

平成 13 年度

内分泌攪乱化学物質における曝露経路調査結果について

平成 14 年 10 月

環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課

目 次

I	主要曝露媒体の推定	1
II	水環境挙動モデルの構築と検証	8
III	水環境挙動モデルに使用するパラメータの充実	17
	A. 水中半減期パラメータの充実	17
	B. オクチルフェノールエトキシレートの 存在状況と水環境挙動モデルの充実	29
IV	水生生物への濃縮性と移行経路	37
V	まとめ	49

参考資料

フガシティーモデルについて	参-1
水環境挙動モデル基本モデル	参-6
実地調査結果	参-19

内分泌攪乱化学物質環境負荷量調査検討会委員

(五十音順)

所 属	役 職	氏 名
国立医薬品食品衛生研究所 安全性生物試験研究センター	センター長	井上 達
北九州市環境局環境科学研究所 水質環境課	課長	門上 希和夫
豊橋技術大学エコロジー工学系	助教授	後藤 尚弘
東京大学 (座長)	名誉教授	清水 誠
国立環境研究所 化学物質環境リスク研究センター 曝露評価研究室	室長	白石 寛明
国立環境研究所 内分泌攪乱化学物質及びダイオキシン類 のリスク評価と管理プロジェクト 総合化研究チーム	総合研究官	鈴木 規之
北海道大学大学院獣医学研究科	教授	藤田 正一
国立環境研究所 内分泌攪乱化学物質及びダイオキシン類のリスク評価 と管理プロジェクト 健康影響チーム	総合研究官	米元 純三
東京都環境科学研究所基盤研究部	主任研究員	森 真朗

I 主要曝露媒体の推定

平成 12 年度の検討において、優先的にリスク評価に取り組むとした 8 物質についてフガシティーモデルレベル I を用いて、曝露媒体中（大気、土壌、水、水生生物、懸濁質、底泥）の分配比の計算を行い、主要曝露媒体の推定を行った。

本年度は、平成 12 年度の追加対象物質 4 物質（トリフェニルスズ、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジエチル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル）及び平成 13 年度の対象物質 8 物質（ペンタクロロフェノール、アミトロール、ビスフェノール A、2,4-ジクロロフェノール、4-ニトロトルエン、フタル酸ジペンチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジプロピル）の計 12 物質について、フガシティーモデル レベル I により環境中での分配比を計算し、主要な曝露媒体を推定した。

1. ユニットワールド、物性パラメータ等の設定

ユニットワールド及びユニットワールドに存在する対象化学物質の量については、「参考資料：フガシティーモデルについて」に示す設定とした。

物性パラメータについてはそれぞれ多くの報告値があることから、収集した報告値を踏まえて適切な数値を設定した(表 1)。

表 1 物性パラメータの値

物 質 名	有機炭素・水分配係数 $\log K_{OC}$ (—)	生物濃縮係数 K_B (—)	ヘンリー則定数 H (Pa・m ³ /mol)
塩化トリフェニルスズ	2.9	441	1.5×10^{-2}
フタル酸ブチルベンジル	3.9	111	1.7×10^{-1}
フタル酸ジエチル	2.7	117	4.2×10^{-2}
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	4.4	27	1.6×10
ペンタクロロフェノール	3.3	406	2.5×10^{-3}
アミトロール	1.7	1	8.3×10^{-8}
ビスフェノール A	3.2	17	2.2×10^{-6}
2,4-ジクロロフェノール	2.8	51	4.2×10^{-1}
4-ニトロトルエン	2.8	6	5.1×10
フタル酸ジペンチル*	4.4	11000	2.4
フタル酸ジヘキシル*	4.7	3254	6.1×10^{-5}
フタル酸ジプロピル*	3.3	250	7.5×10^{-6}

*：物性に関する情報が少なく、値の設定について十分な検討ができない物質であった。

2. 結果

フガシティーモデルを用いて得られた環境中での分配比と環境実態調査の代表値（それぞれの物質で最も検出率の高い媒体での平均濃度）から求めた推定濃度を表 2 及び図 1 に示した。フガシティーモデルによる推定濃度は、12 物質とも水生生物中、土壌中、底泥中及び水中の濃度が高く、大気中で低かった。

3. 考察

推定した濃度と環境実態調査における検出限界値を比較すると、媒体によっては、推定濃度が検出限界値の 1/10～1/100 となっている物質もあり、環境実態調査における検出限界値の向上の必要性が示唆された。

水生生物中、底泥中及び水中の推定濃度が高かったことから、これらの物質

の水生生物への曝露量は無視できず、影響を与える可能性が考えられる。水環境中における 12 物質の挙動や生物への移行経路について、検討する必要があると考えられた。

表 2 12 物質の環境中濃度とフガシティーモデル（レベル I）による推定濃度の比較（1）

物質名	媒体	平成10年度		平成11年度		平成12年度		Fugacityによる推定濃度	検出下限値	検出の可能性
		検出率	環境中濃度	検出率	環境中濃度	検出率	環境中濃度			
トリフェニルスズ	水質	1/ 428	2.1E-02 (ug/L)	1/ 170	5.2E-04 (ug/L)	0/ 171	5.0E-04 (ug/L)	3.0E-02 (ug/L)	1.0E-03	
	水生生物	70/ 141	6.6E+00 (ug/kg)	-	-	-	-	1.3E+01 (ug/kg)	1.0E+00	
	大気	-	-	-	-	-	-	1.8E-01 (ng/m3)	-	—
	底泥	29/ 172	1.2E+00 (ug/kg)	20/ 70	6.8E-01 (ug/kg)	14/ 48	1.3E+00 (ug/kg)	*1.1E+00 (ug/kg)	1.0E-01	
	土壌	0/ 7	1.0E+01 (ug/kg)	-	-	-	-	5.3E-01 (ug/kg)	2.0E+01	
フタル酸ブチルベンジル	水質	7/ 941	8.4E-02 (ug/L)	0/ 633	8.7E-02 (ug/L)	0/ 170	5.0E-02 (ug/L)	4.8E-02 (ug/L)	1.0E-01	
	水生生物	3/ 141	5.4E+00 (ug/kg)	-	-	-	-	5.3E+00 (ug/kg)	1.0E+01	
	大気	47/ 178	8.8E-01 (ng/m3)	13/ 20	2.1E+00 (ng/m3)	-	-	3.2E+00 (ng/m3)	1.1E+00	
	底泥	14/ 187	1.4E+01 (ug/kg)	25/ 106	1.3E+01 (ug/kg)	23/ 48	1.8E+01 (ug/kg)	*1.5E+01 (ug/kg)	1.0E+01	
	土壌	8/ 101	1.2E+01 (ug/kg)	-	-	-	-	7.5E+00 (ug/kg)	1.0E+01	
フタル酸ジエチル	水質	9/ 437	5.9E-02 (ug/L)	5/ 194	6.6E-02 (ug/L)	12/ 170	6.5E-02 (ug/L)	1.5E-01 (ug/L)	1.0E-01	
	水生生物	0/ 141	5.0E+00 (ug/kg)	-	-	-	-	2.3E+00 (ug/kg)	1.0E+01	
	大気	82/ 178	2.3E+00 (ng/m3)	20/ 20	2.7E+00 (ng/m3)	-	-	*2.5E+00 (ng/m3)	4.6E-01	
	底泥	1/ 172	5.7E+00 (ug/kg)	1/ 70	5.2E+00 (ug/kg)	4/ 48	6.3E+00 (ug/kg)	2.9E+00 (ug/kg)	1.0E+01	
	土壌	0/ 94	5.0E+00 (ug/kg)	-	-	-	-	1.5E+00 (ug/kg)	1.0E+01	
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	水質	214/ 941	1.7E-02 (ug/L)	46/ 633	5.9E-03 (ug/L)	12/ 171	5.6E-03 (ug/L)	*9.6E-03 (ug/L)	1.0E-01	
	水生生物	0/ 141	5.0E+00 (ug/kg)	-	-	-	-	2.6E-01 (ug/kg)	1.0E+01	
	大気	140/ 178	2.7E+00 (ng/m3)	18/ 20	3.5E+00 (ng/m3)	-	-	6.2E+01 (ng/m3)	7.4E-01	
	底泥	14/ 187	6.6E+00 (ug/kg)	6/ 106	5.8E+00 (ug/kg)	1/ 48	5.7E+00 (ug/kg)	1.1E+01 (ug/kg)	1.0E+01	
	土壌	0/ 94	5.0E+00 (ug/kg)	-	-	-	-	5.3E+00 (ug/kg)	1.0E+01	
ペンタクロロフェノール	水質	0/ 249	2.5E-02 (ug/L)	-	-	-	-	6.5E-02 (ug/L)	5.0E-02	
	水生生物	2/ 48	2.8E+00 (ug/kg)	-	-	-	-	2.6E+01 (ug/kg)	5.0E+00	
	大気	-	-	-	-	-	-	6.6E-02 (ng/m3)	-	—
	底泥	0/ 94	5.0E+00 (ug/kg)	-	-	-	-	5.2E+00 (ug/kg)	1.0E+01	
	土壌	1/ 94	2.6E+00 (ug/kg)	-	-	-	-	*2.6E+00 (ug/kg)	5.0E+00	
アミロール	水質	7/ 747	2.9E-02 (ug/L)	-	-	-	-	*2.9E-02 (ug/L)	5.0E-02	
	水生生物	0/ 48	5.0E+00 (ug/kg)	-	-	-	-	2.9E-02 (ug/kg)	1.0E+01	△
	大気	-	-	-	-	-	-	9.9E-07 (ng/m3)	-	—
	底泥	0/ 94	5.0E+00 (ug/kg)	-	-	-	-	6.0E-02 (ug/kg)	1.0E+01	△
	土壌	0/ 94	2.5E+00 (ug/kg)	-	-	-	-	3.0E-02 (ug/kg)	5.0E+00	△

