

## 石狩川水系と十勝川における河川水中医薬品の環境実態調査

### Monitoring of pharmaceuticals in the Ishikari River system and Tokachi River

田原 るり子

TAHARA Ruriko

受付：2024年1月12日

受理：2024年2月29日

環境保全部リスク管理グループ

Corresponding Author TAHARA Ruriko

tahara@hro.or.jp

#### ABSTRACT

Environmental surveys targeting pharmaceuticals of concern for their environmental impacts were conducted at six sites in the Ishikari River system and three in the Tokachi River. The target substances included two antibacterial agents and the metabolite (clarithromycin, erythromycin, and 14-hydroxycarithromycin), a drug for allergic rhinitis (fexofenadine), and a drug for hypertension (telmisartan). Samples were collected twice from the Tokachi River and four times from the Ishikari River. The water samples were concentrated using solid-phase extraction and quantified by LC-MS/MS. While all the target substances were detected, their concentrations were lower than those in observed in areas outside Hokkaido. The concentration of target substances in river water is considered to be affected by the size of the sewage treatment plant, river flow rate, mixing of wastewater in the river, and possibly by other discharge sources.

*Keywords: River water, Pharmaceuticals*

#### はじめに

化学物質は私たちの生活を支える必要不可欠なものである一方で、その排出により環境影響が懸念される。そのため、環境保全を目的とした法律により、化学物質の適切な管理が求められている。その一方で、化学物質の数は膨大で、法律による全ての化学物質の適切な管理は困難で、法律による規制を受けていない化学物質による環境影響が懸念されている。医薬品を含む生活関連物質（PPCPs）においても、使用後は、生活雑排水の汚水処理過程を経て環境に流出しており、それによる生態リスクが懸念されている。PPCPsの環境への排出や残留状況を把握するために、下水処理場や河川を対象にモニタリング調査が行われ、環境中のPPCPsの環境実態の知見が集まりつつある。門上らは全国の下処理施設を対象に、流入水と放流水に含まれる医薬品を含むPPCPsの濃度を測定し、対象物質の一部は、下水処理システムにおいて十分に濃度が下がらないまま公共用水域に排出されていることを報告した<sup>1)</sup>。西野らは、下水処理場の流入水と放流水に含まれるPPCPsのほか、道外の都市域における河川における医薬品モニタリング調査を実施し、下水処理場からの放流水が流入する河川の下流において、医薬品が予測無影響濃度よりも高濃度で検出されることを報告している<sup>2)</sup>。また、

浦西らは、奈良県内の地方都市の河川におけるPPCPsの環境実態を行い、地域における高齢化や下水道普及率が河川水中PPCPsの濃度や組成に影響を与える可能性があることを指摘している<sup>3)</sup>。一方、北海道内においては、PPCPsを対象にした継続的な調査は行われていないため、PPCPsのうち、検出頻度が高いと言われている医薬品や水生生物に対する予測無影響濃度が低い医薬品を対象に、石狩川水系及び十勝川において環境実態調査を行った。

#### 調査方法

調査地点を図1に、概要を表1に示す。河川水の採取は2022年に実施し、十勝川では6月及び8月の2回、石狩川水系では6月、8月、10月、11月の4回実施した。

#### 調査対象物質

本調査における対象物質は、抗菌剤であるクラリスロマイシン、エリスロマイシン、クラリスロマイシンの代謝物である14-ヒドロキシクラリスロマイシン、アレルギー性鼻炎等に使用されるフェキソフェナジン、高血圧治療薬であるテルミサルタンの5物質である。

