複数の界面活性剤の掃流係数キャリブレーションによる 産総研-水系暴露解析モデル (AIST-SHANEL) の推定精度向上

西岡 亨^{1),*} 本田 大士¹⁾ 舞原文 文女¹⁾
佐々友 章¹⁾ 本多 泰揮¹⁾ 石川 百合子²⁾
森田 修¹⁾ 山根 雅之¹⁾

Improving the Estimation Accuracy of the AIST-SHANEL Model by Traction Coefficient Calibration of Multiple Surfactants

Tohru NISHIOKA^{1),*}, Hiroshi HONDA¹⁾, Ayame MAIHARA¹⁾, Tomoaki SASA¹⁾,
Yasuki HONDA¹⁾, Yuriko ISHIKAWA²⁾, Osamu MORITA¹⁾ and Masayuki YAMANE¹⁾

¹⁾ R&D Safty Science Research, Kao Corporation, Akabane 2606, Ichikai-Machi, Haga-Gun, Tochigi 321-3497, Japan

²⁾ The Research Institute of Science for Safety and Sustainability, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Onogawa 16-1, Tsukuba, Ibaraki 305-8569, Japan

Abstract

General and precise environmental exposure models are required for exposure evaluations in environmental risk assessments of chemical substances. In this study, to understand the practical use of exposure models, the performance of the model AIST-SHANEL ver. 3.0 was evaluated by estimating the concentrations of five surfactants with different physicochemical properties [linear alkylbenzene sulfonate (LAS), amine oxide (AO), alcohol ethoxylate (AE), ester-amide-type dialkyl amine salt (EA), and triethanolamine quaternary salt (TEAQ)] in rivers. Furthermore, the relationship between the organic carbon-water partition coefficient (K_{oc}), which is related to adsorption onto soil particles, and the traction coefficient in mathematical models, which represents parameters of wet-weather effluent load in the sediment, was investigated. Good estimation performances were confirmed using a traction coefficient of 30 m^{-1} for chemical substances with relatively small K_{oc} values (LAS, AE, and AO; in the order of $1 \times 10^3 \text{ L kg}^{-1}$), and traction coefficients of $300\text{-}1000 \text{ m}^{-1}$ for chemical substances with high K_{oc} values (EA and TEAQ; in the order of $1 \times 10^{5-6} \text{ L kg}^{-1}$). By selecting the appropriate traction coefficient on the basis of the K_{oc} value of chemical substances, the AIST-SHANEL model can be used as an exposure analysis tool to precisely estimate concentrations of various chemical substances.

Keywords: Simulation model; Exposure assessment; River system; Surfactant; Chemical substance

1. はじめに

国際的な化学物質管理に関する戦略的アプローチ (Strategic Approach to International Chemicals Management: SAICM) が 2006 年に第一回国際化学物質管理会議において採択されて以来、化学物質管理のためのリスク評価への動きが世界的に活発になっている。日本においても、化学物質排出把握管理促進法 (化管法) の改正 (2010 年施行) や、化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律 (化審法) の改正 (2011 年施行) など、SAICM に沿った化学物質管理の整備が行われている。環境リスク評価においては、多種多様な化学物質についての評価が進行中であり、国内河川における全国規模の暴露状況を把握することが重要な課題になっている。化学

物質によっては、河川モニタリング調査が実施されている場合もあるが、モニタリング情報のない化学物質も多数存在する。またモニタリング情報のある場合も、調査時期、調査地点が限定されることから、全国規模で時空間的な暴露分布状況を把握するための高精度な暴露解析モデルが必要と考えられる。

国内の暴露解析モデルとしては、国立研究開発法人産業技術総合研究所 (産総研) が公開している産総研-水系暴露解析モデル (AIST-SHANEL) や、国立研究開発法人国立環境研究所 (国環研) が公開している環境多媒体モデル (G-CIEMS) などが無償で利用できる^{1, 2)}。AIST-SHANEL は、全国の一級水系を対象とした化学物質の河川水濃度の時空間分布を推定可能なモデルである。その有用性は、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩

1) 花王株式会社安全性科学研究所 〒321-3497 栃木県芳賀郡市貝町赤羽 2606

2) 国立研究開発法人産業技術総合研究所安全科学研究部門 〒305-8569 茨城県つくば市小野川 16-1

* 連絡先: nishioka.tohru@kao.com

(Linear Alkylbenzene Sulphonate: LAS) やアミノオキシド (Amine Oxide: AO) などの界面活性剤を対象として Ver.2.5 を用いた解析によって示されており、日本石鹼洗剤工業会等において生態リスク評価に活用されている^{3~5)}。また、LAS については、最新版の Ver.3.0 を用いても有用性が確認されている⁶⁾。しかしながら、多種多様な性質を持つ化学物質の暴露解析における有用性を検証するためには、LAS や AO と特性の異なる物質を用いた検証が必要と考えられる。

AIST-SHANEL では流域内水路を想定し、下水処理場を経由せずに排出される化学物質の流域内水路から河川への流出負荷量を推定している。流域内水路の底泥では堆積掃流過程を設定し、化学物質の流出特性を示す水路底泥の負荷流出係数 (掃流係数) に代表させて、出水時に流量に応じた流出負荷量を計算している^{7, 8)}。ここで考慮が必要な化学物質の物理化学的性状を示すパラメータとしては、有機炭素水分分配係数 (Soil Organic Carbon-Water Partitioning Coefficient: K_{oc}) が報告されている⁹⁾。 K_{oc} の大きい物質は、有機物等への吸着性が高いと考えられ、流域内水路に堆積され、出水時に流出しやすい特徴を持つと考えられる。従って、 K_{oc} の大きい物質と、 K_{oc} の小さい物質の最適な掃流係数は異なる可能性がある。

