

平成 15 年度内分泌攪乱化学物質の環境挙動に関する
詳細メカニズム調査結果について

平成 16 年 12 月

環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課

1 . 目的

魚類（メダカ）に対する内分泌攪乱作用が確認されたノニルフェノール（NP）及びオクチルフェノール（OP）は、それらを原料として合成されたノニルフェノールエトキシレート（NPnEO）及びオクチルフェノールエトキシレート（OPnEO）として、その多くが界面活性剤として使用・排出される。これらのエトキシレート類は、環境中ではまずエトキシレート鎖部分が分解され、NP 及び OP となる。したがって、このような特性をもつ化学物質について水環境中の生態系への影響を考慮した対策を考える場合、従来の化学物質の排出とは異なり、作用（毒性）を有する物質のみではなく、前駆物質についても考慮する必要がある。

このような背景から、平成 14 年度までの「暴露経路調査」の成果を活用し、これらの物質の水環境中での挙動の詳細なメカニズムを把握するため、情報の蓄積及びモデルの構築を行っていくこととした。

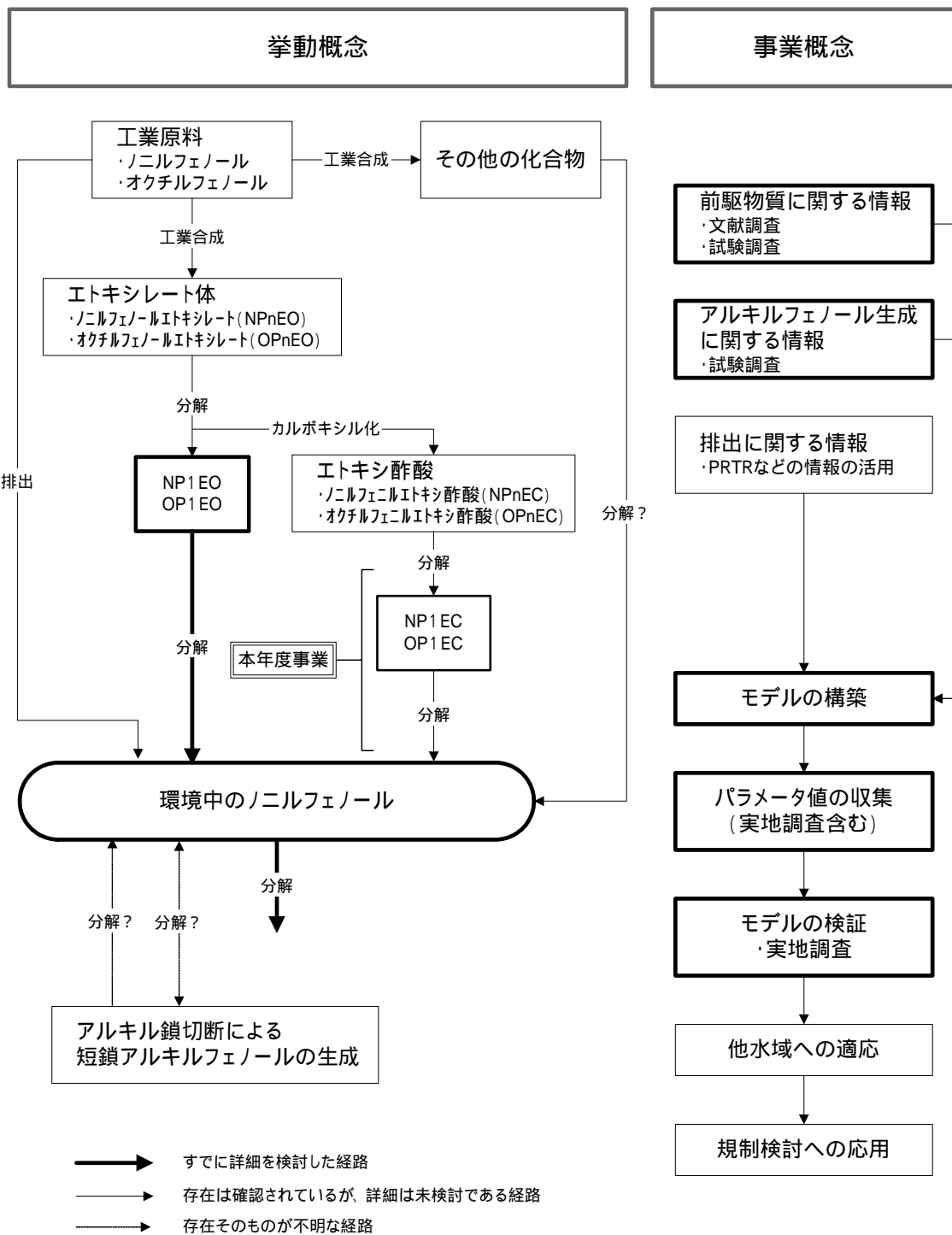


図 1 初事業及び詳細メカニズム調査の概要

2 . 水環境挙動モデルの構築

環境省は平成 14 年度までの「暴露経路調査」において、優先してリスク評価に取り組む物質のうち環境調査で検出された NP などの物質について水環境中の挙動モデルを構築してきた。さらに、NP の水中分解性及び魚類濃縮性、ノニルフェノールモノエトキシレート (NP1EO) からの NP 生成速度などの基本モデルに必要なパラメータ値に関する知見を、実験や実地調査によって充実させてきた。

しかし、平成 15 年度の「暴露経路調査」において、NPnEO の分解過程において生じるとされるノニルフェノキシ酢酸 (NP1EC) 及びノニルフェノールモノエトキシ酢酸 (NP2EC) が比較的高濃度で環境中に存在することが明らかになった。さらに、これらの分解試験を実施した結果、これらのエトキシ酢酸体の分解によっても NP が生成することが確認され、水中半減期が求められた。

以上のことから、本調査においては、既に NPnEO の分解による生成を考慮している NP の水環境挙動モデル(参考 1)に、ノニルフェノールエトキシ酢酸 (NPnEC) の分解によって NP が生成される過程を組み入れ、モデルの詳細化を計った。

(1) 基礎式

NPnEO は環境条件によって、NP1EO を経由する場合とエトキシ酢酸型の NPnEC 及び NP1EC を中間生成物として経由して、NP へ分解されるとされている。NPnEO から NPnEC が生成する経路については知見が不十分であるが、NP2EC は、その構造から NP1EC あるいは NP1EO を経由して NP に分解されている可能性が高いと考えられる。また、NP1EC は、NP1EO や NP2EC より半減期が長いため、NP1EC の分解が律速段階となっている。さらに、NP1EC の環境濃度が比較的高いことから、分解過程の上流部からの供給は十分であると考えた。

