

(10) 化学物質の環境リスク評価のための運命予測モデルの適用

PRACTICAL APPLICATION OF PREDICTIVE FATE
MODELS FOR CHEMICAL RISK ASSESSMENT

盛岡 通* 東海 明宏*

Tohru Morioka, Akihiro Tokai

ABSTRACT; Basin Wide Ecological Models (BAWEM) with simply compartmentalized environment are developed for forecasting and evaluating fate of chemicals. These models show sufficient applicability to the test chemicals classified into five categories according to the emission process to the environment. The first version of the BAWEM described in the steady- or unsteady- equilibrium state is used for the priority setting of chemicals. To compare the magnitude of chemical risk potential with that of other chemicals, the concentrations of chemicals in biota derived from acceptable daily intake (C_bADI) and maximum acceptable toxicant concentration (MATC, calculated from $0.1 \times LC_{50}$) are selected for the chemical risk standardizing indices. The following results are obtained by the model simulations:

(1) The simulated concentration level of test chemicals in water, sediment and biota showed almost the same order of magnitude of the observed concentration level of them.
(2) Chlordane was recently designated as a specific indicator of the risky chemicals. Some of the other test chemicals were found to have high risk potential than that of chlordane.

KEY WORDS; Environmental Fate, Chemical Risk Assessment, Model Simulation, Basin Wide Ecological Model (BAWEM)

1. 序

環境へ進入する化学物質の安全性の評価もしくはリスク評価にあたっては、曝露解析、人への健康ならびに生態系への影響評価とともに運命予測を欠くことができない。本論文では物質利用に伴い生ずるリスクを取り扱う。化学物質を製品として市場にだす以前に安全性の評価をおこなうとすれば、最も容易な運命予測は、化学物質が使用される環境の場の特性は表現せずに Evaluative Environment (大陸レベルの地形に基づき、1 km²の面積の環境のうち30%が陸上、70%が水域、大気高度6 kmと基準化したもの) で比較的に整備されている基礎的な物理化学性状、毒性データに基づき、Behavior Profileを同定することである。しかし、これではモニタリングの結果として得られた環境濃度と照合できないばかりか、曝露条件をほとんど同定できないことになる。そこで、実際の流域を反映して類型化されたモデル空間での化学物質の環境影響の大きさを同定することで、使用の可否とともに使用様式を判断する方法を同時に探求しなければならない。後者のねらいをもつアプローチ、すなわち環境運命・環境リスク評価は、典型的には二つの部分から構成されており、ひとつは環境試料の分析と毒性実験より MATC (Maximum Acceptable Toxicant Concentration) の算出、もうひとつは流域特性を反映した運命予測モデルの運用からなる。

ところで、国レベルの平均的な事前評価型に対しては、注意すべき物質を抽出する Screening に重点をおいた研究がなされており、水溶解度、土壌吸着平衡定数、生物濃縮係数をもちいて生態系での残留性を推定するものがある¹⁾。この目的で室内毒性試験の結果の組み合わせで評価する研究としては、化学品安全部門で多種の生物種を使って評価体系が提案されている。化学物質のうちでリスクの高いものを優先的に選び出

* 大阪大学工学部環境工学教室 (Dept. of Environmental Eng., Osaka University.)

すPriority Setting,事前リスク評価は、商品としての化学物質を貿易する上で、毒性が障害とならないかという国際間の課題としてうけとめられている。そこでOECDは、MPD(Minimum Premarketing Set of Data)による評価を勧告という形でうちだし、加盟国は従うことになっている。概念的ではあるが環境曝露についての評価スキームも提案されている²⁾。またECは環境配分モデルを使い、Hazard Ranking, Hazard Assessment を提案しているが、結果の評価については論じていない³⁾。

日本では、環境に進入する化学物質の毒性を評価する化学物質審査規制法は、昭和61年5月に改正されたが、その重要な点は①事前審査制度の改善・充実、②事後管理制度の導入、③事業者の自主努力に対する指導・助言であるとされている。特に事前審査制度において、従来の項目(活性汚泥による分解性試験、魚類への蓄積性試験、毒性試験)に加えてOECDの勧告に含まれるMPDの一部を採用している点に進展が見られる。従来、より安全な代替的化学物質を開発することでリスク・マネージメントを実施してきたが、改正後の化学物質審査規制法もその役割をになっている。すなわち、化学物質のリスクの序列づけが一つのポイントである。

そこで本論文ではMPDに採用されている指標のなかで現在入手可能なデータをつかって化学物質間の相対的リスクを同定、評価することをめざした。具体的には、地域ごとに、環境を構成する各要素(大気、水、土壌、底質、懸濁物質、生物)間での化学物質濃度が平衡に達しているとの状態を表現した環境運命予測モデルをもちい、計算で想定された環境濃度で曝露された生態系と人への毒性影響の大きさを検討評価した。最終的には、化学物質の事前審査としてのリスク評価の技法を開発することも目的に入れている。

2. 化学物質環境運命予測モデルの考え方

化学物質は、物理化学性状、使用・廃棄形態により環境の各相に進入し、その環境中の運命は微生物による作用、水理・水文現象、環境条件等により支配される。したがって、その現象は本来、動的なものである。この環境要素間の分配モデルの代表はMackay,D.らによる一連のFugacity Modelがあり、Evaluative Environmentとして各環境要素の容量を先験的にきめ、ある単位量の化学物質を投入したさいの移流、分解等のFlux各相への質量、濃度分布比の計算より、Behavior Profileを同定している⁴⁾。特定の地域環境への適用に関しては、計算ケースは少なく、しかも各環境要素の設定は十分に検討がされていない⁵⁾。またこの種のモデルの能力は分布比の傾向把握のみという限定した評価⁶⁾もあり、なおモデルの評価は定まっていない。Yoshida, K.らは平衡論モデルをEvaluative Environmentに適用して環境庁の測定データをもとに各環境要素間の化学物質の濃度比でもって検証をおこなったが、Evaluative Environmentをつかっているため濃度予測の能力はないと評価している⁷⁾。さらに、従来のモデルに決定的に欠けている点は、環境への進入量の算定法の検討である。これについては、Frische, R.⁸⁾(経験的に、生産・加工のプロセスで漏洩係数をきめる方法)、Holman, W. F.⁹⁾(特定地域において、化学物質消費速度、廃水の排出速度などから河川への進入量を求める方法)、Conway, R. A.¹⁰⁾(Frische, R.よりもさらに詳しく、生産から廃棄に至る各過程での環境への化学物質の進入経路で物質収支をとることで進入量を推定する方法)らが提案しているが、具体的に運用された例はすくない。

