

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

研究区分 : 革新型研究開発（若手枠）

研究実施期間 : 2022（令和4）年度～2024（令和6）年度

課題番号 : 5RF-2202

体系的番号 : JPMEERF20225R02

研究課題名 : 国内河川における陽イオン界面活性剤の濃度予測手法の構築

Project Title : Model Development for Predicting Concentrations of Cationic Surfactants in Japanese Rivers

研究代表者 : 花本 征也

研究代表機関 : 金沢大学

研究分担機関 :

キーワード : 陽イオン界面活性剤、河川、下水処理場、畜産場、流域モデル

注：研究機関等は研究実施期間中のものです。また、各機関の名称は本報告書作成時点のものです。

令和7（2025）年11月



目次

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書	1
研究課題情報	3
<基本情報>	3
<研究体制>	3
<研究経費の実績>	3
<研究の全体概要図>	5
1. 研究成果	5
1. 1. 研究背景	5
1. 2. 研究目的	5
1. 3. 研究目標	5
1. 4. 研究内容・研究結果	7
1. 4. 1. 研究内容	7
1. 4. 2. 研究結果及び考察	16
1. 5. 研究成果及び自己評価	44
1. 5. 1. 研究成果の学術的意義と環境政策等への貢献	44
1. 5. 2. 研究成果に基づく研究目標の達成状況及び自己評価	46
1. 6. 研究成果発表状況の概要	46
1. 6. 1. 研究成果発表の件数	46
1. 6. 2. 主要な研究成果発表	47
1. 6. 3. 主要な研究成果普及活動	48
1. 7. 國際共同研究等の状況	48
1. 8. 研究者略歴	48
2. 研究成果発表の一覧	49
(1) 産業財産権	49
(2) 論文	49
(3) 著書	49
(4) 口頭発表・ポスター発表	49
(5) 「國民との科学・技術対話」の実施	51
(6) マスメディア等への公表・報道等	51
(7) 研究成果による受賞	51
(8) その他の成果発表	51
権利表示・義務記載	51

Abstract

研究課題情報

<基本情報>

研究区分 :	革新型研究開発（若手枠）
研究実施期間 :	2022（令和4）年度～2024（令和6）年度
研究領域 :	安全確保領域
重点課題 :	【重点課題15】化学物質等の包括的なリスク評価・管理の推進に係る研究 【重点課題16】大気・水・土壤等の環境管理・改善のための対策技術の高度化及び評価・解明に関する研究
行政ニーズ :	
課題番号 :	5RF-2202
体系的番号 :	JPMERF20225R02
研究課題名 :	国内河川における陽イオン界面活性剤の濃度予測手法の構築
研究代表者 :	花本 征也
研究代表機関 :	金沢大学
研究分担機関 :	金沢大学
研究協力機関 :	

注：研究協力機関は公開の了承があった機関名のみ記載されます。

<研究体制>

サブテーマ1 「国内河川における陽イオン界面活性剤の濃度予測手法の構築」

<サブテーマリーダー（STL）、研究分担者、及び研究協力者>

役割	機関名	部署名	役職名	氏名	一時参画期間
リーダー	金沢大学	環境保全センター	准教授	花本征也	
分担者	金沢大学	環日本海域環境研究センター	助教	本田匡人	2023年10月～ 2025年3月

注：研究協力者は公開の了承があった協力者名のみ記載されます。

<研究経費の実績>

年度	直接経費（円）	間接経費（円）	経費合計（円）	備考（自己充当等）
2022	4,384,000	1,315,200	5,699,200	5,700,000
2023	4,384,000	1,315,200	5,699,200	5,700,000
2024	4,384,000	1,315,200	5,699,200	5,700,000

全期間	13,152,000	3,945,600	17,097,600	17,100,000
-----	------------	-----------	------------	------------

注： 環境研究総合推進費の規定する研究経費の支援規模を超えた額は自己充当等によるものです。

<研究の全体概要図>

国内河川における陽イオン界面活性剤の濃度予測手法の構築(金沢大学)

対象物質

陽イオン界面活性剤を中心とした、家庭で使用され、多様な水圏排出源が想定される化学物質

		生物処理除去率	
		高(>90%)	低(<30%)
生活雑排水への混入	有	陽イオン界面活性剤 →BAC等6物質 陰イオン界面活性剤 →LAS	外皮用薬 →クロミン ジクロフェナク
	無*	経口薬 →アセトアミノフェン →イソプロフェン	経口薬 →カルバマゼピン →スルピリド

*無=トイレ排水のみに含有

現地調査

採水地点

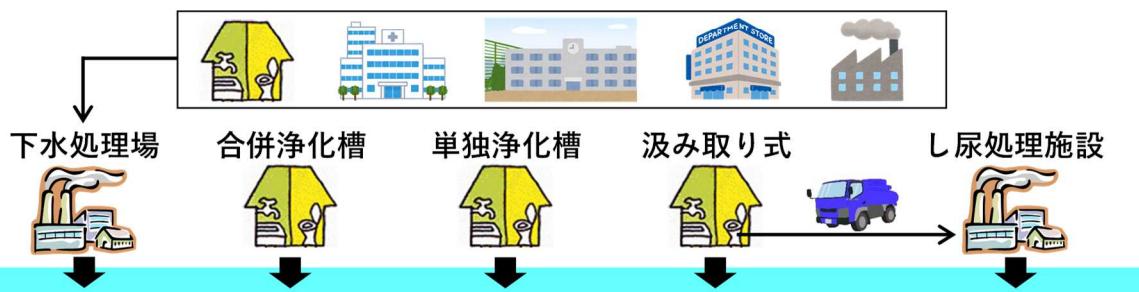
- : 河川
- ◆: 下水処理場



水圏排出量の予測手法構築

仮説

陽イオン界面活性剤: 使用量 (家庭 < 事業所)
陰イオン界面活性剤: 使用量 (家庭 > 事業所)



河川調査結果と流域情報に基づき、下水処理場・合併浄化槽・単独浄化槽・汲み取り式に対して、対象物質の水圏への排出負荷原単位(g/人/日)を推定・比較する

環境中運命の予測手法構築

仮説

陽イオン界面活性剤: 正に帯電 → 吸着・沈降
陰イオン界面活性剤: 負に帯電 → 溶存

河川水



底質

[+] 陽イオン界面活性剤 [-] 懸濁物質

薬剤耐性菌の発生



底生物への影響

室内実験による分解・吸着モデルの構築及び、河川調査結果によるモデル検証を行う

1. 研究成果

1. 1. 研究背景

新興感染症の発生や、気候変動による感染症の拡大が社会問題となっている昨今において、殺菌効果を有する陽イオン界面活性剤（塩化ベンザルコニウム等）は、感染症対策に重要な役割を担っている。特に新興感染症では、COVID-19やアフリカ豚熱のように有効なワクチンや治療薬が存在しないことが多く、感染症対策における殺菌消毒剤の重要性は極めて高い。これらのことから、陽イオン界面活性剤は今後も更なる使用量の増加が予想されている（図0）。一方で、陽イオン界面活性剤は水生生物への生態毒性が高く、交差耐性により薬剤耐性菌の蔓延も助長する。薬剤耐性菌の蔓延は、2050年には癌による死者数を上回ることが予想されている極めて重要な問題である。このように、陽イオン界面活性剤は生態系保全と公衆衛生保護の両面において重要な環境リスクを有するため、その適正管理は喫緊の課題である。しかし、陽イオン界面活性剤は環境分野の知見が少なく、特に国内では環境調査事例がほとんどない。

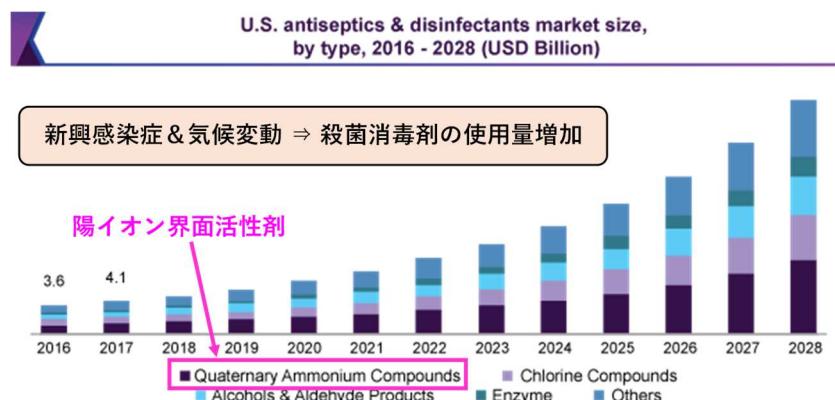


図0 米国における殺菌消毒剤の市場規模の推移(Grand View Research, 2021)

1. 2. 研究目的

本研究では、国内河川における陽イオン界面活性剤の濃度予測手法を開発するため、以下を目的とし、以下の仮説（研究開始当初）に基づいて、研究を遂行した。

目的1：国内河川における陽イオン界面活性剤の存在実態の解明

仮説：陽イオン界面活性剤は下水処理場における除去率が高いことが報告されており、また、その用途から家庭での使用後は生活雑排水に混入すると考えられる。従って、単独浄化槽及び汲み取り式家庭から生活雑排水が未処理で水圈放流される下水道未整備地域において高濃度になり得る。

目的2：陽イオン界面活性剤の水圈排出量の予測手法構築

仮説：陽イオン界面活性剤は家庭において多く使用されると考えられるが、家庭以外にも病院、商業施設、工場、畜産場、建築資材等の様々な場所・用途で使用されているため、国内使用量の人口按分は水圈排出量の予測には適用できない可能性がある。

目的3：陽イオン界面活性剤の環境中運命の予測手法構築

仮説：陽イオン界面活性剤は、生分解性、吸着性ともに高く、自然減衰が生じやすい。底質への吸着の予測には、静電気的相互作用を考慮する必要がある。

1. 3. 研究目標

<全体の研究目標>

研究課題名	国内河川における陽イオン界面活性剤の濃度予測手法の構築
全体目標	・下水道整備状況にばらつきのある全国12箇所の河川流域の代表地点において、河川水を月1回の頻度で2年間採水、底質を夏季と冬季に1回ずつ採取し、対象物質（陽イオン界面活性剤6物質、陰イオン界面活性剤のLAS、人用医薬品6物質）の存在実態及び、動態を明らかにし、陽イオン界面活性剤の環境リ

	<p>ク評価に必要な環境中濃度を提供する。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・北陸地方と関西地方に位置する下水処理場4箇所において、下水及び処理水の24時間コンポジット試料を夏季と冬季に1回ずつ採取し、対象物質の流入、放流負荷原単位（g/人/日）及び、下水処理場での除去率を定量する。 ・これらの調査結果及び流域情報に基づき、下水処理場、合併浄化槽、単独浄化槽、汲み取り式のそれぞれに対して、対象物質毎に水圈への排出負荷原単位（g/人/日）、家庭外使用割合並びに、トイレ排水への混入率を推定する。得られた結果に基づき、対象化学物質の排出の観点から各家庭排水処理方式を特徴化する。 ・米国環境保護庁（EPA）のガイドラインに準拠した室内実験により、対象物質の河川水中での生分解、底質中の生分解、太陽光による直接光分解、河川水中における太陽光による間接光分解、底質への吸着を評価する。 ・有機カチオンの底質への静電気的吸着の既存モデル(Droge and Goss, 2013)の対象物質への適用性を検証すると共に、単位負電荷量当たりの吸着定数に基づいて吸着メカニズムを明らかにする。これらにより、対象物質の懸濁物質、底質への静電気的吸着をモデル化する。 ・浅野川において、河川水、下水処理水、底質を2か月に1回の頻度で2年間採取し、対象物質の河道内濃度変化（物質収支%）の実態を明らかにする。 ・浅野川において、分解、吸着を考慮した河道モデルを構築、検証する。 ・上述の現地調査、室内実験、数理モデルの結果に基づき、国内河川における陽イオン界面活性剤の濃度予測手法を提案する。
--	---

<サブテーマ1の研究目標>

サブテーマ1名	国内河川における陽イオン界面活性剤の濃度予測手法の構築
サブテーマ1実施機関	金沢大学
サブテーマ1目標	<ul style="list-style-type: none"> ・下水道整備状況にばらつきのある全国12箇所の河川流域の代表地点において、河川水を月1回の頻度で2年間採水、底質を夏季と冬季に1回ずつ採取し、対象物質（陽イオン界面活性剤6物質、陰イオン界面活性剤のLAS、人用医薬品6物質）の存在実態及び、動態を明らかにし、陽イオン界面活性剤の環境リスク評価に必要な環境中濃度を提供する。 ・北陸地方と関西地方に位置する下水処理場4箇所において、下水及び処理水の24時間コンポジット試料を夏季と冬季に1回ずつ採取し、対象物質の流入、放流負荷原単位（g/人/日）及び、下水処理場での除去率を定量する。 ・これらの調査結果及び流域情報に基づき、下水処理場、合併浄化槽、単独浄化槽、汲み取り式のそれぞれに対して、対象物質毎に水圈への排出負荷原単位（g/人/日）、家庭外使用割合並びに、トイレ排水への混入率を推定する。得られた結果に基づき、対象化学物質の排出の観点から各家庭排水処理方式を特徴化する。 ・米国環境保護庁（EPA）のガイドラインに準拠した室内実験により、対象物質の河川水中での生分解、底質中の生分解、太陽光による直接光分解、河川水中における太陽光による間接光分解、底質への吸着を評価する。 ・有機カチオンの底質への静電気的吸着の既存モデル（Droge and Goss, 2013）の対象物質への適用性を検証すると共に、単位負電荷量当たりの吸着定数に基づいて吸着メカニズムを明らかにする。これらにより、対象物質の懸濁物質、底質への静電気的吸着をモデル化する。 ・浅野川において、河川水、下水処理水、底質を2か月に1回の頻度で2年間採取し、対象物質の河道内濃度変化（物質収支%）の実態を明らかにする。 ・浅野川において、分解、吸着を考慮した河道モデルを構築、検証する。 ・上述の現地調査、室内実験、数理モデルの結果に基づき、国内河川における陽イオン界面活性剤の濃度予測手法を提案する。

1. 4. 研究内容・研究結果

1. 4. 1. 研究内容

本研究課題では、前述の目的、目標に対して、現地調査、室内実験、数理モデルを駆使し、内容1～8を実施した。本研究の内容及び、目的、目標との関係性を表1、図1に示す。

表1 本研究の内容及び、目的、目標との関係性

内容	内容	目的	目標								
			1	2	3	1	2	3	4	5	6
	1 対象物質の選定及び分析手法の構築	✓			✓	✓					
	2 下水処理場における動態の解明		✓			✓	✓				
	3 都市河川における動態の解明			✓					✓	✓	
	4 全国の河川における汚染の実態・機構の解明	✓	✓		✓		✓				
	5 下水道整備途上地域における水圏汚染の実態・機構の解明	✓	✓		✓		✓				
	6 畜産地域における水圏汚染の実態・機構の解明	✓	✓		✓		✓				
	7 水環境中における分解・吸着性評価			✓			✓	✓	✓		
	8 流域モデルを用いた河川水中濃度の予測可能性評価	✓	✓								✓

「3.研究目標」に記載の8個の目標について、上から順番に目標1→8とした。目標1～8を簡潔に記すと以下の通りである。

目標1：全国河川調査、目標2：下水処理場調査、目標3：原単位等の推定、目標4：分解吸着性試験、目標5：吸着モデル

目標6：河道内濃度変化、目標7：河道モデル構築、目標8：濃度予測手法の提案。

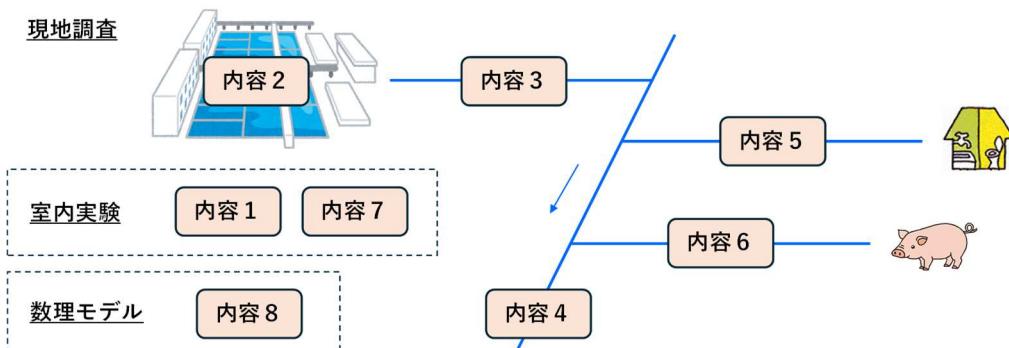


図1 本研究の内容

【内容1】対象物質の選定及び分析手法の構築

陽イオン界面活性剤は、殺菌消毒もしくは帯電防止を主な目的とし、家庭では、手指・傷口・モノ等に対する殺菌消毒剤、うがい薬・歯磨き粉・ヘアリンス等のパーソナルケア製品、柔軟剤等に用いられており、病院、商業施設、工場、畜産場、建築資材等においても同様の目的で使用されている。本研究では、主要な陽イオン界面活性剤のうち、塩化ベンザルコニウム (BAC) 類6物質 (C8、C10、C12、C14、C16、C18)、塩化ジアルキルジメチルアンモニウム (DDAC) 類3物質 (C8、C10、C12)、塩化アルキルトリメチルアンモニウム (ATAC) 類3物質 (C12、C16、C18)、塩化ベンゼトニウム (BZT)、塩化セチルピリジニウム (CPC) の計14物質及び、殺菌消毒剤のクロロヘキシジン (CHX) を対象とした（表2、図2）。これらは全て、第4級アンモニウムカチオン (QAC) に属する。対象とした陽イオン界面活性剤の製造輸入数量は、過去5年間において比較的安定していたが、COVID-19が本格的に流行し始めた2020年度には、BAC類が前年度の1.8倍となり、BAC類は過去5年間で2.5倍増加した（図3）。用途別の使用量は入手出来なかったが、BAC類は殺菌消毒剤、ATAC類はパーソナルケア製品に多用されている（Arnold et al., 2023）。より炭素鎖の長いDDAC類 (DDAC-C18等) やATAC類 (ATAC-C22等) は疎水性が強く分析精度が懸念されたこと、適したサロゲート物質が見つからなかったことから、本研究では対象としなかった。主に柔軟剤に使用されている陽イオン界面活性剤のトリエタノールアミン4級塩 (TEAQ) やエステルアミド型ジアルキルアミン塩の方が製造輸入数量が多いが、標準試薬が入手できなかったため、本研究では対象としなかった。このように、対象とした陽イオン界面活性剤は、洗濯、台所、トイレ等の洗剤の主成分である陰イオン/非イオン/両性イオン界面活性剤とは用途が異なり、これらの同時使用も限定的であると考えられる。陽イオン界面活性剤及びCHXの計15物質に対して、採水容器及びろ紙への吸着性、試料中の安定性、試料分析過程における回収率及びコンタミネーションについて検討して

調査・分析手法を最適化し、環境試料を用いて分析精度管理を行った。

比較のため、医薬品及び陰イオン界面活性剤も対象とした。医薬品については、家庭排水や畜産排水のトレーサーとして有用な物質も報告されているため、これらを含む計15物質を対象とした（表3）。陰イオン界面活性剤はその総量の指標であるメチレンブルー活性物質（MBAS）を対象とした。

表2 対象とした陽イオン界面活性と、その物性及び製造輸入数量

	略称	CAS	分子式	分子量	Log K _{ow} ¹	製造輸入数量 ² (t/year)
塩化ベンザルコニウム（BAC類）						
Benzylidimethyloctylammonium chloride	BAC-C8	959-55-7	C ₁₇ H ₃₀ CIN	283.88	-0.64	-
Benzyldecyldimethylammonium chloride	BAC-C10	965-32-2	C ₁₉ H ₃₄ CIN	311.93	0.14	-
Benzylidimethyldecylammonium chloride	BAC-C12	139-07-1	C ₂₁ H ₃₈ CIN	339.99	0.59	1,462
Benzylidimethyltetradecylammonium chloride	BAC-C14	139-08-2	C ₂₃ H ₄₂ CIN	368.05	1.67	
Benzylidimethylhexadecylammonium chloride	BAC-C16	122-18-9	C ₂₅ H ₄₆ CIN	396.09	2.97	
Benzylidimethyloctadecylammonium chloride	BAC-C18	122-19-0	C ₂₇ H ₅₀ CIN	424.15	3.26	
BAC様物質						
Benzethonium chloride	BZT	121-54-0	C ₂₇ H ₄₂ CINO ₂	448.08	4.00	-
Cetylpyridinium chloride	CPC	123-03-5	C ₂₁ H ₃₈ CIN	340.00	1.71	-
塩化ジアルキルジメチルアンモニウム（DDAC類）						
Diocetyltrimethylammonium chloride	DDAC-C8	5538-94-3	C ₁₈ H ₄₀ CIN	306.00	0.28	-
Didecyldimethylammonium chloride	DDAC-C10	7173-51-5	C ₂₂ H ₄₈ CIN	362.08	2.56	914
Didodecyldimethylammonium chloride	DDAC-C12	3401-74-9	C ₂₆ H ₅₆ CIN	418.19	3.96	-
塩化アルキルトリメチルアンモニウム（ATAC類）						
Dodecyltrimethylammonium chloride	ATAC-C12	112-00-5	C ₁₅ H ₃₄ CIN	263.89	0.36	277
Hexadecyltrimethylammonium chloride	ATAC-C16	112-02-7	C ₁₉ H ₄₂ CIN	320.00	1.50	321
Octadecyltrimethylammonium bromide	ATAC-C18	1120-02-1	C ₂₁ H ₄₆ BrN	392.50	2.63	586
その他（殺菌消毒剤）						
Chlorhexidine	CHX	55-56-1	C ₂₂ H ₃₀ Cl ₂ N ₁₀	505.45	0.08	-

1) 報告されている実測値。実測値が入手出来なかった物質はモデルによる予測値を使用。

2) 化審法による製造輸入数量。2020年度から2022年度の平均値。

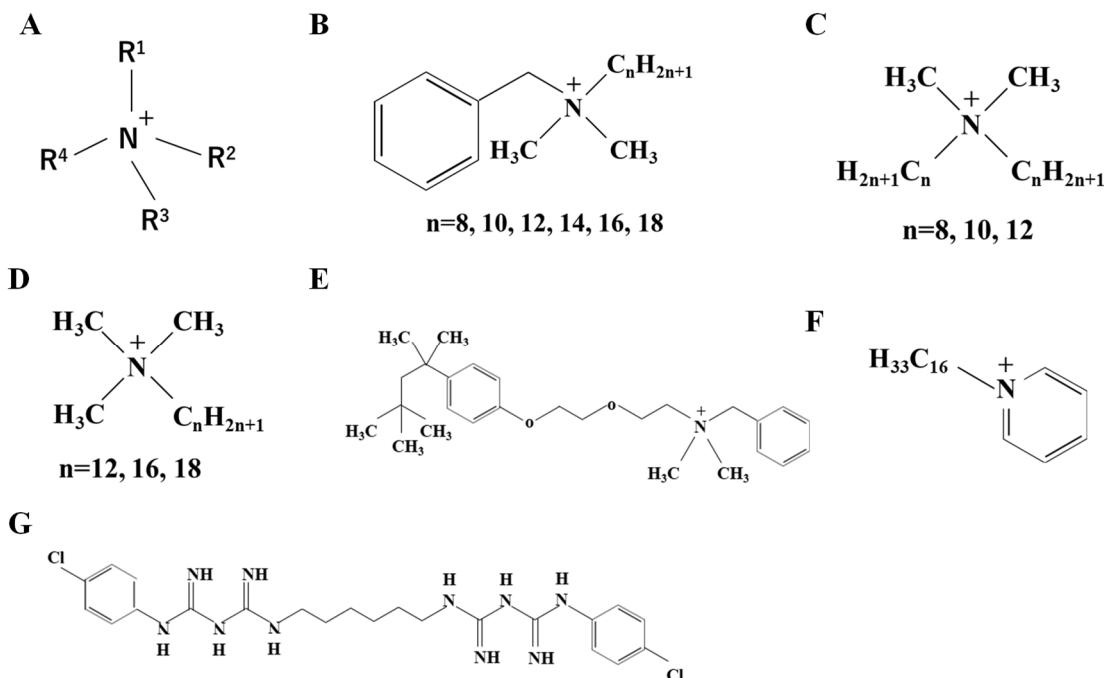


図2 対象とした陽イオン界面活性剤の化学構造：(A) 第4級アンモニウムカチオン、(B) BAC類、(C) DDAC類、(D) ATAC類、(E) BZT、(F) CPC、(G) CHX。本研究で対象とした陽イオン界面活性剤は全て第4級アンモニウムカチオンに属する。

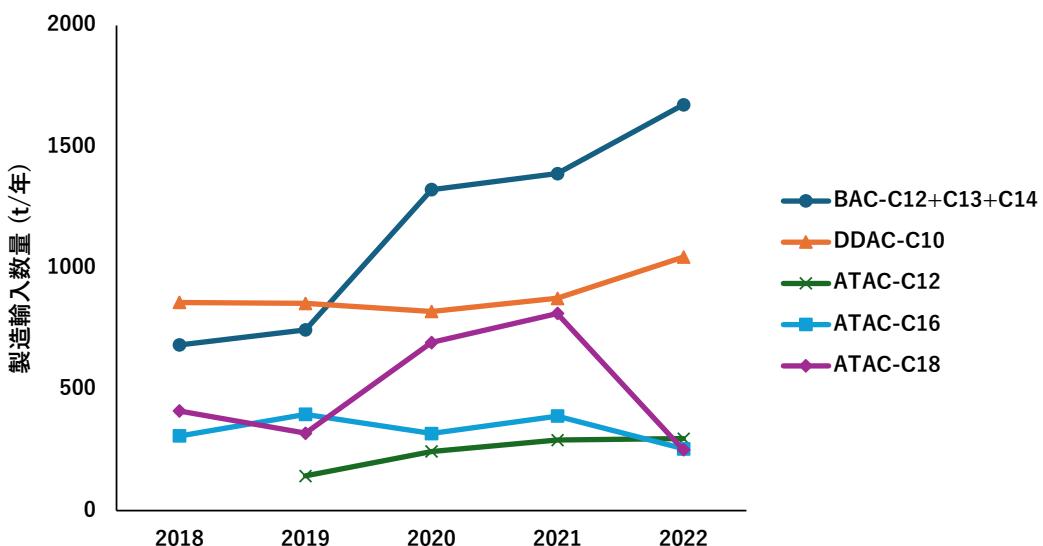


図3 陽イオン界面活性剤（化審法の集計値が入手可能であった物質）の製造輸入数量の経年変化

表3 対象とした医薬品とその薬効

	略称	薬効	国内での主な対象
Carbamazepine	CBZ	抗てんかん薬	ヒト
Crotamiton	CRT	かゆみ止め薬	ヒト
Sulfapyridine	SPD	サルファ剤Sulfasalazineの代謝物	ヒト
Diclofenac	DCF	非ステロイド系抗炎症薬	ヒト
Clarithromycin	CAM	マクロライド系抗菌薬	ヒト
Caffeine	CAF	強心剤	ヒト
Theophylline	TEP	気管支拡張剤	ヒト
Sulfamethoxazole	SMX	サルファ剤	ヒト及び家畜
N-Acetyl sulfamethoxazole	N-SMX	Sulfamethoxazoleの代謝物	ヒト及び家畜
Trimethoprim	TMP	合成抗菌薬	ヒト及び家畜
Lincomycin	LCM	リンコマイシン系抗菌薬	家畜
Sulfamonomethoxine	SMM	サルファ剤	家畜
Tylosin	TYL	マクロライド系抗菌薬	家畜
Tilmicosin	TMC	マクロライド系抗菌薬	家畜
Tiamulin	TML	プリューロムチリン系抗菌薬	家畜

【内容2】下水処理場における動態の解明

陽イオン界面活性剤の下水道への流入源・流入率の推定及び、下水処理過程における除去の実態・機構の解明を目的とし、石川県の下水処理場4か所において陽イオン界面活性剤の通年調査を実施した。対象処理場は全て石川県に位置しており、処理人口1000人当たりの病床数が4.1～34.3と幅がある（表4）。対象処理場の流入下水には家庭排水に加えて、病院、レストラン等の商業施設の排水も含まれるが、工場及び畜産場の排水は対象処理場にはほとんど流入していない。対象処理場のうち2か所は標準活性汚泥法（CAS）法、2か所はオキシデーションディッチ（OD）法を用いており、水理学的滞留時間（HRT）は8.3～35.5 h、固体物滞留時間（SRT）は7.1～22.0 dであった。これら4か所の下水処理場において、流入下水、最終沈殿池流出水（二次処理水）、最初沈殿池汚泥（初沈汚泥）、最終沈殿池汚泥（終沈汚泥）を採取する現地調査を2023年5月から2024年3月の期間に、2～3か月に1回の頻度で計5回実施した（図4）。ただしOD法の下水処理場2か所には最初沈殿池は無く、初沈汚泥は採取していない。流入下水及び二次処理水は自動採水器を用いて1時間に1回のコンポジット採水を行い、汚泥はスポット採水した。

下水処理場における陽イオン界面活性剤の除去率（ R 、式1、2）を算出した。物質収支の解析により、流入負荷に対する二次処理水中の残存率（ R_{SE} 、式3）、初沈汚泥引抜による除去率（ R_{PS} 、式4）、終沈汚泥引抜による除去率（ R_{SS} 、式5）、生分解による除去率（ R_D 、式6）を算出した。下水処理場における陽イオン界面活性剤の除去は、生分解と汚泥引抜に概ね限定されることが報告されている（Zhang et al., 2011）。

$$R (\log) = \log_{10} C_{RS} - \log_{10} C_{SE} \quad (\text{式1})$$

$$R (\%) = \frac{C_{RS} - C_{SE}}{C_{RS}} \times 100 \quad (\text{式2})$$

$$R_{SE} (\%) = \frac{C_{SE} Q_{SE}}{C_{RS} Q_{RS}} \times 100 \quad (\text{式3})$$

$$R_{PS} (\%) = \frac{C_{PS} W_{PS}}{C_{RS} Q_{RS}} \times 100 \quad (\text{式4})$$

$$R_{SS} (\%) = \frac{C_{SS} W_{SS}}{C_{RS} Q_{RS}} \times 100 \quad (\text{式5})$$

$$R_D (\%) = 100 - R_{SE} - R_{PS} - R_{SS} \quad (\text{式6})$$

ここで C_{RS} 、 C_{SE} 、 C_{PS} 、 C_{SS} は流入下水 (ng/L)、二次処理水 (ng/L)、初沈汚泥 (ng/g-dry)、終沈汚泥 (ng/g-dry) における対象物質の濃度、 Q_{RS} 、 Q_{SE} は流入下水、二次処理水の流量(m^3/y)、 W_{PS} 、 W_{SS} は初沈汚泥、終沈汚泥の引抜量(kg-dry/y)である。流量及び汚泥引抜量は下水処理場管理者より入手した。検出下限値未満の濃度には検出下限値の1/2倍を適用した。

表4 対象とした下水処理場の概要

	処理場 A	処理場 B	処理場 C	処理場 D
処理方式	CAS法	CAS法	OD法	OD法
処理区域				
面積 (ha)	2,934	2,717	486	858
処理人口 (人)	149,542	125,878	26,138	34,051
病床数 (-)	4,674	1,014	897	139
1000人当たりの病床数 (-)	31.3	8.1	34.3	4.1
流入下水				
流量 (m^3/d)	75,556	38,309	7,342	9,149
BOD (mg/L)	97	238	240	164
運転条件				
HRT (h)	8.3	10.2	35.5	19.1
SRT (day)	7.1	8.8	22.0	12.5
MLSS (mg/L)	1,480	1,630	2,395	2,139

