

平成 24 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

日用品由来医薬品（PPCPs）の環境中における
分解・消失要因の解析

平成 25 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、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。これは医薬品や日用品などに由来する多様な化学物質を指し、何らかの生理活性をもつ場合が多い。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。

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。PPCPsの主な発生源は下水処理場や下水道未整備地域の市街地河川であるが、日焼け止めなどのように主な使用時期が限定されている日用品や医薬品の暴露量評価は、季節変動なども考慮しなければならない。申請者らはこれまで琵琶湖淀川水質保全機構の助成などを受けながら、琵琶湖流域で流域下水道、農村集落排水処理施設および市街地河川からの主なPPCPsの濃度変動、流出原単位を明らかにし、琵琶湖での収支を検討した(須戸(2009、2010)財団法人琵琶湖・淀川水質保全機構研究助成報告書)。さらに、発生源から環境中へ放出された後の環境動態を明らかにするため、農村集落排水処理水が流入する内湖(河川が琵琶湖に流入する前にある小池沼)でPPCPsの物質収支を調査し、実環境中におけるPPCPsの分解・消失の可能性を検討した(須戸(2011)財団法人琵琶湖・淀川水質保全機構研究助成報告書)。

本研究では、屋外における容器試験およびライシメーター試験により、環境中へ流出したPPCPsの分解・消失性およびそれらに影響する環境要因を検討し、PPCPsの残留リスク削減の可能性を検証することを目的として行った。

2. 容器試験における物質収支

水環境中のPPCPsの消失に及ぼす環境要因として生物分解、光分解、化学分解を考慮して、容器試験はバイオマス量、日射量、水温が異なる環境条件で行った。

2.1 調査・実験方法

2.1.1 容器試験の概要

容器試験は、滋賀県立大学の圃場実験施設内においてアルミニウム製容器(直径30cm、高さ30cm、容積20Lの円筒形)を用いて行った。実験期間を2012年6月26日から7月20日(夏期容器実験)、2012年12月6日から12月26日(冬期容器実験)とした。

夏期容器試験、冬期容器試験それぞれで日射の有無がPPCPsの水中における消失に及ぼす影響を検討するために、1容器あたり水道水を16L入れて屋外に1週間放置後、PPCPsを添加した。その後、容器に蓋をせずそのまま放置する区(開放区)と、蓋をして遮光(遮光区)する区を設定し、水中のPPCPs残留量を経時的に測定した。各区は2反復行った。

容器中のバイオマス量がPPCPsの消失に及ぼす影響を検討するために、栄養塩の添加濃度が夏期容器試験では窒素濃度が0, 2, 5, 10, 20mg/L、リン濃度が0, 0.2, 0.5, 1, 2 mg/L、冬期容器試験では窒素濃度が0, 5, 20 mg/L、リン濃度が0, 0.5, 2 mg/L

となるように、窒素源として硝酸アンモニウムを、リン源としてリン酸二水素カリウム（窒素濃度とリン濃度の比率は 10:1）を加えて 1 週間放置後、各区に PPCPs を添加した。その後、蓋をせずそのまま放置（栄養塩添加開放区）して水中の PPCPs 残留量を経時的に測定した。各区は 2 反復で行った。

採水は、夏期容器試験では PPCPs 散布翌日から 7 日間は毎日 1 回、それ以降は 2～7 日に 1 日の頻度で、冬期容器試験は散布翌日から 5 日間は毎日 1 回、それ以降は 3～5 日に 1 回の頻度で行った。採水は、容器ごとに水深を測定後、1 回につき約 300mL 行った。採水後は容器内の水量が 16L になるように屋外に放置した水道水を添加した。さらに栄養塩添加区では、初期濃度になるように栄養塩の高濃度溶液（窒素 1000gm/L とリン 100mg/L を含有）を添加した。

2.1.2 分析対象 PPCPs と分析方法

1) 分析対象

分析対象とした PPCPs（6 種類）を表 1 に示した。このうち医薬品として用いられるものはフロセミド（FSD）、抗てんかん薬のカルバマゼピン（CBZ）、解熱鎮痛消炎剤のケトプロフェン（KTP）、インドメタシン（IDM）、鎮痒剤のクロタミトン（CTT）、日用品として用いられるものは紫外線吸収剤のベンゾフェノン（BP）であった。

表 1 分析対象とした PPCPs

PPCPs	略号	分子量	検出イオン	主な用途		
				飲み薬	塗り薬	紫外線吸収剤
フロセミド	FSD	330.7	329-	○		
カルバマゼピン	CBZ	236.3	237+	○		
ケトプロフェン	KTP	254.3	255+		○	
クロタミトン	CTT	203.3	204+		○	
インドメタシン	IDM	357.8	358+		○	
ベンゾフェノン	BP	182.2	183+			○

2) PPCPs の分析方法

水試料約 300ml をガラス繊維ろ紙 GS - 25（孔径：約 1 μ m）でろ過した後、予め洗浄した Sep-Pak PS-2 Plus カートリッジ（Waters 社製）と Oasis HLB Plus カートリッジ（Waters 社製）を直列につないで、ろ液を 10ml/min で通水した。通水後遠心分離し、アセトン 2ml、ジクロロメタン 5ml で吸着物を溶出させた。溶出液を無水硫酸ナトリウムで脱水し、60℃以下の加温状態、窒素気流化で 1ml 以下に濃縮した。濃縮後、アセトン 3ml を添加して、窒素気流下で 1ml 以下に濃縮した。濃縮液はメタノールで定容した。定性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。定量は、0.03，0.09，0.3，0.9，3.0 μ g/ml の 5 点検量法で行った。

3) クロロフィル a 濃度の分析方法

試料水をガラス繊維ろ紙 GS-25（孔径約 1 μ m）でろ過し、ろ紙を細かく刻んだあと、蒸留水とアセトンを 1:9 で混合した溶液を 20mL 加えて 10 分間超音波抽出を行った。遠心分離後、Holm-Hansen 法によりクロロフィル a 濃度（Chl-a 濃度）を求めた。

2.2 結果と考察

2.2.1 試験区的环境条件

1) 水温と日射積算量

調査期間の平均気温、平均最高気温、平均最低気温は、夏期容器試験がそれぞれ 25.4℃、29.5℃、22.1℃、冬期容器試験がそれぞれ 4.6℃、7.6℃、1.6℃であった。また調査期間中の総降水量は、夏期容器試験が 254mm、冬期容器試験が 96.5mm であった。

