

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

過酸化水素の時空間分布予測のための多媒体モデル構築に関する研究
(5-1707)

平成29年度～令和元年度

Development of a Multimedia Model for Predicting Spatiotemporal Distribution of Hydrogen
Peroxide

〈研究代表機関〉

国立研究開発法人国立環境研究所

〈研究分担機関〉

広島大学

令和2年5月

目次

I. 成果の概要	1
1. はじめに（研究背景等）	
2. 研究開発目的	
3. 研究開発の方法	
4. 結果及び考察	
5. 本研究により得られた主な成果	
6. 研究成果の主な発表状況	
7. 研究者略歴	
II. 成果の詳細	
II-1 過酸化水素の多媒体モデル構築に関する研究 （国立研究開発法人国立環境研究所） 要旨	14
1. はじめに	
2. 研究開発目的	
3. 研究開発方法	
4. 結果及び考察	
5. 本研究により得られた成果	
6. 国際共同研究等の状況	
7. 研究成果の発表状況	
8. 引用文献	
II-2 環境中の過酸化水素の動態観測と解析 （広島大学） 要旨	38
1. はじめに	
2. 研究開発目的	
3. 研究開発方法	
4. 結果及び考察	
5. 本研究により得られた成果	
6. 国際共同研究等の状況	
7. 研究成果の発表状況	
8. 引用文献	
III. 英文Abstract	54

I. 成果の概要

課題名 5-1707 過酸化水素の時空間分布予測のための多媒体モデル構築に関する研究
 課題代表者名 今泉 圭隆 (国立研究開発法人国立環境研究所環境リスク・健康研究センター
 リスク管理戦略研究室主任研究員)
 研究実施期間 平成29～令和元年度
 研究経費(累計額) 81,181千円
 (平成29年度:27,519千円、平成30年度26,143千円、令和元年度:27,519千円)

本研究のキーワード 過酸化水素 (H_2O_2)、多媒体環境動態モデル、光化学反応、河川網、日内変動、
 溶存有機物

研究体制

- (1) 過酸化水素の多媒体モデル構築に関する研究(国立研究開発法人国立環境研究所)
- (2) 環境中の過酸化水素の動態観測と解析(広島大学)

1. はじめに(研究背景等)

化学物質審査規制法(以下、化審法という。)では、リスクがないとはいえない優先評価化学物質のリスク評価を実施している。その中には、過酸化水素のように反応性が高いために環境中挙動の予測が困難な物質もある。本研究では環境中での反応メカニズムや環境中測定に関する知見の蓄積がある過酸化水素に対して、適用可能な環境動態モデルの構築に関する研究を行う。

過酸化水素は、人為起源のほかに環境中での光反応等による生成という増加プロセスがあり、環境中挙動の把握や予測が困難な物質である。そのため、従来の環境動態モデルでは、環境挙動や時空間分布の予測が困難であり、リスク評価の実施も困難である。なお、生態系への予測無影響濃度(PNEC)は $13 \mu g L^{-1}$ ($\approx 380 nM$) と評価されている。本研究の背景と想定される成果を図1.0.1に示す。

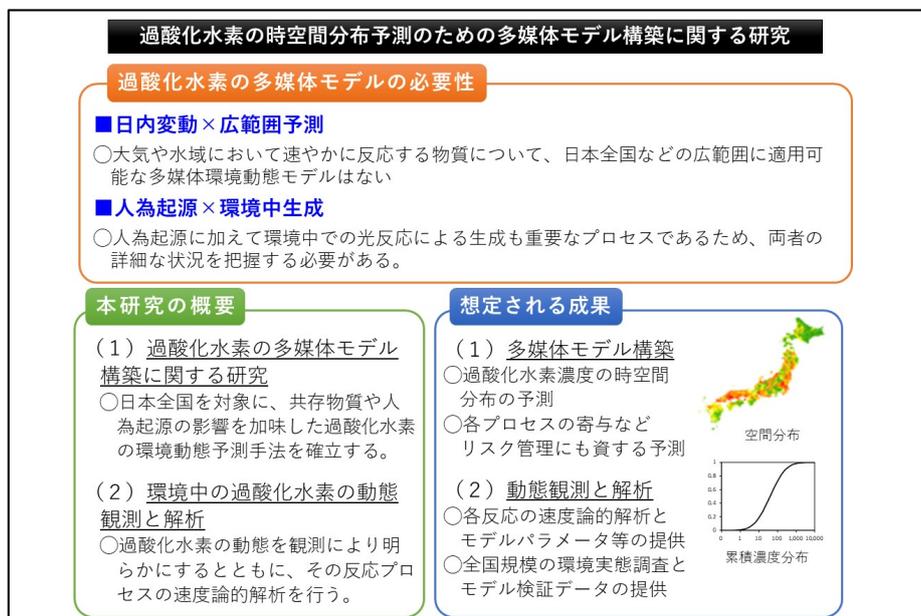


図 1.0.1 研究の背景と想定される成果

2. 研究開発目的

本研究では、高反応性物質を対象とした多媒体モデル構築に資するために、化審法において優先評

価化学物質に指定されている過酸化水素を対象に、月ごとの平均的な条件下における環境中動態を日本全国で再現するためのモデル構築をめざす。そのために、次の2つのサブテーマの連携によって研究を進める。サブテーマ1「過酸化水素の多媒体モデル構築に関する研究」では、有機汚染物質を対象に開発した多媒体モデルG-CIEMSに関して、大気汚染予測システムVENUSとの連携および河川中の日内変動を計算するためのサブモデルの構築を実施し、反応性の高い過酸化水素の生成・分解過程の計算を可能とする。また、家庭・事業所等で使用された製品からの過酸化水素の排出や有機物負荷をモデルに反映させることで、モデル再現性を向上させるとともに、人為排出源の影響を定量的に把握することを可能にする。モデル構築の際には、サブテーマ2で得られた各プロセスの速度定数などを用いるとともに、実測値との比較によりモデルの予測信頼性を検証する。サブテーマ2「環境中の過酸化水素の動態観測と解析」では、いくつかの気象条件における大気、河川水、降雨などの環境媒体を対象に過酸化水素やその生成・分解に寄与する溶存有機物や関連指標等の実態調査を実施する。さらに、過酸化水素の生成や分解に寄与するプロセスの速度論的解析から主要因子や速度定数を明らかにし、モデル構築の基礎データとする。環境実態調査では広島市や東広島市を中心に生活排水等の影響が少ない河川と下水処理排水流入後の河川での調査を実施するなど、サブテーマ1と連携しモデル構築のための戦略的な計画を立てる。本研究により、モデル開発が完成すれば、過酸化水素の実態を的確に把握することができ、かつ他の高反応性物質にも適用可能な基礎的モデルとして位置づけることができ、化審法等における暴露評価に効果的かつ効率的に資することができる。

3. 研究開発の方法

(1) 過酸化水素の多媒体モデル構築に関する研究

環境への排出に関わる過酸化水素の利用実態調査

過酸化水素は漂白剤や洗浄剤など様々な用途で利用されている。本研究では家庭・事業所等で用いられる過酸化水素と使用時に過酸化水素を生成する過炭酸ナトリウムを対象に、公表資料や事業者へのヒアリングで使用量等を把握した。

環境中での過酸化水素の動態と本研究におけるモデル群の役割分担

過酸化水素は、大気中でオゾンや揮発性有機化合物（VOC）などが関わる反応群の中で生成・分解される。また、表流水中에서도、溶存有機物（DOM）の光反応を出発点として溶存酸素の反応などを経て生成され、同時に、光反応、フェントン反応、浮遊粒子が関与する反応など複雑なプロセスで分解される。これらのプロセスを再現するためには、各因子の変動を再現できる時間解像度を有した環境動態モデルが適している。一方、リスク評価への適用を考えると、年平均や月平均などの代表となる仮想的な日（代表日）の環境動態を再現することも重要である。VENUSは、実際の気象状況におけるプロセス群を再現するための動態モデルであり、代表日での動態を再現することは難しい。逆に、G-CIEMSは、化学物質のリスク評価に資する動態モデルとして開発されたため、刻々と変化する日射強度や気象条件を反映した反応・移行プロセスを再現することは難しい。また、季節変動や日内変動が激しい物質について実態調査とモデル予測の比較をする際には、1回もしくは数回の実測結果と代表日の予測結果を比較することは適切ではないため、特定の時刻・地点の環境を再現する必要がある。

本研究では、VENUSを大気中での反応プロセス等の再現に活用し、表流水中での反応プロセス等の再現には適切な既存モデルがないため、河川日内変動モデルを新規に構築し、これらのモデルにてそれぞれ大気・表流水中の動態を予測し、実態調査との比較検証を実施した。また、開発した河川日内変動モデルにて代表日の表流水中動態を再現し、代表日の多媒体間の移行量（フラックス）についてはG-CIEMSを用いて予測することとした。代表日としては快晴時、曇天時、雨天時を想定した。

VENUSによる過酸化水素濃度等の予測と検証

VENUSは2004年から国立環境研究所が開発および改良を続けているシステムである。国立環境研究

所で毎晩計算を行い、毎朝7時に当日および翌日、翌々日のPM2.5および光化学オキシダントの地上濃度の計算結果を発信している。気象庁の数値天気予報データを入力データとして、予報では配信されない雨や雲関係も含め気象データの細かな空間分布と時間変化を計算する。続いて、気象データに加えて大気汚染物質およびその原因物質の発生量を併せて入力データとして用い、過酸化水素など種々の大気汚染物質濃度を予測する。計算領域は水平分解能45kmで東アジア域、15kmで拡大日本域、5kmで日本主要部の3計算領域の階層構造からなっている。

河川モデルによる有機物濃度の予測と検証

河川日内変動モデルを構築するにあたって、G-CIEMSの河道構造データ（全国の一級・二級河川を約3.8万の河道に分割、ネットワーク化したデータであり、各河道に流入する流域の情報も整備している。）を用いた。河川水中の有機物濃度の予測も実施する必要があるため、全国的に調査データが豊富に存在するCOD（Chemical Oxygen Demand：化学的酸素要求量）に着目して、河川水中の有機物濃度を全国で予測する手法を構築した。過酸化水素の反応プロセスのモデル化においてはDOC（Dissolved Organic Carbon：溶存有機炭素）濃度を用いる方が一般的であり、予測したCOD濃度にDOC/COD比を乗じることでDOC濃度を導出することとし、サブテーマ2の実態調査で補正・検証した。有機物負荷や人為起源過酸化水素の排出については、下水処理区域のGIS（地理情報システム）データを活用して、G-CIEMSの単位流域ごとに排水処理方式（下水道接続、合併浄化槽、単独浄化槽、計画収集等）別人口を整備し、家庭等から排出される点源負荷の空間挙動を再現した。さらに、土地利用空間情報を利用して、各土地から排出される有機物の面源負荷量を算出し、河川水中濃度を推定した。土地利用については水田、農地（水田以外）、森林等、市街地等の4区分に整理した。負荷量と平水流量の比から単純に求めた濃度は過大予測になる傾向があったため、原単位を補正することで有機物濃度の予測信頼性を向上させた。

河川モデルによる過酸化水素濃度の予測と検証

河川水中の過酸化水素のモデル化にあたって、複雑な生成・分解プロセスを①日射強度の2乗とDOCに比例する生成反応、②DOCと日射強度に比例する分解反応、③暗下でも進む一次分解反応、の3プロセスで再現することとした。化学反応に関わる濃度の増減は次の微分方程式で表される。

$$\frac{dC_{H_2O_2}}{dt} = k_{prod} C_{DOC} I^2 - k_{irr_deg} C_{DOC} I C_{H_2O_2} - k_{dark_deg} C_{H_2O_2} \quad \text{式3.1.1}$$

ただし、 $C_{H_2O_2}$:過酸化水素濃度 (nM)、 C_{DOC} :溶存有機物濃度 (μMC)、 I :日射強度 ($\text{MJ m}^{-2} \text{s}^{-1}$)、 k_{prod} :光生成反応速度係数 ($\text{nM m}^4 \text{MJ}^{-2} \mu\text{MC}^{-1} \text{s}$)、 k_{irr_deg} :光分解反応速度係数 ($\text{m}^2 \text{MJ}^{-1} \mu\text{MC}^{-1}$)、 k_{dark_deg} :分解反応速度係数 (s^{-1})、 t :時間 (s) である。また、計算負荷を減らすために、全国の水系を20グループに分類し、各グループ内で全天日射量を観測している代表気象観測所を選定し、その緯度経度を当該グループの日射強度の計算に用いた。人為起源の過酸化水素については、排出原単位を設定し、処理を受けずに排出される一部の排水処理方式においてのみ流達率2%を乗じて各河道への流入量を算出した。湖沼については、深部まで太陽光が到達するとは考えにくい点、藻類等の影響で分解が速い点などを考慮して、過酸化水素濃度をゼロとした。各河道を500m~1000mの微小河道に等分割し、各微小河道が完全混合だと仮定し、太陽光の河川水中での減衰は考慮せず、式3.1.1の微分方程式を修正オイラー法にて計算した。河川流量は平水流量とした。光生成反応速度係数 k_{prod} は、広島県黒瀬川河川水のろ過試料を用いて実施された、疑似太陽光（キセノンランプ）による照射実験から得られた過酸化水素濃度の経時変化の報告に基づき、原点付近の傾きから $630 \text{ (nM m}^4 \text{MJ}^{-2} \mu\text{MC}^{-1} \text{s)}$ と設定した。さらに、サブテーマ2の黒瀬川上流（蓮花寺橋）での連続観測結果や予備的検討を踏まえて光分解反応速度係数を $1.1 \times 10^{-4} \text{ (m}^2 \text{MJ}^{-1} \mu\text{MC}^{-1})$ 、分解速度係数を $4.6 \times 10^{-5} \text{ (s}^{-1})$ と設定した。また、他の条件についての検討はII成果の詳細に記載した。

G-CIEMSによる過酸化水素の動態予測と媒体間フラックスの解析

G-CEMSを用いて媒体間の過酸化水素のフラックスを解析した。なお、G-CIEMSでは河道別の分解速度など場所に依存した分解速度や環境中での物質生成を設定できないため、VENUSと河川日内変動モデルから導出される排出量と生成量の合計をそれぞれの媒体に“投入”される疑似排出量として設定した。分解速度に関しては予備的検討などを踏まえて妥当な包括分解速度係数を設定した。

(2) 環境中の過酸化水素の動態観測と解析

河川水の採取

2017年8月から2019年11月の間に、亀田川（北海道）、梅田川（宮城県）、国分川（千葉県）、潤井川（静岡県）、庄内川（愛知県）、矢田川（愛知県）、大和川（奈良県、大阪府）、淀川（大阪府）、芦田川（広島県）、黒瀬川（広島県）、太田川（広島県）、御笠川（福岡県）の上流から下流にかけての2～9地点で河川水を採取した（図3.2.1）。採取後、直ちにガラス繊維ろ紙（孔径0.45 μ m）にてろ過し懸濁物を除去した。pH、水温、電気伝導度は現場で測定した。ろ過試料は、4 $^{\circ}$ Cで保存し研究室に持ち帰り、過酸化水素、溶存有機炭素（DOC）、無機陽イオンおよび陰イオンを測定した。懸濁物濃度（SS）も研究室にて測定した。過酸化水素の分解産物もしくは分解に関与する活性酸素（OH、 1 O $_2$ 、NO）および有色溶存有機物（CDOM）も併せて測定した。各採水地点付近での日射量などの気象データは、気象庁のアメダス等から入手した。



図 3.2.1 全国の河川水中の過酸化水素濃度の測定（河川名、採水年月、採水地点）

大気中のガス態過酸化水素の捕集

東広島市大気中のガス態の過酸化水素は、ストリッピングコイル法により捕集した。吸収液にはフタル酸緩衝液（pH6.0，1mM）を用い、流量3 L min $^{-1}$ 、捕集時間は10分とした。

雨水の採取

2017年の10月から2018年7月の間に、東広島市において計14回雨水を採取した。降水前に漏斗およびポリ瓶を用意し、降水と同時にこれらの容器を用いて採取を開始し、終了と同時に雨水試料を回収した。雨水のpHはpHメータにより測定した。

過酸化水素およびその他の化学物質の分析

過酸化水素は過酸化水素と鉄(II)のフェントン反応によって生成したヒドロキシルラジカル（OHラジカル）をベンゼンもしくはテレフタル酸を用いて検出した。これらの方法での検出限界（ブランクの標準偏差の3倍）はおおよそ3-10 nM、200-300 nMの標準溶液での繰り返し精度はおおよそ1~3%程度であった。広島県内の河川水中の過酸化水素濃度を測定する場合は、試料採取後数時間以内に研究室に持

ち帰り、速やかに測定を行った。他方、広島県外の河川水中の過酸化水素濃度を測定する場合は、過酸化水素を上記の方法で安定な物質に変換後、4℃で冷蔵保存し、研究室に持ち帰り 24 時間以内に測定を行った。なお、冷蔵保存前後の測定値の変化はほとんどないことをあらかじめ確認した。フェノールと 2-ヒドロキシテレフタル酸は高速液体クロマトグラフィー（HPLC）で定量した。

溶存有機炭素（DOC）測定には島津 TOC-V 全有機炭素計を、CDOM 測定には島津 UV-2400 紫外可視分光光度計を、pH は堀場 D51pH メータとマイクロ複合電極 9618S-10D を用いた。河川水中の硝酸イオンなどの陰イオンとアンモニウムイオンなどの陽イオンは DIONEX ICS-1600 イオンクロマトグラフを用いて定量した。活性酸素（OH、 $^1\text{O}_2$ 、NO）は、疑似太陽光照射装置および HPLC を用いて測定した。CDOM の 3 次元励起蛍光マトリックス（3D-EEM）分析は、日立 F-7000 分光蛍光光度計を用いて行った。

4. 結果及び考察

（1）過酸化水素の多媒体モデル構築に関する研究

環境への排出に関わる過酸化水素の利用実態調査

事業者ヒアリング等から家庭・業務用途の年間使用量等を推定した結果、過酸化水素の需要量は0.46～0.71万トン、過炭酸ナトリウムの出荷量は1.5～2万トン（過炭酸ナトリウムとして）と推定された。本研究では、過酸化水素由来と過炭酸ナトリウム（過酸化水素換算係数0.325）由来の過酸化水素の使用量を、それぞれ0.5万トン、合計1万トンとして以降の計算に用いた。

VENUSによる過酸化水素濃度等の予測と検証

VENUSの予測精度の検証として、大気中過酸化水素濃度、降水中過酸化水素濃度、降水量および過酸化水素沈着量の予測値を、サブテーマ2で実施した同一日時、近傍地点の実測値と比較した（表 4.1.1、4.1.2）。全般的に概ね傾向を捉えていることを確認した。ただし、降雨の再現性が低い日は予測信頼性が低い傾向にあった。

表4.1.1 VENUSによる大気中過酸化水素濃度予測値と実測濃度の比較（単位：ppbv）

日時	実測	予測	
		同一時刻	前後3時間の平均
2018/5/5 17時	0.98	0.33	0.38
2018/6/28 17時	2.0	2.8	2.6

表4.1.2 VENUSによる降水中過酸化水素濃度および沈着量の予測値と実測値の比較

日付	濃度（ μM ）		降水量（cm）		沈着量（ $\mu\text{mol m}^{-2}$ ）	
	実測	予測	実測	予測	実測	予測
2018/5/13	15.1	25.0	2.3	1.7	350	420
2018/5/31	8.3	10.3	1.55	0.1	130	40
2018/6/5	13.4	9.8	2.35	1.3	320	160
2018/6/29	3.5	0.41	0.95	0.0	33	40

河川モデルによる有機物濃度の予測と検証

CODの実測濃度（中央値）は全38,277河道中2,923河道で得られた。初期に設定した負荷原単位と、補正係数、補正後の負荷原単位を表4.1.3に示す。補正後のCOD予測濃度と実測濃度を比較した結果、予測誤差がファクター2以内に入る（誤差が1/2から2倍の範囲内の）割合は87%であり、河川水中COD濃度を精度良く予測できることを確認した（図4.1.1）。次に、サブテーマ2の全国実態調査（45河道、111試料）で得られたDOC濃度を用いて、DOC濃度の予測精度を検証した。なお、DOC/CODの比として0.5を用いた。予測値と実測値を比較した結果（図4.1.2）、比較対象111試料のうち97試料において誤差がファクター2以内であり、その割合87%と、DOC濃度も高い精度で予測できることを確認した。モデル濃度に変換した予測濃度マップを図4.1.3に示す。

表4.1.3 発生源別負荷原単位と補正係数一覧

負荷源		負荷原単位 補正前	補正 係数	負荷原単位 補正後
点源 (g 人 ⁻¹ 日 ⁻¹)	下水処理場	3.8	0.052	0.20
	合併浄化槽	7.7		0.40
	単独浄化槽	22.7		1.18
	計画収集等	18.0		0.94
面源 (g ha ⁻¹ 日 ⁻¹)	森林等	58	1.17	68
	水田	511	0.47	238
	農地(水田 以外)	177	1.39	246
	市街地等	173	0.98	169

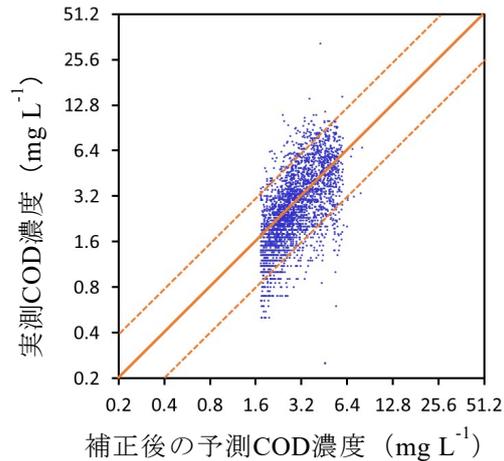
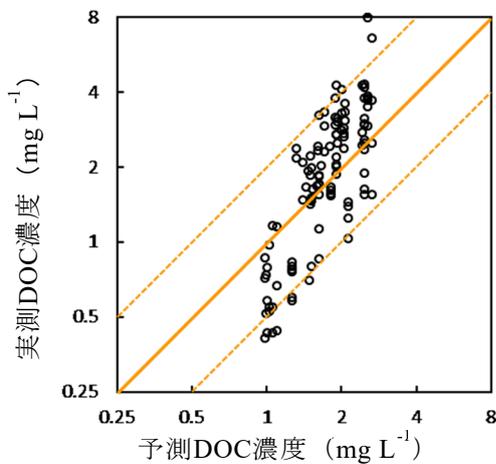
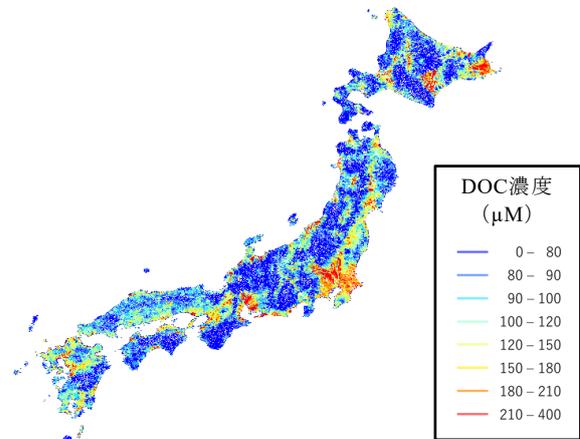
図4.1.1 河川水中COD濃度の予測と実測の比較 (橙実線: $y=x$ 、橙点線: $y=x/2$ 、 $y=2x$)図4.1.2 河川水中DOC濃度の予測と実測の比較 (橙実線: $y=x$ 、橙点線: $y=x/2$ 、 $y=2x$)

図4.1.3 河川水中DOC濃度マップ

河川モデルによる過酸化水素濃度の予測と検証

構築した河川日内変動モデルによって予測した、8月24日(快晴時・人為起源あり・大気沈着なし)の黒瀬川上流域における過酸化水素濃度の時系列マップを図4.1.4に示す。濃度のピークは午後2時前後であること、本流の下流側の方が高濃度になること、それらの河道は濃度低下が他よりもゆっくり進むことなどを示した。河川水中での反応プロセス以外で、過酸化水素の濃度増加に寄与する大気沈着と人為起源排出の影響も試算した。黒瀬川上流の蓮華寺橋での濃度変化を条件間で比較した(図4.1.5)。大気からの沈着量はVENUSでの予測結果である。なお、図中のピーク濃度が実測値と合致するように反応速度係数を決定した。日中濃度に対して、大気沈着や人為起源排出の寄与は限定的であった。モデルでは午後から深夜にかけてゆっくり低下する傾向を再現できていない。生成・分解プロセスのモデル化が不十分である可能性や、大気沈着や人為起源の直接排出の影響を正しく再現できていない可能性、モデル化していない小さい河川で生成した過酸化水素の寄与を再現できていない可能性などがその原因として考えられる。次に、全国規模でのモデル検証として、サブテーマ2の実態調査(45河道、111試料)の濃度と、同一日時・同一地点のモデル予測濃度を比較した(図4.1.6)。北海道から九州まで、時期も多様な調査結果に対して、一部のデータを除き、高い精度で予測できた。一部データのうち2017年8月22日の黒瀬川は、直前に小雨が降ったため、予測よりも高濃度になったと考えられる。また、国分川に関しては、過酸化水素生成能が高い有機物が特異的に高い濃度で含まれていたと考えられる(詳しくはサブテーマ2の結果を参照)。それ以外の94試料に対しては75試料(80%)において誤差がファクタ