以上のことから、NPnEC が分解して NP を生成する経路では、NP1EC が分解して NP が生成する段階が重要であると考え、本調査ではその経路を追加して考慮することとした。

NPnEO(n=1~15)、NPnEC(n=1~2)の分解は、エトキシレートユニット数別に分解後の物質量を求めた(式 1、2)。最終段階で NP1EO 及び NP1EC が分解して NP となると考え、NP1EO 及び NP1EC の分解量を NP の増加量 O_1 、 O_2 と等しいとした(式 3、4)。 k_{nEO1} 、 k_{nEO2} 、 k_{nEC1} 、 k_{nEC2} は、エトキシレートユニット数による分解速度の違いを考慮して設定した。

(ノニルフェノールエトキシ酢酸(NPnEC)の物質収支)

$$\Delta M_{nEC1} = -k_{nEC1} \cdot V_1 \cdot c_{nEC1} + k_{n+1EC1} \cdot V_1 \cdot c_{n+1EC1} \quad (\text{水}) \quad (\text{式 1})$$

$$\Delta M_{nEC2} = -k_{nEC2} \cdot V_2 \cdot c_{nEC2} + k_{n+1EC2} \cdot V_2 \cdot c_{n+1EC2} \quad (\text{底質}) \quad (\text{式 2})$$

(前駆物質より生成するノニルフェノールの物質収支)

$$\Delta O_1 = k_{1EO1} \cdot V_1 \cdot c_{1EO1} + k_{1EC1} \cdot V_1 \cdot c_{1EC1} \quad (\text{水}) \quad (\text{式 3})$$

$$\Delta O_2 = k_{1EO2} \cdot V_2 \cdot c_{1EO2} + k_{1EC2} \cdot V_2 \cdot c_{1EC2} \quad (\text{底質}) \quad (\text{式 4})$$

M_{nEO1} : 水中の NPnEO(n=1 ~ 15)の物質質量 (g/s)
 V_1 : 単位水塊の容積 (m³)
 k_{nEO1} : 水中での NPnEO(n=1 ~ 15)の分解率 (/s)
 c_{nEO1} : 水中の NPnEO(n=1 ~ 15)の濃度 (g/m³)
 M_{nEO2} : 底質中の NPnEO(n=1 ~ 15)の物質質量 (g/s)
 V_2 : 単位水塊の接する底質の容積 (m³)
 k_{nEO2} : 底質での NPnEO(n=1 ~ 15)の分解率 (/s)
 c_{nEO2} : 底質の NPnEO(n=1 ~ 15)の濃度 (g/m³)

M_{nEC1} : 水中の NPnEC(n=1 ~ 2)の物質質量 (g/s)
 V_1 : 単位水塊の容積 (m³)
 k_{nEC1} : 水中での NPnEC(n=1 ~ 2)の分解率 (/s)
 c_{nEC1} : 水中の NPnEC(n=1 ~ 2)の濃度 (g/m³)
 M_{nEC2} : NPnEC(n=1 ~ 2)の物質質量 (g/s)
 V_2 : 単位水塊の接する底質の容積 (m³)
 k_{nEC2} : 底質での NPnEC(n=1 ~ 2)の分解率 (/s)
 c_{nEC2} : 底質の NPnEC(n=1 ~ 2)の濃度 (g/m³)

O_1 : 水中で生成したノニルフェノールの物質質量 (g/s)
 O_2 : 底質中で生成したノニルフェノールの物質質量 (g/s)

(2) パラメータの値

ア 評価環境に使用するパラメータ

評価環境(石津川)に関するパラメータの値は、主に実地調査(参考2)により得られた実測値を用いた。

なお、河川の採水にあたっては、河川における対象物質の水中濃度が経時的に大きく変動することが、平成14年度までの内分泌攪乱化学物質における環境負荷量調査において明らかになっているため、

- a) 同一の水塊を追跡するように、河川水の流速を考慮した採水
- b) 水中濃度の経時変動を平均化するために、4時間ごとに6回の採水の2系統の採水を行った。

表 1 評価環境に関するパラメータの値

パラメータ		値			単位
		A 区間	B 区間	C 区間	
区間流程		1.9×10^3	1.7×10^3	7.0×10^2	(m)
t 滞留時間	a 調査	6.6×10^3	9.3×10^3	3.5×10^3	(s)
	b 調査	6.6×10^3	7.1×10^3	2.9×10^3	(s)

イ 対象物質の物性に関するパラメータ

物性のパラメータについては、表 2 に示す値を用いた。

なお、水中半減期については、平成 14 年度までに検討を行った結果を、採水を行った石津川の水温に応じて内挿した値を用いた。底質中半減期については、水中半減期と同様とした。

表 2 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 Koc
NP	2.5 日	2.5 日	2.67
NP1EO	1.43 日	1.43 日	-
NP1EC	23.9 日	23.9 日	-
NP2EC	19.2 日	19.2 日	-

(3) モデルの計算

実測値より求めた区間入口の対象物質量から、区間出口における対象物質量を計算した。モデルの検証には実地調査結果（a 調査及び b 調査）を用いた。

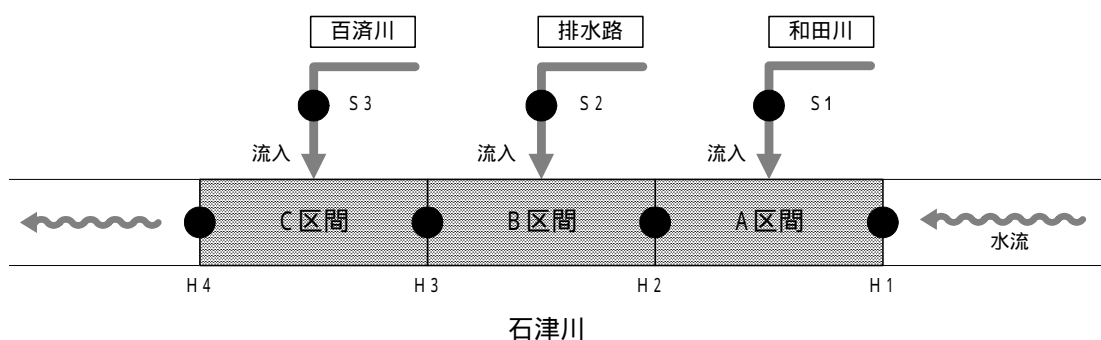


図 2 石津川検証区間

(4) モデルの計算結果

計算結果と実測値を比較した検証結果は、 $(\text{検証区間出口の計算結果}) / (\text{検証区間出口の実測値})$ として比較した(表 3)。

表 3 水環境挙動モデルの検証

	A 区間	B 区間	C 区間
a 調査による検証結果	0.06	0.34	0.14
b 調査による検証結果	0.27	0.29	0.16

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

(5) 考察

平成 14 年度までの調査において、NP について前駆物質として NPnEO (n=1~15)からの生成を考慮した水環境挙動モデルの検証を行ってきた。しかし、環境中には NPnEO 以外の前駆物質も存在しており、それらの前駆物質が流下中に分解して NP の発生源となっていることが示唆されている。そのため、本モデルでは NPnEO の分解過程において生成する NP1EC 及び NP2EC についても考慮したモデルを構築し、河川水における濃度などの実測値を用いて検証を行った。

