

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：12605

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24651007

研究課題名(和文) 下水マーカーを用いた都市地下水汚染の高感度検出と汚染源特定

研究課題名(英文) Detection of sewage contamination in urban groundwater by using sewage markers and the source-identification

研究代表者

高田 秀重 (TAKADA, Hideshige)

東京農工大学・(連合)農学研究科(研究院)・教授

研究者番号：70187970

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：オンライン濃縮高速液体クロマトグラフ-タンデム質量分析法を用いて、東京都内全域118地点で湧水と井戸水を調査した結果、97地点から、合成甘味料が検出され、地下水への下水の混入が広範囲で起こっていることが確認された。浅井戸中および下水中のアセスルファム濃度から、不圧地下水への混入率は1.4%と計算された。台東区の深井戸13地点中12地点から1970年以降使われていないシクラメートが検出された。これらは1960年代に台東区よりも西部の地域で地下へ浸透した下水が数十年かけて東の被圧層に移動してきたものと推察された。

研究成果の概要(英文)：Sensitive analytical method of artificial sweeteners by using tandem-mass spectrometer coupled with HPLC with online-extractor was applied to groundwater in Tokyo. Artificial sweeteners were widely detected in groundwater, i.e., 97 samples among 118 springwater and wellwater samples, indicating that sewage contamination in groundwater occurs widely. Based on the acesulfame concentrations in unconfined groundwater and sewage, proportion of sewage in the groundwater was calculated ~ 1.4%. At 12 among 13 locations in eastern part of Tokyo, cyclamate was detected in confined groundwater deeper than 60m. Cyclamate has not been used since 1970. Detection of the legacy contaminant in the deep groundwater may be explained by the mechanism that sewage was introduced to soil surface as old-fashioned treatment methodology and contaminated shallow unconfined water and the sewage-contaminated water mass was gradually transported down- and east-ward along inclined impermeable layer in Tokyo.

研究分野：新複合領域

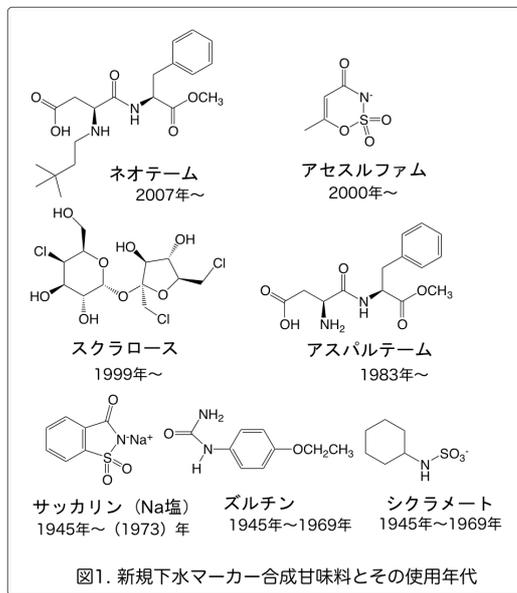
科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：合成甘味料 アセスルファム シクラメート 東京 被圧地下水 不圧地下水 帯水層

1. 研究開始当初の背景

人間活動の活発化、多様化により、都市の地下水の汚染が報告されている。様々な汚染源の中で、下水は大きな汚染源と考えられる。下水管からの漏水、下水の土壌浸透処理、河川水の浸透、などが、下水の地下水への混入経路として考えられる。下水管からの漏水は下水道敷設後時間が経過し、下水管が老朽化している世界各地の大都市で近年問題化しており、我々も東京の地下水が下水により汚染されている事例を報告してきている (Nakada et al., 2008)。しかし、都市の地下水への下水混入については、スポット的な報告が多く、下水混入の規模や広がりについては、面的に把握されていない。

下水に固有に含まれる有機化合物(下水マーカー)の測定は、地下水への下水混入を検出するための有効な手段である。我々も下水マーカーとして、医薬品の鎮痒剤クロタミトンと抗てんかん剤カルバマゼピンを下水マーカーとして提案してきた (Nakada et al., 2008)。しかし、これら既存の下水マーカーの分析は煩雑で時間がかかる。そのため、分析可能試料数が少なく、下水の地下混入をスポット的に検知することはできたが、下水の地下混入の広がりを面的に把握し、流れとしてダイナミックな議論を行うことができなかった。欧米で最近、代謝性の低い合成甘味料(アセスルファム、スクラロース等; 図1)が下水マーカーとして提案されている。



