

## 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（水質チーム）

研究担当者：岡本誠一郎、小森行也、北村友一、  
真野浩行

### 【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ことが必要である。本研究課題では、都市部を流れる河川を対象に、医薬品類 10 物質について実態および挙動を調査した。また、PRTR 制度第一種指定化学物質について、下水処理水での生態リスクに基づいたスクリーニングを行い、実態と挙動を調査すべき化学物質を抽出した。抽出した PRTR 化学物質について、都市部の河川での実態および挙動を調査した。また、河川の実態調査結果を用いて、調査対象物質の生態リスク初期評価を実施した。

キーワード：未規制化学物質、環境中動態、一次反応、PPCPs、PRTR 制度

### 1. はじめに

医薬品類など、水質規制の対象となっていない化学物質（未規制物質）の中には、生活の中で使用されたのち、下水道などを通じ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未規制物質による水生生物への影響が懸念されており、水環境における未規制物質の効率的なリスク管理や削減対策が求められている<sup>1)</sup>。下水道事業者がリスク管理や低減対策を講じる上で、未規制化学物質の水環境中での存在実態や挙動を明らかにするとともに、喫緊に対応すべき化学物質を把握することが必要である。

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について、水環境における水生生物への影響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。都市部を流れる河川を対象に、生態影響が懸念される医薬品類および PRTR 制度第一種指定化学物質について存在実態および挙動を調査した。得られた結果を基に、また、より詳細な評価が必要とされる化学物質を明らかにするために生態リスク初期評価を実施した。

### 2. 医薬品類の実態・挙動の調査

#### 2. 1 目的

近年、医薬品類による水生生物への影響が懸念されている<sup>2)</sup>。そこで、都市部を流れる河川における医薬品類の存在実態とともに流下過程での挙動を調査した。

#### 2. 2 対象医薬品類

本研究では、国内の出荷量<sup>3)</sup>、実河川中での実態<sup>4)</sup>、および水生生物への毒性<sup>4)</sup>の点から、医薬品類 10 物質を調査対象に選定した（表-1）。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、ng/L オーダーで水生生物に影響するものもある。

表-1 調査対象の医薬品類

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

## 2. 3 調査方法

### 2.3.1 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(河川法河川延長:481.0 km、流域面積:1240 km<sup>2</sup>、流域人口:約380万人<sup>5)</sup>)。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水質改善が進み、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、中流域においては渇水期に河川流量の5割以上を下水処理水が占めることもある。

本研究では、中流域の約11kmの調査区間を設定し、2011年の6/10、10/17、2012年の1/31、2/16、8/22、2013年の1/30、9/30、12/17、2014年の8/25、10/27、12/16の合計11回調査を行った(表-2)。調査地点の概要を図-1に示す。調査地点St. T-eは、2013年の9/30以降の調査回で対象とした。また、医薬品類の流下過程での減衰を検討するため、2012年の1/31、2/16、8/22、2013年の1/30、9/30、2014年の12/16において、「河川砂防技術基準(案)<sup>8)</sup>」に準じて、河川の調査地点において、流量観測を行った。また、東京都下水道局から下水処理場からの調査日の放流量データを入手した。得られた流量データから、調査地点ごとに一日当たりの流量を

表-2 各対象河川での調査対象の医薬品類の実態調査と挙動調査の調査時期一覧

調査河川	実態の調査	挙動(減少係数)の調査
多摩川	2011年6/10、10/17	2012年1/31、2/16、8/22
	2012年1/31、2/16、8/22	2013年1/30、9/30
	2013年1/30、9/30、12/17	2014年12/16
	2014年8/25、10/27、12/16	
秋山川	2011年12/19	2011年12/19
	2012年2/9、5/24、7/10、9/18、12/13	2012年2/9、5/24、7/10、9/18、12/13
	2013年1/7、9/30	2013年1/7、9/30
	2014年1/7	2014年1/7
印旛沼流域	2012年1/12、1/19	-
妙正寺川	2012年2/13	-
鶴見川	2015年1/29	-

推計した。ただし、St. T-cでは、2011年の6/10、10/17、2012年の1/31、2/16、8/22、2013年の1/30において流量観測を行わなかったため、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。

### 2.3.2 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<sup>6)</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。終末処理場の流入地点上流から末流までの約3kmを調査区間として設定し、2011年の12/19、2012年の2/9、5/24、7/10、9/18、12/13、2013年の1/7、9/30、2014年の1/7の合計9回調査を行った(表-2)。調査地点の概要を図-2に示す。

また、医薬品類の流下過程での減衰を検討するため、河川調査に併せて、「河川砂防技術基準(案)<sup>8)</sup>」に準じて各調査地点で流量観測を行った。放流口から30m下流の地点で流量を観測した。また、下水処理場からの調査日の放流量のデータを入手した。放流口下流の河川地点での流量の測定値から下水処理場の放流量を引くことで、河川上流の調査地点における流量を推計した。

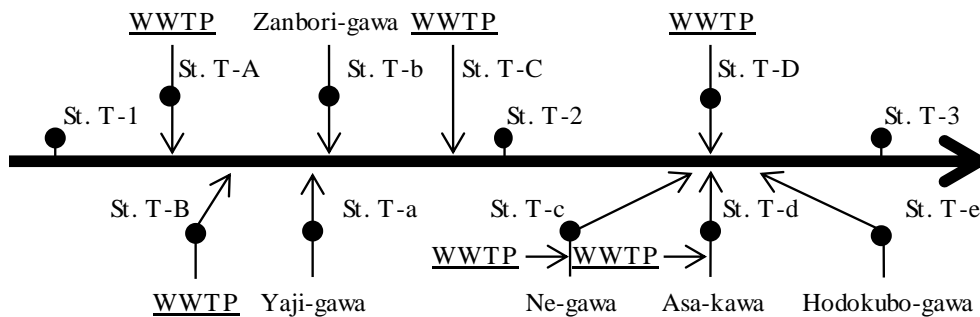


図-1 多摩川の調査地点



図-2 秋山川の調査地点

### 2.3.3 印旛沼流域

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 494 km<sup>2</sup>、流域人口:約 77 万人<sup>7)</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。

本研究では、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、2012 年の 1/12、1/19 に調査を行った。調査地点の概要を図-3 に示す。

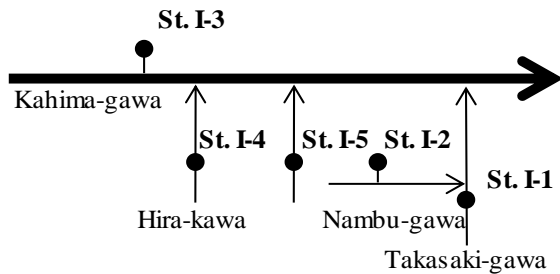


図-3 印旛沼流域の調査地点

### 2.3.4 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<sup>8)</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、2012 年の 2/13 に調査を行った。調査地点の概要を図-4 に示す。

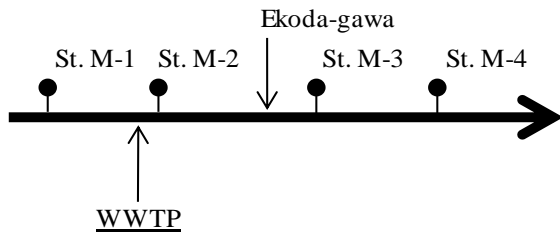


図-4 妙正寺川の調査地点

### 2.3.5 鶴見川

鶴見川は東京都および神奈川県を流れる鶴見川水

系の本川である(河川法河川延長:94.9km、流域面積:235km<sup>2</sup>、流域人口:約 205 万人<sup>9)</sup>)。本研究では、鶴見川と恩田川の合流地点付近から約 4km を調査区間として設定し、2015 年の 1/29 に調査を実施した。調査地点の概要を図-5 に示す。調査日の日中と日没後に各調査地点で河川水を採取した。