現時点で必要なことは、分析結果の多い数種の物質を対象とするのみではなく、化学物質の生産－使用－廃棄－環境運命－濃度形成－毒性発現という一連の流れにそって水棲生物(環境濃度の不均一性は陸上より水中で緩和されるため平均的な影響をみるため水棲生物にしばった。)、人の健康影響をみることで、要注意な化学物質を把握するモデルを開発、確立することである。しかし現状では、動的・速度論モデルをささえる程のパラメーターの値が整備されていない。化学物質の生産から廃棄へ至る一連の代謝過程に対応して、各環境要素間で化学物質濃度の平衡がなりたっているとするのが、素過程のバランスが整合していると判断した。そこで、まずモデル運用に必要な周辺情報を整理し、運命予測モデルの機能を化学物質の環境中濃度のオーダー推定におき、実測値と計算値の比較をすることでモデルの検定をおこなう。さらに数十種の化学

物質を対象として、この運命予測モデルを運用した場合、化学物質のリスクの評価がいかなるものになるか、また、それは現在の化学物質審査規制法による検討に加えていかなる点でより実効性が增大しているのかを明らかにすることとした。

3. 化学物質運命予測のための地域水系モデル (Basin Wide Ecological Model, BAWEM)¹¹⁾

地域水系モデルには、4つのタイプがあり、それらは順に定常平衡型、非定常平衡型、定常非平衡型、非定常非平衡型にわけられる。本論文では、定常平衡型、非定常平衡型について議論する。

化学物質のリスクは当該地域での環境への化学物質進入のポテンシャル、進入後の環境特性、化学物質自体が有する毒性等で定まる。そこで各流域の環境と化学物質進入のポテンシャルを特徴づける共通的な因子でもって類型化された代表的な水系毎に環境運命・リスクの評価を行う必要がある。そこで、流域ごとの大気・水等の環境要素の容量を推算し、各環境要素間で化学物質濃度が平衡状態にあるとして物質収支をとった。モデルで想定している地域は、環境庁が化学物質のモニタリングをおこなっている全国39地点である。日本での都市形成から典型的な流域環境を想定し、図-1のように大気、水、土壌、底質、S.S.、水中の生物の6つの環境要素をとりあげている。環境中への進入量の表現については4.で説明する。

物質収支式は次のとおりである。

$$\sum V_i \cdot dC_i / dt = \sum I_i - \sum F_i - \sum k_i \cdot C_i \cdot V_i \quad (1)$$

V_i : 環境要素 i の容積 (m^3)

C_i : 環境要素 i 中の化学物質濃度 (g/m^3)

I_i : 環境要素 i への化学物質流入速度 (g/day)

F_i : 環境要素 i からの化学物質流出速度 (g/day)

k_i : 環境要素 i における化学物質の

総括分解速度定数 ($1/day$)

$i = a; \text{air}, w; \text{water}, s; \text{soil}, sd; \text{sediment}, ss; \text{suspended solid}, b; \text{biota}$

また、環境各要素間での平衡関係を次式でしめす。

$$C_a = H \cdot C_w, C_s = Koc \cdot M_s \cdot C_w, C_{sd} = Koc \cdot M_{sd} \cdot C_w \quad (2)$$

$$C_{ss} = Koc \cdot M_{ss} \cdot C_w, C_b = BCF \cdot C_w$$

H : 大気・水間の平衡定数 Koc : 土壌中有機性炭素への吸着平衡定数 BCF : 生物濃縮係数

M_s : 土壌中有機性炭素含有率 M_{ss} : S.S. 中有機性炭素含有率 M_{sd} : 底質中有機性炭素含有率

化学物質の系外への流出は大気、水塊の移動でおこなうとした。

$$\sum F_i = Q_w \cdot C_w + Q_a \cdot C_a, Q_w: \text{淡水流入量} (m^3/day), Q_a: \text{大気移流量} (m^3/day) \quad (3)$$

さらに、

$$G = (H \cdot V_a + Koc \cdot M_s \cdot V_s + Koc \cdot M_{sd} \cdot V_{sd} + Koc \cdot M_{ss} \cdot V_{ss} + BCF \cdot V_b) / V_w \quad (4)$$

$$E = (H \cdot k_a \cdot V_a + k_s \cdot Koc \cdot M_s \cdot V_s + k_{sd} \cdot Koc \cdot M_{sd} \cdot V_{sd} + k_{ss} \cdot Koc \cdot M_{ss} \cdot V_{ss} + k_b \cdot BCF \cdot V_b) / k_w \cdot V_w \quad (5)$$

を用いると(1)式は、

$$(1 + G) \cdot V_w \cdot dC_w / dt = \sum I_i - (Q_w + H \cdot Q_a) \cdot C_w - k_w \cdot C_w \cdot V_w \cdot (1 + E) \quad (6)$$

となる。ここで、化学物質濃度が各環境要素間で定常状態であると仮定すれば、 $dC_w / dt = 0$ より次式が導かれる。

$$C_w = \sum I_i / \{Q_w + H \cdot Q_a + k_w \cdot V_w \cdot (1 + E)\} \quad (7)$$

