

寝屋川流域における医薬品類および有機フッ素化合物の存在実態

谷 口 省 吾

Occurrence of Perfluorinated Compounds (PFCs) and Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in Neya River System, Osaka

TANIGUCHI Shogo

Abstract

PPCPs and PFCs are widely detected in a large number of water bodies these days, which is a matter of concern among people. PFOS was recently added to POPs category, and its limited production and uses can be expected in future. Presence of PPCPs and PFCs in the Neya River, Osaka, Japan was investigated in this study. Samples from the river (six representative sampling points, November 2008) were pretreated (SPE) and analyzed using LCMS/MS. Total sixteen PFCs were detected in the samples. PFOA exhibited the largest concentrations among the detected carboxylic acids in addition to significantly larger concentrations of PFHpA and PFHxA. Similarly PFOS showed the largest concentrations among the detected sulfonic acids. Total seventeen PPCPs belonging to three categories (antihyperlipoproteinemic, antiinflammatory, antipyretic and antibiotic) were detected in the samples, where Clofibric acid, Clarithromycin and LVFX exhibited relatively larger concentrations. Though concentrations of individual PPCPs detected in this study were small, total concentrations of those belonging to a particular category exceeded 100ng/L. Therefore, total concentration of PPCPs belonging to a category rather than their individual concentrations may better describe their occurrence in natural water bodies like rivers.

Keywords : Perfluorinated compounds, Pharmaceuticals and Personal care products, River water

平成21年11月30日 原稿受理

大阪産業大学 大阪産業大学新産業研究開発センター助手

要旨

本研究では、大阪府の寝屋川を対象にPFCとPPCPの測定を行った。PFCの中のPFOSはPOPsに追加された化合物で、今後廃絶される物質である。

測定は、PFCsで16種類、PPCPで17種類の測定を行った。測定は、SPEとLCMSMSを用いる測定法によって行った。結果は、PFCsでカルボン酸類ではPFOAが最も高い濃度で含まれており、そのほかではPFHpAやPFHxAなどが多く含まれていた。スルホン酸類では、PFOSがほとんどを占めており、その他の化合物は少なかった。医薬品類については、高脂血症剤のCAと抗生物質のCAM, LVFXが多く含まれていた。また、医薬品類の用途でまとめた場合100ng/Lの高い濃度で検出されており、河川水中の医薬品類の評価を行う場合、用途ごとに分けて評価を行う必要があることを示唆した。

キーワード：有機フッ素化合物、医薬品類および身体ケア用品、河川水

1. はじめに

近年、ペルフルオロオクタン酸（PFOA）やペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）などの有機フッ素化合物（PFCs）による水環境中の汚染が顕在化しておりPFCsの環境中での挙動について多くの研究が行われている。PFCsは界面活性剤として用いられ、撥水コート剤や消泡消化剤、表面加工剤、樹脂製品の剥離剤など多くの製品で利用されている物質である。特にPFOSは極めて難分解性であり、環境中では分解されることはほとんどない。

PFOSは2009年5月のストックホルム条約（POPs条約）の第4回締約国会議（COP4）で付属書Bに追加された。付属書Bでは医療器具や消化剤などの使用には除外規定があるものの製造、使用禁止により今後は廃絶されると考えられる化合物であることから環境への負荷を低減するためには水環境中のPFCsの濃度レベルなどの動態を明らかにする必要がある。

また、PPCPs（Pharmaceuticals and Personal Care Products：医薬品類および身体ケア用品）についても、下水処理は十分に除去されておらず河川水などに含まれていることが明らかとなっており、著者らも大阪市内下水処理場において数十種類の医薬品類の処理場内挙動について明らかにしてきた¹⁾。水環境中の医薬品類は河川水1Lあたり数～数百ng含まれており低濃度であるが生体活性を有している化合物群であり、特に、抗生物質、抗菌剤類については耐性菌発現の可能性が懸念されている。河川水中の医薬品類については、近畿地方での報告は一部の河川に限られており水環境中の医薬品類の動態を明らかにするためには多くの河川で測定を行う必要がある。

そこで、本研究では、大阪府下でも水質の改善があまり進んでおらず家庭排水や事業所排水などの影響を大きく受けていると考えられる寝屋川を対象に有機フッ素化合物の16化合物と医薬品類の17化合物を対象に測定を行い、上流域から下流域までのPFOAおよびPFOS濃度変化とPFCs組成の変化および医薬品類の濃度変化について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 試料の採取

