

図 1 (1) フガシティーモデル(レベル)による推定濃度と検出限界値

注：各物質の検出限界値は、「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」(平成 10 年、環境庁水質保全局)による値を採用した。ただし、印の物質については、POPs 対策検討会において、POPs 汚染実態解析全国調査の一環として分析法等の調査手法の改善が検討されており、さらに高感度の分析法による調査を開始している。

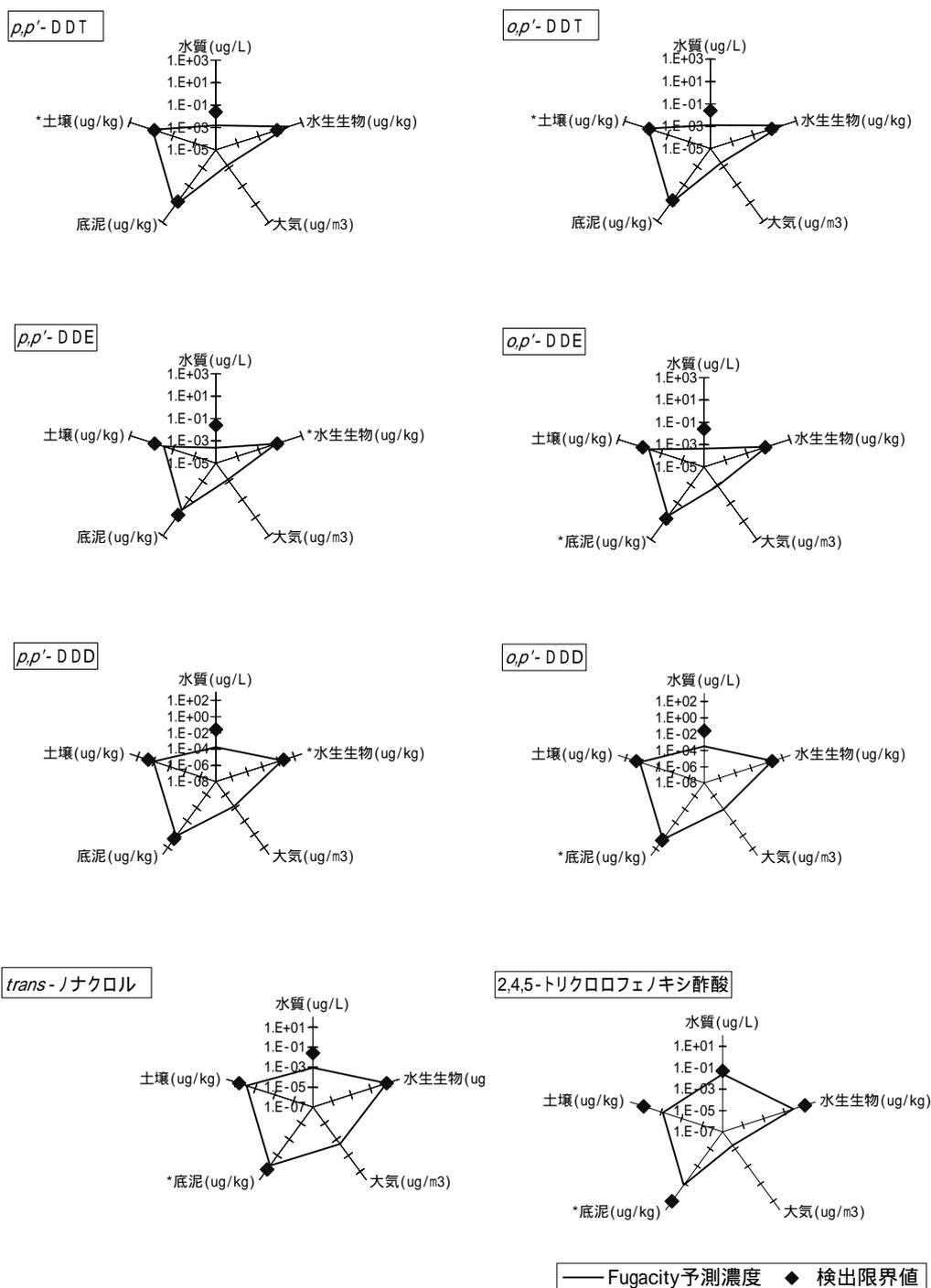
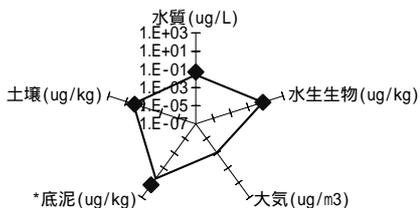


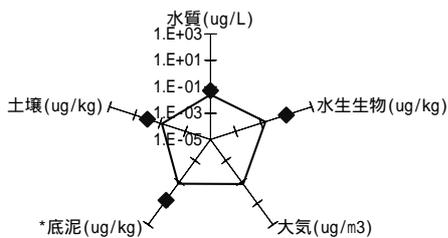
図 1 (2) フガシティーモデル(レベル)による推定濃度と検出限界値

注：各物質の検出限界値は、「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」(平成 10 年、環境庁水質保全局)による値を採用した。ただし、印の物質については、POPs 対策検討会において、POPs 汚染実態解析全国調査の一環として分析法等の調査手法の改善が検討されており、さらに高感度の分析法による調査を開始している。

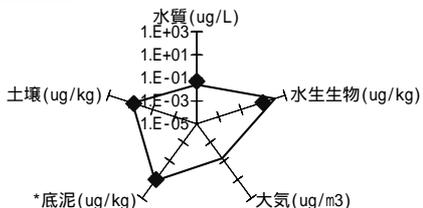
エチルパラチオン



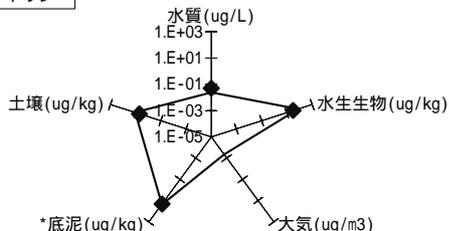
1,2-ジブromo-3-クロロプロパン



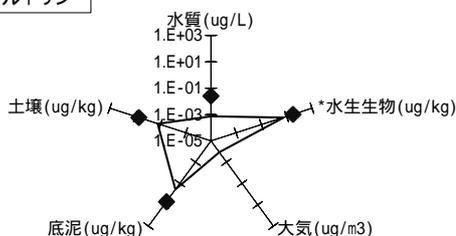
アルドリン



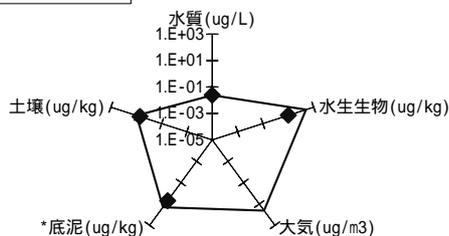
エンドリン



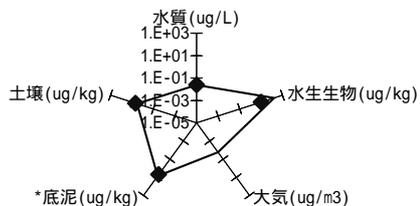
ディルドリン



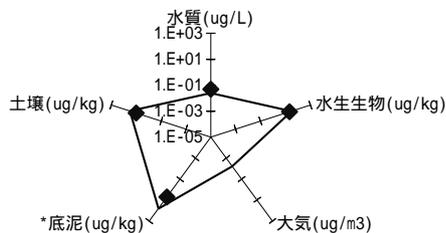
ヘプタクロル



ヘプタクロルエポキシサイド



メトキシクロル

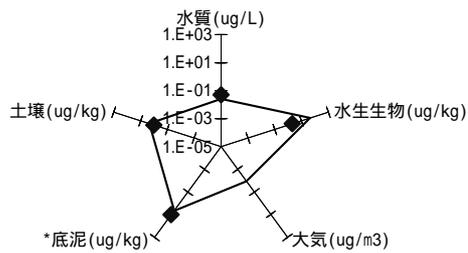


— Fugacity予測濃度 ◆ 検出限界値

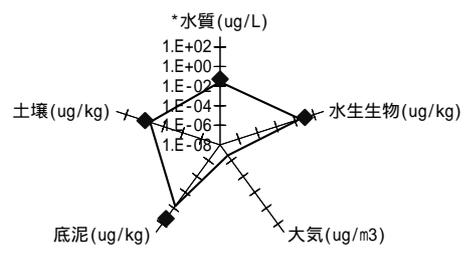
図 1 (3) フガシティーモデル(レベル)による推定濃度と検出限界値

注：各物質の検出限界値は、「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」(平成 10 年、環境庁水質保全局)による値を採用した。ただし、印の物質については、POPs 対策検討会において、POPs 汚染実態解析全国調査の一環として分析法等の調査手法の改善が検討されており、さらに高感度の分析法による調査を開始している。

