

## 水環境中における未規制化学物質の挙動と生態影響の解明

研究予算：運営費交付金（一般勘定）

研究期間：平 23～平 27

担当チーム：水環境研究グループ（水質チーム）

研究担当者：岡本誠一郎、小森行也、北村友一、  
真野浩行

### 【要旨】

近年、医薬品などの生活に関連した未規制化学物質による水環境の微量汚染や、その生理活性に由来する水生生物への影響が懸念されており、新たな環境問題として注目されている。効果的なリスク削減対策を講じるためには、多様な化学物質について水環境中における挙動、生態系に与える影響などの解明を進めることが必要である。本研究課題では、環境リスクが比較的高いと考えられる未規制化学物質を対象として、河川流域における実態把握と環境中動態の解明を行うとともに、これらの物質が水生生態系に対して与える影響を評価することを目的とする。本年度では、多摩川を対象として医薬品類 10 物質の流下過程における流達性の調査を実施した。対象とした医薬品類のうち、アジスロマイシン、トリクロサン、ケトプロフェンは低い流達性を示した。また、化学物質排出移動量届出制度の第一種指定化学物質 5 物質について、対象河川における存在実態を調査し、生態リスク初期評価を試みたところ、2 物質について今後詳細な評価が必要と判定された。

キーワード：未規制化学物質、環境中動態、環境リスク評価、PPCPs、PRTR 制度

### 1. はじめに

化管法対象物質や医薬品類などの水質規制の対象となっていない化学物質（未規制物質）の中には、水溶性が高い物質や、下水道などを通じて処理場へ運ばれるものの処理しきれずに下水処理水を通して水環境中に排出される物質が含まれている。近年、水環境中に流出する未規制物質による水生生物への影響が懸念されており、水環境における未規制物質の効率的なリスク管理や削減対策が求められている<sup>1)</sup>。

リスク管理や低減対策を講じる上で、未規制化学物質の水環境中での存在実態の把握や挙動の解明を行うとともに、水生生物への影響の評価を行うことが必要とされる。本研究課題では、水質汚濁防止法などの規制対象外となっている化学物質、特に、生体の特定の生理的調節機能に対して作用する生理活性物質等について、水環境における環境リスクが懸念されるものを検討した上で、それらの物質を対象として水環境中での実態把握と挙動解明を行うとともに、これらの物質が水生生態系に対して与える影響を評価することを目的としている。平成 25 年度は、多摩川流域を対象として、医薬品類 10 物質の流下過程における流達性の調査を実施した。また、下水処理水の生態リスク初期評価の結果<sup>2)</sup>により生態リス

クが懸念された化学物質排出移動量届出制度（以下、PRTR 制度）の第一種指定化学物質 5 物質について、対象河川における存在実態を調査し、生態リスク初期評価を試みた。

### 2. 研究方法

#### 2. 1 対象化学物質の選定

本年度の調査では、過年度に引き続き、河川中において水生生物に対する生態リスクの懸念が指摘されている医薬品類 10 物質を調査対象とした（表-1）。

また、本年度の調査では、表-2 に示された PRTR

表-1 調査対象の医薬品類 10 物質

物質名	主な効用
アジスロマイシン	マクロライド系抗生物質
ベザフィブラート	高脂血症治療薬
無水カフェイン	中枢興奮・強心・利尿剤
クラリスロマイシン	マクロライド系抗生物質
クロタミトン	かゆみ止め軟膏
イブプロフェン	消炎・鎮痛・解熱剤
ケトプロフェン	消炎・鎮痛・解熱剤
レボフロキサシン	フルオロキノロン系合成菌剤
スルファメキサゾール	サルファ剤（感染症治療薬）
トリクロサン	殺菌剤

表-2 調査対象のPRTR制度第一種指定化学物質5物質

物質名	主な使用用途	PNEC (μg/L)
N, N-ジメチルドデシルアミン N-オキシド(DDNO)	家庭用洗剤、界面活性剤	0.04
ヒドラジン	ロケット燃料、プラスチック発泡剤製造用等	0.005
ヒドロキノン	写真の現像薬、染料や顔料の原料等	0.079
ピリジン	中間物、溶剤、医薬品等	0.1
ホルムアルデヒド	石炭酸系・尿素系・メラミン系合成樹脂原料等	<1

