

暴露經路調查

参考資料

参考資料1 フガシティーモデルについて

(1) 概要

フガシティーモデルとは、大気、水、土壌、生物、懸濁質、底泥の環境の各相における化学物質の分配を表すモデルである。化学物質の濃度が非常に低い状態では、化学物質の分配は熱力学もしくは化学平衡論で表現される。ここでは極めて短時間に平衡状態が成立し、それは熱力学的関係によって規定される。このモデルの特徴は、予測モデルの構築にあたって、特に各相間の化学物質の動きを表す指標として、化学物質が各相の外に出ようとする傾向を表す Fugacity という変数を導入したことにある。また、化学物質の環境での挙動を把握するのに適しており、必要とするパラメータも数も少ないのが特徴である。

(2) レベルの選定とモデルの詳細

フガシティーモデルは、難易度に応じて以下のレベルに分かれる。

主要曝露経路の推定には、化学物質が対象領域で定常状態と仮定して、レベルⅠを適用した。

表1 フガシティーモデルの各レベルの説明

レベル	モデルの形式	特 徴
I	平衡・定常・移流なし	
II	平衡・定常・移流あり	分解、排出を考慮、移流を考慮している version と考慮していない version がある。
III	非平衡・定常・移流あり	分解、排出、移流、拡散を考慮
IV	非平衡・非定常・移流あり	分解、排出、移流、拡散を考慮。

ある相(i = a:大気、so:土壌、w:水、b:生物、ss:懸濁質、sd:底泥)における化学物質の濃度(C)は、フガシティー(f)とフガシティー・キャパシティー(Z)によって以下のように表すことができる。

$$C_i = f_i \cdot Z_i \quad \text{数式 1}$$

各相のフガシティー・キャパシティーは、化学物質の物性値より求めることができる。また、C は化学物質の量(A)と容積(V)から以下のように表すことができる。

$$C_i = A_i / V_i \quad \text{数式 2}$$

よって、数式 1 と数式 2 より、f は以下ようになる。

$$f_i = A_i / (V_i \cdot Z_i) \quad \text{数式 3}$$

ここで、各相のフガシティーはすべて等しく、系全体のフガシティー(f_t)とも等しい。

$$f_t = f_a = f_{so} = f_w = f_b = f_{ss} = f_{sd} \quad \text{数式 4}$$

よって、

$$f_t = \sum A_i / \sum (V_i \cdot Z_i) \quad \text{数式 5}$$

$\sum A_i$ 、 V_i 、 Z_i (表 2) は、初期条件として与えられているため、 f_t を求めることができる。さらに、 f_t より数式 3 を用いて A_i を求めることができ、数式 2 より C_i を求めることができる。

$$f_t = \sum A_i / \sum (V_i \cdot Z_i) \quad \text{数式 6}$$

表 2 フガシティー・キャパシティー(Z_i)

媒 体	Z_i mol/(m ³ ・Pa)
大 気	$Z_a = 1/RT$
土 壌	$Z_{so} = K_p \cdot \rho_{so} / H$
水	$Z_w = 1/H$
生 物	$Z_b = K_B \cdot \rho_B / H$
懸濁質	$Z_{ss} = K_p \cdot \rho_{ss} / H$
底 質	$Z_{sd} = K_p \cdot \rho_{sd} / H$

表 3 フガシティーモデルで使用するパラメータ

記 号	パラメータ	単 位
C_S	水溶解度	mol/m ³
H	ヘンリー則定数 (=P _S /C _S)	Pa・m ³ /mol
K_B	生物体への濃縮係数	—
K_{OC}	有機炭素・水分配係数	—
K_p	土壌吸着定数 $K_p = K_{OC} \cdot TOC$	—
P_S	蒸気圧	Pa
R	気体定数 (=8.31)	Pa・m ³ /mol・K
T	温度 (=298)	K
TOC	有機炭素比率	—
ρ_B	生物体の密度	—
ρ_{sd}	底泥の密度	—
ρ_{so}	土壌の密度	—

(3) ユニットワールド、物性パラメータ等の設定

① ユニットワールド

このモデルでは、体積比と表面積比が実際に近い環境をユニットワールドとして設定し、その中での挙動を考える。Mackay ら¹⁾のユニットワールドを参考に、大気、水、土壌、生物、懸濁質、底泥の6つのコンパートメントからなるユニットワールドを考えた。領域は、日本のほとんどすべての陸域とその周辺の海域を含んだ範囲を対象とし(図 1)、各コンパートメントの環境条件は表 4のように設定した(図 2)。