採水日は2008年11月に表-1に示す地点で行った。採水方法は、ポリバケツで河川の表層水を汲み、ポリビーカに移した。

採取した試料はただちに研究室に持ち帰り前処理まで冷蔵保存した。採取した試料は有機フッ素化合物および医薬品類の両化合物群の測定に供した。

表-1 採水地点

No.	河川名	採水地点
St.1	寝屋川	極楽橋
St.2		上萱島橋
St.3		住道大橋
St.4		京橋
St.5	堂島川	天神橋上流
St.6	安治川	安治川トンネル上流

2.2 対象物質

対象とした有機フッ素化合物を表-2に示す。対象としたのは有機フッ素化合物混合標準液（Wellington Laboratories製）に含まれている化合物を対象とした。混合溶液中の有機フッ素化合物は炭素鎖4～14のペルフルオロカルボン酸類と炭素鎖が4, 6, 7, 8, 10のペルフルオロスルホン酸類の16種類である。

対象とした医薬品類については、表-3示す。対象とした医薬品類は国内外の水環境中で検出例²⁾があり、測定が可能である17種類の化合物を対象とした。医薬品類の用途は、解熱鎮痛剤、抗てんかん剤、高脂血症剤、抗生物質、抗菌剤などである。

表-2 対象としたPFCs

炭素数	カルボン酸類	スルホン酸類
4	PFBA	PFBS
5	PFPeA	-
6	PFHxA	PFHxS
7	PFHpA	PFHpS
8	PFOA	PFOS
9	PFNA	-
10	PFDA	PFDS
11	PFUDA	-
12	PFDoA	-
13	PFTTrDA	-
14	PFTeDA	-

2.3 分析方法

有機フッ素化合物および医薬品類の分析は固抽出法により抽出し、LC/MS/MSで測定を行った。

前処理については河川水をガラス繊維ろ紙 (GA-100: ADVANTEC製) でろ過し溶存態と懸濁態に分けて測定を行った。

PFOAおよびPFOSについては溶存態と懸濁態試料は炭素同位体でラベル化された内部標準物質を添加した。固相抽出については、固相には疎水性相互作用と水素結合により化合物を保持するOasis HLB (日本ウォーターズ株式会社) を用いて抽出を行った。懸濁態であるろ紙上の残渣

とろ紙は高速溶媒抽出装置 (ASE-300: 日本ダイオネクス株式会社) を用いてメタノールにより抽出を行い、粗抽出液は数mlまでロータリーエバポレーターで濃縮し、濃縮液を超純水で100倍程度希釈後、溶存態試料と同様に固相抽出を行った。抽出溶液は窒素吹き付け後、1 mlに定容し、測定試料とした。測定はLC/MS/MS (3200QTRAP: アプライドバイオシステムズジャパン (株) 製) で表-4に示す条件で行った。定量は、PFOAおよびPFOSについては標準物質と内部標準物質の測定値より求めた相対感度係数により定量を行った。他の有機フッ素化合物と医薬品類は絶対検量線法で行った。

表-3 対象としたPPCPs

化合物名	主な用途
Indomethacin	解熱鎮痛剤
Naproxen	
Ibuprofen	
Fenoprofen	
Isopropylantipyrene	
Diclofenac	
Ketoprofen	
Phenytol	抗てんかん剤
Carbamazepin	
Triclocarban	抗菌剤
Triclosan	
Gemfibrozil	高脂血症薬
Clofibric Acid	高脂血症薬の代謝物
Methoxsalen	外皮用薬
Clarithromycin	抗生物質
Erythromycin	
Levofloxacin	

表-4 LC/MS/MS測定条件

項目	PFCs	PPCPs (Positive)	PPCPs (Negative)
HPLC MS/MS		Agilent1100 3200QTRAP	
カラム	ZORBAX Eclipse XDB C18 (2.1×100mm 3.5 μm)		
移動相 (A)	10mM酢酸アンモニウム 水溶液	0.1%ギ酸水溶液	0.1%酢酸+2mM 酢酸アンモニウム 水溶液
移動相 (B)	アセトニトリル		
流量	200 μ/min		
グラジエント	B: 20% - 95% (11min) - 95% (15min)	B: 5% - 98% (11min) - 98% (15min)	
カラム温度	40℃		
注入量	10 μl		