掃流係数は、本来対象物質ごとにキャリブレーションを行うことが望ましいが、現状では K_{oc} が比較的小さい LAS を対象として検証を行ったときの掃流係数 0.01 m^{-1} がデフォルトとして設定されている^{7, 8)}。これまで報告されている LAS や AO などの界面活性剤は K_{oc} が小さく、高い吸着性が示唆される K_{oc} が大きい陽イオン性界面活性剤での活用事例は殆どない。唯一、Ver.2.5 を用いて、陽イオン性界面活性剤 1 種を含む 3 種の界面活性剤において、 K_{oc} と掃流係数の関係を検討した研究報告が公開され、掃流係数 30 m^{-1} 程度に設定することで、 K_{oc} の異なる複数の化学物質の暴露解析を実施できる可能性が述べられているが、解析対象とした化学物質名は伏せられており、掃流係数ごとに構築した暴露解析モデルの性能は定量的に評価されていない⁹⁾。また 2017 年には Ver.3.0 を用いた LAS の解析事例が産総研より報告されており、掃流係数 30 m^{-1} における推定値の妥当性が示されている⁶⁾。しかしながら、 K_{oc} の異なる複数の化学物質の暴露評価において、掃流係数とモデル精度との関係性を Ver.3.0 を用いて定量的に検討した事例は報告されていない。よって、 K_{oc} と掃流係数の至適域の関係を解明し、高精度な暴露解析を実現するためには、最新版の AIST-SHANEL Ver.3.0 「3 次メッシュ一級水系版」を用いて、 K_{oc} の異なる複数の化学物質について掃流係数の至適域を定量的に評価し、高精度な暴露解析に向けた検討を進める必要がある。

本研究では、AIST-SHANEL Ver.3.0 を用いて、陰イオン性、非イオン性、両性、陽イオン性の各カテゴリーを含む 5 種類の界面活性剤を対象とし、それぞれ環境モニタリング調査による実測値に近い推定濃度を算出できる条件について検討した。具体的には、掃流係数を $0.01 \sim 1000 \text{ m}^{-1}$ まで変化させてキャリブレーションを実施し、河川モニタリング調査による実測濃度と AIST-SHANEL による推定濃度との一致性について比較した。本研究は、

最新版の AIST-SHANEL の暴露解析における有用性について、主要な界面活性剤 5 種の環境モニタリングデータを用いた検証に基づいて、 K_{oc} と掃流係数との関係性に着目して河川水濃度の推定精度の向上を試みた最初の事例であることから、今後の化学物質の暴露解析に重要な知見を提供すると考えられる。

2. 方法

2.1 環境暴露解析

2015 年 10 月に産総研から公開された AIST-SHANEL Ver.3.0 に搭載されている 3 次メッシュ一級水系版⁶⁾を用いて河川水濃度を算出した。3 次メッシュ一級水系版は、2012 年公開の Ver.2.5 と同様に、全国 109 の一級水系を対象として 3 次メッシュ (1 km 格子) ごとに月平均の気象要素を与えたときの化学物質の河川水濃度を推定する月別定常解析モデルである。土地利用、下水処理場の位置および数、気象情報、人口などの河川流域属性データは、Ver.2.5 から Ver.3.0 への更新に伴い 2005 年から 2011 年のデータに変更されている。

本モデルでは仮定の流域内水路へ、下水処理場を経由しない排出量 (地先排出量) のうち農薬由来以外の人為排水に起因するものを流入させており、溶存態と懸濁態の分配平衡、微生物分解による生分解、人為排水による流達過程と堆積掃流過程をモデル化している。堆積掃流過程では、流域内水路に堆積した物質が出水時に掃流されるとし、堆積掃流過程による河川への流達負荷量を以下のように定式化している⁹⁾。

$$fr_{np} = kw_{np} S_{np} \frac{q_{al}}{A} \quad (1)$$

$$\frac{dS_{np}}{dt} = (1 - f_p) x_{mp} - fr_{np} - K_{np} S_{np} \quad (2)$$

f_p : 人為排水の水路水と底泥の質量配分率 (-), x_{mp} : 地先排出量 (mg s^{-1}), fr_{np} : 流達負荷量 (mg s^{-1}), S_{np} : 堆積負荷量 (mg), kw_{np} : 掃流係数 (m^{-1}), q_{al} : 流量 ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$), A : 流域面積 (m^2), K_{np} : 分解速度 (s^{-1})

今回、入力パラメータの 1 つである掃流係数の解析対象物質ごとの至適域を評価するため、デフォルト設定値の 0.01 m^{-1} 、Ver.2.5 での有用性が報告⁷⁾されている 30 m^{-1} に加え、 30 m^{-1} から公比約 3 で 100, 300, 1000 m^{-1} を設定し、解析を実施した。

2.2 解析対象とした界面活性剤

2.2.1 分類および物性値

界面活性剤は水に溶かしたとき、電荷をもつイオン性界面活性剤と、電荷をもたない非イオン性界面活性剤に大きく分類される。イオン性界面活性剤はさらに、陰イオン、陽イオン、および両性イオンに分類される。本研究では、AIST-SHANEL の物性の異なる化学物質への適用性を検証するため、これらの分類を網羅する家庭用製品に用いられている代表的な界面活性剤として、河川モニタリング調査による実測環境濃度が報告されている 5 種類の界面活性剤、LAS、アルコールエトキシレート (Alcohol Ethoxylate: AE), AO, エステルアミド型ジアルキルアミン塩 (Ester-Amide type dialkyl amine salt: EA), トリエタノールアミン 4 級塩 (Tri Ethanol Amine Quaternary salt: TEAQ) を解析対象に選定した

(表1)。解析対象とした5種類の界面活性剤はいずれもアルキル鎖長に分布のある混合物であるが、最も環境中の存在比率が高いアルキル鎖長の炭素数を考慮してLASは11.6, AEおよびAOは12, EAは16と18, TEAQは16と18を平均代表組成として扱い、パラメータを決定した。AEはオキシエチレン基の重合度についても分布のある混合物であるが、平均的な重合度9として扱った。

