

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

2013 年

花本 征也

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

目 次

第1章 序論

1.1 緒言	1
1.1.1 はじめに	1
1.1.2 太陽光が及ぼす影響とその時間変動特性	1
1.2 本研究の背景	1
1.3 本研究の目的と内容	2
1.4 医薬品類のモデル検証物質としての適合性	3
1.5 本論文の構成	3
参考文献	4

第2章 本研究の背景と位置づけ

2.1 水環境中における化学物質のリスク評価に関する問題点	6
2.1.1 水環境中に存在する化学物質とリスク評価の必要性	6
2.1.2 化学物質の水環境中濃度を確率論的に評価する必要性	6
2.1.3 水環境中濃度の確率論的評価における問題点	7
2.1.3.1 水環境中濃度の確率分布の分類	7
2.1.3.2 水環境中濃度の確率論的評価手法とその問題点	8
2.1.3.3 既存モデルによる光分解の時間的変動の考慮可能性	9
2.1.3.3.1 確率論的モデル	9
2.1.3.3.2 決定論的モデル	10
2.2 太陽光による化学物質の光分解反応の原理と研究動向	10
2.2.1 反応の原理と特徴	10
2.2.1.1 直接光分解と間接光分解	10
2.2.1.2 光分解速度に寄与する因子	11
2.2.1.3 太陽光強度の時間的変動に寄与する因子	11
2.2.2 当該分野の研究動向	14
2.2.2.1 化学物質の光分解性と分解経路	14
2.2.2.2 水環境中における光分解速度	14
2.2.2.3 水環境中において生じる光分解の時間的変動	15
2.2.2.4 水環境中において生じる光分解の実態	15

2.3 本研究の位置づけ	16
2.3.1 本研究の新規性	16
2.3.2 本研究の有用性	16
2.3.3 本研究の応用性	17
2.4 まとめ	17
参考文献	18

第3章 太陽光強度の変動を高時間解像度で組み込んだ流域モデル(光分解モデル)の構築

3.1 対象物質と対象流域	22
3.2 河川網と負荷源の設定	23
3.3 河川網の分割による区画の設定	25
3.4 区画内における濃度推定式の設定	26
3.5 計算手順の設定	29
3.5.1 既存の確率論的モデルの計算手順	29
3.5.2 本モデルの計算手順	30
3.6 濃度決定因子の設定	32
3.6.1 確率分布の設定方法と検証方法	32
3.6.1.1 確率分布の設定方法	32
3.6.1.2 確率分布の検証方法	33
3.6.2 太陽光強度に関連する因子の設定	33
3.6.3 水理学的因子の設定	37
3.6.4 反射率、遮断率、水中透過距離の設定	41
3.6.4.1 直達光と散乱光	41
3.6.4.2 各因子の設定	42
3.6.5 河川水の吸光係数の設定	43
3.6.5.1 分析方法	44
3.6.5.2 調査方法	45
3.6.5.3 調査結果	45
3.6.5.4 河川水の吸光係数の設定方法	45
3.6.6 その他の因子の設定	46
3.6.7 因子間における従属性の設定	46
3.7 モデル計算に用いたソフトウェア	47
3.8 まとめ	48
参考文献	49

第4章 医薬品類の光分解性の把握と光分解以外の減衰因子の寄与を受けにくい物質の抽

出

4.1 対象物質とその分析方法	51
4.1.1 対象物質	51
4.1.2 分析方法	51
4.2 対象とする減衰因子	51
4.3 実験方法	53
4.3.1 光分解に関するパラメータの把握	53
4.3.1.1 太陽光照射実験	53
4.3.1.2 モル吸光係数	55
4.3.1.3 量子収率	56
4.3.1.4 光分解速度の水温依存性	57
4.3.1.5 光分解速度の pH 依存性	58
4.3.2 光分解以外の減衰因子の寄与を受けにくい医薬品類の抽出	59
4.3.2.1 間接光分解	59
4.3.2.2 生分解	60
4.3.2.3 底質への吸着	63
4.4 実験結果	65
4.4.1 光分解に関するパラメータの把握	65
4.4.2 光分解以外の減衰因子の寄与を受けにくい医薬品類の抽出	68
4.4.2.1 間接光分解	68
4.4.2.2 生分解	69
4.4.2.3 底質への吸着	74
4.4.2.4 光分解以外の減衰因子の寄与を受けにくい医薬品類	77
4.5 まとめ	78
参考文献	79

第5章 琵琶湖・淀川水系中流域における医薬品類の排出負荷量と流達性の把握

5.1 対象物質とその分析方法	81
5.2 調査方法	81
5.2.1 調査概要	81
5.2.1.1 広域実態調査の概要	82
5.2.1.2 季節変動調査の概要	82
5.2.1.3 日内変動調査の概要	83
5.2.2 流量の推定方法	83
5.2.3 結果の解析方法	84

5.2.3.1 負荷量の算出方法	84
5.2.3.2 河川区間の設定と流達性の推定方法	84
5.3 調査結果	87
5.3.1 対象流域における医薬品類の存在濃度	87
5.3.2 対象流域における医薬品類の排出負荷量	92
5.3.2.1 空間的分布	92
5.3.2.2 時間的変動	94
5.3.3 対象流域における医薬品類の流達性	98
5.3.3.1 空間的分布	98
5.3.3.1.1 桂川区間	98
5.3.3.1.2 淀川区間	98
5.3.3.1.3 西高瀬川区間	100
5.3.3.1.4 山科川区間	100
5.3.3.1.5 全区間	101
5.3.3.1.6 河川区間による流達性の違い	102
5.3.3.2 時間的変動	103
5.3.3.2.1 日内変動	104
5.3.3.2.2 季節変動	108
5.3.3.3 不確実性	108
5.3.3.4 固液分配比との比較	109
5.4 まとめ	110
参考文献	112

第6章 桂川における光分解モデルの検証と感度分析

6.1 桂川における光分解モデルの検証	114
6.1.1 方法	114
6.1.1.1 対象物質	114
6.1.1.2 対象河川区間	114
6.1.1.3 検証方法	114
6.1.1.4 モデルへの入力値	114
6.1.1.5 負荷源の排出負荷量の設定	115
6.1.2 結果	116
6.1.2.1 日内変動の比較	116
6.1.2.2 瞬間値の比較	118
6.1.2.3 確率分布の比較	120
6.2 桂川における光分解モデルの感度分析	122

6.2.1 方法	122
6.2.2 結果	123
6.3 まとめ	125
参考文献	126

第7章 光分解モデルの国内外の河川への適用性の検討と

より広大な流域を想定したシミュレーションによる光分解モデルの必要性評価

7.1 琵琶湖・淀川水系における光分解モデルの適用性の検討	127
7.1.1 方法	127
7.1.2 結果	127
7.1.2.1 西高瀬川区間	127
7.1.2.2 山科川区間	130
7.1.2.3 全区間	131
7.2 テムズ川水系における光分解モデルの適用性の検討	132
7.2.1 テムズ川水系と対象とする河川区間	132
7.2.2 現地調査	132
7.2.2.1 方法	132
7.2.2.1.1 対象物質とその分析方法	132
7.2.2.1.2 調査方法	132
7.2.2.1.3 解析方法	134
7.2.2.2 結果	134
7.2.2.2.1 測定濃度	134
7.2.2.2.2 流達性	135
7.2.3 光分解モデルの適用性の検討	138
7.2.3.1 方法	138
7.2.3.2 結果	138
7.3 より広大な流域を想定したシミュレーションによる本モデルの必要性評価	140
7.3.1 方法	140
7.3.1.1 対象物質	140
7.3.1.2 対象河川区間	141
7.3.1.3 モデルへの入力値	141
7.3.2 結果	142
7.4 まとめ	144
参考文献	146

第8章 結論

8.1 本研究で得られた成果	148
8.1.1 太陽光強度の変動を高時間解像度で組み込んだ流域モデルの構築 (内容①)	148
8.1.2 医薬品類の光分解性の把握 (内容②)	149
8.1.3 琵琶湖・淀川水系中流域における医薬品類の排出負荷量の把握 (内容③)	149
8.1.4 琵琶湖・淀川水系中流域における医薬品類の流達性の把握 (内容④)	150
8.1.5 光分解以外の減衰因子の寄与を受けにくい医薬品類の抽出 (内容⑤)	150
8.1.6 桂川における光分解モデルの検証 (内容⑥)	151
8.1.7 桂川における光分解モデルの感度分析 (内容⑦)	151
8.1.8 光分解モデルの国内外の河川への適用性の検討 (内容⑧)	152
8.1.9 より広大な流域を想定したシミュレーションによる光分解モデルの必要性評価 (内容⑨)	153
8.2 特に重要な成果とその新規性、有用性	153
8.3 光分解性の高い化学物質のリスク評価手法に関する提言	154
8.4 残された課題	154
8.5 将来の展望	155
8.5.2.1 光分解の分解生成物の濃度予測手法の確立	155
8.5.2.2 光分解モデルの化学物質以外の項目への適用性の検討	155
8.5.2.3 化学物質の自然浄化作用のモデル化	155
参考文献	156

謝辞

第 1 章 序論

1.1 緒言

1.1.1 はじめに

近年のわれわれの生活と切っても切り離せないものの 1 つにコンビニエンスストアがあると実感している人も多いのではないだろうか。私も実験や論文執筆の合間に、よく研究室の近くにあるセブンイレブンを利用している。このコンビニエンスストア、現在でこそ、24 時間営業の店舗がほとんどであるが、セブンイレブンは設立当初、その名の通り、午前 7 時から午後 11 時までの営業であった。コンビニエンスストアは便利さを追求した小売販売店であり、われわれは就寝時以外ではいつでも利用する可能性があるため、この午前 7 時から午後 11 時という営業時間は、1 日 24 時間のうち、われわれの活動がこの時間帯に偏っていることを象徴していると考えられる。では、このようなわれわれの生活リズムを生み出しているものは一体何なのであろうか。その答えは太陽光強度の変動である。

1.1.2 太陽光が及ぼす影響とその時間変動特性

およそ 46 億年前、太陽系の惑星として地球が誕生した。太陽から約 1 億 5000 万 km 離れたところに位置する地球であるが、太陽が発する莫大なエネルギーを常に太陽光という形で享受している。しかし、地軸を中心とした地球の自転が、われわれの生活圏に太陽光が到達する時間帯と到達しない時間帯とを生み出しており、これがわれわれの生活リズムの根底を形成している。生活リズムだけではない。太陽光は地球上の生物や物質に対して様々な影響を及ぼしており、水環境中においても有害化学物質¹⁾、病原微生物²⁾、藻類³⁾などの動態に対して重要な役割を担っているが、地球の自転運動はこれらの反応にも、太陽光を受けて反応が活発になる時間帯と太陽光を受けずに反応が停止する時間帯とを生み出している。このように、太陽光に起因する反応は、24 時間という短い周期で極めて大きな時間的変動を示す⁴⁾。また、地球上で観測される太陽光強度は、地球の自転運動の他にも、地球の公転運動、天候、オゾン層厚など様々な要因によって変動する⁴⁾。従って、太陽光に起因する反応は、極めて大きな変動を示す日内変動に加えて、日間変動や季節変動も示すこととなる。

1.2 本研究の背景

これまで、医薬品、化粧品、界面活性剤、有機フッ素化合物、臭素系難燃剤など様々な化学物質が下水処理場などを介して水環境中に排出されていることが分かってきた。これらの化学物質の中には、水生生物やヒトに対して毒性を持つものが存在するため、毒性と水環境中濃度からリスクを評価することが必要とされている⁵⁾。ただし、水環境中における化学物質の濃度は時空間的に変動するため、リスクの上昇をとらえるためには、濃度決定因子の時空間的変動をとらえて濃度を確率論的に評価することが必要であり⁶⁾、これには、

十分な知見が得られていない物質に対しても適用可能であることから、Geography-referenced Regional Exposure Assessment Tool for European Rivers (GREAT-ER) などの確率論的モデルが汎用されている⁷⁾。化学物質の水環境中濃度に寄与する主な因子としては、使用量、下水処理場における除去率、環境中における浄化作用（以下、これを自然浄化作用とする）、河川流量が挙げられるが、既存の確率論的モデルでは、自然浄化作用の時間的変動が濃度の確率分布に反映されておらず⁷⁾、リスクの上昇をとらえられていない可能性がある。自然浄化作用の中でも、太陽光による光分解は時間的変動が大きく、特に、昼夜を生み出す日内変動の影響は極めて大きい⁴⁾が、既存の確率論的モデルでは、光分解速度の年平均値や月平均値を用いて光分解が評価されており⁸⁾、光分解性が高い化学物質のリスクの上昇をとらえられていないと考えられるため、太陽光による光分解の時間的変動を水環境中濃度の確率分布に反映させる必要がある。また、このような推定手法が正しいかどうかの判断には実態が必要となるが、河川流下過程において生じる化学物質の光分解の実態はほとんど得られていない。

1.3 本研究の目的と内容

これらのことから、本研究では、以下のように目的を設定した。

「確率論的モデルと現地調査とに基づく

光分解の時間的変動を考慮した医薬品類の濃度予測手法の開発」

このような目的を達成するため、本研究では、まず、①太陽光強度の変動を高時間解像度で組み込んだ確率論的モデル（以下、これを光分解モデルとする）を琵琶湖・淀川水系の中流域において構築した。次に、光分解モデルの検証を行うため、医薬品や化粧品など我々が日常的に使用している化学物質（以下、これを医薬品類とよぶ）約 60 物質を対象とし、本モデルの計算に必要となる知見の収集を目的として、②光分解に関するパラメータの把握と、③対象流域における排出負荷量の把握を行った。また、モデル検証に用いる実測値の収集を目的として、④対象流域における医薬品類の流達性を把握した。本モデルは光分解以外の減衰因子に関しては時間的変動の考慮が出来ていないが、環境中では生分解や吸着などの減衰因子も同時に寄与するため、本モデルの検証物質は、光分解以外の減衰因子の寄与を受けにくいことが望ましい。そこで、医薬品類の生分解性や吸着性について把握を行い、⑤対象流域において光分解以外の減衰因子の寄与を受けにくい物質の抽出を行った。そして、これらの知見を用いて、対象流域の桂川において光分解モデルの⑥検証と⑦感度分析を行った。また、⑧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った。最後に、⑨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、本モデルの必要性を評価した。なお、本章の 1.5 において、本論文の各章における研究内容を説明するため、研究内容に ID 番号として①～⑨を割り振っている。

このように、本研究は、確率論的モデルと現地調査とに基づき、河川流下過程において生じる光分解の時間的変動を医薬品類の濃度の確率分布に反映させようとするものであり、

本研究により、光分解性の高い医薬品類に対して、リスク評価の精度が大幅に向上することが期待される。また、本評価手法の確立は、医薬品類のみならず、その他の化学物質、病原微生物、藻類の水環境中動態の推定にも有用な知見を提供すると考えられる。

1.4 医薬品類のモデル検証物質としての適合性

光分解性の高い物質を多く含むこと¹⁰⁾、一斉分析法が確立されており¹¹⁾、光分解以外の減衰因子の寄与を受けにくい物質の抽出を行いやすいこと、多くは人為起源物質である¹⁰⁾ため下水道普及率の高い流域では負荷源が限定されやすく現地調査を行いやすいことから、医薬品類は光分解モデルを検証するための物質として適していると考えられた。

1.5 本論文の構成

本論文の構成を図 1-1 に示す。

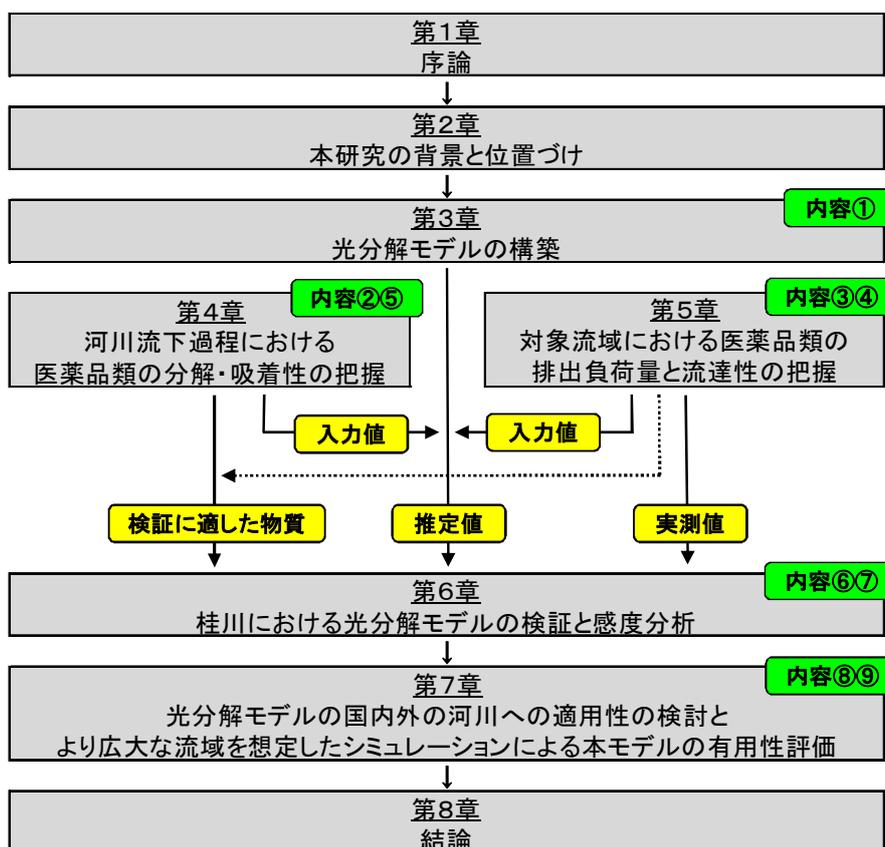


図 1-1 本論文の構成

まず、第 2 章で、本研究の背景をより詳細に示すとともに、本研究の目的・内容を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た。第 3 章では、太陽光強度の変動を高時間解像度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

域を対象にして構築した（内容①）。第4章では、ラボ実験を行い、本モデルの検証に必要な光分解に関するパラメータの把握を行う（内容②）とともに、生分解性や吸着性についても把握を行い、対象流域において光分解以外の減衰因子の寄与を受けにくい物質の抽出を行った（内容⑤）。第5章では、モデルの対象流域における医薬品類の排出負荷量（内容③）と流達性（内容④）を把握するため、広域実態調査、季節変動調査、日内変動調査を行った。第6章では、第4章、第5章で得られた医薬品類に関する知見を用いて、第3章で構築した光分解モデルの検証（内容⑥）と感度分析（内容⑦）を行った。第7章では、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った（内容⑧）。また、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、本モデルの必要性を評価した（内容⑨）。最後に、第8章で、本研究で得られた成果と今後の課題をまとめ、光分解性の高い化学物質のリスク評価手法に関する提言を行った。

参考文献

- 1) Matamoros, V., Duhec, A., Albaiges, J., Bayona, J. M., 2009, Photodegradation of Carbamazepine, Ibuprofen, Ketoprofen and 17 α -Ethinylestradiol in Fresh and Seawater, *Water Air Soil Pollut*, **196**, 161-168
- 2) UK Water Industry Research (UKWIR), Evaluation of T90 Decay Rates for a Range of Microorganisms Indicative of Sewage Contamination: Phase I - A Review of Documented Historical Laboratory-Based Studies and Field Applications, *UKWIR Report*, Ref No: 04/WW/11/9
- 3) 宗宮功, 津野洋, 1999, 「環境水質学」, コロナ社
- 4) 佐々木政子, 2006, 「絵とデータで読む太陽紫外線—太陽と賢く仲良くつきあう法—」, 独立行政法人国立環境研究所, http://www.cger.nies.go.jp/publications/report/m018/all_M018.pdf (Accessed: 2012/8/19)
- 5) 経済産業省, 2007, 「化学物質のリスク評価のためのガイドブック 実践編」, 経済産業省製造産業局化学物質管理課, http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/law/prtr/pdf/guidebook_jissen.pdf (Accessed: 2012/8/19)
- 6) 中西準子, 花井荘輔, 蒲生昌志, 吉田喜久雄, 2007, 「リスク評価の知恵袋シリーズ2 不確実性をどう扱うか —データの外挿と分布—」, 丸善株式会社
- 7) Feijtel, T., Boeije, G., Matthies, M., Young, A., Morris, G., Gandolfi, C., Hansen, B., Fox, K., Holt, M., Koch, V., Schroder, R., Cassani, G., Schowanek, D., Rosenblom, J. and Niessen, H., 1997, Development of a Geography-referenced Regional Exposure Assessment Tool for European Rivers – GREAT-ER Contribution to GREAT-ER#1, *Chemosphere*, **34** (11), 2351-2373
- 8) Robinson et al., 2007, Modeling the impact of direct phototransformation on predicted environmental concentrations (PECs) of propranolol hydrochloride in UK and US rivers, *Chemosphere*, **66**, 757-766

- 9) Exposure Analysis Modeling System (EXAMS): User Manual and System Documentation, United States Environmental Protection Agency (USEPA) HP, <http://www.epa.gov/ceampubl/swater/exams/exams2980406.html> (Accessed: 2012/11/15)
- 10) 花本征也、2010、淀川水系における医薬品類の存在実態と水環境中での挙動、*京都大学工学研究科都市環境工学専攻修士論文*
- 11) 小西千絵、宝輪勲、中田典秀、小森行也、鈴木穰、田中宏明、2006、水環境中医薬品の LC/MS/MS による一斉分析法の検討、*環境工学研究論文集*、43、73-82

第2章 本研究の背景と位置づけ

本章では、2.1 において、水環境中における化学物質のリスク評価に関する問題点を示し、2.2 において、太陽光による化学物質の光分解の原理と研究動向を示した。これらをもとに、2.3 において、本研究の新規性、有用性、応用性を示し、本研究の位置づけを行った。

2.1 水環境中における化学物質のリスク評価に関する問題点

2.1.1 水環境中に存在する化学物質とリスク評価の必要性

化学物質はわれわれの生活を便利で豊かなものにしてきているが、一方で、ヒトの健康や環境中の生物に対して悪影響を及ぼす可能性が指摘されている。

水環境中からは、著書「沈黙の春」¹⁾で生物濃縮の可能性が指摘され話題となったジクロロジフェニルトリクロロエタン（DDT）などの農薬を発端に、電気機器の絶縁油など様々な用途をもつポリ塩化ビフェニル（PCB）、焼却処理過程の副生成物であるダイオキシン類、家庭用洗剤や工業用洗浄剤の主成分である界面活性剤などの化学物質が検出されてきた。また、近年では、分析技術の進歩により μgL^{-1} ~ ngL^{-1} というごく微量の濃度でも検出が可能となったことから、ヒトや動物をケアするために使用される医薬品類、ヒトや動物の体から自然に排出されるエストロゲン類、工業製品の製造過程などで使用される有機フッ素化合物、工業製品に含まれる臭素系難燃剤、原油等の焼却過程の副生成物である多環芳香族炭化水素（PAHs）、消毒過程の副生物であるニトロソアミン類など、微量でも生態影響を与え得る化学物質について、水環境中からの検出事例が増えてきている。

このような水環境中に数多く存在する有害化学物質を適切に管理するため、水環境中に存在する化学物質のヒトや水生生物に対するリスクを評価することが必要とされている²⁾。

2.1.2 化学物質の水環境中濃度を確率論的に評価する必要性

化学物質のリスクは、化学物質が有する毒性と、水環境中における化学物質の存在濃度とを組み合わせることで評価されるが、水環境中濃度は時空間的に変動するため、濃度決定因子の時空間的変動をとらえて濃度を確率論的に評価し、濃度の上昇、すなわち、リスクの上昇を見逃さないようにする必要がある。リスク評価においても、従来は、簡単のために、実測濃度の最大値や簡易な数理モデルから一意的に得られた濃度を用いたリスク評価（決定論的リスク評価）を行うことが多かった^{3,4)}が、これでは実際の状況に即した判断をするには限界があることから、最近では、数理モデルによって得られた濃度の確率分布を用いたリスク評価（確率論的リスク評価）が増えてきている⁵⁻⁷⁾。このようなことから、濃度決定因子の時空間的変動をとらえて、濃度を確率論的に評価することが必要であると考えられる。なお、病原微生物では、濃度の確率分布を用いた定量的微生物リスク評価手法（Quantitative Microbial Risk Assessment1; QMRA）が既に確立されており、汎用されている⁸⁾。

2.1.3 水環境中濃度の確率論的評価における問題点

2.1.3.1 水環境中濃度の確率分布の分類

まず、水環境中濃度の確率分布の分類について説明する。水環境中濃度の確率分布には、①ある地点における濃度の時間的変動による確率分布、②ある流域における濃度の空間的変動による確率分布、③ある流域のある期間における濃度の時空間的変動を網羅した確率分布がある。①の例として、杉下ら⁹⁾が推定した淀川水系の枚方大橋における clarithromycin 濃度の時間的変動による確率分布を図 2-1 に、②の例として、Schwab ら¹⁰⁾が推定した低流量時のアメリカの 11 水系の上水取水点における cimetidine 濃度の空間的変動による確率分布を図 2-2 に示す。このように、必要に応じてこれらの確率分布が使い分けられている。

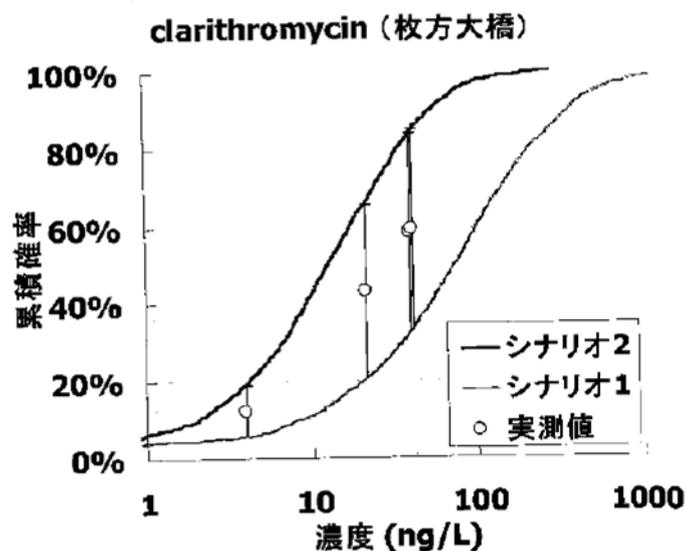


図 2-1 淀川水系の枚方大橋における clarithromycin 濃度の確率分布⁹⁾

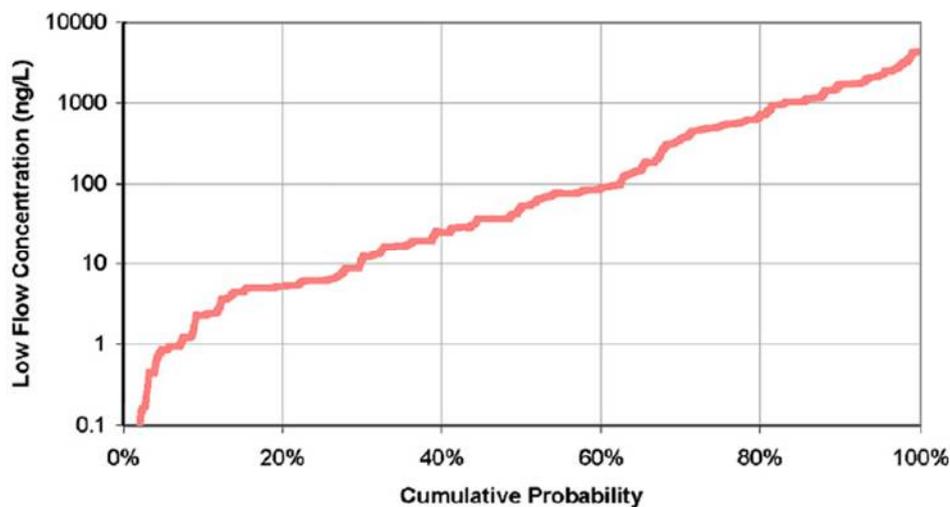


図 2-2 アメリカの 11 水系の上水取水点における低流量時の cimetidine 濃度の確率分布¹⁰⁾

また、これらの時空間的変動による確率分布に加えて、真値からのばらつき、すなわち不確実性による確率分布がある。実験や機器分析によって得られた値には、少なからず不確実性が含まれる。例えば、ある地点において得られた、年間を通じた濃度の実測値から算出した確率分布には、時間的変動と不確実性の両方の要素が含まれていることになる。従って、流域モデルにおいて、実測値から得られたパラメータによって計算を行う際には、不確実性を考慮した確率分布を入力することが望ましい。

2.1.3.2 水環境中濃度の確率論的評価手法とその問題点

十分な知見が得られていない物質に対しても適用可能であることから、水環境中濃度の確率論的評価手法には、Geography-referenced Regional Exposure Assessment Tool for European Rivers (GREAT-ER)やLow Flows 2000-Water Quality modeling eXtension (LF2000-WQX)などの確率論的モデルが汎用されている^{11,12)}。

これらの確率論的モデルでは、河川が物質拡散のない1次元の押出流れであり、河川水中における化学物質の減衰が1次反応に従うと仮定されており、式2-1の濃度決定因子に対して確率分布を設定し、モンテカルロ法という統計学的手法を用いることで、濃度の確率分布を算出している¹¹⁾。そして、このような計算が、下水処理場や支川等の負荷源の前後で分割された区画の上流から下流に向けて、区画ごとに行われる(図2-3)。決定因子の時間的変動や不確実性のためにアウトプットを一意的に予測することが出来ず、アウトプットを確率論的に評価する上述のようなモデルは、「確率論的モデル」と呼ばれている¹³⁾。

$$C_i = \frac{\{B \times P_i \times (1 - R) + L_{i-1}\} \times \exp(-k_{20} \times \theta^{T-20} \times t_i)}{Q_i} \quad (\text{式 2 - 1})$$

C_i : 区画(i)の下流端における濃度 (ng/L)

B : ヒト1人あたり1日あたりの排出量 (=原単位) (μ g/人/日)

P_i : 区画(i)に放流する下水処理場の処理人口 (人)

R : 下水処理場における除去率 (-)

L_i : 区画(i)の下流端における通過負荷量 (μ g/日)

k_{20} : 20°Cにおける自然浄化作用による濃度減衰速度定数 (hr^{-1})

θ : 水温依存係数 (-)

T : 水温 (°C)

t_i : 区画(i)における流下時間 (hr)

Q_i : 区画(i)の下流端における流量 ($\text{m}^3/\text{日}$)

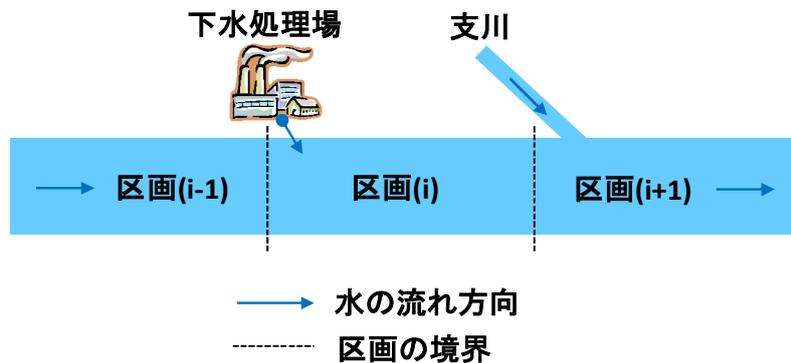


図 2-3 区画の分割方法

具体的には、濃度決定因子のうち、原単位 B と下水処理場における除去率 R に関しては、平均値、標準偏差、確率分布の分布形状（正規分布か対数正規分布か一様分布か）を入力することで時間的分布と不確実性のどちらか一方もしくは両方が考慮され、河川流量 Q_i と流下時間 t_i に関しては、組み込まれている水理学的モデルによって時間的分布が考慮されるという仕組みになっている。しかし、一方で、自然浄化作用による濃度減衰速度定数 k_{20} に関しては、確率分布が設定できないため、時間的変動や不確実性は考慮することが出来ない。自然浄化作用の 1 つである太陽光による光分解は、太陽光強度の変動により極めて大きな時間的変動を示すため（2.2.2.2 参照）、太陽光による光分解の時間的変動を水環境中濃度の確率分布に反映させる必要がある。

2.1.3.3 既存モデルによる光分解の時間的変動の考慮可能性

2.1.3.3.1 確率論的モデル

現状の確率論的モデルの計算方法では、水環境中における光分解を確率論的に評価することが出来ず、モデル構造そのものの改良が必要となる。これは、太陽光強度が昼に上昇して夜にゼロとなるという明確な日内変動を示し、区画(i)の太陽光強度と区画(i+1)の太陽光強度との間に従属性が生じるが、現状の確率論的モデルではこれを独立したものとしてしか計算できないためである。



図 2-4 仮想河川の概要

例えば、ある河川に対し、流下時間 1 時間の区画を 5 つ作り (図 2-4)、この 5 つの区画を化学物質が流下する過程で、太陽光が全く照射されない確率について考えるとする。日の出を 5 時 00 分、日の入りを 18 時 00 分とすると、5 つの区画を流下する合計 5 時間の間、太陽光が全く照射されないのは、図 2-4 の下水処理場から排出される時刻が、18 時 00 分から 24 時 00 分までの合計 6 時間の間であり、1 日のうち残りの 18 時間については少なからず太陽光が照射されることとなる。従って、太陽光強度が全く照射されない確率は 6 時間を 24 時間で除して 0.25 となる。次に、これを現状の確率論的モデルの計算手順に従って、上流から下流に向けて区画ごとに計算する。各区画を流下する 1 時間の中に太陽光が全く照射されない確率は、上述と同様の計算から、太陽光が全く照射されない 10 時間を 24 時間で除して 0.425 となる。ここから、式 1 の計算手順に従って 5 つの区画全てにおいて太陽光が全く照射されない確率を計算すると、0.425 の 5 乗で 0.01 となり、実際の確率である 0.25 よりも極めて小さい値をとってしまう。このように、水環境中における光分解を確率論的に評価するためには、区画間における太陽光強度の従属性を考慮した新たなモデル構造を考案する必要がある。

2.1.3.3.2 決定論的モデル

時系列に沿って計算を行う決定論的な流域モデルでは、United States Environmental Protection Agency (USEPA)が開発した Exposure Analysis Modeling System (EXAMS)¹⁴⁾や Hydrological Simulation Program FORTRAN (HSPF)など、光分解の時間的変動の考慮が可能な流域モデルが存在するが、このような流域モデルに対して光分解の確率論的評価という観点から検証を行った事例は見られず、決定論的な流域モデルにおいても光分解の確率論的評価手法は確立されていない。この要因としては、光分解の確率論的評価手法の検証に適した実測値がほとんど得られていないこと (2.2.2.4 参照)、これらのモデルでは不確実性の考慮が出来ずモデル構造が非常に煩雑であるため確率論的モデルと比較して化学物質への適用事例が少ないことが挙げられる。十分な知見が得られていない新規汚染物質に対しては、不確実性の考慮が必要である¹⁵⁾ため、汎用性の高い確率論的モデルにおいて、太陽光による光分解の時間的変動を組み込むことが必要であると考えられる。

2.2 太陽光による化学物質の光分解反応の原理と研究動向

2.2.1 反応の原理と特徴

2.2.1.1 直接光分解と間接光分解

光分解反応には、大きく分けて、対象とする分子が光子を吸収して分解が起きる直接光分解反応、光によって励起された分子種がエネルギーや電子または水素原子を対象とする分子に移動させ、これによって変換を誘発する一次の光変換としての間接光分解反応、フミン酸、フルボ酸、硝酸塩等が光に照射されることで生成したラジカルによって対象とする分子が分解される二次の光変換としての間接光分解反応がある¹⁶⁾が、本論文では主に直

接光分解を対象としており、単に光分解と記したときは直接光分解反応を指すものとする。

2.2.1.2 光分解速度に寄与する因子

直接光分解反応は、分子による光子の吸収と分解反応の 2 段階からなっており、光子吸収過程はモル吸光係数、分解反応過程は量子収率として別個に評価され、光分解速度は吸光係数と量子収率を用いて式 2-2 によって計算される¹⁷⁾。このように、吸光係数 ϵ_λ と量子収率 φ を把握すれば、太陽光分光スペクトル L_λ の変動に対応して光分解速度定数 k_p を算出することが出来る。

$$k_p = \varphi \times \sum_{\lambda} (\epsilon_\lambda \times L_\lambda) \quad (\text{式 2-2})$$

k_p : 光分解速度定数 (hr⁻¹)

φ : 量子収率 (-)

ϵ_λ : モル吸光係数 (M⁻¹ cm⁻¹)

L_λ : 太陽光強度 (mmol cm⁻² hr⁻¹)

式 2-2 から、光分解速度は物質に固有の値である①吸光係数、②量子収率と、気象条件である③太陽光強度によって決定されることが分かるが、水環境中においては、太陽光強度が④植生等による遮断、⑤水面における反射、⑥水中における減衰の影響を受ける¹⁸⁾。このように、水環境中における光分解速度は多くの因子の寄与を受けるが、時間的変動という観点で見ると、太陽光強度が最も重要な因子であると考えられる。

2.2.1.3 太陽光強度の時間的変動に寄与する因子

太陽から発する光は、大気圏を通過する間にオゾンなど様々な分子による吸収や散乱を受け、図 2-5 のようなスペクトルとなって地表面に到達する¹⁹⁾。太陽光は、可視光、赤外光、紫外光と広範囲の波長の光を含むが、その中でも化学物質の分解に寄与するのは、紫外光を中心とした短い波長の光である。地表面に到達する紫外光は、波長の長い UV-A (315nm – 400nm) と波長の短い UV-B (280nm – 315nm) に分類される。

地表面に到達する太陽光強度の時間的変動に寄与する主な因子としては、①地球の自転運動 (太陽の日周運動)、②地球の公転運動 (太陽の年周運動)、③大気中の雲量の変動 (天候の変化)、④大気中のオゾン全量の変動が挙げられる。太陽光は大気中で反射・散乱を受けて減衰するため、地表面に到達する太陽光強度は大気を通過する距離 (大気光路長) の影響を受けるが、①と②による変動は、太陽高度が変動することで大気光路長が変動することによる。また、③と④は、雲やオゾンが太陽光を減衰させることによるが、オゾン全量は主に UV-B 領域の短波長紫外線を減衰させる。

このような因子の中でも、地球上に昼と夜を生み出す自転運動による変動は極めて大きく、変動の周期も 24 時間と短い。地球の自転運動は太陽光強度の日内変動、公転運動は季

節変動、雲量の変動は主に日間変動、オゾン全量の変動は季節変動と日間変動に寄与する。これらの因子の特徴についてまとめたものを表 2-1 に示す。また、神奈川県平塚市 (35° N, 139° E) において観測された、太陽光強度の日内変動、日間変動、季節変動を図 2-6、2-7、2-8 に示す¹⁹⁾。短波長の光の方が時間的変動は大きい、これは、短波長の光の方が大気による減衰が大きいためである。

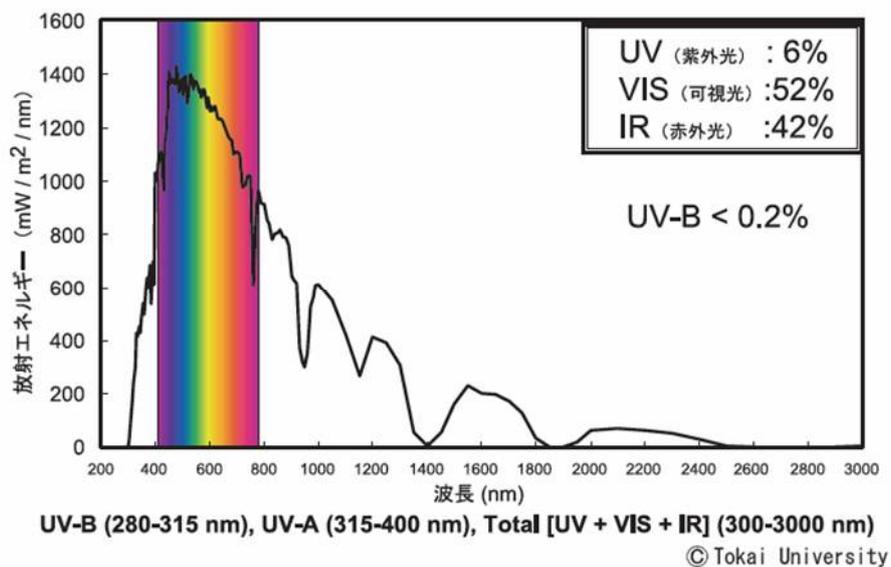


図 2-5 太陽放射スペクトル分布¹⁹⁾

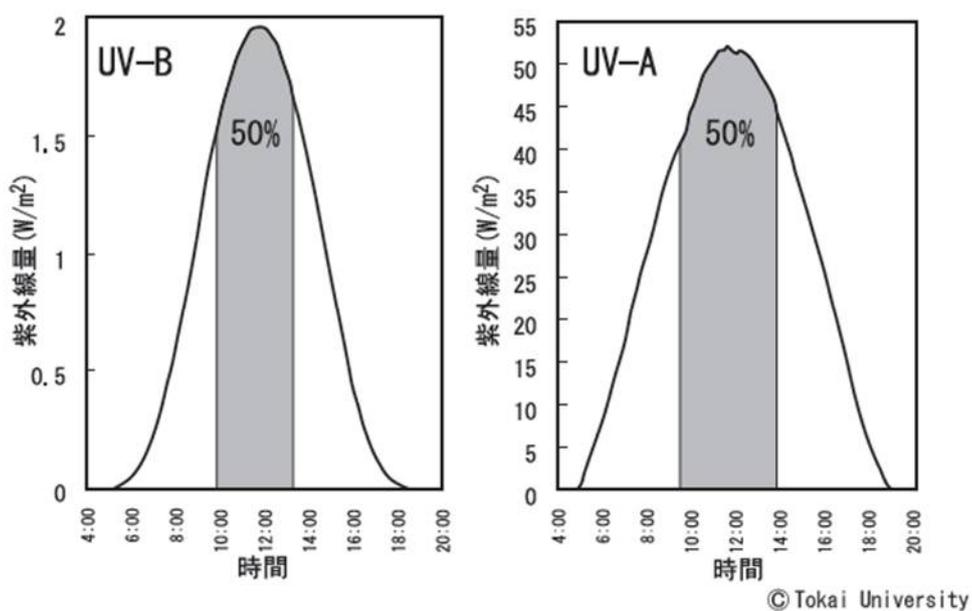


図 2-6 ある日における太陽光強度 UV-A と UV-B の日内変動¹⁹⁾

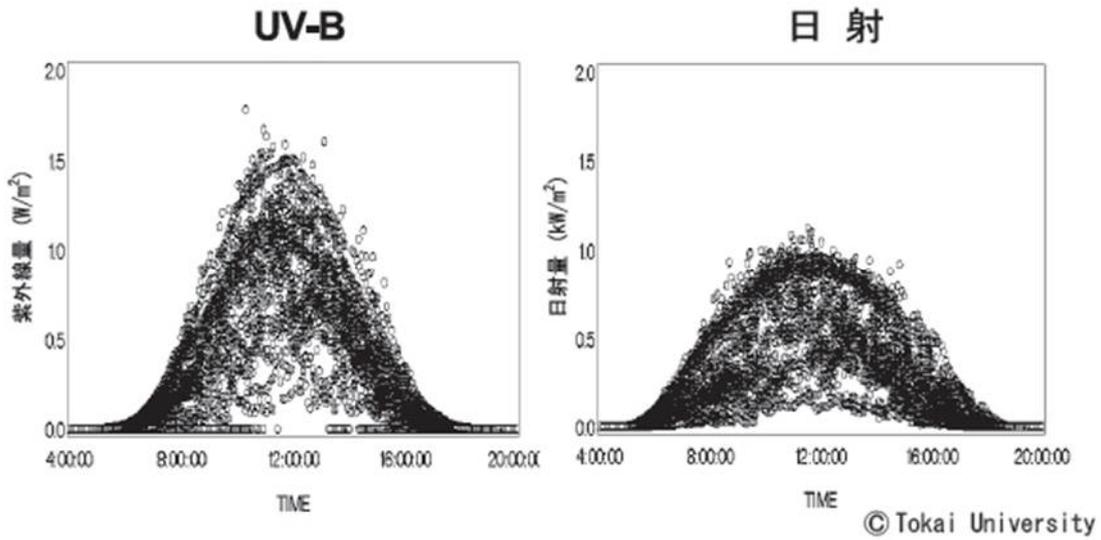


図 2-7 ある月における太陽光強度 UV-B と全天日射量の日間変動¹⁹⁾

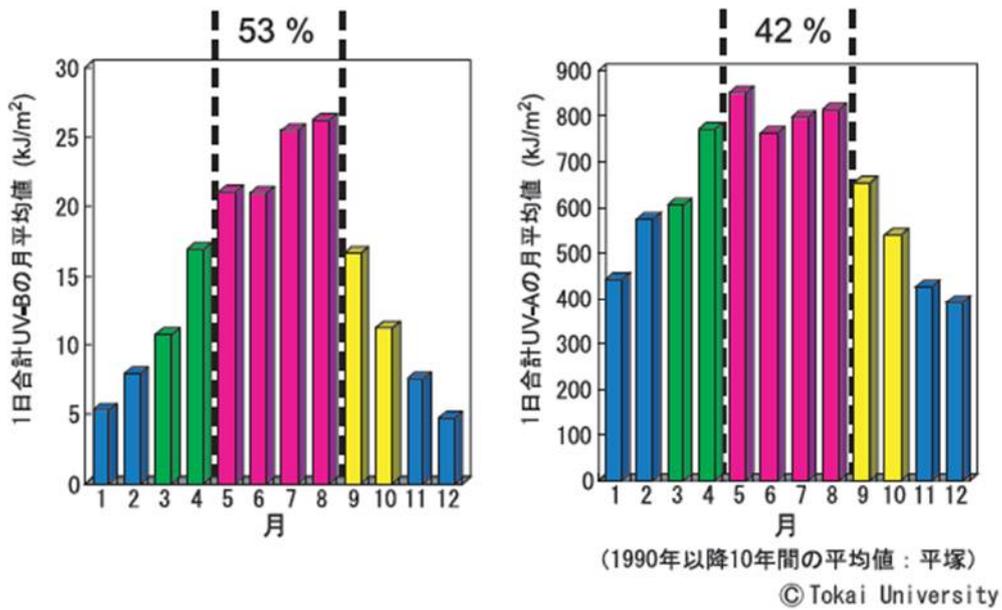


図 2-8 太陽光強度 UV-A と UV-B の季節変動¹⁹⁾

表 2-1 太陽光強度の時間的変動に寄与する因子とその特徴

	因子	寄与する変動			寄与する波長		
		日内変動	日間変動	季節変動	UVB	UVA	>400nm
1	自転運動	✓			✓	✓	✓
2	公転運動			✓	✓	✓	✓
3	雲量	(✓)	✓	(✓)	✓	✓	✓
4	オゾン全量		(✓)	✓	✓		

2.2.2 当該分野の研究動向

2.2.2.1 化学物質の光分解性と分解経路の把握

水環境中における化学物質の光分解を評価するための基礎的情報として、吸光係数や量子収率の把握など、各物質に固有の光分解性が把握されてきた。医薬品の ketoprofen²⁰⁾、パーソナルケアプロダクトの triclosan²¹⁾、ニトロソアミン類の N-nitrosodimethylamine (NDMA)²²⁾、農薬の trifluralin²³⁾、蛍光増白剤の distyryl biphenyl (DSBP)²⁴⁾、クロロフェノール類の 2,2,4-trichlorophenol (TCP)²⁵⁾、キレート剤の ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) の錯体である Fe(III)-EDTA²⁶⁾ など、実験条件下における半減期が数分から数時間という高い光分解性を示す化学物質が多数報告されている。また、光分解性の高い化学物質に対して、光分解反応の反応経路や分解産物を把握した研究も多く²⁷⁾、医薬品類の中には ketoprofen²⁸⁾、diclofenac²⁹⁾、oxytetracycline³⁰⁾、ciprofloxacin³⁰⁾ など光分解による毒性の上昇が確認されている物質も多い。特に ketoprofen は、光分解によって毒性が大幅に上昇し、上昇後は毒性が安定することが報告されている²⁸⁾。また、間接光分解に関しても、多くの研究によって反応性が把握されており、フミン酸³¹⁾ や硝酸イオン³²⁾ の存在下における間接光分解が報告されている。

2.2.2.2 水環境中における光分解速度

ラボ実験で得られた光分解性を用いて、水環境中における光分解速度が推定されている。水環境中における光分解速度を推定するツールとしては、式 2-2 に 2.2.1.2 の因子を考慮した推定式に、太陽光強度の緯度、季節、時刻による変動を組み込んだ GCSOLAR¹⁸⁾ がある。GCSOLAR にラボ実験で得られた光分解性を入力することにより、設定した緯度、季節、時刻、水深における光分解速度が計算されており (図 2-9²²⁾、図 2-10³³⁾)、多くの研究者によって、光分解速度の時間的変動の大きさが指摘されている^{21,22,26,34,35)}。しかし、GCSOLAR の目的は、ある地点のある時点における光分解速度の推定であり、ある区間において生じている光分解の時間的変動をとらえるためには、流域モデルが必要となる。

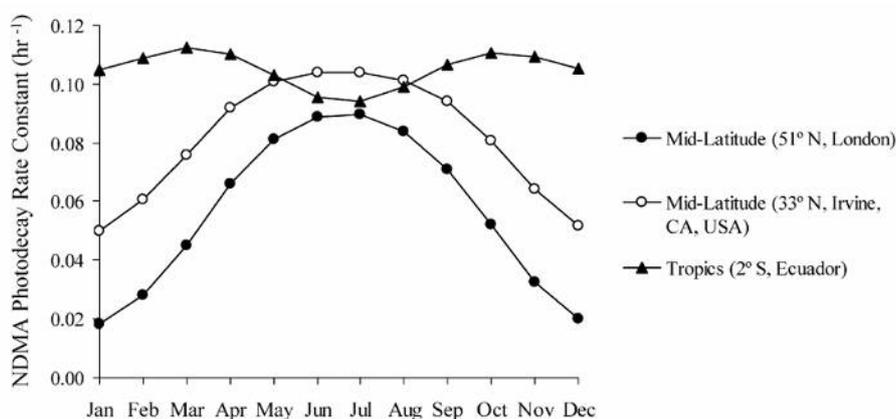


図 2-9 NDMA の光分解速度の季節変動 (水深 1m の河川, 正午)²²⁾

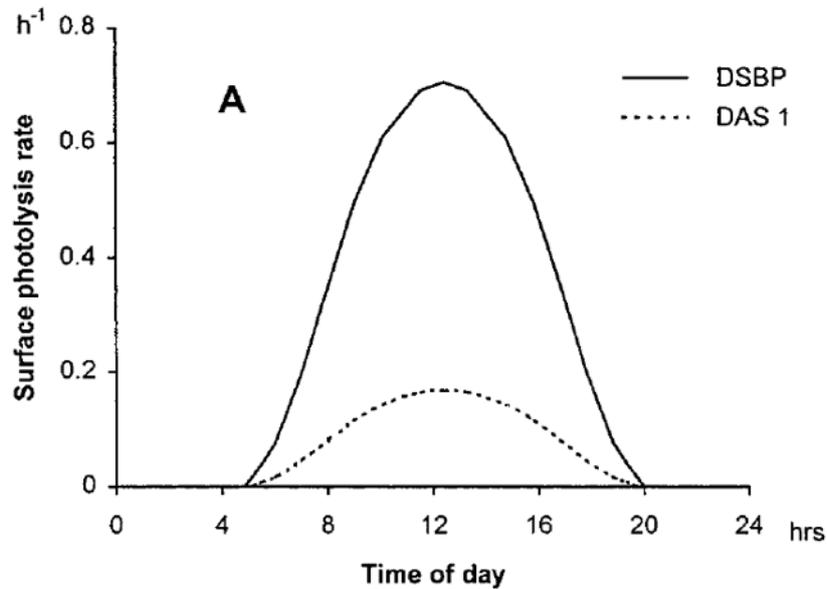


図 2-10 蛍光増白剤の DSBP と DAS1 の光分解速度の日内変動（表層水，スイス 48° N）³³⁾

2.2.2.3 水環境中において生じる光分解の時間的変動

Robinson ら³⁶⁾は GCSOLAR で推定された冬季と夏季における光分解速度の平均値を、確率論的モデルの GREAT-ER に入力することで、水環境中における光分解の時間的変動を評価した。しかし、この方法で評価されたのは季節変動のみであり、最も寄与が大きいと考えられる日内変動や天候によって大きく変動する日間変動は評価されていない。このように、現状の確率論的モデルでは、区画間における太陽光強度の従属性を考慮出来ない（2.1.3.3.1 参照）ため、光分解の時間的変動をとらえた事例はない。また、時系列に沿って計算を行う決定論的な流域モデルは、光分解の時間的変動を濃度に反映することが可能なモデル構造になっているものの、化学物質への適用事例は少なく、光分解の時間的変動を評価した事例は見られない。また、2.1.3.3.2 にも示したように、これらの流域モデルに対して光分解という観点から検証を行った事例は見られず、水環境中において生じる光分解の時間的変動を評価する手法は決定論的モデルにおいても確立されていない。

2.2.2.4 水環境中において生じる光分解の実態

河川流下過程における化学物質の減衰の実態を現地調査によって把握した事例としては、Radke らや Kunkel らなど^{22, 37-48)}があるが、その中でも、Sabaliunas らや鳥居らなど^{22,41-48)}は減衰要因の 1 つとして光分解を示唆している。さらに、Plumlee²²⁾ら、Lin⁴⁷⁾らは、現地調査によって得られた減衰速度定数と、GCSOLAR などのモデル計算によって得られた光分解速度定数とを比較することで、河川流下過程の減衰における光分解の寄与を定量的に示した。また、Kari ら⁴⁸⁾は、高い光分解性を示す Fe(III)-EDTA を対象に Glatt 川で日内変動調査を行い、太陽光強度の変動に伴って減衰が日内変動を示すことを報告しているが、下水処

理場の排出負荷量の変動が大きいこと、川岸の植生による遮光が大きいことから、明確な変動傾向はとらえられていない。また、Poiger ら³³⁾は、高い光分解性を示す DSBP を対象に Glatt 川で日内変動調査を行ったが、河川水中濃度は太陽光強度の変動に伴った変動は示しておらず、1日を通して濃度は安定していた。この要因としては、DSBP が底質に吸着しやすいため、底質との吸脱着の作用が光分解による濃度の変動を打ち消す方向に働いたことを挙げている。

このように、水環境中において生じている光分解の実態を現地調査によってとらえた事例はいくつか見られるものの、報告事例は少なく、十分な知見は得られていない。特に、光分解の時間的変動をとらえた事例はほとんどない。また、光分解に限らず、現地調査によって化学物質の減衰を定量的に把握した事例自体が少ないが、この要因としては、河川では、下水処理場と比較して、自動採水器の設置が困難であることや流量の観測地点に制限があることなどが挙げられる。また、Poiger ら³³⁾の事例では、底質との吸脱着による濃度変動の打消し効果が見られたことから、光分解モデル検証には、やはり、光分解以外の減衰因子の寄与を受けにくい物質を用いる必要があると考えられる。

2.3 本研究の位置づけ

2.3.1 本研究の新規性

これまで、多くの研究者によって、高い光分解性を示す化学物質が報告され（2.2.2.1 参照）、光分解反応の時間的変動の大きさ、すなわち不安定さが指摘されてきた（2.2.2.2 参照）にもかかわらず、化学物質に対して汎用性の高い確率論的モデルでは、光分解の時間的変動が考慮されていない（2.1.3.3 参照）。また、水環境中において生じている光分解の実態を現地調査によってとらえた事例はいくつか見られるものの、報告事例は少なく、特に、光分解の時間的変動をとらえた事例はほとんどない（2.2.2.4 参照）。このように、太陽光による光分解反応に対して、「反応機構の解明」という視点でアプローチした研究が多い中、「確率論的評価」という工学的視点からアプローチした本研究は着眼点が新しく独創的であると考えられる。

2.3.2 本研究の有用性

本研究は、確率論的モデルと現地調査とに基づき、河川流下過程において生じる光分解の時間的変動を医薬品類の濃度の確率分布に反映させようとするものであり、本研究により、光分解性の高い医薬品類に対して、リスク評価の精度が大幅に向上することが期待されるが、この議論は、水環境中で光分解を生じ得る物質に限定され、この点は全ての物質の濃度に対して同等に影響を与える流量とは大きく異なる。水環境中において保存性の低い物質はリスク評価において軽視される場合がある⁴⁹⁾が、ここで注意すべきなのは、太陽光強度は不安定であり、光分解性の高さは保存性の低さには直結しないという点である。特に太陽光が照射されない夜間の存在は大きく、光分解性が高く他の浄化作用がほとんど

寄与しない物質に関しては、いくら日中に保存性が低い物質であっても夜間になると保存性が高い物質に変貌する。従って、光分解性の高い物質は、保存性が低い物質として軽視するのではなく、保存性が高くなる時間帯の存在可能性を念頭に置き、光分解の時間的変動を考慮したリスク評価を行う必要があると考えられる。また、光分解によって毒性が大幅に上昇する化学物質も報告されており²⁸⁻³⁰⁾、この点からも光分解性の高い化学物質の水環境中動態の推定が重要であることが分かる。これらのことから、光分解の時間的変動を医薬品類の濃度の確率分布に反映させようとする本研究は、光分解性の高い化学物質のリスクの上昇をとらえるための重要な研究であることが分かる。

2.3.3 本研究の応用性

本評価手法の確立は、化学物質のみならず、太陽光が水環境中における生残に最も影響を与えることが報告されている病原微生物⁵⁰⁾や、光合成によって急激に増殖する藻類⁵¹⁾の水環境中動態の推定にも、有用な知見を提供すると考えられる。特に、病原性微生物は、確率論的モデルを用いた定量的リスク評価手法が確立されているが、化学物質と同様に光分解速度の時間的変動は考慮されていない⁸⁾ため、本評価手法の確立は有用な知見を提供するものと考えられる。藻類に関しても、Hutchins ら⁵²⁾が、光分解速度の季節変動と日間変動を考慮して、藻類の水環境中動態を評価するためのモデルを構築したが、このモデルには日内変動は考慮されておらず、Hutchins ら⁵²⁾も日内変動の考慮の必要性を今後の課題に挙げているため、本評価手法の確立は藻類の水環境中動態の推定に対しても有用な知見を提供する可能性がある。また、近年の世界的な水不足を受け、自然浄化作用を活用した下水処理水の間接的再利用に注目が集まっている⁵³⁾が、本評価手法の確立は、太陽光による光分解を有効活用する際の評価ツールとしても役立つと考えられる。

2.4 まとめ

まず、水環境中に存在する化学物質のリスクを精度高く評価するためには、水環境中濃度の確率論的評価が必要であることを示した。次に、水環境中濃度の確率論的評価手法として用いられている GREAT-ER や LF2000-WQX などの確率論的モデルでは、極めて大きな変動を示す太陽光による光分解の時間的変動が、濃度の確率論的評価に反映されていないことを明らかにした。また、現状の確率論的モデルの計算方法では、水環境中において生じる光分解の時間的変動を濃度の確率分布に反映することが出来ず、区画間における太陽光強度の従属性を考慮した新たなモデル構造の考案が必要であることを示した。

次に、太陽光による化学物質の光分解の研究動向に関して文献調査を行った。その結果、多くの研究者によって、化学物質の光分解を評価するための基礎的情報が把握されており、光分解性の高い化学物質が多数報告されていること、ラボ実験で得られた光分解性を GCSOLAR に入力することで、水環境中における化学物質の光分解速度が推定され、光分解速度の時間的変動の大きさ、特に日内変動の大きさが指摘されてきたことを明らかにした。

しかし、光分解の時間的変動を濃度の確率分布に反映した事例は見られないということが明らかになった。また、現地調査によって化学物質の減衰を定量的に把握した事例は少なく、水環境中において生じている光分解の時間的変動をとらえた事例はほとんどないことが明らかになった。

このように、太陽光による化学物質の光分解という分野において「反応機構の解明」という視点でアプローチした研究が多い中、「確率論的評価」という工学的視点からアプローチした本研究は着眼点が新しく独創的であると考えられた。そして、本評価手法の確立は、夜間における濃度の上昇や分解産物による毒性の上昇が懸念される高光分解性の化学物質に対して、リスクが上昇する時間帯を見逃さないようなリスク評価を可能とするため、有用性が高いと考えられた。また、本評価手法は、病原微生物や藻類の水環境中動態の推定、太陽光による光分解の有効活用にも有用な知見を提供すると考えられた。

参考文献

- 1) Carson, R., (青樹 築一 訳), 1962, 「沈黙の春」, 新潮文庫
- 2) 経済産業省, 2007, 「化学物質のリスク評価のためのガイドブック 実践編」, 経済産業省製造産業局化学物質管理課,
http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/law/prtr/pdf/guidebook_jissen.pdf (Accessed: 2012/8/19)
- 3) 小森行也, 鈴木穰, 2009, 生活排水の処理状況が異なる都市域小河川における医薬品の存在実態と生態リスク初期評価, *水環境学会誌*, **32** (3), 133-138
- 4) 真野浩行, 村山康樹, 鈴木穰, 北村友一, 朴永範, 南山瑞彦, 2012, PRTR 情報等を活用した下水処理水中に含まれる化学物質の環境リスク初期評価, *第2回21世紀型都市水循環系の構築のための水再生技術の開発と評価に関するシンポジウム講演集*, 116
- 5) 中西準子, 花井荘輔, 蒲生昌志, 吉田喜久雄, 2007, 「リスク評価の知恵袋シリーズ2 不確実性をどう扱うかーデータの外挿と分布ー」, 丸善株式会社
- 6) European Framework for probabilistic risk assessment of the environmental impacts of pesticides (EUFRAM) HP, <http://www.eufram.com/index.cfm> (Accessed: 2012/11/17)
- 7) 永井孝志, 稲生圭哉, 堀尾剛, 2008, 不確実性を考慮した農薬の確率論的生態リスク評価: 水稲用除草剤シメトリンのケーススタディー, *日本農薬学会誌*, **33** (4), 393-402
- 8) 岡本誠一郎, 2011, 都市排水の再生利用における衛生学的リスク管理に関する研究, *京都大学工学研究科都市環境工学専攻博士論文*
- 9) 杉下寛樹, 2009, 水環境中における医薬品類の動態と濃度予測に関する研究, *京都大学工学研究科都市環境工学専攻修士論文*
- 10) Schwab, B.W., Hayes, E.P., Fiori, J.M., Mastrocco, F.J., Roden, N.M., Cragin, D., Meyerhoff, R.D., D'Aco, V.J., Anderson, P.D., 2005, Human pharmaceuticals in US surface waters: A human health risk assessment, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, **42**, 296-312

- 11) Feijtel, T., Boeije, G., Matthies, M., Young, A., Morris, G., Gandolfi, C., Hansen, B., Fox, K., Holt, M., Koch, V., Schroder, R., Cassani, G., Schowanek, D., Rosenblom, J. and Niessen, H., 1997, Development of a Geography-referenced Regional Exposure Assessment Tool for European Rivers – GREAT-ER Contribution to GREAT-ER#1, *Chemosphere*, **34** (11), 2.2.31-2.273
- 12) Rowney, N. C., Johnson, A. C., Williams, R. J., 2009, Cytotoxic Drugs in Drinking Water: A Prediction and Risk Assessment Exercise for the Thames Catchment in the United Kingdom, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **28** (12), 2733-2743
- 13) Jorgensen, S.E., Bendricchio, G., 2001, “Fundamentals of Ecological modeling –Third Edition–”, ELSEVIER SCIENCE Ltd
- 14) United States Environmental Protection Agency (USEPA) HP, Exposure Assessment, Surface Water, <http://www.epa.gov/ceampubl/swater/hspf/> (Accessed: 2012/8/21)
- 15) Keller, V., 2006, Risk assessment of bdown-the-drainQ chemicals: Search for a suitable model, *Science of the Total Environment*, **360**, 305– 318
- 16) Guidance document on direct phototransformation of chemical in water, 1997, OECD/GD(97)21. Paris
- 17) United States Environmental Protection Agency (USEPA), Direct Photolysis Rate in Water By Sunlight, *Fate, Transport and Transformation Test Guidelines*, OPPTS 835.2210
- 18) Zepp, R. G., Cline, D. M., 1977, Rates of Direct Photolysis in Aquatic Environment, *Environ. Sci. Technol.*, **11** (4), 359-366
- 19) 佐々木政子, 2006, 「絵とデータで読む太陽紫外線—太陽と賢く仲良くつきあう法—」, 独立行政法人国立環境研究所, http://www.cger.nies.go.jp/publications/report/m018/all_M018.pdf (Accessed: 2012/8/19)
- 20) Matamoros, V., Duhec, A., Albaiges, J., Bayona, J. M., 2009, Photodegradation of Carbamazepine, Ibuprofen, Ketoprofen and 17 α -Ethinylestradiol in Fresh and Seawater, *Water Air Soil Pollut.*, **196**, 161-168
- 21) Tixier, C., Singer H. P., Canonica, S., Muller S. R., 2002, Phototransformation of Triclosan in Surface Waters: A Relevant Elimination Process for This Widely Used Biocides Laboratory Studies, Field Measurements, and Modeling, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3482.2489
- 22) Plumlee, M. H., Reinhard, M., 2007, Photochemical Attenuation of N-Nitrosodimethylamine (NDMA) and other Nitrosamines in Surface Water, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 6170-6176
- 23) Dimou, A. D., Sakkas V. A., Albanis T. A., 2004, Trifluralin photolysis in natural waters and under the presence of isolated organic matter and nitrate ions: kinetics and photoproduct analysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **163**, 473-480
- 24) Kramer, J. B., Canonica, S., Hoigne, J., 1996, Degradation of Fluorescent Whitening Agents in Sunlit Natural Waters, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 2227-22.24
- 25) 陣矢大助, 門上希和夫, 岩村幸美, 濱田健一郎, 山田真知子, 柳哲雄, 2001, 閉鎖性内湾-

洞海湾における化学物質の分布と挙動, *水環境学会誌*, **2.2** (7), 441-446

- 26) Kari, F. G., Hilger, S., Canonica, S., 1995, Determination of Reaction Quantum Yield for the Photochemical Degradation of Fe(III)-EDTA: Implications for the Environmental Fate of EDTA in Surface Waters, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1008-1017
- 27) Fatta-Kassinos, D., Vasquez, M. L., Kummerer, K., 2011, Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes – Degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency, *Chemosphere*, **85** (5), 693-709
- 28) 川上都香彩, 2012, 医薬品類の生態毒性評価と生態リスクへの展開に向けた考察, *京都大学工学研究科都市環境工学専攻修士論文*
- 29) Schmitt-Jansen, M., Bartels, P., Adler N., Altenburger R., 2007, Phytotoxicity assessment of diclofenac and its phototransformation products, *Anal. Bioanal. Chem.*, **387**, 1389-1396
- 30) Yuan, F., Hu, C., Hu, X., Wei, D., Chen, Y., Qu, J., 2011, Photodegradation and toxicity changes of antibiotics in UV and UV/H₂O₂ process, *Journal of Hazardous Materials*, **185**, 12.36-12.43
- 31) Gerecke, A. C., Canonica, S., Muller, S. R., Scharer, M., Schwarzenbach, R. P., Quantification of Dissolved Natural Organic Matter (DOM) Mediated Phototransformation of Phenylurea Herbicides in Lakes, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3915-392.2
- 32) Chen, Y., Hu, C., Hu, X., Qu, J., 2009, Indirect Photodegradation of Amine Drugs in Aqueous Solution under Simulated Sunlight, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 2760-2765
- 33) Poiger, T., Kari, F.G., Giger, W., 1999, Fate of Fluorescent Whitening Agents in the River Glatt, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 533-539
- 34) Andreozzi, R., Raffaele, M., Nicklas, P., 2003, Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment, *Chemosphere*, **50**, 1319-1330
- 35) Poiger, T., Buser, H., Muller, M.D., 2001, Photodegradation of the Pharmaceutical Drug Diclofenac in a Lake: Pathway, Field measurements and Mathematical Modeling, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **20** (2), 2.36-2.43
- 36) Robinson, P. F., Liu, Q., Riddle, A. M., Murray-Smith, R., 2007, Modeling the impact of direct phototransformation on predicted environmental concentrations (PECs) of propranolol hydrochloride in UK and US rivers, *Chemosphere*, **66**, 757-766
- 37) Radke, M., Ulrich, H., Wurm, C., Kunkel, U., 2010, Dynamics and Attenuation of Acidic Pharmaceuticals along a River Stretch, *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 2968-2974
- 38) Kunkel, U., Radke, M., 2011, Reactive Tracer Test To Evaluate the Fate of Pharmaceuticals in Rivers, *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 6296-6302
- 39) Mcardell, C.S., Molnar, E., Suter, M.J., Giger, W., 2003, Occurrence and Fate of Macrolide Antibiotics in Wastewater Treatment Plants and in the Glatt Valley Watershed, Switzerland, *Environ. Sci. Technol.*, **37** (2.2), 5479-5486

- 40) Williams, R.J., Johnson, A.C., Smith, J.J.L., Kanda, R., 2003, Steroid Estrogens Profiles along River Stretches Arising from Sewage Treatment Works Discharges, *Environ. Sci. Technol.*, **37** (9), 1744-1750
- 41) 鳥居麻衣子, 高田秀重, 2012, 河川の流下に伴う水溶性有機汚染物質の挙動解明, 第 46 回水環境学会年会講演集, 422
- 42) Fono, L.J., Kolodziej, E. P., Sedlak, D. L., 2006, Attenuation of Wastewater-Derived Contaminants in an Effluent-Dominated River, *Environ. Sci. Technol.*, **40** (2.2), 72.37-72.42
- 43) Dickenson, E.R.V., Snyder, S.A., Sedlak, D. L., Drewes, J. E., 2011, Indicator compounds for assessment of wastewater effluent contributions to flow and water quality, *Water Research*, **45**, 1199-1212
- 44) Sabaliunas, D., Webb, S.F., Hauk, A., Jacob, M., Eckhoff, W.S., 2003, Environmental fate of Triclosan in the River Aire Basin, UK, *Water Research*, **37**, 3145-3154
- 45) Golet, E.A., Alder, A.C., Giger, W., 2002, Environmental Exposure and Risk Assessment of Fluoroquinolone Antibacterial Agents in Wastewater and River Water of the Glatt Valley Watershed, Switzerland, *Environ. Sci. Technol.*, **36** (17), 3645-3651
- 46) Writer, J.H., Ryan, J.N., Keefe, S.H., Barber, L.B., 2012, Fate of 4-Nonylphenol and 17 β -Estradiol in the Redwood River of Minnesota, *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 860-868
- 47) Lin, A.Y., Plumlee, M.H., Reinhard, M., 2006, Natural Attenuation of Pharmaceuticals and Alkylphenol Polyethoxylate Metabolites during River Transport: Photochemical and Biological Transformation, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **2.3** (6), 1458-1464
- 48) Kari, F.G., Giger, W., 1995, Modeling of Photochemical Degradation of Ethylenediaminetetraacetate in the River Glat, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2814-2827
- 49) USFDA: Guidance for Industry Environmental Assessment of Human Drug and Biologics Applications, 1998,
<http://www.fda.gov/downloads/Drugs/GuidanceComplianceRegulatoryInformation/Guidances/ucm070561.pdf> (Accessed: 2012/8/2.3)
- 50) UK Water Industry Research (UKWIR), Evaluation of T90 Decay Rates for a Range of Microorganisms Indicative of Sewage Contamination: Phase I - A Review of Documented Historical Laboratory-Based Studies and Field Applications, *UKWIR Report*, Ref No: 04/WW/11/9
- 51) 宗宮功, 津野洋, 1999, 「環境水質学」, コロナ社
- 52) Hutchins, M.G., Johnson, A.C., Deflandre-Vlandas, A., Comber, S., Posen, P., Boorman, D., 2010, Which offers more scope to suppress river phytoplankton blooms: Reducing nutrient pollution or riparian shading?, *The Science of the Total Environment*, **408** (21), 5065-5077
- 53) Gurr, C.J., Reinhard, M., 2006, Harnessing natural attenuation of pharmaceuticals and hormones in rivers, *Environ. Sci. Technol.*, **40** (9), 2872-2876.

