

B-5 下水二次処理水における紫外線処理による医薬品の除去特性について

○田久保 剛^{1*}・吉野 潔¹・岩崎 達行¹
金 一昊²・小林 義和²・奥田 隆²・山下 尚之²・田中 宏明²

¹岩崎電気株式会社光応用開発部（〒361-8505 埼玉県行田市老里山町1-1）

²京都大学大学院工学研究科（〒520-0811 滋賀県大津市由美浜1-2）

* E-mail: takubo-takeshi@eye.co.jp

1. 背景、目的

人や動物の健康のために使用されている医薬品の種類は数千種に至っている。その中で Clarithromycin などの抗生物質や Diclofenac などの解熱鎮痛剤を含め、数十種の医薬品が数 ng/L～数百 μg/L 程度の濃度で下水処理水や河川水に存在していることが明らかになってきている。^{1), 2), 3), 4)}

このような医薬品のうち、Carbamazepine などの物質は水中の細菌や藻類、魚類に生態毒性を及ぼす恐れがあり⁵⁾、さらに Diclofenac, Ibuprofen, Naproxen および Acetylsalicylic acid などの物質はそれらが同時に共存していると単独で存在している時より毒性が大きくなると報告されている。⁶⁾

本研究ではヨーロッパや日本などでその検出が報告されている医薬品^{7), 8)}のうち30種類を選定し、純水及び実際の下水二次処理水に添加して、紫外線処理による医薬品の除去特性の検討、酸化剤を用いた促進酸化処理の検討、紫外線の出力波長の影響について検討を行った。

2. 実験方法

(1) 実験装置及び条件

(a) 実験原水及び対象物質

試験水は1Lの原水と21Lの純水を混合する方法で、最終濃度が約 10～100 μg/L になる様に調整した。その対象医薬品とその用途を表1に示す。

(b) 実験装置

実験に用いた回分式紫外線(UV)処理装置を図1に示す。攪拌装置(トルネードスタンダード(SM-103))を付け、300 rpm で試験水を攪拌させた。試験水は恒温水循環装置で20℃一定にして実験を行った。

ランプは波長 185nm, 254nm を出力する低圧水銀ランプ(以下 185 ランプと称す;UV出力 10W)と波長 254nm の輝線を出力する低圧水銀ランプ(以下 254 ランプと称す;UV出力 8W)を用いた。

表1 選定医薬品とその用途

No.	物質名	用途
1	Acetaminophen	解熱鎮痛剤
2	Antipyrine	解熱鎮痛剤
3	Carbamazepine	抗てんかん剤
4	Clarithromycin	抗生物質
5	Clenbuterol	気管支拡張剤
6	Crotamiton	鎮痛、消炎剤
7	Cyclophosphamide	7Mキ化剤
8	Diclofenac	解熱鎮痛剤
9	N,N-diethyl-m-tolamide	防虫剤
10	Disopyramide	不整脈用剤
11	Ethenzamide	解熱鎮痛剤
12	Fenoprofen	解熱鎮痛消炎剤
13	Ifenprodil	鎮量剤
14	Indomethacin	解熱鎮痛剤
15	Mefenamic acid	解熱鎮痛剤
16	Metoprolol	不整脈用剤
17	Naproxen	解熱鎮痛剤
18	Theophylline	気管支拡張剤
19	Propranolol	不整脈用剤
20	Ceftiofur	抗生物質
21	Chlorotetracycline	抗生物質
22	Oxytetracycline	抗生物質
23	2-Quinoxaline carboxylic acid	カバドックスの代謝物
24	Sulfadimidine	合成抗菌剤
25	Sulfadimethoxine	合成抗菌剤
26	Sulfamethoxazole	合成抗菌剤
27	Sulfamonomethoxine	合成抗菌剤
28	Tetracycline	抗生物質
29	Isopropylantipyrine	解熱鎮痛消炎剤
30	Ketoprofen	鎮痛、消炎剤

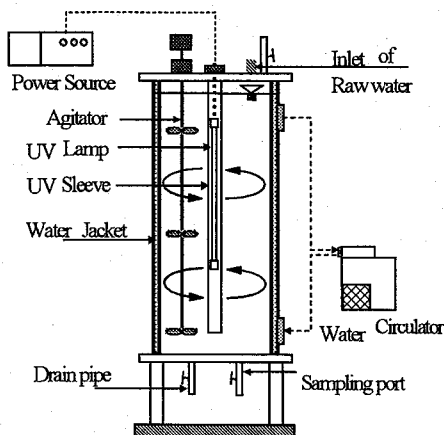


図1 回分式紫外線処理装置

(2) 分析方法

試料は反応槽下部のサンプリング口から採水し、その後直ちに固相抽出-LC/MS/MS法で分析した。

3. 実験結果および考察

(1) 紫外線単独処理の除去効果

純水を用いて1.5h処理した時、185ランプは30種類、254ランプは19種類の医薬品の初期濃度の90%以上を除去することができたのに対して、下水二次処理水を用いた時は、185ランプが23種類、254ランプが17種類という結果を得た。