環境中濃度：各年度の環境省及び国土交通省が行った調査の全データの平均値とした。検出限界値未満は検出限界値未満の 1/2 で計算した。

＊：平成 10-12 年度の環境中濃度の平均値で、この値をもとにフガシティーの計算結果を換算して、他の媒体の濃度を求めた。

×：検出例がなく、かつフガシティーによる換算濃度が検出限界値の 1/100 倍未満である。

△：検出例がなく、かつフガシティーによる換算濃度が検出限界値の 1/10 倍未満である。

—：環境実態調査を行っていない。

表 2 12 物質の環境中濃度とフガシティーモデル（レベル I）による推定濃度の比較（2）

ビスフェノールA	水質	515/ 941	4.5E-02 (ug/L)	301/ 633	3.5E-02 (ug/L)	124/ 302	3.4E-02 (ug/L)	*3.8E-02 (ug/L)	1.0E-02	
	水生生物	8/ 141	2.8E+00 (ug/kg)	-	-	-	-	6.5E-01 (ug/kg)	5.0E+00	
	大気	-	-	-	-	-	-	3.4E-05 (ng/m3)		—
	底泥	78/ 187	8.9E+00 (ug/kg)	78/ 106	9.9E+00 (ug/kg)	25/ 62	5.6E+00 (ug/kg)	2.3E+00 (ug/kg)	5.0E+00	
	土壌	2/ 94	3.2E+01 (ug/kg)	-	-	-	-	1.2E+00 (ug/kg)	5.0E+00	
2,4-ジクロロフェノール	水質	39/ 415	6.8E-03 (ug/L)	29/ 194	8.2E-03 (ug/L)	7/ 171	5.5E-03 (ug/L)	*6.8E-03 (ug/L)	1.0E-02	
	水生生物	1/ 141	7.6E-01 (ug/kg)	-	-	-	-	3.5E-01 (ug/kg)	1.5E+00	
	大気	-	-	-	-	-	-	1.2E+00 (ng/m3)	-	—
	底泥	4/ 157	6.2E+00 (ug/kg)	0/ 70	1.9E+00 (ug/kg)	0/ 48	2.5E+00 (ug/kg)	1.7E-01 (ug/kg)	5.0E+00	△
	土壌	0/ 94	2.5E+00 (ug/kg)	-	-	-	-	8.3E-02 (ug/kg)	5.0E+00	△
4-ニトロトルエン	水質	5/ 415	6.0E-03 (ug/L)	9/ 194	1.1E-02 (ug/L)	8/ 171	7.6E-03 (ug/L)	*8.1E-03 (ug/L)	1.0E-02	
	水生生物	1/ 141	5.3E-01 (ug/kg)	-	-	-	-	4.9E-02 (ug/kg)	1.0E+00	
	大気	-	-	-	-	-	-	1.7E+02 (ng/m3)		—
	底泥	0/ 157	5.0E-01 (ug/kg)	2/ 70	5.9E-01 (ug/kg)	0/ 48	5.0E-01 (ug/kg)	2.2E-01 (ug/kg)	1.0E+00	
	土壌	7/ 94	5.6E-01 (ug/kg)	-	-	-	-	1.1E-01 (ug/kg)	1.0E+00	
フタル酸ジベンジル	水質	0/ 415	5.1E-02 (ug/L)	0/ 194	5.6E-02 (ug/L)	0/ 170	5.0E-02 (ug/L)	1.7E-04 (ug/L)	1.0E-01	×
	水生生物	0/ 141	5.0E+00 (ug/kg)	-	-	-	-	1.9E+00 (ug/kg)	1.0E+01	
	大気	11/ 178	1.3E-01 (ng/m3)	0/ 20	2.1E-01 (ng/m3)	-	-	*1.7E-01 (ng/m3)	4.1E-01	
	底泥	1/ 157	5.1E+00 (ug/kg)	0/ 70	5.0E+00 (ug/kg)	0/ 48	5.0E+00 (ug/kg)	1.9E-01 (ug/kg)	1.0E+01	
	土壌	0/ 94	5.0E+00 (ug/kg)	-	-	-	-	9.4E-02 (ug/kg)	1.0E+01	△
フタル酸ジヘキシル	水質	0/ 415	5.1E-02 (ug/L)	0/ 194	5.6E-02 (ug/L)	0/ 170	5.0E-02 (ug/L)	2.4E-03 (ug/L)	1.0E-01	△
	水生生物	0/ 141	5.0E+00 (ug/kg)	-	-	-	-	7.8E+00 (ug/kg)	1.0E+01	
	大気	0/ 178	4.8E+00 (ng/m3)	0/ 20	8.0E+00 (ng/m3)	-	-	5.9E-05 (ng/m3)	1.6E+01	×
	底泥	1/ 157	5.1E+00 (ug/kg)	1/ 70	5.1E+00 (ug/kg)	0/ 48	5.0E+00 (ug/kg)	*5.1E+00 (ug/kg)	1.0E+01	
	土壌	0/ 94	5.0E+00 (ug/kg)	-	-	-	-	2.5E+00 (ug/kg)	1.0E+01	
フタル酸ジプロピル	水質	0/ 415	5.1E-02 (ug/L)	0/ 194	5.6E-02 (ug/L)	0/ 170	5.0E-02 (ug/L)	4.8E+01 (ug/L)	1.0E-01	
	水生生物	0/ 141	5.0E+00 (ug/kg)	-	-	-	-	1.2E+04 (ug/kg)	1.0E+01	
	大気	11/ 178	1.9E-01 (ng/m3)	0/ 20	9.5E-02 (ng/m3)	-	-	*1.4E-01 (ng/m3)	1.9E-01	
	底泥	0/ 157	5.0E+00 (ug/kg)	0/ 70	5.0E+00 (ug/kg)	0/ 48	5.0E+00 (ug/kg)	3.7E+03 (ug/kg)	1.0E+01	
	土壌	0/ 94	5.0E+00 (ug/kg)	-	-	-	-	1.9E+03 (ug/kg)	1.0E+01	

環境中濃度：各年度の環境省及び国土交通省が行った調査の全データの平均値とした。検出限界値未満は検出限界値未満の 1/2 で計算した。

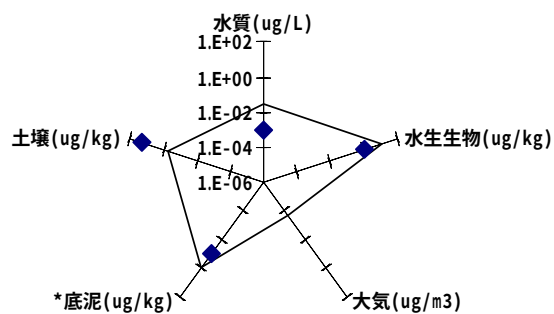
＊：平成 10-12 年度の環境中濃度の平均値で、この値をもとにフガシティーの計算結果を換算して、他の媒体の濃度を求めた。

×：検出例がなく、かつフガシティーによる換算濃度が検出限界値の 1/100 倍未満である。

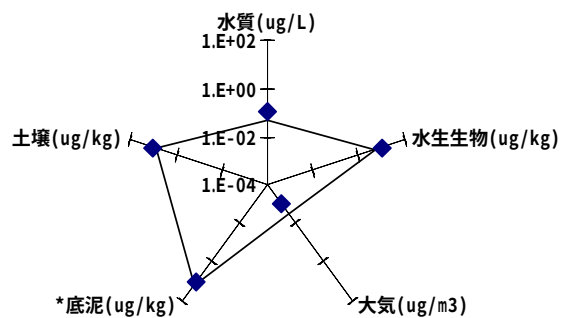
△：検出例がなく、かつフガシティーによる換算濃度が検出限界値の 1/10 倍未満である。

—：環境実態調査を行っていない。

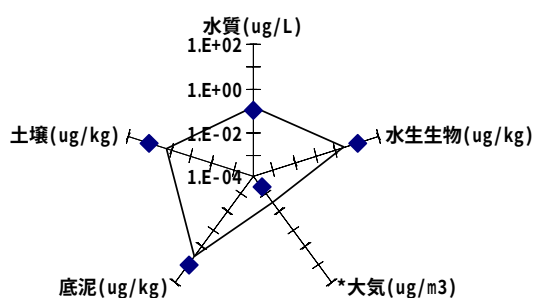
トリフェニルスズ



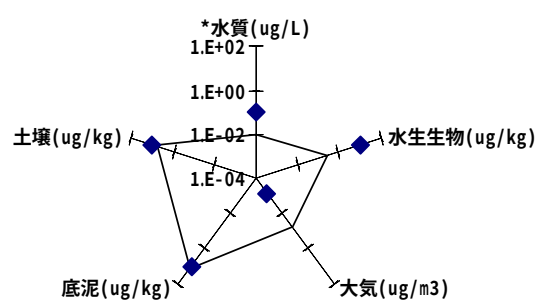
フタル酸ブチルベンジル



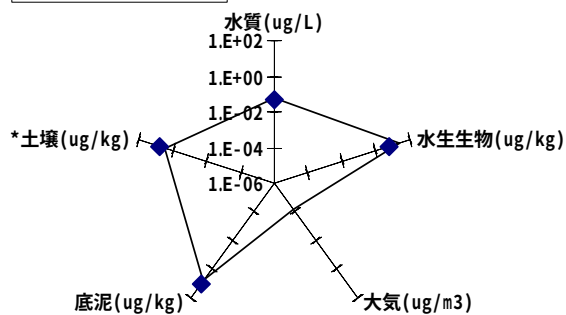
フタル酸ジエチル



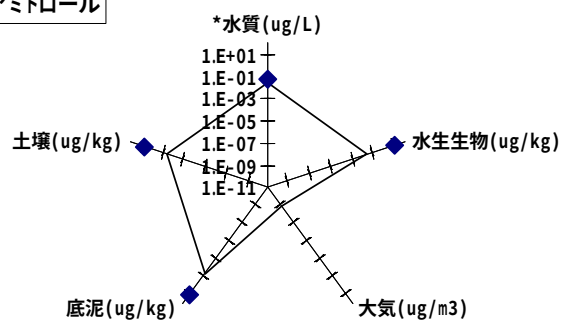
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル