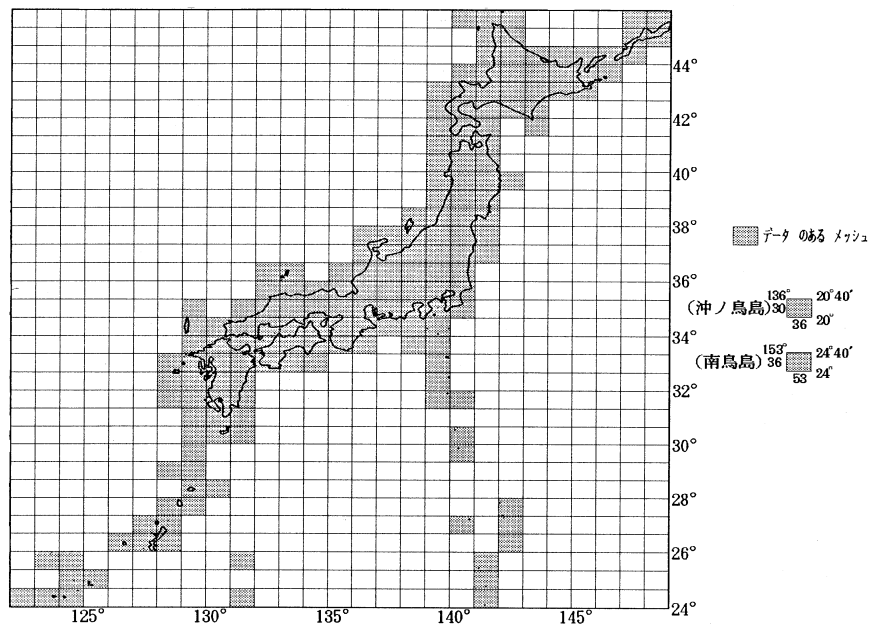


図 1 ユニットワールドの対象とした領域

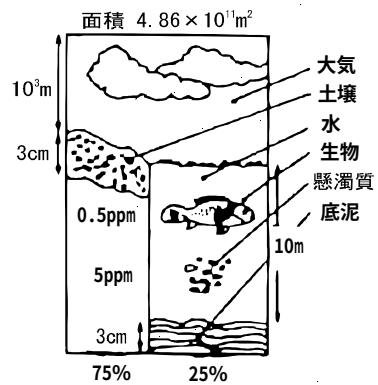


図 2 ユニットワールド概念図

表 4 対象領域の大きさ、各コンパートメントの環境条件

媒 体	面 積 (m ²)	高 さ (m)	容 積 V (m ³)	密 度 ρ (kg/m ³)	有機炭素含有率 TOC (—)
大 気	4.86×10^{11}	10 ³	4.86×10^{14}	1.19	—
土 壌	3.63×10^{11}	3×10^{-2}	1.09×10^{10}	1500	0.02
水	1.23×10^{11}	10	1.23×10^{12}	1000	—
生 物	—	—	6.15×10^5	1000	—
懸濁質	—	—	6.15×10^6	1500	0.04
底 泥	1.23×10^{11}	3×10^{-2}	3.69×10^9	1500	0.04

¹⁾ Mackay、 D. (1991) Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach. Lewis Publishers、 Inc.、 Michigan.

参考資料 2 水環境モデル基本モデル

1. 評価環境

河川や湖沼に設定した区間を水塊（単位水塊）が移動していくと考え、図 1 に示した評価環境における対象物質の挙動をモデル化した。

水環境に排出された対象物質は、溶存態と懸濁物質に収着した懸濁態に分配している。溶存態は水中での分解、揮発、底質粒子・懸濁物質への収着、生物への濃縮が起こる。また、懸濁態は沈降により底質へ移行し、底質が水流等により巻き上がり水中へ懸濁態として供給される。対象物質はこのような複雑な挙動を繰り返しているものと考えられる。

