

徳島県内河川及び海域環境における医薬品汚染実態調査について

徳島県保健環境センター

大野ちづ子・藤井 伸基

Chizuko OHNO and Nobuki FUJII

Tokushima Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences

要 旨

下水道の普及率が低い本県において、近年注目されている医薬品の公共用水域での汚染実態調査を行った。濃度レベルは、物質により全国レベルより低いか同等であり、緊急に対策が必要ではないが、広域に検出されることから、水生生物等への影響について検討することが、今後の課題である。

Key words: 医薬品, 実態調査, 公共用水域, LC/MS/MS

I 緒言

近年、環境汚染物質として、医薬品や化粧品、シャンプー等のパーソナルケア製品が注目されている。これらは生体からの排出、未使用医薬品の廃棄、入浴による排出等が考えられるが、下水道の整備が遅れている本県にとって、汚染レベルを把握するために実態調査をする必要があった。又、下水処理によりどの程度低減が図られるかの調査も行った。

II 測定法

1 測定物質の選定

測定物質の選定は、①文献から全国的に検出されている5物質、②環境省が平成18年度にPRTRの観点から化学物質実態調査として実施した医薬品の4物質、③人口との関連を見るための指標としてカフェインを選定した。

抗てんかん薬として、フェノバルビタール、フェニトイン、

カルバマゼピン、解熱鎮痛剤としてフェナセチン、アスピリン、抗生物質として、サルファピリジン、サルファメタジン、皮膚病治療薬として、クロタミトン、メトキサレン、興奮薬のカフェイン計10物質を選定した。

2 測定法

固相抽出による前処理法で、測定はLC/MS/MSによる一斉分析を行った。

①前処理フロー（図1）

②LC条件

機種：Waters 2695

カラム：Develosil 2 mm, 150mm, 5 μm

移動相

A=水, B=アセトニトリル

0-5分 A=70, B=30→A=20, B=80 linear gradient

5-15分 A=20, B=80

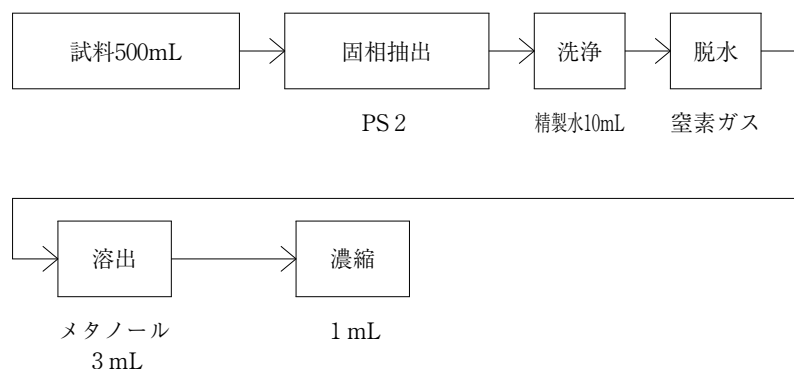


図1 前処理フロー

③ MS/MS 条件

機種：Waters Quattromicro（最適条件はこの機種特有のものである）

表1 MS/MS 条件

物質名	検出器	キャピラリー電圧 kV	コーン電圧 V	測定質量	コリジョン電圧 V
カフェイン	ESI-pos.	3	35	195.1>138.0	20
サルファピリジン	ESI-pos.	3.5	30	250.1>156.0	15
サルファメタジン	ESI-pos.	3.5	30	279.0>156.0	18
フェナセチン	ESI-pos.	3	30	180.1>110.0	20
メトキサレン	ESI-pos.	3.5	35	217.1>202.1	20
クロタミトン	ESI-pos.	3	30	204.1>136.0	20
カルバマゼピン	ESI-pos.	3.5	30	237.1>194.1	20
アスピリン	ESI-neg.	4	10	179.0>137.0	10
フェノバルビタール	ESI-neg.	3	20	231.0>188.1	10
フェニトイン	ESI-neg.	3	30	251.0>101.9	20

