

〔短 報〕

石川県内の公共用水域における PPCPs(Pharmaceuticals and Personal Care Products)の実態調査 (第 1 報)

石川県保健環境センター 環境科学部 宮田 朋子・高田 啓子
徳田 貴裕・安田 能生弘

〔和文要旨〕

石川県内 7 河川 3 海域の 10 地点の河川水及び海水について、過去に実施した黒本調査において、全国で検出例のあった PPCPs 5 物質の概況調査を実施した。その結果、クラリスロマイシンが 5 地点と最も多くの河川で検出され、うち 2 地点では秋季や冬季に濃度が高かった。また、概況調査結果について、生態リスク初期評価を行ったところ、秋季に倉部大橋のクラリスロマイシン及びロキシシロマイシンで MEC/PNEC が 1 以上を示したため、倉部川流域で、詳細調査を行った。その結果、最下流の測定地点でのみ、これらの対象物質が検出され、下水処理場の放流水の影響を受けたためと考えられたが、日本海まで近距離であることから、倉部川における高濃度の範囲は限定的であるものと示唆された。

キーワード：PPCPs, 季節変動, 生態リスク初期評価, 予測無影響濃度

本報の一部は以下で発表した。

第 35 回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部研究会

2021 年 2 月 (紙上開催)

第 48 回環境保全・公害防止研究発表会

2021 年 11 月 18 日 (オンライン開催)

令和 3 年度公益社団法人日本水環境学会中部支部研究発表会

2021 年 12 月 (紙上開催)

1 はじめに

近年、ヒトや動物用の医薬品と、化粧品やシャンプー等の日用品に由来する化学物質 (Pharmaceuticals and Personal Care Products : 以下、PPCPs とする。) が、医療機関からの排水や下水処理場の処理水を通して、環境中へ放出され、河川等から検出された事例が報告されており¹⁾、PPCPs の環境汚染が懸念されている。

また、環境省では、「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」の指定化学物質の指定や、「化学物質の審査及び製造等の規制

に関する法律」の優先評価化学物質のリスク評価等を行うため、化学物質環境実態調査 (以下、黒本調査とする。) として、一般環境中における化学物質の残留状況を毎年調査している。令和元年度に実施した黒本調査の初期環境調査においても、水質の調査対象 20 物質のうち、9 物質が PPCPs となっており²⁾、PPCPs の一般環境中の残留状況が注視されていることが推察される。

そこで、平成 26 年度に実施した黒本調査において、全国で検出例³⁾ のあった PPCPs 5 物質について、石川県内の公共用水域における状況を把握するため、分析方法を検討し、概況調査後、水生生物に対する環境影響

Survey on PPCPs(Pharmaceuticals and Personal Care Products)in Public Water Body in Ishikawa Prefecture(First Report). by MIYATA Tomoko,TAKADA Keiko,TOKUDA Takahiro and YASUDA Nobuhiro (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : PPCPs (Pharmaceuticals and Personal Care Products) ,Seasonal Variation,Initial Ecological Risk Assessment,PNEC (Predicted No Effect Concentration)

を調査するために、生態リスク初期評価を行い、さらに、詳細調査を実施したので報告する。

2 調査方法

2.1 測定地点と調査頻度

概況調査については、図1に示す県内7河川3海域の10地点を選定し、春季（2020年4月）、夏季（2020年7月～8月）、秋季（2020年10月）及び冬季（2021年1月～2月）の季節毎に各1回、河川水及び海水を採取し、実施した。ただし、倉部大橋は夏季から冬季、海域（白山市笠間沖、南湾中央部及び珠洲沖）は夏季のみ実施した。