CAS法：標準活性汚泥法、OD法：オキシデーションディッチ法

BOD：生物化学的酸素要求量、HRT：水理学的滞留時間

SRT：固体物滞留時間、MLSS：活性汚泥浮遊物質

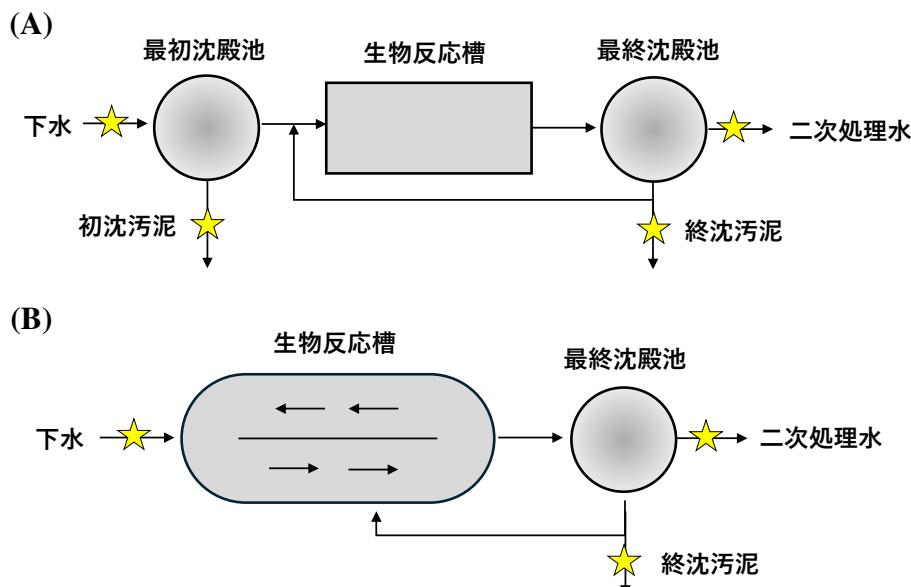


図4 (A) CAS法、(B) OD法の下水処理場における試料採取地点 (☆)

【内容3】都市河川における動態の解明

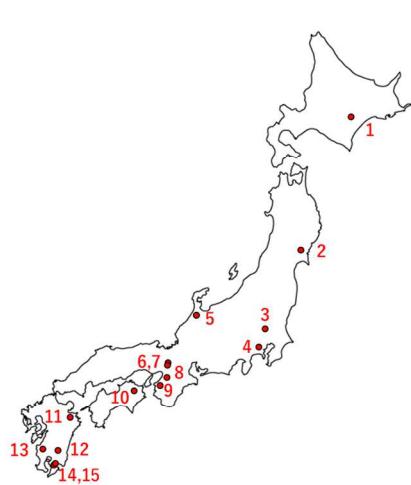
河川流下過程における陽イオン界面活性剤の自然減衰の実態解明を目的とし、金沢市(下水道普及率98.2%)を流下する浅野川の2.1kmの河川区間において、上流端・下流端の河川水及び、上流端の直下流に放流される下水処理水の計3地点でグラブ採水する現地調査を2022年9月から2024年7月の期間に、多様な季節・流況の条件下で計7回実施した。対象河川区間における低水位時の流下時間は1.5 h、下流端の流量は $2.1 \text{ m}^3/\text{s}$ であり、支川や水路等の横流入は無い。対象河川区間における陽イオン界面活性剤の流達率(R_r)を式7により算出し、自然減衰を定量評価した。

$$R_r (\%) = \frac{Q_{\text{下流端}} C_{\text{下流端}}}{Q_{\text{上流端}} C_{\text{上流端}} + Q_{\text{処理水}} C_{\text{処理水}}} \times 100 \quad (\text{式7})$$

ここで C は対象物質の濃度(ng/L)、 Q は流量(m^3/s)であり、下付き文字は地点を示している。下水処理水の流量は下水処理場管理者より入手し、河川区間の上流端と下流端の流量は、電気伝導度の流達率が100%となるように、流量の収支に基づいて推定した。研究代表者はこれまでにも、同様の手法で当該河川区間における抗生物質の自然減衰を定量している(Hanamoto and Yamamoto-Ikemoto, 2022)。

【内容4】全国の河川における汚染の実態・機構の解明

国内河川における陽イオン界面活性剤の排出源推定を目的とし、下水道整備状況が多様な全国15河川の中～下流域の国土交通省の流量観測所が存在する地点(図5)において、2022年11月から2025年1月までの期間、各季節に1回の頻度で計10回、河川水をグラブ採水した。また、陽イオン界面活性剤の底質中濃度に影響する因子の推定を目的とし、河川水中濃度が高い河川を中心とした計8河川において、2023年11月から2025年1月までの期間に計6回、河川水と同時に底質もグラブ採取した。調査日の明け方に降雨が観測されたケースもあるが、ほとんどの調査日は採水12時間前に降雨は観測されていない。対象15河川において、全調査日における平均流量は 6.3 (鶴見川)～ 200.1 (北上川) m^3/s 、集水域人口は9,180(小矢部川)～2,771,369(利根川)人、汚水処理人口普及率は57(吉野川)～100(鶴見川)%の範囲であった。九州地方の河川では養豚数が多く、大淀川、川内川、肝属川・串良川では、養豚数が人口を上回った。



	河川	地点	流量 ¹ (m^3/s)	集水域				試料採取	
				人口 ²	汚水 処理% ³	養豚数	養豚数 ÷ 人口	河川水	底質
1	十勝川	十勝大橋	65.0	237,711	98%	13,306	0.06	✓	✓
2	北上川	錦桜橋	200.1	902,377	88%	174,226	0.19	✓	
3	利根川	新利根川橋	136.5	2,771,369	84%	673,572	0.24	✓	✓
4	鶴見川	亀の子橋	6.3	1,031,182	100%	0	0.00	✓	✓
5	小矢部川	津沢大橋	23.7	9,180	67%	4,185	0.46	✓	
6	桂川	宮前橋	23.3	942,517	100%	0	0.00	✓	✓
7	木津川	木津川御幸橋	28.0	363,093	92%	15,957	0.04	✓	
8	大和川	河内橋	23.2	1,330,294	91%	930	0.00	✓	✓
9	紀ノ川	川辺橋	25.3	204,601	81%	0	0.00	✓	✓
10	吉野川	西条大橋	61.8	126,184	57%	22,167	0.18	✓	
11	大野川	白滝橋	52.1	62,574	64%	45,714	0.73	✓	
12	大淀川	樋渡橋	55.0	188,422	85%	318,516	1.69	✓	✓
13	川内川	新曾木大橋	37.9	53,046	64%	116,802	2.20	✓	
14	串良川	豊栄橋	8.5	99,363	76%	125,534	1.26	✓	
15	肝属川	高良橋	13.2					✓	✓

1) 調査日における平均流量。

2) 流域内に居住しているが流域外の下水処理場で処理される人口は含めていない。

3) 汚水処理人口普及率。汚水処理人口は下水処理場、農業集落排水施設、合併浄化槽、コミュニティプラントの利用人口の総和であり、全人口から汚水処理人口を差し引いたものが生活雑排水未処理人口である。

図5 全国河川調査の試料採取地点(左図)とその概要(右表)

【内容5】下水道整備途上地域における水圈汚染の実態・機構の解明

下水道整備途上地域における陽イオン界面活性剤の水圈汚染の実態・機構の解明を目的とし、人口密度は高いが下水道の整備が遅れている竜田川・葛下川流域の河川水計14地点及び下水処理水1地点並びに、近傍の下水処理場(処理人口:664,800人、処理方式:標準活性汚泥法)の下水及び二次処理水をグラブ採水した(図6)。調査は2023年6月から2024年7月の無降雨日に2～4ヶ月に1回の頻度で計4回実施した。対象流域は大和川上流域(奈良県)に位置しており、竜田川、葛下川の集水域である生駒市、香芝市は人口密度が順に2195、

3220 人/km²と高いが、汚水処理人口普及率は順に85.1、83.8 %であり、国内平均値（92.9%）を下回る。対象集水域には住宅の他、商業施設も立地しており、第3次産業による人口当たり水消費量は両市共に国内平均値と同程度であったが、製造業による人口当たり淡水消費量は、奈良県は47都道府県で最も低く、対象集水域にも大規模な工場は無い。奈良県は家畜飼養頭数も少なく、対象集水域には大規模な畜産場は無い。

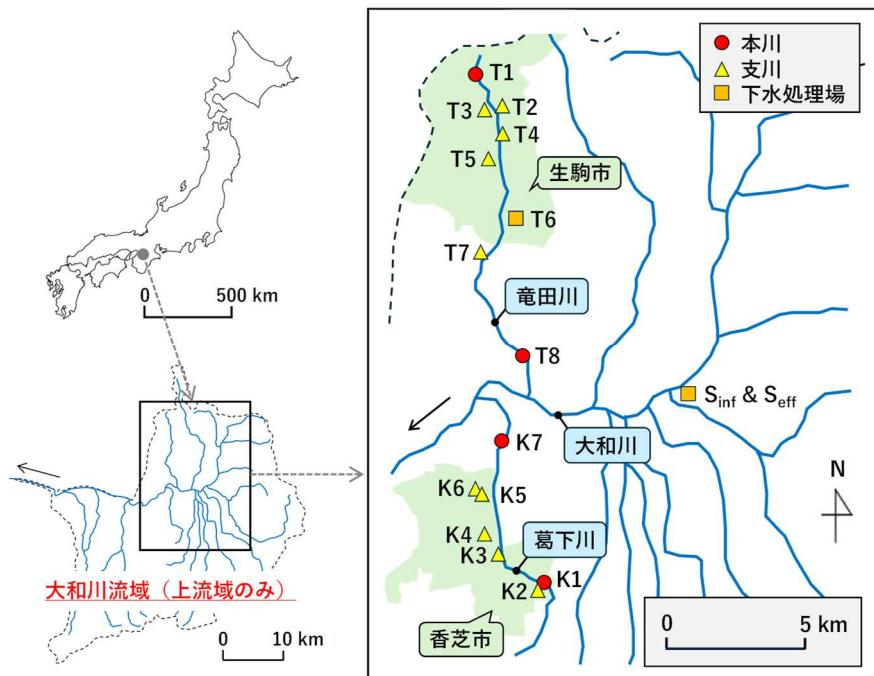


図6 竜田川・葛下川流域における採水地点。T1-5、T7-8、K1-7では河川水、T6では下水処理水、S_{inf}及びS_{eff}では下水及び二次処理水を採水した。

【内容6】畜産地域における水圏汚染の実態・機構の解明

畜産地域における陽イオン界面活性剤の水圏汚染の実態・機構の解明を目的とし、国内有数の養豚地域である肝属川流域（鹿児島県）において、河川水計13地点及び下水処理水1地点を、2023年5・7・10・12月の無降雨日にグラブ採水した（図7）。肝属川流域は養豚数が人口の1.2倍である。豚の糞尿処理にはオンラインサイト排水処理と堆肥化が併用されており、他の家畜の糞尿は主に堆肥化されている。

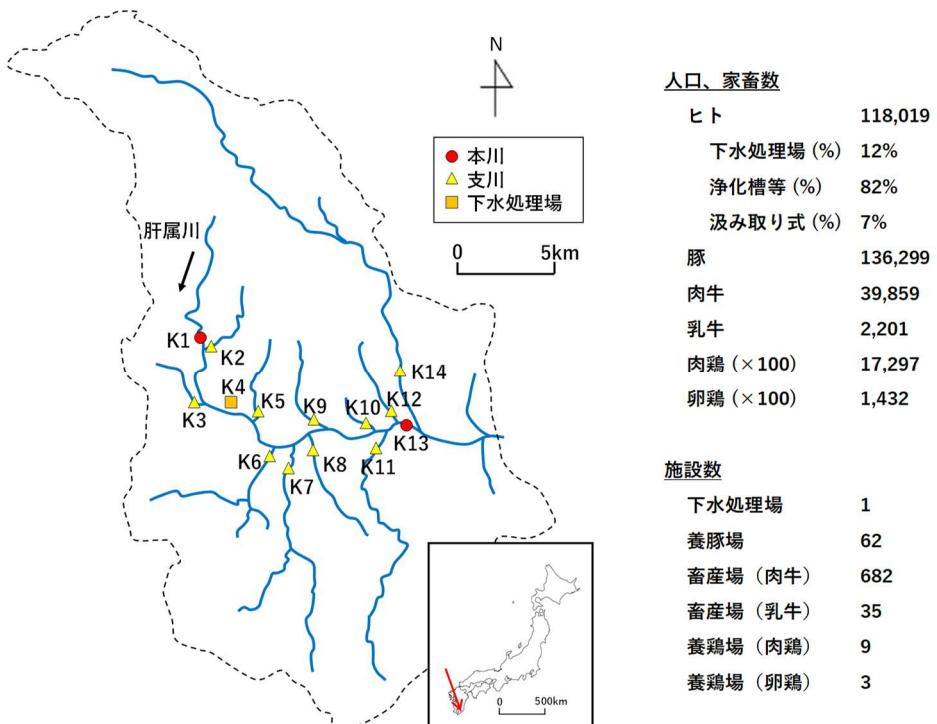


図7 肝属川流域における採水地点と流域情報。K4では下水処理水、他の地点では河川水を採水した。

【内容7】水環境中における分解・吸着性評価

(1)生分解試験

米国環境保護庁（EPA）のガイドライン（835.3170）に準拠し、浅野川区間の下流端の河川水（2024年11月採水）及び、全国15河川の河川水（2025年1月採水）を用いて、河川水中における生分解試験を実施した。メタノールに溶解している対象物質の混合液を試験溶液中の初期濃度が $1\mu\text{g}/\text{L}$ となるようにガラス瓶に添加し、窒素ガス吹付によりメタノールを揮発させた後、河川水をガラス瓶に含め、暗所・ 20°C において90rpmで攪拌した。浅野川の河川水は1, 2, 3, 4, 5日後にガラス瓶を回収して試験溶液全量を別容器に移し、ガラス瓶の壁面をメタノール（塩化バリウム10mMを含む）10mlで2回洗い流して洗浄液を試験溶液に混合した後、陽イオン界面活性剤の濃度を測定した。他の河川水は5日後のみに同様の方法で濃度を測定した。試験は採水後2日以内に開始し、2連で実施した。浅野川の河川水にアジ化ナトリウムを0.02%となるように添加したコントロールでは、対象とした陽イオン界面活性剤に5日間で20%以上の濃度変化は確認されなかったため、試験中の濃度減少を微生物分解による1次反応と仮定し、生分解速度定数を算出した。

(2)光分解試験

EPAのガイドライン（835.2210）に準拠し、純水及び河川水中における光分解試験を実施した。塩化カルシウム溶液（5mM）及び、浅野川区間の下流端で採水した河川水を孔径 $1\mu\text{m}$ のPTFE製ろ紙でろ過したものを石英試験管に入れ、対象物質の混合液を試験溶液中の初期濃度が $10\mu\text{g}/\text{L}$ となるように添加し、金沢大学環境保全センターの屋上にて2023年3月の快晴日の10時～15時に太陽光に照射させた。試験管を回収して試験溶液全量を別容器に移し、試験管の壁面をメタノール（塩化バリウム10mMを含む）10mlで2回洗い流して洗浄液を試験溶液に混合した後、陽イオン界面活性剤の濃度を測定した。実験は2連で実施した。遮光したコントロールでは、陽イオン界面活性剤に20%以上の濃度変化は確認されなかった。

(3)吸着試験及び吸着定数の予測

経済協力開発機構（OECD）のガイドライン（No.106）に準拠し、黒土、イライト、全国8河川の底質（各季節に採取した底質を風乾させて混合したもの）に対して吸着平衡試験を実施した。メタノールに溶解している対象物質の混合液を試験溶液中の初期濃度が $1\mu\text{g}/\text{L}$ となるようにガラス遠沈管に添加し、窒素ガス吹付によりメタノールを揮発させた後、吸着剤及び溶媒（塩化カルシウム溶液5mM、アジ化ナトリウム0.02%）を遠沈管に含め、暗所・ 20°C においてローテータで4日間攪拌した。黒土に対しては、初期濃度が $0.25, 0.5, 1, 2\mu\text{g}/\text{L}$ となるように添加したものを作成した。攪拌終了後に3500rpmで60分間遠心分離を行い、上澄み液と沈殿物それぞれに対して陽イオン界面活性剤の濃度を測定した。実験は2連で実施した。予備試験では、上澄み液と沈殿物を回収後に、遠沈管壁面をメタノール（塩化バリウム10mMを含む）10mlで2回洗い流した洗浄液についても別個に濃度を測定したところ、短鎖物質は遠沈管付着量が<10%であったが、長鎖物質は最大で40%程度が遠沈管壁面に吸着していた。上澄み液、沈殿物、容器壁面を考慮した全体の物質収支は全ての物質で90～100%であった。上澄み液と沈殿物の両方を測定しているため、容器吸着の影響は無視できると仮定し、吸着定数（ K_d 、 L/kg ）、有機炭素吸着定数（ K_{oc} 、 $\text{L}/\text{kg}-\text{OC}$ ）、単位負電荷当たりの吸着定数（ K_{cec} 、 L/cmol_c ）を式8、9、10により算出した。

$$K_d = C_s/C_w \quad (\text{式8})$$

$$K_{oc} = K_d/f_{oc} \quad (\text{式9})$$

$$K_{cec} = K_d/CEC \quad (\text{式10})$$

ここで、 C_w は溶媒中の対象物質濃度（ng/L）、 C_s は吸着剤中の対象物質濃度（ng/kg）、 f_{oc} は吸着剤の有機炭素含有量（g-OC/g）、 CEC は吸着剤の陽イオン交換容量（cmol_c/kg）である。有機炭素含有量は乾式燃焼法により、陽イオン交換容量はセミミクロSchollenberger法により測定した（表5）。次に、有機化学物質に対する静電気的吸着モデル（Drog and Gross, 2013）を適用し、式11、12、13により底質の吸着定数を予測した。

$$K_d = K_{cec,om}CEC_{om} + K_{cec,clay}CEC_{clay} \quad (\text{式11})$$

$$CEC_{om} = 1.7f_{oc}\alpha \quad (\text{式12})$$

$$CEC_{clay} = CEC - CEC_{om} \quad (\text{式13})$$

ここで、 $K_{cec,om}$ と $K_{cec,clay}$ は腐植と鉱物における K_{cec} （ L/cmol_c ）、 CEC_{om} と CEC_{clay} は腐植と鉱物に由来する底質の CEC （cmol_c/kg）、 α は腐植の CEC （cmol_c/kg）である。研究代表者の先行研究（Hanamoto and Ogawa, 2019）と同様、 $K_{cec,om}$ と $K_{cec,clay}$ には本研究で測定した黒土とイライトの K_{cec} を適用し、 α は160とした。

表5 吸着試験に用いた吸着剤の性状

	底質								黒土	イライト
	十勝川	利根川	鶴見川	桂川	大和川	紀ノ川	大淀川	肝属川		
有機炭素含有量 f_{oc} （g-OC/g）	0.0208	0.0005	0.0072	0.0024	0.0003	0.0006	0.0049	0.0026	0.1540	-
陽イオン交換容量 CEC （cmol _c /kg）	9.8	2.5	8.6	2.2	1.4	1.8	3.7	3.1	47.6	19.0
$CEC_{om} \div CEC \times 100$ (%)	58%	5%	23%	30%	6%	9%	36%	23%	88%	-

CEC_{om} は腐植に由来する底質の CEC 。式12により算出した。

【内容8】流域モデルを用いた河川水中濃度の予測可能性評価

本項では流域モデルによる陽イオン界面活性剤の河川水中濃度の予測精度評価及び、予測誤差の要因解明を目的とした。流域モデルには国立環境研究所が開発したGIS多媒體環境動態予測モデルG-CIEMS (Ver.1.2.) を使用した。陽イオン界面活性剤は生活雑排水の未処理放流の影響を受けやすいため、平均9.3km²の単位流域ごとに下水処理場、合併浄化槽、単独浄化槽、汲み取り式の利用人口が組み込まれているG-CIEMSを選択した。G-CIEMSの主な入力値とその推定方法を表6にまとめた。陽イオン界面活性剤の水圏排出源には、(i)下水処理場、(ii)下水道に接続していない家庭・事業所、(iii)畜産場、(iv)工場、(v)雨天時の表面流出水等を考えられるが(図11参照)、iii、iv、vは使用量の按分に必要な情報(家畜頭数、製品出荷量等)がモデルに組み込まれていないため考慮しなかった。i、iiについては、単位流域iにおける下水道への移動量(T_i 、 $\mu\text{g}/\text{s}$)及び水圏への排出量(L_i 、 $\mu\text{g}/\text{s}$)を式14、15により推定した。

$$T_i = X_{STP} P_{STP_i} \quad (\text{式14})$$

$$L_i = X_{STP} P_{cmb_i} R + X_{STP} (P_{sgl_i} + P_{ngt_i}) \quad (\text{式15})$$

ここで、 X_{STP} は対象物質の下水処理場への人口当たり流入負荷量($\mu\text{g}/\text{s}/\text{人}$)、 P_{STP_i} 、 P_{cmb_i} 、 P_{sgl_i} 、 P_{ngt_i} は単位流域iにおける下水処理場、合併浄化槽(農業集落排水処理施設等を含む)、単独浄化槽、汲み取り式の利用人口(人)、Rは対象物質の下水処理場における除去率(-)である。式14、15は、単位流域における使用量は人口に比例すると仮定し、下水処理場への人口当たり流入負荷量に基づいて移動量・排出量を推定するものであり、前述の畜産場、工場、建築資材のような下水道に入らない用途における使用は予測値には反映されていない。また、家庭で使用されたが廃棄物となるために下水道に入らない量(例えば、使用済み抗菌ウェットティッシュに残存したまま廃棄される量)等も予測値には含まれておらず、家庭・事業所における下水道への流出率が経験的に考慮されている。式14、15に関する仮定を以下に示す。

仮定1：対象物質の使用場所は家庭・事業所のみである(下水道に入らない用途での使用量は無視できる)

仮定2：単位流域における対象物質の使用量は、単位流域の住民人口に比例する

仮定3：単位流域の住民人口に占める生活雑排水未処理人口と同一の割合で、対象物質が未処理で水環境中に放流される(家庭で使用後もトイレ排水には含まれない)

仮定4：残りの割合は、下水処理場や合併浄化槽等での排水処理後に水環境中に放流されるが、対象物質の除去率は全ての排水処理施設において下水処理場と同一である

X 及び R には、石川県の4か所の下水処理場の平均値(内容2)を用いた。 P_{STP_i} 、 P_{cmb_i} 、 P_{sgl_i} 、 P_{ngt_i} には、モデルに組み込まれている単位流域ごとの各種人口に、集水域における各種人口の変化率(モデルに組み込まれている2010年の各種人口→2022年の各種人口)を乗じた値を用いた。下水道への移動量 T_i に関しては、除去率 R を乗じたものが、下水処理場が位置する単位流域より水圏に排出される。

G-CIEMSでは、大気、土壤、河川、湖沼、海域、河川・湖沼・海域の底質を媒体としており、媒体間及び媒体内の液相・固相間における分配(粒子への吸脱着は有機炭素に基づく)並びに、媒体内での分解を考慮している(今泉、2023)。水中での分解速度定数には、浅野川の河川水における生分解速度定数(内容7)、有機炭素分配係数には黒土における有機炭素吸着定数(内容7)を使用した。光分解は無視できると考えられたため、考慮しなかった。その他の動態パラメータには文献値を用いたが、入手出来なかったものは直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩(LAS)の文献値(モデルのデフォルト値)を使用した。河川水中の浮遊物質濃度や浮遊物質・底質の有機炭素含有率等の河川情報もモデルのデフォルト値を使用した。計算実行時間(=環境負荷が生じた後の経過日数)は365日としており、媒体間及び媒体内の液相・固相間は概ね平衡に達していると考えられる。陽イオン界面活性剤は揮発性が低く、また、土壤への負荷はゼロとしているため、大気や土壤は計算結果にはほとんど影響していないと考えられる。

このような条件で、陽イオン界面活性剤14物質及びCHXに対して、全国15河川の採水地点(図5)における河川水中濃度を予測した。これに現地調査における河川流量の平均値を乗じて河川負荷量の予測値を算出し、現地調査で観測した河川負荷量の平均値(内容4)と比較した。

表6 G-CIEMSの主な入力値とその推定方法

主な入力値/その推定に用いた値	推定方法
単位流域iにおける下水道への移動量($\mu\text{g}/\text{s}$)	式14より推定
単位流域iにおける水圏への排出量($\mu\text{g}/\text{s}$)	式15より推定
下水処理場への人口当たり流入負荷量($\mu\text{g}/\text{s}/\text{人}$)	石川県の4か所の下水処理場の平均値(内容2)
下水処理場における除去率(-)	石川県の4か所の下水処理場の平均値(内容2)
水中での分解速度定数(hr^{-1})	浅野川の河川水における生分解速度定数(内容7)
有機炭素分配係数(L/kg)	黒土における有機炭素吸着定数(内容7)

計算方法及び統計解析

各内容に固有の計算式は各項に記したため、ここでは省略する。内容2、4、8で用いた負荷量（ L 、 $\mu\text{g}/\text{s}$ ）及び人口当たり負荷量（ X 、 $\mu\text{g}/\text{s}/\text{人}$ ）の計算方法を以下に記す。

$$L = CQ \quad (\text{式}16)$$

$$X = L/P \quad (\text{式}17)$$

ここで、 C は対象物質の濃度（ng/L）、 Q は流量（ m^3/s ）、 P は人口（人）である。下水処理場への人口当たり流入負荷量では、 C に下水中濃度、 Q に下水流量、 P に処理人口、下水処理水における人口当たり負荷量では、 C に下水処理水中濃度、 Q に下水処理水量、 P に処理人口、人口当たり河川負荷量では、 C に河川水中濃度、 Q に河川流量、 P に集水域人口を用いている。

本研究における相関分析には全て、スピアマンの順位相関係数（ R_s ）を用いた。 R_s は2つの変数の順位に対するピアソンの積率相関係数であり、変数間の線形関係の強さを評価するものでは無いが、正規分布に従わないデータにも適用可能であり、また、外れ値や飛び値の影響を受け無いため採用した。

当初計画からの変更点及び変更理由

当初計画からの主な変更点及び変更理由を以下に記す。

- ・ 内容1：当初の研究計画では、陽イオン界面活性剤6物質、陰イオン界面活性剤LAS、人用医薬品6物質を対象とする予定であったが、環境中濃度の報告値及び分析可能性を考慮し、陽イオン界面活性剤は計14物質を対象とすると共に、同じ殺菌消毒剤のCHXも対象とした。医薬品は家庭・畜産排水の追跡可能性を考慮し、人用・家畜用医薬品計15物質を対象とした。一方で、LASは、陽イオン界面活性剤もしくは医薬品との一斉分析が困難であったことから、研究効率を考慮し、陰イオン界面活性剤の総量の指標であるMBASで代用した。
- ・ 内容3：当初の研究計画では、金沢市の浅野川において、河道内の物質収支が定量可能な調査を2か月に1回の頻度で2年間実施することを予定していたが、多様な季節や流況の条件下で計7回実施した結果、陽イオン界面活性剤の物質収支は概ね100%付近であり、自然減衰は観測されなかった。従って、研究効率を考慮し、それ以上は実施しなかった。
- ・ 内容4：当初の研究計画では、全国12河川を月1回の頻度で2年間調査することを予定していたが、予備調査結果より、陽イオン界面活性剤の水圈汚染機構を明らかにするためには、畜産地域や下水道整備途上地域における詳細な調査が必要であると考えられた。そこで、全国15河川を各季節に1回の頻度で2年半調査すると共に（内容4）、当初計画には含めていなかった、下水道整備途上地域（内容5）及び畜産地域（内容6）における詳細調査を各季節に1回の頻度で1年間実施することとした。
- ・ 内容8：当初の研究計画では、浅野川において分解、吸着を考慮した河道モデルを構築、検証することを予定していたが、前述の通り浅野川では陽イオン界面活性剤の自然減衰は確認出来なかつたため、国内主要河川を対象とした流域モデルを用いて、内容4で現地調査を実施した全国15河川に対して濃度予測を行い、実測値との比較及び誤差要因の考察を行った。

参考文献

- Arnold, W.A.; Blum, A.; Branyan, J.; Bruton, T. A.; Carignan, C.C.; Cortopassi, G.; Zheng, G. Quaternary ammonium compounds: a chemical class of emerging concern. *Environ. Sci. Technol.* 2023, 57(20), 7645-7665.
- Droge, S.T.J.; Goss, K.-U. Development and Evaluation of a New Sorption Model for Organic Cations in Soil: Contributions from Organic Matter and Clay Minerals. *Environ. Sci. Technol.* 2013, 47, 14233-14241.
- Hanamoto, S.; Ogawa, F. Predicting the sorption of azithromycin and levofloxacin to sediments from mineral and organic components. *Environ. Pollut.* 2019, 255 (1), 113180.
- Hanamoto, S.; Yamamoto-Ikemoto, R. In-stream sorption of azithromycin and levofloxacin in a river receiving sewage treatment plant effluent. *Environ. Pollut.* 2022, 304, 119568.
- Zhang, C.; Tezel, U.; Li, K.; Liu, D.; Ren, R.; Du, J.; Pavlostathis, S. G. Evaluation and modeling of benzalkonium chloride inhibition and biodegradation in activated sludge. *Water research*, 2011, 45(3), 1238-1246.
- 今泉圭隆、環境動態モデルによる水田農薬の複合曝露に関するリスク評価の試み、*環境化学*、2023、33、s19-s25

1. 4. 2. 研究結果及び考察

【内容1】対象物質の選定及び分析手法の構築

本研究課題の開始当初は、研究代表者が確立済みの医薬品の分析手法を陽イオン界面活性剤にも適用することを予定していたが、医薬品との同時一斉分析では、炭素鎖の長い陽イオン界面活性剤の回収率が著しく低下したため、同時一斉分析を断念した。陽イオン界面活性剤の分析手法は、医薬品の分析手法から以下の点を修正した。（i）ガラス纖維ろ紙、ナイロンろ紙、PTFE製ろ紙いずれに対しても、吸着が無視出来なかったため、ろ過の工程を排除し、濁質の多い試料は超音波抽出を行うこととした。（ii）前処理過程における容器等への吸着抑制及び懸濁物質からの脱着促進のため、試料に塩化バリウム10mMを含むメタノール溶液を25%添加した。（iii）グラジエント分析ではカラム由来と考えられるゴーストピークが検出されたため、アイソクラテック分析とした。（iv）前処理過程においてコンタミネーションが確認されたため、実験器具は洗剤浸漬した後にアセトンで3回リーンスし、ガラス器具は更に250°Cで10時間以上燃焼した。最適化した陽イオン界面活性剤の分析条件を以下に記す。

<前処理方法：河川水>

試料量：河川水（25/50ml）

添加：メタノール（BaCl₂ 10mM）25%（同溶液によるメスシリンダーの壁面洗浄及び洗浄液回収）

平衡化：スターラー攪拌（4°C、3時間）により溶存態－懸濁態間でサロゲートを平衡化

固相抽出：固相（OASIS HLB 200/500mg）、溶出（メタノール（ギ酸2%）6ml）

乾固（窒素ガス吹付）、再溶解（メタノール1ml）

<前処理方法：下水・下水処理水・下水汚泥・底質>

試料量：下水（1ml）、下水処理水（20ml）、下水汚泥（0.1g-wet）、底質（0.1g-wet）

超音波抽出：メタノール（BaCl₂ 10mM）30mlを添加して超音波抽出（45分、50°C）

：遠心分離して上澄みを回収し、抽出、分離、回収を計3サイクル実施

抽出液をメタノールが25%になるように希釀後、河川水と同じ方法で固相抽出・乾固・再溶解

<測定方法>

機器：HPLC-MS/MS、C18カラム（Inertsil ODS-4）

移動相A：アセトニトリル：超純水=70：30（ギ酸0.1%、酢酸アンモニウム10mM）

移動相B：2-プロパノール

移動相組成：B=20%（アイソクラテック）

分析精度試験の結果を表7、8に示す。炭素鎖の長いBAC-C18やDDAC-C12は、前処理分析過程の絶対回収率が50%付近とやや低い値となったが、他物質は概ね80%～120%の範囲内であった。陽イオン界面活性剤及びCHXの計15物質のうち10物質については、その物質に固有のサロゲート物質を入手することができ、代替サロゲートとした残りの5物質も含めて相対回収率は89%～109%であった。3連分析における測定濃度の相対標準偏差は低濃度(<3ng/L)の物質を除くと<10%であった。ATAC類は検出・定量下限値がやや高い値を示したが、他の物質は良好であった。下水及び河川水について、本分析手法（ろ過無し）と、ろ過後に溶存態と懸濁態を別個に測定する方法とで測定濃度を比較したところ、ろ過無し≡（溶存態+懸濁態）となり、本分析手法では懸濁態も考慮出来ていることが示された。いずれの結果も良好/許容範囲内であり、本分析手法により陽イオン界面活性剤が精度高く定量出来ていることが示された。