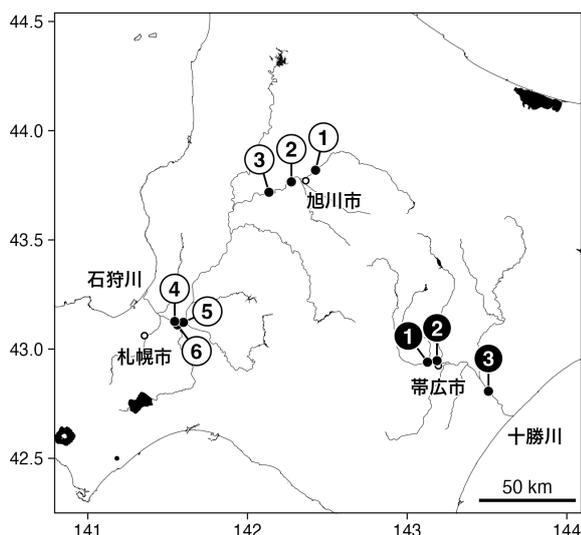


図1 調査対象地点の地図  
Fig. 1 Map of the survey points

表1 調査地点の概要  
Table 1 List of the survey points

河川	地点	特記事項
十勝川	①中島橋	下水処理場上流
	②すずらん大橋	下水処理場下流
	③茂岩橋	環境基準点
石狩川	①永山橋	環境基準点
	②伊納大橋	下水処理場下流
	③納内橋	環境基準点
	④石狩大橋	環境基準点
石狩川水系 夕張川	⑤江別大橋	石狩川合流点前
石狩川水系 千歳川	⑥東光橋	石狩川合流点前

添加回収試験は、「化学物質環境実態調査実施の手引き (令和2年度版)」を参考に行った。ここでは河川水への添加量を 50 ng (試料換算濃度 250 ng/L) とし繰り返し回数を 5 とした。添加回収試験結果を表 4 に示す。実試料の測定においては、サロゲート物質の回収率により対象物質の回収率を評価した。

### 結果と考察

調査対象物質の検出濃度を表 5-1 及び表 5-2 に示す。すべての試料においてサロゲート物質の回収率は 70 ~ 120% で、良好な回収率を得た。各対象物質の最高検出濃度はクラリスロマイシン 5.4 ng/L, 14-HC 7.5 ng/L, エリスロマイシン 0.94 ng/L (いずれも納内橋 11 月), フェキソフェナジン 74 ng/L, テルミサルタン 51 ng/L (どちらも東光橋 11 月) であった。これらの濃度は、西野らの調査による道外都市域における最高検出濃度<sup>2)</sup> (クラリスロマイシン 910 ng/L, エリスロマイシン 110 ng/L, フェキソフェナジン 7200 ng/L, テルミサルタン 1400 ng/L) や、浦西らの調査による道外の地方都市を流れる河川における最高検出濃度<sup>3)</sup> (クラリスロマイシン 370 ng/L, エリスロマイシン 91 ng/L, フェキソフェナジン 190 ng/L, テルミサルタン 290 ng/L, いずれも下水処理場直下を除く) と比べて低濃度であった。

下水処理場からの排水には高濃度の医薬品が含まれていると言われており、西野らの報告では、下水処理場からの排水に含まれる医薬品の最大濃度は、クラリスロマイシン 1200 ng/L, エリスロマイシン 150 ng/L, フェキソフェナジン 3900 ng/L, テルミサルタン 3100 ng/L であった<sup>2)</sup>。本調査の対象地域では、十勝川では中島橋とすずらん大橋の間に処理人口約 20 万人、石狩川水系では永山橋から伊納大橋の間に処理人口約 30 万人、納内橋から石狩大橋の間に処理人口約 11 万人、夕張川では、支川に処理人口約 6 万人の

## 分析法

### 1. 前処理

前処理は、新ら<sup>4)</sup>や西野ら<sup>2)</sup>の方法を参考にした。水質試料 200 mL にサロゲート物質を添加し、予めコンディショニングした固相カートリッジに 10 mL/min で通液した。通液後は、試料容器を 20 mL の精製水で洗浄し、その洗浄水を固相カートリッジに通水した。カートリッジを遠心分離で脱し、窒素通気で乾燥後にメタノール 10 mL を通して対象物質を溶出させた。溶出液を窒素吹付で 0.5 mL 以下に濃縮させ、メタノールと精製水の混合溶媒 (1:1, v/v) で定容し、LC-MS/MS で測定した。

### 2. 機器分析

機器分析条件を表 2 に示す。いずれもサロゲート法で定量し、14-ヒドロキシクラリスロマイシンの定量にはクラリスロマイシン-<sup>13</sup>C<sub>3</sub> をサロゲートに用いた。

### 3. 精度管理

#### 検量線

検量線は 0.1 ng/mL (試料換算濃度 0.5 ng/L) から順次濃度を高くして作成した。定量に際しては、定量値の 2 倍程度を上限とした検量線を用いた。

#### 定量下限値

定量下限値は、「化学物質環境実態調査実施の手引き (令和2年度版)」<sup>5)</sup>を参考に、河川水の繰り返し試験、標準物質を添加した河川水を用いた繰り返し添加回収試験から算出した値と、検量線最低濃度の試料換算濃度を比較し、濃度の高いものを定量下限値とした。ここでは河川水への添加量は 0.1 ng (試料換算濃度 0.5 ng/L), 繰り返し回数を 7 とした。本調査における定量下限値を表 3 に示す。

