

日用品由来医薬品(PPCPs)の 環境中における分解・消失の 可能性の検討



平成23年度
(財)琵琶湖・淀川水質保全機構
「水質保全研究助成」成果報告会

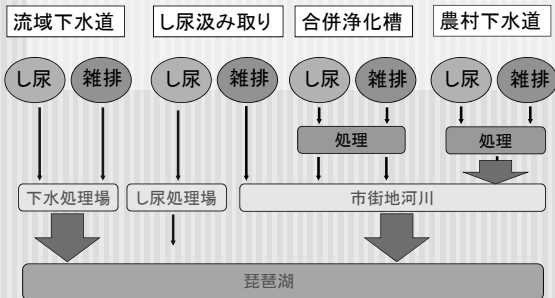
滋賀県立大学
須戸 幹
2012. 03. 06

PPCPs

(Pharmaceuticals and Personal Care Products)

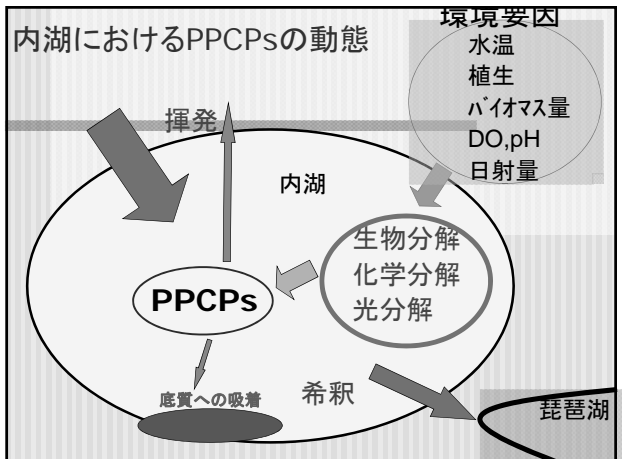
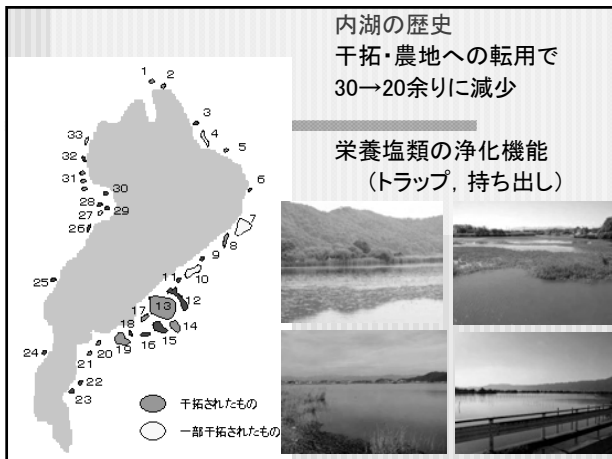
- 化粧品などの日用品, 家庭用の医薬品に含まれる化学物質の総称
- 琵琶湖流域で微量ながらも環境水中で検出

滋賀県の汚水処理方法



これまでの調査研究

- 濃度・負荷量の季節変動
- 流入原単位
- 琵琶湖での物質収支



1. 内湖における動態調査

評価方法

1) 濃度比較(見かけの浄化)



・濃度による影響を評価
【希釈効果】

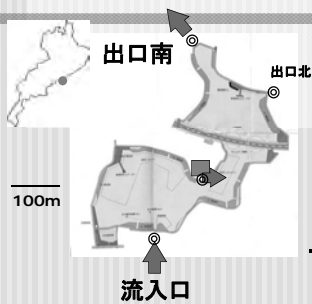
2) 負荷量比較(正味の浄化)



・物質による評価
【沈殿・分解効果】

$$\text{負荷量(mg/日)} = \text{濃度(mg/L)} \times \text{流量(m}^3\text{/日)}$$

調査地点の概要



S沼の概要

D-N	0.65mg/L
D-P	0.085mg/L
クロロフィルa	15.3 μg/L
面積	0.2ha
容積	92 × 10 ³ m ³

A地区農業集落排水処理施設

処理人口	706人
平均放流量	日平均 200m ³ /日
処理戸数	191戸

◎ : 採水地点
→ : 水の流れ

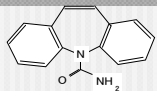
採水地点と頻度



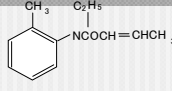
- 調査期間
→ 2011年4月7日~12月22日
- 採水頻度
→ 南側出口, 処理施設: 週1回
→ 流入口: 月1回
→ 北側出口: 随時(流出時)
→ 採水と同時に流量観測



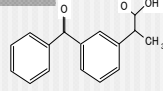
分析対象PPCPs



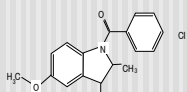
カルバマゼピン
(抗てんかん剤)



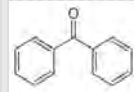
クロタミン
(鎮痒剤)



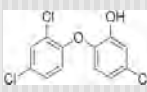
ケトプロフェン
(解熱鎮痛剤)



