入る経路としては、排水などの直接的な排出¹¹⁾の他、大気からの沈着¹²⁾⁻¹⁴⁾、流域土壌の流出などが挙げられる。また、水中のダイオキシン類は、懸濁体粒子(SS: Suspended Solid)に収着しているものと溶存有機物(DOM: Dissolved Organic Matter)に収着しているもの、および単独のもの3つに大別されるが、実際の河川水あるいは湖水中ではSSに収着して輸送される割合が多いとされている¹⁵⁾⁻¹⁷⁾。しかし、特にダイオキシン類の流出負荷量が多いと考えられる非定常流出時のSSに注目して調査し、一定の普遍性のもとにその負荷量の経時変化を推定する研究は極めて少ない。

上述のようにダイオキシン類の多くは、環境中において水文やSSとの関わりが極めて強いことから「流域圏」という単位での挙動評価が適切である。言い換えれば、一旦沈着して土壌に収着したダイオキシン類は、他の流域へ移動する可能性は非常に低く(本章第3節第5項(3)参照)、一つの流域圏のみを単位として挙動する。もう一つの特徴は、水文過程では図 1-1 に示すように降水から流出を経て海域に到達する中で、水蒸気として蒸発したものが雲となり、やがてまた雨となる短期的なタイムスケールでの「循環サイクル」に支配されているのに対して、ダイオキシン類の場合は土壌粒子とともに挙動するため移動のタイムスケールが非常に長く、しかも上流域から下流水系への「一方通行」である。そのため、流域圏を単位とする汚染影響は長期化し、その対策を困難にしている。

研究の対象流域としては、第2章および第3章で詳しく述べるように琵琶湖流域を設定した。琵琶湖は近畿1,300万人の水瓶として極めて重要な利水源であり、これまで様々な水質浄化の試み(水質汚濁防止法(1970年)、富栄養化防止条例

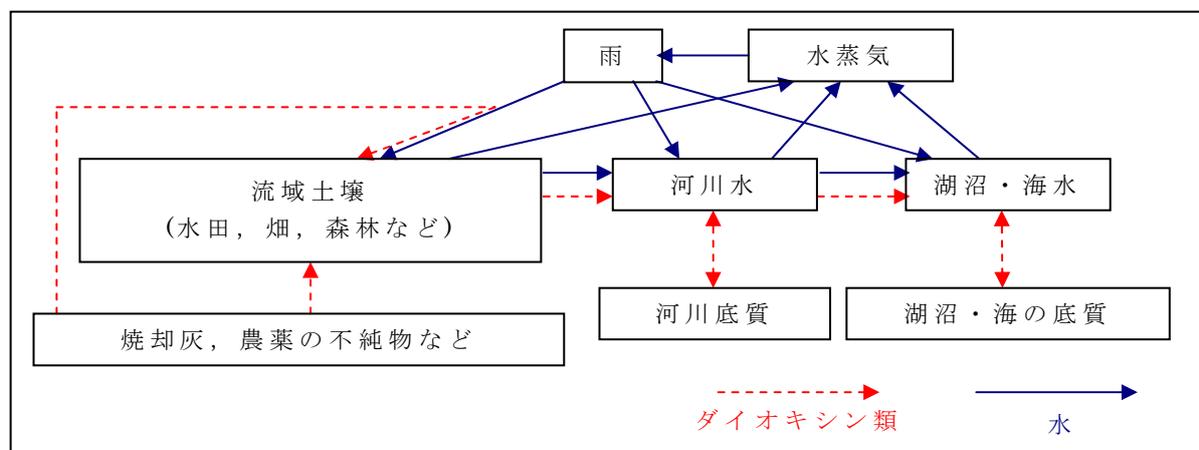


図 1-1 水文循環とダイオキシン類の輸送

(1980年)などの法令や琵琶湖総合開発-水質保全事業など)が行われてきた。その結果、BODや全リンについては改善傾向が見られるものの、CODなどについては依然として問題視されている¹⁸⁾。このことは、生物分解性の低い有機化学物質が琵琶湖流域から流入してきていることを示唆する結果である。一方でダイオキシン類に関しては、経年変化の傾向が確認できるほどの調査が行われていないが、流域からの流出負荷を総合的に推定し、今後の動向を予測する必要がある。流域研究を行う際には、流域環境情報やそれを扱う地理情報システム(GIS: Geographic Information System)が有効なツールとなるが、これに関しては第2章で詳述する。

これらの背景を踏まえ、本研究では以下のような研究目的を設定した。

第一に、流域土壌中に含まれているダイオキシン類蓄積量の評価とその起源の推定を目的とした(主に第4章で述べる)。琵琶湖流域を対象とし、ダイオキシン類の起源が異なる森林土壌と水田土壌に着目して実測調査およびモデル推定に基づく蓄積量の予測を試みた。第二に、水域(河川水)におけるダイオキシン類の流出挙動の推定を目的とした。琵琶湖の主要な流入河川である野洲川に着目し、詳細な実測調査とモデル推定に基づくダイオキシン類流出負荷量の経時変化の再現を試みた。また、ダイオキシン類およびSSの質的指標に着目し、上述の流域土壌の結果と比較して、ダイオキシン類の存在形態や流出形態およびその起源を推定した。第三に、流出後に蓄積することが予想される河川および琵琶湖底質を対象として、ダイオキシン類蓄積量の評価とその起源の推定を目的とした。特に琵琶湖底質中のダイオキシン類に関しては、大規模に調査を実施し、流域からの流出の影響について空間的な場所の違いや経年変化(底質コアの分析)などの定量的評価を試みた。また、それぞれの目的において用いられたダイオキシン類の分析手法(CALUX[®] Assay(*1)法とHRGC/HRMS(*2)法の適切な併用)やGISによる挙動推定の有効性もとりまとめた。

*1:CALUX[®] (Chemically Activated Luciferase Expression) Assay法は、レポータージーンアッセイ法(ダイオキシン類がアリアル炭化水素受容体に結合することを利用した方法)に分類されるダイオキシン類の生物検定法で、米国XDS社(Xenobiotic Detection System International, Inc)によって開発された手法である。平成17年9月14日付で交付および施行された「ダイオキシン類対策特別措置法施行規則第2条第1項第4号の規定に基づき環境大臣が定める方法」として公定法の認可¹⁹⁾を受けた。

*2:HRGC/HRMS(High Resolution Gas Chromatograph/ High Resolution Mass Spectrometer)法は、高分解能ガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計を用いてダイオキシン類を定量する手法であり、日本を含む全世界的にダイオキシン類分析の公定法として利用²⁰⁾⁻²⁴⁾されている。

1.2 研究の概要と本論文の構成

本研究の全体像を図 1-2 に示した。この図に示されるように流域圏におけるダイオキシン類蓄積量と起源および流出挙動の推定を研究目標として、様々な方向からのアプローチを行った。本論文では、これらの研究方法、内容および成果を流域内の各シーン(陸域圏(第4章), 水圏(第5章)および底質圏(第6章))に分類してとりまとめた。本論文の具体的な構成や内容について以下に示す。

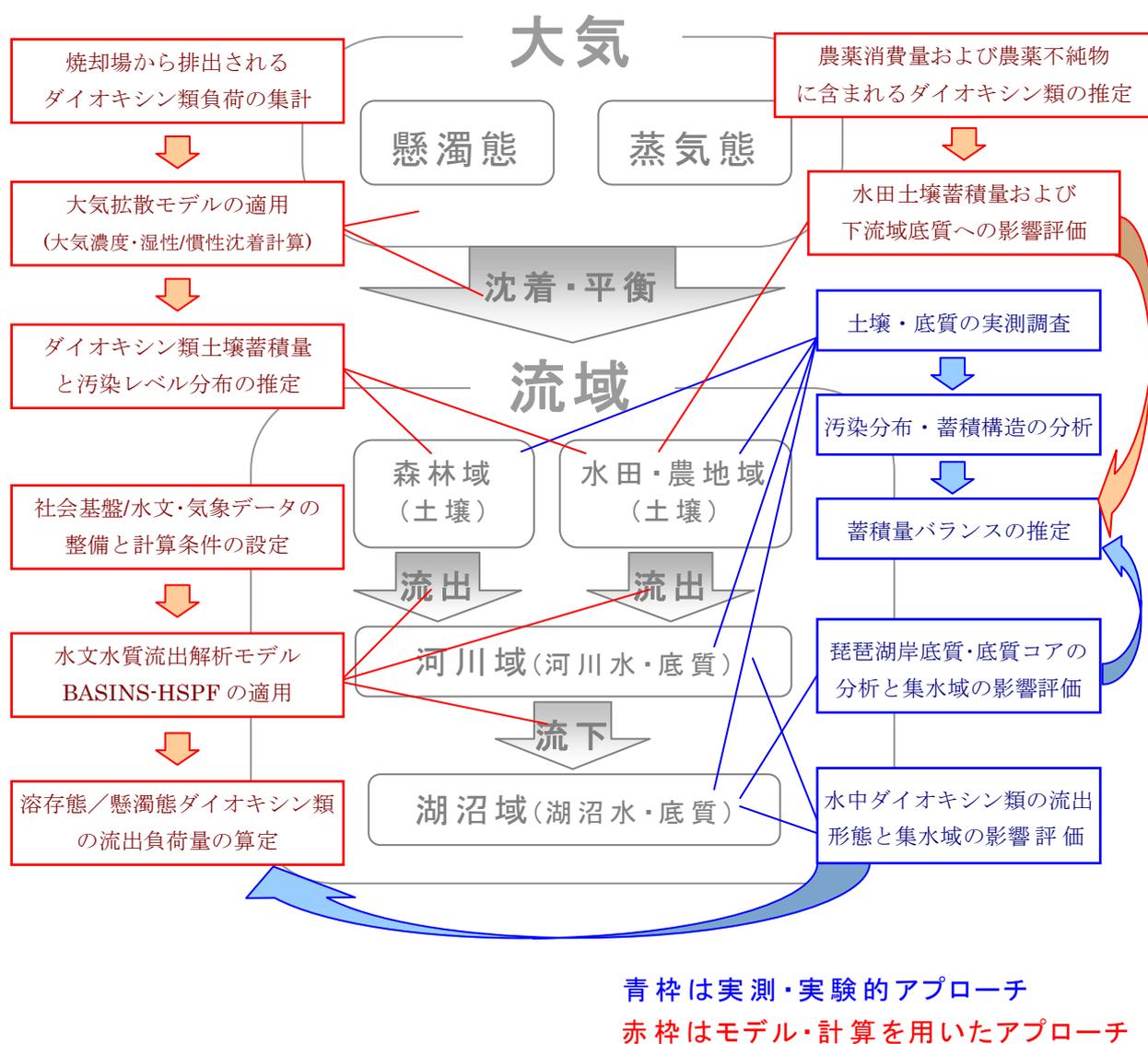


図 1-2 本論文全体のイメージ

本論文は、全7章で構成される。第1章では、背景と目的、研究の概要やダイオキシン類に関する既往の知見などを説明する。第2章では、本研究に必要なGISデータベースの構築とともに流域特性の抽出とその評価について示す。第3章では、琵琶湖流域を対象としたサンプリング調査の概要と分析項目および方法についてとりまとめる。第4章から第6章にかけては、ダイオキシン類の流出挙動と同様に「大気・土壌(第4章)」→「河川水(第5章)」→「河川底質および琵琶湖底質(第6章)」への蓄積といった流れで論述し、個々の現象に関して実測調査および分析とモデル解析とを併用しながら動態メカニズムの解明を目指す。特に第4～6章は、それぞれ前の章が起源媒体に関する議論となるため、そのつながりについて着目しながら各章の考察を行うこととする。第7章では、流域圏のダイオキシン類をターゲットとした本研究全体の成果を総括し、今後の研究の展望を示す。以下に、第2章から第6章の構成と概要を説明する。

第2章の概要：GISを利用した流域環境情報の整備

流域圏を対象にして研究する際には、実空間に関する情報を扱うためGISが極めて有効なツールとなる。GISは流域管理²⁵⁾⁻²⁷⁾、環境影響評価²⁸⁾²⁹⁾、あるいはハザードマップ作成³⁰⁾⁻³²⁾など意志決定のための支援ツールとして特に土木各分野の個々の事案に広く利用されてきている。最近では、地理情報クリアリングハウス(情報源情報)やデータフォーマット変換ツールが整備されつつある³³⁾³⁴⁾とともにメタデータの標準化(JMP2.0形式)³⁵⁾³⁶⁾も行われるなど利便性は向上してきた。しかしながら、特に微量汚染化学物質の動態解析へのGISの応用は、それほど多くない。これは、GISの技術的な発達の遅れというよりは、情報提供や情報の整合に関するシステムの設計の遅れとともに、学際的な分野を扱うGIS技術者の教育システムも十分ではないことによると考えている。琵琶湖流域に関するGISデータも利用可能な形で十分に整備されているとは言い難い。そこで第2章では、琵琶湖流域を対象にしてGISを利用した社会基盤情報の整備を行うとともに、これをもとに本研究に必要な2次的情報を変換・作成し、これらのGISデータを汎用フォーマットのデータベースとしてとりまとめた。また、GISの強力な機能である空間および統計ツールを利用して琵琶湖に流入する河川流域の特性解析などを試みた。これらの成果をもとに、GISの有効性や限界についても論述した。

第3章の概要：サンプリング調査の概要と分析方法

本研究では、2000年～2005年に約700以上の環境試料のサンプリング調査が行われた。本章では、この期間に実施された琵琶湖流域のサンプリング調査(調査地点、方法、項目など)の全体像について説明するとともに、各試料に対する分析項目およびその方法を説明した。また、本研究で主に利用したダイオキシン類簡易分析法(CALUX[®] Assay法)についても原理や方法などを詳しく説明した。

第4章の概要：陸域圏を対象にしたダイオキシン類の起源と蓄積量分布の推定

これまでの研究では特に水田土壌におけるダイオキシン類汚染が指摘され主な調査対象となってきた³⁷⁾³⁸⁾が、一部の研究では人為的な影響の少ないと考えられる森林土壌にもダイオキシン類が蓄積されていること³⁹⁾が報告されている。筆者らは、この原因が森林植生のダイオキシン類収着能の大きさにあると予測し、大気から森林土壌へのダイオキシン類供給の系が無視できないことを指摘してきた⁴⁰⁾⁴¹⁾。また、森林域全体への蓄積量や水田土壌におけるそれとの比較、流域単位での評価という観点での研究調査は極めて事例が少ない。そこで本章では、琵琶湖流域の陸域土壌(森林土壌、水田土壌、その他)を対象にして実施されたサンプリング調査およびその分析結果をもとに、ダイオキシン類の流域土壌への蓄積状況やその起源および空間分布などを定量的に評価した。

第1節では、第3章で説明されたサンプリング調査の中から陸域土壌に関する分析結果を用いて、ダイオキシン類濃度と土壌特性(特に有機炭素含有率)との関連性について土地利用および流域ごとに考察し、蓄積特性の解明とともにその汚染源(大気由来、農薬由来)について推定した。また、土壌試料のサンプリング地点ごとにダイオキシン類濃度の空間マッピングを行った。第2節では、森林土壌中ダイオキシン類の主要な起源である焼却場(大気)由来のダイオキシン類⁴²⁾について、大気拡散モデルADMER(Atmospheric Dispersion Model for Exposure and Risk assessment)⁴³⁾を用いた大気挙動の計算を行い、大気濃度と陸域土壌への沈着量(湿性/乾性沈着量)を推算した。この結果をもとに、琵琶湖流域を対象にして土壌中ダイオキシン類の汚染状況の空間分布を推定した。第3節では、森林土壌における大気由来のダイオキシン類蓄積量を定量的に見積もり、その蓄積性について言及した。

第5章の概要：水圏を対象にしたダイオキシン類流出負荷量の推定とモデリング

河川水に含まれているダイオキシン類の主な起源は、第4章で解析された陸域土壌である。しかしながら、陸域土壌と河川水のサンプリング調査を並行した研究事例は極めて少なく、公共団体等が実施している土壌および河川水中ダイオキシン類の調査(本章第3節第4項参照)もそれぞれ独立した定期モニタリングとしての性格が強いため、いわゆるダイオキシン類の流出現象に着目して調査が行われているとは言えない。これは、1検体数百Lの採水からダイオキシン類の濃縮・精製および定量分析に至る作業の繁雑さ²⁴⁾だけでなく、動態メカニズムの解明のためにはサンプル数も必然的に多くなるため現実的な調査の実施が困難になるからであると考えられる。そこで本研究では、大量の水試料を半自動で濃縮できる装置(MEWS-2100, EISジャパン製)の活用や定量分析には必要に応じてCALUX[®] Assay法とHRGC/HRMS法を併用すること、また、ダイオキシン類の強い疎水性を考慮し、水中の有機物指標を用いることにより時間変化を推定するなどの工夫を

行って、河川水中ダイオキシン類の流出負荷量を推定した。調査は野洲川における任意地点の晴天時、降雨流出時および代掻き流出時の河川水を対象として実施された。この河川水試料を対象に溶存態/懸濁態のダイオキシン類濃度および水質特性を分析し、陸域土壌のダイオキシン類特性との関係からその発生源について推定した。一方、統合型水文水質流出解析モデルBASINS-HSPF(Better Assessment Science Integrating Point⁴⁴⁾ & Nonpoint Sources- Hydrological Simulation Program Fortran⁴⁵⁾)を同流域に適用し、1時間単位での水文およびSSの流出負荷量をリアルタイムで推定した。これらの結果を総括し、河川水中ダイオキシン類の流出負荷量を定量的に予測した。

第1節では、第3章で説明されたサンプリング調査の中から主に河川水中ダイオキシン類の分析結果を用い、これに与える水質特性(特に有機炭素含有率に着目)の影響について、サンプリング地点や流出形態(代掻き時、降雨流出時および晴天時)ごとに解析を行った。また、ダイオキシン類の特性に関して陸域土壌と河川水中SSとを比較し、両者の関連性について考察した。第2節では、水文や様々な水質項目の流出計算を行うBASINS-HSPFとそのパラメタリゼーションツールPEST(Parameter Estimation Software)⁴⁶⁾およびその操作プログラム作成ソフトTSPROC⁴⁷⁾などの概要と、野洲川流域を対象としたGISデータや水文水質データベースの作成からモデルの最適化および再現性についての考察などを論じた。本節で用いたモデル一式は、米国EPAなどから全て無償で公開⁴⁴⁾されており、元々水質解析のために設計されているため多くの物質挙動について適用可能である。最新のWindows上で利用可能なGUIが装備されているだけでなく適用事例⁴⁸⁾⁴⁹⁾やマニュアル、エクササイズプログラムなども充実している。第3節では、河川水中ダイオキシン類の流出負荷量推定モデルを示し、第1節(サンプリング調査に基づく解析)と第2節(モデル解析による流量およびSSの再現)の結果をもとにして、野洲川(三雲地点)における河川水中ダイオキシン類の流出負荷量の推定を行った。

第6章の概要：底質圏を対象にしたダイオキシン類の起源と蓄積量分布の推定

陸域土壌から流出したダイオキシン類は、疎水性が非常に強いためにSSに収着して河川水中を通過し、そのSSとともに下流の底質に沈降・蓄積する。そこで本章では、野洲川、安曇川および姉川流域の河川、河口底質および琵琶湖底質を対象として大規模なサンプリング調査を行った(但し、姉川河川底質は除く)。またこの調査の結果をもとにして、ダイオキシン類蓄積状況の経年変化(すなわち流出土壌の汚染状況の経年変化)と空間分布および全体の蓄積量の推定と陸域土壌の蓄積量との比較などを行った。

第1節では、第3章で説明されたサンプリング調査の中から底質(コア、表層、湖岸、河口および河川底質)中ダイオキシン類の分析結果を用い、これに与える底質粒子特性の影響について底質の種類ごとに考察した。また、陸域土壌および河

川水中ダイオキシン類と底質中ダイオキシン類の特性との関連性についても本節で解析した。第2節では、琵琶湖底質コアを29層にスライスし、これらのダイオキシン類濃度を分析することによって、底質中ダイオキシン類蓄積量の鉛直プロフィールを評価した。また、底質コアの層別堆積年代をPb210法によって推定し⁵⁰⁾⁻⁵²⁾、過去に流出・蓄積したダイオキシン類の歴史的変遷とその起源について解析した。第3節では、河口や湖岸底質中ダイオキシン類とそれに与える集水域特性の影響について解析し、琵琶湖中央付近の底質との汚染状況の違いを考察した。また、主に表層底質と湖岸底質中ダイオキシン類の実測値をもとに、GISの内挿機能を利用してその空間分布を推定した。第4節では、流域圏の各媒体(森林土壌、水田土壌、琵琶湖底質および大気)を対象にダイオキシン類蓄積量の空間分布を推定し、トータル蓄積量を推算するとともにそれらを比較した。また、環境中でのダイオキシン類移行量(大気排出量、沈着量、農薬ダイオキシン類供給量および河川流出負荷量)を含めて考察することにより、今後の動向について予想した。

1.3 ダイオキシン類に関わる既往の知見

ダイオキシン類については、様々な側面から研究が進められ、これまでに多くの成果が挙げられている。これらの成果を、以下に述べるように6つの項目に分類し、それぞれに関する知見をとりまとめる。

1.3.1 ダイオキシン類の種類と毒性および物性

我が国におけるダイオキシン類の定義は、2000年1月に施行されたダイオキシン類対策特別措置法⁵³⁾第一章第二条で規定されており、ポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシンPCDDs(Polychlorinated Dibenzop-Dioxins)、ポリ塩化ジベンゾフランPCDFs(Polychlorinated Dibenzop- Frans)、および平面構造を持つコプラナーポリ塩化ビフェニルCo-PCBs (Coplanar-Polychlorinated Biphenyls)の三種の物質群である。これらの物質群は、図1-3に示すとおり二つのベンゼン環が直接または酸素原子を挟んで平面結合したものであり、ベンゼン環の幾つかの水素原子が塩素原子に置換した構造を持っている。実際には、塩素の代わりに臭素が置換したダイオキシン(臭素化ダイオキシン)も毒性の有無⁵⁴⁾が懸念されているが、本研究では上述の三種を対象にして議論する。ダイオキシン類には、塩素置換数と結合位置の違いによって数多くの同族・異性体(表1-1)が存在し、その毒性の有無や強さも大きく異なっている。

ダイオキシン類の毒性は、急性毒性あるいは慢性毒性だけでなく、当該物質群の生物・化学的安定性や強い疎水性による生物濃縮性の大きさとも関係する。急性毒性としてはこれまでの研究で、モルモットやラット、マウスを対象としたLD₅₀値が発表されており、また、症状としてクロロアクネや物質代謝障害、神経性障害、免疫毒性等が報告されている⁵⁵⁾。一方、慢性毒性としても既往の研究で生殖毒性、酵素誘導、遺伝毒性、および発ガン性などが報告されてきている⁵⁵⁾。

表 1-1 ダイオキシン類の種類と同族・異性体の数

物質群	略称	同族・異性体の数	毒性を有する同族・異性体の数
ポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン	PCDDs	75種類	7種類
ポリ塩化ジベンゾフラン	PCDFs	135種類	10種類
コプラナーポリ塩化ビフェニル	Co-PCBs	十数種類	12種類
合計		約230種類	29種類

表 1-1 に示したようにダイオキシン類には 29 種類もの異なる毒性を持つ同族・異性体が存在する。ダイオキシン類全体に対する毒性指標としては、一般に毒性等量(TEQ:Toxic Equivalents Quantity)が利用される。この値は、式 1-1 に示すように各同族・異性体濃度に毒性等価係数(TEF:Toxic Equivalent Factor)の重みを掛け合わせて合計したものである。

$$TEQ = \sum_i F_i D_i \quad \text{式 1-1}$$

TEQ: 毒性等量(TEQ)

F_i : 異性体*i*の毒性等価係数(TEF)

D_i : 異性体*i*のダイオキシン濃度

TEFは幾つか機関で設定されてきたが、現在はWHO(World Health Organization)による設定値(WHO-TEF, 1997年)⁵⁶⁾が用いられている。この値については、長期毒性、短期毒性、生体内(in vivo)および試験管内(in vitro)の生化学反応についての試験結果を同族・異性体間で比較して設定されており、5年ごとの再評価が合意されている。WHO-TEFでは、ヒト・ほ乳類、魚類、および鳥類の三つに分類して、それぞれに対する係数が設定されている(表 1-2)。本研究のHRGC/HRMS法によるダイオキシン類TEQは、表 1-2 のヒト・ほ乳類に対するWHO-TEFを用いて評価・定量された。以降、本論文では特に指定の無い限り、ダイオキシン類TEQを「ダイオキシン類濃度」と表記する。

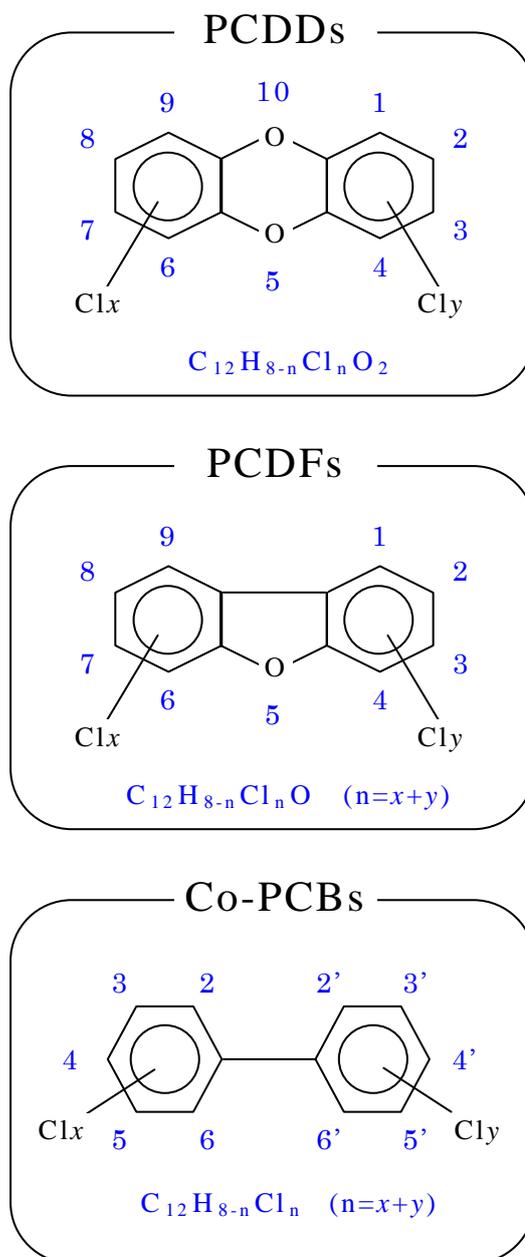


図 1-3 ダイオキシン類の化学構造

表 1-2 ダイオキシン同族・異性体別 WHO-TEF(ヒト・ほ乳類・魚類・鳥類)

略称	同族・異性体名	ヒト・ほ乳類	魚類	鳥類
PCDDs	2,3,7,8-TCDD	1	1	1
	1,2,3,7,8-PeCDD	1	1	1
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.5	0.05
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.01	0.01
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.01	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.001	<0.001
	OCDD	0.0001	-	-
PCDFs	2,3,7,8-TCDF	0.1	0.05	1
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	0.05	0.1
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	0.5	1
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.1	0.1
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.01	0.01
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	0.01	0.01
	OCDF	0.0001	0.0001	0.0001
PCBs	3,4,4',5-TCB(81)	0.0001	0.0005	0.1
	3,3',4,4'-TCB(77)	0.0001	0.0001	0.05
	3,3',4,4',5-PeCB(126)	0.1	0.005	0.1
	3,3',4,4',5,5'-HxCB(169)	0.01	0.00005	0.001
	2,3,3',4,4'-PeCB(105)	0.0001	<0.000005	0.0001
	2,3,4,4',5-PeCB(114)	0.0005	<0.000005	0.0001
	2,3',4,4',5-PeCB(118)	0.0001	<0.000005	0.00001
	2',3,4,4',5-PeCB(123)	0.0001	<0.000005	0.00001
	2,3,3',4,4',5-HxCB(156)	0.0005	<0.000005	0.0001
	2,3,3',4,4',5'-HxCB(157)	0.0005	<0.000005	0.0001
	2,3',4,4',5,5'-HxCB(167)	0.00001	<0.000005	0.00001
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(189)	0.0001	<0.000005	0.00001

ダイオキシン類の物性についても、同族・異性体ごとに異なり、これまでに報告されたものを取りまとめて出典とともに表 1-3 に示した。ダイオキシン類は非極性物質であるため水溶解度が非常に低く、水 1L に対して $\mu\text{g} \sim \text{pg}$ オーダーでしか溶けない。また、表 1-3 に示すように、水溶解度はダイオキシン類の塩素置換数の増加に従って最大 3 オーダー程度低くなり、温度によってもその値は異なる ($4^{\circ}\text{C} \rightarrow 40^{\circ}\text{C}$ で約 1 オーダー増加する)⁷⁴⁾。

ダイオキシン類は、蒸気圧が低く難揮発性物質に属するが、特に塩素置換数の増加に伴って蒸気圧が最大 4 オーダー程度低下する傾向(表 1-3)がある。そのため、塩素置換数の少ない同族体ほど、蒸気相に占める割合が多いことが経験的に知られている。

ヘンリー定数は、ダイオキシン類の土壌からの揮発，ガス態から水への溶解などに用いられる重要な物性である。ダイオキシン類は環境条件下で固体で存在するため，ヘンリー定数の計算には過冷却液体飽和蒸気圧が用いられる⁷⁵⁾。ダイオキシン類のヘンリー定数は，他の物性と異なり，塩素置換数による一定の増減傾向は見られないが，PCDD/DFsに比べてCo-PCBsの方が1オーダー程度高い値となっている(表 1-3)。

オクタノール/水分配係数(K_{ow})は，水と脂質などの有機成分との間の分配傾向を表し，言い換えれば疎水性の強さの指標である。ダイオキシン類は，概して K_{ow} が非常に高いが，特に塩素置換数が増えるほどその疎水性は極めて強くなる(表 1-3)。実際の環境中においては，土壌などの粒子状物質と水との間の分配係数 K_p や有機炭素と水との分配係数 K_{oc} が重要となるが，特に後者については K_{ow} との比例関係(式 1-2～式 1-4)が経験的に確認されている⁷⁶⁾⁻⁷⁸⁾。

$$K_{oc}=0.411 \times K_{ow} \quad \text{式 1-2}^{76)}$$

$$\log K_{oc}=0.72 \times \log K_{ow} + 0.49 \quad \text{式 1-3}^{77)}$$

$$\log K_{oc}=1.03 \times \log K_{ow} - 0.61 \quad \text{式 1-4}^{78)}$$

表 1-3 ダイオキシン同族・異性体別の各種物性値

略称	同族・異性体名	分子量	融点(°C)	沸点(°C)	飽和蒸気圧 ^{*2} (Pa)	水溶解度 ^{*2} (mg/l)	log K_{ow} ^{*2}	ヘンリー定数 ^{*2} (Pa·m ³ /mol)
PCDDs	2,3,7,8-TCDD	320	305-306 ⁵⁷⁾	446.5 ⁵⁷⁾	2.0*10 ⁻⁷ 57) *1	1.93*10 ⁻⁵ 64) *5	6.8 64) *5	3.33 64) *1
	1,2,3,7,8-PeCDD	354	240-241 ⁵⁷⁾	464.7 ⁵⁷⁾	5.9*10 ⁻⁸ 57) *1	-	6.6 68) *5	-
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	388	273-275 ⁵⁷⁾	487.7 ⁵⁷⁾	5.1*10 ⁻⁹ 57) *1	4.42*10 ⁻⁶ 64) *5	7.8 64) *1	1.08 64) *1
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	388	285-286 ⁵⁷⁾	487.7 ⁵⁷⁾	4.8*10 ⁻⁹ 57) *1	-	-	-
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	388	243-244 ⁵⁷⁾	487.7 ⁵⁷⁾	6.5*10 ⁻⁹ 57) *1	-	-	-
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	422	264-265 ⁵⁷⁾	507.2 ⁵⁷⁾	7.5*10 ⁻⁹ 57) *1	2.40*10 ⁻⁶ 64) *5	8.0 64) *1	1.28 64) *1
	OCDD	456	325-326 ⁵⁸⁾	510 ⁵⁷⁾	1.1*10 ⁻¹⁰ 57) *1	7.40*10 ⁻⁸ 64) *5	8.2 64) *5	0.68 64) *1
PCDFs	2,3,7,8-TCDF	304	227-228 ⁵⁹⁾	438.3 ⁵⁹⁾	2.0*10 ⁻⁸ 59) *1	4.19*10 ⁻⁷ (22.7°C) 65) *5	6.1 64) *5	1.46 64) *1
	1,2,3,7,8-PeCDF	338	225-227 ⁵⁹⁾	464.7 ⁵⁹⁾	2.3*10 ⁻⁷ 59) *1	-	6.79 68) *5	-
	2,3,4,7,8-PeCDF	338	196-196.5 ⁵⁹⁾	464.7 ⁵⁹⁾	3.5*10 ⁻⁷ 59) *1	2.36*10 ⁻⁴ (22.7°C) 65) *5	6.5 64) *5	0.5 64) *1
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	372	225.5-226.5 ⁵⁹⁾	487.7 ⁵⁹⁾	3.2*10 ⁻⁸ 59) *1	8.25*10 ⁻⁶ (22.7°C) 65) *5	7.0 64) *5	-
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	372	232-234 ⁵⁹⁾	487.7 ⁵⁹⁾	2.9*10 ⁻⁸ 59) *1	-	-	0.74 64) *1
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	372	246-249 ⁵⁹⁾	487.7 ⁵⁹⁾	2.9*10 ⁻⁸ 59) *1	-	-	-
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	372	239-240 ⁵⁹⁾	487.7 ⁵⁹⁾	2.7*10 ⁻⁸ 59) *1	-	-	-
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	406	236-237 ⁵⁹⁾	507.2 ⁵⁹⁾	4.7*10 ⁻⁹ 59) *1*3	1.35*10 ⁻⁶ (22.7°C) 65) *5	7.4 64) *5	1.43 64) *1
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	406	221-223 ⁵⁹⁾	507.2 ⁵⁹⁾	1.4*10 ⁻⁸ 59) *1	-	-	-
OCDF	440	258-260 ⁵⁹⁾	537 ⁵⁹⁾	5.0*10 ⁻¹⁰ 59) *1	1.16*10 ⁻⁶ 65) *5	8.0 64) *1	0.19 64) *1	
PCBs	3,4,4',5-TCB(81)	288	160-163 ⁶⁰⁾	-	1.0*10 ⁻⁴ 61) *1	2.92*10 ⁻³ 68) *1	6.4 69) *5	12.97 72) *1
	3,3',4,4'-TCB(77)	288	180-181 ⁶⁰⁾	-	6.0*10 ⁻⁵ 62) *5	1.00*10 ⁻³ 62) *5	6.5 62) *5	1.72 62) *5
	3,3',4,4',5-PeCB(126)	322	160-161 ⁶⁰⁾	-	3.9*10 ⁻⁵ 61) *1	1.03*10 ⁻³ 66) *1	6.9 69) *1	5.47 67) *1
	3,3',4,4',5,5'-HxCB(169)	356	208-210 ⁶⁰⁾	-	2.4*10 ⁻⁵ 62) *5	3.61*10 ⁻⁵ 66) *1	7.5 70) *1	6.61 67) *1
	2,3,3',4,4'-PeCB(105)	322	116.5-117.5 ⁶⁰⁾	-	1.1*10 ⁻⁴ 61) *1	1.90*10 ⁻³ 67) *1	6.0 62) *5	10.06 67) *1
	2,3,4,4',5-PeCB(114)	322	98-99 ⁶⁰⁾	-	5.6*10 ⁻⁵ (20°C) 63) *4*5	2.58*10 ⁻³ (20°C) 63) *5*6	6.7 69) *1	6.99 72) *1
	2,3',4,4',5-PeCB(118)	322	111-113 ⁶⁰⁾	-	4.2*10 ⁻⁵ (20°C) 63) *4*5	1.59*10 ⁻³ (20°C) 63) *5*6	7.1 71) *1	8.61 72) *1
	2',3,4,4',5-PeCB(123)	322	134-135 ⁶⁰⁾	-	1.2*10 ⁻⁴ 61) *1	1.64*10 ⁻³ 66) *1	6.7 69) *1	17.63 67) *1
	2,3,3',4,4',5-HxCB(156)	356	129.5-131 ⁶⁰⁾	-	2.0*10 ⁻⁵ 61) *1	4.10*10 ⁻⁴ (20°C) 63) *5*6	7.2 70) *1	88.15 73) *1
	2,3,3',4,4',5'-HxCB(157)	356	161-162 ⁶⁰⁾	-	7.3*10 ⁻⁶ 61) *1	3.61*10 ⁻⁴ 66) *1	7.2 70) *1	58.77 73) *1
	2,3',4,4',5,5'-HxCB(167)	356	125-127 ⁶⁰⁾	-	2.6*10 ⁻⁵ 61) *1	3.61*10 ⁻⁴ 66) *1	7.1 70) *1	11.15 67) *1
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(189)	390	162-163 ⁶⁰⁾	-	1.7*10 ⁻⁶ 61) *1	6.26*10 ⁻⁵ 66) *1	7.7 69) *1	6.74 67) *1

*1: 値は推定値を示す
 *2: 特に記載の無いときは，25°Cでの値を示す
 *3: 原著論文の物質名に誤植があったが，この値で間違いないと思われる
 *4: 無極性分離相におけるGC保持データ
 *5: 値は分析値を示す
 *6: HPLC generator column
 青字数値は出典の文献番号を示す

1.3.2 ダイオキシン類の生成と起源

ダイオキシン類は、一般に実用性がないため意図的に生産されることはない物質である。しかしながら、その分解性は極めて低いため、何らかの理由で発生したダイオキシン類は、環境中の至る所で有機化学物質中に微量に存在している。これらのダイオキシン類は、不完全燃焼における化学反応過程⁷⁹⁾、工業的塩素化プロセスおよび漂白プロセス⁸⁰⁾、農薬生産に関わる化学反応過程⁸¹⁾など多くの人為的活動に伴って非意図的に生成されることが知られている。燃焼プロセスに伴うダイオキシン類の生成は、1978年にSmithらによって報告されたが、彼らは「ダイオキシン類は火の出現とともに常に存在していた」と述べており⁸²⁾、化学工業が発達する以前の大昔から、微量ながら環境中にダイオキシン類が存在していたことを示唆している。

我が国におけるダイオキシン類の発生源については、近年の報告では都市ごみ焼却場が大部分(例えば約8割⁸³⁾)を占めるとされている。一方、都市ごみ焼却場以外にも、過去に使用された農薬CNP(Cloronitrophenol)やPCP(Pentachlorophenol)などの非意図的副生成物として含まれるダイオキシン類⁸¹⁾によって、水田などの環境土壌や河川底質にもその存在が確認されている¹⁰⁾。現在はダイオキシン類を副生成物として含む農薬の使用が規制されているものの、1960年代から1980年頃まで日本で使用されてきた農薬(PCP, CNP)中のダイオキシン類は数百kgTEQ以上にも相当⁸¹⁾し、滋賀県内でも約50kgTEQと推定される(表1-5, 第6章第2節)など、近年の主要な起源である焼却場からのダイオキシン類排出量(表1-4)を大きく上回っている。

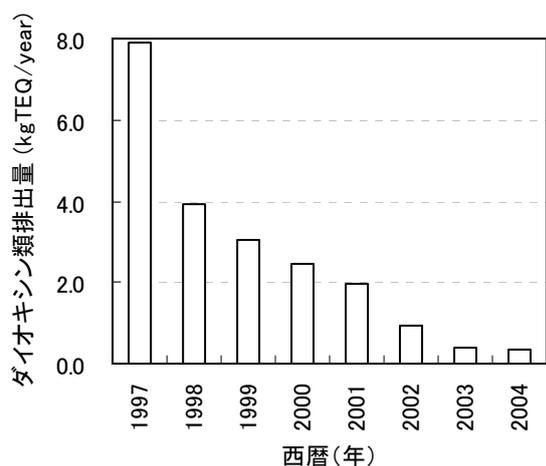


図 1-4 ダイオキシン類排出インベントリーの経年変化⁸⁴⁾ (日本全国)

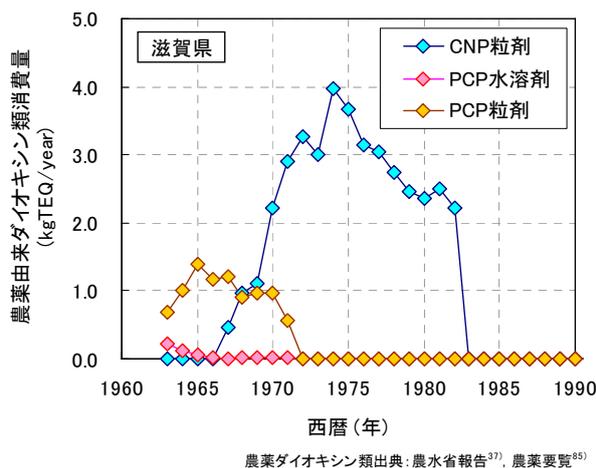


図 1-5 農薬不純物として農地に散布されたダイオキシン類量の経年変化⁸¹⁾⁸⁵⁾ (滋賀県内)

1.3.3 ダイオキシン類の分析方法

我が国では、ダイオキシン類対策特別措置法(平成 11 年法律第 105 号)⁵³⁾により、ダイオキシン類に係る各種規制基準値(本章第 3 節第 6 項参照)が定められているが、いずれもTEQ値を求めるため、高分解能ガスクロマトグラフ高分解能質量分析計(HRGC/HRMS)により個々の同族・異性体を測定する超微量かつ高度な分析法²⁰⁾⁻²⁴⁾となっている。上記の手法は、分析精度は高いものの、その操作の煩雑さやコストなどの理由から、簡易で迅速な測定方法の開発・適用が大きな課題となっていた。このため、環境省では、平成 15 年 5 月に「ダイオキシン類簡易測定法検討会」を設置し、生物検定法を中心に現在開発されている各種簡易測定法について、公定法を補完する方法としての適用可能性に関する技術的検討を行ってきた。この成果については、ダイオキシン類簡易測定法検討会報告書(平成 16 年 5 月)⁸⁶⁾に詳しい。最近では我々が利用してきたCALUX[®] Assay法を含む幾つかの簡易分析法について、ダイオキシン類対策特別措置法施行規則第 2 条第 1 項第 4 号の規定に基づき環境大臣が定める方法(平成 17 年 9 月環境省告示第 92 号)¹⁹⁾として一部公定法の認可を受けた。図 1-6 には、ダイオキシン類簡易測定法検討会で取り上げられてきた分析方法を示した。測定法は生物検定法と低分解能MSを用いた機器分析法に大別され、それぞれについて幾つかの手法が提案されてきた。CALUX[®] Assay法はこの中で生物検定(バイオアッセイ)法のレポータージーンアッセイ法に分類される(詳細は第 3 章)。各手法の詳しい説明は、文献⁸⁶⁾を参照されたい。

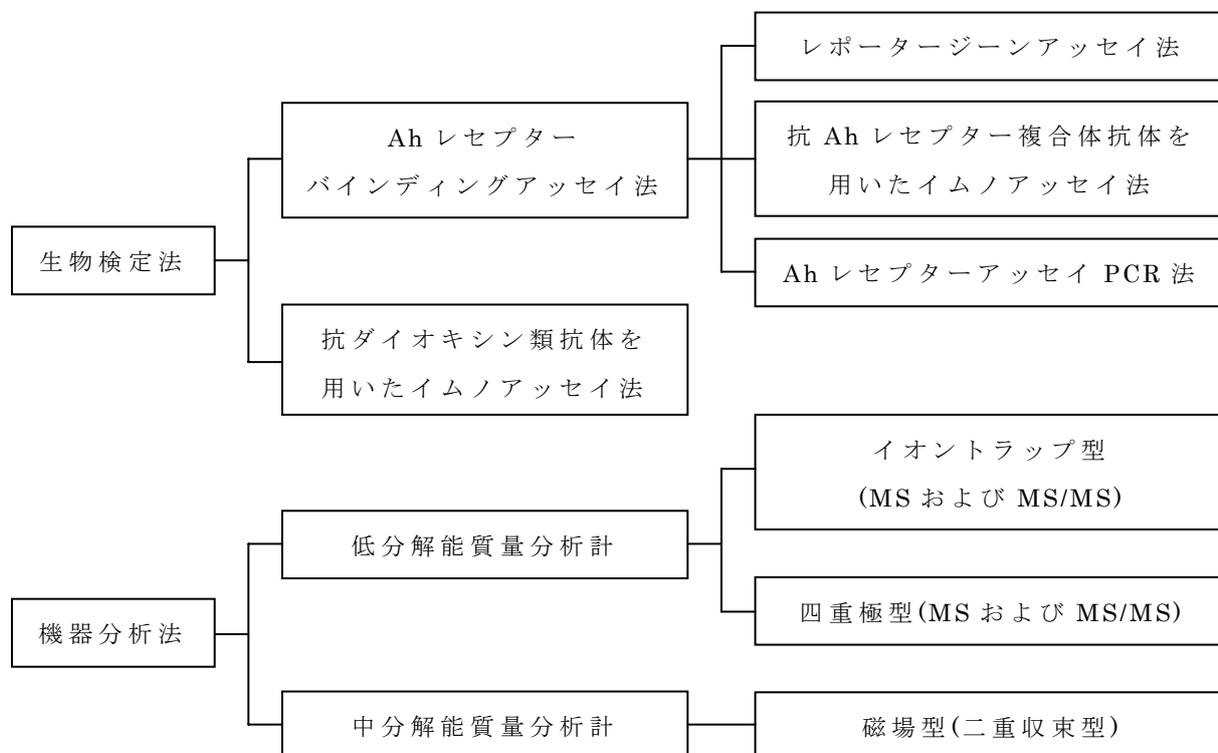


図 1-6 ダイオキシン類簡易分析法の分類⁸⁶⁾

1.3.4 ダイオキシン類の調査と検出事例

ダイオキシン類の調査は、主に環境省や大学などの研究機関が主導して行われてきた。特に環境省が行ってきた調査は、全国一斉調査⁸⁷⁾、常時監視調査¹⁰⁾、農用地の実態調査³⁸⁾、個別の媒体(例えば底質コアや生物など)における詳細調査、および排出インベントリー⁸⁴⁾に係わる調査などに分類される。

全国一斉調査⁸⁷⁾は、平成10年度にダイオキシン類全国緊急一斉調査という名称で大気(400検体)、降下ばいじん(206検体)、公共用水域水質(283検体)、公共用水域底質(205検体)、土壌(286検体)、および水生生物(368検体)の分析が行われた。2000年1月には、ダイオキシン類対策特別措置法⁵³⁾が施行され、この法に基づいて都道府県が主体となってダイオキシン類の常時監視調査が行われるようになった。この結果については、環境省が一括してとりまとめ、2000年度以降毎年「ダイオキシン類に係る調査結果」というレポートで報告されている。2004年度のレポート¹⁰⁾では、大気(3,482検体)、公共用水域水質(2,627検体)、公共用水域底質(1,870検体)、土壌(1,983検体)、および地下水質(1,104検体)の調査結果が報告されている。これらの結果を表1-4にとりまとめた。測定地点間のばらつきは大きい。大気および土壌の調査結果については、全ての地点で環境基準内となっていた。一方、水質や底質などについては一部の地点に環境基準を超える汚染濃度が確認されたが、これらの平均値としては年々低くなって来ている¹⁰⁾。

ダイオキシン類排出インベントリー⁸⁴⁾は、ダイオキシン類対策特別措置法の規程に基づき、都道府県によってとりまとめられた事業所別ダイオキシン類自主測定データをベースにしている。この測定データを取るべき施設数は、2004年度の大気および水質基準適用施設数で計16,707(全国)である。この集計値に関する経年変化は、既に図1-4で示した。

底質コアに関する研究は、国内・国外で多くの研究成果が報告されているが、特に国内では、東京湾、大阪湾、宍道湖、鳥屋野潟(新潟市)、および琵琶湖などで調査が行われてきた。東京湾の調査⁸⁸⁾では、1970年頃の底質層におけるダイオキシン類濃度が最も高く(約70pgTEQ/g)、大阪湾⁸⁹⁾では1993年頃の約27pgTEQ/gをピークにとるが、最近の底質までそれほど濃度が変わっていない。宍道湖でも1970年頃の約18pgTEQ/gから現在の底質まであまり濃度が変わっていない⁹⁰⁾。鳥屋野潟は、その集水域の約半分が水田となっているためダイオキシン類の汚染も大きい。1968年頃の約300pgTEQ/gをピークに、現在では50pgTEQ/g程度まで減少している⁹¹⁾。一方、我々の対象としている琵琶湖底質コアの調査⁸⁹⁾では、北湖で1982年頃の約21pgTEQ/g、南湖で1973年頃の約28pgTEQ/gをピークに、現在もそれほど濃度が変わっていない。

表 1-4 2004 年度ダイオキシン類に係る調査結果(環境省)¹⁰⁾

媒体名	平均値	濃度範囲	単位	検体数	環境基準値
大気	0.059	0.0083~0.55	pgTEQ/m ³	3,482	0.6
公共用水域水質	0.22	0.0069~4.6	pgTEQ/L	2,627	1
公共用水域底質	7.5	0.050~1,300	pgTEQ/g	1,870	150
地下水	0.063	0.00032~0.67	pgTEQ/L	1,983	1
土壌	3.1	0~250	pgTEQ/g	1,104	1,000

1.3.5 ダイオキシン類の環境挙動

環境中に放出されたダイオキシン類の挙動は、4つの基本相(空気、水、土壌、および生物)において、変換(分解や同族・異性体間の変化など)、分配(収着を含む)、およびダイナミックな輸送プロセス等に支配されると考えられている(図 1-7)。こういった挙動は、具体的には、ダイオキシン類そのものの物性(蒸気圧、水溶解度、オクタノール・水分配係数(K_{ow})、生物濃縮係数(BCF)、ヘンリー定数など)や環境中の水文・物質循環過程(降水、沈着、流出現象など)に強く関係している。これらの中で、これまでに報告されていることの一部を説明する。

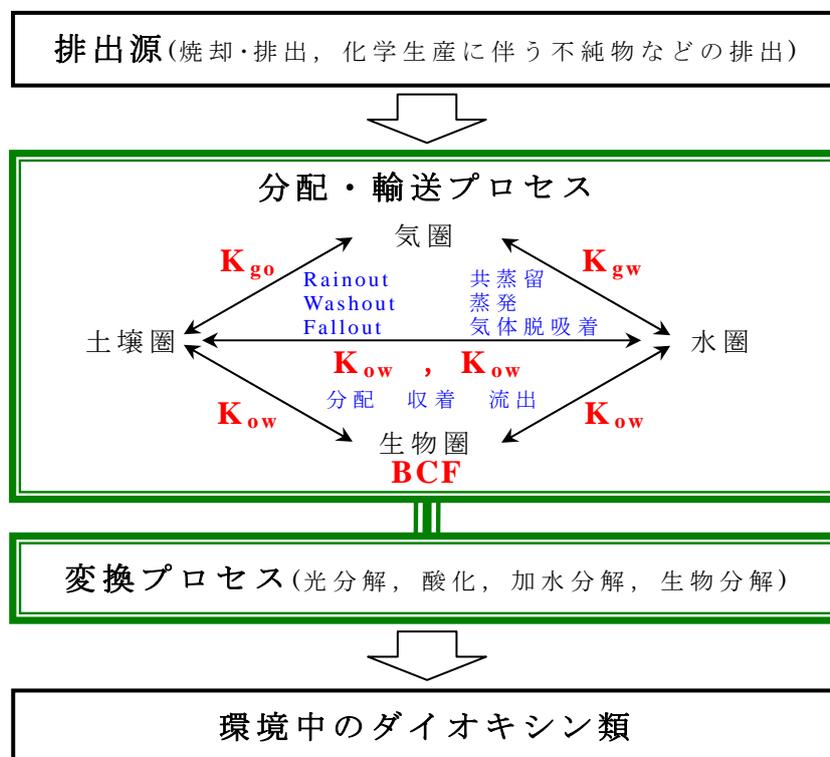


図 1-7 ダイオキシン類の環境中における変換・分配・輸送プロセスの概念図 (参考文献⁹²⁾の図を筆者が加筆・修正)

ダイオキシン類の分解については、多くの成果があるが、その多くはラボ実験によるものである。光分解は、ダイオキシン類が太陽光の紫外線(280~330nm)領域を吸収することによって起こる直接的な分解過程であるが、実際にはダイオキシン類が十分に紫外線を透過する媒体の中に存在している必要がある。この分解のメカニズムとしては、還元的脱塩素化による低塩素化同骨格体の形成⁹³⁾が有力とされているが、一部ではC-O結合の分裂による光分解⁹⁴⁾も報告されている。一方、対流圏の中で特に気体状で存在するダイオキシン類の分解については、反応性ラジカルも大きく影響している。特にOHラジカルによる分解は、他のラジカルに比べて地球上の存在量が多く、また、強い反応性を持つため大気環境中で重要な分解過程となる。このOHラジカルによる気体状ダイオキシン類の分解速度は、一定の条件下で実験とモデルによって推定⁷⁾⁸⁾されているが、前述の光分解に比べれば劣位である。また、大気中でもダイオキシン類の大部分は、粒子に収着しているが、この分解⁹⁵⁾については大気中から物理的に減少(沈着など)する量に比べれば無視できる。その他、細菌類などによる生物学的分解⁹⁶⁾⁹⁷⁾も報告されているが、多くは分解のための菌株の探索や、これを適用するなどの研究で、自然環境中ではこれらの生物学的分解はあまり期待できないものと考えられる。

分配と輸送プロセスについては、ダイオキシン類の存在している基本相によって挙動が異なる。それぞれの相における挙動を以下にまとめる。

(1) 空気(大気)

ダイオキシン類の大気中の輸送および変換は、浮遊粒子状物質(SPM: Suspended Particulate Matter)に収着されて存在しているか、それともガス状で存在しているかで決まる。この気相/粒子相の分配は、蒸気圧、SPM濃度、および温度などに依存する⁹⁸⁾⁹⁹⁾。一般に高塩素化ダイオキシン類(OCDD/DFs)は、低塩素化のものに比べて著しく粒子への分配割合が大きい¹⁴⁾。一旦大気中で気相と粒子相に分配されたダイオキシン類は、環境条件にしたがって変換(分解)しながら、やがて湿性沈着、乾性沈着および気相沈積により主に土壌へ移行する。この移行現象の中で、乾性沈着が湿性沈着の約5倍ということ¹³⁾や、湿性沈着の中ではRainout(粒子浄化)の方がWashout(気体浄化)よりも影響が大きい¹⁴⁾との報告があるが、実際には環境条件などによっても異なる。

(2) 水および底質

河川水などにダイオキシン類が流出するきっかけは、主に降雨などによる流出現象によると考えられる。流出したダイオキシン類は、河川水中の流体力学的な現象に依存しながら輸送される。また、ダイオキシン類は先に述べてきたように強い疎水性を持っているため、水中において溶存態あるいはSS中の有機物に極めて強い収着性を持っていること¹⁵⁾¹⁶⁾が知られている。この収着性に基づいて、水相と懸濁粒子相の分配には、しばしば有機炭素-水分配係数(K_{oc})が用いられる。ダイオキシン類は、同族・異性体の種類によっても

異なるが、概して K_{oc} が大きい($10^4 \sim 10^7$ (L/kg-OC)オーダー)ため汚染の比較的大きい水系においては、ダイオキシン類のほとんどが粒子相に存在している¹⁷⁾。粒子相に分配されたダイオキシン類は、そのほとんどが分解されることなく、最終的に底質に蓄積する。底質相では、物理的な巻き上げなどが起こらない限り、その中での再移動、光分解、生物学的分解がほぼ無視できる¹⁰⁰⁾。言い換えれば、流れなどによって攪乱の受けない底質には、過去の蓄積状況についての歴史が保存されており、これを分析することによって過去の汚染原因を推定することが可能となる。

(3) 土壌

ダイオキシン類の基本相における優先度は、その物性によって推定することが可能である。ダイオキシン類のヘンリー定数は非常に低い値(5 塩素化以上のダイオキシン類で $1.0(\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol})$ 以下)であり、また $\log K_{ow}$ は大きい(5~10)ため、塩素化の数に関わらず土壌への存在量が極めて大きい。主に大気からの沈着や沈積によって土壌に移行したダイオキシン類は、 K_{oc} が大きいため土壌中の有機物に強く収着し、その結果移動性は極めて低くなる¹⁰¹⁾。また、その収着性については、フロイントリヒの吸着等温式を用いることで推定可能である。このように蓄積性の高い土壌相に存在するダイオキシン類は、土壌水分によるその鉛直・水辺方向への移動も、水溶解度が低い(10^{-10} (mol/l)以下のオーダー)ために、ほぼ無視できる¹⁰⁰⁾。従って、土壌中のダイオキシン類は主として 0~5cmに蓄積している¹⁰⁰⁾。土壌中での分解については、1年単位から10年単位で半減期⁹⁾¹⁰²⁾を想定する必要がある。これらのことから、土壌からダイオキシン類の一部が移行する現象としては、土壌そのものがダイオキシン類を収着した状態で流出するといったことが想定される。

(4) 生物

生物には様々な種があるが、ここでは本研究に関係する植物に関して述べる。ダイオキシン類は、先に述べてきたように土壌中有機物への強い収着性を有するため、土壌から陸上植物へ移行する量はごくわずかである。大気から植物へ移行する系としては、主に湿性および乾性沈着によって、あるいは呼吸などによって広葉や針葉中に取り込まれる¹⁰³⁾⁻¹⁰⁵⁾。葉と大気との分配係数(Volume/Volume)も提案¹⁰⁶⁾されており、例えば 1,2,3,4-TCDDで $9.11 \cdot 10^7$ と報告されているが、この場合 1gの葉は(密度を $1\text{g}/\text{cm}^3$ とすれば) 91.1m^3 の空気と同じ量の 1,2,3,4-TCDDを含むことになる。そのため、植物中に蓄積しているダイオキシン類は、決して無視できない量であることが分かる。

1.3.6 ダイオキシン類の法的規制

ダイオキシン類に係わる法的規制は、ドイツをはじめ欧米各国において 1990 年頃から構築されてきている。我が国においても、ダイオキシン類対策特別措置法⁵³⁾が 1999 年 7 月に成立・公布され、2000 年 1 月に施行された。新しい知見が得られた際には適宜改訂され、2005 年末現在では、2005 年 4 月に最終改訂されたものが施行されている。この法令の中では幾つかの基準値が制定(2005 年末現在)されている。

ダイオキシン類としては、PCDDs, PCDFs, および Co-PCBs が対象とされ、臭素化をはじめとする塩素化以外のハロゲン化ダイオキシン類についても検討されているが、現在のところ対象物質には入っていない。まず、ダイオキシン類を人が生涯にわたって継続的に摂取したとしても健康に影響を及ぼすおそれがない一日当たりの摂取量を 2,3,7,8-TCDD の量として表した「一日耐用摂取量」は、4pgTEQ/kg 体重とされている。次に、一般環境中における媒体ごとの基準値と測定方法については、以下の表 1-5 の通りに決められている。また、ダイオキシン類の大気排出基準は、施設の種類あるいは規模別に設定されている(表 1-6)。

表 1-5 ダイオキシン類に係わる環境基準値とその測定方法
(ダイオキシン類対策特別措置法⁵³⁾)

媒 体	基 準 値	測 定 方 法
大 気	0.6pgTEQ/m ³ 以下	ポリウレタンフォームを装着した採取筒をろ紙後段に取り付けたエアサンプラーにより採取した試料を高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計により測定する方法
水 質 (水底の底質を除く)	1pgTEQ/l 以下	日本工業規格 K 0312 に定める方法
水底の底質	150pgTEQ/g 以下	水底の底質中に含まれるダイオキシン類をソックスレー抽出し、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計により測定する方法
土 壤	1,000pgTEQ/g 以下	土壌中に含まれるダイオキシン類をソックスレー抽出し、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計により測定する方法

備 考

- 1 基準値は、2,3,7,8-TCDD の毒性に換算した値とする。
- 2 大気および水質(水底の底質を除く)の基準値は、年間平均値とする。
- 3 土壌にあっては、環境基準が達成されている場合であって、土壌中のダイオキシン類の量が 250pgTEQ/g 以上の場合には、必要な調査を実施することとする。

表 1-6 ダイオキシン類に係わる施設別大気排出基準値
(ダイオキシン類対策特別措置法⁵³⁾)

(単位：ngTEQ/m³N)

番号	施設名		新設施設の 排出基準	既設施設の 排出基準
1	焼結鉱製造用焼結炉		0.1	1
2	製鋼用電気炉		0.5	5
3	亜鉛回収施設		1	10
4	アルミニウム合金製造施設		1	5
5	廃棄物焼却炉	焼却能力 4t/h 以上	0.1	1
		焼却能力 2t/h 以上 4 t /h 未満	1	5
		焼却能力 200kg/h 以上 2t/h 未満	5	10
		焼却能力 200kg/h 未満		

第2章 GISを利用した流域環境情報の整備

2.1 GISの有効性と近年の動向

GIS(Geographic Information System)は、物体や事象の位置や形状、性質に関する情報を扱うシステムである。データの測定から、入手、加工、表示、および解析など様々な分野に渡る技術であり、1970年代にカナダで始められた土地資源マッピング・プロジェクトをきっかけに発展してきた。その後、特に北米防空システムの開発など戦争・戦略のためにGISが使われるようになってから、急速に関連技術が進歩した。しかしながら、1990年頃まではコンピュータの性能の制約や、GIS情報自体の整備の遅れなどもあって、技術的には整備されてきたが実際にはあまり使われていなかった。90年代後半に入ると、測定技術(Remote Sensingなど)の進歩とともに、国・行政レベルでGISデータの整備が開始され、我が国では国土地理院をはじめとして地理情報を統括する組織が機能をはじめた。近年では、ArcGIS(米ESRI)など利便性の高い汎用GISソフトが開発され、その標準的なデータ形式であるシェープ形式もデファクトスタンダード的なものとなってきている。IT技術の発展と普及に伴い、GISを取り巻く環境は、ここ最近でも飛躍的な進歩を遂げているが、その進歩に利用者の技術が追いついていない。そのため、GISはきれいな地図を作るソフトといわれたり、GISさえ使ったら現象シミュレートは出来るとの勘違いが起こる。GISは自動的に地図を作ってくれたり、シミュレーションしてくれたりしない。意志決定や情報提供を促すための一つの便利なツールであり、どのような地図を作りたいか、どのような地図が分かりやすいか、あるいは何をどのように計算すれば推定・解析が可能となるのかといった基本的な知識のもとに利用されるべきものである。つまり、GISの利用目的や方法を固めておかなければ、複雑なGISソフトの機能に逆に使われるだけである。研究の分野でも、「私はGISの研究者」という人はほとんどいない。

近年のGISの発展は、データ取得技術の進歩、データ形式の標準化、ソフトの機能充実、およびソフトの低価格化などに分類される。データの取得技術とは、観測や測定技術とデータ提供・普及システム技術とに大別される。前者については、例えば、一般に広く知られているアメダス観測所の情報とレーダー観測情報とを合わせて作成されているレーダーアメダス降水量分布なる情報がある。この情報をGISに取り込むことによって、地域・場所別の降水量分布として、マスメディアなどから情報発信されている。その他、衛星写真測量技術も空間分解能や波長分解能が飛躍的に向上し、最近ではWeb上でも閲覧できるようになってきている。一方、後者のデータ提供・普及システム技術とは、データ配布を専門に行う組織が整備されることやインターネットを介した情報の転送(すなわちダウンロード)技術のことである。近年のGIS指向やADSLなどの普及に伴って、このシステムも整いつつある。例えば、Geography Network Japanや地理情報クリアリングハウス³³⁾など、GISデータの検索あるいはダウンロードを容易に行えるサイトな

ども普及してきた。データ形式の標準化については、メタデータの標準化(JMP2.0形式)³⁵⁾³⁶⁾の動きがある一方、特に幾何情報についてはソフトの機能が充実してきているために任意の汎用フォーマットへの変換(エクスポート)も、様々なフォーマットの情報を取り込む(インポート)機能も発展しており、現在ではあまりフォーマットの違いが気にならない。GISソフトの普及に伴い、ソフトの価格も少しずつ下がってきている。閲覧や簡単な変換機能が付いている程度のGISソフトであれば、現在では無料で入手可能である。

2.2 整備データの項目と分類

本研究では、ダイオキシン類の流域挙動を推定するための主要な流域環境データを主に GIS を用いて整備した。しかしながら、流域の特徴を表現するデータは GIS データだけではない。流域の特徴を表現する情報全てを流域環境データと定義し、これを以下に述べるように細分類した。

流域環境データには、事象の時々刻々の変化を評価するための時間軸、事象の空間的な広がりや位置を評価するための空間軸、そして対象とする事象の状態を表現するための対象軸の3つの軸があり、これらを考慮して整理されなければならない。その特性の違いから、本研究では流域環境データを①GIS データ、②観測データ、③実測データの3つに大別した。以下にそれぞれのデータの定義と特徴を述べる。

(1) GIS データ

GIS は空間属性(*e.g.*, 標高, 土地利用, 河川ライン *etc.*)を地図上で表現し、様々な解析に用いることのできるシステムである。ここでいう GIS データとは、GIS を用いて作成および整理された位置情報を含むデータを指す。重ね合わせ(オーバーレイ)や空間内挿、特性解析などの手段を通して新たな情報を得ることが出来るため、上記3軸のうち空間軸を用いた評価を得意とするデータである。近年は、空間データの汎用フォーマットとして GIS 形式(たとえば shp 形式)を用いることが多くなってきている。

(2) 観測データ

観測データとは、国、地方自治体および研究機関等がそれぞれの目的に応じて観測・整備したデータのことであり、主に時間軸を持った情報を含んでいる。例えば、降雨量や河川流量などの水文・気象データがそれにあたり、流域内の汚染物質濃度や負荷量を推定・評価するために不可欠のデータである。長期間に渡って客観的なデータが容易に得られる反面、調査地点、項目などが限られており、研究目的の要求を満たさないこともある。最近では、国土交通省の管理する「水文水資源データベース(Web)」がかなり普及し、これに関わる情報は、いつでもダウンロードすることによって入手が可能になっている。

(3) 実測データ

実測データとは、本研究の目的を達成するために独自に実施されたサンプリング調査によるデータを指し、①や②の精度検証された公開データとは性格が若干異なっている。本研究では、ダイオキシン類濃度や有機炭素含有率、その他水質項目などのデータがそれにあたる。調査地点やその数、頻度、分析項目など自由に設定できる反面、調査・解析対象の時間軸と空間軸を十分に考慮した上でサンプリング計画を策定する必要がある。実測調査の詳細は、第3章で説明する。

2.3 流域環境データの整備仕様と方法

本節では、本研究で収集、整備および作成された主な流域環境データの出典や整備仕様、方法などを説明する。

(1) 衛星データ(GIS データ)

衛星データも位置情報を有する GIS データ(ラスターデータ)である。従って、GIS 解析ソフト(本研究では Arc/View9 または 9+Spatial Analyst)で扱うことが可能であるが、本格的な衛星データの前処理機能(例えば大気補正や輝度補正など)は有していない。そういった制約条件の中で、河口土砂流出の状況や土地被覆の変遷などの定性評価を試みた結果、一定の有効性を確認した。過去における広域的・継続的な土地被覆の推定には衛星データが極めて有用(唯一の方法であることもしばしば)であり、今後我々のような研究にも応用されることが望まれる。我が国では、標高や土地利用、水涯線などの社会基盤データの整備が進んでいるが、世界的にはこの衛星データが代用されることも珍しくない。

本研究で GIS に取り込んだ衛星データの一覧を表 2-1a と表 2-1b に示す。データの年次や出典は、図中に併記してある。これらの画像は、対象シーン内における雲量や目視判別によって比較的良質のものが選定された。受動型のセンサによる衛星画像では、特に大気(雲)の影響を強く受けるため、温帯モンスーン気候に属する日本においては、地表面の特徴を捉えることの出来る画像数が限られてくる。例えば Landsat の場合、回帰日数が 2 週間程度であるが、1 年に数枚程度しか良質な画像データが得られない(日本国内の同一シーンの場合)。これら本研究で収集された衛星データは、全て図 2-1 に示すような形式でファイリングされた。

上記で整備された衛星データの定性解析の一つとして、野洲川流域を対象に作成されたナチュラルカラー画像(Landsat TM)を図 2-2 に示す。この図は、衛星データの DN 値のうち、バンド 2, 3, 4 をそれぞれ Blue, Red, Green に割り当て、カラー合成された画像データを GIS 上でジオリファレンスによって位置情報を整合して流域界でクリップして作成した。ピンクからグレーにかけての色の部分は市街化されている地域を示し、グリーンの部分には森林・植生域を表している。また、その彩度によって密度・強度なるものが判別可能である。この図から、野洲川流域は近年の都市化の影響がやや大きく、森林・植生域が若干少なくなっていることが予想された。一方、河口における土砂流出の状況(図 2-3)からは、琵琶湖へ流入後の粒子挙動を推定でき、河口底質サンプリング地点の選定などに有用な情報として活用された。

表 2-1a 本研究で整備した衛星データ一覧

センサーコード (Sensor Code)	データコード (Product Code)	パス	ロウ	観測年	観測月・日	衛星番号	
ETM	R60200	109	36 シーンセンター移動量= 「-5」 (50%上方ヘシフト)	2000	06.15	LandSat 7	
					09.19		
					11.22		
					12.08		
					1984		08.14
					10.01		
					1985		11.21
					1986		03.13
					04.14		
					08.20		
					10.23		
					1987		04.17
					05.19		
					06.04		
					10.10		
					11.11		
					1988		01.14
					06.06		
					06.22		
					1989		04.06
05.08							
05.24							
12.02							
1990	04.09						
04.25							
12.05							
1991	04.12						
05.14							
10.21							
11.06							
11.22							
1992	02.10						
03.13							
06.01							
09.21							
10.23							
11.24							
1993	12.13						
1994	8.26						
1995	01.17						
03.06							
07.28							
08.13							
08.29							
11.17							
12.19							
1996	02.21						
04.25							
07.14							
07.30							
09.16							
10.02							
10.18							
11.03							
12.21							
1997	04.12						
07.01							
10.21							
12.24							
1998	03.30						
06.18							
07.04							
08.21							
11.25							
12.27							
1999	03.01						
03.17							
06.21							
07.07							
09.09							
10.11							
2000	01.15						
03.03							
04.04							
05.06							
05.22							
06.07							
08.10							
08.26							
10.13							
11.14							

表 2-1b 本研究で整備した衛星データ一覧(表 2-1a の続き)

