

〔資料〕

# 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 (2021年)

石川県保健環境センター 環境科学部 徳田 貴裕・宮田 朋子・安田 能生弘  
石川県土木部 都市計画課 柿澤 隆一

## 〔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、季節毎にPPCPs18物質の存在実態を調査した。その結果、17物質がいずれかの地点で検出され、多くは1~100ng/Lの濃度範囲にあり、最大濃度はフェキソフェナジンの1,000ng/Lであった。また、海域では、ほとんどの物質が検出されなかった。倉部大橋では最も多くの17物質が検出され、濃度も高い傾向である一方、季節により他の地点と異なる濃度変化を示した。得られた濃度をもとに生態リスク初期評価を行ったところ、倉部大橋のクラリスロマイシンでMEC/PNECが1を超えていた。

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。

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 (誌上発表)

## 1 はじめに

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」という。) について、近年、環境中での検出が顕在化しており、環境影響が懸念されている。

一方、県内の公共用水域においては、PPCPsの環境中濃度を調査した事例は少ないことから、環境省が実施する化学物質環境実態調査において全国で検出例のあった抗生物質 (5物質) を対象に、2020年度に調査を実施した<sup>1)</sup>。今回、国立環境研究所Ⅱ型共同研究「LC-MS/MSによる分析を通じた生活由来物質のリスク解明に関する研究」に参加し、より多種のPPCPsに関する分析方法等の情報を共有することができたことから、これら

PPCPsを対象に県内の公共用水域における実態を調査したので報告する。

## 2 調査方法

### 2・1 調査地点と調査頻度

図1に示す県内7河川7地点を対象に、冬季 (2021年1月~2月)、春季 (2021年4月)、夏季 (2021年7月~8月) 及び秋季 (2021年10月) の季節毎に各1回、河川水を採取し、調査を実施した。また、白山市笠間沖、南湾中央部及び珠洲沖の3海域3地点で、夏季 (2021年7月~8月) に各1回、海水の調査を実施した。

### 2・2 調査対象物質

調査対象物質は、Ⅱ型共同研究で対象としているスルピリド (抗精神病薬)、カルバマゼピン (抗てんかん薬)、ジクロフェナク (抗炎症剤)、イルベサルタン・オルメ

---

Survey on PPCPs (Pharmaceuticals and Personal Care Products) in Public Water Body in Ishikawa Prefecture (2021). by TOKUDA Takahiro, MIYATA Tomoko and YASUDA Nobuhiro (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science), KAKIZAWA Ryuichi (City Planning Division, Public Works Department, Ishikawa Prefecture)

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

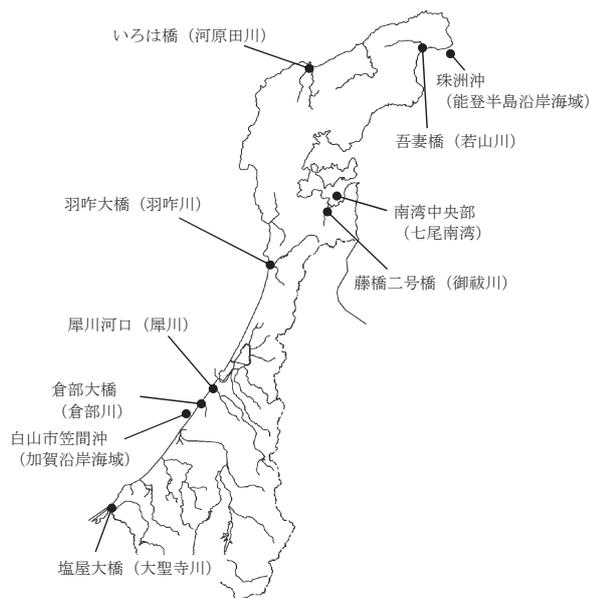


図 1 調査地点

サルタン・カンデサルタン・テルミサルタン・バルサルタン・ロサルタン (血圧降下剤), クロタミトン (鎮痛剤), エピナスチン・ケトチフェン・ジフェンヒドラミン・フェキソフェナジン (抗ヒスタミン薬), エリスロマイシン・クラリスロマイシン・トリメトプリム (抗生物質), DEET (昆虫忌避剤) の 18 物質とした。

