# 札幌市内河川水及び下水放流水中の医薬品等調査結果について

# 中島純夫 南部佳弘 柏原 守 矢野公一

# 要旨

近年、環境水中での医薬品の検出例が報告されているが、札幌市内の河川、下水放流水を対象に試料を固相抽出し、GC/MS 及び LC/MS/MS での測定条件を検討した。精製水での添加回収率が 70~120%の範囲であり、定量下限等その他の測定条件が評価に値すると判断された医薬品類 33 種について調査した結果、主に下水処理場放流水と下水放流口下流河川水から 24 種の医薬品が 5ng/L~1.7 μ g/L レベルで検出された。

#### 1.はじめに

環境水中の医薬品研究は、わが国においてもこの数年で医薬品についての研究が進み、アスピリン等の解熱鎮痛剤、トリクロサン等の殺菌剤、鎮痒剤クロタミトン、昆虫忌避剤 N,N-ジエチルトルアミド等が下水処理水や河川水中での検出例が多数報告されている 1)。医薬品のなかでも生分解性が低く、下水処理過程で除去されにくいものは、河川でも安定で、排出負荷量は人口や人口密度に比例する傾向がある

との報告がある。北海道内で医療機関が最も集中していると考えられる本市環境水中の医薬品濃度の報告例は無い。今回、人用に大量使用されている医薬品や一部の動物用医薬品について水試料中の測定法の検討を行うとともに、平成21年3月9日(月)~11日(水)の3日間、市内河川27地点及び水再生プラザ放流水12試料を採取し、人用・動物用医薬品の測定を行った。

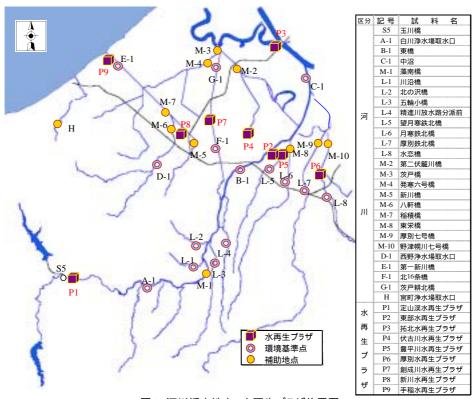


図1 河川採水地点、水再生プラザ位置図

## 2.調査地点

河川調査地点は、本市河川の環境基準点 15 地点及び環境基準補助地点 11 地点に加え、市内で唯一の水道水源上流に位置する定山渓水再生プラザ(下水処理場)放流口上流に位置する補助地点の玉川橋を加えた 27 地点とした。河川調査地点には、上水道の取水地点3地点が含まれている。下水処理場、現水再生プラザ)放流水は、茨戸水再生プラザ(石狩市)以外の9水再生プラザ 12 試料を採取した(図1)。

## 3. 対象医薬品

対象医薬品選定は、従来から調査が行われている 人用医薬品で他の調査で検出率が高いもの(クロ

タミトン、チモール、カルバマゼピン等 ) 動物用 医薬品で過去の検出率が高いもの (スルファピリジン等 ) 生体影響の懸念があるもの(メフェナム酸、ジソピラミド等 )に加え、 ~ 以外の大量使用 医薬品(平成 14 年度国内売上高 100 億円以上)で標 準品入手が容易なもの <sup>2)</sup>等で、標準品の入手が容易 な医薬品 43 を測定対象とした。

## 4.現場測定項目

試料採取地点が市内の広域に及ぶため試料採取は、平成21年3月9~11日の3日間で実施した。河川水採取地点によっては、融雪や降雨の影響による希釈の影響や透視度の低下も考えられた(表1)。