2. 研究の目的

本研究では、下水マーカーの合成甘味料の高感度分析法を開発し、東京都内の地下水を密に採取・分析し、それを想定される負荷源中の合成甘味料の分析結果と組み合わせ、地下水への下水混入の広がりと程度を面的に把握することを目的とした。さらに、分解性や使用年代の異なる多様な下水マーカーの測定を組み合わせ、地下水への下水の混入源・混入経路・混入年代を特定することを、

目的とした。

3. 研究の方法

本研究では合成甘味料7種(アセスルファム、スクラロース、アスパルテム、ネオテーム、シクラメート、サッカリン、ズルチン)を分析対象とした。いずれも水溶性が高く、土壌への吸着性は低い。アセスルファムとスクラロースは下水処理において、ほとんど除去されないと報告されている。アセスルファム、スクラロース、アスパルテム、ネオテームはそれぞれ、2000年、1999年、1983年、2007年から使用されている。シクラメートとズルチンは1945年~1969年の間に使用された。

本研究は、(1)分析法の確立と感度の確認、(2)東京都内全域地下水の分析による下水混入の規模と範囲の把握、(3)狭い地域での密な観測による下水混入機構の推定、から構成される。合成甘味料の分析はオンライン濃縮高速液体クロマトグラフ-タンデム質量分析計を用いて行った。

(1)の分析法の確立と感度確認においては、HPLCのカラム条件の検討、溶離液のグラジエント、タンデム質量分析計の条件の検討により、感度の向上を図った。

(2)の都内全域での調査においては、東京都内70地点で地下水(井戸水、湧水)試料を採取した。井戸水は、中央区、墨田区、台東区、荒川区、豊島区、練馬区、杉並区、西東京市、国分寺市、府中市で計43地点より採取した。湧水は国分寺市、日野市、府中市、調布市、小金井市、昭島市、世田谷区で計27地点より採取した。また、起源として、東京都内の2つの下水処理場の下水処理放流水を採取した。また、多摩川で上流から下流まで6地点で河川水も採取した。試水は現場でカートリッジ注射筒を使ってろ過し、ろ液を研究室に持ち帰り、分析まで冷凍保存した。サンプリングの際は、蒸留水(和光純薬社製)を携行し、試水と同様の操作を行い、トラベルブランクとした。試水には、分析直前に同位体ラベル合成甘味料を回収率補正用内部標準物質(surrogate)として添加し、500μLをオンライン濃縮装置付き高速液体クロマトグラフ-タンデム質量分析計(サーモ社製)に注入し、分析した。合成甘味料の定量はSRMモードで、特定の親イオンの解裂に特有なプロダクトイオンの面積値より計算した。いずれの対象成分も surrogateにより、回収率とマトリクス効果の補正を行った。再現性と回収率は予め、地下水と下水処理水を用いて確認した。

(3)の地域的に密な調査は東京都台東区において行った。浅井戸(深さ40m以下)35地点、および深井戸(深さ60m~140m)14地点で採水を行った。浅井戸の各採取地点間の距離は200m~1kmであった。採水から分析までの方法は、都内全域の地下水の場合と同様であった。

4. 研究成果

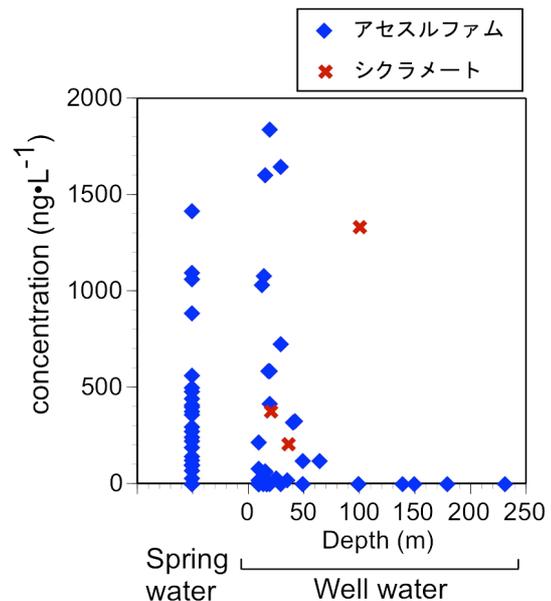
(1) 本研究では HPLC のカラムの検討、溶離液のグラジエント、タンデム質量分析計の条件の検討により、感度の向上を図った。その結果、HPLC については、濃縮カラムに Gemini Guard (5 μ m; 4 mm x 3mm i. d.)、分離カラムに Gemini (5 μ m; 150 mm x 2 mm i. d.)、溶離液は 1 mM 酢酸アンモニウム水溶液(A 液)、メタノール (B 液) のグラジエントを採用した。濃縮カラムと分離カラムの温度を 25 度~40 度の範囲で検討し、両者 25 度で最高感度が得られることを確認した。MS の条件の検討の結果、スプレー電圧 3500 V、キャピラリー温度 250 度で安定した最高感度が得られた。各化合物を検出は SRM モードで行い、各化合物について最適な parent ion と product ion を設定した。特に collision エネルギーについては実際の分析条件で複数の collision エネルギーを検討し、安定して高いレスポンスが得られる collision エネルギーを求めた。

