

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：16301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23658193

研究課題名(和文) 農村河川での医薬品・生活関連化学物質の存在実態と集落排水による濃度低減効果の解明

研究課題名(英文) Concentrations of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Rural River and the Depression Effect on the Concentrations by Rural Sewerage

研究代表者

治多 伸介 (Haruta, Shinsuke)

愛媛大学・農学部・教授

研究者番号：60218659

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、生態系などへの新たな環境汚染物質として注目されている生活排水に含まれる医薬品や生活関連化学物質(化粧品等)(以下、PPCP)を対象とし、代表的な15種類のPPCPについて、農村河川の汚染状況と下水処理施設(農業集落排水施設)普及による改善効果を調査した。その結果、下水処理施設が普及していない農村河川の汚染状況は、都市河川と同程度かそれ以上の場合があり、農業集落排水施設の普及は農村河川のPPCPによる汚染を改善する有力な手段であること等が明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In this research, the actual condition of the contaminations of 15 kinds of the pharmaceuticals and personal care products (PPCP) were determined in rural river in Japan. PPCP is the emerging contaminants for the aquatic ecosystem and human health. The research results show that the PPCP concentrations were similar or higher than in urban rivers in Japan, where the coverage of the domestic wastewater treatment plant (rural sewerage) was low. The results also indicate that the rural sewerage is a quite effective infrastructure to the depression of the PPCP concentrations in rural rivers in Japan.

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

キーワード：農村河川 医薬品汚染 生活雑排水 農業集落排水 PPCP

1. 研究開始当初の背景

近年、生活排水に含まれる医薬品や生活関連化学物質(化粧品等)(以下、PPCP)の水への混入は、 $\mu\text{g/L}$ 、 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示されてきた。また、水系での遺伝子変異の引き金となって従来の医薬品への耐性菌を発生させて、人間への甚大な健康被害に繋がる危険性も指摘されてきた。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調査が始まり、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ってきている。しかし、それらの調査は、都市部が中心に行われており、「日本の農村」での PPCP 汚染の実態と対策に関する研究は皆無に等しい。すなわち、日本の貴重な生態系を支える重要地域であり、また、下流地域の水道原水の供給源である一方で、下水道普及が大きく遅れており、未処理の生活雑排水が放流されている地域の多い「日本農村」を対象とした研究は極めて遅れている。

本研究グループは、これまで、農村地域の代表的な生活排水処理施設である「農業集落排水施設」の技術改善に関わる研究を一貫して遂行してきた。しかし、これまでの対象汚染物質は、窒素・リンといった富栄養化に繋がる無機物や BOD・COD といった一般有機物が主であった。一方、上記のように、近年の世界の水環境問題研究と国民の関心は、人間の健康に対する観点とともに生態系保全の観点からも、より高い安全・安心を求め、PPCP 等の微量物質に向かっている。このような動向への対応は、これからの、日本農村における生活排水対策と関連する学術の発展のための重要課題と認識し、今回の研究を遂行することとした。

2. 研究の目的

本研究では、新たな環境汚染物質として世界的に対応が急務とされている「医薬品・化粧品等の生活関連化学物質(PPCP)」を研究対象とした。そして、現在、なお多数存在する「生活雑排水が未処理放流されている下水道未普及地域の農村河川」における「PPCP の存在実態」を解明し、「農村河川生態系へのリスク評価」を行うことを目的とした。さらに、下水道未普及農村への「下水処理施設(農業集落排水)導入による PPCP 環境の改善効果」の解明も目的とした。これにより、下水道未普及農村での「PPCP への対応の重要性」「集落排水導入の効果と限界」「集落排水以外の対策の必要性・可能性」を明らかにする。得られた成果は、集落排水普及の推進力となるとともに、農村での PPCP 対策のための新たな学術発展への寄与が期待できる。

