

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月30日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22380131

 研究課題名（和文） 集落排水処理水における医薬品含有の実態と処理水利用水田での  
 医薬品動態特性の解明

 研究課題名（英文） Pharmaceuticals Concentrations in Treated Wastewater in Rural  
 Sewerage and Dynamics of Pharmaceuticals in Paddy Field Irrigated  
 with Treated Wastewater

研究代表者

治多 伸介（HARUTA SHINSUKE）

愛媛大学・農学部・准教授

研究者番号：60218659

研究成果の概要（和文）：

本研究により、農業集落排水施設、特に活性汚泥法の施設は、高い医薬品除去能力を有する一方で、処理水中には多様な医薬品が残存する可能性のあることが分かった。ただし、今回調査した15成分の医薬品の処理水中濃度は、全て、生態系に悪影響を及ぼす濃度には達しておらず、今後の予防的観点から、詳細な評価を行う候補と考えられたのは、Ketoprofen（解熱鎮痛消炎剤）のみであった。処理水を無希釈で灌漑水として利用した水田は、Ketoprofenを含む多くの医薬品の除去機能を有し、医薬品の経時的な土壌蓄積や、水稻可食部への医薬品の移行は認められなかった。従って、処理水の水田への利用は優れた処理水再浄化法であると考えられた。

研究成果の概要（英文）：

In this research, it was suggested that the rural sewerage treatment plants have high removal function of pharmaceuticals, especially for the plants employing the activated sludge process. While the various kinds of pharmaceuticals were detected in the treated wastewaters in the actual rural sewerage treatment plants, the concentrations were not over the critical level for aquatic ecosystem. Ketoprofen (nonsteroidal anti-inflammatory drug) had the highest risk, however, in 15 pharmaceuticals measured in this research. The paddy field which irrigated with treated wastewater had the purification function for the almost all of the 15 pharmaceuticals including Ketoprofen. In the investigated field, the pharmaceuticals accumulation with time in paddy soil and the pharmaceuticals movement to the edible parts of rice plant were not observed. These results suggest that the non-diluted reclaimed wastewater irrigation for paddy is valuable technique for environmental protection for aquatic ecosystem surrounding wastewater treatment plants.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
2011年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2012年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
年度			
総計	10,100,000	3,030,000	13,130,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：農業工学・農業土木学・農村計画学

キーワード：集落排水、医薬品汚染、水田、生活排水、水環境

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 医薬品に関する研究の重要性 生活排水起因の医薬品は、水への混入が $\mu\text{g/L}$ ,  $\text{ng/L}$ レベルの極微量であっても、生態系に悪影響を及ぼしたり、水道水に混入すると健康被害を引き起こす可能性がある。また、水系に存在する病原菌の遺伝子変異の引き金となつて、従来の医薬品が効かない耐性菌を発生させ、人間にとって対応しにくい疾病の拡大に繋がる危険性がある。そのようなことから、1990年代の欧米の先行研究をうけて、日本では、2000年前後より、医薬品の水系汚染の実態解明が行われるようになってきた。それにより、日本の河川・水道水においても多様な医薬品が混入していることが明らかとなり、医薬品の混入濃度を低下させる対策の重要性や緊急性が指摘されている。

(2) 農村地域での研究の重要性 しかし、これまで、医薬品の水系汚染に関する実態調査や対策の検討が行われてきたのは、都市部が主であり、農村地域での検討は皆無に等しい。日本の農村地域は、日本人口の約3割の居住地であるとともに、貴重な生態系を支える重要な基盤である。また、日本の農村地域の水は、下流の都市部で上水道水源となることも多く、農村地域の水質保全是、農村住民のみならず、都市住民や多様な生物の安全・安心な生活を支えるために極めて重要である。

(3) 集落排水施設での研究の重要性 都市河川の医薬品汚染の殆どは、医薬品を利用している人が排出する尿尿や生活雑排水が主たる起源となり、それらの排水が流入している下水処理施設での除去が十分でないために、その処理水が最も重要な汚染源となっている。従つて、日本農村における医薬品汚染の実態と対策を検討するためには、まず、農村の下水道の代表である「農業集落排水施設」での医薬品除去状況について検討を行うことが重要と考えられる。農村は都市に比べて高齢化が進み、また、都市とは生活様式も異なることから、農村の下水道には、都市とは異なった医薬品含有濃度の下水が流入している可能性が高い。また、農村の下水道に採用されている処理技術は、都市の下水道とは異なっているため、医薬品の除去状況が異なる可能性も高い。

