

平成22年 6月 7日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）  
 研究期間：2008 ～ 2009  
 課題番号：20860026  
 研究課題名（和文） 都市ノンポイント汚染源由来のフッ素系界面活性剤の動態解析とリスク評価  
 研究課題名（英文） Behavior and risk of perfluorinated surfactants derived from urban non-point sources  
 研究代表者  
 村上 道夫（MURAKAMI MICHIO）  
 東京大学・総括プロジェクト機構（水の知）・特任助教  
 研究者番号：50509932

研究成果の概要（和文） 本研究では、ノンポイント汚染源からのフッ素系界面活性剤（PFSs）の負荷量とリスクを評価した。自動車交通活動を起源のひとつとする PFSs が道路塵埃中に蓄積し、雨天時排水として水環境中へ流出することが明らかとなった。東京都の地下水中のフッ素系カルボン酸類（PFCAs）へのノンポイント汚染源からの寄与率は16～46%と推定された。雨天時の都市河川では、PFCAs の濃度および負荷量が晴天時よりも高く、水道水を經由したリスクが高いことが懸念された。

研究成果の概要（英文）： Loads and risks of perfluorinated surfactants (PFSs) derived from non-point sources were evaluated. This study revealed that vehicle-derived particles contribute to PFSs in street dust, then in street runoff, and eventually enter into waters. Contributions of perfluorocarboxylates (PFCAs) from non-point sources to groundwater in Tokyo were estimated to be 16-46%. In an urban river, concentrations and loads of PFCAs were significantly higher during wet weather periods than during dry weather periods, and it was concerned that their risks through drinking water were high.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,330,000	399,000	1,729,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,530,000	759,000	3,289,000

研究分野：都市環境工学

科研費の分科・細目：土木環境システム

キーワード：環境分析、土木環境システム

## 1. 研究開始当初の背景

フッ素系界面活性剤 (perfluorinated surfactants; PFSs. 有機フッ素化合物 perfluorinated compounds と呼ばれる) は、難揮発性・難微生物分解性・難光分解性で環

境中に残留しやすい水溶性有機汚染物質であり、発がん性や生殖発生毒性が危惧されている。近年、世界的に PFOS (perfluorooctane sulfonate) および PFOA (perfluorooctanoate) を中心に規制や製造量削減が進め

られているものの、いまだ水環境から検出が確認されている。PFSs は、通常の浄水・下水処理では除去に限界があるため、汚染を防ぐには、起源を明らかにし、負荷量削減を講じることが重要である。現在まで水環境への排出源として、下水処理場などのポイント汚染源に着目した研究が、多数行われてきた。雨天時道路排水のようなノンポイント汚染が無視できない排出源であるとの指摘も近年になって少数ながら報告されてきたものの、ポイント汚染源とノンポイント汚染源からの負荷を定量的に評価した研究例は限られている。これらの負荷とリスクを定量的に解明することが、粒状活性炭による除去などを含む上水・下水処理工程の改善や用途別使用量削減計画などの対策を立てる上で重要である。

## 2. 研究の目的

雨天時の負荷も視野に入れて PFSs の動態解析とリスク評価を行うことで、効果的な対策の立案が可能となり、健全な水源および水環境保全に資すると考えられる。そこで、本研究では、都市水環境を対象に、ポイント汚染源およびノンポイント汚染源からの PFSs の負荷量とリスクを評価することを目的とした。

まず、雨天時道路排水に含まれる PFSs の濃度および組成比を、代表的なポイント汚染源である下水処理水と比較し、その特徴を明らかにした。雨天時道路排水と並行して雨水の採取も行うことで、道路塵埃からの寄与も評価した。

次に、幹線道路および住宅地道路を対象に、道路塵埃を採取し、粒径画分ごとの PFSs 含有率を調査した。交通量や粒径の大小と PFSs 含有率や組成比の関係を明らかにすることで、PFSs の起源として自動車交通活動による負荷を評価した。

第三に、PFSs の組成比の違いに着目し、ポイント汚染源とノンポイント汚染源からの PFSs の寄与率を評価した。解析対象として、比較的長期間の汚染の暴露を受けた媒体である東京都の地下水を取り上げた。

