

水環境における医薬品

— 下水処理場内の挙動と河川中の残留 —

益永・中井・松田研究室 04HD014 谷本亜矢

1. 緒言

本研究対象の医薬品は、性質上、生理活性を持っている物質が多く、水生生物などへの影響が懸念されている。現在、国内外において高い関心が寄せられており、日本における医薬品による汚染の実態解明が求められている。医薬品は生体内で代謝された後尿中に排泄されるものが多く、下水処理場や浄化槽を経て、あるいは未処理で水環境中に放出される。既往の報告などを考慮した場合、下水処理場放流水が河川中の医薬品の存在に大きく関連していると考えられる。しかし、ポイントソースと考えられる下水処理場の流入水から河川での残留までの挙動研究はほとんどない。そのため、本研究では神奈川県境川を対象とし、境川へ放流している下水処理場における挙動調査及び河川調査により、対象医薬品の下水処理場の流入から環境水中への放出に至るまでの挙動を明らかにすることを目的とした。

2. 対象物質

人用医薬品：解熱鎮痛剤である Ibuprofen (IBP)、Acetaminophen (APAP)、不整脈治療薬である Propranolol (PROP)、抗てんかん薬である Carbamazepine (CBZ)、高脂血症用剤 Clofibrate の代謝物である Clofibric Acid (CA)。人用および動物用医薬品：合成抗菌剤である Sulfadimethoxine (SDM)、Sulfamethoxazole (SMX)、Sulfamethazine (SMT)、抗生物質である Tetracycline (TC)、Oxytetracycline (OTC)、Chlortetracycline (CTC)。動物用医薬品：抗生物質である Tylosin (TYL)。

3. 試料採取

3.1 下水処理場調査 境川沿いに位置し、標準活性汚泥法を採用している2箇所の下水処理場を調査対象とした。各処理場において、処理過程水の濃度変化を調査した。水試料は、流入水、最初沈殿池後水、最終沈殿池後水、放流水を採取した。採取方法は、24時間コンポジットサンプリングを行った。汚泥試料は、各サンプリング日につき一度ずつ初沈汚泥と返送汚泥を採取した。

3.2 河川調査 2005年9月29日及び11月16日に境川の上流から下流に渡る計10地点、及び調査範囲内に存在する境川沿いの4つの下水処理場放流水中の対象物質濃度を調査した。

4. 分析方法

水試料は試料200mlをpH調整した後、固相カートリッジを用いて抽出した。メタノールで溶出後、濃縮乾燥し、メタノール1mlに再溶解させ抽出液とした。汚泥試料は採取した汚泥を凍結乾燥した。0.5gとり、メタノールとアセトンを用いて超音波抽出を行った。その抽出液を1mlに濃縮し、pH調整後の水に転溶した。その後、水試料と同様の操作により抽出液を作成した。それぞれで作成した試料はLC/MS/MSで測定した。水試料の回収率は58~103%、汚泥試料は11~109%であり、物質によってばらつきがあった。

5. 結果と考察

全物質を示すことができないため、本要旨では、特に Clofibric Acid についての結果を示すこととする。

5.1 下水処理場における除去率及び除去機構

対象物質の除去率を図1に示した。物質間で処理による除去の大きさが異なった。この結果より、物質によって処理場の処理能力に差があることが示された。調査物質の中には、下水処理場によって結果が異なる物質も存在した。これは、処理方法が同じであるため、流入水に含まれる物質の違いが影響し、対象物質の除去を阻害、もしくは促進させたのではないかと考えられた。例えば、A処理場には畜産排水が流入している一方で、B処理場には畜産排水が流入していないことが

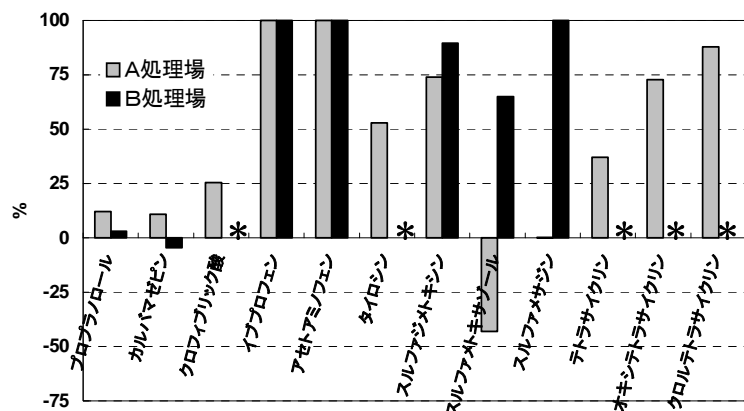


図1 2箇所の処理場における除去率 (*は流入水から検出限界値以下を示す。)

挙げられる。また、B処理場では、人用医薬品であるCAが流入水から検出限界値以下であった。このことから、地域によって使用される医薬品の違いも反映されていることが示された。

