

## 8.2 下水道における生理活性物質の実態把握と制御に関する調査

研究予算：受託（下水道）

運営費交付金（一般勘定）

研究期間：平 18～平 22

担当チーム：水環境研究グループ（水質）

研究担当者：鈴木穰、小森行也、岡安祐司、北村友一

### 【要旨】

人および動物用医薬品や身体ケア製品起源の化学物質は生理活性作用を有し、低濃度で特異的に作用することから、人や水生生物への影響や薬剤耐性菌の発生が危惧されている。また、最近、医薬品、化粧品等日常生活において多く使用されている化学物質の環境汚染に関する調査・研究が数多く見られるようになってきた。河川、湖沼等に生息する生物へのインパクトの懸念から、下水処理水中に残留する医薬品の濃度レベルについても関心が持たれている。下水処理場は、生活排水、工場排水等を受け入れ汚濁物質を除去・削減（一般的には生物処理）したのち環境へ戻している施設であり、環境負荷削減に寄与している重要な施設である。平成 20 年度は、標準活性汚泥法に準じた運転を行っている活性汚泥処理実験プラントにおいて、処理プロセスごとの試料について溶存態・懸濁態別に医薬品（92 物質）の測定を行い、活性汚泥処理プロセスにおける挙動把握を行った。また、標準活性汚泥法等における下水処理水中に残存する化学物質の除去率向上手法についての検討を行なった。

キーワード：医薬品、挙動把握、実態把握、一斉分析

### 1. はじめに

最近、医薬品、化粧品等日常生活において多く使用されている化学物質の環境汚染に関する調査・研究<sup>1)~6)</sup>が数多く見られるようになってきた。河川、湖沼等に生息する生物へのインパクトの懸念から、下水処理水中に残留する医薬品の濃度レベルについても関心が持たれている。下水処理場は、生活排水、工場排水等を受け入れ汚濁物質を除去・削減したのち環境へ戻している施設であり、環境負荷削減に寄与している重要な施設である。本調査では、我が国で最も多く採用されている標準活性汚泥に準じた処理プロセスにおいて医薬品（92 物質）の挙動把握について調査を行った。また、標準活性汚泥法等における下水処理水中に残存する化学物質の除去率向上手法についての検討を行なった。

## 2. 調査対象医薬品及び分析方法

### 2.1 調査対象医薬品

平成 19 年度と同じ人・動物用医薬品から解熱鎮痛剤、解熱鎮痛消炎剤、不整脈用剤、気管支拡張剤、鎮痛・消炎剤、抗てんかん剤、殺菌剤、抗生物質、高脂血症用剤、合成抗菌剤、寄生虫用剤、防虫剤、鎮量剤等 92 物質を調査対象医薬品とした。

### 2.2 分析方法

調査対象医薬品 92 物質の分析方法（一斉分析）は、小西ら<sup>7)</sup>、小森ら<sup>8)</sup>の方法に変更を加え、以下に示す前処理方法、測定方法に従い分析し、絶対検量線法により定量した（図-1）。本調査では、ろ過試料の溶存態成分(D)に加え、懸濁態成分(S)についても測定した。

まず、メスシリンダーで量り取った試料 50-200 mL を吸引ポンプを用いてガラス繊維ろ紙(Whatman 社, GF/F 47 mm Ø, 粒子保持能 0.7 μm)で吸引ろ過した。以後、ろ液を溶存態試料、ろ紙上の残渣を懸濁態試料とし、それぞれ個別に前処理操作を行った。ろ過後のろ紙は、分析前処理直前まで-30℃にて凍結保存した。

#### 溶存態試料（ろ液）の前処理

ろ液は固相抽出に先立ち、1 mol/L 塩酸を用いて pH3.5~4.5 の間となるように pH 調整を行った。固相カートリッジには、Waters 社の Oasis HLB Plus 6 cc (充填量 200 mg) を使用し、Waters 社の加圧型固相抽出装置 Sep-Pak Concentrator を用いて固相抽出を行った。カートリッジは、メタノール 15 mL 及び、1 mol/L 塩酸を用いて pH4 に調整した MilliQ 水(以下 pH4 水)15 mL (各通液速度 1 mL/min) でコンディショニングした後、ろ液を 10 mL/min の速度で通水した。通水後、試料容器内壁を pH4 水で洗い(約 20 mL × 2 回、通水 10 mL/min)、次いで、pH4 水

## 8.2 下水道における生理活性物質の実態把握と制御に関する調査

### 検量線溶液の作製

医薬品 92 物質の混合標準物質溶液を基に、濃度範囲 0, 0.4, 0.8, 2.0, 4.0, 10, 20, 50, 100, 250  $\mu\text{g/L}$  となる検量線溶液を作製した。希釈は分析試料溶液に合わせて、同じアセトニトリル : 0.1% 硝酸 Milli-Q 水 = 7 : 93 溶液にて行った。0  $\mu\text{g/L}$  は希釈溶液そのものとした。

### 定量計算

絶対検量線法により定量した。横軸に標準物質の濃度、縦軸に標準物質の対象物質面積値をとり、検量線(直線近似式)を求めた。この検量線に試料中の対象物質面積値を代入して、バイアル中の試料濃度を算出した。これに最終液量、試料量を換算することによって実際の試料中濃度を求めた。検量線の濃度範囲は試料ピーク面積値の大きさに合わせて適宜設定した。その際、検量線濃度段階が 5 点以上となるように選択した。

### 検出下限値、定量下限値

検量線に用いる濃度段階のうち、最低濃度の混合標準物質溶液を 5 回連続で LC/MS/MS に導入して装置の検出下限値を算出した。試験方法は、面積値の標準偏差を算出し、それぞれバイアル中の濃度に換算後、最終液量及び試料量から環境試料中濃度として表した。その 3 倍値を検出下限値、10 倍値を定量下限値とした。

## 3 . 活性汚泥処理プロセスにおける医薬品の挙動把握

### 3 . 1 活性汚泥処理実験プラントの概要

活性汚泥法実験装置(図-2)は、有効水深 2m、最初沈殿池容量 4.4m<sup>3</sup>、反応槽容量 10m<sup>3</sup>(2m<sup>3</sup> × 5 槽)、最終沈殿池容量 4.0m<sup>3</sup>、HRT = 12 時間、ASRT = 約 9 日、返送比 = 0.6 に設定し実下水を流入水として運転した。本条件で数ヶ月運転した後、医薬品挙動調査試料の採取を行った。試料採取は平成 21 年 1 月 8 日と 13 日の 2 回スポット採取により行った。採取試料は、図-2 に示す流入水、初沈流出水、好気槽(第 1 槽)、終沈流出水、生汚泥、返送汚泥の 6 試料である。

10 mL を 1 mL/min の速度で通水してカートリッジの洗浄を行った。カートリッジは、10 mL の注射筒で加圧しておおまかな脱水を行った後、遠心分離機で遠心(3000 rpm, 5 min)し、次いで窒素吹き付け装置で窒素気流下(室温, 90 min)において乾燥した。カートリッジからの対象物質の溶出には、エキストラクションマニホールド(Waters 社製)を用いた。カートリッジを設置後、メタノール 6 mL をホールピペットで加え、自然滴下にて溶出した。溶出液は 10 mL のねじ蓋付きガラス管にて受けた。

### 懸濁態試料(ろ紙上残渣)の前処理

-30 °C で凍結保存したろ紙をアルミホイルごと 900 mL 容ガラス製凍結乾燥瓶に入れ、凍結乾燥機で乾燥した。ろ紙を 100 mL 容ビーカーに入れ、メタノール 15 mL を加えて、超音波抽出装置(周波数 28 kHz)により超音波抽出を行った(15 分間)。抽出液は別の 100 mL のビーカーに移し、同様に後 2 回超音波抽出を行い、その抽出液も同じビーカーに集めた。抽出液のろ過はステンレスフィルターホルダー(Millipore 社製)にセットしたガラス繊維ろ紙(Whatman 社, GF/F 25 mm  $\phi$ , 粒子保持能 0.7  $\mu\text{m}$ )にて行った。フィルターホルダーの上には 20 mL 容注射筒を溶液リザーバーとして取り付けた。ろ過に先立ち、ホルダー及びろ紙を十分量のメタノールで洗浄した。ろ過の操作方法は以下の通りとした。ろ紙抽出液をパストールピペットで 20 mL の注射筒にのせ、自然ろ過した。次いでメタノール 5 mL をのせ、ホルダー及びろ紙を洗浄した。ろ液は 100 mL のナス型フラスコで受けた。100 mL のナス型フラスコ内のろ液をロータリーエバポレータ(湯煎 34 °C)で濃縮乾固し、少量のメタノールでフラスコ内壁を洗いながら、洗液を 10 mL のねじ蓋付きガラス管に移し入れた。

