

(22) 都市河川における医薬品類の減衰

花本征也*・中田典秀・山下尚之・田中宏明

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

(〒520-0811 滋賀県大津市由美浜1-2)

* E-mail: hanamoto@biwa.eqc.kyoto-u.ac.jp

現在、下水処理水の再利用量は数%であるが、実際には河川などを経由した非意図的かつ間接的な再利用がなされている。下水処理水の間接的な再利用を積極的かつ効果的に推し進めるためには、残留する有害化学物質に対する河川の水質変換機能を把握することが必要となる。本研究では、近年水環境中での残留が問題視されている医薬品類を対象とし、現地調査により河川流下過程における濃度減衰速度を把握した。35物質の医薬品類に対して濃度減衰速度定数 k が算出され、そのうち、ketoprofen ($k=1.35[h^{-1}]$), furosemide ($k=0.51[h^{-1}]$), ciprofloxacin ($k=0.48[h^{-1}]$)では濃度減衰速度定数が比較的高い値を示した。また、ketoprofen, furosemide, diclofenacは、濃度減衰速度定数と太陽光強度UVBとの間に正の相関が得られ、濃度減衰の要因として太陽光による光分解が示唆された。

Key Words : unintentional water reuse, reclaimed water, PPCPs, river, attenuation, photolysis

1. 背景と目的

世界的な水不足から、下水処理水を水資源として利用することに対する関心が高まっている¹⁾。下水処理水の水資源としての利用には、高度処理によって水質を向上させ下水処理水を直接利用する方法(直接的な利用)があるが、エネルギーやコストがかかる、下水処理水を直接利用することに対して使用者側に抵抗がある、などの欠点がある。そこで、下水処理水を一旦河川に放流し、下流部でその河川水を利用する方法(間接的な利用)に対する関心も高まってきた²⁾。これは、例えば淀川水系においては、上流域に位置する京都市や滋賀県で下水処理水を河川に放流し、下流域に位置する大阪府で河川水を利用しているように、非意図的には既に取られている方法である。しかし、今後、間接的な利用を取り入れた水循環社会を計画、設計する際には、間接的な利用に関する定量的な知見が必要となる。

下水処理水の間接的な利用を行う際には、河川水による希釈と河川流下過程における濃度変化が生じる。従って、間接的な利用を定量的に評価するためには、河川の流量と水質変換機能に関する定量的な知見が必要となる。河川流量に関しては、蒸発散量や降水量などのデータを用いた河川流量を推定する研究手法³⁾が確立されているし、国内の主要一級河川には国交省による流量観測データも存在する。しかし、河川の水質変換機能に関しては、

BODやCODの総括的指標に対する知見は概ね得られている⁴⁾ものの、医薬品等の化学物質に対する知見が不足している。

医薬品や日用品由来の化学物質(以下、医薬品類とする)が下水処理水中に存在することが報告されている⁵⁾が、医薬品類は生理活性があり微量で特異的に作用することから、低濃度の慢性的な曝露によってヒトや生物に何らかの影響を与える可能性が懸念されるため、下水処理水を間接的に利用する際に残留していることは望ましくない。従って、下水処理水を間接的に利用するにあたり、医薬品類の河川流下過程における濃度減衰メカニズムの解明が必要となる。

河川流下過程における濃度減衰メカニズムを解明するためには、各濃度減衰因子の反応速度と各濃度減衰因子の寄与が足し合わされた実際の濃度減衰速度とを個別に把握することが必要である。医薬品類に関しては、実験により各濃度減衰因子の反応速度を把握した研究事例は増えてきている⁶⁾⁷⁾ものの、現地調査により実際の濃度減衰速度を把握した研究事例は未だ少ない²⁹⁾。著者らは、淀川水系の広域を対象とし、現地調査により医薬品類の濃度減衰速度定数を算出した¹⁰⁾。しかし、検出濃度が低かったこと、採水において流下時間が考慮されていなかったこと、調査回数が少なかったことなどが濃度減衰速度の算出に大きく影響を及ぼすことが明らかとなった。

