

2. ノニルフェノールエトキシレートの分解に関する知見

アルキルフェノールエトキシレート(APnEO)の分解は、図 2 のような経路とされている¹⁾。NPnEO の分解性に関する知見は表 6 にまとめた。

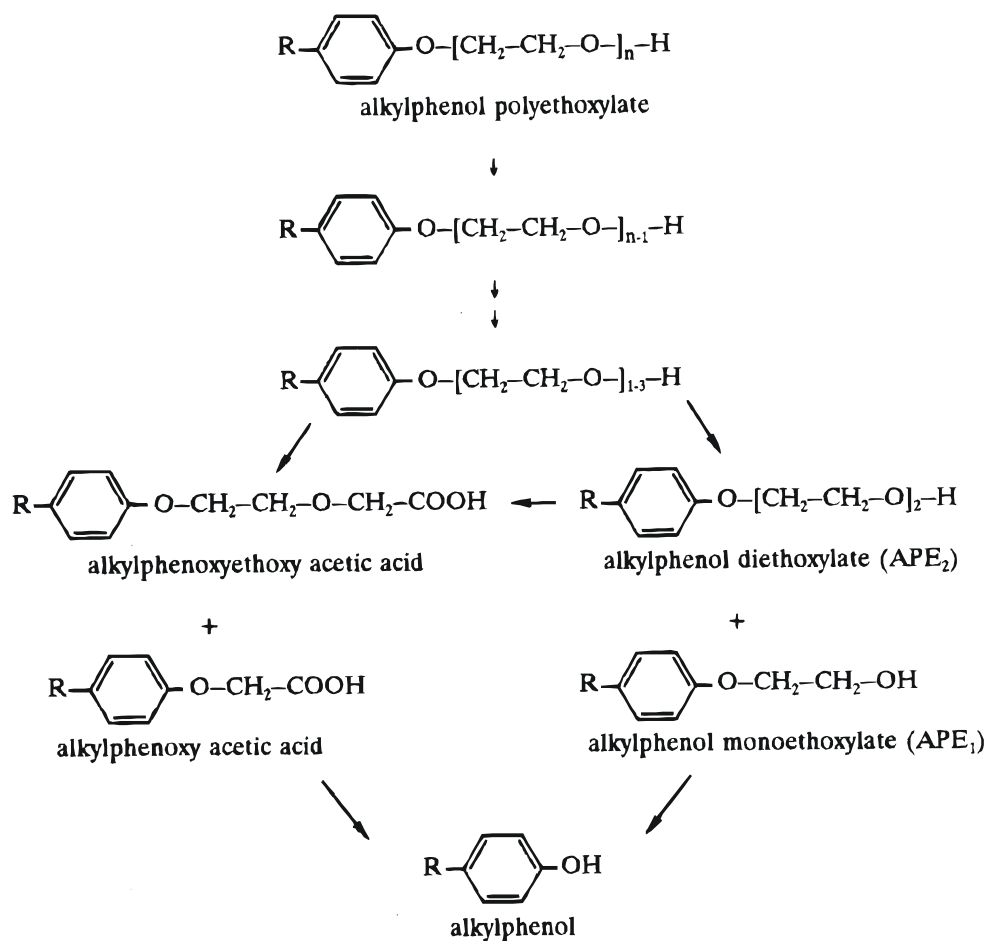


図2 アルキルフェノールエトキシレートの分解過程

表6 ノニ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	実験条件等	出典
河川水	1、2	2 日間で 50%が分解した。 9 日目までのデータから計算される NP1EO の半減期は 2.9 日であった。	初期濃度: : NP1EO 800μg/L NP2EO 300μg/L 水温: : 20℃ 静置	2)
下水処理排水	1、2	12 日間のデータから計算される NP1EO の半減期は 11 日であった。	初期濃度: : NP1EO 90μg/L NP2EO 64μg/L 水温: : 20℃ 静置	2)
下水処理排水	1、2	12 日間のデータから計算される NP1EO の半減期は 47 日であった。	初期濃度: : NP1EO 90μg/L NP2EO 64μg/L 水温: : 4℃ 静置	2)
河川水	平均 15	NP10EO の半減期は 4~5 日、 NP20EO の半減期は約 3 日、 NPnEO 合計の半減期は 3~5 日であった。	river die-away test 初期濃度: 1.5,3,7ppm 水温: 20℃	3)
河川水	平均 15 (2~22)	NPnEO 合計の半減期は 3~4 日であった。 4~5 日で 85%の NPnEO が分解したが、そのまま 30 日まで残留した。	river die-away test 初期濃度: 2.5,5,10ppm 水温: 21℃	4)

