

土壌由来のダイオキシン類の大気中濃度推定方法

(1)土壌から揮散するガス態のダイオキシン類の大気中濃度の推定方法の概要

土壌由来のダイオキシン類の曝露経路のうち、土壌中のダイオキシン類が空中に揮散し、吸入される曝露経路を考慮する際に必要となる、土壌中のダイオキシン類の濃度から大気中のダイオキシン類濃度を算出する方法は以下によった。

まず、汚染土壌中の気相、液相、固相間でダイオキシン類が相平衡状態にあると仮定して、土壌固相中濃度 C_{ss} (pg/g-乾燥土)から、土壌気相中濃度 C_{sa} (pg/m³)と土壌液相中濃度 C_{sw} (pg/m³)を算出した。ただし、土壌固相中濃度は、実測された乾燥土あたりの土壌中ダイオキシン類濃度 C_s と一致するとした。算出された土壌気相、液相、固相中濃度から土壌から大気への揮発フラックスを算出し、その揮発フラックスは地上で風により希釈され、大気中に拡散されるとして大気中濃度を算出した。なお、ここでの大気中濃度とは、ガス態(蒸気)のみの濃度である。

(2)ガス態の大気中濃度の推定方法の詳細

(2)-1 土壌気相、液相中濃度

土壌中の気相、液相、固相間で分配平衡が成立している場合、ダイオキシン類の土壌気相、液相、固相中でのフガシティー容量 Z_a , Z_w , Z_s (mol/(m³・Pa))は、それぞれ次式で定義される¹⁾。

$$Z_a = \frac{1}{R \times T}$$

$$Z_w = \frac{S_b}{V_p \times M}$$

$$Z_s = \frac{K_d \times S_D \times Z_w}{V_s}$$

ここで、計算に必要な R , T , S_b , V_p , M , K_d , S_D , Z_w および V_s については、文献等から我が国の値を以下のように設定した。

R : 気体定数(Pa・m³/(mol・K))

8.3144 Pa・m³/(mol・K)

T : 土壌中温度(K)

我が国の年間気温²⁾を考慮して 293 K とした。

M : 分子量(g/mol), S_b : 水溶解度(mg/l), V_p : 蒸気圧(Pa)

2,3,7,8-TCDD の物性値³⁾を用いて, 321.98 g/mol, 1.93 × 10⁻⁵ mg/l, 2.00 × 10⁻⁷ Pa とした。

Kd: 土壌吸着定数((mol/kg-乾燥土)/(mol/dm³))

土壌吸着定数は、土壌-水分配係数 Koc(-)および土壌中有機炭素含有率の積から算出した。
ここで土壌-水分配係数は、10^{6.14} (l/kg)を用いた⁶⁾。

$$Kd = Koc \times Foc = 10^{6.14} \times 0.024 = 3.2 \times 10^4 (l/kg)$$

Foc: 土壌中有機炭素含有率(-), SD: 土壌固相密度(kg/dm³), Va,Vw,Vs : 土壌中固相, 液相, 気相の体積分率(-)

我が国における表土の測定値^{4),5)}を考慮して、0.024, 1.04 kg/dm³, 0.4, 0.4, 0.2 を用いた。

パラメータ値のまとめ

気体定数	R	Pa·m ³ /(mol·K)	8.3144
土壌中温度	T	K	293
分子量	M	g/mol	321.98
水溶解度	S	mg/l	1.93 × 10 ⁻⁵
蒸気圧	Vp	Pa	2.00 × 10 ⁻⁷
有機炭素含有率	Foc	-	0.024
土壌固相密度	SD	kg-乾燥土/dm ³ -湿潤土	1.04
土壌中固相の体積分率	Vs	-	0.4
土壌中液相の体積分率	Vw	-	0.4
土壌中気相の体積分率	Va	-	0.2
土壌-水分配係数	Koc	l/kg	10 ^{6.12}