制度第一種指定化学物質5物質を対象とし、河川水中の存在実態を調査した。対象としたPRTR化学物質は、下水処理水の生態リスク初期評価により詳細な検討が必要と判断された物質である<sup>2)</sup>。環境省の化学物質の環境リスク初期評価によれば、N, N-ジメチルドデシルアミン N-オキシド (以下、DDNO) は環境中の存在実態について把握に努める必要がある物質とされている<sup>3)</sup>。化学物質の環境リスク初期評価<sup>3)</sup>または初期リスク評価書<sup>4)</sup>によれば、ヒドラジン、ヒドロキノン、ピリジン、ホルムアルデヒドは詳細なリスク評価が必要な候補とされている。

2.2 調査地点および調査時期

平成25年度は、多摩川流域で計11箇所の調査地点を設定し、河川水の採水、分析を行った。

多摩川は、山梨県、東京都、神奈川県を流れる多摩川水系の本川である(延長138km、流域面積:1240km<sup>2</sup>、流域人口:約380万人(H17年)<sup>5)</sup>)。代表的な都市河川であり、高度成長期の急激な流域の都市化の影響を受けて水質が悪化した。下水道整備や河川浄化施設の設置などに伴い改善が進み、近年では中流域(多摩川原橋)の水質は、BOD 2mg/L程度で推移している(2001年以降の環境基準はB類型、BOD 3mg/L)。一方で、人口増加および下水道普及率の上昇に伴い、中流域においては河川流量の5割以上を下水処理水が占めることもある。

調査地点の概要を図-1に示す。多摩川本川の調

査地点 St. T-1 から St. T-2 までの距離は約10kmである。調査回ごとに現地調査および採水を1回おこなった。スポット採水により河川水を採取した。平成25年度は、2013年9月10日と12月17日の2回調査を行った。

2.3 医薬品類の分析

アルミ箔で遮光したガラス瓶に満水状態で採水し、アスコルビン酸(酸化防止剤)とNa<sub>2</sub>EDTA(マトリックス元素のマスキング剤)をそれぞれ約1g/Lとなるように加え、冷蔵状態で試験室へ持ち帰った。試料中の溶存態成分について、Triclosanは、Nakada *et al.*<sup>6)</sup>の方法を参考に抽出、濃縮、アセチル化等の前処理を行った後、GC-MSを用いて測定した。その他の物質は小西ら<sup>7)</sup>の方法を参考に抽出、濃縮等の前処理を行った後、LC-MS/MSを用いて測定した。定量は、GC-MS法、LC-MS/MS法ともに、同位体希釈法により定量した。本研究では、濃度が検出下限値以上で定量下限値未満の値を示した場合は、その値を濃度として用いた。

2.4 流量の推計

医薬品類の負荷量および物質収支を検討するため、一部の河川の調査地点において、「河川砂防技術基準(案)<sup>8)</sup>」に準じて流量観測を行った。多摩川流域では、全ての地点で流量を観測した。また、東京都下水道局から下水処理場からの調査日の放流量データを入手した。得られた流量データから、調査地

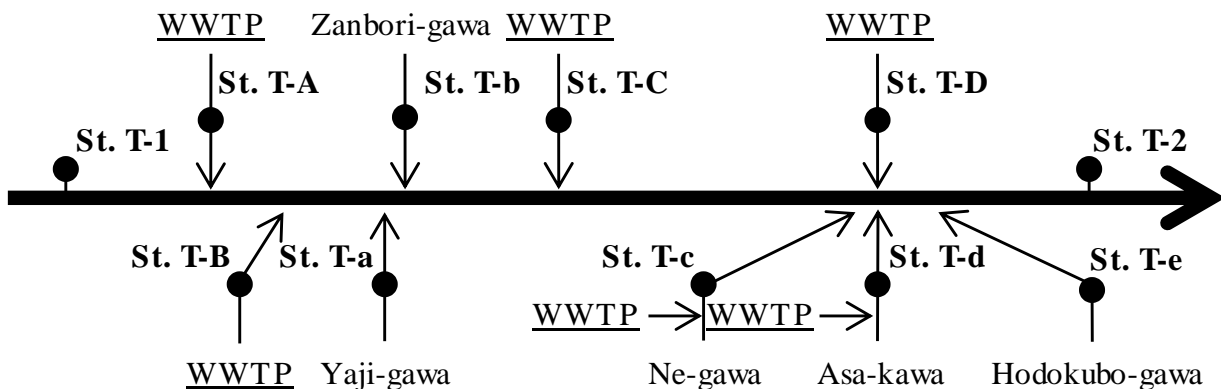


図-1 多摩川流域の調査地点

点ごとに一日当たりの流量を推計した。

調査対象とした多摩川流域での流量の収支を確認するため、St. T-2 上流地点での流量を積算し、St. T-2 での実測値と比較し、流量の収支を確認した。

## 2. 5 流達性の推計

調査対象とした河川のある一定の区間に着目し、その区間での対象化学物質の流達性を検討した。設定した区間に流入する負荷量に対する区間から流出する負荷量の割合を流達率と定義した。

