

B-3 淀川水系における医薬品の検出

京都大学流域圏総合環境質研究センター ○長尾亮治 田中宏明
田中周平 藤井滋穂
ムラタ計測器サービス株式会社 小西千絵 宝輪勲

1. はじめに

近年、医薬品由来の化学物質が水環境中に存在していることが明らかになり注目を集めている。医薬品は服用後、体内で代謝されるが、なかには形を変えずにそのままし尿とともに排出されるものも多く存在する。都市排水は主に下水処理場に集約されるが、一般的に医薬品は生分解性が低く従来型の下水処理では十分に除去されない可能性がある。また、畜産や養殖など開放的な空間で使用された場合には、より直接的に環境中へ流出してしまうことがある。このように、生理的な作用を有する医薬品が広範囲にわたって継続的に排出されていることから、ヒトの健康や生態系に及ぼす影響が懸念され始めている。しかしながら、医薬品の環境中での残留性や生態系への影響については、現行法では審査・規制の対象とはなっておらず野放しの状態である。

現在、こうした残留医薬品の問題に関する情報は不足しており、どこにどのくらい存在するのか、あるいはどのくらいの濃度でどのような影響を及ぼすのかを把握する必要がある。また、医薬品といっても実に多種多様な物質が存在することから、問題の有無や程度を効率的に見極めることも重要である。本研究では医薬品の水環境中での存在実態を明らかにするため、淀川流域において河川水や下水処理場の放流水の分析を行った。これにより医薬品がどこにどのくらい存在しているのかを明らかにするとともに、流域で排出された医薬品の下流水域への流達状況の把握を試みた。

2. 調査の概要

琵琶湖・淀川水系では上中流で使用された水が下流で反復利用されており、近畿圏 1600 万人ともいわれる人々の生活を支えている。本調査では京都から大阪にかけて、図 1 に示す計 33 地点において河川水や下水処理場の放流水を採水した。ただし、今回の調査では採水は各地点 1 回のみとし時間的な変動は考慮しなかった。採水は 2005 年 3 月 16 日に実施した。なお、採水日の先行 3 日間は降水が確認されなかった。

対象物質は表 1 に示す計 21 物質の医薬品とその代謝物とした。試料 500 mL をろ過した後、Oasis HLB (Waters) を用いて固相抽出を行った。ろ紙上の残渣はメタノールを加えて超音波抽出を行い、固相抽出後の溶出液に加えた。この混合液を濃縮した後 1 mL に定溶し、LC-MS/MS にて測定した。

3. 結果および考察

測定対象 21 物質のうち 20 物質がいずれかの採水地点において検出下限値以上の濃度で検出された。本調査では京都府内の 7 つの下水処理場の計 8 つの放流口で採水を行ったが、河川水と比べて高い濃度で医

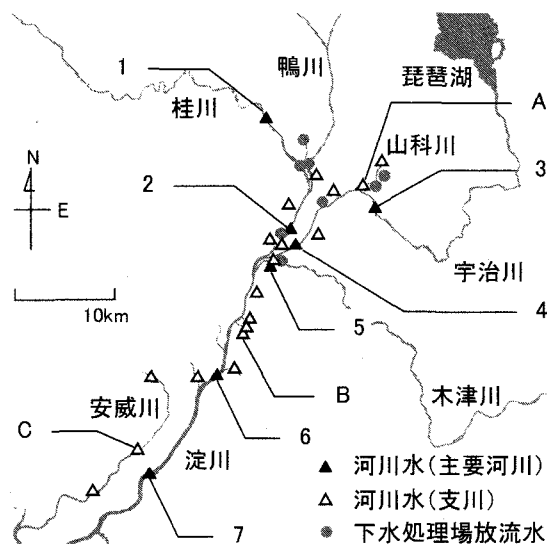


図 1 採水地点

表1 対象物質

分類	物質名
解熱・鎮痛薬	アンチピリン、エテンザミド、 イソブロビルアンチピリン、ケトプロフェン
抗癌剤	シクロホスファミド
脳循環改善薬	イフェンプロジル
高脂血症用薬	クロフィリック酸(クロフィラートの代謝物)
抗不整脈薬	ジソピラミド
β遮断薬	メプロロール、プロプラノロール
気管支拡張薬	クレンテロール
抗てんかん薬	カルバマゼピン
鎮痙薬	クロタミトン
昆虫忌避剤	N,N-ジエチル-m-トルアミド
抗生物質	ベンジルペニシリン、セフトリオキサリム、スルファジミジン、 スルファメトキシム、スルファメトキサゾール、 スルファモノキシム、 2-キノキサリンカルボン酸(カルバドックスの代謝物)