a 調査(水塊追跡)による計算結果は、実測値の 0.06~0.34 倍であった。

b 調査(混合平均化)による計算結果についても、実測値の 0.16~0.29 倍であった。a 調査による計算結果に比べ b 調査による計算結果の幅が小さくなっていた。これは、a 調査では正確に水塊が追跡できていない可能性があり、b 調査では河川流量や流入負荷の時間変動の幅を吸収しているためと考えられた。

また、新たな前駆物質を追加して考慮した結果を比較するため、平成 14 年度までの暴露経路調査において構築した NPnEO(n=1~15)のみを前駆物質として考慮した水環境挙動モデルを、本年度の実測値を用いて計算を行い、NP1EC の分解を考慮したモデルの計算結果と比較した(表 4)。その結果、NP1EC の分解を考慮することによって、NPnEO の分解のみを考慮した場合と比較して、整合性はわずかに向上した。NP1EC 及び NP2EC の河川水中の存在量(モル濃度)は、NP1EO とほぼ同程度であるが、NP1EC 及び NP2EC の水中半減期が NP1EO に比べて長いことから、エトキシ酢酸型を經由する NP 生成量は、NP1EO 経路で生じる NP 生成量よりも少ないものと考えられた。

平成 14 年度までの暴露経路調査において、NP 水環境挙動モデルの検証を手賀沼(千葉県我孫子市)について行ったところ、検証結果は実測値の 0.77~1.34 倍と良好な整合性を示していた。これと比較して、石津川における整合性が低くなっていたため、モデルに使用している各パラメータの感度解析を行った。その結果、ノニルフェノールの水中半減期が計算結果に最も大きな影響を与え、半減期の 10 倍の変化に対し、計算結果は約 4 倍の変化を示した。ついで、前駆物資の水中半減期と浮遊物質量が計算結果に与えていた。しかし、ノニルフェノールや前駆物質の半減期などの物性は、河川と湖沼では大きく異なるとは考えにくかった。

このことから、モデルパラメータ以外の原因を検討したところ、今回検討対象とした石津川では、把握した流入支流や水路以外にも排水が流れ込んでいるところが多い、これらの把握が不十分であることが考えられた。これらの排水は高濃度の対象物質が含まれている可能性があるものの、排水個所が多数に渡っているため全ての把握は困難と考えられた。

今後は、これらの排出を把握できるように、実績のあるモデルを参考にして、面源からの排出を考慮した河川モデルを検討し、河川におけるモデルの整合性を高める必要があると考えられた。

表 4 水環境挙動モデルの検証

	考慮した前駆物質	A 区間	B 区間	C 区間
a 調査による 検証結果	NPnEO(n=1 ~ 15)	0.06	0.34	0.14
	NPnEC(n=1, 2)			
	NPnEO(n=1-15)	0.06	0.33	0.13
b 調査による 検証結果	NPnEO(n=1 ~ 15)	0.27	0.29	0.16
	NPnEC(n=1, 2)			
	NPnEO(n=1-15)	0.26	0.28	0.16

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。

参考資料1 環境挙動モデルについて

1. 評価環境

河川や湖沼に設定した区間を水塊（単位水塊）が移動していくと考え、図3に示した評価環境における対象物質の挙動をモデル化した。

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

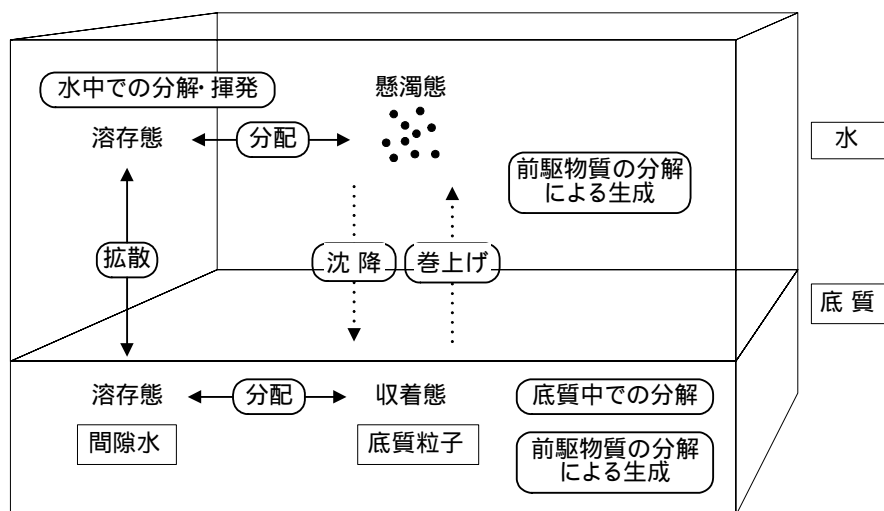


図3 環境動態詳細モデルで設定する評価環境

2. 基礎式

(1) 対象物質の輸送量

検証区間に流入する対象物質の量は、下式で示される。なお、支流から

流入する対象物質量は、検証区間入口にて本流の対象物質量と合算した。

また、各式でを使用した記号等を表 5 にまとめた。

$$M_{in} = Q_{in} c_{in} = Q_m c_m + Q_b c_b \quad (\text{式 5})$$

M_{in} : 流入する対象物質量 (m³/s)

Q_{in} : 流入する水量 (m³/s)

c_{in} : 流入する対象物質量濃度 (g/m³)

Q_m : 本流流入水量 (m³/s)

c_m : 本流流入水中の対象物質量濃度 (g/m³)

Q_b : 支流流入水量 (m³/s)

c_b : 支流流入水中の対象物質量濃度 (g/m³)

流出する対象物質量は下式で示される。

$$M_{out} = Q_{out} c_{out} \quad (\text{式 6})$$

M_{out} : 流出する対象物質量 (m³/s)