以上の値から土壌気相, 液相, 固相中でのフガシティー容量は、以下のように算出された。

$$Za = \frac{1}{R \times T} = \frac{1}{8.3144(Pa \cdot m^3 / (mol \cdot K)) \times 293(K)} = 4.1 \times 10^{-4} (mol / (m^3 \cdot Pa))$$

$$Zw = \frac{Sb}{Vp \times M} = \frac{1.93 \times 10^{-5} (mg / l)}{2.00 \times 10^{-7} (Pa) \times 321.98 (g / mol)} = 3.1 \times 10^{-1} (mol / (m^3 \cdot Pa))$$

$$Zs = \frac{Kd \times SD \times Zw}{Vs} = \frac{3.2 \times 10^4 (dm^3 / kg) \times 1.04 (kg / dm^3) \times 3.1 \times 10^{-1} (-)}{0.4 (-)}$$

$$= 2.6 \times 10^4 (mol / (m^3 \cdot Pa))$$

また、土壌の気相, 液相, 固相中のダイオキシン類の質量分配率 Pa, Pw, Ps(-)は、以下の式より算出した。

$$Pa = \frac{Za \times Va}{Za \times Va + Zw \times Vw + Zs \times Vs}$$

$$P_w = \frac{Z_w \times V_w}{Z_a \times V_a + Z_w \times V_w + Z_s \times V_s}$$

$$P_s = \frac{Z_s \times V_s}{Z_a \times V_a + Z_w \times V_w + Z_s \times V_s}$$

上記の値から土壌の気相，液相，固相中の質量分配率 P_a ， P_w ， $P_s(-)$ は，以下のように算出された。

$$P_a = \frac{Z_a \times V_a}{Z_a \times V_a + Z_w \times V_w + Z_s \times V_s} = \frac{4.1 \times 10^{-4} \times 0.2}{4.1 \times 10^{-4} \times 0.2 + 3.1 \times 10^{-1} \times 0.4 + 2.5 \times 10^4 \times 0.4} = 8.2 \times 10^{-9} (-)$$

$$P_w = \frac{Z_w \times V_w}{Z_a \times V_a + Z_w \times V_w + Z_s \times V_s} = 1.2 \times 10^{-5} (-)$$

$$P_s = \frac{Z_s \times V_s}{Z_a \times V_a + Z_w \times V_w + Z_s \times V_s} = 1.0 (-)$$

以上のフガシティー容量と土壌の各相中の質量分配率から土壌液相および気相中濃度， $C_{sw}(\text{pg}/\text{m}^3)$ および $C_{sa}(\text{pg}/\text{m}^3)$ は，以下のように算出された。

$$C_{sw} = \frac{C_s \times SD \times P_w}{V_w} = \frac{C_s(\text{pg}/\text{g}) \times 1.04(\text{kg}/\text{dm}^3) \times 1.2 \times 10^{-5} (-)}{0.4 (-)} = 3.1 \times 10^1 \times C_s(\text{pg}/\text{m}^3)$$

$$C_{sa} = \frac{C_s \times SD \times P_a}{V_a} = \frac{C_s(\text{pg}/\text{g}) \times 1.04(\text{kg}/\text{dm}^3) \times 8.2 \times 10^{-9} (-)}{0.2 (-)} = 4.3 \times 10^{-2} \times C_s(\text{pg}/\text{m}^3)$$

(2)-2 土壌から大気への揮発フラックス

土壌からのダイオキシン類の揮発フラックス $J(\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}))$ は，Juryら^{7),8),9)}の理論を利用した。土壌と大気空間との境界を通しての境界層フラックス $J_2(\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}))$ ，土壌から水分を含有しない土壌境界層への水分蒸発フラックス $J_3(\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}))$ ，土壌からの拡散フラックス $J_4(\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}))$ は，次式から算出される。

$$J_2 = \frac{D_a \times C_{sa}}{d}$$

$$J_3 = \frac{E_v \times C_{sw}}{24}$$

$$J_4 = \frac{D_u \times SD \times C_s}{dp}$$

ここで， D_a ， d ， E_v ， D_u ， dp については，文献等から我が国のデフォルト値を以下のように設定した。

Da: 大気中の拡散係数 (m²/h)