3. 考察

洗剤として用いられている NPnEO は、EO 鎖長が $n=3\sim 18$ 程度の混合物である(図 3)。鎖長の分布は製品により異なるが、鎖長の短いものの含有率は少ない。これに比べて、手賀沼における NPnEO の分布は、鎖長の長いものが消えて全体に差長が短くなっており、手賀沼へ流入する段階でエトキシレート基の分解が進んでいることがうかがわれた。

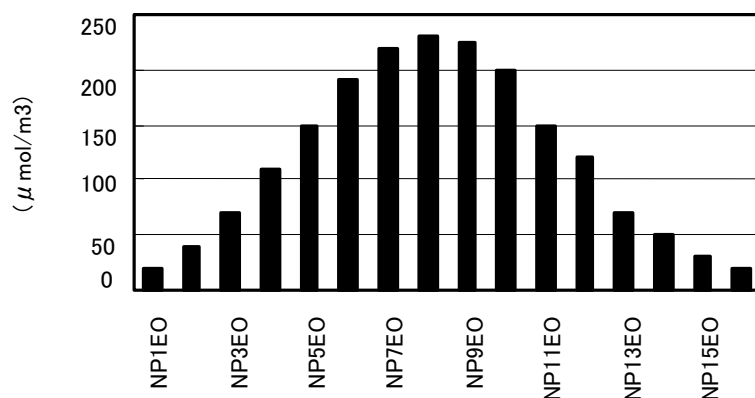


図 3 商業製品の NPnEO の分布例⁵

NPnEO の合計濃度とノニルフェノール濃度を比較すると、流入河川水中ではモル比で 3.4~11 倍、湖沼内で 2.3~6 倍であり、河川で高くなっていた。また、手賀沼内では下流の T-4 と上流の T-7 の NEnEO 濃度を比較するとモル比で 0.4 倍と下流で低くなっており、流入河川で見られた NPnEO($n=13\sim 16$)が検出されなかった。これらのことから、NPnEO は流入河川から手賀沼内の上流部~下流部と次第に分解を受けているものと考えられた。

湖沼内の水質調査では NP1EO が検出されなかった。また、湖沼内の底泥では NPnEO の合計濃度がノニルフェノールの濃度とほぼ同程度であり、NP1EO がもっとも割合が大きくなっていた。これらのことは、水中において NPnEO の親水基であるエトキシレート鎖が徐々に分解されることによって分子の疎水性が大きくなり、懸濁物質へ収着して底質へ移行し²⁾、NP1EO あるいは NP へと分解して底質へ蓄積した結果を示しているものと考えられた。

以上のことから、手賀沼においては 1) ノニルフェノールエトキシレートの流入量（ノニルフェノールエトキシレート：68 μ mol/s、ノニルフェノール：10 μ mol/s）は無視できない存在量であること、2) 水中において鎖長が短くなるとともに疎水性が増し、懸濁物質へ収着して底泥へ堆積し、さらに底泥においてノニルフェノールに分解されているという挙動が示された（図 4）。