また、詳細調査については、倉部川流域において、2020年11月に図2に示す4地点で実施した。

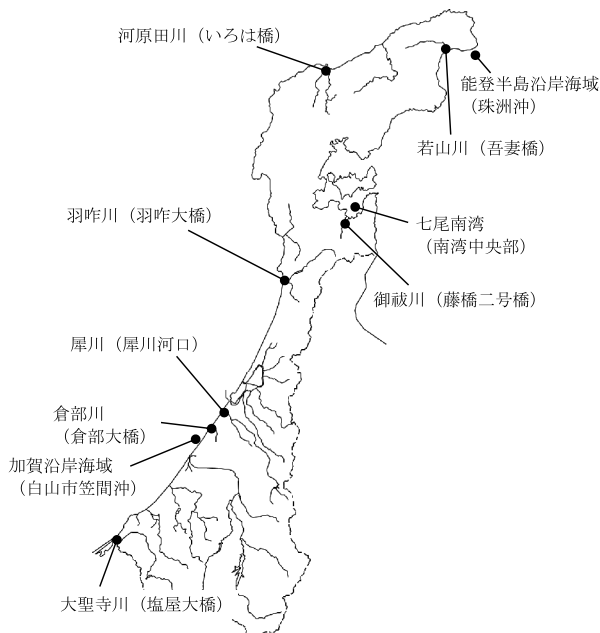


図1 測定地点

2.2 対象物質

対象物質は、クラリスロマイシン、エリスロマイシン、ロキシスロマイシン、リンコマイシン、クリンダマイシンとした。

エリスロマイシンは、エリスロマイシンAを主成分とし、エリスロマイシンB（5%以下）及びエリスロマイシンC（5%以下）の3種の混合物である⁴⁾。本調査では平成25年度の化学物質分析法開発調査報告書⁵⁾（以下、白本とする。）に従い、エリスロマイシンAとエリスロマイシンBの2物質を合算し、エリスロマイシンとして評価した。

2.3 標準品及び試薬

(1) 標準品

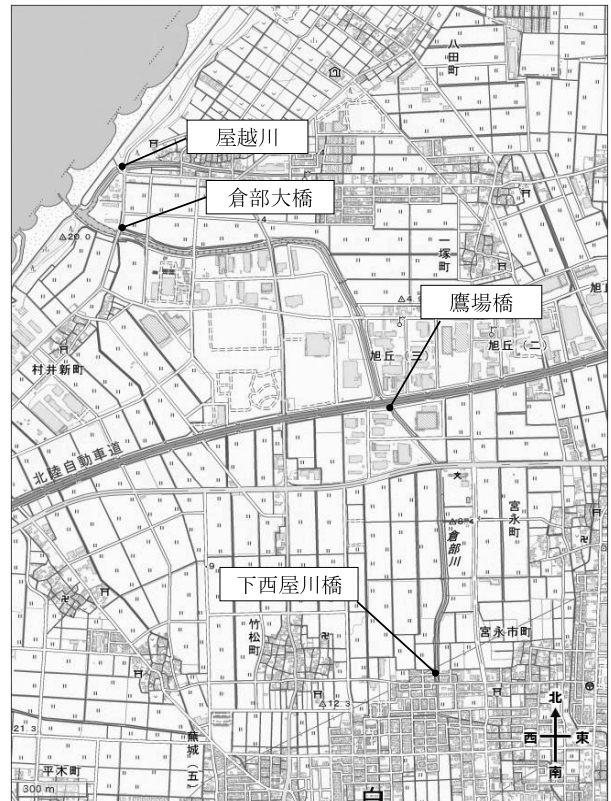


図2 倉部川流域における測定地点

標準品は、クラリスロマイシン、エリスロマイシンA及びリンコマイシン塩酸塩一水和物は富士フィルム和光純薬株式会社製を、エリスロマイシンBはUnited States Pharmacopeial Convention製を、ロキシスロマイシン及びクリンダマイシン塩酸塩はDr. Ehrenstorfer製を用いた。

標準原液は、各標準品10mgを正確に量り取り、メタノール10mLに溶解し、1000mg/Lの標準原液を作成した。ただし、リンコマイシン塩酸塩一水和物及びクリンダマイシン塩酸塩は、それぞれ、リンコマイシン及びクリンダマイシンに換算し10mgになるように量り取った。

検量線用標準液は、標準原液をメタノール/精製水(1:1)で順次希釈し、0.2～100ng/mLの検量線用混合標準液を作成した。

(2) 試薬

アセトニトリル及びメタノールは関東化学株式会社製のLC/MS用を、ギ酸は関東化学株式会社製のHPLC用を、精製水はミリポア製Elix Essential UV 5により調製したものをを用いた。