Q_{out} : 流出水量 (m³/s)

c_{out} : 流出水中の対象物質量濃度 (g/m³)

(2) 各コンパートメントでの物質収支

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

$$\Delta M_1 = -\Delta D_1 - \Delta V_1 - \Delta S_s + \Delta S_r + \Delta S_d - \Delta F + \Delta O_1 \quad (\text{水}) \quad (\text{式 7})$$

$$\Delta M_2 = -\Delta D_2 + \Delta S_s - \Delta S_r - \Delta S_d + \Delta O_2 \quad (\text{底質}) \quad (\text{式 8})$$

M_1 : 水中で増加する対象物質質量 (g/s)

D_1 : 水中で分解される対象物質質量 (g/s)

V_1 : 水表面から揮発する対象物質質量 (g/s)

S_s : 懸濁物質の沈降によって底質へ移行する対象物質質量 (g/s)

S_r : 底質の巻き上げによって水中へ移行する対象物質質量 (g/s)

S_d : 間隙水の拡散によって水中へ移行する対象物質質量 (g/s)

F : 漁獲によって取り除かれる対象物質質量 (g/s)

O_1 : 前駆物質の分解によって増加するノニルフェノールの量 (g/s)

M_2 : 底質で増加する対象物質質量 (g/s)

D_2 : 底質で分解される対象物質質量 (g/s)

O_2 : 前駆物質の分解によって増加するノニルフェノールの量 (g/s)

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

$$c = c_d + c_p \quad (\text{式 9})$$

$$c_d = F_d c \quad (\text{式 10})$$

$$c_p = F_p c \quad (\text{式 11})$$

$$F_d + F_p = 1 \quad (\text{式 12})$$

c : 対象物質の総濃度 (g/m³)

c_d : 溶存態の対象物質濃度 (g/m³)

c_p : 懸濁態の対象物質濃度 (g/m³)

F_d : 溶存態分配率

F_p : 懸濁態分配率

したがって、各コンパートメントにおける分配率は下式で求められる¹⁾。

(水)

$$F_{d1} = \frac{1}{1 + K_{d1} \cdot SS} \quad (\text{式 13})$$

F_{d1} : 水中の溶存態分配率

K_{d1} : 粒子・水分配係数 (m^3/g)

SS : 懸濁物質の濃度 (g/m^3)

(底質)

$$F_{d2} = \frac{1}{\phi + K_{d2}(1-\phi)\rho} \quad (\text{式 14})$$

F_{d2} : 間隙水中の溶存態分配率

K_{d2} : 底質・水分配係数 (m^3/g)

ϕ : 間隙率

ρ : 底質密度 (g/m^3)

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

$$K_d = \frac{c_p}{c_d} \quad (\text{式 15})$$

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

$$K_d = K_{oc} \times POC \quad (\text{式 16})$$

K_{oc} : 有機炭素・水分配係数 (m^3/g)

POC : 懸濁物質または底質の有機炭素の割合

(3) 対象物質の移動及び減少の過程

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

ア 水中における分解

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

$$D_1 = k_1 V_1 F d_1 c_1 \quad (\text{式 } 17)$$

k_1 : 水中での対象物質の分解率 (/s)

V_1 : 単位水塊の容積 (m^3)

$$k_1 = 1 - \exp\left(-\frac{0.693}{T_{1/2}}\right) \quad (\text{式 } 18)$$

$T_{1/2}$: 水中半減期 (s)

イ 底質における分解

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

$$D_2 = k_2 V_2 c_2 \quad (\text{式 } 19)$$

V_2 : 単位水塊の接する底質の容積 (m^3)

k_2 : 底質での対象物質分解率 (/s)

c_2 : 底質の対象物質濃度 (g/m^3)

ウ 水中からの揮発による移動

水中から揮発によって大気へ移動する対象物質量は、下式で示される。

$$V_I = v_v A F d_1 c_1 \quad (\text{式 20})$$

A : 単位水塊の面積 (=単位水塊が底質に接する面積) (m^2)

v_v : 揮発速度 (m/s)

c_1 : 水中の対象物質濃度 (g/m^3)

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

エ 懸濁物質の沈降及び底質の巻き上げによる移動

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

なお、底質コンパートメントにおける物質収支では、仮に底質層の厚みを 2cm として試算すると、 S_s 、 S_r は底質中分解量 D_2 に対してはるかに小さいことから、 $S_s = 0$ 、 $S_r = 0$ とした。

(ア) 河川

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

これは、懸濁物質量の流入量及び流出量が同じ場合 ($SS_{out}/SS_{in}=1$)、流入した懸濁物質の半量は沈降して、流出する懸濁物質の半量は底質より巻き上がったと仮定したものである。この仮定に従うと、検証区間に流出する懸濁物質量が流入量より多い場合には、底質からの巻き上げ量が大きく沈降量が少なくなる、逆に流出する懸濁物質量が少ない場合には沈降量が大きくなる (図 4)。

この仮定から、懸濁態沈降量及び巻き上げ量は下式を用いた。

$$\Delta S_s = \frac{S}{t} V_1 F_{p1} c_1 \quad (\text{式 21})$$

$$\Delta S_r = \frac{SS_{out} - (1-S)SS_{in}}{t} \cdot \frac{c_2}{\rho} \quad (\text{式 22})$$

$$S = \exp\left(-0.693 \frac{SS_{out}}{SS_{in}}\right) \quad (\text{式 23})$$

$$SS_{in} = SS_{cin} \cdot V_{in} \quad (\text{式 24})$$

$$SS_{out} = SS_{cout} \cdot V_{out} \quad (\text{式 25})$$

- S : 懸濁物質の沈降比率
- SS_{in} : 区間入口の単位水塊に含まれる懸濁物質量 (g)
- SS_{out} : 区間出口の単位水塊に含まれる懸濁物質量 (g)
- SS_{cin} : 区間入口の単位水塊の懸濁物質濃度 (g/m^3)
- SS_{cout} : 区間出口の単位水塊の懸濁物質濃度 (g/m^3)
- V_{in} : 区間入口の単位水塊の容積 (m^3)
- V_{out} : 区間出口の単位水塊の容積 (m^3)
- t : 単位水塊の区間における滞留時間 (s)