第3章 太陽光強度の変動を高時間解像度で組み込んだ流域モデル（光分解モデル）の構築

本章では、水環境中における化学物質の光分解を確率論的に評価するためのツールとして、太陽光強度の変動を高い時間解像度で組み込んだ流域モデル（光分解モデル）を構築した。まず、3.1 において本モデルの対象物質と対象流域について説明し、3.2 では河川網と負荷源、3.3 では区画、3.4 では区画内の濃度推定式について設定を行った。また、3.5 では、本モデルの計算手順の設定を行い、区画間における太陽光強度の従属性を考慮する方法を示した。また、3.6 では、太陽光強度や流量など、濃度推定式の各因子に対して確率分布や推定式の設定を行った。そして、3.7 では、モデル計算を行うソフトウェアについて示し、3.8 において本章のまとめを行った。

3.1 対象物質と対象流域

本モデルの対象物質は、欧州で使用されている確率論的モデルの GREAT-ER¹⁾と同様に、使用後に下水道に流される化学物質（down-the-drain chemicals）とした。ヒトの体内から排出されるエストロゲン類やヒト用医薬品類、家庭や工場内で使用される界面活性剤や有機フッ素化合物などがこれに該当し、農地で使用後に直接環境中に流出する農薬や、焼却処理過程で発生するダイオキシン類などはこれに該当しない。

また、本モデルの対象流域は、図 3-1 に示す琵琶湖・淀川水系の中流域とした。琵琶湖・淀川水系は、三重・滋賀・京都・大阪・兵庫・奈良の 2 府 4 県にまたがり、流域面積は 8240km²、流域内人口は 1107 万人の日本を代表する水系のひとつである²⁾が、本研究で対象とする中流域は、集水域に位置する市町村の下水道普及率が 95%と高いため³⁾、対象物質の河川への排出源を限定しやすいという利点がある。

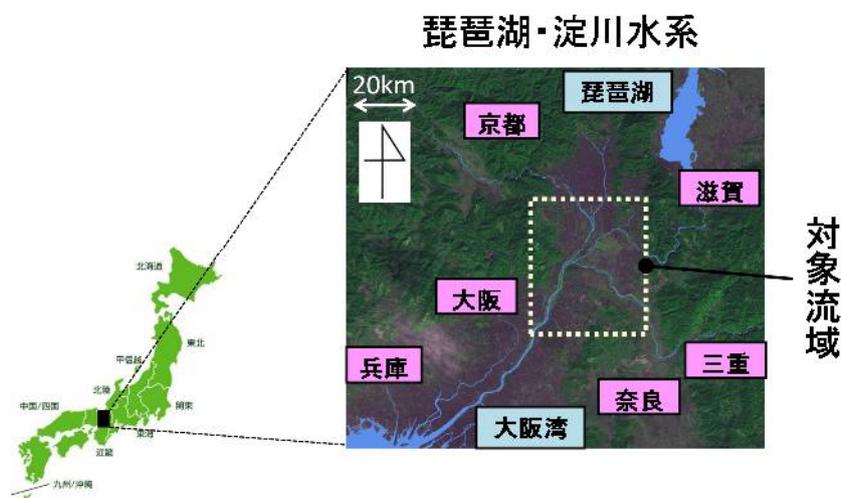


図 3-1 琵琶湖・淀川水系と本モデルの対象流域

3.2 河川網と負荷源の設定

本モデルにおいて計算対象とする河川網を図 3-2 に示す。対象河川網は、桂川の下水処理場①の直上流 (U1) から三川合流 (J4) までの区間、宇治川の山科川合流地点の直上流 (U3) から三川合流 (J4) までの区間、淀川の三川合流 (J4) から枚方大橋までの区間、西高瀬川の下水処理場②の放流口 (W2) から鴨川合流 (J1) までの区間、鴨川の西高瀬川合流 (J1) から桂川合流 (J2) までの区間、山科川の下水処理場④の直上流 (U2) から宇治川合流 (J3) までの区間とした。なお、括弧内に示したのは地点 ID (図 3-2 参照) である。

次に、負荷源としては、本モデルでは使用後に下水道に流される化学物質 (down-the-drain chemicals) を対象としているため、下水処理場やし尿処理場等の下水を集めて処理する施設と、下水道に接続していない家庭や工場等の施設が考えられる。これらの負荷源からの排水の対象河川網への到達経路には、対象河川網に直接放流される経路 (経路①)、対象河川網に合流する支川を介して到達する経路 (経路②)、対象河川網の上流側の境界から流入する経路 (経路③) が考えられることから、経路ごとに負荷源を分類し、経路①を「下水処理場」、経路②を「支川」、経路③を「上流点」とした。対象とした負荷源の位置を図 3-2、表 3-1 に、下水処理場の概要を表 3-2 に示す。経路①に関しては、下水処理場は全てを対象としたが、下水処理場以外のし尿処理場や家庭等の負荷源については寄与が小さいと考えられたため考慮していない。なお、保全水路出口 (W8) とは、下水処理場①の桂川方面への放流水 (W1b) の一部 ($1\text{m}^3\text{s}^{-1}$ 程度) を礫間浄化施設もしくは木炭浄化施設で処理後、地下水路を通して導水する淀川流水保全水路の放流口である。また、経路②に関しては、対象河川網に合流する支川のうち、目視によって流量が多いと判断されたものを対象とし、経路③に関しては全てを対象とした。なお、西高瀬川の上流に位置する下水処理場② (W2) の上流には流れがない。



図 3-2 対象とした河川網と負荷源 (ID は表 3-1 を参照のこと)

表 3-1 対象とした河川網と負荷源の概要

区分	地点ID	地点名	放流先/合流先	区分	地点ID	合流河川①	合流河川②	
負荷源	下水処理場	W 1a	下水処理場①	西高瀬川	合流地点	J 1	西高瀬川	鴨川
		W 1b		桂川		J 2	鴨川	桂川
		W 2	下水処理場②	西高瀬川		J 3	山科川	宇治川
		W 3	下水処理場③	桂川		J 4	桂川	宇治川
		W 4	下水処理場④	山科川	地点ID	地点名	河川	
		W 5	下水処理場⑤	山科川	本川	M 1	天神橋	西高瀬川
		W 6	下水処理場⑥	宇治川		M 2	宮前橋	桂川
		W 7	下水処理場⑦	宇治川		M 3	宇治川御幸橋	宇治川
	W 8	保全水路出口	桂川	M 4		枚方大橋	淀川	
				M 5		丹後橋	山科川	
	支川	T 1	鴨川	鴨川				
		T 2	西羽束師川	桂川				
T 3		小畑川	桂川					
T 4		濠川	宇治川					
T 5		新高瀬川	宇治川					
T 6		古川	宇治川					
T 7		木津川	淀川					
T 8		大谷川	淀川					
T 9		船橋川	淀川					
T 10		利根川	淀川					
T 11		穂谷川	淀川					
T 12		天野川	淀川					
上流地点	U 1	桂川上流	桂川					
	U 2	山科川上流	山科川					
	U 3	宇治川上流	宇治川					

表 3-2 対象とした下水処理場の概要

処理場名	処理人口 (人)	晴天時 日平均下水量 (m ³ /日)	水処理方法	消毒方法
下水処理場①	773,800	537,690	活性汚泥処理	塩素処理
下水処理場②	83,800	57,270		オゾン処理
下水処理場③	338,167	138,669		塩素処理
下水処理場④	209,300	91,520		塩素処理
下水処理場⑤	55,899	16,341		塩素処理
下水処理場⑥	146,300	84,600		オゾン処理
下水処理場⑦	332,468	101,103		塩素処理

出典：下水道統計 平成19年度版

3.3 河川網の分割による区画の設定

次に、3.2 で設定した河川網を分割し、区画の設定を行った。設定した区画の概要を表 3-3 に、設定した区画の位置を図 3-3 に示す。区画の境界は、①下水処理場、②支川、③上流点、④対象河川網の合流地点、⑤本川の 5 種類あり、設定した区画は合計で 18 個となった。下水処理場の放流口や通過負荷量の大きい支川の合流地点においては、必ず区画が分割されているため、これらの負荷量は必ず区画の上流端から流入する。通過負荷量の小さい支川に関しては、計算を簡単にするため、合流地点において区画を分割しておらず、実際は区画の途中から負荷が流入する支川に対しても、本モデルでは区画の上流端から負荷が流入するものとして計算を行っている。なお、支川の通過負荷量の大小の判断には、第 5 章における現地調査の医薬品類の分析結果を参考にした。

表 3-3 設定した区画の概要

区画 ID	河川	上流端		下流端		区画内の 負荷源	流下距離 (km)
		分類	地点ID	分類	地点ID		
1	桂川	上流地点	U1	合流地点	J2	U1, W1	2.3
2	西高瀬川	下水処理場	W2	下水処理場	W1	W2	1.7
3	西高瀬川	下水処理場	W1	天神橋		W1	1.0
4	西高瀬川	天神橋		合流地点	J1	-	0.8
5	鴨川	合流地点	J1	合流地点	J2	T1	1.1
6	桂川	合流地点	J2	支川	T2	-	1.8
7	桂川	支川	T2	宮前橋		T2	1.5
8	桂川	宮前橋		下水処理場	W3	-	1.1
9	桂川	下水処理場	W3	下水処理場	W8	W3, T3	2.9
10	桂川	下水処理場	W8	合流地点	J4	W8	1.3
11	山科川	上流地点	U2	下水処理場	W5	U2, W4	0.8
12	山科川	下水処理場	W5	合流地点	J3	W5	1.6
13	宇治川	合流地点	J3	下水処理場	W6	U3	2.9
14	宇治川	下水処理場	W6	支川	T6	W6, T4, T5	2.2
15	宇治川	支川	T6	下水処理場	W7	T6	3.3
16	宇治川	下水処理場	W7	合流地点	J4	W7	2.8
17	淀川	合流地点	J4	支川	T10	T7	3.7
18	淀川	支川	T10	枚方大橋		T8~12	4.8

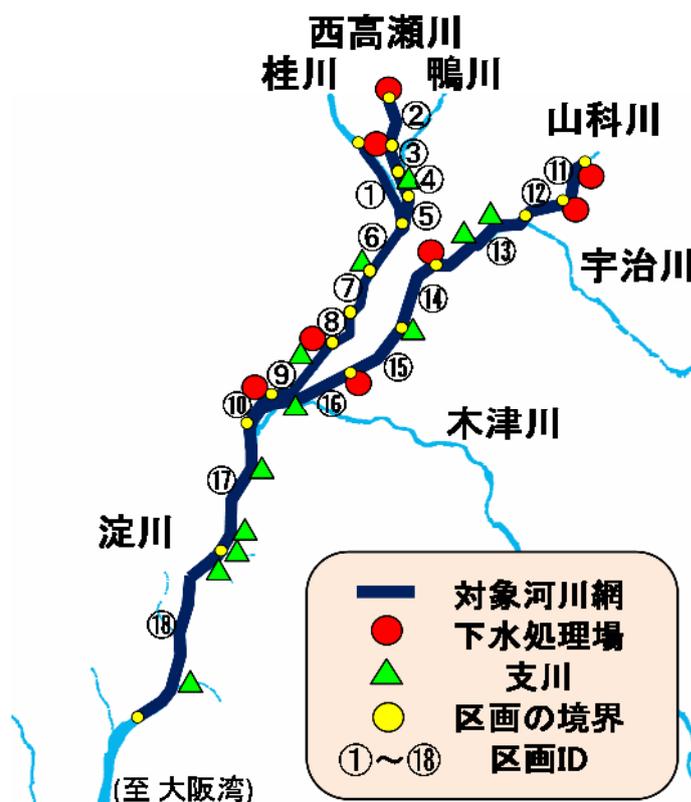


図 3-3 設定した区画の位置

3.4 区画内における濃度推定式の設定

既存の確率論的モデルと同様に、河川が物質拡散のない 1 次元の押出流れであると仮定し、本モデルが主に光分解を対象としていること、光分解は 1 次反応である⁴⁾ことから、河川水中における化学物質の減衰は 1 次反応に従うと仮定して、区画内における濃度推定式を式 3-1, 3-2 のように設定した。

$$C_i = \frac{\{L_i + \sum_j (C_j \times Q_j)\} \times \exp\{-(k_{p_i} + k_i) \times t_i\}}{Q_i} \quad (\text{式 3-1})$$

C_i : 区画下流端における濃度 (ng L⁻¹)

Q_i : 区画下流端における流量 (m³ s⁻¹)

L_i : 負荷源の排出負荷量 (μg s⁻¹)

k_{p_i} : 光分解速度定数 (hr⁻¹)

k_i : 光分解以外の減衰因子による減衰速度定数 (hr⁻¹)

t_i : 流下時間 (hr)

j : 区画(i)に合流する区画 (-)

$$k_{p_i} = \varphi \times \left\{ \frac{UVB_i \times (1 - R_{UVB_i}) \times (1 - B_{UVB_i})}{UVB_t} \times \sum_{\lambda=297.5}^{315} \frac{L_\lambda \times (1 - 10^{-\alpha_{\lambda_i} \times l_i}) \times \varepsilon_\lambda}{\alpha_{\lambda_i} \times D_i} + \frac{UVA_i \times (1 - R_{UVA_i}) \times (1 - B_{UVA_i})}{UVA_t} \times \sum_{\lambda=315}^{490} \frac{L_\lambda \times (1 - 10^{-\alpha_{\lambda_i} \times l_i}) \times \varepsilon_\lambda}{\alpha_{\lambda_i} \times D_i} \right\} \quad (\text{式 3-2})$$

φ : 量子収率 (-)

ε_λ : モル吸光係数 ($M^{-1}cm^{-1}$)

UVB_i (UVA_i) : 地表面における UVB (UVA) 強度 ($W m^{-2}$)

UVB_t (UVA_t) : 地表面における年平均 UVB (UVA) 強度 ($W m^{-2}$)

R_{UVB_i} (R_{UVA_i}) : UVB (UVA) の波長領域における水面による太陽光の反射率 (-)

B_{UVB_i} (B_{UVA_i}) : UVB (UVA) の波長領域における植生等による太陽光の遮断率 (-)

L_λ : 地表面における年平均太陽光強度 ($mmol cm^{-2} hr^{-1}$)

α_{λ_i} : 河川水の吸光係数 (m^{-1})

D_i : 水深 (m)

l_i : 水中における太陽光の透過距離 (m)

式 3-1 は、計算対象の区画 i に対して、区画 i の負荷源から流入する負荷量 (L_i) と他の区画から流入する負荷量 ($\sum_j (C_j \times Q_j)$) を足し合わせ、これに区画 i を流下する過程で受ける減衰 ($k_{p_i} + k_i$) を 1 次反応式で考慮し、それを流量 (Q_i) で除したものであり、既存の確率論的モデルで使用されている区画内の濃度推定式とほぼ同じである¹⁾。ただし、本モデルでは河川中の減衰速度定数に対して水温依存性を考慮していない。これは、本研究では光分解の確率論的評価手法の確立を目的としており、光分解性のみが高い物質を用いてモデルの検証を行う (第 6 章参照) が、光分解速度の水温依存性は小さい傾向がある (4.4.1 章参照) ためである。また、負荷源の排出負荷量は、式 2-1 のように原単位、処理人口、除去率から推定するのではなく、実測値を入力する形をとっているが、これは、本研究では、本評価手法の検証を目的としており、検証物質である医薬品類の排出負荷量の実測値が、第 5 章の現地調査によって取得されるためである。

次に、式 3-2 について説明する。式 3-2 は、式 3-1 における光分解速度定数 (k_{p_i}) を推定するものであるが、これは、光分解の反応原理から得られた光分解速度推定式 (式 2-2) に対し、水環境中における太陽光の減衰因子と太陽光強度の実測値を組み込んだものであり、光分解速度推定モデルの GCSOLAR の推定式⁵⁾と Tixier らが提唱した推定式⁶⁾を参考にして、まず、水中に到達する光強度の推定方法に關したが、水環境中における太陽光の減衰因子には、大きく分けて、植生等による光の遮断 (B)、水面における光の反射 (R)、水中に存在する溶存物質や懸濁物質による光の減衰 (α) がある (図 3-4) が、水中において、光は水深方向に指数関数的に減衰するため、水深 z の地点に到達する光強度は式 3-3⁵⁾で表され、式 3-3 を積分することで、水深 D の河川における平均光強度が式 3-4⁵⁾のように表されるため、式 3-2 では、式 3-4 によって、光の遮断、反射、減衰の影響を考慮することで、

水中に到達する光強度の推定を行っている。次に、太陽光強度の実測値の組み込みに関してだが、波長ごとに観測を行う分光計測は計測機器が高価であり観測データ数が限られている⁷⁾ため、式 3-2 では、UVA、UVB 強度のようなある波長領域の光による光強度の合計値である帯域分光計測による観測値を適用できるような構造とした。具体的には、UVA、UVB 強度の実測値 (UVB_i 、 UVA_i) を、年平均 UVA、UVB 強度 (UVB_t 、 UVA_t) で除したものを、対応する波長領域の光強度に乘じることで、太陽光強度の実測値から光分解速度定数が推定出来るような構造とした。UVA の波長領域は 315nm から 400nm までであるが、400nm より長波長側の光に対しては波長領域を細かく区切った観測データは存在せず、通常は、400nm 以上の光による光強度の合計値しか存在しないため、式 3-2 では、400nm から 490nm までの波長領域の光強度に対しても UVA_i と UVA_t の比を乘じている。また、式 3-2 は、297.5nm から 490nm までの波長領域の光に対する光分解速度定数の推定を行うものであるが、これは、地表面には 297.5 nm より長波長側の光しか到達しないこと (図 2-5 参照)、多くの化学物質では光吸収帯が 400nm より短波長側の紫外域にしか存在せず (第 4 章参照)、光を吸収しない波長領域の光は化学物質の分解に影響を及ぼさない (光化学第 1 法則) ことによる。なお、490nm より長波長側の光を吸収する物質に対しては、式 3-2 で推定される光分解速度定数は過小評価となるため注意が必要である。

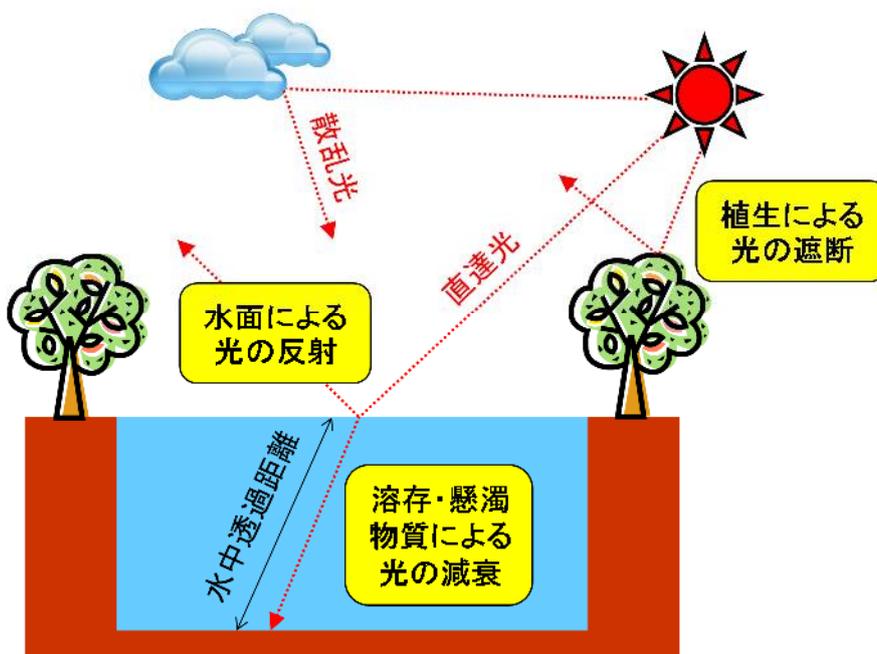


図 3-4 水環境中における太陽光強度の減衰因子
(直達光と散乱光の詳細については 3.6.4.1 を参照のこと)

$$I_{z\lambda} = I_{0\lambda} \times 10^{-\alpha\lambda \times z} \quad (\text{式 3-3})$$

$$I_{a\lambda} = \frac{I_{0\lambda} \times (1 - 10^{-\alpha\lambda \times l})}{\alpha\lambda \times D} \quad (\text{式 3-4})$$

$I_{z\lambda}$: 水深 z の地点に到達する光強度 (W m^{-2})

$I_{0\lambda}$: 水中に入射した直後の光強度 (W m^{-2})

$\alpha\lambda$: 河川水の吸光係数 (m^{-1})

z : 水深 (m)

$I_{a\lambda}$: 河川における水深平均の光強度 (W m^{-2})

l : 水中における光の透過距離 (m)

D : 河川水深 (m)

3.5 計算手順の設定

3.5.1 既存の確率論的モデルの計算手順

まず、既存の確率論的モデルとして GREAT-ER の計算手順¹⁾を以下に示す。ただし、DO と END DO は、プログラミング言語 FORTRAN で用いられている DO ループと呼ばれる指示であり、DO と END DO の間にある一連の作業を、下記の例であれば 1000 回繰り返すことを意味している。

DO j=1,2,3,,,1000

- ① 「j 回目の試行における乱数の発生」
- ② 「j 回目の試行における決定因子の推定」
- ③ 「j 回目の試行におけるアウトプット (=濃度) の推定」

END DO

手順①では、0 から 1 の間の乱数を発生させる。乱数は手順②において推定する因子の数だけ発生させるが、推定する因子間に従属性がある場合は、発生させた乱数に式 3-5 を適用して従属性を考慮する。式 3-5 は、因子 A と因子 B に従属性がある場合、因子 B に対する乱数を基準として、因子 A の乱数を補正する式である。ただし、normsinv は Microsoft Excel の関数であり、標準正規分布の累積分布関数の逆関数である。

$$\text{normsinv}(r_{A_2}) = \text{normsinv}(r_B) \times c + \text{normsinv}(r_{A_1}) \times \sqrt{1 - c^2} \quad (\text{式 3-5})$$

r_B : 因子 B に対する乱数

r_{A_1} : 因子 A に対する乱数 [補正前]

r_{A_2} : 因子 A に対する乱数 [補正後]

c : 因子 A と因子 B との相関係数

手順②では、流量、排出負荷量などの決定因子に対し、手順①で発生させた乱数に対応する値を推定する。具体的には、手順①で発生させた乱数を各因子の累積分布関数の超過確率とみなし、それに対応する数値を各因子の累積分布関数の逆関数から算出する（式 3-6, 式 3-7）。ただし、式 3-6 は正規分布に従う因子、式 3-7 は対数正規分布に従う因子に対する推定式である。また、式 3-6 では、 X_j がマイナスの値をとる可能性があるが、水環境中濃度の決定因子がマイナスの数値をとることは起こり得ないため、本研究では、その場合は X_j をゼロとした。なお、時間的変動や不確実性が無視出来るために定数値として設定した因子に対しては、式 3-6 や式 3-7 を適用する必要はなく、従って、手順①においても乱数を発生させる必要はない。

$$X_j = a_1 \times \text{normsinv}(r) + b_1 \quad (\text{式 3-6})$$

$$\ln(X_j) = a_2 \times \text{normsinv}(r) + b_2 \quad (\text{式 3-7})$$

X_j : j 回目の試行における因子 X の推定値

a_1 : 因子 X の確率分布における分布形パラメータ [標準偏差]

a_2 : 因子 X の対数値の確率分布における分布形パラメータ [標準偏差]

b_1 : 因子 X の確率分布における分布形パラメータ [平均値]

b_2 : 因子 X の対数値の確率分布における分布形パラメータ [平均値]

r : 因子 X に対する乱数

手順③では、j 回目の試行における決定因子の推定値を濃度推定式に代入し、モデルのアウトプットである各区画の下流端における濃度を算出する。計算は対象流域の上流側に位置する区画から下流側に位置する区画に向けて行われ、最終的には、全ての区画の下流端において j 回目の試行における濃度が算出される。

そして、手順①から③を数多く繰り返すことで、濃度を数多く算出する。これによって得られた濃度の分布が、近似的に、濃度の時間的変動もしくは不確実性を示している。このような乱数を用いたシミュレーションを何度も繰り返すことにより近似解を求める計算手法はモンテカルロ法と呼ばれている。なお、計算回数に関しては、1000 回程度で十分であるとされている⁸⁾。

3.5.2 本モデルの計算手順

次に、本モデルの計算手順の設定を行う。本モデルでは、光分解を確率論的に評価することを目的としているが、2.1.3.3 で示したように、太陽光強度が明確な日内変動を示し、区画間の太陽光強度に従属性が生じるため、既存の確率論的モデルの計算手順では、光分解を確率論的に評価することが出来ない。そこで、本研究では、既存の確率論的モデルの計算手順を修正し、以下のような計算手順を考案した。

DO j=1,2,3,,1000

- ① 「j 日目 (=j 回目の試行) における乱数の発生」
- ② 「j 日目 (=j 回目の試行) における決定因子の推定」

DO k=0,2,4,,22

- ③ 「モデル計算の開始時刻を k 時としたときの各区画の通過時刻の推定」
- ④ 「各区画の通過時刻における太陽光強度 UVB_i , UVA_i の推定」
- ⑤ 「各区画の通過時刻におけるアウトプット (=濃度) の推定」

END DO

END DO

既存モデルでは、1 日の中での変動である日内変動と日による変動である日間変動とを区別せず、j 回目の試行としてまとめて評価していたのに対し、本モデルでは、日間変動と日内変動とを区別して評価した。具体的には、2 重ループを作成し、外ループでは、j 回目の試行を j 日目とみなすことで日間変動を評価し、内ループでは、モデル計算の開始時刻 k を変動させることで日内変動を評価した。ただし、太陽光強度 UVB_i , UVA_i 以外の決定因子は明確な日内変動を示さないと考えられたため、本モデルでは、日内変動に関しては、太陽光強度のみを考慮した。

手順①では、既存モデルの手順①と同様の方法で乱数を発生させるが、日内変動を考慮する太陽光強度 UVA_i に関しては、j 日目の日平均値に対する乱数に加えて、各時刻の瞬間値に対する乱数も発生させる。さらに、モデル計算においては、対象流域内の流下過程で日付が変わる場合があるため、j 日目の前後 1 日分と、その各時刻に対する乱数も発生させる。ただし、各時刻の日平均値と瞬間値との間、各日の日平均値間には、従属性がある (3.6.7 参照) ため、式 3-5 に従って従属性を考慮する。また、 UVB_i に関しては、j 日目の前後 1 日分の各時刻に対する乱数のみを発生させ、 UVA_i との従属性を考慮して乱数を決定する。また、日内変動を考慮しない流量や負荷量などの因子に関しては、j 日目の日平均値に対する乱数のみを発生させる。

手順②では、既存モデルの手順②と同様の方法で、各因子の確率分布から、手順①で発生させた乱数に対応する値を推定する。

手順③では、j 日目における各区画の流下時間を用いて、モデルの計算開始時刻、すなわち、区画 1 の上流端の通過時刻を k 時としたときの各区画の上流端と下流端の通過時刻の推定を行う。

手順④では、手順②で推定した j 日目とその前後 1 日の各時刻における太陽光強度 UVB_i , UVA_i から、手順③で推定した各区画の通過時刻に対応する値の推定を行う。

手順⑤では、手順②、手順④で推定した各因子を濃度推定式 (式 3-1, 式 3-2) に代入し、モデルのアウトプットである各区画の下流端における濃度を算出する。計算は対象流域の上流側に位置する区画から下流側に位置する区画に向けて行われ、最終的には、j 日目の計

算開始時刻 k 時における、全ての区画の濃度が算出される。

そして、計算開始時刻を 2 時間間隔で増加させ、手順③から⑤を、繰り返し実施することで、j 日目における濃度の日内変動がとらえられる。また、このような試行を、対象日を変えて、つまり、発生させる乱数を変えて十分多く繰り返すことで、日内変動と日間変動を網羅した濃度の分布を算出される。このように、本モデルでは、2 重ループを用いて、日内変動と日間変動とを区別して評価することで、区画間における太陽光強度の従属性を考慮した。本モデルでは、1 日目から 1000 日目の各日に対して 2 時間毎に濃度の推定を行うため、1 区画につき算出される濃度は $1000 \times 12 = 12000$ 個となっている。なお、日内における時間増加間隔に関しては、1 時間間隔と 2 時間間隔とで結果に差がないことを確認しており、計算回数の 1000 日分に関しては、5 セットの計算を行って結果の頑強性を確認している。

3.6 濃度決定因子の設定

次に、濃度推定式（式 3-1、式 3-2）の各因子に対して確率分布や他の因子からの推定式の設定を行う。3.5 で示したように、時間的変動の大きい因子や不確実性の考慮が必要な因子に対しては確率分布の設定が必要となる。

3.6.1 確率分布の設定方法と検証方法

3.6.1.1 確率分布の設定方法

まず、確率分布の分布形パラメータの設定方法について説明する。環境中の因子は正規分布や対数正規分布に従うことが多いことから、ある因子 X に対して正規分布、対数正規分布を設定する手順を以下に示す。

- 1) 適切な地点において実測されたデータを数多く収集する
- 2) 実測値を昇順に並び替える（ここで、データ数を n、i 番目に小さい値を x_i とする）
- 3) 実測値 x_i に対して、式 3-8 により累積超過確率 $F(x_i)$ を算出する

$$F(x_i) = \frac{i}{n-1} \quad (\text{式 3-8})$$

- 4) 累積超過確率 $F(x_i)$ に対して、標準正規分布の累積分布関数の逆関数である Microsoft Excel の `normsinv` 関数を用いて、対応する確率変数 (`normsinv(F(x_i))` とする) を算出する
- 5) x_i (対数正規分布の場合は $\ln(x_i)$) と `normsinv(F(x_i))` に対し、回帰直線の傾き(a)、切片(b)、決定係数(R^2)を求める

このような手順で求められた回帰直線の傾き(a) と切片(b)が、それぞれ、因子 X の確率分布における分布形パラメータ（標準偏差）と、分布形パラメータ（平均値）を示している。

3.6.1.2 確率分布の検証方法

次に、設定した正規分布もしくは対数正規分布の妥当性を評価する手順を以下に示す。

- 1) モンテカルロ法を用いて、式 3-6 もしくは式 3-7 により、設定した確率分布に従う数値を数多く算出する。
- 2) 手順 1)によって得られた推定値の集合体と 3.6.1.1 の手順 1)で収集した実測値の集合体に対して、Microsoft Excel の percentile 関数を用いて、百分位数の 0%点, 1%点, 2%点,,, 99%点, 100%点を算出する
- 3) 推定値の百分位数を実測値の百分位数で除す

このような方法により、設定した確率分布をモンテカルロ法に適用したときの推定値と実測値との差異を把握し、設定した確率分布の妥当性を評価した。また、手順 2)で算出した推定値と実測値の百分位数を散布図にプロットしたものは正規確率プロットと呼ばれ、プロットが一直線上に並べば、観測値は正規分布に従っているため、設定した確率分布の適合性の視覚的な判断に用いた。

3.6.2 太陽光強度に関連する因子の設定

式 3-1、式 3-2 における太陽光強度関連の因子としては、地表面における年平均太陽光強度 (L_{λ})、地表面における年平均 UVB 強度 (UVB_t)、地表面における年平均 UVA 強度 (UVA_t)、地表面における UVB 強度 (UVB_i)、地表面における UVA 強度 (UVA_i) が挙げられる。まず、地表面における年平均太陽光強度 (L_{λ}) は、40°N における快晴日の理論値⁵⁾を用いた。また、この年平均太陽光強度 (L_{λ}) から、UVB、UVA それぞれの波長領域における光強度を算出し、これを、地表面における年平均 UVB(UVA) 強度とした。年平均 UVB 強度 (UVB_t) が 0.81 W m^{-2} 、年平均 UVA 強度 (UVA_t) が 36.5 W m^{-2} となった。

次に、地表面における UVB 強度 (UVB_i) と UVA 強度 (UVA_i) についてであるが、これらは、時間的変動が極めて大きい因子であるため、3.6.1 の手順で確率分布の設定と検証を行った。実測データに関しては、有害紫外線モニタリングネットワーク⁹⁾の京都局である京都女子大学 (35° N, 136° E) において観測された、2002 年から 2011 年までの 10 年分の UVB、UVA 強度¹⁰⁾を入手した。京都女子大学では、UVB、UVA 強度に対し 1 分間隔の自動観測を行っているが、3.5.2 で示したように、本モデルにおいては、各時刻の太陽光強度に対して確率分布を設定することが必要となるため、各時刻の 0 分から 59 分までの観測値の平均値に対して、確率分布を設定した。また、日の出、日の入り付近の時刻では、秋季や冬季には観測値がゼロになる場合があるため、ゼロより大きな値を示したデータに限定して確率分布の設定を行うとともに、観測値がゼロとなる確率も算出し、これらの時刻に関しては、確率分布の検証やモデル計算に際して、式 3-6 ではなく観測値がゼロとなる確率も考慮した式 3-9 を用いることとした。各時刻における UVB、UVA 強度の平均値と標準偏差

を図 3-5 に、設定した確率分布の概要を表 3-4、表 3-5 に、11 時における UVA 強度に対する正規確率プロットを図 3-6 に示す。

$$\begin{aligned}
 & r \leq p \text{ のとき} && X_j = 0 \\
 & r > p \text{ のとき} && X_j = a \times \text{normsinv}\left(\frac{r-p}{1-p}\right) + b \quad (\text{式 3-9})
 \end{aligned}$$

p : 因子 X がゼロとなる確率

X_j : j 回目の試行における因子 X の推定値

a : 因子 X の確率分布における分布形パラメータ [標準偏差]

b : 因子 X の確率分布における分布形パラメータ [平均値]

r : 因子 X に対する乱数

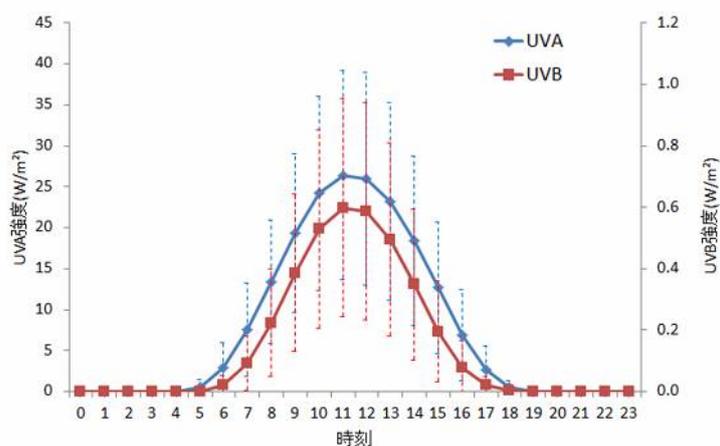


図 3-5 各時刻における UVB、UVA 強度の平均値と標準偏差

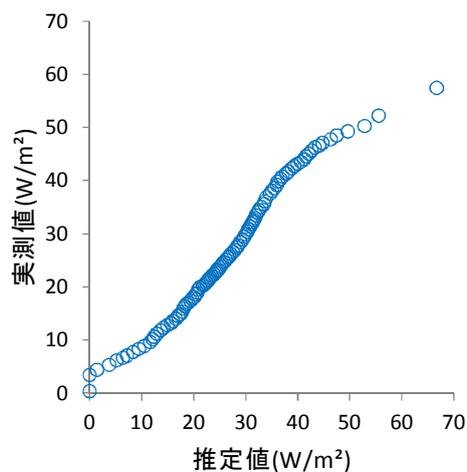


図 3-6 11 時における UVA 強度に対する正規確率プロット

表 3-4 UVA 強度に対して設定した確率分布の概要

		時刻(時)																
		4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
正規分布	傾き(a)	0.1	0.9	2.9	5.4	7.3	9.5	11.7	12.7	12.9	11.9	10.1	7.8	5.3	2.8	0.9	0.0	
	切片(b)	0.1	1.1	3.4	7.6	13.4	19.4	24.2	26.4	25.9	23.2	18.4	12.7	6.8	3.3	1.0	0.1	
	決定係数(R ²)	0.94	0.91	0.90	0.92	0.94	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.96	0.94	0.90	0.90	0.90	0.94	
	推定値 / 実測値	100%	1.03	0.98	1.02	1.08	1.17	1.23	1.15	1.16	1.20	1.18	1.16	1.10	1.02	0.91	0.95	0.89
		99%	0.92	0.90	0.95	0.99	1.13	1.10	1.08	1.07	1.08	1.05	1.04	0.99	0.94	0.93	0.90	0.94
		95%	0.96	0.85	0.87	0.90	0.98	0.98	0.98	0.98	0.97	0.95	0.93	0.91	0.86	0.87	0.86	0.91
		90%	1.12	0.91	0.88	0.88	0.93	0.95	0.94	0.94	0.94	0.93	0.91	0.89	0.87	0.86	0.89	1.09
		80%	-	1.07	0.90	0.90	0.89	0.92	0.92	0.92	0.92	0.93	0.92	0.91	0.91	0.93	1.10	-
		70%	-	1.26	1.00	0.94	0.91	0.93	0.94	0.96	0.96	0.96	0.97	0.97	0.97	1.08	1.50	-
		60%	-	1.86	1.30	1.10	1.01	1.00	1.01	1.03	1.03	1.04	1.06	1.10	1.17	1.35	2.24	-
		50%	-	0.00	1.60	1.23	1.11	1.07	1.07	1.07	1.06	1.08	1.12	1.20	1.35	1.67	0.00	-
		40%	-	-	2.15	1.44	1.24	1.13	1.11	1.08	1.09	1.12	1.19	1.33	1.57	2.39	-	-
		30%	-	-	2.69	1.66	1.30	1.15	1.11	1.11	1.13	1.13	1.20	1.35	1.76	2.06	-	-
		20%	-	-	0.00	1.70	1.27	1.21	1.18	1.18	1.22	1.22	1.26	1.27	1.84	0.00	-	-
		10%	-	-	-	0.89	1.15	1.22	1.23	1.20	1.22	1.19	1.13	1.00	0.62	-	-	-
5%	-	-	-	0.00	0.63	0.95	0.92	0.98	0.91	0.82	0.57	0.13	0.00	-	-	-		
1%	-	-	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	-		
0%	-	-	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	-		
対数正規分布	傾き(a)	0.60	1.20	1.47	0.96	0.69	0.62	0.60	0.60	0.61	0.64	0.67	0.75	1.04	1.45	1.24	0.58	
	切片(b)	-2.5	-0.4	0.50	1.65	2.39	2.80	3.03	3.12	3.09	2.97	2.72	2.29	1.48	0.45	-0.6	-2.7	
	決定係数(R ²)	0.97	0.93	0.90	0.95	0.93	0.92	0.92	0.92	0.93	0.93	0.95	0.96	0.95	0.91	0.93	0.97	
	推定値 / 実測値	100%	1.74	6.16	13.6	4.71	3.15	2.94	2.65	2.66	2.79	2.87	2.94	3.19	5.20	11.2	6.11	1.47
		99%	1.07	2.33	4.29	2.32	2.00	1.82	1.75	1.73	1.75	1.76	1.77	1.82	2.39	3.92	2.31	1.08
		95%	0.85	1.10	1.67	1.30	1.28	1.25	1.23	1.23	1.22	1.21	1.18	1.18	1.28	1.57	1.07	0.82
		90%	0.94	0.86	1.16	1.05	1.06	1.08	1.06	1.06	1.06	1.06	1.02	1.00	1.04	1.08	0.80	0.92
		80%	-	0.71	0.76	0.85	0.88	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.90	0.88	0.84	0.75	0.69	-
		70%	-	0.68	0.62	0.76	0.81	0.85	0.87	0.89	0.88	0.88	0.87	0.84	0.75	0.63	0.77	-
		60%	-	1.02	0.67	0.82	0.86	0.88	0.90	0.92	0.91	0.91	0.91	0.91	0.83	0.67	1.24	-
		50%	-	1.88	0.69	0.85	0.90	0.91	0.92	0.91	0.90	0.91	0.92	0.94	0.87	0.71	1.70	-
		40%	-	-	0.85	0.95	0.98	0.93	0.93	0.90	0.90	0.92	0.95	1.01	0.96	0.99	-	-
		30%	-	-	1.27	1.09	1.02	0.94	0.93	0.92	0.93	0.93	0.97	1.04	1.09	1.73	-	-
		20%	-	-	3.09	1.22	1.04	1.01	1.00	1.00	1.04	1.03	1.06	1.04	1.28	4.27	-	-
		10%	-	-	-	1.22	1.14	1.17	1.19	1.15	1.20	1.18	1.18	1.15	1.23	-	-	-
5%	-	-	-	1.25	1.27	1.35	1.28	1.34	1.35	1.32	1.22	1.24	1.18	-	-	-		
1%	-	-	-	1.43	1.66	1.82	1.73	1.80	1.52	1.66	1.61	1.58	1.68	-	-	-		
0%	-	-	-	1.24	1.67	3.05	3.31	6.76	4.56	2.85	2.21	1.42	1.28	-	-	-		
ゼロとなる確率		83%	47%	14%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	19%	49%	81%	
* 緑色セル: 0.90-1.10																		
* 赤色セル: 0.80-0.90もしくは1.10-1.20																		
* 無色セル: <0.80もしくは>1.20																		
- ”-”セル: 推定値、実測値ともにゼロ																		

なお、0時から3時、20時から23時は定数値でゼロとした

表 3-5 UVB 強度に対して設定した確率分布の概要

		時刻(時)																
		4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
正規分布	傾き(a)	0.00	0.00	0.03	0.08	0.17	0.25	0.31	0.34	0.34	0.30	0.24	0.16	0.08	0.03	0.00	0.00	
	切片(b)	0.00	0.01	0.04	0.11	0.23	0.39	0.53	0.60	0.59	0.50	0.35	0.20	0.10	0.04	0.01	0.00	
	決定係数(R ²)	-	0.94	0.96	0.93	0.92	0.94	0.95	0.95	0.95	0.94	0.93	0.91	0.91	0.94	0.96	-	
	推定値 / 実測値	100%	-	0.69	1.04	1.13	1.04	1.12	1.12	1.09	1.04	1.00	0.99	0.98	0.99	0.96	0.81	0.88
		99%	-	0.96	0.99	1.06	1.00	1.02	1.01	1.00	1.01	1.00	0.95	0.92	0.90	0.95	0.98	-
		95%	-	0.91	0.93	0.92	0.92	0.93	0.94	0.93	0.93	0.92	0.88	0.86	0.85	0.91	0.96	-
		90%	-	1.04	0.93	0.89	0.89	0.91	0.91	0.93	0.92	0.91	0.90	0.87	0.88	0.92	1.01	-
		80%	-	1.01	0.98	0.89	0.91	0.90	0.91	0.92	0.91	0.91	0.93	0.93	0.97	1.03	1.05	-
		70%	-	-	1.06	0.96	0.93	0.93	0.95	0.96	0.96	0.95	0.96	1.00	1.09	1.22	-	-
		60%	-	-	1.49	1.20	1.09	1.04	1.06	1.06	1.06	1.09	1.11	1.20	1.35	1.50	-	-
		50%	-	-	0.00	1.44	1.28	1.17	1.16	1.15	1.13	1.18	1.23	1.37	1.58	-	-	-
		40%	-	-	-	1.66	1.50	1.36	1.28	1.23	1.24	1.29	1.40	1.55	1.81	-	-	-
		30%	-	-	-	2.33	1.71	1.47	1.33	1.27	1.29	1.34	1.50	1.78	1.03	-	-	-
		20%	-	-	-	0.00	1.76	1.42	1.30	1.24	1.31	1.31	1.42	1.63	-	-	-	-
		10%	-	-	-	-	0.32	0.94	0.97	1.05	1.06	0.98	0.78	0.00	-	-	-	-
5%		-	-	-	-	0.00	0.00	0.12	0.28	0.18	0.00	0.00	0.00	-	-	-	-	
1%		-	-	-	-	-	-	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	-	-	-	-	
0%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
対数正規分布	傾き(a)	0.00	0.61	0.90	1.22	0.96	0.80	0.72	0.70	0.71	0.75	0.83	1.00	1.23	0.92	0.63	0.00	
	切片(b)	0.0	-5.1	-3.5	-2.7	-1.8	-1.2	-0.9	-0.7	-0.7	-0.9	-1.3	-2.0	-2.9	-3.5	-4.9	0.0	
	決定係数(R ²)	-	0.98	0.91	0.89	0.94	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.96	0.96	0.93	0.94	0.97	-	
	推定値 / 実測値	100%	-	1.25	3.8	9.11	4.62	3.59	3.08	2.92	2.82	2.91	3.25	4.52	7.43	3.5	1.55	0.86
		99%	-	1.21	1.95	3.54	2.34	1.98	1.81	1.75	1.78	1.84	1.86	2.19	2.81	1.82	1.25	-
		95%	-	0.86	1.13	1.56	1.32	1.24	1.21	1.20	1.19	1.19	1.17	1.24	1.34	1.07	0.91	-
		90%	-	0.89	0.92	1.11	1.05	1.05	1.03	1.05	1.04	1.03	1.01	1.01	1.03	0.88	0.87	-
		80%	-	0.98	0.77	0.78	0.84	0.87	0.89	0.90	0.89	0.88	0.87	0.84	0.80	0.78	1.01	-
		70%	-	-	0.73	0.66	0.74	0.79	0.83	0.85	0.84	0.83	0.80	0.77	0.71	0.83	-	-
		60%	-	-	1.03	0.72	0.80	0.84	0.89	0.90	0.89	0.90	0.88	0.85	0.78	1.11	-	-
		50%	-	-	1.91	0.75	0.86	0.89	0.93	0.93	0.91	0.92	0.92	0.90	0.82	-	-	-
		40%	-	-	-	0.84	0.97	1.01	1.00	0.98	0.97	0.99	1.02	0.98	1.00	-	-	-
		30%	-	-	-	1.52	1.13	1.09	1.05	1.01	1.02	1.04	1.11	1.16	1.57	-	-	-
		20%	-	-	-	3.71	1.33	1.13	1.08	1.04	1.10	1.08	1.16	1.29	-	-	-	-
		10%	-	-	-	-	1.34	1.16	1.11	1.16	1.20	1.17	1.16	1.32	-	-	-	-
5%		-	-	-	-	1.56	1.22	1.23	1.26	1.29	1.29	1.17	1.57	-	-	-	-	
1%		-	-	-	-	-	-	31.9	2.91	2.09	80.9	-	-	-	-	-	-	
0%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
ゼロとなる確率		100%	75%	48%	19%	3%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	4%	21%	51%	75%	100%	
*	緑色セル: 0.90-1.10																	
*	赤色セル: 0.80-0.90もしくは1.10-1.20																	
*	無色セル: <0.80もしくは>1.20																	
-	"-セル: 推定値、実測値ともにゼロ																	

なお、0時から4時、19時から23時は定数値でゼロとした

表 3-4、表 3-5 の推定値/実測値では、数値が 1 に近いほど推定値の精度が高いことを意味するが、UVA 強度、UVB 強度ともに、正規分布とした場合は光強度が比較的強いときに推定値の精度が高く、対数正規分布とした場合は中程度の光強度のときに推定値の精度が高いことが分かる。ある区間において生じる光分解は、河川流下過程において照射された光強度の合計値から推定されるため、光強度が強いときの推定値の推定精度の方が重要となる。また、式 3-1 において、太陽光強度は濃度に対して 1 次関数的に作用するのではなく、指数関数的に作用するため、数値が大きいときの誤差の方が影響は大きくなり、この点からも太陽光強度が強いときの推定精度の方が重要と考えられる。また、2.2.2.1 で示したように、光分解によって毒性が大幅に上昇する物質も存在するため、リスク評価の観点からも、太陽光強度が強いときの推定精度が重要となるケースがあることが分かる。これらのことから、本モデルでは、UVA 強度、UVB 強度ともに、4 時から 19 時の全ての時刻に対して、正規分布を採用することとした。表 3-4、表 3-5、図 3-6 より、光強度が中から強では、正規分布への適合度は十分に高いと考えられる。また、表 3-4、表 3-5、図 3-5 に示したように、UVA では 0 時から 3 時と 20 時から 23 時、UVB では 0 時から 4 時と 19 時から 23 時に関しては、全実測値がゼロであったため、これらの時刻に対しては、確率分布ではなく、定数値としてゼロを設定した。なお、表 3-4、表 3-5 に示した太陽光強度の確率分布は、緯度、標高、オゾン層厚、地域による気候条件などによって異なるが、京都女子大学と対象流域の最南端の枚方大橋との距離は 20km 程度であり、また、標高差も大きくないため、対象流域内の全区画に対して表 3-4、表 3-5 で設定した確率分布を使用した。

3.6.3 水理学的因子の設定

式 3-1、式 3-2 における水理学的な因子としては、流量 (Q_i)、流下時間 (t_i)、水深 (D_i) が挙げられる。まず、各区画の流量 (Q_i) であるが、これは、時間的変動が大きいため、確率分布の設定が必要となるが、下水処理場や規模の小さい支川では、流量の観測データが十分に得られない地点も多い。一方で、河川には、国交省管轄の流量観測所が点在しており、本モデルで対象とする河川網にも、いくつかの流量観測所が存在する¹¹⁾。これらのことから、まず、流量観測所による観測流量の確率分布を算出し、ここに下水処理場や支川の流量の平均値を加える、もしくはここから差し引くことで、各区画の流量を推定することとした。各区画の流量推定方法を表 3-6 に、流量観測所、下水処理場、支川に対して入手した流量の概要と設定方法を表 3-7 に示す。対象とした流量観測所は、桂、深草、羽東師、納所、宇治、向島、淀、八幡の 8 箇所であり、2002 年から 2004 年までの日平均流量を入手し、3.6.1 の手順で確率分布の設定と検証を行った。杉下¹²⁾は、淀川水系における河川流量は、各地点における最小流量を基底流量と定義し、各流量データから基底流量を差し引いたものに対して確率分布を設定する必要があること、河川流量は対数正規分布に従うことを示しており、本研究においても、この方法に従って設定を行った。流量観測所の観測流量に対して設定した確率分布の概要を表 3-8 に、納所の観測流量に対する正規確率プロット

を図 3-7 に示す。表 3-8、図 3-7 より、高流量側の上位数%を除けば、設定した対数正規分布への適合度は高いと考えられる。

表 3-6 各区画の流量推定方法

区画ID	流量の推定方法	区画ID	流量の推定方法
1	Q[U1]+Q[W1b]	10	Q ₉ +Q[W8]
2	Q[W2]	11	Q[W4]+Q[U2]
3	Q ₂ +Q[W1a]	12	Q ₁₁ +Q[W5]
4	Q ₃	13	Q[J3]
5	Q ₄ +Q[T1]	14	Q ₁₅ -Q[T6]
6	Q[J2]	15	Q[M3]
7	Q[M2]	16	Q ₁₅ +Q[W7]
8	Q ₇	17	Q ₁₀ +Q ₁₆ +Q[T7]
9	Q ₈ +Q[W3]+Q[T3]	18	Q ₁₇ +∑Q[Ti] (i=7~12)

*) Q[x]: 地点ID[x]の流量

*) Q_i: 区画i の下流端における流量

表 3-7 入手した流量の概要と設定方法

区分	地点ID	地点名	データ種別	データ数	流量[中央値] (m ³ /s)	入手源	設定		
負荷源	下水処理場	W 1a	年平均値	1	4.65	1	定数値		
		W 1b		1	1.38				
		W 2		1	0.75				
		W 3		1	1.67				
		W 4		1	1.13				
		W 5		1	0.19				
		W 6		1	1.03				
		W 7		1	1.22				
	W 8	保全水路出口	瞬間値	3	1.08	3			
	支川	T 1	鴨川	日平均値	1096	3.8	流量観測所「深草」	確率分布	
		T 2	西羽束師川	瞬間値	7	0.90	表5-3参照	定数値	
		T 3	小畑川			0.04			
		T 4	濠川			5			9.78
		T 5	新高瀬川			0.82			
		T 6	古川			7			0.87
		T 7	木津川	日平均値	1089	26.77	流量観測所「八幡」	確率分布	
		T 8	大谷川	瞬間値	7	0.03	表5-3参照	定数値	
		T 9	船橋川			0.003			
		T 10	利根川			5			0.05
		T 11	穂谷川			7			0.11
T 12		天野川	0.60						
上流点	U 1	桂川上流	日平均値	1096	13.3	流量観測所「桂」	確率分布		
	U 2	山科川上流	瞬間値	7	0.49	表5-3参照	定数値		
	U 3	宇治川上流	1096	102.0	流量観測所「宇治」	確率分布			
河川網	M 2	宮前橋	日平均値	985	23.8		流量観測所「納所」		
	M 3	宇治川御幸橋		998	122.3		流量観測所「淀」		
合流	J 2	鴨川-桂川		1096	24.1		流量観測所「羽束師」		
	J 3	山科川-宇治川		1048	104.9	流量観測所「向島」			

- 1) 京都市上下水道局 下水水質試験年報 H21年度
- 2) 下水道統計 H19年度版
- 3) 私信 淀川河川事務所

表 3-8 流量に対して設定した確率分布の概要

		流量観測所							
		納所	羽束師	桂	深草	向島	淀	八幡	
対数正規分布	傾き(a)	0.90	1.14	1.00	1.09	1.06	1.22	1.03	
	切片(b)	2.49	2.60	2.45	0.85	4.00	4.02	3.06	
	決定係数(R ²)	0.99	0.99	0.99	0.96	0.95	0.96	0.98	
	推定値 / 実測値	100%	1.95	0.68	0.46	1.11	1.72	2.48	0.60
		99%	1.34	0.82	0.73	1.08	0.77	1.18	0.54
		95%	1.03	0.93	0.86	1.14	0.83	1.02	0.79
		90%	1.00	1.02	1.01	1.28	0.90	0.98	1.00
		80%	0.98	1.02	1.02	1.12	1.07	1.07	1.04
		70%	0.98	1.04	1.07	0.99	1.16	1.04	1.10
		60%	0.98	1.03	1.04	0.91	1.12	1.09	1.10
		50%	0.97	1.02	1.03	0.84	1.05	1.01	1.08
		40%	0.98	1.00	1.00	0.88	1.01	0.97	1.07
		30%	0.97	0.98	0.99	0.90	0.97	0.92	1.01
		20%	0.99	0.97	1.04	0.94	0.96	0.92	0.98
		10%	1.03	0.99	1.00	1.00	0.97	0.99	0.93
5%	1.02	0.99	0.91	1.09	0.96	1.02	0.92		
1%	1.01	1.00	0.89	1.08	1.03	1.03	0.98		
0%	1.06	1.03	1.20	1.08	1.03	1.02	1.10		
基底流量[m ³ /s]		11.4	11.6	2.4	1.0	57.5	70.5	8.2	
* 緑色セル: 0.90-1.10									
* 赤色セル: 0.80-0.90もしくは1.10-1.20									
* 無色セル: <0.80もしくは>1.20									

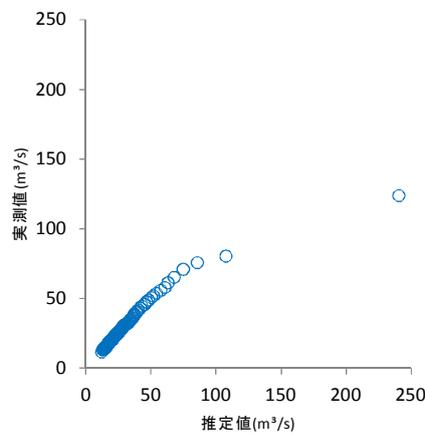


図 3-7 納所の観測流量に対する正規確率プロット

次に、流下時間 (t_i) と水深 (D_i) についてであるが、河川断面の変化が無視できる時間的スケールにおいては、これらの時間的変動は流量に依存することから、流量との関係式を設定し、流量から一意的に推定することとした。ただし、流下時間に関しては、流下距離を流速で除すことで算出されるため、流速と流量との関係式を設定する。杉下¹²⁾は淀川水系において流速(v)が流量(Q)の平方根 (0.5 乗) に比例すること、Round ら¹³⁾はイギリス

の河川において流速(v)が流量(Q)の 0.495 乗に比例することを示している。また、流量(Q)は断面積(A)と流速(v)の積で表現されるため、河川断面を長方形と仮定すると、このとき、水深(h)は流量(Q)の平方根 (0.5 乗) に比例することとなる。これらに従って、本研究では、表 3-7 に示した流量観測所 4 箇所と淀川本川に位置する高浜における流速と水深の観測値を入手し、流速と流量との関係式 (v - Q 式)、水深と流量との関係式 (h - Q 式) を表 3-9 のように設定した。また、納所における流速と流量との相関図、水深と流量との相関図を図 3-8 に示した。高浜の v - Q 式はやや当てはまりが良くないものの、その他に関しては回帰直線の決定係数が高い値を示しており、表 3-9 で設定した推定式によって精度良い推定が可能であると考えられる。しかし、 v - Q 式や h - Q 式の決定因子である河川断面や傾斜は、空間的な変動が大きいと考えられるため、より高い空間解像度で v - Q 式や h - Q 式を設定することが望ましい。対象流域においては、流量、流速、水深を同時に観測した地点は表 3-7 の流量観測所に限られるが、河川の断面と水深に関しては、国交省による 200m 間隔の観測データが存在するため、表 3-9 に示した流量観測所における v - Q 式、 h - Q 式と、200m 間隔で観測された河川断面、水深とを組み合わせ、各区画における v - Q 式と h - Q 式を表 3-10 のように推定した。