対象とした5種類の界面活性剤について、モデルに入力した物性値を表2に示す。LASの物性値は、すべて既往の報告値⁹⁾を用いた。AEの物性値は、蒸気圧、分子量、水溶解度についてはEPI Suite 4.1¹⁰⁾から得た計算値を用い、 K_{oc} 、河川水中半減期、下水処理除去率については既往の報告値^{11~13)}を用いた。AOの物性値は、蒸気圧と分子量についてはEPI Suite 4.1から得た計算値を、水溶解度と下水処理除去率については既往の報告値¹⁴⁾を用い、 K_{oc} および河川水中半減期については、それぞれ試験を実施して得た実測値を用いた。EAの物性値は、蒸気圧と分子量についてはEPI Suite 4.1から得た計算値を、水溶解度、 K_{oc} 、河川水中半減期、下水処理除去率(投稿準備中)については、それぞれ試験を実施して得た実測値を用いた。TEAQの物性値は、蒸気圧、分子量、水溶解度については既往の報告値¹⁵⁾を用い、 K_{oc} 、河川水中半減期、下水処理除去率については、それぞれ試験を実施して得た実測値を用いた。なお、今回新たに実測した物性値については、水溶解度はOECD Test Guideline

(TG) 105 (Water Solubility)¹⁶⁾に従い、 K_{oc} はOECD TG 106 (Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method)¹⁷⁾に従い、河川水中半減期はRiver Die-Away¹⁸⁾法に従い、下水処理除去率はOECD TG 314B (Biodegradation in Activated Sludge Test)¹⁹⁾に従い、それぞれ得た。

2.2.2 河川水濃度のモニタリング調査

解析対象とした5種類の界面活性剤は、日本石鹸洗剤工業会等で定期的な河川水モニタリング調査が実施されている(表3)。調査地点は、多摩川の3地点(羽村堰、多摩川原橋、田園調布堰)、荒川の2地点(治水橋、笹目橋)、江戸川の1地点(金町)、淀川の1地点(枚方大橋)の4河川7地点であり、各地点の3次メッシュコードを表3の地点名称に併記した。また1年間の調査頻度は3, 6, 9, 12月の4回である。

LAS, AE, AOの河川水濃度については、AIST-SHANELの河川流域属性データと同じ2011年の実測値^{20, 21)}を用いた。EAの河川水濃度については公表されていないが、独自に河川水モニタリング調査を実施して得た2011年の実測値を用いた。TEAQの河川水濃度については2011年の実測値が存在しなかったため、2013年の実測値²²⁾を用いた。なお検出下限値未満(Not Detected: N.D.)の地点については、検出下限値の半値を解析に使用した。また検出下限値および検出下限値の1/3値を解析に使用しても、半値を用いた場合と同様の

表1 解析対象とした界面活性剤の略称、分類、 K_{oc} 、構造式

界面活性剤	略称	分類	有機炭素水分分配係数 K_{oc} (L kg ⁻¹)	構造式
直鎖アルキルベンゼン スルホン酸塩 (Linear Alkylbenzene Sulphonate)	LAS	陰イオン	2.50×10^3	(R: C ₁₀ H ₂₁ ~ C ₁₄ H ₂₉)
アルコールエトキシレート (Alcohol Ethoxylate)	AE	非イオン	6.57×10^3	RO-(CH ₂ CH ₂ O) _n -H (R: C ₁₂ H ₂₅ ~ C ₁₈ H ₃₇) (n=1 ~ 18)
アミノオキシド (Amine Oxide)	AO	両性	1.68×10^3	(R: C ₁₀ H ₂₁ ~ C ₁₈ H ₃₇)
エステルアミド型 ジアルキルアミン塩 (Ester-Amide type dialkyl amine salt)	EA	陽イオン	5.08×10^6	(R: C ₁₅ H ₃₁ ~ C ₁₇ H ₃₅)
トリエタノールアミン 4級塩 (Tri Ethanol Amine Quaternary salt)	TEAQ	陽イオン	6.88×10^5	(R: C ₁₅ H ₃₁ ~ C ₁₇ H ₃₅)

表2 モデルに入力した各種界面活性剤の物性値

入力項目 (単位)	LAS	AE	AO	EA	TEAQ
蒸気圧 (Pa)	3.05×10^{-13} ⁹⁾	4.40×10^{-14}	2.10×10^{-5}	2.40×10^{-3}	4.40×10^{-4} ¹⁵⁾
分子量 (g mol ⁻¹)	342.4 ⁹⁾	582.8	229.4	673.5	642.07 ¹⁵⁾
水溶解度 (g m ⁻³)	2.5×10^5 ⁹⁾	1.6×10^3	1.9×10^5 ¹⁴⁾	9.3×10^{-1}	2.2×10^3 ¹⁵⁾
有機炭素水分分配係数 K_{oc} (L kg ⁻¹)	2.5×10^3 ⁹⁾	6.57×10^3 ¹¹⁾	1.68×10^3	5.08×10^6	6.88×10^5
河川水中半減期 (day)	0.75 ⁹⁾	0.3 ¹²⁾	0.25	1.24	0.37
下水処理除去率 (-)	0.99 ⁹⁾	0.998 ¹³⁾	0.998 ¹⁴⁾	0.997*	0.998

*投稿準備中

表3 各種界面活性剤のモニタリング調査より得られた河川水濃度

調査地点 (3次メッシュコード)		調査時期 (2011年) [§]	河川水濃度 ($\mu\text{g L}^{-1}$)				
			LAS	AE	AO	EA	TEAQ
多摩川	羽村堰 (53395204)	3月	0.05 *	0.016	0.005 *	0.015 *	0.0006 *
		6月	0.05 *	0.018	0.005 *	0.015 *	0.032
		9月	0.05 *	0.026	0.005 *	0.015 *	0.0006 *
		12月	0.05 *	0.002	0.005 *	0.015 *	0.0006 *
	多摩川原橋 (53393472)	3月	3.7	0.44	0.005 *	0.14	0.36
		6月	3.4	0.4	0.04	0.08	0.25
		9月	0.8	0.32	0.005 *	0.05	0.055
		12月	1.5	0.11	0.005 *	0.14	0.29
	田園調布堰 (53393503)	3月	7	0.48	0.07	0.31	0.39
		6月	5.1	0.29	0.02	0.13	0.098
		9月	1	0.11	0.005 *	0.06	0.0087
		12月	3.2	0.26	0.02	0.19	0.24
荒川	治水橋 (53396464)	3月	12	0.17	0.06	0.81	0.76
		6月	2.9	0.084	0.005 *	0.14	0.15
		9月	1.1	0.03	0.02	0.09	0.035
		12月	6.8	0.16	0.04	0.61	0.73
	笹目橋 (53395561)	3月	18	0.21	0.05	0.92	2.1
		6月	4	0.21	0.005 *	0.16	0.45
		9月	3.3	0.05	0.05	0.08	0.42
		12月	27	0.25	0.03	0.75	3.7
江戸川	金町 (53395710)	3月	15	0.095	0.07	0.91	0.66
		6月	1.8	0.034	0.005 *	0.14	0.1
		9月	0.7	0.062	0.08	0.07	0.038
		12月	5.6	0.082	0.03	0.39	0.53
淀川	枚方大橋 (52351570)	3月	1.2	0.091	0.01	0.1	0.067
		6月	0.5	0.018	0.13	0.015 *	0.0085
		9月	0.5	0.028	0.005 *	0.015 *	0.0006 *
		12月	1.5	0.005	0.005 *	0.08	0.1