そこで本研究では、医薬品類の河川流下過程における

濃度減衰メカニズムを解明することを最終目的とし、本稿では、現地調査により医薬品類の濃度減衰速度をより精度高く算出する。現地調査は、淀川水系の中でも医薬品類が高い濃度で検出されている西高瀬川¹⁰⁾を対象とし、流下時間を考慮し、複数回調査を行った。また、濃度減衰に寄与するパラメータについて考察を行うため、調査時の水質、気象条件を把握した。本稿の目的をまとめると以下のようになる。

- 1) 現地調査による医薬品類の濃度減衰速度の把握
- 2) 濃度減衰に寄与する水質、気象条件の把握

2. 方法

(1) 対象とした医薬品類とその分析方法

本研究では、国内外で検出が報告されている医薬品類を網羅的にピックアップし、その中で標準物質が入手できるか、あるいは測定が可能であるかによって総数53物質を選別した。その一覧を表1に示す。

分析用の試料は、ステンレスバケツを用いてスポット採水し、アスコルビン酸を添加した遮光瓶に保存し、4℃で保冷しながら実験室に持ち帰った。分析対象は溶存態とし、ガラス繊維ろ紙（孔径=1.0 μm）でろ過後、吸着

表1 対象物質

物質名	用途
Acetaminophen	解熱鎮痛剤(非ピリン系)
Antipyrine	解熱鎮痛剤(ピリン系)
Atenolol	不整脈剤
Azithromycin	マクロライド系抗菌剤
Bezafibrate	高脂血症剤
Caffeine	強心剤
Carbamazepine	抗てんかん剤/精神神経用剤
Chloramphenicol	20μm/200μm系抗菌剤
Ciprofloxacin	ニューキノロン系抗菌剤
Clarithromycin	マクロライド系抗菌剤
clenbuterol	その他の呼吸器用剤/その他泌尿生殖器及び肛門用剤
Clofibrate	高脂血症剤
Crotamiton	外用薬(鎮痛・鎮痒・収れん・消炎剤)
Cyclophosphamide	アルキル化剤
N,N'-diethyl-m-tolamide(DEET)	殺虫剤・防虫剤
Diclofenac	外用薬(鎮痛・鎮痒・収れん・消炎剤)
Diltiazem	血管拡張剤
Dydrogesterone	血管拡張剤
Disopyramide	不整脈剤
Enoxacin	ニューキノロン系抗菌剤
Ethenzamide(o-ethoxybenzamide)	解熱鎮痛消炎剤(=NSAIDs)
Fenoprofen	解熱鎮痛消炎剤(=NSAIDs)
Furosemide	利尿剤/血圧降下剤
Griseofulvin	カンディダ系抗真菌薬
Ifenprodil	脳循環代謝改善薬
Indometacin	解熱鎮痛消炎剤(=NSAIDs)
Isopropylantipyrine	解熱鎮痛剤(ピリン系)
Ketoprofen	解熱鎮痛消炎剤(=NSAIDs)
Ofloxacin(Levofloxacin)	ニューキノロン系抗菌剤
Lincomycin	リゾマイシン系抗菌剤
Metoprolol	不整脈剤/血圧降下剤
Nalidixic acid	キノロン系抗菌剤(第一世代キノロン)
Naproxen	解熱鎮痛消炎剤(=NSAIDs)
Norfloxacin	ニューキノロン系抗菌剤
Oxytetracycline	テトラサイクリン系抗菌剤
Pranzipine	消化性潰瘍用剤
Prenolone	抗てんかん剤
Propranolol	不整脈剤
2-guinoxaline carboxylic acid(GCA)	カルバマゼピンの代謝物
Roxithromycin	マクロライド系抗菌剤
Sulfadimethoxine	サルファ剤(抗菌剤)
Sulfadiazine	サルファ剤(抗菌剤)
Sulfamerazine	サルファ剤(抗菌剤)
Sulfamethoxazole	ST剤(抗菌剤)/殺虫剤
Sulfamonomethoxine	サルファ剤(抗菌剤)
Sulfapyridine	サルファ剤(抗菌剤)
Sulpiride	精神神経用剤/消化性潰瘍用剤
Tetracycline	テトラサイクリン系抗菌剤/外用薬(化膿性疾患用剤)
Theophylline	気管支拡張剤
Thiamphenicol	20μm/200μm系抗菌剤
Tiamulin	農薬(動物薬・抗生物質)
Trimethoprim	ST剤(抗菌剤)/殺虫剤
Tylosin	マクロライド系抗菌剤