(4) 処理水を灌漑用水として利用した水田での医薬品動態の検討の重要性

集落排水処理水を水田に灌漑用水として利用すれば、水田の浄化作用(土壌吸着・微生物分解・作物吸収等)で処理水中に含まれる窒素やリンが除去され、処理水の再浄化が達成される。また、処理水は貴重な水資源・肥料源となるため、集落排水処理水の水田利用には

今後の普及と発展が期待されている。海外では、下水処理施設で除去され難かった医薬品が、水田と類似の湛水・土壌システムである「人工湿地」で、光分解作用や土壌微生物の作用によって高率に分解されることが示されている。従つて、処理水を利用した水田でも医薬品が効率的に除去され、処理水の再浄化効果が強く得られる可能性がある。それゆえ、集落排水施設で残存した医薬品を水田で再浄化するシステムは、医薬品による水系汚染を低減させるための有望な改善策として検討する価値の高いシステムと考えられる。従つて、本研究では、処理水利用水田での医薬品除去機能の検討を行うこととした。ただし、このようなシステムが成立するための条件としては、そこで生育する水稻が食物として安全であることが必須である。しかし、処理水利用下で生育した水稻への医薬品吸収状況、すなわち食品としての水稻の安全性については、これまで全く検討されていない。欧米では、畑地作物に対する処理水起因の医薬品蓄積が危惧され、それに対するリスク評価と対策の重要性が指摘されている。従つて、本申請研究では、処理水から水稻への医薬品の移行状況についても検討することとした。

## 2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究では、新たな環境汚染として世界的にその対応が急務とされている「医薬品による水系汚染」について、日本農村での実態、対策の必要性、有望な改善方策を明らかにすることを目的とした。すなわち、医薬品汚染の研究が遅れている日本農村において、医薬品排出源として極めて重要と考えられる下水処理施設(農業集落排水施設)における医薬品の除去状況と、処理水を灌漑用水として利用した水田における医薬品の動態を検討対象とし、現地調査・現地実験・モデル実験を行う。これにより、集落排水処理水による医薬品汚染リスクの現状評価を行い、現在の集落排水技術の医薬品除去性能から見た有用性と改善点を解明するとともに、処理水を水田に再利用して処理水中の医薬品を除去するシステムの有効性を解明する。

## 3. 研究の方法

### (1) 調査対象とした医薬品と分析方法

今回分析対象とした医薬品は、表1の15種類とし、研究室保有のLC/MS/MS(Waters社製、ACQUITY UPLC/MS/MS)で分析した。これらの医薬品は、国内販売量が多く、一般に広く使われている医薬品である。

表 1 研究対象とした医薬品一覧

種類	成分名	利用形態
紫外線吸収剤	Benzophenone	外用
鎮痒剤	Crotamiton	外用
	Lidcaine	外用
防虫剤	N,N-Diethyl-m-toluidide(DEET)	外用
解熱鎮痛消炎剤	Indomethacin	外用・内服
	Propyphenazone	外用・内服
	Ketoprofen	内服
強心剤	Caffeine	内服
抗潰瘍薬	Sulpiride	内服
	Bezafibrate	内服
抗脂血症用剤	Crofibric acid	内服
	Griseofulvin	内服
抗真菌薬	Clarithromycin	内服
抗生物質	Levofloxacin	内服
	Carbamazepine	内服

LC/MS/MSの分析カラムはAQUITY UPLC® BEH C18とし、移動相には0.1%ギ酸含有のMilli-Q水(超純水)とメタノールを用いた。移動相の通水量は0.35mL/min、試料注入量は10μLとした。水試料の分析に関して、「溶存態の医薬品」は、濾過試料50mL(流入水)ないし100mL(処理水)を固相抽出カートリッジ(OASIS-HLB Plus)に吸着させ、メタノールで再溶出させた。そして、窒素ガス吹きつけで蒸発濃縮した後、メタノール・超純水(20:80)で1mLに定容した。医薬品の定量は標準添加法で行った。「懸濁態の医薬品」は、濾過試料調整の際にガラス濾紙(孔径:1μm)上に捕獲された成分をメタノールに超音波溶出させ、窒素ガス吹きつけ以降の作業を、溶存態分析と同様に行った。なお、以下に示す結果は、懸濁態と溶在態を加算した全濃度で考察する。