3. 研究の方法

(1) 実際の農村河川での水質調査

本研究の農村河川調査では、調査地区を「愛媛県 A 市 Z 地区(約 500 人(約 150 家屋)が居住)」とし、そこを流下する農村河川(本流 1 本、支流 3 本)を研究対象とした。この理由は、Z 地区の殆どの家屋は、本研究の開始時点(平成 23 年 4 月)には、くみ取り処理が個別単独浄化槽処理であり、生活雑排水が未処理放流されていたためである。すなわち、「生活雑排水が未処理放流されている下水道未普及地域の農村河川」における「PPCP の存在実態」の解明と「農村河川生態系へのリスク評価」を行うのに極めて適した地域と考えられたためである。さらに、Z 地区には、平成 23 年 4 月から農業集落排水施設への接続が開始され、研究終了時の平成 26 年 3 月には普及率が約 50%となり、「下水処理施設(農業集落排水)導入による PPCP 環境の改善効果」の解明のためにも極めて適した調査地と考えられたためである。なお、農業集落施設の放流水は、Z 地区の下流に放流されているため、今回実施した河川調査の水には、処理水は全く混入していない。

以上のような Z 地区の河川で、平成 25 年 4 月から平成 26 年 3 月にわたって、降雨の無い日を選んで、定期的に河川水と底泥の採取を行い、それらを以下の(3)に示すような方法で分析した。

(2) 農業集落排水施設での水質調査

農業集落排水施設への接続によって、河川の PPCP 環境改善が行われたとしても、集落排水施設で PPCP の十分な除去が行われなければ、集落排水処理水が放流される下流域へ PPCP 汚染が転化されることとなる。そのような危険性と対策の必要性を明らかにするために、本研究では、愛媛県の A 市、B 市、C 市の協力で、上記 Z 地区の排水処理施設を含む合計 27 施設の農業集落排水施設での PPCP 除去状況についても調査した。具体的には、これらの施設で、流入水と処理水をスポット採水し、以下の(3)に示すような方法で分析した。

なお、今回の調査対象とした 27 施設では、農業集落排水施設にこれまで導入されてきた多様な処理方式がほぼ網羅されている。

(3) 水質および底泥分析の方法

本研究で分析対象とした PPCP は、表 1 の 15 種類とした。これらは、国内販売量が多く、一般的に広く使われている PPCP である。そして、研究室保有の LC/MS/MS(Waters 社製、ACQUITY UPLC/MS/MS)による分析が可能であることが、調査前に確認できた成分である。

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 0.3mL/min、試料注入量は 10 μL と

した。

水質試料に対する LC/MS/MS への注入試料調整のための前処理は、以下の方法とした。すなわち、「溶存態の PPCP」については、濾過試料 50-200mL 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、窒素ガス吹きつけて蒸発濃縮した後、メタノール・超純水(20:80)で 1mL に定容した。PPCP 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: 1 μ m)上に捕獲された成分をメタノールに超音波溶出させ、溶存態分析と同様に、窒素ガス吹きつけ以降の作業を行った。なお、以下の調査結果には、懸濁態と溶在態を加算した全濃度を示した。

なお、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るものの、1-10ng/L 程度であった。定量下限値は、LC/MS/MS 分析チャートにおける S/N 比(シグナル(分析ピーク値)/ノイズ(ベースラインの変動値))が 10 となる値とした。

底泥試料に対する分析は、水質試料と同様に LCMS/MS で行ったが、LC/MS/MS への注入試料調整のための前処理方法は、水質試料とは異なっている。すなわち、底質の前処理は Waters 社製の QuEChERS 法キット DisQuETM(欧州メソッド EN15662)を使って行った。まず、QuEChERS 法キットに 6mL の超純水(塩酸で pH2.5 に調整)を投入し、キットの薬品を十分に溶かした。その後、凍結乾燥した土壌試料を 3g 入れて攪拌した。そして、超音波による土壌からの PPCP 抽出(4分間)を行った後にアセトニトリル(ギ酸 1%)を入れて攪拌した。その後、2 回目の超音波抽出(4分間)を行い、抽出が終了後にアセトニトリル層から抽出液 1mL を取り出し、窒素ガスによる濃縮を 0.4mL になるまで行った。そして、最後に超純水で 1mL にメスアップして LC/MS/MS 用のサンプルとした。底質についても定量は、標準添加法によった。

