

課題名 RF-1004 水生・底生生物を用いた総毒性試験と毒性同定による生活関連物質評価・管理手法の開発

課題代表者名 山本 裕史（徳島大学大学院ソシオ・アーツ・アンド・サイエンス研究部基礎科学研究部門自然科学分野・准教授）

研究実施期間 平成22～24年度

累計予算額 13,126千円（うち24年度4,000千円）
予算額は、間接経費を含む。

本研究のキーワード（5～10個以下程度） 生物応答、生活排水、総毒性、底質、医薬品、LAS、寄与率、紫外線吸収剤、抗菌剤

研究体制

- (1)水生・底生生物を用いた生活排水および都市河川の総毒性評価と毒性原因物質の同定（徳島大学）
- (2)水・底質試料中の界面活性剤、医薬品類等の濃度測定と総毒性への寄与率の評価（京都大学、徳島大学）
- (3)水・底質試料中のパーソナルケア製品等の濃度測定と総毒性への寄与率の評価（千葉工業大学、徳島大学）

研究協力機関

さいたま市健康科学研究センター

研究概要

1. はじめに

1990年代後半から、日常生活で大量に使用・排出される医薬品や化粧品等の生活関連物質が、国内外の研究グループによって下水放流水や河川水から最大でppbないしpptレベルで検出されてきた。これらの物質は、低濃度で生理活性を持つようにデザインされていることから、長時間曝露によって強力な有害汚染物質となる可能性が懸念されており、一般市民の関心も高まっている。しかしながら、これらの生活関連物質が実際の水生生物や底生生物などの生態系に対してどのような悪影響をどの程度及ぼしているのかについては個別の物質ごとの評価は増えているものの、全体としてどうなのかについては不明な点が多い。さらに、このような多種多様な物質群の個別の影響だけでなく、従来からの生活関連汚染物質である界面活性剤なども含めた複合的な影響まで評価し、管理まで実施するには非常に多大な時間とコストが必要となる。そこで、生活排水や河川水全体の水生生物や底生生物に対する毒性影響を直接調べてから、その毒性原因物質を化学分析によって同定するという新たなアプローチが必要になってきている。

2. 研究開発目的

欧米や韓国などで既に導入済みで、環境省でも平成21年度から検討開始されたWET試験（Whole Effluent Toxicityの略で事業場排水の水生生物への直接影響を調べてリスク管理をする方法）のうち感度が高く低濃度長時間曝露を考慮して亜慢性毒性試験を、生活排水や下水放流水の寄与が大きい流域の下水道普及率の異なる京都・埼玉・徳島の河川計約10箇所に適用し、水と底質を採取してそれぞれ水生生物と底生生物に対する直接影響を調べて総毒性を評価することとした。また、同時に採取した水・底質試料について医薬品や界面活性剤、化粧品等のパーソナルケア製品等の生活関連汚染物質濃度の一斉分析測定結果と各物質の毒性試験結果とを合わせて、寄与率の高い物質を同定・定量することとした。このことで生活関連汚染物質の重要性を現実的な視点で再評価することで一般市民の不安を解消するとともに、その効率的なリスク低減などの管理に活用することを目的とした。

3. 研究開発の方法

(1) 水生・底生生物を用いた生活排水および都市河川の総毒性評価と毒性原因物質の同定

平成22年度は徳島・京都・埼玉の各4か所の計12ヶ所(のべ34試料、水試料のみ)、平成23年度は各2か所の計6か所(のべ9試料、水および底質)、平成24年度は各1か所の計3か所(のべ7試料、水および底質)について水および底質をスポット採取し、水については藻類、ミジンコ、魚類の水生生物3種を、底質については底生生物ユスリカを用いて毒性試験を実施した。試験法は、米国環境保護庁(USEPA)のWET試験のマニュアルや環境省によって策定・公表された「生物応答による排水試験法(検討案)」、OECDテストガイドライン等に従い、それぞれ亜慢性試験を実施した。具体的には藻類についてはOECDテストガイドラインNo. 201に準拠し、ムレミカツキモ(*Pseudokirchneriella subcapitata*)を用いて72時間の生長率から生長阻害を調べ、最大無影響濃度(NOEC)を求めた。ミジンコについてはUSEPA WET Test Method No.1002およびEnvironmental Canadaのガイドラインに準拠し、ニセネコゼミジンコ(*Ceriodaphnia dubia*)を用いて3腹目までの産仔数や致死率を調べ、産仔数のNOECおよび25%の致死率が認められる濃度(LC₂₅)を算出した。魚類については、OECD TG No.212(魚類胚・仔魚期毒性試験)に準拠し、ゼブラフィッシュ(*Danio rerio*)の卵を用いて試験を実施し、5日目までのふ化率と9日後の仔魚致死率に対するNOECを求めた。なお、ユスリカの試験については、USEPAのOPPTS Test Method 850.1790とOECD TG No.218を参考にして、採取した底質を人工底質で希釈して20日間のセスジユスリカ(*Chironomus yoshimatsui*)の死亡率・羽化率に対する影響(NOEC)を調べた。平成24年度については、毒性同定評価(Toxicity Identification Evaluation)のPhase 1である毒性原因物質の特徴化を実施するため、固相抽出カートリッジ(生活関連物質の前処理に利用したOasis HLB、活性炭カートリッジのSep-pak AC-2、ならびに陽イオン交換樹脂LC-WCXを使用)に通水後の試料についても同様に毒性試験を実施したほか、河川水に主要な生活関連物質を検出濃度レベルで添加した際の毒性影響についても調べることにした。

(2) 水・底質試料中の界面活性剤、医薬品類等の濃度測定と総毒性への寄与率の評価

採取した水試料について、採取後速やかにアスコルビン酸とEDTAを添加して冷蔵状態を保ちながら京都大学の研究センターに配送した後、ガラス繊維ろ紙によるろ過を実施した。ろ液にサロゲート(安定同位体ラベル化体)もしくは代替サロゲート(同様の物性を有する安定同位体ラベル化体)を添加し、Waters製Oasis HLBを用いた固相抽出をおこなった後、液体クロマトグラフタンデム質量分析装置(LC-MS/MS: LCはAgilent Technologies製Agilent 1100 series、MS/MSはApplied Biosystems製API-4000)を用いて溶出液中の64種の医薬品について定量をおこなった。界面活性剤については、陰イオン界面活性剤直鎖アルキルベンゼンスルホン酸(LAS)について分析した。

一方で採取した底質試料については、採取後に冷蔵保存して京都大学の研究センターに配送した後、遠心分離後に上澄みを取り除き、2 mmメッシュのふるいを通して大きな固形物を除去した。その後、超音波抽出した後、上記の水試料と同様にOasis HLBを用いた固相抽出して、LC-MS/MSによる定量をおこなった。

なお、個別の医薬品およびLASについても、一部の寄与が大きいと考えられる物質についてムレミカツキモ、ニセネコゼミジンコ、ゼブラフィッシュならびにセスジユスリカに対する試験を上記サブテーマ(1)に示した方法で実施し、NOECを算出した。寄与率の算出においては、各物質が相加的に作用し、かつNOECと実際の測定濃度との比を求め、実際の河川水や底質の総毒性のNOECの逆数である毒性単位(TU)を求め、これらの間の比を求めることによって算出した。

(3) 水・底質試料中のパーソナルケア製品等の濃度測定と総毒性への寄与率の評価

採取した水試料について、冷蔵保存してさいたま市健康科学研究センターおよび千葉工業大学に配送した後、ろ過による前処理を実施した。疎水性物質等19種についてはSpelco社製DSC-18LTおよびDSC-PHを、親水性物質16物質についてはWaters製Oasis HLBおよびGLサイエンス社製Inertsep Pharma FFを用いた固相抽出をおこなった後、後者についてはBSTFAでトリメチルシリル誘導体化してイオントラップ型GC-MS(Thermo Fisher Scientific社製Polaris Q)を用いて同定定量をおこなった。

一方で採取した底質試料については、採取後に冷蔵保存してさいたま市健康科学研究センターに配送した。上記サブテーマ(2)と同様に遠心分離・上澄み除去、ふるいによる前処理を行った後、処理後の試料の半量を冷蔵保存して千葉工業大学に送付した。疎水性物質19種については、ジクロロメタン、アセトンで超音波抽出後、フロリジルカラム、Inertsep GC及びInertsep NH2にてクリーンアップを行った。その後、クリーンアップした抽出液を濃縮し、GC-MSによる同定定量をおこなった。親水性物質16種については、酢酸エチルおよびメタノールで超音波抽出した後、水試料と同様にトリメチルシリル化を行い、GLサイエンス社製Inertsep GCを通してクリーンアップを行った後、上記のGC-MSによる同定定量をおこなった。

なお、個別のパーソナルケア製品についても、triclosanと一部の紫外線吸収剤についてムレミカツキモ、ニセネコゼミジンコ、ゼブラフィッシュならびにセスジユスリカに対する試験を実施し、上記サブテーマ(2)と同様の方

法で寄与率の算出をおこなった。

4. 結果及び考察

(1) 水生・底生生物を用いた生活排水および都市河川の総毒性評価と毒性原因物質の同定

サブテーマ(1)では、平成22年度は徳島で4回(のべ18地点)、京都で2回(のべ8地点)、埼玉で2回(のべ8地点)採水し、のべ34試料についてミジンコの繁殖阻害試験や藻類生長阻害試験を中心に実施し、一部は魚類胚・仔魚期毒性試験についても実施した。同様に平成23年度には徳島で3回(のべ5地点、うち2地点は藻類のみ)、京都で1回(2地点)、埼玉で1回(2地点)において採水・採泥し、のべ9試料について水生生物3種(ムレミカヅキモ、ニセネコゼミジンコ、ゼブラフィッシュ)とユスリカを用いた毒性試験を実施した。平成24年度は徳島で4回(のべ5地点、うち1地点は藻類のみ)、京都で1回(1地点)、埼玉で3回(のべ3地点)から採水し、のべ7試料について未処理の試料と固相抽出による分画した試料について水生生物3種の試験を実施した一方で、採取した底質についてはユスリカを用いた試験を実施した。その結果、平成22年度は藻類、ミジンコ、魚類についてそれぞれ30試料中2試料、34試料中20試料、12試料中6試料から有害影響が検出された。平成23年度は藻類、ミジンコ、魚類、ユスリカについてそれぞれ9試料中6試料、7試料中3試料、7試料中3試料、6試料中5試料から有害影響が検出された。平成24年度の未処理の試料については、藻類、ミジンコ、魚類、ユスリカについてそれぞれ9試料中6試料、7試料中5試料、7試料中3試料、7試料全てから有害影響が検出された。

藻類については、平成22年度実施時はUSEPAのガイドラインに従ってプランクトンネットによる簡易な固形物除去であったが、平成23・24年度はガラス繊維ろ紙によるろ過を実施したため、この前処理の違いが検出率の大きな違いに寄与しているものと考えられる。この点については、平成23年度にろ過の有無による比較を行ったところ、ろ過による前処理後に有意な有害影響が検出された地点についても、未ろ過の試料については有害影響が検出されないケースが6試料中5試料とほとんどを占めることがわかった。河川水濃度の高い試料では固形物由来の栄養塩やバクテリアの影響を受けた平成22年度は、ブランクよりも生長阻害率は負の値になる(生長が促進される)ことが多く、有害化学物質の影響がマスキングされ、生長阻害が確認されるケースが少なかったものと考えられる。検出された地点や時期についての傾向は確認されず、同じ地点でも有害影響が必ず毎回確認されるというわけではなかった。平成24年度の毒性同定評価のPhase 1である毒性原因物質の特徴化を実施したところ、Oasis HLBやSep-pak AC-2による固相抽出によって前処理して有機物を除去した試料でも有害性が低減されることはなく、1試料について陽イオン交換処理をしたところ、有害影響は改善されたことから、金属等の陽イオンの影響が大きいものと考えられる。

ミジンコについては、埼玉の鴨川・学校橋や綾瀬川・内匠橋では複数回にわたって繁殖と致死の両方に強い影響が検出された。他にも徳島、京都においても、約半数の試料から有害影響が検出された。なお、平成24年度の毒性原因物質の特徴化では、京都の西高瀬川・天神橋のようにOasis HLBやSep-pak AC-2で有機物を除去した際に有害影響が改善されたのに対し、逆に埼玉の鴨川においてOasis HLBでは有害影響に改善は確認されず、Sep-pak AC-2や陽イオン交換樹脂LC-WCXでは有害影響が改善されるなど、主に有機物が毒性原因物質である場合と有機物と金属等陽イオンの両方の複合的毒性要因による地点があることがわかった。

魚類については、3年間の調査において、今回調査した徳島、京都、埼玉の試料からは強い毒性影響が検出された地点はなかったものの、徳島、京都、埼玉いずれもおおよそ半数の試料から有意な有害影響が検出された。有害影響が検出されたエンドポイントは孵化率のケースも仔魚致死率のケースも観察された。平成24年度の毒性原因物質の特徴化では徳島の田宮川ではOasis HLBで前処理を実施した際には有害影響が改善されたが、陽イオン交換処理した際は有害影響が低減されず、有機物が主要な毒性原因であると考えられる。その一方で、埼玉の鴨川では逆にOasis HLBでは有害影響が低減されないなど、地点によって毒性原因物質が異なることが示唆される。

ユスリカについては、ほとんど全ての試料において、高濃度区では羽化に影響が検出された。その一方で、採取した底質からユスリカが大量に観察された地点もあるが、これは今回使用した国立環境研究所で頒布しているセスジユスリカと現地に生息するユスリカの感受性が大きく異なることに起因するものと考えられる。

さらに、実際に検出された濃度の生活関連物質を添加した実験では、生物種によって予測される毒性影響よりも弱く拮抗的に作用する場合と、増強する場合が観察された。主として藻類について観察された金属等の陽イオンとの相乗作用のほか、溶存有機物質の毒性緩和作用など河川水の複合的影響についての問題が新たに明確になったが、これを完全に把握することは今後の課題といえる。また、今後は生活関連物質に限らず、農薬や重金属等を含めた詳細な網羅的的化学分析や毒性分画を実施し、原因物質の地点ごとの解明を進めていく必要がある。

(2) 水・底質試料中の界面活性剤、医薬品類等の濃度測定と総毒性への寄与率の評価

上記のサブテーマ(1)と同時に採取した水試料のうち、平成22年度はのべ28試料、平成23・24年度は各7試料

について固相抽出後、医薬品63種のLC/MS/MSによる分析を京都大学で実施した結果、平成22年度は50物質、平成23年度は49物質、平成24年度は45物質については少なくとも1試料からは検出された。最も高濃度で検出されたのは茶やコーヒーの成分で強心剤としても用いられるcaffeineであり、徳島の田宮川において最大11,000 ng/Lで検出された。次いで高い濃度で検出されたのは鎮痒剤のcrotamitonが徳島の冷田川において最大2,780 ng/Lで、抗精神病薬や消化性潰瘍用剤等として使われるsulpirideも最大1,260 ng/L(徳島、神宮入江川)で検出されるなど、この3種は全ての試料から検出された。他に高濃度検出された物質としては、解熱鎮痛剤のacetaminophen、テトラサイクリン系抗菌剤のclarithromycin、高脂血症用剤のbezafibrate、気管支拡張剤のtheophyllin、ニューキノロン系抗菌剤のlevofloxacin、サルファ剤(抗菌剤)のsulphamethoxazoleなどが最大で1,000 ng/L程度で検出されている。これらの医薬品類濃度が高かったのは、徳島では田宮川、冷田川、埼玉では古隅田川で、京都の宇治排水路でも特に抗菌剤が高濃度で検出された。一方で下水処理水が大量に流れ込む京都の西高瀬川では、下水処理を受けにくい医薬品類が高濃度で検出された。高濃度で検出された徳島の各地点および埼玉の古隅田川については下水道が未整備であり、未処理の排水がかなりの割合で流れ込んでいることが主要な原因として考えられ、京都の宇治排水路ではそれに加えて病院排水の影響も示唆される。検出された医薬品のうち難除去性のsulpirideに対し、主に台所排水として排出され易除去性のcaffeineと、主にトイレ排水として排出されるacetaminophenの比を算出したところ、徳島の河川水中では概ね流入下水と同レベルであったが、acetaminophen/sulpiride比が流入下水に比べ若干低く、浄化槽(特に単独)または汲み取り方式による処理が示唆された。

界面活性剤については、平成23年度以降の試料について炭素鎖8および10~14について分析を実施した。濃度は最大でC11-LASが埼玉・鴨川で約400 µg/Lという高濃度で検出されるなど、最大で100 µg/L前後と非常に高い濃度で検出された。これらの濃度は新たに設定された水生生物保全のための環境基準値である0.02~0.05 mg/Lを大きく上回っていた。ASは下水処理場での除去率が極めて高いが、本研究課題の調査対象地点のように、下水道が未整備かつ浄化槽による処理区域では、極めて高濃度で排出されていると推定される。

底質から検出された物質数は、河川水中からのに比べて少なかった。主として、比較的炭素鎖の長いC13-LASが検出され、最大38 µg/gであった。また、triclocarbanが徳島・冷田川で最大87 ng/gで検出された。

検出濃度が高いもしくは潜在的生態リスクが高い物質から優先的に個別の医薬品類やLASについて水生生物3種とユスリカの試験を実施した。実施した物質数は藻類について11物質(かつて、徳島大学で実施した物質と合わせると19物質)、ミジンコ18物質、魚類14物質、ユスリカ3物質であり、上記の検出濃度とあわせて、寄与率を推算した。藻類についてはtriclocarbanやclarithromycinなどの寄与が比較的大きく、サブテーマ(3)の対象物質であるtriclosanと合わせると医薬品類で10~40%程度を説明できる一方で、LASの寄与率は最大でも6%程度であった。ミジンコや魚類については、医薬品類の寄与率が比較的高いのはtriclocarbanやlevofloxacin、sulphamethoxazoleなどの抗菌剤・抗生物質であったが、総計でも最大で2%程度に過ぎないことがわかった。その一方でLASの寄与が比較的大きく、地点によるバラつきもあるがミジンコで最大で100%を、魚類では30%を超過する地点があった。サブテーマ(1)の毒性同定評価の結果と合わせると、金属等の陽イオンの効果が大きいと考えられる藻類はともかく、有機物の寄与が大きい地点が存在するミジンコや魚類については、LASなど界面活性剤の寄与が比較的大きいことから、下水道未整備地域などのホットスポットにおけるLASのモニタリングを継続的に実施する必要があるほか、非イオン界面活性剤ほかの本研究の対象物質以外にも同様のアプローチを進めていく必要がある。なお、化学分析では、caffeineやcrotamitonのほかphenoxyethanol、acetaminophenなどの濃度が1 µg/Lを上回る地点があるなど他の物質に比べて極端に高いことが確認されたが、これらの毒性は比較的弱く、寄与率はそれほど大きくないことがわかった。

(3)水・底質試料中のパーソナルケア製品等の濃度測定と総毒性への寄与率の評価

上記のサブテーマと同時に採取した水試料のうち、平成22年度はのべ24試料、平成23・24年度はそれぞれのべ7試料について固相抽出後、疎水性ならびに親水性に分けてGC-MSを用いて紫外線吸収剤、香料、抗菌剤などの分析を実施した。最も高濃度で検出されたのは埼玉の古隅田川において14,000 ng/Lで検出された2-phenoxyethanol(防腐剤)であり、ほかにもresorcinol(防腐剤)やbenzyl salicylate(紫外線吸収剤)、HHCB(香料)などが1,000 ng/Lを超える濃度で検出され、ほかにもtriclosan(抗菌剤)やisopropylmethylphenol(防腐剤)なども数百ng/Lで検出された。

なお、サブテーマ(2)同様に平成23年度以降については、採取した底質についても分析を実施したところ、triclosanが徳島・田宮川で最大117 µg/kgで、HHCBが徳島・冷田川で212 µg/kgで検出されたほか、紫外線安定剤や一部の紫外線吸収剤も数十~百µg/kgで検出された。

サブテーマ(2)と同様にパーソナルケア製品のうち検出濃度が高く生態リスクが高いと考えられる物質から優先的に、上記の水生生物3種(藻類、ミジンコ、魚類)およびユスリカに対する毒性試験を実施した。本研究課題で平成22年~24年度に試験を新たに実施した物質数は藻類14物質、ミジンコ6物質、魚類5物質、ユスリカ3物

質である。これらの毒性試験結果と個別の物質の化学分析による検出濃度とを統合し、総毒性の結果と比較した際の各物質の寄与率の算出をおこなった。

その結果、藻類については抗菌剤のtriclosanの寄与が比較的大きく、最大で30%を占め、抗生物質など医薬品類と合算すると10~40%程度であった。その一方で、紫外線吸収剤や香料の一部は疎水性が非常に高く、水生生物3種を用いた試験を実施するのが困難であった。また、毒性同定評価の結果では金属等陽イオンの寄与が大きいと考えられることから、生活排水の寄与が大きいと考えられる地点であっても金属等陽イオンの化学分析や毒性試験の実施による寄与の評価が今後の課題といえる。ミジンコや魚類についてはパーソナルケア製品の中では、藻類同様にtriclosanの寄与が比較的大きかったものの、サブテーマ(2)に記述したように医薬品類と合算しても最大でも合計2%程度に留まっていた。サブテーマ(2)でLASの寄与率は比較的高いことや、毒性同定評価でも有機物が主たる原因となるケースが多く、PRTRの水域での排出量がLASよりも多い非イオン界面活性剤のアルコールエトキシレート(AE)や、毒性が強く環境基準にも追加された非イオン界面活性剤の中間代謝物であるノニルフェノールなどの寄与の算出も重要な課題といえる。

ユスリカについては、底質から検出されて有害影響が強いと考えられるtriclosan、triclocarban、香料のHHCBやC12およびC13-LASについて個別の試験を実施して寄与率を求めた。しかしながらこれらの生活関連物質の合計でも最大で約9%であり、毒性同定評価を実施していないので原因物質の特徴は不明だが、本研究で対象とした生活関連物質以外の有害物質が主要な毒性原因である可能性が高い。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

徳島・京都・埼玉3府県における生活排水や下水放流水の多く流れ込む生活関連物質のホットスポットと考えられる地点において、3年間の異なる季節にわたる医薬品類・界面活性剤とパーソナルケア製品の河川水および底質中での存在実態が明らかになり、一部では100 µg/Lを超える陰イオン界面活性剤、数µg/Lの防腐剤や抗菌剤、10~100 ng/g-dryレベルのtriclosanやtriclocarbanも検出されることがわかった。特に、これまで世界でも分析事例が報告されていない化粧品由来の防腐剤12種及び親水性紫外線吸収剤4種の底質中の多成分同時分析手法が確立できた点は意義深い。また、このように高濃度の物質に汚染された河川水中の水生生物3種に対する毒性影響について、濃縮などの前処理をほとんどしない米国環境保護庁(USEPA)のWETに準じた短期慢性試験系で調べたところ、6割以上の河川水から毒性影響が検出されることがわかった。このことから、このように生活排水の影響が大きい河川環境では、水が試験水生生物に対して悪影響を及ぼす物質等に汚染されていることが示された。また、同時に調査した底質のほぼ全てについて、人工底質を使って希釈を実施する方法でユスリカの羽化に有害影響を濃度-応答関係をもとに検出できることも明らかになった。

さらに、個別の医薬品類・界面活性剤やパーソナルケア製品の水生生物3種に対する毒性影響試験を実施し、その検出濃度との比から個別物質の影響が加算的であると仮定して毒性影響の寄与率を推算した。その結果、藻類については、抗菌剤のtriclosanや抗生物質のclarithromycinの寄与が比較的大きく、毒性影響の大部分を説明できる地点もあった一方で、その寄与は10~40%程度と推定された。一方でミジンコや魚類については、比較的高濃度で検出された界面活性剤の寄与が医薬品や化粧品に比べて大きく、一部の河川水試料については寄与率がミジンコでは最大で100%を超過、魚類では最大で30%となることから、今回対象とした物質ではC11~C13-LASの寄与がかなり大きいことが推測された。毒性同定評価の最初の段階である毒性原因物質の特徴化によって、本研究で選定した都市河川については、藻類は有機物よりも金属等の陽イオンの影響が大きいことが示唆された一方で、ミジンコや魚類については、生活関連物質を含む有機物の寄与がある程度大きいことが示唆され、金属等陽イオンや他の界面活性剤、農薬等を含む詳細で網羅的な化学分析と組み合わせたアプローチが求められる。一方で、ユスリカについては、国産種のセスジユスリカを用いて河川底質の総毒性に対する寄与率を算出する方法が確立され、底質に蓄積する物質の河川環境中での評価・管理にも重要な役割を果たすと考えられる。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

環境省では、平成21年度から排水・環境水の生物応答を用いた評価・管理に関する委員会を立ち上げて、USEPAのWET手法を参考に国内での導入に向けた議論を実施している。その中で、平成25年3月1日には環境省から「生物応答を用いた排水評価法(検討案)」が公表された。本研究のほとんどはこの試験法を元にして実施されているが、この試験法作成の取りまとめを担当した研究代表者にとって、重要なテストケースをもたらしたといえる。

また一方で環境省では、「PPCPsによる生態系影響把握研究班」を組織し、その検出情報や、生態系への有

害影響の程度についての検討を実施している。本研究課題の成果の一部である検出データや毒性データが、この研究班会議における貴重な資料として活用されており、ホットスポットでの汚染状況についての重要性が指摘されている。

<行政が活用することが見込まれる成果>

これまで、WET手法等の垂慢性試験を排水に適用した例はいくつかあるものの、生活排水によって強い影響を受ける河川水に対する評価はなく、本研究成果は環境省の目指す「今後の水環境保全の在り方」でも「速やかに解決されるべき課題」として挙げられている「(8)生活排水対策」の課題解決に重要な役割を果たすことが期待される。また、上記の通り、「新たな思索の枠組みをつくる取組」の「(2)排水規制のあり方」における「生物応答を利用した排水管理手法の導入」における制度・運用ならびにバイオアッセイ技術検討の両方への寄与は既にある程度あるが、平成25年度以降も継続的な取組が予定されており、重要な知見として活用される可能性が高い。特に、本研究課題では、米国WETの毒性同定評価のPhase 1である毒性原因物質の特徴化の実施例も含めて、今後の排水だけでなく環境水への制度設計をしていく中で非常に重要な役割を果たしていくものと考えられる。また、この毒性原因物質の特徴化など毒性同定評価の手法は、生態リスクが高く優先的にリスク管理に取り組むべき物質の絞込みに貢献し、水生生物保全のための環境基準項目の選別や、「化学物質の環境リスク評価」の枠組みなどを効率化・加速することが期待される。さらに、生活関連物質を河川水に添加して生態毒性を評価する取組とその成果は、複合曝露の評価の困難さを改めて浮き彫りにしており、今後の更なる検討の必要性を示唆している。

医薬品類やパーソナルケア製品等のPPCPsによる水環境の汚染についての調査が国内外で行われているが、主な調査は一級河川など大川や下水道整備の進む大都市圏で行われており、本研究課題のように下水道整備状況が異なる地域を比較した調査はごく一部であり、本研究課題は貴重な知見として上記研究班等でさらなる活用が期待されるほか、生態リスク初期評価の枠組みへの利用も見込まれる。界面活性剤LASについては、平成25年4月より、新たに水生生物保全のための水質環境基準として設定されている。本研究課題の結果により、下水道未整備地域では依然としてその濃度は高く、環境基準を超過しているだけでなく、総毒性への寄与が潜在的に高いことが示唆され、その設定の重要性が改めて裏付けられた。現在、非イオン界面活性剤の中間代謝物のノニルフェノールも合わせて水生生物保全のための水質環境基準が設定されているが、PRTR第一種指定化学物質として水域への排出量が最も多いと考えられる非イオン界面活性剤のアルコールエトキシレートの環境中動態や生態影響についても合わせて検討の必要がある。

また、triclosanについては、過去に環境省の「化学物質の環境リスク初期評価」の生態リスク初期評価においても、「詳細な検討を行なう候補」とされている。今後の全国でのエコ調査等の実態調査への取組において、本研究課題で対象としたような下水道整備率の低いホットスポットなどでの調査・研究が求められる。化学物質のリスク管理の観点からは、triclosanは化審法の旧第三種監視化学物質であるが、優先化学物質やPRTRにおける第一種指定化学物質への指定といった入口側での何らかの施策も求められる。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

<査読付き論文>

- 1) H. Yamamoto, I. Tamura, Y. Hirata, J. Kato, K. Kagota, S. Katsuki, A. Yamamoto, Y. Kagami, and N. Tatarazako: *Sci Total Environ*, 410-411, 102-111 (2011)
“Aquatic Toxicity and Ecological Risk Assessment of Seven Parabens: Individual and Additive Approach”
- 2) 安田侑右, 米多佐織, 田村生弥, 駕田啓一郎, 中田典秀, 花本征也, 亀田豊, 木村久美子, 鑪迫典久, 山本裕史: *土木学会論文集G(環境)*, 67, 7, III_249-III_256 (2011)
「生活排水に汚染された河川水に対する短期慢性毒性試験」
- 3) I. Tamura, K. Kimura, Y. Kameda, N. Nakada, N., and H. Yamamoto: *Environ. Technol.*, (in press)
“Ecological risk assessment of urban creek sediments contaminated by untreated domestic wastewater: potential contribution of antimicrobials and a musk fragrance”
- 4) I. Tamura, K. Kagota, Y. Yasuda, S. Yoneda, J. Morita, N. Nakada, Y. Kameda, K. Kimura, N. Tatarazako, and H. Yamamoto: *J. Appl. Toxicol.*, (in press)
“Ecotoxicity, and screening level ecotoxicological risk assessment of five antimicrobial agents, triclosan, triclocarban, resorcinol, phenoxyethanol and *p*-thymol”

(2) 主な口頭発表(学会等)

- 1) 安田侑右, 米多佐織, 田村生弥, 駕田啓一郎, 中田典秀, 木村久美子, 亀田豊, 鑪迫典久, 山本裕史:

第20回環境化学討論会(2011)

「水生生物3種とセスジユスリカを用いた河川水・底質に対する短期慢性毒性試験」

- 2) 中田典秀、成宮正倫、花本征也、田中宏明：第20回環境化学討論会(2011)
「下水処理および環境輸送過程における残留医薬品類の組成変化」
- 3) 木村久美子、亀田豊、山本裕史、中田典秀、益永茂樹：第20回環境化学討論会(2011)
「化粧品に使用される防腐剤及び紫外線吸収剤の河川中における存在実態調査」
- 4) N. Nakada, M. Narumiya, S. Hanamoto, H. Tanaka: Micropol & Ecohazard 2011, the 7th IWA specialist conference on assessment and control of micropollutants/hazardous substances in water, Sydney, Australia, (2011)
“Application of PPCPs as Water-soluble Molecular Marker of Sewage Contamination and Treatment Level in the Water Cycle”
- 5) 山本裕史、田村生弥、平田佳子、駕田啓一郎、安田侑右、亀田豊、木村久美子、中田典秀、鑓迫典久：第14回日本水環境学会シンポジウム(2011)
「生活関連化学物質の従来型生態リスク評価における課題と展望」
- 6) H. Yamamoto: Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: What are the Research Priorities in East Asia, Seoul, Korea, (2011)
“PPCP Effect Studies – Japanese Perspectives”
- 7) H. Yamamoto, Y. Yasuda, S. Yoneda, I. Tamura, K. Kagota, N. Nakada, Y. Kameda, K. Kimura, and N. Tatarazako: SETAC North America 32nd Annual Meeting, Boston, USA (2011)
“Ecotoxicity of Sediments Sampled in Urban Rivers and Streams Dominated by Domestic Sewage: Potential Contributions of PPCPs” (ポスター発表)
- 8) 安田侑右、米多佐織、田村生弥、駕田啓一郎、中田典秀、花本征也、亀田豊、木村久美子、鑓迫典久、山本裕史：第48回環境工学研究フォーラム(2011)
「生活排水に汚染された河川水に対する短期慢性毒性試験」
- 9) 安田侑右、田村生弥、駕田啓一郎、米多佐織、森田隼平、中田典秀、木村久美子、亀田豊、鑓迫典久、山本裕史：第46回日本水環境学会年会(2012)
「水生生物3種の短期慢性毒性試験を用いた都市河川の生態毒性と生活関連物質の寄与の評価」
- 10) H. Yamamoto, Y. Yasuda, I. Tamura, K. Kagota, N. Nakada, Y. Kameda, K. Kimura, N. Tatarazako: SETAC Europe 22th Annual Meeting, Berlin, Germany (2012)
- 11) “Contribution of PPCPs and Surfactants on the Sub-chronic Toxicity of Effluent-Dominated Urban Creeks for Aquatic Organisms” (ポスター発表)
- 12) K. Kimura, Y. Kameda, H. Yamamoto, N. Nakada, M. Miyazaki, S. Masunaga: SETAC Europe 22th Annual Meeting, Berlin, Germany (2012)
“Occurrence and seasonal variations of preservatives and UV filters used in cosmetic products in Japanese rivers” (ポスター発表)
- 13) 田村生弥、安田侑右、中野太洋、亀田豊、木村久美子、中田典秀、鑓迫典久、山本裕史：第21回環境化学討論会(2012)
「都市河川底質の底生生物に対する生態毒性と生活関連汚染物質の寄与」
- 14) 木村久美子、亀田豊、山本裕史、中田典秀、渡部茂和、益永茂樹：第21回環境化学討論会(2012)
「都市河川における水中及び底質中の防腐剤12種の存在実態」(ポスター発表)
- 15) Y. Yasuda, S. Yoneda, J. Morita, K. Kagota, I. Tamura, N. Nakada, K. Kimura, Y. Kameda, N. Tatarazako, and H. Yamamoto: SETAC Asia-Pacific Kumamoto (2012)
“Whole river water short-term chronic toxicity of urban streams in Japan and the contribution of PPCPs and surfactants”
- 16) 村田大起、森田隼平、安田侑右、駕田啓一郎、田村生弥、鑓迫典久、中田典秀、Vimal Kumar、亀田豊、木村久美子、山本裕史：第47回日本水環境学会年会(2013)
「水生生物を用いた生活関連物質の河川水での複合毒性影響の評価」(ポスター発表)
- 17) 安田侑右、田村生弥、村田大起、Vimal Kumar、中田典秀、亀田豊、木村久美子、鑓迫典久、山本裕史：第47回日本水環境学会年会(2013)
「水生生物3種の短期毒性試験を用いた都市河川水中のPPCPsと界面活性剤の寄与の評価と毒性同定評価」

7. 研究者略歴

課題代表者: 山本 裕史

テキサス大学大学院工学研究科卒業、Ph.D.、国立環境研究所環境ホルモン・ダイオキシン研究プロジェクトNIESポスドクフェロー、現在、徳島大学大学院ソシオ・アーツ・アンド・サイエンス研究部准教授

研究参画者

(1): 山本 裕史 (同上)

(2): 中田 典秀

東京農工大学大学院連合農学研究科卒業、農学博士、土木研究所専門研究員、現在、京都大学大学院工学研究科助教

山本 裕史 (同上)

(3): 亀田 豊

北海道大学大学院環境資源工学科卒業、工学博士、土木研究所専門研究員、埼玉県環境科学国際センター主任、現在、千葉工業大学工学部助教

木村 久美子

埼玉大学理学部化学科卒業、現在、さいたま市健康科学研究センター主査

山本 裕史 (同上)

RF-1004 水生・底生生物を用いた総毒性試験と毒性同定による生活関連物質評価・管理手法の開発

(1) 水生・底生生物を用いた生活排水および都市河川の総毒性評価と毒性原因物質の同定

徳島大学大学院ソシオ・アーツ・アンド・サイエンス研究部 山本裕史

平成22～24年度累計予算額：4,910千円

(うち、平成24年度予算額：1,400千円)

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

本研究課題では、米国のWET手法や環境省から平成25年3月に公表された「生物応答による排水試験法（検討案）」に準じた方法に従い、徳島・京都・埼玉の生活排水による汚染が大きいと考えられる河川水のべ50試料を採取し、水生生物3種（ムレミカヅキモ、ニセネコゼミジンコ、ゼブラフィッシュ）を用いた亜慢性試験を実施し、総毒性を調べた。また、13試料については合わせて底質も採取し、底生生物セスジユスリカの幼虫を用いた亜慢性試験を実施した。その結果、水生生物3種については種によって異なるがそれぞれおよそ半数の試料から、ユスリカについてはほぼ全ての試料から統計的に有意な有害影響が確認されるなど、ほぼ全ての地点において少なくとも1種の生物から有害影響が検出され、生活排水による汚染の影響を受ける都市河川で採取した水や底質が水生・底生生物に対して有害影響を示す地点が多いことがわかった。また、複数の水生・底生生物を用いて多様なスペクトルによって感度よく生物応答を調べるのが有効な手段であることもわかった。そのうち、単細胞緑藻類のムレミカヅキモを用いた藻類生長阻害試験では、ろ過による前処理を実施しない場合、生活排水等に由来する栄養塩やバクテリアなどの影響もあり、化学物質による有害影響がマスキングされた一方で、固相抽出カートリッジを用いた毒性同定評価の結果、生活関連物質等の有機物よりもむしろ金属等の陽イオンが主要な毒性原因であることが示唆された。一方で、ニセネコゼミジンコやゼブラフィッシュについては、金属等の陽イオンが主要な原因物質である地点も一部はあったものの、ある程度は生活関連物質等の有機物が毒性原因物質として寄与していることがわかった。さらに、実際に検出された濃度の生活関連物質を添加した実験では、生物種によって予測される毒性影響よりも弱く拮抗的に作用する場合と、増強する場合は観察された。今後は、生活関連物質に限らず、農薬や重金属等を含めた詳細な網羅的の化学分析や毒性分画を実施し、原因物質の地点ごとの解明を進めていく必要がある。