* N.D.: 検出下限値の半値を使用

§ TEAQ は 2013 年の調査結果

傾向であることを確認した（未記載データ）。それぞれの界面活性剤の実測濃度域は、LASで0.05～27 $\mu\text{g L}^{-1}$ 、AEで0.002～0.48 $\mu\text{g L}^{-1}$ 、AOで0.005～0.13 $\mu\text{g L}^{-1}$ 、EAで0.015～0.92 $\mu\text{g L}^{-1}$ 、TEAQで0.0006～3.7 $\mu\text{g L}^{-1}$ であった。

2.2.3 排出量

LAS, AE, AOの排出量は、2011年のPRTR (Pollutant Release and Transfer Register) 公表データ²³⁾を集計した数値を用いた（表4）。解析対象とした界面活性剤は家庭用製品に使用されることが多いためPRTRの「届出」、「届出外：すそ切り以下の排出量」の排出量は少なく、「届出外：非対象業種・家庭」の排出量が大部分を占めている。なかでも「下水道への移動量」が最も多く、全国排出量に対する寄与率も高いと考えられる。

LASの「届出」排出量は、PRTR届出情報に基づく91地点をすべて抽出し、経度緯度を指定した点源情報として、「公共水域への排出量」および「下水道への移動量」にそれぞれ用いた。AEとAOの「届出」排出量は、「届出外」排出量より寄与率が小さいと考え、それぞれ全国排出量の1/100,000の届出数量（AE：1.0 t 年⁻¹、AO：0.037 t 年⁻¹）を超過する地点（AE：44地点、AO：7地点）のみ、経度緯度を指定した点源情報として「公共水域への排出量」および「下水道への移動量」にそれぞれ用いた。なお今回用いた「届出」排出量はPRTR届出数量に対して、LASで100%、AEで87%、AOで99%を占めていることから、PRTR情報を十分に反映していると考えられる。

LAS, AE, AOの「届出外：すそ切り以下の排出量」については、それぞれPRTRデータの全国すそ切り公共用水域排出量推計値を業種別に集計して「公共水域への排出量」に用いた。また、すそ切り以下の「下水道への移動量」のデータは公表されていないため、ここでは、既往文献⁶⁾の方法と同様に、すそ切り以下の「公共用水域への排出量」に対して洗濯業のみ10倍、その他の業種は0.5倍が下水道へ移動すると仮定した。なお、本仮定によって算出したすそ切り以下の公共用水域への排出量に対する下水道への移動量の比率は、「届出」および「届出外：非対象業種・家庭」での比率の範囲に近いことから、妥当な設定であると考えられた。

LAS, AE, AOの「届出外：非対象業種・家庭」の「公共用水域への排出量」については、それぞれPRTRデータに基づき、化粧品、身体用洗浄剤、洗濯、台所、住宅用等洗浄剤、殺虫剤用途の排出量を「家庭」からの排出と考え、肥料および農薬用途の排出量については「田」、「その他の農用地」、「ゴルフ場」から等しく排出され则认为、それぞれ都道府県別に集計した値を用いた。

EA, TEAQはPRTR情報が存在しないため、「届出」および「届出外：すそ切り以下の排出量」はゼロとした。また経済産業省から公表されている化学物質の製造輸入数量²⁴⁾等の情報を参考にして、EA 11,000 t 年⁻¹、TEAQ 10,000 t 年⁻¹は、主に家庭用の衣料用柔軟仕上げ剤に使用されていることから、それぞれ各家庭（非点源）から全量が生活排水として排出されると推定し、「届出外：非

表 4 各種界面活性剤の公共用水域への排出量と下水道への移動量

界面活性剤	PRTR 分類	公共用水域への 排出量 (t year ⁻¹)	下水道への 移動量 (t year ⁻¹)
LAS	届出	15	29
	届出外：すそ切り以下 ^{a)}	67	127
	届出外：非対象業種・家庭	10,412	33,005
AE	届出 ^{b)}	86	119
	届出外：すそ切り以下 ^{a)}	198	587
	届出外：非対象業種・家庭	24,003	78,359
AO	届出 ^{b)}	1	4
	届出外：すそ切り以下 ^{a)}	2	1
	届出外：非対象業種・家庭	849	2,877
EA	届出 ^{c)}	0	0
	届出外：すそ切り以下 ^{c)}	0	0
	届出外：非対象業種・家庭 ^{d)}	1,408	9,592
TEAQ	届出 ^{c)}	0	0
	届出外：すそ切り以下 ^{c)}	0	0
	届出外：非対象業種・家庭 ^{d)}	1,140	8,860

^{a)} 下水への移動量は、業種別届出排出量から推定した

^{b)} 全国排出量の 1/100,000 以上の届出情報を用いた

^{c)} PRTR 情報が存在しないので、ゼロとした

^{d)} 全国排出量を、各都道府県の人口および下水道普及率に応じて分配した

対象業種・家庭」の全国排出量として用いた。この全国排出量を住民基本台帳に基づく人口²⁵⁾から都道府県別の人口比に応じて分配し、更に污水处理人口普及状況²⁶⁾に応じて都道府県別に「公共用水域への排出量」と「下水道への移動量」に分配した値を用いた。なお、河川水モニタリング調査を実施した年と一致させるため、人口と污水处理人口普及率は、EA は 2011 年、TEAQ は 2013 年の情報を用いた。