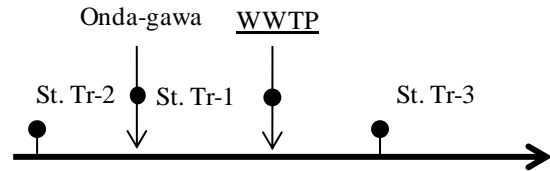


図-5 鶴見川の調査地点

## 2.4 分析方法

アルミ箔で遮光したガラス瓶に満水状態で採水し、アスコルビン酸(酸化防止剤)と Na<sub>2</sub>EDTA(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、冷蔵状態で試験室へ持ち帰った。試料中の溶存態成分について、Triclosan は、Nakada *et al.*<sup>9)</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>10)</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、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。

## 2.5 減少係数の算出

医薬品類が流下過程において、一次反応式に従って減少するという仮定の下で、花本ら<sup>11)</sup>を参考に、多摩川及び秋山川において、減少係数  $k$  を以下の式から求めた。

$$\begin{aligned} & \text{調査区間の最下流地点での負荷量} = \\ & \sum \text{調査地点} i \text{の負荷量} \times \\ & e^{(-k \times \text{調査地点} i \text{から最下流地点までの流下時間})} \end{aligned} \quad (1)$$

各調査地点の対象医薬品類の負荷量を把握するため、調査地点ごとに医薬品類の濃度と一日当たりの流量の積から負荷量を算出した。また、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。また、各調査地点から最下流地点までの流下時間を、Google map を用いて計測した流下距離を本川および支川の調査地点での流量観測で推定された流速で除して求めた。

2. 6 結果と考察

2.6.1 医薬品類の存在実態

表-3 に多摩川流域の調査地点における調査対象の医薬品類 10 物質の分析結果を示す。生活系・事業系排水の影響が少ない上流地点 St. T-1 において、caffeine 以外の 9 物質は、中央値で 10 ng/L 以下と低濃度で検出された。Caffeine は他の医薬品類に比べて、St. T-1 において高濃度で検出された。下水処理水が流入する調査範囲の中流地点 St. T-2 と下流地点 St. T-3 において、azithromycin、caffeine、clarithromycin、crotamiton、levofloxacin、sulfamethoxazole は、最大で 100ng/L を超える濃度で検出された。多摩川の支川では、生活系・事業系排水の影響が少ない St. T-a と T-b に比べ、下水処理水が流入する St. T-c と T-d では、医薬品類が高い濃度で検出された。ただし、St T-a では caffeine が高い

濃度で検出されており、この支川に生活系の排水が流入していることが考えられた。下水処理場の排水樋門では、caffeine と ibuprofen を除き、高い濃度で医薬品類が検出された。

表-4 に秋山川での調査地点における調査対象の医薬品類 10 物質の分析結果を示す。caffeine 以外の医薬品類 9 物質は河川上流の調査地点 St. A-1 に比べて、下水処理場の放流口 St. A-A および河川下流の調査地点 St. A-2 で比較的高い濃度で検出された。特に、azithromycin、bezafibrate、clarithromycin、crotamiton、ketoprofen、levofloxacin、sulfamethoxazole は、下水処理場放流水において、中央値が 100ng/L 以上の濃度で検出された。Caffeine は河川上流の調査地点 St. A-1 で比較的高い濃度で検出され、下流では St. A-1 より低い濃度で検出された。

表-3 多摩川における医薬品類 10 物質の分析結果 (ng/L)

調査地点	Azithromycin			Bezafibrate			Caffeine			Clarithromycin			Crotamiton		
	検出頻度	中央値	最大値	検出頻度	中央値	最大値	検出頻度	中央値	最大値	検出頻度	中央値	最大値	検出頻度	中央値	最大値
T-1	4/8	0.29	0.78	5/6	0.27	1.2	7/7	39	330	8/8	0.3	0.93	7/7	7.4	12
T-2	10/10	110	210	8/8	68	91	9/9	130	230	10/10	250	600	10/10	515	950
T-3	11/11	72	130	9/9	62	72	9/9	110	270	11/11	150	440	10/10	465	790
T-a	7/8	10	23	7/7	31	150	8/8	435	1600	8/8	21	46	8/8	36.5	58
T-b	7/8	0.37	1.6	4/7	0.17	0.34	8/8	61	110	8/8	0.82	2.3	8/8	5.05	8.3
T-c	7/7	430	500	6/6	175	360	6/6	185	770	7/7	900	1200	6/6	1100	1800
T-d	7/7	5.6	19	6/6	31.5	110	6/6	270	390	7/7	56	100	6/6	200	300
T-e	2/3	3.8	5.3	2/2	5.4	8.7	2/2	50.5	76	3/3	19	45	2/2	59.8	110
T-A	8/8	355	430	7/7	100	140	8/8	36	170	8/8	870	1400	8/8	1250	2100
T-B	8/8	465	610	7/7	110	180	8/8	44	130	8/8	1150	1800	8/8	1300	2100
T-C	8/8	415	570	7/7	360	910	8/8	57	160	8/8	740	1000	8/8	895	1200
T-D	7/7	350	380	6/6	74	130	6/6	38	310	7/7	880	980	6/6	1040	1700
調査地点	Ibuprofen			Ketoprofen			Levofloxacin			Sulfamethoxazole			Triclosan		
	検出頻度	中央値	最大値	検出頻度	中央値	最大値	検出頻度	中央値	最大値	検出頻度	中央値	最大値	検出頻度	中央値	最大値
T-1	1/6	0.1	0.1	5/7	0.54	1	3/8	0.86	1.1	6/6	0.91	1.2	8/8	1.55	4.9
T-2	7/8	3.3	14	10/10	2.7	30	10/10	185	410	9/9	72	140	10/10	42.95	61
T-3	8/9	2.3	3.8	10/10	1.75	18	11/11	130	270	10/10	77	150	11/11	31	47.7
T-a	6/7	7.5	10	6/8	1.55	6.4	8/8	6.95	31	7/7	4	15	8/8	7.95	15
T-b	2/7	0.13	0.14	7/8	0.41	0.64	8/8	1.9	4.8	7/7	1.3	2	8/8	3	5.7
T-c	6/6	13.5	46	6/6	360	500	7/7	1000	1200	6/6	140	520	7/7	180	210
T-d	6/6	2.9	5.9	5/6	0.43	1.9	7/7	30	57	6/6	42.5	73	7/7	15	27.1
T-e	1/2	0.55	0.55	2/2	0.21	0.27	3/3	6	31	2/2	34	49	3/3	7.1	10
T-A	4/7	1.66	7.5	8/8	200	300	8/8	630	780	7/7	180	230	8/8	155	230
T-B	4/7	1.11	2.2	8/8	255	450	8/8	805	1100	7/7	140	290	8/8	128.9	160
T-C	7/7	38	150	8/8	305	690	8/8	720	910	7/7	180	190	8/8	145	200
T-D	4/6	0.54	2.3	6/6	360	520	7/7	730	890	6/6	140	280	7/7	210	220

表-4 秋山川における医薬品類 10 物質の分析結果 (ng/L)

調査地点	Azithromycin			Bezafibrate			Caffeine			Clarithromycin			Crotamiton		
	検出頻度	中央値	最大値	検出頻度	中央値	最大値	検出頻度	中央値	最大値	検出頻度	中央値	最大値	検出頻度	中央値	最大値
A-1	5/8	0.5	0.53	8/8	1.2	9	8/8	81.5	170	8/8	1.9	5.6	8/8	10.1	50
A-2	8/8	120	230	8/8	130	570	8/8	49	68	8/8	260	660	8/8	350	2000
A-A	8/8	130	370	8/8	375	760	8/8	33.5	49	8/8	405	710	8/8	500	2200
調査地点	Ibuprofen			Ketoprofen			Levofloxacin			Sulfamethoxazole			Triclosan		
	検出頻度	中央値	最大値	検出頻度	中央値	最大値	検出頻度	中央値	最大値	検出頻度	中央値	最大値	検出頻度	中央値	最大値
A-1	6/8	0.9	2.2	6/8	0.3	0.38	5/8	1	1.6	8/8	2.9	15	8/8	3.2	5.6
A-2	8/8	3.9	21	8/8	5	35	8/8	200	460	8/8	42	120	8/8	37	72
A-A	8/8	10.8	28	8/8	455	640	8/8	485	650	8/8	100	130	8/8	85.3	200