処理速度も30種類の医薬品の除去効果を経べて比較した場合、185ランプ、254ランプともに、下水二次処理水を用いた時は純水に比べ、低くなることが分かった。

また、対象水を純水と下水二次処理水を用いた時、同一照射量で比較すると、今回使用した30種類の医薬品は擬似一次反応とみなせることからその分解速度定数より次の6つのカテゴリーに分類された。その条件は照射量 $0.4\text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^2$ の時、分解率90% ($\log(C_t/C_0) = -1.0$) 未満のものを「分解しにくい物質」、分解率99% ($\log(C_t/C_0) = -2.0$) 以上のものを「分解しやすい物質」、その間のものは「分解可能な物質」とした。

①185ランプ、254ランプのどちらも同一照射量対して分解速度が純水 > 下水二次処理水となる物質

(Oxytetracycline, Sulfadimethoxine)

②純水、下水二次処理水に関係なく185ランプ、254ランプのどちらも分解されやすい物質

(Antipyrine などの鎮痛剤, Sulfamethoxazole などの抗菌剤, Cefitofur)

③純水、185ランプに対してのみ分解可能、または分解しやすい物質

(Acetaminophen などの解熱鎮痛剤, Metoprolol などの不整脈用剤, Carbamazepine ⇒ 図2に示す)

④純水、下水二次処理水の両方とも同一照射量対して分解速度が185ランプ > 254ランプとなる物質

(Mefenamic acid, Indomethacin ⇒ 図3に示す)

⑤純水、下水二次処理水の両方とも185ランプ、254ランプのどちらも分解しにくい物質

(Cyclophosphamide, Theophylline, 2-Quinoxaline carboxylic acid, N,N-diethyl-m-tolamide, Clarithromycin)

⑥185ランプ、254ランプの出力波長と純水、下水二次処理水の対象水を変えても分解速度に変化のない物質

(Disopyramide, Tetracycline)

下水二次処理水のDOC濃度が純水に比べ高いことより、医薬品以外に水中に存在する物質に紫外線(UV)エネルギーを吸収されるために除去効率が下がると考えられる。

特に、185ランプを用いた時、下水二次処理水では純水よりも除去率が低下する物質が多かった。これは185ランプが出力する185nmの波長が共存物質によって吸収されるか、185nmの波長により生成するOHラジカルが共存物質により消費されることが考えられる。

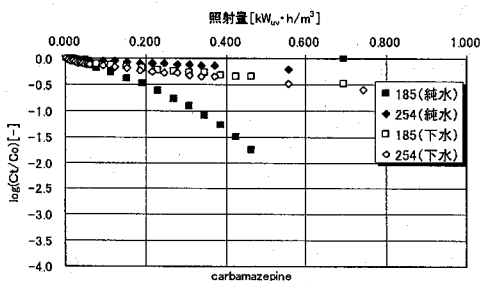


図2 各条件によるCarbamazepineの除去率の比較

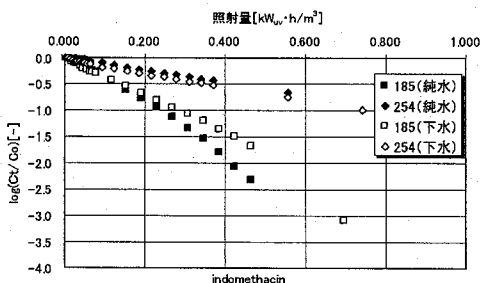


図3 各条件によるIndomethacinの除去率の比較

(2) 促進酸化処理(UV+H₂O₂)の除去効果

上記(1)の結果よりラジカルを発生させる185ランプの処理効果が高いことから、酸化剤の添加が除去効率を改善するのに有効と考え、純水、下水二次処理水にH₂O₂をそれぞれ約5mg/Lになる様に添加し、促進酸化処理実験を行った。ランプは185ランプと254ランプの両方を検討した。

(a) 対象水が純水の場合

今回用いたほとんどの物質において促進酸化による除去効果の向上が確認された。特に図4に示す様に、紫外線単

独では分解しにくかった Cyclophosphamide も促進酸化処理により分解を加速させることができた。しかし、UVランプの出力波長の差はほとんど見られなかった。

(b) 対象水が下水二次処理水の場合

純水の場合と同様に促進酸化による除去効果の向上が得られた。また、紫外線単独処理の時、波長による除去効率は「185nm > 254nm」という傾向が得られたが、促進酸化処理ではその逆の「185nm < 254nm」という傾向が見られた。その例を図5に示す。