### 2.3 分析方法

分析方法は西野らの方法<sup>2)</sup>に準じた。水質試料 200mL にサロゲートとして、調査対象物質の重水素又は<sup>13</sup>Cにより標識された 14 物質の混合溶液を添加し、アセトン及び精製水でコンディショニングした固相カートリッジ (Waters 社 製 Oasis HLB Plus Short cartridge) に 10mL/min の速さで通水した。次に、固相カートリッジを超純水で洗浄後、遠心分離及び窒素通気により固相中の水分を完全に除去し、これをバックフラッシュ法によりメタノール 3mL, アセトン 3mL, ジクロロメタン 2mL で溶出した。溶出液を窒素パーージにより乾固直前まで濃縮した後、50%メタノール水溶液で 1mL に定容し、孔径 0.2μm のシリンジフィルターでろ過し、LC/MS/MSにて一斉分析した。本調査における分析方法の検出下限値 (MDL), 定量下限値 (MQL) 及び河川水を用いた添加回収率を表 1 に示す。

## 3 結果と考察

### 3.1 調査対象物質の検出状況

採取した環境水 (計 31 試料) における調査対象物質の検出数及び環境水中濃度の分布を図 2 に示す。31 試料から、ケトチフェンを除く 17 物質が検出された。多くの試料から検出された物質はテルミサルタン (27 試料), イルベ

表 1 分析方法の MDL, MQL 及び添加回収率

(n = 7)

調査対象物質	MDL (ng/L)	MQL (ng/L)	添加回収率 (%)
スルピリド	1.2	3.1	100
カルバマゼピン	0.78	2.0	105
ジクロフェナク	1.5	3.7	83
イルベサルタン	1.1	2.9	91
オルメサルタン	7.5	19	102
カンデサルタン	5.9	15	81
テルミサルタン	1.5	3.8	91
バルサルタン	4.2	11	91
ロサルタン	1.4	3.9	105
クロタミトン	1.8	4.7	95
エピナスチン	2.5	6.5	100
ケトチフェン	0.85	2.2	102
ジフェンヒドラミン	0.89	2.3	101
フェキソフェナジン	5.5	14	86
エリスロマイシン	6.9	18	102
クラリスロマイシン	1.0	2.5	103
トリメトプリム	0.81	2.1	75
DEET	1.7	4.5	98

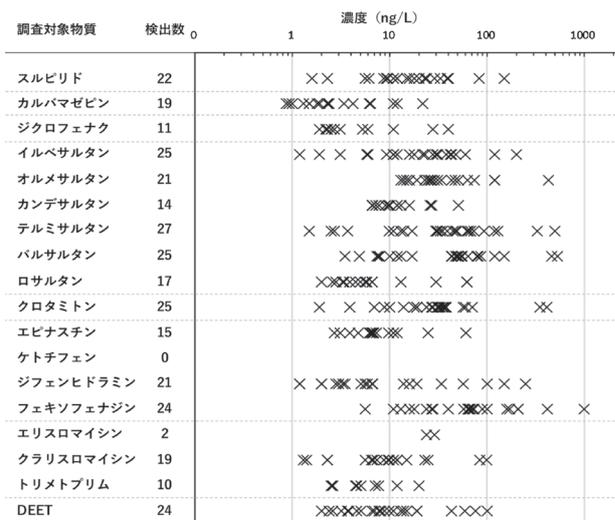


図 2 調査対象物質の検出数及び環境水中濃度

サルタン, バルサルタン, クロタミトン (25 試料), フェキソフェナジン, DEET (24 試料) であった。一方, 検出数が少なかった物質はケトチフェン (検出試料なし), エリスロマイシン (2 試料) であった。検出された物質の多くは 1~100ng/L の濃度範囲にあったが, 100~1,000ng/L の範囲でも検出が見られた。最大濃度は 1,000ng/L (フェキソフェナジン) であった。

### 3.2 調査地点における環境水中の存在実態

#### (1) 調査結果

各調査地点の河川水における調査対象物質の検出濃度範囲と検出頻度を表 2 に示す。本調査の河川水で、最も検出の多かった地点は倉部大橋 (延べ 66 件検出), 次の

