

荒川水系河川水中のヒト用及び動物用医薬品の検出状況

大川勝実 森口知彦 大島慎也 石井里枝

Measurement of Pharmaceutical Compounds used Human and Veterinary Medicines in Ara-River System

Katsumi Okawa, Tomohiko Moriguchi, Shinya Oshima and Rie Ishii

はじめに

近年、欧米では、医薬品及び日焼け止め等の身体ケア製品を起源とする化学物質 (Pharmaceuticals and Personal Care Products : PPCPs) が河川、下水処理水等の水環境中で広範囲に存在することが明らかにされ、環境汚染物質として注目されている。特に、医薬品は現代医療において必要不可欠のものである。我が国のヒト用医薬品の平成25年度の市場規模は約7兆円¹⁾、動物用医薬品の平成26年の生産販売高は274億円²⁾ということからも医薬品が大量に消費されていることがうかがえる。また、高齢化社会の到来により、一人当たりの医薬品の消費量が增大しており、今後も年々、増加することが容易に考えられる。一方、我が国における畜産業では生産性の向上を図るために、過密飼育が現状となっており、飼育現場では感染症等の発生を予防するために、様々な抗菌性物質等の動物用医薬品が使用されている。

使用されたヒト用及び動物用医薬品はほとんどが生体内で代謝された後、尿中に排泄され、下水等を通じて水環境中に放出される。しかし、一部は代謝を受けずに活性本体のまま体外へ放出されることもある。さらに、未使用医薬品の処分において、最終的に環境中への放出が起こりえると考えられている。医薬品は生理活性物質であることから、水環境の生態系に何らかの影響を及ぼすことが懸念されている。国内においても環境水中の医薬品に関する実態調査がなされており、河川水及び下水処理水から解熱鎮痛剤等が、畜産業の盛んな河川では抗生物質などの検出例が多数報告されている。³⁻⁶⁾

一方、埼玉県の河川では未だ経年的かつ詳細な調査が実施されておらず、医薬品の検出状況については不明である。そこで今回、埼玉県の本流の一つであり、浄水場の取水口が多く存在する荒川水系河川について調査を試みた。上流には畜産業の盛んな地域が多いことから、ヒト用医薬品10薬剤に加えて動物用医薬品52薬剤について調査したところ、若干の知見を得たので報告する。

対象および実験方法

1 対象医薬品

ヒト用及び家畜用として使用量が多い医薬品、国内の水環境における検出報告のある医薬品、家庭で汎用されている医薬品を考慮し、ヒト用医薬品 10 化合物(表 1)及び主に動物用医薬品として使用される 52 化合物(一部代謝体も含む。表 2)を調査対象とした。

2 試料調査地点

河川水試料は、2009年6月、10月及び2010年6月、10月の合計4回、表3及び図1に示す12地点で採取した。

また、2012年～2015年については合計6回、越辺川(越辺川支流・鳩川・都幾川を含む)A地点、入間川(入間川支流・露川)B地点、越辺川と入間川の合流地点C地点、荒川D地点の4地点で採取した(図1)。

3 試料及び試薬

試料は、調査地点での河川表流水を褐色共栓ガラスビン(1000ml用)に採取した。

標準品は和光純薬工業(株)製または関東化学(株)製の純度98%以上のものを使用した。

各標準品 50～100 mgを精秤し、アセトニトリルまたはメタノールに溶解して100～200 mLとしたものを標準原液とした。

ヒト用医薬品 10 種と動物用医薬品 52 種はそれぞれ標準原液を 10mg/L 濃度となるように混合し、ヒト用医薬品混合標準溶液及び動物用医薬品混合標準溶液とした。

アセトニトリル、メタノールは和光純薬工業(株)製高速液体クロマトグラフ用または関東化学(株)製高速液体クロマトグラフィー用を、ギ酸は和光純薬工業(株)製 LC-MS 用を用いた。

固相カートリッジ PS-2 (日本ウォーターズ社製) はあらかじめアセトニトリル、メタノール及び精製水各 10mL で順次、コンディショニングして使用した。

表1 ヒト用医薬品

項目	用途	MRM条件	定量下限値 ($\mu\text{g/L}$)
クロタミトン	鎮痒剤	204>110	0.01
ナプロキセン	解熱鎮痛剤	231>185	0.1
カルバマゼピン	抗てんかん剤	237>194	0.004
フェニトイン	抗てんかん剤	253>182	0.01
ケトプロフェン	解熱鎮痛剤	255>209	0.01
ジフェンヒドラミン	抗ヒスタミン剤	256>167	0.004
クロルフェニラミン	抗ヒスタミン剤	275>230	0.004
インドメタシン	解熱鎮痛剤	358>139	0.01
ジクロフェナクナトリウム	解熱鎮痛剤	294>250	0.02
スルファメトキサゾール	抗菌剤	254>156	0.01