最後に、晴天時および雨天時の都市河川における PFSs 汚染の実態を明らかにし、ノンポイント汚染源からの負荷とリスクの評価を行った。

## 3. 研究の方法

### (1) サンプルング地点

雨天時道路排水は東京都の中央高速道路および岡山県国道 53 号線から採取した。雨水試料も、東京都の中央高速道路近傍で採取した。幹線道路および住宅地道路塵埃は、それぞれ、東京 23 区内の 5 地点から採取し、63  $\mu\text{m}$  のメッシュでふるうことで、微粒子と

粗粒子とに分画した。地下水試料は東京都の公共井、私有井を中心に広域にわたって採取した。河川試料については、東京都水道局の取水先である秋ヶ瀬取水堰より上流に位置する入間川の出丸橋にて、晴天時および雨天時に経時的なサンプリングを行った。

### (2) 分析方法

水試料の分析は以下のように行った。まず、ガラス製繊維フィルター GF/F (Whatman, 0.7  $\mu\text{m}$ ) でろ過した試液 ~1000 mL にラベル体を添加し、Sep-Pak plus tC18 カートリッジ (Waters) へ通水し、7 mL のメタノール/純水(30:70, v/v) と pH 2.0-2.5 に調整した 7 mL のメタノール/純水(55:45, v/v) とで通水精製後、メタノールによって溶出を行った。溶出液を 1 mL へと濃縮した検液を高速液体クロマトグラフタンデム型質量計 LC-MS/MS (Agilent1100 series - TSQ Quantum) にて分析した。

道路塵埃の分析は以下のように行った。分画した道路塵埃 1 g 中の PFSs を、高速溶媒抽出装置(Dionex, ASE 200)を用いて 100  $^{\circ}\text{C}$ 、10.5 MPa、2 サイクルの条件でメタノールによって抽出した。抽出液にラベル体を添加し、1 mL まで濃縮後、250 mL の蒸留水に溶かした。Sep-Pak plus tC18 カートリッジ (Waters) へ通水し、7 mL のメタノール/純水(30:70, v/v) と pH 2.0-2.5 に調整した 7 mL のメタノール/純水(55:45, v/v) とで通水精製後、20 mL のメタノールで溶出した。溶出液を 1 mL まで濃縮後、Sephadex LH-20 (Amersham Pharmacia Biotech AB) をメタノールで充填した open top gel permeation chromatography にて分画・精製した。さらに 1 mL まで濃縮した検液を LC-MS/MS によって分析した。

測定対象物質は、perfluorohexane sulfonate (PFHxS)、perfluoroheptane sulfonate (PFHpS)、PFOS、perfluorodecane sulfonate (PFDS)、perfluorooctane sulfonamide (FOSA)、perfluoroheptanoate (PFHpA)、PFOA、perfluorononanoate (PFNA)、perfluorodecanoate (PFDA)、perfluoroundecanoate (PFUA)、perfluorododecanoate (PFDoDA)、perfluorotridecanoate (PFTDA)、perfluorotetradecanoate (PFTA) とした。

## 4. 研究成果

### (1) 雨天時道路排水中 PFSs 濃度および組成の調査

雨天時道路排水に含まれる PFSs を調査し、都市域における下水処理水と比較した。PFSs の内、雨天時道路排水に含まれる PFOS 濃度は下水処理水よりも低濃度であったが、フッ素系カルボン酸類 (PFCAs) 濃度は下水処理

水と同程度の濃度であり、特に偶数鎖や長鎖の PFCAs が相対的に多く含まれていることが分かった。長鎖の PFCAs の方が生物蓄積性やヒトへの毒性が相対的に高いと考えられ、雨天時道路排水からの PFCAs 汚染が危惧された。雨天時道路排水中の PFOA 濃度は、17~174 ng/L であり、その試料のほとんどが米国 New Jersey 州の水道水の暫定指針値である 40 ng/L を超過した。また、雨天時道路排水と下水処理水とでは PFSs の組成比が異なり、長鎖/(短鎖+長鎖)比((PFDA + PFUA)/(PFOA + PFNA + PFDA + PFUA)比)や、偶数鎖/(偶数鎖+奇数鎖)比((PFOA + PFDA)/(PFOA + PFNA + PFDA + PFUA)比)といった指標を用いることで、水環境中の PFSs がポイント汚染源とノンポイント汚染源からの寄与率を評価できる可能性が示唆された。