以上の検討の結果、高感度で測定可能なアセスルファムの定量限界濃度を 0.8 ng/L まで下げることができた。東京の下水処理水を分析した結果、下水処理水中からアセスルファムとスクラロースが数~数十 μ g/L のオーダーで検出された。シクラメートとサッカリンはそれより 2 桁以上低い濃度であった。各成分の検出限界を標準物質水溶液を多段希釈して分析し、ベースラインのノイズと識別可能な大きさのピークが検出される濃度を検出限界とした。検出限界はアセスルファム: 0.8 ng/L、スクラロース: 200 ng/L、アスパルテーム: 0.8 ng/L、ネオテーム: 4 ng/L、シクラメート: 4 ng/L、サッカリン: 100 ng/L であった。定量限界は、低濃度の標準物質水溶液を繰り返し分析し、相対標準偏差が 30% 以下になる濃度とした。用いたタンデム質量分析計は低濃度になるとバラツキが大きくなる特性があるため、この方法により定量限界を求めた。定量限界はアセスルファム: 0.8 ng/L、スクラロース: 200 ng/L、アスパルテーム: 20 ng/L、ネオテーム: 20 ng/L、シクラメート: 20 ng/L、サッカリン: 100 ng/L であった。高感度で測定可能なアセスルファムについて、下水処理水中の濃度(平均 24000 ng/L)を検出限界濃度(0.8ng/L)で割り算し、検出可能な下水希釈率を計算した。その結果、本法により、0.003%の下水の地下水への混入が検知できることがわかった。スクラロースの場合は検出限界濃度がアセスルファムよりも 3 桁高いため、2%の下水混入しか検知できないことになり、アセスルファムがマーカーとして優れていることが確認された。

(2) 東京都内地下水から、アセスルファムが広く検出された。調査した湧水 27 地点中 23 地点から、井戸水 43 地点中 29 地点から、アセスルファムが検出された。地下水への下水の混入が広範囲で起こっている

ことが示された。検出濃度は最大 2800 ng/L で、下水の 1/10 程度の濃度だった。湧水、井戸水中のアセスルファム濃度の中央値(284 ng/L, 62 ng/L)から、湧水、井戸水へ下水の混入率は、それぞれ 1.2%, 0.3%と計算された。これらの値は Kuroda et al (2012) が医薬品をマーカーにして行った推定値と同じオーダーであった。ただし、アセスルファムの使用開始年代が 2000 年であることから、下水混入率は過小評価の可能性がある。

井戸の深さとアセスルファム濃度の関係を図 2 に示す。アセスルファムは湧水と深度 60m 以浅の井戸から検出され、深度 100m 以深の井戸からは検出されなかった。地下深部への下水の混入が進んでいないことが示唆されたが、アセスルファムが近年使用され始めた点も考慮する必要がある。一方、台東区の深度 100m の井戸(被圧地下水)からはアセスルファムは検出されなかったが、シクラメートが 1300 ng/L で検出された(図 2)。シクラメートは 1969 年に使用禁止になり、現在では下水からは微量(300 ng/L 程度)にしか検出されないことから、この台東区の井戸水は 1960 年代に混入した下水の寄与があると推察された。



地下水中のアセスルファミン濃度は近接した地点間で大きく変動した。「大きなポイントソースがあり、そこから混入した下水が広がる」というメカニズムではないように考えられた。高濃度のアセスルファミンが観測された井戸の多くは、老朽化した下水道幹線から離れており、老朽化した下水道幹線が負荷源であるとも結論づけられなかった。また、河川水（隅田川）中の合成甘味料（アセスルファミン）濃度は2146~4783 ng/Lと全般に地下水中のアセスルファミン濃度よりも高く、河川水の伏流は地下水中の合成甘味料の起源となる可能性が考えられた。しかし、地下水中のアセスルファミン濃度の平面分布から、隅田川に近い地点で濃度が高いという傾向も認められず、河川水の伏流が主要な起源である可能性は低いと考えられた。高濃度のアセスルファミンが検出された地点が下水道幹線から離れて、散在していることから、下水の地下への混入は下水道の末端方面（管路の末端あるいは個人管理部分と公共管理部分の接合部等）で起こっている可能性が考えられる。