ニトロフェン



ピンクロゾリン

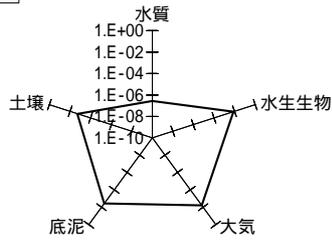


— Fugacity予測濃度 ◆ 検出限界値

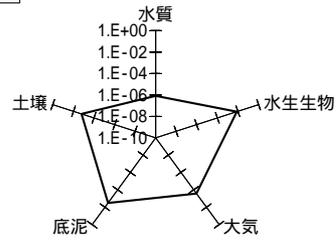
図 1 (4) フガシティーモデル(レベル)による推定濃度と検出限界値

注：各物質の検出限界値は、「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」(平成 10 年、環境庁水質保全局)による値を採用した。ただし、印の物質については、POPs 対策検討会において、POPs 汚染実態解析全国調査の一環として分析法等の調査手法の改善が検討されており、さらに高感度の分析手法による調査を開始している。

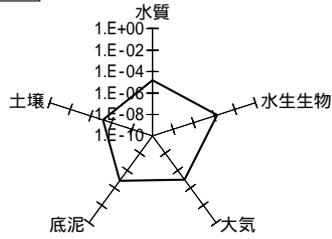
マイレックス



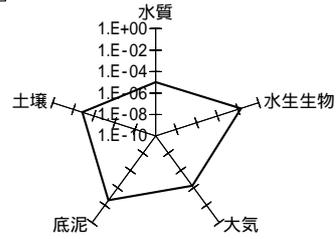
トキサフェン



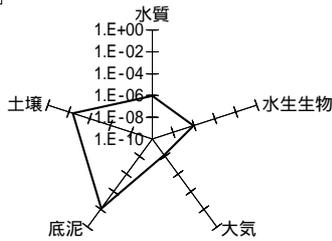
アルディカーブ



キーボン



メチラム



— Fugacity相対濃度

図2 フガシティーモデル(レベル)による計算結果(相対濃度)

II 水環境挙動モデルに使用するパラメータの充実

1. 水中半減期パラメータの充実

平成 13 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、オクチルフェノールについては、4-t-オクチルフェノールモノエトキシレートが水中に存在すること及び水中での前駆物質からの生成速度の計算結果へ与える影響が大きかったことから、モデルの精度向上のためには水中における 4-t-オクチルフェノールの生成に関する検討が必要と考えられた。ノニルフェノールについても同様の過程が存在すると考えられるため、検討が必要と考えられた。

ビスフェノールAについては、水中半減期のパラメータ値が計算結果へ与える影響が大きいこと、既存の報告値は一般水域の条件とは異なると考えられることから、河川・湖沼水を用いた試験によって水中半減期の再確認を行う必要性があるものと考えられた。

フタル酸ジシクロヘキシル、オクタクロロスチレンについては、環境水中での水中半減期についての報告がほとんど見当たらないことから、試験による確認を行う必要性があるものと考えた。

以上のことから、ノニルフェノールモノエトキシレート、4-t-オクチルフェノールモノエトキシレート、ビスフェノール A、フタル酸ジシクロヘキシル及びオクタクロロスチレンの水中半減期に関するパラメータ値を求めるために、環境水を用いた分解試験を実施した。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⁾に適用して外挿することで行った。

(1) 試験方法

ア 被験物質濃度

分解試験の初期濃度は、フタル酸ジシクロヘキシル 5.0 µg/L、ビスフェノールA 2.0 µg/L、オクタクロロスチレン 1.0 µg/L、4-*t*-オクチルフェノールモノエトキシレート 1.0 µg/L、4-ノニルフェノールモノエトキシレート 5.0 µg/L とした。これら被験物質濃度の設定には、溶解度に関する文献値、検出限界値、環境中濃度を考慮して設定した(表3)。

表 3 被験物質一覧表

被験物質	フタル酸ジシクロヘキシル	ビスフェノールA	オクタクロロスチレン	4- <i>t</i> -オクチルフェノールモノエトキシレート	4-ノニルフェノールモノエトキシレート
純度(GC)	和光特級 99.0%以上	和光一級 99.0%以上	東京化成 99.0%以上	関東化学 99.5%以上	関東化学 99.5%以上
CAS 登録番号	84-61-7	29082-74-4	80-05-7	-	-
分子量	330.41804	379.712	228.2902	250.38	264.41
環境中濃度 [µg/L]	ND ^{a)}	ND - 0.56 ^{a)}	ND ^{a)}	ND - 0.07 ^{b)}	ND - 6.05 ^{c)}
試験区初期濃度 [µg/L]	5.0	2.0	1.0	1.0	5.0
検出限界値 [µg/L]	0.1	0.01	0.01	0.01	0.2

a) 「平成13年度 水環境中の内分泌攪乱化学物質(いわゆる環境ホルモン)実態調査結果の概要」(環境省、平成14年10月)

b) 「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」(環境省、平成14年10月)

c) 「平成12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」(環境省、平成13年10月)

イ 試験区

フタル酸ジシクロヘキシル、ビスフェノールA及びオクタクロロスチレンの試験区には手賀沼^aの表層水を、対照区には蒸留水（和光純薬、042-16973, HPLC grade）を使用した。被験物質は、試験区および対照区のいずれにも添加した。

一方、4-t-オクチルフェノールモノエトキシレート及び4-ノニルフェノールモノエトキシレートの試験に際しては、試験水に含まれるエトキシレートの長鎖長からの分解によって被験物質の増加が考えられることから、試験区および対照区の両方に手賀沼の表層水を使用し、試験区にのみ被験物質を添加した。

試験はすべて二連で行い、区(22 対照区)、区(22 試験区)、区(10 対照区)、区(10 試験区)と設定した。

ウ 装置および操作

試験区および対照区の水(13.0L)をガラス水槽(25cm×30cm×20cm、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、被験物質のエタノールまたはアセトン溶液(1.0-4.0mL)を各水槽に添加した。ステンレス製ヒシャクで充分攪拌してから10分間放置後、再び攪拌しながら水溶

^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(平成12年度で14mg/L)であったが、平成13年度には11mg/Lに改善されワースト一位を免れた。同じく平成13年度年間平均値(千葉県)として、BOD 7.9mg/L、全窒素濃度 3.2mg/L、全燐濃度 0.23mg/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。

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。

エ 半減期の計算

試験結果のうち検出限界値以上の濃度の対数近似直線を描きその傾き（ $-\log_2/T$ 、最小二乗法による）から半減期（ T ）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（ $k = \ln 2/T$ ）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。

(2) 濃度測定結果と半減期の計算

フタル酸ジシクロヘキシルの結果は、表4及び図3に示した。ビスフェノールAの結果は、表5及び図4に示した。オクタクロロスチレンの結果は、表6及び図5に示した。4-t-オクチルフェノールモノエトキシレートの結果は、表7及び図6に示した。ノニルフェノールモノエトキシレートの結果は、表8及び図7に示した。

水中半減期の計算にあたっては、いずれの化合物においても、検出限界値未満に至る以前の全データを用い、計算された各物質の半減期は、表9に示した。

表 4 フタル酸ジシクロヘキシル半減期試験濃度測定値

単位：μg/L

試験区 ^{a)}	0日 ^{b)}	1日	2日	3日	4日	5日	7日	14日	21日	28日
22 対照区	4.7	4.7	4.5	4.7	4.6	4.5	4.5	4.5	4.5	4.4
22 試験区	5.0	4.5	4.7	4.8	4.8	4.6	4.7	4.8	4.8	4.7
10 対照区	4.3	3.4	2.8	2.3	2.1	2	1.9	0.60	0.2	ND ^{c)}
10 試験区	4.2	3.2	2.3	1.9	1.8	1.7	1.6	0.7	0.1	ND ^{c)}
10 対照区	4.8	4.6	4.8	4.4	4.6	4.3	4.6	4.7	4.6	4.5
10 試験区	5.2	4.6	5.0	4.9	4.4	4.4	4.9	4.7	4.6	4.8
10 対照区	4.6	3.5	2.8	2.6	2.1	1.8	1.5	0.9	0.7	0.5
10 試験区	4.1	3.5	3.0	2.8	2.5	1.9	1.6	1.1	0.7	0.6