表 1 現場測定項目等

正子							:1 現場源	<b>训走</b> 場	日守					
S5   五川橋   豊平川   3月9日   10:45   晴   流心   5.5   5:30   左山渓水再生プラ   上水道取水地点   豊平川   3月9日   13:00   晴   流心   5:5   5:30   上水道取水地点   世平川   3月9日   13:00   晴   流心   5:5   5:30   上水道取水地点   世平川   3月9日   13:00   晴   元心   5:5   5:30   世平沼   第四川   3月9日   9:25   雲流心   1.0   5:30   世平川   3月9日   9:25   雲流心   2.5   5:30   世平川   3月9日   9:25   雲流心   0.5   5:30   世平川   3月9日   12:30   雲流心   0.5   5:30   世平川   3月9日   12:30   雲流心   0.5   5:30   世平川   3月10日   10:25   雲流心   3:0   5:0   5:0   3:0   世平川   3月10日   10:25   雲流心   3:0   5:0   5:0   3:0   世平川   3月10日   10:25   雲流心   4.0   5:30   世平川   3月11日   10:25   雲流心   3:0   5:0   5:30   世平川   3月11日   10:40   雪流心   3:0   5:0   5:30   世平川   3月11日   10:40   雪流心   3:0   5:0   5:30   世平川   3:0   5:0   5:0   5:30   世平川   3:0   5:	区分	記号	試	料	名	河 川 名・放流河川名	試料採取	時刻	天 候				備	考
A-1   白川浄水場取水口   豊平川   3月9日   10:00   晴 流心   3:0   3:0   3:0   2:0   3:0		S5	玉川橋					10.45	瞎		` /		定山淫水禹生	プラザト流
B-1   東橋   豊平川   3月9日   13:00   晴   流心   5.5   >30   豊平川   3月9日   14:05   晴   左岸   4.5   >30   豊平川   3月9日   13:00   晴   流心   2.5   >30   豊平川   3月9日   9:25   曇   流心   2.5   >30   豊平川   3月9日   9:25   曇   流心   2.5   >30   豊平川   3月9日   9:25   曇   流心   2.5   >30   世界川   3月9日   9:25   曇   流心   2.5   >30   世界川   3月9日   9:25   曇   流心   2.5   >30   世界川   3月9日   12:30   晴   流心   6.0   >30   日本   5				₽177k □										****
Part				-10.3.1										
M-1   漢南橋   豊平川   3月9日   9:35   景   流心   2.5   330													豊平川最下流	
L-1   川沿橋   南の沢川   3月9日   9:25   量   流心   2.5   >30   3.														
1.2   北の沢橋   北の沢川   3月9日 9:10   長   流心 0.5   30   長   流心 0.5   2   日   流心 0.5   30   日   流心 0		L-1	川沿橋						曇		2.5	>30		
L-4   精進川放水路分派前   精進川   3月9日   12:30   暗   流心   6.0   >30   28   流心   3.0   3.0   28   流心   3.0   3.0   28   流心   3.0	河	L-2	北の沢橋			北の沢川			曇	流心	1.0	>30		
L-5   望月寒鉄北橋   月寒川   月月末川   月月末   日10:40   日13:40   月月末   日13:40   日		L-3	五輪小橋			真駒内川	3月9日	9:00	曇	流心	0.5	>30		
L-6   月寒鉄北橋		L-4	精進川放水	路分派前		精進川	3月9日	12:30	晴	流心	6.0	>30		
L-7   厚別鉄北橋   厚別川   3月10日   10:00   曇 流心   4.0   >30     3月10日   10:25   曇 流心   3.5   >30     次元   (大吉川水再生プラザ   野津幌川   3月10日   13:35   小雨 流心   4.0   >30     次元   大き   大き   大き   大き   大き   大き   大き   大		L-5	望月寒鉄北	橋		望月寒川	3月10日	9:45	曇	流心	0.5	2		
L-8   水恋橋   野津幌川   3月10日   10:25   曇 流心   3.5   >30   大吉川水再生プラザ   野津幌川   3月10日   13:30   小雨 流心   4.5   >30   大吉川水再生プラザ   10:25   曇 流心   4.0   >30   東屯田川経由で下   3月11日   10:25   曇 流心   1.5   >30   東屯田川経由で下   3月11日   10:25   曇 流心   3.0   >30   新川水再生プラザ   3月11日   10:25   曇 流心   3.0   >30   新川水再生プラザ   3月11日   10:25   曇 流心   3.0   >30   新川水再生プラザ   3月11日   12:20   曇 流心   3.0   >30   新川水再生プラザ   15:35   小雨 流心   3.0   >30   新川水再生プラザ   15:35   小雨 流心   3.0   >30   新川水再生プラザ   16:00   3.0   >30   新川水再生プラザ   16:00   3.0   3.0   >30   5.0   3.0   >30   5.0   3.0		L-6	月寒鉄北橋	i		月寒川	3月10日	9:56	曇	流心	3.0	28		
M-2 第二伏籠川橋   伏籠川   3月10日   13:30   小雨 流心   4.5   >30   伏古川水再生プラ   表別   表別   表別   表別   表別   表別   表別   表		L-7	厚別鉄北橋	i		厚別川	3月10日	10:00	曇	流心	4.0	>30		
M-3   茨戸橋   茨戸川   3月10日   13:45   小雨   流心   6.5   >30   東屯田川経由で下   3月11日   10:00   曇   流心   1.5   >30   東屯田川経由で下   3月11日   10:25   雪   流心   3.0   >30   新川水再生ブラザ   野津幌川   3月9日   13:45   曇   流心   0.5   >30   豊平川水再生ブラザ   豊平川   3月11日   10:25   曇   流心   6.0   >30   豊平川水再生ブラザ   東部水再生ブラザ   豊平川   3月11日   10:40   雪   流心   3.0   >30   カルス再生ブラザ   世平川   3月11日   10:40   雪   流心   3.0   >30   カルス再生ブラザ   10:30   曇   流心   3.5   >30   上水道取水地点   新川水再生ブラザ   東部水再生ブラザ   豊平川   3月9日   13:55   小雨   流心   3.5   >30   上水道取水地点   新川水再生ブラザ   世平川   3月9日   13:05   雪   流心   3.5   >30   上水道取水地点   5   3月11日   10:20   曇   流心   3.5   >30   上水道取水地点   5   3月11日   10:30   号   3月11日   10:30   日   3月11日   3:30   日   3月11日   3:30   日   3   3   3   3   3   3   3   3   3		L-8	水恋橋			野津幌川	3月10日	10:25	曇	流心	3.5	>30		
M-4   発寒六号橋   発寒川   3月10日   14:05   小雨   流心   4.0   >30   東屯田川経由で下   等似川   3月11日   10:00   曇   流心   1.5   >30   東屯田川経由で下   等似発寒川   3月11日   10:10   曇   流心   1.0   >30   新川水再生プラザ   野津幌川   3月9日   13:45   曇   流心   5.0   豊平川水再生プラザ   豊平川   3月9日   15:20   曇   流心   5.0   多   世   上水道取水地点   10:10     10:10     10:10     10:10     10:10     10:10     10:10     10:10     10:10     10:10     10:10     10:10     10:10   10:10     10:10	Ш			橋		伏籠川	3月10日	13:30	小雨	流心	4.5	>30	伏古川水再生	プラザ下流
M-5   新川橋   琴似川   琴似形寒川   3月11日   10:00   曇   流心   1.5   >30   >30     3月11日   10:10     雲   流心   3.0   >30   新川水再生プラザ   豊平川   3月11日   10:25   雲   流心   3.0   >30   新川水再生プラザ   野津幌川   3月11日   10:25   雲   流心   3.0   >30   新川水再生プラザ   世界が未橋   月寒川   3月11日   10:25   雲   流心   3.0   >30   新川水再生プラザ   世界が未橋   第一日   10:40   宝   流心   3.5   >30   上水道取水地点   第一日   10:40   宝   流心   3.5   >30   上水道取水地点   第一日   10:30   宝   流心   3.5   >30   上水道取水地点   10:50   宝   流心   3.5   >30   上水道取水地点   10:50   3.5   >30   上水道取水地点   10:50   3.0   >30   上水道取水地点   10:50   3.0   >30   上水道取水地点   10:50   3.0   3.5   >30   上水道取水地点   10:50   3.0   3.5   >30   上水道取水地点   10:50   3.0   3.5   >30   上水道取水地点   10:50   3.0   3.0   >30   3.0		M-3	茨戸橋			茨戸川					6.5	>30		
M-6   八軒橋   八軒橋   万川   3月1日   10:10   長   流心   3.0		M-4	発寒六号橋	i		発寒川				流心	4.0	>30	東屯田川経由で	で下水放流水流入