表-5 印旛沼流域における医薬品類 10 物質の分析結果 (ng/L)

調査地点	Azithromycin		Bezafibrate		Caffeine		Clarithromycin		Crotamiton	
	1/12	1/19	1/12	1/19	1/12	1/19	1/12	1/19	1/12	1/19
I-1	16	16	30	31	14000	8600	24	53	200	200
I-2	15	16	100	89	38000	560	64	78	220	240
I-3	1.5	1.9	4.1	6.7	72	120	4.8	91	71	86
I-4	4.2	4.8	80	50	210	220	17	95	120	280
I-5	6.7	3.1	14	5.4	380	240	25	64	310	37
調査地点	Ibuprofen		Ketoprofen		Levofloxacin		Sulfamethoxazole		Triclosan	
	1/12	1/19	1/12	1/19	1/12	1/19	1/12	1/19	1/12	1/19
I-1	12	20	7.5	7.4	17	23	2.4	1.5	16.3	19
I-2	29	25	3.6	4	9.2	8.1	16	14	15.5	14.6
I-3	2	3.2	0.13	0.16	5.2	6.9	5.4	4.5	7.3	7.3
I-4	3.4	2.7	0.16	0.27	19	43	1.2	12	8.2	9.8
I-5	13	7	1.7	7.4	6	LOD*	9.6	0.3	12.3	8.2

\*LODは検出限界以下を示す。

表-5 に印旛沼流域で実施した 2 回の調査における各調査地点での調査対象の医薬品類 10 物質の分析結果を示す。全ての調査地点で、医薬品類 10 物質が検出された。特に、南部川および高崎川の調査地点 St. I-1 と St. I-2 において、caffeine が比較的高濃度で検出されたことから、この地点では生活系の排水が流入していることが考えられた。

表-6 に妙正寺川での調査地点における調査対象の医薬品類 10 物質の分析結果を示す。下水処理場の下流の調査地点 Sts. M-2~4 では、azithromycin、bezafibrate、clarithromycin、crotamiton、levofloxacin が 100ng/L を超える濃度で検出された。

表-7 に鶴見川の調査地点で対象とした医薬品類 4 物質の分析結果を示す。調査地点 Tr-1 での azithromycin および日没後の levofloxacin、Tr-2 での日没後の triclosan を除き、医薬品類 4 物質は河川水および放流水において 100ng/L 以上の濃度で検出さ

れた。また、日中と日没で医薬品類の濃度に大きな変化はみられなかった。

### 2.6.2 減少係数の算出

多摩川と秋山川における医薬品類について求めた減少係数を表-8 に示す。また、減少係数に係る要因を検討するため、これまでに報告されている光分解と生分解の速度定数と吸着に係る固液分配比 (Kd) を整理し、表-9 に示す。Ketoprofen は多摩川および秋山川において高い減少係数を示した。Ketoprofen の光分解の速度定数が高いことから、多摩川と秋山川でみられた高い減少係数は、光分解によるものと考えられた。また、多摩川では、ketoprofen の次に、azithromycin、Ibuprofen、Levofloxacin、Triclosan が比較的高い減少係数を示した。Azithromycin は比較的、固液分配比が高く、吸着により流下過程で減衰したと考えられた。Ibuprofen は生分解の速度定数が比較的高いことから、生分解に

表-6 妙正寺川における医薬品類 10 物質の分析結果 (ng/L)

調査地点	Azithromycin	Bezafibrate	Caffeine	Clarithromycin	Crotamiton
M-1	1.9	0.25	25	3.8	14
M-2	480	970	58	1400	1100
M-3	350	590	64	950	1100
M-4	230	370	98	660	920
調査地点	Ibuprofen	Ketoprofen	Levofloxacin	Sulfamethoxazole	Triclosan
M-1	LOD*	0.14	7.3	1.1	7.7
M-2	7.4	450	560	100	96.4
M-3	4.5	16	360	85	53.1
M-4	4.4	2	400	79	36.8

\*LODは検出限界以下を示す。

表-7 鶴見川における医薬品類 4 物質の分析結果 (ng/L)

調査地点	Azithromycin		Clarithromycin		Levofloxacin		Triclosan	
	日中	日没後	日中	日没後	日中	日没後	日中	日没後
Tr-1	19	LOD*	440	540	110	29	100	100
Tr-2	140	130	380	380	230	250	100	93
Tr-3	270	200	660	600	380	320	130	120
Tr-A	599	632	1019	1083	788	950	208	240

\*LODは検出限界以下を示す。

表-8 多摩川および秋山川における医薬品類 10 物質の減少係数の推計値 (h<sup>-1</sup>)

	多摩川				秋山川			
	推計回数	最小値	中央値	最大値	推計回数	最小値	中央値	最大値
Azithromycin	6	0.06	0.16	0.29	9	-0.29	-0.07	0.01
Bezafibrate	5	0.02	0.11	0.18	9	-0.36	-0.02	0.18
Caffeine	5	-0.09	0.03	0.08	9	-0.14	0.07	0.36
Clarithromycin	6	0.05	0.12	0.2	9	-0.38	-0.04	0
Crotamiton	5	0	0.04	0.07	9	-0.44	-0.1	0.04
Ibuprofen	5	0.04	0.17	1.24	9	-0.19	0.1	0.76
Ketoprofen	5	0.35	1.65	2.89	9	0.08	1.19	2.74
Levofloxacin	6	0.08	0.18	0.35	9	-0.26	0.05	0.3
Sulfamethoxazole	5	0	0.03	0.09	9	-0.41	-0.07	0.01
Triclosan	6	-0.03	0.17	0.52	9	-0.22	0.01	0.38

表-9 既報文献から得られた医薬品類の光分解および生分解の速度定数と吸着に係る固液分配比

	光分解	生分解	吸着
	速度定数[h <sup>-1</sup> ]	速度定数[day <sup>-1</sup> ]	固液分配比Kd[L/kg]
Azithromycin	<0.24 <sup>12)</sup>	0.04±0.08 <sup>14)</sup>	3.6±0.4 <sup>14)</sup>
Bezafibrate	<0.24 <sup>12)</sup>	0.09±0.05 <sup>14)</sup>	0.5±0.1 <sup>14)</sup>
Caffeine	<0.24 <sup>12)</sup>	0.15±0.09 <sup>14)</sup>	1.1±0.0 <sup>14)</sup>
Clarithromycin	<0.24 <sup>12)</sup>	<0.021 <sup>14)</sup>	2.4±0.2 <sup>14)</sup>
Crotamiton	<0.24 <sup>12)</sup>	<0.021 <sup>14)</sup>	0.8±0.1 <sup>14)</sup>
Ibuprofen	<0.24 <sup>12)</sup>	0.18±0.08 <sup>14)</sup>	0.6±0.1 <sup>14)</sup>
Ketoprofen	12.69 <sup>12)</sup>	0.02±0.01 <sup>14)</sup>	0.6±0.1 <sup>14)</sup>
Levofloxacin	2.12 <sup>12)</sup>	<0.021 <sup>14)</sup>	3.5±0.5 <sup>14)</sup>
Sulfamethoxazole	<0.24 <sup>12)</sup>	0.03±0.01 <sup>14)</sup>	0.6±0.1 <sup>14)</sup>
Triclosan	0.8 <sup>13)</sup>	<0.024 <sup>13)</sup>	45, 570 <sup>13)</sup>

より流下過程で減衰したと考えられる。Levofloxacin は光分解の速度定数と固液分配比の値が比較的高いことから、流下過程で光分解および吸着により減衰したと考えられる。また、また、トリクロサンの流下過程での減衰は、米国のテキサス州の小河川において調査されており、約 8km の調査区間で 80% 近く減少することが確認されている<sup>15)</sup>。Triclosan は固液分配比が高いことから<sup>13)</sup>、吸着により流下過程で減衰したことが考えられる。