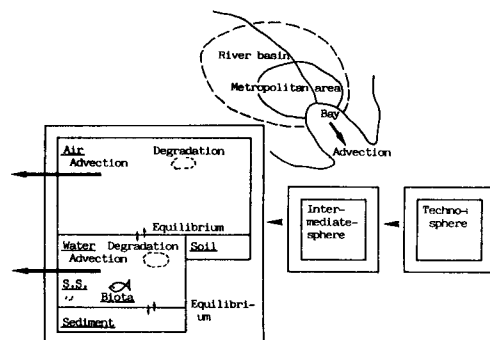


Fig.1 Modified standard regional environment in BAWEM

4. 環境進入力推定モデル

化学物質の使用形態より環境進入力推定モデルを次の5つのタイプにわけた。化学物質が環境に進入力する以前に technosphere（生産・消費領域）、intermediate-sphere（局所的なストックをしめす中間領域）を想定し、変換、漏洩過程を設定した。ここで、technosphereは、化学物質が有する効用が持続している場、intermediate-sphereは、効用が消失し、汚染物としてかんがえる場である。さらに、環境に進入力する以前に化学構造が変化するかしないかで環境進入力推定モデルの形式を区別する。前者には工業原料・中間体が、後者には工場、作業場での使用、家庭使用、製品添加、農業系が該当する。各タイプ別の環境進入力推定法を表-1にしめす。各流域へは化学物質の用途におうじて、農業系には第一次産業就業人口比で、生活系には人口比で、工業製品系には工業製品出荷額比（以上の比を荷重係数とよぶ）で全国生産量より割りつけた。

タイプ1：年間生産量を各工程からの漏洩率を考慮して環境進入力量を算出し、続いて Fugacity Model Level 1 で各環境要素へ仮に配分し、水系への配分量をモデル演算での環境進入力量とした。

タイプ2：使用の全量が intermediate-sphere に移行したのち Fugacity Model level 1 でタイプ1と同様に配分した。

タイプ3：使用后、ただちに河川または下水道へ流入し、下水処理場での除去率は100%（変化させうる）とし、それ以外の部分を環境への進入力量とした。

タイプ4：一部が漏洩するとしてタイプ1と同様に計算した。

タイプ5：全量が環境中に進入力するとしてタイプ1と同様に計算した。

intermediate-sphere から環境への進入力量の計算は二つにわけ、レベル1として水域のみを窓口として環境濃度を計算する場合、レベル1.1として大気とのやりとりをさらに組み入れて計算する場合をおこなった。

Tab. 1 Classification of chemicals from types of emission process to environment

	Usage	Technosphere	Intermediate-sphere
Type 1	Raw material and intermediate	Ratio of leakage ^a as product; 0.001 as resource; 0.01	Distribution of chemicals to each medium by Fugacity model level 1 ^b
Type 2	Use in factory	Ratio of leakage 1.0	Type 1
Type 3	Domestic usage	Type 2	Removal by wastewater treatment (removal rate=100%, variable)
Type 4	Additives	Type 1	Type 1
Type 5	Agriculture	Type 2	Type 1

a: Frische, R. (1982)
b: Mackay, D. (1979)

5. モデルのパラメーター設定と検定 (Model Calibration)

表-4（後掲）に示した各測定地点の各環境要素を以下にしめす方法でできた。

陸上面積：河川の流域面積、その算出が容易でない場合は流域に存在する市町村面積を加えあわせた。
水面面積：陸上からの淡水流入量より、新田の式¹²⁾を用いて概略を推定した。

$$\log_{10} A = 1.23 \cdot \log_{10} Q_w + 0.086 \tag{8}$$

A：淡水の影響面積 (m²)

土壌と水質の厚みは3 cmとした。

大気混合層高度：一般的に確認されている範囲より500 mに設定した。

$$\text{大気}の移流量：Q_a = V_a / t_a, \quad t_a = L / u, \tag{9}$$

V_a；大気の容量 (m³)、t_a；各地域環境における大気平均滞留時間 (day)

u；方向を考慮した年間平均風速、(m/day)

L；風が吹く方向の地域環境の距離 (m、地域環境を正方形とみなし、その一辺の長さをとった。)

昭和57年の環境庁の全国モニタリング調査¹³⁾で、白蟻駆除剤のクロルデンが調査されており、高頻度で環境中に検出 (trans-クロルデンの検出された検体数/全検体数は86/126、(底質)、90/123(魚))、されていることにより、このデータをもちいてモデルの検定をおこなった。クロルデンは有機塩素化合物であ

り、最近特定化学物質に指定され、今年度で使用が禁止になる物質である。環境への進入量の算定を3種類のケースについておこなった。

レベル1 環境要素のうち水のみをかんがえる。単年度の使用量をMackay Model Level 1で水・大気・土壌に配分し、大気、土壌への進入分を除外して水域流入分で水中濃度をきめる。

レベル1.1 環境要素のうち水と大気をかんがえる。単年度の使用量をMackay Model Level 1で水・大気・土壌に配分し、水・大気間の平衡関係をいれて環境濃度をきめる。

レベル2 6つの環境要素を考える。使用開始年より現在までの消費量を使い、家屋の防蟻処理が10年保証であることにより次のようにさだめた。すなわち、クロルデンのtechnosphereからintermediate-sphereへの入力については、ある使用年のものはそれ以後10年にわたって流出し、その流出パターンが5年を平均とする正規分布形であるとした。さらに

intermediate-sphereにおいて、土壌中分解による減衰(0.087 1/year)をうけ、そこから環境への進入は降雨によるたたきだし効果によるとした。降雨によるたたきだしは、次式でもとめた。有効厚み30cm(防蟻処理における木造家屋の基礎深さを考慮)の土壌容積中にある化学物質濃度と年間流出水量分(降雨量の2/3)の水中の化学物質濃度が平衡状態にあるとして、そのうち、水中化学物質存在量/(水中化学物質存在量+土壌中化学物質存在量)の比を降雨によるたたきだし速度(r)とした。rは以下にしめす式で計算した。

$$\begin{aligned} r &= C_w \cdot V_w / (C_s \cdot V_s + C_w \cdot V_w) \\ &= C_w \cdot h \cdot \text{AREA} \cdot (2/3) \cdot \{ C_s \cdot d \cdot \text{AREA} + C_w \cdot h \cdot \text{AREA} \cdot (2/3) \} \\ &= (2/3) \cdot h / (Koc \cdot M_s \cdot d + (2/3) \cdot h) \end{aligned}$$

r : 化学物質の流出率 (-)
C_w : 水中化学物質濃度 (g/m³)
C_s : 土壌中化学物質濃度 (g/m³)
h : 年間降水量 (m)
d : 有効土壌厚み (m)
M_s : 土壌中有機性炭素含有率