MSS	R20100	118	36 シーンセンター移動量 = 「-5」 (50%上方ヘシフト)	1979	04.18 10.15	LandSat 2		
				1980	09.03 10.09			
				1981	03.20 04.07 05.13 09.16			
				1982	12.07			
				1984	05.18 09.23 11.10	LandSat 4		
				1985	06.06 09.26			
				1986	10.31 04.24	LandSat 5		
				1984	05.10 10.01			
				1985	11.21 03.13			
				1986	04.14 08.20 10.23			
				1987	04.17 05.19 06.04 11.11			
				1988	04.19 06.06			
				1990	04.09 04.25			
				1991	04.12 05.14 10.21 11.06 11.22			
		1992	06.01 09.21 11.24					
		1993	05.19 08.23					
		1995	05.09 07.28 08.13					
		1996	04.25 07.14					
		1997	04.12 12.24					
		1998	03.30 06.18 07.04					
		HX(HRV-XS)	R20200	324	279と280 それぞれシーンセンター移動量 = 「-3」 (30%上方ヘシフト)	1989	12.04	Spot 1
						1992	11.17	
						1993	10.31 11.25	Spot 2
						1994	10.14 10.24	
						1995	10.23 11.13	
						1996	07.25 07.26 07.30 07.31 08.20 09.04 09.15 10.06 10.21	
						1997	01.17 01.18 08.29 09.24	
						1998	07.23 07.29 08.03 12.11	
1999	11.03							
2000	5.29							

```

SCENE HEADER DATA    L5TM BK *****                               BSQ
701020304050607
Satellite : LANDSAT-5    Processing Level : BK          Center Latitude : N35.297      Multi Scene Seq. No. : 0
Sensor : TM              Map Projection : UTM          Center Longitude : E136.868   Multi Scene Total No. : 0
Obs. Date : 1996/04/25  Resampling Method : CC       Number of Pixels : 6920      Logical Format : CEOS-BSQ
Gain Mode :              Geo-Coded :                   Number Of Lines : 5965       Physical Format : ISO9660
Orbital Direction : D   Earth Ellipsoid : TOKYO      Data Size(MB) : 279.9        Record Format : ISO9660
Path-Row : 109-36       Sampling Rate :                Media : CD-ROM
Full/Sub Scene : F      Bands Present : , , , ,      Number of Vol. : 1
Scene Shift Rate : -5   W/O No. : R000960-044
Cloud Coverage : 00     Production Date :
Ground Station : HEOC   NASDA EOC
Granule ID : L5TM19960425D109036_BKR0UCTF1
    
```

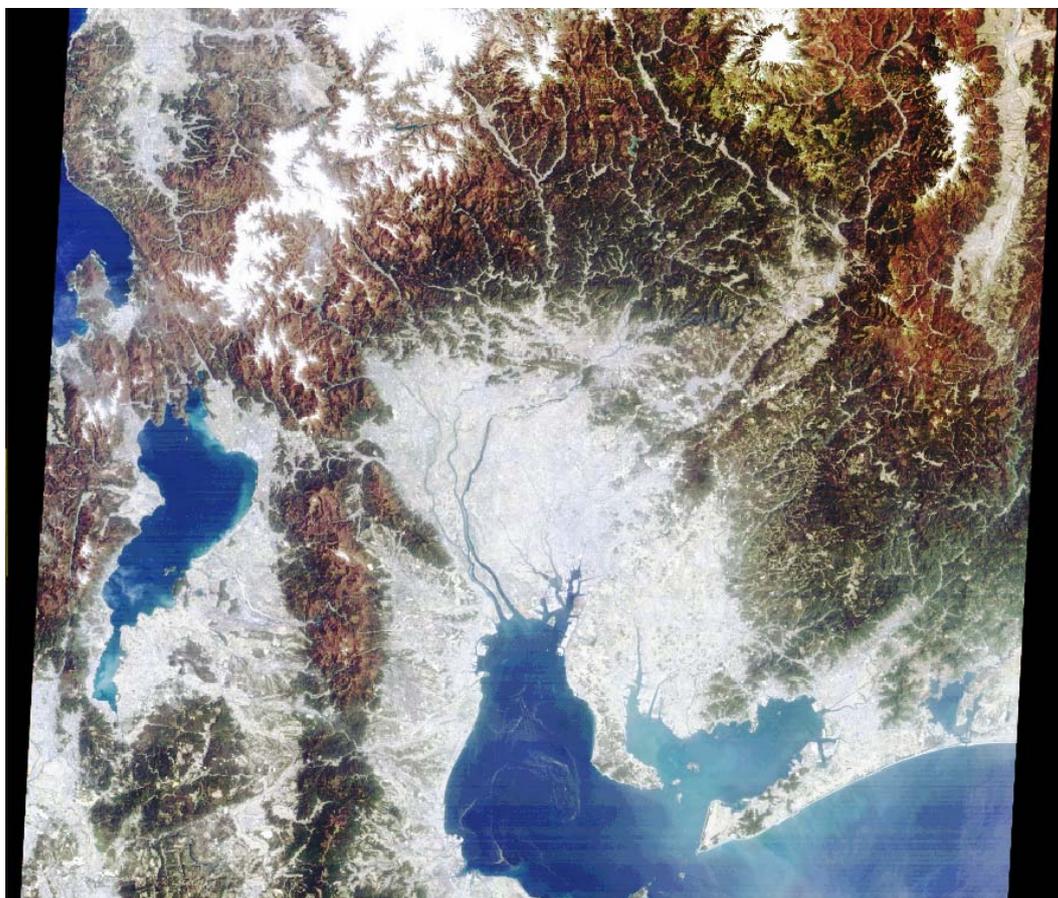


図 2-1 衛星データの整備例(1996年4月25日, Landsat5 TM True Color)

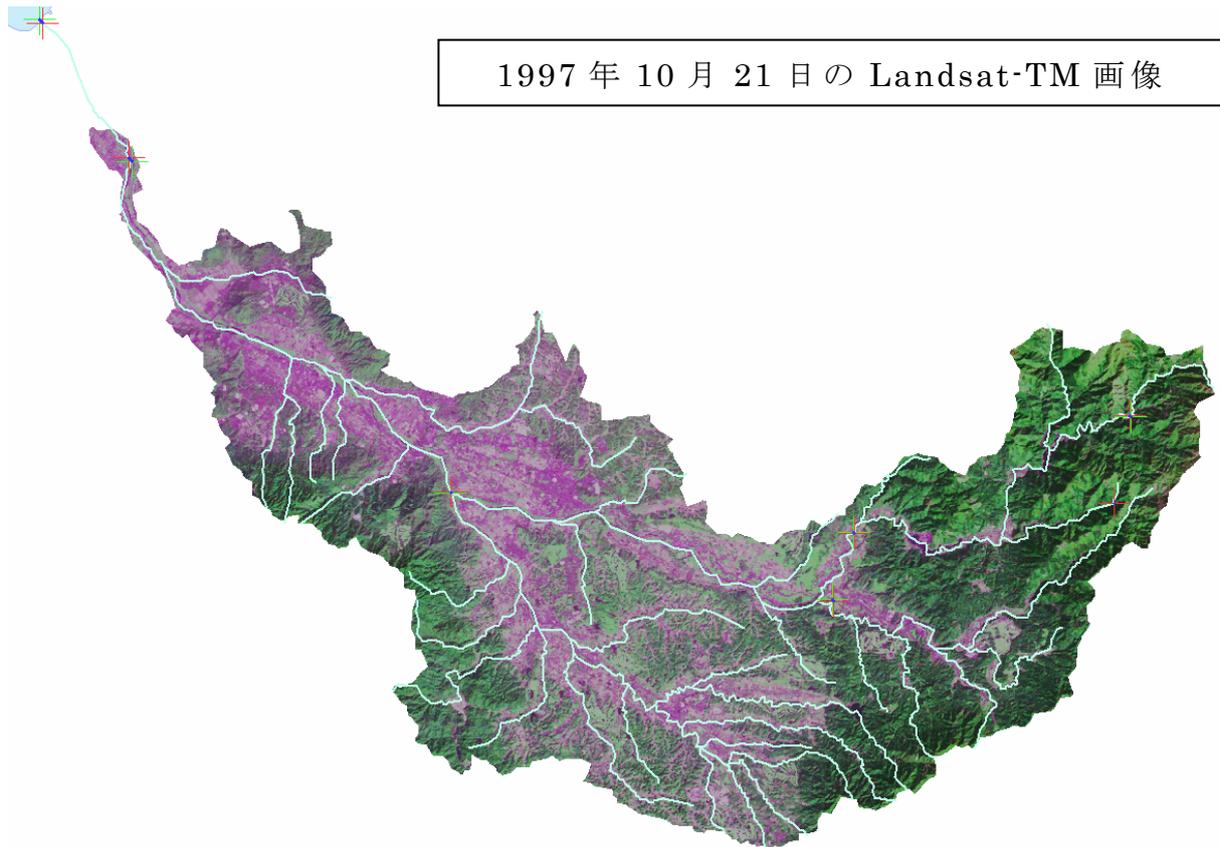


図 2-2 野洲川流域のナチュラルカラー画像例

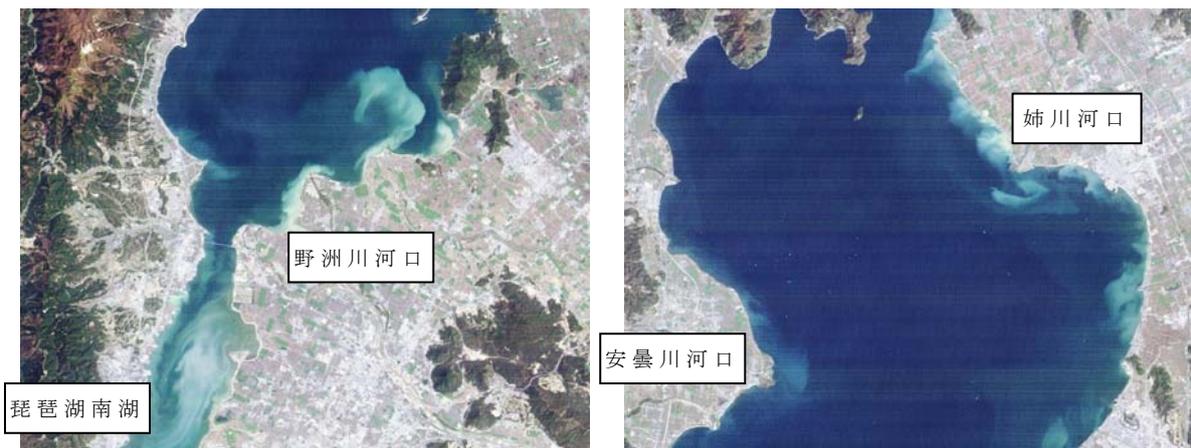


図 2-3 琵琶湖南湖，野洲川河口付近(左)と北湖安曇川・姉川河口付近(右)の衛星画像
(Landsat5, TM, True Color, 1990年4月9日)

(2) 国土数値情報と数値地図(GIS データ)

国土数値情報は、国や地方自治体を中心となって整備されているデータの総称である。我が国における多くの GIS データは、ここから入手可能である。以前は、データの利用申請→許可→データの送付→データの利用といった手順を踏んで、利用までに時間がかかったが、最近ではインターネット上からダウンロードして容易に利用することが可能である(但し、出典明記と著作権に注意)。

国土数値情報や数値地図などの GIS データは、最近のインポートツールなどの発展で、比較的容易に GIS に取り込むことが可能である。特にこれらのデータに関しては、一部の GIS ソフトウェア形式(shp 形式)への自動変換ソフト(たとえば ESRI ジャパン発行の数値地図変換ツール Ver4.61)などが市販されている。しかしながら、目的とする解析内容によっては、ソースデータそのものを扱う必要もあるため、やはりデータのハンドリングが重要な作業の一つであることに違いはない。

本研究で利用した代表的な GIS データを表 2-2 にまとめた。この表に示された GIS データ以外にも本データベースには多くの情報が統合されたが、ここでは説明を省略する。GIS へのインポート・整備方法については、基本的には GIS ソフトウェア上の機能を利用したが、上述のとおり国土数値情報と数値地図についてはそれぞれ国土数値情報変換ツールと数値地図変換ツールが用いられた。また、標高データと土地利用メッシュデータなどは、再配列プログラムを作成しマニュアルで変換・作成された。このようにして GIS に導入された全てのデータは、位置情報をもとに整合しているためオーバーレイ解析や空間統計解析、二次的なデータの作成や出力が容易に可能である。

表 2-2 整備された主な GIS データ(主に国土数値情報と数値地図)の一覧

主題	ソースデータ	データ形式	出典又は入手機関
標高	数値地図 標高50mメッシュ	ラスタ	国土地理院
土地利用	国土数値情報(L03-51M, L03-62, ML03-03M, L03-09M)	ラスタ	国土交通省(国土庁)
河川ライン	国土数値情報(W02-07L)	ライン	国土交通省(国土庁)
ダムサイト	国土数値情報(W01-07P)	ポイント	国土交通省(国土庁)
道路密度	国土数値情報(N04-15M)	ラスタ	国土交通省(国土庁)
植生	自然環境GIS 第二版	ポリゴン	環境省自然保護局 生物多様性センター
表層地質	20万分の1 地質図幅集(画像)	ラスタ	産業技術総合研究所
行政界	行政界地図	ポリゴン	ESRIジャパン
人口	国勢調査(平成7年, 平成12年) 町丁・字等別地図境界データ	ポリゴン	統計情報研究開発センター
降水量観測点	アメダスCDと国土交通省-水文資料	ポイント	気象庁及び国土交通省

(3) 琵琶湖水深データ(GIS データ)

本研究では、琵琶湖底質について大規模なサンプリング調査が行われた。底質の物理的な特性(例えば粒径など)は、水深に大きく依存するため琵琶湖水深に関する GIS データを整備した。利用したデータは、国土地理院発行の「琵琶湖湖沼図 GIS データ」とした。本データを ArcView に取り込み、拡張機能の 3D Analyst を利用して作成された琵琶湖 3 次元形状を図 2-4 に示した(琵琶湖は面積の割に浅い平坦な形状をしているため水深を 100 倍して表示している)。この図を見て分かるように、琵琶湖は北湖で深く、また、西部は崖状に東部は棚状になっている。

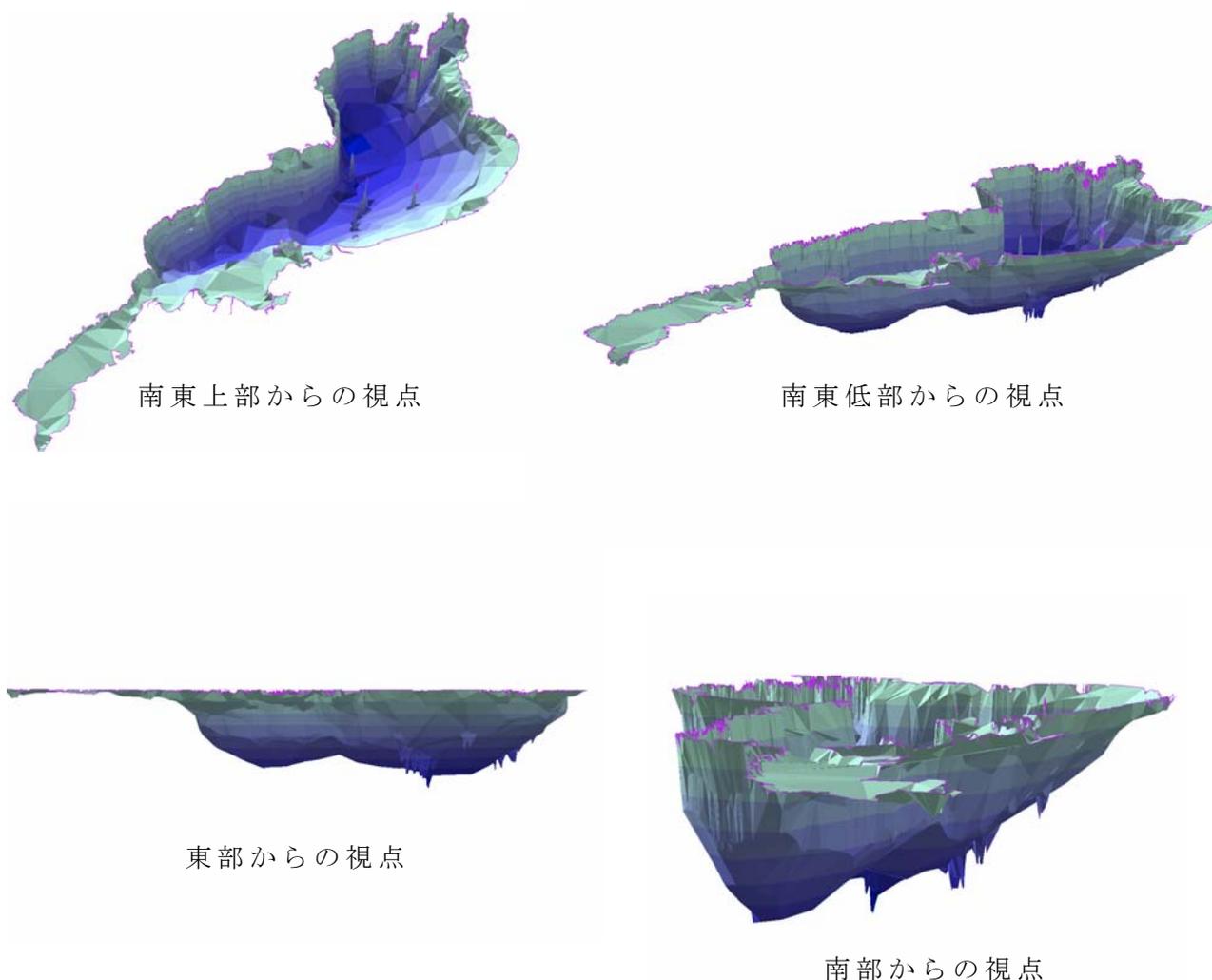


図 2-4 琵琶湖の立体図

(4) 水文・水質・気象データ(観測・実測データ)

水文・気象データは、主に水文水質流出解析モデルに利用される。本研究で収集した観測データ(表 2-3)は、1 時間単位を基本としたため、かなりの容量となった。そこで、これらの観測データには数値情報部を圧縮した WDM 形式(Watershed Database Management format)を採用し、このデータの取り扱いには ANNIE Ver.2.0 または WDM Util を利用した。この WDM 形式は、国際的なデータ形式として広く用いられており、様々なソフトで利用可能なバイナリ形式である。本研究で収集された全ての水文・水質・気象データを一つの WDM ファイルに変換した結果、数十 Mbyte 程度になった。

収集されたデータのほとんどは検証済みの生データであるが、可能蒸発散量などの一部のデータはモデル式を用いた推定データ(詳細は第 5 章で説明)である。これらのデータを用いて、過去 10 年程度の再現計算が可能になる。

(5) ダイオキシン類測定データ

ダイオキシン類データには、大きく分けて本研究で定量された実測データと、環境省や地方自治体などが中心となって測定・整備している観測データとがある。前者(本研究)には、後に述べる CALUX[®] Assay 法を用いたダイオキシン類濃度と公定法を用いたダイオキシン類同族・異性体分布があり、後者(自治体データ)には環境省・地方自治体が直接観測しているデータと、焼却施設を持つ事業者が自主的に測定して報告しているデータとがある(第 1 章第 3 節第 4 項参照)。これらの測定データは、調査された地点に関する情報を持っているため、本章の図 2-17「ダイオキシン類濃度が自主的に測定されている焼却施設の分布」に示すように GIS データとして整備可能である。これらのデータの大部分は、文献およびインターネットを介して入手可能であり、本研究ではこれらのデータをとりまとめて利用してした。なお、先に述べてきたようにダイオキシン類の起源の一つとして農薬に含まれていた不純物が重要であるが、この測定データとしては、農林水産省などが公開しているもの³⁷⁾³⁸⁾が利用可能になっている。

表 2-3 野洲川流域の水文・気象データ一覧

Available-Data-Period (yr)	TSTYPE	TCODE (Data Unit)	Source File Name	STAID	Description
1987(1)–2001(15)	PREC	hr (mm/hr)	60161_〇〇.prn	60161	アメダス降水量(近江八幡)
1987(21)–2001(36)	PREC	hr (mm/hr)	60196_〇〇.prn	60196	アメダス降水量(蒲生)
1987(41)–2001(56)	PREC	hr (mm/hr)	60216_〇〇.prn	60216	アメダス降水量(大津)
1987(61)–2001(76)	PREC	hr (mm/hr)	60226_〇〇.prn	60226	アメダス降水量(信楽)
1987(81)–2001(96)	PREC	hr (mm/hr)	60236_〇〇.prn	60236	アメダス降水量(土山)
1990(101)–1998(109)	PREC	hr (mm/hr)	60415_〇〇.prn	60415	国交省降水量(大河原)
1990(111)–1998(119)	PREC	hr (mm/hr)	60416_〇〇.prn	60416	国交省降水量(笹路)
1990(121)–1998(129)	PREC	hr (mm/hr)	60417_〇〇.prn	60417	国交省降水量(水口)
1990(131)–1998(139)	PREC	hr (mm/hr)	60418_〇〇.prn	60418	国交省降水量(甲賀)
1990(141)–1998(149)	PREC	hr (mm/hr)	60419_〇〇.prn	60419	国交省降水量(新田)
1990(151)–1998(159)	PREC	hr (mm/hr)	60420_〇〇.prn	60420	国交省降水量(春日)
1990(161)–1998(169)	PREC	hr (mm/hr)	60421_〇〇.prn	60421	国交省降水量(東寺)
1990(171)–1998(179)	PREC	hr (mm/hr)	60422_〇〇.prn	60422	国交省降水量(野洲)
1990(181)–1998(189)	PREC	hr (mm/hr)	60424_〇〇.prn	60424	国交省降水量(雲井)
1990(191)–1998(199)	PREC	hr (mm/hr)	60439_〇〇.prn	60439	国交省降水量(野洲川)
1993(204)–1998(209)	PREC	hr (mm/hr)	60440_〇〇.prn	60440	国交省降水量(上砥山)
1990(211)–1998(219)	PREC	hr (mm/hr)	koave_〇〇.prn	AvePREC	国交省降水量(面積加重平均)
1988(221)–2000(233)	DAMI	hr (m ³ /sec)	ysdmi_〇〇.prn	Inflow	野洲川ダム 流入流量
1988(241)–2000(253)	DAMD	hr (m ³ /sec)	ysdmd_〇〇.prn	Discharge	野洲川ダム 放流流量
1988(261)–2000(273)	DAMI	hr (m ³ /sec)	ozdmi_〇〇.prn	Inflow	青土ダム 流入流量
1988(281)–2000(293)	DAMD	hr (m ³ /sec)	ozdmd_〇〇.prn	Discharge	青土ダム 放流流量
1988(302)–2000(314)	INTK	hr (m ³ /sec)	ishii_〇〇.prn	Intake	石部頭首工 取水量
1988(322)–2000(334)	INTK	hr (m ³ /sec)	minai_〇〇.prn	Intake	水口頭首工 取水量
1993(341)–2000(348)	INTK	hr (m ³ /sec)	sayai_〇〇.prn	Intake	佐山合同井堰 取水量
1993(351)–2000(358)	INTK	hr (m ³ /sec)	ttisi_〇〇.prn	Intake	土山合同井堰 取水量
1993(361)–2000(368)	INTK	hr (m ³ /sec)	ttyoi_〇〇.prn	Intake	土山揚水機 取水量
1993(371)–2000(378)	INTK	hr (m ³ /sec)	akyoi_〇〇.prn	Intake	鮎川揚水機 取水量
1993(381)–2000(388)	INTK	hr (m ³ /sec)	bdyoi_〇〇.prn	Intake	菩提寺揚水機 取水量
1993(391)–2000(398)	INTK	hr (m ³ /sec)	omtoi_〇〇.prn	Intake	思川頭首工 取水量
1988(402)–2000(414)	DISC	hr (m ³ /sec)	ishid_〇〇.prn	Discharge	石部頭首工 還元量
1988(422)–2000(434)	DISC	hr (m ³ /sec)	minad_〇〇.prn	Discharge	水口頭首工 還元量
1993(441)–2000(448)	DISC	hr (m ³ /sec)	sayad_〇〇.prn	Discharge	佐山合同井堰 還元量
1993(451)–2000(458)	DISC	hr (m ³ /sec)	ttisd_〇〇.prn	Discharge	土山合同井堰 還元量
1993(461)–2000(468)	DISC	hr (m ³ /sec)	ttyod_〇〇.prn	Discharge	土山揚水機 還元量
1993(471)–2000(478)	DISC	hr (m ³ /sec)	akyod_〇〇.prn	Discharge	鮎川揚水機 還元量
1993(481)–2000(488)	DISC	hr (m ³ /sec)	bdyod_〇〇.prn	Discharge	菩提寺揚水機 還元量
1993(491)–2000(498)	DISC	hr (m ³ /sec)	omtod_〇〇.prn	Discharge	思川頭首工 還元量
Available-Data-Period (yr)	TSTYPE	TCODE (Data Unit)	Source File Name	STAID	Description
1990(504)–2000(514)	EVAP	hr (mm/hr)	hkevap_〇〇.prn	Evaporation	可能蒸発散量(彦根)
1990(524)–2000(534)	EVAP	hr (mm/hr)	gmevap_〇〇.prn	Evaporation	可能蒸発散量(蒲生)
1990(544)–2000(554)	EVAP	hr (mm/hr)	otevap_〇〇.prn	Evaporation	可能蒸発散量(大津)
1990(564)–2000(574)	EVAP	hr (mm/hr)	skevap_〇〇.prn	Evaporation	可能蒸発散量(信楽)
1990(584)–2000(594)	EVAP	hr (mm/hr)	ttevap_〇〇.prn	Evaporation	可能蒸発散量(土山)
1989(603)–2000(614)	FLOW	hr (m ³ /sec)	WDMUtilで直接入力	Obs_Flow	実測 日流量(野洲地点)
1989(623)–2000(634)	FLOW	hr(m ³ /sec)	WDMUtilで直接入力	Obs_Flow	実測 日流量(三雲地点)
1989(643)–2000(654)	FLOW	hr (m ³ /sec)	WDMUtilで直接入力	Obs_Flow	実測 日流量(柏貴地点)
1989(663)–2000(674)	FLOW	hr (m ³ /sec)	WDMUtilで直接入力	Obs_Flow	実測 日流量(宇川地点)
1989(683)–2000(694)	FLOW	hr (m ³ /sec)	WDMUtilで直接入力	Obs_Flow	実測 日流量
1991(701)–2000(710)	WQSS	hr (mg/L)	WDMUtilで直接入力	Obs_SS	実測 水質(SS)濃度(服部地点)
1991(721)–2004(734)	WQSS	hr (mg/L)	WDMUtilで直接入力	Obs_SS	実測 水質(SS)濃度(三雲地点)

2.4 GIS を用いた流域特性の解析

本節では、ArcView の Hydrology 機能を利用した流域界の作成方法を説明し、本研究の対象流域である琵琶湖流域、野洲川流域、安曇川流域および姉川流域の流域特性を抽出する。これらの特性について考察する。

2.4.1 流域界の画定方法

流域界は分水界とも呼ばれ、その名のとおり流入・流出する河川が異なるときの境界を示している。つまり、野洲川流域の流域界とは、野洲川に流達する領域をポリゴンで表記した情報となる。この流域界は一般に標高データから作成されるが、この方法で流域界を作成できるのは標高差が得られる地点についてであり、琵琶湖流入地点(河口)付近など最下流部では適切な流域界を作成することが困難である。そこで、本研究では、二つの方法で流域界を作成した。第一に、図 2-5 に示すように中・下流部までは標高データに基づく流域界に従う(赤のハッチングのエリア)とし、最下流部付近では最近隣内挿法によって、より近いほうの河川に流れ込むという仮定(緑のハッチングのエリア)で流域界を画定した。これらの流域界をマージ(結合)して、一河川流域界(ハッチングの論理和)を作成した。この流域界は実際に見るとやや不自然であるが、流域特性と河口あるいは湖岸底質との関係を解析するには、影響エリア＝流域界と捉える方が適切であるため、このデータを用いることとした。第二に、中流までの標高データに基づく流域界(赤のハッチングのエリア)を元に、下流の方は河川に沿った形で任意に流域界を作成する方法を利用した。踏査調査によれば、特に扇状地形の流域では、下流域の水は下水処理場または小河川を通じて直接琵琶湖に流入しているということが多かった。そのため、流出解析のように、河川流量や水質が評価の対象となる場合は、この第二の方法で作成された流域界を用いることとした。

なお、厳密な流域界を作成する際には、実際に各対象流域を踏査調査することによって修正・検証されることが必要であるが、本研究では流域規模がやや大きいためにこれを省略した。

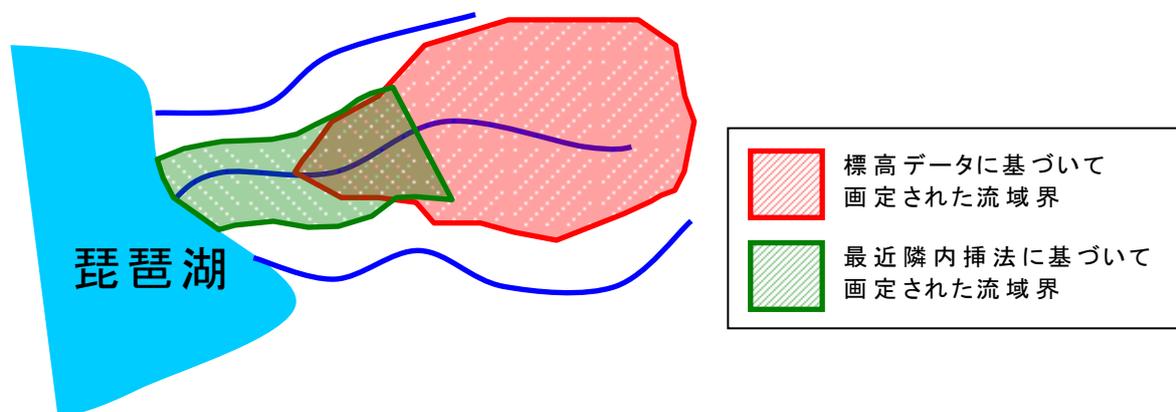


図 2-5 流域界作成の概念図

本研究で利用した GIS ソフト(ArcView)には、標高データを基に自動的に流域界を作成する機能(Hydrology)が付加されている。このメカニズムを以下に説明する。Hydrology の機能は、図 2-6 に示されたフローで流域界を作成する。

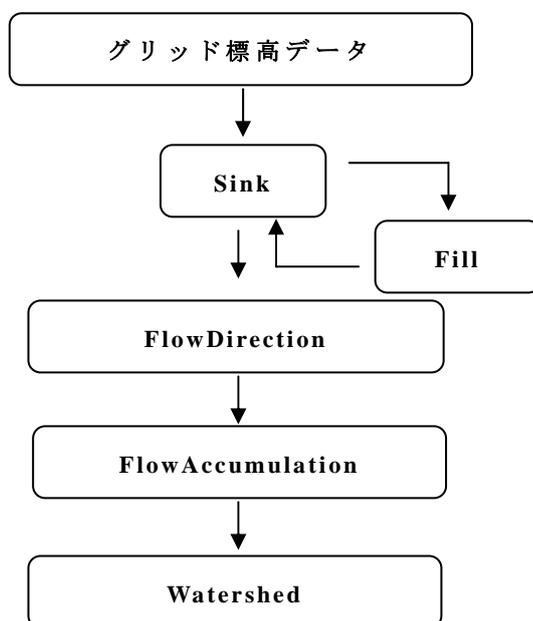


図 2-6 Hydrology を用いた流域界作成のフロー

- **Sink** : Sink リクエストは標高データに存在するシンク(くぼみ)を全て識別する。シンクとはその周囲全ての標高値よりも高度が低い部分であるため水理解析上の問題を生じるメッシュである。
- **Fill** : Sink リクエストでシンクが存在する場合には、シンクを全て埋める作業が必要となる。これを行うのが Fill リクエストである。実際の処理では Fill リクエストと Sink リクエストが交互に行われ、流域内のシンクが全て解消されるまで作業が続けられる。
- **FlowDirection** : FlowDirection リクエストは任意のセルからその周囲にある 8 個のセルに対して傾きを計算し、最も大きな傾きを持つ方向を決定するモジュールである。本リクエストでは、流下方向をそれぞれあらかじめ定められたセル値で定義している。
- **FlowAccumulation** : FlowAccumulation リクエストは、FlowDirection リクエストで決定された流れ方向を基に、任意のセルについて、その上流にあるセルの合計数を計算する。一定以上の数になると、河川に相当するセルとなる。
- **Watershed** : Watershed リクエストは、Fill された標高データ、FlowDirection テーマおよび FlowAccumulation テーマを読み込んで、任意地点における流域界を自動的に画定するモジュールである。

本研究の第一の方法で作成された主要な琵琶湖流入河川の流域界を色分けして図 2-7 に示した。

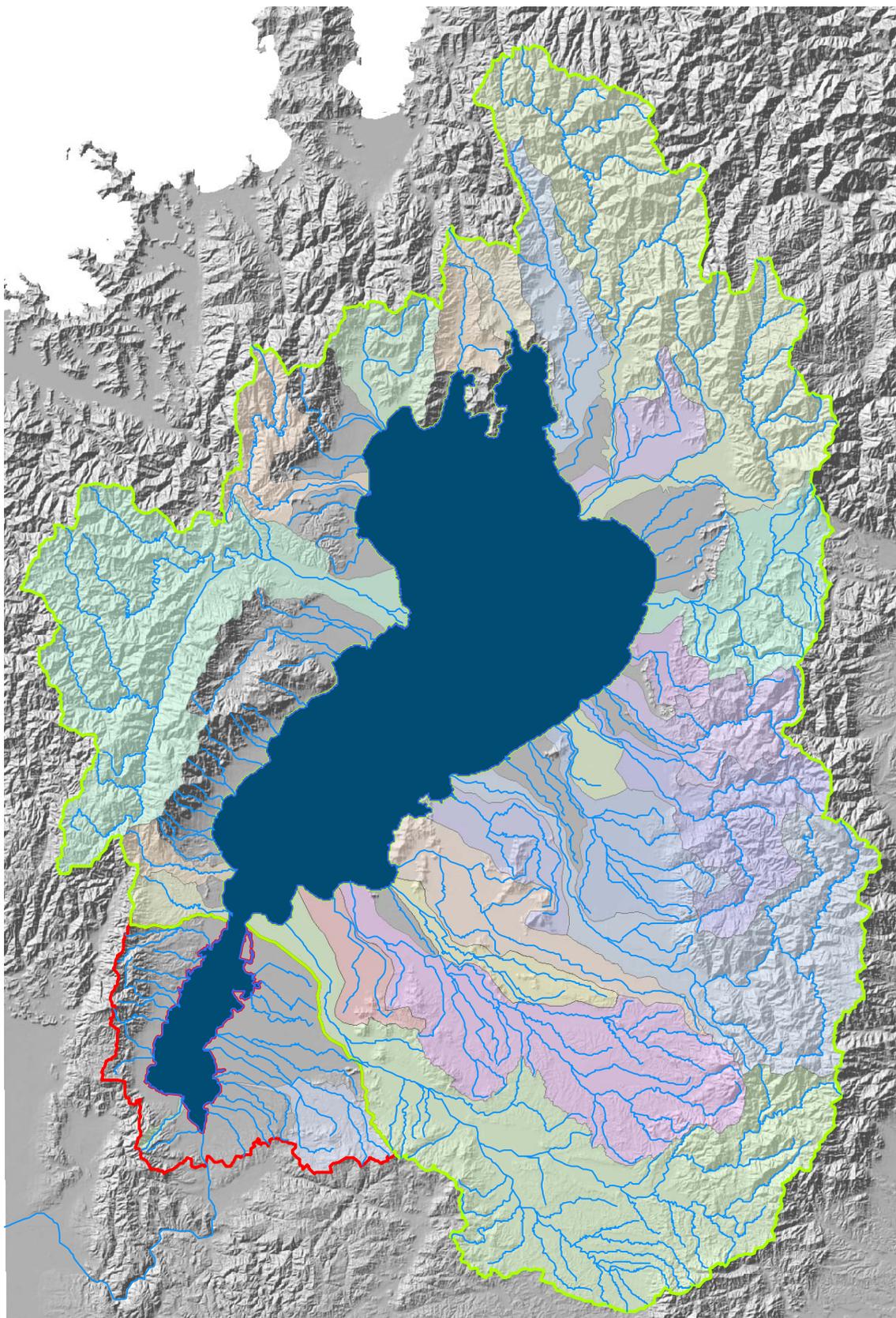


図 2-7 琵琶湖に流入する主要河川の流域界

2.4.2 研究対象流域の概要

本研究では、琵琶湖流域内で地形や土地利用特性などが異なる主要な河川流域として①野洲川流域、②安曇川流域(隣接する鴨川流域も考慮)、③姉川流域を選定した。各流域の位置、地形および地形鳥瞰図をそれぞれ図 2-8～図 2-10ab に示した。これらの図は、主に GIS ソフト(ArcView+Spatial Analyst+3D Analyst)と前節で整備された流域環境データを用いて作成された。各流域の主な河川流路総延長は、40km～60km 程度(図 2-11)とそれほど違わないが、安曇川流域と姉川流域については複雑な峡谷が広く分布しているのに対して、野洲川流域は一部上流域を除いてなだらかな扇状地形になっていることが分かる。各流域のスロープ・起伏を比較するために、主な河川の河道縦断地形と流域平均傾斜率(=(流域表面積-水平面投影面積)/水平面投影面積)をそれぞれ図 2-11 と表 2-4 に示した。野洲川上流には、二つのダム(野洲川ダムと青土ダム)や幾つかの堰があり、流路が遮断されていることも含めて考慮すると、土砂流出に影響するスロープ・起伏の特性は「野洲川流域<<姉川流域≒安曇川流域」の順に大きいと推測される。

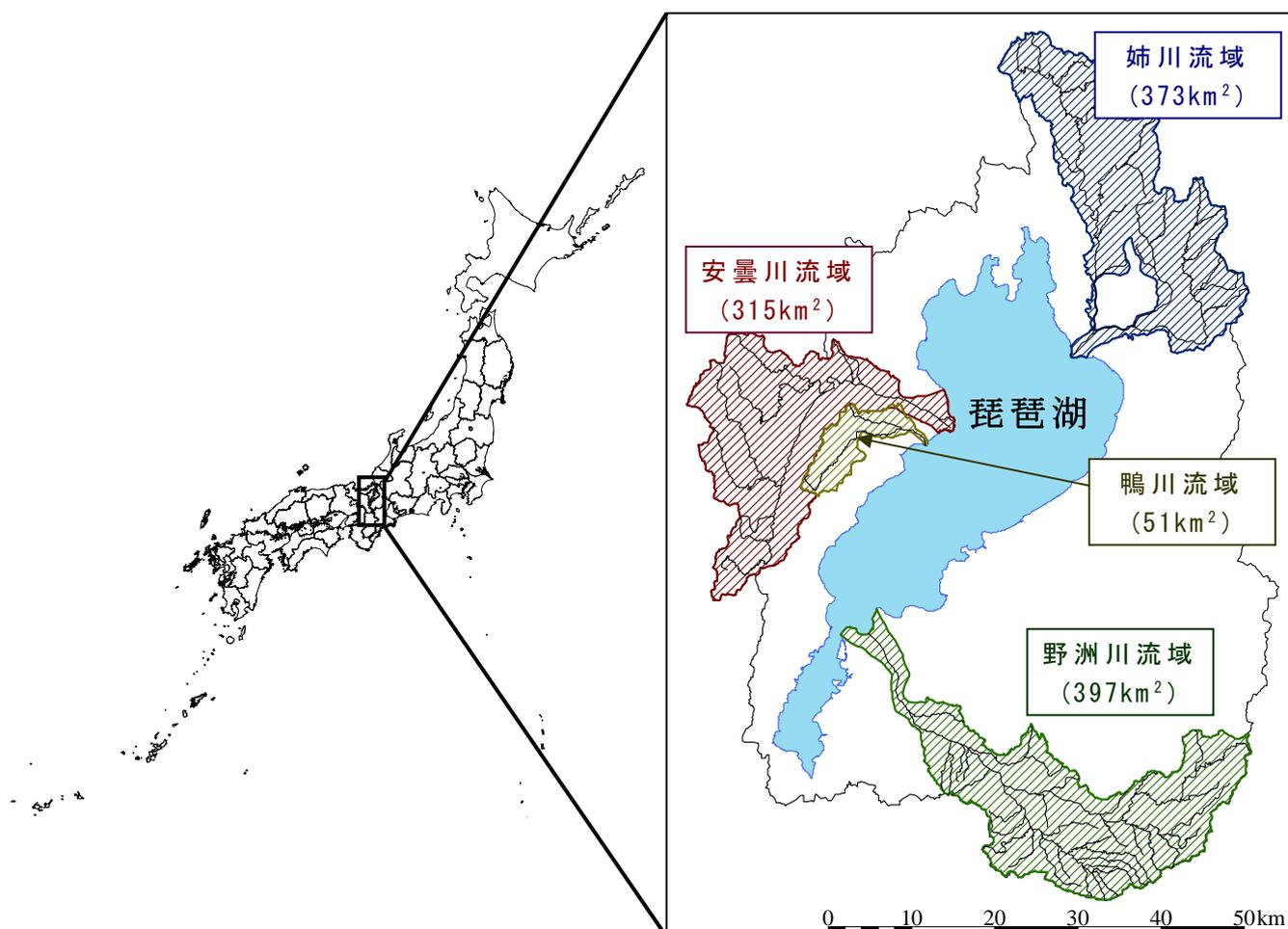


図 2-8 研究対象流域の位置(野洲川流域、安曇川流域および姉川流域)

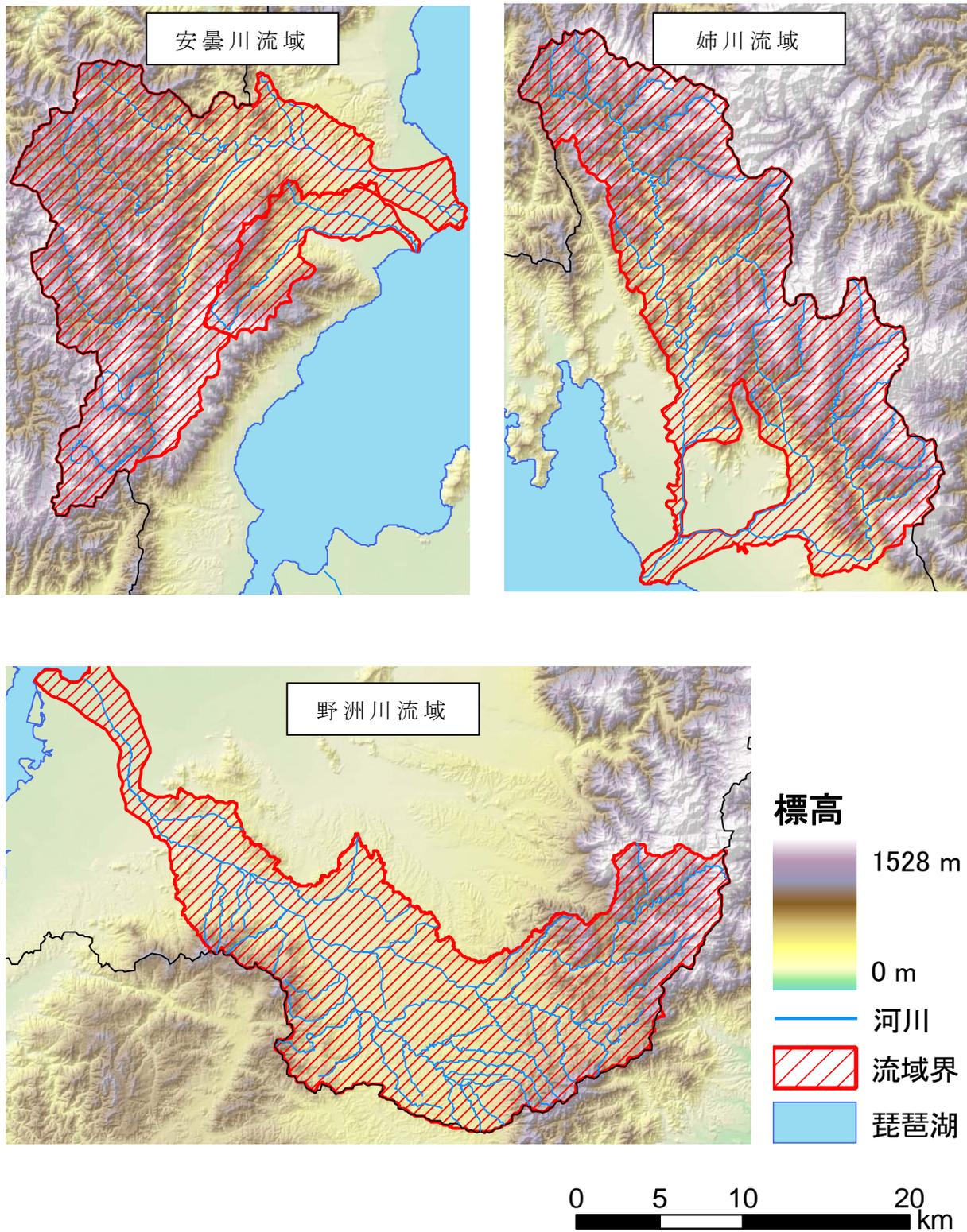


図 2-9 研究対象流域の地形図(標高図)

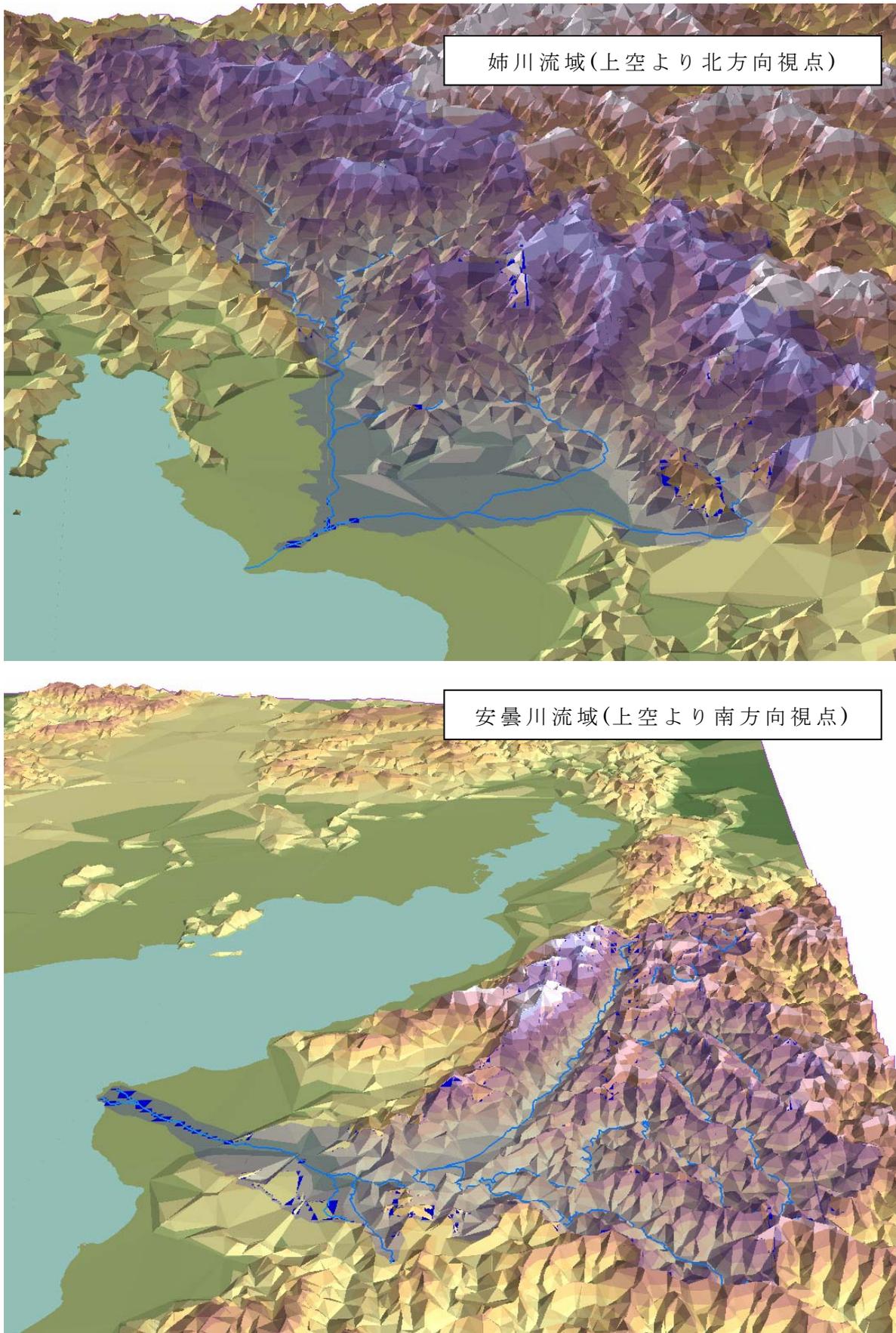


図 2-10a 研究対象流域の地形鳥瞰図(TIN 画像, 視点は任意)

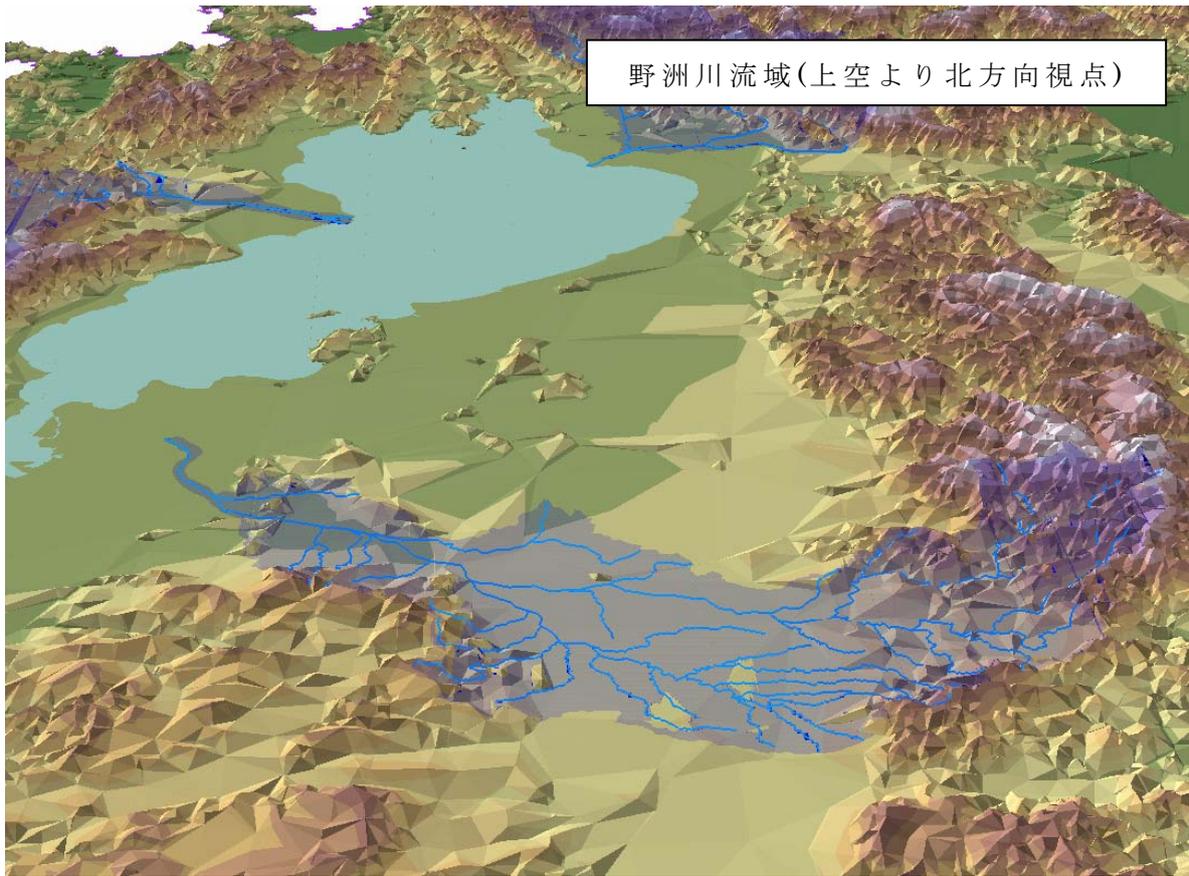


図 2-10b(続き) 研究対象流域の地形鳥瞰図(TIN 画像, 視点は任意)

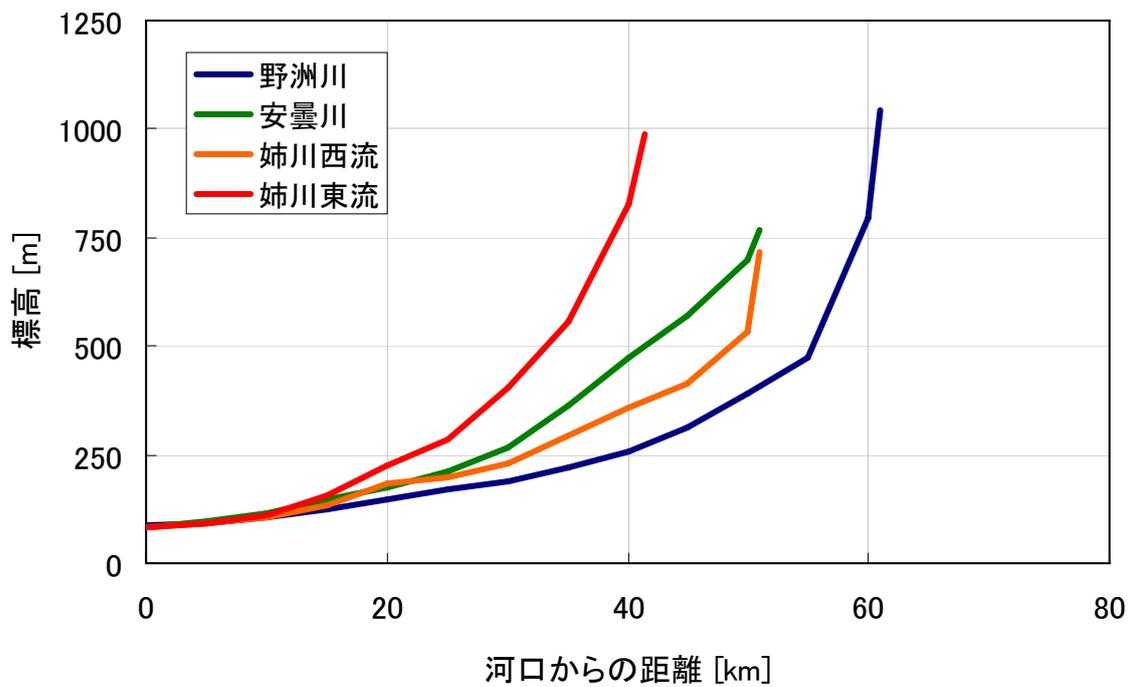


図 2-11 各流域における主要河川の河道縦断地形

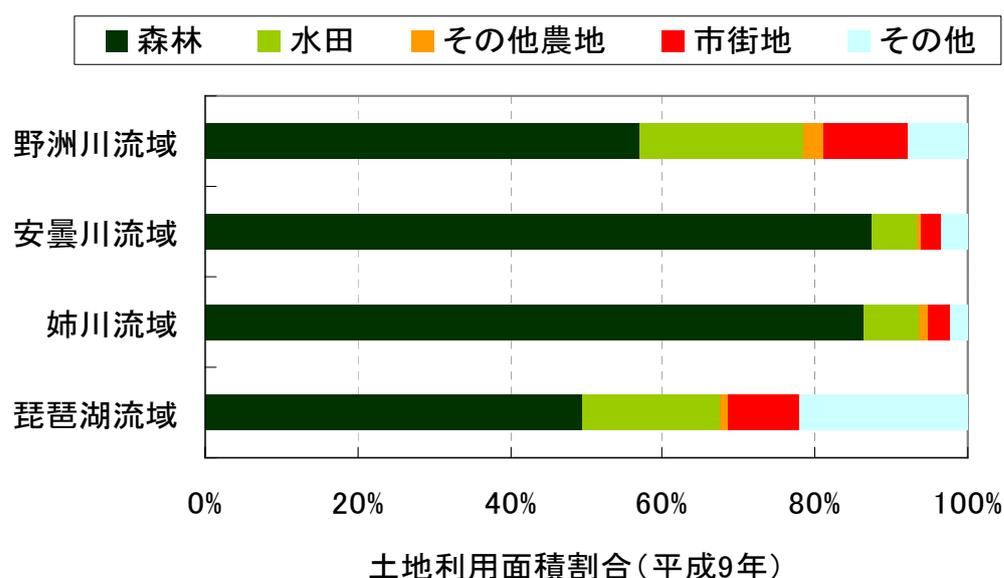
表 2-4 各流域における起伏の違い

項目		野洲川流域	安曇川流域	姉川流域
水平面投影面積 [km ²]	A	397	315	373
流域TIN表面積 [km ²]	B	417	362	434
起伏に関する指標	(B-A)/A	0.050	0.149	0.164

但し、安曇川流域の情報は、鴨川流域分を除く

一方、各流域の土地利用面積比率と土地利用マップを図 2-12、図 2-13 に示した(データの出典は国土数値情報 L03-09M; 平成 9 年土地利用メッシュ)。土地利用は、ダイオキシン類の起源に関する情報として、極めて重要なデータである。全ての流域について下流の河川近傍に水田が広がっていることが分かる。野洲川流域は琵琶湖流域における標準的な土地利用割合を示しており、一方で安曇川流域と姉川流域は森林割合が 9 割程度という特性を持っている。本研究では、昭和 51 年、昭和 62 年、平成 3 年および平成 9 年について、それぞれ同様の手法で土地利用割合を算定したが、どの流域においても大きくとも数%程度の変化しか見られなく、過去 30 年程度における土地利用の改変はそれほど大きくないという結果が得られた(図 2-14 は昭和 51 年と平成 9 年で土地利用が変化した場所を示す)。

流域人口については、財団法人統計情報研究開発センター発行の平成 12 年町丁・字等別人口データを GIS 環境に導入(図 2-15)し、流域ごとに集計することによって算定した。その結果、琵琶湖流域全体で 1,275,000 人、野洲川流域で 142,500 人、安曇川流域で 16,700 人、姉川流域で 26,500 人となり、やはり野洲川流域が他の流域に比べて 5~9 倍程度多いことが分かった。



但し、安曇川流域の土地利用は鴨川流域の除き、琵琶湖流域の土地利用は琵琶湖を含む

図 2-12 各流域における土地利用面積比率の比較

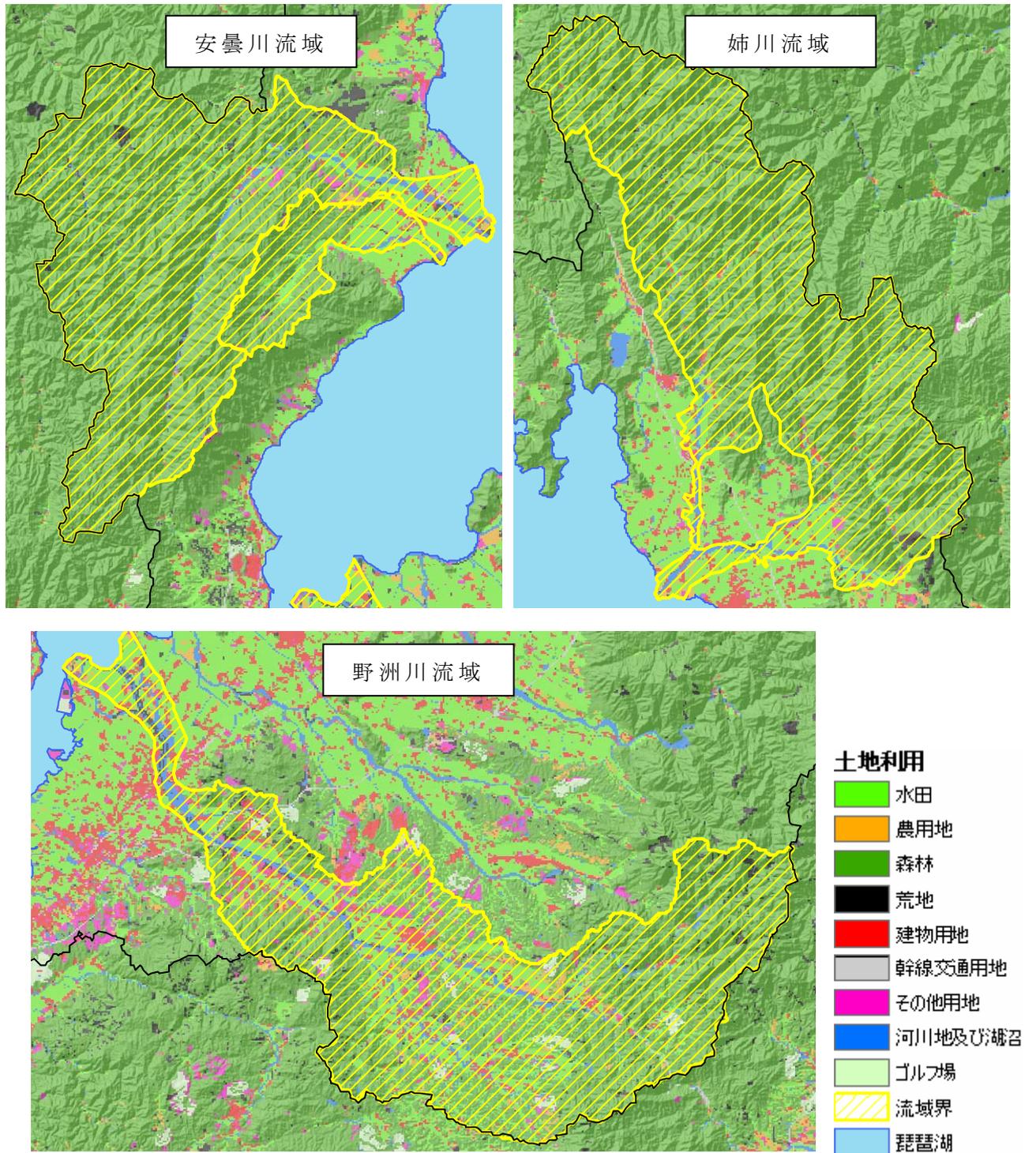


図 2-13 研究対象流域の土地利用マップ(平成 9 年)

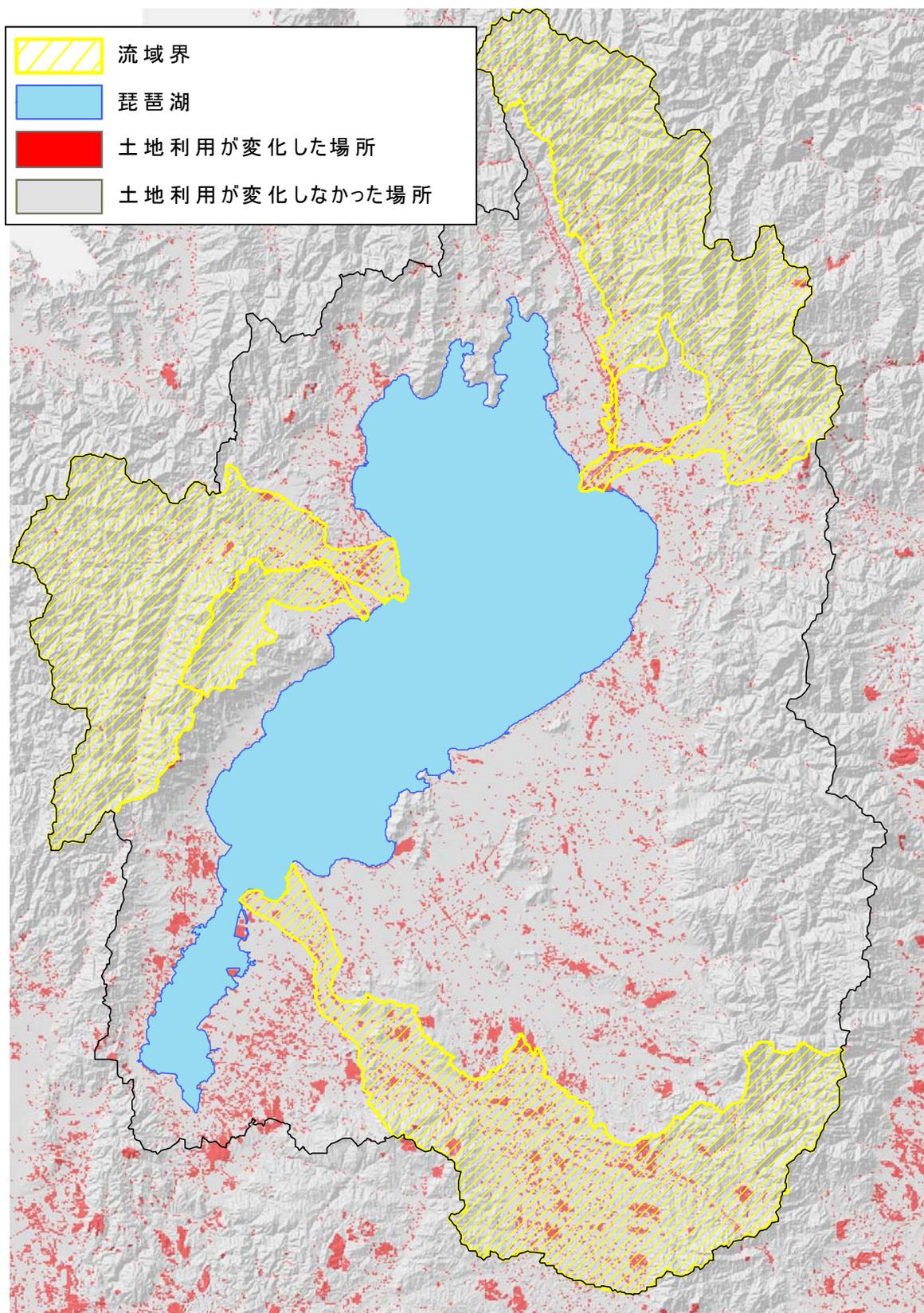


図 2-14 土地利用変化地点の分布(昭和 51 年から平成 9 年にかけて)

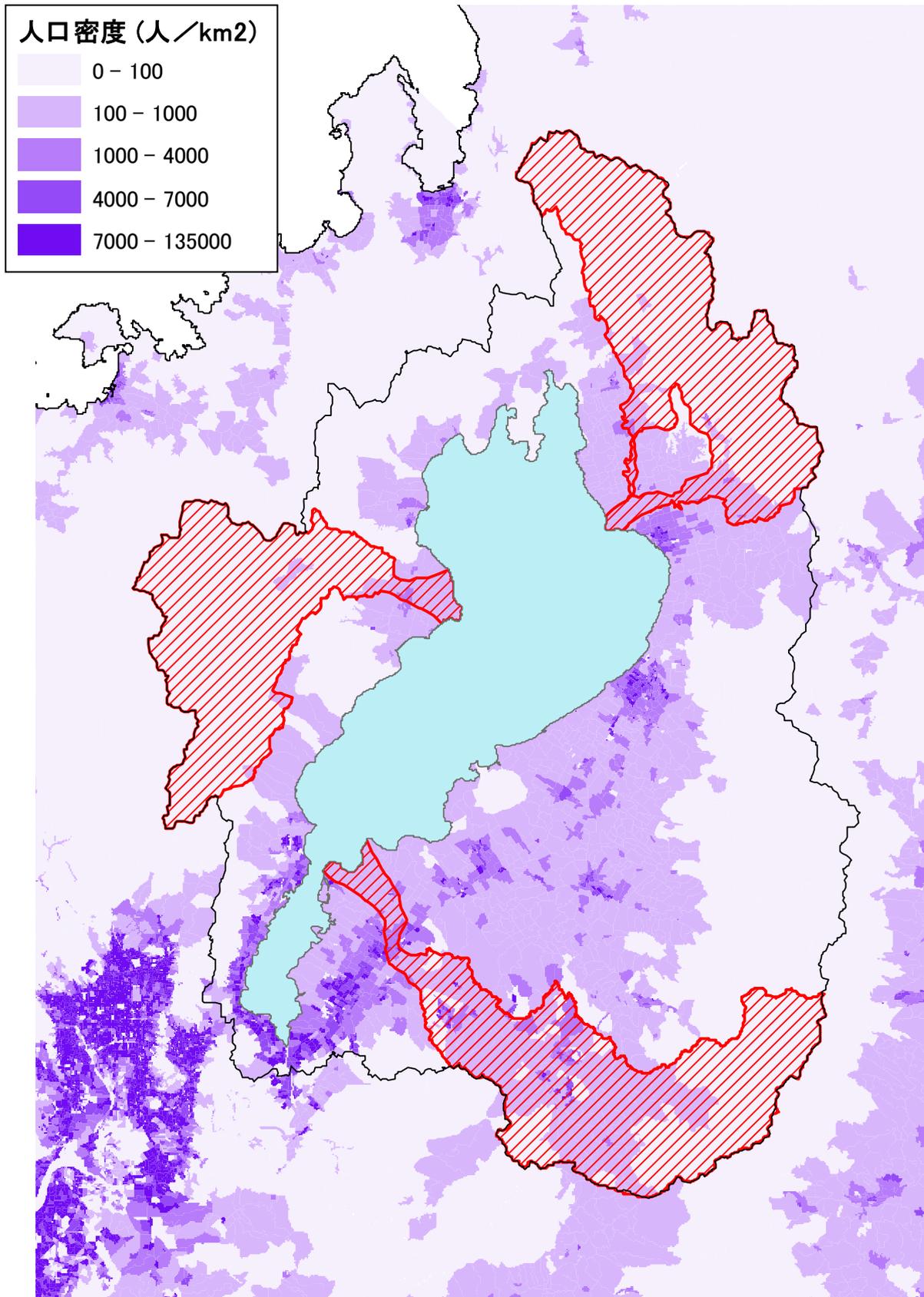


図 2-15 人口密度の分布(平成 12 年国勢調査)

図 2-16 には、各流域における植生の分布を示した。植生は、土壌有機物の主な起源であるとともにダイオキシン類の移行過程に関係¹⁰³⁾⁻¹⁰⁶⁾していると考えられている。野洲川流域ではアカマツ群集(50%)が優先し、安曇川流域ではミズナラ(32%)とスギ(21%)が多く、姉川流域ではミズナラ(58%)が大部分を占めている。

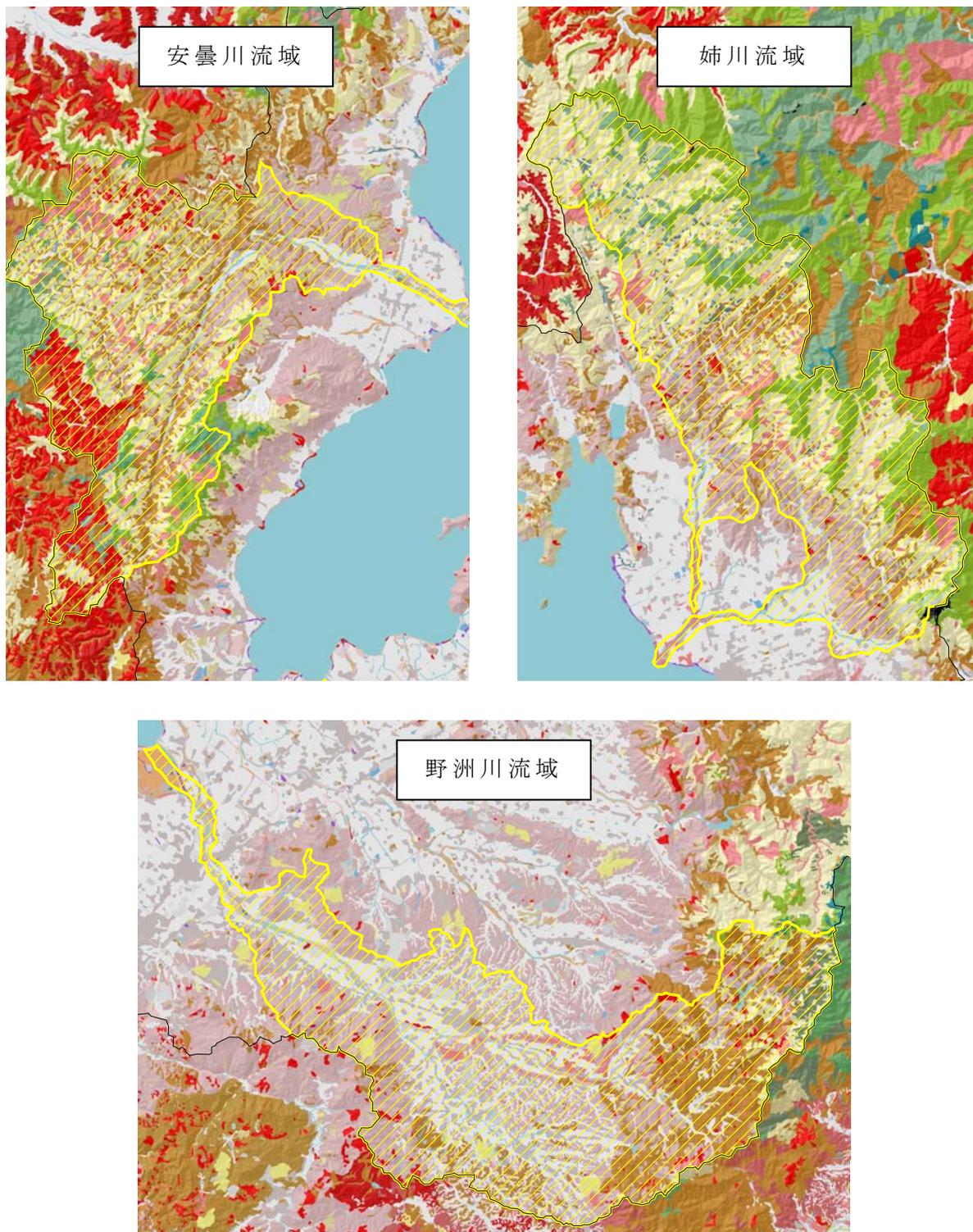


図 2-16 研究対象流域の植生マップ (昭和 53~62 年)

また、近年のダイオキシン類の主要な起源である、廃棄物焼却施設分布を図 2-17 に示した(データの出典は、地方自治体におけるダイオキシン類自主測定結果資料; 2001 年度). 各施設から排出されるダイオキシン類の主な影響は、大きく見積もった場合(煙突実体高 100m, 主風向を仮定)でも数km以内の範囲にあるため¹¹⁾, 野洲川流域の汚染ポテンシャルが最も高く, 次いで姉川流域, 安曇川流域の順になっていることが推測できる(図 2-17 中の焼却施設分布は, 地点の分布であり, 施設規模や煤煙濃度などは考慮されていない). なお, データの作成方法や排出量など詳細については, 第 4 章第 2 節で詳しく述べる.