[キーワード]

生物応答、生活関連物質、生活排水、総毒性、底質

1. はじめに

日常生活で大量に使用・排出される医薬品やパーソナルケア製品等(Pharmaceuticals and Personal Care Products: PPCPs)を中心とした生活関連物質が、国内外の下水放流水や河川水から最大でppbレベルで検出されている¹⁾。これらの物質は、低濃度で生理活性を持つようにデザインされている

ため、長時間曝露によって強力な有害汚染物質となる可能性が懸念されており²⁾、一般市民の関心も高まっている。また、同様に生活排水中に大量に含まれている物質として、平成25年4月に新たに水生生物保全のための環境基準に追加された陰イオン界面活性剤の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸(LAS)がある。しかしながら、これらの生活関連物質の水生生物などの生態系に対する影響については、個別物質のリスク評価という観点では研究代表者が実施したような研究例³⁾、製品物質評価機構などによる生態リスク評価書⁴⁾などが複数あるものの、各物質が全体の毒性にどの程度まで有害影響に寄与しているのかについては不明な点が多い。また、個別の化学物質の影響だけでなく複合的な影響まで評価・管理することは困難である。そこで、生活排水全体の水生・底生生物等に対する毒性影響を生物応答によって直接調べてから、その毒性原因物質群を毒性分画や化学分析によって同定するという新たなアプローチが必要になってきている。

2. 研究開発目的

上記背景を鑑み、欧米や韓国などで既に導入済みで、環境省でも平成21年度から検討開始された米国のWET試験（Whole Effluent Toxicityの略で事業場排水の生物応答を調べてリスク管理する方法）のうち亜慢性毒性試験を主体にした手法と、それをベースにして環境省により作成・公表された「生物応答を用いた排水試験法（検討案）」を、生活排水や下水放流水の寄与が大きい京都・埼玉・徳島の河川の計約10箇所適用して総毒性を評価することを目的とした。また、底質については底生生物ユスリカに対する直接の亜慢性影響を調べて総毒性を評価することとした。さらに、水試料については、毒性同定として固相抽出による毒性分画を実施するとともに、検出された生活関連物質（PPCPsおよびLAS）を添加した際の水生生物3種への有害影響を調べることで、毒性原因物質群を推定するとともに、生活関連物質の寄与を調べることを目的とした。

3. 研究開発方法

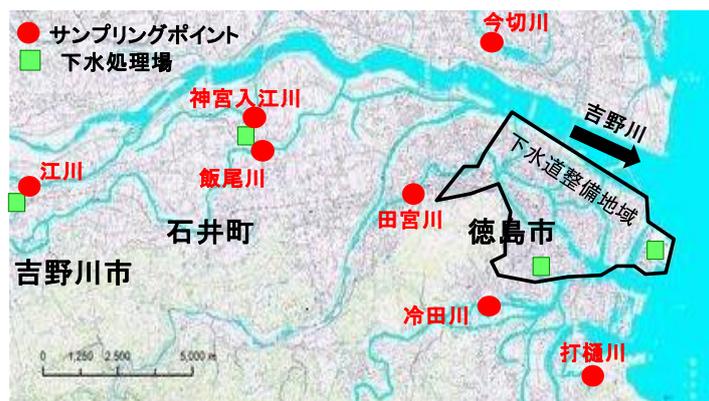
（1） 試料採取地点

研究代表者の所属機関が近く下水道整備率が全国で最下位の徳島（平成24年3月現在の徳島県の下水道人口普及率15.5%、徳島市：29.0%）、研究分担者の所属機関に近く下水道整備率が比較的高い京都（京都府の同普及率91.7%、京都市：99.3%）、同じく研究分担者・協力者の所属機関に近く下水道整備率が全国平均レベルの埼玉（埼玉県の同普及率77.4%、さいたま市：89.0%）においてそれぞれ生活排水が多く流れ込み、汚染度が高い地点を選定して試料採取をおこなった。平成22年度は各4地点ずつ程度選定し、水試料をそれぞれ2～4回、のべ34試料を採取した。2年目の平成23年度は、各2地点ずつに絞込み、水試料に加えて底質試料を1～2回、のべ9試料を採取した。平成24年度には、各1～2地点ずつに絞込み、水試料および底質試料を1～3回、のべ7試料を採取するとともに、毒性同定評価のPhase 1である毒性原因物質の特徴化をおこなった。採取した試料は現地で分配し、研究代表者・共同研究者の所属する機関に速やかに冷蔵で送付した。採集地点については、徳島では当初、今切川河口堰付近、田宮川蔵本公園付近、冷田川川南橋付近、打樋川大神子第二団地付近の4か所を選定したが、より生活排水の影響を大きく受けると考えられる江川の吉野川市鴨島処理場付近、神宮入江川の竜王団地処理施設付近、飯尾川加茂野橋付近の3地点についても追加で検討を実施して、平成22年度については最終的に神宮入江川、飯尾川、田宮川、冷田川の4地点（図(1)-1、写真(1)-1）を選定した。平成23年度はそのうち、水生生物3種に対する

有害影響が概して大きく、未処理の生活排水の寄与が大きいと考えられる徳島市近郊の田宮川、冷田川の2地点に、そして平成24年度は主に田宮川において試料採取をおこなった。京都および埼玉でも平成22年度は各4地点を選定し、平成23年度に2地点、平成24年度に1地点に絞り込んだが、その詳細については、それぞれサブテーマ(2)および(3)の研究成果報告で解説する。

(2) 試料の前処理方法

採集した水試料および底質試料については、研究代表者の所属する徳島大学において、速やかに水生生物3種およびユスリカに対する生物応答を調べ、総毒性を求めた。水試料の前処理については、平成22年度は米国環境保護庁(USEPA)のWETのガイドライン⁵⁾に基づいてプランクトンネットによる固形物の除去のみとしたが、環境省の排水試験法の開発の際にろ過を検討していたことから、平成23年度以降はガラス繊維ろ紙(GF/F, 粒子保持能0.7 μm, Whatman社製)を用いてろ過した。底質試料については、約2500 rpmで5分遠心分離した後、上澄みを除去してから使用した。毒性試験の手法としては、水試料は主として各種のOECDテストガイドラインや米国環境保護庁(USEPA)のWETのガイドライン⁵⁾に基づき、淡水の水生生物3種(写真(1)-2)の亜慢性試験を実施した。底質試料については、USEPAのOPPTSガイドラインの総底質を用いた試験法⁶⁾とOECDテストガイドラインを参考に底生生物のユスリカを用いた試験系を開発した。



図(1)-1 徳島市周辺の試料採取地点の地図



写真(1)-1 徳島市周辺の水および底質試料採取地点周辺の写真(左から神宮入江川、飯尾川、田宮川、冷田川)

藻類は、OECD Test Guideline No. 201⁷⁾(藻類生長阻害試験)を参考にして環境省や国立環境研究所などにより開発・検討されて平成25年3月に公表された「生物応答を用いた排水試験法(検討

案)」⁸⁾に準じた方法を用い、単細胞緑藻の一種であるムレミカヅキモ(*Pseudokirchneriella subcapitata*)の生長率に対する影響を調べた。100 mLの三角フラスコ内に3~4濃度区及び対照区、それぞれ3連として、前培養した藻類を 5×10^3 cells/mLになるように入れ、5,000 lux (連続照射)、 $24 \pm 1^\circ\text{C}$ に設定した照明付きインキュベーター内で72時間振とう培養し、0~72時間の生長率を算出し、対照区と比較して生長阻害率を算出して最大無影響濃度(NOEC)を求めた。培地の組成はOECDのガイドラインに記載されたものとし、試験期間中に換水はおこなわなかった。

甲殻類は、USEPA WET Test Method No. 1002⁵⁾およびEnvironment Canadaのガイドライン⁹⁾の試験法に従い、ニセネコゼミジンコ(*Ceriodaphnia dubia*)の繁殖に対する影響を調べた。あらかじめ、正常に繁殖することを確認した親ミジンコを選別してシングルカルチャーを作成し、その親ミジンコから3~5腹目に産まれた生後24時間以内の仔虫を容量50 mLのスナップカップに1匹ずつ入れた。3~4濃度区及び対照区、それぞれ10連として、 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ に調整したインキュベーター(16時間明、8時間暗周期)内で3腹目(7~8日間)までの産仔数を計数し、最大無影響濃度(NOEC)を算出した。また、親ミジンコの死亡率についても記録し、25%致死濃度(LC₂₅)を求めた。2日に1回、換水を実施した。

魚類については、OECD Test Guideline No. 212¹⁰⁾(魚類胚・仔魚毒性試験)を基本にして環境省において開発・検討されて平成25年3月に公表された「生物応答を用いた排水試験法(検討案)」⁸⁾に準じた方法を用いた。魚種は、ゼブラフィッシュ(*Danio rerio*)とした。試験開始直前に産卵・採取した受精卵を4時間以内に試験に用いた。1~4濃度区及び対照区、それぞれ10ないし15個×3ないし4連(容量約80 mLのガラス製スナップカップ)を用意し、 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ に調整した実験室内において5日目までの孵化率および卵黄吸収前(仔魚前期)までの致死率(9日間)を調べた。この結果をもとに、それぞれの最大無影響濃度(NOEC)を算出した。冷蔵保存した水試料を2日に1回、約9割交換した。

なお、上記3種の水生生物を用いた河川水の総毒性について、最終年度の平成24年度にはサブテマ(2)において固相抽出による前処理で使用されているOasis HLB (Waters社製)カートリッジのほか、AC-2 (Waters社製)やLC-WCX (SPELCO社製)カートリッジによって有機物や陽イオンを除去する前処理した試料についても試験を行い、毒性同定評価の第一ステップである毒性原因物質の特徴化を合わせて実施した。また、水生生物3種の個別の生活関連物質の毒性試験の際は、水中濃度のモニタリングには紫外・可視光吸光検出器付高速液体クロマトグラフィー(HPLC、島津製作所製LD10AVP)を用いて、換水前後(藻類は試験前と試験終了後)に実施し、その幾何平均濃度を曝露濃度とした。なお、上記HPLCで測定不可能な物質については、固相抽出による前処理後、下記の京都大学に濃度測定を依頼した。

ユスリカについては、USEPA OPPTS 850.1735⁶⁾及びOECD Test Guideline No.218¹¹⁾に準拠して、供試生物はセスジユスリカ(*Chironomus yoshimatsui*)の1齢幼虫を用いた。採取した底質を3~6濃度区になるように人工底質(石英砂、カオリン、ピートモスの混合物)で希釈し、対照区は人工底質100%とした。10匹×3連を用意し、 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ に調整した実験室(16時間明、8時間暗周期)内で懸濁しないように弱くエアレーションを実施し、約20日間での致死率・羽化率を調べ、最大無影響濃度(NOEC)を求めた。



写真(1)-2 WET試験に準じた亜慢性試験で使用した水生生物3種（左からムレミカヅキモ、ニセネコゼミジンコ、ゼブラフィッシュ）および底生生物セスジュスリカ

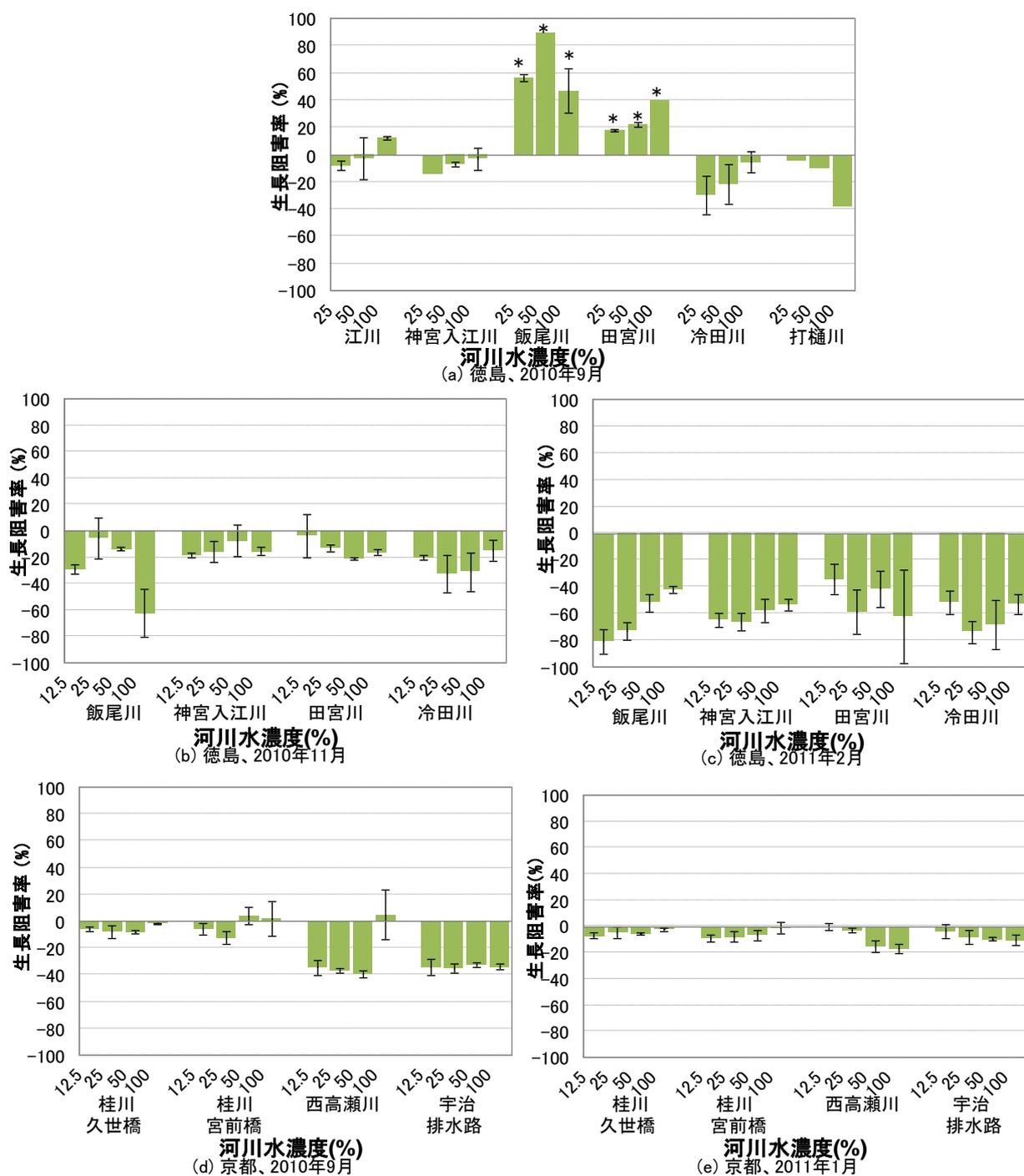
4. 結果及び考察

平成22年度は徳島で4回（平成22年7月20日、9月10日、11月30日、平成23年2月13日ののべ18地点）、京都で2回（平成22年9月22日、平成23年1月25日ののべ8地点）、埼玉で2回（平成22年10月8日と平成23年2月22日ののべ8地点）採水し、合計でのべ34試料についてミジンコの繁殖阻害試験や藻類生長阻害試験を中心に実施し、一部は魚類胚・仔魚期毒性試験についても実施した。同様に平成23年度には徳島で3回（平成23年6月30日、8月8日（藻類のみ）、12月16日、うち2地点は藻類のみ、のべ5地点）、京都で1回（平成23年9月26日、のべ2地点）、埼玉で1回（平成23年10月11日、のべ2地点）において採水・採泥し、合計でのべ9試料について水試料については水生生物3種（ムレミカヅキモ、ニセネコゼミジンコ、ゼブラフィッシュ）を、底質試料についてはセスジュスリカを用いた毒性試験を実施した。平成24年度も同様に、徳島で4回（平成24年6月23日（藻類のみ）、7月4日、10月9日、平成25年2月28日、主として田宮川・蔵本公園前、一部は冷田川・川南橋で実施）、京都で1回（平成24年12月19日、西高瀬川・天神橋）、埼玉で3回（平成24年11月5日、平成25年1月21日、2月28日、鴨川・学校橋）から採水・採泥し、のべ7試料について未処理の水試料と固相抽出による分画した試料について水生生物3種の試験を実施するとともに、底質についてはユスリカを用いた試験を実施した。

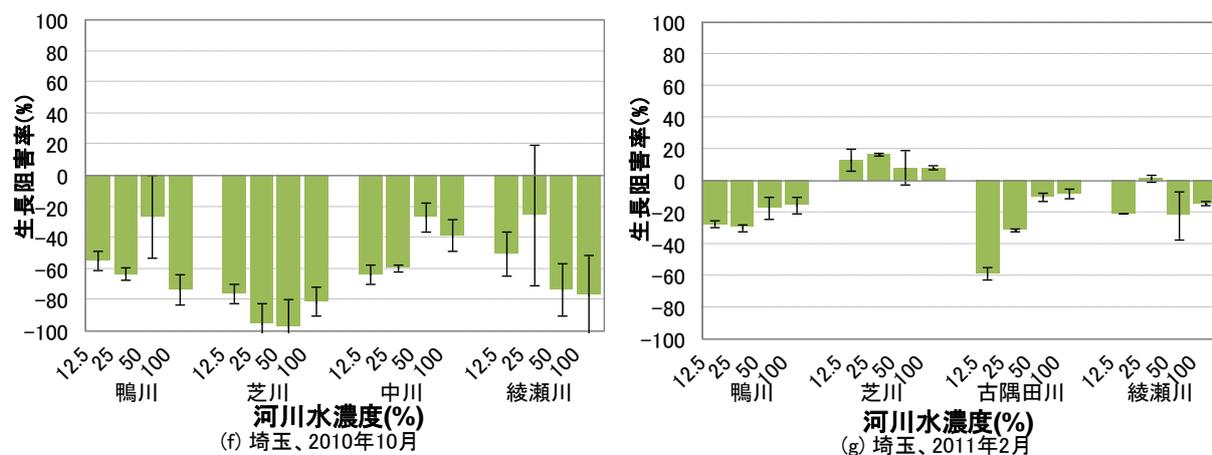
（1） 河川水の総毒性試験結果

1) ムレミカヅキモを用いた藻類生長阻害試験結果

まず、藻類についての試験結果を年度ごとに図(1)-2～4に示す。なお、ここで縦軸は生長阻害率であり、この値が大きいほど有害影響が強く、逆に負の値の場合は栄養塩などの影響により生長が促進されているため有害影響とはいえない。

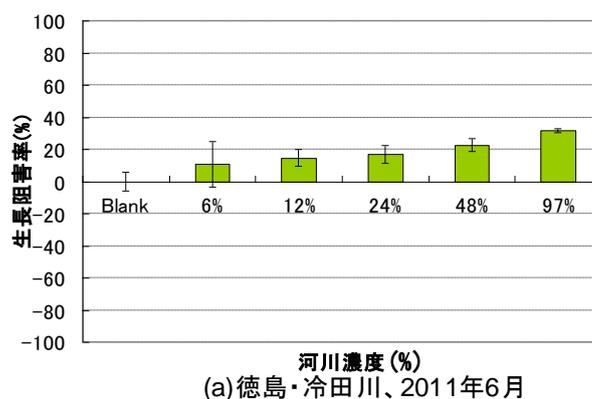


図(1)-2 平成22年度の河川水の藻類生長阻害試験結果；(a)徳島、平成22年9月、(b) 徳島、平成22年11月、(c) 徳島、平成23年2月、(d)京都、平成22年9月、(e) 京都、平成23年1月、(f)埼玉、平成22年10月、(g) 埼玉、平成23年2月（次ページに続く）

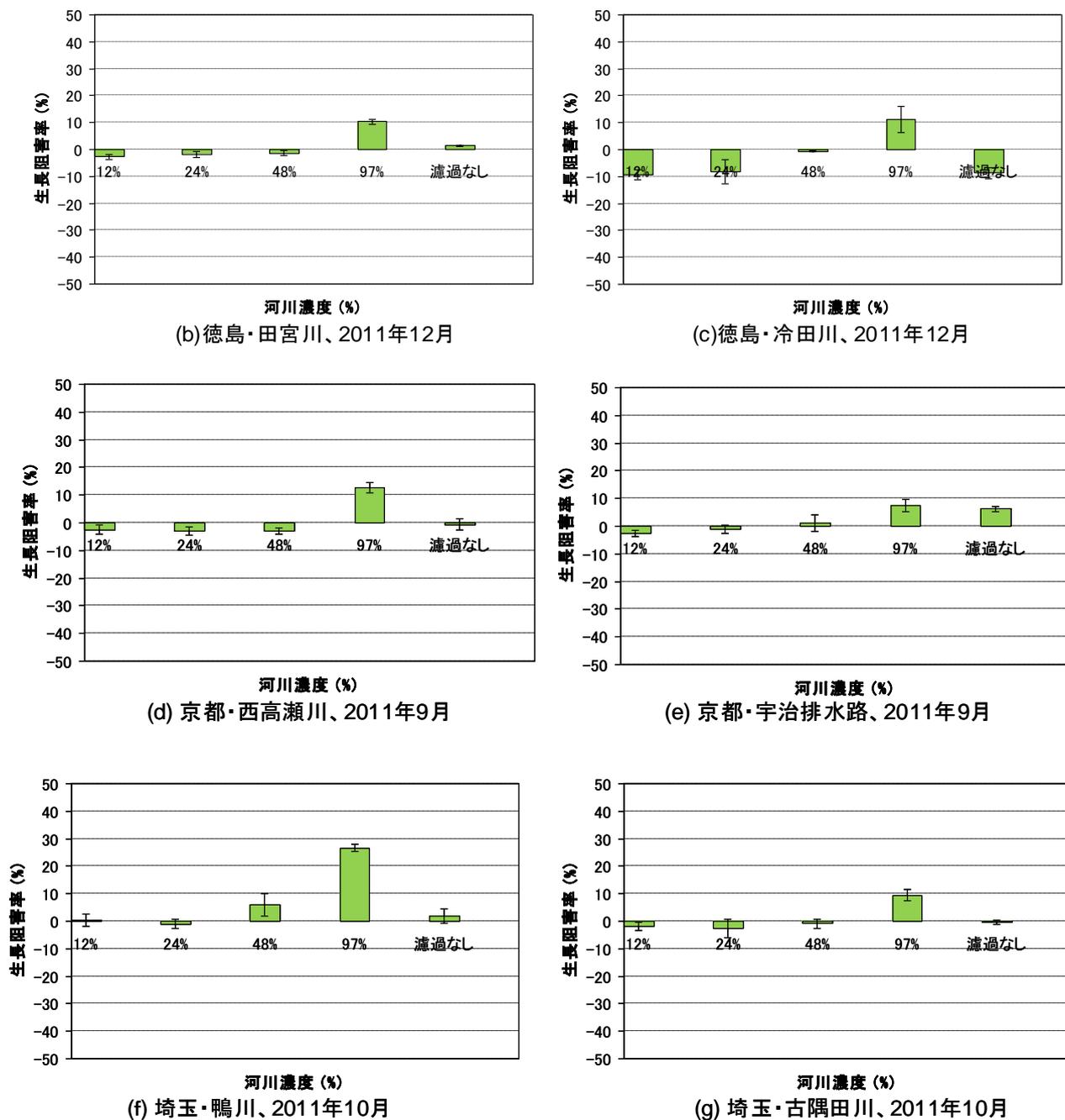


図(1)-2 続き

図(1)-2に示すように、平成22年度に実施した30試料のうち、有意な毒性影響が検出されたのは9月の徳島の飯尾川および田宮川の2試料のみであった。そのほかについては、生長阻害率が負の数値、つまり生長が促進されるケースが多かった。これは、生活排水に汚染された河川では窒素・リンなどの栄養塩を高濃度で含むことによって生長が促進され、生活関連汚染化学物質等による有害影響（生長阻害）をマスキングしたことが原因として考えられる。研究代表者らが過去に下水放流水を対象に実施した試験においても同様の傾向が見られた¹²⁾。また、このことから、従来型の藻類生長阻害試験をそのまま実施する際にはこのままでは検出率は十分ではなく、栄養塩濃度を測定して添加する培地の濃度を変化させたり、発光阻害等のほかのエンドポイントを設定して毒性影響を検出したりするなど、試験法の改善に関する課題も浮き彫りになった。



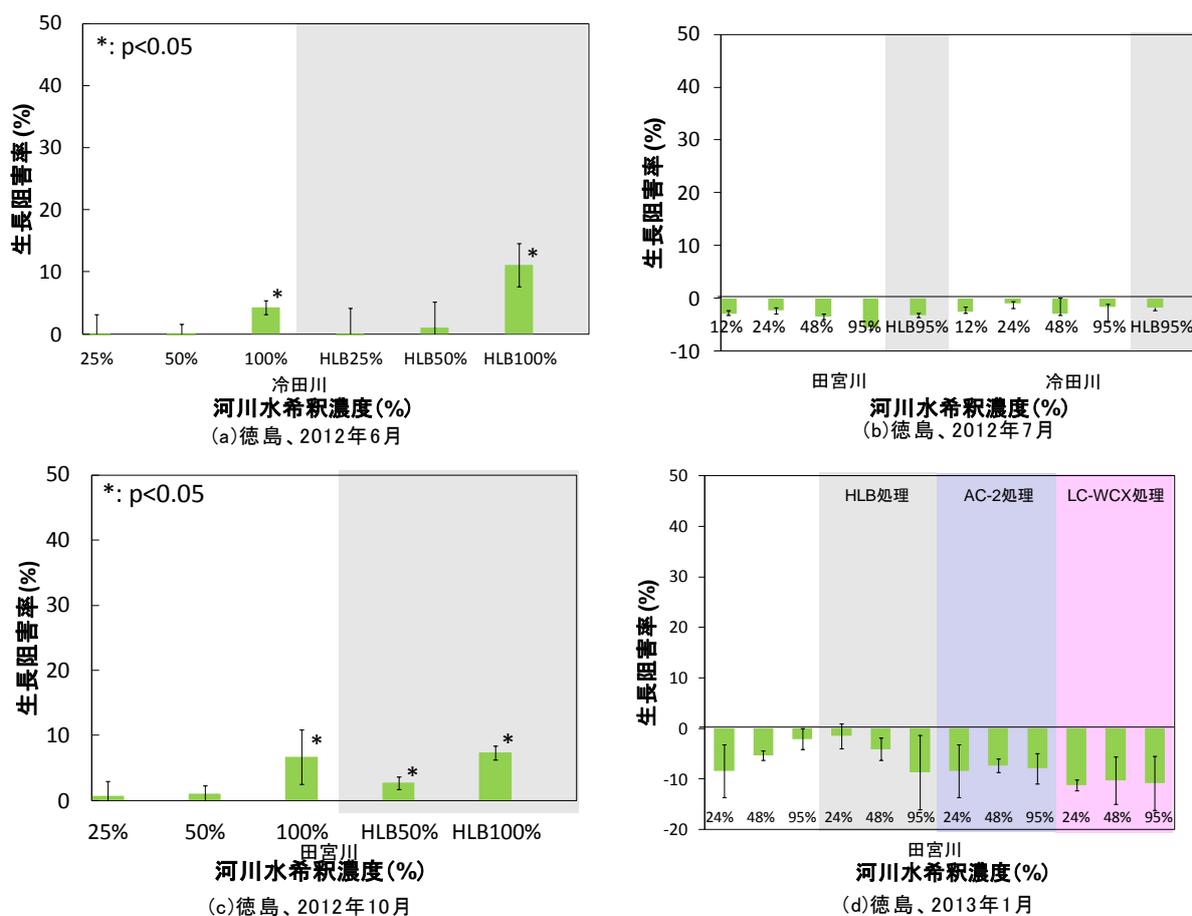
図(1)-3 平成23年度の河川水の藻類生長阻害試験結果；(a)徳島・冷田川、平成23年6月、(b) 徳島・田宮川、平成23年12月、(c) 徳島・冷田川、平成23年12月、(d)京都・西高瀬川、平成23年9月、(e) 京都・宇治排水路、平成23年9月、(f)埼玉・鴨川、平成23年10月、(g) 埼玉・古隅田川、平成23年10月（次ページに続く）



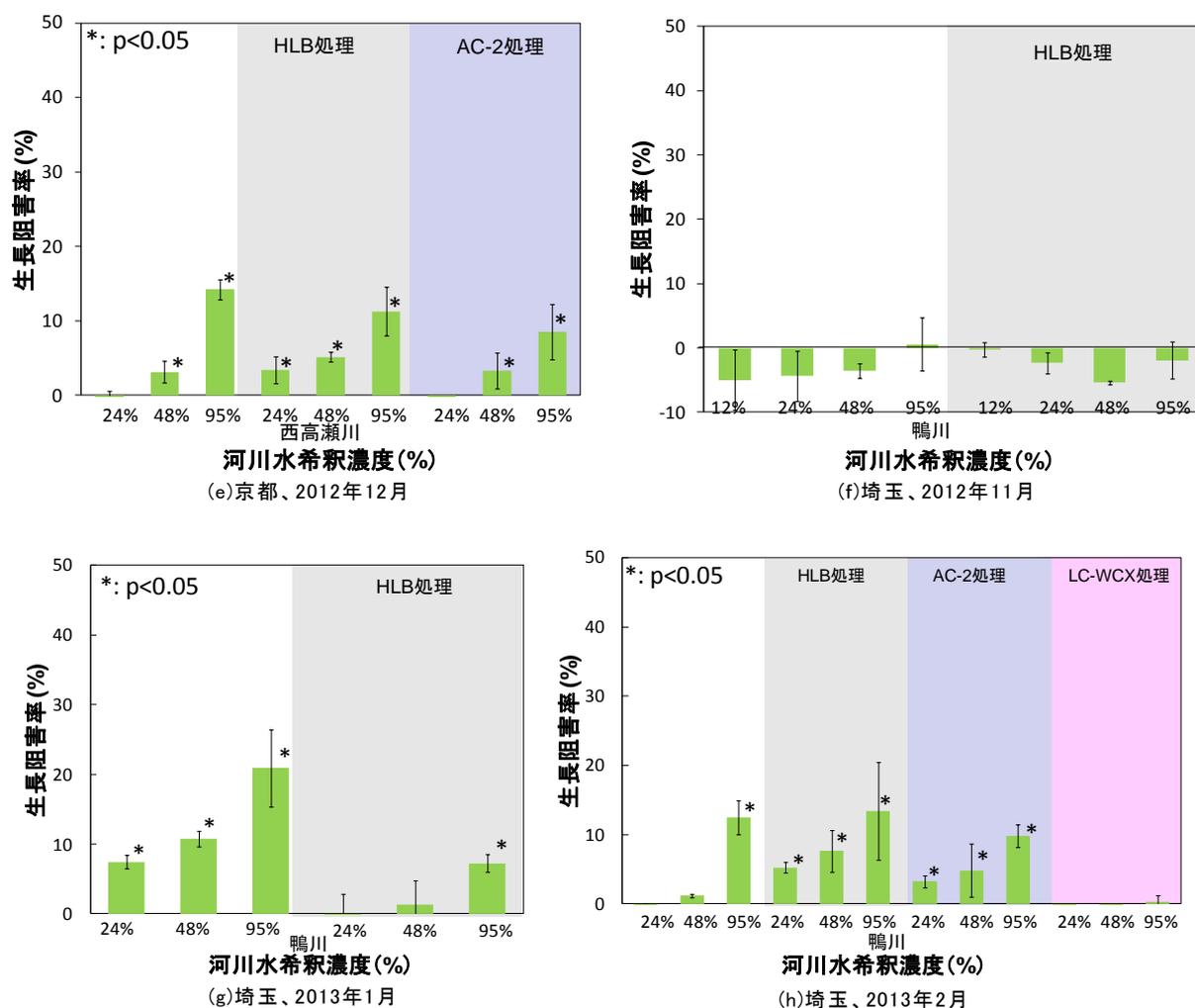
図(1)-3 続き

平成23年度については、図(1)-3に示すように生長阻害率が10%を超えるような有意な毒性影響が検出されたのは5試料で、6月の徳島の冷田川、京都では西高瀬川、埼玉の鴨川で比較的強い生長阻害が検出された。これらの結果は、平成22年度と大きく異なる。平成22年度からの変更点は、環境省で検討中であった「生物応答による排水試験法」に準ずる形で、ガラス繊維ろ紙によるろ過のプロセスを入れたことである。ろ過のプロセスによる懸濁物質の寄与が大きく影響していると考えられる。平成22年度の試料については、生長阻害率が負の数値、つまり生長が促進される

傾向が観察されるケースが多かったが、これは、生活排水に汚染された河川では窒素・リンなどの栄養塩を高濃度で含む試料が多いことからそれによって生長が促進され、生活関連汚染化学物質等による有害影響（生長阻害）をマスキングしていたと考えられる。平成24年度に実施した試料についても、ろ過なしで実施した試験では、生長阻害が検出されないか、もしくは生長が促進されていた。このことによって懸濁態由来の栄養塩類の混入がなくなり、溶存体に主に存在する生活関連汚染化学物質等の物質による生長阻害が顕著になったものと考えられる。



図(1)-4 平成24年度の河川水の藻類生長阻害試験結果；(a)徳島・冷田川、平成24年6月、(b) 徳島・田宮川および冷田川、平成24年7月、(c) 徳島・田宮川、平成24年10月、(d) 徳島・田宮川、平成25年2月、(e)京都・西高瀬川、平成24年12月、(f)埼玉・鴨川、平成24年11月、(g)埼玉・鴨川、平成25年1月、(h) 埼玉・鴨川、平成25年2月（次ページに続く）