一2以内であり、モデル予測の信頼性が高いことを確認した。

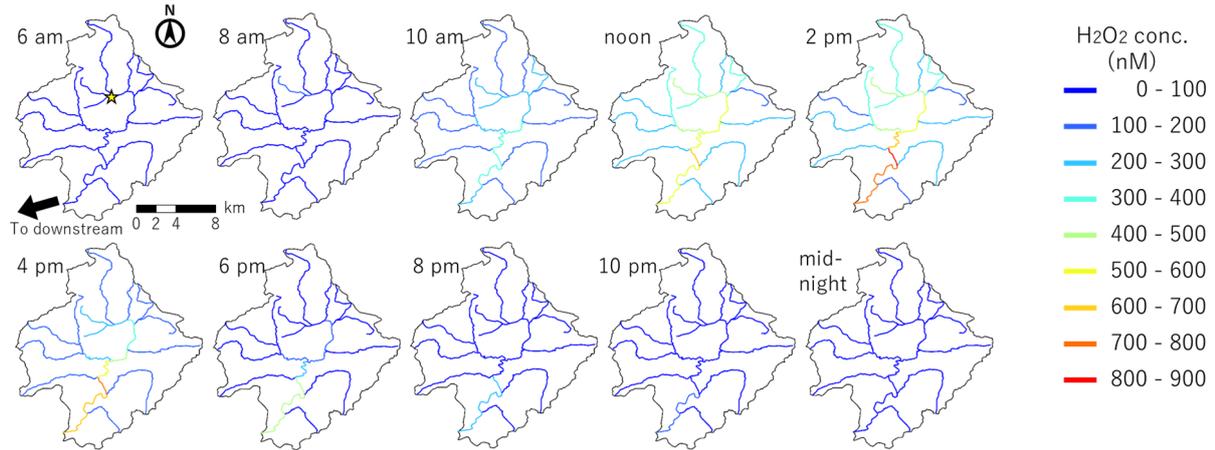


図4.1.4 黒瀬川上流部の河川水中過酸化水素予測濃度の時系列マップ（星印：蓮花寺橋）

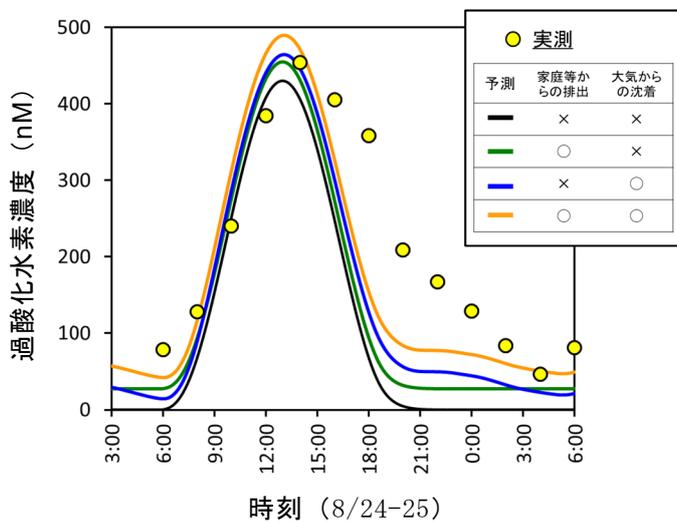


図4.1.5 快晴時の日内変動に及ぼす各プロセスの寄与（黒瀬川上流蓮花寺橋）

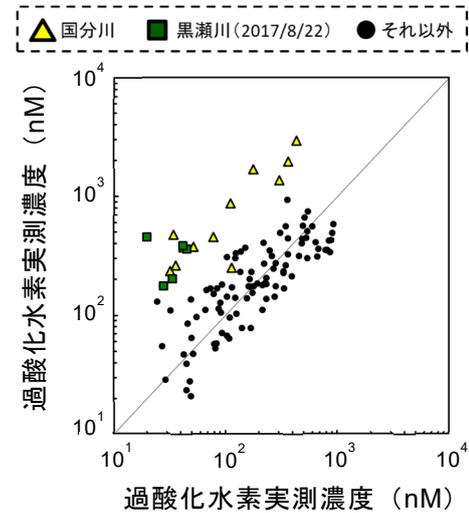


図4.1.6 全国調査と同一日時・地点の予測濃度の比較

代表日の過酸化水素濃度の空間分布

夏季と冬季の代表日として、それぞれ6月15日と12月15日を選定した。快晴時・曇天時の太陽光の地表面への到達率をそれぞれ0.75・0.25に設定した。代表日の快晴時・曇天時のそれぞれの河川水中過酸化水素濃度の日内変動を計算し、日最高濃度マップと、全河道を対象にした日最高濃度分布と日平均濃度分布をそれぞれ求めた（図4.1.7）。夏季の快晴時には、最高濃度がPNECである380（nM）を超える河川が広く分布する結果になった。また、日平均濃度がPNECを超える河道が約3%存在するという結果だった。人為的な影響を評価するため、人為起源の有機物の点源排出と都市域からの排出を半減させたシナリオ、過酸化水素の直接排出をゼロにしたシナリオなどを設定し、モデル計算をしたところ、過酸化水素の直接排出の影響は限定的で、人為起源有機物の低減の効果は高いことを示した。例えば、農地以外の人為起源有機物の排出量を半減させれば、夏季快晴時にPNECを超える日平均濃度になる河道数を4割少なくできると推定された。

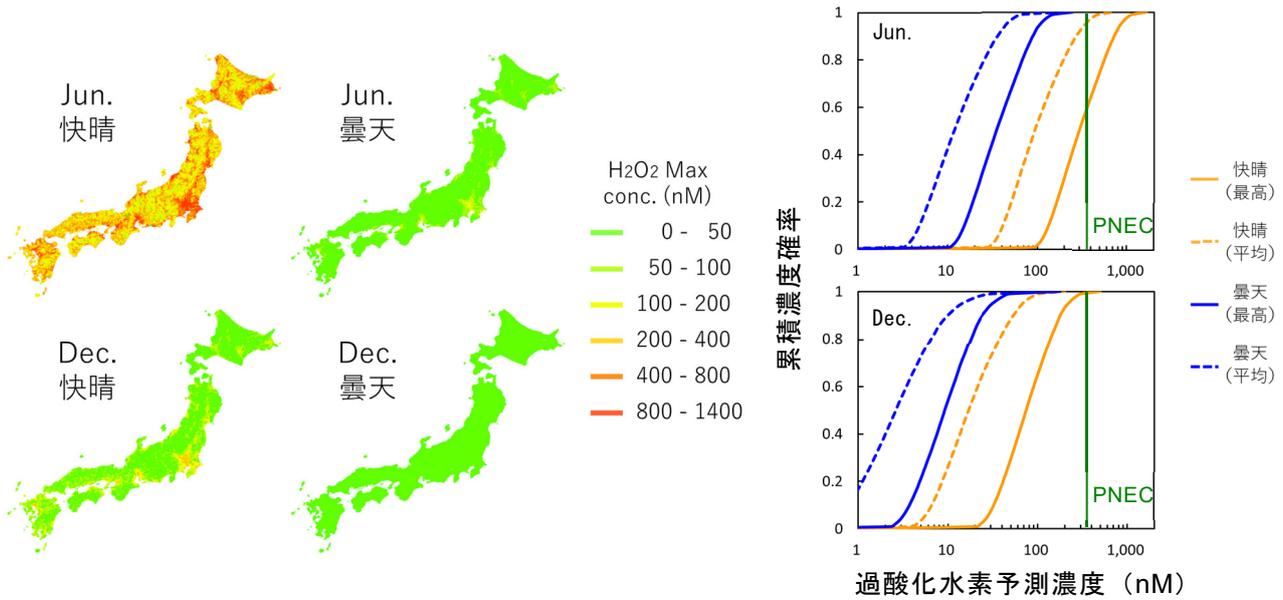


図4.1.7 河川水中過酸化水素最高濃度マップ（左）と各条件下での累積濃度分布図（右）

G-CIEMSによる過酸化水素の動態予測と媒体間フラックスの解析

多媒体間の過酸化水素のフラックスをG-CIEMSで試算するために、夏季の代表日を対象として、大気・水域への疑似排出量（排出量と生成量の合計）と各媒体での包括分解速度を設定した。曇天時のフラックスのバランスは快晴時と似ていると推定されるため、快晴時、雨天時の2条件のみ計算した。快晴時には、河川水中の過酸化水素濃度に対して大気からの沈着の寄与は小さく、雨天時には河川水中生成量と大気からの沈着量がほぼ同程度であった。また、求めた過酸化水素の湿性沈着量を5、6月の観測値やVENUS予測値と比較した（図4.1.9）。なお、観測値とVENUS結果は1つの降雨イベントでの沈着量、G-CIEMSの結果は1日あたりの沈着量である。比較の結果、G-CIEMS予想結果はやや低めではあったが、観測値やVENUS予測値の範囲内であり、概ね妥当な結果と評価できた。雨天時の状況を一般化することは困難ではあるが、降雨の影響により河川水中過酸化水素濃度がPNEC以上になる可能性があることを示唆する結果である。

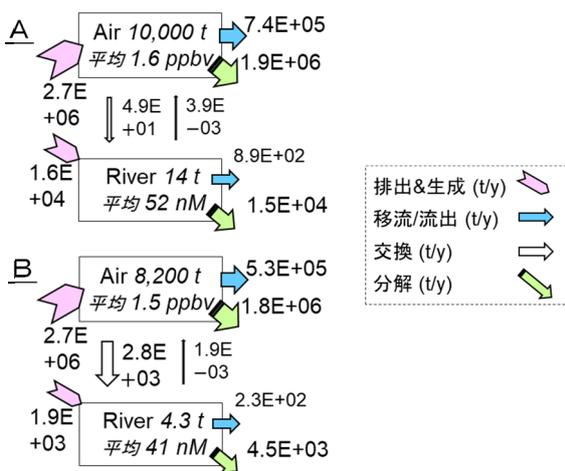


図4.1.8 媒体間フラックスの予測値 (A:快晴時、B:雨天時)

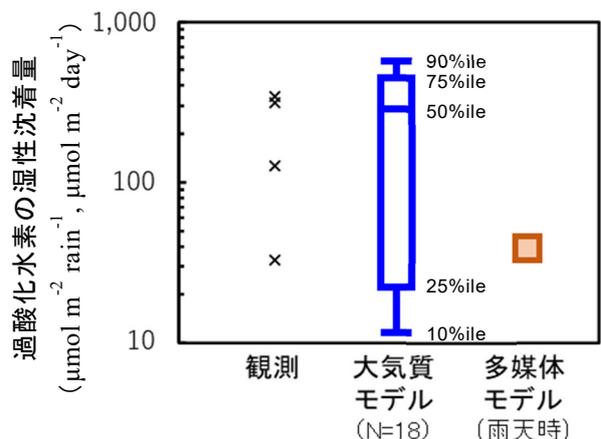


図4.1.9 過酸化水素の湿性沈着量の観測値とモデル予測値の比較（5-6月を対象）

全体のまとめ

本研究を通して、これまでに全国規模での実態把握が困難であった過酸化水素に関して、3種類の動

態モデルを利用してその実態を把握することともに、排出抑制対策の効果を定量的に示すことが可能になった。また、河川環境に関しては、リスク評価への適用を想定したモデル条件も設定し、気象条件と季節の組み合わせによる代表日の濃度分布を推定することが可能になった。

(2) 環境中の過酸化水素の動態観測と解析

河川水中の過酸化水素濃度の測定

全国の河川水中の過酸化水素濃度の分布を図 4.2.1 に示す。全国の河川水中の過酸化水素濃度は 21～2929nM の範囲（平均値 320nM, n=111）であった。河川水中の過酸化水素については、藻類や甲殻類などの水生生物への生態影響が評価・検討されており、その予測無影響濃度（PNEC）が 380nM であることがわかっている。全国の河川の中でも水質が最悪の一つである国分川、大和川では過酸化水素濃度が 380nM を超えて検出された。

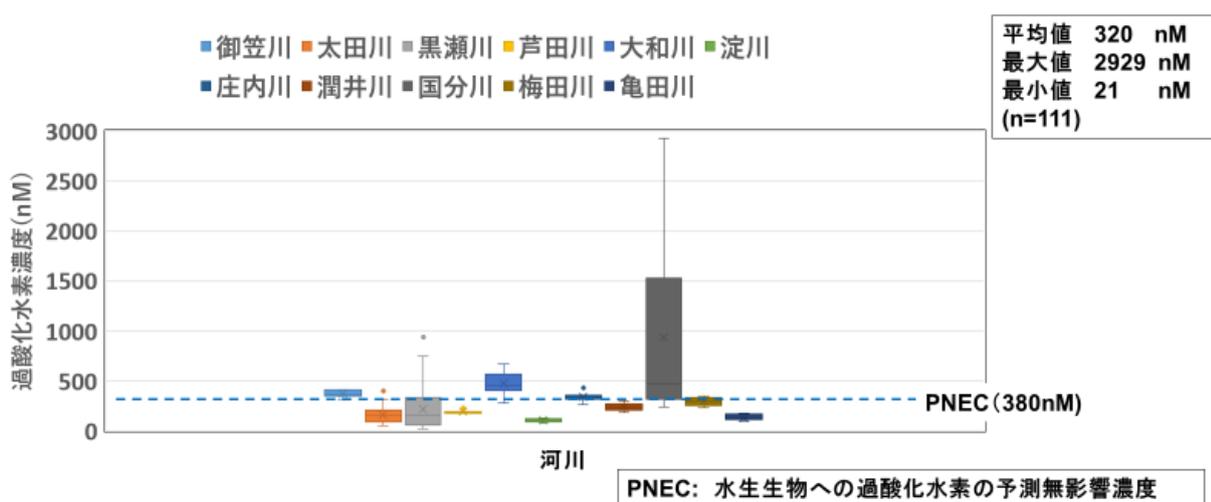


図 4.2.1 全国の河川水中の過酸化水素濃度の分布

特に国分川では、過酸化水素の平均濃度が 1161nM であり、PNEC の値の約 3 倍であることから、水生生物への影響が懸念された。一方、水質が良好な淀川、亀田川、太田川では低濃度であり、河川の水質が影響因子であることが示唆された。その他の河川は、両者の中間にあり、過酸化水素濃度は、PNEC の値を下回る場合がほとんどであった。河川水中の過酸化水素は、自然起源および人為起源の二つの発生源があり、そのうち自然起源の大部分は溶存有機物の光化学的反応に起因する。したがって、太陽光強度が最も高い夏季に多く発生し、また溶存有機物濃度が高い河川で多く発生すると考えられる。過酸化水素濃度は溶存有機炭素量と日射量との積と良い相関関係があることが示され、本考察と整合した。一方、人為起源の過酸化水素は、生活排水や工場排水に起因すると考えられるが、活性汚泥法などの排水処理で大部分は除去されるので、未処理の排水、特に公共下水道が未整備である地域での生活排水が主な発生源であるといえる。過酸化水素濃度が最も高かった国分川については、高濃度である要因を解明するため集中観測を行った。その結果、流入する排水中に蛍光増白剤（洗濯洗剤などの成分）が多く含まれており、蛍光増白剤の光分解により過酸化水素が発生し、高濃度の過酸化水素が検出される原因となっていることが明らかとなった。

黒瀬川における過酸化水素の連続観測

黒瀬川本流の中流域にある蓮花寺橋における過酸化水素の夏季連続観測の結果を図 4.2.2 に示す。いずれの観測においても、日出前に低濃度を示した後、日の出と共に濃度は上昇し、14:00 には最大濃度に達した。日射量は 12:00 で最大であったが、過酸化水素の濃度はそれよりも遅れた 14:00 が最大濃度であった。その後濃度は低下し、翌朝の日出前に再び最小となった。これらの結果は、過酸化水素が河川水中で光化学的に発生し、微生物分解等により速やかに分解されることを示唆した。

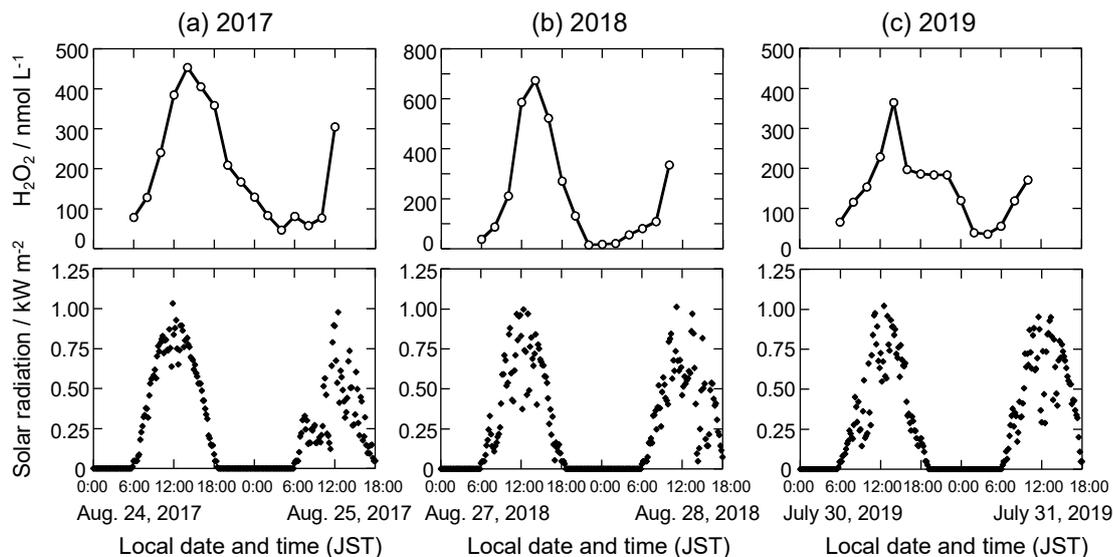


図 4.2.2 黒瀬川における過酸化水素の連続観測

黒瀬川における過酸化水素の連続観測の結果を、過酸化水の光化学的な生成と、その分解の2つのプロセスのみを考慮したモデルを用いてシミュレーション解析を行った。過酸化水素最大濃度時刻は分解速度（半減期）に強く依存して、分解速度定数（半減期）が大きくなる（半減期は短くなる）と過酸化水素最大濃度の時刻が早くなること。一方で、過酸化水素最大濃度の時刻は最大生成速度には依存しないことがわかった。考えられる半減期は2.0～2.9時間であり、実際の観測値である4.7～8.3時間と比べ、おおよそ半分から1/3程度であった。このシミュレーションを用いた過酸化水素の日周変化の解析から、実際の河川での過酸化水素の分解速度定数は、ろ過していない河川水を用いて測定した分解速度定数とは異なり、より大きな分解速度定数（短い寿命）であることが示唆された。

河床の川砂による過酸化水素の分解に関する実験

黒瀬川蓮花寺橋で採取した河川水を用いて河床の川砂による分解実験を行った。川砂を用いていない時の分解速度定数は 0.091h^{-1} （半減期7.6時間）であった。これに対して、川砂を用いたときの分解速度定数は 0.239h^{-1} （半減期2.9時間）でとなり、川砂を入れることで過酸化水素の分解は促進されることがわかった。これらの結果から、実際の河川では河床の川砂も過酸化水素の分解要因として重要であることがわかった。

大気中の過酸化水素濃度

東広島市において2018年4月～8月に大気中のガス状過酸化水素濃度を測定した。その結果、東広島における大気中の過酸化水素濃度は0.69-3.79ppbvであり、日射量及び気温と良い正の相関が見られた。また、24時間観測を実施し、2時間ごとの過酸化水素濃度を測定したところ、早朝では低く、日中に最大濃度に達し、夕方から夜に大きく減少する変化を示した。過酸化水素濃度変化は、同時に測定したオゾン濃度と相関を示し、日射量や気温とも相関していた。これらの結果は、大気中の過酸化水素は、オゾンと同様に、光化学反応で発生することが強く示唆された。

雨水中の過酸化水素濃度

東広島市における雨水中の過酸化水素濃度は、河川水中濃度に比べて1～2桁高く、0.77-15.1 μM （平均7.24 μM ）のレベルであった。気温と良い相関があった。2017年11月29日の日中に東広島市において降雨が観測された。降雨後は、黒瀬川中流域で341-456nMの過酸化水素が観測され、これは秋季から冬

季における黒瀬川河川水中濃度（数十nM）の10倍程度高い値であった。したがって、降雨時は河川水中濃度が上昇する可能性があることが示唆された。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

過酸化水素は、大気、降水、河川、湖沼、沿岸など多くの場所で濃度が観測され、生成速度等が報告されているものの、日射強度が強い晴れた日など、過酸化水素濃度が高くなると考えられる条件・媒体での観測が多くなされており、環境中での挙動の全体像を把握するために十分な知見は揃っていなかった。また、河川水中での日内変動を広域で再現する目的で構築された数理モデルは存在しない。

本研究のサブテーマ1で作成した河川日内変動モデルは、河川水中の生成と分解に関わるプロセス群を3つに大別し、河川水中過酸化水素濃度の日内変動に加えて、時期の違いや地点間の違いなどを再現できる実用性が高いモデルである。サブテーマ2の広域での実態調査などとの比較によりモデル信頼性が高いことも確認した。対象媒体や時間解像度、想定する反応等が異なる3種類の環境動態モデル（大気汚染予測システムVENUS、河川日内変動モデル、多媒体環境動態モデルG-CIEMS）に関して、その特徴を踏まえた役割分担を整理し、過酸化水素の環境全体における動態を把握した。

サブテーマ2で実施した詳細な観測調査により、全国の河川水中過酸化水素濃度は数nMから数千nMの範囲であり、水質が悪い河川ほど濃度が高い傾向があった。その発生過程は、太陽光による溶存有機物からの光化学的生成であることが明らかとなり、サブテーマ1のモデル研究と整合的な結果であった。分解過程は、微生物分解や粒子表面での反応に加えて、河床の川砂表面での反応も重要な過程であることが示された。特に濃度が高かった国分川では、洗濯用洗剤などに用いられる蛍光増白剤濃度が他地点に比べ特異的に高く、それが高い過酸化水素濃度になる原因であることを明らかにした。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

過酸化水素は濃度変動が激しく、また環境中でも生成するため、環境リスク評価の対象となる河川水中での環境動態を把握することは困難であり、例えば人為起源の過酸化水素の寄与を推定することも困難であった。

本研究で構築し、実測調査結果により信頼性を検証した河川日内変動モデルによると、夏季の快晴時には日本全土の河道（多媒体環境動態モデルG-CIEMSにおける単位河川）のうち約3分の1で、過酸化水素の最大濃度が予測無影響濃度（PNEC）である $13\mu\text{g L}^{-1}$ （ $\approx 380\text{nM}$ ）を超えると推定された。日平均濃度では、約3%の河道でPNECを超えると推定された。また、雨天時には降雨による沈着プロセスにより河川水中過酸化水素濃度が高くなる可能性があるものの、夏季快晴時を超える濃度になることは限定的であると示唆された。これらの傾向は環境実態調査で得られた傾向と整合しており、信頼性が高いモデル推定結果であることを明らかにした。また、本モデルでは発生源別の有機物負荷量から各河道の有機物濃度を予測しており、きめ細かな対策の効果を予測できる。

河川水中における過酸化水素に関して、夏季快晴時などの高濃度になる条件下では、人為起源の過酸化水素の寄与は非常に限定的で、河川水中の生成プロセスが主要因であることを明らかにした。ただし、国分川は他の河川に比べて過酸化水素濃度が特異的に高く、洗剤などを多く使用する施設からの人為起源の影響を強く受けていることも明らかにし、モデルでの予測が困難な地域特異的な状況が存在することを示した。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

<査読付き論文>

- 1) 植木隆太, 加藤稜太, 今泉圭隆, 岩本洋子, W. A. Jadoo, 佐久川弘, 竹田一彦: 分析化学, 68(2), 125-131 (2019).
テレフタル酸とフェントン反応を利用した河川水中過酸化水素の定量における分析条件の最適化
- 2) R. UEKI, Y. IMAIZUMI, Y. IWAMOTO, H. SAKUGAWA, and K. TAKEDA: Science of the Total Environment, 716, Article 136971 (2020).
Factors controlling the degradation of hydrogen peroxide in river water, and the role of riverbed sand.
- 3) M.O. Sunday, W.A. Jadoon, T.T. Ayeni, Y. Iwamoto, K. Takeda, Y. Imaizumi, T. Arakaki, and H. Sakugawa: Science of the Total Environment, 733, Article 139349 (2020).
Heterogeneity and potential aquatic toxicity of hydrogen peroxide concentrations in selected rivers across Japan.

(2) 主な口頭発表 (学会等)

- 1) 今泉圭隆、菅田誠治、植木隆太、竹田一彦、佐久川弘、鈴木規之、第27回環境化学討論会 (2018)
河川水中過酸化水素濃度日内変動予測モデルの構築. (2018年5月、沖縄県那覇市)
- 2) W. A. JADOON, K. TAKEDA and H. SAKUGAWA, JpGU2018 (2018)
Investigating Trends of Hydrogen Peroxide in Ohta and Kurose Rivers and Rainwater in Hiroshima Prefecture, Japan. (2018年5月、千葉県幕張市)
- 3) 佐久川弘、W. A. JADOON、M. O. SUNDAY、A. O. ADESINA、T. T. AYENI、森田直毅、竹田一彦、岩本洋子、2018年度日本地球化学会年会 (2018)
日本の河川水中の活性酸素種の測定、動態、役割. (2018年9月、沖縄県西原町)
- 4) W. A. JADOON、岩本洋子、竹田一彦、佐久川弘、2018年度日本地球化学会年会 (2018)
日本の河川水中の過酸化水素の時空間的分布および環境因子. (2018年9月、沖縄県西原町)
- 5) 植木隆太、岩本洋子、佐久川弘、竹田一彦、2018年日本化学会中国四国支部大会愛媛大会 (2018)
河川水中における過酸化水素の起源および生成過程の解明. (2018年11月、愛媛県松山市)
- 6) 森田直毅、佐久川弘、竹田一彦、2018年日本化学会中国四国支部大会愛媛大会 (2018)
日本の河川水における窒素汚染の長期的傾向と現況の把握. (2018年11月、愛媛県松山市)
- 7) 今泉圭隆、菅田誠治、鈴木規之、W. A. JADOON、竹田一彦、佐久川弘、第53回日本水環境学会年会 (2019)
河川中有機物および過酸化水素濃度の広域予測モデル構築の試み. (2019年3月、山梨県甲府市)
- 8) T. T. AYENI, W. A. JADOON, A. O. ADESINA, M. O. SUNDAY, K. TAKEDA and H. SAKUGAWA. 日本地球化学会第66回年会 (2019)
Measurements of reactive oxygen species such as hydroxyl radical, nitric oxide radical and singlet oxygen in some rivers in Japan (2019年9月、東京都)

7. 研究者略歴

研究代表者

今泉 圭隆

東京大学工学部卒業、博士 (工学)、現在、国立研究開発法人国立環境研究所主任研究員

研究分担者

1) 佐久川 弘

京都大学理学部卒業、理学博士、現在、広島大学大学院統合生命科学研究科特任教授

II. 成果の詳細

II-1 過酸化水素の多媒体モデル構築に関する研究

国立研究開発法人国立環境研究所

環境リスク・健康研究センター	リスク管理戦略研究室	今泉 圭隆
環境リスク・健康研究センター		鈴木 規之
環境リスク・健康研究センター	リスク管理戦略研究室	河合 徹
環境リスク・健康研究センター	リスク管理戦略研究室	小山 陽介
地域環境研究センター		高見 昭憲
地域環境研究センター	大気環境モデリング研究室	菅田 誠治

平成29(開始年度)～令和元年度研究経費(累計額)：48,583千円(研究経費は間接経費を含む)
(平成29年度：16,469千円、平成30年度：15,645千円、令和元年度：16,469千円)

[要旨]

過酸化水素は、濃度変動が激しく、また環境中でも生成するため、環境リスク評価の対象となる河川水中での環境動態を把握することは困難である。本研究では、河川水中の生成と分解に関わるプロセス群を3つに整理して、河川水中過酸化水素濃度の日内変動に加えて、特定の時期や地点の環境を再現できる実用性が高いモデルを構築した。さらに、対象媒体や想定する反応等が異なる3種類の環境動態モデル(大気汚染予測システム、河川日内変動モデル、多媒体環境動態モデル)を活用して、環境全体での過酸化水素の動態を把握した。その結果、夏季快晴時には、日本全土の約3%の河川で日平均濃度が予測無影響濃度(PNEC)を超えると推定されること、濃度上昇の主要因は河川水中の有機物の光反応に伴う生成であることを明らかにした。

[キーワード]