固相カートリッジはWaters製のOasis HLB Plus LP(225mg)を用いた。

2.4 分析方法

平成25年度白本に準拠した。

(1) 前処理方法

水質試料100mLをメタノール10mL、精製水20mLでコンディショニングした固相カートリッジに10mL/minの速さで通水した。次に、固相カートリッジを精製水15mLで洗浄後、窒素通気により完全に固相中の水分を除去した。これをメタノール5mLで溶出し、40℃以下の窒素気流下で約0.2mLまで濃縮し、メタノール/精製水(1:1)で1mLに定容後、孔径0.45 μ mのメンブレンフィルターでろ過し、試験液とした。

(2) 高速液体クロマトグラフ質量分析計(LC-MS/MS)測定

2・4(1)の試験液を表1及び表2の測定条件で測定し、試験液中の濃度を求めた。

3 結果と考察

3・1 装置検出下限値

LC-MS/MSにより、最低濃度の検量線用標準溶液の繰り返し測定(n=7)を行い、装置検出下限値(以下、IDLとする。)を算出した(表3)。いずれの対象物質も白本IDLより低い値であったことから、化学物質環境実態調査実施の手引き(令和2年度版)⁶⁾に従い、白本の分析法検出下限値(以下、MDLとする。)を本調査の検出下限値とすることとした。

3・2 分析方法の検討

平成25年度白本では、通水、洗浄後、固相カートリッジ内の水分を除去する方法として、注射筒で空気

(5mL)を3回通気することとなっているが、この方法では、対象物質の中でも比較的極性の低いクラリスロマイシン、エリスロマイシンA、エリスロマイシンB及びロキシスロマイシンの添加回収率が70%未満と低かった。そこで、予め固相カートリッジの重量を秤量し、重量が通水前より小さくなるまで窒素を通気し、十分に水分が除去されたことを確認後、溶出を行ったところ、添加回収率が向上した。

また、LC-MS/MS測定条件のうち、一部の対象物質のコーン電圧及びコリジョン電圧については、最適化を検討し、白本の条件から変更した値を用いた。

3・3 添加回収試験

河川水及び海水100mLに各対象物質を15ng添加し、2・4の方法で添加回収試験(n=3)を行い、回収率、変動係数を算出した(表4)。回収率は、河川水及び海水で、全ての対象物質について70～120%の範囲であり、良好であった。

なお、精製水を用いた操作ブランク試験(n=2)は、全ての対象物質で検出下限値未満であった。

3・4 測定結果

(1) 概況調査

概況調査の測定結果を表5に示す。吾妻橋と海域(白山市笠間沖、南湾中央部及び珠洲沖)の全ての測定地点では、対象物質は全て検出されなかった。また、全ての測定地点で、クリンダマイシンは検出されなかった。検出された6地点及び検出された4物質について、測定結果を図3に示す。

クラリスロマイシンは、5地点と最も多くの河川で検出された。塩屋大橋及び藤橋二号橋では、それぞれ4.2～5.3ng/L、1.3～2.5ng/Lと低濃度で季節による変動はみられなかったが、倉部大橋では秋季(140ng/L)と冬季(86ng/L)に、犀川河口では秋季(30ng/L)に濃度が高かった。

エリスロマイシンは、倉部大橋及び犀川河口の2地点で検出され、クラリスロマイシンと同様に、倉部大橋では秋季(47ng/L)と冬季(22ng/L)に濃度が高く、犀川河口では、秋季のみ10ng/Lの濃度で検出された。

ロキシスロマイシンは、エリスロマイシンと同様に、倉部大橋及び犀川河口の2地点で検出され、倉部大橋では秋季(160ng/L)と冬季(89ng/L)に濃度が高く、犀川河口では、秋季のみ

表1 LC-MS/MS 測定条件 (LC及びMS条件)

LC	
LC 機種	Waters Alliance 2695
カラム	Waters 製 Atlantis T3 2.1 mm × 150 mm, 3 μ m
移動相	A:0.1% ギ酸水溶液 B:0.1% ギ酸-アセトリル溶液 0～1 min A:97→85 B:3→15 linear gradient 1～10 min A:85→77 B:15→23 linear gradient 10～21 min A:77→25 B:23→75 linear gradient 21～22 min A:25→0 B:75→100 linear gradient 22～35 min A:B=0:100 35～35.1 min A:0→97 B:100→3 linear gradient 35.1～48 min A:B=97:3
カラム流量	0.2 mL/min
カラム温度	40℃
試料注入量	5 μ L
MS	
MS 機種	Waters Quattro micro API
キャピラリー電圧	2.5 kV
ソース温度	100℃
デゾルベーション温度	450℃
コーンガス量	60 L/Hr
デゾルベーション流量	500 L/Hr
イオン化法	ESI-Positive
測定モード	SRM