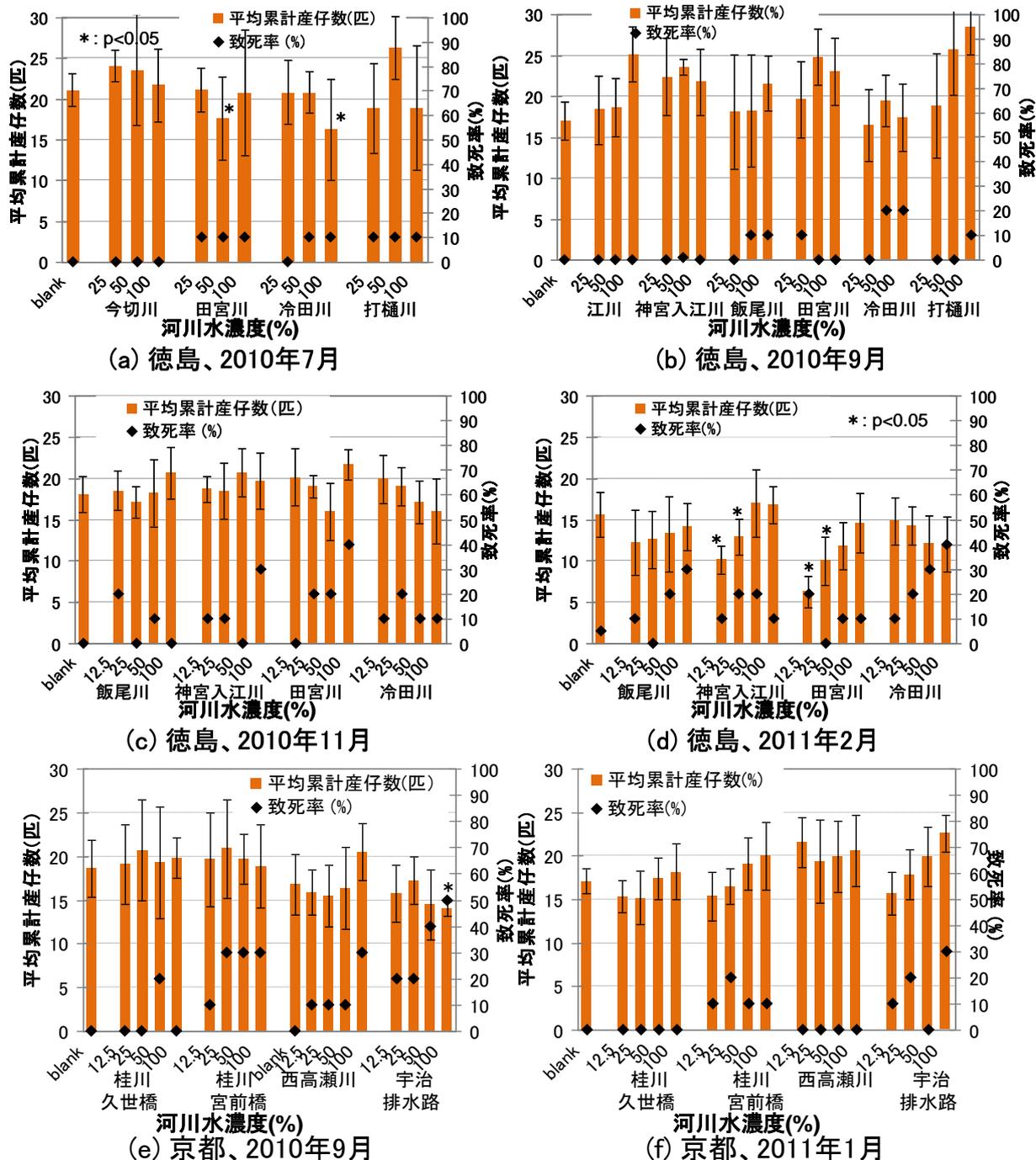


図(1)-4 続き

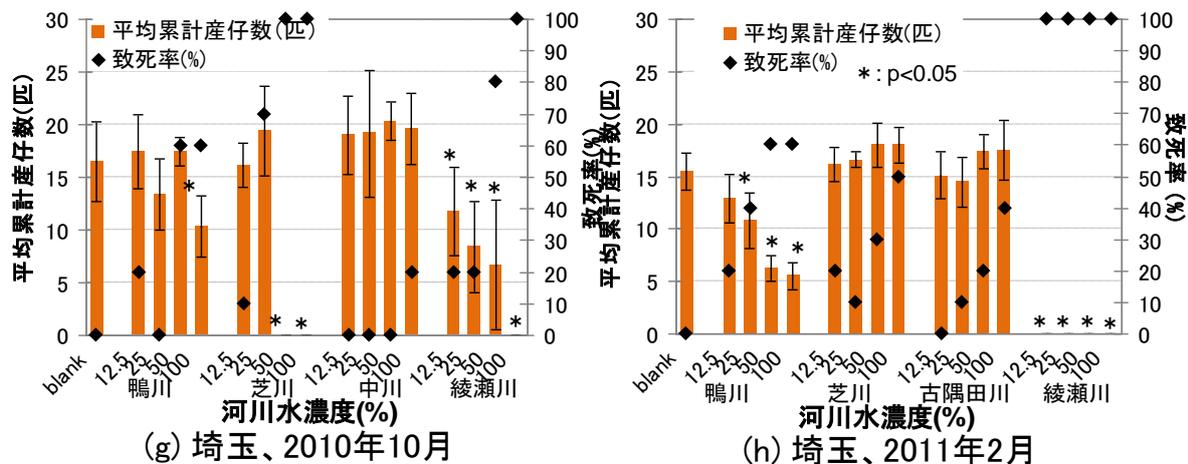
平成24年度については、図(1)-4に示すように実施したのべ9試料のうち、有意な毒性影響が検出されたのは6試料で、特に12月の京都・西高瀬川、1月及び2月の埼玉・鴨川で比較的強い生長阻害が検出された。これらの結果は、平成23年度とほぼ同様である。毒性影響が検出された6試料について、Oasis HLBカートリッジに通水することで低～高極性の有機物を除去した際に毒性影響が明らかに低減したのは1月の埼玉・鴨川の試料のみであり、より有機物の捕捉率が高いAC-2で処理した際にも十分には毒性影響が低減されなかった。それに対して、2月の埼玉・鴨川の試料においては、LC-WCX（陽イオン交換樹脂）によって前処理された試料では、毒性が大きく改善された。このことから、藻類の有害影響に寄与している成分は界面活性剤やPPCPs等の生活関連物質を含む有機物ではなく、主に無機物・陽イオンの方が毒性影響への寄与率が大きいことが示唆された。今後、このような毒性同定評価として毒性原因物質群の特徴化のデータ蓄積をさらに進めるとともに、主要な毒性原因物質と考えられる金属等陽イオンの化学分析などで物質群の同定を行う必要がある。

2) ニゼネコゼミジンコを用いたミジンコ繁殖試験結果

次にミジンコについての試験結果を年度ごとに図(1)-5~7に示す。なお、ここで棒グラフは左側の縦軸の目盛の累計産仔数であり、この値がblankに比べてどの程度低減するかによって有害評価をおこなっている。また、プロットは右側の縦軸の目盛の親ミジンコの致死率を表している。

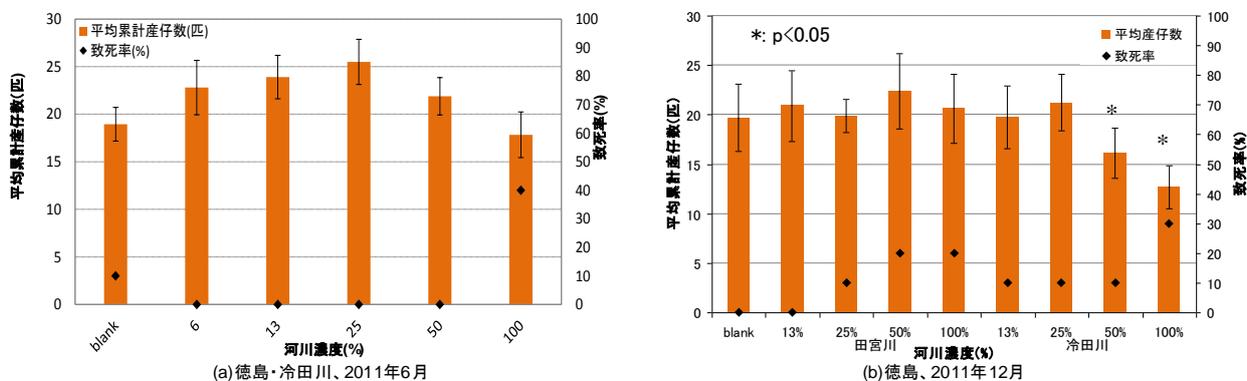


図(1)-5 平成22年度の河川水のミジンコ繁殖試験結果；(a)徳島、平成22年7月、(b) 徳島、平成22年9月、(c) 徳島、平成22年11月、(d) 徳島、平成23年2月、(e)京都、平成22年9月、(f) 京都、平成23年1月、(g)埼玉、平成22年10月、(h) 埼玉、平成23年2月（次ページに続く）。

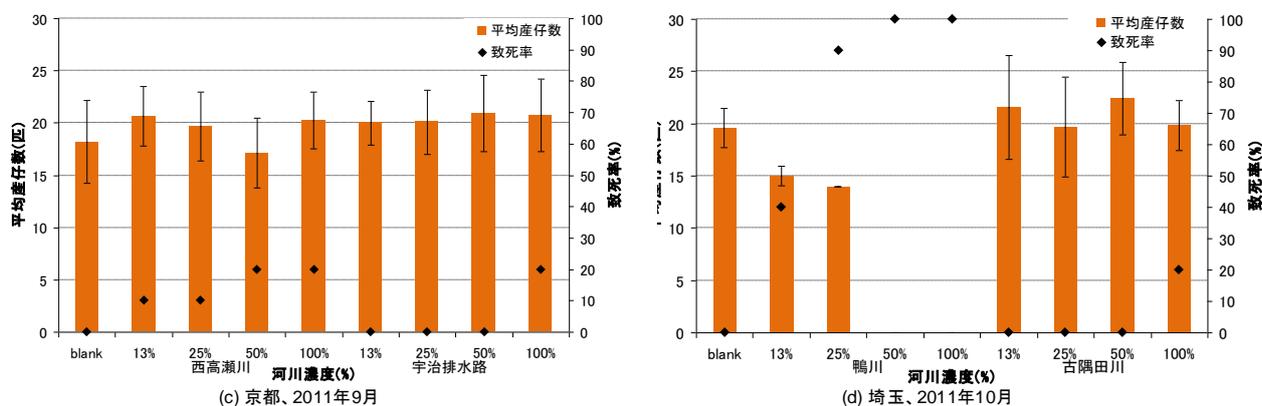


図(1)-5 続き

平成22年度については、図(1)-5に示すようにのべ34試料中の20試料から少なくとも致死もしくは繁殖に影響が検出された。検出頻度は半数を上回っている。特に強い影響が検出されたのは埼玉の綾瀬川・内匠橋付近、鴨川・学校橋などであった。徳島や京都の河川についても影響が検出されるケースもあったが、繁殖はむしろ高濃度では増加する傾向が観察され、致死率がやや上昇したパターンも見られた。この点は、藻類と同様で、河川水中の栄養塩、微量元素等が飼育・希釈用水よりもミジンコの繁殖にポジティブな影響を与えているものと推測される。なお、低濃度で逆に繁殖が減少するようなパターン（徳島の2月の田宮川など）があり、用量-応答関係が明確でないケースが認められたが、これは試験用のミジンコのシングルカルチャーの管理が不十分であり、産仔数が少ない親ミジンコが一部使用されたことによるものと、同様に栄養塩や微量元素等の効果が、生活関連化学物質の有害影響をマスキングしていることに起因するものと考えられる。

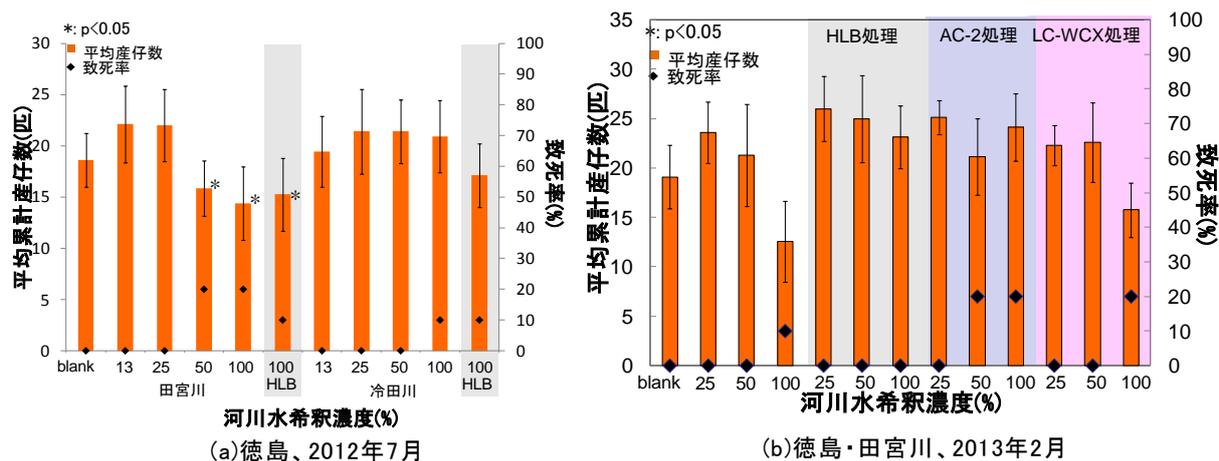


図(1)-6 平成23年度の河川水のみジンコ繁殖試験結果；(a)徳島・冷田川、平成23年6月、(b) 徳島、平成23年12月、(c)京都、平成23年9月、(d) 埼玉、平成23年10月（次ページに続く）。

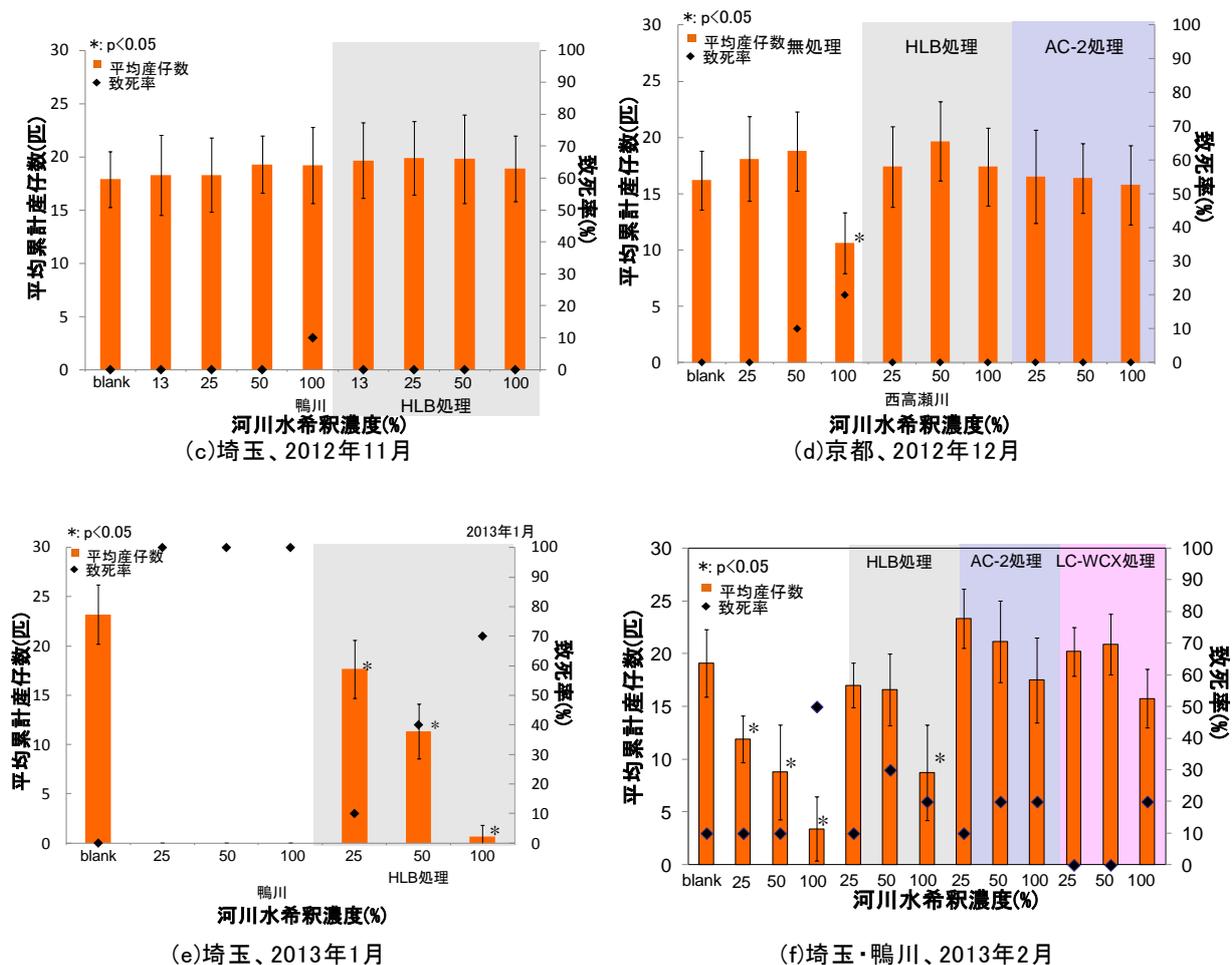


図(1)-6 続き

平成23年度については、図(1)-6に示すように今回実施した7試料中では、徳島の冷田川や埼玉の鴨川などの3試料で致死または繁殖への影響が検出され、平成22年度と同様にほぼ半数の試料で致死もしくは繁殖に影響が検出されたことになる。埼玉の鴨川では平成22年度に引き続き影響が確認されたが、古隅田川や京都の2河川（西高瀬川および宇治排水路）では影響が確認できなかった。徳島や京都の河川についても影響が検出されるケースもあったが、繁殖はむしろ高濃度では増加する傾向が観察され、致死率がやや上昇したパターンがあった。この点は、平成22年度も確認された現象で、藻類の増殖にかかわる部分と同様で、河川水中の栄養塩、微量元素等が飼育・希釈用水よりもミジンコの繁殖にポジティブな影響を与えているものと推測される。



図(1)-7 平成24年度の河川水のみジンコ繁殖試験結果；(a)徳島、平成24年7月、(b) 徳島・田宮川、平成25年2月、(c) 埼玉、平成24年11月、(d)京都、平成24年12月、(e) 埼玉、平成25年1月、(f) 埼玉、平成25年2月（次ページに続く）



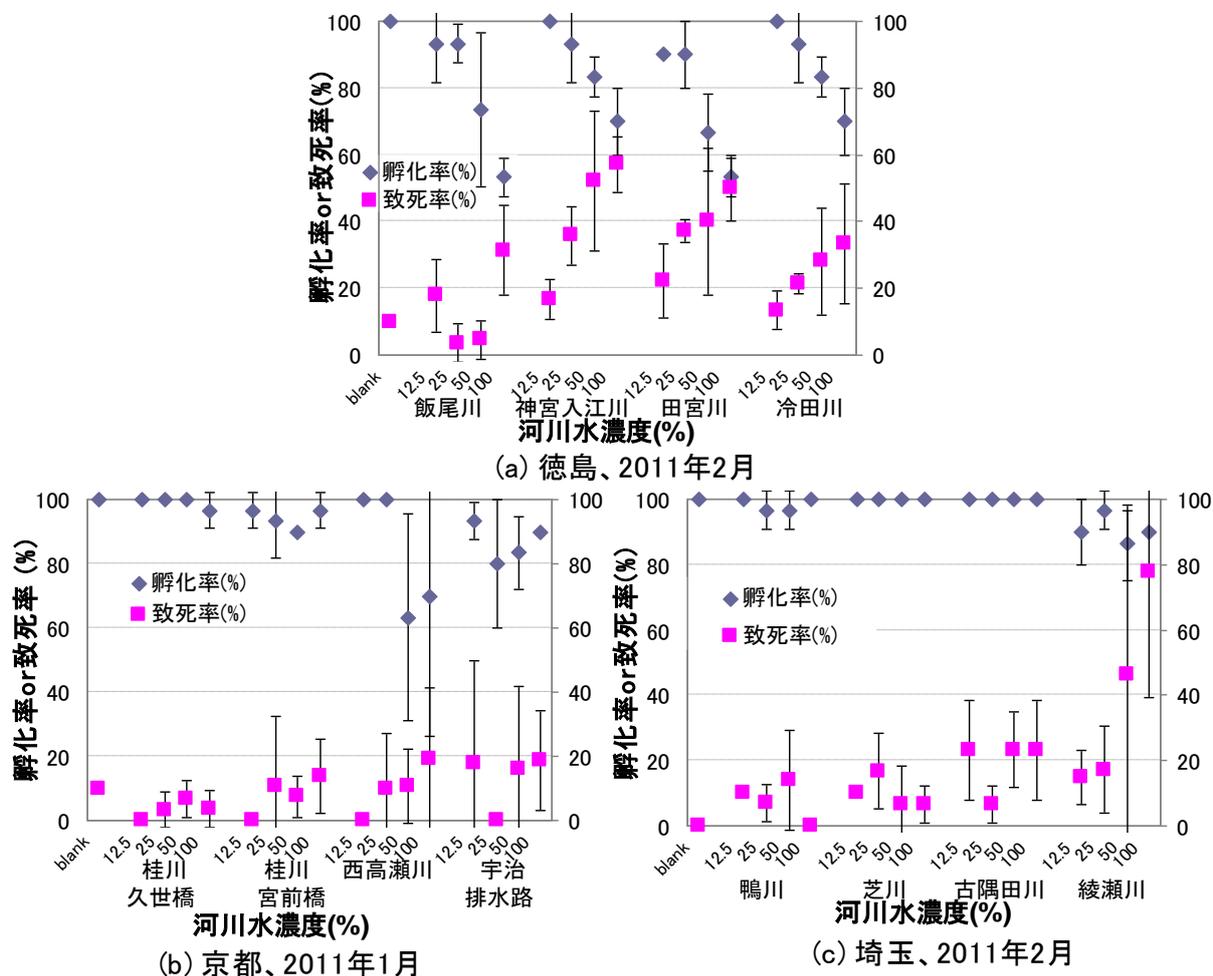
図(1)-7 続き

平成24年度については、図(1)-7に示すように今回実施した7試料中では、徳島・田宮川や京都・西高瀬川、埼玉・鴨川など5試料で致死または繁殖への影響が検出され、全ての結果を合わせるとのべ48試料中28試料で有害影響が検出されたことになる。検出頻度は60%程度であり、平成23年度以降では藻類に次いで高い検出頻度が認められた。固相抽出カートリッジによる前処理の毒性影響の変動への影響については、平成24年12月の京都・西高瀬川や平成25年1月の埼玉・鴨川ではHLBやAC-2で大きく改善された一方で、平成24年7月の徳島・田宮川では変動がなかった。一方、平成25年2月の徳島・田宮川と平成25年2月の埼玉・鴨川では陽イオン交換樹脂であるLC-WCXによる前処理も並列で実施したところ、HLB、AC-2などと同様に毒性の改善が確認された。このことから、界面活性剤やPPCPs等の有機物（農薬等の他の有機物の寄与の可能性もある）と陽イオン等の両方の複合的な毒性影響が総毒性に関与しているものと考えられるが、さらなる検討を加えるとともに、詳細については藻類と同様に網羅的な化学分析との組み合わせが今後の課題となる。

3) ゼブラフィッシュを用いた魚類胚・仔魚期短期毒性試験結果

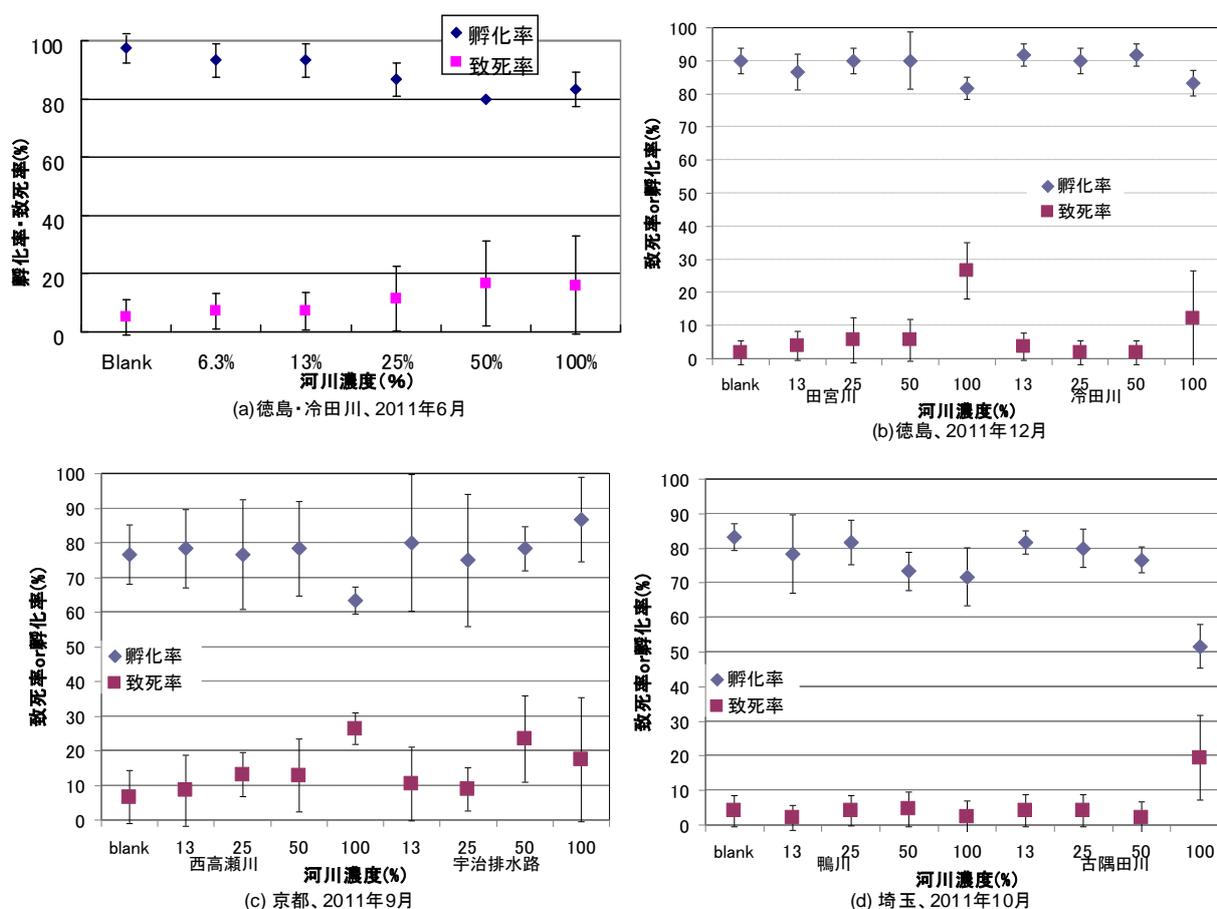
次に魚類についての試験結果を藻類・ミジンコと同様に年度ごとに図(1)-8～10に示す。なお、

ここで2種類のプロットがあるが、青色が5日目までの孵化率であり、blankで100%に近いが、有害影響があるとこれが低下する。一方、赤色が孵化後の仔魚致死率を表しており、blankでは逆に0%に近いが有害影響があるとこれが上昇する。



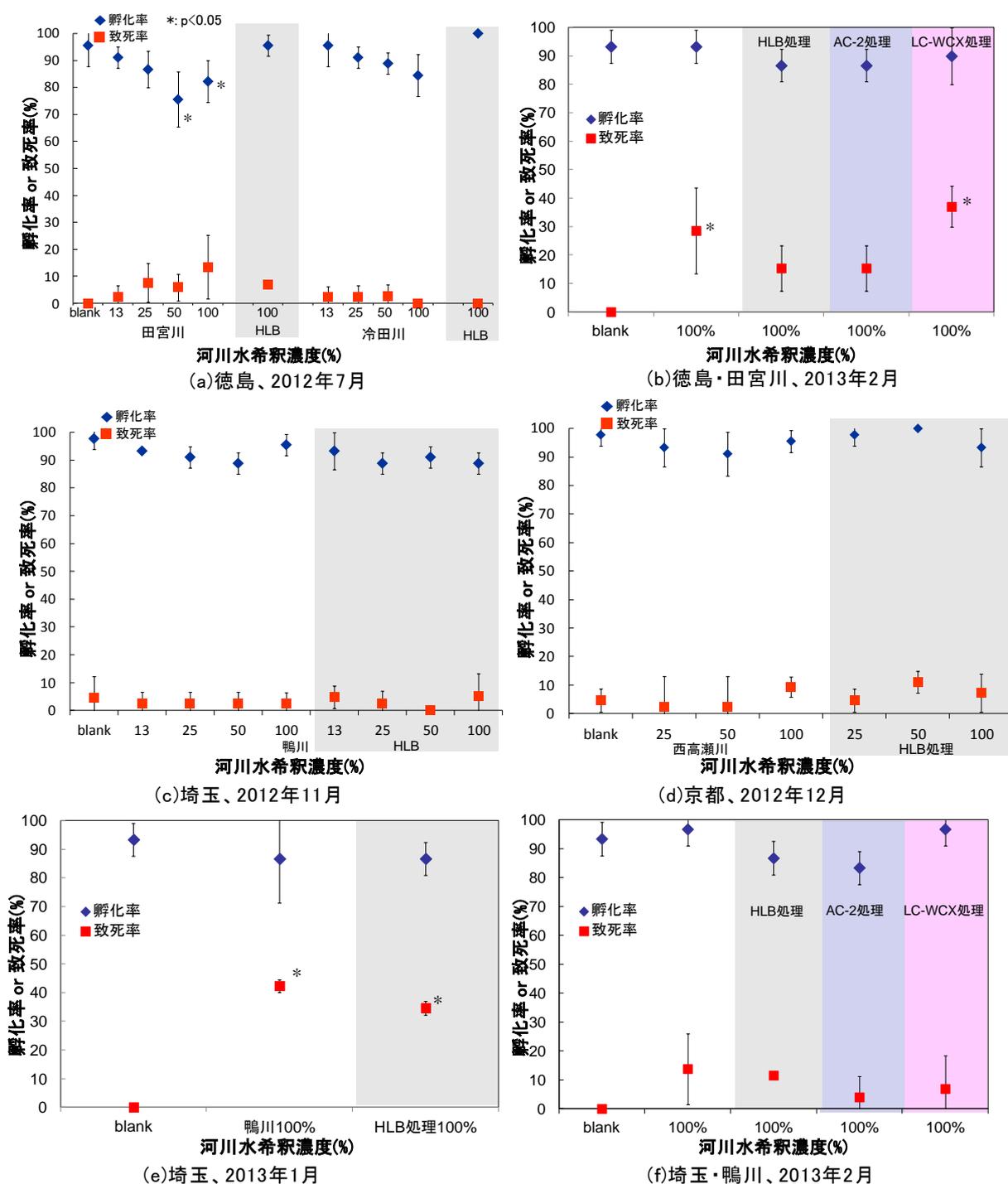
図(1)-8 平成22年度の河川水の魚類胚・仔魚毒性試験結果；(a) 徳島、平成23年2月、(b)京都、平成23年1月、(c)埼玉、平成23年2月。

平成22年度については、平成23年1月以降にゼブラフィッシュの飼育状況が改善され、十分な試験実施体制が整って再現性のある試験が実施可能になったため、図(1)-8に示すように実施試料数は12地点の1回ずつに留まっている。このうち、有意な毒性影響が検出されたのは6試料であり、その検出頻度はミジンコ繁殖試験とほぼ同様であった。試料としては、最も強い毒性を示したのは埼玉の綾瀬川・内匠橋であったが、ほかに徳島の4試料全てと、京都の西高瀬川で影響が検出された。



図(1)-9 平成23年度の河川水の魚類胚・仔魚毒性試験結果；(a) 徳島・冷田川、平成23年6月、(a) 徳島、平成23年12月、(c)京都、平成23年9月、(d)埼玉、平成23年10月。

平成23年度については、図(1)-9に示すようにこのべ7試料中3試料から影響が検出され、平成22年度と合わせるとその有害影響の検出頻度は約5割であった。平成22年度も影響が検出された徳島の田宮川や冷田川から採取した試料からは致死の影響が、京都の西高瀬川で致死・孵化ともに影響が確認された。埼玉サイトについては、古隅田川の100%サンプルで顕著な致死および孵化に対する影響が検出されたが、鴨川では検出されなかった。



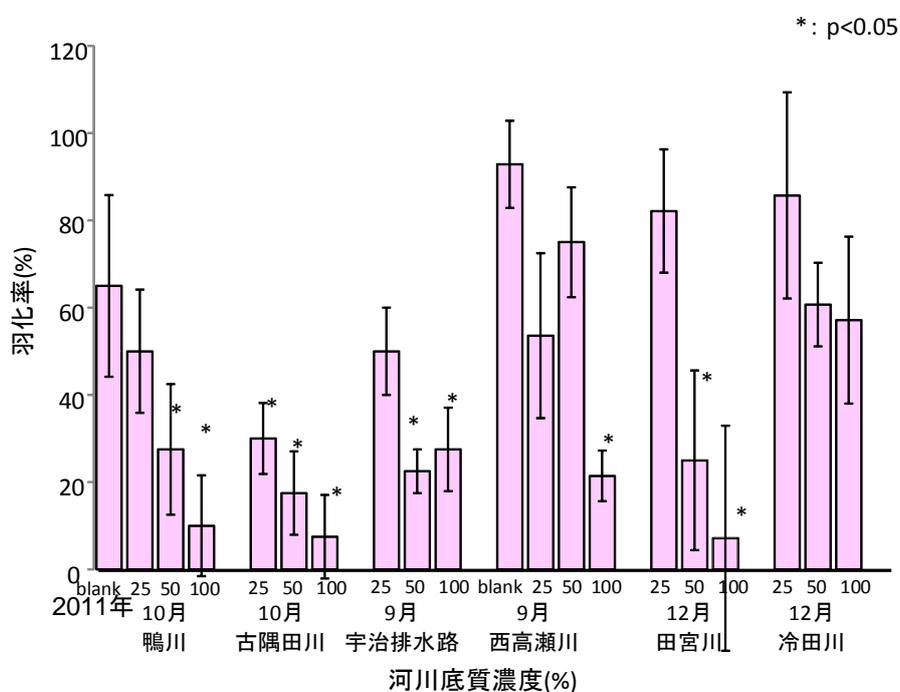
図(1)-10 平成24年度の河川水の魚類胚・仔魚毒性試験結果；(a)徳島、平成24年7月、(b) 徳島・田宮川、平成25年2月、(c) 埼玉、平成24年11月、(d)京都、平成24年12月、(e) 埼玉、平成25年1月、(f) 埼玉、平成25年2月。

平成24年度については、のべ7試料のうち毒性影響が検出されたのは3 試料のみであり、3年間を通じての検出率は約4割であり、平成23・24年度の藻類や3年間通じてのミジンコに対する有害影響の検出率に比べて低かった。毒性影響が検出された徳島・田宮川については、平成24年7月、平

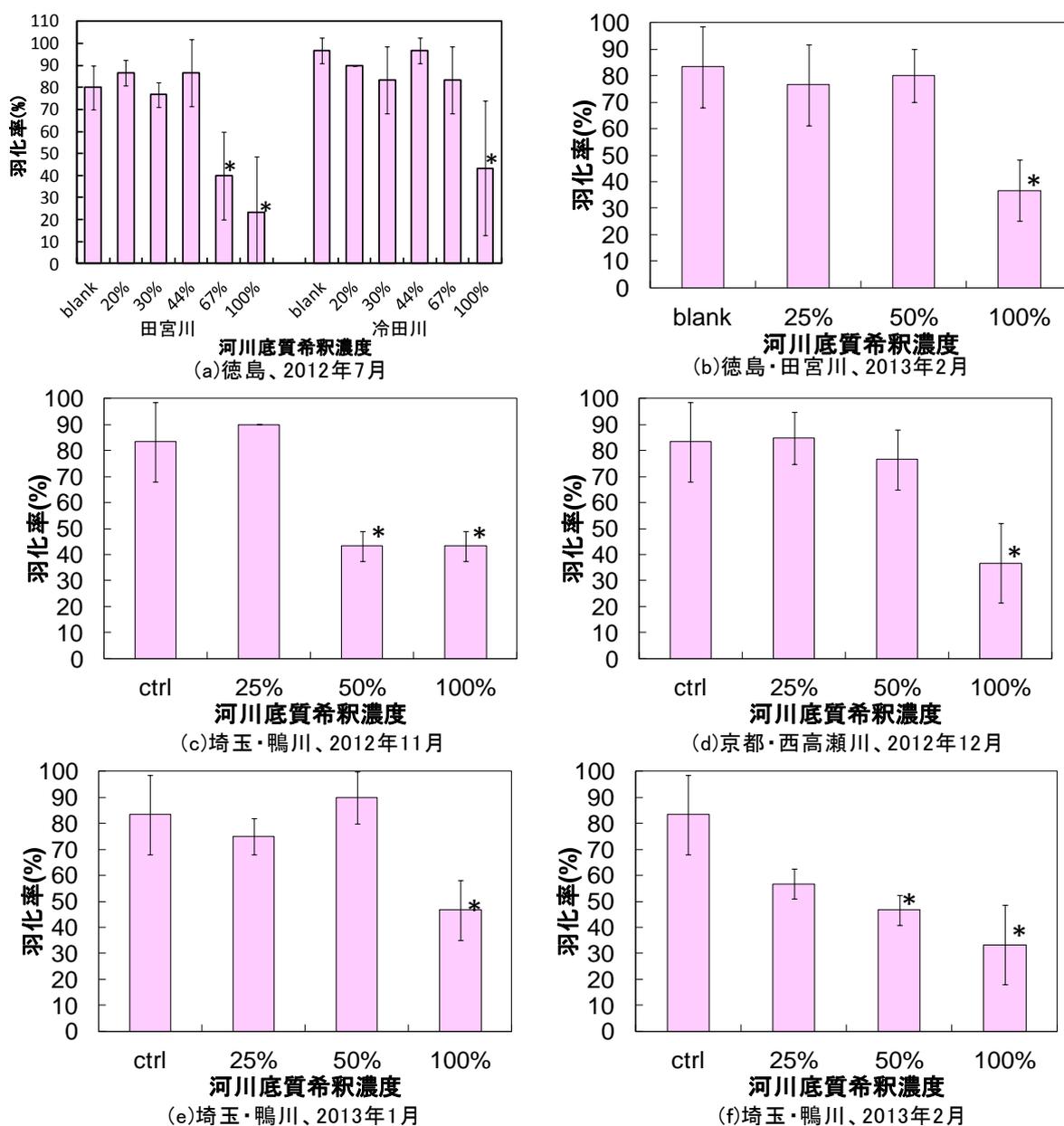
成25年2月ともにOasis HLBによる前処理を実施すると、毒性影響は検出されず、界面活性剤やPPCPsを含む有機物が総毒性に寄与している可能性は高い。しかし、7月については、採水時期や流域に農耕地が少ないものの存在することから、農薬等の影響も否定できない。この点については網羅的なGC-MS等による化学分析を組み合わせることによる、詳細な毒性同定が今後必要である。一方で、埼玉の鴨川ではOasis HLBによる処理では十分に仔魚致死率の低減は確認されないなど、地点によって毒性原因物質群が異なることから、さらなる毒性同定に関する情報収集を進めるとともに、金属等陽イオンも含めた化学分析結果との照合が今後の課題といえる。

(2) 河川底質の総毒性試験結果

続いて、ユスリカを用いて河川底質の毒性試験を実施した結果を図(1)-11および12に示す。ここで、棒グラフは羽化率であり、blankでは70~90%程度であるが、それが河川底質では低下していることがわかる。



