

河川・排水中の生活関連化学物質（PPCPs）の流出挙動

木口倫¹，倉田理美¹，石井朋枝¹，今野祿朗²，小林貴司²¹ 秋田県立大学生物資源科学部生物環境科学科² 秋田県健康環境センター

河川流域での出水時と平水時における PPCPs の流出挙動を明らかにするため、固相抽出-GC/MS/MS 法を用いて秋田市旭川下流域における河川水および都市下水路排水中の 23 種の PPCPs に関する実態調査を行った。採水は 2016 年 10 月下旬から 12 月下旬にかけて、概ね 1 週間おきに河川（3 地点）および排水（1 地点）から行った。調査の結果、調査地点全てで検出された物質は、解熱鎮痛消炎剤のアスピリン、サリチル酸、アセトアミノフェンおよびサリチルアミドの 4 種とその他のカフェインの 1 種であった。検出物質数は、河川の 1 地点を除いて平水時に比べ出水時の方が多かった。検出された物質の濃度は $1\sim 10^2$ ng/L のオーダーであった。平水時に対する出水時の濃度比（出水時/平水時）は、河川水では、アセトアミノフェンとカフェインの濃度比が 2~3、排水では、カフェイン、テオフィリンおよびトリクロサンの濃度比が 2 前後を示し、これらは出水時に河川へ流出しやすいことが示唆された。その他の物質（例：イブプロフェンやサリチルアミド等）の濃度比は 1 よりも低いものが多く、河川流量の増加による希釈の影響が示唆された。

キーワード：生活関連化学物質（PPCPs）、河川水、排水、平水時、出水時、流出挙動

近年、微量でもヒトや水生生物への悪影響が懸念される新たな水環境汚染物質として医薬品類やパーソナルケア製品類由来の生活関連化学物質（PPCPs：Pharmaceuticals and Personal Care Products）が注目されている（Hernando et al., 2007；小森・鈴木, 2009）。これらは生活排水や下水処理場放流水などを通じて河川水中に流入するとされている。

都市河川流域では、下水道整備の促進や排水規制の強化などによって生活排水や工場排水由来の水環境汚染物質の負荷は減少傾向にあるものの、降雨によって河川流量が平常（平水）時と比べ顕著に増加する出水時には、市街地域や郊外地域から様々な水環境汚染物質が河川水中に流出しやすく、無視できない負荷になっているとされている（今野ら, 2006）。特に、PPCPs は窒素やリンなどに比べて出水時の河川水中での流出挙動に関する知見は少ない。本研究では、平水時と出水時における河川水中の PPCPs の

流出挙動を明らかにするため、秋田市中心部を貫流する都市小河川の旭川下流域で行った実態調査の結果を報告する。

材料と方法

調査対象河川の概要

調査対象河川は秋田市中心部を貫流する旭川（本流）および支流の太平川と太平川支流の猿田川とした（図 1）。

旭川の流域面積は 223 km²である。河川延長は本流の旭川では 22 km、太平川と猿田川ではそれぞれ 26.3 km と 11.4 km である。旭川流域は秋田市の東部、中央、南部地区の大部分を占める（地区内面積: 239 km²）。地区内人口は約 19 万人であり（秋田市都市整備部計画課，平成 23 年 3 月），市総人口（約 32 万，平成 22 年度）の約 6 割を占める。



図1 調査対象河川と採水地点

秋田市の污水処理人口普及率は97.8%である。その内訳は公共下水道が92.7%，農業集落排水処理施設が3.1%，合併処理浄化槽が2.1%である（秋田県建設部下水道課，平成28年9月）。流域内の下水道には，特定環境公共下水道（単独），公共下水道（合流式，単独）および流域下水道（分流式）による処理区域がある。終末処理場は特定環境公共下水道を除いて旭川流域外に設置され，これらの放流水はいずれも秋田運河に放流されている。污水処理区域を河川の流域別にみると，本流の旭川の上流域は特定環境保全公共下水道と合併処理浄化槽区域である。中流域は主に流域下水道区域で，下流域は公共下水道または流域下水道の混在区域である。支流の太平洋川と猿田川の上・中流域は流域下水道，農業集落排水処理施設および合併処理浄化槽，下流域は公共下水道と流域下水道の混在区域である。

調査地点および方法

調査地点は各河川の下流域を代表する1地点（それぞれ St.A, St.B および St.C）と St.A 上流近傍の都市下水路（St.AW）とした（図1）。

調査期間は2016年10月下旬から12月下旬とした。採水は概ね1週間間隔で，河川流量の観測も合わせて行った。また，11月下旬のみ，降雨が3日連続したそれぞれの日の採水も行った（St.C 除く）。調査対象物質は表1に示す23種のPPCPsとし，これらの分析には，我々が開発した固相抽出-シリル誘導体化/GC/MS/MS法を用いた（木口ら，2016）。

