

## 水環境中における未規制化学物質の挙動と生態影響の解明

研究予算：運営費交付金（一般勘定）

研究期間：平 23～平 27

担当チーム：水環境研究グループ（水質）

研究担当者：南山瑞彦、小森行也、北村友一、村山康樹

## 【要旨】

近年、医薬品などの生活に関連した未規制化学物質による水環境の微量汚染や、その生理活性に由来する水生生物への影響が懸念されており、新たな環境問題として注目されている。効率的、効果的なリスク削減対策を講じるためには、多様な化学物質について水環境中における挙動、生態系に与える影響などの解明を進める必要がある。本研究課題では、環境リスクが比較的高いと考えられる未規制化学物質を対象として、河川流域における実態把握と環境中動態の解明を行うとともに、これらの物質が水生生態系に対して与える影響を評価することを目的とした。

キーワード：未規制化学物質、環境中動態、環境リスク評価、医薬品

## 1. はじめに

医薬品等の生理活性物質は、使用の後に水環境中に排出される。これらの物質は環境ホルモン同様、低濃度での水生生物への影響が懸念されており、新たな環境汚染問題となっている。このため、生理活性物質が水環境に与える影響を評価し、発生源や排出源などで効率的なリスク削減対策を講じることが求められているが、それには、生理活性物質の水環境での実態を把握するとともに、水環境中での挙動を解明することが必要である。さらに、水生生物への影響を評価することが求められている。

本研究課題では、水質汚濁防止法などの規制対象外となっている化学物質、特に生理活性物質などについて、水環境における環境リスクが懸念されるも

のを検討した上で、それらの物質を対象として水環境中での実態把握と挙動解明を行うとともに、これらの物質が水生生態系に対して与える影響を評価することを目的としている。

## 2. 対象化学物質の選定

本研究チームではこれまで、医薬品類等生理活性物質を対象として、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<sup>1)</sup>。本年度の調査では、過去の研究成果を基に、河川中において水生生物に対する生態リスクの懸念が指摘されている医薬品類 10 物質を調査対象に選定した。対象物質には抗生物質や殺菌剤、解熱消炎剤などが多く含まれ、PNEC が ng/L オーダーと強い生態毒性

表 2 H23 年度調査の対象物質

物質名	CAS No.	主な効用	PNEC( $\mu\text{g/L}$ ) <sup>2)</sup>	
Azithromycin	アジスロマイシン	83905-01-5	マクロライド系抗生物質	0.019
Bezafibrate	ベザフィブラート	41859-67-0	高脂血症治療薬	10.
Caffeine	無水カフェイン	58-08-2	中枢興奮・強心・利尿剤	5.2
Clarithromycin	クラリスロマイシン	81103-11-9	マクロライド系抗生物質	0.02
Crotamiton	クロタミトン	483-63-6	かゆみ止め軟膏	3.5
Ibuprofen	イブプロフェン	15687-27-1	消炎・鎮痛・解熱剤	130.
Ketoprofen	ケトプロフェン	22071-15-4	消炎・鎮痛・解熱剤	0.16
Levofloxacin	レボフロキサシン	100986-85-4	フルオロキノロン系合成抗菌剤	0.079
Sulfamethoxazole	スルファメトキサゾール	723-46-6	サルファ剤(感染症治療薬)	1.6
Triclosan	トリクロサン	3380-34-5	殺菌剤	0.002

を示すものもある。

### 3. 調査方法

#### 3.1 調査地点及び調査時期

H23年度は、流域特性の異なる関東地方の4つの流域に計30箇所の調査地点を設定し、延べ71試料の採水、分析を行った。

##### 3.1.1 多摩川

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:1240km<sup>2</sup>、流域人口:約380万人(H17年)<sup>2)</sup>)。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が、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状態となっている。

下水道整備地域の河川流域における微量汚染化学物質の実態・挙動を検討することを目的として、H23年度は、6/10、10/17、1/31、2/16の4回調査を行った。調査地点の概要を図3.1に示す。