図(1)-11 平成23年度の河川底質のユスリカに対する毒性試験結果



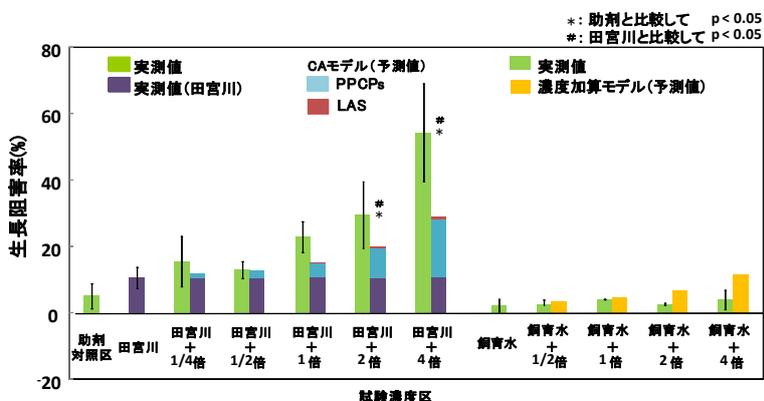
図(1)-12 平成24年度の河川底質のユスリカに対する毒性試験結果；(a)徳島、平成24年7月、(b) 徳島・田宮川、平成25年2月、(c) 埼玉、平成24年11月、(d)京都、平成24年12月、(e) 埼玉、平成25年1月、(f) 埼玉、平成25年2月。

図(1)-11の平成23年度の結果を見てみると、徳島・冷田川を除く全ての地点の底質について、著しい羽化率の低下が観察された。特に古岡田川では人工底質で25%に希釈した際も、有意な羽化率の低下が認められた。図(1)-12の平成24年度の結果では、のべ7試料の全てについて、高濃度区では羽化に影響が検出された。しかしその一方で、徳島・田宮川などでは有害影響が検出されているにもかかわらず、野生のユスリカが大量に観察され、試験生物との感受性や有害化学物質に対する耐性の違いも明らかになった。

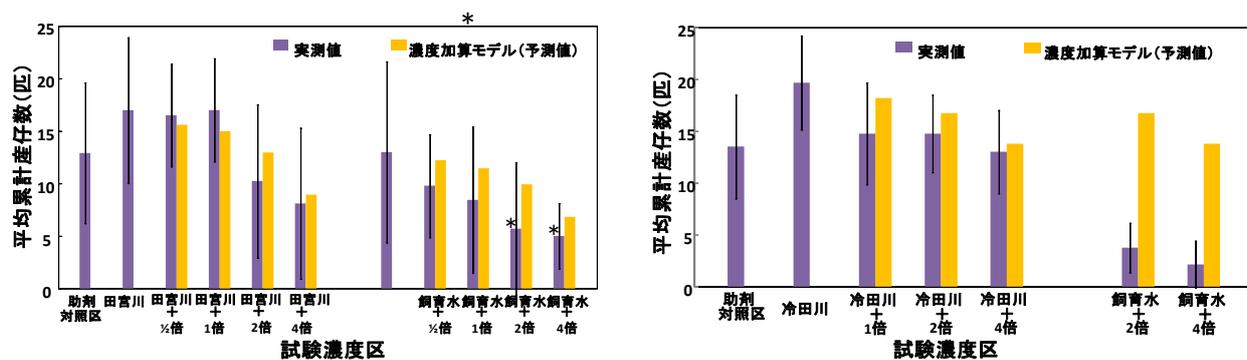
個別の生活関連物質の水生生物3種に対する毒性試験結果や、化学分析結果と照合して寄与率を推定した各サブテーマの融合部分の結果については、サブテーマ(2)および(3)において報告する。なお、本研究課題では、アドバイザーの意見に基づき、河川水への生活関連物質の添加実験も実施したので合わせて報告する。

(3) 河川水への生活関連物質の添加実験結果

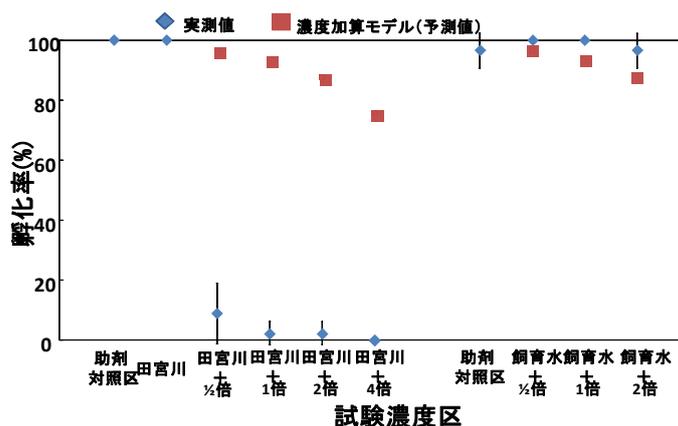
最後に、実際の都市河川中での生活関連物質の寄与を明らかにするために、サブテーマ(2)および(3)において徳島・田宮川や冷田川で2011年12月に検出された主要な生活関連物質の濃度（およびその2倍，4培等）を添加して水生生物3種の毒性試験を実施した。その結果について、実測値と、予測される影響（影響が濃度に比例する濃度加算モデルを仮定）を比較して図(1)-13～15に示す。



図(1)-13 徳島・田宮川河川水に主要な生活関連汚染物質を添加した藻類生長阻害試験結果



図(1)-14 徳島・田宮川（左）および冷田川（右）河川水に主要な生活関連汚染物質を添加したミジンコ繁殖毒性試験結果



図(1)-15 徳島・田宮川河川水に主要な生活関連汚染物質を添加した魚類胚・仔魚期短期毒性試験結果

図13に示すように、藻類については、飼育水では生長阻害が認められず、検出濃度の4倍濃度の生活関連物質を飼育水に添加した際も有意な生長阻害は確認できなかった。一方で、田宮川河川水自体からは有意ではないものの10%を超える生長阻害が確認され、その生長阻害は生活関連物質濃度を上昇させると有意に上昇し、予測値を大きく上回った。このことは、田宮川河川水中に元から含まれる金属等陽イオン等の有害物質と、添加した生活関連物質が相乗効果を引き起こしていることが推測される。

一方、図(1)-14のミジンコの結果では、田宮川もしくは冷田川河川水中では繁殖阻害が顕著ではないが、飼育水中の高濃度の生活関連物質添加系では繁殖阻害が確認された。このことは、田宮川や冷田川の河川水中に含まれる何らかの物質（もしくは孔径0.7 μmのガラス繊維ろ紙を通過するバクテリア・コロイド等）が繁殖阻害を弱めるもしくは繁殖を促進することを示唆している。

最後に、図(1)-15の魚類については、田宮川河川水や助剤対照区、飼育水に添加した系では孵化率がほぼ100%であったのに対して、実際には田宮川河川水中では孵化がほとんど進まず、田宮川河川水中に含まれる物質と添加した生活関連物質が相乗的な作用を引き起こし、孵化率を大きく減少させたものと考えられるが、その原因物質については不明であり、今後の検討を要する。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

これまで、国内の河川水、特に都市河川水ならびに底質の水生生物3種に対する直接の毒性影響を調べた研究例は一部の急性試験を除いてほとんどなかった。本研究課題において生活排水や下水処理水が多く流れ込む河川水および河川底質の水生生物3種（藻類、ミジンコ、魚類）およびユスリカに対する毒性影響を調べたところ、濃縮などの前処理をおこなわない米国環境保護庁

(USEPA) のWET試験法やOECDテストガイドラインに準じた亜慢性試験系で藻類やミジンコで約6割、魚類で4割から検出されたほか、ユスリカではほぼ全ての試料から有害性が検出された。このことは、これらの生活排水の影響を受ける都市河川環境が水生生物に対して悪影響を及ぼす物質等に汚染されており、ストレスを受けている状態であることを示唆している。

また、毒性同定評価の最初の段階である毒性原因物質の特徴化によって、今回選定した都市河

川については、藻類は有機物よりも無機物・陽イオンの影響が大きいことが示唆された一方で、ミジンコや魚類については、生活関連物質を含む有機物の寄与が大きい地点があることも示唆され、今後のより広範なデータ収集や詳細で網羅的な化学分析と組み合わせたアプローチが求められる。一方で、ユスリカについては、国産種のセスジユスリカを用いて河川底質の総毒性に対する寄与率を算出する方法が確立され、底質に蓄積する物質の河川環境中での評価・管理にも重要な役割を果たすと考えられる。また、河川水への生活関連物質の添加実験からは、河川水中の有害性に影響を及ぼす様々な物質による相乗・相加・拮抗などの複合影響・複合曝露は非常に複雑であり、未知な部分が多く、改めて河川水や底質等の総毒性を評価・管理する重要性が明らかになった。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

環境省では、平成21年度から排水・環境水の生物応答を用いた評価・管理に関する委員会を立ち上げて、USEPAのWET手法を参考に国内での導入に向けた議論を実施している。その中で、平成25年3月1日には環境省から「生物応答を用いた排水評価法（検討案）」が公表された。本研究のほとんどはこの試験法を元にして実施されているが、この試験法作成の取りまとめを担当した研究代表者にとって、重要なテストケースをもたらしたといえる。

<行政が活用することが見込まれる成果>

これまで、WET手法等の亜慢性試験を排水に適用した例¹²⁾はいくつかあるものの、生活排水によって強い影響を受ける河川水に対する評価はなく、本研究成果は環境省の目指す「今後の水環境保全の在り方」でも「速やかに解決されるべき課題」として挙げられている「(8)生活排水対策」の課題解決に重要な役割を果たすことが期待される。また、上記の通り、「新たな思索の枠組みをつくる取組」の「(2)排水規制のあり方」における「生物応答を利用した排水管理手法の導入」における制度・運用ならびにバイオアッセイ技術検討の両方への寄与は既にある程度あるが、平成25年度以降も継続的な取組が予定されており、重要な知見として活用される可能性が高い。特に、本研究課題では、米国WETの毒性同定評価のPhase 1である毒性原因物質の特徴化の実施例も含めて、今後の排水だけでなく環境水への制度設計をしていく中で非常に重要な役割を果たしていくものと考えられる。

また、化学物質の管理の点からも、毒性同定評価の手法は、生態リスクが高く優先的にリスク管理に取り組むべき物質の絞込みに貢献し、水生生物保全の環境基準項目の設定や、「化学物質の環境リスク初期評価」の枠組み、PPCPsに関する研究班での取組を効率化・加速することに寄与することが期待される。さらに、生活関連物質を河川水に添加して毒性を評価した実験の成果は、複合曝露の評価の困難さを浮き彫りにしており、今後のさらなる検討の必要性が示された。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- 1) H. Yamamoto, I. Tamura, Y. Hirata, J. Kato, K. Kagota, S. Katsuki, A. Yamamoto, Y. Kagami, and N. Tatarazako: *Sci Total Environ*, 410-411, 102-111 (2011)
“Aquatic Toxicity and Ecological Risk Assessment of Seven Parabens: Individual and Additive Approach”
- 2) 安田侑右, 米多佐織, 田村生弥, 駕田啓一郎, 中田典秀, 花本征也, 亀田豊, 木村久美子, 鱈迫典久, 山本裕史: *土木学会論文集G(環境)*, 67, 7, III_249-III_256 (2011)
「生活排水に汚染された河川水に対する短期慢性毒性試験」
- 3) I. Tamura, K. Kimura, Y. Kameda, N. Nakada, N., and H. Yamamoto: *Environ. Technol.*, “Ecological risk assessment of urban creek sediments contaminated by untreated domestic wastewater: potential contribution of antimicrobials and a musk fragrance”,(in press)
- 4) I. Tamura, K. Kagota, Y. Yasuda, S. Yoneda, J. Morita, N. Nakada, Y. Kameda, K. Kimura, N. Tatarazako, and H. Yamamoto: *J. Appl. Toxicol.*, “Ecotoxicity, and screening level ecotoxicological risk assessment of five antimicrobial agents, triclosan, triclocarban, resorcinol, phenoxyethanol and *p*-thymol” (in press)

<その他誌上発表(査読なし)>

- 1) 山本裕史、安田侑右、米多佐織、池幡佳織、駕田啓一郎、田村生弥、中田典秀、亀田豊、木村久美子、鱈迫典久: 第45回日本水環境学会年会講演集、生活排水によって汚染された河川水中の生活関連汚染化学物質の寄与の評価、88, 2011.
- 2) 安田侑右、米多佐織、田村生弥、池幡佳織、駕田啓一郎、中田典秀、亀田豊、木村久美子、鱈迫典久、山本裕史: 第45回日本水環境学会年会講演集、生活排水によって汚染された河川水に対する短期慢性毒性試験、87, 2011.
- 3) 米多佐織、安田侑右、田村生弥、池幡佳織、駕田啓一郎、中田典秀、亀田豊、木村久美子、鱈迫典久、山本裕史: 第45回日本水環境学会年会講演集、*Ceriodaphnia dubia*を用いた生活関連物質の生態リスク評価、729, 2011.

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) I. Tamura, Y. Yasuda, S. Yoneda, K. Kagota, K. Kimura, Y. Kameda, N. Tatarazako, and H. Yamamoto: SETAC Europe 21st Annual Meeting, Milan, Italy 2011
“Ecological risk assessment of selected antifungal and antimicrobial agents in small urban creeks in Tokushima, Japan, with unsewered drainage area” (ポスター発表)
- 2) H. Yamamoto, Y. Yasuda, S. Yoneda, I. Tamura, K. Kagota, N. Nakada, Y. Kameda, K. Kimura, and N. Tatarazako: SETAC Europe 21st Annual Meeting, Milan, Italy 2011
“Evaluation of Whole Toxicity of the River Waters Sampled in Urbanized Area of Japan, Mainly Contaminated by Treated or Untreated Sewage” (ポスター発表)
- 3) 安田侑右, 米多佐織, 田村生弥, 駕田啓一郎, 中田典秀, 木村久美子, 亀田豊, 鱈迫典久, 山本裕史: 第20回環境化学討論会(2011)
「水生生物3種とセスジユスリカを用いた河川水・底質に対する短期慢性毒性試験」

- 4) 山本裕史, 安田侑右, 駕田啓一郎, 田村生弥, 鑪迫典久: 第66回土木学会全国大会共通セッション
「WET手法を用いた排水・環境水の評価および管理の可能性」
- 5) 安田侑右, 田村生弥, 駕田啓一郎, 米多佐織, 森田隼平, 中田典秀, 木村久美子, 亀田豊, 鑪迫典久, 山本裕史: 第17回バイオアッセイ研究会・日本環境毒性学会合同研究発表会(2011)
「*Ceriodaphnia dubia*を用いた都市河川に対する短期慢性毒性試験と窒素・リン等栄養塩の及ぼす影響評価」
- 6) H. Yamamoto, Y. Yasuda, S. Yoneda, I. Tamura, K. Kagota, N. Nakada, Y. Kameda, K. Kimura, and N. Tatarazako: SETAC North America 32nd Annual Meeting, Boston, USA 2011
“Ecotoxicity of Sediments Sampled in Urban Rivers and Streams Dominated by Domestic Sewage: Potential Contributions of PPCPs” (ポスター発表)
- 7) 安田侑右, 米多佐織, 田村生弥, 駕田啓一郎, 中田典秀, 花本征也, 亀田豊, 木村久美子, 鑪迫典久, 山本裕史: 第48回環境工学研究フォーラム(2011)
「生活排水に汚染された河川水に対する短期慢性毒性試験」
- 8) 安田侑右, 田村生弥, 駕田啓一郎, 米多佐織, 森田隼平, 中田典秀, 木村久美子, 亀田豊, 鑪迫典久, 山本裕史: 第46回日本水環境学会年会(2012)
「水生生物3種の短期慢性毒性試験を用いた都市河川の生態毒性と生活関連物質の寄与の評価」
- 9) H. Yamamoto, Y. Yasuda, I. Tamura, K. Kagota, N. Nakada, Y. Kameda, K. Kimura, N. Tatarazako: SETAC Europe 22th Annual Meeting, Berlin, Germany 2012
“Contribution of PPCPs and Surfactants on the Sub-chronic Toxicity of Effluent-Dominated Urban Creeks for Aquatic Organisms” (ポスター発表)
- 10) 田村生弥, 安田侑右, 中野太洋, 亀田豊, 木村久美子, 中田典秀, 鑪迫典久, 山本裕史: 第21回環境化学討論会(2012)
「都市河川底質の底生生物に対する生態毒性と生活関連汚染物質の寄与」
- 11) Y. Yasuda, S. Yoneda, J. Morita, K. Kagota, I. Tamura, N. Nakada, K. Kimura, Y. Kameda, N. Tatarazako, and H. Yamamoto: SETAC Asia-Pacific Kumamoto 2012
“Whole river water short-term chronic toxicity of urban streams in Japan and the contribution of PPCPs and surfactants”
- 12) 村田大起, 森田隼平, 安田侑右, 駕田啓一郎, 田村生弥, 鑪迫典久, 中田典秀, Vimal Kumar, 亀田豊, 木村久美子, 山本裕史: 第47回日本水環境学会年会(2013)
「水生生物を用いた生活関連物質の河川水での複合毒性影響の評価」 (ポスター発表)
- 13) 安田侑右, 田村生弥, 村田大起, Vimal Kumar, 中田典秀, 亀田豊, 木村久美子, 鑪迫典久, 山本裕史: 第47回日本水環境学会年会(2013)
「水生生物3種の短期毒性試験を用いた都市河川水中のPPCPsと界面活性剤の寄与の評価と毒性同定評価」

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない

(4) シンポジウム、セミナー等の開催（主催のもの）

特に記載すべき事項はない

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない

(6) その他

特に記載すべき事項はない

8. 引用文献

- 1) 高田秀重：医薬品・化粧品類(PPCPs)による水環境汚染、*用水と廃水*、50(7), 35-105, 2008.
- 2) Daughton, C. and Ternes, T.: *Environ. Health Persp.*, 107, Supple. 6, 907-938, 1999.
- 3) 山本裕史ほか：*環境衛生工学研究*, 22, 77-85, 2008.
- 4) 新エネルギー・産業技術総合開発機構：化学物質の初期リスク評価書Ver. 1.0 No.5 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩, 2005.
- 5) USEPA: Short-term Methods for Estimation the Chronic Toxicity of Effluents and Receiving Waters to Freshwater Organisms, Fourth Edition, 2002.
- 6) USEPA: Ecological Effects Test Guidelines, OPPTS 850.1735, Whole Sediment Acute Toxicity Invertebrates Freshwater, 1996.
- 7) OECD: Guideline for Testing of Chemicals No.201, 2006.
- 8) 環境省・国立環境研究所：生物応答を用いた排水試験法（検討案）、2013.
- 9) Environment Canada: Biological Test Method: Test of Reproduction and Survival Using the Cladoceran *Ceriodaphnia dubia*, EPS1/RM/21, Second Edition, 2007.
- 10) OECD: Guideline for Testing of Chemicals No.212, 1998.
- 11) OECD: Guideline for Testing of Chemicals No.218, 2004.
- 12) 山本裕史ほか：*環境工学研究論文集*, 47, 727-734, 2010.

(2) 水・底質試料中の界面活性剤、医薬品類等の濃度測定と総毒性への寄与率の評価

京都大学大学院工学研究科

中田典秀

徳島大学大学院ソシオ・アーツ・アンド・サイエンス研究部

山本裕史

平成22～24年度累計予算額：4,108千円

(うち、平成24年度予算額：1,300千円)

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

本研究課題では、サブテーマ(1)および(3)と同様の徳島・京都・埼玉の生活排水による汚染が大きいと考えられる河川水のべ50試料ならびに河川底質14試料を採取し、固相抽出後にLC-MS/MSを用いて医薬品63種と陰イオン界面活性剤直鎖アルキルベンゼンスルホン酸(LAS)の一斉分析をおこなった。その結果、河川水から最も高濃度で検出されたのはcaffeine(最大11,000 ng/L)で、次いで鎮痒剤crotamiton(最大2,780 ng/L)、抗精神病薬・消化性潰瘍用剤sulpiride(最大1,260 ng/L)が検出された。他に解熱鎮痛剤acetaminophen、抗菌剤clarithromycin、levofloxacin、sulphamethoxazoleなどが最大1,000 ng/L程度で検出された。医薬品類濃度が比較的高かったのは、徳島・田宮川、冷田川、京都・西高瀬川、宇治排水路、埼玉・古隅田川などであった。検出された医薬品のうち難除去性のsulpirideに対し、主に台所排水として排出され易除去性のcaffeineと、主にトイレ排水として排出されるacetaminophenの比を算出したところ、徳島の河川水中では概ね流入下水と同レベルであったが、acetaminophen/sulpiride比が流入下水に比べ若干低く、浄化槽(特に単独)または汲み取り方式による処理が示唆された。LASについては、C11-LASがほぼすべての地点で卓越しており、濃度最大は埼玉・鴨川で約400 µg/Lで検出され、検出濃度は新たに設定された水生生物保全のための環境基準値である0.02～0.05 mg/Lを大きく上回っていた地点が多かった。LASは下水処理場での除去率が極めて高いが、本研究課題の調査対象地点のように、下水道が未整備かつ浄化槽による処理区域では、極めて高濃度で排出されていると推定される。底質からは主として、比較的炭素鎖の長いC13-LASが検出され、最大37 µg/gであった。検出濃度が高いもしくは潜在的生態リスクが高い物質から優先的に水生生物3種とユスリカの試験を実施し、検出濃度とあわせて、寄与を推算した。藻類についてはtriclocarbanやclarithromycinなどの寄与が比較的大きい一方で、ミジンコや魚類については、LASの寄与が比較的大きく、地点によるバラつきもあるが最大で100%を超過する地点もあった。

[キーワード]

医薬品、生活排水、LAS、生態毒性、寄与率

1. はじめに

河川水や底質には多種多様な汚染物質が含まれており、それらが原因で水生生物に毒性を発現させることから、個別物質ごとの濃度により管理が行われている。しかし近年では、物質同士の複合影響や未規制物質の管理等の問題が顕在化して、河川水や底質に試験生物を直接曝露させ総

毒性を評価・管理する方法が提案されており、すでに米国等ではWET（総排水毒性）試験を実施している。一方で、生活排水中の生活関連物質は近年PPCPs (Pharmaceuticals and Personal Care Products)と称され、それらが持つ特有の生理活性の点から、世界的にも水生生物への毒性やリスクについて研究が行われ、その影響が懸念されている。また、界面活性剤として使用・排出量の多い直鎖アルキルベンゼンスルホン酸は平成25年4月に新たに水生生物保全のための水質環境基準に追加されたほか、水域への排出量がPRTRの推定値でも多く、水生・底生生物への有害影響が懸念されている。しかしながら、日本の河川は、一般的に生活排水や生活排水を処理した下水放流水の河川流量に対する寄与率が高く、河川水や底質の総毒性評価・管理を実施する場合、PPCPsやLAS等の界面活性剤の寄与に関する情報は有害化学物質の総体的なリスク、つまり総毒性の低減策の検討上で重要であると考えられる。

2. 研究開発目的

上記背景を鑑み、本研究サブテーマの目的は生活排水や下水放流水の寄与が大きい流域の下水道普及率の異なる徳島、京都、埼玉の河川を選定し、それらの水や底質（10箇所程度）に含まれるPPCPsおよびLASの濃度分析手法を確立することを目的とした。さらに、確立した方法を用いて、河川水や底質中の各物質の濃度を把握することを目的とした。加えて水中及び底質中の濃度組成と各化学物質の物理化学的特性、既存の毒性データベースから、総毒性への寄与説明に重要と思われる化学物質を選定した。一方で、これらの濃度データをサブテーマ(1)で評価される総毒性試験結果と比較し、これらPPCPsおよびLASの総毒性に対する寄与率推定をおこなうこととした。

3. 研究開発方法

(1) 試料採取地点

サブテーマ(1)および(3)と同時に採取した徳島、京都、埼玉で採取した水試料のうち、平成22年度は28試料、平成23・24年度は各7試料について固相抽出後、医薬品63種のLC-MS/MSによる分析を京都大学で実施した。ここでは、京都サイトにおける採集地点について説明する。平成22年度は、下水処理水の混入率、排水種の差異の観点から桂川久世橋、桂川宮前橋、西高瀬川天神橋、巨椋池排水幹線主排水二号水路地点（以下、宇治排水路）の4か所を選定した（図(2)-1、写真(2)-1）。



図(2)-1 京都周辺の試料採取地点の地図



写真(2)-1 京都周辺の水試料採取地点周辺の写真
(左から桂川久世橋、桂川宮前橋、西高瀬川天神橋、宇治排水路)

桂川久世橋は、上流に下水道普及率が約8割の亀岡市からの排水を受けているものの、自流量に対する下水処理水の割合が約5%と見積もられる。一方、桂川宮前橋は、京都市中心部にある2つの下水処理場からの排水が混入する地点より下流に位置し、河川水量の約4割が下水処理水だと概算される。西高瀬川天神橋は、上記の2つの下水処理場からの排水が主な水源で、下水処理水の割合がほぼ100%を占めている。宇治排水路の集水域は下水道整備途上地域であり、流入する排水は主に浄化槽排水である。さらに、同排水路上流へは病院排水が流入している。平成22年度は上記の4地点全てとしたが、研究の経過に伴い、総毒性が高く、比較的PPCPsやLASの濃度が高い地点として、平成23年度は西高瀬川と宇治排水路、平成24年度は西高瀬川に地点を絞り込んだ。

(2) 分析対象物質と前処理・分析方法

本研究における分析対象である医薬品類とその物性を表(2)-1にまとめた。水試料中の医薬品類の分析方法の概略を以下に示す。医薬品類分析用試料には、採水後直ちにアスコルビン酸とエチレンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸二ナトリウム塩二水和物（以下、EDTA-2Na）をそれぞれ1 g/Lとなるよう添加した。試料をガラス繊維ろ紙（GF/F, 粒子保持能0.7 μm, Whatman社製）によりろ過し、ろ液中に含まれる医薬品類をOasis HLB（充填量200 mg, Waters社製）カートリッジによる固相抽出を行った。固相抽出前に、ろ液試料にサロゲート物質の混合溶液を適量添加し、攪拌後、あらかじめメタノール5 mL, 0.5 N 塩酸10 mL, 超純水10 mLによりコンディショニングしたカートリッジに試料を10 mL/minで通水した。通水後、希塩酸（pH 4）で洗浄した。このカートリッジを遠心脱水（3,000 rpm, 10分間）と窒素気流下で乾燥させた後、メタノール4 mL, ジクロロメタン：メタノール（1：1, v/v）溶液4 mLで目的物質を溶出した。この溶出液を窒素気流下で濃縮乾固し、超純水：メタノール（8：2, v/v）溶液1 mLに再溶解させ、これを分析試料とした。対象物質の測定には、LC-MS/MS（LCはWaters製ACQUITY UPLC system、MS/MSはWaters製Quattro micro API）を使用した。底質中の医薬品類の分析方法の概略を以下に示す。得られた試料底泥は、まず遠心分離（3,000 rpm, 10分間）により上澄みを取り除き、沈殿物を2 mmメッシュのふるいにより、直径2 mm以下の粒子を分析試料として得た。この試料を、成宮らの方法¹⁾により超音波抽出し、得られた抽出液を前述のOasis HLBを用いた固相抽出、LC-MS/MSによる分析に供した。

表(2)-1 対象物質とした医薬品類とその物理化学的特徴

No.	物質名	CAS number	薬効	分子量	分子式	水溶解度 (mg/L)	pKa	LogKow	ヘンリー定数 (atm·m ³ /mole)
1	2-quinoxaline carboxylic acid	879-65-2	カルバドックス代謝物	174.15	C9 H6 N2 O2				
2	Acetaminophen	103-90-2	解熱鎮痛剤	151.17	C8 H9 N O2	1.4E+04	9.38	0.46	6.42E-13
3	Ampicillin	69-53-4	βラクタム系抗菌剤	349.41	C16 H19 N3 O4 S	1.0E+04	2.5, 7.0		2.39E-17
4	Antipyrine	60-80-0	解熱鎮痛剤	188.23	C11 H12 N2 O	5.2E+04		1.4	0.38
5	Atenolol	29122-68-7	不整脈剤	266.34	C14 H22 N2 O3	1.3E+04	9.6	0.16	1.37E-18
6	Azithromycin	83905-01-5	マクロライド系抗菌剤	749.00	C38 H72 N2 O12	7.1E+00	8.74	4.02	5.30E-29
7	Bezafibrate	41859-67-0	高脂血症剤	361.83	C19 H20 Cl N O4	3.4E-01	3.4	4.25	2.12E-15
8	Caffeine	58-08-2	強心剤	194.19	C8 H10 N4 O2	2.2E+04	10.4	-0.07	3.58E-11
9	Carbamazepine	298-46-4	抗てんかん薬	236.27	C15 H12 N2 O	1.8E+01		2.45	1.08E-10
10	Chloramphenicol	56-75-7	クロラムフェニコール系抗菌剤	323.13	C11 H12 Cl2 N2 O5	2.5E+03	5.5	1.14	2.29E-18
11	Chlortetracycline	57-62-5	テトラサイクリン系抗菌剤	478.89	C22 H23 Cl N2 O8	6.3E+02	3.3		3.45E-24
12	Ciprofloxacin	93107-08-5	ニューキノロン系抗菌剤	367.81	C17 H18 F N3 O3	3.0E+04		6.09	5.09E-19
13	Clarithromycin	081103-11-9	マクロライド系抗菌剤	747.97	C38 H69 N O13	3.4E-01	8.99	3.16	1.73E-29
14	Clenbuterol	37148-27-9	気管支拡張剤	277.20	C12 H18 Cl2 N2 O	3.3E+03	9.33	2	2.96E-14
15	Clofibrac acid	882-09-7	高脂血症剤	214.65	C10 H11 Cl O3	5.8E+02		2.57	2.19E-08
16	Crotamiton	483-63-6	鎮痒剤	203.28	C13 H17 N O	5.5E+02		2.73	1.53E-07
17	Cyclophosphamide	50-18-0	抗腫瘍剤	261.08	C7 H15 Cl2 N2 O2 F	4.0E+04		0.63	1.40E-11
18	Diclozauril	101831-37-2	その他の抗菌剤	407.64	C17 H9 Cl3 N4 O2				
19	Diclofenac	15307-79-6	解熱鎮痛剤	319.14	C14 H11 Cl2 N O2	2.4E+00	4.15	0.7	4.73E-12
20	Diltiazem	33286-22-5	狭心症治療薬	450.99	C22 H26 N2 O4 S	4.7E+02	7.7	2.7	8.61E-17
21	Dipyridamol	58-32-2	狭心症治療薬	504.64	C24 H40 N8 O4	8.2E+00	6.3	2.74	2.07E-22
22	Disopyramide	3737-09-5	不整脈剤	339.47	C21 H29 N3 O	4.5E+01		2.58	2.59E-16
23	Enrofloxacin	93106-60-6	ニューキノロン系抗菌剤	359.40	C19 H22 F N3 O3	3.4E+03		0.7	1.50E-18
24	Erythromycin	114-07-8	マクロライド系抗菌剤	733.95	C37 H67 N O13	1.4E+00	8.88	3.06	5.42E-29
25	Ethenzamide	938-73-8	解熱鎮痛剤(NSAIDs)	165.19	C9 H11 N O2	4.5E+03		0.77	1.74E-10
26	Fenoprofen	31879-05-7	解熱鎮痛剤(NSAIDs)	242.28	C15 H14 O3	1.7E+02	7.3	3.9	1.28E-09
27	Furosemide	54-31-9	利尿剤	330.75	C12 H11 Cl N2 O5	7.3E+01	3.9	2.03	3.94E-16
28	Griseofulvin	126-07-8	抗真菌剤	352.77	C17 H17 Cl O6	8.6E+00		2.18	1.42E-13
29	Ibuprofen	15687-27-1	解熱鎮痛剤	206.28	C13 H18 O2	2.1E+01	4.91	3.97	1.50E-07
30	Ifenprodil	23210-56-2	脳循環改善薬	800.99	C21 H27 N O2	2.6E+02	9.05, 9.69	3.9	2.19E-15
31	Indomethacin	53-86-1	解熱鎮痛剤(NSAIDs)	357.79	C19 H16 Cl N O4	9.4E-01	4.5	4.27	3.13E-14
32	Isopropylantipyrine	479-92-5	解熱鎮痛剤	230.31	C14 H18 N2 O	3.0E+06		1.94	1.84E-09
33	Ketoprofen	22071-15-4	解熱鎮痛剤(NSAIDs)	254.29	C16 H14 O3	5.1E+01		4.45	3.12
34	Levofloxacin	100986-85-4	ニューキノロン系抗菌剤	361.37	C18 H20 F N3 O4		5.5, 8.0		
35	Lincosycin	859-18-7	リンコマイシン系抗菌剤	443.00	C18 H34 N2 O6 S	9.3E+02	7.6	0.29	3.00E-23
36	Mefenamic acid	61-68-7	解熱鎮痛剤(NSAIDs)	241.29	C15 H15 N O2	2.0E+01	4.2	5.12	2.57E-11
37	Metoprolol	51384-51-1	不整脈剤	267.37	C15 H25 N O3		9.7		
38	N,N-diethyl-m-tolamide	134-62-3	昆虫忌避剤	191.27	C12 H17 N O	9.1E+02		2.18	2.08E-08
39	Nalidixic acid	389-08-2	キノロン系抗菌剤	232.24	C12 H12 N2 O3	1.0E+02	8.6	1.59	5.12E-16
40	Naproxen	22204-53-1	解熱鎮痛剤(NSAIDs)	230.26	C14 H14 O3	1.6E+01	4.15	3.18	3.39E-10
41	Norfloxacin	70458-96-7	ニューキノロン系抗菌剤	319.34	C16 H18 F N3 O3	1.8E+05	6.34, 8.75	-1.03	8.70E-19
42	Oxytetracycline	79-57-2	テトラサイクリン系抗菌剤	460.44	C22 H24 N2 O9	3.1E+02	3.27	-0.9	1.70E-25
43	Pirenzepine	28797-61-7	消化性潰瘍剤	351.41	C19 H21 N5 O2	1.7E+01	1.8, 7.9		1.95E-19
44	p-phenylphenol	92-69-3	殺虫剤	170.21	C12 H10 O	5.6E+01	9.55	1.68	5.23E-08
45	Primidone	125-33-7	抗てんかん薬	218.25	C12 H14 N2 O2	5.0E+02		0.91	1.94E-10
46	Propranolol	318-98-9	不整脈剤	295.81	C16 H21 N O2	6.2E+01	9.42	0.74	7.98E-13
47	Roxithromycin	80214-83-1	マクロライド系抗菌剤	837.07	C41 H76 N2 O15	1.9E-02		2.75	4.97E-31
48	Salbutamol	18559-94-9	気管支拡張剤	239.31	C13 H21 N O3	1.4E+04	10.3	0.64	6.40E-16
49	Sulfadimethoxine	122-11-2	サルファ剤(抗菌剤)	310.33	C12 H14 N4 O4 S	3.4E+02		1.63	1.30E-14
50	Sulfadiazine	57-68-1	サルファ剤(抗菌剤)	278.32	C12 H14 N4 O2 S	1.5E+03	7.59	0.89	3.05E-15
51	Sulfamerazine	127-79-7	サルファ剤(抗菌剤)	264.30	C11 H12 N4 O2 S	2.0E+02		0.14	1.75E-10
52	Sulfamethoxazole	723-46-6	サルファ剤(抗菌剤)	253.28	C10 H11 N3 O3 S	6.1E+02	5.94	0.89	6.42E-13
53	Sulfamonomethoxine	1220-83-3	サルファ剤(抗菌剤)	298.32	C11 H12 N4 O3 S	4.0E+03		0.7	2.41E-14
54	Sulfapyridine	144-83-2	サルファ剤(抗菌剤)	249.29	C11 H11 N3 O2 S	#####	8.43	0.35	1.08E-13
55	Sulfathiazole	72-14-0	サルファ剤(抗菌剤)	255.32	C9 H9 N3 O2 S2	#####	7.2	0.05	5.85E-14
56	Sulpiride	15676-16-1	消化性潰瘍剤、精神薬治療薬	341.43	C15 H23 N3 O4 S	2.3E+03	9.12	0.57	1.53E-17
57	Tetracycline	64-75-5	テトラサイクリン系抗菌剤	480.90	C22 H24 N2 O8	2.3E+02	3.3	-3.7	4.66E-24
58	Theophylline	58-55-9	気管支拡張剤	180.16	C7 H8 N4 O2	7.4E+03	8.81	-0.02	1.79E-14
59	Thiamphenicol	15318-45-3	クロラムフェニコール系抗菌剤	356.23	C12 H15 Cl2 N O5	1.2E+04		-0.33	1.34E-19
60	Tiamulin	55297-95-5	農業・動物薬・抗生物質	493.76	C28 H47 N O4 S	7.0E-01		4.75	4.21E-16
61	Triclocarban	101-20-2	殺菌消毒剤	289.54	C13 H9 Cl3 N2 O	2.4E-02		4.9	4.52E-11
62	Triclosan	3380-34-5	殺菌消毒剤	289.54	C12 H7 Cl3 O2	1.0E+01		4.76	4.99E-09
63	Trimethoprim	738-70-5	葉酸合成阻害剤	290.32	C14 H18 N4 O3	4.0E+02	7.12	0.91	2.39E-14
64	Tylosin	1401-69-0	マクロライド系抗菌剤	916.10	C46 H77 N O17	5.0E+00	7.73	1.63	5.77E-38