剤が充填されたカートリッジ(Waters:Oasis HLB)を用いた固相抽出により濃縮¹¹⁾¹²⁾を行い、LC/MS/MS {UPLC (Waters:AQUITY), MS/MS (Waters:Quattro micro API)}を用いて測定を行った。定量は絶対検量線法¹¹⁾もしくは代替サロゲート法¹²⁾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¹³⁾。

(2) 水質、気象条件の把握方法

多項目水質計(HORIBA U-52G)により現地にて水温、濁度、ORP、pH、電気伝導度(EC)、総溶解固形分(TDS)を測定した。また、気象条件として、有害紫外線モニタリングネットワーク¹⁴⁾の京都女子大学観測所(東経135度46.7分、北緯34度59.7分)における太陽光強度(UVB、UVA、全日射量)の観測値¹⁵⁾を使用した。

(3) 対象とした河川区間と調査方法

採水地点と対象区間の概要を図1に示す。対象河川は京都市内を流れる淀川水系の都市河川である西高瀬川とし、その下流域にあたる約2.6kmの区間を対象区間とした。対象区間の平均水深は約0.5mであり、河床は一部がコンクリート床、一部が礫床となっている。対象区間の上流端は下水処理場(処理場A)の放流口、下流端は天神橋(東経135度44.4分、北緯34度56.8分)となっている。対象区間には、別の下水処理場(処理場B)の放流口があるが、それ以外には有意な流入箇所は存在しない。処理場Aの上流からの流入はほとんどなく、対象区間を流れる河川水はほぼ全て処理場Aと処理場Bから放流される下水処理水であり、処理場A、Bにおける年平均放流量はそれぞれ、0.75m³/s、1.38m³/sである¹⁶⁾。処理場A、Bの放流水における年平均水質は、処理場A(水温 21.7℃、pH 6.7、BOD 3.8mg/L、COD 6.7mg/L、SS 2 mg/L、DO 17mg/L、NH₄⁺-N 0.3mg/L、NO₃⁻ 5.9mg/L、溶解性鉄 0.02 mg/L)、処理場B(水温 21.4℃、pH 7.0、BOD 3.1mg/L、COD 6.6mg/L、SS 2 mg/L、DO 6.7mg/L、NH₄⁺-N 0.3mg/L、NO₃⁻ 6.6mg/L、溶解性鉄 0.02 mg/L)である¹⁶⁾。また、消毒過程として、処理場Aでは全量をオゾン処理(平均オゾン注入率4.3mg/L)、処理場Bでは全量を塩素処理(平均塩素注入率0.8mg/L)している¹⁶⁾。また、ECに関して、天神橋(0.365 mS/cm)が処理場A(0.393 mS/cm)、処理場B(0.354 mS/cm)と類似した値を示しており、周辺の河川である桂川久世橋(0.102mS/cm)²⁴⁾よりも明らかに高い値を示したことから、対象区間において伏流水の影

響は無視出来ると考えられる。なお、上記の処理場A、Bと天神橋のECは全12回の調査の中央値である。

採水地点は、処理場Aの放流口、処理場Bの放流口、天神橋の計3地点とした。調査期間は、2010.8から2011.2までとし、月に1～2回の頻度で計12回の調査を行った。採水時刻は正午前後とし、対象区間の主な負荷源であることが予想される処理場B¹⁰⁾と天神橋との採水間隔には流下時間を考慮した。なお、各調査前の12時間に1.0mm以上の降水は記録されていない¹⁷⁾。