2.3 推定精度の検証

AIST-SHANEL Ver.3.0 を用いて解析すると、112,434 メッシュの河川水濃度 (1 km 格子) につき、1~12 月の月別情報が算出されるため、計 1,349,208 メッシュの情報が得られた。その中から、河川水モニタリング情報のある 7 地点の 3 次メッシュコードを選定し、界面活性剤の河川水モニタリング調査の測定月 (3, 6, 9, 12 月) のデータを抽出した。次に、抽出した全 28 データについて、河川水モニタリングによる実測値と、AIST-SHANEL Ver.3.0 で算出された推定値を対数変換し、両対数グラフに散布図として示した。さらに、実測値と推定値の一致を定量的に評価するために、①スピアマンの順位相関係数 (ρ 値)、②ウィルコクソンの順位検定 (False Discovery Rate [FDR] q 値)、③実測値に対して推定値が 0.1~10 倍 (Factor 10) の範囲外にある解析地点数、④各地点の濃度差の平方和 (残差平方和) を算出した。なお、①については ρ 値が 0.3 以上のとき、②については q 値が 0.01 以上のとき、③については全 28 地点データの約 1/3 に相当する 9 地点以内の場合、それぞれ実測値と推定値は比較的妥当であると判断した。④はモデル間の推定精度の相対的な比較を行うために算出した。モデル条件の変更によって値が小さくなるほど、モデルの推定精度が改善されていると判断した。

3. 結果

3.1 暴露解析実測値と AIST-SHANEL 推定値の散布図

各地点の実測値に対し、掃流係数 0.01, 30, 100, 300, 1000 m^{-1} の条件で解析を実施した推定値をそれぞれ両対数グラフでプロットし、散布図を作成した (図 1~図 5)。LAS は掃流係数を 0.01 から 1000 m^{-1} まで段階的に大きくしていくと、推定値はすべての地点で緩やかに増加する傾向にあった (図 1)。AE は掃流係数が 0.01 m^{-1} で、実測値に近い推定値が得られたが、掃流係数を大きく設定するにつれて Factor 10 の範囲を外れる地点が増加する傾向にあり、特に金町、枚方大橋で、その傾向が強く認められた (図 2)。AO は掃流係数が 0.01 m^{-1} では、治水橋、笹目橋、金町において推定値が過少評価となる傾向が認められたが、掃流係数を 30 m^{-1} 以上に設定すると実測値に近い推定値を示した (図 3)。EA は掃流係数 0.01 m^{-1} では、治水橋、金町、羽村堰が過少評価になる傾向が認められた。羽村堰の実測値は、検出下限値の半値を使用しているため、分析感度が向上すれば推定値とより一致する可能性も考えられる。AO と同様に掃流係数を 30 m^{-1} 以上に設定することで、全体の推定値の一致性が改善される傾向にあり、特に金町の推定値の改善が著しかった (図 4)。TEAQ は掃流係数 0.01~100 m^{-1} では、全体として Factor 10 の範囲から外れる地点が多く認められ、特に掃流係数 0.01 m^{-1} においては大幅に過小評価される傾向にあった。地点別にみると、治水橋、笹目橋、金町の推定値が大幅に過少評価側で算出される傾向にあった。また、金町は掃流係数を 30 m^{-1} 以上に設定することで推定値が大きく実測値に近づいたが、笹目橋についてはその変化が小さかった (図 5)。

図1 河川水濃度の実測値と AIST-SHANEL 推定値の散布図 (LAS)

図2 河川水濃度の実測値と AIST-SHANEL 推定値の散布図 (AE)

図3 河川水濃度の実測値と AIST-SHANEL 推定値の散布図 (AO)

図4 河川水濃度の実測値と AIST-SHANEL 推定値の散布図 (EA)

図5 河川水濃度の実測値と AIST-SHANEL 推定値の散布図 (TEAQ)

表5 河川水濃度の実測値と AIST-SHANEL 推定値の一致性評価

界面活性剤	評価項目	一致性の 判断基準	掃流係数 (m ⁻¹)				
			0.01	30	100	300	1000
LAS	①スピアマンの順位相関係数 (ρ 値)	≥ 0.3	0.534	0.412	0.393	0.382	0.461
	②ウィルコクソンの順位検定 (FDR q 値)	≥ 0.01	0.061	0.144	0.403	0.990	0.403
	③ Factor10 範囲外にある解析地点数	≤ 9	8	6	3	4	2
	④各地点の濃度差の平方和		16.5	12.4	10.8	10.1	10.6
AE	①スピアマンの順位相関係数 (ρ 値)	≥ 0.3	0.722	0.574	0.400	0.249	0.138
	②ウィルコクソンの順位検定 (FDR q 値)	≥ 0.01	0.792	0.022	< 0.001	< 0.001	< 0.001
	③ Factor10 範囲外にある解析地点数	≤ 9	2	4	9	12	13
	④各地点の濃度差の平方和		9.0	13.0	20.3	31.4	47.6
AO	①スピアマンの順位相関係数 (ρ 値)	≥ 0.3	0.183	0.304	0.347	0.324	0.365
	②ウィルコクソンの順位検定 (FDR q 値)	≥ 0.01	0.003	0.024	0.424	0.615	0.121
	③ Factor10 範囲外にある解析地点数	≤ 9	10	6	5	3	4
	④各地点の濃度差の平方和		21.2	13.8	10.5	9.5	12.2
EA	①スピアマンの順位相関係数 (ρ 値)	≥ 0.3	0.165	0.200	0.268	0.383	0.523
	②ウィルコクソンの順位検定 (FDR q 値)	≥ 0.01	0.003	0.167	0.880	0.278	0.050
	③ Factor10 範囲外にある解析地点数	≤ 9	14	7	5	4	5
	④各地点の濃度差の平方和		85.8	22.0	17.7	15.2	14.4
TEAQ	①スピアマンの順位相関係数 (ρ 値)	≥ 0.3	0.300	0.355	0.361	0.439	0.519
	②ウィルコクソンの順位検定 (FDR q 値)	≥ 0.01	< 0.001	0.001	0.002	0.020	0.131
	③ Factor10 範囲外にある解析地点数	≤ 9	14	11	11	9	8
	④各地点の濃度差の平方和		110.4	49.9	41.9	35.5	29.9