以上の手順による、実際の採取試料に含まれる医薬品の定量下限値は医薬品毎で異なり、1-10ng/L程度であった。

土壌と水稲からの医薬品抽出は、粉碎試料からの超音波によるメタノール抽出法で行い、メタノールの濃縮は、水試料の溶存態試料と同様な手順で行った。

#### (2) 実際に稼働している集落排水施設調査

愛媛県下にある施設を含む全37施設を調査対象とした。これらは、農業集落排水施設で採用されている多様な処理方式の大部分をカバーしている。すなわち、生物膜法では、沈殿分離設置型接触曝気方式、嫌気性ろ床併用接触曝気方式であり、活性汚泥法では、回分式活性汚泥方式、連続流入間欠曝気方式、オキシデーションディッチ方式などである。

何れの調査でも、処理水についての採水は、塩素消毒後の放流水を採取した。流入水は、流量調整槽がある場合は、その流出水を採取し、流量調整槽がない場合は、施設への流入原水をそのまま採取した。また、調査は、降雨の影響を避けるために、降雨の無い日に実施した。

(3) 実際の集落排水処理水を灌漑水として利用している水田での医薬品動態調査

愛媛県A地区の圃場整備済み水田(1,250m<sup>2</sup>)に対して、灌漑期を通じて、実際の集落排水処理水(オキシデーションディッチ方式+鉄凝集剤添加の高度処理水)を無希釈で送水して水稲栽培を実施した。圃場の土は灰色低地土であり、浸透速度は1cm/dであり、調査した水田は、日本の標準的な水田であった。調査水田の灌漑水(処理水)流入口は1ヶ所で、その対角線上に表面水流出口が1ヶ所ある。採水は、灌漑水流入口、表面水流出口、表面水流出口付近に設置した地下浸透水採水管(採水深さ50cm)の3ヶ所で実施した。

土壌と水稲の採取は、水田の処理水流入口付近、中央、流出口付近の3ヶ所で行った。

なお、調査水田の営農管理は、水田の地権者に任せたとこ、水田での医薬品浄化作用を調査した年の処理水灌漑水量は約6,000mmとなった。施肥や水稲品種(愛のゆめ)、水稲植栽密度等の営農条件はJA基準に準拠して行われた。

#### (4) 室内カラム試験での動態調査とシミュレーションモデルによる解析

カラム試験には、アクリルカラム装置を使用した。医薬品の中には、紫外線によって分解しやすいものがあるため、実験は暗所で実施した。また、温度変化による影響を排除するため、室温は20℃に保った。カラムに充填した土壌は、処理水を利用した現場実験を行った水田と隣接した水田土壌(灰色低地土)で、カラムの土壌厚さは5cmと10cmの2種類とした。土壌カラムへの浸透速度は、実際の現場の状況を模して1cm/dとした。また、湛水深は常時2cmとした。

浸透させたMilli-Q水には、Ketoprofenを含む医薬品6成分を500ng/L溶解させた。そして、その溶液でカラムを24時間飽和させた後に実験を開始した。試験時間は、5cm土壌厚さで20日間、10cm土壌厚さで40日間とした。すなわち、カラムのPV(Pore Volume: 間隙体積)として、10PV分を通水させる期間とした。得られた結果については、土壌内の水分、溶質移動解析モデル「Hydrus-1d」を部分的に改良したモデルで解析した。

## 4. 研究成果

### (1) 集落排水施設での医薬品含有状況

37施設でのスポット調査では、今回の調査対象とした医薬品(15成分)は、調査した多くの施設において、全ての種類の医薬品が、流入水と処理水から様々な濃度で検出された。すなわち、公共下水道や戸別合併浄化槽といった、医薬品検出が既に報告されてきた生活排水処理施設と同様に、農業集落排水施設でも、多様な医薬品が流入、流出していることが明らかとなった。従って、集落排水施設内、および処理水を無希釈灌漑水として利用した水田での医薬品除去効果(処理水の再浄化