図 2-18 に各流域における 2001 年の風配図を示した. 各流域とも, 北西よりの風の頻度がやや多い結果となっているが, 野洲川流域に比べて安曇川・姉川両流域の方が, 風速が若干大きい. ただ, 全国的な平均と比較すると, 各流域ともにそれほど突出した傾向は伺われなかった(データの出典は, アメダス観測年報 2001 年).

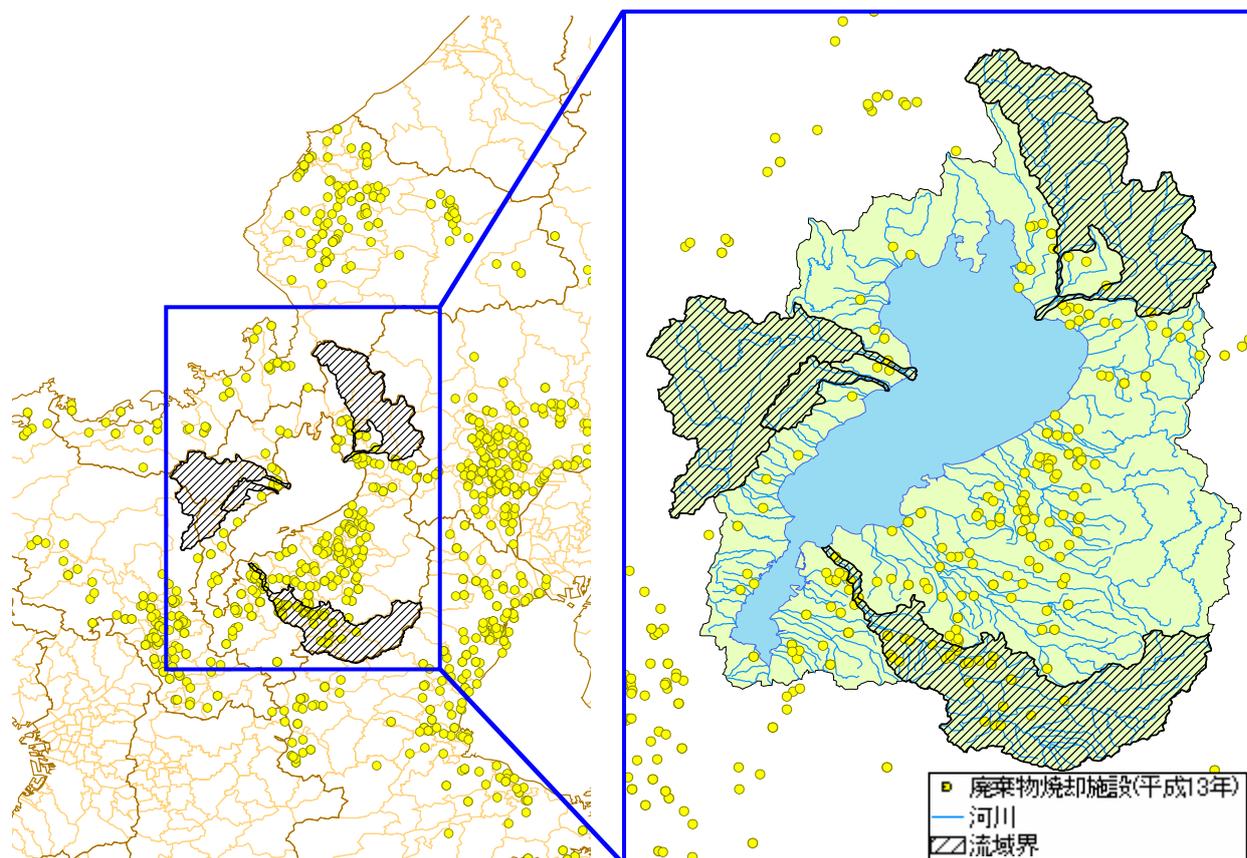


図 2-17 琵琶湖流域付近における廃棄物焼却施設の分布 (平成 13 年)

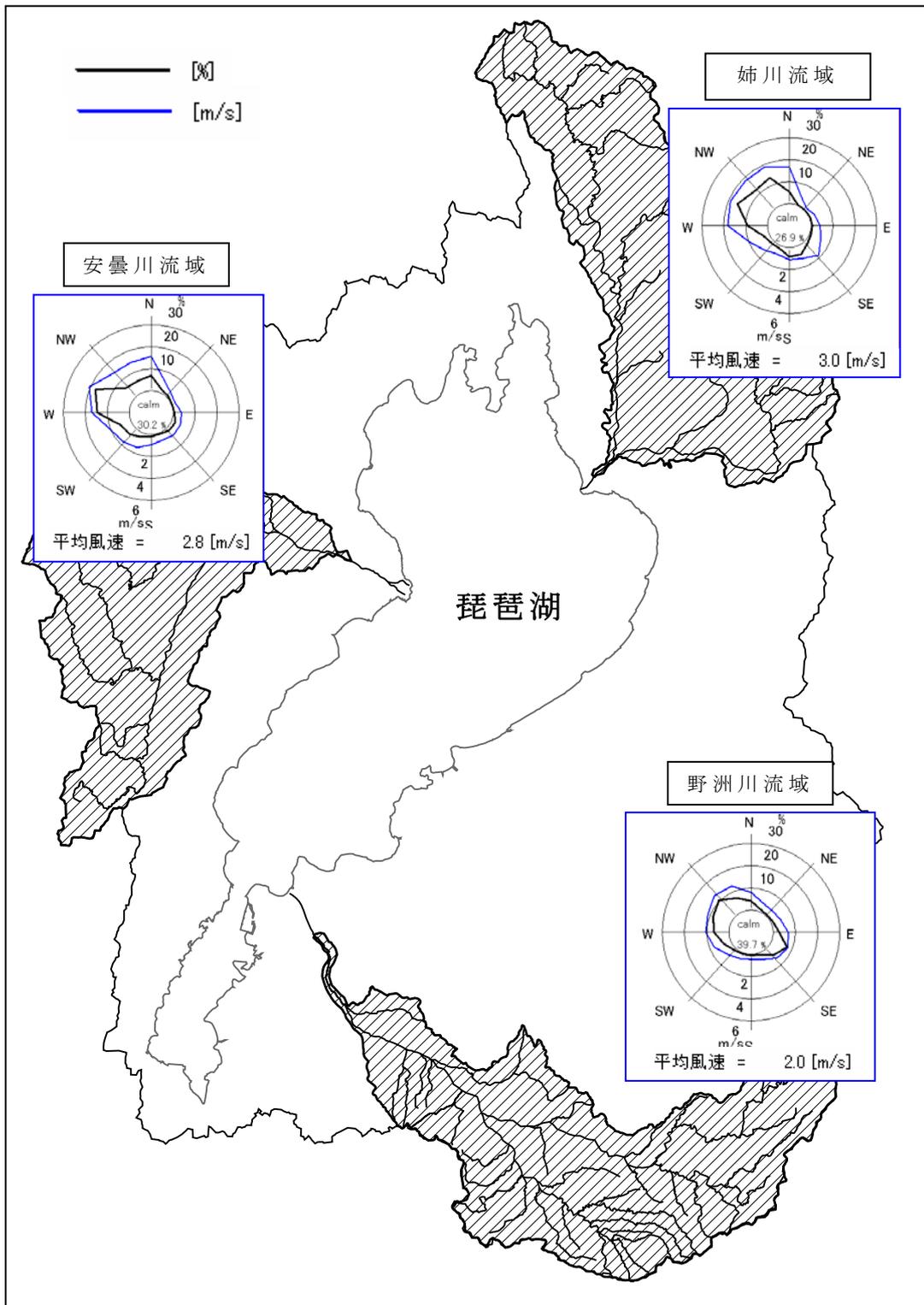


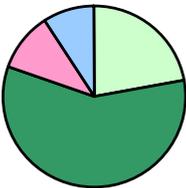
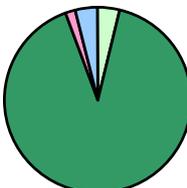
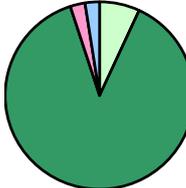
図 2-18 研究対象流域の風配図

2.5 第2章まとめ

本章では、GISの有効性と近年の動向や本研究でとりまとめられた流域環境データの説明、これを利用した流域特性の抽出・解析などを論述した。その中で、GIS技術の発展はめざましいが、利用者の技術はそれに追いついていないこと、GISは意志決定支援情報の作成などといった目的に応じて利用される「ツール」であることを述べた。また、利用可能な多くの情報を体系的に分類し、それぞれ適するフォーマットにて、データベースが作成された。

従来から流域界の作成については、特に低平野域で困難であったが、研究の目的に応じて流域界を適切に作り分ける手法を提案した。この流域界を用いて、本研究の対象流域である野洲川流域、安曇川流域および姉川流域の流域特性を抽出した結果、野洲川流域には、水田が広く分布し、付近に廃棄物焼却施設も多いことから、ダイオキシン類の潜在的な汚染が大きい流域であること、また、河口域へのダイオキシン類の流出負荷も大きいことが予想された。一方、安曇川・姉川両流域の地形的特性は似通っているが、焼却施設の分布や土地利用比率の違いから、ダイオキシン類の挙動・汚染ポテンシャルに若干の違いが見られることが予想された。本研究で集計された主な流域特性を表2-5にまとめて示す。

表2-5 流域特性のとりまとめ表

	野洲川流域	安曇川流域	姉川流域
流域面積 (km ²)	397	315	373
流域人口 (人)	142,500	16,700	26,500
平均スロープ (-)	0.05	0.149	0.164
優先植生	アカマツ群集(50%) スギ・ヒノキ・サワラ(33%)	ミズナラ群落(32%) スギ・ヒノキ・サワラ(21%)	ミズナラ群落(58%) アカマツ群集(15%)
土地利用割合			
焼却施設数	34	2	5

■ 田および農用地 ■ 森林
■ 市街地(建物・幹線交通・その他用地) ■ その他(河川・湖沼・ゴルフ場・荒地)

第3章 サンプルング調査の概要と分析方法

第1章第3節で述べてきたように、ダイオキシン類は廃棄物焼却場などの焼却施設から大気環境中に放出されており、その多くは最終的に乾性・湿性沈着によって陸域圏に広く供給されると考えられている。また、ダイオキシン類は過去に大量に使用された農薬類(PCP, CNP など)に副生成物として含まれ、1960~80年頃に大量に水田に散布されている。このように陸域の土壤に供給されたダイオキシン類は疎水性が強いため、主に土壤粒子の有機成分に収着して存在していることが知られている。これらの土壤は、降雨によって河川・湖沼などの水環境中に流出するが、ダイオキシン類も同様に土壤粒子に収着したままの状態では輸送されると考えられるため、これらの環境中での挙動は流域単位で考える必要がある。

上述のことから、ダイオキシン類の環境中の挙動を捉える際は、流域圏を対象として土壤、河川水、底質(河川、河口および湖沼)などを広く調査・分析する必要がある。そこで、本研究では琵琶湖に流入する代表的な河川流域(野洲川、安曇川および姉川流域)を対象にサンプルング調査を行った。また、琵琶湖底質における汚染メカニズムの解析を行うため、①琵琶湖全体を網羅的に調査する表層底質(泥深0~10cm)、②水深10mのコンターラインと琵琶湖流入河川を基準とした湖岸底質(泥深0~10cm)、③琵琶湖第3環流の中心付近の底質コア(泥深0~31cm)、および④河川・河口底質を採取した。さらに野洲川河川水および北湖・南湖水を対象にサンプルング調査を行った。採取されたサンプルは、凍結乾燥された後、ダイオキシン類濃度や粒子特性(有機炭素含有率と粒径)の測定に供された。

本章では、本研究で実施されたサンプルング調査の概要(地点および方法)、および採取された試料の分析項目とその方法について説明する。なお、分析の結果や考察は、第4章(主に土壤関係)、第5章(主に水関係)、および第6章(主に底質関係)で論述する。

3.1 サンプル地点と項目および方法

本研究で実施されたサンプル調査では、表層土壌、湖沼・河川水、および底質を採取した。得られたサンプル数の内訳を表 3-1 にまとめた。

表 3-1 本研究で採取されたサンプル数の内訳

流域における媒体	サンプル名称	試料深さ	サンプル数			
			野洲川流域	安曇川流域	姉川流域	鴨川流域
森林土壌	土壌コア採泥器/ステンレスシャベル	約 5cm	26	26	20	6
水田土壌	土壌コア採泥器/ステンレスシャベル	約 30cm	20	10	14	5
その他土壌	ステンレスシャベル	表層 数cm	13	0	0	0
河川底質	ステンレスシャベル	表層 数cm	31	10	0	6
河口底質	KK式コア採泥器	10cm	56	20	22	0
ダム底質	エクマンバージ採泥器	約 10cm	10	0	0	0
河川水 (溶存態および懸濁態)	ステンレスバケツ又は電気ポンプ	-	46	1	0	0
サンプル数小計			202	67	56	17

琵琶湖における媒体	サンプル名称	採取深さ	サンプル数
湖岸	エクマンバージ採泥器	約 10cm	30
北湖表層	KK式コア採泥器	10cm	25
南湖表層	KK式コア採泥器	10cm	11
北湖コア	特注大型コア(20cm径)採泥装置	~31cm(29層)	29
琵琶湖水 (溶存態および懸濁態)	電気ポンプ	表層	2
サンプル数小計			97

注)上記の数は、有機炭素などの測定のみを行ったサンプルは対象外とし、ダイオキシン類を含む測定を実施したサンプル数を示す。
注)河川水は、溶存態と懸濁態に分画して測定しているが、ここでのサンプル数は合わせて1としている。

3.1.1 表層土壌のサンプリング

水田への人為的なダイオキシン類の供給などを考慮すると、表層土壌におけるダイオキシン類濃度は、土地利用ごとに異なった特性を持つと考えられる。そこで本研究では、野洲川、安曇川(隣接している鴨川も含む)および姉川流域の土地利用(森林、水田)を考慮し、図 3-1 に示すような分類で土壌サンプリング調査を実施した。これらの流域の特徴については、第2章第4節および第5節を参照されたい。サンプリング地点は、流域全体を広くカバーするように設定し(図 3-2)、また、項目別のサンプル数内訳とサンプリング日時はそれぞれ表 3-1 と図 3-1 に示した。

森林・水田土壌のサンプリング方法は「ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル」²⁰⁾に従った。森林土壌に供給されたダイオキシン類は、主に深さ 5cm までの土壌粒子に収着している¹⁰⁰⁾ため、表層から 5cm までの土壌試料(約 500g drysoil)を対象に、土壌コアサンプラまたはステンレス製スコップによって採取された。また、水田土壌については、代掻きなどによる土壌攪拌があるため、深さ 30cm までの土壌(約 500g drysoil)を対象として、上記と同じ方法でサンプリングを行った。採取された土壌はステンレス製シリンダーボトルに充填し、実験室まで速やかに冷蔵輸送され、凍結乾燥処理に供された。

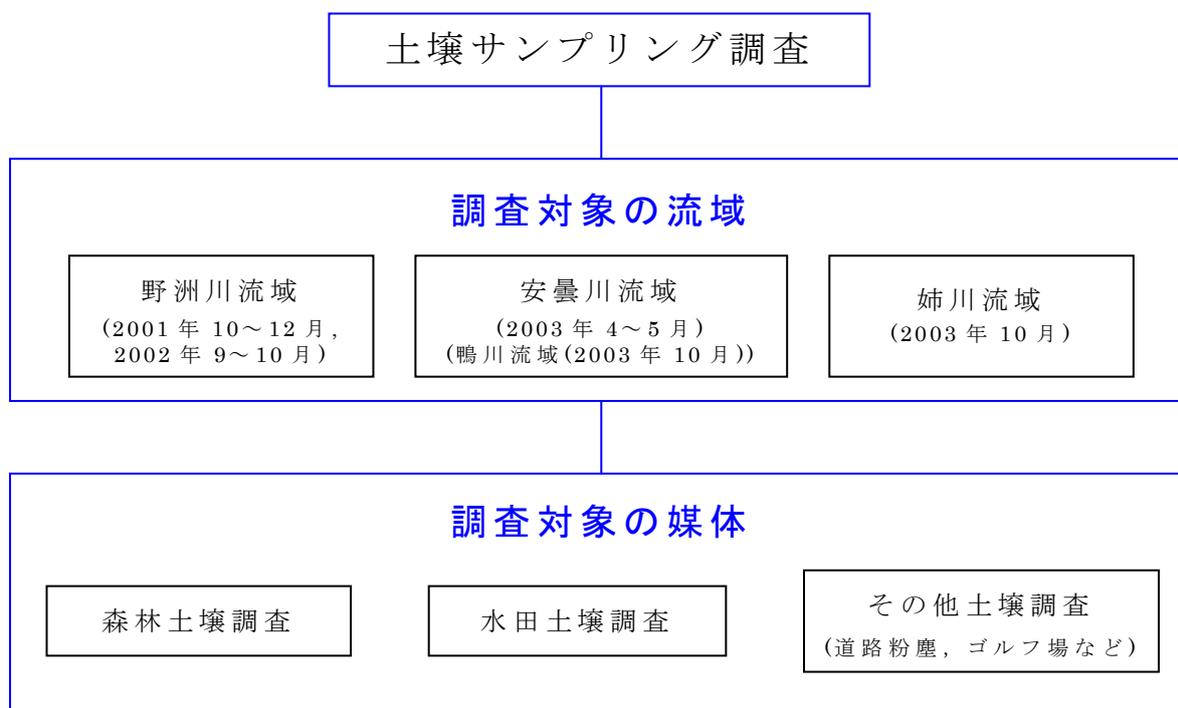


図 3-1 土壌サンプリング調査の分類

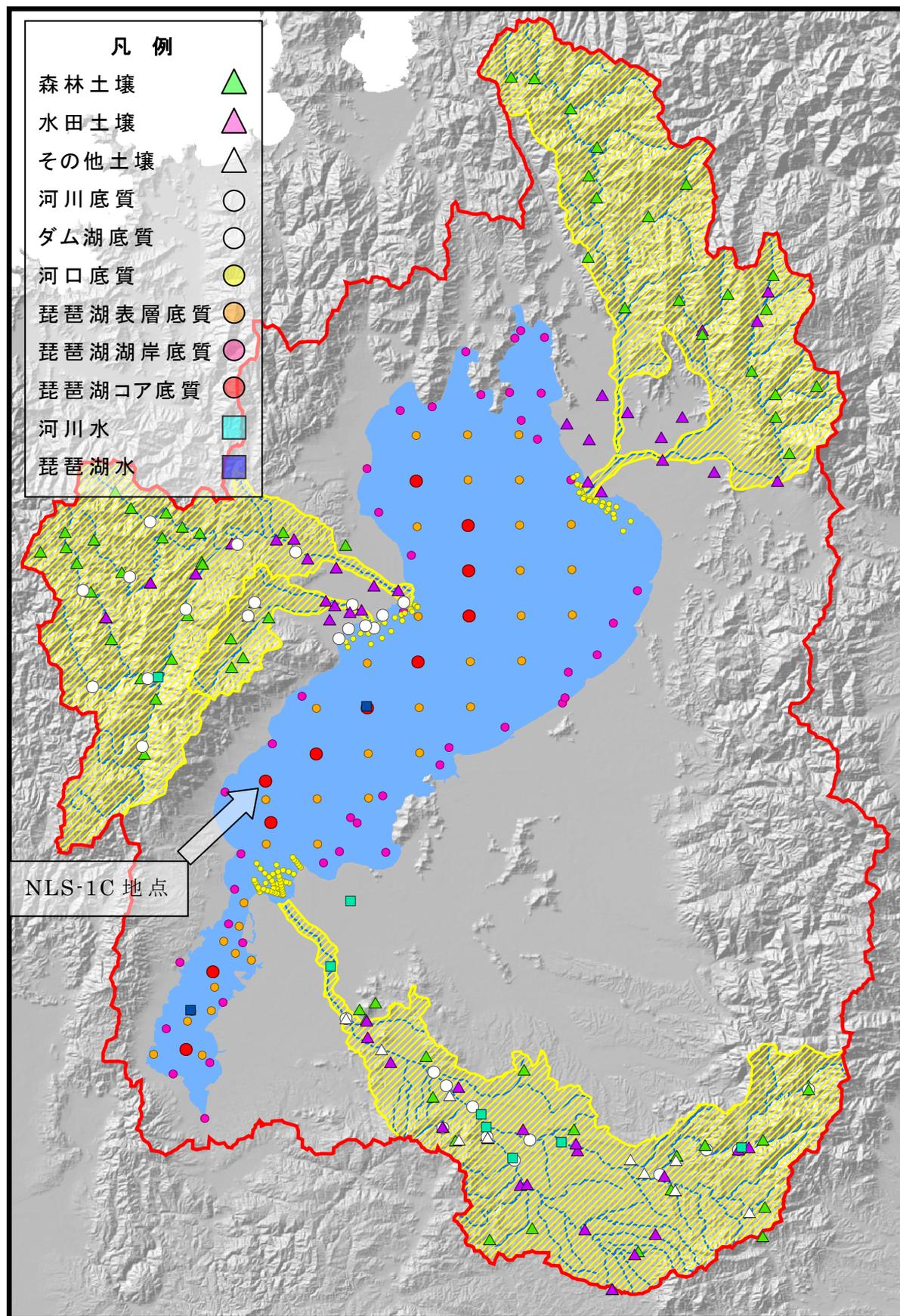


図 3-2 調査分類別・試料別サンプリング地点一覧図

3.1.2 河川水と湖水のサンプリング

河川水および湖水調査の分類は図 3-3 と表 3-2 にとりまとめた。まず、河川水におけるダイオキシン類流出挙動の実態について調べるため、流域土壌調査が詳細に実施された野洲川を主な対象として、晴天時、降雨流出時、および代掻き流出時のイベント調査を行った。イベント調査では、主にダイオキシン類の測定サンプルを採水するためにその採水量も大量になることから、河川水中濃度の時間変化や日変化の推定は難しい。そこで、SS や TOC などの水質項目をダイオキシン類濃度の指標とし、その時間変化を調査することとした。その調査・採水の方法としては自動採水装置(ISCO6712 型)を利用して 1 時間～1 日単位程度の連続調査を野洲川流域で行った。また、野洲川の河川水中ダイオキシン類濃度と存在形態について、安曇川のそれらとを比較するためのサンプリング調査、さらに、湖水との比較をするため琵琶湖北湖および南湖における湖水のサンプリング調査も行った。野洲川と琵琶湖における採水地点は、サンプリング地点一覧図(図 3-2)と野洲川流域の拡大図(図 3-4)に、また試料の数(内訳)と日時については調査分類別に図 3-3 と表 3-2 に示した。

河川水の採水地点は、その集水域における森林および水田の土地利用割合や支流の影響などを考慮し、野洲川上流、中流(水口頭首工付近と三雲観測所付近)、下流(川田橋付近)、特徴的な野洲川流入支川の下流(杣川、泉川、および家棟川)、および安曇川中流に設定した。

野洲川上流地点は、その集水域の土地利用がほぼ森林でカバーされており、河川水は主に森林流出水で形成されている。そのため、河川水中ダイオキシン類の特性(あるいは収着特性)は、森林土壌のそれと類似することが予想され、自然系のモデル流出の推定に有効であると考えられる。流出時の河川水中ダイオキシン類は、SS の増加に伴って懸濁態がほとんどであると考えられるが、これまであまり重要視されてこなかった晴天時の場合には、溶存態のダイオキシン類割合が無視できない可能性がある。

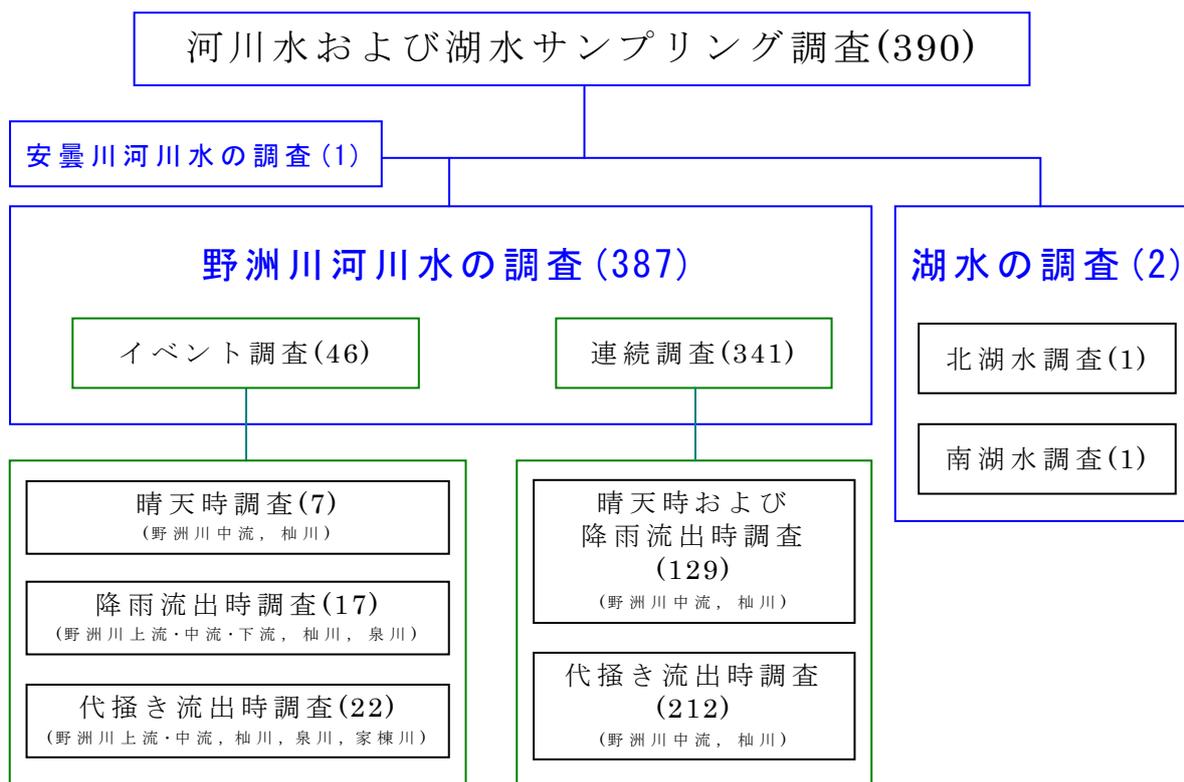
野洲川中流の水口頭首工地点は、上流に比べてやや集水域の水田が多くなっている。また、この地点では野洲川本川を一時堰き止めて農業用水のための取水を行っているため、この河川水は農地流出を解析する際のバックグラウンド的な意味合いを持っている。季節にもよるが、特に灌漑期では水口頭首工より下流の流量がかなり減少する。頭首工には、固定堰と可動堰が併設されているため流速がかなり遅くなっており、底質への沈降によって SS や懸濁態ダイオキシン類が減少している可能性もある。野洲川中流の三雲観測地点は、杣川や泉川が合流した後の地点で、川幅も広く流量も比較的多くなっている地点である。また、集水域には水田も広がっており、国道 1 号線が通っているなど市街化が進んでいる地域でもある。この地点を設定した最も大きな理由は、第 5 章で述べるように、流量および水質(SS)自動観測施設があるためである。一部欠測はあるものの、1 時間単位の

実測データを入手することが可能である。野洲川下流の川田橋地点は、川幅もかなり広く、流量も多い地点である。河口手前に位置するため、野洲川流域全体の特徴を反映するとともに、琵琶湖への直接的な流出負荷を推定することが可能な地点である。

野洲川の最も大きな支川である杣川については、北杣橋付近(杣川下流)に調査地点を設定した。杣川は、野洲川本川のように大規模な取水施設(ダムや頭首工)が無いので、流量やSS、ダイオキシン類の挙動が比較的捉えやすいと考えられる。集水域には、水田域も含まれているため、河川水にもその影響が確認されると予想している。また、水田流出の影響を調べるため、集水域のほとんどが水田である泉川および家棟川(流入支川の新川を含む)の下流に調査地点を設定した。泉川は、野洲川中流に位置し、圃場整備された水田地帯の排水を集めて、最終的に三雲観測地点の直ぐ上流で野洲川本川に合流する。泉川流域(水田地帯)の主な水源は、農業用水として水口頭首工から取水された水である。一方、家棟川は、野洲川の下流に位置しているが、野洲川本川には流入せずに琵琶湖に直接注いでいる河川である。下流の広大な水田地帯の真ん中を流れているため、水田排水の特徴を極めて強く反映する河川である。

琵琶湖水については、志賀町近江舞子の雄松崎湖岸から西に約6kmの地点(北湖)、および大津市唐崎ノ松湖岸付近から西に約2kmの地点(南湖)において、夏期晴天時を対象として採水を行った。調査は、滋賀県の所有する琵琶湖調査船はっけん号を利用し、2004年7月13日～7月14日にかけて実施された。

河川水および湖水の採水(イベント調査)は、場所や状況によって二つの方法で行った。まず、ステンレスバケツによる汲み上げが可能な場所についてはこの方法で採水し、これが困難な場所については電気ポンプにて吸引採水を行った後、ステンレス製の40Lまたは100L容器に入れてトラックにて実験室に輸送した。溶存態および懸濁態ダイオキシン類の定量に必要な採水量については、CALUX[®] Assay法の定量限界や河川水のSS濃度などによって判断した。野洲川上流のように極めて低濃度であることが予想される場合には数百Lの河川水を、反対に代掻き流出水のように比較的高い濃度が予想される場合には、最大100L程度の採水を行った(具体的な採水量は表3-2に示す)。



図中の数値は、サンプル数を表す。
但し、水全体(溶存態と懸濁態を合わせて)を1サンプルとする。

図 3-3 河川水および湖水サンプリング調査の分類

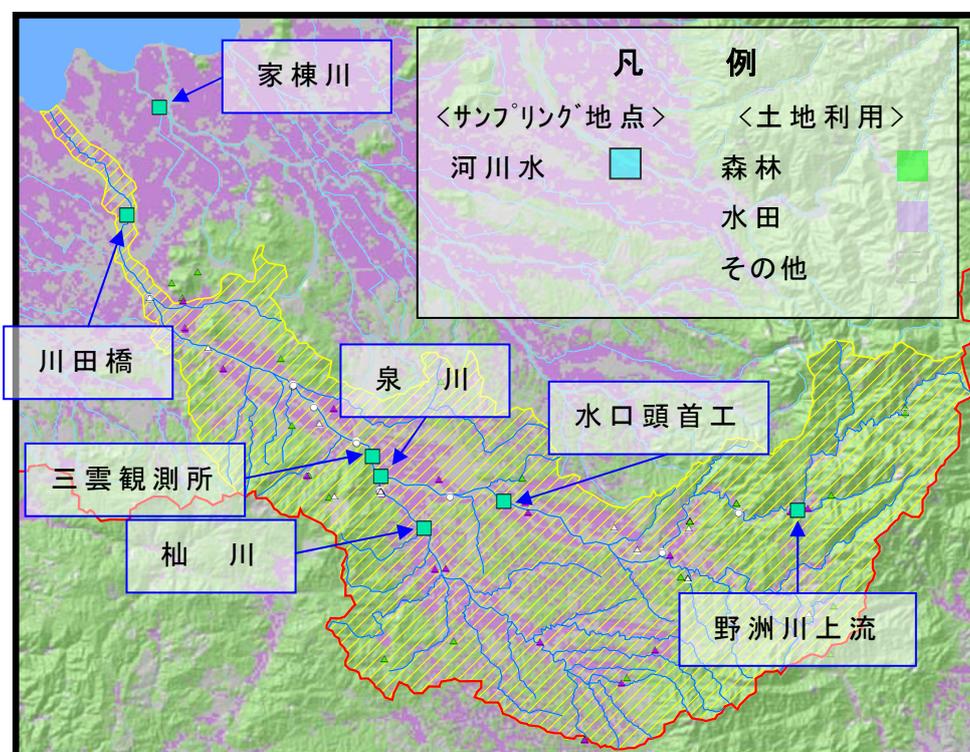


図 3-4 野洲川河川水のサンプリング地点と土地利用分布

第3章 サンプル調査の概要と分析方法

表 3-2 調査分類別水試料一覧と調査日および採水量

調査名1	調査名2	調査名3	調査地点	サンプル数	サンプルID	調査日	採水量(濃縮量, L)	採水方法		
野洲川河川水の調査	イベント調査	晴天時調査	上流	1	YS-UP-F-1	2004/9/22	450	電動ポンプ		
			中流(水口頭首工)	2	YS-MN-F-1 YS-MN-F-2	2004/9/21 2005/12/5	450 445	電動ポンプ		
			中流(三雲観測地点)	1	YS-MK-F-1	2005/10/19	382	電動ポンプ		
			下流(川田橋地点)	1	YS-KW-F-1	2004/9/23	350	電動ポンプ		
			流入支川(杣川)	1	YS-SM-F-1	2005/10/21	407	電動ポンプ		
			流入支川(泉川)	1	YS-IZ-F-1	2004/9/24	350	電動ポンプ		
		降雨流出時調査	上流	2	YS-UP-P-1 YS-UP-P-2	2005/9/6 2005/10/7	120 240	ステンレスバケツ		
			中流(水口頭首工)	2	YS-MN-P-1 YS-MN-P-2	2005/7/26 2005/9/6	131 90	ステンレスバケツ		
			中流(三雲観測地点)	5	YS-MK-P-1 YS-MK-P-2 YS-MK-P-3 YS-MK-P-4 YS-MK-P-5	2005/6/29 2005/7/4 2005/7/28 2005/9/6 2005/9/7	80 115 252 90 103	ステンレスバケツ		
				下流(川田橋地点)	1	YS-KW-P-1	2005/9/7	79	ステンレスバケツ	
				流入支川(杣川)	6	YS-SM-P-1 YS-SM-P-2 YS-SM-P-3 YS-SM-P-4 YS-SM-P-5	2005/6/29 2005/7/4 2005/7/26 2005/8/30 2005/9/6	103 194 60 88	ステンレスバケツ	
					YS-SM-P-6	2005/9/7	117			
					YS-SM-P-7	2005/9/7	117			
			流入支川(泉川)	1	YS-IZ-P-1	2005/6/29	87			
			代掻き流出時調査	上流	1	YS-UP-M-1	2005/5/6	40	ステンレスバケツ	
				中流(水口頭首工)	4	YS-MN-M-1 YS-MN-M-2 YS-MN-M-3 YS-MN-M-4	2005/4/29 2005/4/30 2005/5/6 2005/5/7	100 100 74 45	ステンレスバケツ	
					中流(三雲観測地点)	3	YS-MK-M-1 YS-MK-M-2 YS-MK-M-3	2005/4/29 2005/4/30 2005/5/7	100 95 50	ステンレスバケツ
						流入支川(杣川)	3	YS-SM-M-1 YS-SM-M-2 YS-SM-M-3	2005/4/30 2005/5/1 2005/5/16	25 55 69
				流入支川(泉川)	10		YS-IZ-M-1 YS-IZ-M-2 YS-IZ-M-3 YS-IZ-M-4 YS-IZ-M-5 YS-IZ-M-6 YS-IZ-M-7 YS-IZ-M-8 YS-IZ-M-9 YS-IZ-M-10	2005/4/28 2005/4/29 2005/4/30 2005/5/2 2005/5/4 2005/5/6 2005/5/7 2005/5/12 2005/5/16 2005/5/25	94 40 30 58 55 35 38 43 58 91	ステンレスバケツ
					水田排水河川(家棟川)	1	YS-IM-M-1	2005/5/20	59	ステンレスバケツ
	連続調査	晴天時および降雨流出時調査			中流(三雲観測地点)	29	YS-MK-ISCO-1 ~ISCO-29	2005/11/10 15:00 2005/11/13 19:00	各 1	
					流入支川(杣川)	100	YS-SM-ISCO-1 ~ISCO-100	2005/8/30 16:00 2005/9/9 16:00	各 1	ISCO 6700型 自動採水装置
		代掻き流出時調査			流入支川(泉川)	212	YS-IZ-ISCO-1 ~ISCO-212	2005/4/28 19:00 2005/5/24 16:00	各 1	
	安曇川河川水の調査			中流	1	AD-MD-P-1	2005/10/7	280	ステンレスバケツ	
	琵琶湖水の調査			北湖	1	NLW-F-1	2005/7/13	300		
				南湖	1	SLW-F-1	2005/7/14	300	電動ポンプ	
	合 計				390	-	-	約 7,500 L	-	

3.1.3 河川底質のサンプリング

降雨により流出した表層土壌は河川に流入し、河川内で沈降・巻き上げを繰り返しながら、やがては浮遊砂又は掃流砂として琵琶湖に流出する。河川底質は、こういった流出現象系の途中に位置しているが、ダイオキシン類の流出挙動を推定するうえで二つの要素が重要になる。一つは、ダイオキシン類を多く含んでいる小さい粒子が浮遊懸濁物質(SS)として河川底質に止まらずに流出してしまっていること、もう一つは、少なからず周辺上流域の環境条件(土地利用特性、水理学的特性など)を反映した結果になることである。これらの推定を検証すべく、各流域(姉川流域を除く)で河川底質のサンプリング調査を行った(表 3-1, 図 3-5a, 図 3-5b)。野洲川河川底質のサンプリング調査は、2001年10月下旬と12月上旬および2002年10月に、安曇川と鴨川河川底質は2003年10月下旬と12月上旬にそれぞれ実施された。なお、サンプリングの方法は、底質の表層1~数cm程度をエクマンバージ採泥器又はステンレス製スコップで採取し、表層土壌と同様にステンレス製シリンダーボトルに充填して、実験室まで速やかに冷蔵輸送した。

凡	例
<サンプリング地点>	<土地利用>
河川底質 ○	森林 ■
	水田 ■
	その他 □

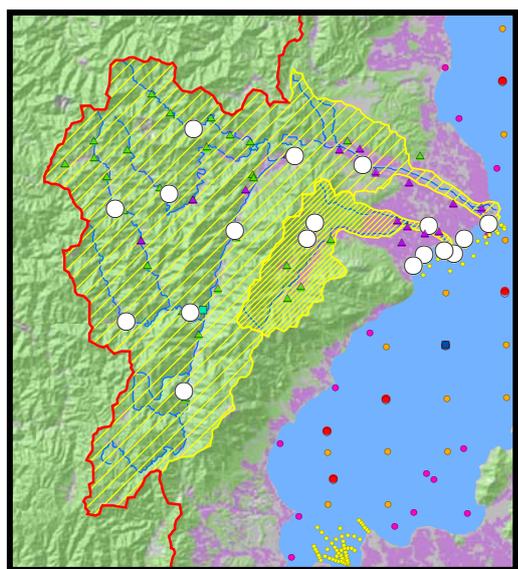


図 3-5a 河川底質のサンプリング地点
(安曇川)

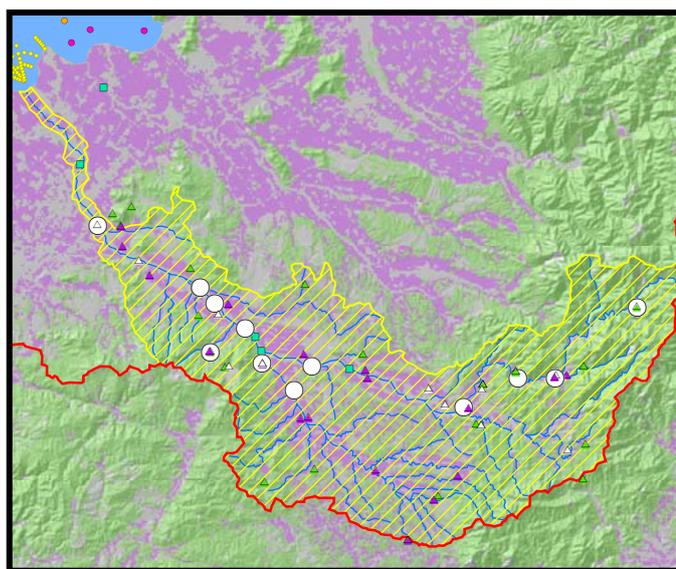


図 3-5b 河川底質のサンプリング地点
(野洲川)

3.1.4 河口底質のサンプルング

先に述べたように、流出した表層土壌の大部分は河川底質に止まることなく、より下流へ流されると考えられる。河口まで到達した粒子は、そこで流速が極端に減少するため、その大部分が沈降する。その観点から考えると河口底質には、ダイオキシン類を多く含む比較的細かい粒子が蓄積されていると予想される。そこで本研究では、各流域において土砂流出系の末端にある河口底質をサンプルングし、表層土壌や河川底質、琵琶湖底質と比較することとした。なお、拡散現象による面的な広がりを考慮するため各流域の河口付近で 10~50 程度のサンプルング地点を設定した(表 3-1 および図 3-2, 図 3-6a~図 3-6c 参照)。

河口底質は場所によって堆積速度が異なり、一般に河口部から遠ざかるほどその堆積速度は遅くなる。 Pb^{210} による年代測定⁸⁹⁾によると琵琶湖北湖の堆積盆で年間 1~2 mm の速度で堆積しているため、河口部付近では少なくともそれ以上の堆積速度であると考えられる。しかし、河口底質は河川の流入水や風などによる巻上げの影響を少なからず受けるため、堆積年代の推定を行うこと自体が適切ではない。よって、本研究では過去数年~数十年分のミクスチャーと予測される表層 10cmの河口底質を対象として、KK式コア採泥器(コアサンプラー、直径 10cm)を利用して採取することとした。

(1) 野洲川河口底質 (サンプルング調査: 2003 年 8 月下旬)

現在の野洲川の河口は、天井河川の解消と流下能力の大幅な増大を図るため、1979 年に改修工事が行われて造られたものであり、これは現在「野洲川放水路」の名で呼ばれている。1979 年以前は図 3-7 のように下流で北流と南流に分岐し、琵琶湖に注いでいた。よって、現在の野洲川河口底質は 1979 年以降に堆積した底質、一方、旧河口付近に堆積した底質は 1979 年以前のもものが主体であると考えられる。ダイオキシン類を多く含む農薬が使用されたのは、1960~80 年代にかけてであるため、旧河口にはその影響が残存しているかも知れない。そこで本研究では、現在の河口からの粒子拡散を考慮して放射状にサンプルング地点を設定するとともに、旧河口付近でも底質を採取した(図 3-6c)。

(2) 安曇川河口底質(サンプルング調査: 2003 年 10 月下旬)

安曇川河口付近では等深線の状況や衛星画像から、河口へ流出した土砂の多くが湖岸沿いに南下することが推測された。本研究でも、この推測に従ってサンプルング地点は湖岸に沿うように設定した(図 3-6b)。なお、沖合 1 km 付近でも底質の採取を試みたが、湖底の勾配が急激に大きくなり、水深が 70 m を超えたために採取が出来なかった。

(3) 姉川河口底質(サンプルング調査: 2003 年 11 月上旬)

姉川河口付近は、安曇川の河口によく似た地形・流出状況であったことから、やはり湖岸沿いにサンプルング地点を設定した(図 3-6a)。

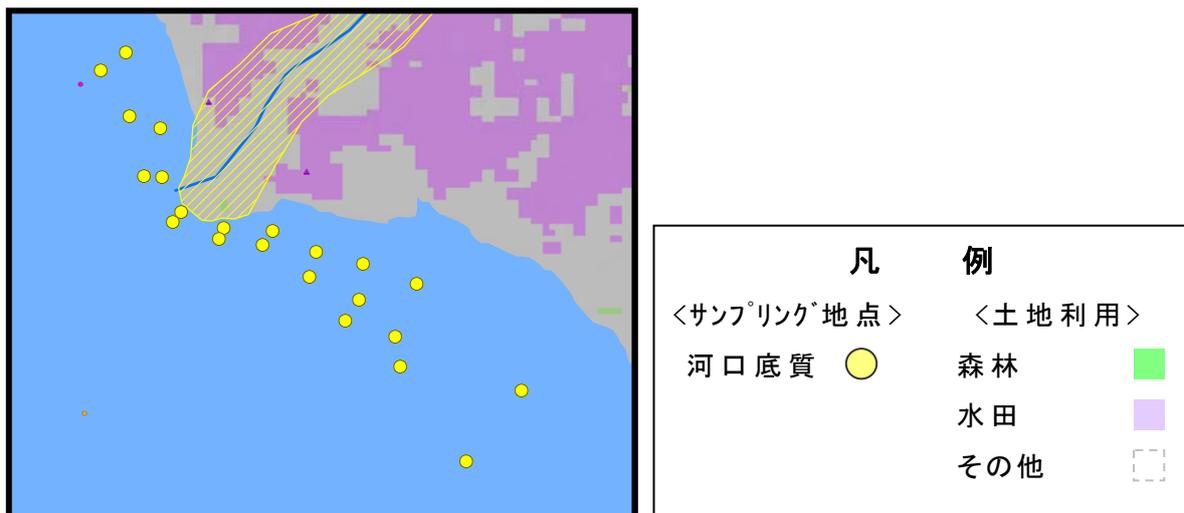


図 3-6a 河口底質のサンプリング地点
(姉川)



図 3-6b 河口底質のサンプリング地点
(安曇川)



図 3-6c 河口底質のサンプリング地点
(野洲川)



図 3-7 野洲川河口付近の河道改修

3.1.5 琵琶湖表層底質と湖岸底質のサンプリング

流域から琵琶湖に流入したダイオキシン類の大部分は、粒子態であることが予想されるため琵琶湖の底質に沈降し、蓄積していくと考えられる。琵琶湖の中心付近の深い場所には、粒径の細かい粒子が到達して沈降しているだけでなく、光分解なども期待できないため、かなりの長期間に渡って歴史的な汚染の足跡が残されている可能性がある。また、逆に湖岸の浅い場所では近傍の流域からの影響が直接的に反映している可能性が高い。これらを考慮し、琵琶湖表層底質のサンプリング地点を規則的に多数設定(図 3-8a)し、また、流域影響の反映しやすい湖岸に沿ったサンプリング地点を設定した(図 3-8b)。

表層底質(泥深 10cm まで)については、琵琶湖全域におけるダイオキシン類蓄積量の空間分布を明らかにするために、北湖および南湖で計 36 地点の底質が採取された。また、一部の地点については表層底質と下層底質(泥深 10~20cm)のダイオキシン類蓄積量を比較するための試料も採取された。2003 年 8 月下旬、2004 年 6 月 1-2 日、7 月 1-2 日、7 月 13-14 日にサンプリング調査が実施され、KK 式コア採泥器またはエクマンバージ採泥器を用いて表層部約 10cm(一部の地点(20 地点)では 10cm~20cm 試料も個別に採取)、湿泥 500g 程度が採取された。

湖岸底質については、集水域の影響を評価するため湖岸近傍(主要な河口付近など)の水深 10m 地点(すなわち 10m コンター上)を 30 地点選定し、KK 式コア採泥器またはエクマンバージ採泥器を用いて表層部約 10cm、湿泥 500g 程度が採取された。湖岸底質のサンプリング調査は、2004 年 11 月上旬に実施された。

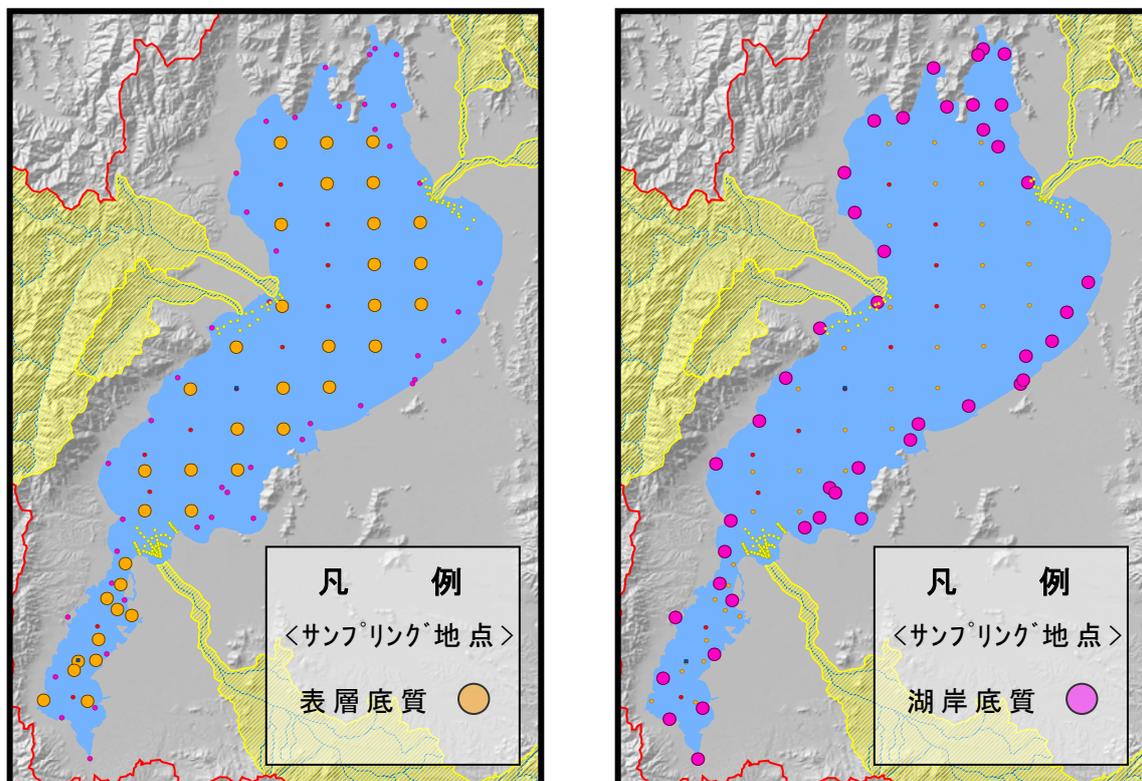


図 3-8a 琵琶湖表層底質のサンプリング地点 図 3-8b 琵琶湖湖岸底質のサンプリング地点

3.1.6 琵琶湖底質コアのサンプリング

琵琶湖底質に含まれているダイオキシン類の鉛直プロファイル进行调查するため、特注大型採泥器(φ19.1cm)を用いて北湖9本、南湖2本、計11本の底質コアを採取した。各コアは浅いもので20cm程度、深いもので30cm以上の深さまで採取し、それぞれ約1cm厚でスライスされた。琵琶湖では深い場所でのマスフラックスが、年間2mm程度¹⁰⁷⁾と言われており、コアをとることによって100年以上前の蓄積状況に遡って歴史的な変遷を明らかにすることが可能になる。採取地点は、琵琶湖を縦断するライン上に等間隔で設定した。本論文では、このうち1地点(図3-2、NLS-1C地点)の結果を用いて解析を行った。

サンプリング調査は、2004年2月18日に北緯35°11'54"、東経135°57'36"、水深約69m地点で実施された。サンプリング方法の概念図を図3-9に示した。滋賀県の所有する琵琶湖調査船はっけん号の船上から、内径19.1cmの円形型アクリル製パイプ(大型採泥器)をワイヤで吊してゆっくりと琵琶湖底質面まで降ろし、泥深40cm程度までの底質コアをパイプ内に挿入させた後、下部をスライド式シャッターで塞いだ状態で船上まで引き上げた。採取された底質コアは、船上にて速やかに1cm厚さ(ただし表層4cmまでは2cm厚さ)で泥深31cmまでを29層にスライスして試料とした(最上層：底質コア#1～最下層：底質コア#29)。

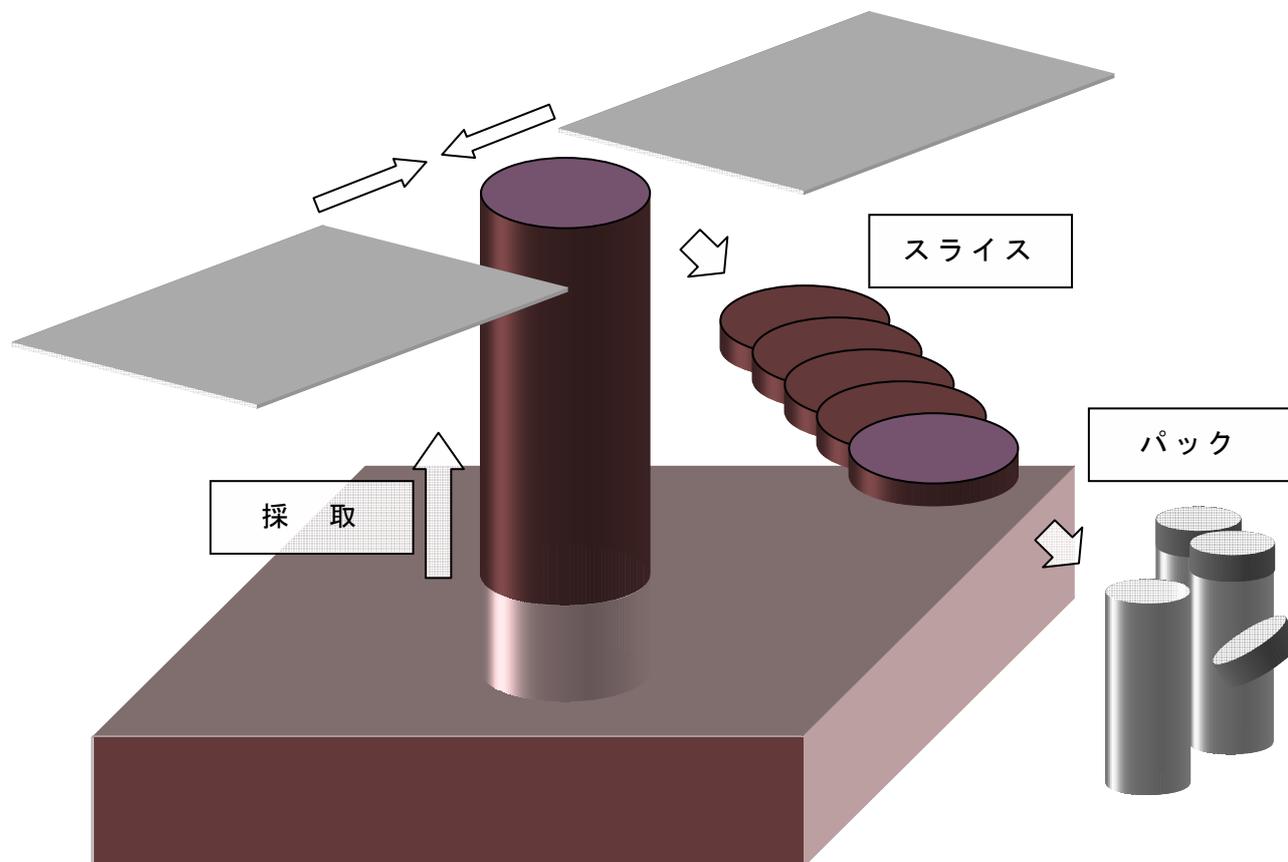


図3-9 琵琶湖底質コアのサンプリング方法

3.2 前処理と分析項目

3.2.1 前処理

本研究で採取された全試料のうち、底質と水を除く試料については、試料の全量が乾燥された。一般に土壌試料などを乾燥する際には、試料の温度を上げることにより水分を水蒸気として蒸発させる加熱乾燥法や自然乾燥法などが用いられるが、本研究では凍結乾燥法を利用した。この凍結乾燥法¹⁰⁸⁾は、乾燥による試料の表面硬化、有機物の成分変化を防ぎ、内部の水分まで完全に除去することが出来るため、その後の分析・定量だけでなく、試料の長期保存にも適しているとされる。凍結乾燥された試料は、孔径 2.0mm のステンレス製ふるいを利用して 2.0mm を超える礫粒土を取り除き、通過した試料 100~200g 程度をステンレス製の容器に入れて冷凍保存(-20℃)した。なお、この 2mm を越える粗い粒子は、有機炭素含有率も低く、ダイオキシン類がほとんど含んでいないことが知られている。

一方、底質(一部の底質は除く)については、含水率を測定するために試料の一部(10g 程度)を採取し、残りの全量は上述と同様に凍結乾燥された。凍結乾燥された試料について、2.0mm を超える礫粒土を取り除き、100~200g 程度をステンレス製の容器に入れて冷凍保存(-20℃)した。なお、底質の粒径は土壌に比べて小さいものも多く、河川底質を除くと試料のほとんど全量が 2.0mm 孔径のふるいを通過している。

大型のステンレス容器に採取された河川水および琵琶湖湖水については、現場又は研究室(流域圏総合環境質研究センター)に持ち帰り、微量有機化学物質濃縮装置(MEWS-2100, EIS Japan 製)を利用して試料の濾過・濃縮処理を行った。微量有機化学物質濃縮装置の外観(図 3-10a)と詳細な構造を(図 3-10b)を図に示す。



図 3-10a 微量有機化学物質濃縮装置(MEWS-2100, EIS Japan 製)の外観

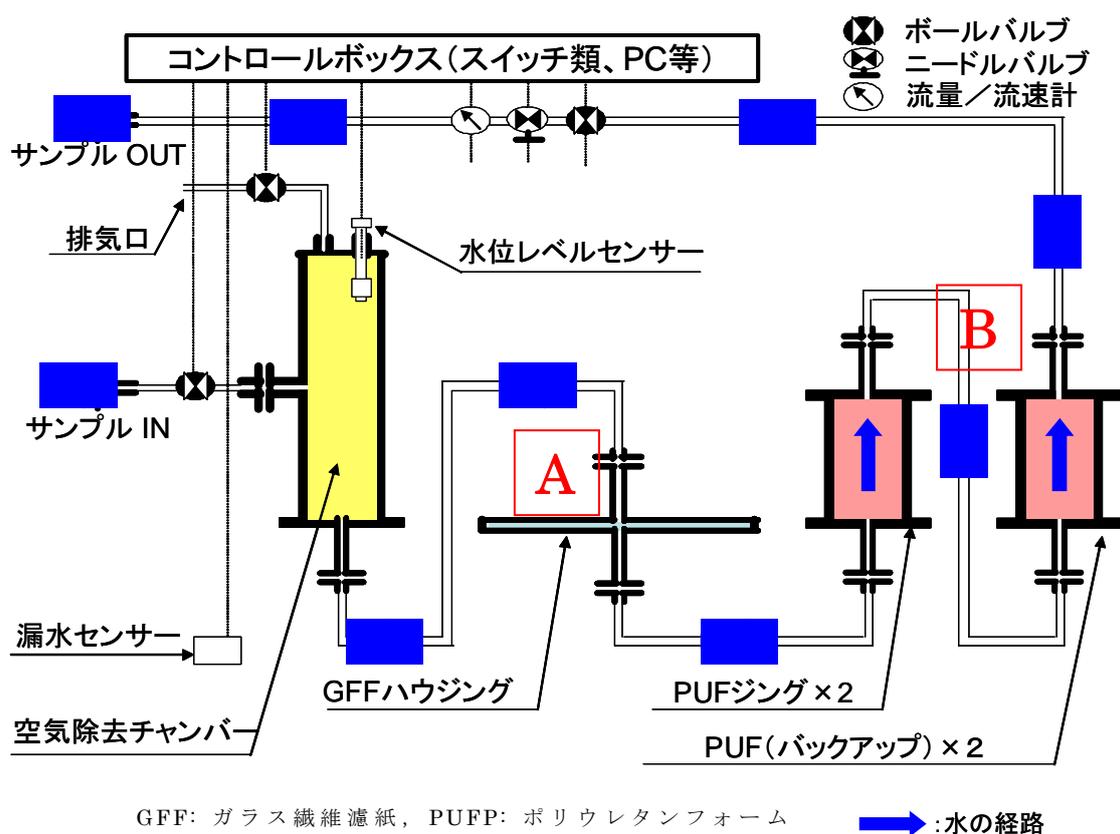


図 3-10b 微量有機化学物質濃縮装置(MEWS-2100, EIS Japan 製)の構造
(図中 A は懸濁物質の濾過, B は溶存物質の収着を行っている部分)

ダイオキシン類を含む水試料は、圧送ポンプにて微量有機化学物質濃縮装置に注入され、最初に水中の気体成分をチャンバーで除去した後、450℃で加熱・放冷されたガラス繊維フィルタ(アドバンテック GFF GC-50, φ 30cm, 孔径 0.5μm)を用いて懸濁物質の濾過(図 3-10b **A** の場所)が行われる。この際に、懸濁態のダイオキシン類はSSとともにGFF上に捕集・濃縮される。GFFを通過した濾液は、次に図 3-10b **B** の場所で、予めソックスレー抽出器によって予備洗浄されたポリウレタンフォームプラグ(PUFP, WS-S-PUFP-110W, φ 100mm×50mm)を通過するが、この際に溶存態のダイオキシン類はPUFPに収着される。PUFPは水道原水および浄水中のダイオキシン類調査マニュアル(厚生省)で採用されており、既にEUなどでも環境水中のダイオキシン類捕集に用いられている¹³¹⁾¹³²⁾。ここまで述べてきた処理は、専用のコントローラにて、流量や総量などを設定することで自動的に処理されるが、本研究のように比較的高いSS濃度の試料水を対象とする場合は、その濃度によって処理の途中で濾紙を交換するなどの適切な対応が要求される。濃縮処理されたGFFとPUFPは、真空乾燥器(VOC-300SD, EYELA)を利用して乾燥され、ステンレス容器に入れた後、ポリエチレン製の袋で溶融密封し、冷凍保存された。

3.2.2 分析項目

ダイオキシン類の挙動に影響を与える土壌特性として、本研究では有機炭素含有率と粒径分布などに着目した。以下にこれらの分析方法について説明する。

(1) 有機炭素含有率 (Organic Carbon Content)

本研究では、各試料の有機炭素量を島津全有機炭素計(TOC-5000,島津製作所製)と固体試料燃焼装置(SSM-5000A,島津製作所製)を使用して定量した。なお、土壌や底質試料中の無機炭素量は、有機炭素量に比べて無視できる量であったことから、測定された全炭素量(TC)をそのまま全有機炭素量(TOC)とし、有機炭素含有率を算定した。

(2) 粒度分布 (Particle Size Distribution)

本研究では、表層土壌や底質などの粒径分布を二つの方法で測定した。表層土壌の粒径分布は、凍結乾燥された試料を孔径 2,000 μm , 500 μm , 250 μm , および 53 μm のステンレス製篩(JIS-Z8801)と超音波ふるい振とう機(UIS250L)を用いて5分画に篩い分け、それぞれの重量を電子天秤(EK-1200A)で標定して算定した。一方、河口底質、琵琶湖表層底質などの粒径分布については、粒径が細かいため、レーザー回折式粒度分布測定装置(SALD-2100,島津製作所)を用いて粒度分布を測定した。また、河川底質の粒径は非常に大きかったため測定しなかった。

(3) ダイオキシン類濃度 (Dioxins TEQ)

ダイオキシン類濃度の定量には、CALUX[®] Assay法とHRGC/HRMS法が併用された。乾燥後の全試料についてCALUX[®] Assay法による分析が行われ、全試料数の約1割について、CALUX[®] Assay法の再現性の検証や同族・異性体分析の解析などのためにHRGC/HRMS法による分析が行われた。なお、既に述べてきたように特に指定の無い場合は、ダイオキシン類毒性濃度(TEQ)はCALUX[®] Assay法による定量値を示すものとする。ダイオキシン類の詳細な分析方法については、次節(第3章第3節)で説明する。

(4) 含水率 (Water Content)

底質試料(河川底質を除く)については、JIS A 1203の規格に基づいて含水率の分析を行った。この分析結果は、マスフラックスの推定、堆積年代の推定、およびダイオキシン類の底質蓄積量の推定などに用いられる。

(5) Pb-210法による堆積年代の分析

底質コアの試料について、その層別堆積年代を推定するために、試料中の放射能(Pb210, Pb214, Cs137など)が測定された。放射能は、ORTEC製低エネルギー用HPGe半導体検出器(LO-AX/30P)に4096チャンネル波高分析器を接続して γ 線スペクトロメトリーで測定された。測定試料は、内径5.5cmのプラスチック容器に軽く圧入し、検出器に密着して計測した。堆積速度の計算はPb-210法^{59),109)110)}を用いて決定した。また、Pb214やCs137濃度は、年代推定の正当性を検証するために利用された。推定方法の詳細は、上述の参考文献を参照されたい。

3.3 ダイオキシン類の測定方法

3.3.1 CALUX[®] Assay法とHRGC/HRMS法の比較

第1章でも述べたように、CALUX[®] Assay法はHRGC/HRMS法に比べ、①分析にかかる時間が短い、②コストが安い、③分析試料が少量で済む、④TEFの設定されていない未知の毒性物質にも反応するなどの特徴を有する。これはCALUX[®] Assay法に用いる細胞(ダイオキシン類応答性組換え細胞HIL6.1c2を導入したマウス肝ガン細胞Hepa1c1c7)がダイオキシン類に対して高感度であることと、前処理が簡便でありながら抽出・精製技術にも優れていることによる。本研究プロジェクトで行われたサンプルング調査では試料数が数百以上となっている。これらの多くのサンプルの汚染状況を把握するための測定法としては、迅速で安価なCALUX[®] Assay法が極めて有効であると考えられる。

さらに、図3-12に示すようにCALUX[®] Assay法とHRGC/HRMS法では比較的良い相関が得られた。図には、本研究で得られた表層土壌、河口底質、琵琶湖底質サンプルの中からそれぞれ5~10程度選択し、定量されたダイオキシン類濃度を示しているが、他の環境媒体など多くのサンプルにおいても既に良い相関が得られている¹¹⁾。良好な相関が得られる理由としては、図3-11に示すようにCALUX-TEF¹³⁷⁾とWHO-TEFとが近い値をとることからも説明できる。

このように多くの長所を有する一方、CALUX[®] Assay法では同族・異性体分布を求めることはできない。これは、CALUX[®] Assay法が分離分析法ではなく、毒性発現メカニズムを利用することで総括的にTEQ濃度を求めるバイオアッセイ法であることによる。そこで本研究では、CALUX[®] Assay法で測定したサンプルの中から特徴的なサンプルをHRGC/HRMS法で測定することで、CALUX[®] Assay法とHRGC/HRMS法の互いの長所を生かしながら、効率良く分析を進めることとした。HRGC/HRMS法を用いることの利点は、ダイオキシン類の同族・異性体それぞれの質量情報をもとに詳細な分布・構成が定量されるため、起源ごとの影響を分析することが可能になる点である。すなわち、表層土壌と下流域の底質のダイオキシン類濃度分布に、大気中ダイオキシン類や過去に使用された農薬不純物としてのダイオキシン類がどの程度影響しているのか、あるいはどの程度流出しているのかといった発生源影響の定量・定性的な評価が可能になる。

