

都市河川における医薬品類の挙動と水生生態系への影響

真野浩行・岡本誠一郎

1. はじめに

現在、産業分野だけでなく、日常生活において多様な化学物質が使用されている。わが国でも約2万種類以上の化学物質が流通しているといわれている。その中には、人や生物にとって有害なものが存在するため、一部の化学物質は法律により水質規制の対象となっている。しかしながら、水質規制の対象となっていない化学物質が数多く存在し、その中には、水溶性が高い物質や、下水道などを通じて処理場へ運ばれるものの処理しきれずに、下水処理水を通して水環境中に排出される物質が含まれている。近年、水環境中に流出する微量な未規制物質による水生生物への影響が懸念されており、未規制物質の水環境への効率的なリスク管理や削減対策が求められている¹⁾。リスク管理や削減方法の検討をする上で、水環境中での未規制物質の挙動や挙動に係る要因の把握や実環境中での水生生物への影響を評価することは重要である。

土木研究所水質チームでは、調査研究の一環として、多摩川中流域における医薬品類の実態と挙動、生物影響の評価に関する調査を実施している。これまでに、多摩川中流域における医薬品類の存在実態と挙動を把握するために、医薬品類10物質を対象に、流域内の異なる地点で濃度を測定し、流下過程における河川水中の医薬品類の減衰率を調査した。また、調査結果をもとに化学物質の生態リスク初期評価を行い、調査対象とした医薬品類の水生生物への影響を評価した。本稿では、その調査研究の成果を紹介する。

2. 研究方法

2.1 調査対象の化学物質

市販薬に含まれる化学物質や虫よけや日焼け止め、化粧品に含まれる化学物質は、医薬品及びその関連製品と呼ばれ、環境中で微量ながら検出さ

れることが報告されており²⁾、水生生物への影響が懸念されている。本研究チームではこれまでに、医薬品類等の物質を対象として、分析法の開発や水環境中における実態把握、生態リスクの検討などを進めてきた³⁾。これまでの研究成果、わが国での使用量や下水処理場への移動量に基づいて、医薬品類10物質を調査対象に選定した(表-1)。

表-1 調査対象の医薬品類10物質

物質名	主な効用
Azithromycin (AZM)	マクロライド系抗生物質
Bezafibrate (BFZ)	高脂血症治療薬
Caffeine (CAF)	中枢興奮・強心・利尿剤
Clarithromycin (CAM)	マクロライド系抗生物質
Crotamiton (CRT)	かゆみ止め軟膏
Ibuprofen (IBP)	消炎・鎮痛・解熱剤
Ketoprofen (KEP)	消炎・鎮痛・解熱剤
Levofloxacin (LVFX)	フルオロキノロン系合成抗菌剤
Sulfamethoxazole (SMX)	サルファ剤(感染症治療薬)
Triclosan (TCS)	殺菌剤

2.2 調査地点および調査時期

多摩川は、山梨県、東京都、神奈川県を流れる多摩川水系の本川である(延長138km、流域面積:1240km²、流域人口:約380万人(H17年)⁴⁾)。代表的な都市河川であり、高度成長期の急激な流域の都市化の影響を受けて水質が悪化した。下水道整備や河川浄化施設の設置などに伴い改善が進み、近年では中流域(多摩川原橋)の水質は、BOD 2mg/L程度で推移している(2001年以降の環境基準はB類型、BOD 3mg/L)。一方で、人口増加および下水道普及率の上昇に伴い、中流域においては河川流量の5割以上を下水処理水が占めることもある。

調査地点の概要を図-1に示す。調査区間では、4つの下水処理場から放流水が流入し、5つの支川(谷地川、残堀川、根川、浅川、程久保川)が多摩川に合流している。浅川と根川の上流には下水処理場があり、下水処理場からの放流水が流入している。程久保川は流量が少ないことから、本研究では調査対象から除いた。多摩川本川2地点

Fate of Pharmaceutical chemicals and their effects on the aquatic ecosystem in an urban river.

