

河川流下過程における医薬品類の底質、SS への収着モデルの構築

京都大学大学院工学研究科附属流域圏総合環境質研究センター 花本 征也

1. はじめに

近年、様々な化学物質が水環境中に存在していることが明らかとなり、ヒトや水生生物に対するリスクが懸念されているため、化学物質の水環境中濃度の推定が必要となっている。しかし、下水処理場などを介して水環境中に排出された化学物質が河川流下過程においてどの程度の減衰を示すのかに関する知見が不足している。そこで、筆者らは、京都市の桂川で現地調査を行い、河川における医薬品類の減衰の実態を把握したところ、検出された医薬品類 20 物質のうち 8 物質が、流下時間 5 時間程度の比較的短い区間で 20~90% 程度減衰していることが明らかとなった¹。減衰した 8 物質のうち、光分解性の高い 3 物質は、Zepp ら³が提案した直接光分解速度の予測モデルにより減衰が精度高く推定出来たため、太陽光による光分解が主な減衰要因であることが示された^{1,3}。残りの 5 物質の減衰は、太陽光による光分解、微生物による生分解、加水分解、大気への揮発のいずれの因子でも説明がつかなかったため、底質や SS への収着の関与が考えられたが、定量的な評価には至っていない。底質中の医薬品類を扱った事例は 2010 年くらいから増加してきたものの⁴⁻⁶、底質への収着速度を推定した事例や、底質への収着が河川での減衰に対してどの程度重要であるのかを評価した事例は見られない。

そこで本研究では、桂川の流下過程における医薬品類の底質への移行量を概算し、河川での減衰に対する底質・SS への収着の重要性を評価することを目的とし、i) 河川水-底質間において医薬品類がどの程度平衡に達しているか（以下、これを平衡到達度合とする）の把握、ii) 河川水から底質への医薬品類の物質移動定数の把握、iii) 河川水-SS 間の医薬品類の分配比の把握、iv) 桂川での減衰に対する底質・SS への収着の寄与の推定を行った。

2. 方法

2.1 対象物質と分析方法

対象物質は抗生物質や解熱鎮痛剤等の医薬品類約 50 物質程度とし、溶存態の医薬品類の分析は既報⁷に従い、固相抽出による前処理を行った後、LC/MS/MS による分析、代替サロゲート法による定量を行った。底質や SS に収着している医薬品類の抽出は、メタノール : MilliQ = 1 : 1 にアンモニアを 0.3% 含めたものを溶媒とし、高速溶媒抽出装置 (DIONEX 社製, ASE-200) を用いて 100°C、2000psi の条件で実施し、抽出液をメタノールの含有割合が 5% 以下となるように超純水で希釈したものを、溶存態と同様の方法で分析した。

2.2 対象とした河川区間

対象河川は琵琶湖・淀川水系の中流域を流下する桂川とし、桂川の下流域にあたる久世橋から宮前橋までの 7.6km の区間を対象（以下、これを桂川区間とする）とした（[図 1](#)）。桂川区間における河川水深は、年平均値で 0.3m から 2.0m の範囲にある。桂川区間には、3 か所の下水処理場と 2 つの支川からの流入があるが、晴天日にはそれ以外に有意な流入箇所は見られない。宮前橋における年平均流量は、28.7m³/s であり、約

30%が下水処理水である。また、桂川区間の流下時間は、年平均値で約5時間である。桂川区間では、下水処理場 T が、医薬品類の主な負荷源となっているが¹⁾、これは、対象流域の流域人口において下水処理場 T の処理人口が大部分を占めるためであると考えられる。