### LC/MS/MS 測定用試料の調整

溶存態試料および懸濁態試料のメタノール溶液を窒素気流下(恒温槽温度; 37 °C)で濃縮乾固し、1 mL 容ホールピペットを用いてアセトニトリル : 0.1% 硝酸 Milli-Q 水 = 7 : 93 溶液 1 mL で定容した。溶液は超音波抽出装置(周波数 28 kHz, 1 min)にかけた後、遠心分離機(1000 rpm, 1 min)にかけ、上澄み液を LC/MS/MS の測定用試料とした。試料は LC/MS/MS 測定直前まで 4 °C で保管した。

### LC/MS/MS による測定方法

LC/MS/MS 分析で用いたカラム等の分析条件を表-1、溶離液の条件を表-2 に示した。

8.2 下水道における生理活性物質の実態把握と制御に関する調査

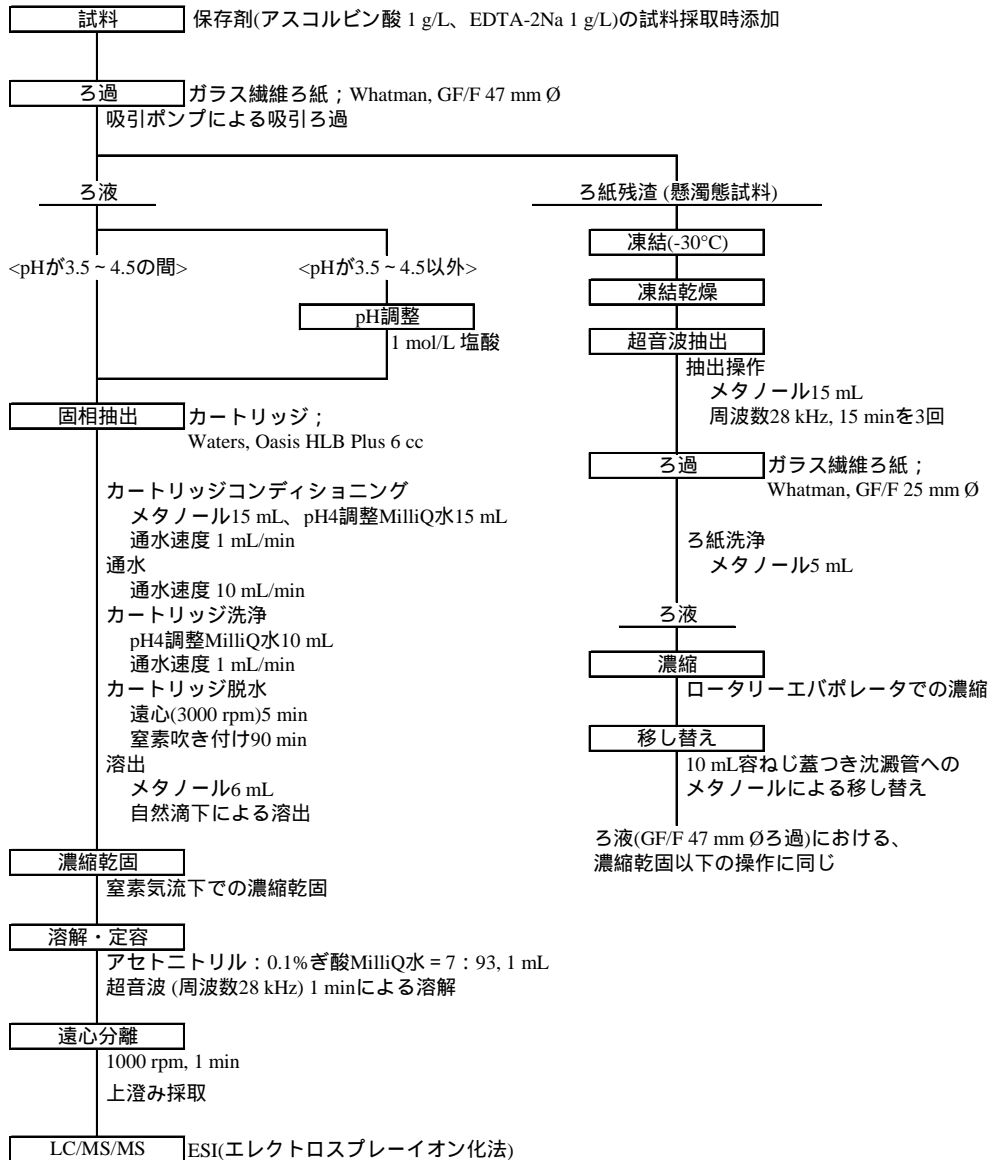


図-1 医薬品（92 物質）の分析フロー（溶存態成分・懸濁態成分）

表-1 LC/MS/MS 測定における分析条件

機器名	液体クロマトグラフ- トリプル四重極型質量分析装置(LC/MS/MS) (Agilent 1100Series - Applied Biosystems API4000 LC/MS/MS system)
カラム	Positiveモード Waters, Atlantis T3 C <sub>18</sub> ; 粒子径3 μm, 内径2.1 × 長さ100 mm (ガードカラムは長さ10 mm ) Negativeモード Thermo Fisher Scientific, Hypersil Gold C <sub>18</sub> ; 粒子径3 μm, 内径2.1 × 長さ100 mm (ガードカラムは長さ10 mm )
カラムオープン温度	40.00 ± 1.00
試料注入量	5 μL
試料注入方式	オートサンプラー (試料槽温度:5 ) オートサンプラー (試料槽温度:5 )
イオン化方法	ESI(エレクトロスプレーイオン化法)
検出器モード	MRM (Multiple Reaction Monitoring)モード
データ解析ソフト	Applied Biosystems, Analyst 1.4.2 Build 1236

表-2 LC/MS/MS 測定における溶離液の条件

LC操作条件 (Positiveモード)				LC操作条件 (Negativeモード)			
時間(min)	流速 (μL/min)	A (%)	B (%)	時間(min)	流速 (μL/min)	A (%)	B (%)
0.0	200	96	4	0.0	200	93	7
1.0	200	75	25	1.5	200	65	35
8.0	200	65	35	6.0	200	45	55
12.0	200	5	95	8.0	200	5	95
23.0	200	5	95	18.0	200	5	95
23.1	200	96	4	18.1	200	93	7
30.0	200	96	4	26.0	200	93	7

溶離液A: 0.1% 酢酸 MilliQ水  
溶離液B: 0.1% 酢酸 アセトニトリル

溶離液A: 1 m mol/L 酢酸アンモニウム MilliQ水  
溶離液B: アセトニトリル

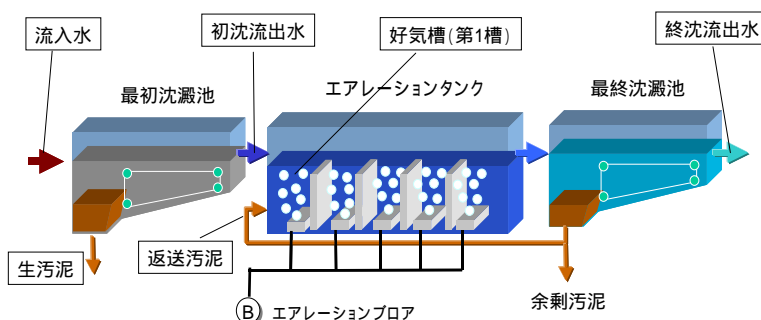


図-2 活性汚泥処理実験プラントの概要及び試料採取場所

### 3.2 調査結果と考察

#### (1) 活性汚泥処理実験プラントの運転管理状況

医薬品分析試料採取前約 1 ヶ月から試料採取時期（平成 20 年 12 月 3 日～平成 21 年 1 月 28 日）までの実験プラントの運転管理状況（水質）を表-3 に示した。

好気槽（第 3 槽）の MLSS は 2,530mg/L であり一般的な標準活性汚泥法の MLSS 濃度（1,500～2,000mg/L）に比べ少し高めであった。BOD-SS 負荷は 0.06～0.15（平均 0.09）kgBOD/kgSS・day となり一般的な標準活性汚泥法での数値に比べ低い設定となっていた。終沈流出水の BOD は 4.4mg/L、SS は 8.4mg/L でそれぞれ除去率は 96%（BOD）、88%（SS）であり処理は良好であった。

表-3 実験プラントの運転管理状況

	流入水	初沈流出水	終沈流出水	好気槽（第3槽）
水温 (°C)	15.3-19.0 (17.0)	7.3-20.1 (14.9)	9.0-16.5 (13.0)	9.5-18.6 (14.0)
pH (-)	7.1-7.4	6.8-7.4	6.4-7.0	6.6-7.2
BOD (mg/L)	77-190 (115)	71-163 (110)	1.1-18 (4.4)	-
SS (mg/L)	37-167 (72)	19-54 (34)	1.3-26 (8.4)	-
MLSS (mg/L)	-	-	-	2,090-2,900 (2,530)
MLDO (mg/L)	-	-	-	0.5-2.2 (1.1)
SVI (mL/g)	-	-	-	207-397 (309)