表2 動物用医薬品

項目	用途	MRM条件	定量下限値 ($\mu\text{g/L}$)	項目	用途	MRM条件	定量下限値 ($\mu\text{g/L}$)
クロビドール	合成抗菌剤	192>87	0.01	ノルフロキサシン	合成抗菌剤	320>276	0.04
チアベンダゾール	寄生虫駆除剤	218>147	0.002	スルファモイルダブソン	合成抗菌剤	328>311	0.04
レバミゾール	寄生虫駆除剤	205>178	0.01	ジフロキサシン	合成抗菌剤	400>356	0.01
5-ヒドロキシチアベンダゾール	寄生虫駆除剤	202>175	0.02	ネオスピラマイシン	抗生物質	350>174	0.1
キシラジン	その他	221>164	0.01	フェノキシメチルペニシリン	抗生物質	351>160	0.01
ナリジクス酸	合成抗菌剤	233>215	0.02	スルファプロモメタジン	合成抗菌剤	359>156	0.01
エトパベート	合成抗菌剤	238>206	0.04	エンロフロキサシン	合成抗菌剤	360>316	0.01
スルフィゾゾール	合成抗菌剤	240>156	0.01	オフロキサシン	合成抗菌剤	362>318	0.01
アルベンダゾール代謝体	寄生虫駆除剤	240>133	0.01	マルボフロキサシン	合成抗菌剤	363>72	0.01
スルファピリジン	合成抗菌剤	250>156	0.004	6- α -メチルプレドニゾロン	抗炎症剤	375>357	0.04
スルファジアジン	合成抗菌剤	251>156	0.004	サラフロキサシン	合成抗菌剤	386>342	0.1
スルファチアゾール	合成抗菌剤	256>156	0.01	デキサメタゾン	抗炎症剤	393>373	0.04
メンプトン	整胃腸剤	259>241	0.01	オキサシリン	抗生物質	402>160	0.01
ジアベリジン	合成抗菌剤	261>245	0.01	リンコマイシン	抗生物質	407>126	0.02
フルメキン	合成抗菌剤	262>244	0.01	スピラマイシン	抗生物質	422>174	0.1
オキシロニック酸	合成抗菌剤	262>244	0.004	テトラサイクリン	抗生物質	445>410	0.01
スルファメラジン	合成抗菌剤	265>156	0.004	オキシテロラサイクリン	抗生物質	461>426	0.01
クレンブテロール	ホルモン剤	277>203	0.004	クロルテトラサイクリン	抗生物質	479>444	0.01
スルファジミジン	合成抗菌剤	279>186	0.01	チアムリン	抗生物質	494>192	0.002
スルファエトキシピリダジン	合成抗菌剤	281>156	0.004	オレアンドマイシン	抗生物質	688>158	0.002
スルファモノメトキシ	合成抗菌剤	281>156	0.01	ミロサマイシン	抗生物質	728>158	0.002
トリメトプリム	合成抗菌剤	291>230	0.01	リファキシミン	抗生物質	786>362	0.01
メベンダゾール	寄生虫駆除剤	296>264	0.002	ジョサマイシン	抗生物質	828>174	0.004
スルファキノキサシン	合成抗菌剤	301>156	0.002	スルファニトラン	合成抗菌剤	334>136	0.01
スルファジメトキシ	合成抗菌剤	311>156	0.002	チアンフェニコール	合成抗菌剤	354>185	0.01
フルベンダゾール	寄生虫駆除剤	314>282	0.01	エンロフロキサシン代謝体	合成抗菌剤	332>288	0.01

表3 調査地点

地点	支流	本流
①	越辺川	越辺川
②	鳩川	
③	霞川	入間川
④	入間川	
⑤	神流川	神流川
⑥	神流川	
⑦	都幾川	都幾川
⑧	吉田川	
⑨	赤平川	赤平川
⑩	荒川	
⑪	荒川	荒川
⑫	荒川	



図1 採水地点

4 LC-MS/MS 分析条件

(1) LC:Alliance2690 (Waters 社製)

注入量:5 μ L

カラム:L-columnODS(2.1x100mm,3 μ m)((財)化学物質評価研究機構製)

カラム温度:40°C

移動相:0.1%ギ酸,水,アセトニトリル系

グラジェント条件:

A:水,B:アセトニトリル,C:0.1%ギ酸

0-5分(A:B:C=85:5:10)-15分(A:B:C=10:80:10)-20分(A:B:C=85:5:10)

流速:0.2mL/min

(2) MS/MS:Quattro micro (Waters 社製)

測定モード:ESI(+),ESI(-)以外の化合物

ESI(-)ジクロフェナクナトリウム,
スルファニトラン及びチアン
フェニコール

キャピラリー電圧:(+)3.0kV,(-)2.8kV

イオンソース温度:120°C

脱溶媒ガス温度:350°C

検出法:MRM(表1及び2のとおり)

5 定量

各混合標準溶液を水で希釈し,検量線用標準溶液として1~500 μ g/Lの濃度範囲の8点の検量線を作成しLC-MS/MSに供した.得られたクロマトグラムから各標準品のピーク面積をそれぞれ求め,絶対検量線法で検量線を作成した.

