

福井県内の河川水および下水に含まれる医薬品類の実態把握

和田理誠・三田村啓太

Occurrence of PPCPs in River Water and Wastewater in Fukui Prefecture

Risei WADA, Keita MITAMURA

福井県内の河川水および下水処理場の流入水と放流水について、医薬品類の実態調査を実施した。河川水については、人口密度の高い流域において高濃度で検出される傾向がみられた。一方、下水処理場については、県内で使用量の多い医療用医薬品の多くが、流入水で高濃度を示した。また、放流水中で高濃度を示した医薬品類の多くは河川水中でも高濃度で検出され、市街地等からの下水を集め放流する下水処理場が河川に対する大きな負荷源となっていることが示唆された。複数の抗菌薬は、下水処理場での除去率が低く、河川水中でも高濃度で検出され、特にクラリスロマイシンは、河川水中の生態リスク評価で注意を要するべき医薬品類であることが確認された。

1. はじめに

近年、ヒトの病気や怪我の治療に用いられている医薬品類が新たな環境汚染物質として注目されている¹⁾。使用された医薬品類の一部は、糞便やし尿、その他生活排水として排出され、下水道や浄化槽などの生活排水処理施設によっても除去されずに残存したものは環境中に排出される^{2,3)}。医薬品類は生体に対して生理活性があり、低濃度で特異的に作用するため、環境中において、水生生物への悪影響や水環境中における新たな薬剤耐性菌の出現等も招くことが懸念される⁴⁾。

福井県の令和3年度末における汚水処理人口普及率は97.1%であり、その内、下水道が82.2%を占めている⁵⁾。下水道については、その処理水が河川へ流入する医薬品類に対する寄与が大きいとする報告があるものの⁶⁾、国内外を問わず、河川水と下水の関連性を詳細に調査した研究事例は少ない。

以上のような背景から、本研究では、県内河川中の医薬品類濃度の実態を把握するとともに、その主要な負荷源と考えられる下水中の医薬品類濃度を処理前後で調査し、得られた結果について考察を行った。

2. 実験方法

2.1 分析方法

表1に示した都市部の河川水で過去に検出例の多い19種類の医薬品類を対象とし⁷⁻¹⁰⁾、LC/MS/MS法による一斉分析法で定量した。分析方法は、本書の別報「福井県内の河川水中の医薬品類濃度と河川流量との関係」に詳細を記載した。分析用試料としては、河川水は採水した試料をそのまま、下水はガラス繊維ろ紙(GMF150、孔径1 μm、Whatman製)によりろ過し、ろ液を超純水により10倍希釈したものをを使用した。

2.2 河川水の実態調査

河川水の実態調査は、図1、図2および表2で示した地点(A~L)を対象とした。採水は、2022年3月から

表1 対象医薬品類

医薬品類	用途	使用対象
アジスロマイシン	抗菌薬	人用
アジルサルタン	降圧薬	人用
インドメタシン	鎮痛剤	人用
エリスロマイシン	抗菌薬	両用
カフェイン	眠気防止剤等	人用
カルバマゼピン	抗てんかん薬	人用
クラリスロマイシン	抗菌薬	人用
クロタミトン	鎮痒薬	人用
ケトプロフェン	解熱鎮痛剤	両用
ジクロフェナク	解熱鎮痛剤	人用
スルファメトキサゾール	抗菌薬	両用
スルファメラジン	抗菌薬	動物用
スルファモノメトキシシン	抗菌薬	動物用
デキストロメトルファン	鎮咳薬	人用
テルミサルタン	降圧薬	人用
プロプラノロール	降圧薬等	人用
ベザフィブラート	脂質異常症治療薬	人用
リンコマイシン	抗菌薬	両用
レボフロキサシン	抗菌薬	人用