3. 結果および考察

3.1 各地点におけるPFOAおよびPFOSの濃度変化

図-1に各地点のPFOA濃度を示す。最上流であるSt.1で212ng/Lで最も高い濃度となった。この要因は特定の汚染源がある可能性もあるが、現在のところ明らかではない。

St.2からの下流では、St.4で40ng/Lと濃度の低下がみられるが、再下流のSt.6では76ng/Lとなりわずかであるが濃度の上昇がみられた。図-2に示すPFOSについては、St.1で10ng/Lで下流になるほど濃度が上昇しており、St.6では、52ng/Lとなった。

溶存態と懸濁態の分配については、St.1からSt.4まではPFOA、PFOSでは多くは溶存態で存在しているが、St.5、6では懸濁態中の濃度が高くなっている。これは、St.4からは大川と合流していることから大川では寝屋川より懸濁態の割合が高いと考えられ、合流後、懸濁態の濃度が上昇したと考えられる。

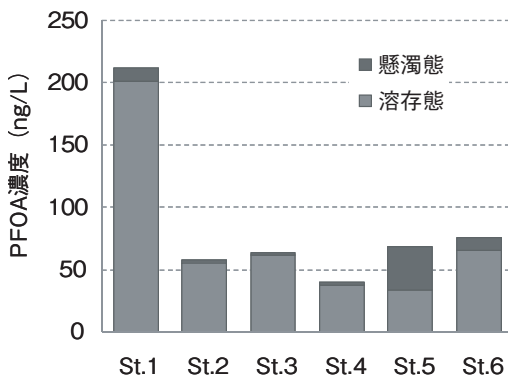


図-1 各地点におけるPFOA濃度

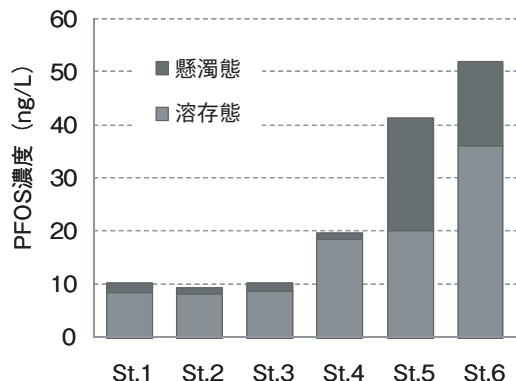


図-2 各地点におけるPFOS濃度

3.2 各地点における有機フッ素化合物の組成変化について

図-3にカルボン酸類の有機フッ素化合物の組成を示す。St.1ではPFOAが83.8%で最も多く含まれており、環境中へ排出される割合が高いことを示している。その他の化合物ではPFNA (C9)、PFHpA (C7)、PFHxA (C6) の割合が高い。また、下流ほどPFOAの割合は低下しており、St.6では30.9%となった。一方、増加がみ

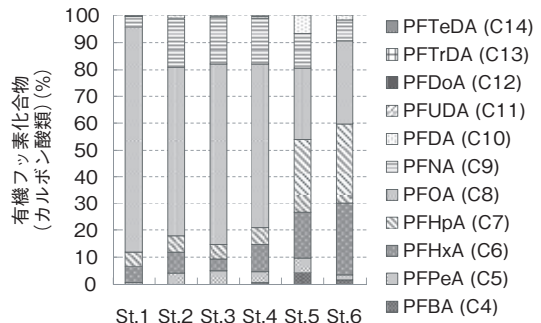


図-3 各地点におけるカルボン酸類の組成

られたのはPFHpAとPFHxAであり、これらの化合物はPFOAの代替品として用いられており、河川水へと排出されている可能性が示唆された。

図-4に各地点のスルホン酸類の有機フッ素化合物の組成比を示す。スルホン酸類ではいずれの地点もPFOSが多くを占めており78.6～96.7%で推移していた。他のPFOS類縁化合物ではPFHeSが上流のSt.1

～4で8.0～16.4%含まれていたが、スルホン酸類では、PFOSがほとんどを占めており、環境中での分解を示唆する結果は得られず河川水中での分解がほとんど起きないと考えられる。