##### 3.1.2 印旛沼流入河川

印旛沼は、千葉県北西部を集水域とし、利根川および東京湾に接続する湖沼である(流域面積:約494km<sup>2</sup>、流域人口:約77万人(H23年)<sup>3)</sup>)。昭和30年代以降、流域の都市化に伴う生活排水の増加などにより水質汚濁が問題となり、1985年に指定湖沼に指定されている。下水道や合併処理浄化槽の整備などの施策が推進されてきたものの、COD75%値は

10mg/L(H22年度)と依然として環境基準(A類型、COD:3mg/L)の達成には至っていない

H23年度は、印旛沼流入河川の鹿島川・高崎川の流域において、生活系排水や畜産系、面源系の流入状況が異なると考えられる地点5箇所を選定し、

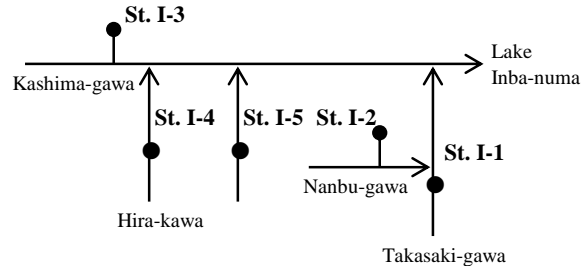


図 3.2 印旛沼の調査地点概況

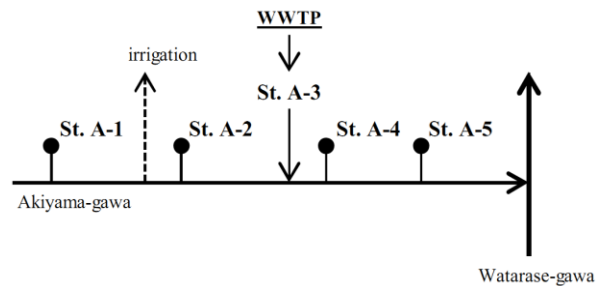


図 3.3 秋山川の調査地点概況

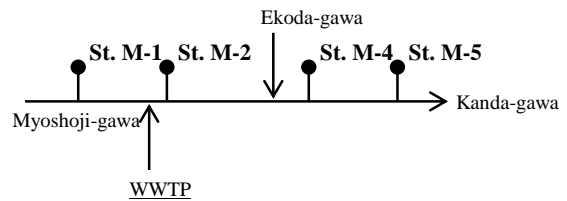


図 3.4 妙正寺川の調査地点概況

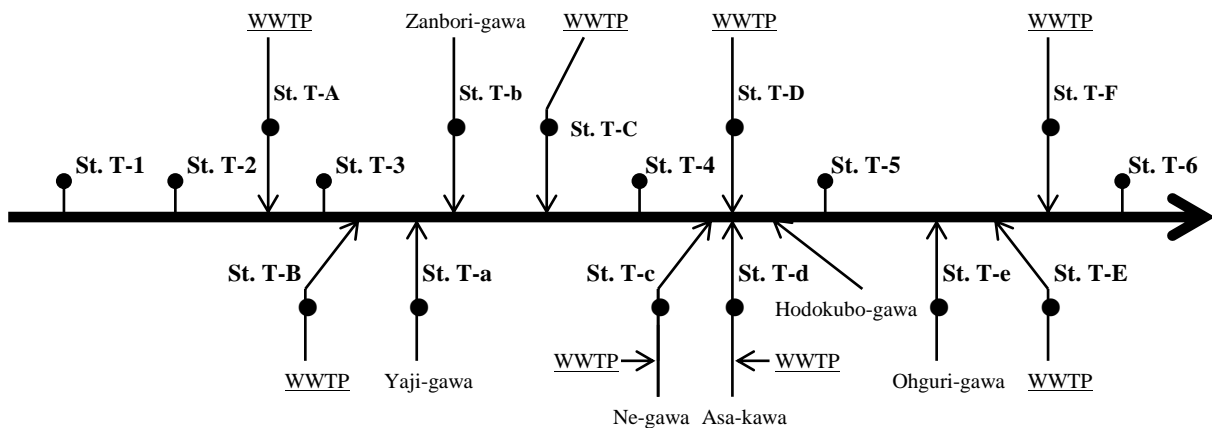


図 3.1 多摩川の調査地点概況

1/12、1/19 の 2 回調査を行った。調査地点の概要を図 3.2 に示す。

### 3.1.3 秋山川

秋山川は、栃木県佐野市を流れる、利根川水系渡良瀬川の支川である（延長：37.7 km、流域人口：約 4.4 万人（H17 年）<sup>4)</sup>）。市街を流下する中下流域では水質汚濁が見られたが、下水道や農業集落排水などの整備などにより、近年では BOD 2mg/L 程度で推移している（C 類型、BOD 5mg/L）。

終末処理場の流入地点より下流では、河川流量に対する下水処理水の寄与が大きくなっていることから、流下過程における微量汚染化学物質の挙動を検討することを目的として調査地点に選定した。H23 年度は、12/19、2/9 の 2 回、調査を行った。調査地点の概要を図 3.3 に示す。

### 3.1.4 妙正寺川

妙正寺川は、東京都区部西部を流れる、荒川水系神田川の支川である（延長：9.7 km、流域面積：21.4 km<sup>2</sup>、流域人口：36.6 万人（H12 年）<sup>5)</sup>）。近年は BOD 2mg/L 程度で推移している（類型指定なし）。