インドメタシン
(解熱鎮痛剤)



ベンゾフェノン
(紫外線吸収剤)



トリクロサン
(殺菌剤)

分析方法

検水1000ml

ろ過

SS測定

pH調節

ギ酸(200 μl)

固相カートリッジ

Seppak PS-z Plus と Oasis HLBを直列に接続

通水

10ml/min

溶出

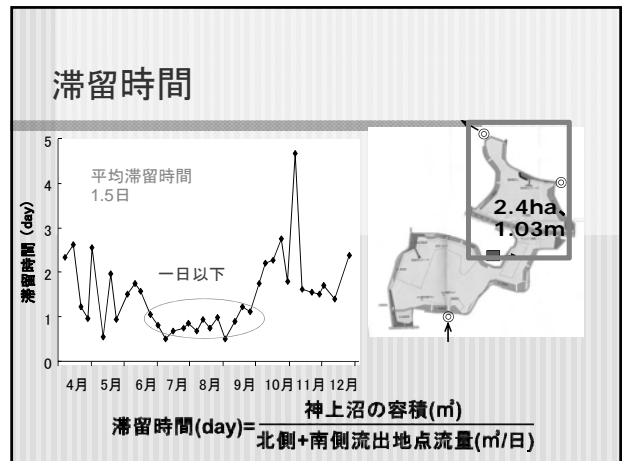
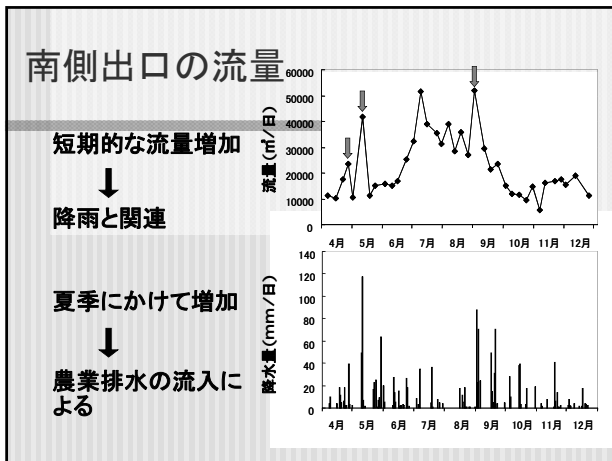
アセトン(2ml), ジクロロメタン(5ml)

濃縮

N₂ガス吹き付け(50°C)
1%ギ酸・メタノール水溶液に転溶・濃縮(1ml)

機器分析

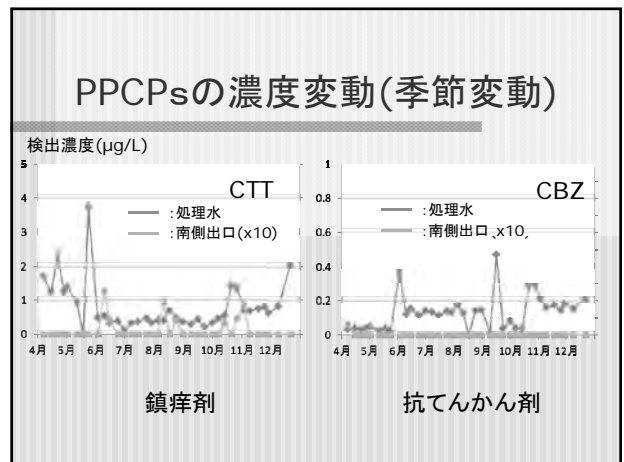
LC/MSIによる定量分析



見かけの浄化率(2011年)

	放流水			南側流出地点		
	検出頻度*	濃度		検出頻度**	濃度	
	%	最高検出 μg/L	検出平均 μg/L	%	最高検出 μg/L	検出平均 μg/L
CBZ	97	0.47	0.17	3	0.01	0.01
KTP	5	0.15	0.07	0	—	—
CTT	97	4.03	0.84	14	0.13	0.07
IDM	0	—	—	0	—	—
BP	0	—	—	0	—	—
TCS	0	—	—	0	—	—

* n=38 ** n=37



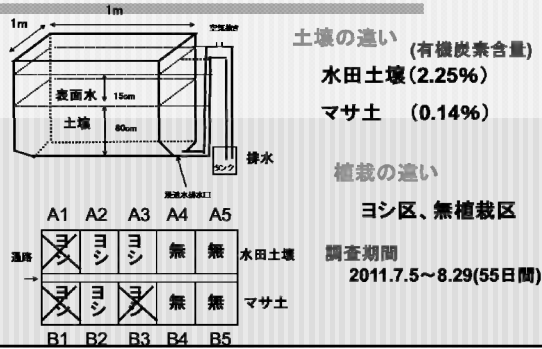
正味の浄化率(物質収支)

	処理水 年間流入負荷 mg/年	南側出口 年間流出負荷 mg/年	浄化率 %	底泥残留量 mg/kg
CBZ	8.5	0.7	92	ND
KTP	0.3	0	100	ND
CTT	55.3	77.2	0	ND

