

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：11401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24651022

研究課題名(和文) 都市域の地下水中における医薬品類の汚染の実態ならびに挙動の評価

研究課題名(英文) Evaluation of current status of contamination and behavior of PPCPs in groundwater in an urban watershed

研究代表者

林 武司 (HAYASHI, TAKESHI)

秋田大学・教育文化学部・准教授

研究者番号：60431805

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)：東京都の武蔵野台地上を流れる典型的な都市河川の流域において、PPCPs(医薬品・パーソナルケア用品)による地表水・浅層地下水の汚染の現状を把握した。PPCPsによる地下水汚染は、市街地に属する下流域だけでなく郊外に位置する上流域においても広く認められ、下水道普及率が100%であっても、下水漏水が広く生じていることが示された。また、地下水のPPCPs組成は季節変動を有することが明らかとなり、季節変動を考慮した汚染評価が必要であることが示された。PPCPs組成の把握とマルチトレーサー・マルチアイソトープ手法を統合することで、地下水涵養・水質形成機構のより詳細な評価が可能となることを示した。

研究成果の概要(英文)：This study focused on PPCPs contamination of surface water and groundwater in an urban watershed on the Musashino upland, Tokyo Metropolitan Area. PPCPs contamination of groundwater was widely found not only in the urbanized downstream area but also in the sub-urban upstream area, although sewage coverage in the whole area was 100%. In addition, seasonal variation of PPCPs composition in groundwater was observed. That is, understanding of seasonal variation of PPCPs composition is important for evaluation of PPCPs groundwater contamination. This study showed that combination of understanding of PPCPs composition and multi-tracer/multi-isotope approach enables detailed evaluation of the processes of groundwater recharge and hydrogeochemical evolution of groundwater quality.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学

キーワード：都市域 水循環 地下水涵養 上下水道漏水 PPCPs 地下水汚染 マルチトレーサー マルチアイソトープ

1. 研究開始当初の背景

(1) 生活排水に含まれる医薬品・パーソナルケア用品 (Pharmaceuticals and Personal Care Products: PPCPs) は、下水処理場でも分解されにくいことが報告されており、また水環境中に残留する PPCPs は、微量でも生体への影響が懸念されている。このため、PPCPs は新たな環境汚染物質として、主にヨーロッパやアメリカで調査・研究が進められてきた。その結果、これらの先進国の各地において、地表水だけでなく地下水中からも多様な PPCPs が検出されている。一方、国内では 2000 年代から都市河川を対象とした PPCPs の調査事例が増加し、河川水から様々な PPCPs が検出されているが、地下水を対象とした研究はまだ僅かである。また、これらの先行研究はいずれも 1 回の調査結果に基づいており、PPCPs 組成の季節変動については検討されていない。このため、地下水の PPCPs 汚染の現状や地下での PPCPs の挙動については、まだ不明な点が多い。しかし近年では、都市域の地下水に対して、湧水の水源としての注目度や、親水・修景用水や災害緊急時の水源などとしての利活用への期待が高まっている。したがって、都市域の地下水の PPCPs 汚染の実態ならびに地下水中での PPCPs の挙動特性を把握することが喫緊の課題となっている。

(2) 地下水中から検出される PPCPs の濃度は、一般に下水と比較して極めて微量である。このため、PPCPs 組成を把握するだけでは、地下水中の PPCPs 濃度が定量下限値以下であっても、下水漏水が生じていないのか、下水漏水が生じていても PPCPs 濃度が希釈・分解・吸着等によって検出限界以下まで低下したのかを判別することはできない。したがって、地下水の PPCPs 汚染を評価するためには、PPCPs 以外の下水由来トレーサー・マーカーを同時に把握する必要がある。従来、下水の寄与の指標としては Cl⁻ や NO₃⁻ 等の溶存成分や大腸菌 (E. Coli)・大腸菌群 (T. Coli) 数等があり、近年では NO₃⁻ の窒素・酸素安定同位体比 ($\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$, $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$) も用いられている。しかし、これまで国内において、これらの指標を総合的に把握し、PPCPs 組成と併せて検討した事例はない。