表 1 分析対象とした医薬品

Table 1 Pharmaceuticals Analyzed in This Research		
種類	医薬品名	利用形態
合成芳香剤	Methyl Jasmonate	外用
紫外線吸収剤	Benzophenone	外用
鎮痒剤	Crotamiton	外用
	Lidocaine	外用
防虫剤	N,N-Diethyl-m-tolamide	外用
	Indomethacin	外用・内服
解熱消炎鎮痛剤	Diclofenac Sodium	外用・内服
	Propyphenazone	外用・内服
	Indomethacin	外用・内服
	Ketoprofen	内服
強心剤	Caffeine	内服
抗潰瘍薬	Sulpiride	内服
抗脂血症用剤	Bezafibrate	内服
	Clofibrac acid	内服
水虫薬	Griseofulvin	内服

4. 研究成果

(1) 「生活雑排水が未処理放流されている下水道未普及地域の農村河川」における「PPCP の存在実態」

愛媛県 A 市 Z 地区を流下する農村河川(本流 1 本, 支流 3 本。いずれも家屋密度は約 10~15 戸・km²)で集落排水施設への接続が殆ど行われていない状態(接続率 10%以下)で実施したスポット調査(平成 24 年 3 月調査)の結果から、以下のようなことが明らかになった。

Z 地区の河川(本流 1 本, 支流 3 本)の全てで何らかの PPCP が検出され、下水道未普及地区の農村河川で、PPCP 汚染が進行している実態が明らかとなった。

検出された PPCP は、解熱消炎鎮痛剤 (Ketoprofen, Diclofenac Sodium, Indomethacin, Propyphenazon), 高脂血症用剤 (Bezafibrate, Clofibrac acid), 防虫剤 (N,N-Diethyl-m-tolamide), 強心剤 (Caffeine), 鎮痒剤 (Crotamiton), 抗潰瘍剤 (Sulpiride), 抗真菌剤 (Griseofulvin), 紫外線吸収剤 (Benzophenon) と多様であり、農村河川でも、都市河川と同様に様々な PPCP による汚染が進行していることが分かった。

その検出された具体的な濃度を図示したのが、図 1 の x である (x 以外は、今回の調査地区とは異なる農村河川での調査結果)。

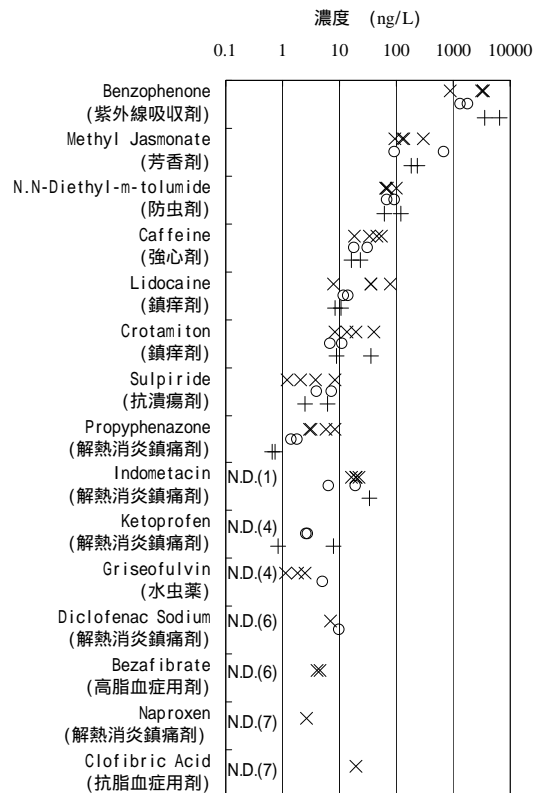


図 1 農村河川の水試料から検出された PPCP 濃度

検出された濃度は、PPCP 成分毎に大きく異なっており、最も高濃度であったのは、 $1\mu\text{g/L}$ 以上に達した Benzophenon であった。

検出された PPCP の中には、既報の都市河川での検出濃度よりも高濃度の成分が見られ、PPCP による汚染に対しては、農村河川でも、今後、十分な注意をすることが重要と考えられた。