流達率を推計するために、まず、調査地点ごとに医薬品類の濃度と流量の積から負荷量を推計した。多摩川流域の各地点について、調査回ごとに医薬品類の濃度と1日当たりの流量の積から1日当たりの負荷量を求めた。医薬品類濃度が検出下限値未満の場合には、検出下限値の1/2の値を用いた。

流達率を推計する際に、ある基準地点と、その上流側の一定範囲を対象区間として設定する必要がある。この対照区間に流入する負荷量を合計し、予測流入負荷量として設定し、この値で基準地点での負荷量を除した後に100をかけることで流達率を求めた。St. T-2を基準地点とし、上流地点 St. T-1 から St. T-2 の区間を対象区間とした。この区間での予測流入負荷量を区間に流入する調査地点の負荷量を合計して推計した。

## 2. 6 PRTR 制度第一種指定化学物質の分析

対象とする PRTR 制度第一種指定化学物質の分析するために、多摩川本川の河川水を2014年1月に St. T-2 で採取した。

調査対象物質の分析を行うために、環境省により公表されている、化管法対象物質に対応する水媒体中の化学物質分析方法一覧<sup>9)</sup>に掲載されている分析手法を参考にした。DDNO は固相抽出-LC/MS/MS<sup>10)</sup>、ヒドラジンは PFBA 誘導体化-GC/MS<sup>11)</sup>、ヒドロキノンは PFBC 誘導体化-GC/MS<sup>12)</sup>、ピリジンは固相抽出-GC/MS<sup>13)</sup>、ホルムアルデヒドは PFBOA 誘導体化-GC/MS<sup>14)</sup>により分析した。

## 2. 7 生態リスク初期評価

本研究で対象とした PRTR 制度第一種指定化学物質 5 物質について、「化学物質の環境リスク初期評価ガイドライン(平成23年度12月版)<sup>15)</sup>」を参考に、化学物質の環境リスク初期評価<sup>3)</sup>の予測無影響濃度 (Predicted No Effect Concentration: PNEC) を用いて、式1に従い、ハザード比を算出した。

$$\text{ハザード比} = \text{MEC} / \text{PNEC} \quad (\text{式 1})$$

ここで、ハザード比は PNEC に対する採取試料中の医薬品類濃度の実測値 (Measured Environmental Concentration: MEC) の比である。化学物質の環境リスク初期評価ガイドライン<sup>15)</sup>では、ハザード比が1以上の化学物質は「詳細な評価を行う候補」、0.1以上1未満の場合は「情報収集に努める必要がある」という評価分類となっている。

## 3. 研究結果

### 3. 1 流量

夏季と冬季調査における多摩川流域の調査地点 St. T-2 の流量について、流量観測から求めた1日当たりの推計流量と上流の調査地点での流量の積算により求めた1日当たりの推計流量を図-2に示す。流量観測値から求めた St. T-2 での1日あたりの流量は、夏季と冬季で上流地点の積算から求めた1日あたりの流量の約0.8倍であった。流量のずれは夏季で約2割、冬季で約3割であった。夏季と冬季の調査において、流量のずれが比較的小さく、流量の収支があっていると判断し、本研究では流量の補正を行わないこととした。

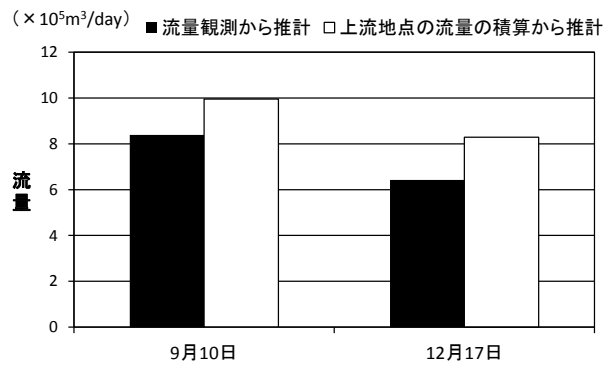


図-2 地点 St. T-2 における1日あたりの流量

### 3. 2 流達性

図-3に多摩川流域の調査区間における流達率を示す。夏季と冬季の流達率の平均値は、値の高い医薬品から、カフェイン、スルファメトキシサザール、クロタミトン、ベザフィブラート、クラリスロマイシン、イブプロフェン、レボフロキサシン、アジスロマイシン、トリクロサン、ケトプロフェンの順になった。カフェイン、スルファメトキシサザール、クロタミトンの流達率は2回の調査において、60%を超え、これらの物質は高い流達性を示した。一方でアジスロマイシン、トリクロサン、ケトプロフェンの流達率は2回の調査において、30%を下回り、低い流達性を示した。これらの物質は、流下過程で