2. 研究の目的

上記の点を踏まえて本研究では、首都圏の中心である東京都の台地部 (武蔵野台地) を対象として、浅層不圧地下水中の PPCPs 組成の空間的な不均質性や季節変動を明らかにするとともに、PPCPs 組成とともに水質組成や環境同位体組成、大腸菌・大腸菌群数等を把握することによってマルチトレーサー・マルチアイソトープ手法を確立し、地下水の起源の評価、特に下水漏水の有無の評価ならびに水質形成過程を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

我々はこれまで、武蔵野台地上を流れる 1 つの典型的な都市河川の流域を対象として、流域内の各地において地下水調査を実施してきた。この流域では、下流域が高度に被覆された市街地型の土地利用であるのに対して、上流域の土地利用は郊外型であり、農地や緑地等の非被覆地が多く分布する。流域内の上下水道普及率は 100% である。しかし、我々が先行研究として下流域にて実施した、浅層不圧地下水を取水する個人井戸を対象とした PPCPs 調査では、抗てんかん薬や向精神薬、鎮痒剤などに用いられる PPCPs が検出されており、下水漏水が生じていることが明らかとなっている。本研究では、これらの調査結果を踏まえ、この流域において以下の手順で調査を実施した。

(1) マルチトレーサー・マルチアイソトープ手法の検討 (2012 年度)

まず、PPCPs 組成と、水質組成や環境同位体、大腸菌・大腸菌群数等の指標との関係を把握するとともに、PPCPs 組成の調査地点を選定することを目的として、我々の先行研究によって PPCPs が検出されている井戸を含めて流域内の上流域～下流域の各地で地下水試料を採取した。また、地下水涵養源の 1 つである水道水についても各地で採取した。地下水試料の採取地点の選定に際しては、我々の先行研究によって PPCPs 汚染が確認されていた井戸の複数が、モニタリング地点の候補としていた井戸を含めて破損等の理由によって調査できなくなったため、新たな調査地点を増やす必要が生じた。調査地点の再選定作業に時間を要したため、現地調査を 10 月に実施した。

採取した試料は、現地にて pH、EC、水温、DO、ORP を測定するとともに、持ち帰って主要溶存成分、環境同位体組成 (水の $\delta^{18}\text{O}$ ・ δD 、溶存無機炭素の $\delta^{13}\text{C}$ 、 SO_4^{2-} の $\delta^{34}\text{S}$ 、 NO_3^- の $\delta^{15}\text{N}$ ・ $\delta^{18}\text{O}$)、大腸菌・大腸菌群数を測定した。

(2) PPCPs 汚染の実態の把握 (2013 年度)

流域内の地下水の PPCPs 組成の特徴や空間的な不均質性、PPCPs 組成の季節変動を把握することを目的として、上記の方法 (1) の調査地点を中心として調査を実施した。方法 (1) で取得したデータの解析に時間を要したことや天候の影響、採水後の分析に要する時間による制約等により、現地調査は 10 月に 1 回実施したのみとなった。

この調査では、15 地点から地下水試料を採取するとともに河川水や湧水、水道水も採取した。河川については、台地西部に源流域を持ち、主に地下水によって涵養されて東方に流下する自然河川と、下水再生水 (高度処理水) を水源とする人工河川の 2 河川を対象とした。採取した試料は、方法 (1) と同様の項目に加えて PPCPs 組成を測定した。

PPCPs 組成については、外部の分析機関に測定を委託し、78 物質についてスクリーニング分析（半定量分析）を行うとともに、我々の先行研究や既往研究で検出頻度・検出濃度が比較的高い 6 物質（Amantadine, Caffeine, Carbamazepine, Crotamiton, Ibuprofen, N,N-diethyl-m-toluamide）について定量分析を行った。これらの物質は、それぞれ主に抗インフルエンザ薬・パーキンソン症候群、強心剤・総合感冒薬、抗てんかん薬・向精神薬、鎮痒剤、解熱鎮痛消炎剤、昆虫忌避剤等に用いられている。