ペンタクロロフェノール



アミトロール



— Fugacity推定濃度 ◆ 検出下限値

図 1 12 物質のフガシティーモデル（レベル I）による推定濃度と検出限界値（1）

＊を付した媒体は環境実態調査結果の平均値であり、これを基準にして他媒体の濃度をフガシティーモデルレベル I で推定した。

検出限界値（◆）が推定濃度よりも外側にある場合は、現状の検出限界値では検出できる可能性が少ないことを示唆している。

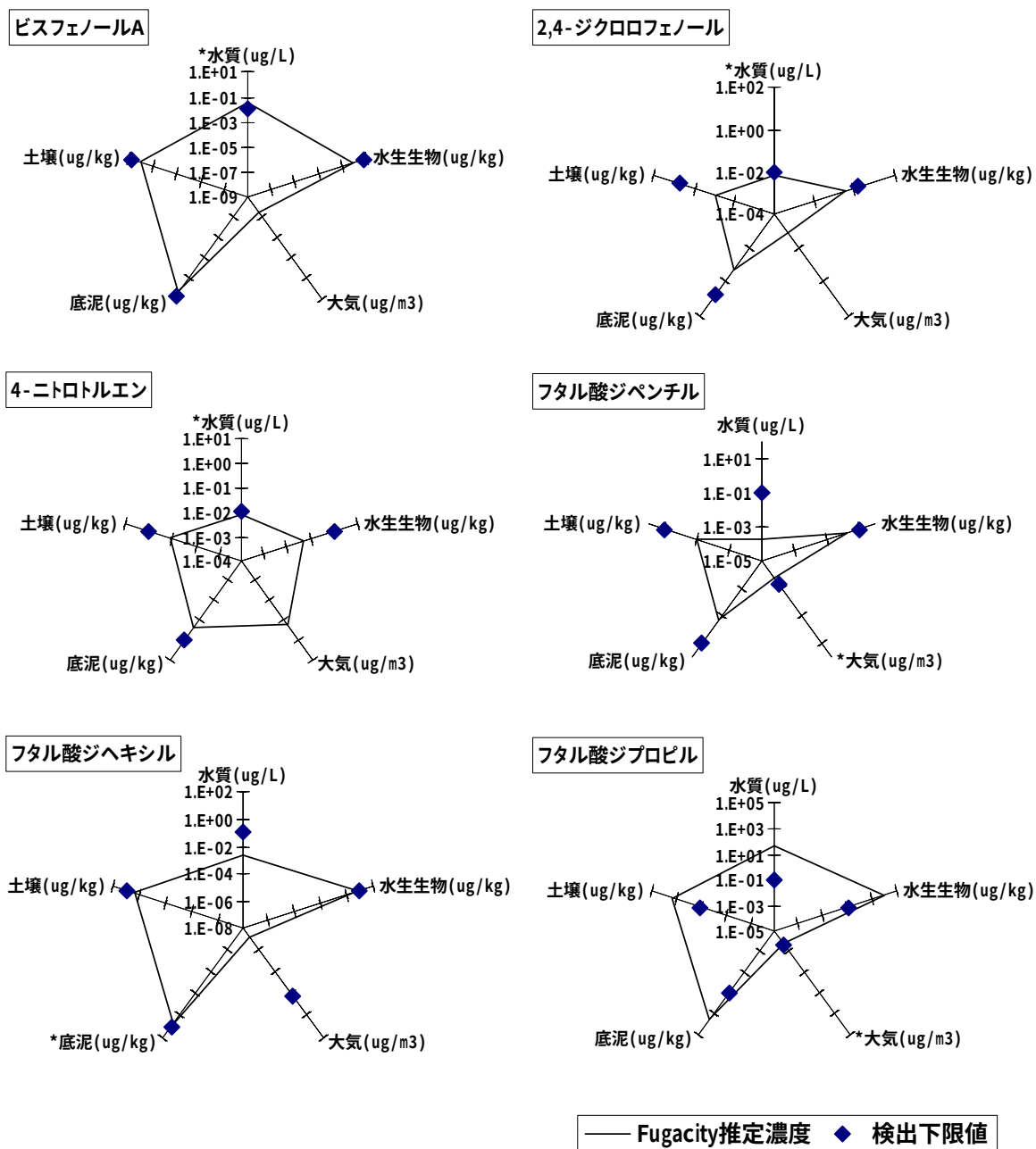


図 1 12 物質のフガシティーモデル（レベル I）による推定濃度と検出限界値（2）

*を付した媒体は環境実態調査結果の平均値であり、これを基準にして他媒体の濃度をフガシティーモデルレベル I で推定した。

検出限界値（◆）が推定濃度よりも外側にある場合は、現状の検出限界値では検出できる可能性が少ないことを示唆している。

II 水環境挙動モデルの構築と検証

平成 11～12 年度の調査において平成 12 年度の対象物質 8 物質を含む物質について水環境における対象物質のモデルの構築（参考資料：水環境挙動モデル基本モデル）を行い、実地調査による検討を試みてきた。本年度においては、平成 12 年度の追加対象物質 4 物質（トリフェニルスズ、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジエチル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル）及び平成 13 年度の対象物質 8 物質（ペンタクロロフェノール、アミトロール、ビスフェノール A、2,4-ジクロロフェノール、4-ニトロトルエン、フタル酸ジペンチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジプロピル）の計 12 物質について、水環境挙動モデルに使用する基本的なパラメータの収集・整理を行った。

このうち、ビスフェノール A は味生水路及び手賀沼で、フタル酸ジエチル及びアジピン酸ジ-2-エチルヘキシルは味生水路で過去の環境実態調査において検出されていることから、実地調査によるパラメータの検証を試みた。また、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジペンチル、フタル酸ジヘキシル及びフタル酸ジプロピルは、平成 12 年度環境実態調査の水質調査において検出されていないが、フタル酸ジエチルと同時分析が可能なことから味生水路において実地調査を行った。環境実態調査の水質調査においてトリフェニルスズ及びペンタクロロフェノールは検出率が 0%であること、アミトロール、2,4-ジクロロフェノール及び 4-ニトロトルエンは検出率が 5%未満であり検証に適した水域での検出値が検出限界値に近いことから、実地調査によるパラメータの検証を実施できなかった。

1. モデルの対象物質

モデル化及び検証の対象物質は表 3に示した。モデルの検証は測定値の得られたビスフェノール A 及びフタル酸ジエチルについて行った。

表 3 モデル化対象物質

モデル化対象物質	検出状況	
	味生水路	手賀沼
フタル酸ジエチル	○	・
フタル酸ブチルベンジル※	×	・
フタル酸ジペンチル※	×	・
フタル酸ジヘキシル※	×	・
フタル酸ジプロピル※	×	・
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	×	・
ビスフェノール A	○	○
トリフェニルスズ	・	・
ペンタクロロフェノール	・	・
アミトロール	・	・
2,4-ジクロロフェノール	・	・
4-ニトロトルエン	・	・

○：実測調査により検証を行ったもの。

×：検証に着手したが、対象水域で不検出のため検証不能

・：モデルの検証未着手（環境実態調査で検出率 0%または検出率 5%未満かつ検出下限値近傍）

※：環境実態調査で検出率 0%であるがフタル酸ジエチルと同時分析が可能なことから検証を実施。

2. モデルの検証

実測値より求めた区間入口の対象物質質量から、区間出口における対象物質質量、区間内の挙動ごとの移行量を計算した。モデルの検証には実地調査結果（参考資料：実地調査結果）を用いた。検証区間は図 2及び図 3に、使用したパラメータの値は表 4及び表 5に示した。

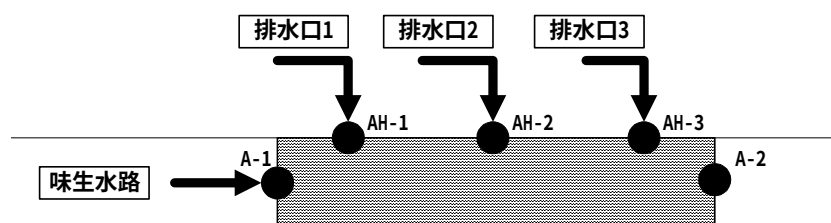


図 2 味生水路の検証区間

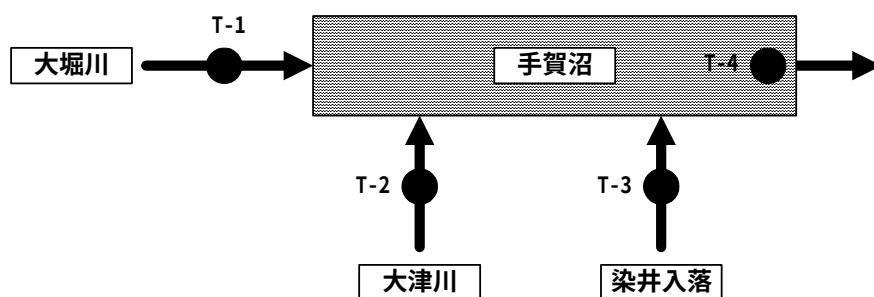


図 3 手賀沼の検証区間

表 4 評価環境に関するパラメータの値

(手賀沼)

パラメータ	値	単位	出典
C_f 漁獲量	1.1×10	(g/s)	1)
— 面積	5.5×10^6	(m^2)	2)
— 平均水深	9.0×10^{-1}	(m)	3)
— 堆積速度	9.5×10^{-11} *	(m/s)	4)
— 沈降速度	$0.58 \sim 5.8 \times 10^{-7}$ *	(m/s)	5)
t 滞留時間	1 日目 9.2×10^5 2 日目 3.2×10^5 3 日目 5.7×10^5 4 日目 4.1×10^5 5 日目 6.2×10^5 6 日目 4.4×10^5 7 日目 4.1×10^5 7 日間平均 4.7×10^5	(s)	—

*昨年度までは底質の堆積速度から求めた沼全体の沈降量 359g/s を用いたが、本年は懸濁物質量と沈降速度で求まる 32～318g/s の値を用いた。

(味生水路)

パラメータ	値	単位
— 流程	1.5×10^3	(m)
t 滞留時間	3.0×10^4	(s)

表 5 物性に関するパラメータの値

物 質	水中半減期		底質中半減期		log K _{oc}	BCF
	河川	湖沼	河川	湖沼		
ビスフェノール A	3 日 ^{10)*}	3 日 ^{10)*}	3 日	3 日	3.2 ¹⁰⁾	17 ^{6)**}
フタル酸ジエチル	1.5 日 ⁷⁾	—	1.5 日	—	2.7 ⁸⁾	117 ⁹⁾

*：工業排水、河川水等の 22-25℃における試験結果の平均値

**：文献値の平均値

***：河川水を用いた 20℃における試験結果

3. 検証結果

(1) ビスフェノール A

味生水路での区間出口における計算値と実測値を比較すると、計算値は実測値の 1.2 倍と整合が見られた。手賀沼では計算値が実測値の約 0.03 倍であった。

平成 12 年度から実施している手賀沼の週間調査において検出された物質（ノニルフェノール、4-t-オクチルフェノール、ベンゾフェノン、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル）では、その水中濃度の時間的変動は最大でも 4.7 倍であったが、本調査におけるビスフェノール A の沼内水中濃度の時間的変動が最大 43 倍と大きくなっていた。同時に調査をおこなったオクチルフェノールではこのような時間的変動が認められなかったことから、流入河川水量の変化などによるものではなく、ビスフェノール A の排出状況によるものと考えられた。各調査点におけるビスフェノール A の最大濃度の検出日が下流になるに従って 1 日ずつ遅れていることから（図 4）、高濃度で流入した水塊が移動していると想定され、水塊の移動に着目した検証を行った。

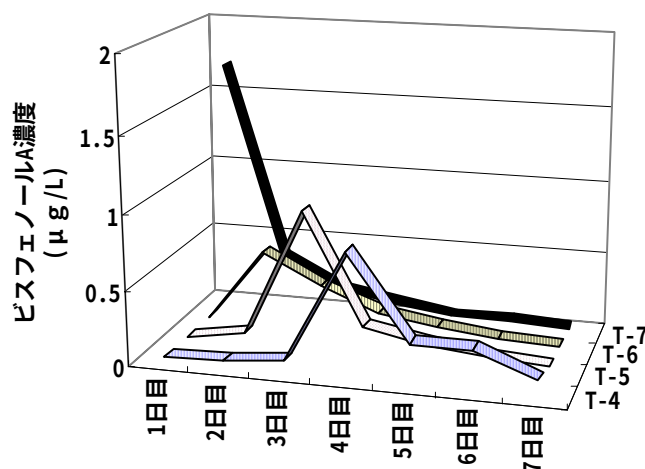


図 4 沼内各調査点におけるビスフェノール A 濃度の推移

河川流入量から計算される沼内における T-7 と T-4 間の滞留時間（約 3.4 日）を考慮して、T-7 を通過したビスフェノール A 量が 4 日後に T-4 を通過すると仮定すると、計算値と実測値は 0.38～1.67 倍となり（表 6）、整合性が高まった。

