

課題番号：5-1707

過酸化水素の時空間分布予測のための多媒体モデル構築に関する研究

研究代表者：今泉圭隆（国立研究開発法人国立環境研究所）

研究実施機関：平成29年度～令和元年度

研究経費（累計額）：81,181,000円

背景

□行政ニーズ

- 高反応性物質の曝露評価に資する多媒体モデルの開発
- 優先評価化学物質になっている過酸化水素への対応

□過酸化水素の環境中での特徴

- 自然起源と人為起源が存在
- 大気・水域ともに光反応等で生成・分解
- 生態系への予測無影響濃度（PNEC）は380nM（13 $\mu\text{g L}^{-1}$ ）

□人為起源の過酸化水素

- 主な用途は漂白剤や洗浄剤
- 粉末系漂白剤に含まれる過炭酸ナトリウムからも生成

目的

過酸化水素について

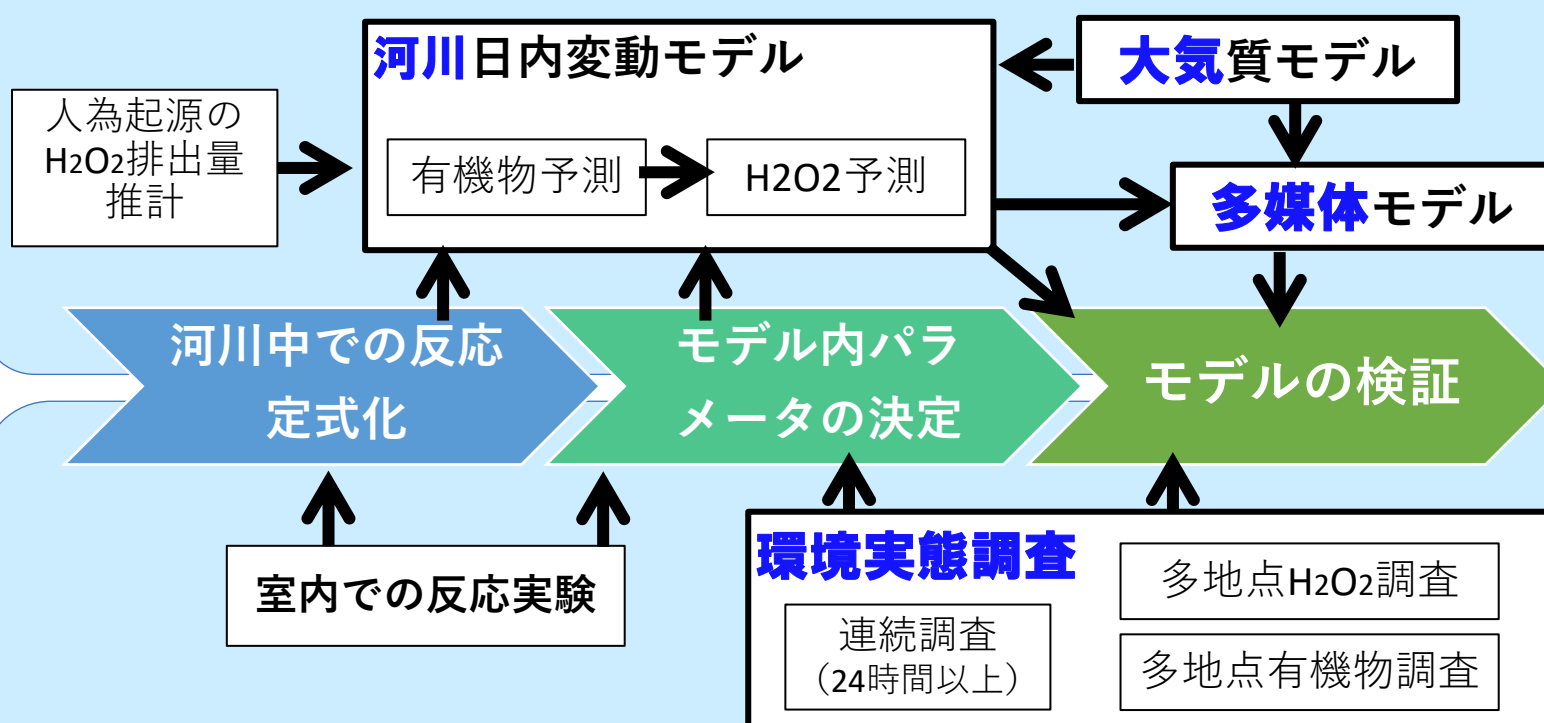
- 環境動態を明らかにする
 - 起源・対策について資する知見を提供するために、環境動態モデルを構築する。
- それらを通じて、

