

東京都内水環境におけるスルファメトキサゾール等の濃度 実態及び生態リスク評価について

西野 貴裕 加藤 みか 宮沢 佳隆 飯田 有香

要 旨

動物用やヒト用の医薬品として使われているサルファ剤のうち、スルファメトキサゾール等6物質について、令和2～4年度の3か年にわたり、都内の水環境をフィールドとして、河川の水質試料、下水処理場の各工程水、医療機関の排水試料を媒体として濃度実態を解明するとともに生態リスク評価まで進めてきた。このうち、複数の地点でスルファメトキサゾールが「水生生物に対する予測無影響濃度(PNEC)」を上回っていた。下水処理場における処理性を評価したところ、放流水中濃度が流入水よりも高くなる傾向があったため、流入水と放流水だけでなく、各工程水も分析して挙動を詳細に把握することが必要と考えられた。さらに放流水の一部にオゾン処理を施している処理場について、オゾン処理水の濃度を調べたところ、いずれの物質も放流水濃度に比べて大きく低減し、オゾン処理の有効性が示唆された。

キーワード：スルファメトキサゾール、生態リスク評価、水生生物に対する予測無影響濃度 (PNEC)

1 はじめに

環境省では現在、化学物質による環境汚染を通じて人の健康や生態系に好ましくない影響が発生することを未然に防止するため、環境リスク初期評価事業¹⁾を進めている。本事業において、動物用医薬品やヒト用医薬品として使われているサルファ剤のうち、スルファメトキサゾールの予測濃度が「水生生物に対する予測無影響濃度(PNEC)」を上回り、「詳細な評価を行う候補」にカテゴリ化された(令和元年：第18次取りまとめ)²⁾ほか、スルファジアジンの予測濃度がPNECの10分の1を上回り、「更なる関連情報の収集に努める必要がある」と判定された(令和2年：第19次とりまとめ)³⁾。

このことから、令和2～4年度にわたり上記2物質を含むサルファ剤6物質(スルファメトキサゾール、スルファジミジン、スルファピリジン、スルファジメトキシン、スルファジアジン、スルファドキシシン)について、都内水環境のうち、河川水の水質試料を採取し、その環境実態を把握するとともに、PNEC情報も収集し、水生生物に対する生態リスク評価を実施してきた。さらに、これらの物質の排出源と想定される医療機関や下水処理場の放流水を採取し、その濃度実態を把握し、下水処理を通じた除去性も評価した。

2 調査方法

(1) 採水地点

採水地点をFig.1に示す。令和2年～3年度は、主に中川、荒川、隅田川、多摩川等の河川を、4年度は医療機関や下水処理場といった事業場排水を対象に採水を行った。このうち河川水は、濃度の季節性を考慮し、夏期(7～9月)と冬期(12～2月)の二季節にわたり採取した。採水は、河川は橋の上からステンレス製バケツを投げ下ろし表層水を採取した。事業場排水は現地へ赴き、公共用水域への放流水や処理前の流入水を採取した。

(2) 測定方法

採取した水試料(河川水は200mL、下水処理場放流水、医療機関排水は100mL、下水処理場流入水は50mL)にサロゲートとスルファメトキサゾール-¹³C₆、スルファジミジン-d₆、スルファピリジン-¹³C₆、スルファジメトキシン-¹³C₆、スルファジアジン-d₄、スルファドキシシン-d₃各1mg/Lメタノール溶液を10μL添加後、固相カートリッジ(Waters社製Oasis HLB Plus Short Cartridge(充填量225mg))に10mL/minの流速で通水した。通水後、固相カートリッジ内を洗浄、遠心分離と窒素通気で乾燥させた。乾燥後、メタノール3mL⇒アセトン3mL⇒ジクロロメタン2mLをバックフラッシュ法で流し、吸着した化学物質を溶出させた。これを乾固寸前まで窒素で濃縮、最終的に50%メタノール水溶液で1mLまでメスアップし高速液体クロマトグラフ質量分析計(LC-MS/MS)で分析した。分析フローをFig.2に、LC-MS/MSによる分析条件をTable1で示す。