#### (2) 採取試料の水質(一般項目)

平成 21 年 1 月 8 日、13 日に採取した試料の水質分析（一般項目）結果を表-4 に示した。採取試料の水質は表-3 に示す実験プラントの水質とほぼ同じ値を示しており、安定した運転の中で試料採取が行われたことが確認できた。

表-4 採取試料の水質（一般項目）

	流入水	初沈流出水	好気槽	終沈流出水	生汚泥	返送汚泥
BOD (mg/L)	1/8	168	110	-	2.9	-
	1/13	118	84	-	1.3	-
SS (mg/L)	1/8	201	98	-	1.2	-
	1/13	177	97	-	0.8	-
CODMn (mg/L)	1/8	73	69	-	5.9	-
	1/13	90	67	-	6.1	-
DOC (mg/L)	1/8	57	57	-	12	-
	1/13	42	42	-	6.5	-
MLSS (mg/L)	1/8	-	-	2,760	-	30,700
	1/13	-	-	2,890	-	44,500
MLVSS (mg/L)	1/8	-	-	2,670	-	28,000
	1/13	-	-	2,760	-	39,900

## 8.2 下水道における生理活性物質の実態把握と制御に関する調査

### (3) 医薬品分析結果

医薬品測定結果を表-5、図-3、-4 に示した。検出下限値未満は N.D. とし、検出下限値以上で定量下限値未満の値は参考値として( )内にその数値を示した。溶存態試料は 1L 当たりの存在量を ng/L の濃度で表し、懸濁態試料についても 1L の試料中に存在する浮遊物質(ろ過残渣)に含まれる医薬品存在量を測定しており ng/L で表した。

調査対象医薬品 92 物質中いずれかの試料から 88 物質が検出された。流入水の溶存態試料(D)からは 92 物質中 61 物質(1月8日)、59 物質(1月13日)が検出された。強心剤の caffeine が 22,100ng/L、21,500ng/L と 88 物質中最も高濃度で検出された。次に解熱鎮痛消炎剤の acetaminophen が 12,300ng/L、11,700ng/L で検出された。また、最も低濃度で検出された物質は不整脈用剤の propranolol でありその検出値は 1.4ng/L、1.9ng/L であり、流入水には多くの医薬品が数 ng/L ~ 数十 $\mu$ g/L の濃度で存在していることが確認された。

懸濁態試料(S)からは、21 物質(1月8日)、24 物質(1月13日)が検出された。溶存態試料と同じく強心剤の caffeine が懸濁態試料中最も高濃度(116ng/L、80.9ng/L)で検出された。最も低濃度で検出された物質は、抗コクシジウム剤の diclazuril、抗ヒスタミン剤の promethazine であり、それぞれ 1.8ng/L であった。処理が進むに従い初沈流出水からは溶存態試料で 62 物質、61 物質、好気槽(第1槽)からは 64 物質、58 物質、終沈流出水からは 66 物質、64 物質が検出され、懸濁態試料からは初沈流出水から 17 物質、18 物質、好気槽(第1槽)から 44 物質、38 物質、終沈流出水から 13 物質、12 物質が検出された。

流入水の溶存態試料から検出された 61 物質、59 物質のうち 22 物質、19 物質は 70%以上の除去率で生物処理により除去されていた。平成 19 年度同様、acetaminophen、caffeine、ibuprofen 等は 90%以上の高い除去率であった。また、acetazolamide、diclofenac sodium、clarithromycin、crotamiton は除去率が 50%以下と低く、carbamazepine、ethenzamide、metoprolol は計算上除去率がマイナスとなった。除去率がマイナスとなった物質については、流入水では試料からの抽出に影響(妨害)を及ぼす夾雑物質が多く含まれている可能性があることから抽出効率(回収率)が低くなり定量値が低めになったことが原因と考えられる。また、流入水では抱合体の形態のものが下水処理を受け脱抱合したことにより、流入水中の濃度より処理水中の濃度が高くなった可能性も否定出来ない。

汚泥試料では生活污水の溶存態試料(D)から 58 物質、57 物質が検出され、懸濁態試料(S)からは 73 物質、75 物質

が検出された。流入水から高濃度で検出された caffeine は生活污水の溶存態試料から 1,480ng/L、991ng/L、懸濁態試料から 6,630ng/L、6,850ng/L で検出された。流入水の SS 濃度、生活污水の MLSS 濃度から固形物 1mg 当たりの caffeine 濃度は流入水では 0.58ng/mg、0.40ng/mg、生活污水では 0.21ng/mg、0.15ng/mg であり生活污水への濃縮は見られなかった。流入水及び生活污水の懸濁態試料から検出された医薬品 21 物質、24 物質について生活污水への濃縮についてみたところ、消化性潰瘍用剤の sulpiride は 1月8日の試料で 4.9 倍、1月13日の試料で 12 倍に濃縮されている結果となった。他の医薬品については、1月8日の試料で気管支拡張剤の theophylline が 1.3 倍、1月13日の試料で解熱鎮痛消炎剤の acetaminophen が 2.7 倍となった他は 1 以下の数値であり、多くの医薬品は生活污水への濃縮はみられなかった。生活污水への濃縮同様、返送汚泥への医薬品の濃縮倍率を算出したところ、1月8日の試料で解熱鎮痛消炎剤の phenacetin が 1.1 倍、高脂血症用剤の bezafibrate が 0.8 倍、1月13日の試料で消化性潰瘍用剤の sulpiride が 0.9 倍を示した他は 0.5 倍以下の値であり多くの医薬品は活性汚泥への濃縮は見られなかった。以上の結果から流入水の SS 及び生活污水、返送汚泥から検出された医薬品(21 物質、24 物質)のうち、汚泥への濃縮が見られた医薬品は限られており多くの医薬品は汚泥に蓄積することはなかった。

図-3、図-4 に示すとおり流入水中に存在する医薬品の溶存態/懸濁態比率を医薬品総量でおおまかに比べると、その殆どが溶存態試料(D)に含まれていることがわかる。1月8日の試料は 99.2%、13日の試料は 99.3%溶存態が占めていた。初沈流出水では 99.6%、99.4%、終沈流出水では 99.3%、99.2%であり流入水と同じく、殆どが溶存態で占めていた。好気槽(第1槽)の活性汚泥にあっても溶存態が占める割合は 92.8%、94.2%であり多くは溶存態が占めている。汚泥試料にあっては生活污水では 12.7%、11.0%と流入水等と異なり懸濁態が多くを占めている。しかしながら、返送汚泥として好気槽に戻される活性汚泥では 84.7%、87.0%であった。

活性汚泥処理における医薬品の除去率を医薬品総量でおおまかに求めると、最初沈殿池ではほとんど除去されないことが分かった。好気槽(第1槽)では 34.5%、47.2%であり、生物処理後の終沈流出水では 77.0%、77.3%の除去率となった。下水中の医薬品は、個々にみると活性汚泥処理により除去され易い物質、除去され難い物質があるが、微量に含まれる医薬品を総量としてみた場合、約 80%が活性汚泥処理により除去されていることが分かった。

8.2 下水道における生理活性物質の実態把握と制御に関する調査

表-5 医薬品測定結果 (ng/L)