M-7   稲積橋   新川   3月1日   10:25   雪   流心   3.0   >30   新川水再生プラザ   豊平川   3月9日   13:45   曇   流心   6.0   >30   野津幌川水再生プラザ   豊平川   3月9日   15:20   曇   流心   8.0   24   厚別水再生プラザ   上水道取水地点   新川水再生プラザ   豊平川   3月9日   13:25   曇   流心   3.0   >30   万水   万水   野津幌川   3月9日   13:45   曇   流心   8.0   24   厚別水再生プラザ   上水道取水地点   新川   3月1日   10:40   雪   流心   3.0   >30   万米   上水道取水地点   新川水再生プラザ   世平川   3月9日   13:55   小雨   流心   3.5   >30   上水道取水地点   新川水再生プラザ   世平川   3月9日   10:30   雲   流心   0.5   >30   上水道取水地点   新川水再生プラザ   世平川   3月9日   14:55   3月9日   14:55   3月9日   14:55   3月9日   14:55   3月9日   14:55   3月9日   13:05   31:05   31:05   32:05   33:06   31:05   33:06   3		M-5	新川橋			琴似川	3月11日	10:00	曇	流心	1.5	>30		
M-8   東栄橋   月寒川   月寒川   3月9日   13:45   曇   流心   6.0   >30   豊平川水再生プラザ   上水道取水地点   新川   3月1日   12:50   曇   云心   3.0   >30   厚別水再生プラザ   上水道取水地点   新川   3月1日   12:50   曇   云心   3.0   >30   上水道取水地点   新川   3月1日   12:50   曇   云心   3.0   >30   上水道取水地点   新川   3月1日   12:50   曇   云心   3.0   >30   上水道取水地点   新川   3月10日   13:55   小雨   流心   3.0   >30   上水道取水地点   新川   3月10日   13:55   小雨   流心   3.5   >30   上水道取水地点   新川   3月10日   13:55   小雨   流心   3.5   >30   上水道取水地点   新川   3月10日   13:55   3.0   >30   上水道取水地点   新川   3月10日   13:55   3.0   >30   上水道取水地点   新川   3月10日   13:55   3.0   3.5   >30   上水道取水地点   上水道取水地点   五田   五田   五田   五田   五田   五田   五田   五		M-6	八軒橋							流心	1.0	>30		
水   M-9   厚別七号橋   厚別川   3月9日   15:20   曇   流心   6.0   >30     月別水再生プラザ   上水道取水地点   日本   日本   日本   日本   日本   日本   日本   日												>30		
M-10   野津幌川七号橋   野津幌川   3月9日 15:30 畳 左岸 1.5 >30 上水道取水地点     D-1   西野浄水場取水口   琴似発寒川 3月11日 12:50 畳 流心 3.0 >30 上水道取水地点     E-1   第一新川橋 新川 3月10日 15:15 小雨 流心 3.0 >30 上水道取水地点     F-1   北16条橋 創成川 3月10日 13:55 小雨 流心 3.5 >30 上水道取水地点     G-1   茨戸耕北橋 創成川 3月10日 13:55 小雨 流心 3.5 >30 上水道取水地点     B 宮町浄水場取水口 星置川 3月10日 13:55 東部水再生プラザ 東部水再生プラザ 豊平川 3月9日 10:30 東部水再生プラザ 豊平川 3月9日 14:50 16:0 >30 上水道取水地点     P2   東部水再生プラザ 豊平川 3月9日 14:50 上水道取水地点     下水 内4 伏古川水再生プラザ サイナ 大大地 2月 サザ 1 水流口 豊平川水再生プラザ第 1 放流口 豊平川水再生プラザ第 2 放流口 創成川 3月10日 10:15 月寒川 10:15 月寒川 10:15 月寒川 10:10 月寒川 10:15 月寒川 10:10 月寒川 10:15 月泉川 10:10 月寒川 10:15 月泉川 10:10 月寒川 10:10 月泉川 10:10 月寒川 10:10 月泉川											9.5	>30	豊平川水再生	プラザ下流
D-1 E-1 第一新川橋     西野浄水場取水口 第一新川橋     琴似発寒川 新川     3月11日 12:50 3月11日 10:40 3月10日 15:15 小雨 流心     量 流心     左岸 流心     1.5     >30 新川水再生プラザ     上水道取水地点 新川水再生プラザ       G-1 所 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日	水													
E-1 F-1 北16条橋 G-1 次戸耕北橋 G-1 次戸耕北橋 宮町浄水場取水口 星置川 3月10日 15:15 小雨 流心 9.0 >30 新川水再生プラザ 1 放流口 理 円														
F-1 G-1 G-1 茨戸耕北橋   創成川 創成川 創成川 創成川 創成川 創成川 創成川 創成川 割月10日 13:55 小雨 流心 3.5 >30 上水道取水地点     P1 宮田渓水再生プラザ 東部水再生プラザ P2 東部水再生プラザ 内が 取り P4 伏古川水再生プラザ 豊平川 オス・サード 関連・川水再生プラザ第1放流口 豊平川水再生プラザ第2放流口 割成川 割月10日 10:15 割月10日 10:15 割別川 割月10日 10:10 専別川 割月10日 10:10 割成川水再生プラザ第2放流口 割成川 割月10日 13:05 割成川水再生プラザ第2放流口 割成川 割月10日 13:05 割成川水再生プラザ第2放流口 割成川 割月10日 13:05 割別 10:10 割成川 割月10日 10:40 割成川水再生プラザ第2放流口 割成川 割月10日 13:05 割別 10:2 >30 割成川水再生プラザ第2放流口 割成川 割月10日 14:50 割成川水再生プラザ第2放流口 割成川 割月10日 14:50 割成川水再生プラザ第2放流口 割成川 割月10日 15:40 またり コール・フラザ第2放流口 割別 10:10 またり コール・フラザ第2放流口 割別 10:10 またり コール・フラザ第2放流口 割別 10:10 またり コール・フラザ第2放流口 割別 11:50 またり コール・フラザ第2放流口 割別 10:10 またり コール・フラザ第2放流口 割別 11:50 またり コール・フラ・フラ・フラ・フラ・フラ・フラ・フラ・フラ・フラ・フラ・フラ・フラ・フラ・														
R-1   次戸耕北橋   創成川   星置川   3月10日   13:55   小雨   流心   3.5   >30   上水道取水地点   日本   22:20   長   流心   0.5   >30   上水道取水地点   日本   23:51				5									新川水再生プラ	ラザ下流
H 宮町浄水場取水口 星置川 3月11日 12:20 曇 流心 0.5 >30 上水道取水地点   P1 定山渓水再生プラザ 東部水再生プラザ 東部水再生プラザ 内容 地域 原生プラザ第1放流口 豊平川水再生プラザ第2放流口 物流 水 水 別 別の 別の川水再生プラザ第1放流口 創成川 別の 別の川水再生プラザ第2放流口 割成川 割月10日 10:40 割成川水再生プラザ第2放流口 割成川 割月10日 14:50 割成川水再生プラザ第2放流口 割成川 割月10日 14:40 割成川水再生プラザ第2放流口 割成川 割月10日 15:40 割成川水再生プラザ第2放流口 新川水再生プラザ第2放流口 割成川 割月10日 15:40 また コーナー コーナー コーナー コーナー コーナー コーナー コーナー コーナ														
P1 定山渓水再生プラザ 豊平川 3月9日 10:30 28.5 >30   東部水再生プラザ 豊平川 3月9日 14:00 16.0 >30   下水 P3 拓北水再生プラザ 石狩川 3月9日 14:55 10.5 >30   水水 P4 伏古川水再生プラザ 伏古川 3月10日 13:05 9.5 >30   奥平川水再生プラザ第 1 放流口豊平川水再生プラザ第 2 放流口豊川川 3月10日 10:10 9.5 >30   場内 厚別水再生プラザ第 2 放流口創成川 3月10日 10:40 12.0 >30   自成川水再生プラザ第 1 放流口創成川 3月10日 14:50 10.2 >30   創成川水再生プラザ第 1 放流口創成川 3月10日 14:40 10.2 >30   新川水再生プラザ第 1 放流口新川 3月10日 15:40 10.2 >30   新川水再生プラザ第 1 放流口新川 3月10日 15:40 10.2 >30   新川水再生プラザ第 1 放流口新川 3月10日 15:40 10.2 >30														
P2		H	宮町浄水場 	<b>钢水口</b>		星置川	3月11日	12:20	曇	流心	0.5	>30	上水道取水地。	₹
P2		P1	定山渓水再	生プラザ		豊平川	3月9日	10:30			28.5	>30		
下水 P3 拓北水再生プラザ 伏古川水再生プラザ (大古川水再生プラザ第1放流口 豊平川水再生プラザ第1放流口 豊平川水再生プラザ第2放流口 月寒川 原別川 3月9日 14:55 3月10日 13:05 3月10日 10:15 9.5 >30 9.5 >30 9.		P2									16.0	>30		
P4   伏古川水再生プラザ   伏古川   3月10日   13:05   9.5   >30	ょ	P3									10.5	>30		
処理 P5 豊平川水再生プラザ第1放流口 月寒川 豊平川水再生プラザ第2放流口 月寒川 厚別川 扇は川水再生プラザ第1放流口 創成川 割成川水再生プラザ第1放流口 創成川 割成川水再生プラザ第1放流口 創成川 割成川 割月10日 14:50 割成川水再生プラザ第2放流口 創成川 割月10日 14:40 割成川水再生プラザ第1放流口 新川水再生プラザ第1放流口 新川水再生プラザ第1放流口 新川水再生プラザ第1放流口 新川 割月10日 15:40 またり	7K	P4	伏古川水再	生プラザ			3月10日	13:05			9.5	>30		
放 流 別成川水再生プラザ第1放流口 創成川 3月10日 14:50 10.2 >30 創成川水再生プラザ第2放流口 創成川 3月10日 14:40 10.2 >30 新川水再生プラザ第1放流口 新川 3月10日 15:40 11.5 >30	処	D5	豊平川水再	生プラザ第	1放流口	月寒川					10.5	>30		
放 流 別成川水再生プラザ第1放流口 創成川 3月10日 14:50 10.2 >30 創成川水再生プラザ第2放流口 創成川 3月10日 14:40 10.2 >30 新川水再生プラザ第1放流口 新川 3月10日 15:40 11.5 >30	理	PS	豊平川水再会	生プラザ第	2 放流口	月寒川	3月10日	10:10			9.5	>30		
放 流 別成川水再生プラザ第 1 放流口 創成川 3月10日 14:50 10.2 >30	場	P6					3月10日	10:40			12.0	>30		
水 新川水再生プラザ第1放落口 新川 3月10日 15:40 115 30	放	D7	創成川水再:	生プラザ第	1放流口	創成川	3月10日	14:50			10.2	>30		
	流	F/	創成川水再:	生プラザ第	2 放流口	創成川	3月10日	14:40			10.2	>30		
	八	P8				新川					11.5	>30		
「   新川水再生ブラザ第 2 放流口   新川   3月10日   15:45     11.5   >30		1 10			2 放流口						11.5	>30		
P9 手稲水再生プラザ 新川 3月11日 11:05 8.5 >30		P9	手稲水再生	プラザ		新川	3月11日	11:05			8.5	>30		