2023年1月にかけて、2か月に1回の頻度で行った。ただし、2022年3月と2023年1月は異なる日について2回調査を実施した。

調査結果で最高値を示した濃度について、環境省の「化学物質の環境リスク初期評価ガイドライン¹¹⁾」を参考に、MEC(環境中濃度)をPNEC(予測無影響濃度)で除した値による生態リスク評価を行った。なお、ここで使用したPNECデータは文献情報から収集した¹¹⁻¹⁴⁾。

2.3 下水処理場流入水と放流水の調査

下水処理場の流入水と放流水に含まれる医薬品類について調査した。調査対象としたのは、県内の下水処理場3か所(X、Y、Z)であり、Xは2022年5月、8月、10月および12月に、YおよびZは2022年8月、10月および12月に採水を行った。

3. 結果および考察

3.1 河川水における実態調査

3.1.1 河川水中の医薬品濃度

各調査地点の河川水で検出された医薬品類の平均濃度を図3に、総濃度に占める各医薬品類の割合を図4に示した。横軸については、流域毎に区分した。全流域に共通して、カフェイン、クロタミトンおよびテルミサルタンが他の医薬品類に比べて高濃度で検出されていた。過去の調査報告においても、これらの医薬品類の検出濃度は高い傾向にあり⁸⁾、本調査との整合性がみられた。

また、日野川流域から九頭竜川河口および底喰川は、足羽川流域および九頭竜川上中流域と比較して、多種類の医薬品類が検出されていた。これらの河川の流域には、大規模な病院が多数存在しており、また、病院排水中では多種類の医薬品類が高濃度で検出された報告事例があるため¹⁵⁾、病院排水が下水処理場を介し、流入したと考えられた。各流域における医薬品類濃度の差異につい

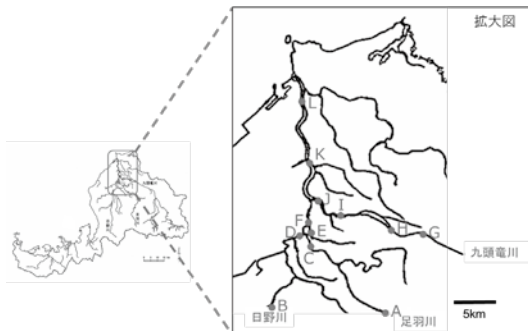


図1 県内の調査地点

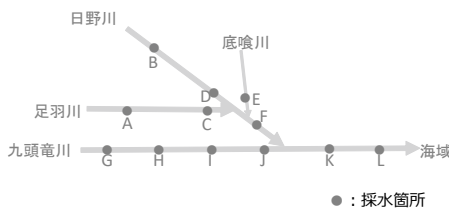


図2 県内の調査地点の概略図

表2 調査地点の詳細

記号	河川名	地点名
A	足羽川	天神橋
B	日野川	清水山橋
C	足羽川	水越橋
D	日野川	日光橋
E	底喰川	西野橋
F	日野川	明治橋
G	九頭竜川	鳴鹿橋
H	九頭竜川	福松大橋
I	九頭竜川	九頭竜橋
J	九頭竜川	高屋橋
K	九頭竜川	布施田橋
L	九頭竜川	新保橋

ては、本書の別報「福井県内の河川水中の医薬品類濃度と河川流量との関係」より、各流域の人口密度と医薬品類濃度には関連性があり、生活排水が医薬品類濃度に影響を与えていることが推察されたが、この結果より大規模な病院からの下水も要因の一つと考えられた。

また、多種類の医薬品類が特に高濃度を示した底喰川流域の地点Eは、下水処理場放流口の直下にあたり、かつ、他の地点と比べて河川流量が少ない。このことから、放流水中の医薬品類が、河川水で希釈される程度が他地点よりも低く、高値を示したのと考えられる。このことは、これまでの都市部の河川を対象とした研究調査においても、流量が少ない小河川に下水処理場放流水が流入する地点において医薬品類濃度が特に高値を示した報告事例⁹⁾があり、本調査結果と整合する。