表2 PPCPsの検出濃度範囲及び検出頻度

	スルピリド		カルバマゼピン		ジクロフェナク		イルベサルタン		オルメサルタン		カンデサルタン	
	最小値	最大値(検出頻度)	最小値	最大値(検出頻度)	最小値	最大値(検出頻度)	最小値	最大値(検出頻度)	最小値	最大値(検出頻度)	最小値	最大値(検出頻度)
塩屋大橋(大聖寺川)	15	39 (4/4)	ND	2.4 (3/4)	ND	3.1 (3/4)	11	31 (4/4)	14	63 (4/4)	ND	6.7 (1/4)
倉部大橋(倉部川)	18	150 (4/4)	2.3	22 (4/4)	6.0	40 (4/4)	23	200 (4/4)	25	430 (4/4)	9.7	51 (4/4)
犀川河口(犀川)	8.7	40 (4/4)	0.93	3.4 (4/4)	ND	5.3 (2/4)	11	38 (4/4)	15	120 (4/4)	ND	26 (3/4)
羽咋大橋(羽咋川)	ND	6.1 (3/4)	ND	1.5 (2/4)	ND	ND (0/4)	5.8	16 (4/4)	ND	31 (2/4)	ND	9.1 (1/4)
藤橋二号橋(御蔵川)	9.3	29 (4/4)	2.3	12 (4/4)	ND	2.5 (1/4)	30	60 (4/4)	13	74 (4/4)	ND	16 (3/4)
いろは橋(河原田川)	ND	16 (3/4)	ND	1.8 (2/4)	ND	2.2 (1/4)	ND	11 (3/4)	ND	51 (3/4)	ND	12 (2/4)
吾妻橋(若山川)	ND	ND (0/4)	ND	ND (0/4)	ND	ND (0/4)	ND	1.9 (1/4)	ND	ND (0/4)	ND	ND (0/4)

	テルミサルタン		バルサルタン		ロサルタン		クロタミトン		エピナスチン		ケトチフェン	
	最小値	最大値(検出頻度)	最小値	最大値(検出頻度)	最小値	最大値(検出頻度)	最小値	最大値(検出頻度)	最小値	最大値(検出頻度)	最小値	最大値(検出頻度)
塩屋大橋(大聖寺川)	17	49 (4/4)	56	86 (4/4)	ND	5.0 (3/4)	19	33 (4/4)	2.7	10 (4/4)	ND	ND (0/4)
倉部大橋(倉部川)	62	500 (4/4)	43	530 (4/4)	6.6	62 (4/4)	38	410 (4/4)	11	61 (4/4)	ND	ND (0/4)
犀川河口(犀川)	30	120 (4/4)	44	120 (4/4)	2.8	62 (4/4)	18	71 (4/4)	3.9	7.3 (4/4)	ND	ND (0/4)
羽咋大橋(羽咋川)	9.9	30 (4/4)	3.5	13 (4/4)	ND	ND (0/4)	7.0	24 (4/4)	ND	ND (0/4)	ND	ND (0/4)
藤橋二号橋(御蔵川)	35	93 (4/4)	48	150 (4/4)	2.0	5.8 (4/4)	31	57 (4/4)	ND	6.9 (1/4)	ND	ND (0/4)
いろは橋(河原田川)	3.7	47 (4/4)	7.9	17 (4/4)	ND	3.3 (2/4)	ND	28 (3/4)	ND	6.2 (2/4)	ND	ND (0/4)
吾妻橋(若山川)	ND	2.7 (2/4)	ND	7.7 (1/4)	ND	ND (0/4)	ND	3.9 (2/4)	ND	ND (0/4)	ND	ND (0/4)