秋山川と同様に、終末処理場の流入地点より下流では、河川流量に対する下水処理水の寄与が大きくなっていることから、流下過程における微量汚染化学物質の挙動を検討することを目的として、2/13 に調査を行った。調査地点の概要を図 3.4 に示す。

## 3.2 調査方法

### 3.2.1 水質分析

#### (1) 一般項目

水質一般指標として、水温、pH、溶存酸素濃度（DO）、電気伝導度（EC）、懸濁物質（SS）、溶解性有機炭素（DOC）、全窒素（T-N）、アンモニア態窒素（NH<sub>4</sub>-N）、亜硝酸態窒素（NO<sub>2</sub>-N）、硝酸態窒素（NO<sub>3</sub>-N）、全りん（T-P）、りん酸態りん（PO<sub>4</sub>-P）を分析した。水温、DO、電気伝導度は、調査地点において携帯型水質測定器を用いて測定した。その他の項目は、ガラス瓶、またはポリビンに満水状態で採水し、冷蔵状態で試験室へ持ち帰った後、「下水試験方法<sup>6)</sup>」に準じた方法で分析を行った。DOC の測定には全有機炭素計（TOC-5000A, (株) 島津製作所）を用い、各態窒素・りんの測定には、連続流れ分析装置（TRAACS800, Bran+Luebbe, Inc）またはイオンクロマトグラフ（DX-100, カラム：IonPac AS-12A, 日本ダイオネクス（株））を用いた。

### (2) 医薬品類

表 2 に示した医薬品類 10 物質を調査対象とした。試料中の溶存態成分および懸濁態成分（一部の試料のみ）について、Triclosan は、Nakada *et al.*<sup>7)</sup>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 を用いて測定した。その他の物質は小西ら<sup>8)</sup>の方法を参考に抽出、濃縮等の前処理を行った後、LC-MS/MS を用いて測定した。定量は、GC-MS 法、LC-MS/MS 法ともに、多摩川の 6/10 採水試料のみは絶対検量線法、その他の試料は同位体希釈法により定量した

### 3.2.2 流量観測

物質収支や挙動の検討に用いるため、一部の調査地点において、「河川砂防技術基準（案）<sup>9)</sup>」に準じて流量観測を行った

## 4. 調査結果

対象とした医薬品類 10 物質の検出濃度をグラフにまとめた結果を図 4.1 に示す。各物質とも比較的高い検出率を示し、特に Caffeine 及び Crodamiton は全ての試料から検出された。物質ごとに検出濃度は、いずれも 2~4 桁の幅で分布がみられ、地点により大きく異なっていた。また、図 2 に示した PNEC と比