#### 5. 測定方法

#### 5-1 試薬

メタノール: LC/MS 用、アセトニトリル: LC/MS 用

ギ酸 : LC/MS 用、酢酸アンモニウム: 特級

精製水: 超純水製造装置 (Milli-Q、ミリポア社製)

により製造された水

固相カートリッジ: Waters 社製 SepPAK-C<sub>18</sub> Plus、 OASYS - HLB Plus

#### 5-2 測定フロー

医薬品は、化学的構造が様々であり、logPow 等の物理化学的性質も異なるため、あらゆる種類の医薬品を全て同時に測定可能な条件や機器は無いが、可能な範囲において同時測定可能な条件を検討した。基本的には、固相抽出しLC/MS/MSで測定する方法を検討したが、LC/MS/MSで測定感度が不十分なチモール等6物質については、SepPAK tC18で固相抽出後、ジクロロメタンで溶出し、BSTFAを用いてトリメチルシリル化して測定した。トリクロサンについては、誘導体化せずに GC/MS で測定した。他の医薬品につ

いては、ギ酸酸性下で OASYS-HLB で固相抽出後、 LC/MS/MS-SRM(ESI,posi あるいは nega)で測定した (図2)。

#### 5-3 測定条件

5-3-1 GC/MS - SIM 測定条件

GC/MS - SIM測定条件

カ ラ ム : DB-5MS 長さ 30m、内径 0.25mm、膜厚 0.25 $\mu m$ 

使 用 機 種 : Agilent 5973

注入口温度 : 250

カラム温度 : 50 (2 min) - 180 (25 /min) - 300 (15 /min, 2 min hold) キャリアーガス流量 : He 1mL/min

インターフェイス温度 : 280 試料注入量 : 2 μL

### 5-3-2 LC/MS/MS-SRM 条件

LC/MS/MS 測定条件は、機器に固有のものであり、 医薬品は、試料水中あるいは抽出液中での安定性に 差があると考えられ、多成分一括測定の必要がある ため、必ずしも各医薬品に最適化された条件での測 定が可能なわけでは無いが、表3の条件で測定した。 Trimethoprimについては、MS/MS 測定に最適なプロ ダクトイオンが検出できず、プレカーサイオンとプロダクトイオンを同じ条件で測定した。

#### トリクロサンの測定フロー

ギ酸0.2mL

200ml

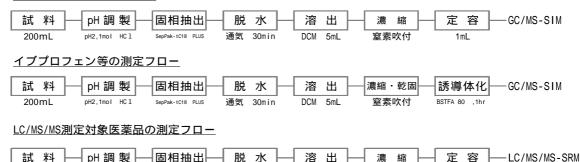


図2 医薬品測定フロー

MeOH 5ml

窒素吹付

30% MeOH.1mL

## 表2 GC/MS-SIM測定の定量及び参照イオン

30min

通気

OASYS-HLB PLUS

医薬品等名称	定量イオン (m/z)	参照イオン (m/z)	備	考
Triclosan	288	218		_
Ibuprofene	160	120	TMS化体	
Naproxene	200	185	TMS化体(定量に	LC/MS/MS)
Ketoprofene	282	73	TMS化体(定量に	LC/MS/MS)
Naphthelene-d8	136		内部標準	
Phenanthrene-d10	188		内部標準	

## LC/MS/MS-SRM測定条件

[LC条件]

使用機種 : Agilent 1200 series

カラム : L-column2(ガードカラム付)

長さ150 mm、内径2.1 mm、粒径3 μm

移動相A : 0.1% ギ酸 + 10m mol酢酸アンモニウム

移動相B : アセトニトリル

0 20min A:90 5B:10 95 16 17min A:5 B:95

流量 : 0.2 m L/min

カラム温度 : 40 試料注入量 : 5 μL

(MS条件)

使用機種 : Agilent 6410

ガス温度 : 350 ガスフロー : 11 L/min ネプライザガス : 35 psi キャピラリー電圧 : 4000 V コリジョンガス : 窒素

#### 表3 LC/MS/MS測定条件

表3	LC/MS/MS測	定条件		
医薬品名	SRM 測定イオン	フラグ メンター 電圧(V)	コリジョン 電圧(V)	ESI 測定 モード
Acetaminofen	152 > 110	100	10	
Ambroxol hydrochloride	379 > 264	100	5	
Amlodipine besilate	294 > 220	100	10	
Bezafibrate	362 > 139	100	30	
Carbamazepine	237 > 194	100	20	
Carvediol	407 > 100	100	20	
Clarithromycin	749 > 590	100	20	
Crotamiton	204 > 134	100	20	
Diclofenac	296 > 250	100	10	
Disopyramide	340 > 239	100	20	
Fliconazol	307 > 238	100	10	
Ifenprodil tertrate	326 > 308	100	20	
Indomethasine	358 > 139	100	20	
ketoprofen	255 > 209	100	15	
Ketotifen fumarate	310 > 96	100	20	:
Mefenamicacid	242 > 224	100	10	posi
Naproxene	231 > 185	100	20	
Nicardipine hydrochloride	480 > 315	100	20	
Nicergoline	486 > 454	100	5	
Nicorandil	212 > 79	100	20	
NN-diethyltoluamide	192 > 119	100	20	
Terbinafine hydrochloride	292 > 141	100	30	
Theophylline	181 > 124	100	20	
Ticlopidine hydrochloride	267 > 125	100	40	
Sulfamerazine	265 > 172	100	15	
Sulfamethazine	279 > 186	100	20	
Sulfamethoxazole	254 > 156	100	15	
Sulfapyridine	250 > 184	100	20	
Sulfathiazole	256 > 156	100	10	
Trimethoprim	291 > 291	100	5	
Batamethasone	437 > 361	100	15	nega

# 6. 添加回収試験結果

環境省の化学物質環境実態調査の分析法開発において添加回収率の許容範囲の目安は 70~120%である。試料 200mL に医薬品標準品 20ng を添加し、図のフローに従って測定した添加回収率は、全国の調査で検出率の高いアスピリン、チモール等調査対象とした 43 医薬品中 10 物質は、回収率 70%に満たなかったため、今回の報告対象からは、除外した(表4)。添加回収試験の結果から本報告で測定可能であった医薬品類の用途・効能を表5にまとめた。