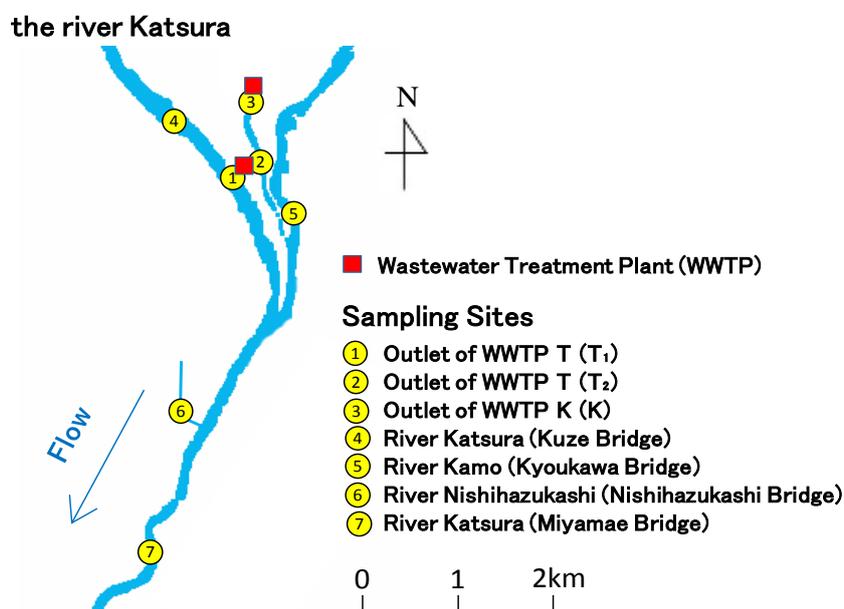


図 1. 調査区間の概要と採水地点¹⁾

2.3 河川水－底質間における医薬品類の平衡到達度合の把握

河川水中と底質中の医薬品類がどの程度平衡に達しているか（平衡到達度合）を明らかにするため、現地調査とラボ実験を行った。桂川の下流域に位置する羽東師橋近傍において、河川水はステンレス製ヤカンを用いて、底質は表層 0-5cm を、ステンレス製スコップを用いて採取した。採取した河川水と底質は実験室に持ち帰り、河川水は孔径 1.0 μ m のガラス繊維ろ紙でろ過、底質はふるいがけ（2mm）を行った後、ガラス瓶にそれぞれ 250ml、25g 入れ、アジ化ナトリウムを 200mg/L となるように添加し、現地調査時に測定した水温と同じ温度に設定し遮光したインキュベータ内で 2 日間、振とうさせた（図 2）。底質との接触前後の河川水中の医薬品類濃度を前述の方法で測定し、接触実験後の（＝平衡後の）医薬品類の河川水中濃度を、接触実験前の（＝現場での）医薬品類の河川水中濃度で除すことで、河川水－底質間における医薬品類の平衡到達度合を算出した（式 1）。平衡到達度合が 1 であれば、現場において河川水と底質が既に平衡に達していたこと、1 より小さければ現場において河川水から底質に移行する推進力があることを意味している。接触実験中は、底質が河川水中を懸濁した状態であり、2 日間で河川水中と底質中の医薬品類がほぼ平衡に到達することは確認している。なお、河川水の pH は、接触実験前後で 0.2 程度の低下は見られたものの大きな変化は見られなかった。また、接触実験中に河川水から底質に医薬品類が移行すると底質中濃度が増加するが、河川水量に対して底質量は十分多いため、接触実験前後における底質中濃度の変化は無視できることを確認している。また、底質を含まないコントロール試験では接触実験前後で河川水中濃度に有意な変化は見られなかった。

このような調査、実験を、2014年7月から2015年6月までの間、月に1~2回程度、計14回実施した。

$$E = \frac{C_{eq}}{C_{fld}} \quad (\text{式 1})$$

ここで、 E =河川水-底質間の医薬品類の平衡到達度合(一)、 C_{eq} =接触実験後の医薬品類の河川水中濃度 (ng/L)、 C_{fld} =接触実験前の医薬品類の河川水中濃度 (ng/L) である。