過酸化水素、多媒体環境動態モデル、光化学反応、河川日内濃度変動予測、有機物濃度予測

1. はじめに

化学物質審査規制法(以下、化審法という。)では、リスクがないとはいえない優先評価化学物質のリスク評価を実施している。本研究の対象である過酸化水素も優先評価化学物質に選定されている¹⁾。過酸化水素はその反応性の高さから漂白剤をはじめとして様々な用途で用いられており、その一部が環境中に排出されることで環境へ悪影響を及ぼすことが懸念されており、その予測無影響濃度(PNEC)は $13\mu\text{g L}^{-1}$ ($\approx 380\text{nM}$)と評価されている²⁾。また、過酸化水素は環境中で太陽光による光反応に伴い生成することが知られており^{3), 4)}、環境中挙動の把握や予測が困難な物質でもある。本研究のサブテーマ1では、環境中での反応メカニズムに関する知見や既存の各種環境動態モデルなどを活用し、過酸化水素を始めとした高反応性物質に対して適用可能な、日本全国での環境動態を再現するためのモデル群の構築をめざす。本研究により、モデル開発が完成すれば、過酸化水素の実態を的確に把握することができ、かつ他の高反応性物質にも適用可能な基礎的モデルとして位置づけることができ、化審法等における暴露評価に効果的かつ効率的に資することができる。

2. 研究開発目的

本研究では、高反応性物質を対象とした多媒体モデル構築のために、過酸化水素を対象として、環境中動態を再現するためのモデルを構築する。具体的には、日本全土を対象に、例えば月ごとの平均的な条件下における過酸化水素の濃度分布を予測することを目指す。そのために、有機汚染物質を対象に

開発された多媒体環境動態モデルG-CIEMS^{5), 6)}に関して、大気汚染予測システムVENUS (Visual atmospheric ENvironment Utility System)⁷⁾との連携および河川中の日内変動を計算するためのサブモデルの構築を実施し、反応性の高い過酸化水素の生成・分解過程の計算を可能とする。また、家庭・事業所等で使用された製品からの過酸化水素の排出や有機物負荷をモデルに反映させることで、モデル再現性を向上させるとともに、人為起源の影響を定量的に把握することを可能にする。モデル構築の際には、サブテーマ2で得られた各プロセスの速度定数などを用いるとともに、サブテーマ2などで調査された実測濃度との比較によりモデルの予測信頼性を検証する。

3. 研究開発方法

(1) 環境への排出に関わる過酸化水素の利用実態調査

過酸化水素は漂白剤や洗浄剤、表面処理剤など様々な用途で利用されている²⁾。推計されている用途別の排出量²⁾および推計に用いられた排出係数⁸⁾より年間使用量を算出すると、使用量が多い上位6用途は順に中間物 (5.9万トン)、紙・パルプ漂白剤 (5.5万トン)、水系洗浄剤 (工業用途) (2.5万トン)、表面処理剤 (0.44万トン)、水系洗浄剤 (家庭・業務) (0.40万トン)、殺生物剤 (家庭・業務) (0.36万トン) となった。大規模な事業所では、排水処理等により大部分の過酸化水素は分解されているという調査報告⁹⁾があるため、本研究では家庭・事業所等で用いられる過酸化水素を対象として、その利用実態などを把握するために製造事業者に対してヒアリングを実施した。具体的には、過酸化水素に加え、使用時に過酸化水素を生成する過炭酸ナトリウムを対象に、日本無機薬品協会への問い合わせにより把握した国内4事業者に対して、詳細な用途やその使用場所、製造量などに関するヒアリングを対面にて実施した。環境省小委員会資料²⁾や日本石鹼洗剤工業会などの公表資料によっておおよその用途や製造総量を把握した上で、可能な範囲でより詳細な情報をヒアリングにて把握するという形をとった。

(2) 環境中での過酸化水素の動態と本研究におけるモデル群の役割分担

大気中での過酸化水素は、NO_xや酸素、オゾン、VOCなどが関わる、一部太陽光による光反応を含む複雑な反応群の中で生成・分解される¹⁰⁾。報告されている大気中濃度は数十pptv (ppt by volume) から数ppbvと非常に広い範囲にわたる¹⁰⁾。表流水中での過酸化水素は、溶存有機物 (DOM: Dissolved Organic Matter) の光反応を出発点として溶存酸素の反応などを経て生成され、同時に、光反応やフェントン反応 (溶存鉄の酸化還元に関わる過酸化水素の分解反応)、浮遊粒子や微生物が関与する反応など複雑なプロセスで分解される⁴⁾ (図3.1.1)。河川水中の過酸化水素濃度は日内で激しく変動することが示されており¹¹⁾、その生成に関わる太陽光の日内変化に起因すると考えられる。

既存のG-CIEMSは多媒体での化学物質の平均的な動態や環境中濃度を把握することを目的として構築された。そのため、G-CIEMSは刻々と変化する日射強度や気象条件を反映した反応プロセス・移行プロセスの再現を目的としていない。化学物質のリスク評価・管理において特定日 (実際の日) の化学物質動態を再現することの意義はあまり大きくなく、年平均や月平均などの代表となる仮想的な日 (代表日) における化学物質動態を再現することの方が重要である。一方、大気中のPM_{2.5}や光化学オキシダントなどの動態を再現するために構築されたVENUSは、特定期間の気象状況とともに化学物質の生成・分解を再現する。本研究では、日内変動が激しい過酸化水素についてモデル化し実態調査との比較によって検証するために、実態調査と同じ時刻の環境状態を再現する必要がある。また、同時に、リスク評価に利用することを想定して代表日の環境中濃度を再現することも目的である。そこで、河川環境の日内変動を再現するために新規に河川日内変動モデルを構築した。ただし、大気・表流水用の各モデルだけでは相互に依存する媒体間の移行を計算することはできないため、代表日における多媒体間の移行量 (フラックス) についてはG-CIEMSを用いて予測することとした。なお、3種類のモデルは全て実際の地理空間における対象物質の空間分布を再現するものである。それぞれのモデルの役割分担を表3.1.1に

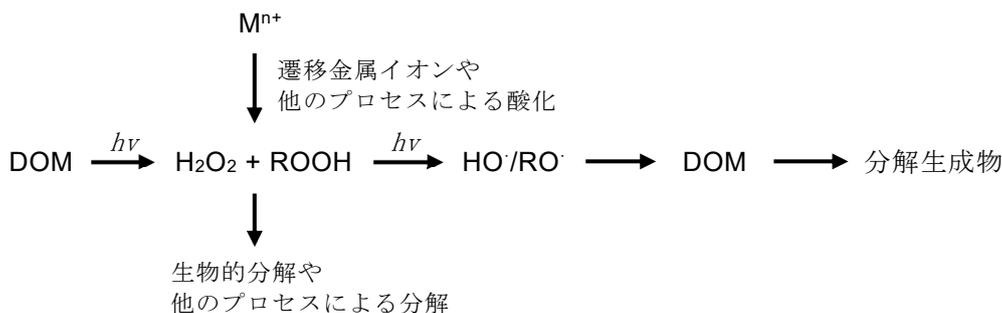


図3.1.1 自然水中のDOMから光生成する過酸化水素（H₂O₂）および過酸化物（ROOH）の反応経路⁴⁾（訳は筆者による）

示す。ここで、特定日の再現というのは実際の一日の環境を再現することを指し、代表日の再現というのは、例えば設定した日で雲が一切ない快晴の日などの代表的な条件を設定した日の再現を指す。代表日の気象条件としては、快晴時、曇天時、雨天時の3条件とした。無降雨であれば、快晴と曇天がそれぞれ日射量の上限と下限に該当すると考えられるためである。それぞれの条件設定の方法や各モデルの詳細は後述する。

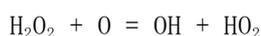
表3.1.1 3種類のモデルの役割分担と相互関係

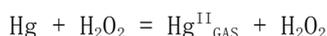
モデル	モデル活用の目的	相互利用のための出力情報
VENUS	特定日の大気環境の再現	最下層での濃度変動、 地表面への沈着量
河川 日内 変動 モデル	特定日の河川水中環境の再現、 代表日の河川水中環境の再現	濃度変動、流下フラックス、 人為起源の直接排出量 [※]
G- CIEMS	代表日の平均的な多媒体環境の再現	媒体間のフラックス

※河川・湖沼に流入する過酸化水素量

(3) VENUSによる過酸化水素濃度等の予測と検証

大気汚染予測システムVENUSは2004年から国立環境研究所が開発および改良を続けているシステムである。国立環境研究所のスカラー計算機システムを用いて毎晩計算を行い、毎朝7時に当日および翌日、翌々日のPM2.5および光化学オキシダントの地上濃度の計算結果を発信している。システムの計算主要部は領域気象モデルWRF (The Weather Research & Forecasting model) 3.9.1と大気質モデルCMAQ (Community Multiscale Air Quality) 5.1の組合せから構成されている。予測計算の入力データとして気象庁の数値天気予報データ (GPVデータ) を取得している。それを入力データとして、予報では配信されない雨や雲関係の必要気象データも含め気象データの細かな空間分布と時間変化を計算する。続いて、気象データに加えて大気汚染物質およびその原因物質の発生量を併せて入力データとして用い、大気質モデルにより大気汚染物質濃度の予測計算を行う。現行システム中では”CB05e51_ae6_aq”という化学システムを用いて、PM2.5と光化学オキシダントだけでなく、関連する様々な大気汚染物質の計算が行われており、過酸化水素については以下の反応式が採用されている。





これらの反応の他に乾性沈着や湿性沈着も計算されている。計算領域は水平分解能45kmで東アジア域、15kmで拡大日本域、5kmで日本主要部の3計算領域のネスティング（階層構造）からなっており、本報告書では5kmの計算結果を示している。WRFおよびCMAQの中では降水は非対流性（計算格子全域で降るので陽に計算できる）と対流性（計算格子の一部で降り、推定計算される）の二種で考えられているが、5kmの計算領域では対流性降水も陽に計算できていると考えて全降水が非対流性降水として扱われている。

（４）河川モデルによる有機物濃度の予測と検証

過酸化水素の河川日内変動モデルを構築するにあたって、G-CIEMSと共通の河道構造データ¹²⁾をベースにした。それは、日本全土での河川環境をデータベース化している点、各河道（G-CIEMS内の単位河川）の集水域がGISデータとして整備されている点、河道の勾配や各集水域の土地利用データなどが収録データに含まれている点など予測に必要な情報が揃っているからであり、G-CIEMSでの多媒体動態計算との連携も容易になる。G-CIEMSでは、全国の一級・二級河川を約3.8万の河道（平均5.7 km）に、陸域をほぼ同数の単位流域（G-CIEMS内の単位集水域で平均約9.6 km²）に分割しており、高い空間解像度を有する¹²⁾。

前述したように過酸化水素の河川水中での生成・分解反応にはDOMが関わっている。したがって、過酸化水素の河川日内変動モデルを構築するためには、河川水中の有機物濃度の予測も同時に実施する必要がある。そこで、河川水中の有機物指標であり、全国的に調査データが豊富に存在するBOD

（Biochemical Oxygen Demand：生物化学的酸素要求量）とCOD（Chemical Oxygen Demand：化学的酸素要求量）に着目して、河川水中の有機物濃度を日本全土で予測する手法の構築を進めた。単純化のために、単位流域からの負荷量と河川流量の比から求める、いわゆる単純希釈モデルにより河川水中有機物濃度を求めた。過酸化水素の反応プロセスのモデル化においてはDOC（Dissolved Organic Carbon：溶解有機炭素）濃度を用いる方が適切であり、予測・検証した有機物濃度に比を乗じることでDOC濃度に変換することとし、サブテーマ2で実施した実態調査におけるDOC濃度との比較・検証も進めた。

負荷量については、下水処理区域のGISデータ¹³⁾（以下、下水区域ポリゴンという。独自に収集した情報も含む。）を活用して家庭・事業所等から排出される点源負荷の空間挙動を再現するとともに、土地利用空間情報を利用して面源負荷量を計算した。家庭排水のモデル化のために、単位流域ごとに排水処理方式別人口を次の手順で整備した。市町村別人口¹⁴⁾と下水道統計¹⁵⁾より、市町村別・処理場別水洗化人口（下水処理場に接続している人口）を求め（広域下水道等など単純計算できないケースは人口比率など妥当な仮定で配分を実施）、市区町村別の水洗化人口・非水洗化人口を導出した。さらに、非水洗化人口について、市区町村別し尿処理の状況¹⁶⁾を用いて、処理方式の違いによって非水洗化人口を細分類化した。次に、空間解像度の高い2分の1地域（500m）メッシュGISデータを用いて、各メッシュを一つの市区町村と紐付けし、下水処理区域データとの重なり面積を用いて単位流域別の処理方式別の人口データを導出した（詳細な解析手順は図3.1.2に示す。）。なお、一部の下水処理場で下水処理区域のポリゴンデータを整備できなかったため、そういった地域では下水処理区域ポリゴン内ではないものの水洗化されている人口も存在している。モデル化のために排水の処理方式別に処理の有無や排出先を整理した（表3.1.2）。なお、合流式下水道では雨水も収集するが、本研究では雨水の下水処理場への移動は考慮しなかった。

面源負荷については、水田、農地（水田以外）、森林等、市街地等の面積比率データがG-CIEMSに収録されており、単位面積あたりの負荷量（負荷原単位）を設定することで各流域から河道への有機物負荷量を求めた。なお、G-CIEMSで「低木等」、「その他」に分類されている土地利用区分は、それぞれ森林等、市街地等を含めた。排出源単位の設定では、既報^{17), 18)}の値を参考に設定した。自然地区からの面源負荷量に関しては、流出高（比流量）に比例するという報告や流出高の累乗に比例する算定式を提案している報告がある¹⁷⁾ため、面源負荷原単位は各流域に設定されている流出高に比例すると仮定した。本研究における有機物濃度予測モデルの検討の中で、各種負荷原単位の平均値と平水流量（流出高

の中央値から導出される流量) から単純な希釈モデルで計算した場合の河川水中有機物濃度は比較検証に用いた実測濃度の中央値や平均値と比べて過大になる傾向にあった^{19), 20)}ため、原単位の補正をすることで有機物濃度予測の信頼性を向上させた。この傾向は、年間総負荷量の平均として導出される負荷原単位には、増水時に増大する負荷量が大きく寄与していると想定されるのに対して、河川水中有機物濃度の中央値や平均値には、増水時も他の流況時と同じ1回の測定値としての寄与しかないことの影響だと考えられる。異なる土地利用からの負荷原単位は様々な報告からの平均値であり、必ずしも同等の信頼性・代表性を有しているとはいえないため、それぞれの土地利用に適用する負荷原単位の補正は個別に実施することとした。点源負荷についても、単純な希釈モデルでの計算では過大になる傾向にあり^{19), 20)}、同様の考えで補正することとした。有機物が排水管内で分解されることは報告されており²¹⁾、それらのプロセスを加味していないためモデル予測が過大になったと考えられる。これらの検証作業には、公表されている河川水調査結果²²⁾を用いた。

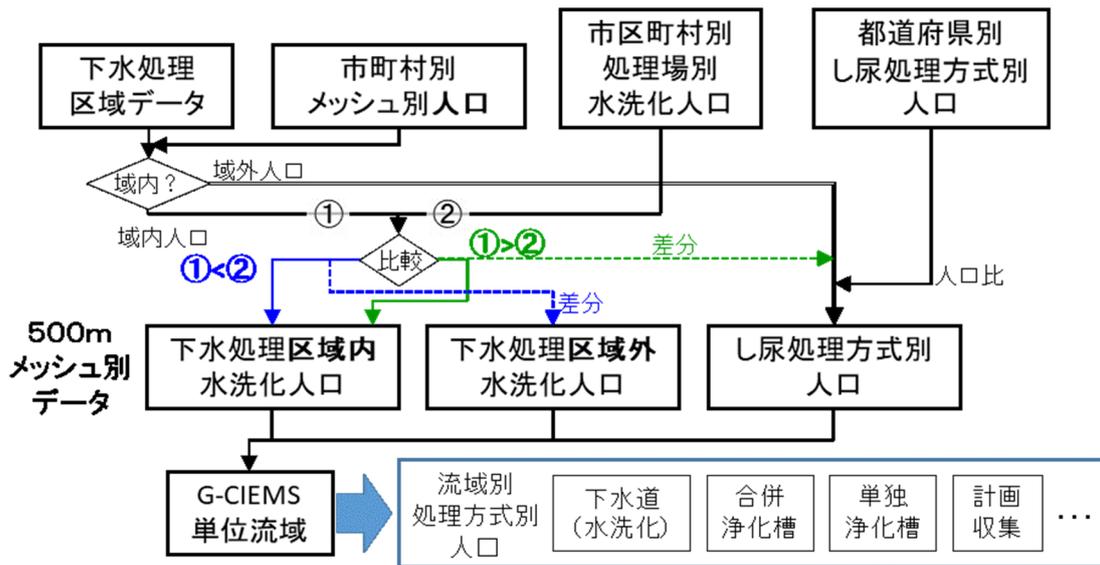


図 3. 1. 2 GIS データ等から流域別処理方式別人口の導出手順

表 3. 1. 2 処理方式別の排水処理状況等の設定

排水処理方式	排水種類	処理等	モデルでの排出先等
水洗化	下水処理 区域内	し尿 雑排水 処理	紐付けされた 下水処理場へ
	下水処理 区域外		流域内河道へ
合併浄化槽	し尿 雑排水	処理	流域内河道へ
単独浄化槽	し尿 雑排水	処理 未処理	
計画収集等	し尿 雑排水	処理施設等へ 未処理	計算対象外 流域内河道へ

(5) 河川モデルによる過酸化水素濃度の予測と検証

河川水中の過酸化水素に関連する反応プロセスを既報^{3), 4)}を参考に図3. 1. 3のように整理した。モデル化にあたって、単純化のためDOMの指標としてDOCを用いることとし、[①-1] DOCに比例し光強度の2乗に比例する生成反応または[①-2] DOCと光強度に比例する生成反応、②DOCと光強度に比例する分解反応、③暗下でも進む一次分解反応を考慮することとした。なお、過酸化水素の光生成反応は複雑であり、ラジカル同士の反応が途中で関与していることから、光強度の2乗に比例する場合と光強度に比例

する場合の2種類検討した。ろ過しない試料に比べてろ過した試料では暗下の過酸化水素分解速度が著しく低いと報告されている²³⁾ため、③の反応は浮遊粒子（ろ過で補足される成分）が主に寄与する反応と想定した。なお、サブテーマ2において、河川水中の分解プロセスに対する底質粒子の寄与も指摘されており²⁴⁾、実際の分解プロセスはもっと複雑だと考えられる。化学反応に関わる濃度の増減は次の微分方程式（2種）で表される。

$$\frac{dC_{H_2O_2}}{dt} = k_{prod}C_{DOC}I^2 - k_{irr_deg}C_{DOC}IC_{H_2O_2} - k_{drk_deg}C_{H_2O_2} \quad \text{式3.1.1}$$

$$\frac{dC_{H_2O_2}}{dt} = k_{prod}'C_{DOC}I - k_{irr_deg}C_{DOC}IC_{H_2O_2} - k_{drk_deg}C_{H_2O_2} \quad \text{式3.1.2}$$

ただし、 $C_{H_2O_2}$:過酸化水素濃度 (nM)、 C_{DOC} :溶存有機物濃度 (μMC)、 I :太陽光強度 ($\text{MJ m}^{-2} \text{s}^{-1}$)、 k_{prod} :光生成反応速度係数1 ($\text{nM m}^4 \text{MJ}^{-2} \mu\text{MC}^{-1} \text{s}$)、 k_{prod}' :光生成反応速度係数2 ($\text{nM m}^2 \text{MJ}^{-1} \mu\text{MC}^{-1}$)、 k_{irr_deg} :光分解反応速度係数 ($\text{m}^2 \text{MJ}^{-1} \mu\text{MC}^{-1}$)、 k_{drk_deg} :分解反応速度係数 (s^{-1})、 t :時間 (s) である。

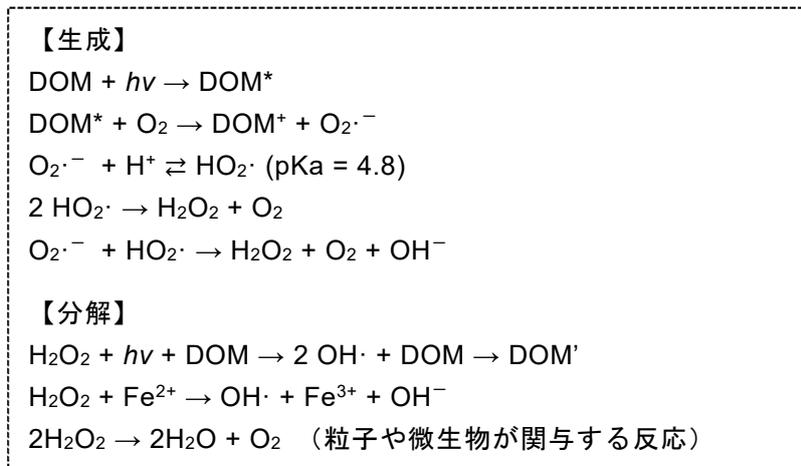


図 3.1.3 河川中での主要な生成・分解経路

日射強度の時間変動をモデル化するにあたり、約3.8万存在する河道それぞれに対して日射強度を設定すると計算負荷が大きくなってしまいうため、日本全土をいくつかの水系グループに分割した。なお、全河道は339水系に整理されている（二級河川の中には、地理的に隣接していない複数の水系が集まって一つの水系に整理されている場合もある）¹²⁾。一方で、有機物濃度予測において流出高が負荷原単位や予測有機物濃度に影響を及ぼすことから、シンプルなモデル構造にするために、流出高と日射強度を設定するための水系グループを作成した。流出高や日射強度に影響を与えるのは気象条件であることから、気象データの解析手法に着目した。気象庁は統計期間1981～2010年の平年値を使って1kmメッシュで推定した長期的なメッシュ平均降水量を作成しており、その際に、日本全国を13の領域に分けてメッシュ推計処理を行っている²⁵⁾。この13領域を参考にしつつ、流出高の設定のために水系を11グループに分類した。さらに、モデル計算を実施する上で繋がっている河道ネットワークは同一水系グループ内になるように、また、モデル計算に要する時間を短縮するために同一水系グループ内での河道数が過大にならないように、過酸化水素計算用に水系を20グループに分類した（図3.1.4）。各水系グループから、全天日射量を観測・公表している気象観測所のうち代表的な観測所を選定し、その緯度経度を当該水系グループの代表緯度経度として設定した。

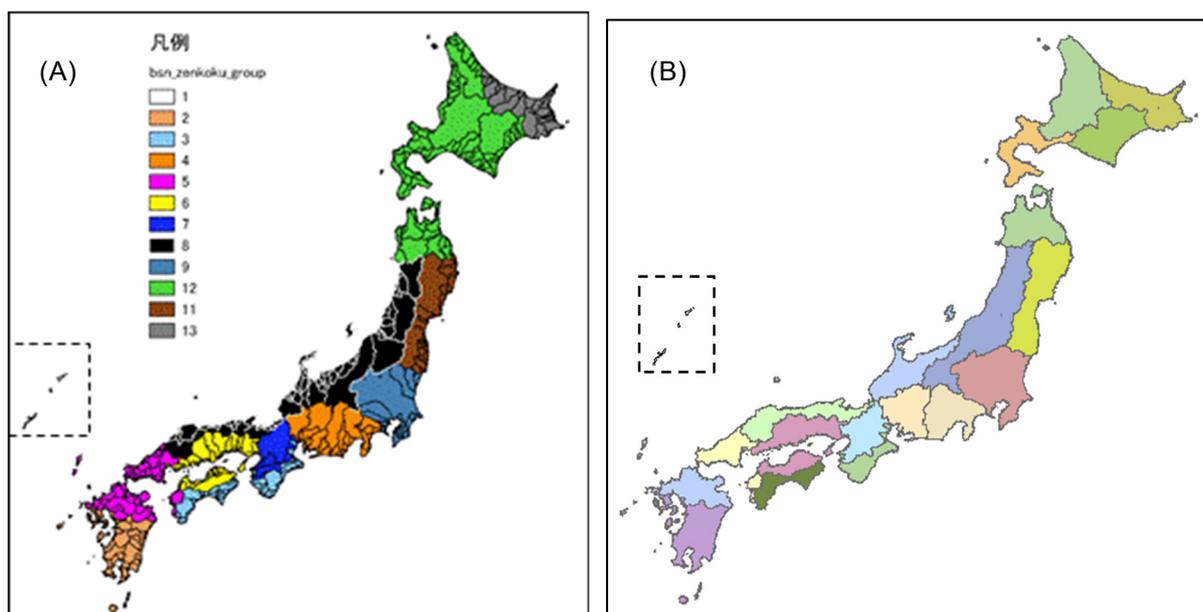


図 3.1.4 モデル計算のために設定した水系グループ。(A) 流出高設定用
(B) 日射量設定・過酸化水素濃度計算用

日射強度の日内変化の設定では、地球を完全球体とみなし、球面三角法および太陽定数（地球大気表面に垂直に入射する太陽光のエネルギー）を利用して対象日時・対象緯度経度の日射強度を計算し、観測値との比較の際は、観測時に実測した日射強度から地表面への到達率を導出し日射強度を補正した。また、代表日の条件設定のために、全天日射量を観測している気象観測所48箇所から2017年度の気象データ²⁶⁾を収集・解析し、快晴時・曇天時の太陽光の地表面への到達率を設定した。

人為起源の過酸化水素については、有機物濃度の予測手法と同様に、一人あたりの排出量を設定し、排水処理方式別人口および各処理方式における流達率（河道へ流達するまでの残留率）を乗じて各河道への流入量とした。下水処理場および合併浄化槽については、標準活性汚泥法での過酸化水素の半減期2分未満という報告²⁷⁾より残存率を0に設定した。雑排水が未処理で排出される単独浄化槽、計画収集等の場合の流達率を設定する根拠がなかったため、いくつかのケースで計算を実施した。

モデルでは、前日の影響が少ないと考えられる午前3時から、人為起源の過酸化水素排出量から導出できる、日射強度ゼロ条件下での定常濃度を初期濃度として計算した。なお、過酸化水素の浮遊粒子への吸着や底質への移行は考慮しなかった。これらの要因はG-CIEMSでは考慮しており、その寄与は限定的であることを確認している。また、湖沼の場合、深部まで太陽光が到達するとは考えにくい点、藻類等の影響で過酸化水素の分解が速い点などを考慮して、過酸化水素濃度を0で一定とした。平均5.7kmの河道では、変動が激しいと想定される過酸化水素の濃度を計算するには空間解像度が十分ではない可能性があるため、各河道を500m～1000mの微小河道に等分割し、当該単位流域から流入する表流水・過酸化水素負荷もそれぞれ等分割して微小河道に投入するように設定した。各微小河道が完全混合だと仮定し、太陽光の河川水中での減衰は考慮せず、式3.1.1もしくは式3.1.2の微分方程式を修正オイラー法にて $\Delta t=2$ min（一部の水系では1 min）の条件で計算した。河川流量は平水流量とした。

