

水環境中における化学物質の挙動の解析

1) 目的

化学物質は環境中に排出された後、移流、分散、大気への揮発、底泥への蓄積、生物分解などを受け、その挙動全体を把握することは容易ではない。ここでは、モデル河川（群馬県谷田川）において、ノニルフェノール、ノニルフェノールエトシキレート、ノニルフェノキシ酢酸を対象に、現地観測結果を基に、移流、分散、大気への揮発、底泥への蓄積、生物分解等の現象をモデル化することにより、その挙動を把握することを試みた。モデル化にあたっては、産業技術総合研究所^{1),3)}、環境省²⁾を参照とした。

2) コンパートメントモデル

(1) コンパートメントでの化学物質の動態

本モデルは河川をいくつかの区間（コンパートメント）に区切り、このコンパートメントに流入した化学物質がコンパートメント滞留時間内に大気への揮散・河川水中での分解・河川水から底質への移行・懸濁物の吸着沈降・底質での分解・底質の巻き上がりによる水中への移行が行われるものとし、これら一連の挙動の後、次のコンパートメントに移行するものとする。各コンパートメントは特有の条件（水理的・水質的・地理的条件で解析因子＝パラメータと呼ぶ）があり、コンパートメントごとのパラメータを用いて挙動解析を行うものとした。

コンパートメントの設定方法として水中部と底質部を別のコンパートメントとして設定する方法もあるが、本モデルでは底質については独立した1コンパートメントとして扱わないこととし、水と底質をあわせたコンパートメントとした。

模式図を図 1 に示す。

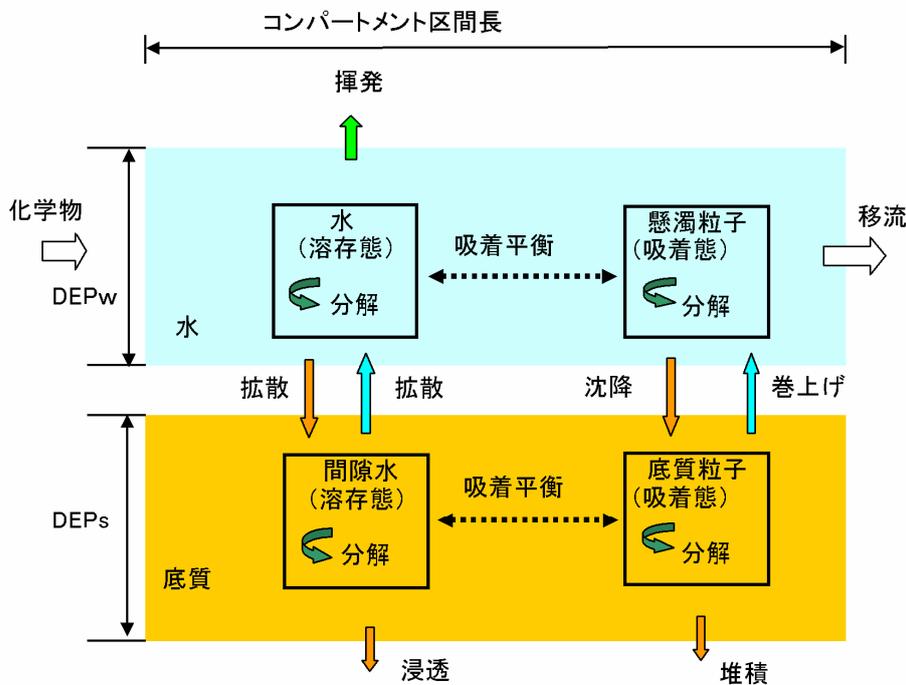


図 化学物質の水環境中での動態プロセス
 (出典: 中西、吉田、内藤、詳細リスク評価書 フタル酸エステル、丸善)

図 1 化学物質の水中での挙動の概要¹⁾

本モデル解析では群馬県館林市の谷田川を以下の図 2 のように 6 個のコンパートメントに区切った。

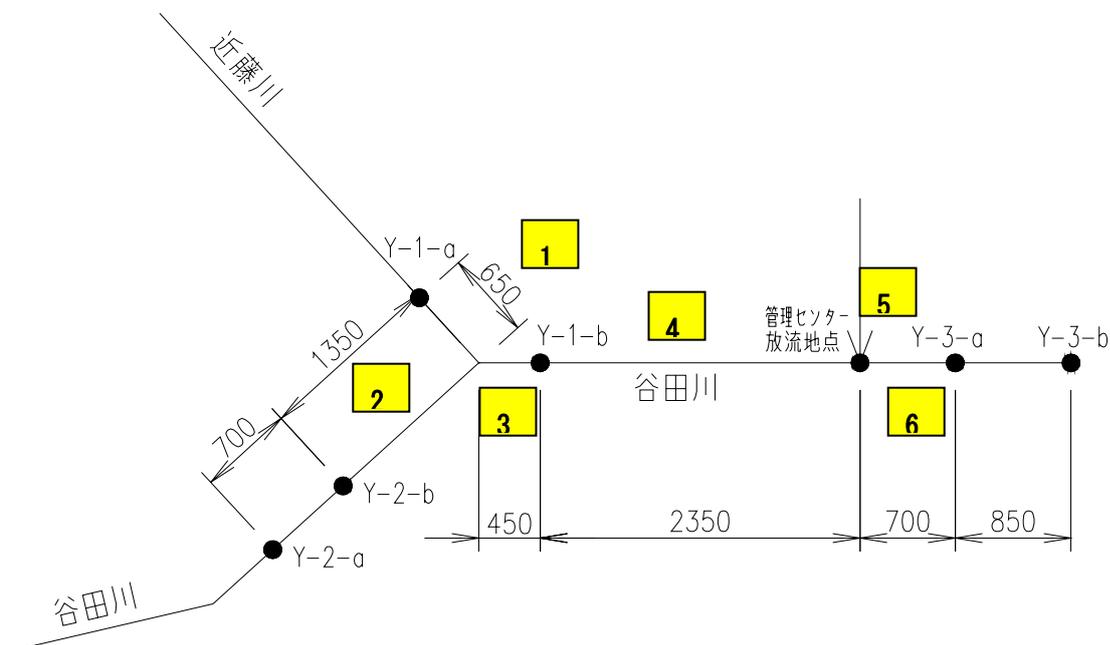


図 2 モデル解析の谷田川のコンパートメント

(2) 解析対象とするケースの設定

モデル解析の対象は、平成 17 年 12 月 7 日に実施した現地観測結果を基にすることとした。

モデル解析で使用した河川流量は平成 17 年 12 月 7 日に調査した流量を谷田川の代表的な流量として設定した (図 3)。

谷田川流量調査結果(測定日:2005.12.07)

