

研究報告]

化学物質における物理化学的性状
測定データの検討 (第1報)Review of the measured data for the physical
and chemical properties of compounds (I)

並木 章*、長谷川 隆*、野村 寛*

Akira NAMIKI, Takashi HASEGAWA and Hiroshi NOMURA

1. はじめに

現在の化学物質に対する基本的な考え方は、PCB及び有機水銀等による環境汚染の経験を踏まえ、化学物質のヒトの健康及び環境への影響を事前に評価し、製造及び使用等を規制することにより、化学物質による被害を未然に防止しようとするものである。

そのような状況において、化学物質のヒトの健康及び環境への影響を評価するためには、化学物質の持つ2つの側面を考慮しなければならないといわれている。1つは毒性であり、もう1つは環境中における残留性である。化学物質の物理化学的性状は、この2つの性質と深く関連した基本的性質であるが、特に、環境中における残留性を推定するための重要なパラメータであることが知られている。

化学物質の環境中における残留状況を効率的に評価するためには、環境に逃散した化学物質のその後の運命を予測し、水、土壌、大気、生物等の相にどのように分配され、時間とともにどのように推移するかを把握しなければならない。そしてこの運命予測のために化学物質の環境への分配モデルが幾つか考案されているが、このモデルの実用化のためには多くの情報が必要とされる。それらのうちでも物理化学的性状、すなわち、水溶解度、オクタノール/水分配係数、蒸気圧及び各種

分解速度定数などは、重要なパラメータである。

このように化学物質の物理化学的性状に関する情報は、その環境評価になくしてはならないものであるが、これらの物理化学的性状データは必ずしも整備されているとは言い難い。このため「化学物質の物理化学的性状整備に関する調査研究」(環境庁)において、水への溶解度、 n -オクタノール/水分配係数、蒸発速度定数、土壌吸着平衡定数、加水分解速度定数、蒸気圧、解離定数、紫外一可視吸収スペクトル、粒径分布、密度、融点、沸点、水中微生物分解速度定数及び大気中光分解速度定数などの物理化学的性状に関する測定法が確立された。それらの測定法に基づき化学物質の物理化学的性状について実測を行ってきたので、その概要ならびに活用等について報告する。

2. 化学物質の物理化学的性状測定項目

昭和61年度から継続して実施している物理化学的性状の測定項目は以下に示す6項目である。

- ①オクタノール/水分配係数
- ②水溶解度
- ③蒸気圧
- ④大気中光分解性試験
- ⑤加水分解速度定数
- ⑥水中微生物分解性試験

なお、それ以外の項目については、既存データの整備状況が良好(密度、融点、沸点)、環境運命予測をするうえで重要性のランクが下がる(蒸発速度定数、解離定数、紫外一可視吸収スペクトル、粒径分布)、測定法が繁雑なため他の物理化学的性状値から予測したほうが有利と考えられる

* (財)日本環境衛生センター東日本支局環境科学部
Department of Environmental Science, East
Branch, Japan Environmental Sanitation
Center

(土壌吸着平衡定数)等の理由により実施していない。

また、各年度ごとの測定実施項目と対象化学物質の一覧を表-1に示す。表-1をみると初期の2年間(昭和61・62年度)は大気中光分解性試験の項目だけであるが、その当時は他の項目の測定法がまだ確立されていなかったためである。

3. 物理化学的性状測定結果

測定を実施した結果、得られた有効データの割合は、表-2に示すとおりである。

このうち、大気中光分解性試験のデータ獲得率が他と比較して低くなっているのは、測定法に規定されている反応管のガラス壁面への化学物質の吸着が大きく、反応管中の気相濃度が調整できなかったものが多数あったためである。その他の項目については、それぞれ70%以上の割合で得られており、測定上の問題は無いものと思われる。

表-2 物理化学的性状測定結果

測定項目	測定対象物質数	有効データ獲得物質数	有効データ獲得率(%)
①オクタノール/水分係数	26	21	80.8
②水溶解度	43	37	86.0
③蒸気圧	54	38	70.4
④大気中光分解性試験	102	45	44.1
⑤加水分解速度定数	45	33	73.3
⑥水中微生物分解性試験	54	46	85.2

4. 物理化学的性状測定化学物質

ヒトの活動を通じて造り出された化学物質は、数万点にのぼるといわれている。それらの一部は生産、利用、廃棄の過程を通じて環境中に放出されるため、環境調査を行う必要があると考えられている。

具体的に環境調査を実施するに当たって、環境中に放出されるすべての化学物質を対象とすることは事実上不可能であり、また、効果的とは言い難い。そこで、平成元年度から実施された「第2次化学物質環境安全性総点検調査」(環境庁)に