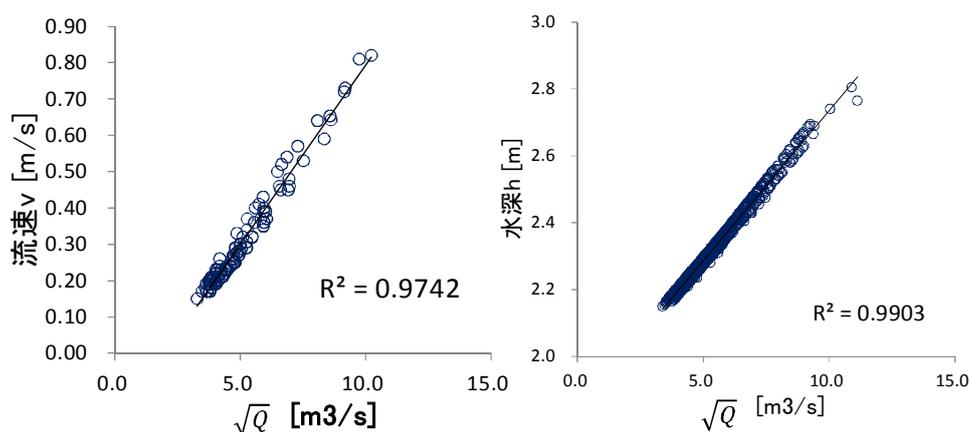


図 3-8 納所における流速と流量との相関図 (左図) と水深と流量との相関図 (右図)

表 3-9 流量観測所における v - Q 式と h - Q 式

		v - Q 式				h - Q 式			
		$v = a\sqrt{Q} + b$				$h = a\sqrt{Q} + b$			
		a	b	R^2	n	a	b	R^2	n
流量 観 測 所	納所	0.099	-0.194	0.97	113	0.090	1.84	0.99	985
	羽束師	0.069	0.095	0.97	173	0.073	0.21	0.97	1096
	向島	0.052	0.357	0.88	131	0.106	0.23	1.00	1048
	淀	0.038	0.282	0.87	150	0.098	0.79	0.99	998
	高浜	0.025	0.499	0.45	98	0.087	1.00	1.00	1030

単位: v (m/s), h (m), Q (m^3/s)

表 3-10 各区画における流速と水深の推定方法

区画 ID	河川	流速(m/s)	水深(m)
1	桂川	「羽束師」×0.51	「羽束師」×1.22
2	西高瀬川	0.89	0.50
3	西高瀬川	0.86	
4	西高瀬川	0.86	
5	鴨川	0.45	
6	桂川	「羽束師」×1.49	「羽束師」×0.72
7	桂川	「羽束師」×0.98	「羽束師」×1.04
8	桂川	「羽束師」×0.96	「羽束師」×0.81
9	桂川	「羽束師」×0.85	「羽束師」×0.93
10	桂川	「羽束師」×1.05	「羽束師」×0.87
11	山科川	0.68	0.50
12	山科川	0.68	
13	宇治川	「淀」×2.85	「淀」×1.13
14	宇治川	「淀」×1.80	「淀」×2.11
15	宇治川	「淀」×2.40	「淀」×1.01
16	宇治川	「淀」×1.77	「淀」×1.41
17	淀川	「高浜」×0.88	「高浜」×0.71
18	淀川	「高浜」×0.71	「高浜」×0.50

*) 鍵括弧は流量観測所における流速もしくは水深

*) 数値は定数値

3.6.4 反射率、遮断率、水中透過距離の設定

3.6.4.1 直達光と散乱光

まず、これらの因子を設定するにあたり、太陽光の直達光と散乱光について説明する。太陽光の地表面への到達経路には、大気での散乱等を受けずに直接到達する経路（直達光）と、大気での散乱等を受けた後に到達する経路（散乱光）がある（図 3-4 参照）。快晴日と曇天日における直達光と散乱光の観測値を、それぞれ、図 3-9⁷⁾と図 3-10⁷⁾に示す。まず、図 3-9 より、波長が短い光の方が散乱光の割合が高くなっていることが分かるが、これは、波長の短い光の方が大気での散乱を受けやすいためである。また、波長に限らず、日の出、日の入り付近の時刻では、地表面に到達する太陽光は、ほぼ全てが散乱光であることが分かり、ここから、太陽高度が低いときの方が散乱光の割合が高くなることが分かる。ただし、図 3-9 に示すような快晴日は月に数日しかない。一般に晴れの日と呼ばれる日の紫外光は約 80%以上が散乱光であると報告されており⁷⁾、図 3-10 のように直達光が雲によって反射、散乱を受ける曇天日においては、特に紫外光に関しては、ほぼ全てが散乱光であることが分かる。このように、紫外光である UVA や UVB に関しては、日射に占める散乱光の割合は、最も低くなる快晴日の南中時刻付近で 50%程度、通常の快晴日の南中時刻付近で 80%程度、日の出、日の入り時刻付近と、曇天日ではほぼ 100%であり、散乱光が重要な役割を担っていることが分かる。また、快晴日は月に数日しかないことから、年間を通してみると、地表に到達する UVA や UVB の大部分は散乱光であると考えられる。

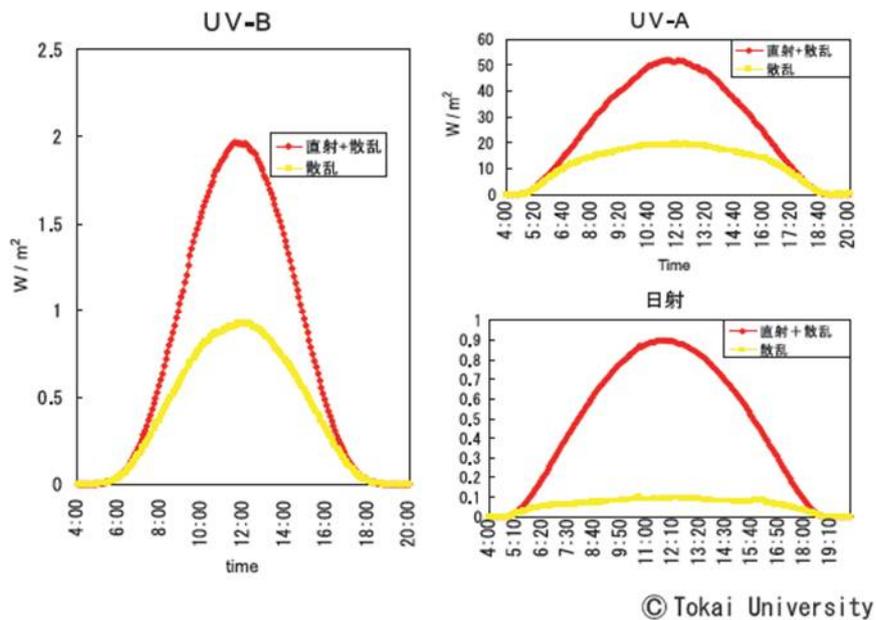


図 3-9 快晴日における全天放射量（直達光+散乱光）と散乱放射量との比較⁷⁾

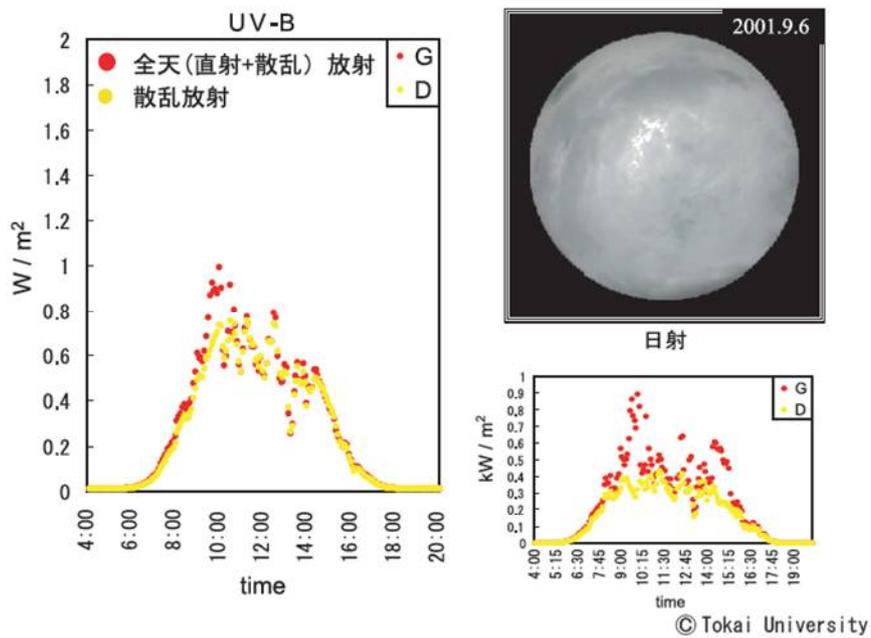


図 3-10 曇天日における全天放射量（直達光+散乱光）と散乱放射量との比較と天空写真⁷⁾

3.6.4.2 各因子の設定

次に、各因子の設定を行うが、3.6.4.1 で示したように、年間を通してみると、地表に到達する UVA や UVB の大部分は散乱光であると考えられるため、反射率、遮断率、水中透

過距離に関しては、全て散乱光の基準値を用いることとした。まず、反射率に関しては、436nmの散乱光の水面での反射率は約7%であることが報告されている⁵⁾。水面での反射率は、入射角に依存するが、散乱光の水面への入射角は、日内、日間、季節において、大きくは変動しないと考えられる。また、水面での反射率は、波長にも依存するが、UVB領域の308nmと可視光領域の436nmとの反射率の差異は、水面への入射角に関わらず0.5%未満と小さく¹⁴⁾、波長依存性は無視できると考えられる。これらのことから、UVB、UVAの波長領域における水面による太陽光の反射率 (R_{UVB_i} 、 R_{UVA_i}) は、共に、定数値として0.07⁵⁾を設定した。また、遮断率に関しては、散乱光は、水面に対する入射角が小さい光の割合が極めて小さいため、川岸の植生による遮断は受けにくいこと、図3-11に示すように対象流域では河川幅が広く、川岸や河川内の植生の影響が小さいことから、UVB、UVAの波長領域における植生等による太陽光の遮断率 (R_{UVB_i} 、 R_{UVA_i}) は、共に、定数値として0を設定した。また、水中における太陽光の透過距離 (l_i) に関しては、散乱光の水中透過距離の基準値である、水深の1.2倍⁵⁾を用いた。



図 3-11 桂川、宇治川、淀川の風景

3.6.5 河川水の吸光係数の設定

次に、河川水の吸光係数 (α_{λ_i}) の設定を行う。河川水中における光の減衰は、主に河川水中に含まれる溶存物質と懸濁物質によるものである¹⁵⁾ため、河川水の吸光係数は時空間的な変動を示すと考えられるが、河川水の吸光係数に関する知見は十分に得られていない。従って、まずは、対象流域において吸光係数の測定を行い、測定結果を元に各区画における吸光係数の設定を行った。

3.6.5.1 分析方法

河川水中の光の減衰程度を把握する方法には、光強度計によって現場で水深方向への光強度の減衰を測定する方法と、分光光度計によって河川水の吸光係数を測定する方法とがある。前者の方が、より現場に即したデータが得られるが、現場では波長ごとの光強度を観測する分光計測は、分析機器の制約により実施することが出来ず⁷⁾、UVA、UVB 強度などのような波長領域における光強度の合計値を観測する帯域分光計測しか行うことが出来ないという欠点が存在する。河川水の吸光係数は波長によって大きく異なり(図 3-12 参照)、式 3-2 においても波長依存性を考慮する必要があるため、本研究では、河川水を採水して実験室に持ち帰り、分光光度計によって河川水の吸光係数を測定することとした。

次に、河川水の吸光係数の測定方法について示す。分光光度計には、紫外可視分光光度計(株島津製作所製 UV-2500PC)を用い、290nm から 500nm までの波長範囲において、0.5nm 間隔で吸光度の測定を行った。また、本研究では、溶存物質と懸濁物質を併せた減衰を把握するため、測定前に河川水のろ過は行わなかった。測定条件を表 3-11 に示す。このような分析によって得られた吸光度を Lambert-Beer の法則から得られる式 3-10 に代入することで、0.5nm の波長間隔において吸光係数 (α_{λ_i}) を算出した。式 3-10 は、光の水深方向への指数関数的な減衰を表す式 3-3 を、分光光度計のセル内に適用したものであるとも言える。ただし、上記の方法では、測定中のセル内において懸濁物質の一部が沈殿する可能性があるため、懸濁物質による光の減衰を過小評価する可能性があるが、紫外光の減衰は、懸濁物質よりも溶存物質に依存する¹⁵⁾ことから、雨天時直後などのような懸濁物質が極めて多くなるようなケースを除けば、上記の方法により精度高く河川水中の光の減衰程度が把握されると考えられる。

表 3-11 河川水の吸収スペクトルの測定条件

測定機器	紫外可視分光光度計 (株島津製作所製 UV-2500PC)
測定範囲	290nm~500nm
測定間隔	0.5nm
セル	石英セル
セル長	1cm
試料のろ過	なし

$$\alpha_{\lambda} = A_{\lambda}/z \times 100 \quad (\text{式 3-10})$$

α_{λ} : 河川水の吸光係数 (m^{-1})

A_{λ} : 吸光度 (—)

z : セル長 (cm)

3.6.5.2 調査方法

対象流域の中で、天神橋、宮前橋、宇治川御幸橋、枚方大橋の4地点において河川水を採水し、実験室に持ち帰って吸光係数の測定を行った。天神橋では2009年から2011年にかけて計12回、宮前橋では2010年から2011年にかけて計3回、宇治川御幸橋と枚方大橋は2012年の1月に1回、採水、測定を行った。

3.6.5.3 調査結果

河川水の吸光係数の測定結果を図3-12に示す。図3-12より、4地点ともに、波長が短くなるほど吸光係数が増大する傾向にあることが分かる。特に、天神橋では紫外域における吸光係数の増大が大きい。これは、天神橋の河川水は全てが下水処理水由来であり、紫外光を吸収しやすい溶存有機物質¹⁵⁾を多く含んでいるためであると考えられる。また、天神橋と宮前橋では複数回、採水を行っているが、化学物質が光を吸収しやすい紫外域では、吸光係数の変動係数が概ね20%未満となっており、時間的変動は大きくないことが示唆された。

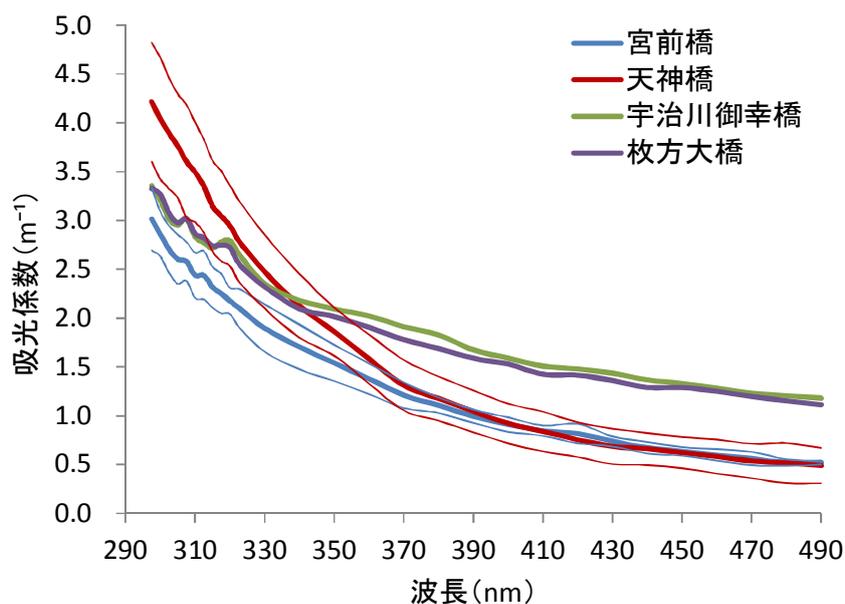


図3-12 対象流域における河川水の吸光係数
(太線：平均値、細線：標準偏差)

3.6.5.4 河川水の吸光係数の設定方法

各区画における河川水の吸光係数の設定方法を表3-12に示す。ただし、時間的変動は考慮しておらず、天神橋と宮前橋に関しては平均値を用いている。また、山科川は西高瀬川と同様に下水処理水の割合が高いため、山科川の吸光係数には西高瀬川における測定値を用いている。

表 3-12 各区画における河川水の吸光係数の設定方法

区画ID	推定方法	区画ID	推定方法
1	「宮前橋」	10	「宮前橋」
2	「天神橋」	11	「天神橋」
3	「天神橋」	12	「天神橋」
4	「天神橋」	13	「宇治川御幸橋」
5	「天神橋」	14	「宇治川御幸橋」
6	「宮前橋」	15	「宇治川御幸橋」
7	「宮前橋」	16	「宇治川御幸橋」
8	「宮前橋」	17	「枚方大橋」
9	「宮前橋」	18	「枚方大橋」

*) 鍵括弧: 対応する地点における測定値

3.6.6 その他の因子の設定

その他の因子としては、負荷源の排出負荷量 (L_i)、光分解以外の減衰因子による減衰速度定数 (k_i)、量子収率 (ϕ)、吸光係数 (ϵ_λ) が挙げられるが、これらは全てモデルの計算対象とする化学物質に依存する因子であるため、第 6 章、第 7 章で実際にモデル計算を行う際に設定を行う。

3.6.7 因子間における従属性の設定

このように、3.6.2 から 3.6.6 において、式 3-1 と式 3-2 に含まれる全ての濃度決定因子に対して設定を行った。確率分布の設定を行った因子に関しては、モデル計算において乱数を発生させる必要がある (3.5.2 参照) が、従属性のある因子の乱数間には式 3-5 によって従属性を考慮する必要があるため、確率分布の設定を行った因子間においてスピアマンの順位相関係数を算出し、相関の程度の把握を行った (表 3-13、表 3-14、表 3-15)。

これらの表より、UVA 強度の日平均値と各時刻瞬間値との間、日間の UVA 強度、UVA 強度と UVB 強度との間、流量観測所間の流量には有意な相関が見られるが、流量と UVA 強度との間には有意な相関は見られないことが分かる (図 3-13)。相関が見られた因子間には、表 3-13、表 3-14、表 3-15 に示した相関係数を用いて従属性を考慮した

表 3-13 太陽光強度 UVA における従属性

	日平均値-各時刻瞬間値																当日-翌日
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
ρ	0.38	0.69	0.80	0.86	0.88	0.89	0.91	0.92	0.92	0.91	0.89	0.87	0.83	0.77	0.68	0.45	0.53
n	2363	2363	2363	2363	2363	2363	2363	2363	2363	2363	2363	2363	2363	2363	2363	2363	2706
$p < 0.05$	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
$P < 0.01$	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

*) ρ : スピアマンの順位相関係数、n: データ数

*) $p < 0.05$: 有意水準5%で検定、 $P < 0.01$: 有意水準1%で検定

*) ○: 相関あり、×: 相関なし

表 3-14 太陽光強度 UVA とその他の因子との従属性

	UVA-UVB																UVA- 流量 [納所]
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
ρ	-	0.69	0.89	0.94	0.93	0.92	0.93	0.93	0.93	0.93	0.92	0.92	0.93	0.89	0.73	0.12	-0.01
n	-	2902	2896	2896	2894	2897	2898	2898	2899	2901	2902	2904	2908	2909	2906	2906	1404
p<0.05	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
P<0.01	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×

*) ρ : スピアマンの順位相関係数、n: データ数
 *) p<0.05: 有意水準5%で検定、P<0.01: 有意水準1%で検定
 *) ○: 相関あり、×: 相関なし

表 3-15 流量観測所間の流量の従属性

	納所-各流量観測所					
	羽束師	桂	深草	向島	淀	八幡
ρ	0.988	0.952	0.876	0.664	0.586	0.663
n	871	871	871	871	871	871
p<0.05	○	○	○	○	○	○
P<0.01	○	○	○	○	○	○

*) ρ : スピアマンの順位相関係数、n: データ数
 *) p<0.05: 有意水準5%で検定、P<0.01: 有意水準1%で検定
 *) ○: 相関あり、×: 相関なし

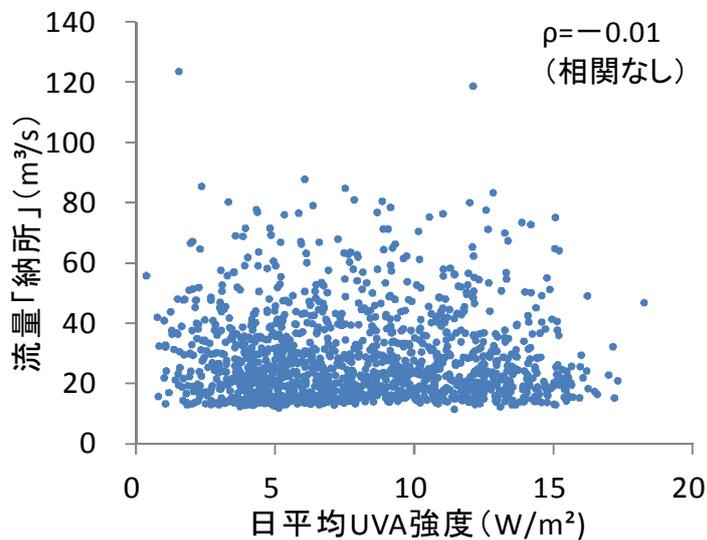


図 3-13 納所における流量と太陽光強度 UVA との従属性
 (ρ : スピアマンの順位相関係数)

3.7 モデル計算に用いたソフトウェア

本モデルの計算には、Microsoft Excel を用いた。各区画について1つの Sheet を作り、Sheet ごとに 3.5.2 の手順で計算を行った。また、区画間の負荷量の移行は、他の Sheet を参照す

ることを行った。また、各区画の Sheet に加え、対象化学物質に依存する因子を入力する Sheet、全ての区画で得られた濃度の百分位数をまとめて表示する Sheet を作成した。

3.8 まとめ

本章では、水環境中における化学物質の光分解を確率論的に評価するためのツールとして、太陽光強度の変動を高時間解像度で組み込んだ流域モデル（光分解モデル）を構築した。構築したモデルの概要と得られた結果を以下に記す。

- 使用後に下水道に流される化学物質（down-the-drain chemicals）、対象流域は琵琶湖・淀川水系の中流域とした。
- 対象流域内において、計算対象とする河川網と負荷源を設定し、負荷源や支川の流入地点を目安に、河川網を計 18 個の区画に分割した。
- 確率論的モデルの GREAT-ER、光分解速度推定モデルの GCSOLAR、Tixier ら⁶⁾が提唱した実測太陽光強度を考慮した光分解速度推定式を参考にし、区画内における濃度推定式を設定した。
- 既存の確率論的モデルでは、日間変動と日内変動とを区別せずにモンテカルロ法を適用しているために、区画間における太陽光強度の従属性を考慮出来ていないことに着目し、本モデルでは 2 重ループを用いて日間変動と日内変動とを区別して評価することで、区画間における太陽光強度の従属性を考慮出来るような計算手順を考案した。
- 40°N における快晴日の理論値を用いて、地表面における年平均太陽光強度の設定を行った。また、この年平均太陽光強度から、UVB、UVA それぞれの波長領域における光強度を算出し、これを、地表面における年平均 UVB 強度、UVA 強度とした。
- 京都市内でモニタリングされている UVB、UVA 強度を入手し、確率分布の設定を行った。UVA、UVB 強度とともに、光強度が中から強程度では、正規分布への適合度は十分に高いと考えられた。なお、UVA 強度は 0 時から 3 時と 20 時から 23 時、UVB 強度は 0 時から 4 時と 19 時から 23 時に関しては、定数値としてゼロを設定した。
- 各流量観測所における観測流量を入手し、確率分布の設定を行った。高流量側の上位数%を除けば、対数正規分布への適合度は高いと考えられた。
- 各流量観測所における流速、水深と、対象河川網における 200m 間隔の断面、水深を入手し、各区画における v-Q 式と h-Q 式の設定を行なった。各流量観測所における v-Q 式、h-Q 式に関しては、回帰直線の決定係数が、概ね高い値を示していた。
- 地表面に到達する UVA や UVB の大部分は散乱光であることをもとに、反射率、遮断率、水中透過距離の設定を行った。
- 対象流域の 4 地点において吸光係数の測定を行い、測定結果を元に各区画における吸光係数の設定を行った。
- 確率分布の設定を行った因子間においてスピアマンの順位相関係数を算出し、相関の程度

の把握を行った。UVA 強度の日平均値と各時刻瞬間値との間、日間の UVA 強度、UVA 強度と UVB 強度との間、流量観測所間の流量には有意な相関が見られたが、流量と UVA 強度との間には有意な相関は見られなかった。

●モデル計算には Microsoft Excel を用いた。

このように、本章では、水環境中における化学物質の光分解を確率論的に評価するためのツールとして、太陽光強度の変動を高時間解像度で組み込んだ流域モデルが構築された。ただし、水環境中における光分解の確率論的評価手法を確立するためには、本モデルの検証が必要であり、そのためには、モデル計算に必要な入力値やモデル検証に用いる実測値が必要となる。

参考文献

- 1) Feijtel, T., Boeije, G., Matthies, M., Young, A., Morris, G., Gandolfi, C., Hansen, B., Fox, K., Holt, M., Koch, V., Schroder, R., Cassani, G., Schowanek, D., Rosenblom, J. and Niessen, H., 1997, Development of a Geography-referenced Regional Exposure Assessment Tool for European Rivers – GREAT-ER Contribution to GREAT-ER#1, *Chemosphere*, **34** (11), 2231-2273
- 2) 財団法人琵琶湖・淀川水質保全機構 HP, 琵琶湖・淀川流域の水環境情報, http://www.byq.or.jp/kankyo/k_01.html (Accessed: 2012/8/20)
- 3) 環境省 廃棄物処理技術情報, 一般廃棄物処理実態調査結果, 平成 22 年度結果, http://www.env.go.jp/recycle/waste_tech/ippan/h22/index.html (Accessed: 2012/8/20)
- 4) United States Environmental Protection Agency (USEPA), Direct Photolysis Rate in Water By Sunlight, *Fate, Transport and Transformation Test Guidelines*, OPPTS 835.2210
- 5) Zepp, R. G., Cline, D. M., 1977, Rates of Direct Photolysis in Aquatic Environment, *Environ. Sci. Technol.*, **11** (4), 359-366
- 6) Tixier, C., Singer H. P., Canonica, S., Muller S. R., 2002, Phototransformation of Triclosan in Surface Waters: A Relevant Elimination Process for This Widely Used Biocides Laboratory Studies, Field Measurements, and Modeling, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3482-2489
- 7) 佐々木政子, 2006, 「絵とデータで読む太陽紫外線—太陽と賢く仲良くつきあう法—」, 独立行政法人国立環境研究所, http://www.cger.nies.go.jp/publications/report/m018/all_M018.pdf (Accessed: 2012/8/19)
- 8) Schowanek D, and Webb S., 2002, Exposure simulation for pharmaceuticals in European surface waters with GREAT-ER., *Toxicology Letters*, **131**(1-2), 39-50
- 9) 有害紫外線モニタリングネットワーク, <http://db.cger.nies.go.jp/gem/ozon/uv/index.html> (Accessed: 2012/9/22)
- 10) 太陽光観測プロジェクトのページ, <http://www.cs.kyoto-wu.ac.jp/~konami/climate/index.shtml> (Accessed: 2012/9/22)

- 11) 水文水質データベース, <http://www1.river.go.jp/> (Accessed: 2012/9/22)
- 12) 杉下寛樹, 2009, 水環境中における医薬品類の動態と濃度予測に関する研究, 京都大学工学研究科都市環境工学専攻修士論文
- 13) Round, C. E., Young, A. R., Fox, K., 1998, A Regionally Applicable Model for Estimating Flow Velocity at Ungauged River Sites in the UK, *Water and Environment Journal*, **12** (6), 402-405
- 14) International Critical Tables, 1930, Vol VII. P.13, McGraw-Hill. New York
- 15) 早川和秀, 杉山裕子, 和田千弦, 鈴木智代, 丸尾雅啓, 楯敬介, 松本真理子, 大田啓一, 2007, 紫外線環境と溶存有機物および光反応の検討, 滋賀県琵琶湖環境科学研究センター試験研究報告書, **3**, 76-88

第4章 医薬品類の光分解性の把握と光分解以外の減衰因子の寄与を受けにくい物質の抽出

本章では、①医薬品類の水中における光分解性の把握、②モデル対象流域における光分解以外の減衰因子の寄与を受けにくい医薬品類の抽出を目的とし、ラボ実験を行った。まず、4.1 では対象物質と分析方法、4.2 では対象とする減衰因子について説明を行った。また、4.3 では実験方法、4.4 では実験結果を示し、4.5 において本章のまとめを行った。

4.1 対象物質とその分析方法

4.1.1 対象物質

本研究の対象物質は、既往研究によって一斉分析法が確立されている医薬品類^{1,2)}、総数57物質とした。その一覧と報告されている分析精度³⁾を表4-1に示す。

4.1.2 分析方法

分析対象は溶存態とし、ガラス繊維ろ紙（孔径1.0 μ m, GF/B, Whatman）でろ過後、吸着剤が充填されたカートリッジ（Oasis HLB, Waters）を用いた固相抽出により濃縮^{1,2)}を行い、LC-MS/MS {UPLC (AQUITY, Waters)、MS/MS (Quattro micro API, Waters)}を用いて測定を行った。定量は絶対検量線法¹⁾もしくは代替サロゲート法²⁾により行い、絶対検量線法における回収率は、固相抽出前に対象物質を各50ng添加したサンプルと添加していないサンプルとの測定濃度差から求めた。LC-MS/MSによる検出ピーク強度が弱い場合、検出の有無や定量の可否の判断は、本研究ではノイズに対するシグナル比（S/N）を用い、S/N=3を検出下限値、S/N=10を定量下限値とした⁴⁾。また、表6-1より、多くの物質では、回収率は70%から130%の間、変動係数は10%以下となっているが、salbutamolやatenololは絶対検量線法において回収率が低く、変動係数が大きい。また、キノロン系抗菌剤も絶対検量線法において変動係数が大きい。従って、これらの物質は、測定濃度の誤差が大きい可能性があり、注意が必要である。

4.2 対象とする減衰因子

本章では、まず、医薬品類の水中における光分解性の把握を行った。また、水環境中では様々な減衰因子が同時に寄与するため、光分解モデルの検証には、光分解以外の減衰因子の寄与を受けにくい物質が必要となる。河川流下過程における化学物質の減衰要因には、大きく分けて、底質への吸着や大気への揮発等の物理的作用、光分解や加水分解等の化学的作用、生分解等の生物学的作用があるが、本研究で対象とする医薬品類は、大気への揮発や加水分解の影響は受けにくいことが報告されている⁵⁾ため、本節では、上述の直接光分解に加えて、底質への吸着、間接光分解、生分解について把握を行い、対象流域において光分解以外の減衰因子の寄与を受けにくい医薬品類の抽出を行った。

表 4-1 対象とした医薬品類とその分析精度³⁾

	物質名	用途	分析精度(河川水)			
			絶対検量線法		代替サロゲート法	
			回収率(n=5)		回収率(n=5)	
			平均値 (%)	変動 係数 (%)	平均値 (%)	変動 係数 (%)
1	Acetaminophen	解熱鎮痛剤(非ピリン系)	118%	6%	104%	2%
2	Antipyrine	解熱鎮痛剤(ピリン系)	111%	5%	99%	6%
3	Atenolol	不整脈用剤	12%	53%	115%	7%
4	Azithromycin	マクロライド系抗菌剤	81%	9%	108%	5%
5	Bezafibrate	高脂血症用剤	141%	2%	100%	1%
6	Caffeine	強心剤	119%	2%	114%	2%
7	Carbamazepine	抗てんかん剤/精神神経用剤	99%	2%	109%	1%
8	Ceftiofur	βラクタム系抗菌剤	no data	no data	no data	no data
9	Chloramphenicol	クロラムフェニコール系抗菌剤	56%	6%	88%	4%
10	Ciprofloxacin	ニューキノロン系抗菌剤	57%	24%	92%	4%
11	Clarithromycin	マクロライド系抗菌剤	101%	2%	98%	1%
12	Clenbuterol	その他の呼吸器官用剤	102%	2%	109%	2%
13	Clofibric acid	高脂血症用剤	92%	2%	97%	5%
14	Crotamiton	外用薬(鎮痛・鎮痒・収れん・消炎剤)	77%	11%	108%	2%
15	Cyclophosphamide	アルキル化剤	113%	1%	113%	5%
16	<i>N,N</i> -diethyl- <i>m</i> -tolamide(DEET)	殺虫剤・防虫剤	91%	5%	108%	0%
17	Diclofenac	外用薬(鎮痛・鎮痒・収れん・消炎剤)	104%	5%	109%	4%
18	Diltiazem	血管拡張剤	108%	2%	100%	2%
19	Dipyridamole	血管拡張剤	86%	7%	118%	1%
20	Disopyramide	不整脈用剤	98%	1%	102%	4%
21	Enrofloxacin	ニューキノロン系抗菌剤	64%	26%	116%	6%
22	Ethenzamide(o-ethoxybenzamide)	解熱鎮痛消炎剤(=NSAIDs)	105%	1%	—	—
23	Fenoprofen	解熱鎮痛消炎剤(=NSAIDs)	132%	2%	115%	2%
24	Furosemide	利尿剤/血圧降下剤	79%	1%	97%	3%
25	Griseofulvin	カンディン系抗真菌薬	145%	2%	121%	4%
26	Ibuprofen	解熱鎮痛消炎剤(=NSAIDs)	96%	10%	93%	19%
27	Ifenprodil	脳循環代謝改善薬	77%	3%	95%	3%
28	Indometacin	解熱鎮痛消炎剤(=NSAIDs)	106%	3%	98%	2%
29	Isopropylantipyrine	解熱鎮痛剤(ピリン系)	114%	0%	101%	5%
30	Ketoprofen	解熱鎮痛消炎剤(=NSAIDs)	138%	2%	100%	2%
31	Ofloxacin (Levofloxacin)	ニューキノロン系抗菌剤	69%	26%	103%	3%
32	Mefenamic acid	解熱鎮痛消炎剤(=NSAIDs)	74%	9%	107%	3%
33	Metoprolol	不整脈用剤/血圧降下剤	109%	2%	105%	2%
34	Nalidixic acid	キノロン系抗菌剤(第一世代キノロン)	111%	7%	89%	6%
35	Naproxen	解熱鎮痛消炎剤(=NSAIDs)	139%	3%	94%	3%
36	Norfloxacin	ニューキノロン系抗菌剤	62%	28%	106%	8%
37	Oxytetracycline	テトラサイクリン系抗菌剤	96%	14%	96%	4%
38	Pirenzepine	消化性潰瘍用剤	108%	2%	92%	2%
39	Primidone	抗てんかん剤	92%	7%	115%	15%
40	Propranolol	不整脈用剤	105%	4%	98%	3%
41	2-quinoxaline carboxylic acid(2-QCA)	カルバドックス代謝物	105%	1%	101%	3%
42	Roxithromycin	マクロライド系抗菌剤	141%	6%	101%	3%
43	Salbutamol	気管支拡張剤	1%	50%	112%	12%
44	Sulfadimethoxine	サルファ剤(抗菌剤)	133%	3%	109%	7%
45	Sulfadimidine	サルファ剤(抗菌剤)	95%	2%	105%	2%
46	Sulfamerazine	サルファ剤(抗菌剤)	94%	2%	95%	2%
47	Sulfamethoxazole	ST剤(抗菌剤)/寄生虫剤	97%	4%	116%	2%
48	Sulfamonomethoxine	サルファ剤(抗菌剤)	112%	3%	108%	3%
49	Sulfapyridine	サルファ剤(抗菌剤)	109%	2%	104%	1%
50	Sulfathiazole	サルファ剤(抗菌剤)	103%	3%	104%	2%
51	Sulpiride	精神神経用剤/消化性潰瘍用剤	130%	7%	—	—
52	Tetracycline	テトラサイクリン系抗菌剤	101%	15%	97%	2%
53	Theophylline	気管支拡張剤	125%	2%	100%	2%
54	Thiamphenicol	クロラムフェニコール系抗菌剤	83%	6%	84%	5%
55	Tiamulin	農薬/動物薬/抗生物質	78%	2%	77%	3%
56	Trimethoprim	ST剤(抗菌剤)/寄生虫剤	39%	1%	104%	1%
57	Tylosin	マクロライド系抗菌剤	103%	4%	98%	2%

no data: 未検討, —: 算出対象外

4.3 実験方法

4.3.1 光分解に関するパラメータの把握

本項では、まず、4.3.1.1 において太陽光照射実験を行い、4.3.1.2 と 4.3.1.3 において、直接光分解の基礎的パラメータであるモル吸光係数と量子収率の把握を行った。また、4.3.1.4 では、光分解速度の水温依存性、4.3.1.5 では pH 依存性について把握を行った。

4.3.1.1 太陽光照射実験

米国環境保護庁 EPA のテストガイドライン (OPPTS 835.2210)⁶⁾ に準拠して実験を行った。実験装置の概略を図 4-1 に、実験条件を表 4-2 に示す。リン酸緩衝液 (6.67mM) により pH を 7.2-7.3 に調整し、オートクレーブ滅菌した純水を 10 本の石英ガラス製の試験管に入れ、医薬品類が混合された標準溶液を各物質の初期濃度が $10\mu\text{gL}^{-1}$ となるように添加した。これらの試験管を鉛直から約 30° 傾けた状態で太陽光を直角に受けるようにし、実験開始 0、2、4、6、8、10、15、20、30、60 分後に 1 本ずつ回収した。実験は琵琶湖南湖湖岸 (北緯 35 度 0 分 6.3 秒、東経 135 度 53 分 31.9 秒) にて、2010 年 12 月から 2011 年 2 月にかけて計 6 回実施した。実験は晴天日もしくは快晴日に行い、実験開始時刻は 12 時前後とした。なお、本研究では、60 物質程度の医薬品類が混合した溶液に対して太陽光を照射しているため、光によって励起された医薬品類が他の医薬品類の変換を誘発する現象 (2.2.1.1 参照) や、原水中に存在する多種の医薬品類が光を吸収する inner filter 効果の可能性が懸念されたが、光分解性の高い数物質に対して混合物系と単物質系の実験を同時に行ったところ、両者の実験結果に有意な差は見られず、本研究の実験方法で問題ないと考えられた。また、わずかながら原水に有機溶媒が混入している点に関しても、有機溶媒を揮発させた系と揮発させていない系における比較実験を行った結果、問題ないと判断された。なお、遮光を行ったコントロール試験においては、24 時間で有意な減衰は見られていない。

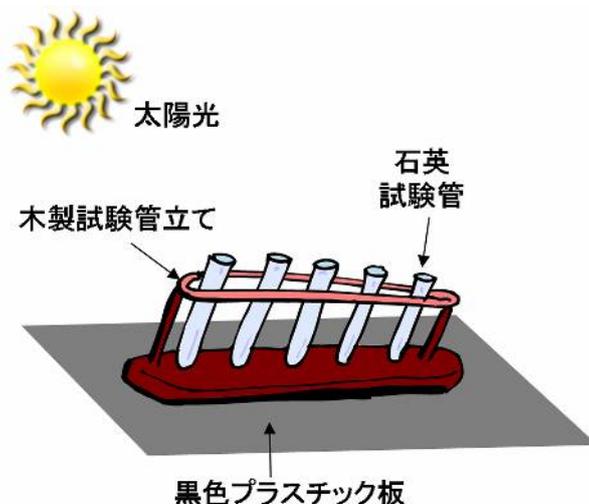


図 4-1 実験装置の概要 (太陽光照射実験)

表 4-2 実験条件 (太陽光照射実験)

		1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	6回目
原水 水質	pH	7.2-7.3:リン酸緩衝液(6.67mM)					
	水温*	15.0	14.0	14.1	11.3	14.7	17.7
	滅菌	あり:オートクレーブ滅菌					
	有機溶媒	1%					
	医薬品類濃度	10 μ g/L					
実験系	光源	太陽光					
	季節・時刻・天候	冬季・12時前後・晴れ~快晴					
	容器	石英ガラス製の試験管(容量約20ml)					
	原水液量	10ml					
	その他装置	黒色のプラスチック板(土台)、木製試験管立て					
曝露時間	0、2、4、6、8、10、15、20、30、60 (min)						
コントロール	アルミホイルで遮光して室内で実験(24時間)						
連数	1						
実験場所	琵琶湖南湖湖岸(北緯35度0分6.3秒、東経135度53分31.9秒)						
実験日	2010年12月~2011年2月						

*) 水温は制御していない

また、上述の実験系に入射する光子数を定量的に把握するため、ケミカルアクチノメータとして、*p*-Nitroanisole (PNA) と pyridine との混合溶液⁷⁾を用いた。初期濃度は PNA を 0.79×10^{-5} M、pyridine を 0.0124M とし、医薬品類を添加したものとは別の石英ガラス製の試験管に入れ、医薬品類と同様の方法で太陽光に照射させて、実験期間中の減衰を把握した。PNA の分析は UV 検出器を有する UPLC {UPLC (AQUITY, Waters)、UV 検出器 (TUV detector, Waters)} で行った。分析条件を表 4-3 に示す。

表 4-3 PNA の分析条件

測定機器	UPLC (Waters: AQUITY)
検出器	TUV detector (Waters: AQUITY)
測定項目	吸光度
測定波長 (nm)	300
RT (min)	1.4
モニタリングタイム (min)	2.0
移動相A	0.1%ギ酸
移動相B	アセトニトリル (HPLC grade)
移動相組成	1:1 (アイソクラテック分析)
流速 (ml/min)	0.35
カラム	C18 逆相カラム (10cm \times 2.1mm)

これらの実験結果から、医薬品類と PNA について、式 4-1 により減衰率を算出した。また、光分解による濃度の減衰は 1 次反応に従う⁶⁾ことから、実験中の濃度の減衰に 1 次反応式の近似曲線を適用して、式 4-2 により光分解速度定数を算出した。ただし、減衰率が 10% を上回っており、かつ、濃度の減衰に 1 次反応式の近似曲線を適用した際の R²値が 0.90 を上回っているケースのみを光分解速度定数の算出対象とした。

$$\alpha = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (\text{式 4-1})$$

α : 減衰率 (%)

C_0 : 初期濃度 (ng L⁻¹)

C_f : 実験終了時の濃度 (ng L⁻¹)

$$C_t = C_0 \times \exp(-k \times t) \quad (\text{式 4-2})$$

C_t : 実験開始後、t 時間経過したときの濃度 (ng L⁻¹)

k : 反応速度定数 (hr⁻¹)

t : 実験開始後の経過時間 (hr)

4.3.1.2 モル吸光係数

直接光分解反応は、分子による光子の吸収と分解反応の 2 段階からなっているが、モル吸光係数は分子の光子の吸収しやすさを示すパラメータである (2.2.1.2 参照)。医薬品類とケミカルアクチノメータの PNA に対して、表 4-3 の方法に従ってモル吸光係数の測定を行った。ただし、医薬品類に関しては、4.3.1.1 の太陽光照射実験において、光分解速度定数の算出対象となった物質のみを測定対象とした。分光光度計には、紫外可視分光光度計 (株島津製作所製 UV-2500PC) を用い、290nm から 500nm までの波長範囲において、0.5nm 間隔で吸光度の測定を行った。また、測定サンプルには、数%程度の有機溶媒が含有されるが、有機溶媒や希釈溶媒による光子吸収の影響は、対象物質が含まれないブランクでベースラインをとることで差し引いている。また、希釈溶媒にはリン酸緩衝液を用いており、pH を 4.3.1.1 に示す太陽光照射実験と同様の 7.2-7.3 に調整している。

表 4-3 モル吸光係数の測定条件

測定機器		紫外可視分光光度計 (株島津製作所製 UV-2500PC)
波長	測定範囲	290nm~500nm
	測定間隔	0.5nm
セル	材質	石英
	セル長	1cm
試料	pH	7.2-7.3:リン酸緩衝液(6.67mM)
	有機溶媒	2~4%

4.3.1.3 量子収率

モル吸光係数が分子の光子の吸収しやすさを示しているのに対し、量子収率は光子を吸収した分子が分解する確率を示している（2.2.1.2 参照）。従って、量子収率は、必ず 0 から 1 の間の数値をとる。4.3.1.1 で得られた光分解速度定数、4.3.1.2 で得られたモル吸光係数、アクチノメータの量子収率、太陽光の分光スペクトルを用いて、EPA のテストガイドライン（OPPTS 835.2210）⁶⁾に従い、式 4-3、式 4-4 により量子収率の推定を行った。式 4-3 は、光分解反応の基礎的な原理から得られた式 2-2 に太陽光強度の補正係数を考慮したものであり、式 4-4 は、量子収率が既知であるアクチノメータの光分解速度定数から、設定した太陽光強度の補正係数を推定するものである。なお、太陽光の分光スペクトルには、40°N における冬季の理論値⁸⁾を用いた。

$$\varphi_c = \frac{k_{pc}}{\sum(\varepsilon_{c\lambda} \times \beta \times L_\lambda)} \quad (\text{式 4-3})$$

$$\beta = \frac{k_{pa}}{\varphi_a \times \sum(\varepsilon_{a\lambda} \times L_\lambda)} \quad (\text{式 4-4})$$

φ : 量子収率 (—)

k_p : 光分解速度定数 (hr^{-1})

ε_λ : モル吸光係数 ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

L_λ : 太陽光強度 ($\text{mmol cm}^{-2} \text{hr}^{-1}$)

β : 太陽光強度の補正係数 (—)

添え字 c : 対象物質

添え字 a : アクチノメータ

このような方法により、対象物質の量子収率が推定されるが、いくつか留意すべき点がある。1 点目は、量子収率に波長依存性がある場合、その依存性は把握できず、対象物質が光子を吸収する波長範囲における波長平均の量子収率しか求めることが出来ないという点である。太陽光は、各波長における光強度の比率すなわちスペクトルが変化するため、様々な環境条件における光分解速度を予測するためには、量子収率の波長依存性も把握しておくことが望ましい。2 点目は、ケミカルアクチノメータによる光強度補正の限界である。光を吸収する波長範囲がケミカルアクチノメータと類似しており、かつ、波形も類似している物質に関しては、ケミカルアクチノメータによって精度よく吸収光子数を把握できるが、そうでない物質に関しては、使用した太陽光の分光スペクトル (L_λ) の波形が実際に照射された太陽光分光スペクトルの波形と異なっていた場合、吸収光子数の補正を正確に行うことが出来ない。ケミカルアクチノメータとして使用できる物質は限られている⁹⁾ため、本研究で対象とする医薬品類についても、選定するケミカルアクチノメータと光吸収波長範囲や波形が異なる物質が存在する（図 4-7 参照）。上記の 2 点に影響されずに量子収率を

求めるためには、単一波長のみを放出する紫外線ランプを用いて実験を行い、いくつか選択した波長ごとに量子収率を求める方法が考えられるが、本研究では、水環境中と同じ光源である太陽光を用いることが出来ること、本研究が光分解の反応機構の解明ではなく光分解の評価に焦点を当てていることなどから、式 4-3、式 4-4 によって量子収率を求めることとした。

4.3.1.4 光分解速度の水温依存性

次に、光分解速度の水温依存性について把握を行った。実験装置の概略を図 4-2 に、実験条件を表 4-4 に示す。本実験では、水温を調整するため、冷却水循環装置（東京理化工機株式会社, CTP-3000）を用い、容器には 100ml のホウ珪酸ガラス製ビーカーを用いて、容器の周囲を冷却水で満たした。また、水温依存性の把握では、再現性を高める必要があると考えられたため、光源には、太陽光ではなく、太陽光ランプ（OSLAM, ULTRA-VITALUX[®], 300 W）を用い、ビーカーの上方向から照射した。ビーカーの位置において紫外線強度計（Lutron Co., LTD、ハンドヘルド UV メータ：UV340-A）によって測定された光強度（UVA と UVB の合計値）は 22W m^{-2} であり、図 3-4 より、正午前後の年平均値と同程度の光強度であることが分かる。また、実験原水は、オートクレーブ滅菌した純水に医薬品類が混合された標準溶液を各物質の初期濃度が $50\mu\text{g L}^{-1}$ となるように添加したものとし、pH はリン酸緩衝液により 7.2-7.3 に調整した。水温は、 10°C 、 20°C 、 30°C に設定して、それぞれ 1 回ずつ実験を行った。実験開始 0、5、10、15、20、30、45、60 分後に採水を行い、得られた濃度の減衰に対して式 4-2 に従って光分解速度定数を算出し、アレニウスの式に従って温度依存係数を算出した（式 4-5）。

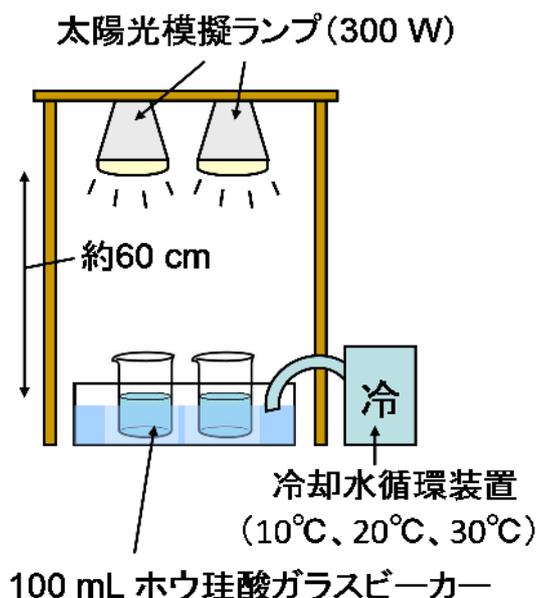


図 4-2 実験装置の概要（光分解の水温依存性検討）

表 4-4 実験条件（光分解の水温依存性検討）

		①	②	③
原水 水質	pH	7.2-7.3:リン酸緩衝液(6.67mM)		
	水温	10°C	20°C	30°C
	滅菌	あり:オートクレーブ滅菌		
	有機溶媒	1%		
	医薬品類濃度	50 μg/L		
実験 系	光源	太陽光ランプ(OSLAM, ULTRA-VITALUX®, 300 W)		
	光強度(UVA+UVB)	22 W/m ²		
	容器	ホウ珪酸ガラス製のビーカー(容量100ml)		
	原水液量	100ml		
	その他装置	冷却水循環装置(東京理化学器械株式会社, CTP-3000)		
採水	採水時刻	0, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60 (min)		
	採水量/回	1ml		
連数		1		
実験日		2012年7月		

$$k_{p_T} = k_{p_{20}} \times \theta^{T-20} \quad (\text{式 4-5})$$

k_{p_T} : T°Cにおける反応速度定数 (hr⁻¹)

$k_{p_{20}}$: 20°Cにおける反応速度定数 (hr⁻¹)

θ : 温度依存係数 (-)

T : 水温 (°C)

4.3.1.5 光分解速度の pH 依存性

次に、光分解速度の pH 依存性について把握を行った。実験条件を表 4-5 に示す。実験装置は光分解の水温依存性検討実験と同じものを用いた（図 4-2）。本実験では、pH を制御するため、表 4-6 に示す方法で緩衝液の調整を行い、pH を 5.8、7.0、8.0 に設定して、それぞれ 1 回ずつ実験を行った。また、水温は全て 20°C に設定した。その他の条件は、光分解の水温依存性検討実験と同じである。得られた濃度の減衰に対して、式 4-2 に従って光分解速度定数を算出し、pH 依存性の把握を行った。

表 4-6 緩衝液の調整方法

pH	5.8	7.0	8.0
200mM リン酸二水素ナトリウム水溶液	46ml	19.5ml	2.65ml
200mM リン酸水素二ナトリウム水溶液	4ml	30.5ml	47.35ml
超純水	50ml	50ml	50ml
合計	100ml	100ml	100ml

参照: 生体システムでよく使用される緩衝液の調整方法

http://www.geocities.jp/science_soul/science/exp/buffer.htm#6

(Accessed: 2012/9/25)

表 4-5 実験条件 (pH 依存性検討)

		①	②	③
原水 水質	pH*	5.8	7.0	8.0
	水温	20°C		
	滅菌	あり:オートクレーブ滅菌		
	有機溶媒	1%		
	医薬品類濃度	50 μ g/L		
実験 系	光源	太陽光ランプ(OSLAM, ULTRA-VITALUX®, 300 W)		
	光強度(UVA+UVB)	22 W/m ²		
	容器	ホウ珪酸ガラス製のビーカー(容量100ml)		
	原水液量	100ml		
採水	その他装置	冷却水循環装置(東京理化学器械株式会社, CTP-3000)		
	採水時刻	0, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60 (min)		
	採水量/回	1ml		
	連数	1		
実験日		2011年12月		

*) pHはリン酸緩衝液100mMによって調整した(表4-6)

4.3.2 光分解以外の減衰因子の寄与を受けにくい医薬品類の抽出

本項では、モデル対象流域において光分解以外の減衰因子の寄与を受けにくい医薬品類を抽出することを目的とし、4.3.2.1 では間接光分解、4.3.2.2 では生分解、4.3.2.3 では底質への吸着についてラボ実験を行った。

4.3.2.1 間接光分解

間接光分解は、主に、フミン酸、フルボ酸、硝酸塩が光に照射されることで生成したラジカルによって引き起こされる(2.2.1.1 参照)ため、ラジカル生成の原因物質の濃度と分解速度との関係を把握することで間接光分解を一般化することが可能となるが、本項では、モデル対象流域において光分解以外の減衰因子の寄与を受けにくい医薬品類を抽出することを目的としていることから、対象流域の河川水を用いて間接光分解の把握を行った。

河川水採水時の水質を表 4-7 に、実験条件を表 4-8 に示した。また、実験装置は光分解の水温依存性検討実験、pH 依存性検討実験と同じものを用いた(図 4-2)。河川水の採水地点は、宮前橋、天神橋、南郷洗堰、古川下流の4地点とした。宮前橋、天神橋は、それぞれ、本モデルの対象である桂川、西高瀬川を代表する地点であり、南郷洗堰は琵琶湖と宇治川の間の瀬田川に位置しており、本モデルの対象である宇治川の水質と類似していると考えられる地点である。また、古川下流は、宇治川の支川である古川の河口付近の地点であるが、古川流域は下水道整備率が比較的低いことから、他の3地点とは異なる結果が得られる可能性があると考えて選定した。これらの河川水をメンブレンフィルター(0.45 μ m)でろ過滅菌したものを実験原水として用い、pHは7.2-7.3、水温は20°Cに設定した。その他の条件は、光分解の水温依存性検討実験、pH 依存性検討実験と同じである。また、実験原水

に超純水を用いたものについても、同時に同じ条件で実験を行い、これをコントロール試験とした。そして、得られた濃度の減衰に対して、式 4-2 に従って光分解速度定数を算出し、河川水で得られた分解速度と超純水で得られた分解速度との比較を行うことで、対象流域における間接光分解を把握した。

表 4-7 原水採水時の水質（間接光分解実験）

採水地点	宮前橋	古川下流	南郷洗堰	天神橋
採水日	2011/12/7			2012/7/13
採水時刻	10:10	15:00	16:42	15:21
水温(°C)	12.62	14.48	13.33	27.34
pH(-)	6.12	7.76	7.83	6.33
ORP(mV)	255	213	224	307
EC(mS/cm)	0.249	0.353	0.144	0.299
濁度(NTU)	6.9	29.1	11.8	欠測
DO(mg/L)	7.6	5.6	8.0	6.4
TDS(g/L)	0.161	0.230	0.094	0.194
塩分(ppt)	0.1	0.2	0.1	0.1

*) 採水地点の位置は図3-1、図3-2参照のこと

ただし、南郷洗堰は琵琶湖と宇治川の間の瀬田川に位置する

**）上記の水質は多項目水質計(HORIBA U-52G)により測定した

表 4-8 実験条件（間接光分解実験）

		①	②	③	④
原水水質	採水地点*	宮前橋	古川下流	南郷洗堰	天神橋
	pH	7.2-7.3:リン酸緩衝液(6.67mM)			
	水温	20°C			
	滅菌	あり:ろ過滅菌(メンブレンフィルタ、0.45 μm)			
	有機溶媒	1%			
	医薬品類濃度	50 μg/L			
実験系	光源	太陽光ランプ(OSLAM, ULTRA-VITALUX®, 300 W)			
	光強度(UVA+UVB)	22 W/m²			
	容器	ホウ珪酸ガラス製のビーカー(容量100ml)			
	原水液量	100ml			
	その他装置	冷却水循環装置(東京理化学器械株式会社, CTP-3000)			
採水	採水時刻	0, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60 (min)			
	採水量/回	1ml			
コントロール		超純水を原水として使用			
連数		1			
実験日		2011年12月			2012年7月

*) 採水地点の位置は図3-1、図3-2参照のこと

ただし、南郷洗堰は琵琶湖と宇治川の間の瀬田川に位置する

4.3.2.2 生分解

生分解には、大きく分けて、特定の微生物が基質として利用するために分解する場合と、より一般的な微生物が他の基質を分解する過程で共代謝する場合とがあるが、いずれにしても、医薬品類の生分解にどのような微生物が関わっているかについては、十分な知見が得

られていない。医薬品類の生分解性を一般化するためには、最先端の分析機器と多大な労力を要すると考えられること、また、本項では、モデル対象流域において光分解以外の減衰因子の寄与を受けにくい医薬品類を抽出することを目的としていることから、一般化ではなく、対象流域における生分解性の把握を目的とした。

実験装置の概略を図 4-3 に、原水採水時の水質を表 4-9 に、実験条件を表 4-10 に示した。まず、原水の採水地点は、宮前橋、天神橋、久世橋、宇治排水路の 4 地点とした。宮前橋、天神橋は、それぞれ、本モデルの対象である桂川、西高瀬川を代表する地点であり、久世橋は本モデルの対象河川網の桂川の上流端付近に位置しており、桂川の上流地点とほぼ同じ水質であると考えられる地点である。また、宇治排水路は、宇治川の支川である古川の上流域に位置するが、古川流域は下水道整備率が比較的低いことから、他の 3 地点とは異なる結果が得られる可能性があると考えて選定した。これらの河川水を常温のまま実験室に持ち帰り、ホウ珪酸ガラス製の三角フラスコに入れ、医薬品類が混合された標準溶液を各物質の初期濃度が $1\mu\text{gL}^{-1}$ となるように添加し、実験を開始した。ただし、標準溶液に含まれる有機溶媒は、微生物の活動に何らかの影響を与えることが懸念されたため、添加前に有機溶媒を窒素パージで揮発させ、超純水を加えた後、10 時間以上攪拌して再溶解させたものを添加した。実験中は、水温を 24°C に保ち、遮光した状態で振とう機による回転攪拌を行い、実験開始 0、24、48、72、96、120 時間後に採水を行った。ただし、実験中の濃度の減衰には、SS、容器への吸着や加水分解による影響も含まれることから、河川水をオートクレーブ滅菌したものについても、同様の条件で実験を行い、これをコントロール試験とした。そして、得られた濃度の減衰に対して、式 4-1 により減衰率を、式 4-2 により非滅菌系と滅菌系の反応速度定数を算出し、式 4-6 により生分解速度定数を算出した。また、微生物量当たりの生分解速度定数を把握するため、生分解速度定数をプランクトン量の指標となる揮発性有機物質 (Volatile Suspended Solids, VSS) の報告値¹⁰⁾ で除したのも算出した (式 4-7)。

このような実験を、2011 年の夏季に、宇治排水路水を用いて 5 回、天神橋と宮前橋の河川水を用いて 3 回、久世橋の河川水を用いて 1 回行った。また、添加した医薬品類が微生物の活動に何らかの影響を与える可能性があることから、医薬品類の添加濃度をより高濃度の $10\mu\text{gL}^{-1}$ にしたもの、環境中と同程度の $0.1\mu\text{gL}^{-1}$ にしたものについても、同様の条件で実験を行った。その結果、 $10\mu\text{gL}^{-1}$ と $1\mu\text{gL}^{-1}$ との比較では、 $1\mu\text{gL}^{-1}$ の方が生分解速度は高くなる傾向が得られたが、 $1\mu\text{gL}^{-1}$ と $0.1\mu\text{gL}^{-1}$ との比較では、有意な差は見られず、本研究の添加濃度である $1\mu\text{gL}^{-1}$ で問題はないと考えられた。

$$k_b = k_{ns} - k_s \quad (\text{式 4-6})$$

$$(k_b)_{VSS} = k_b / VSS \quad (\text{式 4-7})$$

k_b : 生分解速度定数 (day^{-1})

k_{ns} : 非滅菌系における反応速度定数 (day^{-1})

k_s : 滅菌系における反応速度定数 (day^{-1})

$(k_b)_{VSS}$: VSS 当たりの生分解速度定数 (day^{-1})

VSS: 実験原水の採水地点における揮発性有機物質の報告値 (mgL^{-1})

表 4-9 原水採水時の水質 (生分解実験)

	宇治排水路					天神橋			宮前橋			久世橋
	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	1回目	2回目	3回目	1回目	2回目	3回目	
採水日	2011.7.23	2011.8.2	2011.8.18	2011.9.8	2011.9.26	2011.7.27	2011.8.2	2011.8.18	2011.8.8	2011.9.14	2011.9.26	2011.9.14
採水時刻	11:10	16:30	14:45	13:10	13:35	12:40	16:00	13:25	13:40	9:49	11:58	12:24
水温($^{\circ}\text{C}$)	27.9	29.3	30.0	26.6	23.9	28.2	32.5	30.0	31.6	27.0	20.7	28.5
pH(-)	6.63	7.17	7.17	6.65	7.01	5.75	6.17	7.08	6.13	6.28	6.77	7.62
ORP(mV)	221	266	270	168	96	320	378	276	310	220	265	136
EC(mS/cm)	0.524	0.427	0.418	0.394	0.586	0.409	0.307	0.333	0.244	0.227	0.121	0.127
濁度(NTU)	15.9	13.4	18.5	11.3	12.7	2.2	欠測	7.0	5.8	11.0	25.9	3.0
DO(mg/L)	5.1	4.2	3.7	3.9	2.7	6.6	7.0	5.6	5.7	6.8	6.0	5.4
TDS(g/L)	0.336	0.278	0.272	0.256	0.375	0.266	0.200	0.216	0.159	0.145	0.079	0.082
塩分(ppt)	0.3	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.1	0.2	0.1	欠測	0.1	欠測

*) 採水地点の位置は図3-1、図3-2を参照のこと(ただし、宇治排水路は古川流域に位置する)

**) 上記の水質は多項目水質計(HORIBA U-52G)により測定した

表 4-10 実験条件 (生分解実験)

	採水地点*	宇治排水路	天神橋	宮前橋	久世橋
原水 水質	pH**	6.6-7.2	5.8-7.1	6.1-6.8	7.6
	水温	24 $^{\circ}\text{C}$			
	有機溶媒	0%			
	医薬品類濃度	1 $\mu\text{g/L}$			
実験系	光源	なし(遮光)			
	恒温槽	培養庫 [24 $^{\circ}\text{C}$] (東京理化学器械株式会社、FLI-2000T)			
	振とう機	回転振とう [100rpm] (TITEC、トリプルシェーカーNR-80)			
	容器	ホウ珪酸ガラス製の三角フラスコ [容量300ml] 通気性のシリコ栓			
	原水液量	150ml			
採水	採水時刻	0、24、48、72、96、120 (hr)			
	採水量/回	10ml			
コントロール		オートクレーブによる滅菌原水を使用			
連数		非滅菌系と滅菌系を1連ずつ			
実験回数		5	3	3	1
実験日		2011年7月~2011年9月			

*) 採水地点の位置は図3-1、図3-2を参照のこと

ただし、宇治排水路は古川流域に位置する

**) pHは制御していない

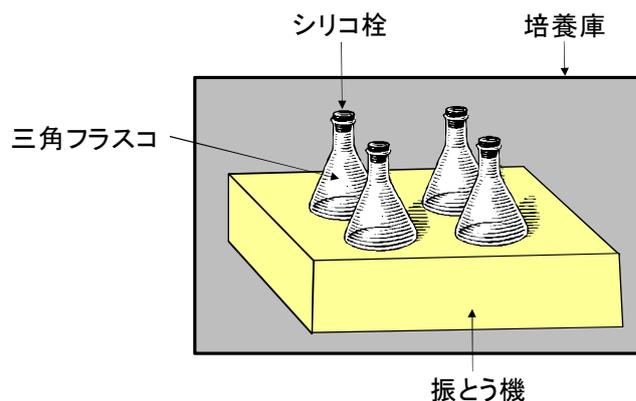


図 4-3 実験装置の概略（生分解実験）

4.3.2.3 底質への吸着

底質への吸着性を把握するためには、底質への吸着速度、底質からの脱着速度、平衡に達した後の水相と底質相との濃度比（固液分配比）を把握する必要があると考えられる。また、底質への吸着は、底質の pH、有機炭素含有量、粘土含有量などに依存するため、底質への吸着性を一般化するためには、これらの因子が幅広い範囲を示す底質に対して吸着性を把握し、これらの因子と吸着性との関係を把握することが必要となる¹¹⁾。しかし、本項では、モデル対象流域において光分解以外の減衰因子の寄与を受けにくい医薬品類を抽出することを目的としていることから、一般化ではなく、対象流域の底質に対する固液分配比の把握を目的とした。