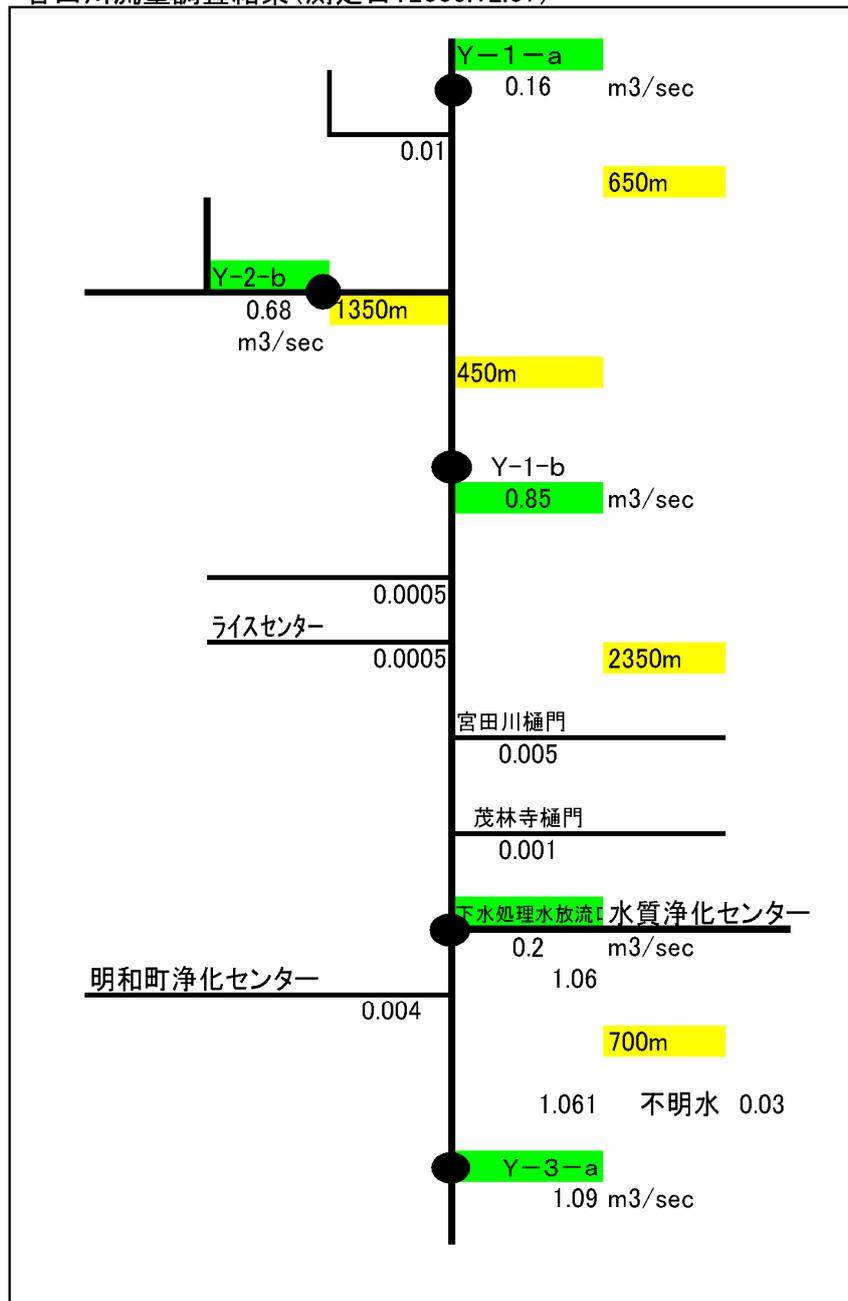


図 3 谷田川の挙動解析の設定流量

(3) モデル式の説明 (出典：環境省(2004)²⁾)

化学物質は河川を流下する過程において、分解と新たな分解産物の生成、懸濁物質への吸着と脱離、河川底質への沈降・巻上げなど様々な動態を示す。図 4に 一般的な動態の模式図を示す。

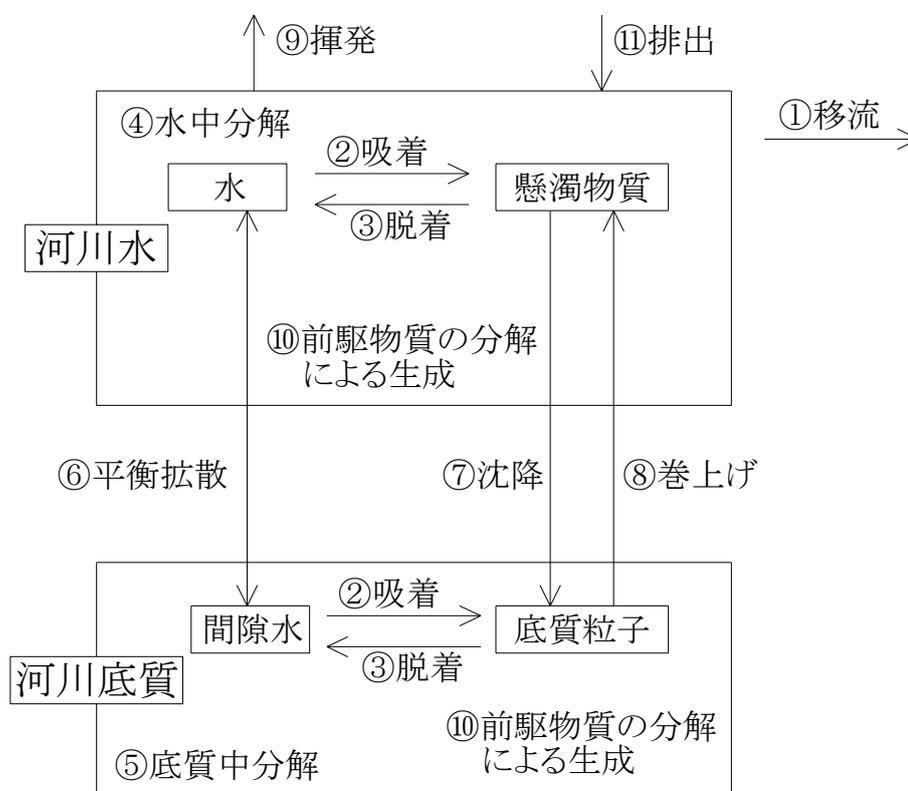


図 4 化学物質の動態の説明図

以下にコンパートメント内部での各動態を解析する構成式を示す。

a) 各コンパートメントでの物質収支

単位コンパートメントでの水塊中及び底質における物質収支は下式で表される。なお、添え字 1、2 はそれぞれ河川水中は 1、河川底質中は 2 を示す。

$$\Delta M_1 = -\Delta D_1 - \Delta V_1 - \Delta S_s + \Delta S_r + \Delta S_d + \Delta O_1 \quad \dots (式 1)$$

$$\Delta M_2 = -\Delta D_2 + \Delta S_s - \Delta S_r - \Delta S_d + \Delta O_2 \quad \dots (式 2)$$

ここで、

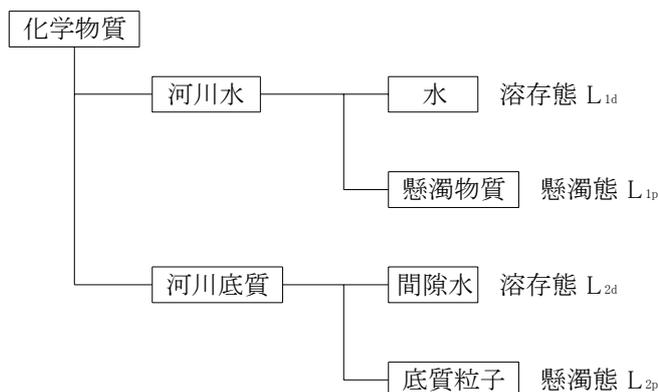
- M_1 : 河川水中で増加する対象物質質量 (g/s)
- D_1 : 河川水中で分解される対象物質質量 (g/s)
- V_1 : 河川水表面から揮発する対象物質質量 (g/s)
- S_s : 懸濁物質の沈降によって河川底質へ移行する対象物質質量 (g/s)
- S_r : 懸濁物質の巻上げによって河川水中へ移行する対象物質質量 (g/s)
- S_d : 間隙水からの平衡拡散によって河川水中へ移行する対象物質質量 (g/s)
- O_1 : 河川水中で前駆物質の分解によって増加する対象物質質量 (g/s)
- M_2 : 河川底質で増加する対象物質質量 (g/s)
- D_2 : 河川底質で分解される対象物質質量 (g/s)

・O₂ : 河川底質中で前駆物質の分解によって増加する対象物質質量 (g/s)

b) 吸着・脱着

本モデルでは、各コンパートメントは河川水と河川底質からなるとする。

河川水では水と懸濁物質、河川底質では間隙水と底質粒子を含み、化学物質は河川水中では水中に溶存している溶存態、あるいは懸濁物質に吸着している懸濁態に分配され、河川底質中では間隙水中に溶存している溶存態、あるいは底質粒子に吸着している懸濁態に分配される。



化学物質の分配は、以下の式により成立する。なお、本モデルでは化学物質の各媒体への分配は、コンパートメントへ化学物質が流入すると同時に起こるものと仮定する。

$$L = L_d + L_p \quad \dots \text{(式 3)}$$

$$L_d = F_d \times L \quad \dots \text{(式 4)}$$

$$L_p = F_p \times L \quad \dots \text{(式 5)}$$

$$F_d + F_p = 1 \quad \dots \text{(式 6)}$$

ここで、

- L : 対象物質の総量 (g/s)
- L_d : 溶存態の対象物質質量 (g/s)
- L_p : 懸濁態の対象物質質量 (g/s)
- F_d : 溶存態分配率 (-)
- F_p : 懸濁態分配率 (-)

河川水及び河川底質における溶存態の分配率 F_d は以下の式で表現される。

$$F_{d1} = \frac{1}{1 + K_{d1} \times SS} \quad \dots \text{(式 7)}$$

ここで、

- F_{d1} : 水中の溶存態分配率 (-)
- K_{d1} : 懸濁物質・水分配係数 (m³/g)
- SS : 懸濁物質濃度 (g/m³)

$$F_{d2} = \frac{1}{\phi + K_{d2} \times (1 - \phi) \times \rho} \quad \dots \text{(式 8)}$$