	ジフェニヒドラミン		フェキソフェナジン		エリスロマイシン		クラリスロマイシン		トリメトプリム		DEET	
	最小値	最大値(検出頻度)	最小値	最大値(検出頻度)	最小値	最大値(検出頻度)	最小値	最大値(検出頻度)	最小値	最大値(検出頻度)	最小値	最大値(検出頻度)
塩屋大橋(大聖寺川)	5.1	19 (4/4)	24	71 (4/4)	ND	ND (0/4)	5.6	12 (4/4)	ND	4.5 (2/4)	ND	100 (3/4)
倉部大橋(倉部川)	57	250 (4/4)	170	1000 (4/4)	ND	29 (2/4)	15	99 (4/4)	2.5	20 (4/4)	2.6	19 (4/4)
犀川河口(犀川)	5.9	34 (4/4)	40	210 (4/4)	ND	ND (0/4)	7.4	25 (4/4)	ND	7.7 (2/4)	8.9	59 (4/4)
羽咋大橋(羽咋川)	ND	ND (0/4)	11	64 (4/4)	ND	ND (0/4)	ND	1.3 (1/4)	ND	ND (0/4)	ND	11 (3/4)
藤橋二号橋(御蔵川)	2.0	5.6 (4/4)	28	160 (4/4)	ND	ND (0/4)	2.3	8.7 (4/4)	ND	4.6 (2/4)	2.4	76 (4/4)
いろは橋(河原田川)	1.2	3.0 (4/4)	5.6	58 (4/4)	ND	ND (0/4)	ND	2.3 (2/4)	ND	ND (0/4)	ND	43 (3/4)
吾妻橋(若山川)	ND	1.2 (1/4)	ND	ND (0/4)	ND	ND (0/4)	ND	ND (0/4)	ND	ND (0/4)	ND	4.6 (2/4)

〔ND〕は検出下限値未満を表す

で犀川河口(延べ59件検出)、塩屋大橋及び藤橋二号橋(延べ55件検出)、いろは橋(延べ42件検出)、羽咋大橋(延べ32件検出)、吾妻橋(延べ9件検出)であった。また、海域については、白山市笠間沖でイルベサルタン及びテルミサルタン、南湾中央部でDEETが検出下限値レベルで各1件検出され、それら以外は全て検出されなかった。

次に、ケトチフェンを除く17物質の調査地点毎の環境水中濃度を図3に示す。塩屋大橋ではバルサルタン、フェキソフェナジンが他の物質に比べ高い傾向が見られ、季節変動については、特徴的な傾向は見られなかった。倉部大橋では、他の地点と比較して全体的に濃度が高く、季節変動については、DEETを除き冬季と秋季に高濃度、春季と夏季に低濃度という傾向が顕著に見られた。犀川河口、藤橋二号橋ではテルミサルタン、バルサルタン及びフェキソフェナジンの濃度が高い傾向が見られ、季節変動については、犀川河口では冬季から秋季にかけて濃度が高くなり、藤橋二号橋では春季に高い結果であった。羽咋大橋及びいろは橋ではオルメサルタン、テルミサルタン及びフェキソフェナジンの濃度が高かった。季節変動については、羽咋大橋ではテルミサルタン及びフェキソフェナジンの濃度が春季に高く、オルメサルタンは春季及び冬季に同程度に検出された一方、冬季及び夏季には検出されなかった。いろは橋ではオルメサルタン及び

テルミサルタンが夏季に、フェキソフェナジンが春季に高い結果となった。また、塩屋大橋、犀川河口、藤橋二号橋及びいろは橋において、他の季節に比べ夏季に昆虫忌避剤であるDEETの濃度が高く検出されていた。

検出数の多かった物質について、採水時期による濃度の変化を図4に示す。なお、検出の少なかった吾妻橋及び海域は省いた。図4に示すいずれの物質も、倉部大橋では春季から夏季にかけて濃度が低く、冬季及び秋季に濃度が高くなる傾向がある一方、その他の5地点では概ね春季から夏季にかけて濃度が高くなる傾向があった。また、倉部大橋では、血圧降下剤、クロタミトン及びフェキソフェナジンの濃度の変動が大きかったが、塩屋大橋、犀川河口、藤橋二号橋及びいろは橋では、DEETの濃度の変動が大きかった。

一般に、河川水のPPCPs濃度は生活排水の影響を受けるとされており、下水処理施設の放流水の割合が低い地点の河川水の医薬品濃度が低い傾向であったとの報告<sup>3)</sup>もある。今回の調査地点は、河川の上流に下水処理施設がある地点(塩屋大橋、倉部大橋、犀川河口及びいろは橋)と、上流に下水処理施設がない地点(羽咋大橋、藤橋二号橋及び吾妻橋)に大別できる。羽咋大橋及び吾妻橋では下水処理施設の放流水の影響を受けないため濃度が低かったと考えられる一方、羽咋大橋、吾妻橋及び藤橋二号橋における濃度の違いは、集落排水処理施設、コ