浄化率(%) = $\frac{\text{総流入負荷量(mg/年)} - \text{総流出負荷量(mg/年)}}{\text{総流入負荷量(mg/年)}} \times 100$

2. ライシメーターにおける 動態調査

ライシメーターの概要



水田土壌区

マサ土区



採水方法、分析項目

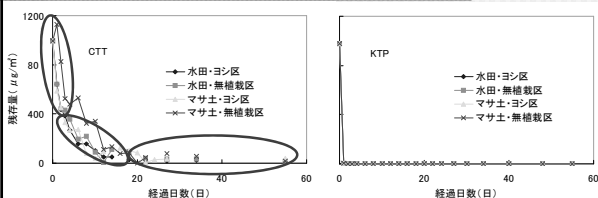
- 表面水濃度
 - 7月5日に散布(10 μ g/L)
 - 5日後まで: 毎日、24日後まで: 2日に1回
 - 55日後まで: 3~7日に1回
- 土壌残留量
 - 9月28日に採取(無植栽区)
- 水深は12~15cmを維持
- 水温、地温、SS濃度、Chl-a濃度

ライシメーターの環境条件(2011年)

区	土壌	植生	平均水温 °C	平均地温 °C	ヨシ		SS** mg/L	Chl-a** μ g/L
					草丈 cm	株数		
A2	水田	○	26.9	27.2	274	101	7.1	2.6***
B2	マサ土	○	28.4	28.7	174	42	9.7	9.2
A4	水田	×	29.1	—*	—	—	3.7	4.0
B4	マサ土	×	29.1	29.5	—	—	37.9	11.4

*: データなし ** : 散布後10日間 *** : A3区

PPCPsの濃度変動(2011年)



指数関数的に減少

CTT, CBZ

散布後すぐに消失

KTP, IDM, TCS, BP

土壌と半減期(日)

	水田 ヨシ	マサ土 ヨシ	水田 無植栽	マサ土 無植栽
CBZ	2.5	2.7	3.1	4.6
CTT	2.2	2.1	2.8	3.1

無植栽区の半減期が
マサ土区より水田土壌区で短い

水田土壌 → 生物活性
(表面水・土壌)

植栽の有無と半減期(日)

	水田 ヨシ	マサ土 ヨシ	水田 無植栽	マサ土 無植栽
CBZ	2.5	2.7	3.1	4.6
CTT	2.2	2.1	2.8	3.1

ヨシ区の半減期は無植栽より短い
ヨシ区間に半減期に大きな差なし

**ヨシ→ 浸透、生物活性
(表面水・土壌)**

半減期に及ぼす環境要因

	ヨシ		無植栽	
	土壌	植生	土壌	植生
水田	○	○	○	△
マサ	△	○	×	×

↓
土壌の
生物活性

↓
ヨシの生物活性
+
水の移動(浸透)

土壌吸着分配係数(K_d)

土壌 4g + PPCPs成分(CaCl₂溶液) 10ml

↓
振とう(3時間)

↓
上澄み液 固相抽出

↓
定性・定量(LC/MS)

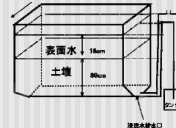
	水田	マサ土
KTP	吸着しない	吸着しない
CTT	0.13	0.04
CBZ	0.71	0.21
BP	0.85	0.21

土壌吸着した除草剤成分量
= コントロール中の除草剤成分量 - 上澄み中の除草剤成分量

$$\text{土壌吸着分配係数 } K_d = \frac{\text{除草剤成分 } (\mu\text{g}) / \text{土壌 } (\text{g})}{\text{除草剤成分 } (\mu\text{g}) / \text{水 } (\text{g})}$$

土壌残留量(85日後、2011年)とK_d

	浸透水量: 多かった区		少なかった区		K _d	
	水田 A4	マサ土 B4	水田 A5	マサ土 B5	水田	マサ土
KTP	0	0	0	0	吸着せず	吸着せず
CTT	25	43	3	3	0.13	0.04
CBZ	4	7	15	21	0.71	0.21
BP	14	33	26	56	0.85	0.21



水深15cmを維持するために
オーバーフローさせた

ライシメーター試験と S沼実測調査のまとめ

	ライシメーター試験		
	表面水	土壌吸着性	土壌分解性
KTP	すぐ消失	小	あり
CBZ	徐々に減少	大	ややあり
CTT	徐々に減少	小	なし

ライシメーター試験と S沼実測調査のまとめ

S沼			ライシメーター試験			
流入	流出	浄化率	表面水	土壌吸着性	土壌分解性	
μg/L	μg/L	%				
0.15	ND	100	KTP	すぐ消失	小	あり
0.17	0.01	92	CBZ	徐々に減少	大	ややあり
0.84	0.07	0	CTT	徐々に減少	小	なし

今後の課題

■ 要因ごとに分解性を検討する

生物活性(容器試験)

光分解 (容器試験)

温度条件(ライシメーター試験(土壌・植栽))

土壌への移行性(ライシメーター試験)

■ 現地調査のデータを蓄積する

異なる内湖での実測調査

頻度の高い調査による物質収支