- a) 試験区：手賀沼表層水、対照区：蒸留水
 b) 2002年6月13日から2002年6月27日まで28日間試験
 c) 検出限界値(0.1μg/L)未滿

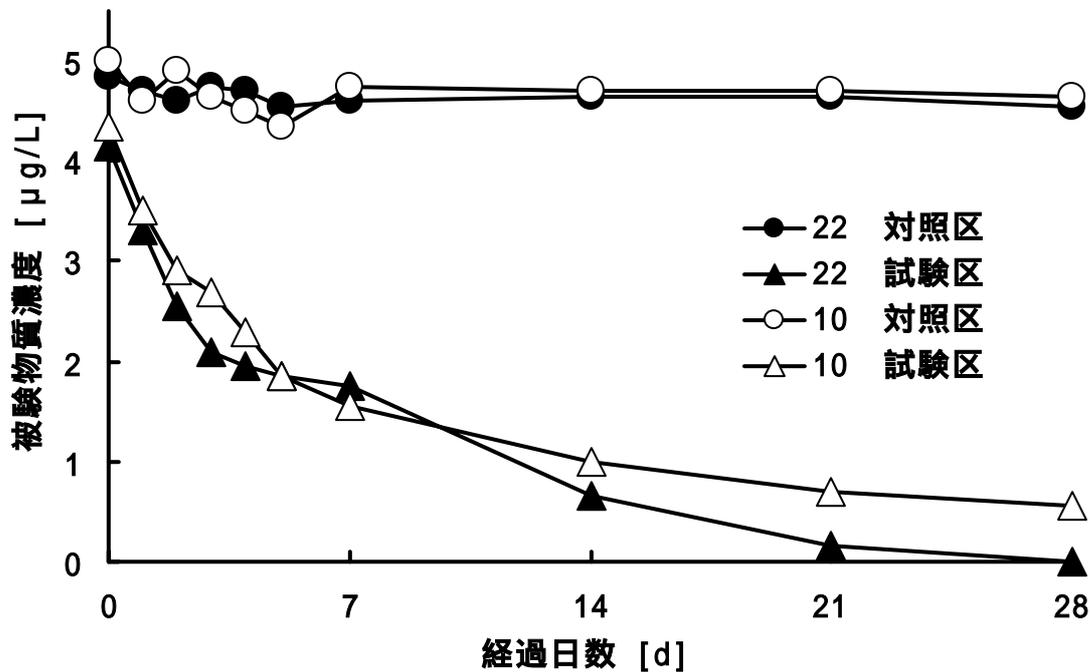


図 3 フタル酸ジシクロヘキシル 水中濃度減少曲線

表 5 ビスフェノールA 半減期試験 濃度測定値

単位：μg/L

試験区 ^{a)}	0日 ^{b)}	1日	2日	3日	4日	5日	7日	14日	21日	28日
22 対照区	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.0	0.98	1.1	1.0
22 試験区	1.1	0.94	0.79	0.66	0.42	0.36	0.24	0.18	0.12	0.04
10 対照区	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	0.96	0.94	1.1	1.1
10 試験区	1.1	1.1	1.0	0.95	0.86	0.83	0.64	0.45	0.27	0.13

- a) 試験区：手賀沼表層水、対照区：蒸留水
 b) 2002年9月30日から2002年10月28日まで28日間試験
 c) 検出限界値 (0.01 μg/L) 未満

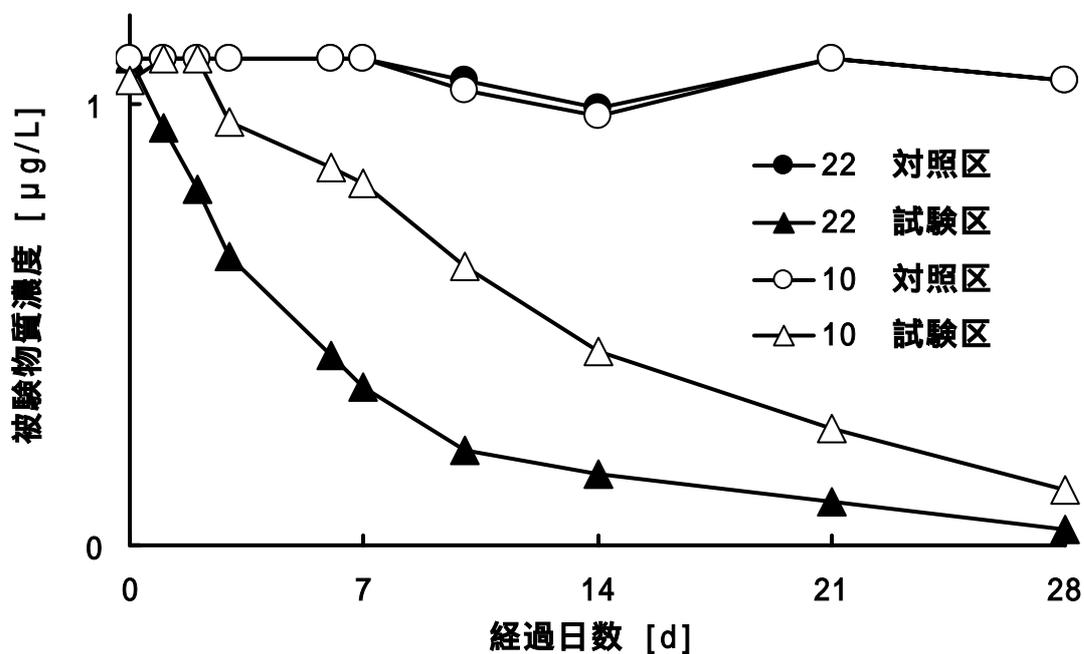


図 4 ビスフェノールA 水中濃度減少曲線

表 6 オクタクロロスチレン 半減期試験 濃度測定値

単位：μg/L

試験区 ^{a)}	0日 ^{b)}	1日	2日	3日	4日	5日	6日	7日	14日	21日
22	2.4	1.9	1.3	0.84	0.52	0.29	0.18	0.11	ND ^{c)}	ND ^{c)}
対照区	2.4	1.7	1.3	0.91	0.57	0.35	0.22	0.13	0.01	ND ^{c)}
22	1.5	0.79	0.84	0.98	0.47	0.34	0.30	0.21	0.17	0.10
試験区	1.7	0.9	1.0	1.0	0.65	0.40	0.42	0.33	0.22	0.09
10	2.2	1.9	1.6	1.3	0.86	0.56	0.42	0.28	0.02	ND ^{c)}
対照区	2.3	2.0	1.7	1.3	1.0	0.72	0.53	0.34	0.02	ND ^{c)}
10	1.8	1.2	1.2	1.3	0.79	0.65	0.71	0.49	0.35	0.12
試験区	1.5	1.2	1.3	1.3	0.88	0.65	0.72	0.46	0.27	0.15

d) 試験区：手賀沼表層水、対照区：蒸留水

e) 2002年7月16日から2002年8月6日まで21日間試験

f) 検出限界値 (0.01 μg/L) 未満

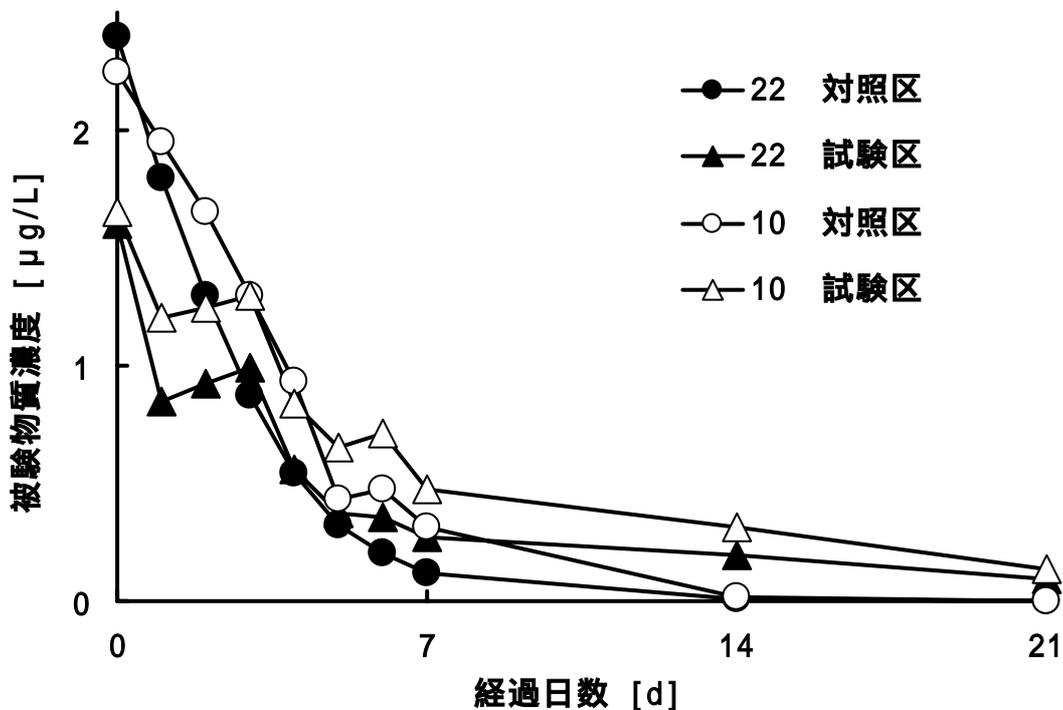


図 5 オクタクロロスチレン 水中濃度減少曲線

表 7 4-t-オクチルフェノールモノエトシレート半減期試験 濃度測定値

単位：μg/L

試験区 ^{a)}	0日 ^{b)}	1日	2日	3日	4日	5日	6日	8日	10日
22 対照区	0.01	ND ^{c)}	- ^{d)}						
	ND ^{c)}	- ^{d)}							
22 試験区	0.98	0.33	0.11	0.03	0.01	ND ^{c)}	ND ^{c)}	ND ^{c)}	- ^{d)}
	0.98	0.33	0.10	0.03	0.01	ND ^{c)}	ND ^{c)}	ND ^{c)}	- ^{d)}
10 対照区	0.01	ND ^{c)}	ND ^{c)}	ND ^{c)}	ND ^{c)}	- ^{d)}	ND ^{c)}	ND ^{c)}	ND ^{c)}
	0.01	ND ^{c)}	ND ^{c)}	ND ^{c)}	ND ^{c)}	- ^{d)}	ND ^{c)}	ND ^{c)}	ND ^{c)}
10 試験区	0.99	0.61	0.35	0.15	0.07	- ^{d)}	0.02	0.01	ND ^{c)}
	1.4	0.85	0.52	0.23	0.10	- ^{d)}	0.03	0.02	ND ^{c)}