#### 添加回収試験

表2 医薬品の分析機器条件

Table 2 Analytical conditions of LC-MS/MS

LC					
Model	Agilent 1100				
Column	Waters, Atrantis T3 (150 mm, 2.1 mm I.D., 3 µm)				
Mobile phase	A: 0.1% Formic acid aqueous solution / 10 µmol/L aqueous solution (99:1, v/v)				
	B: Methanol				
	0 → 10 min	A: 79 → 70%	B: 21 → 30%		
	10 → 21 min	A: 70 → 18%	B: 30 → 82%		
	21 → 22 min	A: 18 → 0%	B: 82 → 100%		
	22 → 35 min	A: 0%	B: 100%		
	35 → 35.1 min	A: 0 → 79%	B: 100 → 21%		
	35.1 → 48 min	A: 79%	B: 21%		
Column flow	0.2 mL/min				
Column temperature	40°C				
Injection volume	10 µL				
MS					
Model	Agilent 6400B				
Gas temperature	350°C				
Gas Flow	9 L/min				
Nebulizer	60 psi				
Capillary voltage	3500 V				
Ionization	ESI-Positive				
Measurement mode	SRM				
Monitor ion, Fragmentor voltage / Collision Energy	Compound	Prec <sup>*1)</sup>	Frag <sup>*2)</sup>	Prod <sup>*3)</sup>	CE <sup>*4)</sup>
	Clarithromycin	748.5	150	158.1 590.4	28 16
	14-Hydroxyclearithromycin	764.5	170	158.0 576.5	32 14
	Erythromycin	734.5	170	158.1 576.5	32 14
	Fexofenadine	502.0	180	484.5 466.0	22 27
	Telmisartan	515.2	190	276.1 496.8 210.8	52 36 48
	Clarithromycin- <sup>13</sup> C, <sub>3</sub>	752.6	170	162.0 594.5	28 14
	Erythromycin- <sup>13</sup> C, <sub>3</sub>	738.6	180	162.0 580.0	30 14
	Fexofenadine- <sub>6</sub>	508.2	180	472.2 490.2	27 22
	Telmisartan- <sub>7</sub>	522.3	190	504.3 280.2	36 52

\*1) プレカーサーイオン(m/z)

\*2) フラグメンター(V)

\*3) プロダクトイオン(m/z)

\*4) コリジョン(V)

表3 対象物質の定量下限値

Table 3 Method quantification limits of pharmaceuticals in river water samples

対象物質	定量下限値(ng/L)
クラリスロマイシン	0.50
14-HC	0.51
エリスロマイシン	0.50
フェキソフェナジン	0.50
テルミサルタン	0.59

表4 添加回収試験結果

Table 4 Additional recovery rates after surrogate correction and surrogate recovery rates of pharmaceuticals in river water samples

対象物質	回収率* (%)	サロゲート物質 回収率 (%)
クラリスロマイシン	100	87
14-HC	104	
エリスロマイシン	100	91
フェキソフェナジン	111	130
テルミサルタン	103	103

\*サロゲート物質補正值

表 5-1 十勝川における河川水中医薬品検出濃度 (十勝川)  
Table 5-1 Concentrations of pharmaceuticals in Tokachi river

(単位 : ng/L)

調査地点	採水時期	クラリスロマイシン	14-HC	エリスロマイシン	フェキソフェナジン	テルミサルタン
①中島橋	6月	< 0.50	< 0.51	< 0.50	0.71	1.4
	8月	< 0.50	< 0.51	< 0.50	0.84	1.2
②すずらん大橋	6月	< 0.50	< 0.51	< 0.50	1.2	1.6
	8月	0.50	0.59	< 0.50	5.0	4.9
③茂岩橋	6月	3.2	4.1	< 0.50	37	22
	8月	0.64	0.64	< 0.50	8.4	7.2

表 5-2 石狩川水系河川水中医薬品検出濃度  
Table 5-2 Concentrations of pharmaceuticals in Ishikari river system

(単位 : ng/L)