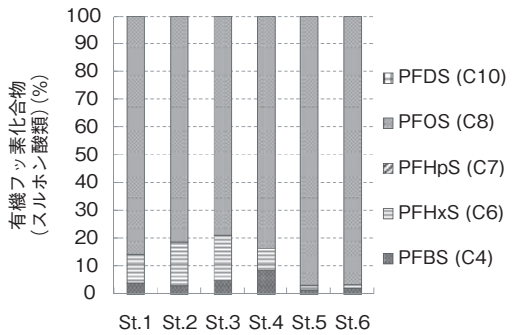


図-4 各地点におけるスルホン酸類の組成

3.3 医薬品類について

図-5に各地点で測定を行った医薬品類濃度を示す。測定を行った17種類の医薬品類の総量が最も多かったのはSt.2であった。St.2は寝屋川では上流に位置しており、特定の排出源の影響があると考えられる。

測定を行った地点内で濃度が高い医薬品類はClofibric acid, Clarithromycin, Levofloxacinであり、St.2においては数百ng/Lオーダーで検出されている。

また、それぞれの医薬品類を化合物を同様の働きを持つ化合物でまとめた場合、解熱鎮痛剤、抗脂血症剤では最上流部を除くSt.2より下流では合計濃度が100ng/Lを超えており、個々の医薬品類では低濃度であっても同様の生体活性を有する化合物でまとめた場合には高くなり、さらに対象化合物を増やした場合にはug/Lオーダーの高濃度となる可能性があることを示唆している。このことは、河川水中に含まれる医薬品類の評価を行う場合、個々の化合物のみで評価を行うのではなく、同様の生理活性作用を有する化合物の合計値で評価を行う必要があると考えられる。

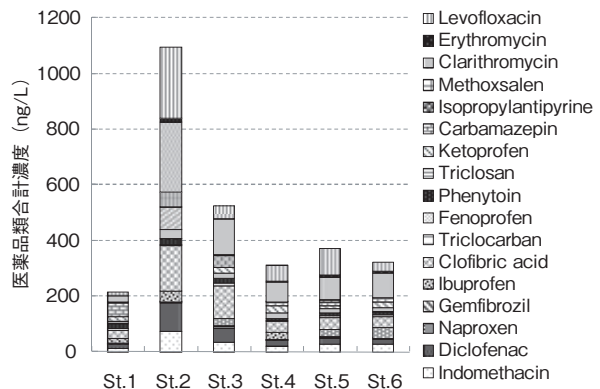


図-5 各地点における医薬品類の濃度

4. まとめ

本研究では、近年、新たな微量汚染物質として注目されている、有機フッ素化合物と医薬品類について寝屋川水系を対象に河川水中の濃度を測定を行い、それぞれの化合物の濃度から環境中の動態について検討を行った。

その結果、有機フッ素化合物については、PFOAおよびPFOSの濃度高く、PFOAなどのカルボン酸類では、代替化合物として使用され始めている炭素数の短い化合物が河川水中から検出されており、これらの化合物についてもさらに検討を行う必要があると考えられる。スルホン酸類については、PFOSがほとんどを占めており下流に行くほどに濃度は上昇した。したがって、排出されたPFOSは河川水中での分解はほとんど見られず、海域まで流下していると考えられる。

医薬品類については、高脂血症剤の代謝物と抗生物質の濃度が高かった。この要因はこれらの使用量が多いことが予想されるが、さらに、環境中では難分解性であることを示唆している。また、個々の化合物の濃度は低いと同様の生理活性作用を有する化合物濃度を合計した場合ug/L程度の高い濃度レベルとなる可能性があることから水環境中の医薬品類の評価においては同様の作用を持つ医薬品類を合計して評価する必要があると考えられる。

参考文献

- 1) 谷口省吾, 尾崎博明, 広瀬知直, [2009], 「下水処理工程におけるPPCPsの挙動についての検討」, 『第46回下水道研究発表講演集』, pp.278-280(2009)
- 2) 花本征也, 杉下寛樹, 山下尚之, 田中宏明, 宝輪勲, 小西千恵, [2008] 「淀川水系における医薬品類の挙動に関する検討」, 『環境工学研究論文集』Vol.45, pp29-37