医薬品	流入水				初沈流出水				好気槽 (第1槽)				終沈流出水				生汚泥				返送汚泥			
	2009/1/8		2009/1/13		2009/1/8		2009/1/13		2009/1/8		2009/1/13		2009/1/8		2009/1/13		2009/1/8		2009/1/13		2009/1/8		2009/1/13	
	D	S	D	S	D	S	D	S	D	S	D	S	D	S	D	S	D	S	D	S	D	S	D	S
acetaminophen	12,300	53	11,700	(2.6)	14,600	(4.7)	15,700	8.4	5,940	298	3,530	(3.2)	(1.0)	(0.7)	(0.6)	2.3	519	1,580	1,030	1,780	19	6.6	13	6.7
antipyrine	(3.4)	N.D.	(4.8)	N.D.	N.D.	N.D.	(3.1)	N.D.	6.0	N.D.	5.8	N.D.	5.2	N.D.	5.3	N.D.	N.D.	(4.6)	N.D.	(2.4)	(2.4)	(4.9)	5.9	N.D.
atenolol	220	N.D.	228	N.D.	238	N.D.	241	N.D.	65	22	90	(13)	42	N.D.	61	N.D.	N.D.	573	(11)	478	27	20	40	(15)
carbamazepine	11	N.D.	12	N.D.	13	N.D.	11	N.D.	15	3.2	12	(2.7)	15	N.D.	13	N.D.	12	10	7.9	11	20	3.9	19	3.5
clarithromycin	536	70	682	62	540	69	574	80	558	188	502	331	282	52	395	70	1,110	817	1,050	576	760	395	587	285
clenbuterol	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(7.8)	(10)	N.D.	(12)	N.D.	(12)	N.D.	(9.0)	
clofibric acid	(2.1)	N.D.	(2.1)	N.D.	11	N.D.	10	N.D.	11	(1.9)	10	(1.2)	15	N.D.	15	N.D.	(1.6)	10	(1.5)	12	11	N.D.	11	(1.7)
crofamidon	1,320	N.D.	900	N.D.	1,220	N.D.	1,140	N.D.	813	70	882	50	731	(1.7)	822	(1.5)	385	78	266	81	659	54	722	50
cyclophosphamide	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(2.4)	(3.1)	N.D.	N.D.	2.6	N.D.	(0.7)	N.D.	N.D.	(7.8)	N.D.	9.2	N.D.	(4.7)	N.D.	N.D.	N.D.
diclofenac sodium	244	(3.1)	277	(4.7)	226	(2.8)	212	N.D.	61	14	87	(7.4)	124	N.D.	139	N.D.	27	76	28	56	45	22	77	7.8
N,N-diethyl-m-toluamide	45	N.D.	30	N.D.	43	N.D.	34	N.D.	38	31	36	(1.8)	19	10	19	N.D.	54	12	31	15	25	24	23	(1.7)
disopyramide	253	N.D.	310	N.D.	365	N.D.	399	N.D.	300	(43)	326	(42)	471	N.D.	457	N.D.	267	1,260	198	1,790	281	66	244	(47)
ethenzamide	7.5	N.D.	38	N.D.	12	N.D.	18	N.D.	9.1	N.D.	14	N.D.	8.5	N.D.	19	N.D.	(3.8)	N.D.	(4.9)	N.D.	7.9	N.D.	14	N.D.
fenopropfen	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	7.6	(2.5)	N.D.	N.D.	7.6	N.D.	N.D.	N.D.	2.6	N.D.	(0.9)	N.D.	N.D.	38	N.D.	8.5	N.D.	(1.6)	N.D.	N.D.
ibuprofen	778	N.D.	817	N.D.	1,160	N.D.	1,060	N.D.	280	26	255	(1.3)	88	N.D.	43	N.D.	180	154	216	136	37	5.2	25	N.D.
ifenprodil tartrate	(3.7)	N.D.	(5.1)	N.D.	(4.8)	N.D.	(3.8)	N.D.	(10)	N.D.	(11)	N.D.	5.8	N.D.	5.6	N.D.	(8.7)	N.D.	(5.9)	N.D.	15	(3.9)	15	N.D.
indomethacin	113	(2.8)	140	(5.7)	140	(6.0)	125	N.D.	46	12	65	(8.2)	105	N.D.	113	N.D.	10	55	16	47	28	12	47	(7.3)
isopropylantipyrine	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(0.5)	N.D.	(0.8)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
ketoprofen	217	N.D.	213	N.D.	251	N.D.	257	N.D.	386	54	426	41	334	N.D.	350	N.D.	141	104	107	132	319	61	353	44
mefenamic acid	177	18	126	(15)	243	(16)	134	(10)	36	18	45	(7.7)	70	N.D.	71	N.D.	(16)	75	(13)	32	32	36	46	(9.3)
metoprolol	(7.7)	N.D.	(6.0)	N.D.	(8.6)	N.D.	(9.2)	N.D.	10	N.D.	(8.5)	N.D.	13	N.D.	14	N.D.	14	(4.1)	(8.6)	(7.5)	13	N.D.	14	N.D.
naproxen	100	N.D.	82	N.D.	95	N.D.	78	N.D.	36	5.4	57	N.D.	26	N.D.	35	N.D.	N.D.	49	N.D.	16	15	N.D.	18	N.D.
p-phenylphenol	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(7.6)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
pindolol	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(2.2)	N.D.	(1.7)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.7)
propranolol hydrochloride	(1.4)	N.D.	(1.9)	N.D.	(2.1)	N.D.	(2.4)	N.D.	3.8	N.D.	3.8	N.D.	2.7	N.D.	2.3	N.D.	(2.1)	N.D.	(1.6)	4.4	5.7	N.D.	5.6	N.D.
salbutamol	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
sotalol	7.6	N.D.	11	N.D.	N.D.	N.D.	7.4	N.D.	N.D.	16	(3.9)	26	N.D.	N.D.	4.0	N.D.	N.D.	7,260	N.D.	7,850	N.D.	29	(6.4)	160
theophylline	1,860	7.8	1,770	N.D.	2,140	N.D.	2,300	N.D.	1,520	106	1,320	62	573	N.D.	368	N.D.	287	1,590	360	1,680	594	78	405	20
terbutaline	N.D.	(3.1)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(3.2)	N.D.	(4.5)	N.D.	(3.9)
benzylpenicillin	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(2.5)	N.D.	(2.5)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	10	N.D.	10	N.D.	(2.5)	N.D.	(2.7)
chlortetracyclin	N.D.	N.D.	N.D.	(13)	N.D.	N.D.	N.D.	(16)	(12)	(13)	N.D.	N.D.	N.D.	12	N.D.	N.D.	155	161	192	26	(18)	105	39	
danofoxacin	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(14)	41	N.D.	(16)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
diclazuril	N.D.	(1.8)	N.D.	(1.8)	N.D.	N.D.	N.D.	(1.8)	N.D.	(1.8)	N.D.	(1.8)	N.D.	(0.4)	N.D.	(0.4)	N.D.	7.2	N.D.	7.2	N.D.	(1.8)	N.D.	(1.8)
nicarbazin	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
oxytetracycline	58	(11)	55	21	23	N.D.	54	(11)	202	30	200	25	10	(2.8)	(1.6)	N.D.	276	420	30	383	369	20	548	33
2-quinoxaline carboxylic acid	31	N.D.	24	N.D.	36	N.D.	37	N.D.	36	(7.7)	13	N.D.	4.7	N.D.	10	N.D.	43	104	17	20	(6.1)	N.D.	(8.1)	16
sarafloxacin	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	24	N.D.	(15)	N.D.	N.D.
sulfadimidine	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(10)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
sulfadimethoxine	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(2.8)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
sulfamethoxazole	45	N.D.	67	N.D.	71	N.D.	72	N.D.	74	N.D.	59	N.D.	21	N.D.	20	N.D.	(8.5)	(16)	(7.9)	(12)	36	(7.4)	30	(7.8)
sulfanonomethoxine	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(22)	N.D.	28	N.D.	(7.5)	N.D.	N.D.	N.D.
tetracyclin	52	(13)	129	(13)	55	N.D.	133	(19)	1,780	94	1,480	39	57	N.D.	45	(4.6)	254	188	157	297	2,690	133	2,040	84
oleandomycin	(2.2)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(2.1)	(2.8)	(2.2)	(2.9)	(2.3)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
kitasamycin	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(6.4)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(5.8)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(7.3)	21	(8.2)	(5.8)	(6.4)	N.D.	N.D.
josamycin	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(8.8)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(3.7)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(24)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
novobiocin	(5.4)	(9.0)	(4.7)	(9.4)	(5.1)	(9.0)	(5.3)	(9.1)	(4.8)	(13)	(4.6)	17	(1.3)	(2.2)	(1.2)	N.D.	(5.2)	36	(5.0)	40	(4.6)	16	(5.1)	17