また、ketoprofen 以外の医薬品類 9 物質の減少係数の推計値は、多摩川よりも秋山川で低い値であった。これらの違いとして、調査区間の長さや河床の違いなどが考えられる。多摩川の調査区間は約 11km であり、一方で秋山川の調査区間は約 3km であった。秋山川の調査区間は多摩川の調査区間の約 1/3 であり、医薬品類の減衰を推計するには区間の距離が短かったことが考えられた。また、本研究で調査した秋山川の調査区間は河床および河岸がコンクリートで覆われていたため、流下過程での生分解および吸着が起こりにくい環境であったことが考えられた。本研究の結果から、医薬品類の減衰の程度は河川により大きく異なることが示された。

### 3. PRTR 制度第一種指定化学物質の実態・挙動の調査

#### 3. 1 物質の選定

##### 3.1.1 目的

PRTR 制度において第一種指定化学物質とされている化学物質を対象に、下水処理水での生態リスクに基づいた初期評価を行い、調査対象とする化学物質を抽出した。

##### 3.1.2 抽出方法

PRTR 制度では、事業者は化学物質の排出量と移動量を年 1 回、国に届け出る義務を負い、国はこれを集計するとともに、届出外も含めた排出量・移動量の推計を行っている。この情報を活用して、下水道への化学物質流入量の情報を得ることが可能であり、水生生物への曝露を評価するためのデータとして利用することができる。評価対象とする PRTR 第一種指定化学物質の下水処理水中濃度は、「PRTR 届出外排出量の推計方法等の概要」（以下、「届出外推計」という）における『全国の下処理施設から公共用水域への年間排出量の推計値』を『全国の年間処理水量』で除することで推計した。その際に、『全国の年間処理水量』として、「下水道統計」の“水処理施設・年間処理水量[m<sup>3</sup>/year]”の全国合計を適用した。求められた値を全国における年間の平均的な下水処理水中濃度の推計値として初期リスク評価に使用した。本研究では、平成 22、23、24 年度の届出データを基に推計された年間排出量<sup>16,17,18)</sup>と全国の年間処理水量<sup>19,20,21)</sup>から、各年度における化学物質の下水処理水中濃度を推計した。

評価対象とした化学物質について、公表されている資料<sup>22-26)</sup>から、生態リスクの初期評価に用いる毒性値の情報（以下、毒性情報等という）を収集した。収集した水生生物に対する毒性情報等を予測無影響濃度としてリスク評価に使用した。複数の資料から化学物質の毒性情報等が得られた場合、原則として最も強い毒性値をリスク評価に採用した。

対象とした化学物質に対する初期リスク評価として、「環境リスク初期評価」などで用いられているハザード比（Hazard Quotient : HQ）を用いた評価を実施した<sup>27)</sup>。この手法では、HQ が一定の基準値

(例えば 1) を上回っているかどうかで、各物質のリスクの有無を明確化できるという利点がある。水生生物が無希釈の下水処理水に曝露される高リスクのシナリオを想定し、安全側の生態リスクの初期評価を行った。式(2)に従い、推定下水処理水中濃度を予測無影響濃度で除することにより HQ を算出した。

$$HQ = \frac{\text{推定下水処理水中濃度} [\mu\text{g/L}]}{\text{予測無影響濃度} [\mu\text{g/L}]} \quad (2)$$

本研究では、HQ が 1 を超えた物質を調査対象とする物質として抽出した。

### 3.1.3 結果と考察

平成 22 年度のデータから 146 物質、平成 23 年度のデータから 145 物質、平成 24 年度のデータから 145 物質の生態リスク初期評価を実施した。図-6 に平成 22 年度から 24 年度の評価において HQ が 1 よりも大きい値を示した PRTR 第一種指定化学物質

15 物質の HQ 値を示す。平成 22 年度から平成 24 年度にわたってハザード比が 1 を上回った物質は 11 物質であった。ピリジン、N, N-ジシクロヘキシルアミンは平成 24 年度において HQ が 1 を下回った。グルタルアルデヒドは平成 23 年度にハザード比が 1 を上回ったものの、平成 24 年度でハザード比が 1 を下回った。ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド (HDTMAC) は平成 23 年度において 1 を下回る HQ を示したが、その値は 0.94 と 1 に近く、平成 22 年度と 24 年度では 1 よりも高い HQ 値を示した。以上、下水処理水中に含まれ、河川における実態と挙動の調査を実施する必要がある候補物質として PRTR 第一種指定化学物質 15 物質が選定された。

## 3.2 実態・挙動の調査

### 3.2.1 目的

本研究では、3.1 において、詳細な評価が必要とさ

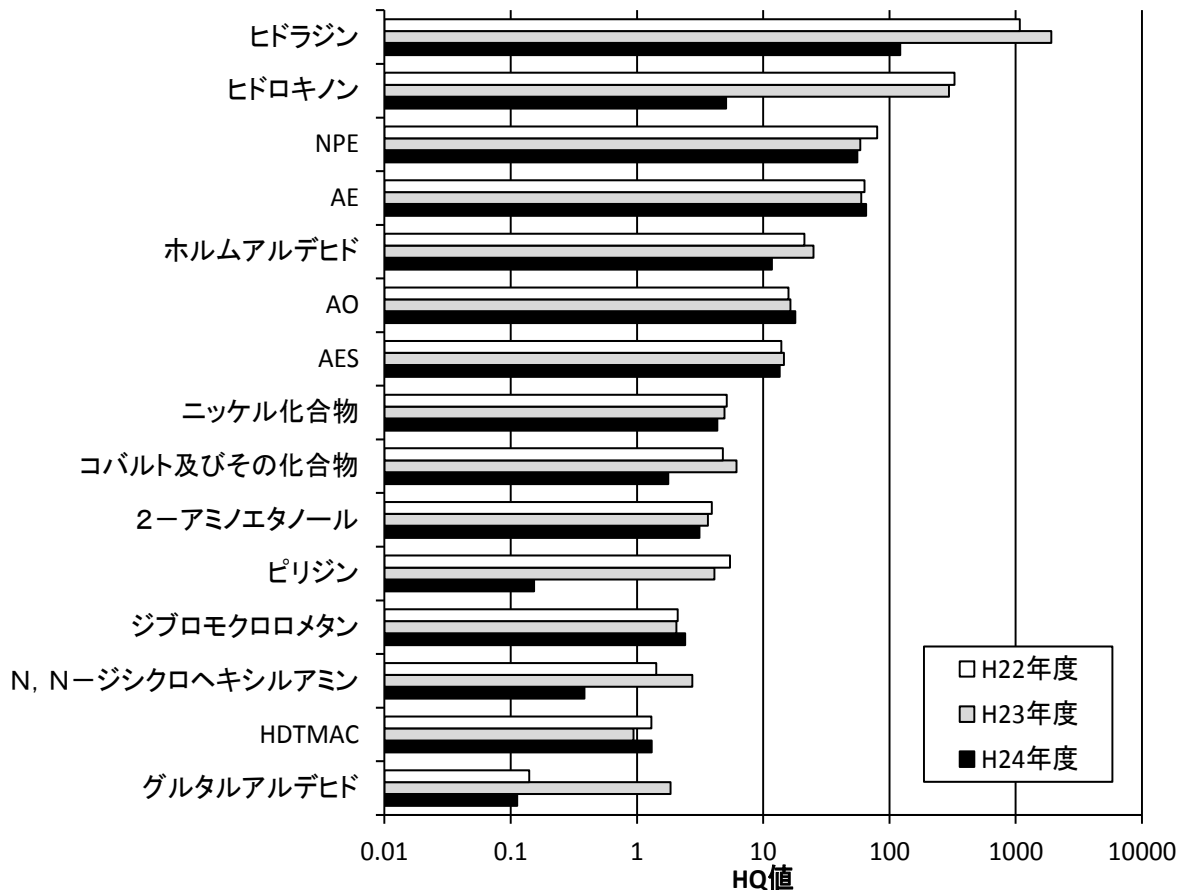


図-6 下水処理水中の PRTR 制度第一種指定化学物質のハザード比 (Hazard Quotient, HQ)。平成 22 年度から 24 年度において HQ が 1 よりも大きい値を示した化学物質の HQ 値を示す。NPE はポリ (オキシエチレン) = ノニルフェニルエーテル、AE はポリ (オキシエチレン) = アルキルエーテル、AO は N, N-ジメチルドデシルアミン = N-オキシド、AS はドデシル硫酸ナトリウム、AES はポリ (オキシエチレン) = ドデシルエーテル硫酸エステルナトリウム、HDTMAC はヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリドを示す。

