

平成 21 年度 財団法人琵琶湖・淀川水質保全機構  
「水質保全研究助成」研究報告書

琵琶湖における日用品由来医薬品 (PPCPs) の原単位  
法に基づく流入負荷量と琵琶湖からの流出負荷量

平成21年 3 月

滋賀県立大学環境科学部

須戸 幹

## 1. はじめに

水環境中に微量で存在する人間由来の有機化合物のうち、農薬、内分泌かく乱物質、ダイオキシン類関連物質、多環芳香族、トリハロメタン関連物質などヒトや生態系へリスクを与える可能性があるものには、規制や基準値の設定などで対策が講じられている。一方、これらの範ちゅうに分類されないが、今後問題となる可能性があるものに PPCPs (Pharmaceuticals and Personal Care Products) が挙げられる。PPCPs とは、化粧品やシャンプーなどの日用品および医薬品に含まれる多様な化学物質を指し、何らかの生理活性をもつ。そのため環境中における残留性が重要視されるようになり、数年前から河川水や海域における検出事例の報告が見られる。

琵琶湖は京阪神地域1400万人の水資源であり、その水質に対する関心はきわめて高い。環境中でのPPCPsの環境影響評価を行うためには、それらの毒性データと正確な暴露量データが必須である。このうち琵琶湖流域での曝露量について、流域河川や下水道放流水における実測調査で流入負荷原単位を明らかにし、さらに琵琶湖流域での物質収支法から琵琶湖での分解率および下流の京阪神地域への流出負荷量を明らかにすることが重要である。そのためには、これまでの報告例のように年数回程度の検出濃度データでは不十分であり、精度の高い調査にもとづいた負荷量データを用いる必要がある。

平成21年度は、平成21年から2年間行う研究のうち、国内で比較的多くの検出事例がある十種類のPPCPsについて、琵琶湖に流入する主要な市街地流域河川で実測調査と下水道処理形態の調査を行った。本報告書では、これらのデータを基に、PPCPsの検出濃度と季節変動および河川からの流入負荷原単位を考察した結果について報告する。

## 2. 調査・実験方法

市街地河川から琵琶湖への流入濃度と流入負荷量の季節変動を詳細に検討するために、1ヶ所の河川で毎週採水を行う継続調査を行った。さらに、琵琶湖流域の広範囲にわたる市街地河川からの PPCPs の流入濃度と流入負荷量を明らかにするため、7河川で季節ごとに採水を行う一斉調査を行った。

### 2-1 継続調査

継続調査は、滋賀県の主要な都市である彦根市を流下する平田川（流域面積4.2km<sup>2</sup>、流域人口約19000人、公共下水道普及率約80%、いずれも平成21年度滋賀県データより推定）を調査地点とした。採水は2009年4月から2010年1月に原則として週1回行った。

流量は、採水時に目視した水位標水位と、予め求めたHQ式（図1）より計算した。なおHQ式は河川の水位によって使い分けた。

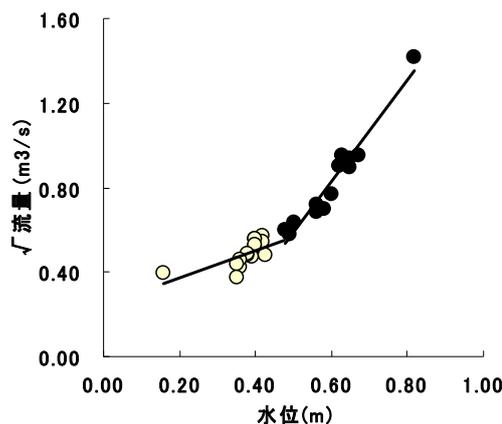


図1 平田川における水位・流量曲線

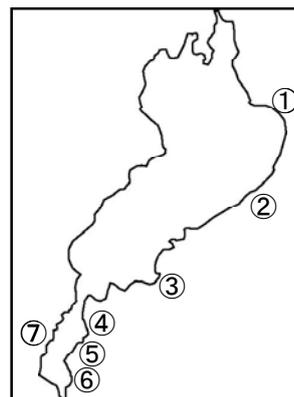


図2 一斉調査採水河川

## 2-2 一斉調査

一斉調査は、琵琶湖流域の主な市街地流域7河川(図2)で、背水の影響がない琵琶湖流入地点で2009年4月、7月、9月、12月の合計4回採水を行った。採水時には河川断面調査と電磁流速計を用いた流速測定を行い、流量を計算した。