採水時の平均水温は、開放区では夏期試験が 25.8℃、冬期試験では 3.7℃で、約 22℃の温度差があった。遮光区は夏期試験が 25.5℃、冬期試験が 3.8℃で、いずれも開放区とほとんど差はなかった。

化学物質の光分解を定量的に評価するためには、分解に関わる光エネルギーや量子収率などの検討が必要であるが、本研究ではこれらの項目について検討しなかった。参考値とした調査期間中の全天日射積算量は、夏期試験が 127MJ/m²、冬期試験が 35MJ/m²であった。

2) Chl-a 濃度

各区におけるクロロフィル a (Chl-a) 濃度の PPCPs 添加後 7 日間および 14 日間の平均濃度を表 2 に示した。遮光区の Chl-a 濃度は夏期試験、冬期試験とも 1μg/L 以下であった。開放区のうち栄養塩を添加しなかった区は冬期試験が 1μg/L 以下であったが、夏期試験はやや高い 5μg/L 前後であった。

栄養塩添加区で添加濃度と Chl-a 濃度の関係を見ると、夏期試験では 5mg/L 添加区が 20mg/L 添加区と同程度の Chl-a 濃度であったことや、冬期試験では 5mg/L 添加区が 20mg/L 添加区よりも高い濃度であったことなど、添加濃度と Chl-a 濃度は必ずしも比例しなかった。7 日間と 14 日間の平均濃度を比較すると、夏期試験の 20mg/L 添加区は約 1.7 倍で最も大きかったが、それ以外の区では差は 20% 前後であった。冬期試験ではほとんど差はなかった。

栄養塩添加区の Chl-a 濃度を夏期容器試験と冬期容器試験で比較すると、日射が少なく水温が低かった冬期は 20~30μg/L で、夏期の 50~200μg/L に対して 1/2~1/10 であった。

表 2 容器試験における Chl-a 濃度

区	窒素濃度 mg/L	夏期容器試験		冬期容器試験	
		1~7日 μg/L	1~14日 μg/L	1~7日 μg/L	1~14日 μg/L
遮光	0	0.4	0.5	0.1	0.1
	0	5.7	7.1	0.1	0.1
	2	39	53	NA	NA
開放	5	200	213	29	29
	10	117	134	NA	NA
	20	178	295	17	16

NA: 実施せず

2.2.2 PPCPs 残存量の経時変化

栄養塩添加区のうち窒素 20mg/L 添加区、窒素 5 mg/L 添加区と、開放区、遮光区について、夏期容器試験、冬期容器試験の容器内における PPCPs 残存量の経時変動を図 1、図 2 に示した。

容器水中における 6 種類の PPCPs 残存量はいずれも時間とともに減少したが、減少パターンによって添加直後からほとんど検出されない IMD と KTP、PPCPs 添加後に指数関数的に減少する CTT と CBZ、添加 1 日後に急激に減少するがその後は徐々に減少する BP と FSD の 3 つに分類することができた。

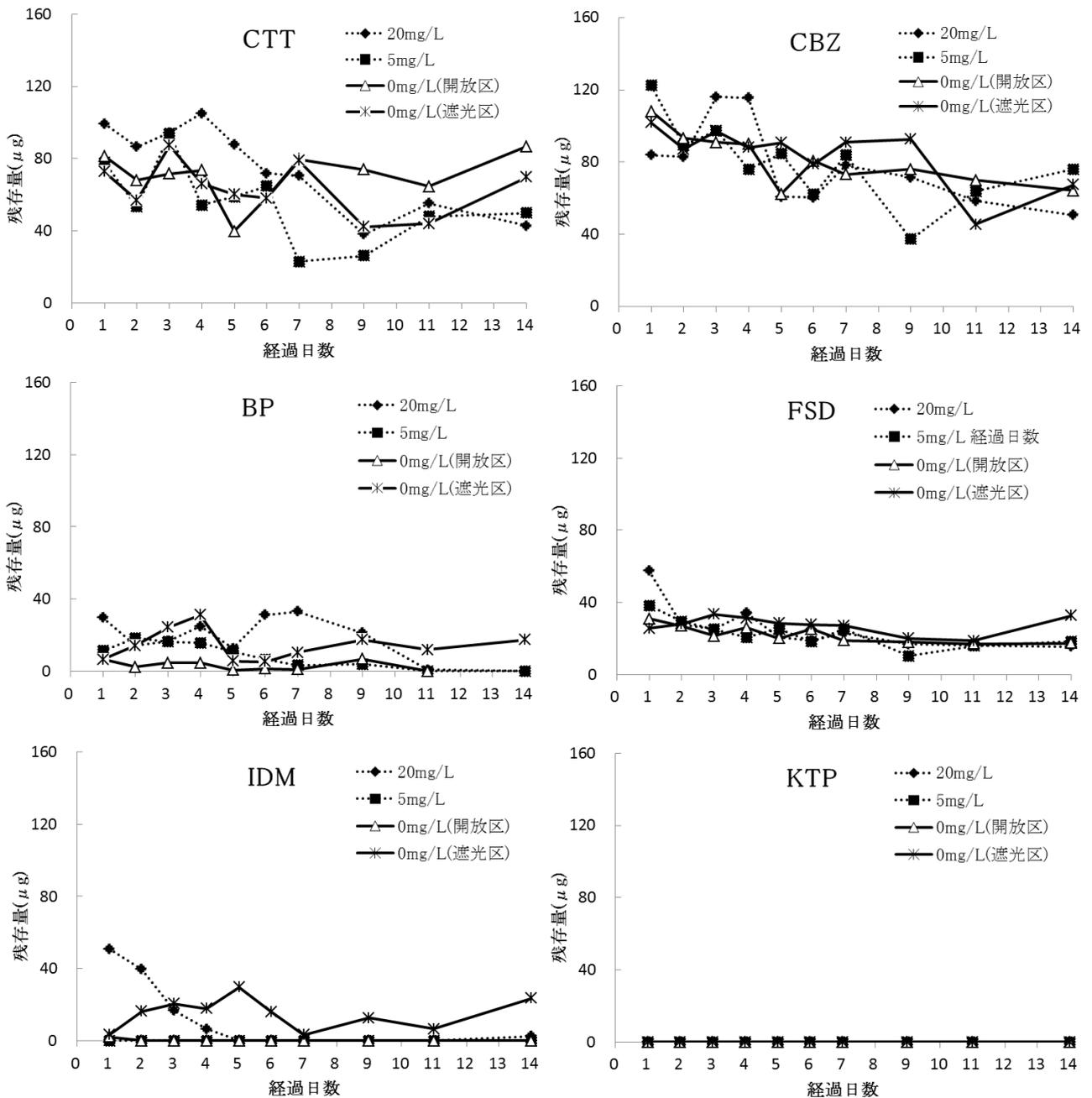


図 1 夏期容器試験における PPCPs の容器内残存量(2012 年)