6 試料溶液の調製

試料500mLにギ酸0.5mLを加えて約pH3に調製した後,流速15mL/minで固相カートリッジに負荷した.負荷後,カートリッジに30分間,窒素を通気し乾燥させ,アセトニトリル5mLで溶出した.溶出液を窒素気流下,40°Cで0.2mL以下まで濃縮し,精製水で1mLにメスアップし,試料溶液とした.⁷⁾

7 添加回収試験

水道水に各標準品が50 μ g/Lとなるように添加し,「6 試料溶液の調製」のとおり試料溶液を作成し,回収率を求めた.

結果及び考察

1 分析条件の検討

(1)LC条件

これまでに報告されているヒト用及び動物用医薬品の分析法ではシリカベースの逆相系のカラム(C₁₈)を用いており,良好な結果が得られていることから,本検討においてもいくつかのシリカベースの逆相系カラム(C₁₈)についてピーク形状,ピーク面積値及び保持時間を指標として検討

した.L-column,Cadenza(インタクト社製),AtlantisT3,Symmetry及びX-bridge(Waters社製),MightsilGP-Aqua(関東化学(株)製)の内径2~2.1mm,長さ100mmのカラムについて検討したところ,すべてのカラムで良好な結果が得られたが,ピーク面積や保持時間を考慮し,L-columnを採用した.移動相については,添加剤を含まない水-有機溶媒系では動物用医薬品のいくつかの薬剤でピークがブロードとなり,感度も低下したことから,ギ酸を添加することにより感度及びピーク形状が改善された.また,有機溶媒についてはメタノールとアセトニトリルを比較したところピーク形状,カラム圧及び保持時間を考慮し,アセトニトリルを選択した.

(2)MS条件

各標準原液を1mg/L濃度となるようにアセトニトリル:水(1:1)混液で希釈し,フローインジェクションモードでMS部に導入した.ESI(+),及び(-)で測定し,各標準品の分子関連フラグメントの感度が最も高くなるようにコーン電圧を最適化した.また,プロダクトイオンの感度が最も高くなるようコリジョンエネルギーを最適化した.定量用イオンと確認用イオンの2イオンを設定することを試みたが,特に動物用医薬品については化学構造が類似しており,分析カラムからの溶出条件を検討しても,保持時間が近似して溶出されることから,MSの性能から各化合物に2つの測定イオンを設定することが困難であった.そこで,化合物が検出された際は,適宜,確認イオンを設定し,測定することとした.

2 分析法の評価

(1)定量下限値

検量線用標準溶液を測定(n=3)し,各濃度におけるS/N比を測定した.S/N比として>10を与える濃度を本検討の定量下限値とした.設定した定量下限値を表1及び2に示す.

(2)検量線

各標準品の定量下限値濃度~500 μ g/Lまでの検量線は相関係数0.990~1.000の範囲の直線性が得られた.

(3)選択性

設定した条件を用いて水道水を測定し,妨害となるようなピークが存在しないことを確認した.

(4)添加回収率

水道水に50 μ g/L濃度となるように各標準混合溶液を添加し,回収率(n=3)を求めた.各化合物とも平均回収率が70~120%と良好な回収率が得られた.

3 2009~2010年の医薬品検出状況

測定した12地点中,2010年10月に測定した赤平川(㊸地点)及び荒川支流(㊹地点)では測定したすべての医薬品が検出されなかったが,他の採取時期及び地点では,何らかの医薬品成分が検出された.その濃度範囲は数 μ g/L~最大0.13 μ g/Lであった(表4).10種の中で解熱鎮痛薬のナプロキセン及びジクロフェナクナトリウムの2種は4回とも,いずれの地点でも検出されなかった.ナプロキセン