**曝露評価に適用可能であり、
高反応性物質の時空間分布を予測できる
環境多媒体モデルを構築する**

研究体制と研究構成

サブ1：過酸化水素の多媒体モデル構築

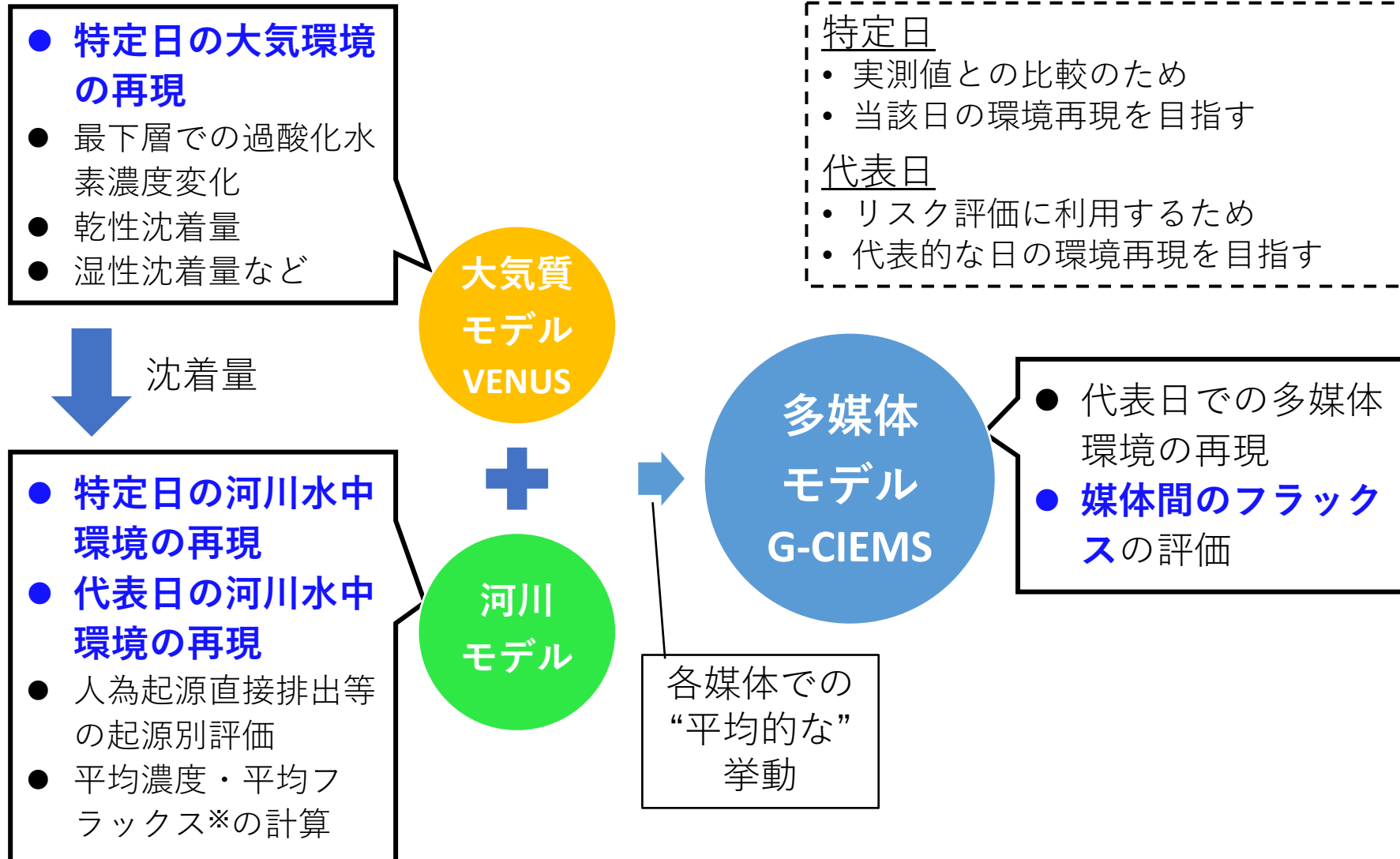
国立環境研究所（今泉圭隆、鈴木規之、河合徹、
小山陽介、高見昭憲、菅田誠治）



サブ2：環境中の過酸化水素の動態観測と解析

広島大学（佐久川弘、竹田一彦）

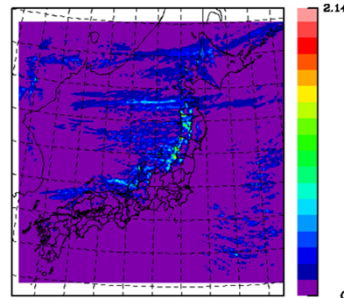
各モデルの役割と相互関係



大気質モデルVENUSの検証

特徴

- ✓ 毎朝7時に**PM2.5**と**光化学オキシダント**の当日～翌々日予測を配信
- ✓ 気象モデル**WRF**と大気質モデル**CMAQ**を組み合わせたシステム
- ✓ 東アジア**45km**、
拡大日本**15km**、
日本**5km**の
3計算領域による
ネスティング構造



大気中濃度

日付	予測	観測
5/5 17時	0.33	0.98
6/28 17時	2.8	2.0

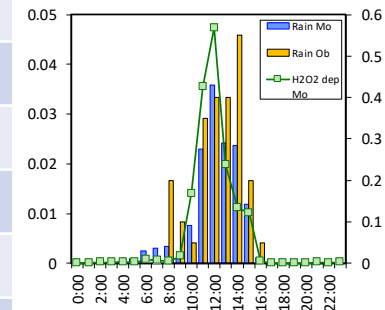
単位 (ppbv)

降水中濃度&沈着量

上段：濃度 (μM)、下段：沈着量 ($\mu\text{mol m}^{-2}$)

日付	予測	観測
5/13	25.0	15.1
	420	350
5/31	10.3	8.3
	40	130
6/5	9.8	13.4
	160	320
6/29	0.41	3.5
	40	33