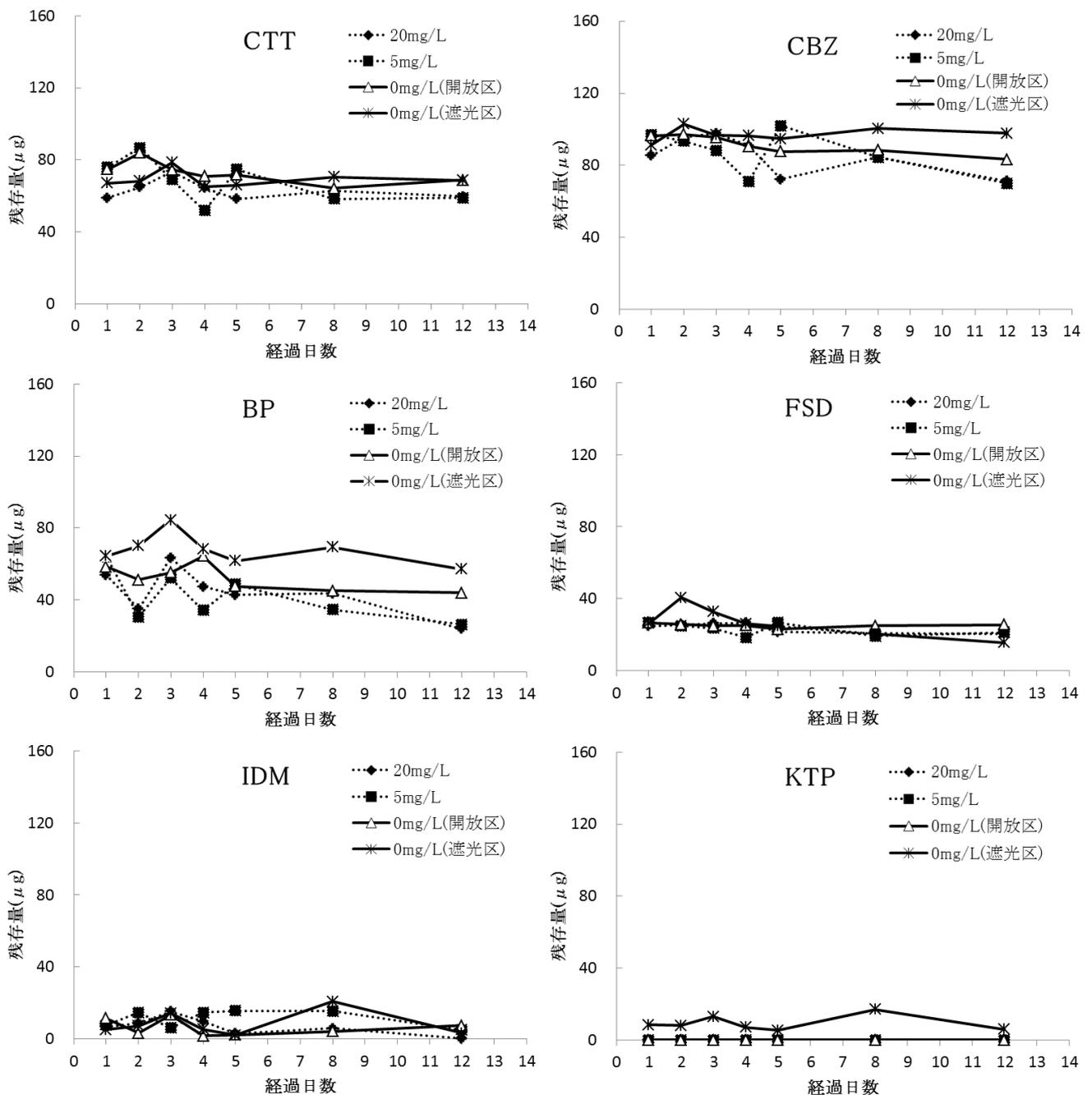


図2 夏期容器試験における PPCPs の容器内残存量(2012年)

1) IDMとKTP

IDMの残存量を夏期容器試験でみると、窒素 5mg/L 添加区と開放区では添加1日後に検出されなくなったが、窒素 20mg/L 添加区は添加後4日間は徐々に減少し、5日後に検出されなくなった。遮光区では残存量は少ないが14日後でも検出された。これは、窒素 20mg/L 添加区では高い Chl-a 濃度により、遮光区は遮光により、いずれも日射が水中に十分届かず、光分解の作用が小さかったためと考えられた。冬期容器試験では、いずれの区でも残存量は 10~20μg であるが12日間検出された。これは試験期間中の日射が夏期試験よりも弱く、光分解の作用が小さかったためと考えられた。

KTPは夏期容器試験では一度も検出されなかった。一方、冬期試験では遮光区のみ残

存量 10 μ g 前後で 12 日間検出された。KTP は光分解、化学分解の作用を受けて消失するが、日射がなく水温が低い冬期容器試験の遮光区的环境下では完全に分解されないためと考えられた。

2) CTT、CBZ、FSD、BP

CTT、CBZ はさまざまな分解作用を受けて水中から徐々に消失したと考えられる。BP と FSD は添加直後に濃度が急激に減少したが、この要因の一つとして容器内壁への吸着が考えられた。添加 1 日後からは、CTT、CBZ と同様に指数関数的に減少した。

2.2.3 バイオマス量が一次反応速度定数に及ぼす影響

水中における消失を一次反応と仮定して、指数関数的に水中から消失した CTT、CBZ、FSD、BP のそれぞれの区について、一次反応速度定数を求めた。なお一次反応速度定数を求める期間は、夏期容器試験、冬期容器試験いずれも調査頻度が高い散布後 1～8 日後のデータを用いた。解析に用いた期間の平均気温、平均最高気温、平均最低気温は、夏期容器試験がそれぞれ 22.8 $^{\circ}$ C、26.8 $^{\circ}$ C、19.5 $^{\circ}$ C、冬期容器試験がそれぞれ 3.4 $^{\circ}$ C、7.0 $^{\circ}$ C、0.7 $^{\circ}$ C であった。