3.1.2 河川水の生態リスク評価

次に、各地点での河川水の調査結果で最高値を示した濃度を対象として実施した、生態リスク評価結果を表3に示した。なお、表の最下欄には都市部河川を対象とした過去の調査報告の最高値を示した⁸⁻¹⁰⁾。また、全ての地点で定量下限値未満の医薬品類は除外した。

表3に示したとおり、アジスロマイシンを除くほとんどの医薬品類について、最高濃度を示したのは地点Eであった。ただし、それらの最高値は都市部河川の最高値と比べて1~2桁オーダー低い結果であった。都市部の流域人口密度は、地点Eの位置する底喰川に比べ約1桁高く、これは都市部では河川流量に対して流入負荷量がより多いことを意味する。したがって、都市部は地点Eに比べ高濃度を示し、生態リスクも高まるものと考えられる。これら市街地の河川への流入負荷は下水処理場を介しており、本調査の地点Eでは河川流量に占める下水処理場放流水量の割合は1割程度であるのに対し、都市部で最高値を示した地点の混入割合が9割程度と高いことと合致している¹⁶⁾。

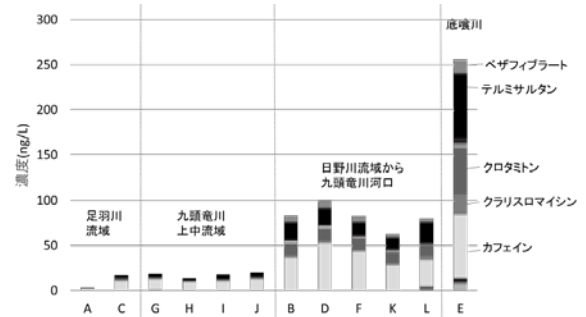


図3 各流域における医薬品類濃度

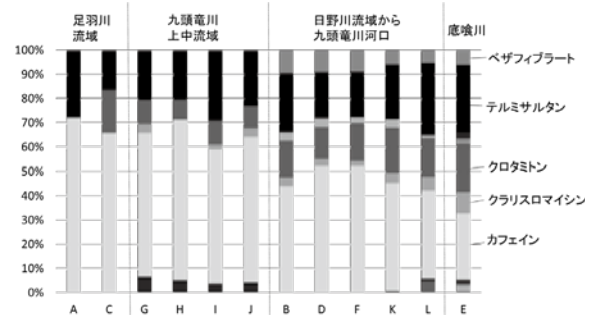


図4 各流域における医薬品類濃度の割合

次に、生態リスクの高い医薬品類の種類に着目すると、多くの地点において、抗菌薬であるエリスロマイシンとクラリスロマイシンの生態リスクが 0.1 以上となった。これは、ガイドライン判定によれば、「情報収集に努める必要があるレベル」に該当する。抗菌薬は概して多くの地点で検出されるとともに、PNEC が低く、生態リスクが高くなる傾向があるが、エリスロマイシンとクラリスロマイシンは特にリスクが高く、注意すべき医薬品類に該当することが確認された。

3. 2 下水処理場における実態調査

3. 2. 1 流入水中の医薬品類濃度

下水処理場の流入水で検出された医薬品類濃度の平均値を算出し、結果を図5に示した。また、厚生労働省のNDBオープンデータ¹⁷⁾から2020年度に福井県で使用された医薬品量を算出したものを図6に示した。なお、このデータは医療用医薬品に関する使用量であり、一般用医薬品は含まれていない点に留意する必要がある。

図5および図6より、ケトプロフェン、ベザフィブラートおよびクラリスロマイシン等の使用量が多い医薬品類については、流入水の医薬品類濃度も高い傾向がみられた。ただし、最も使用量が多いケトプロフェンについては、下水処理場流入水中の医薬品類濃度は第4位であり、使用量と医薬品類濃度の順位が一致していない。この理由として、ケトプロフェンはテープ剤として使用されることが多く、人体への吸収量が少ないため、使用量に対して排泄物として下水に混入する比率が少ないことが要因として考えられた。このように、下水に流入する医薬品類の量は、使用量だけでなく使用方法の違いが影響することが示唆された。