れた PRTR 制度第一種指定化学物質 15 物質のうち、ヒドラジン、ヒドロキノン、ノニルフェノールエトキシレート (NPE)、ホルムアルデヒド、N, N-ジメチルドデシルアミン=N-オキシド (AO)、ニッケル、コバルト、2-アミノエタノール、ピリジン、ジブロモクロロメタン、グルタルアルデヒドの 11 物質を対象に、都市部の河川における実態および挙動の調査を実施した。

### 3.2.2 調査方法

本研究では、多摩川、秋山川および鶴見川において、対象化学物質の分析のために、河川水を採取した。多摩川では 2013 年 12/7、2014 年 10/27、12/16、2015 年 8/25、12/9、12/16 に調査を実施し、秋山川では 2014 年 1/7 に調査を実施し、鶴見川では 2015 年 1/29 に調査を実施した (表-10)。多摩川と鶴見川では、医薬品類の調査と同様の調査地点で河川水を採取した。また、秋山川では、St. A-2 の上流にある伊保内新橋の橋上から河川水の採取を行った。

また、対象化学物質の流下過程での減衰を検討するため、多摩川において、2014 年 10/27、12/16、2015 年 12/9、12/16 に河川調査地点で流量観測を実施した。また、東京都下水道局から下水処理場からの調査日の放流量データを入手した。

### 3.2.3 分析方法

ヒドラジンの分析のため、保存剤として 1mg/L のチオ硫酸ナトリウム 1mL とリン酸 0.1μL を入れた 100mL ガラス瓶に水試料を採取した。採取した水試料を用いて、平成 19 年度化学物質分析法開発調査報告書<sup>28)</sup>を参考に分析を実施した。ヒドロキノンの分析のため、保存剤としてリン酸 (1+100) 5mL、チオ硫酸ナトリウムを 0.2g を入れた 500mL ガラス瓶に水試料を採取した。その後、水試料を用いて、平成 20 年度化学物質分析法開発調査報告書<sup>29)</sup>を参考に分析を実施した。NPE について、ガラス瓶またはポリ容器に水試料を採取した後、下水道試験方法<sup>30)</sup>を参考に分析を実施した。ホルムアルデヒドについて、ガラス瓶に水試料を採取した後、平成 11 年度要調査項目等調査マニュアル<sup>31)</sup>を参考に分析を実施した。AO について、ガラス瓶に水試料を採取した後、平成 15 年度化学物質分析法開発調査報告書<sup>32)</sup>を参考に実施した。2-アミノエタノールについて、ガラス瓶に水試料を採取した後、平成 13 年度要調査項目等調査マニュアル<sup>33)</sup>を参考に分析を実施した。ピリジンについて、ガラス瓶に水試料を採取。平成 9 年度化学物質分析法開発調査報告書を参考に実施した

表-10 各対象河川での調査対象の PRTR 制度第一種指定化学物質の実態調査と挙動調査の調査時期一覧

調査対象物質	実態の調査			挙動(減少係数)の調査
	多摩川	秋山川	鶴見川	多摩川
ヒドラジン	2013年12/7 2015年8/25、12/9、12/16	2014年1/7	-	2015年12/9
ヒドロキノン	2013年12/7 2015年8/25、12/9、12/16	2014年1/7	2015年1/29	2015年12/9
NPE	2013年12/7 2015年8/25、12/9、12/16	2014年1/7	-	2015年12/9
ホルムアルデヒド	2013年12/7 2015年8/25、12/9	2014年1/7	-	2015年12/9
AO	2013年12/7、2015年8/25	2014年1/7	-	-
ニッケル	2013年12/7 2014年10/27、12/16 2015年8/25、12/9、12/16	2014年1/7	2015年1/29	2014年10/27、12/16 2015年12/9、12/16
コバルト	2013年12/7 2014年10/27、12/16 2015年8/25、12/9、12/16	2014年1/7	2015年1/29	2014年10/27、12/16 2015年12/9、12/16
2-アミノエタノール	2014年10/27、12/16 2015年8/25	-	2015年1/29	2014年10/27、12/16
ピリジン	2013年12/7、2015年8/25	2014年1/7	-	-
ジブロモクロロメタン	2015年8/25	-	-	-
グルタルアルデヒド	2015年8/25	-	-	-

AOはN,N-ジメチルドデシルアミン=N-オキシド

34)。ジブロモクロロメタンについて、ガラス瓶に水試料を採取した後、平成 11 年度要調査項目等調査マニュアル<sup>31)</sup>を参考に分析を実施した。グルタルアルデヒドについて、ガラス瓶に水試料を採取した後、平成 12 年度要調査項目等調査マニュアル<sup>35)</sup>を参考に分析を実施。また、溶存態の金属 (コバルトおよびニッケル) の分析は、河川水質試験方法<sup>36)</sup>に従った。孔径 0.45μm のフィルター (Millipore 社) でろ過した試料の硝酸分解を行った後、高周波誘導結合プラズマ質量分析装置 (X7CCCT、サーモフィッシャーサイエンティフィック社) を用いて定量を行った。

### 3.2.4 減少係数の算出

2.5 と同様の方法により、多摩川において対象とした PRTR 制度第一種指定化学物質 7 物質 (ヒドラジン、ヒドロキノン、NPE、ホルムアルデヒド、ニッケル、コバルト、2-アミノエタノール) について、調査区間での減少係数を求めた。

### 3.2.5 結果と考察

表-11、12 および 13 はそれぞれ、多摩川、秋山川および鶴見川における調査対象の PRTR 制度第一種指定化学物質の分析結果を示す。ジブロモクロロメタンを除き、対象とした化学物質は河川水で検出された。多摩川では、対象化学物質は、下水処理水が流入する地点 Sts. T-2、3、c、d と Sts. T-A~D の放流水において比較的高い濃度で検出される傾向がみられた。また、支川の調査地点 St. T-a では、ニッケルが比較的高い濃度で検出されており、工業排水が流入している可能性が考えられた。秋山川では、ニッケルやコバルトが比較的高い濃度で検出された。



表-11 多摩川の各調査地点における PRTR 制度第一種指定化学物質の分析結果 (µg/L)