一次反応速度定数は、CTT が夏期容器調査では 0.01～0.15 ($r^2=0.1\sim0.94$)、冬期容器調査では 0.03～0.04 ($r^2=0.2\sim0.85$)、CBZ が 0.01～0.10 ($r^2=0.1\sim0.94$) と 0.01～0.04 ($r^2=0.1\sim0.74$)、FSD が 0.02～0.13 ($r^2=0.1\sim0.83$) と 0.01～0.07 ($r^2=0.1\sim0.81$)、BP が 0.02～0.24 ($r^2=0.1\sim0.95$) と 0.02～0.07 ($r^2=0.1\sim0.59$) であった。一次反応速度定数が小さな試験区でばらつきが大きくなる傾向があった。

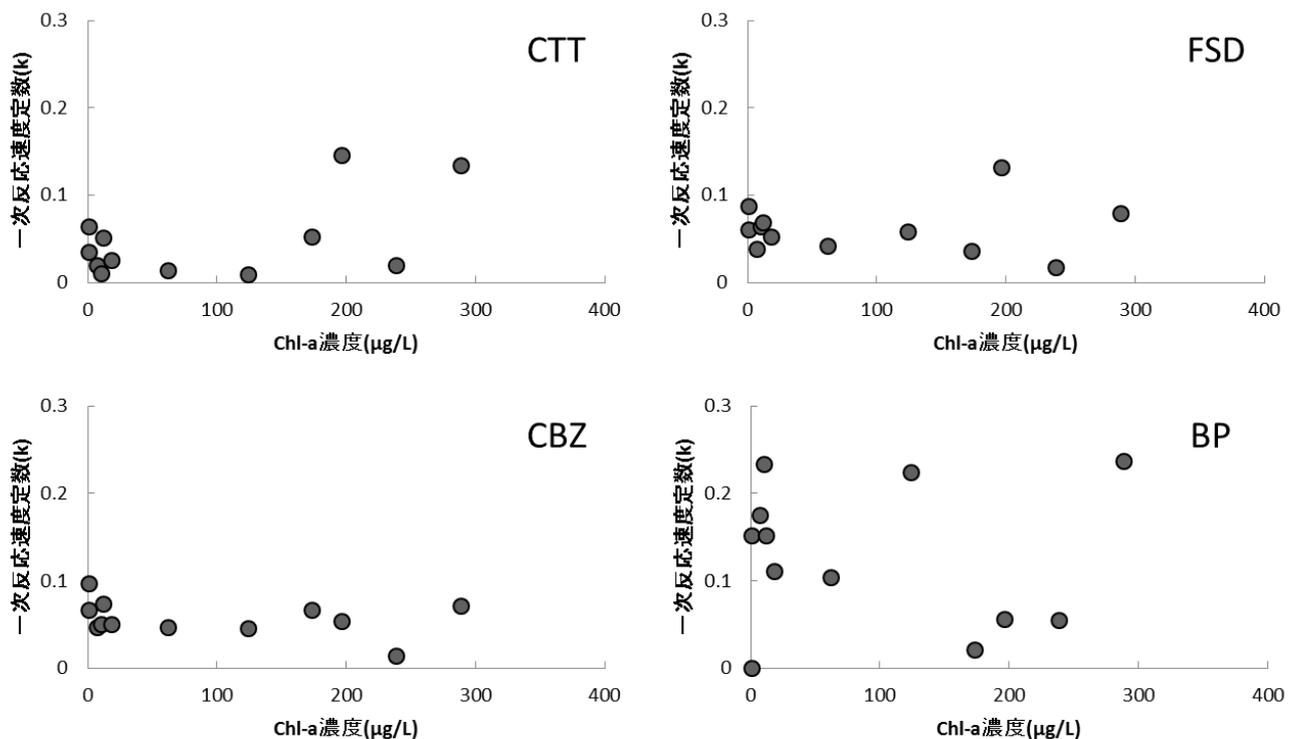


図3 夏期容器試験におけるクロロフィル a 濃度と一次反応速度定数の関係(2012年)

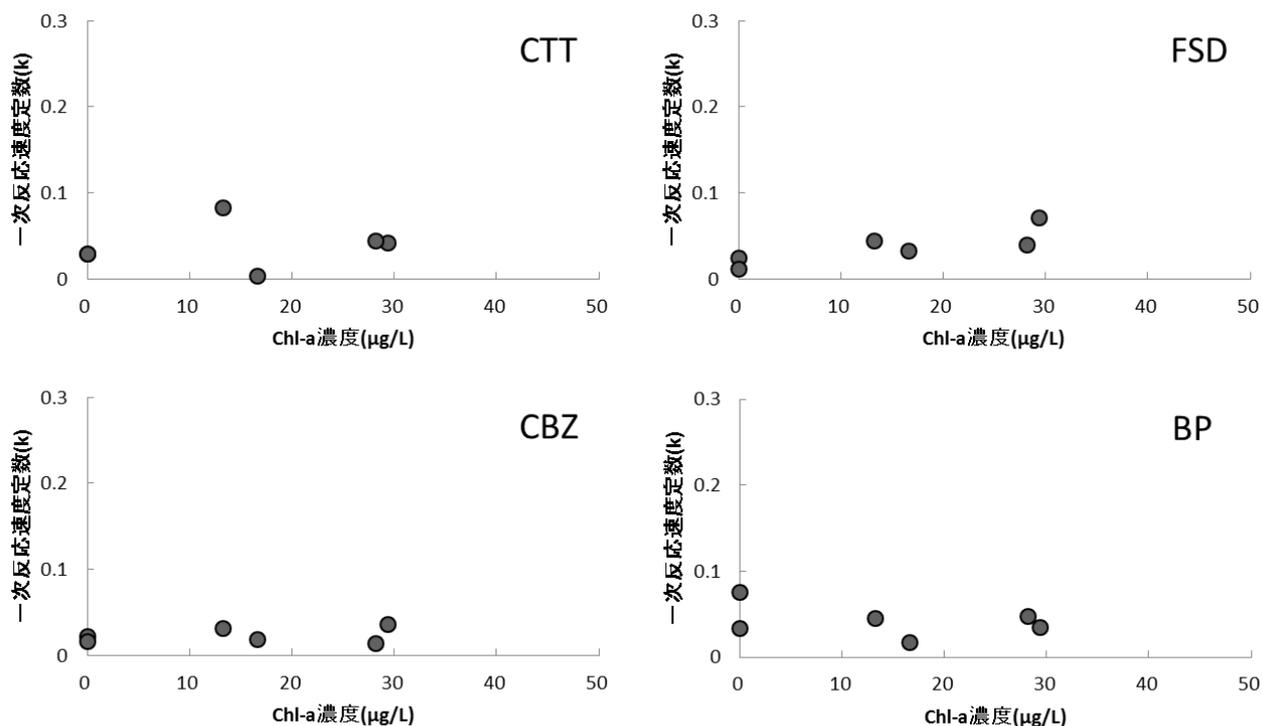


図4 冬期容器試験におけるクロロフィル a 濃度と一次反応速度定数の関係 (2012 年)

