



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

背景

医薬品類: 医薬品・手洗い石鹸・虫よけ剤等
⇒ 水生生物・ヒトへの影響、薬剤耐性菌発生の懸念

光分解 生分解
揮発 加水分解
底質・SSへの収着

河川での減衰: ①濃度予測→リスク評価、②水質浄化への活用

これまでの研究^{1,2} 桂川の流下過程において(流下時間≒5hr)
医薬品類20物質中、下記8物質が**20%以上減衰**

抗生物質: azithromycin, ofloxacin, roxithromycin, trimethprim
解熱鎮痛剤: ketoprofen, diclofenac **その他:** furosemide, disopiramide

底質・SSへの収着が示唆されるが定量的評価には至っていない

1) Hanamoto et al. Environ. Sci. Technol. 2013 2) Hanamoto et al. Environ. Sci.: Processes Impacts, 2014

2

目的

桂川における医薬品類の減衰に対する
底質・SSへの収着の寄与の把握

内容

- ① 河川水ー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(平衡到達度合)の把握
- ② 河川水から底質への医薬品類の物質移動定数の把握
- ③ 桂川での減衰に対する底質・SSへの収着の寄与推定



3

対象物質と分析方法

●**対象物質:** 医薬品類**57物質**

抗生物質: マクロライド系 (clarithromycin, azithromycin)
キノロン系 (ciprofloxacin, ofloxacin)
サルファ剤 (sulfamethaxazole, sulfapyridine) etc.

解熱鎮痛剤: ketoprofen, diclofenac, acetaminophen etc.
不整脈用剤: atenolol, metoprolol, disopyramide etc.

高脂血症用剤: bezafibrate, clofibrac acid
その他: carbamazepine, crotamiton, furosemide, caffeine, DEET etc.

●**分析方法:**

河川水 ろ過(GF/B: 1μm) → 固相抽出 → LC/MS/MS

底質・SS 高速溶媒抽出(メタノール+水+アンモニア: pH11)
により溶存態へ移行

定量方法: 代替サロゲート法 (成宮ら, 2010)

4

対象河川の概要

- **対象河川:** 桂川(京都府を流れる都市河川)
- **対象区間:** 下流域(久世橋ー宮前橋)
- **距離・流下時間:** 7.6km・5hr程度
- **流量:** 28.7 m³/s(宮前橋)
- **下水処理水:** 30%程度(宮前橋)
- **SS:** 5mg/L程度(宮前橋)



5

目的

桂川における医薬品類の減衰に対する
底質・SSへの収着の寄与の把握

内容

- ① 河川水ー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(平衡到達度合)の把握
- ② 河川水から底質への医薬品類の物質移動定数の把握
- ③ 桂川での減衰に対する底質・SSへの収着の寄与推定



6

【方法】河川水-底質間の医薬品類の平衡到達度合の把握

試料: 桂川(羽東師橋付近)の河川水、底質(表層: 0-5cm)
実験方法: 現場で採取した河川水と底質をインキュベーター内で接触させる

- ろ過: 1 μ m, GF/B
- NaN₃ (200mg/L)
- 水温: 現場の河川水 \pm 3 $^{\circ}$ C
- 遮光、攪拌、2日間

分析対象: 河川水(接触前、平衡後)
水質変化等: pH変化 \pm 0.2、コントロールで減衰なし
実験日: 2014年7月~2015年6月 (n=14)

ガラス瓶
 河川水
 底質

平衡到達度合(-) = $\frac{\text{河川水中濃度(接触後)}^*}{\text{河川水中濃度(接触前)}}$

(例) 平衡到達度合=1のとき、現場で既に平衡に達している
 平衡到達度合=0.3のとき、現場では平衡に対して30%しか到達していない

*接触中の底質中濃度の変化が無視出来ることは確認済み

7

【結果】河川水-底質間の医薬品類の平衡到達度合の把握

平衡到達度合(-)