河川の流域概況を表1に示した。なお、2009年度の各河川へ排水処理水または生活雑排水を流入する人口(以下流入人口)は、以下の方法で推定した。地理情報システムデータ(滋賀県琵琶湖環境部琵琶湖再生課提供)から、河川流域に含まれる集落を集計し、2004年度の集落単位で集計された処理形態別人口(滋賀県琵琶湖環境部下水道課提供)より、公共下水道以外(農業集落排水、合併浄化槽、単独浄化槽、汲み取り、その他)の人口を2004年流入人口として集計した。2009年の流入人口は、2004年流入人口を基に、2004年と2009年の市町別人口および市町別下水道普及率より推定した。

表1 一斉調査河川の流域概況と流入人口

番号	河川名	主な流域	流域人口 <sup>1)</sup> (人,2004年)	処理形態(%) <sup>1,2)</sup>				流入人口 <sup>3)</sup> (人,2009年推定)
				流域下水道	農集排+合併 <sup>4)</sup>	汲み取り	単独+他 <sup>5)</sup>	
①	米川	長浜市	19370	92	0.6	3	4.7	2100
②	平田川	彦根市	18580	80	7.6	7.7	4.6	2800
③	黒橋川	近江八幡市	12880	65	19	13	3	3900
④	守山川	守山市	22800	92	1	7.3	0	1900
⑤	伯母川	草津市	23090	91	2	6	2	1700
⑥	狼川	草津市	18280	78	1	21	1	3200
⑦	際川	大津市	5550	92	0	5	3	420

- 1)2004年処理形態別人口(滋賀県琵琶湖環境部下水道課)および地理情報システムデータ(滋賀県琵琶湖環境部琵琶湖再生課)より計算  
 2)概算のため比率の合計が100%にならない場合もある  
 3) 1)のデータと2004年および2009年の市町別人口および下水道普及率から推定  
 4)農業集落排水処理施設+合併浄化槽  
 5)単独浄化槽+他