おいては、従来調査対象としてきた「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(化審法)」に基づく既存化学物質に加え、改正前の化審法のもとで届出、審査が行われた審査済み新規化学物質及び化学物質中に不純物として含まれるもの等非意図的生成化学物質も含めて、新たに「第2次化学物質環境安全性総点検調査のためのプライオリティリスト」が作成され、その中から予備的な評価を行って環境調査対象物質が選定されることとなった。第2次総点検調査では、このプライオリティリストに掲載された1145物質を、化学物質の構造に応じてグループ毎にクラス分けし、クラス毎に毎年約110物質ずつ、10年間で点検していくもので、各年においては、この約110物質から、環境中の運命予測手法を用いてヒトへの暴露面を検討し、環境調査を行うべき物質として20物質程度が選定される。

環境調査における対象物質選定の流れとしては、まず、初年度で有識者の意見をもとに、プライオリティリストのクラス分けに従い、物質そのものの有害性のほか、生産量、用途、物理化学的性状など環境への放出という観点も考慮に入れて、文献情報等の収集が行われる。

その中で、物理化学的性状については、文献情報等既存の十分な知見が得られなかったものに対して実測を行う。ところが、得られなかったすべての物理化学的性状について実測するのは、かなり困難な場合が多い。そのような場合、既知の他の物理化学的性状値から推測の可能なものについては、その推測値で代用したり、化学構造から類推、予測を行う。これらの予測値は必ずしも真の値に近いとは限らないが、運命予測モデルには特に個々の厳密な測定値が必要であるわけではないので、各物理化学的性状値の相関関係が確認できれば、予測値によって代用する方法は、補助手段として有用であるといえる。通常は、試薬として入手でき、かつガスクロマトグラフ等による分析が可能であると考えられる物質について実測を行い、その他は予測値で代用する手段がとられる。得られたデータはフィードバックされ、運命予測を行い、環境残留の可能性が高い物質が選定される。次年度ではこれらについて「化学物質分析法開発調査」(環境庁)が行われ、3年度目で「環

表-1 物理化学的性状測定実施項目一覧(その1)

No.	年度	化学物質名	測定項目					
			メタノール/水分配係数	水溶解度	蒸気圧	紫外分光	加水分解	水中微生物分解
1	昭和61年度	1,2,3-トリクロロベンゼン				○		
2		1,2,4-トリクロロベンゼン				○		
3		1,3,5-トリクロロベンゼン				○		
4		ニトロベンゼン				○		
5		o-ニトロトルエン				○		
6		m-ニトロトルエン				○		
7		p-ニトロトルエン				○		
8		アセトフェノン				○		
9		アセトフェノール				○		
10		フェノール				○		
11		クロロフェノール				○		
12		アセトニトリル				○		
13		アセトニトリル				○		
14		イソアセトニトリル				○		
15		メチルアセトニトリル				○		
16		メチルアセトニトリル				○		
17		1,1-ジクロロエタン				○		
18		1,2-ジクロロエタン				○		
19		cis-1,2-ジクロロエタン				○		
20		trans-1,2-ジクロロエタン				○		
21		2,3-ジクロロ-1-プロパン				○		
22		1,3-ジクロロ-2-プロパン				○		
23	昭和62年度	年 度 計 (2 2 物質)	0	0	0	2.2	0	0
24		イソプロピルアルコール				○		
25		1-プロパンチオール				○		
26		1,6-ヘキサジオール				○		
27		1,1,1-トリクロロ-2,2,2-ヘキサフルオロエタン				○		
28		メチルアルコール				○		
29		エタノール				○		
30		2,4-ジクロロベンゼン				○		
31		2,3-ジクロロ-1-プロパン				○		
32		1-プロパンチオール				○		
33		メチルメチルシロキサン				○		
34		メチルメチルシロキサン				○		
35		メチルメチルシロキサン				○		
36		メチルメチルシロキサン				○		
37		メチルメチルシロキサン				○		
38		メチルメチルシロキサン				○		
39		メチルメチルシロキサン				○		
40		メチルメチルシロキサン				○		
41		メチルメチルシロキサン				○		
42		メチルメチルシロキサン				○		
43		メチルメチルシロキサン				○		
44		PAP				○		
45		CVP				○		
46	昭和63年度	年 度 計 (2 3 物質)	0	0	0	2.3	0	0
47		フェニル				○		
48		2,3-キシリジン				○		
49		3,4-キシリジン				○		
50		2,4,6-トリメチルフェニル				○		
51		N-エチルフェニル				○		
52		2,4-ジニトロフェニル				○		
53		ジメチルアミン				○		
54		o-フェニル				○		
55		p-フェニル				○		
56		4,4'-ジフェニル				○		
57		o-フェニル				○		
58		p-フェニル				○		
59		2,4-ジフェニル				○		
60		3,4-ジフェニル				○		
61		p-ニトロ安息香酸				○		
62		p-フェニル安息香酸				○		
63		N,N-ジメチル-3-メチルアミン				○		
64		メチルニトリル				○		
65		p-ニトロトルエン				○		
66		フェニルアセトニトリル				○		
67		2-フェニル-5-ニトロアセトニトリル				○		
68		イソアセトニトリル				○		
69		トリレンジイソアセトニトリル				○		
70		2,4-トリレンジイソアセトニトリル				○		
71		2,6-トリレンジイソアセトニトリル				○		
72		ジフェニル				○		
73		N,N-ジフェニル-p-フェニル				○		
74		p-ニトロフェニル				○		
75		1,3-ジフェニル				○		
76		2-フェニル				○		
77		o-フェニル				○		
78		o-ジフェニル				○		
79		N-ニトロフェニル				○		
80		1-ニトロフェニル				○		
81		ジニトロフェニル				○		
82		N-フェニル-1-フェニル				○		
83		3-ニトロフェニル				○		
84		1-ニトロフェニル				○		
85		p-クロロフェニル				○		
86		2,4,5-トリクロロフェニル				○		
87		2,3-ジクロロ-5,6-ジメチル-p-フェニル				○		
88		クリロリン				○		
		年 度 計 (4 3 物質)	1.0	3.0	2.0	1.7	1.1	2.0