既報の都市河川よりも高濃度であった成分は、農作業時や高齢者に利用されやすく、農村地域で使用量が多いと推定される紫外線吸収剤 (Benzophenon)、防虫剤 (N,N-Diethyl-m-tolamide)、解熱消炎鎮痛剤 (Indometacine, Diclofenac Sodium) であり、農村河川では、これらの汚染に留意することは重要と考えられた。

図 2 には、本流河川で平成 24 年度に経時的に採取した Benzophenone 濃度を示した。Benzophenone だけでなく、都市河川よりも高濃度であった N,N-Diethyl-m-tolamide, Indometacine, Diclofenac Sodium も同様に、調査月の違いによる濃度変動が大きく、調査河川では、今回得られた濃度よりも、更に高濃度となる時期が存在する可能性が示唆された。

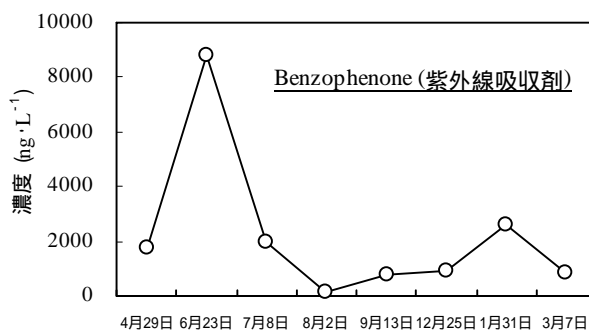


図 2 本流での Benzophenone 濃度の月別変化

水試料と同様に、底泥についても、図 3 に示すように、今回分析できた PPCP の 12 成分の全てがいずれかの地点で検出された。そして、特に含有量の多かった成分は Lidocaine (鎮痒剤)、Benzophenone (紫外線吸収剤)、Methyl Jasmonate (合成芳香剤) であった。以上のことから、下水道未普及地区の農村河川では、水だけでなく底泥についても PPCP 汚染が進行している実態が明らかとなった。

底泥での検出濃度は、Kow (オクタノール/水分分配係数) が大きい成分であるという傾向が見られた。Kow は、化学成分の親水性・疎水性の尺度となる係数であり、Kow の値が大きいほど疎水性が高く、親水性が低い。したがって、今回の結果から、農村河川底泥の PPCP 含有量への大きな影響要因の 1 つは Kow であり、底泥中の PPCPs 蓄積に関しては、疎水性の高い成分に注意する重要性が明らかとなった。

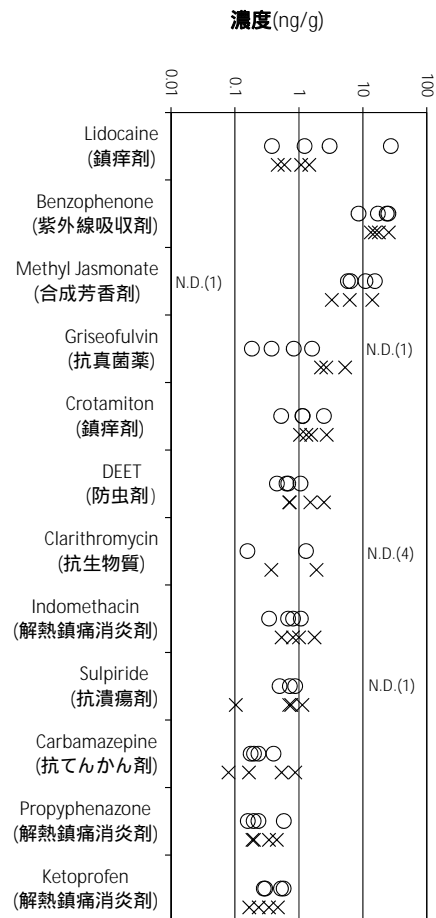


図 3 農村河川の底泥試料から検出された PPCP 濃度

(○が今回の調査地の分析結果である。それ以外は、別地域の農村河川での調査結果。)