表 6 ビスフェノール A の検証結果

手 賀 沼								味生水路
1 日目	2 日目	3 日目	4 日目	5 日目	6 日目	7 日目	1 週間 平均値	
0.13	0.85	0.01	0.01	0.01	0.02	0.05	0.03	1.2
水塊の移動に着 目した検証結果		区間入口（T-7）～区間出口（T-4）						
		1 日目～5 日目					1.67	
		2 日目～6 日目					0.38	
		3 日目～7 日目					0.43	

注：表中の値は、(検証区間出口の計算結果)／(検証区間出口の実測値)である。

(2) フタル酸ジエチル

味生水路における実地調査において、検証に必要な区間入口の濃度が検出限界値（0.1μg/L）未満であったため、区間出口の実測濃度からモデルを用いて区間入口濃度を計算すると 0.097μg/L となり、検出限界値に近似した値が得られた。

(3) 他の物質

アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジペンチル、フタル酸ジヘキシル並びにフタル酸ジプロピルについては、区間入口及び出口において全て検出限界値未満となり、検証を行うことが出来なかった。

4. 考察

実地調査結果を用いたパラメータの検証は、ビスフェノール A においてのみ実施できた。その検証において、従来は沼内に流入する対象物質の流入量の変動を平均化して検討を行っていたが、ビスフェノール A 濃度の時間的変動が激しいことから手賀沼内の水塊の移動に着目した検証を実施した。その結果、モデルの精度を向上させることができ、水塊の移動を考慮した検討の必要性が示唆された。しかし、昨年までにモデルパラメータの充実を行ったノニルフェノールについても、このように水塊の移動に着目した検証を試みたところ、1.34 倍（平均値での検証）→3.0 倍（水塊の移動を考慮した検証）と精度の向上は認められなかった。これは実地調査時の河川流量などにより対象物質の沼内滞留時間が、ノニルフェノールの調査時（6 日間）ではビスフェノール A の調査時（4 日間）より長くなっているため、沼内での対象物質の拡散や上流から下流への流れ以外の水塊の動きなどに影響されているものと考えられた。

また、計算結果から使用したパラメータ値は妥当と考えられたが、各パラメータの計算結果へ与える影響を検討したところ、水中半減期の影響が他のパラメータと比較して大きかった。ここで設定した水中半減期の値は、工業排水（排水中ビスフェノール A 最大濃度 0.8mg/L）及びその排出口下流の河川水を用いた試験結果（半減期 3 日、3.0mg/L 添加試験）¹⁰⁾から求めている。そのため、試験水中の分解に関わる微生物類がビスフェノール A の分解に馴化されている可能性が高く、一般水域に適用させるためには、実験などによって再確認を行うことが必要であると考えられた。

なお、昨年度の実地調査と比べて、本年度の手賀沼の懸濁物質量が 0.4 倍程度と少ないため懸濁物質の沈降量も見直したが、沈降量に関する文献値の最小値及び最大値を用いてもビスフェノール A の計算結果には大きな変動はなかった（1%未満）。

現状の技術で水質において検出されない（検出限界値未満の）物質については、実地調査結果を用いてパラメータの検証するのは困難である。しかし、これらの物質についても順次進められている内分泌攪乱作用などの研究結果から、環境中濃度を把握することが必要になる場合には、環境調査における分析感度を上げるための検討が必要と考えられる。

5. 参考文献

- ¹⁾ 関東農政局千葉統計情報事務所（1998）千葉農林水産統計年報
- ²⁾ 相原正義（1983）手賀沼 100 話、崙書房
- ³⁾ 平間幸雄、小林節子（1995）印旛沼、手賀沼の水質予測の試算－流入負荷量と沼内水質との関係－、千葉県水保研年報（平成 7 年度）、131-134
- ⁴⁾ 井内美郎（1991）58 湖沼汚染底質の浄化手法に関する研究、海洋・湖沼の汚染防止に関する総合研究 平成 2 年度、58-1-58-19
- ⁵⁾ 岩佐義朗編(1990)湖沼工学
- ⁶⁾ (財)化学品検査協会編(1992)化審法の既存化学物質安全点検データ集
- ⁷⁾ Ritsema, R., W.P. Cofino, P.C.M. Frintop & U.A.Th. Brinkman (1989) Trace-level analysis of phthalate esters in surface water and suspended particulate matter by means of capillary gas chromatography with electron-capture and mass-selective detection. *Chemosphere*, 18, 11/12, 2161-2175.
- ⁸⁾ Von Oepen, B., W. Kordel & W. Klein (1991) Sorption of Nonpolar and Polar Compounds to Soils: Processes, Measurements and Experience with the Applicability of the Modified OECD-Guidelines 106., *Chemosphere*, 22, 285-304
- ⁹⁾ Veith, G.D., K.J. Macek, S.R. Petrocelli & J. Carroll (1980) An Evaluation of Using Partition Coefficients and Water Solubility to Estimate Bioconcentration Factors for Organic Chemicals in Fish.; *Aquatic Toxicology*. Eaton, J.G. et al. Eds. *Am. Soc. Testing Mat.*, 116-129
- ¹⁰⁾ Dorn PB, Chou Chi-Su & Gentempo JJ(1987) DEGRADATION OF BISPENOL A IN NATURAL WATERS, *Chemosphere*, 16, 1501-1507

III 水環境挙動モデルに使用するパラメータの充実

A. 水中半減期パラメータの充実

平成 12 年度の調査において実地調査によるモデルの検証を行った結果、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルは実測値と計算結果に差（0.52 倍）があった。水中半減期が計算結果に大きな影響を与えるパラメータと考えられることから、水温の影響を考慮した試験によって確認した。ベンゾフェノン及び 4-t-オクチルフェノールは水中半減期の情報が少ないことから、パラメータ値を取得するために環境水を用いた分解性試験を実施した。パラメータの検証に用いるデータ取得のために実施した実地調査時の水温（4℃：平成 12 年度調査、8.5℃：平成 13 年度調査）での水中半減期の推定には、二つの異なった温度における水中半減期実測値をアレニウスプロット¹⁾に適応して外挿することで行った。

1. 試験方法

(1) 被験物質濃度

分解試験の初期濃度は、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルは 10 µg/L、ベンゾフェノンは 1 µg/L、4-t-オクチルフェノールは 1 µg/L とした。これら設定濃度は、「平成 12 年度全国一斉調査 一般水域（冬季）」において検出された環境濃度最高値に準じており、溶解度に関する文献値の範囲内であった（表 7）。

(2) 試験区

湖水区には、手賀沼^aの表層水を使用した。

対照区には、蒸留水（和光純薬、042-16973, HPLC grade）を使用した。試験はすべて二連で行い、①、②区（22℃対照区）、③、④区（22℃湖水区）、⑤、⑥区（10℃対照区）、⑦、⑧区（10℃湖水区）と設定した。

(3) 装置および操作

湖水区および対照区の水（13.0L）をガラス水槽（25cm×30cm×20 cm、ガラス板にて天井覆）に入れ、22℃および10℃に設定した恒温庫に蛍光灯照射下（約1万ルクス、24時間／日）で一夜静置して、馴化させたのち、1.00mLの被験物質エタノール溶液（試験濃度の 1.30×10^4 倍）を各水槽に添加した。ステンレス製ヒシヤクで充分攪拌してから15分間放置後、再び攪拌しながら水溶液を褐色ビン（1L）に採水し、これを0日目の試料とした。それ以後も採水時のみ攪拌を行い、試験区の被験物質濃度が低値となるまで最長28日間、経日的に採水を継続し、分析に供した。

(4) 半減期の計算

試験結果のうち有効な濃度測定値（検出限界値未満や試験状況により異常値として判断されたものなどを除外した値）をから、濃度対数近似直線の傾き（ $-\log_2 T$ 、最小二乗法による）から半減期（T）の計算を求めた。

モデルパラメータの検証に用いる水中半減期は、水中半減期と温度との関係が、分解速度定数（ $\lambda = \ln 2/T$ ）の対数と絶対温度の逆数が比例関係に従う（アレニウ

^a 手賀沼は、湖水水質保全特別措置法による指定湖沼の一つとして、水質保全施策が総合的に講じられている。手賀沼のCOD年間平均値（環境省）は、平成12年度まで27年連続ワースト1位であり、平成10年度で19mg/L、平成11年度で18mg/L、平成12年度で14mg/Lであった。同じく平成12年度年間平均値（千葉県）として、BOD 8.8mg/L、全窒素濃度 3.2mg/L、全磷濃度 0.26mg/Lが報告されている。これらの数値からも示されるように、手賀沼は、富栄養化が進んだ湖沼であり、春から秋にかけてアオコが発生するなど典型的な富栄養湖と見なされている。

スプロット¹⁾) とみなして、実地調査時の水温における水中半減期を推定した (図 8)。

表 7 被験物質一覧表

被験物質	フタル酸 ジ-2-エチルヘキシル	ベンゾフェノン	4- <i>t</i> -オクチルフェノール
純度 (GC)	和光一級 97%以上	和光特級 98%以上	和光一級 95%以上
CAS Registry No	117-81-7	119-61-9	140-66-9
分子量	390.56	182.22	206.33
文献値溶解度 [$\mu\text{g/L}$] (25°C)	3.40×10^2 ^{a)}	7.83×10^4 ^{b)}	1.88×10^4 ^{c)}
初期濃度 [$\mu\text{g/L}$]	10.0	1.0	1.0
環境濃度 [$\mu\text{g/L}$] ^{d)}	6.9	0.12	0.72
検出限界値 [$\mu\text{g/L}$]	0.3	0.01	0.01

a) SRC 奨励値 (DATALOG) : Howard, P. H., Banerjee, S., and Robillard, K. H., *Environmental Toxicology and Chemistry*, **4**, 653-661 (1985)

b) 文献最低値 (DATALOG) : Kühne, R., Ebert, R-U., Schmidt, G., and Schüürmann, G., *Chemosphere*, **30**, 2061-2077 (1995)

c) SRC 奨励値 (CHEMFATE)

d) 「平成 12 年度全国一斉調査 一般水域 (冬季)」環境省 (平成 13 年 10 月 3 日)

2. 濃度測定結果と半減期の計算

フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの結果は、表 8 及び図 5 に示した。ベンゾフェノンの結果は、表 9 及び図 6 に示した。4-*t*-オクチルフェノールの結果は表 10 及び図 7 に示した。

フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの水中半減期の計算にあたっては、3~5 $\mu\text{g/L}$ 付近で減少傾向が変化しており、文献によっては溶解度が 3 $\mu\text{g/L}$ 程度であることから、分解試験の設定濃度が溶解度を上回っている可能性が考えられたため、3 $\mu\text{g/L}$ 以下の濃度となる 22°Cでは 2 日目以降の、10°Cでは 3 日目以降のデータを用いた。