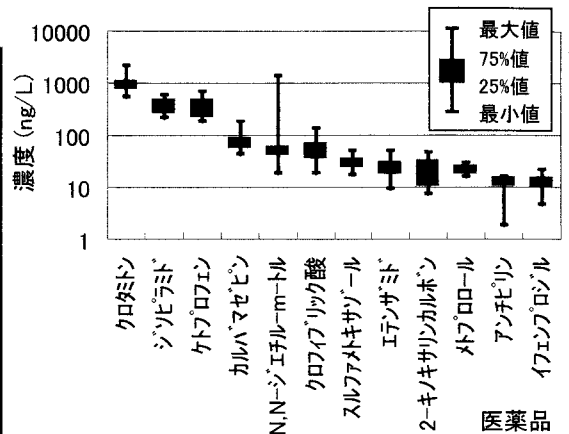


図2 下水処理場の放流水中濃度

薬品が検出された。すべての処理場の放流水から検出され、かつ中央値で10 ng/L以上の濃度であった12物質を図2に示す。中央値で100 ng/L以上の濃度で検出されたのは、クロタミトン、ジソピラミド、ケトプロフェンの3物質であった。クロタミトンは4つの処理場でμg/Lのオーダーで検出された。残りの9物質はおおよそ数10 ng/Lのオーダーであったが、N,N-ジエチル-m-トルアミドは1 μg/Lを超える特に高い濃度で検出された処理場が存在した。

ここでは桂川、宇治川、木津川、淀川を主要河川と位置づけ、それ以外の河川を支川と定義する。桂川と宇治川では、上流から三川合流前の採水地点(桂川：桂大橋(図1の1)で示した地点)から宮前橋(2)、宇治川：隠元橋(3)から淀大橋(4)にかけて濃度が上昇した。いずれも区間内での下水処理水の流入が主な原因であると考えられる。宇治川に比べ河川流量の少ない桂川においてその影響は顕著にみられた。支川では、下水処理水が流入している山科川(A)、利根川(B)で濃度が高かった。また、安威川(C)でも濃度が高かった。ついで濃度が高かったのは宇治川から淀川にかけての左岸側に流入している古川、船橋川、穂谷川、天野川などの支川で、京都市内を流れる鴨川や桂川右岸側の西羽東師川、小畑川などでは低かった。左岸側の支川の流域は京都市や桂川右岸側の地域と比べると下水道普及率が低い。したがって、支川によって医薬品の濃度に差がみられたのは、下水処理場を経由せず河川に流入する浄化槽や生活排水が主な原因であると考えられる。

検出された各物質の濃度に採水日の河川流量もしくは下水処理場の放流量を掛け合わせ、それぞれの地点における負荷量を算出した。さらにこの流域内の流入負荷量を式1により合計し、下流の枚方大橋(6)での負荷量と比較した。つまり対象流域全体および上流河川流域からの流入量と下流流出量の比較により環境中での流達状況を評価することを試みた。

$$(\text{流入負荷量}) = (\text{上流域からの負荷}) + (\text{下水処理場からの負荷}) + (\text{支川からの負荷}) \quad \dots (式1)$$

上流域からの負荷：桂大橋(1)、隠元橋(3)、木津川御幸橋(5)

支川からの負荷：西羽東師川、小畑川、鴨川、古川、大谷川、船橋川、穂谷川、天野川

流入負荷量に対する枚方大橋での負荷量の比(流出/流入比)を図3に、流入負荷量の内訳を図4に示す。図3から流出/流入比が0に近いジソピラミドとケトプロフェンは河川での流達性は低いといえる。これは図4の内訳において上流域からの負荷が少ないことから裏付けられる。一方でアンチピリンは流出/流入比が2であり、今回調査を行った以外にも流入負荷源が存在していることが示唆されるが負荷源は明らかではない。流出/流入比が0.5~0.8の範囲にクロタミトン、N,N-ジエチル-m-トルアミド、エテンザミド、2-キノキサリンカルボン酸、イフェンプロジルの5物質が、0.8~1の範囲にカルバマゼピン、スルファメトキサゾール、メプロロールの3物質が該当したが、流入負荷量の内訳(図4)にはこれらの物質のあいだに明確な差異はみられなかった。この流出/流入比が大きいということは、医薬品が河川の流下とともに長距離

