

詳細リスク評価書シリーズ 16 コプラナーPCB

参考資料 B :

コプラナーPCB の環境動態の予測

2008 年 3 月

(独)産業技術総合研究所 化学物質リスク管理研究センター

詳細リスク評価書シリーズ 16 コプラナーPCB 参考資料 B

文責 小倉 勇

評価書の本文は、「詳細リスク評価書シリーズ 16 コプラナーPCB」(丸善株式会社)として 2008 年 3 月に刊行されている。本資料はその参考資料である。

目次

1. はじめに	3
2. 環境動態の推定に必要なパラメータ	3
2.1 分配係数	3
2.2 拡散係数および物質移動係数	6
2.3 環境パラメータ	9
3. 各媒体における環境動態	14
3.1 大気中での動態	14
3.1.1 大気中での相間の分配	14
3.1.2 大気中での移行および分解プロセス	17
3.1.3 大気中での動態の予測	25
3.2 土壌中での動態	29
3.2.1 土壌中での相間の分配	29
3.2.2 土壌中での移行および分解プロセス	29
3.2.3 土壌中での動態の予測	33
3.3 水中での動態	35
3.3.1 水中での相間の分配	35
3.3.2 水中での移行および分解プロセス	36
3.3.3 水中での動態の予測	40
3.4 底質中での動態	43
3.4.1 底質中での相間の分配	43
3.4.2 底質中での移行および分解プロセス	43
3.4.3 底質中での動態の予測	46
4. 摂食媒体への移行	48
4.1 魚への移行	48
4.2 植物への移行	51
4.2.1 大気から植物の地上部への移行	51
4.2.2 植物中での PCDD・PCDF・PCB の分解	54
4.2.3 土壌から根を介した植物の地上部への移行	56
4.2.4 土壌から植物の地下部への移行	57
4.3 牛乳への移行	57
5. Co-PCB の環境中濃度の推定	59
5.1 環境動態予測モデルの構成	59
5.2 定常状態における単位排出量当たりの環境中濃度	67
5.3 定常状態における単位排出量当たりの食品中濃度 (削除しました)	69
5.4 環境中濃度推定の不確実性	69
5.5 非定常計算による現実の環境中濃度の推定(モデルの検証)	72

1. はじめに

化学物質の環境媒体間の移動を考慮した既存の環境動態予測モデル(マルチメディアモデル)として、カナダトレント大学カナダ環境モデルセンターの Mackay 氏による Fugacity モデル (ChemCAN など : Mackay 2000), オランダ RIVM(国立公衆衛生・環境研究所)で開発され, EUSES (European Union System for the Evaluation of Substances)の中で使われている Simplebox (European Chemicals Bureau 2003, 2004), カリフォルニア EPA で開発された CalTox (California Environmental Protection Agency 1993, 1997), (株)三菱化学安全科学研究所(現(独)産業技術総合研究所)の吉田喜久雄氏により開発された MNSEM2 (Multi-phase Non-Steady state Equilibrium Model version 2.0) (吉田 1998)などが有名である。これらのモデルの基本的枠組みは皆ほぼ共通であり, 大気, 土壌, 水, 底質などの各媒体間の移行を考慮する。本資料は, これらのモデルの環境動態予測の枠組みを参考に, コプラナーPCB (Co-PCB)の独自の物性や環境動態に関する情報を加味して, Co-PCB の環境動態を記述する。関連物質として, 比較的情報の多い, ポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン (PCDD), ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDF)の情報を合わせて示す。

2. 環境動態の推定に必要なパラメータ

2.1 分配係数

相間の分配平衡の予測に必要なオクタノール/水分配係数(K_{OW}), オクタノール/空気分配係数(K_{OA}), 空気/水分配係数(K_{AW})について, K_{OW} , K_{OA} , K_{AW} の間には, 下式のような関係が成り立つ。

$$K_{AW} = K_{OW} / K_{OA} \quad (\text{B.1})$$

ここで, K_{AW} , K_{OW} , K_{OA} の単位はすべて無次元である。この関係を図 B.1 に示す。

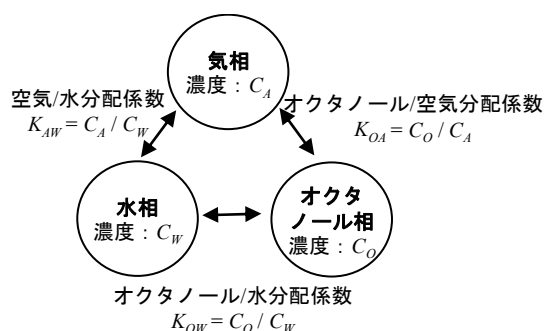


図 B.1 気-水-オクタノールの3相間の分配

K_{AW} はヘンリー則定数 H [$\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$]を用いて, 次のように表される。

$$K_{AW} = H / (R \times T) \quad (\text{B.2})$$

ここで、 R は気体定数($=8.314$)[Pa・m³/(mol・K)], T は温度[K]である.

K_{OA} , K_{OW} , K_{AW} は温度に依存する. K_{OA} , K_{OW} , K_{AW} の温度による変化は次のように表される.

$$\log K_{OA} = A_{OA} - \Delta H_{OA} / (2.303 \times R \times T) \quad (\text{B.3})$$

$$\log K_{OW} = A_{OW} - \Delta H_{OW} / (2.303 \times R \times T) \quad (\text{B.4})$$

$$\log K_{AW} = A_{AW} - \Delta H_{AW} / (2.303 \times R \times T) \quad (\text{B.5})$$

ここで、 ΔH_{OA} は気相からオクタノール相への相変化のエンタルピー変化[Pa・m³/mol], ΔH_{OW} は水相からオクタノール相への相変化のエンタルピー変化[Pa・m³/mol], ΔH_{AW} は水相から気相への相変化のエンタルピー変化[Pa・m³/mol]である. 一般環境の温度変動において、 A_{OA} , A_{OW} , A_{AW} および ΔH_{OA} , ΔH_{OW} , ΔH_{AW} は定数とみなせる. ΔH_{OA} とある温度における K_{OA} が分かっている場合、任意の温度における K_{OA} が推定できる. K_{OW} , K_{AW} についても同様である.

Co-PCB および 2,3,7,8 置換 PCDD・PCDF の ΔH_{OA} , ΔH_{OW} , ΔH_{AW} と各温度における K_{OA} , K_{OW} , K_{AW} をそれぞれ表 B.1, 表 B.2 に示す.

表 B.1 Co-PCB 等の物性

コンジェナ ー	ΔH_{OA} [Pa・m ³ / mol]	ΔH_{OW} [Pa・m ³ / mol]	ΔH_{AW} [Pa・m ³ / mol]	log K_{OA} [-]					log K_{OW} [-]					log K_{AW} [-]				
				25℃	0℃	10℃	20℃	30℃	25℃	0℃	10℃	20℃	30℃	25℃	0℃	10℃	20℃	30℃
PCB-77	-82,000	-15,000	67,000	9.27	10.59	10.03	9.52	9.03	6.36	6.61	6.50	6.41	6.32	-2.91	-3.99	-3.53	-3.11	-2.72
PCB-81	-82,000	-14,000	68,000	9.20	10.51	9.96	9.45	8.96	6.36	6.59	6.49	6.40	6.32	-2.84	-3.93	-3.47	-3.04	-2.65
PCB-126	-85,000	-15,000	71,000	9.89	11.26	10.68	10.15	9.64	6.89	7.12	7.02	6.93	6.85	-3.00	-4.14	-3.66	-3.21	-2.80
PCB-169	-88,000	-19,000	70,000	10.45	11.87	11.27	10.72	10.20	7.42	7.71	7.59	7.47	7.37	-3.03	-4.16	-3.69	-3.24	-2.83
PCB-105	-84,000	-15,000	69,000	9.66	11.00	10.44	9.91	9.41	6.65	6.89	6.79	6.70	6.61	-3.01	-4.11	-3.65	-3.21	-2.81
PCB-114	-84,000	-15,000	68,000	9.54	10.88	10.32	9.79	9.30	6.65	6.89	6.79	6.70	6.61	-2.89	-3.99	-3.53	-3.10	-2.70
PCB-118	-83,000	-15,000	68,000	9.46	10.80	10.24	9.71	9.22	6.74	6.98	6.88	6.79	6.70	-2.72	-3.81	-3.35	-2.93	-2.53
PCB-123	-83,000	-15,000	68,000	9.45	10.78	10.22	9.69	9.21	6.74	6.98	6.88	6.78	6.70	-2.71	-3.80	-3.34	-2.91	-2.51
PCB-156	-87,000	-18,000	70,000	10.19	11.58	10.99	10.45	9.94	7.18	7.45	7.34	7.23	7.13	-3.01	-4.13	-3.66	-3.22	-2.81
PCB-157	-87,000	-18,000	70,000	10.23	11.62	11.04	10.49	9.98	7.18	7.46	7.34	7.23	7.13	-3.05	-4.17	-3.70	-3.26	-2.85
PCB-167	-86,000	-17,000	69,000	10.03	11.41	10.83	10.28	9.78	7.27	7.54	7.42	7.32	7.22	-2.76	-3.87	-3.40	-2.96	-2.56
PCB-189	-89,000	-20,000	71,000	10.71	12.14	11.54	10.97	10.45	7.71	8.01	7.88	7.77	7.66	-3.00	-4.13	-3.65	-3.21	-2.79
出典・備考	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]				[6]	[7]				[8]	[9]			

[1] Harner & Mackay (1995); Harner *et al.* (2000); Kömp & McLachlan (1997); Harner & Bidleman (1996)のデータを基に 無次元の K_{OA} [-] に対する値を推定.

[2] $\Delta H_{OA}-\Delta H_{AW}$

[3] Burkhard *et al.* (1985): 無次元の K_{AW} [-]に対する値(Bamford *et al.* (2000)により再計算), 一部, 他のコンジェネーから推定.

[4] Generator Column 法による様々な PCB の値(Harner & Mackay (1995); Harner *et al.* (2000); Kömp & McLachlan (1997); Harner & Bidleman (1996))を基に, ガスクロマトグラフィーにおける相対保持時間(Harju *et al.* (1998))により推定.

[5] 25℃の値と ΔH_{OA} から計算.

[6] Hawker & Connell (1988).

[7] 25℃の値と ΔH_{OW} から計算.

[8] K_{OW} と K_{OA} から計算: $\log K_{AW} = \log K_{OW} - \log K_{OA}$

[9] 25℃の値と ΔH_{AW} から計算.

表 B.2 2,3,7,8 置換 PCDD・PCDF の物性

コンジェナー	ΔH_{OA} [Pa・m ³ / mol]	ΔH_{OW} [Pa・m ³ / mol]	ΔH_{AW} [Pa・m ³ / mol]	log K_{OA} [-]					log K_{OW} [-]					log K_{AW} [-]				
				25℃	0℃	10℃	20℃	30℃	25℃	0℃	10℃	20℃	30℃	25℃	0℃	10℃	20℃	30℃
2,3,7,8-T ₄ CDD	-87,000	-17,000	69,000	9.85	11.24	10.65	10.11	9.60	6.66	6.93	6.82	6.71	6.61	-3.19	-4.30	-3.84	-3.40	-2.99
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	-92,000	-21,000	71,000	10.48	11.96	11.34	10.75	10.21	7.22	7.56	7.41	7.28	7.15	-3.26	-4.41	-3.92	-3.48	-3.06
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	-98,000	-25,000	73,000	11.09	12.66	12.00	11.38	10.80	7.63	8.03	7.86	7.70	7.56	-3.46	-4.63	-4.14	-3.68	-3.25
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	-98,000	-25,000	73,000	11.11	12.69	12.02	11.40	10.82	7.64	8.04	7.87	7.71	7.57	-3.47	-4.64	-4.15	-3.69	-3.26
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	-99,000	-25,000	73,000	11.15	12.74	12.07	11.45	10.87	7.61	8.02	7.85	7.69	7.54	-3.54	-4.72	-4.22	-3.76	-3.33
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	-104,000	-29,000	75,000	11.75	13.43	12.72	12.07	11.45	8.05	8.52	8.32	8.14	7.97	-3.70	-4.91	-4.40	-3.93	-3.49
O ₈ CDD	-110,000	-33,000	77,000	12.39	14.16	13.41	12.72	12.07	8.45	8.98	8.76	8.55	8.35	-3.94	-5.17	-4.65	-4.17	-3.71
2,3,7,8-T ₄ CDF	-85,000	-16,000	69,000	9.70	11.06	10.49	9.95	9.45	6.23	6.49	6.38	6.27	6.18	-3.47	-4.58	-4.11	-3.68	-3.27
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	-90,000	-20,000	70,000	10.23	11.67	11.06	10.50	9.97	6.64	6.95	6.82	6.70	6.58	-3.59	-4.72	-4.24	-3.80	-3.39
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	-91,000	-21,000	71,000	10.37	11.83	11.21	10.64	10.10	6.76	7.09	6.95	6.82	6.70	-3.61	-4.74	-4.27	-3.82	-3.40
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	-96,000	-24,000	72,000	10.84	12.38	11.73	11.12	10.56	7.18	7.56	7.40	7.25	7.12	-3.65	-4.81	-4.33	-3.87	-3.45
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	-96,000	-24,000	72,000	10.88	12.42	11.77	11.16	10.60	7.20	7.58	7.42	7.27	7.13	-3.68	-4.84	-4.35	-3.90	-3.47
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	-98,000	-25,000	73,000	11.06	12.63	11.97	11.35	10.77	7.13	7.52	7.36	7.20	7.05	-3.93	-5.10	-4.61	-4.15	-3.72
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	-97,000	-24,000	73,000	10.98	12.54	11.88	11.27	10.70	6.94	7.33	7.16	7.01	6.87	-4.05	-5.21	-4.72	-4.26	-3.84
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	-102,000	-27,000	74,000	11.45	13.08	12.40	11.76	11.16	7.48	7.92	7.73	7.56	7.40	-3.98	-5.17	-4.66	-4.20	-3.76
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	-104,000	-29,000	75,000	11.73	13.40	12.70	12.04	11.43	7.62	8.08	7.89	7.70	7.53	-4.11	-5.32	-4.81	-4.34	-3.90
O ₈ CDF	-109,000	-32,000	77,000	12.23	13.98	13.24	12.56	11.92	7.99	8.51	8.29	8.09	7.90	-4.24	-5.47	-4.95	-4.47	-4.02
備考	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]				[6]	[7]				[8]	[9]			

[1] Harner *et al.* (2000)の値を基に無次元の K_{OA} [-]に対する値を推定。[2] ΔH_{OA} から Co-PCB の値を参考に推定。[3] ΔH_{OA} から Co-PCB の値を参考に推定。[4] Harner *et al.* (2000)の値を基にガスクロマトグラフィーにおける相対保持時間(Donnelly *et al.* 1987; Hale *et al.* 1985)により推定。[5] 25℃の値と ΔH_{OA} から計算。[6] Chen *et al.* (2001b)。[7] 25℃の値と ΔH_{OW} から計算。[8] K_{OW} と K_{OA} から計算: $\log K_{AW} = \log K_{OW} - \log K_{OA}$ [9] 25℃の値と ΔH_{AW} から計算。

環境中での化学物質の分配は、一般に図 B.2 のように気-水-粒子(有機物)の3相間の分配で記述され、図 B.1 に示した物性値の関係から推定される。

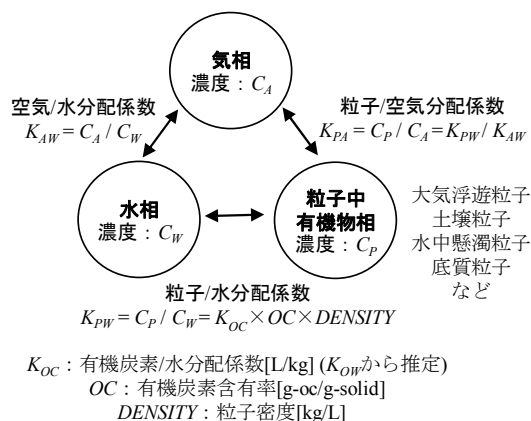


図 B.2 気-水-粒子の3相間の分配

疎水性の有機化合物は、環境中の有機物相に主に存在する。土壌粒子、水中懸濁粒子、底質粒子などの粒子と水間の分配係数は、粒子中の有機炭素含有率を用いて次のように表される。

$$K_{PW} = K_{OC} \times OC \times DENSITY \quad (B.6)$$

ここで、 K_{PW} は粒子/水分配係数[-]、 K_{OC} は有機炭素/水分配係数(有機炭素吸着定数) [L/kg]、 OC

は粒子中の有機炭素含有率[g-oc/g-solid], *DENSITY* は粒子密度[kg/L]である。

PCB を中心とした実測データ(Hippelein & McLachlan 1998; Cousins *et al.* 1998 等)を基に, Seth *et al.* (1999)は, K_{OC} とオクタノール/水分配係数(K_{OW})の間に下記の関係式を得ている。

$$K_{OC} / K_{OW} = 0.35 \quad (0.14 \sim 0.89) \quad (B.7)$$

Seth *et al.* (1999)は, 実測データには, ファクター2.5 (すなわち, $\times 1/2.5 \sim \times 2.5$)程度のばらつきがあるとしている。本資料のモデル計算では, Seth *et al.* (1999)の推奨値の 0.35 を用いた。

2.2 拡散係数および物質移動係数

拡散係数および物質移動係数は, 一般に, 分子量が小さいほど値は大きい, 本資料のモデル計算では, 基本的に Mackay (2000)のデフォルト値をすべてのコンジェナーに用いた(表 B.3)。

表 B.3 拡散係数および物質移動係数

略号	パラメータ	単位	値	出典等
$MTas_{air}$	大気-土壌境界面の大気中物質移動係数	[m/h]	1	Mackay (2000)
$MTas_{a-soil}$	大気-土壌境界面の土壌気相中物質移動係数	[m/h]	0.015	D_{air} および D_{water} から計算
$MTas_{w-soil}$	大気-土壌境界面の土壌水相中物質移動係数	[m/h]	5.8×10^{-6}	D_{air} および D_{water} から計算
$MTaw_{air}$	大気-水境界面の大気中物質移動係数	[m/h]	3	Mackay (2000)
$MTaw_{water}$	大気-水境界面の水中物質移動係数	[m/h]	0.03	Mackay (2000)
$MTws_{water}$	水-底質境界面の水中物質移動係数	[m/h]	0.01	Mackay (2000)
$MTws_{w-sed}$	水-底質境界面の底質水相中物質移動係数	[m/h]	6.0×10^{-4}	D_{water} から計算
D_{air}	大気中の拡散係数	[m ² /h]	0.04	Mackay (2000)
D_{water}	水中の拡散係数	[m ² /h]	4×10^{-6}	Mackay (2000)

・大気-土壌境界面の土壌気相中および水相中の物質移動係数 $MTas_{a-soil}$, $MTas_{w-soil}$

土壌中の多孔質空間の拡散を考慮した大気-土壌境界面の土壌気相中物質移動係数($MTas_{a-soil}$)と大気-土壌境界面の土壌水相中物質移動係数($MTas_{w-soil}$)は, Millington-Quirk (MQ)式によって求められる(Mackay 2000)。

$$MTas_{a-soil} = \frac{D_{air}}{PATH_{soil}} \frac{\theta^{10/3}}{(\theta + \phi)^2} \quad (B.8)$$

$$MTas_{w-soil} = \frac{D_{water}}{PATH_{soil}} \frac{\phi^{10/3}}{(\theta + \phi)^2} \quad (B.9)$$

ここで, D_{air} は大気中の拡散係数[m²/h], D_{water} は水中の拡散係数[m²/h], $PATH_{soil}$ は土壌中の拡散経路の距離[m], θ は土壌の空隙率(v/v) [-], ϕ は土壌の水分含有率(v/v) [-]である。

土壌中の拡散経路の距離 $PATH_{soil}$ を 0.05 m, 土壌の空隙率 θ を 0.2, 土壌の水分含有率 ϕ を 0.3

とした場合、 $MTas_{a-soil}$ は 0.015 m/h、 $MTas_{w-soil}$ は 5.8×10^{-6} m/h となる。

・水-底質境界面の底質水相中の物質移動係数 $MTws_{w-sed}$

底質中の多孔質空間の拡散を考慮した水-底質境界面の底質水相中物質移動係数($MTws_{w-sed}$)は、次のようになる(Mackay 2000)。

$$MTws_{w-sed} = D_{water} \times \phi_{sed}^{1.33} / PATH_{sed} \quad (B.10)$$

ここで、 ϕ_{sed} は底質の間隙率[-]、 $PATH_{sed}$ は底質中の拡散経路の距離[m]である。

底質中の拡散経路の距離 $PATH_{sed}$ を 0.005 m、底質の間隙率 ϕ_{sed} を 0.8 とすると、 $MTws_{w-sed}$ は 6.0×10^{-4} m/h となる。

・大気-土壌境界面の総括物質移動係数(大気濃度基準) $OMTas_{air}$

大気-土壌境界面の総括物質移動係数(大気濃度基準) $OMTas_{air}$ [m/h]は、図 B.3 のように表され、数式は次のようになる。

$$OMTas_{air} = 1 / \left(\frac{1}{MTas_{air}} + \frac{1}{MTas_{a-soil} + MTas_{w-soil} / K_{AW}} \right) \quad (B.11)$$

土壌水相での速度は土壌気相での速度に対して遅く、土壌の水相からの大気への直接の移行は無視できる。全体では、土壌気相での速度 $MTas_{a-soil}$ が律速となり、Co-PCB および PCDD・PCDF の K_{AW} を用いて計算した $OMTas_{air}$ は、0.020～0.096 m/h (15℃)となる。

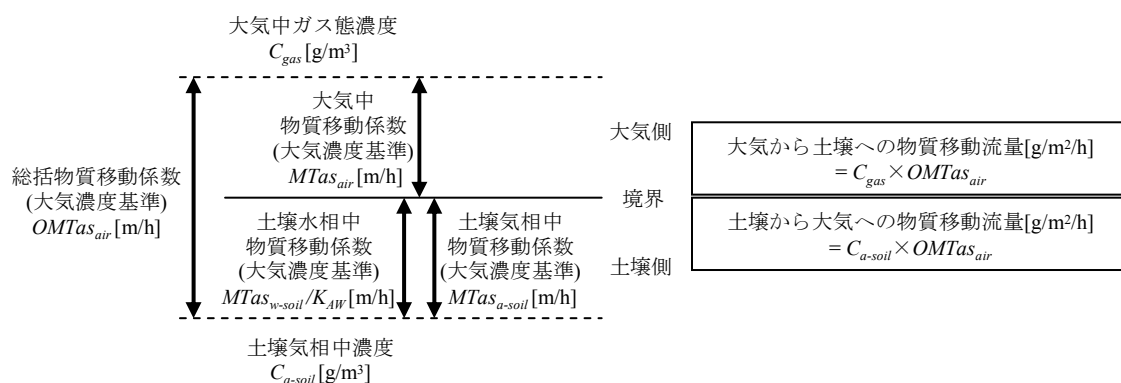


図 B.3 大気-土壌境界面の拡散による物質移動

・大気-水境界面の総括物質移動係数(大気濃度基準) $OMTaw_{air}$

大気-水境界面の総括物質移動係数(大気濃度基準) $OMTaw_{air}$ [m/h]は、図 B.4 のように表され、数式は次のようになる。

$$OMTaw_{air} = 1 / \left(\frac{1}{MTaw_{air}} + \frac{1}{MTaw_{water} / K_{AW}} \right) \quad (B.12)$$

大気側の移動速度 $MTaw_{air}$ が律速となり，Co-PCB および PCDD・PCDF の K_{AW} を用いて計算した $OMTaw_{air}$ は 2.7～3.0 m/h (15℃) となる。

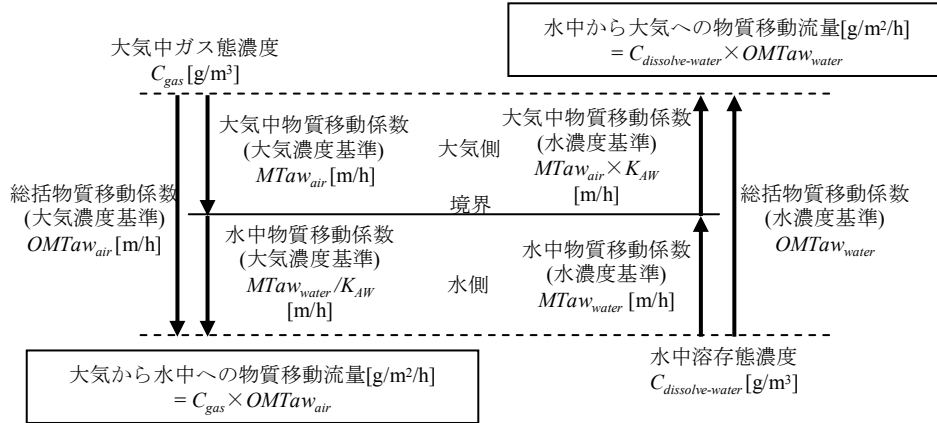


図 B.4 大気-水境界面の拡散による物質移動

・大気-水境界面の総括物質移動係数(水濃度基準) $OMTaw_{water}$

大気-水境界面の総括物質移動係数(水濃度基準) $OMTaw_{water}$ [m/h] は，図 B.4 のように表され，数式は次のようになる。

$$OMTaw_{water} = 1 / \left(\frac{1}{MTaw_{air} \times K_{AW}} + \frac{1}{MTaw_{water}} \right) = OMTaw_{air} \times K_{AW} \quad (B.13)$$

Co-PCB および PCDD・PCDF の K_{AW} を用いて計算した $OMTaw_{water}$ は $1.9 \times 10^{-4} \sim 3.2 \times 10^{-3}$ m/h (15℃) となる。

・水-底質境界面の総括物質移動係数(水濃度基準) $OMTws_{water}$

水-底質境界面の総括物質移動係数(水濃度基準) $OMTws_{water}$ [m/h] は，図 B.5 のように表され，数式は次のようになる。

$$OMTws_{water} = 1 / \left(\frac{1}{MTws_{water}} + \frac{1}{MTws_{w-sed}} \right) \quad (B.14)$$

底質水相中の移動速度 $MTws_{w-sed}$ が律速となり， $OMTws_{water}$ は， 5.6×10^{-4} m/h となる。

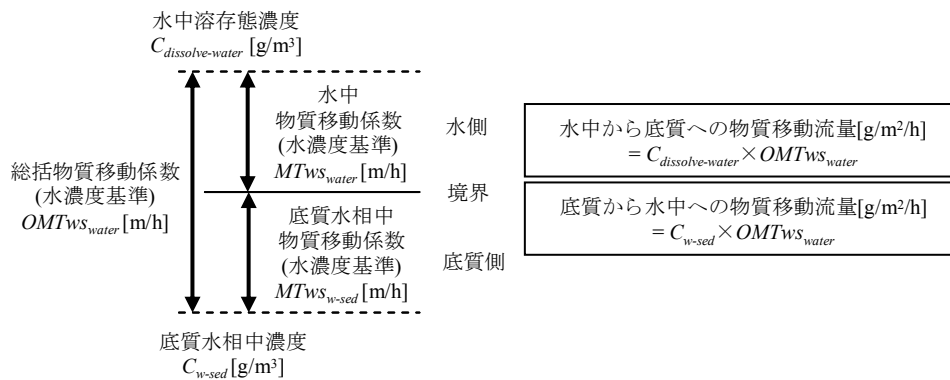


図 B.5 水-底質境界面の拡散による物質移動

表 B.4 総括物質移動係数

略号	パラメータ	単位	値	出典等
$OMTas_{\text{air}}$	大気-土壌境界面の総括物質移動係数(大気濃度基準)	[m/h]	0.020~0.096 (15°C)	計算
$OMTaw_{\text{air}}$	大気-水境界面の総括物質移動係数(大気濃度基準)	[m/h]	2.7~3.0 (15°C)	計算
$OMTaw_{\text{water}}$	大気-水境界面の総括物質移動係数(水濃度基準)	[m/h]	1.9×10^{-4} ~ 3.2×10^{-3} (15°C)	計算
$OMTws_{\text{water}}$	水-底質境界面の総括物質移動係数(水濃度基準)	[m/h]	5.6×10^{-4}	計算

2.3 環境パラメータ

環境動態予測に必要な大気，土壌，水，底質などの環境に関するパラメータを表 B.5 にまとめる。

表 B.5 環境パラメータ

略号	パラメータ	単位	値	出典等
He	大気混合高さ	[m]	300	東野ら(2003)
u	風速	[m/s]	3	総務省統計研修所(2004)
$RAIN$	降水量	[m/year]	1.5	総務省統計研修所(2004)
T	温度	[K]	273~303	総務省統計研修所(2004)
C_{OH-air}	大気中 OH ラジカル濃度	[molecule/cm³]	1×10^6	Prinn <i>et al.</i> (1995)
$DEPTH_{\text{soil}}$	土壌深さ	[m]	0.1	参考：Brzuzi & Hites (1995); 大崎ら(1992); Rotard <i>et al.</i> (1994); Hagenmaier <i>et al.</i> (1992); 環境庁(2000f)
$PATH_{\text{soil}}$	土壌中拡散経路の距離	[m]	0.05	Mackay (2000)
θ	土壌の空隙率(v/v)	[-]	0.2	Mackay (2000)
ϕ	土壌の水分含水率(v/v)	[-]	0.3	Mackay (2000)
OC_{soil}	土壌粒子中有機炭素含有率(w/w)	[g-oc/g-solid]	0.02	Mackay (2000)
$DENSITY_{\text{soil}}$	土壌粒子密度	[kg/L]	2.27	有機物含有率を有機炭素含有率の2倍とし，粒子中有機物および無機物の密度をそれぞれ 1.0 kg/L, 2.4 kg/L として計算
$RESUSP_{\text{soil}}$	土壌粒子の巻き上げ速度	[m/h]	1.4×10^{-10}	土壌粒子の代表粒子径を 10 μm ，大気中の浮遊粒子状物質濃度 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の30%が土壌の舞い上がりと仮定して計算
$LEACH$	雨水の地下浸出割合(v/v)	[-]	0.25	Mackay (2000)
$RUNOFF$	雨水の表面流出割合(v/v)	[-]	0.375	Mackay (2000)
SS_{soil}	流出土壌粒子の水中濃度	[g/L]	0.2	東京湾への淡水流入量と粒子堆積量(高田 1998)から推定
$ENRICH$	エンリッチメント比	[-]	3	Yoshida & Nakanishi (2003)
$DEPTH_{\text{water}}$	水深	[m]	50	参考：東京湾，大阪湾，伊勢湾，瀬戸内海の平均水深はそれぞれ 45, 30, 17, 38 m (せとうちネット 2005).

SS	水中懸濁粒子濃度	[g/L]	0.01	参考：2003 年度の東京都の公共用水域水質測定結果 (東京都 2004), 各河川の平均値は 0.001~0.022 g/L, 全体の平均値は 0.008 g/L
OC_{ss}	水中懸濁粒子中有機炭素含有率(w/w)	[g-oc/g-solid]	0.15	Mackay (2000)
$DENSITY_{ss}$	水中懸濁粒子密度	[kg/L]	1.69	粒子中有機物および無機物の密度をそれぞれ 1.0 kg/L, 2.4 kg/L として計算
V_{ss}	水中粒子態沈降速度	[m/year]	44	$BURIAL$ や $RESUSP_{sed}$ などから計算
$DEPTH_{sed}$	底質表層深さ	[m]	0.03	Mackay (2000)
$PATH_{sed}$	底質中拡散経路の距離	[m]	0.005	Mackay (2000)
ϕ_{sed}	底質の間隙率(v/v)	[-]	0.8	European Chemicals Bureau (2003, 2004)等
OC_{sed}	底質粒子中有機炭素含有率(w/w)	[g-oc/g-solid]	0.05	Mackay (2000)
$DENSITY_{sed}$	底質粒子密度	[kg/L]	2.11	有機物含有率を有機炭素含有率の 2 倍とし, 粒子中有機物および無機物の密度をそれぞれ 1.0 kg/L, 2.4 kg/L として計算
SED	底質の粒子堆積量	[g/cm ² /year]	0.1	環境庁(2000a); Yao <i>et al.</i> (2002); 交通エコロジー・モビリティ財団(2001); 金井ら(1997)
$BURIAL$	底質の堆積速度	[m/year]	2.4×10^{-3}	SED より計算
$RESUSP_{sed}$	底質の巻き上げ速度	[m/year]	7.9×10^{-4}	SED を基に, 粒子の沈降量のうち 25%が巻き上げと仮定して計算
LAI	葉の表面積と地表面積の比(草)	[-]	3	Cousins & Mackay (2001)
A_{leaf}/V_{leaf}	葉の表面積と体積の比(草)	[m ² /m ³]	7000	Böhme <i>et al.</i> (1999)

・大気混合高さ He

大気中濃度は、通常高さ方向の濃度分布があり、濃度一様で近似する場合には、汚染物質の混合高さは、必然的に気象学的な混合層高度より低くなる。これらの理由から、東野ら(2003)は、大気混合高さを混合層高度の 5~6 割程度とし、大気安定度別に 70~600 m に設定したモデル(AIST-ADMER)を開発し、関東地方における窒素酸化物(NO_x)を対象としたモデル検証で実測値との良い一致を得ている。地球レベルのような長距離輸送を考える場合は、気象学的な混合層高度に即した混合高さを設定する必要があるが、本資料のモデル計算では、対象を沿岸・沖合程度までとして、東野ら(2003)による混合高さの設定値を参考にし、混合高さ He は 300 m とした。

・風速 u , 降水量 $RAIN$, 温度 T

日本の平均的な値(総務省統計研修所 2004)から、風速 u は 3 m/s, 降水量 $RAIN$ は 1.5 m/year (=1500 mm/year), 温度 T は 273~303 K (= 0~30℃)とした。なお、簡易化のため、温度は、大気、土壌、水、底質で同じであるとみなした。

・大気中 OH ラジカル濃度 C_{OH-air}

大気中 OH ラジカル濃度 C_{OH-air} は、 1×10^6 molecules/cm³ とした(Prinn *et al.* 1995)。

・土壌深さ $DEPTH_{soil}$

Brzuzny & Hites (1995)は、ミシガンとグアムで採取した 4 つの土壌コアサンプルにおいて、表層 15 cm に 80%の PCDD・PCDF が存在していることを示している。大崎ら(1992)も福岡県の土壌で、土壌が深くなるにつれて、土壌中 PCDD・PCDF 濃度が減少傾向にあることを示しており、表層 0~5 cm の土壌に対し、表層 15~20 cm の濃度は、1/6 程度(図より読み取り)であった。ドイツ西部

の田園地域における種々の土壌で、同様な傾向が見られている(Rotard *et al.* 1994)。また、Hagenmaier *et al.* (1992)は、発生源が閉鎖された3年後において、表層10cmに90%以上PCDD・PCDFおよびPCBが存在しており、下層への移動性は低いことを報告している。

ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル(環境庁 2000f)では、原則、表層5 cmの土壌について5地点混合方式で行うように定められており、すなわち、実測濃度は表層0~5 cmの値である。

本資料のモデル計算では、PCDD・PCDFやPCBの実測土壌鉛直分布を参考にし、土壌深さ $DEPTH_{soil}$ を0.1 m (= 10 cm)で濃度均一と仮定した。

・ 土壌の空隙率 θ ，水分含有率 ϕ ，土壌粒子中有機炭素含有率 OC_{soil} ，土壌粒子密度 $DENSITY_{soil}$

Mackay (2000)のデフォルト値から、土壌の空隙率 θ (v/v)を0.2，水分含有率 ϕ (v/v)を0.3，土壌粒子中有機炭素含有率 OC_{soil} を0.02 g-oc/g-solidとした。有機物含有率を有機炭素含有率の2倍とし、粒子中有機物および無機物の密度をそれぞれ1.0 kg/L，2.4 kg/Lとすると(Mackay 2000)，土壌粒子密度 $DENSITY_{soil}$ は2.27 (=1/(0.02×2/1.0+(1-0.02×2)/2.4) kg/Lとなる。

・ 土壌粒子の巻き上げ速度 $RESUSP_{soil}$

舞い上がった土壌粒子の代表粒子径を10 μ mとすると、重力と空気抵抗がバランスする終末沈降速度は、下式(浮遊粒子状物質検討会 1997)より0.00295 m/sとなる。

$$V_s = 2 \times r^2 \times (\rho_p - \rho_a) \times g \times c / (9 \times \nu \times \rho_a) \quad (B.15)$$

$$c = 1 + l / r \times [A_1 + A_2 \times \exp(-A_3 \times r / l)] \quad (B.16)$$

ここで、 V_s は終末沈降速度[m/s]， r は粒子半径[m]， ρ_p は粒子の密度(≈ 1000 kg/m³)， ρ_a は空気の密度(≈ 1.25 kg/m³)， ν は空気の動粘性係数(1.5×10^{-5} m²/s)， g は重力加速度(9.8 m/s²)， l は空気分子の平均自由行程(= 0.0653 μ m)， A_1, A_2, A_3 は定数(それぞれ，1.257, 0.40, 1.1)である。