構築した分析手法を用いて、陽イオン界面活性剤の採水容器への吸着及び、試料輸送中の安定性について検討を行った。共洗いを3回行ったガラス瓶では3日間の冷蔵保存中の濃度減少が<10%であったが、共洗いを実施していないガラス瓶では、長鎖の陽イオン界面活性剤の濃度が20-30%減少した。共洗いを実施した場合も、長鎖の陽イオン界面活性剤はポリプロピレン製容器では80-90%、ステンレス製容器でも30-40%の濃度低下が確認された。これらの濃度低下は容器吸着によるものであると考えられる。これらの結果より、調査、前処理で使用する容器はガラス製とし、採水前には共洗いを5回実施することとした。冷蔵・冷凍共に、ガラス容器での3日間保存による河川水中濃度の減少は<10%であったため、試料輸送過程は冷蔵保存とした。コンポジット採水を想定した下水の常温保存試験では、試薬を添加しない場合は短鎖の陽イオン界面活性剤に1.5日間で最大90%程度の濃度低下が確認されたが、アジ化ナトリウム1g/Lを添加した場合は濃度変化が全物質について±10%以内であった。従って、自動採水器を用いた下水処理場のコンポジット採水調査では、採水開始前に容器を共洗いした後に、アジ化ナトリウムを1g/Lとなるように添加することとした。

医薬品は、研究代表者が確立済みの分析手法（Hanamoto et al., 2023b）に従い、ろ過、固相抽出を行った後、HPLC-MS/MSにより測定し、対象物質に固有のサロゲート物質を用いて定量した。MBASはメチレンブルー発色による流れ分析法（JIS K 0102 30.1.4）により定量した。

内容1の大部分は査読付論文（成果1・2・3・4）において発表済みである。

表7 陽イオン界面活性剤の回収率及び相対標準偏差

サロゲート		相対回収率 ¹ (%)			絶対回収率 ² (%)			相対標準偏差 ³ (%)		
		河川水	処理水	下水	河川水	処理水	下水	河川水	処理水	下水
BAC-C8	BAC-C10-d ₅	109	106	106	91	96	94	4.6	23.9	0.4
BAC-C10	BAC-C10-d ₅	98	105	95	91	96	94	10.8	4.9	2.3
BAC-C12	BAC-C12-d ₇	98	108	90	92	99	96	8.9	6.2	0.5
BAC-C14	BAC-C14-d ₇	101	104	95	86	96	95	3.1	3.0	2.7
BAC-C16	BAC-C16-d ₇	102	105	101	66	84	84	2.8	3.5	1.9
BAC-C18	BAC-C18-d ₇	101	106	102	42	58	66	25.1	6.3	6.3
BZT	BAC-C12-d ₇	97	98	96	92	99	96	6.8	4.8	1.4
CPC	BAC-C14-d ₇	99	91	92	86	96	95	24.9	6.1	2.6
DDAC-C8	DDAC-C10-d ₆	104	102	99	79	93	91	16.3	3.4	3.7
DDAC-C10	DDAC-C10-d ₆	103	100	94	79	93	91	5.7	3.0	2.5
DDAC-C12	DDAC-C12-d ₆	102	100	99	39	53	70	7.6	6.9	5.1
ATAC-C12	ATAC-C12-d ₃	102	107	100	90	97	94	24.2	6.7	2.2
ATAC-C16	ATAC-C16-d ₃	102	107	98	83	95	93	9.6	6.1	1.2
ATAC-C18	BAC-C16-d ₇	89	104	89	66	84	84	6.1	3.6	4.4
CHX	CHX-d ₈	104	97	98	131	134	136	5.3	2.0	1.4

1) 添加回収試験（3連）の平均値。

2) 竜田川・葛下川流域調査（内容5）における平均値。他の調査においても同程度の値を示した。

3) 変動性試験（3連）における測定濃度の相対標準偏差（Nativeは添加していない）。

表8 陽イオン界面活性剤の検出・定量下限値及び操作ブランク

	LOD ¹ (ng/L)			LOQ ¹ (ng/L)			ブランク最大値 ² (ng/L)		
	河川水	処理水	下水	河川水	処理水	下水	河川水	処理水	下水
BAC-C8	1.3	2.2	44.4	4.3	7.4	148.0	<LOD		
BAC-C10	0.5	1.8	36.3	1.6	6.1	121.2	<LOD		
BAC-C12	3.2	7.4	147.2	10.5	24.5	490.6	8.1	10.2	203.0
BAC-C14	1.7	3.1	61.5	5.8	10.2	204.9	3.6	4.6	91.0
BAC-C16	0.8	1.5	29.8	2.7	5.0	99.2	<LOD		
BAC-C18	1.4	2.2	44.2	4.6	7.4	147.4	<LOD		
BZT	2.0	2.7	54.6	6.6	9.1	182.1	<LOD		
CPC	1.1	3.0	60.2	3.7	10.0	200.5	<LOD		
DDAC-C8	1.6	2.6	52.0	5.3	8.7	173.2	<LOD		
DDAC-C10	3.0	1.4	27.8	10.0	4.6	92.8	<LOD	2.4	47.0
DDAC-C12	4.3	1.1	21.4	14.3	3.6	71.2	<LOD		
ATAC-C12	2.4	21.9	438.1	8.1	73.0	1460.4	3.4	<LOD	
ATAC-C16	10.8	11.9	238.3	35.9	39.7	794.4	<LOD		
ATAC-C18	14.4	2.9	57.9	48.1	9.7	193.1	<LOD		
CHX	17.8	9.5	189.8	59.5	31.6	632.7	<LOD		

1) 超純水に対象物質を各0.25ng添加した試料の各7連に対して、河川水・処理水・下水の方法で濃度を分析し、その標準偏差の3倍を検出下限値(LOD)、10倍を定量下限値(LOQ)とした。試料量は河川水が25ml、処理水が20ml、下水が1mlである。

2) 月1回程度の頻度で測定した操作ブランクの最大値。

【内容2】下水処理場における動態解明

(1) 下水処理場における存在実態

全処理場、全調査日における下水中濃度の平均値はBACs類3物質（C10、C12、C14）、DDAC-C10、ATAC類3物質（C12、C16、C18）が>10 μg/Lとなり、初沈汚泥ではこれらのうちATAC-C12を除く6物質が>10 μg/g-dryとなった（図8）。二次処理水では全物質について濃度が大幅に低下しており、100ng/Lを上回ったのはDDAC-

C10とATAC類2物質(C16、C18)のみであり、これら3物質に加えてBZT、BAC類2物質(C12、C14)、CHXが終沈汚泥において $1\mu\text{g/g-dry}$ を上回った。調査日間における下水中濃度の変動は、一部の低濃度物質を除いて相対標準偏差が<50%であり、使用量の季節変動は比較的小さいと考えられた。陽イオン界面活性剤の下水中濃度は、欧米諸国における報告値(Clara et al., 2007; Östman et al., 2017)とは同程度であったが、中国の報告値(Li et al., 2022)よりは1~2オーダー高かった。

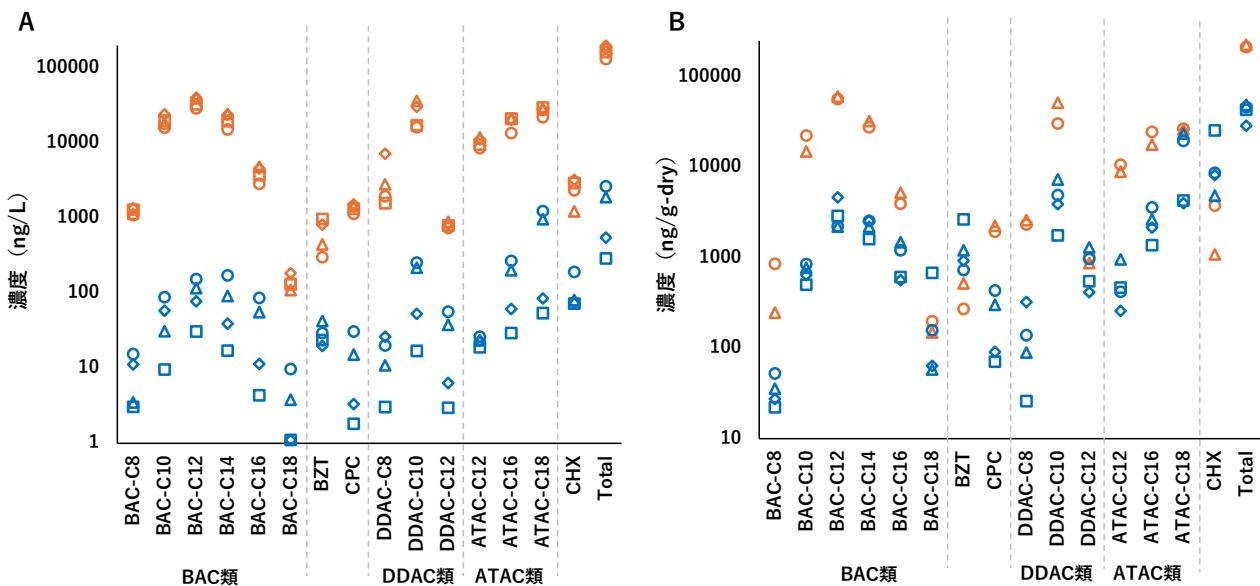


図8 下水処理場A(○)、B(△)、C(□)、D(◇)における陽イオン界面活性剤[A]下水(橙色)・下水処理水(青色)中の濃度及び、[B]初沈汚泥(橙色)・終沈汚泥(青色)中の濃度。調査期間における平均値を示している。下水処理場C,Dは最初沈殿池が無く、初沈汚泥は採取していない。

(2)下水道への流入源

下水処理場への人口当たりの流入負荷量(=下水中濃度×流入下水量÷処理人口)は、対象処理場間の相対標準偏差がほとんどの物質で<30%と低く、対象物質の下水道への主な流入源は家庭であることが示唆された(図9)。病床数当たりの流入負荷量及び、BOD当たりの流入負荷量は、処理場間の相対標準偏差がより高い値を示しており、病院や第三次産業由来の負荷は家庭よりも小さいことが示唆された。また、対象処理場は処理区域面積が486~2934 haと幅広いにもかかわらず、人口当たり流入負荷量が類似していたことから、下水管内における対象物質の分解や吸着の影響は相対的に小さいことが示唆された。

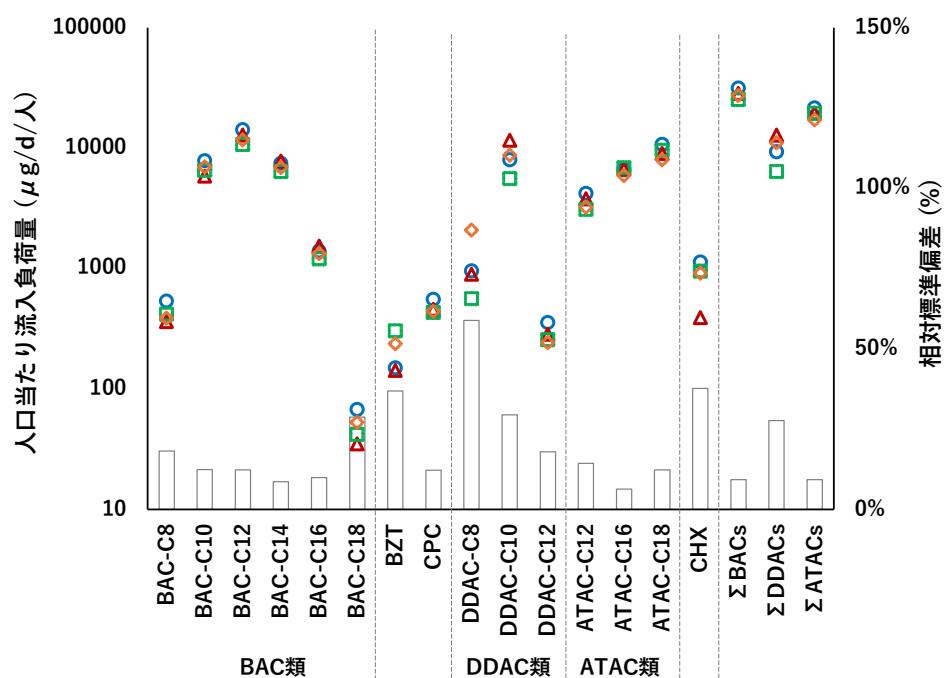


図9 下水処理場A (○)、B (△)、C (□)、D (◇) における陽イオン界面活性剤の人口当たりの流入負荷量及びその処理場間における変動性。データ点は各処理場における5回の調査の平均値、棒グラフは4か所の処理場間における相対標準偏差である。

(3)下水道への流入率

化審法の製造輸入数量が入手可能であった物質に関して、下水処理場で観測された人口当たり流入負荷量は、人口当たり製造輸入数量の58%~73% (BAC-C12+C14+C16), 28%~59% (DDAC-C10), 52%~70% (ATAC-C12), 86%~99% (ATAC-C16), 64%~82% (ATAC-C18) を占めた (図10)。陽イオン界面活性剤は輸出量が少ないこと (陽イオン界面活性剤全体で製造量の3.5% : 経産省統計値より推定)、製造輸入数量の年変動は比較的小さいことから (図3参照)、製造輸入数量の過去3年間における平均値は使用量に等しいと仮定する。加えて、石川県の下水処理場のみを対象としていることによる誤差 (≒使用量の地域性) も無視できると仮定すると、前述の結果は、陽イオン界面活性剤は使用後にその多くが下水道もしくは浄化槽等 (浄化槽等は単独・合併浄化槽、し尿処理場、農業集落排水処理施設、コミュニティプラントを指しており、下水未整備地域において下水道の代わりとなる設備として用いている) に流入することを示唆している。一方で、この割合が100%を下回った要因には、(i)下水管内での分解・吸着、(ii)下水道流入前の分解、(iii)下水道以外の系への移動 (廃棄物など)、(iv)下水道には流入しない用途での使用 (畜産場・工場・建築資材など) が考えられる (図11)。国内の畜産業では、陽イオン界面活性剤は主にDDAC-C10が使用されており、その畜産使用量は製造輸入数量の18%を占めること、国内では畜産排水はほとんど下水道に投入されていないこと (Hanamoto et al., 2023a) から、DDAC-C10が他物質よりも下水道/浄化槽等への流入率が低かった主な要因として、畜産業における使用が挙げられた。国内では工場排水も下水道に投入されるケースは少ないと (木山、2006)、PRTR制度の「すそ切り以下事業者に係る排出量推計の枠組み」に記されている日本石鹼洗剤工業会と日本界面活性剤工業会の調査結果によると、陽イオン界面活性剤は、製造業者への販売量が製造輸入数量の概ね10%未満と少なく、DDAC-C10以外の物質が、下水道/浄化槽等への流入率が50~100%の高い値を示した点とも整合性がある。一方で、化審法の製造輸入数量には、医薬品や化粧品の原料としての製造輸入数量は含まれない場合があり、化粧品に多用されているATAC類等は、下水道/浄化槽等への投入率が過大評価されている可能性がある点には注意が必要である。

内容2(1)(2)(3)は査読付論文 (成果2) 及び学会 (成果9・10) において発表済みである。

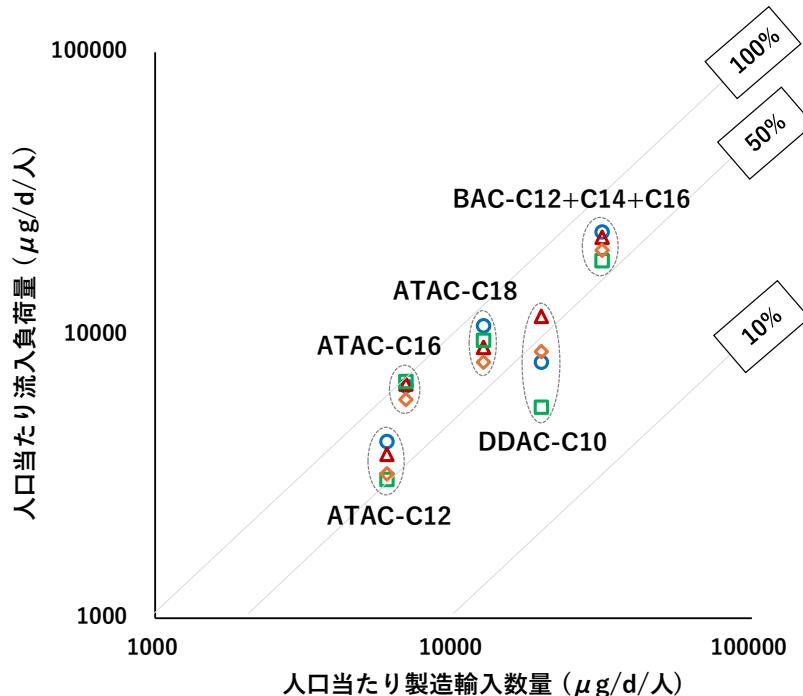


図10 下水処理場A (○)、B (△)、C (□)、D (◇) における陽イオン界面活性剤の人口当たり流入負荷量と、国内における人口当たり製造輸入数量との比較。化審法の製造輸入数量には2020年度～2022年度の3年間の平均値を用いており、製造輸入数量が入手可能であった物質のみを示している。Y軸のデータ点は各処理場における5回の調査の平均値、パーセンテージは人口当たり製造輸入数量に対する人口当たり流入負荷量の寄与である。パーセンテージが高いほど下水処理場/浄化槽等への流入率が高いと考えられる。

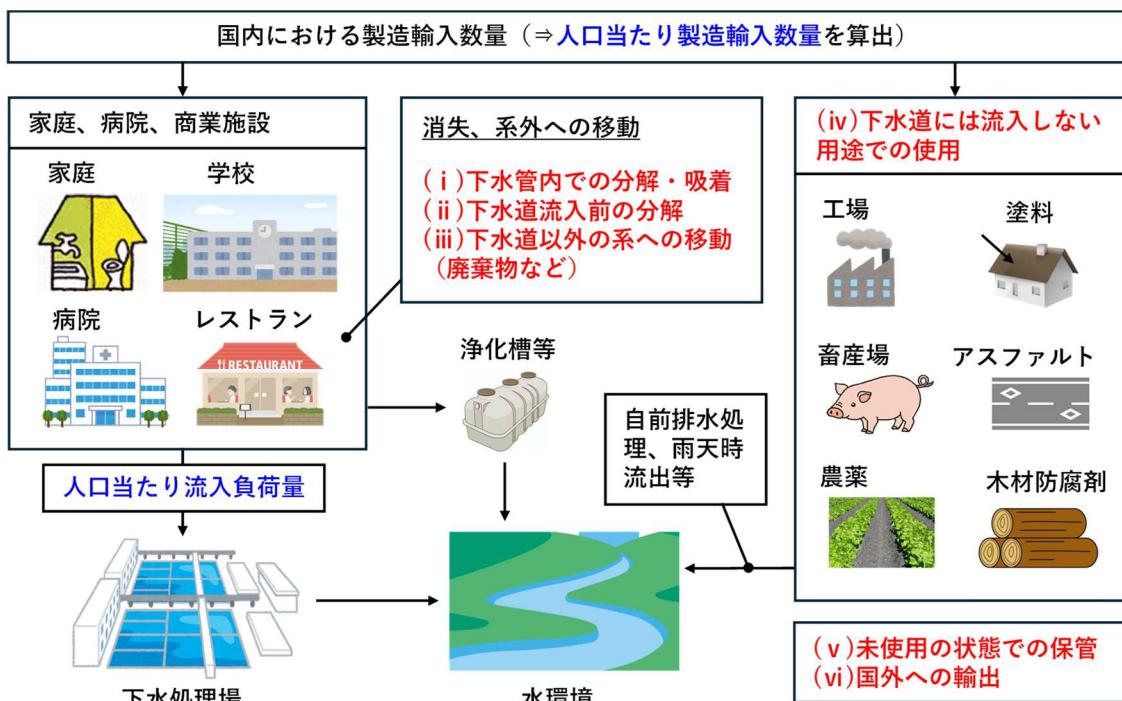


図11 下水処理場への人口当たり流入負荷量が人口当たり製造輸入数量を下回る要因（i～vi）。ただし、v、viの影響は小さいと考えられる（本文参照）。この他の要因として、石川県の下水処理場のみを対象としていることによる誤差（≒使用量の地域性）も考えられる。

(4) 下水処理過程における除去率

CAS法の下水処理場における除去率の平均値は、BAC類4物質(C8, C10, C12, C14)、DDAC類2物質(C8, C10)、ATAC類2物質(C12, C16)で $>2\log$ ($>99\%$)であり、他の陽イオン界面活性剤6物質及びCHXでは $1-2\log$ (90-99%)であった（図12）。OD法の下水処理場では全物質がCAS法の下水処理場よりも高い除去率を示し、CHXとBZTを除く13物質で $>2\log$ ($>99\%$)であった。OD法とCAS法の下水処理場における除去率の差異は、陽イオン界面活性剤及びCHXの計15物質において $0.63 \pm 0.34\log$ であった。下水処理場4か所（A～D）における除去率は多くの物質でC>D>B>Aであり、SRT及びHRTと同じ大小関係であることから、処理場間における除去率の差異の主な要因としてSRTとHRTが示唆された。SRTを長くとることで、増殖速度の遅い*Pseudomonas*等の陽イオン界面活性剤分解菌を活性汚泥内で増殖させることができることから（Van Ginkel, 1996；Tezel et al., 2015）、SRTが除去率の処理場間差異に大きく寄与した可能性がある。対象処理場は全て連続曝気式であるが、OD法では無酸素ゾーンが現出する可能性がある（藤原ら、2004）。しかし、無酸素及び嫌気状態における陽イオン界面活性剤の分解性は低く（Zhang et al., 2015）、部分的に無酸素ゾーンが生じていたとしても、これが陽イオン界面活性剤の除去率を高めた可能性は考えにくい。

除去率の季節変動については、CAS法の下水処理場では、多くの物質で夏季が冬季よりも除去率が顕著に高く、夏季と冬季の除去率の差異（夏季-冬季）は、陽イオン界面活性剤及びCHXの計15物質において、処理場Aでは $0.89 \pm 0.38\log$ 、処理場Bでは $0.68 \pm 0.38\log$ であった（図13）。冬季における除去率低下の主な要因には、冬季の水温低下に伴う微生物の増殖速度や活性の低下（Zhou et al., 2018）が挙げられる。陽イオン界面活性剤分解菌の1つである*Pseudomonas putida*の増殖速度が30°Cで最大値を示すこと（Munna et al., 2015）とも整合性がある。一方で、OD法の下水処理場では夏季と冬季の除去率の差異は小さく、前述の夏季-冬季の除去率は、処理場Cでは $0.12 \pm 0.41\log$ 、処理場Dでは $0.24 \pm 0.22\log$ であった。対象処理場における夏季-冬季の除去率（15物質の平均値）は、A>B>D>Cであり、SRT及びHRTと逆の大小関係であった。SRTを長くとることで、気温低下に伴う微生物の増殖速度や活性の低下等の影響が軽減されることから（Zhou et al., 2018）、OD法がCAS法よりも除去率が安定していた主な要因としてSRTの長さが挙げられる。

除去率の物質間比較では、炭素鎖が長くなるほど除去率は低下する傾向にあったが、例外として、BAC類はOD法、CAS法共にBAC-C10の除去率が最大値を示し、DDAC類はOD法でDDAC-C10が最大値を示した。炭素鎖長と除去率との関係性については、次項で物質収支を踏まえて議論する。

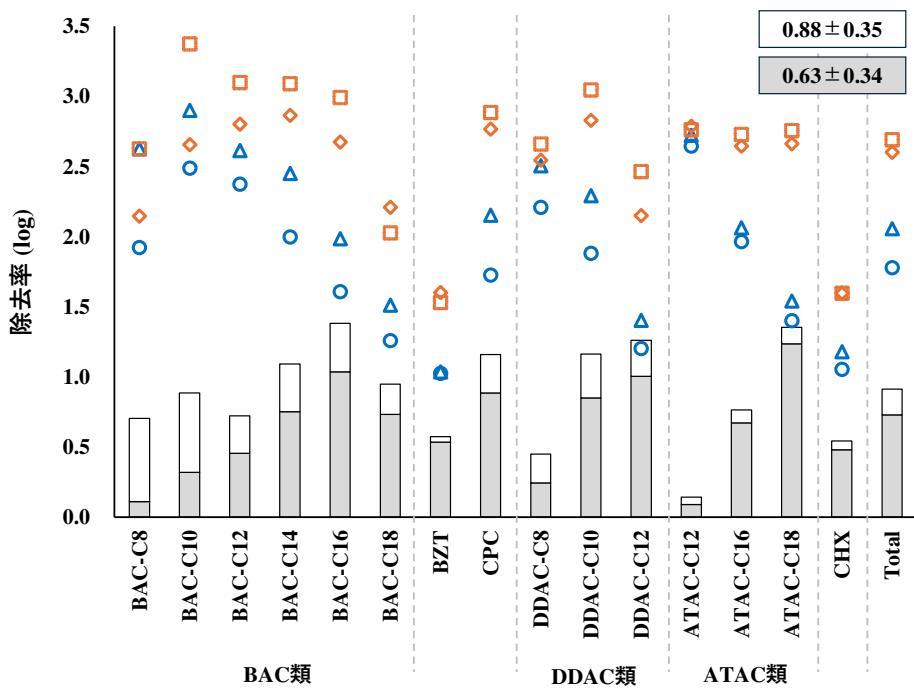


図12 下水処理場A（○）、B（△）、C（□）、D（◇）における陽イオン界面活性剤の除去率（調査期間の平均値）及び処理場間における変動幅。棒グラフ全体（灰色+白色）は4か所の下水処理場における除去率の変動幅、棒グラフ（灰色）はOD法の下水処理場の除去率（CとDの平均値）からCAS法の下水処理場の除去率（AとBの平均値）を差し引いたものである。全体棒グラフと灰色棒グラフの対象15物質における平均値±標準偏差を白色、灰色の四角内に示している。

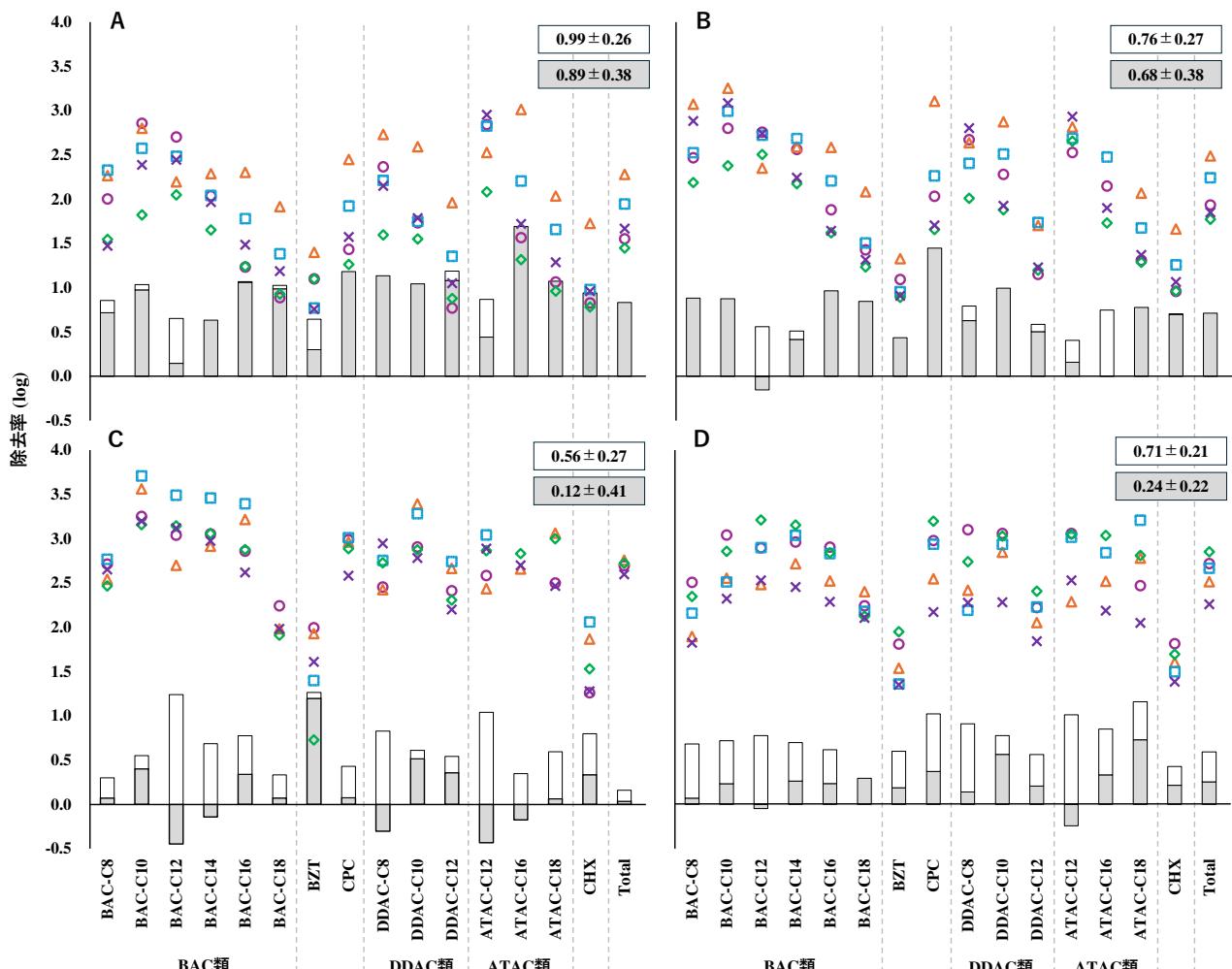


図13 下水処理場A、B、C、Dにおける、1回目(5-6月:○)、2回目(7-9月:△)、3回目(10-11月:□)、4回目(12-1月:◇)、5回目(2-3月:×)の調査日における陽イオン界面活性剤の除去率及び調査日間ににおける変動幅。棒グラフ全体(灰色+白色)は5回の調査日間における除去率の変動幅、棒グラフ(灰色)は気温が最も高い調査日の除去率から気温が最も低い日の除去率を差し引いたものである。全体棒グラフと灰色棒グラフの対象15物質における平均値±標準偏差を白色、灰色の四角内に示している。

(5) 下水処理過程における物質収支

物質収支解析では、下水処理場A、B、C、Dにおいて、それぞれ、14、11、12、14物質が、生分解による除去率(R_D)が $>70\%$ となり、多くの物質では生分解が主な除去機構であったが、CHX、BZT、BAC-C18では汚泥引抜による除去率($R_{PS} + R_{SS}$)が $>30\%$ となる処理場もあった(図14)。炭素鎖が長くなるほど、生分解による除去率は減少し、汚泥引抜による除去率は増大した。下水処理場における全体除去率(R)は炭素鎖が長くなるほど低下したが(図12参照)、この傾向は生分解と一致した。ただし、前項で言及した通り、全体除去率についてはBAC類ではBAC-C10、DDAC類ではDDAC-C10が最大値を示したが、これらのピークは生分解と汚泥引抜が炭素鎖の増大に対して逆の反応を示すために生じたと考えられる。陽イオン界面活性剤14物質の生分解による除去率は、オクタノール/水分配係数(LogK_{ow})と有意な負の相関を示した(図15)。陽イオン界面活性剤は懸濁相よりも溶存相の方が、生分解速度が大幅に速いことを考慮すると(Zhang et al., 2011)、LogK_{ow}が高い物質ほど懸濁相の割合が高いため、生分解による除去率が相対的に低い値を示した可能性を考えられる。また、LogK_{ow}が高い物質ほど生態毒性や抗菌活性が高くなることから(Brycki et al., 2014)、これにより生分解速度が低下した可能性も考えられる。一方で、陽イオン界面活性剤14物質の汚泥引抜による除去率は、LogK_{ow}と有意な正の相関を示したが、これは、LogK_{ow}が高い物質ほど汚泥との疎水性相互作用及び静電気的相互作用が強くなるためであると考えられる(Ismail et al., 2010)。

