

化学物質の環境運命

コンパートメントモデルとは

渡 辺 信 久*

1. はじめに

化学物質が商業的に生産・利用される前に、環境中に放出された化学物質がどこに蓄積されやすいのか、濃度レベルがどれほどになるのか、どこで分解されていくのかを予測する手法として、「理想的な環境」での挙動を計算する手法がある。あるいはモデルを実環境にあわせて精緻なものとし、実汚染のシミュレートを行うこともある。

いずれにしても、これらのモデルにおける化学物質の挙動は、水相、気相、固相での物質収支の組み合わせであり、基本的な手法は共通している。ここでは、その概要を理解するため、各相を完全混合槽として取り扱うコンパートメントモデルについて解説する。なかでも、1970年代から現在に至るまで、モデリングのみならず、パラメータ値の実測を積極的に行っている Mackay D

ら^{1,2)}を軸にして、とりわけ、各コンパートメント間での存在量と濃度の相対的な関係について、重点的に述べる。

2. コンパートメントモデルについて

2.1 Level I モデル —— ベンゼンを例として ——

2.1.1 計算例

まずは、計算結果から見てみよう[†]。図1に示す大気 10,000 m³—水 10 m³—底質 0.01 m³—土壌 10 m³の仮想的な環境にベンゼン 1,000 mol を投入し、各コンパートメントにどれくらい分配するかについて計算した(表1)。図2のタンクアナロジー³⁾に示すとおり、各コンパートメント中での化学物質濃度は平衡に達しており、一方から他方へ移動することがない。また、分解や系外流出によって減少することもない。このように平衡状態