大気中浮遊粒子状物質の発生源寄与解析の報告で、大気中浮遊粒子状物質のうち土壌の舞い上がりの割合は、約30%程度と推定されている(浮遊粒子状物質検討会 1997)。大気中の浮遊粒子状物質の平均的な濃度を50 μ g/m³ (浮遊粒子状物質検討会 1997)として、大気から土壌への沈着量と舞い上がり量がつりあっているとすると、土壌粒子の巻き上げ速度 $RESUSP_{soil}$ は、次のようになる。

$$RESUSP_{soil} = 50 \times 0.3 \times 0.00295 / (DENSITY_{soil} \times (1 - \theta - \phi)) \times 10^{-12} \times 3600 = 1.4 \times 10^{-10} \text{ m/h} \quad (B.17)$$

・ 雨水の収支(地下浸出割合 $LEACH$ ，表面流出の割合 $RUNOFF$)

日本における水の蒸発散量は、降水量のおよそ1/3と見積もられている(市川 1990)。残りの水

が、表面流出または地下浸透すると考える。土地の種類によっても差があり、市街地や急斜面では表面流出割合が高いと考えられる。本資料のモデル計算では、Mackay (2000)の概算値から、地下浸出の割合 $LEACH$ を 0.25、表面流出の割合 $RUNOFF$ を 0.375、蒸発散の割合 $(1-LEACH-RUNOFF)$ を 0.375 とした。

・ 流出土壌粒子の水中濃度 SS_{soil} , エンリッチメント比 $ENRICH$

日本の河川は大陸の大きな河川に比べ、河川勾配が大きく、粒子の輸送は増水時の間欠的な寄与が大きいとされる(高田 1998)。高田(1998)は、東京湾へ流入する全河川からの淡水流入量は $103 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{year}$ 、東京湾の堆積物の測定に基づく粒子の堆積量の推定値は $12 \times 10^5 \text{ t/year}$ としている。東京湾に流入した粒子のほとんどが湾内に堆積すると仮定すると、流入河川水中の懸濁粒子濃度は平均 0.12 g/L となる(増水時の寄与が大きいので平水時より高い)。東京湾へ流入する水量は、雨量のうち地下浸出割合($LEACH$)と表面流出割合($RUNOFF$)をあわせた量と考えられることから、雨の表面流出($RUNOFF$)に伴い流出する土壌粒子の水中濃度 SS_{soil} を 0.2 g/L とした。

また、浸食は、比表面積が大きく、有機炭素含有率も高い軽い粒子から先に起きることから、疎水性有機物質の存在するような粒子の浸食速度は、土壌粒子全体の浸食速度より高くなりやすい(補正に 1~5 のエンリッチメント比が使われる：Yoshida & Nakanishi 2003)。本資料のモデル計算では、エンリッチメント比 $ENRICH$ は、Yoshida & Nakanishi (2003)の採用値を参考に 3 とした。

・ 水中懸濁粒子濃度 SS

2003 年度の東京都の公共用水域水質測定結果(東京都 2004)では、水中懸濁粒子濃度(浮遊物質質量) SS の各河川の平均値は 0.001~0.022 g/L で、全体の平均値は 0.008 g/L であった。本資料のモデル計算では水中懸濁粒子濃度(浮遊物質質量) SS を 0.01 g/L とした。

・ 水中懸濁粒子中有機炭素含有率 OC_{ss} , 粒子密度 $DENSITY_{ss}$

水中懸濁粒子中の有機炭素含有率 OC_{ss} は、生物の影響により、土壌粒子や底質粒子の有機炭素含有率より一般に高い。Mackay (2000)の値を参考に、有機炭素含有率は 0.15 g-oc/g-solid とした。有機物含有率を有機炭素含有率の 2 倍とし、粒子中有機物および無機物の密度をそれぞれ 1.0 kg/L, 2.4 kg/L とすると(Mackay 2000)、懸濁粒子の密度 $DENSITY_{ss}$ は $1.69 (=1/(0.15 \times 2/1.0 + (1 - 0.15 \times 2)/2.4)) \text{ kg/L}$ となる。

・ 水中粒子態沈降速度 V_{ss}

比表面積や有機物含有量の点で、水中の PCDD・PCDF・Co-PCB は、微小な粒子への吸着・吸収量が多いと考えられる。微小な粒子は、土壌などの粗大な粒子に比べて、沈降速度は遅いと考えられる。水中および堆積物中の有機成分の収支より、PCDD・PCDF・Co-PCB が吸着・吸収している粒子の沈降速度(水中粒子態沈降速度) V_{ss} を次式より得た。

$$V_{ss} = \frac{(BURIAL + RESUSP_{sed}) \times OC_{sed} \times DENSITY_{sed} \times 1000 \times (1 - \phi_{sed})}{OC_{ss} \times SS} = 44 \text{ m/year} \quad (\text{B.18})$$

ここで、 V_{ss} は水中粒子態沈降速度[m/year]、 $BURIAL$ は底質粒子の堆積速度[m/year]、 $RESUSP_{sed}$ は底質粒子の巻き上げ速度[m/year]、 OC_{sed} は底質粒子中有機炭素含有率[g-oc/g-solid]、 $DENSITY_{sed}$ は底質粒子密度[kg/L]、 ϕ_{sed} は底質の間隙率[-]、 OC_{ss} は水中懸濁粒子中有機炭素含有率[g-oc/g-solid]、 SS は水中懸濁粒子濃度[g/L]である。

・ 底質表層深さ $DEPTH_{sed}$

Mackay (2000)のデフォルト値を参考に、水コンパートメントとの間で物質の移動が相互に起きる底質表層深さ $DEPTH_{sed}$ を 0.03 m (= 3 cm)とした。

・ 底質の間隙率 ϕ_{sed} 底質粒子中有機炭素含有率 OC_{sed} 底質粒子密度 $DENSITY_{sed}$

底質の間隙率 ϕ_{sed} (v/v)を 0.8 (European Chemicals Bureau 2003, 2004)、底質粒子中有機炭素含有率 OC_{sed} を 0.05 g-oc/g-solid (Mackay 2000)とした。有機物含有率を有機炭素含有率の2倍とし、粒子中有機物および無機物の密度をそれぞれ 1.0 kg/L, 2.4 kg/L とすると(Mackay 2000)、底質粒子の密度 $DENSITY_{sed}$ は 2.11 (=1/(0.05×2/1.0+(1-0.05×2)/2.4) kg/L となる。また、このとき含水率(w/w)は 66 (=0.8×1/(0.8×1+(1-0.8)×2.11)) %となる。

・ 底質の粒子堆積量 SED 、堆積速度 $BURIAL$ 、巻き上げ速度 $RESUSP_{sed}$

実測の単位面積当たりの粒子堆積量は、東京湾では0.16～0.45 g/cm²/year (環境庁 2000a; Yao *et al.* 2002; 交通エコロジー・モビリティ財団 2001)、榛名湖 0.041 g/cm²/year (環境庁 2000a)、宍道湖<0.05～0.25 g/cm²/year (金井ら 1997)という報告がある。

ここでは、底質の粒子堆積量 SED を 0.1 g/cm²/year とした。ただし、Mackay (2000)の仮定を基に、沈降分の 25%が巻き上がると仮定した。底質の堆積速度 $BURIAL$ および巻き上げ速度 $RESUSP_{sed}$ は、次のようになる。

$$\begin{aligned} BURIAL &= (SED \times 10000) [\text{g/m}^2/\text{year}] / (DENSITY_{sed} \times 1000 \times 1000 \times (1 - \phi_{sed})) [\text{g/m}^3] \\ &= 2.4 \times 10^{-3} \text{ m/year} \quad (\text{B.19}) \end{aligned}$$

$$RESUSP_{sed} = BURIAL \times 0.25 / 0.75 = 7.9 \times 10^{-4} \text{ m/year} \quad (\text{B.20})$$

3. 各媒体における環境動態

3.1 大気中での動態

大気中における PCDD・PCDF・Co-PCB の動態の概要を図 B.6 に示す。PCDD・PCDF・Co-PCB 等の半揮発性化合物は、大気中においてガス態(気相)および粒子態(浮遊粒子上の有機物相に吸収または浮遊粒子表面に吸着した状態)の2形態で存在する(Bidleman 1988)。そして、湿性沈着(降雨に伴う沈着)や乾性沈着(重力沈降や拡散などによる沈着)による土壌および水中への移行、空気の移流による系外への移行、分解が生じる。

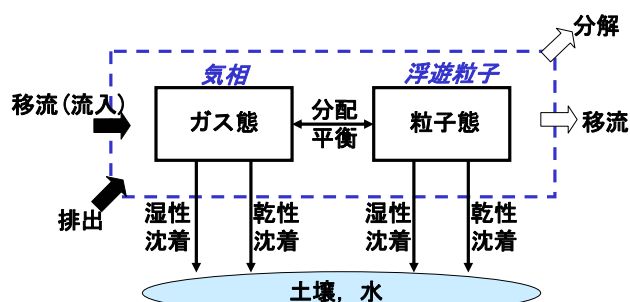


図 B.6 大気中における PCDD・PCDF・Co-PCB の動態の概要

3.1.1 大気中での相間の分配

半揮発性化合物の粒子態とは、大気中の浮遊粒子の表面に吸着した状態よりも、浮遊粒子の表面に存在している有機物相に吸収された状態が主と考えられている(Goss & Schwarzenbach 1998; Storey *et al.* 1995)。浮遊粒子中の有機炭素含有率が高いときほど、半揮発性化合物の粒子への分配割合が高く(Falconer & Bidleman 1997; Cotham & Bidleman 1992)、元素炭素への吸着の寄与は、有機炭素への吸収に比べて小さいことが報告されている(Dachs & Eisenreich 2000)。

有機物相への吸収を考えた場合、粒子/ガス分配係数(K_P [$\text{m}^3/\mu\text{g}$])は、オクタノール/空気分配係数(K_{OA} [-])から推定される(Finizio *et al.* 1997; Harner & Bidleman 1998)。一般に、 K_P の対数値は K_{OA} の対数値に対して線形で表され、その傾きはおよそ 1 となる。簡易な比例式(log-log プロットの傾きを 1 と仮定)を採用すると、 K_P と K_{OA} の関係は次のように表される(Finizio *et al.* 1997)。

$$K_P = \frac{C_p / TSP}{C_g} = B \times K_{OA} \quad (\text{B.21})$$

ここで、 K_P は粒子/ガス分配係数 [$\text{m}^3/\mu\text{g}$]、 C_p は大気中粒子態の濃度 [pg/m^3]、 C_g は大気中ガス態の濃度 [pg/m^3]、 TSP は大気中浮遊粉塵(total suspended particle)濃度 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]、 B はオクタノール/空気分配係数と粒子/ガス分配係数の換算係数 [$\text{m}^3/\mu\text{g}$] である。

化学物質のガス態と粒子態の重量割合は次式で表される。

$$f_{g-air} = \frac{1}{1 + K_p \times TSP} = \frac{1}{1 + TSP \times B \times K_{OA}} \quad (B.22)$$

$$f_{p-air} = \frac{K_p \times TSP}{1 + K_p \times TSP} = \frac{TSP \times B \times K_{OA}}{1 + TSP \times B \times K_{OA}} \quad (B.23)$$

ここで、 f_{g-air} は大気中ガス態の重量割合[-]、 f_{p-air} は大気中粒子態の重量割合[-]である。

・オクタノール/空気分配係数と粒子/ガス分配係数の換算係数 B

B の値は、横浜で測定された各気温における粒子態(前段のフィルターで捕集されたもの)とガス態(後段の吸着剤で捕集されたもの)の実測値(小倉 2001; Ogura *et al.* 2003)から、 K_{OA} の温度変化を考慮し(B.3 式)、下式への最小二乗フィットから得た。Co-PCB に対する B の値は 2.92×10^{-13} 、4～8 塩化の PCDD・PCDF に対する B の値は 5.95×10^{-13} であった。

$$\log K_p = \log K_{OA} + \log B = A_{OA} + \Delta H_{OA} / (2.303 \times R \times T) + \log B \quad (B.24)$$

一般に、 $\log K_p$ が気温の逆数と線形関係にあることは、よく知られている(Yamasaki *et al.* 1982; Pankow 1987, 1991)。

上記で B を求めた実測サンプル(小倉 2001; Ogura *et al.* 2003)において、 TSP 濃度の平均値は $53.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。この TSP 濃度は、都市域の一般的なレベルである。本資料のモデル計算では、 TSP 濃度の値として、この $53.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を用いることにした(結果として、得られる粒子/ガス分配は実測サンプル(小倉 2001; Ogura *et al.* 2003)に即す)。大気中粒子/ガス分配の気温変化について、図 B.7 に Co-PCB、図 B.8 に 2,3,7,8 置換 PCDD・PCDF の実測(プロット)と推定(曲線)を示す。また、図 B.9 には、 K_{OA} と大気中粒子態の重量割合の関係の推定曲線を示した。

全体的に Co-PCB は 2,3,7,8 置換 PCDD・PCDF に比べてガス態の割合が高かった。置換塩素数別にまとめると、4 塩化(およびそれ以下)の PCB は主にガス態で、7～8 塩化の PCDD・PCDF は主に粒子態で、5～7 塩化の PCB および 4～6 塩化の PCDD・PCDF は季節によってガス態と粒子態の割合が大きく変化していた。

表 B.6 大気中粒子/ガス分配の推定に必要なパラメータ

略号	パラメータ	単位	値	出典等
B	オクタノール/空気分配係数と粒子/ガス分配係数の換算係数	$[\text{m}^3/\mu\text{g}]$	2.92×10^{-13} (Co-PCB), 5.95×10^{-13} (4～8 塩化 PCDD・PCDF)	粒子態とガス態の実測値(小倉 2001)より推定
TSP	大気中浮遊粉塵(total suspended particle)濃度	$[\mu\text{g}/\text{m}^3]$	53.1	B の値を算出に用いたサンプル(小倉 2001)の平均値の値

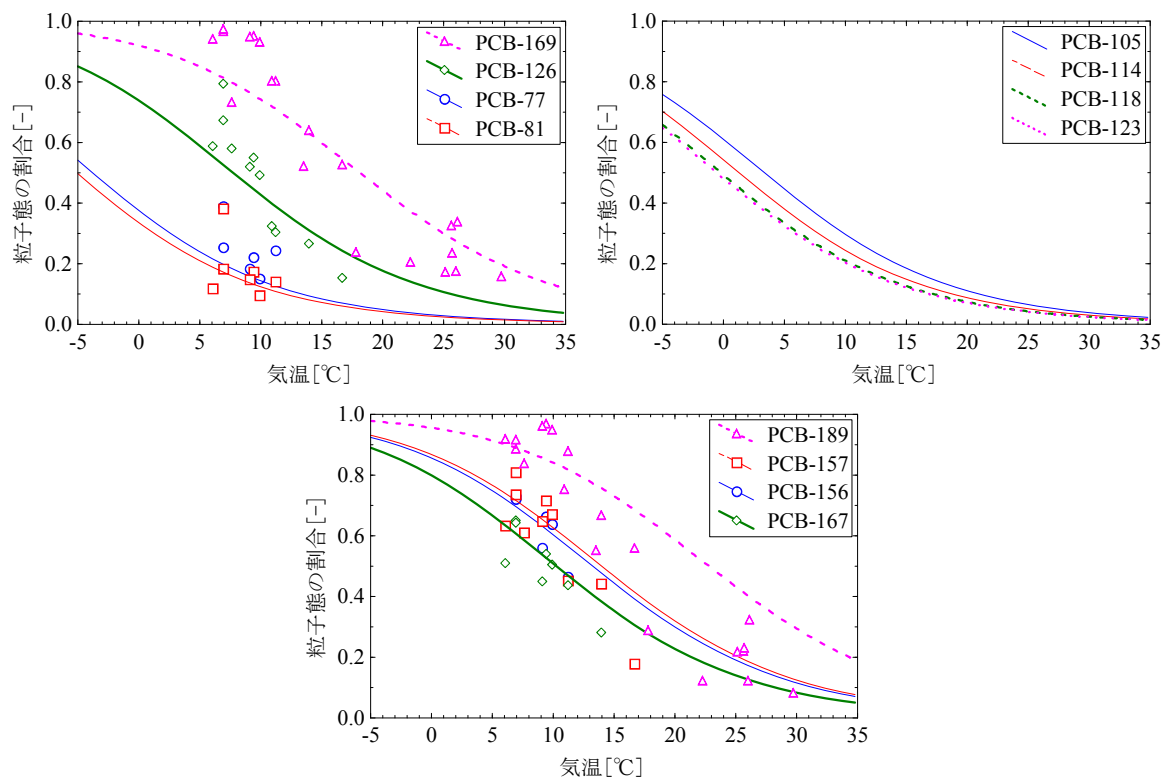


図 B.7 大気中 Co-PCB の粒子/ガス分配の気温による変化

プロット：実測(小倉 2001), 曲線：推定(B.24 式).

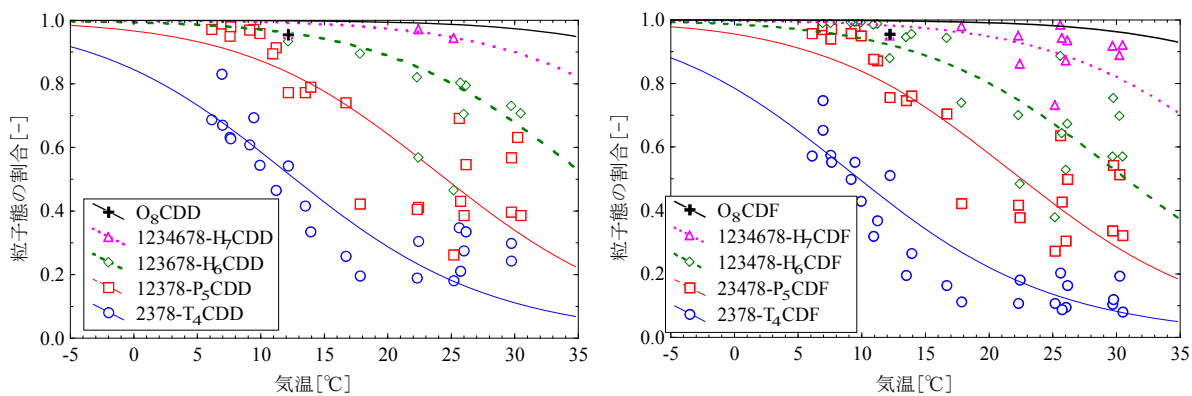


図 B.8 大気中 PCDD・PCDF の粒子/ガス分配の気温による変化

プロット：実測(小倉 2001; Ogura *et al.* 2003), 曲線：推定(B.24 式).

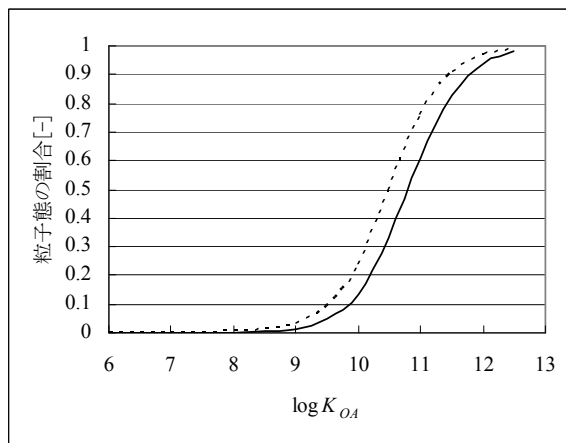


図 B.9 $\log K_{OA}$ と大気中粒子態の割合の推定曲線

実線：Co-PCB, 破線：PCDD・PCDF.

3.1.2 大気中での移行および分解プロセス

(1) 湿性沈着

化学物質が種々の形の大気水象に取り込まれ、最終的に降水として地表面へ輸送される現象を湿性沈着という。長期平均的な湿性沈着量の算出に、雨水中濃度 $[g/m^3]$ と大気中濃度 $[g/m^3]$ の比である洗浄比 $[-]$ が使われる(Bidleman 1988)。

ガス態の洗浄比と粒子態の洗浄比は通常異なる。化学物質の湿性沈着の一次速度定数は、次式から計算される。

$$k_{g-wet} = W_g \times f_{g-air} \times RAIN / 365 / He \quad (B.25)$$

$$k_{p-wet} = W_p \times f_{p-air} \times RAIN / 365 / He \quad (B.26)$$

ここで、 k_{g-wet} は大気中ガス態の湿性沈着の一次速度定数 $[1/day]$ 、 W_g は大気中ガス態の洗浄比 $[-]$ 、 k_{p-wet} は大気中粒子態の湿性沈着の一次速度定数 $[1/day]$ 、 W_p は大気中粒子態の洗浄比 $[-]$ 、 $RAIN$ は降水量 $[m/year]$ 、 He は大気混合高さ $[m]$ である。

・ 大気中ガス態の洗浄比 W_g

雨水へのガス態化学物質の溶け込みにより、大気中ガス態濃度と雨水中溶存態濃度が平衡に達していると仮定すると、大気中ガス態の洗浄比 W_g は、空気/水分配係数 K_{AW} の逆数として表される。

$$W_g = 1 / K_{AW} \quad (B.27)$$

ただし、これは、雨が純水であるときの溶け込み量であり、他のマトリクスによって液滴表面に油膜が形成されるような場合、上式による洗浄比は過小評価となる。逆に、雨が地上に落ちるまでに大気中ガス態濃度と雨水中溶存態濃度が平衡に達しない場合、上式による洗浄比は過大評価となる。高分子の PAH の場合、平衡に達しないという報告がある(Dickhut & Gustafson 1995)。

B.27 式から求めた 2,3,7,8 置換 PCDD・PCDF および Co-PCB の W_g の大きさは、 $1.3 \times 10^3 \sim 5.1 \times 10^4$ ($15^\circ C$)であった。PCDD・PCDF・PCB のような疎水性物質のガス態の洗浄比は、粒子態の洗浄比に比べて小さいと考えられている(Gardner *et al.* 1995; Poster & Baker 1997; Franz & Eisenreich 1998)。

・ 大気中粒子態の洗浄比 W_p

大気中粒子態の洗浄比は、化学物質が吸着・吸収している粒子の粒径に依存する。微小な粒子は水蒸気の凝縮核となったり、ブラウン拡散により雨へ捕捉されやすく、その一方で、粗大な粒子は慣性衝突やさえぎりにより、雨へ捕捉されやすい。これらの性質のため、洗浄比は粒径 $1 \mu m$ 付近の粒子が最小になると考えられている(Radke *et al.* 1980; Mircea *et al.* 2000)。

横浜で測定された大気中 PCDD・PCDF・Co-PCB の粒径別存在割合と PCDD・PCDF の W_p (Ogura *et al.* 2001)を表 B.7 に示す。粒径別存在割合では、ガス態の割合が高いコンジェナー(すなわち置換塩素数の少ないコンジェナー)ほど粗大な粒子に存在する割合が高い傾向が見られている。同様な傾向は、他の地点や他の物質(多環芳香物炭化水素など)でも見られている(Kurokawa *et al.* 1996; Kaupp & McLachlan 2000; 内藤&角脇 2002; Allen *et al.* 1996, 1997)。

W_p の大きさは粒径別存在割合と関連があり、比較的大きな粒径の粒子への存在割合が高かった 4 塩化の PCDD・PCDF で W_p は大きく、粒径 1 μm 付近の粒子への存在割合が高かった 7~8 塩化の PCDF の W_p は小さかった。

PCB の W_p については、 $10^4 \sim 10^6$ 程度と報告されている(Franz & Eisenreich 1998; Bidleman 1988; Offenberg & Baker 2002; Van Ry *et al.* 2002)。

表 B.7 に示した PCB-169 の粒径別存在割合と PCDD・PCDF の W_p を参考に、本資料のモデル計算では、4~5 塩化の PCB の W_p を 1.2×10^5 、6~7 塩化の PCB の W_p を 1.0×10^5 とした。

参考として、降雪に伴う粒子態の洗浄比は、降雨より 1 桁から 2 桁程度高いと報告されている(Franz & Eisenreich 1998)。

表 B.7 大気中 PCDD・PCDF・Co-PCB の粒径別存在割合と粒子態の洗浄比 (Ogura *et al.* 2001)

空気力学的 粒径	>7.0μm	7-3.3μm	3.3-2μm	2-1.1μm	<1.1μm	粒子態洗浄比 W_p [-]
粒径別存在割合 [%]						
T ₄ CDD	15.7%	14.4%	14.0%	16.8%	39.1%	1.2×10^5
P ₅ CDD	8.8%	8.7%	8.9%	12.9%	60.7%	5.5×10^4
H ₆ CDD	5.3%	5.9%	6.9%	10.6%	71.3%	3.8×10^4
H ₇ CDD	2.9%	4.6%	6.1%	9.2%	77.2%	4.8×10^4
O ₈ CDD	3.4%	6.7%	7.3%	11.2%	71.5%	7.4×10^4
T ₄ CDF	12.8%	13.2%	13.0%	15.6%	45.4%	1.0×10^5
P ₅ CDF	7.6%	8.2%	8.6%	12.3%	63.2%	4.8×10^4
H ₆ CDF	4.6%	5.4%	6.1%	9.8%	74.1%	3.2×10^4
H ₇ CDF	2.9%	3.4%	4.0%	7.2%	82.5%	3.4×10^4
O ₈ CDF	2.8%	3.2%	3.7%	7.3%	83.0%	4.2×10^4
PCB-169	11.3%	9.0%	10.1%	13.0%	56.6%	-
T ₄ CB, P ₅ CB						$(1.2 \times 10^5)^a$
H ₆ CB, H ₇ CB						$(1.0 \times 10^5)^a$

^a PCB-169 の粒径別存在割合と PCDD・PCDF の W_p を参考に、値を設定した。

(2) 乾性沈着

雨以外の沈着プロセスとして、重力沈降、拡散等による大気圏から地表や水面への移行プロセスは、乾性沈着と呼ばれる。乾性沈着に関与する諸過程は微視的に見た場合極めて複雑であるので、沈着量の予測の際には細部の機構には立ち入らず、通常、現象論的に沈着量[g/m²/h]と大気中濃度[g/m³]の比として定義される乾性沈着速度[m/h]を用いて評価される。

乾性沈着速度は、ガス態と粒子態、そして、沈着面の種類によって通常異なる。沈着面を水面、土壌(森林以外の陸地)、森林に分別し、それぞれガス態と粒子態で別の乾性沈着速度を考えると、化学物質の乾性沈着の一次速度定数は次のようになる。

$$k_{g-dep-aw} = V_{g-aw} \times f_{g-air} \times 24 / He \quad (B.28)$$

$$k_{p-dep-aw} = V_{p-aw} \times f_{p-air} \times 24 / He \quad (B.29)$$

$$k_{g-dep-as} = V_{g-as} \times f_{g-air} \times 24 / He \quad (B.30)$$

$$k_{p-dep-as} = V_{p-as} \times f_{p-air} \times 24 / He \quad (B.31)$$

$$k_{g-dep-af} = V_{g-af} \times f_{g-air} \times 24 / He \quad (B.32)$$

$$k_{p-dep-af} = V_{p-af} \times f_{p-air} \times 24 / He \quad (B.33)$$

ここで、 $k_{g-dep-aw}$ は大気中ガス態の大気から水面への乾性沈着の一次速度定数[1/day]、 $k_{p-dep-aw}$ は大気中粒子態の大気から水面への乾性沈着の一次速度定数[1/day]、 $k_{g-dep-as}$ は大気中ガス態の大気から土壌への乾性沈着の一次速度定数[1/day]、 $k_{p-dep-as}$ は大気中粒子態の大気から土壌への乾性沈着の一次速度定数[1/day]、 $k_{g-dep-af}$ は大気中ガス態の大気から森林への乾性沈着の一次速度定数[1/day]、 $k_{p-dep-af}$ は大気中粒子態の大気から森林への乾性沈着の一次速度定数[1/day]、 V_{g-aw} は大気中ガス態の大気から水面への乾性沈着速度[m/h]、 V_{p-aw} は大気中粒子態の大気から水面への乾性沈着速度[m/h]、 V_{g-as} は大気中ガス態の大気から土壌への乾性沈着速度[m/h]、 V_{p-as} は大気中粒子態の大気から土壌への乾性沈着速度[m/h]、 V_{g-af} は大気中ガス態の大気から森林への乾性沈着速度[m/h]、 V_{p-af} は大気中粒子態の大気から森林への乾性沈着速度[m/h]、 He は大気の混合高さ[m]である。

・ 粒子態の乾性沈着速度

粒子態 PCDD・PCDF の乾性沈着速度の報告値として、ミネラルオイルを塗ったアルミ箔への沈着を測定した研究で 2.3～22 m/h (Koester & Hites 1992b)、水を張ったステンレスバットへの沈着を測定した研究で 2.8～28 m/h (Ogura *et al.* 2001)および 5.1～5.7 m/h (年間通して粒子態で存在する O₈CDD および O₈CDF の値 : Seike *et al.* 1997; 清家ら 1998)であった。ただし、これらの研究は、地上からやや高いところで測定されており、また、再浮遊が起きない条件での測定であることから、得られる沈着速度は現実の地表への沈着速度に比べて過大となりやすい。

Schröder *et al.* (1997)による模擬土壌への 7～8 塩化 PCDF の沈着速度は、グリーンハウス内において 0.60 m/h、実環境中で 1.0 m/h であった。

Horstmann & McLachlan (1998)は、半揮発性有機化合物の粒子態について、針葉樹林への乾性沈着速度が 1.8 m/h (PAH)、広葉樹林への乾性沈着速度が 26 m/h (PAH)および 7.2 m/h (PCDD・PCDF)と報告している。

一般に、乾性沈着速度は、表面粗度の高い森林や市街地で高く、表面粗度の低い草原や土壌で低いと予想される(Sehmel 1980; Slinn 1982; Zhang *et al.* 2001)。ドイツ西部の田園地域における種々の土壌中 PCDD・PCDF 濃度は、森林>牧草地>耕作地であった(Rotard *et al.* 1994)。

また、粒子態の乾性沈着速度は、付着する粒子の粒径に依存し、粒径が大きい粒子ほど重力沈降と慣性衝突効果が高くなり、一方、粒径が小さい粒子ほど拡散性が増大することから、微小粒子と粗大粒子の沈着速度は共に大きく、中間領域のおよそ粒径 0.1～1 μm の領域で沈着速度は最

小値をとるとされている(Sehmel 1980).

PCDD・PCDF・Co-PCB の粒径別存在割合(表 B.7)を考慮し, Zhang *et al.* (2001)の粒子沈着モデルにより, 地目別の乾性沈着速度を算出した結果を表 B.8 に示す.

表 B.8 乾性沈着速度^a [m/h]

	常緑針 葉樹	落葉広 葉樹	住宅地	水田	畑・牧 場・原野	その他	水面	水面 ^b V_{p-aw}	土壌 ^c V_{p-as}	森林 ^c V_{p-af}
T ₄ CDD	12.5	9.5	8.0	6.9	7.8	7.5	6.6	6.6	7.5	11.1
P ₅ CDD	9.1	7.4	6.6	5.2	5.9	6.0	4.9	4.9	5.9	8.3
H ₆ CDD	7.3	6.3	5.9	4.3	4.9	5.2	4.0	4.0	5.0	6.8
H ₇ CDD	6.0	5.6	5.4	3.7	4.2	4.7	3.3	3.3	4.5	5.8
O ₈ CDD	6.2	5.6	5.3	3.8	4.3	4.7	3.4	3.4	4.5	5.9
T ₄ CDF	11.0	8.5	7.4	6.1	7.0	6.8	5.8	5.8	6.8	9.8
P ₅ CDF	8.4	7.0	6.3	4.9	5.5	5.7	4.5	4.5	5.6	7.7
H ₆ CDF	6.9	6.1	5.8	4.2	4.7	5.1	3.8	3.8	4.9	6.6
H ₇ CDF	6.1	5.7	5.5	3.8	4.3	4.8	3.4	3.4	4.5	5.9
O ₈ CDF	6.1	5.7	5.5	3.8	4.3	4.8	3.4	3.4	4.5	5.9
PCB-169	10.4	8.2	7.2	5.8	6.6	6.6	5.5	5.5	6.5	9.4
T ₄ CB, P ₅ CB								6.6 ^d	7.5 ^d	11.1 ^d
H ₆ CB, H ₇ CB ^e								5.5 ^e	6.5 ^e	9.4 ^e

^a PCDD・PCDF・Co-PCB の粒径別存在割合(表 B.7)を基に, Zhang *et al.* (2001)の粒子沈着モデルにより乾性沈着速度を算出した.

^b 水面の値を用いた.

^c 日本の地目別面積(総務省統計研修所 2004)による加重平均により算出した.

^d T₄CDD と同じ値とした.

^e PCB-169 と同じ値とした.

・ ガス態の乾性沈着速度

○ガス態の水面への沈着速度 V_{g-aw}

$$V_{g-aw} = OMTaw_{air} = 2.7 \sim 3.0 \text{ m/h} \quad (\text{B.34})$$

ここで, $OMTaw_{air}$ は大気-水境界面の総括物質移動係数(大気濃度基準) [m/h]である.

○ガス態の土壌への沈着速度 V_{g-as}

植物の全く生えていない地面は日本ではむしろまれであるため, 草等の植物の効果も沈着速度に含める.

$$V_{g-as} = OMTas_{air} + V_f \times \text{植物被覆面積割合} \quad (\text{B.35})$$

ここで, $OMTas_{air}$ は大気-土壌境界面の総括物質移動係数(大気濃度基準) [m/h], V_f はガス態の大気から植物(草)への乾性沈着速度(地表面積当たり) [m/h]である.

植物被覆面積割合は, 森林, 水面を除く全陸地面積に対する農地, 採草放牧地, 原野, その他の面積とし, 日本の地目別面積(総務省統計研修所 2004)より 0.74 とした(残りの 0.26 は, 住宅地, 道路, 工業用地, その他の宅地の面積割合).