次式¹⁰⁾より算出した。

$$Da = 0.036 \times \left(\frac{76}{M} \right)^{1/2} = 0.036 \times \left(\frac{76}{321.98} \right)^{1/2} = 1.7 \times 10^{-2} \text{ (m}^2/\text{h)}$$

Du: 土壌中の拡散係数 (m²/h)

次式¹⁰⁾より算出した。

$$Du = \left(\frac{Pa \times Dsa}{Va} \right) + \left(\frac{Pw \times Dsw}{Vw} \right) = \left(\frac{8.2 \times 10^{-9} \times 2.3 \times 10^{-4}}{0.2} \right) + \left(\frac{1.2 \times 10^{-5} \times 2.2 \times 10^{-7}}{0.4} \right) \\ = 1.6 \times 10^{-11}$$

ただし, Dsa, Dsw は次式の Millington-Quirk の式¹¹⁾より算出した。

Dsa: 土壌気相中の拡散係数(m²/h)

$$Dsa = Va^{10/3} \times \frac{Da}{(1-Vs)^2} = 0.2^{10/3} \times \frac{1.7 \times 10^{-2}}{(1-0.4)^2} = 2.2 \times 10^{-4}$$

Dsw: 土壌液相中の拡散係数(m²/h)

$$Dsw = Vw^{10/3} \times \frac{Dw}{(1-Vs)^2} = 0.4^{10/3} \times \frac{1.7 \times 10^{-6}}{(1-0.4)^2} = 2.2 \times 10^{-7}$$

Dw: 水中の拡散係数(m²/h)

$$Dw = 3.6 \times 10^{-6} \times \left(\frac{76}{M} \right)^{1/2} = 3.6 \times 10^{-6} \times \left(\frac{76}{321.98} \right)^{1/2} = 1.7 \times 10^{-6}$$

d: 土壌と大気空間境界の厚さ(m)

0.005 m とした⁷⁾。

Ev: 土壌蒸発散量(m/d)

0.001 m/d とした¹²⁾。

dp: 汚染土壌の平均深さ(m)

サンプリング深さから 0.05 m と設定した¹³⁾。

パラメータ(デフォルト値)のまとめ

土壌と大気空間境界の厚さ	d	m	0.005
土壌蒸発散量	Ev	m ³ /(m ² ・d)	0.001
汚染土壌の平均深さ	dp	m	0.05

以上のデフォルト値から,境界層フラックス J2(g/(m²・h)),水分蒸発フラックス J3(g/(m²・h)),
拡散フラックス J4(g/(m²・h))は,以下と算出された。

$$J_2 = \frac{Da \times Csa}{d} = \frac{1.7 \times 10^{-2} (m^2/h) \times 4.3 \times 10^{-2} \times Cs (pg/m^3)}{0.005(m)} = 1.5 \times 10^{-1} \times Cs (pg/(m^2 \cdot h))$$

$$J_3 = \frac{Ev \times Csw}{24} = \frac{0.0001 (m^3/(m^2 \cdot d)) \times 3.1 \times 10^{-1} \times Cs (pg/m^3)}{24(h/d)} = 1.3 \times 10^{-3} \times Cs (pg/(m^2 \cdot h))$$

$$J_4 = \frac{Du \times SD \times Cs}{dp} \\ = \frac{1.6 \times 10^{-11} (m/h) \times 1.04 (kg/dm^3) \times Cs (pg/g)}{0.05(m)} = 3.3 \times 10^{-4} \times Cs (pg/(m^2 \cdot h))$$