は他の種よりもMSの感度が悪く、定量下限値が0.1μg/Lと高かったことから検出されなかった可能性が考えられた。また、抗てんかん薬のフェニトインは2009年6月と2010年6月の鳩川(②地点)及び入間川(④地点)で0.01μg/L~0.02μg/L検出されたほかは、いずれの地点でも検出されなかった。これら4種を除いた6種の測定地点すべてにおける濃度分布を図2に示す。検出した医薬品で比較的高濃度に分布が認められるのは、鎮痒剤のクロタミトンで最高値は130ng/Lであった。次に抗ヒスタミン剤のジフェンヒドラミンは、一回のみ89ng/Lと高値であったがそれ以外は4~25ng/Lの範囲であった。抗てんかん薬のカルバマゼピンは、最高値76ng/Lであった。同じ抗てんかん薬のフェニトインや抗ヒスタミン剤のクロルフェニラミンが検出されなかったことから、汎用されている医薬品でも、水中に放出された際の分解速度等に違いがあると考えられた。

検出頻度及び検出された医薬品の濃度が高かった越辺川(②地点)及び入間川(④地点)の検出状況をそれぞれ図3及び4に示す。鎮痒剤クロタミトン、抗てんかん薬カルバマゼピン、抗ヒスタミン剤ジフェンヒドラミンは測定した4回すべてにおいて検出されており、恒常的に河川水に放

出されていることが考えられた。

抗てんかん薬カルバマゼピンの各地点各測定時期における検出状況を図5に示す。ほとんどが越辺川、入間川で検出された。

解熱鎮痛剤ケトプロフェンの検出状況を図6に示す、2010年6月に集中して検出された。また、③、⑥、⑦、⑩及び⑫地点では2010年10月の採取においても検出された。

動物用医薬品は7地点で検出された(表5)。合成抗菌剤スルファピリジンが⑨の赤平川を除く6地点で0.004~0.045μg/Lの範囲で検出された。寄生虫駆除剤チアベンダゾールが越辺川及び入間川でそれぞれ0.005μg/L及び0.004μg/Lの濃度で検出された。また、抗生物質オレアンドマイシスが0.013μg/L及び0.012μg/Lの濃度で検出された。

多種類のヒト用及び動物用医薬品を検出した越辺川及び入間川周辺には病院・下水処理施設等が多くあり、また、畜産農家も多く存在していることから、それらが検出原因の一つであると考えられた。

表4 採水地点別検出濃度 (2009~2010年)

項目	採水月	(μg/L)											
		越辺川		入間川		神流川		都幾川		赤平川		荒川	
		①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪	⑫
クロタミトン (鎮痒剤)	2009.06	0.01	0.04	0.01	0.09	<0.01	0.01	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03
	2009.10	<0.01	0.04	<0.01	0.04	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	2010.06	0.02	0.10	<0.01	0.13	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.01	0.02	0.02	0.01
	2010.10	0.02	0.06	<0.01	0.08	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.01	0.01	<0.01	0.011
ナプロキセン (解熱鎮痛剤)	2009.06	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	2009.10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	2010.06	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	2010.10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
カルバマゼピン (抗てんかん薬)	2009.06	0.009	0.076	<0.004	0.025	<0.004	<0.004	0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004
	2009.10	<0.004	0.025	<0.004	0.009	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004
	2010.06	0.006	0.061	<0.004	0.019	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004
	2010.10	0.004	0.04	<0.004	0.018	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	0.004	<0.004	<0.004	<0.004
フェニトイン (抗てんかん薬)	2009.06	<0.01	0.02	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	2009.10	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	2010.06	<0.01	0.02	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	2010.10	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
ケトプロフェン (解熱鎮痛剤)	2009.06	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	2009.10	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	2010.06	0.01	0.02	0.03	0.01	<0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	<0.01	0.01
	2010.10	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	0.01	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	0.03
ジフェンヒドラミン (抗ヒスタミン剤)	2009.06	<0.004	0.013	0.004	0.012	<0.004	0.005	0.007	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	0.009
	2009.10	0.007	0.013	0.009	0.011	0.014	0.008	0.005	0.025	0.004	0.010	0.004	0.009
	2010.06	<0.004	0.007	<0.004	0.013	0.005	<0.004	0.009	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004
	2010.10	0.006	0.004	0.006	0.015	0.009	<0.004	0.005	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	0.089
クロルフェニラミン (抗ヒスタミン剤)	2009.06	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004
	2009.10	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	0.006	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004
	2010.06	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004
	2010.10	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004
インドメタシン (解熱鎮痛剤)	2009.06	<0.01	0.03	<0.01	0.03	0.03	0.02	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	0.01
	2009.10	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	2010.06	<0.01	0.01	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	2010.10	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
ジクロフェナクナトリウム (解熱鎮痛剤)	2009.06	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
	2009.10	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
	2010.06	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
	2010.10	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
スルファメトキサゾール (抗菌剤)	2009.06	<0.01	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	2009.10	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	2010.06	<0.01	0.02	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	2010.10	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