植物(草)への化学物質の沈着速度 V_f は下式で表される。

$$V_f = \text{植物の土壌への移行率[1/year]} \times K_{leafg} \times LAI / (A_{leaf}/V_{leaf}) / 365 / 24 \quad (\text{B.36})$$

ここで、 K_{leafg} は葉/大気中ガス態濃度比[-]、 LAI (leaf area index) は葉の表面積と地表面積の比 [m^2/m^2]、 A_{leaf}/V_{leaf} は葉の表面積と体積の比 [m^2/m^3] である。植物の土壌への移行率は 1 [1/year] とした。 K_{leafg} 、 LAI 、 A_{leaf}/V_{leaf} については、4.2 項で説明する。

2,3,7,8 置換 PCDD・PCDF および Co-PCB の植物(草)への沈着速度 V_f は、0.22～0.73 m/h と計算される。大気-土壌境界面の総括物質移動係数 $OMTas_{air}$ は 0.020～0.096 m/h (15℃) であり、植物への沈着を足し合わせたガス態の大気から土壌への沈着速度 V_{g-as} は、0.24～0.83 m/h (15℃) となる。

○ガス態の森林への沈着速度 V_{g-af}

PCB を含む様々な半揮発性化合物について、ガス態の地表面積当たりの針葉樹林および広葉樹林への沈着速度(葉や樹皮に取り込まれた化学物質が木から落ちて地面へ移行する量を大気中ガス態濃度で除して得た擬似的な沈着速度)として、実測から次の式が得られている(Horstmann & McLachlan 1998)。

$$\text{常緑針葉樹林} : \log V_{g-afc} = 0.68 \log K_{OA} - 7.39 + \log (3600/100) \quad \text{ただし、最大値 28 m/h} \quad (\text{B.37})$$

$$\text{落葉広葉樹林(夏季 6 ヶ月)} : \log V_{g-afd} = 0.76 \log K_{OA} - 6.97 + \log (3600/100) \\ \text{ただし、最大値 130 m/h} \quad (\text{B.38})$$

ここで、 V_{g-afc} はガス態の針葉樹林への沈着速度[m/h]、 V_{g-afd} はガス態の広葉樹林への沈着速度[m/h]である。

15℃のとき、2,3,7,8 置換 PCDD・PCDF および Co-PCB の V_{g-afc} 、 V_{g-afd} は、それぞれ 5.8～28 m/h、91～130 m/h と計算される。

農林水産省統計情報部(1999)の統計によると、人工林および天然林を含めた全林種別森林面積のうち、針葉樹林および広葉樹林の面積割合は、0.51 および 0.46 である。落葉樹の場合、葉のない冬季半年間の沈着量は非常に小さい(Horstmann & McLachlan 1998)。広葉樹について、日本では、南側の暖かい地方で照葉樹(常緑広葉樹)が、日本の北側や標高の高いところなど寒い地方では、落葉広葉樹が見られる。簡易に照葉樹(常緑広葉樹)と落葉広葉樹の割合は半々とみなし、そして、落葉広葉樹の冬季半年の沈着量は 0 とみなすと、日本全体での広葉樹の年間平均沈着速度は、B.38 式の沈着速度の 3/4 となる。一方、針葉樹については、すべて常緑樹であるとみなした。ガス態の大気から森林への乾性沈着速度 V_{g-af} は以下のようになる。

$$V_{g-af} = \text{針葉樹林面積割合}(0.51) \times V_{g-afc} + \text{落葉樹林面積割合}(0.46) \times V_{g-afd} \times 3 / 4 + OMTas_{air}$$

(B.39)

15℃のときの2,3,7,8置換PCDD・PCDFおよびCo-PCBの V_{g-af} は、34～59 m/hとなる。

(3) 移流

大気中の化学物質は拡散・移流により空气中を移動する。対象領域の平均滞留時間は、次式より得られる(European Chemicals Bureau 2003, 2004)。

$$RT_{air} = \frac{\sqrt{AREA_{air} \times \pi / 4}}{u \times 3600 \times 24} \quad (B.40)$$

ここで、 RT_{air} は大気中の滞留時間[day]、 $AREA_{air}$ は対象とする大気の面積[m²]、 u は風速[m/s]である。

大気中化学物質の移流の一次速度定数 $k_{adv-air}$ [1/day]は次式より得られる。

$$k_{adv-air} = 1 / RT_{air} \quad (B.41)$$

(4) 分解

○光分解

PCDD・PCDF・PCBは、水中、有機溶媒中、シリカゲルなどの粒子表面上で、地上に届く290 nm以上の波長の太陽光を吸収し、光分解することが多くの実験で示されている(Dulin *et al.* 1986; Lépine *et al.* 1992; Choudhry & Webster 1989; Friesen *et al.* 1990, 1996; Dung & O'Keefe 1994; Kim & O'Keefe 2000; Brown *et al.* 1995; Oida *et al.* 1999; Buser 1988)。しかし、気相でのガス態PCDD・PCDF・PCBの光分解の研究は、その測定の難しさから非常に少ない。

Sivils *et al.* (1995)は、3～5塩化のガス態PCDDについて、UVランプによる分解を行い、ペリ位(1,4,6,9位)の脱塩素化が優先的であることを観察している。Orth *et al.* (1989)は、150℃、250～340 nmの波長範囲において、ガス態の2,3,7,8-T₄CDDが数分の半減期で光分解することを報告している。Bunce *et al.* (1989)は、3つのガス態M₁CBを低圧水銀ランプにより分解させ、量子収率は気相中と溶媒中で大きく変わらないことを示し、正午の夏の日差しによる光分解半減期を10～25時間、現実的には数日と推定している。Podoll *et al.* (1986)は、ヘキサン溶液中2,3,7,8-T₄CDDの光分解の結果から、量子収率が同じであると仮定して大気中ガス態の光分解半減期を計算し、北緯40°の夏の太陽光において、半減期の上限は約1時間と推定している。

上記実験には、地上に届く光より短い波長(<290 nm)や高い温度の効果、媒体の違いによる量子収率の違いなどの不確実性があり、現実の大気環境における光分解の半減期は良く分かっていない。

○ガス態のラジカルとの反応

大気中の PCDD・PCDF・PCB は、光化学反応で生じる様々なラジカル(NO_3 ラジカル, O_3 ラジカル, OH ラジカル)と反応するが、 NO_3 ラジカルや O_3 ラジカルとの反応速度は、OH ラジカルとの反応速度に比べて小さく、OH ラジカルとの反応が、大気中における最も主要なラジカル反応プロセスであると考えられている(Atkinson 1996).

低塩化物を中心に PCDD・PCDF・PCB の OH ラジカル反応速度がラボ実験で測定されている(Atkinson 1987; Kwok *et al.* 1994, 1995; Andersen & Hites 1996; Brubaker & Hites 1997, 1998a, 1998b). OH ラジカルとの反応は、置換塩素数の少ないコンジェナーほど速い. Atkinson ら(Atkinson 1991, 1996; Kwok *et al.* 1995)は、様々な芳香族化合物の文献データに基づき、求電子置換定数の和と OH ラジカル分解速度定数の相関式を提案している. その相関式に基づき求めた 2,3,7,8-置換 PCDD・PCDF および Co-PCB のコンジェナーごとの OH ラジカル分解速度定数 $k_{\text{OH-air}}$ (室温: 約 24°C)を表 B.9 に示す.

反応速度は、一般に温度に大きく依存する. 反応速度の温度依存性は Arrhenius 式で表される.

$$k_{\text{OH-air}} = A_{\text{OH-air}} \times \exp(-E_{\text{air}} / (R \times T)) \quad (\text{B.42})$$

ここで、 $k_{\text{OH-air}}$ は大気中 OH ラジカル反応速度定数 [$\text{cm}^3/\text{molecule/s}$], $A_{\text{OH-air}}$ は大気中 OH ラジカル反応の頻度因子 [$\text{cm}^3/\text{molecule/s}$], E_{air} は大気中 OH ラジカル反応の活性化エネルギー [J/mol], R は気体定数 [$\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol/K}$], T は温度 [K]である.

E_{air} の値と、ある温度における $k_{\text{OH-air}}$ の値が得られれば、下式より任意の温度における $k_{\text{OH-air}}$ が推定できる.

$$k_{\text{OH-air}} = k_{\text{OH-air}}^0 \times \exp(-E_{\text{air}} / R \times (1/T - 1/T_0)) \quad (\text{B.43})$$

ここで、 $k_{\text{OH-air}}^0$ は参照温度での大気中 OH ラジカル反応速度定数 [$\text{cm}^3/\text{molecule/s}$], T_0 は参照温度 [K]である.

Andersen & Hites (1996) および Brubaker & Hites (1997) の報告値を基に、2,3,7,8 置換 PCDD・PCDF および Co-PCB の E_{air} の値を推定し、値を表 B.9 にまとめた.

E_{air} の値と、室温(約 24°C)の $k_{\text{OH-air}}$ から、B.43 式より 15°C における $k_{\text{OH-air}}$ を計算し、大気中 OH ラジカル濃度($C_{\text{OH-air}}$)を 1×10^6 (Prinn *et al.* 1995)として、OH ラジカル反応に伴う大気中 PCDD・PCDF・Co-PCB のガス態の半減期を計算した(表 B.9).

表 B.9 大気中 PCDD・PCDF・Co-PCB の OH ラジカル反応速度定数と分解半減期

	活性化エネルギー $E_{a_{air}}$ [J/mol]	OH ラジカル 反応速度定数 (室温：約 24°C) k_{OH-air} [10 ⁻¹² cm ³ /molecule/s]	OH ラジカル 反応速度定数 (15°C) k_{OH-air} [10 ⁻¹² cm ³ /molecule/s]	ガス態の半減期 (15°C) [day]
PCB-77	10,460	0.583	0.511	16
PCB-81	10,460	0.710	0.622	13
PCB-126	12,920	0.395	0.335	24
PCB-169	15,380	0.266	0.219	37
PCB-105	12,920	0.299	0.254	32
PCB-114	12,920	0.383	0.325	25
PCB-118	12,920	0.299	0.254	32
PCB-123	12,920	0.482	0.409	20
PCB-156	15,380	0.183	0.151	53
PCB-157	15,380	0.214	0.176	46
PCB-167	15,380	0.214	0.176	46
PCB-189	17,840	0.125	0.100	80
PCB-170	17,840	0.099	0.079	102
PCB-180	17,840	0.099	0.079	102
2,3,7,8-T ₄ CDD	14,000	0.708	0.593	14
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	16,400	0.459	0.373	22
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	18,900	0.197	0.155	52
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	18,900	0.295	0.232	35
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	18,900	0.295	0.232	35
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	21,400	0.130	0.099	81
O ₈ CDD	23,800	0.051	0.038	213
2,3,7,8-T ₄ CDF	14,000	0.426	0.357	22
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	16,400	0.265	0.215	37
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	16,400	0.249	0.202	40
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	18,900	0.106	0.083	96
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	18,900	0.151	0.119	67
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	18,900	0.162	0.128	63
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	18,900	0.140	0.110	73
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	21,400	0.060	0.046	174
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	21,400	0.068	0.052	155
O ₈ CDF	23,800	0.026	0.019	420

出典・計算
Andersen & Hites (1996), Brubaker & Hites (1997)のデータを基に置換塩素数から推定
Atkinson (1991, 1996); $k_{OH-air}(25^{\circ}\text{C})$ と $E_{a_{air}}$ から計算
 $= \ln(2) / (k_{OH-air} \times C_{OH-air})$

注：大気中 OH ラジカル濃度(C_{OH-air})は、 1×10^6 (Prinn *et al.* 1995)として計算した。

○粒子態の分解

Koester & Hites (1992a)は、フライアッシュ中 PCDD・PCDF について、290 nm 以下の波長をカット、太陽光の2倍を超える光分解速度が予期される実験装置において、200 時間の反応時間中に、有意な減少が見られないことを示している。

Tysklind & Rappe (1991)は、フライアッシュ中 PCDD・PCDF について、フィルターにより太陽光に近い波長に近づけた UV ランプおよび太陽光による 288 時間の反応で、約 20～30%の減少を観察した。ただし、参照サンプルも 10～20%の減少が見られている。

これらの研究から、粒子態の分解は生じるとしても、ガス態の分解に比べて非常に遅いと推測される。

一方、これらの研究とは反対に、Pennise & Kamens (1996)は、数時間から数十時間の半減期の粒子態の分解を報告している。Pennise & Kamens (1996)は、ペンタクロロフェノール(PCP)木材などの燃焼により生成させた粒子態 PCDD・PCDF について、屋外テフロンフィルム室内での太陽光照

射下における分解半減期(厳密には粒子中濃度(pg-dioxin/g-particle)の減少)を調べている。分解半減期は、粒子態 PCDD・PCDF の生成時の温度によって異なり、760～800℃の燃焼の時より、350～380℃の燃焼の時の方が、生成した粒子態 PCDD・PCDF のテフロンフィルム室内での分解は速かった。太陽光照射の際に、O₈CDD などは逆に濃度の増加が見られ、光反応による PCP からの生成がその理由として考えられた。その補正をした場合、T₄CDD の分解半減期は低温燃焼時が 0.39 (夏)～17.2 (冬) 時間、高温燃焼時が 6.8 (夏)～61.2 (冬) 時間、O₈CDD の分解半減期は低温燃焼時が 5.0 (夏)～38.5 (冬) 時間、高温燃焼時が 36.2 (夏)～257 (冬) 時間であった。置換塩素数の増加に伴い半減期は長くなる傾向があり、同塩素数の PCDD と PCDF の分解半減期はほぼ同程度であった。

Pennise & Kamens (1996)の実験は、実環境に近い条件での貴重な結果ではあるが、粒子態 PCDD・PCDF のガス化による粒子中濃度の減少や、光反応による PCP から PCDD・PCDF の生成、物質収支を考慮せずに粒子中濃度の減少から分解半減期を算出しているといった不確実性がある。

○分解のまとめ

本資料のモデル計算では、大気中の PCDD・PCDF・Co-PCB の分解として、ガス態の OH ラジカル反応のみを考えることにした。OH ラジカルとの反応に伴う化学物質の分解の(擬)一次速度定数は、次式より得られる。

$$k_{deg-air} = k_{OH-air} \times 3600 \times 24 \times C_{OH-air} \times f_{g-air} \quad (B.44)$$

ここで、 $k_{deg-air}$ は大気中での分解の一次速度定数[1/day]、 C_{OH-air} は大気中OHラジカル濃度[molecule/cm³]である。

3.1.3 大気中での動態の予測

大気中では、湿性沈着や乾性沈着による土壌および水中への移行、空気の移流による系外への移行、分解が生じる(図 B.6)。対象とする大気を一つの均一なボックスと仮定して、そこでの PCDD・PCDF・Co-PCB の各移行・分解プロセスの速度の大きさを相互に比較することにより、大気中での動態を評価する。

大気中での相間の分配は、移行・分解プロセスの速度に比べて速いとみなし、常に平衡を仮定した(平衡は気温に依存：3.1.1 項参照)。各プロセスの速度を計算するに当たり、対象とする環境領域を、日本全体の陸地面積およびそれと同面積の水域を合わせた範囲(陸地および水域の上空)とした。各面積は、日本全体の地目別面積の統計(総務省統計研修所 2004)から得た。

$$AREA_{soil} = \text{日本の総面積} - \text{日本の森林面積} - \text{日本の水面・河川・水路面積} = 1.1 \times 10^{11} \text{ m}^2 \quad (B.45)$$

$$AREA_{forest} = \text{日本の森林面積} = 2.5 \times 10^{11} \text{ m}^2 \quad (B.46)$$

$$AREA_{water} = AREA_{soil} + AREA_{forest} = 3.6 \times 10^{10} \text{ m}^2 \quad (B.47)$$

$$AREA_{air} = AREA_{water} + AREA_{soil} + AREA_{forest} = 7.3 \times 10^{11} \text{ m}^2 \quad (\text{B.48})$$

ここで、 $AREA_{soil}$ は対象大気下の土壌(森林と水面以外)の面積、 $AREA_{forest}$ は対象大気下の森林の面積、 $AREA_{air}$ は対象とする大気的面積、 $AREA_{water}$ は対象大気下の水面の面積である。日本の陸地の約 2/3 は森林であり、よって水面：土壌：森林の面積比はおよそ 3：1：2 となる。大気から水面、土壌、森林への湿性沈着および乾性沈着の速度は、それぞれの面積割合を考慮すると次のようになる。

$$k'_{g-dep-aw} = k_{g-dep-aw} \times AREA_{water} / AREA_{air} \quad (\text{B.49})$$

$$k'_{p-dep-aw} = k_{p-dep-aw} \times AREA_{water} / AREA_{air} \quad (\text{B.50})$$

$$k'_{g-dep-as} = k_{g-dep-as} \times AREA_{soil} / AREA_{air} \quad (\text{B.51})$$

$$k'_{p-dep-as} = k_{p-dep-as} \times AREA_{soil} / AREA_{air} \quad (\text{B.52})$$

$$k'_{g-dep-af} = k_{g-dep-af} \times AREA_{forest} / AREA_{air} \quad (\text{B.53})$$

$$k'_{p-dep-af} = k_{p-dep-af} \times AREA_{forest} / AREA_{air} \quad (\text{B.54})$$

$$k'_{g-wet-aw} = k_{g-wet} \times AREA_{water} / AREA_{air} \quad (\text{B.55})$$

$$k'_{p-wet-aw} = k_{p-wet} \times AREA_{water} / AREA_{air} \quad (\text{B.56})$$

$$k'_{g-wet-as} = k_{g-wet} \times AREA_{soil} / AREA_{air} \quad (\text{B.57})$$

$$k'_{p-wet-as} = k_{p-wet} \times AREA_{soil} / AREA_{air} \quad (\text{B.58})$$

$$k'_{g-wet-af} = k_{g-wet} \times AREA_{forest} / AREA_{air} \quad (\text{B.59})$$

$$k'_{p-wet-af} = k_{p-wet} \times AREA_{forest} / AREA_{air} \quad (\text{B.60})$$

ここで、 $k'_{g-dep-aw}$ は大気中ガス態の面積割合を考慮した大気から水面への乾性沈着の一次速度定数 [1/day]、 $k'_{p-dep-aw}$ は大気中粒子態の面積割合を考慮した大気から水面への乾性沈着の一次速度定数 [1/day]、 $k'_{g-dep-as}$ は大気中ガス態の面積割合を考慮した大気から土壌への乾性沈着の一次速度定数 [1/day]、 $k'_{p-dep-as}$ は大気中粒子態の面積割合を考慮した大気から土壌への乾性沈着の一次速度定数 [1/day]、 $k'_{g-dep-af}$ は大気中ガス態の面積割合を考慮した大気から森林への乾性沈着の一次速度定数 [1/day]、 $k'_{p-dep-af}$ は大気中粒子態の面積割合を考慮した大気から森林への乾性沈着の一次速度定数 [1/day]、 $k'_{g-wet-aw}$ は大気中ガス態の面積割合を考慮した大気から水面への湿性沈着の一次速度定数 [1/day]、 $k'_{p-wet-aw}$ は大気中粒子態の面積割合を考慮した大気から水面への湿性沈着の一次速度定数 [1/day]、 $k'_{g-wet-as}$ は大気中ガス態の面積割合を考慮した大気から土壌への湿性沈着の一次速度定数 [1/day]、 $k'_{p-wet-as}$ は大気中粒子態の面積割合を考慮した大気から土壌への湿性沈着の一次速度定数 [1/day]、 $k'_{g-wet-af}$ は大気中ガス態の面積割合を考慮した大気から森林への湿性沈着の一次速度定数 [1/day]、 $k'_{p-wet-af}$ は大気中粒子態の面積割合を考慮した大気から森林への湿性沈着の一次速度定数 [1/day] である。

PCDD・PCDF・Co-PCBの各移行プロセスや分解プロセスの速度が濃度に一次比例し、また、各ブ

プロセスが独立に生じる場合、全プロセスによる大気中濃度の半減期 $T_{1/2-air}$ [day]は、次式で表される。

$$T_{1/2-air} = \ln 2 / (k'_{g-dep-aw} + k'_{p-dep-aw} + k'_{g-dep-as} + k'_{p-dep-as} + k'_{g-dep-af} + k'_{p-dep-af} + k'_{g-wet-aw} + k'_{p-wet-aw} + k'_{g-wet-as} + k'_{p-wet-as} + k'_{g-wet-af} + k'_{p-wet-af} + k_{deg-air} + k_{adv-air}) \quad (B.61)$$

ここで、 $\ln 2$ は2の自然対数(=0.693)である。

2,3,7,8置換PCDD・PCDFおよびCo-PCBの各コンジェナーについて、各プロセスの速度を表B.10に示す。0～30℃まで1℃刻みで、相間の分配およびそのときの各移行・分解プロセスの速度を計算し、その平均値を表に示した。値(速度)の大きなプロセスが、大気中での主要なプロセスとなる。

移流の寄与は、対象領域をどの程度の大きさにするかで変わるが、ここでは、日本の陸地面積の2倍の領域という非常に広い範囲を対象としているため、移流による対象領域外への移行は約14～26%であった。残りのほとんどが、対象領域内の水面、土壌、森林に湿性沈着または乾性沈着により移行すると推定された。

湿性沈着については、先述のとおり、ガス態の洗浄比は粒子態の洗浄比に比べて非常に小さいため、大気中でガス態として存在しやすいコンジェナーほど雨による沈着はほとんど起きず、粒子態として存在しやすいコンジェナーほど雨により沈着しやすいと推定された。一方、乾性沈着については、大気中でガス態として存在しやすいコンジェナーも粒子態として存在しやすいコンジェナーも共に、乾性沈着によりある割合が大気から地表(水面、土壌、森林)へ移行すると推定された。粒子態は、水面、土壌、森林にばら面積に比例して沈着するのに対し、ガス態の沈着は主に森林で生じやすいと考えられた。

分解は、他のプロセスに比べて速度が遅く、ほとんど寄与しなかった。

全プロセスによる大気中濃度の半減期は、0.2～0.4日となった。

表 B.10 大気中における PCDD・PCDF・Co-PCB の各プロセスの速度の比較

コンジェネ ー	粒子態 の重量 割合 f_{p-air}	各プロセスの速度[1/day] (上段) 相対寄与率[%] (下段)														半減 期 [day]
		大気から水				大気から土壌				大気から森林				移流	分解	
		ガス態	粒子態	ガス態	粒子態	ガス態	粒子態	ガス態	粒子態	ガス態	粒子態	ガス態	粒子態			
		乾性 沈着	乾性 沈着	湿性 沈着	湿性 沈着	乾性 沈着	乾性 沈着	湿性 沈着	湿性 沈着	乾性 沈着	乾性 沈着	湿性 沈着	湿性 沈着			
		$k'_{g-dep-aw}$	$k'_{p-dep-aw}$	$k'_{g-wet-aw}$	$k'_{p-wet-aw}$	$k'_{g-dep-as}$	$k'_{p-dep-as}$	$k'_{g-wet-as}$	$k'_{p-wet-as}$	$k'_{g-dep-af}$	$k'_{p-dep-af}$	$k'_{g-wet-af}$	$k'_{p-wet-af}$			
PCB-77	8%	0.098 5.0%	0.033 1.7%	0.044 2.2%	0.286 14.5%	0.002 0.1%	0.012 0.6%	0.008 0.4%	0.049 2.5%	0.831 42.2%	0.038 1.9%	0.011 0.5%	0.070 3.6%	0.447 22.7%	0.039 2.0%	0.4
PCB-81	7%	0.099 5.3%	0.028 1.5%	0.039 2.1%	0.249 13.3%	0.002 0.1%	0.010 0.5%	0.007 0.4%	0.043 2.3%	0.797 42.5%	0.033 1.8%	0.010 0.5%	0.061 3.3%	0.447 23.9%	0.049 2.6%	0.4
PCB-126	28%	0.075 2.7%	0.088 3.1%	0.037 1.3%	0.767 27.1%	0.003 0.1%	0.031 1.1%	0.006 0.2%	0.132 4.7%	0.922 32.6%	0.101 3.6%	0.009 0.3%	0.188 6.7%	0.447 15.8%	0.021 0.7%	0.2
PCB-169	60%	0.047 1.5%	0.129 4.2%	0.019 0.6%	1.124 36.3%	0.002 0.1%	0.047 1.5%	0.003 0.1%	0.193 6.2%	0.645 20.8%	0.151 4.9%	0.005 0.2%	0.276 8.9%	0.447 14.5%	0.009 0.3%	0.2
PCB-105	19%	0.086 3.5%	0.063 2.5%	0.045 1.8%	0.552 22.1%	0.003 0.1%	0.022 0.9%	0.008 0.3%	0.095 3.8%	0.937 37.6%	0.073 2.9%	0.011 0.4%	0.135 5.4%	0.447 17.9%	0.017 0.7%	0.3
PCB-114	15%	0.089 3.8%	0.053 2.3%	0.037 1.6%	0.463 19.9%	0.003 0.1%	0.019 0.8%	0.006 0.3%	0.080 3.4%	0.921 39.6%	0.061 2.6%	0.009 0.4%	0.114 4.9%	0.447 19.2%	0.023 1.0%	0.3
PCB-118	13%	0.089 4.1%	0.046 2.1%	0.026 1.2%	0.405 18.5%	0.003 0.1%	0.016 0.7%	0.005 0.2%	0.070 3.2%	0.902 41.2%	0.053 2.4%	0.006 0.3%	0.099 4.5%	0.447 20.5%	0.019 0.9%	0.3
PCB-123	12%	0.090 4.1%	0.045 2.1%	0.026 1.2%	0.392 18.1%	0.003 0.1%	0.016 0.7%	0.004 0.2%	0.068 3.1%	0.897 41.3%	0.052 2.4%	0.006 0.3%	0.096 4.4%	0.447 20.6%	0.030 1.4%	0.3
PCB-156	45%	0.060 2.1%	0.102 3.5%	0.026 0.9%	0.893 31.0%	0.003 0.1%	0.038 1.3%	0.004 0.2%	0.154 5.3%	0.804 27.9%	0.120 4.2%	0.006 0.2%	0.219 7.6%	0.447 15.5%	0.008 0.3%	0.2
PCB-157	47%	0.058 2.0%	0.106 3.6%	0.027 0.9%	0.928 31.8%	0.003 0.1%	0.039 1.3%	0.005 0.2%	0.160 5.5%	0.780 26.7%	0.124 4.3%	0.007 0.2%	0.228 7.8%	0.447 15.3%	0.009 0.3%	0.2
PCB-167	35%	0.066 2.4%	0.086 3.2%	0.018 0.6%	0.753 27.7%	0.003 0.1%	0.032 1.2%	0.003 0.1%	0.130 4.8%	0.883 32.5%	0.101 3.7%	0.004 0.2%	0.185 6.8%	0.447 16.5%	0.010 0.4%	0.3
PCB-189	73%	0.034 1.0%	0.152 4.7%	0.012 0.4%	1.330 40.7%	0.001 0.0%	0.056 1.7%	0.002 0.1%	0.229 7.0%	0.493 15.1%	0.178 5.5%	0.003 0.1%	0.326 10.0%	0.447 13.7%	0.003 0.1%	0.2
2,3,7,8- T ₄ CDD	43%	0.063 2.0%	0.118 3.8%	0.041 1.3%	1.048 33.6%	0.002 0.1%	0.042 1.3%	0.007 0.2%	0.180 5.8%	0.730 23.4%	0.137 4.4%	0.010 0.3%	0.257 8.3%	0.447 14.4%	0.031 1.0%	0.2
1,2,3,7,8- P ₅ CDD	78%	0.031 1.3%	0.141 5.9%	0.019 0.8%	0.772 32.2%	0.001 0.1%	0.053 2.2%	0.003 0.1%	0.133 5.6%	0.422 17.7%	0.166 6.9%	0.005 0.2%	0.189 7.9%	0.447 18.7%	0.010 0.4%	0.3
1,2,3,4,7,8- H ₆ CDD	94%	0.012 0.6%	0.142 7.3%	0.009 0.5%	0.664 34.1%	0.001 0.0%	0.056 2.9%	0.002 0.1%	0.114 5.9%	0.163 8.4%	0.169 8.7%	0.002 0.1%	0.163 8.4%	0.447 23.0%	0.002 0.1%	0.4
1,2,3,6,7,8- H ₆ CDD	94%	0.011 0.6%	0.143 7.3%	0.009 0.5%	0.667 34.3%	0.001 0.0%	0.057 2.9%	0.002 0.1%	0.115 5.9%	0.157 8.1%	0.170 8.7%	0.002 0.1%	0.164 8.4%	0.447 23.0%	0.002 0.1%	0.4
1,2,3,7,8,9- H ₆ CDD	95%	0.010 0.5%	0.144 7.4%	0.010 0.5%	0.673 34.6%	0.001 0.0%	0.057 2.9%	0.002 0.1%	0.116 6.0%	0.144 7.4%	0.171 8.8%	0.002 0.1%	0.165 8.5%	0.447 23.0%	0.002 0.1%	0.4
1,2,3,4,6,7,8- H ₇ CDD	99%	0.003 0.1%	0.130 6.2%	0.004 0.2%	0.896 42.5%	0.000 0.0%	0.054 2.6%	0.001 0.0%	0.154 7.3%	0.041 2.0%	0.156 7.4%	0.001 0.0%	0.220 10.4%	0.447 21.2%	0.000 0.0%	0.3
O ₈ CDD	100%	0.001 0.0%	0.136 4.8%	0.001 0.1%	1.421 50.3%	0.000 0.0%	0.056 2.0%	0.000 0.0%	0.245 8.7%	0.010 0.4%	0.162 5.7%	0.000 0.0%	0.349 12.3%	0.447 15.8%	0.000 0.0%	0.2
2,3,7,8- T ₄ CDF	34%	0.073 2.7%	0.089 3.3%	0.094 3.5%	0.730 27.1%	0.002 0.1%	0.032 1.2%	0.016 0.6%	0.126 4.7%	0.760 28.2%	0.103 3.8%	0.023 0.9%	0.179 6.6%	0.447 16.6%	0.021 0.8%	0.3
1,2,3,7,8- P ₅ CDF	65%	0.044 2.0%	0.113 5.0%	0.060 2.7%	0.577 25.6%	0.002 0.1%	0.043 1.9%	0.010 0.5%	0.099 4.4%	0.562 24.9%	0.133 5.9%	0.015 0.7%	0.142 6.3%	0.447 19.8%	0.008 0.4%	0.3
2,3,4,7,8- P ₅ CDF	72%	0.037 1.7%	0.123 5.5%	0.050 2.2%	0.631 28.0%	0.002 0.1%	0.047 2.1%	0.009 0.4%	0.109 4.8%	0.484 21.4%	0.145 6.4%	0.012 0.5%	0.155 6.9%	0.447 19.8%	0.006 0.3%	0.3
1,2,3,4,7,8- H ₆ CDF	89%	0.018 1.0%	0.128 7.1%	0.023 1.3%	0.511 28.2%	0.001 0.1%	0.051 2.8%	0.004 0.2%	0.088 4.9%	0.253 14.0%	0.152 8.4%	0.006 0.3%	0.125 6.9%	0.447 24.7%	0.001 0.1%	0.4
1,2,3,6,7,8- H ₆ CDF	90%	0.017 1.0%	0.129 7.2%	0.023 1.3%	0.517 28.6%	0.001 0.0%	0.052 2.9%	0.004 0.2%	0.089 4.9%	0.238 13.2%	0.154 8.5%	0.006 0.3%	0.127 7.0%	0.447 24.8%	0.002 0.1%	0.4
1,2,3,7,8,9- H ₆ CDF	93%	0.013 0.7%	0.135 7.5%	0.029 1.6%	0.542 30.2%	0.001 0.0%	0.054 3.0%	0.005 0.3%	0.093 5.2%	0.172 9.6%	0.162 9.0%	0.007 0.4%	0.133 7.4%	0.447 24.9%	0.001 0.1%	0.4
2,3,4,6,7,8- H ₆ CDF	92%	0.014 0.8%	0.133 7.3%	0.043 2.4%	0.532 29.2%	0.001 0.0%	0.053 2.9%	0.007 0.4%	0.092 5.0%	0.198 10.9%	0.159 8.7%	0.011 0.6%	0.131 7.2%	0.447 24.5%	0.001 0.1%	0.4
1,2,3,4,6,7,8- H ₇ CDF	97%	0.006 0.3%	0.128 7.3%	0.013 0.8%	0.615 34.9%	0.000 0.0%	0.054 3.1%	0.002 0.1%	0.106 6.0%	0.079 4.5%	0.155 8.8%	0.003 0.2%	0.151 8.6%	0.447 25.4%	0.000 0.0%	0.4
1,2,3,4,7,8,9- H ₇ CDF	99%	0.003 0.2%	0.131 7.5%	0.010 0.6%	0.629 36.0%	0.000 0.0%	0.055 3.2%	0.002 0.1%	0.108 6.2%	0.044 2.5%	0.159 9.1%	0.002 0.1%	0.154 8.8%	0.447 25.6%	0.000 0.0%	0.4
O ₈ CDF	100%	0.001 0.1%	0.133 6.9%	0.004 0.2%	0.792 40.8%	0.000 0.0%	0.056 2.9%	0.001 0.0%	0.136 7.0%	0.014 0.7%	0.162 8.3%	0.001 0.1%	0.194 10.0%	0.447 23.0%	0.000 0.0%	0.4

注：値は 0～30℃の平均。

3.2 土壌中での動態

土壌中における PCDD・PCDF・Co-PCB の動態の概要を図 B.10 に示す。土壌において、PCDD・PCDF・Co-PCB はガス態、溶存態または粒子態として存在し、揮発・拡散による大気への移行、土壌粒子の巻き上げに伴う大気への移行、降雨に伴う鉛直方向の浸出と河川等の水中への流出、降雨による土壌粒子の浸食に伴う河川等の水中への移行、分解が生じる。

底質中において、PCDD・PCDF・Co-PCB は溶存態または粒子態として存在し、拡散による水中への移行、底質粒子の巻き上げに伴う水中への移行、底質粒子の堆積に伴う底質下層への移行、分解が生じる。

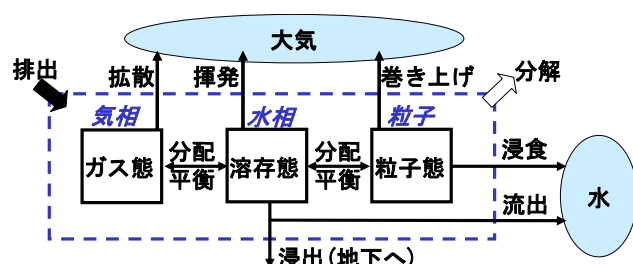


図 B.10 土壌中における PCDD・PCDF・Co-PCB の動態の概要

3.2.1 土壌中での相間の分配

土壌中での相間の分配は、次式より得られる(Mackay 2000)。

$$f_{a-soil} = \frac{\theta \times K_{AW}}{\theta \times K_{AW} + \phi + Koc \times (1 - \theta - \phi) \times OC_{soil} \times DENSITY_{soil}} \quad (B.62)$$

$$f_{w-soil} = \frac{\phi}{\theta \times K_{AW} + \phi + Koc \times (1 - \theta - \phi) \times OC_{soil} \times DENSITY_{soil}} \quad (B.63)$$

$$f_{s-soil} = \frac{Koc \times (1 - \theta - \phi) \times OC_{soil} \times DENSITY_{soil}}{\theta \times K_{AW} + \phi + Koc \times (1 - \theta - \phi) \times OC_{soil} \times DENSITY_{soil}} \quad (B.64)$$

ここで、 f_{a-soil} は土壌中ガス態の重量割合[-]、 f_{w-soil} は土壌中溶存態の重量割合[-]、 f_{s-soil} は土壌中粒子態の重量割合[-]、 θ は土壌の空隙率(v/v) [-]、 ϕ は土壌の水分含有率(v/v) [-]、 K_{AW} は空気/水分分配係数[-]、 Koc は有機炭素/水分分配係数[L/kg]、 OC_{soil} は土壌粒子中有機炭素含有率[g-oc/g-solid]、 $DENSITY_{soil}$ は土壌粒子密度[kg/L]である。

B.64 式より、2,3,7,8 置換 PCDD・PCDF および Co-PCB は、0～30℃において、99.99%(w/w)以上が土壌中で粒子態として存在すると推定された。

3.2.2 土壌中での移行および分解プロセス

(1) 揮発・拡散

土壌から大気への化学物質の揮発・拡散による移行の一次速度定数は、次式より得られる。

$$k_{vol-soil} = \frac{OMTas_{air} \times 24}{DEPTH_{soil} \times \theta} \times f_{a-soil} \quad (B.65)$$

ここで、 $k_{vol-soil}$ は土壌からの揮発・拡散の一次速度定数[1/day]、 $OMTas_{air}$ は大気-土壌境界面の総括物質移動係数(大気濃度基準) [m/h]、 $DEPTH_{soil}$ は土壌深さ[m]である。

(2) 土壌粒子の巻き上げ

土壌粒子の巻き上げに伴う化学物質の大気への移行の一次速度定数は、次式より得られる。

$$k_{resusp-soil} = \frac{RESUSP_{soil} \times 24}{DEPTH_{soil}} \times f_{s-soil} \quad (B.66)$$

ここで、 $k_{resusp-soil}$ は土壌粒子の巻き上げに伴う大気への移行の一次速度定数[1/day]、 $RESUSP_{soil}$ は土壌粒子の巻き上げ速度[m/h]である。

(3) 浸出と流出

降雨に伴う土壌中化学物質の鉛直方向の浸出と、河川への流出について、それぞれの一次速度定数は、次式より得られる。

$$k_{leach} = \frac{RAIN / 365 \times LEACH}{DEPTH_{soil} \times \phi} \times f_{w-soil} \quad (B.67)$$

$$k_{runoff} = \frac{RAIN / 365 \times RUNOFF}{DEPTH_{soil} \times \phi} \times f_{w-soil} \quad (B.68)$$

ここで、 k_{leach} は降雨による鉛直方向の浸出の一次速度定数[1/day]、 k_{runoff} は降雨による河川への流出の一次速度定数[1/day]、 $RAIN$ は降水量[m/year]、 $LEACH$ は雨水の地下浸出割合(v/v) [-]、 $RUNOFF$ は雨水の表面流出割合(v/v) [-]である。

(4) 浸食

降雨による土壌の浸食に伴う化学物質の土壌からの移行の一次速度定数は、次式より得られる。

$$k_{erosion} = \frac{RAIN / 365 \times RUNOFF \times SS_{soil} \times ENRICH}{DENSITY_{soil} \times 1000 \times DEPTH_{soil} \times (1 - \theta - \phi)} \times f_{s-soil} \quad (B.69)$$

ここで、 $k_{erosion}$ は土壌の浸食に伴う土壌からの移行の一次速度定数[1/day]、 SS_{soil} は流出土壌粒子の水中濃度[g/L]、 $ENRICH$ はエンリッチメント比[-]、 $DENSITY_{soil}$ は土壌粒子密度[kg/L]である。

(5) 分解

土壌中の PCDD・PCDF・PCB は、光分解および嫌気/好氣的な生物分解が起こり得る。

土壌に添加した PCDD・PCDF の太陽光による分解が観察されている。McPeters & Overcash (1993)による太陽光を用いた 60 日の分解実験では、土壌に添加した 2,3,7,8-T₄CDD の 60～85%が分解した。Kieatiwong *et al.* (1990)による太陽光を用いた 15 日の分解実験では、O₈CDD は約 20～30%分解し、毒性の高い 4～7 塩化の 2,3,7,8-置換コンジェナーの生成が観察された。同様に、Tysklind *et al.* (1992)による太陽光を用いた 16 日の分解実験でも、O₈CDD、O₈CDF は約 25～30%分解し、毒性の高い 4～7 塩化の 2,3,7,8 置換コンジェナーの生成が観察された。

ただし、光分解は表層でのみ起こるため、ある程度以上の消失は進まないと考えられている (Kieatiwong *et al.* 1990; Miller *et al.* 1989)。Kieatiwong *et al.* (1990)による 15 日の分解実験では、初めの 5 日間の分解は速く、その後の分解はほとんど見られなかった。また、Miller *et al.* (1989)は、「土壌深さ」と「光分解によって消失した 2,3,7,8-T₄CDD の割合」を掛けあわせたものと定義される「平均光分解深さ」を求めたところ、0.06～0.13 mm であった。

