

京都大学	博士 (工 学)	氏名	花 本 征 也
論文題目	確率論的モデルと現地調査とに基づく河川流下過程における医薬品類の光分解に関する研究		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、現地調査と解析的手法に基づき、河川流下過程における医薬品類の光分解効果を評価する手法を検討したものであって、8章からなっている。</p> <p>第1章は序論であり、本研究の位置づけ、研究目的と本論文の構成について述べている。</p> <p>第2章は、本研究の背景を詳細に示すとともに、先行研究と比較することで本研究の新規性と有用性を示している。</p> <p>第3章は、水環境中での化学物質の光分解を評価するためのツールとして、太陽光強度の変動を時間単位で組み込んだ確率論的モデル（光分解モデル）を、琵琶湖・淀川水系中流域を対象に構築している。汎用性の高い確率論的河川モデルである GREAT-ER を参考にして、対象流域の地理的情報とともに、河川区間の濃度予測式に化学物質の光分解速度に影響を与える因子を新たに組み込んでいる。化学物質の決定因子を確率分布あるいは定数で与え、太陽光強度に関しては1時間ごとに確率分布を設定している。モデルの計算フローは、モンテカルロ法に2重ループを適用して、日内変動と日間変動とを区別して評価する計算手法を用いている。</p> <p>第4章は、光分解モデルに必要となる化学物質の光分解パラメータ把握のための実験を行っている。また、対象流域において光分解以外の減衰因子である生分解や吸着の寄与を受けにくい物質の抽出を行うため、生分解性や吸着性についても実験を行っている。光分解実験の結果、減衰速度が1次反応に従う20物質に対して、モル吸光係数と量子収率を算出している。生分解実験と吸着実験の結果、河川での化学物質の減衰速度に生分解の寄与が低いと考えられる物質は47、底質への吸着の寄与が低いと考えられる物質は33であった。このことから、光分解以外の減衰因子の寄与が低い物質は28であり、その中で光分解性が明らかに認められた物質は9であった。</p> <p>第5章は、流域から河川に排出される負荷量に対する下流地点への到達負荷量の割合である流達性を把握するため、琵琶湖・淀川水系で、広域実態調査、季節変動調査、日内変動調査を行っている。桂川、山科川、宇治川、淀川での現地調査結果から、河川での医薬品類の流達性を把握している。減衰が認められない物質が多く存在したが、ketoprofen や furosemide など高い光分解性をもつ物質や azithromycin など底質への高い吸着性をもつ物質は、明確な減衰が認められた。光分解性が高く、生分解性や底質への吸着性が低い ketoprofen、 furosemide、 diclofenac は、桂川区間では流達性の時間変動が明確に認められ、日中は大きく減衰したが、夜間は減衰がほとんどなかった。</p> <p>第6章は、第4章、第5章で得られた知見をもとに、第3章で構築した光分解モデルの検証と感度分析を行っている。桂川区間において、ketoprofen、 furosemide、 diclofenac は、光分解モデルを用いた流達性の予測値と現地河川調査での実測値が一致したことから、開発した光分解モデルの妥当性が検証された。また太陽光強度の時間変動を考慮しない既存モデルにより予測される流達性と、開発した光分解モデルにより予測さ</p>			

京都大学	博士 (工 学)	氏名	花 本 征 也
<p>れる流達性とを桂川区間で比較した結果、既存モデルでは現地観測された夜間の流達性の上昇が捕らえられず、河川での化学物質濃度の上昇を再現できないことが明らかとなった。このことから、本研究で開発した光分解モデルの有用性が示された。</p> <p>第 7 章は、光分解モデルの国内外の河川への適用性について検討を行うとともに、より広大な流域を想定して流下時間を変動させたシミュレーションを行い、光分解モデルの必要性を評価している。琵琶湖・淀川水系中流域の調査対象の全ての河川区間と英国テムズ川中流域の本川および支流であるリトルモア川区間での流達性を比較している。この結果、琵琶湖・淀川水系中流域の調査対象の全ての河川区間で、ketoprofen の流達性は、モデルでの予測値と実測値が一致した。テムズ川流域では、リトルモア川区間では、現地の植生状況に合致するよう遮光率を適切に選択することで、ketoprofen の流達性は、モデルでの予測値と実測値が一致した。またテムズ川本川区間では furosemide と diclofenac の減衰は、モデルの予測値と実測値とも見られない結果となり、傾向が一致した。このことから、本研究で開発した光分解モデルは、桂川区間以外の河川でも適用可能であることが明らかとなった。</p> <p>第 8 章は、本研究の結論である。</p>			

氏名	花本征也
----	------

(論文審査の結果の要旨)

水環境中に存在する医薬品類がヒトや水生生態へ与えるリスク評価を行う必要性が高まっており、水環境中濃度の時空間的変動の予測が必要である。本研究は、現地調査と解析的手法に基づき、河川流下過程における医薬品類の光分解効果を評価する手法を検討したものであり、得られた結果は以下のとおりである。

1. 太陽光強度の観測値に対して確率分布を設定することで、光分解の時間的変動を組み込んだ確率論的モデルを構築し、日内変動と日間変動を区別する2重ループを導入した2次元モンテカルロ法による河川での化学物質の光分解モデルを開発した。
2. 淀川水系での現地調査によって河川での医薬品類濃度の日内変動、日間変動、季節変動を詳細に把握し、河川での流下過程での残留率である流達性を57物質について把握した。流達性の低い物質の多くが、光分解性の高い医薬品類であることを明らかにするとともに、これらの水中濃度が太陽光強度の変動に伴い日内に大きく変動することを明らかにした。
3. 光分解性の大きな20物質の量子収率とモル吸光係数を実験的に把握し、河川の流下過程での光分解をモデル化して得られた流達性の予測値と現地調査による実測値を淀川水系で比較した結果、両者が良く一致することを明らかにした。
4. 英国テムズ川流域で現地調査を実施し、医薬品類の存在実態を把握するとともに、光分解性の大きな物質を対象に光分解モデルを適用した結果、現地の植生状況に合致する遮光率を選択することにより、流達性の実測値と予測値が一致することを明らかにした。
5. 開発した光分解モデルから、光分解速度の日内変動を考慮せず、昼間の光分解速度をもとに予測する既存の確率論的モデルでは、夜間の医薬品類濃度の上昇を捕らえられず、環境リスクを低く見積もる恐れがあることを明らかにした。

以上、本論文は、河川流下過程において生じる医薬品類の光分解を現地調査し、モデル化し、河川での医薬品類の光分解性を評価する方法を提案したものであり、本論文で得られた成果は、水環境管理に貢献するものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成25年2月8日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行い、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。