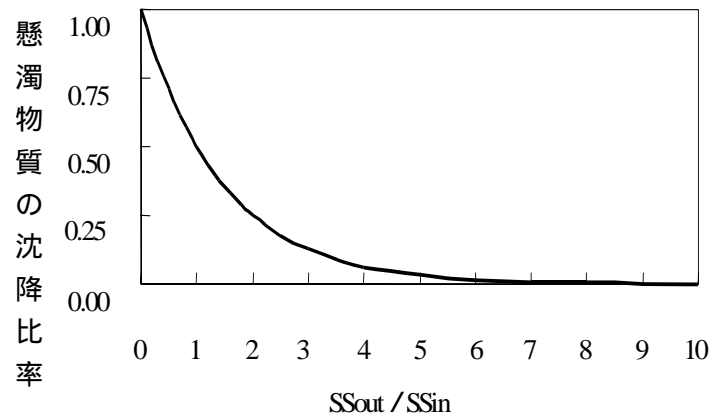


図 4 懸濁物質の沈降比率

(イ) 手賀沼

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

$$\Delta S_s - \Delta S_r = F_{p1} c_1 V_1 \cdot \frac{SS_a \cdot A}{SS_{in}} \quad (\text{式 26})$$

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

オ 水 - 底質間の移動

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

$$S_d = v_d A (F_{d2} c_2 - F_{d1} c_1) \quad (\text{式 } 27)$$

v_d : 拡散混合速度 (m/s)

v_d は、下式で求められる³⁾。

$$v_d \text{ (m/yr)} = 69.35 \phi M^{-2/3} \quad (\text{式 } 28)$$

M : 対象物質の分子量

なお、底質コンパートメントにおける物質収支では、仮に底質層の厚さを 2cm として試算すると、 S_d は底質中分解量 D_2 に対してはるかに小さいことから、 $S_d = 0$ とした。

カ 生物への濃縮と漁獲による移動

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

$$\Delta F = BCF \frac{C_f}{\rho_f} c_1 \quad (\text{式 } 29)$$

BCF : 生物濃縮係数

C_f : 漁獲量 (g/s)

ρ_f : 魚の比重 (g/m³)

キ 前駆物質からの生成

NP については、その前駆物質であるノニルフェノールエトキシレート (NPnEO)の分解による生成が起こると考えた。また、NPnEO は環境条件によってカルボン酸型のノニルフェノールエトキシ酢酸(NPnEC)及びノニルフェノキシ酢酸(NP1EC)を生成し、これらがさらに分解することによっても NP の生成が起こる。ただし、NPnEO から NPnEC が生成する経路については知見が不十分であることから、NPnEC が分解して NP を生成する経路のみを考慮することとした。

NPnEO(n=1 ~ 15)、NP1EC、NP2EC の分解は、それぞれが同時に分解するためエトキシレートユニット数ごとに分解後の物質量を求めた(式 26 ~ 29)。最終段階で NP1EO 及び NP1EC が分解して NP となると考え、NP1EO 及び NP1EC の分解量を NP の増加量 O_1 、 O_2 と等しいとした(式 30、31)。 k_{nEO1} 、 k_{nEO2} 、 k_{nEC1} 、 k_{nEC2} は、エトキシレートユニット数による分解速度の違いを考慮して設定した。

(ノニルフェノールエトキシレート(NPnEO)の物質収支)

$$\Delta M_{nEO1} = -k_{nEO1} \cdot V_1 \cdot c_{nEO1} + k_{n+1EO1} \cdot V_1 \cdot c_{n+1EO1} \quad (\text{水}) \quad (\text{式 } 30)$$

$$\Delta M_{nEO2} = -k_{nEO2} \cdot V_2 \cdot c_{nEO2} + k_{n+1EO2} \cdot V_2 \cdot c_{n+1EO2} \quad (\text{底質}) \quad (\text{式 } 31)$$

(ノニルフェノールエトキシ酢酸(NPnEC)の物質収支)

$$\Delta M_{nEC1} = -k_{nEC1} \cdot V_1 \cdot c_{nEC1} + k_{n+1EC1} \cdot V_1 \cdot c_{n+1EC1} \quad (\text{水}) \quad (\text{式 } 32)$$

$$\Delta M_{nEC2} = -k_{nEC2} \cdot V_2 \cdot c_{nEC2} + k_{n+1EC2} \cdot V_2 \cdot c_{n+1EC2} \quad (\text{底質}) \quad (\text{式 } 33)$$

(前駆物質より生成するノニルフェノールの物質収支)

$$\Delta O_1 = k_{1EO1} \cdot V_1 \cdot c_{1EO1} + k_{1EC1} \cdot V_1 \cdot c_{1EC1} \quad (\text{水}) \quad (\text{式 } 34)$$

$$\Delta O_2 = k_{1EO2} \cdot V_2 \cdot c_{1EO2} + k_{1EC2} \cdot V_2 \cdot c_{1EC2} \quad (\text{底質}) \quad (\text{式 } 35)$$

M_{nEO1} : 水中の NPnEO(n=1 ~ 15)の物質量 (g/s)

V_1 : 単位水塊の容積 (m³)

- k_{nEO1} : 水中での NPnEO(n=1 ~ 15)の分解率 (/s)
 c_{nEO1} : 水中の NPnEO(n=1 ~ 15)の濃度 (g/m³)
 M_{nEO2} : 底質中の NPnEO(n=1 ~ 15)の物質質量 (g/s)
 V_2 : 単位水塊の接する底質の容積 (m³)
 k_{nEO2} : 底質での NPnEO(n=1 ~ 15)の分解率 (/s)
 c_{nEO2} : 底質の NPnEO(n=1 ~ 15)の濃度 (g/m³)
- M_{nEC1} : 水中の NPnEC(n=1 ~ 15)の物質質量 (g/s)
 V_1 : 単位水塊の容積 (m³)
 k_{nEC1} : 水中での NPnEC(n=1 ~ 15)の分解率 (/s)
 c_{nEC1} : 水中の NPnEC(n=1 ~ 15)の濃度 (g/m³)
 M_{nEC2} : NPnEC(n=1 ~ 15)の物質質量 (g/s)
 V_2 : 単位水塊の接する底質の容積 (m³)
 k_{nEC2} : 底質での NPnEC(n=1 ~ 15)の分解率 (/s)
 c_{nEC2} : 底質の NPnEC(n=1 ~ 15)の濃度 (g/m³)
- O_1 : 水中で生成したノニルフェノールの物質質量 (g/s)
 O_2 : 底質中で生成したノニルフェノールの物質質量 (g/s)