J2 と J3+J4 を比較すると、J2 が大きいことから、境界層フラックス J2 が土壤中のフラックスを抑制していない。土壌から大気への揮発フラックス $J (pg/(m^2 \cdot h))$ は、J3 と J4 の和 $1.7 \times 10^{-3} \times Cs (pg/(m^2 \cdot h))$ とした。

(2)-3 希釈速度 $Vg(m/h)^{14)}$

土壌からの揮発フラックスは、大気中で水平および垂直方向に混合されて希釈されることから、その希釈速度を算出した。

水平方向の希釈については、まず土壌表層付近での風速 $V'(m/h)$ を次式から算出した。

$$V' = \frac{k \times V_{10}}{\ln\left(\frac{Z_{10}}{Z_0}\right)}$$

Z_0 : 表面粗度(m)

住宅地の設定値、1 m とした。

k: カルマン定数(-)

0.4 とした。

V_{10} : 風速(m/h)および Z_{10} : 観測高度(m)

我が国の実測データを考慮し、14,400 m/h (4 m/s)、10 m とした。

パラメータ(デフォルト値)のまとめ

表面粗度	Z_0	m	1
カルマン定数	k	-	0.4
観測風速	V_{10}	m/h	14,400
観測高度	Z_{10}	m	10

以上のデフォルト値から、土壌表層での風速 $V'(m/h)$ は、以下と算出された。

$$V' = \frac{k \times V_{10}}{\ln\left(\frac{Z_{10}}{Z_0}\right)} = \frac{0.4 \times 14,400}{\ln\left(\frac{10}{1}\right)} = 2.5 \times 10^3 (m/h)$$

さらに大人および子供の呼吸する高さでの風速 V_A および $V_C(m/h)$ は、以下の式から算出した。

$$V_A = \ln\left(\frac{Z_A}{Z_0}\right) \times \frac{V'}{k}$$

$$V_C = \ln\left(\frac{Z_C}{Z_0}\right) \times \frac{V'}{k}$$

Z_A, Z_C : 身長(m)

我が国の統計データ¹⁵⁾を考慮し、大人 1.5 m、子供 1.0 m とした。

パラメータ(デフォルト値)のまとめ

身長(大人)	Z_A	m	1.5
(子供)	Z_C	m	1.0

以上のデフォルト値から、大人および子供の身長での風速 V_A および $V_C(m/h)$ は、以下と算出された。

$$V_A = \ln\left(\frac{Z_A}{Z_0}\right) \times \frac{V'}{k} = \ln\left(\frac{1.5}{1}\right) \times \left(\frac{2.5 \times 10^3}{0.4}\right) = 2.5 \times 10^3 (m/h)$$

$$V_C = \ln\left(\frac{Z_C}{Z_0}\right) \times \frac{V'}{k} = \ln\left(\frac{1}{1}\right) \times \left(\frac{2.5 \times 10^3}{0.4}\right) = 0 (m/h)$$

よって V と V' の平均から、大人および子供に対する平均風速 Vg_A および $Vg_C(m/h)$ を算出した。

$$Vg_A = \frac{V_A + V'}{2} = \left(\frac{2.5 \times 10^3 (m/h) + 2.5 \times 10^3 (m/h)}{2}\right) = 2.5 \times 10^3 (m/h)$$

$$Vg_C = \frac{V_C + V'}{2} = \left(\frac{0 (m/h) + 2.5 \times 10^3 (m/h)}{2}\right) = 1.3 \times 10^3 (m/h)$$

次に次式から風による垂直方向の希釈は、Pasquill の気象安定性の分類 D についての垂直 Pasquill 拡散係数 $\sigma_z(m)$ を算出した。

$$S_z = (10 \times Z_0)^{(0.53 \times L_p^{-0.22})} \times 0.2 \times L_p^{0.76}$$

Lp: 汚染地域の半径(m)

