

B-71 流域条件の異なる河川における PPCPs の存在実態と環境リスク評価

○村山 康樹^{1*}・小森 行也¹・南山 瑞彦¹

¹独立行政法人土木研究所 水環境研究グループ水質チーム（〒305-0821茨城県つくば市南原1-6）

* E-mail: murayama@pwri.go.jp

1. はじめに

近年、医薬品類や化粧品などの日常的に利用される化学物質（Pharmaceuticals and Personal Care Products ; PPCPs）による水環境汚染が懸念されている¹⁾。水環境における PPCPs の存在実態や環境中挙動については、分析技術の進歩と共に研究が進められてきた。これまでに、国内、海外において PPCPs の存在実態、挙動、生態毒性に関する多くの論文が報告^{2,3)}されており、水生生態系に対するリスクの存在が明らかにされつつある。

本研究では、流域面積や人口、生活排水処理状況等、流域条件の異なる河川において、PPCPs の存在実態を把握し、それらの関係について検討するとともに、測定された濃度における PPCPs の生態リスク評価を行った。

2. 調査方法

(1) 調査地点及び調査時期

本研究では、関東地方の河川 49 地点（利根川水系 25 地点、多摩川水系 21 地点、その他の小水路 3 地点）から、平成 19～22 年にかけて各 1～4 回採取した河川水、延べ 80 試料を対象とした。試料は、主に秋、冬季に、降雨の影響の小さい日を選び、採取を行った。調査地点には、農村地域、下水道整備途上の都市域、下水処理水が流量の過半を占める地域、下水処理水（再生水）のみが流れる水路等、多様な流域条件の地点が含まれる。

(2) 対象とした PPCPs

本研究で対象とする PPCPs として、数多くある医薬品類のなかから、我が国における生産量や水環境での検出状況、生態毒性の強さを基に、表 1 に示す 27 物質を選定した。これらには、抗生物質、解熱鎮痛薬、精神賦活剤などが含まれている。

表 1 調査対象とした PPCPs

1) Azithromycin	83905-01-5	抗生物質 合成抗菌薬
2) Chloramphenicol	56-75-7	
3) Clarithromycin	81103-11-9	
4) Levofloxacin	100986-85-4	
5) Diclofenac	15307-86-5	解熱鎮痛薬 抗炎症薬
6) Ibuprofen	15687-27-1	
7) Ketoprofen	22071-15-4	
8) Naproxen	22204-53-1	
9) Amitriptyline	50-48-6	精神賦活薬
10) Caffeine	58-08-2	
11) Imipramine	50-49-7	
12) Chlorpromazine	50-53-3	精神抑制薬
13) Haloperidol	52-86-8	
14) Sulpiride	15676-16-1	
15) Carbamazepine	298-46-4	抗てんかん薬
16) Primidone	125-33-7	
17) Acetazolamide	59-66-5	緑内障治療薬
18) Bezafibrate	41859-67-0	脂質修飾剤
19) Crothamiton	483-63-6	沈痒剤
20) Dextromethorphan	125-71-3	鎮咳剤
21) Diethyltoluamide	134-62-3	昆虫忌避剤
22) Diltiazem	42399-41-7	Ca 拮抗薬
23) Diphenidol	972-02-1	鎮暈剤
24) Dipyridamole	58-32-2	抗血栓薬
25) Furosemide	54-31-9	利尿薬
26) Promethazine	60-87-7	抗ヒスタミン薬
27) Triclosan	3380-34-5	殺菌剤

(3) 分析方法

a) PPCPs

PPCPs 分析用試料は、小西ら⁴⁾の報告を参考にアスコルビン酸と Na₂EDTA を、各 1 g/L¹ となるように添加し、分析まで冷暗所に保管した。Triclosan を除く 26 物質は、小西ら⁴⁾の方法を参考に抽出、濃縮等の前処理を行った後、LC-MS/MS を用いて測定し、絶対検量線法により定量した。Triclosan は、Nakada *et al.*⁵⁾の方法を参考に抽出、濃縮、アセチル化等の前処理を行った後、GC-MS を用

いて測定し、絶対検量線法または同位体希釈法により定量した。

b) 一般水質項目

採取試料を冷蔵状態で試験室へ持ち帰り、DOC、T-N、NH₄-N、NO₂-N、NO₃-N、T-N、PO₄-P を分析した。各項目の分析は「下水試験方法⁹⁾」に準じて行い、DOCの測定には TOC-5000A（島津製作所）を、各態窒素・りんの測定には、連続流れ分析装置 TRAACS800（Bran+Luebbe, Inc）を用いた。

c) 金属等元素

Be、B、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Mo、Cd、Sn、Sb、Ba、Pb の 19 元素を対象として、誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）法により、一斉分析を行った。分析は、X7/CCT（THERMO[®] Electron）を用い、採水して冷蔵状態で分析室へ輸送し、硝酸を添加した後、分析まで冷暗所に保管した。