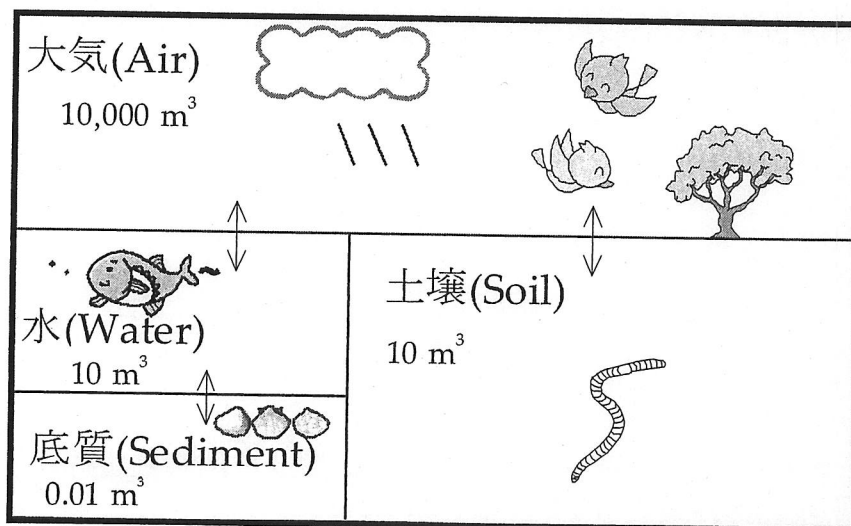


図1 化学物質の環境運命を予測するための仮想的な環境：環境を4つのコンパートメントに分ける

原稿受付 2013. 3. 6

* 大阪工業大学工学部環境工学科 廃棄物共存工学研究室
連絡先：〒 535-8585 大阪市旭区大宮 5-16-1

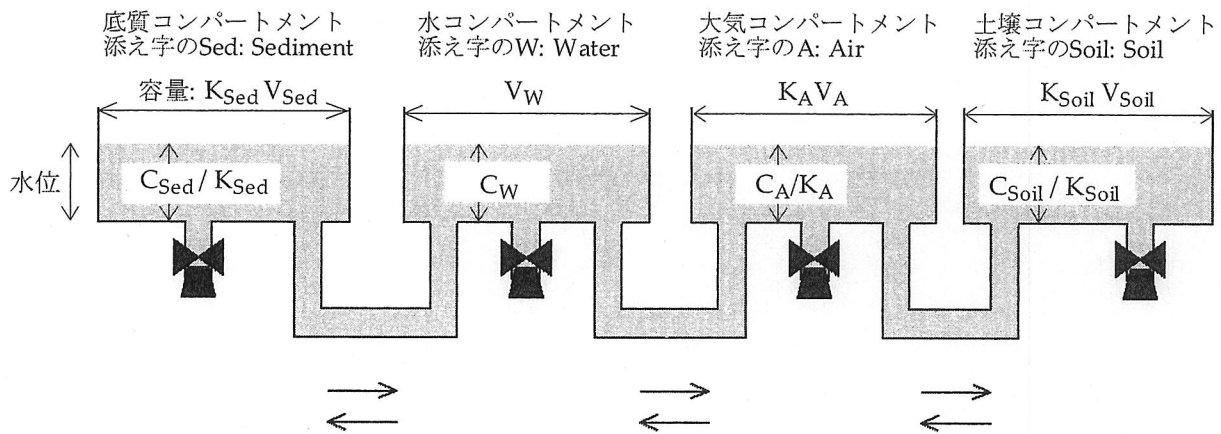
E-mail : watanabe@env.oit.ac.jp

[†] The Canadian Centre for Modelling and Chemistry の Level I プログラムを使用した

表1 Level Iモデルでの計算結果

コンパートメントおよび 無次元分配係数	コンパートメントの 体積および「容量」	濃度およびタンク アナロジーでの「水位」	存在量
大気	コンパートメントの体積 $V_A=10,000 \text{ m}^3$	濃度 $C_A=0.0984 \text{ mol m}^{-3}$ (243 Pa)	
無次元分配係数 $K_A=0.225$	「容量」 $K_A V_A=2,250$	「水位」 $C_A K_A=0.437$	$C_A V_A=984 \text{ mol}$
水	$V_W=10 \text{ m}^3$	$C_W=0.438 \text{ mol m}^{-3}$ (34.2 mg L ⁻¹)	
$K_W=1$	$K_W V_W=10$	$C_W/K_W=0.438$	$C_W V_W=4.38 \text{ mol}$
底質 (密度: 2,400 kg m ⁻³ 有機炭素含有率: 4%)	$V_{\text{Sed}}=0.01 \text{ m}^3$	$C_{\text{Sed}}=2.32 \text{ mol m}^{-3}$ (75.7 mg kg ⁻¹)	
$K_{\text{Sed}}=5.31$	$K_{\text{Sed}} V_{\text{Sed}}=0.0531$	$C_{\text{Sed}}/K_{\text{Sed}}=0.437$	$C_{\text{Sed}} V_{\text{Sed}}=0.0232 \text{ mol}$
土壌 (密度: 2,400 kg m ⁻³ 有機炭素含有率: 2%)	$V_{\text{Soil}}=10 \text{ m}^3$	$C_{\text{Soil}}=1.16 \text{ mol m}^{-3}$ (37.8 mg kg ⁻¹)	
$K_{\text{Soil}}=2.65$	$K_{\text{Soil}} V_{\text{Soil}}=26.5$	$C_{\text{Soil}}/K_{\text{Soil}}=0.438$	$C_{\text{Soil}} V_{\text{Soil}}=11.61 \text{ mol}$
合 計	「容量」 2,287		存在量 1,000 mol

この計算結果は、仮想的な環境に仮想的な量のベンゼンを投入したときの計算例であって、
実際の特定の環境を指し示しているものではない



各コンパートメントでの濃度は平衡に達している、分解や系外流出は起こらない

図2 コンパートメントモデルのタンクアナロジー

を仮定したときの計算を Mackay らは Level I モデルと呼んだ。

「容量」の大きいコンパートメントには多く、「容量」の小さいコンパートメントでは少なく存在することになる。「容量」とは、図2における各タンクの幅(底質の場合は $K_{\text{Sed}} V_{\text{Sed}}$)であり、「そのコンパートメントの体積を水コンパートメントに換算するといくらの体積になるのか」を表している。また、「水位」は、「そのコンパートメントの濃度と仮想的に平衡に達している水コンパートメントの濃度(底質の場合は $C_{\text{Sed}}/V_{\text{Sed}}$)」である。タンクアナロジーは、このように、すべてのコンパートメントをどれか一つのコンパートメント(本稿の場合は、水コンパートメント)に換算して考えると、比較しやすくなることを視覚的に表したものである。