調査地点	採水時期	クラリスロマイシン	14-HC	エリスロマイシン	フェキソフェナジン	テルミサルタン
① 永山橋	6月	< 0.50	< 0.51	< 0.50	1.1	< 0.59
	8月	< 0.50	< 0.51	< 0.50	2.0	1.5
	10月	< 0.50	< 0.51	< 0.50	1.5	1.6
	11月	< 0.50	< 0.51	< 0.50	1.8	1.1
② 伊納大橋	6月	0.59	0.58	< 0.50	1.6	0.73
	8月	0.56	0.57	< 0.50	2.9	1.9
	10月	< 0.50	0.57	< 0.50	2.0	2.0
	11月	0.52	< 0.51	< 0.50	3.6	2.2
③ 納内橋	6月	4.4	4.4	< 0.50	53	25
	8月	4.1	5.3	0.70	47	28
	10月	4.8	6.1	0.71	41	24
	11月	5.4	7.5	0.94	72	39
④ 石狩大橋	6月	1.6	1.6	< 0.50	29	15
	8月	0.75	1.5	< 0.50	28	19
	10月	< 0.50	0.93	< 0.50	22	14
	11月	3.1	5.5	0.56	63	39
⑤ 江別大橋	6月	1.1	1.1	< 0.50	23	12
	8月	0.65	1.5	< 0.50	38	21
	10月	-	-	-	-	-
	11月	0.87	2.0	< 0.50	35	22
⑥ 東光橋	6月	4.2	4.2	0.58	68	43
	8月	1.8	3.8	< 0.50	58	46
	10月	2.8	3.6	< 0.50	48	35
	11月	3.7	6.6	0.63	74	51

⑤江別大橋の10月は欠測

流量観測地点	平水流量 (m <sup>3</sup> /s)	下水処理場設置場所	下水処理場 処理水量 (m <sup>3</sup> /日)	下水処理場処理 水量/平水流量 (%)
茂岩	183	帯広市内	103000	0.65

表 6-1 大規模下水処理場の計画  
処理水量と河川下流地点  
の流量の比較（十勝川）  
Table 6-1 Comparison of treatment  
water volume of large-  
scale sewage treatment  
plant and river flow  
rate of Tokachi River

流量観測地点	平水流量 (m <sup>3</sup> /s)	下水処理場設置場所	下水処理場処理 水量 (m <sup>3</sup> /日)	下水処理場処理 水量/平水流量 (%)
石狩大橋	341	旭川市内	162000	0.55
		奈井江町内	35400	0.12
		岩見沢市内	35000	0.12
		千歳市内	64200	0.22
		恵庭市内	47500	0.16
		北広島市内	32600	0.11
		(合計)	341300	1.2

表 6-2 大規模下水処理場の計画  
処理水量と河川下流地点  
の流量の比較（石狩川）  
Table 6-2 Comparison of treatment  
water volume of large-scale  
sewage treatment plants and  
river flow rate of Ishikari River

下水処理場が設置されているほか、千歳川とその支川には処理人口が約 10 万人、約 7 万人及び約 6 万人の 3 つの下水処理場が設置されており<sup>6)</sup>、これらの施設から医薬品が排出されている可能性がある。一方、処理人口 5 万人以上の規模の下水処理場からの処理水量<sup>6)</sup>と十勝川及び石狩川下流地点の平水流量である 183 m<sup>3</sup>/s 及び 341 m<sup>3</sup>/s<sup>7)</sup>を比較すると、表 6-1 及び表 6-2 に示すとおり、河川流量に対する排水量は 1% 程度と非常に低かった。これを道外他地域における調査地点のうち、国土交通省による流量観測点付近の値と比べると、西野ら<sup>2)</sup>により調査されている多摩川の多摩川原橋では平水流量約 16 m<sup>3</sup>/s（観測所名：石原、2018 年）<sup>7)</sup>に対し上流の処理場の処理水量の合計は約 8 m<sup>3</sup>/s（上流の水再生センター 6 施設の令和 3 年度高級高度処理水放流量日平均の合計）<sup>8)</sup>、猪名川の利倉橋では平水流量約 4.6 m<sup>3</sup>/s（観測所名：利倉、2022 年）<sup>7)</sup>に対し上流の下水処理施設の処理量は約 2.6 m<sup>3</sup>/s（処理能力）<sup>9)</sup>と、十勝川及び石狩川の下流地点における河川流量に対して下水処理場からの処理水量の割合よりも高い。また、浦西ら<sup>3)</sup>により調査されている大和川上流域のうち奈良県内最下流地点での平水流量は約 16 m<sup>3</sup>/s（観測所名：藤井、2010 年）<sup>7)</sup>と道内 2 河川の流量よりも低く、このため、本調査で検出された医薬品の濃度は、これらの調査結果による検出値よりも低かったと考えられる。