調査地点	ヒドラジン			ヒドロキノン			NPE (1-15)			ホルムアルデヒド			AO		
	検出頻度	中央値	最大値	検出頻度	中央値	最大値	検出頻度	中央値	最大値	検出頻度	中央値	最大値	検出頻度	中央値	最大値
T-1	0/1	LOD	LOD	1/1	0.01	0.01	1/1	0.01	0.01	1/1	1	1	-	-	-
T-2	2/2	0.01	0.01	2/2	0.05	0.06	2/2	0.06	0.06	1/1	2	2	-	-	-
T-3	4/4	0.01	0.04	4/4	0.05	0.05	3/4	0.06	0.22	3/3	1.4	2.2	2/2	0.02	0.03
T-a	1/1	0.01	0.01	1/1	0.03	0.03	1/1	0.04	0.04	1/1	1.4	1.4	-	-	-
T-b	0/1	LOD	LOD	1/1	0.04	0.04	1/1	0.03	0.03	1/1	0.71	0.71	-	-	-
T-c	2/2	0.02	0.03	2/2	0.74	1.4	2/2	0.03	0.03	1/1	1.9	1.9	-	-	-
T-d	2/2	0.001	0.001	2/2	0.03	0.05	2/2	0.04	0.05	1/1	4.5	4.5	-	-	-
T-e	1/1	0.001	0.001	1/1	0.02	0.02	1/1	0.02	0.02	1/1	1.3	1.3	-	-	-
T-A	1/1	0.02	0.02	1/1	0.21	0.21	1/1	0.23	0.23	1/1	2.4	2.4	-	-	-
T-B	1/1	0.02	0.02	1/1	0.12	0.12	1/1	0.19	0.19	1/1	1.4	1.4	-	-	-
T-C	1/1	0.01	0.01	1/1	0.05	0.05	1/1	0.07	0.07	1/1	11	11	-	-	-
T-D	2/2	0.03	0.03	2/2	0.15	0.25	2/2	0.04	0.05	1/1	2.5	2.5	-	-	-
調査地点	ニッケル			コバルト			2-アミノエタノール			ピリジン			ジプロモクロロメタン		
	検出頻度	中央値	最大値	検出頻度	中央値	最大値	検出頻度	中央値	最大値	検出頻度	中央値	最大値	検出頻度	中央値	最大値
T-1	5/5	0.39	0.42	5/5	0.04	0.05	1/2	0.01	0.01	-	-	-	-	-	-
T-2	5/5	4.24	4.73	5/5	0.16	0.26	2/2	0.1	0.15	-	-	-	-	-	-
T-3	6/6	2.4	2.7	6/6	0.13	0.17	3/3	0.06	0.35	2/2	0.06	0.07	0/1	LOD	LOD
T-a	4/4	17.8	33.4	4/4	0.13	0.19	2/2	0.15	0.16	-	-	-	-	-	-
T-b	4/4	0.52	0.63	4/4	0.07	0.08	1/2	0.02	0.02	-	-	-	-	-	-
T-c	4/4	5.42	10.29	4/4	0.09	0.11	2/2	0.67	1.1	-	-	-	-	-	-
T-d	4/4	0.46	0.57	4/4	0.12	0.13	1/2	0.06	0.06	-	-	-	-	-	-
T-e	4/4	0.46	0.8	4/4	0.12	0.13	1/2	0.05	0.05	-	-	-	-	-	-
T-A	4/4	13.76	15.78	4/4	0.52	0.66	2/2	0.8	0.97	-	-	-	-	-	-
T-B	4/4	4.74	7.01	4/4	0.35	0.37	2/2	0.48	0.78	-	-	-	-	-	-
T-C	4/4	1.12	1.24	4/4	0.13	0.21	2/2	0.5	0.68	-	-	-	-	-	-
T-D	4/4	0.83	0.96	4/4	0.12	0.15	2/2	0.57	0.83	-	-	-	-	-	-

グルタルアルデヒド  
NPE(1-15)はノニルフェノールエトキシシレート(エトキシ基数1-15)  
AOはN,N-ジメチルドデシルアミン=N-オキシド

調査地点	検出頻度	中央値	最大値
T-3	1/1	1.3	1.3

表-12 秋山川での PRTR 制度第一種指定化学物質の分析結果 (µg/L)

化学物質名	濃度 (µg/L)
ヒドラジン	0.04
ヒドロキノン	0.05
NPE (1-15)	0.28
ホルムアルデヒド	3.8
AO	0.0002
ニッケル	11.85
コバルト	2.24
ピリジン	0.11

NPE(1-15)はノニルフェノールエトキシシレート(エトキシ基数1-15)  
AOはN,N-ジメチルドデシルアミン=N-オキシド

表-13 鶴見川の各調査地点における PRTR 制度第一種指定化学物質の分析結果 (µg/L)

調査地点	ヒドロキノン		ニッケル		コバルト		2-アミノエタノール	
	日中	日没後	日中	日没後	日中	日没後	日中	日没後
Tr-1	0.03	0.04	0.87	0.92	0.2	0.33	0.39	-
Tr-2	0.02	0.02	1.14	1.06	0.1	0.09	0.35	-
Tr-3	0.03	0.04	2.47	1.72	1.15	0.94	0.92	-
Tr-A	0.05	0.04	3.97	2.93	2.57	3	1.07	-

また、鶴見川では、多摩川と比べて、2-アミノエタノールは比較的高い濃度で検出されたが、そのほかの化学物質は、同程度かそれ以下の濃度で検出された。

表-14は多摩川の調査区間におけるPRTR制度第一種指定化学物質7物質の減少係数を示す。ヒドロキノンおよび2-アミノエタノールは比較的高い減少係数を示した。減少係数に係る要因を検討するため、これまでに報告されている生分解の速度定数と吸着に係る土壌吸着性(Koc)を整理し、表-15に示す。ヒドロキノンには土壌吸着性が高いことから、流下過程での減少に土壌への吸着が関与しているこ

表-14 多摩川における PRTR 制度第一種指定化学物質7物質の減少係数の推計値 (h<sup>-1</sup>)

	推計回数	最小値	中央値	最大値
ヒドラジン	1	0.03	0.03	0.03
ヒドロキノン	1	0.44	0.44	0.44
NPE (1-15)	1	0.09	0.09	0.09
ホルムアルデヒド	1	-0.007	-0.007	-0.007
ニッケル	4	0.04	0.06	0.08
コバルト	4	0.01	0.03	0.06
2-アミノエタノール	2	0.19	0.33	0.47

NPE(1-15)はノニルフェノールエトキシシレート(エトキシ基数1-15)

とが考えられた。また、2-アミノエタノールは、生分解性が比較的高いことから、流下過程での減少に

表-15 既報文献から得られた PRTR 制度第一種指定化学物質 5 物質の生分解の速度定数と Koc

化学物質名	生分解	吸着
	速度定数[day <sup>-1</sup> ]	土壌吸着性Koc
ヒドラジン	0.0007 <sup>23)</sup>	14 <sup>23)</sup>
ヒドロキノン	0.09 <sup>23)</sup>	430 <sup>23)</sup>
NPE	0.0005 <sup>22)</sup>	6.1 <sup>22)</sup>
ホルムアルデヒド	0.17 <sup>23)</sup>	1 <sup>23)</sup>
2-アミノエタノール	0.13 <sup>22)</sup>	1.2 <sup>22)</sup>

生分解が関与していることが考えられた。また、ホルムアルデヒドは、生分解性が高く、また光分解性が高いと報告されているが<sup>24)</sup>、多摩川での減少係数は低く、流下過程で減衰しにくいことが示された。今後、ホルムアルデヒドの河川中の挙動を明らかにするために調査をより進める必要がある。

#### 4. 生態リスク初期評価

##### 4.1 目的

本研究課題で調査対象とした医薬品類と PRTR 制度第一種指定化学物質のうち、今後詳細な生態リスク評価をすべき化学物質を把握するため、河川水中濃度の実測値を用いて生態リスク初期評価を試みた。

##### 4.2 評価方法

本研究で対象とした医薬品類 10 物質および PRTR 制度第一種指定化学物質について、「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)」<sup>27)</sup>を参考に、生態リスク初期評価を実施した。リスク判定は、以下の式(3)に従い、ハザード比 (HQ) により行った。

$$HQ = MEC / PNEC \quad (3)$$

ここで、PNEC (Predicted No Effect Concentration) は予測無影響濃度、MEC (Measured Environmental Concentration) は採取試料中の化学物質濃度の実測値である。本研究では、MEC として、各調査地点での化学物質濃度の最大値を用いた。医薬品類の PNEC は、真野ら<sup>37)</sup>によって用いられた値を使用した。また、PRTR 制度第一種指定化学物質の PNEC として、ニッケル以外の物質は、環境省の化学物質の環境リスク初期評価<sup>24)</sup>の予測無影響濃度を用いた。ニッケルは、化学物質の初期リスク評価書の値を用いた<sup>25)</sup>。本研究で使用した医薬品類と PRTR 制度第一種指定化学物質の PNEC の値を整理して、表-16 に示す。