内容2(1)(4)(5)は査読付論文(成果4)及び学会(成果9・12)において発表済みである。

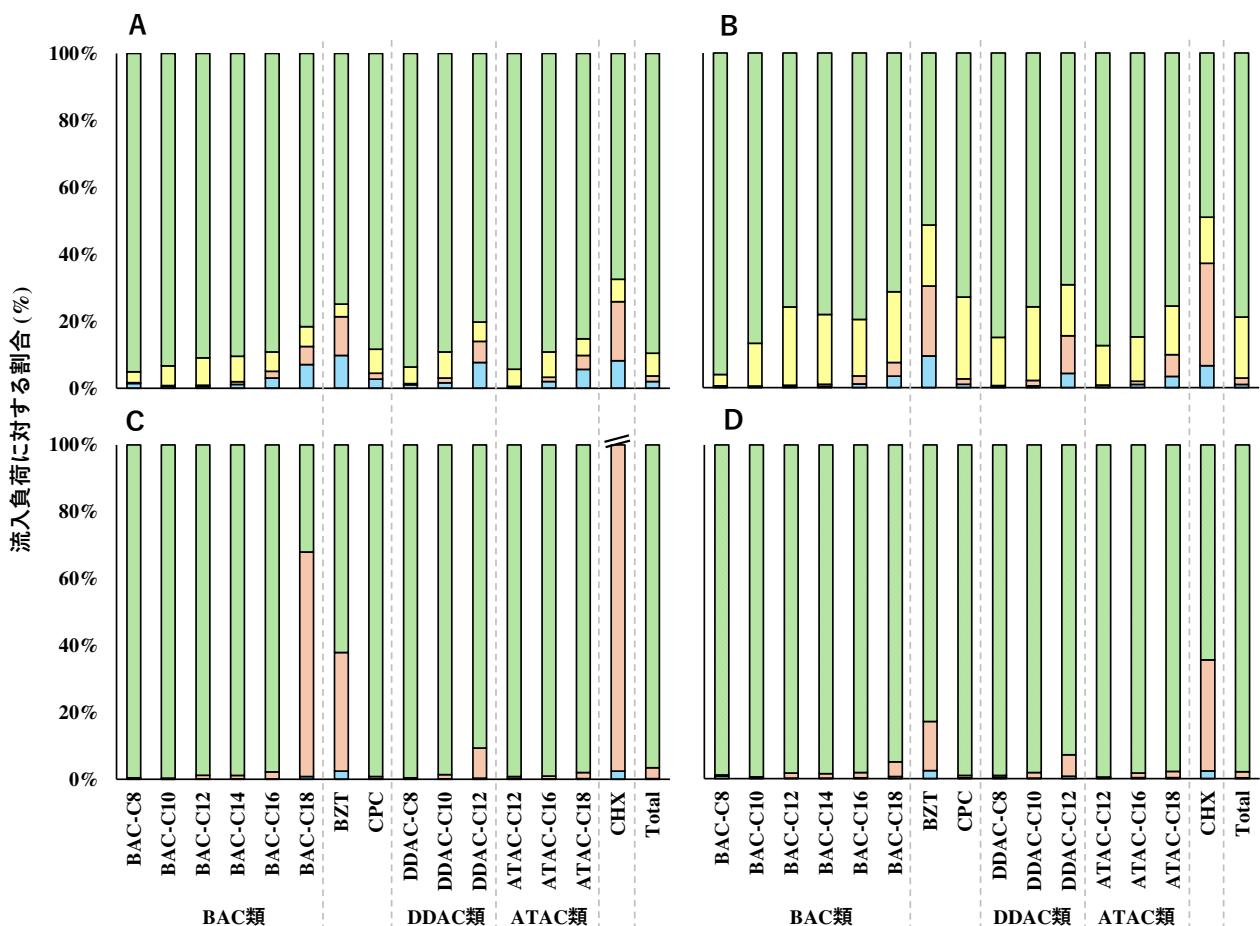


図14 下水処理場A、B、C、Dにおける陽イオン界面活性剤の物質収支：流入負荷量に対して、二次処理水中に残存している割合(R_{SE} 、青色)、終沈汚泥と共に引き抜かれる割合(R_{SS} 、赤色)、初沈汚泥と共に引き抜かれる割合(R_{PS} 、黄色)、生分解により消失する割合(R_D 、緑色)。全調査日の平均濃度を用いて計算した。下水処理場C・Dには最初沈殿池が無いため R_{PS} はゼロである。下水処理場Cにおける R_{SS} は113%である。

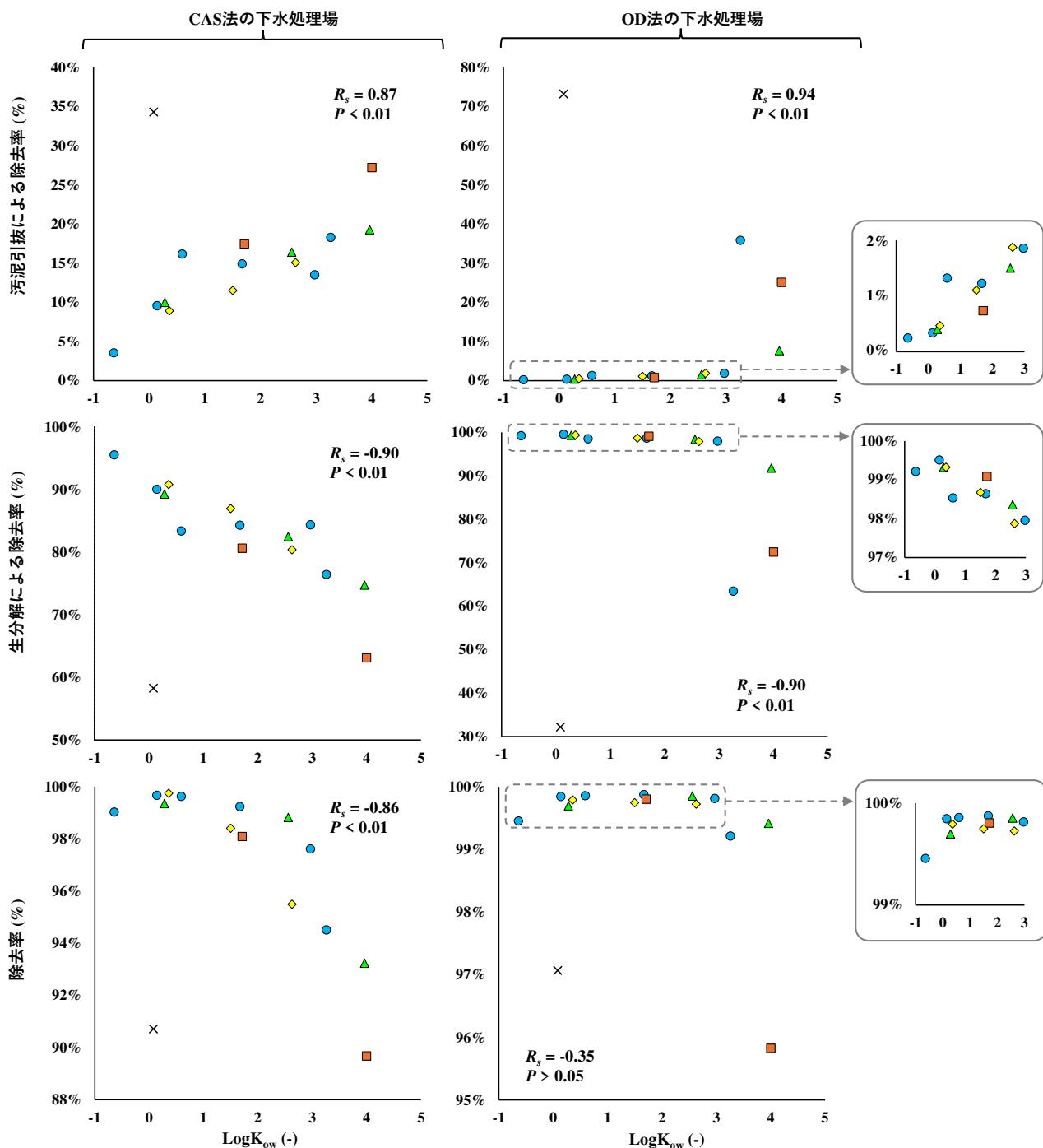


図15 CAS法(左列)とOD法(右列)の下水処理場における陽イオン界面活性剤の汚泥引抜による除去率($R_{PS} + R_{SS}$) / 生分解による除去率(R_D) / 全体除去率(R)とオクタノール/水分配係数(LogK_{ow})との関係性: BAC類(○)、BAC様物質(□)、DDAC類(△)、ATAC類(◇)、CHX(×)。Y軸の値はCAS法/OD法の下水処理場における平均値である。 R_s 及びP値は陽イオン界面活性剤14物質に対するスピアマンの順位相関係数である(CHXは構造が大きく異なるため、相間に含めていない)。

【内容3】都市河川における動態解明

浅野川の調査区間における濃度は、全物質について上流端<下流端<下水処理水であり、下水処理水の混入により河川水中濃度が増大した。上流端が低濃度となったのは、金沢市は下水道普及率が高く、調査区間より上流には排水の放流がほとんどないためだと考えられる。対象区間における流達率は、分解・吸着性が低い医薬品のCBZは100%付近で安定した値を示したのに対し、陽イオン界面活性剤は100%を大きく上回る物質・調査日もあり、下水処理水中濃度等の変動により誤差が生じている可能性が示唆された(図16)。対象区間における流達率の平均値は84% (ATAC-C16) ~108% (BAC-C12)であり、対象区間(低水位での流下時間は1.5時間)の流下過程における分解・吸着は無視できると考えられた。生分解試験における半減期が>24時

間であることと整合性のある結果となった。陽イオン界面活性剤の自然減衰を現場観測するためには、より長い流下時間の河川区間が必要だが、支川や水路の横流入が無く、上流側からの負荷が安定している等の条件を満たす他の河川区間を見つけることは出来なかった。汚染度の高い奈良県の竜田川においても河川区間における流達率の現場観測を行ったが、流達率が200~300%を示す調査日もあり、自然減衰は評価できなかった。研究代表者はこれまでに、下水処理場の放流先河川である淀川水系の桂川や西高瀬川において、光分解性の高い医薬品を中心に、河川流下過程における自然減衰を現場観測してきた (Hanamoto et al., 2013) が、陽イオン界面活性剤は排水処理過程における除去率が高いため、下水処理場からの放流負荷量が変動しやすく、また、処理レベルの低い排水の横流入の影響も受けやすいことから、自然減衰の現場観測は容易ではないと考えられた。陽イオン界面活性剤については、室内実験及び流域モデルにより自然減衰の影響を評価するべきであると考えられ、内容7・8においてこれらを実施した。

内容3は、学会（成果5）において発表済みである。

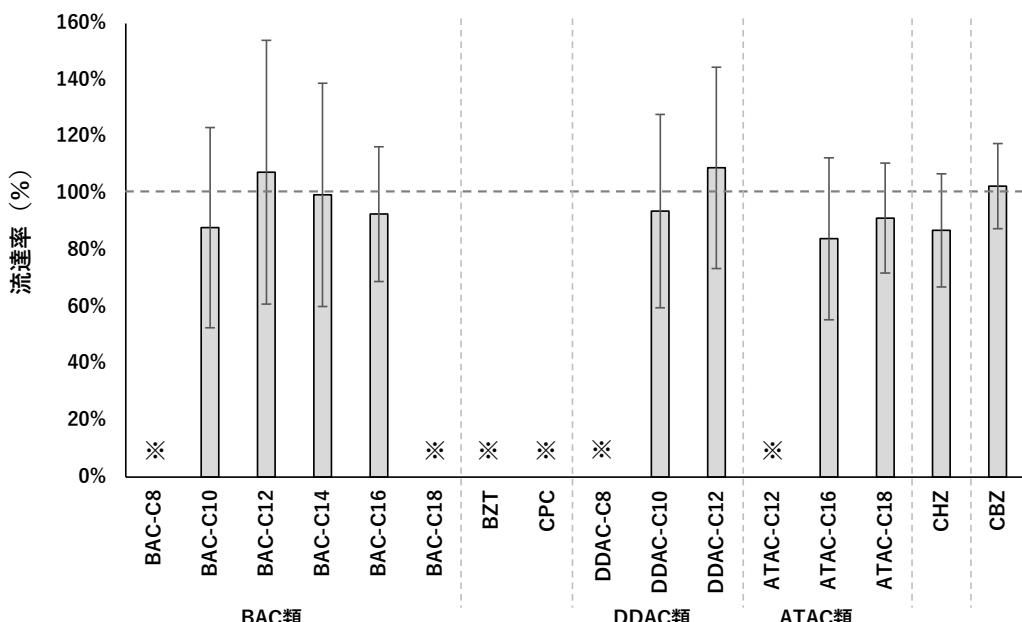


図16 浅野川の河川区間における対象物質の流達率。棒グラフは7回の調査の平均値、エラーバーは標準偏差である。※印の物質は下流端の河川水中濃度が<5ng/Lと低かったため、算出対象外とした。

【内容4】全国の河川における汚染の実態・機構の解明

(1) 河川水中濃度及び河川負荷量

全国河川調査ではBAC-C12、BAC-C14、DDAC-C10、ATAC-C18の河川水中濃度が高く、大和川ではBAC-C12 (155 ng/L)、ATAC-C18 (130 ng/L)、BAC-C14 (110 ng/L) が調査期間の平均濃度が100ng/Lを上回り、DDAC-C10は串良川 (224 ng/L)、大淀川 (125 ng/L)、肝属川 (103 ng/L) において同濃度が100ng/Lを上回った (図17)。全国15河川における陽イオン界面活性剤及び医薬品の河川水中濃度 (調査期間の平均値) は、ほとんどの地点において下水処理水中濃度の平均値 (内容2) を下回ったが、BAC-C12とBAC-C14は大和川において、DDAC-C10は串良川において、医薬品のCRTとSPDは鶴見川において、河川水中濃度が下水処理水中濃度を上回った。多くの物質は、河川水中濃度の上位3河川は大和川、桂川、鶴見川であったが、DDAC-C10は串良川、肝属川、大淀川が上位3河川となった。串良川、肝属川、大淀川は畜産業が盛んであること (図5)、国内の畜産業では陽イオン界面活性剤は主にDDAC-C10が使用されていることから、DDAC-C10が異なる傾向を示した要因には畜産業における使用が挙げられる。陽イオン界面活性剤の河川負荷量 (=河川水中濃度×河川流量) は、調査日間において大きな変動を示すケース多かったが、最大値を示した季節に一貫性は無かった (図18)。河川負荷量の変動要因には、使用量、排水処理過程における除去率、自然減衰等が考えられるが、下水道への主な流入源である家庭における使用量の季節変動は比較的小さいと考えられた。CAS法の下水処理場では冬季に除去率が低下しており、水温低下に伴う除去率の低下は河川負荷量の変動の一因であると考えられるが、季節性の無い変動とは関連付けられなかった。河川負荷量の季節変動に一貫性が見られなかった要因には、水温以外の要因 (微生物濃度、基質濃度、流下時間等) による河川水中の生分解の変動、河川における底質への沈降・移行量の変動、浄化槽等の一時的な不具合による除去率の低下、下水道を経由しない用途 (例えばDDAC-C10は畜産用途) における使用量の変動などが考えられるが、変動要因を特定することは出来なかった。なお、一部の調査日では明け方に降雨が確認されたが、明け方の降雨と河川負荷量の変動との関連性は確認されなかった。

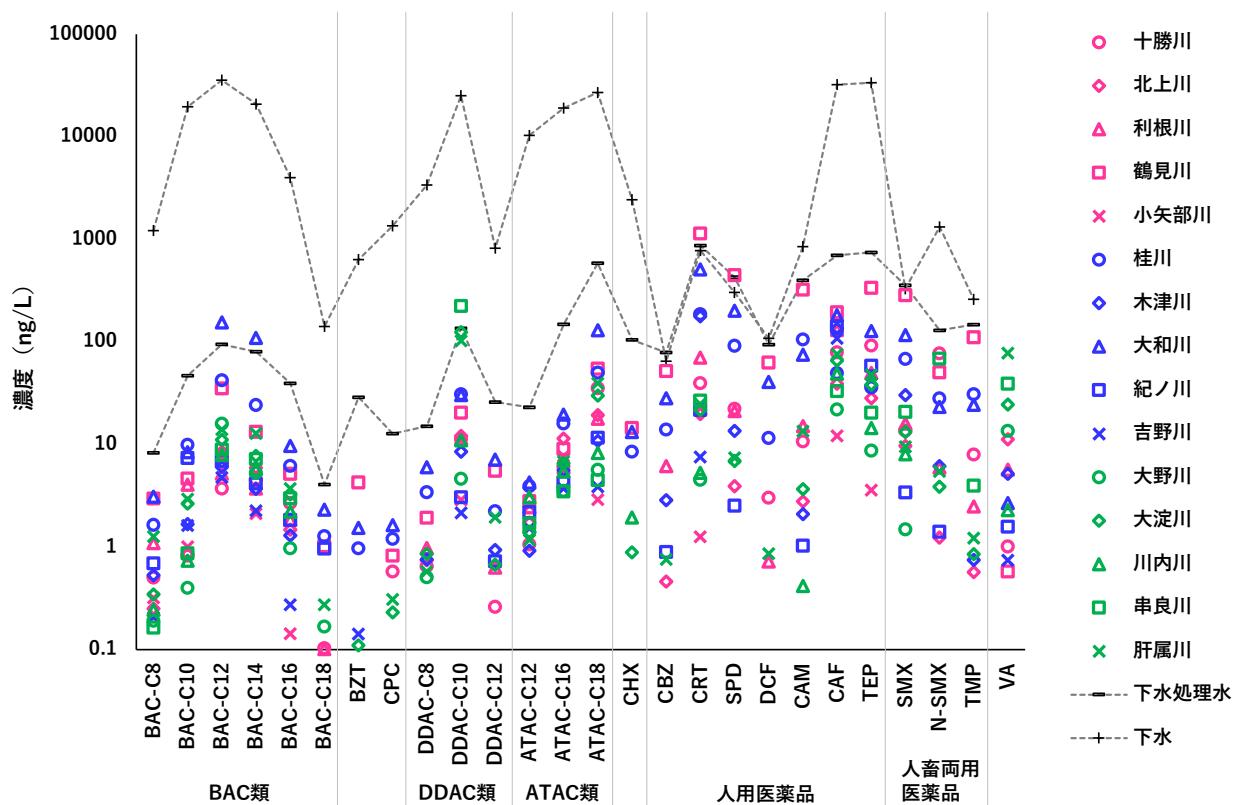


図17 全国15河川における対象物質の河川水中濃度と、下水・下水処理水中濃度との比較。河川水中濃度は10回の調査日の平均値、下水・下水処理水中濃度は石川県の4か所の下水処理場の平均値（内容2）である。VAは家畜用医薬品5物質（表3参照）の合計濃度であり、下水・下水処理水では未検出である。

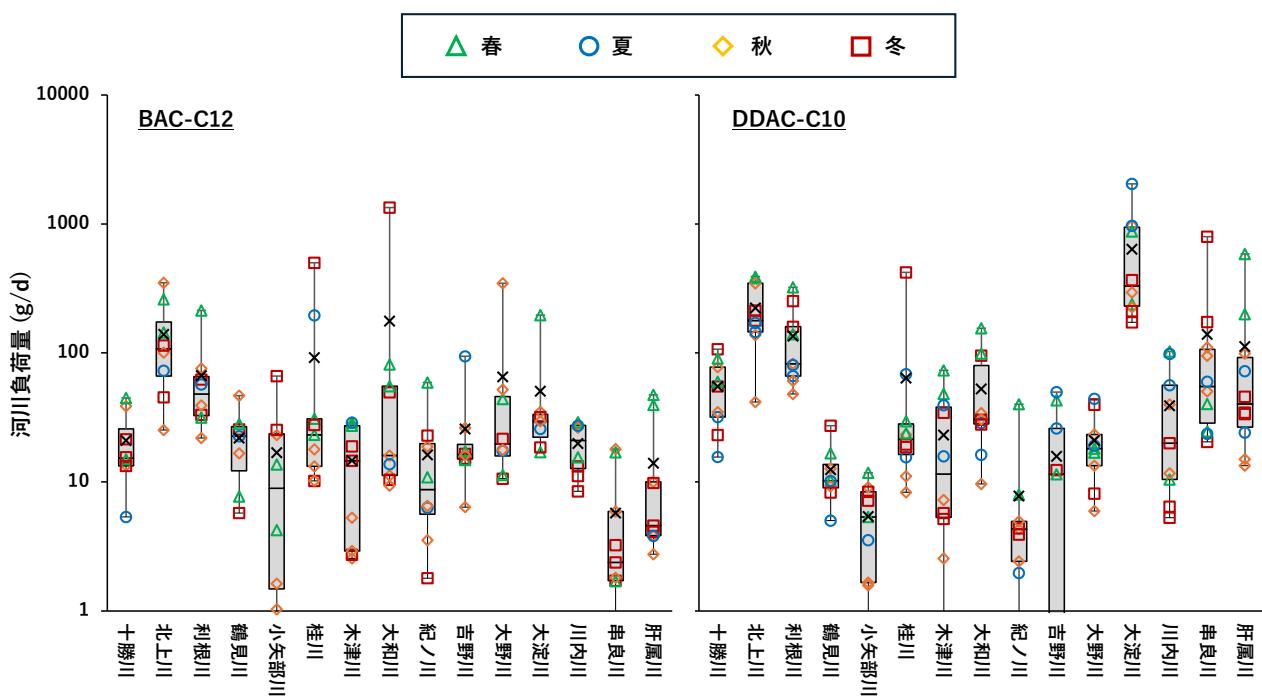


図18 全国15河川におけるBAC-C12及びDDAC-C10の河川負荷量の季節変動。箱ひげ図は最小値、25%値、50%値、75%値、最大値を示しており、×印は平均値、他のデータ点は各調査日の値である（n=10）。河川負荷量＝河川水中濃度×河川流量である。

(2) 人口当たり負荷量に基づく排出源推定

河川水における人口当たり負荷量（＝河川負荷量÷集水域人口）と、下水/下水処理水における人口当たり負荷量（＝下水/下水処理水における負荷量÷処理人口）とを比較したところ、陽イオン界面活性剤の多くは下水>河川水>下水処理水の傾向を示した（図19）。河川では自然減衰を受けているにも関わらず、多くの

河川水の人口当たり負荷量が、下水処理水のそれを上回った要因としては、処理レベルの低い排水や、下水道に流入しない用途（畜産場での使用等）の影響が示唆された。河川水における検出率が>50%であった陽イオン界面活性剤9物質について、河川負荷量が集水域の住民人口や生活雑排水未処理人口と有意な相関を示した物質はほとんどなかったが、6物質（BAC-C8、C10、C12、C14、ATAC-C12、C16）は、人口当たり河川負荷量が集水域の生活雑排水未処理人口の割合（=生活雑排水未処理人口÷住民人口）と有意な正の相関（スピアマンの順位相関係数 $R_s > 0.6$, $P < 0.05$ ）を示した（図20A、表9）。この結果は、下水処理場・合併浄化槽等の放流水よりも、単独浄化槽・汲み取り式家庭から未処理で放流される生活雑排水の方が人口当たり負荷量は大きく、濃度予測では両者を別個に考慮する必要があることを示している。一方で、DDAC-C10は、河川負荷量が集水域の養豚数と正の相関（ $R_s = 0.64$, $P < 0.05$ ）を示し、人口当たり河川負荷量が集水域の人口当たり養豚数（=養豚数÷住民人口）と強い正の相関（ $R_s = 0.88$, $P < 0.01$ ）を示したことから、畜産業の影響を受けていることが示唆された（図20B）。他の多くの物質についても、人口当たり河川負荷量が集水域の人口当たり養豚数と有意な正の相関を示したが、DDAC-C10以外は畜産業における使用量は少ないと考えられること、畜産地域においても汚染度は高くないことから、畜産由来では無いと考えられる。対象集水域の生活雑排水未処理人口割合と人口当たり養豚数とに有意な正の相関が確認されたことから、DDAC-C10以外の物質は、このために人口当たり養豚数とも正の相関を示したと考えられる。このように、対象とした陽イオン界面活性剤の多くは、濃度予測において、集水域人口に加えて生活雑排水未処理人口を考慮する必要があること、DDAC-C10に関しては、集水域の養豚数も考慮する必要があることが示された。

医薬品の人口当たり負荷量は、分解・吸着性の低いCRTやSPD等は下水=河川水=下水処理水、CAFとTEPは下水>河川水>下水処理水の傾向を示した。CAFの河川負荷量は、集水域の生活雑排水未処理人口と強い正の相関（ $R_s = 0.86$, $P < 0.01$ ）を示し、TEPも有意な正の相関（ $P < 0.05$ ）を示した。CAFとTEPは下水処理場における除去率が共に98%と高く（石川県の4か所の下水処理場における平均値：内容2）、生活雑排水にも多く含まれるため、生活雑排水の未処理放流の影響を強く受けたと考えられる。CAFは未処理の家庭排水のトレーサーになることも報告されており（Daneshvar et al., 2012）、これとも調和する結果となった。家畜用医薬品の河川負荷量（5物質の合計値）は、集水域の養豚数と強い正の相関（ $R_s = 0.85$, $P < 0.01$ ）を示し、研究代表者の先行研究（Hanamoto et al., 2023a）と調和した。

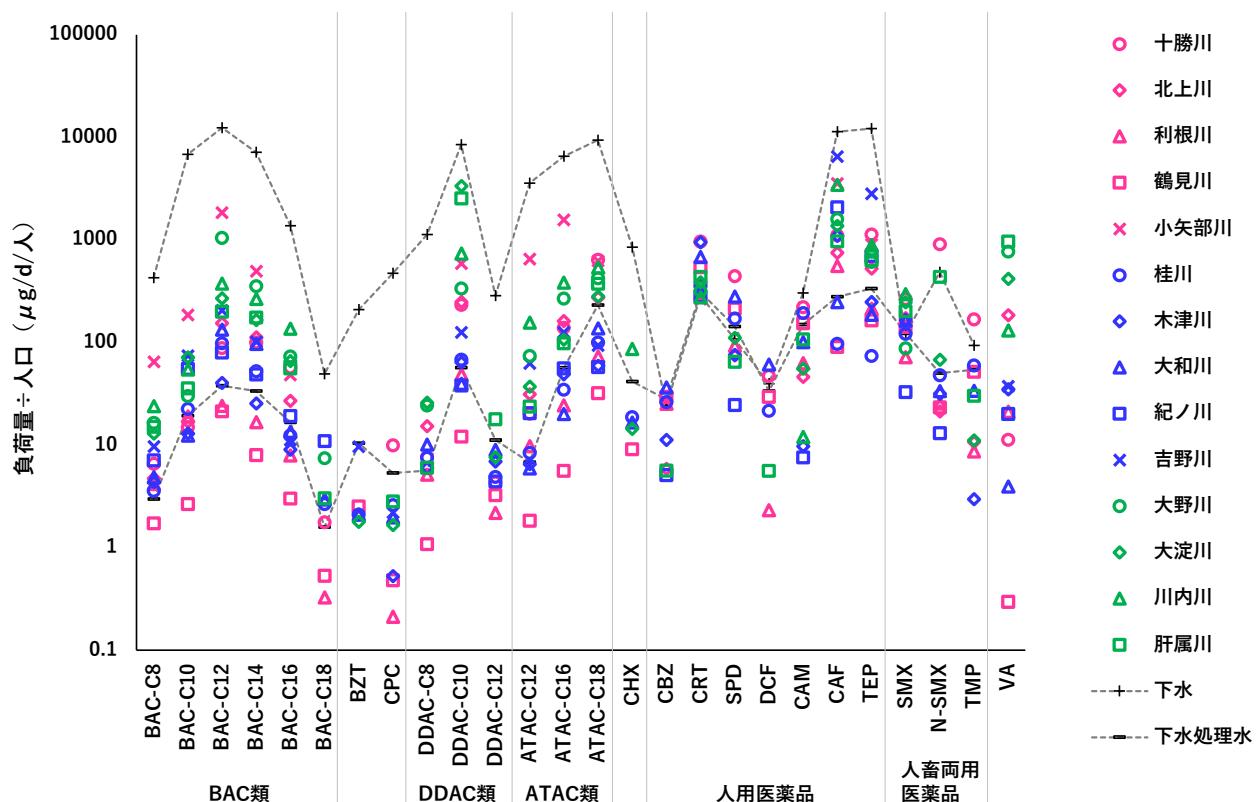


図19 全国14河川の河川水及び、下水・下水処理水における対象物質の人口当たり負荷量の比較。河川水の人口当たり負荷量は河川負荷量÷集水域人口、下水/下水処理水の人口当たり負荷量は下水/下水処理水の負荷量÷処理人口である。河川負荷量には全調査日の平均値、下水・下水処理水の負荷量には石川県の4か所の下水処理場の平均値を用いた（内容2）。肝属川と串良川は集水域人口を分離出来なかったため、両河川の合算負荷量を合算集水域人口で除しており、肝属川として示している。VAは家畜用医薬品5物質の合計負荷量に基づいており、下水・下水処理水では未検出である。

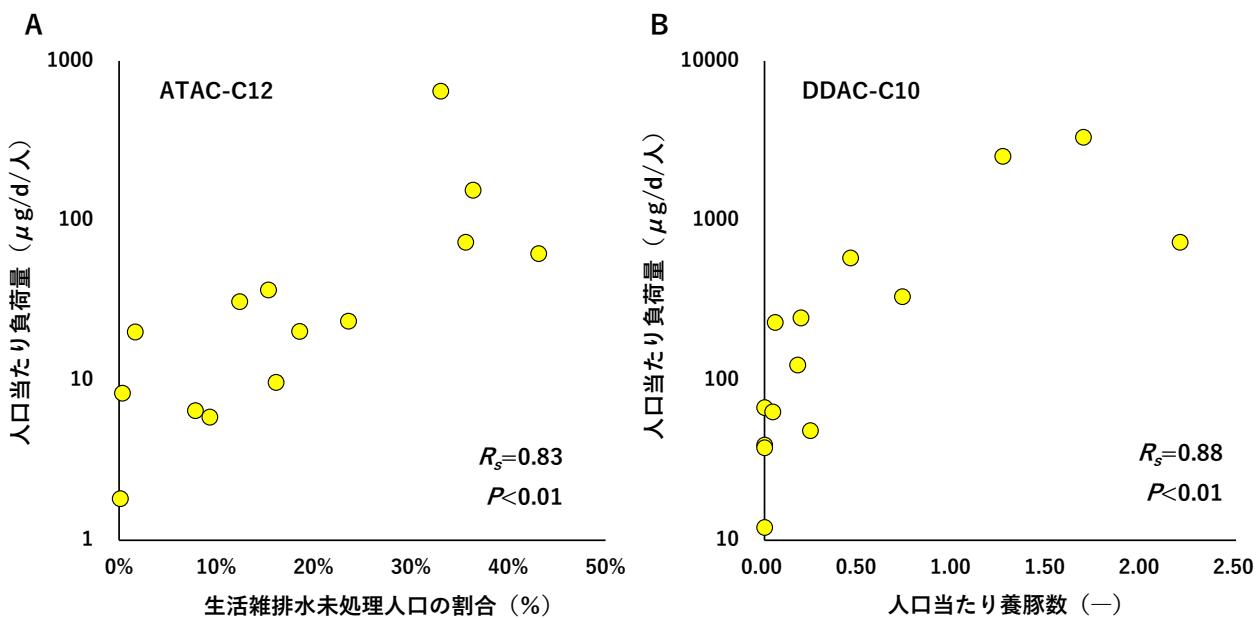


図20 全国14河川における [A] ATAC-C12の人口当たり負荷量 vs 生活雑排水未処理人口割合及び、[B] DDAC-C10の人口当たり負荷量 vs 人口当たり養豚数。人口当たり負荷量は全調査日の平均値である。