表-1 物理化学的性状測定実施項目一覧(その2)

No.	年度	化学物質名	測定項目					
			ワタリノブ水 分配係数	水溶解度	蒸気圧	大気中 分解	加水分解	水中微生物 分解
89	平成元年度	ブクロール				○	○	○
90		ジメチルアミン				○		
91		トリメチルアミン				○		
92		エタノール				○		
93		N,N-ジメチルホルムアミド				○		
94		アクリルアミド				○		
95		アセトニトリル				○		
96		アクリロニトリル				○		
97		マロニトリル	○	○	○		○	○
98		3,3'-イミダゾプロピロニトリル	○	○	○		○	○
99		メチルピラジソ				○	○	○
100		1,1-ジメチルピラジソ				○	○	○
101		2,4-ジニトロフェニル				○	○	○
102		2,6-ジニトロ-p-クレゾール				○	○	○
103		4,6-ジニトロ-α-クレゾール				○	○	○
104		N-ニトロピラジソ	○	○	○	○	○	○
105		N-ニトロピラジソ				○	○	○
106		ピラジソ				○	○	○
107		2-メチルピラジソ				○	○	○
108		3-メチルピラジソ				○	○	○
109		4-メチルピラジソ				○	○	○
110		2-ピラジソ				○	○	○
111		ピラジソ				○	○	○
112		ジクロロアセチル				○	○	○
113		アセチル				○	○	○
114		3-クロロピラジソ	○	○	○	○	○	○
115		2,4-ジクロロニトロピラジソ				○	○	○
116		2,6-ジクロロニトロピラジソ				○	○	○
117		ピラジソ				○	○	○
118		クロロピラジソ	○	○	○	○	○	○
119		クロロピラジソ				○	○	○
120		クロロニトロピラジソ	○	○	○	○	○	○
121		トリメチルアミン				○	○	○
122		ジイソピラジソ				○	○	○
123		トリメチルアミン				○	○	○
124		アクリロニトリル				○	○	○
125		ピラジソ				○	○	○
		年度計 (37物質)	6	6	11	23	16	16
126	平成2年度	一酸化炭素				○	○	○
127		メチルアセチル				○	○	○
128		ジメチルアセチル				○	○	○
129		アセチル				○	○	○
130		アセチル				○	○	○
131		ジメチルアセチル				○	○	○
132		2,4-ジニトロピラジソ				○	○	○
133		2,6-ジニトロピラジソ				○	○	○
134		2-ニトロピラジソ				○	○	○
135		2,4-ジニトロピラジソ				○	○	○
136		ピラジソ				○	○	○
137		トリメチルアミン				○	○	○
138		アセチル				○	○	○
139		ピラジソ				○	○	○
140		アセチル	○	○	○	○	○	○
141		メチルアセチル				○	○	○
142		アセチル				○	○	○
143		イソピラジソ	○	○	○	○	○	○
144		アセチル				○	○	○
145		アセチル				○	○	○
146		アセチル				○	○	○
147		アセチル				○	○	○
148		アセチル				○	○	○
149		アセチル				○	○	○
150		4-tert-ブチル-6-メチル-1,3-フェニレンジアミン(80%) 4-tert-ブチル-2-メチル-1,3-フェニレンジアミン(20%) の異性混合物	○	○	○	○	○	○
151		0-1-tert-ブチルフェニルニトロピラジソ				○	○	○
152		2,2'-アセチル(2-メチルピラジソ)				○	○	○
153		α-2,3-ジニトロピラジソフェニル-β-ニトロピラジソ(n=1~7) (2-(2,3-ジニトロピラジソ)ニトロピラジソ) 2,3-ジニトロピラジソ	○	○	○	○	○	○
		年度計 (28物質)	4	4	14	13	14	14
154	平成3年度	アセチル				○	○	○
155		メチルアセチル	○			○	○	○
156		アセチル				○	○	○
157		アセチル				○	○	○
		年度計 (4物質)	1	0	3	4	4	4
158	平成4年度	ニトロピラジソ				○	○	○
159		アセチル				○	○	○
160		エチレンジアミン四酢酸				○	○	○
161		アセチル				○	○	○
162		N-ニトロピラジソ	○			○	○	○
		年度計 (5物質)	1	0	4	0	0	0
163	平成5年度	2,2,4-トリメチル-1,3-ヘキサンジオールイソプレト	○	○	○	○	○	○
164		エチレンジアミン四酢酸				○	○	○
165		1-メチル	○			○	○	○
166		2-メチル-2,4-ヘキサンジオール		○	○	○	○	○
167		メチルアセチル	○	○	○	○	○	○
		年度計 (5物質)	4	3	2	0	0	0
		計 (167物質)	26	43	54	102	45	54