また、流入水中に高濃度で検出されたカフェインについては、図6に示したとおり医療用医薬品としては使用されていないことから、流入水中のカフェインはコーヒー等の飲料に由来するものと推察された。

3. 2. 2 放流水中の医薬品類濃度

下水処理場の放流水中で検出された医薬品類濃度の平均値を図7に示した。また、比較のため、全調査地点の河川水中の医薬品類濃度の平均値を算出し、図8に示した。放流水中に高濃度で検出されたのはテルミサルタン、クロタミトンおよびクラリスロマイシンであり、河川水でも高濃度で検出されていた。このことから、河川水中に含まれる医薬品類の負荷源として、下水処理場放

流水の寄与率が高いと推察された。

一方、カフェインについては、下水処理場放流水中の濃度は先述した医薬品類に比べると低いが、河川水中では最も高濃度で検出されている。この事実は、河川へ医薬品類を流入させる負荷源として下水処理場以外があることを示唆しているが、本調査ではその負荷源の特定には至らなかった。

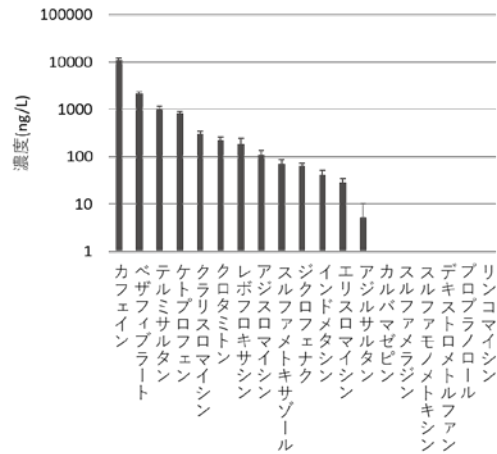


図5 下水処理場流入水中の医薬品類濃度

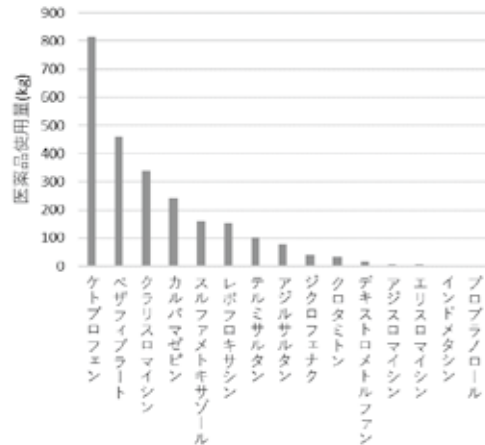


図6 県内の医療用医薬品の使用量

表3 河川水の生態リスク評価

分類	抗菌薬					眠気防止剤	抗てんかん薬	降圧薬		脂質異常症治療薬	鎮痛剤	解熱鎮痛剤		鎮痙剤
	レボフロキサシン	アジスロマイシン	エリスロマイシン	クラリスロマイシン	スルファアモメトキサゾール			カフェイン	カルバマゼピン			アジサルタン	テルミサルタン	
A	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	7	<LOQ	<LOQ	4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
B	<LOQ	<LOQ	<LOQ	10	3	82	<LOQ	<LOQ	42	18	<LOQ	5	<LOQ	32
C	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	19	<LOQ	<LOQ	7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	9
D	<LOQ	<LOQ	<LOQ	10	<LOQ	131	<LOQ	<LOQ	40	27	<LOQ	6	<LOQ	36
E	3	4	11	50	22	248	3	15	139	71	5	5	8	111
F	<LOQ	<LOQ	<LOQ	7	3	127	<LOQ	<LOQ	33	28	<LOQ	5	<LOQ	31
G	<LOQ	<LOQ	4	3	<LOQ	23	<LOQ	<LOQ	11	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	8
H	<LOQ	<LOQ	3	<LOQ	<LOQ	17	<LOQ	<LOQ	10	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	6
I	<LOQ	<LOQ	3	3	<LOQ	19	<LOQ	<LOQ	14	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	8
J	<LOQ	<LOQ	4	3	<LOQ	25	<LOQ	<LOQ	13	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	9
K	<LOQ	<LOQ	3	8	<LOQ	72	<LOQ	<LOQ	29	14	<LOQ	6	<LOQ	36
L	<LOQ	29	3	11	3	49	3	<LOQ	46	10	<LOQ	4	<LOQ	38
PNEC	79	19	20	20	100	5200	30	880000	1600	10000	83000	160	66	3500
都市部最高値	110	220	230	1200	230	12000	700	24	1500	450	180	130	2200	1700