NSAIDs: 酸性非ステロイド性抗炎症薬

界面活性剤については、生産量が多い陰イオン界面活性剤の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS)を対象とした。LASの標準物質として、オクチルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C8-LAS)、デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C10-LAS)、ウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C11-LAS)、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C12-LAS)、トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C13-LAS)、テトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C14-LAS)のメタノール溶液を和光純薬工業株式会社より購入した。水試料中のLASは、既報を参考に、あらかじめ5 mLのメタノール、5 mLのMili-Q水でコンディショニングを行ったカートリッジ(Presep-C18, 和光純薬工業社製)に10 mL/minで通水することにより濃縮した。通水後、カートリッジを通気により1時間乾燥させ、LASを8 mLのメタノールで溶出させた。溶出液を窒素気

流下で濃縮乾固させ、1 mLのアセトニトリル水溶液（1:9）で再溶解させ、LC-MS/MS分析に供した。堆積物中のLASは、PPCP同様に底質を処理した後、8 mLのメタノール水溶液（1:1）により10分間の3回超音波抽出した。その後、抽出液をMilli-Q水で希釈し、有機溶媒濃度を5%以下にし、水試料と同様に固相抽出の後、LC-MS/MS分析に供した。

（3） 寄与率の算出方法

個別の医薬品やLASの毒性試験は、サブテーマ(1)の報告部分に記載した方法について、排水を医薬品やLASに置き換えて濃度区を増やして実施した。ここでは、詳細な試験方法は省略する。

サブテーマ(1)で測定した水・底質試料の水生生物3種およびユスリカに対する総毒性と比較することで、PPCPsやLASの総毒性への寄与率を推算することとした。ここで、それぞれの毒性値の逆数である毒性単位(Toxicity Unit)を、河川水全体について算出した。つまり、

$$TU_{\text{whole}} = 1/\text{NOEC} \quad (1)$$

として、全体のTUを算出した。なお、各生活関連物質についても、実際のその物質の河川水からの検出濃度とNOECとの比をとったものを、個別物質*i*のTUである TU_i として算出した。この TU_i について、それぞれの物質の作用が相加的かつ濃度加算的な影響があると仮定した場合、上記の物質について足し合わせたものは、

$$\Sigma TU = TU_i + TU_j + TU_k + \dots \quad (2)$$

として足し合わせで算出できる。この足し合わせによって、生活関連物質の総毒性に対する寄与率である

$$(\text{寄与率}) = \Sigma TU / TU_{\text{whole}} \times 100 \quad (3)$$

を概算した。

4. 結果及び考察

（1） 界面活性剤、医薬品類等の濃度測定結果

1) 河川水中の濃度測定結果

平成22年度は50物質、平成23年度は49物質、平成24年度は45物質については少なくとも1試料からは検出された。京都サイト、埼玉サイト、徳島サイトの各調査対象河川における調査結果をそれぞれ表(2)-2、3、4に示す。

表(2)-2 京都サイトの各河川水中に含まれる医薬品類の濃度

(ng/L)	京都サイト											
	西高瀬川				桂川(久世橋)		桂川(宮前橋)		宇治排水路			
	H22 9/22	H23 1/25	H23 9/26	H24 12/20	H22 9/22	H23 1/25	H22 9/22	H23 1/25	H22 9/22	H23 1/25	H23 9/26	
2-QCA	10.0	12.4	6.8	N.A.	N.D.	N.D.	4.0	9.6	N.D.	10.1	14.5	
Acetaminophen	N.D.	17.5	4.2	25.7	N.D.	6.2	5.5	12.2	14.0	1,840	56.7	
Antipyrine	N.D.	7.1	1.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	15.0	N.D.	N.D.	
Atenolol	129	56.1	80.9	139	N.D.	N.D.	32.0	N.D.	N.D.	205	46.5	
Azithromycin	73.0	197	66.7	230	2.0	N.D.	11.5	36.5	6.0	85.7	20.6	
Bezafibrate	29.5	275	70.7	319	N.D.	31.7	39.0	81.7	9.5	16.6	14.3	
Caffeine	440	78.3	24.2	111	60.5	132	96.0	153	679	7,576	3,804	
Carbamazepine	28.0	27.2	20.6	40.9	1.0	1.7	12.0	9.2	16.5	89.4	133	
Ceftiofur	N.D.	N.D.	N.A.	1.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	
Chlortetracycline	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Ciprofloxacin	6.0	16.7	13.3	19.3	N.D.	0.5	N.D.	8.4	9.5	42.9	27.5	
Clarithromycin	234	686	256	719	3.5	25.3	90.0	171	25.0	328	164	
Clenbuterol	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Clofibric acid	10.0	19.6	3.9	16.6	N.D.	N.D.	5.5	7.3	N.D.	1.4	N.D.	
Crotamiton	354	629	331	828	19.5	60.9	153	186	73.5	1,374	493	
Cyclophosphamide	4.0	0.1	4.6	5.1	N.D.							
Diclozauril	N.D.	N.D.	N.A.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	
Diclofenac	42.5	51.7	35.9	63.5	N.D.	0.7	17.0	19.8	12.0	159	42.9	
Diltiazem	20.5	32.0	19.1	35.3	0.5	1.3	7.5	9.4	1.0	11.7	5.1	
Dipyridamole	N.D.	4.0	0.9	20.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	6.5	80.2	N.A.	
Disopyramide	138	205	98.0	167	5.0	7.8	45.5	50.2	24.0	124	165	
Enrofloxacin	N.D.	0.0	N.D.	N.D.	N.D.	37.8	N.D.	65.4	N.D.	24.4	N.D.	
Erythromycin	216	322	86.2	172	3.0	7.2	40.5	99.1	N.D.	657	52.5	
Ethenzamide	2.0	8.3	2.6	3.0	N.D.	0.4	N.D.	3.1	N.D.	4.3	N.D.	
Fenoprofen	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Furosemide	53.0	111	89.2	137	N.D.	2.5	N.D.	24.5	45.5	223	42.5	
Griseofulvin	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Ibuprofen	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	28.9	22.9	
Ifenprodil	3.0	1.0	0.4	2.8	N.D.							
Indometacin	61.0	55.2	41.8	78.0	N.D.	7.3	20.0	36.5	7.5	20.6	18.6	
Isopropylantipyrine	N.D.	2.9	0.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.7	N.D.	N.D.	N.D.	
Ketoprofen	16.5	45.8	110	111	N.D.	N.D.	N.D.	5.6	7.5	140	12.7	
Levofloxacin	151	396	141	558	N.D.	4.8	26.0	62.0	443	1,575	353	
Lincomycin	1.0	6.7	N.D.	1.5	N.D.							
Mefenamic acid	14.0	25.0	10.2	24.6	N.D.	3.2	N.D.	8.8	N.D.	6.6	3.4	
Metoprolol	7.5	3.6	4.5	5.6	N.D.	N.D.	N.D.	3.3	N.D.	N.D.	N.D.	
DEET	94.0	23.7	72.3	76.8	13.0	4.0	71.5	14.7	96.0	20.7	125	
Nalidixic-acid	N.D.	2.8	5.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	4.5	N.D.	7.5	2.3	
Naproxen	N.D.	0.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.2	N.D.	N.D.	3.1	
Norfloxacin	N.D.	11.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	11.6	N.D.	N.D.	9.4	
Oxytetracycline	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Pirenzepine	9.5	14.7	12.5	23.0	0.5	2.9	4.5	4.0	0.5	2.6	1.3	
Primidone	7.0	12.8	5.6	23.8	N.D.	1.7	0.5	7.5	N.D.	1.7	3.7	
Propranolol	0.5	2.6	N.D.	1.6	N.D.							
Roxithromycin	60.0	92.2	71.0	99.7	N.D.	5.1	20.5	23.1	N.D.	4.3	9.0	
Salbutamol	N.D.	N.D.	N.A.	N.A.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	
Sulfadimethoxine	3.5	1.4	0.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.5	6.0	N.D.	0.2	
Sulfadimidine	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.1	N.D.	2.0	N.D.	N.D.	N.D.	
Sulfamerazine	1.5	N.D.	0.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Sulfamethoxazole	146	86.5	84.7	175	7.0	4.0	32.0	22.2	319	2,344	396	
Sulfamonomethoxine	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Sulfapyridine	150	141	135	203	7.0	9.3	49.0	44.3	42.0	271	41.4	
Sulfathiazole	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.5	N.D.	N.D.	N.D.	
Sulpiride	522	757	456	478	10.5	32.0	134	199	77.0	566	462	
Tetracycline	N.D.	4.6	0.4	2.9	N.D.	N.D.	N.D.	7.3	N.D.	N.D.	N.D.	
Theophylline	50.5	31.2	14.5	54.0	7.5	20.2	17.5	30.6	29.5	339	82.1	
Thiamphenicol	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Tiamulin	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Triclocarban	N.D.	N.D.	N.A.	N.A.	N.D.	5.8	N.D.	N.D.	N.D.	41.6	N.A.	
Trimethoprim	61.5	83.6	48.7	127	N.D.	1.5	13.5	15.5	10.5	7.2	4.1	
Tylosin	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	

N.D.: 定量下限値以下、N.A.: サロゲートの回収率が30%未満のため棄却

DEET: N,N-diethyl-m-toluamide

2-QCA: 2-quinoxaline carboxylic acid

表(2)-3 埼玉サイトの各河川水中に含まれる医薬品類の濃度

(ng/L)	埼玉サイト													
	鴨川						芝川		中川	綾瀬川		古偶田川		
	H22 10/8	H23 2/23	H23 10/20	H24 11/5	H25 1/21	H25 2/28	H22 10/8	H23 2/23	H22 10/8	H22 10/8	H23 2/23	H23 2/23	H23 10/20	
2-QCA	10.0	4.7	N.D.	N.A.	N.A.	N.D.	12.0	9.1	6.5	13.0	5.1	3.8	N.D.	
Acetaminophen	61.5	183	92.7	115	289	277	63.0	163	15.0	46.5	128	291	147	
Antipyrine	N.D.	5.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	9.1	N.D.	N.D.	
Atenolol	13.5	30.8	N.A.	16.0	19.5	31.2	28.5	33.3	10.0	27.5	9.7	14.5	11.9	
Azithromycin	N.D.	N.D.	4.9	0.6	2.1	N.A.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	9.9	
Bezafibrate	78.5	161	61.2	113	173	312	93.0	239	34.5	75.5	129	336	164	
Caffeine	1,813	3,215	1,648	1,591	2,830	3,591	1,084	2,843	377	943	2,089	6,139	2,985	
Carbamazepine	9.5	7.9	N.D.	9.7	10.8	12.7	19.0	23.5	11.0	15.5	9.5	11.0	5.5	
Ceftiofur	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.0	N.D.								
Chlortetracycline	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	
Ciprofloxacin	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	
Clarithromycin	474	227	160	300	789	N.A.	37.5	269	10.5	46.5	82.1	173	101	
Glenbuterol	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Clofibrac acid	9.0	12.3	10.0	23.5	15.5	18.9	5.5	9.3	N.D.	9.5	2.0	39.1	20.2	
Crotamiton	125	288	102	164	273	397	211	504	131	273	349	676	253	
Cyclophosphamide	N.D.	N.D.	N.D.	9.2	N.D.	N.D.	3.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Diclozauril	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Diclofenac	9.5	15.9	6.7	12.0	17.0	21.4	13.5	25.1	7.0	16.0	15.2	23.7	22.8	
Diltiazem	1.5	23.2	1.0	4.2	8.6	N.A.	2.5	9.8	2.0	3.0	2.4	5.7	2.7	
Dipyridamole	N.D.	N.D.	N.A.	N.D.	N.A.	N.D.	N.D.	7.4	N.D.	N.D.	N.D.	48.9	N.A.	
Disopyramide	28.5	64.4	4.4	20.1	37.1	70.2	37.5	112.7	16.5	35.5	59.3	70.6	21.8	
Enrofloxacin	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	
Erythromycin	10.0	34.6	1.8	1.4	11.7	N.A.	68.0	119.4	8.5	48.5	N.D.	17.8	4.4	
Ethenzamide	N.D.	1.1	N.D.	1.4	0.6	2.2	1.0	47.3	0.5	2.0	4.4	1.5	N.D.	
Fenoprofen	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Furosemide	8.0	19.3	9.2	7.0	17.8	16.9	N.D.	40.0	N.D.	N.D.	23.2	56.3	32.0	
Griseofulvin	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Ibuprofen	N.D.	37.0	N.D.	N.D.	N.D.	111.1	N.D.	60.0	N.D.	N.D.	N.D.	120	67.5	
Ifenprodil	N.D.	13.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	6.0	N.D.	N.D.	9.5	2.7	N.D.	
Indometacin	20.5	15.9	28.8	19.1	23.3	28.0	35.0	40.9	17.0	20.0	22.4	46.2	73.3	
Isopropylantipyrine	4.0	4.5	N.D.	3.9	2.9	4.2	3.0	4.5	3.0	3.0	4.6	3.1	N.D.	
Ketoprofen	N.D.	N.D.	N.D.	4.7	7.0	3.8	6.0	N.D.	N.D.	11.0	N.D.	N.D.	8.5	
Levofloxacin	3.5	N.D.	1.4	1.1	9.9	24.5	N.D.	14.7	3.0	1.0	11.1	51.7	9.9	
Lincomycin	0.5	0.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.0	0.7	9.5	1.0	2.2	N.D.	N.D.	
Mefenamic acid	7.5	7.7	1.2	7.2	6.3	3.2	8.0	14.3	7.0	8.0	10.9	7.0	1.6	
Metoprolol	3.0	1.9	N.D.	N.D.	1.0	N.D.	1.5	3.0	1.5	2.0	0.2	0.1	N.D.	
DEET	125	21.7	54.7	35.2	26.4	29.7	88.0	25.7	59.0	119	46.8	24.1	71.9	
Nalidixic-acid	2.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	4.0	4.8	N.D.	4.0	N.D.	6.6	N.D.	
Naproxen	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	5.1	N.D.	N.D.	1.9	1.7	N.D.	
Norfloxacilin	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	
Oxytetracycline	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	
Pirenzepine	N.D.	2.2	N.D.	N.D.	1.0	1.9	N.D.	6.3	N.D.	N.D.	4.1	N.D.	N.D.	
Primidone	0.5	6.4	5.3	1.0	10.2	10.4	4.0	9.1	2.0	0.5	N.D.	27.2	10.9	
Propranolol	N.D.	2.5	N.D.	N.D.	0.0	N.D.	N.D.	3.6	N.D.	N.D.	1.9	1.7	N.D.	
Roxithromycin	5.5	6.0	6.0	6.7	7.7	12.5	5.5	23.8	2.5	8.5	13.4	11.4	N.D.	
Salbutamol	N.D.	N.D.	N.A.	N.A.	N.D.	N.A.								
Sulfadimethoxine	N.D.	0.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.3	N.D.	1.0	1.5	N.D.	N.D.	
Sulfadimidine	N.D.	0.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Sulfamerazine	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Sulfamethoxazole	10.5	15.2	1.7	29.9	18.0	31.5	19.0	32.6	20.0	24.0	17.3	31.2	N.D.	
Sulfamonomethoxine	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	6.0	N.D.	2.2	N.D.	N.D.	
Sulfapyridine	13.5	33.9	31.3	28.8	43.1	38.4	53.5	94.0	24.5	32.5	38.6	158	66.1	
Sulfathiazole	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	5.0	8.1	N.D.	N.D.	
Sulpiride	104	163	47.6	118.0	67.8	91.3	146	303	78.5	110	108	285	140	
Tetracycline	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	
Theophylline	76.0	160	49.3	78.2	188	326	54.5	159	23.5	54.5	127	289	104	
Thiamphenicol	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	10.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	37.0	N.D.	
Tiamulin	N.D.	1.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Triclocarban	N.D.	N.D.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.D.	N.D.	N.D.	17.0	N.D.	99.2	24.3	
Trimethoprim	1.5	4.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	4.5	12.9	N.D.	2.5	5.7	5.5	N.D.	
Tylosin	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	

N.D.: 定量下限値以下、N.A.: サロゲートの回収率が30%未満のため棄却

DEET: N,N-diethyl-m-toluamide

2-QCA: 2-quinoxaline carboxylic acid

表(2)-4 徳島サイトの各河川水中に含まれる医薬品類の濃度 (次ページに続く)

(ng/L)	徳島サイト											
	冷田川						田宮川					
	H22 7/20	H22 11/30	H23 2/13	H23 6/30	H23 12/16	H24 7/5	H22 7/20	H22 11/30	H23 2/13	H23 12/16	H24 7/5	H25 2/28
2-QCA	N.D.	N.D.	0.2	N.D.	5.8	N.A.	N.D.	13.9	4.2	2.3	N.A.	N.D.
Acetaminophen	44.8	225	198	78.1	666	45.8	221	922	1,330	227	173	682
Antipyrine	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Atenolol	N.D.	29.4	15.9	14.6	50.3	N.A.	36.1	89.5	74.5	22.8	35.5	84.8
Azithromycin	2.8	27.0	N.D.	N.D.	136	8.1	13.8	162	N.D.	32.0	43.1	N.A.
Bezafibrate	38.5	52.2	80.2	15.7	304	49.5	372	862	573	56.0	247	628
Caffeine	1,323	2,003	2,521	1,639	3,574	933	4,415	8,293	11,026	1,380	2,099	5,329
Carbamazepine	16.0	7.9	6.1	0.8	32.0	6.1	26.7	48.1	34.2	12.0	17.3	17.1
Ceftiofur	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	N.A.	0.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	N.D.	N.D.
Chlortetracycline	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	N.A.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	N.D.
Ciprofloxacin	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Clarithromycin	65.6	189	340	63.0	544	34.4	130	818	762	260	83.6	N.A.
Clenbuterol	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Clofibric acid	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Crotamiton	2,781	164	557	123	518	104	319	662	859	374	221	643
Cyclophosphamide	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	N.D.	4.1	8.2	4.7	N.A.	N.D.	N.D.
Diclozauril	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	N.A.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	N.D.	N.D.
Diclofenac	N.D.	11.6	13.3	N.D.	32.5	N.D.	16.5	53.5	73.2	5.8	10.9	58.9
Diltiazem	5.7	3.5	2.3	2.7	4.3	1.5	3.2	8.7	10.9	1.3	1.8	N.A.
Dipyridamole	N.D.	N.D.	10.6	N.A.	5.8	N.A.	0.9	75.1	38.0	0.5	1.8	N.A.
Disopyramide	7.8	3.5	4.6	N.D.	259	0.7	180	599	328	2.8	89.9	417
Enrofloxacin	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Erythromycin	44.2	11.8	25.8	N.D.	N.A.	N.D.	60.1	158	65.6	18.0	N.D.	N.A.
Ethenzamide	1.9	N.D.	N.D.	2.8	1.0	N.D.	8.4	2.8	5.7	N.D.	0.2	0.9
Fenoprofen	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Furosemide	N.D.	N.D.	3.4	N.D.	262	N.D.	N.D.	121	81.4	12.8	N.D.	95.7
Griseofulvin	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	7.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Ibuprofen	N.D.	N.D.	48.1	N.D.	N.A.	N.D.	N.D.	N.D.	277	20.8	N.D.	184
Ifenprodil	N.D.	N.D.	0.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.
Indometacin	14.3	28.8	23.6	N.D.	88.3	6.3	57.1	201	92.8	30.3	47.7	111
Isopropylantipyrine	N.D.	N.D.	2.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.1	5.2	N.D.	N.D.	N.D.
Ketoprofen	N.D.	8.4	0.8	N.D.	92.0	N.D.	N.D.	104	97.0	3.3	6.5	32.6
Levofloxacin	25.4	95.9	46.0	N.A.	N.A.	29.5	103	194	330	23.5	84.8	290
Lincomycin	N.D.	N.D.	0.9	6.5	N.D.	N.D.	N.D.	12.3	2.3	1.0	N.D.	N.D.
Mefenamic acid	N.D.	N.D.	2.5	N.D.	7.8	4.3	15.3	33.4	27.6	1.3	5.0	22.6
Metoprolol	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3.9
N,N-diethyl-m-toluam	151	15.2	8.3	81.7	23.0	172	867	54.0	23.1	36.8	247	18.7
Nalidixic-acid	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Naproxen	N.D.	N.D.	1.7	N.D.	22.8	N.D.	N.D.	32.8	22.2	N.D.	16.8	19.2
Norfloxacin	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	N.A.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.0	N.A.	N.D.
Oxytetracycline	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	N.A.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	N.D.
Pirenzepine	N.D.	1.9	N.D.	N.D.	3.5	0.4	13.2	12.8	23.9	N.D.	3.4	23.6
Primidone	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	60.8	N.D.	17.8	24.9	14.7	N.D.	27.0	26.6
Propranolol	N.D.	N.D.	1.8	N.D.	N.D.	0.9	N.D.	N.D.	2.7	N.D.	N.D.	3.3
Roxithromycin	1.0	4.4	5.0	N.D.	23.0	2.7	16.1	41.7	16.4	15.8	16.8	N.A.
Salbutamol	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	N.A.	N.A.	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	N.A.	N.D.
Sulfadimethoxine	N.D.	N.D.	1.1	N.A.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Sulfadimidine	7.4	N.D.	N.D.	N.D.	3.5	N.D.	27.2	N.D.	N.D.	3.3	N.D.	N.D.
Sulfamerazine	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Sulfamethoxazole	N.D.	N.D.	5.0	N.D.	49.8	10.2	9.8	41.0	67.7	1.0	22.3	45.5
Sulfanomomethoxine	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Sulfapyridine	94.1	81.4	48.1	N.D.	228	2.3	85.6	396	192	10.3	171	493
Sulfathiazole	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Sulpiride	53.1	66.8	150	96.7	121	104	359	535	701	30.5	179	372
Tetracycline	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	N.A.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	N.D.
Theophylline	64.4	106	166	56.0	285	65.2	130	488	805	86.0	180	744
Thiamphenicol	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Tiamulin	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Triclocarban	23.3	N.D.	14.4	11.4	N.A.	N.A.	118	78.6	139	N.A.	63.5	N.A.
Trimethoprim	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	9.3	N.D.	1.2	10.3	13.8	N.D.	5.7	N.D.
Tylosin	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

N.D.: 定量下限値以下、N.A.: サロゲートの回収率が30%未満のため棄却

DEET: N,N-diethyl-m-toluamide

2-QCA: 2-quinoline carboxylic acid

表(2)-4 (続き)

(ng/L)	徳島サイト					
	神宮入江川		飯尾川		今切川	打樋川
	H22 11/30	H23 2/13	H22 11/30	H23 2/13	H22 7/20	H22 7/20
2-QCA	N.D.	2.9	12.5	15.0	N.D.	N.D.
Acetaminophen	225	308	48.9	387	2.7	27.4
Antipyrine	N.D.	N.D.	N.D.	9	N.D.	N.D.
Atenolol	35.0	72.4	N.D.	31.8	N.D.	N.D.
Azithromycin	16.5	23.6	6.8	28.9	N.D.	0.5
Bezafibrate	225	229	32.9	179	N.D.	39.9
Caffeine	2,192	4,871	633	4,006	107	1040
Carbamazepine	64.8	51.7	11.3	23.4	0.2	3.3
Ceftiofur	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Chlortetracycline	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Ciprofloxacin	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Clarithromycin	59.6	225	36.8	372	1.7	22.1
Clenbuterol	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Clofibric acid	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Crotamiton	912	975	105	370	6.9	73.6
Cyclophosphamide	N.D.	N.D.	N.D.	1.3	N.D.	N.D.
Diclazuril	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Diclofenac	109	43.3	6.8	15.9	N.D.	N.D.
Diltiazem	15.1	16.0	3.9	3.8	N.D.	N.D.
Dipyridamole	13.6	18.5	N.D.	5.1	N.D.	N.D.
Disopyramide	2.1	7.0	20.5	102	2.2	11.7
Enrofloxacin	N.D.	17.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Erythromycin	50.5	162	11.9	107	3.5	6.9
Ethenzamide	5.8	1.3	N.D.	2.5	N.D.	0.9
Fenoprofen	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Furosemide	139	33.4	N.D.	5.2	N.D.	N.D.
Griseofulvin	7.4	4.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Ibuprofen	N.D.	N.D.	N.D.	61.2	N.D.	N.D.
Ifenprodil	11.2	5.8	N.D.	3.8	N.D.	N.D.
Indometacin	59.7	93.0	18.4	54.1	N.D.	9.4
Isopropylantipyrine	N.D.	2.6	N.D.	3.2	N.D.	N.D.
Ketoprofen	102	12.6	N.D.	2.3	N.D.	N.D.
Levofloxacin	196	151	10.7	28.2	N.D.	12.9
Lincomycin	20.5	12.4	1.3	2.1	N.D.	N.D.
Mefenamic acid	7.2	17.0	5.6	7.4	N.D.	4.2
Metoprolol	33.3	18.0	N.D.	3.7	N.D.	N.D.
N,N-diethyl-m-toluam	18.9	11.5	8.4	13.8	12.4	197
Nalidixic-acid	N.D.	N.D.	9.2	5.6	N.D.	N.D.
Naproxen	18.4	24.2	N.D.	4.0	N.D.	N.D.
Norfloxacine	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Oxytetracycline	N.D.	N.D.	10.0	N.D.	N.D.	N.D.
Pirenzepine	31.3	47.1	2.3	3.6	N.D.	8.1
Primidone	N.D.	N.D.	2.2	5.3	N.D.	N.D.
Propranolol	N.D.	2.2	N.D.	2.3	N.D.	N.D.
Roxithromycin	3.2	28.7	4.2	12.2	N.D.	N.D.
Salbutamol	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Sulfadimethoxine	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Sulfadimidine	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	53.1
Sulfamerazine	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Sulfamethoxazole	58	45.3	12.2	62.8	N.D.	N.D.
Sulfamonomethoxine	N.D.	4.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Sulfapyridine	55	223	14.2	72.7	N.D.	36.8
Sulfathiazole	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Sulpiride	1,263	977	32.4	137	1.4	63.2
Tetracycline	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Theophylline	140	316	34.2	261	5.2	30.6
Thiamphenicol	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Tiamulin	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Triclocarban	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	20.0
Trimethoprim	2.7	4.3	11.6	11.0	N.D.	N.D.
Tylosin	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

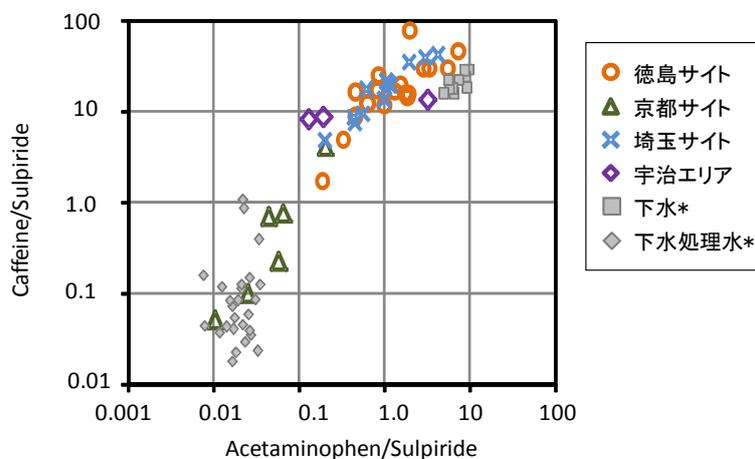
N.D.: 定量下限値以下、N.A.: サロゲートの回収率が30%未満のため棄却

DEET: N,N-diethyl-m-toluamide

2-QCA: 2-quinoxaline carboxylic acid

最も高濃度で検出されたのは茶やコーヒーの成分で強心剤としても用いられるcaffeineであり、徳島の田宮川において最大11,000 ng/Lで検出された。次いで高い濃度で検出されたのは鎮痒剤のcrotamitonが徳島の冷田川において最大2,780 ng/Lで、抗精神病薬や消化性潰瘍用剤等として使われるsulpirideも最大1,260 ng/L（徳島、神宮入江川）で検出されるなど、この3種は全ての試料から検出された。他に高濃度検出された物質としては、解熱鎮痛剤のacetaminophen、高脂血症用剤のbezafibrate、気管支拡張剤のtheophyllin、ニューキノロン系抗菌剤のlevofloxacin、サルファ剤（抗菌剤）のsulphamethoxazoleなどが最大で1,000 ng/L程度で検出されている。これらの医薬品類濃度が高かったのは、徳島では田宮川、冷田川、埼玉では古隅田川で、京都の宇治排水路でも特に抗菌剤が高濃度で検出された。一方で下水処理水が大量に流れ込む京都の西高瀬川では、下水処理を受けにくい医薬品類（例えばcrotamitonやsulpiride）が高濃度で検出された。医薬品類が高濃度で検出された徳島の各地点および埼玉の古隅田川については下水道が未整備であり、未処理の排水が高い割合で流れ込んでいることが主要な原因として考えられ、京都の宇治排水路ではそれに加えて病院排水の影響も示唆される。

河川水中の医薬品類の濃度は、単位人口当たりの使用量に地域差が無いと仮定すると、医薬品を含む排水の処理レベル、処理水の放流後の希釈容量により変動すると考えられる。各河川に流入する排水を分類するため、検出された医薬品のうち、難除去医薬品類であるsulpirideに対し、主に台所排水として排出される易除去医薬品類であるcaffeineと、主にトイレ排水として排出されるacetaminophenの比を算出した（図(2)-1）。また、比較として下水処理場（n=2）の流入下水と下水処理水（各n=20）中の同濃度比も合わせて示した。この図から分かる通り、下水処理過程により両比は2～3桁低下する。徳島の河川水中のこれらの比は、概ね流入下水と同レベルであったが、acetaminophen/sulpiride比が流入下水に比べ若干低く、同地における浄化槽（特に単独）または汲み取り方式による処理が示唆される。最も両比が低い値を示した京都の河川水は西高瀬川の値であり、この河川がほぼ100%下水処理排水であることと調和的である。他の京都、宇治、埼玉の河川においても、他の分析対象成分の分析結果から希釈割合は異なると推察されるが、処理レベルの低い下水の混入が両比の比較から推測される。



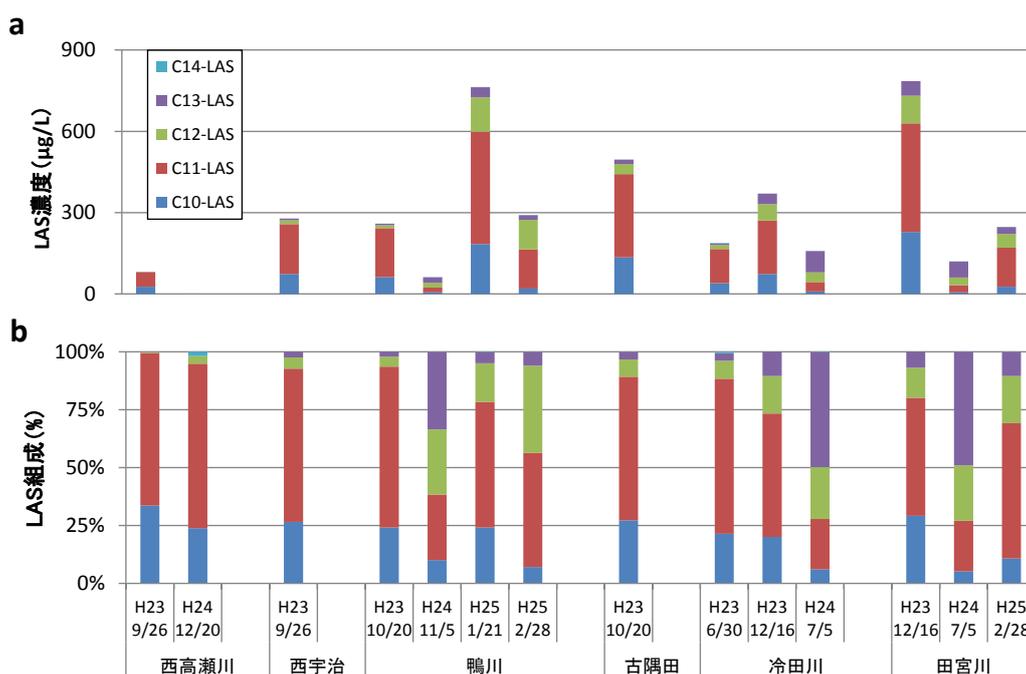
図(2)-1 下水と下水処理水中²⁾、京都、埼玉、徳島の河川水中の難除去医薬品sulpirideに対するacetaminophenとcaffeineの比較

河川水中の界面活性剤については、平成23年度以降の試料について炭素鎖8および10～14について分析を実施した。検出濃度を表(2)-5、また濃度と濃度比を図(2)-2に示す。C11-LASがほぼすべての地点で卓越しており、濃度最大は埼玉・鴨川で約400 $\mu\text{g/L}$ で検出された。これらの濃度は新たに設定された水生生物保全のための環境基準値である0.02～0.05 mg/L を大きく上回っていた。LASは下水処理場での除去率が極めて高いと報告されているが、本研究課題の調査対象区のように、下水道が未整備かつ単独合併浄化槽による処理区域では、極めて高濃度のLASが排出されていることが示された。

表(2)-5 京都、埼玉、徳島サイトの各河川水中に含まれる界面活性剤LASの濃度

(μg/L)	京都サイト			埼玉サイト				徳島サイト						
	西高瀬川		西宇治	鴨川				古隅田	冷田川			田宮川		
	H23 9/26	H24 12/20	H23 9/26	H23 10/20	H24 11/5	H25 1/21	H25 2/28	H23 10/20	H23 6/30	H23 12/16	H24 7/5	H23 12/16	H24 7/5	H25 2/28
C8-LAS	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	ND	N.D.	0.4	ND	N.D.	ND	0.4	ND
C10-LAS	27.1	0.2	73.8	62.6	6.2	184	20.5	135	40.1	74.0	9.7	229	6.2	26.6
C11-LAS	53.2	0.5	184	180	17.5	414	144	308	126	197	34.4	401	26.0	145
C12-LAS	0.3	0.0	13.4	10.9	17.4	127	110	37.3	14.5	59.8	35.7	102	28.7	50.4
C13-LAS	0.1	N.D.	6.8	5.7	20.8	36.9	17.5	15.9	6.2	39.0	78.9	54.5	58.5	25.7
C14-LAS	N.D.	0.01	N.D.	N.D.	0.06	1.36	0.26	0.6	1.2	ND	0.33	ND	0.07	0.24

N.D.: 定量下限値以下



図(2)-2 京都、埼玉、徳島サイトの各河川水中に含まれる界面活性剤LASの(a)濃度、(b)組成

2) 河川底質中の濃度測定結果

さらに、平成23年度以降については、採取した底質についても分析を実施した。医薬品類の分析結果を表(2)-6に、LASの分析結果を表(2)-7に示す。まず医薬品類については、Caffeineの検出頻度が高かったが、各地点の河川水中のcaffeine濃度が高かったことから、間隙水由来のものと考えられる。また、本テーマでは水溶性の化学物質を主なターゲットとしていることから、多くの成

分が底質試料中では検出下限値以下であった。一方、分析対象成分の中で比較的疎水性がある triclocarban が徳島・冷田川で最大 87 ng/kg で検出された。LAS の分析の結果、突発的な高濃度の LAS が埼玉・鴨川 (38 µg/kg) や徳島・田宮川 (3.8 µg/kg) で検出されたが、他の地点では 20 ng/kg 程度であった。検出された LAS の組成は、河川水中のそれとは異なり、やや鎖長の長い LAS が検出された (図(2)-3)。これは、LAS は鎖長が長くなると疎水性が増すという性質と調和的である。

表(2)-6 京都、埼玉、徳島サイトの各河川底質中に含まれる医薬品類の濃度

(ng/g-dry)	京都サイト				埼玉サイト				徳島サイト					
	西高瀬川		西宇治		鴨川		古隅田		冷田川			田宮川		
	H23 9/26	H24 12/20	H23 9/26	H23 10/20	H24 11/5	H25 1/21	H25 2/28	H23 10/20	H23 6/30	H23 12/16	H24 7/5	H23 12/16	H24 7/5	H25 2/28
2-QCA	N.D.	N.A.	N.D.	N.D.	N.A.	N.A.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	N.D.	N.A.	N.D.
Acetaminophen	N.D.	N.A.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	N.A.	N.D.	N.A.	N.D.	N.A.	N.D.
Antipyrine	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Atenolol	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.D.	N.A.	N.A.	N.D.	N.A.	N.D.	N.A.	N.D.
Azithromycin	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.D.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
Bezafibrate	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.4
Caffeine	0.2	1.4	0.4	6.8	8.2	10.5	15.1	16.5	1.6	4.2	7.7	3.1	3.4	10.1
Carbamazepine	N.D.	0.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Ceftiofur	N.D.	0.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.1	N.A.	N.D.	0.2	N.D.	0.3	N.D.
Chlortetracycline	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.D.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.D.	N.A.	N.D.
Ciprofloxacin	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.D.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.D.
Clarithromycin	N.A.	18.9	1.9	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	3.4	7.2	N.A.	4.6	N.A.	N.A.
Clenbuterol	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Clofibric acid	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.1	N.D.
Crotamiton	N.D.	1.3	N.D.	N.D.	N.D.	0.1	0.2	N.D.	N.A.	0.3	0.3	0.2	0.1	0.6
Cyclophosphamide	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Diclozauril	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Diclofenac	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Diltiazem	0.4	3.0	N.D.	N.A.	N.A.	N.A.	N.D.	N.A.	N.D.	N.D.	1.5	0.1	2.7	N.A.
Dipyridamole	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.D.	N.A.	N.A.	N.D.	N.A.	N.D.	N.A.	N.A.
Disopyramide	N.D.	3.2	16.5	N.A.	0.1	N.D.	N.A.	N.A.	N.D.	N.D.	N.A.	1.9	2.3	6.4
Enrofloxacin	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.D.	N.A.	N.A.	N.D.	N.A.	N.D.	N.A.	N.D.
Erythromycin	N.D.	1.6	N.D.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.D.	0.0	N.A.	0.4	N.A.	N.A.
Ethenzamide	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Fenoprofen	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Furosemide	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Griseofulvin	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.1	N.D.
Ibuprofen	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Ifenprodil	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	N.A.	N.A.	N.D.	N.A.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.
Indometacin	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Isopropylantipyrine	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Ketoprofen	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Levofloxacin	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.D.	N.A.	N.A.	172	N.A.	82.5	N.A.	N.A.
Lincomycin	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Mefenamic acid	N.A.	N.A.	N.D.	0.4	N.D.	N.A.	N.D.	N.A.	N.A.	N.D.	N.A.	N.D.	0.5	N.D.
Metoprolol	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DEET	N.D.	0.4	N.D.	N.D.	0.7	0.3	0.2	N.D.	N.A.	0.2	0.7	N.D.	0.6	0.2
Nalidixic acid	1.6	2.3	N.D.	0.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.5	N.D.	1.0	N.D.
Naproxen	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Norfloxacin	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.D.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
Oxytetracycline	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.D.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.D.	N.A.	N.D.
Pirenzepine	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.3	0.4
Primidone	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Propranolol	N.D.	0.5	N.D.	N.A.	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	0.0	N.D.	N.A.	N.D.	0.3	0.4
Roxithromycin	N.A.	3.4	N.D.	N.A.	N.A.	N.A.	N.D.	N.A.	N.D.	N.D.	N.A.	0.4	N.A.	N.D.
Salbutamol	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.D.	N.A.	N.A.	N.D.	N.A.	N.D.	N.A.	N.D.
Sulfadimethoxine	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Sulfadimidine	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Sulfamerazine	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Sulfamethoxazole	N.D.	2.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Sulfamonomethoxine	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Sulfapyridine	N.D.	1.5	N.D.	N.D.	N.D.	0.2	N.D.	0.8	N.D.	0.1	N.D.	0.2	N.D.	1.7
Sulfathiazole	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	N.D.	N.D.	N.D.
Sulpiride	N.D.	3.4	N.D.	0.2	N.D.	0.8	1.1	1.4	0.3	1.1	N.D.	1.5	1.0	7.3
Tetracycline	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.D.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.D.	N.A.	N.D.
Theophylline	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.0	N.D.	0.5	0.2	N.D.	N.D.	0.6	N.D.	N.D.	N.D.
Thiamphenicol	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	N.D.	N.D.	N.D.
Tiamulin	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	N.A.	N.A.	N.D.	N.A.	N.D.	N.D.	0.0	N.D.	N.D.	N.D.
Triclocarban	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	87.3	N.A.	60.5	N.A.	N.A.
Trimethoprim	N.D.	8.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.0	0.6
Tylosin	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	N.A.	N.A.	N.D.	N.A.	N.D.	N.D.	0.8	N.D.	0.7	N.D.