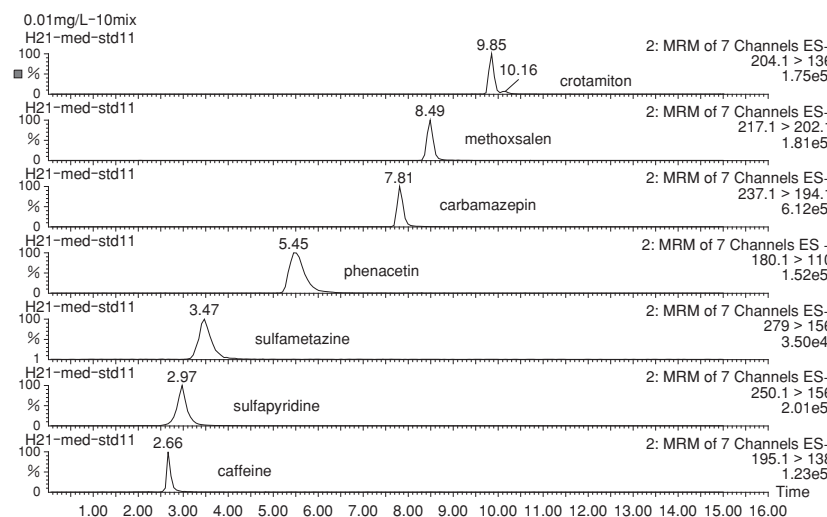


図2 LC/MS/MS-ESI-positive 測定標準品クロマトグラム

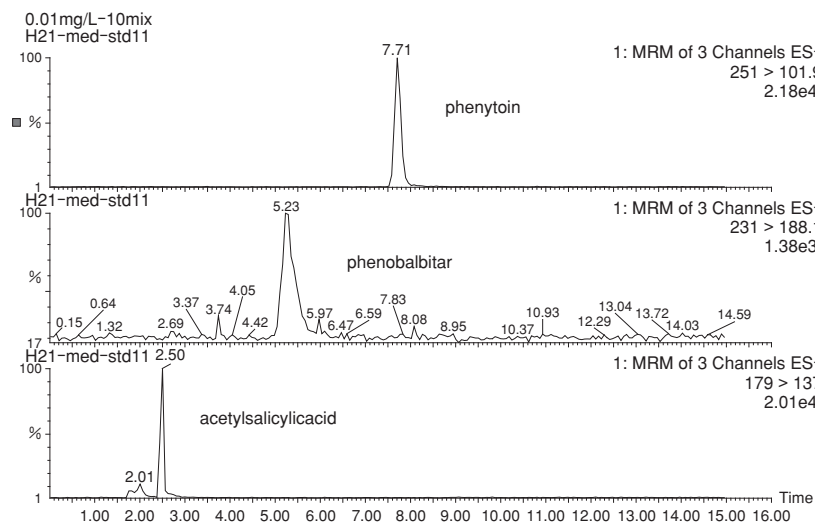


図3 LC/MS/MS-ESI-negative 測定標準品クロマトグラム

Ⅲ 調査地点

1 河川

鮎喰川, 田宮川, 新町川, 吉野川

2 海域

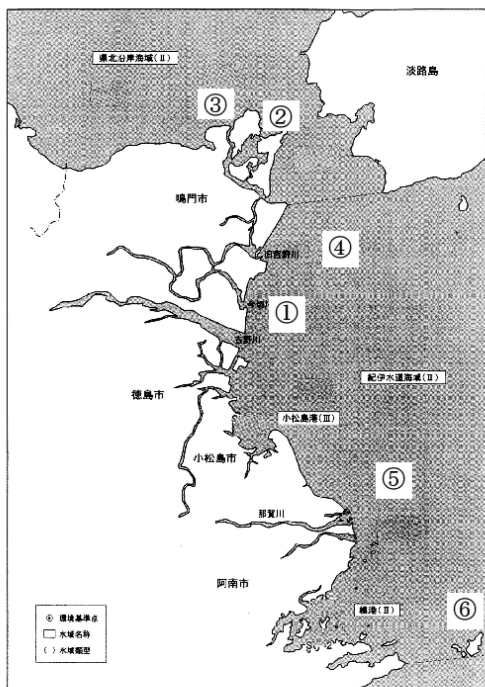


図4 海域調査地点

3 水道水

県内各地点

Ⅳ 調査結果

1 河川調査結果(表2)