注) ①②③：それぞれ一致性の判断基準に合致した数値を、グレーでハイライトした。

④：判断基準値を設定していない相対比較用の指標のため、数値が小さい（一致性が高い）ほどグレーになるようにハイライトした。

3.2 各界面活性剤の掃流係数の至適域の定量的評価
解析対象とした5種類の界面活性剤について、①スピアマンの順位相関係数 (ρ 値), ②ウィルコクソンの順位検定 (FDR q 値), ③ Factor 10 範囲外地点数の評価

項目, ④各地点の濃度差の平方和 (残差平方和) から、適切な推定値が得られる掃流係数の至適域を定量的に評価した (表5)。その結果, AE を除き, 掃流係数をデフォルト値 0.01 より大きく設定する方が, 実測値に近い

AIST-SHANEL 推定値が得られた。LAS は今回検討した掃流係数 $0.01 \sim 1000 \text{ m}^{-1}$ の範囲で幅広く至適域があり、特に $100 \sim 1000 \text{ m}^{-1}$ において実測値と推定値の一致性が良好であると判断した。AE は掃流係数 $0.01 \sim 30 \text{ m}^{-1}$ が至適域であり、特に 0.01 m^{-1} における一致性が良好であった。AO は掃流係数 $30 \sim 1000 \text{ m}^{-1}$ が至適域であり、特に $100 \sim 1000 \text{ m}^{-1}$ において実測値と推定値の一致性が良好と判断した。EA と TEAQ は $300 \sim 1000 \text{ m}^{-1}$ が至適域であり、特に TEAQ では 1000 m^{-1} における一致性が良好であった。掃流係数を変更 ($0.01 \text{ m}^{-1} \rightarrow 30 \text{ m}^{-1}$) した場合のモデル精度の改善度を示す平方和の変化量は、LAS で 4.1 (16.5–12.4), AE で -4.0 (9.0–13.0), AO で 7.4 (21.2–13.8), EA で 63.8 (85.8–22.0), TEAQ で 60.5 (110.4–49.9) であった。 K_{oc} が比較的低い LAS, AE, AO ではその変化量は小さく、 K_{oc} が比較的高い EA および TEAQ では、その変化量が非常に大きかった。

4. 考察

本研究では、AIST-SHANEL Ver.3.0 において、掃流係数を $0.01 \sim 1000 \text{ m}^{-1}$ の範囲で設定し、5 種類の界面活性剤 (LAS, AE, AO, EA, TEAQ) について、環境モニタリング調査による実測値との一致性を検証した。その結果、AIST-SHANEL Ver.3.0 で河川水濃度を推定する場合、LAS, AE, AO と同様に K_{oc} が小さい界面活性剤は、掃流係数の設定変更による影響を受けにくいと考えられるため、掃流係数 30 m^{-1} 程度を第一選択として濃度推定を行うことが望ましいと考えられた。一方で、EA, TEAQ のような K_{oc} が大きい陽イオン性界面活性剤は、特に掃流係数の設定に注意する必要がある、掃流係数 $300 \sim 1000 \text{ m}^{-1}$ 程度を第一選択として河川水濃度を予測することが望ましいことが明らかになった。

地点濃度差の平方和 (残差平方和) に着目し、掃流係数を 0.01 m^{-1} から 30 m^{-1} に変更した際のモデル改善度を解析した結果、 K_{oc} が小さい LAS, AE, AO ではその改善度は小さく (-4~7.4), K_{oc} が大きい EA および TEAQ ではその変化量が非常に大きかった (60.5~63.8) ことから、新規物質を精度良く評価するためには、 K_{oc} のオーダーに応じて適切な掃流係数を設定する必要があると考えられた。これは、 K_{oc} が大きい陽イオン性界面活性剤は土壌吸着性が高く²⁷⁾、流域内水路に吸着して堆積しやすいためと考えられる。このように、掃流係数の変更は河川水濃度推定に大きな影響を与えたと推察された。

今回、AE の推定値は、他の界面活性剤と比較して過大評価される傾向にあったことは、入力した物性値が関係した可能性が原因の 1 つとして考えられる。解析対象とした界面活性剤のアルキル鎖長の炭素数に注目すると、LAS は 10~14, AE は 12~18, AO は 10~16, EA と TEAQ は 16~18 の分布があることから、特に AE と AO において疎水性の大きく異なる組成混合物を解析対象にしていることがわかる。AE については更にオキシエチレン数 1~18 の幅広い分布があり、親水性も大きく異なる複雑な組成混合物を対象にしているが、実際に河川水濃度推定に用いた物性値はアルキル鎖長の炭素数 12, オキシエチレン数 9 の組成混合物中ではやや親水性の高い (K_{oc} の小さい) 単一物質の情報を用いている。化学物質の混合物組成分布を考慮したより高い K_{oc} 値をインプッ

トすることによって、モデルの流域内水路への吸着が促され、過大評価が解消される方向にシフトすると考えられる。従って類似化学物質の包括的な暴露解析においては、各組成での排出量や物性値など更に詳細に検討する必要があると考えられた。

地点ごとに注目してみると、掃流係数の変更によって大きく推定値が変化する地点が見受けられた。EA, TEAQ の実測値と推定値の相関図 (図 4, 図 5) において、掃流係数の変更 ($0.01 \rightarrow 30 \text{ m}^{-1}$) に伴い、特に江戸川 (金町) の AIST-SHANEL 推定値が大きく上昇し、推定精度が改善していた。AIST-SHANEL ver.3.0 に搭載されている河川流域属性データに基づいて算出されたメッシュごとの地先排出量 (下水道を経由せず直接河川に排出される化学物質の量) を解析したところ、金町の東側の地先排出量が多いことが確認できた為、周辺の下水道普及率について調査した。その結果、江戸川 (金町) の西側は下水道普及率が高く (平成 7 年度末、東京都葛飾区: 100%)²⁸⁾、東側は低い (平成 28 年 3 月末、松戸市: 84.3%, 市川市: 71.9%)²⁹⁾ ことが確認できた。以上より、江戸川 (金町) の AIST-SHANEL 推定値は、東側の下水道未普及地域からの地先排出量が多いために、掃流係数の変更によって大きく推定値が変化したと考えられた。従って、推定値が大幅な過小または過大の値を示した場合は、地先排出量が多い (下水道普及率が低い) ために掃流係数の影響を強く受けている可能性がある。原因究明のためには、地点周辺の下水道普及率等を確認することが必要と考えられる。