東京都からの負荷量を概算した結果、雨天時排水中の長鎖 PFSs 負荷量は、下水処理水からの負荷量と同程度であり、雨天時排水が長鎖 PFSs の重要な起源であることが明らかになった。

さらに、雨水と雨天時道路排水を比較したところ、雨天時道路排水の方が 1~2 ケタ程度濃度が高く、地表面に堆積した道路塵埃からの寄与が大きいことが推察された(図 1)。また、先行晴天時間が長くなるにつれて雨天時道路排水の PFSs 濃度が高くなることから、晴天時に自動車交通活動由来の PFSs が道路面に蓄積していることが推察された。

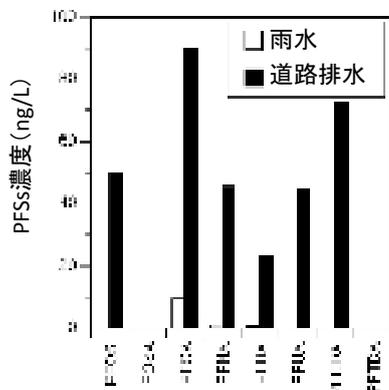


図 1 雨水と雨天時道路排水中 PFSs 濃度の比較

### (2) 道路塵埃中 PFSs の調査

自動車交通による道路塵埃への PFSs の影響を評価するために、交通量の異なる道路塵埃を対象に粒径画分ごとの PFSs 含有率を調査した。本研究により、世界で初めて道路塵埃中の PFSs が測定された。微粒子において幹線道路塵埃の方が住宅地道路塵埃よりも PFSs 含有率は有意に高かったが、粗粒子においては有意差はなかった。一方、幹線道路では、微粒子の方が粗粒子よりも PFSs 含有

率は有意に高かったが、住宅地では有意差はなかった。これらのことから、自動車交通活動によって排出される微粒子が道路塵埃中の PFSs の重要な起源の一つであると考えられた。PFSs は起源の違いにより、組成比が異なり、雨天時道路排水の方が下水処理水よりも長鎖/(短鎖+長鎖)比が高い。そこで、図 2 に道路塵埃の長鎖/(短鎖+長鎖)比を雨天時道路排水と併せて示す。幹線道路塵埃と住宅地道路塵埃とでは長鎖/(短鎖+長鎖)比に有意差は見られなかったが、微粒子の長鎖/(短鎖+長鎖)比の方が粗粒子よりも有意に高かった。このことは、道路塵埃中の PFSs の起源は単一ではなく、粒径の異なる起源が複数存在することを示唆している。また、道路塵埃の長鎖/(短鎖+長鎖)比は雨天時道路排水と同程度かそれより高かった。長鎖の PFSs の方が短鎖の PFSs よりも固相に分配されやすい性質があることを考慮すると、雨天時道路排水中の PFSs は道路塵埃に含まれる PFSs が溶存したと推測できる。以上より、交通活動を起源の一つとする PFSs が道路塵埃中に蓄積し、雨天時排水として水環境中へ流出することが示唆された。

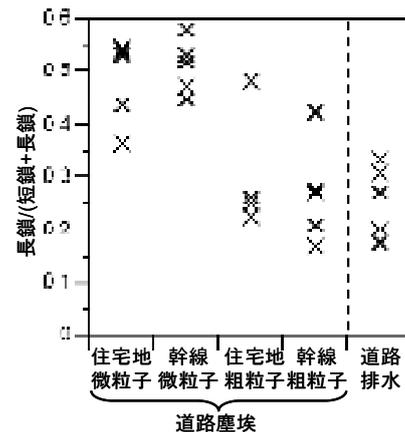


図 2 道路塵埃と道路排水の長鎖/(短鎖+長鎖)比の比較

### (3) 東京都地下水中 PFSs に対するノンポイント汚染源からの寄与率の評価

ノンポイント汚染源とポイント汚染源での PFSs の組成比の違いに着目し、長鎖/(短鎖+長鎖)比と偶数鎖/(偶数鎖+奇数鎖)比を用いることで、東京都地下水中 PFSs に対するノンポイント汚染源からの寄与率を評価した。ここで、東京都地下水を解析対象として用いたのは、比較的長期間の汚染の暴露を受けた媒体であることから、組成比を用いた解析に適した環境試料であると考えたためである。また、ここでは、ノンポイント汚染源の組成比として雨天時道路排水を、ポイント汚染源の組成比として下水処理水の組成比を用いた。対象とした成分は、PFCAs 計 4