<LOQ:定量下限値未満

1>MEC/PNEC≥0.1

MEC/PNEC≥1

単位: ng/L

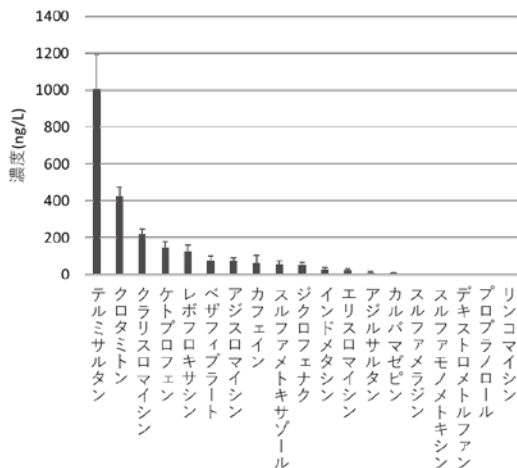


図7 下水処理場放流水中の医薬品類濃度

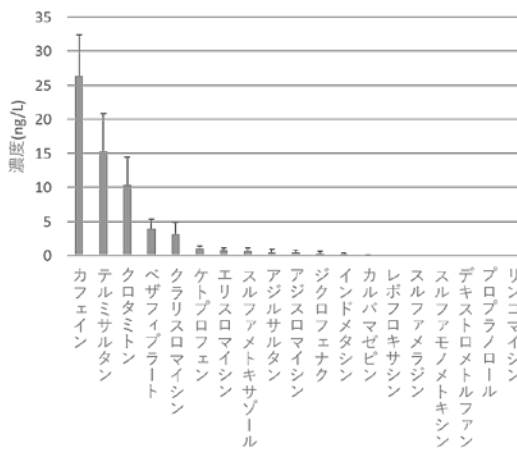


図8 河川水中の医薬品類濃度

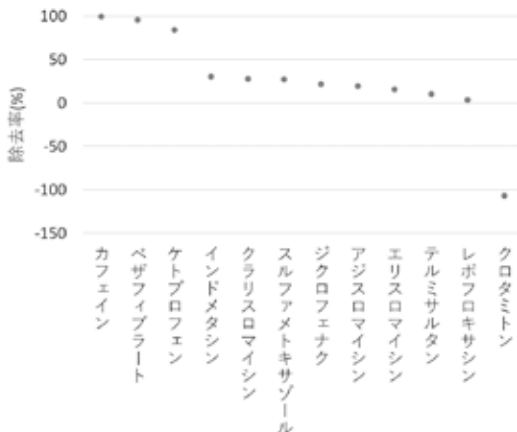


図9 医薬品類の除去率

表4 下水処理場放流水の生態リスク評価

分類	抗菌薬					眠気防止剤	抗てんかん薬	降圧薬		脂質異常症治療薬	鎮痛剤	解熱鎮痛剤		鎮痙剤
	レボフロキサシン	アジスロマイシン	エリスロマイシン	クラリスロマイシン	スルファメトキサゾール			テルミサルタン	カルバマゼピン			アジメチン	テルミサルタン	
X	265	134	33	387	80	383	<LOQ	<LOQ	1814	242	71	267	113	509
Y	217	93	36	266	217	134	45	46	1003	147	78	249	83	696
Z	<LOQ	50	36	204	<LOQ	<LOQ	30	59	565	25	<LOQ	53	33	577
PNEC	79	19	20	20	100	5200	30	880000	1600	10000	83000	160	66	3500