- a) 試験区：手賀沼表層水、対照区：手賀沼表層水
- b) 2002年11月18日から2002年11月28日まで10日間試験
- c) 検出限界値 (0.01 μg/L) 未滿
- d) 「-」は未測定

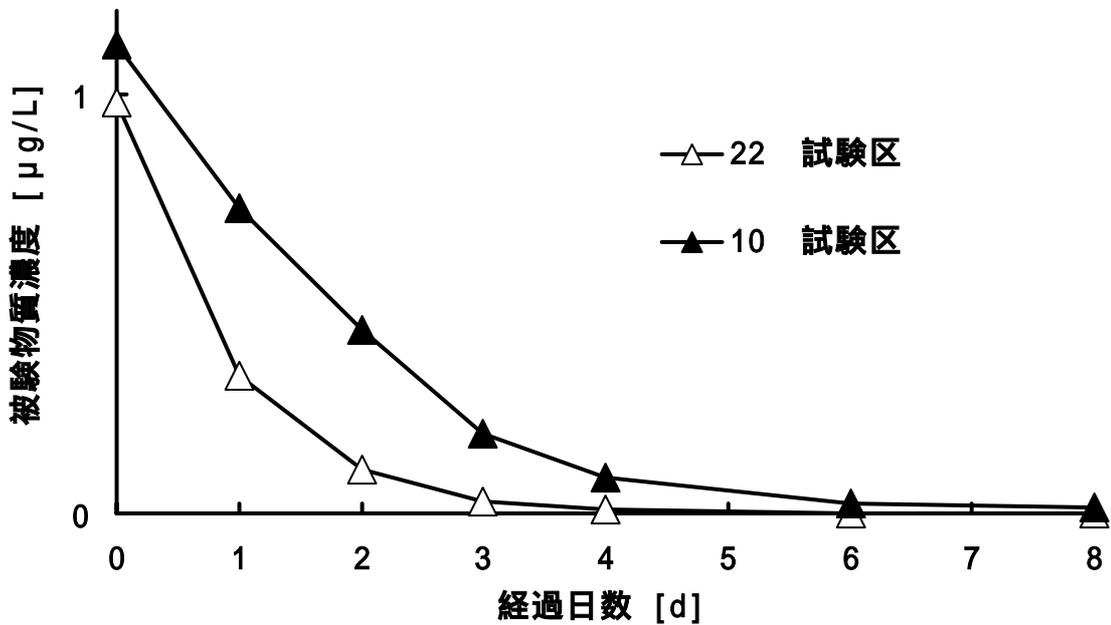


図 6 4-t-オクチルフェノールモノエトシレート 水中濃度減少曲線

表 8 4-ニルフェノールモノエトシレート半減期試験 濃度測定値

単位：μg/L

試験区 ^{a)}		0日 ^{b)}	0.5日	1日	2日	3日	4日	5日	6日	8日
22	対照区	ND ^{c)}	0.2	ND ^{c)}	0.2	ND ^{c)}	ND ^{c)}	ND ^{c)}	ND ^{c)}	- ^{d)}
		0.3	ND ^{c)}	ND ^{c)}	ND	ND ^{c)}	ND ^{c)}	ND ^{c)}	ND ^{c)}	- ^{d)}
22	試験区	5.5	3.7	2.6	1.3	0.7	0.5	0.3	ND ^{c)}	- ^{d)}
		5.9	3.9	2.7	1.5	0.7	0.4	0.3	0.2	- ^{d)}
10	対照区	0.2	ND ^{c)}	- ^{d)}	ND ^{c)}	ND ^{c)}				
		0.3	ND ^{c)}	ND ^{c)}	ND ^{c)}	0.2	ND ^{c)}	- ^{d)}	ND ^{c)}	ND ^{c)}
10	試験区	5.1	5.1	4.4	3.0	2.1	1.5	- ^{d)}	0.7	0.4
		5.6	5.0	4.3	2.8	2.0	1.4	- ^{d)}	0.7	0.4

- a) 試験区：手賀沼表層水、対照区：手賀沼表層水
- b) 2002年12月8日から2002年12月16日まで8日間試験
- c) 検出限界値 (0.2 μg/L) 未満
- d) 「-」は未測定

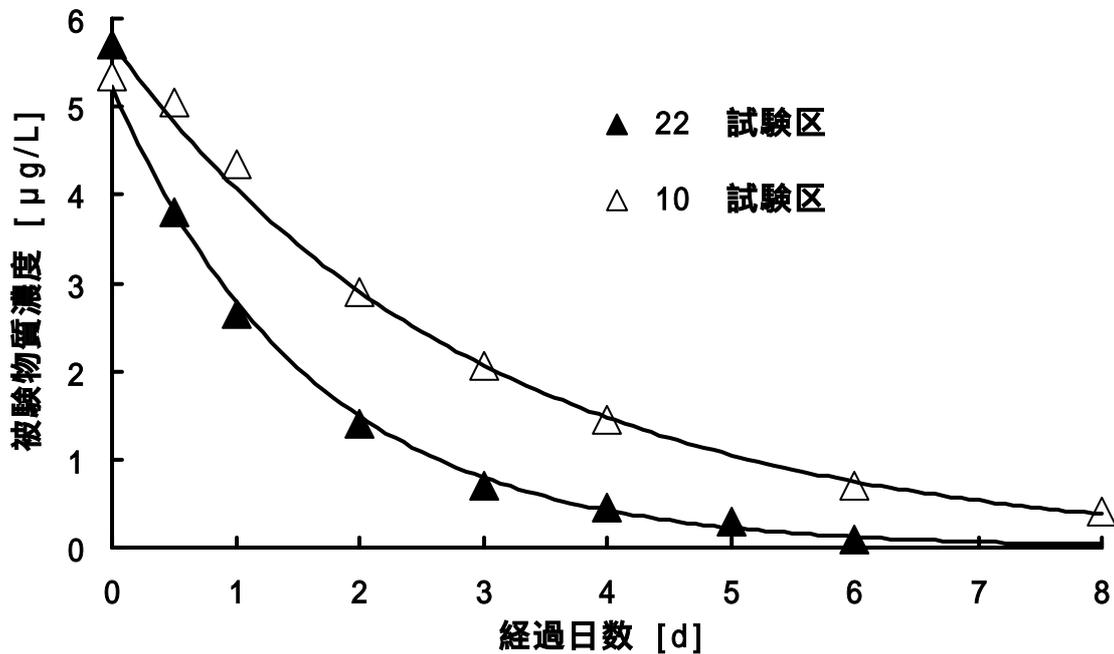


図 7 4-ニルフェノールモノエトシレート 水中濃度減少曲線

(3) 水環境モデル設定温度での水中半減期

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 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（図8）。その結果、8.5（手賀沼の平成13年度調査時の平均水温）におけるビスフェノールA及び4-t-オクチルフェノールモノエトキシレートの水中半減期は、それぞれ9.47日及び1.06日と推定され、4（手賀沼の平成12年度調査時の平均水温）における4-ノニルフェノールモノエトキシレートの水中半減期は2.48日と推定された。