境調査（水系）」及び「大気環境調査」（どちらも環境庁）が実施される運びとなる。

平成2年度までの物理化学的性状測定対象物質153物質のうち、環境調査実施対象物質は75物質（49.0%）であった。

5. 環境運命予測手法

化学物質の環境運命予測モデルを作成するにあたっては、複雑なモデルを作成することは難しくないが、適用する範囲内でどこが重要な点であるかを知り、できるだけ簡略化に努めることが、実際にそのモデルを用いて予測を行う面から重要である。一般的には、平衡論モデルを用い、対象とする環境要素としては大気圏、水圏、土圏（土壌、底質、懸濁粒子を含む）、生物圏の4つの要素から構成されていることが前提となっている。

平衡論モデルは、その推算が比較的簡単にできるヘンリー則定数、土壌吸着平衡定数及び生物濃縮係数のような分配平衡定数から化学物質の評価環境中での分布をスクリーニング的に評価するモデルのことである。したがって、迅速な運命予測

が可能であり、またその点が平衡論モデルの最大の長所であるといえる。それ故、通常は化学物質の水溶解度、オクタノール/水分配係数及び蒸気圧等の基本的な物理化学的性状パラメータから推算される分配平衡定数を用いて各環境要素（水圏、土圏、大気圏）への分布を予測する。もちろん、精度の高い分配平衡定数を使用することは、より実際に近い分布比が導かれるのであろうが、平衡論モデルの性格上、この点はそれほど重要ではないといわれている。この様なモデルで考慮する各環境要素間の分配平衡定数及び各環境要素内の変換プロセス（分解、酸化等）を図-1（出典：化学物質と環境、昭和57年度版、p186）に示す。また、図-1において必要なパラメータを整備するための手順を図-2（出典：化学物質と環境、昭和58年度版、p181）に示す。このパラメータの中で生物濃縮係数の測定法については、「化審法」体系中の「新規化学物質に係る試験の方法について」で示されている。