ここで、

- F_{d2} : 間隙水中の溶存態分配率 (-)
 K_{d2} : 底質粒子・間隙水分配係数 (m^3/g)
 ϕ : 間隙率 (-)
 ρ : 底質粒子密度 (g/m^3)

K_d は、平衡条件下にある懸濁物質あるいは底質粒子と水との間の化学物質の分配挙動を表すものであり、懸濁態濃度 C_p と溶存態濃度 C_d の比で表現される。

その際、化学物質が吸着している懸濁物質及び底質粒子の質量は、その有機炭素含有量に還元されることから、 K_d は以下の式より表現できる。

$$K_d = K_{oc} \times POC \quad \dots (式 9)$$

ここで、

- K_{oc} : 有機炭素・水分配係数 (m^3/g)
 P_{oc} : 懸濁物質あるいは底質粒子の有機物含有割合 (-)

また、 K_{oc} は化学物質の一般的な物性値として調査されてはおらず、吸着性を表す物性値としてはオクタノール・水分配係数($P_{ow}=K_{ow}$)が多くの化学物質について調査されている。

そこで、本モデルにおいては挙動予測をより簡便に行うことを可能とするために、 K_{oc} を $P_{ow}(=K_{ow})$ から推定することとする。有機炭素・水分配係数 K_{oc} とオクタノール・水分配係数 K_{ow} は、以下のような関係式が成り立つ。

$$K_{oc} = 0.41 \times K_{ow} \quad \dots (式 10)$$

以上から、化学物質の各媒体における物質量は、以下のとおりに表される。

河川水中溶存態

$$L_{d1} = \frac{1}{1 + 0.41K_{ow} \times POC_1 \times SS} \times L_1 \quad \dots (式 11)$$

河川水中懸濁態

$$L_{p1} = L_1 - L_{d1} \quad \dots (式 12)$$

河川底質中溶存態

$$L_{d2} = \frac{1}{\phi + 0.41K_{ow} \times POC_2 \times (1 - \phi) \times \rho} \times L_2 \quad \dots (式 13)$$

河川底質中懸濁態

$$L_{p2} = L_2 - L_{d2} \quad \dots (式) 4$$

ここで

- L_1 : 河川水中の対象物質質量 (g/s)
 L_{d1} : 河川水中溶存態の対象物質質量 (g/s)
 L_{p1} : 河川水中懸濁態の対象物質質量 (g/s)
 L_{d2} : 河川底質中溶存態の対象物質質量 (g/s)
 L_{p2} : 河川底質中懸濁態の対象物質質量 (g/s)
 K_{ow} : オクタノール・水分配係数 (m^3/g)

POC ₁	:	懸濁物質の有機物含有率 (-)
POC ₂	:	底質粒子の有機物含有率 (-)
SS	:	河川水中懸濁物質濃度 (g/m ³)
φ	:	河川底質間隙率 (-)
ρ	:	底質粒子密度 (g/m ³)

c) 水中分解・底質中分解

河川水中及び河川底質中においては、微生物の働きによる生物分解、光作用による光分解、電離平衡に基づく加水分解等において、化学物質の構造が変化する。化学物質の構造が変化することによって対象とする化学物質量は減少する。

化学物質の分解過程は、生物分解、光分解、加水分解などが考えられるが、本モデルにおいては、生物分解が卓越するものと仮定し、生物分解過程のみを考慮する。

水中分解

河川水中における化学物質の生物分解は以下の式で表現される。

$$\Delta D_1 = k \times L_1 \quad \dots (式 15)$$

底質中分解

河川底質中における化学物質の生物分解は以下の式で表現される。

$$\Delta D_2 = k \times L_2 \quad \dots (式 16)$$

ここで、

D ₁	:	河川水中で分解される対象物質質量 (g/s)
D ₂	:	河川底質中で分解される対象物質質量 (g/s)
L ₁	:	河川水中の対象物質質量 (g/s)
L ₂	:	河川底質中の対象物質質量 (g/s)
k	:	対象物質の生物分解率 (/s)

注) 分解率 k は水中半減期、底泥半減期から求める方法と実験データから求める方法がある。

d) 沈降・巻き上げ

懸濁物質に吸着した化学物質は、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、水流によって底質へ沈降した懸濁物質が巻き上げられ、底質から水中へ移行することも考えられる。

一般に河川においては、水流が複雑で、さらに化学物質存在量調査の対象とした群馬県谷田川のように水深が浅い場合が多い。そのため、沈降速度と巻き上げ速度を記述することは難しい。

そのため、本モデルにおける懸濁物質の沈降量及び巻き上げ量は、流入する懸濁物質質量と流出する懸濁物質質量の比によって記述することとする。

これは、懸濁物質質量の流入量と流出量が同じ場合 (SS_{out}/SS_{in}=1)、流入した懸濁物質質量の半分は沈降し、流出する懸濁物質の半分は底質から巻き上がったと仮定したものである。この仮定によれば、流出する懸濁物質質量の方が流入する懸濁物質質量より多い場合、底質からの巻き上げ量が大きく、沈降量が小さくなる。また逆の場合は逆の現象が生じていることを意味する。

上記の仮定より、懸濁態化学物質の沈降量及び巻き上げ量は以下の式によって表される。

懸濁態沈降量

$$\Delta S_s = \frac{S}{t} \times V_1 \times C_{p1} \quad \dots (式 17)$$

懸濁態巻き上げ量

$$\Delta S_r = \frac{SS_{out} - (1-S)SS_{in}}{t} \times \frac{C_2}{\rho} \quad \dots (式 18)$$

懸濁物質の沈降比率

$$S = \exp\left(-0.693 \times \frac{SS_{out}}{SS_{in}}\right) \quad \dots (式 19)$$

ここで、

- S_s : 懸濁物質の沈降によって河川底質へ移行する対象物質量 (g/s)
- S_r : 懸濁物質の巻上げによって河川水中へ移行する対象物質量 (g/s)
- t : コンパートメントにおける滞留時間 (s)
- V_1 : コンパートメントにおける河川水容量 (m³)
- C_{p1} : 河川水中懸濁態の対象物質量濃度 (g/m³)
- C_2 : 河川底質中の対象物質量濃度 (g/m³)
- ρ : 底質粒子密度 (g/m³)
- SS_{in} : コンパートメントへの流入懸濁物質量 (g)
- SS_{out} : コンパートメントからの流出懸濁物質量 (g)

e) 平衡拡散

水-底質間では、水中と間隙水中の溶存態濃度に差がある場合に化学平衡によって、濃度差を推進力とした化学物質の移動が生じる。これは両方向に向かうことのできる可逆的過程である。本モデルにおいては、化学物質の化学平衡は平衡状態を仮定するため、以下の式が成立する。

$$\Delta S_d = v_d \times A \times (C_{d2} - C_{d1}) \quad \dots (式 20)$$

ここで、 v_d は拡散混合速度 (m/s) を表す。拡散混合速度は以下の式で表される。

$$v_d (m / yr) = 69.35 \times \phi \times M^{-2/3} \quad \dots (式 21)$$

ここで、 $1 yr = 365 \times 24 \times 60 \times 60 = 31.536 \times 10^6$ であることから、上式は以下のように書き換えられる。

$$v_d (m / s) = 0.0022 \times 10^{-6} \times \phi \times M^{-2/3} \quad \dots (式 22)$$

以上から、平衡拡散による溶存態物質の移行量 ΔS_d は、以下のように表される。

$$\Delta S_d = 0.0022 \times 10^{-6} \times \phi \times M^{-2/3} \times A \times (C_{d2} - C_{d1}) \quad \dots (式 23)$$