実験条件を表 4-11 に、実験装置の概略を図 4-4 に示した。なお、実験方法は、経済協力開発機構 OECD のテストガイドライン（Test No.106）¹¹⁾に準拠した。まず、吸着剤には、底泥と付着藻類を用い、底泥は桂川と鴨川の合流地点の直下流に位置する羽束師橋付近で、付着藻類は宇治川の支川である古川の上流域に位置する宇治排水路で採取した。これらの吸着剤を採取後、実験室に持ち帰り、底泥は、ドラフト内で数日間、自然乾燥させた後、2mm のふるいにかけて、実験に使用するまで冷蔵保存した。また、付着藻類は、実験に使用するまで超純水に浸して冷蔵保存した。次に、吸着剤を必要な量だけ測り取り、50ml のガラス製遠沈管に入れ、これに 0.01M 塩化カルシウムと 0.02%アジ化ナトリウムの混合液を 50ml 注いだ。これを、ローテータに取り付け、冷房の設定温度を 25℃にした実験室内の暗所で 12hr 以上攪拌させ、平衡化を行った。平衡後、医薬品類が混合された標準溶液を各物質の初期濃度が 50 $\mu\text{g}\text{L}^{-1}$ となるように添加し、実験を開始した。ただし、標準溶液に含まれる有機溶媒は、吸着作用に何らかの影響を与えることが懸念されたため、添加前に有機溶媒を窒素ページで揮発させ、超純水を加えた後、10 時間以上攪拌して再溶解させたものを添加した。多くの化学物質では 24 時間以内に吸着平衡に達すること¹¹⁾から、平衡到達時間を少し長めに見積もり、実験開始 0、24、48、72 時間後に採水を行い、医薬品類の分析を行った。分析は、溶存態と懸濁態の両方を対象とする方法と、溶存態のみを対象とし、溶

存態における減少量から懸濁態への移行量を推定する方法があるが、底質における医薬品類の分析方法が確立されていないことから、本研究では、後者の方法を用いて、溶存態のみの分析を行って医薬品類の懸濁態への移行量を推定した。また、実験終了後には、吸着剤を 105°C で 2 時間乾燥させ、乾燥重量の測定を行った。このようにして得られた、医薬品類の溶存態中濃度と吸着剤の乾燥重量を用いて、式 4-8 により、固液分配比を算出した。ただし、平衡到達後濃度 ((C_w)_e) が検出下限値を下回った場合と、濃度の減衰が 10% 未満であった場合は固液分配比の算出対象外とした。

また、実験中の溶存態中濃度の減衰には、容器への吸着や加水分解による影響も含まれることから、吸着剤を入れないものについても、同様の条件で実験を行い、これをコントロール試験とした。また、元来吸着剤に吸着していた医薬品類が実験中に脱着することが考えられるため、医薬品類を添加しないものについても、同様の条件で実験を行い、これをブランク試験とした。

$$K_d = \frac{(C_w)_0 - (C_w)_e}{(C_w)_e} \times \frac{10^3}{S \times 20} \quad (\text{式 4-8})$$

K_d : 固液分配比 (L kg⁻¹)

(C_w)₀ : 実験開始時における溶存態中の医薬品類濃度 (ng L⁻¹)

(C_w)_e : 平衡到達後における溶存態中の医薬品類濃度 (ng L⁻¹)

S : 吸着剤の乾燥重量 (g)

表 4-11 実験条件 (底質への吸着実験)

		①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪	⑫	⑬	
吸着剤	種別	底泥						付着藻類							
	採取地点*	羽東師橋付近						宇治排水路							
	乾燥重量g-dry	0.53	1.02	2.92	4.82	1.98	3.90	0.06	0.11	0.15	0.28	0.07	0.05	0.08	
原水	溶存態	0.01M 塩化カルシウム水溶液													
	pH**	7.5	7.2	6.5	6.3	6.8	6.5	6.2	6.4	6.2	5.9	5.7	6.3	5.9	
	水温***	25±2°C													
	滅菌	アジ化ナトリウム (0.02%)													
	有機溶媒	0%													
水質	医薬品類濃度	50 μg/L													
	光源	なし(遮光)													
実験系	ローテータ	回転振とう(アズワン株式会社、ステンレスローテータ: TR-118S)													
	容器	ガラス製ねじ口遠沈管 [容量50ml]、PP製キャップ、PTFE製パッキン													
	原水液量	50ml													
採水	採水時刻	0、24、48、72 (hr)													
	採水量/回	1ml													
	分析対象	溶存態のみ													
	コントロール	吸着剤を入れずに実験													
	ブランク	医薬品類を添加せずに実験													
	連数	1													
	実験日	2012年7月~2012年8月													

*) 羽東師橋は桂川と鴨川の合流地点の直下流に位置する、宇治排水路は古川流域に位置する

**) pHは水酸化ナトリウムによって調整した

***) 水温は実験室の冷房によって制御した

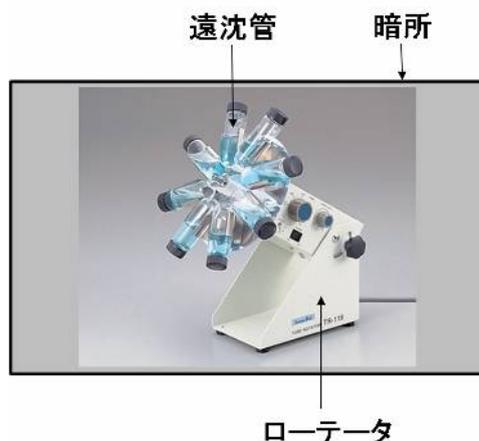


図 4-3 実験装置の概略（底質への吸着実験、画像の引用源：OM BioLab SHOP, <https://oceanmall.as-1.co.jp/biolab/web/ProductDetail.aspx?ca=PY&gc=PX066274>)

4.4 実験結果

4.4.1 光分解に関するパラメータの把握

医薬品類のモル吸光係数を図 4-4 に、ketoprofen、furosemide、diclofenac の太陽光照射実験における濃度の推移を図 4-5 に、ketoprofen と norfloxacin の水温依存性実験における濃度の推移を図 4-6、diclofenac と oxytetracycline の pH 依存性実験における濃度の推移を図 4-7 に示す。ただし、4.3.1.2 で記したように、医薬品類のモル吸光係数は量子収率が算出された 20 物質に対してのみ測定を行っている。また、医薬品類と PNA の減衰率、量子収率、温度依存係数、pH 依存性をまとめたものを表 4-12 に示す。ただし、表 4-12 には、太陽光照射実験における減衰率の平均値が 10%以上であった物質のみを示している。

対象とした 57 物質の医薬品類のうち、28 物質は 60 分間における減衰率（平均値）が 10% を上回り、そのうち 20 物質は濃度の減衰が 1 次反応式に従った ($R^2 > 0.90$) ため、光分解速度定数と量子収率が算出された。キノリン骨格の 1 ヶ所をカルボニル基で置き換えた構造を持つキノロン系抗菌剤は対象とした 5 物質全て (enrofloxacin, ciprofloxacin, norfloxacin, levofloxacin, nalidixic acid)、テトラサイクリン系抗菌剤は対象とした 2 物質全て (oxytetracycline, tetracycline)、スルホンアミド (-S(=O)₂-NR₂) 部位を持つサルファ剤は対象とした 7 物質のうち 4 物質 (sulfapyridine, sulfamerazine, sulfathiazole, sulfadimazine) が、60 分間における減衰率（平均値）が 10% を上回っており、これらの構造の中に光分解しやすい結合が含まれていると考えられた。また、図 4-5 に示したように、ketoprofen、furosemide、diclofenac などの医薬品類についても高い光分解性を示した。また、量子収率が算出された 20 物質のうち 14 物質は変動係数が 20% (n=3-6) を下回っており（表 4-12）、これらの物質に関しては精度高く量子収率が得られたことが示唆される。diclofenac に関しては、既にいくつかの研究事例によって量子収率が報告されている¹²⁻¹⁵⁾が、これらの値は 0.156 ± 0.055 (n=4) となっており、本研究で得られた量子収率 (0.211 ± 0.025 , n=6) はこれと近い値を示

していることから、本実験では精度高く量子収率が得られたことが示唆された。なお、PNA は全 6 回の実験において 1 次反応式の R^2 値が 0.99 を上回っており、実験や PNA 分析の手順に問題はないと考えられた。また、モル吸光係数に関しては、多くの物質で、光子の吸収は 400nm 以下の紫外領域のみとなっており、特に、diclofenac に関しては 330nm 以下のみの吸収となっているが、一方で、dipyridamole や tetracycline に関しては、400nm 以上の可視光領域の光も吸収していることが分かる。また、図 4-6、図 4-7、表 4-12 に示したように、ketoprofen、diclofenac、furosemide などに関しては、水温、pH ともに依存性はほとんど見られなかったが、ciprofloxacin などのキノロン系抗菌剤や oxytetracycline などのテトラサイクリン系抗菌剤は、水温、pH の上昇に伴って光分解速度が上昇する傾向を示した。ただし、10°C の温度上昇によって光分解速度が 2 倍以上に上昇した物質はほとんど見られず、生分解が一般的に 10–30°C の温度範囲内において 10°C 上昇するごとに分解速度が倍増する¹⁶⁾ ことと比較すると、光分解速度の水温依存性は大きくないことが示唆された。

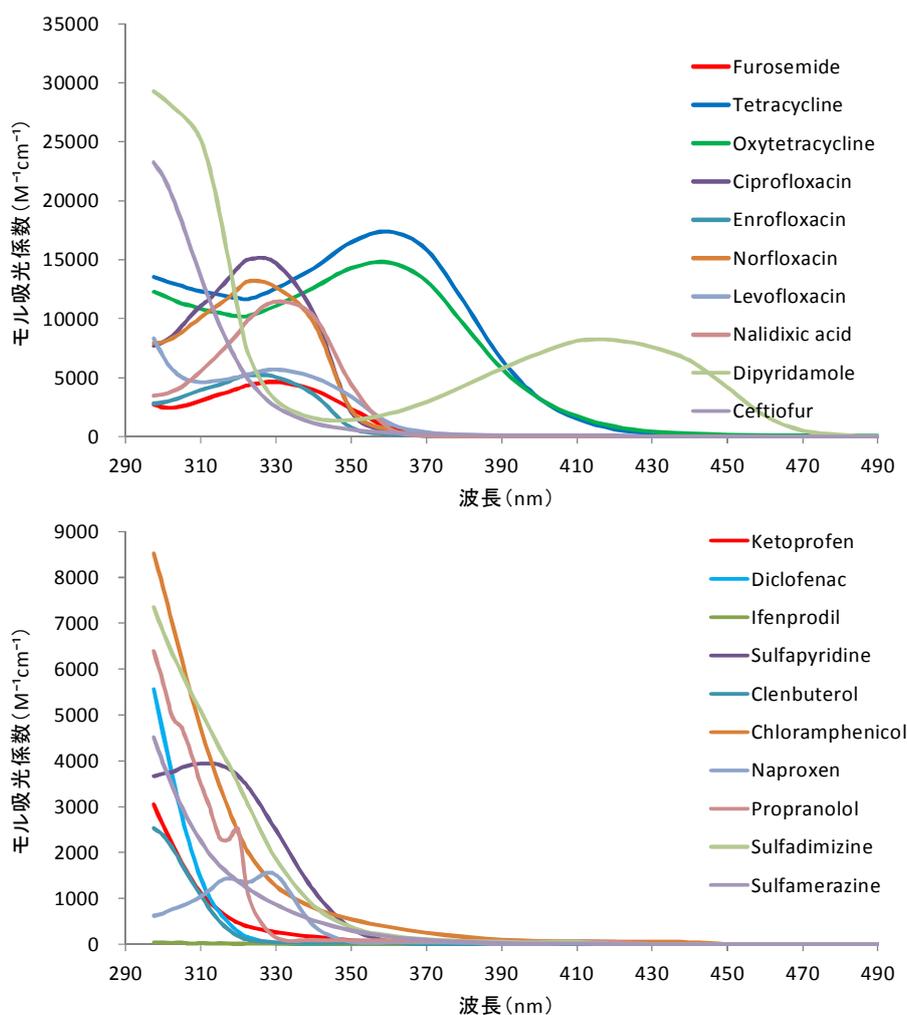


図 4-4 医薬品類のモル吸光係数

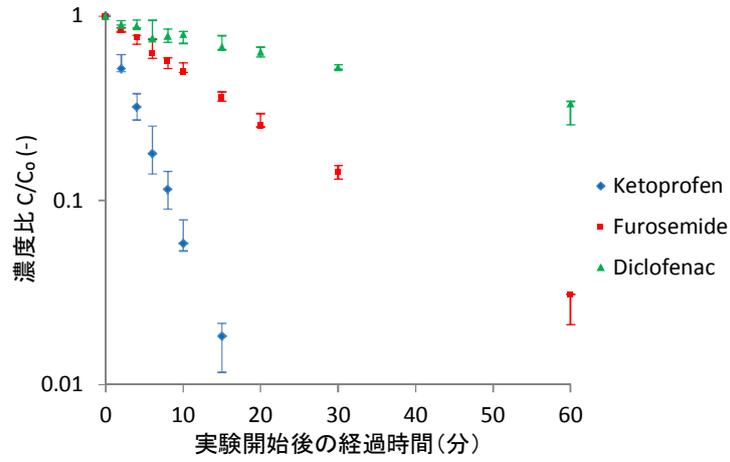


図 4-5 太陽光照射実験における医薬品類の濃度の推移 (プロット; 平均値、エラーバー; 最大値-最小値)

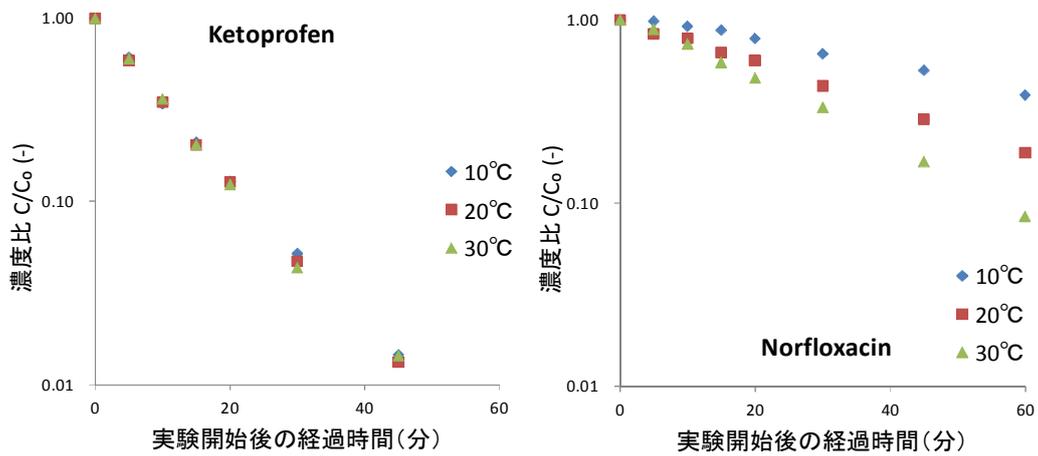


図 4-6 光分解の水温依存性実験における医薬品類の濃度の推移

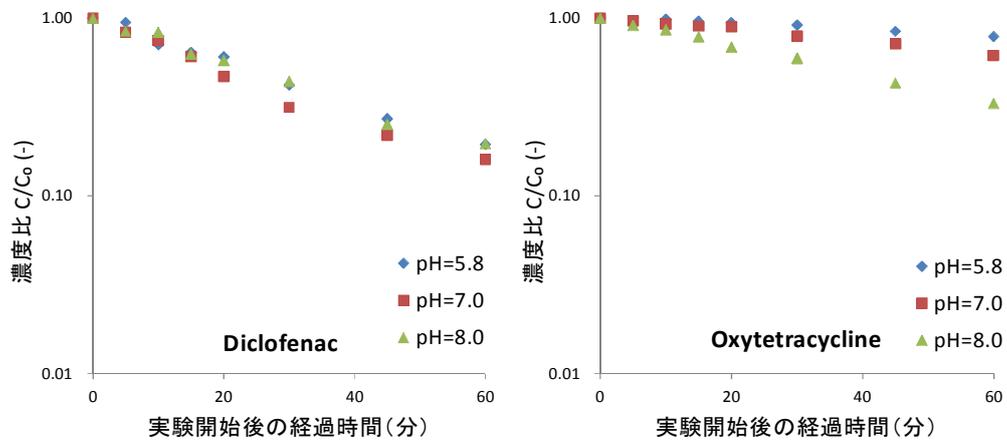


図 4-7 光分解の pH 依存性実験における医薬品類の濃度の推移

表 4-12 医薬品類と PNA の直接光分解性

	減衰率[%]			量子収率[-]				水温依存性			pH依存性	
	n	μ	$\pm \sigma$	n	μ	$\pm \sigma$	VC	k ₂₀ /k ₁₀	k ₃₀ /k ₂₀	θ	k _{7.0} /k _{5.8}	k _{8.0} /k _{7.0}
Ketoprofen	6	100%	$\pm 0\%$	5	0.7420	± 0.1000	13%	1.02	0.99	1.00	1.00	0.93
Enrofloxacin	6	98%	$\pm 4\%$	5	0.0961	± 0.0349	36%	1.45	1.19	1.03	1.71	1.03
Ciprofloxacin	6	98%	$\pm 4\%$	6	0.0141	± 0.0039	28%	1.75	1.54	1.05	3.40	1.43
Norfloxacin	6	97%	$\pm 4\%$	4	0.0164	± 0.0067	41%	1.72	1.50	1.05	1.60	1.51
Furosemide	6	97%	$\pm 1\%$	6	0.0141	± 0.0009	6%	1.21	1.18	1.02	0.80	0.97
Ceftiofur	6	93%	$\pm 2\%$	6	0.0133	± 0.0013	10%	N.A.			0.99	0.98
Dipyridamole	6	92%	$\pm 3\%$	5	0.0005	± 0.0001	19%	0.64	0.56	0.95	0.64	0.65
Levofloxacin	6	86%	$\pm 7\%$	4	0.0081	± 0.0016	20%	2.19	1.41	1.06	3.00	1.16
Chloramphenicol	6	71%	$\pm 5\%$	6	0.0114	± 0.0010	9%	1.54	1.09	1.03	1.11	1.08
Tylosin	6	70%	$\pm 8\%$	0	N.A.			N.A.			N.A.	
Diclofenac	6	69%	$\pm 3\%$	6	0.2105	± 0.0248	12%	1.15	1.07	1.01	1.13	0.89
Oxytetracycline	6	68%	$\pm 6\%$	4	0.0007	± 0.0001	14%	2.00	1.43	1.05	1.85	2.33
Tetracycline	6	60%	$\pm 12\%$	3	0.0006	± 0.0001	18%	1.95	1.39	1.05	1.60	3.83
Naproxen	6	35%	$\pm 6\%$	5	0.0085	± 0.0022	26%	1.18	1.26	1.02	0.74	1.34
Nalidixicacid	6	33%	$\pm 4\%$	6	0.0006	± 0.0001	11%	N.A.			N.A.	
Sulfapyridine	6	31%	$\pm 12\%$	5	0.0046	± 0.0018	38%	1.67	1.29	1.04	1.87	1.43
Ifenprodil	6	27%	$\pm 12\%$	3	0.9062	± 0.0789	9%	1.66	1.35	1.04	2.66	1.95
Propranolol	6	25%	$\pm 9\%$	5	0.0090	± 0.0030	34%	1.47	1.63	1.04	3.65	1.02
Sulfamerazine	6	21%	$\pm 3\%$	4	0.0078	± 0.0014	17%	4.52	1.23	1.09	N.A.	
Indomethacin	6	21%	$\pm 13\%$	0	N.A.			N.A.			N.A.	
Roxithromycin	6	21%	$\pm 16\%$	0	N.A.			N.A.			N.A.	
Sulfathiazole	6	18%	$\pm 8\%$	0	N.A.			1.68	1.17	1.03	1.69	1.88
Sulfadimazine	6	18%	$\pm 4\%$	4	0.0026	± 0.0004	17%	2.00	1.49	1.06	N.A.	
Clenbuterol	6	17%	$\pm 5\%$	3	0.0435	± 0.0049	11%	N.A.			N.A.	
Griseofulvin	6	15%	$\pm 4\%$	0	N.A.			N.A.			N.A.	
Azithromycin	6	13%	$\pm 8\%$	0	N.A.			3.63	1.97	1.10	N.A.	
Mefenamicacid	6	13%	$\pm 13\%$	0	N.A.			N.A.			N.A.	
Fenoprofen	6	10%	$\pm 5\%$	0	N.A.			N.A.			N.A.	
PNA	6	97%	$\pm 1\%$	N.A.								

*) μ : 平均値、 σ : 標準偏差、VC: 変動係数

*) θ : 温度依存係数

*) k_x: 水温=x°CもしくはpH=xにおける光分解速度定数

*) N.A.: データが得られていない

4.4.2 光分解以外の減衰因子の寄与を受けにくい医薬品類の抽出

4.4.2.1 間接光分解

河川水を原水としたときの光分解速度定数を、超純水を原水としたときの光分解速度定数で除したものを図 4-8 に示す。ただし、河川水を原水とした場合には、河川水中に含まれる溶存物質が光を吸収する効果 (inner filter 効果) が考えられるため、河川水の吸光係数、ビーカー内の水深、対象物質のモル吸光係数から inner filter 効果を概算した。概算された inner filter 効果は、対象物質や河川水によって若干異なるものの、光分解速度定数で 10%~20%程度となった。図 4-8 より、河川水で得られた光分解速度定数は、概ね、超純水で得られた光分解速度定数を 10%~20%程度下回る範囲にあり、これらの河川水において間接光分解はほとんど生じていないことが分かる。南郷洗堰の enrofloxacin、norfloxacin や、古川下流における sulfathiazole など、間接光分解の可能性が示唆されるケースも存在するが、直接光分解速度に対する間接光分解速度の寄与は小さく、最大でも、古川下流における

sulfathiazole の 30%程度となった。これらのことから、対象流域においては、対象医薬品類は間接光分解の寄与を受けにくいことが示唆された。

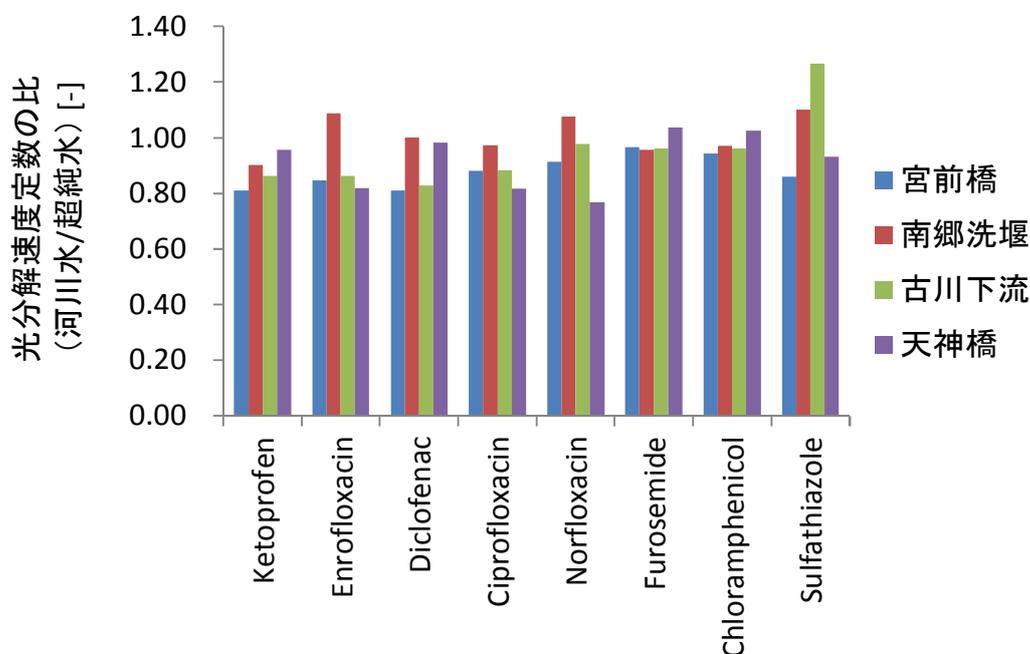


図 4-8 河川水と超純水を原水としたときの医薬品類の光分解速度定数の比較

4.4.2.2 生分解性

生分解実験における acetaminophen の濃度の推移を図 4-9 に、医薬品類の生分解速度定数を表 4-13 に示す。また、宇治排水路、宮前橋、天神橋における医薬品類の生分解速度定数の上位 10 物質と VSS を図 4-10 に、これら 10 物質の VSS 当たりの生分解速度定数を図 4-11 に示した。また、同一日に採水を行った桂川上流の久世橋と下流の宮前橋における生分解速度定数の上位 10 物質と VSS を図 4-12 に、これら 10 物質の VSS 当たりの生分解速度定数を図 4-13 に示した。

まず、図 4-10、図 4-12 より、下水処理場における活性汚泥処理でも高い生分解性が確認されている dipyrindamole、acetaminophen、ibuprofen、caffeine、theophylline、bezafibrate などの物質¹⁷⁾に加え、ifenprodil、atenolol、metoprolol などの物質が比較的高い生分解性を示していることが分かる。また、河川間の比較では宇治排水路が、桂川の上流と下流の比較では下流の宮前橋の方が、生分解性が高くなる傾向にあることが分かるが、プランクトン量の指標となる VSS も同様の傾向を示していることから、微生物量と生分解速度との間にある程度の関連性があることが示唆された。また、図 4-11、図 4-13 においても、VSS 当たりの生分解速度定数は、地点間で類似した値を示す傾向にあり、特に、ifenprodil は、河川間、桂川の上下流間において、VSS 当たりの生分解速度定数が類似していることから、微生物

量と生分解速度との間の関連性が示された。

次に、モデル対象流域における VSS の報告値¹⁰⁾を図 4-12 にまとめた。図 4-12 で示したように対象流域の微生物量は古川流域に位置する宇治排水路が最も多いと考えられること、また、生分解速度は水温に大きく依存する¹⁶⁾が、実験中の水温は 24℃と比較的高く設定していることから、本研究では対象流域における生分解性が時空間的に高くなる部分をとらえられていると考えられる。

次に、これらの結果を元に、対象流域において生分解の寄与を受けにくい医薬品類の抽出を行った。対象流域の上流端から下流端までの流下時間は半日～1 日程度である¹⁰⁾ことから、長めに見積もって 24 時間とし、24 時間における医薬品類の生分解による減衰率を 1 次反応式により算出した。生分解速度定数には表 4-13 に示した 3 河川の最大値を用いた。その結果、dipyridamole(43%)、acetaminophen(25%)、ifenprodil(21%)、ibuprofen(16%)、atenolol(15%)、caffeine(14%)、metoprolol(14%)、tetracycline(11%)、theophylline(10%)の 9 物質と測定対象外の ceftiofur を除く 47 物質に関しては、24 時間の減衰率が 10%を下回っており、対象流域において生分解の寄与を受けにくい物質であると判断された。なお、括弧内の数値は減衰率である。

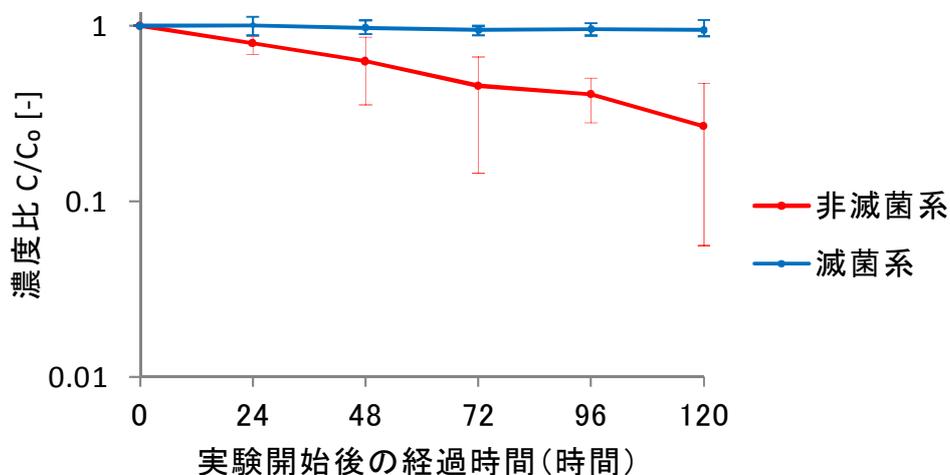


図 4-9 生分解実験における acetaminophen の濃度の推移
(原水；宇治排水路、プロット；平均値、エラーバー；最大値－最小値)

表 4-13 医薬品類の生分解速度定数

		生分解速度定数[day ⁻¹]								
		宇治排水路			宮前橋			天神橋		
		μ	\pm	σ	μ	\pm	σ	μ	\pm	σ
1	Acetaminophen	0.29	\pm	0.15	0.04	\pm	0.03	0.07	\pm	0.04
2	Antipyrine	<10%								
3	Atenolol	0.16	\pm	0.05	0.04	\pm	0.02	0.02	\pm	0.03
4	Azithromycin	0.04	\pm	0.08	<10%					
5	Bezafibrate	0.09	\pm	0.05	0.06	\pm	0.05	0.07	\pm	0.06
6	Caffeine	0.15	\pm	0.09	<10%			0.04	\pm	0.01
7	Carbamazepine	<10%								
8	Ceftiofur	N.A.								
9	Chloramphenicol	0.03	\pm	0.05	0.03	\pm	0.02	<10%		
10	Ciprofloxacin	0.05	\pm	0.05	<10%					
11	Clarithromycin	<10%								
12	Clenbuterol	<10%			0.03	\pm	0.04	<10%		
13	Clofibric_acid	<10%								
14	Crotamiton	<10%								
15	Cyclophosphamide	<10%			0.03	\pm	0.04	0.03	\pm	0.03
16	DEET	<10%								
17	Diclofenac	<10%								
18	Diltiazem	0.03	\pm	0.04	0.03	\pm	0.03	<10%		
19	Dipyridamole	0.56	\pm	0.11	0.33	\pm	0.26	0.46	\pm	0.05
20	Disopyramide	0.03	\pm	0.02	<10%					
21	Enrofloxacin	0.07	\pm	0.10	<10%					
22	Ethenzamide	<10%								
23	Fenoprofen	0.04	\pm	0.04	<10%			<10%		
24	Furosemide	<10%						0.04	\pm	0.03
25	Griseofulvin	<10%								
26	Ibuprofen	0.18	\pm	0.08	<10%			0.08	\pm	0.07
27	Ifenprodil	0.24	\pm	0.06	0.08	\pm	0.13	0.07	\pm	0.01
28	Indometacin	<10%								
29	Isopropylantipyrine	<10%								
30	Ketoprofen	0.02	\pm	0.01	<10%					
31	Levofloxacin	<10%								
32	Mefenamic_acid	<10%								
33	Metoprolol	0.15	\pm	0.14	<10%					
34	Nalidixic_acid	<10%						0.03	\pm	0.02
35	Naproxen	0.03	\pm	0.03	0.03	\pm	0.03	<10%		
36	Norfloxacin	0.07	\pm	0.07	0.08	\pm	0.17	0.05	\pm	0.07
37	Oxytetracycline	<10%			0.10	\pm	0.10	<10%		
38	Pirenzepine	<10%								
39	Primidone	<10%								
40	Propranolol	0.04	\pm	0.02	0.02	\pm	0.02	<10%		
41	2-QCA	<10%								
42	Roxithromycin	<10%						0.03	\pm	0.07
43	Salbutamol	<10%			0.05	\pm	0.07	<10%		
44	Sulfadimethoxine	<10%								
45	Sulfadimidine	<10%								
46	Sulfamerazine	<10%								
47	Sulfamethoxazole	0.03	\pm	0.01	0.03	\pm	0.04	<10%		
48	Sulfamonomethoxine	<10%								
49	Sulfapyridine	<10%								
50	Sulfathiazole	0.03	\pm	0.02	<10%					
51	Sulpiride	<10%								
52	Tetracycline	0.05	\pm	0.08	0.11	\pm	0.03	0.04	\pm	0.01
53	Theophylline	0.11	\pm	0.07	<10%			0.04	\pm	0.01
54	Thiamphenicol	<10%								
55	Tiamulin	<10%			0.03	\pm	0.01	<10%		
56	Trimethoprim	<10%								
57	Tylosin	<10%			0.06	\pm	0.05	<10%		

*) μ : 平均値、 σ : 標準偏差

*) N.A.: データが得られていない

*) <10%: 減衰率が10%未満(なお、10%の減衰は生分解速度定数0.021day⁻¹に相当する)

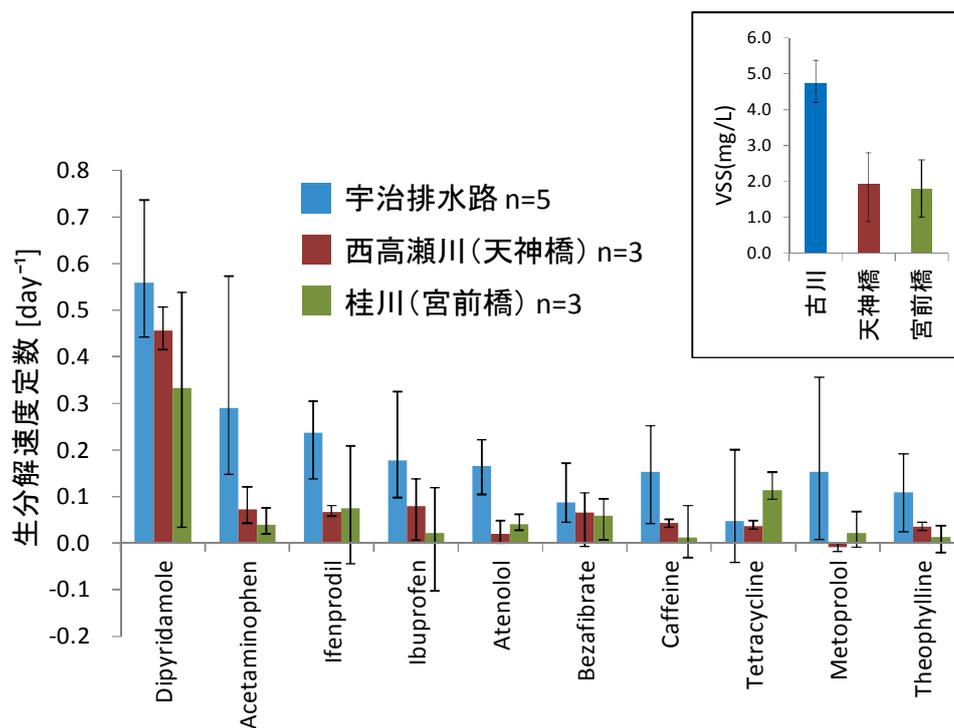


図 4-10 宇治排水路、宮前橋、天神橋における医薬品類の生分解速度定数と VSS (上位 10 物質、棒グラフ；平均値、エラーバー；最大値-最小値)

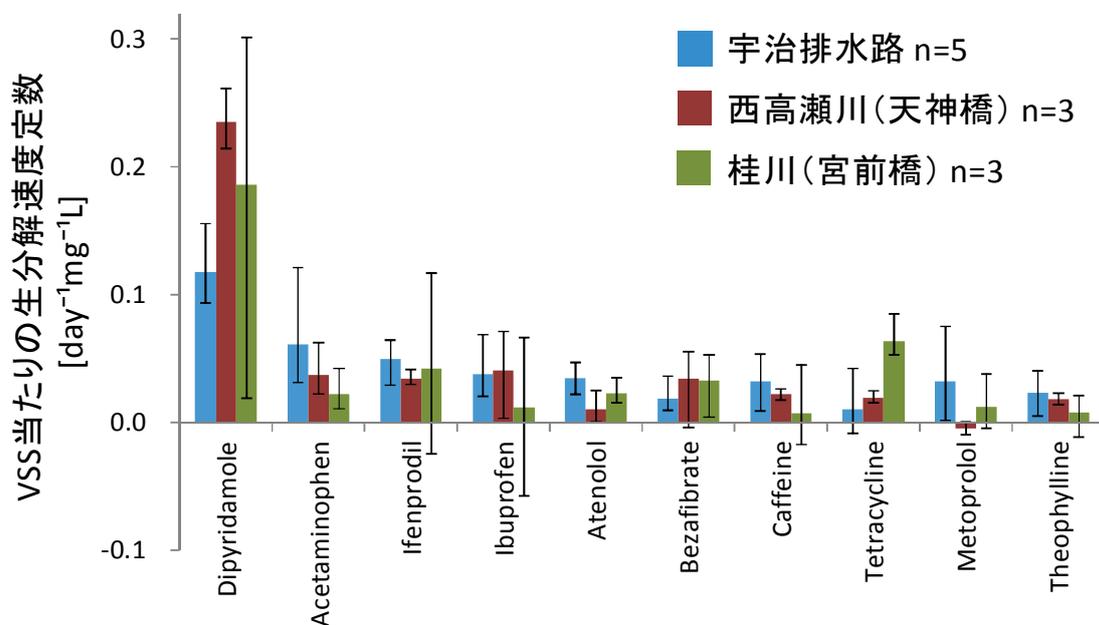


図 4-11 宇治排水路、宮前橋、天神橋における医薬品類の VSS 当たりの生分解速度定数 (上位 10 物質、棒グラフ；平均値、エラーバー；最大値-最小値)

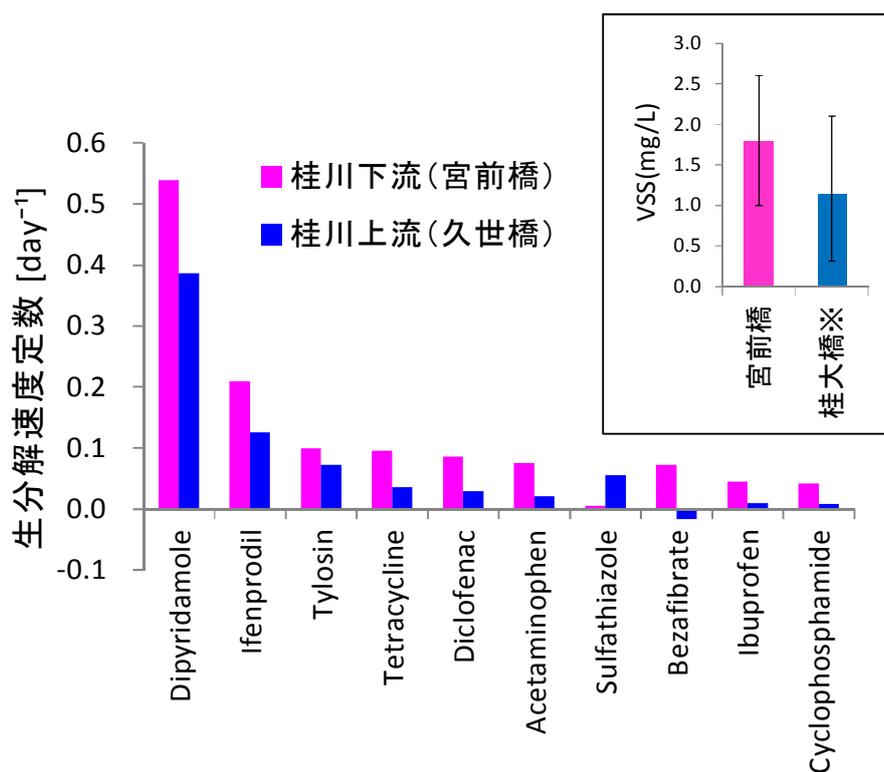


図 4-12 桂川上流と下流における医薬品類の生分解速度定数と VSS
(上位 10 物質、*桂大橋は久世橋の上流に位置しており久世橋との間に有意な流入はない)

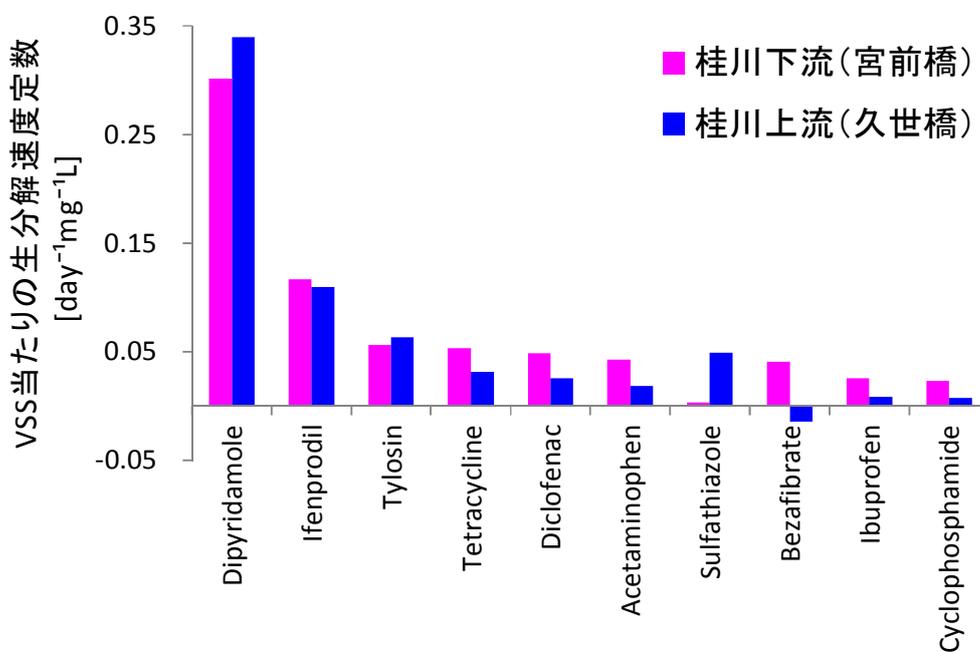


図 4-13 桂川上流と下流における医薬品類の VSS 当たりの生分解速度定数
(上位 10 物質)

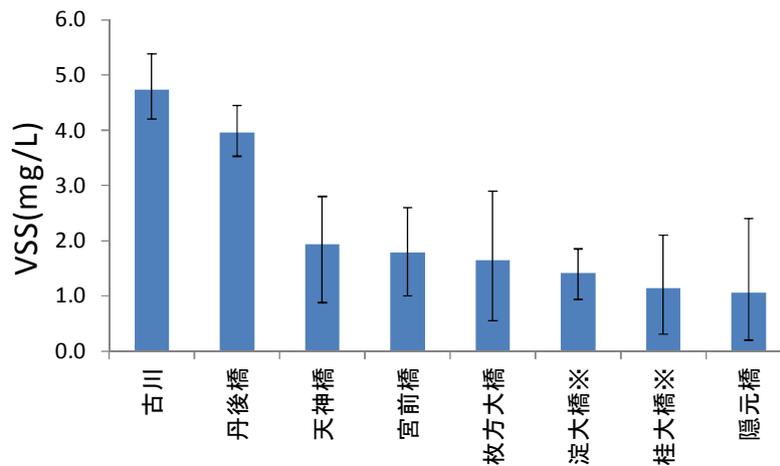


図 4-14 モデル対象流域における VSS

(プロット； 平均値、エラーバー； 最大値－最小値、*桂大橋は久世橋の上流、淀大橋は宇治川御幸橋の上流に位置する)

4.4.2.3 底質への吸着

まず、吸着剤を入れずに実施したコントロール試験では、多くの物質において減衰率は 10%未満であったが、salbutamol、tetracycline、oxytetracycline、tiamulin、tylosin の 5 物質は、減衰率が 10%を上回っており、容器への吸着もしくは加水分解の影響が示唆されたため、これら 5 物質は、固液分配比の算出対象から除外することとした。また、医薬品類を添加せずに実施したブランク試験により、元来吸着剤に吸着していた医薬品類が実験前もしくは実験中に脱着して溶存態へ移行する量は、全物質について無視出来る程度であると判断された。吸着実験における医薬品類の濃度の推移を図 4-15 に示す。図 4-15 より、24 時間でほぼ吸着平衡に達していることが分かるが、本研究では、72 時間まで採水を行っていることから、固液分配比の推定式 (式 4-8) における平衡到達後の医薬品類濃度 ($(C_w)_e$) には、実験開始 72 時間後における濃度を用いた。底泥と付着藻類に対する医薬品類の固液分配比を表 4-14 に、また、その中で、底泥に対する固液分配比の上位 15 物質を図 4-16 に示した。まず、図 4-16 より、キノロン系抗菌剤の ciprofloxacin、levofloxacin、norfloxacin、enrofloxacin、nalidixic acid は底泥と付着藻類の両方において、マクロライド系抗菌剤の azithromycin、clarithromycin、roxithromycin は底泥において固液分配比が高い値を示していることが分かる。医薬品類の多くは親水性であり、これらの物質も例外ではないが、キノロン系抗菌剤は活性汚泥処理において静電的な作用による吸着の可能性が報告されており¹⁷⁾、本実験で固液分配比が高い値を示した要因としても静電的作用による吸着が考えられた。また、表 4-14 より、多くの物質では変動係数が 20%未満 (n=3-6) となっており、固液分配比が精度高く算出されていることが示唆された。

次に、これらの結果を元に、対象流域において底質への吸着の寄与を受けにくい医薬品

類の抽出を行うが、これらの医薬品類が河川流下過程においてどの程度の速度で水相から底質相に移行しているのかを推定するには知見が不十分である。ただし、桂川と淀川での現地調査によって得られた流達性と、表 4-14 に示す固液分配比との比較から、桂川底泥に対する固液分配比が 1.5 以下の物質に関しては、対象流域において底質への吸着の寄与を受けにくいと判断された (5.3.4 参照)。このような判断基準で、対象流域において底質への吸着の寄与を受けにくいと判断された医薬品類は 33 物質となった。

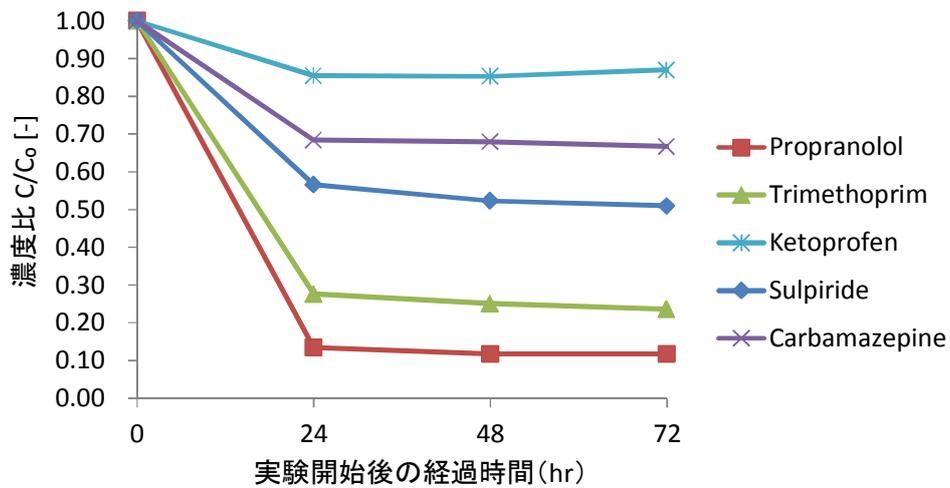


図 4-15 吸着実験における医薬品類の濃度の推移
(吸着剤；底泥、プロット；平均値)

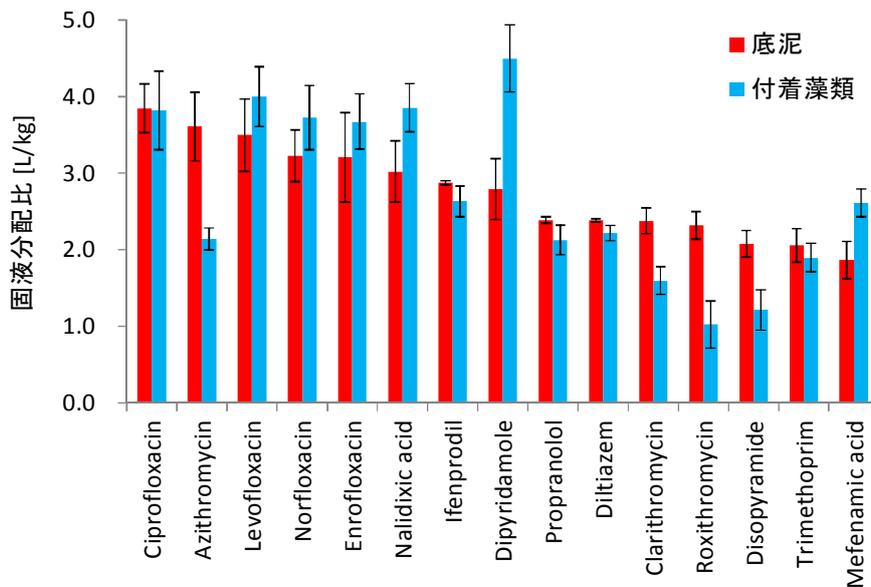


図 4-16 底泥と付着藻類に対する医薬品類の固液分配比
(底泥の上位 15 物質、棒グラフ；平均値、エラーバー；標準偏差)

表 4-14 底泥と付着藻類に対する医薬品類の固液分配比

	固液分配比Kd [L/kg]									
	底泥					付着藻類				
	n	μ	\pm	σ	CV	n	μ	\pm	σ	CV
4	Acetaminophen	N.A.								
23	Antipyrine	<10%				3	1.8	\pm 0.3		18%
3	Atenolol	4	1.3	\pm 0.3	24%	6	2.7	\pm 0.2		9%
33	Azithromycin	5	3.6	\pm 0.4	12%	4	2.2	\pm 0.2		9%
52	Bezafibrate	3	0.5	\pm 0.1	13%	<10%				
10	Caffeine	6	1.1	\pm 0.0	2%	<10%				
39	Carbamazepine	5	1.1	\pm 0.1	7%	<10%				
35	Ceftiofur	N.A.								
27	Chloramphenicol	5	0.7	\pm 0.3	47%	<10%				
17	Ciprofloxacin	4	3.8	\pm 0.3	8%	7	3.8	\pm 0.5		12%
48	Clarithromycin	6	2.4	\pm 0.2	7%	<10%				
24	Clenbuterol	6	1.3	\pm 0.1	5%	3	1.9	\pm 0.2		13%
46	Clofibric_acid	<10%				<10%				
51	Crotamiton	5	0.8	\pm 0.1	9%	3	1.6	\pm 0.2		13%
31	Cyclophosphamide	5	0.5	\pm 0.4	80%	7	2.0	\pm 0.3		14%
45	DEET	4	0.5	\pm 0.1	12%	<10%				
54	Diclofenac	5	1.3	\pm 0.1	7%	6	2.1	\pm 0.2		10%
38	Diltiazem	6	2.4	\pm 0.0	1%	7	2.2	\pm 0.1		5%
42	Dipyridamole	6	2.8	\pm 0.4	14%	7	4.8	\pm 0.7		15%
28	Disopyramide	6	2.1	\pm 0.2	8%	<10%				
22	Enrofloxacin	4	3.2	\pm 0.6	18%	6	3.7	\pm 0.4		10%
29	Ethenzamide	3	0.3	\pm 0.1	25%	<10%				
53	Fenoprofen	5	0.9	\pm 0.0	4%	5	2.0	\pm 0.2		12%
36	Furosemide	6	1.2	\pm 0.1	6%	3	1.8	\pm 0.3		14%
44	Griseofulvin	6	1.4	\pm 0.0	2%	<10%				
56	Ibuprofen	3	0.6	\pm 0.1	25%	3	2.0	\pm 0.2		10%
32	Ifenprodil	6	2.9	\pm 0.0	1%	7	2.6	\pm 0.2		8%
55	Indometacin	6	1.7	\pm 0.1	3%	5	2.2	\pm 0.3		12%
40	Isopropylantipyrine	4	0.7	\pm 0.1	16%	6	1.9	\pm 0.3		14%
47	Ketoprofen	3	0.6	\pm 0.1	10%	<10%				
12	Levofloxacin	6	3.5	\pm 0.5	14%	7	4.0	\pm 0.4		10%
57	Mefenamic_acid	6	1.9	\pm 0.2	13%	7	2.6	\pm 0.2		7%
26	Metoprolol	6	1.4	\pm 0.0	2%	6	1.9	\pm 0.2		10%
37	Nalidixic_acid	6	3.0	\pm 0.4	13%	7	3.9	\pm 0.3		8%
49	Naproxen	5	0.9	\pm 0.1	6%	4	1.8	\pm 0.3		15%
13	Norfloxacin	6	3.2	\pm 0.3	10%	7	3.7	\pm 0.4		10%
18	Oxytetracycline	N.A.								
15	Pirenzepine	5	1.5	\pm 0.2	10%	3	2.0	\pm 0.4		21%
25	Primidone	5	0.6	\pm 0.4	72%	<10%				
34	Propranolol	6	2.4	\pm 0.0	2%	6	2.2	\pm 0.1		7%
21	2-QCA	3	0.7	\pm 0.1	22%	<10%				
50	Roxithromycin	6	2.3	\pm 0.2	8%	<10%				
2	Salbutamol	N.A.								
30	Sulfadimethoxine	4	0.9	\pm 0.2	18%	5	2.0	\pm 0.1		8%
14	Sulfadimidine	5	0.8	\pm 0.1	7%	6	1.9	\pm 0.2		10%
8	Sulfamerazine	5	0.8	\pm 0.0	1%	<10%				
19	Sulfamethoxazole	4	0.6	\pm 0.1	22%	4	1.9	\pm 0.3		16%
20	Sulfamonomethoxine	4	0.9	\pm 0.0	3%	<10%				
7	Sulfapyridine	6	1.0	\pm 0.0	5%	5	1.9	\pm 0.2		9%
5	Sulfathiazole	6	1.4	\pm 0.1	6%	5	2.0	\pm 0.2		9%
1	Sulpiride	6	1.4	\pm 0.1	7%	<10%				
16	Tetracycline	N.A.								
6	Theophylline	4	0.7	\pm 0.1	7%	5	1.9	\pm 0.3		15%
9	Thiamphenicol	5	0.6	\pm 0.4	67%	<10%				
41	Tiamulin	N.A.								
11	Trimethoprim	6	2.1	\pm 0.2	11%	5	1.9	\pm 0.2		12%
43	Tylosin	N.A.								

*) μ : 平均値、 σ : 標準偏差、CV: 変動係数

*) N.A.: データが得られていない

*) <10%: 減衰率が10%未満

4.4.2.4 光分解以外の減衰因子の寄与を受けにくい医薬品類

このように、対象医薬品類の間接光分解性、生分解性、底質吸着性の把握を行った。対象流域において間接光分解の寄与を受けやすいと判断された物質は存在しなかったが、生分解と底質への吸着に関しては、寄与を受けやすいと判断された物質が存在し、生分解に関しては 47 物質、底質吸着に関しては 33 物質が、対象流域において寄与を受けにくいと判断された。そして、生分解と底質吸着の両方の寄与を受けにくいと判断されたのは 28 物質であり、さらにその中で、量子収率が得られた物質は 9 物質であった。これらの 9 物質を以下に示す。

Ketoprofen、Furosemide、Chloramphenicol、Diclofenac、Naproxen、Sulfapyridine、Sulfamerazine、Sulfadimizine、Clenbuterol

これらの物質が、光分解モデルの検証物質となり得るが、この中でも、光分解性が高ければ高いほど、他の減衰因子の寄与が小さくなり、検証物質として適していると考えられる。光分解の寄与が他の減衰因子に比べて十分に大きい物質の概念図を図 4-17 に示す。ketoprofen、furosemide、diclofenac は光分解性が特に高く、光分解速度の水温依存性や pH 依存性も低いこと、更に、対象流域における存在濃度も高いこと⁵⁾から、光分解モデルの検証物質として適していると考えられた。

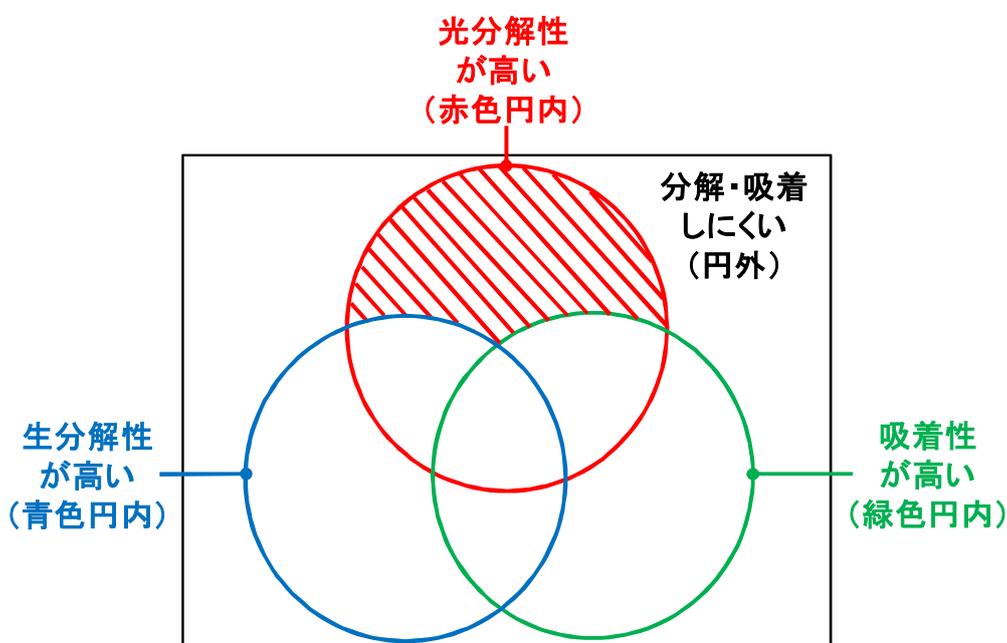


図 4-17 光分解の寄与が他の減衰因子に比べて十分に大きい物質の概念図
(図の斜線部分が該当する)

4.5 まとめ

本章では、①医薬品類の水中における光分解性の把握、②モデル対象流域における光分解以外の減衰因子の寄与を受けにくい医薬品類の抽出を目的とし、ラボ実験を行った。本章で得られた知見を以下にまとめた。

①医薬品類の水中における光分解性の把握

- 対象とした約 60 物質の医薬品類のうち、28 物質は太陽光照射実験における減衰率が 10% を上回り、キノロン系抗菌剤、テトラサイクリン系抗菌剤、サルファ剤、ketoprofen、furosemide、diclofenac などの医薬品類が高い光分解性を示した。
- 20 物質に対してモル吸光係数と量子収率が把握された。このうち 14 物質は量子収率の変動係数 ($n=3\sim 6$) が 20% を下回っており、また、diclofenac の量子収率が文献値と類似していたことから、本実験により量子収率が精度高く把握されたと考えられた。
- ketoprofen、diclofenac、furosemide などの物質の光分解は、水温、pH ともに依存性はほとんど見られなかったが、キノロン系抗菌剤やテトラサイクリン系抗菌剤は、水温、pH の上昇に伴って光分解速度が上昇する傾向を示した。ただし、生分解と比較すると、光分解の水温依存性は大きくないと考えられた。

②モデル対象流域における光分解以外の減衰因子の寄与を受けにくい医薬品類の抽出

- 琵琶湖・淀川水系の 4 河川において、医薬品類の間接光分解は観測されなかった。
- 琵琶湖・淀川水系の 3 河川について医薬品類の生分解速度定数が把握され、dipyridamole、acetaminophen、ifenprodil などの物質が高い生分解性を示した。また、微生物量と生分解速度との間にある程度の関連性があることが示唆され、本研究では対象流域における生分解性が時空間的に高くなる部分をとらえられていると考えられた。
- 琵琶湖・淀川水系の底泥と付着藻類に対して医薬品類の固液分配比が把握され、キノロン系抗菌剤やマクロライド系抗菌剤などが高い吸着性を示した。また、多くの物質では固液分配比の変動係数 ($n=3\sim 7$) が 20% を下回っており、固液分配比が精度高く算出されていることが示唆された。
- 生分解に関しては 47 物質、底質吸着に関しては 33 物質が、対象流域において寄与を受けにくいと判断され、生分解と底質吸着の両方の寄与を受けにくいと判断されたのは 28 物質であり、さらにその中で、量子収率が得られた物質は 9 物質であった。この中でも、ketoprofen、furosemide、diclofenac は光分解性が高く、光分解速度の水温依存性や pH 依存性も低いこと、更に、対象流域における存在濃度も高いことから、光分解モデルの検証物質として適していると考えられた。

このように、本章では、光分解モデルの計算に必要な入力値として、医薬品類の光分解性が把握された。また、光分解モデルの検証に適した物質として、モデル対象流域である

琵琶湖・淀川水系中流域において、光分解以外の減衰因子の寄与を受けにくい医薬品類が抽出された。

参考文献

- 1) 小西千絵、宝輪勲、中田典秀、小森行也、鈴木穰、田中宏明、2006、水環境中医薬品の LC/MS/MS による一斉分析法の検討、*環境工学研究論文集*、43、73-82
- 2) 成宮正倫、中田典秀、小西千絵、宝輪勲、田中宏明、2010、代替サロゲートを用いた環境試料中医薬品類の分析、*第19回環境化学討論会講演要旨集*、534-535
- 3) 成宮正倫、2011、下水処理場を対象とした残留医薬品類の一斉分析法と挙動に関する研究、*京都大学工学研究科都市環境工学専攻修士論文*
- 4) 梅澤喜夫、1998、分析化学、岩波書店、14-18
- 5) 花本征也、2010、淀川水系における医薬品類の存在実態と水環境中での挙動、*京都大学工学研究科都市環境工学専攻修士論文*
- 6) Fate, Transport and Transformation Test Guidelines, OPPTS 835.2210, Direct Photolysis Rate in Water By Sunlight, United States Environmental Protection Agency (USEPA)
- 7) Dulln, D., Mill, T., 1982, Development and Evaluation of Sunlight Actinometers, *Environ. Sci. Technol.*, **76**, 815-820
- 8) Zepp, R. G., Cline, D. M., 1977, Rates of Direct Photolysis in Aquatic Environment, *Environ. Sci. Technol.*, **11** (4), 359-366
- 9) Chemical Actinometry, IUPAC Technical Report, Pure Appl. Chem., Vol. 76, No. 12, pp. 2105–2146, 2004.
- 10) 杉下寛樹、2009、水環境中における医薬品類の動態と濃度予測に関する研究、*京都大学工学研究科都市環境工学専攻修士論文*
- 11) OECD Guideline for the Testing of Chemicals, Test No.106, Adsorption-Desorption Using a Batch Equilibrium Method, Organization for Economic Co-operation and Development (OECD)
- 12) Buser, H., Poiger, T., Muller, M.D., 1998, Occurrence and Fate of the Pharmaceutical Drug Diclofenac in Surface Waters: Rapid Photodegradation in a Lake, *Environ. Sci. Technol.*, **32** (22), 3449-3456
- 13) Packer, J.L., Werner, J.J., Latch, D.E., McNeill, K., Arnold, W.A., 2003, Photochemical fate of pharmaceuticals in the environment: Naproxen, diclofenac, clofibric acid, and ibuprofen, *Aquatic Sciences*, **65**, 342-351
- 14) Poiger, T., Buser, H., Muller, M.D., 2001, Photodegradation of the Pharmaceutical Drug Diclofenac in a lake: Pathway, Field measurements, and Mathematical modeling, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **20** (2), 256–263
- 15) Moore, D.E., Roberts-Thomson, S., Zhen, D., Duke, C.C., 1990, Photochemical Studies on the Anti-inflammatory Drug Diclofenac, *Photochemistry and Photobiology*, **52** (4), 685-690

- 16) de Henau H, 1993, Biodegradation. In: P. Calow. Handbook of Ecotoxicology, vol. I. Blackwell Scientific Publications, London. Chapter 18, pp. 355-377
- 17) 成宮正倫, 奥田隆, 中田典秀, 山下尚之, 田中宏明, 佐藤和志, 末岡峯数, 大岩俊雄, 2009, 下水処理過程における医薬品類の存在実態と挙動, *環境工学研究論文集*, **46**, 175-186

第5章 琵琶湖・淀川水系中流域における医薬品類の排出負荷量と流達性の把握

本章では、光分解モデルの対象流域における医薬品類の①排出負荷量と②流達性の把握を目的とし、現地調査を行った。5.1では対象物質と分析方法、5.2では調査方法、5.3では調査結果を示し、5.4において本章のまとめを行った。

5.1 対象物質とその分析方法

本章の対象物質は、第4章と同じである。また、季節変動調査と日内変動調査の分析法は第4章と同じであるが、広域実態調査に関しては使用した分析機器等が異なっている。広域実態調査の医薬品類の分析法は杉下¹⁾に示す通りである。