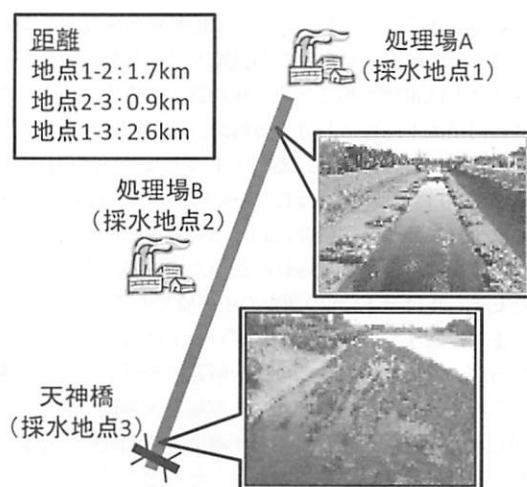


図1 採水地点と対象区間の概要

(4) 流下時間の算出方法

踏査により対象区間の河川断面の把握を行い、対象区間を区間内で河川断面に大きな変化がないように4つの小区間に区切った。各小区間について、河川流量を断面積で除して流速を算出し、流下距離を流速で除して流下時間を算出した。河川流量は各下水処理場より入手し、断面積は現場で測定を行い、流下距離はGoogle Earthのパス機能を用いて求めた。各小区間について算出された流下時間を足し合わせ、これに対象区間の流下時間とした。流下時間は2010.1.5(晴天日)に測定を行い、処理場Aから天神橋までが2.9h、処理場Bから天神橋までが1.1hであった。対象区間を流れる河川水は全て下水処理水であり、調査時に降雨の影響はないと考えられるため、調査日による流量や流下時間の変動は小さいと考えられる。従って、全ての調査日について同一の流下時間を使用した。

(5) 河川流下過程における濃度減衰の定量方法

まず、処理場AとBの放流水中に含まれる医薬品類の濃度が大きく異なっている(3.1参照)ため、調査時に処理場AとBの放流水がどのような流量比で混合したのか(以下、混合比とする)を正確に把握する必要がある。

各処理場から入手した毎時放流量から混合比を算出することも可能であるが、1時間ごとの測定値であることから、混合した瞬時の流量によって決定される混合比を正確に把握できない可能性があると考えられた。そこで、対象物質の1つである抗てんかん剤のcarbamazepineが、現地調査¹⁸⁾¹⁹⁾²⁰⁾と分解実験⁶⁾⁷⁾⁸⁾の両方の観点から、河川や湖沼などの水環境中における高い保存性が報告されていることを利用し、対象区間におけるcarbamazepineの流達率が100%になるような混合比を式(1)により算出した。

carbamazepineは処理場AとBの濃度差が大きく(図2参照)、さらに濃度の時間変動や分析誤差が小さいため、混合比を算出するのに適していると考えられる。式(1)により得られた混合比 α (±標準偏差)は 2.4 ± 1.0 であった。TDSも河川流下過程において保存性を有するが、処理場AとBの測定値に大きな差がない(処理場A 0.256 g/L、処理場B 0.229 g/L、全12回の調査の中央値)ため、本研究の対象区間では混合比を算出するのに適していない。式(1)によって得られた混合比 α を用い、式(2)により対象区間における対象物質の流達率 R を算出した。また、光分解や低濃度における生分解は1次反応であるため、河川流下過程における濃度減衰速度に1次反応を仮定し、式(3)により河川流下過程における濃度減衰速度定数 k を算出し、式(4)により半減期 $T_{1/2}$ を算出した。式(3)の解の算出には、Microsoft Excelのゴールシーク機能を用いた。なお、 C_3 が定量下限値未満の場合は流達率 R 、濃度減衰係数 k 、半減期 $T_{1/2}$ の算出対象外とした。また、 C_{CAB} は全調査日において定量下限値より大きな値を示したため、混合比 α は全採水日において算出された。

$$\alpha = \frac{C_{CBZ1} - C_{CBZ3}}{C_{CBZ3} - C_{CBZ2}} \quad (1)$$

$$R = \frac{(1+\alpha)C_3}{C_1 + \alpha C_2} \quad (2)$$

$$(1+\alpha)C_3 = C_1 \exp(-kt_1) + \alpha C_2 \exp(-kt_2) \quad (3)$$

$$T_{1/2} = \frac{-\log 0.5}{k} \quad (4)$$

α : 放流量の混合比(処理場B/処理場A) [-]

C_{CBZi} : 採水地点 i におけるcarbamazepineの濃度[ng/L]

R : 対象区間における流達率[%]

C_i : 採水地点 i における対象物質の濃度[ng/L]

t_i : 採水地点 i から天神橋までの流下時間[h]

k : 河川流下過程における濃度減衰速度定数[h⁻¹]

$T_{1/2}$: 半減期[h]

3. 結果と考察

(1) 医薬品類の測定濃度

処理場 A, 処理場 B, 天神橋において検出された医薬品類のうち, 比較的高濃度で検出された 20 物質について, その測定濃度を図 2 に示した. なお, 対象とした全 53 物質について, 分析過程における回収率は 50%~150% の範囲に含まれていた.