実際の計算は、化学物質の性状から、無次元分配係数を計算し、各コンパートメントの「容量」を求め、続いて、存在量、「水位」、濃度を得る。計算結果の表1には、

それらの値を記した。以下、この計算手順について解説する。

2.1.2 水-大気間の分配係数

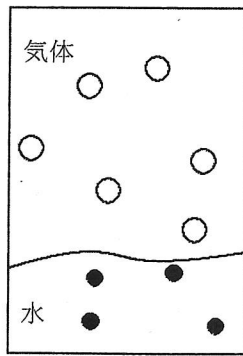
まず、ベンゼンの物理化学的性状を表2に一覧する。水溶解度が $1,780 \text{ mg L}^{-1}$ で、飽和蒸気圧が $12,700 \text{ Pa}$ で

表2 ベンゼンの物理化学的性状

モル質量(分子量)	78.11 g mol^{-1}
水溶解度	$1,780 \text{ mg L}^{-1}$
飽和蒸気圧	$12,700 \text{ Pa}$
水-オクタノール分配係数	$K_{\text{ow}}=10^{2.13}$
(有機炭素分配係数との換算式)	$K_{\text{oc}}=0.41 K_{\text{ow}}$
水-大気間の無次元分配係数	$K_A=0.225$
水-底質間の無次元分配係数*	$K_{\text{Sed}}=5.31$
水-土壌間の無次元分配係数**	$K_{\text{Soil}}=2.65$

*底質の密度を $2,400 \text{ kg m}^{-3}$ 、有機炭素含有率を4%として計算した

**土壌の密度を $2,400 \text{ kg m}^{-3}$ 、有機炭素含有率を2%として計算した



- 1) ベンゼンが密閉された水相-気相系に過剰に注入されて、飽和状態に達したとき、気相での飽和蒸気圧は 12,700 Pa であり、これは、気相中濃度 5.126 mol m^{-3} に等しい

$$C_A^{\text{sat}} = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} = \frac{12,700 \text{ Pa}}{8.31 \frac{\text{Pa m}^3}{\text{mol K}} \times (273.15 + 25) \text{ K}} = 5.126 \text{ mol m}^{-3}$$

- 2) 水相での飽和溶解度は $1,780 \text{ mg L}^{-1}$ なので、水相中濃度は、 22.79 mol m^{-3} になる

$$C_W^{\text{sat}} = 1,780 \frac{\text{g}}{\text{m}^3} \times \frac{1}{78.11 \text{ g}} \frac{\text{mol}}{\text{mol}} = 22.79 \text{ mol m}^{-3}$$

- 3) 気相中濃度と水相中濃度の比は一定で、希薄濃度領域においても変化しない

$$K_A = \frac{C_A^{\text{eq}}}{C_W^{\text{eq}}} = \frac{C_A^{\text{sat}}}{C_W^{\text{sat}}} = 0.225$$

図3 水-大気間での分配係数（平衡に達したときの濃度比）の算出方法

あることから、図3に示す方法で平衡状態にある水と大気間の濃度比を求める。この考え方は、仮想的に液体の水と液体のベンゼンが部屋に閉じ込められているときの水中でのベンゼンの濃度が水溶解度の $1,780 \text{ mg L}^{-1}$ であり、気相中のベンゼンの蒸気圧が飽和蒸気圧の 12,700 Pa であり、さらに希薄な濃度領域であっても、この濃度比は常に一定であると考えているのである。環境運命予測モデルで取り扱いやすい濃度単位 $[\text{mol m}^{-3}]$ に換算すると、水中のベンゼンは 22.79 mol m^{-3} 、大気中のベンゼンは 5.126 mol m^{-3} であるので、この比から、無次元分配係数（水と大気の場合には、「無次元ヘンリー定数」と呼ぶこともある）は、 $5.126/22.79=0.225$ となる。

2.1.3 水-底質間の分配係数

水-底質間の分配係数の算出方法を説明したものが図4である。水と油のどちらにどれほど溶けやすいのかを比較する物理化学的な指標として、水-オクタノール分配係数が使用される。もともと、服用した薬の体内での挙動を調べる目的で定められた指標であるが、環境運命予測パラメータとしても使用される。十分に接触させた水と1-オクタノール間で、水中の濃度を 1 mol m^{-3} とした場合に、1-オクタノール中の濃度は 135 mol m^{-3} であった。この濃度比の対数をとって、 $\log K_{\text{ow}} = \log 135 = 2.13$ と表記される。