人への健康影響の主な窓口は魚介類の摂取であると判断して、魚体中濃度がよく再現されている条件をさがした。図-2に各レベルの結果をのせる。土壌吸着平衡定数、生物濃縮係数の設定値の①、②、③は、レベル1、レベル1.1、レベル2に対応している。その時に適合度が最も高い場合のパラメーターの値を表-2にしめす。trans-クロルデンの底質濃度、魚体中濃度で計算値と実測値との比較をおこなった。±1オーダー以内におさまる適合の割合をみると、レベル1で底質は18/31、魚は13/29、レベル1.1で底質19/31、魚

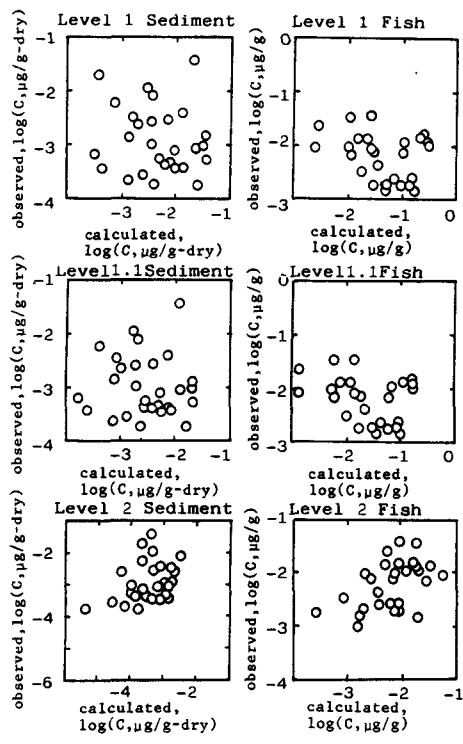


Fig.2 Results of verification of BAWEM

Tab. 2 Parameters of chlordane

Henry's const. ^c	-	0.0245	-
Sorption coefficient	cm ³ /g	10000	① 1)
		10000	② 1)
		10000	③ 1)
Bioconcentration factor	-	1452	① 1)
		1452	② 1)
		9800	③ 2)
Overall degradation rate const.	1/day	2.39x10 ⁻⁴	3)
in water	1/day	2.39x10 ⁻⁴	3)
in soil, S.S., sediment, biota	1/day	2.39x10 ⁻⁴	3)
in air	1/day	0	-

c: Dimensionless 1) Kenaga, E.E. 1979
2) Mitsubishi-Kasei, 198 3) Nash, R.G. 1976

は 18/29, レベル 1.1 で底質は 19/31, 魚は 16/29, レベル 2 で底質は 19/31, 魚は 28/29 であり, 魚体中濃度を計算する場合レベル 2 が特に良い。レベル 1 とレベル 1.1 は底質, 魚体ともかなり適合度は悪く, ± 1 オーダーを越える地点が多い。なかでも魚体の計算値が 1 ~ 2 オーダー高めであるそえに対しレベル 2 では底質濃度がやや低めに計算されているが, 計算された魚体中濃度のほとんどは観測値の ± 1 オーダーの範囲内にあり, 目標としたモデルの能力は確認できた。

6. パラメーターの感度解析 (Sensitivity Analysis, S. A.)

以上の手続きでできた各パラメーターには, それら自身が有する不確定性がある。それらの変動が濃度の計算値にどう影響しているかを調べるため, またより慎重に決めねばならないパラメーターは何かを判断するために, パラメーターの感度解析をおこなった。変化させたパラメーターと, その変化させた範囲を表-3 にまとめた。陸上面積についても, 実質的な化学物質の分配空間の大きさの判断にはあいまいさがいっているため, それを考慮して, S. A. の対象とした。誤判断の上限, 下限として, 設定値の 0.5, 1.5 倍を採用した。水面面積についても, 陸上からの淡水流入量が沿岸域で及ぼす影響面積についてのメカニズムが考慮されていない回帰式(8)を採用したので, これも 0.5, 1.5 倍を上限, 下限とした。淡水流入量の変動幅は日本河川水質年鑑より上位 30 河川の豊水量, 平水量, 低水量, 渇水量に対応する値である。各数字は年間平均流量に対する比である。総括分解速度は, 温度条件より変りうる幅として設定した。

感度解析の結果を表-4 にしめす。全体としてみると, 淡水流入量, 総括分解速度の影響が強い。淡水流入量以外で, 変化させた範囲内でオーダーを変えるにまで至っている変数は, 地点 22 の底質厚み以外にはない。地点 22 は琵琶湖であり相対的に底質(水面)面積が大きいことによる結果と理解できる。同様に水容量の大きい地点では水中総括分解速度の効果が大きい。渇水時に対応する淡水流入量の場合には濃度のオーダーが変りうる事がわかる。これらにくらべて陸上面積, 底質厚みは, それほどきいてはいない。

Tab. 3 Range of parameters in sensitivity analysis

Parameters	Ratio of varied value to set value
Land area	0.5-1.5(per 0.1)
A	0.5-1.5(per 0.1)
Qw	0.3,0.5,0.7,1.0,1.1
Overall deg. rate const.	0.5,1.0,2.0
Sediment bed depth	0.1,0.3,0.5,0.7,1.0,1.3,1.5