8.2 下水道における生理活性物質の実態把握と制御に関する調査

表-5 医薬品測定結果 (ng/L) つづき

医薬品	流入水				初沈流出水				好気槽 (第1槽)				終沈流出水				生汚泥				返送汚泥				
	2009/1/8		2009/1/13		2009/1/8		2009/1/13		2009/1/8		2009/1/13		2009/1/8		2009/1/13		2009/1/8		2009/1/13		2009/1/8		2009/1/13		
	D	S	D	S	D	S	D	S	D	S	D	S	D	S	D	S	D	S	D	S	D	S	D	S	
sulpiride	9,090	49	8,797	(15)	7,230	(12)	3,570	(10)	2,840	267	3,120	227	4,360	12	4,880	9.1	1,470	36,500	2,410	45,500	2,990	665	3,230	472	
flvoxate	N.D.	N.D.	N.D.	(2.3)	N.D.	(2.1)	N.D.	(2.4)	N.D.	(2.6)	N.D.	(2.5)	N.D.	(0.6)	N.D.	(0.6)	N.D.	11	N.D.	11	N.D.	(3.4)	N.D.	(2.1)	
amoxicillin	890	N.D.	871	(8.9)	797	(8.9)	883	(8.9)	418	26	416	15	215	N.D.	170	N.D.	215	164	217	204	185	38	195	20	
diglydamole	432	34	476	52	398	28	323	56	146	110	128	121	5.4	N.D.	5.2	N.D.	377	2,070	362	1,760	54	92	51	83	
furosemide	351	N.D.	348	(4.9)	336	N.D.	325	(3.0)	192	52	199	49	181	N.D.	179	N.D.	154	306	116	431	151	77	149	65	
verapamil	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.6)	N.D.	(1.6)	N.D.	N.D.	(4.5)	N.D.	N.D.	N.D.	(3.9)	N.D.	(2.8)	
diltiazem	18	N.D.	20	N.D.	23	N.D.	22	N.D.	25	(4.6)	27	(5.6)	19	N.D.	24	N.D.	26	33	24	29	33	(11)	31	(8.9)	
tolbutamide	(3.9)	N.D.	(3.4)	N.D.	(3.0)	N.D.	(2.7)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.3	N.D.	(0.5)	N.D.	N.D.	(4.2)	N.D.	(4.1)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
carbazochrome	N.D.	N.D.	8.6	N.D.	8.8	N.D.	9.2	N.D.	9.3	10	10	13	2.4	N.D.	3.5	N.D.	8.8	82	10	103	11	51	12	27	
bromovalerylurea	10	N.D.	(6.8)	N.D.	14.7	N.D.	(6.9)	N.D.	12	N.D.	N.D.	N.D.	5.9	N.D.	3.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	11	(5)	(5)	N.D.	N.D.	
spironolactone	4.6	(0.9)	N.D.	6.4	(1.7)	N.D.	(1.6)	(1.6)	(2.3)	N.D.	5.4	(1.7)	2.4	N.D.	(0.7)	N.D.	6.9	8.3	(2.5)	11	6.8	4.2	5.8	N.D.	
griseofulvin	7.4	N.D.	(5.6)	18.7	(2.6)	N.D.	6.7	N.D.	9.0	(5.0)	(5.3)	(4.4)	5.2	N.D.	4.0	N.D.	7.9	15	11	8.0	(5.5)	(4.8)	10	(5.6)	
diphenidol	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(8.9)	N.D.	(10)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
chlorpromazine	(3.1)	(2.7)	(2.5)	(3.3)	(2.6)	(3.0)	N.D.	N.D.	(4.1)	N.D.	N.D.	N.D.	(0.7)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	19	N.D.	11	(5.0)	(3.2)	(4.1)	N.D.	
nalidixic acid	(7.9)	N.D.	N.D.	N.D.	(5.2)	N.D.	(8.6)	N.D.	26	N.D.	18	N.D.	2.8	N.D.	N.D.	N.D.	(11)	N.D.	(4.8)	N.D.	32	(3.6)	15	N.D.	
dextromethorphan	(4.4)	N.D.	(5.1)	N.D.	(3.3)	N.D.	(4.0)	N.D.	(6.9)	N.D.	(6.6)	N.D.	4.2	N.D.	3.2	N.D.	(4.8)	11	(3.8)	(10)	(8.6)	(3.5)	(8.3)	N.D.	
acetazolamide	38	N.D.	30	N.D.	34	N.D.	44	N.D.	34	N.D.	34	N.D.	16	N.D.	19	N.D.	(8.9)	21	(11)	(11)	26	N.D.	33	N.D.	
trimethoprim	(8.9)	N.D.	(17)	N.D.	(15)	N.D.	(19)	N.D.	25	N.D.	23	N.D.	15	N.D.	14	N.D.	(21)	(6.6)	(17)	(8)	37	N.D.	40	N.D.	
ampicillin	67	N.D.	68	N.D.	76	N.D.	76	N.D.	44	N.D.	37	N.D.	34	N.D.	34	N.D.	32	(11)	15	(12)	29	N.D.	25	N.D.	
prednisolone	(7.1)	N.D.	N.D.	N.D.	(5.1)	N.D.	(6.4)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.1)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	20	N.D.	34	N.D.	(10)	N.D.	(6.5)	
tolperisone	(2.8)	N.D.	(2.8)	N.D.	(2.9)	N.D.	N.D.	N.D.	(3.4)	(2.3)	(2.8)	N.D.	(0.8)	N.D.	(0.7)	N.D.	(3.4)	27	(3.0)	35	(2.9)	(4.2)	(2.9)	(3.2)	
amitriptyline	(5.3)	N.D.	(3.0)	N.D.	(5.3)	N.D.	(2.5)	N.D.	11	N.D.	10	N.D.	3.1	N.D.	2.7	N.D.	N.D.	(2.2)	N.D.	N.D.	14	(4.7)	14	N.D.	
promethazine	4.6	(1.9)	4.4	(1.8)	4.3	(1.9)	(3.7)	(2.0)	10	(2.9)	8.6	(2.6)	2.7	(0.4)	2.6	(0.4)	(3.0)	27	(3.3)	18	13	4.7	11	5.6	
iripramine	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(2.4)	N.D.	(2.0)	N.D.	(0.7)	N.D.	(0.8)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(2.9)	N.D.	(2.6)	N.D.	
metoclopramide	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(11)	N.D.	(8.5)	(4.6)	13	N.D.	12	N.D.	(7.3)	20	N.D.	19	19	(6.5)	18	(5.9)	
scopolamine	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	9.4	N.D.	(8.4)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
chlormazinone acetate	N.D.	N.D.	(2.1)	N.D.	(3.2)	N.D.	(2.8)	N.D.	N.D.	N.D.	(1.7)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(4.2)	15	(2.8)	(3.5)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
mepirizole	(3.3)	(2.8)	(3.2)	(2.8)	(3.2)	(2.8)	(3.5)	(2.7)	(3.3)	(2.7)	(3.2)	(2.8)	(0.8)	(0.6)	(0.7)	(0.6)	(3.2)	12	(3.2)	11	(3.5)	(3.0)	(3.2)	(2.9)	
prezepine	7.6	N.D.	(5.5)	N.D.	(5.0)	N.D.	(4.0)	N.D.	(2.9)	N.D.	N.D.	N.D.	2.0	N.D.	3.1	N.D.	7.3	13	10	13	N.D.	N.D.	(3.4)	N.D.	
fulfenamic acid	16	N.D.	(3.8)	N.D.	14	N.D.	(3.9)	N.D.	(4.6)	N.D.	N.D.	N.D.	3.0	N.D.	(2.2)	N.D.	(6.7)	(5.3)	N.D.	(6.6)	11	N.D.	(4)	N.D.	
neospiramycin	(25)	N.D.	(23)	N.D.	(22)	N.D.	(24)	N.D.	N.D.	(28)	(14)	(20)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	43	41	79	25	(24)	78	(33)	(30)	
thiamphenicol	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.7)	(1.7)	N.D.	N.D.	1.9	N.D.	2.0	N.D.	N.D.	42	(2.8)	57	N.D.	N.D.	(1.7)	(1.8)	
chloramphenicol	(9.3)	N.D.	(6.9)	N.D.	(10)	N.D.	23	N.D.	(4.9)	N.D.	15	N.D.	5.1	N.D.	6.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
primidone	19	N.D.	26	N.D.	42	N.D.	31	N.D.	35	(7.4)	39	N.D.	45	N.D.	46	N.D.	34	(8.8)	17	20	29	N.D.	31	N.D.	
phenytoin	17	N.D.	18	N.D.	16	N.D.	20	N.D.	17	N.D.	19	N.D.	24	N.D.	28	N.D.	15	12	(11)	13	19	(4.9)	23	(3.4)	
haloperidol	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3.7	N.D.	3.2	N.D.	1.3	N.D.	0.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	7.0	(1.4)	5.4	N.D.
pentoxifyline	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
caffeine	22,100	116	21,500	81	21,800	(30)	21,400	(69)	9,190	470	7,290	(73)	2,210	N.D.	1,260	N.D.	1,480	6,630	991	6,850	1,100	(70)	544	(54)	
bezafibrate	1,860	(8.0)	2,160	(7.5)	2,890	(6.2)	2,950	(7.4)	1,830	210	1,700	146	1,680	N.D.	1,710	N.D.	708	1,050	552	1,080	915	186	795	106	
levofloxacin	594	N.D.	840	N.D.	774	N.D.	881	N.D.	5,800	242	3,770	204	290	N.D.	302	N.D.	554	672	199	510	6,420	705	4,500	442	
azithromycin	51	11	60	11	55	11	63	11	72	16	64	19	25	3.9	32	5.2	78	62	77	56	59	22	69	17	
phenobarbital	236	N.D.	239	N.D.	209	N.D.	231	N.D.	222	N.D.	267	N.D.	288	N.D.	299	N.D.	175	91	105	116	237	(41)	253	(27)	
phenacetin	35	(4.3)	85	N.D.	26	N.D.	31	N.D.	(6.7)	63	(5.2)	46	N.D.	(1.0)	N.D.	(1.4)	45	92	(17)	84	N.D.	137	N.D.	55	
methoxsalen	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
dexamethasone	56	N.D.	62	(7.2)	51	N.D.	77	N.D.	(5.6)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(2.1)	(14)	54	18	58	(2.8)	28	N.D.	(12)	
dexamethasone acetate	(8.4)	N.D.	(7.7)	N.D.	(9.2)	N.D.	(8.4)	N.D.	(5.0)	N.D.	N.D.	N.D.	(1.3)	N.D.	(1.3)	N.D.	(4.3)	(5.1)	(6.1)	(14)	(6.4)	N.D.	(4.2)	N.D.	