表 5 (1) モデルに使用した記号一覧

記号	意味 (単位)
A	単位水塊の面積 (=単位水塊が底質に接する面積) (m^2)
BCF	生物濃縮係数
c	対象物質の総濃度 (g/m^3)
c_1	水中の対象物質濃度 (g/m^3)
c_2	底質の対象物質濃度 (g/m^3)
c_d	溶存態の対象物質濃度 (g/m^3)
c_p	懸濁態の対象物質濃度 (g/m^3)
c_{nEO2}	底質のNPnEO($n=1 \sim 15$)の濃度 (g/m^3)
c_{nEC2}	底質のNPnEC($n=1 \sim 2$)の濃度 (g/m^3)
C_f	漁獲量 (g/s)
F_d	溶存態分配率
F_{d1}	水中の溶存態分配率
F_{d2}	間隙水中の溶存態分配率
F_p	懸濁態分配率
k_1	水中での対象物質分解率 (s^{-1})
k_2	底質での対象物質分解率 (s^{-1})
k_{nEO2}	底質でのNPnEO($n=1 \sim 15$)の分解率 (s^{-1})
k_{nEC2}	底質でのNPnEC($n=1 \sim 2$)の分解率 (s^{-1})
K_d	粒子・水分配係数 (m^3/g)
K_{d1}	粒子・水分配係数 (m^3/g)
K_{d2}	底質・水分配係数 (m^3/g)
K_{oc}	有機炭素・水分配係数
M	対象物質の分子量
M_{in}	流入する対象物質質量 (g/s)
M_{out}	流出する対象物質質量 (g/s)
POC	懸濁物質の有機炭素の割合
Q_b	支流流入水量 (m^3/s)
Q_{in}	流入する水量 (m^3/s)
Q_m	本流流入水量 (m^3/s)
Q_{out}	流出水量 (m^3/s)

表 5 (2) モデルに使用した記号一覧

記号	意味 (単位)
S	懸濁物質の沈降比率
SS_a	文献値より求めた懸濁物質の沈降量 ($g/m^2/s$)
SS	流入する懸濁物質濃度 (g/m^3)
SS_{cin}	区間入口の単位水塊の懸濁物質濃度 (g/m^3)
SS_{cout}	区間出口の単位水塊の懸濁物質濃度 (g/m^3)
SS_{in}	区間入口の単位水塊に含まれる懸濁物質質量 (g)
SS_{out}	区間出口の単位水塊に含まれる懸濁物質質量 (g)
t	区間における単位水塊の滞留時間 (s)
$T_{1/2}$	半減期 (s)
V_1	単位水塊の容積 (m^3)
V_2	単位水塊の接する底質の容積 (m^3)
V_{in}	区間入口の単位水塊の容積 (m^3)
V_{out}	区間出口の単位水塊の容積 (m^3)
v_a	堆積速度 (m/s)
v_d	拡散混合速度 (m/s)
v_r	底質の巻き上げ速度 (m/s)
v_s	懸濁物質の沈降速度 (m/s)
v_v	揮発速度 (m/s)
W	底質水分率
D_1	水中で分解される対象物質質量 (g/s)
D_2	底質で分解される対象物質質量 (g/s)
F	漁獲により取り除かれる対象物質質量 (g/s)
M_1	水中で増加する対象物質質量 (g/s)
M_2	底質で増加する対象物質質量 (g/s)
M_{nEO2}	NPnEO($n=1 \sim 15$)の物質質量 (g/s)
M_{nEC2}	NPnEC($n=1 \sim 2$)の物質質量 (g/s)
O_1	前駆物質の分解によって増加する水中のノニルフェノールの量 (g/s)
O_2	前駆物質の分解によって増加する底質中のノニルフェノールの量 (g/s)
S_d	間隙水の拡散によって水中へ移行する対象物質質量 (g/s)
S_r	巻き上げによって水中へ移行する対象物質質量 (g/s)
S_s	懸濁物質の沈降によって底質へ移行する対象物質質量 (g/s)
V_I	水表面から揮発する対象物質質量 (g/s)
ϕ	間隙率
ρ	底質密度 (g/m^3)
ρ_f	魚の比重 (g/m^3)

参考文献

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

参考資料 2 実地調査結果

(1) 調査位置

水環境挙動モデルに使用するパラメータの検証に利用する濃度データ等は、大阪府堺市の石津川において実地調査によって取得した。試料の採取地点はに示した。

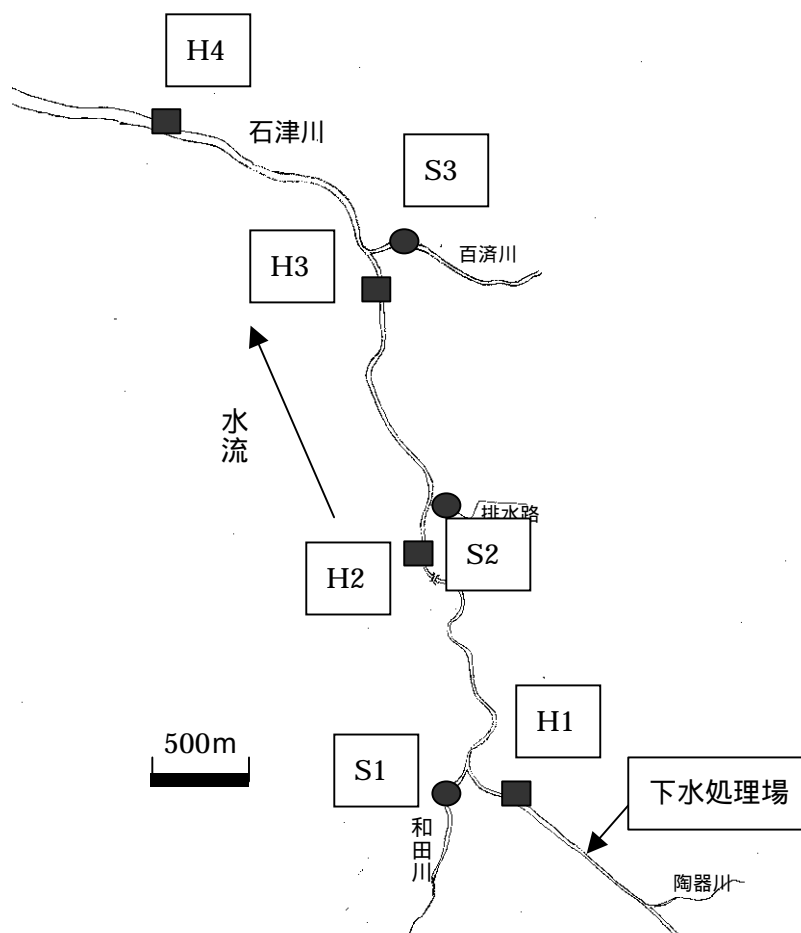


図 1 実地調査位置図

(2) 調査方法

調査は、モデルへの適用を考慮して、河川の上流から水塊の移動を考えて上流から下流へと採水する調査（A）と対象物質濃度の日内変化を考慮して4時間間隔で採取して、混合して測定する調査（B）の2種に分けて実施した（表1）。