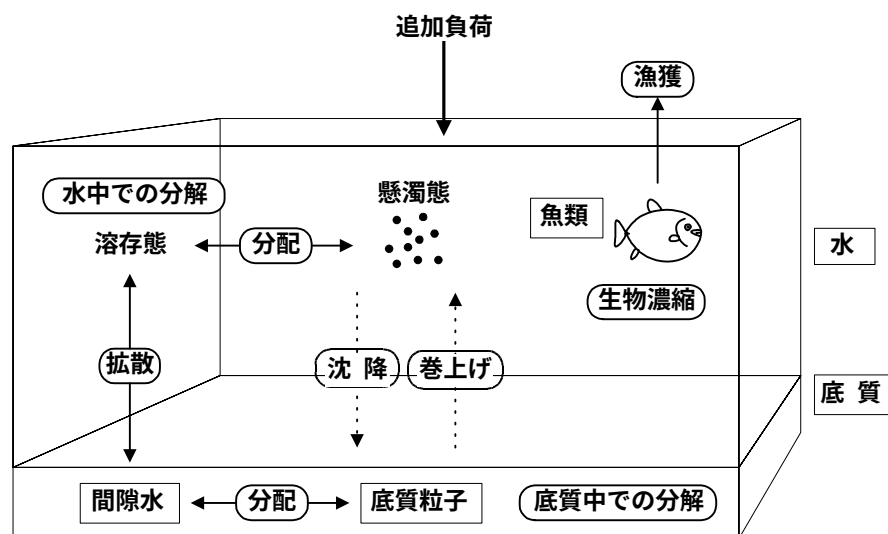


図 1 環境動態モデルで設定する評価環境

2. 基礎式

(1) 対象物質の輸送量

検証区間に流入する対象物質の量は、下式で示される。なお、支流から流入する対象物質量は、検証区間入口にて本流の対象物質量と合算した。また、各式で使用した記号等を表 1 にまとめた。

$$M_{in} = Q_{in} c_{in} = Q_m c_m + Q_b c_b \quad (\text{式 1})$$

M_{in} : 流入する対象物質量 (m³/s)

Q_{in} : 流入する水量 (m³/s)

c_{in} : 流入する対象物質濃度 (g/m³)

Q_m : 本流流入水量(m³/s)

c_m : 本流流入水中の対象物質濃度(g/m³)

Q_b : 支流流入水量(m³/s)

c_b : 支流流入水中の対象物質濃度(g/m³)

流出する対象物質量は下式で示される。

$$M_{out} = Q_{out} c_{out} \quad (\text{式 2})$$

M_{out} : 流出する対象物質量 (m³/s)

Q_{out} : 流出水量 (m³/s)

c_{out} : 流出水中の対象物質濃度(g/m³)

(2) 各コンパートメントでの物質収支

単位水塊の中の水及び底質コンパートメントにおける物質収支は、それぞれ下式で示される。添え字の 1 は水中を、2 は底質を示した。

$$\Delta M_1 = -\Delta D_1 - \Delta V_1 - \Delta S_s + \Delta S_r + \Delta S_d - \Delta F \quad (\text{水}) \quad (\text{式 3})$$

$$\Delta M_2 = -\Delta D_2 + \Delta S_s - \Delta S_r - \Delta S_d \quad (\text{底質}) \quad (\text{式 4})$$

ΔM_1 : 水中で増加する対象物質質量 (g/s)

ΔD_1 : 水中で分解される対象物質質量 (g/s)

ΔV_1 : 水表面から揮発する対象物質質量 (g/s)

ΔS_s : 懸濁物質の沈降によって底質へ移行する対象物質質量 (g/s)

ΔS_r : 底質の巻き上げによって水中へ移行する対象物質質量 (g/s)

ΔS_d : 間隙水の拡散によって水中へ移行する対象物質質量 (g/s)

ΔF : 漁獲によって取り除かれる対象物質質量 (g/s)

ΔM_2 : 底質で増加する対象物質質量 (g/s)

ΔD_2 : 底質で分解される対象物質質量 (g/s)

なお、水及び底質コンパートメントはそれぞれ水と懸濁物質、間隙水と底質粒子を含み、水中の懸濁物質に収着している懸濁態と水中へ溶存している溶存態、あるいは底質粒子に収着している収着態と間隙水へ溶存している溶存態に分配されている。各コンパートメントに存在する対象物質の総濃度と以下の関係にある。

$$c = c_d + c_p \quad (\text{式 5})$$

$$c_d = F_d c \quad (\text{式 6})$$

$$c_p = F_p c \quad (\text{式 7})$$

$$F_d + F_p = 1 \quad (\text{式 8})$$

c : 対象物質の総濃度 (g/m³)

c_d : 溶存態の対象物質濃度 (g/m³)

c_p : 懸濁態の対象物質濃度 (g/m³)