平衡

非平衡

clarithromycin
 roxithromycin

雨天時の底質交換が影響か

ofloxacin
 azithromycin

低い 収着性 高い

1) 花本ら、水環境学会、2013

8

目的

桂川における医薬品類の減衰に対する
 底質・SSへの収着の寄与の把握

内容

- 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(平衡到達度合)の把握
- 河川水から底質への医薬品類の物質移動定数の把握
- 桂川での減衰に対する底質・SSへの収着の寄与と推定

9

【方法】河川水から底質への医薬品類の物質移動定数の把握

試料: 桂川(羽東師橋付近)の河川水、底質(表層: 0-5cm)
実験方法: 現場で採取した河川水と底質を下の容器内で接触させる

- ろ過(1 μ m, GF/B)
- NaN₃ (200mg/L)
- 水温(25 \pm 2 $^{\circ}$ C)
- pH調整(pH7.0)
- 医薬品類添加 (initial: 20 μ g/L)

分析対象: 河川水(0-20 days: 適宜採水)
実験日: 2015年9月

底質上部の平均流速
 →桂川での流速(\approx 0.4 m/s)の1/7程度

流速: 0.06m/s

ステンレスワイヤ
 アルミカップ
 底質巻上なし
 底質内拡散なし
 スターラー

物質移動定数 k_m ⁽¹⁾
 $V \frac{dC}{dt} \approx A k_m (C - C_{eq})$

1) Jorgensen and Bendricchio, 2001 10

【結果】河川水から底質への医薬品類の物質移動定数の把握

物質移動定数 k_m
 $\frac{dC}{dt} = k_m (C - C_{eq})$

clarithromycin
 $k_m = 0.34 \text{ h}^{-1}$

ofloxacin
 $k_m = 0.51 \text{ h}^{-1}$

azithromycin
 $k_m = 0.95 \text{ d}^{-1}$

11

目的

桂川における医薬品類の減衰に対する
 底質・SSへの収着の寄与の把握

内容

- 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(平衡到達度合)の把握
- 河川水から底質への医薬品類の物質移動定数の把握
- 桂川での減衰に対する底質・SSへの収着の寄与と推定

12

【方法】 桂川での減衰に対する底質・SSへの収着の寄与推定

① 桂川での減衰 (Hanamoto et al. 2013)
 採水地点: 下水処理水・河川水 調査日: 夏季3日、冬季3日
 減衰の評価方法: 対象区間における減衰速度定数(1次反応)

② 底質への収着

$$\frac{dC}{dt} = k_m \times (C - C_{eq})$$
 底質への収着速度 ← $\frac{dC}{dt}$ ← 物質移動定数 ← k_m ← 平衡到達度合より推定
 k_m と流速が比例する(中村ら, 1993)として桂川の k_m を推定

③ SSへの収着

$$SSへの収着量 = K_{d_{ss}} \times C \times SS_{in}$$
 SSへの収着平衡定数(実測) ← $K_{d_{ss}}$ ← 対象区間に流入するSS負荷量
 速度に変換(1次反応)
 仮定1: SSへは瞬時に収着する 仮定2: SS_{in} 中の医薬品類濃度は無視出来る

13

まとめ

① 河川水-底質間の医薬品類の平衡到達度合の把握
 → azithromycin等の収着性の高い医薬品類は河川水と底質が**平衡に達していない**ことが明らかとなった

② 河川水から底質への医薬品類の物質移動定数の把握
 → 物質移動定数が算出された(例: azithromycin $0.95d^{-1}$)

③ 桂川での減衰に対する底質・SSへの収着の寄与推定
 → azithromycin等の抗生物質の減衰には**収着の寄与が大きい**
 → SSだけでなく**底質への収着**の寄与が大きい

本研究では、これまで定量的な議論が少なかった河川流下中における底質への収着を定量的に評価しいくつかの抗生物質に対してその重要性を明らかにした

今後は、平衡到達度合などに影響する因子を明らかにし医薬品類に対して底質への収着速度を予測出来るモデルを構築する

14