表3 開放区、遮光区、栄養塩添加区の一次反応速度定数 (2012 年)

PPCPs	夏期容器試験			冬期容器試験		
	栄養塩添加 開放区	栄養塩無添加 開放区	栄養塩無添加 遮光区	栄養塩添加 開放区	栄養塩無添加 開放区	栄養塩無添加 遮光区
FSD	0.06 a	0.07 a	0.03 a	0.05 a	0.02 a	0.04 a
CBZ	0.05 ac	0.07 a	0.03 bc	0.02 bc	0.02 bc	0.004 b
CTT	0.05 a	0.04 a	0.01 a	0.04 a	0.03 a	0.01 a

異なるアルファベット間で有意差あり (P<0.05)

PPCPs の生物分解は主として細菌によって行われると考えられる。Chl-a 濃度は植物プランクトンのバイオマス量に対応しており生物分解活性を直接表すものではないが、一次生産が活発であればデトリタスなどの供給が多く、分解者である細菌の活性も高い可能性がある。そこで、ここでは Chl-a 濃度を生物分解活性の指標とした。

4 種類の PPCPs について、図 3、4 に開放区および栄養塩添加区のそれぞれの一次反応速度定数と容器中 Chl-a 濃度の平均値との関係を示した。夏期容器試験の Chl-a 濃度の範囲は 5 ~ 300 μg/L の範囲であった。一次反応速度定数は CTT が Chl-a 濃度が 200 μg/L 以上の場合に 0.15 前後で大きくなることがあったが、それ以外では 0.01 ~ 0.06 の範囲にあり、Chl-a 濃度と明瞭な相関関係は認められなかった。他の PPCPs でも同様に、Chl-a 濃度との相関関係は認められなかった。冬期容器試験の Chl-a 濃度の範囲は 0.1 ~ 30 μg/L の範囲で、いずれの PPCPs でも一次反応速度定数との間に相関関係は認められなかった。

2.2.4 日射が一次反応速度定数に及ぼす影響

開放区、遮光区、栄養塩添加区の夏期容器試験および冬期容器試験の一次反応速度定数を表3に示した。FSDとCTTは、夏期試験よりも冬期試験、遮光区よりも開放区でやや大きい傾向を示したが、各区の間に有意差($P < 0.05$)は認められなかった。

一方、CBZは夏期容器試験の開放区が、夏期の遮光区および冬期容器試験のいずれよりも有意($P < 0.05$)に大きくなった。このことから、CBZは夏期試験を行った時期の日射条件であれば、一次反応速度定数が大きくなることが示唆された。

3. ライシメーター試験による消失速度の検討

3.1 調査・実験方法

3.1.1 ライシメーターの概要

滋賀県立大学構内のライシメーターを用いて実験を行った。ライシメーターは縦1m、横1m、深さ0.8m(ホップ部分0.1m)である。ホップ部分は、砂利、微利、川砂が充填されており、最下部には浸透水採水用のパイプが取り付けられている。浸透水採水口にパイプを接続してサイフォン構造とし、空気抜きをつけて表面水のオーバーフローを防止するとともに、水深を一定(15cm)に保った。浸透水排水口からの浸透水は、20Lポリタンクで回収した。ライシメーターの概要を図5に示した。ライシメーターは10基あるが、試験にはそのうち7基を用いた。充填土壌は4区が水田土壌(グライ土、全炭素含量1.7~2.8%、全窒素含量0.2~0.3%)、3区がマサ土(全炭素含量0.14~0.15%、全窒素含量0.01~0.02%)であった。

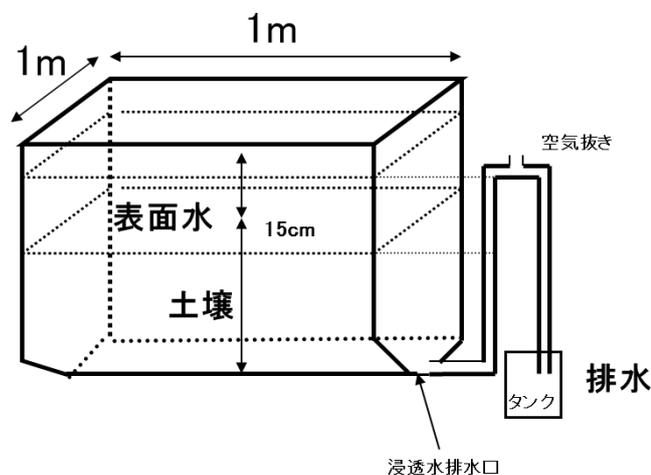


図5 ライシメーターの概要

A 水田土壌 ヨシの有無(○・×) 備考	A1	A2	A3	A4	A5
	○	○	○	×	×
使用不可					
B マサ土 ヨシの有無(○・×) 備考	B1	B2	B3	B4	B5
	○	○	○	×	×
使用不可					

使用不可：排水口の排水不良により使用せず

図6 ライシメーターの土壌と植栽

植生はヨシとし、ヨシ植栽区（水田土壌区では2区、マサ土区では1区、いずれも2003年9月に植栽）と無植栽区（水田土壌では2区、マサ土区では2区）を設定した（図6）。

3.1.2 分析対象 PPCPs

分析の対象とした PPCPs は、表1と同様であった。

3.1.3 調査方法

1) 表面水

PPCPs のメタノール標準液 1.5ml を蒸留水で希釈して、ライシメーターの表面水（湛水深 15cm）における PPCPs 濃度が 10 μ g/L になるように表面水に散布した。夏期ライシメーター試験（夏期ライシ試験）は PPCPs の散布を 2012 年 6 月 26 日に行い、散布 7 日後までは毎日、9 日後から 25 日後までは 3～7 日に 1 回の頻度で表面水の採水を行った。冬期ライシメーター試験（冬期ライシ試験）では PPCPs の散布を 2012 年 12 月 6 日に行い、散布 5 日後までは毎日、7 日後から 21 日後までは 3～5 日に 1 回の頻度で表面水の採水を行った。