						-	表4	精製水	添	加回山	又試	験結	果				
No.	医	薬	品	名	測	定	法	回収率 (%)	No.	医	薬	品	名	測	定	法	回収率 (%)
1	Aceto	aminot	en		LC/MS/	MS-S	RM(posi	93.9	23	Lansopra	azole			LC/MS/I	MS-SR!	A(posi)	0.0
2	Aciclo	vir			LC/MS/	MS-S	RM(posi	) 11.1	24	L-glutan	nine			LC/MS/	MS-SR!	A(posi)	0.0
3	Allopu	ırinopı	r		LC/MS/	MS-S	RM(posi	3.0	25	N,N-diet	hyltol	uamide		LC/MS/I	MS-SR!	A(posi)	70.4
4	Ambro	oxol hy	droc	hloride	LC/MS/	MS-S	RM(posi	78.2	26	Naproxe	ne			GC/MS-	SIM ( T	'MS化)	78.1
5	Amloc	lipine	besila	ite	LC/MS/	MS-S	RM(posi	91.4	27	Naproxe	ne			LC/MS/	MS-SR!	A(posi)	96.2
6	Aspiri	n			LC/MS/	MS-S	RM(nega	) 24	28	Nicardip	ine	hydroch	loride	LC/MS/	MS-SR!	A(posi)	103.4
7	Ateno	lol			LC/MS/	MS-S	RM(posi	33.2	29	Nicergol	ine			LC/MS/	MS-SR!	A(posi)	95.8
8	Betam	ethazo	ne		LC/MS/	MS-S	RM(nega	) 113.7	30	Nicoran	dil			LC/MS/	MS-SR!	A(posi)	99.9
9	Bezafi	brate			LC/MS/	MS-S	RM(posi	96.9	31	Nifedipi	ne			LC/MS/	MS-SR!	A(posi)	17.2
10	Carbai	nazep	ine		LC/MS/	MS-S	RM(posi	103.4	32	Norfloxa	ncin			LC/MS/I	MS-SR!	A(posi)	105.6
11	Carve	liol			LC/MS/	MS-S	RM(posi	90.7	33	Sulfame	razimi	ne		LC/MS/	MS-SR!	A(posi)	86.7
12	Clarith	nromy	in		LC/MS/	MS-S	RM(posi	101.5	34	Sulfame	thazin	e		LC/MS/	MS-SR!	A(posi)	86.7
13	Crotar	niton			LC/MS/	MS-S	RM(posi	63.1	35	Sulfame	thoxis	azole		LC/MS/	MS-SR!	A(posi)	90.8
14	Disop	yramid	le		LC/MS/	MS-S	RM(posi	98.8	36	Sulfapyr	idine			LC/MS/I	MS-SR!	A(posi)	81.9
15	Erythr	omyci	n		LC/MS/	MS-S	RM(posi	6.7	37	Sulfathio	zole			LC/MS/	MS-SR!	A(posi)	77.8
16	Famot	idine			LC/MS/	MS-S	RM(posi	47.7	38	Terbinaf	ione	hydroc	hloride	LC/MS/I	MS-SR!	A(posi)	100.2
17	Flicon	azol			LC/MS/	MS-S	RM(posi	99.1	39	Theophi	lline			LC/MS/	MS-SR!	A(posi)	95.8
18	Ibupro	fene			GC/MS	SIM	(TMS化	) 64.7	40	Ticlopid	ine l	nydrochi	loride	LC/MS/	MS-SR!	A(posi)	82.2
19	Ifenpr	odil	tertra	te	LC/MS/	MS-S	RM(posi	100.6	41	Triclosa	nn			GC/MS-	SIM ( ‡	誘導体化)	71.9
20	Ketop	rofen			GC/MS	SIM	(TMS化	93.2	42	Trimeth	prim			LC/MS/I	MS-SR!	A(posi)	103.1
21	Ketop	rofen			LC/MS/	MS-S	RM(posi	104.7	43	Tymol				GC/MS-	SIM (7	'MS化)	0.8

注)網掛けしたものは、回収率が低いため測定対象から除外した医薬品

表5 報告対象医薬品の効	能
--------------	---

		表5 報告对家医學	RIDUXJI形
用途	医 薬	品 名	効能
	アセトアミノフェン	Acetaminofen	解熱鎮痛剤
	塩酸アンプロキソール	Ambroxol hydrochloride	去痰薬、気道潤滑薬
	ベシル酸アムロジピン	Amlodipine besilate	降圧薬 Ca拮抗薬
	ベタメタゾン	Batamethasone	副腎皮質ステロイド
	ベザフィブラート	Bezafibrate	高脂血症治療薬 フィブラート系
	カルパマゼピン	Carbamazepine	抗てんかん剤
	カルベジオール	Carvediol	降圧薬 狭心症治療薬
	クラリスロマイシン	Clarithromycin	g陽性菌・マイコプラズマ用剤
,	クロタミトン	Crotamiton	鎮痛、鎮痒、収れん、消炎剤
	ジクロフェナク	Diclofenac	不整脈用剤
	ジソピラミド	Disopyramide	不整脈用剤
	フリコナゾール	Fliconazol	抗真菌薬
	イブプロフェン	Ibuprofen	非ステロイド系消炎鎮痛剤
	酒石酸イフェンプロジル	Ifenprodil Tertrate	脳梗塞後遺症,脳出血後遺症に伴うめまいの改善
	インドメタシン	Indomethasine	解熱鎮痛剤
	ケトプロフェン	ketoprofen	鎮痛、鎮痒、消炎剤
	フマル酸ケトチフェン	Ketotifen fumarate	抗アレルギー薬
用	メフェナム酸	Mefenamicacid	解熱鎮痛剤
/13	ナプロキセン	Naproxene	鎮痛、解熱、抗炎症薬
	塩酸ニカルジピン	Nicardipine hydrochloride	降圧薬
	ニセルゴリン	Nicergoline	脳循環・代謝改善剤
	ニコランジル	Nicorandil	狭心症治療薬
	N,N-ジエチルトルアミド	,	昆虫忌避剤製剤原料
	塩酸テルビナフィン	Terbinafine hydrochloride	深在性・表在性抗真菌薬
	テオフィリン	Theophylline	気管支拡張薬
	塩酸チクロジピン	Ticlopidine hydrochloride	抗血栓薬 抗血小板薬
	トリクロサン	Triclosan	抗菌剤
	スルファメラジン	Sulfamerazine	合成抗菌剤(牛:肺炎、気管支炎、豚:細菌性下痢 症、鶏:コクシジウム病)
動	スルファメタジン	Sulfamethazine	合成抗菌剤(豚、成長促進剤)
44-	スルファメトキサゾール	Sulfamethoxazole	合成抗菌剤(g陽性及び陰性菌、トリメトプリムと 併用、豚)
物	スルファピリジン	Sulfapyridine	合成抗菌剤(牛:肺炎、気管支炎 豚:細菌性下痢症 鶏:コクシジウム病)
用	スルファチアゾール	Sulfathiazole	合成抗菌剤(牛:肺炎、気管支炎、豚:細菌性下痢症、鶏:コクシジウム病) 泌乳期の乳房炎)
	トリメトプリム	Trimethoprim	合成抗菌剤(サルファ剤と併用 豚:細菌性疾患 鶏:コクシジウム症)

# 7. 測定結果

# 例を図-3に示した。

7-1 LC/MS/MS-SRM クロマトグラムの例 医薬品混合品標準 10ng/mL 溶液と下水放流口下流

の河川調査地点試料 5 µL 注入時のクロマトグラム



- a) ESI (posi)測定医薬品10ng/mLのSRM(posi)クロマトグラム
- b) 下水処理場放流口下流河川 M-8東栄橋 のSRM(posi)クロマトグラム

図3 LC/MS/MSによる標準品と下水放流口下流地点のSRMクロマトグラム

# 7-2 測定結果

# 下水放流水等の分類により集計した結果を表7に示

医薬品測定結果を表 6-1~6-3 に、水道水源、河川、 した。

表6-1 地点別医薬品測定結果(その1)