表2 LC-MS/MS 測定条件 (コーン電圧、モニターイオン及びコリジョン電圧)

対象物質	保持時間 (min)	コーン電圧 (V)	モニターイオン (コリジョン電圧)	
			定量	定性
クラリスロマイシン	20.62	26	748.48>158.0 (27eV)	748.48>116.0 (40eV)
エリスロマイシンA	19.20	25	734.47>158.1 (24eV)	734.47>576.3 (21eV)
エリスロマイシンB	20.01	20	718.47>158.1 (27eV)	718.47>560.3 (22eV)
ロキシスロマイシン	20.75	25	837.53>158.1 (30eV)	837.53>679.4 (25eV)
リンコマイシン	8.66	30	407.22>126.1 (27eV)	407.22>359.2 (18eV)
クリンダマイシン	16.67	28	425.19>126.1 (25eV)	425.19>377.1 (18eV)

表3 IDLの算出結果

対象物質	注入液 濃度 (ng/mL)	IDL (ng/mL)*	IDL 試料換算値 (ng/L)	白本IDL (ng/mL)*	白本IDL 試料換算値 (ng/L)	白本MDL 試料換算値 (ng/L)
エリスロマイシンA	0.5	0.084	0.84	0.25	2.5	4.9
エリスロマイシンB	0.2	0.070	0.70	0.38	3.8	6.9
ロキシスロマイシン	0.2	0.098	0.98	0.64	6.4	6.5
リンコマイシン	0.2	0.035	0.35	0.16	1.6	5.0
クリンダマイシン	0.2	0.033	0.33	0.40	4.0	6.2

*: IDL = t(n-1,0.05) × σ_{n-1} × 2
 t(n-1, 0.05): 危険率5%、自由度n-1 のt 値 (片側) n=7 の場合は1.9432
 σ_{n-1}: IDL 算出のための測定値の標本標準偏差

表4 添加回収試験結果

対象物質	試料量 (mL)	河川水 (15ng添加)		海水 (15ng添加)	
		回収率 (%)	変動係数 (%)	回収率 (%)	変動係数 (%)
クラリスロマイシン	100	87	5.1	84	12
エリスロマイシンA	100	108	8.6	102	7.0
エリスロマイシンB	100	75	0.76	79	3.9
ロキシスロマイシン	100	80	4.9	84	6.5
リンコマイシン	100	108	3.0	101	7.5
クリンダマイシン	100	107	7.1	100	5.2