また、土壌中 PCDD・PCDF の光分解実験では、有機溶媒の存在により分解の促進が見られている (Kieatiwong *et al.* 1990; MCPeters & Overcash 1993)。その理由として、照射面への移動性の増大が指摘されている。

擬似土壌の実験として次のような報告がある。

Buser (1988)は、石英バイアル上に薄膜として乾燥させた PCDF を太陽光で分解させた。1,2,3,4-T₄CDD、2,3,7,8-T₄CDD、1,2,3,4-T₄CDF、1,2,7,8-T₄CDF、2,3,7,8-T₄CDF の分解半減期は、それぞれ 2.7、12.5、4、1.5、5 日であった。

Koester & Hites (1992a)は、シリカゲル粒子上の PCDD・PCDF を 290 nm 以下の波長をカットした中圧水銀ランプで分解させた。概して、PCDF の分解は PCDD より速く、1,2,3,4-T₄CDD、1,2,3,4,7-P₅CDD、1,2,3,4,7,8-H₆CDD、O₈CDD、1,2,7,8-T₄CDF、1,2,3,8,9-P₅CDF、1,2,3,4,8,9-H₆CDF、O₈CDF の分解半減期は、それぞれ 3.7、3.8、5.8、11、0.59、0.13、0.21、0.38 日であった。Koester & Hites (1992a)は、フライアッシュ中 PCDD・PCDF についても、同様な実験を行っているが、フライアッシュについては、200 時間の光分解では有意な減少が見られなかった。シリカゲルとフライアッシュの結果の違いの理由として、光を吸収したり PCDD・PCDF の励起を抑える他の物質の存在や、暗色基質による光の物理的遮断が指摘されている。

Oida *et al.* (1999)は、シリカゲル粒子上の PCB を UV ランプおよび太陽光で分解させた。太陽光による分解では、PCB-156、167 は約 70 時間でそれぞれ 79、73%の減少、PCB-169 は 22 時間で 10%の減少が見られ、それぞれ PCB-126 の生成が観察された。光分解による脱塩素化は、塩素数

の多いリングで主に起こり、オルト位および両隣に塩素があるときのパラ位の脱塩素化が起こりやすかった。孤立した塩素置換より、塩素が隣接置換している場合の方が、脱塩素化されやすかった。

これらの実験は、光分解されやすい条件で行われており、上限的な値であるといえる。土壤表面の PCDD・PCDF は光分解により速い消失が起こると考えられるが、土壤内部は光の透過が妨げられるため、環境土壤中 PCDD・PCDF に対する光分解の寄与は限定的であると予想される。

実環境における報告例を以下に示す。

PCDD・PCDF について、1972 年に 2,3,7,8-T₄CDD に汚染された土壤において、1984～1988 年の 4 年間における 2,3,7,8-T₄CDD の損失は見られず(Yanders *et al.* 1989), 99%以上が土壤中に残存している(Freeman & Schory 1989)と報告されている。また、Hagenmaier *et al.* (1992)は、大気からの沈着で汚染されたと考えられる工場周辺の土壤について、8 年間の観測で PCDD・PCDF の有意な損失は認められなかったと報告している。

McLachlan *et al.* (1996)は、下水汚泥を還元した農地における PCDD・PCDF の濃度を測定し、半減期は 20 年程度であるとしている。ただし、化合物により減少の度合いに差がないことから、この減少の大部分は土壤そのものの物理的な移動によると考えられ、分解による半減期はこれより長い可能性があるとしている。

PCB について、廃汚泥埋立地における 5 年間の消失についての報告がある(Gan & Berthouex 1994)。半減期は、D₂CB では 7～11 ヶ月、T₃CB では 5～17 ヶ月、T₄CB では 11～58 ヶ月であり、多くの高塩化 PCB では、5 年間で有意な減少は見られなかった。Co-PCB については、PCB-77 と PCB-118 が 69 ヶ月 (5.75 年)、PCB-105 が 43 ヶ月 (3.6 年)であり、PCB-167 や PCB-180 では 5 年間で有意な減少は見られなかった。これらの値には、揮発や流出などに伴う減少分を含むが、著者は PCB の物理化学的物性や他の有機化合物の土壤中での挙動を考えると、揮発や流出の寄与は小さいと考えられ、分解が濃度減少の主要なメカニズムであると推測している。

Sinkkonen & Paasivirta (2000)は、土壤の分解速度の推奨値として、底質での分解の報告値を基に、底質の分解速度と同値としている。嫌気条件による還元的脱塩素による高塩化物の分解は、土壤より底質の方が速い可能性はあるが(Wania & Daly 2002)、本資料のモデル計算では、土壤中の分解半減期は、後述する底質中における分解半減期と同じとし、2,3,7,8 置換 PCDD, 2,3,7,8 置換 PCDF, Co-PCB の半減期をそれぞれ 50, 25, 25 年とした。

土壤中化学物質の分解の一次速度定数は、次式より得られる。

$$k_{deg-soil} = \ln 2 / (T_{1/2 deg-soil} \times 365) \quad (B.70)$$

ここで、 $k_{deg-soil}$ は土壤中での分解の一次速度定数[1/day]、 $T_{1/2 deg-soil}$ は土壤中での分解半減期[year]である。

表 B.11 土壌中での分解半減期

略号	パラメータ	単位	値	出典等
$T_{1/2\text{ deg-soil}}$	土壌中での分解半減期	[year]	50 (2,3,7,8 置換 PCDD)	参考：底質中での 分解半減期
〃	〃	〃	25 (2,3,7,8 置換 PCDF)	
〃	〃	〃	25 (Co-PCB)	

3.2.3 土壌中での動態の予測

土壌中では、揮発・拡散による大気への移行、土壌粒子の巻き上げに伴う大気への移行、降雨に伴う鉛直方向の浸出と河川等の水中への流出、降雨による土壌の浸食に伴う河川等の水中への移行、分解が生じる(図 B.10)。対象とする土壌を一つの均一なボックスと仮定して、そこでの PCDD・PCDF・Co-PCB の各移行・分解プロセスの速度($k_{\text{vol-soil}}$, $k_{\text{resusp-soil}}$, k_{leach} , k_{runoff} , k_{erosion} , $k_{\text{deg-soil}}$)の大きさを相互に比較することにより、土壌中での動態を評価する。

土壌中での相間の分配は、移行・分解プロセスの速度に比べて速いとみなし、常に平衡を仮定した(平衡は温度に依存：3.2.1 項参照)。

PCDD・PCDF・Co-PCBの各移行プロセスや分解プロセスの速度が濃度に一次比例し、また、各プロセスが独立に生じる場合、全プロセスによる土壌中濃度の半減期 $T_{1/2\text{-soil}}$ [day]は、次式で表される。

$$T_{1/2\text{-soil}} = \ln 2 / (k_{\text{vol-soil}} + k_{\text{resusp-soil}} + k_{\text{leach}} + k_{\text{runoff}} + k_{\text{erosion}} + k_{\text{deg-soil}}) \quad (\text{B.71})$$

ここで、 $\ln 2$ は2の自然対数(=0.693)である。

2,3,7,8 置換 PCDD・PCDF および Co-PCB の各コンジェナーについて、各プロセスの速度を表 B.12 に示す。0～30℃まで 1℃刻みで、相間の分配およびそのときの各移行・分解プロセスの速度を計算し、その平均値を表に示した。値(速度)の大きなプロセスが、土壌中での主要なプロセスとなる。

他媒体への移行や分解の速度は非常に遅く、一旦土壌に取り込まれた 2,3,7,8 置換 PCDD・PCDF および Co-PCB は、長い間残留すると考えられた(全プロセスによる土壌中濃度の半減期(22～41 年)は分解半減期にほぼ依存)。土壌から他媒体への移行プロセスの中では、降雨による土壌の浸食が、最も主要な移行プロセスであると推定された。

表 B.12 土壌中における PCDD・PCDF・Co-PCB の各プロセスの速度の比較

コンジェナー	各プロセスの速度[1/day] (上段) 相対寄与率[%] (下段)						半減期 [year] $T_{1/2-soil}$
	土壌から大気		土壌から水		地下へ浸出	分解	
	溶存態・ガス態	粒子態	溶存態	粒子態			
	揮発・拡散	巻き上げ	流出	浸食			
	$k_{vol-soil}$	$k_{resusp-soil}$	k_{runoff}	$k_{erosion}$	k_{leach}	$k_{deg-soil}$	
PCB-77	1.8E-07 0.2%	3.4E-08 0.0%	6.7E-07 0.8%	8.1E-06 9.5%	4.5E-07 0.5%	7.6E-05 88.9%	22
PCB-81	2.0E-07 0.2%	3.4E-08 0.0%	6.8E-07 0.8%	8.1E-06 9.5%	4.5E-07 0.5%	7.6E-05 88.9%	22
PCB-126	4.6E-08 0.1%	3.4E-08 0.0%	2.0E-07 0.2%	8.1E-06 9.6%	1.3E-07 0.2%	7.6E-05 89.9%	22
PCB-169	1.3E-08 0.0%	3.4E-08 0.0%	5.7E-08 0.1%	8.1E-06 9.7%	3.8E-08 0.0%	7.6E-05 90.2%	23
PCB-105	7.9E-08 0.1%	3.4E-08 0.0%	3.5E-07 0.4%	8.1E-06 9.6%	2.3E-07 0.3%	7.6E-05 89.6%	22
PCB-114	9.4E-08 0.1%	3.4E-08 0.0%	3.5E-07 0.4%	8.1E-06 9.6%	2.3E-07 0.3%	7.6E-05 89.6%	22
PCB-118	1.0E-07 0.1%	3.4E-08 0.0%	2.8E-07 0.3%	8.1E-06 9.6%	1.9E-07 0.2%	7.6E-05 89.7%	22
PCB-123	1.1E-07 0.1%	3.4E-08 0.0%	2.8E-07 0.3%	8.1E-06 9.6%	1.9E-07 0.2%	7.6E-05 89.7%	22
PCB-156	2.3E-08 0.0%	3.4E-08 0.0%	1.0E-07 0.1%	8.1E-06 9.6%	6.6E-08 0.1%	7.6E-05 90.1%	23
PCB-157	2.2E-08 0.0%	3.4E-08 0.0%	1.0E-07 0.1%	8.1E-06 9.7%	6.6E-08 0.1%	7.6E-05 90.1%	23
PCB-167	2.8E-08 0.0%	3.4E-08 0.0%	8.2E-08 0.1%	8.1E-06 9.7%	5.4E-08 0.1%	7.6E-05 90.1%	23
PCB-189	6.8E-09 0.0%	3.4E-08 0.0%	2.9E-08 0.0%	8.1E-06 9.7%	1.9E-08 0.0%	7.6E-05 90.2%	23
2,3,7,8- T ₄ CDD	6.0E-08 0.1%	3.4E-08 0.1%	3.3E-07 0.7%	8.1E-06 17.4%	2.2E-07 0.5%	3.8E-05 81.2%	41
1,2,3,7,8- P ₅ CDD	1.5E-08 0.0%	3.4E-08 0.1%	8.9E-08 0.2%	8.1E-06 17.6%	5.9E-08 0.1%	3.8E-05 82.0%	41
1,2,3,4,7,8- H ₆ CDD	4.5E-09 0.0%	3.4E-08 0.1%	3.3E-08 0.1%	8.1E-06 17.6%	2.2E-08 0.0%	3.8E-05 82.2%	41
1,2,3,6,7,8- H ₆ CDD	4.4E-09 0.0%	3.4E-08 0.1%	3.2E-08 0.1%	8.1E-06 17.6%	2.1E-08 0.0%	3.8E-05 82.2%	41
1,2,3,7,8,9- H ₆ CDD	4.4E-09 0.0%	3.4E-08 0.1%	3.4E-08 0.1%	8.1E-06 17.6%	2.3E-08 0.0%	3.8E-05 82.2%	41
1,2,3,4,6,7,8- H ₇ CDD	1.3E-09 0.0%	3.4E-08 0.1%	1.2E-08 0.0%	8.1E-06 17.6%	8.0E-09 0.0%	3.8E-05 82.3%	41
O ₈ CDD	4.4E-10 0.0%	3.4E-08 0.1%	4.6E-09 0.0%	8.1E-06 17.6%	3.1E-09 0.0%	3.8E-05 82.3%	41
2,3,7,8- T ₄ CDF	1.2E-07 0.1%	3.4E-08 0.0%	9.1E-07 1.1%	8.1E-06 9.5%	6.1E-07 0.7%	7.6E-05 88.6%	22
1,2,3,7,8- P ₅ CDF	4.1E-08 0.0%	3.4E-08 0.0%	3.4E-07 0.4%	8.1E-06 9.6%	2.3E-07 0.3%	7.6E-05 89.6%	22
2,3,4,7,8- P ₅ CDF	3.0E-08 0.0%	3.4E-08 0.0%	2.6E-07 0.3%	8.1E-06 9.6%	1.7E-07 0.2%	7.6E-05 89.8%	22
1,2,3,4,7,8- H ₆ CDF	1.1E-08 0.0%	3.4E-08 0.0%	9.3E-08 0.1%	8.1E-06 9.7%	6.2E-08 0.1%	7.6E-05 90.1%	23
1,2,3,6,7,8- H ₆ CDF	1.0E-08 0.0%	3.4E-08 0.0%	9.0E-08 0.1%	8.1E-06 9.7%	6.0E-08 0.1%	7.6E-05 90.1%	23
1,2,3,7,8,9- H ₆ CDF	1.0E-08 0.0%	3.4E-08 0.0%	1.1E-07 0.1%	8.1E-06 9.7%	7.0E-08 0.1%	7.6E-05 90.1%	23
2,3,4,6,7,8- H ₆ CDF	1.4E-08 0.0%	3.4E-08 0.0%	1.6E-07 0.2%	8.1E-06 9.6%	1.1E-07 0.1%	7.6E-05 90.0%	22
1,2,3,4,6,7,8- H ₇ CDF	4.2E-09 0.0%	3.4E-08 0.0%	4.6E-08 0.1%	8.1E-06 9.7%	3.1E-08 0.0%	7.6E-05 90.2%	23
1,2,3,4,7,8,9- H ₇ CDF	2.8E-09 0.0%	3.4E-08 0.0%	3.3E-08 0.0%	8.1E-06 9.7%	2.2E-08 0.0%	7.6E-05 90.2%	23
O ₈ CDF	1.1E-09 0.0%	3.4E-08 0.0%	1.3E-08 0.0%	8.1E-06 9.7%	9.0E-09 0.0%	7.6E-05 90.3%	23

注：値は 0～30℃の平均。

3.3 水中での動態

水中における PCDD・PCDF・Co-PCB の動態の概要を図 B.11 に示す。水中において、PCDD・PCDF・Co-PCB は溶存態または粒子態(懸濁粒子の有機物相に吸収または懸濁粒子表面に吸着した状態)として存在し、揮発による大気への移行、拡散による底質への移行、水中懸濁粒子の沈降に伴う底質への移行、水の移流に伴う系外への移行、分解が生じる。

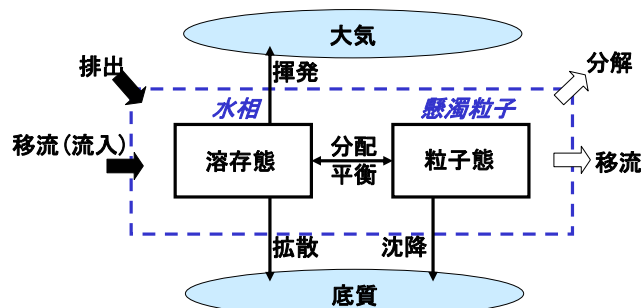


図 B.11 水中における PCDD・PCDF・Co-PCB の動態の概要

3.3.1 水中での相間の分配

水中での相間の分配は、次式より得られる(Mackay 2000)。

$$f_{w-water} = \frac{1}{1 + Koc \times OC_{ss} \times SS / 1000} \quad (B.72)$$

$$f_{s-water} = \frac{Koc \times OC_{ss} \times SS / 1000}{1 + Koc \times OC_{ss} \times SS / 1000} \quad (B.73)$$

ここで、 $f_{w-water}$ は水中溶存態の重量割合[-]、 $f_{s-water}$ は水中粒子態の重量割合[-]、 Koc は有機炭素/水分配係数[L/kg]、 OC_{ss} は水中懸濁粒子中有機炭素含有率[g-oc/g-solid]、 SS は水中懸濁粒子濃度[g/L]である。

B.73 式より得られる 2,3,7,8 置換 PCDD・PCDF および Co-PCB の水中粒子態の重量割合を表 B.13 に示す。水中粒子態の重量割合は、水中懸濁粒子濃度(SS)と温度に依存し(Koc が温度依存のため)、 SS が高く温度が低いときほど、粒子態の重量割合は高くなると考えられる。2,3,7,8 置換 PCDD・PCDF および Co-PCB は、水中では大半が粒子態として存在するが、塩素数の少ないコンジェナー(4 塩化の PCDD・PCDF・Co-PCB など)は、水中懸濁粒子濃度や温度によって、およそ半分程度またはそれ以上が溶存態として存在すると推定された。

参考として、小林(2004)による河川および海洋における PCDD・PCDF・Co-PCB の水中粒子態の重量割合の実測値を表 B.13 に合わせて示した。B.73 式より得られた値は、実測とほぼ一致していた。

表 B.13 PCDD・PCDF・Co-PCB の水中粒子態の重量割合 $f_{s-water}^a$ [%]

水中懸濁粒子[g/L]→ 温度[℃]→	推定									実測河川平均 ^b 実測海洋平均 ^b	
	SS=0.003			SS=0.01			SS=0.03			SS=0.023	SS=0.0095
	0℃	15℃	30℃	0℃	15℃	30℃	0℃	15℃	30℃		
PCB-77	39%	31%	25%	68%	60%	52%	86%	82%	77%	78%	41%
PCB-81	38%	31%	25%	67%	59%	52%	86%	81%	77%	70%	32%
PCB-126	67%	60%	53%	87%	83%	79%	95%	94%	92%	86%	63%
PCB-169	89%	84%	79%	96%	95%	92%	99%	98%	97%	85%	69%
PCB-105	55%	47%	39%	80%	74%	68%	92%	90%	86%	80%	50%
PCB-114	55%	47%	39%	80%	74%	68%	93%	90%	86%	76%	47%
PCB-118	60%	52%	44%	84%	78%	72%	94%	91%	89%	78%	50%
PCB-123	60%	52%	44%	83%	78%	72%	94%	91%	89%	74%	51%
PCB-156	82%	75%	68%	94%	91%	88%	98%	97%	96%	87%	68%
PCB-157	82%	75%	68%	94%	91%	88%	98%	97%	96%	87%	68%
PCB-167	84%	79%	72%	95%	93%	90%	98%	97%	96%	87%	67%
PCB-189	94%	91%	88%	98%	97%	96%	99%	99%	99%	91%	76%
2,3,7,8-T ₄ CDD	57%	48%	39%	82%	75%	68%	93%	90%	86%	84%	74%
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	85%	78%	69%	95%	92%	88%	98%	97%	96%	78%	86%
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	94%	90%	85%	98%	97%	95%	99%	99%	98%	91%	71%
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	94%	91%	85%	98%	97%	95%	99%	99%	98%	84%	73%
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	94%	90%	85%	98%	97%	95%	99%	99%	98%	88%	78%
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	98%	96%	94%	99%	99%	98%	100%	100%	99%	92%	89%
O ₈ CDD	99%	99%	97%	100%	100%	99%	100%	100%	100%	97%	93%
2,3,7,8-T ₄ CDF	32%	25%	19%	62%	52%	44%	83%	77%	70%	75%	51%
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	58%	47%	38%	82%	75%	67%	93%	90%	86%	85%	66%
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	65%	54%	44%	86%	80%	72%	95%	92%	89%	87%	56%
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	85%	77%	67%	95%	92%	87%	98%	97%	95%	92%	73%
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	85%	77%	68%	95%	92%	88%	98%	97%	96%	93%	81%
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	83%	75%	64%	94%	91%	86%	98%	97%	95%	94%	78%
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	76%	65%	54%	92%	86%	80%	97%	95%	92%	89%	67%
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	93%	87%	80%	98%	96%	93%	99%	99%	98%	95%	87%
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	95%	91%	84%	98%	97%	95%	99%	99%	98%	96%	74%
O ₈ CDF	98%	96%	93%	99%	99%	98%	100%	100%	99%	95%	91%

^a B.73 式より、各 SS 濃度および各温度における水中 PCDD・PCDF・Co-PCB の粒子態の重量割合を推定した。

^b 小林(2004)による江戸川、中川、荒川、隅田川、多摩川、鶴見川での実測値の平均(年 3 回)および東京湾 3 地点 2 水深の実測値の平均(年 3 回)。定量下限未満の値は定量下限の 1/2 の値を用いて計算した。フィルターで捕集されたものを粒子態、吸着剤(ポリウレタンフォーム)での捕集されたものを溶存態とみなした。

3.3.2 水中での移行および分解プロセス

(1) 揮発

水中化学物質の揮発による大気への移行の一次速度定数は、次式より得られる。

$$k_{vol-water} = \frac{OMTaw_{water} \times 24}{DEPTH_{water}} \times f_{w-water} \quad (B.74)$$

ここで、 $k_{vol-water}$ は水からの大気への揮発の一次速度定数[1/day]、 $OMTaw_{water}$ は大気-水境界面の総括物質移動係数(水濃度基準)[m/h]、 $DEPTH_{water}$ は水深[m]である。

(2) 底質への拡散

水中化学物質の底質への拡散による移行の一次速度定数は、次式より得られる。

$$k_{diff-water} = \frac{OMTws_{water} \times 24}{DEPTH_{water}} \times f_{w-water} \quad (B.75)$$

ここで、 $k_{diff-water}$ は水からの底質への拡散の一次速度定数[1/day]、 $OMTws_{water}$ は水-底質境界面の総括物質移動係数(水濃度基準) [m/h]である。

(3) 懸濁粒子の沈降

水中懸濁粒子の沈降に伴う化学物質の底質への移行の一次速度定数は、次式より得られる。

$$k_{dep-ss} = \frac{V_{ss} / 365}{DEPTH_{water}} \times f_{s-water} \quad (B.76)$$

ここで、 k_{dep-ss} は水中懸濁粒子の沈降に伴う水から底質への移行の一次速度定数[1/day]、 V_{ss} は水中粒子態沈降速度[m/year]である。

(4) 移流

水中の移流の一次速度定数は、対象領域における水の滞留時間の逆数で表される。

$$k_{adv-water} = 1 / RT_{water} \quad (B.77)$$

ここで、 $k_{adv-water}$ は水中の移流の一次速度定数[1/day]、 RT_{water} は対象領域における水の滞留時間[day]である。

水の滞留時間は、湾や湖では比較的長く、東京湾、大阪湾、伊勢湾でそれぞれ 1.0～1.3 ヶ月、1.9～2.2 ヶ月、0.9～1.5 ヶ月(柳 1997)、瀬戸内海で 15 ヶ月(Takeoka 1984)と報告されている。

(5) 分解

○光分解(PCDD・PCDF)

水または水溶液中の PCDD・PCDF が、地上に届く波長 290 nm 以上の太陽光で分解することは、多くの研究で明らかとなっている(Choudhry & Webster 1989; Choudhry *et al.* 1990; Dulin *et al.* 1986; Friesen *et al.* 1990, 1996; Dung & O'Keefe 1994; Kim & O'Keefe 2000)。太陽光による水または水溶液中 PCDD・PCDF の代表的な分解実験の結果を表 B.14 にまとめる。また、水銀ランプによる水-アセトニトリル溶液中 PCDD・PCDF の分解実験結果(波長 313 nm)を基に推定された北緯 40 °の澄んだ表層水中における光分解の半減期を表 B.15 に示す。

これらの実験結果から実際の環境水中の PCDD・PCDF の分解を推定する上でいくつかの問題がある。

PCDD・PCDF は疎水性であることから、一般に有機溶媒が存在する系で分解実験が行われている。しかし、有機溶媒が存在する系で得られる分解速度は、有機溶媒が水素供与体として働くことにより、純水中における分解速度より速い結果が見られている(Dulin *et al.* 1986; Kim & O'Keefe

2000).

一方、純水(またはアセトニトリルとの混合)と環境水(実際の環境中の水を採取して実験に使用)の間の分解速度の比較では、環境水中の方が分解速度は速いという結果が見られている(Friesen *et al.* 1990, 1996; Dung & O'Keefe 1994). 増感剤として働く他の環境中有機物の存在がその要因として考えられている。

また、太陽光と同じ波長の低圧水銀ランプによる分解速度は、実際の太陽光より速いことが報告されている(Dulin *et al.* 1986; Choudhry & Webster 1989; Kim & O'Keefe 2000).

その他、環境水中では多くの PCDD・PCDF は粒子態として存在するが、粒子態の分解速度は、溶存態より遅いと考えられること(Kieatiwong *et al.* 1990), 光強度は水の深さや水の濁度によって低下すること(Zepp & Cline 1977; Zafiriou 1977), 夜間は光分解が起きないことなど、実際の環境水中 PCDD・PCDF の分解による半減期は、多くの実験で得られている値(特に夏季の太陽光での値)よりかなり長いと予想される。

表 B. 14 水中 PCDD・PCDF の光分解実験による分解半減期

コンジェナー	溶液	光源	半減期 [day]	出典
1,3,6,8-T ₄ CDD	環境水(池)	太陽光(7月, マニトバ, カナダ)	3.5	Choudhry & Webster (1989)
1,2,7,8-T ₄ CDD	純水	太陽光(6月, 42°N)	0.27	Kim & O'Keefe (2000)
1,2,3,4,7-P ₅ CDD	環境水(湖)	太陽光(夏, 50°N)	0.94	Friesen <i>et al.</i> (1990)
1,2,3,4,7-P ₅ CDD	水-アセトニトリル(2:3)	太陽光(夏, 50°N)	12	Friesen <i>et al.</i> (1990)
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	環境水(湖)	太陽光(夏, 50°N)	2.5	Friesen <i>et al.</i> (1990)
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	水-アセトニトリル(2:3)	太陽光(夏, 50°N)	37	Friesen <i>et al.</i> (1990)
O ₈ CDD	純水	太陽光(6月, 42°N)	0.96	Kim & O'Keefe (2000)
1,2,7,8-T ₄ CDF	純水	太陽光(6月, 42°N)	0.35	Kim & O'Keefe (2000)
1,2,7,8-T ₄ CDF	環境水(川, 湖)	太陽光(9月, 42.5°N)	0.18-0.20	Dung & O'Keefe (1994)
1,2,7,8-T ₄ CDF	純水	太陽光(9月, 42.5°N)	0.32-0.36	Dung & O'Keefe (1994)
2,3,7,8-T ₄ CDF	環境水(川, 湖)	太陽光(9月, 42.5°N)	0.25-0.26	Dung & O'Keefe (1994)
2,3,7,8-T ₄ CDF	純水	太陽光(9月, 42.5°N)	0.46	Dung & O'Keefe (1994)
2,3,7,8-T ₄ CDF	環境水(湖)	太陽光(夏, 50°N)	1.2	Friesen <i>et al.</i> (1996)
2,3,7,8-T ₄ CDF	水-アセトニトリル(5:2)	太陽光(夏, 50°N)	6.3	Friesen <i>et al.</i> (1996)
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	環境水(湖)	太陽光(夏, 50°N)	0.19	Friesen <i>et al.</i> (1996)
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	水-アセトニトリル(5:2)	太陽光(夏, 50°N)	46.2	Friesen <i>et al.</i> (1996)
O ₈ CDF	純水	太陽光(6月, 42°N)	0.27	Kim & O'Keefe (2000)

表 B. 15 北緯 40° の澄んだ表層水中における光分解の推定半減期

コンジェナー	溶液	量子収率	分解半減期[day]				出典
			春	夏	秋	冬	
1,2,3,7-T ₄ CDD	水-アセトニトリル(2:3)	5.42×10^{-4}	2.1	1.8	3.2	5.4	Choudhry & Webster (1989)
1,3,6,8-T ₄ CDD	水-アセトニトリル(2:3)	2.17×10^{-3}	0.35	0.31	0.53	0.84	Choudhry & Webster (1989)
2,3,7,8-T ₄ CDD	水-アセトニトリル(9:1)	2.2×10^{-3}	1.1	0.88	2.1	4.9	Podoll <i>et al.</i> (1986); Dulin <i>et al.</i> (1986)
1,2,3,4,7-P ₅ CDD	水-アセトニトリル(2:3)	9.78×10^{-5}	18	15	29	52	Choudhry & Webster (1989)
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	水-アセトニトリル(2:3)	1.10×10^{-4}	7.6	6.3	12	22	Choudhry & Webster (1989)
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	水-アセトニトリル(2:3)	1.53×10^{-5}	57	47	88	156	Choudhry & Webster (1989)
O ₈ CDD	水-アセトニトリル(2:3)	2.26×10^{-5}	21	18	31	50	Choudhry & Webster (1989)
1,2,4,7,8-P ₅ CDF	水-アセトニトリル(1:1)	1.27×10^{-2}	0.011	0.009	0.017	0.028	Choudhry <i>et al.</i> (1990)
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	水-アセトニトリル(1:1)	6.96×10^{-4}	0.31	0.25	0.58	9.4	Choudhry <i>et al.</i> (1990)

注：光源は水銀ランプ。波長 313 nm の光による分解。北緯 40° の澄んだ表層水中における日射データは、Zepp & Cline (1977) の値を使用。

○光分解(Co-PCB)

Lépin *et al.* (1992)は、シクロヘキサン溶液中のアロクロール 1254 について、12~1月の55日間

の太陽光による分解を観察した。高塩化 PCB から低塩化 PCB の生成が見られ、脱塩素化の反応性は、オルト位>パラ位>メタ位であった。PCB-118, 156, 157 はそれぞれ 43.5%, 73.5%, 24.4% 減少したのに対し、PCB-77, 126, 167 は照射前より増加した。

Brown *et al.* (1995)は、ヘキサン溶液中 PCB を夏の太陽光にさらした(北緯 43°)。PCB-105, 156, 167 の消失半減期は、それぞれ 6.3, 2.3, 8.7 日であった。

有機溶媒が存在する系で得られる分解速度は、PCDD・PCDF と同様に有機溶媒が水素供与体として働くことにより、純水中における分解速度より速いことが予想される。実環境の水中 Co-PCB の光分解速度は、よく分かっていない。

○酸化反応

水中では、溶存態の PCB について、OH ラジカルとの反応による 2-M_iCB と Aroclor 1242 中 2～5 塩化 PCB の分解が報告されている(Sedlak & Anderen 1991)。反応は、非塩素置換の位置で生じ、置換塩素数の増加に伴い反応速度は低下した。また、オルト位に比べ、メタ位、パラ位への反応性が高かった。

Sedlak & Anderen (1991)は、重回帰分析により、非塩素置換位置と水中 OH ラジカル反応速度定数の間に次の関係が成り立つことを示した。

$$k_{OH-water} = 8 \times 10^9 \times (-0.160 + 0.112 \times (\text{非塩素置換オルト位数}) + 0.168 \times (\text{非塩素置換メタ・パラ位数})) \quad (\text{B.78})$$

ここで、 $k_{OH-water}$ は水中OHラジカル反応速度定数(25℃)[L/mol/s]である。

B.78式より得られるCo-PCBの $k_{OH-water}$ を表B.16に示す。OHラジカル濃度は、淡水域で比較的高く、海水域では一般に低い(Sedlak & Anderen 1991)。淡水域のOHラジカル濃度を 2×10^{-16} mol/L (夏の正午の日差し時 : Haag & Hoigné 1985)、海水域のOHラジカル濃度を 1×10^{-18} mol/L (Sedlak & Anderen 1991)としたときのCo-PCBの分解半減期を表B.16にあわせて示した。

これら水中 OH ラジカル濃度は表層での上限的な値であること、Co-PCB の大半は溶存態より粒子態として水中で存在していること(表 B.13)、 $k_{OH-water}$ は 25℃の値であること(反応速度は温度が高いほど速い)から、表 B.16 の分解半減期は上限的な値であるといえる。

表 B.16 Co-PCB の水中 OH ラジカル反応速度定数と水中分解半減期 (25°C)

	IUPAC No.	OH ラジカル反応速度定数 $k_{OH-water}$ [10 ⁹ L/mol/s]	半減期 (淡水域) [day]	半減期 (海水域) [day]
T ₄ CB	77	4.99	8.0	161
	81	4.99	8.0	161
	105	4.10	9.8	196
P ₅ CB	114	4.10	9.8	196
	118	4.10	9.8	196
	123	4.10	9.8	196
	126	3.65	11	220
	156	2.75	15	292
H ₆ CB	157	2.75	15	292
	167	2.75	15	292
	169	2.30	17	348
	189	1.86	22	432
H ₇ CB	170	1.41	28	570
	180	1.86	22	432
出典・ 計算	Sedlak & Anderen (1991)の測定値より塩素置換位置から推定 $= \ln(2) / (k_{OH-water} \times C_{OH-water})$, ただし, $C_{OH-water} = 2 \times 10^{-16}$ mol/L (夏の正午の日差し時) $= \ln(2) / (k_{OH-water} \times C_{OH-water})$, ただし, $C_{OH-water} = 1 \times 10^{-18}$ mol/L			

注: $C_{OH-water}$ は表層水中 OH ラジカル濃度(Haag & Hoigné 1985; Sedlak & Anderen 1991).

○分解のまとめ

本資料のモデル計算では、上限的な値である表 B.16 の結果を参考に、日射時間、水深などを考慮し、光分解および酸化反応による水中溶存態の分解半減期をすべてのコンジェナーについて 365 日と仮定した。その他の分解として、微生物による分解が考えられるが、微生物による分解速度は、底質中の分解速度と同じとした。

水中の粒子態 PCDD・PCDF・PCB の分解に関する知見はほとんどないが、粒子態は溶存態に比べて分解速度は遅いと考えられる。粒子態については、生物分解のみを考慮し、底質中の分解速度と同じとした。

水中化学物質の分解の一次速度定数は、次のようになる。

$$k_{deg-water} = \ln 2 / (T_{1/2 \text{ deg-water}}) \times f_{w-water} + k_{deg-sed} \quad (\text{B.79})$$

ここで、 $k_{deg-water}$ は水中での分解の一次速度定数[1/day]、 $T_{1/2 \text{ deg-water}}$ は水中溶存態の分解半減期[day]、 $k_{deg-sed}$ は底質中での分解による消失の一次速度定数[1/day]である。

表 B.17 水中での分解半減期

略号	パラメータ	単位	値	出典等
$T_{1/2 \text{ deg-water}}$	水中での分解半減期	[day]	365	参考: 表 B.16 など

3.3.3 水中での動態の予測

水中では、揮発による大気への移行、拡散による底質への移行、水中懸濁粒子の沈降に伴う底質への移行、水の移流に伴う系外への移行、分解が生じる(図 B.11)。対象とする水中を一つの均一なボックスと仮定して、そこでの PCDD・PCDF・Co-PCB の各移行・分解プロセスの速度($k_{vol-water}$,

$k_{diff-water}$, k_{dep-ss} , $k_{adv-water}$, $k_{deg-water}$)の大きさを相互に比較することにより, 水中での動態を評価する.

水中での相間の分配は, 移行・分解プロセスの速度に比べて速いとみなし, 常に平衡を仮定した(平衡は温度に依存: 3.3.1 項参照). 各プロセスの速度を計算するに当たり, 対象とする環境領域を沿岸域程度とし, 水の滞留時間を 50 日と仮定した.

PCDD・PCDF・Co-PCBの各移行プロセスや分解プロセスの速度が濃度に一次比例し, また, 各プロセスが独立に生じる場合, 全プロセスによる水中濃度の半減期 $T_{1/2-water}$ [day]は, 次式で表される.

$$T_{1/2-water} = \ln 2 / (k_{vol-water} + k_{diff-water} + k_{dep-ss} + k_{adv-water} + k_{deg-water}) \quad (B.80)$$

ここで, $\ln 2$ は2の自然対数(=0.693)である.

2,3,7,8 置換 PCDD・PCDF および Co-PCB の各コンジェナーについて, 各プロセスの速度を表 B.18 に示す. 0~30℃まで 1℃刻みで, 相間の分配およびそのときの各移行・分解プロセスの速度を計算し, その平均値を表に示した. 値(速度)の大きなプロセスが, 水中での主要なプロセスとなる.

対象領域内における底質への移行は約 1 割で, 大半が移流により対象領域外へ流れていくと予想された. 底質への移行は, 懸濁粒子の沈降に伴う移行が主であると考えられた. 大気への揮発, 底質への拡散(溶存態の底質への移動), 分解の速度は相対的に小さかった. 全プロセスによる水中濃度の半減期は, 約 30 日となった(滞留時間にほぼ依存).