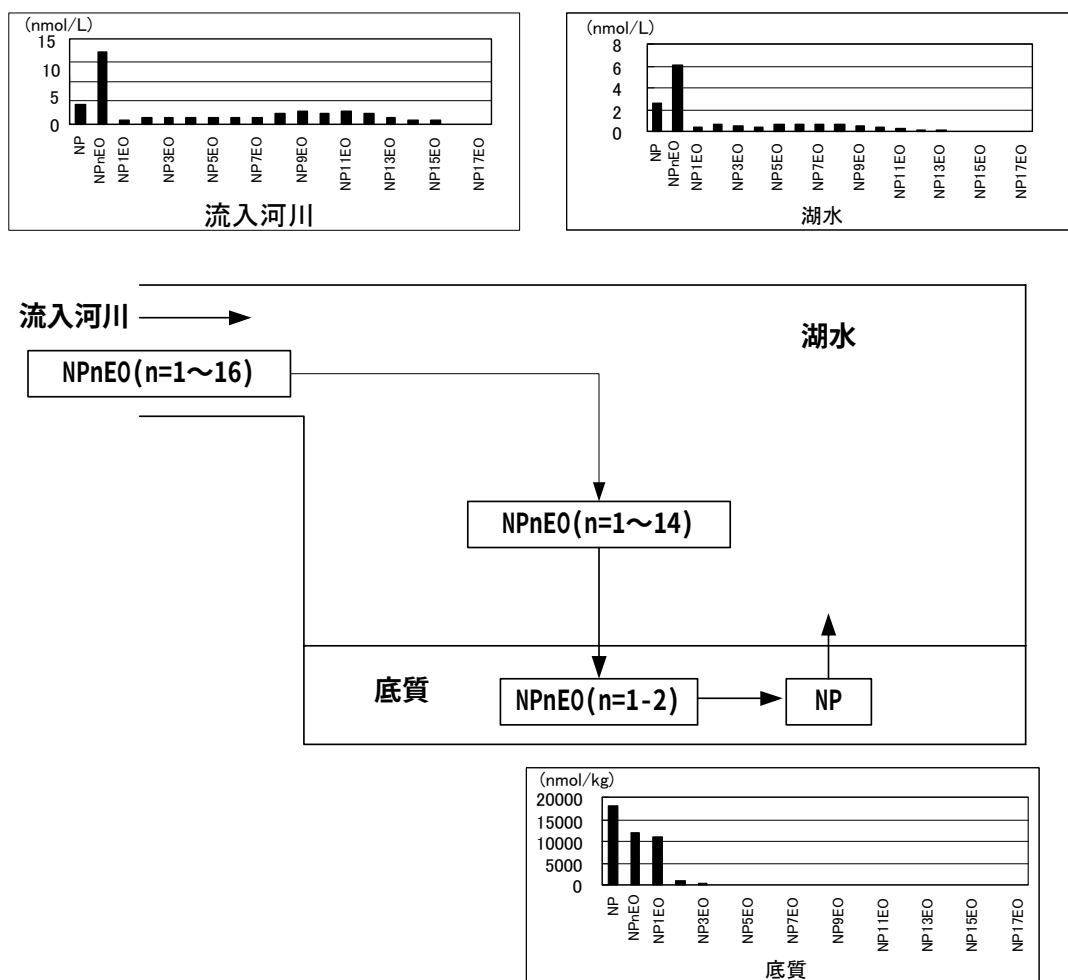
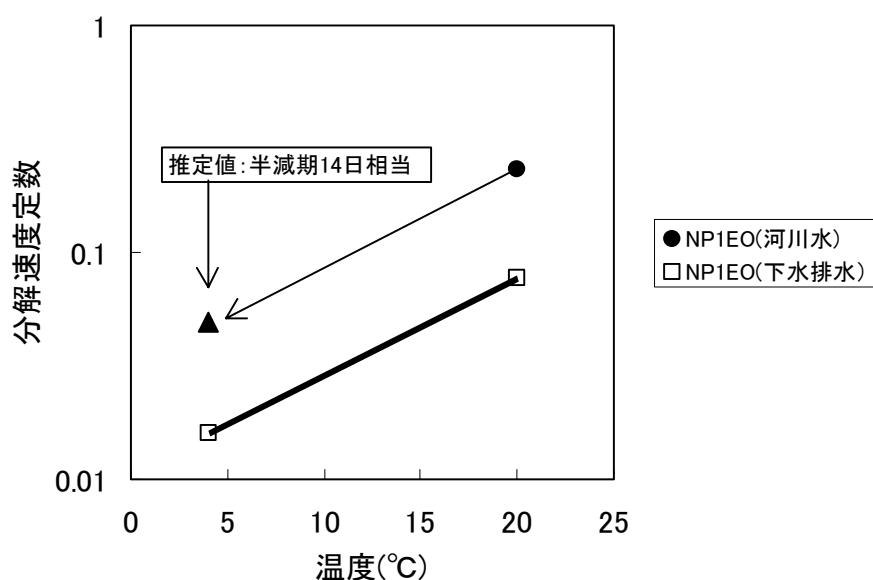