N.D.: 定量下限値以下、N.A.: サロゲートの回収率が30%未満のため棄却

DEET: N,N-diethyl-m-toluamide

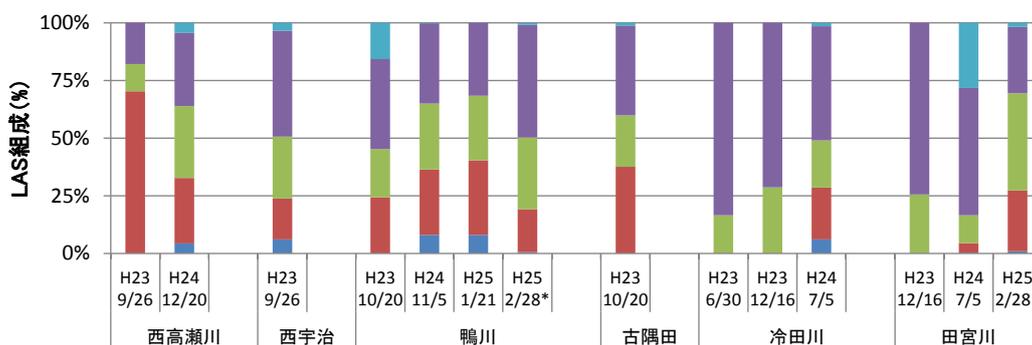
2-QCA: 2-quinoxaline carboxylic acid

表(2)-7 京都、埼玉、徳島サイトの各河川底質中に含まれる界面活性剤 LAS の濃度

(ug/g-dry)	京都サイト			埼玉サイト				徳島サイト						
	西高瀬川		西宇治	鴨川				古隅田	冷田川			田宮川		
	H23 9/26	H24 12/20	H23 9/26	H23 10/20	H24 11/5	H25 1/21	H25 2/28*	H23 10/20	H23 6/30	H23 12/16	H24 7/5	H23 12/16	H24 7/5	H25 2/28*
C8-LAS	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C10-LAS	ND	0.01	0.84	ND	1.26	0.01	418	ND	ND	ND	1.71	ND	0.02	33.3
C11-LAS	0.81	0.06	2.46	3.07	4.46	0.05	14,400	2.03	ND	ND	6.31	ND	0.26	991
C12-LAS	0.14	0.07	3.72	2.66	4.51	0.04	24,000	1.21	0.24	0.39	5.76	0.14	0.76	1,580
C13-LAS	0.21	0.07	6.37	4.94	5.48	0.05	37,700	2.09	1.19	0.97	13.9	0.41	3.49	1,080
C14-LAS	ND	0.01	0.48	1.99	0.03	N.D.	715	0.07	ND	ND	0.40	ND	1.78	66.3

N.D.: 定量下限値以下、N.A.: サロゲートの回収率が30%未満のため棄却

*検量線の範囲を超過したため参考値



図(2)-3 京都、埼玉、徳島サイトの各河川底質中に含まれる界面活性剤LASの組成

(2) 寄与率の算出結果

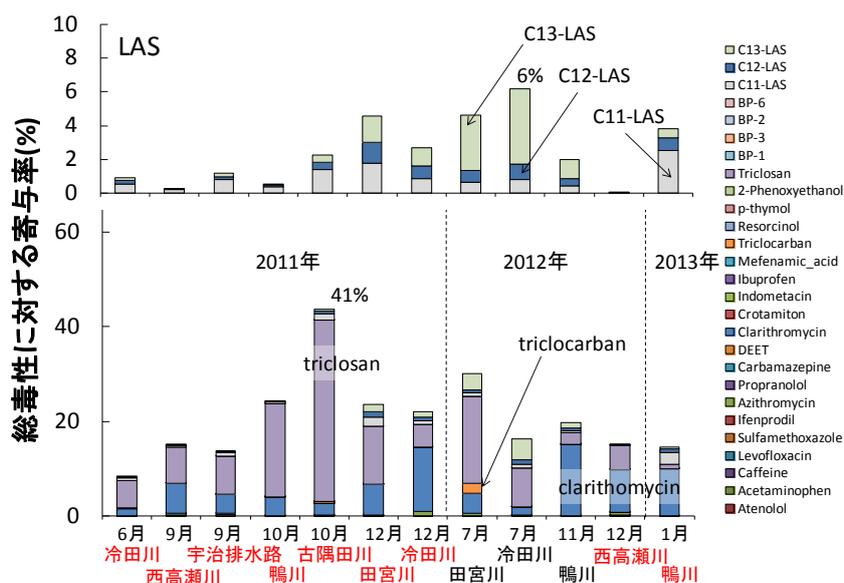
検出された医薬品類のうち、濃度が高い物質や生態リスクが比較的高いと懸念されている triclocarban³⁾、LASの主成分であるC11～13について、サブテーマ(1)に記載した方法で水生生物3種およびユスリカを用いた亜慢性試験を実施した。その結果を表(2)-8に示す。藻類について8物質(かつて、徳島大学で実施した物質⁴⁾と合わせると16物質)、ミジンコ15物質、魚類11物質、ユスリカ1物質(triclocarbanのみ)の医薬品についての結果が明らかになった。また、LASについても、C11～C13について水生生物3種、ユスリカについては、底質での濃度が高いC12とC13の2種についての結果を得ることができた。

毒性が強いのは、藻類については、抗菌剤の triclosan (サブテーマ(3)において化学分析しているのでそちらに記載)や、マクロライド系抗生剤の clarithromycin, ミジンコについては抗菌剤の triclocarbanや抗生物質の levofloxacinのほか、界面活性剤のC13-LASなども毒性が比較的高かった。魚類については、triclosan、triclocarban以外の物質の毒性はそれほど強いレベルではなかった。PPCPsや界面活性剤の総毒性への寄与の概算には十分ではあるが、毒性試験の実施物質はまだ不十分な点も残っており、引き続き実施をしていく必要がある。

表(2)-8 医薬品類とLASの水生・底生生物に対する毒性試験結果（単位は $\mu\text{g/L}$ 、ユスリカは $\mu\text{g/g}$ ）

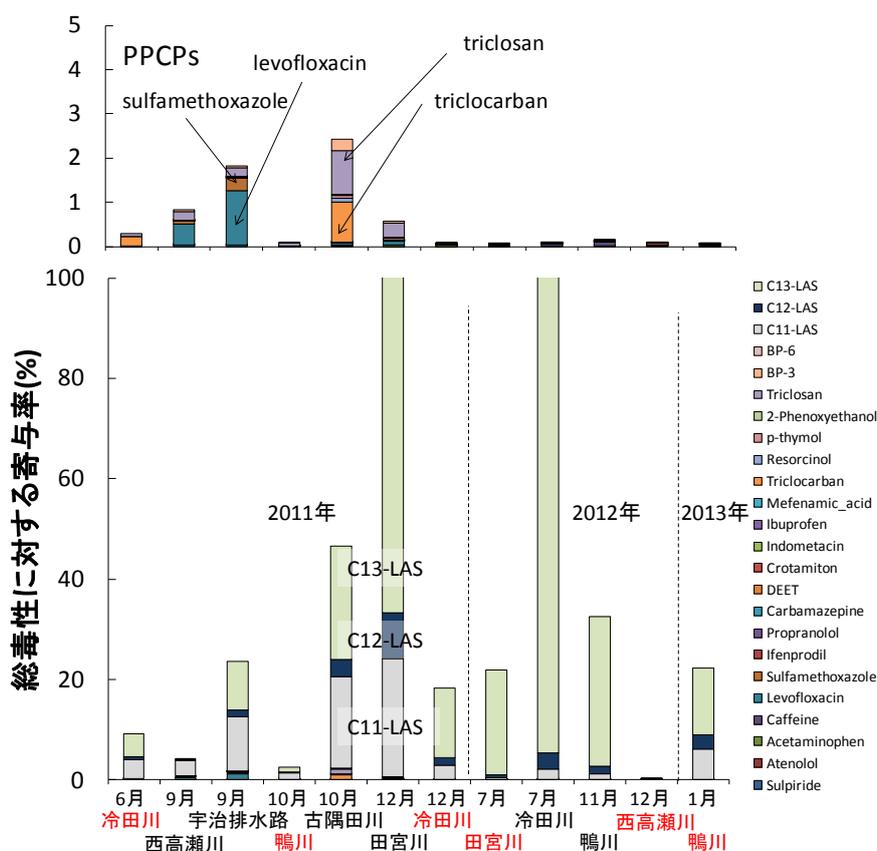
対象物質	藻類生長阻害試験 (ムレミカヅキモ)	ミジンコ繁殖試験 (ニセネコゼミジンコ)	魚類胚・仔魚期毒性 試験 (ゼブラフィッシュ)	ユスリカ底質試験 (セスジユスリカ)
	72 h-NOEC	8 d-NOEC	9 d-NOEC	20 d-NOEC
levofloxacin	310	29	-	-
azithromycin	8	-	-	-
clarithromycin	2	-	-	-
tricloarban	3.1	2.7	25	2.5
sulfamethoxazole	500	140	31,000	-
mefenamic acid	2,500 ⁴⁾	560	170	-
atenolol	10,000 ⁴⁾	7,700<	44,000	-
acetaminophen	550,000 ⁴⁾	700	78,000	-
indomethacin	840 ⁴⁾	300	-	-
ibuprofen	2,000 ⁴⁾	8,500	-	-
propranolol	1,000 ⁴⁾	230	3,200	-
disopyramide	-	-	34,000	-
sulpiride	-	1,800	28,000<	-
cafein	1,400	35,000	31,000	-
carbamazepine	6,400 ⁴⁾	8,500	32,000	-
DEET	100	7,200	-	-
crotamiton	1,100	2,500	31,000	-
ifenprodil	180 ⁴⁾	460	-	-
C ₁₁ -LAS	11,100	1,900	4,500	-
C ₁₂ -LAS	4,100	1,100	1,200	160
C ₁₃ -LAS	1,800	70	280	150

一部の物質については、サブテーマ(3)での分析対象であるため、そちらに個別の物質の毒性試験結果も合わせて掲載した。寄与率について、藻類、ミジンコ、魚類、ユスリカについて、平成23年度および24年度の結果について概算した結果をそれぞれ図(2)-4、5、6、7に示す。なお、ここで河川（地点）名を赤色にしている部分は、総毒性において毒性影響が検出されている地点であり、黒色は毒性影響が検出されず、 $TU < 1$ となった地点について $TU = 1$ と仮定して算定したものである。



図(2)-4 河川水の水質に対する総毒性への生活関連物質の寄与率概算値

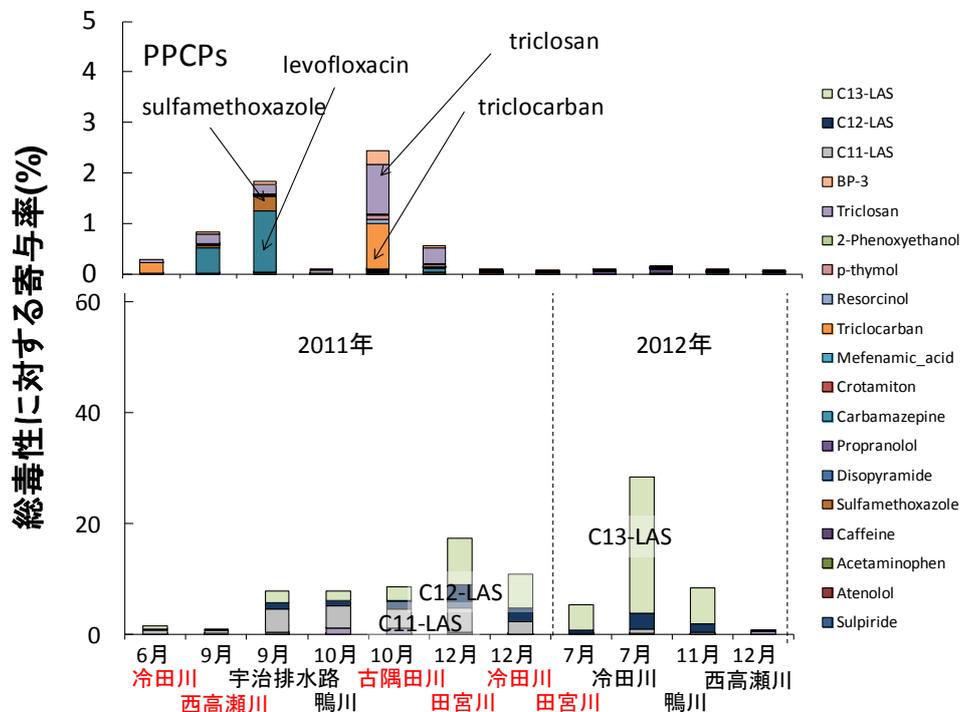
図(2)-4に示すように、藻類の総毒性への寄与が大きいのは抗菌剤のtriclosanであり、次いでマクロライド系抗生物質のclarithromycinやtriclosanと化学構造や用途が類似した抗菌剤triclocarbanなどの寄与が大きかった。一方、陰イオン界面活性剤LASの寄与はtriclosan等と比較すると小さく、最大で6%であった。今回選定した物質の寄与率概算値の総和は10~40%の範囲内であった。しかしながら、サブテーマ(1)で報告したようにOasis HLBやAC-2の様な有機物を除去する固相抽出カートリッジによる前処理での毒性の低減は顕著ではなく、むしろ陽イオン交換樹脂LC-WCXによる毒性影響の改善が顕著であり、PPCPsや界面活性剤等の生活関連物質の寄与はある程度は存在するものの無機物・陽イオンの影響が大きい可能性が高い。



図(2)-5 河川水のみジンコに対する総毒性への生活関連物質の寄与率概算値

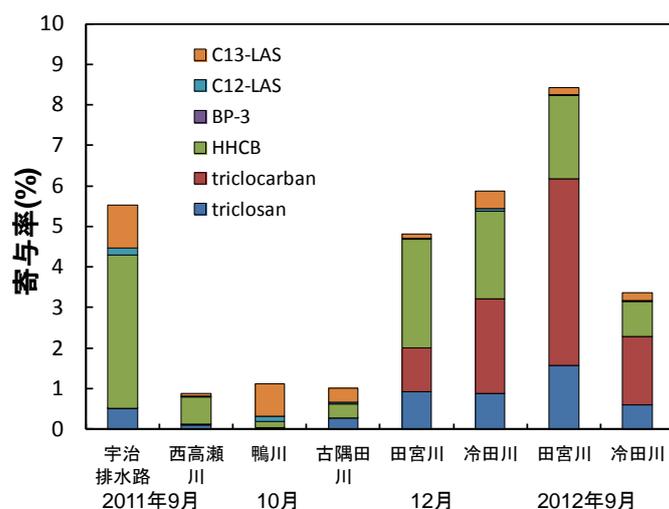
次に、図(2)-5に示すように、みジンコの総毒性への寄与が大きいのはC13-LAS、C12-LAS、C11-LASをはじめとした陰イオン界面活性剤LASであり、PPCPsの寄与率の総和は最大でも2%程度に過ぎなかった。LASを含めた全体の毒性への寄与率は、最大では2011年12月の徳島・田宮川や2012年7月の徳島・冷田川で、100%を大きく上回っていた。しかしその一方で、毒性影響が検出された2012年12月の京都・西高瀬川や2011年10月の埼玉・鴨川では試料の総毒性へのLASの関与は2%を下回っており、非常に低かった。みジンコについては、サブテーマ(1)の毒性原因物質の特徴化では、Oasis HLBやAC-2などの有機物を捕捉する固相抽出カートリッジでの毒性影響の改善が見られたため、ある程度は界面活性剤やPPCPsなどの寄与が大きい一方で、農薬（主として殺虫剤と推定

される)等の寄与も考えられるほか、陽イオン交換樹脂のLC-WCXでも一定の毒性影響の改善が確認されたことから、無機陽イオンの影響も否定できない。



図(2)-6 河川水の魚類に対する総毒性への生活関連物質の寄与率概算値

次いで、図(2)-6に示すように、魚類の総毒性への寄与が比較的大きいのは、ミジンコ同様にC13-LAS、C12-LAS、C11-LASをはじめとした陰イオン界面活性剤LASであり、PPCPsの寄与率の総和は最大でも2%程度であった。LASを含めた全体の毒性への寄与率は最大では2012年7月の徳島・冷田川で約30%であった。ミジンコ同様に2012年12月の京都・西高瀬川等の試料では、総毒性へのLAS・PPCPsの関与は2%を下回っており非常に低かった。サブテーマ(1)の固相抽出カートリッジによる毒性同定評価や毒性原因物質の特徴化では、2012年7月の田宮川の試料ではOasis HLB等の有機物を除去した場合に毒性が低減したことから、界面活性剤やPPCPs以外の有機物による毒性影響が懸念される。



図(2)-7 河川底質のユスリカに対する総毒性への生活関連物質の寄与率概算値

最後に、図(2)-7に示すように、ユスリカの総毒性への寄与が比較的大きいのは、香料のHHCBや抗菌剤のtriclosan、triclocarbanであり、C12、C13-LASの寄与率も合わせた総和は最大でも約8%であった。そのことから、他の物質の寄与も考えられるため、今後は詳細な毒性同定評価が求められる。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

徳島、京都、埼玉の3府県の生活排水に汚染された河川において約60種の医薬品類の存在濃度が明らかになったもので、医薬品類のホットスポット汚染について貴重なデータベースとなりうると考えられる。また、下水での処理効率を表すCaffeine/Sulpiride比やCaffeine/Acetaminophen比によって、単独浄化槽や汲み取りによる処理効率の低さを指摘する成果は、新規性が高い。また、サブテーマ(3)で研究されたパーソナルケア製品同様、各医薬品類の総毒性への寄与率の推定によって得られた知見は新規汚染物質である医薬品類の重要性を示す有効な成果であると考えられる。

一方、環境中のLAS等の界面活性剤の検出濃度もかなり高く、毒性発現へ影響を及ぼす可能性が考えられ、有機汚染物質の環境動態と毒性について取り組む本課題において、界面活性剤と医薬品類を生活排水由来の物質として同時に分析することは、有機汚染物質の排出源解析の点からも意義深い。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

環境省では、「PPCPsによる生態系影響把握研究班」を組織し、その検出情報や、生態系への有害影響の程度についての検討を実施している。サブテーマ(3)とともに本研究課題の成果の一部である検出データや毒性データが、この研究会会議における貴重な資料として活用されており、ホットスポットでの汚染状況についての重要性が指摘されている。

<行政が活用することが見込まれる成果>

医薬品類による水環境の汚染についての調査が国内外で行われている^{5,6)}が、主な調査は下水道整備が進む大都市圏や一級河川などの大河川で行われており、本研究課題のように下水道整備状況が異なる地域を比較した調査はごく一部⁷⁾であり、本研究課題は貴重な知見として上記研究班等でさらなる活用が期待されるほか、生態リスク初期評価の枠組みへの利用も見込まれる。界面活性剤LASについては、平成25年4月より、新たに水生生物保全のための水質環境基準として設定されている。本研究課題の結果により、下水道未整備地域では依然としてその濃度は高く、環境基準を超過しているだけでなく、総毒性への寄与が潜在的に高いことが示唆され、その設定の重要性が改めて裏付けられた。

流域の汚水整備状況の異なる河川での調査結果から、このような生活排水由来の有機汚染物質の河川への負荷を低減することの重要性が改めて示された。また、我々の日常生活において大量に使用されている界面活性剤の環境存在実態と、毒性発現への影響が解明されることにより、生分解性の高さから環境への排出が看過されている非イオン界面活性剤等の本研究課題でカバーしきれなかった物質のリスク管理について、改めて問題提起がなされると考えられる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- 1) I. Tamura, K. Kimura, Y. Kameda, N. Nakada, N., and H. Yamamoto: Environ. Technol., “Ecological risk assessment of urban creek sediments contaminated by untreated domestic wastewater: potential contribution of antimicrobials and a musk fragrance”,(in press)
- 2) I. Tamura, K. Kagota, Y. Yasuda, S. Yoneda, J. Morita, N. Nakada, Y. Kameda, K. Kimura, N. Tatarazako, and H. Yamamoto: J. Appl. Toxicol., “Ecotoxicity, and screening level ecotoxicological risk assessment of five antimicrobial agents, triclosan, triclocarban, resorcinol, phenoxyethanol and *p*-thymol” (in press)

<その他誌上発表(査読なし)>

- 1) 中田典秀、花本征也、成宮正倫、田中宏明、木村久美子、亀田豊、山本裕史：第45回日本水環境学会年会講演要旨集，p. 532(2011)
「流域の汚水整備及び受排水種の異なる河川における医薬品類の存在実態」

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) I. Tamura, Y. Yasuda, S. Yoneda, K. Kagota, K. Kimura, Y. Kameda, N. Tatarazako, and H. Yamamoto: SETAC Europe 21st Annual Meeting, Milan, Italy 2011
“Ecological risk assessment of selected antifungal and antimicrobial agents in small urban creeks in Tokushima, Japan, with unsewered drainage area” (ポスター発表)

- 2) H. Yamamoto, Y. Yasuda, S. Yoneda, I. Tamura, K. Kagota, N. Nakada, Y. Kameda, K. Kimura, and N. Tatarazako: SETAC Europe 21st Annual Meeting, Milan, Italy 2011
“Evaluation of Whole Toxicity of the River Waters Sampled in Urbanized Area of Japan, Mainly Contaminated by Treated or Untreated Sewage” (ポスター発表)
- 3) 中田典秀、成宮正倫、花本征也、田中宏明：第20回環境化学討論会 (2011)
「下水処理および環境輸送過程における残留医薬品類の組成変化」
- 4) 安田侑右、米多佐織、田村生弥、駕田啓一郎、中田典秀、木村久美子、亀田豊、鏑迫典久、山本裕史：第20回環境化学討論会(2011)
「水生生物3種とセスジユスリカを用いた河川水・底質に対する短期慢性毒性試験」
- 5) N. Nakada, M. Narumiya, S. Hanamoto, H. Tanaka: Micropol & Ecohazard 2011, the 7th IWA specialist conference on assessment and control of micropollutants/hazardous substances in water, Sydney, Australia, 2011
“Application of PPCPs as Water-soluble Molecular Marker of Sewage Contamination and Treatment Level in the Water Cycle”
- 6) 山本裕史、田村生弥、平田佳子、駕田啓一郎、安田侑右、亀田豊、木村久美子、中田典秀、鏑迫典久：第14回日本水環境学会シンポジウム(2011)
「生活関連化学物質の従来型生態リスク評価における課題と展望」
- 7) H. Yamamoto: Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: What are the Research Priorities in East Asia, Seoul, Korea, 2011、
“PPCP Effect Studies - Japanese Perspectives”
- 8) H. Yamamoto, Y. Yasuda, S. Yoneda, I. Tamura, K. Kagota, N. Nakada, Y. Kameda, K. Kimura, and N. Tatarazako: SETAC North America 32nd Annual Meeting, Boston, USA 2011,
“Ecotoxicity of Sediments Sampled in Urban Rivers and Streams Dominated by Domestic Sewage: Potential Contributions of PPCPs” (ポスター発表)
- 9) 田村生弥、安田侑右、駕田啓一郎、行本みなみ、中田典秀、鏑迫典久、山本裕史：第46回日本水環境学会年会(2012)
「トリクロサン・トリクロカルバンの底生生物に対する複合影響および生態リスクの評価」
- 10) 安田侑右、田村生弥、駕田啓一郎、米多佐織、森田隼平、中田典秀、木村久美子、亀田豊、鏑迫典久、山本裕史：第46回日本水環境学会年会(2012)
「水生生物3種の短期慢性毒性試験を用いた都市河川の生態毒性と生活関連物質の寄与の評価」
- 11) H. Yamamoto, Y. Yasuda, I. Tamura, K. Kagota, N. Nakada, Y. Kameda, K. Kimura, N. Tatarazako: SETAC Europe 22th Annual Meeting, Berlin, Germany 2012,
“Contribution of PPCPs and Surfactants on the Sub-chronic Toxicity of Effluent-Dominated Urban Creeks for Aquatic Organisms” (ポスター発表)
- 12) I. Tamura, Y. Yasuda, K. Kagota, K. Kimura, Y. Kameda, N. Nakada, N. Tatarazako, H. Yamamoto: SETAC Europe 22th Annual Meeting, Berlin, Germany 2012
“Ecotoxicity of Triclosan, Triclocarban and Other Antimicrobial Agents to Aquatic Organisms and Benthic Invertebrate” (ポスター発表)

- 13) 田村生弥, 安田侑右, 中野太洋, 亀田豊, 木村久美子, 中田典秀, 鑪迫典久, 山本裕史 : : 第21回環境化学討論会(2012), 「都市河川底質の底生生物に対する生態毒性と生活関連汚染物質の寄与」
- 14) Y. Yasuda, S. Yoneda, J. Morita, K. Kagota, I. Tamura, N. Nakada, K Kimura, Y. Kameda, N. Tatarazako, and H. Yamamoto: SETAC Asia-Pacific Kumamoto 2012
 “Whole river water short-term chronic toxicity of urban streams in Japan and the contribution of PPCPs and surfactants”
- 15) H. Yamamoto: SETAC Asia-Pacific Kumamoto 2012
 “PPCP Effect Studies: What are the Research Priorities in East Asia?-Japanese Perspectives”
- 16) 安田侑右, 田村生弥, 村田大起, Vimal Kumar, 中田典秀, 亀田豊, 木村久美子, 鑪迫典久, 山本裕史 : 第47回日本水環境学会年会(2013)「水生生物3種の短期毒性試験を用いた都市河川水中のPPCPsと界面活性剤の寄与の評価と毒性同定評価」

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) シンポジウム、セミナー等の開催（主催のもの）

特に記載すべき事項はない。

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) 成宮正倫, 奥田隆, 中田典秀, 山下尚之, 田中宏明, 佐藤和志, 末岡峯数, 大岩俊雄, 下水処理過程における医薬品類の存在実態と挙動, 環境工学研究論文集, 46, 175-186, 2009.
- 2) 真名垣聡, 小嶋早和香, 原田新, 中田典秀, 田中宏明, 高田秀重, 高速液体クロマトグラフィー質量分析計による直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩および分解産物の分析方法の開発と環境試料への応用, 日本水環境学会誌, 28, 10, pp.621-628, 2005.
- 3) Brausch J.M., Rand G.M., A review of personal care products in the aquatic environment: environmental concentrations and toxicity. Chemosphere 82, 1518-1532, 2011.
- 4) 山本裕史, 中村友紀, 木谷智世, 中村雄大, 関澤純, 鑪迫典久, 非ステロイド系医薬品8種の慢性影響を考慮した生態リスク評価, 環境衛生工学研究, 22, 38-47, 環境衛生工学研究, 22, 77-85, 2008.
- 5) 中田典秀, 真名垣聡, 高田秀重, 日本および熱帯アジア諸国の水環境における医薬品汚染の現状、用水と廃水、50, 37-47, 2008.
- 6) 山本敦子, 益永茂樹, 水環境中の医薬品の検出事例及び分析方法、水環境学会誌、29, 186-190,

2006.

7) 小森行也、鈴木穰、生活排水の処理場今日が異なる都市域消火栓における医薬品存在実態と生態リスク評価、水環境学会誌、31, 27-32, 2009.

(3) 水・底質試料中のパーソナルケア製品等の濃度測定と総毒性への寄与率の評価

埼玉県環境科学国際センター

亀田豊

徳島大学・大学院リソ・アーツ・アンド・サイエンス研究部

山本裕史

さいたま市健康科学研究センター

木村久美子

平成22～24年度累計予算額：4,108千円

(うち、平成24年度予算額：1,300千円)

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

本研究課題では、サブテーマ(1)および(2)と同様の徳島・京都・埼玉において、河川水を対象とし、平成22年度に各24地点、平成23、24年度に各7地点の計13地点、のべ38試料について固相抽出後にGCMSを用いて疎水性ならびに親水性に分けてGCMSを用いてパーソナルケア製品(紫外線吸収剤、香料、抗菌剤など)の分析を実施した。また底質試料については、平成23年度より、6地点、のべ14試料について、河川水試料と同様、GCMSを用いて疎水性ならびに親水性に分けてGC/MSを用いた分析を行った。河川水試料については、最も高濃度で検出されたのは埼玉の古隅田川において14,000 ng/Lで検出された2-phenoxyethanol(防腐剤)であり、ほかにもresorcinol(防腐剤)やbenzyl salicylate(紫外線吸収剤)などが1,000 ng/Lを超える濃度でtriclosan(抗菌剤)やisopropylmethylphenol(防腐剤)なども最大数百ng/Lで検出された。なお、サブテーマ(2)と同様に、検出濃度が高いもしくは潜在的生態リスクが高い物質から優先的に水生生物3種とユスリカの試験を実施し、検出濃度とあわせてTU(毒性単位)を算出し、寄与を推算した。特に藻類についてはtriclosanの寄与が非常に高く最大で30%程度となった、逆に検出濃度が高い2-phenoxyethanolの寄与はそれほど大きくないこともわかった。ミジンコや魚類についても、triclosanの寄与は比較的大きいが、LASなどと比べると低く、最大でも2%程度であった。ユスリカについては、triclosanに加えて疎水性の高い香料HHCBの寄与が最大で4%認められ、ユスリカに対する寄与率が選定した物質の中では高かった。

[キーワード]

紫外線吸収剤、抗菌剤、生活排水、寄与率、毒性単位

1. はじめに

生活排水中の生活関連物質は近年PPCPs(Pharmaceuticals and Personal Care Products)と称され、それらが持つ特有の生理活性の点から、世界的にも水生生物への毒性や生態リスクについて研究が行われ、生態リスクが懸念されている。日本の河川は、一般的に生活排水や生活排水を処理した下水放流水の河川流量に対する寄与率が高い。そのため、現在検討が進められている生物応答を用いた総毒性によって評価・管理を実施した場合、PPCPsの総毒性への寄与に関する情報は総毒性の低減策の検討の上で重要であると考えられる。中でも、紫外線吸収剤や抗菌剤の一部は疎水性が高く、底質への蓄積も考えられ、水生生物のみならず底生生物への影響も懸念される。

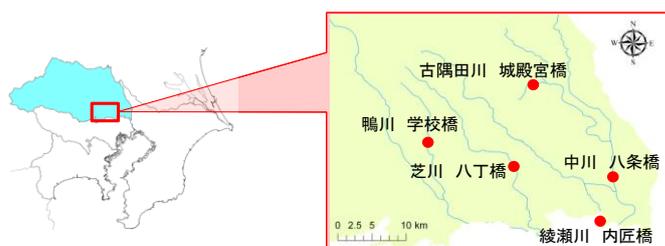
2. 研究開発目的

上記背景を鑑み、本サブテーマの目的は生活排水や下水放流水の寄与が大きい流域の下水道普及率の異なる河川を選定し、それらの水や底質（10箇所程度）に含まれるパーソナルケア製品（親水性紫外線吸収剤、疎水性紫外線吸収剤、紫外線安定剤および抗菌剤）の濃度分析手法を確立することを目的とした。さらに、確立した方法を用いて、河川水や底質中の各物質の濃度を把握することを目的とした。加えて水中及び底質中の濃度組成と各化学物質の物理化学的特性から、総毒性への寄与説明に重要と思われる化学物質を選定した。一方で、これらの濃度データをサブテーマ(1)で評価される総毒性試験結果と比較し、これらパーソナルケア製品の総毒性に対する寄与率推定に利用した。

3. 研究開発方法

(1) 試料採取地点

徳島、京都、埼玉についてそれぞれ生活排水が多く流れ込み、汚染度が高い地点を4地点ずつ選定し、調査を行った。埼玉では、下水放流水と生活排水及び工場排水の混合河川水の候補として4地点(鴨川学校橋、芝川八丁橋、綾瀬川内匠橋、古隅田川城殿宮橋)を選定した。平成22年10月調査時は鴨川、芝川、綾瀬川及び中川で調査を行ったが、中川では顕著な毒性影響が見られなかったことから、平成23年2月調査時より中川を古隅田川に変更した。埼玉での調査は、平成22年度は4地点において2回ずつ調査を行った。平成23年度は前年度の毒性試験の結果をもとに鴨川と古隅田川の2地点に絞り、1回調査を行った。平成24年度は過去2年間の結果から、藻類及び甲殻類に毒性影響が検出された鴨川において、3回調査を行った。調査地点を図(3)-1および写真(3)-1に示す。徳島では、サブテーマ(1)に詳細を記したように生活排水の影響が大きい4地点(田宮川、冷田川、神宮入江川、飯尾川)を、京都では、サブテーマ(2)に詳細を記したように下水放流水の河川流量に対する寄与率が異なる4地点(桂川久世橋、桂川宮前橋、西高瀬川天神橋、宇治川排水路)を選定した。



図(3)-1 埼玉県内の調査河川地図



写真(3)-1 埼玉県内の調査地点写真（左から鴨川、芝川、古隅田川、綾瀬川、中川）

(2) 分析対象物質と前処理・分析方法

1) 試料採取と前処理

徳島、埼玉、京都の各サイトにおいて、それぞれ河川水及び底泥の採取を行った。干潮域に当たる採取地点は、潮の影響が極力小さくなる日時に調査を行った。試料採取時には、気温、水温、pH、導電率、溶存酸素量等、基礎的な水質項目についても測定を行った。採集した試料は、速やかに氷冷し、研究協力機関へと発送または持ち帰り、できるだけ速やかに分析を開始した。

2) 分析対象物質

本サブテーマにおける分析対象物質である、疎水性紫外線吸収剤、紫外線安定剤、合成香料及び抗菌剤の代謝物質とその物性を表(3)-1 に、防腐剤及び親水性紫外線吸収剤とその物性を表(3)-2 にまとめた。