化学物質の環境リスク初期評価ガイドライン<sup>27)</sup>で

表-16 生態リスク初期評価に用いた医薬品類 10 物質および PRTR 制度第一種指定化学物質 11 物質の予測無影響濃度 (PNEC)

化学物質名	単位	予測無影響濃度 (PNEC)	文献
Azithromycin	ng/L	19	36)
Bezafibrate	ng/L	10000	36)
Caffeine	ng/L	5200	36)
Clarithromycin	ng/L	20	36)
Crotamiton	ng/L	3500	36)
Ibuprofen	ng/L	130000	36)
Ketoprofen	ng/L	160	36)
Levofloxacin	ng/L	79	36)
Sulfamethoxazole	ng/L	1600	36)
Triclosan	ng/L	5.3	36)
ヒドラジン	μg/L	0.005	22)
ヒドロキノン	μg/L	0.015	22)
NPE (I-15)	μg/L	0.01	22)
ホルムアルデヒド	μg/L	1	22)
AO	μg/L	0.04	22)
ニッケル	μg/L	1	23)
コバルト	μg/L	0.38	22)
2-アミノエタノール	μg/L	25	22)
ピリジン	μg/L	0.1	22)
ジブロモクロロメタン	μg/L	0.63	22)
グルタルアルデヒド	μg/L	10	22)

NPE (I-15) はノニルフェノールエトキシレート(エトキシ基数I-15)  
AOはN,N-ジメチルドデシルアミン=N-オキシド

は、HQ 値が 1 以上の化学物質は「詳細な評価を行う候補」という評価分類となっている。

##### 4.3 結果と考察

表-17 は各調査地点の医薬品類の HQ 値を示す。全ての対象河川において、Clarithromycin と triclosan のハザード比が 1 を超える調査地点が存在した。また、本研究で対象とした都市部の河川において、azithromycin、caffeine、ketoprofen、levofloxacin の HQ 値が 1 を超える調査地点が存在した。これらの結果から、これら医薬品類 6 物質は、今後詳細な生態リスク評価を行う必要があると考えられた。

また、表-18 は各調査地点の PRTR 制度第一種指定化学物質の HQ 値を示す。ヒドラジン、ヒドロキノン、NPE、ホルムアルデヒド、ニッケル、コバルト、ピリジンの HQ 値が 1 を超える調査地点が存在したことから、これらの化学物質について、今後詳細な評価を行う必要があると考えられた。

表-17 医薬品類 10 物質のハザード比 (HQ)

調査河川	調査地点	Azithromycin	Bezafibrate	Caffeine	Clarithromycin	Crotamiton	Ibuprofen	Ketoprofen	Levofloxacin	Sulfamethoxazole	Triclosan
多摩川	T-1	0.04	<0.01	0.06	0.05	<0.01	<0.01	0.01	0.01	<0.01	0.92
	T-2	<b>11.05</b>	0.01	0.04	<b>30.00</b>	0.27	<0.01	0.19	<b>5.19</b>	0.09	<b>11.51</b>
	T-3	<b>6.84</b>	0.01	0.05	<b>22.00</b>	0.23	<0.01	0.11	<b>3.42</b>	0.09	<b>9.00</b>
	T-a	<b>1.21</b>	0.02	0.31	<b>2.30</b>	0.02	<0.01	0.04	0.39	0.01	<b>2.83</b>
	T-b	0.08	<0.01	0.02	0.12	<0.01	<0.01	<0.01	0.06	<0.01	<b>1.08</b>
	T-c	<b>26.32</b>	0.04	0.15	<b>60.00</b>	0.51	<0.01	<b>3.13</b>	<b>15.19</b>	0.33	<b>39.62</b>
	T-d	<b>1.00</b>	0.01	0.08	<b>5.00</b>	0.09	<0.01	0.01	0.72	0.05	<b>5.11</b>
T-e	0.28	<0.01	0.01	<b>2.25</b>	0.03	<0.01	<0.01	0.39	0.03	<b>1.89</b>	
秋山川	A-1	0.03	<0.01	0.03	0.28	0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.01	<b>1.06</b>
	A-2	<b>12.11</b>	0.06	0.01	<b>33.00</b>	0.57	<0.01	0.22	<b>5.82</b>	0.08	<b>13.58</b>
印旛沼流域	I-1	0.84	<0.01	<b>2.69</b>	<b>2.65</b>	0.06	<0.01	0.05	0.29	<0.01	<b>3.58</b>
	I-2	0.84	0.01	<b>7.31</b>	<b>3.90</b>	0.07	<0.01	0.03	0.12	0.01	<b>2.92</b>
	I-3	0.10	<0.01	0.02	<b>4.55</b>	0.02	<0.01	<0.01	0.09	<0.01	<b>1.38</b>
	I-4	0.25	0.01	0.04	<b>4.75</b>	0.08	<0.01	<0.01	0.54	0.01	<b>1.85</b>
	I-5	0.35	<0.01	0.07	<b>3.20</b>	0.09	<0.01	0.05	0.08	0.01	<b>2.32</b>
妙正寺川	M-1	0.10	<0.01	<0.01	0.19	<0.01	<0.01	<0.01	0.09	<0.01	<b>1.45</b>
	M-2	<b>25.26</b>	0.01	0.01	<b>70.00</b>	0.31	<0.01	<b>2.81</b>	<b>7.09</b>	0.06	<b>18.19</b>
	M-3	<b>18.42</b>	0.06	0.01	<b>47.50</b>	0.31	<0.01	0.10	<b>4.56</b>	0.05	<b>10.02</b>
	M-4	<b>12.11</b>	0.04	0.02	<b>33.00</b>	0.26	<0.01	0.01	<b>5.06</b>	0.05	<b>6.94</b>
鶴見川	Tr-1	<b>1.00</b>	-	-	<b>27.00</b>	-	-	-	<b>1.39</b>	-	<b>18.87</b>
	Tr-2	<b>7.37</b>	-	-	<b>19.00</b>	-	-	-	<b>3.16</b>	-	<b>18.87</b>
	Tr-3	<b>14.21</b>	-	-	<b>33.00</b>	-	-	-	<b>4.81</b>	-	<b>24.53</b>

太字は1以上のハザード比を示す

表-18 PRTR 制度第一種指定化学物質 11 物質のハザード比 (HQ)

調査河川	調査地点	ヒドラジン	ヒドロキノン	NPE (1-15)	ホルムアルデヒド	AO
多摩川	T-1	-	0.80	0.64	<b>1.00</b>	-
	T-2	<b>1.26</b>	<b>3.67</b>	<b>6.09</b>	<b>2.00</b>	-
	T-3	<b>7.60</b>	<b>3.20</b>	<b>21.81</b>	<b>2.20</b>	0.78
	T-a	<b>2.20</b>	<b>2.00</b>	<b>3.53</b>	<b>1.40</b>	-
	T-b	<0.01	<b>2.80</b>	<b>3.29</b>	0.71	-
	T-c	<b>5.60</b>	<b>93.33</b>	<b>3.38</b>	<b>1.90</b>	-
	T-d	0.24	<b>3.27</b>	<b>4.59</b>	<b>4.50</b>	-
T-e	0.11	<b>1.20</b>	<b>2.49</b>	<b>1.30</b>	-	
秋山川	A-伊保内新橋	<b>8.00</b>	<b>3.27</b>	<b>28.00</b>	<b>3.80</b>	0.01
鶴見川	Tr-1	-	<b>2.40</b>	-	-	-
	Tr-2	-	<b>1.53</b>	-	-	-
	Tr-3	-	<b>2.87</b>	-	-	-