## 8.2 下水道における生理活性物質の実態把握と制御に関する調査

最初沈殿池ではほとんど除去されないこと、また、生物処理により約80%が除去されることが分かった。

平成20年度は、活性汚泥処理プロセスにおける医薬品の挙動把握について溶存態・懸濁態別に測定し、その挙動実態を明らかにしたところであるが、流量データ等入手し各処理プロセスにおけるフラックスとして評価するなどより定量的な解析が必要である。

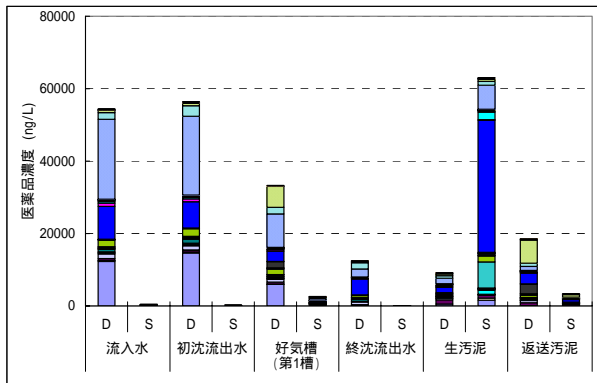


図-3 医薬品分析結果（平成21年1月8日採取試料）

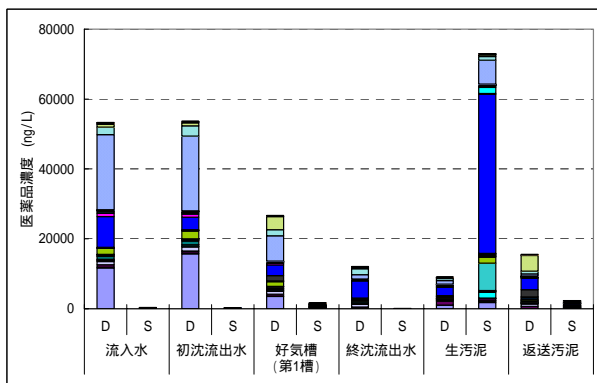


図-4 医薬品分析結果（平成21年1月13日採取試料）

### 3.3 まとめと課題

標準活性汚泥法に準じた運転を行っている活性汚泥処理実験プラントを用い汚泥処理プロセスにおける医薬品（92物質）の挙動把握調査を行い以下の結果を得た。調査対象医薬品92物質中いずれかの試料から88物質が検出された。流入水の溶存態試料から約60物質が検出され、懸濁態試料から約20物質が検出された。流入水の溶存態試料から検出された約60物質のうち1/3に当たる約20物質が70%以上の除去率で生物処理により除去されていた。汚泥試料では生汚泥の溶存態試料から約60物質、懸濁態試料から約70物質が検出された。流入水及び生汚泥の懸濁態試料から検出された医薬品約20物質の生汚泥への濃縮は、消化性潰瘍用剤のsulpiride、acetaminophen等一部の医薬品が数倍～約10倍濃縮されている結果となった他は濃縮倍率が1倍以下であり多くの医薬品は濃縮していないことがわかった。また、返送汚泥への濃縮もほとんど見られず多くの医薬品は活性汚泥に蓄積することはなかった。

調査試料の溶存態/懸濁態比率から流入水、初沈流出水、終沈流出水中に存在する医薬品はその殆どが溶存態試料に含まれていることがわかった。活性汚泥処理における医薬品の除去率は医薬品総量でおおまかに評価すると、

## 4. 標準活性汚泥法等における下水処理水中に残存する化学物質の除去率向上手法の検討

### 4.1 調査内容

標準活性汚泥法等における下水処理水中に残存する医薬品の除去率向上手法を検討するために、茨城県霞ヶ浦流域下水道湖北処理場内の実験施設室内に設置した擬似嫌気好気活性汚泥法実験プラント（有効水深2m、最初沈殿池容量0.5m<sup>3</sup>、反応槽容量2m<sup>3</sup>、最終沈殿池容量0.5m<sup>3</sup>、HRT=8時間、SRT=約10日、返送比=0.4）の下水処理水を、微生物保持担体が添加された反応槽（容量0.25m<sup>3</sup>、HRT=2時間、担体の嵩比率35%）に導入し、下部より曝気を行い、担体表面に自然発生的に付着した生物膜により高度処理を実施した。さらに、反応槽流出水は急速砂ろ過装置（ろ過速度=300m/日）を通過させ、余剰生物膜を分離し、ろ過水を得た。また比較対照として、下水処理水の一部を急速砂ろ過装置（ろ過速度=300m/日）によりろ過し、ろ過水を得た。本条件で数ヶ月運転した後、医薬品の除去向上手法検討調査試料の採取を行った。試料採取は、平成20年12月11日にスポット採取により行った。採取試料は図-5に示す下水処理水、ろ過水（下水処理水+急速砂ろ過水）およびろ過水（下水処理水+担体処理+急速砂ろ過水）の3試料である。

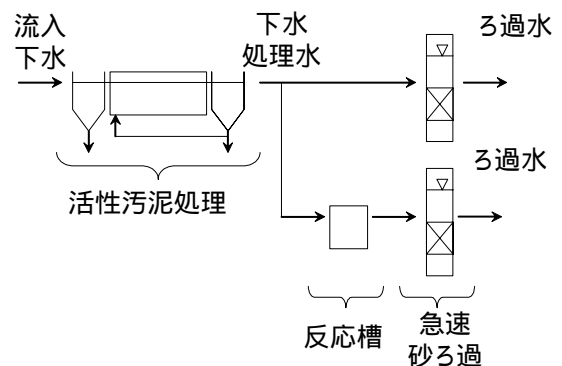


図-5 下水処理水中に残存する医薬品の除去率向上手法の検討用実験装置の概要



## 8.2 下水道における生理活性物質の実態把握と制御に関する調査

うち、28物質は50%以上の除去率でろ過水で除去されていた。図-6にろ過水に残存する濃度が大きい方から2位から10位までの9物質の分析結果を示す。なお、ここでは、最大濃度(4,072ng/L)が検出された sulpiride(No.47)は桁が異なるため除外した。9物質のうち、clarithromycin(No.5)、ketoprofen(No.19)、amoxicillin(No.49)、dipyridamole(No.50)、Furosemide(No.51)の、溶存態と懸濁態を合計した全量の除去率は、それぞれ63.6%、97.3%、85.5%、94.1%、86.4%と高かったが、crotamiton(No.8)とdisopyramide(No.12)、sulpiride(No.47)、levofloxacin(No.86)、phenobarbital(No.88)については、除去率がそれぞれ0.1%、10.2%、11.7%、38.1%、-3.9%と低かった。

## 4.2 調査結果

### (1) 採取試料の水質(一般項目)

平成20年12月11日に採取した試料の水質分析(一般項目)結果を表-6に示した。水質測定は、下水処理水、ろ過水、について、水温、pH、SS、DO、DOC、T-N、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、T-P、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>Pの項目を実施した。DOCは、下水処理水、ろ過水、ろ過水の順にわずかに低下していた。また、活性汚泥処理では完全に硝化は進行しておらず、下水処理水中に約10mg/LのNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Nが残留していたが、ろ過水においては、ほとんど残留しておらず、担体処理工程で硝化が進行していた。

表-6 採取試料の水質(一般項目)

項目	下水処理水	ろ過水	ろ過水
水温 [ ]	17.8	17.3	16.8
pH [ - ]	6.98	6.99	6.96
DO [mg/L]	0.8	1.85	3.1
SS [mg/L]	19.2	2.8	1.2
DOC [mg/L]	9.6	8.74	6.93
T-N [mg/L]	19.21	17.67	17.75
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N [mg/L]	10.08	8.51	0.51
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N [mg/L]	0.74	0.15	0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N [mg/L]	4.77	6.24	15.72
T-P [mg/L]	0.93	0.13	0.18
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> P [mg/L]	0.06	0.02	0.09