疎水性紫外線吸収剤及び紫外線安定剤 18 種については、すでに確立されている方法に従って測定を行った。親水性紫外線吸収剤 4 種と化粧品用抗菌剤 12 種については分析方法が確立していなかったため、本研究において一斉同時分析法を確立し、測定を行った。さらに、生活排水の混入指標として使用されている合成香料 1 種(HHCB)及び抗菌剤の代謝物質 1 種(メチルトリクロサン)も測定物質に加え、合計 36 種類の化学物質濃度を測定した(表(3)-1 および表(3)-2)。分析方法の概略を以下に示す。

3) 疎水性紫外線吸収剤、紫外線安定剤、合成香料及び抗菌剤の代謝物質の一斉同時分析方法

水試料及び底質試料の分析は、Kamedaらの報告¹⁾にしたがって行った。

水試料については、試料をガラス繊維ろ紙(平成22年11月調査時までGF/C、平成23年1月以降はすべてのサブテーマでGF/Fに統一、GF/F:粒子保持能0.7 µm、Whatman製)によりろ過し、DSC-18LT®及びDSC-PH®(SPELCO社製)を連結したもので固相抽出を行った。固相抽出前に、ろ液試料にサロゲート物質の混合溶液を適量添加し、攪拌後、あらかじめジクロロメタン、メタノール、超純水によりコンディショニングしたカートリッジに試料を10 mL/minで通水した。このカートリッジを分離し、吸引及び遠心脱水(4,000 rpm、10 min)で乾燥させた後、それぞれジクロロメタンを1mL/minで通し、目的成分を溶出した。それぞれのカートリッジからの溶出液を合わせて窒素気流下で濃縮し、200µLに定容し、分析試料とした。対象物質の測定には、イオントラップ型GCMS(Thermo Fisher Scientific社製PolarisQ)を使用した。

底質試料については、遠心分離(2,500 rpm、10 min)後の沈殿物を2 mm目開きのふるいに通し、直径2 mm以下の粒子を分析試料とした。この湿試料を1.5 g程度(乾量が1g程度)採取し、ジクロロメタン10mLで10 min超音波抽出を2回、続けてアセトンで2回行った。抽出後の上澄みを回収した後、濃縮しヘキサンに転溶後、フロリジルカラム及びInertSep NH2(GLサイエンス社製)及びInertSep GC(GLサイエンス社製)によりクリーンアップを行った。クリーンアップされた試料は窒素パージにより濃縮後、トルエン200 µLに転溶し、分析試料としGCMS分析に供した。

4) 防腐剤及び親水性紫外線吸収剤の一斉同時分析方法

水試料については、試料をガラス繊維ろ紙(平成22年11月調査時までGF/C、平成23年1月以降はすべてのサブテーマでGF/Fに統一、GF/F:粒子保持能0.7 µm、Whatman製)によりろ過

し、Oasis HLB Plus（充填量 225 mg、Waters 製）カートリッジ及び InertSep SlimJ Pharma FF（充填量 230 mg、G/L サイエンス社製）カートリッジを連結したもので固相抽出を行った。固相抽出前に、ろ液試料にサロゲート物質の混合溶液を適量添加し、攪拌後、あらかじめ酢酸エチル、メタノール、超純水によりコンディショニングしたカートリッジに試料を 10 mL/min で通水した。このカートリッジを分離し、吸引及び遠心脱水(4,000 rpm、10 min)で乾燥させた後、それぞれ酢酸エチル 8 mL を 1 mL/min で通し、目的成分を溶出した。カートリッジからの溶出はバックフラッシュで行った。それぞれのカートリッジからの溶出液を合わせて窒素気流下で濃縮後、ジクロロメタン 100 µL に転溶した。その後 BSTFA100 µL を添加し、40°C で 1 時間静置してトリメチルシリル誘導体化を行い、これを分析試料とした。対象物質の測定には、イオントラップ型 GCMS（Thermo Fisher Scientific 社製 PolarisQ）を使用した。

底質試料については、まず遠心分離（2,500 rpm、10 min）により上澄みを取り除き、沈殿物を 2 mm 目開きのふるいに通し、直径 2mm 以下の粒子を分析試料として得た。この湿試料を 1.5 g 程度（乾量が 1 g 程度）採取し、酢酸エチル 10 mL で 10min 超音波抽出を行った。抽出後、遠心分離（2,500 rpm、10 min）により上澄みと沈殿物に分離し、沈殿物にはメタノール 10 mL を添加して超音波抽出を行った。メタノールによる抽出は 2 回繰り返して行い、得られたメタノール抽出液及び酢酸エチル抽出液を合わせてガラス繊維でろ過した後、ロータリーエバポレーターで濃縮した。濃縮液は酢酸エチルで洗いこみながら試験管に移し、窒素気流下で濃縮後、ジクロロメタン 100 µL に転溶した。その後 BSTFA100 µL を添加し、40°C で 1 時間静置してトリメチルシリル誘導体化を行った。得られた試料はクリーンアップのため、あらかじめアセトン及びヘキサンで洗浄、コンディショニングを行った活性炭カラム：InertSep GC（充填量 150 mg、GL サイエンス社製）に通し、ヘキサン 6 mL で溶出した。溶出液を窒素気流下で濃縮後、ジクロロメタン 200 µL に転溶し、分析試料とし GCMS 分析に供した。

表(3)-1 分析対象とした疎水性紫外線吸収剤及び紫外線安定剤¹⁾

略称	商品名	CAS	分子量 (g/mol)	Log Kow
UV-P	(紫外線安定剤) Eversorb 71, TINUVIN P	2440-22-4	225.2	3.00 ^a
BZP	(紫外線安定剤) Benzophenone, UV-500, BPN	119-61-9	182.2	3.15 ^b
BP-3	(紫外線吸収剤) Benzophenone-3, Escalol 567, Eusolex 4360	131-57-7	228.2	3.52 ^c
EC	(紫外線安定剤) Seesorb 501, Etoacrylene, Visorb 910	5232-99-5	277.3	4.01 ^d
BZS	(紫外線吸収剤) Benzyl salicylate, Benzylhydroxybenzoate	118-58-1	228.2	4.31 ^d
4-MBC	(紫外線吸収剤) -	38102-62-4	254.3	5.47 ^e
UV-326	(紫外線安定剤) Eversorb 73, TINUVIN 326	3896-11-5	315.8	5.52 ^a
ODPABA	(紫外線吸収剤) Octyldimethyl PABA, PADIMATE O	21245-02-3	277.4	5.77 ^a
EHMC	(紫外線吸収剤) PARSOL MCX, EHMC	5466-77-3	290.4	5.80 ^d
OS	(紫外線吸収剤) Octyl salicylate, Escalol 587, Eusolex OS	118-60-5	250.3	5.97 ^d
HMS	(紫外線吸収剤) Homosalate, EUSOLEX(R) HMS	118-56-9	262.3	6.16 ^d
UV-329	(紫外線安定剤) Eversorb 72, UV-329, TINUVIN 329	3147-75-9	323.4	6.21 ^a
OC	(紫外線吸収剤) Seesorb 502, octocrylene, EUSOLEX OCR	6197-30-4	361.4	6.88 ^d
UV-327	(紫外線安定剤) Versorb 75, TINUVIN 327	3864-99-1	357.8	6.75 ^a
UV-1577	(紫外線安定剤) TINUVIN 1577FF, Absorbent UV-1577	147315-50-2	425.5	7.18 ^f
UV-328	(紫外線安定剤) Eversorb 74, Thasorb UV328	25973-55-1	351.4	7.22 ^a
UV-234	(紫外線安定剤) Eversorb 76, UV-234, TINUVIN234	70321-86-7	447.5	7.67 ^a
UV-120	(紫外線安定剤) Seesorb 712, TINUVIN 120	4221-80-1	438.6	10.00 ^a

^a Value estimated using EPI Suite™ (USEPA, 2009)

^b Sangster, 1989

^c Hagedorn-Leweke, et al., 1995

^d Meylan, et al., 1995

^e Rodil, et al., 2009

^f NICNAS, 1995

表(3)-2 分析対象とした防腐剤及び親水性紫外線吸収剤とその物理化学的特徴

物質名	略称	CAS number	配合される化粧品の種類	分子量	分子式	水溶解度 (mg/L)	Log K _{ow}	ヘンリー定数 (atm·m ³ /mole)
2-Phenoxy ethanol	2-PE	122-99-6	化粧品全般	138.2	C8 H10 O2	2.7E+04	1.2	4.72E-08
Isopropylmethylphenol	IPMP	3228-02-2	ハンドソープ、デオドラントスプレー、 歯磨き粉、にきび用化粧品	150.2	C10 H14 O		3.52	1.20E-06
Resorcinol	RC	108-46-3	ヘアカラー、ブリーチ剤	110.1	C6 H6 O2	1.1E+06	0.79-0.93	9.88E-11
Chlorophenesin	CP	104-29-0	メイクアップ用品(パウダーファンデーション等)、 ヘアスタイリング製品(ムース、ワックス等)	202.6	C9 H11 Cl O3		1.5	
Methylparaben	MP	99-76-3	化粧品全般	152.2	C8 H8 O3	2.5E+03	1.96	2.23E-09
Ethylparaben	EP	120-47-8	化粧品全般	166.2	C9 H10 O3	2.5E+03	2.47	4.79E-09
Isopropylparaben	IPP	4191-73-5	化粧品全般	180.2	C10 H12 O3		2.91	6.37E-09
Propylparaben	PP	94-13-3	化粧品全般	180.2	C10 H12 O3		3.04	6.37E-09
Isobutylparaben	IBP	4247-02-3	化粧品全般	194.2	C11 H14 O3		3.4	
Butylparaben	BP	94-26-8	化粧品全般	194.2	C11 H14 O3		3.57	8.45E-09
Chloroxylenol	CX	88-04-0	洗顔料、ベビーパウダー	156.6	C8 H9 Cl O	3.3E+02	3.25	5.10E-07
Triclosan	TCS	3380-34-5	ハンドソープ、ボディソープ、洗顔料	289.6	C12 H7 Cl3 O2	1.0E+01	4.76	4.99E-09
Benzophenone-1	BP-1	131-56-6	メイクアップ用品、日焼け止め、 ヘアスタイリング製品	214.2	C13 H10 O3		3.01	2.65E-11
Benzophenone-2	BP-2	131-55-5	メイクアップ用品、日焼け止め、 ヘアスタイリング製品	246.2	C13 H10 O5		2.78	3.61E-16
Benzophenone-3	BP-3	131-57-7	メイクアップ用品、日焼け止め、 ヘアスタイリング製品	228.2	C14 H12 O3	6.9E+01	3.79	1.50E-08
Benzophenone-6	BP-6	131-54-4	メイクアップ用品、日焼け止め、 ヘアスタイリング製品	274.3	C15 H14 O5		3.90	1.17E-10

4. 結果及び考察

表(3)-3～表(3)-5および表(3)-7～表(3)-9に京都、埼玉、徳島の各サイトにおける河川水中の防腐剤、紫外線吸収剤および紫外線安定剤の濃度結果を、表(3)-6、表(3)-10に、河川底質中の濃度結果を示す。また、図(3)-2～図(3)-4および図(3)-6～図(3)-8に各地点の河川水中において検出された物質の濃度およびその組成を示し、図(3)-5および図(3)-9に、底質中において検出された物質の濃度および各試料中の含水率を示した。

疎水性紫外線吸収剤、紫外線安定剤、合成香料に関しては対象とした20物質のうち、水中からはHMS、4-MBC、UV-120及びUV-1577FF以外の16物質が検出された。一方、底質からはBZP、OS、HMS、BZS、4-MBC、BP-3、UV-329、UV-1577FFを除く12物質が検出された。測定対象とした物質は国内で使用量が多いと推定された物質であるが、河川水や底質からも数多く検出された結果となった。水中濃度に関しては、合計濃度がppbレベルに達し、徳島県田宮川のように下水道普及率の低い河川で高濃度であった。その組成としては多くの河川で人工香料であるHHCBが50%以上の寄与を占めた。下水道普及率の低い河川になると、紫外線吸収剤のBP-3やEHMCの占める割合が高くなる傾向が見受けられた。

一方、底質濃度は宇治川排水路の特異的データを除き、最大500 µg/kg-dryであり高い値となった。これは紫外線安定剤や一部の紫外線吸収剤、人工香料等が底質に蓄積しやすい物質特性であることから調和的な結果となった。組成では、HHCBが最も寄与率が高かったが水中の組成ほどその寄与率は高くなかった。一方で水中の寄与率が低かったUV-326、UV-327、UV-328、BZPの寄与率

が高い傾向があった。紫外線安定剤であるEHMCは底質からも10%の寄与率で検出されることが多かった。

総評として、人工香料であるHHCBは水中及び底質中ともに高濃度で検出されており、またその頻度もほぼ100%であったことから、水生生物等への影響が懸念される。一方、紫外線吸収剤については、水中ではBP-3及びEHMCの検出が高い頻度で検出されたが、濃度レベルは数十ng/Lであることが多かった。これらの物質は日焼け止めとして国内消費量の最も多い2物質であり、季節的な変動が大きい可能性も考えられる。今回はグラブサンプリングの調査であり、時間的、季節的変動は把握しきれなかったため、今後の課題といえる。底質からはHHCBのほか数種の紫外線安定剤（UV-326、UV-327、UV-328）が高濃度で検出された。検出された物質の一部は化審法で近年指定された物質であり、そのほか2種類の物質も類似の構造を有しており、蓄積性が高い物質と考えられる。これらの物質の水生生物への蓄積性以外の毒性評価は不十分な面も多く、検討の必要があると考えられる。

防腐剤については、対象とした12物質のうち水試料について9物質、底質試料について3物質が検出された。一方、親水性紫外線吸収剤については対象4物質中、水試料については2物質がいずれかの試料から検出されたが、底質中からは検出されなかった。検出された物質を見ると、化粧品全般にパラベン類の代替品として多用される防腐剤である2-Phenoxyethanol(2-PE)、Triclosan (TCS) の代替品として近年使用量が増加しているIsopropylmethylphenol (IPMP)、ヘアカラーやブリーチ剤に使用されるResorcinol (RC) およびハンドソープ等に使用されるTCSが、ほぼすべての地点において検出された。特に2-PEは5.3~14,000 ng/Lと広い濃度範囲で検出された。IPMPも広い濃度範囲で検出され、9.5~806 ng/Lであった。また、化粧品にはヘアカラーやブリーチ類に配合され、工業用途としてゴム産業で多く使用されるRCもほぼすべての地点で検出され、濃度範囲も1.2~1,150 ng/Lと幅広い結果であった。しかし、RCについては2-PEやIPMPとは異なり、徳島サイトの神宮入江川で400、1,150 ng/Lと高濃度の結果であったが、その他の地点においては最大濃度が136 ng/Lと比較的低い結果であった。これら高頻度で検出された物質のうち、2-PEおよびIPMPは下水道普及率の低い地域において特に高濃度で検出された。なお、2-PEに関しては夏季調査時には低い結果となっていた。この理由として2-PEは生分解性が著しく高いことが報告されていることから、水温の高い時期では河川水中で迅速に生物分解される可能性が考えられた。一方、TCSについては、既往の報告によると下水処理場での除去率が高い物質にもかかわらず、下水処理場からの排水が主な水源である西高瀬川において、未処理の生活排水が主な水源である徳島サイトの河川と同レベルで検出されていた。この原因の一つに西高瀬川上流の下水処理人口が田宮川流域の人口よりはるかに多いことが考えられたが、定量的な解析までには至らなかった。

底質中からは、2-PE、Methylparaben (MP) 及び TCS が検出された。TCS については、水試料から高濃度で検出された地点において底質試料からも比較的高濃度で検出される傾向が見られ、2.0~117 µg/kg-dry の濃度範囲で検出された。一方、2-PE については、水試料からは微量しか検出されていない西高瀬川で他地点よりも若干高い濃度で検出されるなど、水中濃度と底質濃度との関連性は見られなかった。この理由としては分析試料を湿試料にしたことも推測されたが、今後、これらの物質の底質中濃度については底質の有機物含有量や粒度分布等、各地点の底質の性状の違いを加味した上で、水と底質間の分配係数による評価を行う必要があると考えられた。

親水性紫外線吸収剤については、防腐剤よりも低濃度で検出された。日焼け止めの使用量が増

加する夏季調査時に濃度が上昇すると予想されたが、顕著な季節変動は見られなかった。検出濃度範囲はBP-1が4.4～54.5 ng/L、BP-3は1.3～49.8 ng/Lと防腐剤と比較するとかなり低濃度であり、かつ狭い濃度範囲であった。この原因は、さまざまな化粧品に使用されている防腐剤と比べて紫外線吸収剤は日焼け止めやメイクアップ用品等、限られた使用であるためと考えられた。なお、底質からは親水性紫外線吸収剤は検出されなかった。

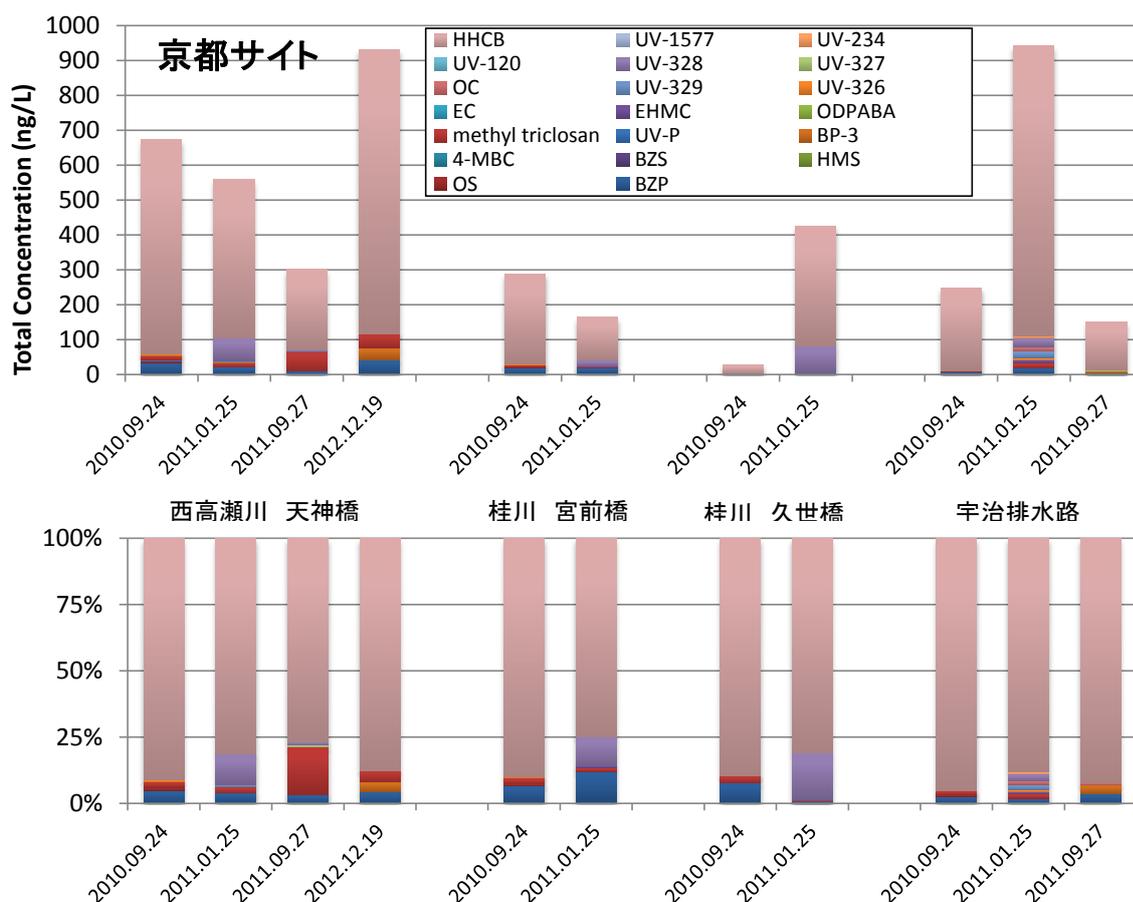
下水処理場放流水の寄与率の大きい京都サイト、生活排水寄与率の大きい徳島サイト、そして生活排水や下水処理水及び工場排水の混合寄与率の大きい埼玉サイトを選定したが、今回の結果から紫外線吸収剤や防腐剤でもその傾向が確認された。つまり、生活排水の寄与率の大きい徳島サイトにおいて紫外線吸収剤や防腐剤合計濃度がそれぞれ5.5～37.5 ng/L、155～14,600 ng/Lという高濃度で検出された。一方で下水処理水の混入寄与率の大きい京都サイトでは紫外線吸収剤及び防腐剤合計濃度がそれぞれ1.3～50.8 ng/L、37.8～2,710 ng/Lであった。防腐剤合計濃度が2,710 ng/Lと高濃度であった宇治川排水路は、下水道の整備途上地域であり、流入する排水は主に浄化槽排水である。さらに、上流では病院排水も流入しており、他の3地点とは河川環境が大きく異なっている。この地点の結果を除くと、京都サイトの紫外線吸収剤及び抗菌剤合計濃度はそれぞれ、1.3～16.2 ng/L、37.8～145 ng/Lと徳島サイトに比べて非常に低い結果となった。これは下水処理場による対象物質の濃度低減効果と考えられる。一方、埼玉サイトはこれらの濃度の中間に位置する河川が多く、紫外線吸収剤及び防腐剤合計濃度がそれぞれ6.4～104 ng/L、62.6～14,900 ng/Lで検出された。組成については河川や採水時期の違いにより若干の変動が見られた。この変動の原因としてはその河川流域の排出源特性や季節的特性が考えられる。

表(3)-3 京都サイトの各河川水中に含まれる疎水性紫外線吸収剤、紫外線安定剤、人工香料の濃度

	京都サイト												
	西高瀬川				桂川(久世橋)				桂川(宮前橋)		宇治排水路		
	H22 9/24	H23 1/25	H23 9/27	H24 12/19	H22 9/24	H23 1/25	H22 9/24	H23 1/25	H22 9/24	H23 1/25	H23 9/27		
BZP	33	22	9.8	42.31	2.2	3.4	19.5	19.8	6.5	19	5.5		
OS	7.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.9	N.D.	1.6	N.D.	N.D.		
HMS	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		
BZS	N.D.	N.D.	N.D.	0.805	N.D.								
4-MBC	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		
BP-3	N.D.	N.D.	N.D.	32.08	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	4.7		
UV-P	0.7	N.D.	N.D.	0.385	N.D.	1.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		
methyl tri	14	12	54	40.345	0.8	0.9	6.1	2.4	3.6	15	N.D.		
ODPABA	N.D.	N.D.	N.D.	0.11	N.D.								
EHMC	0.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.2	N.D.	7.3	N.D.		
EC	N.D.	N.D.	0.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		
UV-326	4.6	1.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.2	N.D.	N.D.	6.9	0.6		
UV-329	N.D.	4.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	19	N.D.		
OC	N.D.	N.D.	0.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	13	0.9		
UV-327	N.D.	N.D.	2.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.1		
UV-328	N.D.	64	4.3	N.D.	N.D.	75.5	N.D.	18.0	N.D.	25	N.D.		
UV-120	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		
UV-234	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	6.9	N.D.		
UV-1577	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		
HHCB	614	454	231	815.5	25.6	344.0	259.0	123.0	237.0	830	139		

N.D.: Not detected

単位: ng/L

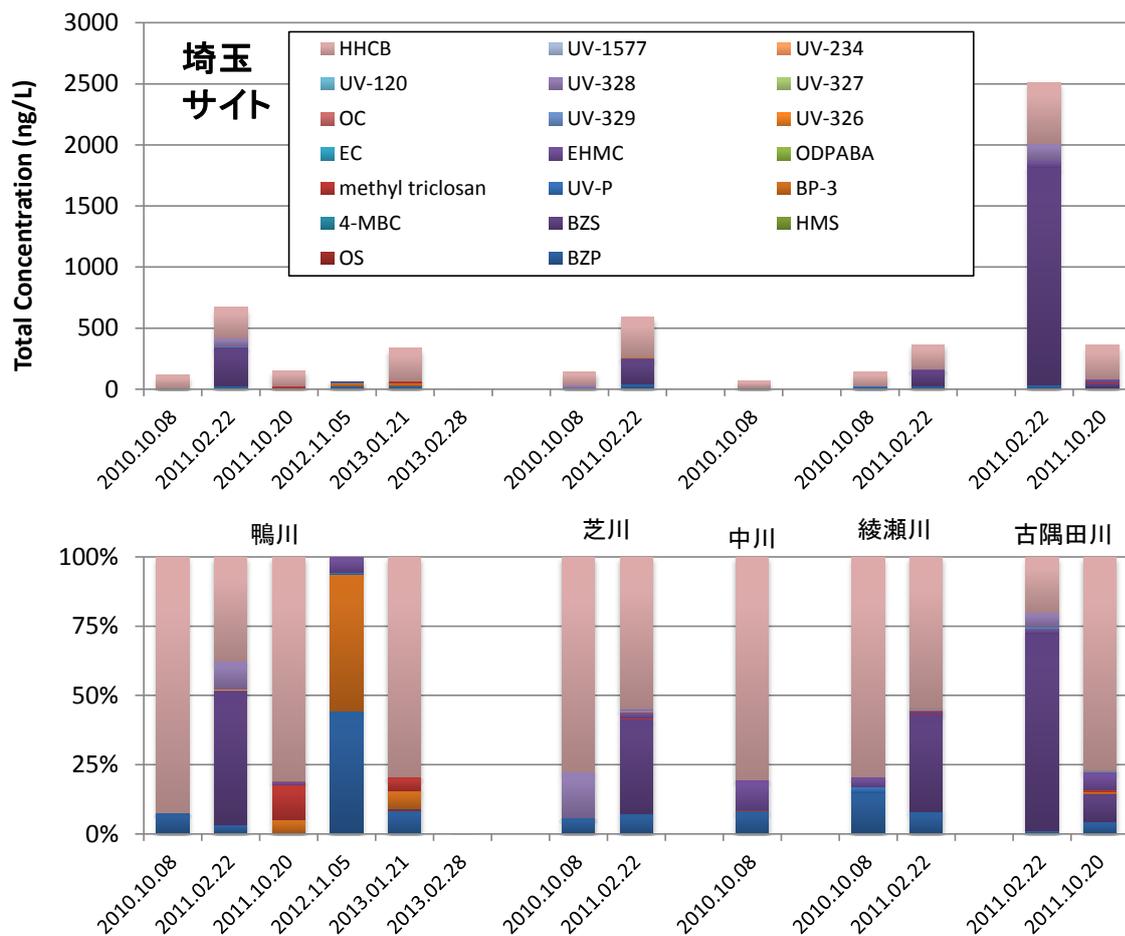


図(3)-2 京都サイトで検出された疎水性紫外線吸収剤、紫外線安定剤、人工香料の濃度および組成

表(3)-4 埼玉サイトの各河川水中に含まれる疎水性紫外線吸収剤、紫外線安定剤、人工香料の濃度

	埼玉サイト													
	鴨川						芝川		中川	綾瀬川		古隅田川		
	H22 10/8	H23 2/22	H23 10/20	H24 11/5	H25 1/21	H25 2/28	H22 10/8	H23 2/22	H22 10/8	H22 10/8	H23 2/22	H23 2/22	H23 10/20	H23 10/20
BZP	9.0	23	N.D.	26	28	*	8.4	42	5.6	21	29		32	16
OS	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1	*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		N.D.	N.D.
HMS	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		N.D.	N.D.
BZS	N.D.	320	0.6	N.D.	1.5	*	N.D.	202	N.D.	N.D.	129		1782	36
4-MBC	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		N.D.	N.D.
BP-3	N.D.	N.D.	7.0	29.2	21	*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		N.D.	2.0
UV-P	N.D.	N.D.	N.D.	0.4	N.D.	*	N.D.	N.D.	N.D.	2.5	N.D.		N.D.	N.D.
methyl tri	N.D.	1.2	19	N.D.	16	*	N.D.	2.1	0.4	N.D.	1.3		1	2
ODPABA	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.1	*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		N.D.	N.D.
EHMC	N.D.	4.9	2.2	3.3	N.D.	*	N.D.	13	7.1	4.9	3.2		55	24
EC	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		2.3	1.0
UV-326	N.D.	0.8	N.D.	N.D.	N.D.	*	N.D.	2.0	N.D.	N.D.	1.7		1.7	N.D.
UV-329	N.D.	1.7	N.D.	N.D.	N.D.	*	N.D.	2.2	N.D.	N.D.	1.3		2.1	N.D.
OC	N.D.	N.D.	0.4	N.D.	N.D.	*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		N.D.	1.8
UV-327	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		N.D.	0.1
UV-328	N.D.	67	N.D.	N.D.	N.D.	*	24	3.0	N.D.	N.D.	N.D.		134	N.D.
UV-120	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		N.D.	N.D.
UV-234	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		N.D.	N.D.
UV-1577	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		N.D.	N.D.
HHCB	107	253	123	N.D.	265	*	110	322	54	110	199		503	275

N.D.: Not detected
単位: ng/L

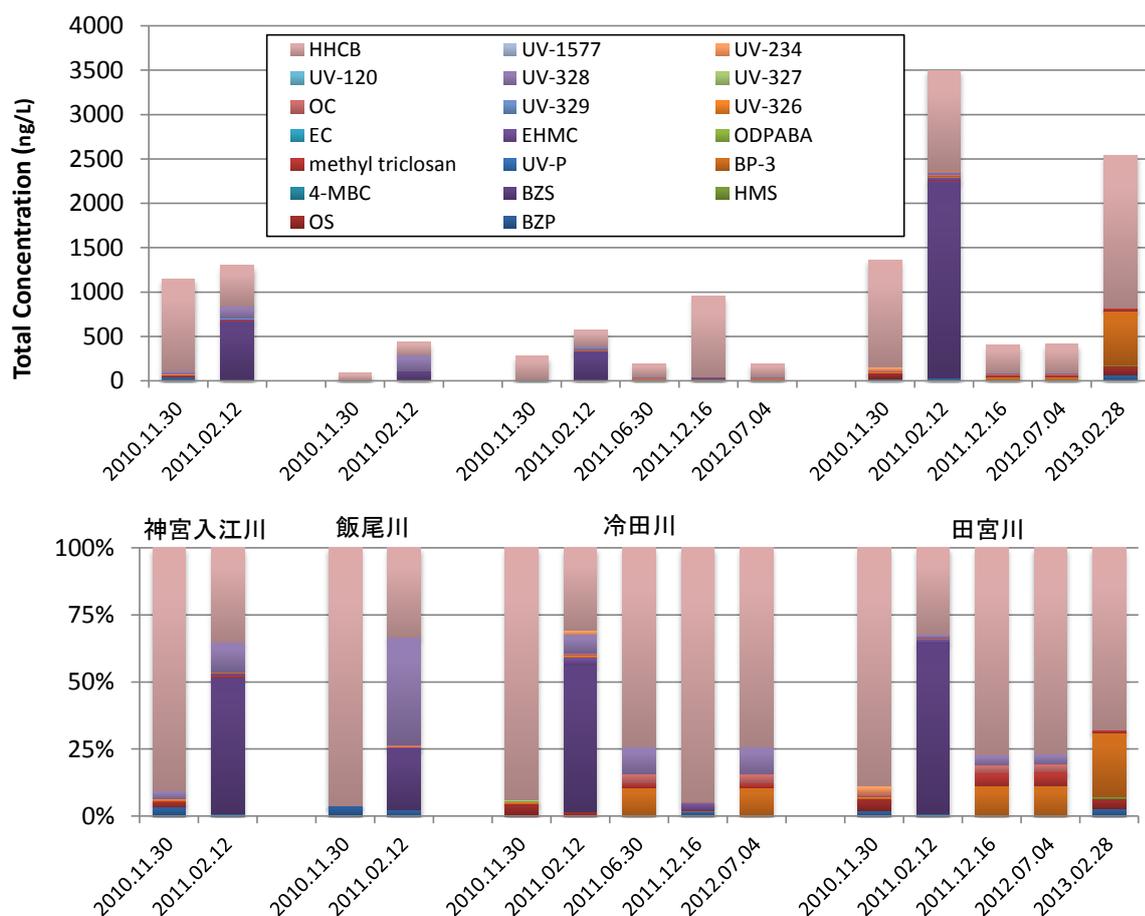


図(3)-3 埼玉サイトで検出された疎水性紫外線吸収剤、紫外線安定剤、人工香料の濃度および組成

表(3)-5 徳島サイトの各河川水中に含まれる疎水性紫外線吸収剤、紫外線安定剤、人工香料の濃度

	徳島サイト													
	冷田川					田宮川					神宮入江川		飯尾川	
	H22 11/30	H23 2/12	H23 6/30	H23 12/16	H24 7/4	H22 11/30	H23 2/12	H23 12/16	H24 7/4	H25 2/28	H22 11/30	H23 2/12	H22 11/30	H23 2/12
BZP	ND.	ND.	ND.	17	ND.	26	34	ND.	ND.	70	39	12	3.6	11
OS	13	9.0	ND.	ND.	ND.	65	ND.	ND.	ND.	96	17	ND.	ND.	ND.
HMS	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	17	ND.	ND.	ND.	ND.
BZS	ND.	315	ND.	ND.	ND.	ND.	2217	ND.	ND.	3.9	ND.	662	ND.	100
4-MBC	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.
BP-3	ND.	ND.	20	4.1	20	ND.	ND.	46	47	599	ND.	ND.	ND.	ND.
UV-P	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	5.5	ND.	ND.	ND.	ND.
methyl tri	ND.	0.6	3.9	ND.	3.9	ND.	5.0	21	21	28	11	9.2	ND.	0.5
ODPABA	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	0.3	ND.	ND.	ND.	ND.
EHMC	ND.	18	ND.	23	ND.	ND.	42	ND.	ND.	ND.	ND.	13	ND.	0.6
EC	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.
UV-326	2.3	3.7	ND.	1.3	ND.	9.3	5.5	ND.	ND.	ND.	6.7	2.9	ND.	2.1
UV-329	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	3.1	ND.	ND.	ND.	ND.	2.4	ND.	ND.
OC	ND.	4.0	6.4	4.0	6.4	18	17	12	12	ND.	ND.	ND.	ND.	1.3
UV-327	1.3	ND.	ND.	ND.	ND.	1.1	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.
UV-328	ND.	40	19	0.7	19.3	ND.	42	16	16	ND.	38	141	ND.	176
UV-120	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.
UV-234	ND.	8.8	ND.	ND.	ND.	34	11	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.
UV-1577	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.
HHCB	260	177	142	904	142	1207	1118	315	315	1723	1041	460	86	144

ND.: Not detected
単位: ng/L

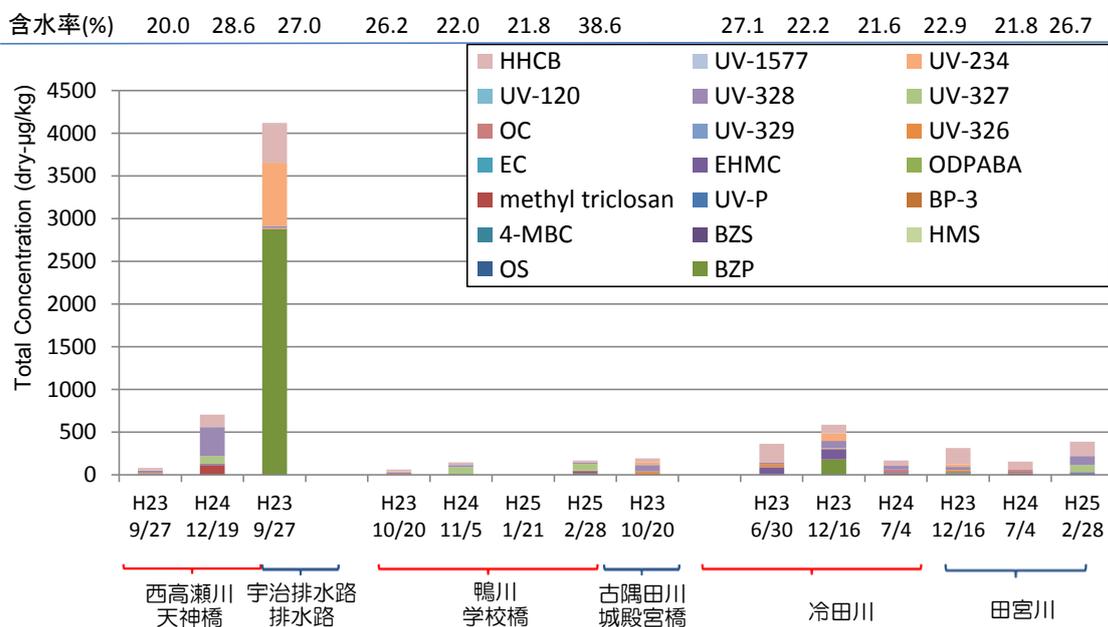


図(3)-4 徳島サイトで検出された疎水性紫外線吸収剤、紫外線安定剤、人工香料の濃度および組成

表(3)-6 京都、埼玉、徳島の各河川底質中に含まれる疎水性紫外線吸収剤、紫外線安定剤、人工香料の濃度

	京都サイト			埼玉サイト					徳島サイト					
	西高瀬川		宇治排水路	鴨川			城殿宮橋		冷田川			田宮川		
	H23 9/27	H24 12/19	H23 9/27	H23 10/20	H24 11/5	H25 1/21	H25 2/28	H23 10/20	H23 6/30	H23 12/16	H24 7/4	H23 12/16	H24 7/4	H25 2/28
BZP	N.D.	N.D.	2876	N.D.	N.D.	*	N.D.	N.D.	N.D.	178	N.D.	18	N.D.	N.D.
OS	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HMS	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
BZS	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
4-MBC	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
BP-3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
UV-P	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	*	22	N.D.	3.2	N.D.	0.1	N.D.	0.4	22
methyl triclosan	3.1	112	N.D.	N.D.	N.D.	*	21	0.8	2.8	1.3	17	4.1	19	N.D.
ODPABA	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.2	*	0.1	N.D.	N.D.	N.D.	1.4	N.D.	2.6	N.D.
EHMC	N.D.	15	3.9	N.D.	7.6	*	5.0	N.D.	84	122	15	7.3	14	9.7
EC	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.9	N.D.	N.D.
UV-326	18	3.7	11	8.5	N.D.	*	N.D.	39	28	6.0	3	25	1.4	1.4
UV-329	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
OC	N.D.	1.2	N.D.	N.D.	0.1	*	0.3	N.D.	10	N.D.	27	N.D.	23	N.D.
UV-327	0.5	90	0.8	0.7	83	*	83	1.3	N.D.	2.3	N.D.	0.7	N.D.	84
UV-328	28	337	22	22	25	*	11	75	14	88	44	39	N.D.	104
UV-120	N.D.	0.2	1.1	N.D.	0.1	*	0.1	0.3	N.D.	N.D.	N.D.	0.2	N.D.	N.D.
UV-234	4.4	N.D.	740	14	N.D.	*	N.D.	34	10	88	N.D.	31	N.D.	N.D.
UV-1577	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HHCB	26	145	466	18	29	*	26	42	212	103	61	187	95	167