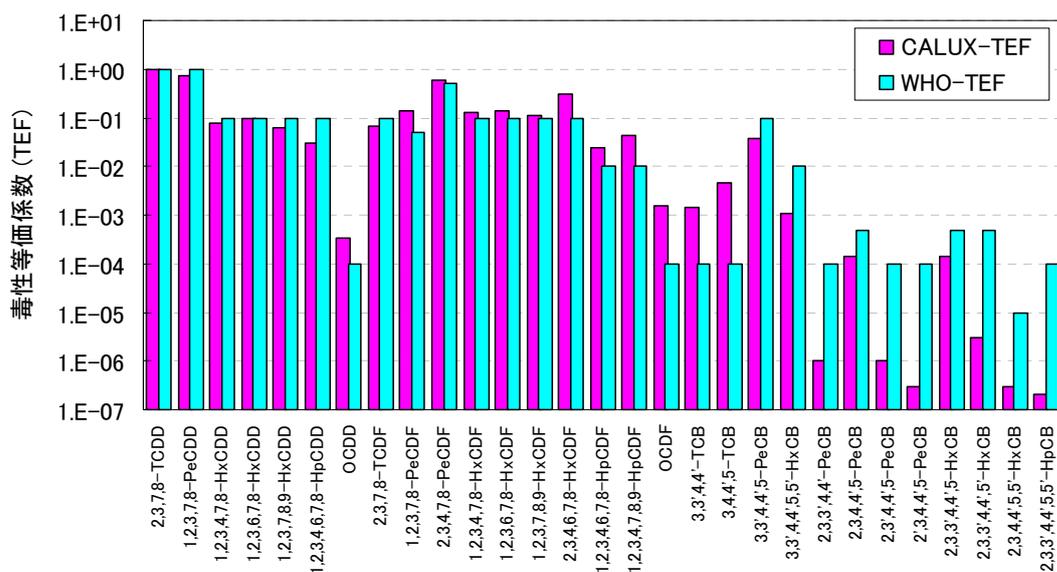


図 3-11 CALUX-TEF¹³⁷⁾とWHO-TEFの比較

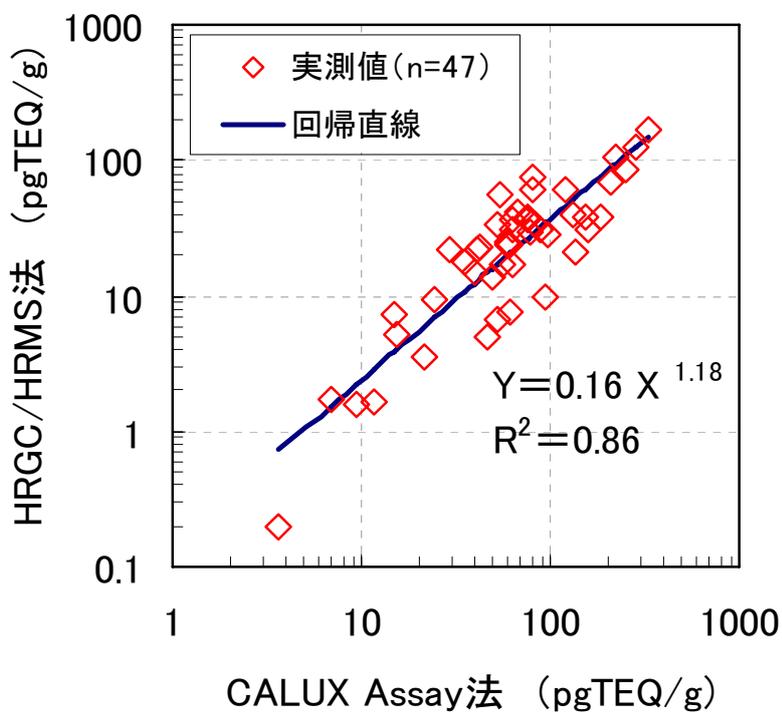


図 3-12 CALUX[®] Assay法とHRGC/HRMS法によるダイオキシン類濃度の相関

3.3.2 CALUX[®] Assay法の測定原理(図 3-13)

ダイオキシン類などの多環芳香族炭化水素類はリガンドとして細胞内で AhR(Aryl hydrocarbon Receptor: 多環芳香族レセプター)と呼ばれるたんぱく質と結合する。この複合体を細胞の中に運搬するたんぱく質 ARNT(AhR 核内輸送たんぱく質)がこのリガンド-AhR複合体にさらに結合し、三者の複合体が核の中に侵入する。この複合体が XRE(異物応答配列)に結合すると、CYP1A1 等の遺伝子を発現させるが、CALUX[®] Assay法ではこのCYP1A1 に相当する遺伝子がホタルのルシフェラーゼをコードする遺伝子に組み換えられたマウス肝ガン細胞(Hepalclc7)を使用している。この遺伝子が mRNA に転写され、翻訳させることでダイオキシン類の量に応じたルシフェラーゼが生成される。したがって、試料中のダイオキシン類をルシフェリン-ルシフェラーゼの発光量に置き換え、試料中のダイオキシン類濃度を定量することが可能になる。

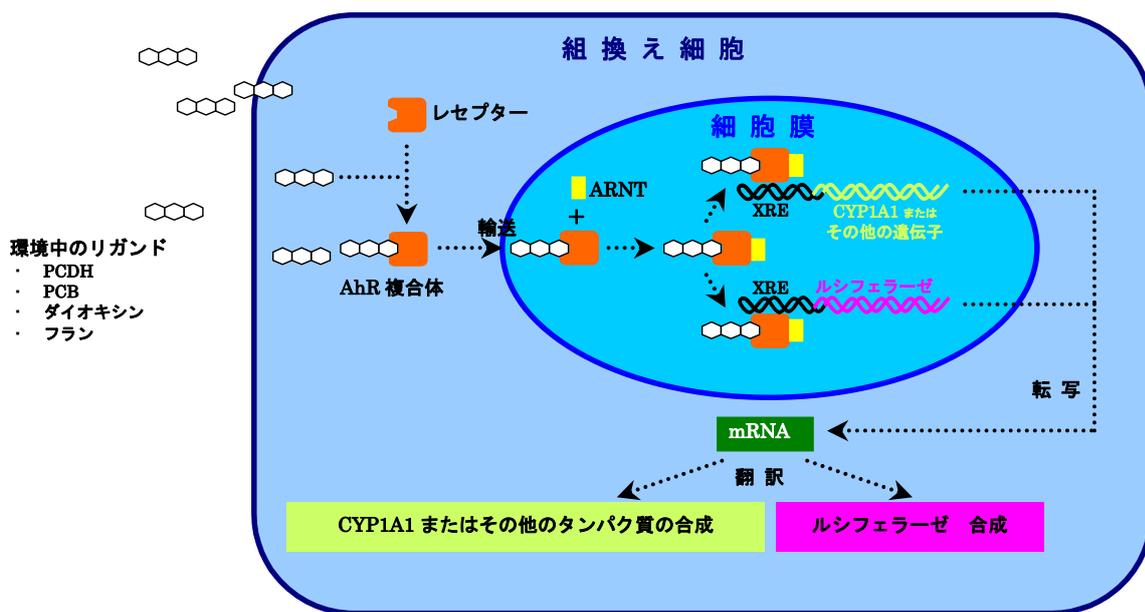


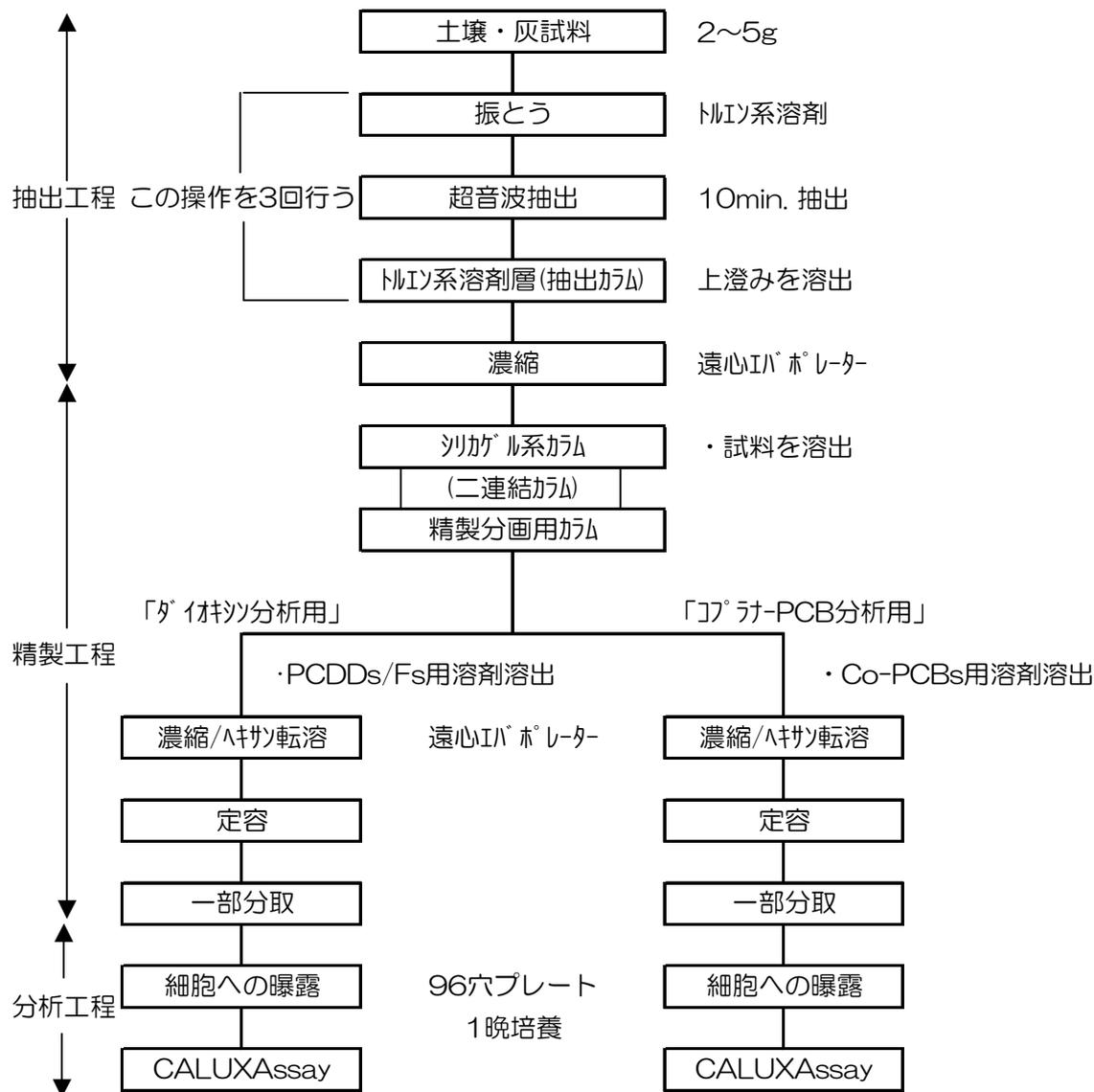
図 3-13 CALUX[®] Assay法の測定メカニズム

3.3.3 CALUX[®] Assay法の測定方法

CALUX[®] Assay法によるダイオキシン類の分析のフローを図 3-14 に示す。また、暴露・アッセイ工程のフローを図 3-15 に示す。まず土壌試料の有機溶媒抽出液(トルエン系溶剤を用いた超音波抽出)から硫酸ナトリウム、セライトによって水分および粒子を除去する。さらに、シリカゲルに吸着された硫酸と土壌から抽出された共存有機物とを反応させることにより、共存有機物を除去または分解する。この精製過程において、PAHsをはじめとするAhR活性を有するダイオキシン類以外の物質は効率的に除去される。その後、活性炭に一旦ダイオキシン類を吸着させ、溶出力が異なる有機溶媒を溶出液として用いることで、Co-PCBsとPCDDs/DFsを分画する。

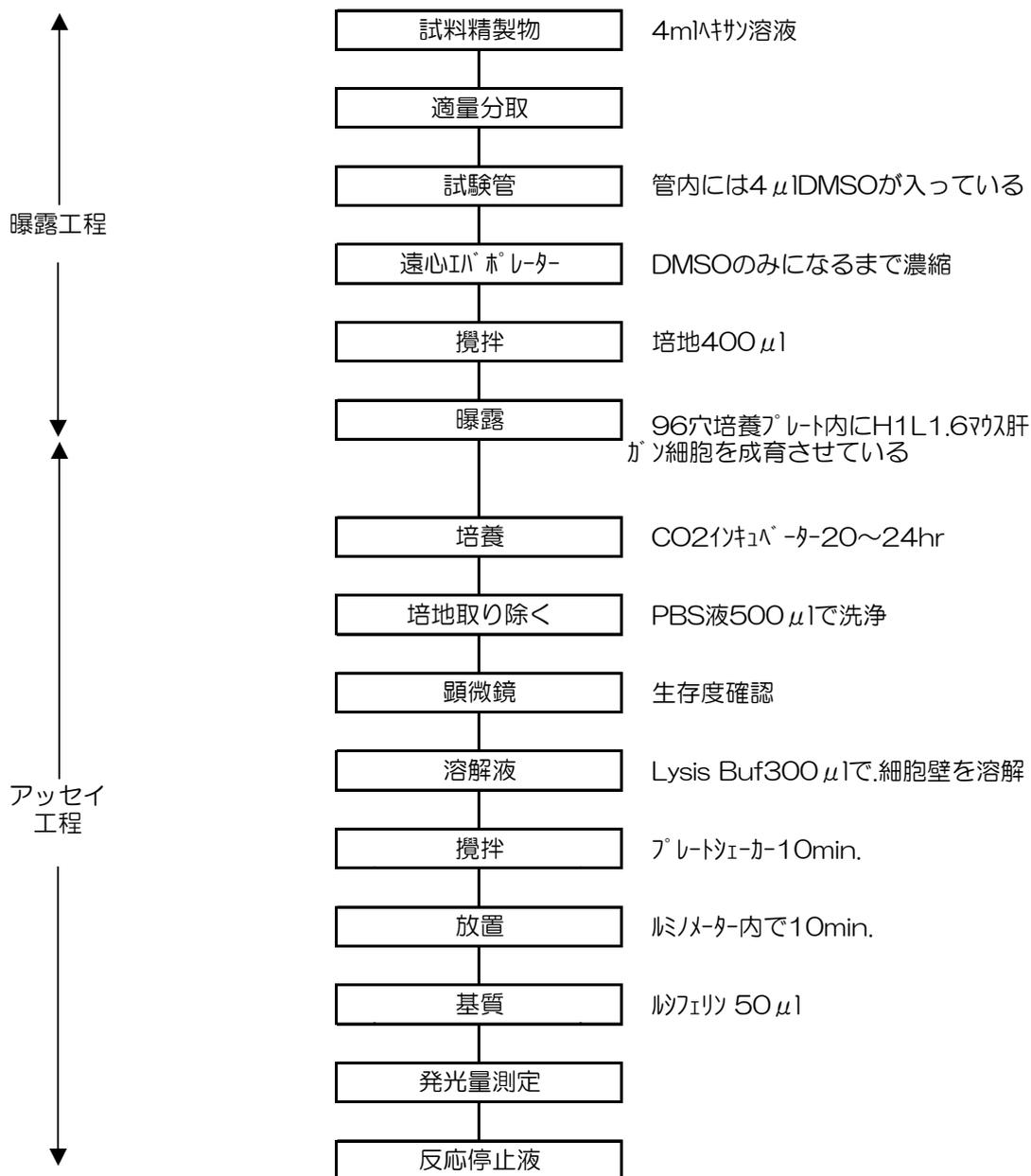
分画した精製液の一部およびダイオキシン標準液を取り、DMSO転溶し、H1L1.6マウス肝ガン細胞を成育させた96穴プレートに曝露する。1日CO₂インキュベーター内で培養後、PBS液で培地を取り除き、さらにLysis Bufにより細胞壁を溶解させる。細胞壁を溶解することにより細胞外に放出されたルシフェラーゼはルミノメーターを用いて測定される。

CALUX[®] Assay法とHRGC/HRMS法の抽出・精製工程を比較するために、HRGC/HRMS法(ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル,平成12年1月,旧環境庁)によるダイオキシン類の分析方法の概要を図 3-16 に示した。HRGC/HRMS法では機器にかかる負担を最小限に抑え、また、定量精度を向上させるために煩雑な精製作業が要求される。このことはCALUX[®] Assay法の前処理時間が約10時間に対して、HRGC/HRMS法では少なくとも4日必要であることから明らかである。



概要;超音波抽出後、シリカゲル系カラム+精製分画用カラムの二連結カラム精製でPCDDs/Fs、Co-PCBsを分画し、各画分ごとにCALUX分析を行う。

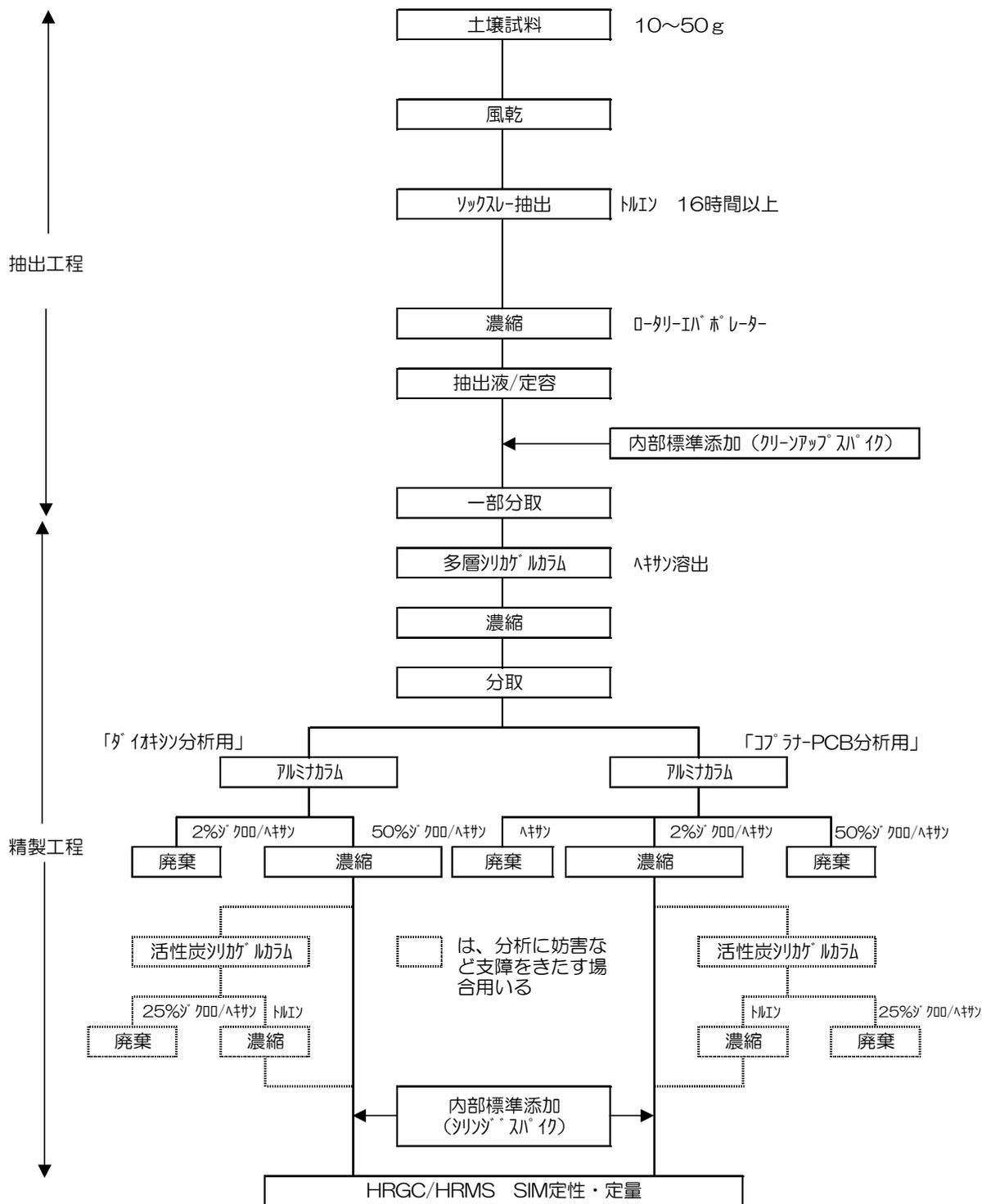
図 3-14 CALUX[®] Assay法によるダイオキシン類の分析フロー



概要; 精製液の一部及び、ダイキシン標準液を取り、DMSO転溶し、96穴プレートに曝露する。1日CO2インキュベーター内で培養後、培地を取り除き、細胞を溶解させる。ルミノメーターを用いて、ルシフェラーゼ活性を測定する。

備考; プレート内には、毎回、2378TCDD標準曲線(250、125、62.5、31.2、15.6、7.8、3.9、1.9、0.9、0.5ppt)及びDMSO、Quality Control用DXN及びPCBを入れる。試料と同様の一連の操作を行う。

図 3-15 曝露・アッセイ工程の詳細



概要: 試料を風乾後、ソックスレー抽出し定容、一部分取後、多層シリカ精製後、PCDDs/Fs、Co-PCBs精製用に半量分取し、各分析項目ごとにアルミナ精製を行う。妨害等考えられる場合、活性炭精製を行う必要も出てくる。

図 3-16 HRGC/HRMS 法によるダイオキシン類の分析方法の概要

3.4 第3章のまとめ

第3章では、以降の各章(第4章～第6章)で解析される前に、本研究で実施された多くの調査、試料媒体についてサンプルング地点や方法などを詳しく説明した。また、採取された試料の前処理方法や分析項目について、その方法とともに説明した。特に、本研究で主に用いられたダイオキシン類濃度の定量手法(CALUX[®] Assay法)については、従来からのHRGC/HRMS法と手法や分析結果を比較しながら詳しく説明した。CALUX[®] Assay法は、第1章第3節で述べられたように、一部公定法として認可を受けた分析方法であり、本研究では以降の章で特に指定の無い場合はこの方法によるダイオキシン類濃度を用いて解析を進めた。

第4章 陸域圏を対象にしたダイオキシン類の起源と蓄積量分布の推定

これまでの研究では特に水田土壌におけるダイオキシン類汚染が指摘され主な調査対象となってきたが、一部の研究では人為的な影響の少ないと考えられる森林土壌にもダイオキシン類が蓄積されていること³⁹⁾が報告されている。筆者らは、この原因が森林植生のダイオキシン類収着能の大きさにあると予測し、大気から森林土壌へのダイオキシン類供給の系が無視できないことを指摘してきた⁴⁰⁾⁴¹⁾。また、流域圏を単位とした森林土壌と水田土壌への蓄積量の比較やその分布の推定という観点での研究調査は極めて事例が少ない。そこで本章では、琵琶湖流域の陸域土壌(森林土壌、水田土壌、その他)を対象にして実施されたサンプリング調査およびその分析結果をもとに、ダイオキシン類の流域土壌への蓄積状況やその起源および空間分布などを定量的に評価した。

第1節では、第3章で説明されたサンプリング調査の中から主に陸域土壌に関する分析結果を用いて、ダイオキシン類濃度と土壌特性(特に有機炭素含有率)との関連性について土地利用および流域別に考察し、蓄積特性の解明とともにその汚染源(大気由来、農薬由来)について推定した。また、土壌試料のサンプリング地点ごとにダイオキシン類濃度の空間マッピングを行った。第2節では、森林土壌中ダイオキシン類の主要な起源である焼却場(大気)由来のダイオキシン類⁴²⁾について、大気拡散モデルADMER(Atmospheric Dispersion Model for Exposure and Risk assessment)⁴³⁾を用いた大気挙動の計算を行い、大気濃度と陸域土壌への沈着量(湿性/乾性沈着量)を推算した。この結果をもとに、琵琶湖流域を対象にして土壌中ダイオキシン類の汚染状況の空間分布を推定した。第3節では、森林土壌における焼却場(大気)由来のダイオキシン類蓄積量を定量的に見積もり、その蓄積性について言及した。

4.1 土壤中ダイオキシン類に与える粒子特性の影響と起源の推定

4.1.1 試料媒体別のダイオキシン類

本研究では、4つに分類(森林, 水田, 畑, その他)された陸域土壌に加えて、河川底質(一部本章と第6章), 河口底質(一部本章と第6章)といった様々な試料をサンプリングした。これら試料媒体別のダイオキシン類濃度の特性について、本実験で得られたデータをもとに説明する。

野洲川流域, 安曇川流域および姉川流域に関して得られた試料のダイオキシン類濃度を、試料媒体別に平均して図4-1に示した。各試料の数は、表3-1にまとめている。どの流域においても水田ではその他の土地利用に比べて高い値を示したことから、過去に使用されたPCPやCNPなどの農薬不純物としてのダイオキシン類の影響が、現在も残存していることが示唆された。また、水田だけでなく森林にも、比較的高濃度のダイオキシン類が蓄積されていることが明らかとなった。河口底質のダイオキシン類は、陸域土壌のそれに比べて低い値で分布していたが、河川底質よりも2~数倍程度高い値となった。これは、流出したダイオキシン類が、土壌粒子(SS)とともに河川を通過し、河口付近で急激に流速が遅くなるため、SSとともに沈降していることを反映した結果である。流域間の比較をすると、野洲川流域がいずれの媒体においても最も高い濃度となっている。これは、既に第2章の表2-5などで述べてきたように、汚染源の影響が最も大きいことによると考えられる。次項では、この汚染源の影響について考察する。

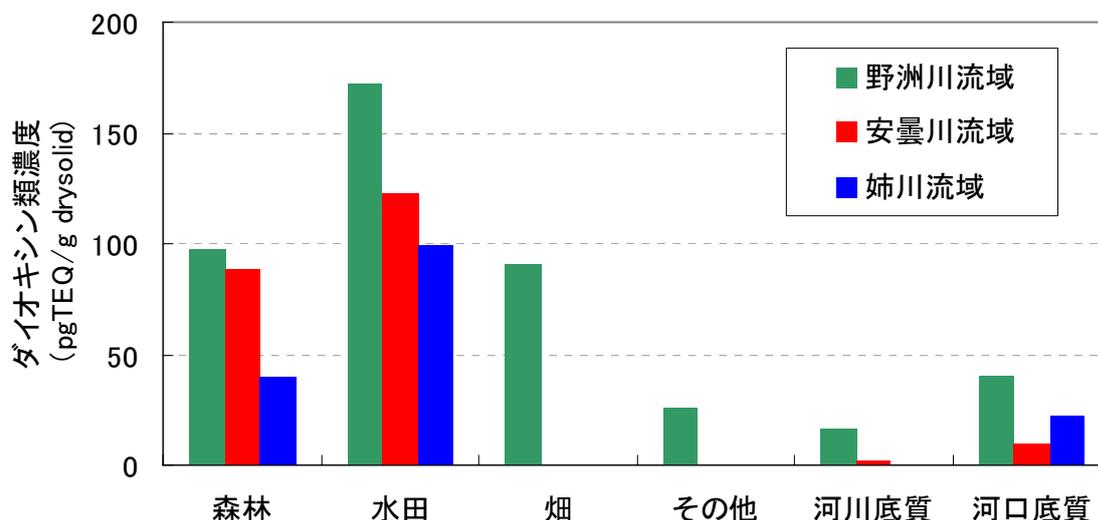


図4-1 試料媒体別の平均ダイオキシン類濃度

(但し、安曇川流域の畑・その他、姉川流域の畑・その他・河川底質についてはサンプルを用意していないため本図には示さない)

4.1.2 ダイオキシン類の挙動に与える有機炭素含有率の影響

野洲川流域，安曇川流域および姉川流域の陸域土壌について，ダイオキシン類濃度と有機炭素含有率の関係を図 4-2 に示した．水田土壌に着目すると，有機炭素含有率が低い(全試料の平均値は 2.1%)にもかかわらず非常に高いダイオキシン類濃度(全試料の平均値は 128pgTEQ/g)が検出されている．図中では特に流域ごとに区別していないが，いずれの流域についても同様の傾向が見られ，これらの結果から，先に述べた水田土壌におけるダイオキシン類が人為的な影響によるといった推測を，さらに強く裏付けることとなった．一方，森林では両流域ともにダイオキシン類濃度が有機炭素含有率に強く依存していること(すなわち比例関係であること)が分かった．これは，森林におけるダイオキシン類の起源(供給)が人為的なものではなく，大気からの沈着(大気由来)であることを示唆する結果である．これら起源に関する推測は，次項でもダイオキシン類の同族・異性体分布を用いて議論する．

次に，森林土壌におけるダイオキシン類濃度と有機炭素含有率との比(傾き)について着目する．図 4-2 から分かるように，安曇川流域と姉川流域では，回帰直線の傾きがほぼ同じであるが，野洲川流域に関しては 1.6 倍程度高い値となっていた．これは第 2 章第 4 節第 2 項で述べた流域特性の違い(特に図 2-17)によるものであると考えられる．つまり，野洲川流域周辺の方が安曇川・姉川流域に比べて，圧倒的に焼却処理場が多いためであり，これによって大気中ダイオキシン類濃度も高くなっている可能性が高い．実際に滋賀県による大気中ダイオキシン類濃度の調査では，野洲川流域付近で $0.114\text{pgTEQ}/\text{Nm}^3$ ，安曇川流域付近で $0.062\text{pgTEQ}/\text{Nm}^3$ と報告されているが，これは回帰直線の傾きの異なりとほぼ対応した比となっている(大気濃度データは平成 11 年～14 年の平均値)．以降，本論文では回帰直線の傾き，すなわち有機炭素あたりのダイオキシン類濃度をダイオキシン類汚染レベルと表記する．

陸域土壌におけるダイオキシン類の起源は，①大気中ダイオキシン類が湿性・乾性沈着によって陸域土壌へと移行する経路，②ダイオキシン類を多く含む物質(農薬など)が人為的に陸域土壌に供給される経路，の二つに大別されるが，本研究の有機炭素濃度を考慮した結果から，森林土壌においては①の影響のみを反映し，水田土壌では①に加えて②が大きく影響していることが推測された．

一方，河川底質は総じて粒径が粗く，有機炭素含有率もダイオキシン類濃度も非常に低い値であった(図 4-3)．このことから流出した陸域土壌のうち，粒径の細かい粒子が河川底質にとどまらずに，より下流域に運ばれているという可能性が予測された．しかしながら，一部の底質(杣川下流)では近郊の集水域(水田域)の影響を強く反映した結果となった．

さらに代表粒径と有機炭素含有率の関係を調べた結果からは，試料媒体ごとに粒径の細かい粒子ほど有機炭素を多く含んでいることも確認された．これは，小

さい粒径ほど比表面積が大きくなるため、収着部分・部位も増加するといったことを反映している結果である。

これらの結果をまとめると、ダイオキシン類を多く収着している粒径の細かい陸域土壌ほど降雨と共に流出しやすい傾向にあるが、これらの粒子は河川底質として堆積しにくく、河川水と共に SS として輸送され、最終的には琵琶湖の底質に堆積するものと推測された。

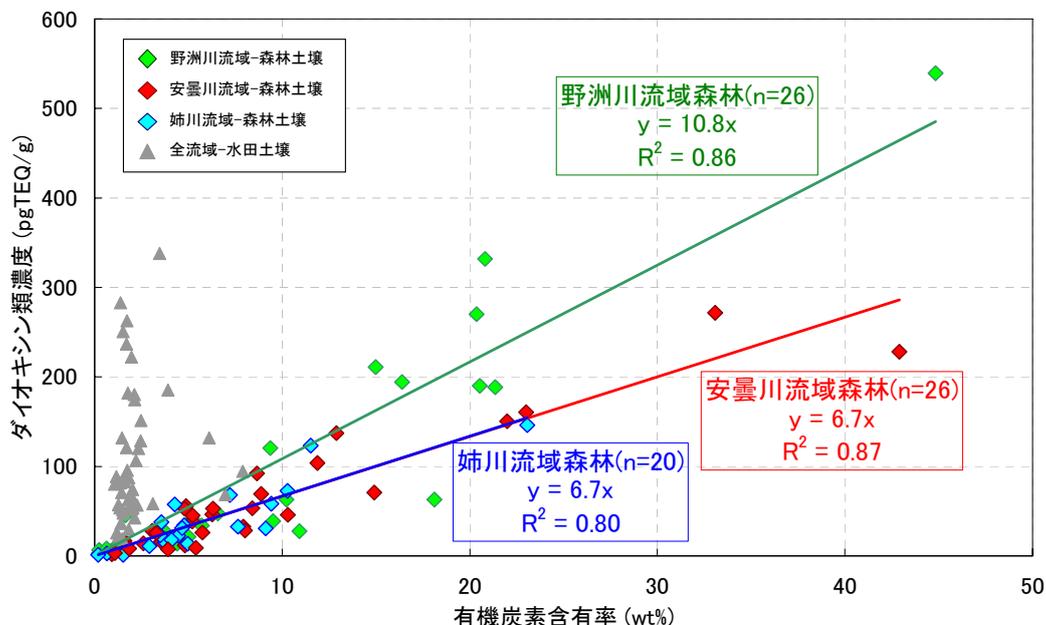


図 4-2 陸域土壌中ダイオキシン類濃度と有機炭素含有率の関係

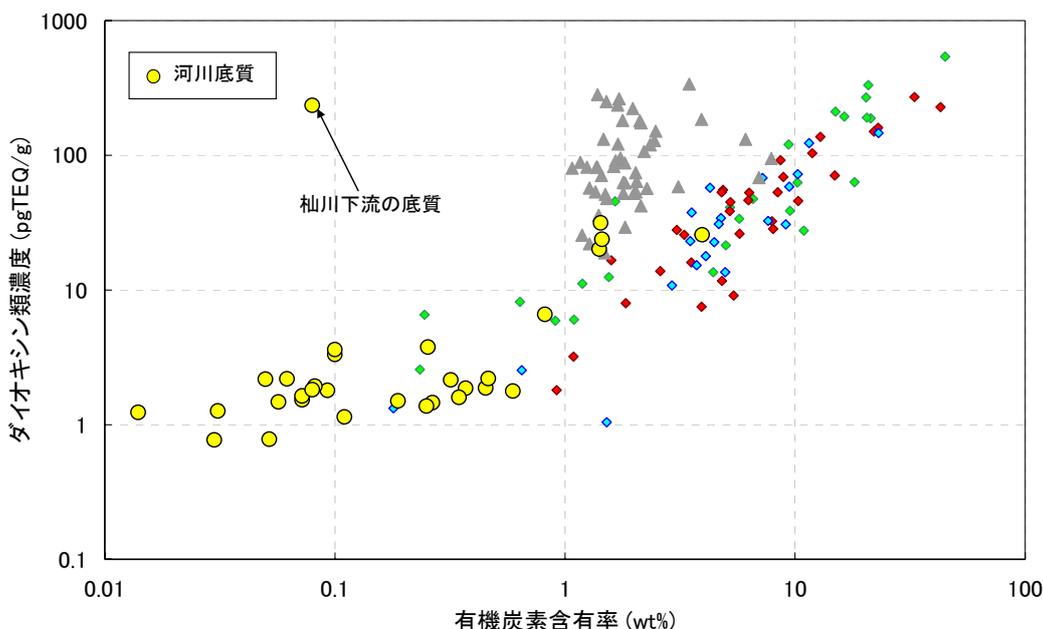


図 4-3 ダイオキシン類濃度と有機炭素含有率の関係
(河川底質と陸域土壌の比較、陸域土壌の凡例は図 4-2 と同じ)

4.1.3 ダイオキシン類の同族・異性体分布と流域特性の比較

野洲川流域の森林土壌(5 サンプル)と水田土壌(5 サンプル)の同族・異性体分布を図 4-4abに示す. この測定結果は, HRGC/MRMS法による結果を示している. 森林土壌に関してはOCDD が最も多く, 次いで 1,3,6,8-TCDD, 1,3,7,9-TCDDの順になっており, これらの異性体が全体のほとんどを占めている. 一般に, 森林土壌ではOCDDが多い¹¹²⁾と言われており, 本研究でも同様の結果となったが, 1,3,6,8-TCDDが比較的多いことが気になる. 一方, 水田土壌に関しては, 主要な同族・異性体構成は森林土壌と同じであるが, 1,3,6,8-TCDDの占める割合が森林土壌の場合よりも高くなっている(~70%). 1,3,6,8-TCDDはCNPに特異的に多く含まれており, よって農薬の影響指標となることから, 野洲川流域の水田土壌には, 現在も農薬由来のダイオキシン類が残存していることを裏付ける結果となった. 1,3,6,8-TCDDはTEFが 0 のため毒性には寄与しないものの, 上記に述べたように起源を推定するための重要な指標となる. サンプルごとの同族・異性体構成比のばらつきについては, 起源負荷の割合が異なることに起因するものと考えられる. なお, 本論文には示さないが安曇川流域の森林・水田土壌の測定結果にも野洲川流域と同様の傾向が確認されている.

野洲川流域の森林土壌で, 1,3,6,8-TCDD がやや高くなった理由については, 水田土壌のダイオキシン類が何からの理由で森林に移行したこと, あるいは森林保全事業に基づく森林への農薬散布などが予測された.

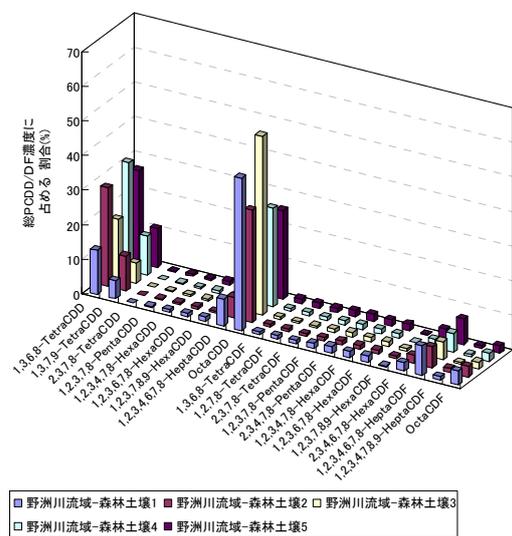


図 4-4a 野洲川流域の森林土壌におけるダイオキシン類同族・異性体分布

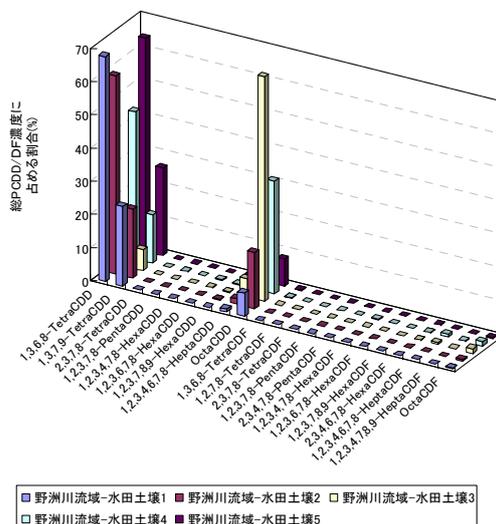


図 4-4b 野洲川流域の水田土壌におけるダイオキシン類同族・異性体分布

4.1.4 陸域圏におけるダイオキシン類分布の視覚化

本項では、GISソフト ArcView を用いて、本研究で得られた成果を図示する。結果に対する考察は前節などで既に述べたので、ここでは図の説明までです。これらの図示は、前節までの説明の理解を助けるものであるため、適宜参考にされたい。なお、各流域の縮尺や棒グラフのスケールは同じに設定してある。

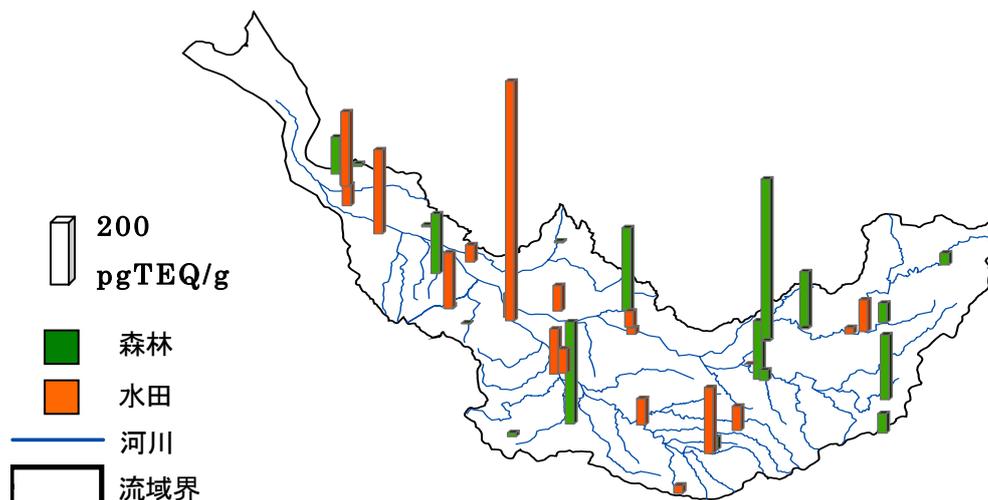


図 4-5a 野洲川流域におけるダイオキシン類濃度分布
(陸域土壌)

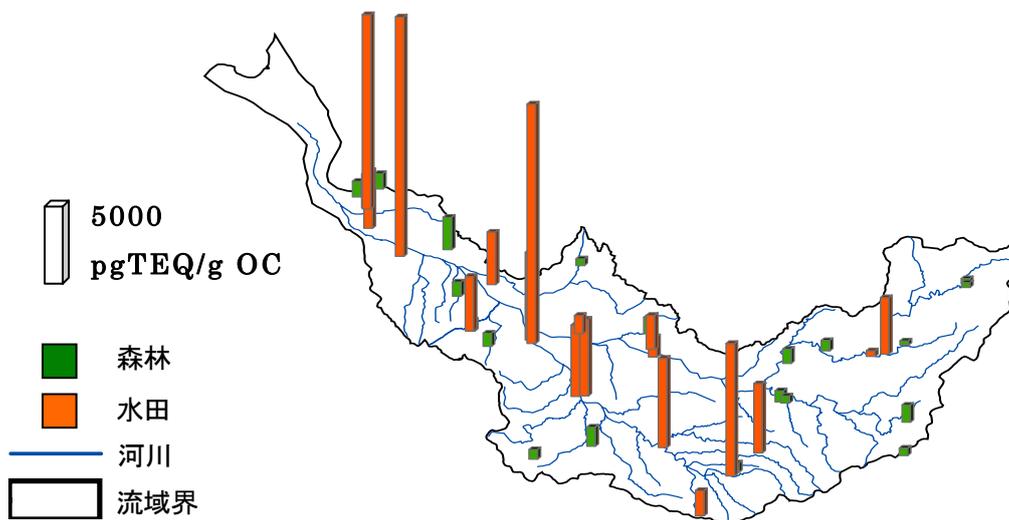


図 4-5b 野洲川流域におけるダイオキシン類汚染レベルの分布
(陸域土壌)

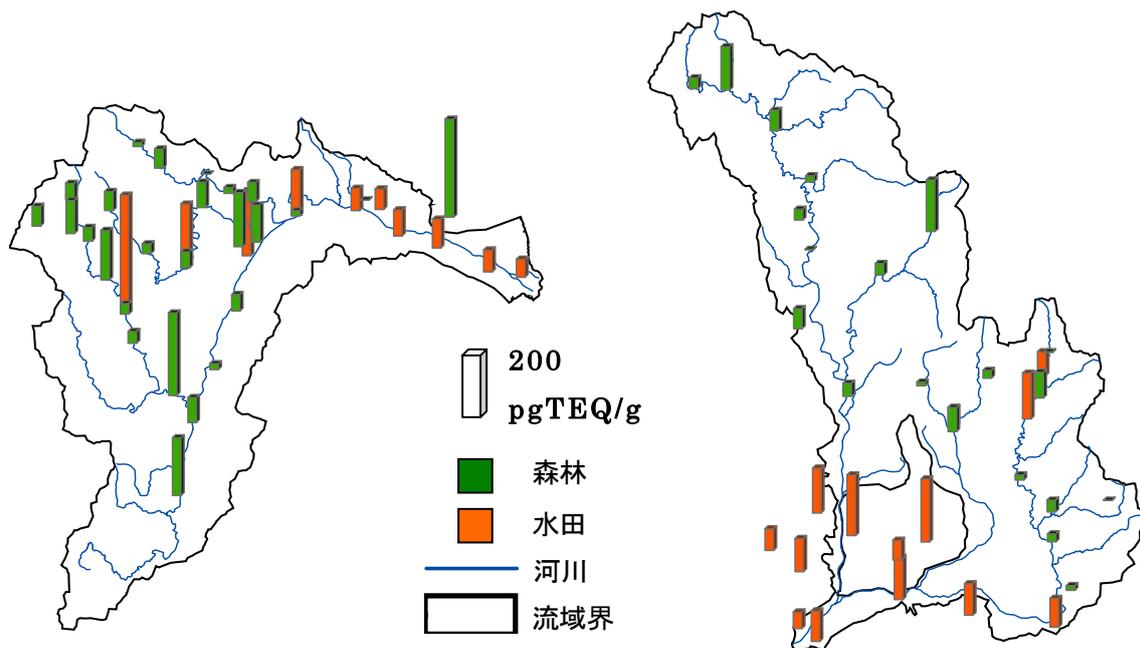


図 4-6a 安曇川流域におけるダイオキシン類濃度分布(陸域土壌)

図 4-7a 姉川流域におけるダイオキシン類濃度分布(陸域土壌)

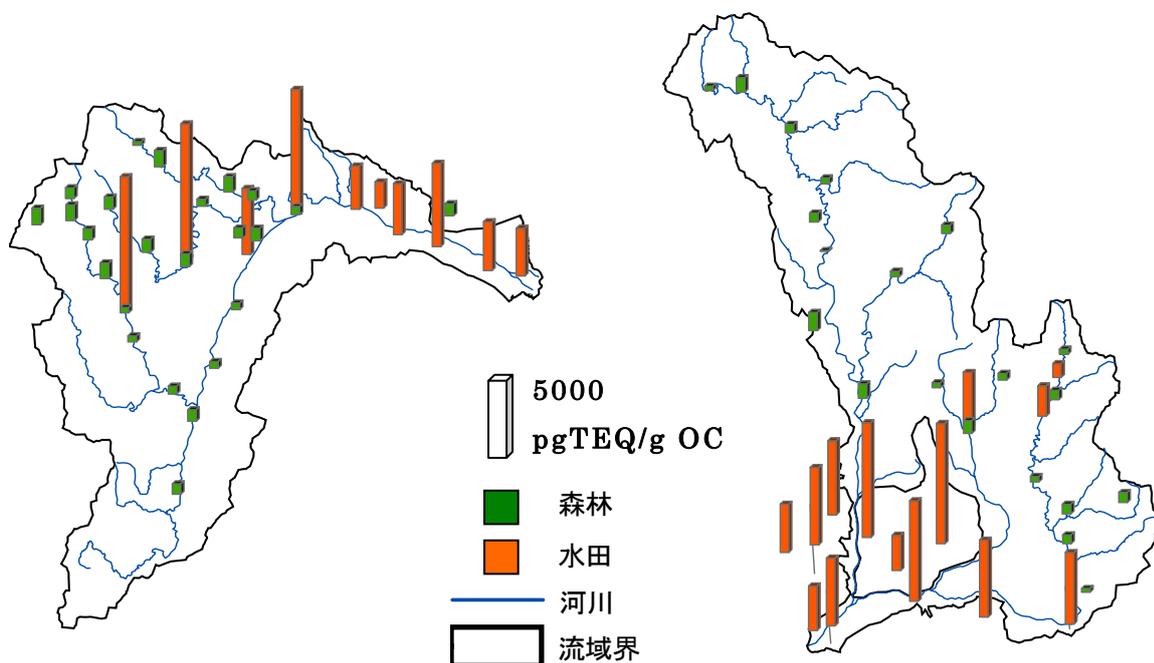


図 4-6b 安曇川流域におけるダイオキシン類汚染レベルの分布(陸域土壌)

図 4-7b 姉川流域におけるダイオキシン類汚染レベルの分布(陸域土壌)

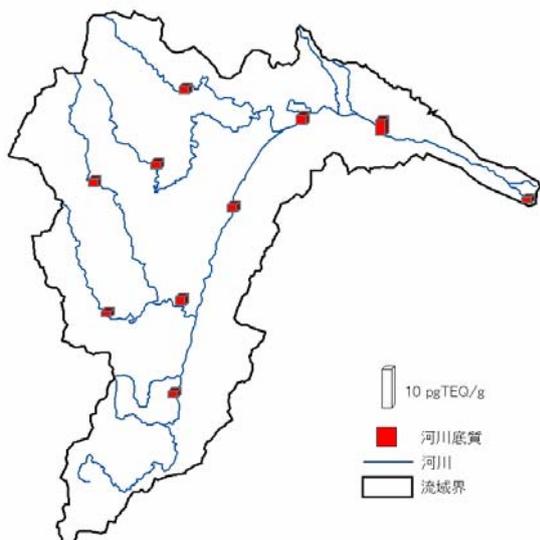


図 4-8 河川底質のダイオキシン類濃度
(安曇川流域)

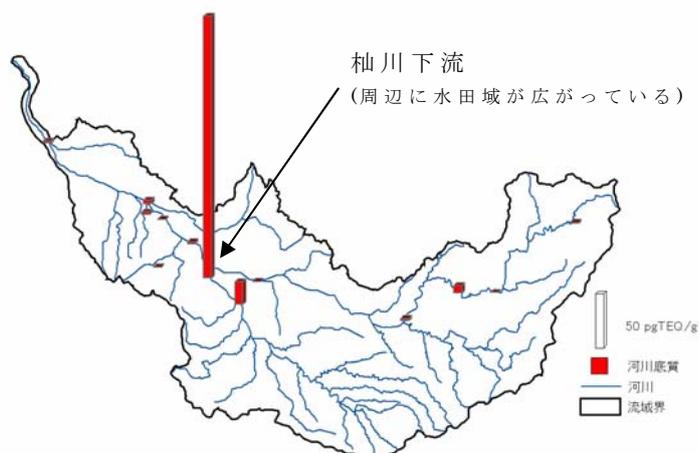


図 4-9 河川底質のダイオキシン類濃度
(野洲川流域)

図 4-5a～図 4-7a および図 4-8 と図 4-9 は、本研究で定量されたダイオキシン類濃度をサンプリング地点に棒グラフ表示したものである。下流だけでなく上流域においても高いダイオキシン類が検出されていることや、流域間の比較が一目瞭然で分かる。

図 4-5b～図 4-7b には、本節第 2 項で論述された有機炭素含有率の影響を確認するため、ダイオキシン類汚染レベル(有機炭素あたりのダイオキシン類濃度)をサンプリング地点に表示した。図 4-5a～図 4-7a と比較すれば、水田におけるダイオキシン類汚染状況がよりはっきりと確認できるとともに、森林におけるそれは一定(つまり、ダイオキシン類濃度-有機炭素濃度間の傾きが一定)で、水田より非常に低いことが極めて明瞭に分かる。このように、GIS を用いて結果を図示することは、直感的にイメージしやすく、理解の助けになることが多い。

4.2 大気拡散モデルを利用した焼却に伴うダイオキシン類の空間挙動の推定

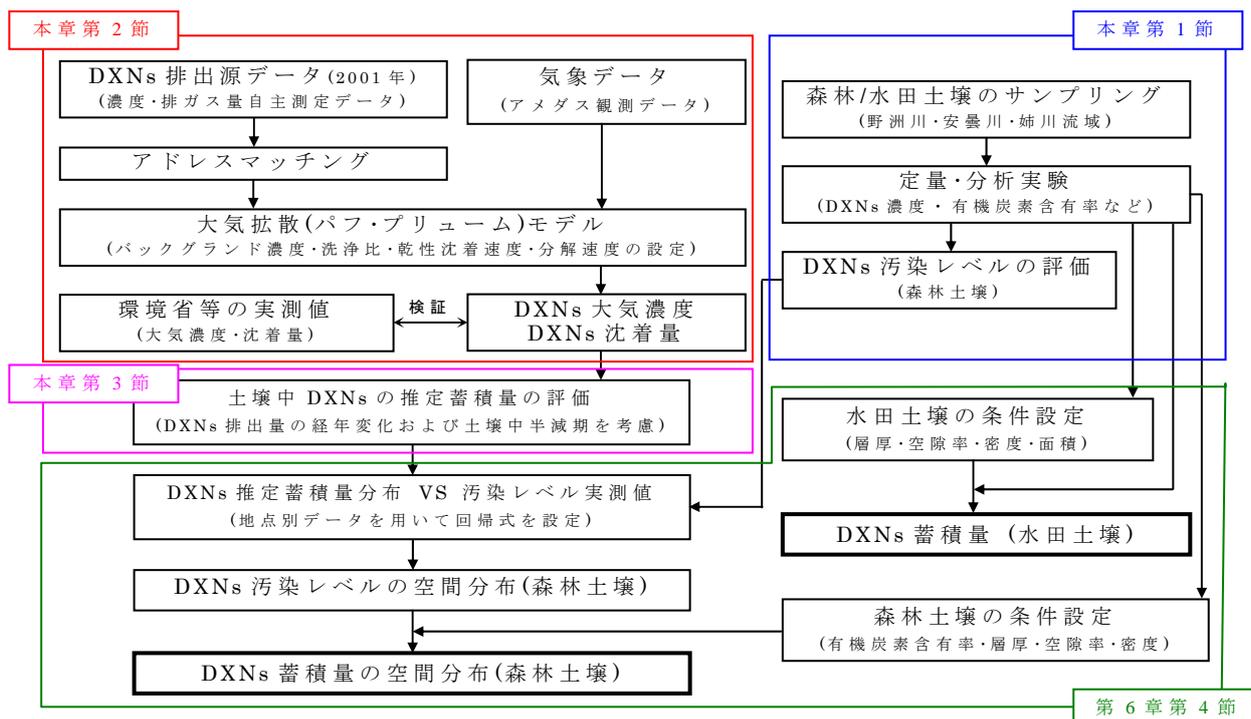
4.2.1 焼却由来ダイオキシン類の挙動特性と解析の目的

大気あるいは土壌に含まれるダイオキシン類の同族・異性体分布については世界各国で様々な調査が実施され、その結果、主な起源は人為的(焼却場からの排出と農薬の副生成物など)なものが大きいと言われている¹⁴⁾¹¹³⁾⁻¹¹⁵⁾。日本でも特に下流域の水田などにおいて1960年頃から80年代にかけて大量に使用された農薬(PCPやCNPなど)により、水田土壌における深刻なダイオキシン類汚染が指摘され、現在もなお残留していることが報告されている³⁷⁾³⁸⁾。農薬による汚染の影響は大きいですが、散布される場所が下流域の一部などに限られているため汚染の空間分布は特定しやすい。これに対して、主に大気からの供給を受けている森林域では、焼却場などからの拡散の影響によって広範囲に汚染され、その汚染の程度にはかなりの地域差があると予想される。森林土壌には過去に供給されたダイオキシン類を長期間にわたって蓄積しているため、廃棄物処理の多くを焼却に頼ってきた日本では、場所によっては非常に高濃度に汚染されている可能性もある。

そこで本研究では、琵琶湖に流入する主要な河川流域(野洲川流域、安曇川流域、姉川流域および琵琶湖流域)の森林域を対象にして、土壌に含まれるダイオキシン類の実測調査を行った(第4章第1節)。その結果、森林土壌の汚染レベル(有機炭素あたりのダイオキシン類濃度)が流域ごとに異なっていることを明らかにした。その原因として、焼却場由来のダイオキシン類が大気を経由して影響していることが予測されたが、大気中ダイオキシン類濃度の実測値なども地点、頻度に乏しく詳細な解析には至らなかった。

そこで本節では、土壌調査の対象流域を含む琵琶湖流域を対象に、大気拡散モデル(ADMER: Atmospheric Dispersion Model for Exposure and Risk assessment)⁴³⁾を適用し、焼却に伴うダイオキシン類の大気挙動を計算することによって大気中ダイオキシン類濃度および沈着量の分布を推定することとした。また、次節ではこの推定結果を野洲川流域、安曇川流域および姉川流域で集計し、それぞれの流域で行われた森林土壌の実測調査との比較を行うことによって、モデル計算からの流域汚染レベルの推定を試みた。これらの研究のフローは図4-10に示した。

ダイオキシン類の定量手法には、第3章第3節で述べたCALUX[®] Assay法を用いた毒性等価濃度(TEQ)を用いた。ここで、本来ならばダイオキシン類同族・異性体について、それぞれ個々にパラメータを設定し、排出量・拡散挙動・大気濃度・沈着量などを計算した後でTEQに重ね合わせる事が厳密であるが、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十分に小さいこと¹¹²⁾を考慮し、本計算に関わってダイオキシン類の同族・異性体分布は変化しないと仮定してTEQをそのまま扱って解析を行った。パラメータの設定についても、次項で述べるようにTEQベースで計算することに配慮した。



* DXNs 汚染レベルは、有機炭素あたりのダイオキシン類濃度(gTEQ/g OC)を示す

図 4-10 大気拡散モデルを用いたダイオキシン類汚染レベル推定の研究フロー

4.2.2 大気拡散モデルの概要と計算条件の設定

大気拡散モデル ADMER Ver1.0(産業技術総合研究所で開発)は、化学物質の運命を評価するためのモデルの一つであり、関東地方や近畿地方のような地域スケールでの化学物質濃度の時空間分布の推定を対象としている。濃度と沈着量の計算では、階級に区分された気象条件ごとに拡散計算を行い、その各気象区分の月単位出現頻度の重み付け平均値として期間平均値(月平均値など)が計算される。ADMERの移流・拡散過程の基本原理は、プルーム・パフモデルに基づいており、これは発生源近傍における評価によく用いられている。高さ方向の拡散も考慮されるのが一般的だが、広域での濃度評価を目的としたADMERでは、計算時間の短縮のため高さ方向を均一濃度としている。水平方向には約5×5kmグリッドごとでの計算を行い、解析領域内すべての発生源グリッドから全グリッドへの寄与を計算し、重ね合わせることで濃度を推定している。その他の詳細な仮定や適用事例は参考文献¹¹⁶⁾に詳しい。

大気拡散モデルの適用にあたって要求される主な入力データ・設定条件としては、①計算エリアの設定、②地点別ダイオキシン類排出量データ、③気象データ、④ダイオキシン類の分解係数(大気中)、⑤乾性沈着速度、⑥洗浄比、⑦バックグラウンド濃度である。これらの設定方法について以下に説明する。なお、大気拡散計算の対象年は、排出源データの制約などから2001年とした。

① 計算エリアの設定

計算の対象エリアは、既に述べたように、琵琶湖流域全体をカバーし、特定の排出源影響が概ね無視できる程度のエリア(東西 80km×南北 175km)に広げて設定した(図 4-11)。本研究で設定したエリアをさらに広げても、琵琶湖流域内の大気拡散計算にはほとんど影響しないことは事前計算でチェックした。なお、本モデルでは、大気中に定常的に存在するようなかなり広域的な拡散効果については、バックグラウンド濃度として表現している。計算の空間単位(空間分解能)は、既に述べたとおり 5km メッシュとした。

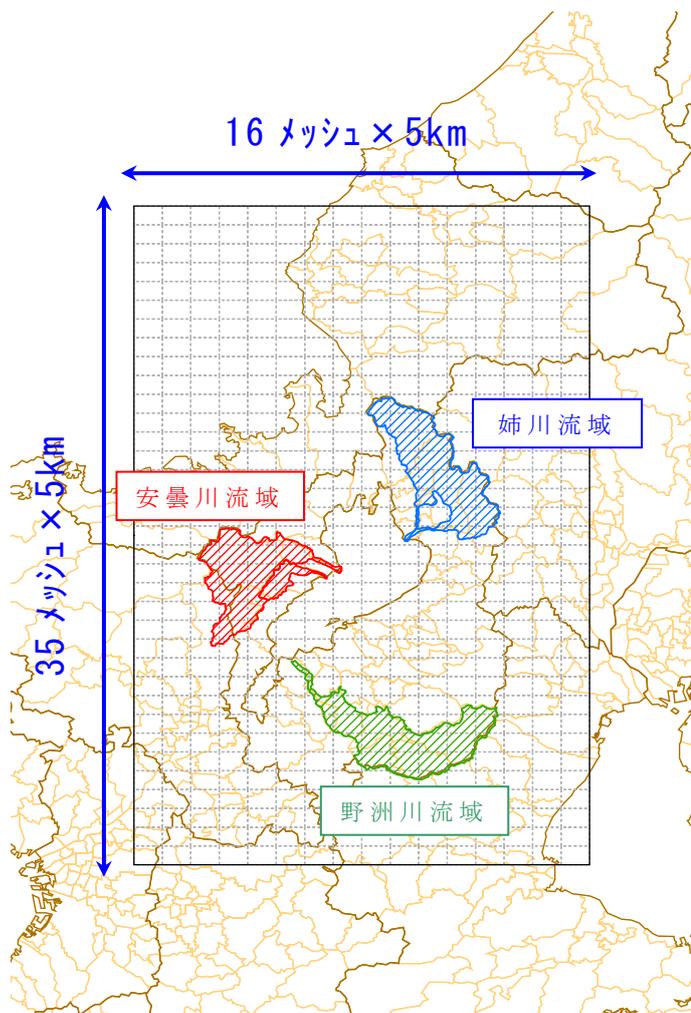


図 4-11 大気拡散モデルの計算エリア

② 地点別ダイオキシン類排出量データ

排出源となっている廃棄物焼却場からのダイオキシン類排出負荷量は、地方自治体を中心となってとりまとめた 2001 年度事業所別ダイオキシン類自主測定データをもとにした。本研究では、滋賀県およびそれに隣接する自治体(京都府、福井県、岐阜県および三重県)の自主測定データをインターネット上で入手し、フォーマットを統一した。次に、各事業所の住所をもとにアドレスマッチングツール¹¹⁷⁾を用いて十進経緯度系の座標を算定した(図 4-12)。一方、各焼却場からのダイオキシン類排出量は、一般的な推定手法¹¹⁸⁾があるが、入手できるパラメータに限界があるため、本研究では単純に式 4-1 と式 4-2 に従うこととした。

焼却量については実測値もしくは各施設の規模に基づいた平均値を設定し、回帰式 4-2 を用いて排ガス量を推算した。ここで、ごみ 1ton 当たりの排ガス発生量は、厚生省のガイドラインなどで広く利用されている $5,000(\text{m}^3 \text{N}/\text{ton})$ ¹¹⁹⁾ などがあがあるが、本研究では、実測データの相関に基づく結果($4,880(\text{m}^3 \text{N}/\text{ton})$)を用いた。

$$Q_{dxn} = C_{dxn} \times Q_{gas} \quad \text{式 4-1}$$

$$Q_{gas} = Coef. \times Q_{inc} \quad \text{式 4-2}$$

Q_{dxn} : ダイオキシン類年間排出量 (tonTEQ/year)

C_{dxn} : 排ガス中ダイオキシン類濃度 (tonTEQ/m³N)

Q_{gas} : 年間排ガス量 (m³N/year)

Q_{inc} : 焼却量 (ton/year)

$Coef.$: 焼却量当たり排ガス発生量(m³N/ton)=4,880

上述の方法で作成されたダイオキシン類年間排出量を、計算エリア全体で集計し表 4-2 にまとめた。その結果、計算エリア内で 137gTEQ/yr となった。本計算では焼却量の設定について、実測データをもとにして「施設別に平均的な量」を仮定したが、施設別に可能最大焼却量を仮定した場合 300~400 gTEQ/yr 程度の年間排出量になることから、この設定は結果に大きく影響する。また、年間排出量をグリッド(5km メッシュ)ごとに集計した結果、焼却場の多い琵琶湖南東部がやはり高い排出ポイントであることが分かった(図 4-13)。

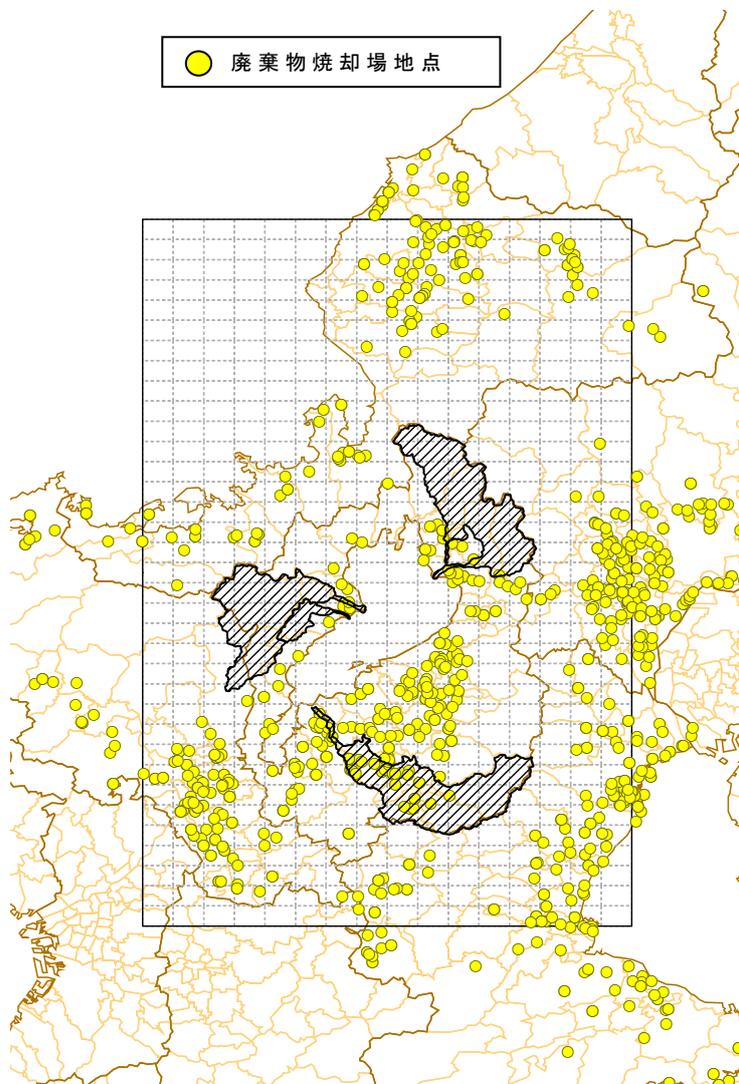


図 4-12 廃棄物焼却場の分布と計算エリア

表 4-1 計算エリアの廃棄物焼却場(事業所)数とダイオキシン類年間排出量

都道府県名	領域内事業所数	DXNs年間排出量 (gTEQ/yr)
滋賀県	261	34.0
京都府	123	13.7
福井県	127	61.5
岐阜県	81	12.0
三重県	132	16.1
対象領域全体	724	137.3

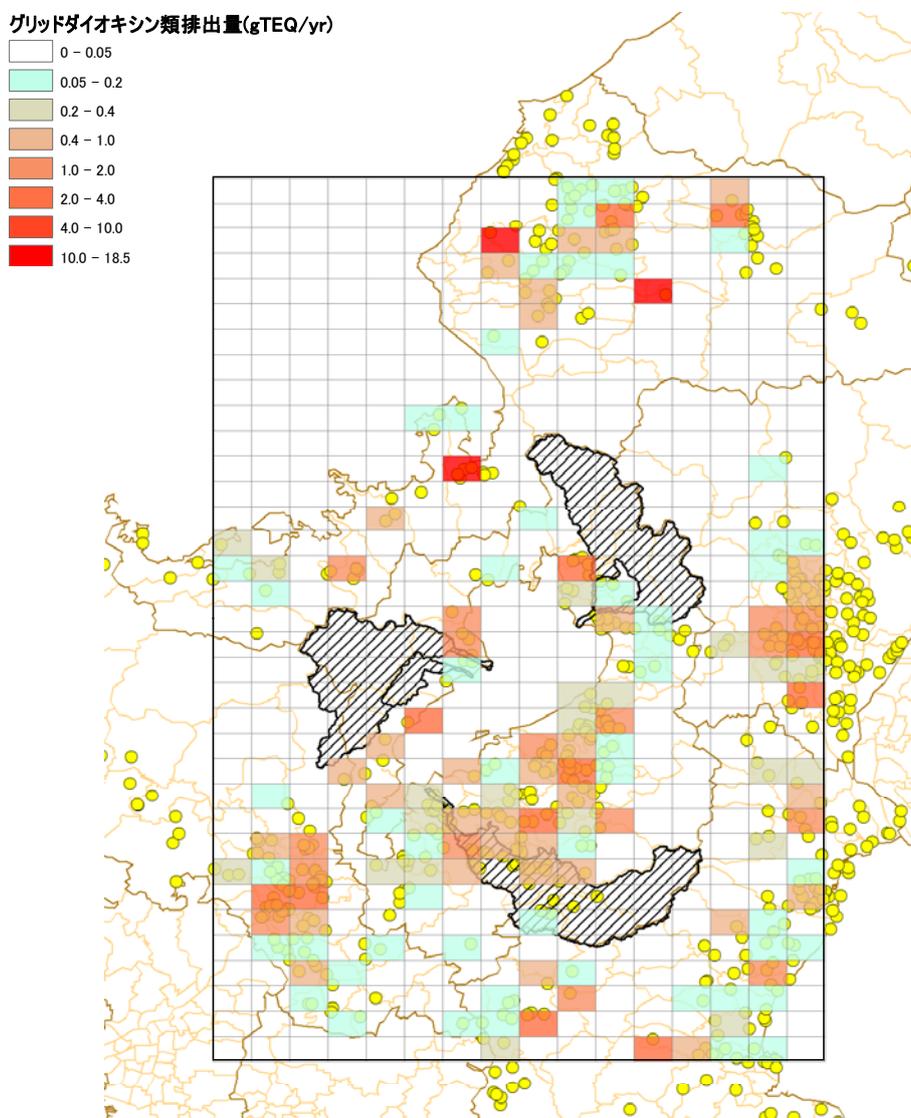


図 4-13 グリッド別のダイオキシン類年間排出量

③ 気象データ

本モデル(ADMER)では、気象データとしてアメダス気象データを自動的に導入し計算に利用することが可能である。計算の対象年である2001年のアメダス気象データおよび大気安定度に関するデータ(放射・雲量)を利用した。なお、風や降雨などの設定は拡散計算に影響を及ぼすが、琵琶湖流域程度のスケールで年間レベルの計算をする場合、気象データの影響はかなり限定的である。これは、地域スケールの気象が、年間を通してみればそれほど大きく変わらないことも一因であるが、実際に拡散によって影響を大きく受けるエリアがそれほど広くないことが大きい。

④ ダイオキシン類の分解係数(大気中)

ダイオキシン類の分解速度は、一般に非常に遅いと言われる。しかしながら、実際にはダイオキシン類が存在している媒体(大気、水、土壌など)だけでなく、収着形態や同族・異性体ごとにかかなり異なっている。本研究では、ダイオキシン類をTEQで扱っているため、平均的な分解係数の設定を試みた。この際、環境省¹¹²⁾などが中心となって測定した多くの大気中ダイオキシン類の実測データを参考に平均同族・異性体分布を仮定し、その同族・異性体ごとの大気中分解係数を既往の研究⁷⁾¹¹⁹⁾から引用して平均化した。

以下に、平均分解係数を求める際の仮定などをまとめる。

- (ア) 大気中ダイオキシン類の実測データ(全国一斉調査)は、ガス態・粒子態の合計値である。
- (イ) 大気中ダイオキシン類の粒子-ガス分配は、経験式の設定が可能である。
- (ウ) 粒子態の分解は、ガス態に比べて非常に小さく、大気中滞留時間を考えても無視できる。
- (エ) ガス態のダイオキシン類は、OHラジカル分解が優先し¹⁰⁰⁾、またその分解係数は同族体別に文献値⁷⁾¹¹⁹⁾を参照することが可能である。

以上の仮定から、ガス態のダイオキシン類のみの分解を仮定し、大気中全体のダイオキシン類に対するTEQベースでの平均分解係数を算定した結果、 6.00×10^{-8} (/sec)となった。本研究では、この値を平均分解係数として大気拡散モデルに設定した。なお、分解係数の設定根拠は重要であるが、流域平均程度の大気濃度や沈着量を推定する場合、分解係数 $0 \sim 10^{-5}$ オーダーの設定ではほとんど影響しなかった(計算エリア全域の平均大気濃度で最大10%程度の影響)。

⑤ 乾性沈着速度

乾性沈着速度は、大気中粒子の密度や粒径分布によって影響を受ける。本研究では、文献値を参考¹²⁰⁾にして、陸上における $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子(1000kg/m^3)の年平均乾性沈着速度($1 \times 10^{-3} \text{m/sec}$)を利用した。降雨の多い日本では、この乾性沈着はそれほど大きな影響を持たないが、考慮しない場合(0m/sec)とかなり早い速度を仮定した場合($3 \times 10^{-3} \text{m/sec}$)では、計算エリア全体の平均大気濃度で10%程度の違いが生じた。しかしながら、高い大気濃度や沈着量を有する地点においては、ほとんど影響しない結果が得られた。

⑥ 洗淨比

洗淨比は、降雨による湿性沈着に影響を与える。日本における雨水中ダイオキシン類の実測値をもとに算定した平均洗淨比は 5×10^4 (-)程度¹²¹⁾であり、Mackey¹²²⁾による洗淨比(2×10^5 (-))に比べてやや低い値となっているが、これは日本が温帯モンスーン気候帯であることが原因と考えられる。洗淨比は大きいほうが、より雨水中ダイオキシン類濃度が高いことを意味し、まさに大気の洗淨力を表現しているが、上述の二つの設定値では計算エリア全体の平均大気濃度で5～10%、沈着量で2倍程度の違いが生じるため設定値に注意する必要がある。本研究では、日本における実測値をもとにした 5×10^4 (-)を用いることとした。