図4 手賀沼におけるNPnEOの分解挙動の概念

これらのことから環境挙動モデルの充実においては、ノニルフェノールエトキシレートの分解によるノニルフェノールの生成過程（正確にはNP1EOからNPへの分解過程）を組み入れる必要があると思われ、モデルのパラメータとして必要なNP1EOからNPへの分解半減期を既存知見から検討した。

NPnEOの分解性の報告は多数あるが、上記の調査結果から底質に蓄積されているNP1EOからNPへの分解生成を考慮することとし、河川水を用い

た NP1EO 分解試験結果の報告²⁾（表 6 参照）をもとに検討した。試験結果によると、20℃における半減期は 2.9 日であった。一方、下水処理排水を用いた試験において NP1EO の半減期は、4℃で 47 日間、20℃で 11 日であった。この試験の温度と分解反応速度の関係が河川水でも適用されると仮定すると、図 5 から河川水における NP1EO の 4℃（手賀沼調査時の水温）における分解半減期は 14 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。



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河川水でも適用されると仮定して、河川水を用いた NP1EO 分解試験結果の報告²⁾ から河川における NP1EO の 4℃における分解半減期（14 日）を推定した。

図 5 NP1EO の分解速度と温度の関係

-
- ¹ Talmage, S.S. : Environmental and Human Safety of Major Surfactants –Alcohol Ethoxylates and Alkylphenol Ethoxylates-. Ed: The Soap and Detergents Association. Pb: Lewis Publishers. pp.374 (1994)
- ² Ahel, M. : Biogeochemical Behaviour of Alkylphenol Polyethoxylates in the Aquatic Environment. A dissertation submitted to the University of Zagreb. pp.200 (1987)
- ³ Quiroga, J.M., M.A. Manzano, D. Sales and J.A. Perales: biodegradation of a Nonylphenol Polyethoxylate (NPEO) in River Water. Special Publication. Royal Society of Chemistry, 190, 417-425 (1996)
- ⁴ Manzano, M.A., J.A. Perales, D. Sales and J.M. Quiroga: Effect of Concentration on the Biodegradation of a Nonylphenol Polyethoxylate in River Water. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 61, 489-496 (1998)
- ⁵ Ahel, Marijan: Biogeochemical Behaviour of Alkylphenol Polyethoxylates in the Aquatic Environment (1987)より作成。

C 環境挙動モデルの充実

これまでの検討で、有機炭素・水分配係数、ノニルフェノールの水中半減期のパラメータ値、魚類の生物濃縮係数を充実することができた。さらに、「III B環境中での前駆物質からの生成」の検討結果に基づいて、底泥中のノニルフェノールエトキシレート(NP1EO)の分解によるノニルフェノールの生成の挙動を新たにモデル化して組み込んだ。

昨年度及び本年度に作成したモデルの概要は図 1に示すとおりである。モデルの検証は手賀沼に 3 つの検証区間を設定して行い、昨年度のモデルを用いた計算結果との比較を行った。