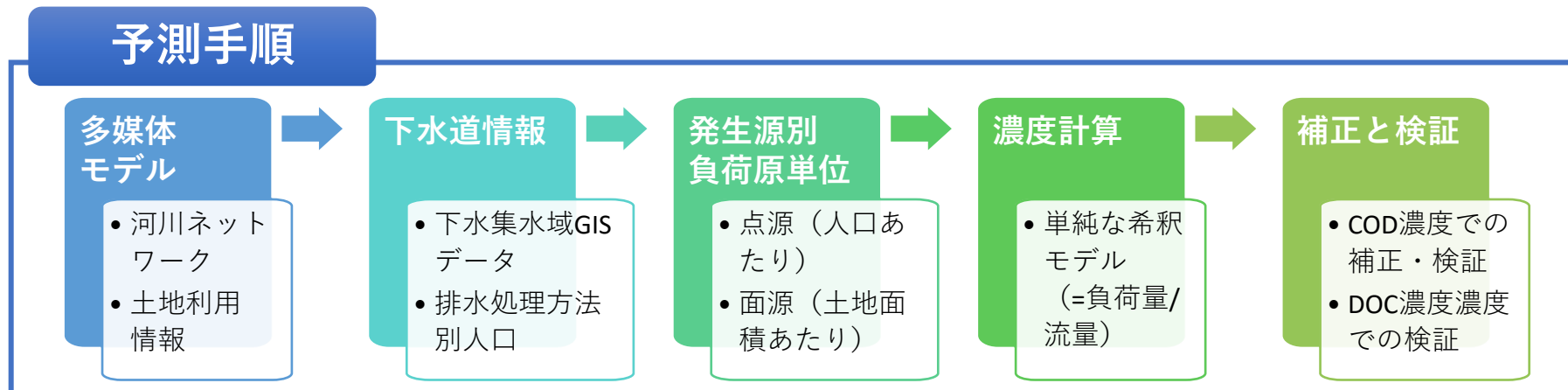
■5月13日の降水量
と予測沈着量



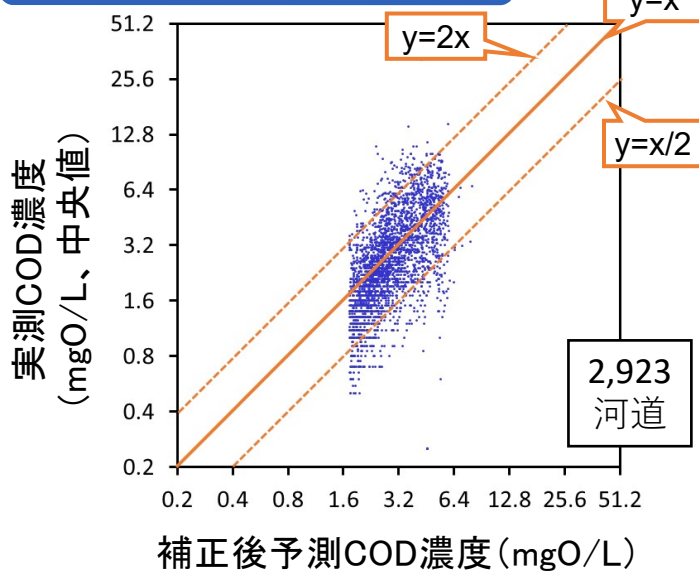
- ✓ 大気中、降水中ともにオーダーレベルでの信頼性はある。
- ✓ ただし、降雨の再現性など一部に課題はある
- ✓ 平均的な傾向を捉えるには十分な予測信頼性がある

河川中有機物濃度の予測と検証

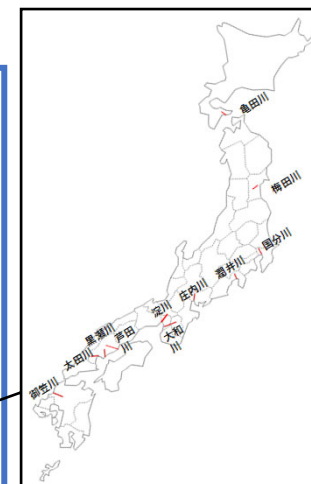
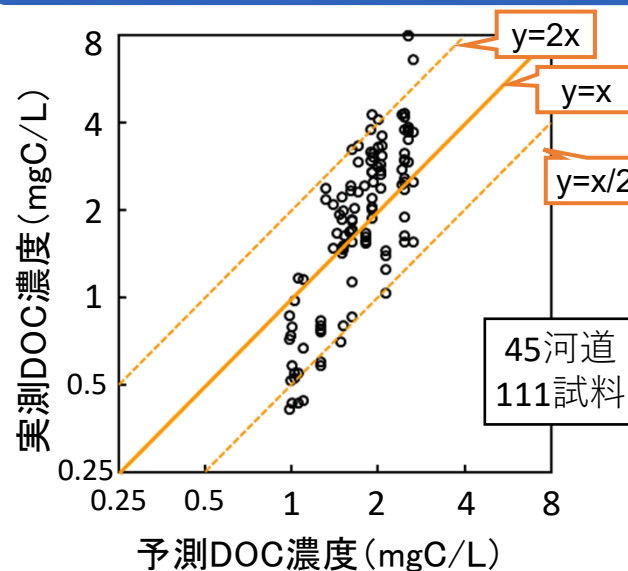
予測手順



全国での検証(COD)



サブ2 調査での検証(DOC)

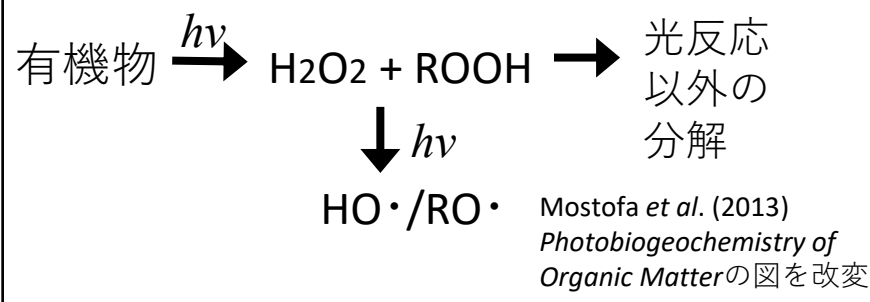


高い精度で
予測できた

※ COD：化学的酸素消費量、DOC：溶存有機炭素

過酸化水素の生成・分解過程の定式化

河川水中での反応と定式化



【光生成】（本スライドは前者の場合を中心に発表）

$$k_{\text{prod}} \cdot \text{C}_{\text{DOC}} \cdot I^2 \quad (\text{or } k_{\text{prod}} \cdot \text{C}_{\text{DOC}} \cdot I)$$