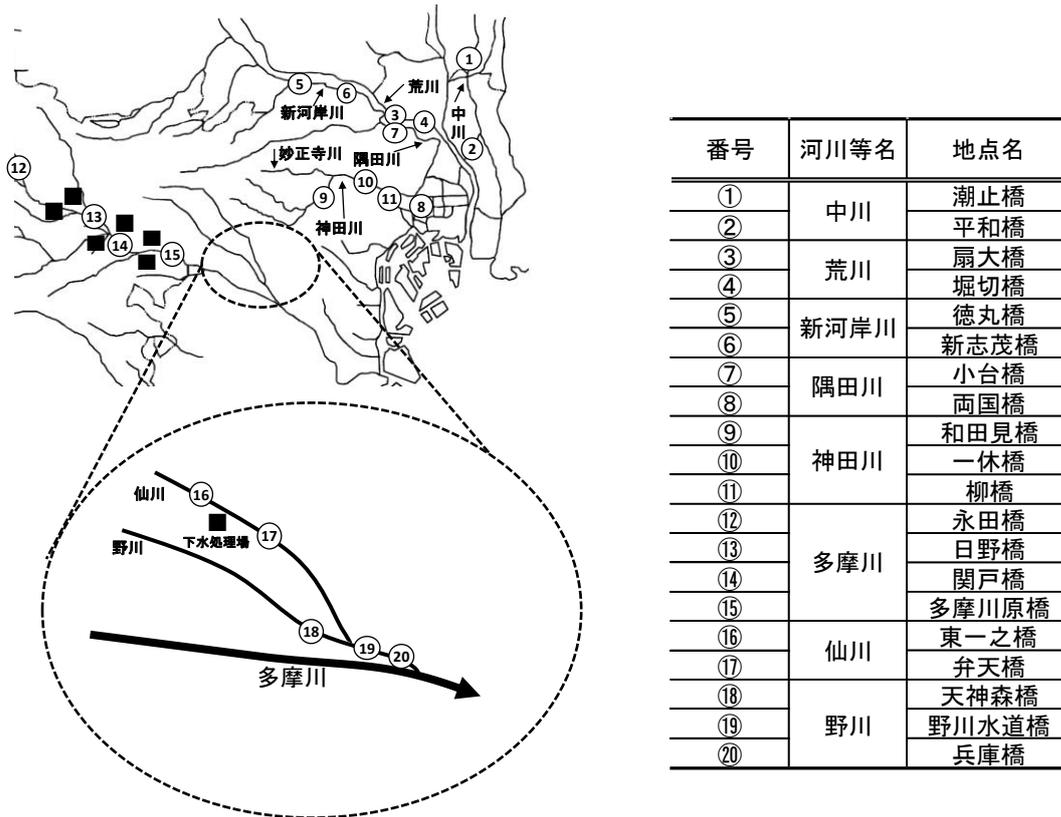


Fig.1 スルファメトキサゾール等の水質試料採取地点

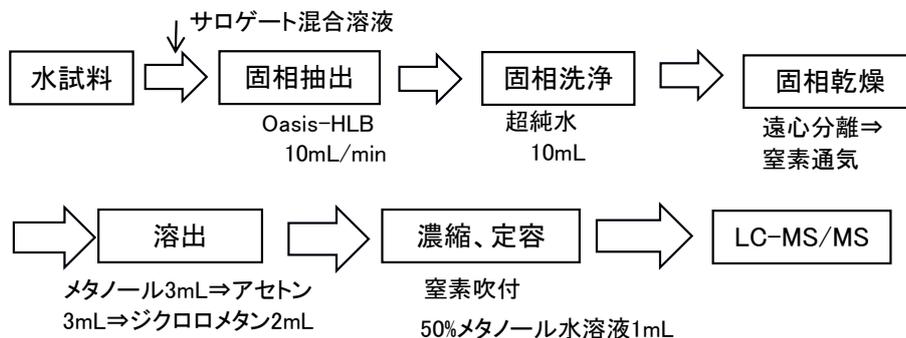


Fig.2 分析フロー

Table1 LC-MS/MS による分析条件

LC	
機種名	Waters AQUITY UPLC H-Class
カラム	Waters CORETECS™ UPLC®C18+ (Φ2.1mm×100mm, 粒径1.6μm)
移動相	A: 0.1% 酢酸水溶液, B: Methanol 0→8min A: 80→80% B: 20→40% Linear gradient 8→10min A: 60→35% B: 40→65% Linear gradient 10→11min A: 35→20% B: 60→80% Linear gradient 11→12min A: 20%, B: 80% 12min A: 20→85% B: 80→15% 12→16min A: 85% B: 15%
流速	0.2mL/min
カラム温度	40℃
インジェクション量	1μL
MS	
機種名	Waters Xevo-TQS
イオン化法	ESI(ポジティブモード)
モニタリング法	Multiple Reaction Monitoring (MRM)
キャピラリー電圧	2.5kV
デソルベーションガス温度	550℃