2 海域調査結果(表3)

3 水道水調査結果(表4)

4 人口との相関(図5~8)

カフェインは興奮薬のみならず, お茶やコーヒー等に含まれるため, 人口との相関があると考え, カフェインと他物質との相関で, 河川流域人口と医薬品濃度の相関を見た。

その結果, 相関が高かった物質は, クロタミトンとサルファピリジンで, 相関が低かった物質は, カルバマゼピンとフェニトインであった。

5 医薬品の環境中濃度と最小有効作用量について

県内河川において最高濃度で検出された医薬品を50年間飲み続けたと仮定した場合, 1日の飲料量を2Lとすると, 50年間摂取最大量は, フェノバルピタールで5.7mg, フェニトインで0.9mg, カルバマゼピンで0.1mgである。しかし, これらの経口1日投与最小有効作用量は, それぞれ150mg, 300mg, 800mgであり, これらの量と比較して50年間摂取最大量は遙かに少ない量であることから, 人間にとっては全く問題ないと言えるが, 水生生物にとっては今後の研究課題である。

表2 河川調査結果

検出濃度 (ng/L)

項目名 河川名	カフェイン	フェノバル ピタール	フェニトイン	カルバマ ゼピン	フェナセチン	アスピリン	サルファ ピリジン	サルファ メタジン	クロタミトン	メトキシレン
鮎喰川	0.5-6.4	7.6-37	nd-0.36	nd-3.0	nd	nd	nd-2.4	nd	0.72-4.6	nd
田宮川	38-60	71-156	nd-2.4	0.24-0.54	0.32-0.60	nd	2.6-4.6	nd	9.8-20	nd
新町川	19-35	12-61	nd-0.14	0.20-0.48	0.20-0.72	nd	0.58-2.4	nd	14-16	nd
吉野川	5.6-50	5.0-17	nd-1.9	nd-1.2	nd-1.3	nd	nd-2.0	nd-4.0	0.4-3.4	nd

表3 海域調査結果

検出濃度 (ng/L)

項目名 地点 No	カフェイン	フェノバル ピタール	フェニトイン	カルバマ ゼピン	フェナセチン	アスピリン	サルファ ピリジン	サルファ メタジン	クロタミトン	メトキシレン
no.1	0.54-64	2.6-7.4	nd-0.16	0.11-0.58	nd	nd	nd-1.1	nd	0.56-2.7	nd
no.2	3.9-28	1.9-7.0	nd-0.090	0.054-0.80	nd	nd	nd-1.2	nd	0.64-5.7	nd
no.3	0.66-46	1.4-5.3	nd-0.096	0.10-0.72	nd-0.28	nd	nd-0.90	nd	0.68-3.3	nd
no.4	0.67-29	2.2-6.2	nd-0.15	0.10-0.84	nd-0.90	nd	nd-1.1	nd	0.7-4.1	nd
no.5	1.1-39	1.6-6.8	nd-0.086	0.032-0.74	nd	nd	nd-1.1	nd	0.62-4.4	nd
no.6	1.0-60	1.4-6.8	nd-0.038	0.028-0.82	nd-0.26	nd	nd-1.1	nd	0.52-4.3	nd

表4 水道水調査結果

検出濃度 (ng/L)