ベンゾフェノンの水中半減期の計算にあたっては、22°Cでは分解の進行が認め

られる 14 日目まで、10℃では 28 日目までの全データを用いた。

4-*t*-オクチルフェノールの水中半減期の計算にあたっては、22℃では検出限界値未満になる前の 5 日目まで、10℃では 14 日目までの全データを用いた。

表 8 フタル酸ジ-2-エチルヘキシル半減期試験濃度測定値 [$\mu\text{g/L}$]

	a)	0日 ^{b)}	1日	2日	3日	4日 ^{c)}	5日	6日 ^{c)}	7日	10日	14日
①	22°C	18 ^{c)}	11	6.7	5.7	2.6 ^{d)}	4.6	2.2 ^{d)}	4.8	5.8	4.5
②	対照区	18 ^{c)}	9.5	8.9	7.2	2.2 ^{d)}	5.4	2.5 ^{d)}	6.0	5.5	4.2
③	22°C	16 ^{c)}	3.9	1.6	1.2	0.4 ^{d)}	1.4	ND ^{d,e)}	0.7	0.9	1.2
④	湖水区	9.8	4.2	1.8	1.5	ND ^{d,e)}	0.8	ND ^{d,e)}	1.3	0.6	1.1
⑤	10°C	17 ^{c)}	9.5	7.7	8.2	4.3 ^{d)}	6.4	3.9 ^{d)}	6.2	7.0	5.8
⑥	対照区	18 ^{c)}	8.5	7.7	7.0	3.9 ^{d)}	5.0	3.4 ^{d)}	6.4	8.0	6.5
⑦	10°C	11	6.6	4.1	3.1	0.6 ^{d)}	2.3	0.8 ^{d)}	1.7	1.2	1.2
⑧	湖水区	11	5.6	5.0	2.1	0.8 ^{d)}	1.7	0.6 ^{d)}	2.0	1.9	1.8

a) 湖水区：手賀沼湖水、対象区：蒸留水

b) 2001年11月6日から2001年11月20日まで14日間試験

c) 採水後、凍結保存

d) 凍結保存が原因と思われる異常値につき、減少曲線(図2a)において除外した

e) 検出限界値($0.3 \mu\text{g/L}$)未満

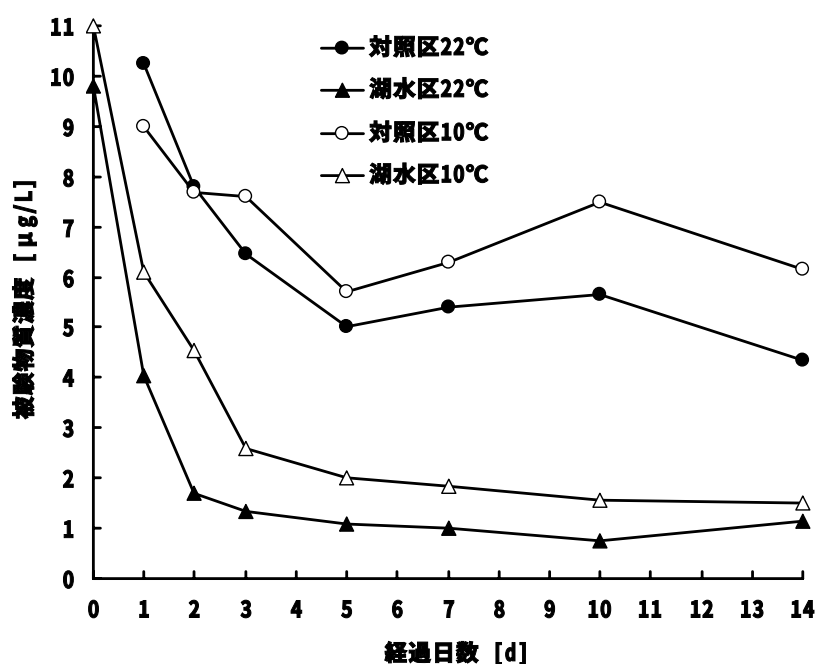


図 5 フタル酸ジ-2-エチルヘキシル 水中濃度減少曲線

表 9 ベンゾフェノン 半減期試験 濃度測定値 [$\mu\text{g/L}$]

a)		0 日	1 日	2 日	3 日	5 日	7 日	10 日	14 日	21 日	28 日
①	22°C	1.0	0.93	1.0	0.97	1.0	0.93	0.89	1.0	0.88	0.68
②	対照区	1.0	1.0	1.0	0.97	1.0	0.9	0.88	0.97	0.89	0.77
③	22°C	0.96	0.96	0.89	0.81	0.75	0.56	0.37	0.20	0.28	0.36
④	湖水区	0.91	0.92	0.85	0.81	0.74	0.57	0.42	0.29	0.35	0.08
⑤	10°C	0.96	0.98	0.96	0.92	0.97	0.86	0.86	0.96	0.87	0.66
⑥	対照区	0.98	0.98	1.0	0.94	1.0	0.9	0.85	0.98	0.84	0.59
⑦	10°C	0.92	0.91	0.90	0.86	0.88	0.76	0.69	0.77	0.54	0.27
⑧	湖水区	0.88	0.89	0.86	0.81	0.85	0.71	0.69	0.75	0.50	0.22

a) 湖水区：手賀沼湖水、対象区：蒸留水

b) 2001 年 11 月 27 日から 2001 年 12 月 26 日まで 28 日間試験

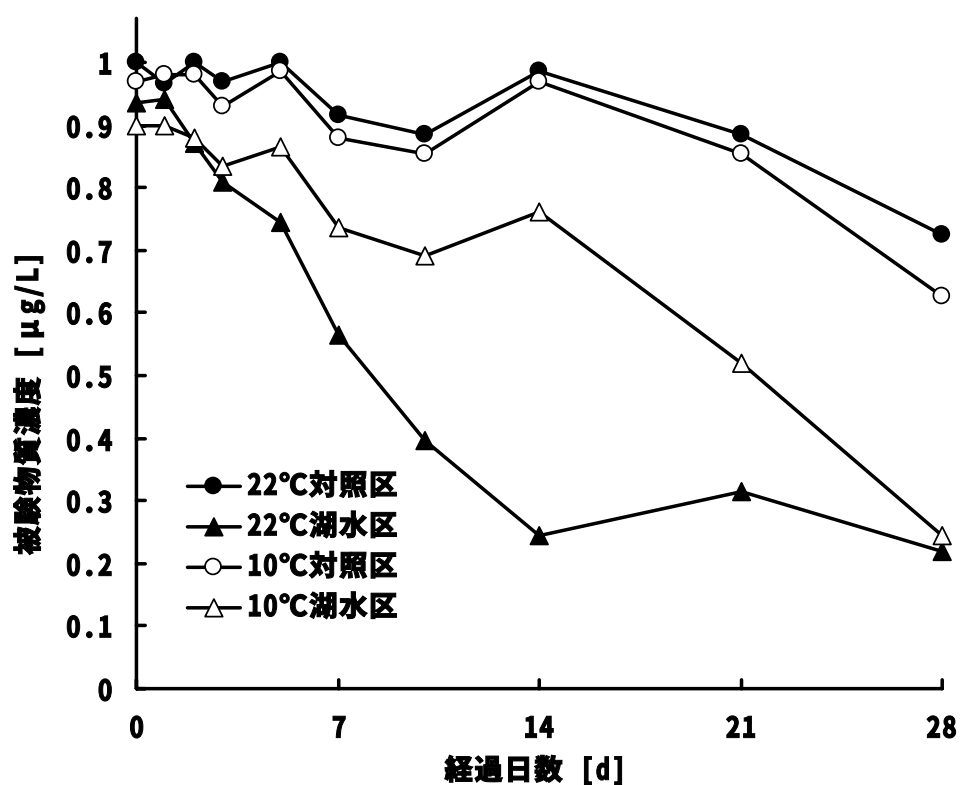


図 6 ベンゾフェノン 水中濃度減少曲線

表 10 4-t-オクチルフェノール 半減期試験 濃度測定値 [$\mu\text{g/L}$]

a)		0 日 ^{b)}	1 日	2 日 ^{c)}	3 日	4 日 ^{c)}	5 日	6 日	7 日	10 日 ^{b)}	14 日
①	22°C	1.3	1.1	1.3	1.1	0.93	0.96	0.98	0.97	0.78	0.69
②	対照区	1.2	1.1	1.4	1.1	0.93	0.93	1.0	0.95	0.89	0.67
③	22°C	1.1	0.75	0.58	0.17	0.07	0.02	ND ^{d)}	ND ^{d)}	ND ^{d)}	ND ^{d)}
④	湖水区	1.2	0.71	0.60	0.12	0.06	0.02	ND ^{d)}	ND ^{d)}	0.02	ND ^{d)}
⑤	10°C	1.0	1.1	1.3	1.1	0.94	0.97	1.1	0.99	1.0	1.1
⑥	対照区	1.2	1.2	1.4	0.98	1.0	0.98	1.0	0.97	0.91	0.91
⑦	10°C	1.3	0.94	0.87	0.42	0.34	0.13	0.06	0.04	0.03	0.02
⑧	湖水区	1.3	0.97	0.72	0.46	0.28	0.16	0.04	0.03	0.02	0.01