N.D.: Not detected
単位: μg/kg-dry



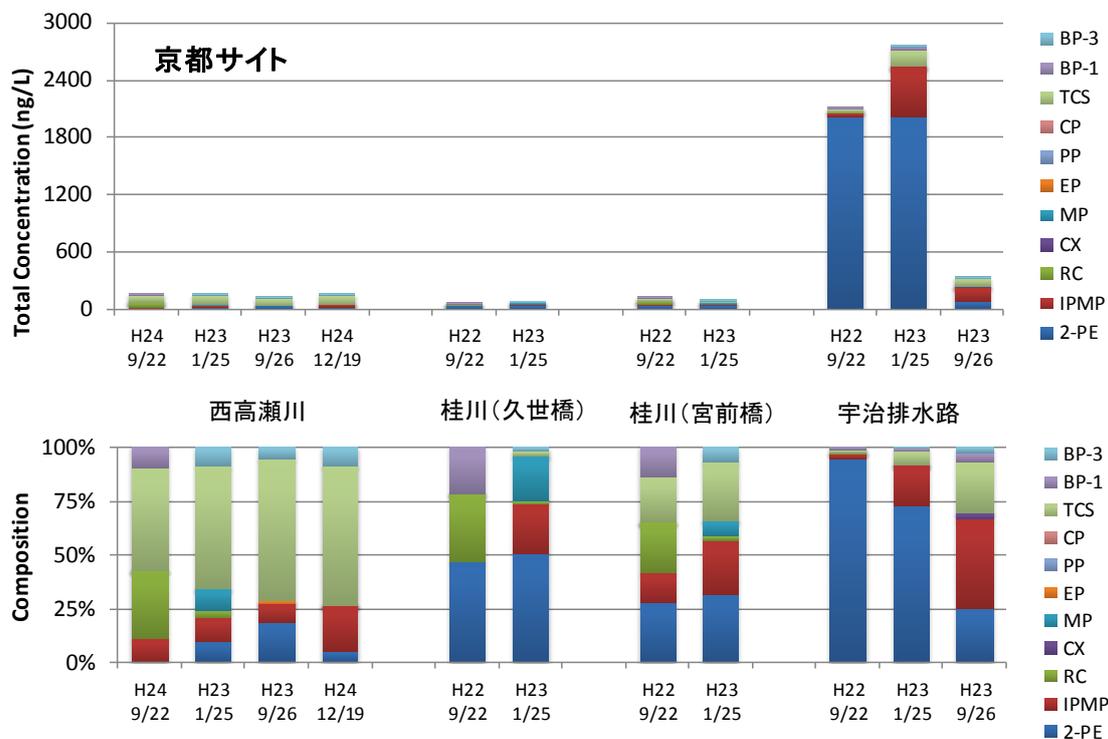
図(3)-5 京都、埼玉、徳島の各河川底質中で検出された疎水性紫外線吸収剤、紫外線安定剤、人工香料の濃度および試料中含水率

表(3)-7 京都サイトの各河川水中に含まれる親水性紫外線吸収剤及び化粧品用抗菌剤の濃度

	京都サイト											
	西高瀬川				桂川(久世橋)		桂川(宮前橋)		宇治排水路			
	H22 9/22	H23 1/25	H23 9/26	H24 12/19	H22 9/22	H23 1/25	H22 9/22	H23 1/25	H22 9/22	H23 1/25	H23 9/26	
2-PE	N.D.	13.6	21.6	7.5	22.4	33.9	32.6	27.1	2010	2010	82.6	
IPMP	16.2	17.9	9.5	34.4	N.D.	15.8	16.3	22.5	32.5	522	138	
RC	47.1	4.5	N.D.	N.D.	15.5	1.2	27.0	1.9	25.0	8.6	N.D.	
CX	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	8.1	
MP	N.D.	14.8	N.D.	N.D.	N.D.	14.3	N.D.	5.7	N.D.	N.D.	N.D.	
EP	N.D.	N.D.	2.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
IPP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
PP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
IBP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
BP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
CP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
TCS	70.7	86.7	77.0	103	N.D.	1.2	24.9	24.0	27.0	167	79.8	
BP-1	14.6	N.D.	N.D.	N.D.	10.3	N.D.	16.2	N.D.	23.2	31.7	14.0	
BP-2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
BP-3	N.D.	13.7	5.9	13.8	N.D.	1.3	N.D.	6.2	N.D.	19.1	9.3	
BP-6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	

N.D. : Not detected

単位: ng/L



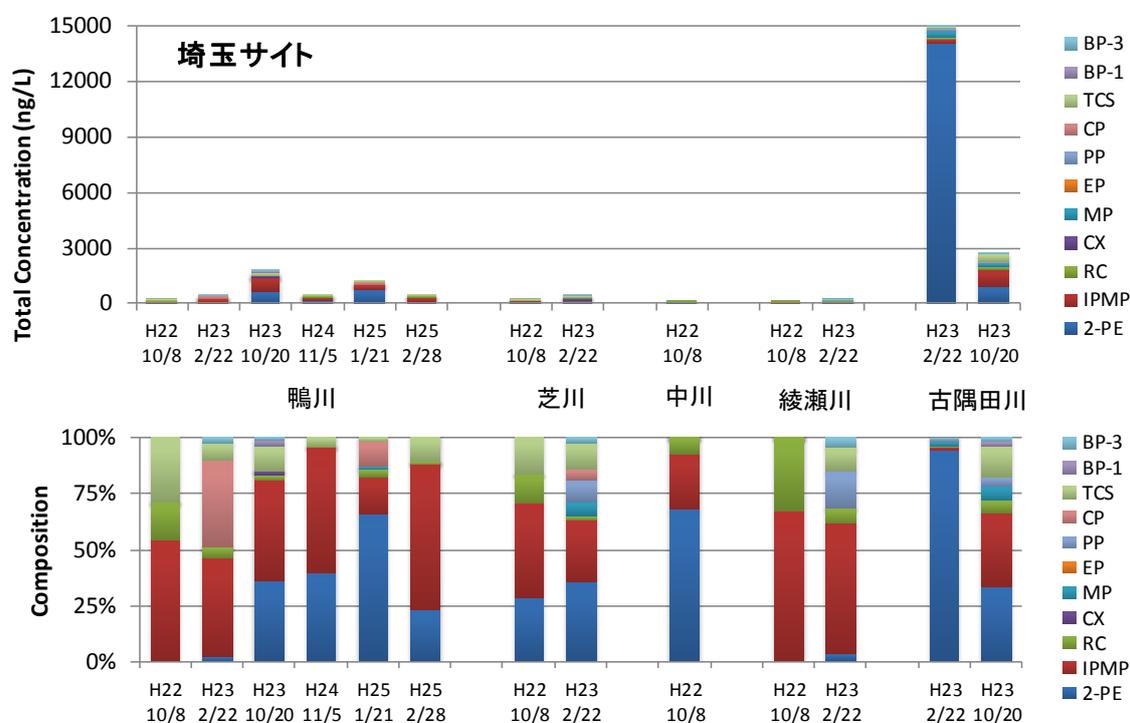
図(3)-6 京都サイトで検出された親水性紫外線吸収剤及び化粧品用抗菌剤の濃度および組成

表(3)-8 埼玉サイトの各河川水中に含まれる親水性紫外線吸収剤及び化粧品用抗菌剤の濃度

	埼玉サイト												
	鴨川						芝川		中川	綾瀬川		古隅田川	
	H22 10/8	H23 2/22	H23 10/20	H24 11/5	H25 1/21	H25 2/28	H22 10/8	H23 2/22	H22 10/8	H22 10/8	H23 2/22	H23 2/22	H23 10/20
2-PE	N.D.	8.0	624	141	756	89.7	54.8	139	42.4	N.D.	5.3	14000	893
IPMP	84.2	185	770	203	190	255	81.3	107	15.6	53.4	83.2	268	912
RC	26.5	21.7	35.1	2.96	40.0	5.4	25.1	10.1	4.5	26.2	10.5	72.3	136
CX	N.D.	N.D.	31.5	N.D.									
MP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	17.9	N.D.	N.D.	24.1	N.D.	N.D.	N.D.	363	170
EP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
IPP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	37.8	N.D.	N.D.	23.5	181	111
IBP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
BP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
CP	N.D.	164	N.D.	N.D.	126	N.D.	N.D.	18.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
TCS	44.8	31.7	196	12.9	19.0	42.4	31.6	46.3	N.D.	N.D.	15.1	41.3	384
BP-1	N.D.	N.D.	46.8	N.D.	54.5								
BP-2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
BP-3	N.D.	9.6	21.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	10.3	N.D.	N.D.	6.4	10.1	49.8
BP-6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

N.D. : Not detected

単位: ng/L



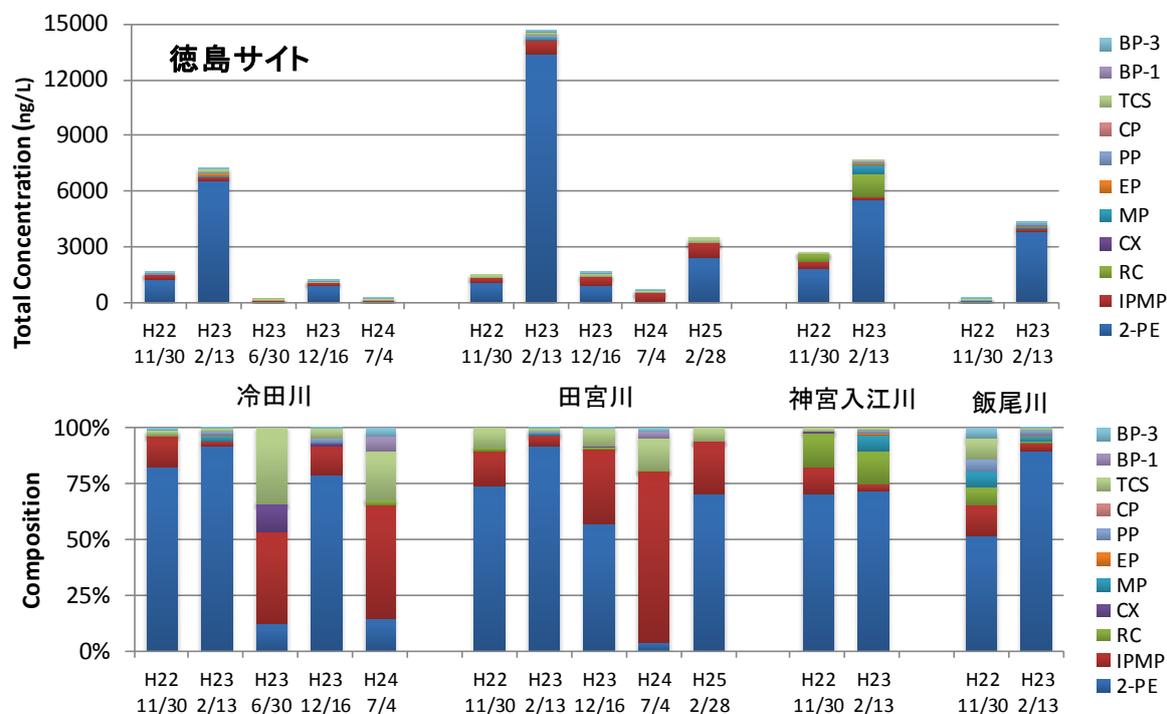
図(3)-7 埼玉サイトで検出された親水性紫外線吸収剤及び化粧品用抗菌剤の濃度および組成

表(3)-9 徳島サイトの各河川水中に含まれる親水性紫外線吸収剤及び化粧品用抗菌剤の濃度

	徳島サイト													
	冷田川					田宮川					神宮入江		飯尾川	
	H22 11/30	H23 2/13	H23 6/30	H23 12/16	H24 7/4	H22 11/30	H23 2/13	H23 12/16	H24 7/4	H25 2/28	H22 11/30	H23 2/13	H22 11/30	H23 2/13
2-PE	1260	6540	21.0	882	27.0	1070	13400	878	22.0	2420	1860	5510	83.5	3800
IPMP	211	165	68.4	140	95.7	239	715	527	489	806	311	226	22.1	153
RC	19.1	15.2	N.D.	6.1	4.6	19.9	40.7	12.5	4.2	17.4	400	1150	12.7	51.6
CX	N.D.	N.D.	22.8	16.0	N.D.	N.D.	N.D.	3.6	N.D.	N.D.	17.8	N.D.	N.D.	N.D.
MP	N.D.	123	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	90.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	525	11.5	92.9
EP	N.D.	73.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	52.7	N.D.	28.8
IPP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PP	N.D.	83.8	N.D.	18.7	N.D.	N.D.	161	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	100	9.9	91.2
IBP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
BP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
CP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
TCS	28.3	126	57.4	47.6	41.1	127	177	123	92.6	202	51.5	96.9	15.0	32.6
BP-1	4.4	N.D.	N.D.	N.D.	12.0	N.D.	N.D.	N.D.	18.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
BP-2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
BP-3	11.4	8.8	N.D.	6.4	7.8	N.D.	37.5	8.2	11.1	N.D.	N.D.	N.D.	7.7	5.5
BP-6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

N.D. : Not detected

単位: ng/L

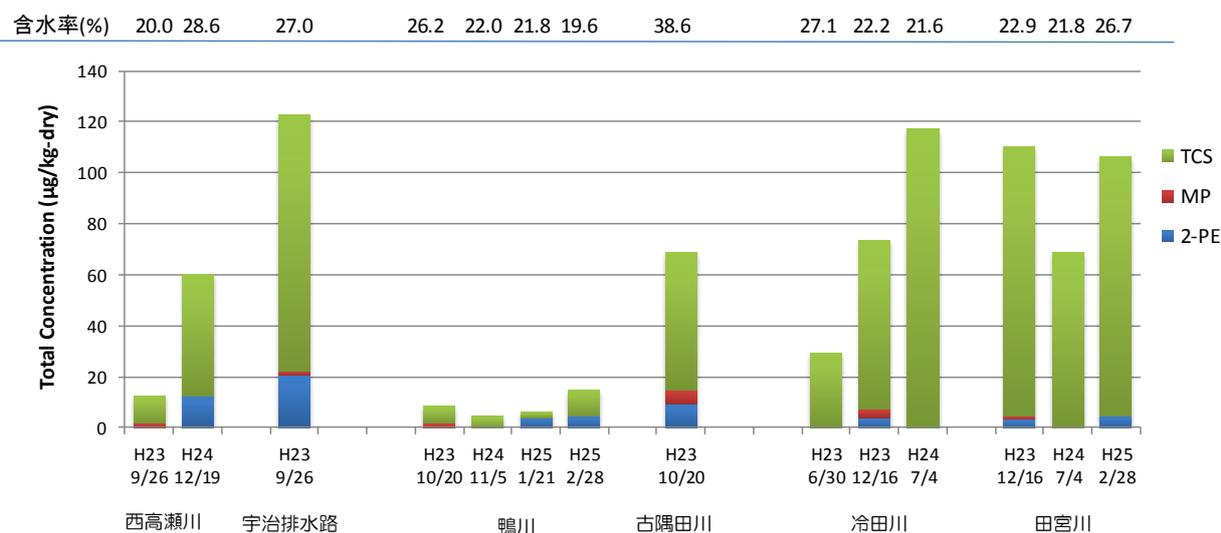


図(3)-8 徳島サイトで検出された親水性紫外線吸収剤及び化粧品用抗菌剤の濃度および組成

表(3)-10 京都、埼玉、徳島の各河川底質中に含まれる親水性紫外線吸収剤及び化粧品用抗菌剤の濃度

	京都サイト			埼玉サイト					徳島サイト					
	西高瀬川		宇治排水路	鴨川			古隅田川		冷田川			田宮川		
	H23 9/26	H24 12/19	H23 9/26	H23 10/20	H24 11/5	H25 1/21	H25 2/28	H23 10/20	H23 6/30	H23 12/16	H24 7/4	H23 12/16	H24 7/4	H25 2/28
2-PE	N.D.	12.7	20.6	N.D.	N.D.	4.1	4.3	9.2	N.D.	4.1	N.D.	3.4	N.D.	4.7
IPMP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
RC	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
CX	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
MP	1.6	N.D.	1.7	1.8	N.D.	N.D.	N.D.	5.7	N.D.	3.4	N.D.	1.2	N.D.	N.D.
EP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
IPP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
IBP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
BP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
CP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
TCS	10.8	47.4	100	7.0	4.8	2.0	10.3	53.9	28.9	65.9	117	106	68.6	101
BP-1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
BP-2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
BP-3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
BP-6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

N.D. : Not detected

単位 : $\mu\text{g}/\text{kg-dry}$ 

図(3)-9 京都、埼玉、徳島の各河川底質中で検出された親水性紫外線吸収剤及び化粧品用抗菌剤の濃度および試料中含水率

サブテーマ(2)と同様に、抗菌剤や紫外線吸収剤について、水生生物3種に加えてユスリカに対する個別の毒性試験を実施した。その結果を表(3)-11に示す。これらの結果は、生活関連物質全体（PPCPsとLAS）の毒性単位であるΣTUや寄与率の換算に用いた。結果は、サブテーマ(2)の成果報告の図(2)-4～図(2)-7に合わせて示す。

表(3)-11に示すように、triclosanの毒性は、従来の研究^{4,5)}と同様に特に藻類に対して強いことが改めて明らかになった。一方で比較的高濃度で検出された2-phenoxyethanolのミジンコに対する毒性は弱く、むしろtriclosanの毒性への寄与率が高いことが分かった。詳細についてはサブテーマ(2)の報告部分に示したように、triclosanの藻類への毒性の寄与が比較的高く、最大で30%を超過していた。その一方でミジンコや魚類への総毒性に対する寄与は最大でも1%程度と小さいことがわかった。ユスリカに対しては香料のHHCBの寄与が比較的大きいものの最大でも3%程度であり、生活関連物質だけでは説明ができず、疎水性の紫外線吸収剤に加えて金属類などの化学分析と毒性同定の作業が今後は必要である。

表(3)-11 パーソナルケア製品の水生・底生生物に対する毒性試験結果（単位はμg/L、ユスリカはμg/g）

対象物質	藻類生長阻害試験 (ムレミカヅキモ)	ミジンコ繁殖試験 (ニセネコゼミジンコ)	魚類胚・仔魚期毒性 試験 (ゼブラフィッシュ)	ユスリカ底質試験 (セスジュスリカ)
	72 h-NOEC	8 d-NOEC	9 d-NOEC	20 d-NOEC
triclosan	0.50	39	16	5.0
BP-1	8,600	-	-	-
BP-2	70,000	-	-	-
BP-3	1,000	19	170<	2.5
BP-6	1,200	16	-	-
MP	21,000	-	-	-
EP	18,000	-	-	-
IPP	11,000	-	-	-
PP	7,400	-	-	-
IBP	600	-	-	-
BP	800	-	-	-
resorcinol	31,000	160	16,000	-
p-thymol	3,100	1,200	1,500	-
2-phenoxyethanol	130,000	4,500	52,000<	-
HHCB	-	-	-	0.19

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

世界的にも報告例が稀である化粧品由来の抗菌剤の河川水中濃度が把握され、その濃度がμg/Lレベルという高濃度であることが明らかとなった。Triclosan以外の抗菌剤の生態毒性に関する知見は限られているため、これらの物質群の生態リスクについての情報は貴重な成果といえる。また、紫外線吸収剤に関する濃度調査も非常に限定的で、世界的に貴重な結果が得られたといえる。また、比較的生態リスクが高いとされている水生生物3種に対する総毒性への寄与が明らかになったことも新たな知見である。さらには、底質に蓄積された疎水性のパーソナルケア製品のユスリカへの有害影響や総毒性への寄与については新規性が高い成果といえる。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

環境省では、「PPCPsによる生態系影響把握研究班」を組織し、その検出情報や、生態系への有害影響の程度についての検討を実施している。サブテーマ(2)とともに本サブテーマの成果の一部である検出データや毒性データが、この研究班会議における貴重な資料として活用されており、ホットスポットでの汚染状況についての重要性が指摘されている。

<行政が活用することが見込まれる成果>

化粧品由来の抗菌剤や紫外線吸収剤による水環境の汚染についての調査が国内外で行われているが、主な調査は海域での調査やサブテーマ代表者による調査¹⁾などに限られており、本研究課題のように下水道整備状況が異なる地域を比較した調査はなく、本サブテーマは貴重な知見として上記研究班等でさらなる活用が期待されるほか、生態リスク初期評価の枠組みへの利用も見込まれる。

流域の汚水整備状況の異なる河川での調査結果から、サブテーマ(2)と合わせてこのような生活排水由来の有機汚染物質の河川への負荷を低減することの重要性が改めて示された。また、選定した医薬品類・化粧品由来物質といったPPCPsの中でも、我々の日常生活において使用されているtriclosanが群を抜いて生態リスクが高く、その割合は総毒性の最大で30%を占めることが明らかになった。この物質は、過去の環境省による化学物質の生態リスク初期評価でも「詳細な検討を行う候補」とされているが、全国でのエコ調査において下水道未整備のホットスポットを含めて、より大規模な調査・研究が求められる。また、リスク管理の点からは、化審法の旧第三種監視化学物質であるが、優先化学物質やPRTR第一種指定化学物質などの入口側での何らかの施策が求められる物質ともいえる。

5. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

6. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- 1) I. Tamura, K. Kimura, Y. Kameda, N. Nakada, N., and H. Yamamoto: Environ. Technol., “Ecological risk assessment of urban creek sediments contaminated by untreated domestic wastewater: potential contribution of antimicrobials and a musk fragrance”,(in press)
- 2) I. Tamura, K. Kagota, Y. Yasuda, S. Yoneda, J. Morita, N. Nakada, Y. Kameda, K. Kimura, N. Tatarazako, and H. Yamamoto: J. Appl. Toxicol., “Ecotoxicity, and screening level ecotoxicological risk assessment of five antimicrobial agents, triclosan, triclocarban, resorcinol, phenoxyethanol and *p*-thymol” (in press)

<その他誌上発表(査読なし)>

木村久美子, 亀田豊, 山本裕史, 中田典秀: 化粧品由来PPCPsの河川水中濃度の把握、

第45回日本水環境学会年会講演要旨集、p.527(2011)

(2) 口頭発表 (学会等)

- 1) I. Tamura, Y. Yasuda, S. Yoneda, K. Kagota, K. Kimura, Y. Kameda, N. Tatarazako, and H. Yamamoto: SETAC Europe 21st Annual Meeting, Milan, Italy 2011
“Ecological risk assessment of selected antifungal and antimicrobial agents in small urban creeks in Tokushima, Japan, with unsewered drainage area” (ポスター発表)
- 2) H. Yamamoto, Y. Yasuda, S. Yoneda, I. Tamura, K. Kagota, N. Nakada, Y. Kameda, K. Kimura, and N. Tatarazako: SETAC Europe 21st Annual Meeting, Milan, Italy 2011
“Evaluation of Whole Toxicity of the River Waters Sampled in Urbanized Area of Japan, Mainly Contaminated by Treated or Untreated Sewage” (ポスター発表)
- 3) 木村久美子, 亀田豊, 山本裕史, 中田典秀, 益永茂樹 : 第20回環境化学討論会(2011)
「化粧品に使用される防腐剤及び紫外線吸収剤の河川中における存在実態調査」
- 4) 安田侑右, 米多佐織, 田村生弥, 駕田啓一郎, 中田典秀, 木村久美子, 亀田豊, 鱈迫典久, 山本裕史 : 第20回環境化学討論会(2011)
「水生生物3種とセスジユスリカを用いた河川水・底質に対する短期慢性毒性試験」
- 5) 山本裕史, 田村生弥, 平田佳子, 駕田啓一郎, 安田侑右, 亀田豊, 木村久美子, 中田典秀, 鱈迫典久 : 第14回日本水環境学会シンポジウム(2011)
「生活関連化学物質の従来型生態リスク評価における課題と展望」
- 6) H. Yamamoto: Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: What are the Research Priorities in East Asia, Seoul, Korea, 2011,
“PPCP Effect Studies - Japanese Perspectives”
- 7) H. Yamamoto, Y. Yasuda, S. Yoneda, I. Tamura, K. Kagota, N. Nakada, Y. Kameda, K. Kimura, and N. Tatarazako: SETAC North America 32nd Annual Meeting, Boston, USA 2011,
“Ecotoxicity of Sediments Sampled in Urban Rivers and Streams Dominated by Domestic Sewage: Potential Contributions of PPCPs” (ポスター発表)
- 8) 田村生弥, 安田侑右, 駕田啓一郎, 行本みなみ, 中田典秀, 鱈迫典久, 山本裕史 : 第46回日本水環境学会年会(2012)
「トリクロサン・トリクロカルバンの底生生物に対する複合影響および生態リスクの評価」
- 9) 安田侑右, 田村生弥, 駕田啓一郎, 米多佐織, 森田隼平, 中田典秀, 木村久美子, 亀田豊, 鱈迫典久, 山本裕史 : 第46回日本水環境学会年会(2012)
「水生生物3種の短期慢性毒性試験を用いた都市河川の生態毒性と生活関連物質の寄与の評価」
- 10) K. Kimura, Y. Kameda, H. Yamamoto, N. Nakada, M. Miyazaki, S. Masunaga: SETAC Europe 22th Annual Meeting, Berlin, Germany 2012
“Occurrence and seasonal variations of preservatives and UV filters used in cosmetic products in Japanese rivers” (ポスター発表)
- 11) H. Yamamoto, Y. Yasuda, I. Tamura, K. Kagota, N. Nakada, Y. Kameda, K. Kimura, N. Tatarazako: SETAC Europe 22th Annual Meeting, Berlin, Germany 2012,

“Contribution of PPCPs and Surfactants on the Sub-chronic Toxicity of Effluent-Dominated Urban Creeks for Aquatic Organisms” (ポスター発表)

- 12) I. Tamura, Y. Yasuda, K. Kagota, K. Kimura, Y. Kameda, N. Nakada, N. Tatarazako, H. Yamamoto: SETAC Europe 22th Annual Meeting, Berlin, Germany 2012
 “Ecotoxicity of Triclosan, Triclocarban and Other Antimicrobial Agents to Aquatic Organisms and Benthic Invertebrate” (ポスター発表)
- 13) 木村久美子, 亀田豊, 山本裕史, 中田典秀, 渡部茂和, 益永茂樹: 第21回環境化学討論会(2012) 「都市河川における水中及び底質中の防腐剤 12 種の存在実態」 (ポスター発表)
- 14) 田村生弥, 安田侑右, 中野太洋, 亀田豊, 木村久美子, 中田典秀, 鎌迫典久, 山本裕史: 第21回環境化学討論会(2012), 「都市河川底質の底生生物に対する生態毒性と生活関連汚染物質の寄与」
- 15) Y. Yasuda, S. Yoneda, J. Morita, K. Kagota, I. Tamura, N. Nakada, K Kimura, Y. Kameda, N. Tatarazako, and H. Yamamoto: SETAC Asia-Pacific Kumamoto 2012
 “Whole river water short-term chronic toxicity of urban streams in Japan and the contribution of PPCPs and surfactants”
- 16) H. Yamamoto: SETAC Asia-Pacific Kumamoto 2012
 “PPCP Effect Studies: What are the Research Priorities in East Asia?-Japanese Perspectives”
- 17) 安田侑右, 田村生弥, 村田大起, Vimal Kumar, 中田典秀, 亀田豊, 木村久美子, 鎌迫典久, 山本裕史: 第47回日本水環境学会年会(2013) 「水生生物3種の短期毒性試験を用いた都市河川水中のPPCPsと界面活性剤の寄与の評価と毒性同定評価」

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) シンポジウム、セミナーの開催 (主催のもの)

特に記載すべき事項はない。

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) Y. Kameda, K. Kimura, M. Miyazaki, 2011. Occurrence and profiles of organic sun-blocking agents in surface waters and sediments in Japanese rivers and lakes, *Environ. Pollut*, 159, 1570-1576.
- 2) US EPA, 2009. Estimation programs interface suite TM for MS Windows, v 4.00. (<http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuite.htm>)
- 3) 製品評価技術基盤機構化学物質総合情報提供システム(<http://www.safe.nite.go.jp/japan/db.html>)

- 4) Tatarazako, N., Ishibashi, H., Teshima, K., Kishi, K., Arizono, K., 2004. Effects of triclosan on Various aquatic organisms. *Environ. Sci.* 11: 133–140.
- 5) Orvos, D.R., Versteeg, D.J., Inauen, J., Capdevielle, M., Rothenstein, A., Cunningham, V., 2002. Aquatic toxicity of triclosan. *Environ. Toxicol. Chem.* 21: 1338–1349.

Development of Assessment and Management Technique to Evaluate Environmental Pollution of PPCPs and Surfactants by Whole Effluent Toxicity (WET) Test and Toxicity Identification Using Aquatic/Benthic Organisms

Principal Investigator: Hiroshi YAMAMOTO

Institution: University of Tokushima

Cooperated by: Kyoto University, Chiba Institute of Technology

[Abstract]

Key Words: Whole toxicity, Pharmaceuticals, Personal care products, Surfactants, Ecotoxicity

Environmental pollution by pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) has recently become a growing concern while surfactants have long been major pollutants in household effluents. The direct adverse sub-chronic effects on fish, daphnia, algae, and chironomid were evaluated using the Whole Effluent Toxicity or whole sediment test methods, which have been used in the US and other countries and the Japan Ministry of Environment started to discuss the possibility of the implementation in fiscal year 2009.

In the present study, water and sediment samples were collected from effluent-dominant urban streams, total of 50 water samples and 14 sediment samples from Tokushima, Kyoto, and Saitama. The direct whole toxicity on the growth of algae, adverse effects on reproduction and/or survival of daphnia and fish were measured for these samples and detected adverse effects from approximately 50% of the aqueous samples and over 90% of sediment samples. As results of chemical analyses of 63 pharmaceuticals and 36 personal care products, 50 and 18 compounds, respectively, were detected at least from one of the samples. The highest detected pharmaceutical was caffeine (maximum of 11,000 ng/L) followed by crotamiton and sulphiride. The relatively high concentration up to 1,000 ng/L was detected for clarithromycin, acetaminophen, sulphamethoxazole, levofloxacin, and theophylline. The highest detected personal care product was 2-phenoxyethanol (maximum of 14,000 ng/L), followed by resorcinol and benzylsalicylate. The relatively higher PPCPs were detected in Tamiya, and Tsumeta Creek in Tokushima, Nishitakase River and a wastewater channel in Uji, Kyoto, and Furusumida Creek in Saitama. As for surfactants, linear alkylbenzene sulfonates (LAS) with different carbon chains were determined for the samples and the highest detected concentration was 400 µg/L of C11-LAS which was far above the environmental criteria for the protection of aquatic organisms, 0.02 to 0.05 mg/L. The results of the toxicity tests using the three aquatic organisms (green alga, daphnia and zebrafish) and chironomid for individual PPCP were combined with chemical analyses and whole

toxicity tests. The relatively higher contribution of triclosan and clarithromycin was detected for the algae and become as much as 40%, while C11 to C13-LAS are possible major contributors for daphnia (maximum 100%) and fish (maximum 30%) although the other chemical compounds such as metal ions are the potential major for algae and the other species. As for chironomid, the total contribution of the selected PPCPs and LAS was at most 8%.

- 研究目的:**
- ① 生活排水の寄与が大きい河川10箇所について、水と底質を採取して水生・底生生物を用いた毒性試験を実施して総毒性を評価
 - ② 生活関連汚染物質の化学分析測定結果と毒性試験結果とを統合し、総毒性への寄与率の高い物質を同定・定量することで生活関連汚染物質の管理・低減策に活用

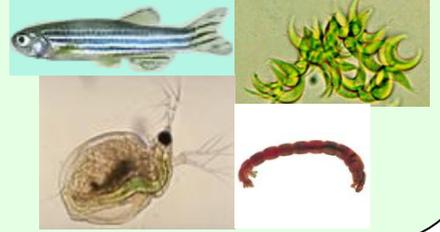
主な研究対象地域:



サブテーマ(1): 水生・底生生物を用いた生活排水および都市河川の総毒性評価と毒性原因物質の同定 (徳島大)

概要

- 水は水生生物3種 (魚類、ミジンコ、藻類)、底質はユスリカを用いて亜慢性試験を実施して総毒性を評価
- 寄与が大きい生活関連汚染物質 (界面活性剤、医薬品、パーソナルケア製品) 20種程度の個別毒性を評価
- 毒性同定評価のPhase 1による毒性原因物質の特徴化と、生活関連物質の添加による総毒性試験を実施



高濃度検出物質に関する情報

個別物質の毒性データ

試料採取の共同実施、前処理した水・底質試料とその情報の共有

高濃度検出物質に関する情報

個別物質の毒性データ

サブテーマ(2): 水・底質試料中の界面活性剤、医薬品類等の濃度測定と総毒性への寄与率の評価 (京都大・徳島大で共同実施)

概要

- 界面活性剤LASおよび医薬品類の計約60種に着目し、それぞれ水と底質について一斉分析により同定・定量
- それぞれの界面活性剤・医薬品類について、その個別の毒性値と合わせて寄与率を算出

サブテーマ(3): 水・底質試料中のパーソナルケア製品等の濃度測定と総毒性への寄与率の評価 (千葉工大・さいたま市健康科学研究C・徳島大で共同実施)

概要

- パーソナルケア製品の計約40種に着目し、それぞれ水と底質について一斉分析により同定・定量
- それぞれのパーソナルケア製品について、その個別の毒性値と合わせて寄与率を算出

本研究により得られた成果:

- ▶ 未処理の生活排水が流れ込む**下水道未整備地域では生活関連物質は比較的高濃度で検出され**、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸LASが最大数百 $\mu\text{g/L}$ と環境基準値の10倍以上の濃度で検出されたほか、医薬品類では茶の成分で強心剤でもあるcaffeineや痒み止めcrotamiton、防腐剤のphenoxyethanolなどが $1\mu\text{g/L}$ を超える濃度で検出された。
- ▶ 未処理の生活排水が流れ込む下水道未整備地域で採取した河川水は、水生生物3種 (魚類、ミジンコ、藻類) のいずれか1つに有害影響を及ぼす地点が半数以上あったほか、河川底質のほとんどがユスリカに有害影響を示すなど、**環境省が開発した「生物応答を用いた排水試験法(検討案)」の活用により、感度よく河川水や河川底質の有害影響を検出することができた。**
- ▶ 個別の生活関連物質の毒性試験結果とを合わせて寄与率を計算した結果、**藻類は抗菌剤triclosanや抗生物質clarythromycinの寄与が比較的大きく10~40%を占める**ために、何らかの低減策を進める必要がある一方で、金属等陽イオンが主要な原因物質と考えられ、これらの評価・管理が必要である。
- ▶ 一方、**ミジンコや魚類については、界面活性剤LASの総毒性への寄与が比較的大きく**、最大で100% (ミジンコ) ないし30% (魚類) を占めることから、リスク低減策をはかる必要があるが、その一方で、**高濃度で検出されたcaffeineやphenoxyethanolほか医薬品・パーソナルケア製品の寄与は小さい。**