表1 検出率と検出濃度

No.	Compound	Type	CAS No.	Detection frequency (%)				Median Concentration (ng/L)			
				St. A	St. B	St. C	St. AW	St. A	St. B	St. C	St. AW
1	Aspirin	I	50-78-2	21	21	20	33	5.1	2.4	2.5	19
2	Ibuprofen	I	15687-27-1	0	79	80	8.3	ND	1.9	1.7	29
3	Ethenzamide	I	938-73-8	0	0	0	0	ND	ND	ND	ND
4	Salicylic acid	I	69-72-7	86	100	90	100	4.2	6.1	5.3	65
5	Isopropylantipyrene	I	479-92-5	0	0	0	17	ND	ND	ND	5.0
6	Acetaminophen	I	103-90-2	29	29	10	67	4.9	11	9.7	115
7	Salicylamide	I	65-45-2	79	86	70	8.3	0.9	3.3	3.8	85
8	Flufenamic Acid	I	530-78-9	0	0	0	0	ND	ND	ND	ND
9	Fenoprofen	I	31879-05-7	0	0	0	0	ND	ND	ND	ND
10	Naproxen	I	22204-53-1	0	7.1	0	0	ND	1.3	ND	ND
11	Ketoprofen	I	22071-15-4	0	7.1	10	17	ND	11	24	45
12	Mefenamic acid	I	61-68-7	0	0	0	0	ND	ND	ND	ND
13	Diclofenac	I	15307-86-5	0	29	20	8.3	ND	2.7	4.2	51
14	Indomethacine	I	53-86-1	0	50	90	8.3	ND	1.6	2.1	36
15	Clofibrate	II	637-07-0	0	0	0	0	ND	ND	ND	ND
16	Clofibrac acid	II	882-09-7	0	0	0	0	ND	ND	ND	ND
17	Bezafibrate	II	41859-67-0	0	43	10	33	ND	4.3	21	105
18	DEET	III	134-62-3	0	0	0	67	ND	ND	ND	104
19	Crotamiton	III	483-63-6	0	0	10	0	ND	ND	41	ND
20	Caffeine	III	58-08-2	57	100	100	75	31	88	110	410
21	Theophylline	III	58-55-9	0	57	30	67	ND	7.0	6.3	57
22	Tricosan	III	3380-34-5	0	36	40	50	ND	4.3	5.8	8.8
23	Carbamazepine	III	298-46-4	0	21	30	8.3	ND	3.4	5.4	47

Type I : Analgesics and anti-inflammatory drugs, Type II : Blood lipid regulators, Type III : Others: Detection frequency = (Number of detected samples / Number of measured samples) × 100 ; ND = not detected; Detection limit: No. 18: 31 ng/L, No. 19: 27 ng/L, No. 20: 14 ng/L, Others: 0.2-5.3 ng/L.

結果・考察

平水時と出水時の定義

本研究では，実測した河川流量とその日の日別降水量（秋田市，気象庁HP）の変化から，河川の平水時と出水時を決定した。具体的には，降雨の影響がほとんどないか，あるいはその影響が少ない採水日を平水時（2回）とし，それ以外を出水時（8～12回）とした。排水については，河川流量と異なる流量変化パターンであったことから，採水時の流量が相対的に少なかった0.0006 m³/sec以下の採水日を平水時（3回），それ以上の流量の採水日を出水時とした。これより，St.A, St.B および St.C は，平水時ではそれぞれ0.5～2.0 m³/sec, 0.9～2.0 m³/sec および0.5～0.6 m³/sec, 出水時ではそれぞれ2.5～5.8 m³/sec, 3.2～16 m³/sec および0.9～1.5 m³/secであった。St.AW は，平水時では0.0004～0.0006 m³/sec, 出水時は0.0009～0.0021 m³/secであった。

検出率と検出物質数

河川の調査地点別にみると、St.A では St.B と St.C に比べて検出された物質の種類は 5 種と少なかった (表 1)。St.A を含む旭川下流域は合流式の公共下水道整備区域のため、出水時には雨水吐からの越流水の影響が予想されたが、本調査ではその流入影響が少なかったものと考えられる。St.AW を含む全ての地点で検出された物質は、解熱鎮痛消炎剤グループ I のアスピリン、サリチル酸、アセトアミノフェンおよびサリチルアミドの 4 種とその他のグループ III のカフェインの 1 種であった。特に、サリチルアミドとカフェインの検出率 (検出試料数/測定試料数×100%) は高く、およそ 60~100%であった。検出物質数は、St.C を除いて、出水時に検出される物質の方が多く、その傾向は St.AW で顕著であった。