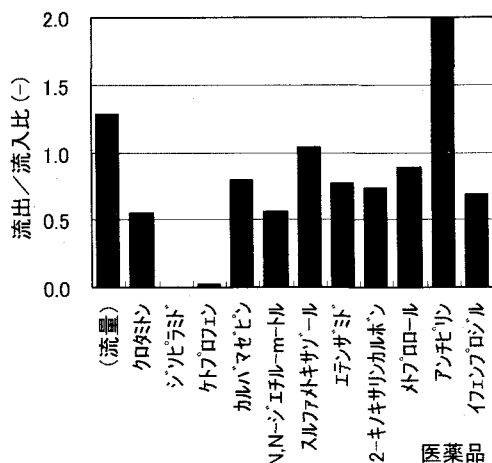


図3 流出／流入負荷量の比

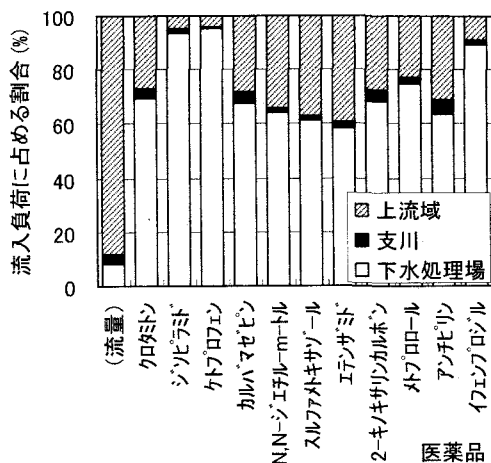


図4 流入負荷の内訳

離にわたって流達している可能性を示す。したがって環境中での保存性が高いことが示唆される。反対に小さい場合には、河川水中での生分解や吸着などを受けやすいことが示唆される。なお、濃度は検出下限値以上で定量下限値未満の値はそのまま用い、検出下限値未満の場合は検出下限値の半分の値を用いて負荷量を算出した。クロフィブリック酸に関しては、鳥飼大橋(7)や三川合流前の各地点(2,4,5)の濃度と比較して枚方大橋(6)の濃度が極端に低かったためこの検討は行わなかった。また、採水に関しての時間的な変動や水道などの取水による流出などを考慮していないなどの点に留意する必要がある。

谷島ら¹⁾は下水処理過程における医薬品の挙動を調査しており、放流水中の濃度はクロタミトンが805 ng/L、ケトプロフェンが229 ng/Lと報告している。清野ら²⁾は多摩川などで医薬品の分析を行っており、それによると河川水中の濃度は数 ng/L～数百 ng/L であると報告している。これらの値は本調査での検出濃度とほぼ同じオーダーであった。欧米では1990年代から残留医薬品の問題に関心が集まり、環境中での実態調査に加え下水処理過程における除去方法の検討など先進的な研究も行われている。医薬品の使用状況が異なるため環境中濃度の単純比較はできないが、検出濃度のオーダーはほぼ同じで数 ng/L から最大でも数 μg/L 程度である。しかし、こうした残留医薬品がヒトの健康や生態系に一体どのような影響を及ぼすのかはあいまいなままであり、今後は影響評価に関する研究の進展も望まれる。

4. まとめ

本研究では、21種類の医薬品について淀川流域における存在実態を明らかにした。さらに京都から大阪にかけての範囲で河川への流入量と流出量を概算し、水環境中での流達状況を評価した。ジソピラミドとケトプロフェンを除いて、水の循環とともにカルバマゼピン、スルファメトキサゾール、メプロロールなどの医薬品は下流の水域へ輸送されやすいことが示された。また、この流域内で排出される多くの医薬品は、下水道の整備によって下水処理場から主に排出されていることが明らかになった。今後、下流水域に残留する医薬品によるリスクを評価するためには、排出実態の更なる調査とともに環境中へ排出された後の動態を明らかにする必要がある。またリスク評価のためには実態調査とともに個々の医薬品についてのキャラクターゼーションが必要である。

謝辞 本研究にご協力いただいた京都大学、(独)土木研究所、国土環境(株)、帝人エコサイエンス(株)をはじめとする関係者の皆様に感謝いたします。

参考文献 1) 谷島利勝, 高田秀重 (2003), 医薬品起源化学物質の下水処理過程における挙動, 水環境学会年會講演集, 37, 343. 2) 清野敦子, 古莊早苗, 益永茂樹 (2004), わが国の水環境中における人用・動物用医薬品の存在, 水環境学会誌, 27, 685-691.