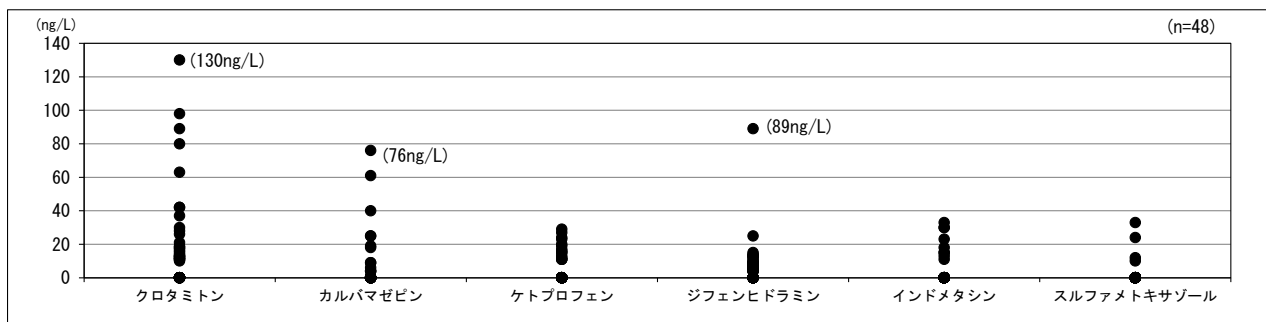


図2 検出されたヒト用医薬品濃度分布

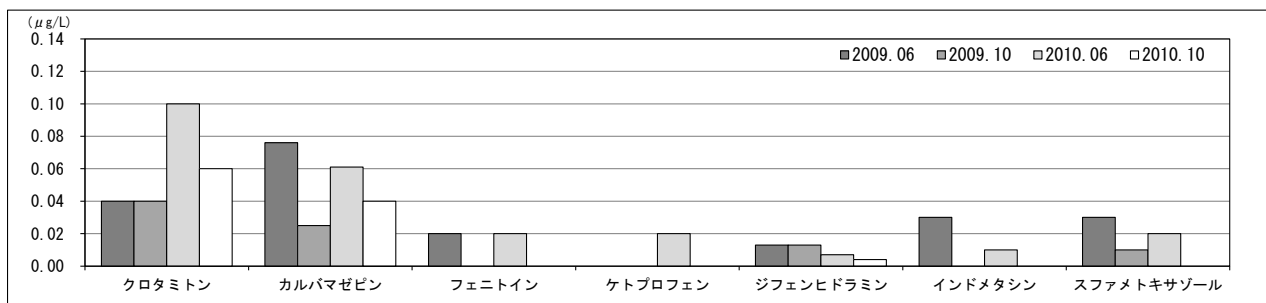


図3 越辺川(②地点)の検出状況

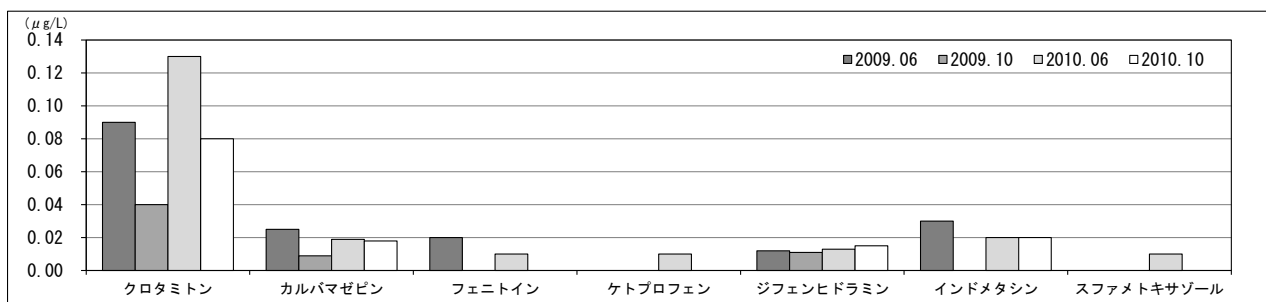


図4 入間川(④地点)の検出状況

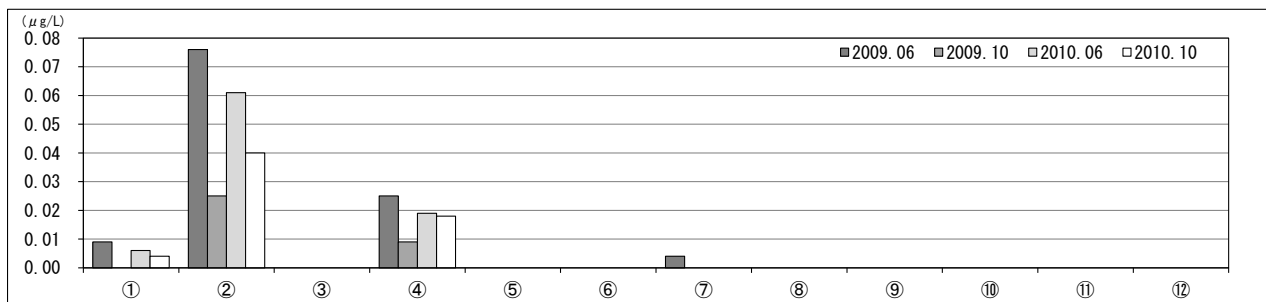


図5 カルバマゼピンの検出状況

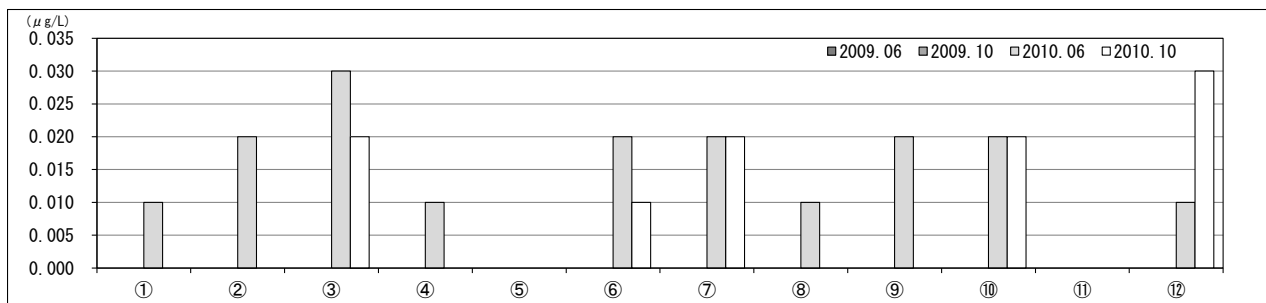


図6 ケトプロフェンの検出状況

表5 動物用医薬品の検出状況 (2009~2010年)

項目	(μg/L)						
	越辺川 ②	入間川 ③	④	都幾川 ⑦	赤平川 ⑨	荒川 ⑪	⑫
スルファピリジン (合成抗菌剤)	0.008~0.045	0.004	0.004~0.021	0.004	<0.004	0.004	0.006
メチルプレドニゾロン (抗炎症剤)	<0.04	<0.04	<0.04	0.061	<0.04	<0.04	<0.04
チアベンダゾール (寄生虫駆除剤)	0.005	<0.002	0.004	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
ジフロキサシン (合成抗菌剤)	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
オレアンドマイシン (抗生物質)	0.013	<0.002	0.012	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