【光分解】

$$k_{\text{irr_deg}} \cdot \text{C}_{\text{DOC}} \cdot \text{CH}_2\text{O}_2 \cdot I$$

【暗条件下での分解】

$$k_{\text{drk_deg}} \cdot \text{CH}_2\text{O}_2$$

C_{DOC} : 有機物濃度
 I : 日射強度
 CH_2O_2 : H_2O_2 濃度

- ✓ 反応式や各定数を確定することは難しく、複数の条件で解析を実施した

リスク管理上の課題

有機物

面源負荷

森林
農地
市街地

点源負荷

し尿
雑排水
事業排水



H_2O_2

直接排出

人為起源排水

大気からの沈着

大気中での
生成反応



河川中生成

光反応など

■人為起源はどこまでか？

- ✓ 各プロセスの寄与の把握、発生源の負荷量が変わった場合のシナリオ分析が重要

河川水中過酸化水素の予測と検証1（連続観測）

直接排出量の推定

事業者ヒアリングなどより家庭・業務用での使用量（過酸化水素換算）を推計

(t y ⁻¹)	使用量
過酸化水素由来	5,300
過炭酸ナトリウム由来	5,700
計	11,000

使用量
1万 t y⁻¹
と設定

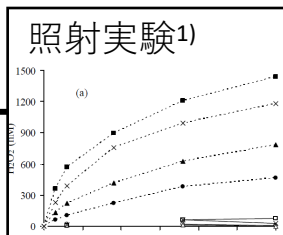
反応速度式の設定

河川水を用いた室内実験

光生成: $k_{\text{prod}} \cdot \text{CDOC} \cdot I^2$

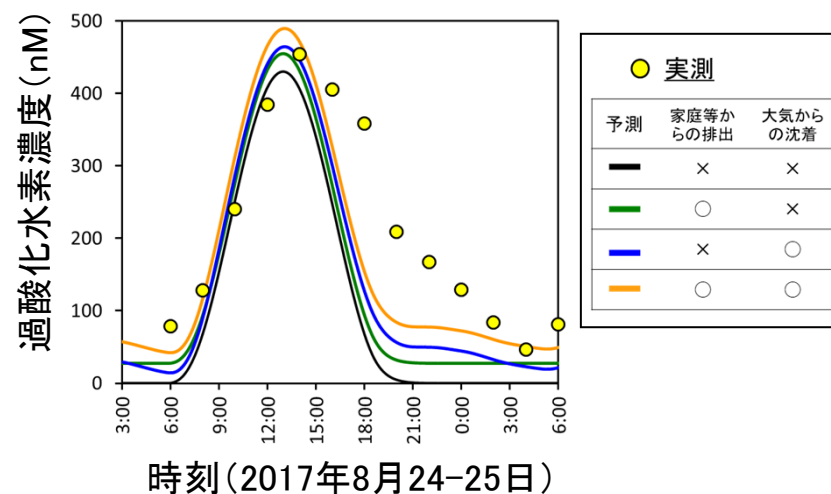
光分解: $k_{\text{irr_deg}} \cdot \text{CDOC} \cdot \text{CH}_2\text{O}_2 \cdot I$

暗下分解: $k_{\text{drk_deg}} \cdot \text{CH}_2\text{O}_2$



連続観測とモデル予測

東広島市内黒瀬川上流部（蓮花寺橋）での夏季連続観測²⁾とモデル予測結果（4条件）

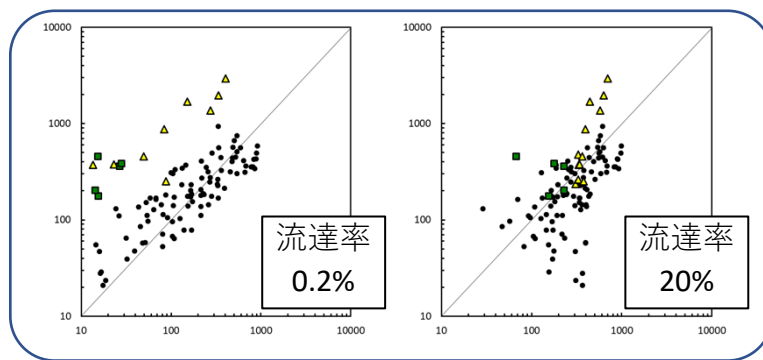
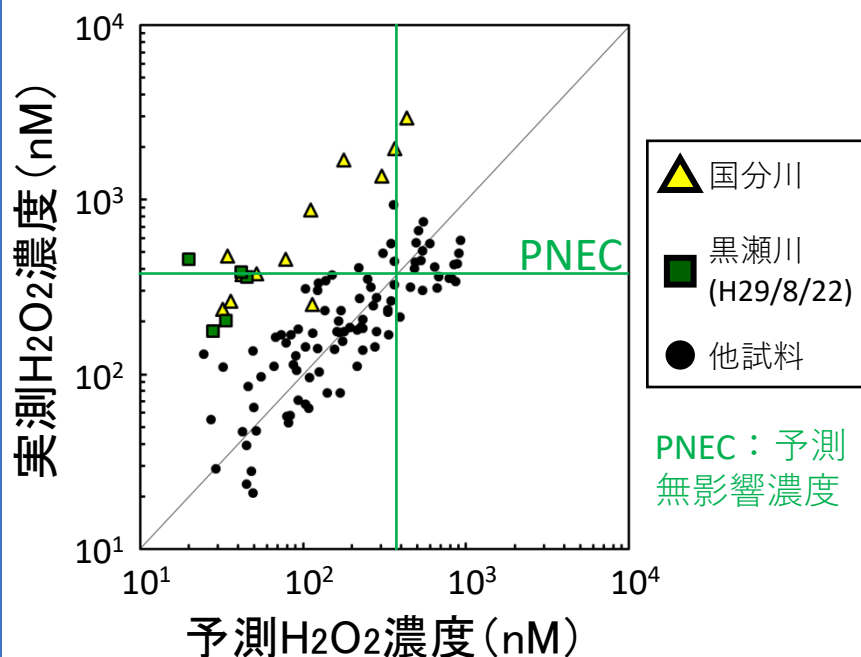