ここで、

- S_d : 間隙水からの平衡拡散によって河川水中へ移行する対象物質量 (g/s)
- ϕ : 河川底質間隙率 (-)
- M : 対象化学物質の分子量
- A : 検証区間 (コンパートメント) の水面積 (m²)
- C_{d1} : 河川水中溶存態の対象物質量濃度 (g/m³)
- C_{d2} : 河川底質中溶存態の対象物質量濃度 (g/m³)

f) 揮発

本モデルでは、水中から大気中へ移行する化学物質の揮発速度は、ヘンリー一定数に支配されると仮定する。

また、大気中の対象物質量濃度を 0 と仮定すると、水中から大気への揮発量 $\cdot V_1$ は、ヘンリー一定数に

比例すると仮定できる。

以上から、揮発量は以下の式で表される。

$$\Delta V_1 = H \times L_1 \quad \dots (式 24)$$

ここで、

- V_1 : 揮発によって水中から大気へ移行する対象物質量 (g/s)
 H : ヘンリー定数
 L_1 : 河川水中の対象物質量 (g/s)

g) 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、生物に濃縮される。漁獲が行われる場合は、対象化学物質の系外への移動が起こる。漁獲によって系外へ移動する対象物質は以下の式のように表される。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。

$$\Delta F = BCF \times (C_f / P_f) \times C \quad \dots (式 25)$$

ここに

- ΔF : 漁獲による減少
 BCF : 生物濃縮係数
 C_f : 漁獲量 (g/s)
 P_f : 魚の比重 (g/m³)

h) 前駆物質の分解による生成

化学物質によっては、ある物質の代謝物として生成される化学物質が存在する。

そのため、ある物質が分解されることで、対象とする化学物質が生成され物質量が増加する現象が生じる。この前駆物質の分解による生成は、化学物質によって考慮する必要がある場合と、考慮する必要がない場合がある。

前駆物質の分解による生成は以下のように表される。

河川水中の前駆物質の分解による生成

$$\Delta O_1 = k_{o1} \times V_1 \times C_{o1} \quad \dots (式 26)$$

河川底質中の前駆物質の分解による生成

$$\Delta O_2 = k_{o2} \times V_2 \times C_{o2} \quad \dots (式 27)$$

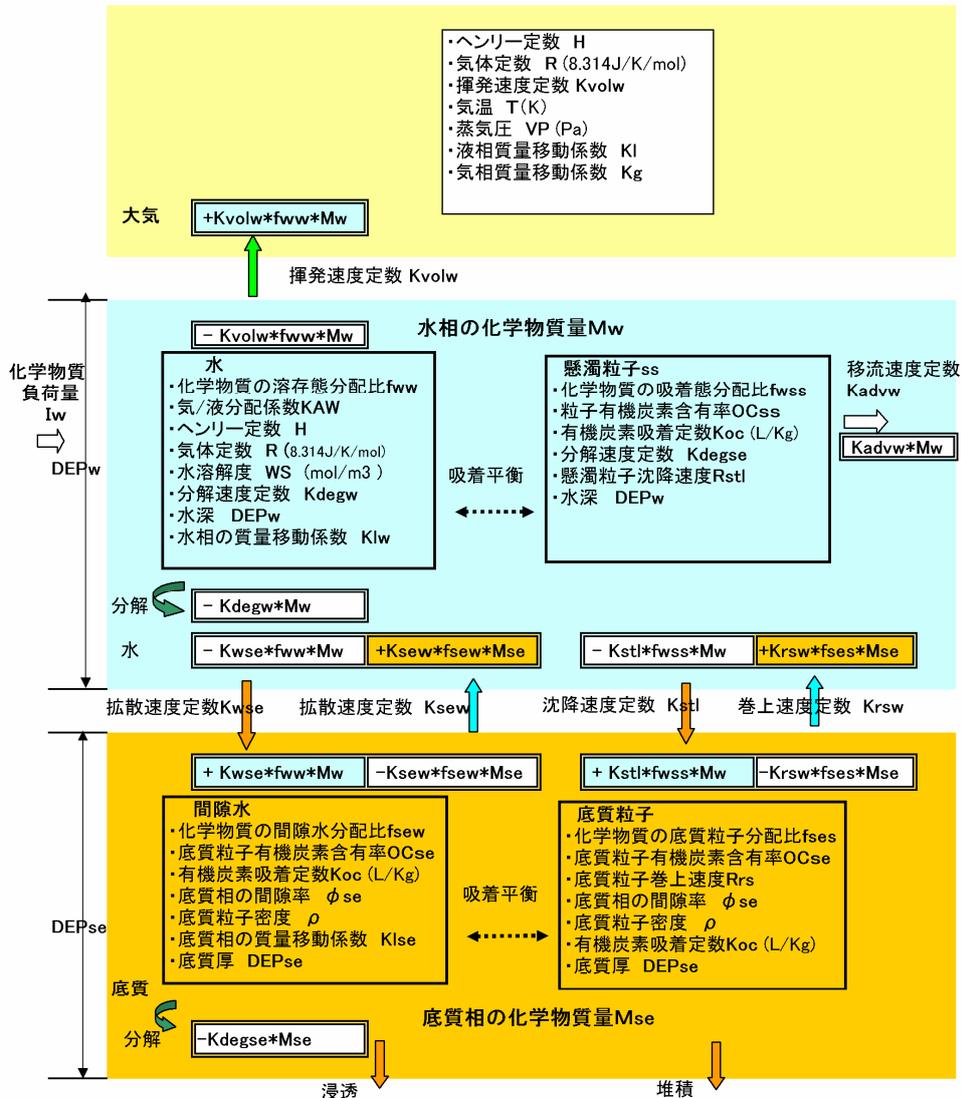
ここで、

- O_1 : 河川水中の前駆物質の分解により生成される対象物質量 (g/s)
 O_2 : 河川底質中の前駆物質の分解により生成される対象物質量 (g/s)
 k_{o1} : 河川水中の前駆物質の分解率 (/s)
 k_{o2} : 河川底質中の前駆物質の分解率 (/s)
 V_1 : コンパートメントにおける河川水容量 (m³)
 V_2 : コンパートメントにおける河川底質容量 (m³)
 C_{o1} : 河川水中の前駆物質濃度 (g/m³)
 C_{o2} : 河川底質中の前駆物質濃度 (g/m³)

ノニルフェノールエトキシレート分解では中間生成物としてノニルフェノキシ酢酸（ジあるいはモノカルボキシレート）類があり、最終的にノニルフェノールが生成され、さらに CO₂ と H₂O まで分解されることになる。本モデルにおいては、各化学物質とも解析対象物質の分解による濃度減少まで

を対象とした。すなわち中間生成物の加算、及び加算後の分解による減少等の計算は行わないこととした。

3) 具体的なモデル解析の手順



(中西、吉田、内藤、詳細リスク評価書 フタル酸エステル、丸善をもとに新規作成)

図 5 コンパートメントの化学物質動態算出式

(1) コンパートメント水理条件

① コンパートメント流量

各コンパートの流量 (Q) m^3/S で、上流から下流にかけて実測値を基本に流量マスバランスを整理して各コンパートメントの流量パラメータとした。

② コンパートメント区管長

設定したコンパートメントの長さ (L) m。地図上から各コンパートメントの長さを求めた。

③ コンパートメント水面幅

コンパートメントの水面幅 (W) mで、川床幅も同じ寸法 (W) mとした。

④ コンパートメント水深

コンパートメントの平均水深 (d) mで実測値を採用。

⑤ コンパートメント水容量 (V1) m^3

コンパートメントの長さ (L) m×水面幅 (W) m×平均水深 (d) mで求めた値。

⑥ コンパートメント滞留時間 (DT) s

コンパートメント水容量 (V1) m^3 / コンパートの流量 (Q) m^3/S から求めた滞留時間。

⑦ コンパートメント滞留時間の日換算値 (DT') (1/日)

滞留時間 (秒) を日換算した値 (DT) s / (24*60*60) (1/日)

(2) 化学物質の物性入力

① 蒸気圧 (P_a)

産業技術総合研究所³⁾ のノニルフェノールエトキシレート、ノニルフェノキシ酢酸、ノニルフェノールの各値を採用した。

② 気体定数 (R)

8.314J/k/mol

③ ヘンリー定数 (H_{e n}) (Pa・ m^3/mol)

対象化学物質毎のヘンリー定数 (H_{e n})。(出典：産業技術総合研究所⁴⁾)

④ 気温 (ケルビン温度 k) (T_a)

気温 $^{\circ}\text{C}+273$ で求める。(気温はH17.12.7の測定時の水温を採用した。)

⑤ 気・液分配係数 (K_{AW})

ヘンリー定数 (H_{e n}) / (R×T_a)。

⑥ 分子量 (M)

対象化学物質毎の分子量 (M)。

⑦ 水溶解度 (WS)

対象化学物質毎の水溶解度 (MS)。(出典：産業技術総合研究所³⁾)

⑧ オクタノール水分配係数

対象化学物質毎のオクタノール水分配係数 (log P_{ow})。(出典：産業技術総合研究所³⁾)

(3) 化学物質の濃度条件入力

① 対象物質のコンパートメント入口全濃度

最上流側のコンパートメントへの流入化学物質の濃度 (M_w) (g/m^3)。上流コンパートメントには実測値を入力した。下流のコンパートメントは上流からの移流計算の値となる。