5.2 調査方法

5.2.1 調査概要

本章では、広域実態調査、季節変動調査、日内変動調査の3種類の現地調査を行った。これらの現地調査の調査期間と調査回数を表5-1に、採水地点、採水方法、光分解モデルで設定した負荷源との対応関係を表5-2に示す。支川に関しては、本川合流前の最下流域で採水を行っている。また、上流点に関しては、桂川上流は久世橋、山科川上流は小栗栖人道端、宇治川上流は隠元橋で採水を行っているが、光分解モデルで設定した上流点とこれらの採水地点との間に有意な流入は見られず距離も近いので、水質はほぼ同じであると考えられる。なお、対象とした医薬品類には動物用医薬品類も含まれるが、対象流域には大規模な畜産場は存在しないため、光分解モデルで設定した負荷源で対象河川網に流入する負荷を網羅出来ていると考えられる。また、日内変動調査の2012年9月分を除くと、調査前日の12時から調査日の12時までの24時間で、京都市の气象台において10mm以上の降水は観測されておらず²⁾、下水処理場の採水時において簡易処理放流も行われていない³⁾。日内変動調査の2012年9月分に関しては、調査日の24時間で京都市の气象台において47mmの降水が観測された²⁾ため、対象流域における存在濃度と排出負荷量の結果には含めず、流達性の把握のみを行った。

表5-1 現地調査の調査期間と調査回数

	調査期間	調査回数
広域実態調査*	2005年から2011年	7
季節変動調査	2009年から2011年	48
日内変動調査	2011年から2012年	6

*) 広域実態調査は杉下(2009)が実施した調査も含む

表 5-2 現地調査の採水位置、採水地点、採水方法

区分	地点ID	地点名	採水位置	採水地点			
				広域実態調査	季節変動調査	日内変動調査	
負荷源	W 1a	下水処理場①	放流口[西高瀬川方面]	グ(1)	グ(1)	グ(12)/自(12) ³	
	W 1b		放流口[桂川方面]	グ(1)	グ(1)	グ(12)/自(12) ³	
	W 2	下水処理場②	放流口	グ(1)	グ(1)	グ(2)	
	W 3	下水処理場③	放流口	グ(1)	自[コ]	-	
	W 4	下水処理場④	放流口	グ(1)	-/グ(1) ¹	-	
	W 5	下水処理場⑤	放流口	グ(1)	-/グ(1) ¹	-	
	W 6	下水処理場⑥	放流口	グ(1)	-	-	
	W 7	下水処理場⑦	放流口	グ(1)	自[コ]	-	
	W 8	保全水路出口	放流口	-	-	-	
	支川	T 1	鴨川	京川橋	グ(1)	-	グ(2)
		T 2	西羽束師川	古川殿人道橋	グ(1)	-	グ(2)
		T 3	小畑川	落合橋	グ(1)	-	-
		T 4	濠川	大手橋	グ(1)	-	-
		T 5	新高瀬川	新大手橋	グ(1)	-	-
		T 6	古川	久御山排水機場	グ(1)	-	-
		T 7	木津川	木津川御幸橋	グ(1)	グ(1)	-
		T 8	大谷川	淀川合流手前	グ(1)	-	-
		T 9	船橋川		グ(1)	-	-
		T 10	利根川		グ(1)	-	-
		T 11	穂谷川		グ(1)	-	-
T 12		天野川	グ(1)		-	-	
上流点	U 1	桂川上流	久世橋	グ(1)	グ(1)	グ(2)	
	U 2	山科川上流	小栗栖人道橋	グ(1)	-	-	
	U 3	宇治川上流	隠元橋	グ(1)	-/グ(1) ¹	-	
河川網	本川	M 1	天神橋	グ(1)	グ(1)	-	
		M 2	宮前橋	グ(1)	グ(1)	自(12)/自(24) ³	
		M 3	宇治川御幸橋	宇治川御幸橋	グ(1)	グ(1)	-
		M 4	枚方大橋	枚方大橋	グ(1)	グ(1)/グ(4) ²	-
		M 5	丹後橋	丹後橋	グ(1)	-/グ(1) ¹	-

*) グ: グラブ採水、自: 自動採水器による採水、[コ]: コンポジット採水

*) 丸括弧内: 調査日における採水回数、“-”: 採水なし

1) 調査期間中、不定期に、計4回のみ採水

2) 2009年10月から2010年3月までの期間には、各月の初回の調査日に、9時、15時、21時、翌日3時に採水

3) 冬季調査/夏季調査

5.2.1.1 広域実態調査の概要

広域実態調査では、光分解モデルで設定した負荷源からの排出負荷量を網羅的に把握することを目的とした。光分解モデルの負荷源から流水保全水路出口 (W8) を除いた、下水処理場7地点 (W1 から W7)、支川12地点 (T1 から T12)、上流点3地点 (U1 から U3) と、本川5地点 (M1 から M5) で採水を行った。採水方法は、全てグラブ採水とした。調査は、2008年12月3日、2010年3月3日、2011年2月2日に実施した。また、杉下も同様の方法で、2005年3月16日、2005年11月1日、2006年9月6日、2007年11月14日に調査を実施しており、これらも含めて結果解析を行った。

5.2.1.2 季節変動調査の概要

季節変動調査では、負荷源からの排出負荷量と河川における流達性の季節変動の把握を

目的とし、採水地点を限定して調査を行った。西高瀬川、桂川、淀川の負荷源の中で、広域実態調査によって寄与が小さいことが示唆された支川を除いた、下水処理場 5 地点 (W1a, W1b, 2, 3, 8)、支川 1 地点 (T7)、上流点 1 地点 (U1) と、本川 4 地点 (M1 から M4) において採水を行った。採水方法は、下水処理場③ (W3)、⑧ (W8) に関しては調査日前日の午前 9 時から調査日の午前 9 時までのコンポジット採水、その他の地点はグラブ採水とした。なお、下水処理場①の西高瀬川方面の放流口 (W1b) と天神橋との間では、同じ水塊をとらえられるよう、流下時間を考慮した採水を行った。また、下水処理場①の両放流口 (W1a, W1b) と下水処理場② (W2) では、時刻による濃度、負荷量の変動の影響を受けないよう、毎回、12 時前後に採水を行った。調査は、2009 年 10 月から 2011 年 9 月までの期間、月に 1 回から 4 回の頻度で、計 48 回、実施した。また、枚方大橋に関しては、2009 年 10 月から 2010 年 3 月までの期間には、各月の初回の調査日に、9 時、15 時、21 時、翌日 3 時の 6 時間ごとの採水を行った。また、調査期間中、不定期ではあるが、山科川流域の負荷源 3 地点 (W4, W5, U2) と丹後橋 (M5) においてグラブ採水を、計 4 回実施した。

5.2.1.3 日内変動調査の概要

桂川日内変動調査では、負荷源からの排出負荷量と河川における流達性の日内変動の把握を目的とし、桂川の宮前橋よりも上流域を対象として調査を行った。西高瀬川と桂川の負荷源である、下水処理場 2 地点 (W1, W2)、支川 2 地点 (T1, T2)、上流点 1 地点 (U1) と、本川 1 地点 (宮前橋) において採水を行った。広域実態調査によって寄与が大きいことが示唆された下水処理場 (W1) の両放流口は、2 時間毎 (計 12 回)、宮前橋は、冬季には 2 時間毎 (計 12 回)、夏季には 1 時間毎 (計 24 回) の採水を行った。その他の地点 (W2, T1, T2, U1) では、広域実態調査によって寄与が小さいことが示唆されたため、各調査日につき 2 回のみ採水とした。採水方法は、宮前橋では、夏季、冬季、共に自動採水器による採水、下水処理場①の両放流口 (W1a, W1b) に関しては、夏季は自動採水器による採水、冬季はグラブ採水、その他の地点では、夏季、冬季ともにグラブ採水とした。調査は、2011 年 11 月から 2012 年 1 月の冬季に 3 回、2012 年 7 月から 2012 年 9 月の夏季に 3 回、実施した。

5.2.2 流量の推定方法

流量の推定方法を表 5-3 に示す。下水処理場の放流量に関しては、処理場を運営している自治体より毎正時の観測流量を頂いた。また、河川流量は、国土交通省の流量観測所がある地点では、そこでの毎正時の観測流量を頂き、それ以外の支川に関してはサンプル採水時に流量観測を行った。ただし、本川 (M1, 2, 4, 5) の流量推定方法については 5.2.3 で説明する。また、日内変動調査の西羽東師川に関しては、流量観測を行っていないため、広域実態調査による観測流量の平均値を用いた。また、流水保全水路の流量は、国土交通省の淀川河川事務所からの私信により約 $1\text{m}^3\text{s}^{-1}$ と推定された。なお、流量観測所の観測流量は

まだ確定されていないため、暫定値を使用している。

表 5-3 流量の推定方法

区分	地点ID	地点名	流量の推定方法	
負荷源	下水処理場	W 1a	各処理場の運営自治体	
		W 1b		
		W 2		
		W 3		
		W 4		
		W 5		
		W 6		
		W 7		
	W 8	保全水路出口	国土交通省の淀川河川事務所による私信	
	支川	T 1	鴨川	流量観測所:「深草」
		T 2	西羽束師川	採水時の流量観測
		T 3	小畑川	
		T 4	濠川	
		T 5	新高瀬川	
		T 6	古川	
		T 7	木津川	流量観測所:「八幡」
		T 8	大谷川	採水時の流量観測
		T 9	船橋川	
		T 10	利根川	
T 11		穂谷川		
T 12		天野川		
上流点	U 1	桂川上流	流量観測所:「桂」	
	U 2	山科川上流	採水時の流量観測	
	U 3	宇治川上流	流量観測所:「宇治」	
河川網	本川	M 1	Carbamazepineの物質収支より推定 (詳細は5.2.3を参照のこと)	
		M 2		
		M 3	宇治川御幸橋	流量観測所:「淀」
		M 4	枚方大橋	Carbamazepineの物質収支より推定 (詳細は5.2.3を参照のこと)
		M 5	丹後橋	

5.2.3 結果の解析方法

5.2.3.1 負荷量の算出方法

得られた濃度と流量を掛け合わせ、式 5-1 によって負荷量を算出した。

$$L = C \times Q \quad (\text{式 5-1})$$

L : 負荷量 ($\mu\text{g s}^{-1}$)

C : 濃度 (ng L^{-1})

Q : 流量 ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)

5.2.3.2 河川区間の設定と流達性の推定方法

対象流域に、西高瀬川区間、桂川区間、淀川区間、山科川区間、全区間の 5 つの河川区間を設定 (図 5-1) し、物質収支式により各河川区間における流達性を推定した (式 5-2)。物質収支をとるにあたり、まずは流量の収支がとれていることが必要であり、式 5-2 において最下流点の流量の推定精度が重要となるが、天神橋と丹後橋では一部の調査のみでしか

流量観測を行っておらず、枚方大橋には流量観測所が存在するものの、下流にある淀大堰の影響で精度良い流量の推定は困難とされている¹⁾。また、宮前橋においても、流量観測所が存在するが、調査日に欠測となった場合があった。そこで、河川、湖沼、地下水、下水処理場など様々な水環境中において保存性が極めて高いことが、現地調査とラボ実験の両方で確認されている carbamazepine⁴⁻⁸⁾の物質収支式から、河川区間の最下流点の流量を推定することとした(式 5-3)。また、河川流下過程における減衰を 1 次反応であると仮定し、式 5-4 により、減衰速度定数を算出した。なお、流達性は値が小さいほど、減衰速度定数は値が大きいほど、減衰が大きいことを意味しており、流達性が 100%、もしくは減衰速度定数がゼロであれば、設定した河川区間において減衰が全く見られないことを意味する。

$$r = \frac{C_d \times Q_d}{\sum (C_{s_j} \times Q_{s_j})} \times 100 \quad (\text{式 5-2})$$

$$Q_d = \frac{\sum \{ (C_{s_j})_c \times Q_{s_j} \}}{(C_d)_c} \quad (\text{式 5-3})$$

r : 流達性 (%)

C : 濃度 (ng L^{-1})

Q : 流量 ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)

添え字 d : 河川区間の最下流点

添え字 s : 河川区間の負荷源

添え字 c : carbamazepine

添え字 j : 負荷源 ID (表 5-4 参照)

$$k = \frac{-\ln(r/100)}{t} \quad (\text{式 5-4})$$

r : 流達性(%)

k : 減衰速度定数 (hr^{-1})

t : 流下時間 (hr)

設定した河川区間の概要を図 5-1、表 5-4 に示す。宇治川御幸橋は下水処理場⑦ (W7) の直下流に位置しており、宇治川御幸橋では下水処理場⑦の放流水が混入していない状態の河川水の採水を行っているため、宇治川御幸橋は下水処理場⑦の直上流に位置するとして物質収支の計算を行っている。また、季節変動調査では、河川区間内に採水していない負荷源が存在するが、これらの負荷源の排出負荷量は、他の調査によって得られた負荷量の平均値を用いた。また、流水保全水路出口 (W8) の負荷量は、著者ら⁹⁾が報告している流水保全水路における医薬品類の除去率から推定を行った。なお、宇治川は、検出された医薬品類の濃度が低く、定量的な評価を行える物質が少なかったため、流達性把握の対象とはしなかった。

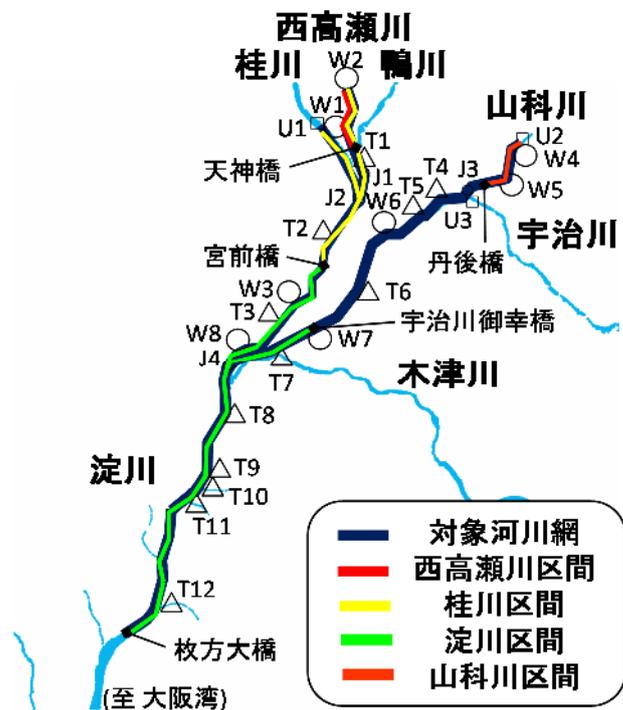


図 5-1 設定した河川区間

表 5-4 設定した河川区間の概要

区分	地点ID	地点名	西高瀬川区間		桂川区間		淀川区間		山科川区間		全区間	
			負荷源 ID	最下流点までの距離(km)								
負荷源	下水処理場	W 1a 下水処理場①	1	1.0	1	6.2					1	20.0
		W 2 下水処理場②	2	2.7	2	5.6					2	19.4
		W 3 下水処理場③			3	7.9					3	21.7
		W 4 下水処理場④					1	12.7			4	12.7
		W 5 下水処理場⑤							1	1.63	5	23.7
		W 6 下水処理場⑥							2	0.81	6	22.9
		W 7 下水処理場⑦					2	11.3			7	18.0
		W 8 保全水路出口					3	9.8			8	11.3
	支川	T 1 鴨川			4	4.4					10	18.2
		T 2 西羽束師川			5	1.5					11	15.3
		T 3 小畑川					4	12.3			12	12.3
		T 4 濠川									13	19.4
T 5 新高瀬川										14	19.0	
T 6 古川										15	14.6	
T 7 木津川						5	10.5			16	10.5	
T 8 大谷川						6	7.9			17	7.9	
T 9 船橋川						7	5.4			18	5.4	
T 10 利根川						8	5.4			19	5.4	
T 11 穂谷川						9	4.8			20	4.8	
T 12 天野川						10	0.9			21	0.9	
上流点	U 1 桂川上流			6	7.6					22	21.4	
	U 2 山科川上流							3	2.11	23	24.2	
	U 3 宇治川上流									24	23.0	
河川網	本川	M 1 天神橋	最下流点									
		M 2 宮前橋			最下流点		11	13.8				
		M 3 宇治川御幸橋					12	11.3				
		M 4 枚方大橋					最下流点				最下流点	
		M 5 丹後橋							最下流点			

5.3 調査結果

5.3.1 対象流域における医薬品類の存在濃度

対象流域における医薬品類の存在濃度を表 5-5 に示す。データ数が 50 以上ある地点は、百分位数の 95%点, 50%点, 5%点を示し、データ数が 50 以下の地点は、中央値と標準偏差を示した。また、濃度中央値 (50%点) の上位 10 物質の濃度を図 5-2 に示した。なお、表 5-5 では、濃度が検出下限値 (S/N=3) 未満の場合は N.D.とし、検出下限値 (S/N=3) 以上で定量下限値 (S/N=10) 未満の場合はそのままの濃度を用いている。

下水処理場の放流水中には医薬品類が高い濃度で含まれる傾向があり、外皮用薬の crotamiton, 精神神経用剤の sulpiride, 抗生物質の clarithromycin などの物質が高い濃度で検出されたが、一方で、オゾン処理を施している下水処理場② (W2) では、医薬品類の濃度が低く、オゾン処理の有効性が示唆された。また、下水処理場⑥ (W6) もオゾン処理を供用しているが、7回の採水のうち、オゾン処理供用時が3回、オゾン処理停止時(塩素処理に切り替えている)が4回であったため、中央値ではオゾン処理の影響は見られない。次に、河川に関しては、支川では caffeine が高い濃度で検出される傾向にあったが、これは、caffeine は下水処理場における除去率が 99%程度と極めて高く¹⁰⁾、支川や上流点では処理レベルの低い浄化槽の排水や、単独浄化槽処理区、汲み取り処理区からの未処理の生活雑排水の影響を受けているためであると考えられる。また、天神橋では下水処理場と同様に様々な医薬品類が高い濃度で検出されているが、これは、西高瀬川では河川水の全てが下水処理水で構成されていることによると考えられる。

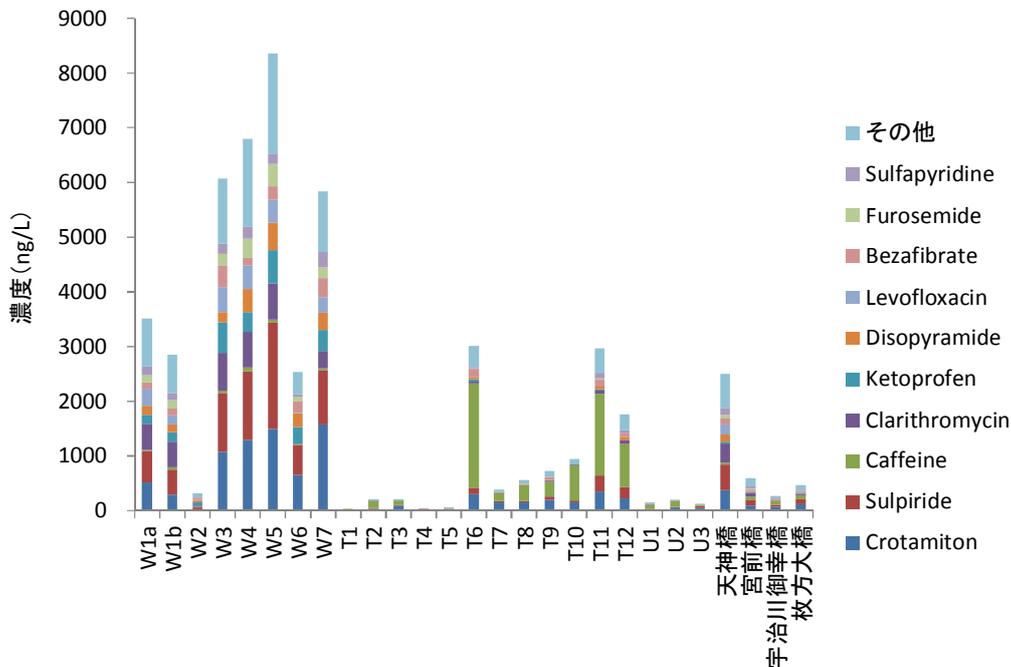


図 5-2 対象流域における医薬品類の存在濃度 (中央値)

表 5-5 対象流域における医薬品類の存在濃度（単位：ngL⁻¹）

		W1a			W1b			W2			W3			W7		
		n=120			n=120			n=68			n=58			n=58		
		95%	50%	5%	95%	50%	5%	95%	50%	5%	95%	50%	5%	95%	50%	5%
1	Acetaminophen	35	14	N.D.	48	12	2	16	2	N.D.	33	16	N.D.	42	23	N.D.
2	Antipyrine	7	2	N.D.	5	N.D.	N.D.	2	N.D.	N.D.	9	3	N.D.	16	5	N.D.
3	Atenolol	151	80	28	120	64	20	69	19	N.D.	226	140	105	267	147	114
4	Azithromycin	234	150	39	192	117	21	107	5	N.D.	289	213	102	223	66	23
5	Bezafibrate	339	127	33	383	141	30	291	37	0	773	394	182	782	351	166
6	Caffeine	161	20	4	179	40	9	60	17	N.D.	160	51	9	774	39	17
7	Carbamazepine	52	34	19	48	38	21	41	0	N.D.	76	58	41	96	63	49
8	Ceftiofur	N.D.	N.D.	N.D.	33	N.D.										
9	Chloramphenicol	14	N.D.	N.D.	2	N.D.	N.D.	5	N.D.	N.D.	27	11	N.D.	11	N.D.	N.D.
10	Ciprofloxacin	55	22	7	16	7	N.D.	15	2	N.D.	36	19	2	18	8	N.D.
11	Clarithromycin	743	482	126	704	465	160	417	22	3	1030	689	305	738	309	168
12	Clenbuterol	0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
13	Clofibric_acid	31	13	7	39	19	10	20	5	N.D.	20	11	2	33	17	9
14	Crotamiton	813	519	364	810	292	130	646	6	N.D.	1963	1078	540	2244	1574	927
15	Cyclophosphamide	14	5	N.D.	6	2	N.D.	4	1	N.D.	20	5	N.D.	6	3	N.D.
16	DEET	491	32	10	613	41	18	94	17	1	519	47	31	336	63	33
17	Diclofenac	121	59	44	122	54	38	42	N.D.	N.D.	164	89	46	159	99	46
18	Diltiazem	42	29	19	36	24	9	22	1	N.D.	66	55	18	53	37	12
19	Dipyridamole	15	2	N.D.	8	N.D.	N.D.	7	N.D.	N.D.	33	16	N.D.	8	N.D.	N.D.
20	Disopyramide	221	158	94	193	138	79	163	42	10	255	186	118	500	312	240
21	Enrofloxacin	6	N.D.	N.D.	6	N.D.	N.D.	5	N.D.	N.D.	7	N.D.	N.D.	9	N.D.	N.D.
22	Ethenzamide	13	5	N.D.	14	4	N.D.	5	1	N.D.	22	13	3	31	16	6
23	Fenoprofen	24	N.D.	N.D.	3	N.D.										
24	Furosemide	227	117	65	227	139	58	97	N.D.	N.D.	265	210	100	399	203	41
25	Griseofulvin	5	N.D.	N.D.	4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	10	N.D.	N.D.	11	N.D.	N.D.
26	Ibuprofen	13	N.D.	N.D.	8	N.D.										
27	Ifenprodil	9	4	N.D.	7	N.D.	N.D.	2	N.D.	N.D.	8	5	N.D.	16	8	N.D.
28	Indometacin	94	57	39	96	61	33	34	N.D.	N.D.	160	105	32	147	77	8
29	Isopropylantipyrine	4	0	N.D.	2	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.	44	1	N.D.	3	N.D.	N.D.
30	Ketoprofen	271	167	68	267	181	68	215	53	16	683	557	391	644	384	83
31	Levofloxacin	598	311	196	272	165	62	225	10	N.D.	700	462	142	478	282	90
32	Mefenamic_acid	42	18	7	27	8	3	7	N.D.	N.D.	38	22	2	44	21	5
33	Metoprolol	13	7	N.D.	11	6	N.D.	8	1	N.D.	26	15	6	18	11	4
34	Nalidixic_acid	10	5	N.D.	8	5	2	6	2	N.D.	30	10	3	23	7	3
35	Naproxen	15	2	N.D.	9	4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	19	3	N.D.	6	N.D.	N.D.
36	Norfloxacin	14	5	N.D.	10	2	N.D.	7	N.D.	N.D.	23	9	N.D.	15	5	N.D.
37	Oxytetracycline	2	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.	2	N.D.	N.D.	2	N.D.	N.D.	2	N.D.	N.D.
38	Pirenzepine	22	16	7	21	14	9	12	N.D.	N.D.	32	23	11	52	35	17
39	Primidone	29	15	4	21	12	0	12	5	N.D.	35	24	11	68	49	21
40	Propranolol	6	1	N.D.	5	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.	7	4	N.D.	9	6	0
41	2-QCA	14	8	N.D.	18	7	N.D.	7	2	N.D.	27	18	N.D.	1062	135	24
42	Roxithromycin	116	83	40	87	66	29	35	3	N.D.	100	64	41	69	41	27
43	Salbutamol	1	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.	2	N.D.	N.D.	2	N.D.	N.D.
44	Sulfadimethoxine	10	1	N.D.	7	N.D.	N.D.	2	N.D.	N.D.	9	1	N.D.	9	1	N.D.
45	Sulfadimidine	N.D.	N.D.	N.D.	2	N.D.										
46	Sulfamerazine	2	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.	2	N.D.	N.D.
47	Sulfamethoxazole	139	107	74	77	55	33	38	3	N.D.	133	75	34	110	78	42
48	Sulfamonomethoxine	N.D.	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.
49	Sulfapyridine	238	169	105	172	132	84	78	2	N.D.	246	178	112	396	271	172
50	Sulfathiazole	2	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
51	Sulpiride	964	571	331	840	460	246	474	53	N.D.	1417	1072	631	1555	997	661
52	Tetracycline	128	2	N.D.	2	N.D.	N.D.	3	N.D.	N.D.	10	5	N.D.	3	N.D.	N.D.
53	Theophylline	84	24	14	63	23	15	27	6	N.D.	113	47	11	190	56	31
54	Thiamphenicol	9	N.D.	N.D.	11	N.D.	N.D.	0	N.D.							
55	Tiamulin	0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.
56	Trimethoprim	100	72	40	76	44	26	29	N.D.	N.D.	97	64	34	70	38	22
57	Tylosin	22	N.D.	N.D.	22	N.D.	N.D.	4	N.D.	N.D.	10	N.D.	N.D.	9	N.D.	N.D.

*) 95%, 50%, 5%: 百分位数の95%点, 50%点, 5%点、N.D.: 検出下限値未満

表 5-5 対象流域における医薬品類の存在濃度（単位：ngL⁻¹）（つづき 1）

		天神橋			宮前橋			宇治川御幸橋			枚方大橋			U1			T7		
		n=82			n=144			n=68			n=76			n=68			n=58		
		95%	50%	5%	95%	50%	5%	95%	50%	5%	95%	50%	5%	95%	50%	5%	95%	50%	5%
1	Acetaminophen	61	10	N.D.	16	5	N.D.	7	1	N.D.	9	3	N.D.	4	N.D.	N.D.	11	2	N.D.
2	Antipyrine	7	2	N.D.	2	N.D.	N.D.	2	N.D.	N.D.	2	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.	2	N.D.	N.D.
3	Atenolol	108	58	20	31	12	N.D.	8	1	N.D.	15	4	N.D.	3	N.D.	N.D.	3	N.D.	N.D.
4	Azithromycin	161	110	50	34	4	N.D.	10	N.D.	N.D.	3	N.D.	N.D.	30	N.D.	N.D.	3	N.D.	N.D.
5	Bezafibrate	319	115	34	89	29	8	30	10	N.D.	50	27	5	35	5	N.D.	27	9	N.D.
6	Caffeine	615	35	5	182	57	30	131	68	27	175	81	41	188	65	20	514	145	24
7	Carbamazepine	36	24	9	14	7	N.D.	5	4	1	9	6	2	4	2	N.D.	4	2	N.D.
8	Ceftiofur	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
9	Chloramphenicol	3	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3	N.D.	N.D.
10	Ciprofloxacin	25	12	3	6	N.D.	N.D.	8	N.D.	N.D.	3	N.D.	N.D.	5	N.D.	N.D.	3	N.D.	N.D.
11	Clarithromycin	585	346	187	171	72	29	20	8	N.D.	52	19	2	20	9	2	13	1	N.D.
12	Clenbuterol	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.	
13	Clofibric_acid	26	13	6	11	5	1	6	1	N.D.	8	2	N.D.	2	N.D.	N.D.	3	N.D.	N.D.
14	Crotamiton	626	374	213	219	98	49	110	68	22	204	122	41	58	23	6	596	152	27
15	Cyclophosphamide	10	4	N.D.	2	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
16	DEET	205	24	2	181	20	5	29	12	3	56	14	6	17	4	N.D.	26	9	N.D.
17	Diclofenac	112	39	22	39	13	3	12	N.D.	N.D.	64	9	N.D.	3	N.D.	N.D.	4	N.D.	N.D.
18	Diltiazem	34	22	12	11	5	0	7	1	0	11	3	1	7	1	N.D.	4	0	N.D.
19	Dipyridamole	12	0	N.D.	6	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.
20	Disopyramide	164	125	59	51	25	2	18	9	1	26	15	1	9	5	N.D.	10	1	N.D.
21	Enrofloxacin	7	N.D.	N.D.	4	N.D.	N.D.	4	N.D.	N.D.	6	N.D.	N.D.	6	N.D.	N.D.	6	N.D.	N.D.
22	Ethenzamide	11	5	N.D.	4	N.D.	N.D.	2	1	N.D.	3	2	N.D.	1	0	N.D.	5	2	N.D.
23	Fenopropfen	24	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
24	Furosemide	129	61	22	48	13	N.D.	11	N.D.	N.D.	23	8	N.D.	0	N.D.	N.D.	3	N.D.	N.D.
25	Griseofulvin	3	N.D.	N.D.	2	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.	4	N.D.	N.D.	3	N.D.	N.D.	5	N.D.	N.D.
26	Ibuprofen	16	N.D.	N.D.	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
27	Ifenprodil	7	3	N.D.	2	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.
28	Indometacin	72	37	20	32	14	4	13	3	N.D.	27	7	1	11	3	N.D.	10	3	N.D.
29	Isopropylantipyrine	3	1	N.D.	1	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.	5	0	N.D.	0	N.D.	N.D.	3	1	N.D.
30	Ketoprofen	165	40	4	61	6	N.D.	15	1	N.D.	26	7	N.D.	7	N.D.	N.D.	5	N.D.	N.D.
31	Levofloxacin	333	187	80	47	10	N.D.	4	1	N.D.	8	1	N.D.	9	2	N.D.	4	N.D.	N.D.
32	Mefenamic_acid	37	13	5	12	4	N.D.	12	1	N.D.	30	2	N.D.	12	1	N.D.	9	1	N.D.
33	Metoprolol	9	5	N.D.	3	0	N.D.	3	1	N.D.	3	1	N.D.	1	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.
34	Nalidixic_acid	8	4	N.D.	5	2	N.D.	2	N.D.	N.D.	4	1	N.D.	3	N.D.	N.D.	4	0	N.D.
35	Naproxen	13	N.D.	N.D.	3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1	N.D.								
36	Norfloxacin	13	3	N.D.	4	N.D.	N.D.	2	N.D.	N.D.	5	N.D.	N.D.	6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
37	Oxytetracycline	3	N.D.	N.D.	2	N.D.	N.D.	2	N.D.	N.D.	2	N.D.	N.D.	5	N.D.	N.D.	2	N.D.	N.D.
38	Pirenzepine	18	10	4	7	5	1	2	1	N.D.	3	2	N.D.	3	1	N.D.	2	0	N.D.
39	Primidone	24	12	6	8	3	N.D.	4	1	N.D.	6	3	N.D.	2	1	N.D.	3	1	N.D.
40	Propranolol	4	1	N.D.	1	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.	2	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.
41	2-QCA	19	10	N.D.	7	4	N.D.	4	N.D.	N.D.	10	3	N.D.	2	N.D.	N.D.	3	N.D.	N.D.
42	Roxithromycin	80	63	32	24	12	4	8	1	N.D.	15	4	N.D.	12	3	N.D.	6	N.D.	N.D.
43	Salbutamol	0	N.D.	N.D.	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
44	Sulfadimethoxine	10	1	N.D.	3	N.D.	N.D.	2	N.D.	N.D.	3	0	N.D.	0	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.
45	Sulfadimidine	N.D.	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.	2	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.
46	Sulfamerazine	1	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.
47	Sulfamethoxazole	109	74	32	32	20	6	10	6	N.D.	18	11	3	7	3	N.D.	47	8	2
48	Sulfamonomethoxine	1	N.D.	N.D.	2	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.	4	1	N.D.	1	N.D.	N.D.	17	6	N.D.
49	Sulfapyridine	180	126	56	59	30	13	18	13	3	30	21	6	9	5	1	15	7	N.D.
50	Sulfathiazole	0	N.D.	N.D.	6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
51	Sulpiride	749	467	243	242	107	41	61	43	9	113	84	25	37	18	N.D.	52	25	7
52	Tetracycline	5	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.	2	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.	6	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.
53	Theophylline	157	22	2	36	10	5	15	8	N.D.	19	11	N.D.	20	6	1	23	8	N.D.
54	Thiamphenicol	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	5	N.D.	N.D.	2	N.D.	N.D.	11	N.D.	N.D.	26	N.D.	N.D.
55	Tiamulin	0	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.
56	Trimethoprim	76	45	21	17	9	3	4	1	N.D.	6	3	N.D.	2	1	N.D.	2	N.D.	N.D.
57	Tylosin	1	N.D.	N.D.	22	N.D.	N.D.	2	N.D.	N.D.	4	N.D.	N.D.	12	N.D.	N.D.	5	N.D.	N.D.

*) 95%, 50%, 5%:百分位数の95%点, 50%点, 5%点、N.D.:検出下限値未満

表 5-5 対象流域における医薬品類の存在濃度（単位：ngL⁻¹）（つづき 2）

		W4		W5		W6		T1		T2		T3		T4		T5	
		n=7		n=7		n=7		n=17		n=17		n=7		n=4		n=5	
		50%	σ														
1	Acetaminophen	N.D.	N.D.	N.D.	4	N.D.	8	0	20	2	11	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	34
2	Antipyrine	10	8	N.D.	8	N.D.	6	N.D.	N.D.	N.D.	0	N.D.	1	N.D.	3	N.D.	2
3	Atenolol	200	73	285	167	68	119	N.D.	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
4	Azithromycin	230	107	240	167	N.D.	73	N.D.	1	N.D.	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
5	Bezafibrate	140	67	245	457	207	202	1	3	5	11	N.D.	5	N.D.	13	2	11
6	Caffeine	68	38	42	2714	14	39	33	58	137	93	91	86	N.D.	130	N.D.	132
7	Carbamazepine	93	20	150	22	38	23	N.D.	1	0	4	2	2	1	1	2	1
8	Ceftiofur	N.D.	12	N.D.	N.D.	-	-	-	-								
9	Chloramphenicol	N.D.	3	N.D.	9	N.D.											
10	Ciprofloxacin	31	37	38	26	N.D.	N.D.	N.D.	0	N.D.	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
11	Clarithromycin	650	326	660	490	9	299	1	1	7	6	N.D.	2	N.D.	N.D.	N.D.	7
12	Clenbuterol	N.D.	0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0								
13	Clofibric_acid	110	30	5	10	3	16	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
14	Crotamiton	1300	322	1500	399	660	500	0	7	32	19	100	61	22	14	26	26
15	Cyclophosphamide	N.D.	2	N.D.	2	N.D.	2	N.D.									
16	DEET	64	27	48	46	70	964	1	5	8	10	5	8	N.D.	3	7	9
17	Diclofenac	115	24	140	35	45	55	N.D.	0	N.D.	3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
18	Diltiazem	63	8	88	15	15	18	N.D.	0	0	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
19	Dipyridamole	1	4	13	20	N.D.	N.D.	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
20	Disopyramide	410	65	510	83	250	161	N.D.	1	0	4	1	1	2	1	4	6
21	Enrofloxacin	N.D.	6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.						
22	Ethenzamide	14	15	15	7	8	6	N.D.	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
23	Fenoprofen	N.D.															
24	Furosemide	355	146	405	158	80	98	N.D.	1	N.D.	0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
25	Griseofulvin	N.D.	11	N.D.	9	N.D.											
26	Ibuprofen	N.D.	N.D.	7	32	N.D.	N.D.	N.D.	1	N.D.							
27	Ifenprodil	13	4	9	2	3	2	N.D.									
28	Indometacin	160	56	200	60	49	77	N.D.	2	N.D.	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
29	Isopropylantipyrine	3	12	N.D.	4	N.D.	1										
30	Ketoprofen	370	107	610	262	300	207	N.D.	N.D.	N.D.	8	N.D.	8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
31	Levofloxacin	430	200	415	328	19	82	N.D.	1	N.D.	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
32	Mefenamic_acid	17	17	67	36	N.D.	27	N.D.	3	N.D.	2	N.D.	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
33	Metoprolol	N.D.	7	22	13	N.D.	11	N.D.	9								
34	Nalidixic_acid	34	18	21	21	2	9	N.D.	0	N.D.	1	N.D.	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
35	Naproxen	N.D.	4	N.D.	9	1	6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
36	Norfloxacin	34	26	31	19	N.D.	24	N.D.	19	N.D.	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
37	Oxytetracycline	N.D.	1	N.D.													
38	Pirenzepine	23	20	19	9	N.D.	11	N.D.	0	1	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0
39	Primidone	27	10	56	30	13	22	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
40	Propranolol	6	3	7	5	N.D.	3	N.D.									
41	2-QCA	N.D.	5	N.D.	6	13	26	N.D.	N.D.	N.D.	3	N.D.	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
42	Roxithromycin	180	N.D.	185	7	25	35	N.D.	1	1	2	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.
43	Salbutamol	N.D.	0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.								
44	Sulfadimethoxine	1	2	4	4	N.D.	2	N.D.									
45	Sulfadimidine	N.D.	0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.								
46	Sulfamerazine	N.D.	-	N.D.	N.D.												
47	Sulfamethoxazole	74	36	75	36	23	20	N.D.	1	N.D.	2	4	5	N.D.	N.D.	N.D.	1
48	Sulfanomomethoxine	N.D.	0	N.D.													
49	Sulfapyridine	225	64	185	49	42	59	N.D.	0	0	2	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.
50	Sulfathiazole	N.D.	2	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	N.D.							
51	Sulpiride	1250	266	1950	497	544	713	0	4	11	12	5	3	12	9	10	4
52	Tetracycline	N.D.	4	N.D.	8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.						
53	Theophylline	46	32	61	198	22	35	2	7	10	6	N.D.	22	4	39	7	20
54	Thiamphenicol	N.D.	6	N.D.	3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.						
55	Tiamulin	N.D.	-	N.D.	N.D.												
56	Trimethoprim	49	18	53	16	11	17	N.D.	0	N.D.	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
57	Tylosin	N.D.	7	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.								

*) 50%: 百分位数の50点、N.D.: 検出下限値未満、σ: 標準偏差

表 5-5 対象流域における医薬品類の存在濃度 (単位 : ngL⁻¹) (つづき 3)

		T6		T8		T9		T10		T11		T12		U2		U3	
		n=7		n=7		n=7		n=5		n=7		n=7		n=7		n=7	
		50%	σ	50%	σ	50%	σ	50%	σ	50%	σ	50%	σ	50%	σ	50%	σ
1	Acetaminophen	107	62	9.35	23	N.D.	44	8	74	92	189	82	79	N.D.	9	N.D.	3
2	Antipyrine	N.D.	3	N.D.	5	N.D.	3	N.D.	N.D.	6	16	N.D.	8	N.D.	0	N.D.	0
3	Atenolol	7	5	N.D.	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2	11	N.D.	2	N.D.	N.D.	N.D.	5
4	Azithromycin	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
5	Bezafibrate	150	36	12.65	10	58.5	60	8	35	133	158	74	53	4	6	6	6
6	Caffeine	1900	956	305	586	270	529	640	381	1500	1378	775	531	109	87	22	32
7	Carbamazepine	20	7	1.8	1	19	9	10	9	25	15	37	11	4	1	4	1
8	Ceftiofur	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-	N.D.							
9	Chloramphenicol	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
10	Ciprofloxacin	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
11	Clarithromycin	37	30	N.D.	13	16	24	10	17	56	80	69	47	N.D.	2	N.D.	5
12	Clenbuterol	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
13	Clofibric acid	N.D.	3	N.D.	0	N.D.	1	N.D.	N.D.	N.D.	5	9	5	N.D.	0	N.D.	1
14	Crotamiton	310	102	160	138	200	233	150	111	350	260	220	117	63	37	44	25
15	Cyclophosphamide	N.D.	1	N.D.	N.D.	N.D.	1	N.D.	0	N.D.	1	N.D.	0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
16	DEET	32	53	22	41	36	97	29	78	41	115	33	45	4	10	4	9
17	Diclofenac	19	33	N.D.	3	N.D.	3	N.D.	N.D.	20	15	11	10	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
18	Diltiazem	3	2	N.D.	N.D.	N.D.	0	N.D.	0	2	2	2	1	N.D.	N.D.	N.D.	0
19	Dipyridamole	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
20	Disopyramide	46	21	1.3	4	7.7	19	1	8	49	21	63	27	2	2	7	5
21	Enrofloxacin	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
22	Ethenzamide	3	3	1.5	2	N.D.	3	N.D.	1	2	2	N.D.	5	N.D.	N.D.	N.D.	0
23	Fenoprofen	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	6
24	Furosemide	10	29	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	152	21	28	N.D.	15	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
25	Griseofulvin	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
26	Ibuprofen	21	20	N.D.	4	N.D.	7	N.D.	4	19	24	18	12	N.D.	N.D.	N.D.	10
27	Ifenprodil	N.D.	0	N.D.	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.	N.D.	1	N.D.	1	N.D.	0	N.D.	N.D.
28	Indometacin	33	10	15	27	N.D.	19	N.D.	18	42	23	19	8	N.D.	3	N.D.	N.D.
29	Isopropylantipyrine	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2	N.D.	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
30	Ketoprofen	40	15	N.D.	6	N.D.	23	N.D.	6	15	26	N.D.	19	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
31	Levofloxacin	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	8	N.D.	7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
32	Mefenamic acid	N.D.	8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3	N.D.	N.D.	N.D.	3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
33	Metoprolol	N.D.	5	N.D.	N.D.	N.D.	4	N.D.	3	N.D.	3	N.D.	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
34	Nalidixic acid	2	7	N.D.	N.D.	2.3	2	N.D.	1	5	6	2	2	N.D.	2	N.D.	0
35	Naproxen	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.	N.D.	0
36	Norfloxacin	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
37	Oxytetracycline	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
38	Pirenzepine	N.D.	2	N.D.	0	N.D.	2	N.D.	3	11	7	2	4	N.D.	N.D.	N.D.	1
39	Primidone	24	22	N.D.	N.D.	N.D.	16	N.D.	22	N.D.	12	N.D.	8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
40	Propranolol	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
41	2-QCA	N.D.	6	N.D.	4	N.D.	7	N.D.	N.D.	6	8	6	6	N.D.	1	N.D.	N.D.
42	Roxithromycin	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	21	30	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
43	Salbutamol	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
44	Sulfadimethoxine	N.D.	6	N.D.	2	0.81	3	3	3	N.D.	3	N.D.	3	N.D.	1	N.D.	N.D.
45	Sulfadimidine	N.D.	13	N.D.	N.D.	N.D.	1	N.D.	1	N.D.	1	N.D.	1	N.D.	0	N.D.	N.D.
46	Sulfamerazine	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
47	Sulfamethoxazole	18	19	N.D.	1	N.D.	19	N.D.	15	20	34	18	12	N.D.	1	N.D.	2
48	Sulfamonomethoxine	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
49	Sulfapyridine	23	15	N.D.	N.D.	4.55	6	N.D.	N.D.	107	89	55	59	5	7	4	6
50	Sulfathiazole	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
51	Sulpiride	113	92	11.3	12	63	36	38	45	295	103	220	51	7	3	35	13
52	Tetracycline	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
53	Theophylline	97	51	19.5	25	40.5	30	45	21	123	165	51	69	4	9	9	7
54	Thiamphenicol	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
55	Tiamulin	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
56	Trimethoprim	2	2	N.D.	N.D.	N.D.	2	N.D.	N.D.	3	3	2	1	N.D.	1	N.D.	0
57	Tylosin	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

*) 50%: 百分位数の50点、N.D.: 検出下限値未満、σ: 標準偏差

5.3.2 対象流域における医薬品類の排出負荷量

5.3.2.1 空間的分布

まず、空間的分布を把握するため、各地点の中央値を用いて評価を行う。光分解モデルで設定した負荷源における医薬品類の排出負荷量を図 5-3 に示した。また、対象河川網に対して下水処理場から直接放流される負荷量（経路①, 3.2 参照）と、支川もしくは上流点を介して対象河川網に流入する負荷量（経路②③, 3.2 参照）との比較を行うため、下水処理場と支川・上流点における医薬品類排出負荷量の寄与率を図 5-4 に示した。図 5-4 において、下水処理場は、W1～W8 の負荷量の総和、支川・上流点は T1～T12、U1～U3 の負荷量の総和である。また、図 5-3 には負荷量の上位 10 物質、図 5-4 には負荷量の上位 20 物質を示している。

まず、図 5-3 より、下水処理場の排出負荷量が大きく、支川・上流点においても、木津川（T7）と宇治川上流（U3）では、負荷量が大きいが、支川・上流点における医薬品類負荷量の大部分は、crotamiton、sulpiride、caffeine が占めていることが分かる。また、図 5-4 より、水環境中において保存性が高いことが報告されている crotamiton と carbamazepine⁴⁾の支川・上流点からの負荷が 50%程度であることから、医薬品類の一人当たりの使用量に空間的分布がないとすると、他の医薬品類に関しても、支川・上流点からの負荷が 50%程度あると考えられるが、左から 9 物質は支川・上流点からの負荷が 5%未満となっていることが分かる。この 9 物質は全て、河川流下過程において光分解、生分解、底質への吸着のいずれかの寄与を受けやすいと判断された物質である（4.4 参照）ため、支川や対象河川網の上流を流下する過程で減衰したために、支川・上流点の寄与が小さくなったと考えられる。また、図 5-4 の右から 3 物質は支川・上流点からの負荷が大きくなっているが、caffeine と theophylline は、下水処理場における除去率が極めて高い¹⁰⁾ため、支川や上流点では、処理レベルの低い浄化槽の排水や、単独浄化槽処理区、汲み取り処理区からの未処理の生活雑排水の影響を受けていることが要因として挙げられる。

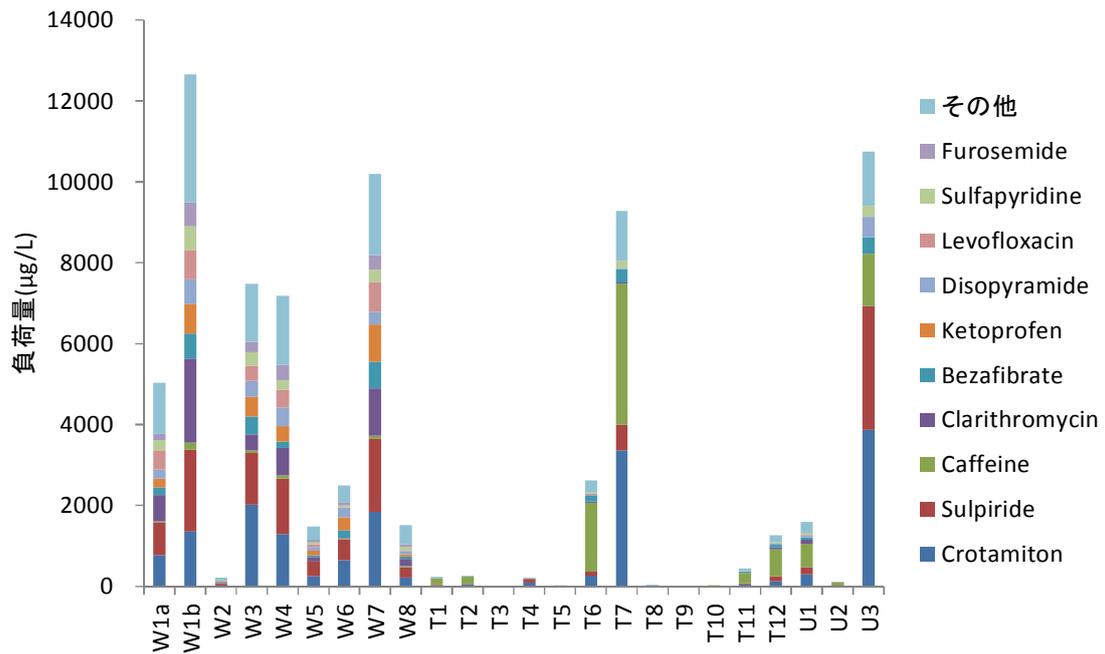


図 5-3 対象流域の負荷源における医薬品類の排出負荷量（中央値）

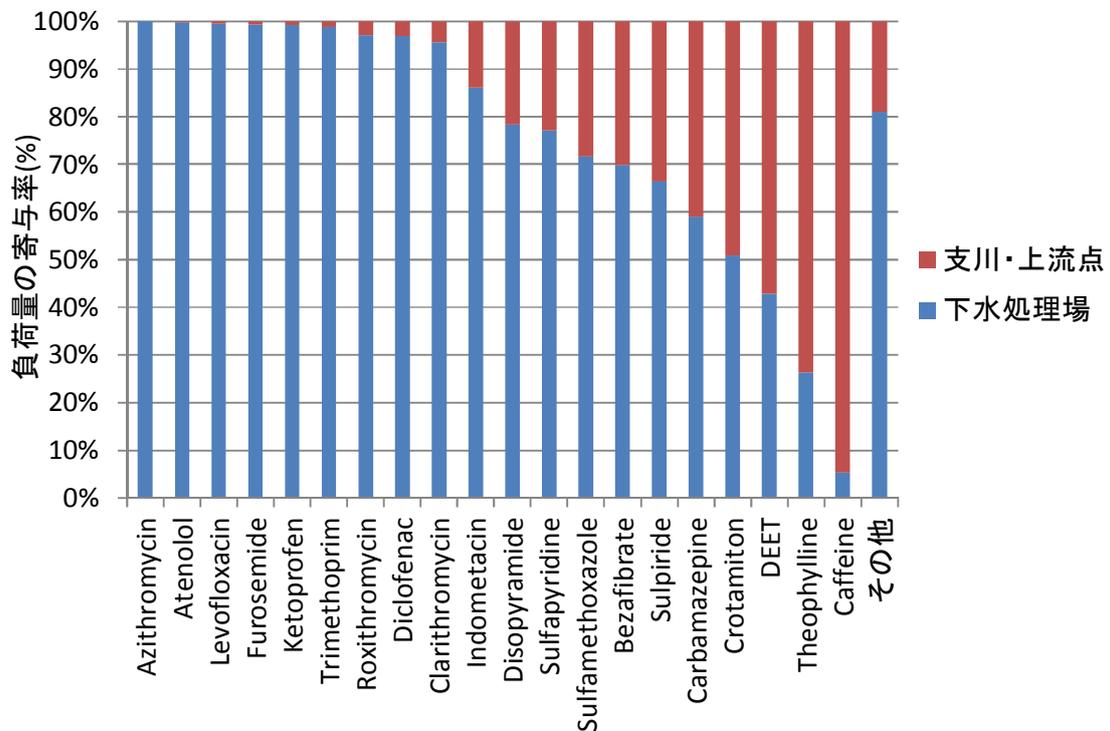


図 5-4 下水処理場と支川・上流点における医薬品類排出負荷量の寄与率
 (中央値、下水処理場；W1～W8 の総和、支川・上流点；T1～T12、U1～U3 の総和)

5.3.2.2 時間的変動

このように、5.3.2.1 では、中央値を用いて空間的分布に関する議論を行ったが、ここでは、時間的変動の把握を行う。日内変動調査では、下水処理場①の両放流口 (W1a, W1b)、季節変動調査では、下水処理場①の両放流口 (W1a, W1b)、下水処理場② (W2)、下水処理場③ (W3)、下水処理場④ (W4) において、医薬品類放流負荷量の時間的変動が得られている。下水処理場ごとに、医薬品類排出負荷量の日内変動と季節変動に対して、変動係数を算出した。ただし、日内変動調査では、下水処理場①から簡易処理放流が確認された 2012 年 9 月調査を除くと、合計 5 日間の調査を行っているため、調査日間の負荷量の差異を排除するため、各時刻における負荷量を調査日における負荷量の平均値で除したものの、すなわち、調査日ごとに負荷量を平均化したものに対して変動係数を算出した。また、季節変動調査では、日内変動は排除されていると考えられる (5.2.1.2 参照)。なお、低濃度では分析過程での変動が大きくなると考えられたため、下水処理場② (W2) は時間的変動の把握対象とせず、その他の下水処理場 (W1a, W1b, W3, W4) において常に検出された物質について変動係数を算出した。得られた医薬品類 24 物質の変動係数を表 5-6 に示す。

まず、日内変動調査では、表 5-6 に示した全ての物質において変動係数が 50%を下回っており、日内において大きな変動は示さなかった。ただし、*caffeine* や *bezafibrate* は、30%程度の変動係数となっており、*caffeine* に関しては 5 回の調査において一貫した傾向は見られなかったが、*bezafibrate* に関しては 16 時から 18 時ころにかけて放流負荷量が減少する傾向を示した (図 5-5)。*caffeine* は下水処理場における除去率が 99%と極めて高く¹⁰⁾、例えば、除去率が 1%低下すれば放流負荷量は 2 倍となるため、*caffeine* に関しては、除去率の変動が放流負荷量の変動に影響を与えやすいことが変動の要因として考えられる。*Bezafibrate* に関しては、下水処理場①における最初沈殿池、反応槽、最終沈澱池の滞留時間の合計は 15 時間程度である¹¹⁾ことから、夜間における使用量の低下が 16 時から 18 時における放流負荷量の減少に寄与している可能性が考えられる。また、図 5-5 より、*ketoprofen* も *bezafibrate* と同様の変動傾向を示していることが分かる。

次に、季節変動調査では、表 5-6 より、日内変動調査よりも変動係数が大きい値を示す傾向が見られるものの、多くの物質では、変動係数が 50%を下回っていることが分かる。ただし、*caffeine*、*theophylline*、*DEET* に関しては、変動係数が高い値を示しており、*caffeine* と *theophylline* に関しては 4 つの処理場において変動傾向は一致しなかったが、*DEET* に関しては夏季において放流負荷量が増大する傾向を示した (図 5-6)。*DEET* は、虫よけ剤として使用されているため、夏季に使用量が増大したことが原因として考えられる。また、*caffeine* は図 5-6 に示したように突発的に負荷量が増大する傾向を示し、*theophylline* も同様の傾向を示したが、これらはともに下水処理場での除去率が極めて高い物質である¹⁰⁾ため、日内変動調査と同様に、除去率の変動が放流負荷量の変動に影響を与えやすいことが変動の要因として考えられる。

表 5-6 下水処理場における医薬品類排出負荷量の時間的変動

	変動係数(%)					
	日内変動調査		季節変動調査			
	W1a	W1b	W1a	W1b	W3	W7
Caffeine	32%	26%	278%	74%	70%	200%
DEET	28%	26%	125%	152%	149%	119%
Theophylline	18%	19%	100%	60%	38%	66%
Mefenamic_acid	16%	18%	44%	67%	42%	51%
Bezafibrate	27%	39%	65%	50%	44%	42%
Azithromycin	21%	26%	34%	28%	30%	61%
Crotamiton	12%	25%	37%	53%	33%	35%
Ketoprofen	20%	26%	37%	31%	16%	53%
Furosemide	15%	16%	40%	34%	17%	51%
Diclofenac	12%	16%	45%	49%	37%	41%
Atenolol	28%	34%	49%	35%	20%	25%
Clarithromycin	19%	15%	32%	31%	29%	48%
Trimethoprim	13%	15%	45%	27%	23%	40%
Indometacin	17%	16%	34%	26%	29%	42%
Levofloxacin	12%	23%	38%	40%	32%	34%
Sulfamethoxazole	12%	16%	33%	33%	38%	24%
Pirenzepine	15%	17%	37%	27%	20%	35%
Diltiazem	11%	16%	24%	26%	17%	36%
Clofibric_acid	20%	17%	36%	35%	30%	25%
Carbamazepine	14%	16%	32%	21%	14%	26%
Sulpiride	12%	15%	31%	32%	20%	22%
Roxithromycin	17%	16%	26%	21%	26%	31%
Sulfapyridine	13%	14%	30%	25%	23%	25%
Disopyramide	15%	14%	26%	21%	15%	18%

*) 黄色セル;変動係数>50%

*) 緑色セル;50%≧変動係数>30%

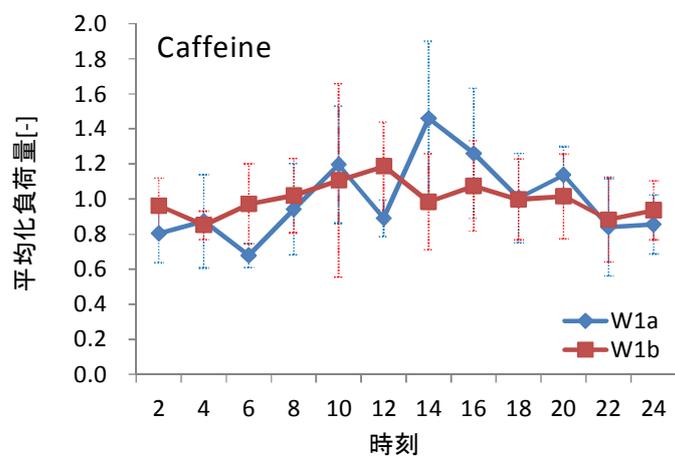
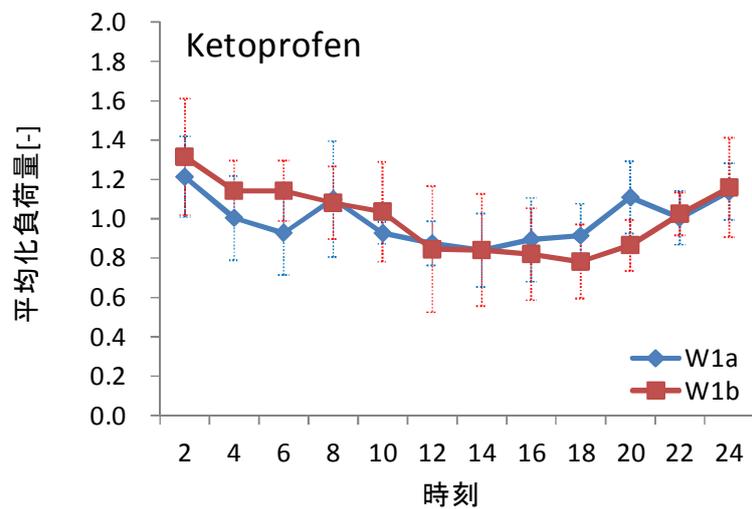
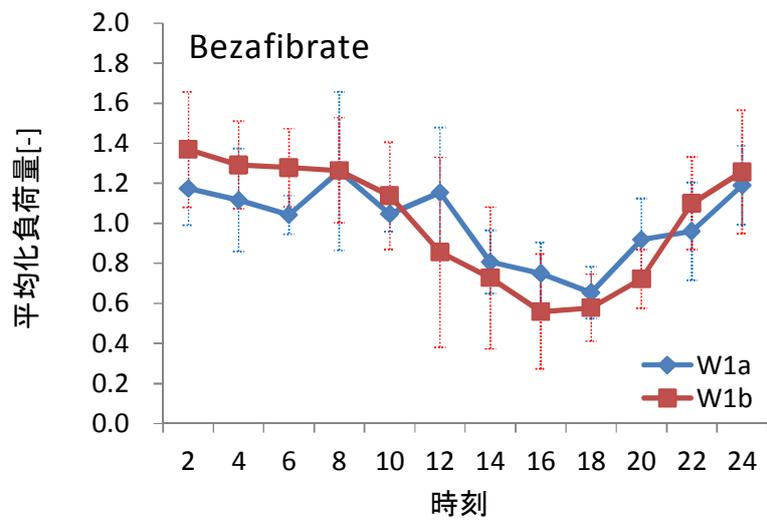


図 5-5 下水処理場における医薬品類排出負荷量の日内変動 (プロット; 平均値、エラーバー; 標準偏差)

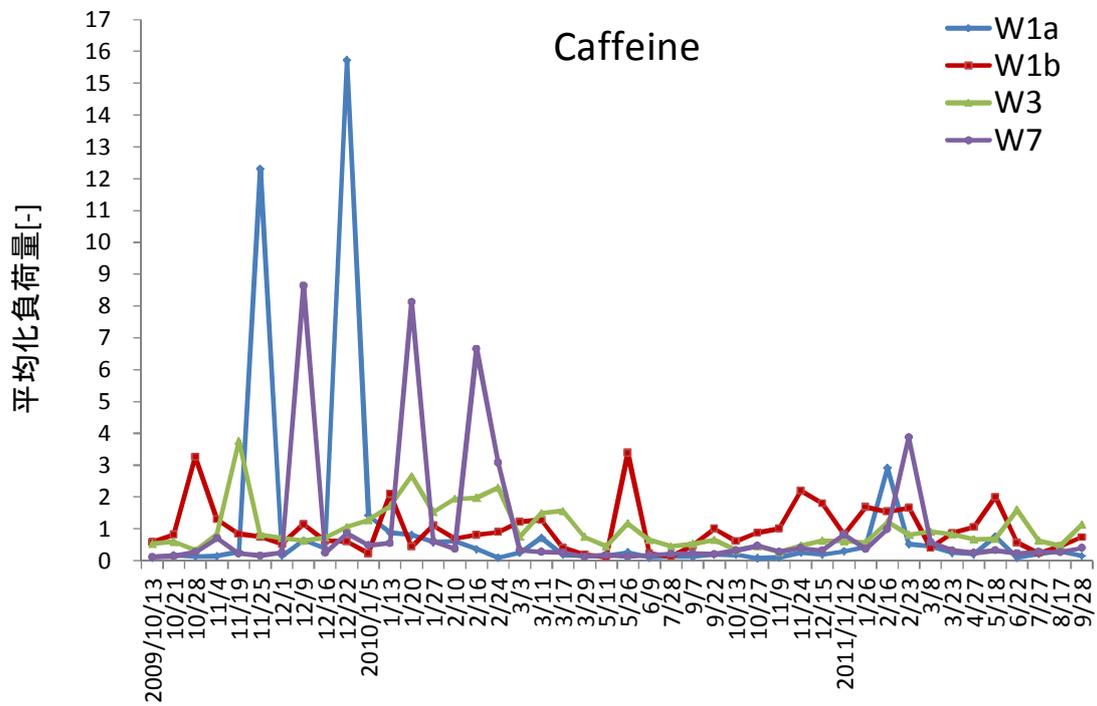
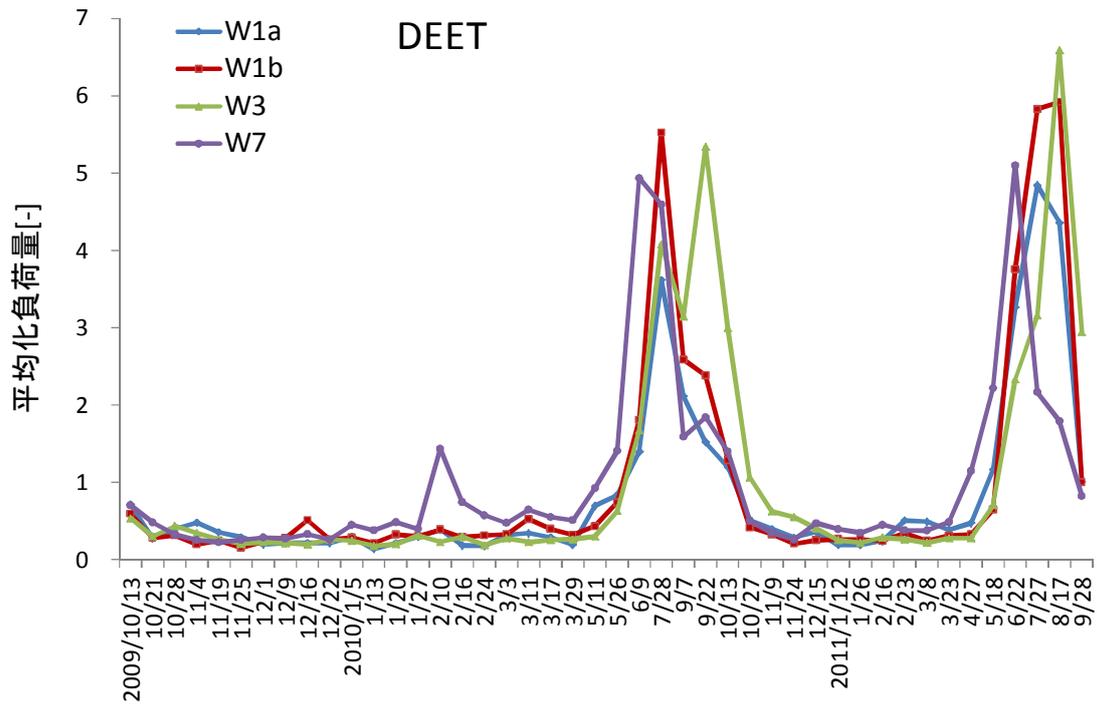


