

## 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を用いた。

### (1) モデルの検証区間

河川については、図 1、図 2に示すとおりである。

湖沼では、手賀沼全体を一つの区間と見なして、手賀沼の流出口付近においてモデルの検証を行った(図 3)。

### (2) モデルの計算結果

計算結果は、(検証区間出口の計算結果)/(検証区間出口の実測値)として比較した(表 4)。この値が1に近いほど、モデルの精度がよいことになる。

### (3) 考察

昨年度の業務で、水環境において考えられる対象物質の移動、収着、分解及び揮発などの挙動のモデル化を試み、基本モデルの妥当性を確認し、ノニルフェノールについて実測値との検証を行った。ただし、他の対象物質については実測値が得られず検証を行うことができなかったため、本年度新たにデータを収集し、モデルの構築及び検証を行った。

手賀沼は、調査を行った河川以外の流入負荷源が少なく、対象物質の流入量が十分に把握できるため、構築したモデルの検証に適している。

4-t-オクチルフェノールについては、流出量の計算値と実測値を比較すると、それぞれ計算値が実測値の約 0.3 ~ 1.6 倍であった。今後のモデルの充実が可能な部分は、分解速度の精度向上と前駆物質からの生成の2点である。分解速度については、信頼すべき報告値がないため、実験による確認が必要であると考えられる。また前駆物質からの生成はノニルフェノールと同様に考慮すべき項目と考えられる。

ベンゾフェノンについては、流出量の計算値と実測値を比較すると約 0.3～2.6 倍となっていた。ベンゾフェノンは水中ではほぼ全量が溶存態で存在し、その 3～5 割が沼内で分解あるいは揮発によって減少すると推定されている。しかし水中半減期及び底泥中半減期の情報が非常に少なく、十分な精度に到っていないと考えられ、実験による確認が必要と考えられる。

フタル酸ジ-2-エチルヘキシルについては、流出量の計算値と実測値を比較すると、約 0.03～0.2 倍と計算結果のほうが小さくなった。フタル酸ジ-2-エチルヘキシルは水中ではその多くが溶存態で存在し、そのうち 7～9 割が沼内で分解あるいは揮発によって減少すると推定されている。生物濃縮した魚類の漁獲や底泥への吸着によって水中から減少する割合が非常に小さいことから、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であると考えられる。水中半減期に関する情報は多くが室温(20～25℃)での生分解の試験結果であるため、水温の影響も考慮した実験による確認が必要であると考えられる。

なお、石津川でのモデルの検証では、上記 3 物質の計算値は実測値の 0.88～1.1 倍と高い整合が見られた。これは、河川では滞留時間が短く、分解速度等のパラメータの精度が低くても、計算結果に大きく寄与しないと考えられる。このことはモデルの検証は手賀沼のような滞留時間の長い水域で実施することが望ましいことを示していると考えられる。

その意味で、上記 3 物質は手賀沼での検証データが得られており、そのパラメータの整備によりモデルの充実を図ることが可能である。他の 4 物質(フタル酸ジ-n-ブチル、トリブチルスズ、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、水中で検出されない(検出限界値未満)場合が多く、現状ではモデルの充実を図ることは困難である。