2.4 河川水から底質への医薬品類の物質移動定数の把握

桂川の羽東師橋近傍において、2015年9月に河川水と底質を採取した。河川水は孔径 $1.0\mu\text{m}$ のガラス繊維ろ紙でろ過、底質はふるいがけ (2mm) を行った後、河川水に医薬品類を $20\mu\text{g/L}$ 、アジ化ナトリウムを 200mg/L 、リン酸緩衝剤を 5mM (pH7.3) とするよう添加した。河川水-底質間の物質移動速度は河川水の流速に依存するため、実験系において水流が必要だが、底質が懸濁すると物質移動速度は大きく変化すると考えられるため、水流や発生した渦による底質の巻き上げは防ぐ必要がある。そこで、渡辺ら⁸の方法を参考に、底質をアルミ製カップに入れてステンレス製容器内で宙吊りにし、下部をマグネティックスターラーで攪拌することで、底質を巻き上げずに水流を作成することとした(図2)。底質上部における水流の流速は、底質の断面平均で 0.06m/s となった。また、河川水-底質間の境膜内の物質移動のみを評価するため、底質内拡散が律速にならないよう、アルミ製カップ内の底質深さは2~3mm程度とした。容器内の河川水は 600ml 、底質は 10g-wet とした。接触開始後、医薬品類の河川水中濃度の経時変化を、平衡に到達するまで、前述の方法で適宜測定し、式2により物質移動定数を決定した。実験は 25°C に設定された実験室内で実施した。なお、実験期間中の回転子の磨耗を防ぐため、回転子にはガラス製のものを用いた。実験は2連で実施した。

$$V \frac{dC}{dt} \cong k_m A (C - C_{eq}) \quad (\text{式 2})$$

ここで、 k_m =物質移動定数 (m/s)、 C =医薬品類の河川水中濃度 (ng/L)、 C_{eq} =平衡後の医薬品類の河川水中濃度 (ng/L)、 V =河川水量 (m^3)、 A =底質表面積 (m^2)、 t =時間 (s) である。

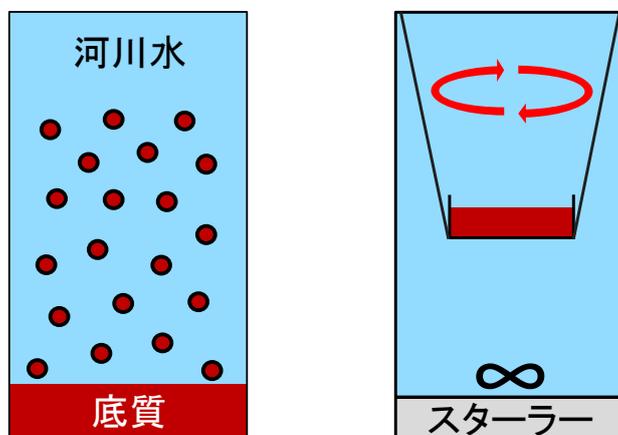


図2 平衡到達度合(左図)と物質移動定数(右図)を把握するための実験系

2.5 河川水－SS 間の医薬品類の分配比の把握

桂川の羽東師橋付近において、河川水を採水し、実験室に持ち帰った後、孔径 1.0 μm のガラス繊維ろ紙でろ過し、河川水中とろ紙上の SS 中に含まれる医薬品類濃度を前述の方法で測定した。SS 中の医薬品類濃度を河川水中濃度で除すことで、河川水－SS 間の医薬品類の分配比を算出した (式 3)。調査は、2014 年 6 月、2014 年 12 月、2015 年 1 月、2015 年 6 月の計 4 回実施した。

$$K_{d_{SS}} = \frac{C_{SS}}{C_w} \times 10^6 \quad (\text{式 3})$$

ここで、 $K_{d_{SS}}$ = 河川水－SS 間の医薬品類の分配比 (L/kg)、 C_{SS} = 医薬品類の SS 中濃度 (ng/mg)、 C_w = 医薬品類の河川水中濃度 (ng/L) である。

2.6 桂川での減衰に対する底質・SS への収着の寄与の推定

筆者らはこれまでに、桂川区間を対象に、主な負荷源 (地点 1、2 : 図 1) と下流点 (地点 7) で 1~2 時間に 1 回、その他の地点で調査日に 2 回採水を行う現地調査を、夏季、冬季 3 日ずつ実施している¹⁾。桂川における医薬品類の減衰速度定数には、この現地調査で得られた 1 次反応速度定数を用いた。