図 5-6 下水処理場における医薬品類排出負荷量の季節変動

5.3.3 対象流域における医薬品類の流達性

次に、河川区間における医薬品類の流達性を示す。ただし、対象流域において医薬品類の主な排出源となっている下水処理場①の両放流口（W1a, W1b）において常に定量下限値以上の濃度で検出された 23 物質のうち、支川や上流点からの負荷量が多い *caffeine*、*theophylline*、*DEET* の 3 物質（図 5-4 参照）を除いた 20 物質を流達性の把握対象とした。これら 20 物質以外の医薬品類に関しては、低濃度域における分析精度の低下などの要因によって、流達性を定量的に把握することは出来なかった。なお、流量の収支（中央値）は、桂川区間の季節変動調査では 138%、桂川区間の日内変動調査では 126%、淀川区間では 96%、山科川区間では 112%、西高瀬川区間では 100%、全区間では 98%となっており、流量の収支は概ねとれていると考えられる。

5.3.3.1 空間的分布

まず、空間的分布として、5.3.3.1.1 から 5.3.3.1.5 において、各河川区間における流達性の把握を行う。また、5.3.3.1.6 では減衰速度定数を用いて、河川区間による流達性の違いについて把握を行う。

5.3.3.1.1 桂川区間

桂川区間における医薬品類の流達性を図 5-7 に示す。図 5-7 より、*crotamiton*、*clofibric acid*、*sulfamethoxazole* などの物質は流達性が 100%前後の値を示し、本区間において有意な減衰は見られなかったが、一方で、*ketoprofen*、*azithromycin*、*levofloxacin* などの物質は、流達性が低い値を示しており、本区間を流下する過程において減衰していることが示された。2つの調査のいずれかにおいて流達性の中央値が 80%を下回った 9 物質は、河川流下過程において光分解、生分解、底質への吸着のいずれかの寄与を受けやすいと判断された物質であり、*ketoprofen*、*furosemide*、*diclofenac* は光分解、*atenolol* は生分解、*levofloxacin* は光分解と底質への吸着の両方、残りの 4 物質は底質への吸着を受けやすいと判断されている（4.4 参照）ため、これらが減衰の要因であると考えられる。また、光分解性の高い *ketoprofen* や *furosemide* は、季節変動調査の方が日内変動調査よりも明らかに流達性が低くなっているが、これは、季節変動調査では常に日中に採水を行っており、日内において流達性の低下する時間帯のみをとらえているためであると考えられる。

5.3.3.1.2 淀川区間

次に、淀川区間における医薬品類の流達性を図 5-8 に示す。20 物質中 10 物質程度では流達性が 100%前後の値を示し、これらの物質に関しては、本区間において有意な減衰は見られなかったが、一方で、*ketoprofen*、*azithromycin*、*levofloxacin* などの物質は本区間の流下過程において減衰した。流達性の中央値が 80%を下回った 6 物質は、河川流下過程において光分解、生分解、底質への吸着のいずれかの寄与を受けやすいと判断された物質であり、

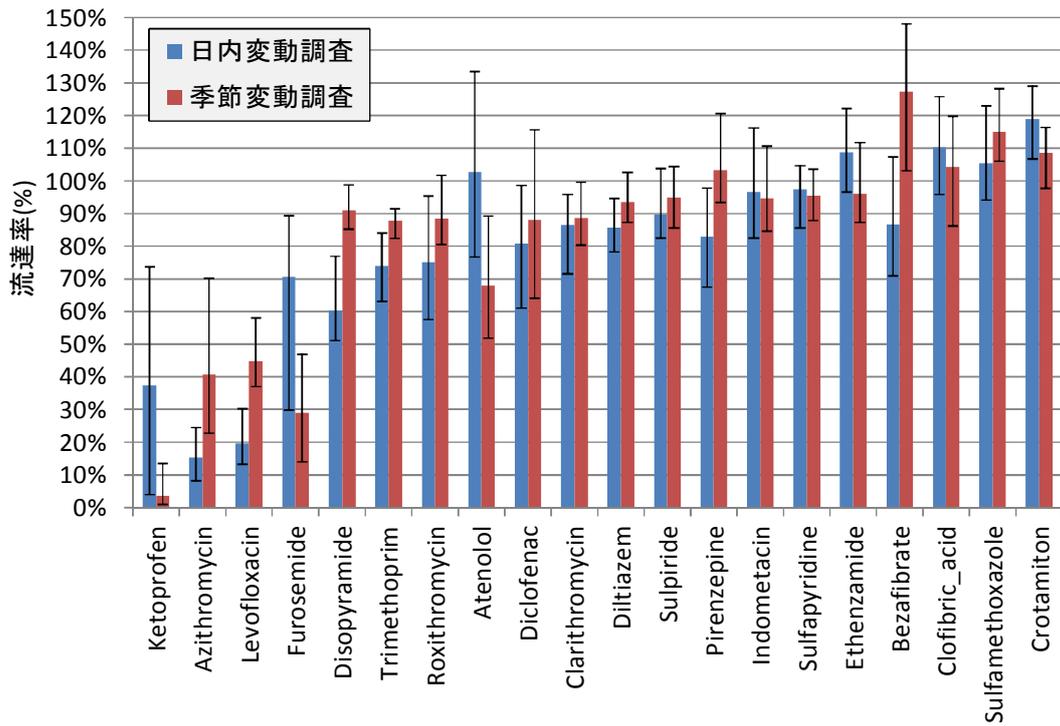


図 5-7 桂川区間における医薬品類の流達性
(棒グラフ；百分位数の 50%点、エラーバー；百分位数の 25%点-75%点)

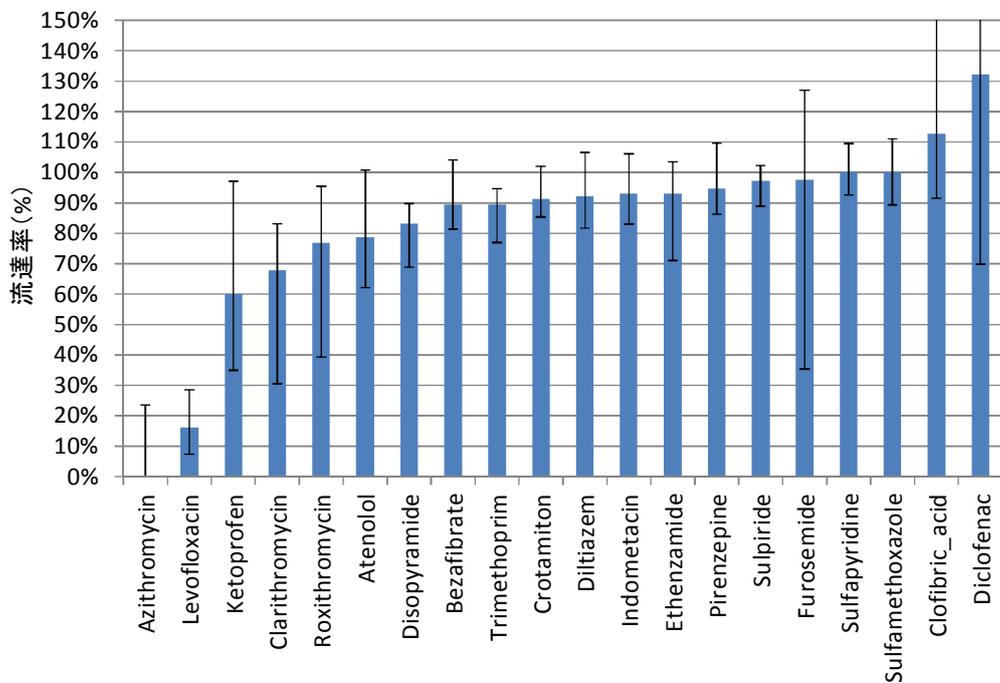


図 5-8 淀川区間における医薬品類の流達性
(棒グラフ；百分位数の 50%点、エラーバー；百分位数の 25%点-75%点)

ketoprofen は光分解、atenolol は生分解、levofloxacin は光分解と底質への吸着の両方、残りの3物質は底質への吸着を受けやすいと判断されている（4.4 参照）ため、これらが減衰の要因であると考えられる。

5.3.3.1.3 西高瀬川区間

次に、西高瀬川区間における医薬品類の流達性を図 5-9 に示す。20 物質中 15 物質程度では流達性が 100%前後の値を示し、これらの物質は本区間において有意な減衰は見られなかったが、一方で、ketoprofen や furosemide は、流達性が低い値を示しており、本区間を流下する過程において減衰していることが示された。流達性の中央値が 80%を下回った 3 物質は、河川流下過程において光分解、生分解、底質への吸着のいずれかの寄与を受けやすいと判断された物質であり、ketoprofen と furosemide は光分解、levofloxacin は光分解と底質への吸着の両方を受けやすいと判断されている（4.4 参照）ため、これらが減衰の要因であると考えられる。

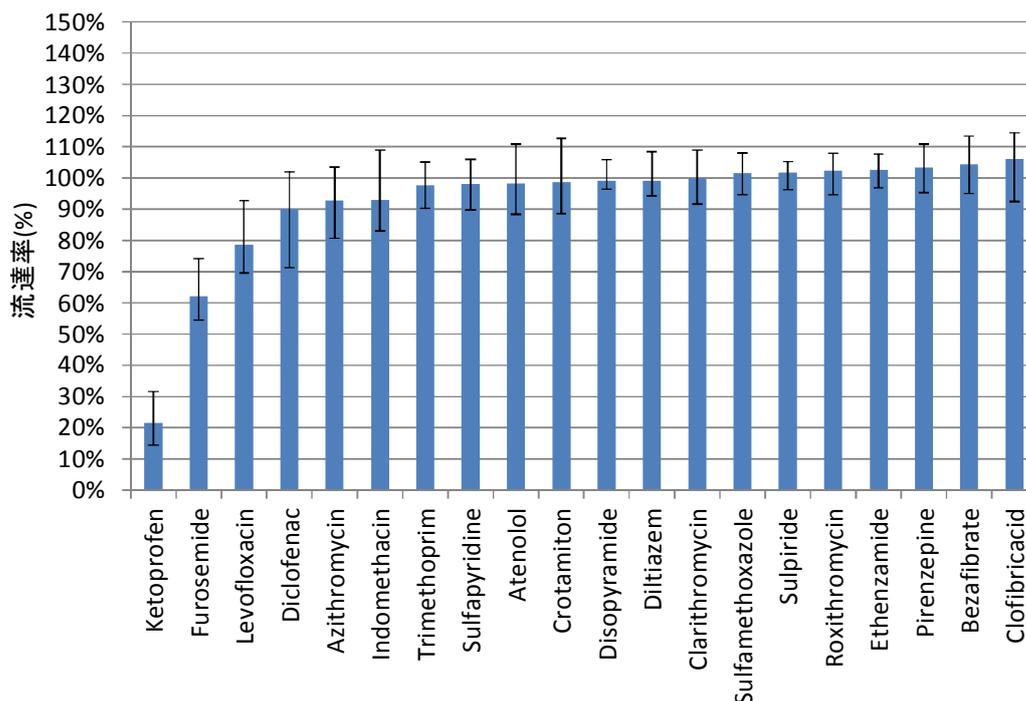


図 5-9 西高瀬川区間における医薬品類の流達性
(棒グラフ；百分位数の 50%点、エラーバー；百分位数の 25%点-75%点)

5.3.3.1.4 山科川区間

次に、山科川区間における医薬品類の流達性を図 5-10 に示す。山科川区間は、西高瀬川区間と類似した傾向を示しており、15 物質程度の医薬品類では有意な減衰は見られなかつ

たが、ketoprofen と furosemide は本区間の流下過程において減衰した。また、流達性の中央値が 80%を下回った物質はこの 2 物質のみであり、ラボ実験によって得られた分解、吸着性から、光分解が減衰の要因として考えられた。

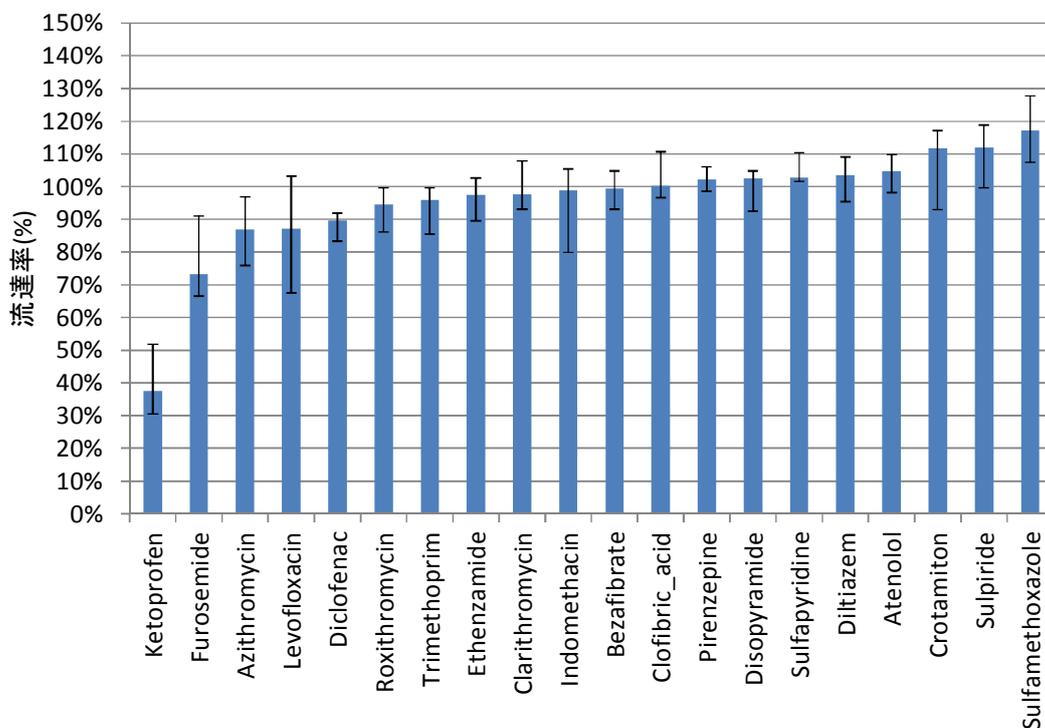


図 5-10 山科川区間における医薬品類の流達性
(棒グラフ；百分位数の 50%点、エラーバー；百分位数の 25%点-75%点)

5.3.3.1.5 全区間

次に、全区間における医薬品類の流達性を図 5-11 に示す。全区間は、淀川区間と類似した傾向を示しており、10 物質程度では有意な減衰は見られなかったが、ketoprofen、azithromycin、levofloxacin などの物質は本区間の流下過程において減衰した。流達性の中央値が 80%を下回った 8 物質は、河川流下過程において光分解、生分解、底質への吸着のいずれかの寄与を受けやすいと判断された物質であり、ketoprofen は光分解、atenolol は生分解、levofloxacin は光分解と底質への吸着の両方、残りの 3 物質は底質への吸着を受けやすいと判断されている (4.4 参照) ため、これらが減衰の要因であると考えられる。なお、図 5-11 の右から 6 物質は、流達性が 100%を大きく上回っているが、全区間では調査日に全ての負荷源の採水は行っておらず、調査日に採水を行っていない負荷源からの排出負荷量に、他の調査日で得られた排出負荷量の平均値を用いているため、流達性の推定精度が若干低下しているものと考えられる。

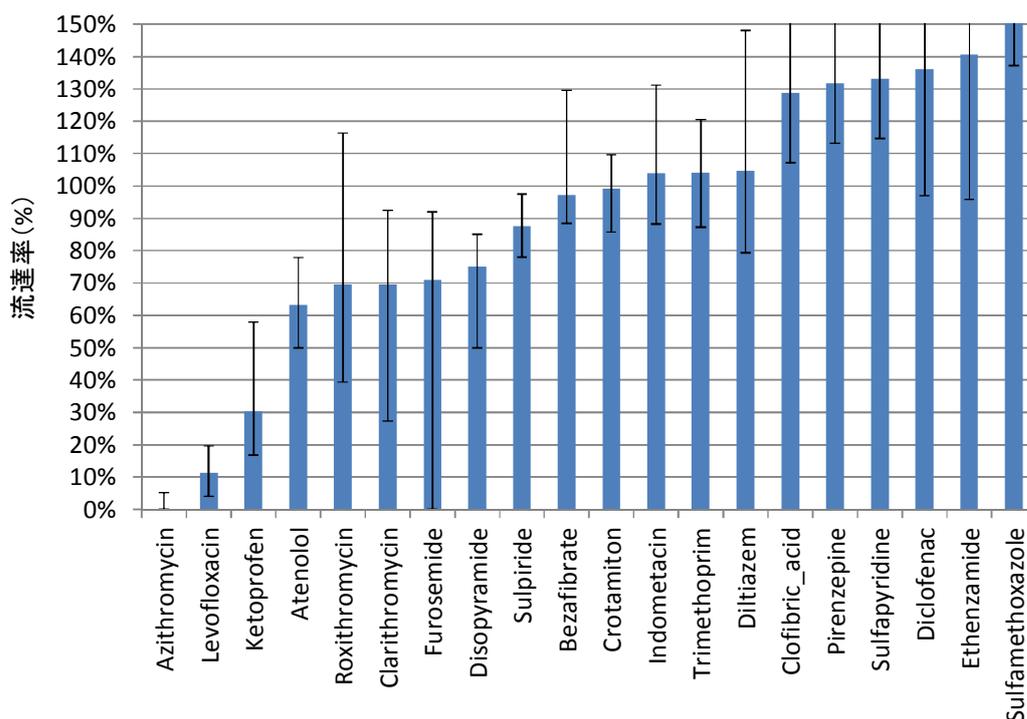


図 5-11 全区間における医薬品類の流達性
(棒グラフ；百分位数の 50%点、エラーバー；百分位数の 25%点-75%点)

5.3.3.1.6 河川区間による流達性の違い

次に、各河川区間において得られた流達性の 50%点、25%点と、各河川区間の平均流下時間¹⁾を用いて式 5-4 より減衰速度定数を算出し、各河川区間の流達性の比較を行った (図 5-12)。ただし、桂川区間に関しては、季節変動調査の結果を用いている。また、流達性が 90%を上回っていた場合は有意な減衰が見られていないと判断して減衰速度定数の算出対象外とし、図 5-12 では、2 つ以上の河川区間において流達性の中央値が 90%を下回った 9 物質のみを比較対象とした。図 5-12 に示した 9 物質のうち、左から 3 物質は、光分解性のみが高い物質、その右隣の levofloxacin は光分解と底質への吸着の両方の寄与を受けやすい物質、残りの 5 物質は底質への吸着のみの寄与を受けやすい物質である (4.4 参照)。

図 5-12 より、まず、光分解性のみが高い ketoprofen、furosemide、diclofenac は、河川区間によって流達性が大きく異なっていることが分かるが、河川区間ごとに調査時刻が異なっているため、単純な比較は出来ない。ただし、小河川の西高瀬川と山科川は桂川や淀川と比較して減衰速度定数が高い値をとる傾向があったが、これは小河川の方が、水深が浅いためであると考えられる。次に、残りの 6 物質に関しては、ばらつきはあるものの、減衰速度定数は河川によって大きな差異はないことが分かる。従って、対象流域においては、河川によって底質への吸着性に大きな差異がないことが示唆された。また、levofloxacin は光分解と底質への吸着の両方の寄与を受けやすいが、各河川区間における減衰速度定数に

大きな差異は見られなかった。光分解と底質への吸着の両方の寄与を受けやすい物質は、底質との相互作用によって、光分解による濃度の時間的変動が打ち消されることが示唆されている¹²⁾。具体的には、日中において光分解によって水相中の濃度が減少すると、底質中濃度と水相中濃度との平衡が崩れるため、平衡を元に戻すために底質からの脱着が生じる。吸着性の高い物質は底質中に多量に蓄積しているため、底質からの脱着の影響が無視できず、光分解による濃度の減少を打ち消す方向に働く。また、夜間における濃度の増加に関しても、吸着性の高い物質は、同様の現象が生じて打ち消し効果が無視できないこととなる。従って、光分解と底質への吸着の両方の寄与を受けやすい levofloxacin の減衰速度定数に大きな差異が見られなかった要因としても、このようなメカニズムが考えられる。また、日内変動調査においても、levofloxacin は日中と夜間において流達性に大きな違いは見られておらず (図 5-13 参照)、上述のメカニズムが生じていることが示唆される。

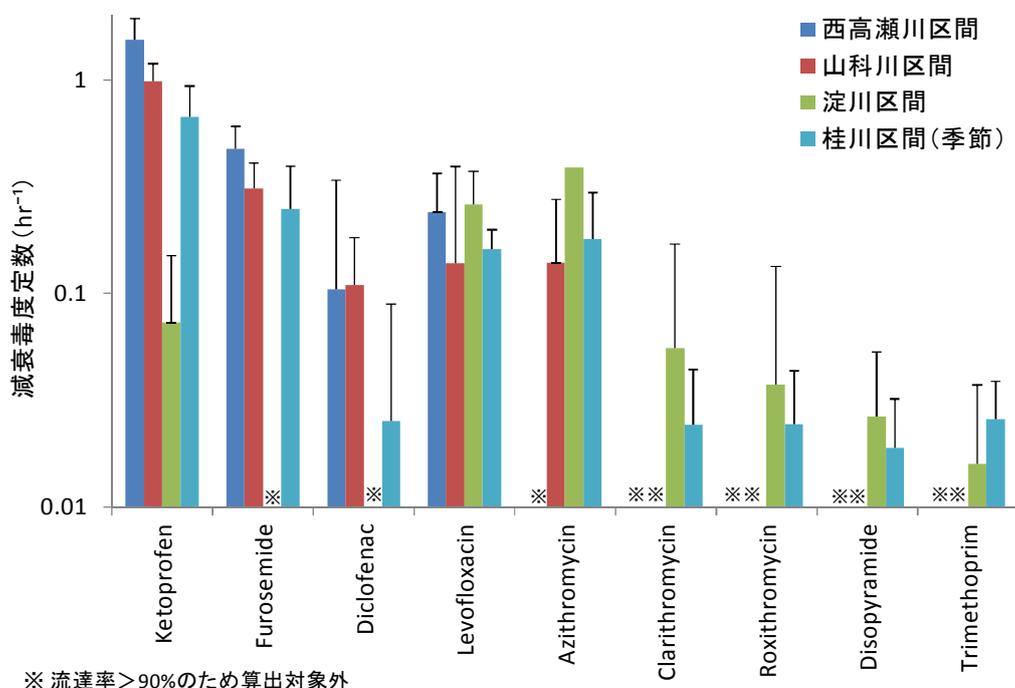


図 5-12 河川区間における医薬品類の流達性の比較
(棒グラフ；百分位数の 50%点、エラーバー；百分位数の 75%点)

5.3.3.2 時間的変動

次に、流達性の時間的変動の把握を行う。ただし、採水時刻に流下時間を考慮していない調査によって得られた流達性は、負荷源からの排出負荷量の日内変動の影響を受けるため、日内変動が時刻に依存しないランダムなものであると仮定すると、得られた流達性の中央値やその周辺の値については真値からの誤差は小さいと考えられるが、1つ1つの値の把握精度は低いと考えられる。従って、流下時間を考慮して採水を行った、季節変動調査

の西高瀬川区間と、日内変動調査の桂川区間のみを時間的変動の把握対象とした。なお、日内変動調査の桂川区間に関しては、主要な負荷源において詳細な時間間隔で採水を行い、流下時間を考慮して流達性の計算を行っているため、流達性には流下時間が考慮されているとしている。得られた変動係数を表 5-7 に示す。ただし、日内変動調査では、合計 6 日間の調査を行っているため、調査日間の差異を排除するため、各時刻における流達性を調査日における流達性の平均値で除したものの、すなわち、調査日ごとに流達性を平均化したものに対して変動係数を算出した。なお、西高瀬川区間では、毎回、正午前後に採水を行っている（5.2.1.2 参照）ため、日内変動は排除されていると考えられる。

表 5-7 対象流域における医薬品類流達性の時間的変動

	変動係数	
	桂川区間 (日内変動)	西高瀬川区間 (季節変動)
Ketoprofen	88%	73%
Furosemide	56%	30%
Levofloxacin	60%	24%
Azithromycin	55%	19%
Atenolol	48%	21%
Bezafibrate	47%	20%
Diclofenac	35%	24%
Clofibrilic_acid	23%	20%
Indometacin	23%	18%
Crotamiton	15%	21%
Pirenzepine	24%	12%
Roxithromycin	24%	10%
Clarithromycin	16%	13%
Ethenzamide	18%	12%
Sulfamethoxazole	14%	13%
Disopyramide	19%	7%
Diltiazem	14%	10%
Sulfapyridine	10%	13%
Sulpiride	12%	10%
Trimethoprim	12%	9%

*) 黄色セル; 変動係数 > 50%

*) 緑色セル; 50% ≥ 変動係数 > 30%

5.3.3.2.1 日内変動

表 5-7 より、桂川区間の日内変動調査では、光分解性の高い ketoprofen、furosemide、diclofenac や、吸着性の高い azithromycin、levofloxacin が高い変動係数を示していることが分かる。これら 5 物質の日内における流達性の推移を、京都市内で観測された太陽光強度 UVA¹³⁾の推移とともに図 5-13 に示す。ただし、横軸は桂川区間の最下流端である宮前橋の通過時刻であり、従って、縦軸の流達性は宮前橋をある時刻に通過した河川水が桂川区間を流下する過程でどの程度の減衰を受けてきたかを示している。図 5-13 より、ketoprofen、

furosemide、diclofenac は調査日に関わらず、日中に流達性が低下する傾向を示していることが分かる。また、流達性の変動傾向をもう少し詳しく見てみると、流達性は日の出から少し遅れた 7 時頃に減少し始め、太陽の南中時刻の 12 時から 2 時間程度経過した 14 時頃に最も低くなり、その後増加を示すが、日没後も 24 時頃までは減衰が見られているということが分かる。このことは、ある河川区間を流下する過程において照射される平均太陽光強度には、その流下時間分だけ時間遅れが発生することを示している。例えば、桂川区間の上流に位置する下水処理場①から 16 時に放流された物質は、放流後数時間は太陽光にさらされた後、6 時間程度¹⁾の流下時間を経て、22 時頃に宮前橋に到達するため、宮前橋到達時に日没後であっても、河川区間単位で見ると太陽光が照射されていることとなる。このように、負荷源からの流下時間によって、図 5-13 に示した日内における流達性の波形は異なると考えられ、この点からも光分解モデルによる評価が必要であると考えられる。また、図 5-13 より、底質への吸着性の高い azithromycin、levofloxacin (4.4 参照) は、明確な日内変動を示していないことが分かる。

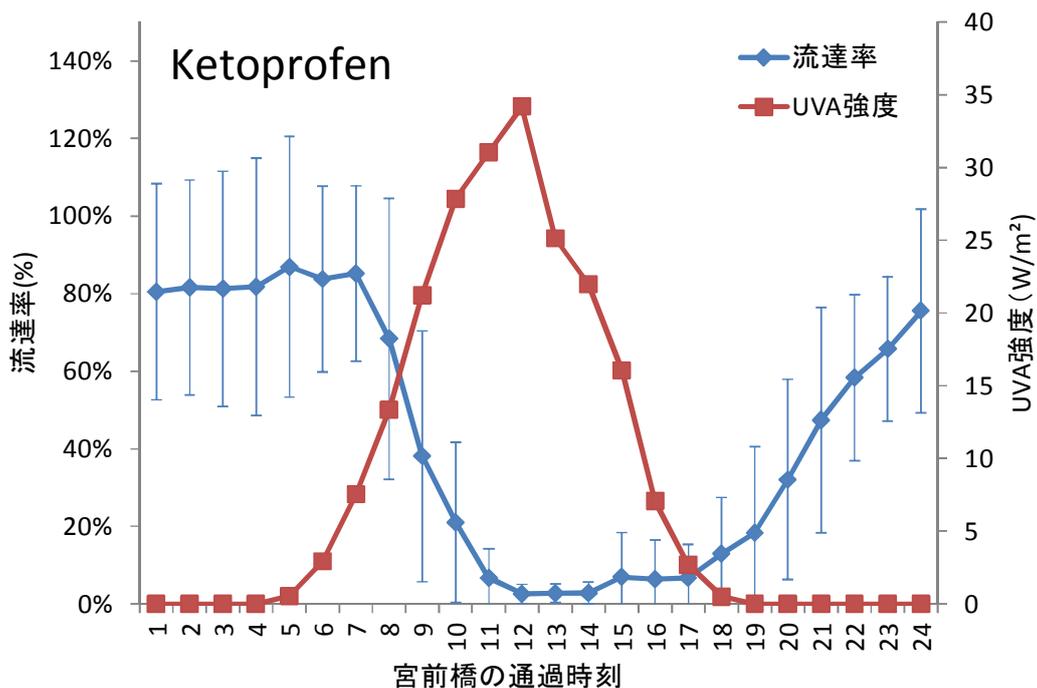


図 5-13 桂川区間における医薬品類の流達性と太陽光強度の日内変動
(プロット；平均値、エラーバー；標準偏差)

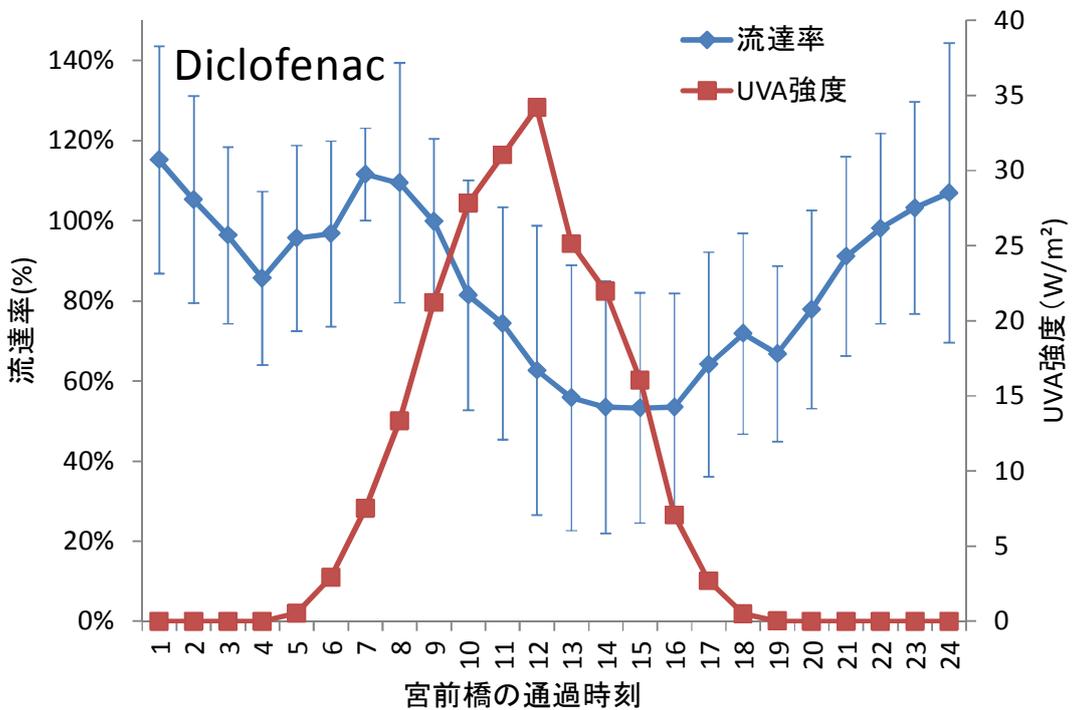
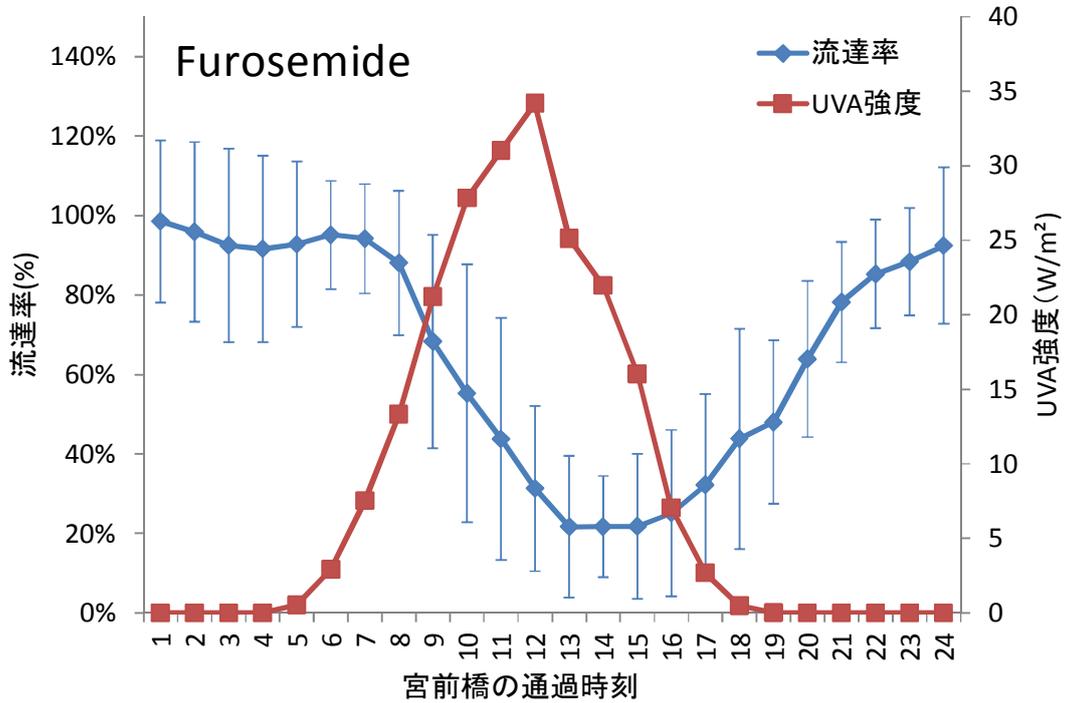


図 5-13 桂川区間における医薬品類の流達性と太陽光強度の日内変動 (つづき 1)
(プロット; 平均値、エラーバー; 標準偏差)

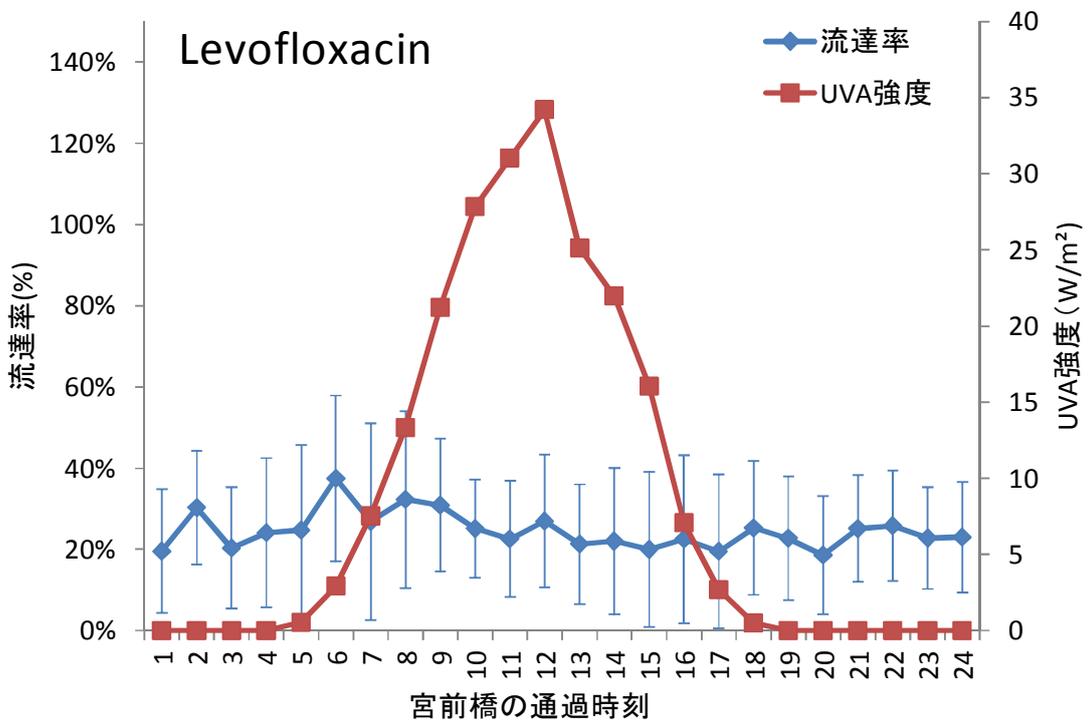
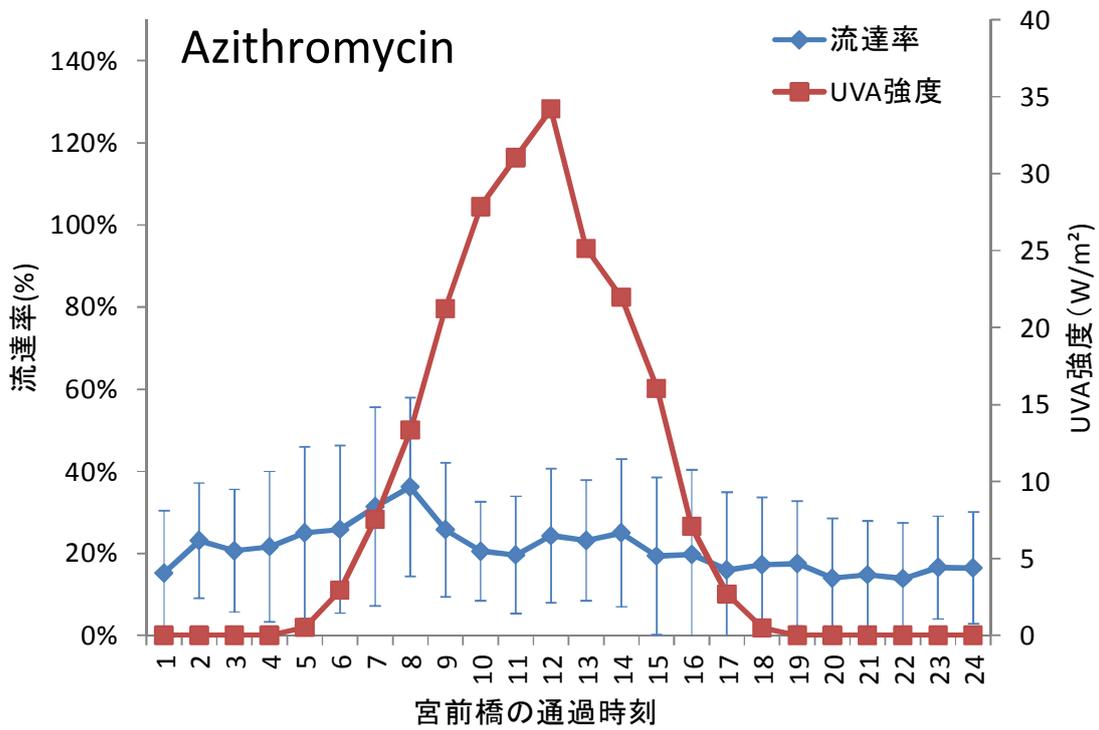


図 5-13 桂川区間における医薬品類の流達性と太陽光強度の日内変動 (つづき 2)
(プロット; 平均値、エラーバー; 標準偏差)

5.3.3.2 季節変動

表 5-7 より、西高瀬川区間の季節変動調査では、光分解性の高い ketoprofen が高い変動係数を示し、furosemide や diclofenac も比較的高い変動係数を示していることが分かる。Ketoprofen の流達性の季節変動を、京都市で観測された太陽光強度 UVA¹³⁾の推移とともに図 5-14 に示す。ただし、太陽光強度が欠測であった日は図 5-14 に示していない。図 5-14 より、ketoprofen の流達性は明確な季節変動を示しておらず、ketoprofen の流達性の季節変動は太陽光強度の変動に依存していることが示唆された。

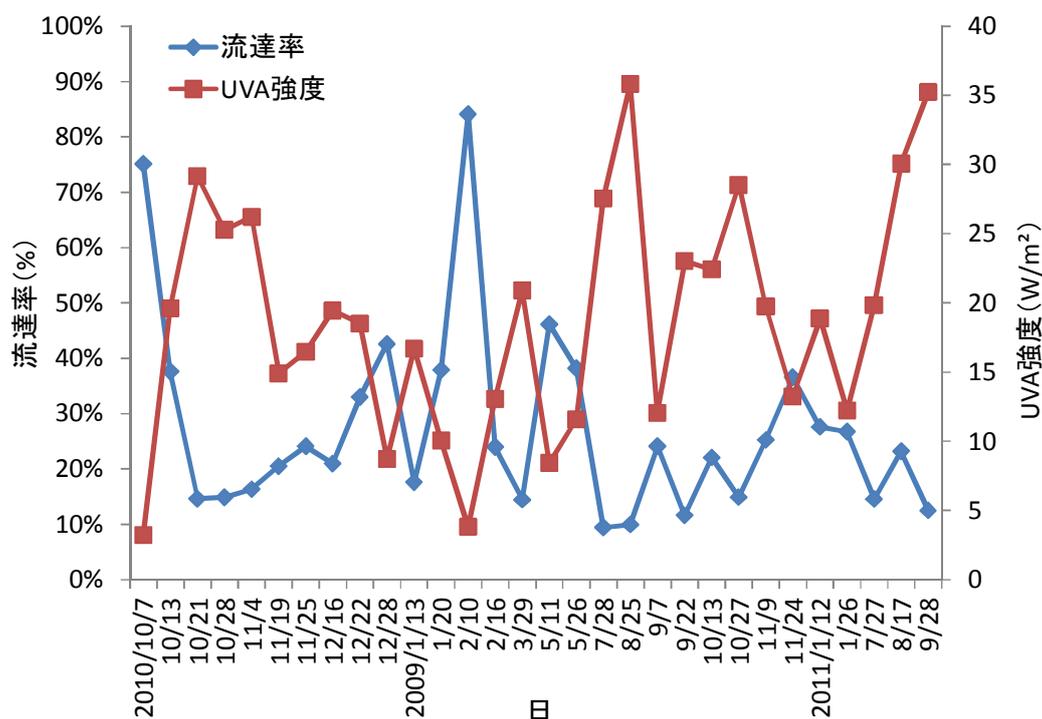


図 5-14 西高瀬川区間における ketoprofen の流達性と太陽光強度の季節変動

5.3.3.3 不確実性

次に、現地調査によって把握された流達性の不確実性について考察を行う。不確実性の要因としては、大きく分けて、調査過程において生じる誤差と、分析過程において生じる誤差が考えられるが、分析過程において生じる誤差については、表 4-1 に示したように、多くの物質では変動係数が 10%未満と小さい。表 5-7 より、環境中で保存性が高いことが報告されている crotamiton⁴⁾の流達性が桂川区間の日内変動調査では 15%程度、西高瀬川区間の季節変動調査では 20%程度の変動係数を示していることが分かるが、crotamiton の分析過程における変動は数%から 10%程度である（表 4-1 参照）ため、調査過程において誤差が生じていると考えられる。これらの調査では、流下時間を考慮して採水を行っているが、若干の流下時間のずれは考えられるため濃度や流量の突発的な変動はとらえられていないし、

また、河川流下過程における流下方向の物質拡散は考慮出来ていないため、これらが調査過程において生じる誤差の要因として考えられる。このように、本研究の方法で把握された流達性には、変動係数で 15%から 20%程度の不確実性が含まれる可能性があることに注意する必要がある。

5.3.3.4 固液分配比との比較

次に、対象流域において底質への吸着の寄与を受けにくいという基準を固液分配比によって数値化するため、対象流域において流達性が把握された医薬品類 20 物質のうち、光分解性が高い 5 物質と生分解性の高い 1 物質を除いた 14 物質を対象とし、流達性と固液分配比との比較を行った（図 5-15、図 5-16）。ただし、桂川区間に関しては、季節変動調査の結果を用いた。また、吸着実験による溶存態中濃度の減少が 10%以下であったために、固液分配比の算出対象外となった物質については、固液分配比をゼロと仮定した。図 5-15、図 5-16 より、底泥に関しては、固液分配比が大きくなるほど流達性が低くなったが、付着藻類に関しては、固液分配比と流達性との関連性が見られなかったため、底泥の固液分配比を用いて、底質への吸着の寄与を受けにくいという基準を数値化することとした。図 5-15 より、両区間共に、固液分配比が 1.5 以下の物質では流下過程において 15%以上の減衰が確認されていないことが分かる。従って、対象流域において底質への吸着の寄与を受けにくいという基準は、底泥に対する固液分配比が 1.5 以下の物質と判断した。なお、付着藻類の固液分配比と流達性との関連性が見られなかった要因の 1 つとして、付着藻類の採取地点が、対象河川網とは水質の異なる古川流域であったことが挙げられる。

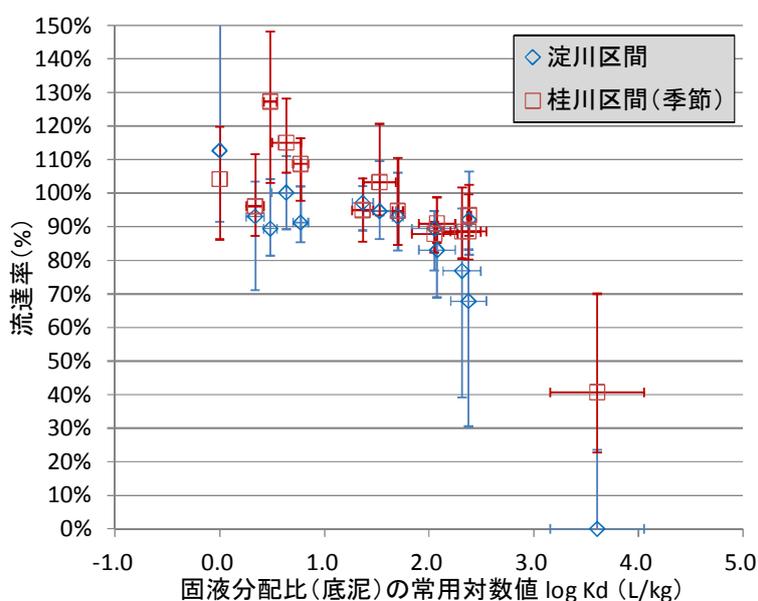


図 5-15 対象流域における医薬品類の流達性と固液分配比との比較
(吸着剤；桂川底泥、プロット；平均値、エラーバー；標準偏差)

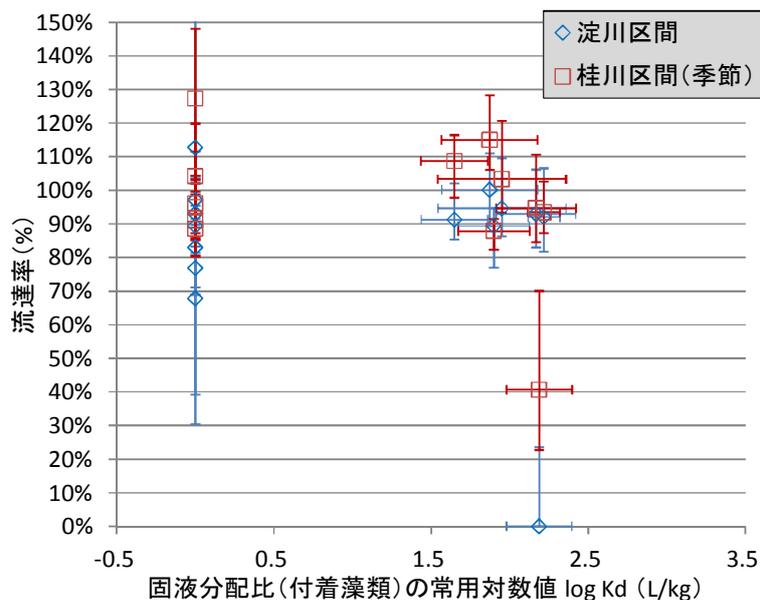


図 5-16 対象流域における医薬品類の流達性と固液分配比との比較
(吸着剤；付着藻類、プロット；平均値、エラーバー；標準偏差)

5.4 まとめ

本章では、光分解モデルの対象流域における医薬品類の①排出負荷量と②流達性の把握を目的とし、負荷源からの排出負荷量の網羅的な把握を目的とした広域実態調査、季節変動の把握を目的とした季節変動調査、日内変動の把握を目的とした日内変動調査の 3 種類の現地調査を行った。本章で得られた知見を以下にまとめた。

①対象流域における医薬品類の排出負荷量の把握

- 対象流域において医薬品類約 60 物質の存在実態と排出負荷量が把握された。
- 水環境中において保存性が高いことが報告されている crotamiton と carbamazepine の支川・上流点からの負荷が 50%程度であったのに対し、河川流下過程において分解、吸着を受けやすい ketoprofen、furosemide、azithromycin など 9 物質は支川・上流点からの負荷が 5%未満となっており、支川や対象河川網の上流を流下する過程において減衰していることが示唆された。また、caffeine と theophylline は支川・上流点からの負荷が大きいが、これは、これら 2 物質の下水処理場における除去率が高く、支川や上流点では、処理レベルの低い浄化槽の排水や、単独浄化槽処理区、汲み取り処理区からの未処理の生活雑排水の影響を受けているためであると考えられた。
- 日内変動調査によって得られた下水処理場の排出負荷量の変動係数は、全ての物質について 50%を下回っており、日内において下水処理場からの排出負荷量に大きな変動は見られなかったが、bezafibrate や ketoprofen に関しては 16 時から 18 時ころにかけて放流負荷量が減少する傾向を示しており、この要因としては夜間における使用量の低下が考えられた。

●季節変動調査によって得られた下水処理場の排出負荷量の変動係数は、日内変動調査よりも大きい値を示す傾向が見られたものの、多くの物質では、変動係数が 50%を下回っていた。ただし、caffeine、theophylline、DEET に関しては、変動係数が 100%を上回る高い値を示しており、DEET に関しては夏季において放流負荷量が増大する傾向を示した。DEET に関しては使用量の変動、caffeine と theophylline に関しては除去率の変動が、排出負荷量の季節変動の要因として考えられた。

②対象流域における医薬品類の流達性の把握

●桂川区間、淀川区間、西高瀬川区間、山科川区間の 4 つの河川区間において、医薬品類 20 物質の流達性が把握された。

●Crotamiton、clofibric acid、sulfamethoxazole など 10 物質程度は、いずれの河川区間においても有意な減衰は見られなかったが、ketoprofen、furosemide、azithromycin など河川区間を流下する過程において速い速度で減衰している物質も見られ、桂川区間では 9 物質、淀川区間では 6 物質、西高瀬川区間では 3 物質、山科川区間では 2 物質が、流達性の中央値が 80%を下回っていた。これらの物質は、河川流下過程において光分解、生分解、底質への吸着のいずれかの寄与を受けやすいと判断された物質（4.4 参照）であった。

●吸着性のみが高い 5 物質に関しては、河川間の減衰速度定数に大きな差異はなく、対象流域においては、底質への吸着性に大きな差異がないことが示唆された。また、光分解と底質への吸着の両方の寄与を受けやすい levofloxacin に関しても、河川間の減衰速度定数に大きな差異はなく、底質との相互作用によって、光分解による濃度の時間的変動が打ち消されていることが示唆された。

●桂川区間の日内変動調査では、光分解性の高い ketoprofen、furosemide、diclofenac や、吸着性の高い azithromycin、levofloxacin の流達性が、高い変動係数を示した。光分解性の高い ketoprofen、furosemide、diclofenac の 3 物質は、桂川区間において、日中に流達性が急激に低下する傾向を示した。これらの光分解性の高い物質は、桂川区間において、日没後も 24 時頃までは減衰が見られていたことから、ある河川区間を流下する過程において照射される平均太陽光強度には、その流下時間分だけ時間遅れが発生することを示された。また、azithromycin、levofloxacin は、明確な日内変動は示さなかった。

●西高瀬川区間の季節変動調査では、光分解性の高い ketoprofen、furosemide、diclofenac の流達性が比較的高い変動係数を示したが、明確な季節変動を示しておらず、ketoprofen の流達性の季節変動は太陽光強度の変動に依存していることが示唆された。

●光分解性が高い 5 物質と生分解性の高い 1 物質を除いた 14 物質を対象とし、桂川区間、淀川区間における流達性と、第 4 章で得られた固液分配比との比較を行ったところ、底泥に関しては、固液分配比が大きくなるほど流達性が低くなったが、付着藻類に関しては、固液分配比と流達性との関連性が見られなかった。固液分配比が 1.5 以下の物質では、桂川区間と淀川区間の流下過程において 15%以上の減衰が確認されなかったため、対象流域に

において底質への吸着の寄与を受けにくいという基準は、固液分配比が 1.5 以下の物質と判断した。

このように、本章では、光分解モデルの計算に必要な入力値として、琵琶湖・淀川水系中流域における医薬品類の排出負荷量が、光分解モデルの検証に必要な実測値として、琵琶湖・淀川水系中流域における医薬品類の流達性が把握された。

参考文献

- 1) 杉下寛樹, 2009, 水環境中における医薬品類の動態と濃度予測に関する研究, 京都大学工学研究科都市環境工学専攻修士論文
- 2) 気象庁 HP, 過去の気象データの検索
<http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php> (Accessed: 2012/10/8)
- 3) 京都市上下水道局, 佐々木様, 私信
- 4) Nakada, N., Kiri, K., Shinohara, H., Harada, A., Kuroda, K., Takizawa, S., Takada, H., 2008, Evaluation of Pharmaceuticals and Personal Care Products as Water-soluble Molecular Markers of Sewage, *Environ. Sci. Technol.*, **42** (17), 6347-6353.
- 5) Clara, M., Strenn, B., Kreuzinger, N., 2004, Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behavior of Carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration, *Water Research*, **38** (4), 947- 954.
- 6) Daneshvar, A., Svanfelt, J., Kronberg L., Prevost, M., Weyhenmeyer, G.A., 2010, Seasonal variations in the occurrence and fate of basic and neutral pharmaceuticals in a Swedish river-lake system, *Chemosphere*, **80** (3), 301-309
- 7) Yamamoto, H., Nakamura, Y., Moriguchi, S., Nakamura, Y., Honda, Y., Tamura, I., Hirata, Y., Hayashi, A., Sekizawa, J., 2009, Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment: Laboratory photolysis, biodegradation, and sorption experiments, *Water Research*, **43** (2), 351-362.
- 8) 畝崎正力, 浦瀬太郎, 2009, 河川環境中の医薬品の分解速度に影響をおよぼす因子, *環境工学研究論文集*, **47**, 413-421
- 9) 花本征也, 山下尚之, 中田典秀, 杉下寛樹, 田中宏明, 2012, 流水保全水路と河川における医薬品類の減衰の比較, *環境工学研究論文集*, **49**, in press
- 10) 成宮正倫, 奥田隆, 中田典秀, 山下尚之, 田中宏明, 佐藤和志, 末岡峯数, 大岩俊雄, 2009, 下水処理過程における医薬品類の存在実態と挙動, *環境工学研究論文集*, **46**, 175-186
- 11) 鳥羽水環境保全センターのパンフレット, 京都市上下水道局
- 12) Poiger, T., Buser, H., Muller, M.D., 2001, Photodegradation of the Pharmaceutical Drug Diclofenac in a Lake: Pathway, Field measurements and Mathematical Modeling, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **20** (2), 2.36-2.43

13) 太陽光観測プロジェクトのページ,

<http://www.cs.kyoto-wu.ac.jp/~konami/climate/index.shtml> (Accessed: 2012/9/22)

第 6 章 桂川における光分解モデルの検証と感度分析

本章では、第 4 章と第 5 章で得られた知見を用い、6.1 では光分解モデルの検証を行い、6.2 では光分解モデルの感度分析を行った。

6.1 桂川における光分解モデルの検証

6.1.1 方法

6.1.1.1 対象物質

検証には、4.4.2.4 において、光分解モデルの検証に適すると判断された、ketoprofen、furosemide、diclofenac の 3 物質を用いた。

6.1.1.2 対象河川区間

流下時間を考慮していない現地調査では流達性の把握精度が低下すると考えられたこと (5.3.3.2 参照)、流達性の確率分布を推定するためには極めて大きな変動を示す日内変動をとらえる必要があると考えられることから、現地調査で対象とした 5 つの河川区間 (図 5-1 参照) のうち、桂川区間における日内変動調査を検証の対象とした。

6.1.1.3 検証方法

桂川区間において、現地調査によって得られた流達性 (実測値) と、モデル計算によって得られた流達性 (推定値) を比較することで、光分解モデルの検証を行った。検証は、流達性の①日内変動の比較、②瞬間値の比較、③確率分布の比較の 3 パターン行った。まず、日内変動の比較 (①) では、極めて大きな変動を示す光分解性が高い物質の流達性の日内変動を、光分解モデルによってどの程度とらえられているかを把握することを目的とした。また、瞬間値の比較 (②) では、全ての瞬間値を相関図にプロットすることで、流達性の瞬間値に対するモデルの推定精度を把握することを目的とした。また、確率分布の比較 (③) では、年間を通した流達性の分布に対するモデル推定精度を把握することで、モデル計算において濃度決定因子の確率分布や従属性を正しく設定出来ていたかを把握することを目的とした。日内変動調査は、調査日が 6 日と少ないものの、夏季と冬季に 3 日ずつ調査を行っていること、また、極めて大きな変動を示す日内変動をとらえていることから、年間を通した流達性の分布をある程度は把握出来るものと考えられる。

6.1.1.4 モデルへの入力値

モデルへの入力値を表 6-1 に示した。光分解性の指標である量子収率とモル吸光係数については、第 4 章のラボ実験で得られた結果の平均値を用いた。また、モデル検証に用いる 3 物質は、4.4.2.4 において光分解以外の減衰因子の寄与を受けにくいと判断された物質であるため、光分解以外の減衰因子による減衰速度定数はゼロとした。また、負荷源からの排

出負荷量と流量に関しては、日内変動の比較 (①) と瞬間値の比較 (②) では、各調査日における日平均値を用い、確率分布の比較 (③) では、3.6 で設定した確率分布を用いた。また、UVA, UVB 強度に関しては、日内変動の比較 (①) と瞬間値の比較 (②) では、各調査日における各時刻の瞬間値を用い、確率分布の比較 (③) では、3.6 で設定した確率分布を用いた。また、流下時間と水深に関しては、3.6 で設定した v-Q 式、h-Q 式を用いて対応する流量から推定を行った。その他の因子は、定数値であるため、第 3 章で設定した通りである。なお、各調査日の流量と太陽光強度の入手源に関しては、第 3 章と同じである。

表 6-1 モデルへの入力値

		日内変動 の比較(①)	瞬間値 の比較(②)	確率分布 の比較(③)
量子収率	ϕ	表4-12の平均値		
モル吸光係数	ϵ	図4-7の平均値		
光分解以外の因子 による減衰速度定数	k_i	ゼロ		
負荷源の排出負荷量	L_i	調査日における 日平均値	6.1.5	
流量	Q_i		表3-6	
UVB強度	UVB_i	調査日における 各時刻の観測値	表3-3	
UVA強度	UVA_i		表3-2	
流下時間	t_i	表3-7		
水深	D_i			
その他の因子 ($UVB_t, UVA_t, R_i, B_i, L, \alpha, I$)		3.6で設定した定数値		

6.1.1.5 負荷源の排出負荷量の設定

次に、モデル計算を行う ketoprofen、furosemide、diclofenac の 3 物質に対し、負荷源の排出負荷量の設定を行う。下水処理場①の両放流口 (W1a, W1b) に対して、季節変動調査における各月の 1 回目の実測負荷量を用いて、確率分布と従属性を設定した (表 6-2)。また、その他の負荷源には、現地調査における実測負荷量の中央値を用いた (図 5-3 参照)。

表 6-2 下水処理場①の医薬品類排出負荷量と従属性

		Ketoprofen		Furosemide		Diclofenac	
		W1a	W1b	W1a	W1b	W1a	W1b
n		24					
確率分布	分布形	対数正規分布					
	傾き(a)	0.48	0.53	0.55	0.61	0.41	0.41
	切片(b)	5.52	6.75	5.29	6.49	4.63	5.82
	決定係数(R^2)	0.97	0.98	0.97	0.96	0.98	0.96
従属性	ρ	0.65		0.52		0.45	
	$p < 0.05$	○		○		○	
	$p < 0.01$	○		○		×	

- *) ρ : スピアマンの順位相関係数、n: データ数
- *) $p < 0.05$: 有意水準5%で検定、 $P < 0.01$: 有意水準1%で検定
- *) ○: 相関あり、×: 相関なし

6.1.2 結果

6.1.2.1 日内変動の比較

まず、対象とした医薬品類 3 物質の流達性の日内変動に関して、実測値と推定値との比較を行った（図 6-1）。ただし、光分解による減衰速度は、太陽光強度に伴って日中に上昇して夜間にはゼロになるという定まった日内変動を示すため、実測値に関しては 6 回の調査の平均値と標準偏差、モデル推定値に関しては、6 回の調査の平均値、最小値、最大値を示した。

図 6-3 より、3 物質ともに、実測値が概ね、モデル推定値の範囲に含まれており、光分解モデルによって光分解の日内変動を精度高くとらえられていることが示唆された。ただし、ketoprofen は、夜間において実測値がモデル推定値よりも平均で 20%程度低い値を示したが、この要因としては、モデル計算において光分解以外の因子による減衰速度定数をゼロと設定しており、過小評価となっていること、ketoprofen は夜間に下水処理場①からの放流負荷量が増加する傾向にある（図 5-5 参照）が、本モデルでは流下方向の物質拡散が考慮されていないこと（3.4 参照）が挙げられる。また、furosemide に関しても、わずかながら、夜間において実測値がモデル推定値よりも低い値をとる傾向を示しており、これに関しても同様の要因が考えられる。

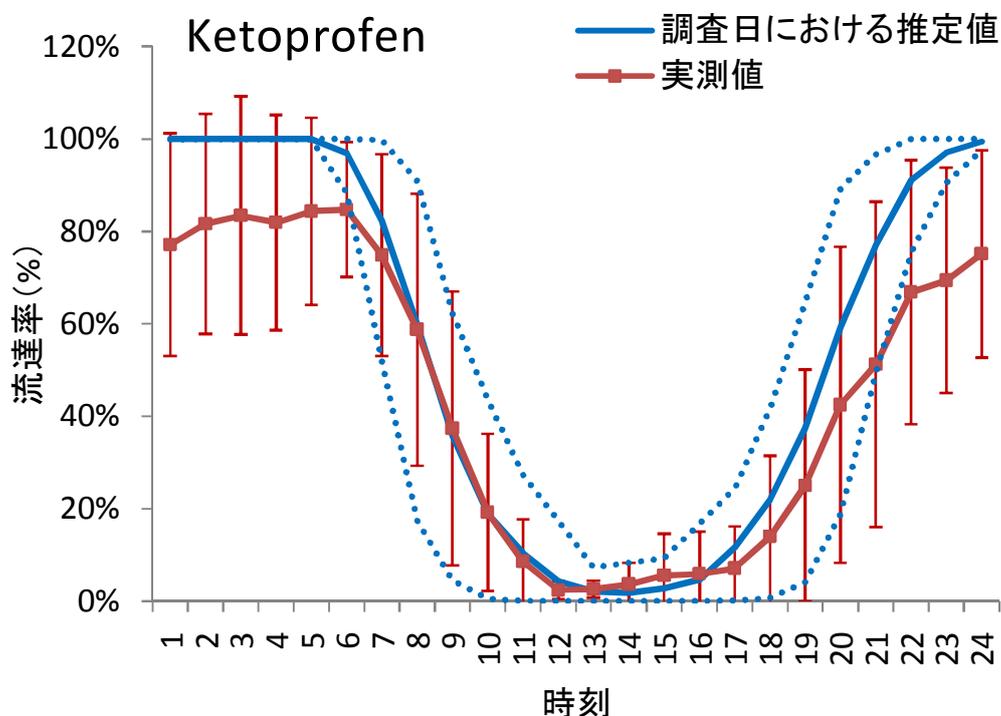


図 6-1 桂川区間における医薬品類の流達性の日内変動の比較
(実線：平均値、破線：最大値－最小値、エラーバー：標準偏差)