Tab. 4 Results of sensitivity analysis

Monitoring points	Land area		A		Qw		Overall deg. rate const.		Sediment bed depth	
	0.5	1.5	0.5	1.5	0.3	1.1	0.5	2.0	0.1	1.5
1 Ishikari River	1	1	-	-	5	1	1	1	1	1
2 Port of Tomakomai	1	1	1	1	6	1	1	1	1	1
3 Sendai Bay	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1
4 Port of Niigatahigashi	1	1	-	-	6	1	1	1	1	1
5 Shinano River	1	1	2	2	6	1	1	1	1	1
6 Tokyo Bay	1	1	1	1	2	1	2	1	1	1
7 Sumida River	1	1	-	-	1	1	3	2	1	1
8 Arakawa River	1	1	-	-	1	1	3	2	1	1
9 Tsurumi River	2	1	-	-	1	1	1	1	1	1
10 Port of Yokohama	1	1	1	1	2	1	2	1	1	1
11 Port of Kawasaki	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1
12 Tama River	1	1	-	-	1	1	1	1	1	1
13 Keshin Waterway	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1
14 River in Kofu City	1	1	-	-	2	1	1	1	1	1
15 Lake Suwa	1	1	-	-	1	1	1	1	1	1
16 Port of Nagoya 1	1	1	1	1	3	1	2	1	1	1
17 Port of Nagoya 2	1	1	1	1	3	1	2	1	1	1
18 Port of Kinuura	1	1	1	1	4	1	1	1	1	1
19 Nagara River	1	1	-	-	2	1	1	1	1	1
20 Port of Yokkaichi	1	1	1	1	5	1	1	1	1	1
21 Coast of Toba	1	1	1	1	6	1	1	1	1	1
22 Northern Lake Biwa	1	1	-	-	-	1	4	3	6	2
23 Southern Lake Biwa	1	1	-	-	-	1	1	1	1	1
24 River in Osaka City	1	1	-	-	2	1	3	2	1	1
25 Yodo River	1	1	-	-	2	1	3	2	1	1
26 Port of Osaka 1	1	1	1	1	5	1	2	2	1	1
27 Port of Osaka 2	1	1	2	1	6	1	2	2	1	1
28 Port of Kobe	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1
29 Coast of Takasago	1	1	1	1	5	1	1	1	1	1
30 Coast of Himeji	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1
31 Coast of Mizushima 1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1
32 Coast of Mizushima 2	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1
33 Hiroshima Bay	1	1	2	1	6	1	1	1	1	1
34 Kure Bay	1	1	2	1	4	1	1	1	1	1
35 Coast of Fukuyama	1	1	2	1	6	1	1	1	1	1
36 Coast of Omuta	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1
37 Ariake Bay	1	1	1	1	6	1	1	1	1	1
38 Dokai Bay	2	1	1	1	2	1	1	1	1	1
39 Channel of Kanmon	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1

1, <0.2; 2, 0.2-0.4; 3, 0.4-0.6; 4, 0.6-0.8; 5, 0.8-1.0; 6, >1.0

Tab. 5 Description of Tokyo Bay

Parameter		Set value	
Land area	m ²	6.41x10 ⁹	Watershed of Tama, Tsurumi, Obitsu, Naka, Ayase, Yourou River
A	m ²	9.44x10 ⁸	
Va	m ³	3.68x10 ¹²	Mixing height, 500m
Vs	m ³	1.92x10 ⁸	Land area x 0.03m
Vw	m ³	1.72x10 ¹⁰	
Vss	m ³	34400	Vw x 2ppm
Vsd	m ³	2.83x10 ⁷	A x 0.03m
Vf	m ³	3440	Vss x 0.1
Qw	m ³ /day	2.59x10 ⁷	
Qa	m ³ /day	5.36x10 ¹¹	

7. モデルの検証 (Model Verification)

モデルの検証をクロルデンについて異なる観測年次のデータもちいておこなった。地形的な特徴をみると、各河川流域毎のモデルの演算結果を通して平均的に評価するよりも、閉鎖型の沿岸域とそこへ河川水を供給する後背地という状況設定のほうが、検証にはより適切である。そこで、東京湾・関東平野において計算をおこなってみた。'77,'78,'79 年において東京湾および流入河川で採取された水棲生物中のクロルデンの測定がなされている¹⁴⁾。

各環境要素の容量を表-5にします。レベル2での計算値と実測値とを表-6にします。昭和52,53年の値は、1オーダー高いが、54年の最大値と比較すればオーダーは合致している。

モデルの汎用性(物性の異なる化学物質にも適用できるかどうか)の検証のために、別の化学物質を対象に東京湾でモデルの演算をおこなった。LAS(Linear Alkyl-benzenesulfonates), TBP(Tributylphosphate)を対象とした。LASは合成洗剤の主成分であり開放形使用の代表である。TBPは難燃性の可塑剤・消泡剤として用途があり、LASほど強い開放性の物質ではない。各物質のパラメーターを表-7にまとめた。結果を表-8にします。ほぼ±1オーダーの範囲として一致をみており、ひとまずモデルの検証ができた。

Tab. 6 Calculated versus observed concentration of trans-chlordane in fish

	Calculated(ng/g)	Observed(ng/g)
1977	0.2-5.7	27
1978	0.1-2.7	41
1979	0.3-15	59

Tab. 7 Parameters of LAS and TBP

	LAS	Ref.	TBP	Ref.
Henry's const. ^d	-	1) 1.0×10^{-12}	1) 8.4×10^{-3}	5)
Sorption coeff.	cm ³ /g	73	2) 3548	6)
Bioconcentration factor	-	104	3) 175	7)
Overall degradation rate const.				
in water	1/day	0.0979	4) 0.0367	8)
in soil, S.S., sediment, biota	1/day	0.0979	4) 0.0367	8)
in air	1/day	0	-	-

1) Neely, W.B. 1980 2) Tokai, A. 1983 3) Kimerle, R.A. 1981
4) Hanya, T. 1981 5) Dilling, W.L. 1977 6) Kenaga, E.E. 1979
7) Kenaga, E.E. 1979 8) Wakabayashi, M. 1984
d: Dimensionless

Tab. 8 Observed and calculated concentration of LAS and TBP

	LAS			TBP		
	Water (ug/ml)	Sediment (ug/g-dry)	Fish (ug/g)	Water (ug/ml)	Sediment (ug/g-dry)	Fish (ug/g)
Observed	1.5×10^{-4}	7.0×10^{-4}	6.1×10^{-1}	1.0×10^{-4}	4.3×10^{-4}	2.7×10^{-1}
Calculated	5.9×10^{-5}	6.4×10^{-4}	1.3×10^{-1}	2.1×10^{-4}	1.1×10^{-4}	3.6×10^{-1}
Calculated/Observed	3.9	0.09	4.9	2.1	0.3	0.1