表 B. 18 水中における PCDD・PCDF・Co-PCB の各プロセスの速度の比較

コンジェナー	粒子態 の重量割合 $f_{s-water}$	各プロセスの速度[1/day] (上段) 相対寄与率[%] (下段)					半減期 [day]
		水から大気	水から底質		移流	分解	
		溶存態	溶存態	粒子態			
		揮発	拡散	粒子沈降			
		$k_{vol-water}$	$k_{diff-water}$	k_{dep-ss}	$k_{adv-water}$	$k_{deg-water}$	$T_{1/2-water}$
PCB-77	61%	3.8E-04 1.6%	1.1E-04 0.5%	1.5E-03 6.5%	2.0E-02 87.8%	8.2E-04 3.6%	30.4
PCB-81	60%	4.3E-04 1.9%	1.1E-04 0.5%	1.5E-03 6.4%	2.0E-02 87.6%	8.3E-04 3.6%	30.3
PCB-126	84%	1.3E-04 0.6%	4.4E-05 0.2%	2.0E-03 9.0%	2.0E-02 88.5%	3.9E-04 1.7%	30.7
PCB-169	95%	4.1E-05 0.2%	1.4E-05 0.1%	2.3E-03 10.2%	2.0E-02 88.7%	1.8E-04 0.8%	30.8
PCB-105	75%	2.0E-04 0.9%	6.8E-05 0.3%	1.8E-03 8.1%	2.0E-02 88.3%	5.5E-04 2.4%	30.6
PCB-114	75%	2.5E-04 1.1%	6.8E-05 0.3%	1.8E-03 8.0%	2.0E-02 88.1%	5.5E-04 2.4%	30.5
PCB-118	79%	3.1E-04 1.3%	5.8E-05 0.3%	1.9E-03 8.4%	2.0E-02 87.9%	4.8E-04 2.1%	30.5
PCB-123	79%	3.2E-04 1.4%	5.8E-05 0.3%	1.9E-03 8.4%	2.0E-02 87.8%	4.8E-04 2.1%	30.4
PCB-156	91%	7.2E-05 0.3%	2.4E-05 0.1%	2.2E-03 9.8%	2.0E-02 88.7%	2.4E-04 1.1%	30.7
PCB-157	91%	6.7E-05 0.3%	2.4E-05 0.1%	2.2E-03 9.8%	2.0E-02 88.7%	2.4E-04 1.1%	30.7
PCB-167	93%	1.0E-04 0.4%	2.0E-05 0.1%	2.3E-03 10.0%	2.0E-02 88.5%	2.2E-04 1.0%	30.7
PCB-189	97%	2.4E-05 0.1%	7.4E-06 0.0%	2.4E-03 10.5%	2.0E-02 88.8%	1.3E-04 0.6%	30.8
2,3,7,8- T ₄ CDD	76%	1.3E-04 0.6%	6.6E-05 0.3%	1.8E-03 8.2%	2.0E-02 88.7%	5.0E-04 2.2%	30.8
1,2,3,7,8- P ₅ CDD	92%	3.8E-05 0.2%	2.1E-05 0.1%	2.2E-03 10.0%	2.0E-02 88.9%	1.9E-04 0.8%	30.8
1,2,3,4,7,8- H ₆ CDD	97%	1.0E-05 0.0%	8.4E-06 0.0%	2.4E-03 10.5%	2.0E-02 89.0%	9.8E-05 0.4%	30.8
1,2,3,6,7,8- H ₆ CDD	97%	9.6E-06 0.0%	8.2E-06 0.0%	2.4E-03 10.5%	2.0E-02 89.0%	9.6E-05 0.4%	30.8
1,2,3,7,8,9- H ₆ CDD	97%	8.7E-06 0.0%	8.8E-06 0.0%	2.4E-03 10.5%	2.0E-02 89.0%	1.0E-04 0.4%	30.8
1,2,3,4,6,7,8- H ₇ CDD	99%	2.2E-06 0.0%	3.1E-06 0.0%	2.4E-03 10.7%	2.0E-02 89.0%	6.0E-05 0.3%	30.8
O ₈ CDD	100%	5.3E-07 0.0%	1.2E-06 0.0%	2.4E-03 10.8%	2.0E-02 89.0%	4.7E-05 0.2%	30.8
2,3,7,8- T ₄ CDF	53%	1.3E-04 0.6%	1.3E-04 0.6%	1.3E-03 5.8%	2.0E-02 88.8%	9.6E-04 4.3%	30.8
1,2,3,7,8- P ₅ CDF	75%	5.5E-05 0.2%	6.7E-05 0.3%	1.8E-03 8.1%	2.0E-02 88.9%	5.5E-04 2.4%	30.8
2,3,4,7,8- P ₅ CDF	80%	4.3E-05 0.2%	5.4E-05 0.2%	2.0E-03 8.7%	2.0E-02 88.9%	4.5E-04 2.0%	30.8
1,2,3,4,7,8- H ₆ CDF	92%	1.7E-05 0.1%	2.2E-05 0.1%	2.2E-03 9.9%	2.0E-02 88.9%	2.3E-04 1.0%	30.8
1,2,3,6,7,8- H ₆ CDF	92%	1.6E-05 0.1%	2.2E-05 0.1%	2.2E-03 9.9%	2.0E-02 88.9%	2.3E-04 1.0%	30.8
1,2,3,7,8,9- H ₆ CDF	91%	1.0E-05 0.0%	2.5E-05 0.1%	2.2E-03 9.8%	2.0E-02 88.9%	2.5E-04 1.1%	30.8
2,3,4,6,7,8- H ₆ CDF	87%	1.1E-05 0.1%	3.7E-05 0.2%	2.1E-03 9.4%	2.0E-02 88.9%	3.4E-04 1.5%	30.8
1,2,3,4,6,7,8- H ₇ CDF	96%	4.4E-06 0.0%	1.2E-05 0.1%	2.3E-03 10.4%	2.0E-02 88.9%	1.6E-04 0.7%	30.8
1,2,3,4,7,8,9- H ₇ CDF	97%	2.3E-06 0.0%	8.4E-06 0.0%	2.4E-03 10.5%	2.0E-02 88.9%	1.4E-04 0.6%	30.8
O ₈ CDF	99%	7.5E-07 0.0%	3.5E-06 0.0%	2.4E-03 10.7%	2.0E-02 88.9%	1.0E-04 0.4%	30.8

注：値は 0～30℃の平均。

3.4 底質中での動態

底質(表層)における PCDD・PCDF・Co-PCB の動態の概要を図 B.12 に示す。底質中において、PCDD・PCDF・Co-PCB は溶存態または粒子態として存在し、拡散による水中への移行、底質粒子の巻き上げに伴う水中への移行、底質粒子の堆積に伴う底質下層への移行、分解が生じる。

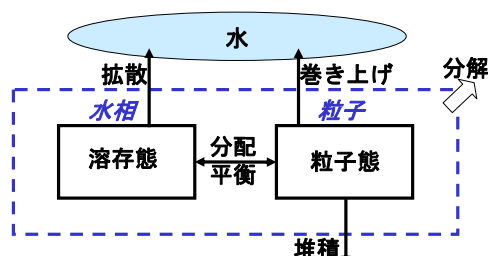


図 B.12 底質(表層)における PCDD・PCDF・Co-PCB の動態の概要

3.4.1 底質中での相間の分配

底質中での相間の分配は、次式より得られる(Mackay 2000)。

$$f_{w-sed} = \frac{\phi_{sed}}{\phi_{sed} + Koc \times (1 - \phi_{sed}) \times OC_{sed} \times DENSITY_{sed}} \quad (B.81)$$

$$f_{s-sed} = \frac{Koc \times (1 - \phi_{sed}) \times OC_{sed} \times DENSITY_{sed}}{\phi_{sed} + Koc \times (1 - \phi_{sed}) \times OC_{sed} \times DENSITY_{sed}} \quad (B.82)$$

ここで、 f_{w-sed} は底質溶存態の重量割合[-]、 f_{s-sed} は底質粒子態の重量割合[-]、 ϕ_{sed} は底質の間隙率[-]、 Koc は有機炭素/水分配係数[L/kg]、 OC_{sed} は底質粒子中有機炭素含有率[g-oc/g-solid]、 $DENSITY_{sed}$ は底質粒子密度[kg/L]である。

B.82 式より、2,3,7,8 置換 PCDD・PCDF および Co-PCB は、0～30℃において、99.99%(w/w)以上が底質中で粒子態として存在すると推定された。

3.4.2 底質中での移行および分解プロセス

(1) 水中への拡散

底質中化学物質の水中への拡散による移行の一次速度定数は、次式より得られる。

$$k_{diff-sed} = \frac{OMTws_{water} \times 24}{DEPTH_{sed} \times \phi_{sed}} \times f_{w-sed} \quad (B.83)$$

ここで、 $k_{diff-sed}$ は水中への拡散の一次速度定数[1/day]、 $OMTws_{water}$ は水-底質境界面の総括物質移動係数(水濃度基準) [m/h]、 $DEPTH_{sed}$ は底質表層深さ[m]である。

(2) 底質粒子の巻き上げ

底質粒子の巻き上げに伴う化学物質の水中への移行の一次速度定数は、次式より得られる。

$$k_{resusp-sed} = \frac{RESUSP_{sed} / 365}{DEPTH_{sed}} \times f_{s-sed} \quad (B.84)$$

ここで、 $k_{resusp-sed}$ は底質粒子の巻き上げに伴う水中への移行の一次速度定数[1/day]、 $RESUSP_{sed}$ は底質粒子の巻き上げ速度[m/year]である。

(3) 堆積

底質粒子の堆積に伴う化学物質の下層への移行の一次速度定数は、次式より得られる。

$$k_{burial} = \frac{BURIAL / 365}{DEPTH_{sed}} \times f_{s-sed} \quad (B.85)$$

ここで、 k_{burial} は底質粒子の堆積に伴う下層への移行の一次速度定数[1/day]、 $BURIAL$ は底質粒子の堆積速度[m/year]、 $DEPTH_{sed-b}$ は底質下層深さ[m]である。

(4) 分解

底質中の PCDD・PCDF・PCB は、生物によって主に嫌氣的に分解されることが、実環境および実験で観察されている(Brown *et al.* 1984; Beurskens *et al.* 1993; Lake *et al.* 1992; Bedard 2001; Chen *et al.* 2001a; Fu *et al.* 2005; Bunge *et al.* 2003; Adriaens *et al.* 1995; Imamoglu *et al.* 2002)。

底質中 PCDD・PCDF の分解では、高塩化 PCDD・PCDF の脱塩素反応により、より毒性(TEF)の高い PCDD・PCDF の生成の可能性が示されている(Barkovskii & Adriaens 1996; Ballerstedt *et al.* 1997; Beurskens *et al.* 1995; Adriaens & Grbic'-Galic 1994)。1,2,3,4-T₄CDD の嫌気分解では、*peri* 位(1,4,6,9 位)の脱塩素化と、*lateral* 位(2,3,7,8 位)の脱塩素化の両方が見られており、1,2,3-T₃CDD や 2,3-D₂CDD の生成が確認されている(Bunge *et al.* 2001, 2003; Ballerstedt *et al.* 1997; Beurskens *et al.* 1995)。ただし、Ballerstedt *et al.* (1997)や Beurskens *et al.* (1995)は、1,2,4-T₃CDD や 1,3-D₂CDD の方がむしろ主生成物であるとしている。また、Gaus *et al.* (2002)は、実環境の底質中 PCDD について、底質の表層と深層を比較した場合、深層の方が *peri* 位(1,4,6,9 位)に塩素置換された PCDD の割合が相対的に高いことを示し、*lateral* 位(2,3,7,8 位)の脱塩素の方が起こりやすいと推定している。一方、PCDF について、Adriaens & Grbic'-Galic (1994)による 1,2,4,6,8-P₅CDF や 1,2,3,4,6,7,8-H₇CDF の嫌気分解では、*peri* 位(1,4,6,9 位)の脱塩素が主要な分解経路であった。

底質中 PCB の分解については、隣接置換塩素の中でパラ位、メタ位の脱塩素化が起こり、低塩化のオルト置換 PCB が残りやすいことが、多くの底質試料で観察されている(Chen *et al.* 2001a;

Imamoglu *et al.* 2002; Nies & Vogel 1990; Quensen *et al.* 1990; Bedard & May 1996; Brown & Wagner 1990; Bedard 2001). Silver Lake におけるアロクロール 1260 の嫌気分解でオルト位の脱塩素化が見られたという報告があるが(Brown *et al.* 1987a, 1987b), Bedard (2001)による再解析では、これはアロクロール 1254 のパラ位、メタ位の脱塩素化で説明されるとしている。このように、パラ位、メタ位の脱塩素化が主要であることから、底質中の嫌気分解によって高塩化 PCB から Co-PCB (特に毒性の高い non-ortho Co-PCB)は生成されにくいと考えられている(Bedard 2001)。

実環境の分解半減期に関する情報は限られている。

Beurskens *et al.* (1993)は、Ketelmeer 湖(ライン川、オランダ)の底質で、過去の採取サンプル(保管サンプル)と近年採取した底質コアサンプル(堆積層の年代別サンプル)の比較により、PCB や PCDD・PCDF の分解半減期を推定している。PCB の濃度は、保管サンプルの方がコアサンプルより高く、一次の分解を仮定すると PCB-105, 126, 156, 169 の分解半減期は約 9 年(それぞれ 9.7, 6.6, 11.4, 6.6 年)、PCB-77 は平均 19 年、PCB-118 は平均 39 年と推定された。PCDD・PCDF については、1,2,3,4,7,8-H₆CDD と 1,2,3,6,7,8-H₆CDD の分解半減期が平均 13 年、1,2,3,7,8-P₅CDF と 2,3,4,7,8-P₅CDF の分解半減期が平均 12 年と推定された。2,3,7,8-T₄CDD と 1,2,3,7,8,9-H₆CDD は、保管サンプルに比べてコアサンプルの濃度の方が高かった。

Lake *et al.* (1992)は、New Bedford Harbor (米国マサチューセッツ州)の底質において、25 年間の平均的な半減期を推定しており、比較的变化の大きなサンプルでは、PCB-31, PCB-105, PCB-118, PCB-153 の半減期がそれぞれ 13.2, 4.4, 6.8, 18.8 年であった。一方、比較的变化の小さなサンプルでは、PCB-31 の半減期が 465 年、PCB-105 の半減期が 7.5 年で、PCB-118 と PCB-153 については、逆に濃度が増加していた。

Brown らの報告では、ハドソン川底質における 4~5 塩素化の PCB の平均的な半減期が 10 年(Brown *et al.* 1984), Acushnet 川の河口底質における PCB-77 や PCB-105 の平均的な半減期が 8±2 年(Brown & Wagner 1990)であった。

Kjeller & Rappe (1995)は、底質コアサンプル(年代別サンプル)を測定し、汚染が増加する前の 1882~1962 年の濃度差を基に、その間の汚染の増加は考えずに、一次の分解メカニズムを仮定して PCDD, PCDF の分解半減期を推算している。分解半減期は、概して PCDD より PCDF で短く、T₄CDD, P₅CDD, H₆CDD, H₇CDD, O₈CDD, T₄CDF, P₅CDF, H₆CDF, H₇CDF, O₈CDF のそれぞれの総濃度の分解半減期は 102, 153, 172, 128, 140, 79, 59, 54, 32, 45 年であった。原著では求めているが、PCB についても同様に計算すると 7 つの PCB コンジェナー(PCB-28, 52, 101, 118, 138, 153, 180)の総濃度の推定半減期は 65 年であった。著者は、現実には、1882~1962 年の経年的な汚染の増加が考えられるので、ここで得られた半減期は最小値であるとしている。

実環境の分解半減期の報告には非常にばらつきがあり、また上述のように脱塩素化による高塩化物から低塩化物への変化や、拡散や生物攪乱による誤差が伴う。

本資料のモデル計算では、脱塩素化による高塩化物から低塩化物への変化は考えず、底質中での分解による 2,3,7,8 置換 PCDD, 2,3,7,8 置換 PCDF, Co-PCB の半減期は上記結果を参考にそれぞ

れ 50, 25, 25 年と仮定した.

底質中化学物質の分解の一次速度定数は, 次式より得られる.

$$k_{deg-sed} = \ln 2 / (T_{1/2 \ deg-sed} \times 365) \quad (B.86)$$

ここで, $k_{deg-sed}$ は底質中の分解の一次速度定数[1/day], $T_{1/2 \ deg-sed}$ は底質中での分解半減期[year]である.

表 B. 19 底質中での分解半減期

略号	パラメータ	単位	値	出典等
$T_{1/2 \ deg-sed}$	底質中での分解半減期	[year]	50 (2,3,7,8 置換 PCDD)	Beurskens <i>et al.</i> (1993); Lake <i>et al.</i> (1992); Brown <i>et al.</i> (1984); Brown & Wagner (1990); Kjeller & Rappe (1995)
〃	〃	〃	25 (2,3,7,8 置換 PCDF)	
〃	〃	〃	25 (Co-PCB)	

3.4.3 底質中での動態の予測

底質(表層)では, 拡散による水中への移行, 底質粒子の巻き上げに伴う水中への移行, 底質粒子の堆積に伴う底質下層への移行, 分解が生じる(図 B.12). 対象とする底質を一つの均一なボックスと仮定して, そこでの PCDD・PCDF・Co-PCB の各移行・分解プロセスの速度の大きさ($k_{diff-sed}$, $k_{resusp-sed}$, k_{burial} , $k_{deg-sed}$)を相互に比較することにより, 底質中での動態を評価する.

底質中での相間の分配は, 移行・分解プロセスの速度に比べて速いとみなし, 常に平衡を仮定した(平衡は温度に依存: 3.4.1 項参照).

PCDD・PCDF・Co-PCB の各移行プロセスや分解プロセスの速度が濃度に一次比例し, また, 各プロセスが独立に生じる場合, 全プロセスによる底質中濃度の半減期 $T_{1/2-sed}$ [day] は, 次式で表される.

$$T_{1/2-sed} = \ln 2 / (k_{diff-sed} + k_{resusp-sed} + k_{burial} + k_{deg-sed}) \quad (B.87)$$

ここで, $\ln 2$ は 2 の自然対数(=0.693)である.

2,3,7,8 置換 PCDD・PCDF および Co-PCB の各コンジェナーについて, 各プロセスの速度を表 B.20 に示す. 0~30℃まで 1℃刻みで, 相間の分配およびそのときの各移行・分解プロセスの速度を計算し, その平均値を表に示した. 値(速度)の大きなプロセスが, 底質中での主要なプロセスとなる.

ここでの底質は, 水コンパートメントとのやり取りがある表層のみを考えており, 表層 3 cm におけるプロセスを計算している. 底質(表層)中での主要なプロセスは, 水中の懸濁粒子の堆積による下層への移行(水中の懸濁粒子が堆積することにより, 表層 3 cm より下層となること)であると推定された. 下層に移行後は, 水中への拡散や巻き上げは起こりにくくなるが, 分解は継続的に進むと考えられる. 全プロセスによる底質(表層)中濃度の半減期は, 約 5~6 年となった.

表 B. 20 底質中における PCDD・PCDF・Co-PCB の各プロセスの速度の比較

コンジェナー	各プロセスの速度[1/day] (上段) 相対寄与率[%] (下段)				半減期 [year]
	底質から水		堆積 (下層へ)	分解	
	溶存態	粒子態			
	拡散	巻き上げ			
	$k_{diff-sed}$	$k_{resusp-sed}$			
PCB-77	2.1E-05 5.5%	7.2E-05 18.7%	2.2E-04 56.1%	7.6E-05 19.7%	4.9
PCB-81	2.1E-05 5.5%	7.2E-05 18.7%	2.2E-04 56.1%	7.6E-05 19.7%	4.9
PCB-126	6.3E-06 1.7%	7.2E-05 19.5%	2.2E-04 58.4%	7.6E-05 20.4%	5.1
PCB-169	1.8E-06 0.5%	7.2E-05 19.7%	2.2E-04 59.1%	7.6E-05 20.7%	5.2
PCB-105	1.1E-05 2.9%	7.2E-05 19.2%	2.2E-04 57.7%	7.6E-05 20.2%	5.1
PCB-114	1.1E-05 2.9%	7.2E-05 19.2%	2.2E-04 57.7%	7.6E-05 20.2%	5.1
PCB-118	8.8E-06 2.4%	7.2E-05 19.3%	2.2E-04 58.0%	7.6E-05 20.3%	5.1
PCB-123	8.9E-06 2.4%	7.2E-05 19.3%	2.2E-04 58.0%	7.6E-05 20.3%	5.1
PCB-156	3.1E-06 0.9%	7.2E-05 19.6%	2.2E-04 58.9%	7.6E-05 20.6%	5.2
PCB-157	3.1E-06 0.9%	7.2E-05 19.6%	2.2E-04 58.9%	7.6E-05 20.6%	5.2
PCB-167	2.6E-06 0.7%	7.2E-05 19.7%	2.2E-04 59.0%	7.6E-05 20.7%	5.2
PCB-189	9.1E-07 0.2%	7.2E-05 19.8%	2.2E-04 59.3%	7.6E-05 20.8%	5.2
2,3,7,8- T ₄ CDD	1.0E-05 3.1%	7.2E-05 21.4%	2.2E-04 64.2%	3.8E-05 11.2%	5.6
1,2,3,7,8- P ₅ CDD	2.8E-06 0.8%	7.2E-05 21.9%	2.2E-04 65.7%	3.8E-05 11.5%	5.8
1,2,3,4,7,8- H ₆ CDD	1.0E-06 0.3%	7.2E-05 22.0%	2.2E-04 66.1%	3.8E-05 11.6%	5.8
1,2,3,6,7,8- H ₆ CDD	1.0E-06 0.3%	7.2E-05 22.0%	2.2E-04 66.1%	3.8E-05 11.6%	5.8
1,2,3,7,8,9- H ₆ CDD	1.1E-06 0.3%	7.2E-05 22.0%	2.2E-04 66.1%	3.8E-05 11.6%	5.8
1,2,3,4,6,7,8- H ₇ CDD	3.8E-07 0.1%	7.2E-05 22.1%	2.2E-04 66.2%	3.8E-05 11.6%	5.8
O ₈ CDD	1.5E-07 0.0%	7.2E-05 22.1%	2.2E-04 66.3%	3.8E-05 11.6%	5.8
2,3,7,8- T ₄ CDF	2.9E-05 7.3%	7.2E-05 18.4%	2.2E-04 55.1%	7.6E-05 19.3%	4.8
1,2,3,7,8- P ₅ CDF	1.1E-05 2.8%	7.2E-05 19.2%	2.2E-04 57.7%	7.6E-05 20.2%	5.1
2,3,4,7,8- P ₅ CDF	8.1E-06 2.2%	7.2E-05 19.4%	2.2E-04 58.1%	7.6E-05 20.4%	5.1
1,2,3,4,7,8- H ₆ CDF	2.9E-06 0.8%	7.2E-05 19.6%	2.2E-04 58.9%	7.6E-05 20.6%	5.2
1,2,3,6,7,8- H ₆ CDF	2.8E-06 0.8%	7.2E-05 19.6%	2.2E-04 58.9%	7.6E-05 20.6%	5.2
1,2,3,7,8,9- H ₆ CDF	3.3E-06 0.9%	7.2E-05 19.6%	2.2E-04 58.9%	7.6E-05 20.6%	5.2
2,3,4,6,7,8- H ₆ CDF	5.1E-06 1.4%	7.2E-05 19.5%	2.2E-04 58.6%	7.6E-05 20.5%	5.1
1,2,3,4,6,7,8- H ₇ CDF	1.4E-06 0.4%	7.2E-05 19.7%	2.2E-04 59.2%	7.6E-05 20.7%	5.2
1,2,3,4,7,8,9- H ₇ CDF	1.0E-06 0.3%	7.2E-05 19.7%	2.2E-04 59.2%	7.6E-05 20.7%	5.2
O ₈ CDF	4.2E-07 0.1%	7.2E-05 19.8%	2.2E-04 59.3%	7.6E-05 20.8%	5.2

注：値は 0～30℃の平均。

4. 摂食媒体への移行

4.1 魚への移行

化学物質の生物濃縮・蓄積性は、*BCF* (Bioconcentration Factor), *BAF* (Bioaccumulation factor), *BMF* (Biomagnification factor), *BSAF* (Biota-sediment accumulation factor)などによって表される (Gobas & Morrison 2000).

$$BCF [L/kg] = \text{魚中濃度}[\text{pg/kg}] / \text{水中濃度}[\text{pg/L}] \text{ (ただし, 餌経由の暴露の寄与は含まない)} \quad (\text{B.88})$$

$$BAF [L/kg] = \text{魚中濃度}[\text{pg/kg}] / \text{水中濃度}[\text{pg/L}] \quad (\text{B.89})$$

$$BMF [-] = \text{魚中濃度}[\text{pg/kg}] / \text{餌(被食生物)中濃度}[\text{pg/kg}] \quad (\text{B.90})$$

$$BSAF [-] = \text{魚中濃度}[\text{pg/kg}] / \text{底質中濃度}[\text{pg/kg}] \quad (\text{B.91})$$

BCF, *BAF* は共に魚中濃度と水中濃度の比であるが, *BCF* は水中化学物質のえらや皮膚を介した吸着・吸収による濃縮・蓄積を表すのに対し, *BAF* はそれらのプロセスに加えて, 餌経由の暴露(食物連鎖)の寄与も含んだ濃縮・蓄積を表す. 一般に, *BCF* は実験室で得られ, 実環境から得られるのは *BAF* である. 餌経由の暴露(食物連鎖)の濃縮性に着目した指標となるのが *BMF* である. *BSAF* は水中濃度の代わりに底質中濃度を用いたもので, 一般に実環境から得られる. 魚への濃縮に主に寄与するのは, 水中で溶存態の化学物質と考えられ, *BCF* や *BAF* の分母の水中濃度には, 水中総濃度(溶存態+粒子態)ではなく, 溶存態のみの濃度が使われる場合もある (Gobas & Morrison 2000).

Co-PCB および 2,3,7,8 置換 PCDD・PCDF の *BCF*, *BAF*, *BMF*, *BSAF* の報告値を表 B.21 に示す. 参考として, 表 B.21 には, 各コンジェナーの水中溶存態の割合を示した(水中懸濁粒子濃度(SS) 0.01 g/L, 15°Cの推定値: 表 B.13 参照). Loonen *et al.* (1994)による *BCF* の報告値は, 脂肪重量ベースの魚中濃度と溶存態のみの水中濃度の比であるが, 魚中濃度を湿重量ベースに, 水中濃度を溶存態+粒子態の合計濃度に換算した *BCF* の値も表 B.21 に示した.

Loonen *et al.* (1994)による *BCF* (換算値), Hirai *et al.* (2004)による東京湾で取られた魚の *BAF*, Naito *et al.* (2003)による東京湾のスズキの *BSAF*, Niimi (1996)によるオンタリオ湖のマス(trout)の *BSAF* について, コンジェナー間の濃縮係数の大小の傾向は, よく一致していた(log *BCF* (Loonen 換算)と log *BAF* (Hirai)の相関係数は 0.77 ; log *BAF* (Hirai)と log *BSAF* (Naito) 相関係数は 0.95 ; log *BSAF* (Naito) と log *BSAF* (Niimi)の相関係数は 0.98). *BCF*, *BAF*, *BMF*, *BSAF* は, 2,3,7,8 置換 PCDD・PCDF では 4~5 塩化の 2,3,7,8-T₄CDD, 1,2,3,7,8-P₅CDD, 2,3,7,8-T₄CDF, 2,3,4,7,8-P₅CDF などが高く, 塩素数が増えるほど低くなり, また, 一般的に PCB に比べて PCDD・PCDF で低い傾向が見られている. さらに, ここには示していないが, 2,3,7,8 位のすべてに塩素置換のない PCDD・PCDF は生物濃縮性が低く, 生物中では 2,3,7,8 置換 PCDD・PCDF のみが優位に検出されている (Loonen *et al.* 1994; Niimi 1996; Naito *et al.* 2003). PCB に比べて, PCDD・PCDF (特に高塩化 PCDD・

PCDF)の生物濃縮性が低い理由として、体内から排出されやすいこと、分子の大きいため膜の透過性が低いことなどが指摘されている(若林 1999; Opperhuizen & Sijm 1990).

オンタリオ湖のマス(trout)に関する Co-PCB, 2,3,7,8-T₄CDD, 1,2,3,7,8-P₅CDD, 1,2,3,6,7,8-H₆CDD および 2,3,4,7,8-P₅CDF などの *BMF* は、湿重量ベース、脂肪重量ベースのどちらで見ても 1 より大きかった(表 B.21). その他の研究でも、PCB および 4~5 塩化の 2,3,7,8 置換 PCDD・PCDF については、高次栄養段階の生物ほど脂肪重量当たりの体内濃度は増加する傾向が見られており、生物濃縮に対する食物連鎖の寄与の重要性が指摘されている(Zaranko *et al.* 1997; Naito *et al.* 2003). 一方、7~8 塩化の 2,3,7,8 置換 PCDD・PCDF については、高次栄養段階の生物ほど体内濃度はむしろ低い傾向が見られている(Naito *et al.* 2003; 内藤 2004; Broman *et al.* 1992).

Co-PCB や PCDD・PCDF のような疎水性の化学物質は、水中での濃度は低く、検出限界以下となりやすいのに対し、底質中には蓄積しやすいため、底質中濃度の測定は比較的容易である. そのため、*BAF* より *BSAF* の方が一般に得られやすい. その一方で、底質中濃度は過去の汚染の影響が残りやすく、現在の水中濃度を必ずしも反映していない可能性がある. 水中上部に棲む魚介類には *BAF* が、底質付近に棲む魚介類(例えばヒラメ、カレイ、アナゴ、ボラ、貝類、甲殻類など)には *BSAF* が指標として適しているかもしれない. ただし、前述の通り、コンジェナー間の大小の傾向は、*BAF* と *BSAF* でよく一致している.

表 B. 21 Co-PCB および 2, 3, 7, 8 置換 PCDD・PCDF の魚への生物濃縮・蓄積性

	水中溶存 態の割合 ^a	BCF [L/kg-lipid]	BCF (換算値) ^b [L/kg-wet]	BAF [L/kg-wet]	BSAF [g-carbon/g-lipid]	BSAF [g-wet/g-wet]	BMF [g-wet/g-wet]	BMF [g-lipid/g-lipid]
PCB-77	40%	-	-	10,000	22	7.4	6.3	2.7
PCB-81	41%	-	-	15,100	27	-	-	-
PCB-126	17%	-	-	17,800	71	43	7.5	3.0
PCB-169	5.3%	-	-	12,300	39	48	12	5.2
PCB-105	26%	-	-	42,700	130	78	10	4.4
PCB-114	26%	-	-	40,700	267	>240	11	4.8
PCB-118	22%	-	-	53,700	190	104	12	5.0
PCB-123	22%	-	-	37,200	283	-	-	-
PCB-156	9.0%	-	-	55,000	219	>120	12	5.4
PCB-157	9.0%	-	-	42,700	167	>80	13	5.8
PCB-167	7.5%	-	-	56,200	228	-	-	-
PCB-189	2.8%	-	-	21,400	62	>110	16	8.2
2,3,7,8-T ₄ CDD	25%	174,000	4,202	4,270	12	2.9	8.1	3.6
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	8.0%	186,000	1,445	6,310	4	0.94	>5.8	>2.5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	3.1%	102,000	307	437	0.3	<1	-	-
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	3.0%	87,100	256	646	0.6	0.35	>3.1	>1.4
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	3.2%	85,100	266	191	0.1	<0.06	-	-
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1.1%	47,900	53	129	0.02	<0.007	-	-
O ₈ CDD	0.43%	13,500	5.7	62	0.002	0.0016	>1.4	>0.69
2,3,7,8-T ₄ CDF	48%	15,500	714	6,170	5	0.81	1.4	0.69
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	25%	38,900	949	912	2	0.64	>1.8	>0.89
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	20%	138,000	2696	2,570	3	1.7	3.7	1.7
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	8.3%	81,000	655	427	0.3	0.23	>2	>1
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	8.1%	89,100	700	234	0.3	<0.3	-	-
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	9.3%	-	-	5.6	0.08	<0.1	-	-
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	14%	97,700	1298	126	0.3	<0.1	-	-
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	4.2%	28,800	118	74	0.04	<0.006	-	-
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	3.0%	-	-	40	0.06	<0.03	-	-
O ₈ CDF	1.3%	7,940	9.6	40	0.01	<0.002	-	-
出典		Loonen <i>et al.</i> (1994)	Loonen <i>et al.</i> (1994)のデータを基に換算	Hirai <i>et al.</i> (2004)	Naito <i>et al.</i> (2003)	Niimi (1996) 一部元データより再計算	Niimi (1996) 一部元データより再計算	Niimi (1996)のデータを基に計算
対象		実験室：グッピー	実験室：グッピー	東京湾の魚(環境省のデータを使用)	東京湾：スズキ	オンタリオ湖：マス(trout)	オンタリオ湖：マス(trout)	オンタリオ湖：マス(trout)
魚中濃度		脂肪重量ベース	湿重量ベース	湿重量ベース	脂肪重量ベース	湿重量ベース	湿重量ベース	脂肪重量ベース
水中濃度，底質中濃度		水中濃度：溶存態のみ	水中濃度：溶存態+粒子態	水中濃度：溶存態+粒子態	底質中濃度：有機炭素重量ベース	底質中濃度：湿重量ベース		

^a 水中懸濁粒子濃度(SS)と有機炭素含有率をそれぞれ 0.01 g/L, 0.15 g/g として, 15°Cの K_{ow} から計算(表 B.13 参照)。

^b 魚中濃度を脂肪重量ベースから湿重量ベースへ(脂肪含有率は原著より平均 9.7%), 水中濃度を実環境の水中溶存態の割合を考慮して(生物への濃縮は溶存態のみが寄与すると仮定), 溶存態と粒子態を合わせた水中濃度当たりの濃縮係数に換算した。

4.2 植物への移行

4.2.1 大気から植物の地上部への移行

植物の地上部(葉, 茎および実)の化学物質濃度は, 気中の化学物質の乾性沈着および湿性沈着と, 土壌間隙水中に溶存態として存在する化学物質の吸い上げ(ただし, PCDD・PCDF・PCB では通常無視できる: 後述)により増加し, 植物の成長に伴う希釈, 分解(光分解, 代謝等), 雨や風などによる植物表面からの沈着した粒子態化学物質の脱離などにより減少する(Trapp & Matthies 1998; Cousins & Mackay 2000, 2001).

化学物質の葉中濃度と大気中濃度の関係は, 葉/大気中濃度比を用いて次のように記述される.

$$C'_{leaf} = K_{leaf} \times C_{air} = (K_{leafg} \times f_{g-air} + K_{leafp} \times f_{p-air}) \times C_{air} \quad (B.92)$$

$$C_{leaf} = C'_{leaf} / \rho_{leaf} \quad (B.93)$$

ここで, C'_{leaf} は化学物質の葉中濃度(体積ベース)[pg/m³], K_{leaf} は葉/大気中濃度比[-], K_{leafg} は葉/大気中ガス態濃度比[-], f_{g-air} は大気中ガス態の重量割合[-], K_{leafp} は葉/大気中粒子態濃度比[-], f_{p-air} は大気中粒子態の重量割合[-], C_{air} は化学物質の大気中濃度[pg/m³], C_{leaf} は化学物質の葉中濃度(湿重量ベース)[pg/kg-wet], ρ_{leaf} は植物の密度[kg/m³]である.

定常状態の K_{leafg} , K_{leafp} は次のように表される.

$$K_{leafg} = \frac{OMT_{air} \times A_{leaf} / V_{leaf} + W_g \times RAIN / 365 / 24 \times A_{leaf} / V_{leaf} / LAI}{OMT_{air} / F_{lipid} / K_{OA} \times A_{leaf} / V_{leaf} + \lambda_G + \lambda_D} \quad (B.94)$$

$$K_{leafp} = \frac{V_{p-al} \times A_{leaf} / V_{leaf} / LAI + Fr \times W_p \times RAIN / 365 / 24 \times A_{leaf} / V_{leaf} / LAI}{\lambda_G + \lambda_D + \lambda_W} \quad (B.95)$$

ここで, OMT_{air} は大気-葉境界面の総括物質移動係数(大気濃度基準)[m/h], A_{leaf} / V_{leaf} は葉の表面積と体積の比[m²/m³], LAI (leaf area index) は葉の表面積と地表面積の比[m²/m²], $RAIN$ は降水量[m/year], F_{lipid} は植物中の脂質含有率[m³/m³], K_{OA} はオクタノール/空気分配係[-], W_g は大気中ガス態の洗浄比[-] (=1/ K_{AW}), W_p は大気中粒子態の洗浄比[-] (参考: 表 B.7), V_{p-al} は大気中粒子態の植物への乾性沈着速度[m/h](地表面積当たりの値) (参考: 表 B.8 の畑・牧場・原野への粒子態の乾性沈着速度), Fr は雨水中粒子態の植物による捕捉率[-], λ_G は植物成長に伴う化学物質の濃度希釈の一次速度定数[1/h], λ_D は光分解による化学物質の消失の一次速度定数[1/h](= ln 2 / 半減期)(半減期は次項の表 B.23), λ_W は植物に沈着した粒子の風や雨などによる消失の一次速度定数[1/h]である.