⑦ バックグラウンド濃度

ダイオキシン類のバックグラウンド濃度は、排出源の影響がほとんど無いと考えられる地域の大気濃度を意味する。言い換えれば、大気中ダイオキシン類の基底濃度とも言える。日本では、平成10年度の環境庁全国一斉調査でバックグラウンドに関する調査(全国平均値で 0.021 pgTEQ/m^3)⁸⁷⁾も行われた。しかしながら、琵琶湖流域周辺ではその地理的条件から上記の数値がやや低いと考え、本研究では2001年度に行われた滋賀県周辺の大気実測結果¹²³⁾の最も低い値を参考に 0.046 pgTEQ/m^3 に設定した。なお、バックグラウンドの設定値は大気濃度などに直接的に影響する。

以上、④～⑥の各パラメータの設定値を表4-2にまとめた。

表 4-2 本研究で設定された大気拡散計算のパラメータ

データ・パラメータ名称	設定値
分解速度 (/sec)	6×10^{-8} *a
乾性沈着速度 (m/sec)	1×10^{-3} *b
バックグラウンド濃度 (gTEQ/m ³)	4.6×10^{-14} *c
洗淨比 (-)	5×10^4 *d

*a: 実測の大気中ダイオキシン類同族体分布¹¹²⁾、同族体別粒子-ガス分配¹²¹⁾、同族体別分解係数⁷⁾¹¹⁹⁾を考慮し、算定された平均分解係数

*b: 陸上における $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子($1,000 \text{ kg/m}^3$)の年平均乾性沈着速度¹²⁰⁾

*c: 2001年度ダイオキシン類に係る環境調査結果¹²³⁾-滋賀県付近の測定値

*d: 日本における雨水中ダイオキシン類の実測値¹²¹⁾をもとに算定した平均洗淨比

4.2.3 大気拡散計算の結果と再現性

計算の結果得られた 2001 年の大気中平均ダイオキシン類濃度と年間全沈着量分布を図 4-14 に示した。琵琶湖流域では、焼却場の多い栗東市や八日市市付近を中心としてやや高い濃度(大気濃度で約 $0.1\text{pgTEQ}/\text{m}^3$ ，全沈着量で約 $5,000\text{pgTEQ}/\text{m}^2/\text{year}$)が推定された。大気拡散の効果は大気濃度に対して大きく，沈着量の分布の方がより発生源よりに汚染が偏っている。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は限定的であることを示している。

これらの計算結果に対する再現性を，実測値の得られる範囲で検証した(図 4-15)。大気中ダイオキシン類濃度の実測¹²³⁾は，年 2 回程度であり，これを平均して表示しているため厳密な検証は難しいが，濃度の高低やオーダーについてはある程度の再現性が確認された。一方，ダイオキシン類全沈着量に関しては，検証するための適切な実測値が存在しなかったため，1998 年度に行われた全国一斉調査による降下ばいじんの測定結果⁸⁷⁾を参考に示した。2001 年度の焼却に伴うダイオキシン類排出量は，排出源対策初期の 1998 年度のそれに比べて 3~4 割程度減少しており(ダイオキシン類排出インベントリー)⁸⁴⁾，これを考慮すると各地点において良好な再現性を示していることが分かった。

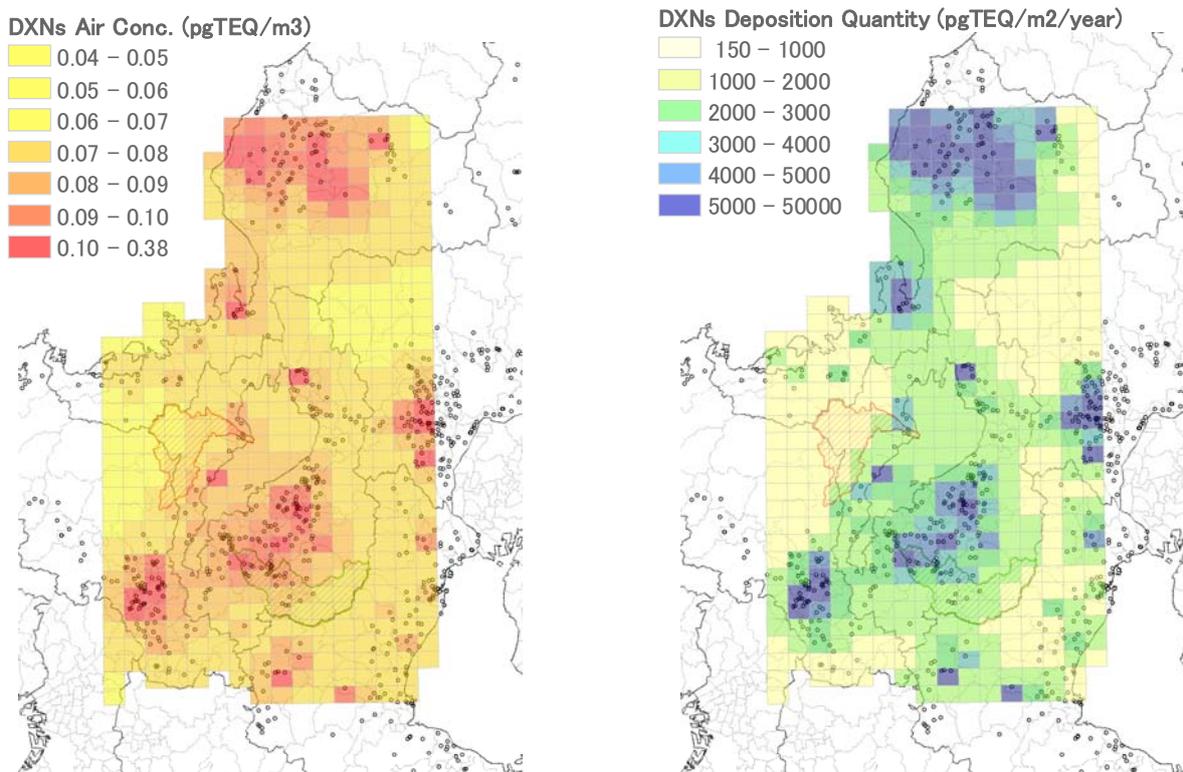


図 4-14 大気拡散モデルを用いて算定された大気中ダイオキシン類濃度(2001 年平均値)と全沈着量(2001 年の年間値)の空間分布

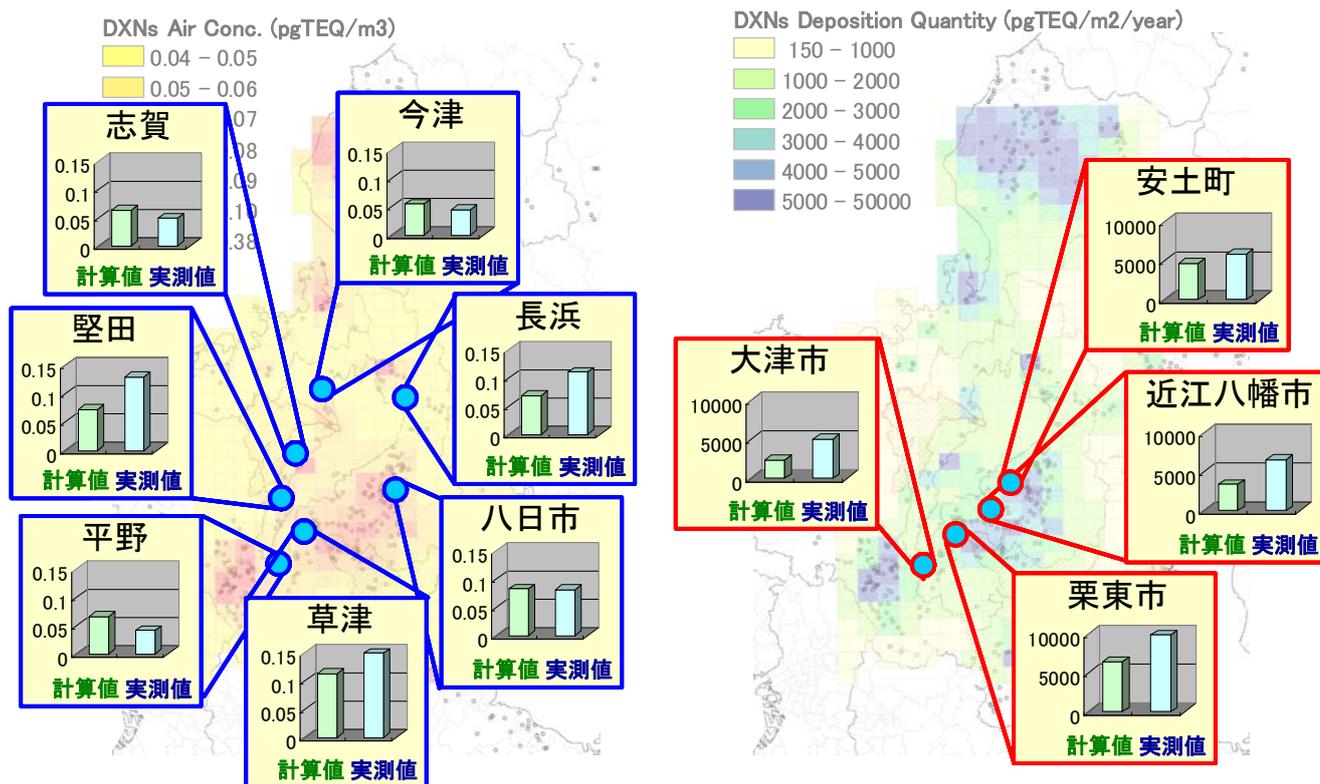


図 4-15 計算値と実測値の比較(大気中ダイオキシン類濃度と全沈着量)

4.3 森林土壌におけるダイオキシン類蓄積量の推定

本節では、既に第4章第1節で述べた森林土壌中ダイオキシン類の汚染レベル(有機炭素含有量あたりのダイオキシン類濃度)を、大気拡散モデルを用いたダイオキシン類の沈着量計算結果から推定することを目的とした。いったん土壌(落葉樹なども含む)に分配・沈着されたダイオキシン類の多くは粒子に収着した状態で存在し、年々蓄積されるため、森林土壌含有量を推定するためには長期間の影響を考慮する必要がある。これらの影響を考慮するため、幾つかの仮定を設定して大気から供給されるダイオキシン類の経年変化や土壌中での分解を仮定し、森林土壌への蓄積量を評価した。

まず、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、対象期間を過去50年間(1952~2001年)とした。土壌中で生産されるダイオキシン類は無いものとし、大気からのみ供給を受けることとした。供給される系として、大気-土壌の直接的分配、植物のダイオキシン類吸収と落葉に伴う間接的な供給、および乾性/湿性沈着が考えられるが、どのメカニズムが律則となるか現状の成果では十分に解明されていないため、本研究では乾性/湿性沈着を考慮した。但し、前述の3つの系は、大気濃度をベースとしているため、空間分布としては似通った傾向を示すと考えられる。土壌中の分解速度は極めて遅く、その機構も条件によって複雑に変化するため、適切な設定が難しい。欧米などの報告¹²⁴⁾⁻¹²⁶⁾で、土壌中の半減期は数年から数十年以上とばらつきがあるが、それらの平均的な値として30年を一律に仮定(式4-3)し、排出源の地点(焼却場)や大気挙動、同族・異性体分布、沈着粒子・土壌生産量などは同一とした。また、ダイオキシン類排出量は近年の排出源対策により激減したため、1997年以降はダイオキシン類排出インベントリー(全国平均)の推定結果(図4-16)⁸⁴⁾に従い、それ以前は推定が難しいが本研究では1997年の排出レベルと同等と見なした。森林土壌へのダイオキシン類蓄積量は、以上の仮定の下での時間積分と設定した。

$$C_t = C_0 \exp(-K_d \cdot t) \quad \text{式4-3}$$

C_t : t時間後の粒子中ダイオキシン類濃度 (pgTEQ/g)

C_0 : 粒子中ダイオキシン類初期濃度 (pgTEQ/g)

K_d : 分解速度 (/year)

t : 経過時間 (year)

計算の結果を図4-17に示した。本研究の蓄積量推定手法は、図4-14右図に示した沈着量がベースとなっているため、この図と蓄積量の推定結果の分布図(図4-17)とは類似しているが、分解の影響で地点別の高低がやや平滑化していることが分かる。我々の調査では、野洲川流域付近のダイオキシン類推定蓄積量が最も

第4章 陸域圏を対象にしたダイオキシン類の起源と蓄積量分布の推定

高いことを予想していたが、琵琶湖流域全体についての平均推定蓄積量も同じくらいであり、計算エリア内には局所的な高い汚染地域も存在していることが示唆された。

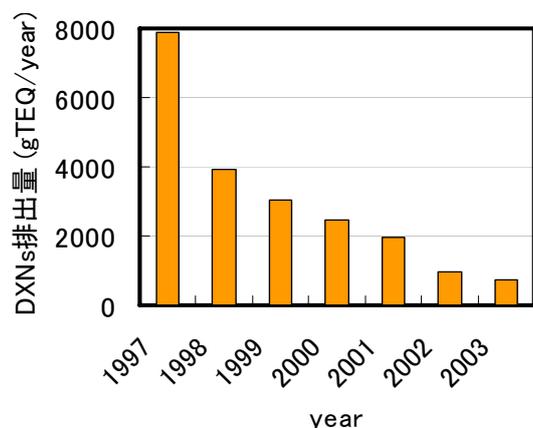


図 4-16 ダイオキシン類排出インベントリーの経年変化(全国値)

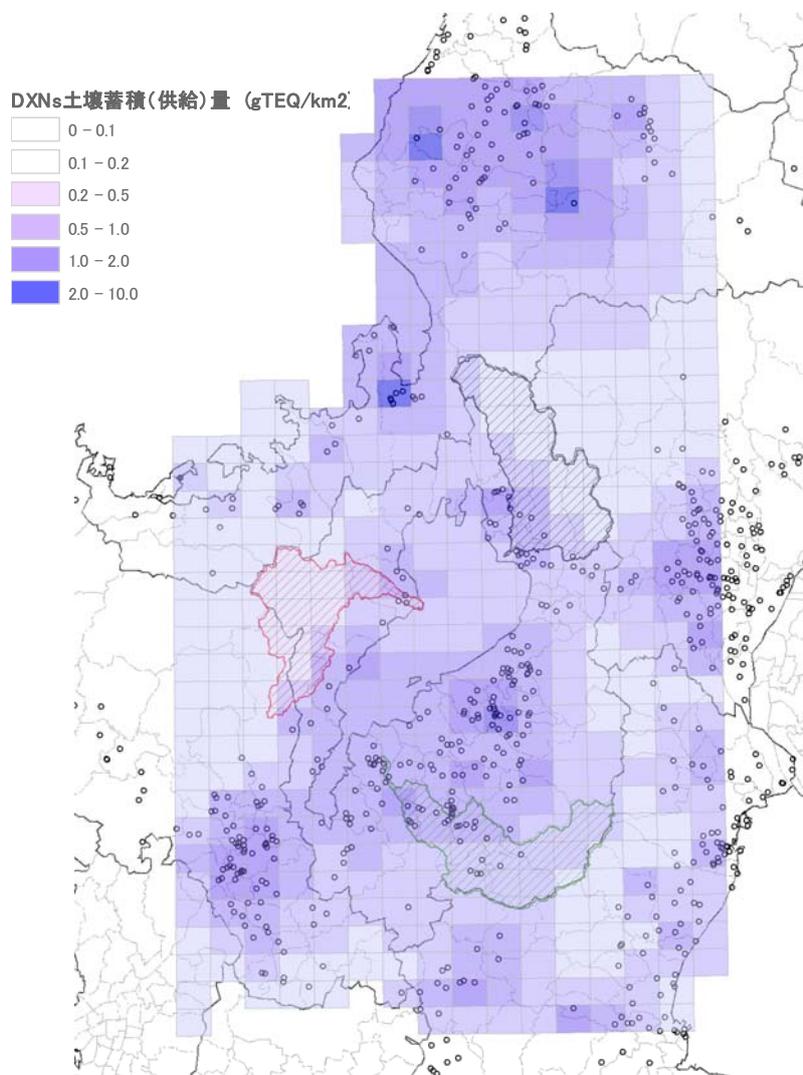


図 4-17 ダイオキシン類推定蓄積量の空間分布

ここで、大気由来ダイオキシン類の影響で流域ごとに異なっているとされたダイオキシン類汚染レベル(有機炭素あたりのダイオキシン類濃度, 本章第1節)と、上述で得られたダイオキシン類推定蓄積量の流域平均値を比較した(図 4-18)。実測のダイオキシン類汚染レベルとモデルによる推定蓄積量を流域間で比較すると、概ね同様の比率傾向を示していることが確認されるが、モデルによる推定蓄積量の方が流域ごとの違いがやや大きく出ている。この理由としては、①大気から森林土壌へのダイオキシン類供給メカニズムが「大気濃度と土壌との分配」などに影響され、流域ごとの汚染レベルの違いが本研究の推定より平滑化すること、②ダイオキシン類の土壌中半減期が30年より短いこと、③蓄積量の推定値は流域全体の平均を用いているため下流域に分布する高い値が影響したこと、などの原因が考えられる。これら推定精度の改善余地はあるものの、地域あるいは流域単位のダイオキシン類汚染レベルの推定には、大気拡散モデルをベースにしたシミュレーションが有効なツールとなりうることが実証された。

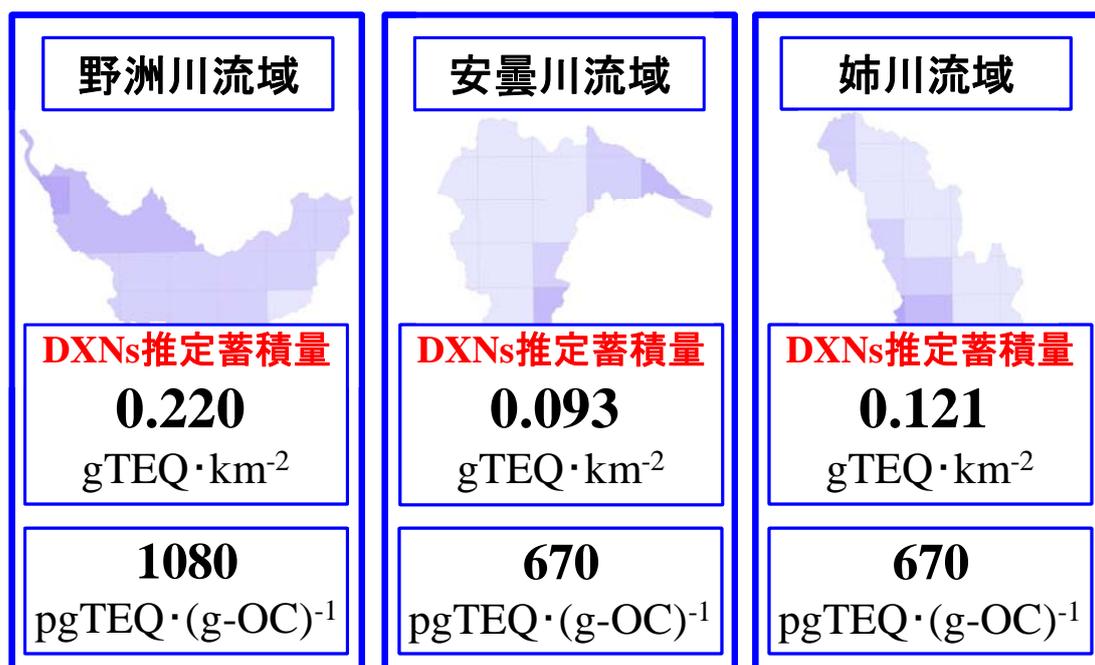


図 4-18 実測のダイオキシン類汚染レベルと推定蓄積量の比較

4.4 第4章まとめ

本章では、琵琶湖流域の陸域土壌(森林土壌、水田土壌、その他)を対象にして実施されたサンプリング調査およびその分析結果をもとに、ダイオキシン類の陸域土壌への蓄積状況やその起源および空間分布などを定量的に評価した。

第1節では、第3章で説明されたサンプリング調査の中から主に陸域土壌に関する分析結果を用いて、ダイオキシン類濃度と土壌特性(特に有機炭素含有率)との関連性について土地利用および流域ごとに考察し、蓄積特性の解明とともにその汚染源について推定した。その結果、水田土壌におけるダイオキシン類が人為的な影響によるといった推測について、ダイオキシン類汚染レベルが森林土壌に比べてかなり高い(5倍~7倍程度)ことや、HRGC/HRMS法を用いたダイオキシン類の同族・異性体分布特性(1,3,6,8-TCDDの割合が多い)を用いて裏付けることができた。一方、森林土壌ではどの流域においてもダイオキシン類濃度が有機炭素含有率に強く依存していること(すなわち比例関係であること)が分かった。この比例定数は、野洲川流域で約1,080pgTEQ/gOC、安曇川流域と姉川流域はともに約670pgTEQ/gOCとなった。これは、森林におけるダイオキシン類の起源が人為的なものではなく、大気からの沈着(大気由来)であることを示唆する結果であり、各流域の大気濃度の実測値を比較したところ、上記の傾き(ダイオキシン類汚染レベル)の比とほぼ同じになった。一方、これらの結果を、実際の流域地図の上にGISを用いて図示することは、直感的にイメージしやすく、理解の助けになることが多いことも示した。

河川底質のダイオキシン類濃度の測定結果からは、陸域土壌に比べてかなり低い値であったことなどから、ダイオキシン類を多く収着している粒径の細かい陸域土壌ほど降雨と共に流出しやすい傾向にあるが、これらの粒子は河川底質として堆積しにくく、河川水と共にSSとして輸送され、最終的には琵琶湖の底質に堆積するものと推測された。

第2節では、森林土壌中ダイオキシン類の主要な起源である焼却場(大気)由来のダイオキシン類について、大気拡散モデルADMERを用いた大気挙動の計算を行い、大気濃度と陸域土壌への沈着量(乾性/湿性沈着量)を推算した。2001年の一年間の推定をした結果、大気濃度の推定精度、沈着量の推定精度ともに良好であることが確認された。

第3節では、琵琶湖流域を対象にして陸域土壌におけるダイオキシン類推定蓄積量の空間分布を推定した。これは、第2節の沈着量分布をもとにして、ダイオキシン類排出量の経年変化と土壌中半減期を仮定して推定された値である。流域ごとの推定蓄積量は、野洲川流域で0.220gTEQ/km²、安曇川流域で0.093gTEQ/km²、姉川流域で0.121gTEQ/km²程度となり、これら流域間の比は、先に述べた実測に基づくダイオキシン類汚染レベル(有機炭素あたりのダイオキシン類濃度)の比と近い傾向を示した。野洲川流域、安曇川流域、姉川流域および琵琶

第4章 陸域圏を対象にしたダイオキシン類の起源と蓄積量分布の推定

湖流域へのダイオキシン類推定蓄積量は、それぞれ 84.0, 31.1, 49.9, 841.0 gTEQ 程度と評価されたことから、森林土壌におけるダイオキシン類蓄積量は、決して無視出来ないレベルであり、流域内での長期的な影響が懸念された。

第5章 水圏を対象にしたダイオキシン類流出負荷量の推定とモデリング

河川水に含まれているダイオキシン類の主な起源は、第4章で論述された陸域土壌である。しかしながら、陸域土壌と河川水のサンプリング調査を並行した研究事例は極めて少なく、これまでの研究ではダイオキシン類の流出現象に着目して調査が行われているとは言えない。これは、1検体数百Lの採水からダイオキシン類の濃縮・精製および定量分析に至る作業の繁雑さ²⁴⁾だけでなく、動態メカニズムの解明のためにはサンプル数も必然的に多くなるため現実的な調査の実施が困難になるからであると考えられる。そこで本章では、大量の水試料を半自動で濃縮できる装置(MEWS-2100, EIS Japan製)の活用や定量分析には主にCALUX[®] Assay法を用いること、また、ダイオキシン類濃度の指標として水中の有機炭素(POCおよびDOC)を用いることにより時間変化を推定するなどの工夫を行って、河川水中ダイオキシン類の流出負荷量を推定した。調査は野洲川における任意地点(図3-4)の晴天時、降雨流出時および代掻き流出時の河川水を対象として実施された(図3-3)。この河川水試料を対象に溶存態/懸濁態のダイオキシン類濃度および水質特性(SS, POCおよびDOC)を分析し、陸域土壌のダイオキシン類特性との関係からその発生源について推定した。一方、統合型水文水質流出解析モデルBASINS-HSPF(Better Assessment Science Integrating Point⁴⁴⁾ & Nonpoint Sources-Hydrological Simulation Program Fortran⁴⁵⁾)を同流域に適用し、1時間単位での水文およびSSの流出量をリアルタイムで推定した。これらの結果を総括し、河川水中ダイオキシン類の流出負荷量を定量的に予測した。

第1節では、野洲川河川水と琵琶湖水の調査・分析の結果を示し、第2節では、BASINS-HSPFを用いた河川流量の再現とSS濃度の推定について論述する。第3節では、ダイオキシン類流出負荷量の推定方法を示し、第1節と第2節の結果を用いて野洲川-三雲観測地点の流出負荷量推定を行う。

5.1 河川水中ダイオキシン類に与える水質特性の影響と起源の推定

図 5-1 に流出形態別のダイオキシン類濃度の測定結果を対数値で示した。代掻き時、降雨流出時および晴天時で比較すると、特に晴天時では値がかなり低くなっていることが分かる。全試料を地点別あるいは日別に比較すると、1 オーダー程度は異なるなど、かなりその時々で値が変動することが確認された。なお、ダイオキシン類に係わる水質基準値は 1pgTEQ/l であるが、この基準は HRGC/HRMS 法で測定された年間平均値に対するものであり、本研究の結果からは必ずしも基準を超えているか否かは判断できない。

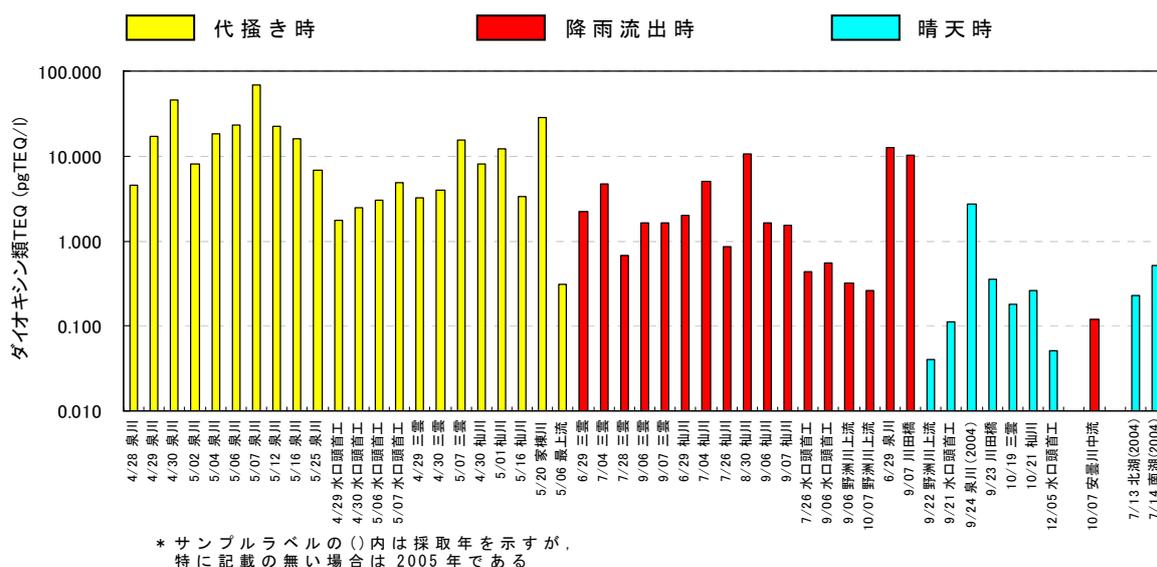


図 5-1 流出形態別ダイオキシン類濃度一覧

次に、ダイオキシン類濃度に与える SS 濃度の影響について図 5-2 に示した。この図から、ダイオキシン類濃度と SS 濃度には比較的良好な正の相関があり、すなわち SS あたりのダイオキシン類は、概ね一定の値をとることが分かる。言い換えれば、水中におけるダイオキシン類濃度の上昇は、SS 濃度の増加に伴って起こることを意味している。しかしながら、流出形態別に見ると、やや分布域が異なっている。これは、SS の起源(す

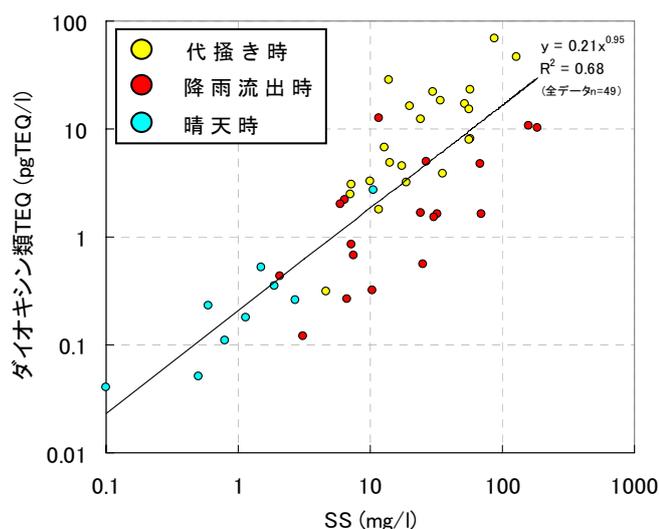


図 5-2 流出形態別ダイオキシン類濃度と SS の関係

なわち集水域の陸域土壌)が異なっているためと予想し、起源推定の有効な指標となるダイオキシン類汚染レベル(有機炭素あたりのダイオキシン類濃度, pgTEQ/gOC, 第4章第1節参照)で流出形態別の比較を行った(図5-3)。図5-3では、縦軸が懸濁態ダイオキシン類濃度となっているが、この値が水中ダイオキシン類濃度に占める割合は、全試料平均で88%程度であり、水中ダイオキシン類濃度自体の値を大きく左右することには違

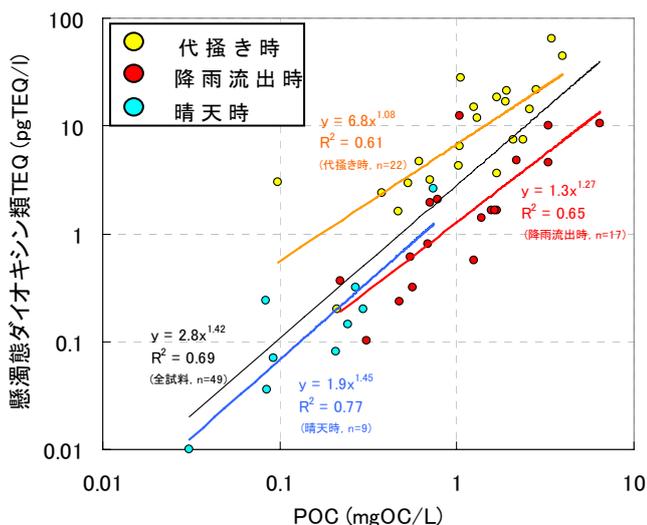
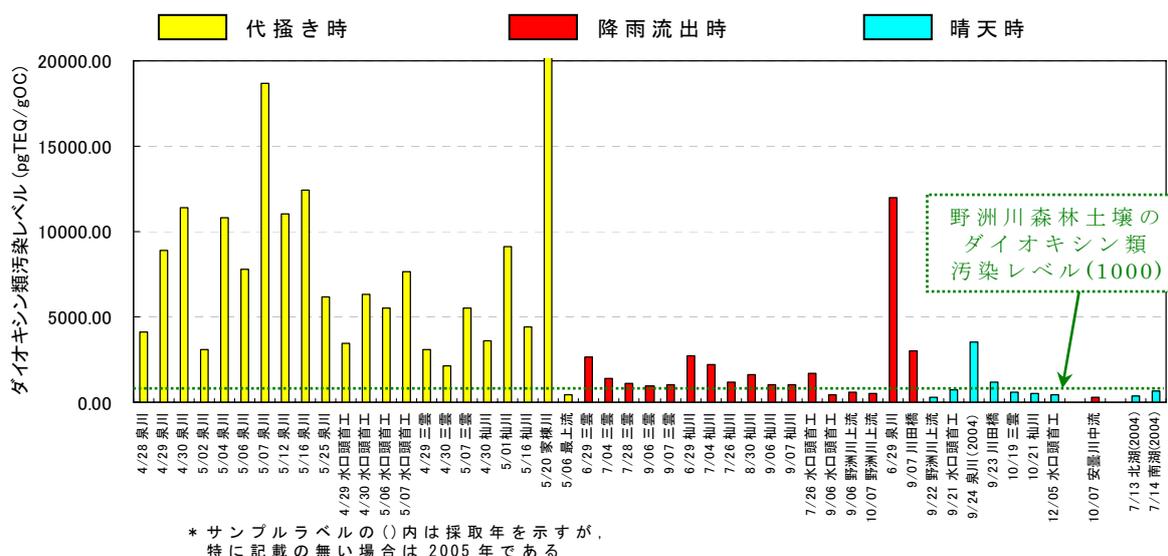


図5-3 流出形態別-懸濁態ダイオキシン類濃度とPOCの関係

はない。この図から、特に代掻き時においては、その他の流出形態とは異なった分布傾向を持つことが分かる。代掻き時の河川水中ダイオキシン類は、その起源として水田土壌が影響し、SS中のダイオキシン類汚染レベルは、ばらつきはあるが約8,000pgTEQ/gOCとなった。一方、降雨流出時と晴天時の分布傾向は比較的似通っており、ダイオキシン類汚染レベルは約1,600pgTEQ/gOCとなった。次に水中SSの地点別ダイオキシン類汚染レベルを図5-4に示した。これらと比較すると、上述の通り代掻き時に高い値となり、降雨流出時と晴天時には一部のデータを除いて一定に近い値となっている。また、第4章第1節で述べた野洲川森林土壌におけるダイオキシン類汚染レベルは、約1,000pgTEQ/gOCとなっており、河川水中SSにおける汚染レベルの下支え(バックグラウンド)となっていることが分かる。



* サンプルラベルの()内は採取年を示すが、特に記載の無い場合は2005年である

図5-4 流出形態別ダイオキシン類汚染レベル(有機炭素あたりのダイオキシン類濃度)

ここまでは、代掻き時、降雨流出時および晴天時といった流出形態別の特性について議論してきたが、以下に地点別の違いについて述べる。図 5-5 には、河川水のサンプリング地点ごとに降雨流出時のダイオキシン類汚染レベルを示した(家棟川だけは、降雨流出サンプルが無かったため、参考として代掻き時の値を示している)。野洲川本川については、下流ほど水田面積率が高くなり、それに伴って河川水中のダイオキシン類汚染レベルも上昇している(図 5-6)。一方、泉川や家棟川といった主に水田排水を流下させる河川では、ダイオキシン類汚染レベルが極めて高いことが確認された。これによって、図 5-3 や図 5-4 におけるばらつきは、集水域特性によって影響を受けていることが明らかとなった。

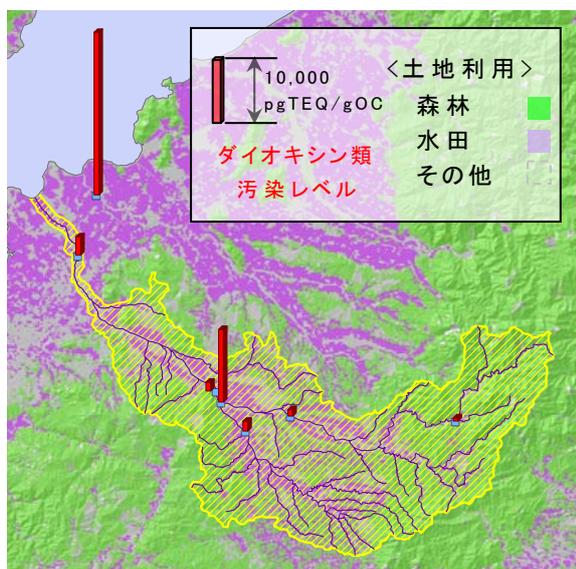
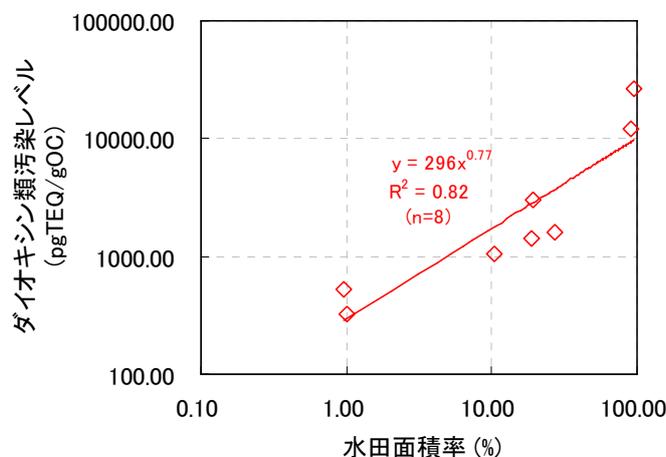


図 5-5 サンプリング地点ごとのダイオキシン類汚染レベル(降雨流出時)



水田面積率は、河川水のサンプリング地点について集水域界を画定(第2章)し、平成9年の土地利用をインターセクトして作成した。但し、泉川と家棟川については、概算値とする。

図 5-6 ダイオキシン類汚染レベルと水田面積率の関係(降雨流出時)

第1章第3節でも少し述べたように、河川中のダイオキシン類の挙動を考える上で最も重要なパラメータの一つは、有機炭素-水分配係数 K_{oc} である。これは、SSあたりのダイオキシン類濃度と水中ダイオキシン類濃度との分配比は、 K_{oc} と有機炭素含有率 f_{oc} に依存するという関係に基づいている(式などは本章第3節で示す)。 K_{oc} は、ダイオキシン類の物性や同族・異性体の構成あるいは有機物の種類によっても異なるが、ダイオキシン類そのものの疎水性が極めて高いため、環境中では大きくは変化しないと考えられる。図 5-7 に本研究で得られたサンプルの $\log K_{oc}$ を示した。この結果から野洲川河川水や湖水などにおける K_{oc} は、流出形態や地点に関わらず概ね一定の値をとることが確認された。河川水におけるダイオキシン類の $\log K_{oc}$ は、7~7.25 1/kgOC程度となり、河川水中ダイオキシン類の主要な異性体と考えられる OCDD の $\log K_{oc}$ の値³⁾や物性(K_{ow})から推定⁷⁶⁾⁻⁷⁸⁾される値に近い数値となった。

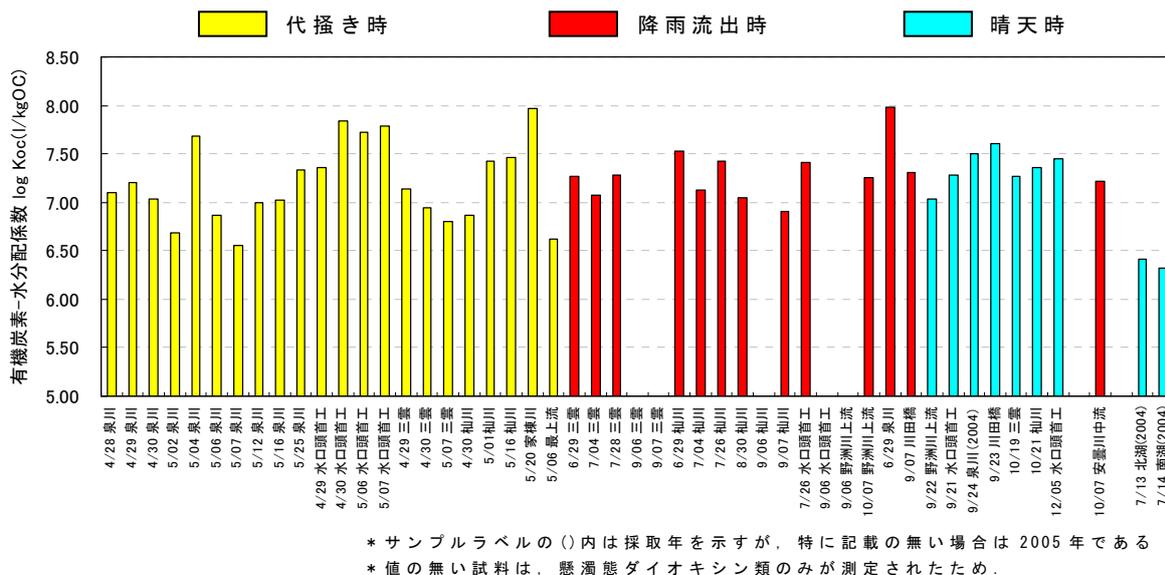


図 5-7 流出形態別の有機炭素-水分分配係数 (log K_{oc})

上述してきたように、河川中の有機炭素濃度はダイオキシン類の挙動に大きな影響を与えている。特に POC(mgOC/l) もしくは f_{oc} (gOC/g) といった SS 中の有機炭素含有率は、ダイオキシン類の流出負荷量に直接的に影響するため極めて重要である。有機炭素とダイオキシン類の関係は、先に述べたとおりであるが、有機炭素の推定については SS との関連性を見いだすことで、より効率的な流出負荷の推定が可能となる。そこで、流出形態または地点別に実施された連続調査(図 3-3)による結果について説明する。

図 5-8 には、SS 中の有機炭素含有率と SS 濃度の関係を示した。一般に SS 濃度が増加すると、相対的に粒径が大きくなり、その結果、比表面積も小さくなるため有機炭素含有率は低くなる。この傾向は、特に自然の面源流出系でははっきりと確認できるが、一部人為系の流出ではばらつきが大きくなる。図 5-8 では、降雨流出時の結果については 2 地点に共通して良好な相関があり、一方、代掻き時の結果は水田流出の影響でばらつきが大きくなる。また、特に水田

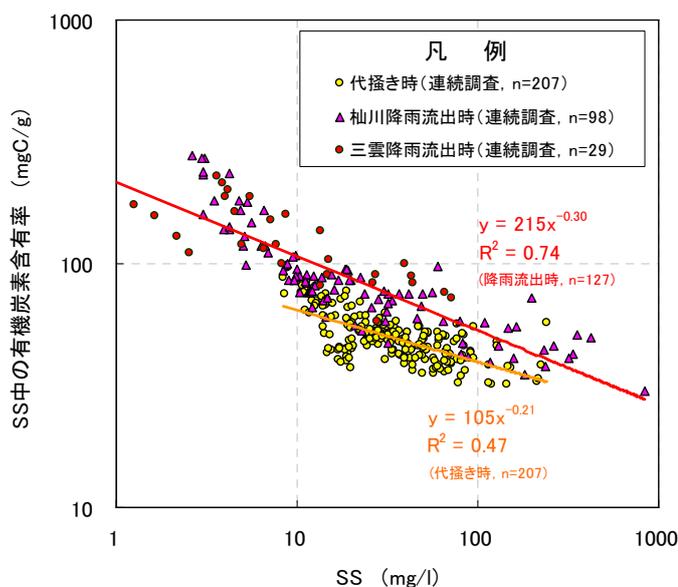


図 5-8 有機炭素含有率と SS の関係 (代掻き時(泉川)および降雨流出時(杉川, 三雲観測所))

土壌の有機炭素含有率は、図 4-2 や図 4-3 に示すように森林土壌より低い値であるため、代掻き時の流出土壌(すなわち水田土壌)も低い値で推移している。このことから、本研究では、代掻き時と降雨流出時で区別し、それぞれに対する回帰式を図 5-8 中に示すように設定した。

一方、DOC については、SS 濃度の変化に伴う顕著な増減は見られなかったが、言い換えれば晴天時(定常時)にも、ある程度の濃度で推移しているということを意味している。図 5-9 には、三雲観測所における降雨流出時の連続調査の結果を示した。この図に示すように、流出時には SS 濃度の増加に伴って POC も増加するが、流出の前後では DOC の方が POC より数倍高い値で安定している。DOM に収着しているダイオキシン類は、POM に収着しているものに比べて、生物に取り込まれやすく相対的にリスクも高くなるため、DOC の挙動にも注意が必要である。

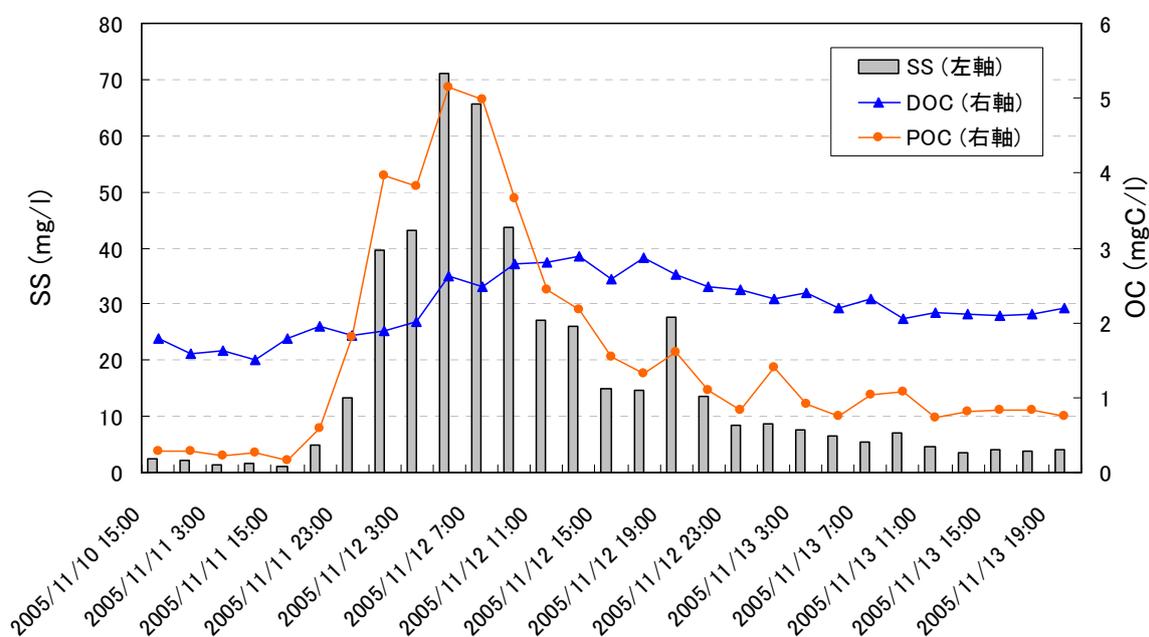


図 5-9 流出時およびその前後における SS, DOC および POC の経時変化

5.2 水文水質流出解析モデル(BASINS-HSPF)を用いた流量・SSの推定

5.2.1 BASINS-HSPF およびその関連ツールの概説

水文水質流出解析モデルは、流域の分割方法により、集中型モデル(Lumped Model)と分布型モデル(Distributed Model)に分けられる¹²⁷⁾。集中型モデルは、流域を一様なひとつの計算単位として取り扱うため、土地利用特性などが類似した広域の流出解析などに用いられている。一方、分布型モデルは、流域を小さな要素(特性の類似する小流域やメッシュ)に分割し、要素ごとに流出解析を行う。パラメータを細かく設定できるなどのメリットがあり、パソコンの発展もあって最近はこちらが主流となっているが、実際にはパラメータの普遍性などに言及しなければ数字合わせ的な解析にもなりかねない。また、水文現象の推定方法の違いに着目すると、大きく分けて概念型モデル(Conceptual Model)と物理型モデル(Physically-based Model)とがある。概念型モデルは、水文現象の物理機構を単純化な経験関数などとし、幾つかのパラメータを設定することによって流出予測を行う。一部のパラメータについては、物性値と直接関係付けることが困難であるため、最適化などの手続きが必要になる。物理型モデルは、現象を記述する物理式を離散化し、数値解析により解を得る。ダイナミックな計算を行うが、実際の水文現象を全て物理的な式で扱うことは困難であり、流域特性などに類する係数が用いられるのが一般的である。

(1)HSPFの特徴

本研究で利用した水文水質流出解析モデル Hydrological Simulation Program Fortran(HSPF)は、1966年にアメリカ合衆国EPA(環境保護局)によって開発された水文および水質をシミュレートする概念型モデルである(図5-10)。実際の流域環境中で生じている3次元的な水文現象(蒸発、浸透、流出・輸送など)の一通りを考慮している。水文と水質を同時に扱うものとしては世界に先駆けて開発されたモデルであり、エンジンのベースはSWM(Stanford Watershed Model)となっている。降雨量や土地被覆特性を入力して、流出流量をはじめSSや有機・無機物質による汚濁負荷を任意地点で推測する事ができる。流域環境を非浸透性/浸透性土壤域と河川などの水域に大別し、それぞれの場において水文現象が計算される。HSPFはマニュアルやコードが無償公開されており、各種のパラメータを任意に設定できるなど汎用性も高いと言われている。2004年秋にリリースされた最新バージョン(HSPF Ver.12)では、以下に述べるようにWDM(Watershed Database Management)ファイルの取り扱いやUCI(User Control Input)ファイルの設定などがWindowsのGUI(Graphical User Interface)上で可能となり、利便性が飛躍的に向上した。また、半集中型モデルに類するが、サブ流域の設定が500まで可能になるなど多様なニーズに対応している。北米だけでなく発展途上国などで適用事例が多いが、日本ではそれほど使用されていない。

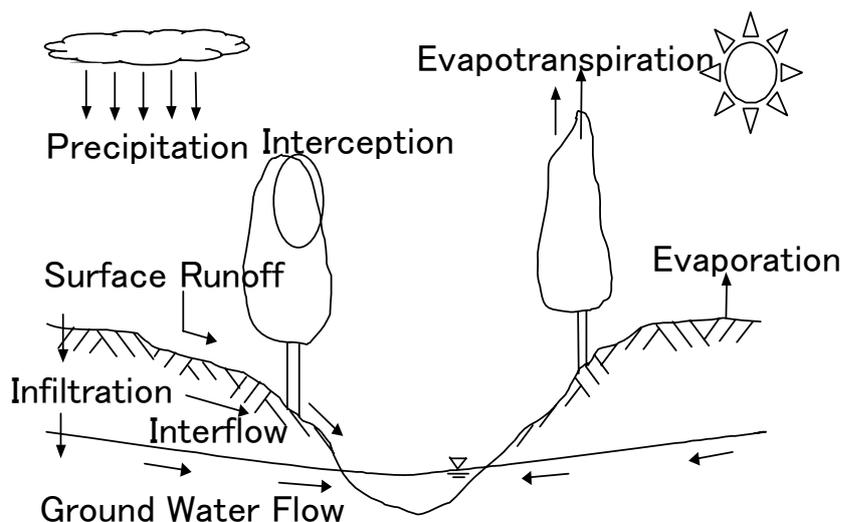


図 5-10 HSPF で扱う水文現象の概念図

(2) モデル構造

陸域の土地利用特性などによって、浸透や流出などの水文特性は異なっている。HSPF では浸透性流域(PERLND; pervious land), 不浸透性流域(IMPLND; impervious land), および水域(RCHRES; reach and reservoirs)の3つの Module に分けて、それぞれ別々の水文メカニズムとそれに関わるパラメータを設定することによって流量や水質の計算を行っている。例えば、PERLND については、地表および地下における水の流れを計算しており、地下水への涵養や中間流出、地中からの蒸発散などを考慮している。これに対して IMPLND では地表を不浸透面としているため、降水は表面流出あるいは地表から直接蒸発することとなり、地下で生じる水の流れは計算しない。一般に都市域などでは IMPLND を利用し、それ以外の土地(森林や農地など)では PERLND が用いられる。一方、RCHRES では、降雨流入・蒸発や河川流入・流出の計算とともに沈降や巻き上げの計算を行うことが可能となっており、特に河川を対象としていることから、河川断面形状(F-TABLE)などを任意に設定することができる。各 Module は、それぞれ複数の区画(最大 500)を設定することが可能になっており、全ての Module は連結情報(SCHEMATIC)によって接続されて水量や物質量の受け渡しが行われる。また、地点、時間、水文関連データなど様々な情報を任意に入出力できるように設計されており、計算の妥当性や水利用などの詳細な設定が可能となっている。計算のタイムステップとしては、任意に設定可能であるが、最も短くて時間単位での推定が可能に設計されている。

(3) 水文計算¹²⁸⁾

HSPF の水文計算は Stanford Watershed Model IV と 15 年以上の経験則に基づいて設計されている。水文に関わる最低限の入力データとしては、降水量と可能蒸発散量とされており、その他の気象データなどは任意に入力することが出来る。以下に、HSPF で設定されている水文計算の方法について簡単に述べる。

森林域などで降水に伴って地上に供給される水分は、最初に地上に存在する植物によって遮断・保持され、一部は蒸発する。遮断容量(CEPS)を超過した水分は地表面へのインプットとなり、地下へ浸透するか、蒸発散によって大気に放出されるか、もしくは地表流となって地表面を移動する。地下へ浸透した水分は、上層あるいは下層に設定されたストレージに一旦貯留され、その一部は中間流出や地下水供給として移動する。

浸透現象は、地表面の状態や土壌の水分量などに依存して、Philip式を用いて推定されている。また、表面流出については、Chezy - Manning式と経験式によって、また、貯留量については上下層でそれぞれを任意の値が設定され、そこからの中間流出については貯留量の線形関数を用いて計算されている。また、地下水供給は、上下層からの浸透に基づいて計算され、流出量は単純に断面積とエネルギー勾配を用いて推定される。蒸発散については、モデルの入力情報として与えられる可能蒸発量をもとに計算されている。具体的には、植物からの蒸散、遮断水の蒸発、上層貯留からの蒸散、下層貯留からの蒸散、地下水からの蒸発の順にそれぞれから差し引かれるように計算されている。また、水域(RCHRES)での計算は、基本的に連続式に従い、先に述べたように鉛直方向の移動量(降水、蒸発散)、横方向の移動量(河川流入・流出)、およびRCHRESへの貯留を考慮して計算されている。具体的な式の設定や仮定については、マニュアル¹³⁴⁾に詳細に記述されているのでこちらを参照されたい。

(4) BASINS-HSPF とその関連ツール

BASINS-HSPF は、BASINS と上述の HSPF を含むその他の様々なユーティリティプログラムから構成されており、様々な流域シーンにおいて適用可能である。本研究で用いられたモデルおよびその関連ツールの関係およびデータの流れなどについて図 5-11 に示した。

HSPF は、計算エンジン(プログラム)であるため、その操作(UCI)ファイルが必須となる。この UCI ファイルには、計算のためのパラメータや気象情報、地形情報など一連の入力情報が記述されており、このファイルを適切に作成する事が出来れば、計算はすぐに実行可能である。しかしながら、UCI ファイルはそのフォーマットが厳格に決められており、作成は容易ではない。そこで、Win-HSPF と呼ばれる UCI ファイル作成支援ソフトが開発された。このソフトは、UCI ファイルの全ての項目について、そのフォーマットを気にすることなく任意に変更・設

定可能であり、最終出力として UCI ファイルを作成する。Win-HSPF の開発で、UCI ファイル作成の利便性は飛躍的に向上したものの、このソフトは①地形情報の変換・作成や②気象・水文情報の作成、③計算パラメータの推定などは出来ない。①の地形情報の作成には、BASINS が極めて有効なツールとなる。このプログラムは GIS ソフト ArcView3 上で動作し、標高データを入力することによって Win-HSPF に必要な一連の地形情報を作成する。必要に応じて河川、湖沼、ポイントソース、土地利用情報などを入力することも可能である。②の気象・水文情報については、その容量も大きくなるためバイナリ形式の WDM ファイルとして整備される。この WDM ファイルは、ANNIE や WDM Util といったソフトで操作・入力が可能であり、本研究では様々な情報を一つの WDM ファイルに統合した(本節第 2 項)。

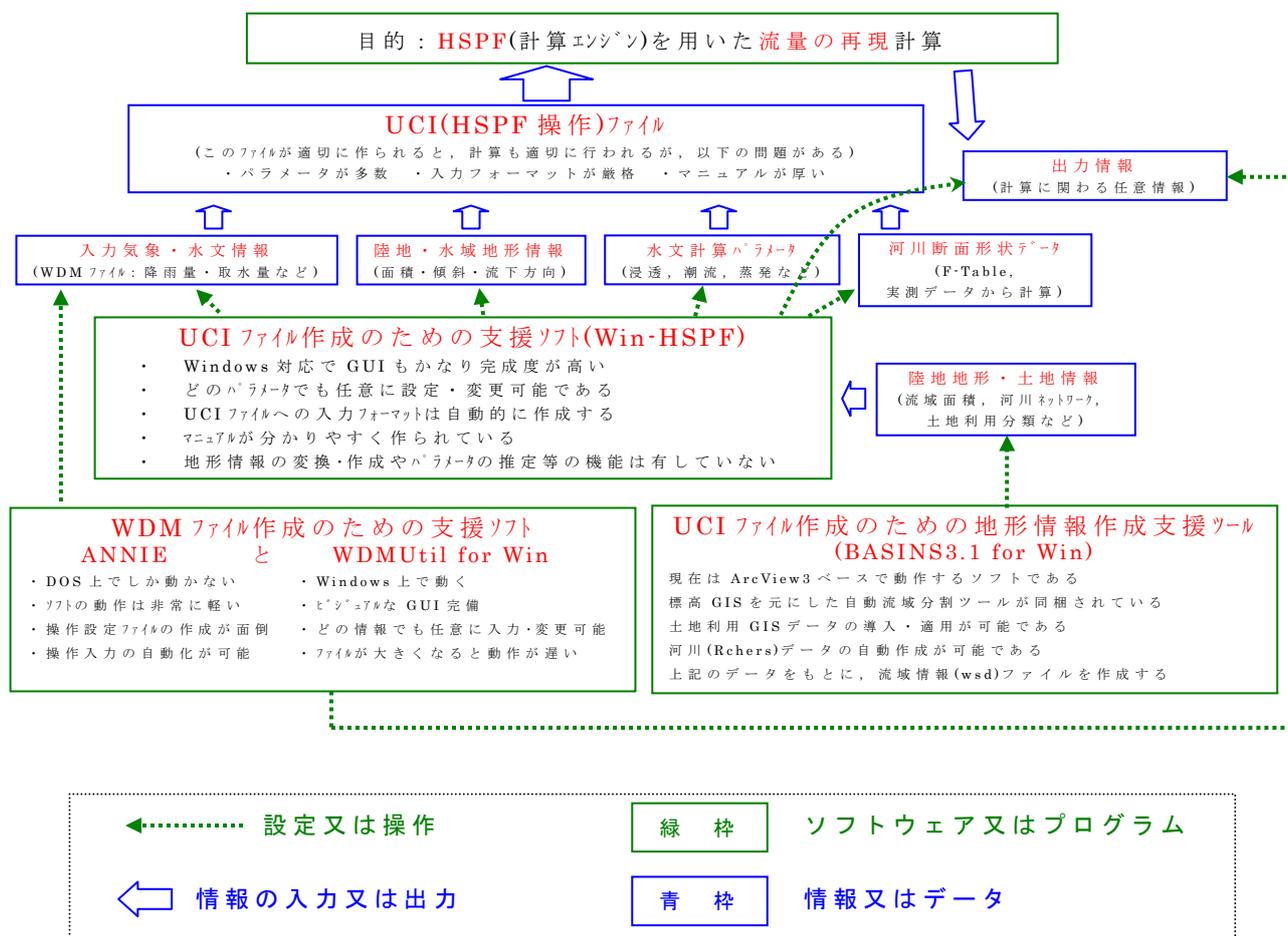


図 5-11 BASINS-HSPF を中心としたモデル・ユーティリティソフトの関係と関連するデータの流れ

③の計算パラメータの推定については，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(図 5-12)．任意地点の河川流量の再現性などを目的関数として，任意の収束条件を満たすまでパラメータを繰り返し再設定する．PEST の操作ファイルも，やや複雑であるため，このファイルを作成するためのソフト(TSPROC)も利用可能である．TSPROC では，PEST の操作ファイルを作成する機能の他にも，二つの異なる時間変化データがある時に，片方の時間単位に合うように内挿補間してデータを比較することなどが可能である．この一連の最適化は，計算条件の設定後には結果が出るまで自動的に続けられる．

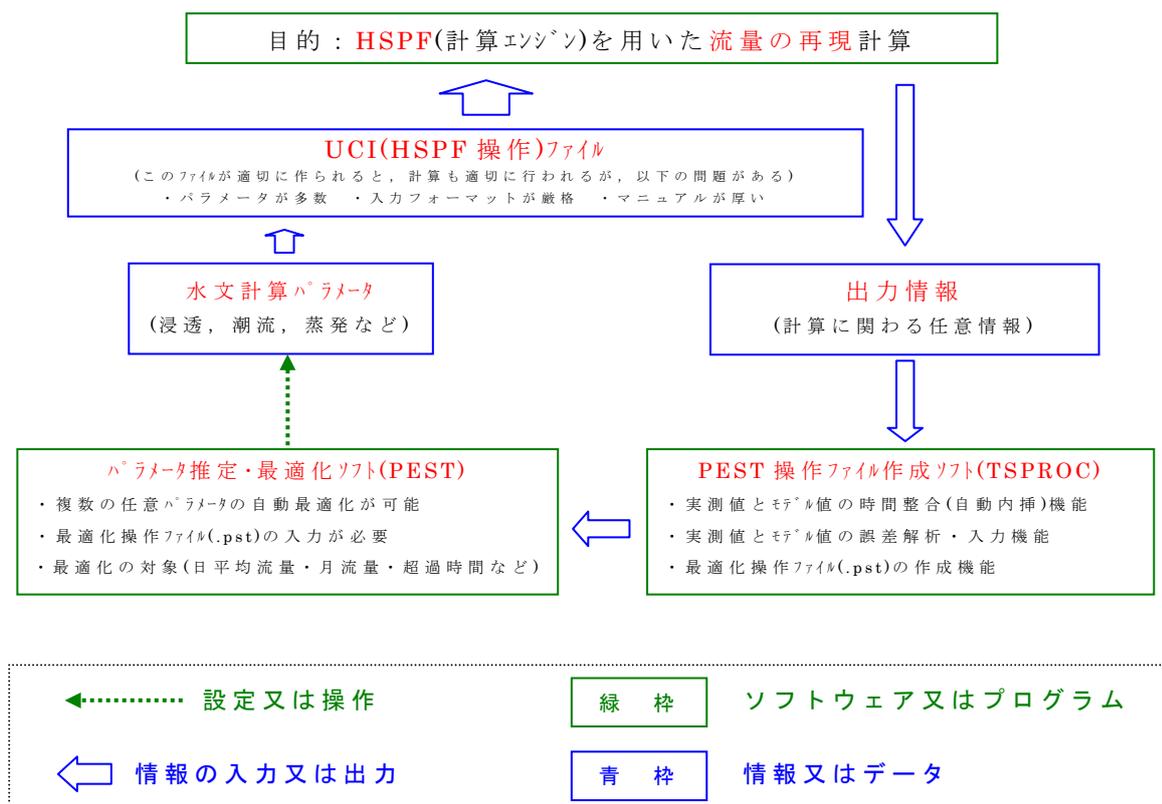


図 5-12 PEST を用いた最適化計算の流れ

HSPF では SS の挙動計算も可能であるが，本研究では L-Q 式(式 5-1)によって HSPF で計算された流量をもとに SS 濃度の回帰計算を行った．なお， $a \sim e$ の各パラメータは，上述の TSPROC と PEST を用いて最適化された．

$$\log C_{ss} = a + b \times (\log Q)^c + d \times \sin((t + e) \times 2\pi / 365.25) \quad \text{式 5-1}$$

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

5.2.2 流域の設定と入力データの整備

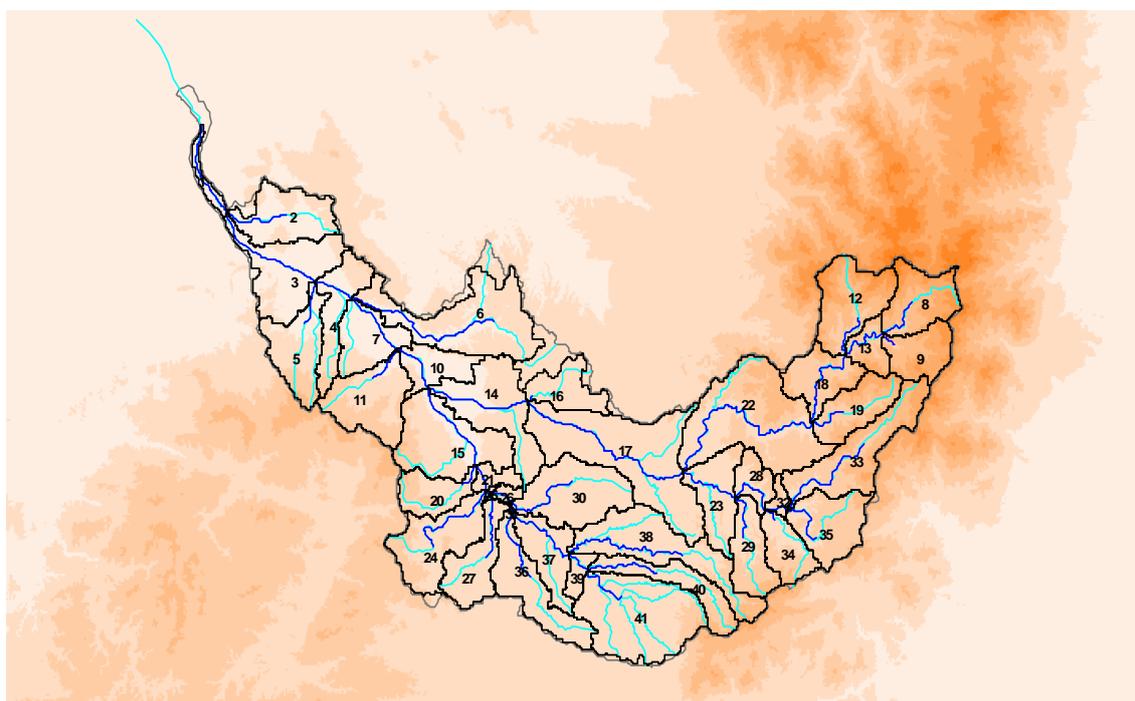
本研究では、前章および本章第1節でも対象とされた野洲川流域をターゲットとして計算を行った。野洲川流域は、琵琶湖に流入する主要な河川として知られ、土地利用も多彩な地域である。農地も多く、野洲川下流が天井川であることも関係して、ダムや頭首工などの取水施設が多く設置されている。最下流付近では、琵琶湖水の逆水灌漑によって石部頭首工に水を引き入れているだけでなく、伏流も存在していることから、この頭首工より下流では水文計算自体がかなり困難となっている。そこで、本研究では野洲川中流付近(三雲観測所、図3-4)までの水文計算を主な対象とした。この三雲観測所とその少し下流の野洲川局観測所には、それぞれ流量と水質の自動観測施設(1時間単位)が設置されているため、計算のキャリブレーションが可能な地点でもある。水文データなどの整備状況を勘案し、本研究では1998年の再現計算を行った。

HSPF適用の前提となるBASINSでは、先に述べたようにUCIファイルのための幾何情報を作成するが、そのためには標高、土地利用、あるいは河川などの基礎的なGISデータの入力が必要となる。これらのGISデータを入力することによって、自動的にWin-HSPFへの幾何情報ファイルを作成する。図5-13には、BASINSを用いて自動作成されたサブ流域を示した。基準となるサブ流域の面積を設定すると、河川の接続地点などを考慮して適切に流域分割を行うことが出来る。また、河川についても集水面積などが考慮されて、自動的に作成することが出来る。作成された流域界や河川ラインについて、従来から整備されてきたGISデータと比較した結果、良好な推定精度が得られていると判断できたことから、自動作成されたデータを用いて作業を進めた。土地利用データについても、BASINSに入力することで、自動的にサブ流域ごとに分割され、Win-HSPFへの入力データとして作成される。

次に、水文・水利用に関わるデータをWDMファイル形式で作成した。これらのデータは、WDM UtilとANNIEと呼ばれるソフトウェアを用いて、半自動的に作成された。データの出典は、主に国土交通省の水文水資源データベースや調査報告などに基づいており、整備されたデータの一覧は表2-3に示される。本計算に用いられたデータは、彦根気象台における可能蒸発散量の経時データ(ペンマン式によって推定)と野洲川流域平均降水量の経時データである。流域平均降水量は、野洲、野洲川、春日、上砥山、東寺、水口、大河原、雲井、新田、甲賀、および笹路の計11の降水量観測地点をティーセン分割し、野洲川流域に占める支配面積を考慮した面積平均値によって設定された。この他、取水と還元に関しては、野洲川ダム、青土ダム、佐山合同井堰、水口頭首工、思川頭首工、土山揚水機・合同井堰、菩提寺揚水機、鮎川揚水機の取水経時データを利用し、還元率の季節変化については既往の研究¹³⁵⁾を参考に設定した。

河川断面形状については、滋賀県と国土交通省によって調査された紙地図をも

とにして、HSPF 入力データ (F-TABLE) として必要な水深別断面積や水面面積などを計算して入力した。本研究では、計 10 地点の河川断面形状データを入手したが、これらの特性を解析した結果、集水域の面積によって概ね一定の傾向が確認されたことから、これを基準として野洲川流域内各地点の河川断面形状を設定した。



- 検証された野洲川流域界
 - 自動作成されたサブ流域界
 - 河川データ(国土数値情報)
 - 自動作成された河川ライン
- 番号は、サブ流域界 No.を示す。
背景の濃淡は、標高イメージを示す。

図 5-13 BASINS を用いて自動作成されたサブ流域界と河川ライン

5.2.3 モデルの最適化と再現性の検討

モデル計算の最適化の対象(最小化関数)には、実測時間流量と推定時間流量の差を設定した。この理由としては、最終的な目的となっているダイオキシン類の流出挙動がSS濃度に強く依存することを考慮し、流出時流量と定常時流量の再現性についての重みを同一と仮定したからである。以下に、三雲観測所における流量の再現性について説明する。

野洲川の三雲観測所(図 3-4)における 1998 年のハイドログラフ(実測値および HSPF による推定値)を図 5-14 に示した。推定流量は、時間単位で計算されたものであり、最適化後の値を示している。この図から、流出のタイミングや流出時の流量などにおいて良好な再現性が得られていることが分かる。また、図 5-15a には時間単位の流量の再現性、図 5-15b には月単位の流量の再現性、および図 5-16 には流量の超過時間数に関する再現性を示した。これらの図から、特に時間単位の流量の再現性が高いことが分かるが、月単位や超過時間数についてはモデル計算による流量がやや過小評価となっていることが分かった。

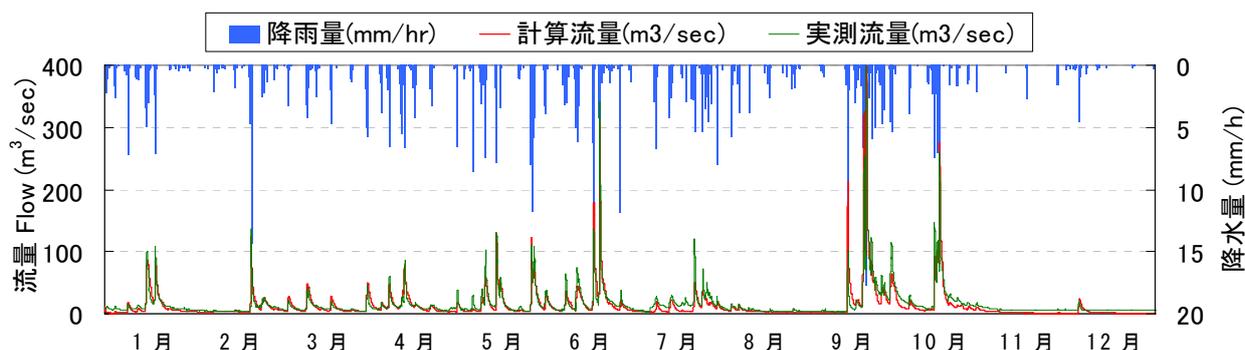


図 5-14 三雲観測所におけるハイドログラフ(1998年)