4. 研究成果

(1) マルチトレーサー・マルチアイソトープ手法の検討

ここでは、2012 年・2013 年の調査結果を併せて整理した結果を示す。

水質組成

生活排水の指標としてよく用いられる Cl⁻ と NO₃⁻-N の関係を図 1 に示す。地下水・湧水の Cl⁻・NO₃⁻-N 濃度には、全体として正の相関がみられた。我々が別途に都内で観測している降水の水質分析結果によれば、近年の降水中の Cl⁻・NO₃⁻-N 濃度は、どちらも 1 mg/L 未満である。一方、水道水と地下水・湧水を比較すると、地下水・湧水の約 38% が水道水の Cl⁻ 濃度を上回り、約 92% が水道水の NO₃⁻-N 濃度を上回った。地下水の Cl⁻・NO₃⁻-N 濃度が年によって数 mg/L 程度変動したことを考慮しても、水道水を上回る Cl⁻・NO₃⁻-N 濃度を有する地下水は上流域・下流域ともに同程度みられたことから、両地域の土地利用の違いに起因しない供給源、例えば生活排水の寄与が考えられた。

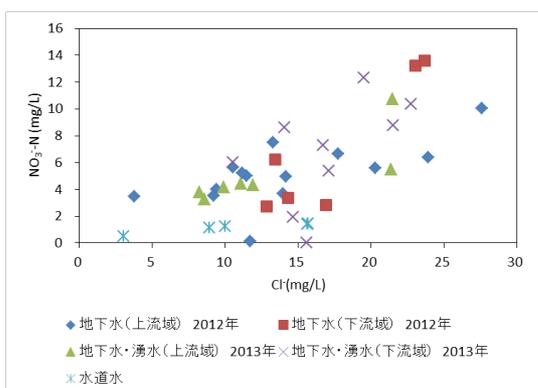


図 1 水試料の Cl 濃度と NO₃⁻-N 濃度の関係

環境同位体組成

採取した水試料の水同位体比 ($\delta^{18}\text{O}_{\text{-water}}$ ・ $\delta\text{D}_{\text{-water}}$) の関係を図 2 に示す。地下水・湧水は、水道水と降水 (IAEA の GNIP Tokyo データの降水量加重平均値) の間に分布しており、地下水・湧水の起源が両者を端成分とする混合系であることを示す。このグラフでは、もう 1 つの端成分である下水が示されていないが、下水は水道水と降水の混合であることから、両端成分の間にプロットされると判断

される。

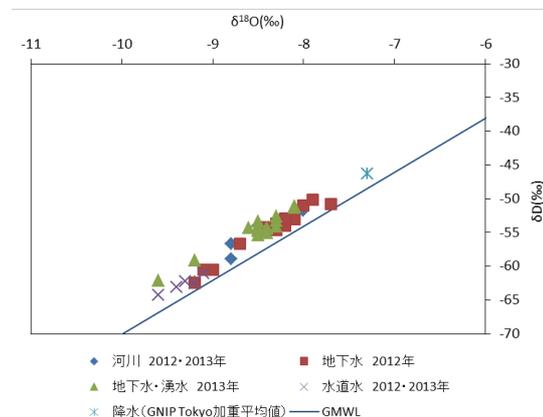


図 2 水試料および降水 (GNIP Tokyo 降水量加重平均値) の $\delta^{18}\text{O}_{\text{-water}}$ ・ $\delta\text{D}_{\text{-water}}$ の関係

採取された地下水・湧水の $\delta^{15}\text{N}_{\text{-NO}_3}$ は、Cl⁻ 濃度や NO₃⁻-N 濃度などの無機イオン濃度とは明瞭な相関を示さないが、DOC 濃度や大腸菌群数に対しては負の相関がみられた (図 3)。これらの結果は、地下水・湧水中の窒素の起源が複数あり、無機のプロセスや、微生物活動を含む有機のプロセスが複合的に起こることによって、NO₃⁻-N 濃度や $\delta^{15}\text{N}_{\text{-NO}_3}$ が決定されていることを示唆している。ただし、地下水は一部を除いて酸化環境下にあり、図 3 に見られる傾向は一般的な脱窒過程での同位体分別とは逆のトレンドを示している。地下水中の窒素の起源や $\delta^{15}\text{N}_{\text{-NO}_3}$ の変動については世界的にも未解明な点が多く残されており、今後の研究課題である。