(St. 1-2)、支川4地点 (St. a-d)、下水処理場排水樋門4地点 (St. A-D) の計10地点を調査地点とした。各調査地点でスポット採水により水試料を採取した。本稿では、2012年1、2月、2013年1、12月の冬季の調査結果を示す。

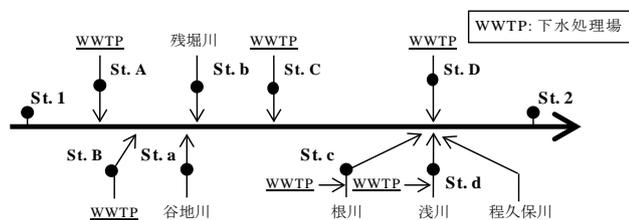


図-1 多摩川調査地点の概要

2.3 医薬品類の分析

採水の際に、水試料の入ったガラス瓶にアスコルビン酸（酸化防止剤）とNa₂EDTA（マトリックス元素のマスキング剤）をそれぞれ約1g/Lとなるように加え、遮光し、冷蔵状態で試験室へ持ち帰った。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、ガスクロマトグラフィ（GC-MS）を用いて測定し、その他の物質は小西ら⁶⁾の方法を参考に抽出、濃縮等の前処理を行った後、液体クロマトグラフィ（LC-MS/MS）を用いて測定した。定量は、GC-MS、LC-MS/MSともに、同位体希釈法により定量した。本研究では、濃度が検出下限値以上で定量下限値未満の値を示した場合は、その値を濃度として用いた。

2.4 医薬品類の流下過程での挙動

流下に伴い、河川水中の医薬品類の量は生物による分解や光分解、河川の底質への吸着等により減少していくことが考えられる。そこで、調査区間に流入する医薬品類の量（負荷量）に対する区間から流出する医薬品類の負荷量の割合を浄化残率と定義し⁷⁾、流下過程で河川水中の医薬品類がどの程度減衰するかを調査した。

浄化残率を推計するために、まず、各調査地点で流下する1日あたりの対象医薬品類の負荷量を調査地点ごとに定量した医薬品類の濃度と一日当たりの流量の積により推計した。2012年1、2月、2013年1月のSt. cを除く河川の調査地点において、「河川砂防技術基準（案）⁸⁾」に準じて流量観測を行い、一日当たりの負荷量を推定した。流量観測を行わなかった2012年1、2月、2013年1月のSt. cでの流量として、東京都環境局より入手し

た調査日と同じ月の流量データを代用した。また、東京都下水道局から下水処理場からの調査日での1日当たりの放流量のデータを手に入れた。医薬品類の濃度と一日当たりの流量の積から負荷量を推計する際に、医薬品類濃度が検出下限値未満の場合には、検出下限値の1/2の値を用いた。

次に、推計した負荷量に基づいて、浄化残率を推計した。流達率を推計する際に、ある基準地点と、その上流側の一定範囲を対象区間として設定する必要がある。この対象区間に流入する負荷量を合計し、流入負荷量とした。本研究では、St. 2を基準地点とし、上流地点St. 1からSt. 2の区間での流入負荷量を区間に流入する調査地点の負荷量を合計して推計した。予測流入負荷量で基準地点St. 2での負荷量を除いた後に100をかけることで流達率を求めた。

2.5 生態リスク初期評価

本研究で対象とした医薬品類10物質について、「化学物質の環境リスク初期評価ガイドライン（平成23年度12月版）」⁹⁾を参考に、以下の式に従い、多摩川本川および支川の調査地点におけるハザード比を算出し、生態リスクを判定した。

$$\text{ハザード比} = \text{MEC} / \text{PNEC}$$

MECは採取試料中の医薬品類濃度の実測値（Measured Environmental Concentration）であり、PNECは水生生物に対する予測無影響濃度[※]（Predicted No Effect Concentration）である。各調査地点のMECとして、検出された最大濃度を採用した。本研究では、PNECとして、これまでに土木研究所で実施された研究³⁾により把握された値を用いた（表-2）。

表-2 医薬品10物質の予測無影響濃度（PNEC）

物質名*	PNEC (ng/L)
AZM	19
BFZ	10000
CAF	5200
CAM	20
CRT	3500
IBP	130000
KEP	160
LVFX	79
SMX	1600
TCS	2

*物質名は表-1を参照

※土木用語解説：予測無影響濃度

ハザード比はPNECに対するMECの比である。化学物質の環境リスク初期評価ガイドライン⁹⁾では、ハザード比が1以上の化学物質は「詳細な評価を行う候補」、0.1以上1未満の場合は「情報収集に努める必要がある」という評価分類となっている。

3. 結果と考察

3.1 医薬品類の濃度

図-2に多摩川本川の調査地点における調査対象の医薬品類10物質の濃度を示す。生活系・事業系排水の影響が少ない上流地点St. 1において、Caffeine以外の9物質は低濃度であった。Caffeineは他の医薬品類に比べて、St. 1において高い濃度で検出された。下水処理水が流入するSt. 2において、Azithromycin、Caffeine、Clarithromycin、Crotamiton、Levofloxacinは100ng/Lを超える濃度で検出された。