光生成反応速度係数については、広島県黒瀬川河川水のろ過試料を用いて実施された疑似太陽光（キセノンランプ）による照射実験から得られた過酸化水素濃度の経時変化の報告¹¹⁾に基づき、原点付近の傾きから k_{prod} を630 ($\text{nM m}^4 \text{ MJ}^{-2} \mu\text{MC}^{-1} \text{ s}$)、 k_{prod}' を0.59 ($\text{nM m}^2 \text{ MJ}^{-1} \mu\text{MC}^{-1}$)と設定した。分解反応速度係数 k_{dark_deg} はサブテーマ2で実施された黒瀬川河川水の分解実験の結果²⁴⁾より、 2.3×10^{-5} もしくは 4.6×10^{-5} (s^{-1})と設定した。前者は河川底質の影響を加味しない実験から得られた分解速度で、後者はその影響を加味した実験から得られた分解速度である。実環境においてどちらの分解速度を採用すべきか判断できなかったため、分解速度係数としていくつかの条件で計算し相互に比較することとした。光分解反応速度係数 k_{irr_deg} は、サブテーマ2で2017年8月24日（快晴）の黒瀬川上流部蓮花寺橋で

の2時間ごとに実測された連続観測の結果²⁴⁾を再現するように値を設定した。

(6) G-CIEMSによる過酸化水素の動態予測と媒体間フラックスの解析

前述したようにG-CIEMSでは代表日の定常的な環境動態の再現を目指す。G-CIEMSでは環境中での物質生成プロセスを解くことは出来ないため、大気汚染予測システムと河川日内変動モデルから大気と河川それぞれに“投入”される過酸化水素の排出量と生成量の合計として疑似排出量を設定することとした。また、分解速度に関しては媒体ごとに定数を設定する仕様になっており、日射強度に依存した変化や有機物濃度等に依存した空間分布を設定することはできないため、予備的検討などを経て妥当な分解速度係数を設定した。実際の設定手順は、VENUSや河川日内変動モデルの結果を踏まえて決定したため、物性値などの条件とともに結果に記載する。

モデル計算の時期は、高濃度が予想される夏季を対象とした。快晴時と雨天時の2条件に、降雨が河川濃度に及ぼす影響を解析するために、表流水（河川と湖沼）への直接排出と河川水中での生成をゼロにした1条件（雨天（大気生成のみ））を合わせた3条件で計算した。大気については、雲の層の上部と下部などの違いをG-CIEMSで再現することは困難であるため、降雨時も快晴時と同じ疑似排出量を設定した。降雨はG-CIEMSの既定降雨条件（各大気グリッドの降水量）を用いて、快晴時は降雨量をゼロとして計算した。G-CIEMSは媒体間フラックスの解析が目的のため、快晴時と同じようなフラックスのバランスになると考えられる曇天時は計算対象外とした。降雨に関連するモデル予測結果の妥当性を確認するため、実測値やVENUS予測値と比較した。

4. 結果及び考察

(1) 環境への排出に関わる過酸化水素の利用実態調査

公表資料とヒアリングの結果から把握した状況を以下に整理する。過酸化水素と過炭酸ナトリウムは漂白・殺菌・洗浄といった類似の機能を目的として使用されているものの、形状の相違等から使用されている場所は大きく異なっている。また、過酸化水素含有率が6%より高い製剤については毒物及び劇物取締法において劇物に指定されることも使用場所等の違いに影響を及ぼしている。

過酸化水素の国内年間製造は約18万トン（2015年度）、輸入量は約5千トンと推定された。過酸化水素製造事業者から工場等の需要先に直接販売されたものが使用される場合と、衣料用漂白剤のように他の成分との調合による最終製品化を経て需要先に販売される場合がある。過酸化水素の場合には、工業用途が主であり、家庭・業務用途として使用される量は国内の流通量の一部である。過炭酸ナトリウムの国内年間製造量は1～1.5万トン、輸入量は5千トン程度と推定された。過酸化水素とは異なり、工場用途にはあまり利用されず、ほぼ全量が家庭・業務用途に使用されると考えられた。過炭酸ナトリウム製造事業者から洗濯業・リネンサプライ業のユーザーに直接販売される場合と、他成分との調合による最終製品化を経て最終消費者となる家庭や事業者販売される場合がある。家庭・業務用製品の用途等を整理した結果を表4.1.4に示す。

表4.1.4 家庭・業務用製品の用途と主な使用場所

製品 (需要分野)	物質		主な使用場所	
	過酸化水素	過炭酸ナトリウム	家庭	業務
衣料用漂白剤・洗浄剤	○	○	○	○ クリーニング、リネンサプライ業
台所用漂白剤		○	○	○ 飲食店、旅館等
住居用洗浄剤(トイレ、風呂釜等)		○	○	

浴槽系統の洗浄剤	○		○ 旅館、温泉等の入浴
空調・給水系統の洗浄剤	○		○ 旅館、商業ビル
ヘアカラー・毛髪脱色剤等	○	○	○ 美容院
殺菌、医療器具の消毒	○		○ 病院
土壌改良剤	○		○ 事業場、ガソリンスタンド、農地等

過酸化水素及び過炭酸ナトリウムについて、製造事業者へのヒアリング調査で得られた情報から家庭・業務用途の国内需要量を推定した。過酸化水素は日本無機薬品協会が公表している需要分野別国内出荷量をベースに推計を実施した（表4.1.5）。過炭酸ナトリウムについては、家庭・業務用途向けの年間出荷量は1.5～2万トン（過炭酸ナトリウムとして）と推定された。本研究では、過酸化水素由来と過炭酸ナトリウム（過酸化水素換算係数0.325）由来の過酸化水素の使用量を、それぞれ5千トン、合計1万トンとして以降の計算に用いた。

表4.1.5 家庭・業務用途における過酸化水素の需要量推計結果

需要分野		需要量(千 t/年)		
		上限値	下限値	平均
ア	衣料用漂白剤・洗剤（家庭用等の最終製品メーカー向け）	2.1	1.6	1.8
イ	衣料用漂白剤・洗剤（クリーニング・リネンサプライ業向け）	1.8	1.3	1.5
ウ	浴槽系統の洗浄剤、空調・給水系統の洗浄剤	1.4	0.8	1.1
エ	ヘアカラー・毛髪脱色剤等	0.4	0.2	0.3
オ	殺菌・医療器具の消毒剤	0.8	0.4	0.6
カ	土壌改良剤	0.6	0.4	0.5
合計		7.1	4.6	5.9

注1：本表は、過酸化水素としての量を推定している。注2：ヒアリング結果に基づく需要割合には幅があるため、上限値・下限値等を記載した。注3：「平均」の欄の数値は、需要割合に幅がある場合、算術平均値を使用して算出した結果である。注4：「ア」及び「エ」には家庭用製品以外に業務用製品も含まれるがその内訳の推定は困難である。

（2）VENUSによる過酸化水素濃度等の予測と検証

日射強度が高く過酸化水素濃度が高レベルになると予想される期間について、大気汚染予測システムVENUSによる過酸化水素濃度等の予測を実施した。なお、当該期間はサブテーマ2で実施された河川水中過酸化水素濃度の連続観測と重なる。期間は2017年8月23日から25日までの三日間で、1時間ごとの予測値を平均あるいは積算した結果である。図4.1.1に過酸化水素の地上平均濃度、積算降水量、積算乾性沈着量、積算湿性沈着量を示す。平均濃度は関東東海上と四国から南紀にかけての地域が高くなっている。これらの地域は期間後半に濃度が高かった。降水量と湿性沈着量は良い相関を示している。乾性沈着量は、陸海で大きな違いは見受けられず、また、地上濃度とも強い相関は無い。この期間中の計算領域総量で見ると、乾性沈着量と湿性沈着量はほぼ3対7の割合で湿性沈着量の寄与が大きかった。

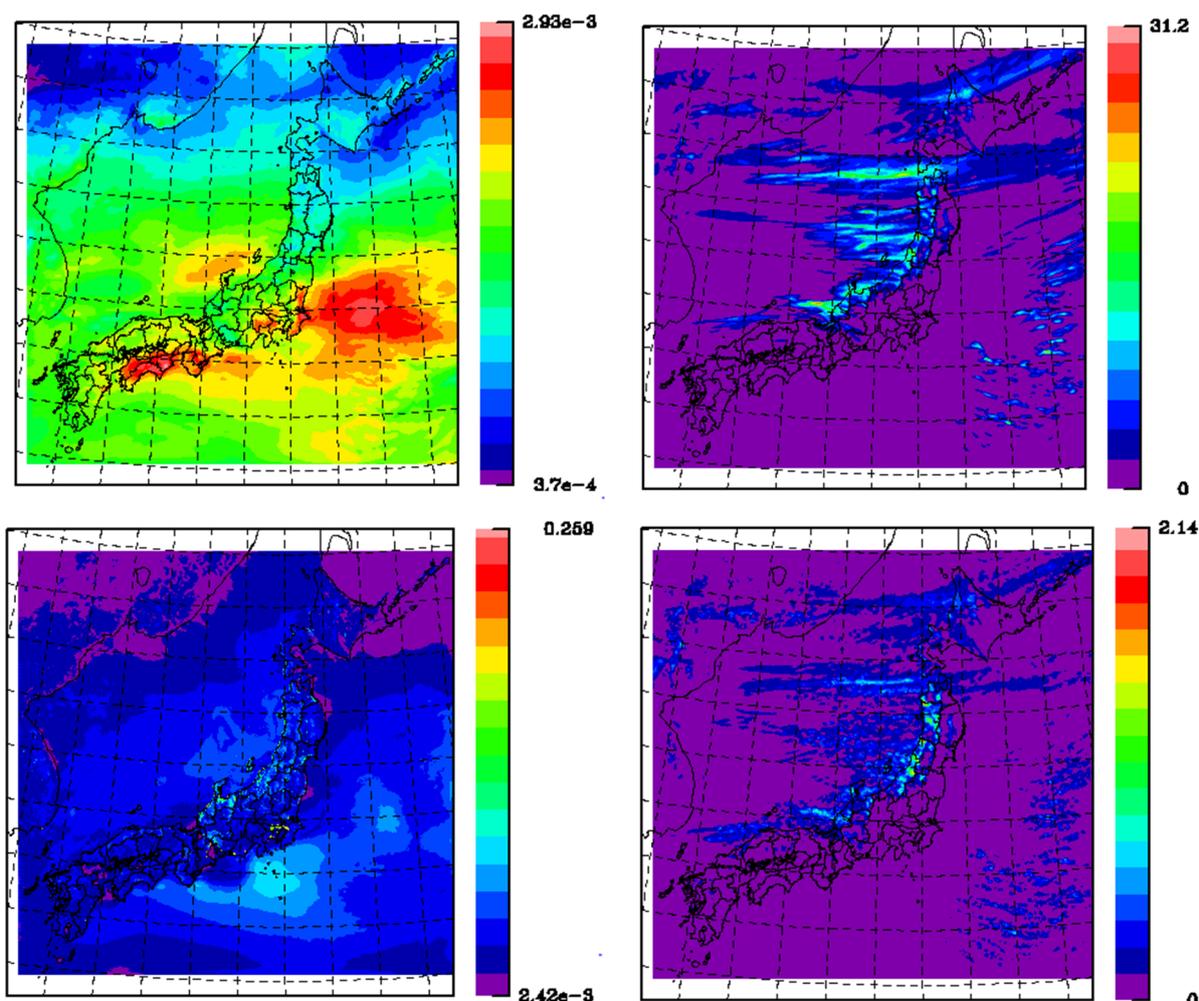


図4.1.1 計算期間の3日間にVENUSで計算された過酸化水素の地上平均濃度 (ppmv、左上)、積算降水量 (cm、右上)、積算乾性沈着量 (kg ha^{-1} 、左下)、積算湿性沈着量 (kg ha^{-1} 、右下)

大気中の過酸化水素濃度の予測精度を検証するために、サブテーマ2で実施された広島大学東広島キャンパスにおける実測濃度とVENUSにおける近傍地点、同一日時の最下層の大気中過酸化水素予測濃度を比較した(表4.1.1)。5月5日午後の天気は晴れ～薄曇、6月28日午後の天気は晴れ～曇り²⁶⁾で共に日射強度のモデル予測が難しい条件ではあったものの、およその傾向は捉えられていた。

表4.1.1 VENUSによる大気中過酸化水素濃度予測値と実測濃度の比較 (単位: ppbv)

日時	実測	予測	
		同一時刻	前後3時間の平均
2018/5/5 17時	0.98	0.33	0.38
2018/6/28 17時	2.0	2.8	2.6

降水中過酸化水素濃度と関連事項の予測精度を検証するために、サブテーマ2で実施された広島大学東広島キャンパスでの観測結果とVENUSにおける予測結果を比較した。2018年5月と6月に実施した観測結果について、降水中過酸化水素濃度、降水量、過酸化水素沈着量を比較した(表4.1.2)。実測値では濃度と降水量の積から沈着量を、予測値では沈着量(湿性沈着と乾性沈着の和)を降水量で割った商から濃度をそれぞれ導出した。過酸化水素濃度も沈着量も概ね傾向を捉えているものの、降水の再現性が低い日は比較的予測信頼性が低い傾向にあった。一般的に大気質モデルでは降水の再現が困難な場合があり、その特性を反映した結果と考えられる。

表4.1.2 VENUSによる降水中過酸化水素濃度および沈着量の予測値と実測値の比較

日付	濃度 (μM)		降水量 (cm)		沈着量 ($\mu\text{mol m}^{-2}$)	
	実測	予測	実測	予測	実測	予測
2018/5/13	15.1	25.0	2.3	1.7	350	420
2018/5/31	8.3	10.3	1.55	0.1	130	40
2018/6/5	13.4	9.8	2.35	1.3	320	160
2018/6/29	3.5	0.41	0.95	0.0	33	40

実測結果との比較により、大気中濃度の誤差が数倍以内であること、降水量の再現性が高い場合に過酸化水素の濃度や沈着量の予測精度が高いことを示した。本研究の目的は、特定日や特定イベントでの環境中挙動の再現ではなく、代表日での環境中挙動の再現である。その観点から、VENUSによる予測結果は十分な信頼性を有していると判断できる。

(3) 河川モデルによる有機物濃度の予測と検証

全38,277河道中、BOD観測値は4,108河道で、CODの観測値は2,931河道で得られた。出水時など極端な状況での観測値が影響を及ぼさない中央値を代表値とし、一つの河道に複数の観測地点があった場合も区別なく、各検体の観測値から中央値を求めた。得られた中央値が検出値であった河道はBODにおいて3,351河道(81.6%)、CODにおいて2,923河道(99.7%)であった。有機物濃度が低い河川も含めた広範囲の河川を対象としているため、検出率の高いCODを対象にモデル予測と検証を進めた。なお、BODについても、モデルによる予測と検証を進め、CODと同程度で予測できることを確認した。

予測に用いた負荷原単位と、最小二乗法で求めた補正係数、補正後の負荷原単位を表4.1.3に示す。なお、面源負荷原単位については、日本全土の平均流出高に対しての負荷原単位であり、各流域の負荷量は当該流域の流出高との比から求めた。補正した結果、河川水中COD濃度を精度良く予測することができることを確認した(図4.1.2)。予測誤差がファクター2以内に入る(図中の橙点線の範囲に入る)割合は87%であり、モデルの予測精度が高いことを確認した。負荷源別の補正係数を比較すると、点源の補正係数が特に低かった。下水道整備総合計画の指針¹⁷⁾から設定した値のため過大評価になった点と河川に到達するまでの分解プロセスを加味していない点の影響していると考えられる。補正後の予測COD濃度の下限値が2(mg L^{-1})程度になっているのは、全ての土地利用に面源負荷量を設定しているからであり、最も負荷が低い森林だけから負荷がある場合の濃度が下限値になっている。実測COD濃度が特に高い地点には工場排水の影響を強く受けている地点などが含まれており、全国で利用可能なデータを基礎に構築した本モデルでは、一部再現が難しい河川が存在することが示唆された。

比較対象とした2,931河道に関して、比較対象全河道もしくは実測COD濃度が高い河道(COD濃度が5(mg L^{-1})以上)に対して、モデル上の負荷原別寄与率を計算した(図4.1.3)。比較対象全河道の結果では、森林からの寄与が高かった。これは、日本全土の約7割を森林が占めていることを反映した結果と考えられる。実測COD濃度が高い河道の場合は、森林からの寄与率が低く、点源負荷や市街地からの面源負荷の割合が高い傾向がみられた。

表4.1.3 発生源別負荷原単位と補正係数一覧

負荷源		負荷原単位 補正前	補正係数	負荷原単位 補正後
点源 ($\text{g 人}^{-1} \text{日}^{-1}$)	下水処理場	3.8	0.052	0.20
	合併浄化槽	7.7		0.40
	単独浄化槽	22.7		1.18
	計画収集等	18.0		0.94
面源 ($\text{g ha}^{-1} \text{日}^{-1}$)	森林等	58	1.17	68
	水田	511	0.47	238
	農地(水田以外)	177	1.39	246
	市街地等	173	0.98	169

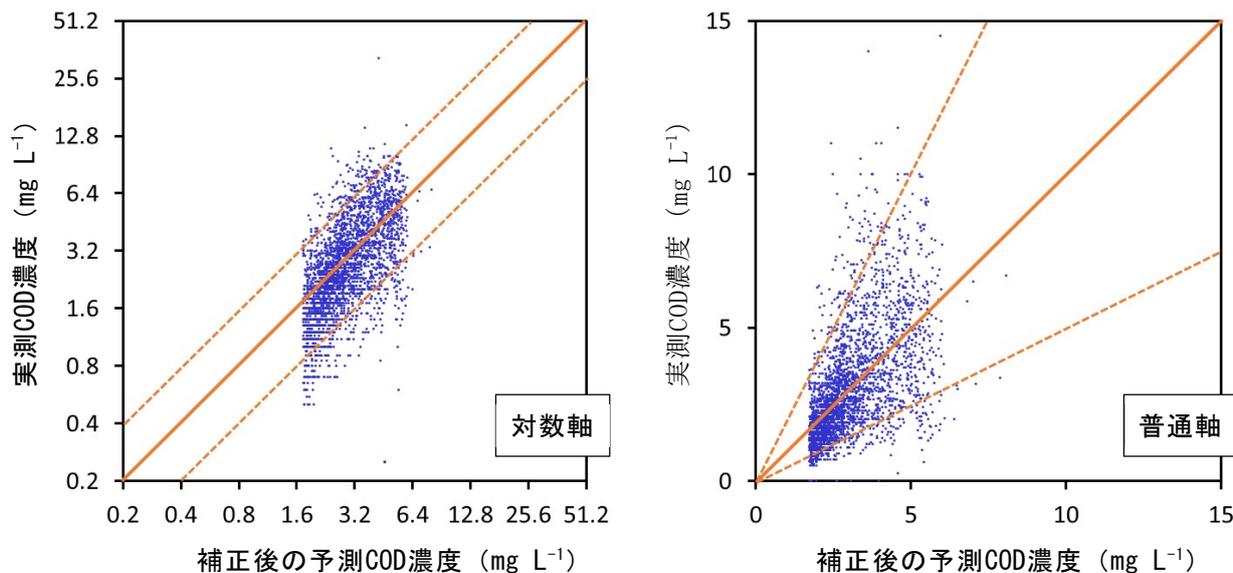


図 4.1.2 河川水中の COD 予測濃度と実測濃度の比較 (橙実線 : $y=x$ 、橙点線 : $y=x/2$ 、 $y=2x$)

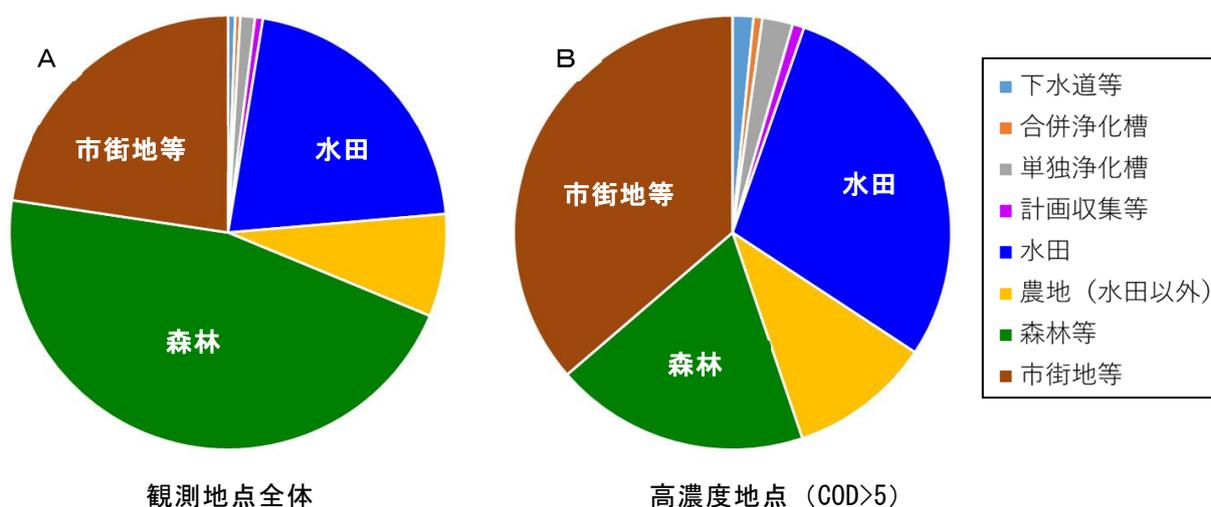


図 4.1.3 COD の負荷原別寄与率の平均値 (A : 実測値が得られた 2,931 河道、
B : COD 実測濃度が $5 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$ 以上だった 437 河道)

サブテーマ2で実施された河川の全国実態調査 (45河道、111試料) で得られたDOC濃度を用いて、有機物濃度予測の精度を検証した。なお、DOC/CODの比として0.5を用いた。湖沼における全有機酸素 (TOC) とCODの比 ($1.02\sim 1.32$)²⁸⁾や霞ヶ浦への排出負荷量におけるTOCに占めるDOCの割合 (約75%)²⁹⁾から求めるとDOC/CODの比は $0.6\sim 0.7$ であり、妥当な設定値であることを確認した。なお、河川や湖沼の有機物指標、懸濁態と溶存態の組成の違い、有機物の化学的組成などに関して様々な角度から研究・報告^{21), 28), 29)}されている。排出源によって有機物組成は異なることが知られており、より高い精度で有機物濃度やその動態をモデル化するためには、そういった組成まで考慮に入れる必要がある。しかし、本研究では、過酸化水素の環境動態モデルの構築を目的としており、モデル化のためには有機物組成別の発生源別負荷原単位や過酸化水素生成能など基礎的情報が不可欠であることから、有機物の組成の違いは考慮せずにモデル化することとした。

モデルで予測したDOC濃度は全国実態調査で得られた実測DOC濃度を精度良く再現できた (図4.1.4 A)。比較対象111試料のうち97試料において誤差がファクター2以内であり、その割合は87%であった。

環境水中有機物は季節変動することが知られているものの、夏季に高い傾向を示すという報告³⁰⁾もあれば、冬季に高い傾向を示すという報告³¹⁾もある。本研究でも、季節変動の傾向を確認するため、同一河川で3回以上調査した4箇所を河川を対象に予測濃度に対する実測濃度の比の季節変動を月別にプロットした(図4.1.4 B)。なお、予測では季節によらず平水流量で固定しており、各河道の予測有機物濃度は季節によらず一定である。比較した実測DOC濃度は全体としては夏季に高濃度、冬季に低濃度の傾向にあるが、奈良県・大阪府を流れる大和川(測定地点も両府県にまたがっている)についてはそういった傾向が見られなかった。黒瀬川は東広島市を流れる人為起源の汚染度が高い河川、太田川は広島県西部を流域に持つ森林域が多い河川、国分川は千葉県を流れる都市河川と他の3河川もそれぞれ特性が異なっており、その傾向を合理的に説明することは困難であった。別途、水環境総合情報サイト²²⁾から収集したCOD測定値の解析を実施したところ、季節変動について明確な傾向はみられず、地点依存、あるいは地域依存性が高い結果になった。

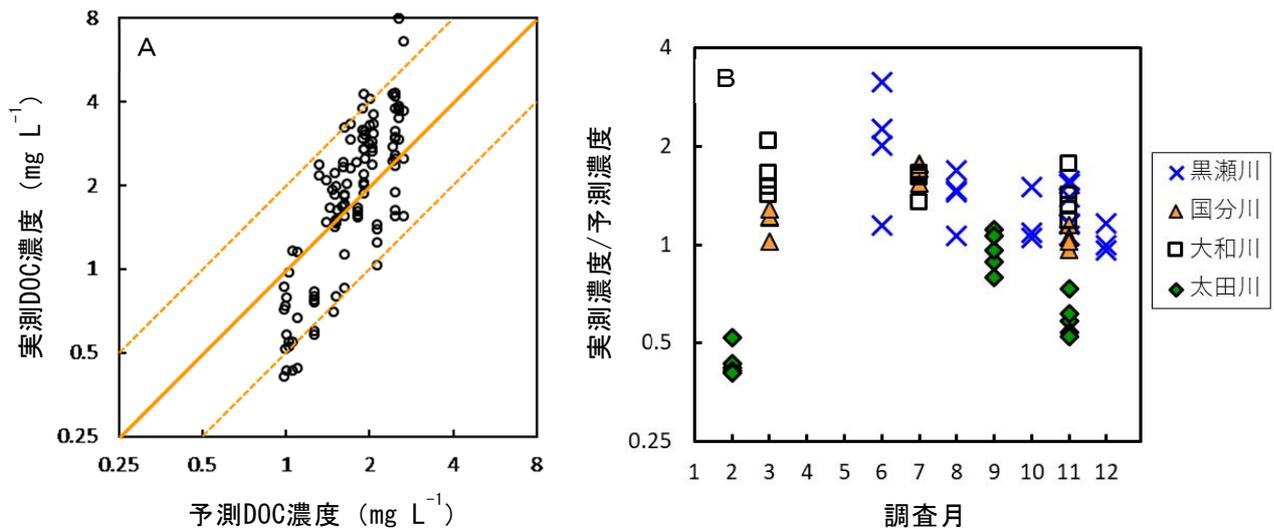


図 4.1.4 河川水中 DOC 濃度の予測と実測の比較、予測精度の季節変動。(A: 予測と実測の比較(橙実線: $y=x$ 、橙点線: $y=x/2$ 、 $y=2x$)、B: 3回以上調査した4河川に関する予測精度の季節変動)