													( 単	单位: μ g/L)
区分	河川水	上水道取水口	河川水	下水放流口下流	上水道取水口	下水放流口下流	河川水	下水放流口下流	上水道取水口	河川水	河川水	河川水	河川水	河川水
記号	S5	A-1	B-1	C-1	D-1	E-1	F-1	G-1	Н	L-1	L-2	L-3	L-4	L-5
河 川 名	豐平川	豊平川	豐平川	豊平川	琴似発寒川		創成川	創成川	星置川	南の沢川	北の沢川	真駒内川	精進川	望月寒川
地 点 名医 薬 品 名	玉川橋	白川浄水場 取水口	東橋	中沼	西野浄水場 取水口	第一新川橋	北16条橋	茨戸耕北橋	宮町浄水場 取水口	川沿橋	北の沢橋	五輪小橋	精進川放水 路分派前	望月寒鉄北 橋
アセトアミノフェン	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005
塩酸アンプロキソール	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0.017	< 0.005	0.025	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005
ベシル酸アムロジピン	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
ベタメタゾン	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
ベザフィブラート	0.05	< 0.01	< 0.01	0.08	< 0.01	0.54	< 0.01	0.22	< 0.01	0.05	0.05	0.05	< 0.01	< 0.01
カルバマゼピン	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0.014	0.080	< 0.005	0.055	< 0.005	< 0.005	0.006	< 0.005	< 0.005	< 0.005
カルベジオール	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
クラリスロマイシン	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0.021	< 0.005	0.54	< 0.005	0.45	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005
クロタミトン	0.01	< 0.01	0.02	0.05	< 0.01	0.55	< 0.01	0.52	< 0.01	0.02	< 0.01	< 0.01	0.02	0.02
ジクロフェナク	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.09	< 0.01	0.06	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
ジソピラミド	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0.01	< 0.005	0.22	< 0.005	0.21	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005
フリコナゾール	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.08	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
イブプロフェン	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
酒石酸イフェンプロジル	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005
インドメタシン	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0.078	< 0.005	0.067	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005
ケトプロフェン	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.18	< 0.01	0.02	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
フマル酸ケトチフェン	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005
メフェナム酸	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0.029	< 0.005	0.010	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005
ナブロキセン	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
塩酸ニカルジピン	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005
ニセルゴリン	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005
ニコランジル	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005
N,N-ジエチルトルアミド	0.006	0.007	< 0.005	0.008	0.005	0.032	< 0.005	0.039	0.018	0.008	0.005	0.007	0.008	0.032
塩酸テルビナフィン	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
テオフィリン	0.04	< 0.01	< 0.01	0.05	0.01	1.0	< 0.01	0.14	< 0.01	0.05	0.03	< 0.01	0.05	0.01
塩酸チクロジピン	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.06	< 0.01	0.09	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
トリクロサン	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.02	< 0.01	0.02	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
スルファメラジン	< 0.005	< 0.005	0.006	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005
スルファメタジン	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005
スルファメトキサゾール	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0.10	< 0.005	0.013	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005
スルファピリジン	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0.074	< 0.005	0.070	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005
スルファチアゾール	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005
トリメトプリム	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0.053	< 0.005	0.017	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005

表6-2 地点別医薬品測定結果(その2)

				衣0-2 1	也点別医	柴品測疋	結果(で	1)2)				( <b>à</b>	单位: μg/L)
区分河	川水	河川水	河川水	河川水	下水放流口下流	下水放流口下流	下水放流口下流	河川水	河川水	下水放流口下流	下水放流口下流	河川水	下水放流口下流
	L-6	L-7	L-8	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7	M-8	M-9	M-10
	寒川	厚別川	野津幌川	豊平川	伏籠川	茨戸川	発寒川	新川橋	琴似発寒川	新川	月寒川	厚別川	野幌川
地点名日寒		厚別鉄北橋	水恋橋	藻南橋	第二伏籠川橋	茨戸橋	発寒六号	新川橋	八軒橋	稲積橋	東栄橋	厚別七号橋	野津幌川七号橋
	0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005		-0.005		< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	-0.005	< 0.005
	0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 0.011	<0.005 0.022	<0.005 0.012	<0.005	<0.005	<0.005 0.012	<0.005 0.037	<0.005 <0.005	<0.005 0.026
	0.005			< 0.005		< 0.022	< 0.012	< 0.005		< 0.012		<0.005	0.026
		< 0.01	< 0.01		< 0.01				< 0.01		0.03		
	0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	<0.01
	0.05	<0.01	0.05	0.05	0.41	0.35	0.19	0.05	0.05	0.29	0.69	0.05	1.2
	0.005	< 0.005	0.007	< 0.005	0.036	0.05	0.041	< 0.005	0.015	0.056	0.10	< 0.005	0.057
	0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
	0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0.20	0.45	0.25	0.009	< 0.005	0.36	0.65	< 0.005	0.40
	0.01	< 0.01	0.22	0.01	0.30	0.49	0.45	0.03	0.01	0.36	0.75	0.03	0.66
	0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.05	0.08	0.04	< 0.01	< 0.01	0.06	0.14	< 0.01	0.08
	0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0.12	0.19	0.14	0.005	< 0.005	0.13	0.24	< 0.005	0.26
	0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.02	0.07	< 0.01	< 0.01
	0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
	0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0.005	< 0.005	< 0.005
	0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0.034	0.06	0.036	< 0.005	< 0.005	0.045	0.15	< 0.005	0.085
	0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.07	0.05	< 0.01	< 0.01	0.05	0.10	< 0.01	0.37
フマル酸ケトチフェン <0	0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005
メフェナム酸 <0	0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0.010	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0.014	0.047	< 0.005	0.012
ナプロキセン <(	0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.01	< 0.01	< 0.01
塩酸ニカルジピン <0	0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005
ニセルゴリン <0	0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005
ニコランジル <0	0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005
N,N-ジエチルトルアミド 0.0	.012	< 0.005	0.009	0.011	0.014	0.031	0.038	0.009	0.007	0.022	0.042	0.006	0.043
塩酸テルビナフィン <(	0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
テオフィリン 0.	.07	0.01	0.09	< 0.01	0.07	0.62	0.07	0.11	0.04	0.20	0.05	0.040	0.18
塩酸チクロジピン <(	0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.01	0.07	0.04	< 0.01	< 0.01	0.04	0.05	< 0.01	0.04
トリクロサン	0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.02	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.02	0.03	< 0.01	0.01
スルファメラジン <0	0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005
	0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005
	0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0.007	0.007	0.009	< 0.005	< 0.005	0.021	0.019	< 0.005	< 0.005
	0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0.025	0.059	0.043	< 0.005	< 0.005	0.036	0.055	< 0.005	0.048
	0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005
	0.005	< 0.005	0.006	< 0.005	0.018	0.016	0.009	< 0.005	< 0.005	0.038	0.040	< 0.005	0.018