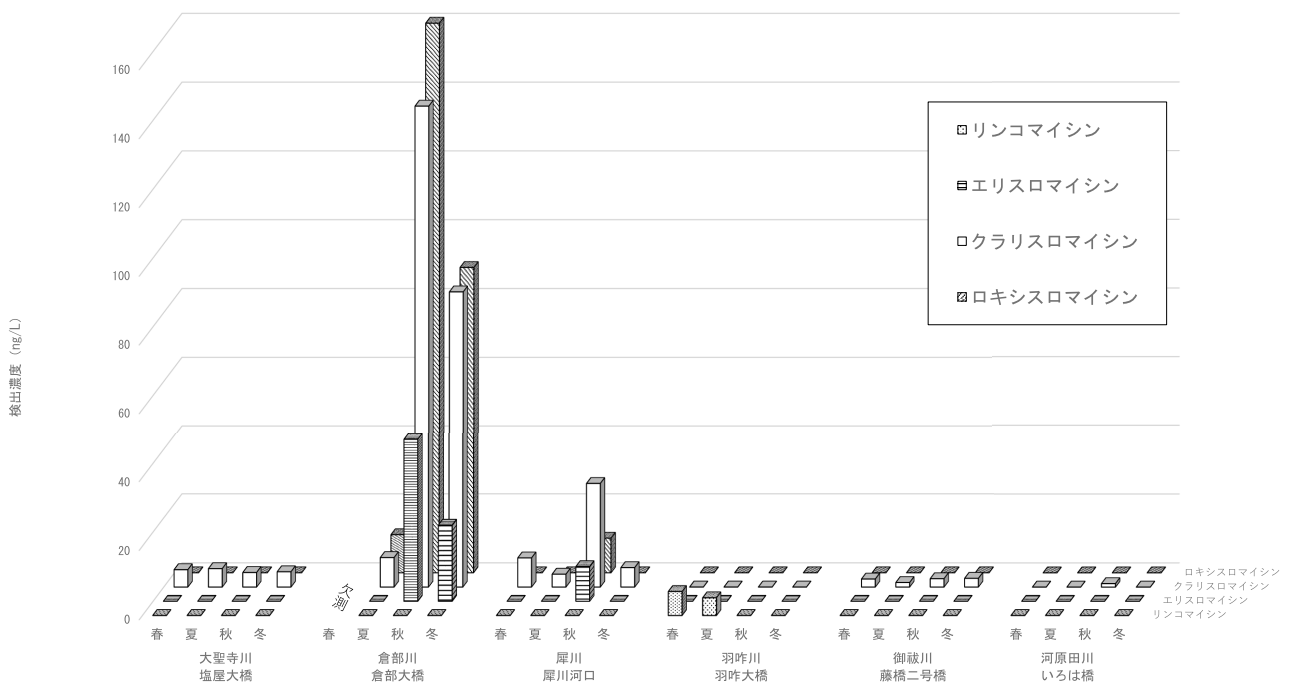


図3 概況調査測定結果

表 5 概況調査測定結果

測定地点名	調査日	(ng/L)					
		クラリスロマイシン	エリスロマイシンA	エリスロマイシンB	ロキシスロマイシン	リンコマイシン	クリンダマイシン
大聖寺川 塩屋大橋	R2.04.16	5.0	<4.9	<6.9	<6.5	<5.0	<6.2
	R2.07.27	5.3	<4.9	<6.9	<6.5	<5.0	<6.2
	R2.10.27	4.2	<4.9	<6.9	<6.5	<5.0	<6.2
	R3.02.12	4.4	<4.9	<6.9	<6.5	<5.0	<6.2
倉部川 倉部大橋	R2.07.27	8.5	<4.9	<6.9	11	<5.0	<6.2
	R2.10.27	140	47	<6.9	160	<5.0	<6.2
	R3.01.25	86	22	<6.9	89	<5.0	<6.2
犀川 犀川河口	R2.04.16	8.4	<4.9	<6.9	<6.5	<5.0	<6.2
	R2.07.27	3.7	<4.9	<6.9	<6.5	<5.0	<6.2
	R2.10.27	30	10	<6.9	10	<5.0	<6.2
	R3.01.25	5.6	<4.9	<6.9	<6.5	<5.0	<6.2
羽咋川 羽咋大橋	R2.04.15	<0.80	<4.9	<6.9	<6.5	6.9	<6.2
	R2.07.30	<0.80	<4.9	<6.9	<6.5	5.1	<6.2
	R2.10.21	<0.80	<4.9	<6.9	<6.5	<5.0	<6.2
	R3.01.26	<0.80	<4.9	<6.9	<6.5	<5.0	<6.2
御祓川 藤橋二号橋	R2.04.15	2.3	<4.9	<6.9	<6.5	<5.0	<6.2
	R2.08.03	1.3	<4.9	<6.9	<6.5	<5.0	<6.2
	R2.10.26	2.4	<4.9	<6.9	<6.5	<5.0	<6.2
	R3.01.26	2.5	<4.9	<6.9	<6.5	<5.0	<6.2
河原田川 いろは橋	R2.04.15	<0.80	<4.9	<6.9	<6.5	<5.0	<6.2
	R2.08.03	<0.80	<4.9	<6.9	<6.5	<5.0	<6.2
	R2.10.26	1.0	<4.9	<6.9	<6.5	<5.0	<6.2
	R3.02.12	<0.80	<4.9	<6.9	<6.5	<5.0	<6.2
若山川 吾妻橋	R2.04.15	<0.80	<4.9	<6.9	<6.5	<5.0	<6.2
	R2.08.03	<0.80	<4.9	<6.9	<6.5	<5.0	<6.2
	R2.10.26	<0.80	<4.9	<6.9	<6.5	<5.0	<6.2
	R3.02.12	<0.80	<4.9	<6.9	<6.5	<5.0	<6.2
加賀沿岸海域 白山市笠間沖	R2.08.18	<0.80	<4.9	<6.9	<6.5	<5.0	<6.2
七尾南湾 南湾中央部	R2.08.04	<0.80	<4.9	<6.9	<6.5	<5.0	<6.2
能登半島沿岸海域 珠洲沖	R2.08.24	<0.80	<4.9	<6.9	<6.5	<5.0	<6.2