深井戸では調査した井戸14地点中12地点でシクラメートが検出された。検出濃度は64 ng/L~2390 ng/Lであった。これらの地点では1地点を除いてアセスルファミンは検出されなかった。シクラメートは日本では1945年~1969年に使われていた合成甘味料で、1970年以降は食品・飲料には添加されていない。東京の下水や河川水からはわずか（300 ng/L以下）しか、検出されず、アセスルファミンに対する存在比も1%程度であった。これに対して今回調査した深井戸では1地点を除いてアセスルファミンは検出されず（<0.8 ng/L）、シクラメートのみが検出されたことから、1969年以前に地下に浸透した下水中のシクラメートが検出されたものと考えられる。すなわち、44年前に地下水に侵入した下水成分が地下水中に保存されていると考えられる。今回採水した深井戸は深さ80m~140mの帯水層から採水したものであり、その上には難透水層が存在し、その地域の地表近くで浸透した下水が鉛直的に浸透して深井戸に至ったとは考えにくい。一方、東京の被圧帯水層は、西から東の方向に傾いており、被圧帯水層は西で浅く東で深く、地下水はゆっくりと西から東へ流動している。台東区より西の地域の不圧地下水が台東区の被圧地下水（深井戸の地下水）を涵養している可能性が考えられる。1969年以前に台東区よりも西の地域で地表近くで地下に浸透した下水が、40年程度の年月をかけてゆっくり東に沈み込みながら移動し、台東区の80m~140mの被圧帯水層に存在すると、今回のシクラメートの検出が説明可能である。40年以上前の東京都郊外では吸い込み式の下水処理が行われていた地域があり、下水が直接土壌浸透されていた。しかし、仮定の多い機構であるので、東京の地下の地層、地下水の水平方向への流動速度、など考慮して、この仮説の検証を行っていく必

要がある。また、台東区よりも西の地域において様々な深度の地下水を採取・分析していくこともこの仮説の検証には有効であろう。本研究により高感度で簡便な下水マーカーの分析法を開発できたので、今後これを応用して、密な観測を行い、上記の仮説検証を行っていくことが可能となった。

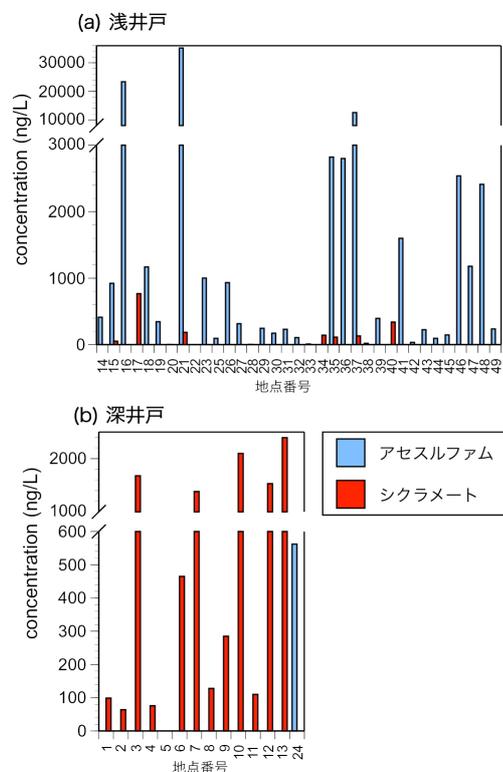


図 3. 東京都台東区内の浅井戸(a) および深井戸(b) 中の合成甘味料濃度

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1件)

高田 秀重、水溶性有機汚染物質による環境問題、水環境学会誌、査読無し、vol. 36、No. 9、2013、pp. 308-313.

〔学会発表〕(計1件)

Hideshige TAKADA, Molecular Markers: Tools to detect anthropogenic impacts on aquatic environments. JSPS Workshop on Water and Urban Environment (招待講演) 2012年06月20日, Lyon, France.

〔図書〕(計0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高田 秀重 (TAKADA, Hideshige)

東京農工大学・(連合) 農学研究所 (研院)・教授

研究者番号：70187970