また、底質への収着に由来する桂川区間における減衰 (= 1 - 浄化残率) を、式 4 を解いた式 5 により算出し、式 6 によりこれを 1 次反応速度定数に変換し、これを底質への収着速度定数とした。ただし、本研究では年平均的な収着速度の概算を目的としており、平衡到達度合には、2.3 で示した年間を通した調査の平均値を使用している。また、物質移動定数は水の流速に比例すると考えられる⁹⁾ことから、これに基づき、2.4 で示した実験時の水流の流速 (0.06m/s) と桂川の流速の年平均値 (0.4m/s) との差異から、桂川での物質移動定数を推定し、これを用いて計算を行った。また、桂川区間の流下時間にも年平均値を用いている。

$$\frac{dC}{dt} \cong \frac{k_m}{h} \times (C - C_{eq}) \quad (\text{式 4})$$

$$R_{sed} \cong E + (1 - E) \times e^{-k_m/h \times T} \quad (\text{式 5})$$

$$k_{sed} = -\frac{\ln R_{sed}}{T} \quad (\text{式 6})$$

ここで、 C = 医薬品類の河川水中濃度 (ng/L)、 C_{eq} = 平衡後の医薬品類の河川水中濃度 (ng/L)、 k_m = 桂川区間における医薬品類の物質移動定数 (m/s)、 h = 桂川区間の水深 (m)、 t = 時間 (s)、 R_{sed} = 底質への収着に由来する桂川区間における医薬品類の浄化残率 (-)、 E = 河川水－底質間の医薬品類の平衡到達度合 (-)、 k_{sed} = 医薬品類の底質への収着速度定数、 T = 桂川区間における流下時間 (h) である。

また、河川水中の SS のように収着剤が懸濁した状態では、底質のように堆積した状態と比較して、収着速度は極めて高くなることから、SS への収着は瞬時に生じると仮定し、区間上流端や支川から流入する SS 量、医薬品類の河川水中濃度、河川水－SS 間の医薬品類の分配比を考慮して、SS への収着に由来する桂川区間における減衰を算出した。底質への収着と同様に、これを 1 次反応速度定数に変換したものを SS への収着速度定数とした。ただし、底質への収着と同様、本研究では年平均的な収着速度の概算を目的としていることから、各パラメータには測定値の平均値を用いている。また、区間上流端や支川から流入する SS 中の医薬品類濃度は測定していないが、河川水中濃度が低く無視できると考えられることから、ゼロとして計算している。

これらの方法で得られた底質・SS への収着速度定数を、現地調査で得られた減衰速度定数と比較することで、底質・SS への収着の寄与を概算した。

3. 結果

3.1 河川水ー底質間における医薬品類の平衡到達度合

河川水ー底質間における医薬品類の平衡到達度合を **図 3** に示す。サルファ剤の sulfamethoxazole や sulfapyridine など、定量された 20 物質のうち 13 物質は平衡到達度合の平均値が 0.80 と 1.20 の間にあり、河川水と底質間がほとんど平衡から逸脱していないが、残り 7 物質は、河川水から底質に移行する推進力があることが示された。特に、マクロライド系抗菌剤の azithromycin やキノロン系抗菌剤の levofloxacin などの底質への収着性の高い医薬品類 **1** は、平衡到達度合が定常的に低く、常に河川水から底質に移行する高い推進力を有していることが示された。桂川区間では、下水処理場 T の医薬品類の負荷量が大きく、区間より上流では医薬品類の濃度は低いため、降雨時に区間の上流から運搬された底質や河岸の土砂が区間内に堆積すると、区間内の底質中濃度が大幅に低下、すなわち、河川水から底質に移行する推進力が大幅に上昇すると考えられる。底質への収着性の高い物質は、河川水と底質が平衡に達するのに時間を要するため、定常的に河川水と底質が非平衡になっていると考えられる。