トリメトプリム (合成抗菌剤)	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

4 2012~2015年の医薬品検出状況

2009~2010年の結果を踏まえ、2012年から多種類の医薬品を検出した越辺川(支流)、鳩川、都幾川が合流する越辺川A地点、霞川、入間川(支流)が合流する入間川B地点、越辺川と入間川の合流地点C地点及び荒川D地点の4地点を調査地点とした。

各地点及び各採水時期のヒト用医薬品の検出状況を表6に示した。6回の採水時期にほとんどの地点で検出しているのは、鎮痒剤クロタミトン、抗てんかん薬カルバマゼピン、抗ヒスタミン剤ジフェンヒドラミン及び抗菌剤スルファメトキサゾールであり、2009~2010年では全地点で不検出であった解熱鎮痛剤ジクロフェナクナトリウムが越辺川で0.02μg/L検出された。冬季(1~2月)に解熱鎮痛剤のインドメタシン及びジクロフェナクナトリウムが検出された。

また、各測定地点での総検出量を図7に円グラフで示した。円面積の大小は検出されたヒト用医薬品濃度の高低を示す。越辺川の6回測定した濃度の合計は、入間川及び合流地点の濃度の約2倍、荒川の濃度の約4倍という傾向であった。荒川での検出濃度が減少傾向を示したのは、河川水の水量の違いと考える。越辺川で検出濃度が高かった理由としては、多くの支流が合流しており、農業・家畜業が盛んである地区であること及び下水処理施設等が多くあることが考えられた。

動物用医薬品(表7)では、合成抗菌剤スルファピリジンの頻度が高く、0.010μg/L~0.105μg/Lの範囲で検出された。合成抗菌剤スルファジメトキシシンが荒川で0.01μg/L、オフロキサシンが越辺川で0.02μg/L検出された。