a) 湖水区：手賀沼湖水、対象区：蒸留水

b) 2002 年 1 月 9 日から 2001 年 1 月 23 日まで 14 日間試験

c) 採水後、凍結保存

d) 検出限界値(0.01 $\mu\text{g/L}$)未満

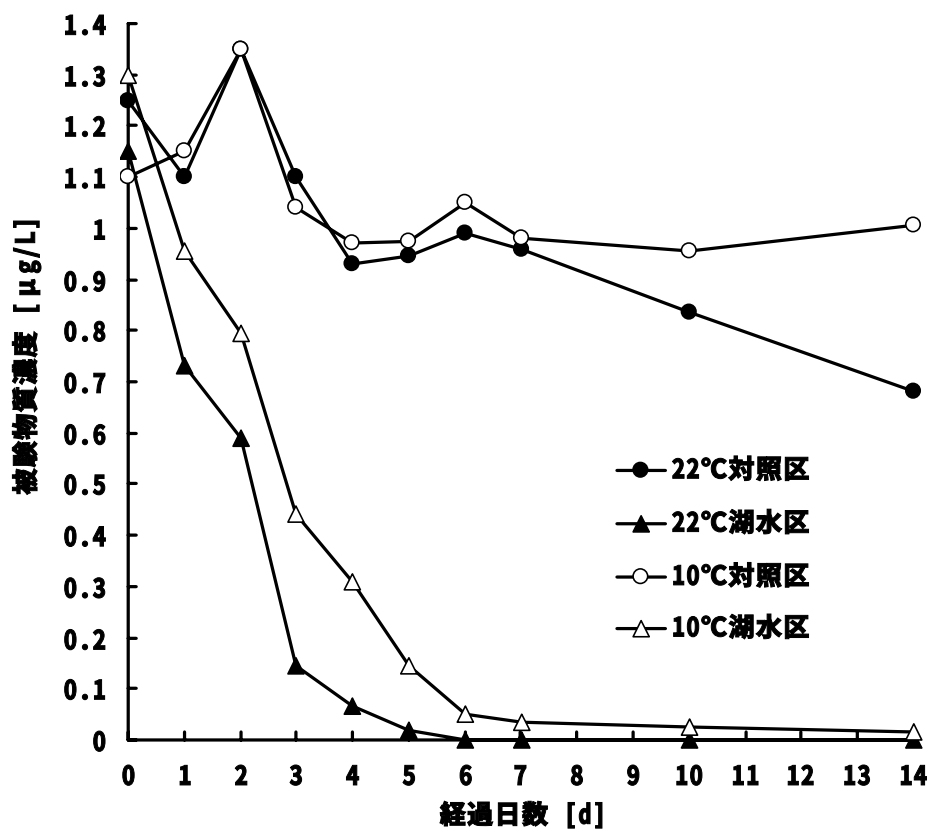


図 7 4-t-オクチルフェノール 水中濃度減少曲線

3. 環境モデル設定温度での半減期

温度と水中半減期の関係がアレニウスプロット（分解速度定数の対数 $\propto$ 絶対温度の逆数）に従うと仮定し、2つの温度における分解速度定数から外挿して実地調査時の水温における水中半減期を求めた。その結果、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルは4℃（平成12年度調査データ）で21日、ベンゾフェノン⁴は4℃で28日、4-t-オクチルフェノールは4℃で3.2日及び8.5℃（平成13年度調査データ）で2.2日と推定された（表11）。

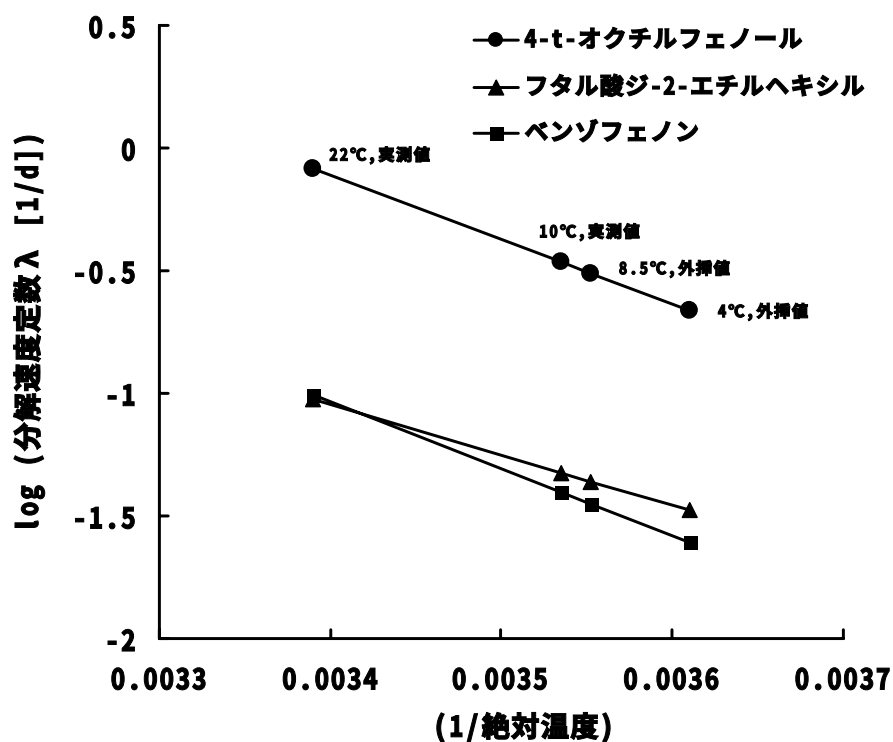


図 8 分解速度定数の対数値近似直線

表 11 各物質の半減期

被験物質名	試験水	温度 [°C]	半減期 T [日]	出典	備考
フタル酸 ジ-2-エチルヘキシル	手賀沼	22	7.3	本試験	推定値
		10	15		
		4	21		
	Rhine River	25	3	文献 ²⁾	
	Fish-Pesticide 研究所内淡水池	22	5	文献 ³⁾	
	多摩川	25	3	文献 ⁴⁾	
	Little Dixie Lake	22	14	文献 ⁵⁾	
ベンゾフェノン	手賀沼	22	7.0	本試験	推定値
		10	18		
		4	28		
	準 OECD	25	分解を認めず	文献 ⁶⁾	
4-t-オクチルフェノール	手賀沼	22	0.84	本試験	推定値 推定値
		10	2.0		
		8.5	2.2		
		4	3.2		
	Colder River	20	8	文献 ⁷⁾	
	Thames River	20	11-20		
	Aire River	20	51		

4. 考察

フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの 22°Cにおける水中半減期として 7.3 日が得られ、文献値の範囲（3～14 日）にあった。平成 12 年度には文献値の幾何平均値である 7.6 日を用いたが、今回の試験結果から外挿して求めた 4°Cにおける水中半減期 21 日を用いて再検証するとモデルの整合性が改善（0.52→0.92）され、パラメータの精度が高まったと考えられた（表 12）。

ベンゾフェノンの平成 12 年度に使用した水中半減期は、モデル河川における推計値（26 日）⁹⁾を用いた。今回の試験結果から 4°Cにおける水中半減期は 28 日となりパラメータの変更の影響はほとんどないが、実証に基づいたパラメータを得ることができた（表 13）。

4-t-オクチルフェノールの 22°Cにおける水中半減期として 0.84 日が得られ、文献値と比較して短い値となった。今回、試験から求められた水中半減期は昨年度得られたノニルフェノールの水中半減期（1.52 日、22°C）と比較して、妥当であると考えられた。平成 12 年度においてはオクチルフェノールの水中半減期に関する文献情報が得られなかったため、ノニルフェノールの文献値から仮に 14 日と設定して検証を行った。今回の試験結果から 4°Cにおける水中半減期 3.2 日を用いて計算すると、計算値は実測値に比べて小さくなった。（表 14）。環境中での前駆物質からの生成も考慮する必要があると考えられるため、次項において検討を行った。

表 12 フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの計算結果

半減期 (日)	手 賀 沼							
	1 日目	2 日目	3 日目	4 日目	5 日目	6 日目	7 日目	1 週間 平均値
7.6	△	△	△	△	0.43	0.21	0.14	0.52
20.9	△	△	△	△	0.84	0.38	0.30	0.93

表中の値は（検証区間出口の計算値／検証区間出口の実測値）である。

検証に用いた実測地は H12 年度実地調査結果を用いた。

平均値の計算にあたっては、検出限界値未満は検出限界値の 1/2 値を用いた。

△：検証区間入口または出口で検出限界値未満であったため、検証が行えなかったことを示す。

表 13 ベンゾフェノンの計算結果

半減期 (日)	手 賀 沼							
	1 日目	2 日目	3 日目	4 日目	5 日目	6 日目	7 日目	1 週間 平均値
26	0.29	0.34	0.21	△	1.8	0.82	0.26	0.52
28	0.30	0.34	0.22	△	1.9	0.84	0.27	0.53

表中の値は（検証区間出口の計算値／検証区間出口の実測値）である。

検証に用いた実測地は H12 年度実地調査結果を用いた。

平均値の計算にあたっては、検出限界値未満は検出限界値の 1/2 値を用いた。

△：検証区間入口または出口で検出限界値未満であったため、検証が行えなかったことを示す。

表 14 4-t-オクチルフェノールの計算結果

半減期 (日)	手 賀 沼							
	1 日目	2 日目	3 日目	4 日目	5 日目	6 日目	7 日目	1 週間 平均値
14	△	△	△	1.6	0.67	1.6	0.31	2.2
3.2	△	△	△	0.26	0.10	0.26	0.05	0.36

表中の値は（検証区間出口の計算値／検証区間出口の実測値）である。

検証に用いた実測地は H12 年度実地調査結果を用いた。

平均値の計算にあたっては、検出限界値未満は検出限界値の 1/2 値を用いた。

△：検証区間入口または出口で検出限界値未満であったため、検証が行えなかったことを示す。

5. 参考文献

- ¹⁾ Mill, T.M.,: Laboratory Protocols for Evaluating the Fate of Organic Chemicals in Air and Water. EPA68-03-2227, US Environmental Protection Agency, Wshington DC. p28 (1981)
- ²⁾ Furtmann, K. : Phthalate in der Aquatischen Umwelt, Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen. Dusseldorf. 197 and Appendices (1993)
- ³⁾ Schouten, M. J., Peereboom, J. W. C., and Brinkman, U. A. Th. Liquid Chromatographic Analysis of Phthalate Esters in Dutch River Water. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **7**, 13-23 (1979)
- ⁴⁾ Association of Plasticizer Industry. Investigation Report on the Examination of the Degradation of Phthalate (PAE) by River Water. Tokyo, (November, 1994)
- ⁵⁾ Johnson, B. T. and Lulves, W. Biodegradation of Di-*n*-Butyl Phthalate and Di-2-Ethylhexyl Phthalate in Freshwater Hydrosol. *Journal of Fisheries Research Board Canada*, **32**, 333-339 (1975)
- ⁶⁾ Chemical Inspection and Testing Institute, Japan. Biodegradation and Bioaccumulation Data of Existing Chemicals Based on the CSCL Japan. CR No. 4-125 (October, 1992)
- ⁷⁾ Johnson, A.C., White, C., Bhardwaj, and Jürgen, M. D. Potential for octylphenol to biodegradable in some English rivers. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **19**, 2486-2492 (2000)
- ⁸⁾ Lyman WJ, Reehl WF and Rosenblatt DH: Handbook of Chemical Property Estimation Methods. -Environmental Behavior of Organic Compounds-, American Chemical Society, 15-1-15-29 (1990)

B. オクチルフェノールエトキシレートの存在状況と水環境挙動モデルの充実

前項の試験によって得たオクチルフェノールの水中半減期を用いて、モデルの検証を行ったところ計算結果が実測値より低くなったため、環境中での前駆物質からの生成も考慮する必要があると考えられた。

平成 12 年度の調査において、環境中におけるノニルフェノールエトキシレート（以下 NPnEO）からのノニルフェノールの生成を検討し、ノニルフェノールの環境挙動モデルの充実を図った（計算結果と実測値の比：1.49→1.34）。オクチルフェノールも同様に環境中においてオクチルフェノールエトキシレート（以下 OPnEO）の分解によって生成されているものと考えられるため、手賀沼における OPnEO の存在状況に関する現地調査及び分解に関する既存知見の収集を行い、環境挙動モデルの充実を図った。