6. 環境運命予測に必要な分配平衡定数等の予測法

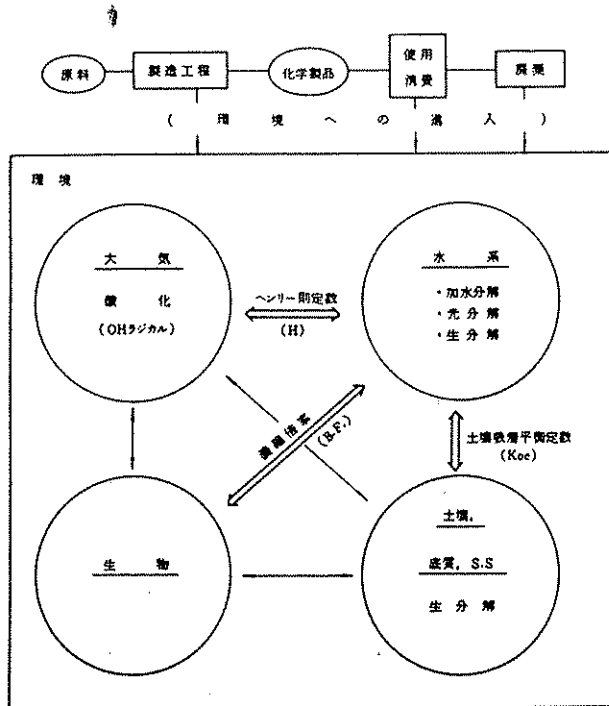


図-1 環境運命予測モデルで考慮する分配平衡定数及び変換プロセス

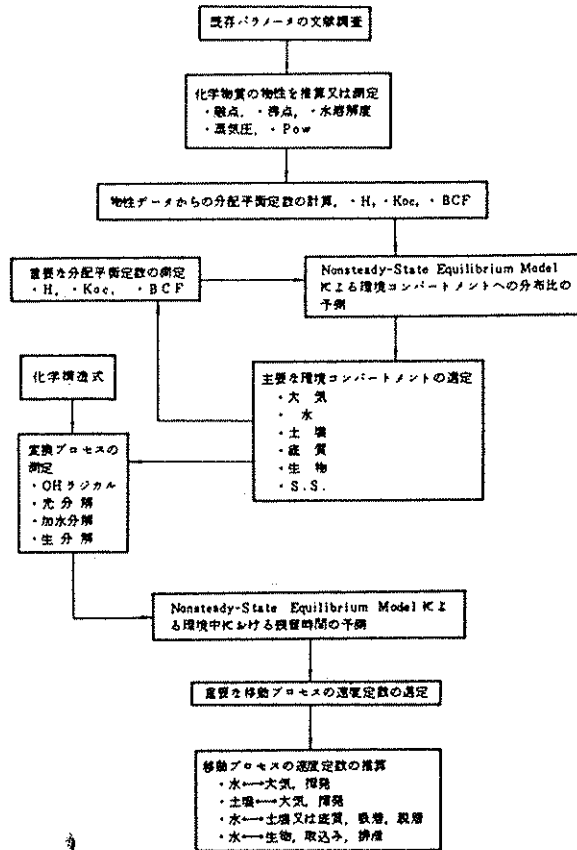


図-2 環境運命予測モデルにおけるパラメータ整備のための手順

ここでは、5. 環境運命予測手法の図-2に示したように、融点、沸点、水溶解度、オクタノール/水分配係数、蒸気圧などの物理化学的性状パラメータを用いて、ヘンリー則定数、土壌吸着平衡定数、生物濃縮係数などの分配平衡定数パラメータを予測あるいは計算する場合の例を示す。

物理化学的性状パラメータのうちでも水溶解度は、環境における化学物質と水系との関係を決定する重要な因子であり、水が媒体となり、化学物質が他の環境要素へ移動する程度をその値からある程度知ることが可能である。化学物質の水溶解度は、オクタノール/水分配係数、土壌吸着平衡定数、生物濃縮係数とは負の相関関係があることが知られており、これらのパラメータ間の相関関係式を用いて水溶解度から他のパラメータを予測することができる。また、他のパラメータ（オク

タノール/水分配係数、土壌吸着平衡定数、生物濃縮係数等）を測定するには、化学物質の水溶液を調製する必要があり、その物質の水溶解度を文献あるいは実測によって求めておかなければならない。この点においても、水溶解度は最も基本的かつ重要なパラメータといえるものである。

6.1 水溶解度 (Sw) とオクタノール/水分配係数 (Pow) との関係

SwとPowとの相関関係の報告例は多く、その結果、高い相関が得られることが知られている。特に用いた化学物質の型が類似している場合には非常に高い相関が得られ、また融点を導入することによって強い相関が得られた物質も報告されている。この様に物質の型によるSwとPowの相互関係を一般化しておき、Swを実験的に測定し、

表-3 水溶解度 (Sw) とオクタノール/水分配係数 (Pow) との関係
(相関式 $\log Pow = a \cdot \log Sw + b$)

No.	提出者	a	b	n	r	Sw単位
1	Kenaga and Goring, 1979 ^(*)	-1.085	4.538	90	-0.86	mg/l
2	Mackay et al., 1980 ^(*)	-1.000	3.255	45	—	mol/m ³
3	Chiou and Schmedding, 1982 ^(**)	-0.862	0.710	36	-0.994	mol/l
4	Kenaga and Goring, 1979 ^(*)	-0.800	4.158	90	-0.86	mg/l

(n : 用いた化学物質の数, r : 相関係数)

この関係から Pow を計算によって求めることができる。最終的には、この Pow を用いて、相関関係が確認されている分配平衡定数パラメータ (土壌吸着平衡定数、生物濃縮係数等) を予測することが可能である。

この様な予測をするための第一歩として、Sw と Pow との相関式の主な例を表-3 に紹介する。

次いで、これらの相関式をもとに、既存データ (文献値あるいは実測値) と予測値との関連をみている。対象とする物質の型としては、環境調査実施物質に比較的多く選定されているアミン類 (ジ-n-ブチルアミン、ト-n-ブチルアミン (以上2物質、昭和61年度環境調査実施物質 (以下同じ))、アニリン、2, 3-キシリジン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、ジフェニルアミン (以上6物質、平成2年度)、トリエチルアミン、トリメチルアミン (以上2物質、平成3年度) の計10物質) が適当と思われるので、表-3 に示す相関式を用いて図示した結果を図-3(1)~(3) (図中のNo.1~No.4 は、表-3 のNo.1~No.4 に対応) に示す。