- ✓ 人為起源過酸化水素の流達率は仮に2%と設定
- ✓ いくつかの反応式で日変動の再現はおおよそ可能
- ✓ 晴天時の大気からの沈着や人為起源の過酸化水素の影響は限定的か

河川水中過酸化水素の予測と検証2(多地点観測)

予測vs実測

- 観測日時における予測濃度を実測濃度¹⁾と比較
- 過酸化水素の河川への流達率は**2%**に設定

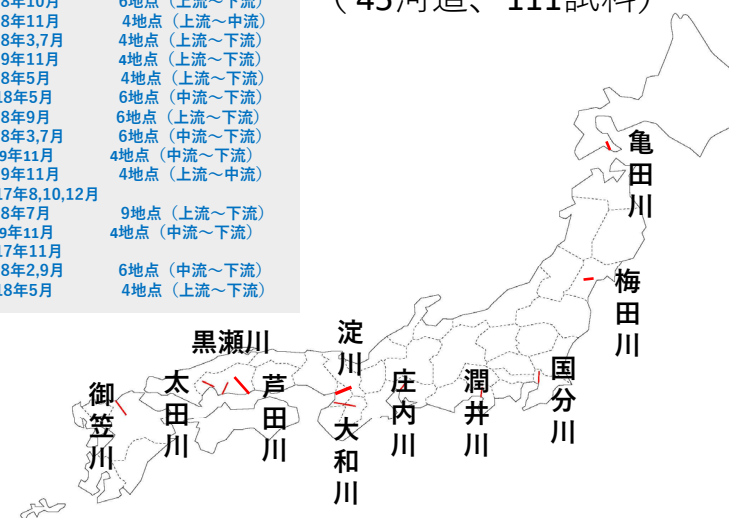


観測地点

人為的な排水の影響が見られる河川を選定¹⁾

(45河道、111試料)

河川名	採水月	採水地点
亀田川	2018年10月	6地点 (上流~下流)
梅田川	2018年11月	4地点 (上流~中流)
国分川	2018年3,7月	4地点 (上流~下流)
潤井川	2019年11月	4地点 (上流~下流)
庄内川	2018年5月	4地点 (上流~下流)
芦田川	2018年5月	6地点 (中流~下流)
大和川	2018年9月	6地点 (上流~下流)
淀川	2018年3,7月	6地点 (中流~下流)
黒瀬川	2019年11月	4地点 (中流~下流)
太田川	2019年11月	4地点 (上流~中流)
御笠川	2017年8,10,12月	9地点 (上流~下流)
	2018年7月	4地点 (中流~下流)
	2019年11月	4地点 (中流~下流)
	2017年11月	6地点 (中流~下流)
	2018年2,9月	4地点 (上流~下流)
	2018年5月	4地点 (上流~下流)



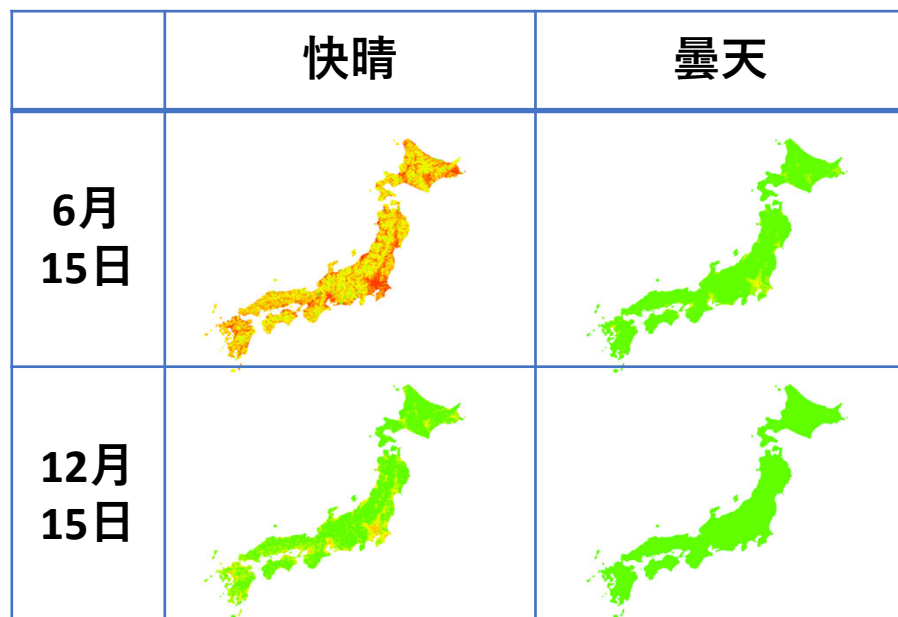
- ✓ 予測精度が高いことを確認した
- ✓ 黒瀬川 (8/22) は小雨の影響と示唆された (国分川については後述)
- ✓ PNECを超える濃度での検出多数あり
- ✓ 流達率を変化させた結果から、人為起源の直接排水の影響は限定的と推定される