モデル予測から導出した日本全国の河川水中 DOC 予測濃度のマップを示す(図4.1.5)。以降の計算では、マップで示したモル濃度を用いる。

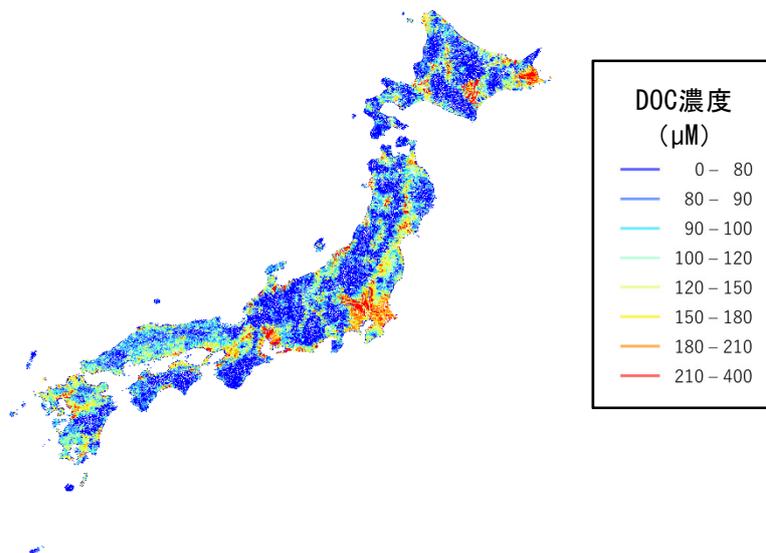


図4.1.5 河川水中 DOC 予測濃度マップ

(4) 河川モデルによる過酸化水素濃度の予測と検証

河川水中の過酸化水素の生成・分解に関わる3つの反応プロセスのうち値を設定していない光分解速度係数に関して、サブテーマ2で実施された快晴時の過酸化水素濃度の日内変動とピークが合致するように、異なる4条件に対してそれぞれ係数を設定した(表4.1.4)。各条件で計算した結果を連続観測の結果とともに図示する(図4.1.6)。また、予測した過酸化水素濃度の時空間変動の特徴を捉えるために、空間分布の時間変化(条件:Cnd2-A)を図4.1.7に示す。なお、人為起源の過酸化水素の流達率は2%に設定した。これは根拠がある訳ではなくあくまで暫定的な数値であり、その妥当性については後段で検討・考察した。光生成反応の日射強度に対する反応次数が2の場合は、より濃度上昇が遅く、より濃度下降が早く、ピークがシャープになる傾向にある。また、蓮花寺橋においては2種類の分解プロセスの速度係数の違いが濃度変動に及ぼす影響は小さかったが、より下流側では条件間の違いが顕著になった(結果省略)。これは、蓮花寺橋が上流側であったことと、生成速度係数を固定した上で、暗下での分解速度に対して光分解の速度でピーク濃度がほぼ合うように設定したため、包括的な分解速度の差があまり結果に影響を及ぼさなかったためと考えられる。下流側ほど上流から時間をかけて流下してくる水塊の影響が大きく、条件の違いによる影響が顕著になったと考えられる。また、下流側ほど夕方以降の濃度低下が緩やかであり、上流側から供給される過酸化水素の影響が日没後まで続く傾向にあった。本モデルでは二級河川よりも小さい準用河川などはモデル化していない。そのため、それらの小河川内で生成して河道に供給される過酸化水素を考慮できておらず、蓮花寺橋で夕方以降の過酸化水素濃度の低下が緩やかだったことがモデルで再現できていない理由の一つである可能性がある。

表4.1.4 過酸化水素の反応速度係数一覧

条件名	光生成	光分解	暗下分解
Cnd1A	0.59 (1次)	1.1×10^{-4}	4.6×10^{-5}
Cnd1B		2.3×10^{-4}	2.3×10^{-5}
Cnd2A	630 (2次)	1.1×10^{-4}	4.6×10^{-5}
Cnd2B		2.3×10^{-4}	2.3×10^{-5}

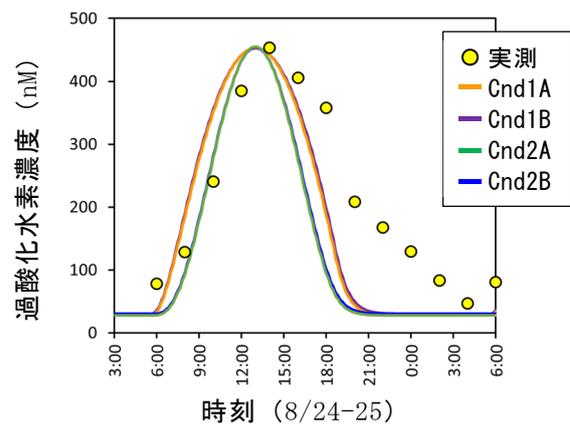


図4.1.6 連続観測調査と予測結果の比較

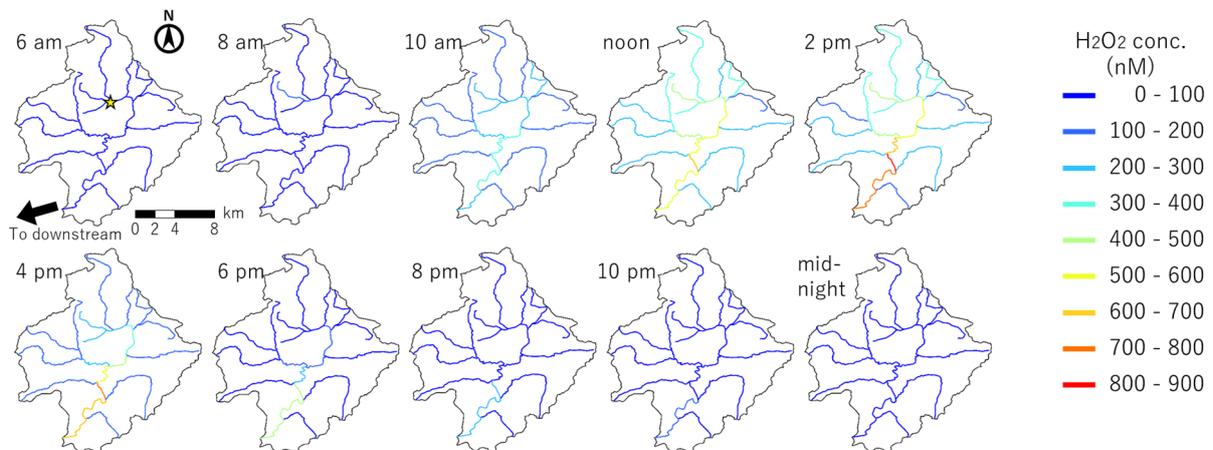


図4.1.7 黒瀬川上流域の8月24日快晴時の河川水中過酸化水素濃度の時系列マップ

河川水中での光反応による生成プロセス以外で過酸化水素濃度が増加するプロセスの寄与を定量的

に評価した。具体的には、人為起源の過酸化水素の有無と大気からの沈着の有無でモデル計算を実施し、蓮花寺橋における連続観測濃度と比較した（図4.1.8）。大気からの沈着に関しては、VENUSモデルで求めた蓮花寺橋近傍の地点における予測沈着量の一時間値を直線近似し、計算時刻における沈着量を算出して河川モデルに投入した。その際、蓮花寺橋上流の広さは数km程度であるため、単位面積あたりの沈着量を一定とし、各微小河道の表面積（G-CIEMSと同じ方法で計算した川幅に微小河道の長さに乗じた面積）と単位面積あたりの沈着量から過酸化水素の各微小河道への投入量を求めた。図より、人為起源の過酸化水素も快晴時の沈着量も日中のピーク濃度に及ぼす影響は限定的であることが示唆された。また、夕方～夜間に掛けての緩やかな濃度低下について、大気からの沈着や人為起源の過酸化水素の影響も寄与している可能性が示唆された。ただし、前述した考慮していない小河川での生成を含めて、主要因の解明は困難だった。

全国規模でのモデル信頼性を評価するために、サブテーマ2で実施された全国実態調査で得られた河川水中過酸化水素濃度（45河道、111試料）と、同一日時・同一地点のモデル予測濃度とを比較した。実態調査の詳細はサブテーマ2の報告部分を参照されたい。4つのモデル設定条件の結果を図4.1.9に示す。なお、蓮花寺橋での連続調査については反応速度係数の決定に用いた点を考慮して比較対象から除外した。国分川については、予測濃度に比べて実測濃度が高かった。これは、過酸化水素を生成しやすい有機物が特異的に多く存在していたことなどが原因として挙げられる（詳しくはサブテーマ2の結果を参照のこと）。また、2017年8月22日の黒瀬川は、直前に小雨が降ったため、その影響で高濃度になったと考えられる。降雨の影響については4.（6）にて考察した。光反応次数2の場合（Cnd2A、Cnd2B）、全体的に予測精度が高い傾向にあった。一方、光反応次数1の場合（Cnd1A、Cnd1B）、予測はやや過大であり、低濃度域ほどその影響が顕著であった。光分解速度・暗下での分解速度の違いは予測結果に大きく寄与しなかった。これは分解プロセスが2種類あり、包括的な分解速度の違いがあまりなかったためと考えられる。予測精度が最も良かったCnd2Aに関して、前述の雨天時と国分川を除いた94試料に対して75試料（80%）において誤差がファクター2以内であり、モデル予測の信頼性が高いことを確認した。さらに、Cnd2Aについて、人為起源の過酸化水素の流達率が予測結果に及ぼす影響を調べた（図4.1.10）。流達率を20%にした場合にはモデル予測精度が低下した。一方、流達率が2%の場合と0.2%の場合には低濃度域でわずかに予測濃度が変化する程度であり、大きな違いはなかった。ここから、人為起源の過酸化水素が河川水中過酸化水素の濃度上昇に及ぼす影響は限定的だと推定される。以降は、Cnd2Aで流達率2%の条件を中心に検討を進めた。

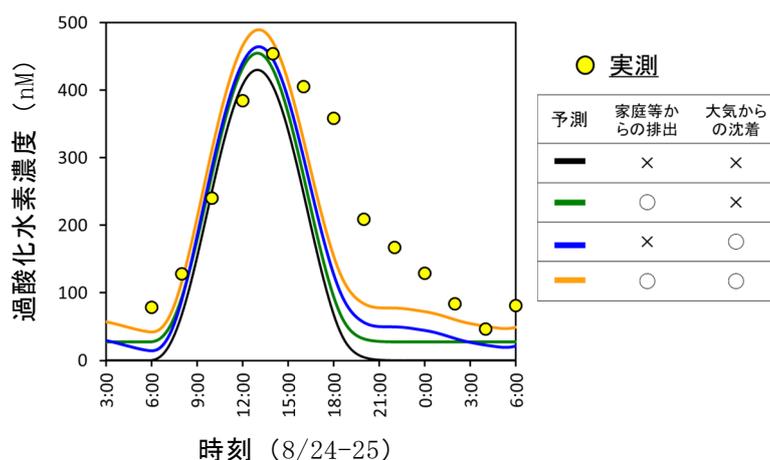


図4.1.8 直接排出や大気沈着の影響有無が蓮花寺橋での予測濃度へ及ぼす影響

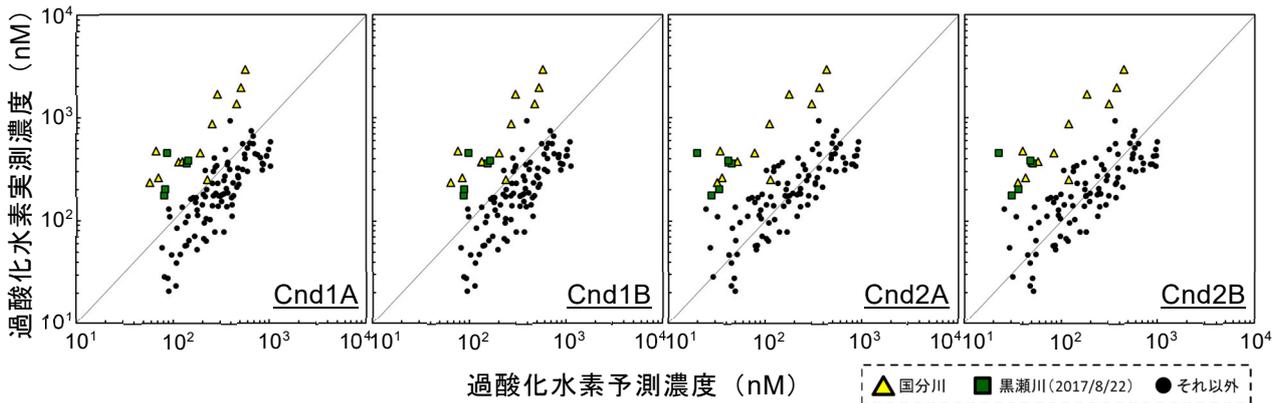


図4.1.9 全国調査との比較 (4条件比較)

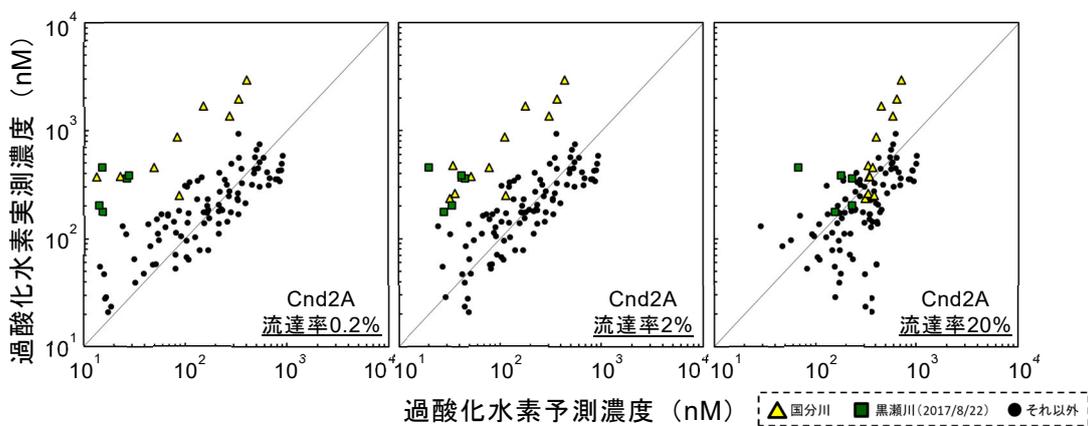


図4.1.10 全国調査との比較 (過酸化水素流達率の比較)

(5) 代表日の過酸化水素濃度の日内変動と空間分布、シナリオ解析

夏季と冬季の代表日としてそれぞれ6月15日と12月15日を選定した。日射量と日射時間の関係から、日照時間がほぼゼロで降水量もゼロの日射量は快晴時のほぼ1/3であったため、快晴時・曇天時の太陽光の地表面への到達率はそれぞれ0.75・0.25と設定した。夏季・冬季の代表日について、快晴時・曇天時のそれぞれの河川水中過酸化水素濃度の日内変動を計算し、日最高濃度のマップと、全河道を対象にした日最高濃度分布と日平均濃度分布をそれぞれ求めた(図4.1.11)。夏季の快晴時はPNECである380(nM)を超える高濃度域が広く分布する結果になった。ただし、夏季の曇天時を含めてそれ以外の条件のときには高濃度になる河道は限定的であった。また、日平均濃度は日最高濃度の数倍低い値であり、夏季の快晴時において日平均濃度がPNECを超える河道が約3%存在するという結果となった。

人為的な影響を評価するため、いくつかのシナリオを設定し、人為起源の過酸化水素の直接排出や人為起源の有機物の排出が河川水中の過酸化水素濃度の分布に及ぼす影響を解析した。人為起源の有機物排出の抑制策として、点源排出と都市域からの排出を半減させたシナリオを想定した。前述した条件(ベースシナリオ)に対して、過酸化水素の直接排出だけをゼロにした場合(シナリオA)、人為起源有機物だけを半減した場合(シナリオB)、両方仮定した場合(シナリオC)を設定し、モデル計算を実施した(図4.1.12、表4.1.5)。過酸化水素の濃度分布を比較すると、過酸化水素の直接排出の影響は限定的で、人為起源有機物の低減の効果は高いと推定された。

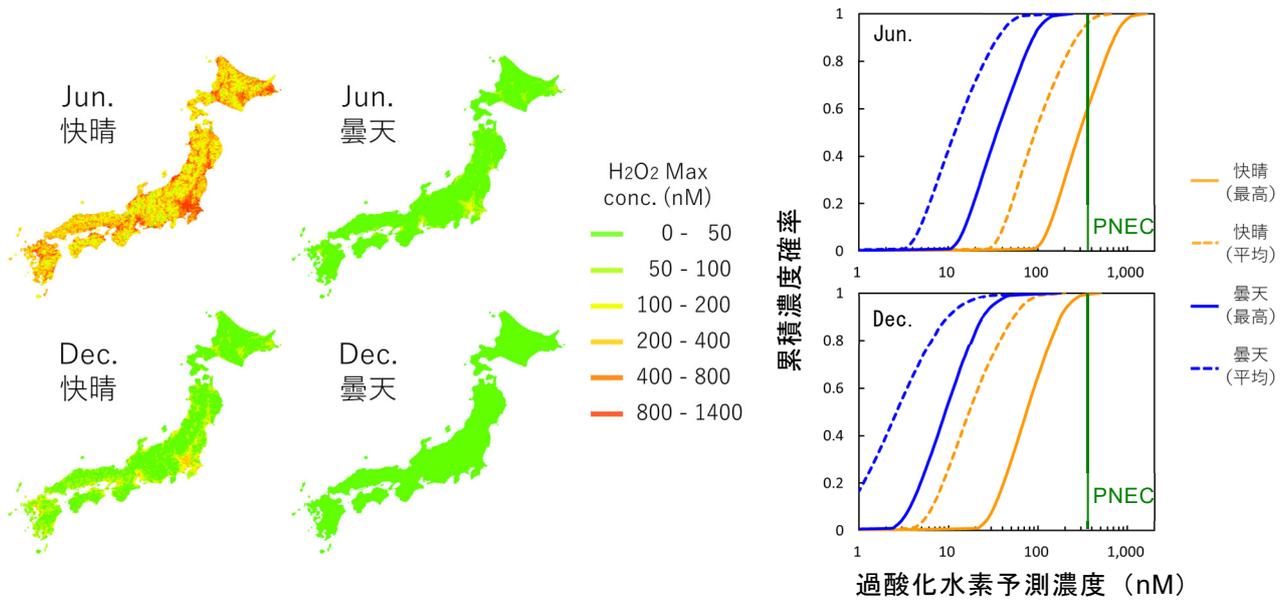


図4.1.11 夏季・冬季の快晴時曇天時の過酸化水素濃度マップと累積濃度分布

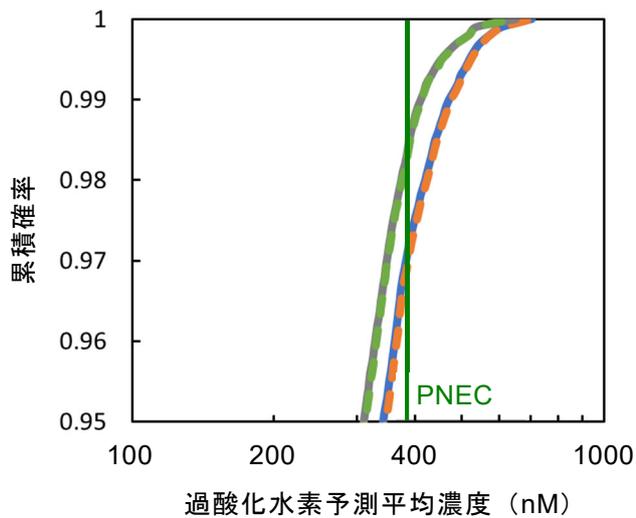


図4.1.12 シナリオ別の濃度分布

表4.1.5 シナリオ説明

シナリオ	過酸化水素 直接排出	有機物負荷量 (点源と市街地)
ベース	変更なし	変更なし
A	ゼロ	変更なし
B	変更なし	半減
C	ゼロ	半減

(6) G-CIEMSによる過酸化水素の動態予測と媒体間フラックスの解析

多媒体間の過酸化水素のフラックスを把握するために、夏季の代表日を対象として、モデルの計算条件を整えた。大気への疑似排出量と大気中の分解速度係数を設定するために、VENUSモデルの6月の予測結果から、降雨により大気中の過酸化水素濃度が低下した直後の、一定の速度で濃度上昇が見られた日の濃度上昇速度から、疑似排出量を濃度換算で2 (ppbv day⁻¹) と設定した。さらに、大気中濃度が実測値やVENUSの6月の平均的な濃度である2 (ppbv) 付近になるように、予備的検討なども踏まえて分解速度を設定した。なお、G-CIEMSでは大気の鉛直4層に区切っており、その1つの層だけに排出量を設定できるため、本研究では最下層に過酸化水素排出量を設定した。より上層での過酸化水素生成はG-CIEMS上では考慮しておらず、排出に対して上方への希釈、計算領域外への移行なども濃度減少に寄与している。従って、ここで設定した分解速度係数は実際の分解速度を表す数値ではない。

河川に関しては、分解速度が有機物濃度に依存するため、河川日内変動モデルにて算出したDOC濃度の全国平均（河道体積による加重平均値）、2種類の分解速度係数、夏季快晴時の平均日射強度である

30 (MJ m⁻² day⁻¹) より包括分解速度を求めた。さらに、河道ごとの平均過酸化水素濃度、上流および流域からの平均過酸化水素流入量、河道体積、流量から各河道への擬似排出量を求め、入力データとした。なお、湖沼に関しては、独立に分解速度を設定することはできないため、河川と同じ分解速度となる。その他の物理化学的性状は既報の資料²⁾を参考に設定した。本研究で使用した物性等を表に整理する(表4.1.6)。

表4.1.6 本研究で使用した物理化学性状等

項目	単位	設定値	備考
分子量	-	34.02	
融点	°C	-0.43	EU RAR ²⁷⁾ で採用された値
沸点	°C	152	EU RAR ²⁷⁾ で引用された値
蒸気圧	Pa	258.1	Antoine 式を用いた計算値 (25°C)
水溶解度	mg L ⁻¹	1000000	混和
LogPow	-	-1.5	EU RAR ²⁷⁾ で採用された推定値
ヘンリー係数	Pa m ⁻³ mol ⁻¹	0.00071	25°Cにおける測定値
Koc	L kg ⁻¹	1.58	EU RAR ²⁷⁾ で採用された推定値
大気中半減期	hour	20 [*]	本研究にて設定
水中半減期	hour	3.8、4.1	本研究にて設定 (快晴時、曇天時)
土壌中半減期	hour	0.38、0.41	水中の10分の1と設定 (快晴時、曇天時)
底質中半減期	hour	0.38、0.41	水中の10分の1と設定 (快晴時、曇天時)

※G-CIEMSでの再現のための設定値であり、反応による半減期を反映した値ではない。

夏季の快晴時、雨天時、雨天(大気生成のみ)の3条件で計算した結果から、大気と表流水(河川・湖沼)に関連する媒体間のフラックスを整理した(図4.1.13(左))。快晴時には、大気中で生成した過酸化水素のうち沈着過程で表流水に沈着する量の割合は小さかった。表流水では、生成量に対して大気からの沈着量の寄与は小さく、過酸化水素の大部分が分解により減少するという結果になった。雨天時には、河川水中生成量と大気からの沈着量がほぼ同程度であった。それぞれの過程の寄与について、雨天時と雨天(大気生成のみ)の結果で比較すると、表流水中の過酸化水素の物質質量への寄与は同程度だったが、平均濃度への寄与は沈着の方がやや高かった。これは、河川水中の生成プロセスによる濃度上昇が下流側ほど大きくなる傾向により、各河道の濃度から単純な算術平均で導出した平均値と、下流側ほど体積が大きくなり、その分物質質量への寄与が大きくなる物質質量の代表性の違いが反映された結果と考えられる。雨天時の表流水中過酸化水素を快晴時と比較すると、物質質量は約1/3、平均濃度は約4/5であった。前述の3条件に、河川日内変動モデルで計算した快晴時の平均濃度を加えた4条件について、累積濃度分布を図示した(図4.1.13(右))。快晴時のG-CIEMSでの計算結果(A)と河川モデルでの計算結果(Z)の違いは、生成量も分解量も変動する計算から導出した前者と、見かけの増加量と平均分解速度から一定の生成速度・分解速度を設定した後者との違いと考えられる。フラックス図や累積濃度分布図の比較から、快晴時と雨天時を比較すると、概ね快晴時の濃度の方が高い傾向にあると考えられる。ただし、雨天時の降雨条件はあくまで平均的な値であり、実際の不確実性は大きいため、さらに多角的な検討を実施した。

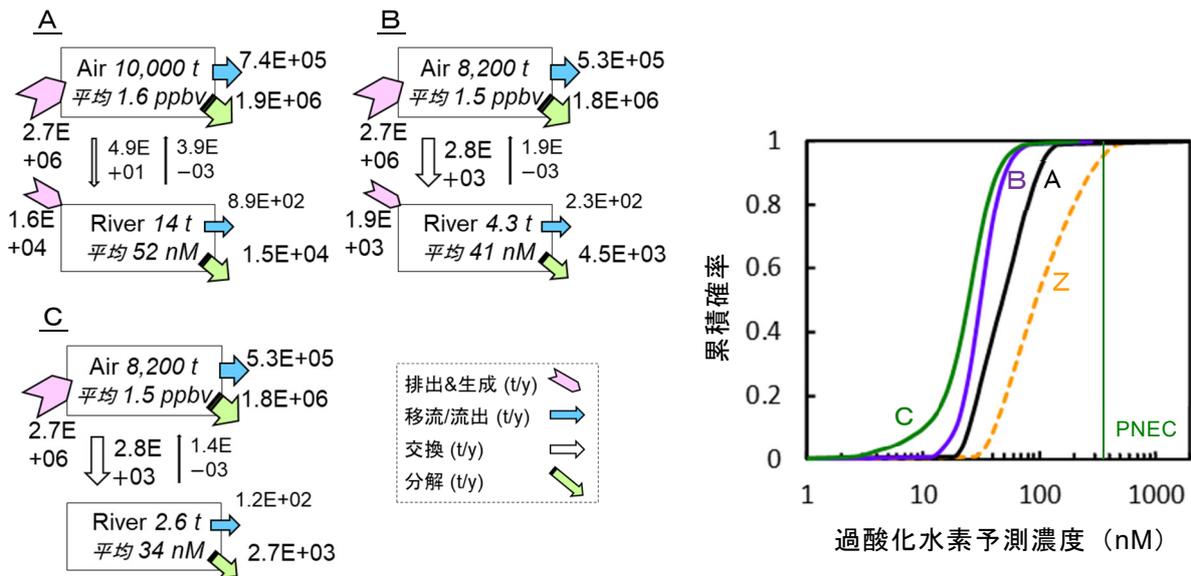


図4.1.13 過酸化水素のフラックス図（左）と河川中濃度分布（右）（A：快晴時、B：雨天時、C：雨天（大気生成のみ）、Z：河川日内変動モデルで計算した快晴時の平均濃度（右図のみ））

G-CIEMSで求めた、河川水中過酸化水素濃度に及ぼす降雨の影響の妥当性を検証するために、前述した5-6月のVENUSの予測結果やサブテーマ2で実施した観測値と比較した（図4.1.14）。降水中の過酸化水素濃度は、観測値と同程度、VENUS予測値に比べてやや低めであった。降雨による沈着量（湿性沈着量）は観測値やVENUS予測値の範囲内でやや低めであった。降水中過酸化水素濃度が数倍になると、雨天（大気生成のみ）の条件で予測した河川水中濃度が数倍になる可能性があり、その際の濃度分布は快晴時の濃度分布に近い範囲になる。降水中濃度や沈着量は実測値、VENUSの予測値ともに濃度、沈着量のバラツキが大きいため、雨天時の状況を一般化することは困難ではあるが、降雨の影響により河川水中過酸化水素が一時的にPNEC以上になる可能性は否定できない。