図 2 より, 処理場 A は処理場 B と比較して放流水中に含まれる医薬品類の濃度が低いことが分かるが, これは, 処理場 A がオゾン処理を行っているためであると考えられる¹⁰⁾. また, 天神橋を流れる河川水は処理場 A と処理場 B の放流水が混合されたものであるため, ほとんどの医薬品類では天神橋の濃度は処理場 A の濃度より高く処理場 B の濃度より低かった ($C_1 < C_3 < C_2$; 調査期間の平均値). しかし, ketoprofen は天神橋の濃度が処理場 A, B の濃度よりさらに低い値を示し ($C_3 < C_1, C_2$; 調査期間の平均値), 河川流下過程における濃度減衰が示唆された. また, QCA は天神橋の濃度が処理場 A, B の濃度より高い値を示し ($C_1, C_2 < C_3$; 調査期間の平均値), 河川流下過程における濃度増加が示唆された. なお, 河川流下過程における医薬品類の濃度減衰に関する定量的な評価とその要因の考察は 3. (2) と 3. (3) で行う.

次に, 処理場 A と処理場 B について, 年平均放流量¹⁶⁾と医薬品類濃度の調査期間における平均値とを掛け合わせ, 医薬品類の放流負荷量の把握を行った. 図 2 に示した 20 物質の医薬品類に関して, 処理場 A と処理場 B の放流負荷量の比 (処理場 A/処理場 B) は平均で 0.11 (最小値 Sulfamethoxazole : 0.03, 最大値 Bezafibrate : 0.22) となっており, 処理場 B からの負荷が大きいことが分かる. なお, 処理場 A と処理場 B の年平均放流量の比 (処理場 A/処理場 B) は 0.54 であった.

(2) 医薬品類の河川流下過程における濃度減衰

医薬品類の濃度減衰速度定数 k を, 5 回以上の調査で定量値が得られた 35 物質について計算した (図 3). その結果, ketoprofen ($k=1.35[h^{-1}]$, $T_{1/2}=31[min]$, $R=25[\%]$) の濃度減衰速度定数が最も高く, 次いで furosemide ($k=0.51[h^{-1}]$, $T_{1/2}=81[min]$, $R=60[\%]$), ciprofloxacin ($k=0.48[h^{-1}]$, $T_{1/2}=87[min]$, $R=59[\%]$) が比較的高い値を示した. このことから, これらの物質は河川水中で分解や吸着などによって濃度が減衰することが示唆された. また, QCA ($k=-0.53[h^{-1}]$, $R=196[\%]$) と caffeine ($k=-0.23[h^{-1}]$, $R=136[\%]$) では濃度減衰速度定数が負の値を示す傾向が見られたが, QCA は抗生物質カルバドックスの代謝物であるため, 親物質であるカルバドックスの河川流下過程における分解が, caffeine は抱合体の河川流下過程での分解が, 要因の 1 つとして挙げられる. 残りの 30 物質に関しては, 流達率が 70%~130% の範囲に含まれており, 本研究における対象区間, 調査期間では明確な濃度変化は見られなかった. なお, 本項に示した k , $T_{1/2}$, R は全 12 回の調査の中央値である.

また, 図 3 では, 全体的にプロットにばらつきが見られるが, この要因としては, 分解速度や吸着速度に影響するパラメータが変動した, 処理場と天神橋で完全には同じ水塊をとらえられておらず濃度の時間変動が影響した, 分析過程において誤差が生じたなどが考えられる. 分解速度等に影響するパラメータの変動に関しては, 次項で評価を行う.