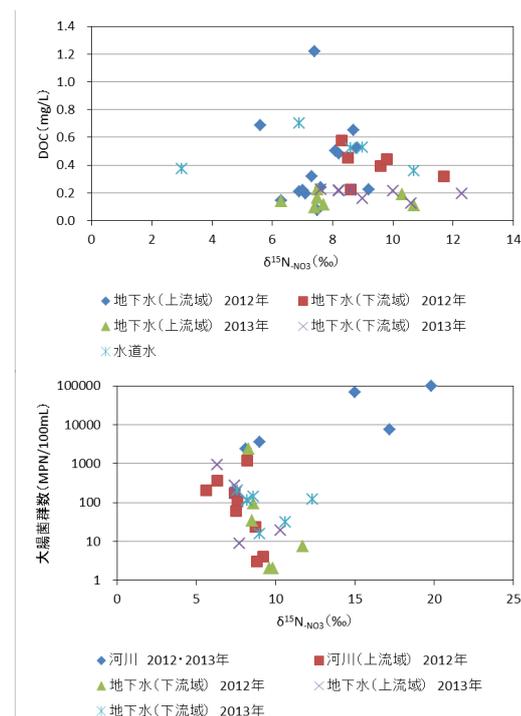


図 3 水試料の $\delta^{15}\text{N}_{\text{-NO}_3}$ と DOC (上図) および大腸菌群数 (下図) の関係

PPCPs 組成と他の指標の比較

大腸菌・大腸菌群についてみると、大腸菌群は 7/21 地点で検出され、0 ~ 約 2400 MPN/100mL の範囲にあったが、大腸菌に関しては、過去に PPCPs が検出されていた地点も含めて検出されなかった。既往研究では、地下水中での大腸菌の検出は、汚染源中の大腸菌数が高濃度である場合や汚染源のごく近傍で認められることが指摘されている。本研究ならびに我々の先行研究においても、土壤中分解・除去されやすいとされる Caffeine (Kuroda et al., 2012; 篠原ほか, 2006 等) は検出されず、土壤に吸着されにくいとされる Carbamazepine や Crotamiton, N,N-diethyl-m-toluamide が多くの地点で検出された。これらのことから、流域内では地下水の PPCPs 汚染が広く生じているが、地下水を採取した地点が汚染源すなわち下水の漏水箇所からやや離れた地点に位置していたか、地下浅層に広く分布するローム質土の除去能力が高いことが考えられた。

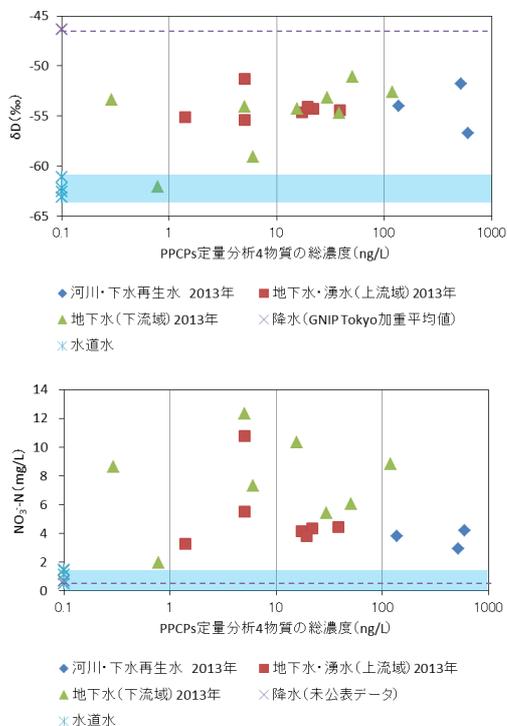


図 4 PPCPs 定量分析 4 物質の総濃度と δD_{water} , $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の関係。降水・水道水の PPCPs 濃度は便宜的に 0.1 ng/L とした。

定量分析を行った PPCPs の 6 物質のうち、地下水中から検出された 4 物質の総濃度と δD_{water} ・ $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の関係を図 4 に示す。地下水・湧水に着目すると、PPCPs の 4 物質の総濃度と $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度・ δD_{water} には関係があることが示唆された。例えば、PPCPs 濃度と δD_{water} の関係では、PPCPs 濃度が低い場合は、地下水涵養源の端成分である降水と水道水の混合率の違いを反映して δD_{water} はバラついた値を示すが、PPCPs 濃度が高くなる、すなわち下水の寄与率が高くなるにつ