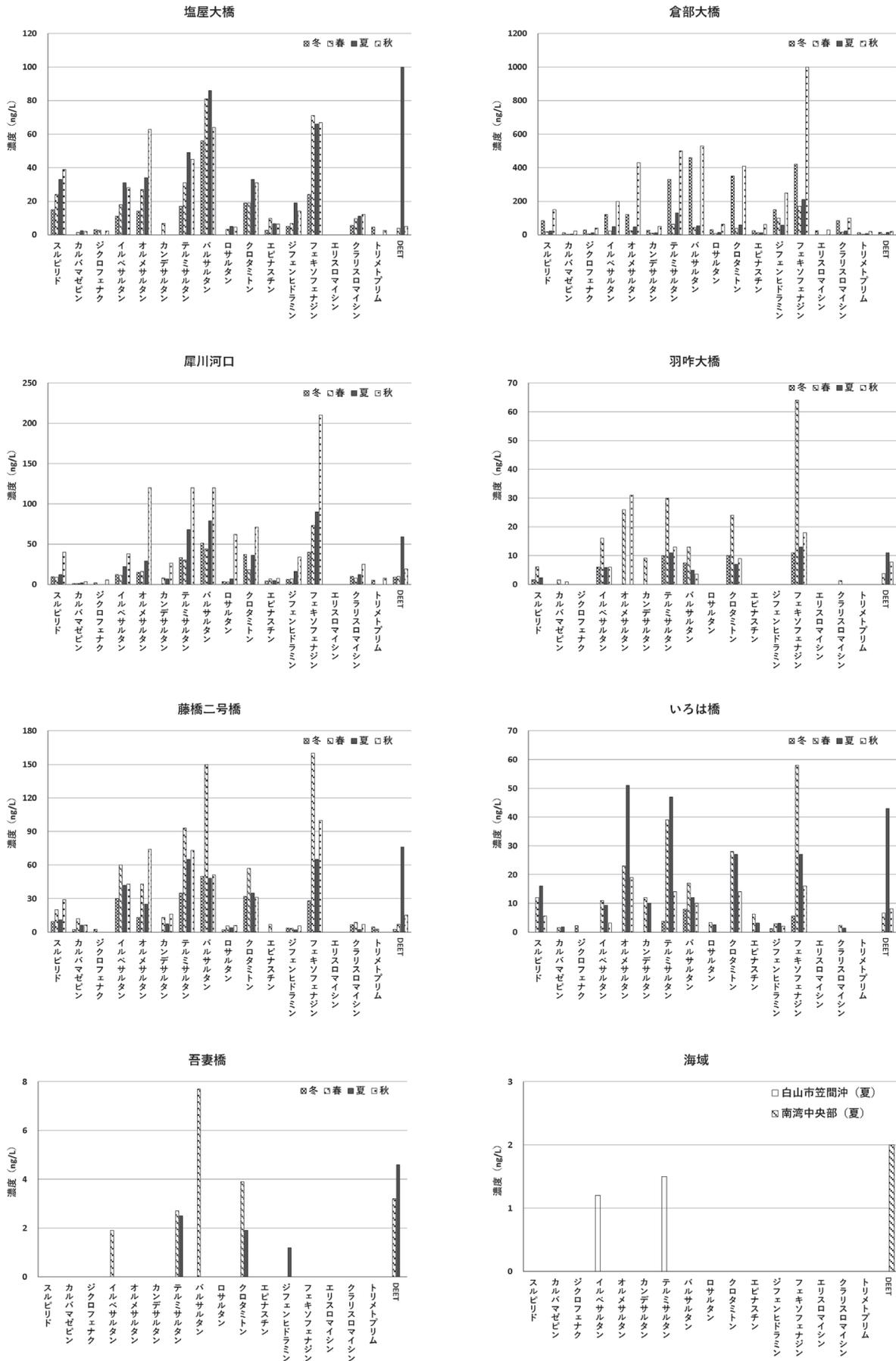


図 3 各調査地点における PPCPs の環境水中濃度

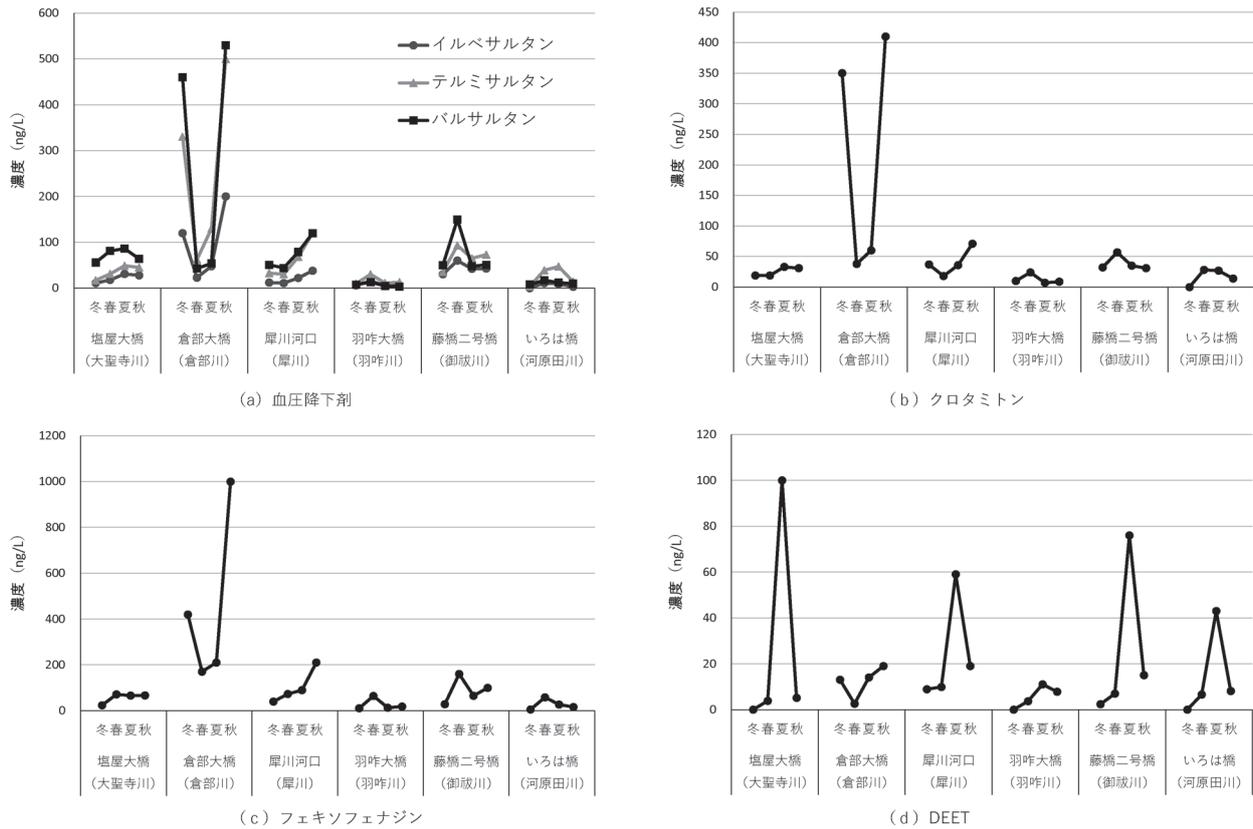


図4 採水時期によるPPCPs濃度の変化 (2021年)

コミュニティプラント及び浄化槽等の放流水が影響したものと推察される。また、塩屋大橋、倉部大橋、犀川河口及びいろは橋では下水処理施設からの放流水の影響に加え、その他の施設からの放流水の影響もあると考えられるが、それらの影響については、河川の水量に対する放流水量の割合や地理的な特徴等について更なる調査が必要である。

倉部大橋については、昆虫忌避剤であるDEETの濃度が夏季に低くなり、血压降下剤等の医薬品においても夏季から秋季に濃度が低いという他の地点と異なる季節変動が見られた。これは倉部川が農業用水路として七ヶ用水から分派しており<sup>4)</sup>、放流水の影響の他に、農業用水の利用に伴う河川の水量の変動が大きく影響した事例と考えられる。