1. オクチルフェノールエトキシレートの存在状況

水中の OPnEO は河川から流入し、手賀沼内の上流～下流へと次第に分解を受けながら移動し、生成したオクチルフェノールは底質へ蓄積しているものと考えられた（図 9、濃度測定結果は「参考資料：実地調査結果」参照）。

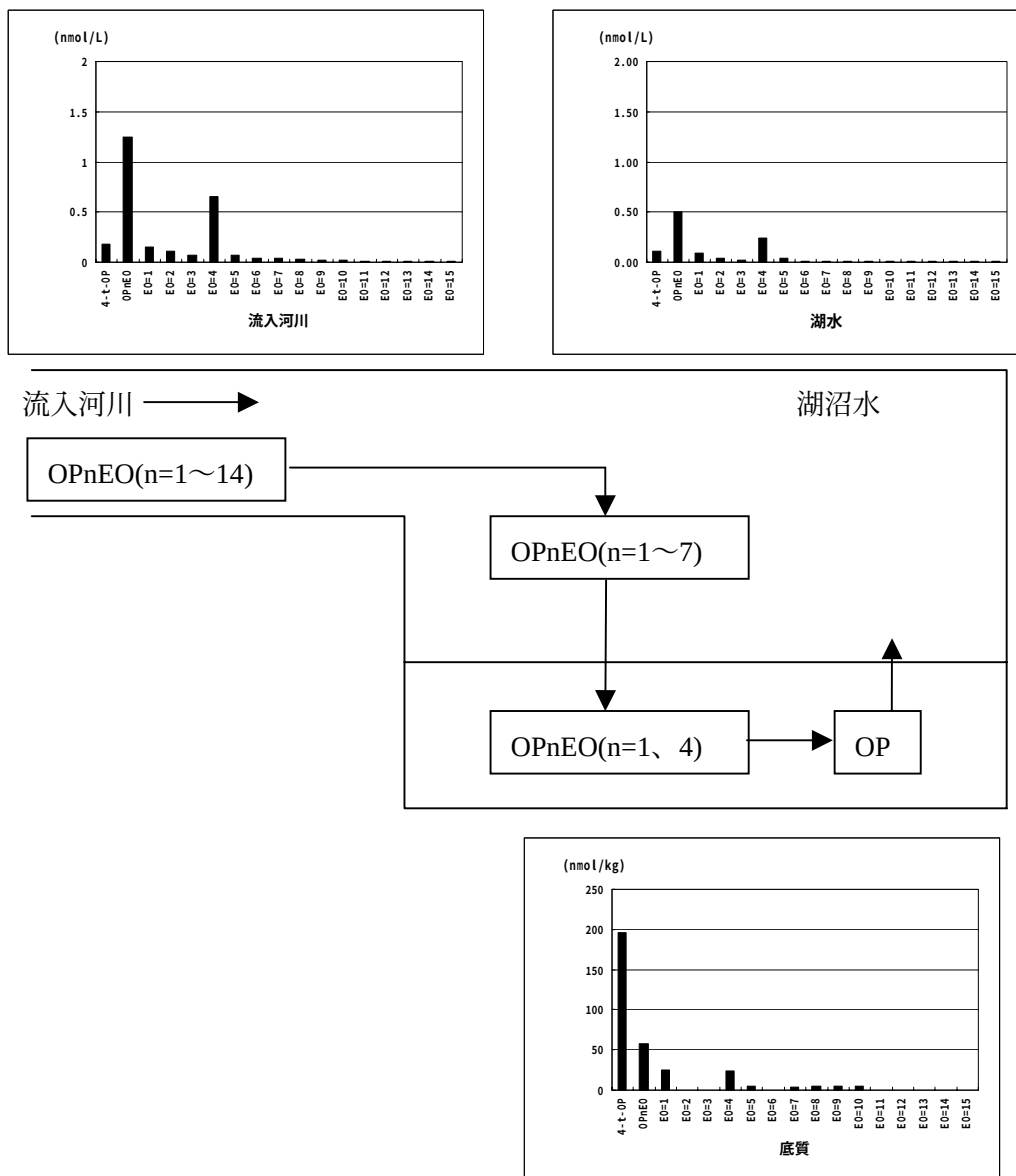


図 9 手賀沼における OPnEO の分解挙動の概念

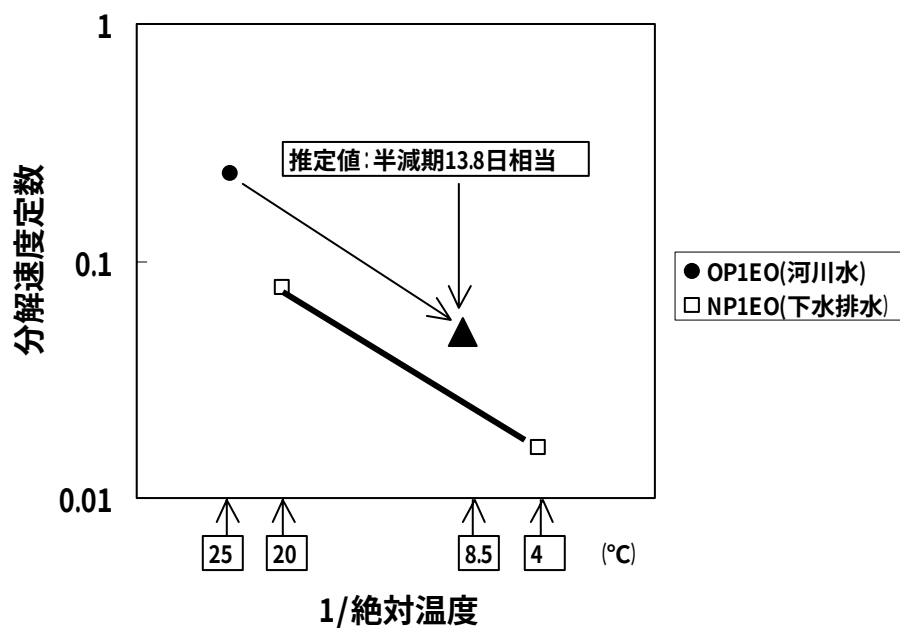
2. オクチルフェノールエトキシレートの分解性

OPnEO の分解性に関する知見を表 15にまとめた。

OPnEO の分解性に関する情報が少ないため、河川水を用いた試験結果の報告¹⁾による水温 23.5℃での OP1EO の分解半減期 3 日間から、モデルの検証に用いる水中半減期を推測した。下水処理排水を用いた NP1EO の分解反応定数と温度の関係¹⁾がアレニウスプロット（分解速度定数の対数 $\propto$ 絶対温度の逆数）に従うと仮定して、河川水における OP1EO でもその関係が適用されるとした。手賀沼の調査時の水温 8.5℃における分解半減期を推定したところ、OP1EO の 8.5℃（手賀沼調査時の水温）における分解半減期は 13.8 日と計算された。この値をモデルに使用する水中半減期として仮に用いた。

表 15 オクチルフェノールエトキシレートの分解性に関する知見

媒体	EO モル	結果	試験条件等	出典
河川水	1	3 日間で 50%が分解した。 計算される半減期は 3 日間	好気条件 振とう培養	1)
河川水	2	3 日間で 60%が分解した。 計算される半減期は 2.3 日間	好気条件 振とう培養	1)
河川水	3	3 日間で 60%が分解した。 計算される半減期は 2.3 日間	好気条件 振とう培養	1)
活性汚泥	平均 1.5	半減期 10.7 日（完全分解）	OECD 301B 22℃	2)
活性汚泥	平均 9	半減期 10.2 日（完全分解）	OECD 301B 22℃	2)



下水処理排水を用いた試験において NP1EO の分解反応速度と温度の関係がアレニウスプロットに従い、河川水における OP1EO でも適用されると仮定して、河川水を用いた OP1EO 分解試験結果の報告¹⁾から河川における OP1EO の 8.5°Cにおける分解半減期（13.8 日）を推定した。

図 10 OP1EO の分解速度と温度の関係

3. 水環境挙動モデル

(1) モデル化する挙動と環境及び基礎式

平成 12 年度に検討したノニルフェノールエトキシレートと同様とした。

(2) 評価環境に関するパラメータ

評価環境に関するパラメータの値は、主に現場調査より得られた実測値を用い、実測値の得られなかったものについては表 16に示す文献値等を用いた。

(3) 物性に関するパラメータ

水中半減期は、前項の生分解性試験より得た値を用いた。その他のパラメータについては、平成 12 年度に用いた値と同様とした(表 17)。

表 16 評価環境に関するパラメータの値

(手賀沼)

パラメータ	検証区間 A	検証区間 B	検証区間 C	単位	出典
C_f 漁獲量	1.1×10			(g/s)	3)
— 堆積速度	9.5×10^{-11}			(m/s)	4)
— 面積	8.1×10^5	7.3×10^5	1.4×10^6	(m ²)	*
— 平均水深	1.0	0.7	1.2	(m)	5)
t 滞留時間	7.8×10^4	4.9×10^4	1.6×10^5	(s)	—

* 面積は、国土地理院地形図(25000 分の 1)より読み取った。

表 17 物性に関するパラメータの値

物 質	水中半減期	底質中半減期	log K _{oc}	BCF
オクチルフェノール	1.4 日	1.4 日	4.42	776
OPnEO(n=1~15)	—	13.8 日	—	—

(4) モデルの計算

実測値より求めた区間入口の対象物質質量から、区間出口における対象物質質量、区間内の挙動ごとの移行量を計算した。モデルの検証には実地調査結果を用いた。調査結果については12月5～11日の7日間の平均値を用いた。

(5) モデルの検証区間

手賀沼の形状やオクチルフェノールの濃度分布を参考に、3つの検証区間を設定してモデルの検証を行った(図11)。

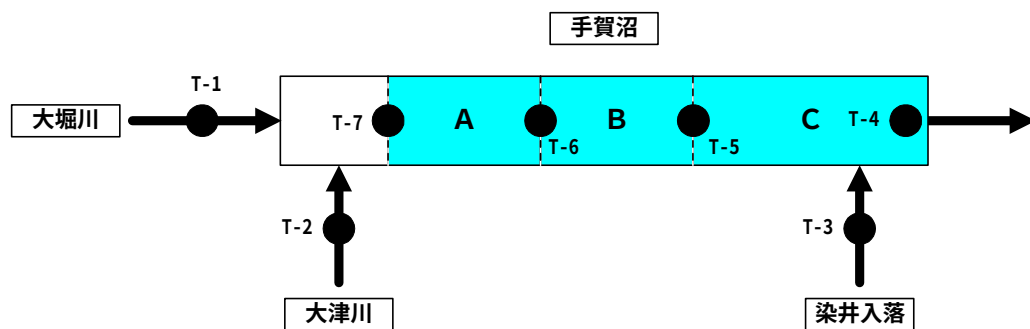


図 11 手賀沼の検証区間

4. 考察

昨年度構築したモデルを、今年度の実地調査結果を用いて計算し検証を行った。この計算結果と実測値を比較した(表 18)。

実地調査結果から、底質において前駆物質である OP1EO からオクチルフェノールが生成していると仮定してモデルを構築した結果、計算結果はわずかに改善されただけであった。オクチルフェノールの生成速度 (OP1EO の分解半減期) は文献値から 13.8 日と設定したが、仮に 1 日と設定しても計算結果は変わらなかった。これは、底質において生成したオクチルフェノールはそのまま底質に吸着していると考えられるためである。