## 2-3 分析対象 PPCPs

分析対象物質とした10種類のPPCPsについて、化学式を図3に、主な用途を表2に示し

た。分析対象の内訳は、主として医薬品に用いられる6種類と、防腐剤,化粧品,紫外線吸収剤などの日用品に用いられる4種類であった。

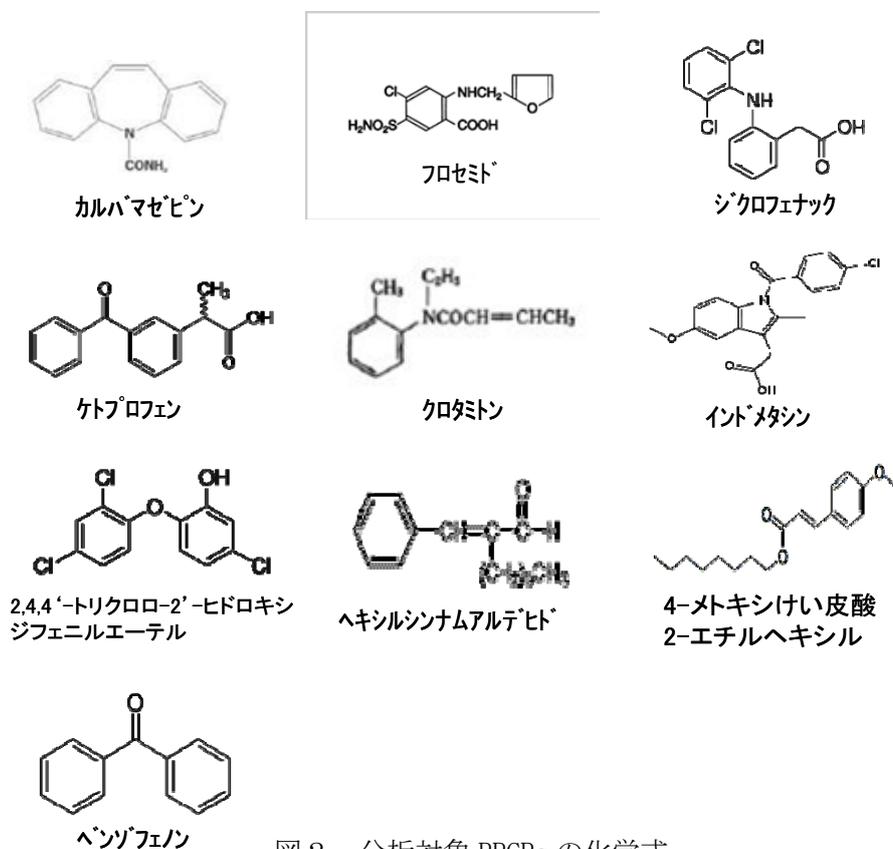


図2 分析対象 PPCPs の化学式

表3 分析対象 PPCPs の検出イオンと主な用途

PPCPs	略号	分子量	検出イオン	主な用途			
				飲み薬	塗り薬	殺菌剤	香料 紫外線 吸収剤
カルバマゼピン	CBZ	236.3	237+	○			
フロセミド	FSD	330.7	329-	○			
ジクロフェナク	DFC	296.2	294-	○			
ケトプロフェン	KTP	254.3	255+		○		
クロタミソ	CTT	203.3	204+		○		
インドメタシン	IDM	357.8	358+or356-		○		
2,4,4'-トリクロロ-2'-ヒドロキシジフェニルエーテル	TCS	289.5	289-			○	
α-ヘキシルシナムアルデヒド	HCA	216.3	217+				○
4'-メトキシけい皮酸-2-エチルヘキシル	EHMC	290.4	291+				○
ベンゾフェノン	BP	182.2	183+				○

## 2-4 分析方法

水試料約 1000~3000mL をガラス繊維ろ紙 GS-25(孔径:約 1μm) でろ過を行った。なお、SS 濃度はほとんどの試料が 0.3~5.0mg/L であった。次に Sep-Pak Plus PS-2 カートリッジ (スチレンジビニルベンゼン共重合体、Waters 社製) をアセトン 10mL、メタノール 10mL、蒸留水 20mL で洗浄し、ろ液を 10mL/min でコンセンレーターあるいはペリスタポンプによ

って通水し固相抽出を行った。通水後、3000rpm で 5 分間遠心分離して脱水後、カートリッジ中の吸着物をアセトン 2mL、ジクロロメタン 5mL で溶出した。溶出液を無水硫酸ナトリウム用いて脱水し、60°C以下の加温状態、窒素気流下で 1mL 以下に濃縮した。濃縮液に 0.1%ギ酸・アセトニトリル(9+1)溶液 (0.1%ギ酸とアセトニトリルを 9:1 で混合した溶液) を 1.0mL 加え、再度 60°C以下の加温状態の窒素気流下で 1mL以下に転溶・濃縮し、0.1%ギ酸・アセトニトリル (9+1) 溶液を加えて 1.0mL に定容した。PPCPs の同定と定量は、液体クロマトグラフィー・質量分析計(LC-MS)で行った。LC-MS の分析条件を表 4 に、各 PPCPs の検出イオンを表 3 に示した。なお、本法による PPCPs の定量限界値は 0.02  $\mu$ g/L、回収率は 60~90%であった。