② 対象物質のコンパートメント負荷量 (I_w) (g)

コンパートメントへの流入化学物質の濃度 (M_w) × コンパートメント水容量 (V₁) m^3 。

- ③ 対象物質の溶存態の入口濃度
最上流側のコンパートメントへの流入化学物質の溶存態濃度 (C_d) (g/m^3)
- ④ 対象物質の懸濁態の入口濃度 (C_p)
各コンパートメントでのSS濃度 (SS) (g/m^3) で実測値を採用。
- ⑤ 懸濁物入口濃度 (SS)
各コンパートメントでのSS濃度 (SS) (g/m^3) で実測値を採用。

(4) 分配係数の計算

- ① コンパートメントの水中SSの有機炭素含有比 (OC_{SS})
各コンパートメントでの実測値を設定する。
- ② 有機炭素吸着定数 (k_{oc})
 $k_{oc} = 0.41 \times P_{ow}$ P_{ow} は $\log P_{ow}$ の値から算出する。 (m^3/g)
- ③ 水相での化学物質の溶存態分配比 (f_{ww})
 $f_{ww} = 1 / (1 + k_{oc} \times OC_{SS} \times SS)$ (無次元)
- ④ 水相での化学物質の吸着態分配比 (f_{wss})
 $f_{wss} = (k_{oc} \times OC_{SS} \times SS) / (1 + k_{oc} \times OC_{SS} \times SS)$ (無次元)
- ⑤ 底質の有機炭素含有比 (OC_{se})
実測値を採用した。 OC_{se} の実測値はY-1-aが0.034、y-2-bが0.022、y-1-bが0.066、y-3-aは0.007であった。測定値がない合流点は0.050を採用した。また下水放流点は測定値がないが下流のy-3-aの値を考慮して0.020を採用した。
- ⑥ 底質の間隙率 (ϕ)
一般に0.5 (出典：産業技術総合研究所¹⁾)
- ⑦ 底質粒子密度 (ρ)
一般に1,600,000 (g/m^3) (出典：産業技術総合研究所¹⁾)
- ⑧ 底質相での化学物質の間隙水への分配率 (f_{sew})
 $f_{sew} = \phi / (\phi + K_{oc} \times OC_{se} \times (1 - \phi) \times \rho)$ (無次元)
- ⑨ 底質相での化学物質の底質粒子への分配率 (f_{ses})
 $f_{ses} = (K_{oc} \times OC_{se} \times (1 - \phi) \times \rho) / (\phi + K_{oc} \times OC_{se} \times (1 - \phi) \times \rho)$ (無次元)

(5) 懸濁粒子沈降による減少量 (ΔS_s)

- ① 懸濁粒子沈降速度 (R_{st1})
設定値として0.5 m/日 (R_{st1}) (出典：産業技術総合研究所¹⁾)
- ② 粒子沈降による化学物質移動の速度定数 (K_{st1})
懸濁粒子沈降速度 (R_{st1}) / コンパートメント水深 (d m) (1/日)
(出典：産業技術総合研究所¹⁾)
- ③ コンパートメントの滞留時間の日換算 (T')
コンパートメント滞留時間 (T秒) / (24*60*60) (日)
- ④ コンパートメント沈降後濃度 (C')
化学物質全濃度 (C) $\times \exp[-(K_{st1} \times T')]$ (g/m^3)
- ⑤ コンパートメント内沈降による濃度減少分 (ΔC_1)
 $\Delta C_1 = C_1 - C'$

- ⑥ 沈降による存在量の減少分 (ΔS_e)
濃度減少分 $\Delta C_1 \times$ コンパートメント水容量 (V)

(6) 底質の巻き上げによる増加 (ΔS_r)

- ① 底質化学物質濃度 (C_2)
実測値を採用。
- ② コンパートメント底質厚 (DEP_{se})
巻き上げの対象となる底質の厚さは 2 cm (0.02 m) とする。
- ③ コンパートメント底質体積 (V_{se})
コンパートメント面積 (A) \times コンパートメント底質厚 (DEP_{se}) (0.02m) (m^3)
- ④ 底質化学物質存在量 (M_{se})
コンパートメント底質体積 (V_{se}) \times 底質化学物質濃度 (C_2)
- ⑤ 底質巻き上げ速度 (R_{rs})
0.0000050 m/日とする。 (出典：産業技術総合研究所¹⁾)
- ⑥ 巻き上げ速度定数 (K_{rsw})
$$K_{rsw} = R_{rs} / (DEP_{se} \times (1 - \phi_{se})) \quad (1/\text{日})$$
(出典：産業技術総合研究所¹⁾)
- ⑦ 巻き上げによる水中へ移動量 (ΔS_r)
$$\Delta S_r = \text{巻き上げ速度定数 } (K_{rsw}) \times \text{底質相での化学物質の底質粒子への分配率 } (f_{ses}) \times \text{底質化学物質量 } (M_{se}) \quad (g)$$

(7) 水相から底質への拡散移行量 (ΔS_w)

- ① コンパートメント化学物質量 (M_w)
コンパートメント入口化学物質濃度 (M_w) (g/m^3) 上流流入濃度の実測値を採用。
下流側はモデル解析で自動計算した値となる。
- ② 水相水深 ($DEP_w = d_w$)
コンパートメントの水相の水深 ($DEP_w = d_w$) (m) 各コンパートメントの水理条件で入力。
- ③ 水相側の質量移動係数 (K_{1w})
設定値 0.72 (m/日) (出典：産業技術総合研究所¹⁾)
- ④ 底質相側の質量移動係数 (K_{1se})
設定値 0.0072 (m/日) (出典：産業技術総合研究所¹⁾)
- ⑤ 水相から底質相への拡散速度定数 (K_{wse})
$$1 / (1 / K_{1w} + 1 / K_{1se}) / DEP_w \quad (\text{出典：産業技術総合研究所 } ^1)$$
- ⑥ コンパートメント内滞留時間の日換算 (DT ')
コンパートメント滞留時間 (T 秒) $/ (24 \times 60 \times 60)$ (日)
- ⑦ 水相での化学物質の溶存態分配比 (f_{ww})
$$1 / (1 + k_{oc} \times OC_{ss} \times SS) \quad (\text{無次元}) \quad (\text{出典：産業技術総合研究所 } ^1)$$
- ⑧ 水相から底質への拡散移動量 (ΔS_w)
- ⑨ 水相から底質相への拡散速度定数 (K_{wse}) \times 水相での化学物質の溶存態分配比 (f_{ww}) \times 化学物質量 (M_w) \times コンパートメント内滞留時間の日換算 (DT ')

(8) 底質間隙水の拡散で水中への移行量 (ΔS_d)

- ① 底質間隙率 (ϕ_{s_e})
一般に 0.50 (出典：産業技術総合研究所¹⁾)
- ② コンパートメント内底質化学物質質量 (M_{s_e})
上記底質巻上げ量計算項目のコンパートメント内底質存在量 (g)
- ③ 水相側の質量移動係数 (k_{1w})
上記の設定値 0.72 (m/日) (出典：産業技術総合研究所¹⁾)
- ④ 底質相側の質量移動係数 (k_{1s_e})
上記の設定値 0.0072 (m/日) (出典：産業技術総合研究所¹⁾)
- ⑤ 底質相から水相への拡散速度定数 ($k_{s_{ew}}$)
 $1 / (1 / k_{1w} + 1 / k_{1s_e}) / (DEP_{s_e} \times \phi_{s_e})$ (1/日)
(出典：産業技術総合研究所¹⁾)
- ⑥ 滞留時間換算値 (DT')
上記のコンパートメント滞留時間 (T 秒) / (24*60*60) (日)
- ⑦ 水相での化学物質の溶存態分配比 ($f_{s_{ew}}$)
上記の水相での化学物質の溶存態分配比 ($f_{s_{ew}}$)
- ⑧ 底質相から水中への拡散移動量 (ΔS_d)
底質相から水相への拡散速度定数 ($k_{s_{ew}}$) × 水相での化学物質の溶存態分配比 ($f_{s_{ew}}$)
× コンパートメント入口化学物質濃度 (M_w) × コンパートメント滞留時間 (DT')