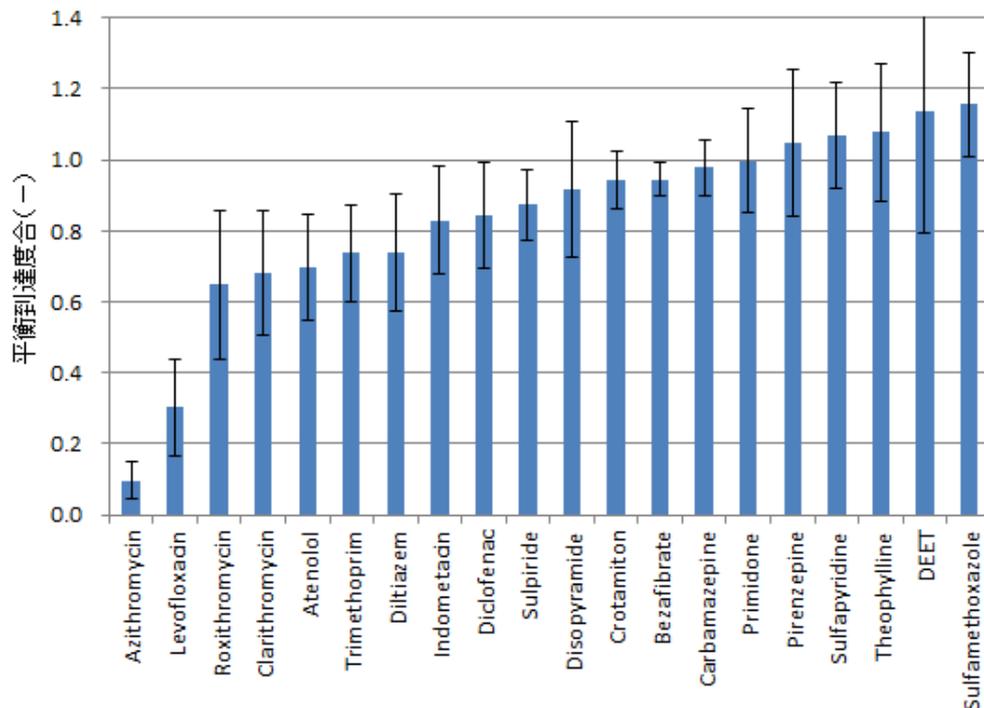


図 3 桂川の河川水ー底質間における医薬品類の平衡到達度合

3.2 河川水から底質への医薬品類の物質移動定数

マクロライド系抗菌剤の azithromycin と clarithromycin、キノロン系抗菌剤の levofloxacin について、物質移動定数の実験における河川水中濃度の経時変化を **図 4** に示す。平衡に達するにあたり 20 日程度を要しており、他の医薬品類も同様であった。次に、得られた物質移動定数を **図 5** に示す。医薬品類の物質移動定数は 10^{-6} オーダーであり、オーダーとしては他物質の報告値 **8,10,11** と類似であった。