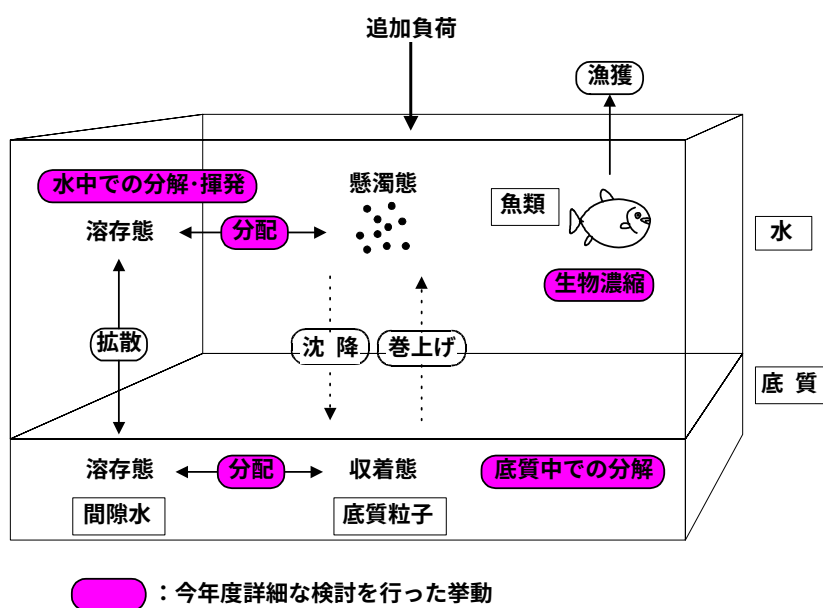


図 1 環境動態モデルで設定する評価環境

1. 基礎式

水コンパートメントにおける物質収支及び対象物質の移動及び減少の過程は昨年度と同様の基礎式とした。基礎式は参考資料に示す。

底質コンパートメントにおける物質収支は、NPnEO の分解によるノニルフェノールの生成を考慮すると下式で示される。添え字の 2 は底質を示した。

$$\Delta M_2 = -\Delta D_2 + \Delta O_2 + \Delta S_s - \Delta S_r - \Delta S_d \quad (\text{式 1})$$

ΔM_2 : 底質で増加する対象物質質量 (g/s)

ΔD_2 : 底質で分解される対象物質質量 (g/s)

ΔO_2 : NP1EO の分解によって増加するノニルフェノールの量 (g/s)

ΔS_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)

ΔS_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)

ΔS_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)

底泥中の NPnEO(n=1~17)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 2)。最終段階で NP1EO が分解してノニルフェノールとなると考え、NP1EO の分解量をノニルフェノールの増加量 ΔO_2 とした(式 3)。 k_{nEO2} 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。

$$\Delta M_{nEO2} = -k_{nEO2} \cdot V_2 \cdot c_{nEO2} + k_{n+1EO2} \cdot V_2 \cdot c_{n+1EO2} \quad (\text{式 2})$$

$$\Delta O_2 = k_{1EO2} \cdot V_2 \cdot c_{1EO2} \quad (\text{式 3})$$

ΔM_{nEO2} : NPnEO(n=1~17)の物質質量 (g/s)

V_2 : 単位水塊の接する底質の容積 (m^3)

k_{nEO2} : 底質での NPnEO(n=1~17)の分解率 (/s)

c_{nEO2} : 底質の NPnEO(n=1~17)の濃度 (g/m^3)

2. パラメータの値

(1) 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 1に示す文献値等を用いた。

(2) 対象物質の物性に関するパラメータ

計算に使用した物性に関するパラメータの値は、表 2に示した。

3. 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1月14～17日の4日間の平均値を用いた。

4. モデルの検証区間

手賀沼の形状やノニルフェノールの濃度分布を考慮して、3つの検証区間を設定してモデルの検証を行った(図 2)。

5. モデルの計算結果

以上の計算条件に基づいて計算を行った。

水中では物質量の7～8割が溶存態として存在していた。検証区間へ流入した物質は、1～2割が溶存態として分解あるいは揮発し、底質への吸着及び漁獲により減少する物質量はごくわずかであった。検証区間の出口では流入量の6～7割になって流出した。

検証区間 A、B、C の出口で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 1.0 倍、約 0.8 倍、約 1.3 倍となっていた。

6. 昨年度のモデルの計算結果との比較

昨年度構築したモデルを、今年度の実測値を用いて計算した結果と上記の計算結果を比較した(表 3、図 3)。

水中では物質量の約 8 割が溶存態として存在していた。検証区間へ流入した物質は、1～2 割が溶存態として分解あるいは揮発し、底質への吸着及び漁獲により減少する物質量はごくわずかであった。検証区間の出口では流入量の 6～8 割になって流出した。