図-3(1)~(3)をみると、これらのアミン類においては、log Sw が 図-3(1) (Swの単位がmg/l) では3.0~5.3、図-3(2) (Swの単位がmol/m³) では1.0~3.5及び図-3(3) (Swの単位がmol/l) では-2.0~0.5の範囲に入るアミン類で直線関係が認められるので、それぞれの範囲内で関係式を求めてみると表-4 のようになる。更に、これらの関係式を表-3 の各式と比較すると、No.3 (Chiou and Schmedding, 1982) の式とよく一致する。

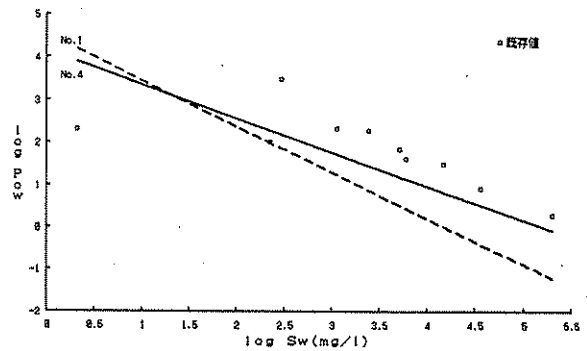


図-3(1) アミン類における水溶解度 (Sw) とオクタノール/水分配係数 (Pow) の既存データと予測値の比較 (Sw単位 : mg/l)

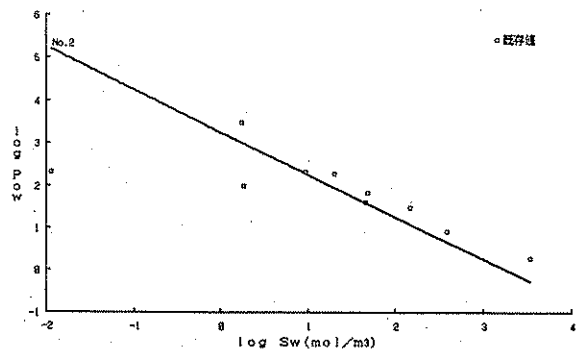


図-3(2) アミン類における水溶解度 (Sw) とオクタノール/水分配係数 (Pow) の既存データと予測値の比較 (Sw単位 : mol/m³)

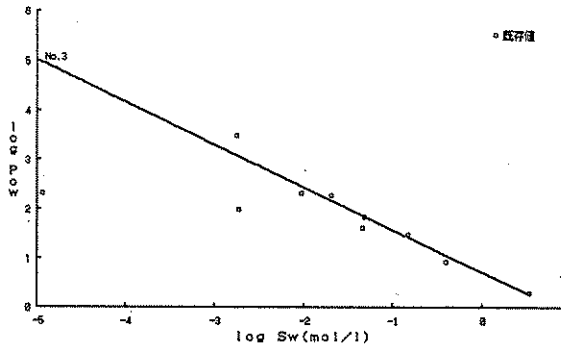


図-3(3) アミン類における水溶解度 (Sw) と オクタノール/水分配係数 (Pow) の既存 データと予測値の比較 (Sw単位: mol/l)

そこで、昭和63年度に2, 4, 6-トリメチル アニリン (分子量135.21) というアミン類につい てSw及びPowを測定しているのので、上記の関 係式及び相関式が適用できるかどうか確認して みると以下のようなのである。

その時の測定結果は、Sw=1830mg/l (13.5 mol/m³, 0.0135mol/l) 及び log Pow = 2.23であった。このSwの値から、表-4に示す 関係式及び表-3に示すNo.3の式を用いてlog Powを計算してみると、log Pow=2.22~2. 24 (関係式) 及び2.32 (No.3の式) となり非常 によく一致し、Powの測定にも特に問題がないこ とが確認された。

6.2 オクタノール/水分配係数 (Pow) と土 壌吸着平衡定数 (Koc) あるいは生物濃縮 係数 (BCF) との関係

Kocは、化学物質の水-土壌間の分配比を、 土壌中に含まれる有機炭素含有量に対する値とし て求めたものである。この値は、厳密な物理学的 意味では平衡定数とよぶことはできないが、環境 中での水と土壌、水と底質及び懸濁粒子との分配 平衡の概略値を知る事のできる因子であり、Pow との間に正の相関があることが知られている。

また、環境中における生物学的な活動のパラメー タの1つであるBCFを説明するためにはPow を使うのが一般的である。すなわち、Powのオ

クタノール相を生物における脂質として、水相を 河川や海水などの環境要素に対応するものとして 考えることができる。更に、水中における化学物 質のBCFを実験的に求めることは非常に重要な ことであるが、膨大な作業を必要とし、かつ正確 な値を得ることが困難であるといわれている。そ こで、Powを求めてこれからBCFを予測する ことにより、環境における化学物質の挙動の一部 を知る手がかりを得ることができる。