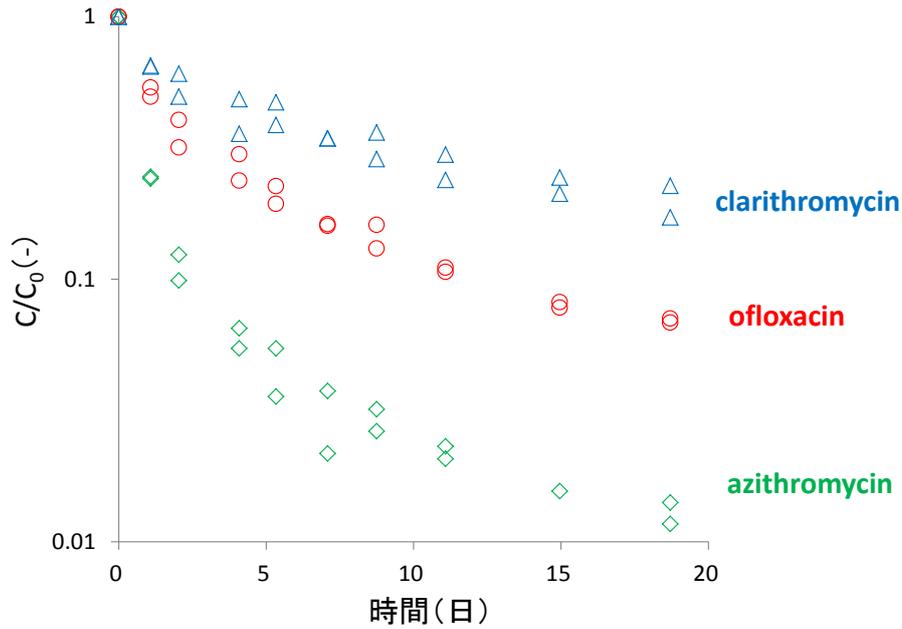


図 4 物質移動定数を把握するための実験における医薬品類の河川水中濃度の経時変化

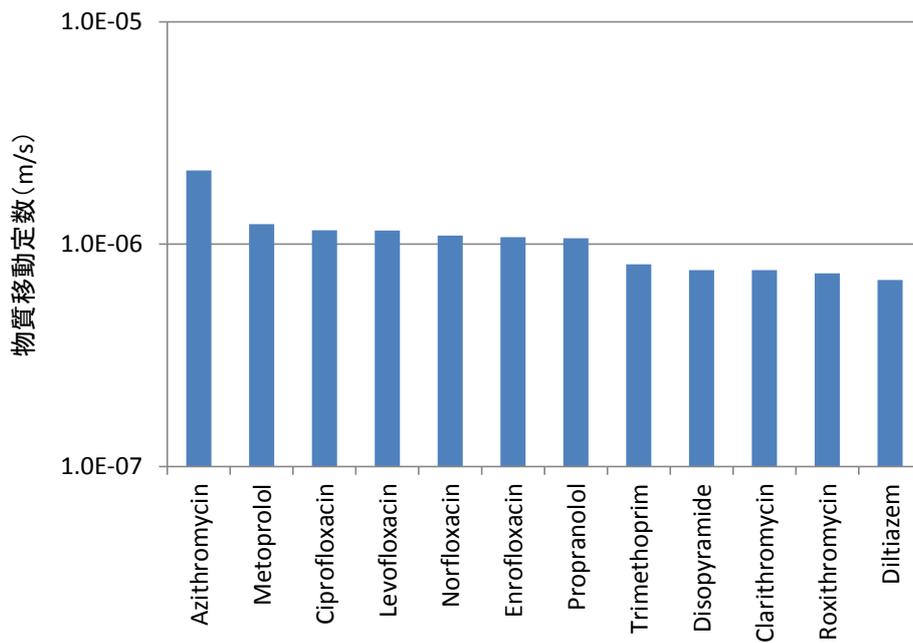


図 5 医薬品類の物質移動定数

3.3 河川水-SS間の医薬品類の分配比

マクロライド系抗菌剤の azithromycin、clarithromycin、roxithromycin、キノロン系抗菌剤の levofloxacin について、河川水-SS間の医薬品類の分配比を [図 6](#) に示す。他の医薬品類は、河川水中もしくは SS 中濃度が低く定量できなかった。既往研究で得られた桂川の河川水-底質間の分配比 [12](#) と比較すると、河川水-SS間の分配比は高い値を示しているが、これは、底質よりも SSの方が、粒径が小さく、同じ重量当たりの表面積が大きいためであると考えられる。