F_d : 溶存態分配率

F_p : 懸濁態分配率

したがって、各コンパートメントにおける分配率は下式で求められる¹⁾。

(水)

$$F_{d1} = \frac{1}{1 + K_{d1} \cdot SS} \quad (\text{式 9})$$

F_{d1} : 水中の溶存態分配率

K_{d1} : 粒子・水分配係数 (m³/g)

SS : 懸濁物質の濃度 (g/m³)

(底質)

$$F_{d2} = \frac{1}{\phi + K_{d2}(1 - \phi)\rho} \quad (\text{式 10})$$

F_{d2} : 間隙水中の溶存態分配率

K_{d2} : 底質・水分配係数 (m³/g)

ϕ : 間隙率

ρ : 底質密度 (g/m³)

K_d は、平衡条件下にある懸濁物質または底質と水との間の化学物質の分配挙動を表わし、下式のように表わされる。

$$K_d = \frac{c_p}{c_d} \quad (\text{式 11})$$

その際、化学物質が収着している懸濁物質及び底質の質量は、その有機炭素含有量に還元されることから、 K_d は下式のように求めた²⁾。

$$K_d = K_{oc} \times POC \quad (\text{式 12})$$

K_{oc} : 有機炭素・水分配係数 (m³/g)

POC : 懸濁物質または底質の有機炭素の割合

(3) 対象物質の移動及び減少の過程

評価環境内では、コンパートメント間での対象物質の移動や減少がおこるが、このモデルでは以下のような過程で考慮した。

ア 水中における分解

水中において分解される対象物質量は、下式で示される。なお、 k_1 は光分解、加水分解、微生物等による生分解など環境中における分解をすべて考慮した水中半減期より求めた。

$$\Delta D_1 = k_1 V_1 F d_1 c_1 \quad (\text{式 } 13)$$

k_1 : 水中での対象物質の分解率 (/s)

V_1 : 単位水塊の容積 (m^3)

$$k_1 = 1 - \exp\left(-\frac{0.693}{T_{1/2}}\right) \quad (\text{式 } 14)$$

$T_{1/2}$: 水中半減期 (s)

イ 底質における分解

底質において分解される対象物質量は、下式で示される。 k_2 は式 14 にしたがって底質中半減期より求めた。

$$\Delta D_2 = k_2 V_2 c_2 \quad (\text{式 } 15)$$

V_2 : 単位水塊の接する底質の容積 (m^3)

k_2 : 底質での対象物質分解率 (/s)

c_2 : 底質の対象物質濃度 (g/m^3)

ウ 水中からの揮発による移動

水中から揮発によって大気へ移動する対象物質量は、下式で示される。

$$\Delta V_I = v_v A F d_1 c_1 \quad (\text{式 16})$$

A : 単位水塊の面積 (=単位水塊が底質に接する面積) (m^2)

v_v : 揮発速度 (m/s)

c_1 : 水中の対象物質濃度 (g/m^3)

なお、水中における対象物質の分解率 k_1 を、揮発による減少も考慮された水中半減期から求めた場合は、 $\Delta V_I = 0$ とした。

エ 懸濁物質の沈降及び底質の巻き上げによる移動

懸濁物質に収着した化学物質は、沈降によって水中から底質へ移行すると考えられる。また、水流による底質の巻き上げにより、底質から水中への移行も考えられる。河川と手賀沼では水理条件が大きく異なるため、それぞれのプロセスを考慮した。

なお、底質コンパートメントにおける物質収支では、仮に底質層の厚みを 2cm として試算すると、 ΔS_s 、 ΔS_r は底質中分解量 ΔD_2 に対してはるかに小さいことから、 $\Delta S_s = 0$ 、 $\Delta S_r = 0$ とした。

(ア) 河川

今回調査対象とした河川は、水深が浅く、水流が複雑であることから、沈降速度と巻き上げ速度を記述することは困難であった。そのため、沈降量の割合は、流入した懸濁物質量と流出する懸濁物質量の比によって式 17 に従うものと仮定して求めた。

これは、懸濁物質量の流入量及び流出量が同じ場合 ($SS_{out}/SS_{in}=1$)、流入した懸濁物質の半量は沈降して、流出する懸濁物質の半量は底質より巻き上がったと仮定したものである。この仮定に従うと、検証区間に流出する懸濁物質量が流入量より多い場合には、底質からの巻き上げ量が大きく沈降量が少なくなる、逆に流出する懸濁物質量が少ない場合には沈降量が大きくなる (図 2)。