表4 LC-MSの分析条件

Liquid chromatograph	SHIMADZU LC-10AVP
Mass spectrometer	SHIMADZU LC-2010A
Column	TSK-GEL ODS-80TS(2.0×150 mm)
Column temperature	40°C
Mobile phase	A: 0.1% Formic acid    B :Acetonitrile , 0.2 ml · min <sup>-1</sup>
Injection volume	10 $\mu$ L
Gradient	10% (2.5min) – 50% (3min) – 60% (8min) – 72%(11min) 72%(13.5min)–100%(14.5min)–100%(17.5min)
MS	SIM mode    Sampling period 0.6sec
CDL temperature	250°C
N <sub>2</sub> gas flow	1.5 $\ell$ · min <sup>-1</sup>
Heat block temperature	200°C
Probe voltage	4.5kV(positive), –3.5kV(negative)
CDL voltage	25.0V(positive), –25.0V(negative)
Q-array voltage	55.0V(positive), –55.0V(negative)
Q-array RF	150.0

### 3. 結果

#### 3-1 継続調査における検出濃度と濃度変動

平田川における PPCPs の検出回数 (全 37 回) と最高検出濃度を表 5 に示した。最も検出回数が多かったのは CTT で検出率は 90%以上であったが、最高濃度は 0.1  $\mu$ g/L 以下であった。B P の検出率は約 30%, EHMC は約 15%であったが、最高濃度は CTT よりも大きくそれぞれ 0.2, 0.4  $\mu$ g/L であった。IDM の検出は 3 回, HCA は 1 回で、最高濃度は 0.1, 0.2  $\mu$ g/L であった。TCS, KTP の検出は 1 回のみで、濃度も 0.05  $\mu$ g/L 以下であった。FSD, CBZ, DFC は検出されなかった。

これまでに下水道流入水中の濃度としてCTTが $1.15\sim 3.45\ \mu\text{g/L}$ 、TCSが $0.25\sim 0.58\ \mu\text{g/L}$ 、KTPが $0.25\ \mu\text{g/L}$ 、CBZが $0.18\sim 0.34\ \mu\text{g/L}$ 、また下水道放流水中の濃度としてCTTが $0.50\sim 1.57\ \mu\text{g/L}$ 、TCSが $0.06\sim 0.30\ \mu\text{g/L}$ 、KTPが $0.01\sim 0.23\ \mu\text{g/L}$ 、CBZが $0.09\sim 0.24\ \mu\text{g/L}$ で検出されたことが報告されている<sup>1)~4)</sup>。平田川で検出された最高検出濃度は、報告されている下水道放流水の濃度よりもやや低いレベルであった。

表5 平田川におけるPPCPsの検出回数と最高検出濃度

	検出回数 (回)	最高濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )		検出回数 (回)	最高濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )
CTT	34	0.08	TCS	1	0.05
BP	10	0.19	KTP	1	0.02
EHMC	6	0.42	FSD	0	0
IDM	3	0.10	CBZ	0	0
HCA	1	0.16	DCF	0	0

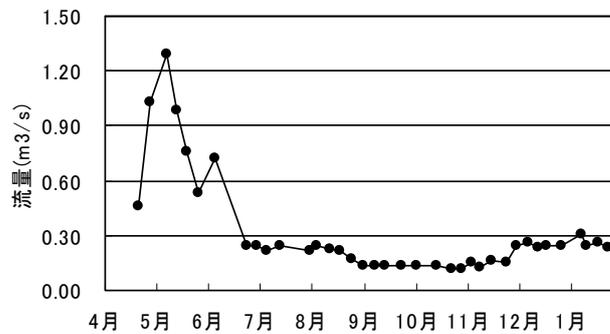


図3 平田川の採水時流量の変動(2009年)