表9 全国14河川における陽イオン界面活性剤の河川負荷量/人口当たり河川負荷量と集水域情報とのスピアマンの順位相関係数。河川水における検出率が>50%であった9物質のみを示している。

	河川負荷量 vs			人口当たり河川負荷量 vs	
	人口	未処理人口 ²	養豚数	未処理人口% ²	養豚数 ÷ 人口
BAC-C8	0.89	0.46	0.16	0.81	0.74
BAC-C10	0.70	0.70	0.18	0.77	0.51
BAC-C12	0.52	0.38	0.19	0.71	0.71
BAC-C14	0.49	0.51	0.32	0.66	0.76
BAC-C16	0.52	0.50	0.44	0.45	0.70
DDAC-C10	0.27	0.35	0.64	0.49	0.88
ATAC-C12	0.21	0.45	0.40	0.83	0.75
ATAC-C16	0.43	0.40	0.37	0.64	0.65
ATAC-C18	0.67	0.36	0.33	0.34	0.66

1) オレンジ色は $P<0.01$ 、黄色は $0.01 < P < 0.05$ である。

2) 未処理人口は生活雑排水未処理人口、未処理人口%は生活雑排水未処理人口の割合である。

(3) 底質中濃度とその予測可能性

河川水中濃度と同様、底質中濃度もBAC-C12、BAC-C14、DDAC-C10、ATAC-C18が高く、調査期間の平均濃度が100ng/Lを上回ったのは、DDAC-C10が大淀川(522 ng/g-dry)、肝属川(154 ng/g-dry)、鶴見川(129 ng/g-dry)、桂川(114 ng/g-dry)、十勝川(101 ng/g-dry)の計5河川、BAC-C12が桂川(130 ng/g-dry)と鶴見川(108 ng/g-dry)、ATAC-C18が十勝川(116 ng/g-dry)であった(図21)。河川水と同様、鶴見川と桂川は底質中濃度の上位2河川に含まれる物質が多かったが、河川水とは異なり、大和川が上位2河川に含まれる物質はほとんど無く、十勝川が上位2河川に含まれる物質もあった。DDAC-C10は河川水同様、大淀川と肝属川が高い濃度を示した。底質を採取した全国8河川において、河川水、底質共に検出率>50%であった10物質に関して、底質中濃度が河川水中濃度と有意な相関を示したのはDDAC-C10とBAC-C8のみであり、底質中濃度が底質の有機炭素含有量と有意な相関を示したのはBAC-C16のみであった(これら3物質はいずれも $0.01 < P < 0.05$)。一方で、底質中濃度÷河川水中濃度は、全10物質が底質の有機炭素含有量と有意な正の相関を示しており($P < 0.01$ が5物質、 $0.01 < P < 0.05$ が5物質)、底質中濃度の予測可能性が示唆された(図22)。関東圏の河川では、BAC類の底質中濃度が有機炭素含有量と正の相関を示すことが報告されたが(Yoshii et al., 2024)、前述の結果より、集水域特性が多様な全国河川を対象にした場合は、河川水中濃度の河川間差異も底質中濃度の形成に大きく影響することが示唆された。

内容4(1)(2)(3)は学会(成果14・15)において発表済みである。

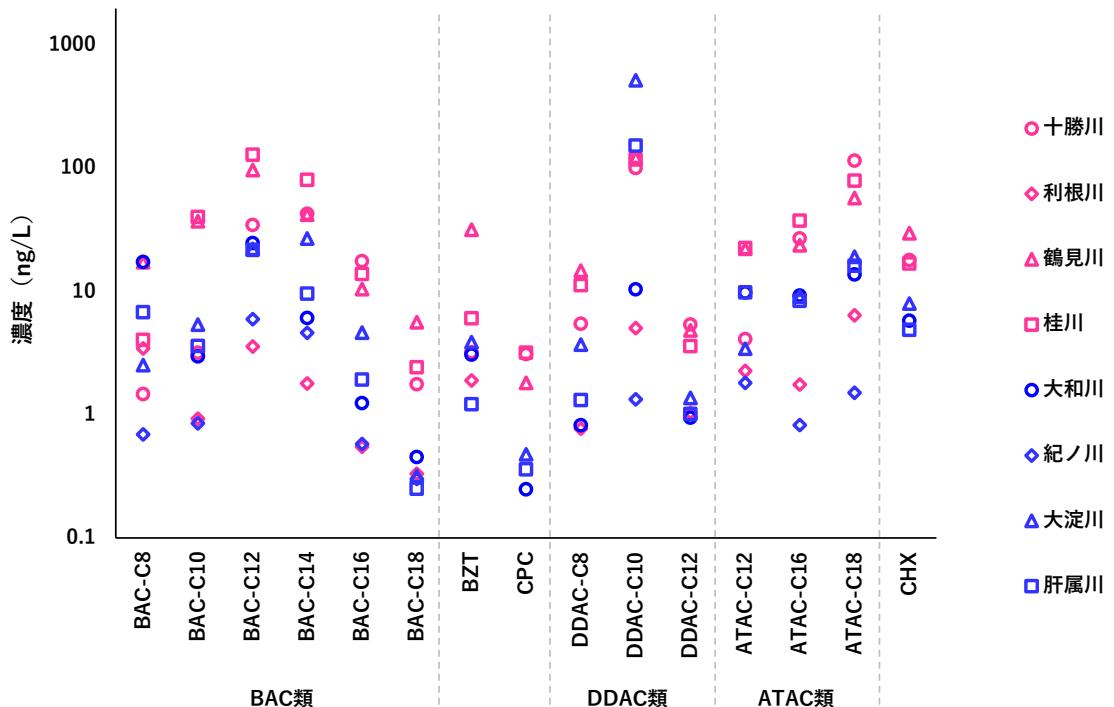


図21 全国8河川における陽イオン界面活性剤の底質中濃度（6回の調査日の平均値）

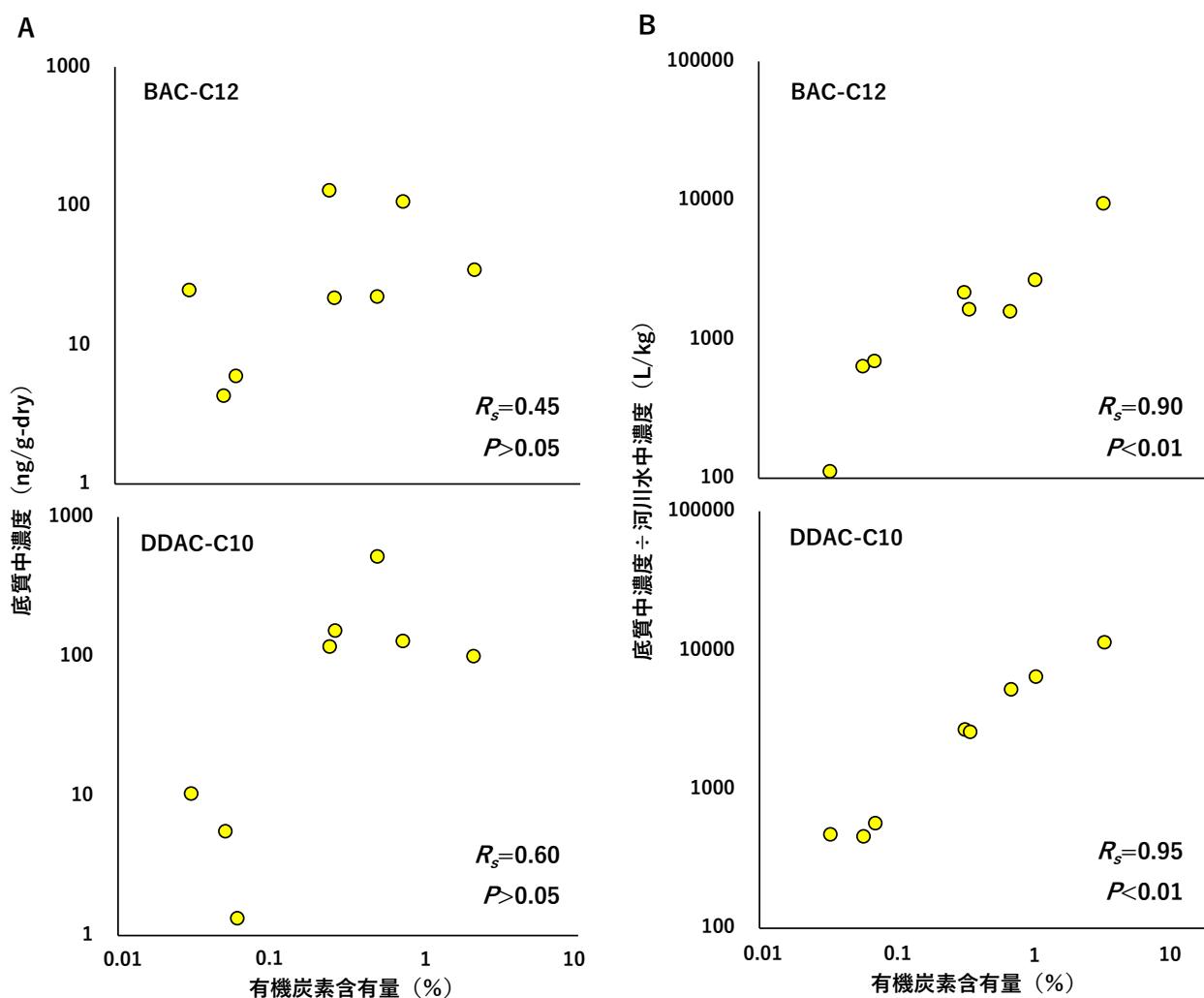


図22 全国8河川におけるBAC-C12及びDDAC-C10の[A] 底質中濃度 vs 底質の有機炭素含有量及び、[B] 底質中濃度÷河川水中濃度 vs 底質の有機炭素含有量。濃度には全調査日の平均値を用いた。

【内容5】下水道整備途上地域における水圏汚染の実態・機構の解明

竜田川・葛下川流域では、多くの物質・地点において河川水中濃度が 100ng/L を上回った。BAC-C10、C12、C14、DDAC-C10、ATAC-C12は地点T7において、ATAC-C18は地点K2において、調査期間の平均濃度が $1\mu\text{g/L}$ を上回り、地点K5ではATAC-C16、C18の調査期間の平均濃度が $10\mu\text{g/L}$ を上回った。CAFとTEP以外の医薬品は概ね河川水中濃度<下水処理水中濃度であったが、陽イオン界面活性剤及びCAF・TEPは多くの地点で河川水中濃度>下水処理水中濃度となり、ATAC-C16、C18、DDAC-C8、C12では、河川水中濃度=下水中濃度の地点も存在した（図23）。下水処理場における除去率が高い物質ほど、河川水中濃度が下水処理水中濃度を大きく上回る傾向にあった（図24A）。下水処理場における除去率が高い物質ほど、処理レベルの低い排水や未処理排水の影響を強く受けたことから、河川水中濃度>下水中濃度の主な要因はこれらの排水であると考えられた。また、対象物質の河川水中濃度は下水処理水中濃度とは有意な相関は無かったが（ $R_s=0.30$, $P>0.05$ ）、下水中濃度とは強い正の相関を示しており（ $R_s=0.83$, $P<0.01$ ）（図24B）、処理レベルの低い排水や未処理排水の影響を強く受けているという前述の結果と調和した。これらの結果は、全国14河川における人口当たり河川負荷量と生活雑排水未処理人口割合との相関とも調和する。

次に、個別の物質に対して排出源を推定するため、竜田川・葛下川流域の河川水中濃度（14地点）を用いて主成分分析を行った（図25）。陽イオン界面活性剤8物質及び医薬品3物質がPC1>0.8であった。これらのほとんどは下水処理場での除去率が>2.5 logと高いこと、この中に含まれるCAFは未処理の家庭排水トレーサーであることから（Daneshvar et al., 2012）、未処理もしくは処理レベルの低い家庭排水が排出源として示唆され、前述の結果（図24）と調和した。陽イオン界面活性剤3物質、CHX、医薬品3物質はPC2>0.5であった。この中に家庭排水の総量の指標であるCRTが含まれることから（Nakada et al., 2008）、これら物質の汚染は家庭排水の総量に関連付けられた。これら7物質のほとんどは下水処理場での除去率が<2 logであり、PC1>0.8の物質と比べて処理レベルの低い排水の影響を受けにくいため、図24Aとも調和した。残りの陽イオン界面活性剤3物質はPC3>0.8であった。対象流域には工場、畜産場はほとんど無いが第3次産業による水消費量が多いこと、また、これら3物質の用途（Arnold et al., 2023）により、商業施設の排水（下水道未整備区域に位置する施設から河川・側溝等に放流されるもの）の影響を受けていることが示唆された。

内容5は、査読付論文（成果3）及び学会（成果8・13）において発表済みである。

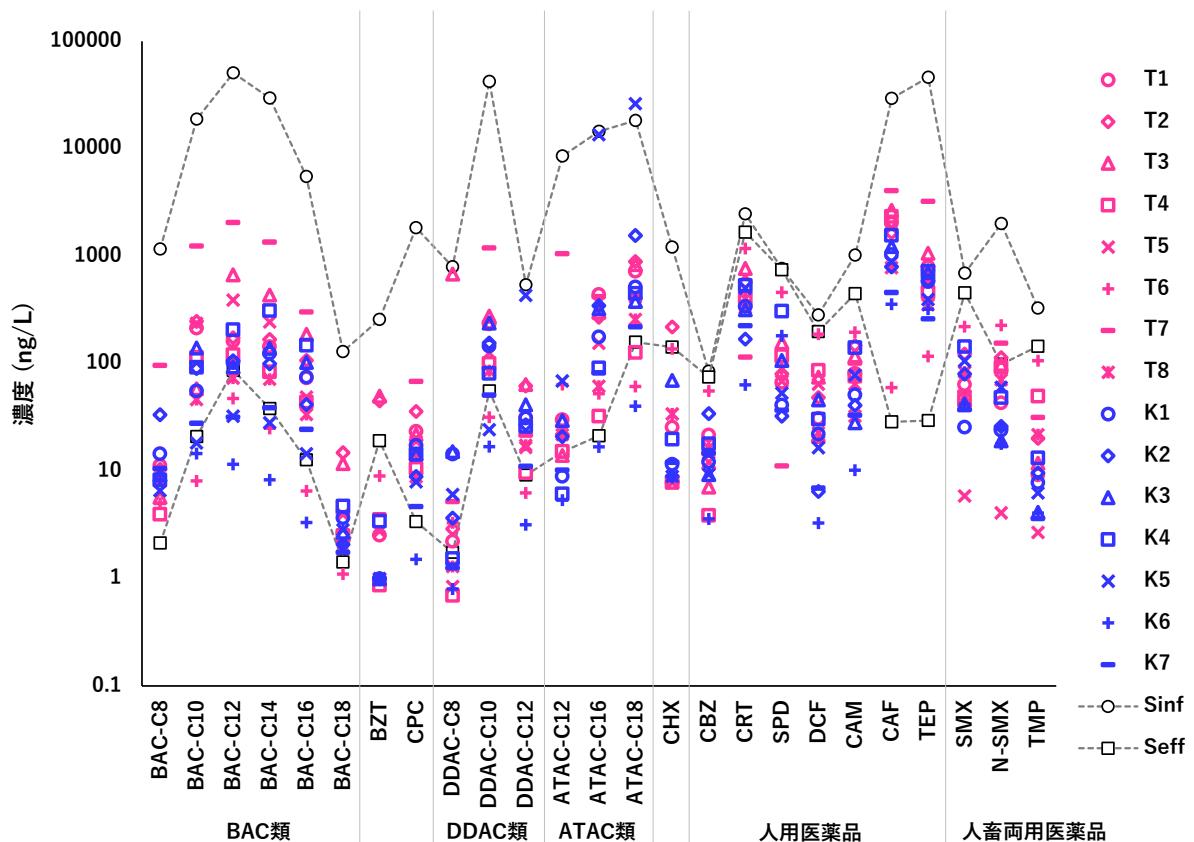


図23 竜田川・葛下川流域における対象物質の河川水中濃度（T1-5, T7-8, K1-7）と、下水中濃度（ S_{inf} ）及び下水処理水中濃度（T6, S_{eff} ）との比較（全て4回の調査日の平均値である）。T1-8は竜田川流域、K1-7は葛下川流域、 S_{inf} ・ S_{eff} は流域外の近傍の下水処理場に位置する。家畜用医薬品は検出されなかったため示していない。竜田川・葛下川流域は大和川の上流域に位置している。

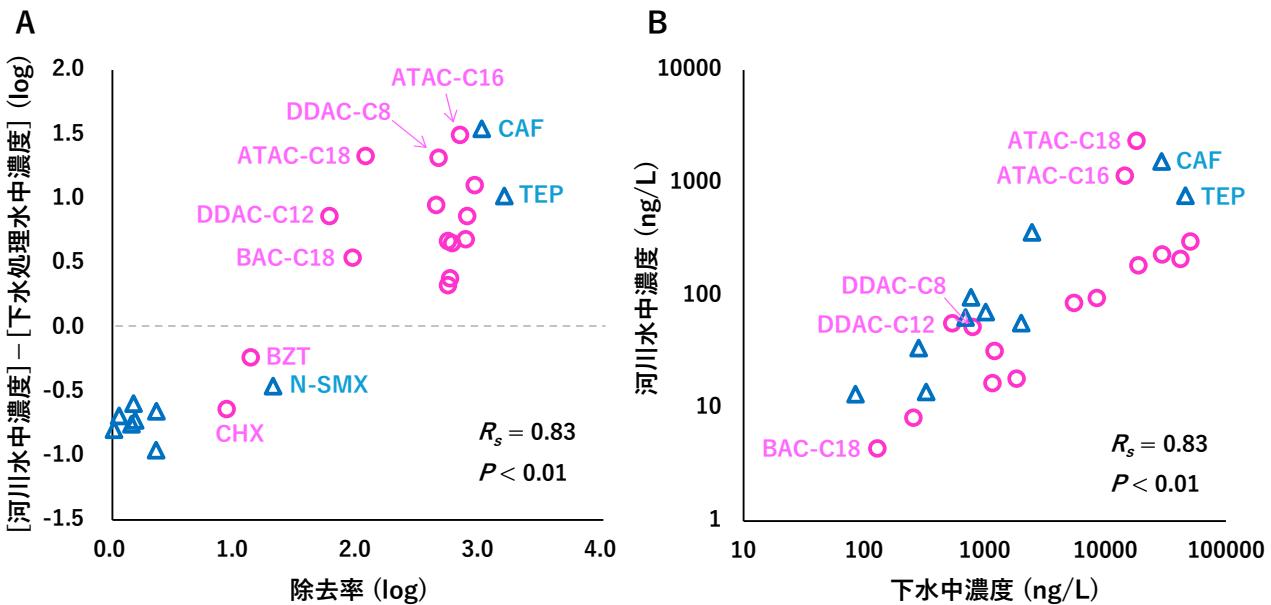


図24 竜田川・葛下川流域における対象物質の [A] 河川水中濃度と下水処理水中濃度の差異 vs 下水処理場における除去率及び、[B] 河川水中濃度 vs 下水中濃度。該当する全地点・全調査日の平均濃度を用いている。河川水中濃度と下水処理水中濃度の差異は、濃度の常用対数値同士の差分である。○は陽イオン界面活性剤/CHX、△は人用/人畜両用の医薬品である。

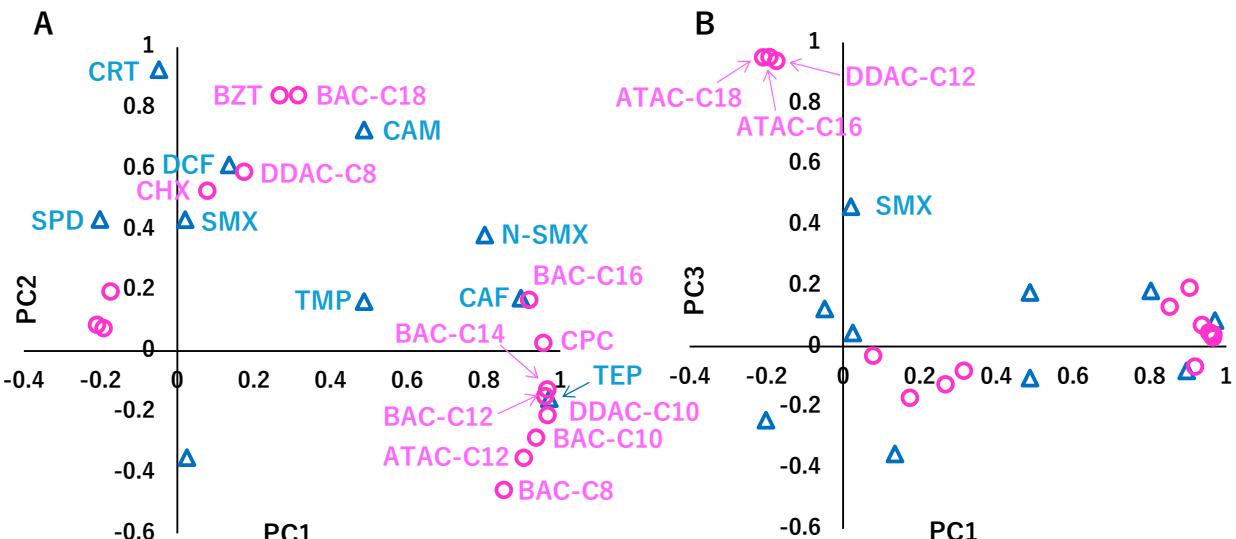


図25 竜田川・葛下川流域の河川水中濃度（14地点）に対する主成分分析の結果：[A] PC1 (40.9%) vs PC2 (20.4%)、[B] PC1 vs PC3 (13.2%)。全調査日の平均濃度を用いている。○は陽イオン界面活性剤/CHX、△は人用/人畜両用の医薬品である。

【内容6】畜産地域における水圈汚染の実態・機構の解明

肝属川流域では、DDAC-C10以外の陽イオン界面活性剤は、ほとんどの地点において河川水中濃度<下水処理水中濃度であり、調査期間の平均濃度が100ng/Lを上回ったのは地点K2におけるBAC-C12、C14と、地点K4、K5におけるATAC-C18のみであった。肝属川流域は、人口密度は低いが、汚水処理人口普及率も低く、陽イオン界面活性剤の河川水中濃度が全国河川調査（内容4）に比べてやや高い値を示した要因には、小河川の希釈容量の低さに加え、未処理の生活雑排水の影響が挙げられる。一方で、DDAC-C10は多くの地点で河川水中濃度>下水処理水中濃度となり、河川7地点において調査期間の平均濃度が100ng/Lを上回り、地点K2では1μg/Lを上回った（図26）。DDAC-C10の汚染度が突出して高かった要因には、肝属川流域は畜産業が盛んであること、国内の畜産業では陽イオン界面活性剤は主にDDAC-C10が使用されていること（動物医薬品検査所の動物用医薬品等データベースより入手）が挙げられ、全国河川調査とも整合性のある結果となった。肝属川流域におけるDDAC-C10の濃度は人用医薬品の合計濃度とは有意な相関を示さなかったが、家畜用医薬品の合計濃度とは強い正の相関を示した（図27）。研究代表者の先行研究により、肝属川流域における家畜用医薬品の

主な水圈排出源は養豚場の放流水であることが明らかになっており (Hanamoto et al., 2023b)、当該流域におけるDDAC-C10の主要な排出源も養豚排水であると考えられた。畜産業では、家畜疾病の予防のため、抗生物質に加えて殺菌消毒剤も多用されており、豚搬出直後の豚舎では、壁や床に殺菌消毒剤が多量に散布されることが多い。豚舎床面に付着した消毒剤は、豚搬入後にその糞尿中に溶出し、糞尿中に排泄される抗生物質と同じ経路で水環境中に流出したと考えられる。消毒剤を散布している養豚場は、散布していない養豚場よりも抗生物質の使用量が数割程度低いというデータもあるが、消毒剤と抗生物質の両方を使用している養豚場も多く (伊藤ら、2019)、このことは両者の相関関係と調和する。陽イオン界面活性剤を主成分とした畜産用消毒剤の国内販売量 (農水省HPより入手) から推定される国内畜産業におけるDDAC-C10の使用量は156tであり、これはDDAC-C10の国内製造輸入数量の18%を占める。ここから推定されるDDAC-C10の使用原単位は豚が人の3.5倍であり、肝属川流域では80%が畜産業に使用されている計算となる。このことは、肝属川流域において養豚排水がDDAC-C10の主要な水圏排出源であるという前述の結果と調和する。養豚場の排水処理におけるDDAC-C10の除去率を90~99%、豚舎床面からの溶出率を100%、当該流域における河川流下過程の自然減衰を0%と仮定してDDAC-C10の河川負荷量を予測したところ、肝属川流域下流端の負荷量の予測値は実測値とオーダーが一致しており、DDACは豚舎散布後に多くの割合が糞尿中に溶出している可能性が示された。季節変動に関しては、いくつかの地点では、調査日間においてDDAC-C10の河川水中濃度が10倍以上変動したが、最下流地点におけるDDAC-C10の河川負荷量の調査日間の変動幅は2.3倍と小さかった。豚舎への消毒剤の散布は肥育サイクルに合わせて主に7週間毎に実施される。常時使用されている訳ではないにも関わらず、DDAC-C10の河川負荷量の変動が比較的小さかった要因には、(i) 対象流域には養豚場が多く、各養豚場が異なる肥育段階の豚舎を有しているため変動が相殺されている、(ii) DDAC-C10は吸着性が高いため豚舎床から糞尿への溶出速度が遅い、(iii) 養豚場の排水処理施設は10日程度の長い水理学的滞留時間を有する場合が多い等が挙げられた。

内容6は査読付論文 (成果1) 及び学会 (成果6・9) において発表済みである。

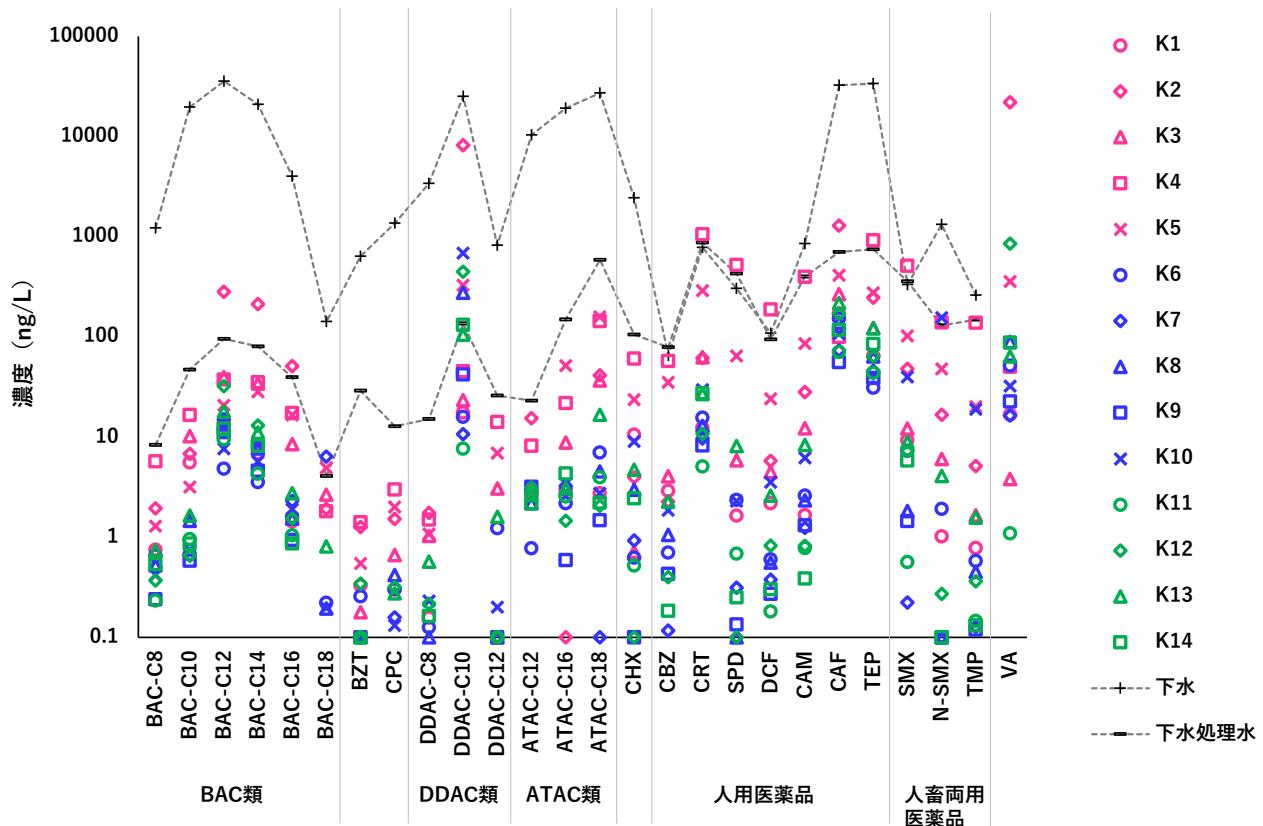


図26 肝属川流域における対象物質の河川水中濃度 (K1-3, K5-14) 及び下水処理水中濃度 (K4) と、石川県の下水・下水処理水中濃度との比較。肝属川流域は4回の調査日の平均値、石川県の下水・下水処理水中濃度は4か所の下水処理場の平均値 (内容2) である。VAは家畜用医薬品5物質の合計濃度であり、石川県の下水・下水処理水では未検出である。

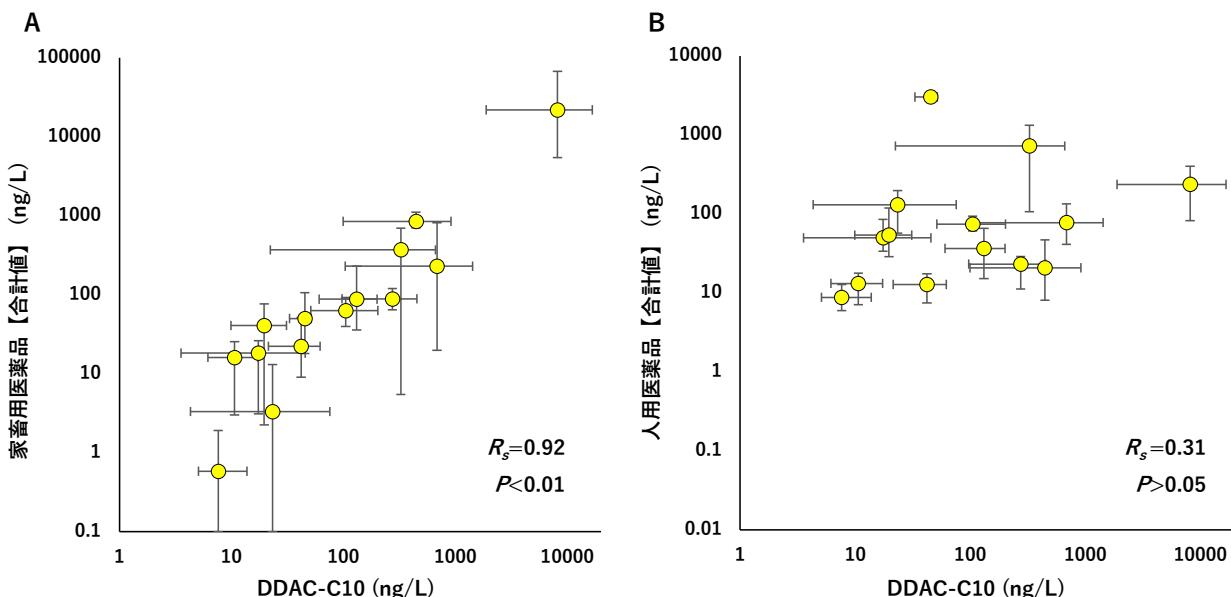


図27 肝属川流域における環境水中濃度：DDAC-C10 vs [A] 家畜用医薬品及び、[B] 人用医薬品。医薬品は該当する物質の合計濃度であり、人畜両用医薬品の濃度は、家畜用医薬品と人用医薬品に分配した（詳細は成果1参照）。データ点は濃度の平均値、エラーバーは濃度範囲である。