実際には、底質中のベンゼンは、底質土の有機炭素分（有機分の量を有機炭素分で代用する）に吸着されている。有機炭素への吸着の度合いである K_{oc} は、 $K_{\text{oc}} = 0.41 \times K_{\text{ow}}$ で推算することができる。すなわち、有機炭素 $1,000 \text{ kg}$ に吸着するベンゼンの量は、水 1 m^3 に溶解するベンゼンの量の $0.41 \times 135 = 55.3$ 倍である。

底質 1 m^3 に含まれている有機炭素分は、底質の密度 $2,400 \text{ kg m}^{-3}$ と有機炭素含有率 4% から、 96 kg であるの

で、底質 1 m^3 が吸着するベンゼンの量は、 $55.3 \times (96/1,000) = 5.31 \text{ mol}$ となり、水と底質との無次元分配係数 $K_{\text{sed}} = 5.31$ を得る。

以下は注意点である。通常、水中濃度は $[\text{mg L}^{-1}]$ などの体積基準濃度で、固体中の濃度は $[\text{mg kg}^{-1}]$ などの重量基準濃度で表現される。たとえば生物濃縮係数 (BCF) などのように、この両者を関連づける係数が使用されることがある。しかし、濃度の基準が異なるので、係数に単位を含むことになる。この考え方に沿うと、水-有機炭素間の分配係数は $135 \times 0.41 = 55.4 \text{ L kg}^{-1}$ 、水-底質間の分配係数は $55.4 \times 0.04 = 2.22 \text{ L kg}^{-1}$ であることがわかる。しかし、環境運命予測モデルでは、濃度の単位を $[\text{mol m}^{-3}]$ で統一することが望ましいので、上記のように水 1 m^3 と底質 1 m^3 が保有する化学物質量の比である無次元分配係数 $K_{\text{sed}} = 5.31$ を使用する。

2.1.4 水-土壌間の分配係数

水-土壌間の分配係数は、有機炭素含有率を変えて計算する。土壌 1 m^3 に含まれている有機炭素分は、土壌の密度 $2,400 \text{ kg m}^{-3}$ （底質と同じ）と有機炭素含有率 2%（底質より少ない）から、 48 kg であるので、土壌 1 m^3 が吸着するベンゼンの量は、 $55.3 \times (48/1,000) = 2.65 \text{ mol}$ となり、水と底質との無次元分配係数 $K_{\text{soil}} = 2.65$ を得る。