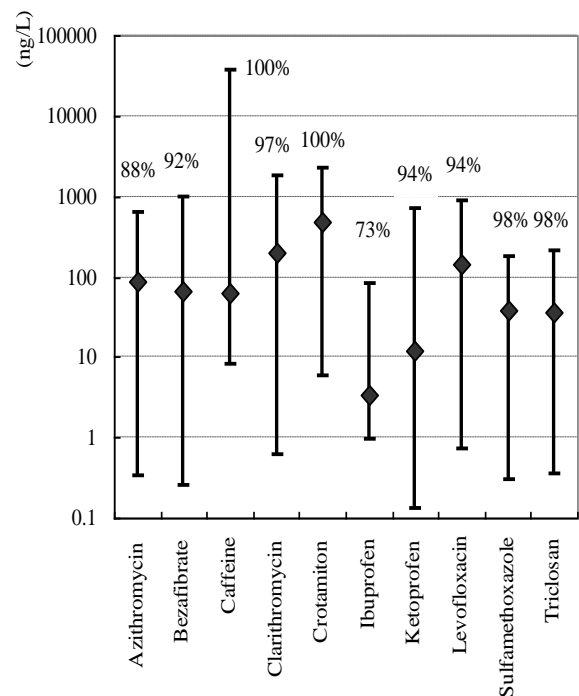


図 4.1 対象医薬品類 10 物質の検出状況（グラフ中のプロットは全試料に対する中央値、バーは検出値の最大及び最小、数字は検出率）

較すると、Bezafibrate、Ibuprofen、Sulfamethoxazoleを除く7物質ではPNECを超過する濃度で検出された試料があり、Azithromycin、Clarithromycin、Levofloxacin、Triclosanでは中央値もPNECを上回っていた。

一般水質項目と調査対象物質の、流域における存在実態や挙動の詳細の一部について以下に例示する。

図 4.2 および図 4.3 は、多摩川の 2/16 調査におけ

る Clarithromycin および Triclosan の検出状況である。下水道整備が進んだ都市河川流域において、これらの医薬品類の流入負荷に対して下水処理水が大きく寄与していることが確認できる。下水処理水の影響のない支川ではほとんど検出されていないのに対して、下水処理水の流入する支川、排水樋管では Clarithromycin は 1000ng/L 程度、Triclosan は 100ng/L 程度と高濃度に存在し、それらが流入する多摩川本