界面活性剤の河川水濃度の推定精度向上には、AIST-SHANEL の暴露解析モデルの改良ならびに、モニタリング調査の精緻化の両面からの取り組みが重要と考えられる。モデル改良においては、本研究で注目した掃流係数以外にも、出水時に河川底泥から巻き上がる懸濁物質の濃度を推定するためのモデルパラメータである限界摩擦速度や再浮上速度定数等のキャリブレーションが有用である可能性が指摘されている⁶⁾。また、河川水濃度の算出に寄与する下水処理寄与率の空間的変動を一定として扱っていることにも注意が必要である。今後これらパラメータの精緻化によって、河川水濃度の更なる推定精度向上が期待される。一方で、モニタリング調査の精緻化については、河川水濃度の時間的な変動の考慮が重要と考えられる。界面活性剤の河川水濃度の季節変動は、相対的に冬季に高く、夏季に低くなる傾向が知られている^{20~22)}。また、月内変動あるいは日内変動においても、界面活性剤の使用状況や周辺の気象状況によって河川水濃度は経時的に変化する可能性も考えられ、単一地点での検討ではあるが、実際 LAS では最下流の下水管渠の経時サンプリングにおいて、最大 4 倍程度の日内変動があると報告されている³⁰⁾。今回の解析に用いたモニタリングデータは、同一地点で毎年同時期に継続的に実施されていることから、比較的信頼性の高い情報源であると考えられるが、特定日時のみ測定値であり、日内変動や月内変動を考慮したうえで測定値の月別の代表性を検討する必要もあると考えられる。

5. おわりに

化学物質の環境リスク評価には、全国規模の暴露状況

を把握することが重要であり、汎用性のある高精度な数値モデルの利用が不可欠である。本研究では、AIST-SHANEL Ver.3.0 を、5 種類の界面活性剤 (LAS, AE, AO, EA, TEAQ) に適用し、環境モニタリング調査による実測値との一致性を検証した。これらの界面活性剤は、陰イオン性、非イオン性、両性、陽イオン性の分類を包含しており、電荷、親疎水性のバランス、吸着性などの物性値が異なることから、今後、環境モニタリングによる実測値が乏しい化学物質の河川水濃度を精度よく推定するための指針を得るモデルケースになると考えた。特に、これまで AIST-SHANEL Ver.3.0 による検討実績のない陽イオン性界面活性剤は K_{oc} が大きく、吸着性が高いことから仮想流域内水路の吸着挙動に関するパラメータの掃流係数に注目し、 $0.01 \sim 1000 \text{ m}^{-1}$ までを定義域として、5 種類の界面活性剤について実測値との一致性を検証した。その結果、LAS, AE, AO よりも陽イオン性界面活性剤である EA, TEAQ は掃流係数の影響を強く受けることが分かった。

今回の検討結果より、LAS, AE, AO のように K_{oc} が相対的に小さい ($1 \times 10^3 \text{ L kg}^{-1}$ オーダー) 化学物質については掃流係数 30 m^{-1} 程度、EA や TEAQ のように K_{oc} が大きい ($1 \times 10^{5-6} \text{ L kg}^{-1}$ オーダー) 化学物質については掃流係数 $300 \sim 1000 \text{ m}^{-1}$ 程度を、それぞれ第一選択として設定して河川水濃度を推定することが望ましいと考えられた。これらの掃流係数を考慮することによって、AIST-SHANEL は様々な化学物質の暴露評価に利用できると考えられる。また、更なる高精度な暴露解析を実現するためには、モデル構築に用いる各種パラメータやモニタリング調査データの精査が重要であると考えられた。

近年国内では、SAICM に沿った化学物質管理の整備が進んでおり、多種多様な化学物質の全国規模での時空間的な暴露分布状況の把握が求められている。本研究成果が、それら化学物質の実際の評価に活用されることを期待したい。

謝 辞

本研究実施にあたり、界面活性剤の情報収集に対して助言いただいた花王株式会社の西山直宏氏、山室朗氏、井上泰彰氏に感謝申し上げます。また、LAS, AE, AO, TEAQ の河川水濃度データを提供いただいた日本石鹼洗剤工業会に感謝申し上げます。

(原稿受付 2018 年 2 月 14 日)

(原稿受理 2018 年 7 月 2 日)