この仮定から、懸濁態沈降量及び巻き上げ量は下式を用いた。

$$\Delta S_s = \frac{S}{t} V_1 F_{p1} c_1 \quad (\text{式 17})$$

$$\Delta S_r = \frac{SS_{out} - (1-S)SS_{in}}{t} \cdot \frac{c_2}{\rho} \quad (\text{式 18})$$

$$S = \exp\left(-0.693 \frac{SS_{out}}{SS_{in}}\right) \quad (\text{式 19})$$

$$SS_{in} = SS_{cin} \cdot V_{in} \quad (\text{式 20})$$

$$SS_{out} = SS_{cout} \cdot V_{out} \quad (\text{式 21})$$

S : 懸濁物質の沈降比率

SS_{in} : 区間入口の単位水塊に含まれる懸濁物質量 (g)

SS_{out} : 区間出口の単位水塊に含まれる懸濁物質量 (g)

SS_{cin} : 区間入口の単位水塊の懸濁物質濃度 (g/m^3)

SS_{cout} : 区間出口の単位水塊の懸濁物質濃度 (g/m^3)

V_{in} : 区間入口の単位水塊の容積 (m^3)

V_{out} : 区間出口の単位水塊の容積 (m^3)

t : 単位水塊の区間における滞留時間 (s)

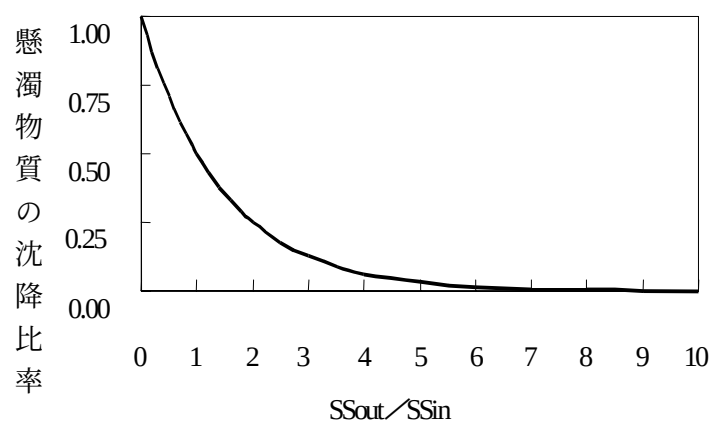


図 2 懸濁物質の沈降比率

(イ) 手賀沼

手賀沼については、文献より底質の堆積速度がわかっていることから、これを懸濁物質の沈降と底質の巻上げを含んだ収支であると考え、懸濁物質の沈降量 SS_a に換算し、これが単位水塊内で沈降していくと考えた。したがって、懸濁態沈降量及び巻き上げ量は下式のように表わされる。

$$\Delta S_s - \Delta S_r = F_{p1} c_1 V_1 \cdot \frac{SS_a \cdot A}{SS_{in}} \quad (\text{式 22})$$

SS_a : 文献値より求めた懸濁物質の沈降量 ($\text{g/m}^2/\text{s}$)

オ 水－底質間の移動

水－底質間では、水中と間隙水中の溶存態濃度の差を推進力とした対象物質の移動が起こる。これは、両方向に向かうことのできる可逆的な過程である。なお、水及び懸濁物質、間隙水及び底質粒子の間では収着平衡が成立しているものとする。(2)各コンパートメントでの物質収支 参照)。

$$\Delta S_d = v_d A (F_{d2} c_2 - F_{d1} c_1) \quad (\text{式 } 23)$$

v_d : 拡散混合速度 (m/s)

v_d は、下式で求められる³⁾。

$$v_d \text{ (m/yr)} = 69.35 \phi M^{-2/3} \quad (\text{式 } 24)$$

M : 対象物質の分子量

なお、底質コンパートメントにおける物質収支では、仮に底質層の厚さを 2cm として試算すると、 ΔS_d は底質中分解量 ΔD_2 に対してはるかに小さいことから、 $\Delta S_d = 0$ とした。

カ 生物への濃縮と漁獲による移動

水中の化学物質は生物へ取り込まれ、その性状により生物中に濃縮される。漁獲が行われる場合は、対象物質の系外への移動が起こる。漁獲の対象は魚類のみであると仮定すると、漁獲によって系外へ移動する対象物質は下式のように表わされる。なお、魚類と水の間では対象物質濃度の平衡が成立しているものとする。

$$\Delta F = BCF \frac{C_f}{\rho_f} c_1 \quad (\text{式 } 25)$$

BCF : 生物濃縮係数

C_f : 漁獲量 (g/s)