#### 表6-3 地点別医薬品測定結果(その3)

(単位: µg/L) 下水処理場放流水 区分 記 묵 P1 P2 P3 Ρ4 P5-1 P5-2 P6 P7-1 P7-2 P8-1 P8-2 **P**9 放流河川名 豊平川 豊平川 石狩川 伏籠川 月寒川 月寒川 厚別川 創成川 **創成川** 新川 新川 新川 下水処理場名 創成川水再生プラザ 新川水再生プラザ 定山渓水再生 プラザ 東部水再生ラザ 拓北水再生 ラザ 伏古水再生 ラザ 豊平川水再生プラザ 厚別水再生 プラザ 手稲水再生プ ラザ 第2 第2 第2 第1 品 第1 第1 アセトアミノフェン < 0.005 0.007 0.009 < 0.005 < 0.005 0.006 < 0.005 < 0.005 0.005 < 0.005 0.005 < 0.005 塩酸アンブロキソール < 0.005 0.050 0.036 0.037 0.037 0.055 0.045 0.034 0.042 0.023 0.032 ベシル酸アムロジピン < 0.01 0.05 0.07 0.06 0.05 0.06 0.08 0.05 0.05 0.04 0.05 0.03 ベタメタゾン < 0.01 < 0.01 < 0.01 < 0.01 < 0.01 < 0.01 < 0.01 < 0.01 < 0.01 < 0.01 < 0.01 < 0.01 ベザフィブラート 0.11 0.58 1.7 1.4 0.94 0.63 1.3 0.80 0.69 1.0 0.59 0.23 カルバマゼピン 0.062 0.11 0.12 0.099 0.14 0.090 0.095 0.072 0.095 0.12 0.11 0.074カルベジオール < 0.01 < 0.01 < 0.01 < 0.01 < 0.01 < 0.01 < 0.01 < 0.01 < 0.01 < 0.01 < 0.01 < 0.01 クラリスロマイシン 0.76 0.74 0.75 0.70 0.68 0.78 0.70 0.84 0.89 0.97 0.60 0.26 クロタミトン 0.93 0.74 0.58 0.83 0.79 0.82 0.76 0.64 0.17 1.0 0.67 0.86 ジクロフェナク < 0.01 0.15 0.12 0.14 0.17 0.11 0.12 0.13 0.13 0.15 0.17 0.10 ジソピラミド 0.25 0.43 0.48 0.35 0.26 0.24 0.44 0.37 0.38 0.40 0.39 0.29 フリコナゾール 0.05 0.05 < 0.01 0.05 0.08 0.08 0.05 0.07 0.06 0.12 0.08 < 0.01 イブプロフェン < 0.05 < 0.05 0.060 < 0.05 < 0.05 < 0.05 < 0.05 < 0.05 < 0.05 < 0.05 < 0.05 < 0.05 洒石酸イフェンプロジル < 0.005 0.010 0.008 0.008 0.006 < 0.005 0.008 0.008 0.010 0.011 0.0090.008 インドメタシン 0.009 0.15 0.13 0.09 0.17 0.10 0.13 0.12 0.10 0.12 0.15 0.10 ケトプロフェン 0.04 0.42 0.63 0.63 0.67 0.77 0.52 0.76 0.76 0.58 0.78 0.81 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 フマル酸ケトチフェン メフェナム酸 < 0.005 0.046 0.026 0.024 0.046 0.047 0.021 0.018 0.025 0.057 0.065 0.020 ナプロキセン < 0.01 < 0.01 0.01 0.01 0.01 0.04 0.01 0.02 0.03 0.03 0.04 < 0.01 塩酸ニカルジピン < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 ニセルゴリン < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 ニコランジル < 0.005 < 0.005 < 0.005 <0.005 < 0.005 0.013 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 N.N-ジエチルトルアミド 0.019 0.050 0.096 0.030 0.031 0.039 0.055 0.046 0.054 0.041 0.062 0.055 塩酸テルビナフィン < 0.01 < 0.01 < 0.01 < 0.01 < 0.01 < 0.01 < 0.01 < 0.01 < 0.01 < 0.01 < 0.01 < 0.01 テオフィリン 0.13 0.12 0.08 0.04 0.06 0.07 0.09 0.05 0.05 0.10 1.2 0.19 塩酸チクロジピン < 0.01 0.03 0.08 0.07 0.08 0.04 0.14 0.12 0.12 0.13 0.14 0.14 トリクロサン < 0.01 0.02 0.05 < 0.01 0.02 0.03 0.09 0.04 0.08 0.03 0.02 0.05 スルファメラジン < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 スルファメタジン < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 スルファメトキサゾール < 0.005 0.037 0.038 0.010 0.038 0.012 0.011 0.018 0.015 0.064 0.045 0.018 スルファピリジン < 0.005 0.21 0.098 0.077 0.082 0.029 0.056 0.11 0.092 0.12 0.12 0.074 スルファチアゾール < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 < 0.005 トリメトプリム < 0.005 0.031 0.037 0.073 0.058 0.055 0.054 0.046 0.0440.11 0.11 0.027

表7 医薬品測定結果の集計

									衣/		~ нн х.	374	1条の	жи:											(単作	🗓 : μg/L)
用		上:	水 道	取水	地点	ī		放 流水道 耶		流 河 点 含 む		下水	放流	口下	流	可川	下	水	放	流	水		全	試	料	ŀ
	医薬品 名	最	最	平	検	試	最	最	平	検	試	最	最	平	検	試	最	最	平	検	試	最	最	平	検	試
途		大	小	均	出 / 数	料数	大	<b>小</b>	均	出 / 数	料数	大	/]\	均	出数	/ 料 数	大	小	均	出数	/ 料 数	大	小	均	出数	/ 料 数
	アセトアミノフェン	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0 /	3 <	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0 /	18 <	0.005	< 0.005	< 0.005	0	/ 9	0.009	< 0.005	< 0.005	5	/ 12	0.009	< 0.005	< 0.005	5	/ 39
	塩酸アンプロキソール	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0 /	3 <	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0 /	18 0	0.037	< 0.005	0.018	8	/ 9	0.055	< 0.005	0.034	11	/ 12	0.055	< 0.005	0.015	19	/ 39
	ベシル酸アムロジピン	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0 /	3	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0 /	18 (	0.03	< 0.01	0.01	3	/ 9	0.08	< 0.01	0.05	11	/ 12	0.08	< 0.01	0.02	14	/ 39
	ベタメタゾン	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0 /	3	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0 /	18 <	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0	/ 9	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0	/ 12	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0	/ 39
	ペザフィブラート	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0 /	3	0.05	< 0.01	0.02	10 /	15	1.2	0.08	0.44	9	/ 9	1.7	0.11	0.83	12	/ 12	1.7	< 0.01	0.40	31	/ 36
	カルパマゼピン	0.014	< 0.005	0.005	1 /	3 (	0.015	< 0.005	0.002	1 /	18 (	0.10	< 0.005	0.053	8	/ 9	0.14	0.062	0.099	12	/ 12	0.14	< 0.005	0.044	21	/ 39
	カルベジオール	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0 /	3	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0 /	18 <	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0	/ 9	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0	/ 12	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0	/ 39
	クラリスロマイシン	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0 /	3 <	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0 /	18 (	0.65	0.021	0.37	9	/ 9	0.97	0.26	0.72	12	/ 12	0.97	< 0.005	0.32	21	/ 39
人	クロタミトン	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0 /	3	0.22	< 0.01	0.02	0 /	18 (	0.75	0.05	0.46	9	/ 9	1.0	0.17	0.73	12	/ 12	1.0	< 0.01	0.35	21	/ 39
	ジクロフェナク	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0 /	3	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0 /	18 (	0.14	< 0.01	0.07	8	/ 9	0.17	< 0.01	0.12	11	/ 12	0.17	< 0.01	0.05	19	/ 39
	ジソピラミド	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0 /	3 (	0.005	< 0.005	< 0.005	1 /	18 (	0.26	0.010	0.17	9	/ 9	0.48	0.24	0.36	12	/ 12	0.48	< 0.005	0.15	22	/ 39
	フリコナゾール	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0 /	3	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0 /	18 (	0.08	< 0.01	0.02	3	/ 9	0.12	< 0.01	0.06	10	/ 12	0.12	< 0.01	0.02	13	/ 39
	イブプロフェン	< 0.05	< 0.05	< 0.05	0 /	3	< 0.05	< 0.05	< 0.05	0 /	18 <	< 0.05	< 0.05	< 0.05	0	/ 9	0.06	< 0.05	< 0.05	0	/ 12	0.06	< 0.05	< 0.05	0	/ 39
	酒石酸イフェンプロジル	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0 /	3 <	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0 /	18 0	0.005	< 0.005	< 0.005	2	/ 9	0.011	< 0.005	0.007	10	/ 12	0.011	< 0.005	< 0.005	12	/ 39
	インドメタシン	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0 /	3 <	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0 /	18 (	0.15	< 0.005	0.062	9	/ 9	0.17	0.009	0.11	12	/ 12	0.17	< 0.005	0.049	21	/ 39
	ケトプロフェン	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0 /	3	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0 /	18 (	0.37	< 0.01	0.09	7	/ 9	0.81	0.04	0.61	12	/ 12	0.81	< 0.01	0.21	19	/ 39
	フマル酸ケトチフェン	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0 /	3 <	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0 /	18 <	0.005	< 0.005	< 0.005	0	/ 9	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0	/ 12	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0	/ 39
用	メフェナム酸	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0 /	3 <	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0 /	18 0	0.047	< 0.005	0.014	6	/ 9	0.065	< 0.005	0.033	11	/ 12	0.065	< 0.005	0.013	17	/ 39
/13	ナプロキセン	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0 /	3	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0 /	18 (	0.01	< 0.01	< 0.01	2	/ 9	0.04	< 0.01	0.02	9	/ 12	0.04	< 0.01	0.01	11	/ 39
	塩酸ニカルジピン	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0 /	3 <	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0 /	18 <	0.005	< 0.005	< 0.005	0	/ 9	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0	/ 12	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0	/ 39
	ニセルゴリン	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0 /	3 <	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0 /	18 <	0.005	< 0.005	< 0.005	0	/ 9	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0	/ 12	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0	/ 39
	ニコランジル	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0 /	3 <	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0 /	18	0.005	< 0.005	< 0.005	0	/ 9	0.013	< 0.005	< 0.005	1	/ 12	0.013	< 0.005	< 0.005	1	/ 39
	N,N-ジエチルトルアミド	0.018	0.005	0.010	3 /	3 (	0.032	< 0.005	0.009	15 /	18 0	0.043	0.008	0.030	9	/ 9	0.096	0.019	0.048	12	/ 12	0.096	< 0.005	0.027	36	/ 39
	塩酸テルビナフィン	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0 /	3	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0 /	18 <	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0	/ 9	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0	/ 12	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0	/ 39
	テオフィリン	0.01	< 0.01	< 0.01	1 /	3	0.11	< 0.01	0.03	12 /	18	1.0	0.05	0.26	9	/ 9	1.2	0.04	0.18	12	/ 12	1.2	< 0.01	0.13	33	/ 39
	塩酸チクロジピン	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0 /	3	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0 /	18 (	0.09	< 0.01	0.04	8	/ 9	0.14	< 0.01	0.09	11	/ 12	0.14	< 0.01	0.04	19	/ 39
	トリクロサン	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0 /	3	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0 /	18 (	0.03	< 0.01	0.01	6	/ 9	0.09	< 0.01	0.04	10	/ 12	0.09	< 0.01	0.01	16	/ 39
	スルファメラジン	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0 /	3 (	0.006	< 0.005	< 0.005	1 /	18	0.005	< 0.005	< 0.005	0	/ 9	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0	/ 12	0.006	< 0.005	< 0.005	1	/ 39
動	スルファメタジン	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0 /	3 <	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0 /	18	0.005	< 0.005	< 0.005	0	/ 9	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0	/ 12	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0	/ 39
	スルファメトキサゾール	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0 /	3 <	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0 /	18 (	0.10	< 0.005	0.020	7	/ 9	0.064	< 0.005	0.026	11	/ 12	0.10	< 0.005	0.012	18	/ 39
物	スルファビリジン	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0 /	3 <	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0 /	18 0	0.074	< 0.005	0.046	8	/ 9	0.21	< 0.005	0.089	11	/ 12	0.21	< 0.005	0.038	19	/ 39
用	スルファチアゾール	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0 /	3 <	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0 /	18	0.005	< 0.005	< 0.005	0	/ 9	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0	/ 12	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0	/ 39
	トリメトプリム	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0 /	3 (	0.006	< 0.005	< 0.005	1 /	18 0	0.053	< 0.005	0.023	8	/ 9	0.11	< 0.005	0.054	11	/ 12	0.11	< 0.005	0.022	20	/ 39