成分 (PFOA、PFNA、PFDA、PFUA) である。

土壌カラム浸透実験の結果、長鎖の PFCAs の方が土壌へより分配されやすいため、浸透に伴って、PFCAs の組成比が変化することが示唆された。長鎖/(短鎖+長鎖)比を用いた推定ではノンポイント汚染源からの寄与率が過小評価される一方、偶数鎖/(偶数鎖+奇数鎖)比を用いた推定ではノンポイント汚染源からの寄与率が過大評価されることが明らかとなった。すなわち、長鎖/(短鎖+長鎖)比および偶数鎖/(偶数鎖+奇数鎖)比の 2 つの指標を用いることで、ノンポイント汚染源からの寄与率の最小値と最大値を推定することができると考えられた。その結果を図 3 に示す。PFCAs 濃度が低い地点では、2 つの指標を用いた推定結果が大きく異なったが、PFCAs 濃度が高い地点では、2 つの指標を用いた推定結果が概ね一致した。土壌浸透過程で PFCAs が破過した場合、2 つの指標による推定結果は一致すると考えられる。PFCAs 濃度が高い地点において、2 つの指標を用いた推定結果が一致したのは、破過現象が生じていたためだと推察された。2 つの指標による寄与率と PFCAs 濃度に基づいた重みづけ平均値を算出した結果、東京都の地下水中の PFCAs のノンポイント汚染源からの寄与率は 16~46%と推定された。本研究で、ノンポイント汚染源由来の PFSSs によって地下水汚染を招くことが初めて定量的に示された。

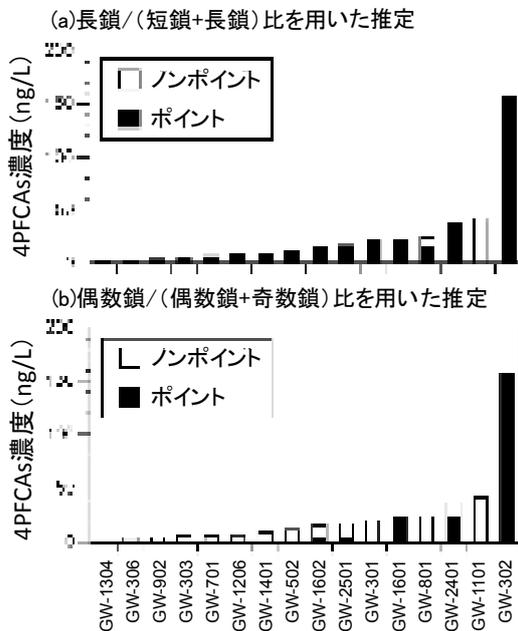


図 3 東京都地下水中 PFCAs へのノンポイント汚染源およびポイント汚染源からの寄与の評価 (a)長鎖/(短鎖+長鎖)比を用いた推定 (b)偶数鎖/(偶数鎖+奇数鎖)比を用いた推定

#### (4) 晴天時および雨天時における入間川の PFSSs 汚染の実態

都市圏の重要な水道水源の荒川の支流である入間川を対象に、晴天時および雨天時における PFSSs 汚染を調査し、ノンポイント汚染源からの河川への PFSSs 負荷を評価した。PFOS は晴天時と雨天時に明確な濃度の差異は見られなかったが、PFDA や PFUA といった比較的長鎖の PFCAs では、12/3 や 1/12 の様な降雨開始直後において晴天時よりも濃度が高い傾向があった。また、PFOA や PFNA といった比較的短鎖の PFCAs は、12/3 や 1/12 の様な降雨開始直後だけでなく、降雨終了後 9 時間経過してから採水を行った 11/30 の調査においても晴天時よりも濃度が高かった。