各物質の半減期を表9にまとめた。

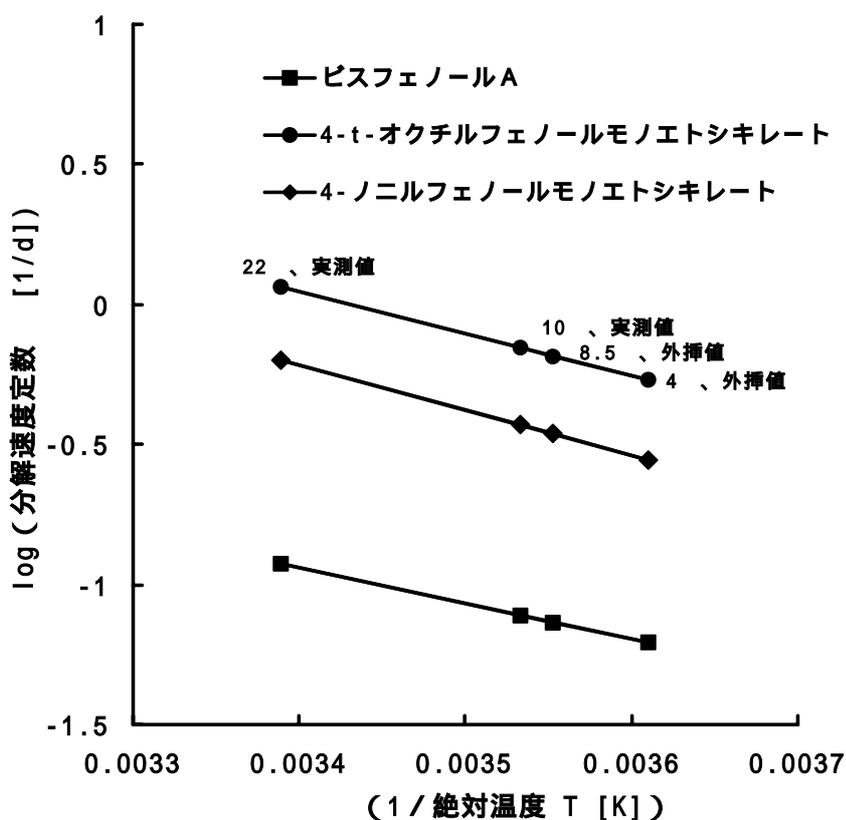


図8 分解速度定数の対数值近似直線

表 9 各物質の半減期

被験物質名	試験水	温度 []	半減期 T [日]	出典	備考	
フタル酸 ジシクロヘキシル	手賀沼	22	4.85	本試験	実測値	
		10	8.88			
	標準活性汚泥	25	8.1	文献 ²⁾	OECD 準拠	
オクタクロロ スチレン	手賀沼	22	6.43	本試験	実測値	
		10	6.69			
ビスフェノールA	手賀沼	22	5.86	本試験	実測値	
		10	8.96			
		8.5	9.47		推定値	
		4	11.2			
	宮崎県 加江田川、久保川、田上川		30	2-3	文献 ³⁾	実測値
	ドイツ Rhine 川	上流	20	0.7	文献 ⁴⁾	Respirator 試験
		下流		0.5		
	米 Indiana Ohio 川	上流		0.5		
		下流		0.5		
	ニュージーランド Westershelde 川	上流		2.0		
		下流		1.2		
	米 Massachusetts Ware 川	上流		1.0		
		下流		1.8		
	米 Monte Sano 河口	上流		1.0		
		下流		2.6		
米 Houston 製造工場排水		22-25	3	文献 ⁵⁾	米国 Shell 社	
米 Patricks 河口			2.5			
米 Houston 水路			4			
標準活性汚泥		25	分解を認めず	文献 ²⁾	OECD 準拠	
4-t-オクチルフェノール モノエトキシレート	手賀沼	22	0.599	本試験	推定値	
		10	0.991			
		8.5	1.06			
		4	1.29			
	クロアチア Drava 川		23.5	3.0	文献 ⁶⁾	
4-ノニルフェノール モノエトキシレート	手賀沼	22	1.87	本試験	推定値	
		10	1.10			
		8.5	2.00			
		4	2.48			
	クロアチア Drava 川		20	2.9	文献 ⁶⁾	

2. パラメータの検証

(1) ビスフェノール A

ア 検証を実施したモデル及び評価環境に関するパラメータの値

平成 13 年度に用いたモデルとパラメータの値とした。

イ 物性に関するパラメータの値

平成 13 年度及び本検討で使用したパラメータの値は、表 10 に示した。

表 10 ビスフェノール A の物性に関するパラメータの値

	水中半減期(湖沼)	底質中半減期(湖沼)	Log Koc	BCF
H13 年度	3 日*	3 日	3.2	17**
H14 年度	9.5 日***	3 日	3.2	17**

* : 工業排水及び工業排水の流入する河川等における 22-25 における試験結果の平均値

** : 文献値の平均値

*** : 手賀沼の湖沼水を用いて 2 つの温度で実施した試験結果から、8.5 に外挿して求めた値。

ウ 検証結果と考察

平成 13 年度の調査において、ビスフェノール A の水環境挙動モデルの検証において、水中半減期に関するパラメータとして文献値を用いた。その値は、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)⁷⁾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いと考えられ、本試験を実施した。本試験によって得られた水中半減期は 9.5 日と計算され、平成 13 年度に使用した 3 日間と比較して高くなり、この値を用いて再検証を行った。検討に当たっては、平成 13 年度と同様に水塊の動きに着目して解析を行った。その結果、平成 13 年度の結果と比較して、1~5 日目では 1.67~3.96 倍と整合性は低下し

たが、2～6日目では0.38～0.91倍、3～7日目では0.43～1.03倍と整合性が改善された(表11)。実地調査結果を見ると、1～2日目は濃度変化が激しく(T-7で1.7～0.39 $\mu\text{g/L}$)、区間滞留時間が3～5日程度の水域で水塊を考慮するためには一日毎の計測では必ずしも水塊を正確に把握していないことが示唆され、濃度推移の激しい水域では測定間隔を短くするなどの配慮が必要であることが示唆された。しかし、濃度変化が比較的安定する2日目以降のデータを使用した検討結果(2日目～6日目及び3日目及び7日目)から、パラメータの精度が高まったと考えられた。

表 11 ビスフェノール A の検証結果

区間入口(T-7)～区間出口(T-4)	H13年	H14年
1日目～5日目	1.67	3.99
2日目～6日目	0.38	0.91
3日目～7日目	0.43	1.03

(2) オクチルフェノール

ア 検証を実施したモデル及び評価環境に関するパラメータの値

平成 13 年度に検討したオクチルフェノールエトキシレートと同様であるが、水中での前駆物質からの生成を考慮したモデルとした。

イ 物性に関するパラメータの値

平成 13 年度及び本検討で使用したパラメータの値は、表 12 に示した。

表 12 オクチルフェノールの物性に関するパラメータの値

		水中半減期(湖沼)	底質中半減期(湖沼)	Log Koc	BCF
H13 年度	オクチルフェノール	1.4 日	1.4 日	4.42	776
	OP1EO	-	13.8 日	-	-
H14 年度	オクチルフェノール	1.4 日	1.4 日	4.42	776
	OP1EO	1.06 日*	13.8 日	-	-

*：手賀沼の湖沼水を用いて 2 つの温度で実施した試験結果から、8.5 に外挿して求めた値。

ウ 検証結果と考察

平成 13 年度の調査において、オクチルフェノールの水環境挙動モデルに、環境中における前駆物質からのオクチルフェノールの生成について組み込んだモデルの感度解析の結果、水中における前駆物質の分解速度が計算結果に大きく影響することが明らかになった。試験結果から得た、手賀沼の調査時の水温（8.5 ）に外挿した水中半減期 1.06 日を用いて再検証すると、A~C の各区間で 0.44 ~ 0.79 0.81 ~ 0.95 倍と整合性が向上した（表 13）。

アルキルフェノールエトキシレートはエトキシ鎖長が短くなるにつれて水溶性が低下し、底質へ移行してアルキルフェノールへ分解されるとされている。しかし、手賀沼湖水中には OP1EO が存在する（平成 13 年度調査結果）ことから、水中において前駆体からオクチルフェノールの生成が行われてい

ることが示唆された。

今後は、オクチルフェノキシ酢酸などの OP1EO を経ない分解経路も想定されることから、OPnEO の分解過程について詳細に検討する必要があると考えられた。

表 13 オクチルフェノールの検証結果

	平成 13 年度*	平成 14 年度**
A 区間	0.79 倍	0.95
B 区間	0.62 倍	0.81
C 区間	0.44 倍	0.82

* : 底質での前駆物質からの生成のみを考慮

** : 底質と水中での生成を考慮

(3) ノニルフェノール

ア 検証を実施したモデル及び評価環境に関するパラメータの値

平成 13 年度に検討したオクチルフェノールエトキシレートと同様であるが、水中での前駆物質からの生成を考慮したモデルとした。

イ 物性に関するパラメータの値

平成 13 年度及び本検討で使用したパラメータの値は、表 14 に示した。

表 14 ノニルフェノールの物性に関するパラメータの値

		水中半減期(湖沼)	底質中半減期(湖沼)	Log Koc	BCF
H13 年度	ノニルフェノール	11.5 日	11.5 日	4.82	145
	NP1EO	-	14 日	-	-
H14 年度	ノニルフェノール	11.5 日	11.5 日	4.82	145
	NP1EO	2.48 日*	14 日	-	-