10ng/Lの濃度で検出された。

リンコマイシンは、羽咋大橋でのみ、本調査の検出下限値 (5.0ng/L) を上回る、春季6.9ng/L、夏季5.1ng/Lの濃度で検出された。

マクロライド系抗生物質であるクラリスロマイシン、エリスロマイシン及びロキシスロマイシンが、倉部大橋では秋季と冬季に、犀川河口では秋季に濃度が高かったことは、秋季から冬季にかけて、感染症患者の増加に伴い、これらの抗生物質の使用量が増加したことが一因になったと推測される。

また、リンコマイシンは抗生物質であるが、ヒトへの医薬品としての生産量等の情報はなく⁷⁾、主に豚への動物用医薬品として使用されている⁸⁾。羽咋大橋で検出されたものの、具体的な排出源は不明であった。

(2) 生態リスク初期評価

環境省のガイドライン⁷⁾の生態リスクの判定の考え方によれば、安全側の評価を行う観点から、高濃度側の実測値に基づき設定された予測環境中濃度 (Predicted Environmental Concentration: 以下、PEC とする。) と、予測無影響濃度 (Predicted No Effect Concentration: 以下、PNEC とする。) との比較により、次の①～③の3段階で判定を行うこととなっている。

- ① 「PEC/PNECが0.1未満」の場合、「現時点では作業は必要ないと考えられる」
- ② 「PEC/PNECが0.1以上1未満」の場合、「情報収集に努める必要があると考えられる」
- ③ 「PEC/PNECが1以上」の場合、「詳細な評価を行う候補と考えられる」

ここでは、今回の概況調査において検出された最大濃度をPECの代わりに環境中濃度 (Measured Environmental Concentration : 以下、MECとする。) とし、表6に示すとおりMEC/PNECを求めた。なお、PNECは環境省の「化学物質の環境リスク評価」^{7) 9)} ¹¹⁾ の値を用いた。

MEC/PNECが0.1以上1未満を示していたのは、秋季における倉部大橋のエリスロマイシンと犀川河口のクラリスロマイシン及びロキシスロマイシンで、それぞれ0.13, 0.43及び0.10であった。また、MEC/PNECが1以上を示していたのは、秋季における倉部大橋のクラリスロマイシン及びロキシスロマイシンで、それぞれ2.0と1.6であった。

表6 生態リスク初期評価の結果

測定地点名	クラリスロマイシン	エリスロマイシン	ロキシスロマイシン	リンコマイシン
大聖寺川 塩屋大橋	0.077 (5.3)			
倉部川 倉部大橋	2.0 (140)	0.13 (47)	1.6 (160)	
犀川 犀川河口	0.43 (30)	0.028 (10)	0.10 (10)	
羽咋川 羽咋大橋				0.049 (6.9)
御祓川 藤橋二号橋	0.036 (2.5)			
若山川 いろは橋	0.014 (1.0)			
PNEC (ng/L)	69	360	100	140

※表の上段の数字はMEC/PNEC比、
下段の括弧内の数字はMEC (ng/L) を示す。

(3) 倉部川流域における詳細調査

MEC/PNECが1以上を示す場合、「詳細な評価を行う候補と考えられる」とされていることから、秋季に倉部川流域において、詳細調査を実施した。測定地点は、倉部大橋とその上流地点である鷹場橋及び下西屋川橋と、支川の屋越川の4地点とした。

詳細調査の結果を表7に示す。鷹場橋、下西屋川橋及び屋越川では対象物質は全て検出されなかったが、倉部大橋では、概況調査の秋季より濃度は低いものの、クラリスロマイシン、エリスロマイシン及びロキシスロマイシンがそれぞれ、76ng/L、24ng/L及び110ng/L