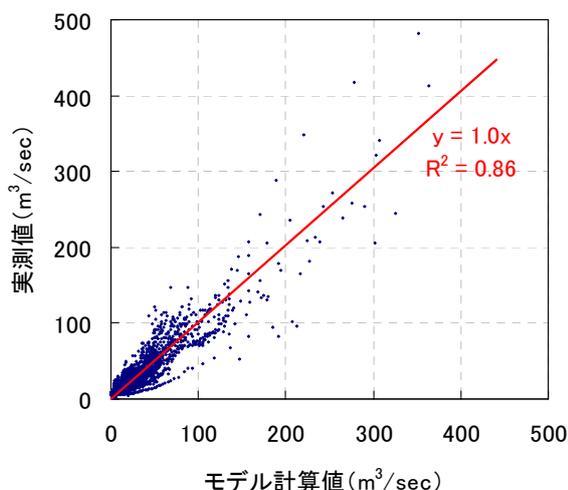


図 5-15a 時間流量の再現性(三雲観測所)

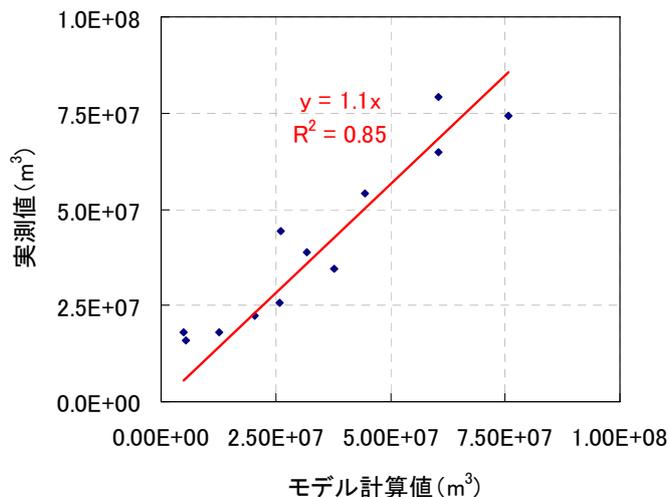


図 5-15b 月流量の再現性(三雲観測所)

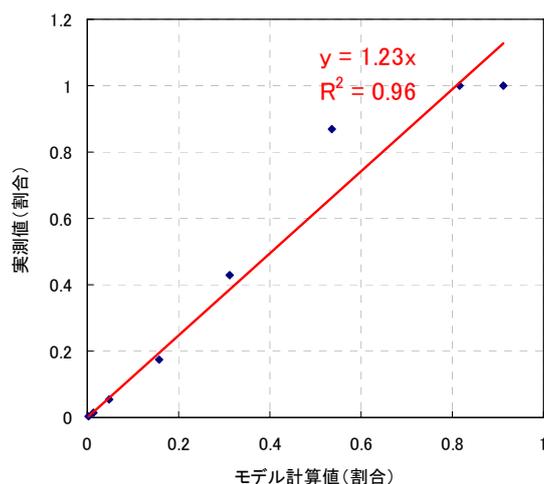


図 5-16 一定流量(1,2,5,10,20,50,100,200m³/sec)を超過する時間割合の再現性(三雲観測所)

次に、L-Q式を用いたSS濃度の推定の結果について説明する。まず、L-Q式における各パラメータ(a~e)を表5-1に示した。このパラメータは、1998年の三雲観測所の流量と野洲局観測所(三雲観測所近郊)のSS濃度の実測値をもとに、欠測に相当するデータを除去した後、最適化されたものである。

表 5-1 L-Q式(式5-1)におけるパラメータの最適値

パラメータ名称	最適化後パラメータ	最適化前(初期)パラメータ
a	0.0479	1
b	0.3864	0.1
c	2.2238	1
d	0.1841	1
e	-38.6277	-100

式5-1では、右辺第3項に季節変動に関する補正パラメータを導入しており、この寄与はパラメータdの値で反映している。このパラメータを用いて推定されたSS濃度の時間変化を図5-17に示した。この図を見ると、一部降雨流出時にSS濃度の推定値が実測値を大きく上回っているところがあるが、これは実測値の測定限界が200mg/lになっているためである。200mg/l以上の推定精度については評価が難しいものの、ダイオキシン類の流出負荷を推定する上では決して無視できない。実測値に基づくSS流出負荷量(三雲, 1998年)はトータルで約10,200(ton/yr)に対して、実測値に対応する時間のみを対象にして推定値に基づく年間SS流出負荷量(三雲, 1998年)を計算すると約12,300(ton/yr)となり比較的良好な値を示すが、全ての推定値を年間積分すると約29,300(ton/yr)となるため流出時の欠測の

影響がかなり大きいことを示している。図 5-18 には、実測値と推定値に関する流量-SS 濃度の関係について図示した。推定値は、L-Q 式において log 回帰を行ったため、その分布形状を示しているが、季節変動係数を導入したことによってやや上下にばらついている。実測値における流量-SS 濃度の関係はかなりばらついており、これは流量の増減に依存しないあるいは敏感に反応しない SS があることを意味している。三雲観測所付近においては、河川工事が 10 年ほど前(90 年代半ば)から毎年不定期に実施されており、また、代掻きに伴う流出の影響も受けているため、これらの影響は理想的な流量-SS 濃度曲線から外れる原因となっている。

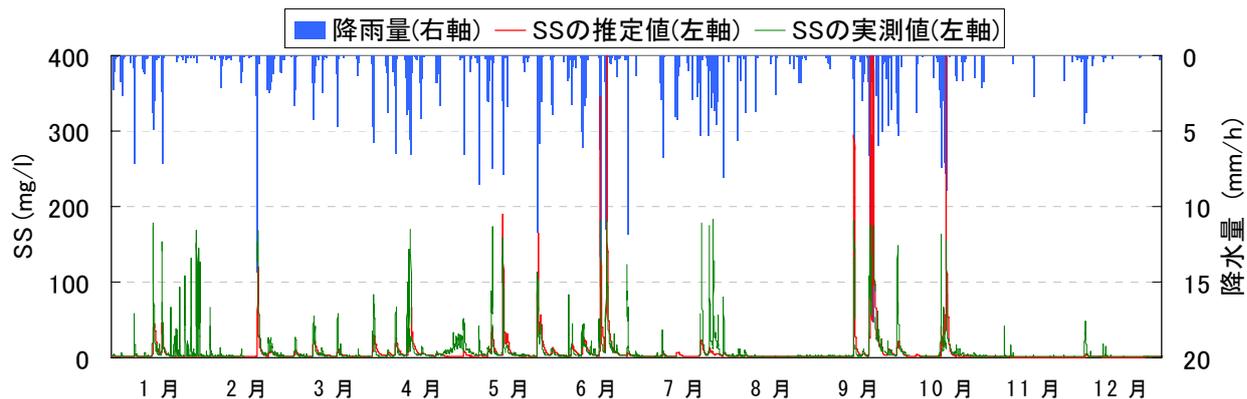


図 5-17 野洲局観測所(滋賀県)における SS の経時変化(1998 年)

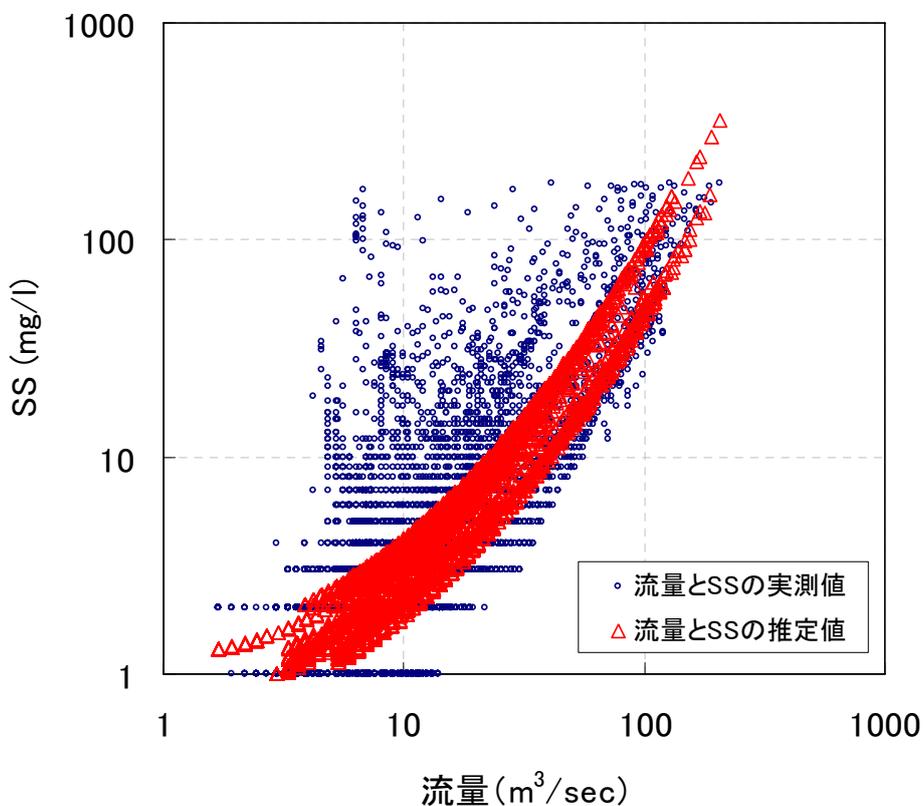
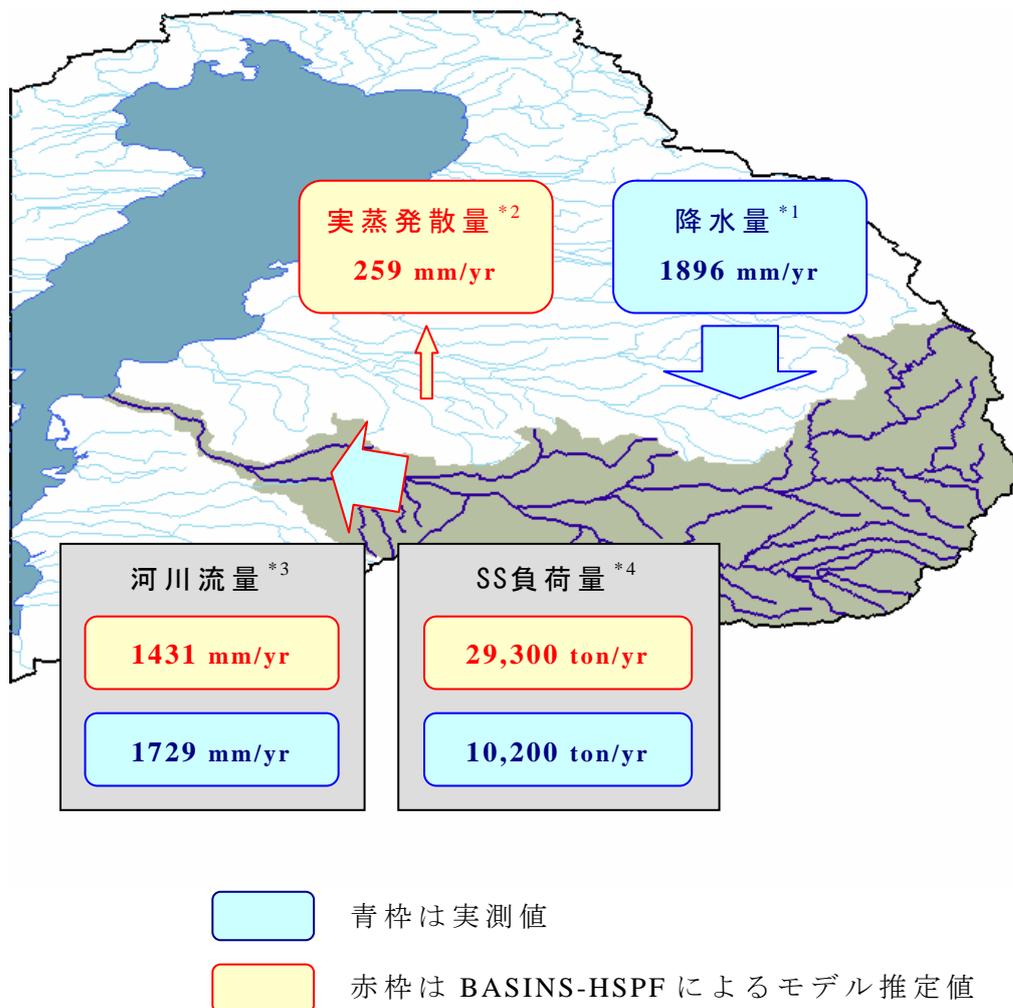


図 5-18 実測値と推定値における流量-SS 曲線(1998 年, 野洲川中流域)

以上に述べてきた野洲川流域における水文・SS濃度の計算結果を1年間(1998年)で集計し、その収支を図5-19に示した。この図から分かるように、降水量に対して実測流量が近い値となっていることから、結果的にモデルによってフィッティングされた実蒸発散量は、かなり少ない値となった。実際には、少なくともここ数年は三雲観測所地点で河道工事などが行われており、河川流量の実測値が過大評価されている可能性もある。



- *1: 野洲川流域の支配面積を考慮した国土交通省定点観測値(11地点)の流域平均値
- *2: 可能蒸発散量(996.8 mm/yr)に基づいて計算された実蒸発散量の流域平均値
- *3: 三雲観測所地点における河川流量のモデル推定値と実測値
- *4: 三雲観測所地点における河川水中SS負荷量のモデル推定値と実測値, 但し実測値は23.1日分の欠測があるため, これを除いて推定値を求めると12,400 ton/yr

図5-19 年単位で集計された水文およびSSの実測値とモデル推定値

5.3 野洲川を対象とした河川水中ダイオキシン類の流出負荷量の推定

5.3.1 ダイオキシン類流出負荷量の推定方法

ダイオキシン類は、同族・異性体によって物性が異なっているが、総じて疎水性が強く水中で懸濁態粒子(SS)に収着しやすい傾向を持っている。従って、SS流出時にはダイオキシン類も収着した状態で輸送されるため、河川水中で輸送されるダイオキシン類流出負荷量としては懸濁態(すなわち SS 収着態)が非常に多いと考えられる。本研究の流出時の調査結果からも上述のことが確認されたが、定常時には SS 濃度が低くなるため溶存態として運ばれるダイオキシン類の割合も無視できないとされる結果が同時に得られた(第5章第1節)。これらのことを考慮し、本研究では実測調査とモデルシミュレーションによる結果に基づいて野洲川河川水における溶存態および懸濁態ダイオキシン類の流出負荷量を算定した。

流出負荷量の算定式は式 5-2～式 5-6 に示された通りである。まず、水中ダイオキシン類の流出負荷量(L_{DXNs})として、溶存態と懸濁態を考慮(式 5-2)し、それらの存在割合について収着平衡を仮定して粒子-水分配係数(K_d)を設定した(式 5-3)。さらに、粒子-水分配係数は、粒子に収着している有機炭素の割合に依存するため、その有機炭素含有率(f_{oc})を変数として有機炭素-水分配係数(K_{oc})を設定した(式 5-4)。また、SS中のダイオキシン類濃度そのものも、有機炭素含有率に依存するため、有機炭素あたりのダイオキシン類濃度(S_{soil})を仮定した(式 5-5)。この S_{soil} は、SSのダイオキシン類汚染レベルを意味しており、河川水中のSSが陸域土壌から流出してきた粒子によって形成されていることを考慮すると、陸域土壌の S_{soil} をもとに設定できると考えられる。本研究では、これらのことを考慮(式 5-2～5-5を連立させて整理)し、式 5-6 によってダイオキシン類の流出負荷量を推定した。次項では、式 5-6 におけるパラメータの設定方法について説明する。

$$L_{DXNs} = (C_{dis} + C_{par}) \times Q \quad \text{式 5-2}$$

$$\frac{C_{par}}{C_{SS}} = C_{dis} \times K_d \quad \text{式 5-3}$$

$$K_d = K_{oc} \times f_{oc} \quad \text{式 5-4}$$

$$\frac{C_{par}}{C_{SS}} = S_{soil} \times f_{oc} \quad \text{式 5-5}$$

$$L_{DXNs} = \frac{1 + K_{oc} \times f_{oc} \times C_{SS}}{K_{oc}} \times S_{soil} \times Q \quad \text{式 5-6}$$

L_{DXNs} : 水中ダイオキシン類負荷量 (pgTEQ/hr)	K_d : 懸濁態-水分配係数 (l/kg)
Q : 河川流量 (l/hr)	K_{oc} : 有機炭素-水分配係数 (l/kgOC)
C_{dis} : 溶存態ダイオキシン類濃度 (pgTEQ/l)	f_{oc} : 有機炭素含有率 (kgOC/kg)
C_{par} : 懸濁態ダイオキシン類濃度 (pgTEQ/l)	S_{soil} : 有機炭素あたりダイオキシン類濃度 (pgTEQ/kgOC)
C_{ss} : 浮遊懸濁物質濃度(SS) (kg/l)	

ダイオキシン類流出負荷量の推定については、流出形態(代掻き時、降雨流出時および晴天時)を考慮して、実測調査やモデル計算などの結果に基づいたルールを設定した(図 5-20)。まず、代掻きによる流出は、4月末から5月中旬がピークと考えられるが、本研究ではこの期間を含む4月15日から5月31までを代掻き時と仮定した。なお、本研究で代掻き流出としているのは、通常流出に追加される代掻き増加相当分ではなく、代掻き期間に流出する全てを対象としている。一方、代掻き時を除く期間で、河川流量が $25\text{m}^3/\text{sec}$ を超える場合には降雨流出時とし、下回る場合には晴天時と設定した(三雲観測所地点の場合(図 5-14)、イメージ図 5-20)。なお、 $25\text{m}^3/\text{sec}$ を超える流出には、概ね降雨が伴っており、SS濃度についても $5\sim 10\text{mg/l}$ (式 5-1)を超える。1998年の三雲観測所における降雨流出期間は、延べ35日間程度となっている(モデル計算による流量を基準とする)。

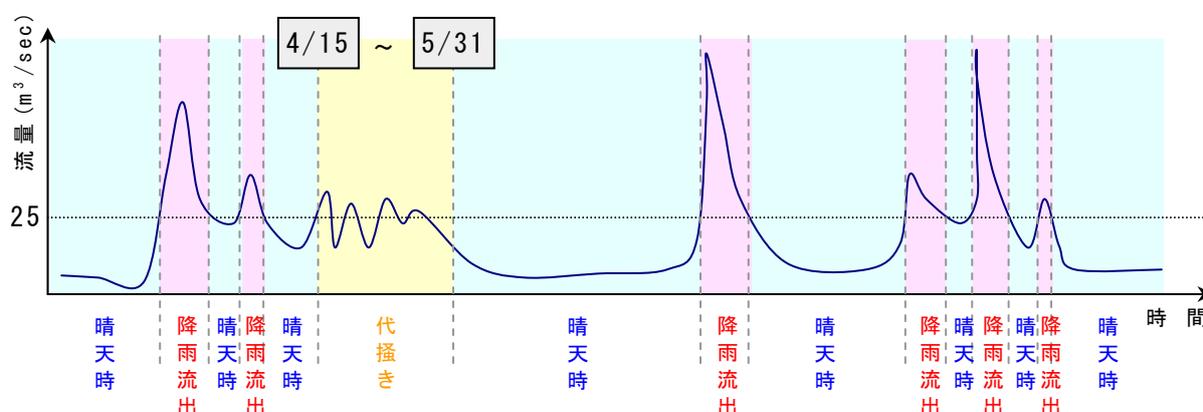


図 5-20 ハイドログラフの模式図と本研究の流出形態区分について

5.3.2 対象の河川とパラメータの設定

河川水中ダイオキシン類の流出負荷量を推定する河川には野洲川を設定した。この理由としては、本研究の主な対象流域として詳細な調査が実施され、また、流量やSS濃度の実測データも国土交通省などを通じて入手可能であることなどが挙げられる。さらに、野洲川流域の土地利用特性(第2章第4節第2項)や流域土壌のダイオキシン類汚染レベルは琵琶湖流域の平均的な傾向を示している(第4章第3節)ことから、琵琶湖へのダイオキシン類流入負荷量の概算にも適する結果が得られると予想している。

次に河川地点および年については、野洲川中流付近(三雲観測所)における1998年の1年間を対象とし、時間単位の計算を行った。三雲観測所(図 3-4)では、国土交通省(旧建設省)によって時間流量の実測が行われており、また、SS濃度(濁度をベースとしている)に関しても滋賀県が少し下流の野洲観測所で時間単位での実測を行っている。これらのデータには、機器の不調やメンテナンスに伴う欠測も多いが、1998年については、その他の水利用(表 2-3)に関するデータも含めて、

比較的良質のデータが得られた。また、以下に述べるように、流量(Q)およびSS濃度(C_{SS})の経時変化の設定には本章第2節で推定された水文モデルによる計算値を用いたが、野洲川の場合は三雲観測所付近より下流が平坦な扇状地形で、水文モデルによる再現が難しいとされていることも一つの理由である。

ダイオキシン類を収着して輸送しうる粒子媒体には、「掃流砂」、「浮遊砂」および「ウォッシュロード」の3種類がある。この3つの違いは、主に粒径によって区別でき、本研究で対象とするSSは浮遊砂+ウォッシュロードに相当する。掃流砂は、洪水時などに河床を転動あるいは飛び跳ねながら移動する砂礫で、その流出負荷量も多いが、一般にその粒径が大きいことからダイオキシン類はほとんど収着していないと考えられる。そのため、本研究の計算対象からは除外した。

ダイオキシン類流出負荷量の計算式は、式5-6に示されている通りであり、パラメータは(1)有機炭素-水分配係数(K_{oc})、(2)有機炭素含有率(f_{oc})、(3)浮遊懸濁物質濃度(C_{SS})、(4)有機炭素あたりのダイオキシン類濃度(S_{soil})、および(5)河川流量(Q)の5つである。(1)、(2)および(4)については本章第1節と第4章第1節で述べられた実測調査の結果をもとに、(3)と(5)については本章第2節で述べられたモデル計算による結果をもとにそれぞれ設定した。また、それぞれのパラメータ予測値には誤差が存在し、式5-6ではこの誤差を重ね合わせているため、各パラメータの信頼区間を考慮して最終的なダイオキシン類流出負荷量の予測平均値と区間を計算した。以下に、それぞれの設定方法を説明する。

(1) 有機炭素-水分配係数(K_{oc})

図 5-7 に示した河川水中ダイオキシン類の $\log K_{oc}$ のうち、安曇川と湖水を除いたデータの平均値は 7.26(n=41)，また、95% 予測信頼区間は下限値が 6.55，上限値が 7.97 となった。なお、この 7.26 という値は、物性に基づいた疎水性指標である $\log K_{ow}$ から推定される値(表 1-3, 式 1-2~1-4)と同等のレベルである。

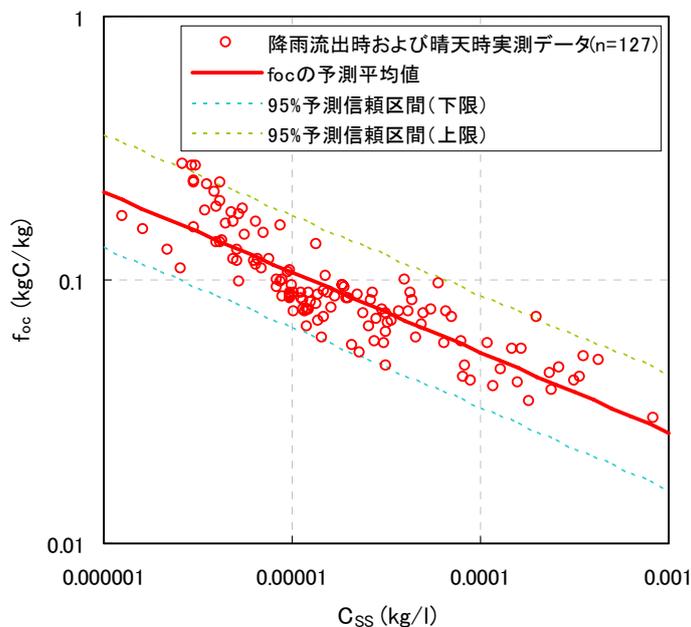
(2) 有機炭素含有率(f_{oc})

SS中の有機炭素含有率 f_{oc} は、 C_{SS} の大きさに依存するため、図 5-8 に示したように「代掻き時」と「降雨流出時および晴天時」の2つに分類して設定した。具体的には、 f_{oc} の予測平均値とその95%予測信頼区間を、 C_{SS} の値に基づいてそれぞれ表 5-2 に示すように設定した。例えば「降雨流出時および晴天時」の95%予測信頼区間は、図 5-21 に示すように C_{SS} の平均値付近で狭く、平均値から離れるほど区間は広くなる。

表 5-2 f_{oc} の予測平均値と95%予測信頼区間の設定方法

流出形態	f_{oc} の設定方法	f_{oc} の予測平均値($f_{oc_{ave}}$)	標本数(n)	95%予測信頼区間(上下限值)
代掻き時	累乗回帰	$0.105 \times (C_{SS} \times 10^6)^{-0.21}$	207	$f_{oc_{ave}} \pm t(p=0.95, f=n-2) \times Sp(C_{SS})$
降雨流出時および晴天時	累乗回帰	$0.215 \times (C_{SS} \times 10^6)^{-0.30}$	127	$f_{oc_{ave}} \pm t(p=0.95, f=n-2) \times Sp(C_{SS})$

但し C_{SS} の単位は kg/l 、 f_{oc} の単位は kgC/kg
 $f_{oc_{ave}}$: f_{oc} の予測平均値
 t : t値
 p: 信頼率
 f: 自由度
 Sp: 予測標準誤差

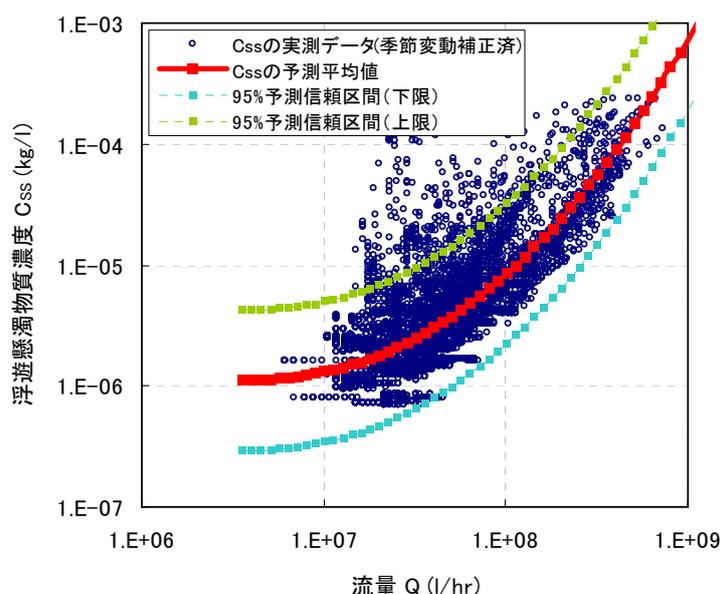


* 図 5-8 で示したものと基礎データは同じであるが、単位が異なっていることに注意。
 * 連続調査における降雨流出時のデータ(図 5-8)には、流出前後の晴天時のデータも含む。

図 5-21 降雨流出時および晴天時における f_{oc} の予測平均値と95%予測信頼区間

(3)浮遊懸濁物質濃度(C_{SS})

浮遊懸濁物質濃度，すなわちSS濃度は時間単位での1年間の負荷量計算を目的としたため，モデル計算による結果を用いた．先に述べたように，実測データをベースとした推定では，欠測による影響によって，SSの年間負荷量が1/3程度に過小評価(本章第2節)されている可能性がある． C_{SS} の変動割合は，他のパラメータに比べて圧倒的に大きいため(図5-22，式5-6参照)，結果としてダイオキシン類の流出負荷量の経時変化に最も大きく寄与する． C_{SS} の値としては，流出形態に関係なく一律にL-Q式(式5-1)を適用したが， C_{SS} の予測平均値や予測信頼区間についても Q とJulian Daysに応じて設定した．Julian Daysを固定した場合(Julian Days=38.6277)の C_{SS} の予測平均値と95%予測信頼区間は図5-22に示される．



- * 平均値，信頼区間ともに式5-1における t の値によって変動するため，この図では $t=38.6277$ の場合の予測とする．
- * C_{SS} の実測データ($n=8207$)は，式5-1における t の値によって影響を受けているため，これを補正(差し引き)した値をプロットしている．

図5-22 C_{SS} の予測平均値と95%予測信頼区間(式5-1において $t=38.6277$ の場合)

(4)有機炭素あたりのダイオキシン類濃度(S_{soil})

河川水中における有機炭素あたりのダイオキシン類濃度(S_{soil})は、懸濁態ダイオキシン類濃度と懸濁態有機炭素濃度(POC)の比である。この S_{soil} 相当量は、図5-3に示したようにPOC(mgC/l)に依存して推定が可能である。本研究では、代掻き時、降雨流出時および晴天時の3つに分類し、図5-3に示したそれぞれの回帰式をもとにして S_{soil} を設定した(表5-3)。表5-4には統計解析(累乗回帰分析)の結果得られた流出形態ごとの S_{soil} の予測平均値と95%予測信頼区間を示したが、サンプリング地点に関係なく流出形態で集計したため、特に代掻き流出時においてやや信頼区間が広い結果となった。

本論文では、河川水の実測値に基づいて S_{soil} を設定したが、この値は地点ごとあるいは流出形態ごとにSSの起源を分析することによって陸域土壌の S_{soil} から推定することが可能である。例えば、水田流出の影響を受けない上流域では、季節に関係なく森林土壌とSSの S_{soil} は近い値をとり、一方、代掻き時のようにSSの大部分が水田土壌の場合は、その S_{soil} が利用可能である(表5-4, 図4-2, 図5-3)。

表 5-3 S_{soil} の予測平均値と95%予測信頼区間の設定方法

流出形態	S_{soil} の設定方法	S_{soil} の予測平均値($S_{soil,ave}$)	標本数(n)	95%予測信頼区間(上下限值)
代掻き時	累乗回帰	$6.8 \times 10^6 \times POC^{0.08}$	22	$S_{soil,ave} \pm t(p=0.95, f=n-2) \times Sp(POC)$
降雨流出時	累乗回帰	$1.3 \times 10^6 \times POC^{0.27}$	17	$S_{soil,ave} \pm t(p=0.95, f=n-2) \times Sp(POC)$
晴天時	累乗回帰	$1.9 \times 10^6 \times POC^{0.45}$	9	$S_{soil,ave} \pm t(p=0.95, f=n-2) \times Sp(POC)$

$POC = f_{oc} \times C_{SS} \times 10^6$
 f_{oc} : 有機炭素含有率(kgOC/kg)
 C_{SS} : 浮遊懸濁物質濃度(kg/l)

但し S_{soil} の単位はpgTEQ/kgOC, POCの単位はmgC/l
 $S_{soil,ave}$: S_{soil} の予測平均値
 $t(\cdot)$: t値

p : 信頼率
 f : 自由度
 Sp : 予測標準誤差

表 5-4 S_{soil} の予測平均値と95%予測信頼区間の推定結果

流出形態	予測平均値 (pgTEQ/kgOC)	95%予測信頼区間 (pgTEQ/kgOC)	
		上限値	下限値
代掻き時	$6.8 \times 10^6 \times POC^{0.08}$	$37.23 \times 10^6 \times POC^{0.08}$	$1.23 \times 10^6 \times POC^{0.08}$
降雨流出時	$1.3 \times 10^6 \times POC^{0.27}$	$7.45 \times 10^6 \times POC^{0.27}$	$0.22 \times 10^6 \times POC^{0.27}$
晴天時	$1.9 \times 10^6 \times POC^{0.45}$	$12.20 \times 10^6 \times POC^{0.45}$	$0.30 \times 10^6 \times POC^{0.45}$

(5)河川流量(Q)

河川流量は、SS濃度の変化に直接的に寄与するだけでなく、その他のパラメータにも間接的に影響を及ぼしている。そのため、流出負荷量の推定には、非常に重要なパラメータの一つである。本研究では、年間を通して安定した再現性が確認されたモデル計算による推定流量(図5-14～図5-16)を、河川流量 Q に設定した。

5.3.3 流出負荷量の推定結果と考察

前項で設定されたパラメータの値によって、ダイオキシン類の流出負荷量やその形態は大きく異なる。以下に、ダイオキシン類の流出負荷量の推定結果について、「パラメータ」、「存在形態(溶存態, 懸濁態)」, および「流出形態(代掻き時, 降雨流出時, 晴天時)」といった側面から多面的に考察する。

まず, 1998年の三雲観測所地点における河川水中ダイオキシン類流出負荷量(年間値)の推定結果をパラメータの設定方法別に図 5-23 と図 5-24 に示した。図 5-23 は存在形態別に, 図 5-24 は流出形態別に推定された流出負荷量を積み上げたグラフである。これらの図を用いて, 各パラメータの予測平均値に基づく流出負荷量の推定結果と 95%予測信頼区間における推定結果との比較を行うことができる。図 5-23 に示すようにダイオキシン類流出負荷量の予測平均値は 3.33gTEQ/year, パラメータの設定値によっては最大 0.57~18.99gTEQ/year程度の範囲を持つことが分かった。最も影響の大きかったパラメータは, 有機炭素あたりのダイオキシン類濃度(S_{soil})であり, この理由はパラメータの設定根拠にあると考えている。本研究では, より簡便なパラメータの設定を目指し, S_{soil} は最も影響の大きいと考えられる「流出形態」ごとにそれぞれの回帰分析に基づいて設定を行った。しかしながら, 実際には流出形態だけでなく, 地点によって集水域特性もかなり異なっているため, この影響を無視して一律に設定することは困難であることが明らかとなった。ダイオキシン類のより普遍的な流出解析を目指すためには, このことを考慮することが極めて重要な課題となることが確認された。また, S_{soil} は負荷量推定の質的指標として捉えることができるが, 量的指標としては浮遊懸濁物質濃度(C_{SS})の推定精度も大きく影響していることが分かった。一方で, 有機炭素-水分配係数(K_{oc})は, 水中有機物やダイオキシン類同族・異性体特性に依存する質的指標であり, 地点や流出形態などによって多少異なることが予測されたが, 実際にはダイオキシン類の物性(強い疎水性)に強く依存しているため概ね一定の値となることが明らかとなり, 流出負荷量の推定にもほとんど影響しないことが分かった。上述のことは, 各パラメータの信頼区間を別々に評価したものであるが, 流出負荷量の区間推定には式 5-6 に示されるように各パラメータにおける設定区間の相乗的効果を考慮する必要がある。全パラメータの設定区間を考慮すれば, ダイオキシン類の流出負荷量は最大 112pgTEQ/yearとなるが, 実際にはパラメータ間の従属関係があるためこの値は過大評価となる可能性が高い。

ダイオキシン類流出負荷量の推定結果については, 幾つかの比較可能な情報が存在する。まず, USLE(Universal Soil Loss Equation)を用いて算定された野洲川流域におけるダイオキシン類の年間流亡量(すなわち流域内における発生源負荷量)は約 10 gTEQ/yearであり¹³³⁾, この値は推定年(2000年)や方法を考えればやや過大評価であるが, 本研究の結果(予測平均値 3.33 gTEQ/year)と比較的近い値となっていることが分かる。また, 三雲観測所地点の集水域(285km²)の土壤中ダイオキ

シン類汚染レベルや土地利用特性は、琵琶湖流域全体(3,050km²)のそれと類似(第2章第4節第2項, 第4章第3節参考)していることから, 単純に面積倍率(約10倍)を考慮し, 大ざっぱに過去50年程度に琵琶湖に流入したと予測されるダイオキシン類負荷量を積算すると数kgTEQ程度になる。過去のダイオキシン類汚染レベルが現在より高かったことを考慮すればこの負荷量はずっと高い値となり, 琵琶湖底質に含まれているダイオキシン類蓄積量(9.6kgTEQ)と同レベルになることが予測された(底質蓄積量については第6章で説明する)。この予測結果は, 琵琶湖に流入するダイオキシン類の大部分が, 流域挙動の最終形として琵琶湖底質に蓄積されていくことを意味している。

次にダイオキシン類の存在形態について着目すると, 流出負荷量全体に占める溶存態ダイオキシン類の割合は極めて少なく(0.3~7.7%), 輸送量としてはあまり寄与していないことが分かった。これは疎水性の強さなどが影響した結果であるが, ダイオキシン類の輸送能や生物・生態系に対する毒性リスクなどの観点から見れば, 溶存態ダイオキシン類の存在も無視できない。ダイオキシン類の流出形態については, 降雨流出時の割合が大きく全体の7~8割を占めている。これは, 図5-25に示したように, 降雨流出時に高濃度のSSが大量に輸送されていることに強く影響されている結果である。さらに, 降雨流出($Q>25\text{m}^3/\text{sec}$)の期間は約35日間であり, これらのことから短期間に大量のダイオキシン類が懸濁物質とともに輸送されていることが分かった。

次にダイオキシン類流出負荷量の予測平均値における形態別構成割合について図5-26に示した。流出形態については, 上述のとおり降雨流出の割合が大きいが, 晴天時に着目すれば, 溶存態として輸送されるダイオキシン類が9.2%と無視できない値であることが分かる。親水空間としての河川という観点からは, 晴天時が年間の約8割を占めることを考慮しても, この値が質的指標として重要である。

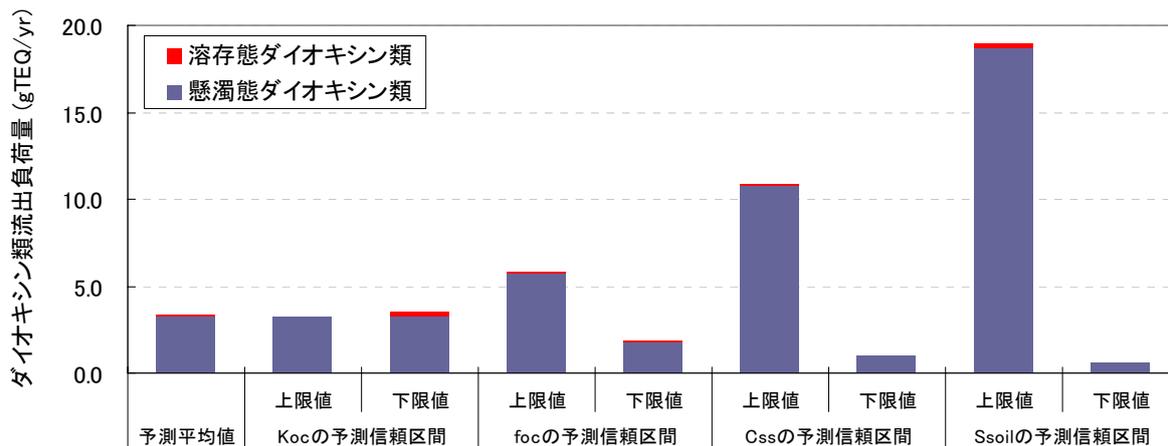


図 5-23 野洲川中流付近(三雲観測所, 1998年)における河川水中ダイオキシン類流出負荷量の推定結果(存在形態別の予測平均値と95%予測信頼区間)

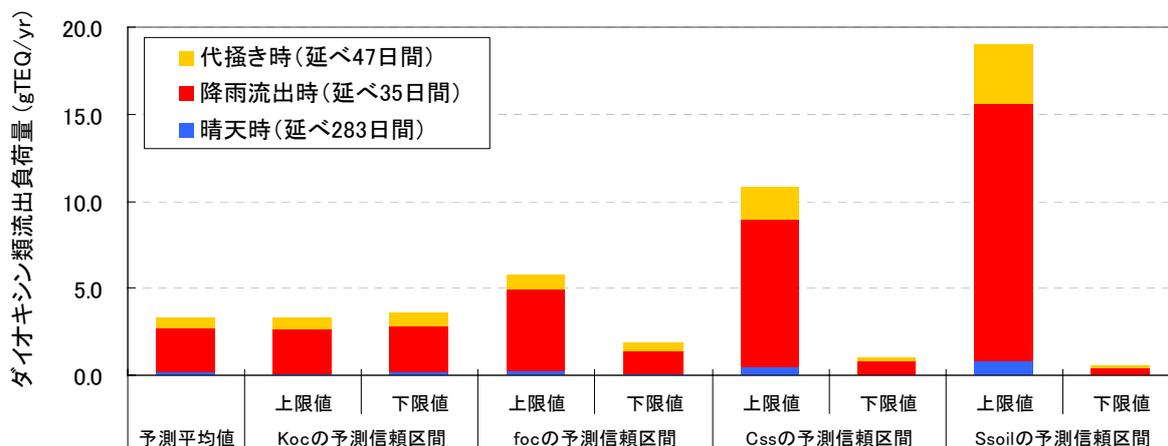


図 5-24 野洲川中流付近(三雲観測所, 1998年)における河川水中ダイオキシン類流出負荷量の推定結果(流出形態別の予測平均値と95%予測信頼区間)

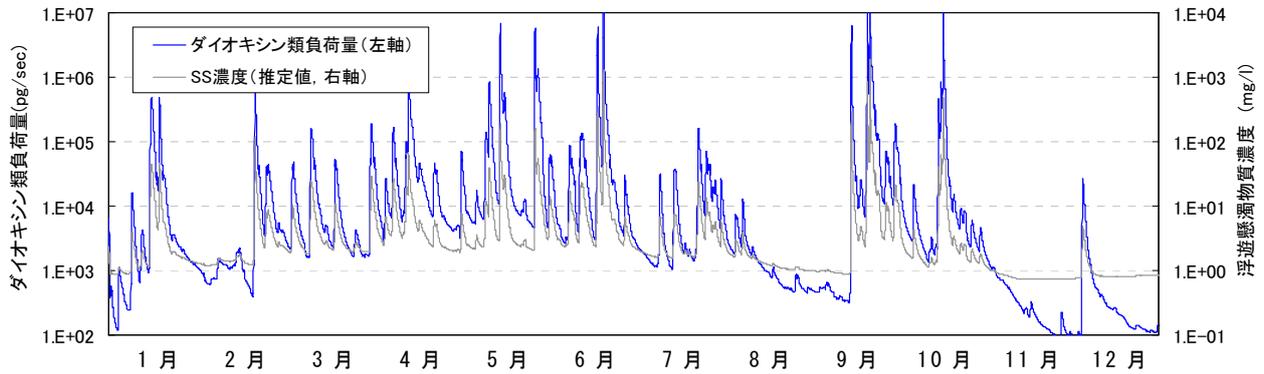


図 5-25 野洲川中流付近(三雲観測所, 1998年)における
河川水中ダイオキシン類流出負荷量の経時変化

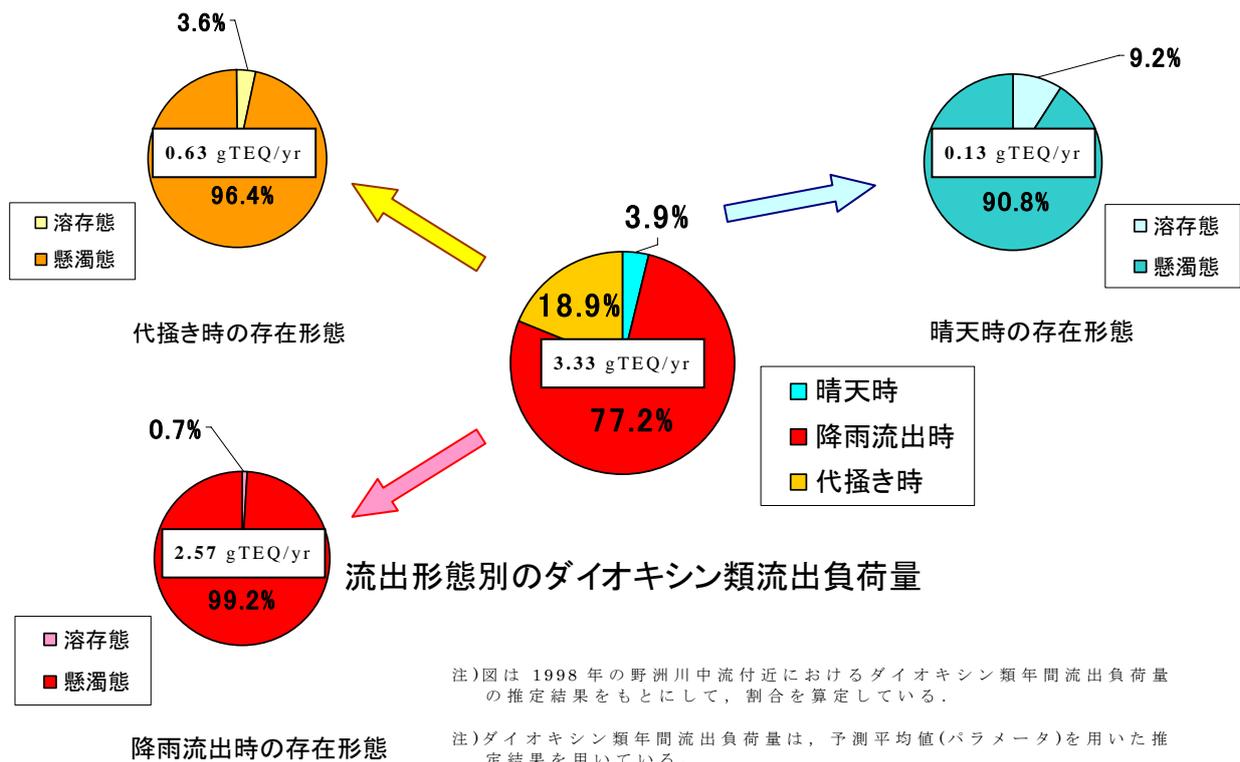


図 5-26 流出形態別および存在形態別のダイオキシン類流出負荷量の構成割合

5.4 第5章まとめ

本章では、大量の水試料を半自動で濃縮できる装置の活用や、定量分析には主にCALUX[®] Assay法を利用すること、また、ダイオキシン類の強い疎水性を考慮し、水中の有機物指標を用いることにより時間変化を推定するなどの工夫を行って、河川水中ダイオキシン類の流出負荷量を推定した。

第1節では、主に調査・実験的結果をとりまとめた。調査は野洲川における任意地点の代掻き時、降雨流出時および晴天時の河川水を対象として実施された。この河川水試料を対象に溶存態/懸濁態のダイオキシン類濃度および水質特性を分析し、陸域土壌のダイオキシン類特性との関係からその発生源について推定した。この結果、河川の地点ごと、あるいは流出形態(代掻き流出時)によって水田土壌の流出の影響が強い場合が確認された。一方、実測値に基づく有機炭素-水分分配係数は、様々な河川水において一定の値となり、分配平衡を仮定して流出挙動を推定することの妥当性が示された。

第2節では、BASINS-HSPFを野洲川に適用し、任意の地点における河川流量を再現した結果、時間流量の再現性で決定係数が0.8を超える値となった。SS濃度については、季節変動を考慮したL-Q式を用いて推定され、一定の再現性が確認された。

第3節では、ダイオキシン類の流出負荷量推定モデルを提案し、上述の成果を導入して、野洲川中流付近(三雲観測所地点)における流出負荷量の推定を行った。モデルパラメータについては、予測平均値と95%予測信頼区間をそれぞれ設定し、流出負荷量の推定範囲を示した。ダイオキシン類流出負荷量の予測平均値は3.33gTEQ/year、パラメータの設定値によっては最大0.57~18.99gTEQ/year程度の範囲を持つことが分かった。影響の大きかったパラメータは、有機炭素あたりのダイオキシン類濃度(S_{soil})と浮遊懸濁物質濃度(C_{SS})であり、それぞれ負荷量推定の質的指標と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。一方で、有機炭素-水分分配係数(K_{oc})は概ね一定の値をとることから、流出負荷量の推定にもほとんど影響しないことが分かった。ダイオキシン類の存在形態について着目すると、流出負荷量全体に占める溶存態ダイオキシン類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。ダイオキシン類の流出形態については、降雨流出時($Q>25\text{m}^3/\text{sec}$)の割合が大きく負荷量全体の7~8割を占めていた。降雨流出の期間は約35日間であり、上述のことと合わせて考えると短期間に大量のダイオキシン類がSSとともに輸送されていることが分かった。一方、晴天時に着目すれば、溶存態として輸送されるダイオキシン類が約9.2%と無視できない値であることが分かった。負荷量の推定結果については、既往の研究(ダイオキシン類年間流亡量)や琵琶湖底質に蓄積する量と比較して、概ね妥当な値であることが確認された。

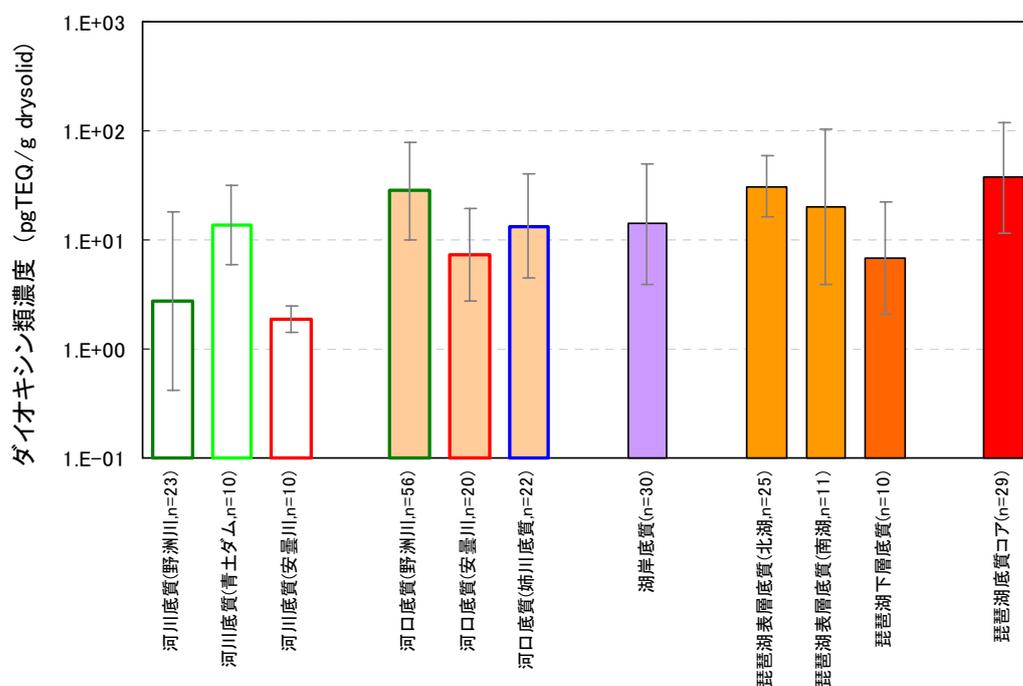
本研究では、水圏を対象にしたダイオキシン類流出負荷量の推定方法について、様々な場で適用できる方法について検討しながら研究を行った。その結果、ダイオキシン類流出負荷量の推定方法について4つの段階にレベル分けされた。レベルが高いほど推定精度が高いことを意味している。レベル1は、標高も含めてデータが皆無の流域を対象としたものであり、こういった流域については衛星データを基礎データとして **BASINS-HSPF** を適用し、ダイオキシン類に係わるパラメータを既往の研究から引用して推定することができる。レベル2は、社会基盤的な情報のみ入手可能な地域を対象にしている。レベル1と同様に **BASINS-HSPF** を用いて水文と水質の計算を行うが、その再現性が高まるとともに、ダイオキシン類に関わるパラメータの推定も一部可能になる。レベル3は、レベル2に加えて気象・水文データや水質などの定期的な調査が行われている地域である。水文・水質のパラメータを最適化できるようになるとともに、推定精度が検証可能となるなど再現性が大きく向上する。レベル4は、本章第3節で示されたようにダイオキシン類に関わる実測調査が実施されている、あるいはその情報が入手可能な地域を対象にしている。推定精度は、非常に高いが実際にこのレベルで情報が手に入る流域はほとんどない(年1~2回程度の定期調査サイトはたくさんある)。本研究では、このレベル4の解析を行うことによって、各レベルに対応する推定方法を提案することを一つの目標とした。その中で、レベルが低い地域ほどGISと衛星データを有効利用することが、推定の鍵となることが予想された。

第6章 底質圏を対象にしたダイオキシン類の起源と蓄積量分布の推定

6.1 底質中ダイオキシン類濃度に与える粒子特性の影響と起源の推定

本研究では、河川底質(青土ダム底質を含む)、河口底質、湖岸底質、琵琶湖表層/下層底質および琵琶湖底質コアの5種類の底質を対象に分析が行われた。これらの分析結果を底質の種類あるいは流域ごとに集計し、図6-1に示した。この結果から、河川底質に比べて河口底質や琵琶湖底質のダイオキシン類濃度が高く、粒径の分析結果も考慮すると、ダイオキシン類を多く含む小さい粒径の粒子ほどより下流に運ばれて蓄積する傾向が示唆された。流域間で比較すれば、安曇川、姉川、野洲川の順に底質濃度が高くなっており、流域土壌におけるそれ(第4章第1節)と近い傾向を示した。野洲川上流に位置する青土ダムは、森林土壌から流出するSSのシンクとなっており、その底質粒径も細かいためダイオキシン類濃度が高くなっている。

琵琶湖底質に着目すると、湖岸底質に比べて琵琶湖表層底質の濃度の方が高い結果となったが、湖岸底質の方が濃度のばらつきが大きい結果となった。このことは、湖岸に近づくほど特定の集水域の影響を強く受け、沖に出るほどその影響が混合攪乱されて一定の濃度に近づくが、その濃度は粒径が相対的に細かいために高い値となることを意味している。琵琶湖底質については、表層(<10cm)の方が下層(10-20cm)よりもかなり高い値となっていた。これは、1950年代以降の高濃度に汚染された流出粒子の大部分が、表層に蓄積されていることを示していると考えられる。一方、底質コアについては、本章第2節で詳しく議論するが、水深の深い地点を対象としたこともあって、比較的高いダイオキシン類濃度となった。



*エラーバーは、対数値に対する標準偏差を示す

図6-1 底質の種類および流域別のダイオキシン類濃度(log平均値と標準偏差)

図 6-1 では、底質重量あたりに含まれているダイオキシン類濃度について示したが、この値は粒子の大きさやその有機炭素含有率などによって影響を受けている。一方で、粒子の大きさと有機炭素含有率の間には、比表面積を介した一定の関係が確認されている¹³⁶⁾。そこで、有機炭素あたりのダイオキシン類濃度を計算することによって、粒径および有機炭素含有率の影響を正規化することが可能となる。この指標(有機炭素あたりのダイオキシン類濃度)は、先に第 4 章および第 5 章で利用されている「ダイオキシン類汚染レベル(S_{soil})」と同じ意味を持っている。すなわち森林土壌では流域ごとに概ね一定の値をとり、水田土壌では非常に高い値となっている。図 6-2 には、底質を対象にして種類別および流域別に集計された有機炭素あたりのダイオキシン類濃度(ダイオキシン類汚染レベル)を示した。また、図中には陸域土壌(第 4 章)および河川水中SS(第 5 章)に含まれるダイオキシン類の汚染レベルも併記した。河川底質、河口底質および琵琶湖表層底質で比較すると、各底質に含まれているダイオキシン類の起源を推測することができる。河川底質は、上流から下流まで様々な場所を対象としたことから流域内河川の平均的な汚染レベルを示しているのに対して、河口底質では、下流域の水田土壌流出の影響を受けて、汚染レベルが高くなっている。しかしながら、琵琶湖表層底質では、河口底質に比べてやや低い汚染レベルとなっていることから、流域からの水田土壌流出の影響は限定的であることが予測された。流域ごとのダイオキシン類汚染レベルに着目すると、やはり野洲川における河川底質、河口底質が高い値となっている。安曇川流域には水田域も少ないため、森林土壌(赤太点線)と河川底質のダイオキシン類汚染レベルはほぼ同じ値となっており、河口底質についても下流の水田の影響でやや高い値にシフトしているが、野洲川流域のそれに比べればかなり低い。野洲川流域に着目すれば、安曇川河川底質と同じように、森林土壌(緑太点線)と青土ダム底質のダイオキシン類汚染レベルが近い値を示しているのに対して、野洲川中下流域には水田が多いために河川底質と河口底質の汚染レベルが高い値となっている。河川および河口底質のとりうるダイオキシン類の汚染レベルは、その起源の大部分が水田土壌や代掻き流出に伴うSSの場合に最大となり、汚染レベルの上限値もその水田土壌(灰太点線)や代掻き流出SS(黄細点線)によって規定されている。上述のことをまとめると、底質中に含まれているダイオキシン類の起源は、水田土壌、森林土壌、あるいは河川水中のSSで説明することが可能であり、それぞれの有機炭素含有率を考慮することによって起源影響の大きさも予測できることが分かった。また、底質の種類や流域ごとに起源影響の割合が異なっていることや、汚染レベルの上下限值は起源である陸域土壌のそれに規定されていることも明らかとなった。

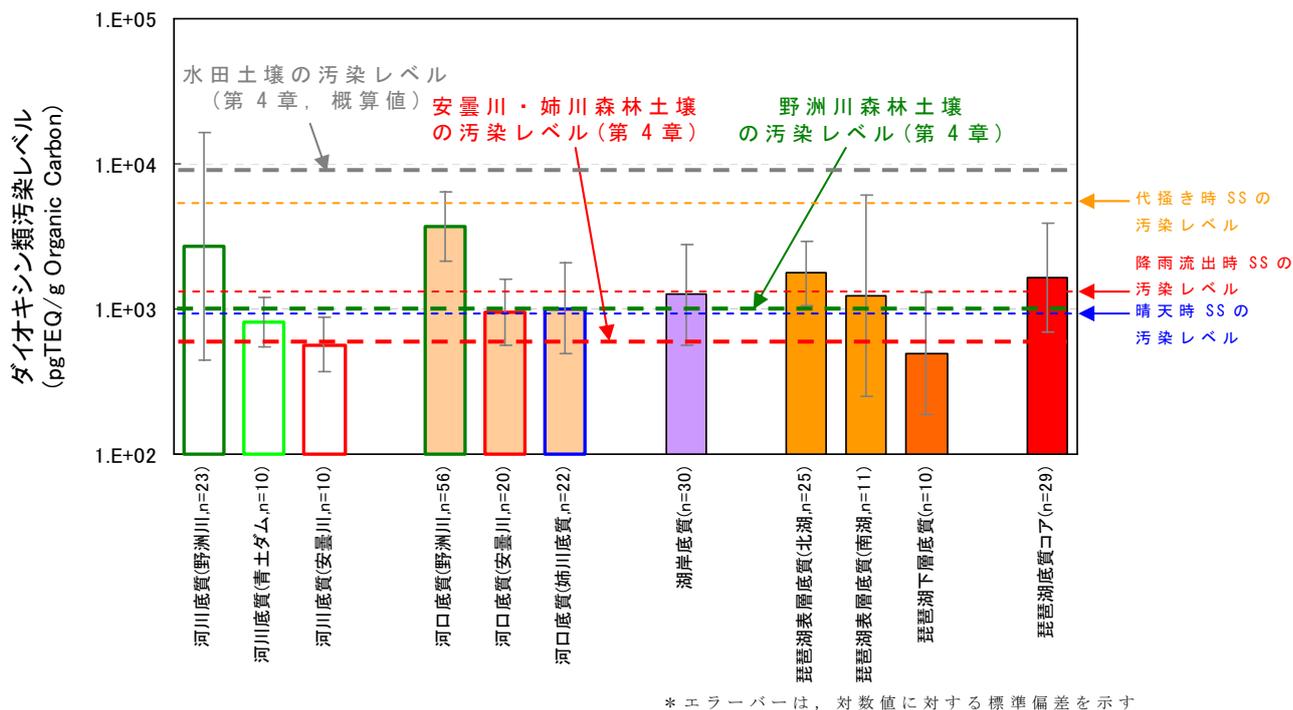


図 6-2 底質の種類および流域別のダイオキシン類汚染レベル(log 平均値と標準偏差)

図 6-3 には、各底質中のダイオキシン類濃度と有機炭素含有率の分析結果について種類別に分類して示した。この図から、底質の種類ごとにダイオキシン類濃度と有機炭素含有率の関係が異なっていることが分かる。河川底質のダイオキシン類濃度と有機炭素含有率は低いが、その比は森林土壌に近い値を示している。一方、河口底質については、河川底質に近い傾向を持っている分布域と水田土壌に近い傾向を持っている分布域とがある。この理由は、河川の河口形状や周辺集水域の土地利用特性によって大きく影響を受けているためである。河口底質は、野洲川、安曇川および姉川の3つの河口を対象に実施された詳細な調査に基づいているが、湖岸底質は琵琶湖全体の流入河川を考慮して実施された調査に基づいている。そのため湖岸域を対象としたという意味では変わらないが、結果についても同様の分布傾向が確認された。琵琶湖表層底質と底質コアについては、どちらも琵琶湖沖部に位置しており、図中の分布域も近い傾向が確認された。これらの底質は、河川、河口底質に比べて高い値に分布域が密集しており、特定の集水域の影響を受けやすいと言うよりは、琵琶湖流域全体の平均的な影響を反映していると予測された。

図 6-4 には、ダイオキシン類濃度と有機炭素含有率について、特に流域ごとの違いに着目してその関係を図示した。緑系が野洲川流域、赤系が安曇川流域、青

系が姉川流域を示している。この図からも、先に述べたように河川底質の汚染レベルが森林土壌のそれと近い傾向を示していることが確認された。安曇川と姉川の河口底質については、水田影響が若干確認される程度であったが、野洲川の河口底質の一部は水田土壌の分布域に近くなっており、流域ごとの河口付近の地形(図 3-6a~図 3-6c)や集水域の水田面積(図 2-12)などが河口底質の汚染レベルに強く影響していることが予測された。

図 6-5 には、ダイオキシン類濃度と有機炭素含有率について、特に野洲川流域のみに着目し、各媒体(底質, 土壌, および河川水中 SS)における分布特性について示した。ダイオキシン類汚染レベルの違いに着目すれば、その起源に基づいて2つの傾向に大別することができる。1つは農薬由来(もしくは水田由来)のダイオキシン類の影響をあまり受けないグループ(橙色点線), もう1つは大きく影響受けるグループ(紫色点線)である。前者のグループには、森林土壌, 青土ダム, 河川底質の一部, 河口底質の一部, 降雨流出時 SS, および晴天時 SS が属している。一方、後者のグループには、水田土壌, 河口底質の一部, 代掻き時 SS が分類された。このことは、森林土壌のダイオキシン類(すなわち焼却由来ダイオキシン類)が流域内の各媒体についてバックグラウンド的に存在し、特定の操作(農薬散布, 代掻きなど)を受ける場所やその下流ではその影響度に応じてダイオキシン類が加算されるという考え方で説明ができる。実際の調査では、杣川下流の河川底質の一部のように、特定の起源影響を極めて強く受けるような汚染の偏りも確認された。

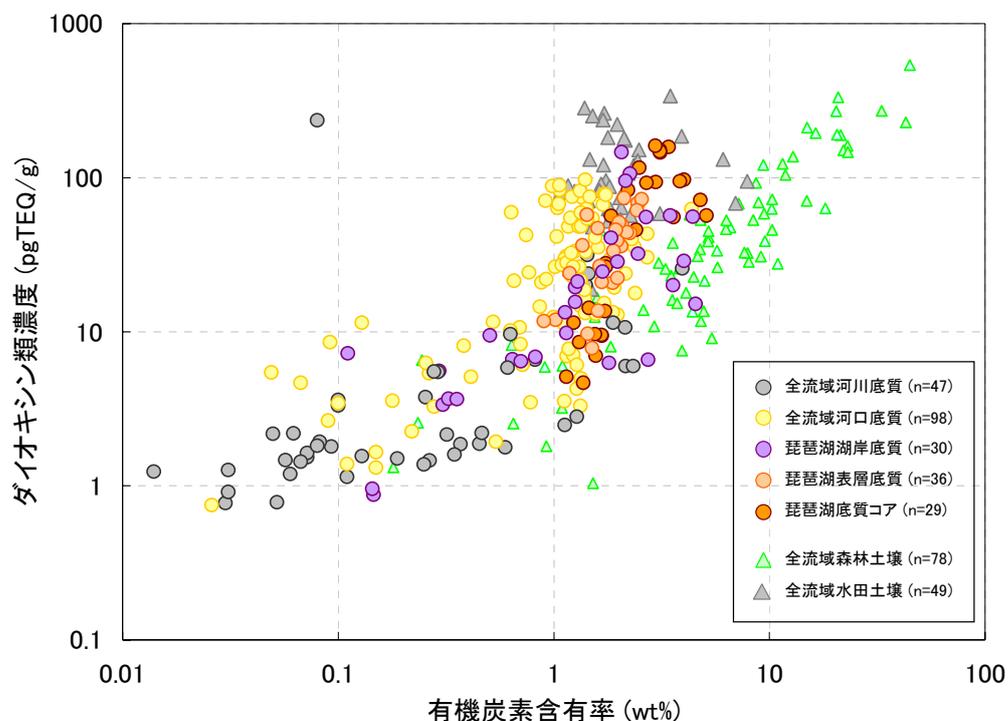


図 6-3 底質種類別のダイオキシン類濃度と有機炭素含有率の関係

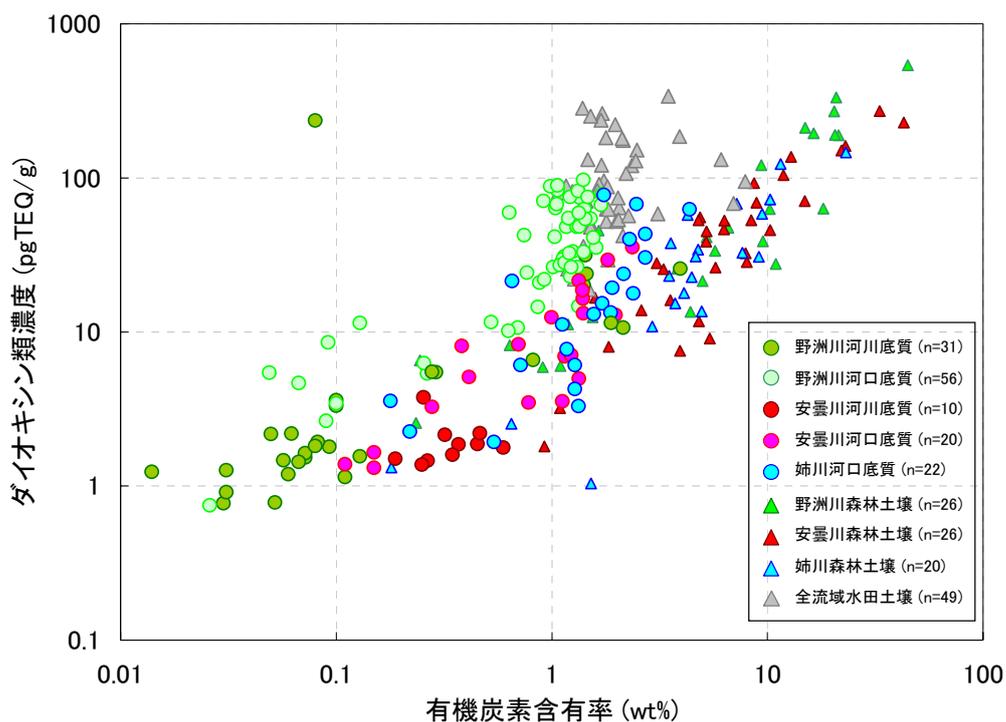


図 6-4 流域別の底質に含まれるダイオキシン類濃度と有機炭素含有率の関係

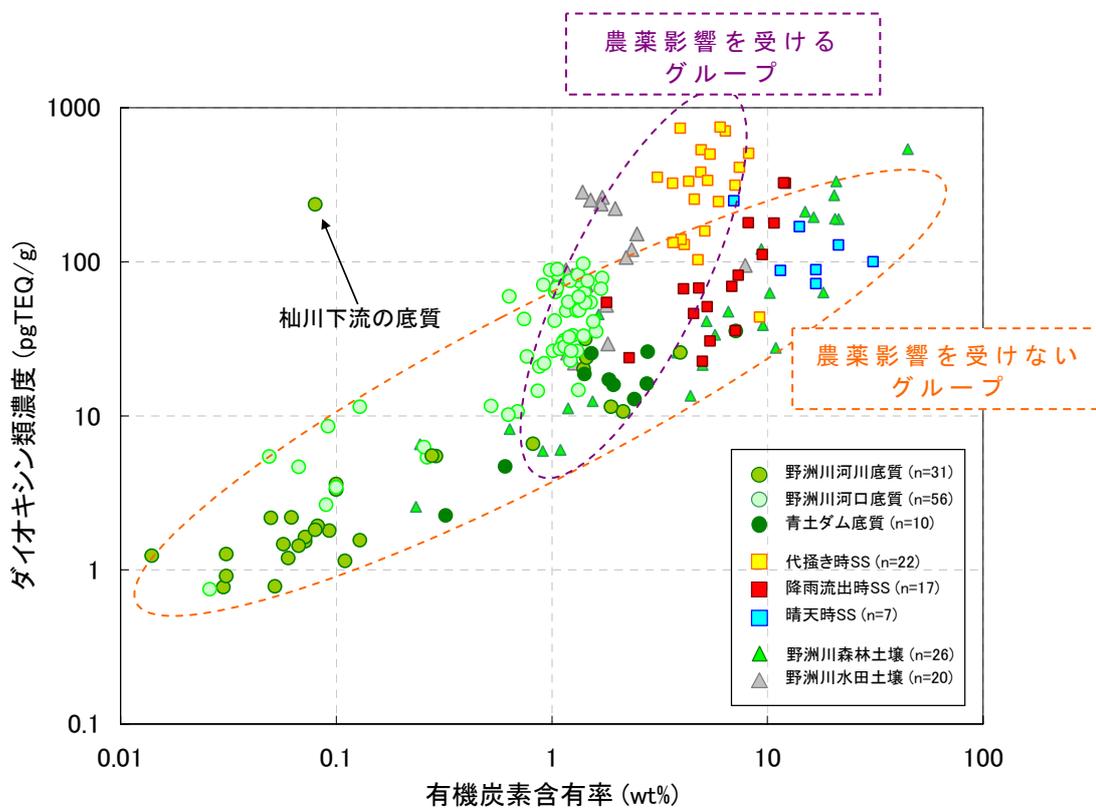


図 6-5 野洲川流域の各環境媒体に含まれるダイオキシン類濃度と有機炭素含有率の関係

上述してきたように、河口底質については流域ごとの違いが確認されたため、野洲川河口と安曇川河口についてももう少し詳細な結果を述べていく(姉川河口は安曇川に近い傾向のため特に議論しない)。