*：手賀沼の湖沼水を用いて 2 つの温度で実施した試験結果から、4 に外挿して求めた値。

ウ 検証結果と考察

新たに水中における前駆物質からの生成をモデルに組み込んだが、NP1EO が手賀沼の湖水中にほとんど検出されないことから、計算結果への影響はなかった(表 15)。しかし、オクチルフェノールのモデルにおいてこの過程は重要と考えられること、他水域では NP1EO やノニルフェノキシ酢酸などの前駆体と考えられる物質が高濃度で検出される水域もある⁸⁾ことなどから、ノニルフェノールにおいても水中における分解過程は無視できないと考えられた。また、オクチルフェノールエトキシレートと同様に、ノニルフェノキシ酢酸などの NP1EO を経ない分解経路も想定されることから、NPnEO の分解過程について、詳細に検討する必要があると考えられた。

表 15 ノニルフェノールの検証結果

	平成 12 年度*	平成 14 年度**
A 区間	1.03	1.03
B 区間	0.77	0.77
C 区間	1.34	1.34

* : 底質での前駆物質からの生成のみを考慮

** : 底質と水中での生成を考慮

(4) フタル酸ジシクロヘキシル及びオクタクロロスチレン

フタル酸ジシクロヘキシルの分解性について、標準活性汚泥を用いた生分解試験においては易分解の結果が得られているが、環境水中における報告例は見当たらない。今回の試験結果からは、22 における半減期 4.9 日、10 における半減期 8.9 日 が得られ、対照区との差が認められることから、環境水中での生分解性が確認された。

オクタクロロスチレンについては、生分解試験の例は報告されていない。今回の試験結果において、22 における対照区(蒸留水)の半減期が 3.3 日であったのに対し、試験区(湖水)では 6.4 日と計算された。水中濃度の経時的減少は生分解によるものではなく大気中への揮散によることが示唆された。試験区で半減期が遅くなっていることは、オクタクロロスチレンの有機物への吸着によって大気中への揮散が抑制されているものと考えられた。

フタル酸ジシクロヘキシル及びオクタクロロスチレンは、平成 10 年以降の環境実態調査の水質調査において全ての測定値は検出限界値未満であった。このため実地調査データを用いたパラメータ値の検証は行えなかったが、水中半減期に関する情報を新たに取得することができた。

3 . 参考文献

- 1) Mill M: Laboratory Protocols for Evaluating the Fate of Organic Chemicals in Air and Water. EPA68-03-2227, US Environmental Protection Agency, Washington DC. p28 (1981)
- 2) Chemical Inspection and Testing Institute: Biodegradation and Bioaccumulation Data of Existing Chemicals Based on the CSCL Japan. Japan Chemical Industry Ecology-Toxicology and Information Center (1992)
- 3) Kang J-H and Kondo F: Bisphenol A Degradation by Bacteria Isolated from River Water. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **43**, 265-269 (2002)
- 4) Klečka M, Gonsior SJ, West RJ, Goodwin PA and Markham DA: Biodegradation of Bisphenol A in Aquatic Environments: River Die-Away. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **20** (12), 2725-2735 (2001)
- 5) Dorn PB, Chou C-S and Gentempo JJ: Degradation of Bisphenol A in Natural Waters. *Chemosphere*, **16** (7), 1501-1507 (1987)
- 6) Ahel M: Biogeochemical Behaviour of Alkylphenol Polyethoxylates in the Aquatic Environment. A dissertation submitted to the University of Zagreb (1987)
- 7) Dorn PB, Chou Chi-Su & Gentempo JJ(1987)DEGRADATION OF BISPHENOL A IN NATURAL WATERS, *Chemosphere*, 16, 1501-1507
- 8) 東京都環境局：平成 14 年度東京都河川・内湾の内分泌かく乱化学物質調査結果(2003)

III 水生生物への移行経路の検討

平成 12 年度に優先的にリスク評価に取り組むとされた物質のうちオクタクロロスチレンは、水・オクタノール分配係数が高いことから生物濃縮係数も高いことが推測される(計算値、 $\log 4.51^{1)}$)。また、水生生物への生物濃縮係数の実測値($\log 3.91^{2)}$ ~ $7^{3)}$)も高いことが報告されている。しかし、生物濃縮係数は対象物質の生体内代謝も影響するため、コイにおける生物濃縮係数の確認を行った。さらに餌からの取り込みを確認するために、オクタクロロスチレンを含んだ餌の生物濃縮係数へ与える影響も確認した。

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。

(1) 試験物質

オクタクロロスチレン

(2) 試験区分(濃度設定)

試験区分は4区分とした(表 16)。

表 16 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	2 μ g/L オクタクロロスチレン	添加なし
3区	2 μ g/L オクタクロロスチレン	100 μ g/kg オクタクロロスチレン
4区	20 μ g/L オクタクロロスチレン	添加なし

オクタクロロスチレンは、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。また溶解性に関する情報も少ない

ため、事前に溶解性及び濃度安定性に関する予備試験を実施し、オクタクロロスチレンの水中濃度が安定する最大濃度として、20 μ g/L の濃度を設定した。また、その 1/10 倍濃度区を低濃度区として設定した。

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、オクタクロロスチレン含量を調整した餌を与える試験区（3 区）を設定した。飼料濃度は約 100 μ g/kg、水質の試験濃度は低濃度区と同じとした。

なお、オクタクロロスチレンは 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。

(3) 試験装置

試験にはステンレス水槽（350 × 600 × 650mm）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オクタクロロスチレン（対照区は 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。

(4) 試験水・餌

飼育水（希釈水）は、上水を 0.2 μ 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：0.01 μ g/L）及び餌（検出限界値：2 μ g/kg）のオクタクロロスチレン濃度が検出限界値未満であることを、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。

(5) その他の飼育条件

その他の飼育条件は表 17 に示した。

表 17 飼育条件

項目	設定値	実測値
飼育水槽水温	20	18.1 ~ 20.7
pH	-	6.6 ~ 7.1
溶存酸素量	-	60 ~ 110 %
給餌量	体重の 0.5% × 2 回 / 日	-

(6) 魚類

試験には養魚場から入手したコイ（平均体重 25.2g、平均体長 9.8cm）を用いた。試験に先立って養魚場の魚体内のオクタクロロスチレン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。

(7) 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 6 匹ずつのコイを取り上げ、速やかに冷凍保存して、そのうちの 5 匹を分析に供した。

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オクタクロロスチレン無添加のものに切り替え、4、8、14 及び 28 日目に、各試験区 6 匹ずつのコイを取り上げ、速やかに冷凍保存して、そのうちの 5 匹を分析に供した。

2. 試験結果

各試験区の取込試験における飼育水のオクタクロロスチレン濃度の実測値は 19 に、取込試験及び排出試験の魚体内濃度はそれぞれ表 20 及び表 21 に、オクタクロロスチレンを添加した餌の実測濃度は表 22 に、試験開始時と終了時における魚体中の粗脂肪率は表 23 に示した。

対照区(1区)において、飼育水からオクタクロロスチレンは検出されなかったが、魚体中に1日目からオクタクロロスチレンが検出された。

オクタクロロスチレンに曝露した試験区(2、3及び4区)では、1日目から魚体内で検出され曝露最終日の28日目までに定常状態に達したとは認められなかった(図9)。

また、排出試験でも28日までに魚体内のオクタクロロスチレンは検出限界値(2µg/L)未満まで減少しなかった。

オクタクロロスチレンのオクタノール/水分配係数(logKow=6.15)⁴⁾から推定される魚体内のオクタクロロスチレンが定常状態に達する期間は360日程度と考えられる⁵⁾。定常状態に達するまで飼育試験を実施することは現実的ではないため、定常状態生物濃縮係数(BCF_{ss} = 定常状態魚体内濃度 / 定常状態飼育水濃度)を求めるのではなく、取り込み速度定数k₁と排出速度定数k₂の比から、生物濃縮係数(BCF_k)を求めることとして曝露飼育試験及び排泄試験をそれぞれ28日間とした。

図10の排出曲線の傾きからそれぞれの試験区における排出速度定数k₂を求めた。このk₂と図9の取り込み曲線から求められる取り込み速度定数k₁を求め、さらにBCF_kを求めて表18に示した。オクタクロロスチレンの生物濃縮係数は、低濃度区(設定値2µg/L、実測平均値2.1µg/L)ではlog4.3、高濃度区(設定値20µg/L、

実測平均値 14.3 μ g/L) では log4.2 と計算された。低濃度区では高濃度区と比較して高い値となったが、有意な差は (P<0.05) は認められなかった。

また、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オクタクロロスチレンを添加した 3 区の生物濃縮係数は log4.5 となったが、低濃度区との有意な差 (p<0.05) は認められなかった。

表 18 生物濃縮係数と取込・排出速度定数

試験区	排泄速度定数	取込速度定数	生物濃縮係数
	k_2	k_1	log(BCFk)
	day ⁻¹	day ⁻¹	-
2 区 (低濃度)	319	0.0159	4.3
3 区 (低濃度+餌)	369	0.0109	4.5
4 区 (高濃度)	219	0.0133	4.2

$k_1 = (C_f \times k_2) / (C_w \times (1 - e^{-k_2 t}))$ (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 19 飼育水のオクタクロロスチレン濃度