100 m とした。

パラメータ(デフォルト値)のまとめ

汚染地域の半径	Lp	m	100
---------	----	---	-----

以上のデフォルト値から、垂直 Pasquill 拡散係数 $\sigma_z(m)$ は以下と算出された。

$$S_z = (10 \times Z_0)^{(0.53 \times L_p^{-0.22})} \times 0.2 \times L_p^{0.76} = (10 \times 1)^{(0.53 \times 100^{-0.22})} \times 0.2 \times 100^{0.76} = 10(m)$$

よって、算出した平均風速および Pasquill 拡散係数から大人及び子供に対する希釈速度 Vf_A , $Vf_C(m/h)$ は次式で算出された。

$$Vf_A = \frac{Vg_A \times S_z}{Lp} = \frac{2.5 \times 10^3 (m/h) \times 10(m)}{100(m)} = 2.5 \times 10^2 (m/h)$$

$$Vf_C = \frac{Vg_C \times S_z}{Lp} = \frac{1.3 \times 10^3 (m/h) \times 10(m)}{100(m)} = 1.3 \times 10^2 (m/h)$$

(2)-4 大気中濃度

以上から土壤中濃度から大人及び子供に対する大気中濃度 Ca_A および $Ca_C(pg/m^3)$ を算出する式は、以下の式となった。

$$Ca_A = \frac{J}{Vf_A} = \frac{1.7 \times 10^{-3} \times Cs(pg/m^2 \cdot h)}{2.5 \times 10^2 (m/h)} = 6.5 \times 10^{-6} \times Cs(pg/m^3)$$

$$Ca_C = \frac{J}{Vf_C} = \frac{1.7 \times 10^{-3} \times Cs(pg/m^2 \cdot h)}{1.3 \times 10^2 (m/h)} = 1.3 \times 10^{-5} \times Cs(pg/m^3)$$

参考文献

- 1) Mackay, D.; Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach. Lewis Publishers.,1996
- 2) 国立天文台編；理科年表，丸善，1996
- 3) IARC;IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol.69, 1997
- 4) 土壤保全調査事業全国協議会編；日本の耕地土壌の実態と対策，博友社，1991
- 5) 岩田進午，岡高明，喜田大三，鈴木清編；土の環境圏，フジ・テクノシステム,1997
- 6) Jury, W. A., Russo,D., Streile,G.,El Abd,H.; Evaluation of volatilization by organic chemicals residing below the soil surface. *Water Resourece Res.* **26** (pp13-26).1990
- 7) Jury, W. A., Farmer, W. J., Spencer, W. F.; Behavior assessment model for trace organics in soil: I. Model description. *J. Environ. Qual.* **12**(4) (pp558-564),1983
- 8) Jury, W. A., Farmer, W. J., Spencer, W. F.; Behavior assessment model for trace organics in soil: II. Chemical classification and parameter sensitivity. *J. Environ. Qual.* **13**(4) (pp567-572),1984
- 9) Jury, W. A., Farmer, W. J., Spencer, W. F.; Behavior assessment model for trace organics in soil: IV. Review of experimental evidence. *J. Environ. Qual.* **13** (4) (pp580-586), 1984
- 10) Van den Berg,R.; Human expusure to soil contamination: a qualitative and quantitative analysis towards proposals for human toxicological C-standard values (partly Revised edition). RIVM (Natinal Institute of Public Health and Environmental Protection) Report No.725201006, January 1994.
- 11) Millington, R. J. And J. M. Quirk; Permeability of Porous Solids. *Trans. Faraday Soc.* **57** (pp1200-1207), 1994
- 12) 川畑幸夫編著；水文気象学，地人書館，1961
- 13) 環境庁；ダイオキシン類に係る土壌調査暫定マニュアル，1998
- 14) Committee for the Prevention of Disasters; Methods for the calculation of physical effects, 1992
- 15) 厚生省；国民栄養の現状，平成8年度国民栄養調査成績，1998