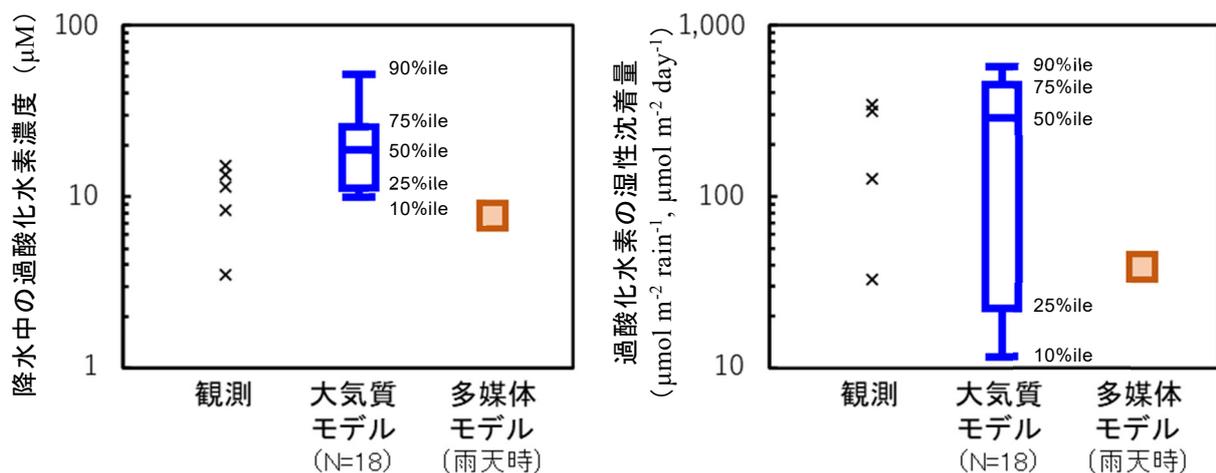


図4.1.14 降雨に関連する過酸化水素の代表値の観測とモデル予測の比較（5-6月を対象）

(7) 全体のまとめ

ヒアリングや既存資料で過酸化水素の家庭・事業所等での過酸化水素と過炭酸ナトリウムの使用量を年間約1万トン（過酸化水素換算）と推定した。そのうち、過酸化水素として製品に含まれているのは約半分であった。

過酸化水素など高反応性物質を対象とした河川日内変動モデルを構築した。さらに、対象媒体や時

間解像度、想定する反応等が異なる3種類の環境動態モデル（大気汚染予測システムVENUS、河川日内変動モデル、多媒体環境動態モデルG-CIEMS）に関して、その特徴を踏まえた役割分担を整理し、過酸化水素の環境全体における動態の全体像を捉えた。

VENUSに関しては、サブテーマ2で実施した大気中濃度、降水中濃度、沈着量の測定を用いて比較検証し、モデル予測が困難な降雨イベントを再現できていればモデル信頼性が高いことを確認した。

河川日内変動モデルでは、過酸化水素の反応プロセスを太陽光と有機物との反応だけに単純化し、日本全国の河川水中有機物濃度と過酸化水素濃度の予測が可能なモデルを構築した。有機物に関しては全国2,941河道における観測データとサブテーマ2で実施した全国調査（45河道、111試料）の結果を用いて、過酸化水素に関しては東広島市黒瀬川上流の蓮花寺橋での連続観測と全国調査の結果を用いて、モデルの信頼性が高いことを確認した。

多媒体モデルでは、主に過酸化水素の媒体間フラックスを調べ、快晴時や曇天時は大気から河川への沈着プロセスの寄与は限定的であることを示した。つまり、大気、河川それぞれの単媒体モデルで環境動態を予測することの妥当性を確認した。雨天時については、湿性沈着により河川水中の過酸化水素濃度が上昇し、その影響で一時的にPNEC以上の濃度になる可能性があることを示した。ただし、降雨の影響を詳細に再現することは困難であり、降水量などの気象条件に強く依存すると考えられる。

河川日内変動モデルで、夏季と冬季の快晴時・曇天時の過酸化水素濃度の分布を調べたところ、夏季快晴時には約3分の1の河道で最高濃度がPNECを超え、全体の約3%は平均濃度がPNECを超えると予想された。また、冬季快晴時は数河道のみ最高濃度がPNECを超え、曇天時には夏季も冬季もPNECを超える最高濃度になる河道はなかった。河川日内変動モデルでは、有機物の発生源ごとの負荷原単位を設定することにより、きめ細かな予測と負荷量抑制対策の効果を定量的に評価することが可能となる。河川水中過酸化水素濃度の抑制対策として、人為起源過酸化水素の直接排出をゼロにした場合と、点源および市街地等からの有機物負荷量を半減させた場合についてその効果を評価したところ、人為起源過酸化水素の直接排出量の抑制の効果は非常に小さく、有機物負荷量を半減させた場合はある程度効果があることを示した。

本研究を通して、これまでに全国規模での実態把握が困難であった過酸化水素に関して、3種類の動態モデルを利用してその実態を把握することともに、排出抑制対策の効果を定量的に示すことが可能になった。また、河川環境に関しては、リスク評価への適用を想定したモデル条件も設定し、気象条件と季節の組み合わせによる代表日の濃度分布を推定することが可能になった。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

過酸化水素は、大気、降水、河川、湖沼、沿岸など多くの場所で濃度が観測され、生成速度等が報告されているものの、太陽光強度が強い晴れた日など、過酸化水素濃度が高くなると考えられる条件・媒体での観測が多くなされており、環境中での挙動の全体像を把握するために十分な知見は揃っていない。また、河川水中での日内変動を広域で再現する目的で構築された数理モデルは存在しない。

本研究で作成した河川日内変動モデルは、河川水中の生成と分解に関わるプロセス群を3つに大別して整理しており、複雑な生成分解プロセスに関する既知見を網羅的に反映させたモデルではないものの、日内の河川水中過酸化水素濃度の変動に加えて、時期の違いや地点間の違いなどを再現できる実用性が高いモデルである。サブテーマ2の広域での実態調査などとの比較によりモデル信頼性が高いことも確認した。

対象媒体や時間解像度、想定する反応等が異なる3種類の環境動態モデル（大気汚染予測システムVENUS、河川日内変動モデル、多媒体環境動態モデルG-CIEMS）に関して、その特徴を踏まえた役割分担を整理し、過酸化水素の環境全体における動態を把握した。考え方の方針や具体的な算出手順は他の高反応性物質への拡張性を有しており、今後の展開が期待できる。

本モデル構築に関連して、有機物負荷や人為起源の過酸化水素の直接排出を高精度で予測するために、下水処理区域のGISデータや下水処理に関する地理情報を整備することで、河川水中有機物濃度を精度良く再現することができた。この知見とデータは、過酸化水素に限らず家庭等からの排水経路で環境排出される化学物質の環境動態モデルによる予測の信頼性向上に大きく貢献できる。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

過酸化水素は濃度変動が激しく、また環境中でも生成するため、環境リスク評価の対象となる河川水中での環境動態を把握することは困難であり、例えば人為起源の過酸化水素の寄与を推定することも困難であった。

本研究で構築し、実測調査結果により信頼性を検証した河川日内変動モデルによると、夏季の快晴の日には日本全土の河道（多媒体環境動態モデルG-CIEMSにおける単位河川）のうち約3分の1で、過酸化水素の最大濃度が予測無影響濃度（PNEC）である $13 \mu\text{g L}^{-1}$ （ $\approx 380\text{nM}$ ）を超えると推定された。また、日平均濃度でも約3%の河道でPNECを超えると推定された。夏季の曇天時や冬季の快晴時にはPNECを超える濃度になる河道はないと推定され、夏季の快晴時など日射量が多い日にPNECを超える傾向にあることを示した。また、雨天時には降雨による沈着プロセスにより河川水中過酸化水素濃度が高くなる可能性があるものの、夏季快晴時を超える濃度になることは限定的であると考えられた。

河川水中における過酸化水素の主な増加プロセスには、家庭等で使用され排出される人為起源、大気からの沈着プロセス、表流水中の光反応に伴う生成プロセスがある。夏季快晴時などの高濃度になる条件下では、人為起源の過酸化水素の寄与は非常に限定的で、河川水中の生成プロセスが主要因であると推定された。本モデルでは発生源別の有機物負荷量から各河道の有機物濃度を予測しており、きめ細かな発生源対策の効果を予測できる。例えば、農地以外の人為起源有機物の排出量を半減させれば、夏季快晴時の日平均濃度がPNECを超える河道数を4割減少させることができると推定された。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文（査読あり）>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表（査読なし）>

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表（学会等）

<口頭発表>

- 1) 今泉圭隆、菅田誠治、植木隆太、竹田一彦、佐久川弘、鈴木規之：第27回環境化学討論会（2018）「河川水中過酸化水素濃度日内変動予測モデルの構築」
- 2) 今泉圭隆、菅田誠治、鈴木規之、Wagar A. JADON, 竹田一彦、佐久川弘：第53回日本水環境学

会年会(2019)「河川中有機物および過酸化水素濃度の広域予測モデル構築の試み」

<ポスター発表>

- 1) 今泉圭隆、竹田一彦、佐久川弘、鈴木規之：第27回環境化学討論会（2018）「下水処理区域のGISデータを用いた河川水中有機物濃度の広域予測手法の検討」
- 2) Y. IMAIZUMI, S. SUGATA, N. SUZUKI, R. UEKI, K. TAKEDA, H. SAKUGAWA: SETAC North America 39th Annual Meeting (2018) “Study on a Prediction Model for Daily Concentration Change of Hydrogen Peroxide in Rivers.”
- 3) 今泉圭隆、鈴木規之、竹田一彦、佐久川弘：第28回環境化学討論会（2019）「下水処理区域のGISデータを用いた河川水中有機物濃度の広域予測手法の検討(第二報)」
- 4) 今泉圭隆、菅田誠治、鈴木規之、W.A. JADOON、竹田一彦、佐久川弘：第28回環境化学討論会（2019）「河川水中過酸化水素濃度日内変動予測モデルの構築（第二報）」
- 5) Y. IMAIZUMI, R. UEKI, K. TAKEDA, H. SAKUGAWA, S. SUGATA, N. SUZUKI: SETAC Europe 30th Annual Meeting (2020) “Development of a prediction model for daily change of hydrogen peroxide in rivers all over Japan.”

(3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 今泉圭隆、国立環境研究所夏の大公開（2017年7月22日、つくば市）、「環境リスク管理にむけた過酸化水素の多媒体モデルの構築」
- 2) 今泉圭隆、国立環境研究所夏の大公開（2018年7月21日、つくば市）、「環境リスク管理にむけた過酸化水素の多媒体モデルの構築」
- 3) 今泉圭隆、国立環境研究所夏の大公開（2019年7月20日、つくば市）、「環境リスク管理にむけた過酸化水素の多媒体モデルの構築」

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) 経済産業省 優先評価化学物質一覧（2020年4月1日現在）.
https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/files/yusen/yusen_ichiran.pdf (accessed 2020/4/2).
- 2) 厚生労働省・経済産業省・環境省、平成28年度第3回薬事・食品衛生審議会薬事分科会化学物質安全対策部会化学物質調査会 平成28年度化学物質審議会第1回安全対策部会 第165回中央環境審議会環境保健部会化学物質審査小委員会 資料4 優先評価化学物質「過酸化水素」生態影響に係るリスク評価（一次）評価Ⅱの進捗報告. 2016.
- 3) 佐久川弘； 山下敏広； 河井裕； 増田直樹； 橋本典親； 牧野慎也； 中谷暢丈； 竹田一彦，広島県における大気，雨水，露，河川水，飲料水中の過酸化物の測定及び生成・消失機構. 地球化学 2006, 40 (2), 47-63.
- 4) Mostofa, K. M. G.; Liu, C.-q.; Sakugawa, H.; Vione, D.; Minakata, D.; Wu, F.,

- Photoinduced and Microbial Generation of Hydrogen Peroxide and Organic Peroxides in Natural Waters. In Photobiogeochemistry of Organic Matter, Mostofa, K. M. G.; Yoshioka, T.; Mottaleb, A.; Vione, D., Eds. Springer: Heidelberg, New York, Dordrecht, London, 2013; pp 139-208.
- 5) Suzuki, N.; Murasawa, K.; Sakurai, T.; Nansai, K.; Matsushashi, K.; Moriguchi, Y.; Tanabe, K.; Nakasugi, O.; Morita, M., Geo-referenced multimedia environmental fate model (G-CIEMS): Model formulation and comparison to the generic model and monitoring approaches. *Environmental Science & Technology* 2004, 38 (21), 5682-5693.
 - 6) Suzuki, N. G-CIEMS Model (in Japanese).
http://www.nies.go.jp/rcer_expoass/gciems/gciems.html (accessed 15 Feb.).
 - 7) 国立環境研究所 大気汚染予測システムVENUS. <http://venus.nies.go.jp/>.
 - 8) 厚生労働省・経済産業省・環境省, 化審法のリスク評価に用いる排出係数一覧表Ver.3. 2013.
 - 9) 日本環境衛生センター 優先評価化学物質の環境残留状況把握調査業務報告書 平成28年度 川崎, 2017.
 - 10) Sakugawa, H.; Kaplan, I. R.; Tsai, W. T.; Cohen, Y., ATMOSPHERIC HYDROGEN-PEROXIDE. *Environmental Science & Technology* 1990, 24 (10), 1452-1462.
 - 11) Mostofa, K. M. G.; Sakugawa, H., Spatial and temporal variations and factors controlling the concentrations of hydrogen peroxide and organic peroxides in rivers. *Environmental Chemistry* 2009, 6 (6), 524-534.
 - 12) 鈴木規之; 村澤香織; 南齋規介; 櫻井健郎; 森口祐一; 田邊潔; 中杉修身; 森田昌敏 環境動態モデル用河道構造データベース; 第179号; 2003.
 - 13) 環境省 平成25年度リスク評価支援システムのための下水道集水域のGISデータ等作成業務報告書; 2014.
 - 14) 総務省 平成22年国勢調査; 2011.
 - 15) 日本下水道協会 平成22年度版下水道統計; 2012.
 - 16) 環境省 一般廃棄物処理実態調査結果、平成22年度処理状況各都道府県別データ (し尿処理の状況). http://www.env.go.jp/recycle/waste_tech/ippan/h22/index.html.
 - 17) 国土交通省, 流域別下水道整備総合計画調査 指針と解説. 2015.
 - 18) 日本水環境学会, 平成23年度 環境省環境研究総合推進費成果報告書、非特定汚染源からの流出負荷量の推計手法に関する研究. 2012.
 - 19) 今泉圭隆; 竹田一彦; 佐久川弘; 鈴木規之 In 下水処理区域のGISデータを用いた河川水中有機物濃度の広域予測手法の検討, 第27回環境化学討論会, 那覇市, 那覇市, 2018; pp P-135.
 - 20) 今泉圭隆; 竹田一彦; 佐久川弘; 鈴木規之 In 下水処理区域のGISデータを用いた河川水中有機物濃度の広域予測手法の検討(第二報), 第28回環境化学討論会, さいたま市, さいたま市, 2019; pp P-104.
 - 21) 浦野紘平; 森美則; 赤星智一, 都市部の排水路の水質とBOD流出率. *水質汚濁研究* 1988, 11 (7), 434-441, 425.
 - 22) 環境省 水環境総合情報サイト. <https://water-pub.env.go.jp/water-pub/mizu-site/index.asp> (accessed 2018/1/11).
 - 23) Cooper, W. J.; Shao, C. W.; Lean, D. R. S.; Gordon, A. S.; Scully, F. E., FACTORS AFFECTING THE DISTRIBUTION OF H₂O₂ IN SURFACE WATERS. In *Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs*, Baker, L. A., Ed. Amer Chemical Soc: Washington, 1994; Vol. 237, pp 391-422.
 - 24) Ueki, R.; Imaizumi, Y.; Iwamoto, Y.; Sakugawa, H.; Takeda, K., Factors controlling the degradation of hydrogen peroxide in river water, and the role of riverbed sand. *The Science of the total environment* 2020, 716, 136971.

- 25) 気象庁, メッシュ平均値2010 CD-ROM. (一財) 気象業務支援センター.
- 26) 気象庁 過去の気象データ検索. <http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php> (accessed 2018/11/02).
- 27) Commission, E. hydrogen peroxide; 2003.
- 28) 福島武彦; 相崎守弘; 松重一夫; 今井章雄, 湖沼の有機物指標. 水環境学会誌 1997, 20 (4), 238-245.
- 29) 国立環境研究所 湖沼における有機炭素の物質収支および機能・影響の評価に関する研究 (特別研究); SR-62-2004; 2004.
- 30) Fukushima, T.; Ishibashi, T.; Imai, A., Chemical characterization of dissolved organic matter in Hiroshima Bay, Japan. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 2001, 53 (1), 51-62.
- 31) Kubo, A.; Yamamoto-Kawai, M.; Kanda, J., Seasonal variations in concentration and lability of dissolved organic carbon in Tokyo Bay. *Biogeosciences* 2015, 12 (1), 269-279.

II-2 環境中の過酸化水素の動態観測と解析

広島大学大学院統合生命科学研究科 生命環境総合科学プログラム

佐久川 弘

竹田 一彦

岩本 洋子 (研究協力者)

平成29年度～令和元年度研究経費 (累計額) : 32,598千円 (研究経費は間接経費を含む)
(平成29年度 : 11,050千円、平成30年度 : 10,498千円、令和元年度 : 11,050千円)

[要旨]

河川水中の過酸化水素 (H_2O_2) の生成と分解に關与する環境要因を探るために、全国の河川を対象に、太陽光強度や共存する溶存有機物 (DOM)、金属イオンなどの影響因子と H_2O_2 濃度の日内変動や地点間の違いを実態調査した。また、 H_2O_2 の反応・分解速度に及ぼす影響を速度論的に明らかにするために、疑似太陽光照射実験や暗所での分解実験などを実施した。調査した河川は、亀田川 (北海道)、梅田川 (宮城県)、国分川 (千葉県)、潤井川 (静岡県)、庄内川 (愛知県)、矢田川 (愛知県)、大和川 (奈良県・大阪府)、淀川 (大阪府)、芦田川・黒瀬川・太田川 (広島県)、御笠川 (福岡県) の12の河川であった。これらの河川水中の H_2O_2 濃度等を測定し、生成・分解要因について解析し、またサブテーマ1に基礎データとして提供した。全国の河川の中でも水質が最悪の一つである国分川、大和川では、 H_2O_2 濃度が水生生物への予測無影響濃度 (PNEC) である380nMを超えて検出されたが、水質が良好な淀川、亀田川、太田川では低濃度であり、河川の水質が影響因子であることが示唆された。特に国分川では、 H_2O_2 の平均濃度が1161nMであり、PNECの値の約3倍であることから、水生生物への影響が懸念された。河川水量、人為汚染影響の大小、公共下水道の有無により H_2O_2 濃度は大きく変動し、人為起源の H_2O_2 が河川水中の H_2O_2 濃度を左右する実態が明らかとなった。一方、 H_2O_2 の日内変動は太陽光強度により主に決定され、溶存有機物からの光化学的生成が主な発生過程であることを示した。国分川では、河川に流入する排水中に蛍光増白剤が多く含まれることにより、 H_2O_2 が高濃度になることが示唆された。河川水中の H_2O_2 は、主に微生物により分解され、その半減期は黒瀬川、太田川で数時間程度であった。さらに、河床の川砂表面における H_2O_2 の分解が、微生物分解よりも速い場合があることが室内実験で明らかになった。東広島市では、大気中のガス態 H_2O_2 濃度の測定も行い、数ppbvの濃度で検出されること、そしてオゾンと同様に光化学反応で生成することを明らかにした。また、雨水中の H_2O_2 濃度も測定し、河川水濃度よりも1~2桁高い濃度であること、そして降雨後に河川水濃度が一時的に上昇することが明らかになり、 H_2O_2 が河川に供給されることを示した。

[キーワード]

過酸化水素 (H_2O_2)、溶存有機物、光化学反応、河川水、水質、予測無影響濃度 (PNEC)

1. はじめに

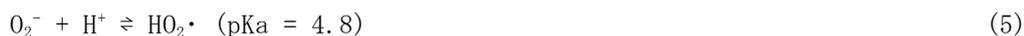
活性酸素は基底状態の酸素分子以外の活性に富む様々な酸素種であり、スーパーオキシド (O_2^-)、過酸化水素 (H_2O_2)、有機過酸化物 ($ROOH$)、1重項酸素 (1O_2)、ヒドロキシルラジカル (OH)、一酸化窒素 (NO) などがその主なものである。生体内において活性酸素は、様々な疾患や老化に關与する物質であることが明らかにされている¹⁾。しかしながら、医学分野での生体内における活性酸素の計測・動態に關する詳細な研究に対し、環境中の活性酸素の計測・動態に關する情報が不足している。

大気中 H_2O_2 は、オゾン (O_3) と同様に強い酸化力を持ち、雨の酸性化に重要な役割を果たすと考えられている²⁾。この物質は、揮発性有機化合物や窒素酸化物 (NO_x) などの光化学反応に起因するヒドロペルオキシラジカル ($HO_2\cdot$) の二分子重合反応 (式 (1)) によって生成し、大気中に数十pptv (ppt

by volume) から数ppbv存在する²⁾。大気中のH₂O₂は、雲粒や雨粒に取り込まれ後、地表面に沈着し、陸水や海水中に移行する。雨水中のH₂O₂濃度は数μM～数百μMと比較的高濃度であり、特に夏季には濃度が高くなることが報告されている³⁾。



天然水中のH₂O₂は光化学的活性の指標として有用であり⁴⁾、腐植物質を主体とした溶存有機物 (DOM) の光酸化に続く一連の反応過程 (式(2)-(7)) において生成すると考えられている⁵⁾⁻⁷⁾。



さらに、天然水中のH₂O₂は雨水からの沈着や大気気相からの溶け込み (溶解) に由来するもの、そして工業排水や生活排水からのH₂O₂の直接流入も含まれる。

次に、天然水中のH₂O₂の分解には、生物活動、特に微生物の酵素 (カタラーゼやペルオキシダーゼなど) を用いた分解反応がよく知られている^{8),9)}。また、化学分解、特に懸濁粒子との反応、太陽光照射時の溶存鉄との反応 (光フェントン反応、式(8)(9))、H₂O₂の直接的な光分解 (式(10)) がH₂O₂の分解



(L: シュウ酸などの溶存有機配位子)



機構として重要であるといわれている^{6),10),11)}。Nakatani et al.¹¹⁾は、黒瀬川河川水中で光フェントン反応によるOHラジカル生成寄与率が平均15%であったと報告している。河川水中のH₂O₂濃度は、これらの自然・人為的発生と生物・化学的分解のバランスによって決まると予想される。

河川水などの天然水中H₂O₂の水生生物への生態リスクが懸念されている。そこで、環境省 (2012)¹²⁾はH₂O₂を「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」(化審法)に基づき、「優先評価化学物質」に指定した。さらに、環境省(2016)¹³⁾はH₂O₂の生態リスクを評価するため、水生生物への予測無影響濃度 (PNEC) を求めた。1次生産者である藻類 (*Skeletonema costatum*) と一次消費者の甲殻類 (*Daphnia magna*) の慢性毒性の無影響濃度値 (NOEC) が両生物種ともに0.63mg/Lであることが報告されている^{14),15)}。その毒性値に種間外挿5と室内から野外への外挿10の計50で除して0.013mg/L (380nM) がPNEC値として得られた。一方、水生生物への急性毒性については *Skeletonema costatum*、*Brachionus plicatilis* (甲殻類)、*Pimephales promelas* (淡水魚) についてEC₅₀ もしくは LC₅₀ が、それぞれ 1.38、2.4、16.4 mg L⁻¹ (41, 71 and 482 μM) との報告例がある¹³⁾。したがって、河川水中においてH₂O₂濃度がPNEC濃度を上回る場合は、水生生物への何らかの影響が懸念されることになる。

河川水中のH₂O₂濃度に関する情報は、国内外を問わず乏しいのが現状である。また、その生成・分解機構、化学的役割、水生生物への生態学的影響に関する情報についてもあまり得られていない。そこで、本研究では、まず全国の河川水中のH₂O₂濃度を測定することを第1の目的とした。また、河川水中のH₂O₂の生成と分解に関与する環境要因を探るために、太陽光強度や共存する溶存有機物 (DOM)、主要無機イオンなどの影響因子とH₂O₂濃度の日内変動や地点間の違いを実態調査した。また、H₂O₂の反応・分解速度に及ぼす影響を速度論的に明らかにするために、疑似太陽光照射実験や暗所での分解実験などを実施した。さらに、H₂O₂の光化学的生成に直接関与する有機物の種類や量に関しても室内実験により明らかにした。一方、河川に流入する工業排水や生活排水にはH₂O₂が含まれることが予想されるため、H₂O₂の河川への直接流入の可能性についても調査した。

2. 研究開発目的

環境中のH₂O₂および関連共存物質の実態調査を全国の河川水を対象に実施し、H₂O₂濃度予測モデル構

築のための基礎データを得る。また、河川水中の H_2O_2 の生成・分解プロセスを整理し、それらの速度定数の取得のための室内実験方法を確立する。さらに、生成・分解プロセスについて、室内実験および野外観測により反応速度に関わる基礎データを得る。最終的に、モデル検証データとしてサブテーマ1に提供する。

3. 研究開発方法

河川水の採取

2017年8月から2019年11月にかけて、亀田川（北海道）、梅田川（宮城県）、国分川（千葉県）、潤井川（静岡県）、庄内川（愛知県）、矢田川（愛知県）、大和川（奈良県、大阪府）、淀川（大阪府）、芦田川（広島県）、黒瀬川（広島県）、太田川（広島県）、御笠川（福岡県）の上流から下流にかけての2～9地点で河川水を採取した（図3.2.1）。採取後、直ちにガラス繊維ろ紙（孔径 $0.45\mu m$ ）にてろ過し懸濁物を除去した後で、pH、水温、電気伝導度を測定した。ろ過試料は、 $4^\circ C$ で保存し、研究室に持ち帰り、 H_2O_2 、溶存有機炭素（DOC）、無機陽イオンおよび陰イオンを測定した。懸濁物濃度（SS）も研究室にて測定した。過酸化水素の生成や分解に関与する活性酸素（OH、 1O_2 、NO）および有色溶存有機物（CDOM）も併せて測定した。各採水地点付近での日射量などの気象データは、気象庁のアメダス等から入手した。