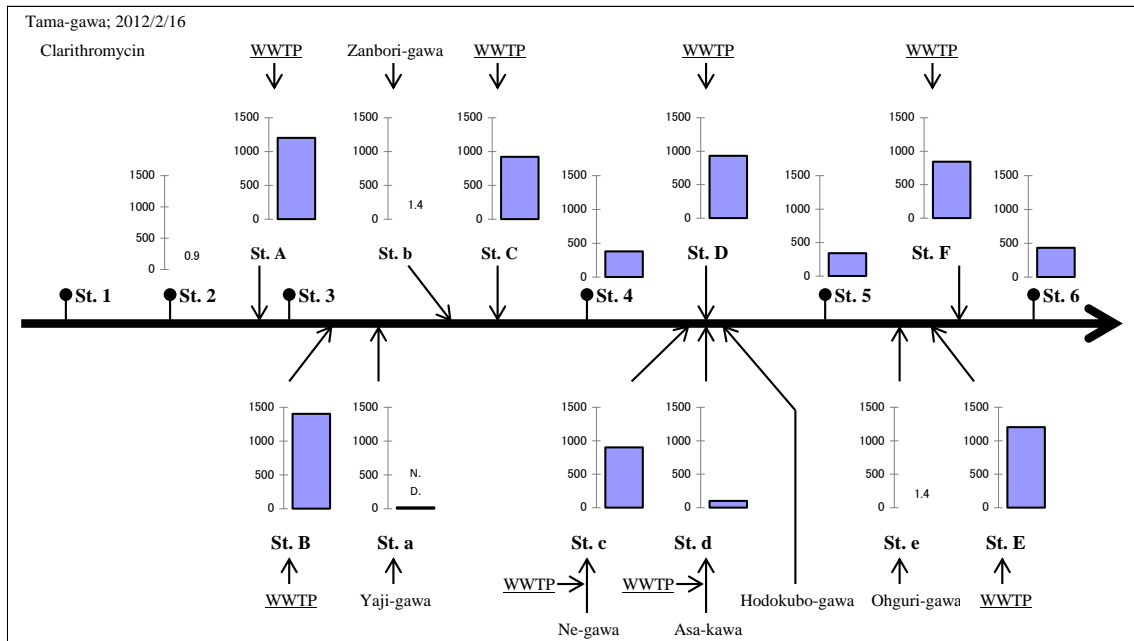


図 4.2 2/16 調査における多摩川流域の Clarithromycin 検出状況

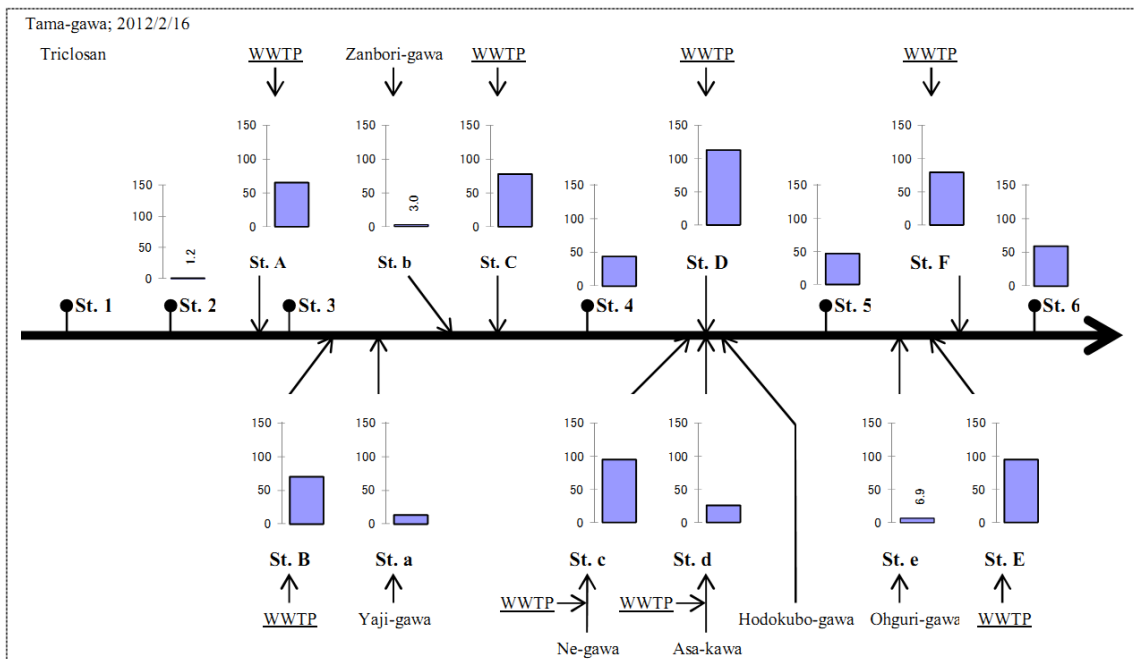


図 4.3 2/16 調査における多摩川流域の Caffeine 値検出状況

川においても、概ね処理場排水樋管の半分程度の濃度検出された。これらの濃度は水生生物に対する予測無影響濃度（Clarithromycin; 20ng/L、Triclosan; 2ng/L）を大きく上回っていることから、生態リスクが懸念され、詳細な検討が必要と考えられる。

図 4.4 は、印旛沼流入河川の 2/16 調査における 10 物質の検出状況である。Caffeine は 5 地点ともに比較的高濃度に検出されたが、特に St. I-1、St. I-2 では 10,000 $\mu$ g/L 以上存在していたのに対し St. I-3~5 では 100ng/L 程度と 100 倍の差がみられた。一方で

Crotamiton の濃度は 5 地点全てで 100ng/L 程度であり、大きな差はみられなかった。

図 4.5 は、秋山川の 2/9 調査における Ketoprofen の検出状況である。St. A-3 で 550ng/L と比較的高濃度の流入により、その下流の St. A-4 でも 240ng/L が検出されたが、さらに下流の St. A-5 では 21ng/L まで濃度が低下していた。St. A-4 と St. A-5 の区間（約 2.0km）では水の流出入がほとんど見られないことから、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