(3) 水質や気象条件と濃度減衰速度との関係

図 3 における濃度減衰速度定数の上位 5 物質について, 各調査日における濃度減衰速度定数と水質, 気象条件との相関関係を把握した. 生分解速度に影響する因子として水温を, SS への吸着速度に影響する因子として濁度を,

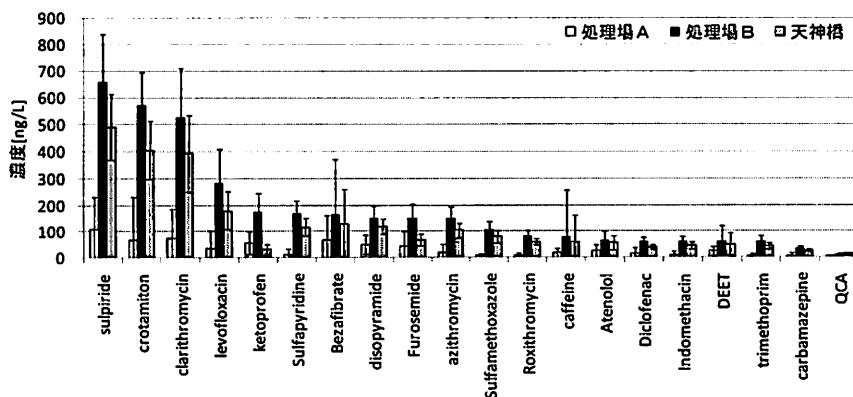


図2 処理場A、処理場B、天神橋における医薬品類濃度(高い濃度を示した20物質)