図3.2.1 全国の河川水中の過酸化水素濃度の測定（河川名、採水年月、採水地点）

黒瀬川本流の中流域にある蓮花寺橋における連続観測

黒瀬川本流の中流域にある蓮花寺橋（N34.4190、E132.7281）において H_2O_2 の連続観測を行った。観測は2017年8月24日と2018年8月27日、2019年7月30日のそれぞれ6:00から翌日の10:00まで（2017年8月24日は翌日の12:00まで）2時間毎に河川水を採取して H_2O_2 の濃度を測定した。採取した河川水は現場で直ちにガラス繊維ろ紙（Advantec, GC-50）を用いて重力ろ過を行い、ガラス容器に入れて研究室へ持ち帰り分析を行った。また分解速度定数の測定のためにろ過していない河川水も採取した。連続観測の期間の日射量は河川水の採取地点から約2.7 km離れた広島大学総合科学部の屋上（N34.3995 E132.7107）で全天日射計（フィールドプロ、FMP1）を用いて測定した。

大気中の過酸化水素の捕集

大気中のガス態の H_2O_2 は、ストリップングコイル法により捕集した¹⁶⁾。吸収液にはフタル酸緩衝液（pH6.0, 1mM）を用い、流量3L/min、捕集時間は10分とした。

雨水の採取

2017年の10月から2018年7月の間に、東広島市において計14回雨水を採取した。降水前に漏斗およびポリ瓶を用意し、降水と同時にこれらの容器を用いて採取を開始し、終了と同時に雨水試料を回収した。雨水のpHはpHメータにより測定した。

過酸化水素の分析

H_2O_2 の分析は、 H_2O_2 と鉄(II)のフェントン反応によって生成したOHをベンゼンもしくはテレフタル酸(TP)を用いて検出した。ベンゼンを用いた方法ではベンゼンとOHから生成するフェノールを、テレフタル酸を用いた方法ではTPとOHから生成する2-ヒドロキシテレフタル酸(HTP)を蛍光検出器を備えた高速液体クロマトグラフ(HPLC)で検出した。本法は酵素を用いることなく簡便かつ高感度で H_2O_2 を検出できる。

ベンゼンを用いた分析方法¹⁷⁾は以下の通りである。ろ過した河川水3.0 mLを褐色バイアルビンにとり、そこへ20 mMのベンゼン溶液を200 μ L(終濃度1.23 mM)加え、さらに100 mMの硫酸鉄(II)(硫酸鉄(II)・7水和物)と70 mM硫酸を含む溶液を50 μ L(終濃度1.54 mM、pH=2.7~2.8)を加え、よく振り混ぜ5.0分間反応させた。その後、生成したフェノールは後述するHPLCで定量した。河川水のろ過にはADVANTEC社製のガラス繊維ろ紙GC-50(保持粒子径:0.5 μ m)を用いた。試薬のうち硫酸鉄(II)は実験直前に調製し6-12時間程度の間で使用した。 H_2O_2 の標準溶液は実験のたびごとに30% H_2O_2 水を適宜希釈して用いた。ブランクとして、試料に硫酸鉄(II)を先に加えてフェントン反応で試料中の H_2O_2 を消去したのち、ベンゼン溶液を加えた溶液を調製し、これをブランクとした。濃度は試料の信号強度から上記のブランクを指し引いた後、検量線の傾きで割って求めた。

TPを用いた分析方法¹⁸⁾は次の通りである。ろ過した河川水または標準溶液3.0 mLを褐色バイアルビンにとり、そこへ0.8 Mの硫酸ナトリウムを232 μ L(終濃度50 mM)、30 mMの硫酸を65 μ L(pH=4.4~4.5)、100 mMのTPを111 μ L(終濃度3 mM)、2.5 mMの硫酸鉄(II)(硫酸鉄(II)・7水和物)を372 μ L(終濃度250 μ M)を順次加え、よく振り混ぜ5.0分間反応させた。生成したHTPは後述するHPLCで定量した。河川水のろ過はベンゼンの方法と同じ方法で行った。また鉄(II)溶液の調整や H_2O_2 の標準液の調整、ブランクの調整法もベンゼンを用いた方法に準じて行った。このTPを用いた分析方法で反応条件を検討したところ、鉄(II)の濃度を高くすると信号強度は低くなるが、反応時間を短縮できることかがわかった。また、反応溶液中に硫酸ナトリウムを添加することで、亜硝酸イオンによる感度低下を軽減できることがわかった。

これらの方法での検出限界(ブランクの標準偏差の3倍)はおおよそ3~10 nM、200~300 nMの標準溶液での繰り返し精度はおおよそ1~3%程度であった。

広島県内の河川水中の H_2O_2 濃度を測定する場合は、試料採取後数時間以内に研究室に持ち帰り、速やかに測定を行った。他方、広島県外の河川水中の H_2O_2 濃度を測定する場合は、 H_2O_2 を前述の方法で安定な物質に変換後、4度 $^{\circ}$ Cで数日冷蔵保存し、研究室に持ち帰り測定を行った。なお、冷蔵保存前後の測定値の変化はほとんどないことをあらかじめ確認した。

試薬

30% H_2O_2 水は三徳化学工業のものを用いた。この H_2O_2 の濃度は240 nmでの吸光係数 $38.1 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ を用いて定量した。ベンゼンやフェノール、テレフタル酸二ナトリウム塩、HTPは特級試薬をそのまま用いた。そのほかの試薬は特級試薬または高速液体クロマトグラフィー用試薬を用いた。純水はミリポアのMilli-Q Elix UV-5とMilli-Q Advantageを用いて製造した。

分析装置

フェノールとHTPはHPLCで定量した。フェノールの分析はカラムにはナカライテスクのCOSMOSIL 5C₁₈-MS-II(内径:4.6 mm、長さ:150 mm、粒子径:5 μ m)を用いた。溶離液には水:アセトニトリル

=60:40 (V/V)を流速1.0 mL/minで用いた。試料の注入量は100 μ L、カラム温度は室温とし、蛍光検出器は励起波長270 nm、蛍光波長298 nmで測定した。溶離液はオンラインデガッサーで脱気した。この条件で、フェノールは保持時間4.1分にピークを示した。本研究ではこのピーク面積を信号強度とした。

HTPの分析はカラムには関東化学のRP-18GP（内径：4.6 mm、長さ：150 mm、粒子径：5 μ m）を用いた。溶離液には1.67%酢酸：メタノール=65:35 (V/V)を流速1.0 mL/minで用いた。試料の注入量は50 μ L、カラム温度はカラムオープンで40 $^{\circ}$ Cとし、蛍光検出器は励起波長320 nm、蛍光波長420 nmで測定した。溶離液はオンラインデガッサーで脱気した。この条件で、HTPは保持時間4.6分にピークを示した。本研究ではこのピーク面積を信号強度とした。

その他の化学物質の分析

溶存有機炭素（DOC）測定には島津 TOC-V 全有機体炭素計を、CDOM 測定には島津 UV-2400 紫外可視分光光度計を、pH は堀場 D51pH メータとマイクロ複合電極 9618S-10D を用いた。河川水中の硝酸イオンなどの陰イオンとアンモニウムイオンなどの陽イオンは DIONEX ICS-1600 イオンクロマトグラフを用いて定量した。重金属は ICP-AES（パーキンエルマー、Optima-7300DV）で測定した。活性酸素（OH、 1 O $_2$ 、NO）の光化学的生成速度や定常状態濃度は、竹田ほか¹⁹⁾、Sunday et al.²⁰⁾、Olasehinde et al.²¹⁾の方法でそれぞれ測定した。CDOM の 3 次元励起蛍光マトリックス（3D-EEM）分析は、日立分光蛍光光度計（F-7000）を用いて行った。その際、多変量解析法の一つである PARAFAC（Parallel Factor Analysis）解析により、CDOM の重なりあった蛍光ピークを同じ挙動を示す成分ピークに分離した。

統計分析

実験データは、Microsoft excelもしくはSPSS統計ソフトを用いて、データ間の相関関係、回帰分析、主成分分析等を行った。

4. 結果及び考察

全国の河川水中のH $_2$ O $_2$ 濃度の分布を図4.2.1に示す。

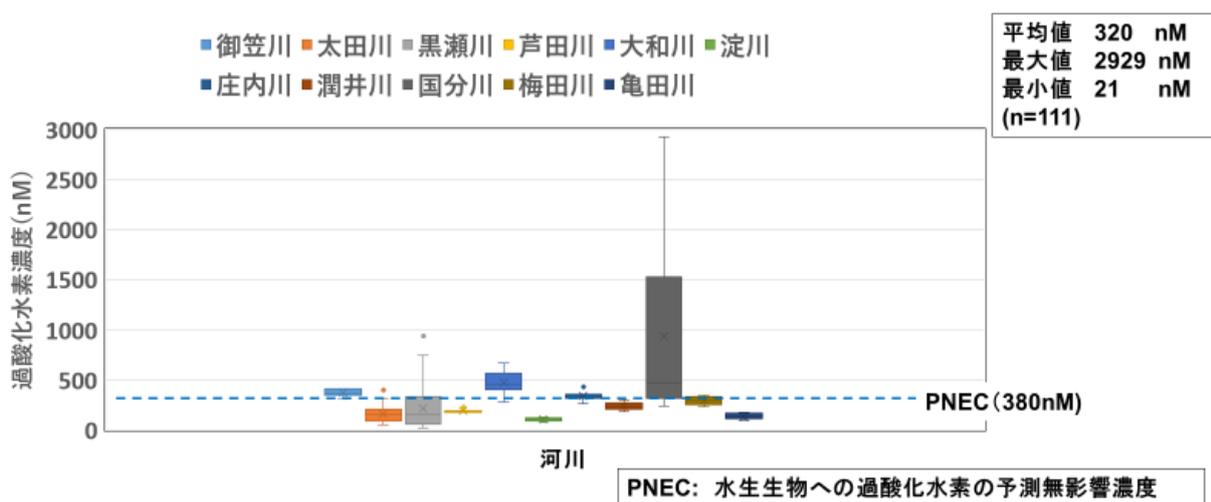


図4.2.1 全国の河川水中の過酸化水素濃度の分布

全国の河川水中のH $_2$ O $_2$ 濃度は21~2929nMの範囲（平均値 320nM, n=111）であった。河川水中のH $_2$ O $_2$ については、藻類や甲殻類などの水生生物への生態影響が評価・検討されており、その予測無影響濃度（PNEC）が380nMであることがわかっている。環境省（2020年）²²⁾が調査した全国の河川の中でも水質が最悪の一つである国分川、大和川では、H $_2$ O $_2$ 濃度が380nMを超えて検出された。特に国分川では、H $_2$ O $_2$ の平均濃度が1161nMであり、PNECの値の約3倍であることから、水生生物への影響が懸念された。一

方、水質が良好な淀川、亀田川、太田川では低濃度であり、河川の水質が影響因子であることが示唆された。その他の河川は、両者の中間にあり、 H_2O_2 濃度は、PNECの値を下回る場合がほとんどであった。河川水中の H_2O_2 は、自然起源および人為起源の二つの発生源があり、そのうち自然起源の大部分は溶存有機物の光化学的反応に起因する。したがって、太陽光強度が最も高い夏季に多く発生し、また溶存有機物濃度が高い河川で多く発生すると予想された。図4.2.2に H_2O_2 に対するDOCと日射量との積との相関を示す。両者の間に良い相関が見られ、 H_2O_2 は溶存有機物濃度と太陽光強度の両方が高い場合に多く

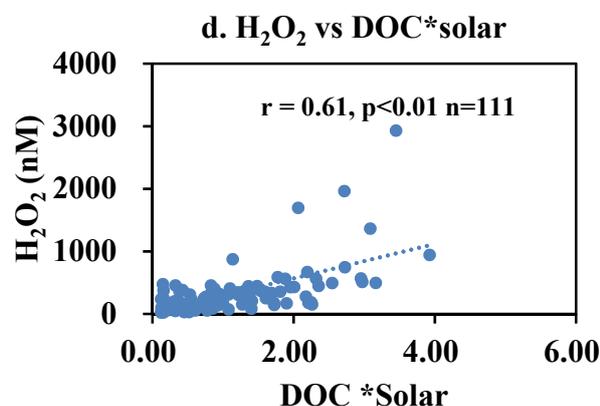


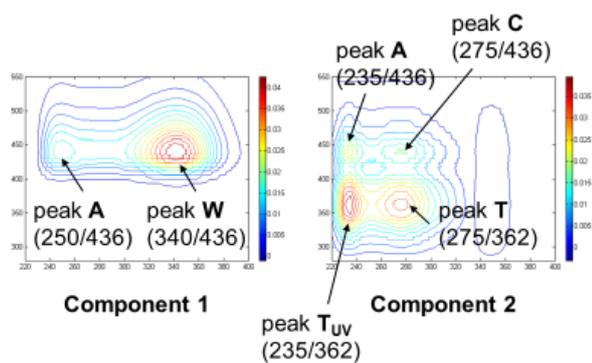
図4.2.2 過酸化水素に対する溶存有機炭素量と日射量との積との相関

発生することが示唆された。一方、人為起源の H_2O_2 は、生活排水や工場排水に起因すると考えられるが、活性汚泥法などの排水処理で大部分は除去されるので、未処理の排水、特に公共下水道が未整備である地域での生活排水が主な発生源であるといえる。したがって、都市域では、河川集水域における公共下水道の整備状況が過酸化水素の河川水への流入量を左右すると考えられる。

本研究では、過酸化水素の分解産物もしくは分解に関与する活性酸素 (OH 、 1O_2 、 NO) の光化学的生成速度や定常状態濃度などを測定した。その結果、これらの活性酸素の光化学的生成速度はそれぞれ $(12.2-944.3) \times 10^{-12}$ 、 $(1.17-133) \times 10^{-9}$ 、 $(0.38-1576) \times 10^{-12} \text{ Ms}^{-1}$ であり、定常状態濃度はそれぞれ $(0.1-17.9) \times 10^{-16}$ 、 $(2.25-53.4) \times 10^{-14}$ 、 $(0.50-25.2) \times 10^{-12} \text{ M}$ であった。水質が悪化している国分川、大和川でこれらの活性酸素の光化学的生成速度が高く、淀川、太田川などの水質が良好な河川で低い値であった。したがって、過酸化水素とほぼ同様な分布を示し、河川水質が大きな影響を与えることが明らかとなった。これらの活性酸素は、過酸化水素の水生生物への生態影響を評価する際に、重要な化学種である。特に、 OH は酸化力が最も強い活性酸素であり、水生生物への過酸化水素の毒性を決定する化学種であると考えられる。

国分川における高濃度過酸化水素に関する集中観測

本研究で H_2O_2 濃度が最も高かった国分川については、高濃度である要因を解明するため2018年から2019年にかけて集中観測を行った。採取した河川水中CDOMの3D-EEM分析およびPARAFAC解析を行い、 H_2O_2 を光化学的に発生する主要な有機物グループを調査した。その結果、他の河川では森林や農地の土壌の有機成分であるフルボ酸、フミン酸などの腐植物質が主なCDOM成分であったのに対し、国分川では蛍光増白剤（洗濯洗剤に含まれるほかに、製紙工程でも使用される）が主なCDOM成分であることが判明した（図4.2.3）。上流から下流にかけての4採取地点（KBR1～KBR4）のなかで、KBR2において蛍光増白剤が特に多く検出された。おそらく、KBR1とKBR2の間の数kmの間で流入した排水に蛍光増白剤が多く



(2018年7月、上流～下流、N=4)

Peak W: 蛍光増白剤

Peak C: フルボ酸様物質 (外来性)

Peak A: Peak W, Cの物質群の共通ピーク

Peak T: トリプトファン様物質

図4.2.3 国分川河川水の3次元励起蛍光スペクトル (3D-EEM、PARAFAC解析)

含まれ、高濃度の H_2O_2 が光化学的に発生したと考えられる。その発生量は、腐植物質からの H_2O_2 の光化学的発生量を大きく超えるものであった。

蛍光増白剤の代表的物質であるDSBP [4,4'-Bis(2-sulfostyryl)biphenyl Disodium]からの H_2O_2 の光化学的生成速度を表4.2.1に示す。DSBPは、フミン酸やフルボ酸などの腐植物質よりも単位質量当たり

表4.2.1 CDOM標準物質からの過酸化水素生成速度

CDOM標準物質 (10mg L ⁻¹)	H_2O_2 生成速度*(x10 ⁻¹² M s ⁻¹)
DSBP	3705 ± 0.05
フミン酸 (Aldrich)	1015 ± 0.02
フルボ酸(1) (Suwanee River Fulvic acid)	761 ± 0.005
フルボ酸(2) (Nordic River Fulvic acid)	1260 ± 0.01
トリプトファン	44.1 ± 0.001
チロシン	7.8 ± 0.001
フェニルアラニン	6.6 ± 0.05
DSBP分解産物 (2-Sulfonic acid benzaldehyde)	4.3 ± 0.04

*: 疑似太陽光照射装置による光照射時の測定値 (北緯34度、5月1日正午(快晴時)の光強度で規格)

3～5倍の H_2O_2 発生能力があることを示した。また、Mostofa et al.²³⁾は、DSBPなどの蛍光増白剤は太陽光により急速に光分解を起こし、数時間以内にはほぼ100%分解することを報告している。対照的に、フルボ酸などの腐植物質は数時間ではほとんど分解しない。したがって、蛍光増白剤を含む排水が河川に流入した場合は、河川水中で急速に光分解しながら H_2O_2 を発生させると予想される。

以上のことから、国分川流域では、洗濯洗剤を多く使用する施設、事業所や製紙工場の存在が疑われたが、具体的な施設・事業所に関する実態調査は行っていない。いずれにしろ、国分川では流入する排水中に蛍光増白剤が含まれており、PNECを超過する高濃度の H_2O_2 が検出される原因となっていることが明らかとなった。

黒瀬川における過酸化水素の連続観測

黒瀬川本流の中流域にある蓮花寺橋における H_2O_2 の連続観測の結果を図4.2.4に示す。2017年8月24日は朝から快晴であったが25日の夜明け頃には曇りで、25日の正午前には一時にわか雨があった。2018年8月27日と28日は晴天で時々雲が見られた。2019年7月30日と31日は晴天であったが雲が多かった。図に

示すようにそれぞれ日出前に低濃度を示した後、日の出と共に濃度は上昇し、14:00には最大濃度に達した。日射量は12:00で最大であったが、 H_2O_2 の濃度はそれよりも遅れた14:00が最大濃度であった。その後濃度は低下し、翌朝の日出前に再び最小となった。2017年と2018年の観測では日中PNECである380 nMを超える H_2O_2 が検出された。2019年は天候が若干雲が多かったためか、 H_2O_2 最大濃度は365 nMにとどまった。河川水中の H_2O_2 の光化学的な生成源として重要な溶存有機物 (TOC) の濃度は、多少の変化はあったが、濃度はほぼ一定で顕著な変化は見られなかった。

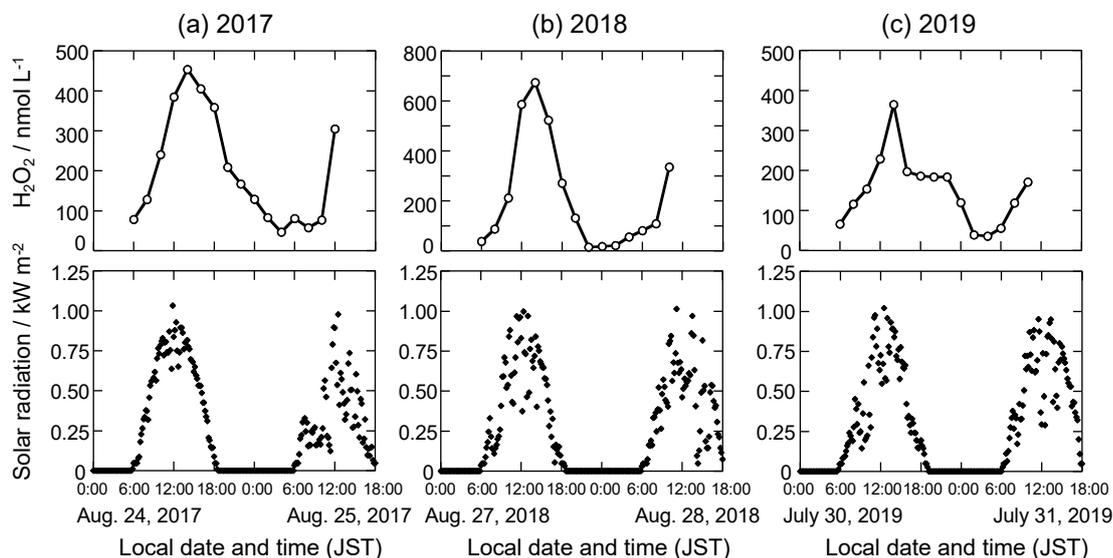


図4.2.4 黒瀬川蓮花寺橋における過酸化水素の日周変化

黒瀬川における過酸化水素の分解速度定数

河川水試料を研究室に持ち帰り分解速度定数を計測した。分解速度はろ過していない河川水をガラスビンに移し、直ちに研究室に持ち帰り室温暗所に保管し一定時間ごとに H_2O_2 の濃度を測定した。 H_2O_2 の時間依存性を一次反応を仮定して次式で近似し分解速度定数を得た。

$$C = C_0 \exp(-kt) \quad \dots (11)$$

ここで C が時刻 t での H_2O_2 濃度、 C_0 が時刻 $t=0$ での H_2O_2 濃度 (初期濃度)、 k は分解速度定数である。また分解速度定数から次式で半減期 ($t_{1/2}$) と寿命 (τ) を計算した。

$$t_{1/2} = \ln(2)/k \quad \dots (12)$$

$$\tau = 1/k \quad \dots (13)$$

図4.2.5に2017年8月24日の連続観測の12:00に採取した試料の H_2O_2 濃度の時間依存性を示す。時間とともに濃度が減少しており、このプロファイルを上式(11)で近似すると分解速度定数 0.094 h^{-1} が得られる。この分解速度から求まる半減期は7.3時間、寿命は10.6時間であった。

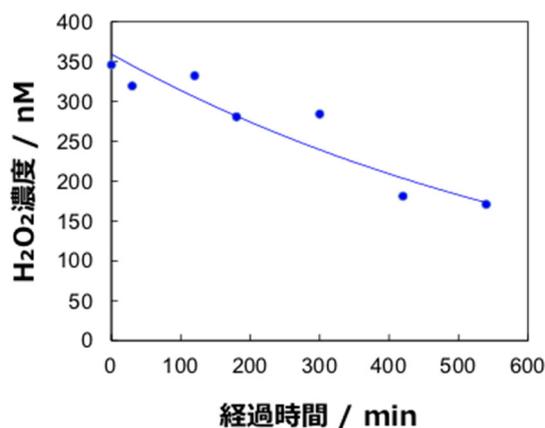


図4.2.5 黒瀬川河川水中での過酸化水素の分解（未ろ過、暗所、室温）

表4.2.2に黒瀬川本流の中流域にある蓮花寺橋で採取したいくつかの試料におけるH₂O₂の半減期をまとめた。試料の採取時間などによる違いはあまりなく、半減期はおおよそ4.3-8.5時間程度であり、平均で6.2時間、標準偏差は1.6時間であった。

表4.2.2 黒瀬川蓮花寺橋における過酸化水素の半減期（未ろ過、暗所、室温）

Sampling date and time	Degradation rate constant / h ⁻¹	Half-life / h
Aug. 24, 2017 12:00	0.094	7.3
Aug. 03, 2018 10:00	0.161	4.3
↑ 12:00	0.144	4.8
↑ 14:00	0.132	5.2
Aug. 09, 2018 10:00	0.096	7.2
Aug. 27, 2018 8:00	0.159	4.4
↑ 14:00	0.149	4.7
Sept. 06, 2018 11:30	0.102	6.8
Sept. 07, 2018 12:00	0.081	8.5
July 30, 2019 12:00	0.083	8.3
Average ± SD		6.2 ± 1.6

黒瀬川における過酸化水素の連続観測結果の解析

黒瀬川におけるH₂O₂の連続観測の結果を、H₂O₂の光化学的な生成と、その分解の2つのプロセスのみを考慮したモデルを用いてシミュレーション解析を行った。このシミュレーションではH₂O₂は光強度に比例した生成速度で生成し、一定の分解速度定数で一次反応によって分解すると仮定した。よって全体でのH₂O₂の時間変化はそれらの差をとり以下のように示すことができる。

$$\frac{d}{dt}C(t) = F_{max} I(t) - k C(t) \quad \dots (14)$$

ここで $C(t)$ は時刻 t におけるH₂O₂濃度、 F_{max} はH₂O₂の正午の日射量最大の時の最大生成速度、 k は一次反応による分解速度定数、 t は日本標準時を表す。 $I(t)$ は日射量に比例した数値であり、以下の様に定義した。日の出を6:00、太陽の南中時刻を12:00、日没を18:00とし、6:00から18:00までの日射量を正弦曲線で近似した。太陽の南中時刻を12:00においては $I(t) = 1$ とし、日の出前と、日没後の $I(t)$ はゼロとした。

$$I(t) = \begin{cases} 0 & 0 \leq t \leq 6 \\ \sin(2\pi \frac{(t-6)}{24}) = -\cos(2\pi \frac{t}{24}) & 6 < t \leq 18 \\ 0 & 18 < t \leq 24 \end{cases} \quad \dots (15)$$

H₂O₂濃度は式(14)から求め、以下の式で計算した。

$$C(t) = \int_0^t F_{max} I(t') e^{-k(t-t')} dt' \quad \dots (16)$$

式(14)～(16)のシミュレーションによる結果を図4.2.6に示す。計算に使用した分解速度定数 (k) と最大生成速度 (F_{max}) は図の脚注中に記述した。最初のケースとして、ろ過をしていない河川水で測定した分解速度定数 (k) を用いて計算した結果を青線で示す。最大生成速度 (F_{max}) はシミュレーションによる最大濃度と観測された最大濃度が一致するように設定した。図からわかるように、このケースでは H_2O_2 の最大濃度は15:30～16:30に現れ、実際の観測結果とは異なった。また、 H_2O_2 濃度が最大となった時刻以降の減少の様子がこのシミュレーションでは再現できなかった。

シミュレーションによる H_2O_2 最大濃度の時刻の分解速度定数 (半減期) と生成速度の依存性を図4.2.7に示す。図からわかるように、 H_2O_2 最大濃度時刻は分解速度 (半減期) に強く依存して、分解速度定数 (半減期) が大きくなる (半減期は短くなる) と H_2O_2 最大濃度の時刻が早くなることがわかる。一方で、 H_2O_2 最大濃度の時刻は最大生成速度には依存しないことがわかった。

これらのことから実際に観測された分解速度定数 (k) より大きな値 (短い半減期) を用いてシミュレーションしたケースを図4.2.6の赤破線で示す。大きな分解速度定数 (短い半減期) を用いて計算することで、よりよく実験結果を再現する事ができる。ここで適切と考えられる半減期は2.0～2.9時間であり、実際の観測値である4.7～8.3時間と比べ、おおよそ半分から1/3程度であった。このシミュレーションを用いた H_2O_2 の日周変化の解析から、実際の河川での H_2O_2 の分解速度定数は、ろ過していない河川水を用いて測定した分解速度定数とは異なり、より大きな分解速度定数 (短い寿命) であることが示唆された。