(9) 底質での分解による減少量 ΔD_2

- ① 底質の容積 (V_{s_e})
上記より底質厚さ (2cm) の容積 (V_{s_e}) (m^3) (出典：環境省²⁾)
- ② 底質化学物質の存在量 (M_{s_e})
上記のコンパートメント内底質存在量 (M_{s_e}) (g)
- ③ 底質中半減期 ($T(1/2)$)
一般に 50 日 (出典：産業技術総合研究所³⁾)
- ④ 底質中分解定数 (K_2)
 $0.693 / (T(1/2))$ で求まる値 (1/d) (出典：環境省²⁾)
- ⑤ コンパートメント滞留時間 (T 日)
上記のコンパートメント滞留時間 (T 秒) / (24*60*60) (日)
- ⑥ コンパートメント内底質分解後濃度 (C_2')
 $C_2 \times \exp[-(k_2 \times T')]$ (出典：環境省²⁾)
- ⑦ コンパートメント内底質での分解による濃度減少分 ($\Delta C_2'$)
 $\Delta C_2' = C_2 - C_2'$
- ⑧ コンパートメント内底質での分解減少量 (ΔD_2)
 $\Delta D_2 = \Delta C_2' \times V_2$

(10) 底質への吸着による減少量 (ΔZ_1)

- ① 底質の吸着層の厚さ (d_2)
一般に 1mm とする。
- ② コンパートメントの底質面積 (A) (m^2)
上記からコンパートメントの底質面積 (A)

- ③ コンパートメント吸着部分の容積 (V_2)
 $V_2 = \text{上記の吸着層の厚さ}(d_2) \times \text{コンパートメントの底質面積}(A)$
- ④ 底質の真密度 (ρ)
 1.6 g/cm^3 とする。(出典：産業技術総合研究所¹⁾)
- ⑤ 吸着する底質の全重量 (G)
 $G = V_2 \times \rho \quad (\text{kg})$
- ⑥ 水中の化学物質平衡濃度 (C)
 上記のコンパートメント濃度 (M_w) を用いる。 (g/m^3)
- ⑦ オクタノール・水分配係数 (P_{ow})
 上記の水オクタノール分配係数 (P_{ow})
- ⑧ 比例定数 (k_{oc})
 $\log(k_{oc}) = a \times \log(P_{ow}) + b$
 より k_{oc} を求める
- ⑨ 有機炭素の質量濃度 (f_{oc})
 一般に 0.05 (g/g soil)
- ⑩ 分配係数 (k_d)
 $k_d = (k_{oc}) \times (f_{oc})$
- ⑪ 吸着濃度 (S)
 $S = KD \times (C)$
- ⑫ 土壌への吸着量 (ΔZ_1)
 $\Delta Z_1 = \text{吸着する底質の全重量}(G) \times \text{吸着濃度}(S)$
- ⑬ 底質への吸着によるコンパートメント内濃度減少
 $\Delta Z_1 / V_1 \quad (\text{g/m}^3)$

(11) 水中での分解による減少量 (ΔD_1)

文献(出典：産業技術総合研究所³⁾)によれば、ノニルフェノールエトキシレートの半減期は 35.6 日、ノニルフェノキシ酢酸の半減期は 22.8~27.8 日、ノニルフェノールは 50.3 日ときわめて長く、難分解性の物質といえる。

- ① 水中分解速度係数 (K_{degw})
 ノニルフェノールエトキシレートの分解速度は文献から概ね 0.05 (1/day) 、ノニルフェノールは 0.085 (1/day) 、ノニルフェノキシ酢酸は 0.101 (1/day) の値を採用した。(出典：産業技術総合研究所³⁾)
- ② 滞留時間の日換算値 (DT')
 コンパートメント内滞留時間 (T 秒) を日換算した滞留時間 ($1/\text{日}$)
 $DT' = \text{コンパートメント滞留時間 } T \text{ (秒)} / (24 \times 60 \times 60)$
- ③ 水中での分解量 (ΔD_1)
 $\Delta D_1 = \text{水中分解速度係数}(K_{degw}) \times \text{コンパートメント内濃度}(M_w) \quad (\text{g/日}) \times \text{滞留時間}(1/\text{日})$

(12) 水中から揮散による減少量 (ΔV_1)

- ① 液相質量移動係数 (K_1)
 文献値より 0.72 (m/日)

- ② 気相質量移動係数(K_g)
文献値より 72 (m/日)
- ③ コンパートメント水深(DEP_w)
上記のコンパートメント水深(DEP_w)
- ④ 気液分配係数(K_{AW})
上記より気液分配係数(K_{AW})
- ⑤ 一次速度定数(K_{volw})
 $K_{volw} = 1 / ((1/K_1) + 1 / (K_g \times K_{AW})) / DEP$
- ⑥ 揮発面積(A)
上記のコンパートメント面積と同じ(A) (m^2)
- ⑦ 水中の化学物質濃度(C_1)
上記のコンパートメント入口全濃度(M_w)と同じ
- ⑧ 水中の溶存態分配率(f_{ww})
上記の水中での溶存態分配率(f_{ww})
- ⑨ コンパートメント滞留時間秒値 (DT) (sec)
上記の滞留時間(秒)
- ⑩ コンパートメントの揮発量(ΔV_1)
 $\Delta V_1 = \text{揮発面積(A)} \times \text{水中の化学物質濃度(C1)} \times \text{水中での溶存態分配率(f}_{ww}) \times \text{一次速度定数(K}_{volw}) \times \text{コンパートメント滞留時間秒(DT)} \quad (g)$

(13) 漁獲による除去量

- ① コンパートメント漁獲量(F)
1日当たりの漁獲量(F) (g/日) ここでは 5kg(5000g)/日と仮定した。
谷田川では鯉が生息しており、鯉釣りをする2~3人が確認されることから、
鯉の1匹重量 0.85kg × 6匹/日 = 5.1kg から 5.0kg/日とした。
- ② 毎秒当たり漁獲量(C_f)
 $C_f = (F / 5000) \text{ g} / (24 \times 60 \times 60) \quad (\text{g/sec})$
- ③ コンパートメント滞留時間(秒)(T)
上記のコンパートメントの滞留時間(秒)
- ④ 水中対象物質濃度(C_1)
上記のコンパートメント入口全濃度(M_w)と同じ (g/m^3)
- ⑤ 生物濃縮倍率(BCF)
文献(出典:産業技術総合研究所³)より 仮定して 80倍を採用
魚の比重(P_f)
1,000,000 g/m^3 (=1t/m³)
- ⑥ 漁獲による除去量($\Delta F'$)
 $\Delta F' = BCF \times C_1 \times (C_f / P_f)$
- ⑦ コンパートメント漁獲による除去量(ΔF)
 $\Delta F = \Delta F' \times T(\text{sec})$

(14) 前駆物質の分解で増加する物質質量 (ΔO_1)

モデルで中間生成物については複雑化を避けるため組み込まないこととしたが、参考に考え方を示す。

① ノニルフェノールエトキシレート(NPnEO)

i) 水中のノニルフェノールエトキシレート濃度(C_{eo1})

C_{eo1} は上流濃度として実測値 (05.12)ノニルフェノールエトキシレート 0.0023g/m^3 (=mg/l)、ノニルフェノール 0.00096g/m^3 、ノニルフェノキシ酢酸 0.00610g/m^3 である。

コンパートメント内のノニルフェノールエトキシレート負荷量(I_w) (g)

$$I_w = \text{濃度}(C_{eo1}) \times \text{コンパートメント容量}(V_1)$$

ii) 水中のノニルフェノールエトキシレートの分解速度係数(k_{eo1})

既述(11)したノニルフェノールエトキシレート水中分解速度係数(K_{degw})の値を採用して 0.05 (1/日)

iii) 滞留時間の日換算(DT') (1/日)

上記の滞留時間の日換算値(DT') (1/日)

iv) 分解後の残存濃度(C_{eo1}')

$$C_{eo1}' = C_{eo1} \times \exp(-K \times T) \quad (\text{g/m}^3)$$

v) 分解によるノニルフェノールエトキシレートの濃度減少

$$\Delta O_0 = C_{eo1} - C_{eo1}' \quad (\text{g/m}^3)$$

② ノニルフェノキシ酢酸(NP2EC)

i) 水中のノニルフェノキシ酢酸濃度(C_{eo2})

コンパートメント内のノニルフェノキシ酢酸負荷量(I_w2) (g)

ii) 水中のノニルフェノキシ酢酸の分解速度係数(k_{eo2})

既述(11)したノニルフェノキシ酢酸の水中分解速度係数(K_{degw})の値を採用して 0.101 (1/日)

iii) 滞留時間の日換算(DT') (1/日)