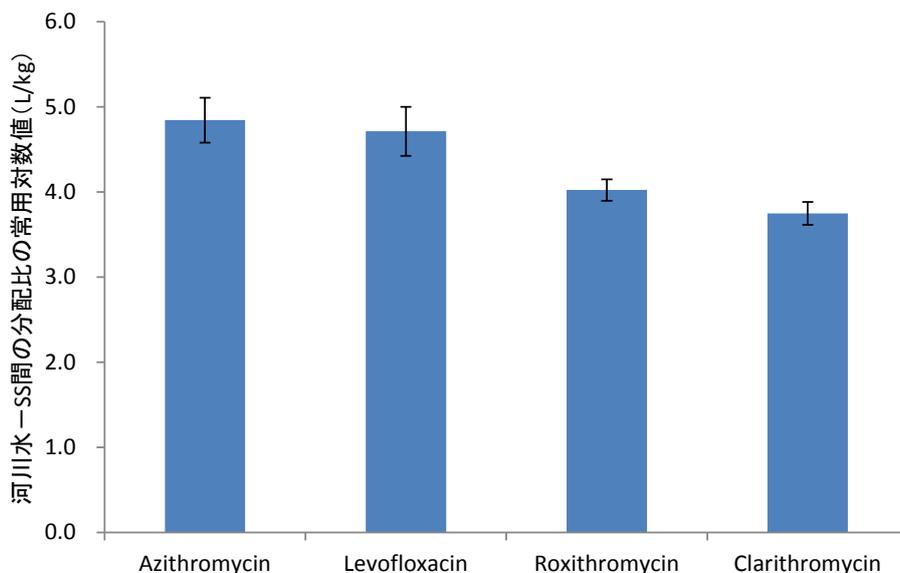


図 6 河川水-SS 間の医薬品類の分配比

2.7 桂川での減衰に対する底質・SS への収着の寄与の推定

桂川における医薬品類の減衰速度定数（中央値）は、高い物質から順に、azithromycin (0.31 h^{-1})、levofloxacin (0.27 h^{-1})、ketoprofen (0.16 h^{-1})、disopyramide (0.084 h^{-1})、furosemide (0.058 h^{-1})、trimethoprim (0.050 h^{-1})、roxithromycin (0.048 h^{-1})、diclofenac (0.035 h^{-1}) であり、この 8 物質が中央値で 0.035 h^{-1} を上回っていた¹。前述の通り、筆者らのこれまでの研究により、ketoprofen、furosemide、diclofenac の 3 物質の減衰は、太陽光による直接光分解で概ね説明が付き、levofloxacin の減衰にも直接光分解が 10% 程度寄与していることが明らかとなっていた¹。これに加え、本研究により、azithromycin、levofloxacin、roxithromycin の 3 物質の減衰には、底質への収着が順に 30%、14%、24% 寄与しており、SS への収着が順に 34%、25%、29% 寄与していることが明らかとなった。このように、これら 3 物質の減衰には、底質・SS への収着が大きく寄与していることが定量的に示された。特に、これまで、減衰に対する底質への収着の重要性を示した研究例はなかったが、本研究により、今後底質への収着をより詳細に検討する必要性が示された。

しかし、これら 3 物質について、光分解、生分解、加水分解、揮発、底質・SS への収着の寄与を合計しても現場で観測された減衰は 50%～70% 程度しか説明がつかなかった。^{2.3} により、収着性の高い医薬品類は河川水-底質間が定常的に非平衡になっていることが明らかとなったが、ここでは、巻き上げられた底質への医薬品類の収着は考慮出来ていない。底質が巻き上げられて懸濁状態になると、収着速度が大幅に上昇するため、これが減衰に寄与している可能性が考えられる。今後、水理学的情報を用いて桂川区間における底質の動態を予測し、巻き上げられた底質への収着の寄与を推定する必要がある。また、平衡到達度合は年間を通じた調査の結果を用いており、物質移動定数も流速の年平均値を用いて計算しているのに対し、現場での減衰は夏季・冬季 3 日ずつの調査結果であるため、現場での減衰が年間の変動をとらえられていない可能性も考えられる。また、disopyramide と trimethoprim にも、底質・SS への収着が合計で 10% から 20% 程度しか寄与しておらず、底質の巻き上げも含めて今後減衰要因を検討する必要がある。

4. まとめと今後の課題

筆者らのこれまでの研究では、抗生物質数種の桂川での減衰に対し、底質への収着が重要な役割を果たしていることが示唆されていたが、これまで、河川での化学物質の減衰に対して底質への収着がどの程度重要であるかを定量的に示した研究例はなかった。そこで、本研究では、桂川での医薬品類の減衰に対する底質・SS への収着の重要性を定量的に評価することを目的に研究を実施し、以下のことを明らかにした。

- ・ 医薬品類 20 物質のうち 13 物質は河川水と底質間がほとんど平衡から逸脱していなかったが、残り 7 物質は、河川水から底質に移行する推進力があることが示された。
- ・ マクロライド系抗菌剤の azithromycin やキノロン系抗菌剤の levofloxacin などの底質への収着性の高い医薬品類は、定常的に河川水から底質に移行する高い推進力を有していることが示され、その要因には、雨天時の底質交換が考えられた。
- ・ 医薬品類の物質移動定数は 10^{-6} オーダーであり、オーダーとしては他物質の報告値と類似であった。
- ・ 収着性の高い医薬品類 4 物質について、河川水-SS 間の医薬品類の分配比が定量された。
- ・ Azithromycin、levofloxacin、roxithromycin の 3 物質の減衰には、底質への収着が順に 30%、14%、24% 寄与しており、SS への収着が順に 34%、25%、29% 寄与していることが明らかとなり、底質・SS への収着の重要性が定量的に示された。
- ・ Azithromycin、levofloxacin、roxithromycin、disopyramide、trimethoprim について、光分解、生分解、加水分解、揮発、底質・SS への収着の寄与を合計しても現場で観測された減衰は 50%~70%程度しか説明がつかず、乖離の要因としては、巻き上げられた底質への収着や、現場での減衰が年間の変動をとらえられていないことが考えられた。