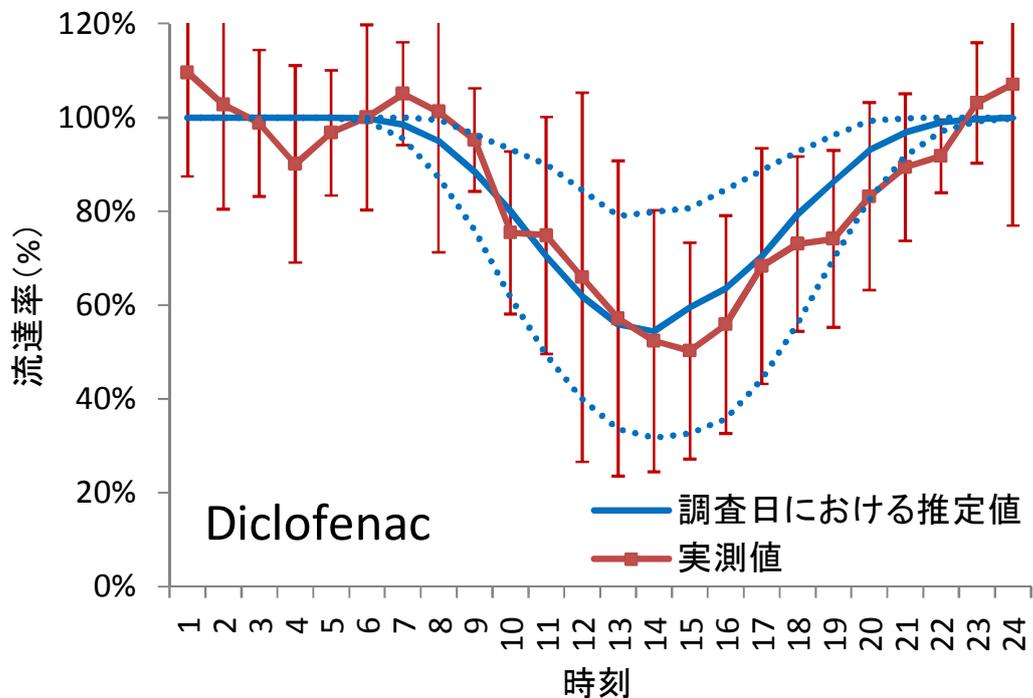
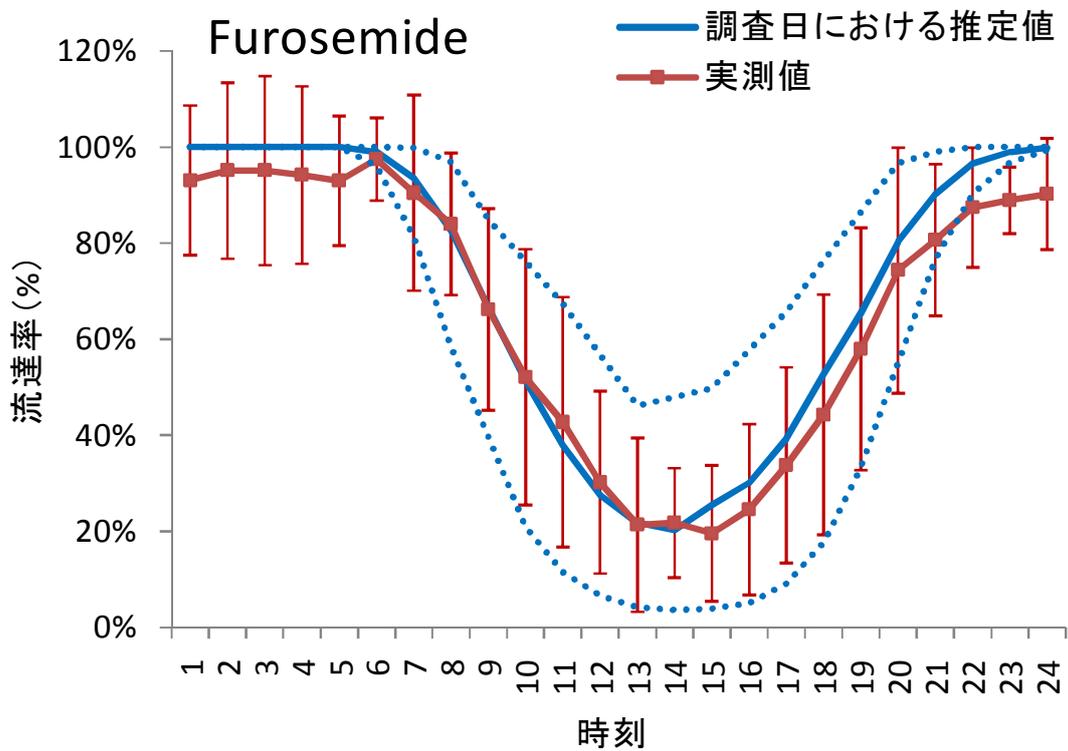


図 6-1 桂川区間における医薬品類の流達性の日内変動の比較 (つづき)
(実線：平均値、破線：最大値-最小値、エラーバー：標準偏差)

6.1.2.2 瞬間値の比較

次に、対象とした医薬品類 3 物質の流達性の瞬間値に関して、実測値と推定値との比較を行った。相関図を図 6-2 に、相関関係を表 6-4 に示す。ただし、diclofenac に関しては、冬季調査においては、十分な減衰が見られなかったため、夏季の結果のみを用いて比較を行った。

表 6-3 より、3 物質ともに、光分解モデルにより、流達性の瞬間値が精度高く推定出来ていることが分かる。ただし、ketoprofen に関しては、図 6-2 に示すように、モデル推定値が 100% の場合にも実測値が低い流達性を示す傾向があるが、これは、6.2.1 で示したように、モデル計算において光分解以外の因子による減衰速度定数を過小評価している影響が夜間に強く現れたため、もしくは、モデル計算において流下方向の物質拡散が考慮されていないためであると考えられる。

表 6-3 桂川区間における医薬品類の流達性の実測値と推定値との相関関係

		Ketoprofen	Furosemide	Diclofenac
相 関	傾き	1.05	0.98	0.75
	切片	0.08	0.06	0.26
	決定係数(R ²)	0.78	0.84	0.70
	n	108	108	72

*) Diclofenac に関しては、夏季調査の結果のみを用いている

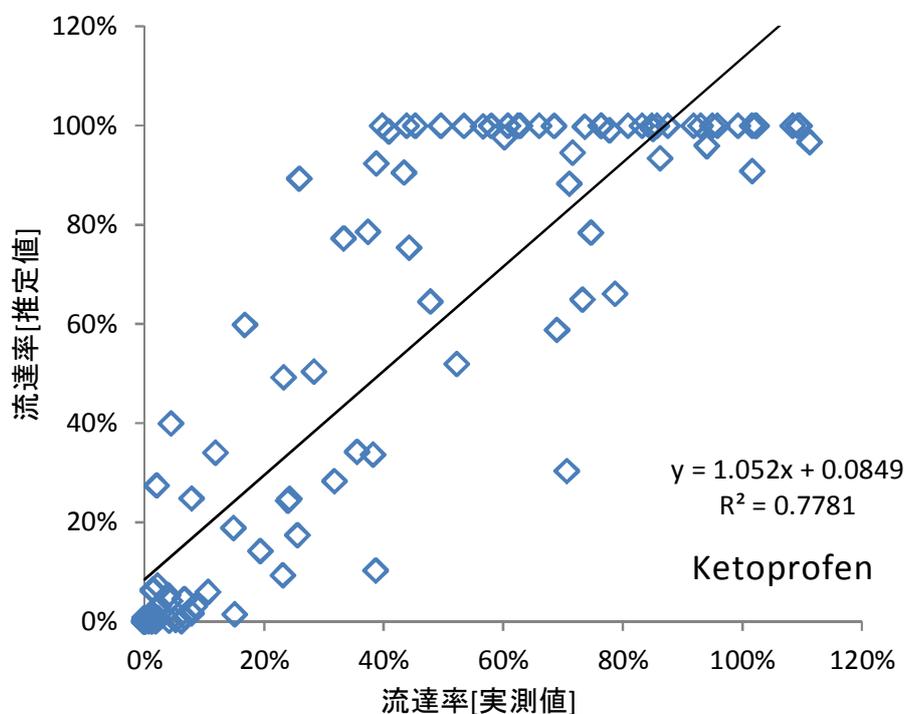


図 6-2 桂川区間における医薬品類の流達性の瞬間値の比較

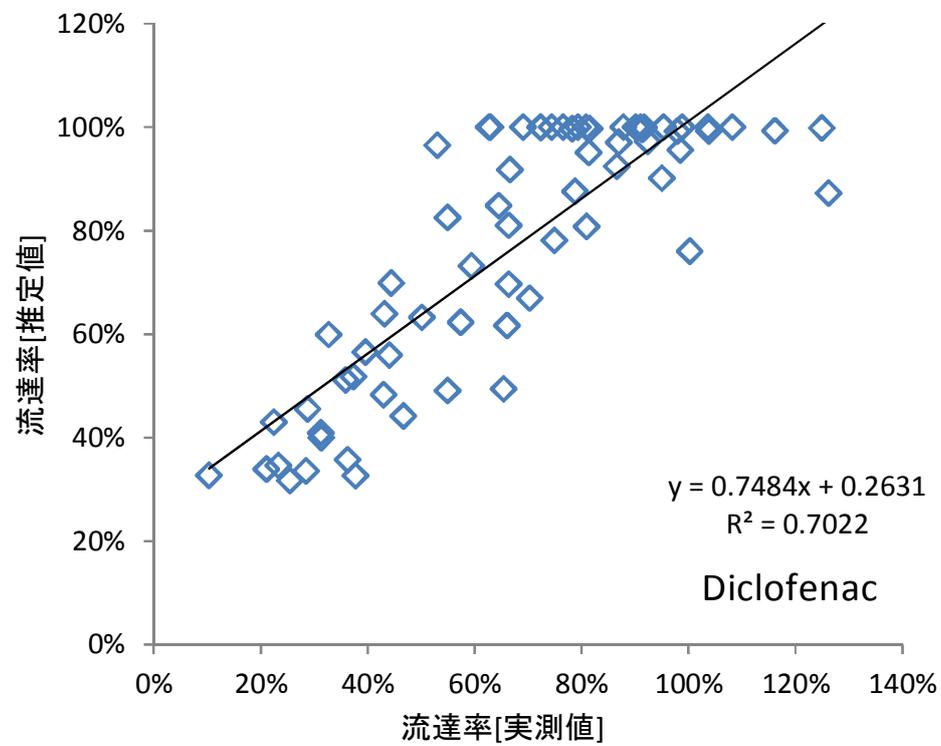
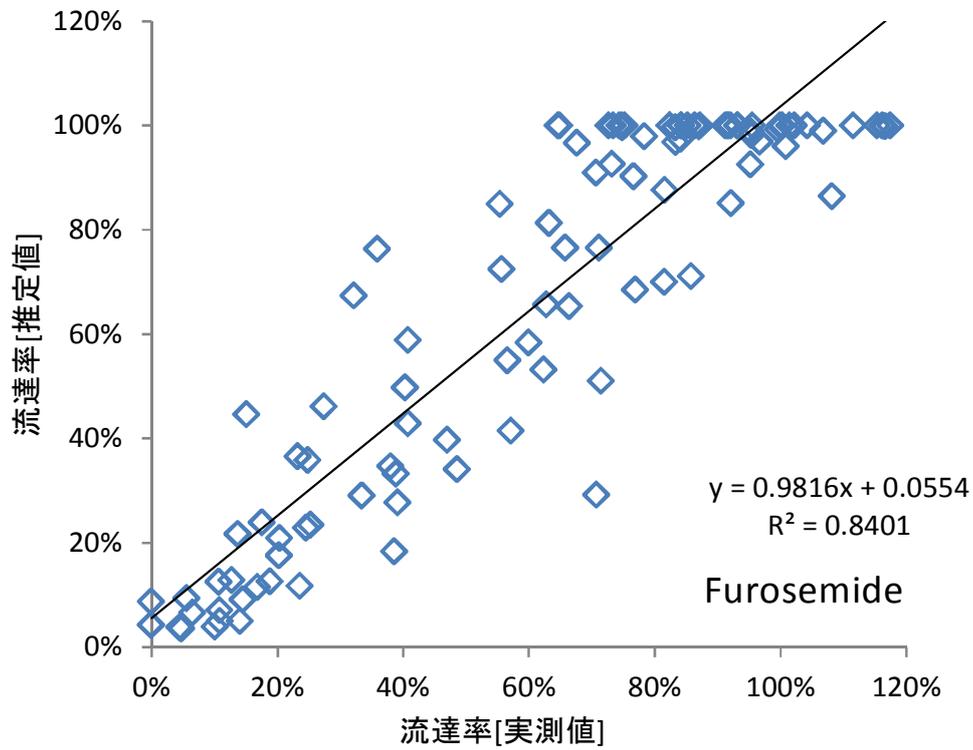


図 6-2 桂川区間における医薬品類の流達性の瞬間値の比較 (つづき)

6.1.2.3 確率分布の比較

次に、対象とした医薬品類 3 物質の流達性の確率分布に関して、実測値と推定値との比較を行った（図 6-3）。ただし、6.1.3 に示したように、実測値は、夏季と冬季に 3 日ずつ行った日内変動調査から得られた確率分布である。また、この 6 回の調査日におけるモデル計算結果（6.2.1、6.2.2 参照）から得られた確率分布も図に示した。なお、図の縦軸の累積確率は百分位数に等しい。

図 6-3 より、3 物質ともに、実測値とモデル推定値とで、確率分布の形状は類似する傾向にあることが分かり、ここから、モデル計算において濃度決定因子の確率分布や従属性を正しく設定出来ていることが示唆された。図 6-3 をもう少し詳細に見てみると、累積確率が 40%程度までは、実測値とモデル推定値に大きな差異は見られず、精度高く推定出来ていることが分かるが、それ以降から 90%程度までは実測値がモデル推定値よりも低い値をとる傾向にあり、90%程度以降は実測値がモデル推定値よりも高い値をとる傾向にある。累積確率が 40%程度以降から 90%程度まで実測値がモデル推定値よりも低い値をとっている要因としては、モデル計算において光分解以外の因子による減衰を過小評価していること、モデル計算において流下方向の物質拡散が考慮されていないこと、光分解による減衰が小さく流達性の不確実性が相対的に大きく効いていることが考えられる。また、累積確率が 90%程度以降に実測値がモデル推定値よりも高い値をとっている点に関しても、流達性の不確実性が要因として考えられる。

また、図 6-3 より、調査日における推定値と年間を通した推定値との間には、3 物質ともに大きな差異は見られないことが分かる。モデルの濃度決定因子に調査日の値を用いた調査日における推定値と、確率分布や従属性を設定して計算を行った年間を通した推定値との間に大きな差異が見られなかったことから、モデル計算において濃度決定因子の確率分布や従属性を正しく設定出来ているという上述の結論が補完された。

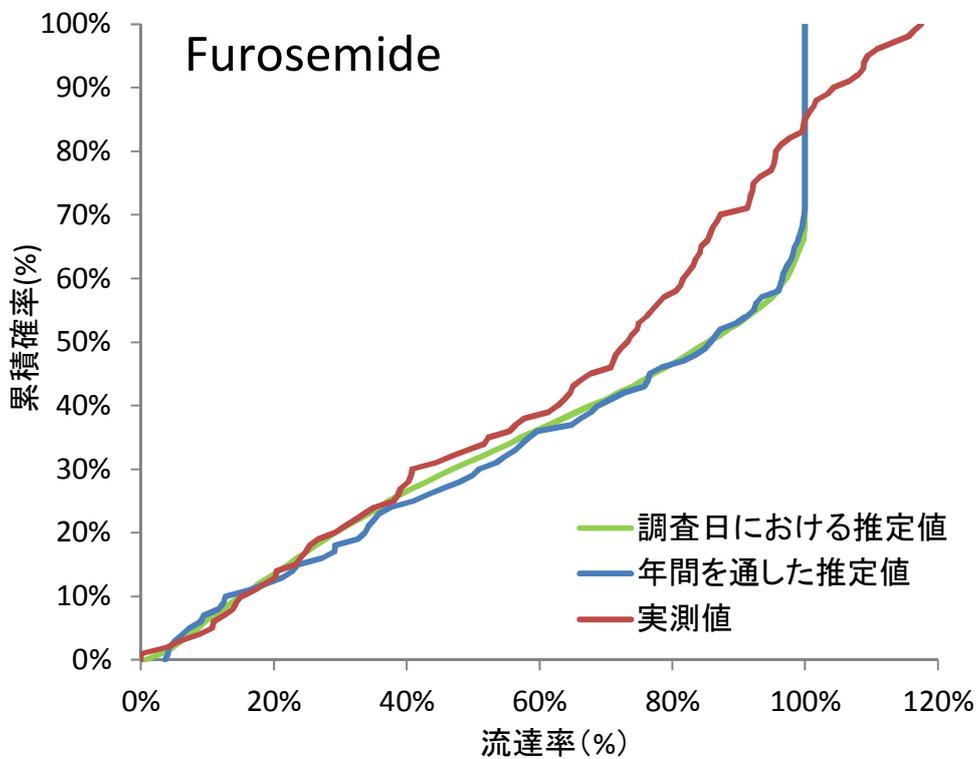
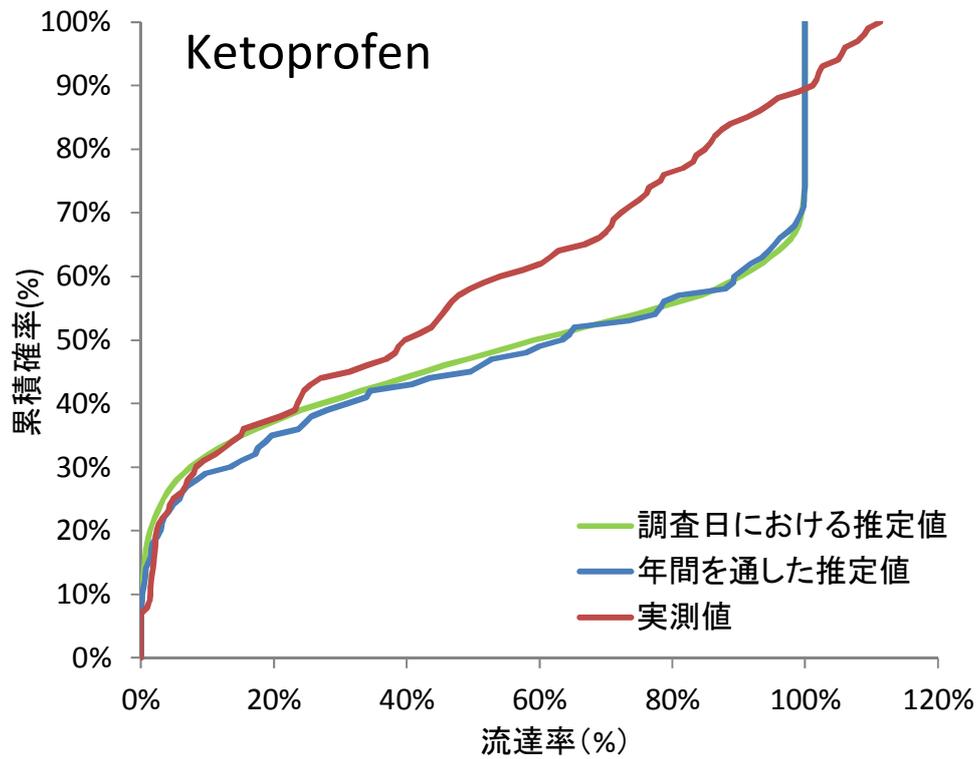


図 6-3 桂川区間における医薬品類の流達性の確率分布の比較

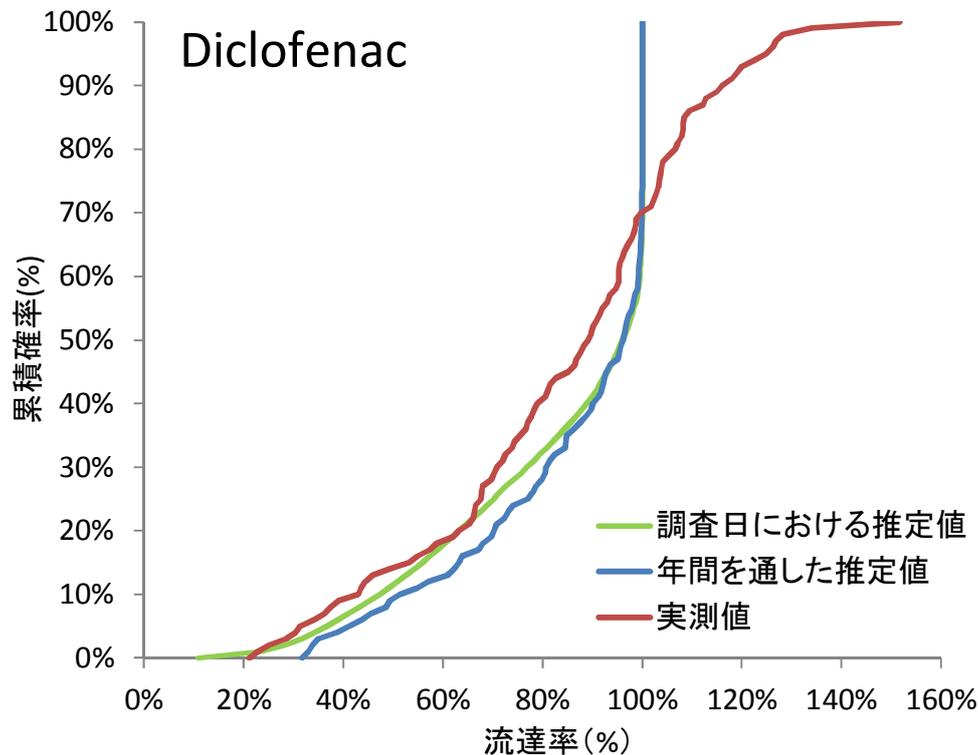


図 6-3 桂川区間における医薬品類の流達性の確率分布の比較（つづき）

6.2 桂川における光分解モデルの感度分析

次に、①光分解の時間的変動にはどの因子の時間的変動の寄与が大きいのかを把握すること、②太陽光強度の時間解像度によるモデル推定精度の違いを把握すること、を目的として、桂川区間において光分解モデルの感度分析を行った。

6.2.1 方法

光分解モデルの検証に用いた ketoprofen、furosemide、diclofenac の医薬品類 3 物質を対象とし、桂川区間において光分解モデルの感度分析を行った。感度分析のシナリオと各シナリオに該当する既存の流域モデルを表 6-4 に示す。まず、6.1 の確率分布の比較 (③) と同様の条件 (表 6-1 参照) でモデル計算を行い、これを基準シナリオ (S0) とした。次に、基準シナリオから太陽光強度 (UVB_i , UVA_i) の時間的変動を排除したシナリオ (S1) と、流量 (Q_i) の時間的変動を排除したシナリオ (S2) を作成した。また、太陽光強度の実測値 (UVB_i , UVA_i) の時間解像度を 1 日としたシナリオ (S3) を作成した。ただし、3.6 で示したように、流量 (Q_i) の時間的変動を排除したシナリオ (S2) では、流量から一意的に推定される流下時間 (t_i) と河川水深 (D_i) の時間的変動も排除される。また、時間的変動を排除した因子には日平均値の年間における中央値 (3.6 参照) を入力した。なお、基準シナリオ (S0) には、本研究で構築した光分解モデルが該当し、シナリオ S1 には既存の確率論

的モデルである GREAT-ER や LF2000-WQX が該当する。また、シナリオ S3 とシナリオ S4 に該当する化学物質の流域モデルは存在しないが、シナリオ S4 のモデル構造は、Hutchins ら¹⁾が構築した藻類の水環境中動態モデルと類似している。

シナリオ S1～S3 によって得られた流達性の確率分布を、基準シナリオ (S0) の確率分布と比較した。シナリオ S1,S2 と基準シナリオ (S0) との比較では、太陽光強度と流量の時間的変動の排除がモデルのアウトプットである流達性の時間的変動へ与える影響について把握を行い、シナリオ S3 と基準シナリオ (S0) との比較では、太陽光強度の時間解像度によるモデル推定精度の違いの把握を行った。

表 6-4 感度分析のシナリオと該当する既存の流域モデル

		濃度決定因子			該当する流域モデル
		太陽光強度		流量	
		1時間	1日		
シ ナ リ オ	S0	確率分布	-	確率分布	光分解モデル
	S1	定数値	-	確率分布	GREAT-ER等
	S2	確率分布	-	定数値	なし
	S3	-	確率分布	確率分布	Hutchins <i>et al.</i> , ¹⁾

*) 1時間、1日: 太陽光強度の時間解像度

*) 確率分布: 確率分布(3.6参照)により時間的変動を考慮

*) 定数値: 日平均値の中央値(3.6参照)を使用

6.2.2 結果

得られた結果を図 6-4 に示す。図 6-4 より、3 物質ともに、流量の時間的変動を排除したシナリオ (S2) と基準シナリオ (S0) のモデル計算結果とが類似しているのに対し、太陽光強度の時間的変動を排除したシナリオ (S1) と基準シナリオ (S0) では波形が大きく異なっていることが分かり、ここから、流量の時間的変動は流達性の時間的変動にほとんど影響を与えないが、太陽光強度の時間的変動が流達性の時間的変動に与える影響は極めて大きいことが分かる。また、太陽光強度の時間解像度を 1 日としたシナリオ (S3) に関しても、基準シナリオ (S0) とは波形が大きく異なっており、ここから、太陽光強度の時間解像度を 1 日とするとモデルの推定精度が大幅に低下することが分かる。このように、光分解の時間的変動を精度高く推定するためには、太陽光強度の時間的変動を、1 時間という高い時間解像度で考慮することが極めて重要であることが示された。

次に、図 6-4 を、もう少し詳しく見ていくと、基準シナリオ (S0) では、夜間の影響によって上位 3 割から 4 割程度の流達性が 100%となっているが、太陽光強度の時間的変動を排除したシナリオ (S1) と、太陽光強度の時間解像度を 1 日としたシナリオ (S3) では、保存性が高くなる時間帯をとらえられていない。また、シナリオ S1, S3 は流達性の下位 2 割から 3 割程度が過大評価となっているため、光分解によって毒性が上昇する物質のリスクが高くなる時間帯をとらえられていない。このように、光分解の時間的変動が正しく評価

されていない既存の流域モデルでは、光分解性が高い物質のリスクの上昇をとらえられておらず、リスクの高い部分を過小評価していることが示された。

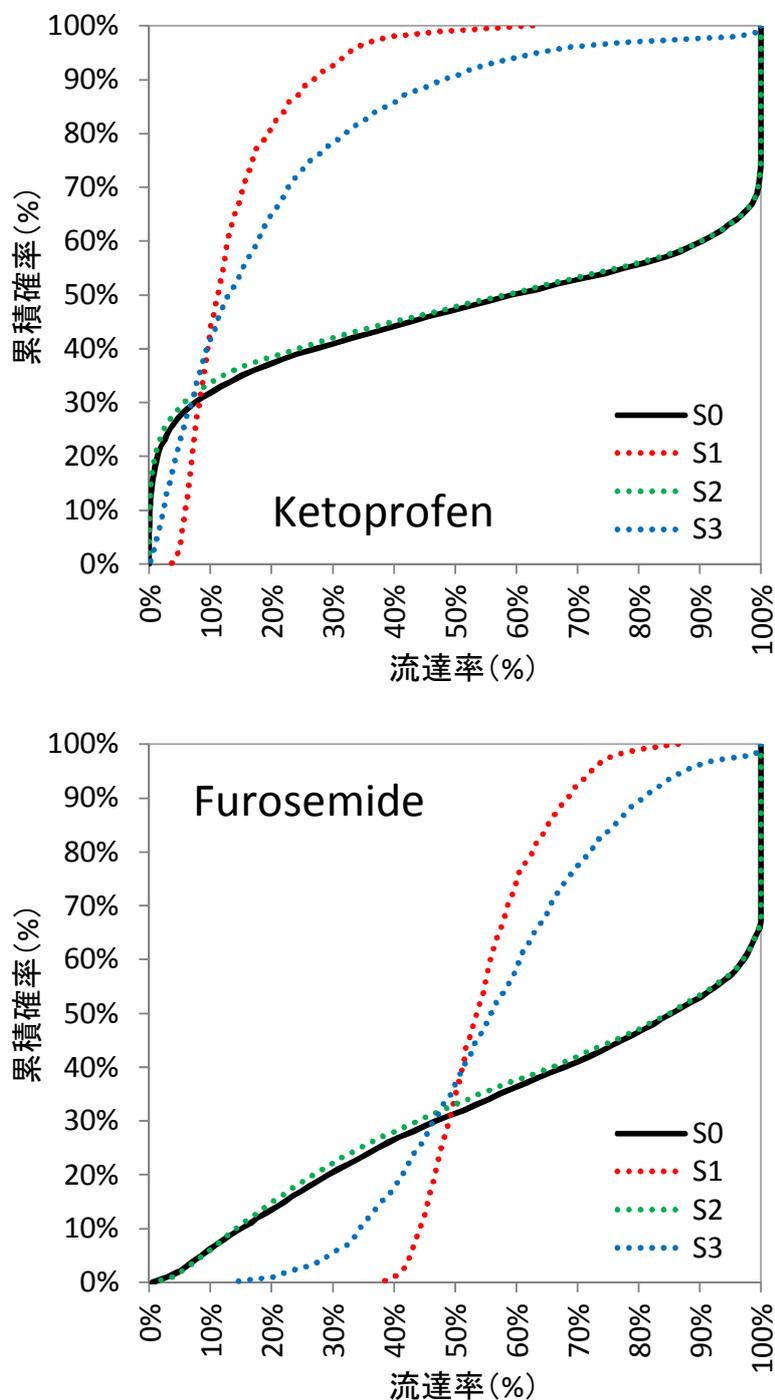


図 6-4 桂川区間における光分解モデルの感度分析 (S0~S3 はシナリオの番号である、表 6-4 参照)

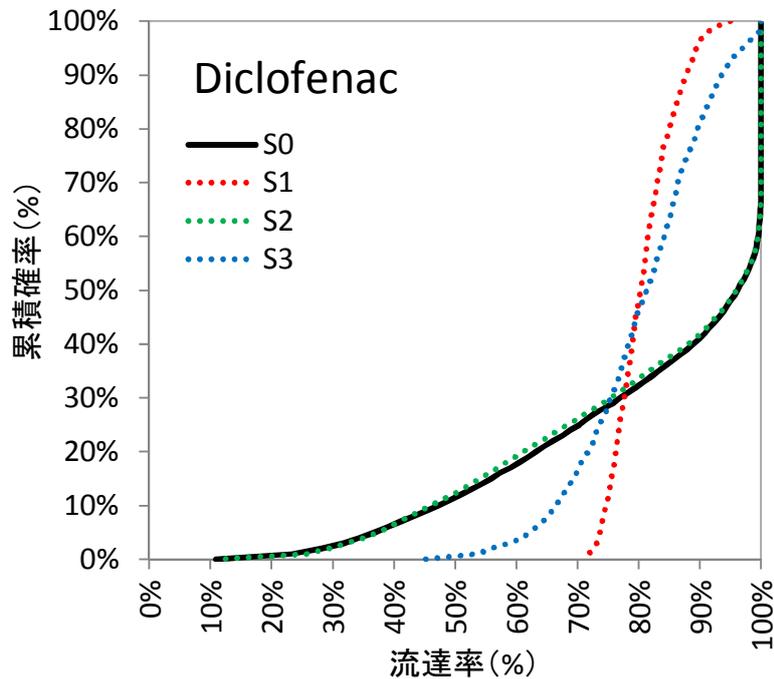


図 6-4 桂川区間における光分解モデルの感度分析（つづき）
 (S1～S5 はシナリオの番号である、表 6-4 参照)

6.3 まとめ

本章では、まず、光分解モデルの検証を目的とし、桂川区間の日内変動調査によって得られた流達性（実測値）と、モデル計算によって得られた流達性（推定値）との比較を行った。次に、光分解の時間的変動にはどの因子の時間的変動の寄与が大きいのかを把握すること、太陽光強度の時間解像度によるモデル推定精度の違いを把握すること、を目的とし、桂川区間において光分解モデルの感度分析を行った。本章で得られた知見を以下にまとめた。

①光分解モデルの検証

●対象とした医薬品類 3 物質の流達性の日内変動の実測値とモデル推定値との比較により、光分解モデルによって光分解の日内変動を精度高くとらえられていることが示され、また、流達性の瞬間値の実測値とモデル推定値との比較により、流達性の瞬間値が精度高く推定出来ていることが示された。ただし、ketoprofen に関しては、夜間において、桂川区間の実測値がモデル推定値よりも平均で 20%程度低い値を示したが、この要因としては、モデル計算において光分解以外の因子による減衰速度定数をゼロと設定しており、過小評価となっていること、ketoprofen は夜間に下水処理場①からの放流負荷量が増加する傾向にあるが、本モデルでは流下方向の物質拡散が考慮されていないことが挙げられた。また、furosemide に関しても、弱いながら類似の傾向を示した。

- 対象とした医薬品類 3 物質の流達性の確率分布の実測値とモデル推定値との比較により、モデル計算において濃度決定因子に確率分布や従属性を設定したことによる誤差は小さいことが示された。

②光分解モデルの感度分析

- 流量の時間的変動を排除したシナリオ (S2) と基準シナリオ (S0) とのモデル計算結果が類似していたのに対し、太陽光強度の時間的変動を排除したシナリオ (S1) や太陽光強度の時間解像度を 1 日としたシナリオ (S3) は、基準シナリオ (S0) と波形が大きく異なっていた。このことから、光分解の時間的変動を精度高く推定するためには、太陽光強度の時間的変動を、1 時間という高い時間解像度で考慮することが極めて重要であることが示された。
- 太陽光強度の時間的変動を排除したシナリオ (S1) と、太陽光強度の時間解像度を 1 日としたシナリオ (S3) では、保存性が高くなる時間帯や、光分解によって毒性が上昇する物質のリスクが高くなる時間帯をとらえられていなかった。このことから、光分解の時間的変動が正しく評価されていない既存の流域モデルでは、光分解性が高い物質のリスクの上昇をとらえられておらず、リスクの高い部分を過小評価していることが示された。

このように、本章では、光分解性のみが高い医薬品類 3 物質を用いることで、光分解モデルにより、桂川区間において光分解を確率論的に評価することが可能であることが示された。また、感度分析により、リスクの上昇を見過ごさないためには、太陽光強度の時間的変動を 1 時間という高い時間解像度で考慮することが極めて重要であることが示された。

参考文献

- 1) Hutchins, M.G., Johnson, A.C., Deflandre-Vlandas, A., Comber, S., Posen, P., Boorman, D., 2010, Which offers more scope to suppress river phytoplankton blooms: Reducing nutrient pollution or riparian shading?, *The Science of the Total Environment*, **408** (21), 5065-5077

第7章 光分解モデルの国内外の河川への適用性の検討と より広大な流域を想定したシミュレーションによる光分解モデルの必要性評価

本章では、まず、7.1において、光分解モデルの西高瀬川区間、山科川区間、全区間への適用性を検討し、7.2において、イギリスのテムズ川水系への適用性を検討した。また、7.3では、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、本モデルの必要性を評価した。

7.1 琵琶湖・淀川水系における光分解モデルの適用性の検討

7.1.1 方法

第5章で現地調査を行った、琵琶湖・淀川水系の西高瀬川区間、山科川区間、全区間において光分解モデルの適用性の検討を行った。西高瀬川区間に関しては、季節変動調査で流下時間を考慮した採水を行っており、1つ1つの実測値の把握精度が高いと考えられたため、6.1.3に示した流達性の瞬間値の比較(②)を行った。山科川区間に関しては、流下時間を考慮した採水を行っておらず、1つ1つの実測値の把握精度は高くないと考えられたため、11回行った調査の平均値に対して、実測値と推定値の比較を行った。全区間に関しては、枚方大橋において、2009年10月から2010年3月までの期間に、9時、15時、21時、翌日3時の6時間ごとの採水を、計6日間行っている(5.2.1.2参照)ため、この6日間の調査結果を用いて、6.1.3に示した流達性の日内変動の比較(①)と瞬間値の比較(②)を行った。対象物質は、第6章と同様にketoprofen、furosemide、diclofenacの3物質とし、モデルへの入力値に関しても、第6章の日内変動の比較(①)もしくは瞬間値の比較(②)と同様とした(表6-1参照)。なお、淀川区間に関しては、宮前橋や宇治川御幸橋など、通過負荷量の多い河川が負荷源に含まれているが、光分解性の高い物質は河川において明確な日内変動を示す傾向にあり、光分解モデルの適用性の検討には適さないと考えられたため、対象から除外した。

7.1.2 結果

7.1.2.1 西高瀬川区間

対象とした医薬品類3物質の流達性の瞬間値に関して、実測値と推定値との比較を行った。相関図を図7-1に、相関関係を表7-1に示す。図7-1、表7-1より、Ketoprofenに関しては、光分解モデルにより、流達性の瞬間値が精度高く推定出来ているが、furosemideとdiclofenacに関しては、実測値とモデル推定値との相関はある程度見られるものの、回帰直線の傾きは1よりも明らかに小さいことが分かる。これは、流達性の変動係数は、ketoprofenが73%であるのに対し、furosemideは30%、diclofenacは24%と低く(表5-7参照)、本研究の方法で把握された流達性には変動係数で15%から20%程度の不確実性が含まれる可能性がある(5.3.3.2参照)ことから、furosemideとdiclofenacの流達性の実測値には不確実性が

相対的に大きく影響したためであると考えられる。極端な例として、水環境中において保存性が高いことが報告されている *crotamiton*¹⁾の流達性の実測値とモデル推定値との相関図を図 7-2 に示すが、このように、図 7-1、図 7-2 において、不確実性は回帰直線の傾きを小さくする方向に働く。なお、第 6 章の光分解モデルの検証で用いた桂川区間の日内変動調査における流達性の変動係数は、*ketoprofen* が 88%、*furosemide* が 56%、*diclofenac* (夏季のみ) が 42%と高い値を示していることから、流達性の実測値に及ぼす不確実性の影響は相対的に小さくなっていったものと考えられる。

表 7-1 西高瀬川区間における医薬品類の流達性の実測値と推定値との相関関係

		Ketoprofen	Furosemide	Diclofenac
相 関	傾き	0.92	0.42	0.14
	切片	0.07	0.40	0.74
	決定係数(R ²)	0.81	0.44	0.25

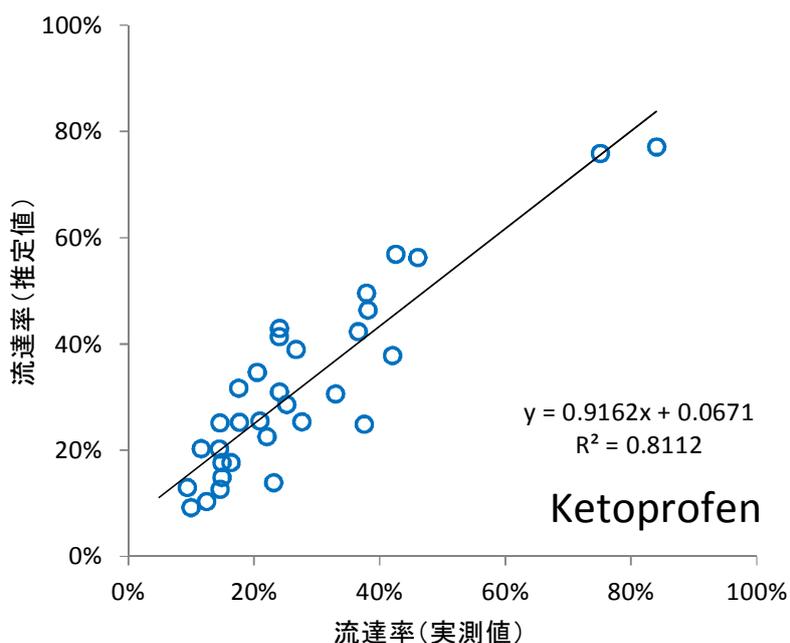


図 7-1 西高瀬川区間における医薬品類の流達性の瞬間値の比較

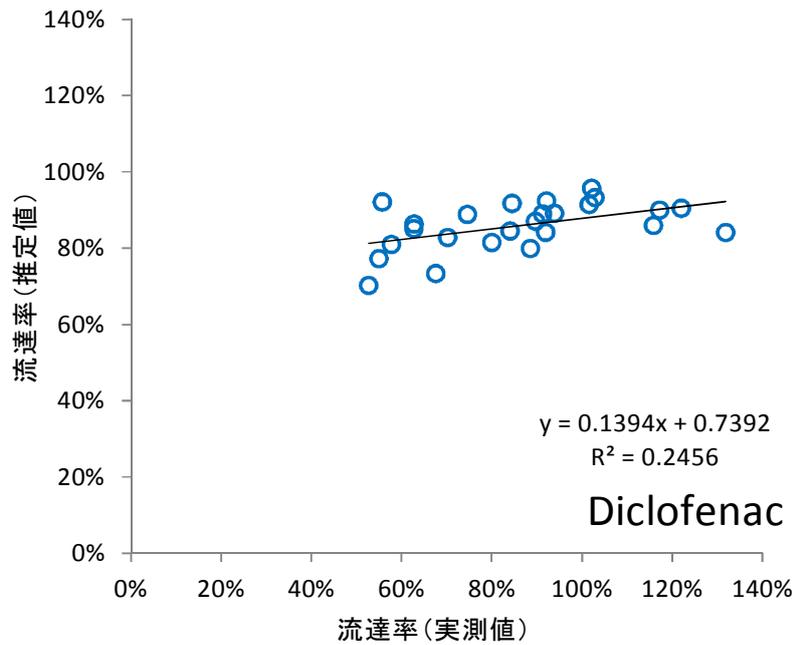
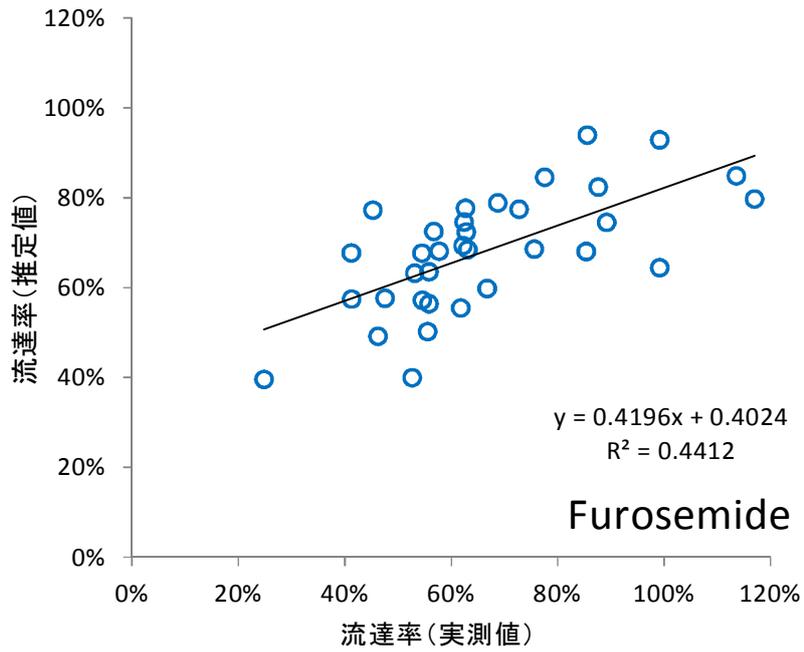


図 7-1 西高瀬川区間における医薬品類の流達性の瞬間値の比較 (つづき)

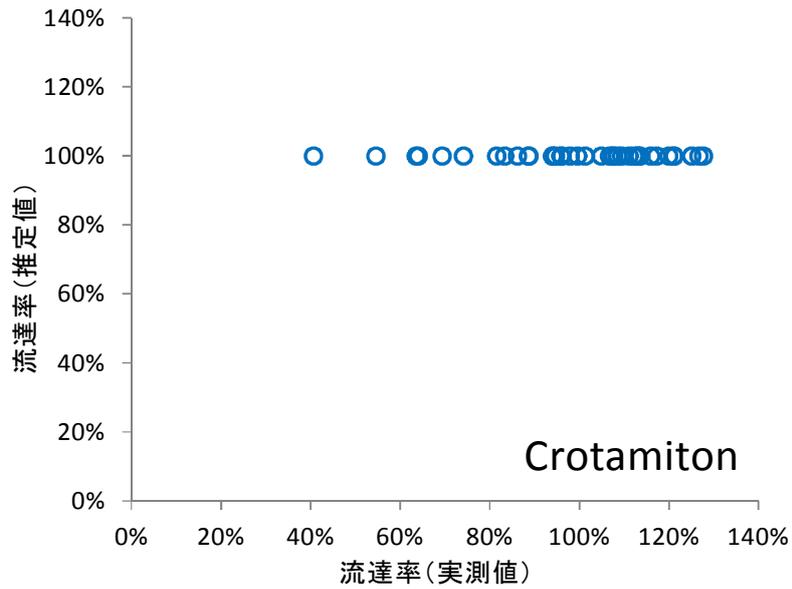


図 7-2 西高瀬川区間における crotamiton の流達性の瞬間値の比較

7.1.2.2 山科川区間

対象とした医薬品類 3 物質の流達性の実測値と推定値との相関図を図 7-3 に示す。図 7-3 より、平均をとると、実測値とモデル推定値とに大きな差異はなく、山科川区間に対して、本モデルは適用可能であると考えられた。

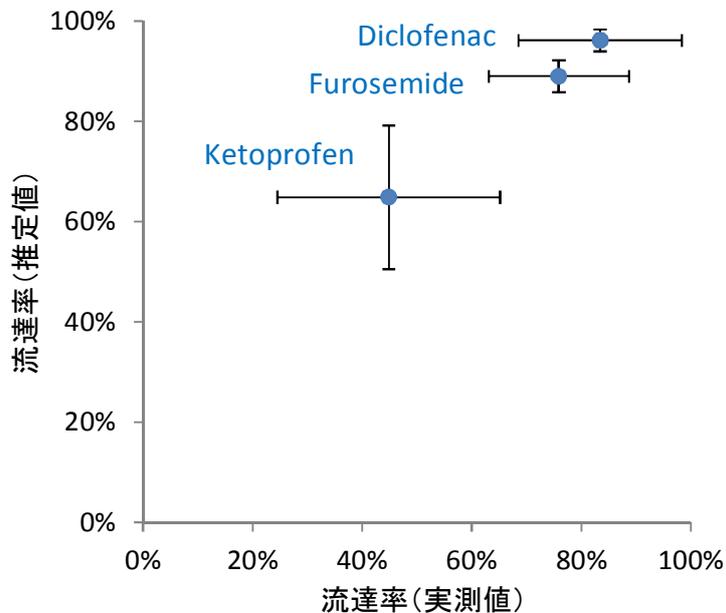


図 7-3 山科川区間における医薬品類の流達性の比較
(プロット：平均値、エラーバー：標準偏差)

7.1.2.3 全区間

全区間における ketoprofen の流達性の日内変動を図 7-4 に、相関図を図 7-5 に示す。furosemide と diclofenac に関しては、流量の多い淀川による希釈効果のために、流達性を定量的に把握することが出来なかった。図 7-4、図 7-5 より、光分解モデルにより、全区間において流達性の日内変動と瞬間値が精度高く推定出来ていることが分かる。

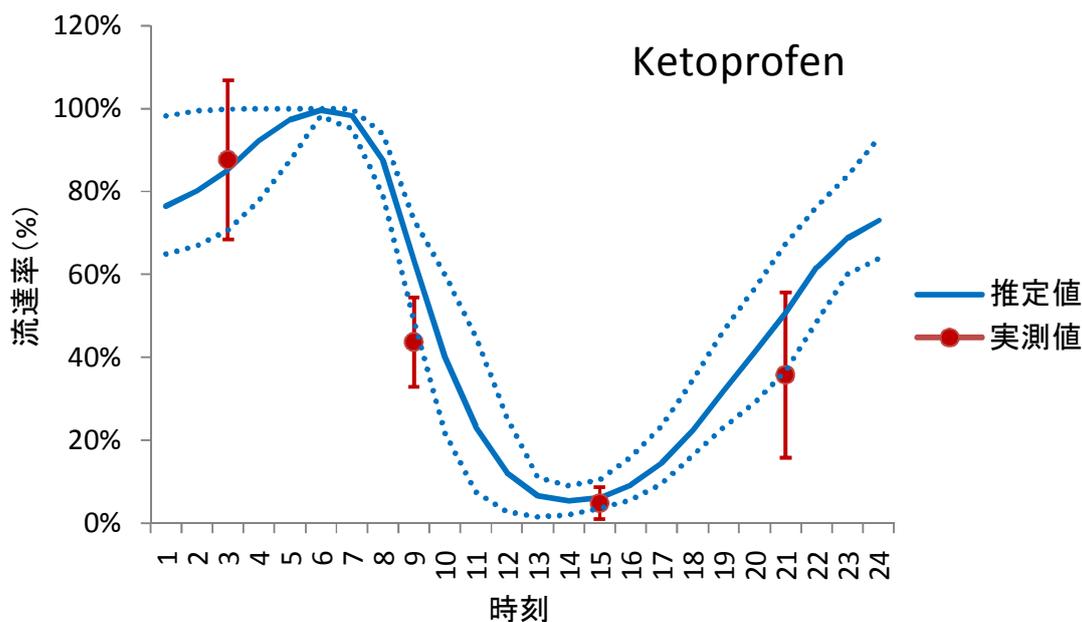


図 7-4 全区間における ketoprofen の流達性の日内変動の比較
(実線：平均値、破線：最大値-最小値、プロット：平均値、エラーバー：標準偏差)

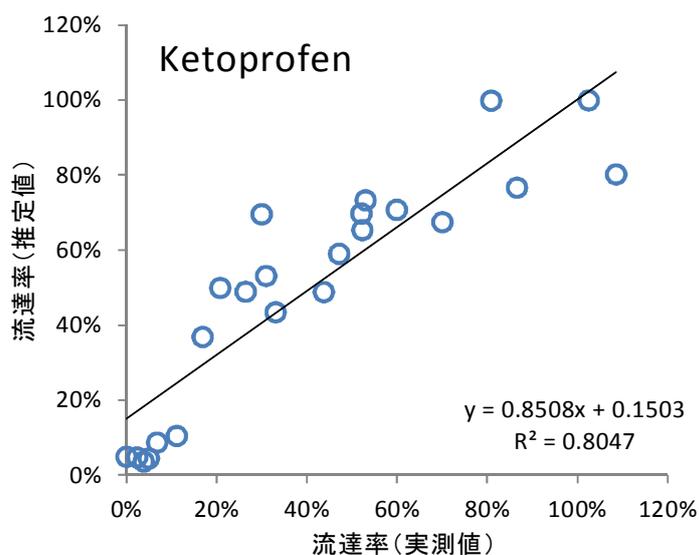


図 7-5 全区間における ketoprofen の流達性の瞬間値の比較

7.2 テムズ川水系における光分解モデルの適用性の検討

7.2.1 テムズ川水系と対象とする河川区間

まず、テムズ川流域は下水道普及率が高く、医薬品類の河川への負荷源が限定されやすいと考えられたため、対象とした。テムズ川はグロスタシャーの Costwold Hills を源流とし、Oxford や Reading、London といった都市を通過して北海に注ぎ込む、全長 346km、英国最大の河川である。テムズ川とその支流の面積は 16,133km²、人口は 1,300 万人以上であり、ロンドンの飲料水の 2/3 を供給している。本研究では、このようなテムズ川の中で Oxfordshire 州の南部に位置する約 9km の区間とその支川の Littlemore 川を対象とした (図 7-6)。

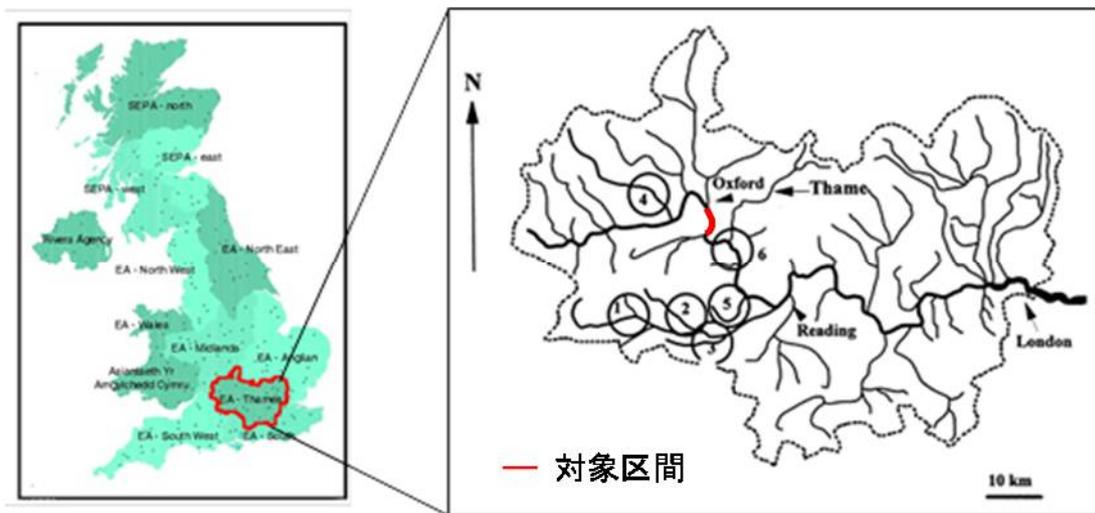


図 7-6 テムズ川水系と本研究の対象区間

(CEH Wallingford, “Regional map of UK gauging station locations”

(http://www.nwl.ac.uk/ih/nrfa/station_summaries/map.html)と Neal et al. ²⁾より筆者改編)

7.2.2 現地調査

7.2.2.1 方法

7.2.2.1.1 対象物質とその分析方法

対象物質とその分析方法は、第 4 章と同じである (4.1 参照)。ただし、定量方法には代替サロゲート法のみを用いている。

7.2.2.1.2 調査方法

対象区間の概要と採水地点を図 7-7 に、設定した河川区間の概要を表 7-2 に示す。対象区間は、Littlemore 川の下処理場 O の放流口から Thames 川合流までの区間 (Littlemore 川区間) と、Thames 川の Littlemore 川合流の直上流からモードヘイルズ橋 (52° N, 1° W) までの区間 (Thames 川区間) である。採水地点は、下処理場 O (S1)、Littlemore 川下流 (S2)、Thames 川上流 (S3)、Thames 川下流 (S4)、Littlemore 川上流 (S5) の 5 地点とし、Littlemore

川上流以外の地点は自動採水器により1時間間隔で計24時間の採水を行い、Littlemore川上流は、上流に下水処理場が存在せず負荷が小さいことが予想されたため、2回目の調査時にグラブで1回のみ採水を行った。ただし、1時間間隔で採水を行った4地点に関しては、連続した2時間のサンプルを等量コンポジットした12サンプルに対して分析を行った。Littlemore川区間、Thames川区間において、採水地点以外に有意な途中流入は見られないが、Littlemore川区間では川沿いに植生が多く、太陽光の遮光が無視できないと考えられた(図7-8)。調査は、2012年6月25日から28日の間に計2回、実施した。なお、調査期間中にまとまった降雨は確認されなかったが、2012年6月の降水量は145.3mmであり、6月の中では観測史上最多であった³⁾。

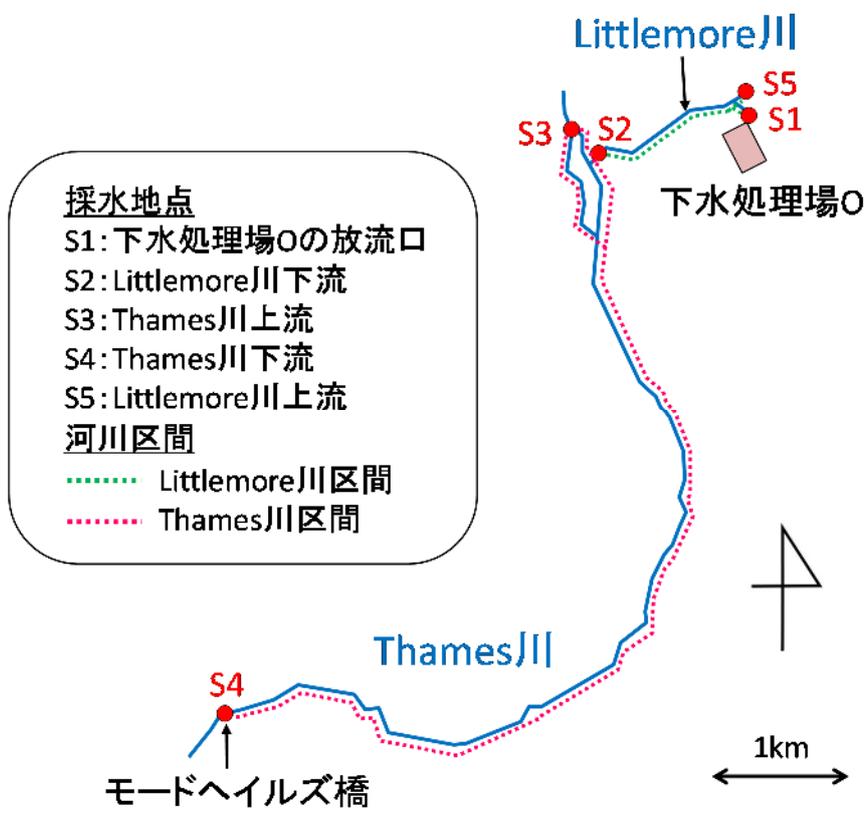


図 7-7 対象区間の概要と採水地点

表 7-2 設定した河川区間の概要

		Littlemore川区間		Thames川区間	
		負荷源 ID	最下流点 までの 距離(km)	負荷源 ID	最下流点 までの 距離(km)
S1	下水処理場Oの放流口	1	1.6		
S2	Littlemore川下流		最下流点	1	8.7
S3	Thames川上流			2	9.1
S4	Thames川下流				最下流点
S5	Littlemore川上流	2	1.8		



図 7-8 Littlemore 川と Thames 川の風景

(左図：Littlemore 川下流 (S2) の上流望、右図：Thames 川上流 (S3) の下流望)

7.2.2.1.3 解析方法

これらの調査結果を用いて、Littlemore 川区間、Thames 川区間の両区間において、流達性を算出した。ただし、流量データが得られない採水地点もあったため、琵琶湖・淀川水系で行った現地調査と同様に、河川、湖沼、地下水、下水処理場など様々な水環境中において保存性が極めて高いことが、現地調査とラボ実験の両方から確認されている carbamazepine^{1,4,7)}の物質収支式を用いて、式 7-1、式 7-2 により、流達性を算出した。

$$r = \frac{(1 + \alpha) \times C_d}{C_{s_1} + \alpha \times C_{s_2}} \times 100 \quad (\text{式 7-1})$$

$$\alpha = \frac{(C_{s_1})_c - (C_d)_c}{(C_d)_c - (C_{s_2})_c} \quad (\text{式 7-2})$$

r ：流達性(%)

C ：濃度 (ng L⁻¹)

α ：流量の混合比 [負荷源 2/負荷源 1] (-)

添え字 d ：河川区間の最下流点

添え字 s ：河川区間の負荷源

添え字 c ：carbamazepine

添え字 $1,2$ ：負荷源 ID (表 7-2 参照)

7.2.2.2 結果

7.2.2.2.1 測定濃度

まず、測定された医薬品類の日平均濃度を、1 回目の調査と 2 回目の調査に分けて図 7-9 に示した。ただし、Littlemore 川上流 (S5) に関しては、調査期間中に 1 回のみしか採水を

行っていないため、それを日平均濃度として示している。図 7-9 より、まず、1 回目の調査では、Littlemore 川下流 (S2) において **caffeine** と **acetaminophen** の濃度が高い値を示していることが分かるが、下水処理場 O の放流口 (S1) においては両物質の濃度は低いため、Littlemore 川上流 (S5) から負荷があったものと考えられる。従って、1 回目の調査では、Littlemore 川区間においては流達性の把握を行わなかった。2 回目の調査では、Littlemore 川下流 (S2)、Littlemore 川上流 (S5) において **caffeine** と **acetaminophen** の濃度は低い値を示しているため、流達性の把握に問題はないと考えられる。1 回目の調査において、Littlemore 川上流 (S5) から **caffeine** と **acetaminophen** の負荷があった要因としては、両物質は雨天時における簡易処理放流水や雨水吐口越流水によって濃度が大幅に上昇する報告されている⁸⁾ことから、雨水吐口からの越流水が要因として考えられる。

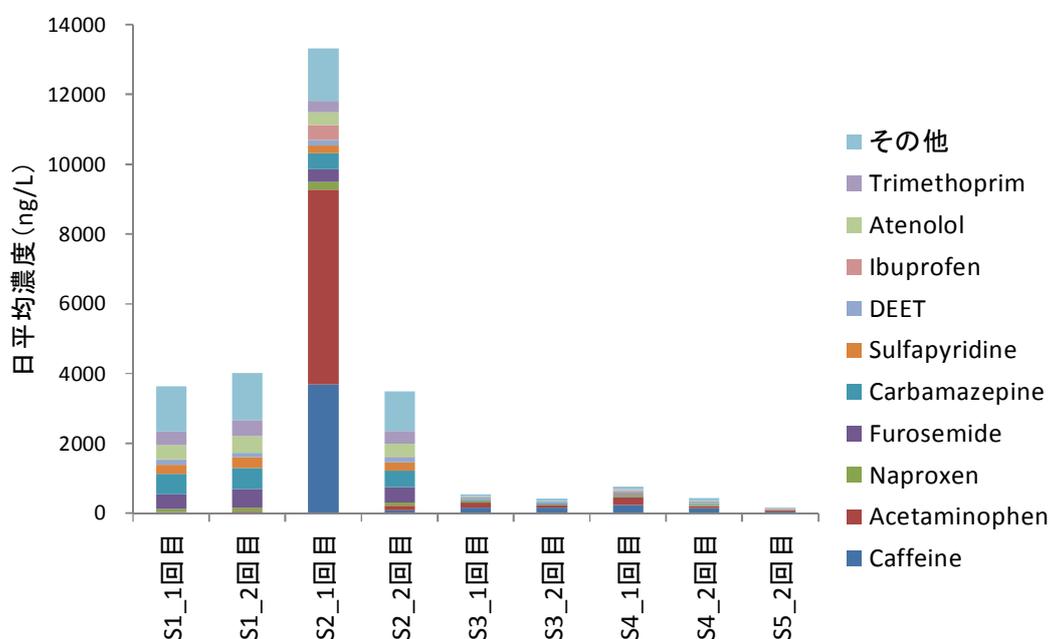


図 7-9 採水地点における医薬品類濃度

7.2.2.2.2 流達性

次に、Littlemore 川区間と Thames 川区間における医薬品類の流達性を図 7-10、図 7-11 に示す。ただし、上述のように、Littlemore 川区間に関しては 2 回目の調査による結果のみを示している。また、検出濃度の観点から定量的な評価が可能であった (4.1.2 参照) 物質のみを示している。図 7-10 より、Littlemore 川区間では、流達性の中央値が 80%を下回った物質は存在しないが、光分解性の高い **ketoprofen**、吸着性の高い **azithromycin**、光分解性と吸着性の両方が高い **levofloxacin** の流達性が、80%から 90%程度のやや低い値を示す傾向があることが分かる。また、図 7-11 より、Thames 川区間では、吸着性の高い **azithromycin**、**dipyridamole**、**trimethoprim** の 3 物質の流達性が 80%を下回っていることが分かる。