1) Sunday et al., STOTEN(2020)

河川中過酸化水素最大濃度(6月、12月)

日中最高濃度

全国での日内変動を計算し最高濃度をマップ化



Max. H₂O₂ (nM)

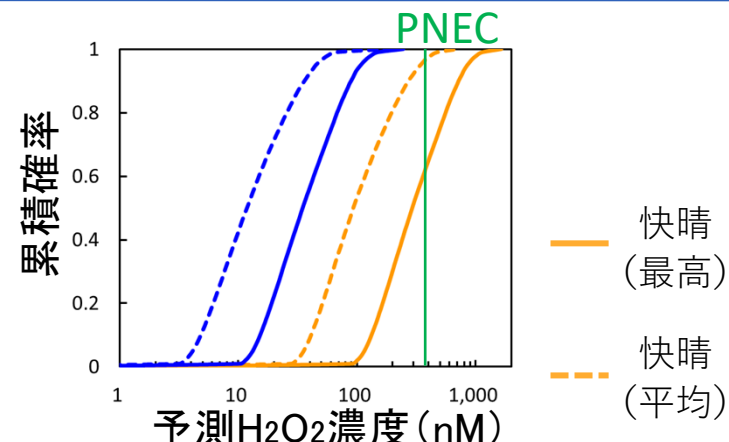


※曇天は快晴の1/3の日射強度
大気からの沈着はゼロと設定

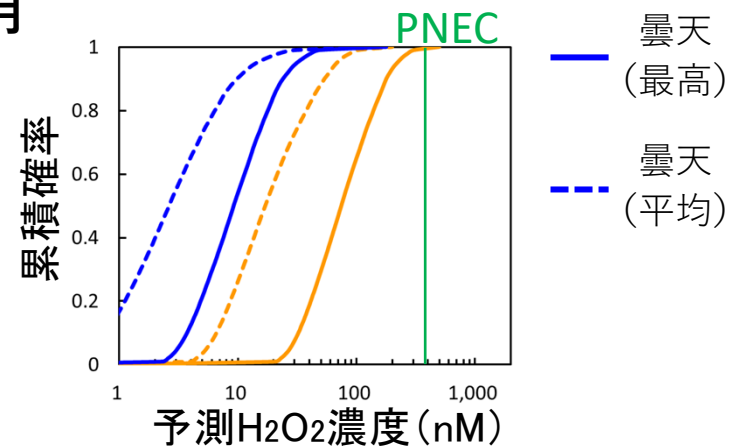
✓ 夏季快晴時には多くの
河川で380nm (PNEC)
以上の濃度に達するこ
とが示唆された

濃度分布 (最高濃度、平均濃度)

6月



12月



✓ 冬季の快晴時 > 夏季の曇天時
✓ 夏季の快晴時には平均濃度でもPNEC
を超える可能性あり

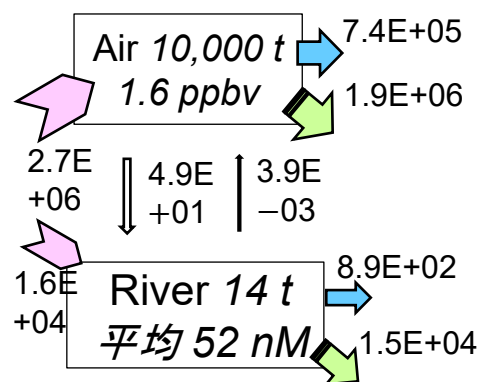
媒体間の過酸化水素の移動等の予測

多媒体モデルでの計算

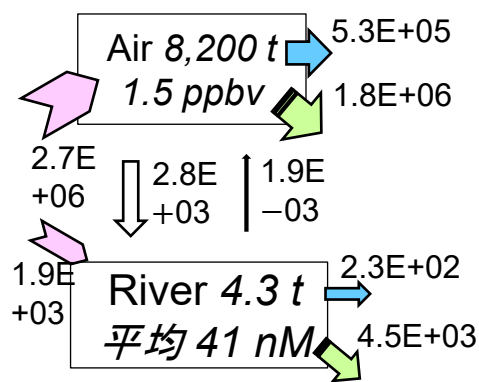
多媒体モデルでは環境中での生成や短時間での環境変化を設定できない。そこで、大気質モデル、河川モデルより包括的な環境中分解速度と疑似排出量（=生成量を含めた見かけの排出量）を算出し計算した。

■ 3条件※での計算結果

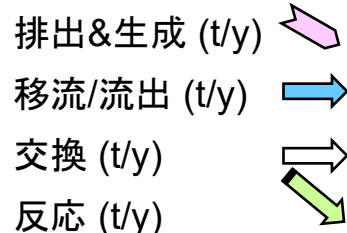
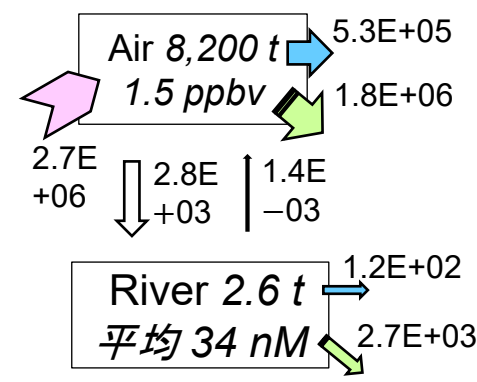
A 降雨：なし 河川条件：快晴