作用)を高める方策を検討していくことには、大きな意義があることが確認できた。

#### (2) 集落排水施設での医薬品除去状況

スポット調査では、多くの施設で、処理水中の医薬品濃度は、流入水よりも明確に低い医薬品成分が多かった。このことは、集落排水施設は、生活排水中に含まれる医薬品を低濃度化して放流する有効な機能を有していることを示唆した。また、その傾向は、生物膜法の施設よりも、活性汚泥法の施設で明確であり、活性汚泥法の施設での医薬品除去性能の高い有効性が明らかとなった。

#### (3) 処理水中の医薬品濃度の日変動

調査水田に処理水を供給している高度処理型オキシデーションディッチ方式の集排施設で、処理水の24時間連続調査を灌漑期に行ったところ、検出された医薬品11種類の変動係数は大きくても0.3程度であった。また、それらの濃度は、既報の公共下水道処理水の中央値より低く、灌漑期における、集排施設での医薬品処理の有効性と安定性が示された。

#### (4) 処理水中の医薬品が生態系へ及ぼすリスク評価

スポット調査における処理水の医薬品濃度について、河川水などによる10倍希釈を想定し、生態系への予測無影響濃度(PNEC)との比較による生態リスク評価を行った結果、今回調査した医薬品の全てが、生態系に悪影響を及ぼす濃度には達していないことが分かった。ただし、Ketoprofen(解熱鎮痛消炎剤)のみは「今後の予防的観点から、詳細な評価を行う候補と考えられる」レベルと判定された。従って、集落排水施設での医薬品に関する今後の検討を行うにあたって、特に、着目して進めていくのが望ましい成分の1つは、Ketoprofenであると考えられた。

#### (5) 処理水においてKetoprofen濃度が高い施設の特徴

スポット調査で、処理水のKetoprofen濃度が高かった施設の殆どは、生物膜法の施設であった。従って、今後、Ketoprofen対策を考えるにあたっては、特に、生物膜法施設を対象に、その改善策を考えていくことが重要であることがわかった。

#### (6) 処理水中の医薬品濃度の季節変動

回分式活性汚泥法の施設では、毎月定期的にスポット調査を行い、季節の違いによる処理水への医薬品混入特性の差異を明らかにした。Ketoprofenの濃度は、夏に高まりやすいことが明らかとなり、処理水を夏の灌漑期に水田灌漑水と利用して、水田で再浄化することの高い意義が明らかとなった。

#### (7) 水田での医薬品除去実態

水田では、処理水に含まれる解熱鎮痛消炎剤(Ketoprofen, Indometacin, Propyphenazone)、鎮痒剤(Crotamiton, Lidocaine)、抗潰瘍

剤(Sulpiride)、紫外線吸収剤(Benzophenone)防虫剤(N,N-Diethyl-m-toluidide)、抗生物質(Clarithromycin, Levofloxacin)、高脂血症用剤(Bezafibrate)といった広範な医薬品に対して、灌漑期全体で高い除去率(40%以上)が認められた。除去率が特に高かったのは、KetoprofenとSulpirideであり、除去率は約90%以上であった。以上のように、水田は医薬品の浄化能力を有することが明確となり、処理水の水田への無希釈利用は、水環境への医薬品流出負荷削減の有効手段となることが示された。

#### (8) 水稲中の医薬品含有状況

解熱鎮痛消炎剤3種類(Ketoprofen, Indometacin, Diclofenac Sodium)を対象として水稲分析を実施したところ、医薬品は水稲の茎・葉で検出され、籾からは検出されなかった。従って、水田の医薬品除去機能には水稲吸収が関与している一方で、処理水を用いて栽培した水稲の、食材としての安全性には問題がないことが示唆された。

#### (9) 水田土壌での医薬品蓄積状況

平成23年度灌漑前から平成24年度の刈り取り後に渡って、田植え前、中干し前、刈り取り後に水田土壌を採取して分析した。その結果、処理水から灌漑期全般で継続的に検出されたKetoprofen(解熱消炎鎮痛剤)、Crotamiton(鎮痒剤)、Sulpiride(抗潰瘍剤)等の8成分の医薬品は、全てが水田土壌から検出された。ただし、どの成分についても、平成23年の灌漑期前から平成24年刈り取り後まで、土壌中の医薬品含有量が経時的に上昇する傾向はなかった。この原因としては、土壌の医薬品吸着量が既に飽和吸着量の近くに達していたり、土壌中での微生物分解が活発に行われていること等が考えられた。以上より、処理水を長期的に水田に利用しても、医薬品の土壌蓄積量の経時的な増加は必ずしも起こらないことが分かった。すなわち、長期的な処理水利用による土壌蓄積量増加の可能性の低さ等が明らかとなった。