3. 結果と考察

(1) 河川水中の濃度と生態リスク評価について

測定データを Table2 に示す。生態リスク評価は、測定データと PNEC とを比較することで行ったが、PNEC 情報は、前述の環境リスク初期評価報告書¹²⁾及び宇野らの報告書⁴⁾から引用した。河川水中からはスルファメトキサゾールとスルファピリジンが検出され、そのうちスルファメトキサゾールは、中川と多摩川以外の河川にて PNEC を上回る濃度で検出された。これらの物質の排出源として、神田川の和田見橋や多摩川の永田橋、仙川の東一之橋の上流には大きな事業場は存在しない一方、それぞれの地点の下流には下水処理場が存在しており、その影響を受けた一休橋、日野橋、弁天橋では定量下限値を超える濃度で検出されたため、その放流水による影響が濃度上昇の一因として考えられた。他方、荒川の扇大橋、隅田川の小台橋、両国橋においてスルファメトキサゾールが PNEC を上回る濃度で検出された。これらの上流地点にて大川ら⁵⁾が 2012~2015 年に調査した事例でもスルファメトキサゾール、スルファピリジン両物質がそれぞれ 0.01~0.05 μg/L (10~50ng/L)、0.011~0.016 μg/L (11~16ng/L) の濃度範囲で検出されており、上流からの影響も考えられた。また、夏期と冬期の濃度を比較したところ、クラリスロマイシンなど他の抗生物質で見られるような季節性(冬期に濃度が高くなる傾向)⁶⁾はなかった。これは、スルファメトキサゾール

ールの用途として腎盂腎炎・複雑性膀胱炎・腸チフス、その他慢性的な疾患等に用いられること²⁾も要因の一つと考えられた。

(2) 事業場排水における濃度実態について

結果を Table3、4 に示す。医療機関においては、B からスルファメトキサゾールが PNEC を上回る濃度で検出されたほか、A のみからスルファピリジンが 260ng/L で検出された。これらは全て抗生物質としての用途で処方される物質であるが、診療科や疾患別に処方の仕方が異なることが示唆された。下水処理場における除去性に関しては A~F いずれの下水処理場からもスルファメトキサゾールが PNEC を上回る濃度であったとともに、スルファピリジンも検出下限値以上の濃度であった。さらに流入水と放流水を比較すると、特にスルファピリジンについて放流水中濃度が流入水よりも高くなる傾向があった。本試料は 24 時間のコンポジット試料を使用しており、濃度の時間変動は概ね補正されているため、処理工程において前駆物質の分解による生成や返送汚泥による負荷が想定されるが、流入水と放流水だけでなく、各工程水も分析して挙動を詳細に把握することが必要と考えられた。なお、下水処理場のうち A 処理場は、放流水の一部にオゾン処理を施しているが、いずれの物質も放流水濃度に比べて大きく低減し、オゾン処理の有効性が示唆された。

Table2 都内水環境におけるスルファメトキサゾール等測定データ (ng/L)

番号	河川名	地点名	物質名											
			スルファメトキサゾール		スルファピリジン		スルファメトキシ		スルファジアジン		スルファドキシ			
季節			夏期	冬期	夏期	冬期	夏期	冬期	夏期	冬期	夏期	冬期	夏期	冬期
①	中川	潮止橋	34	16	N.D.	N.D.	51	20	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		平和橋	58	48	N.D.	N.D.	71	73	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
③	荒川	扇大橋	110	110	N.D.	N.D.	160	170	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		堀切橋	67	79	N.D.	N.D.	83	120	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
⑤	新河岸川	徳丸橋	260	160	N.D.	N.D.	520	411	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		新志茂橋	180	160	N.D.	N.D.	670	400	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
⑦	隅田川	小台橋	180	190	N.D.	N.D.	290	310	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		両国橋	130	150	N.D.	N.D.	140	180	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
⑨	神田川	和田見橋	3.3	4.7	N.D.	N.D.	8.2	7.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		一休橋	160	110	N.D.	N.D.	480	250	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
⑪	多摩川	柳橋	160	95	N.D.	N.D.	380	210	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		永田橋	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
⑬	多摩川	日野橋	16	54	N.D.	N.D.	63	130	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		関戸橋	33	62	N.D.	N.D.	120	170	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
⑮	仙川	多摩川原橋	34	76	N.D.	N.D.	220	180	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		東一の橋	(2.0)	(1.5)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
⑰	野川	弁天橋	320	370	N.D.	N.D.	510	406	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		天神森橋	(1.2)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
⑲	野川	野川水道橋	170	110	N.D.	N.D.	280	180	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		兵庫橋	120	140	N.D.	N.D.	200	200	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
検出下限値			1.1		1.0		2.4		1.0		0.60		0.57	
定量下限値			3.0		2.8		6.2		2.7		1.6		1.5	
PNEC			100 ²⁾		6.250 ⁴⁾		—		6.250 ⁴⁾		100 ²⁾		—	