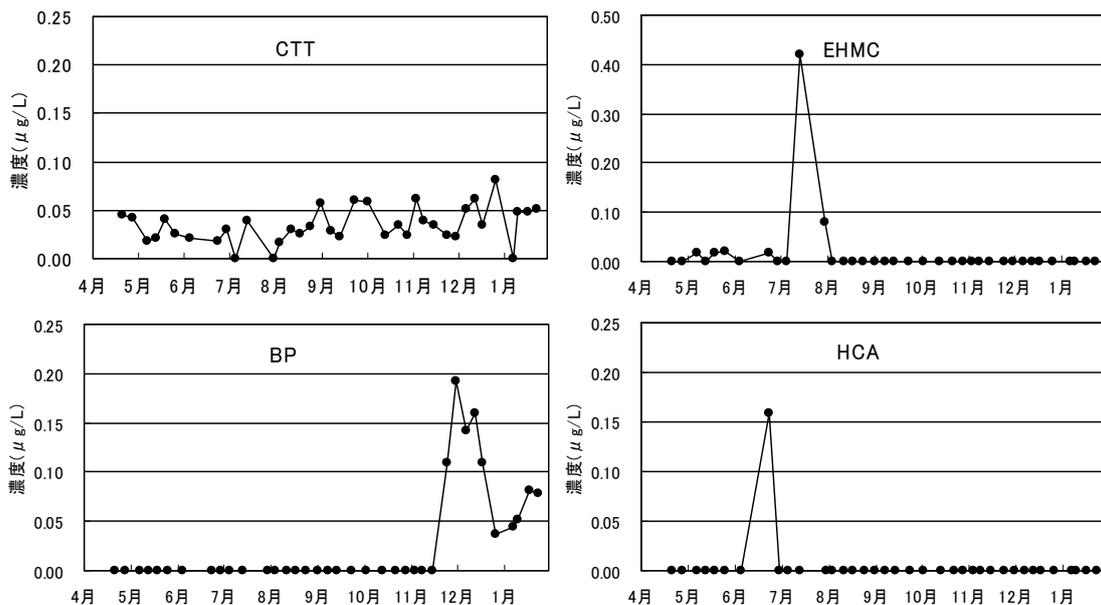


図4 平田川におけるPPCPs濃度の変動(2009年)

表6 一斉調査における PPCPs の検出箇所と検出濃度(2009年, 7箇所)

採水日	PPCPs	検出ヶ所	濃度範囲 ( $\mu\text{g/L}$ )	採水日	PPCPs	検出ヶ所	濃度範囲 ( $\mu\text{g/L}$ )
2009年4月	CTT	6	0.02~0.09	2009年9月	CTT	5	0.02~0.06
	BP	0	-		BP	6	0.05~0.14
	EHMC	0	-		EHMC	6	0.02~0.12
	IDM	0	-		IDM	0	-
	HCA	0	-		HCA	2	0.05~0.63
	TCS	0	-		TCS	1	0.02
	KTP	0	-		KTP	0	-
	FSD	0	-		FSD	0	-
2009年7月	CBZ	0	-	2009年12月	CBZ	0	-
	DCF	0	-		DCF	0	-
	CTT	4	0.04~0.05		CTT	7	0.02~0.08
	BP	0	-		BP	6	0.12~0.24
	EHMC	7	0.02~0.09		EHMC	0	-
	IDM	0	-		IDM	1	0.08
	HCA	1	0.07		HCA	0	-
	TCS	0	-		TCS	0	-
2009年7月	KTP	0	-	2009年12月	KTP	0	-
	FSD	0	-		FSD	0	-
	CBZ	0	-		CBZ	0	-
	DCF	0	-		DCF	0	-

図3に平田川の採水時の流量変動を示した。最も流量が大きかった5月8日は前日(40.5mm/日)までの降雨の影響を受けたと考えられる。それ以外の4~6月中旬にかけては0.4~1.0m<sup>3</sup>/sで、それ以降の時期と比較すると流量が多かった。これは、平田川に流入する水田排水の流量が、中干し時期の6月中旬まで比較的多かったためと考えられた。7月以降は降水量が比較的少なく、採水日前日に10mm以上の降雨が観測されたケースはほとんどなかった。また、水田からの流入も減少あるいはほとんどなくなったため、この時期はほぼ基底流量のレベルであったと考えられた。

図4に平田川における4種類のPPCPs濃度の変動を示した。検出頻度が高かったCTT濃度には明瞭な季節変動は認められず、0.03~0.06 $\mu\text{g/L}$ の範囲で検出された。BPは11月までは不検出であったが、11月中旬から1月に0.05~0.5 $\mu\text{g/L}$ で検出された。EHMCは5月から6月に0.02 $\mu\text{g/L}$ で検出されることがあったが、7月には顕著に濃度が上昇した。8月以降はほとんど検出されなかった。HCAは6月に1回検出されただけであった。