(2) 生態リスク初期評価

環境省のガイドライン<sup>5)</sup>の生態リスクの判定の考え方に基づき、予測環境中濃度 (Predicted Environmental Concentration: 以下、「PEC」という。) と、予測無影響濃度 (Predicted No Effect Concentration: 以下、「PNEC」という。) との比較により評価を行った。本報では、本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」という。) とし、文献<sup>6-9)</sup>により得られた

エリスロマイシン、クラリスロマイシン、トリメトプリム及びDEETのPNECの値を用いてMEC/PNECを求めた。

生態リスク初期評価の結果を表3に示す。ガイドラインでは、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、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としている。本調査でMEC/PNECが1を超えたのは、倉部大橋のクラリスロマイシンが1.4 (秋季)であった。MEC/PNECが0.1以上1未満であったのもクラリスロマイシンであり、犀川河口が0.36 (秋季)、塩屋大橋が0.17 (秋季)、藤橋二号橋が0.13 (春季)であった。これらの地

表3 生態リスク初期評価の結果

	MEC / PNEC			
	エリスロマイシン	クラリスロマイシン	トリメトプリム	DEET
塩屋大橋		0.17	<0.01	0.02
倉部大橋	0.08	1.4	0.02	<0.01
犀川河口		0.36	<0.01	0.01
羽咋大橋		0.02		<0.01
藤橋二号橋		0.13	<0.01	0.01
いろは橋		0.03		<0.01
吾妻橋				<0.01
PNEC (ng/L)	360 <sup>6)</sup>	69 <sup>7)</sup>	1,000 <sup>8)</sup>	5,200 <sup>9)</sup>

点では2020年度に河川水のクラリスロマイシンを調査しており<sup>1)</sup>、倉部大橋でMEC/PNECが2.0と1を超えたことから詳細調査を実施している。今回検出されたクラリスロマイシンの濃度(15~99ng/L)、及び秋季と冬季に濃度が高いという結果は、2020年度の調査の結果と概ね一致していた。また、東京都や大阪府等の都市部で公共用水域を調査した文献<sup>2)</sup>によると、クラリスロマイシンは200~900ng/Lの報告値が多数見受けられ、本調査における最大濃度の約2倍~9倍である。クラリスロマイシンは、全国的に高濃度で検出される物質として、今後、詳しい評価がなされるものと思われる。

また、DEETについては検出割合が高く、夏季に高くなる季節性が見られた調査地点が多かったものの、生態リスク初期評価ではいずれも0.02以下と低い値であった。

#### 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、季節ごとにPPCPs18物質の存在実態を調査した。その結果、17物質がいずれかの地点で検出され、多くは1~100ng/Lの濃度範囲にあり、最大濃度はフェキソフェナジンの1,000ng/Lであった。また、海域では、ほとんどの物質が検出されなかった。倉部大橋では最も多くの物質が検出され、濃度も高い傾向である一方、季節により他の地点と異なる濃度変化を示した。得られた濃度をもとに生態リスク初期評価を行ったところ、倉部大橋のクラリスロマイシンでMEC/PNECが1を超えていた。

#### 文 献

- 1) 宮田朋子, 高田啓子, 徳田貴裕, 安田能生弘: 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研究報告書, **58**, 21-27 (2021)
- 2) 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)
- 3) 鈴木俊也: 水環境中のヒト用医薬品の存在実態及び環境中濃度の予測, 東京都健康安全研究センター研究年報, **63**, 69-81 (2012)
- 4) 石川県: 倉部川水系河川整備基本方針, 平成15年3月
- 5) 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20巻, 令和4年3月
- 6) 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
- 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16巻, 平成30年3月
- 8) DEO,R.P.and HALDEN,R.U.:Pharmaceuticals in the built and natural water environment of the United States. Water, **5**, 1346-1365 (2013)
- 9) KOMORI,K.,SUZUKI,Y.,MINAMIYAMA,M. and HARADA, A.: Occurrence of selected pharmaceuticals in river water in Japan and assessment of their environmental risk. Environmental Monitoring and Assessment, **185**, 4529-4536 (2013)