N.D.は検出下限値未満、()付の数値は定量下限値未満を示す。
 ハイライト部分は、定量値がPNECを超過した地点を示す。

Table3 医療機関排水中のスルファメトキサゾール等の調査結果 (ng/L)

事業場	物質名					
	スルファメトキサゾール	スルファジミジン	スルファピリジン	スルファジメトキシ	スルファジアジン	スルファドキシ
医療機関A	55	N.D.	260	N.D.	N.D.	N.D.
医療機関B	200	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
医療機関C	14	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
検出下限値	1.1	1.0	2.4	1.0	0.60	0.57
定量下限値	3.0	2.8	6.2	2.7	1.6	1.5
PNEC	100 ¹⁾	6,250 ²⁾	—	6,250 ²⁾	100 ¹⁾	—

N.D.は検出下限値未満、()付の数値は定量下限値未満を示す。
 ハイライト部分は、定量値がPNECを超過した地点を示す。

Table4 下水処理場の各工程水におけるスルファメトキサゾール等の調査結果 (ng/L)

試料名	物質名					
	スルファメトキサゾール	スルファジミジン	スルファピリジン	スルファジメトキシ	スルファジアジン	スルファドキシ
A処理場清流復活水 (放流水をさらにオゾン処理)	4.0	N.D.	(4.0)	N.D.	N.D.	N.D.
A処理場放流水	280	N.D.	810	N.D.	N.D.	N.D.
A処理場流入水	340	N.D.	350	N.D.	N.D.	N.D.
B処理場放流水	370	N.D.	600	N.D.	N.D.	N.D.
B処理場流入水	380	N.D.	450	N.D.	N.D.	N.D.
C処理場放流水	430	N.D.	1,100	N.D.	N.D.	N.D.
C処理場流入水	300	N.D.	420	N.D.	N.D.	N.D.
D処理場放流水	620	N.D.	750	N.D.	N.D.	N.D.
D処理場流入水	440	N.D.	400	N.D.	N.D.	N.D.
E処理場放流水	390	N.D.	560	N.D.	N.D.	N.D.
E処理場流入水	380	N.D.	350	N.D.	N.D.	N.D.
F処理場放流水	430	N.D.	1,100	N.D.	N.D.	N.D.
F処理場流入水	370	N.D.	600	N.D.	N.D.	N.D.
検出下限値	1.1	1.0	2.4	1.0	0.60	0.57
定量下限値	3.0	2.8	6.2	2.7	1.6	1.5
PNEC	100 ²⁾	6,250 ⁴⁾	—	6,250 ⁴⁾	100 ³⁾	—

N.D.は検出下限値未満、()付の数値は定量下限値未満を示す。
 ハイライト部分は、定量値がPNECを超過した地点を示す。

4 まとめ

都内水環境におけるスルファメトキサゾール等の実態調査として河川の水質試料、下水処理場の各工程水、医療機関の排水を媒体として濃度実態を解明するとともに生態リスク評価まで進めてきた。このうちスルファメトキサゾールは、河川水からPNECを上回る濃度で検出されており、下水処理場からの影響と考えられた。下水処理場における処理性を評価したところ、特にスルファピリジンの放流水中濃度が流入水よりも高くなる傾向があった。そのため、流入水と放流水だけでなく、途中段階の処理水も分析して挙動を詳細に把握することが必要と考えられた。

参考文献

- 1) 環境省：化学物質の環境リスク初期評価関連
<http://www.env.go.jp/chemi/risk/>
- 2) 環境省：化学物質の環境リスク初期評価等 第18巻(2020)
<https://www.env.go.jp/chemi/report/ierac18/index.html>
- 3) 環境省：化学物質の環境リスク初期評価等 第19巻 (2021)
<https://www.env.go.jp/chemi/report/ierac19/index.html>
- 4) 宇野映介ほか：福岡市保健環境研究所報,39,51-57 (2014)
<https://www.city.fukuoka.lg.jp/data/open/cnt/3/46394/>

[1/61ppcpsuno.pdf?20201028142139](#)

5)大川勝実ほか：埼玉県衛生研究所報,50,67-74 (2016)

<https://www.pref.saitama.lg.jp/documents/220494/50>

[2016_08kenkyuu04.pdf](#)

6)西野貴裕ほか：環境化学,30,37-56 (2020)

<https://doi.org/10.5985/jec.30.37>