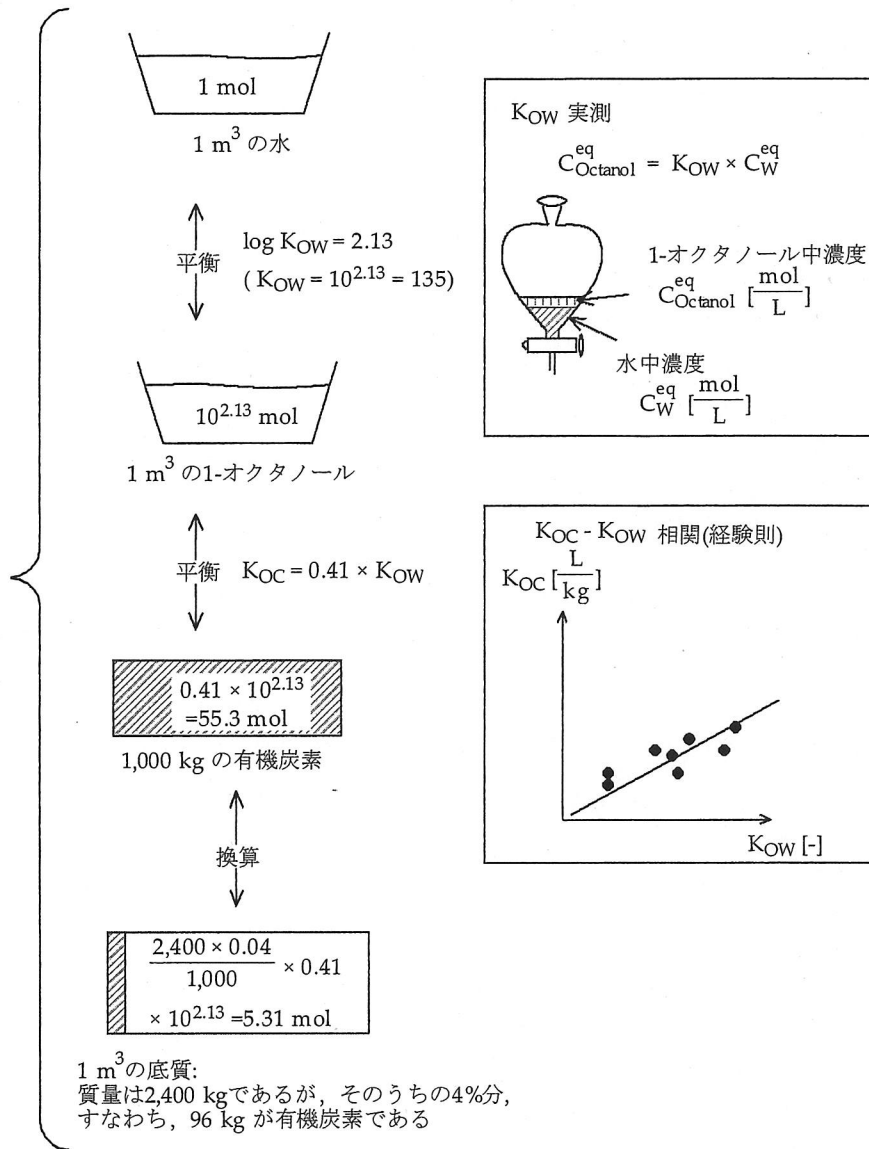
2.1.5 各コンパートメントでの「容量」、存在量、濃度および「水位」

得られた無次元分配係数と、各コンパートメントの体積を元に、各コンパートメントの「容量」は次のように得られる。

(1a) 大気コンパートメントの「容量」 $K_A V_A = 2,250$

(1b) 水コンパートメントの「容量」 $K_W V_W = 10$

(1c) 底質コンパートメントの「容量」 $K_{\text{sed}} V_{\text{sed}} = 0.0531$



注) OW: Octanol - Water
OC: Organic Carbon

図4 水-底質間での分配係数(平衡に達したときの濃度比)の算出方法

(1d) 土壌コンパートメントの「容量」 $K_{\text{Soil}} V_{\text{Soil}} = 26.5$

(1e) 「容量」の合計 $2,286.55 \approx 2,287$

この仮想的な環境に、1,000 mol のベンゼンが進入し、平衡に達している状態では、容量に比例して分配されることになり、たとえば大気コンパートメントの場合、

(2a) 大気コンパートメントでの存在量 $= C_A V_A = 1,000 \text{ mol} \times 2,250 / 2,287 = 984 \text{ mol}$

となり、濃度および「水位」は、

(2b) 大気コンパートメントでの濃度 $= C_A = 984 / 10,000 = 0.0984 \text{ mol m}^{-3}$

(2c) 大気コンパートメントでの「水位」 $= C_A / K_A = 0.0984 / 0.225 = 0.437$

となる。他のコンパートメントについても同様に計算を

することができ、平衡であるから「水位」が等しく0.437になる(表1では、最終桁に不一致が見られるが、問題はない)。

ところで、本項の冒頭で紹介した Mackay らは、基準となるコンパートメントを大気として、「水位」を大気中での分圧で読み替え、フガシティ (fugacity [Pa]) と名付けた。当時は濃度単位に、水相でも固相でも [ppm] が多用されていた時代であり、混乱を避けて標準化するために、あえて、馴染みの薄いフガシティという表現を用いたものと思われる。一方で、環境汚染を考えると、水中濃度で表現することが多いので、本稿では、水中濃度を基準とする記述にしているが、考え方は、フガシティモデルと同様である。

以上の計算で得た分配係数を用いると、各コンパート

メント中の濃度を，仮想的にそのコンパートメントと平衡に達する水コンパートメント中の濃度に換算することができる。表1および表2の数値を当てはめて計算すると，

- (1a) (大気コンパートメントと仮想的に平衡な水中での濃度) $= C_A / K_A = 0.0984 / 0.225 = 0.437$
- (1b) (底質コンパートメントと仮想的に平衡な水中での濃度) $= C_{Sed} / K_{Sed} = 2.32 / 5.31 = 0.437$
- (1c) (土壌コンパートメントと仮想的に平衡な水中での濃度) $= C_{Soil} / K_{Soil} = 1.16 / 2.65 = 0.438$