野洲川の河口は、第3章第1節第4項でも述べたように、1979年以前には北流と南流に分岐していたが、その後改修されて一箇所(野洲川放水路)から琵琶湖に流入するようになった。したがって、北流と南流の河口付近には1980年以前の流出影響が残っていると考えられる。以降、野洲川河口底質と旧河口底質とに区別して表記する。図6-6に野洲川河口底質(図3-6c)と安曇川河口底質(図3-6b)における有機炭素含有率と代表粒径の関係を示した。この結果から、両者について一定の関係が確認されたが、流域ごとに大きな違いは見られず、それらの値も小さな範囲で分布していることが分かった。また、各河口底質は主に Clay や Silt で構成されており、表層土壌の粒径に比べて相対的に細かいことが分かった(特に図示しない)。

図6-7には、安曇川河口底質、野洲川河口底質および野洲川旧河口底質のダイオキシン類濃度と有機炭素含有率の関係を示した。この図から安曇川河口底質よりも野洲川河口底質の方が高い汚染レベルとなっていること、また、野洲川河口では現在の河口底質よりも旧河口底質の方が高い汚染レベルになっていることが確認された。前者については、各流域特性の違い(特に森林土壌の汚染レベル(第4章)と水田面積割合(第2章第4節))が影響していること、後者については1980年以前に水田で使用された農薬(PCPやCNP)の流出が影響していることが原因として予測された。図6-8aおよび図6-8bには、それぞれ安曇川と野洲川の河口底質のダイオキシン類汚染レベルを円の大きさで示した(両図の縮尺と凡例大きさは同じにしている)。これらの図は、先に述べた図6-7と同義であるが、野洲川の旧河口付近の高いダイオキシン類汚染レベルなどが位置情報とともにビジュアルに確認できる。

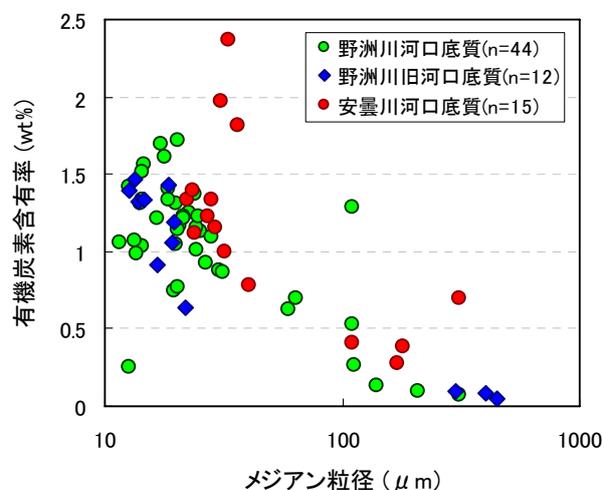


図 6-6 有機炭素含有率と粒径の関係 (河口底質/旧河口底質)

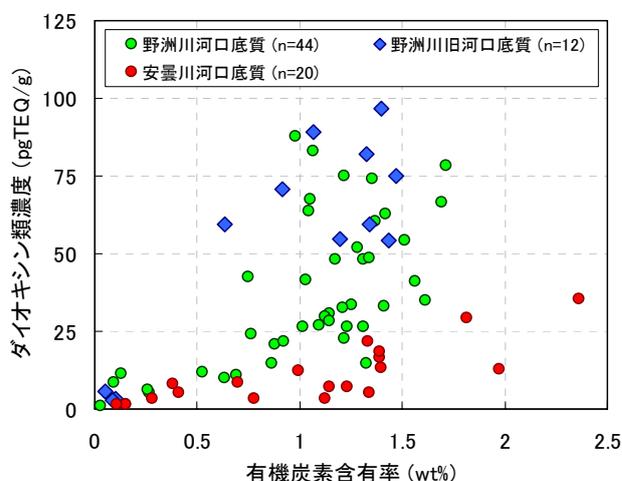


図 6-7 ダイオキシン類濃度と有機炭素含有率の関係(河口/旧河口底質)

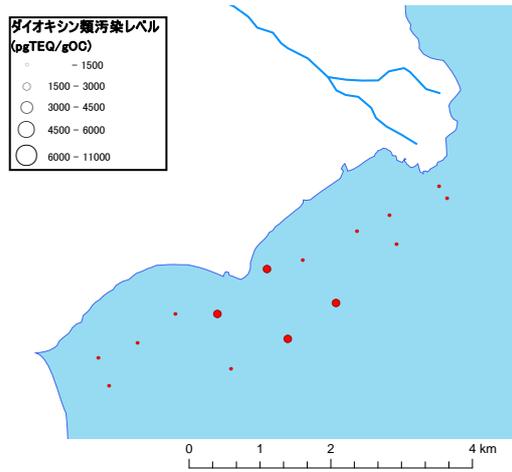


図 6-8a 安曇川河口底質のダイオキシン類汚染レベルの分布

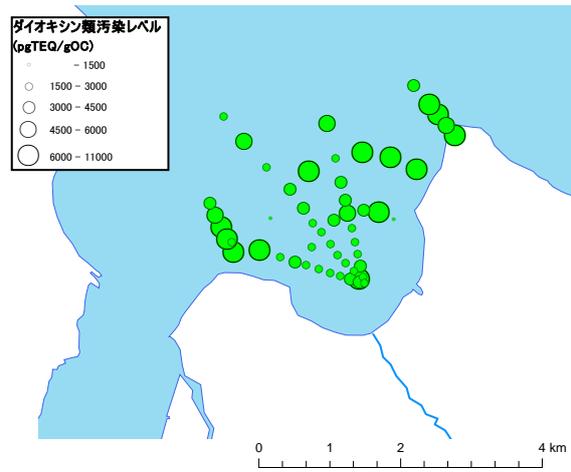


図 6-8b 野洲川河口底質のダイオキシン類汚染レベルの分布(河口/旧河口底質)

6.2 琵琶湖底質中ダイオキシン類の鉛直プロファイルと陸域土壌の影響

本節では、琵琶湖北湖底質コアに含まれているダイオキシン類を対象にして、その歴史的変遷を解析し、琵琶湖流域からのダイオキシン類流出状況の経年変化や底質中ダイオキシン類の起源などについて議論した。ダイオキシン類の分析方法には、CALUX[®] Assay法とHRGC/HRMS法が併用された。CALUX[®] Assay法は、詳細な経年変化の状況と起源を推定するために、また、HRGC/HRMS法は大まかな経年変化傾向を明らかにし、起源の推定を裏付けるために、特徴的な混合サンプルを対象にして分析された。

琵琶湖底質コアは、北湖と南湖合わせて計11本採取されたが、本稿では北湖の第3環流中心のやや北(図3-2のNLS-1C地点)で採取された試料を対象に結果を述べる。この地点(NLS-1C)を選択した理由としては、周辺では最も水深が深い地点であり、北湖の全体傾向を反映することが予測されること、また、過去の調査で安定したマスフラックスが確認されていることなどが挙げられる。以降の底質コアの議論は、NLS-1C地点で採取されたもののみを対象として進めていく。サンプリングの方法などについては第3章第1節第6項、分析項目や方法は第3章第2節でそれぞれとりまとめているのでここでは説明を省略する。

表6-1には、底質コア各層のサンプルID、泥深、堆積年代、有機炭素含有率およびダイオキシン類濃度などの分析結果を示した。この表にまとめられた結果を用いて幾つかの考察を行う。まず、底質コアにおけるダイオキシン類濃度と有機炭素含有率の関係を図6-9に示した。また、この図に野洲川流域の陸域土壌(第4章第1節)と河川底質(第6章第1節)の分析結果も併記した。底質コアは、河川底質よりも陸域土壌に近いところに分布しているが、水田土壌の分布域に近い層(すなわちダイオキシン類汚染レベルが高い層)と、森林土壌の回帰直線に近い層(ダイオキシン類汚染レベルが低い層)とが確認できる。横軸の有機炭素含有率は、表6-1から分かるように、新しい底質(上層)ほど高い値となっていることから、図6-9の黒矢印の方向に沿って新しい底質になる。従って、古い底質と新しい底質の汚染レベルは低く、過去一定期間の底質の汚染レベルが高いことが分かった。この過去の底質の汚染起源は、水田土壌の分布域に近づいていることから、農薬由来ダイオキシン類の影響が予測された。

上述の予測を検証するために、底質コアのダイオキシン類汚染レベルと農薬として消費されたダイオキシン類相当量(農薬由来ダイオキシン類消費量)の経年変化を比較する。まず、農薬由来ダイオキシン類消費量の経年変化は、ダイオキシン類を多く含んでいたとされているPCPとCNPの消費量(滋賀県内)を主な対象として、農薬中のダイオキシン類濃度³⁷⁾³⁸⁾を掛け合わせることによって算出した(図6-10)。図6-10から分かるように、PCPは1960年代から1970年頃、CNPは1970年頃から1980年代にかけて使用されている。1983年を境にして農薬由来ダイオキシン類が急激に減少しているのは、この年以前のCNP中ダイオキシン類不純物

量(Ave.:3520ngTEQ/g,n=30)が以降のもの(Ave.:1.8ngTEQ/g,n=6)に比べて2000倍程度高いことによる。これらの結果を集計すると、滋賀県内の水田に散布されたと考えられる農薬由来のダイオキシン類量の合計は、約49.4kgTEQと推定された。この値は、近年の日本全国のダイオキシン類排出インベントリーの値(図1-4)に比べてもかなり大きいことが分かる。次に、図6-10に示した農薬由来ダイオキシン類消費量の経年変化に、底質コアにおける層別ダイオキシン類汚染レベルの経年変化を追加して図6-11に示した。この図から、底質コアのダイオキシン類汚染レベルは1950年過ぎから急激に増加し始め、1980~1990年にかけてピークを迎えた後、顕著に減少していることがわかる。底質コアの一部の層に汚染が確認されるといった傾向は、深さは様々であるが、多くの底質調査で報告⁸⁸⁾⁻⁹¹⁾されている。また、底質コアの分析結果と農薬由来ダイオキシン類消費量の推定値の経年変化を比較すると、農薬消費量の増加にともなって底質コアの汚染レベルも上昇していることがはっきりと分かる。ダイオキシン類汚染レベルという指標から見た底質コアの起源の推定は、農薬由来ダイオキシン類消費量の経年変化によって、より明確に裏付けられた。しかし、図6-11では、底質コアのピークと農薬由来ダイオキシン類のピークの位置にやや違いが見られている。この理由は、農薬散布後の分解過程(供給濃縮と半減分解)と底質コアに到達するまでの滞留時間が影響していると考えられる。そこで幾つかの仮定を設定して、水田土壌域での半減期を推定した。まず、水田土壌へのダイオキシン類供給の経年変化は図6-10に従うこと、また、水田土壌は完全混合とし、水田からの流出で失われるダイオキシン類量は、蓄積している量に比べて微少であると考えられる(図5-26)ため無視した。また水田土壌における分解過程は指数減衰式で表し、流出後の滞留時間や分解は無視した。これらの仮定のもと、幾つかの半減期を設定して水田土壌におけるダイオキシン類蓄積量の経年変化を推定した(図6-12)。半減期数十年を設定することによって、底質コアのダイオキシン類汚染レベルのピークと水田土壌蓄積量のピークが一致したことから、上述の仮定は概ね適切であることが予測された。また、80年代半ば以降のダイオキシン類汚染レベルの急激な減少を考えると、仮にこの変化が水田土壌のダイオキシン類のみによって影響を受ける場合、水田土壌におけるダイオキシン類の半減期は10年程度であることが予測される(但し、半減期はTEQ濃度に対する値である)。

第6章 底質圏を対象にしたダイオキシン類の起源と蓄積量分布の推定

表 6-1 底質コアの層別分析結果一覧(NLS-1C 地点)

サンプルID	泥深 (cm)	層厚 (cm)	平均深度 (cm)	含水率 (wt%)	堆積年代 (year)	マスフラックス (cm/year)	有機炭素含有率 (wt%)	ダイオキシン類濃度 (pgTEQ/g drysolid)
#1	0-2	2	1.0	0.91	2004.2		5.11	56.9
#2	2-4	2	3.0	0.87	2002.9		4.80	71.6
#3	4-5	1	4.5	0.85	2000.7		4.02	97.1
#4	5-6	1	5.5	0.84	1998.7		3.85	94.8
#5	6-7	1	6.5	0.82	1996.5		3.59	55.2
#6	7-8	1	7.5	0.80	1994.1		3.41	157.5
#7	8-9	1	8.5	0.77	1991.3		3.11	144.9
#8	9-10	1	9.5	0.76	1988.4		2.97	93.4
#9	10-11	1	10.5	0.77	1985.5		3.10	151.5
#10	11-12	1	11.5	0.77	1982.5		3.10	147.8
#11	12-13	1	12.5	0.76	1979.5		2.96	160.8
#12	13-14	1	13.5	0.74	1976.2		2.70	92.2
#13	14-15	1	14.5	0.72	1973.5		2.49	116.2
#14	15-16	1	15.5	0.71	1971.5		2.41	45.6
#15	16-17	1	16.5	0.69	1969.2		2.21	83.1
#16	17-18	1	17.5	0.67	1966.8		1.96	48.0
#17	18-19	1	18.5	0.65	1964.2		1.84	56.3
#18	19-20	1	19.5	0.63	1961.4		1.75	27.8
#19	20-21	1	20.5	0.63	1958.6		1.74	26.3
#20	21-22	1	21.5	0.63	1955.9		1.73	13.6
#21	22-23	1	22.5	0.64	1953.1		1.67	9.4
#22	23-24	1	23.5	0.63	1950.3		1.67	9.5
#23	24-25	1	24.5	0.64	1947.6		1.57	7.0
#24	25-26	1	25.5	0.64	1944.8		1.55	9.6
#25	26-27	1	26.5	0.63	1942.1		1.46	14.2
#26	27-28	1	27.5	0.64	1939.3		1.37	4.7
#27	28-29	1	28.5	0.63	1936.5		1.32	8.5
#28	29-30	1	29.5	0.62	1933.6		1.24	11.5
#29	30-31	1	30.5	0.61	1930.6		1.14	5.1

* ダイオキシン類の分析結果はCALUX[®] Assay法による

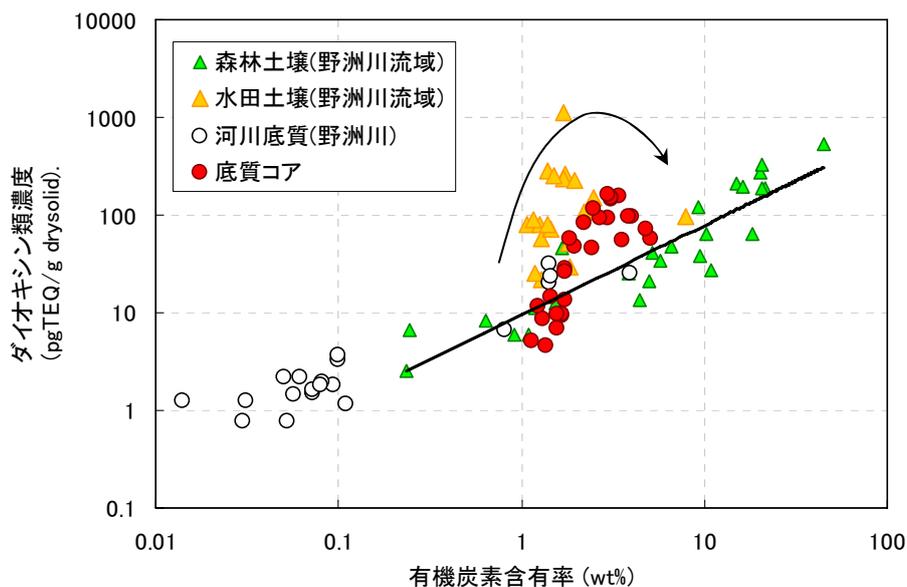


図 6-9 底質コアと野洲川流域の表層土壌を対象にしたダイオキシン類濃度と有機炭素含有率の関係

第6章 底質圏を対象にしたダイオキシン類の起源と蓄積量分布の推定

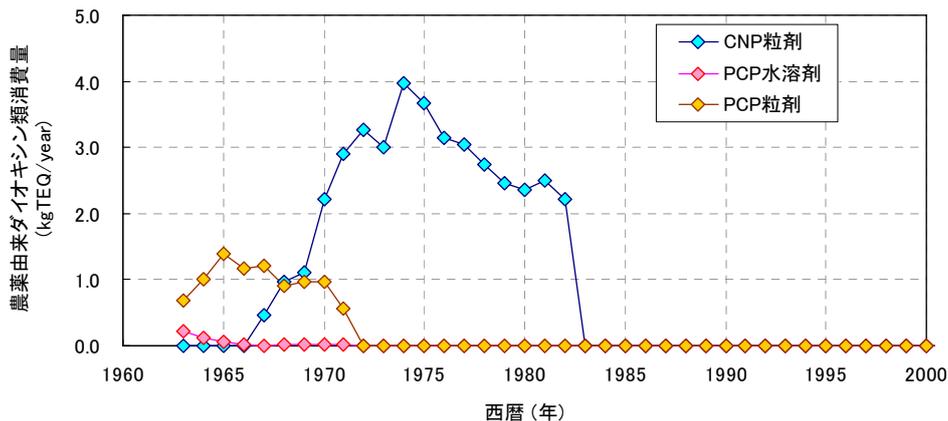


図 6-10 農薬(PCP や CNP)の消費に伴うダイオキシン類消費量の経年変化

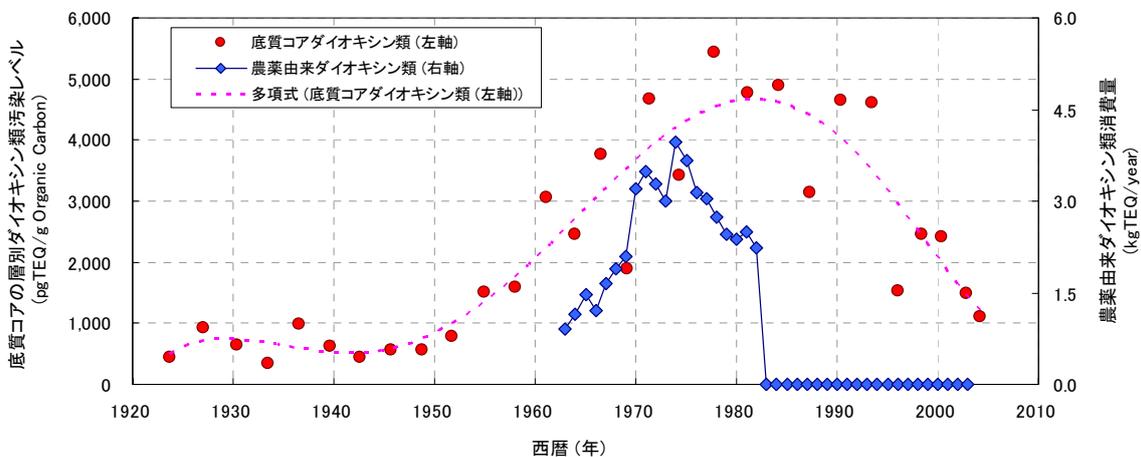


図 6-11 底質コアの層別ダイオキシン類汚染レベルと農薬の消費に伴うダイオキシン類消費量の経年変化

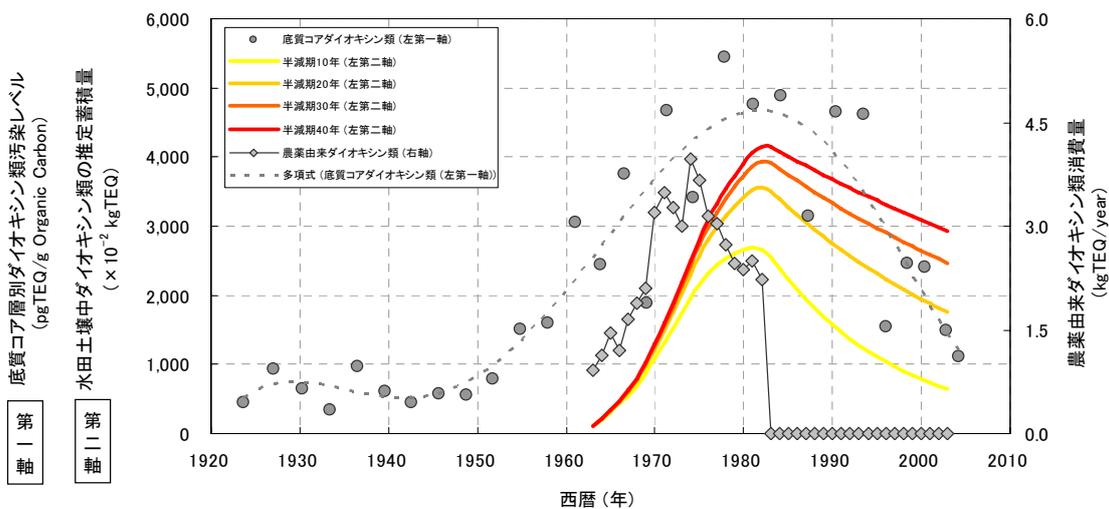


図 6-12 底質コアの層別ダイオキシン類汚染レベルと水田土壌中のダイオキシン類推定蓄積量の比較

これまでに述べてきたとおり、底質コアに蓄積しているダイオキシン類の主な汚染起源は水田土壌であるということが、層別底質コアのダイオキシン類汚染レベルの解析および水田土壌中ダイオキシン類の推定蓄積量の経年変化の両面から予測された。これまでの議論は、CALUX[®] Assay法によるダイオキシン類濃度を用いて行われてきたが、汚染起源の推定にはHRGC/HRMS法によるダイオキシン類同族・異性体分析も有効な方法である。すなわち、底質コアの特定の層(高い汚染レベルの層)におけるダイオキシン類の同族・異性体分布が、水田土壌のそれに類似していればこれが汚染起源となっている可能性があるということになる。しかし、厳密には環境中でのダイオキシン類の分解・変換に伴う同族・異性体分布の変化を考慮する必要があるため、本研究では定性的な分析にとどめた。

CALUX[®] Assay法によるダイオキシン類濃度の分析は全ての層(29層)について行われたが、HRGC/HRMS法による分析は、表 6-2 に示したとおり幾つかの層を混合したサンプルについて行われた。サンプルを混合する際には、図 6-11 に示した汚染レベルの類似性を考慮して、湿重量を基準として等量混合した。

図 6-13 にCALUX[®] Assay法とHRGC/HRMS法によって測定されたダイオキシン類濃度の経年変化を示す。どちらの方法についても、経年変化の傾向は概ね類似していることから、これらの測定手法による定量値には良好な相関があることが分かる(相関については第3章第3節第1項でも説明している)。しかしながら、1970年頃以降の底質コアに関しては、濃度の経年変化に測定手法間の違いが見られた。この理由としては、CALUX[®] Assay法において、ダイオキシン類同族・異性体の混合に伴う毒性相乗効果の影響、TEFの設定が無いダイオキシン類異性体(例えば1,3,6,8-TeCDDなど)や臭素化ダイオキシン類の毒性影響などが考えられる。

次に、HRGC/HRMS法によって測定されたダイオキシン類の同族・異性体分布(質量ベース)について図 6-14 に示した。この図から、底質コアのダイオキシン類の中ではOCDDが最も多く、新しい年ほど1,3,6,8-TeCDDや1,3,7,8-TeCDDの割合が増えていることが分かる。1,3,6,8-TeCDDや1,3,7,8-TeCDDはCNPに含まれるダイオキシン類の主要な成分であることが知られており、これらの濃度の経年変化は水田土壌におけるダイオキシン類推定蓄積量の経年変化(図 6-12)や、底質コアの分析結果(図 6-11)と類似した傾向を示している。このことから、近年の底質コアは、CNP由来のダイオキシン類による影響を受けている可能性が高い。言い換えれば、水田土壌中のダイオキシン類が起源となって、琵琶湖底質まで到達して影響を与えているということである。一方、PCP中のダイオキシン類にはOCDDが多く含まれているが、森林土壌中のダイオキシン類でもOCDDの割合が多いため、起源の明確な分離が難しい。

第6章 底質圏を対象にしたダイオキシン類の起源と蓄積量分布の推定

表 6-2 HRGC/HRMS 法に供した底質コアの混合サンプル

サンプル ID	NLS-C1 #29-#20	NLS-C1 #19-#16	NLS-C1 #15-#12	NLS-C1 #11-#9	NLS-C1 #8-#6	NLS-C1 #5-#1
堆積年代	1930-1955	1958-1966	1969-1976	1979-1985	1988-1994	1996-2004

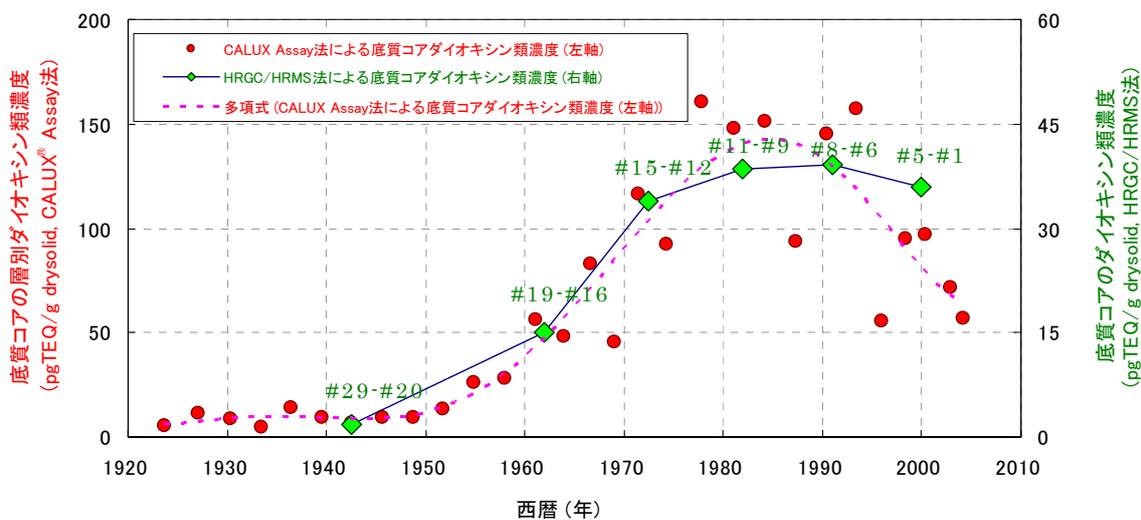


図 6-13 CALUX[®] Assay法とHRGC/HRMS法による底質コアのダイオキシン類分析結果

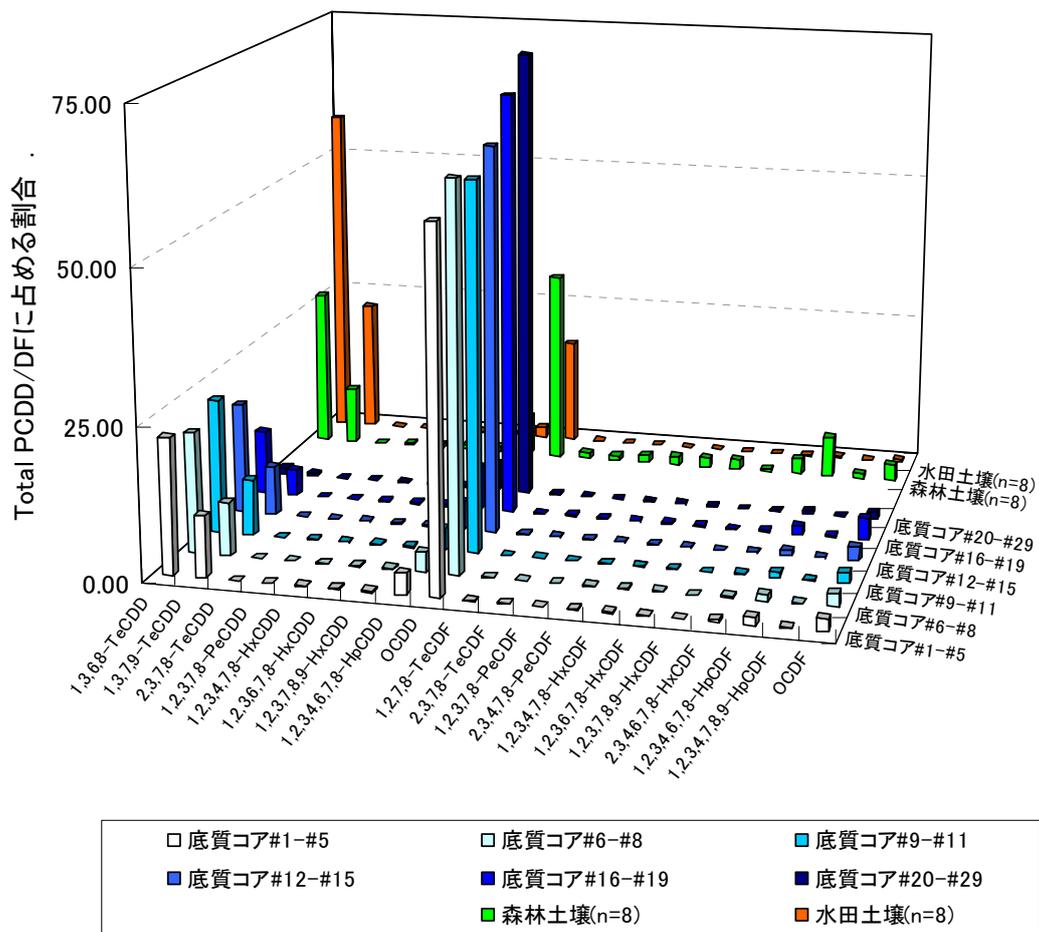


図 6-14 HRGC/HRMS 法による底質コアと陸域土壌の同族・異性体分布

6.3 琵琶湖底質中ダイオキシン類の空間分布と集水域特性の影響

湖沼底質は、流域の陸域土壌をその主たる起源として形成されている。したがって、底質に含まれているダイオキシン類についても、流域からの流出土壌とともに輸送されてきたものが主であり(第5章)、底質地点ごとに集水域特性(土地利用特性など)によって異なる影響を受けていると考えられる。しかし、琵琶湖底質に含まれるダイオキシン類の濃度分布については、一部の地点については調査されているものの、琵琶湖全域を対象とした詳細な調査は行われていない。そのため、集水域特性との関連性についても解析できていないのが現状である。そこで本節では、琵琶湖底質に含まれるダイオキシン類の濃度分布を詳細に調査・分析し、その空間分布を推定するとともに、集水域の影響を明らかにすることを目的とした。

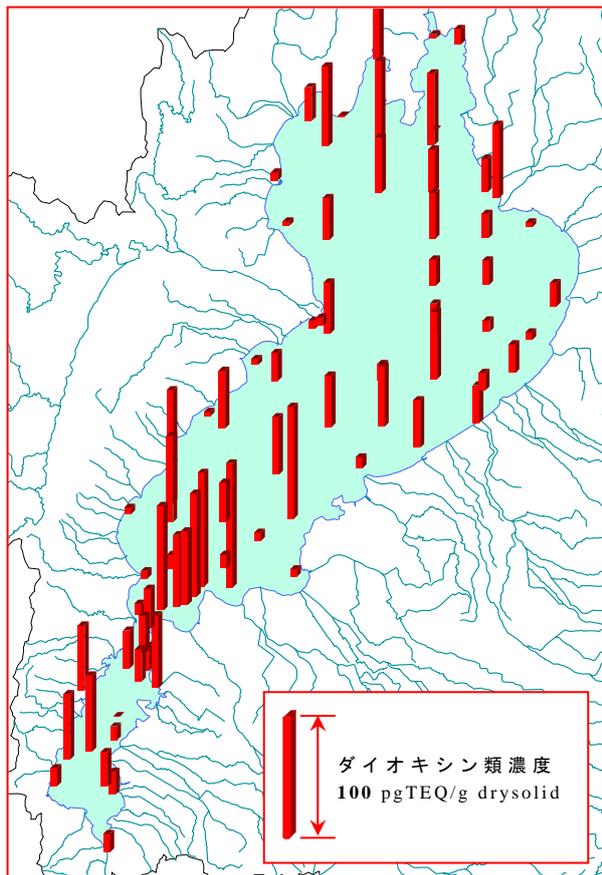
6.3.1 琵琶湖底質を対象にしたダイオキシン類の空間分布

本研究では、琵琶湖全域における底質中ダイオキシン類の空間分布を推定するために、琵琶湖を約 500m のメッシュ状に区切り、その格子点などを基準にして表層底質のサンプリング(北湖 n=25, 南湖 n=11)を行った(図 3-2)。また、湖岸においても計 30 地点(図 3-2)で表層部(<10cm)の底質が採取された。本項では、これら 66 サンプルと河口底質の一部(n=9)、および底質コア地点の表層底質(n=1)を含めて計 76 サンプルの琵琶湖底質を対象に分析を行い、ダイオキシン類濃度の空間分布や起源の影響を推定した。表層底質、湖岸底質および河口底質のサンプリング方法や分析方法、項目などは、第3章第1節第5項と第3章第2節第2項で説明しているのでこちらを参照されたい。

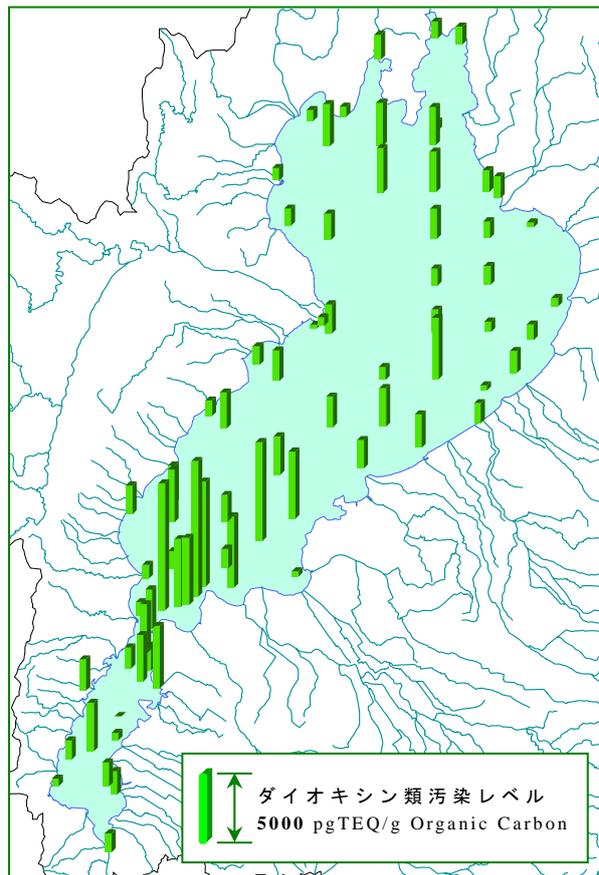
図 6-15a と図 6-15b には、サンプリング地点ごとに底質に含まれているダイオキシン類濃度とその汚染レベル(有機炭素あたりのダイオキシン類濃度)を示した。底質中ダイオキシン類の濃度範囲は 0.2~105.9pgTEQ/g、その中央値は 27.9pgTEQ/g(n=76)であった。北湖においては東岸から水深の深い地点に向けて高い濃度となり、南北方向の大きな変化は見られなかった。これは水深が深い地点に到達する流出粒子の粒径が小さく、小さな粒子ほど有機炭素含有率が高いためダイオキシン類濃度が高い、といった傾向によるものと考えられる。また、野洲川河口では浅いところにも高い濃度が観られた。これは有機炭素含有率に関係なく高いダイオキシン類濃度をもつ水田土壌の影響が大きいためと考えられる。南湖については、平均水深が 4m 程度の等浅地形であることから、ダイオキシン類濃度の水深依存性も確認されず、値も地点によってばらついていた。また、北湖と南湖の濃度比較では、有意な違いが確認されなかった。一方、ダイオキシン類汚染レベルの分布(図 6-15b)では、ダイオキシン類濃度を有機炭素濃度で正規化(すなわち粒径の影響を正規化)しているため、汚染起源の影響を推定することができる。この結果から、汚染レベルの範囲は 0~8,940pgTEQ/g Organic Carbon と

なり，特に琵琶湖南東部で高い値となっていることが分かった．この原因については，次項で考察する．

<ダイオキシン類濃度マップ>



<ダイオキシン類汚染レベルマップ>

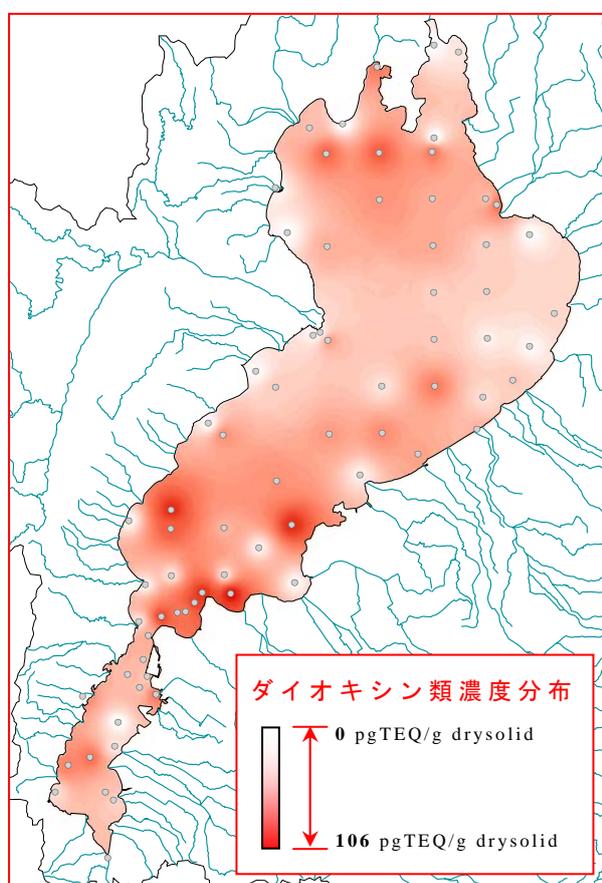


(左)図 6-15a 琵琶湖底質に含まれているダイオキシン類の濃度マップ

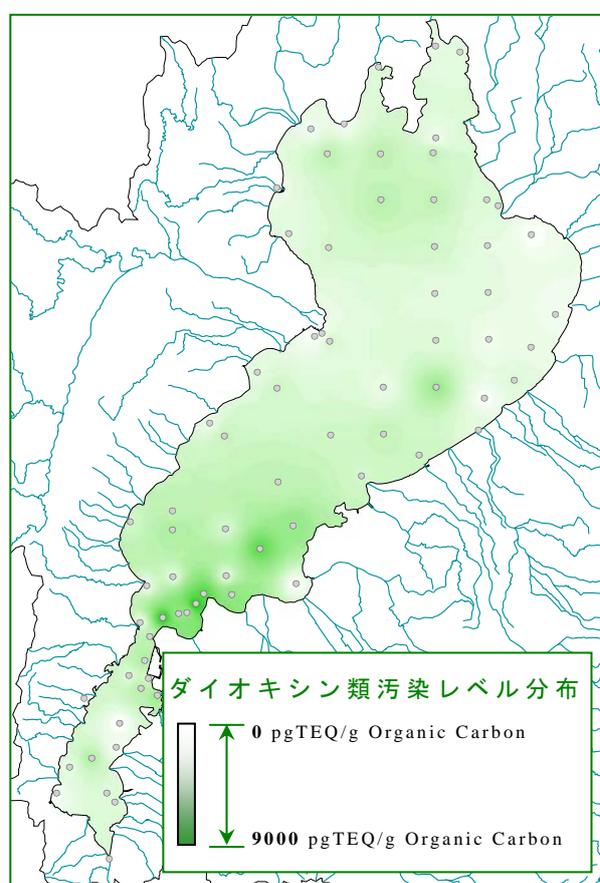
(右)図 6-15b 琵琶湖底質に含まれているダイオキシン類の汚染レベルマップ

次に、底質のサンプリング地点ごとのダイオキシン類濃度および汚染レベルを空間分布にするため、内挿補間を行った。内挿補間には様々な手法があるが、本研究では実測値を保存し、近隣地点の影響を包括的に考慮している IDW(Inverse Distance Weighted)法を利用して補間した。この補間法では、距離の重みを考慮して一定地点からの影響を平均化することで任意地点の値を推定する。本研究では、距離の重みを2乗し、検索地点数を10として空間分布を作成した(図 6-16a と図 6-16b)。この空間分布は、次節の底質中ダイオキシン類蓄積量の推定において、基礎的な情報として利用された。

<ダイオキシン類濃度内挿分布>



<ダイオキシン類汚染レベル内挿分布>



* 図 6-16a, 図 6-16b ともに内挿手法は IDW(Inverse Distance Weighted)を利用し、乗数は 2, 検索地点数は 10 とした

(左)図 6-16a 琵琶湖底質に含まれているダイオキシン類濃度の内挿分布

(右)図 6-16b 琵琶湖底質に含まれているダイオキシン類汚染レベルの内挿分布

6.3.2 琵琶湖底質を対象にしたダイオキシン類の起源と集水域特性の影響

本項では、琵琶湖底質と流域土壌のダイオキシン類汚染を質的特性から比較し、起源影響の推定を試みた。また、GISを用いて各底質地点における集水域特性(図2-7)を抽出し、環境情報から底質中ダイオキシン類の汚染レベルを推定する方法について言及した。

対象とされた琵琶湖底質は、前項で用いられた底質を「湖岸底質(n=30, 図3-8b)および河口底質の一部(n=9, 図3-6a~図3-6c)」と「表層底質(n=36, 図3-8a)および底質コア(n=1, 図3-2)」の2つに分類して議論した。これは特定の集水域の影響を受けやすいか、受けにくいかでダイオキシン類の汚染特性も異なっているということ予想したためである。サンプリング方法や分析方法、項目などは、前項と同様にそれぞれ第3章第1節第5項と第3章第2節第2項で説明している。ただし、ダイオキシン類の分析方法には、CALUX[®] Assay法とHRGC/HRMS法の両方が用いられた。HRGC/HRMS法を利用した理由は、ダイオキシン類同族・異性体について分析し、起源影響についての裏付けをとるためである。

分析の結果について説明する。

まず、「湖岸底質および河口底質の一部」と「表層底質および底質コア」におけるダイオキシン類濃度区分ごとの度数分布を図6-17に示した。また、図6-18にダイオキシン類汚染レベルごとの度数分布も示した。これらの図から、表層底質よりも湖岸底質などの方が地点ごとの値の違いが大きいことが分かる。このことは、濃度についても、汚染レベルについても、岸に近い底質では集水域の影響を受けやすく、沖に行くほどその影響が平滑化していることを示している(本章第1節でも述べている)。底質粒子の起源が全て森林土壌だとすれば、その汚染レベルは高くても2,000pgTEQ/gOC程度(野洲川流域でも1,080pgTEQ/gOC, 第4章第1節)であるから、水田土壌などの影響を受けている底質地点も比較的多いと考えられる。

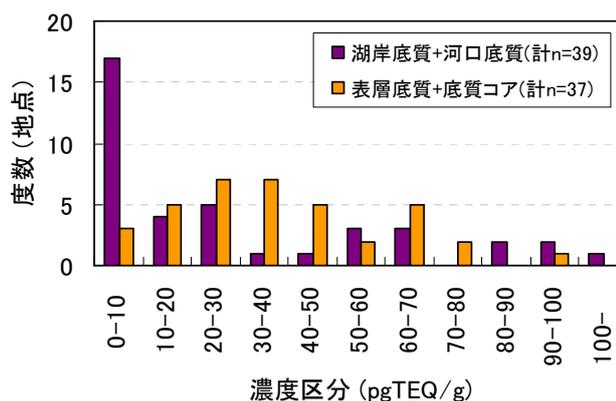


図 6-17 濃度区分ごとの度数分布 (表層 10cm の底質)

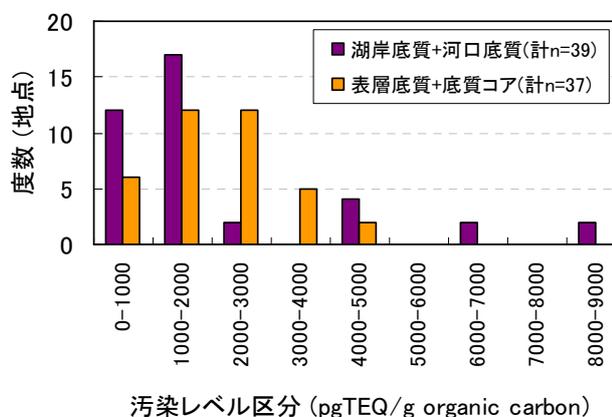


図 6-18 汚染レベル区分ごとの度数分布 (表層 10cm の底質)

次に、湖岸底質および河口底質の一部に着目して、ダイオキシン類濃度と集水域特性の関連性を解析した。図 6-19 に本解析で対象とした底質(n=27)の採取地点とその集水域を、また、表 6-3 に分析結果と集水域特性を底質地点別に集計してまとめた。なお、集水域界の画定方法は、第 2 章第 4 節第 1 項で説明している。

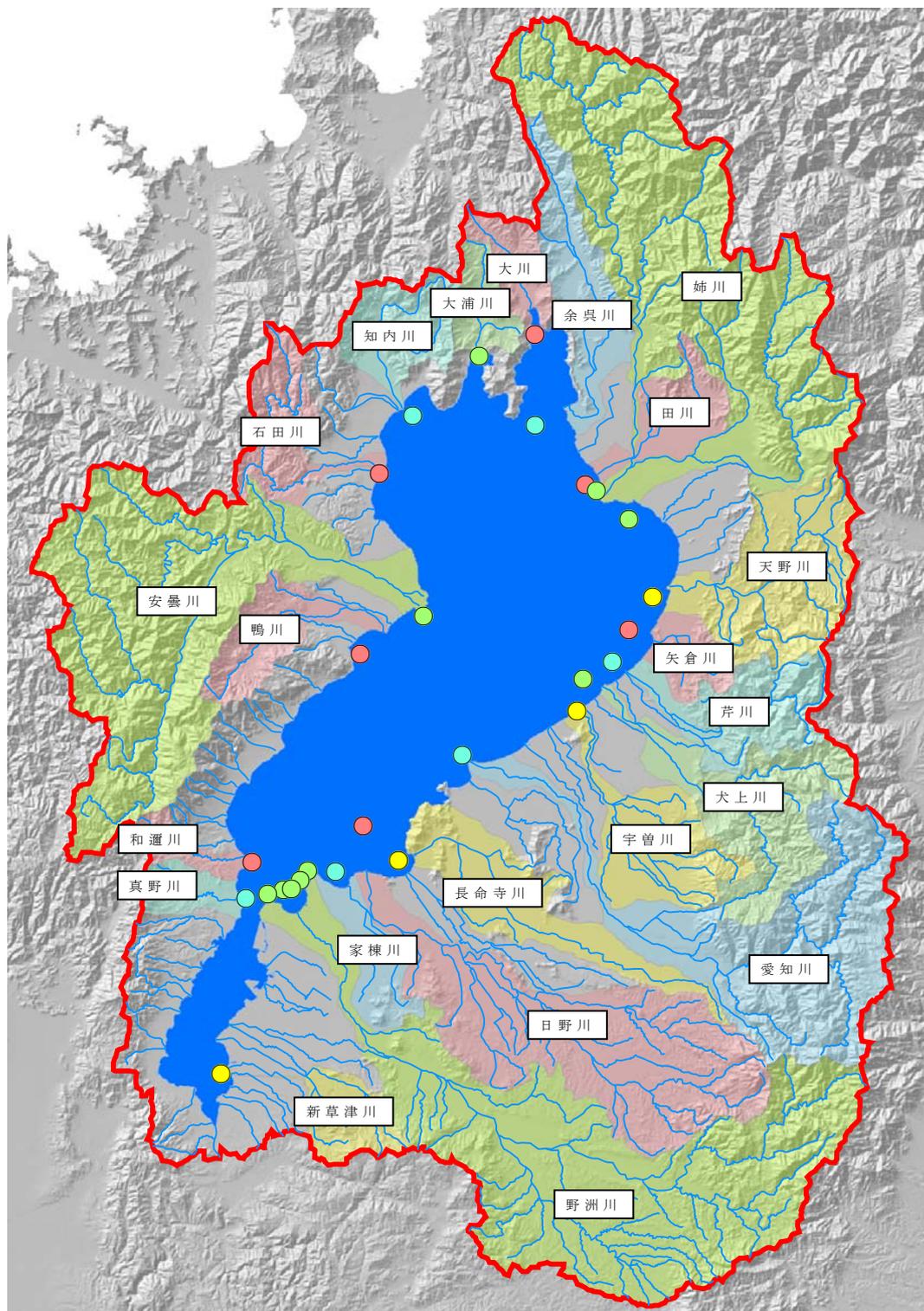


図 6-19 解析対象底質の採取地点とその集水域

表 6-3 湖岸底質(一部河口底質を含む)の地点別集水域特性の集計表 (各集水域界の設定は図 6-19 の通り)

河川名	底質種類	DXNs濃度 (pgTEQ/g)	有機炭素含有率 (wt%)	DXNs汚染レベル S_{soil} (pgTEQ/gOC)	Median粒径 (μ m)	流域面積 (km ²)	森林面積 (km ²)	水田面積 (km ²)	市街地面積 (km ²)	焼却場数 (基)	人口 (人)	道路密度指標 (総延長, km)
新草津川	湖岸底質	19.4	1.26	1,547	127	33.5	21.3	6.6	5.6	3	15,675	151
家棟川	湖岸底質	105.9	2.26	4,693	142	34.0	7.3	19.8	6.9	2	33,991	138
日野川	湖岸底質	7.2	0.11	6,528	536	206.3	102.8	74.4	29.1	27	76,116	675
長命寺川	湖岸底質	6.3	1.81	347	149	83.4	18.7	46.5	18.2	14	70,640	348
愛知川	湖岸底質	9.5	0.51	1,873	209	201.9	164.4	30.1	7.4	12	23,357	257
宇曾川	湖岸底質	32.1	2.46	1,307	187	73.1	22.9	39.3	10.8	17	29,892	313
犬上川	湖岸底質	15.1	4.56	331	148	101.3	84.0	11.2	6.2	11	18,585	190
芹川	湖岸底質	24.6	1.69	1,457	136	66.4	54.6	4.4	7.4	2	31,642	163
矢倉川	湖岸底質	6.6	0.64	1,029	438	25.7	14.3	7.3	4.1	0	12,169	92
天野川	湖岸底質	20.0	3.58	561	114	112.3	73.7	26.8	11.8	13	30,387	300
田川	湖岸底質	28.4	1.97	1,438	233	40.6	13.9	21.0	5.7	3	14,020	153
余呉川	湖岸底質	0.9	0.15	599	645	68.9	41.5	19.6	7.8	9	16,125	239
大川	湖岸底質	3.3	0.31	1,094	295	28.1	23.7	3.1	1.3	0	2,223	42
大浦川	湖岸底質	56.8	3.48	1,635	90	26.6	21.3	4.1	1.3	0	1,830	47
知内川	湖岸底質	28.8	4.02	715	178	49.8	40.4	6.3	3.1	1	2,380	78
石田川	湖岸底質	6.8	0.82	832	349	51.0	45.5	4.1	1.3	1	4,280	84
和邇川	湖岸底質	6.4	0.71	908	266	17.4	11.5	3.0	2.8	0	10,923	62
真野川	湖岸底質	9.8	1.15	853	183	20.7	9.9	6.7	4.1	2	20,489	97
野洲川	野洲川河口底質1	61.0	1.37	4,453	24	364.8	225.5	95.6	43.7	43	140,246	1,168
野洲川	野洲川河口底質2	89.1	1.06	8,384	19	364.8	225.5	95.6	43.7	43	140,246	1,168
野洲川	野洲川河口底質3	96.9	1.40	6,923	13	364.8	225.5	95.6	43.7	43	140,246	1,168
野洲川	野洲川河口底質4	87.9	0.98	8,939	14	364.8	225.5	95.6	43.7	43	140,246	1,168
野洲川	野洲川河口底質5	62.9	1.42	4,435	13	364.8	225.5	95.6	43.7	43	140,246	1,168
安曇川	安曇川河口底質1	7.1	1.23	573	27	310.7	281.5	21.2	8.0	3	17,013	339
鴨川	安曇川河口底質2	5.1	0.41	1,232	110	46.8	36.0	9.4	1.5	0	5,011	83
姉川	姉川河口底質1	62.5	4.35	1,436		370.4	326.2	32.8	11.4	5	28,917	387
姉川	姉川河口底質2	4.3	1.28	332		370.4	326.2	32.8	11.4	5	28,917	387

* DXNs濃度は、CALUX[®]アッセイによる分析結果

* 人口は、町丁字等別人口データ(平成12年全国国勢調査)をもとに作成

* 土地利用は、平成9年の国土数値情報-土地利用メッシュデータ(L03-09M)をもとに作成 * 道路密度指標(道路総延長)は、平成15年の国土数値情報-道路密度・道路延長メッシュデータ(N04-15M)をもとに作成

* 焼却場数は、平成13年のダイオキシン類自主測定施設を対象に集計

底質中ダイオキシン類に影響を与える集水域の特性として土地利用、焼却場の数、人口および道路総延長などを考慮した。土地利用(特に水田)や焼却場は、先に述べてきたようにダイオキシン類の起源として重要な指標である。人口や道路密度は、焼却場の数に大きく寄与するため、ダイオキシン類汚染レベルに対する間接的な影響因子である。特に道路総延長は、交通量などに関係するため、自動車排ガスなどの移動発生源に関わる指標ともなっている。一方、ダイオキシン類の値には、これまでに述べてきたように有機炭素や粒径の影響を補正したダイオキシン類汚染レベルを利用した。

上述のように、集水域特性には一部に従属関係が見られるため単回帰分析によって解析を行った。図 6-20a～図 6-20d にダイオキシン類汚染レベルと集水域特性の関係を示す。これらの結果から、どの集水域特性についても河口付近における底質中ダイオキシン類に一定の影響を与えていることが分かった。このことは、日本全国で整備されている「GIS データ」をもとにして、河口付近の底質中ダイオキシン類汚染レベルの概算が可能であることを意味している。図中に示されたデータのばらつきの原因としては、河口形状、より特定の汚染源からの影響、湖流などによる集水域外からの影響などがあり、普遍的な供給メカニズムの解明は極めて困難であることが予想される。

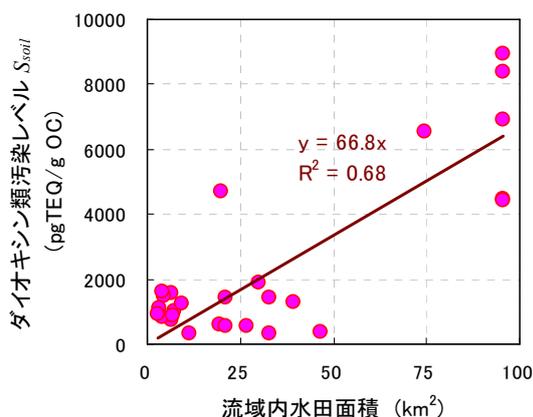


図 6-20a ダイオキシン類汚染レベルと水田面積の関係

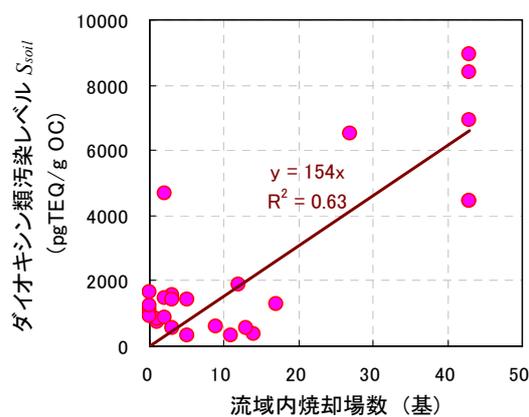


図 6-20b ダイオキシン類汚染レベルと焼却場数の関係

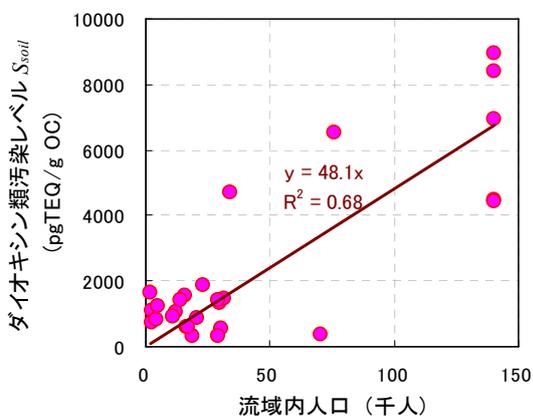


図 6-20c ダイオキシン類汚染レベルと人口の関係

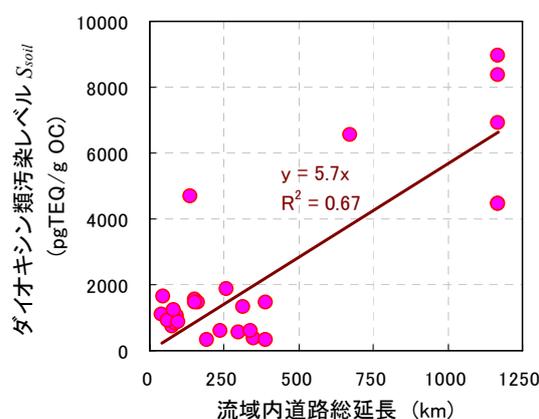


図 6-20d ダイオキシン類汚染レベルと道路総延長の関係

次に、湖岸底質、河口底質および表層底質の一部(計 n=12)について、HRGC/HRMS 法による分析を行った(図 6-21)。この結果から、湖岸底質(<10cm)には、琵琶湖沖の底質(表層底質, <10cm)に比べて、水田土壌などの起源影響(図 6-14 参照)が確認できる。また、その影響の大きさは、湖岸底質の地点によって大きく異なることが分かった。湖岸底質を地点別に見ると、石田川、安曇川および日野川で同族・異性体分布(TEQ 割合ベース)が類似しており、また、大浦川、姉川、犬上川および野洲川でも類似していることが確認された。この傾向を、集水域特性から説明することは困難であるが、前者のグループの方がダイオキシン類濃度自体低い(Ave.=7.0 pgTEQ/g, n=3)ため、後者のグループ(Ave.=53.5 pgTEQ/g, n=4)に比べて相対的に水田起源ダイオキシン類(図 6-14)の影響が明確に表れたものと考えられる。野洲川河口底質などで水田からの起源影響がはっきりと見られなかった原因としては、森林土壌起源のダイオキシン類の流出負荷量が水田流出に比べて大きい(第5章)、水田影響がマスクされていることも考えられる。

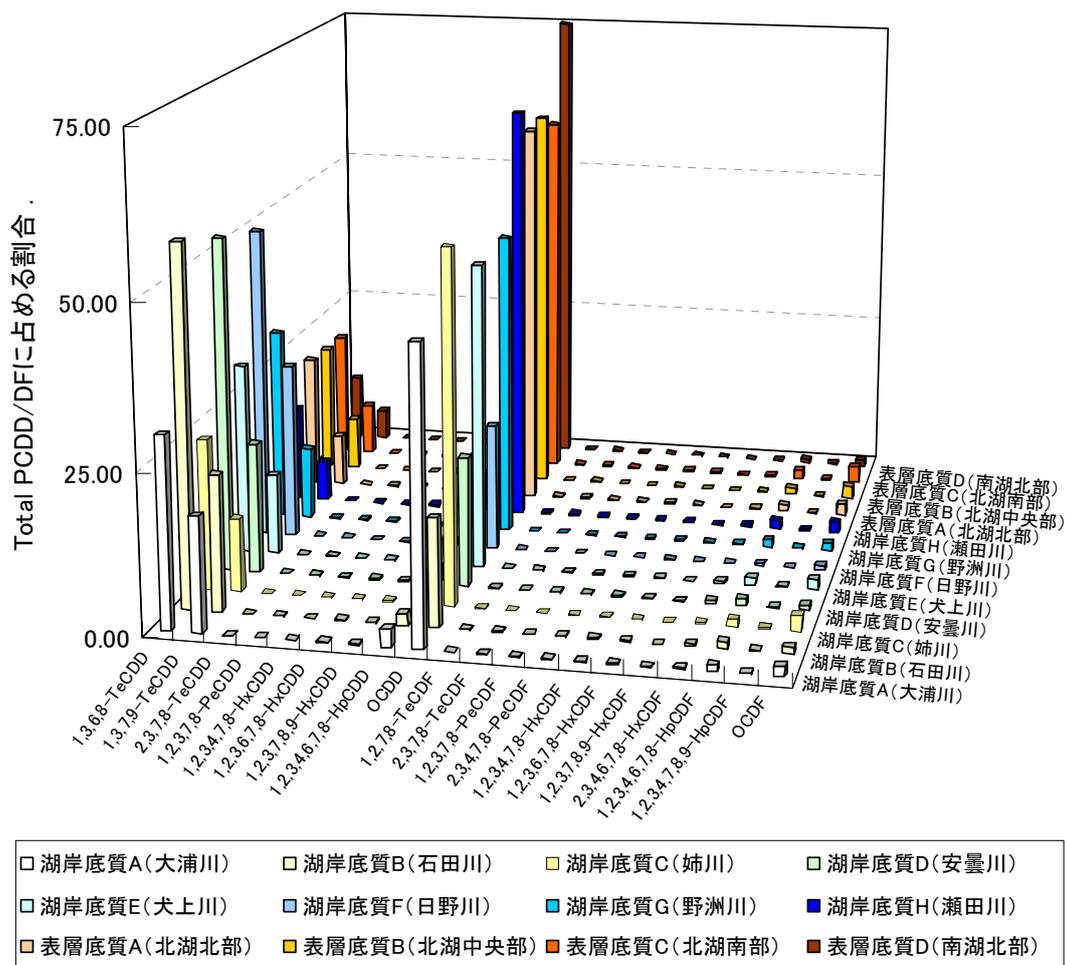


図 6-21 HRGC/HRMS 法による琵琶湖湖岸底質と表層底質の同族・異性体分布

6.4 流域圏を対象にしたダイオキシン類蓄積量分布の推定と媒体間比較

本研究では、大規模なサンプリング調査，GIS を利用した内挿，モデルによる汚染レベルの推定などによってダイオキシン類濃度の空間分布の推定が可能になった．本節では，これらの結果をもとにして，琵琶湖流域全体を対象として環境媒体別(森林土壌，水田土壌，琵琶湖底質および河川水)にどの程度の蓄積量バランスになっているのかを検討した．基本的な蓄積量の算定方法は，図 6-22 に示すように「濃度×質量(又は体積)」とし，それぞれ環境媒体別に推定方法を設定して集計した．

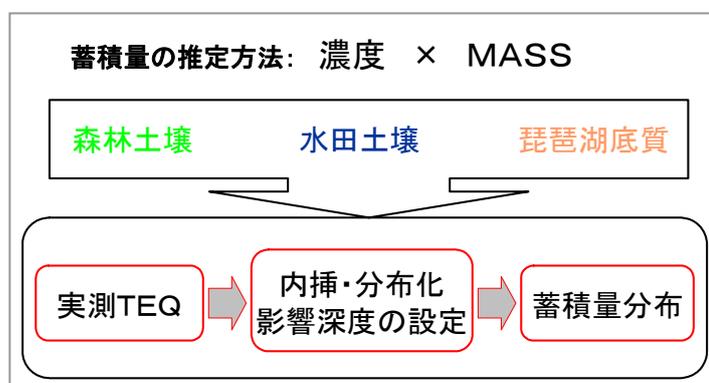


図 6-22 ダイオキシン類蓄積量を算定するための概念図

6.4.1 森林土壌および水田土壌におけるダイオキシン類蓄積量の推定

農薬中に不純物として含まれていたダイオキシン類は，1960年代から80年代にかけて主に水田域で使用され，数十年経過した現在もかなりの量が土壌中に残留している．一方，森林土壌においても焼却由来のダイオキシン類が蓄積しており，有機炭素濃度や土地面積を考慮すれば水田域にも匹敵するストレージであることが否定できない．そこで，本研究で得られた多くの実測値を最大限活用し，森林土壌および水田土壌のそれぞれについて幾つかの仮定をおいてダイオキシン類蓄積量の推定を行った．以下に，推定手法を説明する．

森林土壌に含まれているダイオキシン類濃度は，既に第4章で述べたように有機炭素含有率に依存すること，また，その関係は概ね一次線形であるが流域ごとに傾き(つまり汚染レベル)が異なること，さらにその汚染レベルは焼却由来ダイオキシン類の大気濃度，土壌への沈着量から推定可能⁴¹⁾であること(第4章)を考慮して，森林土壌におけるダイオキシン類蓄積量の算定を行った(図 4-10)．本研究で設定した蓄積量の推定式を式 6-1 に示した．地点ごとのダイオキシン類汚染レベル S_{soil} は，実測値 (pgTEQ/gOC, n=78) をメッシュごとに平均した値 (n=39) と大気拡散モデルによるダイオキシン類推定蓄積量(図 4-17)とで回帰式(図 6-23)を設定し，流域全体の汚染レベル分布に拡張した．この回帰分析における決定係数はそれほど高い値となっていないが，この原因の一つは各メッシュの実測汚染レベルを一つの分析値で代表させている地点があることによる．そのため，実測値(すなわちサンプリング)側に改善余地があるが，本論文では回帰分析に関わる 95%信頼区間を算定して設定値のばらつきを考慮した．森林土壌における有機炭素含有率 f_{oc} は，季節や優先植生，地形的特性などによっても影響を受けるため，一定の

傾向を見いだすことは困難であった。しかしながら、筆者らの研究グループで実施された琵琶湖流域全域の森林土壌調査(計 201 地点, 本研究の 78 地点を含む)¹³⁸⁾で多くの実測データが得られたため、これらの値をもとに f_{oc} を設定(対数平均値=6.61%, 95%信頼区間下限値=1.05%, 上限値=41.5%)した。また、含水率 w と空隙率 ϕ も f_{oc} と同様に実測値をもとに平均値を設定し、土層厚はダイオキシン類の大部分が存在している¹⁰⁰⁾とされる 5cmまでを仮定した。なお、含水率+空隙率($w + \phi$)では、平均値(76.25%, $n=10$)に対して標準偏差が 1 割程度(7.58%)であり、そのばらつきが土壌蓄積量に与える影響は S_{soil} や f_{oc} に比べて小さいと判断されたことから平均値のみを設定している。

$$Q_f = S_{soil} \times f_{oc} \times \rho \times (1 - w - \phi) \times d_f \quad \text{式 6-1}$$

Q_f : 森林土壌におけるダイオキシン類蓄積量 (pgTEQ/m²)

S_{soil} : 森林土壌におけるダイオキシン類汚染レベル (pgTEQ/g OC)

f_{oc} : 有機炭素含有率 (g OC/g)

ρ : 土壌粒子密度 (g/m³) $\doteq 2.65 \times 10^6$

w : 含水率 (-)

ϕ : 空隙率 (-)

d_f : 土層厚 (m) $\doteq 0.05$

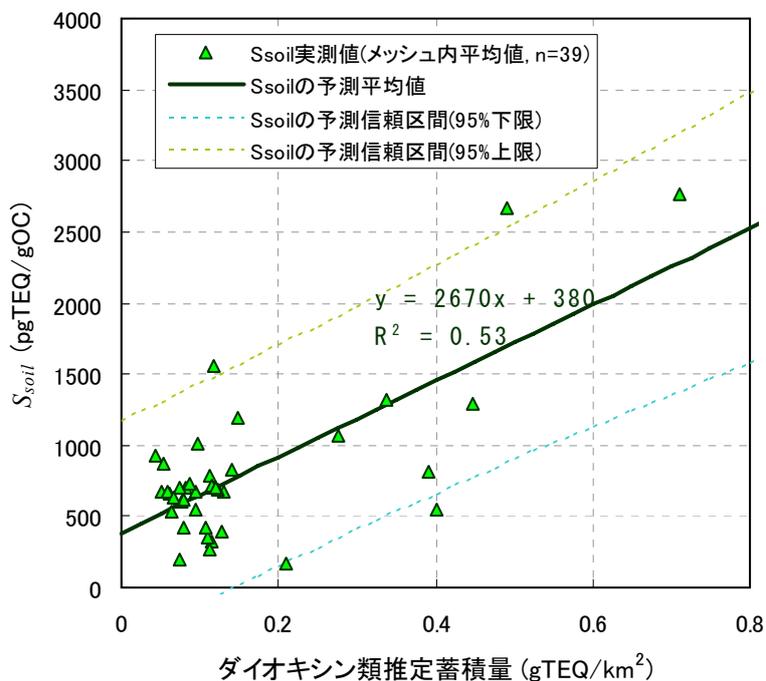


図 6-23 ダイオキシン類汚染レベルの実測値に基づくメッシュ平均値と大気拡散モデルによるダイオキシン類推定蓄積量との関係(森林土壌)

森林土壌に含まれているダイオキシン類蓄積量分布の推定結果を図 6-24 に示した。この図から、同じ流域内でも琵琶湖に近づくほど(すなわち下流域ほど)ダイオキシン類蓄積量が大きく、また、琵琶湖南東部にも蓄積量が多いことが分かった。これは、大気拡散モデルの結果をベース(式 6-1)にしているため排出源の影響が卓越していることを反映した結果である。一方、人為的な影響が非常に少ないと考えられる上流域においても、基底蓄積量(約 $1\text{gTEQ}/\text{km}^2$)なるものが確認された。これらの結果を琵琶湖流域の森林域で空間積分すると約 $3,100\text{gTEQ}$ になり、近年のダイオキシン類排出インベントリー($64\text{gTEQ}/\text{year}/\text{日本全国}$, 2004 年)⁸⁴⁾と比較しても、かなり高いレベルにあることが確認された。また、本研究で着目した野洲川流域、安曇川流域および姉川流域では、それぞれ約 410gTEQ 、約 350gTEQ 、約 430gTEQ となり、森林面積の大きさなどが影響して同レベルの蓄積量と評価された。