図2には、CAの下水処理場の物質収支を示した。除去機構別の割り振りでは、汚泥に吸着した割合以外をすべて生物分解による除去とした。汚泥への吸着分は、汚泥処理施設への移動する初沈汚泥引き抜き量と余剰汚泥量にそれぞれ汚泥濃度を掛けて算出した。この図から、CAはほとんど汚泥への吸着では除去されていないことがわかる。他の対象物質についても同様の結果であった。そのため、医薬品は汚泥へ吸着はほとんどせず、微生物による分解（または、中間代謝産物への変換）によって処理場内で除去されることが明らかとなった。図3に河川への負荷量の時系列変化を示した。放流水濃度が全体を通してほぼ一定である。一日の下水処理場放流量がほぼ一定であるため、毎日一定量が放出されていることが明らかとなった。しかしながら、動物用医薬品として多く使用されているスルファ剤やテトラサイクリン系抗生物質は使用頻度や畜産農家からの排出濃度に大きなばらつきがあることが予想されるため、畜産排水が流入している下水処理場の負荷量に関しては、もう少し長い期間の調査による考察が必要であると考える。

5.2 対象物質の河川流下方向変化

CAの河川調査結果を図4、5に示した。CAは下水処理場によって、河川への放流負荷に差の有る物質であることが分かる。図4より、下水処理場放流水からの負荷があった後に河川濃度が上昇していることが示されている。したがって、河川に残留している医薬品に対して、下水処理場放流水が大きく寄与していることが示唆された。対象物質のほとんどが同様の挙動を示していたが、調査したスルファ剤の中には、処理場よりも他の負荷源による影響の方が大きいとの結果となった物質もある。これらの汚染源については今後調査が必要である。また、CAをはじめとするいくつかの物質は、光分解や堆積物への吸着が小さく^{1,2)}、調査により10 Km以上にわたり濃度が大きくは減少していないことから、河川流下過程では減衰しにくいことが明らかとなった。

6. 結論

下水処理場内の除去メカニズムは汚泥へ吸着することで除去が行われることがほとんどなく、大部分が生物分解による除去であることが明らかとなった。除去の大きさや流入濃度も物質によってばらつきが存在する。処理場内で除去しきれなかった分が放流水中に含まれ、河川に医薬品が混入するのである。これが、河川に残留している医薬品の素因となっている。つまり、下水処理場での除去度合いが、河川中の医薬品存在に対して大きな関連があると示されたことで、下水処理場は重要なポイントソースであると同時に除去機能発現の場でもあることが明らかになった。しかし、スルファ剤等は下水処理場からの負荷以外の要因が大きいと考えられる物質もあるため、さらなる調査が必要であると考える。

参考文献

1) Andreozzi et al., 2003. Chem. 50, 1319-1330. 2) Loffler et al., 2005. Environ. Sci. Technol. 39, 5209-5218.

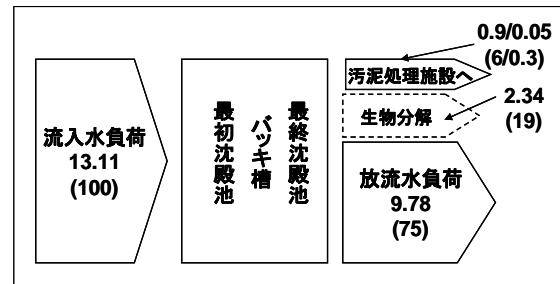


図2 CAの下水処理場における物質収支 単位：g/d
(かっこ内は流入負荷に対する%)
(汚泥処理の/の左側は総量、右は汚泥吸着量)

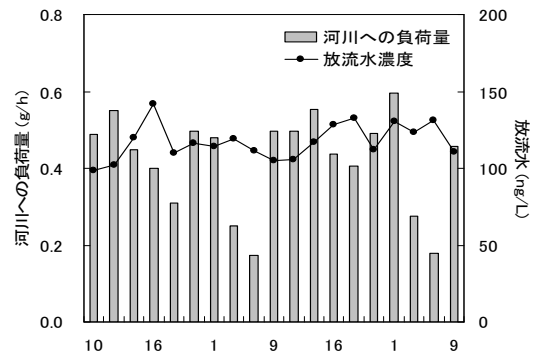


図3 クロフィブリック酸の放流水濃度と負荷量の関係
(一日負荷量はそれぞれ9.4g/dと10.1g/d)

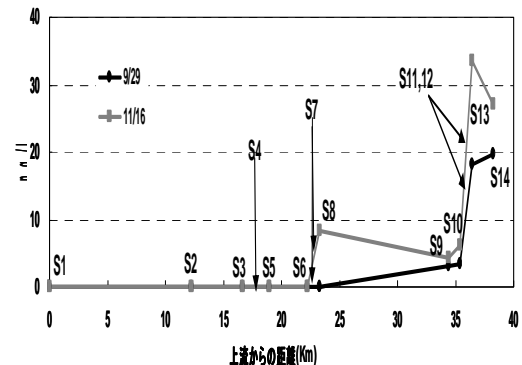


図4 CAの流下方向河川濃度の変化
(S4,S7,S11,S12は下水処理場放流水の流入地点を示す。)

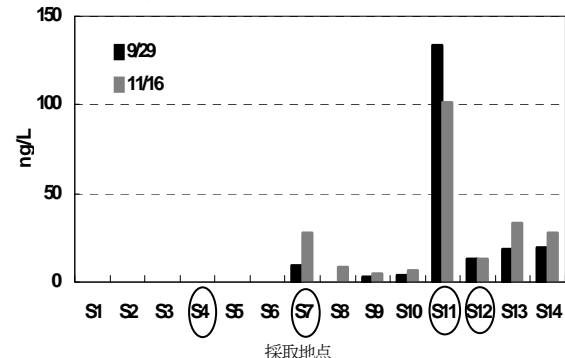


図5 各測定点の河川水と流入する下水処理場放流水中のCA濃度
(○：下水処理場放流水)