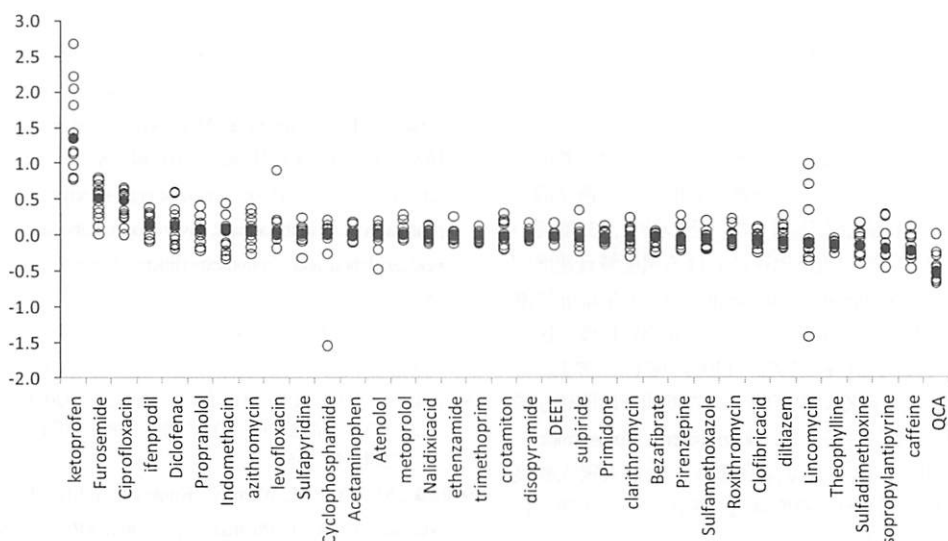


図3 医薬品類の濃度減衰速度定数（5回以上の調査で定量値が得られた35物質）

光分解速度に影響する因子として太陽光強度（UVB, UVA, 全日射量）を選定し、これらを表2に示した。また、ketoprofenと太陽光強度UVBとの相関を図4に示した。ここから、ketoprofenの濃度減衰速度定数は太陽光強度と強い正の相関があり、furosemideとdiclofenacも太陽光強度と正の相関があることが分かる。直接光分解速度定数は、単位時間あたりに対象物質に到達する光子数、対象物質のモル吸光係数、対象物質の量子収率の3つのパラメータによって決定され²¹⁾、単位時間あたりに対象物質に到達する光子数は、本研究のように対象物質が河川水中に存在する場合、地上で観測された太陽光強度、太陽高度、河川水の光透過性、河川水の屈折率、河川の水深の5つのパラメータによって決定される²²⁾。このように、直接光分解速度には多くのパラメータが関与するが、太陽光強度以外のパラメータは調査日によって変化しないか、もしくは調査日による変化が直接光分解速度に与える寄与が小さい。また、直接光分解速度定数と太陽光強度は比例関係にある。他に、太陽光強度が主要なパラメータとなる濃度減衰因子としては、太陽光が水中の物質や生物等に照射されることで発生するラジカル等が対象物質を分解する間接光分解があるが、間接光分解速度定数も太陽光強度と比例関係にあることが報告されている²³⁾。これらのことから、濃度減衰速度定数と太陽光強度に正の相関がある、ketoprofen, furosemide, diclofenacは、太陽光による直接光分解もしくは間接光分解によって濃度が減衰していることが示唆される。また、これら3物質は太陽光照射実験において高い直接光分解性が報告されており⁸⁾、本研究で得られた結果はこれと一致する。また、ketoprofenは水温とも相関が見られたが、調査日において太陽光強度と水温に相関が見られた（相関係数0.65）ため、このことが原因であると考えら

れた。ciprofloxacinとifenprodilに関しても高い光分解性が報告されている⁸⁾が、これらは太陽光強度の相関関係が見られなかったため、光分解以外の因子が寄与していることなどが要因として挙げられる。また、本研究では生分解の影響は見られなかったが、これは、医薬品類に生分解の影響が見られるには数日程度の時間を要することを示した山本ら⁶⁾の結果とも一致する。

表2 医薬品類5物質における濃度減衰速度定数と水質、気象条件との相関係数

	水質		気象条件		
	水温	濁度	UVB	UVA	Srad
ketoprofen	0.42	-0.47	0.81	0.81	0.77
furosemide	0.22	-0.44	0.47	0.48	0.46
ciprofloxacin	-0.11	-0.19	-0.08	-0.04	0.11
diclofenac	0.27	-0.26	0.44	0.44	0.35
ifenprodil	-0.09	-0.10	-0.11	-0.15	-0.12

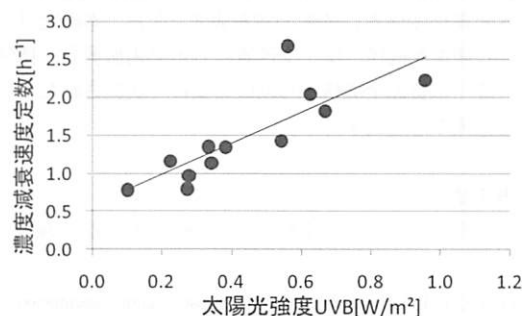


図4 各調査日におけるketoprofenの濃度減衰速度定数と太陽光強度UVBとの比較

4. まとめと今後の課題

(1) まとめ

本研究では、医薬品類の河川流下過程における濃度減衰メカニズムを解明することを最終目的とし、西高瀬川を対象として現地調査を実施した。その結果、35物質の医薬品類に対して河川流下過程における濃度減衰速度定数 k が算出され、ketoprofen, furosemide, ciprofloxacinは濃度減衰速度定数が高い値を示したが、30物質程度の医薬品類に関しては、流速率が70%~130%の範囲に含まれており、本研究における対象区間、調査期間では明確な濃度変化は見られなかった。ketoprofen, furosemide, diclofenacに関しては、濃度減衰速度定数と太陽光強度UVBとに相関が得られ、濃度減衰の要因として太陽光による光分解が示唆された。

(2) 今後の課題

本研究では、西高瀬川における医薬品類の濃度減衰速度を把握し、それに寄与するパラメータについて考察を行ったが、1) 具体的にどの因子によって濃度が減衰しているのかを定量的に把握するため、実験によって因子ごとの反応速度を把握し、本研究で得られた濃度減衰速度と比較することが必要である。また、2) 得られた結果を一般化するため、条件の異なる河川において同様の方法で濃度減衰メカニズムを把握する必要がある。3) これらにより得られた知見を河川流域モデルに組み込んで予測濃度の平面分布図を出力し、これを毒性情報と組み合わせることで、間接利用を取り入れた水循環社会を計画、設計する際に必要となる知見を提供する。