試料水は、1 区画のライシメーターあたり 4 か所から、表層土壌や藻類が混入しないように注意して採取し、混合してコンポジットサンプルとした。採水時には表面水の水深を測定した。採水後、表面水の水深が 12cm 以下であれば表面水を補充した。

2) 表層土壌

夏期ライシ試験終了時（散布 25 日後）に、表層土壌が採取できた水田無植栽区の 2 区（A 4、A 5）、マサ土ヨシ植栽区（B 2）およびマサ土無植栽区 2 区（B 4、B 5）で表層 2 cm の土壌をコアサンプラーで採取し、PPCPs の土壌残留量を測定した。

冬期ライシ試験終了時（散布 21 日後）の表層土壌調査は、表層土壌が採取できた水田無植栽区の 2 区（A 4、A 5）とマサ土無植栽区 2 区（B 4、B 5）で行った。

3) 植物体（ヨシ）

夏期ライシ試験終了時（散布 25 日後）と冬期ライシ試験終了時（散布 21 日後）に、水田土壌植栽区とマサ土植栽区において、地上にあるヨシ茎葉部を数本切り取ってヨシ試料とした。

4) 分析方法

水試料の PPCPs 濃度は、2.1.2 で示した方法で分析した。土壌試料は、採取した土壌に珪藻土を加えて混合した後、高速溶媒抽出装置（ASE-200 日本ダイオネクス株式会社製）を用いて 100 $^{\circ}$ C、10.4MPa でアセトンにより抽出を行った。ロータリーエバポレーターで抽出液中のアセトン除去した後、得られた水試料中の PPCPs 濃度を水試料の抽出・定量方法と同じ方法により測定した。

植物体試料中の PPCPs 濃度は、試料をハサミで細断後、土壌試料と同様の方法で行った。

なお、土壌試料および植物試料中の PPCPs 残留量の分析は、高速溶媒抽出法による回収率が 40～60%であった CTT、CBZ、BP についてのみ行った。

3.2 結果と考察

3.2.1 気温、地温とヨシの生育状況

表4に植栽区におけるヨシの草丈と株数、および調査期間中の各区（ライシメーターA2、A4、B2、B4）の平均水温と平均地温を示した。夏期ライシ試験におけるヨシの草丈は、水田土壌区が250cm前後でマサ土よりも約1m高く、株数は約4倍の140株前後であった。冬期ライシ試験でも同様であったが、地上部はほぼ枯死した状態であった。

調査期間中の平均気温は夏期ライシ試験では22.4℃であった。各区の平均水温を見ると、水田植栽区が22℃で、他の区よりも2℃前後低い値であった。平均地温は平均水温とほぼ同じであった。冬期ライシ試験の平均気温は4.6℃、平均水温は各区とも5℃前後であった。平均地温はいずれの区でも水温より1℃前後高かった。

表4 調査期間中のライシメーターの水温・地温、植生の状況（2012年）

夏期ライシメーター試験					
ライシメーター	土壌・植生	平均水温 平均地温		ヨシ	
		℃	℃	草丈 cm	株数
A2	水田・植栽	21.8	21.8	244	147
A4	水田・無植栽	24.0	23.9	—	—
B2	マサ土・植栽	23.5	23.2	170	38
B4	マサ土・無植栽	24.1	23.7	—	—

冬期ライシメーター試験					
ライシメーター	土壌・植生	平均水温 平均地温		ヨシ	
		℃	℃	草丈 cm	株数
A2	水田・植栽	4.6	5.7	253	135
A4	水田・無植栽	5.0	6.0	—	—
B2	マサ土・植栽	5.0	5.4	182	34
B4	マサ土・無植栽	5.1	5.8	—	—

*:データなし **：散布後10日間 ***：A3区

3.2.2 表面水中のPPCPsの濃度変動

散布した6種類のPPCPsのうちKTP、IDMは散布1日目以降ほとんど検出されなかった。CTT、CBZ、FSD、BPの濃度変動を図7、8に示した。なお、土壌と植生条件が同じライシメーターの残留量は平均値で示した。

CTTとCBZは散布直後から指数関数的に減少した。一方FSDとBPは散布1日後に濃度が急激に減少し、その後は指数関数的に減少した。これは、FSDとBPは散布直後に土壌や植物体などへの吸着により水中の濃度が減少したためと考えられた。

散布1日後の濃度を夏期ライシ試験で比較すると、散布1日後の濃度はマサ土無植栽区が最も高く、水田植栽区およびマサ土植栽区はマサ土無植栽区の1/2程度で、水田無植栽区はその中間の値であった。一方、冬期ライシ試験でマサ土無植栽区と他の区を比較すると、いずれもマサ土無植栽区と同じ程度かやや低い濃度であった。