(2) 「生活雑排水が未処理放流されている下水道未普及地域の農村河川」における「農村河川生態系へのリスク評価」

医薬品による生態系への影響は、同濃度であっても成分によって異なる。医薬品の生態系へのリスク評価方法の 1 つとしては、藻類生態阻害試験等から求めた NOEC (無影響濃度) に対し、安全係数の 100 倍を乗じて生態系への PNEC (予測無影響濃度) とし、それと河川水などの実測濃度を比較してリスク評価する方法がある。この方法は、日本の環境省だけでなく、OECD や欧州医薬審査庁でも採用され、世界の標準的な方法である。

そこで、その方法を用い、今回の調査結果 (図 1) に対してリスク評価を行った結果、Ketoprofen のみが 0.1 以上 1.0 未満の「情報収集に努める必要があると考えられる」と評価された。その他の成分については、0.1 未満の「現時点では作業は必要ないと考えられる」に該当し、生態リスクは極めて低いと考えられた。

以上のことから、今回の調査地区では、現状の濃度に問題がないことが示唆されたが、例えば、人口密度が今回の調査地区よりも高く、生活排水対策の遅れている農村河川では、Ketoprofen について十分に注意をしていくことが望ましいと考えられた。

(3) 「下水処理施設(農業集落排水)導入による PPCP 環境の改善効果」

調査した河川(本流 1 本、支流 4 本)の集落排水接続当初から 3 年目までの時間経過に伴う PPCP 濃度変化を見ることによって、以下のような結果が得られた。

平成 25 年度末には、集落排水施設の上流にある河川調査地点の集水域に存在する家屋の集落排水接続率は約 50%に達し、河川水中の濃度低下が明確になってきた成分が存在した。具体的には、図 4 に例示したように、本流においては、平成 23 年からの接続率の上昇とともに、Propyphenazone(解熱消炎鎮痛剤)、Bezafibrate(高脂血症用剤)、Sulpiride(抗潰瘍剤)の濃度低下が顕著であった。

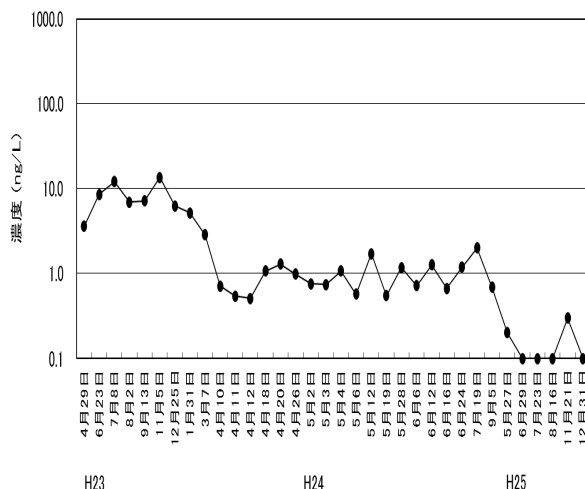


図 4 集落排水施設への接続率上昇に伴う Propyphenazone の濃度変化

その一方で、それら以外の PPCP については、農業集落排水施設の接続率上昇に伴う濃度低下傾向はあまり明確ではなかった。底泥についても、農業集落排水施設の接続率上昇に伴って、医薬品の濃度低下が見られた成分と、そうでない成分があった。

以上のことから、集落排水施設接続による河川の医薬品汚染の改善効果は接続率が 100%近くにならなくても顕在化し、農業集落排水施設の普及は農村河川の PPCP による汚染を改善する有力な手段であること等が明らかとなった。

ただし、集落排水施設接続による河川水の医薬品汚染の改善効果は、接続率 50%では限

定的であり、改善効果をより明確にするためには、さらなる接続率向上が必要であると考えられた。また、接続率が 100%に至らない期間には、農業集落排水施設以外の対策(例えば、河川での光分解作用などの自然浄化機能の積極的活用など)を行うことにも大きな意義があると考えられた。

このように、今回の調査で農業集落排水施設の効果が限定的であったのは、PPCP には使用量が時間的に大きく変動するものがあり、そのような PPCP については、集落排水未接続の家屋からの河川への排出量が大きく変動しているためと推測される。