項目名 採取市町	カフェイン	フェノバル ビタール	フェニトイン	カルバマ ゼピン	フェナセチン	アスピリン	サルファ ピリジン	サルファ メタジン	クロタミトン	メトキサレン
N市	7.6	1.9	nd	0.15	nd	nd	nd	0.24	1.7	nd
M町	3.2	1.9	nd	0.34	nd	nd	nd	0.16	3.0	nd
K町	2.8	nd	nd	0.22	nd	nd	0.068	nd	2.6	nd
A町	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.0062	nd
Y市	0.62	nd	nd	0.0066	nd	nd	nd	nd	0.18	nd
M市	0.66	nd	nd	0.0026	nd	nd	nd	nd	0.30	nd
T市K町	0.42	nd	nd	0.052	nd	nd	nd	nd	0.062	nd
T市B町	0.4	nd	nd	0.080	nd	nd	nd	nd	0.42	nd
T市B町	0.66	2.8	nd	0.70	nd	nd	nd	nd	1.7	nd
T市A町	15	1.3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.64	nd
T市M町	1.7	nd	nd	0.044	nd	nd	nd	0.18	0.54	nd
T市R町	1.4	nd	nd	0.18	nd	nd	nd	nd	0.72	nd
K市	1.6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.30	nd
A市H町	0.64	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.20	nd
A市N町	0.26	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.17	nd
A市S町	0.94	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.82	nd
A市N町温泉水	0.22	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