### 3-2 一斉調査における検出濃度とPPCPsの使用形態

表6に一斉調査において、PPCPsが7河川中で検出された箇所とその濃度範囲を示した。CTTは4回の採水日いずれでも半数以上の河川で検出された。検出濃度の範囲は継続調査を行った平田川とほぼ同じレベルであった。CTTは湿疹、じんま疹、神経皮膚炎などのかゆみ止め塗り薬として用いられるため、年間を通じた使用が考えられる。河川水中の濃度変動もそのような使用実態を反映した結果と考えられた。

BPは4月と7月はいずれの河川でも検出されなかったが、9月と12月にはほぼ全ての河川で検出された。BPが検出された河川の濃度レベルは、平田川の最高濃度と同じレベルであった。BPは保香剤や紫外線吸収剤として日用品に用いられると考えられるが、秋から冬

にかけて検出された理由は不明であった。

EHMCは7月と9月にほとんどの河川で検出されたが、4月と12月是不検出であった。この傾向は平田川でも同様であった。EHMCは紫外線吸収剤として用いられることから、夏から秋にかけて検出頻度が上昇したと考えられた。

その他一斉調査や平田川の継続調査で1～2回検出されたものは、HCAが化粧品、TCSが薬用石鹸の殺菌剤、IDMが外用消炎鎮痛剤、KTPが消炎鎮痛剤としてそれぞれ用いられている。また調査期間を通して不検出であったCBZ、FSD、DFCは飲み薬として用いられている。これらの検出頻度や検出濃度が低かった原因として、流域内での使用量が少ない、浄化槽や農村集落処理施設での除去効率が大きい、あるいは環境中の分解速度が速いことなどが考えられる。また、飲み薬として使用されるものは主として糞尿に排泄されるため、流域内の河川水に流出する機会がないことも大きな要因であると考えられた。

### 3-3 河川からのPPCPs流入原単位

継続調査を行った平田川について、PPCPsの測定時の濃度と流量から日流入負荷量を計算し、その平均値より日平均流入負荷量を計算した。平田川における流入原単位は日平均流入負荷量と、流域人口のうち下水処理形態が公共下水道以外（農業集落排水、合併浄化槽、単独浄化槽、汲み取り、その他）の人口を流入人口とし、表1で推定した値を用いて計算した（表7）。

一斉調査については、採水回ごとに7河川の総流入負荷量と表1で推定した7河川の総流入人口より原単位を求め、その平均値を7河川からの流入原単位とした（表7）。

表7 PPCPsの河川からの流入原単位

	流入人口 (人)	CTT	BP	EHMC	IDM	HCA	TCS	KTP	FSD	CBZ	DCF
		mg/日/人									
平田川	2800	0.31	0.20	0.16	0.10	0.03	0.01	0.05	-	-	-
7河川	16000	0.21	0.28	0.42	-	0.01	0.01	-	-	-	-

※流入人口は全て公共下水道処理以外での処理

検出頻度が最も高かったCTTは平田川、7河川それぞれ0.3、0.2mg/日/人、秋から冬に検出されたBPはそれぞれ0.2、0.3mg/日/人で、平田川、7河川がほぼ同程度の流入原単位と試算された。EHMCでは平田川が0.2mg/日/人、7河川が0.4mg/日/人で2倍以上の差があった。平田川では夏季にスポット的に検出されたことから、季節ごとに採水を行った7河川では、一時的なピーク時に採水を行うことによる過大評価や、流出していない時期に採水を行うことによる過小評価の影響を受けた可能性がある。その他、河川水中で残留が確認されたPPCPsは、IDMが平田川で0.1mg/日/人と試算された以外は、HCA、TCS、KTPの流入負荷原単位はほとんどないと考えられた。