【内容7】水環境中における分解・吸着性評価

(1) 河川水中における生分解

浅野川の河川水における生分解速度定数は 0.0006 h^{-1} (DDAC-C12) ~ 0.0136 h^{-1} (ATAC-C12) であり、分解率が<20%であったBAC-C18、DDAC-C10、DDAC-C12を除くと、決定係数 R^2 は 0.78 (BAC-C8) ~ 0.99 (CPC) と高く、濃度の減少は概ね一次反応に従った。全国河川水における生分解速度定数は大野川のATAC-C12が最も高く、 0.029 h^{-1} (半減期 24h) であった（図28）。全国河川水の生分解速度定数は、最大河川÷最小河川が概ね5倍以内であり、河川間においてオーダーは一致していた。全国河川水の生分解速度定数は、人口や生活雑排水未処理人口割合とは有意な相関は示さず、河川間差異には、微生物濃度、基質濃度、懸濁物質濃度など、様々な環境因子が影響していると考えられた。生分解速度定数は炭素鎖が長い物質ほど低い値を示す傾向にあった。全ての河川水において、陽イオン界面活性剤14物質の生分解速度定数は LogK_{OW} と有意な負の相関を示し（図29）、下水処理場における生分解による除去率と同じ傾向を示した。

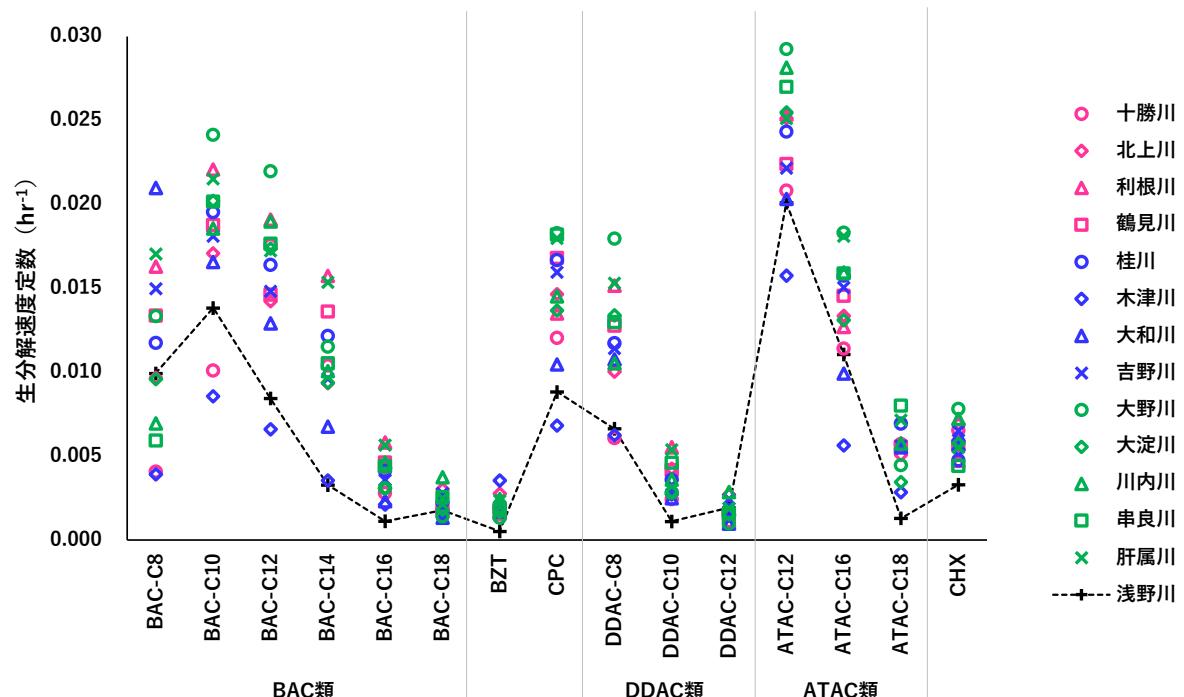
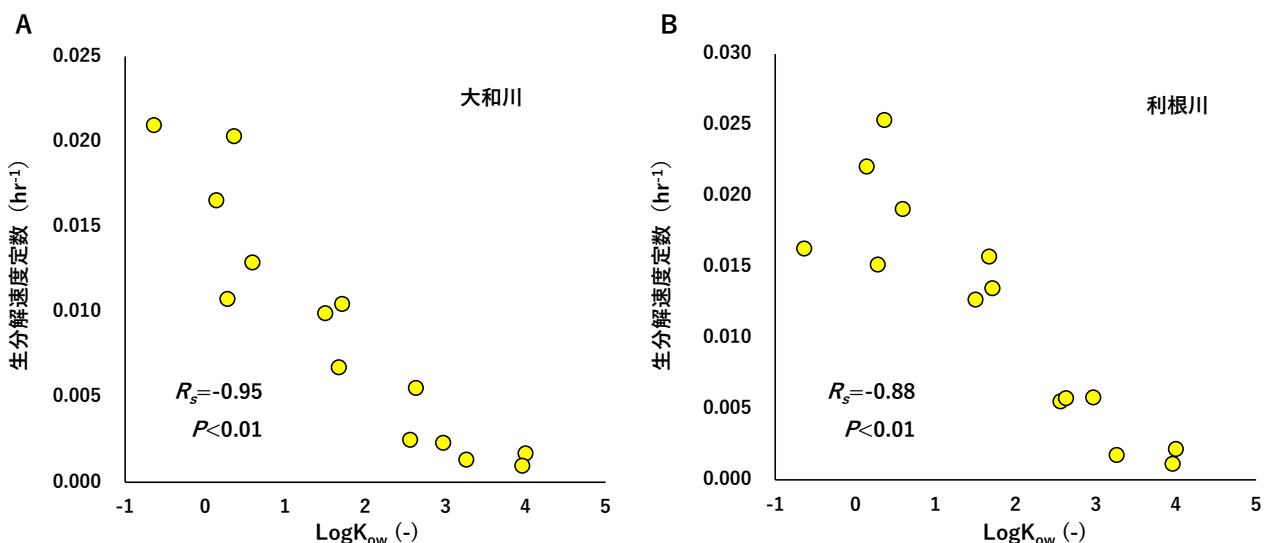


図28 河川水中における陽イオン界面活性剤の生分解速度定数。紀ノ川と小矢部川は欠測となった。

図29 [A]大和川、[B]利根川における陽イオン界面活性剤14物質の生分解速度定数と LogK_{ow} との関係性

(2) 太陽光による光分解

炭素鎖が長いBAC-C18及びDDAC-C12は、太陽光照射実験において、塩化カルシウム溶液中（純水系）で濃度がそれぞれ33%、45%減少したが、それ以外の物質は塩化カルシウム溶液中での濃度変化が<20%であった（図30）。河川水の方が純水系よりも濃度減少幅はやや大きくなる傾向にあり、BAC-C16、ATAC-C18、CHXは河川水では濃度減少が30%程度となった。なお、ポジティブコントロールとして測定した医薬品のDCFは濃度減少が>99%であった。次に、既報（Hanamoto et al., 2023a）に基づき、夏季の快晴日に水深0.5mの河川を流下することを想定し（河川水の光透過性は桂川の報告値を使用）、河川の水面での光反射や水深方向の光減衰を考慮して、太陽光照射実験で得られた分解率から河川における光分解速度定数を推定したところ、対象とした陽イオン界面活性剤は全て半減期が>5日となった。このように、実環境中では、光分解を極めて受けやすい状況下においても半減期は長く、太陽光による光分解は、国内河川における陽イオン界面活性剤の動態にはほとんど寄与していないと考えられた。

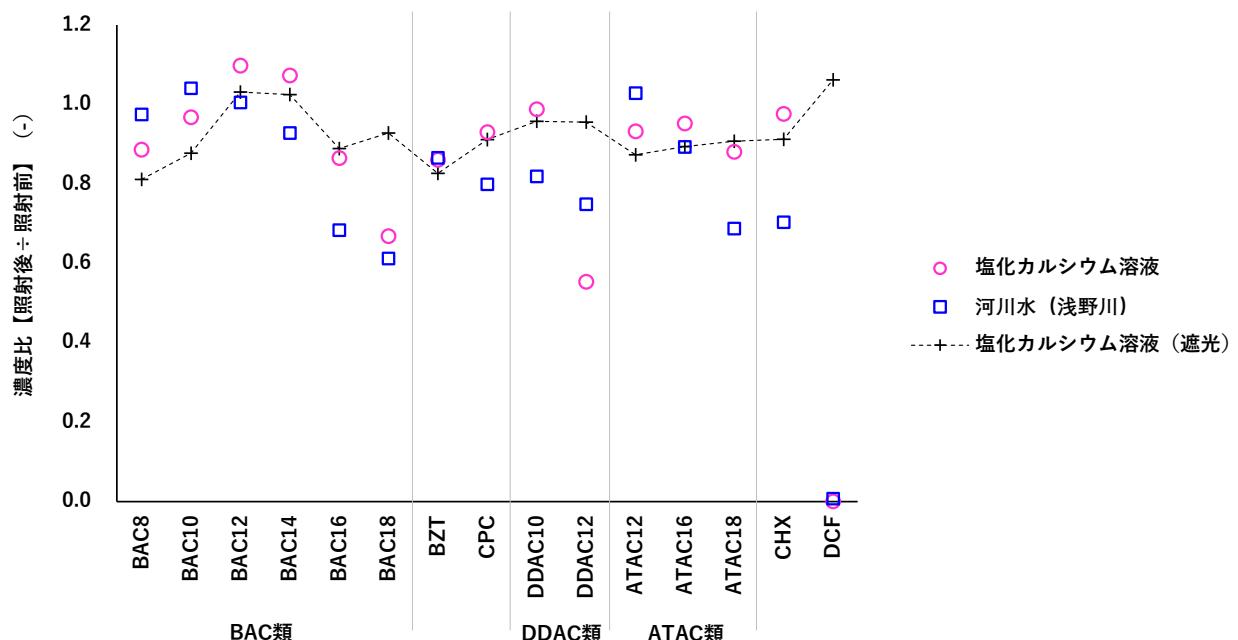


図30 光分解試験における太陽光照射前後の対象物質の濃度比（照射後÷照射前）。DDAC-C8は欠測である。医薬品DCFは光分解性が高いことから（Hanamoto et al., 2013）、ポジティブコントロールとした。

(3) 底質への吸着及びその予測可能性

黒土における線形の吸着等温線への適合性は、決定係数 R^2 が0.86 (ATAC-C18) ~0.99 (BAC-C12) と良好であった。黒土以外の吸着剤については対象物質の添加濃度が1段階のみであるが、このことに起因する誤差

は無視できると考えられた。対象とした全ての吸着剤において、陽イオン界面活性剤14物質の吸着定数は $\text{Log}K_{\text{ow}}$ と有意な正の相関を示し ($R_s=0.79 \sim 0.86$)、下水処理場の汚泥引抜による除去率と類似の傾向であったが、BZTを含めない場合は全ての吸着剤で R_s が >0.94 と大幅に増大し、この点は下水処理場とは異なった(図31)。BZTが相関から外れた要因については、対象とした陽イオン界面活性剤の中ではBZTのみが炭素鎖を有しておらず枝分かれの多い構造であることが挙げられる。汚泥引抜による除去率には、汚泥への吸着だけでなく、汚泥中の生分解も影響しているため、吸着実験と下水処理場調査とでBZTの傾向が異なった要因には、底質と汚泥の違いに加え、生分解の関与の有無が挙げられる。次に、全国8底質間の差異に関しては、全ての陽イオン界面活性剤の吸着定数が有機炭素含有量と正の相関を示した(図32)。一方で、有機炭素吸着定数(=吸着定数÷有機炭素含有量)は、底質が黒土(←吸着サイトが概ね腐植に限定される)を大幅に上回っており、この要因として底質中の粘土鉱物への静電気的吸着が示唆された(図33)。吸着サイトを腐植のみと見なした場合(=黒土の吸着定数と底質の有機炭素含有量のみから予測した場合)は、吸着定数の予測誤差(=予測値-実測値)の全国8底質における平均値(平均誤差)は $-1.48 \log(\text{BAC-C18}) \sim -0.83 \log(\text{CPC})$ であったが、既存モデル(式11-13)により腐植と鉱物の両方を考慮すると、全国8底質の平均誤差が $-0.01 \log(\text{DDAC-C12}) \sim 0.89 \log(\text{BAC-C12})$ となり、 $\pm 1 \log(0.1 \sim 10\text{倍})$ の誤差範囲内で予測可能であった(図34)。このように、鉱物の負電荷サイトへの吸着を考慮することで、底質への吸着定数の予測精度が向上した。図32に関しては、全国8底質は腐植に対する鉱物の吸着容量に大きな差が無かったために(表5参照)、吸着定数が有機炭素含有量と有意な相関を示したと考えられる。

内容7(1)(2)(3)の一部は、学会(成果5)において発表済みである。

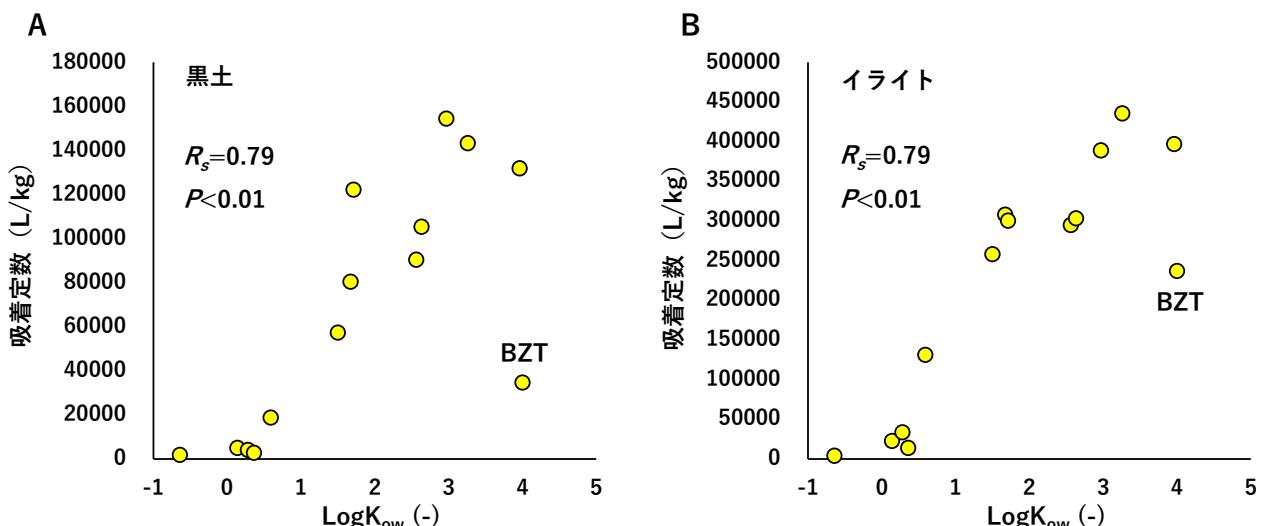


図31 [A]黒土と[B]イライトにおける陽イオン界面活性剤14物質の吸着定数と $\text{Log}K_{\text{ow}}$ との関係性

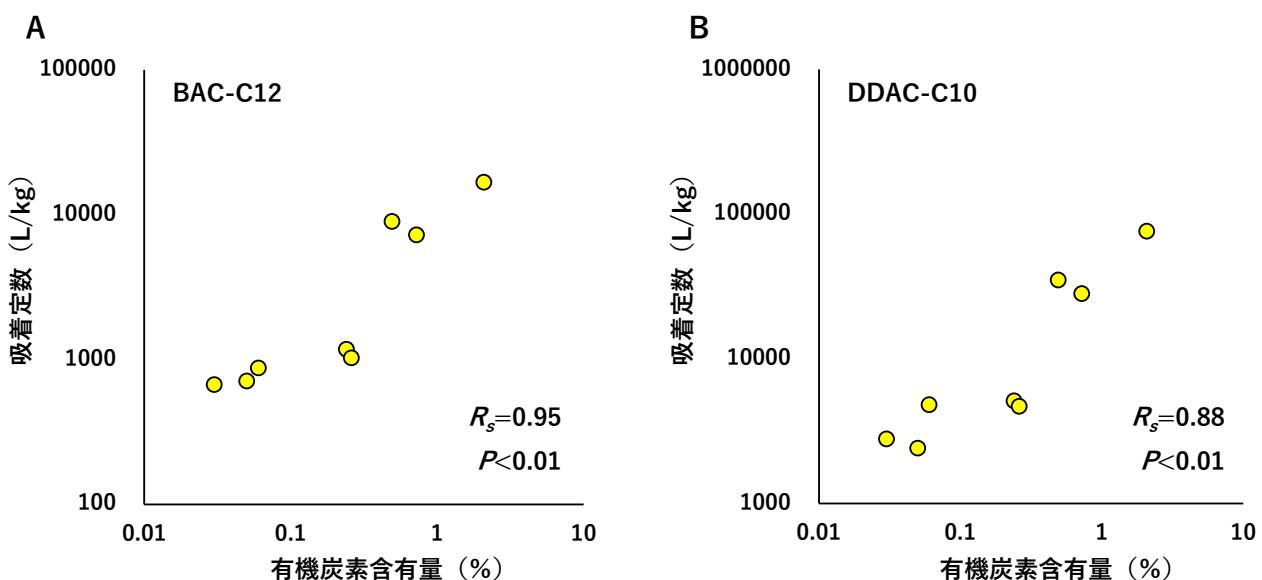


図32 全国8底質における[A]BAC-C12と[B]DDAC-C10の吸着定数と有機炭素含有量との関係性

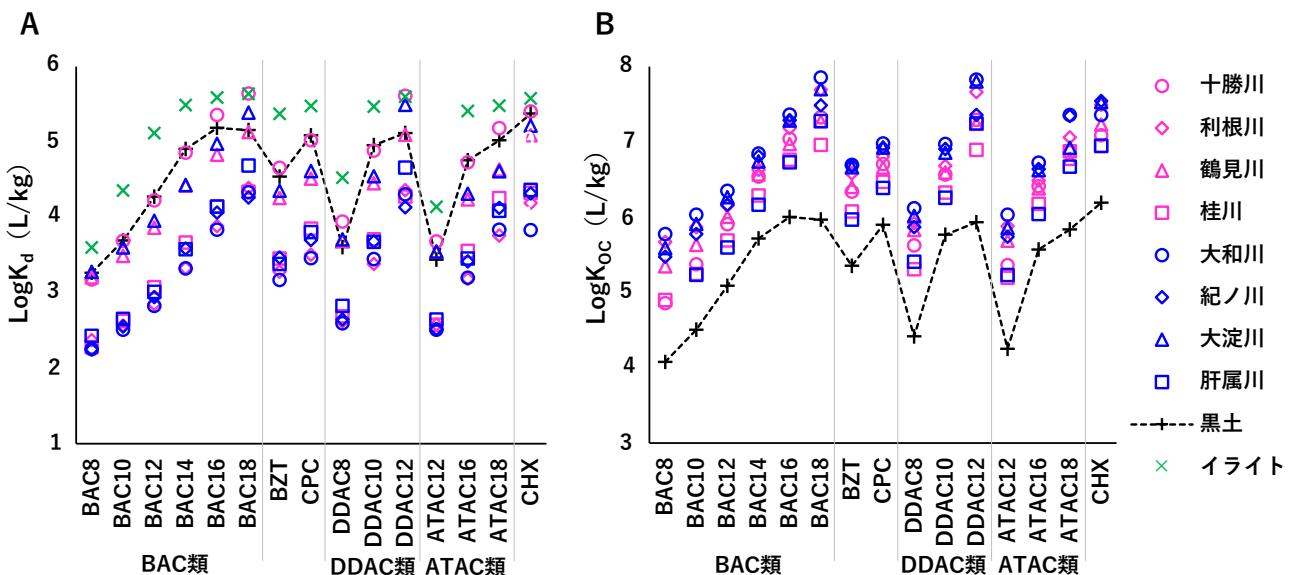


図33 黒土・イライト・全国8底質における陽イオン界面活性剤の[A]吸着定数 (LogK_d) と[B]有機炭素吸着定数 (LogK_{oc})。イライトは有機炭素を含有しないため有機炭素吸着定数は算出していない。

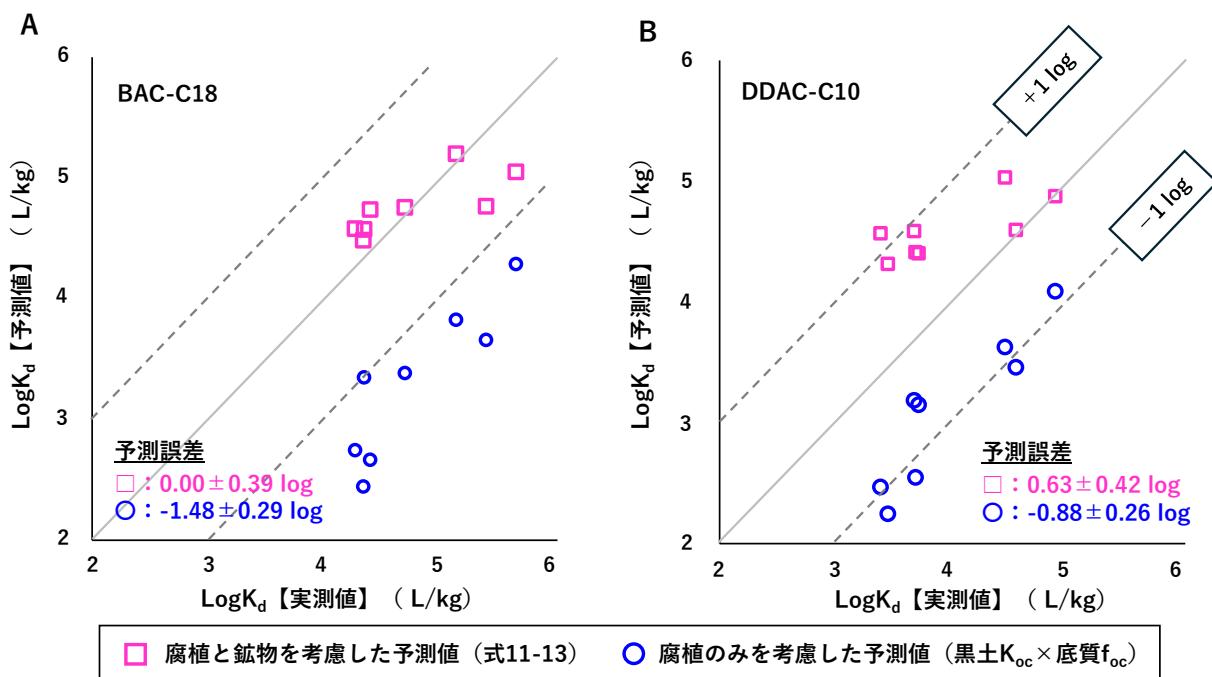


図34 全国8底質における[A]BAC-C18と[B]DDAC-C10の吸着定数 (LogK_d) の実測値と予測値の比較。

【内容8】流域モデルを用いた河川水中濃度の予測可能性評価

陽イオン界面活性剤の河川負荷量は予測値>実測値となるケースが多かったが、予測誤差 (=予測値-実測値) の全国15河川における平均値 (=平均誤差) は、概ね<1 log (<10倍) であり、比較的高い精度で予測可能であった(図35)。対象物質間における予測誤差の差異要因を明らかにするため、全国15河川における平均誤差と、対象物質の生分解性・吸着性との関係性を評価した。全国15河川の平均誤差は、吸着定数とは有意な負の相関を示し、吸着性の低いBAC-C10やATAC-C12等は予測値>実測値であったが、吸着性の高いDDAC-C12やBAC-C18等は予測値≈実測値であった(図36A)。河川負荷量が予測値>実測値となった要因として、河川における底質への沈降・移行の過小評価の可能性も考えていたが、図36Aより吸着は主要な誤差要因では無いことが示唆された。一方で、全国15河川の平均誤差は河川水中の生分解速度定数と有意な正の相関を示した(図36B)。生分解性の高い物質の予測誤差が大きいことから、予測値では河川における生分解が過小評価されている可能性が考えられた。具体的には、モデル入力値に用いた生分解速度定数はバイオフィルムの影響が考慮されていない点、G-CIEMSでは河道に入る前の側溝や小河川での自然減衰が考慮されていない点が誤差要因として考えられた。そこで、生分解速度定数を10倍したものを入力値としてBAC-C12のモデル計

算を行ったところ、全国15河川の平均誤差は $0.29 \log$ 減少して $0.56 \log$ となったが、依然として予測値が実測値を大きく上回り、生分解以外の要因も寄与している可能性が考えられた。

次に、予測誤差の河川間差異について考察を行った。陽イオン界面活性剤8物質（BAC-C8、C10、C12、C14、CPC、DDAC-C8、C12、ATAC-C18）に関して、全国14河川における河川負荷量の予測誤差と生活雑排水未処理人口割合とに有意な正の相関 ($P < 0.05$) が確認され、生活雑排水未処理人口に基づいて推定した水圏排出量（式15の「 $X_{STP}(P_{sgl_i} + P_{ngt_i})$ 」の部分）が過大評価である可能性が示唆された（図37）。 $X_{STP}(P_{sgl_i} + P_{ngt_i})$ では、家庭では対象物質の全量が生活雑排水に含まれる（すなわちトイレ排水には含まれない）ことや、事業所でも家庭の生活雑排水と同じ割合で排水が未処理放流されることを仮定しているため（4.8仮定3）、これらの仮定が水圏排出量の過大評価に繋がった可能性が考えられる。ただし、陽イオン界面活性剤がトイレの洗浄剤に含まれるという情報は見当たらない点、下水処理場及び下水道整備途上地域の現地調査では陽イオン界面活性剤の主な水圏排出源は家庭だと考えられた点には注意が必要である。これらのことから、河川負荷量の予測値の過大評価には、排水の未処理放流に伴う水圏排出量の過大評価と、河川水中生分解の過小評価の両方の寄与が示唆されるというのが現状での結論である。なお、廃棄物への移行量等は予測値には含まれておらず、予測値の過大評価の要因では無い。

DDAC-C10の河川負荷量は畜産業の影響を強く受けていることが示唆されたが、本モデルでは畜産場由来の負荷を考慮していない。畜産業が盛んな大淀川と串良川では、DDAC-C10の河川負荷量の予測値が実測値を $1 \log$ 近く下回っており（図35B参照）、予測値の過小評価の主な要因は畜産場由來の負荷であると考えられた。また、DDAC-C10は、前述の予測誤差 vs 生活雑排水未処理人口割合に有意な相関が確認されなかつたが、この点も畜産業の影響を受けているためであると考えられた。ただし、DDAC-C10の予測誤差は養豚数や人口当たり養豚数とも有意な相関は示しておらず、前述の水圏排出量や河川水中生分解の誤差の影響も受けていると考えられた。十勝川では、BAC-C16、CPC、ATAC-C16、ATAC-C18の予測誤差が $<-0.5 \log$ であり、他の河川を大きく下回ったが、この要因には十勝川流域ではモデル計算で考慮していない工場等の負荷を受けている可能性（すなわち4.8仮定1に伴う誤差）、当該物質の使用原単位が他地域より大きい可能性（4.8仮定2に伴う誤差）、合併浄化槽や農業集落排水処理施設における除去率が下水処理場の除去率よりも低い可能性（4.8仮定4に伴う誤差）が考えられた。十勝川の集水域は生活雑排水未処理人口割合が低く、これらの誤差要因の影響を受けやすいことも前述の結果に影響したと考えられる。このように、大淀川、串良川、十勝川では一部の物質の予測値に最大で $1 \log$ 程度の過小評価が確認された。特に、大淀川や串良川ではDDAC-C10が高濃度で存在することから、過小評価の主要因であると考えられる畜産業の影響を考慮した濃度予測手法の開発が必要であると考えられた。

内容8は、学会（成果11・16）において発表済みである。

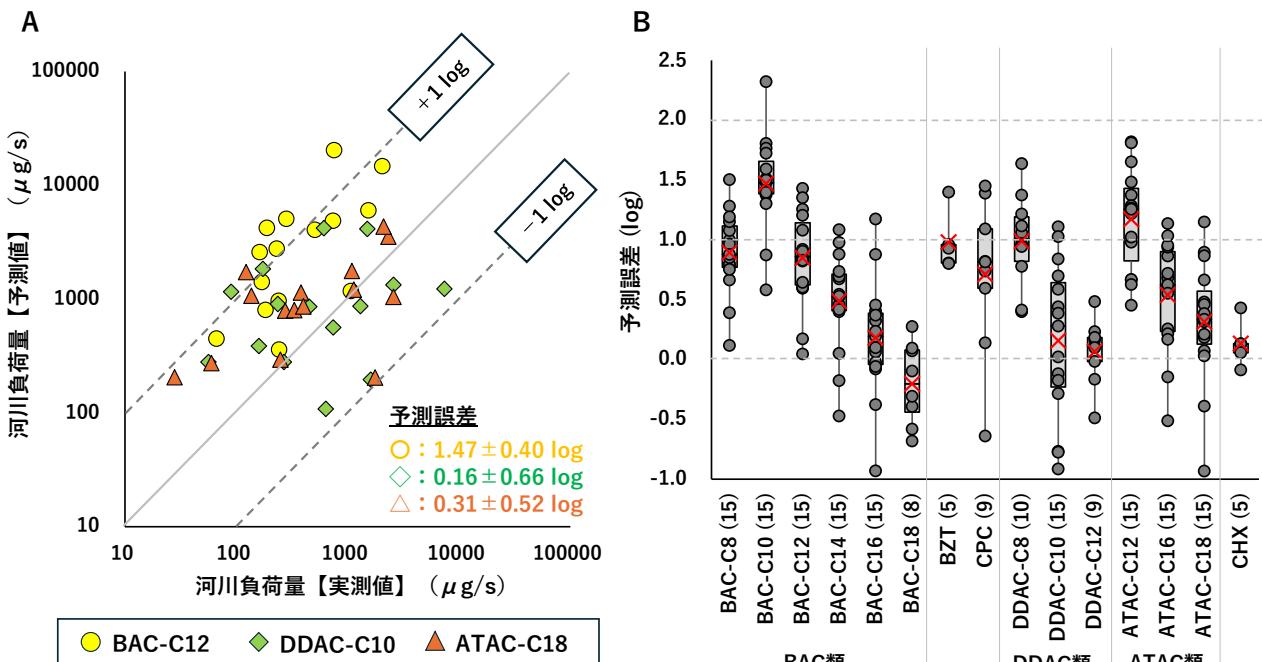


図35 全国15河川における対象物質の河川負荷量の[A] 予測値 vs 実測値及び、[B] 予測誤差 (=予測値 - 実測値)。実測値には全調査日の平均値を用いた。[B]において、箱ひげ図は最小値、25%値、50%値、75%値、最大値を示しており、×印は平均値、○印は各河川の値である。未検出の河川は示しておらず、検出された河川数を物質名の後に括弧書きで示している。