B 降雨：あり 河川条件：曇天



C 降雨：あり 河川条件：排出・生成なし



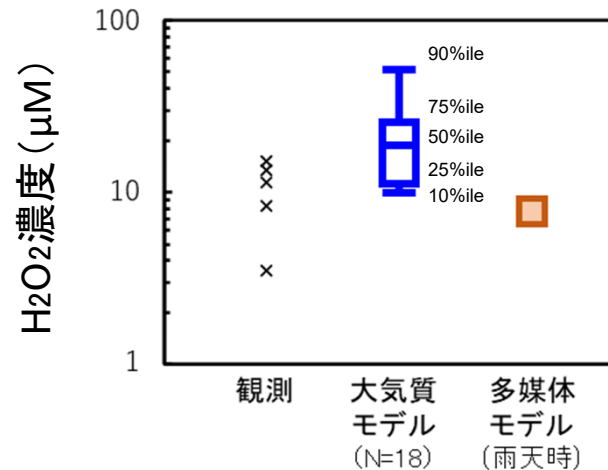
- ✓ 降雨なしの際には、大気－河川間のフラックスは極小
- ✓ 降雨ありで曇天条件では大気からの沈着と河川水中での生成が同程度
- ✓ 降雨により河川水中濃度が上昇することもあり得る（次スライドで詳細に検討）

※すべて6月15日の条件を設定した。

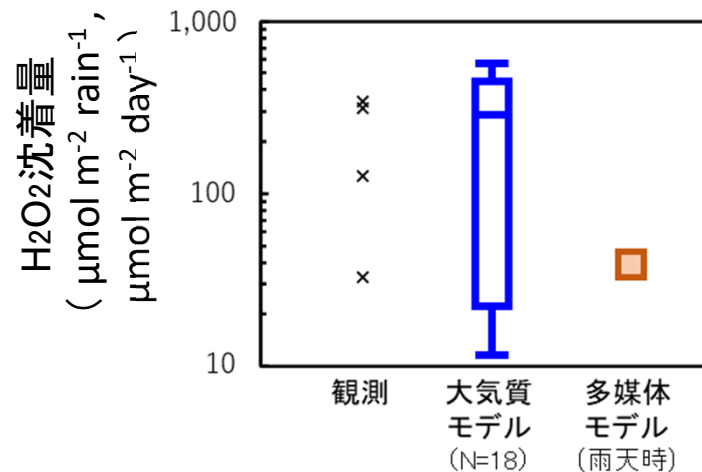
降雨が及ぼす影響の予測

2つのモデルと実測値の比較

■ 降水中の過酸化水素濃度



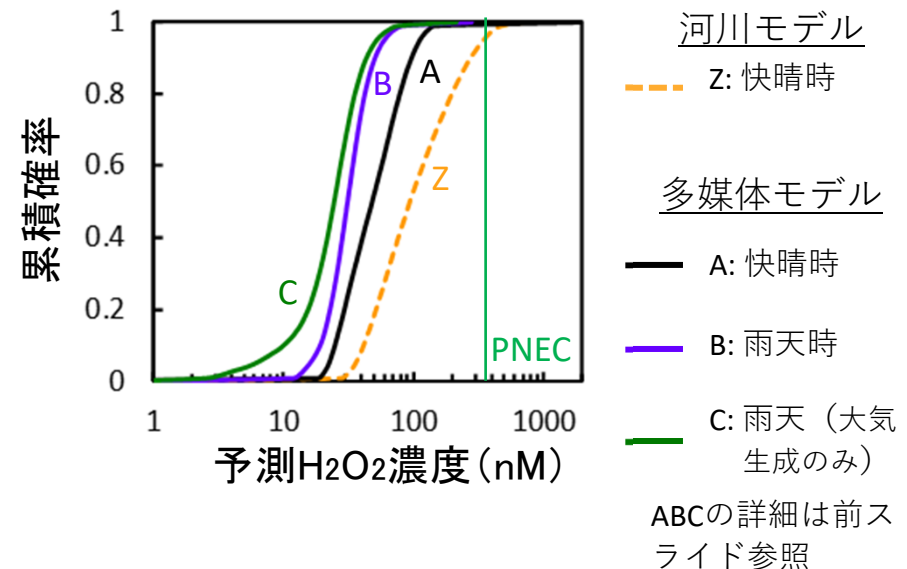
■ 降雨による沈着量



※観測、大気質モデルは2018年5月－6月の結果

雨天時の濃度分布

■ 6月快晴時と雨天時の濃度分布比較



- ✓ 大気質モデルも多媒体モデルも概ね妥当 (左図)
- ✓ 多媒体モデルは均一・平均的な条件設定のため、河川モデルに比べて低濃度になる傾向 (右図)
- ✓ 快晴時 > 降雨時の傾向
ただし、降水中的過酸化水素濃度が高いケースでは快晴時と同程度になる可能性はある

高濃度だった国分川について

河川水質の特徴

- 千葉県松戸市、利根川水系の河川
- 実測過酸化水素が予測濃度の7倍程度（スライド10）
- 右図採取地点（①～④）のうち、④で最高濃度**2,900 nM**を記録
- OHラジカル生成能が他の河川より著しく高い。（左下図）
- 三次元励起蛍光分析による有機物の特性把握では、蛍光増白剤のピーク（peakW）を国分川においてのみ検出した（右下図）