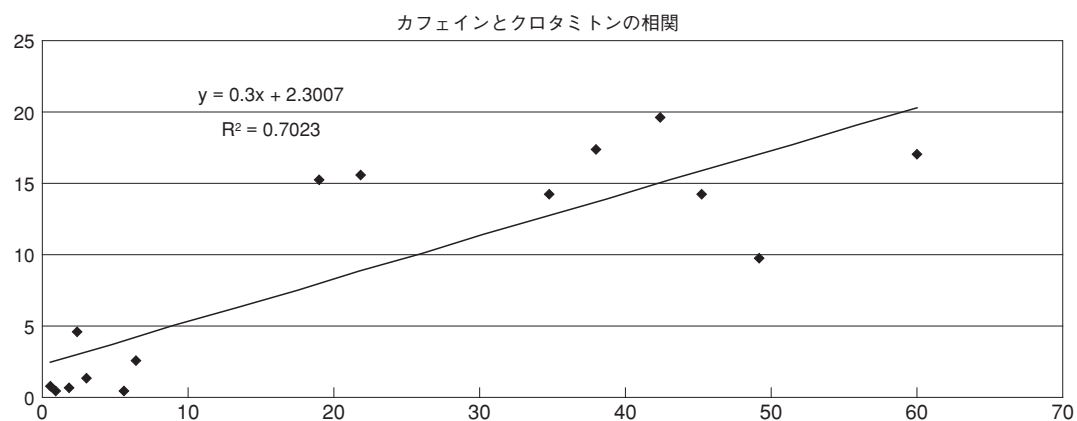


図5 カフェインとクロタミトンの相関

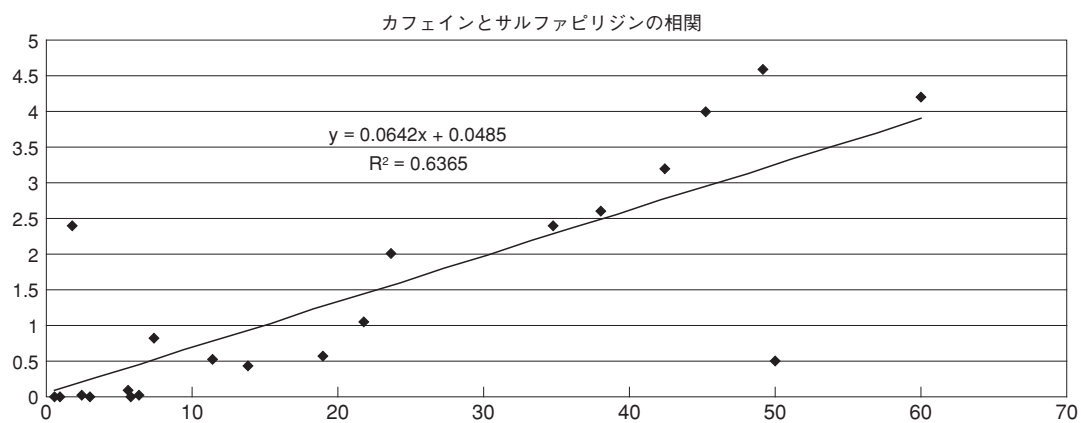


図6 カフェインとサルファピリジンの相関

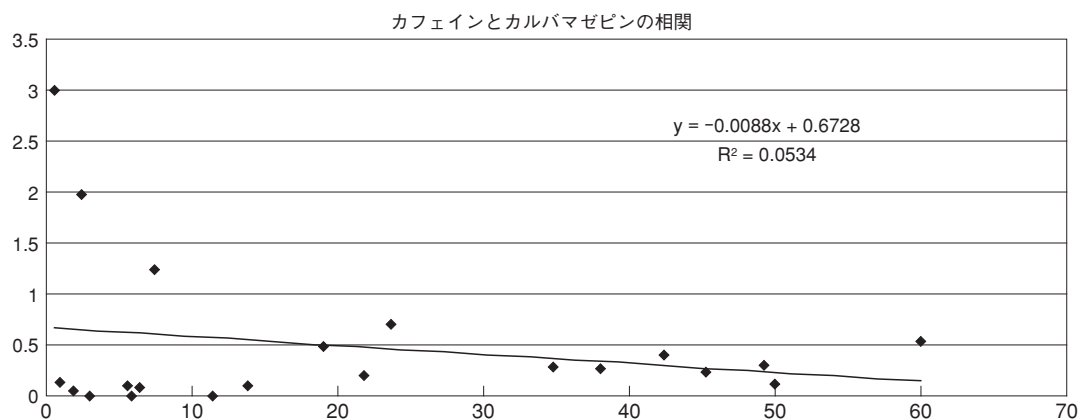


図7 カフェインとカルバマゼピンの相関

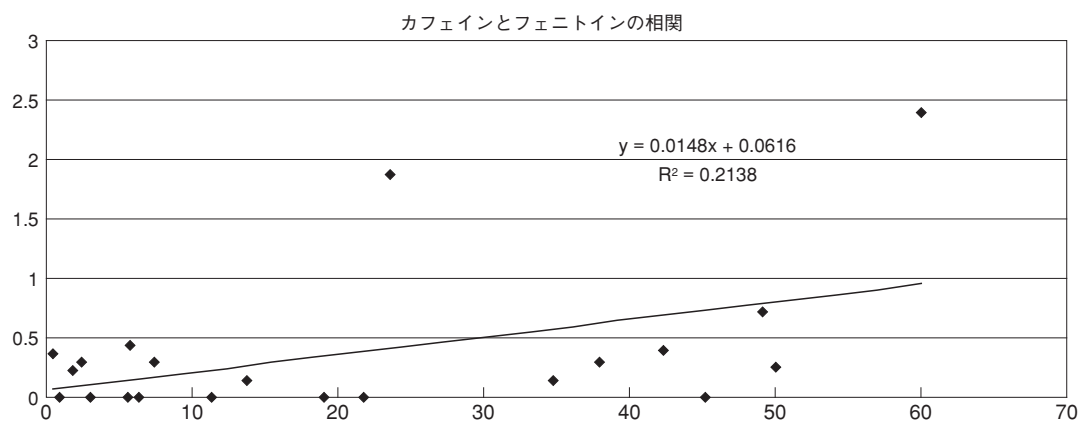


図8 カフェインとフェニトインの相関

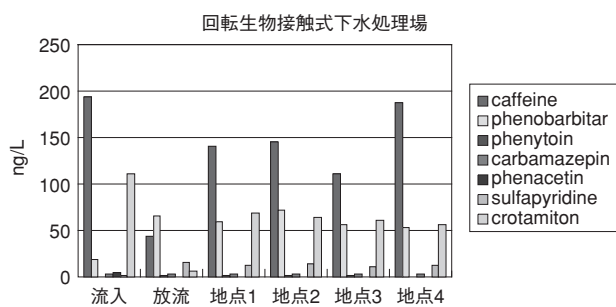


図9 回転生物接触式下水処理場及びその排出先医薬品濃度

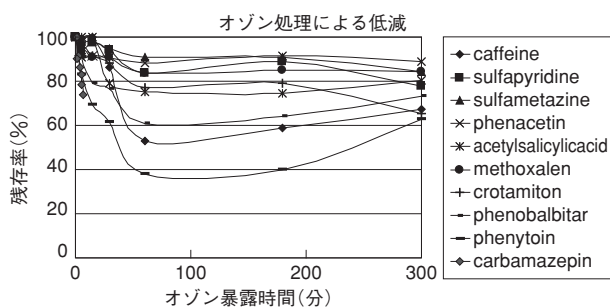


図11 オゾン処理による低減

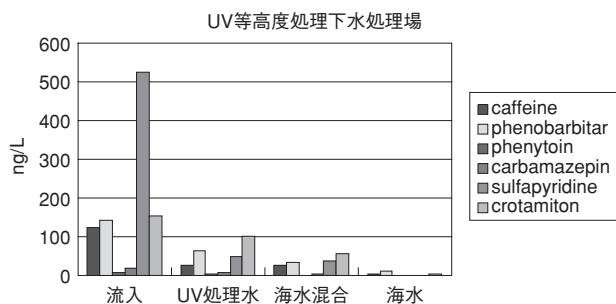


図10 UV 等高度処理下水処理場及びその排出先医薬品濃度

6 下水処理による低減効果 (図9～11)

回転生物接触法式下水処理場と好気無酸素嫌気法とUV消毒を組み合わせた高度処理下水処理場において試料を採取した。回転生物接触法下水処理場は、流入前、放流水、放流先河川の上流から下流まで4地点で試料を採取した。UV等による高度処理下水処理場においては、流入前、UV処理水、海水混合水、排出先海水を採取した。

又、オゾン処理の効果を見るために、実験室に於いて、1 ppmの医薬品標準品に0.1 ppmのオゾンガスを吹き付けて時間毎の変化を見た。

