

下水処理場放流水・河川水からの人用・動物用医薬品の検出

横浜国立大学院 環境情報学府 ○清野敦子・益永茂樹
 ジャスコインタナショナル(株) 古荘早苗

Detection of human and veterinary pharmaceuticals in sewage treatment plant effluent and river water, by Atsuko SEINO, Shigeki MASUNAGA (Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National Univ.), Sanae FURUSHO (JASCO International Co., LTD.)

1. はじめに

近年、欧米では環境中の医薬品について関心が高まり、環境中の濃度やその影響についての研究が報告されてきた。前回、神奈川県周辺の河川において人用・動物用医薬品のモニタリング結果を報告した¹⁾。今回は前回の問題点であった分析精度について検討し、より精度の高い分析で得られたモニタリング結果を報告する。

2. 機器分析

対象物質は表 1 に示した。pH5 に調整した試料を固相抽出カートリッジ(EDS-1,Shodex)に通水した後、純水 10ml でカートリッジ内を洗浄して目的物質以外の物質を出来るだけ除去した。MeOH 10ml で目的物質を溶出し、これを乾固した後、MeOH に再溶解させ LC/MS/MS で分析した。前回の分析方法では、濃縮倍率によって夾雑物の濃度が変化し、LC/MS/MS 測定にイオン化に影響して感度が変化し、同じ試料において濃度が変化してしまう現象が見られたため、最適な通水量を検討した。また、絶対検量線法で濃度の算出を行っていたが、内部標準物質がない物質については各試料中の夾雑物によってイオン化の違いによる感度のばらつきがあったため、試料ごとに回収率が変化した。そこで標準添加法で濃度の算出を試みた。

3. 対象河川

都市河川として多摩川・鶴見川、神奈川県内で農業・畜産排水の流入量の多い河川として金目川を対象とした。鶴見川は 2003 年 1 月・4 月・5 月・6 月、多摩川と金目川は 2003 年 12 月にサンプリングを行い、それぞれ河川水、下水処理場放流水、農業排水路の水を採水した。

4. 結果

[分析方法] LC/MS/MS の感度およびイオン化に最適な通水量を 200ml とし、濃縮率を 100 倍とした。濃度の算出方法は、内部標準物質のあるカルバマゼピンとイブプロフェン、サルファ剤については内部標準法を用いて算出し、そのほかの物質については標準添加法によって算出すると試料によるイオン化の違いを補正できた。しかし、テトラサイクリンは、キャリアオーバーによってブランクにおける濃度が高く、ピーク形状が悪いことや検量線の相関が悪かったため低濃度域は算出できなかった。試料における添加回収試験では、全ての物質で良好な回収率(72~112%)を得ることが出来た(表 1)。

[検出結果] 今回の目的物質の濃度結果を表 1 にまとめた。人用医薬品のであるカルバマゼピンとプロプラノロールは、多摩・鶴見川で金目川と比較すると高濃度となった。また、下水処理場放流水で河川水より高濃度を示した。しかし人で感冒薬に使用するイブプロフェンは、多摩川より金目川の試料において高濃度で検出され、畜産排水が多く含まれる試料からも高濃度で検出された。鶴見川において継続的に試料を採取したが、人用医薬品及びサルファ剤において顕著な濃度変動は見られなかった。

金目川において、農業排水が多く含まれる試料から畜産で多く使用されるオキシテトラサイクリンとタイロシンが検出された。前回はオキシテトラサイクリンが農業排水路の水から 11000ng/L と非常に高濃度で検出されたが、今回は 32ng/L であった。サルファ剤は金目川の方がやや高い濃度で検出された。

5. 考察とまとめ

前回と同様に、河川によって人用医薬品と動物用医薬品の検出傾向が異なることが確認できた。

内部標準物質のない物質の濃度算出法において、標準添加法を用いることにより試料中の夾雑物によるイオン化の影響を補正することが可能となった。

本研究で検出した人用医薬品は海外において報告例があるが、本研究の値は海外の報告値と同程度であるか 10-100 倍低い濃度であった。これは、国による医薬品の使用量の違いや下水処理場の処理方法の違いが原因と考えられた。

前回と異なり畜産で多く使用されるオキシテトラサイクリンの濃度が大きく変化していたことより、畜産排水は農家によって放流する時間が異なり、試料採取する時間によって畜産排水が大量に含まれる場合があることが考えられた。畜産排水が多く流入する河川において、一時的に高濃度に抗生物質の汚染を受ける流域がある可能性が示唆された。

表 1. 目的物質の検出結果と回収率および検出限界値

物質名	多摩・鶴見川 河川水	金目川 河川水	下水処理場 処理放流水	回収率(%) RSD(%)*4	LOD*5 (ng/L)
人用医薬品					
カルバマゼピン	1.5-55.3*1 (9/9)*2	3.0-25.7 (10/10)	43.0-91.5 (6/6)	94.8 5.4	0.01
イブプロフェン	nd-25.0 (6/9)	8.0-94.8 (10/10)	10.9-46.5 (6/6)	111.6 2.7	0.47
プロプラノロール	0.1-9.3 (9/9)	nd-2.3 (9/10)	5.4-16.0 (6/6)	90.4 4.2	0.09
合成抗菌剤					
スルファジメトキシ	nd-5.0 (7/9)	nd-7.1 (8/10)	nd-9.7 (4/6)	72.3 7.5	0.01
スルファメトキサゾール	nd-21.9 (7/9)	6.1-238.0 (10/10)	nd-71.4 (5/6)	94.7 1.0	0.09
抗生物質					
タイロシン	nd-1.8 (5/9)	nd-5.3 (6/10)	nd-3.1 (2/6)	77.2 8.2	0.01
オキシテトラサイクリン	nd-6.0 (1/9)	nd-37.3 (4/10)	nd-12.0 (1/6)	98.5 8.9	4.90
テトラサイクリン	nd*3 (0/9)	nd (0/10)	nd (0/6)	92.8 11.3	9.39
クロルテトラサイクリン	nd (0/9)	nd (0/10)	nd (0/6)	84.6 1.2	22.01

*1: 濃度 min-max (単位: ng/L) *4: 河川水における添加回収試験結果
 *2: 検出頻度 (検出数/検体数) *5: 検出限界値 (S/N=3)
 *3: not detected (検出限界値以下)

参考文献

1) 清野ら, 第 37 回日本水環境学会講演集, p.344, 2003