以下には、PowをもとにKocあるいはBC Fを予測した例を示す。

表-4 既存データから求めた水溶解度(Sw) とオクタノール/水分配係数(Pow)との関係 (相関式 log Pow = a · log Sw + b)

Sw単位	Sw範囲	a	b	n	r
mg/l	3.0~5.3	-0.956	5.340	7	-0.988
mol/m ³	1.0~3.5	-0.836	3.182	7	-0.985
mol/l	-2.0~0.5	-0.836	0.674	7	-0.985

(n: 用いた化学物質の数、r: 相関係数)

表-5 オクタノール/水分配係数(Pow)と 土壌吸着平衡定数(Koc)との関係 (相関式 log Koc = a · log Pow + b)

No.	提出者	a	b	n	r
1	Kenaga and Goring, 1979 ⁴²⁾	0.736	0.788	45	0.86
2	Kenaga and Goring, 1979 ⁴²⁾	0.544	1.377	—	—

(n: 用いた化学物質の数、r: 相関係数)

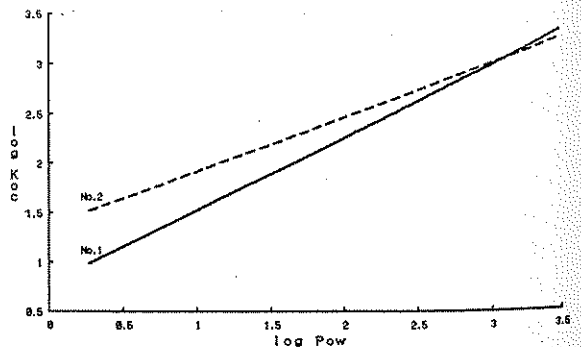


図-4 アミン類におけるオクタノール/水分配 係数(Pow)と土壌吸着平衡定数(Koc)との関係

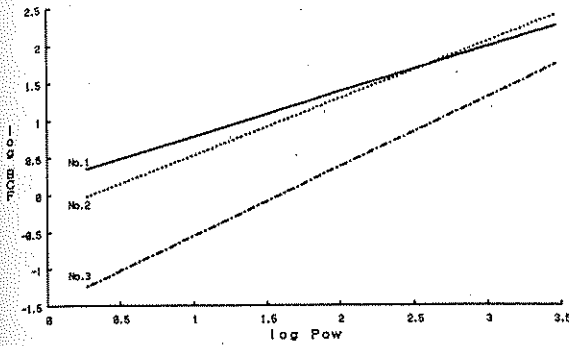


図-5 アミン類におけるオクタノール/水分分配係数(Pow)と生物濃縮係数(BCF)との関係

表-6 オクタノール/水分分配係数(Pow)と生物濃縮係数(BCF)との関係
(相関式 $\log BCF = a \cdot \log Pow + b$)

No.	提出者	a	b	n	r
1	Davies and Bobbs ¹¹⁾	0.597	0.188	31	0.748
2	Veith et al., 1980 ¹²⁾	0.76	-0.23	84	0.907
3	Kenaga and Goring, 1979 ¹³⁾	0.935	-1.495	26	0.87

(n: 用いた化学物質の数, r: 相関係数)

表-5には、PowとKocとの相関式の主な例を紹介する。また、表-5に示す相関式を用いてアミン類(10物質)における予測値を計算した結果を図-4(図中のNo.1、No.2は、表-5のNo.1、No.2に対応)に示す。

同様に表-6には、PowとBCFとの相関式の主な例を紹介し、アミン類における予測値を計算した結果を図-5(図中のNo.1~No.3は、表-6のNo.1~No.3に対応)に示す。

6.3 蒸気圧(Ps)とヘンリー則定数(H)の関係

ここでは、平衡論モデルにおいて必要なパラメータの1つであるHについて簡単に説明し、Psを用いて計算した結果を以下に示す。

揮発性の溶質を含む希薄溶液が気相と平衡にあるときは、溶質の気相の分圧と液相の濃度とは比例する(ヘンリーの法則)。このときの比例定数をヘンリー則定数という。水-大気系を考えると、Hは大気相と水相との分配平衡定数であるといえ、この値が大きいほど化学物質は水中から容易に大気中に揮散することになる。