上記の滞留時間の日換算値(DT') (1/日)

iv) 分解後の残存濃度(C_{eo2}')

$$C_{eo2}' = C_{eo2} \times \exp(-K \times T) \quad (\text{g/m}^3)$$

v) 分解によるノニルフェノキシ酢酸の濃度減少

$$\Delta O_2 = C_{eo2} - C_{eo2}' \quad (\text{g/m}^3)$$

③ ノニルフェノール(NP)

i) 水中のノニルフェノール濃度(C_{eo3})

コンパートメント内のノニルフェノールエトキシレート負荷量(I_w) (g)

ii) 水中のノニルフェノールの分解速度係数(k_{eo1})

既述(11)したノニルフェノールの水中分解速度係数(K_{degw})の値を採用して 0.085 (1/日)

iii) 滞留時間の日換算(DT') (1/日)

上記の滞留時間の日換算値(DT') (1/日)

iv) 分解後の残存濃度(C_{eo1}')

$$C_{eo1}' = C_{eo1} \times \exp(-K \times T) \quad (\text{g/m}^3)$$

v) 分解によるノニルフェノールの濃度減少

$$\Delta O_0 = C_{eo1} - C_{eo1}' \quad (\text{g/m}^3)$$

次頁以降に、ノニルフェノールエトキシレート、ノニルフェノキシ酢酸、ノニルフェノールの3物質について解析した結果を示す。

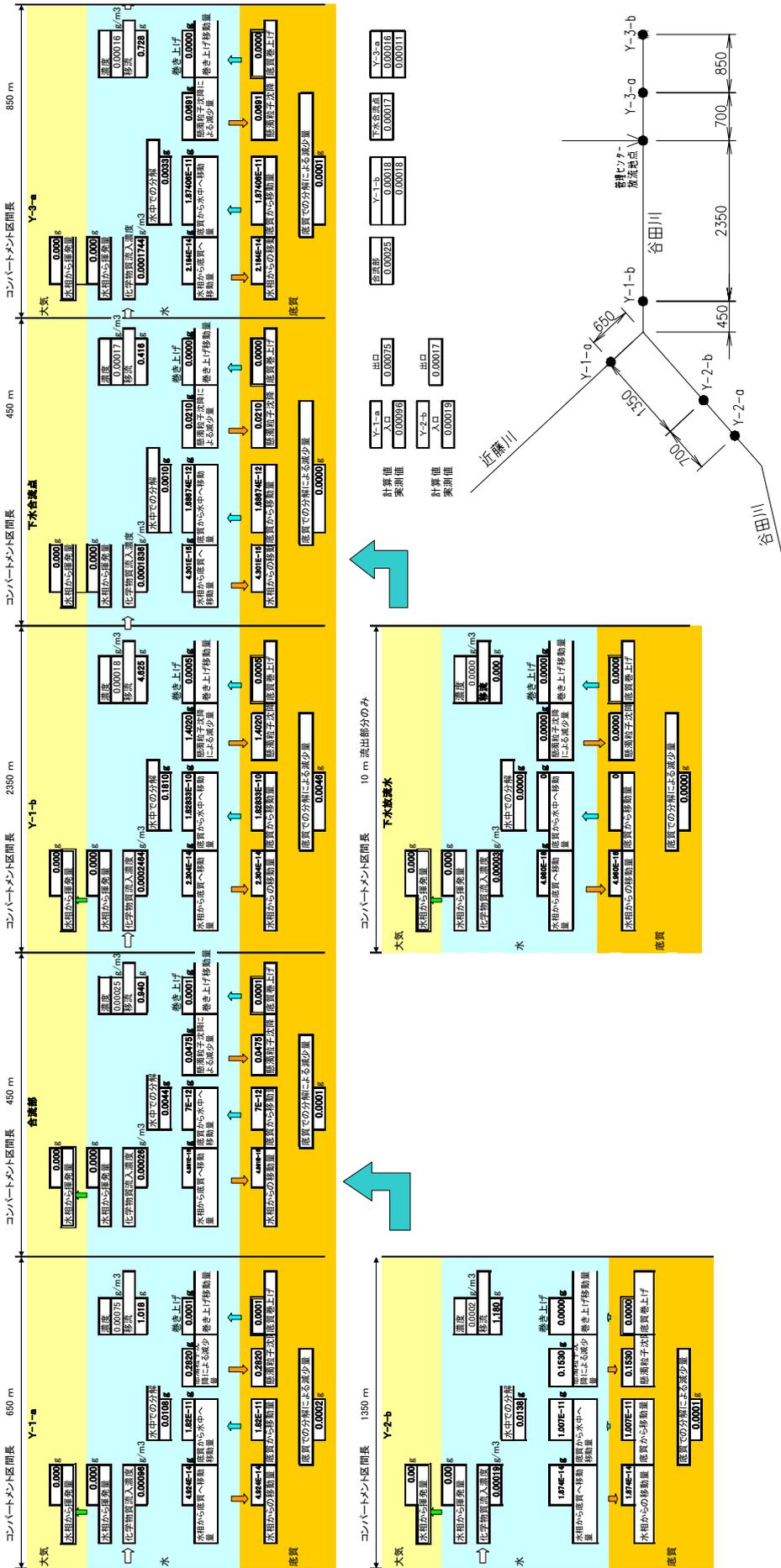


図6 谷田川ニルフェノールの動態バランスシート

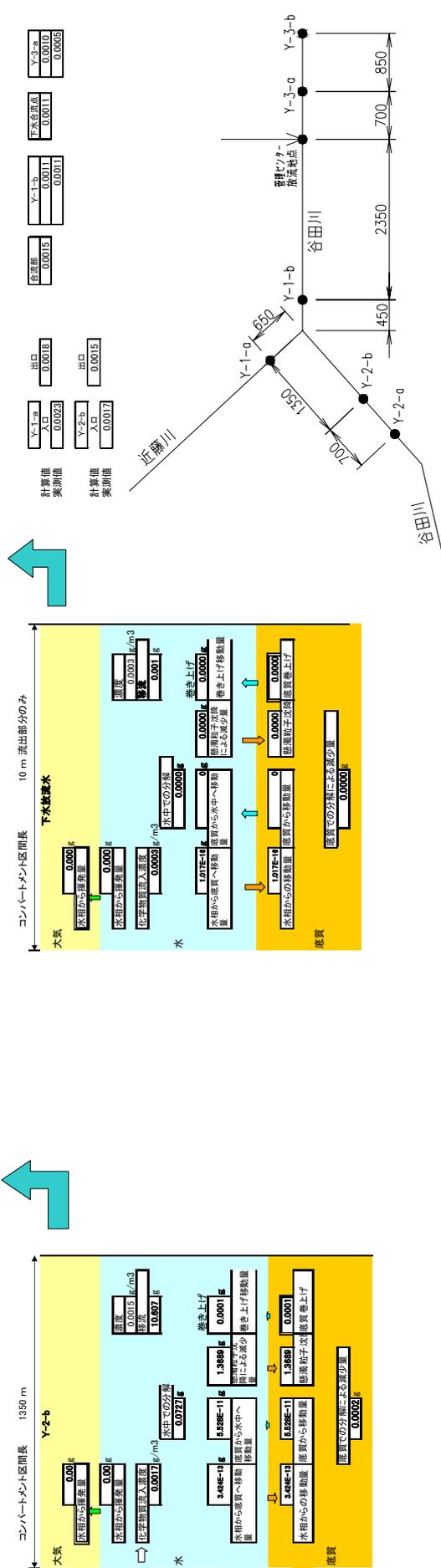
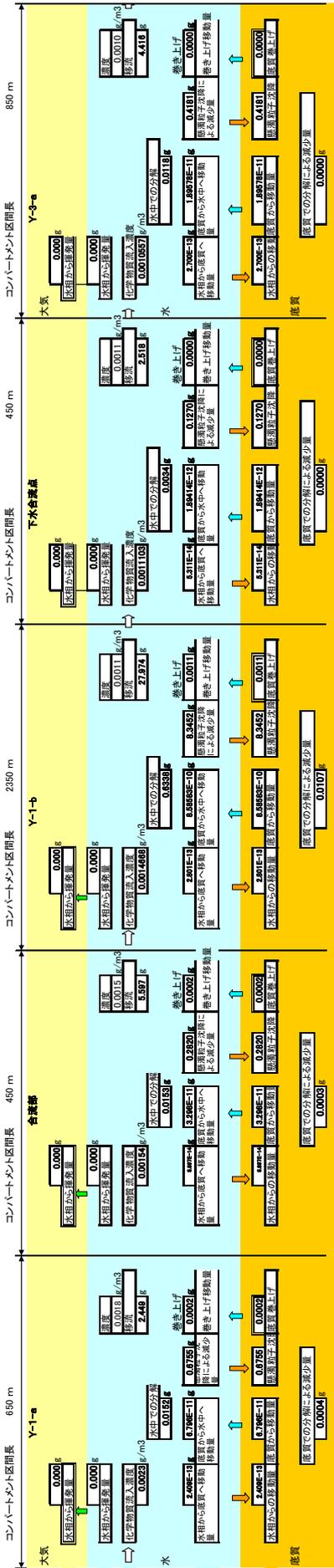