8. モデル・シミュレーション (Model Simulation)

8.1 クロルデンの評価

クロルデンは、日本では昭和40年以来木材の防蟻処理剤として使われてきたが物質だが、特定化学物質への指定後、いかなる濃度変動をするかということをレベル2の環境進入量推定モデルと非定常平衡モデルを用いて予測をおこなった。その際、クロルデンの輸入量(輸入量=消費量とみなす)を時系列データをもとに、①実際の輸入量をつかい57年以降は、56年の値がつづいたと仮定した場合(公表されているデータは56年までである)、②指数回帰させた場合、③Gompertz曲線にあてはめた場合、の各々について昭和62年以降使用量を0にして計算をおこなった。各ケースの輸入量を図-3にまとめた。各ケースの特徴は次の通りである。②のケースが現在までをよく表現しているが、実際の使用量は頭打ちになりつつあるので相対的に悪影響が起きやすいケースに相当する。③実際の使用量の頭打ちの様子を表現しているため、ほぼ現状を再現しているケースとかがえる。

魚体中濃度の推移を図-4にします。魚体中のクロルデンの濃度の変動は図-3に示したクロルデンの輸入量の変動

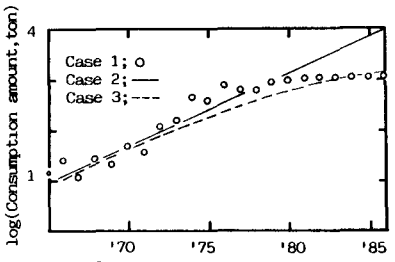


Fig.3 Estimated consumption amount of chlordane

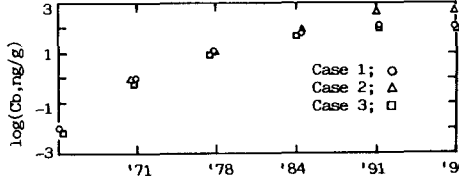


Fig.4 Time course change of predicted concentration of trans-chlordane

に対応している。昭和61年以降の使用中止にもかかわらず、予想される魚体中の濃度レベルの低減傾向は緩やかである。クロルデンの特定化学物質への指定が昭和57年の環境庁のモニタリング調査が引金になっていたとかがえると、その時期のレベルに戻るまでの長期間の年月の意味するところは大きい。

8.2 化学物質の環境リスクの相対比較

MPD項目をつかって化学物質のリスク評価をする場合の流れ図、とりわけリスクの同定因子とリスク同定の構造を図-5に示す。環境運命を規定する要素は流域ごとに推定した化学物質の生産量、物理化学性状、生態毒性、人体毒性の情報に大きく分けられる。この流れ図にしたがって、数十種の化学物質についてリスク推定をおこなった。環境進入量の計算は、レベル1、レベル1.1のふたつの場合についておこなった。対象の化学物質を表-9に一覧する。環境運命に関する情報と人への毒性、生態系への毒性に関する情報とを総合した潜在危険度（Chemical Risk Potential）を定義し、環境と人の健康に与える化学物質のリスクの相対比較をおこなった。

毒性の指標としてはある程度の長期間の摂取や曝露を表わす比較可能な指標が適切である。そこで、人への健康影響としては食品衛生におけるADI（Acceptable Daily Intake）をつかい、環境への影響としては実験上の再現性が確認されているLC₅₀値に水産環境水質基準で指定されている係数0.1をかけて長期影響限界濃度としたものをつかった。運命予測により得られた水環境中の濃度および海産物を經由する摂取量をこれらの指標値と比較する。LC₅₀は、48時間（それがなければ96時間）のものをつかうことに文献^{15),16)}にもとづき、成魚の中で一番小さい値（感受性の高いターゲットの値）を採用した。ADIはWHO/FAOで定められた値を使い、それが無い物質については以下に示すHandy and Schinderの提案した式¹⁷⁾により算出した。

$$ADI = 2.31 \times 10^{-2} \times 5 \times 10^{-4} \times LD_{50} = 1.55 \times 10^{-5} \times LD_{50}$$

2.31 × 10⁻²：化学物質の生体内半減期が30日にあるとの仮定にもとづく

5 × 10⁻⁴：LD₅₀からの換算における安全率

ADIに相当する水産生物中濃度（C_bADI）は以下に示す方法で算出した。クロルデンで例をしめせば、WHO/FAOが設定したクロルデンのADIは0.001mg/kg/日である。日本人の体重を50kg/人、海産物摂取量を95.9g-海産物/日/人¹⁸⁾とし、海産物が濃度として均一にクロルデンを含んでいるとかがえると濃度C_bADIは、以下の式で算出できる。

$$C_bADI = ADI \cdot 50 \cdot 1000 / 95.9 (\mu g/g\text{-クロルデン})$$

各化学物質の分解速度定数については、化学物質審査規制法による試験結果（通産省公報より）は「分解性が良好であるか、そうではないか」の判断であったため、すべて同一値として3段階0.001, 0.01, 0.1 (1/day)を与えて計算し、水中濃度の計算値/MATC、魚体中濃度の計算値/C_bADIを2次元平面上にプロットした。モニタリング地点の平均値で表現した結果を図-6に示す。分解速度をかえても全体的に毒性レベルが下がるだけで各化学物質ごとの分布の傾向はほとんど変化していない。フェノールがいずれの毒性についても一番高いことがわかる。またLASは生態影響でクロルデンを上回っている。ただ、流域での滞留