謝辞：本研究を行うにあたり、採水にご協力いただいた下水処理場関係者に感謝の意を表す。なお、本研究は、科学技術振興機構、国土交通省、日本学術振興会、琵琶湖・淀川水質保全機構から助成を受けて実施された。記して感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 田中宏明 (2008) 気候変動に備える新たな水資源, 水環境学会誌, 31 (3), 119
- 2) Gurr, C.J., Reinhard, M., (2006) Harnessing natural attenuation of pharmaceuticals and hormones in rivers, *Environmental Science and Technology*, 40 (9), 2872-2876.
- 3) 小尻利治, 東海明宏, 木内陽一 (1988) シミュレーションモデルでの流域環境評価手順の開発, 京都大学防災研究年報, 第41号B-2
- 4) 宗宮功, 自然の浄化機構, 技報堂出版, 1990
- 5) 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
- 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) 畠崎正力, 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, 中田典秀, 山下尚之, 田中宏明 (2011) 水環境中における医薬品類の光分解に関する検討, 第45回水環境学会年会講演集, 535
- 9) Radke, M., Ulrich, H., Wurm, C., Kunkel, U., (2010) Dynamics and Attenuation of Acidic Pharmaceuticals along a River Stretch, *Environmental Science and Technology*, 44(8), 2968-2974.
- 10) 花本征也, 杉下寛樹, 山下尚之, 田中宏明, 宝輪勲, 小西千絵 (2008) 淀川水系における医薬品類の挙動に関する検討, 環境工学研究論文集, 45, 29-37
- 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
- 12) 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
- 13) 梅澤喜夫 (1998) 分析化学, 岩波書店, 14-18
- 14) 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 : 2011/5/12
- 15) 太陽光観測プロジェクト : <http://www.cs.kyoto-wu.ac.jp/~konami/climate/index.shtml>, Accessed : 2011/5/12
- 16) 平成21年度, 下水水質試験年報, 第54集, 京都市上下水道局
- 17) 気象庁気象統計情報 : <http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php>, Accessed : 2011/5/12
- 18) 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, *Environmental Science and Technology*, 42 (17), 6347-6353.
- 19) 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.
- 20) 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

- 21) OECD : Phototransformation of Chemicals in Water – Direct Photolysis ,OECD Guidelines for the Testing of Chemicals Test ,No.316
- 22) Zepp, R.G., Cline, D.M., (1977) Rates of Direct Photolysis in Aquatic Environment, Environmental Science and Technology, 11(4), 359-366
- 23) Gerecke, A. C., Canonica, S., Muller, S.R., Scharer, M., Schwarzenbach, R.P., (2001) Quantification of dissolved natural organic matter (DOM) mediated phototransformation of phenylurea herbicides in lakes, Environmental Science and Technology, 35(19), 3915-3923.
- 24) 水文水質データベース, 久世橋観測所, 年統計水質検索, 2009年, 平均値 : <http://www1.river.go.jp/cgi-bin/SiteInfo.exe?ID=4060412866062> 20, Accessed : 2011/8/20

(2011.5.30受付)

Natural Attenuation of Pharmaceuticals and Personal Care Products in an Urban River

Seiya HANAMOTO, Norihide NAKADA, Naoyuki YAMASHITA, Hiroaki TANAKA
Research Center for Environmental Quality Management, Kyoto University

There is increasing interest in unintentional reuse of treated wastewater because of worldwide water scarcity. Planning an effective unintentional reuse system requires knowledge of natural attenuation of harmful chemical compounds during the river transport. Fifty three Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) recently recognized as a group of emerging contaminants were selected to be target compounds in this study. Attenuation of PPCPs along a river stretch was quantified from the result of river survey for six months. Ketoprofen showed relatively high attenuation rate constant ($k=1.35[\text{h}^{-1}]$), followed by furosemide ($k=0.51[\text{h}^{-1}]$) and ciprofloxacin ($k=0.48[\text{h}^{-1}]$) among 35 PPCPs detected. As for ketoprofen, furosemide and diclofenac, there are positive correlations between attenuation rate constant and sunlight intensity UVB, which suggests sunlight photolysis to be an important factor of attenuation among these three compounds.