散布2日後以降は図7、8に示した4種類のPPCPsは指数関数的に減少したが、区によっては夏期ライシ調査では散布6～7日目、冬期ライシ調査では散布6～8日目

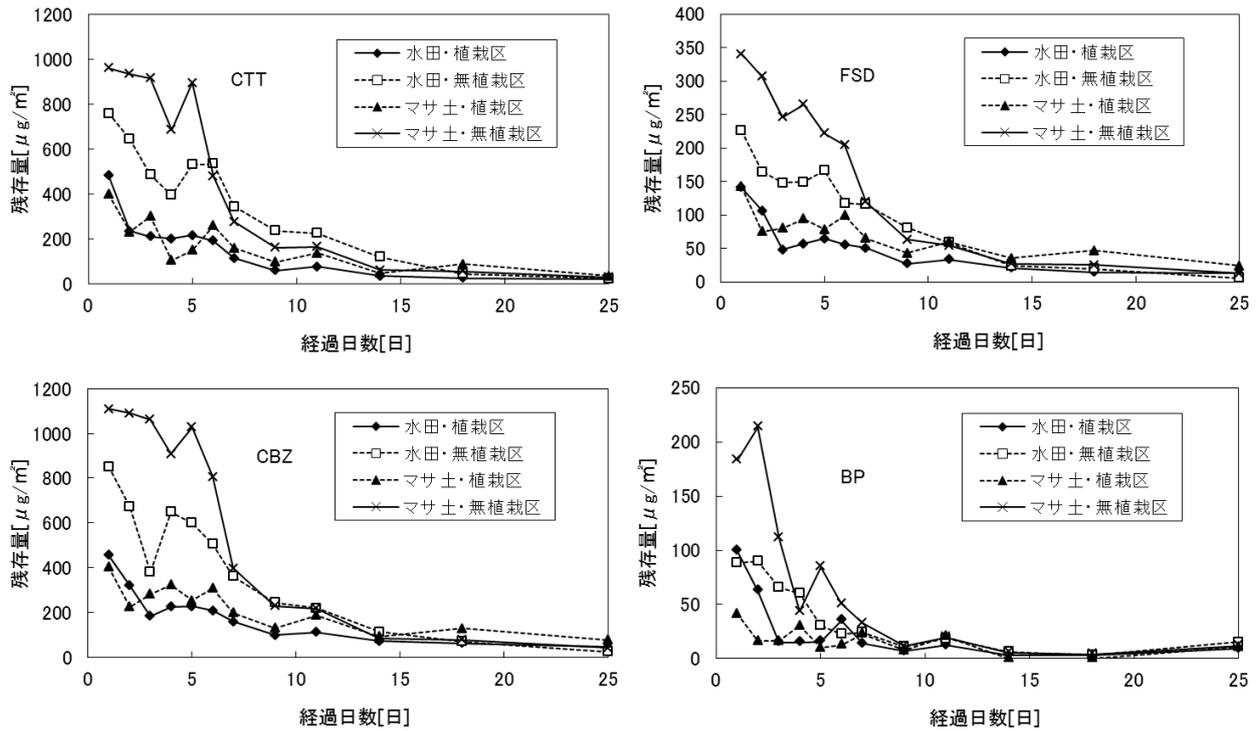


図7 夏期ライシメーター試験における表層水中 PPCPs 濃度の変動 (2012年)

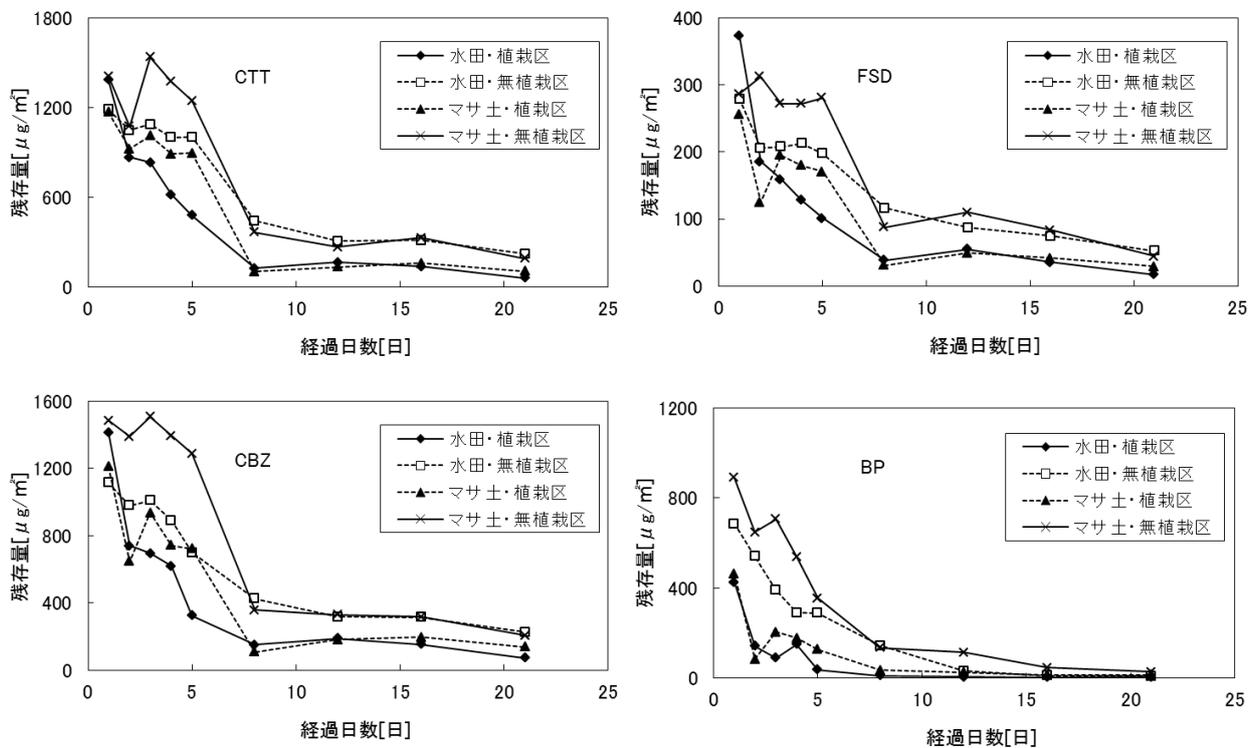


図8 冬期ライシメーター試験における表層水中 PPCPs 濃度の変動 (2012年)

の濃度減少が大きかった。夏期ライシ調査では散布6日と7日後の間に38.5mm、冬期ライシ調査では散布6日と7日後に主として降雪による35.5mmの降水量が観測された。

前述したように、ライシメーターは表面水の水深が 15cm を超える場合、余剰水は浸透水として浸透水排水口からタンクに流出する構造になっている。このことから、降雨や降雪による表面水水位の上昇によりライシメーター底部に設定されたサイフォンからの流出が発生し、それに伴って表面水中の残留成分が土壌中へ浸透したためと考えられた。

3.2.3 表面水中の PPCPs の一次反応速度定数

夏期ライシ試験、冬期ライシ試験それぞれで、表面水中の濃度減少を一次反応と仮定して一次反応速度定数を求めた（表 5）。なお、解析はサイフォンによる流出が発生するまでの散布後 1～5 日で行った。解析期間の平均気温、平均水温、平均地温最は、夏期ライシ試験がそれぞれ 22.6℃、23.7℃、23.5℃、冬期ライシ試験がそれぞれ 3.8℃、3.9℃、5.6℃であった。

表 5 ライシメーター試験の一次反応速度定数（2012 年）

	水田 植栽区	水田 無植栽区	マサ土 植栽区	マサ土 無植栽区
夏期試験				
CTT	0.193	0.161	0.277	0.044
CBZ	0.173	0.069	0.055	0.033
FSD	0.204	0.072	0.098	0.107
BP	0.689	0.274	0.225	0.209
冬期試験				
CTT	0.301	0.066	0.045	0.018
CBZ	0.277	0.116	0.090	0.027
FSD	0.210	0.037	0.057	0.011
BP	0.422	0.237	0.184	0.234

夏期ライシメーター試験における一次反応速度定数を比較すると、CBZ、FSD、BP では水田植栽区が最も大きく、CTT でもマサ土植栽区の次に大きかった。一方マサ土無植栽区は CTT、GBZ、BP で最も小さく、FSD でも水田無植栽区、マサ土植栽区とそれほど大きな差はなかった。冬期ライシ試験では水田植栽区がいずれの PPCPs でも最も大きく、マサ土無植栽区は CTT、CBZ、FSD で最も小さかった。