参 考 文 献

- 産業技術総合研究所安全科学研究部門, 2015. AIST-SHANEL (産総研-水系暴露解析モデル). URL: <https://www.aist-riss.jp/softwares/20281/> (2017 年 12 月時点).
- 国立環境研究所環境リスク研究センター, 2010. 環境多媒体モデル (G-CIEMS). URL: https://www.nies.go.jp/rcer_expoass/gciems/gciems.html (2018 年 1 月時点).
- 山本昭子, 西山直宏, 吉田浩介, 山根雅之, 石川百合子, 三浦千明, 2010. 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩 (LAS) の水圏生態リスク評価. 水環境学会誌 33(1), 1-10.
- 日本石鹼洗剤工業会, 2010. アミノオキシドのヒト健康影響と環境影響に関するリスク評価結果について. URL: http://jsda.org/w/01_katud/jsda/jsda_AO_20100531.pdf (2017 年 12 月時点).
- 日本石鹼洗剤工業会, 2011. ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩 (AES) のヒト健康影響と環境影響に関するリスク評価結果について. URL: http://jsda.org/w/01_katud/jsda/jsda_AES_201112.pdf (2017 年 12 月時点).
- 石川百合子, 川口智哉, 東野晴行, 2017. 国内の任意水系を対象にした化学物質リスク評価のための産総研-水系暴露解析モデル (AIST-SHANEL) Ver.3.0. 水環境学会誌 40(5), 199-208.
- 石川百合子, 東海明宏, 2006. 河川流域における化学物質リスク評価のための産総研-水系暴露解析モデルの開発. 水環境学会誌 29(12), 797-807.
- 石川百合子, 川口智哉, 東野晴行, 2012. 産総研-水系暴露解析モデル (AIST-SHANEL) による日本全国の 1 級水系を対象とした化学物質濃度の推定. 水環境学会誌 35(4), 65-72.
- 産業技術総合研究所安全科学研究部門, 2014. 界面活性剤を対象とした産総研-水系暴露解析モデル (AIST-SHANEL) による河川水濃度の推定精度向上に関する研究. URL: <https://shanel.aist-riss.jp/wp-content/uploads/sites/96/2015/08/140328SHANELReport.pdf> (2017 年 12 月時点).
- U.S. EPA, 2012. EPI Suite, Version 4.1. URL: <https://www.epa.gov/tsca-screening-tools/epi-suite-estimation-program-interface> (2017 年 12 月時点).
- Compernelle, van R., McAvoy, D.C., Sherren, A., Wind, T., Cano, M.L., Belanger, S.E., Dorn, P.B., Kerr, K.M., 2006. Predicting the sorption of fatty alcohols and alcohol ethoxylates to effluent and receiving water solids. Ecotoxicology and Environmental Safety 64, 61-74.
- 日本石鹼洗剤工業会, 2006. 河川水中での AE の消失性. 環境年報 40(2006 年度版). 日本石鹼洗剤工業会, 東京, pp.19-24.
- Federle, W.T., Itrich, R.N., 2006. Fate of free and linear alcohol-ethoxylate-derived fatty alcohols in activated sludge. Ecotoxicology and Environmental Safety 64, 30-41.
- OECD, 2006. SIDS Initial Assessment Report For SIAM 22, Amine Oxides (AO).
- 日本石鹼洗剤工業会, 2014. エステル 4 級塩のヒト健康影響と環境影響に関するリスク評価結果について. URL: http://jsda.org/w/01_katud/jsda/JSDA20140411esterqua.pdf (2017 年 12 月時点).
- OECD, 1995. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 1 / Test No. 105: Water Solubility. URL: http://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-105-water-solubility_9789264069589-en;jsessionid=1si9pvrmllyut9.x-oecd-live-02 (2017 年 12 月時点).
- OECD, 2000. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 1 / Test No. 106: Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method. URL: http://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-106-adsorption-desorption-using-a-batch-equilibrium-method_9789264069602-en;jsessionid=1si9pvrmllyut9.x-oecd-live-02 (2017 年 12 月時点).
- OECD, 1992. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 3 / Test No. 301A: Ready Biodegradability. URL: http://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-301-ready-biodegradability_9789264070349-en# (2017 年 12 月時点).
- OECD, 2008. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 3 / Test No. 314B: Simulation Tests to Assess the Biodegradability of Chemicals Discharged in Wastewater. URL: http://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-314-simulation-tests-to-assess-the-biodegradability-of-chemicals-discharged-in-wastewater_9789264067493-en (2017 年 12 月時点).
- 日本石鹼洗剤工業会, 2011. 環境年報 Vol.36 (2011 年度版). 日本石鹼洗剤工業会, 東京.
- 日本石鹼洗剤工業会, 2012. 環境年報 Vol.37 (2012 年度版). 日本石鹼洗剤工業会, 東京.
- 日本石鹼洗剤工業会, 2014. 環境年報 Vol.39 (2014 年度版). 日本石鹼洗剤工業会, 東京.
- 環境省, 2017. PRTR インフォメーション広場. URL: <http://www.env.go.jp/chemi/prtr/risk0.html> (2017 年 12 月時点).
- 経済産業省, 2011. 化学物質の製造輸入数量. URL: http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/information/volume_index.html (2017 年 12 月時点).

- 25) 総務省, 2011. 住民基本台帳に基づく人口. URL. http://www.e-stat.go.jp/SG1/estat/GL08020102.do?_toGL08020102_&tclassID=000001028704&cycleCode=7&requestSender=estat (2017 年 12 月時点).
- 26) 国交省, 2011. 汚水処理人口普及状況. URL. http://www.mlit.go.jp/report/press/mizukokudo13_hh_000170.html (2017 年 12 月時点).
- 27) 伏脇裕一, 田中克彦, 浦野紘平, 1982. 界面活性剤の粘土鉱物への吸着性. 水質汚濁研究 5(3), 151-159.
- 28) 東京都下水道局, 2018. 下水道 100% 普及達成年次表. URL. <http://www.gesui.metro.tokyo.jp/living/life/spread/tasseinennzi/index.html> (2018 年 1 月時点).
- 29) 千葉県, 2017. 江戸川左岸流域下水道事業. URL. <https://www.pref.chiba.lg.jp/gs-edogawa/jigyuu/index.html> (2017 年 12 月時点).
- 30) 辻幸志, 藤田昌史, 金元載, 真名垣聡, 中島典之, 古米弘明, 2007. 晴天日に住宅地域から排出された生活排水中の LAS の動態. 水環境学会誌 30(10), 579-583.

[論 文 要 旨]

化学物質の全国暴露状況の把握において、汎用的かつ高精度な暴露解析モデルの利用が不可欠である。本研究では、暴露解析モデルの活用指針に繋がる知見を得る為、産総研-水系暴露解析モデル (AIST-SHANEL) Ver.3.0 を用いて、5 種類の界面活性剤を対象に河川水濃度の推定性能を評価した。また、化学物質の土壌吸着性に関わる有機炭素水分分配係数 (K_{oc}) と、化学物質の流出特性を示す水路底泥の負荷流出係数 (掃流係数) の推定性能への影響を確認した。その結果、 K_{oc} が小さい ($1 \times 10^3 \text{ L kg}^{-1}$ オーダー) 界面活性剤は掃流係数 30 m^{-1} 程度、 K_{oc} が大きい ($1 \times 10^{5-6} \text{ L kg}^{-1}$ オーダー) 界面活性剤は $300 \sim 1000 \text{ m}^{-1}$ 程度で、良好な推定性能を示した。化学物質の K_{oc} 値に従って適切な掃流係数を設定することで、本モデルは様々な化学物質の暴露評価に利用可能と考えられる。

キーワード：シミュレーションモデル；暴露評価；任意水系；界面活性剤；化学物質