K_{leafg} の推定式(B.94 式)の分子は大気中ガス態の乾性沈着と湿性沈着の和で, 葉への化学物質の取り込みの速度を表し, 分母は植物からの揮発, 植物の成長に伴う希釈, 分解(光分解, 代謝等)の和で, 葉からの化学物質の消失の速度を表す. 一方, K_{leafp} の推定式(B.95 式)の分子は大気中粒

子態の乾性沈着と湿性沈着の和で、葉への化学物質の取り込みの速度を表し、分母は植物の成長に伴う希釈、分解(光分解、代謝等)、植物に沈着した粒子の風や雨などによる消失の和で、葉からの化学物質の消失の速度を表す。

$OMTal_{air}$ は次のように表される。

$$OMTal_{air} = 1 / \left(\frac{1}{MTal_{air}} + \frac{1}{MTal_{cuticle}} \right) \quad (B.96)$$

ここで、 $MTal_{air}$ は大気-葉境界面の大気中物質移動係数[m/h]、 $MTal_{cuticle}$ は大気-葉境界面のクチクラ中物質移動係数(大気濃度基準)[m/h]である。

$MTal_{air}$ は、 CO_2 の拡散係数 $0.0486 \text{ m}^2/\text{h}$ (長倉ら 1998) と分子量 44 g/mol より次のように表される。

$$MTal_{air} = 0.0486 \times \sqrt{\frac{44}{MW}} / THICKNESSal \quad (B.97)$$

ここで、 MW は化学物質の分子量、 $THICKNESSal$ は大気-葉境界相の厚さである。

$MTal_{cuticle}$ は、植物の種類によって桁レベルで異なる(Riederer 1995)。ここでは2つの異なる植物に対する推定値の平均値を使う(Cousins & Mackay 2000)

$$MTal_{cuticle} = 3600 \times Pc / K_{AW} \quad (B.98)$$

$$\log Pc = ((0.704 \times \log K_{OW} - 11.2) + (-3.47 - 2.79 \times \log MW + 0.97 \times \log K_{OW}))/2 \quad (B.99)$$

ここで、 Pc はクチクラ中物質移動係数(水濃度基準)[m/s]である。

計算に必要なパラメータの一般的な数値を表 B.22 にまとめる。

表 B.22 大気から植物への移行の推定に必要なパラメータ

略号	パラメータ	単位	値	出典等
ρ_{leaf}	植物の密度	[kg/m ³]	900	McLachlan (1996); Cousins & Mackay (2001)
A_{leaf}/V_{leaf}	葉の表面積と体積の比	[m ² /m ³]	7000 (草)	Böhme <i>et al.</i> (1999);
LAI	葉の表面積と地表面積の比	[m ² /m ²]	3	Böhme <i>et al.</i> (1999); Cousins & Mackay (2001)
Fr	雨水中の粒子態の植物による捕捉率	[-]	0.3	Hoffman <i>et al.</i> (1992)
λ_G	植物成長に伴う化学物質の濃度希釈の一次速度定数	[1/h]	0.0014 (半減期 20 日相当)	Trapp & Matthies (1998)
λ_w	植物に沈着した粒子の風や雨などによる消失の一次速度定数	[1/h]	0.0021 (半減期 14 日相当)	Trapp & Matthies (1998)
F_{lipid}	植物中の脂質含有率	[m ³ /m ³]	0.01	McLachlan (1996); Cousins & Mackay (2001)
$THICKNESSal$	大気-葉境界相の厚さ	[m]	0.002	Cousins & Mackay (2000)

草を想定した表 B.22 のパラメータを基に、B.94 式により計算した 2,3,7,8 置換 PCDD・PCDF, Co-PCB, および 2~8 塩化の様々な PCB の K_{leafg} について、それらのコンジェナーの K_{OA} と K_{leafg} の関係を図 B.13 に示す。 $\log K_{OA}$ が約 9 以下では、 $\log K_{OA}$ の増加に伴い $\log K_{leafg}$ は増加するのに対し、 $\log K_{OA}$ が約 10 以上では $\log K_{leafg}$ は 7 程度でほぼ一定となった。これは、 $\log K_{OA}$ が約 9 以

下では、葉中濃度は大気中ガス態濃度とほぼ平衡になっているのに対し、 $\log K_{OA}$ が約 10 以上では平衡には達せず、 K_{leafg} は沈着速度(拡散速度)に依存するようになるからである(拡散速度は物質によってそれほど大きくは変わらない)。図 B.13 の傾向や K_{leafg} の絶対値の大きさは、実測の PCDD・PCDF・PCB の大気中濃度と草中濃度の関係の結果(Böhme *et al.* 1999; Horstmann & McLachlan 1998; Thomas *et al.* 1998)とよく一致している。2,3,7,8 置換 PCDD・PCDF および Co-PCB の $\log K_{OA}$ は 9.2~12.4 (25°C)であり、各コンジェナーの K_{leafg} の推定値は $2.6 \times 10^6 \sim 1.4 \times 10^7$ [-]であった。

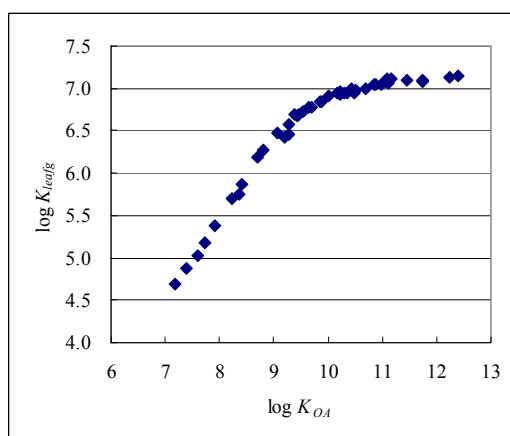


図 B.13 PCDD・PCDF・PCB の $\log K_{OA}$ と $\log K_{leafg}$ の関係

注: K_{OA} はオクタノール/空気分配係数(25°C)[-], K_{leafg} は葉/大気中ガス態濃度比[-]. プロットは、2,3,7,8 置換 PCDD・PCDF, Co-PCB および 2~8 塩化の様々な PCB の値。

次に大気中粒子態の取り込みについて、B.95 式により得られた 2,3,7,8 置換 PCDD・PCDF および Co-PCB の草に対する K_{leafp} の推定値は $2.1 \times 10^6 \sim 4 \times 10^6$ [-]であり、 $\log K_{OA}$ が約 10 以上のときのガス態の K_{leafg} (=約 10^7)に比べると若干低い値であった。この値は、Böhme *et al.* (1999)による様々な草に対する葉/大気中粒子態濃度比の実測値(約 3×10^6)とほぼ同等である。

大気中のガス態と粒子態の寄与を合わせた葉/大気中濃度比 K_{leaf} は、B.92 式のように $K_{leafg} \times f_{g-air} + K_{leafp} \times f_{p-air}$ で表される。 $\log K_{OA}$ と大気中粒子態の存在割合の関係は図 B.9 に示したが、 $\log K_{OA} < 10$ では大半が大気中でガス態、 $\log K_{OA} > 11.5$ では大半が大気中で粒子態として存在する。2,3,7,8 置換 PCDD・PCDF, Co-PCB, および 2~8 塩化の様々な PCB を対象に計算した草に対する葉/大気中濃度比 K_{leaf} について、それらのコンジェナーの K_{OA} と K_{leaf} の関係を図 B.14 に示す。2,3,7,8 置換 PCDD・PCDF および Co-PCB の $\log K_{OA}$ は 9.2~12.4 (25°C)であり、各コンジェナーの K_{leaf} の推定値は $2.6 \times 10^6 \sim 8.1 \times 10^6$ [-]で、コンジェナー間の差は桁を超えるほど大きくはなかった。

植物の種類による植物/大気中濃度比の違いについて、葉以外の厚みのある茎や果実の場合、体積当たりの表面積が小さく、それだけ植物中濃度は低くなると考えられる。McCrary (1994)や Böhme *et al.* (1999)は、植物/大気中ガス態濃度比が植物の体積(または重量)当たりの表面積にほぼ比例することを示している。McCrary (1994)の結果では、リンゴ、トマト、トウガラシの作物重

量当たりの 2,3,7,8-T₄CDD の蓄積量は草より小さく、それぞれ草の 0.02, 0.03, 0.08 倍であった。また、一般に PCDD・PCDF・PCB は植物の表面に多く蓄積しており、皮をむくことで全体の濃度は下がることが報告されている(Müller *et al.* 1993, 1994; Chu *et al.* 1999)。US EPA(2003)では、立体的な果物や野菜の植物/大気中濃度比について、体積当たりの表面積が小さいことや、洗ったり皮をむくことを考慮して、葉を対象とした植物/大気中濃度比に対し、0.01 倍の補正係数を仮定している。厚生(労働)省(1999b, 2000a, 2001a, 2003, 2004a, 2004b)や環境省(庁)&農林水産省(1999, 2000, 2001, 2002, 2003)が報告している 1998～2003 年度の作物中濃度の測定結果においても、茶葉、ホウレンソウ、コマツナ、シュンギク、モロヘイヤのような葉野菜については、ダイオキシン類濃度の平均値がおおよそ 0.01～0.5 pg/g (WHO-1998-TEQ)であるのに対し、皮をかぶった穀物や、立体的な野菜・果物の多くは、ダイオキシン類濃度の平均値が 0.001 pg/g (WHO-1998-TEQ)以下であった。

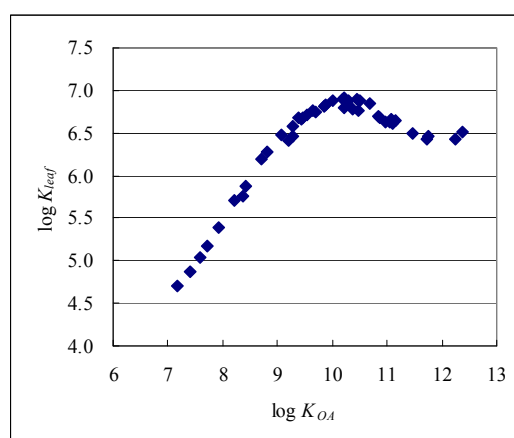


図 B.14 PCDD・PCDF・PCB の $\log K_{OA}$ と $\log K_{leaf}$ の関係

注: K_{OA} はオクタノール/空気分配係数(25℃)[-], K_{leaf} は葉/大気中濃度比[-]. プロットは、2,3,7,8 置換 PCDD・PCDF, Co-PCB および 2～8 塩化の様々な PCB の値。

4.2.2 植物中での PCDD・PCDF・PCB の分解

植物に取り込まれた PCDD・PCDF は、特に光により分解することが報告されている(McCrady & Maggard 1993; Welsch-Pausch & McLachlan 1995; Niu *et al.* 2003)。

McCrady & Maggard (1993)は、[³H]-2,3,7,8-T₄CDD に汚染させた草(リードカナリーグラス *Phalaris arundinacea* L.)を太陽光に当て、[³H]-2,3,7,8-T₄CDD の分解速度を調べた。分解速度は揮発速度の約 3 倍で、分解半減期は 44 時間であった。

Niu *et al.* (2003)は、あらかじめチャンバー内で PCDD・PCDF に汚染させた針葉樹(トウヒ *Picea abies* (L.) Karst.)を、7 月の太陽光に暴露させ、遮光ブランクとの濃度の比較を行った(9 時～18 時, 8 日間, 北緯 48.2°ドイツ, 平均照射強度 620±50 W/m², 温度 25～33℃)。揮発などの寄与も含む Total の濃度減衰半減期はおおよそ 30～90 時間(表 B.23: 揮発・植物成長・分解などによる Total の半減期(光照射時間当たり)), Total の消失速度と遮光ブランクの消失速度の差から求めた光分解による濃度減衰半減期はおおよそ 40～100 時間であった(表 B.23: 光分解の半減期(光照射時間当たり))。

2,3,7,8-T₄CDD の分解半減期は 55.5 時間で, McCrady & Maggard (1993)の結果とほぼ同程度であった。光分解の速度は, その他の消失による速度の 3~10 倍であり, 植物中濃度の減少に対する光分解の寄与が大きいことを示している。著者らのその後の研究(Niu *et al.* 2004)では, PCDD・PCDF の太陽光による分解は一次反応で表されることを示し, また, 間接的な光分解より直接的な光分解の寄与が大きいと推察している。Niu *et al.* (2003)は, 1 日 9 時間太陽光に暴露させているが, この 9 時間以外の朝, 晩の太陽光の寄与は小さいと仮定して, Niu *et al.* (2003)の結果を実環境(昼夜含めた 1 日 24 時間当たり)の植物の光分解半減期に換算した値を表 B.23 (光分解の半減期(1 日 24 時間当たり))に示した。

Welsch-Pausch & McLachlan (1995)は, およそ 320 nm 以下の波長をカットするガラスとおよそ 280 nm 以下の波長をカットするガラスのグリーンハウスで草(リードカナリーグラス *Phalaris arundinacea* L.)を育てた。夏では両者の濃度に差が見られたが, 秋では両者の濃度にほとんど差が見られなかった。

PCB について, Kömp & McLachlan (2000)は, 高レベルの PCB ガスで汚染させた草(ライグラス *Lolium multiflorum*)のその後の濃度減衰を報告している。草は, 大学キャンパスのバルコニーに置き, 1 日 8 時間日光に暴露させた(8 月, バイロイト, ドイツ)。PCB の濃度減衰半減期はおよそ 20~140 時間であった(表 B.23 : 揮発・植物成長・分解などによる Total の半減期)。著者らは, この濃度減衰がすべて揮発の寄与であると仮定して揮発の速度を評価している。

この Kömp & McLachlan の実験では, 10 日間の実験中におよそ 25%の植物の成長が観察されている。よって, 成長に伴う濃度減衰半減期は 746 時間に相当する。Kömp & McLachlan の報告値である Total の分解速度から成長に伴う濃度減少速度を差し引いて求めた半減期を計算し表 B.23 (揮発・分解による半減期)に示した。この値は, 揮発の寄与と何らかの分解の寄与を含んだ値と考えられるが, 特に置換塩素数の多い PCB は揮発速度が遅いため, この半減期は揮発よりむしろ分解の寄与による可能性がある。揮発速度の推定には不確実な要素があるが, 参考までに, OMT_{air} は B.96 式から, A_{leaf} / V_{leaf} は $7200 \text{ m}^2/\text{m}^3$ (原文に記載の値), 温度は 25°Cを仮定して, 揮発速度 ($OMT_{air} / K_{LA} \times A_{leaf} / V_{leaf}$)を推算し, Total の濃度減少速度から成長に伴う濃度減少速度と揮発に伴う濃度減少速度を差し引き, 分解のみの半減期の推定値を得た(表 B.23 : 分解による半減期(推定))。得られた値は, 光照射時間当たりではなく, 1 日 24 時間当たりの値である。Niu *et al.* (2003)による PCDD・PCDF の結果(1 日 24 時間当たり)と比べると, 同じ置換塩素数ではほぼ同程度であった。

PCDD・PCDF・PCB ではないが, Wang *et al.* (2005)は, 種々の多環芳香族(PAH)の植物中での太陽光による分解を報告しており, 光分解による濃度減衰半減期は 10~70 時間で, その他の消失の速度の数倍であった。この傾向は, Niu *et al.* (2003)による PCDD・PCDF の結果とよく類似している。Wang *et al.* (2005)は, PAH の分解速度は, トウヒとマツで大きく変わらないとしている。

表 B. 23 植物中 PCDD・PCDF・PCB の半減期[h]

	揮発・植物成長・分解などによる Total の半減期 (光照射時間当たり)	光分解の半減期 (光照射時間当たり)	光分解の半減期 (1 日 24 時間当たり)	揮発・植物成長・分解などによる Total の半減期 (1 日 24 時間当たり)	揮発・分解による半減期 (1 日 24 時間当たり)	分解による半減期(推定) (1 日 24 時間当たり)
PCB-8+5				22	23	33
PCB-18				28	29	41
PCB-16+32				28	29	41
PCB-31+28				36	38	55
PCB-52				50	54	81
PCB-44				41	43	60
PCB-64				50	54	80
PCB-95				63	69	105
PCB-84+101				87	98	155
PCB-110				87	98	143
PCB-149				99	114	153
PCB-153				124	149	205
PCB-163+178				122	146	189
PCB-187				124	149	170
PCB-180				136	166	190
PCB-202				141	174	189
PCB-203+196				141	174	180
2,3,7,8-T ₄ CDD	47.5	55.5	148			
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	50.2	57.8	154			
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	68.6	91.2	243			
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	62.4	76.2	203			
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	73	92.4	246			
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	64.8	83.5	223			
O ₈ CDD	86.6	105.0	280			
2,3,7,8-T ₄ CDF	41.8	45.9	122			
1,2,3,7,8-P ₅ CDF						
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	47.2	55.0	147			
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF						
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	57.8	74.5	199			
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	64.8	78.8	210			
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	56.4	70.7	189			
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	70	84.5	225			
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	69.3	84.5	225			
O ₈ CDF	79.7	100.5	268			
計算・備考	7 月の太陽光で 9 時間×8 日	太陽光照射サンプルと遮光ブランクとの濃度減少速度の差から計算	半減期(光分解)を 24 時間当りに換算(×24/9)	8 月の太陽光で 8 時間×10 日	半減期(Total)から成長の寄与を省いた:10 日で 25% の成長を仮定	半減期(Total)から成長の寄与と揮発による寄与を省いた: 揮発量については OMT_{air} は B.96 式より求め、 $A_{leaf}/V_{leaf} = 7200 \text{ m}^2/\text{m}^3$, 25°C と して計算
出典	Niu <i>et al.</i> (2003)	Niu <i>et al.</i> (2003)	Niu <i>et al.</i> (2003) のデータを基に換算	Kömp & McLachlan (2000)	Kömp & McLachlan (2000) のデータを基に計算	Kömp & McLachlan (2000) のデータを基に計算

4. 2. 3 土壌から根を介した植物の地上部への移行

土壌中 PCDD・PCDF・PCB の植物の根から地上部への移行については、ある特定の種の例外(ズッキーニ *Cucurbita pepo* L. : Hülster *et al.* 1994)を除いて、一般に見られず、大気からの移行に対して非常に小さいことが示されている(Hülster & Marschner 1993; Müller *et al.* 1993, 1994; Chu *et al.* 1999; Welsch-Pausch *et al.* 1995). 物性値に基づくモデル予測でも、土壌から根を介した植物への取り込みの寄与は非常に小さく、植物の地上部に蓄積している PCDD・PCDF・PCB のほぼすべてが大気中からの取り込みであると考えられている(Trapp & Matthies 1995, 1997).

4.2.4 土壌から植物の地下部への移行

植物の地下部について、土壌中の PCDD・PCDF・PCB がニンジンやジャガイモなどの作物へ移行することが報告されている。有機物を蓄積しやすいカロチンを含むニンジンについては、ジャガイモやサトウダイコン(beet)に比べて土壌からの PCB の取り込みが大きいことが報告されている (Bobovnikova *et al.* 2000)。ニンジン、ジャガイモの皮を剥いたものは、それぞれ剥かないものの約 40～60%の濃度であった。PCDD・PCDF についても、土壌中濃度の増加に伴い、ニンジンやジャガイモ中の濃度が増加することが示されている (Hülster & Marschner 1993 ; Müller *et al.* 1994)。ただし、表面への蓄積が主であり、皮をむくことで濃度は大きく減少するとしている。

4.3 牛乳への移行

牛が飼料を食べることにより、飼料中に含まれる化学物質が牛に蓄積し、そして牛乳へと移行する。飼料から牛乳への化学物質の移行量は、*BCF* (Bioconcentration Factor), *BTF* (Biotransfer Factor), または *COR* (Carry-Over Rate)などによって表される (Fries *et al.* 1999)。

$$BCF [-] = \text{牛乳中濃度}[\text{pg/kg}] / \text{飼料中濃度}[\text{pg/kg}] \quad (\text{B.100})$$

$$BTF [\text{day/kg-fat}] = \text{牛乳中濃度(脂肪重量当たり)}[\text{pg/kg-fat}] / (\text{飼料中濃度}[\text{pg/kg}] \times \text{飼料摂取量}[\text{kg/day}]) \quad (\text{B.101})$$

$$COR [\%] = 100 \times \text{牛乳中濃度}[\text{pg/kg}] \times \text{牛乳生産量}[\text{kg/day}] / (\text{飼料中濃度}[\text{pg/kg}] \times \text{飼料摂取量}[\text{kg/day}]) \quad (\text{B.102})$$

Co-PCB および 2,3,7,8 置換 PCDD・PCDF に関する実測ベースの *BTF* の報告値(*BCF*, *COR* として報告されている場合も *BTF* に換算)を表 B.24 にまとめる。*BTF* についての各研究間の結果の傾向はおおよそ整合しており、5～6 塩化の Co-PCB および 2,3,7,8-T₄CDD, 1,2,3,7,8-P₅CDD, 2,3,4,7,8-P₅CDF などは *BTF* が相対的に高い。

これらの値は、牛乳中濃度を対象としたものであるが、コンジェナーによる濃度の大小の傾向は、牛肉中濃度を考えた場合においてもほぼ同様になると考えられる。

表 B. 24 Co-PCB および 2, 3, 7, 8 置換 PCDD・PCDF の飼料から牛乳脂肪中への生物移行係数：
BTF [(pg/kg-fat)/(pg/day)]

牧草摂取量[kg-dry/day]	21	21	16		17.5
牛乳生産量(脂肪量) [kg-fat/day]	1.0	1.4	1.03	(1.0) ^a	1.0
牛乳中脂肪含有率[-]	0.04	0.05			
PCB-77			0.012		0.024
PCB-81					0.087
PCB-126			0.34		0.40
PCB-169			0.31		0.50
PCB-105					0.28
PCB-114					0.44
PCB-118					0.33
PCB-123					0.089
PCB-156					0.19
PCB-157					0.24
PCB-167					0.21
PCB-189					0.13
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.35	0.25	0.15	0.30	
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.24	0.24	0.10	0.28	
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.15	0.12	0.055		
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.18	0.10	0.062	0.27	
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.13	0.13	0.030		
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.033	0.021	0.0060	0.016	
O ₈ CDD	0.0039	0.029	0.0010		
2,3,7,8-T ₄ CDF	<0.001	0.05 ^b	0.0080	0.013	
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	<0.001	0.043 ^b	0.0045		
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.17	0.18	0.12	0.36	
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.14	0.14 ^b	0.042	0.18	
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.15	0.11	0.034		
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	<0.001				
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.089	0.10	0.040		
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.035	0.021	0.0037	0.017	
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.043	0.057	0.0049		
O ₈ CDF	0.0033	0.0071			
出典	Fries <i>et al.</i> (1999)	McLachlan <i>et al.</i> (1990)	Slob <i>et al.</i> (1995)	Olling <i>et al.</i> (1991)	Kirst <i>et al.</i> (2004)

^a 論文内にデータがなかったので、1 kg-fat/day を仮定して *BTF* を計算した。

^b 他のコンジェナーを含む値。

5. Co-PCB の環境中濃度の推定

5.1 環境動態予測モデルの構成

日本の環境を考慮し、図 B.15 のような構成の仮想日本を考えた。環境媒体は、大気、土壌、水、底質からなり、10 個のコンパートメント(媒体)で構成される。コンパートメント間の物質の移動は、図 B.15 に矢印で示した。各コンパートメント内は均一と仮定する。

日本の面積の約 2/3 は森林であること、発生源や市街地の多くは沿岸域に面していること、そして、日本の周囲は海で囲まれていることから、日本およびその近海を大きく人為的活動領域(発生源、市街地、農地、沿岸域等)、森林領域、沖合領域の 3 つに分けた。森林は、特に大気からの沈着が起こりやすく(3.1 項)、媒体間移動を考える際には重要な領域である一方、人為的活動が少ない領域ともいえる。

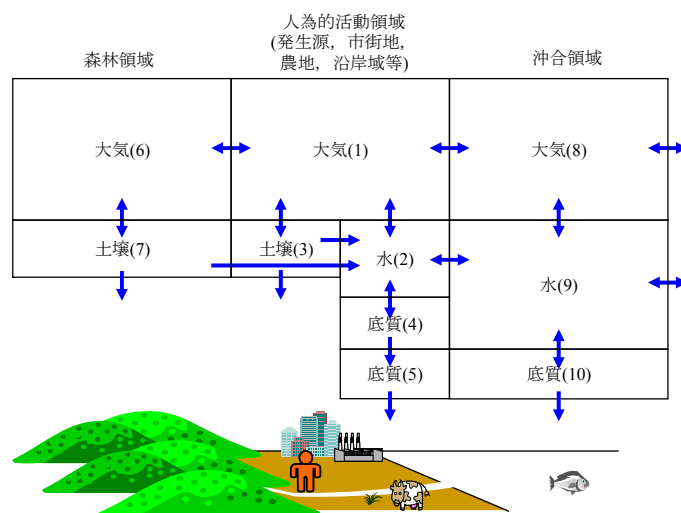


図 B.15 環境動態予測モデルの構成：仮想日本

基本式を以下に示す.

基本式

$$\text{大気(1)} : \frac{dM_1}{dt} = I_1 - (k_1 + k_{1-2} + k_{1-3} + k_{1-6} + k_{1-8})M_1 + k_{2-1}M_2 + k_{3-1}M_3 + k_{6-1}M_6 + k_{8-1}M_8 \quad (\text{B.103})$$

$$\text{水(2)} : \frac{dM_2}{dt} = I_2 - (k_2 + k_{2-1} + k_{2-4} + k_{2-9})M_2 + k_{1-2}M_1 + k_{3-2}M_3 + k_{4-2}M_4 + k_{7-2}M_7 + k_{9-2}M_9 \quad (\text{B.104})$$

$$\text{土壌(3)} : \frac{dM_3}{dt} = -(k_3 + k_{3-1} + k_{3-2})M_3 + k_{1-3}M_1 \quad (\text{B.105})$$

$$\text{底質(4)} : \frac{dM_4}{dt} = -(k_4 + k_{4-2} + k_{4-5})M_4 + k_{2-4}M_2 \quad (\text{B.106})$$

$$\text{底質(5)} : \frac{dM_5}{dt} = -k_5M_5 + k_{4-5}M_4 \quad (\text{B.107})$$

$$\text{大気(6)} : \frac{dM_6}{dt} = -(k_6 + k_{6-1} + k_{6-7})M_6 + k_{1-6}M_1 + k_{7-6}M_7 \quad (\text{B.108})$$

$$\text{土壌(7)} : \frac{dM_7}{dt} = -(k_7 + k_{7-2} + k_{7-6})M_7 + k_{6-7}M_6 \quad (\text{B.109})$$

$$\text{大気(8)} : \frac{dM_8}{dt} = -(k_8 + k_{8-1} + k_{8-9})M_8 + k_{1-8}M_1 + k_{9-8}M_9 \quad (\text{B.110})$$

$$\text{水(9)} : \frac{dM_9}{dt} = -(k_9 + k_{9-2} + k_{9-8} + k_{9-10})M_9 + k_{2-9}M_2 + k_{8-9}M_8 + k_{10-9}M_{10} \quad (\text{B.111})$$

$$\text{底質(10)} : \frac{dM_{10}}{dt} = -(k_{10} + k_{10-9})M_{10} + k_{9-10}M_9 \quad (\text{B.112})$$

M_i は環境媒体 i における対象物質の存在量[kg]

I_i は環境媒体 i への対象物質の流入速度(排出量)[kg/day]

k_{i-j} は環境媒体 i から j への対象物質の移動速度係数[1/day]

k_i は環境媒体 i での対象物質の分解と系外への移動を合わせた消失速度係数[1/day]

添え字 {1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10} : {大気, 水, 土壌, 底質, 底質, 大気, 土壌(森林), 大気, 水, 底質}

2～4 節で示した以外の環境パラメータについて、表 B.25 に示す。

表 B. 25 2～4 節で示した以外の環境パラメータ

略号	パラメータ	単位	値	出典等
$AREA_1$	コンパートメント大気(1)の面積	[m ²]	1.8×10^{11}	$=AREA_2 + AREA_3$
$AREA_2$	コンパートメント水(2)の面積	[m ²]	6.3×10^{10}	内水面積+円形近似で求めた沿岸 22 km (12 海里)の水域面積
$AREA_3$	コンパートメント土壌(3)の面積	[m ²]	1.1×10^{11}	土壌面積
$AREA_4$	コンパートメント底質(4)の面積	[m ²]	6.3×10^{10}	$=AREA_2$
$AREA_5$	コンパートメント底質(5)の面積	[m ²]	6.3×10^{10}	$=AREA_2$
$AREA_6$	コンパートメント大気(6)の面積	[m ²]	2.5×10^{11}	$=AREA_7$
$AREA_7$	コンパートメント土壌(7)の面積	[m ²]	2.5×10^{11}	森林面積
$AREA_8$	コンパートメント大気(8)の面積	[m ²]	5.1×10^{11}	$=AREA_9$
$AREA_9$	コンパートメント水(9)の面積	[m ²]	5.1×10^{11}	円形近似で求めた沿岸 200 km の水域面積 $- AREA_2$
$AREA_{10}$	コンパートメント底質(10)の面積	[m ²]	5.1×10^{11}	$=AREA_9$
$DEPTH_{water2}$	コンパートメント水(2)の水深	[m]	50	参考：東京湾，大阪湾，伊勢湾，瀬戸内海の平均水深はそれぞれ 45，30，17，38 m (せとうちネット 2005)。
$DEPTH_{water9}$	コンパートメント水(9)の水深	[m]	200	大陸棚の水深はおよそ 200 m
$DEPTH_{sed5}$	コンパートメント底質(5)深さ	[m]	0.07	底質測定時には，原則，底質表面から 10 cm 程度の泥を採取することになっている(環境庁 2000g)。底質表層深さ 3 cm としたとき，底質下層深さを 7 cm とすると，合わせて 10 cm となる。
RT_{water2}	コンパートメント水(2)の滞留時間	[day]	50	参考：東京湾，大阪湾，伊勢湾でそれぞれ 1.0～1.3 ヶ月，1.9～2.2 ヶ月，0.9～1.5 ヶ月(柳 1997)，瀬戸内海で 15 ヶ月(Takeoka 1984)と報告されている。
RT_{water9}	コンパートメント水(9)の滞留時間	[day]	200	

以下にそれぞれの環境パラメータについて補足説明をする。

・土壌コンパートメント面積 $AREA_3$ ， $AREA_7$

日本の全面積は約 380,000 km² で，その約 2/3 が森林である(総務省統計研修所 2004)。地目別面積は表 B.26 のとおりである。

表 B. 26 日本 1999 年の地目別面積	
地目	面積 [1000 km ²]
総面積	377.9
農地	48.7
採草放牧地	0.8
森林	251.1
原野	2.6
水面・河川・水路	13.3
道路	12.6
住宅地	10.7
工業用地	1.7
その他の宅地	5.4
その他	31.1

出典：国土庁長官官房総務課「国土統計要覧」国土交通省調(総務省統計研修所 2004)。

図 B.15 におけるコンパートメント土壌(3)の面積 $AREA_3$ および土壌(7)の面積 $AREA_7$ は，以下のよう設定した。

$$AREA_3 = \text{総面積} - \text{森林面積} - \text{水面・河川・水路面積} = 1.1 \times 10^{11} \text{ m}^2 \quad (\text{B.113})$$

$$AREA_7 = \text{森林面積} = 2.5 \times 10^{11} \text{ m}^2 \quad (\text{B.114})$$

・水コンパートメント面積 $AREA_2$, $AREA_9$

マルチメディアモデルでは、陸地面積対水域面積の比の設定が重要になる．ここでは、日本周囲の沿岸の水域面積を、円形近似で求めた．

沿岸域として海岸からおおよそ 12 海里($12 \times 1825 \text{ m} \doteq 22,000 \text{ m}$)の領域面積および、主たる沖合漁業の領域である海岸からおおよそ 200 km までの領域面積を、下式で求めた．

$$\text{沿岸 22 km 面積}[\text{m}^2] = \pi \left(\sqrt{\text{日本の総面積}[\text{m}^2] / \pi + 22,000} \right)^2 - \text{日本の総面積}[\text{m}^2] \quad (\text{B.115})$$

$$\text{沿岸 200 km 面積}[\text{m}^2] = \pi \left(\sqrt{\text{日本の総面積}[\text{m}^2] / \pi + 200,000} \right)^2 - \text{日本の総面積}[\text{m}^2] \quad (\text{B.116})$$

図 B.15 におけるコンパートメント水(2)の面積 $AREA_2$ および水(9)の面積 $AREA_9$ は、以下のよう
に設定した．

$$AREA_2 = \text{沿岸 22 km 面積} + \text{水面} \cdot \text{河川} \cdot \text{水路面積} = 6.3 \times 10^{10} \text{ m}^2 \quad (\text{B.117})$$

$$AREA_9 = \text{沿岸 200 km 面積} - \text{沿岸 22 km 面積} = 5.1 \times 10^{11} \text{ m}^2 \quad (\text{B.118})$$

・水深 $DEPTH_{\text{water}2}$, $DEPTH_{\text{water}9}$

水深は、岸から離れるほど深くなる．大陸棚の水深はおおよそ 200 m までであり、東京湾、大阪湾、伊勢湾、瀬戸内海の平均水深はそれぞれ 45, 30, 17, 38 m である(せとうちネット 2005)．これらの値を参考に、図 B.15 におけるコンパートメント水(2)の水深 $DEPTH_{\text{water}2}$ を 50 m、水(9)の水深 $DEPTH_{\text{water}9}$ を 200 m とした．

・底質下層深さ $DEPTH_{\text{sed}5}$

ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル(環境庁 2000g)では、原則、底質表面から 10 cm 程度の泥を 3 回以上採取し、それらを混合して採泥試料とすることになっている．

実測値との比較のため、底質下層深さ $DEPTH_{\text{sed}5}$ を 0.07 m (底質表層深さ $DEPTH_{\text{sed}} (= 0.03 \text{ m})$ と合わせて 10 cm) とし、実測の底質中濃度との比較は、図 B.15 におけるコンパートメント底質(4)と底質(5)の平均濃度を用いることにした．

・大気の流れによる滞留時間

各大気コンパートメント内の移流による平均滞留時間は、次式より得た(European Chemicals Bureau 2003, 2004)．円形近似で、中心に森林領域、その周囲が人為的活動領域(発生源、市街地、農地、沿岸域等)、その周囲が沖合領域であるとみなした．

$$RT_6 = \frac{\sqrt{AREA_6 \times \pi / 4}}{u \times 3600 \times 24} \quad (B.119)$$

$$RT_{1+6} = \frac{\sqrt{(AREA_1 + AREA_6) \times \pi / 4}}{u \times 3600 \times 24} \quad (B.120)$$

$$RT_{1+6+8} = \frac{\sqrt{(AREA_1 + AREA_6 + AREA_8) \times \pi / 4}}{u \times 3600 \times 24} \quad (B.121)$$

ここで、 RT_6 はコンパートメント大気(6)の移流による滞留時間[day]、 RT_{1+6} はコンパートメント大気(1)+大気(6)の移流による滞留時間[day]、 RT_{1+6+8} はコンパートメント大気(1)+大気(6)+大気(8)の移流による滞留時間[day]、 u は風速[m/s]である。

大気コンパートメント間の移動速度は次式より得た。

$$k_{adv6-1} = 1 / RT_6 \quad (B.122)$$

$$k_{adv1-6} = k_{adv6-1} \times VOL_6 / VOL_1 \quad (B.123)$$

$$k_{adv1-8} = 1 / RT_{1+6} \quad (B.124)$$

$$k_{adv8-1} = k_{adv1-8} \times VOL_1 / VOL_8 \quad (B.125)$$

$$k_{adv8} = 1 / RT_{1+6+8} \quad (B.126)$$

ここで、 k_{adv6-1} はコンパートメント大気(6)から大気(1)への移流の一次速度定数[1/day]、 k_{adv1-6} はコンパートメント大気(1)から大気(6)への移流の一次速度定数[1/day]、 k_{adv1-8} はコンパートメント大気(1)から大気(8)への移流の一次速度定数[1/day]、 k_{adv8-1} はコンパートメント大気(8)から大気(1)への移流の一次速度定数[1/day]、 k_{adv8} はコンパートメント大気(8)から系外への移流の一次速度定数[1/day]、 VOL_1 はコンパートメント大気(1)の体積[m³](= $AREA_1 \times He$)、 VOL_6 はコンパートメント大気(6)の体積[m³](= $AREA_6 \times He$)、 VOL_8 はコンパートメント大気(8)の体積[m³](= $AREA_8 \times He$)である。

・水の移流による滞留時間

水の滞留時間は、湾や湖では比較的長く、東京湾、大阪湾、伊勢湾でそれぞれ 1.0～1.3 ヶ月、1.9～2.2 ヶ月、0.9～1.5 ヶ月(柳 1997)、瀬戸内海で 15 ヶ月(Takeoka 1984)と報告されている。