海水や河川中での H_2O_2 の分解プロセスは数多くある。代表的なものは微生物による分解や懸濁粒子による分解である。これらの2つは孔径0.2-0.45 μm 程度のフィルターでろ過を行う事によって除去することができる。先で述べたろ過をしていない河川中での H_2O_2 の分解速度の実験では、ガラス繊維ろ紙 (Advantec, GC-50) でろ過した実験を行っている。ろ過した試料では、暗所条件下では H_2O_2 はほとんど分解しない。このことは、ろ過していない河川水中での H_2O_2 の分解は微生物または懸濁粒子による分解であり、他の要因、例えば溶存二価鉄による分解 (フェントン反応) などは暗所条件下では無視できることを示唆する。シミュレーションの結果から、実際の河川での分解速度定数がろ過していない河川水を用いた分解速度定数よりも大きい (半減期が短い) と推測されたことは、河川の流れの中に微生物または懸濁粒子や溶存二価鉄による分解より他の H_2O_2 分解プロセスを考える必要があることを示している。本研究ではその一つとして、河川河床に存在する川砂について着目して実験を行った。

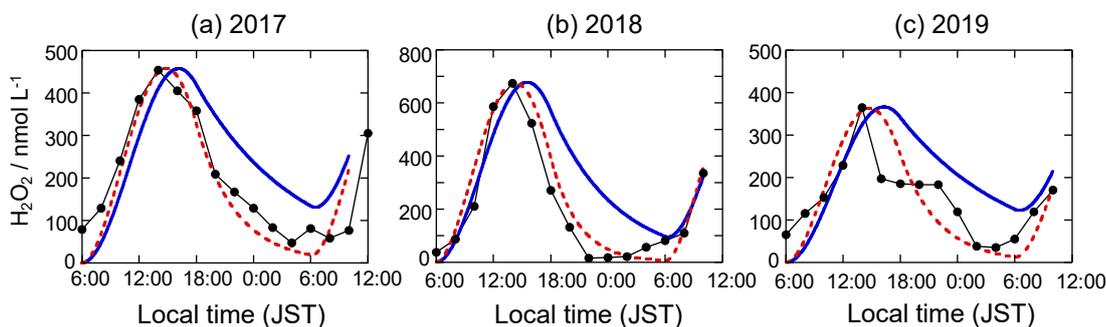


図4.2.6 過酸化水素の日周変化のシミュレーション

●は観測値

シミュレーションに用いたパラメータ：

- | | | |
|----------|-----------------------------------|---------------------------|
| (a)-青線： | $F_{max} = 97 \text{ nM h}^{-1}$ | $t_{1/2} = 7.3 \text{ h}$ |
| (a)-赤破線： | $F_{max} = 148 \text{ nM h}^{-1}$ | $t_{1/2} = 2.9 \text{ h}$ |
| (b)-青線： | $F_{max} = 168 \text{ nM h}^{-1}$ | $t_{1/2} = 4.7 \text{ h}$ |
| (b)-赤破線： | $F_{max} = 280 \text{ nM h}^{-1}$ | $t_{1/2} = 2.0 \text{ h}$ |
| (c)-青線： | $F_{max} = 72 \text{ nM h}^{-1}$ | $t_{1/2} = 8.3 \text{ h}$ |

(c)-赤破線: $F_{max} = 120 \text{ nM h}^{-1}$ $t_{1/2} = 2.8 \text{ h}$

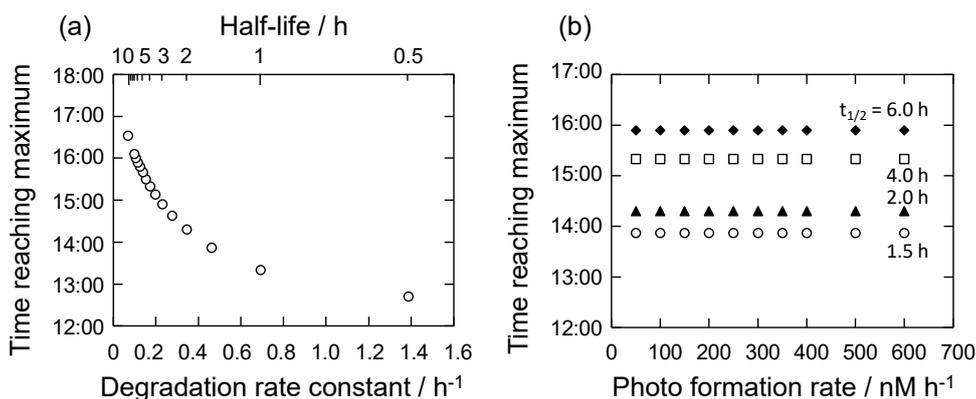


図4.2.7 シミュレーションによる過酸化水素最大濃度時刻の
(a)分解速度定数(半減期)と(b)生成速度依存性

河床の川砂による過酸化水素の分解に関する実験

図4.2.8に示した実験装置を用いて、川砂による H_2O_2 の分解について実験を行った。川砂は黒瀬川蓮花寺橋の80-100 m上流で採取した。採取した砂は目視で確認できる植物片などを取り除いた後にイオン交換水で洗浄し、 110°C で24時間乾燥させた。その後、ふるいを用いて2 mm以上の粒子と0.59 mm以下の粒子を取り除いた。さらに 500°C で6時間加熱焼却した後、再度0.59 mmのふるいで小さな粒子を取り除いた。実験はガラス容器中に処理した砂を入れ、試料溶液(H_2O_2 標準溶液、もしくは河川水)を加えかくはんしながら、試料溶液の H_2O_2 の濃度の時間変化を測定した。この実験では、試料溶液のかくはんによって、容器の底の砂は舞い上がることはなく、また試料溶液が懸濁粒子で濁ることもなかった。

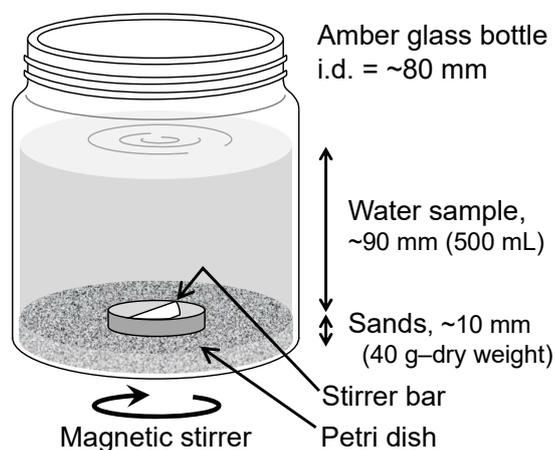


図4.2.8 川砂を用いた過酸化水素分解実験装置

最初に図4.2.8の装置を用いて500 nMのMilli-Q水で調製した H_2O_2 溶液の分解実験を行った。その結果、砂を入れずに実験を行った場合は H_2O_2 の濃度はほぼ一定で変化なかったのに対して、川砂を入れると H_2O_2 は時間とともに減少した。

次に黒瀬川蓮花寺橋で採取した河川水を用いて実験を行った。図4.2.9に結果を示す。川砂を用いていない時の分解速度定数は 0.091 h^{-1} (半減期7.6時間)であり、これまでの黒瀬川蓮花寺橋で採取した河川水の分解速度定数とよく一致した。これに対して、川砂を用いたときの分解速度定数は 0.239 h^{-1} (半減期2.9時間)でとなり、川砂を入れることで H_2O_2 の分解は促進されることがわかった。

これらの結果から、実際の河川では河床の川砂も H_2O_2 の分解要因として重要であることがわかる。シミュレーションの結果から推測される実際の河川での分解速度定数とろ過していない河川水を用いた分解速度定数の差は、この河床の川砂による H_2O_2 の分解が関わっていると考えられる。つまり、河川水中で光化学的に発生する H_2O_2 は実際の河川に沿って流下する際に河床の川砂に接触することでその表面で不均化し分解すると考えられる。黒瀬川のように浅い河川ではその影響も大きいと考えられる。

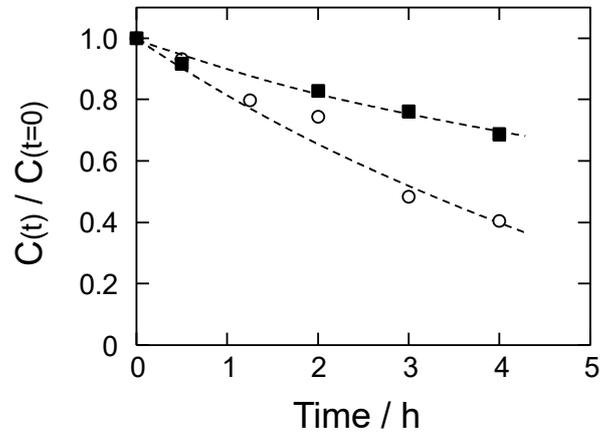


図4.2.9 川砂を用いた過酸化水素分解実験
 ■ : 砂を入れていない時、○ : 砂を用いた時
 河川水採取:2020年1月11日

大気中の過酸化水素濃度の測定

東広島市において2018年4月 - 8月に大気中のガス状 H_2O_2 濃度を測定した。その結果、東広島における大気中の H_2O_2 濃度は1-3ppbvであり、日射量及び気温と良い正の相関が見られた。また、夏季に24時間観測を実施し、2時間ごとの H_2O_2 濃度を測定したところ、早朝では低く、日中に最大濃度(3.79ppbv)に達し、夕方から夜に大きく減少する変化を示した(図4.2.10)。 H_2O_2 濃度変化は、同時に測定したオゾン濃度と良い相関を示し、日射量や気温とも相関していた。これらの結果は、大気中の H_2O_2 は光化学反応で発生することが強く示唆された。

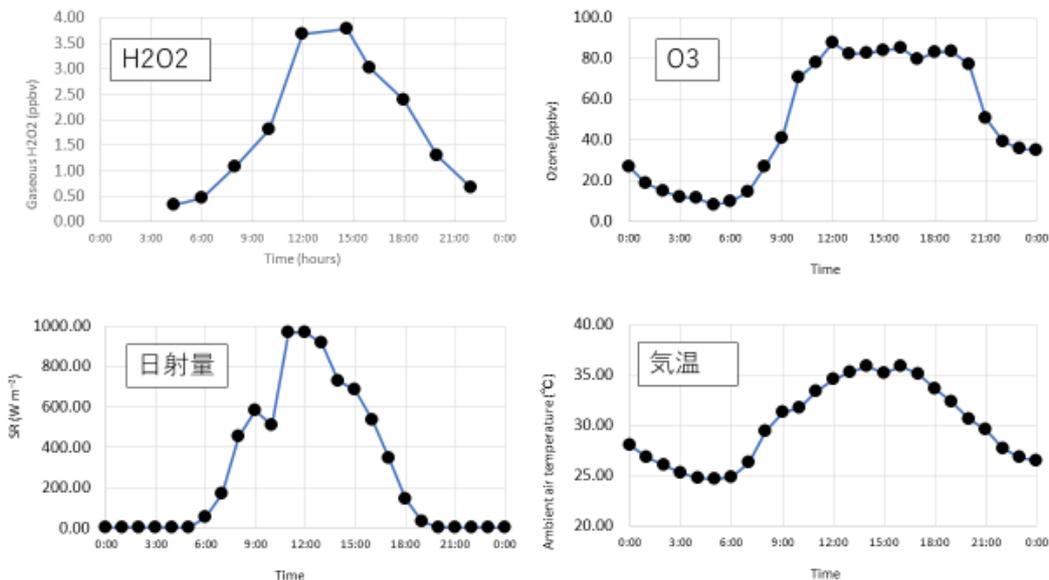


図4.2.10 東広島大気中のガス態過酸化水素、オゾン、日射量、気温の日内変動

雨水中の過酸化水素濃度

東広島市における雨水中の H_2O_2 濃度は、河川水中濃度に比べて1~2桁高く、0.77-15.1 μ M（平均7.24 μ M）のレベルであった（表4.2.3）。雨水中の H_2O_2 濃度は気温と相関があった（図4.2.11）。大気中では光化学反応が活発であり、気相反応にてガス態の H_2O_2 がまず生成する。 H_2O_2 は水への溶解性が高く、 H_2O_2 の一部が雲粒や雨粒に溶解することにより、雨水濃度が高くなると考えられる。このことにより、降水時は高濃度の H_2O_2 が河川水に供給されるため、河川水中の H_2O_2 の発生源として重要であるとされる。2017年11月29日の日中に東広島市において降雨が観測されたが、降雨後は黒瀬川中流域で341-456nMの H_2O_2 が観測され、これは秋季から冬季における黒瀬川河川水中濃度（数十nM）の10倍程度高い値であった。したがって、降雨時は河川水中濃度が上昇する可能性があることが示唆された。

表4.2.3 雨水中の過酸化水素濃度

雨水の採取日	雨水 H_2O_2 μ M/L	気温	雨水 pH
2017/10/21	4.23	14.57	5.54
2017/11/22	0.77	6.79	5.52
2017/11/29	3.95	12.43	5.39
2018/1/16	1.91	7.59	5.42
2018/2/28	4.17	7.53	
2018/3/8	2.29	9.14	
2018/4/6	11.31	15.66	4.13
2018/4/24	10.53	16.21	4.92
2018/5/2	11.37	16.96	4.69
2018/5/13	15.07	16.2	4.88
2018/5/31	8.27	14	4.36
2018/6/5	13.43	15.8	4.34
2018/6/29	3.50	10.4	5.9
2018/7/3	10.53	15	5.7

平均値 7.24 μ M
 最大値 15.1 μ M
 最小値 0.77 μ M
 (n=14)

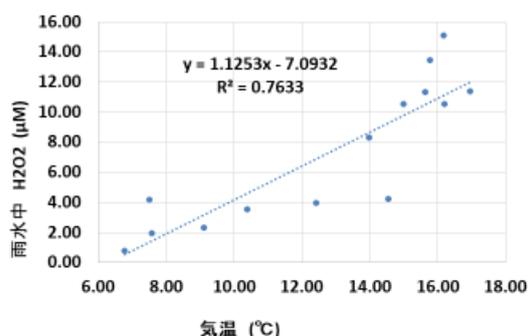


図4.2.11 雨水中の過酸化水素と気温との相関

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

- 1) 全国の河川水中の過酸化水素濃度は、nM(10^{-9} M)から数千nM(10^{-6} M)の範囲であり、水質が良好な河川では濃度が低く、水質が悪化した河川では濃度が高い傾向が示された。また、日中に高く夜間に低い日内変動を示し、そして夏季に高く冬季に低い季節変動を示すことが明らかとなった。
- 2) 河川水中過酸化水素の主な発生過程は、太陽光照射による溶存有機物からの光化学的生成であることが明らかとなった。都市域においては、工場排水や生活排水等からの有機物（特に蛍光増白剤）の流入が過酸化水素生成に大きく関与することが示唆された。降雨は、過酸化水素の供給源の一つであった。
- 3) 河川水中過酸化水素の主な分解過程は、微生物分解、懸濁粒子との反応、溶存鉄との反応（太陽光照射時の光フェントン反応）であることが示唆された。また、水深が浅い河川では、河床の川砂表面における分解反応も重要な分解過程であることが示された。
- 4) 国分川や大和川などの一部の河川では、藻類や甲殻類などの水生生物への予測無影響濃度（PNEC）である380nMを上回る過酸化水素が検出された。したがって、これらの河川では水生生物への生態リスクが懸念される。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

過酸化水素は、化審法において優先評価化学物質の一つとして評価検討されている化学物質である。本研究の成果として、従来不明であった環境中における過酸化水素の挙動や役割を明らかにし、行政が活用できる多くの基礎データを提供できたと考える。特に、過酸化水素の水生生物への生態リスク評価を行う上で貴重なデータを行政に提供できたと考える。

6. 国際共同研究等の状況

- ・ナイジェリア国アクレ連邦工科大学理学部化学科 (Michael Sunday講師) との河川水中過酸化水素に関する共同研究 (2019年度)
- ・中国天津大学表層地球系統科学研究院 (Khan Mostofa教授) との河川水中過酸化水素に関する共同研究 (2019年度)

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文 (査読あり) >

- 1) 植木隆太, 加藤稜太, 今泉圭隆, 岩本洋子, W. A. Jadoo, 佐久川弘, 竹田一彦: 分析化学, 68(2), 125-131 (2019).
テレフタル酸とフェントン反応を利用した河川水中過酸化水素の定量における分析条件の最適化
- 2) R. UEKI, Y. IMAIZUMI, Y. IWAMOTO, H. SAKUGAWA, and K. TAKEDA: Science of the Total Environment, 716, Article 136971 (2020).
Factors controlling the degradation of hydrogen peroxide in river water, and the role of riverbed sand.
- 3) M. O. Sunday, W.A. Jadoon, T.T. Ayeni, Y. Iwamoto, K. Takeda, Y. Imaizumi, T. Arakaki, and H. Sakugawa: Science of the Total Environment, 733, Article 139349 (2020).
Heterogeneity and potential aquatic toxicity of hydrogen peroxide concentrations in selected rivers across Japan.

<その他誌上発表 (査読なし) >

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表 (学会等)

- 1) Waqar Azeem Jadoon, Kazuhiko Takeda and Hiroshi Sakugawa, JpGU2018 (2018) Investigating Trends of Hydrogen Peroxide in Ohta and Kurose Rivers and Rainwater in Hiroshima Prefecture, Japan. (2018年5月23日、千葉県幕張市)
- 2) 植木隆太、岩本洋子、佐久川弘、竹田一彦、2018年日本化学会中国四国支部大会愛媛大会 (2018) 河川水中における過酸化水素の起源および生成過程の解明. (2018年11月18日、愛媛県松山市)
- 3) 森田直毅、佐久川弘、竹田一彦、2018年日本化学会中国四国支部大会愛媛大会 (2018) 日本の河川水における窒素汚染の長期的傾向と現況の把握. (2018年11月18日、愛媛県松山市)
- 4) 佐久川弘、Waqar A. Jadoon、Michael O. Sunday、Adeniyi O. Adesina、Taiwo T. Ayeni、森田直毅、竹田一彦、岩本洋子、2018年度日本地球化学会年会(2018) 日本の河川水中の活性酸素種の測定、動態、役割. (2018年9月11日、沖縄県西原町)
- 5) Waqar A. Jadoon、岩本洋子、竹田一彦、佐久川弘、2018年度日本地球化学会年会(2018) 日本の河川水中の過酸化水素の時空間的分布および環境因子. (2018年9月11日、沖縄県西原町)
- 6) 植木隆太、岩本洋子、佐久川弘、竹田一彦、2019年度日本分析化学会第68年会 河川水中過酸化水

素の生成過程及び分解過程の解明（2019年9月11日、千葉県）

（3）出願特許

特に記載すべき事項はない。

（4）「国民との科学・技術対話」の実施

特に記載すべき事項はない。

（5）マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

（6）その他

受賞：

広島大学総合科学部岡本賞、広島大学総合科学部、2018年3月23日、植木隆太、天然水中における過酸化水素の動態の解明（卒業論文）

8. 引用文献

- 1) 中野稔, 浅田浩二, 大柳善彦編 (1988) 活性酸素—生物での生成・消去・作用の分子機構. 共立出版, 536 pp.
- 2) Sakugawa, H., Kaplan, I. R., Tsai, W. and Cohen, Y. (1990) Atmospheric hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 24(10), 1452-1462.
- 3) Sakugawa, H., Kaplan, I. R. and Shepard, L. S. (1993) Measurements of H₂O₂, aldehydes and organic acids in Los Angeles rainwater: Their sources and deposition rates. *Atmos. Environ.* 27B(2), 203-219.
- 4) Zafiriou, O. C., Jousset-Dubien, J., Zepp, R. G. and Zika, R. G. (1984) Photochemistry of natural waters. *Environ. Sci. Technol.* 18(12), 358A-371A.
- 5) Zika, R. G. (1981) Marine organic photochemistry. In: *Marine Organic Chemistry* (eds. E. K. Duursma and R. Dawson), Elsevier, Amsterdam, pp. 299-325.
- 6) Zepp, R. G., Skurlatov, Y. I. and Pierce, J. T. (1987) Algal-induced decay and formation of hydrogen peroxide in water: Its possible role in oxidation of anilines by algae. In: *Photochemistry of Environmental Aquatic Systems* (ed. R. G. Zika and W. J. Cooper), ACS Symposium Series 327, Washington DC, pp. 215-224.
- 7) Cooper, W. J., Zika, R. G., Petasne, R. G. and Plane, J. M. C. (1988) Photochemical formation of H₂O₂ in natural waters exposed to sunlight. *Environ. Sci. Technol.* 22(10), 1156-1160.
- 8) Moffett, J. W., Zafiriou, O. C. (1990) An investigation of hydrogen peroxide chemistry in surface waters of Vineyard Sound with H₂¹⁸O, and ¹⁸O₂. *Limnol. Oceanograph.*, 35(6), 1221-1229.
- 9) Petigara, B. R., Blough, N. V., Mignerey, A. C. (2002) Mechanisms of hydrogen peroxide decomposition in soils. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 639-645.
- 10) Moffett, J. W., Zafiriou, O. C. (1993) The photochemical decomposition of hydrogen peroxide in surface waters of the eastern Caribbean and Orinoco River. *J. Geophys. Res.*, 98(C2), 2307-2313.
- 11) Nakatani, N., Ueda, M., Shindo, H., Takeda, K., Sakugawa, H., (2007) Contribution of the

photo-Fenton reaction to hydroxyl radical formation rates in river and rain water samples. *Analytical Sciences*, 23, 1137-1142.

- 12) 環境省 (2012) 「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」 (化審法), 優先評価化学物質: 過酸化水素, 環境省 2012年3月,
http://www.env.go.jp/chemi/kagaku/kisei_edit/yusen.html (2020年4月8日アクセス).
- 13) 環境省 (2016) 優先評価化学物質 生態学的リスク評価: 過酸化水素, 環境省 2016年6月,
<https://www.env.go.jp/council/05hoken/y051-165-1b/mat04-2.pdf> (2020年4月8日アクセス).
- 14) Munn, S. J., Allanou, R., Aschberger, K., Berthault, F., Debruijn, J., Musset, C., O' Connor, S., Pakalin, S., Pellegrini, G., Scheer, S., Vegro, S. (2003) European Union Risk Assessment Report. Hydrogen Peroxide. CAS No. 7722-84-1. EINECS No. 231-765-0. Online: <https://echa.europa.eu/documents/10162/a6f76a0e-fe32-4121-9d9d-b06d9d5f6852> (accessed: 8th April, 2020).
- 15) Meinertz, J. R., Greseth, S. L., Gaikowski, M. P., Schmidt, L. J. (2008) Chronic toxicity of hydrogen peroxide to *Daphnia magna* in a continuous exposure, flow-through test system. *Science of the Total Environment*, 392, 225-232.
- 16) 山下敏広, 佐久川弘, 藤原祺多夫 (1994) 広島および東広島における大気並びに雨水中の過酸化水素の測定. *日本化学会誌*, (12), 1127-1133.
- 17) Olasehinde, E.F., Makino, S., Kondo, H., Takeda, K. and Sakugawa, H. (2008) Application of Fenton reaction for nanomolar determination of hydrogen peroxide in seawater. *Analytica Chimica Acta*, 627, 270-276.
- 18) 植木隆太, 加藤稜太, 今泉圭隆, 岩本洋子, W. A. Jadoo, 佐久川弘, 竹田一彦 (2019) テレフタル酸とフェントン反応を利用した河川水中過酸化水素の定量における分析条件の最適化. *分析化学*, 68(2), 125-131.
- 19) 竹田一彦, 進藤宏隆, 中谷暢丈, 佐久川弘 (2005) 河川水における溶存化学成分からのヒドロキシルラジカルの光化学的生成に関する研究. *水環境学会誌*, 28(8), 509-513.
- 20) Sunday, M. Takeda, K., Sakugawa, H. (2020) Singlet oxygen photogeneration in coastal seawater: prospect of large-scale modelling in seawater surface and its environmental significance. *Environ. Sci. Technol.* <https://dx.doi.org/10.1021/acs.est.0c00463>.
- 21) Olasehinde, E.F., Takeda, K., Sakugawa, H. (2009) Development of an analytical method for nitric oxide radical determination in natural waters. *Anal. Chem.*, 81, 6843-6850.
- 22) 環境省 (2020) 公共用水域 水質測定結果 (1998年—2018年) 環境省
<https://www.env.go.jp/water/suiiki/>. (2020年4月20日アクセス).
- 23) Mostofa, K. M. G., Honda, Y., Sakugawa, H. (2005) Dynamics and optical nature of fluorescent dissolved organic matter in river waters in Hiroshima Prefecture, Japan. *Geochem. J.*, 39, 257-271.

III. 英文Abstract

Development of a Multimedia Model for Predicting Spatiotemporal Distribution of Hydrogen Peroxide

Principal Investigator: Yoshitaka IMAIZUMI

Institution: National Institute for Environmental Studies
(NIES)

16-2 Onogawa, Tsukuba-City, Ibaraki 305-8506,

JAPAN

Tel: +81-29-850-2689 / Fax: +81-29-850-2920

E-mail: imaizumi@nies.go.jp

Cooperated by: Hiroshima University

[Abstract]

Key Words: Hydrogen peroxide, Multimedia environmental fate model, Photochemical reaction, River network, Diurnal change, Dissolved organic matter

The primary use of hydrogen peroxide (H_2O_2) is as a bleaching agent. H_2O_2 is now categorized among the "Priority Assessment Chemical Substances" in the Chemical Substances Control Law in Japan. Its inclusion among these priority chemicals reflects its ecotoxicity and concern about its presence in the environment. The behavior of H_2O_2 in the environment is hard to understand because H_2O_2 can react with other chemicals and be produced through photochemical reactions in both the atmosphere and surface water.

In this study, we developed an H_2O_2 fate model (diurnal river model) for river networks throughout Japan to calculate diurnal changes of H_2O_2 concentrations in river water. The model also predicts concentrations of dissolved organic matter, which plays an important role in H_2O_2 production and decomposition processes. We used three types of environmental fate models—an air quality model (VENUS), a multimedia environmental fate model (G-CIEMS), and the diurnal river model—to simulate the environmental fate of H_2O_2 . We also conducted a countrywide investigation of H_2O_2 concentrations and related characteristics of rivers throughout Japan. The observed results were used to determine several reaction rate coefficients and the unit loads of organic matter from various point and non-point sources. The three models were verified by comparing values of predicted and observed variables such as H_2O_2 concentrations in the atmosphere, rainwater, and river water.

The results indicate that H_2O_2 concentrations in river water in Japan occasionally exceed the predicted no-effect concentration (PNEC) of about 380 nM. The observed H_2O_2 concentrations differed by less than a factor of two

from the concentrations predicted by the diurnal river model at the same date, time of day, and place in 75 out of 94 of comparisons, with the exception of 17 samples that were collected shortly after a rain or were obtained from the Kokubu River in Chiba prefecture. The observed H_2O_2 concentrations in the Kokubu River were especially high, 236–2929 nM, mainly because of high concentrations of optical brighteners. Because the presence of optical brighteners in wastewater was not considered in the models, the observed H_2O_2 concentrations in the Kokubu River were much higher than the predictions.

Based on the model results, we estimated that the average H_2O_2 concentration exceeds the PNEC during dry weather in the summer in about 3% of all rivers. High H_2O_2 concentrations in river water are caused mainly by photochemical reactions involving organic matter.