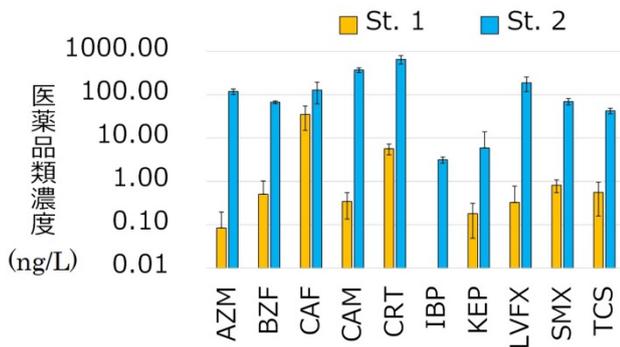


図-2 多摩川本川の医薬品類濃度 (平均値±標準偏差)

図-3に多摩川支川の調査地点における調査対象の医薬品類10物質の濃度を示す。多摩川の支川では、生活系・事業系排水の影響が少ないSt. aとbに比べ、下水処理水が流入するSt. T-cとT-dにおいて医薬品類が高い濃度で検出された。

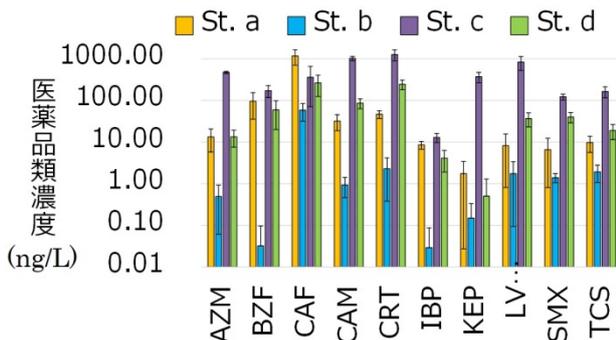


図-3 多摩川支川の医薬品類濃度 (平均値±標準偏差)

図-4に下水処理場排水樋門での医薬品類10物質の濃度を示す。Caffeineは本川、支川と同程度か低い濃度で検出された。また、Clarithromycin、Crotamitonは比較的高い濃度で検出された。

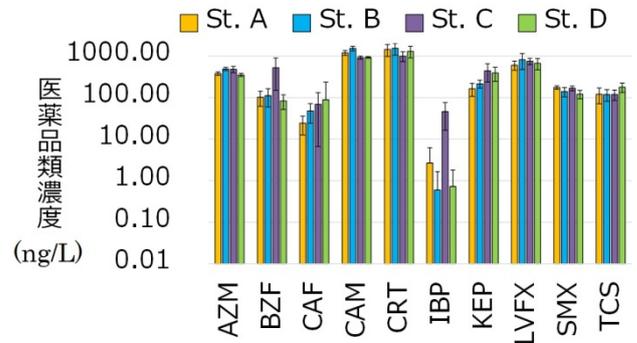


図-4 下水処理場排水樋門での医薬品類濃度 (平均値±標準偏差)

3.2 浄化残率

図-5に調査区間での浄化残率を示す。医薬品類により浄化残率が異なっていた。特に、Ketoprofenの浄化残率は他の医薬品類に比べ低く、この物質は流下とともに減衰することが示された。Ketoprofenは高い光分解性を有することが報告されていることから¹⁰⁾、下水処理水中に残留していたKetoprofenは河川中において速やかに分解または除去されたと考えられる。

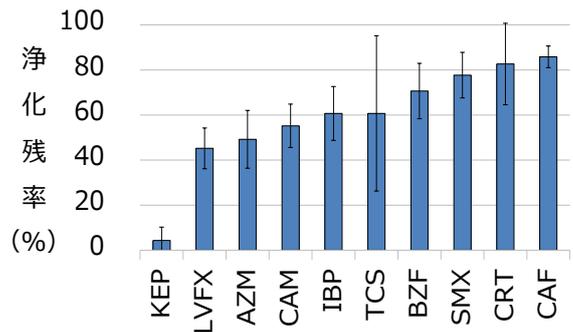


図-5 医薬品類10物質の浄化残率 (平均値±標準偏差)

3.3 生態リスク初期評価

多摩川本川と支川における医薬品類10物質のハザード比を表-3に示す。いずれかの調査地点において、Azithromycin、Clarithromycin、Ketoprofen、Levofloxacin、Triclosanのハザード比が1よりも高い値を示したため、これら5物質は、今後も詳細な調査が必要であると判定された。これまでの土研の研究においても、これらの物質は「詳細な生態リスク評価を行う候補」または