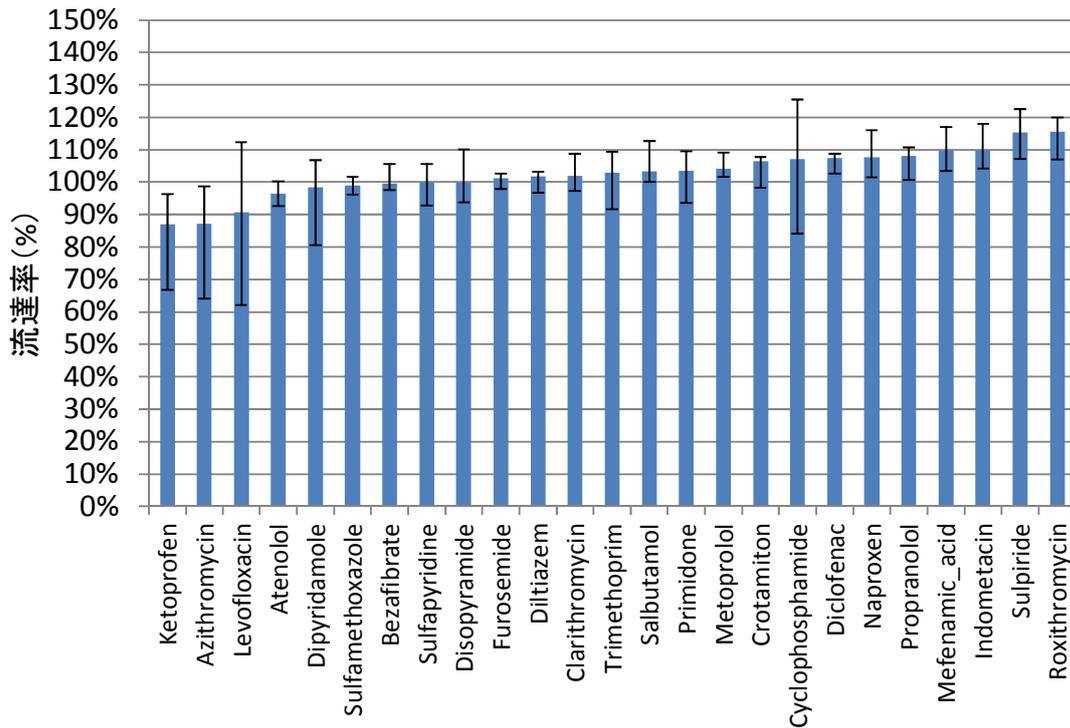


図 7-10 Littlemore 川区間における医薬品類の流達性
(棒グラフ；百分位数の 50%点、エラーバー；百分位数の 25%点-75%点)

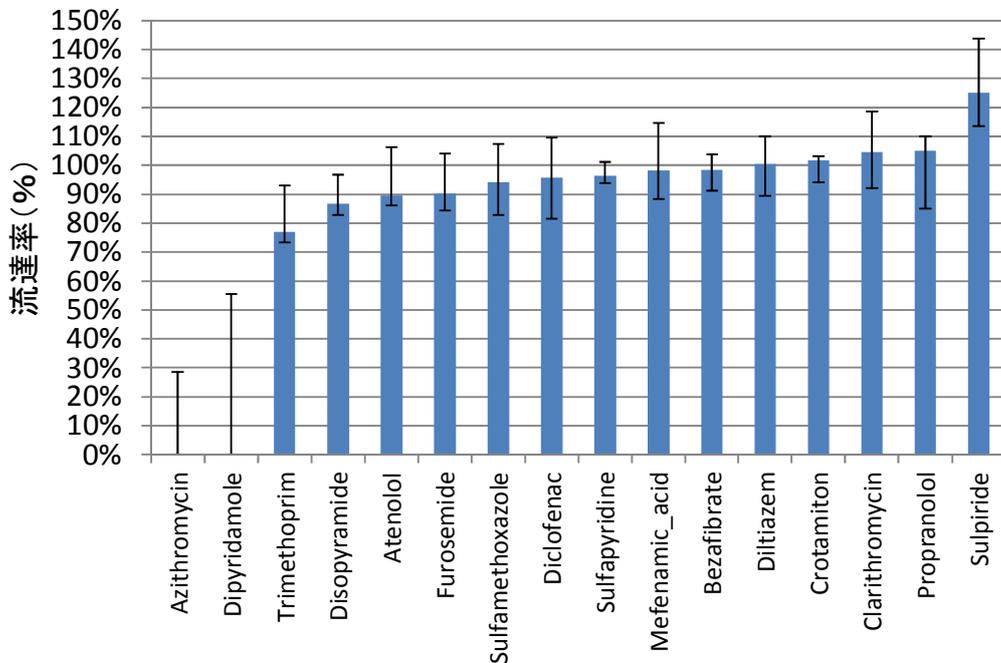


図 7-11 Thames 川区間における医薬品類の流達性
(棒グラフ；百分位数の 50%点、エラーバー；百分位数の 25%点-75%点)

次に、光分解モデルの検証に用いた ketoprofen、furosemide、diclofenac の 3 物質に関する、流達性の日内変動を図 7-12、図 7-13 に示す。ただし、イギリスにおいて使用量が少なく⁹⁾ 検出濃度の低い ketoprofen は、Thames 川区間においては、希釈効果のために、流達性を定量的に把握することが出来なかった。これらの図より、Littlemore 川区間の ketoprofen は、淀川水系と同様に、日中に流達性が減少する傾向を示しているが、その他の物質は、日中に流達性が減少する傾向は見られない。なお、Littlemore 川区間において光分解が生じにくかった要因としては植生による遮光が、Thames 川区間においては、2012 年 6 月の多雨による水深の増大、流下時間の短縮、濁質の増加による河川水の吸光係数の上昇が考えられる。

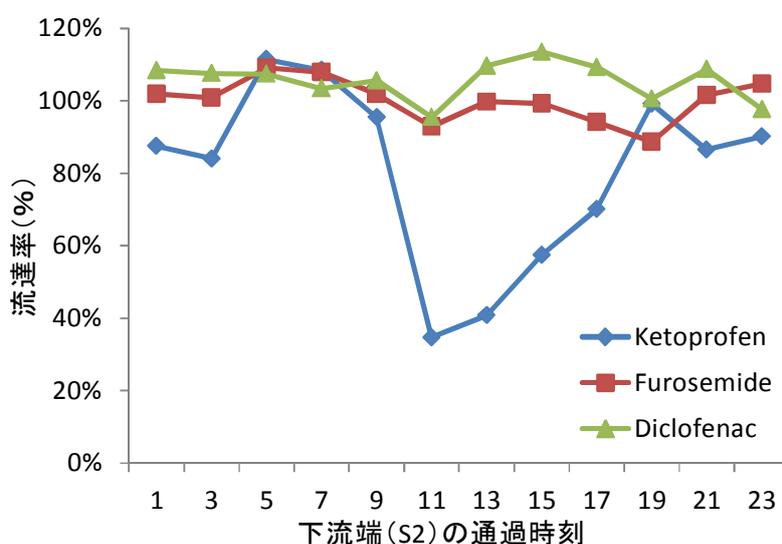


図 7-12 Littlemore 川区間における医薬品類の流達性の日内変動

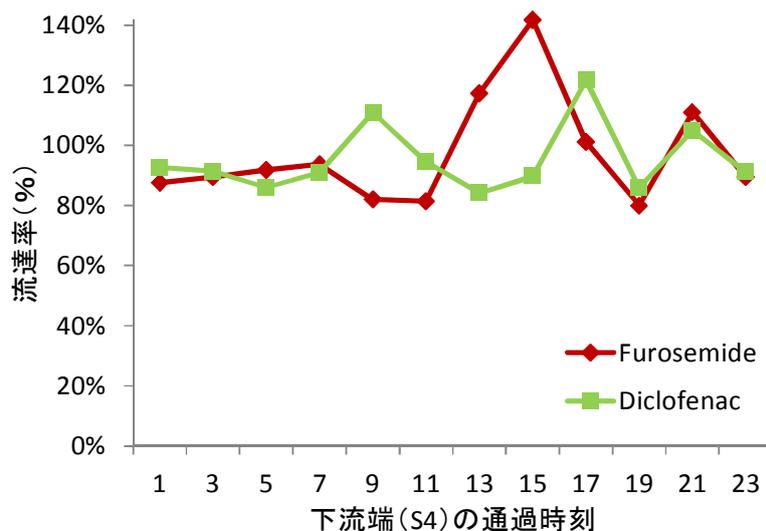


図 7-13 Thames 川区間における医薬品類の流達性の日内変動 (プロット：平均値)

7.2.3 光分解モデルの適用性の検討

7.2.3.1 方法

Littlemore 川区間と Thames 川区間における光分解モデルの適用性を把握するため、モデル計算に必要な、気象パラメータや水理学的パラメータの収集を行った。まず、年平均太陽光強度 (L_{λ}) は、50°N における夏季の快晴日の理論値¹⁰⁾を用い、調査日における太陽光強度 (UVA_i 、 UVB_i) は、Reading (51° N, 1° W) における観測値¹¹⁾を用いた。ただし、2回目の調査日では太陽光強度が欠測であったため、1回目の調査における観測値を用いた。次に、水理学的パラメータに関しては、Littlemore 川区間は、地点 S2 において流速と水深 (D_i) の実測を行い、河川区間において断面形状と傾斜が均一であると仮定して流下時間 (t_i) を推定した。また、Thames 川区間は、流量観測所における流量データを入手して、流量と流速との関係式¹²⁾から流下時間 (t_i) を算出し、これと Google Earth のパス機能によって計測した川幅から水深 (D_i) を推定した。また、水面における反射率 (R_i) と水中における光の透過距離 (l_i) は淀川水系と同じとした。植生による遮断率 (B_i) に関しては、Thames 川区間では淀川水系と同様にゼロとしたが、Littlemore 川区間では川沿いに植生が多く見られたことから (図 7-8 参照)、0.25、0.50、0.75 の3通りを設定して計算を行った。また、河川水の吸光係数 ($\alpha_{\lambda i}$) に関しては、Littlemore 川区間では地点 S2 において、Thames 川区間では地点 S4 において採水を行い、凍結させた状態で日本に持ち帰って、3.6.5 で示した方法で測定を行った。また、光分解性の指標である量子収率 (ϕ)、吸光係数 (ϵ_{λ})、光分解以外の因子による減衰速度定数 (k_i) に関しては、桂川と同様の値を用いた (表 6-1 参照)。このような条件でモデル計算を行い、モデル計算によって得られた流達性と現地調査によって得られた流達性との比較を行った。なお、括弧内の文字は、式 3-1、式 3-2 における濃度決定因子に対応する。対象物質は、ketoprofen、furosemide、diclofenac の3物質である。

7.2.3.2 結果

Littlemore 川区間と Thames 川区間における医薬品類の流達性の日内変動を図 7-14、図 7-15 に示す。Littlemore 川区間では、ketoprofen に関しては、実測値がモデル推定値よりも低い流達性をとる傾向は見られるものの、遮光率を 0.25 もしくは 0.50 と設定したときに、実測値とモデル推定値が比較的良く一致していることが分かる。また、furosemide と diclofenac に関しては、実測値では 20%以上の減衰は見られなかったが、モデル推定値に関しても遮光率を 0.50 と設定すると 20%以上の減衰は見られない。これらのことから、Littlemore 川区間においても光分解モデルは適用可能であると考えられるが、Littlemore 川のような植生による遮断率が無視出来ない河川に光分解モデルを適用するには、今後、植生による遮断率の推定手法を構築する必要がある。また、Thames 川区間では、furosemide と diclofenac は、実測値とモデル推定値の両方において 20%以上の減衰は見られず、ketoprofen は評価対象外となった。このように、Thames 川区間においては、実測値とモデル推定値とに矛盾は見られなかったが、光分解モデルの適用可能性を判断することは出来なかった。

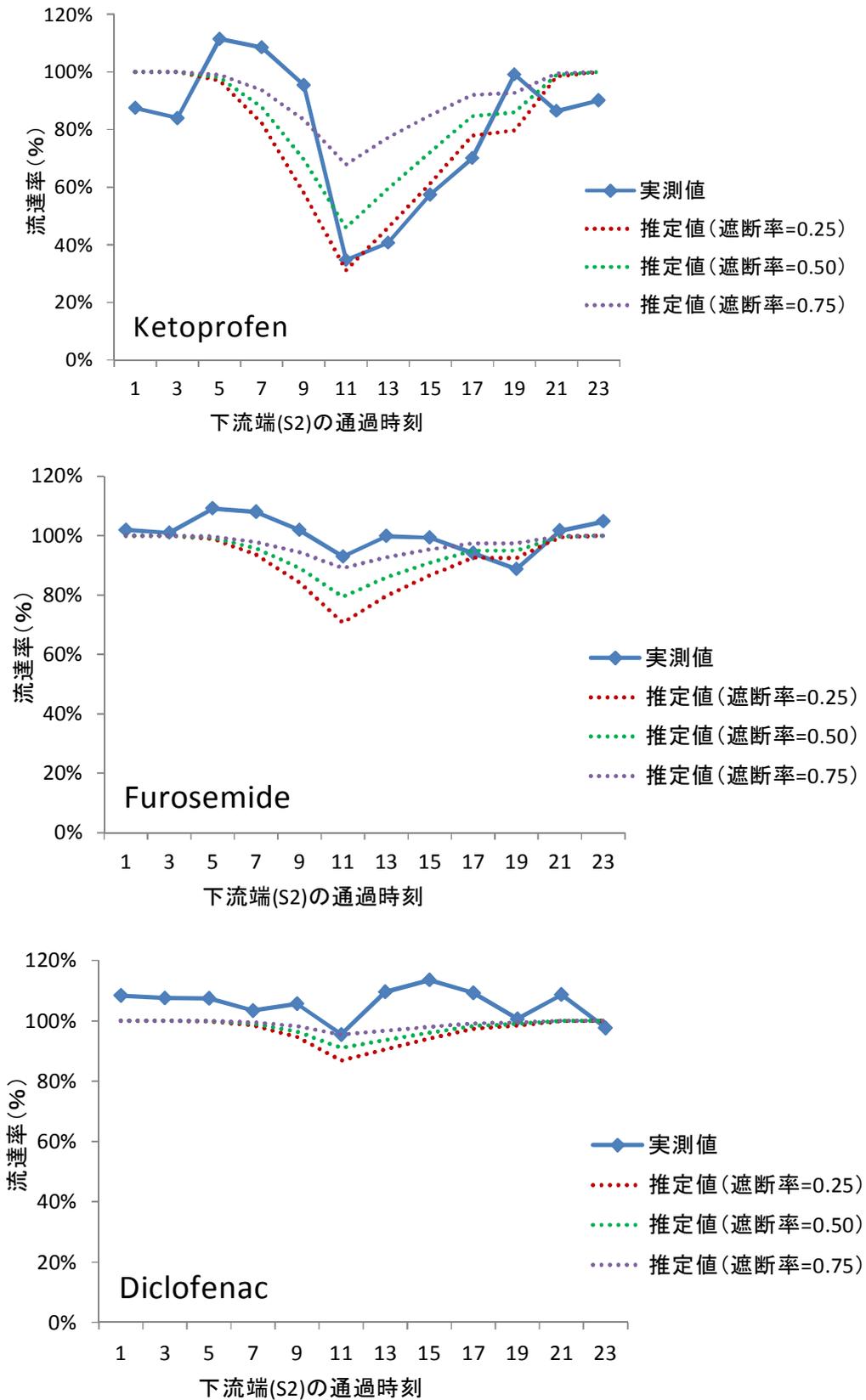


図 7-14 Littlemore 川区間における医薬品類の流達性の日内変動の比較

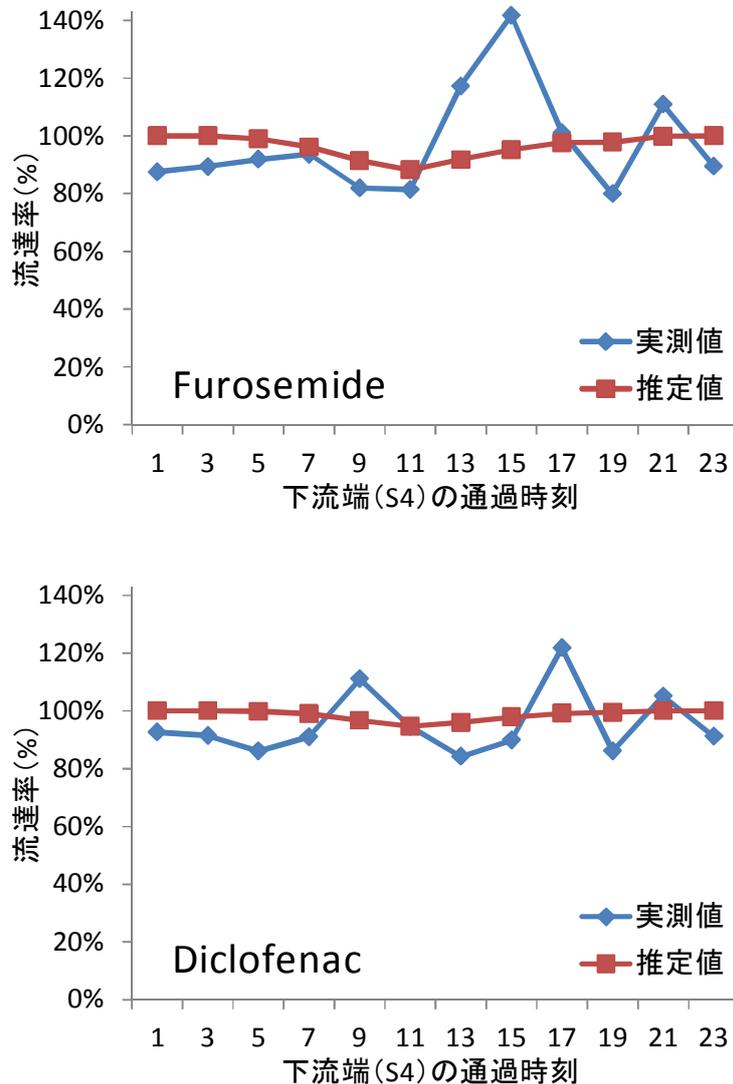


図 7-15 Thames 川区間における医薬品類の流達性の日内変動の比較

7.3 より広大な流域を想定したシミュレーションによる本モデルの必要性評価

桂川区間における感度分析 (6.2) で示したように、光分解の時間的変動が大きい物質、流域ほど、光分解モデルの必要性が高まると考えられる。本研究では、ここまで、比較的負荷源が密に存在している流域を対象としてきたが、本項では、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、光分解の時間的変動の把握を行って本モデルの必要性を評価した。

7.3.1 方法

7.3.1.1 対象物質

対象物質は、光分解モデルの検証に用いた医薬品類の ketoprofen、furosemide、diclofenac

の3物質とした。

7.3.1.2 対象河川区間

本項ではより広大な流域を想定したシミュレーションを行うが、現実に存在する河川を用いるのではなく、いくつかの条件を仮定した仮想河川を用いた。仮想河川の条件を以下に記す。また、仮想河川のイメージ図を図7-16に示す。図7-16に示す河川区間においてモデル計算を行い、流達性を算出した。なお、仮想河川では支川や下水処理場からの途中流入がないため、モデル計算に際して区画の分割は行っていない。

仮想河川の条件①：河川区間の上流端にある負荷源Aを唯一の負荷源とし、支川や下水処理場などからの途中流入はないものとする

仮想河川の条件②：水深、流速、河川水の吸光係数など、全ての濃度決定因子は区間内において均一であり、空間的分布はないものとする

仮想河川の条件③：太陽光強度以外の濃度決定因子は時間的変動がないものとする



図7-16 仮想河川のイメージ図

7.3.1.3 モデルへの入力値

モデルへの入力値を表7-3に示す。より広大な流域を想定し、負荷源Aからの流下時間を6hr、12hr、18hr、24hr、48hrの5通り設定した。また、水深に関しては、0.75m、1.5m、3.0mの3通り設定した。また、河川水の吸光係数には宮前橋における実測値の中央値を用いた。その他の因子に関しては、表6-1に示す確率分布の比較(③)と同様である。なお、仮想河川では流下時間と水深に時間的変動がないこと、流達性で議論を行うことから、流量と負荷源からの排出負荷量に関しては設定を行っていない。

表 7-3 モデルへの入力値

		入力値	分類
量子収率	ϕ	表4-12の平均値	定数値
モル吸光係数	ε	図4-7の平均値	
光分解以外の因子による減衰速度定数	k_i	ゼロ	
UVB強度	UVB	表3-3	確率分布
UVA強度	UVA	表3-2	
流下時間	t	6hr、12hr、18hr、24hr、48hr	定数値
水深	D	0.75m、1.5m、3.0m	
河川水の吸光係数	α	図3-11(宮前橋、中央値)	
その他の因子 (UVBt, UVAt, Ri, Bi, L, I)		3.6で設定した値	

7.3.2 結果

流下時間による医薬品類の流達性の違いを図 7-17 に、水深による furosemide の流達性の違いを図 7-18 に示す。ただし、図 7-17 には、水深を 0.75m としたときの計算結果を示している。まず、図 7-17 より、累積確率の 95%点の流達性が 100%となったのは、夜間のみに区間を流下する場合がある流下時間が 12 時間程度までの区間であることが分かり、このことから、負荷源からの流下時間が 12 時間程度までの比較的負荷源が密に存在する流域の方が、光分解の時間的変動は大きく、本モデルが必要とされることが分かる。また、流下時間が 1 日以上区間では、夜間のみに区間を流下してしまわないため、両端の 5%程度を除くと変動幅はある程度は抑えられるが、太陽光強度の日間変動や季節変動による時間的変動は無視できず、やはり本モデルが必要であると考えられる。また、図 7-18 より、水深を増大させると流達性は上昇するものの、95%点の流達性が 100%となるのは流下時間が 12 時間程度までの区間である点、流下時間が 1 日以上区間においても時間的変動が無視できない点は、同様であることが分かる。

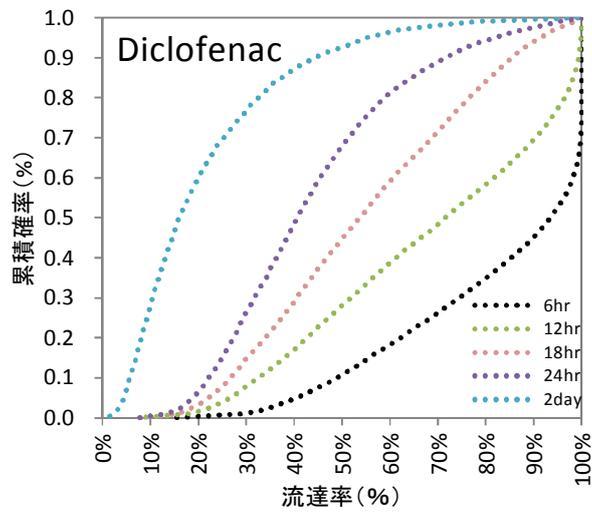
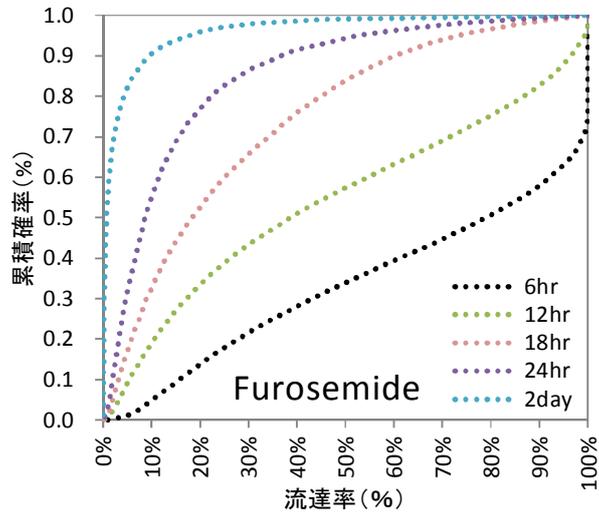
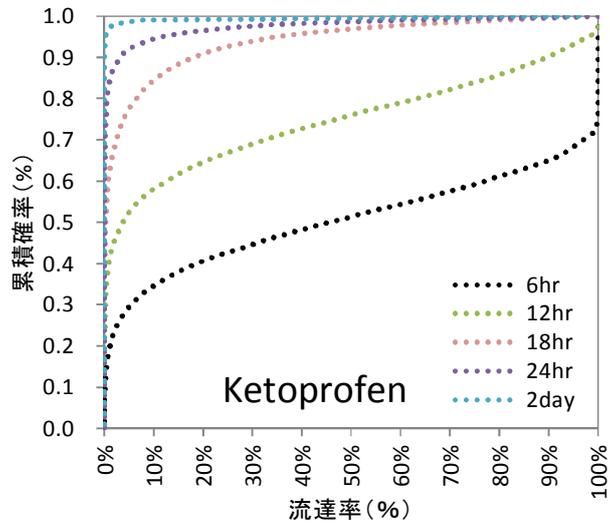


図 7-17 流下時間による医薬品類の流達性の違い (水深=0.75m)

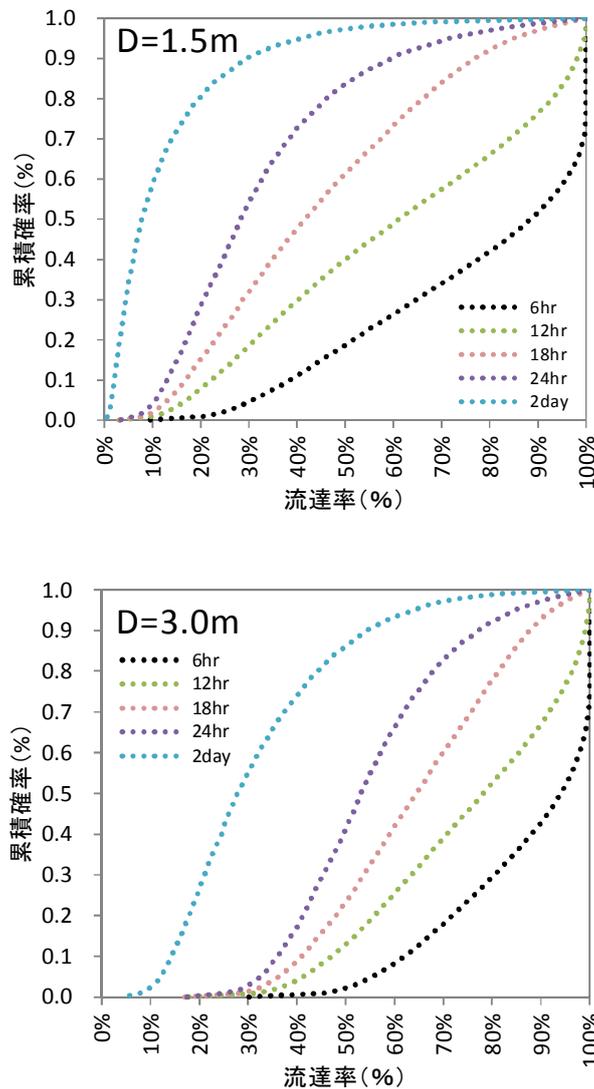


図 7-18 水深による Furosemide の流達性の違い

7.4 まとめ

本章では、第 6 章において桂川区間で検証を行った光分解モデルの国内外の河川への適用性の検討を目的とし、琵琶湖・淀川水系の西高瀬川区間、山科川区間、全区間の 3 区間と、イギリスのテムズ川水系の Thames 川区間と Littlemore 川区間の 2 区間において、現地調査によって得られた流達性（実測値）と、モデル計算によって得られた流達性（推定値）との比較を行った。また、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、光分解の時間的変動の把握を行って本モデルの必要性を評価した。本章で得られた知見を以下にまとめた。

①光分解モデルの国内外の河川への適用性の検討

- 西高瀬川区間では、ketoprofen に関しては、流達性の瞬間値が精度高く推定出来ており、本モデルは適用可能であると考えられたが、furosemide と diclofenac に関しては、実測値とモデル推定値とにある程度の相関は見られるものの、回帰直線の傾きは 1 よりも明らかに小さかった。これは、furosemide と diclofenac が、西高瀬川区間において十分な減衰を示しておらず、不確実性が相対的に大きく影響したためであると考えられた。
- 山科川区間では、平均値での比較となったが、医薬品類 3 物質について、実測値とモデル推定値とに大きな差異はなく、本モデルは適用可能であると考えられた。
- 全区間では、furosemide と diclofenac は希釈効果によって流達性を定量的に評価することが出来なかったが、ketoprofen は流達性の日内変動と瞬間値が精度高く推定出来ており、本モデルは適用可能であると考えられた。
- Littlemore 川区間では、現地調査において、光分解性の高い ketoprofen、吸着性の高い azithromycin、光分解性と吸着性の両方が高い levofloxacin の流達性が 80%から 90%程度のやや低い値を示し、ketoprofen は日中に流達性が減少する傾向を示した。植生による遮光率を 0.50 に設定すると、ketoprofen、furosemide、diclofenac の 3 物質について、実測値とモデル推定値とが良く一致したため、Littlemore 川区間においても本モデルは適用可能であると考えられた。
- Thames 川区間では、吸着性の高い azithromycin、dipyridamole、trimethoprim の 3 物質の流達性が 80%を下回った。Furosemide と diclofenac の流達性の実測値とモデル推定値とに矛盾は見られなかったが、20%以上の減衰は見られず、本モデルの適用可能性を判断することは出来なかった。Thames 川区間において、光分解が生じにくかった要因としては、調査月の多雨による水深の増大、流下時間の短縮、濁質の増加による河川水の吸光係数の上昇が考えられた。なお、ketoprofen はイギリスでの使用量が少なく、流量の多い Thames 川区間では、希釈のために定量的な評価を行うことは出来なかった。

②より広大な流域を想定したシミュレーションによる本モデルの必要性評価

- Ketoprofen、furosemide、diclofenac の 3 物質ともに、累積確率で 95%点の流達性が 100%となったのは、夜間のみに区間を流下する場合がある流下時間が 12 時間程度までの区間であり、このことから、比較的負荷源が密に存在する流域の方が、光分解の時間的変動は大きく、本モデルの必要性が高いと考えられた。
- 流下時間が 1 日以上区間では、夜間のみに区間を流下してしまうことがないため、流達性の変動幅はある程度は抑えられたが、太陽光強度の日間変動や季節変動による時間的変動は無視できず、やはり本モデルが必要であると考えられた。
- 水深を増大させると流達性は上昇するものの、95%点の流達性が 100%となるのは流下時間が 12 時間程度までの区間である点、流下時間が 1 日以上区間においても時間的変動が無視できない点は、同様であった。

このように、本章では、琵琶湖・淀川水系の3区間とイギリスのテムズ川水系の2区間を対象とし、光分解モデルの国内外の河川への適用性の検討を行った。その結果、本モデルは桂川以外の河川へも適用可能であると考えられたが、Littlemore川のような植生による遮断率が無視出来ない河川に対して光分解モデルを適用するには、今後、植生による遮断率を推定する手法を構築する必要があると考えられた。また、本研究では、ここまで、比較的負荷源が密に存在している流域を対象としてきたため、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、本モデルの必要性を評価した。その結果、比較的負荷源が密に存在する流域の方が本モデルの必要性は高いが、負荷源からの流下時間が数日程度の流域においても本モデルは必要であると考えられた。

参考文献

- 1) Nakada, N., Kiri, K., Shinohara, H., Harada, A., Kuroda, K., Takizawa, S., Takada, H., 2008, Evaluation of Pharmaceuticals and Personal Care Products as Water-soluble Molecular Markers of Sewage, *Environ. Sci. Technol.*, **42** (17), 6347-6353.
- 2) Neal, C., R.J. Williams, M. Neal, L.C. Bhardwaj, H. Wickham, M. Harrow, and L.K. Hill The water quality of the River Thames at a rural site downstream of Oxford, *Science of The Total Environment*, 251-252, pp.441-457, 2000.
- 3) Met Office HP
<http://www.metoffice.gov.uk/climate/uk/datasets/> (Accessed: 2012/10/20)
- 4) Clara, M., Strenn, B., Kreuzinger, N., 2004, Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behavior of Carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration, *Water Research*, **38** (4), 947- 954.
- 5) Daneshvar, A., Svanfelt, J., Kronberg L., Prevost, M., Weyhenmeyer, G.A., 2010, Seasonal variations in the occurrence and fate of basic and neutral pharmaceuticals in a Swedish river-lake system, *Chemosphere*, **80** (3), 301-309
- 6) Yamamoto, H., Nakamura, Y., Moriguchi, S., Nakamura, Y., Honda, Y., Tamura, I., Hirata, Y., Hayashi, A., Sekizawa, J., 2009, Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment: Laboratory photolysis, biodegradation, and sorption experiments, *Water Research*, **43** (2), 351-362.
- 7) 畝崎正力, 浦瀬太郎, 2009, 河川環境中の医薬品の分解速度に影響をおよぼす因子, *環境工学研究論文集*, **47**, 413-421
- 8) 花本征也, 2010, 淀川水系における医薬品類の存在実態と水環境中での挙動, *京都大学工学研究科都市環境工学専攻修士論文*
- 9) NHS The Information Centre, UK, Prescription Cost Analysis, England – 2010
<http://www.ic.nhs.uk/pubs/prescostanalysis2010> (Accessed: 2012/10/30)
- 10) Fate, Transport and Transformation Test Guidelines, OPPTS 835.2210, Direct Photolysis Rate in

Water By Sunlight, United States Environmental Protection Agency (USEPA)

11) World Ozone and Ultraviolet Radiation Data Centre (WOUDC) HP

http://www.woudc.org/index_e.html (Accessed: 2012/10/20)

12) Round, C. E., Young, A. R., Fox, K., 1998, A Regionally Applicable Model for Estimating Flow Velocity at Ungauged River Sites in the UK, *Water and Environment Journal*, **12** (6), 402-405

第 8 章 結論

本論文では、ここまで、光分解の時間的変動を考慮した医薬品類の濃度予測手法の開発を目的として、モデル構築、ラボ実験、現地調査、モデル検証、モデル適用性の検討などを行ってきた。本章では、8.1 において本研究で得られた成果を示し、8.2 においては、その中でも特に重要な成果についてまとめ、新規性、有用性を示した。また、8.3 では本研究で得られた成果をもとに、光分解性の高い化学物質のリスク評価手法に関する提言を行った。最後に、8.4 において残された課題、8.5 において将来の展望を示した。

8.1 本研究で得られた成果

本項では、本研究で得られた成果を、1.3 で示した内容ごとにまとめる。

8.1.1 太陽光強度の変動を高時間解像度で組み込んだ流域モデルの構築（内容①）

まず、モデル構造の設定を行った。対象物質は下水道を通る化学物質（down-the-drain chemicals）、対象流域は琵琶湖・淀川水系の中流域とし、対象流域内において、計算対象とする河川網と負荷源を設定し、負荷源や支川の流入地点を目安に、河川網を計 18 個の区画に分割した。また、確率論的モデルの GREAT-ER、光分解速度推定モデルの GCSOLAR、Tixier¹⁾が提唱した実測太陽光強度を考慮した光分解速度推定式を参考にし、区画内における濃度推定式を設定した。既存の確率論的モデルでは、日間変動と日内変動とを区別せずにモンテカルロ法を適用しているために、区画間における太陽光強度の従属性を考慮出来ないことに着目し、本モデルでは 2 重ループを用いて日間変動と日内変動とを区別して評価することで、区画間における太陽光強度の従属性を考慮出来るような計算手順を考案した。モデル計算には Microsoft Excel を用いた。

次に、本モデルの計算に必要な濃度決定因子の設定を行った。まず、地表面における年平均太陽光強度には、40°N における快晴日の理論値を用い、この年平均太陽光強度から、UVB、UVA それぞれの波長領域における光強度を算出し、これを、地表面における年平均 UVB、UVA 強度とした。また、京都市内でモニタリングされている UVB、UVA 強度を入手し、確率分布の設定を行った。UVA、UVB 強度ともに、光強度が中から強程度では、正規分布への適合度は十分に高いと考えられた。なお、UVA 強度では 0 時から 3 時と 20 時から 23 時、UVB 強度では 0 時から 4 時と 19 時から 23 時に関しては、定数値としてゼロを設定した。次に、各流量観測所における観測流量を入手し、確率分布の設定を行った。高流量側の上位数%を除けば、対数正規分布への適合度は高いと考えられた。また、各流量観測所における流速、水深と、対象河川網における 200m 間隔の断面、水深を入手し、各区画における v-Q 式と h-Q 式の設定を行なった。各流量観測所における v-Q 式、h-Q 式に関しては、回帰直線の決定係数が、概ね高い値を示した。また、地表に到達する UVA や UVB の大部分は散乱光であることをもとに、反射率、遮断率、水中透過距離の設定を行った。ま

た、対象流域の 4 地点において吸光係数の測定を行い、測定結果を元に各区画における吸光係数の設定を行った。また、確率分布の設定を行った因子間においてスピアマンの順位相関係数を算出し、相関の程度の把握を行った。UVA 強度の日平均値と各時刻瞬間値との間、日間の UVA 強度、UVA 強度と UVB 強度との間、流量観測所間の流量には有意な相関が見られたが、流量と UVA 強度との間には有意な相関は見られなかった。

8.1.2 医薬品類の光分解性の把握（内容②）

対象とした約 60 物質の医薬品類のうち、28 物質は太陽光照射実験における減衰率が 10% を上回り、キノロン系抗菌剤、テトラサイクリン系抗菌剤、サルファ剤、ketoprofen、furosemide、diclofenac などの医薬品類が高い光分解性を示した。20 物質に対してモル吸光係数と量子収率が把握された。このうち 14 物質は量子収率の変動係数 ($n=3\sim 6$) が 20% を下回っており、また、diclofenac の量子収率が文献値と類似していたことから、本実験により量子収率が精度高く把握されたと考えられた。Ketoprofen、diclofenac、furosemide などの物質は、水温、pH ともに依存性はほとんど見られなかったが、キノロン系抗菌剤やテトラサイクリン系抗菌剤は、水温、pH の上昇に伴って光分解速度が上昇する傾向を示した。ただし、生分解速度と比較すると、光分解速度の水温依存性は大きくないと考えられた。

8.1.3 琵琶湖・淀川水系中流域における医薬品類の排出負荷量の把握（内容③）

対象流域において医薬品類約 60 物質の存在実態と排出負荷量が把握された。水環境中において保存性が高いことが報告されている crotamiton と carbamazepine の支川・上流点からの負荷が 50% 程度であったのに対し、河川流下過程において分解、吸着を受けやすい ketoprofen、furosemide、azithromycin など 9 物質は支川・上流点からの負荷が 5% 未満となっており、支川や対象河川網の上流を流下する過程において減衰していることが示唆された。また、caffeine と theophylline は支川・上流点からの負荷が大きいですが、これは、これら 2 物質の下水処理場における除去率が高く、支川や上流点では、処理レベルの低い浄化槽の排水や、単独浄化槽処理区、汲み取り処理区からの未処理の生活雑排水の影響を受けているためであると考えられた。

日内変動調査によって得られた下水処理場の排出負荷量の変動係数は、全ての物質について 50% を下回っており、日内において下水処理場からの排出負荷量に大きな変動は見られなかったが、bezafibrate や ketoprofen に関しては 16 時から 18 時頃にかけて放流負荷量が減少する傾向を示しており、この要因としては夜間における使用量の低下が考えられた。季節変動調査によって得られた下水処理場の排出負荷量の変動係数は、日内変動調査よりも大きい値を示す傾向が見られたものの、多くの物質では、変動係数が 50% を下回っていた。ただし、caffeine、theophylline、DEET に関しては、変動係数が 100% を上回る高い値を示しており、DEET は夏季において放流負荷量が増大する傾向を示した。DEET に関しては使用量の変動、caffeine と theophylline に関しては除去率の変動が、排出負荷量の季節変動の

要因として考えられた。

8.1.4 琵琶湖・淀川水系中流域における医薬品類の流達性の把握（内容④）

桂川区間、淀川区間、西高瀬川区間、山科川区間の 4 つの河川区間において、医薬品類 20 物質の流達性が把握された。Crotamiton、clofibric acid、sulfamethoxazole など 10 物質程度は、いずれの河川区間においても有意な減衰は見られなかったが、ketoprofen、furosemide、azithromycin など河川区間を流下する過程において速い速度で減衰している物質も存在し、桂川区間では 9 物質、淀川区間では 6 物質、西高瀬川区間では 3 物質、山科川区間では 2 物質が、流達性の中央値が 80%を下回った。これらの物質は、河川流下過程において光分解、生分解、底質への吸着のいずれかの寄与を受けやすいと判断された物質（4.4 参照）であった。吸着性のみが高い 5 物質に関しては、河川間の減衰速度定数に大きな差異はなく、対象流域においては、底質への吸着性に大きな差異がないことが示唆された。また、光分解と底質への吸着の両方の寄与を受けやすい levofloxacin に関しても、河川間の減衰速度定数に大きな差異はなく、底質との相互作用によって、光分解による流達性の時間的変動が打ち消されていることが示唆された。

桂川区間の日内変動調査では、光分解性の高い ketoprofen、furosemide、diclofenac や、吸着性の高い azithromycin、levofloxacin が、流達性に高い変動係数を示した。光分解性の高い ketoprofen、furosemide、diclofenac の 3 物質は、桂川区間において、日中に流達性が急激に低下する傾向を示した。これらの光分解性の高い物質は、桂川区間において、日没後も 24 時頃までは減衰が見られていたことから、ある河川区間を流下する過程において照射される平均太陽光強度には、その流下時間分だけ時間遅れが発生することを示された。また、azithromycin、levofloxacin は、明確な日内変動は示さなかった。西高瀬川区間の季節変動調査では、光分解性の高い ketoprofen、furosemide、diclofenac の流達性が比較的高い変動係数を示したが、明確な季節変動を示しておらず、ketoprofen の流達性の季節変動は太陽光強度の変動に依存していることが示唆された。

光分解性が高い 5 物質と生分解性の高い 1 物質を除いた 14 物質を対象とし、桂川区間、淀川区間における流達性と、ラボ実験で得られた固液分配比との比較を行ったところ、底泥に関しては、固液分配比が大きくなるほど流達性が低くなったが、付着藻類に関しては、固液分配比と流達性との関連性が見られなかった。固液分配比が 1.5 以下の物質では、桂川区間と淀川区間の流下過程において 15%以上の減衰が確認されなかったため、対象流域において底質への吸着の寄与を受けにくいという基準は、固液分配比が 1.5 以下の物質と判断した。

8.1.5 光分解以外の減衰因子の寄与を受けにくい医薬品類の抽出（内容⑤）

まず、琵琶湖淀川水系の 4 河川において、医薬品類の間接光分解は観測されなかった。また、琵琶湖淀川水系の 3 河川について医薬品類の生分解速度定数が把握され、dipyridamole、

acetaminophen、ifenprodil などの物質が高い生分解性を示した。また、微生物量と生分解速度との間にある程度の関連性があることが示唆され、本研究では対象流域における生分解性が時空間的に高くなる部分をとらえられていると考えられた。また、琵琶湖・淀川水系の底泥と付着藻類に対して医薬品類の固液分配比が把握され、キノロン系抗菌剤やマクロライド系抗菌剤などが高い吸着性を示した。また、多くの物質では固液分配比の変動係数 ($n=3\sim 7$) が 20%を下回っており、固液分配比が精度高く算出されていることが示された。

生分解に関しては 47 物質、底質吸着に関しては 33 物質が、対象流域において寄与を受けにくいと判断され、生分解と底質吸着の両方の寄与を受けにくいと判断されたのは 28 物質であり、さらにその中で、量子収率が得られたのは 9 物質であった。この中でも、ketoprofen、furosemide、diclofenac は光分解性が高く、水温依存性や pH 依存性も低いこと、更に、対象流域における存在濃度も高いことから、光分解モデルの検証物質として適していると考えられた。

8.1.6 桂川における光分解モデルの検証（内容⑥）

対象とした医薬品類 3 物質の流達性の日内変動の実測値とモデル推定値との比較により、光分解モデルによって光分解の日内変動を精度高くとらえられていることが示され、また、瞬間値の実測値とモデル推定値との比較により、流達性の瞬間値が精度高く推定出来ることが示された。ただし、ketoprofen に関しては、夜間において、桂川区間の実測値がモデル推定値よりも平均値で 20%程度低い値を示したが、この要因としては、モデル計算において光分解以外の因子による減衰速度定数をゼロと設定しており、過小評価となっていること、ketoprofen は夜間に下水処理場①からの放流負荷量が増加する傾向にあるが、本モデルでは流下方向の物質拡散が考慮されていないことが挙げられた。また、furosemide に関しても、弱いながら類似の傾向を示した。また、対象とした医薬品類 3 物質の流達性の確率分布の実測値とモデル推定値との比較により、モデル計算において濃度決定因子に確率分布や従属性を設定したことによる誤差は小さいことが示された。これらのことから、光分解モデルにより、桂川区間において光分解を確率論的に評価することが可能であると考えられた。

8.1.7 桂川における光分解モデルの感度分析（内容⑦）

流量の時間的変動を排除したシナリオ (S2) と基準シナリオ (S0) とのモデル計算結果が類似していたのに対し、太陽光強度の実測値の時間的変動を排除したシナリオ (S1) と太陽光強度の実測値の時間解像度を 1 日としたシナリオ (S3) は、基準シナリオ (S0) と波形が大きく異なっていた。このことから、光分解の時間的変動を精度高く推定するためには、太陽光強度の時間的変動を、1 時間という高い時間解像度で考慮することが極めて重要であることが示された。また、太陽光強度の時間的変動を排除したシナリオ (S1) と、太陽光強度の時間解像度を 1 日としたシナリオ (S3) では、保存性が高くなる時間帯や、

光分解によって毒性が上昇する物質のリスクが上昇する時間帯をとらえられていなかった。このことから、光分解の時間的変動が正しく評価されていない既存の流域モデルでは、光分解性が高い物質のリスクの上昇をとらえられておらず、リスクの高い部分を過小評価していることが示された。

8.1.8 光分解モデルの国内外の河川への適用性の検討（内容⑧）

まず、琵琶湖・淀川水系の西高瀬川区間では、ketoprofen に関しては、流達性の瞬間値が精度高く推定出来ており、本モデルは適用可能であると考えられたが、furosemide と diclofenac に関しては、実測値とモデル推定値の相関はある程度見られるものの、回帰直線の傾きは1よりも明らかに小さかった。これは、furosemide と diclofenac が西高瀬川区間において十分な減衰を示しておらず、不確実性が相対的に大きく影響したためであると考えられた。また、山科川区間では、平均値での比較となったが、医薬品類 3 物質について、実測値とモデル推定値とに大きな差異はなく、本モデルは適用可能であると考えられた。また、全区間では、furosemide と diclofenac は希釈効果によって流達性を定量的に評価することが出来なかったが、ketoprofen は流達性の日内変動と瞬間値が精度高く推定出来ており、本モデルは適用可能であると考えられた。

次に、イギリスのテムズ川水系に関しては、Littlemore 川区間では、現地調査において、光分解性の高い ketoprofen、吸着性の高い azithromycin、光分解性と吸着性の両方が高い levofloxacin の流達性が 80%から 90%程度のやや低い値を示し、ketoprofen は日中に流達性が減少する傾向を示した。植生による遮光率を 0.50 と設定すると、ketoprofen、furosemide、diclofenac の 3 物質について、実測値とモデル推定値とが比較的良く一致したため、Littlemore 川区間においても光分解モデルは適用可能であると考えられた。ただし、Littlemore 川のような植生による遮断率が無視出来ない河川に対して光分解モデルを適用するには、今後、植生による遮断率を推定する手法を構築する必要があると考えられた。また、Thames 川区間では、吸着性の高い azithromycin、dipyridamole、trimethoprim の 3 物質の流達性が 80%を下回った。Furosemide と diclofenac の流達性の実測値とモデル推定値とに矛盾は見られなかったが、モデル検証に適した物質に 20%以上の減衰は見られず、光分解モデルの適用可能性を判断することは出来なかった。Thames 川区間において、光分解が生じにくかった要因としては、調査月の多雨による水深の増大、流下時間の短縮、濁質の増加による河川水の吸光係数の上昇が考えられた。なお、ketoprofen はイギリスでの使用量が少なく、流量の多い Thames 川区間では、希釈のために定量的な評価を行うことは出来なかった。

このように、光分解モデルは、桂川以外の河川へも適用可能であると考えられたが、国外においては、医薬品類の使用量の違い、降雨の影響、植生による太陽光遮断の影響などにより、限られた物質、区間でしか適用可能性の判断を行うことが出来なかった。

8.1.9 より広大な流域を想定したシミュレーションによる光分解モデルの必要性評価（内容⑨）

Ketoprofen、furosemide、diclofenac の3物質ともに、累積確率で95%点の流達性が100%となったのは、夜間のみに区間を流下する場合がある流下時間が12時間程度までの区間であり、このことから、比較的負荷源が密に存在する流域の方が、光分解の時間的変動は大きく、本モデルの必要性が高いと考えられた。また、流下時間が1日以上区間では、夜間のみに区間を流下してしまわないため、流達性の変動幅はある程度は抑えられたが、太陽光強度の日間変動や季節変動による時間的変動は無視できず、やはり本モデルが必要であると考えられた。また、水深を増大させると流達性は上昇するものの、95%点の流達性が100%となるのは流下時間が12時間程度までの区間である点、流下時間が1日以上区間においても時間的変動が無視できない点は、同様であった。

8.2 特に重要な成果とその新規性、有用性

本項では、本研究で得られた成果の中でも特に重要な成果について、その新規性と有用性を示した。

① 河川流下過程における医薬品類の減衰と光分解に関する実態の把握

これまで、現地調査によって化学物質の減衰を定量的にとらえた事例は少なく、特に、光分解の時間的変動を実証した事例はほとんど見られなかったが、本研究では、現地調査によって医薬品類の流達性の日内変動、日間変動、季節変動を把握し、光分解性の高い医薬品類の流達性が、太陽光強度の変動に伴って日内において大きな変動を示すことを実証しており、高い新規性を有する知見が得られたと考えられる。

② 光分解の時間的変動が考慮可能な確率論的モデルの構築

既存の確率論的モデルは、区画間の計算が独立して行われるため、特徴的な日内変動を示す太陽光強度をモデル計算に組み込むことが出来ず、光分解を確率論的に評価することが出来なかったが、本研究では、2重ループを用いて日内変動と日間変動を区別して評価し、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（光分解モデル）を構築した。2重ループを用いたモンテカルロ法は2次元モンテカルロ法と呼ばれ、環境工学では、変動と不確実性とを区別して評価するために用いられてきた²⁾が、日内変動と日間変動とを区別して評価することに適用した事例は見られず、本研究で構築した光分解モデルは世界で初めての試みであると考えられる。また、本研究では、光分解モデルが、国内外の河川に適用可能であることを実証しており、これは、極めて重要な成果であると考えられる。また、光分解モデルの感度分析により、既存の確率論的モデルでは、光分解性の高い物質のリスクの上昇をとらえられていないことが示され、光分解モデルの有用性が実証された。

8.3 光分解性の高い化学物質のリスク評価手法に関する提言

光分解性の高い物質の水環境中濃度は、時間的変動が大きくなりやすく、特に日内変動が大きくなる傾向があるため、実測値によって流域における濃度の時空間的分布を網羅することは、労力面、コスト面から困難であると考えられる。そこで、安全側に立ったリスク評価を行うため、光分解モデルを用いてリスクが上昇する時間帯を推定し、その時間帯に実測値の取得を行うことで、リスクの上昇を見逃さないようにすることが望ましい。ただし、光分解によって毒性が上昇する物質に関しては、分解生成物も含めて、モデル計算、実測値の取得を行う必要がある。このように、光分解性の高い物質は、保存性が低い物質として軽視するのではなく、保存性が高くなる時間帯の存在可能性、また、光分解によるリスク上昇の可能性を念頭に置き、光分解の時間的変動を考慮したリスク評価を行う必要があると考えられる。なお、本研究では、河川水中濃度の日内変動を把握するにあたり、国土交通省の協力を得て、河川の水質自動観測所に自動採水器を設置したが、夜間において実測値を取得するためには、今後、河川に自動採水器を設置出来るような体制を整える必要があると考えられる。

8.4 残された課題

本研究の目的である、水環境中における化学物質の光分解の確率論的評価手法の確立に関して残された課題を以下に示す。

①河川水の吸光係数の一般化

本研究では、河川水の吸光係数は、実測値の時間的変動が小さかったことから、実測値の中央値を用いてモデル計算を行った。しかし、本研究では十分な実測値を得られておらず、降雨の影響などを含めると、ある程度の時間的変動が生ずると考えられる。従って、河川水の吸光係数に寄与する因子を把握し、一般化を行うことが必要である。

②植生による太陽光の遮断率の推定手法の確立

イギリス、テムズ川流域の Littlemore 川のように、植生による太陽光の遮断率が無視出来ない河川も存在するため、植生による遮断率を推定する手法を確立する必要がある。

③光分解と底質への吸着との相互作用のモデル化

既存研究において、光分解と底質への吸着には相互作用があることが報告されており³⁾、本研究においても、光分解と吸着の両方の影響を受けやすい levofloxacin では、光分解と底質への吸着には相互作用が生じていることが示唆された。従って、吸着性の高い化学物質に対して光分解モデルを適用するためには、光分解と底質吸着との相互作用をモデル化し、光分解モデルに組み込む必要があると考えられる。

④流下方向の物質拡散の光分解モデルへの導入

Ketoprofen は、桂川区間において、夜間の流達性の実測値がモデル推定値よりも平均で20%程度下回ったが、この要因の1つとして、光分解モデルでは流下方向の物質拡散が考慮されていないことが挙げられた。このようなことから、本モデルの推定精度を向上させるため、また、本モデルを様々な流域に適用させるためには、流下方向の物質拡散の導入を検討する必要がある。

⑤様々な流域における光分解モデルの適用性の検討

本研究では、琵琶湖・淀川水系の桂川において光分解モデルの検証を行い、琵琶湖・淀川水系の3つの河川区間とイギリスのテムズ川水系の2つの河川区間において光分解モデルの適用性の検討を行ったが、イギリスのテムズ川水系においては、調査月の多雨の影響もあり、適用性の検討を十分に行うことが出来なかった。従って、特に国外の河川において本モデルの適用性をさらに検討する必要がある。

8.5 将来の展望

8.5.2.1 光分解の分解生成物の濃度予測手法の確立

本研究においてモデル検証物質として扱った ketoprofen など、光分解によって毒性が上昇することが報告されている物質も存在するため、分解生成物の同定、反応分率の把握、分解生成物の分解、吸着性の把握、光分解モデルによる分解生成物の濃度予測、現地調査による分解生成物の存在実態の把握を行い、分解生成物の濃度予測手法を確立することが望まれる。

8.5.2.2 光分解モデルの化学物質以外の水質項目への適用性の検討

本研究では、化学物質を対象として光分解モデルの構築、検証、適用性の検討を行ったが、本研究で構築した光分解モデルは、太陽光が水環境中における生残に最も影響を与えることが報告されている病原微生物⁴⁾や、光合成によって急激に増殖する藻類⁵⁾の水環境中動態にも応用出来ると考えられる。特に、病原微生物は、確率論的モデルを用いた定量的微生物リスク評価手法が確立されており、この手法に光分解モデルを組み込むことで、水環境中動態の把握精度が改善すると考えられるため、ラボ実験や現地調査を行い、本モデルの適用性を検討することが望まれる。

8.5.2.3 化学物質の自然浄化作用のモデル化

本研究では、光分解に焦点を当てたが、水環境中には、光分解以外にも、生分解、底質への吸着、揮発、加水分解など様々な減衰因子が存在するため、これらをモデル化し、本研究で構築した光分解モデルに組み込むことが望まれる。特に、底質への吸着は、本研究で対象とした医薬品類に関しても寄与が大きいことが確認されたため、重要な因子である

と考えられる。

参考文献

- 1) Tixier, C., Singer H. P., Canonica, S., Muller S. R., 2002, Phototransformation of Triclosan in Surface Waters: A Relevant Elimination Process for This Widely Used Biocides Laboratory Studies, Field Measurements, and Modeling, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3482-2489
- 2) 中西準子, 花井荘輔, 蒲生昌志, 吉田喜久雄, 2007, 「リスク評価の知恵袋シリーズ2 不確実性をどう扱うか ―データの外挿と分布―」, 丸善株式会社
- 3) Poiger, T., Buser, H., Muller, M.D., 2001, Photodegradation of the Pharmaceutical Drug Diclofenac in a Lake: Pathway, Field measurements and Mathematical Modeling, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **20** (2), 2.36-2.43
- 4) UK Water Industry Research (UKWIR), Evaluation of T90 Decay Rates for a Range of Microorganisms Indicative of Sewage Contamination: Phase I - A Review of Documented Historical Laboratory-Based Studies and Field Applications, *UKWIR Report*, Ref No: 04/WW/11/9
- 5) 宗宮功, 津野洋, 1999, 「環境水質学」, コロナ社

謝辞

本研究を遂行するにあたり、多大なるご指導、ご助言を賜りました京都大学工学研究科環境質予見分野教授の田中宏明先生に深い感謝の意を表します。私は、学部生から現在の博士後期課程3回生に至るまでの計6年間、環境質予見分野に所属しておりましたので、田中先生には、大変お世話になりました。サブゼミ等で与えて頂いた多くの有意義な情報もさることながら、工学的、環境工学的な視点での物事の考え方について繰り返しご教示頂き、大変感謝しております。ありがとうございました。また、同講師の山下尚之先生にも、6年間、大変お世話になりました。特に、私は初めの4年間は山下先生部屋におりまして、とても思い出深い日々を過ごさせて頂き、研究に関しましても、河川調査、ラボ実験などに関して、多くのご指導、ご助言を頂きました。ありがとうございました。また、同助教の中田典秀先生にも、大変お世話になりました。特に、中田先生は現地調査の経験が豊富であるため、効率が良く正しい調査方法や、医薬品類を用いたデータ解析手法に関しまして、多くのことを学ばせて頂きました。ありがとうございました。環境質管理分野教授の清水芳久先生に関しましても、6年間、隣の研究室の教授の先生として、研究者として多くのことを学ばせて頂きました。また、本論文の副査として、私の研究に対しても様々なご意見を下さり、大変お世話になりました。また、同准教授の松田先生には、研究に対する独特の姿勢を学ばせて頂きました。また、過去に流域圏センターに所属しておられました、地球環境学堂、環境調和型産業論分野教授の藤井滋穂先生には本論文の副査をして頂き、公聴会やその練習では、様々なご意見を下さりました。また、同准教授の田中周平先生には、特に琵琶湖・淀川水系における広域実態調査の際に大変お世話になり、日中環境技術研究講座准教授（前任）の八十島誠先生と日中環境技術研究講座准教授の岡本誠一郎先生には、私が中国深せん市に河川調査に伺った際に大変お世話になりました。皆様、本当にありがとうございました。

流域圏センターのスタッフ、ポスドクの方々にも大変お世話になりました。服部さんには、研究室に関する事務的な作業についてお世話になり、茂呂さんには、卒修論の追い込みの時期などに、素人とは思えないほど美味しい料理を提供して頂きました。また、井原さんには、特に、クレストの資料を作成した際に様々な視点から質問をして頂き、貴重なご意見を頂きました。また、ビマールさんには、医薬品類の分析やイギリスの河川調査で大変お世話になりまして、ユンさんには、研究面以外においても、人生の先輩として、様々なことを学ばせて頂きました。また、日下部さんは、今の私では到底考えられないほど知識の幅が広く、私ももっと多くのことを学ばなければいけないなと意識を高めさせて頂きました。また、実験室の使用方法の話し合いの際に、様々な意見を受けながらも強く頑張っておられた三崎さん、情熱的な性格でゼミ等でも鋭い質問をしておられました松田俊さんは、とても明るそうな性格の西尾さんにも、大変お世話になりました。皆様、本当にありがとうございました。

流域圏センターの学生の方々にも、大変お世話になりました。同学年の楊さん、王さん、何さんとは、主に使用する実験室が微量実験室で同じであったことから、一緒に研究しているという感覚があり、3人とも、休日返上で実験を行うなど、とても熱心に研究をされておりましたので、心強かったです。また、1つ学年が下で、私がM1からD3までの5年間、同じPPCPグループとして研究生活を共にしてきました成宮くんにも、大変お世話になりました。成宮くんは、とてもしっかりとした知識を持っておりましたので、私の不十分な知識を補うために質問をさせて頂いたことが多々ありましたし、また、研究以外の面においても、PPCPグループとして割り当てられた作業などを、積極的にかつ、とても高いクオリティでこなして頂き、とても頼りがいのある後輩でありました。また、D1のソソテとは、学会や奨学金の申請など、共に頑張りまして、サンジュンさんには、同じPPCPグループとして、お世話になりました。また、M2の岩谷さんには、現地調査の際にも、下水処理場への自動採水器の設置などお世話になり、M1の堅川くんには、河川調査を手伝ってもらったとともに2012年度の淀川調査も取り仕切って頂きました。また、M1の佐久間くんには、冬季の日内変動調査において、真冬の凍えるような寒さの中、夜中もレンタカー内に滞在して2時間毎のサンプリングを手伝って頂き、黒瀬さんには、同じPPCPsグループとして、中田先生の研究におけるサンプル処理や消耗品発注等の雑用を引き受けて頂きました。また、4回生の竹内さんには、まだ研究室に配属されて間もない頃に積極的にイギリスの河川調査に参加して手伝って頂き、萩田くんには、2012年夏季の日内変動調査に2日連続で参加して頂き、自動採水器の設置を手伝って頂きました。ここに名前を挙げる事の出来なかった方々にも研究面だけでなく、様々な面でお世話になりました。本当にありがとうございました。

流域圏センターの卒業生の方々にも、大変お世話になりました。奥田さんには、医薬品類の分析方法を丁寧に教えて頂くとともに、実験室の使用法の管理をしっかり行っておられ、私の直属の先輩にあたります杉下さんには、河川調査の方法や、エクセルの解析方法など、様々な技術を教えて頂きました。上門さん、木村さん、国政さんなど、先輩方と過ごした日々は本当に良い思い出です。ありがとうございました。また、私と同期の田中駿くんとは、漫才コンビ「ピアノソナタ」として、M-1グランプリをはじめとした様々な漫才大会に出場いたしまして、未熟な私が作った一風変わったネタを、受け入れて、舞台上で披露してくれたことに、大変感謝しております。また、タケには、一緒に授業を受けた際などに、お世話になり、木戸さんには、授業の際に、車で桂キャンパスまで何度も送って頂き、お世話になりました。また、私の1つ学年下になります、上山くんとは、研究室内外問わず、とても楽しい時間を過ごさせてもらい、西田くんには、私もとても多くのことを頼ませて頂きまして、本当に多くの仕事をこなして頂きました。ありがとうございました。また、寺岡くんには、卒業後も、遠方から私の公聴会に来て頂きまして、大変感謝しております。また、私の2つ学年下になります、川上さんには、私の実験を手伝ってもらい、また、流域圏センターでも大人気でみんなを楽しませて頂きました。また、樋上

くんとは、川上さんの 2 番手争い（もちろん下から）で、切磋琢磨いたしまして、ライバルでしたので、憎むこともありました、恨むこともありました。また、過去に博士課程や PD として流域圏センターに所属しておりました、金さん、ゴパールさんにも、同じ研究グループとして、実験、調査、学会に大変お世話になりました。ここに名前を挙げることの出来なかった方々も含め、皆様、本当にありがとうございました。

当然のことながら、流域圏センター以外の方々にも、本研究を遂行するにあたり、大変お世話になりました。淀川河川事務所の小林様、石井様をはじめとする方々には、河川調査の際に、大変お世話になりました。特に、宮前橋における自動採水器の設置は、本研究の中で最も重要な知見の 1 つとなっております、桂川における日内変動調査を実施するにあたり必要でしたので、設置許可を頂きましたことに、大変感謝しております。京都市上下水道局の勢川様、浅沼様、佐々木様をはじめとする方々には、下水処理場調査、また、流量データの申請の際に、大変お世話になりました。特に、下水処理場の放流口への自動採水器の設置は、上記のように、大変重要な知見につながりましたので、設置を許可して頂きまして、大変感謝しております。また、同様に、下水処理場の放流口への自動採水器の設置を許可して頂きました桂川出張所の茶木様にも、大変感謝しております。また、京都府の一二三様、藤井様をはじめとする方々には、下水処理場調査の際に、大変お世話になりました。特に、京都府の方々には、採水瓶を送付してサンプル採水を行ってもらったので、私共の負担を軽減させることができ、大変助かりました。ありがとうございました。また、京都女子大学の小波先生には、本研究で構築した光分解モデルの最も重要な因子であります、太陽光強度の実測値を提供して頂きまして、大変感謝しております。もし、小波先生が太陽光強度の観測を行っておられなければ、光分解モデルを構築することは出来なかったかもしれません。また、イギリスにあります、CEH のアンドリュー先生、モニカ、ヴァージニーをはじめとする方々にも、河川調査やモデル勉強の際に大変お世話になりました。また、私を特別研究員として採用して下さった日本学生支援機構にも、感謝しております。正直、私が本論文のテーマを発案したのは、日本学生支援機構特別研究員の申請を行う際に、何とかして新しくて有用性のある研究が出来ないかと考えた際でありましたので、特別研究員という制度を設けて頂いたことにも大変感謝しております。

このように、謝辞を書いていると、やはり、多くの人に支えてここまで来られたことを実感できますし、そのことを忘れてはいけなと感じます。これからも、自分の理想を目指しつつも、多くの人と接して、良い影響を与えたり、与えられたりしながら、研究生活を送っていければと考えております。また、様々な良い人々に恵まれたのですが、やはり、最も頼れるところ、最も感謝すべきところは、家族です。一緒に下宿に住んでおりました妹と、実家で温かく見守ってくれました両親に感謝の意を表し、結びの言葉とさせていただきます。ありがとうございました。

2013 年 2 月 13 日