### (2) 医薬品分析結果

医薬品測定結果を表-7に示した。検出下限値はN.D.と表記し、検出下限値以上で定量下限値未満の値はtrと表記し、参考値として( )内にその数値を示した。溶存態試料は1L当たりの存在量をng/Lの濃度で表し、懸濁態試料についても1Lの試料中に存在する浮遊物質(ろ過残渣)に含まれる医薬品存在量を測定しておりng/Lで表した。

調査対象医薬品92物質中いずれの試料から74物質が検出された。下水処理水の溶存態試料(D)からは92物質中65物質が検出された。sulpiride(No.47)が4,072ng/Lと65物質中最も高濃度で検出された。次にclarithromycin(No.5)が612ng/Lで検出された。懸濁態試料(S)からは16物質が検出された。levofloxacin(No.86)が懸濁態試料中最も高濃度(16.2ng/L)で検出された。ろ過水、からは溶存態試料からは、65物質、64物質、懸濁態試料からは、13物質、13物質が検出された。

下水処理水の溶存態試料から検出された65物質の

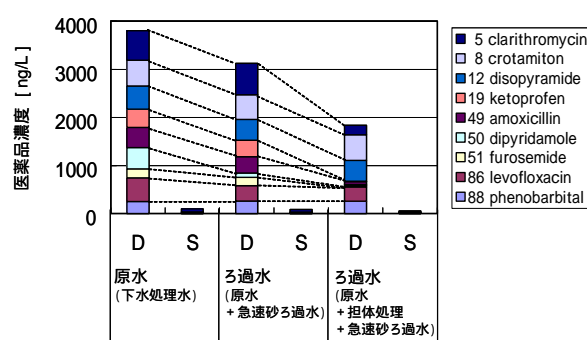


図-6 医薬品分析結果

## 4.3 まとめと課題

標準活性汚泥法等における下水処理水中に残存する医薬品の除去率向上手法を検討するために、下水処理水に、微生物保持担体を用いた好気性の生物膜法(担体処理)および急速砂ろ過法を適用し高度処理を行った。

調査対象医薬品92物質中いずれの試料から74物質が検出された。下水処理水の溶存態試料(D)からは92物質中65物質が検出され、懸濁態試料(S)からは16物質が検出された。下水処理水+急速砂ろ過水、下水処理水+担体処理+急速砂ろ過水からは、溶存態試料からは、65物質、64物質、懸濁態試料からは、13物質、13物質が検出された。

下水処理水の溶存態試料から検出された65物質のうち、28物質は50%以上の除去率で下水処理水+担体処理+急速砂ろ過水で除去されていた。

今後は、担体処理の水理的滞留時間が除去性能に及ぼす影響や、有機物酸化や硝化との共代謝の有無、さらには、化学的処理等についても検討を進める予定である。

8.2 下水道における生理活性物質の実態把握と制御に関する調査

表-7 医薬品測定結果 [ng/L]

No.	物質名	検出 下限値 ng/L	定量 下限値 ng/L	原水(下水処理水)		ろ過水 原水 + 急速砂ろ過水			ろ過水 原水 + 担体処理 + 急速砂ろ過水		
				溶存態 D ng/L	懸濁態 S ng/L	溶存態 D ng/L	懸濁態 S ng/L	除去率 %	溶存態 D ng/L	懸濁態 S ng/L	除去率 %
1	acetaminophen	0.4	1.4	31	tr(1.2)	22.2	tr(1.0)	28.0%	N.D.	tr(0.8)	96.2%
2	antipyrine	0.4	1.3	3.9	N.D.	4.1	N.D.	-4.7%	3.2	N.D.	16.4%
3	atenolol	1.3	4.2	16.8	N.D.	11.4	N.D.	29.9%	5.3	N.D.	63.6%
4	carbamazepine	0.2	0.7	8.9	N.D.	9.4	N.D.	-5.5%	14	N.D.	-56.0%
5	clarithromycin	1.7	5.6	612.4	59.3	648	52.1	-4.2%	192.7	21.8	68.1%
6	clenbuterol	1.3	4.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	-
7	clofibrac acid	0.2	0.7	14.8	N.D.	11.3	N.D.	23.3%	5.3	N.D.	63.3%
8	crotamiton	1.5	4.9	534.4	N.D.	510.1	N.D.	4.5%	533.6	N.D.	0.1%
9	cyclophosphamide	0.6	2.0	3.7	N.D.	2.5	N.D.	28.0%	3.3	N.D.	9.3%
10	diclofenac sodium	0.6	1.9	136.7	tr(1.1)	144.1	N.D.	-5.0%	100.1	N.D.	27.0%
11	N,N-diethyl-m-toluamide	0.2	0.6	32.6	1.9	34.7	N.D.	-1.1%	7.3	N.D.	78.3%
12	disopyramide	4.9	16.4	485.9	N.D.	437.3	N.D.	9.9%	435.6	N.D.	10.2%
13	ethenzamide	0.5	1.7	10.1	N.D.	12.9	N.D.	-26.4%	12.3	N.D.	-20.7%
14	fenopropfen	0.4	1.2	2.3	N.D.	2.6	N.D.	-11.2%	N.D.	N.D.	72.0%
15	ibuprofen	0.3	0.9	63.5	N.D.	78.2	N.D.	-23.0%	9.2	N.D.	85.1%
16	ifenprodil tartrate	0.8	2.6	4.8	N.D.	5.6	N.D.	-14.3%	3.3	N.D.	26.8%
17	indomethacin	0.7	2.2	108.9	N.D.	118.3	N.D.	-8.6%	45.6	N.D.	57.8%
18	isopropylantipyrine	0.3	1.1	4.4	N.D.	3.7	N.D.	14.8%	4.6	N.D.	-4.2%
19	ketoprofen	1.0	3.3	379.5	N.D.	338.6	N.D.	10.7%	9.1	N.D.	97.3%
20	mefenamic acid	1.3	4.5	54.2	tr(1.6)	67.3	N.D.	-23.0%	46.6	N.D.	14.1%
21	metoprolol	0.7	2.3	10.4	N.D.	10.5	N.D.	-0.9%	10.3	N.D.	0.9%
22	naproxen	0.2	0.7	44.1	N.D.	47.6	N.D.	-7.9%	10.3	N.D.	76.3%
23	p-phenylphenol	1.6	5.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	-
24	pindolol	0.4	1.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	-
25	propranolol hydrochloride	0.2	0.8	2.4	N.D.	2.6	N.D.	-7.6%	2.8	N.D.	-15.1%
26	salbutamol	0.3	1.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	-
27	sotalol	0.5	1.7	2.9	N.D.	2.9	N.D.	0.0%	2.5	N.D.	11.8%
28	theophylline	0.5	1.5	45.4	N.D.	44.9	N.D.	1.1%	18.4	N.D.	58.9%
29	terbutalline	0.6	2.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	-
30	benzylpenicillin	0.6	2.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	-
31	chlortetracyclin	1.9	6.4	16.3	N.D.	tr(3.4)	N.D.	70.8%	11.5	N.D.	26.3%
32	danofloxacin	1.7	5.8	tr(1.8)	N.D.	N.D.	N.D.	2.1%	N.D.	N.D.	2.1%
33	diclazuril	0.3	0.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	-
34	nicarbazin	0.1	0.4	0.5	N.D.	0.8	N.D.	-47.7%	0.6	N.D.	-15.9%
35	oxytetracycline	1.3	4.2	29	N.D.	8.9	N.D.	66.4%	7.2	N.D.	72.0%
36	2-quinoxaline carboxylic acid	0.9	2.9	14	N.D.	6.2	N.D.	52.5%	3.8	N.D.	68.6%
37	sarafloxacin	1.2	4.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	tr(3.1)	N.D.	-
38	sulfadimidine	0.9	2.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	-
39	sulfadimethoxine	0.7	2.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	-
40	sulfamethoxazole	1.5	5.1	41.8	N.D.	40.8	N.D.	2.3%	44.7	N.D.	-6.7%
41	sulfamonomethoxine	1.8	6.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	-
42	tetracyclin	1.4	4.8	105.5	N.D.	62.6	N.D.	40.1%	33.8	N.D.	67.1%
43	oleandomycin	0.3	1.1	N.D.	N.D.	N.D.	tr(0.5)	-	N.D.	N.D.	-
44	kitasamycin	1.3	4.2	N.D.	tr(1.6)	N.D.	N.D.	12.2%	N.D.	N.D.	12.2%
45	josamycin	1.9	6.2	tr(2.3)	N.D.	tr(2.3)	N.D.	0.0%	tr(2.6)	N.D.	-7.2%
46	novobiocin	1.0	3.5	N.D.	N.D.	N.D.	tr(1.1)	-	N.D.	N.D.	-
47	sulpiride	2.3	7.6	4072	11.5	3828	14.2	5.9%	3592.6	12.1	11.7%
48	flovoxate	0.5	1.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	-
49	amoxicillin	0.9	3.1	418	N.D.	339.4	N.D.	18.8%	59.1	tr(1.6)	85.5%
50	dipyridamole	1.5	4.9	440.8	5.3	92	tr(2.2)	78.9%	23.9	tr(2.4)	94.1%
51	furosemide	0.6	2.1	188.1	N.D.	173.2	N.D.	7.9%	25.1	N.D.	86.4%
52	verapamil	0.7	2.2	1.9	N.D.	3.1	N.D.	-46.8%	3	N.D.	-42.9%
53	diltiazem	0.8	2.7	23.9	N.D.	23.9	N.D.	0.0%	29.4	N.D.	-22.3%
54	tolbutamide	0.4	1.2	1.8	N.D.	1.9	N.D.	-4.6%	tr(0.6)	N.D.	55.6%
55	carbazochrome	0.6	1.9	11	2.1	2.5	2.1	64.9%	tr(1.1)	2.1	75.6%
56	bromovalerylurea	0.7	2.4	3.2	N.D.	3.5	N.D.	-7.7%	tr(1.7)	N.D.	38.4%
57	spironolactone	0.2	0.7	N.D.	0.6	1	N.D.	-48.9%	N.D.	0.9	-36.7%
58	griseofulvin	0.5	1.5	7.4	N.D.	5.9	N.D.	19.1%	tr(0.5)	tr(0.8)	83.5%
59	diphenidol	1.6	5.3	N.D.	N.D.	tr(2.2)	N.D.	-	tr(2.1)	N.D.	-
60	chlorpromazine	0.6	2.0	2.1	N.D.	12.7	N.D.	-390.8%	2.9	N.D.	-29.5%
61	nalidixic acid	0.8	2.8	6.6	N.D.	7.7	N.D.	-14.8%	11.9	N.D.	-71.3%
62	dextromethorphan	0.8	2.7	5.1	N.D.	6.8	N.D.	-28.8%	7.3	N.D.	-37.2%
63	acetazolamide	0.9	2.9	17.8	N.D.	17.1	N.D.	3.8%	6.9	N.D.	58.4%
64	trimethoprim	1.6	5.4	13.6	N.D.	13.2	N.D.	2.6%	N.D.	N.D.	78.6%
65	ampicillin	0.9	3.1	73.1	N.D.	68.2	N.D.	6.6%	25.5	N.D.	64.3%
66	prednisolone	1.0	3.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	-
67	tolperisone	0.6	1.9	N.D.	tr(0.7)	N.D.	tr(0.7)	0.0%	N.D.	tr(0.7)	0.0%
68	amitriptyline	0.5	1.6	3.7	N.D.	7.3	N.D.	-85.9%	4	N.D.	-7.2%
69	promethazine	0.3	1.0	3.6	tr(0.4)	7	tr(0.4)	-85.0%	1.3	tr(0.4)	57.5%
70	imipramine	0.4	1.2	tr(1.1)	N.D.	3.2	N.D.	-143.5%	1.6	N.D.	-34.2%