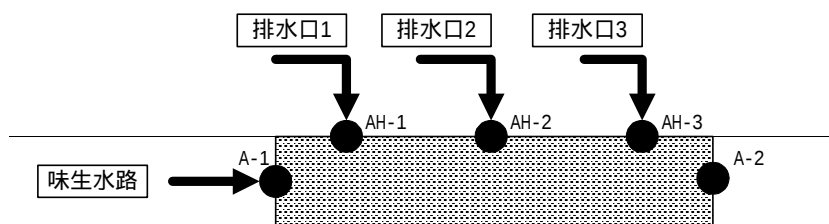


図 1 味生水路の検証区間

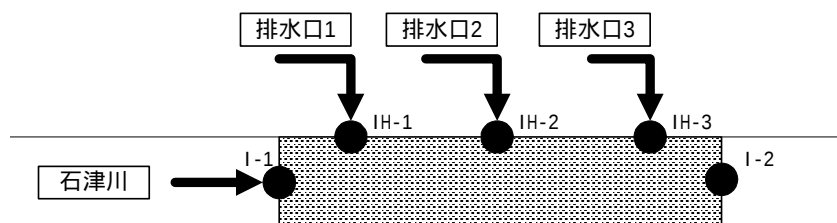


図 2 石津川の検証区間

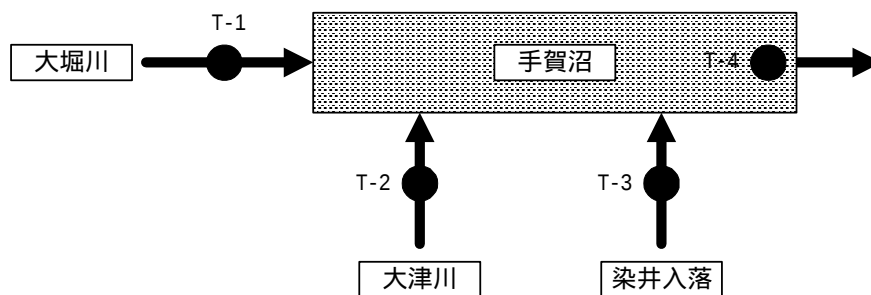


図 3 手賀沼の検証区間

表 4 水環境挙動モデルの検証結果

|                 | 手賀沼  |      |      |      |      |      |       |              |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|-------|--------------|
|                 | 11 日 | 12 日 | 13 日 | 14 日 | 15 日 | 16 日 | 17 日  | 手賀沼の<br>幾何平均 |
| 4-t-オクチルフェノール   |      |      |      | 1.6  | 0.67 | 1.6  | 0.31  | 0.85         |
| ベンゾフェノン         | 0.44 | 0.50 | 0.29 |      | 2.7  | 1.2  | 0.34  | 0.64         |
| フタル酸ジ-2-エチルヘキシル |      |      |      |      | 0.17 | 0.12 | 0.034 | 0.088        |

|                 | 石津川  | 味生水路  | 3 水域の幾何平均 |
|-----------------|------|-------|-----------|
| 4-t-オクチルフェノール   | 0.88 | —     | 0.86      |
| ベンゾフェノン         | 0.95 | —     | 0.68      |
| フタル酸ジ-2-エチルヘキシル | 1.1  | —     | 0.16      |
| フタル酸ジ-n-ブチル     |      | 0.39* | 0.39      |
| トリブチルスズ         |      | 0.75* | 0.75      |

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。

：検証区間入口あるいは出口で検出されなかったため、計算を行わなかった。

-：実地調査を行っていない。

\*：本流以外の流入で一部検出されなかったため、検出下限値の 1/2 の濃度であったと仮定して計算を行った。

<sup>1)</sup> 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

<sup>2)</sup> 相原正義（1983）手賀沼 100 話、斎書房

<sup>3)</sup> 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

<sup>4)</sup> 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



### III 水環境挙動モデルの充実

#### A パラメータの精度の向上

##### (A) ノニルフェノールの水中半減期

ノニルフェノールの水環境挙動モデルにおいて、ノニルフェノールの水中分解性は計算結果に大きな影響を与えるパラメータの一つである。水中半減期に関する既存の文献では、2.5 日と 16.3-16.5 日とかなり異なる報告があるため<sup>1)</sup>、実環境試料を用いて試験を行うことで、モデルに用いるべき水中分解性のパラメータを検討した。

#### 1. 試験方法

試水として手賀沼の湖水を用い、対照として滅菌蒸留水を用いた。15L のガラス水槽( 25cm × 30cm × 20cm、有蓋 )に湖水又は滅菌蒸留水を 10L 入れ、対照区を除いて 5μg/L になるように 50mg/L ノニルフェノール/メタノール溶液を添加した。分解試験は OECD 等の手法に定められている 22 で行い、後に水温の効果を文献に基づいて加えた。

ノニルフェノール濃度は約 1L を水槽から分取して分析を行った。分取後のノニルフェノールの分解を最小限に押さえるために、直ちに約 1g のアスコルビン酸を加えて氷冷し、分取の翌日までに抽出作業を行って、分析に供した。

分解試験を行った試験条件及び試験区をそれぞれ表 1及び表 2に示した。

なお、試験には、4-ノニルフェノール標準品（分岐型、関東化学、LotNo.210G7205、CASNo.84852-15-3）を用いた。

表 1 試験条件等

| 項目               | 試験条件                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 試験用湖水の採取         | 平成 12 年 12 月 19 日 (D7~D13)<br>平成 13 年 1 月 22 日 (D1~D6)                                                                                                                                                                                                                                                       |
| 試験開始水量           | 10L                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| 試験温度             | 22 (実測値 20.4~22.7)                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| 試験濃度             | 5 µg/L ノニルフェノール                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| 添加栄養塩濃度<br>(終濃度) | 85mg/L KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub><br>218mg/L K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub><br>334mg/L Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ・2H <sub>2</sub> O<br>5mg/L NH <sub>4</sub> Cl<br>27.5mg/L CaCl <sub>2</sub><br>22.5mg/L MgSO <sub>4</sub> ・7H <sub>2</sub> O<br>0.25mg/L FeCl <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> O |
| 曝気量 (ありの場合)      | 100mL/min (実測値 62-205mL/min)                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| 照明               | あり (水槽中央: 約 10,000 ルクス)                                                                                                                                                                                                                                                                                      |