注)太字は、検出された医薬品

## 8. 考察

表 6-1~3、表 7 によると、測定可能であった 33 医薬品中 24 医薬品(人用 20、動物用 4)が、ng/L(ppt) から μg/L(ppb) レベルで検出された。また、下水処 理場放流口の上流域に比較し下流域で医薬品の検出 率が高くなっており、河川水中の医薬品の大部分は、 下水放流口水に起因すると考えられた。しかし、下 水放流口後の河川に比較し検出濃度は低いが、ベザ フィブラート、N,N-ジエチルトルアミド、テオフィ リンについては、下水道放流口の上流河川でも検出 率が高い。N,N-ジエチルトルアミドは、昆虫忌避剤 であり、他都市においても検出率が高く、使用形態 が他の医薬品と異なり下水経由以外の系統からの混 入が予想され、さらには、LC/MS/MSで非常に高感度 な測定が可能であることも検出率の高い原因である と考えられる。ベザフィブラートとテオフィリンに ついては、報告例が少なく、今後も調査が必要と考 えられる。また、テオフィリンはアルカロイドであ るから自然由来である可能性がある。

本市の水道水源3地点の試料からは、低濃度であ るが、昆虫忌避剤の N.N-ジエチルトルアミドが全地 点から 0.005~0.018 μg/L(5~18ng/L)検出された。 また、西野浄水場取水口試料から抗てんかん薬カル バマゼピンが 0.014 μ g/L、テェオフィリンが定量下 限値である 0.01 µg/L 検出された。全国的な調査で 検出率の高い抗菌剤クラリスロマイシン、鎮痒剤ク ロタミトン、解熱鎮痛剤インドメタシン、鎮痛・解 熱剤ナプロキセン、N,N-ジエチルトルアミド、殺菌 剤トリクロサンは、本調査結果でも下水放流水、下 水放流口下流の河川地点で検出率・濃度ともに高い が、全国の検出濃度と大差ないものと考えられる。 今回測定とした動物用医薬品は、他都市の例では、 畜舎等からの排水に起因する上流域での汚染が報告 されているが、本調査結果では、下水放流水や放流 口下流河川でスルファメトキサゾール、スルファピ リジン、トリメトプリムの合成抗菌剤が検出されて おり、畜舎等の飼育に起因する以外の混入も考えら れる。

# 9.まとめ

(1) 40 種余りの医薬品の測定報を検討し、固相抽出-GC/MS-SIM 法、固相抽出-LC/MS/MS 法に

より33種の医薬品の測定が可能となった。

- (2) 上水道取水地点 3 地点を含む札幌市内の河川 27 地点と茨戸水再生プラザ以外の 9 水再生プ ラザ(下水処理場)放流水 12 試料を採取し、 医薬品の測定を行った。
- (3) 測定対象の 33 医薬品中 24 医薬品が検出され、 下水放流水及び下水放流口下流河川では、ベザ フィブラート、クロタミトン、ケトプロフェン、 テェオオフィリン等の濃度が高く、最大濃度は ベザフィブラートの 1.7 µ g/L であった。
- (4) 下水放流口下流河川中の医薬品濃度の殆どは、下水放流水に起因すると考えられた。
- (5) 低濃度ではあるが、昆虫忌避剤 N,N-ジエチルトルアミド等が上水道水源から検出された。
- (6) アルカロイドの一種であるテオフィリンについては、下水道放流口の上流河川でも検出率が高いことから自然由来である可能性がある。 今後は、関連部局と連携し、今回調査対象以外の医薬品や化粧品類について調査を実施する予定である。

#### 10. 文献

- 1) 用水と廃水 Vol.50 No.7(2008) 特集---医薬品・化粧品類(PPCPs)による水環境汚染
- 2) 人用医薬品 物理·化学的情報集 独立行政法 人土木研究所 東和科学㈱