となり，表1の水コンパートメント中濃度 0.438 mol m^{-3} と平衡に達していることがわかる（有効数字の関係で，最後の桁が一致していないが，問題はない）。すなわち，式(1)は，図2のタンクアナロジーの「水位」の算出を行っているのである。

2.1.6 コンパートメントの容量について

図2の各タンクの「幅」は，「水位」×「幅」=「コンパートメント内に保有されている量」となるように，「幅」= (体積 V) × (分配係数 K) としており，視覚的には容量であると見なして良い。

2.2 Level III モデルについて

2.2.1 非平衡定常モデル

以上，Level I モデルについて詳しく述べたが，分解のみを考慮するLevel IIモデル，分解と相間移動を考慮するLevel IIIモデル，環境への進入量が時間とともに変化するLevel IVモデルが提唱された。なかでも，非平衡定常モデルであるLevel IIIは，さまざまな環境プロセスを内包しているので，環境運命予測の代名詞のように呼ばれることもある。Level IIIをタンクアナロジーで視覚的に表現すると図5のようになる。まず，各コンパートメントの「水位」は等しくなく，「水位」の

高いコンパートメントから低いコンパートメントへ向かって，濃度勾配に従った相間移動が起こる。加えて，大気から水や土壌に向かって，降雨や乾性沈着によって一方通行の相間移動が起こる。水から底質へ向かって，粒子の沈降による移動が起こる。また，各コンパートメント内で分解が起こる。環境への進入は，たとえば，水と大気のそれぞれに向かって，定常的な進入量を設定することができる。

いいかえると，一定速度で化学物質が環境に放出され，各コンパートメントでの濃度は非平衡を保ち，一定速度で相間移動を続け，定常状態に至っている（時間的変化がない）ので，非平衡定常 (Non-equilibrium steady state) と呼んでいるのである。この状態を計算するためには，次の式を解けばよい。たとえば，水コンパートメントの物質収支の式は，

$$(3) \quad (\text{化学物質の水への進入量}) + (\text{大気から水への移動量})$$

$$= (\text{水から底質への移動量}) + (\text{水での分解量})$$

である。さらに，移動量と分解量をコンパートメント中濃度の一次式で表現できるとする。

$$(4a) \quad (\text{大気から水への移動量}) \text{ は, } (C_A / K_A - C_W) \text{ に比例する相間濃度差に従った移動量と, } C_A \text{ に比例する降雨や乾性沈着による一方通行の相間移動の和である。}$$

$$(4b) \quad (\text{水から底質への移動量}) \text{ は, } (C_W - C_{Sed} / K_{Sed}) \text{ に比例する項と, 粒子の沈降による } C_W \text{ に比例する一方通行の項の和である。}$$

$$(4c) \quad (\text{水での分解量}) \text{ は, (一次分解速度係数) } \times (\text{体積 } V_W) \times C_W \text{ で表される。}$$