8.2 下水道における生理活性物質の実態把握と制御に関する調査

表-7 医薬品測定結果 [ng/L] (つづき)

No.	物質名	検出 下限値 ng/L	定量 下限値 ng/L	原水(下水処理水)		ろ過水 原水+急速砂ろ過水			ろ過水 原水+担体処理+急速砂ろ過水		
				溶存態 D ng/L	懸濁態 S ng/L	溶存態 D ng/L	懸濁態 S ng/L	除去率 %	溶存態 D ng/L	懸濁態 S ng/L	除去率 %
71	metoclopramide	1.0	3.4	16.2	N.D.	16.8	N.D.	-3.5%	17.2	N.D.	-5.8%
72	scoporamine	0.7	2.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	-
73	chlormazinone acetate	0.4	1.4	N.D.	N.D.	tr(0.9)	N.D.	-	tr(0.6)	N.D.	-
74	mepirizole	0.4	1.4	N.D.	tr(0.8)	N.D.	tr(0.7)	8.2%	N.D.	tr(0.7)	8.2%
75	pirenzepine	0.5	1.7	5.2	N.D.	4.8	N.D.	7.0%	4.7	N.D.	8.8%
76	fulfenamic acid	0.7	2.2	6.9	N.D.	16	N.D.	-120.2%	7.8	N.D.	-11.9%
77	neospiramycin	2.8	9.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	-
78	thiamphenicol	0.4	1.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	-
79	chloramphenicol	1.1	3.8	10.9	N.D.	tr(2.3)	N.D.	71.4%	tr(1.7)	N.D.	76.4%
80	primidone	1.3	4.2	32.9	N.D.	30.2	N.D.	7.9%	31	N.D.	5.6%
81	phenytoin	0.8	2.7	30.6	N.D.	33.4	N.D.	-8.9%	34.8	N.D.	-13.4%
82	haloperidol	0.1	0.4	1.6	N.D.	7.1	N.D.	-319.1%	3.6	N.D.	-116.0%
83	pentoxifylline	1.6	5.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	-
84	caffeine	5.7	18.9	tr(12.7)	N.D.	55.5	N.D.	-232.8%	tr(18.1)	N.D.	-29.4%
85	bezafibrate	1.2	4.1	38.9	N.D.	44	N.D.	-12.7%	6.9	N.D.	79.7%
86	levofloxacin	4.6	15.2	495.4	16.2	320.5	16.5	34.1%	298	18.7	38.1%
87	azithromycin	0.4	1.4	63.1	5.4	59.4	4.4	6.9%	21.5	1.9	65.8%
88	phenobarbital	4.8	15.9	247.6	N.D.	259.7	N.D.	-4.8%	257.4	N.D.	-3.9%
89	phenacetin	1.0	6.5	tr(3.2)	N.D.	N.D.	N.D.	53.4%	N.D.	N.D.	53.4%
90	methoxsalen	0.5	3.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	-
91	dexamethasone	0.7	4.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	-
92	dexamethasone acetate	1.0	6.4	tr(1.7)	tr(1.3)	N.D.	tr(1.0)	34.7%	N.D.	N.D.	36.0%
合計				9110.7	187.5	8191.5	175.6	10.0%	6113.2	144.3	32.7%

N.D. 検出下限値未満  
tr 検出下限値以上定量下限値未満

=参考文献=

1) 清野敦子, 古荘早苗, 益永茂樹 (2004) 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, 685-691 .

2) 桐賢太郎, 高田秀重, 田中宏明, 原田新, 中田典秀, 鈴木穰 (2006) 水環境における合成医薬品の動態, 第15 回環境化学討論会講演要旨集, 188-189 .

3) 村田綾子, 真名垣聡, 高田秀重, 村上和雄, 田中宏明, 原田新, 中田典秀, 鈴木穰 (2006) 日本の河川の抗生物質汚染の実態解明, 第15 回環境化学討論会講演要旨集, 190-191 .

4) 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 (2007) 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 .

5) 小森行也, 岡安祐司, 鈴木穰 (2007) 下水道未整備地域の小河川における医薬品の実態調査, 学会誌「EICA」, 12 (2/3), 37-44 .

6) Nakada, N., Komori, K., Suzuki, Y., Konishi, C., Houwa, I. and Tanaka, H. (2007) Occurrence of 70 pharmaceutical and personal care products in Tone River basin in Japan, Water Science & Technology, 56, 133-140 .

7) 小西千絵, 宝輪勲, 中田典秀, 小森行也, 鈴木穰, 田中宏明, (2006) 水環境中医薬品のLC-MS/MSによる一斉分析法の検討, 環境工学研究論文集, pp.73-82

8) 小森行也, 岡安祐司, 鈴木穰 (2007) 下水道未整備地域の小河川における医薬品の実態調査, 学会誌「EICA」, 第12 巻 2/3 号, pp.37-44

A STUDY ON OCCURRENCE AND CONTROL OF PHYSIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES IN  
SEWAGE SYSTEM

Abstract:

In recent years, physiological active substances (e.g., pharmaceuticals) resident in the water environment have become an emerging public concern. However, limited knowledge is available on the significance of their occurrence and fate in wastewater treatment plants. The objectives of this research were to determine the occurrence and fate of selected pharmaceuticals in wastewater treatment plants. In fiscal year 2008, field survey was conducted at a wastewater treatment plant for the purpose of determining the fate of physiological active substances (e.g., pharmaceuticals) in conventional activated sludge process.

Key words: analytical method, pharmaceuticals, wastewater,