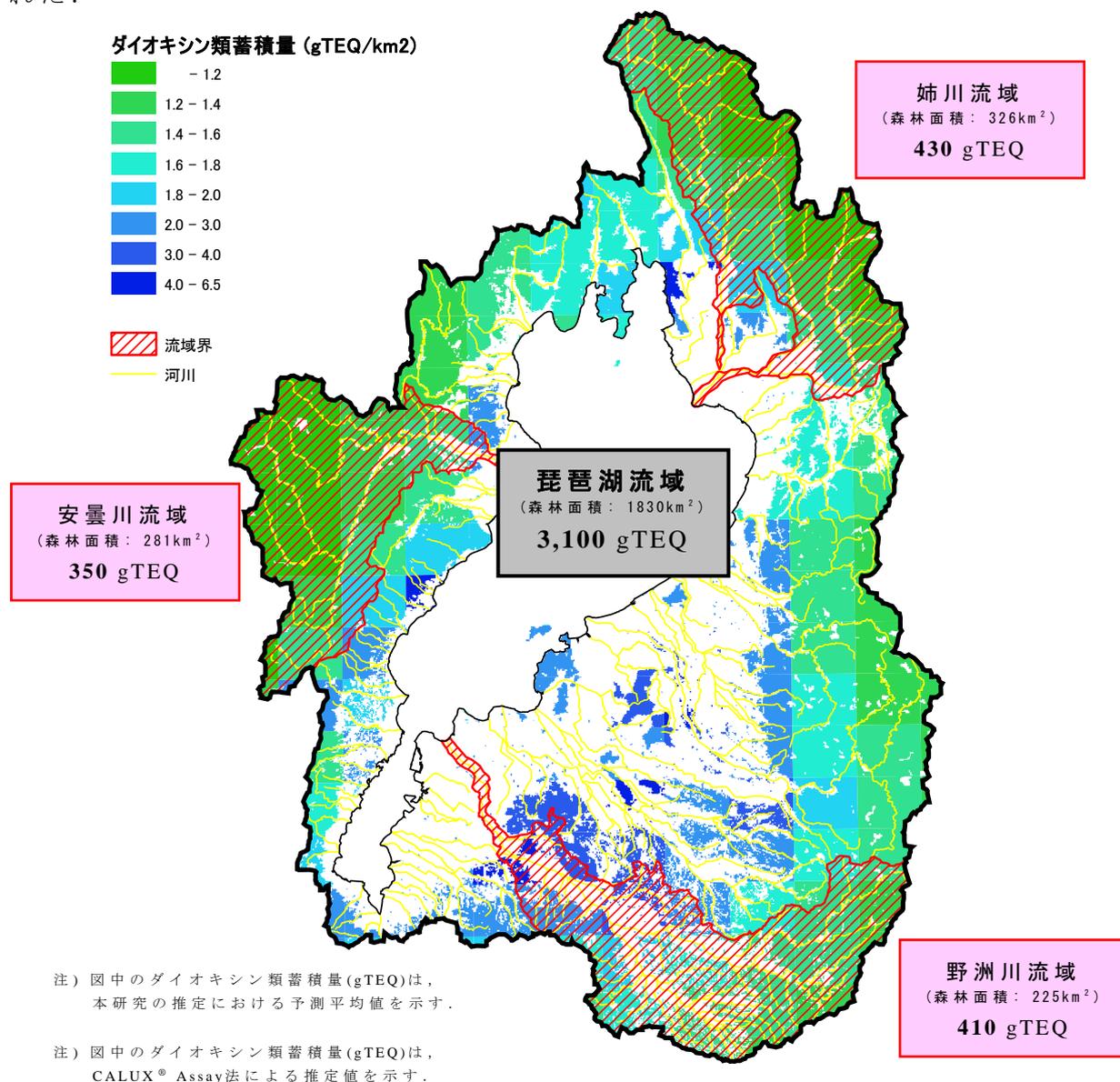


図 6-24 森林土壌中ダイオキシン類蓄積量の推定結果

次に、ダイオキシン類汚染レベル S_{soil} および有機炭素含有率 f_{oc} の設定値別、流域別に推定されたダイオキシン類蓄積量を図 6-25 に示した。ダイオキシン類蓄積量の信頼区間は、 f_{oc} の設定値が直接的に影響したことによって、かなり広い範囲の推定値となった。 f_{oc} の設定については、先に述べたように幾つかの影響因子が考えられるため、今後詳細な分析を通して再現性の高い推定方法を見いだすことが望まれる。

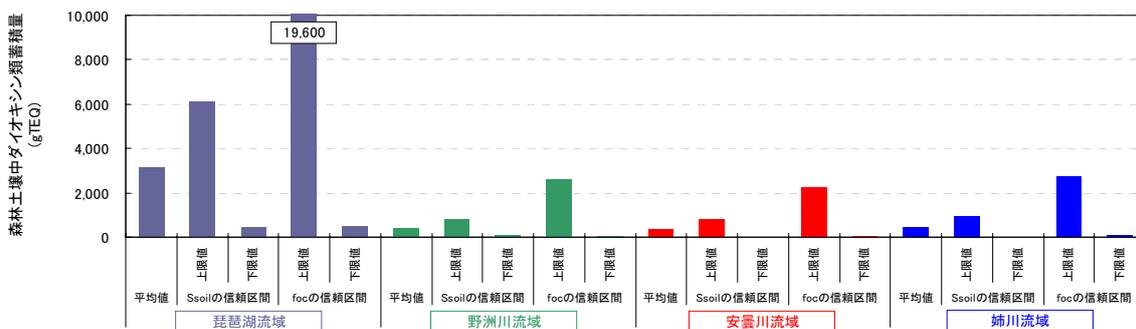


図 6-25 森林土壌中ダイオキシン類蓄積量の推定結果(信頼区間)

水田土壌に含まれているダイオキシン類蓄積量は、本研究による水田土壌のダイオキシン類濃度の実測値(n=49)に基づき対数平均値(90.4pgTEQ/g)とその95%予測信頼区間(上限値: 427pgTEQ/g, 下限値: 19.2pgTEQ/g)を設定する方法で算出した。推定式は式 6-2 に示すとおりである。含水率+空隙率は、水田の状態によっても大きく異なるが、泥炭土やグライ土など複数の水田土壌について実施された実測値¹³⁹⁾が65.6~78.7%(n=12)であったことから一律70%に設定した。また、土層厚は代掻きなどの影響とダイオキシン類調査測定マニュアルを参考に0.3mとした。推定の結果、 Q_p の予測平均値は 21.6×10^6 pgTEQ/m²となり、95%予測信頼区間は下限値が 4.6×10^6 、上限値が 101.8×10^6 pgTEQ/m²となった。従って、森林土壌に比べると1オーダー程度高い値になることが分かった。琵琶湖流域の水田面積は668km²(平成9年国土数値情報L03-09M)であるから、乗じると14,400gTEQ程度の蓄積量(予測平均値)と評価された。また、野洲川流域、安曇川流域および姉川流域では、それぞれ1,660, 220, 480gTEQ程度と推定された。

$$Q_p = C_{soil} \times \rho \times (1 - w - \phi) \times d_f \quad \text{式 6-2}$$

Q_p : 水田土壌中ダイオキシン類蓄積量 (pgTEQ/m²)

C_{soil} : 水田土壌における実測ダイオキシン類濃度 (pgTEQ/g)

ρ : 土壌粒子密度 (g/m³) $\doteq 2.65 \times 10^6$

w : 含水率 (-)

ϕ : 空隙率 (-)

d_f : 土層厚 (m) $\doteq 0.3$

6.4.2 琵琶湖底質におけるダイオキシン類蓄積量の推定

本研究では、CALUX[®] Assay 法の利点である簡易性と再現性の高さを活用し、空間・鉛直分布特性の解明に関わる詳細な調査(本報告で用いている琵琶湖底質関連の試料数だけでも 194)が実施されてきた。これらのデータのうち、内挿に適する 76 地点の実測値を利用し、補間・空間積分をすることによって琵琶湖底質へのダイオキシン類蓄積量の推定を試みた。推定の方法について、以下に説明する。

底質へのダイオキシン類蓄積量を推定する場合には、その鉛直プロファイルを無視することはできない。そこで表層底質の採取地点のうち 10 地点について下層(10cm~20cm 泥深)底質を対象に分析を行った。その結果、表層と下層の濃度比は平均で約 5:1 となったが、地点ごとのマスフラックスの違い、集水域影響度の違いなどが大きく、濃度比に一定の傾向を見出すことが困難であった。そこで本研究では、表層-下層の濃度比に関して空間距離の重みを考慮した内挿補間(IDW 法)を行って、琵琶湖全体の濃度比分布に拡張した。また、表層底質の含水率は実測平均値 79.9%(n=11, StdDev.=2.5%)を、下層底質は 69.1%(n=11, StdDev.=1.8%)をそれぞれ設定した。なお、20cm 以深の底質については、表層底質に高濃度のダイオキシン類を蓄積している地点においてもほぼ無視できる値であったため(本章第 2 節)、本研究では 20cm 深度までを考慮した。推定式は、式 6-3(1)-(3)と式 6-4 に示すとおりである。

$$DXNsAccBiwa = \int \int_{HV} DXNs_{H,V} dV dH \quad \text{式 6-3(1)}$$

$$= \int \left(\int_{V=0}^{0.1} DXNs_{H,V} dV + \int_{V=0.1}^{0.2} DXNs_{H,V} dV + \int_{V=0.2}^{\infty} DXNs_{H,V} dV \right) dH \quad \text{式 6-3(2)}$$

$$\doteq \int_H \left(dxns_{H,0-0.1m} \cdot mass_{H,0-0.1m} + \left(Rat_H \cdot dxns_{H,0-0.1m} \cdot mass_{H,0.1-0.2m} \right) \right) dH \quad \text{式 6-3(3)}$$

$$mass_{H,V} = \rho_d \cdot V \cdot \left(\frac{\rho_d}{\rho_w} \frac{W_{H,V}}{1 - W_{H,V}} + 1 \right)^{-1} \quad \text{式 6-4}$$

$DXNsAccBiwa$: 琵琶湖底質のダイオキシン類蓄積量 (gTEQ)

$DXNs_{i,j}$: i, j における底質中ダイオキシン類蓄積量 (gTEQ/m³)

$dxns_{i,j}$: i, j における底質中ダイオキシン類濃度 (gTEQ/g)

$mass_{i,j}$: i, j における底質量 (g/m²)

Rat_i : 表層底質(0-0.1m)に対する下層底質(0.1-0.2m)のダイオキシン類濃度比 (-)

H : 空間面積 (m²)

V : 鉛直深度または鉛直深度区間 (m)

$W_{i,j}$: i, j における含水率 (-)

ρ_d : 底質の乾燥密度 (g/m³)=2.65×10⁶

ρ_w : 底質間隙水の密度 (g/m³)=1.0×10⁶

図 6-26 には、琵琶湖底質において推定されたダイオキシン類蓄積量の空間分布を示した。琵琶湖第 3 環流の中心付近に高いダイオキシン類蓄積量が確認できるが、この付近は水深が深いために底質粒径が細かく、そのため有機炭素含有率も高いこと、また、下層底質にも比較的高い蓄積量を有していることが原因となっている。一方、北湖南部の辺りにも過去に流出して蓄積した農薬由来ダイオキシン類の影響と考えられる汚染場所が、表層・下層の両底質において確認された。北湖縦断線上の水深の深い地点は低い値になっているが、実際には表層底質および下層底質における蓄積量がもう少し高い値となることが予想されるため、本推定がやや過小評価になっていることに注意されたい。底質に含まれているダイオキシン類蓄積量を琵琶湖全体に渡って空間積分すると約 843gTEQ となり、森林土壌(3.1kgTEQ, 本節第 1 項)や水田土壌(14.4kgTEQ, 本節第 1 項)における蓄積量よりやや低い値となったが、概ね同レベルにあることが明らかとなった。過去に琵琶湖に流入したダイオキシン類負荷量を予測することは容易ではないが、野洲川中流(三雲観測所地点)における河川水中ダイオキシン類の流出負荷量が約 3.33gTEQ/year であることを考慮すれば、琵琶湖流入負荷量の大部分が底質に蓄積していると予測される。湖底質では、ダイオキシン類の光分解もかなり困難であるため、陸域土壌よりも長期に渡って残留し、水生生物などに影響を与え続けることが危惧される。

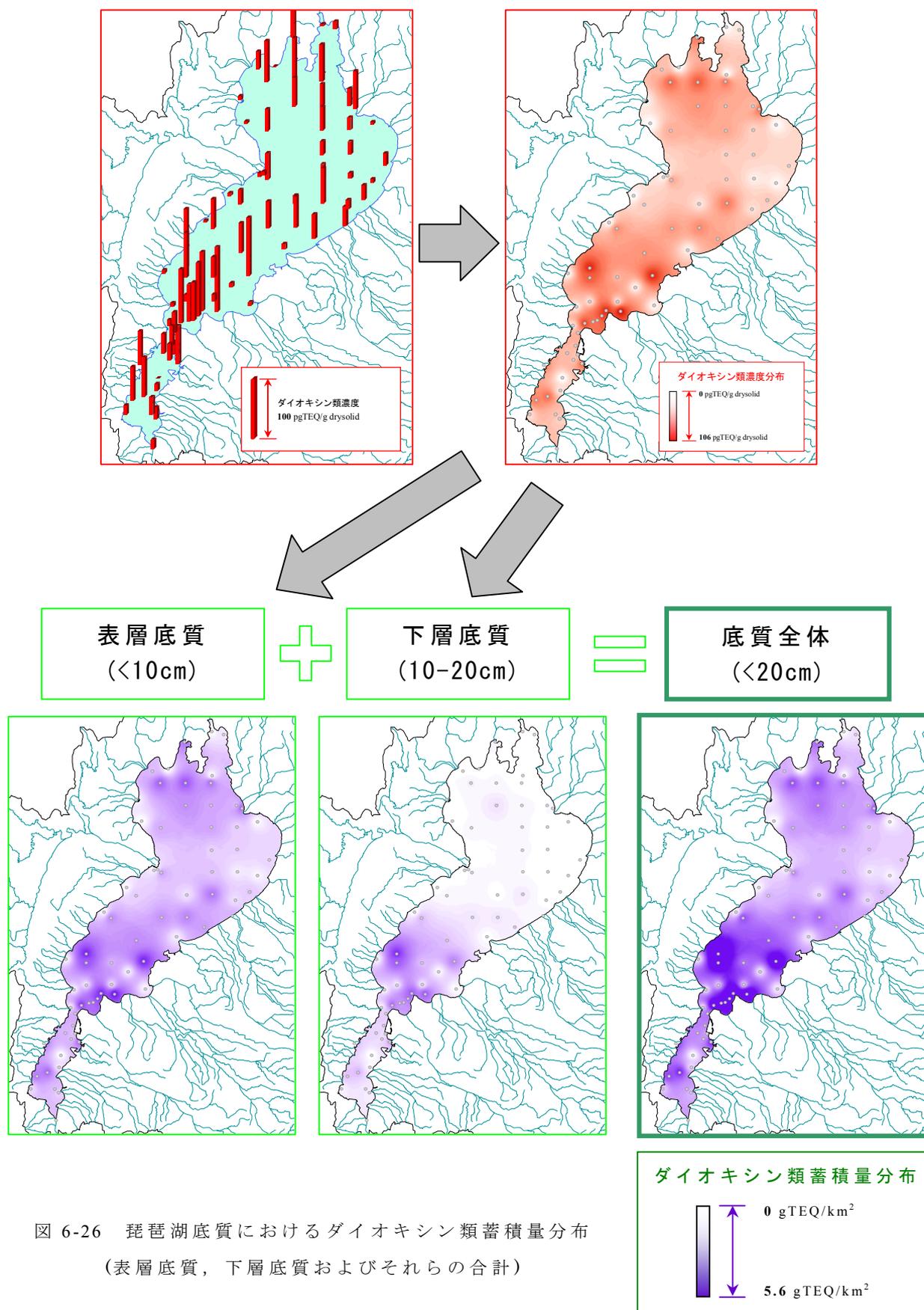


図 6-26 琵琶湖底質におけるダイオキシン類蓄積量分布
(表層底質, 下層底質およびそれらの合計)

6.4.3 ダイオキシン類蓄積量の媒体間比較

図 6-27 に、本節第 1 項および第 2 項で推定されたダイオキシン類の蓄積量分布をまとめて示した。この図から、流域圏全体の蓄積量分布を比較することができる。但し、 $10\text{gTEQ}/\text{km}^2$ を境にグラデーションスケールが異なることに注意されたい。さらに、本研究で第 4 章～第 6 章にかけて述べてきたダイオキシン類蓄積量または存在量と移行量などについて図 6-28 にまとめた。推定値の説明は、図中に併記した。以上の結果から、琵琶湖流域内のダイオキシン類蓄積量は合計で 18.4kgTEQ 程度と推定され、ここ数年のダイオキシン類排出インベントリー ($0.064\sim 1\text{kgTEQ}$ 程度、日本全国で発生するダイオキシン類の総量) と比べて、数十～数百倍程度上回る値となった。近年はダイオキシン類の排出量も減少傾向にあるが、土壌や底質における蓄積量は他の媒体に比べて圧倒的であり、流出に伴う移行量もそれほど多くはないため、今後も蓄積量のバランスは容易に変わらないことが予測される。下流域の水環境は、上流域の影響を少なからず受け続けるため、現状のダイオキシン類リスクを短期間に改善することは極めて難しいと考えられる。

最後に、水・物質循環に係わる「森林機能」としては、水資源だけでなくダイオキシン類に代表される微量有機汚染物質に対しても大きく影響を及ぼしていることが本研究の結果からも明らかとなった。安易な森林開発は、結果として汚染物質の流出にも寄与し、さらには下流の水環境へ影響を与えることが懸念される。非常に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、根本的な発生源対策が今後長期間に渡る汚染制御の唯一の対策法であると言えよう。

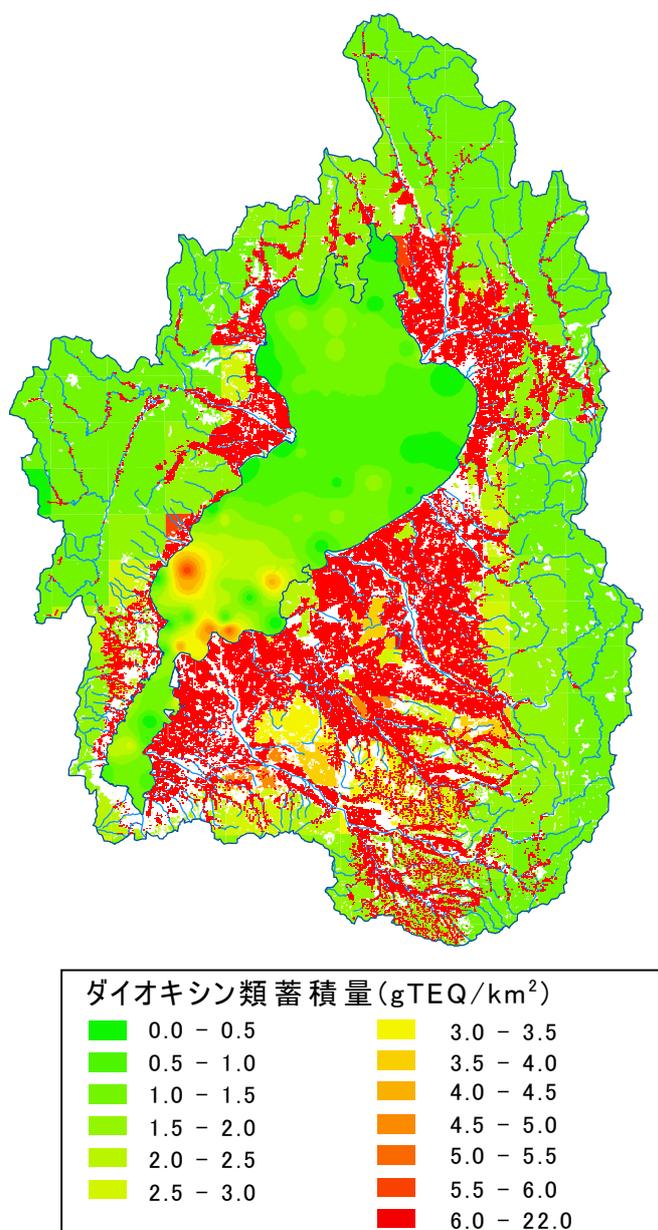
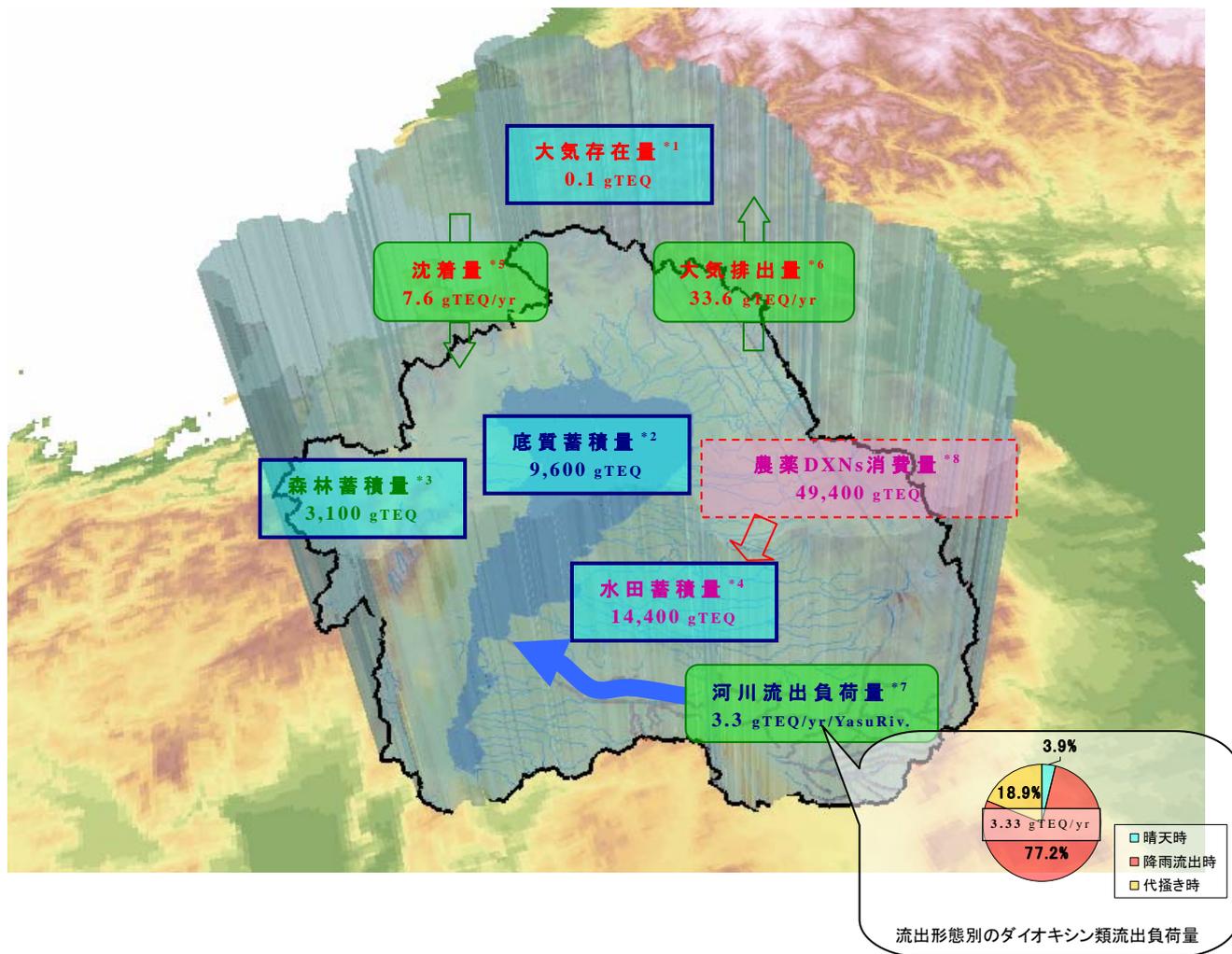


図 6-27 琵琶湖流域のダイオキシン類蓄積量分布 (森林土壌、水田土壌および琵琶湖底質)



- *1: 年平均・流域平均推定濃度に基づく概算値(第4章第2節参照, 2001年ベースの推定値, HRGC/HRMS法によるTEQ値, 混合高さは安定度によって70~600mの範囲)
- *2: 実測値に基づいて内挿補間された蓄積量分布の空間積分値(第6章第4節参照, 2003~2004年ベースの推定値, 琵琶湖底質全域の泥深20cmまでを考慮)
- *3: 森林土壌実測値とモデル計算による沈着量推定値に基づいて推定された蓄積量分布の空間積分値(第6章第4節参照, 2001~2003年ベースの推定値, 琵琶湖流域全域の森林土壌を対象に層厚5cmまでを考慮)
- *4: 水田土壌実測値に基づいて推定された蓄積量(第6章第4節参照, 2001~2003年ベースの推定値, 琵琶湖流域全域の水田土壌を対象に層厚30cmまでを考慮)
- *5: モデル計算によって推定された湿性/乾性沈着量分布の空間積分値(第4章第2節参照, 2001年ベースの推定値, HRGC/HRMS法によるTEQ値, 琵琶湖を含む琵琶湖流域全域の沈着量)
- *6: 排出濃度実測値に基づいて推定された排出量集計値(第4章第2節参照, 2001年ベースの推定値, HRGC/HRMS法によるTEQ値, 琵琶湖流域全域の事業所(251施設)を考慮)
- *7: 河川水の実測調査に基づいて推定された野洲川中流地点における流出負荷量の予測平均値(第5章第3節参照, 1998年ベースの推定値)
- *8: 滋賀県で消費された農薬由来ダイオキシン類の推定値(第6章第2節参照, 1960年代~2000年現在までに使用されたCNP粒剤とPCP粒剤/水溶剤を考慮, HRGC/HRMS法によるTEQ値)

図 6-28 琵琶湖流域におけるダイオキシン類蓄積量または存在量と移行量

6.5 第6章まとめ

本章では、野洲川、安曇川および姉川流域の河口底質および琵琶湖全域の底質を対象として大規模なサンプリング調査と分析実験を行った。この調査結果をもとにして、ダイオキシン類蓄積状況の経年変化と空間分布および全体の蓄積量の推定と陸域土壌の蓄積量との比較などを行った。

河口底質の分析結果からは、安曇川河口におけるダイオキシン類汚染レベル(有機炭素あたりのダイオキシン類濃度)が、安曇川流域の森林土壌のそれと同レベルであったのに対して、野洲川河口では、水田土壌の濃度レベルに近い値を示した。これは、流域ごとにダイオキシン類汚染レベルが異なることに加えて、水田土壌粒子の流出の影響が反映された結果である。特に、1980年まで利用されていた野洲川旧河口付近にはその傾向が顕著であった。

琵琶湖底質コアについては、ダイオキシン類蓄積量の鉛直プロファイルを評価した。また、底質コアの層別堆積年代を Pb210 法によって推定し、過去に流出・蓄積したダイオキシン類の歴史的変遷とその起源について解析した。その結果、1980年頃から2000年頃にかけて堆積した底質のダイオキシン類汚染レベル(有機炭素あたりのダイオキシン類濃度)が非常に高く、ごく最近はその汚染レベルが下がってきていることが分かった。底質コアにおける汚染レベルの上昇の原因としては、PCP や CNP の使用開始時期と近くなっており、使用禁止後の濃度の減少傾向も似通っているため、水田土壌の流出の影響が示唆された。また、陸域土壌の分析結果との関係や HRGC/HRMS 法を用いた同族・異性体分析の結果からも、やはり過去の底質汚染が水田土壌の流出の影響によることを裏付ける結果を得た。

湖岸底質のダイオキシン類汚染レベルは、特定の集水域からの影響を強く受けるために、場所によって異なることが確認される一方、表層底質の分析結果から、沖に出るほど集水域の影響が混合・攪乱されるために、その汚染レベルが類似する傾向も確認された。これらの結果を用いて、ダイオキシン類蓄積量分布を推定した結果、南湖よりむしろ北湖南部で高くなり、集水域からの流出挙動は河口付近(湖岸)の底質へのダイオキシン類蓄積に大きく影響するが、その範囲は限定的であることが示唆された。蓄積量分布を空間積分し、琵琶湖底質全体への蓄積量を推定した結果、約 9.6 kgTEQ となった。一方、琵琶湖流域全体の森林土壌中ダイオキシン類蓄積量を推定した結果、約 3.1 kgTEQ、水田土壌の蓄積量は約 14.4 kgTEQ と推定された。これらの結果から琵琶湖流域全体のダイオキシン類蓄積量を比較した結果、森林：水田：琵琶湖底質で 1：5：3 程度であり、それに比べて河川を通じたダイオキシン類流出負荷量は圧倒的に少ない(約 3.33 gTEQ/yr/Yasu River)ことが明らかとなった。これらのことから、琵琶湖流域におけるダイオキシン類の蓄積量バランスは容易に変わらないことが予測され、そのため下流水環境の水質改善は、短期的には困難であることが示唆された。

第7章 まとめと今後の展望

7.1 研究の成果

本研究では、以下に述べる目的を設定して研究を行った。第一に、流域(陸域)土壤中に含まれているダイオキシン類蓄積量の評価とその起源の推定を目的とした。琵琶湖流域を対象とし、ダイオキシン類の起源が異なる森林土壌と水田土壌に着目して実測調査およびモデル推定に基づく蓄積量の予測を試みた。第二に、水域(河川水)におけるダイオキシン類の流出挙動の推定を目的とした。琵琶湖の主要な流入河川である野洲川に着目し、詳細な実測調査とモデル推定に基づくダイオキシン類流出負荷量の経時変化の再現を試みた。また、ダイオキシン類およびSSの質的指標に着目し、上述の陸域土壌の結果と比較して、ダイオキシン類の流出形態や存在形態、また、その起源などを推定した。第三に、流出後に蓄積することが予想される河川底質および琵琶湖底質を対象として、ダイオキシン類の蓄積量とその起源の推定を目的とした。特に琵琶湖底質中のダイオキシン類に関しては、大規模に調査を実施し、流域からの流出の影響について空間的な場所の違いや経年変化(底質コアの分析)などの定量的評価を試みた。また、それぞれの目的において用いられたダイオキシン類の分析手法(CALUX[®] Assay法とHRGC/HRMS法の適切な併用)の有効性やGISによる挙動推定の有効性もとりまとめた。

以下に章別のとりまとめを示す。

第1章：はじめに

第1章では、ダイオキシン類をはじめとする疎水性微量有機汚染毒性物質の挙動を流域単位で解析することの必要性を述べ、これに基づいた研究目的を設定した。研究内容が多岐に渡るため、研究の構成も本章でとりまとめた。また、本研究でターゲットにしたダイオキシン類の既往の研究について、多くの成果を参照し、体系的にとりまとめた。

第2章：GISを利用した流域環境情報の整備

本章では、GISの有効性と近年の動向や本研究でとりまとめられた流域環境データの説明、これを利用した流域特性の抽出・解析などを論述した。その中で、GIS技術の発展はめざましいが、利用者の技術はそれに追いついていないこと、GISは意志決定支援情報の作成などといった目的に応じて利用される「ツール」であることを述べた。また、利用可能な多くの情報を体系的に分類し、それぞれ適するフォーマットにて、データベースが作成された。

従来から流域界の作成については、特に低平野域で困難であったが、研究の目的に応じて流域界を適切に作り分ける手法を提案した。この流域界を用いて、本研究の対象流域である野洲川流域、安曇川流域および姉川流域の流域特性を抽出した結果、野洲川流域には、水田が広く分布し、付近に廃棄物焼却施設も多いことが分かった。このことから、野洲川流域はダイオキシン類の潜在的な汚染が大

きく、また、そのため河口域へのダイオキシン類の流出負荷も大きいことが予想された。一方、安曇川・姉川両流域の地形的特性は似通っているが、焼却施設の分布や土地利用比率の違いから、ダイオキシン類の挙動・汚染ポテンシャルに若干の違いが見られることが予想された。

第3章：サンプリング調査の概要と分析方法

第3章では、以降の各章(第4章～第6章)で解析結果を論じる前に、本研究で実施された多くの調査、試料媒体についてサンプリング地点や方法などを詳しく説明した。また、採取された試料の前処理や分析項目について、その方法とともに説明した。特に、本研究で用いられたダイオキシン類TEQの定量手法(CALUX[®] Assay法)については、従来からのHRGC/HRMS法とその分析手順や分析結果について比較しながら詳しく説明した。CALUX[®] Assay法は、公定法として一部認可を受けた分析方法であり、本研究では以降の章で特に指定の無い場合にはこの方法によるTEQをダイオキシン類濃度として解析を進めた。

第4章：陸域圏を対象にしたダイオキシン類の起源と蓄積量分布の推定

本章では、琵琶湖流域の陸域土壌(森林土壌、水田土壌、その他)を対象にして実施されたサンプリング調査およびその分析結果をもとに、ダイオキシン類の陸域土壌への蓄積状況やその起源および空間分布などを定量的に評価した。

第1節では、第3章で説明されたサンプリング調査の中から主に陸域土壌に関する分析結果を用いて、ダイオキシン類濃度と土壌特性(特に有機炭素含有率)との関連性について土地利用および流域ごとに考察し、蓄積特性の解明とともにその汚染源について推定した。その結果、水田土壌におけるダイオキシン類が人為的な影響によるといった推測について、ダイオキシン類汚染レベル(有機炭素あたりのダイオキシン類濃度)が森林土壌に比べてかなり高い(5倍～7倍程度)ことや、HRGC/HRMS法を用いたダイオキシン類の同族・異性体分布特性(1,3,6,8TCDDの割合が多い)を用いて裏付けることができた。一方、森林ではどの流域においてもダイオキシン類濃度が有機炭素含有率に強く依存していること(すなわち比例関係であること)が分かった。この比例定数は、野洲川流域で約1,080gTEQ/gOC、安曇川流域と姉川流域はともに約670gTEQ/gOCとなった。これは、森林におけるダイオキシン類の起源が人為的なものではなく、大気からの沈着(大気由来)であることを示唆する結果であり、大気濃度の実測値を流域ごとに比較したところ、上記の傾きの比とほぼ同じになった。また、これらの結果を、実際の流域地図の上にGISを用いて図示することは、直感的にイメージしやすく、理解の助けになることが多いことを示した。

河川底質のダイオキシン類濃度の測定結果からは、陸域土壌に比べてかなり低い値であったことなどから、ダイオキシン類を多く収着している粒径の細かい陸域土壌ほど降雨と共に流出しやすい傾向にあるが、これらの粒子は河川底質として堆積しにくく、河川水と共にSSとして輸送され、最終的には琵琶湖の底質に堆

積するものと推測された。

第2節では、森林土壌中ダイオキシン類の主要な起源である焼却場(大気)由来のダイオキシン類について、大気拡散モデル ADMER を用いた大気挙動の計算を行い、大気濃度と陸域土壌への沈着量(湿性/乾性沈着量)を推算した。2001年の一年間の推定をした結果、大気濃度の推定精度、流域への沈着量の推定精度ともに良好であることが確認された。

第3節では、琵琶湖流域を対象にして土壌中ダイオキシン類蓄積量の空間分布を推定した。これは、第2節の沈着量分布をもとに、ダイオキシン類排出量の経年変化と分解を仮定して推定された蓄積量である。流域ごとの推定蓄積量は、野洲川流域で 0.220 gTEQ/km^2 、安曇川流域で 0.093 gTEQ/km^2 、姉川流域で 0.121 gTEQ/km^2 程度となり、これらの比は、先に述べた実測に基づくダイオキシン類汚染レベルの比と近い傾向を示した。

第5章：水圏を対象にしたダイオキシン類流出負荷量の推定とモデリング

本章では、大量の水試料を半自動で濃縮できる装置の活用や、定量分析には主にCALUX[®] Assay法を利用すること、また、ダイオキシン類の強い疎水性を考慮し、水中の有機物指標を用いることにより時間変化を推定するなどの工夫を行って、河川水中ダイオキシン類の流出負荷量を推定した。

第1節では、主に調査・実験的結果をとりまとめた。調査は野洲川における任意地点の代掻き時、降雨流出時および晴天時の河川水を対象として実施された。この河川水試料を対象に溶存態/懸濁態のダイオキシン類濃度および水質特性を分析し、陸域土壌のダイオキシン類特性との関係からその発生源について推定した。この結果、河川の地点、あるいは流出形態(代掻き流出時)によって水田土壌の流出の影響が強い場合が確認された。一方、実測値に基づく有機炭素-水分配係数 K_{oc} は、様々な河川水において一定の値となり、分配平衡を仮定して流出挙動を推定することの妥当性が示された。

第2節では、BASINS-HSPFを野洲川流域に適用し、任意の地点における河川流量を再現した結果、時間流量の再現性で決定係数が0.8を超える値となった。SS濃度については、季節変動を考慮したL-Q式を用いて推定され、一定の再現性が確認された。

第3節では、ダイオキシン類の流出負荷量推定モデルを提案し、上述の成果を導入して、野洲川中流付近(三雲観測所地点)における流出負荷量の推定を行った。モデルパラメータについては、予測平均値と95%予測信頼区間をそれぞれ設定し、流出負荷量の推定範囲を示した。ダイオキシン類流出負荷量の予測平均値は 3.33 gTEQ/year 、パラメータの設定値によっては最大 $0.57 \sim 18.99 \text{ gTEQ/year}$ 程度の範囲を持つことが分かった。影響の大きかったパラメータは、有機炭素あたりのダイオキシン類濃度(S_{soil})と浮遊懸濁物質濃度(C_{SS})であり、それぞれ負荷量推定の質的指標と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。一方で、有機

炭素-水分配係数(K_{oc})は概ね一定の値をとることから、流出負荷量の推定にもほとんど影響しないことが分かった。ダイオキシン類の存在形態について着目すると、流出負荷量全体に占める溶存態ダイオキシン類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。ダイオキシン類の流出形態については、降雨流出時($Q>25\text{m}^3/\text{sec}$)の割合が大きく負荷量全体の7~8割を占めていた。降雨流出の期間は約35日間であり、上述のことと合わせて考えると短期間に大量のダイオキシン類がSSとともに輸送されていることが分かった。一方、晴天時に着目すれば、溶存態として輸送されるダイオキシン類が約9.2%と無視できない値であることが分かった。負荷量の推定結果については、既往の研究(ダイオキシン類年間流出量)や琵琶湖底質に蓄積する量と比較して、概ね妥当な値であることが確認された。

本研究では、水圏を対象にしたダイオキシン類流出負荷量の推定方法について、様々な場で適用できる方法について検討しながら研究を行った。その結果、ダイオキシン類流出負荷量の推定方法について4つの段階にレベル分けされた。レベルが高いほど推定精度が高いことを意味している。レベル1は、標高も含めてデータが皆無の流域を対象としたものであり、こういった流域については衛星データを基礎データとしてBASINS-HSPFを適用し、ダイオキシン類に係わるパラメータを既往の研究から引用して推定することができる。レベル2は、社会基盤的な情報(主にGISデータ)のみ入手可能な地域を対象にしている。レベル1と同様にBASINS-HSPFを用いて水文と水質の計算を行うが、その再現性が高まるとともに、ダイオキシン類に関わるパラメータの推定も一部可能になる。レベル3は、レベル2に加えて気象・水文データや水質などの定期的な調査が行われている地域である。水文・水質のパラメータを最適化できるようになるとともに、推定精度が検証可能となるなど再現性が大きく向上する。レベル4は、本章第3節で示されたようにダイオキシン類に関わる実測調査が実施されている、あるいはその情報が入手可能な地域を対象としている。推定精度は、非常に高いが実際にこのレベルで情報が手に入る流域はほとんどない(年1~2回程度の定期調査サイトはたくさんある)。本研究では、このレベル4の解析を行うことによって、各レベルに対応する推定方法を提案することを一つの目標とした。その中で、レベルが低い地域ほどGISと衛星データを有効利用することが、推定の鍵となることが予想された。

第6章：底質圏を対象にしたダイオキシン類の起源と蓄積量分布の推定

本章では、野洲川、安曇川および姉川流域の河口底質および琵琶湖全域の底質を対象として大規模なサンプリング調査と分析実験を行った。この調査結果をもとにして、ダイオキシン類蓄積状況の経年変化と空間分布および全体の蓄積量の推定と陸域土壌の蓄積量との比較などを行った。

河口底質の分析結果からは、安曇川河口におけるダイオキシン類汚染レベル

(有機炭素あたりのダイオキシン類濃度)が、安曇川流域の森林土壌のそれと同レベルであったのに対して、野洲川河口では、一部の底質で水田土壌の濃度レベルに近い値を示した。これは、流域ごとにダイオキシン類汚染レベルが異なることに加えて、水田土壌粒子の流出の影響が反映された結果である。特に、1980年まで利用されていた野洲川旧河口付近にはその傾向が顕著であった。

琵琶湖底質コアの分析結果からは、ダイオキシン類蓄積量の鉛直プロファイルを評価した。また、底質コアの層別堆積年代を Pb210 法によって推定し、過去に流出・蓄積したダイオキシン類の歴史の変遷とその起源について解析した。その結果、1980年頃から2000年頃にかけて堆積した底質のダイオキシン類汚染レベル(有機炭素あたりのダイオキシン類濃度)が非常に高く、ごく最近はその汚染レベルが下がってきていることが分かった。底質コアにおける汚染レベルの上昇の原因としては、ダイオキシン類を含む農薬(PCPやCNP)の使用開始時期と近くっており、使用禁止後の濃度の減少傾向も似通っているため、水田土壌の流出の影響が示唆された。また、陸域土壌の分析結果との関係や HRGC/HRMS 法を用いた同族・異性体分析の結果からも、やはり過去の底質汚染が水田土壌の流出の影響によることを裏付ける結果を得た。

湖岸底質のダイオキシン類汚染レベルは、特定の集水域からの影響を強く受けるために、場所によって異なることが確認される一方、表層底質の分析結果から、沖に出るほど集水域の影響が混合・攪乱されるために、その汚染レベルが類似する傾向も確認された。また、湖岸底質のダイオキシン類汚染レベルに与える集水域特性の影響を評価した結果、集水域の水田面積や人口、焼却場の数あるいは道路密度などとの間に一定の相関が確認された。

上述の結果を用いて、ダイオキシン類蓄積量分布を推定した結果、南湖よりむしろ北湖南部で高くなり、集水域からの流出挙動は河口付近(湖岸)の底質へのダイオキシン類蓄積に大きく影響するが、その範囲は限定的であることが示唆された。蓄積量分布を空間積分し、琵琶湖底質全体への蓄積量を推定した結果、約 9.6 kgTEQ となった。一方、第4章第3節の結果を利用して、琵琶湖流域全体の森林土壌中ダイオキシン類蓄積量を推定した結果、約 3.1 kgTEQ となり、実測値ベースで推定された水田土壌中蓄積量(約 14.4 kgTEQ)に匹敵するストレージであることが明らかとなった。これらの結果から琵琶湖流域全体のダイオキシン類蓄積量を比較した結果、森林土壌：水田土壌：琵琶湖底質で 1：5：3 程度であり、それに比べて大気排出量(33.6gTEQ/yr, 2001年)、流域への沈着量(7.6gTEQ/yr, 2001年)および河川水の流出負荷量(約 3.33 gTEQ/yr, 1998年野洲川)は圧倒的に少ないことが明らかとなった。これらのことから、琵琶湖流域におけるダイオキシン類の蓄積量バランスは容易に変わらないことが予測され、そのため下流域の水環境の水質改善は、短期的には困難であることが示唆された。

水・物質循環に係わる「森林機能」としては、水資源だけでなくダイオキシン

類に代表される微量有機汚染物質に対しても大きく影響を及ぼしていることが本研究の結果からも明らかとなった。安易な森林開発は、結果として汚染物質の流出にも寄与し、さらには下流の水環境へ影響を与えることが懸念される。非常に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、根本的な発生源対策が今後長期間に渡る汚染制御の唯一の対策法であると言えよう。

7.2 今後の展望

森林土壌に比較的高濃度のダイオキシン類が蓄積されていることが明らかとなったが、大気中ダイオキシン類に対する森林植生の機能は未だ十分に解明されていない。また、土壌の鉛直方向の濃度プロファイルも一定の特性を見いだすには至っていない。このため、陸域土壌におけるダイオキシン類蓄積量については、さらなる調査に基づいて推定精度の改善が可能である。一方、琵琶湖底質についても一部欠落している地点の分析結果(コア底質など)を補完することで、より信頼性の高い蓄積量の推定が可能となる。また、野洲川流域への水文水質流出解析モデルの適用とダイオキシン類の流出負荷量の推定が可能になったことで、本モデルを琵琶湖流域全域に拡張していくことが望まれる。本研究では、疎水性微量有機汚染毒性物質の流域挙動を解明し、シミュレートする方法論を提案した。この手法をさらに、普遍性・汎用性の高い方法へ発展させるため、情報の整備レベルが異なる様々な流域への適用性も検討することが必要であると考えている。

本研究には、独立行政法人産業技術総合研究所で開発された AIST-ADMER ver.1.0 を、位置情報の算定には東京大学空間情報科学研究センターで提供している CSV アドレスマッチングサービスを利用しました。河川流域における流出解析には、米国 EPA 開発の水文水質流出解析モデル BASINS-HSPF を使用しました。また、LANDSAT 衛星画像は Space Imaging / 宇宙開発事業団によりデータ提供を受けました。水文・水質情報に関しては、国土交通省-琵琶湖河川事務所や滋賀県-琵琶湖・環境科学研究センターなどからデータの提供を頂きました。

また、本研究は平成 14 年度-河川整備基金(河川環境管理財団)および平成 15～17 年度-環境技術開発等推進費(環境省)による助成を受けて遂行されました。

財源や情報などをご提供いただきました関係機関各位に謝意を表します。

参考文献

- 1) W.Y. Shlu, W. Douctte, F.A.P.C Gobas, A. Andren, and D. Mackay (1988): Physical-Chemical Properties of Chlorinated Dibenzo-p-dioxins, *Environ. Sci. Technol.*, **Vol.22**, pp.651-658.
- 2) L.P. Sarna, P.E. Hodge, and G.R.B. Webster (1984): Octanol-Water Partition Coefficients of Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans by Reversed-Phase HPLC using several C₁₈ columns, *Chemosphere*, **Vol.13/No.9**, pp.975-983.
- 3) H. Fiedler and K.W. Schramm (1990): QSAR Generated Octanol-Water Partition coefficients of selected mixed Halogenated Dibenzodioxins and Dibenzofurans, *Chemosphere*, **Vol.20/No.10-12**, pp.1597-1602.
- 4) D. Dulin, H. Drossman, and T. Mill (1986): Products and Quantum Yields for Photolysis of Chloroaromatics in Water, *Environ. Sci. Technol.*, **Vol.20**, pp.72-77.
- 5) Hans -Rudolf Buser (1988): Rapid Photolytic Decomposition of Brominated and Brominated/Chlorinated Dibenzodioxins and Dibenzofurans, *Chemosphere*, **Vol.17/No.5**, pp.889-903.
- 6) T.J Nestruck, L.L Lamparski, and D.I. Townsend (1980): Identification of Tetrachlorodibenzo-p-dioxin isomers at the 1-ng Level by Photolytic Degradation and Pattern Recognition Techniques, *Anal.Chem.*, **Vol.52**, pp.1865-1874.
- 7) Roger Atkinson (2003): Atmospheric lifetimes of dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, *The Science of The Total Environment*, **Vol.104/Issues 1-2**, pp.17-33.
- 8) E.S.C. Kwok, R. Atkinson, and J. Arey (1995): Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of OH Radical with Dichlorobiphenyls, 1-Chlorodibenzo-p-dioxin, 1,2-Dimethoxybenzene, and Diphenyl Ether: Estimation of OH Radical Reaction Rate Constants for PCBs, PCDD, and PCDFs, *Environ. Sci. Technol.*, **Vol.29**, pp.1591-1598.
- 9) R.A. Freeman and J.M. Schroy (1985): Environmental Mobility of TCDD, *Chemosphere*, **Vol.14/No.6-7**, pp.873-876.
- 10) 環境省(2005): 平成 16 年ダイオキシン類に係る環境調査結果.
- 11) C. Rappe, L.W Kjeller, and R. Andersson (1989): Analysis of PCDDs and PCDFs in Sludge and Water samples, *Chemosphere*, **Vol.19/No.1-6**, pp.13-20.
- 12) Karlheinz Ballschmiter (1992): Transport and Fate of Organic Compounds in the Global Environment, *Angewandte Chemie*, **Vol.31/No.5**, pp.487-664.
- 13) C.J. Koester and R.A. Hites (1992): Wet and Dry Deposition of Chlorinated Dioxins and Furans, *Environ. Sci. Technol.*, **Vol.26**, pp.1375-1382.
- 14) B.D. Eitzer and R.A. Hites (1989): Atmospheric Transport and Deposition of Polychlorinated Dibzo-p-dioxins and dibenzofurans, *Environ. Sci. Technol.*, **Vol.23**, pp.1396-1401.

- 15) D. Broman, C. Näf, C. Roff, and Y. Zebühr (1991): Occurrence of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Mixed Surface Layer of Remote Coastal and Offshore Water of the Baltic, *Environ. Sci. Technol.*, **Vol.25**, pp.1850-1864.
- 16) C.L Fletcher, W.A McKay (1993): Polychlorinated Dibezo-p-dioxins (PCDDs) and Dibenzofurans (PCDFs) in the Aquatic Environment - A Literature Review, *Chemosphere*, **Vol.26/No.6**, pp.1041-1069.
- 17) R. Götz, P. Enge, P. Friesel, K. Roch, L.O. Kjeller, S.E. Kulp, C. Rappe (1994): Sampling and Analysis of water and suspended particulate matter of the river Elbe for polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans(PCDFs), *Chemosphere*, **Vol.28/No.1**, pp.63-74.
- 18) 滋賀県編(1995-1999): 滋賀県環境白書, 平成 10-11 年版, (社)滋賀県環境保全協会.
- 19) 環境省(2005): ダイオキシン類に係る生物検定法マニュアル(排気ガス, ばいじん及び燃え殻), URL: <http://www.env.go.jp/press/press.php3?serial=6349>, ダイオキシン類対策特別措置法施行規則第 2 条第 1 項第 4 号の規定に基づき環境大臣が定める方法について.
- 20) URL: <http://www.env.go.jp/chemi/dioxin/kento/dojo11-16.pdf>, ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル.
- 21) URL: <http://www.env.go.jp/air/osen/manual/all.pdf>, ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル.
- 22) URL: <http://www.env.go.jp/water/dioxin/teishitsu-m.pdf>, ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル.
- 23) URL: <http://www.env.go.jp/chemi/dioxin/guide/aquatic/pdf/index.html>, ダイオキシン類に係る水生生物調査暫定マニュアル.
- 24) 環境省, ダイオキシン類に係る水質調査マニュアル.
- 25) 庄司智海, 森山支美, 古賀憲一 (1998): 遠賀川流域における汚濁負荷流出解析への GIS の利用, 土木学会年次学術講演会講演概要集-第 7 部門, **Vol.53**, pp.548-549.
- 26) 庄司智海, 御厨祐也, 荒木宏之, 古賀憲一, 森山支美 (1999): 筑後川水系における汚濁負荷流出解析への GIS の利用, 土木学会年次学術講演会講演概要集-共通セッション, **Vol.54**, pp.14-15.
- 27) 金銀娥, 巖斗鎔, 楠田哲也 (1999): 都市河川における水量・水質解析モデルを用いた流域管理システム, 土木学会年次学術講演会講演概要集-第 7 部門, **Vol.54**, pp.14-15.
- 28) 西堀泰英, 近藤光男, 廣瀬義伸, 綾貴穂(1999): GIS を用いた都市交通の環境影響評価システムに関する研究, 土木学会年次学術講演会講演概要集-第 4 部門, **Vol.54**, pp.220-221.
- 29) 石川一, 中森達, 鈴木透, 金子正美 (2002): 戦略的環境影響評価における生物空間地図の活用事例, 土木学会年次学術講演会講演概要集-第 7 部門, **Vol.57**, pp.135-136.
- 30) 坂本淳一, 王寺秀介, 後藤晃治, 黒田真一郎(2003): GIS を用いた氾濫市シミュレーション, 土木学会年次学術講演会講演概要集-第 6 部門, **Vol.58**, pp.653-654.

- 31) 田口慎也, 安原一哉, 村上哲, 松下直司(1999): アップデート型液状ハザードマップ作成手法, 土木学会年次学術講演会講演概要集-第3部門(A), **Vol.57**, pp.135-136.
- 32) 三谷泰浩, 江崎哲郎, 周国云(2000): 地すべり発生危険度評価へのGISの応用, 土木学会年次学術講演会講演概要集-共通セッション, **Vol.55**, pp.478-479.
- 33) URL: <http://zgate.gsi.go.jp/>, 国土地理院地理情報クリアリングハウス.
- 34) URL: <http://www.mlit.go.jp/kokudokeikaku/gis/seifu/tenkai.html>, 今後の地理情報システム(GIS)の整備・普及施策の展開について.
- 35) 国土交通省国土地理院, JMP2.0仕様書.
- 36) 国土交通省国土地理院, JMP2.0解説書.
- 37) 農林水産省生産局(2002): 農薬に含まれるダイオキシン類の調査結果について, 6p., URL: http://www.maff.go.jp/www/press/cont/20020415press_2.pdf.
- 38) 平成14年度農用土地土壌及び農作物に係るダイオキシン類実態調査結果.
- 39) W. Rotard, W. Christmann, and W. Knoth (1994): Background levels of PCCD/F in soils of Germany, *Chemosphere*, **Vol.29/No.9-11**, pp.2193-2200.
- 40) 佐藤圭輔, 清水芳久, 朴白洙, 兼松正和, 斎野玲子, 服部一美, 中村昌文(2005): 琵琶湖流域を対象にした土壌中ダイオキシン類の調査と蓄積量の推定, 第17回環境システム計測制御研究発表会, pp.94-95.
- 41) 佐藤圭輔, 清水芳久, 鈴木祐麻, 金秀眞, 中村昌文, 服部一美(2004): 流域土壌を対象にした焼却に伴うダイオキシン類の空間分布推定に関する研究, *環境システム計測制御学会論文集*, **第9巻第2号**, pp.273-276.
- 42) 平岡正勝(1990): 廃棄物処理におけるダイオキシン類の生成と制御, *廃棄物学会誌*, **Vol.1**, pp.20-37.
- 43) URL: <http://www.riskcenter.jp/ADMER/>, ADMERの公式サイト.
- 44) URL: <http://www.epa.gov/waterscience/basins/basinsv3.htm>, BASINS Version3.1の公式サイト, 各種ツールや説明資料, データなどを含む.
- 45) URL: <http://water.usgs.gov/software/hspf.html>, USGSのHSPF紹介ページ.
- 46) BASINS資料, PEST(Model-Independent Parameter Estimation).
- 47) BASINS資料, Calibration a HSPF Model Using TSPROC and PEST.
- 48) A.M. Laroche, J. Gallichand, R. Lagace, and A. Pesant (1996): Simulating Atrazine transport with HSPF in an agricultural watershed, *Environment Engineering*, pp.622-630.
- 49) M.Rahman (1995): Modeling impacts of diffuse and point source nutrients on the water quality of south creek catchment, *Environment international*, **Vol.21/No.5**, pp.597-603.
- 50) M. Yasuhara, H. Yamazaki (2005): The impact of 150 years of anthropogenic pollution on the shallow marine ostracode fauna, Osaka Bay, Japan, *Marine Micropaleontology*, **Vol.55**, pp.63-74.

- 51) S. Masunaga, Y. Yao, I. Ogura, S. Nakai, Y. Kanai, M. Yamamura, and J. Nakanishi (2001): Identifying source and Mass Balance of Dioxin Pollution in Lake Shingi Basin, Japan, *Environ. Sci. Technol.*, **Vol.35**, pp.1967-1973.
- 52) L.O. Kjeller and C. Rappe (1995): Time Trends in Levels, Patterns, and Profiles for Polychlorinated Dibenzop-dioxins, Dibenzofurans, and Biphenyls in a sediment Core from the Baltic Proper, *Environ. Sci. Technol.*, **Vol.29**, pp.346-355.
- 53) URL: <http://law.e-gov.go.jp/htmldata/H11/H11HO105.html>, ダイオキシン類対策特別措置法.
- 54) E. Löser and I. Ivens (1989): Preliminary results of a 3 month toxicity study on rats with 2,3,7,8,-Tetrabromodibenzo-p-dioxin(2,3,7,8-TCDD), *Chemosphere*, **Vol.19/No.1-6**, pp.759-764.
- 55) K. Ballschmiter and R. Bacher (1999): ダイオキシンー化学・分析・毒性ー (監訳: 清水), pp.351-369.
- 56) Van den Berg *et.al.*, Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and Wildlife, *Environ. Health Perspect.*, pp.775-792.
- 57) B. F. Rordorf (1987): Prediction of vapor pressures, boiling points and enthalpies of fusion for twenty-nine halogenated dibenzo-p-dioxins, *Thermochimica Acta*, **Vol.112**, pp.117-122.
- 58) K.J. Friesen, L.P. Sarna, and G.R.B. Webster (1985): Aqueous solubility of polychlorinated dibenzo-p-dioxins determined by high pressure liquid chromatography, *Chemosphere*, **Vol.14/No.9**, pp.1267-1274.
- 59) B.F. Rordorf (1989): Prediction of vapor pressures, boiling points and enthalpies of fusion for twenty-nine halogenated dibenzo-p-dioxins and fifty-five Dibenzofurans by vapor pressure correlation method, *Chemosphere*, **Vol.18/No.1-6**, pp.783-788.
- 60) M. Bolgar, J. Cuningham, R. Cooper, R. Kozloski, and J. Hubball (1995): Physical, spectral and chromatographic properties of all 209 individual PCB congeners, *Chemosphere*, **Vol.31/No.2**, pp.2687-2705.
- 61) W.T. Foreman, and T.F Bidleman (1985): Vapor pressure estimates of individual polychlorinated biphenyls and commercial fluids using gas chromatographic retention data, *Journal of Chromatography*, **Vol.330**, pp.203-216.
- 62) D. Mackay, W.Y. Shiu, K.C. Ma (1992): Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals: mono aromatic hydrocarbons, chlorobenzenes, and PCBs, *Chelsea*, MI: Lewis Publishers.
- 63) T.J. Murphy, M.D Mullin, and J.A. Meyer (1967): Equilibration of Polychlorinated biphenyls and toxaphene with Air and Water, *Environ. Sci. Technol.*, **Vol.21**, pp.155-162.
- 64) D. Mackay, W.Y. Shiu, K.C. Ma (1992): Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals: polynuclear aromatic hydrocarbons, polychlorinated dioxins, and dibenzofurans, *Chelsea*, MI: Lewis Publishers.

- 65) K.J. Friesen, J. Vilks, and D.C.G. Muir (1990): Aqueous solubilities of 2,3,7,8-substituted polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), *Chemosphere*, **Vol.20/No.1-2**, pp.27-32.
- 66) R. Abramowitz, S.H. Yalkowsky(1990): Estimation of aqueous solubility and melting point of PCB congeners, *Chemosphere*, **Vol.21/No.10-11**, pp.1221-1229.
- 67) F.M. Dunnivant, and A.W. Elzerman (1992): Quantitative Structure-Property Relationships for Aqueous Solubilities and Henry's Law Constants of Polychlorinated Biphenyls, *Environ. Sci. Technol.*, **Vol.26**, pp.1567-1573.
- 68) D.T.H.M Sijm, H. Wever, P.J. de Vries, and A. Opperhuizen (1989): Octan-1-OL/Water partition coefficients of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans: Experimental values determined with a stirring method, *Chemosphere*, **Vol.19/No.1-6**, pp.263-266.
- 69) D.W Hawker, and D.W. Connell (1988): Octanol-Water Partition Coefficients of Polychlorinated Biphenyl Congeners, *Environ. Sci. Technol.*, **Vol.22**, pp.382-387.
- 70) T.H. Risby, T.B Hsu, S.S. Sehnert, P. Bhan (1990): Physicochemical Parameters of Individual Hexachlorobiphenyl Congeners, *Environ. Sci. Technol.*, **Vol.24**, pp.1680-1687.
- 71) R.A. Rapaport and S.J. Elsenreth (1984): Chromatographic Determination of Octanol-Water Partition Coefficients (K_{ow} 's) for 58 Polychlorinated Biphenyl Congeners, *Environ. Sci. Technol.*, **Vol.18**, pp.163-170.
- 72) T.J. Murphy, M.D. Mullin, and J.A. Meyer (1987): Equilibration of Polychlorinated Biphenyl and Toxaphene with Air and Water, *Environ. Sci. Technol.*, **Vol.21**, pp.155-162.
- 73) T.J. Murphy, J.C. Pokojowczyk, M.D. Mullin (1983): Vapor exchange of PCBs with Lake Michigan, the atmosphere as a sink for PCBs. In, physical Behavior of PCBs in the great Lakes, D. Mackay, S. Paterson, S.J. Eisenreich, M.S. Simmons, eds. Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, pp.49-58.
- 74) W.J. Doucette, and A.W. Andren (1988): Aqueous Solubility of Selected Biphenyl, Furan, and Dioxin Congeners, *Chemosphere*, **Vol.17/No.2**, pp.243-252.
- 75) T.F. Bidleman (1988): Atmospheric processes, *Environ. Sci. Technol.*, **Vol.22/No.4**, pp.361-367.
- 76) S.W. Karickhoff (1981): Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils, *Chemosphere*, **Vol.10/No.8**, pp.833-846.
- 77) R.P. Schwarzenbach, and J. Westall (1981): Transport of Nonpolar Organic Compounds from Surface Water to Groundwater. Laboratory Sorption Studies, *Environ. Sci. Technol.*, **Vol.15**, pp.1360-1367.
- 78) R. Seth, D. Mackay, and J. Muncke (1999): Estimating the Organic Carbon Partition Coefficient and Its Variability for Hydrophobic Chemicals, *Environ. Sci. Technol.*, **Vol.33**, pp.2390-2394.
- 79) H.R. Buser (1986): Polybrominated Dibenzofurans and Dibenzo-p-dioxins: Thermal Reaction Products of Polybrominated Diphenyl Ether Flame Retardants, *Environ. Sci. Technol.*, **Vol.20**, pp.404-408.

- 80) S.E. Swanson, C. Rappe, J. Malmström, and K.P. Kringstad (1988): Emission of PCDDs and PCDDFs from the pulp industry, *Chemosphere*, **Vol.17/No.4**, pp.681-691.
- 81) 益永茂樹(2002): 農薬のダイオキシン不純物, *廃棄物学会誌*, **Vol.13/No.5**, pp.247-254.
- 82) K. Ballschmiter and R. Bacher (1999): *ダイオキシン—化学・分析・毒性—*, p.5.
- 83) 平岡正勝(1990): 廃棄物処理におけるダイオキシン類の生成と制御, *廃棄物学会誌*, **Vol.1**, pp.20-37.
- 84) 環境省(2005): *ダイオキシン類の排出量の目録(排出インベントリー)*.
- 85) 農林水産省消費・安全局(2004): *農薬要覧 2004 (日本植物防)*.
- 86) *ダイオキシン類簡易測定法検討会(2004): ダイオキシン類簡易測定法検討会報告書*, p.76.
- 87) 環境庁(1999): *ダイオキシン類緊急全国一斉調査結果(平成10年度実施)*, 官公庁公害専門資料, **Vol.34/No.6**, 136-154.
- 88) S. Masunaga, Y. Yao, I. Ogura, T. Sakurai, and J. Nakanishi (2003): Sourced and behavior analyses of dioxins based on congener-specific information and their application to Tokyo Bay basin, *Chemosphere*, **Vol.53**, pp.315-324.
- 89) 酒井伸一, 出口晋吾, 浦野真弥, 高月紘, 恵和子(1999): 琵琶湖および大阪湾底質中のダイオキシン類に関する歴史トレンド解析, *環境化学*, **Vol.9/No.2**, pp.379-390.
- 90) S. Masunaga, Y. Yao, I. Ogura, S. Nakai, Y. Kanai, and J. Nakanishi (2003): Identifying Sources and Mass Balance of Dioxins Pollution in Lake Shinji Basin, Japan, *Environ. Sci. Technol.*, **Vol.35**, pp.1967-1973.
- 91) 酒井美月, 福村絹海, 梶原秀夫, 高橋敬雄, 中平造人, 山本正治(2004): 新潟平野下流域におけるダイオキシン類汚染の歴史の変遷, *土木学会論文集*, **No.769/VII-32**, pp.1-9.
- 92) K. Ballschmiter and R. Bacher (1999): *ダイオキシン—化学・分析・毒性—*, pp.307-308.
- 93) H.R. Buser (1976): Preparation of qualitative standard mixture of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans by ultra-violet and γ -irradiation of the octachloro compounds, *Journal of Chromatography*, **Vol.129**, pp.303-397.
- 94) S. Kleatlwong, L.V. Nguyen, V.R. Hebert, M. Hackett, and G.C. Miller (1990): Photolysis of Chlorinated Dioxins in Organic Solvents and on Soils, *Environ. Sci. Technol.*, **Vol.24**, pp.1575-1580.
- 95) M.R. Powell, and R. Mahalingam (1992): Leach Studies on Hazardous Waste Monolths from Continuous Solidification/Stabilization Processing, *Environ. Sci. Technol.*, **Vol.26**, pp.507-511.
- 96) B. G. Metzler (1978): *Biotransformation organischer Fremdstanze*, G, Thieme, Stuttgart.
- 97) K. Kieslich (1976): *Microrbial Transformations of Non-steroid Cyclic Compound*, G.Thieme, Stuttgart.
- 98) J.F Pankow (1987): Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, **Vol.21**, pp.2275-2283.
- 99) H. Yamasaki, K. Kuwata, and H. Miyamoto (1982): Effects of Ambient Temperature on Aspects of Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, *Environ. Sci. Technol.*, **Vol.16/No.4**, pp.189-194.

- 100) K. Ballschmiter and R. Bacher (1999): ダイオキシン—化学・分析・毒性—, pp.321-333.
- 101) A. Kaune, H. Fiedler (1991): Ein Überblick über Ein-trag und Verhalten von PCDD/F in Böden, *Organohalogen Compounds*, **Vol.7**, pp.275-284.
- 102) F. Matsumara, J. Quensen, and G. Tsushimoto (1983): Microbial Degradation of TCDD in a model ecosystem, *Human and Environmental Risks of Chlorinated Dioxins and Related Compounds*, pp.191-219.
- 103) J.R. Startin, M. Rose, and C. Offen (1989): Survey of the background levels of PCDDs and PCDFs in UK vegetation, *Chemosphere*, **Vol.19/No.1-6**, pp.531-534.
- 104) A. Riss, H. Hagenmaier, U. Weberruss, U. Schilatter, and R. Wacker (1990): Comparison of PCDD/PCDF levels in soils, grass, cow's milk, human blood and spruce needles in an area of PCDD/PCDF contamination through emissions from a metal reclamation plant, *Chemosphere*, **Vol.21/No.12**, pp.681-691.
- 105) A. Reischl, M. Reissinger, H. Thoma, and O. Hutzinger (1989): Uptake and accumulation of PCDD/Fs in terrestrial plants: Basic considerations, *Chemosphere*, **Vol.19/No.1-6** pp.467-474.
- 106) E. Bacci, M.J. Cerejelra, C. Gaggi, G. Chemello, D. Calamarl, and M. Vighi (1990): Bioconcentration of organic chemical vapours in plant leaves: The AZALER model, *Chemosphere*, **Vol.21/No.4-5**, pp.525-535.
- 107) 出口晋吾(1998): 大阪湾及び琵琶湖底質中 PCDD/PCDFs の歴史トレンド解析, 京都大学工学部卒業論文.
- 108) G.W. Oetjen (2004): 凍結乾燥の専門書, 凍結乾燥.
- 109) E.D. Goldberg (1963): Radioactive Dating, *IAEA*, pp.121.
- 110) 岡本きょうこ(2004): 底質に存在する臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs)の濃度分布に関する研究, 京都大学大学院工学研究科環境工学専攻修士論文.
- 111) 公害対策技術同友会(1998): 続・ダイオキシン類測定マニュアル—サンプリングから分析まで(水質・底質・土壌編)—, pp.164-167.
- 112) 環境省環境管理局総務課ダイオキシン対策室(2004): ダイオキシン類挙動モデルハンドブック, 102p.
- 113) J.M. Czuczwa, R.A. Hites (1986): Airborne Dioxins and Dibenzofurans: Sources and Fates, *Environ. Sci. Technol.*, **Vol.20/No.2**, pp.195-200.
- 114) M. Tysklind, I. Fångmark, S. Marklund, A.Lindskog, L.Thaning and C.Rappe (1993): Atmospheric Transport and Transformation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans, *Environ. Sci. Technol.*, **Vol.27/No.10**, pp.2190-2197.
- 115) C.S. Creaser, A.R. Fernandes, S.J. Harrad and E.A. Cox+ (1990): Levels and Sources of PCDDs and PCDFs in Urban British Soils, *Chemosphere*, **Vol.21/No8**, pp.931-938.
- 116) 東野晴行, 北林興二, 横山長之, 高月峰夫, 米澤義堯(2000): 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/No4**, pp.215-228.

- 117) URL: <http://fujieda.csis.u-tokyo.ac.jp/cgi-bin/geocode.cgi>
- 118) 全国都市清掃会議, 廃棄物研究財団(1999): ごみ処理施設整備の計画・設計要領, pp.190-194.
- 119) R. Atkinson(1997): *Issues in Environ. Sci. Technol.*, Chlorinated Organic Micropollutants, *The Royal Society of Chemistry*, pp.53-72.
- 120) E.Y. Nho-Kim *et al.*(2004): *Atmospheric Environment*, **Vol.38**, pp.1933-1942.
- 121) 小倉勇, 益永茂樹, 中西準子(2001): 大気中ダイオキシン類の排出から沈着に至る挙動の解析, *環境化学討論会発表要旨*.
- 122) Machey(2000): *Multimedia Environmental Models Second Edition*, *Lewis Publishers*.
- 123) 環境省(2002): 平成 13 年度ダイオキシン類に係る環境調査結果, 環境省公開資料, 27p.
- 124) A.D. Domenico, V. Silano, G. Viviano, G. Zapponi(1980): Accidental release of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-para-dioxin (TCDD) at Seveso, Italy.5. *Environmental persistence of TCDD in soil, Ecotoxicology and Environmental Safety*, **Vol.4**, pp.339-345.
- 125) C.H. Nauman, J.L. Schaum(1987): Human exposure estimation for 2,3,7,8-TCDD. *Chemosphere*, **Vol.16/No.8-9**, pp.1851-1856.
- 126) D.J. Paustenbach, R.J. Wenning, V. Lau, N.W. Harrington, D.K. Rennix, A.H. Parsons(1992): Recent developments on the hazards posed by 2,3,7,8-tetrachlorobenzo-para-dioxin in soil, implications for setting risk-based cleanup levels at residential and industrial sites, *Journal of Toxicology and Environmental Health*, **Vol.36**, pp.103-149.
- 127) 国土交通省土木研究所河川部都市河川研究室(2000): 都市河川流域における水・熱循環の総合解析モデルの開発, 土木研究所資料第 3713 号, p.4.
- 128) U.S. Geological Survey:http://water.usgs.gov/cgi-bin/man_wrdapp?hspf.
- 129) 近藤純正(1994): 水環境の気象学－地表面水の水収支・熱収支－, 朝倉書店, p.81, pp.132-133.
- 130) 渡辺紹裕, 丸山利輔, 高瀬恵次(1993): 水文水利総合モデルによる流域水環境の評価に関する研究, 平成 4 年度科学研究費研究成果報告書, p.75.
- 131) Rappe, C., Kjeller, K., and Kulp, Se.(1990): Sampling and analysis of PCDDs and PCDFs in surface water and drinking water at 0.001 ppq levels, *DIOXIN90.*, **Vol.2**, pp.207-210.
- 132) Rappe, C., Kjeller, L-O., and Andersso, R.,(1989): Analyses of PCDDs and PCDFs in sludge and water samples, *Chemosphere*, **Vol.19/No1-6**, pp.13-20.
- 133) 高松正嗣(2001): 微量汚染物質の流域内挙動評価のための基礎的研究, 京都大学大学院工学研究科修士論文, 60p.
- 134) Brian R. Bicknell *et al.* (1996): *Hydrological Simulation Program – FORTRAN User’s Manual for Release 11*, Environmental Research Laboratory Office of Research and Development, U. S. Environmental Protection Agency.
- 135) 渡辺紹裕, 丸山利輔, 高瀬恵次(1993): 水文水利総合モデルによる流域水環境の評価に関する研究, 平成 4 年度科学研究費研究成果報告書, p.75.

- 136) 兼松正和(2004): 流域特性を考慮した表層土壌と河口部底質のダイオキシン類分布状況に関する研究, 京都大学大学院工学研究科修士論文, 48p.
- 137) URL: <http://www.calux.jp/mechanism3.html>
- 138) 齋野玲子(2006): 琵琶湖流域中の大気, 森林植物及び土壌に含まれるダイオキシン類量の比較検討, 京都大学大学院工学研究科修士論文.
- 139) URL:<http://www.agri.pref.hokkaido.jp/chuo/kankyou/bunken/gazou/1993/010930105.pdf>