分析項目は、表2に示した。

表1 調査方法概要

地点	記号	項目	備考
本流		水質 底質	A)水質は、上流から水塊の移動を考慮しながら、1地点につき1試料を採取。底質は1地点につき、3採泥して混合して1試料とする。 B)各地点で4時間毎に6試料（24時間）採取。
流入支流		水質	A)水質は、上流から水塊の移動を考慮しながら、1地点につき1試料を採取。 B)各地点で4時間毎に6試料（24時間）採取。

表 2 調査項目

項目	調査点数
水質調査 (河川水)	<ul style="list-style-type: none"> ・ 対象物質濃度 <ul style="list-style-type: none"> ・ 2,4,6-トリクロロフェノール ・ 2,4,6-トリクロロフェノール n=1~15 ・ 2,4,6-トリクロロフェノール酢酸 n=0~2 ・ 全有機炭素量 ・ 懸濁粒子状物質 ・ 懸濁粒子有機炭素量 ・ 流量 ・ 水温 ・ pH
底質調査 (河川底泥)	<ul style="list-style-type: none"> ・ 対象物質濃度 <ul style="list-style-type: none"> ・ 2,4,6-トリクロロフェノール ・ 2,4,6-トリクロロフェノール n=1~15 ・ 2,4,6-トリクロロフェノール酢酸 n=0~2 ・ 密度 ・ 水分率 ・ 全有機炭素量

(3) 調査結果

実地調査における調査結果は以下の通りであった。

表 3 流量測定結果 (m^3/s)

	A 調査	B 調査						24h 平均
		16 時	20 時	24 時	4 時	8 時	12 時	
H1	1.61	1.68	1.63	1.81	1.46	1.59	1.72	1.65
H2	2.96	2.81	2.08	1.94	1.85	2.02	2.08	2.13
H3	3.61	3.16	2.96	2.93	2.34	2.50	2.96	2.81
H4	5.71	2.02	4.42	4.90	4.66	4.23	2.27	3.75
S1	1.29	1.49	1.35	1.24	1.15	1.09	1.16	1.25
S2	0.16	0.16	0.16	0.16	0.13	0.13	0.13	0.15
S3	0.98	0.86	1.01	1.00	0.74	0.55	0.83	0.83

表 4 水温測定結果 ()

	A 調査	B 調査						24h 平均
		16 時	20 時	24 時	4 時	8 時	12 時	
H1	18.0	17.9	16.8	16.2	16.3	16.1	17.6	17.6
H2	15.7	16.5	15.7	15.3	15.0	15.1	16.7	16.7
H3	15.2	16.0	14.8	14.4	14.0	13.6	16.0	16.0
H4	15.7	15.7	14.7	14.0	13.9	14.0	15.5	15.5
S1	13.9	14.2	13.2	12.6	12.3	11.6	14.4	14.4
S2	16.2	15.2	14.3	15.0	14.5	14.0	15.8	15.8
S3	15.7	15.3	14.0	13.3	13.6	13.2	15.2	15.2

表 5 pH 測定結果

	A 調査	B 調査						24h 平均
		16 時	20 時	24 時	4 時	8 時	12 時	
H1	7.27	7.26	7.29	7.34	7.40	7.41	7.45	7.41
H2	7.49	7.64	7.53	7.62	7.61	7.62	7.67	7.62
H3	7.58	7.56	7.33	7.29	7.23	7.23	7.83	7.23
H4	7.56	7.31	7.04	7.03	7.04	7.42	7.57	7.42
S1	7.71	7.59	7.46	7.48	7.64	7.57	7.81	7.57
S2	7.70	7.60	7.19	7.30	7.39	7.49	7.73	7.49
S3	7.58	7.50	7.10	7.14	7.11	7.48	7.74	7.48

表 6 水質調査結果 (A 調査)

項目名	試料名	AS1	AS2	AS3	AH1	AH2	AH3	AH4	定量下限値
ノニルフェノールエトキシレート(n=1)	(μg/L)	0.04	0.11	0.33	0.68	1.3	1.0	1.0	<0.01
ノニルフェノールエトキシレート(n=2)	(μg/L)	0.05	0.38	2.6	2.0	3.3	2.7	2.8	<0.01
ノニルフェノールエトキシレート(n=3)	(μg/L)	0.05	0.27	3.7	0.62	1.1	0.98	0.97	<0.01
ノニルフェノールエトキシレート(n=4)	(μg/L)	0.05	0.31	5.6	0.50	0.71	0.68	0.68	<0.01
ノニルフェノールエトキシレート(n=5)	(μg/L)	0.07	0.37	7.3	0.55	0.74	0.70	0.92	<0.01
ノニルフェノールエトキシレート(n=6)	(μg/L)	0.07	0.34	7.5	0.43	1.0	1.0	0.98	<0.01
ノニルフェノールエトキシレート(n=7)	(μg/L)	0.07	0.41	8.2	0.46	1.2	1.1	1.1	<0.01
ノニルフェノールエトキシレート(n=8)	(μg/L)	0.07	0.39	8.4	0.42	1.3	1.2	1.2	<0.01
ノニルフェノールエトキシレート(n=9)	(μg/L)	0.07	0.26	7.9	0.24	1.3	1.2	1.3	<0.01
ノニルフェノールエトキシレート(n=10)	(μg/L)	0.06	0.24	7.3	0.25	1.3	1.2	1.2	<0.01
ノニルフェノールエトキシレート(n=11)	(μg/L)	0.06	0.22	6.0	0.22	1.2	1.1	1.2	<0.01
ノニルフェノールエトキシレート(n=12)	(μg/L)	0.05	0.18	4.7	0.20	1.2	1.0	1.1	<0.01
ノニルフェノールエトキシレート(n=13)	(μg/L)	0.04	0.15	3.5	0.16	1.0	0.90	0.98	<0.01
ノニルフェノールエトキシレート(n=14)	(μg/L)	0.03	0.12	2.5	0.14	0.98	0.80	0.91	<0.01
ノニルフェノールエトキシレート(n=15)	(μg/L)	0.03	0.09	1.6	0.10	0.83	0.68	0.76	<0.01
ノニルフェノールエトキシ酢酸(n=1)	(μg/L)	0.20	0.30	1.4	1.7	1.7	1.8	1.7	<0.01
ノニルフェノールエトキシ酢酸(n=2)	(μg/L)	0.26	0.75	3.4	11	9.5	9.5	9.1	<0.01

表 7 水質調査結果 (B 調査)