検証区間 A、B、C の出口で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 1.1 倍、約 0.8 倍、約 1.5 倍と、上記の結果よりやや劣っており、本年度のモデルの充実による整合性がより高くなったことが認められた。

表 1 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)	¹⁾
— 堆積速度	9.5×10^{-11}			(m/s)	²⁾
— 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)	³⁾
t 滞留時間	1.5×10^5	9.3×10^4	3.1×10^5	(s)	—

* 面積は、国土地理院地形図(25000 分の 1)より読み取った。

表 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 K _{oc}	BCF
ノニルフェノール	11.5 日	11.5 日	4.81	145
NPnEO(n=1～17)	—	14 日	—	—

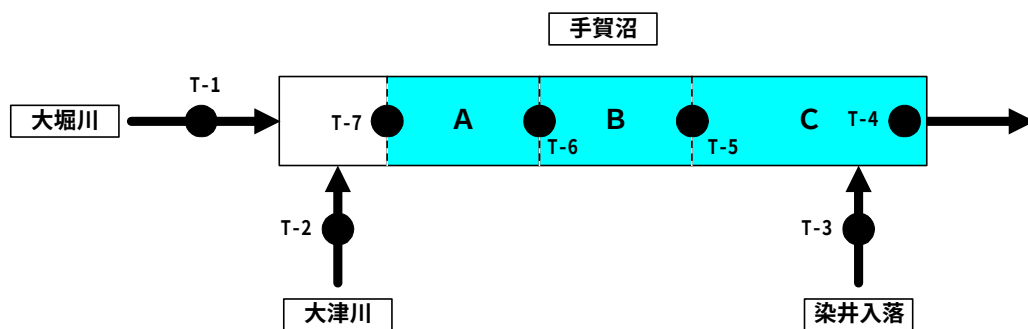


図 2 手賀沼の検証区間

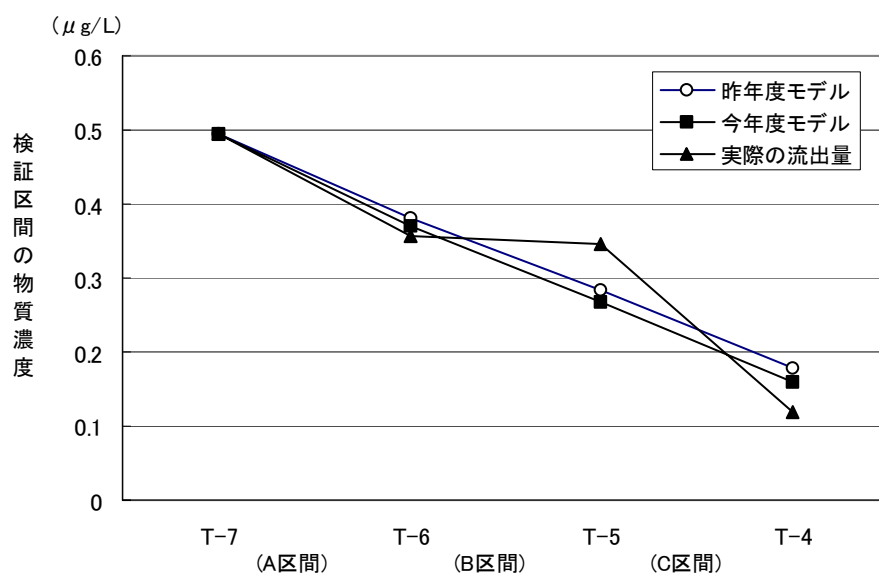


図 3 昨年度モデルと今年度モデルの計算結果の比較

表 3 昨年度モデルと今年度モデルの計算結果の実測値との比較

	昨年度のモデル	今年度のモデル
A 区間	1.07 倍	1.03 倍
B 区間	0.82 倍	0.77 倍
C 区間	1.49 倍	1.34 倍

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。

-
- 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⁾ 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
- ³⁾ 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