調査河川	調査地点	ニッケル	コバルト	2-アミノエタノール	ビリジン	ジプロモクロロメタン
多摩川	T-1	0.42	0.13	<0.01	-	-
	T-2	<b>4.73</b>	0.68	0.01	-	-
	T-3	<b>2.70</b>	0.46	0.01	0.72	<0.01
	T-a	<b>33.40</b>	0.50	0.01	-	-
	T-b	0.63	0.21	<0.01	-	-
	T-c	<b>10.29</b>	0.29	0.04	-	-
	T-d	0.57	0.33	<0.01	-	-
T-e	0.80	0.33	<0.01	-	-	
秋山川	A-伊保内新橋	<b>11.85</b>	<b>5.89</b>	-	<b>1.10</b>	-
鶴見川	Tr-1	0.92	0.88	0.02	-	-
	Tr-2	<b>1.14</b>	0.26	0.01	-	-
	Tr-3	<b>2.47</b>	<b>3.03</b>	0.04	-	-

NPE(1-15)はノニルフェノールエトキシレート(エトキシ基数1-15)

AOはN,N-ジメチルドデシルアミン=N-オキシド

調査河川	調査地点	グルタルアルデヒド
多摩川	T-3	0.13

太字は1以上のハザード比を示す

## 5. まとめ

本研究では、医薬品類およびPRTR 制度第一種指定化学物質について、関東地方の都市部の河川での実態および挙動の調査を行うとともに、生態リスクについて調査を行った。その結果、以下のことが分かった。

1) 調査対象とした医薬品類 10 物質は比較的高い頻度で検出された。また、検出濃度は、調査した河川

および調査地点により異なっていた。また、多摩川および秋山川で医薬品類の減少係数を求めたところ、減少係数は医薬品類間で異なる値を示した。

2) 下水処理水に含まれる PRTR 制度第一種指定化学物質について、既報文献を用いた生態リスク初期評価を実施し、河川における実態と挙動の調査を実施する必要のある候補物質として 15 物質を抽出することができた。

3) 抽出した PRTR 制度第一種指定化学物質 15 物質のうち、11 物質について、多摩川、秋山川、鶴見川で実態調査を実施したところ、ジブロモクロロメタンを除いた 10 物質が検出された。また、多摩川において、7 物質について減少係数を算出した。ヒドロキノンが高い減少係数を示し、これは吸着によると考えられた。また、高い光分解性や生分解性を示すホルムアルデヒドの減少係数は小さい値を示した。今後、さらに調査を行い、挙動の把握に努める必要がある。

4) 調査地点で検出された医薬品類 10 物質および PRTR 制度第一種指定化学物質 11 物質の濃度を基に生態リスク初期評価を試みたところ、医薬品 6 物質および PRTR 制度第一種指定化学物質 6 物質のハザード比が 1 以上を示した。これらの化学物質は、今後、詳細な生態リスク評価が必要である。

今後、本研究で得られた未規制化学物質の存在実態・挙動および生態影響に関する成果を、生物影響が懸念される化学物質のモニタリングと影響評価手法に関する研究に活用していく予定である。

## 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年8月
- 2) 清野敦子 他：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（11）、685-691、2004
- 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No.4212、239-265、2011年
- 4) 厚生労働省：平成22年薬事工業生産動態統計年報、2011年
- 5) 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)（2016年3月確認）
- 6) 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年
- 7) 千葉県：印旛沼に係る湖沼水質保全計画（第6期）、2012
- 8) 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/kandagawa4/shiryo2s.pdf>（2012年4月確認）
- 9) Nakada N. et al.: Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment, *Water Res.*, 40(17), 3297-3303, 2006
- 10) 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、73-82、2006年
- 11) 花本征也 他：淀川水系における医薬品類の挙動に関する検討、環境工学研究論文集、45、29-37、2008
- 12) Hanamoto et al.: Modeling the photochemical attenuation of down-the-drain chemicals during river transport by stochastic methods and field measurements of pharmaceuticals and personal care products, *Environ. Sci. Tech.*, 47(23), 13571-13577, 2013
- 13) 田村生弥 他：防菌防黴剤の河川環境中における生分解・光分解と底質への収着、環境化学、22(3)、113-119、2012年
- 14) 花本征也：確率論的モデルと現地調査とに基づく河川流下過程における医薬品類の光分解に関する研究、博士論文、2013年3月
- 15) Morral D, McAvoy D, Schatowitz B, Inauen J, Jacob M, Hauk A, Eckhoff W: "A field study of triclosan loss rates in river water(Cibolo Creek, TX)", *Chemosphere*, 54, 3634-3639, 2004
- 16) 経済産業省製造産業局化学物質管理課、環境省環境保健部環境安全課：平成23年度PRTR届出外排出量の推計方法等の概要、2013年
- 17) 経済産業省製造産業局化学物質管理課、環境省環境保健部環境安全課：平成24年度PRTR届出外排出量の推計方法等の概要、2014年
- 18) 経済産業省製造産業局化学物質管理課、環境省環境保健部環境安全課：平成25年度PRTR届出外排出量の推計方法等の概要、2015年
- 19) (社) 日本下水道協会：下水道統計（平成22年度版）、2012年
- 20) (社) 日本下水道協会：下水道統計（平成23年度版）、2013年
- 21) (社) 日本下水道協会：下水道統計（平成24年度版）、2014年
- 22) 中央環境審議会水環境部会水生生物保全環境基準専門委員会：水生生物の保全に係る水質環境基準の設定について（第一次報告）、2003年
- 23) 環境省：水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準の設定に関する資料、2007年
- 24) 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、<http://www.env.go.jp/chemi/risk/index.html>（2012年12月確認）
- 25) (独) 製品評価技術基盤機構：初期リスク評価書、[http://www.safe.nite.go.jp/japan/sougou/view/SelectingListsList\\_jp.faces?child\\_flg=child&service\\_id=APDisplayFirstList\\_jp&tb\\_form=S\\_41\\_SHO](http://www.safe.nite.go.jp/japan/sougou/view/SelectingListsList_jp.faces?child_flg=child&service_id=APDisplayFirstList_jp&tb_form=S_41_SHO)（2016年3月確認）
- 26) 環境省：生態毒性試験結果（平成27年3月版）、2015、<https://www.env.go.jp/chemi/sesaku/02e.pdf>
- 27) 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（平成26年度12月版）、2014年
- 28) (財) 日本食品分析センター：平成19年度化学物質分析法開発調査報告書、239-264、2008年

- 29) (財)日本食品分析センター：平成20年度化学物質分析法開発調査報告書、167-188、2009年
- 30) 社団法人日本下水道協会：下水試験方法上巻－2012年版－，社団法人日本下水道協会，2012年
- 31) 環境庁水質保全局水質管理課：要調査項目等調査マニュアル（水質、底質、水生生物）、1999年12月
- 32) 環境省環境保健部環境安全課：平成15年度化学物質分析法開発調査報告書、2004年8月
- 33) 環境省環境保健部環境安全課：平成13年度化学物質分析法開発調査報告書、2002年10月
- 34) 環境庁環境保健部環境安全課：平成9年度化学物質分析法開発調査報告書、1998年5月
- 35) 環境省環境保健部環境安全課：平成12年度化学物質分析法開発調査報告書、2001年5月
- 36) 国土交通省水質連絡会：河川水質試験方法（案）[2008年度版]河川管理者のために、  
[http://www.mlit.go.jp/river/shishin\\_guideline/kasen/suishitsu/houhou.html](http://www.mlit.go.jp/river/shishin_guideline/kasen/suishitsu/houhou.html)、2009年
- 37) 真野浩行 他：PRTR情報等を活用した下水処理水中に含まれる化学物質の環境リスク初期評価、下水道協会誌、50(612)、85-92、2013年10月

## 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:** OKAMOTO, Seiichiro  
KOMORI, Koya  
KITAMURA, Tomokazu  
MANO, Hiroyuki

**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. In this study, the occurrence and fate of 10 pharmaceuticals was investigated in urban rivers. After we conducted screening of Class 1 substances under the Japanese Pollutant Release and Transfer Register system (PRTR) in terms of ecological risk in treated wastewater, we investigated the occurrence and fate of some selected PRTR substances in urban rivers. Based on results, we tried to conduct initial assessments of ecological risk for 10 pharmaceuticals and the PRTR substances.

**Key words:** unregulated chemical substances, environmental fate, environmental risk assessment, PPCPs, PRTR system