すなわち，水，大気，底質，土壌中の濃度を未知数として，各コンパートメントについて物質収支の式を作成し，あわせて，4元1次の連立方程式に帰着する。すな

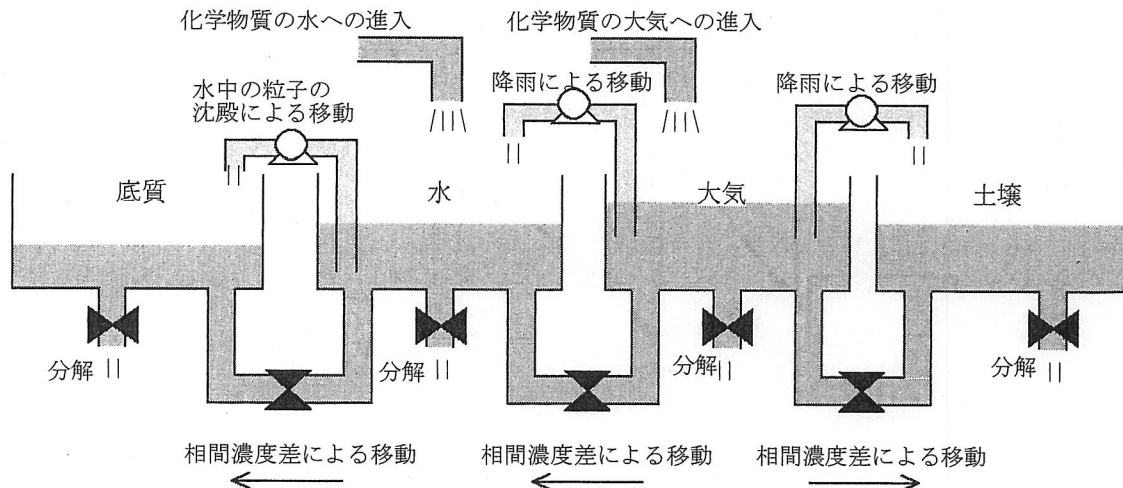


図5 非平衡定常 Level IIIモデルの概念

わち、微分方程式を経由することなく、十分に時間が経過した後の化学物質の環境運命を予測することができる。

2.2.2 移動と分解に関するパラメータ

移動と分解に関するパラメータは、実験的に求められており、カナダ環境モデルセンター Level III モデルでは次のようにデフォルト値が与えられている。(4a) 式の場合、相間濃度差にかかわる項では、大気と水の間の二重境膜モデルが適用され、大気側と水側の物質移動係数はそれぞれ、5 および 0.05 m h^{-1} が割り当てられている。また、一方通行の項では、降雨洗浄係数 = 0.001 m h^{-1} 、およびエアロゾル乾性沈着速度 = 10 m h^{-1} である。

(4c) の分解に関しては、ベンゼンの大気中での半減期が 17 h、水中での半減期が 170 h であるから、一次分解速度係数は、大気中で $0.693/17 = 0.041 \text{ h}^{-1}$ (1 h に 4.1% ずつ減少していく)、水中で $0.693/170 = 0.0041 \text{ h}^{-1}$ (同 0.41%) ということになる。

いずれにしても、これらの値は幅を持ち、数多くの実験的検討に支えられているものであって、モデルを使用する際には、その点に十分留意しておくことが必要である。

2.2.3 サブコンパートメントの設定

前節の「エアロゾル」の用語で気づくと思うが、大気コンパートメントに存在する化学物質は、ガス状のみならず、一部は粒子状で存在しており、それらはコンパートメント内のサブコンパートメントとして取り扱われる。水中の浮遊物質、底質中の間隙水、土壌中の水や気体なども同様である。サブコンパートメントを設定すると、パラメータ数が増えるが、実環境をシミュレートする能

力が向上する。

3. 蒸気圧とグラスホッパーイフェクト

環境運命予測モデルの各式は、物質収支を表す比較的平易なものばかりであるが、この分野ならではの特徴的な事項である「過冷却液体蒸気圧 (Supercooled (もしくは subcooled) liquid vapor pressure)」を紹介する。北極圏に PCBs などの汚染物質が濃縮されているという事実が、POPs (Persistent Organic Pollutants: 残留性有機汚染物質) 条約に至る大きな要因であったわけであるが、これは、化学物質の揮発性が予測以上に高かったことと、揮発性が温度によって大きく変化することに起因する。わずかに揮発性を持つ化学物質が、上空で冷やされ沈着し、それが夏の到来に伴い再び揮発し、さらに上空で冷やされ沈着し……を繰り返し、あたかもバツタが飛び跳ねるように、寒い地方に次第に濃縮していくメカニズムが、グラスホッパーイフェクトである。地球は丸く、寒冷な極地の方が狭いので、そのことによっても、濃縮の度合いは高まる。

化学物質の揮発性を表すパラメータは、凝縮相 (液体もしくは固体) の純物質と平衡状態にある気体の分圧、すなわち飽和蒸気圧である。液体の状態を温度を下げていくと、飽和蒸気圧は低下していくが、融点より低い領域に入ると、固体の純物質に対する飽和蒸気圧は、液体のそれを外挿した線よりもさらに低くなる (図 6)。これは、固体の純物質は、分子同士の引き合う力が強く、気相へ飛び出る量が、液体の純物質に比べて、少なくな