(4) 「農業集落排水施設での PPCP 除去状況」

A 市 Z 地区の接続先の農業集落排水施設(高度処理方式の凝集剤注入方式間欠ばっ気 OD 法)の処理水については、平成 25 年度の 6 月～10 月を中心に年間を通じて、処理水のスポット採水を行った。その結果、処理水からは、多様な医薬品が検出されたが、それらの濃度は、放流後の 10 倍希釈を想定すると、いずれも MEC/PNEC による生態リスク評価からは、生態系への悪影響が危惧される濃度には達していなかった。

B 市、C 市の農業集落排水施設では、冬季に各施設(26 施設)で 1 回のスポット調査を行った。その処理水に対する生態リスク評価の結果から、調査した全ての処理水の PPCP 濃度は、生態系への悪影響が危惧されるレベルには達していないことが示された。そして、活性汚泥法の施設では、今回調査した生物膜法の施設や、他の研究者が報告している既報の公共下水道の事例と比較して低濃度になる PPCP が多く、活性汚泥法の集落排水施設処理水は、特に安全性が高いことが明らかになった。

C 市の冬季スポット調査からは、処理水の pH が低い場合(硝化が進行している場合)に、処理水中の濃度が低くなりやすい PPCP が存在しており、その代表は Ketoprofen(解熱消炎鎮痛剤)であることが明らかとなった。また、ばっ気槽内の MLSS 濃度が高いほど、処理水中の濃度が低くなりやすい PPCP も存在し、その代表は Caffeine であることが分かった。

以上より、既存の農業集落排水施設においては、運転管理によって処理水中の PPCP 濃度を低下させられる可能性が強く示唆された。そして、その具体的な運転管理指標は、処理水の pH と曝気槽内の MLSS であると考えられた。pH が低い場合に PPCP 濃度が低くなりやすいのは、硝化菌の活動が高い時に硝化菌に分解されやすくなる PPCP があるためで、MLSS が高い場合に PPCP 濃度が低くなりやすいのは、活性汚泥の微生物多様性が高まって様々な酵素が活性汚泥内に存在するようになることが考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

治多 伸介, 菅田 伴, 中矢 雄二, 農業集落排水施設の流入水と処理水に対する医薬品の混入実態, 農村計画学会誌, 査読有, 32 巻 論文特集号, 2013, 257-262.

治多 伸介, 中矢 雄二, 農村河川における生活排水起因の医薬品濃度の実態と特徴, 農村計画学会誌, 査読有, 31 巻 論文特集号, 2012, 351-356.

〔学会発表〕(計5件)

治多 伸介, 菅田 伴, 中矢 雄二, 農業集落排水施設の流入水と処理水に対する医薬品の混入実態, 農村計画学会 2013 秋期大会, 2013 年 11 月 30 日, 鹿児島大学.

治多 伸介, 中矢 雄二, 菅田 伴, 農業集落排水処理水に含まれる生活排水由来医薬品の濃度への影響因子, 第 68 回農業農村工学会中国四国支部講演会, 2013 年 10 月 17 日, 香川県高松市(香川県社会福祉総合センター).

菅田 伴, 中矢 雄二, 治多 伸介, 農業集落排水処理水に含まれる生活排水由来医薬品の濃度実態, 第 68 回農業農村工学会中国四国支部講演会, 2013 年 10 月 17 日, 香川県高松市(香川県社会福祉総合センター).【支部奨励賞受賞】

治多 伸介, 中矢 雄二, 農村河川における生活排水起因の医薬品濃度の実態と特徴, 農村計画学会 2012 秋期大会, 2012 年 12 月 02 日, 島根大学.

人見 友也, 中矢 雄二, 治多 伸介, 集落排水接続中の集水域を有する農村河川での医薬品濃度の実態, 第 67 回農業農村工学会 中国四国支部講演会 講演要旨集, 2012 年 11 月 01 日, 岡山衛生会館.【支部奨励賞受賞】

6. 研究組織

(1)研究代表者

治多 伸介 (HARUTA, Shinsuke)

愛媛大学・農学部・教授

研究者番号: 60218689

(2)研究分担者

中矢 雄二 (NAKAYA, Yuji)

愛媛大学・農学部・客員教授

研究者番号: 00036487