2. 結果と考察

(1) PPCPsの検出状況

分析対象とした PPCPs 27 物質のうち、Chlorpromazine と Imipramine の 2 物質は、全ての試料において検出下限値未満であった。その他の 25 物質について、検出状況を図 1 に示す。Caffeine（中央値 99 ng・L⁻¹、最大値 1700 ng・L⁻¹）、Sulpiride（中央値 37 ng・L⁻¹、最大値 2700 ng・L⁻¹）、Crotamiton（中央値 36 ng・L⁻¹、最大値 710 ng・L⁻¹）等が比較的高濃度、かつ高頻度に検出された。

(2) PPCPsと水質一般項目、金属等元素との関係

PPCPs 及び水質一般項目、金属等元素のうち、検出率が 50%以上であった項目（PPCPs 14 物質、一般水質 7 項目、金属等 9 元素）について、項目間の相関係数を求め有意性検定を行った。検出下限値未満のデータは検出下限値の 1/2 として扱った。結果の概要を表 2 に示す。

PPCPs と一般水質項目の間では、Ketoprofen / NO₂-N 間を除き、有意な相関（P<0.05）が認められた。一方、PPCPs 同士の間では、Caffeine を除く 13 物質間では全て有意な相関が認められたのに対し、Caffeine では Bezafibrate、Ibuprofen、Sulpiride の 3 物質との間のみで相関が認められ、他の PPCPs と異なる挙動の傾向が見られた。また、PPCPs と金属等元素の間の相関においても、Caffeine は他の PPCPs と異なる相関関係を示した。Caffeine は、下水処理における除去率が 99%以上と高いことから未処理排水による汚染のマーカーとして提案⁷⁾されている物質であり、この除去性が他の PPCPs と異なる挙動を示した要因であると考えられた。

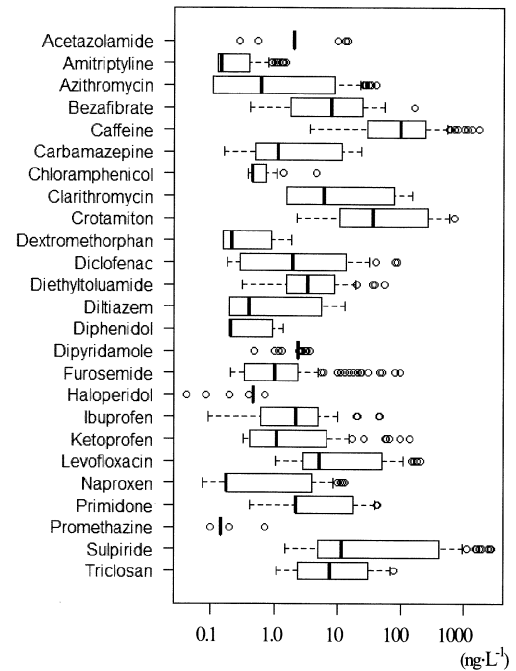


図 1 PPCPs の検出状況

表 2 PPCPs と他の水質項目との相関関係
（有意水準 P<0.05）

	PPCPs	
	Caffeine	Caffeine 以外
DOC, NH ₄ -N, NO ₂ -N, NO ₃ -N, PO ₄ -P	全て相関あり	Ketoprofen / NO ₂ -N 間を除き、全て相関あり
B, Al, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ba	Ni を除き 相関あり	Ni, Cu, Zn, Ba は 全て相関あり B, Al, V, Mn, Fe とは 相関がないものが多い
Azithromycin Bezafibrate Carbamazepine Clarithromycin Crotamiton Diclofenac Diethyltoluamide Furosemide Ibuprofen Ketoprofen Levofloxacin Sulpiride Triclosan	Bezafibrate, Ibuprofen, Sulpiride とのみ相関あり	全て相関あり

(3) PPCPsと流域条件との関係

本研究で対象とした PPCPs の排出源は、基本的に人由来の生活排水であると考えられる。資料^{7,8)}により集水域における生活排水の処理状況を整理できた 14 地点（利根川水系 9 地点、多摩川水系 5 地点）について、PPCPs の実態との関係を検討した。