図 4 に、流量が同程度であった晴天時 (11/27、12/15) と雨天時 (11/30、12/3) における PFOS と PFOA の負荷量の比較を示す。PFOS に関しては、雨天時における明確な負荷量の増加は見られなかったが、PFOA に関しては、雨天時における負荷量の増加が顕著であった。PFOA と同様に、PFNA も雨天時における負荷量の増加が見られた。PFOA と PFNA は、降雨開始直後だけでなく、降雨終了から数時間経過した後も濃度および負荷量の増加が続いており、PFOS や比較的長鎖の PFCAs とは異なる流出挙動を示すことが分かった。特に PFOA は最大 46 ng/L と米国 New Jersey 州の水道水の指針値である 40 ng/L を超える濃度まで上昇していたことから、水道水を経由したリスクが懸念された。

前述したように、雨天時道路排水では、PFOS 濃度は低く、相対的に PFCAs 濃度が多く含まれていた。このことから、雨天時に

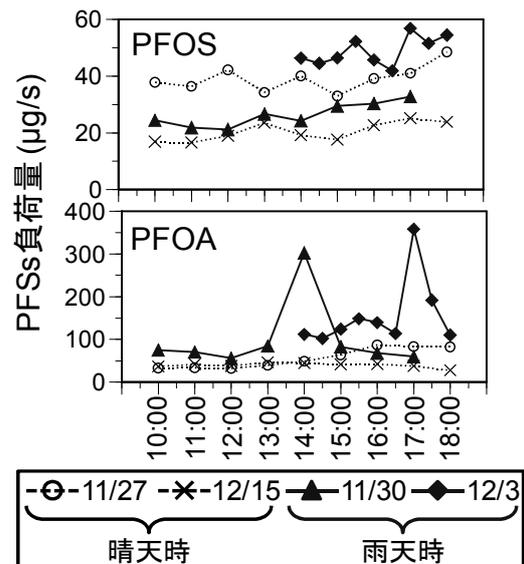


図 4 入間川における PFOS および PFOA の濃度と負荷量の経時変化

において、道路排水などのノンポイント汚染源に由来する PFCAs が河川へと流出したと考えられた。

#### (5) まとめと今後の展望

本研究により、自動車交通活動を起源のひとつとする PFSs が晴天時中に道路塵埃中に蓄積し、雨天時排水として水環境中へ流出することが明らかとなった。ノンポイント汚染源からの水環境への寄与率を評価するために、東京都の地下水を対象に推定したところ、ノンポイント汚染源からの寄与率は 16～46%と推定され、無視できないことが分かった。また、雨天時の入間川を調査したところ、PFOA などの PFCAs の濃度および負荷量が晴天時よりも高いことが分かった。雨天時の PFOA の濃度レベルは、国外における飲料水の暫定指針値を超過するほど高く、ノンポイント汚染源に由来する PFCAs の水道水を経由したリスクが高いことが懸念された。

本研究では、自動車交通活動に関連した PFSs の具体的な起源については特定に至らなかった。また、PFSs は、前駆物質の微生物分解に伴って生成されることが知られているが、ノンポイント汚染源に含まれる前駆物質については不明な点が多い。これらの解明が今後の課題として挙げられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

①村上道夫, 滝沢智 : フッ素系界面活性剤の水環境汚染の現況と今後の展望, 水環境学会誌, 査読有, 印刷中.

② Michio Murakami, Keisuke Kuroda, Nobuyuki Sato, Tetsuo Fukushi, Satoshi Takizawa, Hideshige Takada, Groundwater pollution by perfluorinated surfactants in Tokyo., Environmental Science & Technology, 査読有, 43(10), 2009, 3480-3486.

③ Michio Murakami, Hiroyuki Shinohara and Hideshige Takada, Evaluation of wastewater and street runoff as sources of perfluorinated surfactants(PFSs)., Chemosphere, 査読有, 74(4), 2009, pp. 487-493.

[学会発表] (計 2 件)

①錦織浩志, 村上道夫, 酒井宏治, 小熊久美子, 高田秀重, 滝沢智 : 雨天時における入間川のフッ素系界面活性剤の実態調査, 第 19 回環境化学討論会, P-087, in press,

2010 年 6 月 21 日 (予定), 中部大学 [ポスター発表]

②村上道夫, 高田秀重 : 粒径分画した道路粉塵中のフッ素系界面活性剤, 第 43 回日本水環境学会年会, 2-A-11-3, p.202, 2009 年 3 月 17 日, 山口大学 [口頭発表]

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

村上 道夫 (MURAKAMI MICHIO)

東京大学・総括プロジェクト機構 (水の知)・特任助教

研究者番号 : 50509932