これまで PPCPs のうち、杉下ら<sup>5)</sup>が京都府および滋賀県の8箇所の下水処理場で年1回(ただし1ヶ所のみ年3回)行った実測調査から10種類の医薬品について下水処理場への流入原単位を報告している。また亀田ら<sup>6)</sup>は、国内の47箇所の下水処理場で1回行った実測調査から、25種類の香料や紫外線吸収剤について、下水処理場への流入原単位と下水処理場からの流出原単位を報告している。これらのうち、本研究で対象にした物質の原単位を表8に示した。

図8 PPCPsの原単位(mg/日/人)

	河川水		下水道		下水道 流入水
	平田川	7河川	流入水	流出水	
BP	0.20	0.28	0.71	0.017	NA
EHMC	0.16	0.42	0.61	0.31	NA
IDM	0.10	ND	NA	NA	0.0901±0.0291
HCA	0.03	0.01	0.14	0.017	NA
KTP	0.05	ND	NA	NA	0.804±1.100
CBZ	ND	ND	NA	NA	0.0258±0.0104
文献	本研究	本研究	6)	6)	5)

ND:不検出 NA:分析対象外

下水道の流入水と流出水の原単位を比較した報告例では、BPとHCAは処理過程において1オーダー小さくなっているが、本研究の原単位は、BPが流入水、HCAが流出水のレベルに近かった。その他IDMは下水道流入水とほぼ同じレベル、KTPは1オーダー以上小さい値であった。

#### 4. まとめと今後の課題

琵琶湖流域の主要な市街地である彦根市の平田川に設定した継続調査地点で週1回、琵琶湖に流入する代表的な市街地流域7河川に設定した一斉調査地点で季節ごとに年4回、10種類のPPCPsの濃度と琵琶湖への流入負荷量を実測した。その結果7種類のPPCPsが0.02~0.63 $\mu$ g/Lの範囲で検出された。PPCPsの検出時期は、使用形態を反映したと考えられた。

各河川の流域人口、下水処理別人口(流域下水道、農村集落排水、合併浄化槽、単独浄化槽、汲み取り)の統計データより、流域下水道以外を河川への流入人口とした場合のPPCPsの原単位は、クロタミトン、メトキシ桂皮酸エチルヘキシル、ベンゾフェノンが0.2~0.3mg/日/人と試算された。分析対象としたそれ以外のPPCPsはほとんど流入が認められなかった。

琵琶湖への流入負荷量を明らかにするためには、今後、流域人口の大部分の処理形態である流域下水道からの原単位を明らかにする必要がある。さらに、河川からの流入原単位をより正確なものとするために、河川の降雨時流出特性を調査するとともに、流下過程での変動を明らかにする必要がある。さらに、琵琶湖下流域への流出負荷量を実測し、流入原単位と比較することで、琵琶湖流域におけるPPCPsの収支と環境動態を明らかにする必要があると考えられる。

## 5. 参考文献

- 1) 坂本寿夫, 藤本円花, 鈴木健吾, 本山充希, 有菌幸司, 篠原亮太 (2009) 下水処理場における頻用医薬品の存在と挙動, 第 18 回環境化学討論会講演要旨集, 640-641.
- 2) 谷島利勝, 高田秀重 (2006) 医薬品起源化学物質の下水処理過程における挙動, 第 40 回日本水環境学会年会講演集, 343.
- 3) 有菌幸司, 高尾雄二 (2006) 医薬品・生活関連物質の環境汚染と生態影響, 水環境学会誌 **29**(4), 200-206.
- 4) 谷島利勝, 高田秀重 (2002) 下水処理放流水中の医薬品起源化学物質の分析, 第 11 回環境化学討論会講演要旨集, 130.
- 5) 杉下寛樹, 奥田隆, 小林義和, 山下尚之, 中田典秀, Andrew C. Johnson, 田中宏明 (2008) 医薬品の出荷量からの下水処理場流入原単位の推定と実測との比較, 学会誌「EICA」**13**(2, 3), 253-255.
- 6) 亀田豊, 山下洋正, 尾崎正明 (2008) 香料及び紫外線吸収剤の下水処理場及び環境中への負荷量原単位推定と下水処理場における除去特性の把握, 水環境学会誌 **31**(7), 367-374.