まとめ

荒川系河川水中の医薬品の実態調査を実施した。

ヒト用医薬品は測定対象の10種中9種が検出された。越辺川及び入間川で鎮痒剤クロタミトン、抗てんかん薬カルバマゼピン、解熱鎮痛剤インドメタシンの濃度が高く検出され、最大値は2015年2月に越辺川で鎮痒剤クロタミトンの0.80μg/Lであった。解熱鎮痛剤ケトプロフェンは、2010年

に集中して検出され、冬季(1~2月)に解熱鎮痛剤のインドメタシン及びジクロフェナクナトリウムが検出された。

動物用医薬品は、測定対象の52種中9種が検出された。越辺川及び入間川で合成抗菌剤、抗生物質及び寄生虫駆除剤が検出され、都幾川で合成抗菌剤のほか抗炎症剤メチルプレドニゾロンが検出されたがいずれも低濃度であった。

化合物によっては年度ごとの流行性が観察されるものもあり、また、季節により集中的に使用されることから、河川水中の濃度が大きく変動する可能性があり、今後も経年的及び季節ごとのモニタリングが必要であると考えられた。

文献

- 1) 平成25年薬事工業生産動態統計年報 厚生労働省
- 2) 動物医薬品検査所/動物用医薬品等販売高年報/農林水産省
- 3) 清野敦子, 古荘早苗, 盛永茂樹: わが国の水環境における人用・動物用医薬品の存在, 水環境学会誌, 27, 685~691, 2004
- 4) 清野敦子, 古荘早苗, 盛永茂樹: 環境試料における医薬品の分析法, 用水と排水, 47, 127~134, 2005
- 5) 鈴木 譲: 下水処理過程における医薬品類の挙動, 水環境学会誌, 29, 196~199, 2006
- 6) 山本敦子, 盛永茂樹: 水環境中の医薬品の検出事例および分析法, 水環境学会誌, 29, 186~190, 2004
- 7) 水質基準に関する省令の制度及び水道法規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について(平成15年10月10日健水発第1010001号{最終改正平成28年3月30日生食水発0330号第1号}) 別添4 水質管理目標設定項目の検査方法 別添18

表6 採水地点別検出濃度 (2012~2015年)

項目	採水月	(μg/L)			
		越辺川	入間川	合流	荒川
クロタミトン (鎮痒剤)	2012.08	0.02	0.07	0.10	0.05
	2013.01	0.37	0.17	0.29	0.07
	2013.08	0.15	0.07	0.09	0.07
	2014.01	0.48	0.20	0.35	0.12
	2014.10	0.09	0.03	0.07	0.03
	2015.02	0.80	0.33	<0.01	0.20
ナプロキセン (解熱鎮痛剤)	2012.08	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	2013.01	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	2013.08	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	2014.01	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	2014.10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	2015.02	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
カルバマゼピン (抗てんかん薬)	2012.08	0.040	0.018	0.017	0.009
	2013.01	0.035	0.021	0.030	0.009
	2013.08	0.053	0.028	0.020	0.022
	2014.01	0.047	0.028	0.045	0.011
	2014.10	0.015	0.010	0.013	0.006
	2015.02	0.056	0.032	<0.004	0.019
フェニトイン (抗てんかん薬)	2012.08	0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	2013.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	2013.08	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	2014.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	2014.10	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	2015.02	0.02	<0.01	<0.01	<0.01
ケトプロフェン (解熱鎮痛剤)	2012.08	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	2013.01	0.02	<0.01	0.02	<0.01
	2013.08	0.01	<0.01	0.02	<0.01
	2014.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	2014.10	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	2015.02	0.02	<0.01	<0.01	<0.01
ジフェンヒドラミン (抗ヒスタミン剤)	2012.08	<0.004	0.009	<0.004	<0.004
	2013.01	0.028	<0.004	0.016	0.004
	2013.08	0.028	0.019	0.042	<0.004
	2014.01	0.040	<0.004	0.026	<0.004
	2014.10	0.008	<0.004	0.007	<0.004
	2015.02	0.038	0.005	<0.004	<0.004
クロルフェニラミン (抗ヒスタミン剤)	2012.08	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004
	2013.01	0.011	<0.004	<0.004	<0.004
	2013.08	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004
	2014.01	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004
	2014.10	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004
	2015.02	0.007	<0.004	<0.004	<0.004
インドメタシン (解熱鎮痛剤)	2012.08	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	2013.01	0.03	<0.01	0.02	<0.01
	2013.08	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	2014.01	0.03	<0.01	0.03	<0.01
	2014.10	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	2015.02	0.02	0.01	<0.01	<0.01
ジクロフェナクナトリウム (解熱鎮痛剤)	2012.08	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
	2013.01	0.02	<0.02	<0.02	<0.02
	2013.08	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
	2014.01	0.02	<0.02	<0.02	<0.02
	2014.10	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
	2015.02	0.02	<0.02	<0.02	<0.02
スルファメトキサゾール (抗菌剤)	2012.08	<0.01	0.01	<0.01	<0.01
	2013.01	0.04	<0.01	0.04	0.05
	2013.08	0.03	0.01	<0.01	<0.01
	2014.01	0.05	0.02	0.03	0.01
	2014.10	0.07	<0.01	0.05	<0.01
	2015.02	0.05	0.03	<0.01	0.02