<LOQ:定量下限値未満

1 > MEC/PNEC ≥ 0.1

10 > MEC/PNEC ≥ 1

MEC/PNEC ≥ 10

単位: ng/L

また、レボフロキサシンについては、下水処理場放流水中の濃度は高い方から第5位であったが、河川水中では第14位であった。レボフロキサシンは光分解しやすく、底質にも吸着しやすいとされているため¹⁹⁾、河川での流下過程で濃度が減衰した可能性が考えられる。

3. 2. 3 下水処理過程における医薬品類の除去率

下水処理場毎に流入水と放流水の濃度の差から医薬品類の除去率の平均値を算出した結果を図9に示した。

カフェイン、ベザフィブラートおよびケトプロフェンの除去率は80%以上であり、特にカフェインの除去率は99%以上であった。しかし、上記以外の医薬品類の除去率は低く、放流水中において特に高濃度で検出されたテルミサルタンの除去率は約10%であった。また、クロタミトンは-100%程度となり、除去率が負となったことは、流入水よりも放流水中の濃度が高いことを示している。これについては、既報でも同様の報告があり、生体内で形成された抱合体が、下水処理により脱抱合することが原因と考えられている¹⁹⁾。

なお、抗菌薬のスルファメトキサゾール、エリスロマイシン、クラリスロマイシン、アジスロマイシンおよびレボフロキサシンについても50%以下の低値であった。抗菌薬については、都市部の下水処理場でも除去率が低いことが報告されている²⁾。

3. 2. 4 下水処理場放流水による生態リスク評価

それぞれの下水処理場放流水で検出された最高値について生態リスク評価を行った結果を表4に示した。なお、全ての下水処理場で定量下限値未満の医薬品類は除外した。

抗菌薬の生態リスクは高い傾向にあり、特にクラリスロマイシンの生態リスクは10以上となった。クラリスロマイシンは下水処理場での除去率が低く、放流水中に比較的高濃度で含まれる。そのため、河川水中でも検出されやすく、かつ、生態リスクが高いレベルに該当するため、最も注意を払うべき医薬品の一つであると考えられた。

4. まとめ

福井県内の河川水および下水処理場の流入水と放流水に含まれる医薬品類について実態調査を行うとともに、生態リスク評価を行った。その結果、以下のことが分かった。

- 1) 河川水中の医薬品類濃度は、人口の多い流域において高濃度で検出された。このことから、それぞれの地域で発生する生活排水が河川水の医薬品類濃度に影響を与えていると考えられた。
- 2) 河川水中に含まれる医薬品類濃度の最高値は、都市部と比較して1~2桁オーダー低い結果となった。この

原因の一つとして、流域人口密度、河川流量に占める下水処理場放流水の混入割合の差異が影響していると推察された。

- 3) 使用量の多い医療用医薬品が、下水処理場流入水中に高濃度で検出される傾向がみられた。ただし、使用方法の違いにより下水への流入が少ないと考えられる医薬品類があった。また、下水中のカフェインは飲料由来と考えられた。
- 4) 下水処理場放流水中に高濃度で検出された医薬品類が、河川水中でも高濃度で検出されたことから、河川水中に含まれる医薬品類の負荷源として、下水処理場放流水の寄与は大きいと考えられた。ただし、カフェインについては下水処理で除去率が高いにもかかわらず、河川水中では最も高濃度で検出されていることから、下水処理場以外の負荷源が存在することが示唆された。
- 5) 河川水と下水処理場放流水の生態リスク評価により、下水処理場で生態リスクが高い傾向にあった抗菌薬の生態リスクは河川水中においても高く、特にクラリスロマイシンは高値であった。クラリスロマイシンは下水処理場での除去率が低いことから、河川水中でも検出されやすく、最も注意をはらうべき医薬品類の一つであると考えられた。