Hは、Ps(mmHg)、分子量Mw(g/mol)、温度T(K)、Sw(mg/l)と次のような関係にある(Dillingの式)。

$$H = (16.04 \times Mw \times Ps) / (T \times Sw)$$

Psは、実測値を用いるか、Antoineの式を用いて計算により求める方法が一般的である。Antoineの式は、次のように表される(A、B及びCはその物質固有の定数)。

$$\log Ps = A - B / (C + t (^{\circ}C))$$

これらの関係式を用いて、アミン類におけるHを計算した場合の結果を表-7(Psの計算)及び表-8に示す。これら結果のうち2、3-キシリジンと2、4、6-トリメチルアニリンについては、Psとして昭和63年度に測定した値(それぞれ1.22Pa及び1.07Pa(20°C))を用い、その他の物質については、Antoineの式から求めた。なお、ジ-n-ブチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ジフェニルアミンの3物質については、Psの測定値ならびにAntoineの式の定数項がなかったため計算できなかった。

表-7 アミン類における蒸気圧(Ps)の計算値
(Antoineの式 $\log Ps = A - B / (C + t (^{\circ}C))$)

項目	A	B	C	t(°C)	log Ps	Ps(mmHg)
トリメチルアミン	7.01174	1014.2	249.1	20	3.16	1440
トリエチルアミン	6.8264	1161.4	205.0	20	1.66	46.2
ピペリン	7.25375	1684.35	201.175	20	-0.362	0.435
N-エチルピペリン	7.22584	1728.17	202.0	20	-0.559	0.276
N-プロピルピペリン	7.20621	1751.43	200.0	20	-0.755	0.176
N,N-ジエチルピペリン	7.12954	1675.84	201.0	20	-0.453	0.352

表-8 アミン類におけるヘンリー則定数(H)の計算値
(Dillingの式 $H = (16.04 \times Mw \times Ps) / (T \times Sw)$)

項目	Mw(g/mol)	Ps(mmHg)	Sw(mg/l)	t(°C)	T(K)	H
トリメチルアミン	59.11	1440	200000	20	293.15	0.0233
トリエチルアミン	101.22	46.2	15000	20	293.15	0.0171
ピペリン	93.12	0.435	56600	20	293.15	0.0000605
N-エチルピペリン	107.15	0.276	5230	20	293.15	0.000310
N-プロピルピペリン	121.18	0.176	2470	20	293.15	0.000472
N,N-ジエチルピペリン	121.18	0.352	1130	20	293.15	0.00207
2,3-キシリジン	121.18	0.00915	228	20	293.15	0.000266
2,4,6-トリメチルアニリン	135.21	0.00003	1870	20	293.15	0.0000324

7. おわりに

以上は、昭和61年度から平成5年度までの化学物質における物理化学的性状データのほんの一部ではあるが、整理を行ったものである。実際に行ってみて感じたことは、1つの物質の測定データの妥当性をみるためには、構造の似た物質の既存データを多数収集しなければならず、それに適したデータベース等の有効利用を考えさせられた。しかも、その結果が実用に耐え得るものなのか、不明な点もあるように思われる。反面、その様なデータでも、化学物質の環境運命予測の分配平衡定数パラメータを予測するための基礎的なパラメータとして利用され、環境調査の対象物質として選定されたものがその50%近くに達しているということは、それなりに寄与していると思われる。

謝 辞

本報告の内容は、環境庁企画調査局環境保健部保健調査室の委託を受けて行われたものである。本報告をまとめるにあたり、日頃からご指導をいただいた環境庁企画調整局環境保健部保健調査室の各位に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 環境庁保健調査室：化学物質と環境，昭和57年度版～平成5年度版
- 2) 財団法人日本環境衛生センター：大気中化学物質等検討調査（物理化学的性状試験）報告書，昭和61年度版～平成5年度版
- 3) 財団法人日本環境協会：化学物質環境運命予

測手法の現状と課題，昭和61年3月

- 4) Karel Verschueren : Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, Second Edition
- 5) 化学工学協会編（丸善）：化学工学便覧，改訂四版
- 6) 有機合成化学協会編（講談社）：有機化合物辞典，1985年11月
- 7) Lange : Handbook of Chemistry, Revised Ten Edition
- 8) Kenaga E. E. and Goring A. I. : Relationship Between Water Solubility, Soil Sorption, Octanol-Water Partitioning and Concentration of Chemicals in Biota, In Aquatic Toxicology edited by Marking L. L., et al., ASTM STP, 667, (1979)
- 9) Mackay D., Bobra A., Shiu W. Y. and Yalkowsky S. H. : Relationships Between Aqueous Solubility and Octanol-Water Partition Coefficients, Chemosphere, 9. 701 (1980)
- 10) Chiou C. T. and Schmedding D. W. : Partitioning of Organic Compounds in Octanol-Water System, Environ. Sci. & Tech., 16.4. (1982)
- 11) Neely WB, Branson DR, Blau GE : Partition coefficient to measure bioconcentration potential of organic chemicals in fish, Environ. Sci. & Tech., 8. 113. (1974)
- 12) EPA Chemical Fate Test Guideline : Partition Coefficient (n-Octanol/Water), EPA 560/6-82-003, CG1400, CS1400, (1982)