検出された。また、MEC/PNECが1以上を示していたのは、概況調査の秋季と同様に、クラリスロマイシン及びロキシスロマイシンで、共に1.1であった。

倉部川は下西屋川橋より上流域に住宅地があり、水田地帯や工業団地内を流下し、倉部大橋の下流で、支川の屋越川と合流して日本海へと注いでいる。詳細調査では、最下流の倉部大橋でのみ3物質が検出されたが、鷹場橋から倉部大橋の間の流域には、これらの対象物質が排出されるような医療機関や製薬会社は無いものの、倉部大橋から250m上流側には、下水処理場があることから、生活排水由来の対象物質が下水処理場の放流水を通して排出されたものと考えられた。特に、倉部川は、水量が他の調査対象河川に比べて少なく、下水処理場の放流水の影響を受けやすいため、高濃度で検出されたものと推測された。ただし、下水処理場の放流口から日本海まで約500mと近距離であることから、検出されたPPCPsが高濃度となっている範囲は、限定的であるものと示唆された。

4 まとめ

石川県内7河川3海域の10地点の河川水及び海水について、平成26年度に実施した黒本調査において、全国で検出例のあったPPCPs5物質の概況調査を実施した。その結果、クラリスロマイシンが、5地点と最も多くの河川で検出され、うち倉部大橋と犀川河口の2地点では秋季や冬季に濃度が高かった。また、同じくマクロライド系抗生物質であるエリスロマイシン及びロキシスロマイシンも、倉部大橋及び犀川河口で同様な傾向がみられた。

また、概況調査結果について、生態リスク初期評価を行ったところ、秋季に倉部大橋のクラリスロマイシン及びロキシスロマイシンでMEC/PNECが1以上を示したため、倉部川流域で、詳細調査を行った。その結果、最下流の測定地点でのみこれらの対象物質が検出された。これは、下水処理場の放流水の影響を受けたためと考えられたが、日本海まで近距離であることから、倉部川における高濃度の範囲は限定的であるものと示唆された。

表7 倉部川流域における詳細調査測定結果

測定地点名	調査日	クラリスロマイシン	エリスロマイシンA	エリスロマイシンB	ロキシスロマイシン	リンコマイシン	クリンダマイシン
倉部大橋	R2.11.25	76	24	<6.9	110	<5.0	<6.2
鷹場橋	R2.11.25	<0.80	<4.9	<6.9	<6.5	<5.0	<6.2
下西屋川橋	R2.11.25	<0.80	<4.9	<6.9	<6.5	<5.0	<6.2
屋越川	R2.11.25	<0.80	<4.9	<6.9	<6.5	<5.0	<6.2

(ng/L)

文 献

- 1) 西野貴裕, 加藤みか, 宮沢佳隆, 東條俊樹, 市原真紀子, 浅川大地, 松村千里, 羽賀雄紀, 吉識亮介, 長谷川瞳, 宮脇崇, 高橋浩司, 片宗千春, 下間志正: 国内都市域の水環境中における生活由来化学物質の環境実態解明及び生態リスク評価, 環境化学, 30, 37-56 (2020)
- 2) 環境省環境保健部環境安全課: 令和2年度版化学物質と環境, 令和3年3月
- 3) 環境省環境保健部環境安全課: 平成27年度版化学物質と環境, 平成28年3月
- 4) 厚生労働省医薬・生活衛生局生活衛生・食品安全部基準審査課残留農薬等基準審査室: 薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会農薬・動物用医薬品部会資料 (平成28年5月27日), <https://www.mhlw.go.jp/file/05-Shingikai-11121000-Iyakushokuhinkyoku-Soumuka/0000168399.pdf>, 令和3年8月
- 5) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課: 平成25年度化学物質分析法開発調査報告書, 平成26年10月
- 6) 環境省大臣官房環境保健部環境安全課: 化学物質環境実態調査実施の手引き (令和2年度版), 令和3年3月
- 7) 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評価第19巻, 令和3年3月
- 8) 農林水産省動物医薬品検査所, 動物用医薬品, 医薬部外品及び医療機器販売高年報 (別冊) 各種抗生物質・合成抗菌剤・駆虫剤・抗原虫剤の販売高と販売量, https://www.maff.go.jp/nval/iyakutou/hanbaidaka/pdf/R1_hanbaidaka.pdf, 令和3年6月
- 9) 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評価第16巻, 平成30年3月
- 10) 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評価第17巻, 平成31年3月
- 11) 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評価第18巻, 令和2年3月