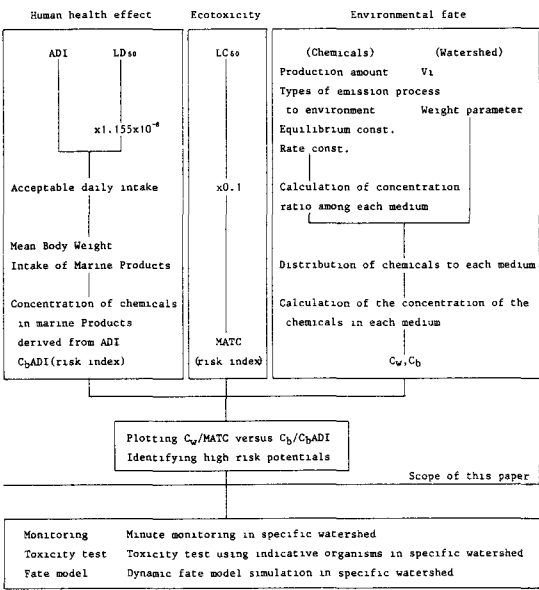


Fig. 5 Flow chart of assessment of chemical risk potential

時間の妥当性についてはさらに検討が必要である。
また、環境進入量推定モデルにおいて陸上での流下過程での分解が考慮されていないため生分解性の高い化学物質について、かなり危険側をしめす推定をしていると判断できる。とは言え、図-6上でクロルデン近くに存在する、この2つの物質とさらに、DBP、DEHPは要注意であるとかんがえられる。

地域ごとに化学物質の毒性指標値の総和をとったのが図-7である。生態毒性と人への健康影響（魚を介したADIのみ）は正の相関の関係にある。分解レベル1をみると31の観測点がいずれの毒性指標からみても、一番危険が高い地点であることがわかる。分解レベルを1オーダーあげると全体的に毒性レベルが下がり、しかも、地点ごとの毒性レベルは変動することがわかる。地点12、9、は全体の毒性レベルが下がったために、相対的に毒性レベルが高まっている。さらに分解速度定数をあげると、この傾向は一層顕著になる。図-8に多摩川沖、水島沖の物質ごとのリスクをしめす。明らかに、地域ごとで環境運命を考慮したリスクの大小の序列づけは異なっていることがわかる。多摩川沖では生態影響でLASの濃度がMATCをこえて位置しており、それとフェノールが要注意である。

9. 総括的考察

化学物質の環境リスク評価の問題では、化学物質が有する生理活性と環境試料の分析結果がリスクの認識に強く反映する。本研究では、そういった個別の観点からの評価ではなく、生産-地域への配分-消費-環境進入-濃度形成-(潜在)毒性発現という流れを巨視的に把握し、それに適した運命予測モデルを適用することで、リスクのやや体系的な評価法を提示した。モニタリング地点の環境特性が組み入れられていることは、仮想的な Evaluative Environment Model にない特徴である。計算結果からみると必ずしも現在問題となっている物質（たとえばトリクロロエチレン）の順位は上位にならなかった。もちろん、そうなった原因の一つには、実測値は地下水でありモデ

Tab. 9 Characteristics of test chemicals							
Chemicals	Human health effect	alch	Ecotoxicity	Properties related to environmental fate			
	ADI mg/kg/day	LD mg/kg	LC mg/l	Input to environment 10 ³ kg	Henry's const.	logKoc	logPow
1 Naphthalene	1.2x10 ⁻³	1	0.971	5393	2.6x10 ⁻²	2.80	3.74
2 Anthracene	2.1x10 ⁻⁴	18	5	19.9	2.9	4.30	4.40
3 Chlorobenzene	3.4x10 ⁻²	2910	24	636.4	0.1	2.16	2.84
4 1,2-Dichlorobenzene	5.8x10 ⁻³	500	5.9	119.8	6.0x10 ⁻²	2.44	3.39
5 1,4-Dichlorobenzene	5.8x10 ⁻⁴	500	4.0	276.9	6.0x10 ⁻²	2.60	3.39
6 1,2,4-Trichlorobenzene	1.2x10 ⁻³	1000	2.4	31.9	648	3.83	4.22
7 Chloromethane	3.5x10 ⁻²	3000	270	422.8	1.0	1.55	0.91
8 Dichloromethane	2.5x10 ⁻²	2136	193	215.8	8.0x10 ⁻²	1.27	1.25
9 Trichloromethane	9.2x10 ⁻³	800	102	381.4	1.3x10 ⁻¹	1.49	1.94
10 2,4,6-Trichlorophenol	9.5x10 ⁻³	820	0.1	4.2	3.3x10 ⁻³	2.04	3.38
11 Cresol	2.2x10 ⁻³	190	2	285.7	4.3x10 ⁻³	1.25	2.37
12 Nitrobenzene	8.7x10 ⁻⁴	750	20	764.9	8.0x10 ⁻⁴	1.84	1.82
13 Ethylbenzene	4.0x10 ⁻²	3500	32	13837	2.7x10 ⁻¹	2.44	3.15
14 Benzene	4.4x10 ⁻¹	3800	5.8	20057	1.8x10 ⁻¹	1.85	2.13
15 Methylbenzene	5.8x10 ⁻²	5000	7.3	8572	2.2x10 ⁻¹	2.15	2.69
16 Phenol	4.8x10 ⁻³	414	0.001	2199	1.2x10 ⁻³	0.92	1.66
17 4-Nitrophenol	4.0x10 ⁻³	350	4	1.9	4.3x10 ⁻³	1.33	1.91
18 2-Propene-1-one	5.3x10 ⁻⁴	46	0.046	84.6	3.2x10 ⁻⁴	0.72	0.09
19 Trichloromethane	2.0x10 ⁻³	1770	125	496.2	9.5x10 ⁻¹	2.04	2.64
20 1,1,2-Trichloroethane	5.7x10 ⁻³	4920	39	50000	3.9x10 ⁻¹	1.97	2.29
21 1,1,2,2-Tetrachloroethane	4.6x10 ⁻³	4000	18.4	65500	5.1x10 ⁻¹	2.32	2.88
22 1,1,1-Trichloroethane	6.5x10 ⁻³	5660	52.8	62000	1.7x10 ⁻¹	1.64	2.17
23 LAS	300	1300	1.7	101354	1.0x10 ⁻¹	0.56	-0.45
24 Tributyl phosphate	3.5x10 ⁻¹	3000	9	250	8.4x10 ⁻⁴	2.29	4.00
25 DBP	9.2x10 ⁻¹	8000	0.73	218.2	1.6x10 ⁻³	3.03	4.42
26 DEHP	3.5x10 ⁻¹	30600	10	2719.4	3.6x10 ⁻⁴	3.86	4.89
27 BBP	4.6x10 ⁻²	4000	1.7	33	5.1x10 ⁻³	3.39	4.77
28 DEP	1.2x10 ⁻¹	10000	10	11	5.4x10 ⁻⁴	2.02	3.15
29 Fenitrothion	5.0x10 ⁻⁴	-	8.2	4391	2.7x10 ⁻⁴	2.83	1.96
30 Diazinon	2.0x10 ⁻⁴	-	4.4	3405	1.7x10 ⁻⁴	2.76	1.89
31 Dieldrin	4.0x10 ⁻⁴	-	0.7	1283	1.2x10 ⁻³	1.44	0.54
32 Chlordane	1.0x10 ⁻⁴	-	0.26	870	2.5x10 ⁻³	4.00	3.99