表 2 分解試験の試験区

| 試験区 | 試験条件等 |          |    |      |
|-----|-------|----------|----|------|
|     | 試水    | ノニルフェノール | 曝気 | 栄養塩  |
| D1  | 滅菌蒸留水 | 5µg/L    | なし | 添加なし |
| D2  |       |          |    |      |
| D3  | 湖水    | 5µg/L    | なし | 添加なし |
| D4  |       |          |    |      |
| D5  | 湖水    | 5µg/L    | あり | 添加なし |
| D6  |       |          |    |      |
| D7  | 湖水    | 5µg/L    | あり | 添加なし |
| D8  |       |          |    |      |
| D9  | 湖水    | 5µg/L    | あり | 添加   |
| D10 |       |          |    |      |
| D11 | 湖水    | 添加なし     | なし | 添加なし |
| D12 |       |          |    |      |

## 2．試験結果及び考察

分解試験の結果を表 3に示した。

手賀沼の状況に最も近いと思われる湖水にノニルフェノールを添加して、分解（曝気なし）を行った結果（D3 及び D4 区）を図 1に示した。合わせて対照となる滅菌蒸留水を用いた曝気なしの試験（D1 及び D2 区）も示した。滅菌蒸留水を用いた試験では、ノニルフェノールの減少はわずかであったが、手賀沼の湖水を用いた試験では速やかな減少が認められた。6 日目までのデータから分解速度を求めた結果、半減期は 1.52 日とされた。

その他、曝気の影響（D5,D6 区と D3,D4 区の比較）あるいは栄養塩添加の影響（D9,D10 区と D7,D8 区の比較）については、いずれも有意な差は認められなかった。

上記で求めた水中半減期には水面からの揮発や化学分解も含まれる可能性はあるが、滅菌蒸留水を用いた対照区では大きなノニルフェノールの減少が認められなかったことから、主に生分解により減少したと考えられる。

一方、生分解は微生物の活動に依存するため環境温度に影響されと考えられる。水環境モデルに適用するために手賀沼の調査時における水温（約 4℃）での分解性を下記のように推定した。

ノニルフェノールの分解について本試験と比較しうる既存の報告として Sundaram<sup>1)</sup>と Tanghe<sup>2)</sup>の 2 報がある。前者は蓋をしない 500mL フラスコに 200mL の河川水を入れて 16℃で静置して実験を行ったものであり、2.5 日の半減期を得ている。後者は活性汚泥を用いた試験を実施しており、その結果から推測されるノニルフェノールの半減期は 10～15℃で 6 日、28℃で 1 日であった。

この試験の温度と分解反応速度の関係が手賀沼でも適用されると仮定すると、図 2 から手賀沼におけるノニルフェノールの 4 における分解半減期は 11.5 日と計算され、モデルの実証にはこの値を用いることが妥当と考えられた。なお、参考に手賀沼に流入する大堀川の河川水を用いて LAS ( 2φ-C<sub>11</sub>、linear alkylbenzensulfonates ) の分解を 5 と 25 とで行った結果<sup>3)</sup>も図 2 に示した。LAS の分解速度と温度の関係もほぼ同様であることから、この方法によって得た 4 における半減期は妥当であると考えられた。

表 3 試験結果

(μg/L)

| 試験区 | 分解時間 |     |     |     |     |     |      |
|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|------|
|     | 0 日  | 1 日 | 2 日 | 4 日 | 6 日 | 8 日 | 14 日 |
| D1  | 4.2  | -   | 3.6 | 3.5 | 3.6 | 3.6 | 2.6  |
| D2  | 4.1  | -   | 3.4 | 3.7 | 3.9 | 3.6 | 2.6  |
| D3  | 3.8  | -   | 1.6 | 0.8 | 0.4 | 0.3 | 0.4  |
| D4  | 5.0  | -   | 1.6 | 0.9 | 0.3 | 0.3 | 0.4  |
| D5  | 4.3  | -   | 1.4 | 0.6 | 0.4 | 0.3 | 0.4  |
| D6  | 4.4  | -   | 1.4 | 0.6 | 0.3 | 0.3 | 0.4  |
| D7  | 4.1  | 3.3 | 2.4 | 1.0 | 0.4 | 0.3 | -    |
| D8  | 4.1  | 3.1 | 2.8 | 1.4 | 0.8 | 0.5 | -    |
| D9  | 3.7  | 2.8 | 2.5 | 1.6 | 0.7 | 0.4 | -    |
| D10 | 4.1  | 2.8 | 2.7 | 1.9 | 1.1 | 0.6 | -    |
| D11 | 0.2  | -   | 0.2 | 0.2 | -   | 0.1 | -    |
| D12 | 0.2  | -   | 0.2 | 0.2 | -   | 0.1 | -    |