「情報収集に努める必要があると考えられる」と判断されている¹⁾。また、CaffeineとCrotamitonについて、0.1以上1未満のハザード比を示す調査地点がみられ、これらの物質は今後情報収集に努める必要があると判定された。

表-3 多摩川調査地点での医薬品類10物質のハザード比*

医薬品類**	多摩川本川		多摩川支川			
	St. 1	St. 2	St. a	St. b	St. c	St. d
AZM	0.01	6.84	1.20	0.06	26.31	0.99
BZF	<0.01	0.01	0.01	<0.01	0.02	0.01
CAF	0.01	0.04	0.31	0.02	0.15	0.07
CAM	0.03	22.00	2.30	0.08	59.99	4.99
CRT	<0.01	0.23	0.02	0.00	0.51	0.08
IBP	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
KEP	<0.01	0.11	0.03	<0.01	3.12	0.01
LVFX	0.01	3.42	0.24	0.05	13.92	0.72
SMX	<0.01	0.05	0.01	<0.01	0.09	0.03
TCS	0.55	28.4	6.55	1.5	104.52	13.1

* ハザード比=環境中濃度/予測無影響濃度、表中の太字は1より大きいハザード比を示す

**医薬品類名は表-1を参照

4. まとめ

本研究では、多摩川中流域を対象として、中流域で検出される医薬品類の濃度や、流下過程における河川水中の医薬品類の負荷量の減衰率を調査し、生態リスク初期評価を実施した。その結果、以下のことが分かった。

- 1) 下水処理場からの排水が流入する調査地点では、比較的、医薬品類が高い濃度で検出された。
- 2) 流下過程での河川水中の医薬品類の減衰を把握するために、浄化残率を推計したところ、対象とする医薬品類により浄化残率が異なっていた。
- 3) 多摩川本川および支川の調査地点において、対象医薬品類10物質の生態リスク初期評価を行ったところ、5物質について、水生生物への影響を詳細に調査する必要があることが示された。

今後、医薬品類の減衰速度について調査を行うとともに、室内実験などによる物性データの収集を進めることで、河川水中の医薬品類の挙動に係る要因を明らかにする予定である。また、河川水中の医薬品類による水生生物への影響についてさらに調査を進め、実河川中での医薬品類の生態影響を把握する予定である。

謝 辞

多摩川流域の下水処理場の流量データを提供いただいた東京都下水道局に感謝の意を示す。

参考文献

- 1) 国土交通省地域整備局下水道部：「下水道における化学物質排出量の把握と化学物質管理計画の策定等に関するガイドライン（案）」、2005
- 2) 中田典秀 他：「日本および熱帯アジア諸国の水環境における医薬品汚染の現状」、用水と廃水、50、pp.37~47
- 3) 南山瑞彦 他：「生理活性物質の水環境中での挙動と生態系影響の評価方法に関する研究」、平成22年度下水道関係調査研究年次報告書集、土木研究所資料第4212号、pp.239~265、2011年11月
- 4) 国土交通省：「一級水系における流域等の面積、総人口、一般資産額等について」、http://www.mlit.go.jp/river/toukei_chousa/kasen/ryuiki.pdf（2014年4月確認）
- 5) Nakada N、Tanishima T、Shinohara H、Kiri K、Takada H：“Pharmaceutical chemicals and endocrine disruptors in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment”, *Water Res.*, 40, pp. 3297-3303, 2006
- 6) 小西千絵 他：「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、43巻、pp.73~82、2006
- 7) 田中宏明：「水道水源河川における都市排水由来の医薬品の収支に関する研究」、平成17年度河川整備基金助成事業報告書、2006年
- 8) 建設省河川局 監修、日本河川協会編集：「建設省河川砂防技術基準（案）同解説 調査編」、技報堂出版、1997
- 9) 環境省環境保健部環境リスク評価室：「化学物質の環境リスク初期評価ガイドライン」、2012年12月
- 10) 花本征也 他：「水環境中における医薬品類の光分解に関する検討」、日本水環境学会年会講演集、45、pp.535、2011

真野浩行



(独)土木研究所つくば中央研究所水環境研究グループ水質チーム 研究員
Hiroyuki MANO

岡本誠一郎



(独)土木研究所つくば中央研究所水環境研究グループ水質チーム 首席研究員
Seiichiro OKAMOTO