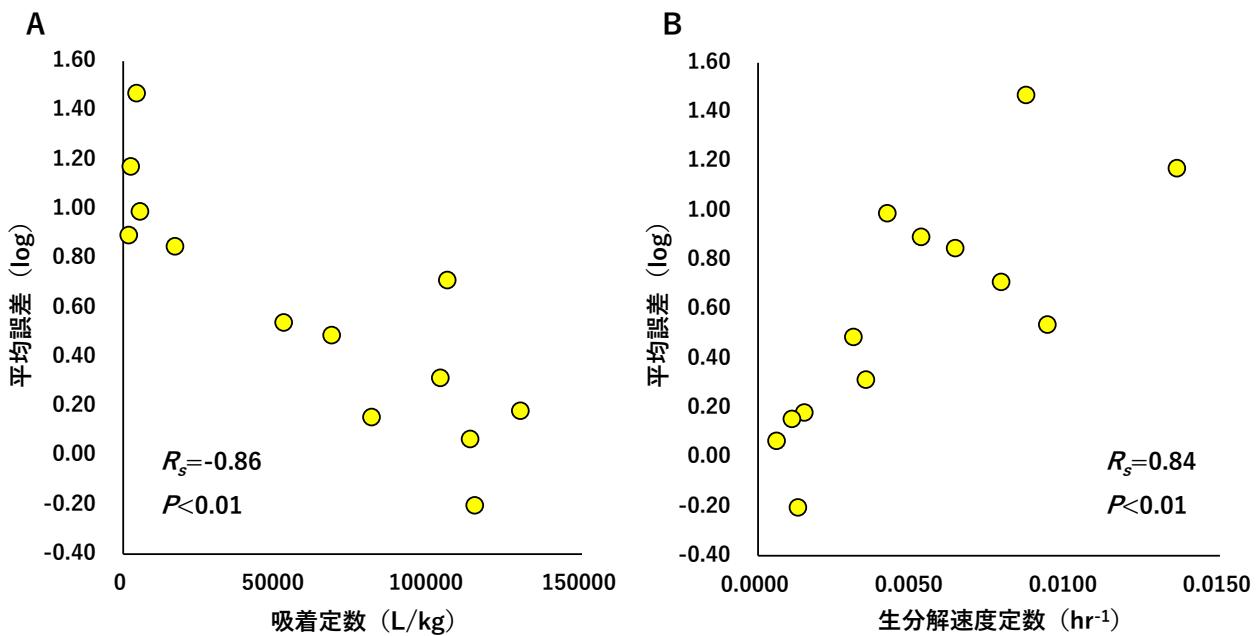


図36 陽イオン界面活性剤13物質における河川負荷量の平均誤差（＝予測誤差の全国15河川における平均値）と、[A]黒土への吸着定数及び、[B]浅野川河川水中の生分解速度定数との関係性。BZT及びCHXは半数以上の河川で未検出であったため含めていない。

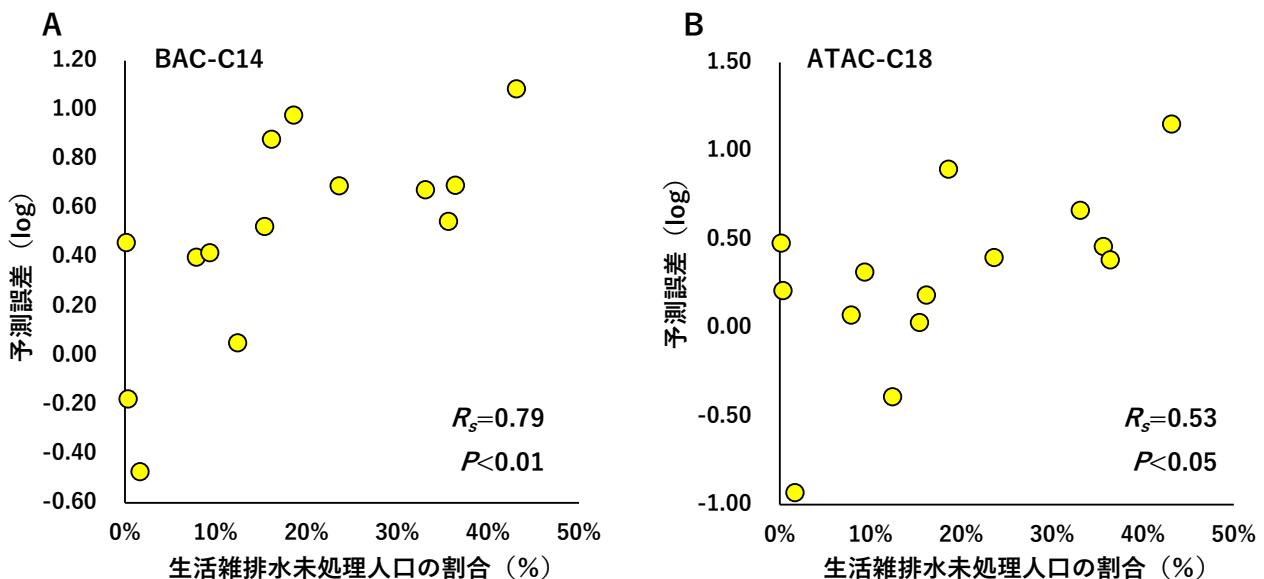


図37 全国14河川における[A]BAC-C14と[B]ATAC-C18の河川負荷量の予測誤差と生活雑排水未処理人口割合との関係性。肝属川と串良川は両河川の合算負荷量に対する予測誤差である。

まとめと全体を通した議論

(1) 下水処理場における動態

下水処理場の現地調査（内容2）において得られた主な知見を以下に記す。

- ・陽イオン界面活性剤の下水処理場への人口当たり流入負荷量は、対象処理場間の相対標準偏差がほとんどの物質で<30%と低く、対象物質の下水道への主な流入源は家庭であることが示唆された。
- ・陽イオン界面活性剤の多くは、下水処理場で観測された人口当たり流入負荷量が、人口当たり製造輸入数量の50-100%を占めており、使用後にその多くが下水道/浄化槽等に流入することが示唆された。一方で、DDAC-C10はこの割合が50%を下回り、その主な要因として畜産業における使用が示唆された。
- ・陽イオン界面活性剤は下水処理場における除去率が、多くの物質で2~3 log (99~99.9%)と高い値を示した。OD法はCAS法よりも、安定して高い除去率を示し、その要因には、OD法のSRTの長さによる陽イオン界面活性剤分解菌の増殖及び気温低下の影響軽減が示唆された。

- 多くの陽イオン界面活性剤では生分解が主な除去機構であったが、炭素鎖の長い物質では汚泥引抜による除去率が>30%となるケースもあった。陽イオン界面活性剤14物質において、汚泥引抜による除去率は LogK_{ow} と有意な正の相関、生分解による除去率は LogK_{ow} と有意な負の相関を示した。

(2) 河川流下過程における動態

分解吸着試験（内容7）及び浅野川の現地調査（内容3）において得られた主な知見を以下に記す。

- 陽イオン界面活性剤14物質において、底質への吸着定数は LogK_{ow} と有意な正の相関、河川水中における生分解速度定数は LogK_{ow} と有意な負の相関を示し、下水処理場における物質収支と調和する結果が得られた。
- 全国8底質において、陽イオン界面活性剤の吸着定数は有機炭素含有量と有意な正の相関を示したが、有機炭素吸着定数は底質>黒土であり、底質中の粘土鉱物への静電気的吸着が示唆された。腐植と鉱物の両方を考慮したモデルにより、底質の吸着定数が±1 logの誤差範囲内で予測可能であった。
- 全国の河川水における陽イオン界面活性剤の生分解速度定数は大野川のATAC-C12が最も高く、 0.029 h^{-1} （半減期=24h）であった。全国河川水の生分解速度定数は、最大河川÷最小河川が概ね5倍以内であった。
- 太陽光による光分解は、陽イオン界面活性剤の自然減衰にはほとんど寄与していないと考えられた。
- 浅野川の現地調査では自然減衰は確認されず、分解試験における半減期と整合性のある結果となった。

(3) 水環境中への排出源

全国河川（内容4）、竜田川・葛下川流域（内容5）、肝属川流域（内容6）の現地調査において得られた水圏排出源に関する主な知見を以下に記す。全国河川調査では、集水域情報に基づいて水圏排出源を推定したが、竜田川・葛下川・肝属川流域では、採水地点毎の集水域（小流域）における人口や汚水処理人口普及率は入手出来なかかったため、家庭排水・畜産排水のトレーサーとなる医薬品を用いて排出源を推定した。

- 全国河川調査において、多くの陽イオン界面活性剤は、人口当たり河川負荷量が、集水域の生活雑排水未処理人口割合と有意な正の相関を示しており、下水処理場・合併浄化槽等の処理水だけでなく、単独浄化槽・汲み取り式家庭における生活雑排水の未処理放流の影響を強く受けていること、水圏への排出原単位は後者の方が高いことが示唆された。一方で、DDAC-C10は、人口当たり河川負荷量が集水域の人口当たり養豚数と強い正の相関を示しており、畜産業の影響を受けていることが示唆された。
- 人口密度は高いが下水道の整備が遅れている竜田川・葛下川流域では、下水処理場での除去率が高い陽イオン界面活性剤8物質はCAFと共に $\text{PC1} > 0.8$ を示し、未処理もしくは処理レベルの低い家庭排水が排出源として示唆された。下水処理場での除去率が比較的低い陽イオン界面活性剤3物質はCRTと共に $\text{PC2} > 0.5$ を示し、水圏汚染が家庭排水の総量と関連付けられた。残りの陽イオン界面活性剤3物質は $\text{PC3} > 0.8$ を示し、流域情報及び用途より、商業施設の排水の影響を受けていることが示唆された。
- 国内有数の畜産地域である肝属川流域では、畜産用消毒剤として多用されているDDAC-C10の汚染度が突出して高く、家畜用医薬品との強い正の相関より、養豚排水が主な排出源であると考えられた。国内畜産業におけるDDAC-C10の使用量は国内製造輸入数量の18%を占めていること、肝属川流域では80%が畜産業に使用されていることが推定され、現地調査で得られた排出源と調和した。

これらの調査で得られた陽イオン界面活性剤の河川水中濃度について、未処理家庭排水のトレーサーであるCAF、畜産排水のトレーサーである家畜用医薬品、陰イオン界面活性剤の総量であるMBASとの関係性を図38、表10に示した。要点を以下に記す。

- 陽イオン界面活性剤は、竜田川・葛下川・肝属川流域ではCAFと有意な相関を示す物質が多く、未処理もしくは処理レベルの低い家庭排水が主要な水圏排出源であると考えられた。
- 一方で、全国15河川ではCAFと有意な相関を示した物質は少なく、広い流域では自然減衰や他の負荷源の影響により、CAFと動態が異なることが示唆された。
- ATAC-C18は竜田川・葛下川流域では商業排水の影響が示唆された地点において下水と同程度の局所的高濃度を示し、CAFと有意な相関は示さなかったが、肝属川流域及び全国15河川ではCAFと有意な相関を示しており、全体としては家庭排水の影響が大きいと考えられた。
- DDAC-C10は畜産場がほとんど無い竜田川・葛下川流域ではCAFと強い相関を示したが、肝属川流域及び全国15河川では家畜用医薬品と有意な相関を示しており、畜産排水の影響が示唆された。
- MBASもCAFと同様、未処理家庭排水の影響を受けやすいと考えられ、竜田川・葛下川・肝属川流域において多くの陽イオン界面活性剤と有意な相関を示した。MBASは全国15河川においても半数程度の陽イオン界面活性剤と有意な相関を示しており、広い流域においては、陽イオン界面活性剤はCAFよりもMBASに近い動態を示すことが示唆された。

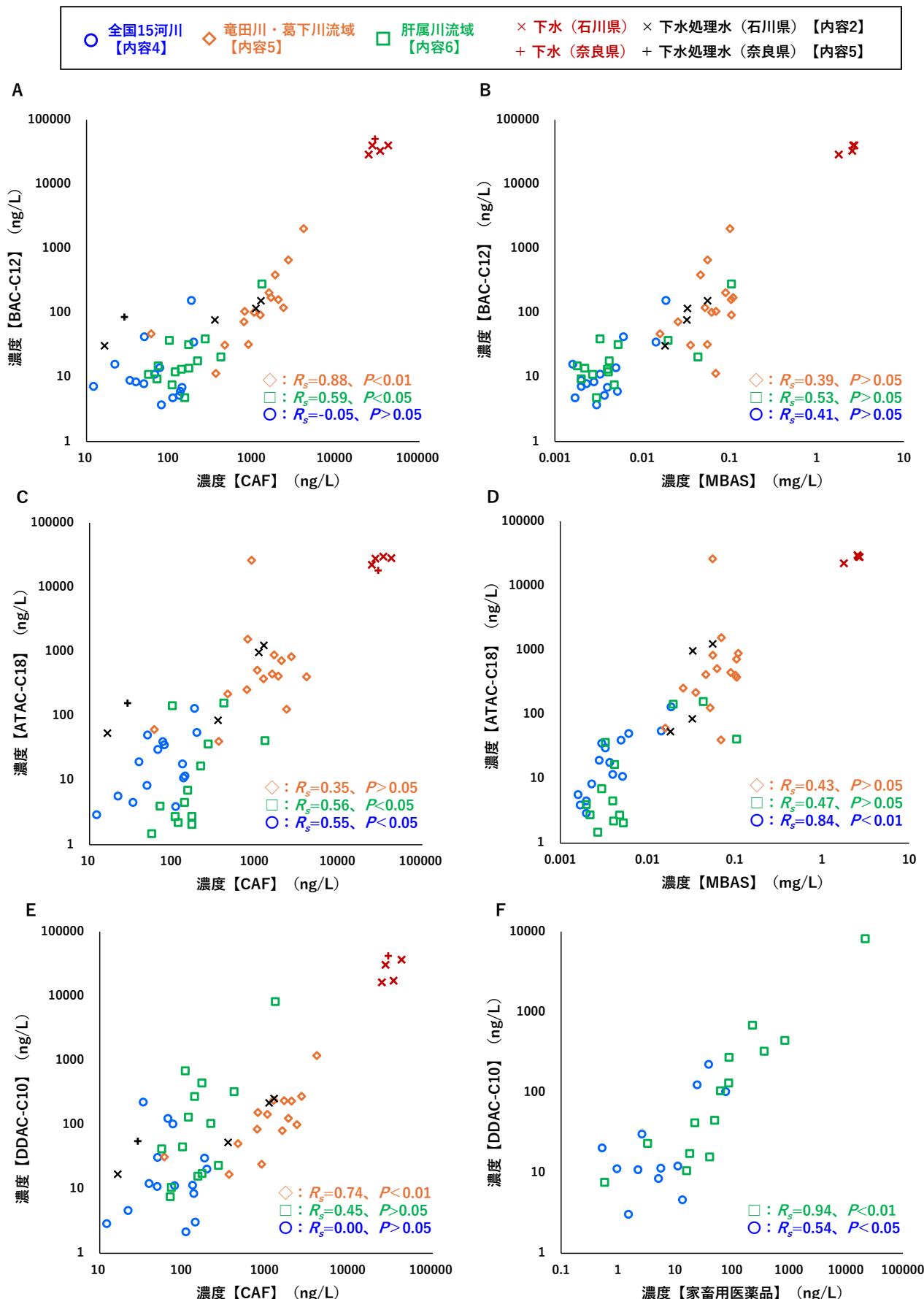


図38 陽イオン界面活性剤と医薬品/陰イオン界面活性剤の河川水中濃度、下水中濃度、下水処理水中濃度の比較：[A][B]BAC-C12/[C][D]ATAC-C18/[E][F]DDAC-C10 vs [A][C][E]CAF/[B][D]MBAS/[F]家畜用医薬品。全てのデータ点は調査期間における平均値である。家畜用医薬品は5物質の合計値であり、竜田川・葛下川流域及び下水・下水処理水では未検出のため示していない。

表10 河川水中濃度のスピアマンの順位相関係数¹：陽イオン界面活性剤 vs 医薬品/陰イオン界面活性剤

	全国15河川			竜田川・葛下川流域			肝属川流域		
	vs CAF	vs MBAS	vs VA ²	vs CAF	vs MBAS	vs VA	vs CAF	vs MBAS	vs VA
BAC-C8	0.70	0.94	-0.40	0.08	0.59	-	0.66	0.52	0.23
BAC-C10	0.65	0.82	-0.18	0.81	0.63	-	0.54	0.38	0.00
BAC-C12	-0.05	0.41	0.26	0.88	0.39	-	0.59	0.53	0.27
BAC-C14	0.15	0.56	0.15	0.84	0.52	-	0.58	0.70	0.43
BAC-C16	0.37	0.71	-0.06	0.81	0.61	-	0.54	0.58	0.29
BAC-C18	0.33	0.71	-0.25	0.74	0.57	-	0.40	0.21	0.01
BZT	0.78	0.73	-0.98	0.33	0.21	-	0.22	0.67	0.34
CPC	0.07	0.53	-0.37	0.77	0.53	-	0.62	0.63	0.40
DDAC-C8	0.61	0.77	-0.46	0.18	0.33	-	0.67	0.89	0.61
DDAC-C10	0.00	0.42	0.54	0.74	0.59	-	0.45	0.86	0.94
DDAC-C12	0.36	0.97	-0.07	0.39	0.52	-	0.30	0.50	-0.18
ATAC-C12	0.08	0.28	-0.39	0.22	0.07	-	0.16	0.39	0.16
ATAC-C16	0.20	0.65	-0.20	0.43	0.54	-	0.34	0.49	0.15
ATAC-C18	0.55	0.84	-0.31	0.35	0.43	-	0.56	0.47	0.09
CHX	0.84	0.81	-0.83	-0.35	0.16	-	0.26	0.63	0.53

1) オレンジ色はP<0.01、黄色は0.01<P<0.05である。

2) VAは家畜用医薬品5物質の合計値である。竜田川・葛下川流域では未検出のため相関係数は示していない。

(4) 河川水中・底質中濃度の予測

流域モデルを用いた河川水中濃度の予測可能性評価（内容8）で得られた主な知見を以下に記す。

- ・陽イオン界面活性剤の河川負荷量の全国15河川における平均誤差は、概ね±1 logの誤差範囲内に含まれており、流域モデルG-CIEMSを利用し、下水処理場への人口当たり流入負荷量に基づいて予測を行うことで、比較的高い精度で予測可能であったが、予測値が過大評価となる物質が多くあった。
- ・全国15河川の平均誤差は、吸着定数と負の相関を示しており、河川底質への吸着は主要な誤差要因では無いことが示唆された。一方で、全国15河川の平均誤差は河川水中の生分解速度定数と正の相関を示しており、モデルでは河川水中の生分解が過小評価されている可能性が考えられた。具体的には、モデル入力値に用いた生分解速度定数にバイオフィルムの影響が考慮されていない点、G-CIEMSでは河道に入る前の側溝や小河川での自然減衰が考慮されていない点等が誤差要因として考えられた。
- ・陽イオン界面活性剤8物質については、全国14河川における河川負荷量の予測誤差と生活雑排水未処理人口割合とに正の相関が確認され、生活雑排水未処理人口に基づいて推定した水圏排出量が過大評価である可能性が示唆された。具体的には、家庭で使用された対象物質は、その全量が生活雑排水に含まれるという仮定や、事業所でも家庭の生活雑排水と同じ割合で排水が未処理放流されるという仮定が、水圏排出量の過大評価に寄与した可能性が考えられた。
- ・このように、陽イオン界面活性剤の河川負荷量の予測値の過大評価には、排水の未処理放流に伴う水圏排出量の過大評価と、河川水中生分解の過小評価の両方が寄与していると考えられた。
- ・一方で、畜産地域を流下する大淀川や串良川ではDDAC-C10の河川負荷量の予測値が1 log程度の過小評価となっており、畜産業の影響を考慮した濃度予測手法開発の必要性が示唆された。

これらの河川水中濃度の予測可能性評価は全国15河川を対象としたが、汚染度の高い竜田川・葛下川・肝属川流域では、モデル計算対象外の小河川も多く、予測可能性は評価できていない。これらの流域では多くの陽イオン界面活性剤が医薬品CAFとの相関が確認され、肝属川流域ではDDAC-C10と家畜用医薬品との相関が確認されたため、これらのトレーサー医薬品を用いることで、陽イオン界面活性剤の河川水中濃度が経験的に予測出来る可能性がある。ただし、事業所排水を追跡可能な物質は見当たらず、商業施設の排水に由来するATAC-C18等の局所的高濃度汚染の予測は困難である点には注意が必要である。

次に、全国河川調査（内容4）で得られた底質中濃度の予測可能性に関する主な知見を以下に記す。

- ・全国8河川における陽イオン界面活性剤の底質中濃度に関して、河川水中濃度及び、底質の有機炭素含有量と有意な相関を示した物質はほとんど無かったが、底質中濃度÷河川水中濃度は、多くの陽イオン界面活性剤において、底質の有機炭素含有量と強い正の相関を示した。従って、河川水中濃度と底質の有機炭素

含有量を用いることで、陽イオン界面活性剤の底質中濃度が経験的に予測出来る可能性が示された。

- 一方で、吸着試験（内容7）では、陽イオン界面活性剤は底質の腐植と鉱物の両方に吸着することが示された。全国8底質は腐植に対する鉱物の吸着容量に大きな差が無かったために、底質中濃度÷河川水中濃度が有機炭素含有量と強い相関を示したと考えられる。今後は他河川への適用性検証が必要である。

(5) 生態リスク評価

全国15河川（内容4）、竜田川・葛下川流域（内容5）、肝属川流域（内容6）の現地調査において得られた、陽イオン界面活性剤の河川水中濃度を以下にまとめた。

- 全国河川調査における陽イオン界面活性剤の河川水中濃度（調査期間の平均値）は、大和川ではBAC-C12、C14、ATAC-C18、串良川、大淀川、肝属川ではDDAC-C10が $0.1\sim0.3\mu\text{g}/\text{L}$ の範囲に含まれたが、他の地点・物質は $<0.1\mu\text{g}/\text{L}$ であった。一方で、竜田川・葛下川流域では、多くの地点・物質において河川水中濃度が $>0.1\mu\text{g}/\text{L}$ であり、竜田川の支川T7ではBAC-C10、C12、C14、DDAC-C10、ATAC-C12、葛下川の支川K2ではATAC-C18が $>1\mu\text{g}/\text{L}$ であった。また、葛下川の支川K5ではATAC-C16が $13\mu\text{g}/\text{L}$ 、ATAC-C18が $26\mu\text{g}/\text{L}$ であり、下水と同程度の濃度を示した。肝属川流域では、DDAC-C10の河川水中濃度が多くの地点で $>0.1\mu\text{g}/\text{L}$ であり、支川K2では $8.2\mu\text{g}/\text{L}$ であった。
- 陽イオン界面活性剤の下水中濃度は季節変動が小さかったが、河川負荷量及び河川水中濃度は大きな季節変動を示す地点・物質が多かった。調査期間における河川水中濃度の最大値は、全国河川調査では、大和川ではBAC-C12、串良川ではDDAC-C10が $1\mu\text{g}/\text{L}$ を上回り、葛下川の支川K5ではATAC-C16が $47\mu\text{g}/\text{L}$ 、ATAC-C18が $90\mu\text{g}/\text{L}$ 、肝属川の支川K2ではDDAC-C10が $17\mu\text{g}/\text{L}$ を示した。

本研究で実測した陽イオン界面活性剤の河川水中濃度（調査期間の平均値）を、生態毒性の報告値と比較した（表11）。要点を以下に記す。

- 陽イオン界面活性剤の生態毒性の知見はまだ少ないが、毒性が高いケースでは、急性毒性試験の半数影響濃度（EC₅₀）が $10\sim100\mu\text{g}/\text{L}$ のオーダーであり、炭素鎖が長くなるほどEC₅₀が低い値を示した。
- 全国15河川では、多くの地点・物質において、河川水中濃度がEC₅₀の $1/1000$ 倍を下回ったが、大和川、桂川、鶴見川、串良川、大淀川、肝属川では、BAC-C12、BAC-C14、DDAC-C10、ATAC-C18のいずれか1物質以上の河川水中濃度が、EC₅₀の $1/1000\sim1/100$ 倍の範囲に含まれた。
- 竜田川・葛下川流域では、多くの地点・物質の河川水中濃度がEC₅₀の $1/1000\sim1/100$ 倍の範囲に含まれた。また、竜田川の支川T7等では多くの物質の河川水中濃度がEC₅₀の $1/100\sim1/10$ 倍の範囲に含まれ、葛下川の支川K5ではATAC-C16とATAC-C18の河川水中濃度がEC₅₀の $1/10\sim1$ 倍の範囲に含まれた。
- 肝属川流域では、河川水中濃度がEC₅₀の $1/1000$ 倍を上回った地点・物質は少なかったが、DDAC-C10は多くの地点において河川水中濃度がEC₅₀の $1/1000\sim1/100$ 倍もしくは $1/100\sim1/10$ 倍の範囲に含まれた。
- 環境省による化学物質の環境リスク初期評価ガイドラインにおいては、急性毒性値にはアセスメント係数として1000を用いることが推奨されており、BAC-C12、BAC-C14、DDAC-C10、ATAC-C18等は「詳細な評価を行う候補と考えられる」物質に該当すると考えられた。
- ただし、本研究で報告した河川水中濃度は全て、溶存態と懸濁態の合算濃度である。長鎖の陽イオン界面活性剤は吸着性が特に高く、河川水中において懸濁物質に吸着した状態で存在する割合も多いと考えられることから、前述の河川水中濃度と生態毒性値との比較は、この点に注意する必要がある。

このように、陽イオン界面活性剤は詳細な検討を行う必要があると考えられ、特に下水道整備途上地域や畜産地域を流下する小河川では高い生態リスクが懸念された。最後に、本研究では対象としていないが、今後、陽イオン界面活性剤の環境リスクを評価すべきと考えられる地点を以下にまとめた。

- 長鎖の陽イオン界面活性剤は下水処理過程において汚泥引抜により除去される割合が比較的高く、汚泥の嫌気性消化ではほとんど除去されないことから（Östman et al., 2018）、下水汚泥の農地散布に伴う土壤・水環境汚染にも注意が必要である。
- 本研究では無降雨日を対象としたが、下水処理場における陽イオン界面活性剤の除去率の高さを考慮すると、合流式下水道越流水の放流先水域において底質も含めた実態調査が必要であると考えられる。
- 陽イオン界面活性剤は塗料や木材防腐剤等の建築資材にも使用されていることから、都市域の路面排水等でも高濃度になり得ることが報告されており（Van de Voorde et al., 2012）、これに伴う水環境汚染についても評価が必要であると考えられる。
- 陽イオン界面活性剤は製紙、繊維、製薬、食品等の工場においても殺菌消毒もしくは帯電防止の目的で使用されており、海外では工場地帯における高濃度汚染も報告されていることから（Emadian et al., 2021）、

工場排水の放流先河川についても評価が必要であると考えられる。

- ・陽イオン界面活性剤は薬剤耐性拡散のリスクも有していることから、そのリスク評価手法の確立及び、本研究で得られた知見への適用も必要であると考えられる。

表11 陽イオン界面活性剤14物質において、河川水中濃度が生態毒性試験のEC₅₀の1/1000倍、1/100倍、1/10倍を上回った物質及び地点（環境リスク初期評価ガイドラインのアセスメント係数は考慮していない）^{1,2,3}

	(EC ₅₀ × 1/1000) ~ (EC ₅₀ × 1/100)	(EC ₅₀ × 1/100) ~ (EC ₅₀ × 1/10)	(EC ₅₀ × 1/10) ~ EC ₅₀
全国15河川 (内容4)	BAC-C12（大和川、桂川、鶴見川） BAC-C14（大和川、桂川） DDAC-C10（串良川、大淀川、肝属川） ATAC-C18（大和川）	-	-
竜田川・葛下川流域 (内容5)	BAC-C10（9地点） BAC-C12（10地点） BAC-C14（8地点） BAC-C16（11地点） BAC-C18（2地点） DDAC-C10（11地点） DDAC-C12（1地点） ATAC-C12（1地点） ATAC-C16（10地点） ATAC-C18（8地点）	BAC-C10（T7） BAC-C12（T7、T3、T5） BAC-C14（T7、T3、K5、T5、T2） BAC-C16（T7） DDAC-C8（T3） DDAC-C10（T7） ATAC-C12（T7） ATAC-C18（K2、T2、T3）	ATAC-C16（K5） ATAC-C18（K5）
肝属川流域 (内容6)	BAC-C12（K3、K12） BAC-C14（K3、K5） BAC-C16（K2） DDAC-C10（K5、K8、K13、K14） ATAC-C18（K5）	BAC-C12（K2） BAC-C14（K2） DDAC-C10（K2、K10、K12）	-

1) 河川水中濃度には各採水地点における調査期間の平均値を用いた。

2) EC₅₀にはオオミジンコの急性毒性試験の報告値（BAC-C8 : 800 μg/L、BAC-C10 : 55 μg/L、BAC-C12 : 28 μg/L、BAC-C14 : 15 μg/L、BAC-C16 : 19 μg/L、BAC-C18 : 8 μg/L、DDAC-C12 : 91 μg/L、ATAC-C14 : 58 μg/L）及び、藻類生長阻害試験の報告値（DDAC-C10 : 44 μg/L）を用いた（Usui et al., 2019; Mohapatra et al., 2023; Do et al., 2024）。DDAC-C8はDDAC-C10の報告値で代用し、ATAC-C12、C16、C18はATAC-C14の報告値で代用した。BZT、CPC、CHXは含めていない。

3) この表に記していない物質・地点は全て、河川水中濃度がEC₅₀の1/1000倍を下回った。

参考文献

- Arnold, W.A.; Blum, A.; Branyan, J.; Bruton, T. A.; Carignan, C.C.; Cortopassi, G.; Zheng, G. Quaternary ammonium compounds: a chemical class of emerging concern. *Environ. Sci. Technol.* 2023, 57(20), 7645-7665.
- Brycki, B., Waligórska, M., Szulc, A. The biodegradation of monomeric and dimeric alkylammonium surfactants. *J. Hazard. Materials.* 2014, 280, 797-815.
- Clara, M.; Scharf, S.; Scheffknecht, C.; Gans, O. Occurrence of selected surfactants in untreated and treated sewage. *Water Res.* 2007, 41, 4339-4348.
- Daneshvar, A.; Aboulfadl, K.; Viglino, L.; Broséus, R.; Sauvé, S.; Madoux-Humery, A.-S.; Weyhenmeyer, G.A.; Prévost, M. Evaluating pharmaceuticals and caffeine as indicators of fecal contamination in drinking water sources of the Greater Montreal region. *Chemosphere*, 2012, 88, 131-139.
- Do, A.T.N., Hiki, K., Watanabe, H., Yamamoto, H., Endo, S. Developing a passive dosing method for acute aquatic toxicity tests of cationic surfactant benzalkoniums (BACs). *Environ. Sci. Technol.* 2024, 58, 13678-13686
- Emadian, S.M.; Sefiloglu, F.O.; Akmehmet Balcioglu, I.; Tezel, U. Identification of core micropollutants of Ergene River and their categorization based on spatiotemporal distribution. *Sci. Total Environ.* 2021, 758, 143656.
- Hanamoto, S., Nakada, N., Yamashita, N., Tanaka, H. Modeling the photochemical attenuation of down-the-drain chemicals during river transport by stochastic methods and field measurements of pharmaceuticals and personal care products. *Environ. Sci. Technol.* 2013, 47 (23), 13571-

13577.