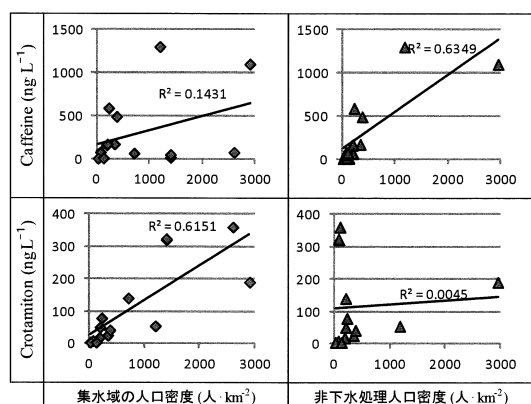


図2 PPCPsと流域条件との関係

研究対象とした PPCPs は、集水域人口など生活排水の負荷を表す指標との間で相関を示したが、。一方で、下水処理率や、雑排水処理率など、流域の生活排水処理状況と PPCPs との相関は、Caffeine など一部を除き、明確な相関関係は見られなかった。詳細についてはポスターで示すこととし、本稿では、Caffeine 及び Crotamiton の濃度と流域の雑排水処理率との関係を図2に例示する。下水処理での除去率が高い Caffeine では、集水域全体の人口密度と比べて下水処理されていない人口密度との間の相関が強いのにに対し、下水処理での除去率が低い Crotamiton では、逆の傾向が見られた。

(4) PPCPsの生態リスク評価

環境省の化学物質の環境リスク初期評価ガイドライン¹⁰⁾を参考に、水生生物に対する生態リスク評価を行った。予測環境中濃度（PEC）に代えて本研究における実測濃度（MEC）を、予測無影響濃度（PNEC）は既往文献の生態影響試験結果から算出したものをそれぞれ用い、各 PPCPs についてハザード比（MEC/PNEC）を算出した。結果を表3に示す。

ハザード比が1以上と環境中濃度が PNEC を上回り、詳細な評価が必要と評価されたのが、抗生物質の Azithromycin、Clarithromycin、Levofloxacin と殺菌剤の Triclosan の4物質、ハザード比が0.1以上となり情報収集に務める必要があると評価されたのが、Caffeine、Crotamiton、Sulpiride の3物質であった。

3. まとめ

本研究では、流域面積や人口、生活排水処理状況等、流域条件の異なる河川において、PPCPs の存在実態を調査した。調査対象とした27物質中25物質が1地点以上で検出され、Caffeine、Sulpiride、Crotamiton 等が最大1

表3 河川中濃度に基づくハザード比が

0.1以上となった PPCPs

	PNEC ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	河川中濃度 ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)		ハザード比	
		Max.	90%tile	Max.	90%tile
Azithromycin	0.019	40.	25	2.1	1.3
Caffeine	5.2	1700.	570.	0.33	0.11
Clarithromycin	0.02	150.	130.	7.5	6.5
Crotamiton	3.5	710.	370.	0.2	0.11
Levofloxacin	0.079	200.	150.	2.5	1.9
Sulpiride	10.	2700.	1100.	0.27	0.11
Triclosan	0.002	77.	49	39.	25.

$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 程度と比較的高濃度、かつ高頻度で検出された。PPCPs の大部分は、生活排水量を表す指標との間に相関を示した一方で、生活排水処理状況との相関は見られない物質が多かった。また、測定された PPCPs の河川中濃度を用いて、水生生物に対する生態リスク評価を行った結果、殺菌剤 Triclosan や抗生物質 Clarithromycin など数種の PPCPs は、河川中においても生態リスクが懸念される濃度で存在していることが確認されたことから、これらの物質についてより詳細な実態把握に努めるとともに、生活排水処理における除去手法などの検討が求められる。

参考文献

- 1) Daughton C. G. and Ternes T. A.: Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?, *Environ. Health Perspect.*, Vol. 107, pp. 907-938, 1999.
- 2) 中田典秀：日本における医薬品類の水環境中存在実態、排水処理、水生生物への毒性研究の進捗、水環境学会誌, Vol. 35, pp.147-151, 2010.
- 3) Santos L.H. *et al.*: Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 175, pp. 45-95, 2010.
- 4) 小西千絵ら：水環境中医薬品の LC-MS/MS による一斉分析法の検討、環境工学研究論文集, Vol.43, pp.73-82, 2006
- 5) Nakada N. *et al.*: Pharmaceutical chemicals and endocrine disruptors in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment, *Water Res.*, Vol. 40, pp.3297-3303, 2006
- 6) 建設省都市局下水道部、厚生省生活衛生局水道環境部：下水試験方法1997年版、社団法人日本下水道協会、1997
- 7) Buerge I. J. *et al.*: Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 37, pp.691-700, 2003
- 8) 利根川流域別下水道整備総合計画検討委員会：利根川流域別下水道整備総合計画に関する基本方針策定調査報告書、2010
- 9) 東京都環境局：汚濁総量管理システムによる負荷量集計結果（抜粋）—平成18年度—、2009
- 10) 環境省：化学物質の環境リスク初期評価ガイドライン、平成22年1月版、2010