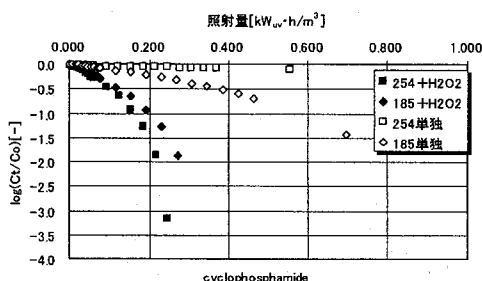


図4 各条件による Cyclophosphamide の除去率の比較

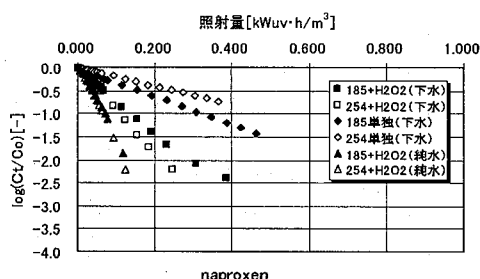


図5 各条件による Naproxen の除去率の比較

(c) 促進酸化処理における対象水の影響

促進酸化処理の時、対象水による除去率は「純水 > 下水二次処理水」という傾向が得られたが図6に示す Ketoprofen の様に純水と下水二次処理水で分解速度差がない場合や、促進酸化によっても分解速度の増大が見られえないものもあった。促進酸化処理においても対象水が下水二次処理水の場合、医薬品以外の有機物の存在が分解反応に影響を与えていると考えられる。

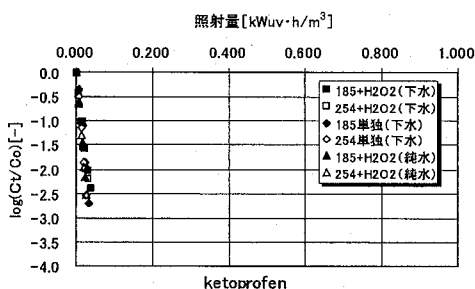


図6 各条件による Ketoprofen の除去率の比較

4. まとめ

本研究では30種類の医薬品を純水及び下水二次処理水に添加し、回分式で紫外線処理による医薬品の分解実験を行った。この結果、紫外線単独処理の場合、純水を用いた時は185nmの出力波長の効果が得られるが、下水二次処理水を用いた場合は純水ほどの効果が得られなかった。促進酸化の場合も同様に下水二次処理水を用いると純水ほどの分解速度は得られないことから、下水二次処理水に含まれる医薬品以外の物質の存在が紫外線による分解反応に影響を与えていると考えられる。

今後、分解反応のメカニズムの解析を行うとともに、この処理システムを水処理施設に設置することを想定し、連続処理についての検討を行う必要がある。

なお本研究は、環境省環境技術開発等推進費「水環境に見出される医薬品の排出段階における物理化学的処理に関する研究」の助成を受けて行った。

参考文献

- 1) 八十島誠, 山下尚之, 中田典秀, 小森行也, 鈴木穰, 田中宏明: 下水処理水中に含まれるレボフロキサシン, クラリスロマイシンの分析と藻類生長への影響, 水環境学会誌, Vol.27, No.11, pp.707-714, 2004
- 2) 清野敦子・古荘早苗・益永茂樹: わが国の水環境における人用・動物用医薬品の存在, Journal of Japan Society on Water Environment, Vol.27, pp.685-691, 2004
- 3) Thomas Hebere: Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data, Toxicology Letters, Vol.131, pp.5-17, 2002
- 4) Tvitko Smital, Till Luckenbach, Roverta Sauerborn, Amoro M. Hamdoun, Rebecca L. Vega, David Epel: Emerging contaminants-pesticides, PPCPs, microbial degradation products and natural substances as inhibitors of multixenobiotic defense in aquatic organisms, Mutation research, Vol.552, pp.101-117, 2004
- 5) Benoit Ferrari, Nicklas Paxeus, Roberto Lo Giudice, Antonino Pollio and Jeanne Garric: Ecotoxicological impact of carbamazepine, clofibric acid and diclofenac, Ecotoxicology and Environmental Safety, Vol.55, pp.359-370, 2003
- 6) Michael Cleuvers: Mixture toxicity of the anti-inflammatory acid, Vol.59, pp.309-315, 2004
- 7) 長尾亮治, 田中宏明: 淀川水系における抗生物質およびエストロゲンの検出, 第8回日本水環境学会シンポジウム講演集 p67-68, 2005
- 8) 長尾亮治, 田中宏明: 淀川水系における医薬品の検出, 第42回環境工学フォーラム講演集 p42-44, 2005