ここでは、コンパートメント水(2)の移流による滞留時間 RT_2 を 50 日、コンパートメント水(9)の移流による滞留時間 RT_9 を 200 日とした。

水中の移流の一次速度定数は、滞留時間の逆数で表される。

$$k_{adv2-9} = 1 / RT_2 \quad (B.127)$$

$$k_{adv9-2} = VOL_2 / VOL_9 \times k_{adv2-9}$$

$$- RAIN / 365 \times (AREA_2 + (RUNOFF + LEACH) \times (AREA_3 + AREA_7)) / VOL_9 \quad (B.128)$$

$$k_{adv9} = 1 / RT_9 - k_{adv9-2} \quad (B.129)$$

ここで、 k_{adv2-9} はコンパートメント水(2)から水(9)への移流の一次速度定数[1/day]、 k_{adv9-2} はコンパートメント水(9)から水(2)への移流の一次速度定数[1/day]、 k_{adv9} はコンパートメント水(9)から系外への移流の一次速度定数[1/day]、 RT_2 はコンパートメント水(2)の移流による滞留時間[day]、 RT_9 はコンパートメント水(9)の移流による滞留時間[day]、 VOL_2 はコンパートメント水(2)の体積[m³] (= $AREA_2 \times DEPTH_{water2}$)、 VOL_9 はコンパートメント水(9)の体積[m³] (= $AREA_9 \times DEPTH_{water9}$)、 $RAIN$ は雨量[m/year]、 $AREA_2$ はコンパートメント水(2)の面積[m²]、 $AREA_3$ はコンパートメント土壌(3)の面積[m²]、 $AREA_7$ はコンパートメント土壌(7)の面積[m²]、 $RUNOFF$ は雨水の表面流出割合(v/v) [-]、 $LEACH$ は雨水の地下浸出割合(v/v) [-]である。

・水中からの揮発

コンパートメント水(2)から大気(1)または水(9)から大気(8)への揮発の 1 次速度定数は、B.74 式と同様である。

$$k_{vol-water2-1} = \frac{OMTaw_{water} \times 24}{DEPTH_{water2}} \times f_{w-water} \quad (B.130)$$

$$k_{vol-water9-8} = \frac{OMTaw_{water} \times 24}{DEPTH_{water9}} \times f_{w-water} \quad (B.131)$$

ここで、 $k_{vol-water2-1}$ はコンパートメント水(2)からの大気(1)への揮発の 1 次速度定数[1/day]、 $k_{vol-water9-8}$ はコンパートメント水(9)からの大気(8)への揮発の 1 次速度定数[1/day]、 $DEPTH_{water2}$ はコンパートメント水(2)の水深[m]、 $DEPTH_{water9}$ はコンパートメント水(9)の水深[m]である。

・水中から底質への拡散

コンパートメント水(2)から底質(4)または水(9)から底質(10)への拡散の 1 次速度定数は、B.75 式と同様である。

$$k_{diff-water2-4} = \frac{OMTws_{water} \times 24}{DEPTH_{water2}} \times f_{w-water} \quad (B.132)$$

$$k_{diff-water9-10} = \frac{OMTws_{water} \times 24}{DEPTH_{water9}} \times f_{w-water} \quad (B.133)$$

ここで、 $k_{diff-water2-4}$ はコンパートメント水(2)からの底質(4)への拡散の 1 次速度定数[1/day]、

$k_{diff-water9-10}$ はコンパートメント水(9)からの底質(10)への拡散の 1 次速度定数[1/day]である。

・水中懸濁粒子の沈降

懸濁粒子の沈降に伴うコンパートメント水(2)から底質(4)または水(9)から底質(10)への移行の 1 次速度定数は、B.76 式と同様である。

$$k_{dep-ss2-4} = \frac{V_{ss} / 365}{DEPTH_{water2}} \times f_{s-water} \quad (B.134)$$

$$k_{dep-ss9-10} = \frac{V_{ss} / 365}{DEPTH_{water9}} \times f_{s-water} \quad (B.135)$$

ここで、 $k_{dep-ss2-4}$ は懸濁粒子の沈降に伴う水(2)から底質(4)への移行の 1 次速度定数[1/day]、 $k_{dep-ss9-10}$ は懸濁粒子の沈降に伴う水(9)から底質(10)への移行の 1 次速度定数[1/day]である。

・底質下層の堆積

コンパートメント底質(5)における粒子の堆積に伴うさらに下層への移行の 1 次速度定数は、B.85 式と同様である。

$$k_{burial-b} = \frac{BURIAL / 365}{DEPTH_{sed-5}} \times f_{s-sed} \quad (B.136)$$

ここで、 $k_{burial-b}$ は底質粒子の堆積に伴う下層への移行の 1 次速度定数(底質下層)[1/day]、 $BURIAL$ は底質粒子の堆積速度[m/year]、 $DEPTH_{sed5}$ は底質下層深さ[m]である。

基本式(B.103式～B.112式)の定数項は次のようなる。

大気コンパートメント

$$k_1 = k_{deg-air} \quad (B.137)$$

$$k_{1-2} = (k_{g-wet} + k_{p-wet} + k_{g-dep-aw} + k_{p-dep-aw}) \times AREA_2 / AREA_1 \quad (B.138)$$

$$k_{1-3} = (k_{g-wet} + k_{p-wet} + k_{g-dep-as} + k_{p-dep-as}) \times AREA_3 / AREA_1 \quad (B.139)$$

$$k_{1-6} = k_{adv1-6} \quad (B.140)$$

$$k_{1-8} = k_{adv1-8} \quad (B.141)$$

$$k_6 = k_{deg-air} \quad (B.142)$$

$$k_{6-1} = k_{adv6-1} \quad (B.143)$$

$$k_{6-7} = k_{g-wet} + k_{p-wet} + k_{g-dep-af} + k_{p-dep-af} \quad (B.144)$$

$$k_8 = k_{adv8} + k_{deg-air} \quad (B.145)$$

$$k_{8-1} = k_{adv8-1} \quad (B.146)$$

$$k_{8-9} = k_{g-wet} + k_{p-wet} + k_{g-dep-aw} + k_{p-dep-aw} \quad (B.147)$$

土壌コンパートメント

$$k_3 = k_7 = k_{deg-soil} + k_{leach} \quad (B.148)$$

$$k_{3-1} = k_{7-6} = k_{vol-soil} + k_{resusp-soil} \quad (B.149)$$

$$k_{3-2} = k_{7-2} = k_{runoff} + k_{erosion} \quad (B.150)$$

水コンパートメント

$$k_2 = k_{deg-water} \quad (B.151)$$

$$k_{2-1} = k_{vol-water2-1} \quad (B.152)$$

$$k_{2-4} = k_{diff-water2-4} + k_{dep-ss2-4} \quad (B.153)$$

$$k_{2-9} = k_{adv2-9} \quad (B.154)$$

$$k_9 = k_{deg-water} + k_{adv9} \quad (B.155)$$

$$k_{9-2} = k_{adv9-2} \quad (B.156)$$

$$k_{9-8} = k_{vol-water9-8} \quad (B.157)$$

$$k_{9-10} = k_{diff-water9-10} + k_{dep-ss9-10} \quad (B.158)$$

底質コンパートメント

$$k_4 = k_{deg-sed} \quad (B.159)$$

$$k_5 = k_{deg-sed} + k_{burial-b} \quad (B.160)$$

$$k_{10} = k_{deg-sed} + k_{burial} \quad (B.161)$$

$$k_{4-2} = k_{10-9} = k_{diff-sed} + k_{resusp-sed} \quad (B.162)$$

$$k_{4-5} = k_{burial} \quad (B.163)$$

基本式(B.103 式～B.112 式)の 10 個の微分方程式から、定常状態(時間によらず一定)または非定常状態(経時変化を考慮)を仮定して、各環境媒体中の化学物質の存在量 $M_1 \sim M_{10}$ の値を算出する。得られた $M_1 \sim M_{10}$ から、各環境媒体中濃度は、以下のように算出される。

$$C_1 = M_1 \times 10^{15} / (AREA_1 \times He) \quad (B.164)$$

$$C_2 = M_2 \times 10^{12} / (AREA_2 \times DEPTH_{water2}) \quad (B.165)$$

$$C_3 = M_3 \times 10^9 / (AREA_3 \times DEPTH_{soil} \times (1 - \theta - \phi) \times DENSITY_{soil}) \quad (B.166)$$

$$C_4 = (M_4) \times 10^9 / (AREA_4 \times (DEPTH_{sed}) \times (1 - \phi_{sed}) \times DENSITY_{sed}) \quad (B.167)$$

$$C_5 = (M_5) \times 10^9 / (AREA_5 \times (DEPTH_{sed5}) \times (1 - \phi_{sed}) \times DENSITY_{sed}) \quad (B.168)$$

$$C_{4+5} = (M_4 + M_5) \times 10^9 / (AREA_5 \times (DEPTH_{sed} + DEPTH_{sed5}) \times (1 - \phi_{sed}) \times DENSITY_{sed}) \quad (B.169)$$

$$C_6 = M_6 \times 10^{15} / (AREA_6 \times He) \quad (B.170)$$

$$C_7 = M_7 \times 10^9 / (AREA_7 \times DEPTH_{soil} \times (1 - \theta - \phi) \times DENSITY_{soil}) \quad (B.171)$$

$$C_8 = M_8 \times 10^{15} / (AREA_8 \times He) \quad (B.172)$$

$$C_9 = M_9 \times 10^{12} / (AREA_9 \times DEPTH_{water9}) \quad (B.173)$$

$$C_{10} = M_{10} \times 10^9 / (AREA_{10} \times DEPTH_{sed} \times (1 - \phi_{sed}) \times DENSITY_{sed}) \quad (B.174)$$

ここで、 C_1 は対象物質の大気(1)中濃度[pg/m³]、 C_2 は対象物質の水(2)中濃度[pg/L]、 C_3 は対象物質の土壌(3)中濃度(乾重量当たり) [pg/g-dry]、 C_4 は対象物質の底質(4)中濃度(乾重量当たり) [pg/g-dry]、 C_5 は対象物質の底質(5)中濃度(乾重量当たり) [pg/g-dry]、 C_{4+5} は対象物質の底質(4+5)中濃度(乾重量当たり) [pg/g-dry]、 C_6 は対象物質の大気(6)中濃度[pg/m³]、 C_7 は対象物質の土壌(7)中濃度(乾重量当たり) [pg/g-dry]、 C_8 は対象物質の大気(8)中濃度[pg/m³]、 C_9 は対象物質の水(9)中濃度[pg/L]、 C_{10} は対象物質の底質(10)中濃度(乾重量当たり) [pg/g-dry]である。

底質中濃度について、実測の底質の採泥は通常 10 cm とされているので、実測値との比較の際には、底質(4+5)中濃度 C_{4+5} を用いる。

5.2 定常状態における単位排出量当たりの環境中濃度

定常状態(時間によらず一定)を仮定すると、基本式(B.103 式～B.112 式)の 10 個の微分方程式の左辺はすべてゼロとなる。このとき、連立方程式により $M_1 \sim M_{10}$ の値を算出することができる。

Co-PCB の各コンジェナーが、図 B.15 のコンパートメント大気(1)または水(2)に 1 kg/year で排出された時の定常状態における環境中濃度を推定した。各環境動態プロセスの速度(B.137 式～B.163 式の k_{i-j} や k_i)は、0～30℃まで 1℃刻みの値を予め計算し、その平均値を使用した。

大気(1)への排出時の結果を表 B.27 に、水(2)への排出時の結果を表 B.28 に示す。単位排出量当たりの環境中濃度は、コンジェナー間で桁が変わるほど大きな差はなかった(表 B.27, 表 B.28)。

代表として、PCB-126 が大気(1)に排出された時と水(2)に排出された時の環境中濃度、各媒体中存在量、媒体間移行量、分解量を、それぞれ図 B.16 および図 B.17 に示す。その他のコンジェナーについても基本的な流れや濃度の桁は PCB-126 と大きくは変わらなかった。人為的活動領域である大気(1)に排出された Co-PCB は、図 B.16 のように、移流により森林領域の大気(6)および沖合領域の大気(8)に移行すると共に、乾性・湿性沈着により、その多くが土壌(3)、土壌(7)、水(2)、水(9)へと移行すると推定された。土壌(3)、土壌(7)に蓄積した Co-PCB の一部は、降雨による流出・浸食により水(2)に移行し、水中の Co-PCB は底質へ移行するが、大半は、水(2)→水(9)→系外へと流れて行くと推定された。

一方、Co-PCB が水(2)に排出された場合は、図 B.17 のように、水から大気への揮発による移行はほとんど起こらず、一部は底質(4)、底質(10)へ移行するが、大半は、水(2)→水(9)→系外へ流れていくと推定された。推定された媒体中存在量(図 B.16, 図 B.17 に括弧で示した値)を見ると、土壌や底質への蓄積が多いが、注意として、土壌中や底質中における濃度半減期は数十年と非常に長い(3.2.2 項, 3.4.2 項)、土壌中濃度や底質中濃度が定常状態になるには非常に長い年数を要する。そのため、定常状態を仮定して求めたこれらの土壌中濃度や底質中濃度は、現実の濃度を反映していない可能性がある(排出量が上昇傾向の時の推定値は過大に、排出量が下降傾向の時の

推定値は過小になりやすい)。

また、図 B.15 のような簡易なコンパートメントからなるマルチメディアモデルにおいて、推定濃度の絶対値の信頼性は、一般に、せいぜい桁レベルであることに注意する必要がある(5.4 項および 5.5 項参照)。

表 B.27 各コンジェナーがコンパートメント大気(1)に 1 kg/year で排出された時の定常状態における環境中濃度の推定値

	大気(1) [pg/m ³]	水(2) [pg/L]	土壌(3) [pg/g]	底質(4) [pg/g]	底質(5) [pg/g]	大気(6) [pg/m ³]	土壌(7) [pg/g]	大気(8) [pg/m ³]	水(9) [pg/L]	底質(10) [pg/g]
PCB-77	0.03	0.008	0.3	0.1	0.07	0.006	0.5	0.006	0.001	0.02
PCB-81	0.04	0.008	0.3	0.1	0.07	0.006	0.5	0.006	0.001	0.02
PCB-126	0.03	0.01	0.7	0.2	0.1	0.004	0.4	0.003	0.002	0.04
PCB-169	0.02	0.01	0.8	0.3	0.2	0.004	0.4	0.002	0.002	0.05
PCB-105	0.03	0.01	0.5	0.2	0.1	0.004	0.5	0.004	0.002	0.03
PCB-114	0.03	0.009	0.5	0.2	0.1	0.005	0.5	0.004	0.002	0.03
PCB-118	0.03	0.009	0.4	0.2	0.1	0.005	0.5	0.005	0.002	0.03
PCB-123	0.03	0.009	0.4	0.2	0.1	0.005	0.5	0.005	0.002	0.03
PCB-156	0.03	0.01	0.7	0.3	0.1	0.004	0.4	0.003	0.002	0.04
PCB-157	0.02	0.01	0.7	0.3	0.1	0.004	0.4	0.003	0.002	0.04
PCB-167	0.03	0.01	0.7	0.3	0.1	0.004	0.4	0.003	0.002	0.04
PCB-189	0.02	0.01	0.9	0.3	0.2	0.004	0.3	0.002	0.002	0.05

表 B.28 各コンジェナーがコンパートメント水(2)に 1 kg/year で排出された時の定常状態における環境中濃度の推定値

	大気(1) [pg/m ³]	水(2) [pg/L]	土壌(3) [pg/g]	底質(4) [pg/g]	底質(5) [pg/g]	大気(6) [pg/m ³]	土壌(7) [pg/g]	大気(8) [pg/m ³]	水(9) [pg/L]	底質(10) [pg/g]
PCB-77	0.0007	0.04	0.007	0.7	0.4	0.0001	0.01	0.0004	0.004	0.07
PCB-81	0.0009	0.04	0.007	0.7	0.4	0.0002	0.01	0.0005	0.004	0.07
PCB-126	0.0002	0.04	0.005	1	0.5	0.00003	0.003	0.00009	0.005	0.1
PCB-169	0.00005	0.04	0.002	1	0.6	0.000008	0.0008	0.00002	0.005	0.1
PCB-105	0.0003	0.04	0.006	0.9	0.5	0.00005	0.005	0.0002	0.004	0.09
PCB-114	0.0004	0.04	0.007	0.9	0.5	0.00007	0.007	0.0002	0.004	0.09
PCB-118	0.0006	0.04	0.007	0.9	0.5	0.00009	0.009	0.0003	0.004	0.09
PCB-123	0.0006	0.04	0.008	0.9	0.5	0.00009	0.009	0.0003	0.004	0.09
PCB-156	0.0001	0.04	0.003	1	0.6	0.00001	0.002	0.00005	0.005	0.1
PCB-157	0.00009	0.04	0.003	1	0.6	0.00001	0.001	0.00004	0.005	0.1
PCB-167	0.0002	0.04	0.004	1	0.6	0.00002	0.002	0.00008	0.005	0.1
PCB-189	0.00003	0.04	0.001	1	0.6	0.000005	0.0004	0.00001	0.005	0.1

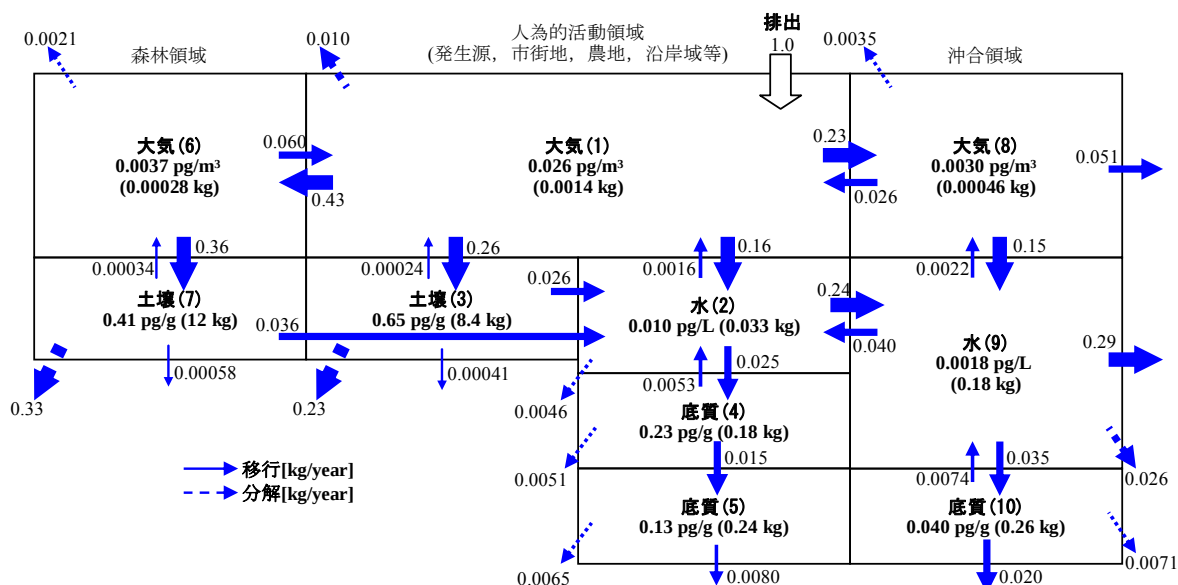


図 B.16 コンパートメント大気(1)に 1kg/year で排出時の定常状態における環境中濃度、媒体中存在量、媒体間移行量、分解量(PCB-126)

→の太さは移行量または分解量[kg/year]の大小を示す。各媒体で濃度の後の括弧で囲まれた数値は媒体中存在量を示す。

表 B. 29 不確実性解析の変動パラメータ

略号	パラメータ	ファクター
コンジェネーごとの動態パラメータ		
K_{OW}	オクタノール/水分分配係数(25℃)	2
K_{OA}	オクタノール/空気分配係数(25℃)	2
k_{OH-air}	大気中 OH ラジカル反応速度定数(室温)	2
$T_{deg-water}$	水中溶存態分解半減期	2
$T_{1/2 deg-soil}$	土壌中での分解半減期	2
$T_{1/2 deg-sed}$	底質中での分解半減期	2
V_{p-aw}	大気から水面への粒子態の乾性沈着速度	2
V_{p-as}	大気から土壌への粒子態の乾性沈着速度	2
V_{p-af}	大気から森林への粒子態の乾性沈着速度	2
W_p	大気中粒子態の洗浄比	2
全コンジェネーで共通の動態パラメータ		
B	オクタノール/空気分配係数と大気中粒子/ガス分配係数の換算係数	2
$MTas_{air}$	大気-土壌境界面の大気中物質移動係数	2
$MTws_{water}$	水-底質境界面の水中物質移動係数	2
$MTaw_{air}$	大気-水境界面の大気中物質移動係数	2
$MTaw_{water}$	大気-水境界面の水中物質移動係数	2
D_{air}	大気中の拡散係数	2
D_{water}	水中の拡散係数	2
V_{g-af}	大気から森林へのガス態の乾性沈着速度	2
V_f	大気から植物(草)へのガス態の乾性沈着速度	2
RT_1	コンパートメント大気(1)の移流による滞留時間	2
RT_6	コンパートメント大気(6)の移流による滞留時間	2
RT_8	コンパートメント大気(8)の移流による滞留時間	2
RT_2	コンパートメント水(2)の移流による滞留時間	2
RT_9	コンパートメント水(9)の移流による滞留時間	2
環境パラメータ		
He	大気混合高さ	2
$DEPTH_{water2}$	コンパートメント水(2)の水深	2
$DEPTH_{water9}$	コンパートメント水(9)の水深	2
SS	水中懸濁粒子濃度	2
OC_{ss}	水中懸濁粒子中有機炭素含有率	2
OC_{soil}	土壌粒子中有機炭素含有率	2
$RESUSP_{soil}$	土壌粒子の巻き上げ速度	2
SS_{soil}	流出土壌粒子の水中濃度	2
OC_{sed}	底質粒子中有機炭素含有率	2
SED	底質の粒子堆積量	2

注：それぞれのパラメータについて、(代表値/ファクター)～(代表値×ファクター)の範囲の対数一様分布の確率密度関数を仮定した。

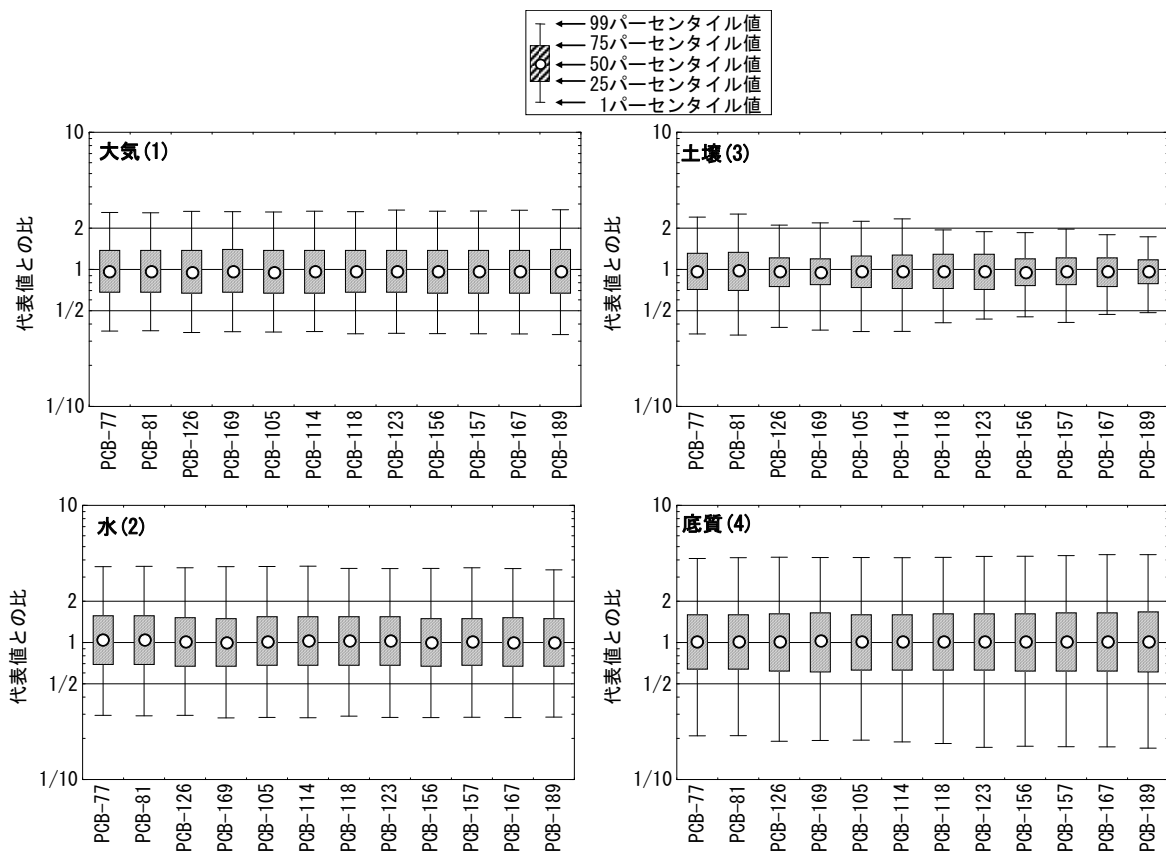


図 B.18 不確実性解析の結果：大気(1)へ排出時

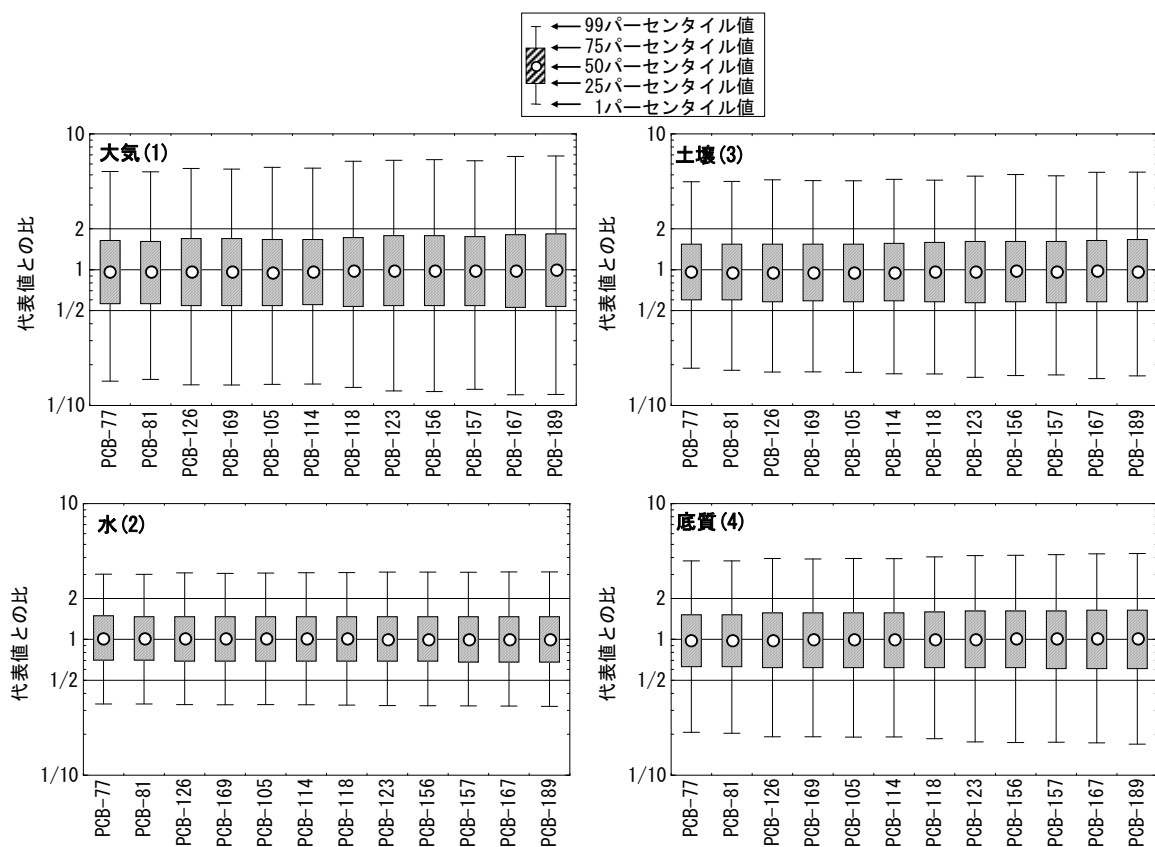


図 B.19 不確実性解析の結果：水(2)へ排出時

5.5 非定常計算による現実の環境中濃度の推定(モデルの検証)

モデルの検証のために、経年的な排出量と環境中濃度の経時変化を考慮して(非定常状態)、現実の環境中濃度を推定し、実測値と比較した。

発生源として、PCB 製品由来の大気・水への排出と、燃焼系発生源および産業系発生源からの大気への排出を考慮し、評価書本文の第 III 章 2 節で推定した経年的な排出量(低排出ケース、注排出ケース、高排出ケースの 3 ケース)をインプットデータとした。大気への排出は、図 B.15 のコンパートメント大気(1)に、水への排出は、図 B.15 のコンパートメント水(2)に排出されるとした。

経年的な環境中濃度は次のように計算した。

- ・ 各環境動態プロセスの速度(B.137 式~B.163 式の k_{ij} や k_i)は、0~30℃まで 1℃刻みの値を予め計算し、その平均値を使用した。
- ・ 図 B.15 に示した 10 のコンパートメントの環境中濃度について、対応する 10 の微分方程式を、ルンゲ・クッタ(Runge-Kutta)法により計算した。
- ・ 計算開始年は 1954 年、初期環境中濃度は 0、計算単位時間は 0.2 day/回、排出量の変化は 1 年単位とした。

コンジェナーごとの詳細な情報が報告されていることから、大気と土壌の実測値は、環境庁(1999b)による 1998 年度の日本全国の値(大気が 100 検体、土壌が 286 検体)、水と底質の実測値は環境庁&建設省(2000)による 1999 年度の日本全国公共用水域等の値(水が 569 検体、底質が 542 検体)を用いた。

図 B.20 に、推定値と実測値の比較を示す。

推定値は、実測値の測定年にあわして、大気と土壌は 1998 年のコンパートメント大気(1)と土壌(3)の値、水と底質は 1999 年のコンパートメント水(2)と底質(4+5)の値を示した。

実測値は、5, 50, 95 パーセンタイル値を示した。実測値で、5 パーセンタイル値と 50 パーセンタイル値の値が近いものがいくつかあるが、これは、ほとんどの検体が定量下限(または、検出下限)未満である場合である(定量下限(または、検出下限)未満の値は定量下限値(または、検出下限値)の 1/2 とした)。例えば、PCB-126, 169, 189 の水中濃度の 5 パーセンタイル値や、PCB-169 の底質中濃度の 5 パーセンタイル値などは、実際は、もっと低いと考えられる。

推定値と実測値は共に幅があるが、大気、土壌、水の推定値は、概して、実測値より低めであった。一方、底質については、推定値と実測値はほぼ同程度であった。

推定値と実測値の不一致の要因は、以下のように 3 つに分けることができる。

- ① 排出量の推定誤差
- ② 推定値と実測値の対象とする領域のずれ
- ③ 環境中濃度の推定誤差

まず、①について、排出量は、低排出、中排出、高排出の 3 ケースを考慮したが、限られたデータや多くの仮定に基づいて推定したものであり、その不確実性は大きい。

次に、②について、実測値は、概して人為的活動が盛んなところで取られやすいという偏りがあるのに対し、推定値は、人があまり住んでいない場所も含めた平均的な濃度であるというずれがある(実測値>推定値となりやすい)。水域に関しては、実測値は、河川や湖沼、岸から比較的近い浅い海域で採られやすいが、推定値は、コンパートメント水(2)においても、沿岸 22 km、水深 50 m という比較的広範囲の領域を対象としており、対象とする領域にずれがあるといえる(実測値>推定値となりやすい)。一方、底質に関しては、PCB の高濃度汚染地域はすでに浚渫等の処理が行われており、その分、現状の実測値の平均値は、過去の負荷の大きさに対して小さいと考えられる(実測値<推定値となりやすい)。

③については、5.4 項で述べたように、多くのインプットパラメータは不確実性を持っており、推定値の絶対値の信頼性はせいぜい桁レベルであるといえる。簡易なコンパートメントからなるマルチメディアモデルは、媒体間の移動の傾向を理解することや、物質間の相対比較には適するが、濃度の絶対値の推定には必ずしも適さず、そこに精度を求めるモデルではないといえる。

これらの点を踏まえれば、図 B.20 の環境中濃度の推定値は、実測値と十分なレベルで合っているといえる。

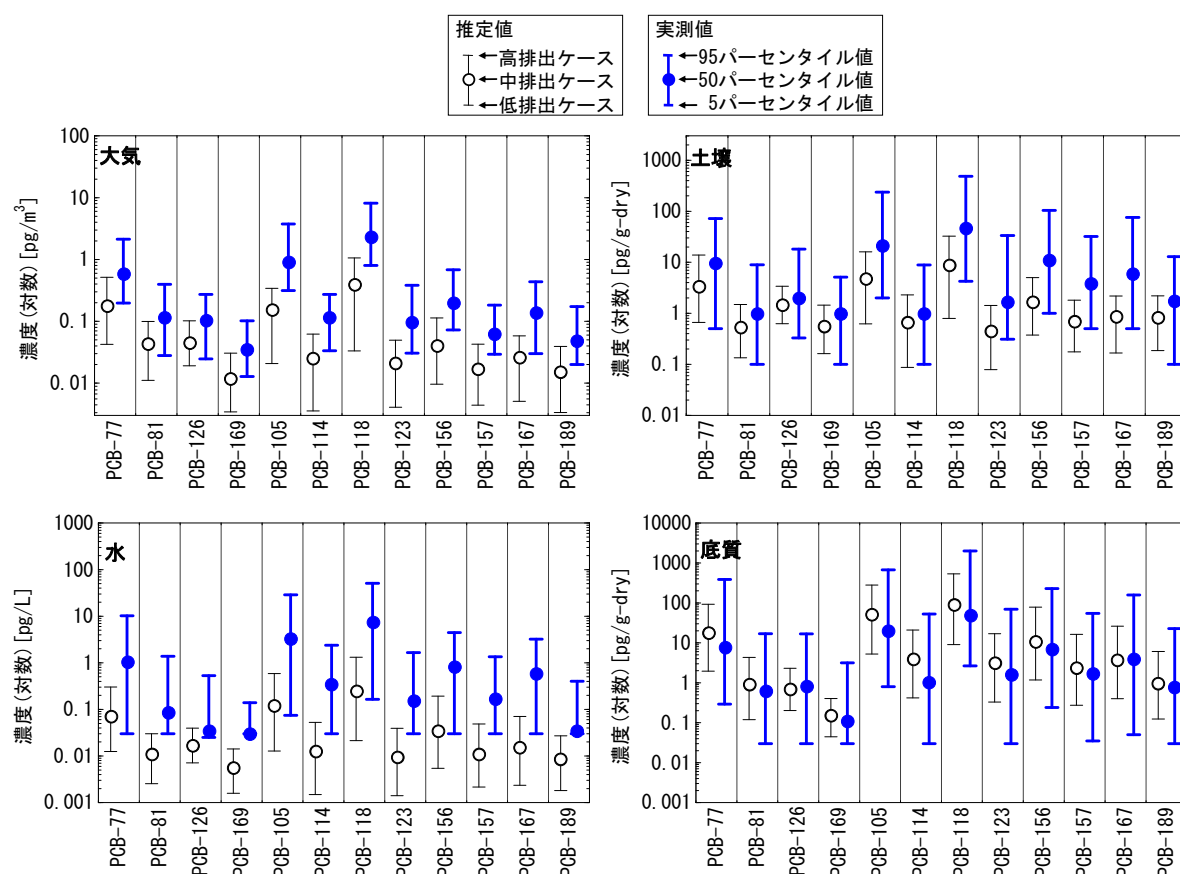


図 B.20 環境中濃度の推定値と実測値の比較

注：大気と土壌の実測値は、環境庁(1999b)による 1998 年度の値、水と底質の実測値は環境庁&建設省(2000)による 1999 年度の値である。定量下限(または、検出下限)未満の値を定量下限値(または、検出下限値)の 1/2 として計算した。図の推定値は、大気と土壌は 1998 年のコンパートメント大気(1)と土壌(3)の値、水と底質は 1999 年のコンパートメント水(2)と底質(4+5)の値である。