(単位：μg/L)

	曝露日数								平均	標準偏差
	0	1	2	4	8	14	28			
1区	N.D.	-								
2区	1.5	1.4	1.9	3.0	2.1	1.9	3.7	2.1	0.8	
3区	1.5	1.6	1.9	1.7	1.8	2.1	2.3	1.8	0.3	
4区	8.0	11	13	15	18	12	17	14.3	2.8	

検出限界値：0.01μg/L、「N.D.」：検出限界値未満

表 20 魚体内のオクタクロロスチレン濃度 (曝露試験)

(単位：μg/kg)

		曝露日数						
		0	1	2	4	8	14	28
1区	1	N.D.	2	2	2	3	7	8
	2	N.D.	N.D.	4	3	5	5	7
	3	N.D.	N.D.	2	3	3	6	11
	4	N.D.	N.D.	2	2	4	5	11
	5	N.D.	N.D.	3	2	6	5	8
2区	1	-	1100	1700	4000	5800	7300	20000
	2	-	900	1800	4200	6000	7000	16000
	3	-	1200	1500	3100	5500	10000	19000
	4	-	930	1500	3900	5600	9000	23000
	5	-	1000	1600	3200	5100	8700	15000
3区	1	-	500	1200	3100	6300	12000	16000
	2	-	640	2100	4100	5400	10000	19000
	3	-	420	1700	3300	6300	8800	18000
	4	-	560	1800	3800	5800	10000	17000
	5	-	450	1600	3300	8100	8400	14000
4区	1	-	3300	7000	12000	25000	34000	64000
	2	-	3800	6000	18000	28000	39000	76000
	3	-	3100	7600	17000	28000	41000	75000
	4	-	3600	6900	10000	23000	38000	88000
	5	-	3600	5300	15000	23000	47000	85000

検出限界値：2μg/kg、「N.D.」：検出限界値未満

表 21 魚体内のオクタクロロスチレン濃度（排出試験）

（単位：μg/kg）

		排出日数				
		0 (曝露の28日に同じ)	4	8	14	28
1区	1	8	10	6	8	9
	2	7	9	10	9	6
	3	11	11	7	11	7
	4	11	10	7	9	7
	5	8	16	11	8	8
2区	1	20000	12000	22000	16000	12000
	2	16000	15000	12000	13000	9700
	3	19000	14000	21000	14000	10000
	4	23000	16000	18000	15000	11000
	5	15000	14000	11000	10000	14000
3区	1	16000	18000	18000	18000	12000
	2	19000	15000	18000	15000	13000
	3	18000	16000	18000	15000	17000
	4	17000	22000	15000	15000	9300
	5	14000	16000	14000	19000	11000
4区	1	64000	78000	58000	57000	47000
	2	76000	61000	62000	65000	50000
	3	75000	69000	71000	58000	59000
	4	88000	59000	66000	53000	52000
	5	85000	79000	66000	65000	56000

検出限界値：2μg/kg、「N.D.」：検出限界値未満

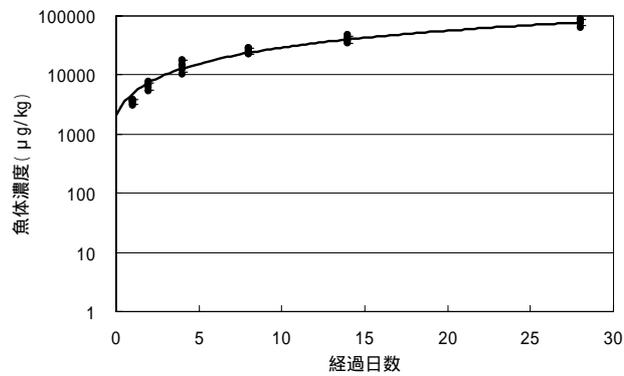
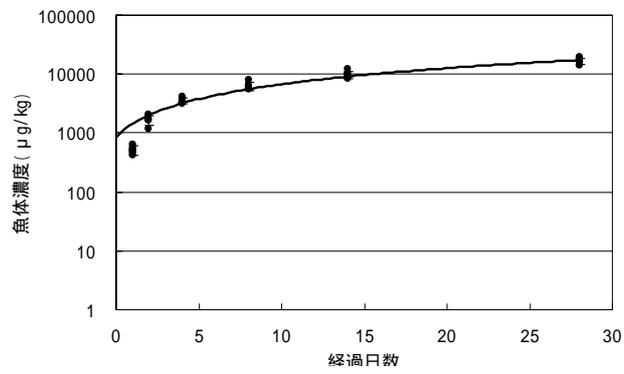
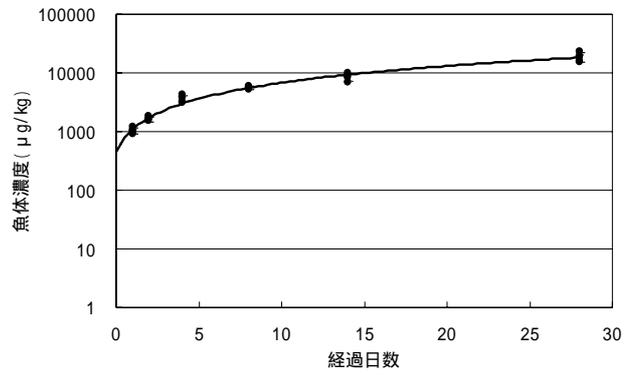
表 22 オクタクロロスチレン添加餌試料中の濃度

単位	オクタクロロスチレン濃度						
	μg/kg						
ロット	A	B	C	D	E	F	G
1 回目	150	90	89	98	100	89	99
平均値	102						

検出限界値：2μg/kg、設定値 100μg/kg

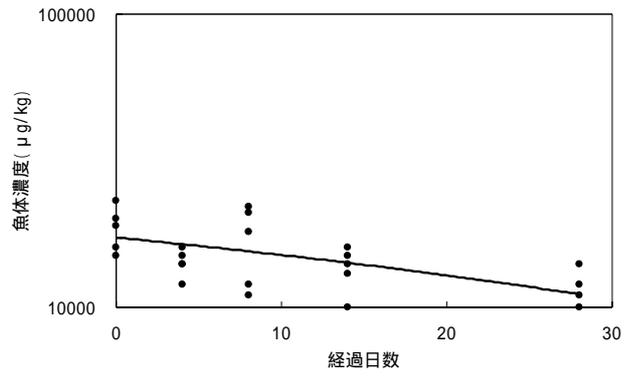
表 23 試験に用いたコイの粗脂肪率

		粗脂肪率 (g/100g)	
試験開始前		1	2.4
		2	5.3
		3	4.9
		4	5.7
		5	4.9
		6	3.3
		7	5.8
		8	5.2
		9	5.7
		10	1.9
	平均	4.5	
試験終了後	1区(対照区)	1	3.0
		2	3.3
		3	3.9
		4	4.4
		5	4.5
		平均	3.8
	2区(低濃度区)	1	4.4
		2	3.8
		3	4.1
		4	5.0
		5	5.4
	平均	4.5	
	3区(低濃度+餌区)	1	3.3
		2	3.6
		3	2.8
		4	4.5
		5	4.6
		平均	3.8
	4区(高濃度)	1	5.2
		2	4.5
3		4.8	
4		4.1	
5		4.3	
平均		4.6	

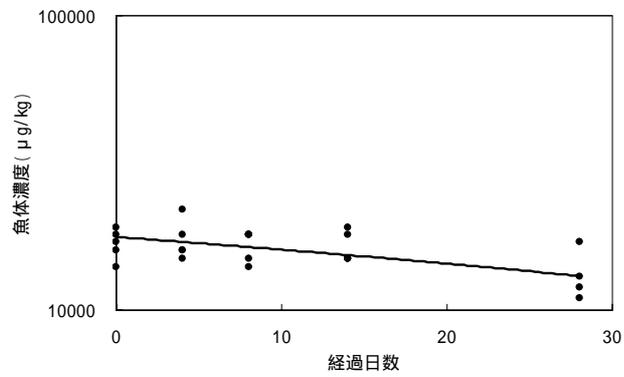


4区(高濃度)の取り込み曲線

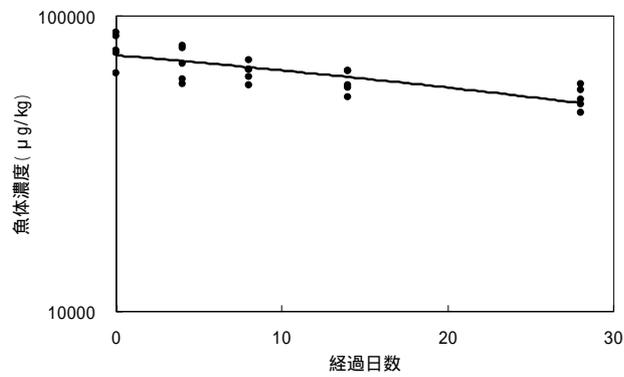
図 9 取り込み試験結果



2区(低濃度)の排出曲線



3区(低濃度+餌)の排出曲線



4区(高濃度)の排出曲線

図 10 排出試験結果

3. 考察

本試験では、飼育水中にオクタクロロスチレンが検出限界値(0.01 $\mu\text{g/L}$)未満であることは事前に確認していたが、対照区の魚体内に1日目に1検体、2日目から全検体(5検体)にオクタクロロスチレンが検出された。試験に用いたコイは、試験開始前に同じ飼育水で1ヶ月の馴化飼育を行っているため、飼育水に混入する検出限界値(0.1 $\mu\text{g/L}$)未満のオクタクロロスチレンの影響とは考えられなかった。「水中半減期パラメータの充実」において検討した結果から、オクタクロロスチレンは揮発性があるものと考えられ、添加試験を実施している水槽(2区~4区)から揮発して空気中に放出されたオクタクロロスチレンが、対照区の水槽に入り魚体へ濃縮されたものと考えられた。なお、対照区の水槽と添加試験の水槽とは、同一室内に設置していた。