水中にも OP1EO が存在することから、底質中に加えて水中でもオクチルフェノールが生成するモデルを構築した。水中におけるオクチルフェノールの生成速度 (OP1EO の分解半減期) を 13.8 日とすると計算結果はほとんど変わらなかったが、生成速度を仮に 1 日と設定すると計算結果は 0.86 倍と改善された。

しかし、OPnEO からオクチルフェノールへの分解経路や生成速度については仮定が多いため、OPnEO からオクチルフェノールへの分解生成の詳細について検討が必要であると考えられた。特に水中でのオクチルフェノールの生成速度が計算結果へ与える影響は大きかったことから、生成速度に関する検討を行う必要があると考えられた。

なお、懸濁物質沈降量及び漁獲量のパラメータについても検討したが、いずれも計算結果に大きな影響を与えなかった。

表 18 前駆物質からの生成を考慮した場合モデルの計算結果

	底質での前駆物質からの生成を		水質での生成も 考慮した場合
	考慮しない場合	考慮した場合	
A 区間	0.78 倍	0.79 倍	0.96*
B 区間	0.61 倍	0.62 倍	0.83*
C 区間	0.43 倍	0.44 倍	0.86*

注：表中の値は、(検証区間出口の計算結果)／(検証区間出口の実測値)である。

検証には H13 年度実地調査結果を用いた。

*：生成速度（OP1EO の分解半減期）を仮に 1 日と設定した。

5. 参考文献

- 1) Ahel, M. : Biogeochemical Behaviour of Alkylphenol Polyethoxylates in the Aquatic Environment. A dissertation submitted to the University of Zagreb. pp.200 (1987)
- 2) Staples, C.A., C.G.Naylor, J.B.Williams and W.E.Gledhill : Ultimate Biodegradation of Alkylphenol Ethoxylate Surfactants and Their Biodegradation Intermediates, Environ. Toxy.ico. Chem., 20, 2450-2455 (2001)
- 3) 関東農政局千葉統計情報事務所（1998）千葉農林水産統計年報
- 4) 井内美郎（1991）58 湖沼汚染底質の浄化手法に関する研究、海洋・湖沼の汚染防止に関する総合研究 平成 2 年度、58-1-58-19
- 5) 小林節子、楠田隆（1985）手賀沼における汚染泥の堆積と性状、千葉県水保研年報（昭和 58 年度）、153-162

IV 水生生物への濃縮性と移行経路

平成 12 年度に優先的にリスク評価に取り組むとした 8 物質のうちフタル酸ジシクロヘキシルは、魚類への濃縮性に関する実測値の報告がなく、log K_{ow} 値（6.2、計算値¹）から生物濃縮係数 16900 が得られたが、他のフタル酸エステル類（フタル酸ジ-2-エチルヘキシル：1～29.7²）、フタル酸ジ-n-ブチル：12³）と比較して高い値であったため、魚類への濃縮計数の実測値を得るために試験を実施した。

1. 試験方法

OECD の「305 生物濃縮：魚による流水式試験」を参考に、実環境に近い曝露濃度条件を設定して試験を行った。

ア 試験物質

フタル酸ジシクロヘキシル

イ 試験区分（濃度設定）

試験区分は 4 区分とした（表 20）。

表 20 生物濃縮試験 試験区分

区分	飼育水条件	餌料条件
1 区	添加なし	添加なし
2 区	5μg/L フタル酸ジシクロヘキシル	添加なし
3 区	5μg/L フタル酸ジシクロヘキシル	100μg/kg フタル酸ジシクロヘキシル
4 区	50μg/L フタル酸ジシクロヘキシル	添加なし

フタル酸ジシクロヘキシルは、環境水中ではほとんど検出されないため、環境中濃度を参考にした濃度設定は出来なかった。そのため、濃縮性が非常に低いといえる 10 以下の生物濃縮計数でも十分に検出できるように、魚体内濃度検出限界値（10μg/kg）から最低濃度区分を設定し、その 10 倍濃度区をあわせて設定した。

また、環境水中からの濃縮と共に餌からの濃縮を検討するために、フタル酸ジシクロヘキシル含量を調整（約 $100\mu\text{g/kg}$ ）した餌を与える試験区（3区）を設定した。飼料濃度は約 $100\mu\text{g/kg}$ 、水質の試験濃度は低濃度区と同じとした。

なお、フタル酸ジシクロヘキシルは DMSO（ジメチルスルホキシド）に溶解して添加した。DMSO の飼育水中での最終濃度は 0.01% であった。

ウ 試験装置

試験にはステンレス水槽（ $350\times 600\times 650\text{mm}$ 、内側ガラス張り）を用い、100L の飼育水を満たして使用した。

飼育水槽へ供給するフタル酸ジシクロヘキシル（対象区は DMSO のみ）は、それぞれ飼育水条件の 10 倍濃度の原液を作成して各区に用意した 15L の薬液槽から毎分 80mL で 1L の混合槽に供給し、毎分 800mL で供給される希釈水と混合した後、飼育水槽に供給した。

全ての配管、水槽類、ポンプの材質にはステンレススチール、ガラス、テフロン（一部の配管ジョイント部分はシリコン）を用いた。

エ 試験水・餌

飼育水（希釈水）は、上水を $0.2\mu\text{m}$ のフィルターでろ過した後、活性炭カートリッジにより脱塩素したものをを用いた。

餌はこい稚魚用配合飼料（こい 4 号：日本農産工業）を用いた。

なお、試験に用いた飼育水（検出限界値： $0.1\mu\text{g/L}$ ）及び餌（検出限界値： $10\mu\text{g/kg}$ ）のフタル酸ジシクロヘキシル濃度が検出限界値未満であることは、事前に確認し、農薬等の有害物質についても存在しないことを確認した。

オ その他の飼育条件

その他の飼育条件は表 21 に示した。

表 21 飼育条件

項目	設定値	実測値
飼育水槽水温	22℃	19.1 ～ 20.7 °C
pH	—	6.6 ～ 7.2
溶存酸素量	—	64 ～ 100 %
給餌量	体重の 1%×2 回／日	—

カ 魚類

試験には養魚場から入手したコイ（平均体重 22g、平均体長 8.7cm）を用いた。試験に先立って魚体内のフタル酸ジシクロヘキシル濃度が検出限界値未満であることを確認し、28 日間の馴致飼育を行った。各試験区に 70 匹前後のコイを用いた。

キ 試験の実施

（ア）取込試験

各試験区で試験開始後の、1、2、4、8、14 及び 28 日目に各試験区 5 匹ずつのコイを取り上げ、速やかに冷凍保存して、分析に供した。

（イ）排出試験

取込試験開始後 28 日目に全ての飼育水及び餌をフタル酸ジシクロヘキシル無添加のものに切り替え、0.5（12 時間目）、1、2 及び 4 日目に、各試験区 5 匹ずつのコイを取り上げ、速やかに冷凍保存して、分析に供した。

2. 試験結果

各試験区の取込試験における飼育水のフタル酸ジシクロヘキシル濃度の実測値は表 23に、取込試験及び排出試験の魚体内濃度はそれぞれ表 24及び表 25に、フタル酸ジシクロヘキシルを添加した餌の実測濃度は表 26に、

試験開始時と終了時における魚体中の粗脂肪率は表 27に、取り込み曲線及び排出曲線は図 12及び図 13に示した。

対照区（1 区）の結果から、使用した飼育水及び餌に含まれる可能性のある検出限界値未満のフタル酸ジシクロヘキシルの影響は認められなかった。

フタル酸ジシクロヘキシルに曝露した試験区（2～4 区）では速やかにフタル酸ジシクロヘキシルが取り込まれ、1 日目までには定常状態に達した（図 12）。定常状態における飼育水及び魚体内のフタル酸ジシクロヘキシル濃度から生物濃縮係数（BCF_{ss}=定常状態に達した後の平均魚体内濃度／定常状態に達した後の平均水中濃度）を求めた（表 22）。

4 区（高濃度区）の BCF_{ss} は 50 と、2 区（低濃度区）の 85 と比べて有意（ $p<0.05$ ）に低い値が得られた。

餌からの取り込みを検討するために低濃度の曝露に加えて餌にもフタル酸ジシクロヘキシルを混入した 3 区の BCF_{ss} は 96 となり、2 区の 85 と比べて高い値となったが有意差（ $p<0.05$ ）は認められなかった。

表 22 生物濃縮係数と取込・排出速度定数

試験区	定常状態			排泄速度定数	取込速度定数
	飼育水濃度	魚体内濃度	生物濃縮係数	k_2	k_1
	μg/L	μg/kg		day ⁻¹	day ⁻¹
2 区（低濃度）	2.6	220	85	2.23	127
3 区（低濃度+餌）	2.3	220	96	1.87	125
4 区（高濃度）	30	1500	50	1.78	100

※ 定常状態の濃度平均は、1～28 日のデータを用いた。

※ $k_1=(C_f \times k_2) / (C_w \times (1-e^{-k_2 t}))$ （ C_f ：取り込み曲線から読む時間 t における魚体内濃度、 C_w 水中濃度）

表 23 飼育水のフタル酸ジシクロヘキシル濃度

(単位：μg/L)

	曝露日数								標準偏差
	0	1	2	4	8	14	28	平均	
1区	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-
2区	3.2	3.2	3.3	2.2	2.1	2.1	2.6	2.6	0.6
3区	2.6	3.4	2.5	1.9	1.9	2.2	1.6	2.3	0.6
4区	29	52	28	27	23	20	27	29	10

検出限界値：0.1μg/L、「N.D.」：検出限界値未満

表 24 魚体内のフタル酸ジシクロヘキシル濃度（曝露試験）

(単位：μg/kg)

		曝露日数						
		0	1	2	4	8	14	28
1区	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2区	1	—	200	170	180	82	230	210
	2	—	270	330	270	150	210	400
	3	—	140	160	250	390	67	220
	4	—	310	360	330	280	200	250
	5	—	80	140	180	220	210	200
3区	1	—	260	410	160	450	130	130
	2	—	150	91	210	240	150	320
	3	—	220	470	83	220	210	130
	4	—	140	460	260	200	330	160
	5	—	170	130	220	200	180	220
4区	1	—	1300	2800	2500	1700	1900	1500
	2	—	2400	560	2600	170	400	1500
	3	—	2000	1900	820	1600	990	1200
	4	—	3200	1900	700	220	350	1600
	5	—	1000	4200	770	700	940	1300

検出限界値：10μg/kg、「N.D.」：検出限界値未満