濃度レベル

河川水 (St.A~C) から検出された PPCPs の濃度レベルは $1\sim 10^2$ ng/L のオーダーで、特にカフェインが 31~110 ng/L (中央値) の範囲で最も高かった (表 1)。本調査と首都圏での都市小河川の結果 (小森・鈴木, 2009) とを比べると、同様に検出されたアセトアミノフェンやカフェインについては 1~2 桁オーダーが低かった。他方、都市下水路排水 (St.AW) から検出された PPCPs の濃度レベルは河川水に比べ 1~2 桁オーダーが高いものが多く、アセトアミノフェンはその傾向が顕著であった。

図 2 に平水時に対する出水時の濃度比 (出水時/平水時) を示す。河川水では、アセトアミノフェンとカフェインの濃度比がおおよそ 2~3 の範囲で出水時に濃度増加がみられた。排水では、河川水で検出されたカフェインだけでなく、テオフィリンやトリクロサンの濃度比が 2 前後を示し、出水時に河川へ流出しやすいことが示唆された。その他の物質 (例えばイブプロフェンやサリチルアミド等) の濃度比は 1 よりも低いものが多く、河川流量の増加による希釈の影響が示唆された。

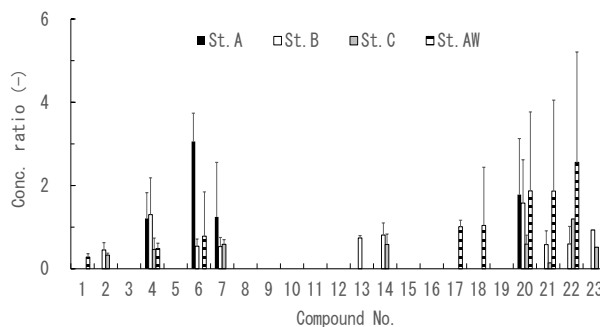


図 2 PPCPs の濃度比 (出水時/平水時の濃度平均), Error bar: Standard deviation

謝辞

本研究は、秋田県立大学平成 28 年度学長プロジェクト研究費 (科研費チャレンジ研究) の支援を受けて行った。ここに記して謝意を表します。

文献

- M. D. Hernando, A. Agüera and A. R. Fernández-Alba (2007). LC-MS analysis and environmental risk of lipid regulators. *Anal. Bioanal. Chem.*, 387, 1269–1285.
- 秋田市都市整備部都市計画課 (平成 23 年 3 月). 「第 6 次秋田市総合都市計画」.
- 秋田県建設部下水道課 (平成 28 年 9 月). 「あきたの下水道～資料編～」.
- 木口 倫, 斎藤 海, 小林貴司 (2016). 「雄物川流域における河川水中の PPCPs 濃度とその特徴」. 『第 51 回日本水環境学会講演集』, 164–165.
- 気象庁 HP: 過去の気象データ検索, <http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php> (accessed 17.04.30).
- 小森行也, 鈴木穰 (2009). 「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.
- 今野篤・二瓶泰雄・大竹野歩・水口陽介 (2005). 「複数の都市河川における降雨時水質環境の比較解析」. 『水工学論文集』, 49, 1501–1506.

〔 平成 29 年 6 月 30 日 受付 〕
〔 平成 29 年 7 月 11 日 受理 〕

A Study on Transport Characteristics of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in River and Wastewaters

Osamu Kiguchi¹, Satomi Kurata¹, Tomoe Ishii¹, Rokuro Konno², and Takashi Kobayashi²

¹ *Department of Biological Environment, Faculty of Bioresource, Akita Prefectural University*

² *Akita Research Center for Public Health and Environment*

To elucidate the transport characteristics of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in river high- and low-flow events in a river basin, we conducted a study of 23 PPCPs in the river waters and wastewaters in the Asahikawa River Basin in Akita. Samples of river water (3 sites) and wastewater (1 site) were collected from each site at interval of ca. 1 week from late October to late December, 2016. Our developed analytical method for target compounds using solid-phase extraction and Gas Chromatography/Tandem Mass Spectrometry was used in this study. Aspirin, salicylic acid, acetaminophen for the analgesics and anti-inflammatory drugs group and caffeine for the other group were detected in all samples. Except for one river water sample, the numbers of detected compounds in its high-flow event were much greater than those in the low-flow event. The concentration levels detected were in the range of 1–10² ng/L. The results of concentration ratios (high-flow event/low-flow event) of acetaminophen and caffeine for river water samples were 2–3 times greater than those of caffeine, theophylline, and triclosan in wastewater samples, of around 2. Those results suggest these compounds were more susceptible to high-flow events of river water flow. The results of ratios of other compounds (e.g., ibuprofen and salicylamide etc.) were <1. This result suggests these compounds were susceptible to dilution due to increased river flow.

Keywords: Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), River water, Wastewater, High-flow event, Low-flow event, Transport characteristics