

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。

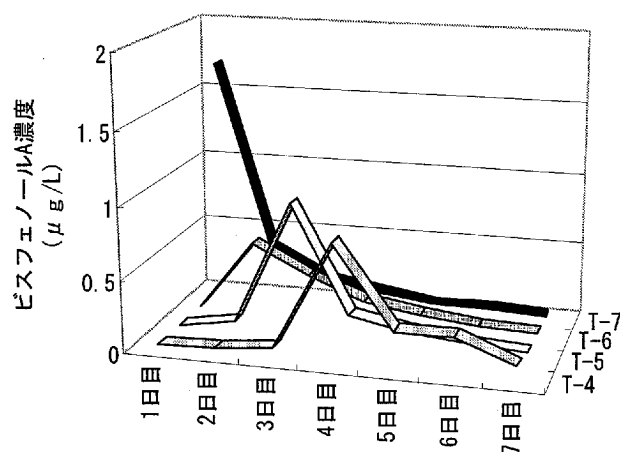


図 4 沼内各調査点におけるビスフェノール A 濃度の推移

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								1週間 平均値	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			
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 BISPHENOL 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 $\mu\text{g/L}$ 、ベンゾフェノンは 1 $\mu\text{g/L}$ 、4-t-オクチルフェノールは 1 $\mu\text{g/L}$ 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。ステンレス製ヒシャ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-t-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 Schütürmann, 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°C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°Cでは検出限界値未満になる前の 5 日目まで、10°Cでは 14 日目までの全データを用いた。