石狩川水系では納内橋と東光橋で、十勝川では茂岩橋で、他の地点よりも高い濃度の医薬品が検出される傾向が見られた。このうち、東光橋では上流域にある 3 つの下水処理場の排水の影響を受けて、石狩川水系の他の調査地点よりも高い濃度で検出されていると考えられる。石狩川水系の納内橋については、この地点とその上流の伊納大橋の間には下水処理場は設置されておらず、伊納大橋の上流約 2 km には処理

人口約 30 万人の下水処理場が設置されている。納内橋における検出濃度が伊納大橋のものよりも高かったことから、下水処理場からの排水と河川水が攪拌混合するまでにある程度の距離を流下する必要があると考えられるほか、他の排出源の影響を受けている可能性がある。また、十勝川の茂岩橋についても、この地点とその上流のすずらん大橋の間には大規模な下水処理場は設置されておらず、すずらん大橋の上流約 2.5 km には処理人口約 20 万人の下水処理場が設置されている。石狩川水系の伊納大橋上流の下水処理場の排水と同様に、すずらん大橋の上流の下水処理場からの排水も、すずらん大橋では河川水との攪拌混合が十分ではなかったと考えられる。

## まとめ

令和 4 年に十勝川と石狩川水系において医薬品 4 物質及び医薬品の代謝物 1 物質の環境実態調査を実施した。いずれの物質も検出されたものの、道外他地域の調査と比べると低濃度であった。これは、下水処理場からの排水量に対して河川流量が十分に大きかったためと考えられる。このほか、医薬品の排出源として下水処理場だけではなく、他の排出源がある可能性が考えられた。

## 謝辞

本調査を行うにあたり、公益財団法人東京都環境公社東京都環境科学研究所 西野貴裕氏には対象物質等の標準溶液の提供と分析手法全般に関する助言をいただきました。ここに記して感謝申し上げます。

## 引用文献

- 1) KADOKAMI K., MIYAWAKI T., IWABUCHI K., TAKAGI S., ADACHI F., IIDA H., WATANABE K., KOSUGI Y., SUZUKI T., NAGAHORA S., TAHARA R., ORIHARA T., EGUCHI A., 2021, Inflow and outflow loads of 484 daily-use chemicals in wastewater treatment plants across Japan, Environmental Monitoring and Contaminants Research, 1, 1-16.
- 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, 2020, 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.
- 3) 浦西 洋輔・浦西 克維・城山 二郎, 2022, 大和川水系上流域における生活由来化学物質 (PPCPs) の環境実態調査, 環境化学, 32, 31-8
- 4) 新 和大・浦山 豊弘・中野 拓也・山本 淳, 2015, 事故時等緊急時の化学物質の分析技術の開発に関する研究—マクロライド系抗生物質の水質分析法の検討—, 岡山県環境保健センター年報, 39, 43 - 53.
- 5) 環境省総合環境政策局環境保険部環境安全課, 2021, 化学物質環境実態調査実施の手引き (令和2年度版).
- 6) 北海道建設部まちづくり局都市環境課, 北海道の下水道 2021, R3.3.22 更新.
- 7) 国土交通省水文水質データベース, <http://www1.river.go.jp/>
- 8) 東京都下水道局, 東京都下水道事業年報令和3年度
- 9) 兵庫県 HP, [https://web.pref.hyogo.lg.jp/ks16/wd18\\_00000024.html](https://web.pref.hyogo.lg.jp/ks16/wd18_00000024.html) 令和6年2月15日閲覧

## 要旨

環境影響が懸念される医薬品を対象に、石狩川水系の6地点と十勝川の3地点で環境調査を実施した。対象物質は、2種の抗菌剤とその代謝物（クラリスロマイシンとエリスロマイシン、14-ヒドロキシクラリスロマイシン）、アレルギー性鼻炎等の治療薬（フェキソフェナジン）、高血圧治療薬（テルミサルタン）とした。採水は十勝川で2回、石狩川では4回行った。採取した水質試料は、固相抽出法による濃縮後、LC-MS/MSで定量した。全ての対象物質が検出されたものの、検出濃度は道外他地域におけるものより低かった。河川水中の対象物質の濃度は、下水処理場の規模、河川流量、河川における排水の攪拌混合の影響を受けると考えられるほか、他の排出源の影響を受けている可能性がある。