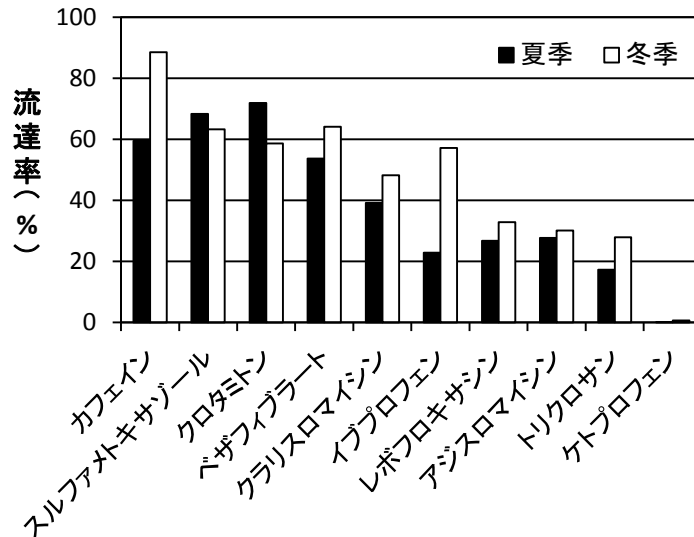


図-3 医薬品類 10 物質の流達率

減衰したと考えられる。アジスロマイシンとケトプロフェンは、国内の他の河川でも低い流達性を示している<sup>16)</sup>。アジスロマイシンの減衰の要因として、底質への吸着が、ケトプロフェンの減衰の要因として、光分解が考えられている。また、トリクロサンの減衰は、米国のテキサス州の小河川において調査されている<sup>17)</sup>。下水処理場の放流口から 8km 下流において、約 80% 消失することが示されており、底質への吸着や生分解、光分解が原水の要因として考えられている。また、スルファメトキシサゾール、クロタミトン以外の 8 物質では冬季の流達性が夏季に比べて高い傾向を示した。今後、多摩川における医薬品類の流下過程での減衰や季節間での減衰の違いに係る要因を明らかにする必要がある。

### 3. 3 PRTR 制度第一種指定化学物質

表-3 に調査地点 St. T-2 における対象とした 5 物質の河川水中濃度を示す。ホルムアルデヒドの河川水中濃度は 1 $\mu\text{g/L}$  よりも高い値を示し、そのほかの 4 物質の河川水中濃度は 0.1 $\mu\text{g/L}$  未満であった。

生態リスク初期評価を試みた結果、ヒドラジンとホルムアルデヒドのハザード比が 1 以上を示した。

表-3 調査対象とした PRTR 制度第一種指定化学物質 5 物質の調査地点 St. T-2 における河川水中濃度とハザード比

化学物質名	河川水中濃度( $\mu\text{g/L}$ )	ハザード比
DDNO	0.03	0.78
ヒドラジン	0.04	7.6
ヒドロキノ	0.04	0.47
ピリジン	0.07	0.72
ホルムアルデヒド	1.40	>1.40

これらの物質は、今後詳細な評価をする必要があると判定された。また、その他の 3 物質のハザード比は 0.1 以上を示しており、今後、これらの物質に関して、河川環境中での存在実態や挙動等の情報収集に努める必要があると判定された。

### 4. まとめ

本研究では、多摩川流域を対象として、流下過程における未規制物質の流達性ととともに、下水処理水において生態リスクが懸念される PRTR 制度第一種化学物質 5 物質の河川水中濃度を調査し、生態リスク初期評価を試みた。その結果、以下のことが分かった。

- 1) 河川水中での医薬品類の流達性は医薬品類で異なっていた。アジスロマイシン、トリクロサン、ケトプロフェンは低い流達性を示した。
- 2) 調査対象とした PRTR 制度第一種化学物質のうち、ホルムアルデヒドの河川水中濃度は 1 $\mu\text{g/L}$  よりも高い値を示し、そのほかの 4 物質の河川水中濃度は 0.1 $\mu\text{g/L}$  未満であった。生態リスク初期評価を試みた結果、ヒドラジンとホルムアルデヒドのハザード比が 1 以上を示した。またその他の 3 物質のハザード比は 0.1 以上を示した。