表7 動物用医薬品の検出状況 (2012~2015年)

項目	採水月	(μg/L)			
		越辺川	入間川	合流	荒川
スルファピリジン 合成抗菌剤 (サルファ剤)	2012.08	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004
	2013.01	0.105	0.031	0.070	<0.004
	2013.08	0.050	0.010	0.031	0.011
	2014.01	0.071	0.025	0.061	0.016
	2014.10	0.017	<0.004	<0.004	<0.004
	2015.02	0.069	0.029	<0.004	0.014
トリメトプリム 合成抗菌剤 (その他)	2012.08	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	2013.01	0.05	<0.01	0.04	0.02
	2013.08	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	2014.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	2014.10	0.03	<0.01	<0.01	<0.01
	2015.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
スルファジメトキシ 合成抗菌剤 (サルファ剤)	2012.08	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	2013.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	2013.08	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	2014.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
	2014.10	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	2015.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
オフロキサシン 合成抗菌剤 (キノリン剤)	2012.08	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	2013.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	2013.08	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	2014.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	2014.10	0.02	<0.01	<0.01	<0.01
	2015.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

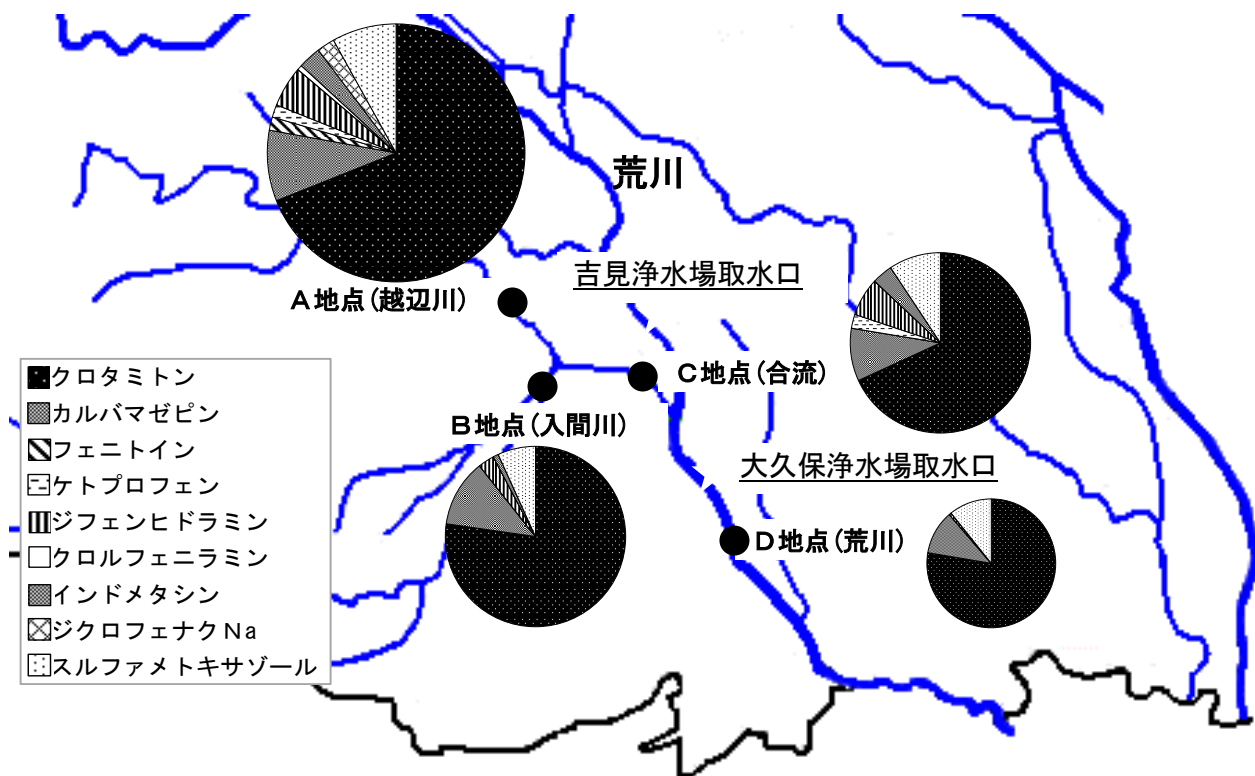


図7 検出状況