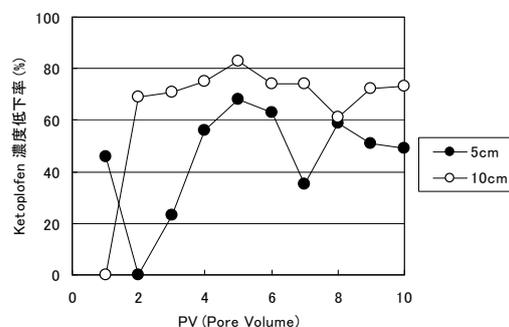


図1 カラム試験におけるKetoprofen除去率の経時変化

(10) 土壌での医薬品分解能力

図1には、カラム試験結果の代表例として、Ketoprofenについての結果を示す。流入水中で500ng/LであったKetoprofenは、4PV以降では、わずか5cmの水田土壌で、40-60%の濃度低下率（濃度としては、約200-300ng/L）を示し、10cmでは60-80%の濃度低下率（濃度としては、200-100ng/L）となった。他の医薬品成分についても、低下率が低い場合であっても、10cm土壌で70%程度の濃度低下が見られた。そして、その結果は、改良したHydrus-1Dモデルでシミュレートできた。

以上の結果は、水田土壌は、Ketoprofenについて、その濃度を低下させる能力を有していることを示し、水田灌漑期においては、水田は、その作用で処理水中の医薬品の浄化に大きく寄与している可能性が考えられた。この作用のメカニズムとしては、微生物分解や、土壌吸着などが考えられる。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔学会発表〕（計6件）

①治多伸介，中矢雄二，久米 崇，集落排水高度処理水を利用した水田における生活排水由来医薬品の土壌蓄積，平成25年度 農業農村工学会全国大会，東京都，2013年9月5日。

②鈴木 岳，黒田久雄，柴田浩彦，治多伸介，農業集落排水処理施設における医薬品の日変動調査について，平成25年度 農業農村工学会全国大会，東京都，2013年9月5日。

③治多伸介，中矢雄二，農業集落排水処理水に含まれる生活排水に起因する医薬品類の日間濃度変動，第67回 農業農村工学会 中国四国支部講演会，岡山市，2012年11月01日。

④治多伸介，中矢雄二，農業集落排水高度処理水を利用した水田における生活排水由来医薬品の除去，平成24年度 農業農村工学会全国大会講演要旨集，札幌市，2012年9月19日。

⑤多田昌寛，黒田久雄，治多伸介，農業集落排水処理施設の処理水における医薬品の濃度実態，平成24年度 農業農村工学会全国大会講演要旨集，札幌市，2012年9月19日。

⑥治多伸介，中矢雄二，再生水を利用した水田におけるPPCPsの除去機能，第46回日本水環境学会年会，東京都，2012年3月16日。

〔その他〕（計1件）

①Shinsuke Haruta，Wastewater Reclamation and Reuse in Integrated Water Resource Management: Agricultural Irrigation and Groundwater Recharge，TICAD V OFFICIAL

SIDE EVENT BY HOKKAIDO UNIVERSITY  
“Integrated Water Resource Management for Food Security”，横浜市，2013年6月3日。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

治多 伸介 (HARUTA SHINSUKE)  
愛媛大学・農学部・准教授  
研究者番号：60218659

(2) 研究分担者

中矢 雄二 (YUJI NAKAYA)  
愛媛大学・農学部・客員教授  
研究者番号：00036427

(3) 研究分担者

藤原 拓 (TAKU FUJIWARA)  
高知大学・自然科学系・教授  
研究者番号：10314981

(4) 研究分担者

黒田 久雄 (HISAO KURODA)  
茨城大学・農学部・教授  
研究者番号：20205256

(5) 研究分担者

加藤 亮 (TASUKU KATO)  
東京農工大学・農学研究院・准教授  
研究者番号：10302332

(6) 研究分担者

斎藤 広隆 (HIROTAKA SAITO)  
東京農工大学・農学研究院・准教授  
研究者番号：70447514