「 - 」は未分析。

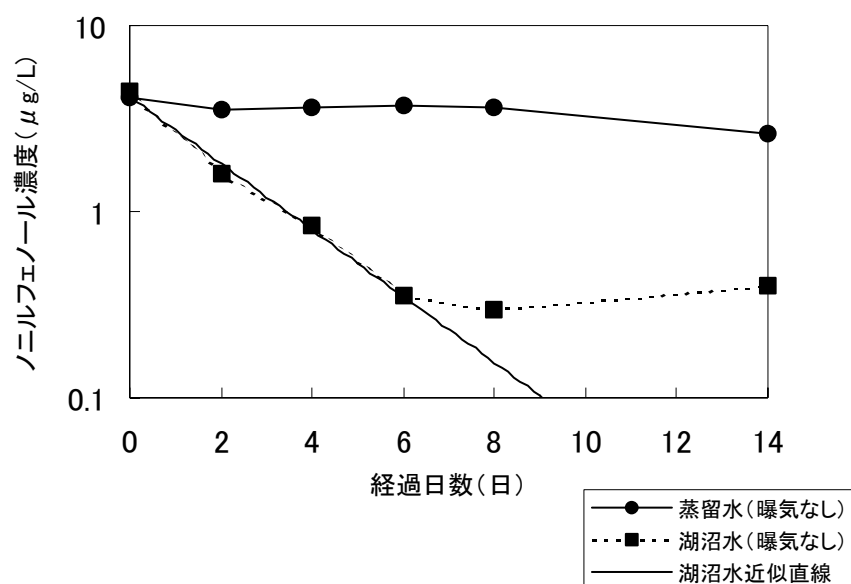
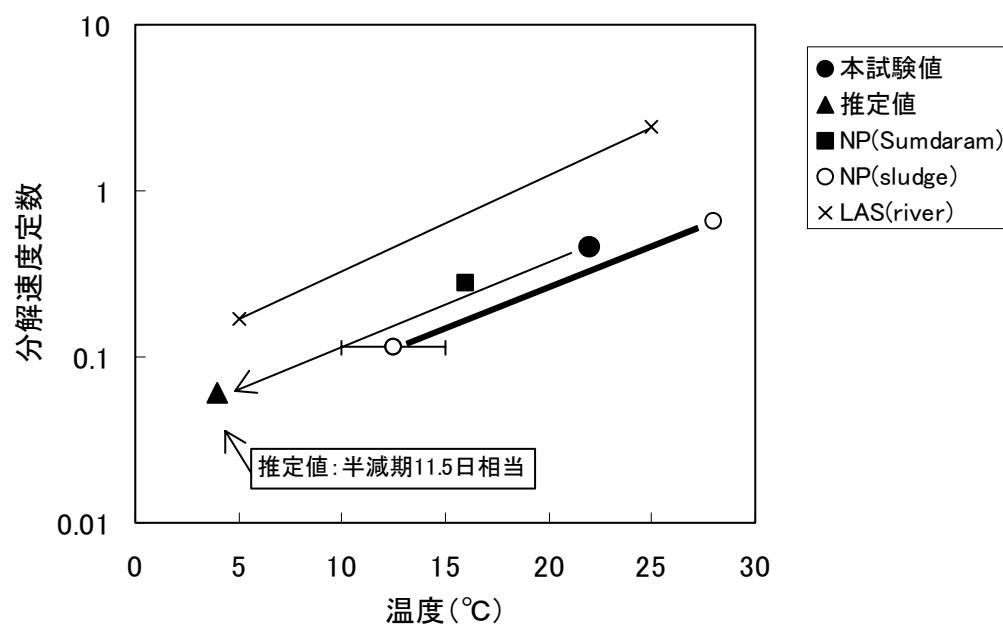


図 1 ノニルフェノールの分解曲線



ノニルフェノールの活性汚泥における分解 (NP (sludge))<sup>2)</sup>の温度と分解速度定数の関係 (太い実線) が手賀沼にも適用できると仮定して本試験値から 4 における分解速度定数を推定した (半減期 11.5 日相当)。参考に Sundaram のデータと手賀沼に流入する大堀川の水を用いた LAS の分解試験 (× - ×) のデータを示した。

図 2 ノニルフェノールの分解と温度の関係

- 
- <sup>1</sup> Sundaram, K.M.S.: The Dissipation of Nonylphenol in Stream and Pond Water Under Simulated Filed Conditions. J. Environ. Sci. Health, B16, 767-776 (1981)
- <sup>2</sup> Tanghe, T., G. Devriese and W. Verstraete: Nonylphenol Degradation in Lab Scale Activated Sludge Units is Temperature Dependent. Wat. Rea., 10, 52889-2896 (1998)
- <sup>3</sup> Amano, K., Fukushima, T. & Nakasugi, O.: Fate of Linear Alkylbenzensulfonates in a Lake Estuary. Wat. Sci. Tech., 23, 497-506 (1991)