オクタクロロスチレンの生物濃縮係数は、 $\log 3.91$ (ニジマス、室内実験)²⁾~ $\log 7.0$ (コイ、フィールド調査)³⁾と高い濃縮性が報告されており、 K_{OH} から推定される生物濃縮係数でも $\log 4.51$ 以上¹⁾を示している。本試験でも $\log 4.2\sim 4.5$ と高い生物濃縮性が確認され、「水中半減期パラメータの充実」での検討結果から生分解性が低いことも示されているため、生体内で安定して蓄積されることが示唆された。

餌の曝露を与えた区(3区)の生物濃縮係数は、餌からの曝露のない区(2区)と比較すると、やや高い生物濃縮係数を示していた。しかし、両区の魚体内濃度のデータを検討すると有意差は認められなかった。このことから、BCF_k計算上は餌から曝露を加えた区が高い濃縮性を示しているが、今回の試験条件(飼育水中平均濃度:1.8~2.1 $\mu\text{g/L}$ 、餌中平均濃度:102 $\mu\text{g/L}$ 、給餌量:0.5%日・2回/体重)では、餌からの曝露の寄与は認められなかった。しかし、本試験で

は餌におけるオクタクロロスチレンの生物濃縮係数は 50 となるが、餌の生物濃縮係数が魚類と同様に高いことも考えられる。餌中濃度が本試験で得られた生物濃縮係数によって高度に濃縮された状態である場合には、餌からの取り込みが生物濃縮係数に影響を与える可能性があると考えられた。

平成 12 年度に行ったフガシティーモデルによる主要曝露媒体の推定では、 $\log 3.91^{2)} \sim \log 7.0^{3)}$ の幅広い文献値の平均値 ($\log 4.2$ 、表 24) を用いたが、本試験から得られた生物濃縮係数 $\log 4.2 \sim \log 4.5$ とほとんど変わらず、計算結果にも影響を与えなかった。

なお、国内の水質調査においてオクタクロロスチレンは検出されておらず、魚類の調査において平成 10 年度に $12\mu\text{g}/\text{kg}$ (ウグイ) の検出例⁶⁾がある。ウグイにおける生物濃縮係数をコイの生物濃縮係数と大差ないと仮定すると、水中濃度は $0.0006\mu\text{g}/\text{L}$ と算出される。この値は現在の水試料における検出限界値 $0.02\mu\text{g}/\text{L}$ をはるかに下回る値となっている。オクタクロロスチレンの水中濃度を測定する必要がある場合には、現状より 100 倍程度の検出限界値の引き下げが必要と考えられた。

今後は、水生生物への内分泌攪乱作用の検討状況に応じて、対象化学物質を選定して、生物濃縮試験の実施によって生物濃縮係数を確認することが必要と考えられた。

表 24 オクタクロロスチレンの物性パラメータ

	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 $H (\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol})$
平成 12 年度	5.94	$\log 4.2$ *	1.75×10
平成 14 年度	5.94	$\log 4.2 \sim 4.5^{**}$	1.75×10

* : K_{ow} から算出、** : 本試験結果

4 . 参考文献

- ¹ Devillers J, Bintein S & Domine D: Comparison of BCF Models Based on Log P. *Chemosphere*, 33,1047-1065 (1996)
- ² Oliver, B.G. & Niimi, A.J.: Bioconcentration factors of some halogenated organics for rainbow trout. Limitation in their use for predictions. *Environmental Science & Technology*, 19, 842-849 (1985)
- ³ Bester K, Biselli S, Ellerichmann T, Huehnerfuss H, Moeller K, Rimkus G & Wolf M: Chlorostyrenes in Fish and Sediment Samples from The River Elbe. *Chemosphere*, 37, 2459-2471 (1998)
- ⁴ Oliver B. G.: Desorption of Chlorinated Hydrocarbons from Spiked and Anthropogenically Contaminated Sediments., *Chemosphere*, 14, 1087-1106 (1985)
- ⁵ Spacie A. and Hamelink J.L.: Alternative models for describing the bioconcentration of organics in fish., *Env. Toxicol. And Chemist.*, 1,309-320 (1982)
- ⁶ 環境省水質保全局水質管理課：水環境中の内分泌攪乱化学物質（いわゆる環境ホルモン）実態調査、（平成 11 年 10 月）

IV まとめ

平成 11 年度からの曝露経路調査では、水環境挙動モデルの構築・検証を目的にパラメータの取得及び現地調査によるモデルの検討を実施し、モデルの基本構成について確認を行ってきた。

本年度はこれらの調査をより広範に進めるために、作業の対象物質を追加して下記の 3 項目に区分して作業を行った。主な内容は下記のとおりである。

1. 主要曝露媒体の推定

22 物質（ヘキサクロロベンゼン、2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸、ヘキサクロロシクロヘキサン、エチルパラチオン、クロルデン、オキシクロルデン、trans-ノナクロル、1,2-ジブromo-3-クロロプロパン、DDT (DDE,DDD)、アルドリン、エンドリン、ディルドリン、ヘプタクロル、ヘプタクロルエポキシサイド、メトキシクロル、マイレックス、ニトロフェン、トキサフェン、アルディカーブ、キーポン、メチラム、ピンクロゾリン) 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て主要な曝露媒体における濃度を推定した。その結果、いくつかの媒体で推定濃度が環境実態調査における検出限界値を下回っている物質があり、検出感度向上の必要性が示唆された。また、検討した物質のうち、各媒体がほぼ同じ濃度になった 3 物質を除いて水生生物中及び底泥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が無視できない可能性がある。このため、今後の水生生物への内分泌攪乱作用の検討状況に応じて、水環境中における挙動や生物への移行経路について検討することが必要と考えられた。

2. 水環境挙動モデルに使用するパラメータの充実

ビスフェノール A、フタル酸ジクロロヘキシル及びオクタクロロスチレンに関して、環境水中での水中半減期を求めた。その結果オクタクロロスチレンでは、水中での生分解はほとんどなく、揮発によって減少するものと考えられた。

ビスフェノール A について実地調査結果を用いた水環境挙動モデルパラメー

タの検証が可能であった。新しいパラメータ値による検証の結果、検証区間内の流量が安定している区間において計算結果と実測値の整合性が向上し、パラメータの精度が向上したと考えられた。今後は、ビスフェノール A の前駆体からの生成について検討が必要と考えられた。

ノニルフェノールモノエトキシレート及びオクチルフェノールモノエトキシレートからの水中でのノニルフェノール及びオクチルフェノールの生成を考慮した環境挙動モデルの構築を行った。このモデルに使用するパラメータ取得のために、これらの前駆体の環境水中での水中半減期を取得した。これらの結果、オクチルフェノールでは計算結果と実測値の整合性の向上が認められた。ノニルフェノールでは、実地調査を行った水域ではモノエトキシレートの水中濃度が低かったことから計算結果に変化はほとんどなく、実測値との整合性の向上には影響がなかった。しかし、水域によってはモノエトキシレートが存在することから、水中におけるノニルフェノールの生成は考慮が必要であると考えられた。またノニルフェノキシ酢酸、ノニルフェノールモノエトキシ酢酸などの前駆体と考えられる物質が環境中に存在し、これらからのノニルフェノールの生成も考えられることから、アルキルフェノールの生成についてさらに詳細に検討する必要があるものと考えられた。

3. 水生生物への移行経路の検討

水生生物の曝露評価の一環として、オクタクロロスチレンについての生物濃縮試験を実施し、生物濃縮係数や排泄速度を確認するとともに、水及び餌からの曝露経路について検討を行った。その結果、試験を実施した濃度(水:1.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、餌:102 $\mu\text{g}/\text{kg}$)においては、オクタクロロスチレンの水生生物に対する餌の寄与は、水からの寄与に比べてほとんどないことが明らかになった。

今後は、水生生物への内分泌攪乱作用の検討状況に応じて、対象化学物質を選定して、生物濃縮試験の実施によって生物濃縮係数を確認することが必要と考えられた。