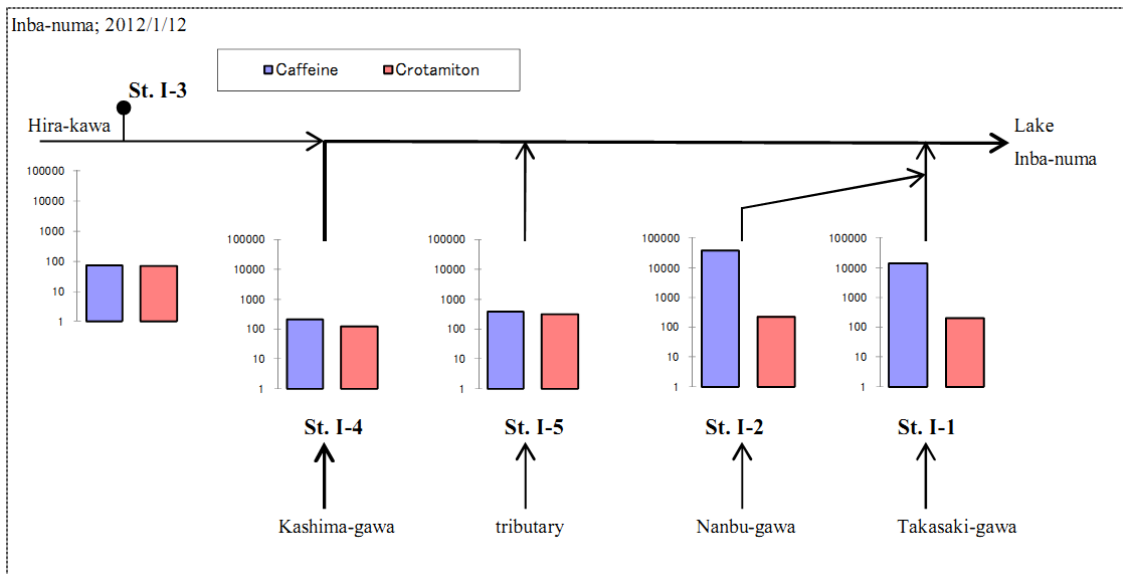


図 4.4 1/12 調査における鹿島川流域の Caffeine、Crotamiton 検出状況

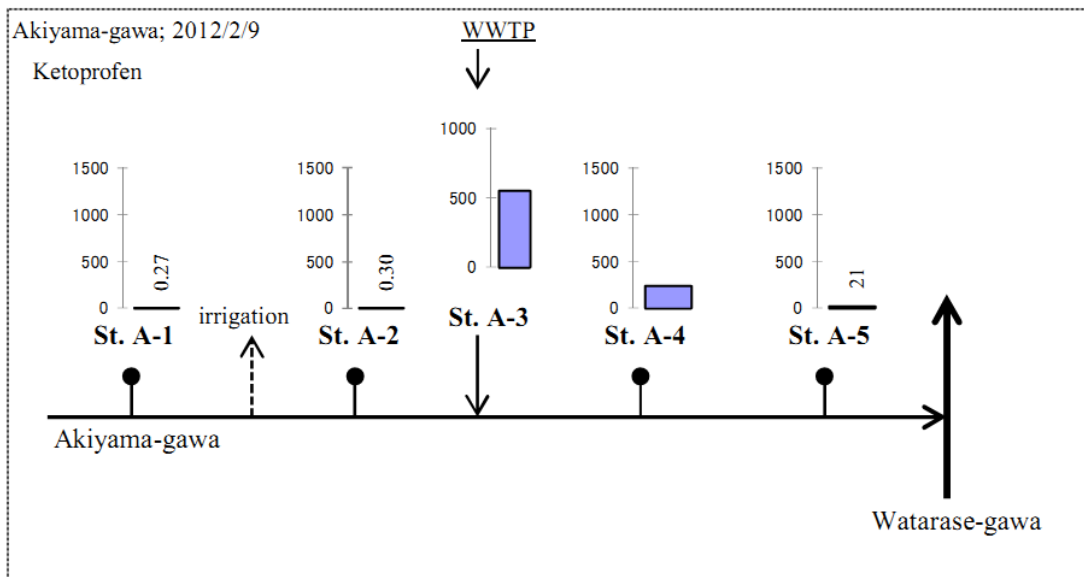


図 4.3 2/9 調査における秋山川の Ketoprofen 検出状況

られる。Ketoprofen は高い光分解性を有することが報告されている<sup>10)</sup>。

## 5. まとめ

本年度は、過去の研究成果を基に、水生生態リスクが懸念されている医薬品類 10 物質を調査対象とした。関東地方の 4 つの流域に計 30 箇所の調査地点を設定し、延べ 71 試料を採水し、分析を行った。

対象とした物質は、いずれも比較的高い検出率を示し、特に Caffeine 及び Crotamiton は全ての試料から検出された。いずれの物質も検出濃度は 2~4 桁の幅があり、存在実態は地点により大きく異なっていた。また、Clarithromycin や Triclosan などでは、水生生物に対する予測無影響濃度を上回る濃度で検出される地点も多くみられた。流下過程での Ketoprofen の大きな濃度低減や、流域における Caffein 濃度の偏在などがみられ、流域スケールでの未規制化学物質の存在実態や挙動の把握を進める必要が示された。

今後は、さらに調査データを集積するとともに、流域条件の整理や、室内実験などによる物性データの収集を進めることで、未規制化学物質の流域スケールでの動態把握、検証を進める予定である。また、これまで検討対象となっていない未規制化学物質についても、生態毒性試験やリスク評価を進め、環境影響が懸念される物質については、順次、調査対象に加えることが必要であると考えられる。

## 参考文献

- 1) 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 No.4212，pp.239-265 (2011)
- 2) 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](http://www.mlit.go.jp/river/toukei_chousa/kasen/ryuiki.pdf)  
(2012 年 4 月確認)
- 3) 千葉県：印旛沼に係る湖沼水質保全計画(第 6 期)，2012
- 4) 国土交通省関東地方整備局：第 2 回利根川流域別下水道総合計画懇談会 資料-2，2008
- 5) 第 4 回神田川流域水循環系再生構想検討委員会 資料-2 参考資料，  
<http://www.mlit.go.jp/tochimizushigen/mizsei/toshisaisei/ka ndagawa4/shiryo2s.pdf> (2012 年 4 月確認)
- 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) Norihide Nakada N, Tanishima T, Shinohara H, Kiri K and Takada H: Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment, *Water Res.*, **40**, pp.3297-3303, 2006