参考文献

- 市川正巳(1990). 総観地理学講座 8 水文学. 朝倉書店. 東京; pp.19-23.
- 大崎靖彦, 松枝隆彦, 黒川陽一(1992). 土壌中のダイオキシン類の濃度レベル. 環境化学 2: 523-531.
- 小倉勇(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. 博士論文, 横浜国立大学大学院.
- 金井豊, 井内美郎, 山室真澄, 徳岡隆夫(1997). 島根県宍道湖の底質における堆積速度と堆積環境. 地球化学 32: 71-85.
- 環境省(2006). 平成 16 年度ダイオキシン類の蓄積・暴露状況及び臭素系ダイオキシン類の調査結果について(平成 18 年 3 月 30 日).
- 環境省, 農林水産省(2001). 平成 12 年度農用地土壌および農作物に係るダイオキシン類実態調査結果(平成 13 年 8 月 31 日).
- 環境省, 農林水産省(2002). 平成 13 年度農用地土壌および農作物に係るダイオキシン類実態調査結果(平成 14 年 12 月 26 日).
- 環境省, 農林水産省(2003). 平成 14 年度農用地土壌および農作物に係るダイオキシン類実態調査結果 (平成 15 年 6 月 27 日).
- 環境庁(1999b). ダイオキシン類緊急全国一斉調査結果について(平成 10 年度実施)(平成 11 年 9 月 24 日).
- 環境庁(1999c). ダイオキシン類の人体, 血液, 野生生物及び食事中の蓄積状況等についてー平成 10 年度調査結果ー(平成 11 年 12 月 27 日).
- 環境庁(1999d). 土壌中のダイオキシン類に関する検討会 第一次報告(平成 11 年 7 月).
- 環境庁(2000a). 平成 10 年度ダイオキシン類コアサンプリング調査(年代別ダイオキシン類測定)結果(平成 12 年 2 月 17 日).
- 環境庁(2000f). 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).
- 環境庁(2000g). ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル(平成 12 年 3 月).
- 環境庁, 建設省(2000). 平成 11 年度公共用水域等のダイオキシン類調査結果について(平成 12 年 8 月 25 日).
- 環境庁, 農林水産省(1999). 平成 10 年度農用地土壌及び農作物に係るダイオキシン類調査結果について(平成 11 年 9 月 24 日).
- 環境庁, 農林水産省(2000). 平成 11 年度農用地土壌及び農作物に係るダイオキシン類実態調査結果について(平成 12 年 9 月 22 日).
- 健康・栄養情報研究会(2002). 国民栄養の現状(平成 12 年厚生労働省国民栄養調査結果). 第一出版. 東京.
- 厚生省(1999a). 平成 10 年度食品からのダイオキシンの一日摂取量調査(トータルダイエットスタディー)について(平成 11 年 9 月 6 日).
- 厚生省(1999b). 平成 10 年度食品中のダイオキシン汚染実態調査結果について(平成 11 年 10 月 29 日).
- 厚生省(2000a). 平成 11 年度食品からのダイオキシンの一日摂取量調査(平成 12 年 11 月 28 日).
- 厚生労働省(2001a). 平成 12 年度食品からのダイオキシン類一日摂取量調査等の調査結果(平成 13 年 12 月 5 日).
- 厚生労働省(2003). 平成 13 年度食品からのダイオキシン類一日摂取量調査等の調査結果(平成 15 年 1 月 16 日).
- 厚生労働省(2004a). 平成 14 年度食品からのダイオキシン類一日摂取量調査等の調査結果(平成 16 年 3 月 16 日).
- 厚生労働省(2004b). 平成 15 年度食品からのダイオキシン類一日摂取量調査等の調査結果(平成 16 年 12 月 27 日).
- 交通エコロジー・モビリティ財団(2001). 湾内におけるダイオキシン類分布調査報告書.
- 小林憲弘(2004). 東京湾流域の環境水中におけるダイオキシン類汚染の実態把握とモデルを用いた濃度予測. 博士論文, 横浜国立大学大学院.
- (独)産業技術総合研究所化学物質リスク管理研究センター(2004). 暴露係数ハンドブック. <http://unit.aist.go.jp/crm/exposurefactors/index.htm>

- 清家伸康, 松田宗明, 河野公栄, 脇本忠明(1998). 乾性・湿性降下物中のダイオキシン類年間降下量と残留組成. 環境化学 8(1):23-31.
- せとうちネット(2005). 瀬戸内海の概況 <http://www.seto.or.jp/seto/index.htm>
- 総務省統計研修所(2004). 第五十三回 日本統計年鑑 平成 16 年. 総務省統計局.
- 高田秀重(1998). 第 2 章 第 2 節 河川を通して浅海に運ばれる陸起源堆積物の組成と分布, 平野敏行監修「沿岸の環境圏」, (株)フジ・テクノシステム, 東京, pp.98-103.
- 東京都(2004). H15 年度公共用水域水質測定結果
<http://www2.kankyo.metro.tokyo.jp/kansi/mizu/sokutei/sokuteikekka/kokyou.htm>
- 内藤宏孝, 角脇怜(2002). 大気における粒子状 PCDD/Fs の粒度分布. 環境化学 12:839-846.
- 内藤航(2004). 東京湾の水棲生物におけるダイオキシン類の生物蓄積. 海洋と生物 154(Vol. 26 No. 5):427-433.
- 長倉三郎, 井口洋史, 江沢洋, 岩村秀, 佐藤文隆, 久保亮五(1998). 理化学辞典 第 5 版, 岩波書店.
- 農林水産省(2005c). 自給飼料をめぐる情勢(平成 17 年 5 月).
- 農林水産省統計情報部(1999). 第 74 次 農林水産省統計表(平成 9 年～10 年). 農林統計協会.
- 東野晴行, 北林興二, 井上和也, 三田和哲, 米澤義堯(2003). 曝露・リスク評価大気拡散モデル (ADMER) の開発. 大気環境学会誌 38:100-115.
- 浮遊粒子状物質検討会(1997). 浮遊粒子状汚染予測マニュアル, 東洋館, 東京, pp.15-17, 32-36, 219-227, 277-281.
- 柳哲雄(1997). 東京湾, 伊勢湾, 大阪湾の淡水・塩分・DIP・DIN 収支. 沿岸海洋研究 35:93-97.
- 吉田喜久雄(1998). Multi-phase Non-steady state Equilibrium Model version 2.0. 株式会社三菱化学安全科学研究所 <http://w-chemdb.nies.go.jp/kis-plus/MNSEM.htm>
- 若林明子(1999). エコトキシコロジーとその周辺. ダイオキシン類の魚類への蓄積・濃縮性と生分解性. 環境管理 35:720-731.
- Adriaens P, Grbic'-Galic D (1994). Reductive dechlorination of PCDD/F by anaerobic cultures and sediments. Chemosphere 29:2253-2259.
- Adriaens P, Fu Q, Grbic'-Galic D (1995). Bioavailability and transformation of highly chlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in anaerobic soils and sediments. Environmental Science & Technology 29:2252-2260.
- Allen JO, Dookeran NM, Smith KA, Sarofim AF, Taghizadeh K, Lafleur AL (1996). Measurement of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with Size-Segregated Atmospheric Aerosols in Massachusetts. Environmental Science & Technology 30:1023-1031.
- Allen JO, Dookeran NM, Taghizadeh K, Lafleur AL, Smith KA, Sarofim AF (1997). Measurement of Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with a Size-Segregated Urban Aerosol. Environmental Science & Technology 31:2064-2070.
- Andersen PN, Hites RA (1996). OH Radical Reactions: The Major Removal Pathway for Polychlorinated Biphenyls from the Atmosphere. Environmental Science & Technology 30:1756-1763.
- Atkinson R (1987). Estimation of OH radical reaction rate constants and atmospheric lifetimes for polychlorobiphenyls, dibenzo-*p*-dioxins, and dibenzofurans. Environmental Science & Technology 21:305-307.
- Atkinson R (1991). Atmospheric lifetimes of dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans. The Science of the Total Environment 104:17-33.
- Atkinson R (1996). Atmospheric chemistry of PCBs, PCDDs and PCDFs. In: Issues in Environmental Science and Technology 6: Chlorinated Organic Micropollutants. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, pp.53-72.
- Ballerstedt H, Kraus A, Lechner U (1997). Reductive Dechlorination of 1,2,3,4-Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin and Its Products by Anaerobic Mixed Cultures from Saale River Sediment. Environmental Science & Technology 31:1749-1753.
- Bamford HA, Poster DL, Baker JE (2000). Henry's law constants of polychlorinated biphenyl congeners and their variation with temperature. Journal of Chemical Engineering of Japan. 45: 1069-1074.
- Barkovskii AL, Adriaens P (1996). Microbial dechlorination of historically present and freshly spiked chlorinated dioxins and diversity of dioxin-dechlorinating populations. Applied and Environmental Microbiology 62:4556-4562.
- Bedard DL, May RJ (1996). Characterization of the Polychlorinated Biphenyls in the Sediments of Woods Pond: Evidence for Microbial Dechlorination of Aroclor 1260 in Situ. Environmental Science & Technology 30:237-245.

- Bedard DL (2001). Microbial dechlorination of PCBs in aquatic sediments. In Robertson LW, Hansen LG, eds, *PCBs: Recent Advances in Environmental Toxicology and Health Effects*. The University Press of Kentucky, Lexington, KY, USA, pp.27-33.
- Beurskens JEM, Mol GAJ, Barreveld HL, Van Munster B, Winkels HJ (1993). Geochronology of priority pollutants in a sedimentation area of the Rhine River. *Environmental Toxicology and Chemistry* 12:1549-1566.
- Beurskens JEM, Toussaint M, de Wolf J, Van der Steen JMD, Slot PC, Commandeur LCM, Parsons JR (1995). Dehalogenation of chlorinated dioxins by an anaerobic microbial consortium from sediment. *Environmental Toxicology and Chemistry* 14:939-943.
- Bidleman TF (1988). Atmospheric processes – Wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapor-particle partitioning -. *Environmental Science & Technology* 22:361-367.
- Bobovnikova TsI, Alekseeva LB, Dibtseva AV, Chernik GV, Orlinsky DB, Pripitina IV, Pleskachevskaya GA (2000). The influence of a capacitor plant in Serpukhov on vegetable contamination by polychlorinated biphenyls. *The Science of the Total Environment* 246:51-60.
- Böhme F, Welsch-Pausch K, McLachlan, MS (1999). Uptake of Airborne Semivolatile Organic Compounds in Agricultural Plants: Field Measurements of Interspecies Variability. *Environmental Science & Technology* 33:1805-1813.
- Broman D, Näf C, Rolff C, Zebühr Y, Fry B, Hobbie J (1992). Using ratios of stable nitrogen isotopes to estimate bioaccumulation and flux of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) in two food chains from the northern Baltic. *Environmental Toxicology and Chemistry* 11:331-345.
- Brown JF Jr, Wagner RE, Bedard DL, Brennan MJ, Carnahan JC, May RJ (1984). PCB transformation in upper Hudson sediments. *Northeastern Environmental Science* 3:167-179.
- Brown JF Jr, Bedard DL, Brennan MJ, Carnahan JC, Feng H, Wagner RE (1987a). Polychlorinated biphenyls dechlorination in aquatic sediments. *Science* 236:709-712.
- Brown JF Jr, Wagner RE, Feng H, Bedard DL, Brennan MJ, Carnahan JC, May RJ (1987b). Environmental dechlorination of PCBs. *Environmental Toxicology and Chemistry* 6:579-593.
- Brown JF Jr, Wagner RE (1990). PCB movement, dechlorination, and detoxication in the Acushnet Estuary. *Environmental Toxicology and Chemistry* 9:1215-1233.
- Brown JF, Frame GM, Olson DR, Webb JL (1995). The sources of PCBs. *Organohalogen Compounds* 26:427-430.
- Brubaker WW Jr, Hites RA (1997). Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans: Gas-phase hydroxyl radical reactions and related atmospheric removal. *Environmental Science & Technology* 31:1805-1810.
- Brubaker WW Jr, Hites RA (1998a). OH reaction kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans. *The Journal of Physical Chemistry. A*. 102:915-921.
- Brubaker WW Jr, Hites RA (1998b). Gas-Phase oxidation products of biphenyl and polychlorinated biphenyls. *Environmental Science & Technology* 32:3913-3918.
- Brzuzny LP, Hites RA (1995). Estimating the atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans from soils. *Environmental Science & Technology* 29:2090-2098.
- Bunge M, Ballerstedt H, Lechner U (2001). Regiospecific dechlorination of spiked tetra- and trichlorodibenzo-*p*-dioxins by anaerobic bacteria from PCDD/F-contaminated Spittelwasser sediments. *Chemosphere* 43:675-681.
- Bunge M, Adrian L, Kraus A, Opel M, Lorenz WG, Andreesen JR, Gorisch H, Lechner U (2003). Reductive dehalogenation of chlorinated dioxins by an anaerobic bacterium. *Nature* 421:357-360.
- Bunce NJ, Landers JP, Langshaw JA, Nakai JS (1989). An assessment of the importance of direct solar degradation of some simple chlorinated benzenes and biphenyls in the vapor phase. *Environmental Science & Technology* 23:213-218.
- Burkhard LP, Armstrong DE, Andren AW (1985). Henry's law constants for the PCBs. *Environmental Science & Technology* 19:590-596.
- Buser H-R (1988). Rapid photolytic decomposition of brominated and brominated/chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans. *Chemosphere* 17:889-903.
- California Environmental Protection Agency (Department of Toxic Substances Control) (1993). CalTOX, A Multimedia Total Exposure Model for Hazardous-Waste Sites. <http://www.dtsc.ca.gov/sciencetechnology/caltox.html>.
- California Environmental Protection Agency (Department of Toxic Substances Control) (1997). CalTOX

- version 2.3, Description of Modifications and Revisions.
<http://www.dtsc.ca.gov/sciencetechnology/caltoc.html>.
- Chen IM, Chang FC, Hsu MF, Wang YS (2001a). Comparisons of PCBs dechlorination occurrences in various contaminated sediments. *Chemosphere* 43:649-654.
- Chen J, Quan X, Yazhi Z, Yan Y, Yang F (2001b). Quantitative structure–property relationship studies on n-octanol/water partitioning coefficients of PCDD/Fs. *Chemosphere* 44:1369-1374.
- Choudhry GG, Webster GRB (1989). Environmental photochemistry of PCDDs. 2. Quantum yields of the direct phototransformation of 1,2,3,7-tetra-, 1,3,6,8-tetra-, 1,2,3,4,6,7,8-hepta-, and 1,2,3,4,6,7,8,9-octachlorodibenzo-*p*-dioxin in aqueous acetonitrile and their sunlight half-lives. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 37:254-261.
- Choudhry GG, Foga M, Webster GRB, Muir DCG, Friesen K (1990). Quantum yields of the direct phototransformation of 1,2,3,4,7,8-penta- and 1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzofuran in aqueous acetonitrile and their sunlight half-lives. *Toxicological and Environmental Chemistry*. 26:181-195.
- Chu S, Cai M, Xu X (1999). Soil–plant transfer of polychlorinated biphenyls in paddy fields. *The Science of The Total Environment* 234: 119-126.
- Cotham WE, Bidleman TF (1992). Laboratory investigations of the partitioning of organochlorine compounds between the gas phase and atmospheric aerosols on glass fiber filters. *Environmental Science & Technology* 26:469-478.
- Cousins I, Mackay D (2000). Transport Parameters and Mass Balance Equations for Vegetation in a Level III Fugacity Model. CEMC Report No. 200001. Trent University, Peterborough, Ontario.
<http://www.trentu.ca/cemc/reports.html>
- Cousins I, Mackay D (2001). Strategies for including vegetation compartments in multimedia models. *Chemosphere* 44:643-654.
- Cousins I, McLachlan MS, Jones KC (1998). Lack of an Aging Effect on the Soil-Air Partitioning of Polychlorinated Biphenyls. *Environmental Science & Technology* 32:2734-2740.
- Dachs J, Eisenreich SJ (2000). Adsorption onto aerosol soot carbon dominates gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science & Technology* 34:3690-3697.
- Dickhut RB, Gustafson KE (1995). Atmospheric washout of polycyclic aromatic hydrocarbons in the southern Chesapeake Bay region. *Environmental Science & Technology* 29:1518-1525.
- Donnelly LR, Munslow WD, Mitchum RK, Sovocool GW (1987). Correlation of structure with retention index for chlorinated dibenzo-*p*-dioxins. *Journal of Chromatography* 392:51-63.
- Dulin D, Drossman H, Mill T (1986). Products and quantum yields for photolysis of chloroaromatics in water. *Environmental Science & Technology* 20:72-77.
- Dung MH, O'Keefe PW (1994). Comparative rates of photolysis of polychlorinated dibenzofurans in organic solvents and in aqueous solutions. *Environmental Science & Technology* 28:549-554.
- European Chemicals Bureau (2003&2004). EUSES (European Union System for the Evaluation of Substances). <http://ecb.jrc.it/>
- Falconer RL, Bidleman TF (1997). Edited by Joel E. Baker “Atmospheric deposition of contaminants to the Great Lakes and coastal waters”, 8. Field and laboratory investigations of particle/gas distribution for polychlorinated biphenyls and other semivolatile organic compounds, pp.151-169, SETAC PRESS.
- Finizio A, Mackay D, Bidleman T, Harner T (1997). Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols. *Atmospheric Environment* 31:2289-2296.
- Franz TP, Eisenreich ST (1998). Snow scavenging of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in Minnesota. *Environmental Science & Technology* 32:1771-1778.
- Freeman RA, Schory JM (1989). Comparison of the rate of TCDD transport at Times Beach and at Eglin AFB. *Chemosphere* 18:1305-1312.
- Fries GF, Paustenbach DJ (1990). Evaluation of potential transmission of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin-contaminated incinerator emissions to humans via foods. *Journal of Toxicology and Environmental Health* 29:1-43.
- Fries GF, Paustenbach DJ, Mather DB, Luksemburg WJ (1999). A congener specific evaluation of transfer of chlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans to milk of cows following ingestion of pentachlorophenol-treated wood. *Environmental Science & Technology* 33:1165-1170.
- Friesen KJ, Foga MM, Loewen MD (1996). Aquatic photodegradation of polychlorinated dibenzofurans: Rates and photoproduct analysis. *Environmental Science & Technology* 30:2504-2510.
- Friesen KJ, Muir DCG, Webster GRB (1990). Evidence of sensitized photolysis of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins in natural waters under sunlight conditions. *Environmental Science & Technology* 24:1739-1744.

- Fu QS, Barkovskii AL, Adriaens P (2005). Microbial dechlorination of dioxins in estuarine enrichment cultures: effects of respiratory conditions and priming compound on community structure and dechlorination patterns. *Marine Environmental Research* 59:177-195.
- Gaus C, Brunskill GJ, Connell DW, Prange J, Muller JF, Papke O, Weber R (2002). Transformation Processes, Pathways, and Possible Sources of Distinctive Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxin Signatures in Sink Environments. *Environmental Science & Technology* 36:3542-3549.
- Gan DR, Berthouex PM (1994) Disappearance and crop uptake of PCBs from sludge-amended farmland. *Water Environment Research* 66:54-69.
- Gardner B, Hewitt CN, Jones KC (1995). PAHs in air adjacent to two inland water bodies. *Environmental Science & Technology* 29:2405-2413.
- Gobas FAPC, Morrison HA (2000). Bioconcentration and biomagnification in the aquatic environment. In: Boethling RS, Mackay D (Eds.), *Handbook of Property Estimation Methods for Chemicals*. CRC Press, Boca Raton, FL, pp.189-231.
- Goss K-U, Schwarzenbach, RP (1998). Gas/solid and gas/liquid partitioning of organic compounds: Critical evaluation of the interpretation of equilibrium constants. *Environmental Science & Technology* 32:2025-2032.
- Haag WR, Hoigné J (1985). Photo-sensitized oxidation in natural water via $\cdot\text{OH}$ radicals. *Chemosphere* 14:1659-1671.
- Hagenmaier H, She J, Lindig C (1992). Persistence of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in contaminated soil at Maulach and Rastatt in Southwest Germany. *Chemosphere* 25:1449-1456.
- Hale MD, Hileman FD, Mazer T, Shell TL, Noble RW, Brooks JJ (1985). Mathematical modeling of temperature programmed capillary gas chromatographic retention indexes for Polychlorinated dibenzofurans. *Anal. Chem.* 57:640-648.
- Hale MD, Hileman FD, Mazer T, Shell TL, Noble RW, Brooks JJ (1985). Mathematical modeling of temperature programmed capillary gas chromatographic retention indexes for Polychlorinated dibenzofurans. *Anal. Chem.* 57:640-648.
- Harju MT, Haglund P, Naikwadi KP (1998). Gas-chromatographic properties of the 209 PCB congeners on non-polar, chiral and liquid-crystal columns. *Organohalogen Compounds* 35:111-114.
- Harner T, Bidleman TF (1996). Measurements of octanol-air partition coefficients for polychlorinated biphenyls. *Journal of Chemical and Engineering Data* 41:895-899.
- Harner T, Bidleman TF (1998). Octanol-air partition coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air. *Environmental Science & Technology* 32:1494-1502.
- Harner T, Green JL, Jones KC (2000). Measurement of octanol-air partition coefficients for PCDD/Fs: A tool in assessing air-soil equilibrium status. *Environmental Science & Technology* 34:3109-3114.
- Harner T, Mackay D (1995). Measurement of octanol-air partition coefficients for chlorobenzenes, PCBs, and DDT. *Environmental Science & Technology* 29:1599-1606.
- Hawker DW, Connell DW (1988). Octanol-water partition coefficients of polychlorinated biphenyl congeners. *Environmental Science & Technology* 22:382-387.
- Hippelein M, McLachlan MS (1998). Soil/Air Partitioning of Semivolatile Organic Compounds. 1. Method Development and Influence of Physical-Chemical Properties. *Environmental Science & Technology* 32:310-316.
- Hirai Y, Sakai S, Watanabe N, Takatsuki H (2004). Congener-specific intake fractions for PCDDs/DFs and Co-PCBs: Modeling and validation. *Chemosphere* 54:1383-400.
- Hoffman FO, Thiessen KM, Frank ML, Blaylock BG (1992). Quantification of the interception and initial retention of radioactive contaminants deposited on pasture grass by simulated rain. *Atmospheric Environment* 26A:3313-3321.
- Horstmann M, McLachlan MS (1998). Atmospheric deposition of semivolatile organic compounds to two forest canopies. *Atmospheric Environment* 32(10):1799-1809.
- Hülster A, Marschner H (1993). Transfer of PCDD/PCDF from contaminated soils to food and fodder crop plants. *Chemosphere*, 27:439-446.
- Hülster A, Müller JF, Marschner H (1994). Soil-plant transfer of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans to vegetables of the cucumber family (*Cucurbitaceae*). *Environmental Science & Technology* 28:1110-1115.
- Imamoglu I, Li K, Christensen ER (2002). Modeling polychlorinated biphenyl congener patterns and dechlorination in dated sediments from the Ashtabula River, Ohio, USA. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21:2283-2291.

- Kaupp H, McLachlan MS (2000). Distribution of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) within the full size range of atmospheric particles. *Atmospheric Environment* 34:73-83.
- Kieatiwong S, Nguyen LV, Hebert VR, Hackett M, Miller GC, Mille MJ, Mitzel R (1990). Photolysis of chlorinated dioxins in organic solvents and on soils. *Environmental Science & Technology* 24:1575-1580.
- Kim M, O'Keefe PW (2000). Photodegradation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in aqueous solutions and in organic solvents. *Chemosphere* 41:793-800.
- Kirst M, Waller U, Reifenhäuser W, Körner W (2004). Carry-over rates of dioxin-like PCB from grass to cows/milk. *Organohalogen Compounds* 66: 2412-2415.
- Kjeller LO, Rappe C (1995). Time trends in levels, patterns, and profiles for polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans, and biphenyls in a sediment core from the Baltic proper. *Environmental Science & Technology* 29:346-355.
- Koester CJ, Hites RA (1992a). Photodegradation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans adsorbed to fly ash. *Environmental Science & Technology* 26:502-507.
- Koester CJ, Hites RA (1992b). Wet and dry deposition of chlorinated dioxins and furans. *Environmental Science & Technology* 26(7):1375-1382.
- Kömp P, McLachlan MS (1997). Octanol/air partitioning of polychlorinated biphenyls. *Environmental Toxicology and Chemistry* 16:2433-2437.
- Kömp P, McLachlan MS (2000). The kinetics and reversibility of the partitioning of polychlorinated biphenyls between air and ryegrass. *The Science of the Total Environment* 250:63-71.
- Kurokawa Y, Matsueda T, Nakamura M, Takada S, Fukamachi K (1996). Distribution of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in various sizes of airborne particles. *Organohalogen Compounds* 28:232-236.
- Kwok ESC, Arey J, Atkinson R (1994). Gas-phase atmospheric chemistry of dibenzo-*p*-dioxin and dibenzofuran. *Environmental Science & Technology* 28:528-533.
- Kwok ESC, Atkinson R, Arey J (1995). Rate constants for the gas-phase reactions of the OH radical with dichlorobiphenyls, 1-chlorodibenzo-*p*-dioxin, 1,2-dimethoxybenzene, and diphenyl ether: estimation of OH radical reaction rate constants for PCBs, PCDDs, and PCDFs. *Environmental Science & Technology* 29:1591-1598.
- Lake JL, Pruell RJ, Osterman FA (1992). An examination of dechlorination processes and pathways in New Bedford Harbor sediments. *Marine Environmental Research* 33:31-47.
- Lépine F, Milot S, Vincent N (1992). Formation of toxic PCB congeners and PCB-solvent adducts in a sunlight irradiated cyclohexane solution of Aroclor 1254. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 48:152-156.
- Loonen H, Tonkes M, Parsons JR, Govers HAJ (1994). Bioconcentration of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in guppies after aqueous exposure to a complex PCDD/PCDF mixture: relationship with molecular structure. *Aquatic Toxicology* 30:1349-1357.
- Mackay D (2000). *Multimedia Environmental Models. The Fugacity Approach. Second Edition.* Lewis Publishers. Boca Raton, Florida, USA.
- McCrary JK, Maggard SP (1993). Uptake and Photodegradation of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin Sorbed to Grass Foliage. *Environmental Science & Technology*. 27:343-350.
- McCrary JK (1994). Vapor-phase 2,3,7,8-TCDD sorption to plant foliage - A species comparison. *Chemosphere* 28:207-216.
- McLachlan MS (1996). Biological uptake and transfer of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans. In: *Issues in Environmental Science and Technology* 6: Chlorinated Organic Micropollutants. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, pp.31-52.
- McLachlan MS, Sewart AP, Bacon JR, Jones KC (1996). Persistence of PCDD/Fs in a Sludge-Amended Soil. *Environmental Science & Technology* 30:2567-2571.
- McLachlan MS, Thoma H, Reissinger M, Hutzinger O (1990). PCDD/F in an agricultural food chain Part 1: PCDD/F mass balance of a lactating cow. *Chemosphere* 20:1013-1020.
- McPeters AL, Overcash MR (1993). Demonstration of photodegradation by sunlight of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin in 6 cm soil columns. *Chemosphere* 27:1221-1234.
- Miller GC, Hebert VR, Mille MJ, Mitzel R, Zepp RG (1989). Photolysis of octachlorodibenzo-*p*-dioxin on soils: production of 2,3,7,8-TCDD. *Chemosphere* 18:1265-1274.
- Mircea M, Stefan S, Fuzzi S (2000) Precipitation scavenging coefficient: influence of measured aerosol and raindrop size distributions. *Atmospheric Environment* 34:5169-5174.

- Müller JF, Hülster A, Pöpke O, Ball M, Marschner H (1993). Transfer pathways of PCDD/PCDF to fruits. *Chemosphere* 27:195-201.
- Müller JF, Hülster A, Pöpke O, Ball M, Marschner H (1994). Transfer of PCDD/PCDF from contaminated soils into carrots, lettuce and peas. *Chemosphere* 29: 2175-2181.
- Naito W, Jin J, Kang YS, Yamamuro M, Masunaga S, Nakanishi J (2003). Dynamics of PCDDs/DFs and coplanar-PCBs in an aquatic food chain of Tokyo Bay. *Chemosphere* 53:347-62.
- Nies L, Vogel TM (1990). Effects of organic substrates on dechlorination of Aroclor 1242 in anaerobic sediments. *Applied and Environmental Microbiology* 56:2612-2617.
- Niimi AJ (1996). Evaluation of PCBs and PCDD/Fs retention by aquatic organisms. *Science of The Total Environment* 192:123-150.
- Niu J, Chen J, Henkelmann B, Quan X, Yang F, Kettrup A, Schramm K-W (2003). Photodegradation of PCDD/Fs adsorbed on spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) needles under sunlight irradiation. *Chemosphere* 50:1217-1225.
- Niu J, Chen J, Henkelmann B, Quan X, Yang F, Seidlitz HK, Schramm K-W (2004). The role of UV-B on the degradation of PCDD/Fs and PAHs sorbed on surfaces of spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) needles. *Science of The Total Environment* 322:231-241.
- Offenberg JH, Baker JE (2002). Precipitation Scavenging of Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons along an Urban to Over-water Transect. *Environmental Science & Technology* 36:3763-3771.
- Ogura I, Masunaga S, Nakanishi J (2001). Parameters characterizing atmospheric behavior of PCDDs/PCDFs. *Organohalogen Compounds* 52:483-486.
- Ogura I, Masunaga S, Nakanishi J (2003). Analysis of atmospheric behavior of PCDDs/PCDFs by a one-compartment box model. *Chemosphere* 53:399-412.
- Oida T, Barr JR, Kimata K, McClure PC, Lapeza CR Jr, Hosoya K, Ikegami T, Smith CJ, Patterson DG Jr, Tanaka N (1999). Photolysis of polychlorinated biphenyls on octadecylsilylated silica particles. *Chemosphere* 39:1795-1807.
- Olling M, Derks HJGM, Berende PLM, Liem AKD, de Jong APJM (1991). Toxicokinetics of eight ¹³C-labelled polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and - furans in lactating cows. *Chemosphere* 23:1377-1385.
- Opperhuizen A, Sijm DTHM (1990). Bioaccumulation and biotransformation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in fish. *Environmental Toxicology and Chemistry* 9:175-86.
- Orth RG, Ritchie C, Hileman F (1989). Measurement of the photoinduced loss of vapor phase TCDD. *Chemosphere* 18:1275-1282.
- Pankow JF (1991). Common y-intercept and single compound regressions of gas-particle partitioning data vs 1/T. *Atmospheric Environment* 25:2229-2239.
- Pankow JF (1987). Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 21:2257-2283.
- Pennise DM, Kamens RM (1996). Atmospheric behaviour of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans and the effect of combustion temperature. *Environmental Science & Technology* 30:2832-2842.
- Podoll RT, Jaber HM, Mill T (1986). Tetrachlorodibenzodioxin: Rates of volatilization and photolysis in the environment. *Environmental Science & Technology* 20:490-492.
- Poster DL, Baker JE (1997). Edited by Joel E. Baker "Atmospheric deposition of contaminants to the Great Lakes and coastal waters", 4: Mechanisms of atmospheric wet deposition of chemical contaminants. SETAC PRESS. pp.51-72.
- Prinn GR, Weiss FR, Miller BR, Huang J, Alyea NF, Cunnold MD, Fraser J P, Hartley ED, Simmonds GP (1995). Atmospheric Trends and Lifetime of CH₃CCl₃ and Global OH Concentrations. *Science* 269: 187-192.
- Quensen JF III, Boyd SA, Tiedje JM (1990). Dechlorination of Four Commercial Polychlorinated Biphenyl Mixtures (Aroclors) by Anaerobic Microorganisms from Sediments. *Applied and Environmental Microbiology* 56:2360-2369.
- Radke LF, Hobbs PV, Eltgroth MW (1980). Scavenging aerosol particles by precipitation. *Journal of Applied Meteorology* 19:715-722.
- Riederer M (1995). Plant contamination: Modeling and simulation of organic chemical process. Trapp S, McFarlane C, Eds. Lewis Publishers. Boca Raton, Florida, USA.
- Rotard W, Christmann W, Knoth W (1994). Background levels of PCDD/F in soils of Germany. *Chemosphere* 29: 2193-2200.

- Schröder J, Welsch-Pausch K, McLachlan MS (1997). Measurement of atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) to a soil. *Atmospheric Environment* 31:2983-2989.
- Sedlak DL, Anderen AW (1991). Aqueous-phase oxidation of polychlorinated biphenyls by hydroxyl radicals *Environmental Science & Technology* 25:1419-1427.
- Sehmel GA (1980). Particle and gas dry deposition: a review. *Atmospheric Environment* 14:983-1011.
- Seike N, Yoshida M, Matsuda M, Kawano M, Wakimoto T (1997). Seasonal concentrations and compositions of PCDDs/DFs in atmospheric environment. *Organohalogen Compounds* 33, 169-174.
- Seth R, Mackay D, Muncke J (1999). Estimating the organic carbon partition coefficient and its variability for hydrophobic chemicals. *Environmental Science & Technology* 33:2390-2394.
- Sinkkonen S, Paasivirta J (2000). Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling. *Chemosphere* 40: 943-949.
- Sivils LD, Kapila S, Yan Q, Zhang X (1995). Studies on vapor phase phototransformation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs): Effect of Environmental parameters. *Organohalogen Compounds* 24:167-172.
- Slinn WGN (1982). Prediction for particle deposition to vegetative canopies. *Atmospheric Environment* 16:1785-1794.
- Slob W, Olling M, Derks HJGM, de Jong APJM (1995). Congener-specific bioavailability of PCDD/Fs and coplanar PCBs in cows: Laboratory and field measurements. *Chemosphere* 31:3827-3838.
- Storey JME, Wentai L, Isabelle LM, Pankow FJ (1995). Gas/solid partitioning of semivolatile organic compounds to model atmospheric solid surfaces as a function of relative humidity. 1. Clean quartz. *Environmental Science & Technology* 29:2420-2428.
- Takeoka H (1984). Exchange and transport time scales in the Seto Inland Sea. *Continental Shelf Research* 3:327-341.
- Thomas GO, Smith KEC, Sweetman AJ, Jones KC (1998). Further studies of the air-pasture transfer of polychlorinated biphenyls. *Environmental Pollution* 102:119-128.
- Trapp S, Matthies M (1995). Generic one-compartment model for uptake of organic chemicals by foliar vegetation. *Environmental Science & Technology* 29:2333-2338; Erratum *Environmental Science & Technology* 30:360-360, 1996.
- Trapp S, Matthies M (1997). Modeling volatilization of PCDD/F from soil and uptake into vegetation. *Environmental Science & Technology* 31:71-74.
- Trapp S, Matthies M (1998). *Chemodynamics and environmental modeling: An introduction*. Springer-Verlag, Berlin & Heidelberg, Germany.
- Tysklind M, Rappe C (1991). Photolytic transformation of polychlorinated dioxins and dibenzofurans in fly ash. *Chemosphere* 23:1365-1375.
- Tysklind M, Carey AE, Rappe C, Miller GC (1992). Photolysis of OCDF and OCDD on soil. *Organohalogen Compounds* 8:293-296.
- US EPA (United States Environmental Protection Agency) (2003). Exposure and human health reassessment of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin (TCDD) and related compounds. December 2003, Draft. www.epa.gov/ncea/dioxin.
- Van Ry DA, Gigliotti CL, Glenn TR IV, Nelson ED, Totten LA, Eisenreich SJ (2002). Wet Deposition of Polychlorinated Biphenyls in Urban and Background Areas of the Mid-Atlantic States. *Environmental Science & Technology* 36:3201-3209.
- Wania F, Daly GL (2002). Estimating the contribution of degradation in air and deposition to the deep sea to the global loss of PCBs. *Atmospheric Environment* 36:5581-5593.
- Wang D, Chen J, Xu Z, Qiao X, Huang L (2005). Disappearance of polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on surfaces of pine [*Pinus thunbergii*] needles under irradiation of sunlight: Volatilization and photolysis. *Atmospheric Environment* 39:4583-4591.
- Welsch-Pausch K, McLachlan M (1995). Photodegradation of PCDD/Fs on pasture grass. *Organohalogen Compounds* 24:509-512.
- Welsch-Pausch K, McLachlan M, Umlauf G (1995). Determination of the principal pathways of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans to *Lolium Multiflorum* (Welsh Ray Grass)". *Environmental Science & Technology* 29:1090-1098.
- Yamasaki H, Kuwata K, Miyamoto H (1982). Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science & Technology* 16:189-194.
- Yanders AF, Orazio CE, Puri RK, Kapila S (1989). On translocation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin: Time dependent analysis at the Times Beach experimental site. *Chemosphere* 19:429-432.

- Yao Y, Masunaga S, Takada H, Nakanishi J (2002). Identification of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin, dibenzofuran, and coplanar polychlorinated biphenyl sources in Tokyo Bay, Japan. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21: 991-998.
- Yoshida K, Nakanishi J (2003) Estimation of dioxin risk to Japanese from the past to the future. *Chemosphere* 53:427-436.
- Zafiriou (1977). Marine organic photochemistry previewd. *Marine Chemistry* 5:497-522.
- Zaranko DT, Griffiths RW, Kaushik NK (1997). Biomagnification of polychlorinated biphenyls through a riverine food web. *Environmental Toxicology and Chemistry* 16:1463-1471.
- Zepp RG, Cline DM (1977). Rates of direct photolysis in aquatic environment. *Environmental Science & Technology* 11:359-366.
- Zhang L, Gong S, Padro J, Barrie L (2001). A size-segregated particle dry deposition scheme for an atmospheric aerosol module. *Atmospheric Environment* 35:549-560.