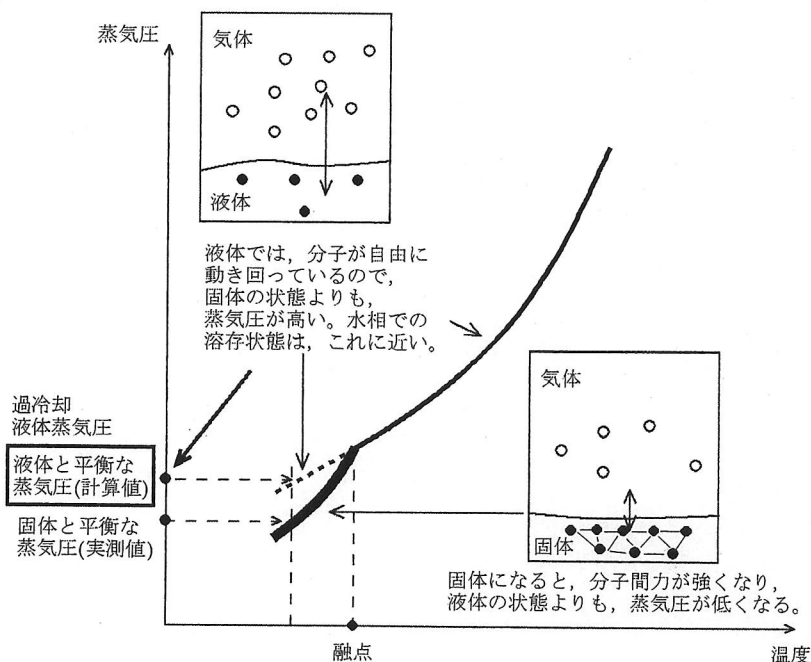


図 6 過冷却液体蒸気圧の概念

るからである。このことは、逆からいうと、環境運命予測にかかわる蒸気圧を求める際に、融点以下であっても、液体の蒸気圧曲線を外挿した蒸気圧、すなわち、過冷却液体蒸気圧を適用する必要があるということである。

実際、固体純物質の蒸気圧と、過冷却液体蒸気圧の違いを調べてみると⁴⁾、2,2',4,4',6,6'-ヘキサクロロビフェニル (PCB-155) (融点 113°C) の 0°C での固体に対する蒸気圧が 1.19×10^{-5} Pa であるのに対して、過冷却液体蒸気圧は 1.13×10^{-4} Pa と、実に 10 倍の違いがある。化学物質の物理化学性状としては前者の値が正しいわけであるが、環境での挙動を予測する際には、後者の値で見積もるべきである。この物質の過冷却液体蒸気圧の温度変化を見ると、-10°C において 2.09×10^{-5} Pa、30°C において 6.69×10^{-3} Pa であり、こちらは、300 倍の違いがある。あたかも、バッタが夏に飛び上がり、上空で気温の低い方面を探して着地し、つぎの夏に再び飛び上がる様子が、この蒸気圧の温度変化から、うかがい知ることができる。

4. おわりに

複雑な環境を単純化し、可視化されたモデルとして表現する方法について、概略を述べた。大胆な仮定がいくつもあることから、実環境の濃度予測に直接適用することには、いささか無理があるが、環境での残留性、偏在

性、移動性という「化学物質の環境的性質」を記述する方法としてならば、適切なものであろう。この概念が、「化学物質の環境的性質」を考える上での共通言語となり、同時に、環境運命予測手法の大枠が、さまざまな分野の人の共有するものとなることを望む。

[謝辞]

本稿をとりまとめるにあたりまして、京都大学環境科学センター 平井康宏准教授より、細部にわたる点検と、よりわかりやすくするためのアドバイスをいただきました。

参考文献

- 1) D. Mackay: Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach, Lewis Publisher (2001)
- 2) The Canadian Centre for Environmental Modelling and Chemistry
<http://www.trentu.ca/academic/aminss/envmodel/>
(閲覧日 2013 年 1 月 5 日)
- 3) D. Mackay and S. Paterson: Fugacity Revisited, Environ. Sci. Technol., Vol. 16, pp. 654A-660A (1982)
- 4) N. Li, F. Wania, YD. Lei and GL. Daly: A Comprehensive and Critical Compilation, Evaluation, and Selection of Physical Chemical Property Data for Selected Polychlorinated Biphenyls, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 32, pp. 1545-1590 (2003)