項目名	試料名	BS1	BS2	BS3	BH1	BH2	BH3	BH4	定量下限値
ノニルフェノールエトキシレート(n=1)	($\mu\text{g/L}$)	0.13	0.14	0.62	1.4	0.92	0.95	0.94	<0.01
ノニルフェノールエトキシレート(n=2)	($\mu\text{g/L}$)	0.35	0.20	1.4	3.6	2.5	2.6	2.6	<0.01
ノニルフェノールエトキシレート(n=3)	($\mu\text{g/L}$)	0.19	0.18	1.0	0.96	0.97	0.99	1.0	<0.01
ノニルフェノールエトキシレート(n=4)	($\mu\text{g/L}$)	0.24	0.19	1.1	0.70	0.84	0.80	0.85	<0.01
ノニルフェノールエトキシレート(n=5)	($\mu\text{g/L}$)	0.37	0.19	1.2	0.82	0.98	0.90	0.95	<0.01
ノニルフェノールエトキシレート(n=6)	($\mu\text{g/L}$)	0.23	0.15	1.1	0.75	0.93	0.88	0.93	<0.01
ノニルフェノールエトキシレート(n=7)	($\mu\text{g/L}$)	0.20	0.16	1.3	0.72	0.93	0.90	0.90	<0.01
ノニルフェノールエトキシレート(n=8)	($\mu\text{g/L}$)	0.19	0.20	1.5	0.70	0.97	0.94	0.98	<0.01
ノニルフェノールエトキシレート(n=9)	($\mu\text{g/L}$)	0.19	0.20	1.5	0.64	0.94	0.87	0.90	<0.01
ノニルフェノールエトキシレート(n=10)	($\mu\text{g/L}$)	0.14	0.19	1.5	0.57	0.84	0.77	0.80	<0.01
ノニルフェノールエトキシレート(n=11)	($\mu\text{g/L}$)	0.12	0.16	1.3	0.45	0.74	0.69	0.69	<0.01
ノニルフェノールエトキシレート(n=12)	($\mu\text{g/L}$)	0.12	0.13	1.0	0.34	0.68	0.62	0.63	<0.01
ノニルフェノールエトキシレート(n=13)	($\mu\text{g/L}$)	0.13	0.09	0.84	0.25	0.59	0.52	0.51	<0.01
ノニルフェノールエトキシレート(n=14)	($\mu\text{g/L}$)	0.11	0.07	0.64	0.19	0.53	0.46	0.46	<0.01
ノニルフェノールエトキシレート(n=15)	($\mu\text{g/L}$)	0.11	0.05	0.45	0.13	0.46	0.37	0.37	<0.01
ノニルフェノールエトキシ酢酸(n=1)	($\mu\text{g/L}$)	0.55	0.47	1.7	2.9	2.4	2.6	2.5	<0.01
ノニルフェノールエトキシ酢酸(n=2)	($\mu\text{g/L}$)	1.4	1.4	4.6	19	13	13	13	<0.01

表 8 底質調査結果

項目名	試料名	AH1	AH2	AH3	AH4	定量下限値
ノニルフェノールエトキシレート(n=1)	($\mu\text{g}/\text{kg}$)	42	9	4	6	<1
ノニルフェノールエトキシレート(n=2)	($\mu\text{g}/\text{kg}$)	27	8	7	9	<1
ノニルフェノールエトキシレート(n=3)	($\mu\text{g}/\text{kg}$)	11	4	3	6	<1
ノニルフェノールエトキシレート(n=4)	($\mu\text{g}/\text{kg}$)	5	3	2	5	<1
ノニルフェノールエトキシレート(n=5)	($\mu\text{g}/\text{kg}$)	5	3	2	4	<1
ノニルフェノールエトキシレート(n=6)	($\mu\text{g}/\text{kg}$)	5	3	2	4	<1
ノニルフェノールエトキシレート(n=7)	($\mu\text{g}/\text{kg}$)	5	4	3	5	<1
ノニルフェノールエトキシレート(n=8)	($\mu\text{g}/\text{kg}$)	5	4	3	5	<1
ノニルフェノールエトキシレート(n=9)	($\mu\text{g}/\text{kg}$)	3	4	3	5	<1
ノニルフェノールエトキシレート(n=10)	($\mu\text{g}/\text{kg}$)	3	4	3	5	<1
ノニルフェノールエトキシレート(n=11)	($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	3	2	4	<1
ノニルフェノールエトキシレート(n=12)	($\mu\text{g}/\text{kg}$)	<1	2	2	3	<1
ノニルフェノールエトキシレート(n=13)	($\mu\text{g}/\text{kg}$)	<1	2	1	2	<1
ノニルフェノールエトキシレート(n=14)	($\mu\text{g}/\text{kg}$)	<1	1	1	2	<1
ノニルフェノールエトキシレート(n=15)	($\mu\text{g}/\text{kg}$)	<1	<1	<1	1	<1
ノニルフェノールエトキシ酢酸(n=1)	($\mu\text{g}/\text{kg}$)	4	5	2	1	<1
ノニルフェノールエトキシ酢酸(n=2)	($\mu\text{g}/\text{kg}$)	44	17	10	8	<1

表 9 その他の項目（水質）

項目	単位	AS1	AS2	AS3	AH1	AH2	AH3	AH4	定量下限値
SS	(mg/L)	5	7	11	5	46	16	15	<1
TOC	(mg/L)	2.7	6.9	5.0	6.9	6.6	6.2	5.3	<0.1
POC	(mg/L)	0.2	1.6	0.8	1.2	1.7	1.4	0.7	<0.1
ノニルフェノール	(μg/L)	0.10	0.11	0.53	0.97	3.3	2.4	2.6	<0.01
		BS-1	BS-2	BS-3	BH-1	BH-2	BH-3	BH-4	-
SS	(mg/L)	5	12	11	5	6	7	7	<1
TOC	(mg/L)	3.3	4.4	4.5	6.2	5.0	4.9	4.2	<0.1
POC	(mg/L)	0.5	0.4	0.3	0.4	0.3	0.4	0.2	<0.1
ノニルフェノール	(μg/L)	0.53	0.18	1.2	1.5	1.9	2.2	2.1	<0.01

表 10 その他の項目（底質）

項目名	試料名	AH1	AH2	AH3	AH4	定量下限値
密度	(g/cm ³)	2.650	2.625	2.627	2.629	-
水分率	(%)	22.0	17.8	15.6	16.3	-
強熱減量	(%)	1.2	0.6	0.6	0.6	-
TOC	(mg/g)	0.75	0.64	0.52	0.39	<0.01
ノニルフェノール	(μg/kg)	260	140	340	230	<2