- 8) 小西千絵，宝輪勲，中田典秀，小森行也，鈴木穰，田中宏明：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**，pp.73-82，2006
- 9) 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
- 10) 花本ら：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

## RESEARCH FOR ELUCIDATING THE FATE AND ECOLOGICAL EFFECT OF UNREGULATED SUBSTANCES IN AQUATIC ENVIRONMENT

**Budget:** Grants for operating expenses, General account

**Research Period:** FY2011-2015

**Research Team:** Water Environment Research Group (Water Quality)

**Author:** MINAMIYAMA, Mizuhiko

KOMORI Kouya

KITAMURA, Tomokazu

MURAYAMA, Kouki

**Abstract:** In recent years, micro pollution of aquatic environment by unregulated chemical substances and their ecological risks have become an emerging public concern. To effectively control the risks, it is needed that occurrence, fate and ecological effect of various chemicals in aquatic environment are elucidated. The objectives of this research were to 1) initially assess the risk of various chemicals without regulated by the Water Pollution Control Act, especially physiological active substances, 2) elucidate the occurrence and fate of priority substances in aquatic environment, and 3) evaluate the ecological effect on aquatic organisms in detail. In FY2011, the occurrence of 10 pharmaceuticals, e.g. clarithromycin and triclosan, were studied in 4 river systems.

**Key words:** unregulated chemical substances, environmental fate, ecological risk assessment, pharmaceuticals