- Hanamoto, S.; Yamamoto-Ikemoto, R.; Tanaka, H. Spatiotemporal distribution of veterinary and human drugs and its predictability in Japanese catchments. *Sci. Total Environ.* **2023a**, 867, 161514.
- Hanamoto, S.; Minami, Y.; Thet H. S.; Yao, D. Localized pollution of veterinary antibiotics in watersheds receiving treated effluents from swine farms. *Sci. Total Environ.* **2023b**, 902, 166211
- Ismail, Z. Z.; Tezel, U.; Pavlostathis, S. G., Sorption of quaternary ammonium compounds to municipal sludge. *Water Res.* **2010**, 44(7), 2303-2313.
- Li, W. L.; Zhang, Z. F.; Kilgallon, J.; Sparham, C.; Li, Y. F.; Yuan, Y. X. Fate of household and personal care chemicals in typical urban wastewater treatment plants indicate different seasonal patterns and removal mechanisms. *Environ. Pollut.* **2022**, 294, 118618
- Mohapatra, S., Yutao, L., Goh, S. G., Ng, C., Luhua, Y., Tran, N. H., & Gin, K. Y. H. Quaternary ammonium compounds of emerging concern: Classification, occurrence, fate, toxicity and antimicrobial resistance. *J. Hazard. Mater.* **2023**, 445, 130393.
- Munna, M.S., Zeba, Z., Noor, R. Influence of temperature on the growth of *Pseudomonas putida*. *Stamford J. Microbiol.* **2015**, 5, 9-12
- Nakada, N.; Kiri, K.; Shinohara, H.; Harada, A.; Kuroda, K.; Takizawa, S.; Takada, H. Evaluation of pharmaceuticals and personal care products as water-soluble molecular markers of sewage. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 142(17), 6347-6353.
- Östman, M.; Fick, J.; Tysklind, M. Detailed mass flows and removal efficiencies for biocides and antibiotics in Swedish sewage treatment plants. *Sci. Total Environ.* **2018**, 640-641, 327-336.
- Tezel, U., Pavlostathis, S.G. Quaternary ammonium disinfectants: microbial adaptation, degradation and ecology. *Curr. Opin. Biotechnol.* **2015**, 33, 296-304.
- Usui, N., Ohara, M., Ito, M., Noda, A., Ito, Y., Hirayama, N. Assessment of the acute toxicity of 16 veterinary drugs and a disinfectant to aquatic and soil organisms. *Fundam. Toxicol. Sci.* **2019**, 6, 333-340.
- Van de Voorde, A.; Lorgeoux, C.; Gromaire, M.-C.; Chebbo, G. Analysis of quaternary ammonium compounds in urban stormwater samples. *Environ. Pollut.* **2012**, 164 (0), 150-157.
- Van Ginkel, C. G. Complete degradation of xenobiotic surfactants by consortia of aerobic microorganisms. *Biodegradation* **1996**, 7, 151-164.
- Yoshii, S.; Nakajima, D.; Saito, N.; Terasaki, M.; Endo, S. Triethanolamine-based Esterquat in Sediments: New Analytical Method, Environmental Occurrence, and Homologue Composition. *Chemosphere*. **2024**, 142495.
- Zhang, C.; Tezel, U.; Li, K.; Liu, D.; Ren, R.; Du, J.; Pavlostathis, S. G. Evaluation and modeling of benzalkonium chloride inhibition and biodegradation in activated sludge. *Water research*, **2011**, 45(3), 1238-1246
- Zhang, C.; Cui, F.; Zeng, G.; Ming, Jiang, M.; Yang, Z.; Zhu, Yu, Z.; Gang, Zhu, M.; Ying, Shen, L, Qing. Quaternary ammonium compounds (QACs): a review on occurrence, fate and toxicity in the environment. *Sci. Total Environ.* **2015**, 518-519, 352-362.
- Zhou, H.; Li, X.; Xu, G.; Yu, H. Overview of strategies for enhanced treatment of municipal/domestic wastewater at low temperature. *Sci. Total Environ.* **2018**, 643, 225-237.
- 伊藤 貢、水上佳大、養豚管理獣医師が目指す抗菌剤使用の対応、家畜感染症学会誌、**2019**、8、115-120
木山 正一、環境・経済統合勘定を適用した流域水環境の実態把握と将来型管理計画への考察、環境システム研究論文集、**2006**、34、537-544
- 藤原 拓、北崎 祥子、大年 邦雄、西村 文武、寺本 裕宣、連続曝気式高負荷型オキシデーションディッヂ法による下水からの窒素除去の操作因子、土木学会論文集、**2004**、762/VII-31, 49-60

1. 5. 研究成果及び自己評価

1. 5. 1. 研究成果の学術的意義と環境政策等への貢献

<得られた研究成果の学術的意義>

環境分野では、洗濯洗剤の主成分である「陰」イオン界面活性剤のLASについては知見が蓄積されてきたが、 「陽」イオン界面活性剤は環境試料中の分析が容易でない点、COVID-19に伴う使用量の増加や薬剤耐性菌の問題により近年急速に注目度が高まった点から研究事例は少なく、その環境動態については不明瞭な部分が多くあった。本研究成果において、高い学術的意義を有すると考えられるものを以下に記す。なお、下記以外の知見に関しても、国内への適用性評価という観点では有意義なものであったと考えられる。

- ・ 内容2(2)【成果2・9・10】：下水処理場における陽イオン界面活性剤の調査事例は、査読付論文が計10編程度報告されているが (Mohapatra et al., 2023) 、処理場間における下水中濃度の差異と、処理区域特性との関係性を評価した事例は無く、下水道への流入源は明らかになっていなかった。陽イオン界面活性剤は病院排水からも高濃度で検出されており、病院が下水道への主要な流入源であると推察する文献も見受けられた (Barber and Hartmann, 2021) 。本研究の内容2(2)では、処理区域の人口当たり病床数が大きく異なる4か所の下水処理場での通年調査により、陽イオン界面活性剤の下水道への主な流入源は病院ではなく家庭であることを見出した。このように、本成果は高い学術的意義を有する。
- ・ 内容2(3)【成果2・9・10】：陽イオン界面活性剤の用途には、畜産場、工場、建築資材など、下水道を介さず、自前の排水処理後や、雨水と共に水圏に流出すると考えられるものも多い。しかし、陽イオン界面活性剤が使用後にどの程度、下水道に流入するかについては明らかになっておらず、下水道/浄化槽等への流入率は陽イオン界面活性剤全体で75%程度という概算値の報告のみであった (Tezel and Pavlostathis, 2012) 。本研究の内容2(3)では、現地調査結果と各種使用量データとの比較により、陽イオン界面活性剤の下水道/浄化槽等への流入率及び、下水道/浄化槽等に流入しない主な要因について、観測データに基づいた知見を提供した。このように、本成果は高い学術的意義を有する。
- ・ 内容2(4)【成果4・9・12】：陽イオン界面活性剤は下水処理過程における動態の知見もまだ少なく、CAS法、A/0法、A2/0法等での調査事例はあったが、OD法における調査事例は無く、また、運転条件と除去率との関係性も明らかになっていなかった。OD法は国内では小規模な下水処理場で多用されている。また、OD法はSRTやHRTが長いことから、運転条件が陽イオン界面活性剤の除去性能に及ぼす影響を理解するという観点においても、OD法の下水処理場における現地調査は有用であると考えられた。本研究の内容2(4)では、OD法はCAS法よりも陽イオン界面活性剤に対して安定して高い除去率を示すことを明らかにし、その要因としてSRTの長さを示唆した。このように、本成果は高い学術的意義を有する。
- ・ 内容2(5)【成果4・9・12】：下水処理過程における陽イオン界面活性剤の物質収支を観測した事例はいくつか報告されているものの、対象物質は少なく、BAC類、DDAC類、ATAC類間の関係性を評価した事例は無かった。室内実験では、陽イオン界面活性剤の生分解性や吸着性と炭素鎖長もしくは LogK_{ow} との関係性が報告されていたが、実処理場への適用性は不明瞭であった。本研究の内容2(5)では、上記3種を含む陽イオン界面活性剤14物質に関して、下水処理場4か所で観測した生分解/汚泥引抜による除去率と LogK_{ow} との間に強い相関関係を見出した。このように、本成果は高い学術的意義を有する。
- ・ 内容4(2)【成果14】：陽イオン界面活性剤はろ紙への吸着が避けられないためか、環境水中の濃度測定事例は10編程度しか報告されておらず (Mohapatra et al., 2023) 、人口当たり河川負荷量と集水域特性との関係性を評価した事例は無かった。本研究の内容4(2)では、全国15河川における陽イオン界面活性剤の通年調査により、人口当たり河川負荷量と集水域特性との間に相関関係を見出し、陽イオン界面活性剤の水圏排出源を示唆した。このように、本成果は高い学術的意義を有する。
- ・ 内容4(3)【成果15】：陽イオン界面活性剤は、底質においては表流水よりも多くの調査事例が報告されているが (Mohapatra et al., 2023) 、底質中濃度と底質性状との関係性を評価した事例は少なく、該当する事例では河川水中濃度は測定していない。本研究の内容4(3)では、全国8河川の底質と河川水における陽イオン界面活性剤の通年調査により、底質中濃度÷河川水中濃度と底質の有機炭素含有量との間に強い相関関係を見出し、陽イオン界面活性剤の底質中濃度の予測可能性を示唆した。このように、本成果は高い学術的意義を有する。
- ・ 内容5【成果3・8・13】：下水道整備途上地域における陽イオン界面活性剤の現地調査事例は少なく、該当する事例においても汚染実態の報告に留まっており、水圏排出源の示唆には至っていない。本研究の内容5では、下水道整備途上地域において陽イオン界面活性剤の高濃度汚染を見出し、下水/下水処理水中濃度との比較及び、トレーサー医薬品との関係性評価により水圏排出源を示唆した。このように、本成果は高い学術的意義を有する。
- ・ 内容6【成果1・6・9】：畜産場で使用される陽イオン界面活性剤の環境動態に関する研究は、豚舎に消毒散布されたDDAC-C10の全量が豚の糞尿に溶出することを仮定し、豚糞尿を農地散布した場合の農地土壤中

濃度を推定した報告のみであり (Mulder et al., 2018) 、畜舎場で使用された陽イオン界面活性剤は、実際に水環境中に流出するのかどうかさえ明らかになっていなかった。本研究の内容6では、畜産地域におけるDDAC-C10の高濃度汚染の実態を明らかにした他、家畜用医薬品との相関関係により排出源を示唆し、使用量との整合性も確認した。このように、本成果は高い学術的意義を有する。

- ・**内容8【成果11・16】**：流域モデルを用いた陽イオン界面活性剤の河川水中濃度の予測可能性に関しては、本研究では対象外の主に柔軟剤として使用されているTEAQに対して、国内河川における予測可能性を評価した事例はあるが（西岡ら、2018）、予測誤差要因については明らかになっておらず、また、本研究対象の陽イオン界面活性剤に関する事例は無い。本研究の内容8では、全国15河川における予測誤差と、対象物質の物性及び、対象河川の集水域特性との関係性を見出し、予測誤差要因を示唆した。このように、本成果は高い学術的意義を有する。

参考文献

- Barber, O.W., Hartmann, E.M. Benzalkonium chloride: a systematic review of its environmental entry through wastewater treatment, potential impact, and mitigation strategies. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2021**, 52 (15), 2691-2719.
- Mohapatra, S., Yutao, L., Goh, S. G., Ng, C., Luhua, Y., Tran, N. H., & Gin, K. Y. H. Quaternary ammonium compounds of emerging concern: Classification, occurrence, fate, toxicity and antimicrobial resistance. *J. Hazard. Mater.* **2023**, 445, 130393.
- Mulder, I., Siemens, J., Sentek, V., Amelung, W., Smalla, K., Jechalke, S. Quaternary ammonium compounds in soil: implications for antibiotic resistance development. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **2018**, 17 (1), 159-185.
- Tezel, U., Pavlostathis, S.G., 2012. Role of quaternary ammonium compounds on antimicrobial resistance. In: Keen, P.L., Montforts, M.H.M.M. (Eds.), *Antimicrobial Resistance in the Environment*. Wiley-Blackwell, pp. 349-387.
- 西岡亨, 本田大士, 舞原文女, 佐々友章, 本多泰揮, 石川百合子, 森田修, 山根雅之. 複数の界面活性剤の掃流係数キャリブレーションによる産総研－水系暴露解析モデル(AIST-SHANEL)の推定精度向上. *水環境学会誌*, **2018**, 41 (5), 129-139.

<環境政策等へ既に貢献した研究成果>

特に記載する事項はない。

<環境政策等へ貢献することが見込まれる研究成果>

本研究では、河川・下水処理場の現地調査、分解・吸着性試験、数理モデルを用いた濃度予測を実施し、陽イオン界面活性剤が有する環境リスクの評価・制御に資する知見を提供した。将来的に環境政策等への貢献が期待される成果及び、貢献の道筋を以下に記す。

- ・**水環境中濃度及び環境リスク**：本研究では、陽イオン界面活性剤14物質を対象とし、国内の主要15河川、人口密度は高いが下水道整備が遅れている竜田川・葛下川流域14地点、国内有数の畜産地域である肝属川流域13地点における河川水の通年調査及び、国内の主要8河川における底質の通年調査により、陽イオン界面活性剤の水圏汚染の実態を明らかにした。これらの調査で得られた水環境中濃度は、環境行政において陽イオン界面活性剤の環境リスクを評価する際に貴重な知見になると考えられる。本研究においても生態リスク評価を実施しており、BAC-C12、BAC-C14、DDAC-C10、ATAC-C18等は「詳細な評価を行う候補と考えられる」物質に該当すると考えられた。本研究は国内で初めて、陽イオン界面活性剤に対する環境リスクの詳細評価の必要性を示しており、環境行政に貢献したと考えられる。
- ・**モニタリング手法**：環境リスクの詳細評価のためには、全国各地における継続的な現地調査が必要である。本研究では陽イオン界面活性剤14物質に対して、高精度な分析手法の開発、高濃度汚染が予想される河川の特徴化、河川負荷量の季節的な変動性の把握を実施した。環境省による全国の水環境を対象とした化学物質環境実態調査(黒本調査)では、2021年度にはDDAC-C10、ATAC-C16、ATAC-C18、2022年度にはBAC-C12、C14、C16が調査されたが、今後も黒本調査のように、行政が主体となって陽イオン界面活性剤の現地調査を実施する場合、本研究の成果はモニタリング戦略の立案に貢献することが期待される。なお、黒本調査の結果公表はおよそ2年後であり、2023年度以降も陽イオン界面活性剤が調査対象に含まれているかは不明である（また、本研究開始時点では、陽イオン界面活性剤の黒本調査の結果は公表されていなかった）。本研究と黒本調査において異なる傾向を示した点を以下にまとめた。本研究と黒本調査では、鶴見川の亀の子橋と桂川の宮前橋については採水地点が一致しており、DDAC-C10とATAC類は黒本調査の測定濃度が、同じ地点における本研究の濃度範囲内に含まれたが、BAC類3物質は、黒本調査の測定濃度が、本研究の調

査期間最小値の1/3程度の値を示した。黒本調査におけるBAC類の分析手法は本研究とは異なっており、回収率補正等の詳細も不明であることから、分析手法の影響で濃度が過小評価された可能性も考えられる。また、黒本調査では全42地点におけるDDAC-C10の最大濃度は17ng/Lであり、本研究の各河川調査における同物質の最大濃度と比較して大幅に低かった。黒本調査では畜産地域の河川がほとんど含まれていないことや、各地点につき1回のみの調査結果であることが差異要因として挙げられる。このように、本研究で得られた知見は黒本調査に対しても、具体的な改善点を示唆しており、今後の陽イオン界面活性剤のモニタリング戦略の立案に貢献することが期待される。一方で、本研究では、黒本調査で高濃度であった東京都内を流下する隅田川等の大都市圏の中心部を流下する河川は対象に含められておらず、結果の解釈においてはこの点に注意が必要である。

- ・ **濃度予測手法**：国内全土における現地調査は多大な労力を要すること、現地調査では汚染ホットスポットを見過ごす可能性もあることから、環境リスクの詳細評価では、濃度予測を併用することが望ましい。従って、本研究で構築した流域モデルを用いた河川水中濃度の予測手法及び、河川水中濃度及び底質性状に基づいた底質中濃度の経験的な予測手法は、環境行政における陽イオン界面活性剤の環境リスク評価に貢献することが期待される。また、環境リスク評価の結果、リスク低減が必要と判断された場合、使用規制の判断に迫られることとなる。しかし、感染症対策に重宝されている陽イオン界面活性剤はベネフィットが大きく、社会情勢を踏まえると使用規制は困難である/限定的になることが予想され、環境負荷の削減が必要となることも想定される。流域モデルでは、排出源対策等の負荷削減策の効果試算も可能であるため、陽イオン界面活性剤が有する環境リスクの制御にも貢献することが期待される。ただし、濃度予測精度には改善の余地があり、実用化には更なる研究開発が必要であると考えられる。
- ・ **下水処理場における動態**：本研究では、陽イオン界面活性剤は国内使用量の多くが下水道に流入しており下水処理場が重要なリスク制御の場であること、CAS法において高い除去率を示すが、OD法の方が除去率は安定して高い値を示すこと、長鎖の陽イオン界面活性剤は汚泥引抜による除去率が比較的高いことを示した。例えばイスイスでは、医薬品等の化学物質を除去するため、下水処理場に対して2040年までにオゾン処理/活性炭処理を導入することを義務付けた（三田村ら、2020）。国内においても、使用規制が困難な化学物質に対しては、下水処理場における詳細な動態の現状把握及び、更なる負荷削減の検討が必要になることを想定しておく必要がある。このようなケースでは、本研究の成果が環境行政に利用されることが期待される。一方で、前述の結果は、合流式下水道越流水や下水汚泥の農地散布に付随する陽イオン界面活性剤の環境リスク評価の必要性も示唆しており、この点については更なる研究開発が必要である。
- ・ **水圈排出源**：本研究では、下水道整備途上地域や畜産地域が陽イオン界面活性剤の汚染ホットスポットになっていること、前者では未処理生活排水や事業所排水、後者では養豚場排水が主な排出源であることを明らかにした。これらにより、環境リスクを優先して制御すべき地域が明らかになったと共に、下水道整備区域の拡張、単独浄化槽/汲み取り式から合併浄化槽への移行、畜産排水の下水道投入/基準強化が陽イオン界面活性剤のホットスポット汚染の軽減及び、国内水環境への負荷削減に効果的である可能性が示された。これらの対策の実現には、いずれもコスト面などの障壁があると考えられるが、本研究で得られた知見は、未処理生活排水、事業所排水、畜産排水の規制強化の必要性を示すデータとして、環境政策に利用されることが期待される。

参考文献

三田村浩昭、引地いづみ、森田健史、イスイス連邦・オーストリア共和国の下水道先進事例調査報告、下水道協会誌、2020、57（689）、36-40.

1. 5. 2. 研究成果に基づく研究目標の達成状況及び自己評価

<全体達成状況の自己評価> · · · ·

2. 目標を上回る成果をあげた

<サブテーマ1 達成状況の自己評価> · · · ·

2. 目標を上回る成果をあげた

1. 6. 研究成果発表状況の概要

1. 6. 1. 研究成果発表の件数

成果発表の種別	件数
---------	----

産業財産権	0
査読付き論文	4
査読無し論文	0
著書	0
「国民との科学・技術対話」の実施	1
口頭発表・ポスター発表	12
マスコミ等への公表・報道等	0
成果による受賞	0
その他の成果発表	0

1. 6. 2. 主要な研究成果発表

成果番号	主要な研究成果発表 (「研究成果発表の一覧」から10件まで抜粋)
1	Hanamoto, S.; Zaman S.; Yao, D.; Minami, Y. Occurrence and source identification of the disinfectant didecyldimethylammonium chloride in a Japanese watershed receiving effluent from swine farms. Environmental Pollution, 2024, 360, doi.org/10.1016/j.envpol.2024.124714
2	Hanamoto, S.; Yao, D.; Osaka, T.; Minami, Y.; Honda, M. Factors affecting mass inflow of quaternary ammonium compounds into Japanese sewage treatment plants. Journal of Environmental Management, 2025, 373, doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.123809
3	Zaman S.; Minami, Y.; Honda, M.; Hanamoto, S. Occurrence and source identification of quaternary ammonium compounds in Japanese catchments with substantial unsewered areas. Science of The Total Environment, 2025, 986, doi.org/10.1016/j.scitotenv.2025.179782
4	Yao, D.; Osaka, T.; Minami, Y.; Honda, M.; Hanamoto, S. Removal and fate of quaternary ammonium compounds in sewage treatment plants with conventional activated sludge and oxidation ditch processes. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13(4), doi.org/10.1016/j.jece.2025.117259
8	Hanamoto, S.; Zaman S.; Yao, D.; Minami, Y. 「Occurrence of cationic surfactants and pharmaceuticals in Japanese catchments receiving effluents from households and swine farms」、13th IWA Micropol and Ecohazard Conference、2024年6月、National Taiwan University (Chinese Taipei)
9	Hanamoto, S.; Yao, D.; Fan, Y.; Osaka, T.; Minami, Y. 「Occurrence, prediction, and mass balances of cationic surfactants in sewage treatment plants」、13th IWA Micropol and Ecohazard Conference、2024年6月、National Taiwan University (Chinese Taipei)

14	Fan, Y.; Minami, Y.; Hanamoto, S.、「Occurrences and sources of quaternary ammonium compounds in rivers across Japan」、The Water and Environment Technology Conference 2025 (WET2025)、2025年7月、シティホールプラザ アオーレ長岡（新潟県）
15	Hu, L.; Minami, Y.; Hanamoto, S.、「Factors Affecting Concentrations of Quaternary Ammonium Compounds in Japanese River Sediments」、The Water and Environment Technology Conference 2025 (WET2025)、2025年7月、シティホールプラザ アオーレ長岡（新潟県）
16	Sasaki, R.; Imaizumi, Y.; Kuroda, K.; Hanamoto, S.、「Predicting concentrations of cationic surfactants in Japanese river waters」、The Water and Environment Technology Conference 2025 (WET2025)、2025年7月、シティホールプラザ アオーレ長岡（新潟県）
5	花本征也、南雄己、「都市河川における陽イオン界面活性剤の存在実態と動態」、第57回日本水環境学会年会、2023年3月、愛媛大学（愛媛県）

注：この欄の成果番号は「研究成果発表の一覧」と共通です。

1. 6. 3. 主要な研究成果普及活動

本研究課題では、国民との科学・技術対話として、金沢大学公開講座「化学物質の水環境汚染について考える－感染症対策に必要な殺菌消毒剤編－」を実施した。参加者は14名と限られた人数ではあったが、質疑応答も活発であり、興味深く聞いて頂いた。今後も成果普及活動を実施したいと考えている。

1. 7. 国際共同研究等の状況

<国際共同研究の概要>

<相手機関・国・地域名>

機関名（正式名称）	(本部所在地等の)国・地域名
国際共同研究を実施していない。	

注：国・地域名は公的な表記に準じます。

1. 8. 研究者略歴

<研究者（研究代表者及びサブテーマリーダー）略歴>

研究者氏名	略歴（学歴、学位、経歴、現職、研究テーマ等）
花本征也	研究代表者及びサブテーマ1リーダー 京都大学工学研究科博士後期課程修了 博士（工学） 日本学術振興会特別研究員PD（土木研究所・水質チーム）を経て、 現在、金沢大学環境保全センター准教授 専門は水環境工学、研究テーマは水環境中における化学物質の動態解明 受賞歴：日本水環境学会 平成26年度博士研究奨励賞（オルガノ賞）など

2. 研究成果発表の一覧

注：この項目の成果番号は通し番号です。

(1) 産業財産権

成果番号	出願年月日	発明者	出願者	名称	出願以降の番号
	特に記載する事項はない。				

(2) 論文

<論文>

成果番号	発表年度	成果情報	主たるサブテーマ	査読の有無
1	2024	Hanamoto, S.; Zaman S.; Yao, D.; Minami, Y. Occurrence and source identification of the disinfectant didecyldimethylammonium chloride in a Japanese watershed receiving effluent from swine farms. Environmental Pollution, 2024, 360, doi.org/10.1016/j.envpol.2024.124714	1	有
2	2024	Hanamoto, S.; Yao, D.; Osaka, T.; Minami, Y.; Honda, M. Factors affecting mass inflow of quaternary ammonium compounds into Japanese sewage treatment plants. Journal of Environmental Management 2025, 373, doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.123809	1	有
3	2025	Zaman S.; Minami, Y.; Honda, M.; Hanamoto, S. Occurrence and source identification of quaternary ammonium compounds in Japanese catchments with substantial unsewered areas. Science of The Total Environment, 2025, 986, doi.org/10.1016/j.scitotenv.2025.179782	1	有
4	2025	Yao, D.; Osaka, T.; Minami, Y.; Honda, M.; Hanamoto, S. Removal and fate of quaternary ammonium compounds in sewage treatment plants with conventional activated sludge and oxidation ditch processes. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13(4), doi.org/10.1016/j.jece.2025.117259	1	有

(3) 著書

<著書>

成果番号	発表年度	成果情報	主たるサブテーマ
		特に記載する事項はない。	

(4) 口頭発表・ポスター発表

<口頭発表・ポスター発表>

成果	発表	成果	主たる	査読

番号	年度	情報	サブテーマ	の有無
5	2022	花本征也、南雄己、「都市河川における陽イオン界面活性剤の存在実態と動態」、第57回日本水環境学会年会、2023年3月、愛媛大学（愛媛県）	1	無
6	2023	花本征也、Zaman Samina、南雄己、本田匡人、「畜産地域の河川における陽イオン界面活性剤の存在実態」、第58回日本水環境学会年会、2024年3月、九州大学（福岡県）	1	無
7	2023	Yao, D. ; Osaka, T. ; Honda, M. ; Hanamoto, S. 、「Occurrence and fate of cationic surfactants in sewage treatment plants」、第58回日本水環境学会年会、2024年3月、九州大学（福岡県）	1	無
8	2024	Hanamoto, S. ; Zaman S. ; Yao, D. ; Minami, Y. 、「Occurrence of cationic surfactants and pharmaceuticals in Japanese catchments receiving effluents from households and swine farms」、13th IWA Micropol and Ecohazard Conference、2024年6月、National Taiwan University (Chinese Taipei)	1	有
9	2024	Hanamoto, S. ; Yao, D. ; Fan, Y. ; Osaka, T. ; Minami, Y. 、「Occurrence, prediction, and mass balances of cationic surfactants in sewage treatment plants」、13th IWA Micropol and Ecohazard Conference、2024年6月、National Taiwan University (Chinese Taipei)	1	有
10	2024	花本征也、Yao Dingwen、大坂樹哉、南雄己、「陽イオン界面活性剤の下水道への流入源及び流入率の推定」、第59回日本水環境学会年会、2025年3月、北海道大学（北海道）	1	無
11	2024	佐々木諒太郎、今泉圭隆、黒田啓介、花本征也、「全国河川調査に基づいた陽イオン界面活性剤の濃度予測手法の検討」、第59回日本水環境学会年会、2025年3月、北海道大学（北海道）	1	無
12	2024	Yao, D. ; Osaka, T. ; Minami, Y. ; Hanamoto, S. 、「Removal of cationic surfactants in sewage treatment plants」、第59回日本水環境学会年会、2025年3月、北海道大学（北海道）	1	無
13	2024	Zaman S. ; Minami, Y. ; Hanamoto, S. 、「Source estimation of cationic surfactants in a watershed with substantial unsewered areas」、第59回日本水環境学会年会、2025年3月、北海道大学（北海道）	1	無
14	2025	Fan, Y. ; Minami, Y. ; Hanamoto, S. 、「Occurrences and sources of quaternary ammonium compounds in rivers across Japan」、The Water and Environment Technology Conference 2025 (WET2025)、2025年7月、シティホールプラザ アオーレ長岡（新潟県）	1	無
15	2025	Hu, L. ; Minami, Y. ; Hanamoto, S. 、「Factors Affecting Concentrations of Quaternary Ammonium Compounds in Japanese River Sediments」、The Water and Environment Technology Conference 2025 (WET2025)、2025年7月、シティホールプラザ アオーレ長岡（新潟県）	1	無

16	2025	Sasaki, R.; Imaizumi, Y.; Kuroda, K.; Hanamoto, S.、「Predicting concentrations of cationic surfactants in Japanese river waters」、The Water and Environment Technology Conference 2025 (WET2025)、2025年7月、シティホールプラザ アオーレ長岡（新潟県）	1	無
----	------	--	---	---

(5) 「国民との科学・技術対話」の実施

成果番号	発表年度	成果情報	主たるサブテーマ
17	2024	金沢大学公開講座「化学物質の水環境汚染について考える－感染症対策に必要な殺菌消毒剤編－」講師：花本征也、2024年11月24日	1

(6) マスメディア等への公表・報道等

成果番号	発表年度	成果情報	主たるサブテーマ
		特に記載する事項はない。	

(7) 研究成果による受賞

成果番号	発表年度	成果情報	主たるサブテーマ
		特に記載する事項はない。	

(8) その他の成果発表

成果番号	発表年度	成果情報	主たるサブテーマ
		特に記載する事項はない。	

権利表示・義務記載

本研究課題の成果の一部は、文部科学省先端研究基盤共用促進事業（コアファシリティ構築支援プログラム）JPMXS0440300024で共用された機器を利用した成果です。

この研究成果報告書の文責は、研究課題に代表者又は分担者として参画した研究者にあります。
 この研究成果報告書の著作権は、引用部分及び独立行政法人環境再生保全機構（ERCA）のロゴマークを除いて、原則的に著作者に属します。
 ERCAは、この文書の複製及び公衆送信について許諾されています。

Abstract**[Project Information]**

Project Title : Model Development for Predicting Concentrations of Cationic Surfactants in Japanese Rivers

Project Number : JPMEERF20225R02

Project Period (FY) : 2022-2024

Principal Investigator : Hanamoto Seiya

(PI ORCID) :

Principal Institution : Kanazawa University
 Kakumamachi, Kanazawa, Ishikawa 920-1192, JAPAN
 Tel: +81 76 234 6898
 Fax: +81 76 234 6895
 E-mail: hanamoto64@staff.kanazawa-u.ac.jp

Cooperated by :

Keywords : Cationic surfactant, River, Sewage treatment plant, Livestock farm, Watershed model

[Abstract]

The management of cationic surfactants is crucial for the sustainability of ecosystems and public health. To develop a methodology for predicting concentrations in Japanese rivers, we monitored 14 cationic surfactants (benzalkonium chloride [BAC] C8, C10, C12, C14, C16, C18; benzethonium chloride; cetylpyridinium chloride; dialkyldimethylammonium chloride [DDAC] C8, C10, C12; and alkyltrimethylammonium chloride [ATAC] C12, C16, C18) once a season over 1–2 years, in five sewage treatment plants, 15 major rivers across Japan, the Tatsuta and Katsuge river catchments, which are densely populated but still largely unsewered, and the Kimotsuki river catchment, where swine outnumber humans. We also conducted biodegradation and sorption experiments, and used the G-CIEMS watershed model to predict river-water concentrations.

A large proportion of the consumption of most cationic surfactants entered sewers, whereas a substantial proportion of DDAC-C10 did not, attributable to its use in animal husbandry. The oxidation ditch process removed more cationic surfactants more stably than the activated sludge process. Biodegradation was the main pathway of removal of most cationic surfactants, but sludge withdrawal removed substantial fractions of longer-alkyl-chain compounds. Among 15 major rivers across Japan, per-capita mass flows of most cationic surfactants had positive correlations with the fractions of population whose gray water is discharged untreated to surface waters, while that of DDAC-C10 had a positive correlation with the swine-to-human population ratio. The Tatsuta and Katsuge river catchments were seriously polluted by cationic surfactants, most of which were linked with untreated or poorly treated household wastewater, and some with both household and

commercial wastewaters. The Kimotsuki river catchment was dominantly polluted by DDAC-C10, which likely entered surface waters mainly with effluent from swine farms. The biodegradation rate constants of the 14 cationic surfactants in river waters significantly increased and their sorption coefficients to sediments significantly decreased with increasing hydrophobicity. Although the model slightly to moderately overestimated mass flows of the cationic surfactants, mean errors among the 15 rivers were mostly within the range of ± 1 log unit. The sediment-to-river-water concentration ratios of most cationic surfactants had positive correlations with the sediment organic carbon content, indicating that both their river-water concentrations and sediment organic matter played important roles in sediment concentrations. These findings will be helpful for managing the environmental risks of cationic surfactants.

[References]

- Hanamoto, S.; Zaman, S.; Yao, D.; Minami, Y. (2024) Occurrence and source identification of the disinfectant didecyldimethylammonium chloride in a Japanese watershed receiving effluent from swine farms. *Environmental Pollution*, **360**, doi.org/10.1016/j.envpol.2024.124714
- Hanamoto, S.; Yao, D.; Osaka, T.; Minami, Y.; Honda, M. (2025) Factors affecting mass inflow of quaternary ammonium compounds into Japanese sewage treatment plants. *Journal of Environmental Management*, **373**, doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.123809
- Zaman S.; Minami, Y.; Honda, M.; Hanamoto, S. (2025) Occurrence and source identification of quaternary ammonium compounds in Japanese catchments with substantial unsewered areas. *Science of The Total Environment*, **986**, doi.org/10.1016/j.scitotenv.2025.179782
- Yao, D.; Osaka, T.; Minami, Y.; Honda, M.; Hanamoto, S. (2025) Removal and fate of quaternary ammonium compounds in sewage treatment plants with conventional activated sludge and oxidation ditch processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **13** (4), doi.org/10.1016/j.jece.2025.117259

This research was performed by the Environment Research and Technology Development Fund (JPMEERF20225R02) of the Environmental Restoration and Conservation Agency provided by Ministry of the Environment of Japan.