流入試料と処理水は同一の試料でないため、確言はできないが、回転生物接触式下水処理場では処理により低減している医薬品もあるが、流入水より放流水の濃度が高い場合もあり、概して処理効果は高くなかった。一方、UV 等高度処理下水場では、濃度の低減効果が全ての物質で見られた。

実験的なオゾン処理では、1 時間の暴露までは低減効果があったが、それ以上の暴露は効果がなかった。

V まとめ

- 1 徳島県内の河川及び海域における医薬品汚染実態調査を行った結果、河川、海域共に、カフェイン、フェノバルビタール、クロタミトンが広域で検出された。その濃度は全国レベルより低いと同レベルであり、下水道の普及率が低い本県にとって、懸念されるものではなかった。
- 2 水道水においても、カフェイン、クロタミトンが低濃度ではあるが、ほぼ全域で検出された。

3 クロタミトン、サルファピリジン（潰瘍性大腸炎治療薬、関節リュウマチ治療薬として使用されるサラゾピリンが腸内細菌で分解されてサルファピリジンとなった可能性がある。）はカフェインとの相関が高く、河川流域人口と相関があったと思われる。

4 下水処理による低減効果は、好気無酸素嫌気法と UV 消毒を組み合わせた高度処理の効果が高かった。今後、本県での早急な普及が望まれる。

VI 参考文献

- 1) 化学物質と環境 平成17年度化学物質分析法開発調査報告書 Ⅲ－1～11p
- 2) 平成19年度版 化学物質と環境
- 3) 環境技術 VOL37, No.12 (2008)
- 4) 用水と排水 VOL50, No. 7 (2008)