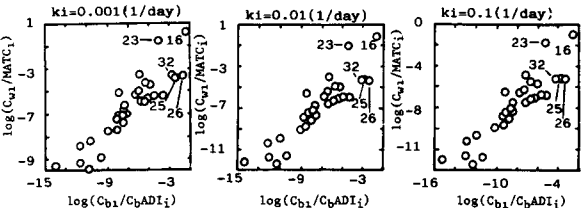


Fig.6 Comparison of chemical risk potentials calculated by different stages of magnitude of overall degradation rate (Plotting number from Tab.9)

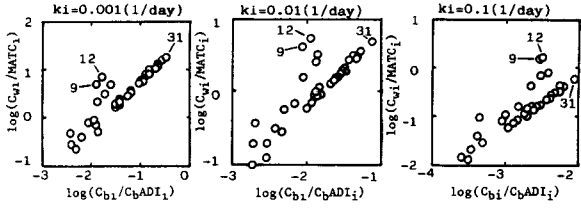


Fig.7 Summed chemical risk potential estimated for watersheds (Plotting number from Tab.4)

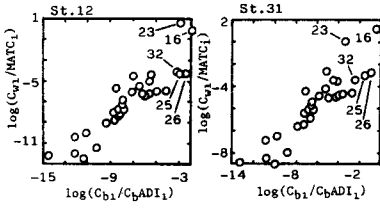


Fig.8 Typical watersheds with high chemical risk potential (Plotting number from Tab.9)
St.12 (Tama River), St.31 (Coast of Mizushima)

ルで表現している水は地域の表面水という環境要素の表現形態の差異にあらう。他方、フェノールなどいくつかの化学物質がクロルデンの水準に接近した危険を有していることがしめされた。もちろん、モデルの精度、リスク同定因子の指標の限界から、これだけで施策的判断は早計である。むしろ、環境進入量推定モデルのレベル2に相当する生産・消費領域、中間領域の設定と分解速度の推定法が技法面の課題である。

地域ごとのリスクのランク付けがなされたことで、どの地域ではどの化学物質に注意すればよいか、という問に答えるみちすじをしめしたとかがえている。しかし、現在のMPDには地域ごとへのデータの換算は考慮されてはいない。したがって、MPDを地域を代表するデータに加工することが必要であり、本研究では生産量は産業活動からの荷重係数で配分したが、モデルの精度はこの部分で強い制約をうける。流域ごとの化学物質の評価・管理においては、ある種のMPDの地域版が必要であり、その核となる指標データは集積されることが必要である。以上、図-5にしめしたフローに従うことで、化学物質ごとかつ流域ごとのリスクの同定がなされた。今後は、さらに蓄積のされやすさの異なる流域と分解性および生態毒性の異なる化学物質の使用・廃棄の組み合わせによってリスクの評価と管理へ研究を進めていくつもりである。なお本研究を進めるにあたり懇切な指導を載いた大阪大学の末石富太郎教授、東京水産大学の吉田多摩夫教授に謝意を表する。

参考文献

- 1) Kenaga, E. E. (1980) Ecotoxicology and Environmental Safety, Vol. 4, pp. 26-38
- 2) Hushon, J. M., et. als. (1983) Chemosphere, Vol. 12, No. 6, pp. 887-910
- 3) Schmidt-Bleek, F., et. als. (1982) Chemosphere, Vol. 11, No. 4, pp. 383-415
- 4) Mackay, D., et. al. (1985) Chemosphere, Vol. 14, No. 3/4, pp. 335-374
- 5) Mackay, D., et. al. (1983) Chemosphere, Vol. 12, No. 7/8, pp. 981-997
- 6) Games, L. M. (1983) ASTM STP 802, pp. 282-299
- 7) Yoshida, K., et. al. (1983) Ecotoxicology and Environmental Safety, Vol. 7, pp. 179-190
- 8) Frische, R., et. al. (1982) Ecotoxicology and Environmental Safety, Vol. 6, No. 3, pp. 287-293
- 8) Holman, W. F. (1981) ASTM STP 737, pp. 159-182
- 10) Conway, R. A. (1980) Environmental Risk Analysis of Chemicals, ed. by Conway, R. A., pp. 61-84, Van Nostrand Rheinhold
- 11) Morioka, T. (1985) Proc. of Workshop on Environmental Modelling for Priority Setting Among Existing Chemicals, pp. 78-147, GSF-Bericht, Ecomed Press
- 12) 矢野雄幸, 佐藤弘三 (1978) 拡散方程式入門, pp. 33, 公害研究対策センター
- 13) 環境庁保健調査室 (1983) 化学物質と環境 昭和58年12月
- 14) Yamagishi, T., et. al. (1981) J. Food Hyg. Soc. Japan, Vol. 22, No. 4, pp. 270-278
- 15) Karel Verschuieren (1983) Handbook of Env. Data on Organic Chemicals, Van Nostrand Rheinhold
- 16) 田中二良 (1978) 水生生物と農薬, 急性毒性編, サイエンス社
- 17) David H. Rosenblatt, et. als. (1980) op. cit. 10) pp. 474-503
- 18) 農林水産省大臣官房調査課 (1984) 食糧需給表, pp. 40, 昭和57年度, 農林統計協会