図7 谷田川ノルフェノールエトキシレートの動態バランスシート

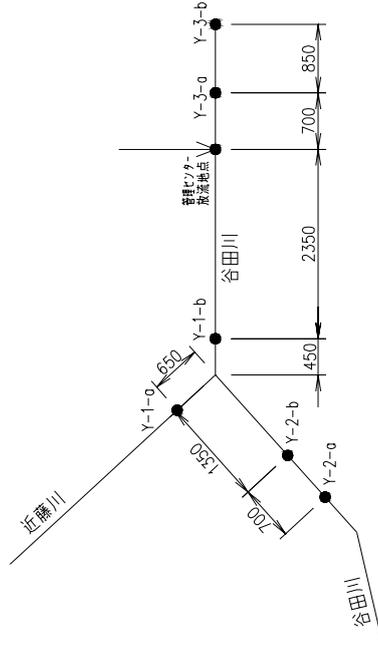
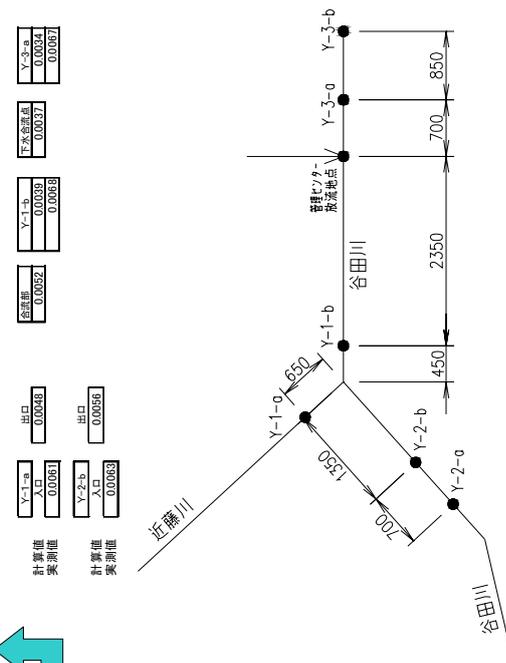
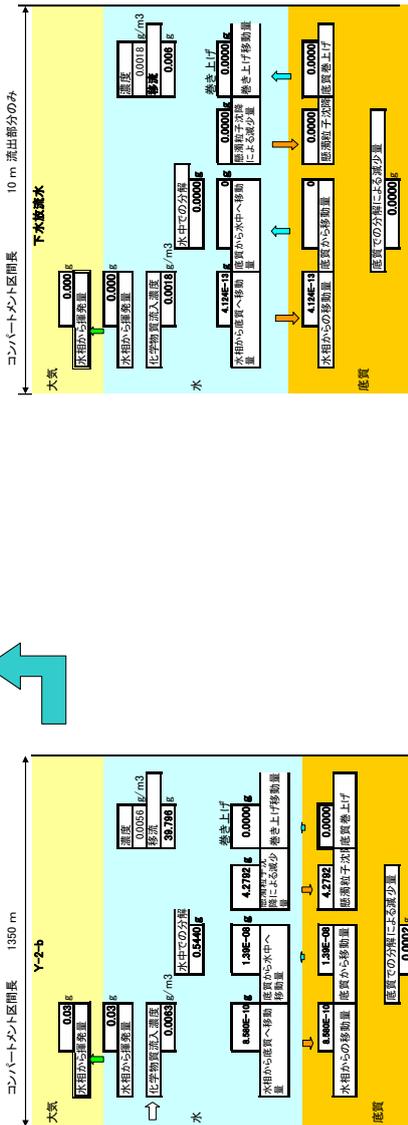
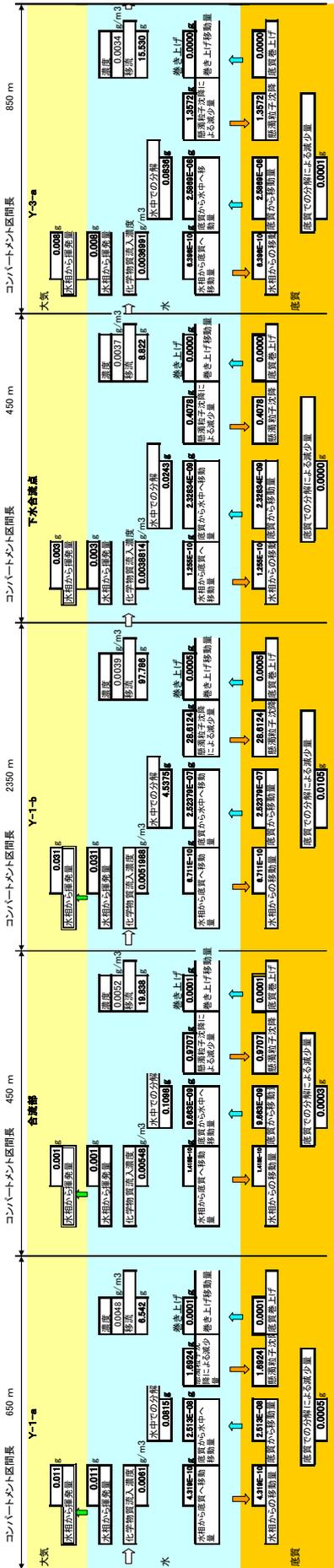


図8 谷田川ニルフェノキシ酢酸の動態バランスシート

4) 解析モデルの検証

モデルによる計算値と実測値の比較結果を以下に示す。

(1) ノニルフェノール

地点	Y-1-a	Y-2-b	Y-1-b	Y-3-a
計算値g/m ³	—	—	0.00018	0.00016
実測値g/m ³	0.00096	0.00019	0.00018	0.00011

モデルによる計算値は実測値に比べ Y-1-b 地点で概ね同程度であり Y-3-a 地点でやや高い傾向が見られた。モデル解析の結果、大気への揮発はほとんど無く、移流量、懸濁粒子沈降による減少量、水中での分解量の割合は、Y-1-b コンパートメントでそれぞれ 74%、22%、2%であり、移流以外には懸濁粒子沈降による減少が卓越していることがわかった。

(2) ノニルフェノールエトキシレート

地点	Y-1-a	Y-2-b	Y-1-b	Y-3-a
計算値g/m ³	—	—	0.0011	0.0010
実測値g/m ³	0.0023	0.0017	0.0011	0.0005

モデルによる計算値は実測値に比べ Y-1-b 地点で概ね同程度であり Y-3-a 地点でやや高い傾向が見られた。モデル解析の結果、大気への揮発はほとんど無く、移流量、懸濁粒子沈降による減少量、水中での分解量の割合は、Y-1-b コンパートメントでそれぞれ 75%、22%、1%であり、移流以外には懸濁粒子沈降による減少が卓越していることがわかった。

(3) ノニルフェノキシ酢酸

地点	Y-1-a	Y-2-b	Y-1-b	Y-3-a
計算値g/m ³	—	—	0.0039	0.0034
実測値g/m ³	0.0061	0.0063	0.0068	0.0067

モデルによる計算値は実測値に比べ Y-1-b 地点、Y-3-a 地点でともにやや低い傾向が見られた。モデル解析の結果、大気への揮発はほとんど無く、移流量、懸濁粒子沈降による減少量、水中での分解量の割合は、Y-1-b コンパートメントでそれぞれ 74%、22%、2%であり、移流以外には懸濁粒子沈降による減少が卓越していることがわかった。

【参考文献】

- 1) 産業技術総合研究所(2005)、詳細リスク評価書 フタル酸エステル 丸善
- 2) 環境省 (2004)、平成 16 年度第 2 回内分泌かく乱化学物質問題検討会資料 2-4、平成 15 年度内分泌かく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
- 3) 産業技術総合研究所(2004)、詳細リスク評価書 ノニルフェノール
- 4) 産業技術総合研究所(2004)、詳細リスク評価書 ノニルフェノール