このように、これまで、減衰に対する底質への収着の重要性を示した研究例はなかったが、本研究により、今後底質への収着をより詳細に検討する必要性が示された。今後は、現場での減衰とラボで得られた減衰因子の総和との乖離の要因を検討するとともに、水理学的情報を用いて雨天時の底質交換を考慮することで平衡到達度合の時間的変動を予測し、これを用いて最終的には河川流下過程における医薬品類の底質への収着のモデル化を行う予定である。

参考文献

- (1) Hanamoto, S.; Nakada, N.; Yamashita, N.; Tanaka, H. Modeling the Photochemical Attenuation of Down-the-Drain Chemicals during River Transport by Stochastic Methods and Field Measurements of Pharmaceuticals and Personal Care Products. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, 47, 13571-13577.
- (2) Zepp, R.; Cline, D. Rates of direct photolysis in aquatic environment. *Environ. Sci. Technol.* **1977**, 11 (4), 359-366.
- (3) Hanamoto, S., Kawakami, T., Nakada, N., Yamashita, N., Tanaka, H. Evaluation of the photolysis of pharmaceuticals within a river by 2-year field observations and toxicity changes by sunlight, *Environ. Sci.: Processes Impacts*, **2014**, 16, 2796-2803
- (4) Blair BD, Crago JP, Hedman CJ, Klaper RD. Pharmaceuticals and personal care products

- found in the Great Lakes above concentrations of environmental concern. *Chemosphere* **2013**;93:2116–23.
- (5) Long, E.R., Dutch, M., Weakland, S., Chandramouli, B., Benskin, J.P. Quantification of pharmaceuticals, personal care products, and perfluoroalkyl substances in the marine sediments of Puget Sound, Washington, USA. *Environ. Toxicol. Chem.* **2013**, 32 (8), 1701-1710.
- (6) Feitosa-Felizzola J, Chiron S. Occurrence and distribution of selected antibiotics in a small Mediterranean stream (Arc river, Southern France). *J Hydrol* **2009**;364:50–7.
- (7) Narumiya, M.; Nakada, N.; Yamashita, N.; Tanaka, H. Phase distribution and removal of pharmaceuticals and personal care products during anaerobic sludge digestion. *J. Hazard. Mater.* **2013**, 260, 305–312
- (8) 渡辺 信久, 酒井 伸一, 高月 紘, 水—底質系におけるブチルスズの動態と環境運命, *水環境学会誌*, **1992**, 15, 672–682
- (9) 中村由行, 御子神学, H.G.ステファン, 閉鎖性水域における底質の酸素消費速度—流れの影響のモデル化—, *海岸工学論文集*, **1993**, 40, 986–990
- (10) Van Raaphorst, W. and Brinckman, A.G. The calculation of transport coefficients of phosphate and calcium fluxes across the sediment-water interface, from experiments with undisturbed sediment cores, *Wat. Sci. Technol.*, **1985**, 17, 941-951
- (11) Watanabe, N., Sato, E., and Y. Ose. Adsorption and Desorption of Polydimethylsiloxane, Cadmium Nitrate, Copper Sulfate, Nickel Sulfate and Zinc Nitrate by River Surface Sediments, *Sci. Total Environ.*, **1985**, 41, 153-161
- (12) 琵琶湖・淀川水質保全機構, 平成 26 年度水質保全研究助成, 成果報告書, 現地調査と数理モデルとに基づく河川流下過程における化学物質と病原微生物の減衰に関する研究, http://www.byq.or.jp/josei/h26/seikahoukokusyo/09_seikahoukoku_hanamoto.pdf (access: 2016/3/28)