今後、医薬品類および PRTR 制度第一種指定化学物質等について、室内実験などによる物性データの収集を進めることで、未規制化学物質の流域スケールでの動態把握や生態リスク初期評価を進める予定

である。

## 参考文献

- 1) 国土交通省地域整備局下水道部：「下水道における化学物質排出量の把握と化学物質管理計画の策定等に関するガイドライン（案）」、2005
- 2) 真野浩行、村山康樹、鈴木穰、中田典秀、南山瑞彦：「PRTR情報等を活用した下水処理水中に含まれる化学物質の環境リスク初期評価」、下水道協会誌、50巻、pp. 85-92、2013年10月
- 3) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課環境リスク評価室：「化学物質の環境リスク初期評価」、<http://www.env.go.jp/chemi/risk/index.html>、2011.
- 4) (独) 製品評価技術基盤機構、(財) 化学物質評価研究機構：「初期リスク評価書」、<http://www.safe.nite.go.jp/risk/riskhykdl01.html>、2009
- 5) 国土交通省：「一級水系における流域等の面積、総人口、一般資産額等について」、[http://www.mlit.go.jp/river/toukei\\_chousa/kasen/ryuiki.pdf](http://www.mlit.go.jp/river/toukei_chousa/kasen/ryuiki.pdf) (2014年4月確認)
- 6) Nakada N、Tanishima T、Shinohara H、Kiri K、Takada H: “Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment”, *Water Res.*, 40, pp. 3297-3303, 2006
- 7) 小西千絵 他：「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、43 巻、pp. 73-82、2006 年
- 8) 建設省河川局 監修、日本河川協会編集：「建設省河川砂防技術基準（案）同解説 調査編」、技報堂出版、1997
- 9) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：「化管法対象物質に対応する化学物質分析法一覧」、<https://www.env.go.jp/chemi/prtr/archive/bunseki/bunseki.html>、2011年3月
- 10) 環境省環境保健部環境安全課：「平成 15 年度化学物質分析法開発調査報告書」、2004年8月
- 11) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：「平成 19 年度化学物質分析法開発調査報告書」、2008年12月
- 12) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：「平成 20 年度化学物質分析法開発調査報告書」、2009年12月
- 13) 環境庁環境保健部環境安全課：「平成 9 年度化学物質分析法開発調査報告書」、1998年5月
- 14) 環境庁水質保全局水質管理課：「要調査項目等調査マニュアル（水質、底質、水生生物）」、1999年12月
- 15) 環境省環境保健部環境リスク評価室：「化学物質の環境リスク初期評価ガイドライン」、2012年12月
- 16) 花本征也 他：「流水保全水路と河川における医薬品類の減衰の比較」、環境工学研究論文集、49 巻、pp. 193-203、2012 年
- 17) Morral D、McAvoy D、Schatowitz B、Inauen J、Jacob M、Hauk A、Eckhoff W: “A field study of triclosan loss rates in river water(Cibolo Creek, TX)”, *Chemosphere*, 54, pp. 3634-3639, 2004

## RESEARCH FOR ELUCIDATING THE FATE AND ECOLOGICAL EFFECT OF UNREGULATED SUBSTANCES IN AQUATIC ENVIRONMENT

**Budget:** Grants for operating expenses  
General account

**Research Period:** FY2011-2015

**Research Team:** Water Environment Research  
Group (Water Quality)

**Author:** OKAMOTO, Seiichiro  
KOMORI, Koya  
KITAMURA, Tomokazu  
MANO, Hiroyuki

**Abstract:** In recent years, micro pollution of aquatic environment by unregulated chemical substances and their ecological risks have become an emerging public concern. To effectively control the risks, it is needed that occurrence, fate and ecological effect of various chemicals in aquatic environment are elucidated. The objectives of this research were 1) to initially assess the risk of various chemicals without regulated by the Water Pollution Control Act, especially physiological active substances, 2) to elucidate the occurrence and fate of priority substances in aquatic environment, and 3) to evaluate the ecological effect on aquatic organisms in detail. In FY2013, the fate of 10 pharmaceuticals was studied in Tama river system. The occurrence of five Class 1 substances under the Japanese Pollutant Release and Transfer Register system and their initial assessments of ecological risk were also studied in the river system.

**Key words:** unregulated chemical substances, environmental fate, environmental risk assessment, PPCPs, PRTR system