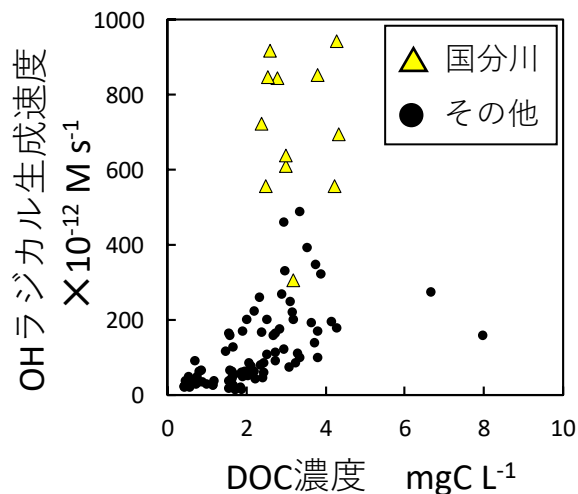


図1 疑似太陽光を用いたOHラジカル生成能と有機物濃度の関係

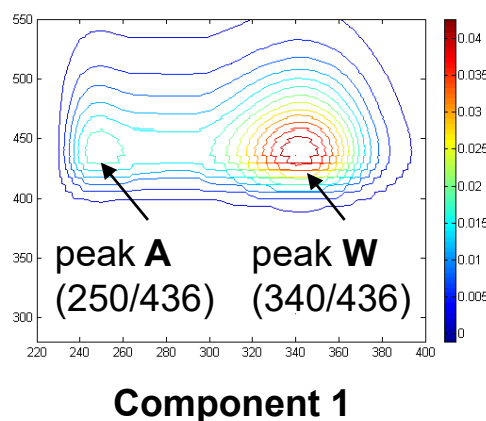


図2 国分川の3次元励起蛍光分析(PARAFACによりピーク分離)

周辺状況

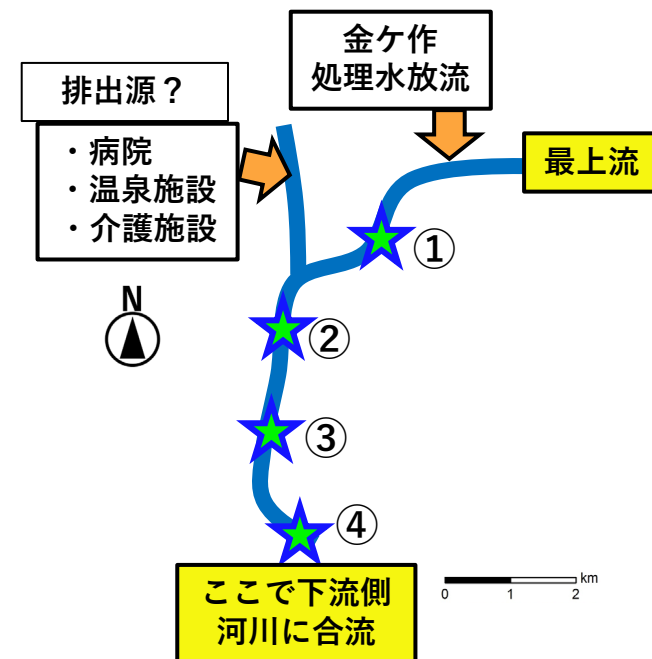


図3 国分川周辺マップ

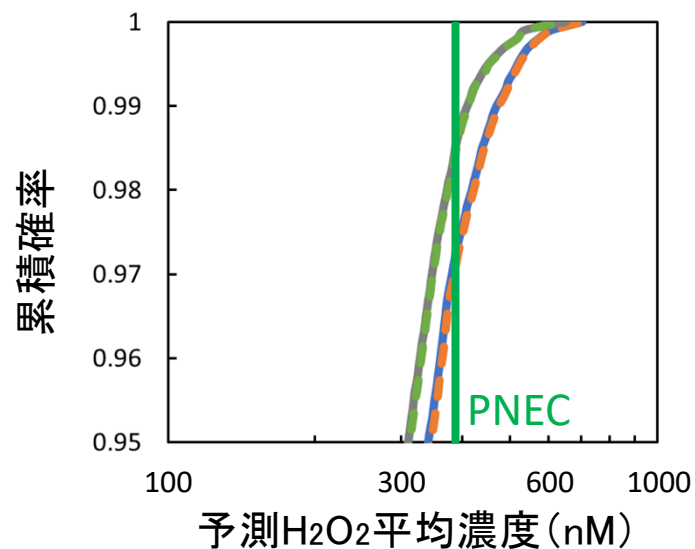
- ✓ 国分川で他の河川より過酸化水素濃度が高くなる原因は、蛍光増白剤の濃度が高いことも関与している可能性あり

成果の活用例(イメージ)

シナリオ分析

表 各シナリオの設定条件

シナリオ	過酸化水素 直接排出減	有機物負荷減 (点源と市街地面源排出量)
--- ベース	変更なし	変更なし
— ①	ゼロ	変更なし
- - - ②	変更なし	半減
— ③	ゼロ	半減



【環境政策へ貢献する知見】

- ✓ 過酸化水素の直接排出の寄与は限定的
- ✓ 有機物負荷削減の効果が高そう
- ✓ 実態調査から複数の河川でPNECを超える濃度になることを確認 (スライド10)

図 シナリオ別濃度分布 (6月15日の快晴時)

国民との科学・技術対話

【アウトリーチ】

国立環境研究所で毎夏実施される

「夏の大公開」（参加者約5,000名）

にて、3年間進捗状況等を紹介した

【成果】

■学術論文（国内誌 1 件、国際誌 2 件）

■学会等における発表（国内 1 1 件、国外 2 件）