ρ_f : 魚の比重 (g/m³)

表 1 (1) モデルに使用した記号一覧

記号	意味 (単位)
A	単位水塊の面積 (=単位水塊が底質に接する面積) (m^2)
BCF	生物濃縮係数
c	対象物質の総濃度 (g/m^3)
c_1	水中の対象物質濃度 (g/m^3)
c_2	底質の対象物質濃度 (g/m^3)
c_d	溶存態の対象物質濃度 (g/m^3)
c_p	懸濁態の対象物質濃度 (g/m^3)
C_f	漁獲量 (g/s)
F_d	溶存態分配率
F_{d1}	水中の溶存態分配率
F_{d2}	間隙水中の溶存態分配率
F_p	懸濁態分配率
k_1	水中での対象物質分解率 (s^{-1})
k_2	底質での対象物質分解率 (s^{-1})
K_d	粒子・水分配係数 (m^3/g)
K_{d1}	粒子・水分配係数 (m^3/g)
K_{d2}	底質・水分配係数 (m^3/g)
K_{oc}	有機炭素・水分配係数
M	対象物質の分子量
M_{in}	流入する対象物質質量 (g/s)
M_{out}	流出する対象物質質量 (g/s)
POC	懸濁物質の有機炭素の割合
Q_b	支流流入水量(m^3/s)
Q_{in}	流入する水量 (m^3/s)
Q_m	本流流入水量(m^3/s)
Q_{out}	流出水量 (m^3/s)

表 1 (2) モデルに使用した記号一覧

記号	意味 (単位)
S	懸濁物質の沈降比率
SS_a	文献値より求めた懸濁物質の沈降量 ($\text{g}/\text{m}^2/\text{s}$)
SS	流入する懸濁物質濃度 (g/m^3)
SS_{cin}	区間入口の単位水塊の懸濁物質濃度 (g/m^3)
SS_{cout}	区間出口の単位水塊の懸濁物質濃度 (g/m^3)
SS_{in}	区間入口の単位水塊に含まれる懸濁物質量 (g)
SS_{out}	区間出口の単位水塊に含まれる懸濁物質量 (g)
t	区間における単位水塊の滞留時間 (s)
$T_{1/2}$	半減期 (s)
V_1	単位水塊の容積 (m^3)
V_2	底質の容積 (m^3)
V_{in}	区間入口の単位水塊の容積 (m^3)
V_{out}	区間出口の単位水塊の容積 (m^3)
v_a	堆積速度(m/s)
v_d	拡散混合速度 (m/s)
v_r	底質の巻き上げ速度 (m/s)
v_s	懸濁物質の沈降速度 (m/s)
v_v	揮発速度 (m/s)
W	底質水分率
ΔD_1	水中で分解される対象物質量 (g/s)
ΔD_2	底質で分解される対象物質量 (g/s)
ΔF	漁獲により取り除かれる対象物質量 (g/s)
ΔM_1	水中で増加する対象物質量 (g/s)
ΔM_2	底質で増加する対象物質量 (g/s)
ΔS_d	間隙水の拡散によって水中へ移行する対象物質量 (g/s)
ΔS_r	巻き上げによって水中へ移行する対象物質量 (g/s)
ΔS_s	懸濁物質の沈降によって底質へ移行する対象物質量 (g/s)
ΔV_1	水表面から揮発する対象物質量 (g/s)
ϕ	間隙率
ρ	底質密度(g/m^3)
ρ_f	魚の比重 (g/m^3)

参考文献

- ¹ Elzerman, A.W. & J.T. Coates (1987) in: "Sources and fate of aquatic pollutants", p.264-317, Eds.: Hites, R.A., S.J. Eisenreich; American Chemical Society, Washington, D.C.
- ² Karickhoff, S.W., D.S. Brown & T.A. Scott (1979) Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. Water Res. 13, 241-248.
- ³ Di Toro, D.M., O'Connor, D.J., Thomann, R.V., and St. John, J.P.: Analysis of Fate of Chemicals in Receiving Water Phase 1. Chemical Manufact. Assoc. Washington, D.C. Prepared by Hydro Qual Inc., Mahwah, NJ. (1981)