参考文献

- 1) 清野敦子, 古庄早苗, 益永茂樹: わが国の水環境における人用・動物用医薬品の存在, 水環境学会誌, **27**(11), 685-691(2004)
- 2) 成宮正倫, 奥田隆, 中田典秀, 山下尚之, 田中宏明, 佐藤和志, 末岡峯数, 大岩俊雄: 下水処理過程における医薬品類の存在実態と挙動, 環境工学研究論文集, **46**, 175-186(2009)
- 3) 真野浩行, 岡本誠一郎: 都市河川における医薬品類の挙動と水生生態系への影響, 土木技術資料, **57**(2), 20-23(2015)
- 4) 木下輝明, 小田智子, 渡邊喜美代, 山崎貴子, 飯田春香, 角田徳子, 小杉有希, 村上昂, 井田美樹, 斎藤育江, 猪又明子, 守安貴子: 東京都における環境水中抗微生物薬の存在実態及び河川水中カルバペネム耐性菌の検出状況, 東京都健康安全研究センター研究年報, **71**, 225-232(2020)
- 5) 福井県ホームページ:
<https://www.pref.fukui.lg.jp/doc/kasen/gesui/title-fu-kyu.html>
- 6) 杉下 寛樹, 山下 尚之, 田中 宏明, 田中 周平, 藤井 滋穂, 宝輪 勲, 小西 千絵: 淀川流域の下水処理場放流水と支川における医薬品の存在実態, 環境工学研究論文集, **44**, 307-312(2007)
- 7) 鈴木俊也: 水環境中のヒト用医薬品の存在実態及び環境中濃度の予測, 東京都健康安全研究センター研究年報, **63**, 69-81(2012)
- 8) 西野貴裕, 加藤みか, 宮沢佳隆, 東條俊樹, 市原真紀子, 浅川大地, 松村千里, 羽賀雄紀, 吉識亮介, 長谷川瞳, 宮脇崇, 高橋浩司, 片宗千春, 下間志正: 国内都市域の水環境における生活由来化学物質の環境実態解明及び生態リスク評価, 環境化学, **30**, 37-56(2020)
- 9) 宇野映介, 豊福星洋, 戸渡寛法, 平野真悟, 小原浩史, 松尾友香: 福岡市における水環境中の PPCPs の存在実態と季節変動および生態リスク初期評価, 福岡市保健環境研究所報, **39**, 51-57(2014)
- 10) 小森行也, 鈴木穰: 生活排水の処理状況が異なる都市域小河川における医薬品の存在実態と生態リスク初期評価, 水環境学会誌, **32**, 133-138(2009)
- 11) 環境省: 化学物質の環境リスク評価関連
<http://www.env.go.jp/chemi/risk/index.html>
- 12) 南山瑞彦, 小森行也, 北村友一, 村山康樹, 鈴木穰, 北村清明: 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, 土木研究所資料第 4212 号, 239-265(2011)
- 13) 高澤嘉一, 西野貴裕, LC-MS/MS による分析を通じた生活由来物質のリスク解明に関する研究, 第 36 回全国環境研究所交流シンポジウム予稿集, 2-3(2021)
- 14) European Medicines Agency: Assessment report
https://www.ema.europa.eu/en/documents/assessment-report/ent-report/edarbi-epar-public-assessment-report_en.pdf
- 15) Azuma T: Newly designed water treatment systems for hospital effluent, Yakugaku Zasshi, **138**(3), 289-296(2018)
- 16) 宮原正太郎, 谷口千歳: 御笠川浄化センター放流水における水質改善の背景, 福岡市保健環境研究所報, **27**, 97-100(2001)
- 17) 厚生労働省ホームページ:
<https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/000177182.html>
- 18) 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)
- 19) 小森行也, 岡安祐司, 鈴木穰, 南山瑞彦: 化学物質から市民の生活環境を守る下水道, 土木技術資料, **54**(12), 14-17(2012)