設定区が 1 か所であったマサ土植栽区を除いた 3 区 2 期の間で有意差が認められたのは、CBZ における夏期ライシ試験の水田植栽区と夏期ライシ試験マサ土無植栽区 ($P < 0.05$)、冬期ライシ試験水田無植栽区 ($P < 0.01$)、冬期ライシ試験マサ土無植栽区 ($P < 0.05$) のみであった。

いずれも試験区数が 2 区で、2 区間のばらつきがおおきかったため、有意差は認められなかったが夏期ライシ試験、冬期ライシ試験いずれも水田植栽区の一次反応速度定数が大きく、マサ土無植栽区で小さい傾向が認められた。

3.2.4 PPCPs の調査最終日の残留量

CTT、CBZ、BP について、夏期ライシ試験の散布 25 日後と冬期ライシ試験の散布 21 日目の表面水、土壌、ヨシ中の残留量を表 6 に示した。なお、夏期および冬期試験の水田植栽区と冬期試験マサ土植栽区ではヨシの根が土壌表面全体を数 cm の厚さで覆

表6 ライシメーター試験区における調査最終日の残留量（2012年）

	夏期ライシ試験			冬期ライシ試験		
	表面水	土壌	ヨシ	表面水	土壌	ヨシ
CTT						
水田・植栽区	—	NA	0*	—	NA	0*
水田・無植栽区	2	5	—	20	25	—
マサ土・植栽区	3	2	0	—	NA	0*
マサ土・無植栽区	3	3	—	17	5	—
CBZ						
水田・植栽区	—	NA	0*	—	NA	0*
水田・無植栽区	2	8	—	19	28	—
マサ土・植栽区	7	1	0	—	NA	0*
マサ土・無植栽区	4	0	—	17	4	—
BP						
水田・植栽区	—	NA	0*	—	NA	0*
水田・無植栽区	1	15	—	1	47	—
マサ土・植栽区	1	2	0	—	NA	0*
マサ土・無植栽区	1	37	—	2	21	—

NA：分析できず *：ヨシのみ分析

っていたため、土壌の採取ができなかった。

夏期ライシ試験、冬期ライシ試験いずれでも、水田植栽区およびマサ土植栽区のヨシからは PPCPs は検出されなかった。表面水および土壌中残留量は、夏期ライシ試験では CTT、CBZ はいずれも 10%以下であったが、BP は表面水中に 1%、土壌中には 10～40%残留した。冬期ライシ試験では、いずれの PPCPs も夏期ライシ試験より表面水および土壌中残留量がやや増加する傾向にあった。

4. 環境中における PPCPs の消失要因の検討

容器試験の開放区と遮光区、ライシメーター試験の水田植栽区とマサ土無植栽区における表3、表6の一次反応速度定数から、CTT、CBZ、FSDの水中消失半減期を求めた（表7）。前述したようにデータのばらつきや標本数が少ないため十分な統計解析はできないが、半減期は夏期、冬期とも水田植栽区が3～4日で、他の条件の1/3～1/5であった。このことから、実環境で PPCPs の消失を促進するためには、高い生物活性を持つ土壌や底泥の存在が必要であると考えられた。

表8に、2011年に琵琶湖内湖の一つであるS沼（平均滞留時間1.5～3日）において、沼に放流される集落排水処理施設処理水に含まれる PPCPs を対象として、沼の流入水と流出水の間で物質収支を測定した結果（須戸（2011）財団法人琵琶湖・淀川水質保全機構研究助成報告書）を示した。

S沼では沼の滞留中に CTT の消失は認められなかった。これは滞留時間が短いことと、沼の平均水深が 1.0m で水中の PPCPs が底泥に接触する機会が少ないためと考えられた。一方、CBZ は S 沼では 90%が滞留期間中に消失したと計算された。CBZ は容器試

験において夏期試験を行った時期の日射条件であれば一次反応速度定数が大きくなる
ことが示唆されていることから、滞留期間中に日射による分解が促進された可能性が
考えられた。KTP は S 沼の流出水からは不検出で、滞留期間中に消失したと考えられた。
これは、容器試験、ライシメーター試験いずれでも散布 1 日後にはほとんど検出され
なかったことと一致した。

表 7 ライシメーター試験および容器試験における半減期(日)

	ライシメーター試験		容器試験	
	水田 植栽区	マサ土 無植栽区	開放区	遮光区
夏期				
CTT	4	16	12	26
CBZ	4	21	14	25
FSD	3	7	12	26
冬期				
CTT	2	39	15	18
CBZ	3	25	29	173
FSD	3	64	15	18

表 8 S 沼における PPCPs の物質収支 (2011 年)

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

5. まとめと今後の課題

PPCPs の水中からの消失要因を明らかにするために、容器試験とライシメーター試験
を夏期と冬期に行った。対象とした 6 種類の PPCPs は、いずれも水田土壌のように生
物活性の高い土壌または底質とヨシなど抽水植物の植生がある環境条件下で消失が大
きいことが明らかになった。また土壌と植生のない条件下では、IDM、KTP は水温が高
く日射量が多い場合は散布 1 日後には消失するが、水温が低く日射量が少ない場合に
水中に残留する可能性のあることが示唆された。一方、水中から徐々に消失する 4 種
類の PPCPs は、バイオマス量が一次反応速度定数に及ぼす影響は小さかった。日射に
より反応速度定数がやや大きくなる傾向にあった CBZ 以外は、CTT、FSD、BP いずれも
日射や水温が一次反応速度に与える影響は小さかった。

これらのことから、PPCPs の流出負荷を削減するためには、例えば休耕田のような浅
い水深の湿地である程度以上の期間滞留させることが必要であると考えられる。今後
本研究で対象とした PPCPs については、酸素条件などが異なる底質中での分解速度を
検討するとともに、温度や光を制御した実験室内で分解実験を行い、実験室内の結果
が実環境中で行われた本調査の結果と消失・分解速度が大きく異なる場合はその原因

を解明することが必要である。さらに、本研究で対象としなかったが、環境水中で残留が確認されている PPCPs についても、ライシメーター実験や容器実験などを通して、同様な知見を得ることが必要であると考えられる。

5. 参考文献

- ・須戸幹（2011）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
- ・須戸幹（2010）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 22 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
- ・須戸幹（2009）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