れて、 δD_{water} が -51 ~ -55‰ の範囲に収束している。また、上流域と下流域を比較すると、下流域でやや高い同位体比に収束するようである。一方、PPCPs 濃度と $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の関係では、先に述べたように降水・水道水ともに $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度が低く、これら以外の様々な供給源から付加された NO_3 が、地下での複数の混合・反応系によって増減すると考えられる。図 4 をみると、上流域では 1 試料を除いて、PPCPs 濃度が増加しても $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は 6 mg/L 程度までに留まるのに対して、下流域では PPCPs 濃度の増加に伴って 6 mg/L 以上まで増加する傾向がみられ、下流域において、より高濃度の窒素供給源があることが示唆された。

(2) PPCPs 汚染の実態の把握

河川水・湧水・地下水の PPCPs 組成 (定量分析項目) の分析結果を図 5 に示す。

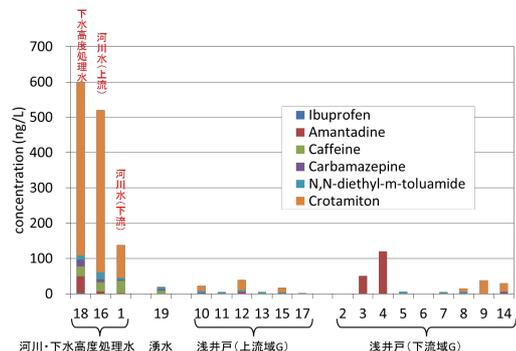


図 5 河川水・湧水・地下水の PPCPs 組成の分析結果 (定量分析項目)

河川水の PPCPs 汚染

自然河川については、上流域と下流域の 2 地点で試料を採取した。半定量分析項目では、上流域で 2 物質 (Disopyramide, Sulpiride) が、下流域では 3 物質 (Disopyramide, Sulpiride, Acetaminophen) が検出され、定量分析項目ではどちらも Ibuprofen を除く 5 物質が検出された。Disopyramide, Sulpiride, Acetaminophen は、それぞれ主に不整脈用剤、消化性潰瘍剤、解熱鎮痛消炎剤に用いられる。上流域と下流域を比較すると、半定量分析項目では Acetaminophen を除く 2 物質において、定量分析項目では Caffeine を除く 4 物質において、上流域において高い濃度を示した。先に述べたように、流域内の下水道普及率は 100% であり、また下水道は分流方式であるため、下水は大雨時を除いて河川に流入しない。今回の調査では、調査日の 5・6 日前に計 85.5mm の降雨があったが、河川への放水は起こっていない。一方、両地点ともに、大腸菌・大腸菌群が検出された。これらの結果から、対象河川では、下水が恒常的に河川に流入していると考えられた。

一方、下水再生水を水源とする人工河川では、半定量分析項目では 19 物質が検出され、

定量分析項目では6物質の全てが検出された。半定量分析で検出された PPCPs の用途は、抗生物質・合成抗菌剤や解熱鎮痛消炎剤、不整脈用剤、抗てんかん薬など多様であった。人工河川と自然河川の PPCPs 組成を比較すると、半定量分析項目・定量分析項目ともに、ごく一部を除いて人工河川において濃度が高かった。今回の調査結果は、下水再生水を河川流量の確保や修景等に用いる場合は、水辺の生態系への影響や周辺地下水を汚染する可能性を十分に検討する必要があることを示している。

湧水の PPCPs 汚染

本研究で調査を行った湧水は東京都の緑地保全地区内に湧出し、「東京の名湧水57選」に指定されているものである。今回の調査では、半定量分析項目は検出されなかったが、定量分析項目のうち3物質（Caffeine, Carbamazepine, N,N-diethyl-m-toluamide）が検出され、大腸菌群も検出された（178 MPN/100mL）。Caffeine が検出されたことから、湧水のごく近傍で下水漏水が発生していると判断された。しかし、大腸菌数は1 MPN/100mL であったことから、本研究対象地域のようにローム質土が地表に分布する地域では、大腸菌は検出されにくいことが示唆された。一方、本研究の結果は、緑地保全地域という人間活動が制限された地域であっても、地下水の PPCPs 汚染が起こり得ることを示している。武蔵野台地では、このような湧水の中には水道水源や親水用水、あるいは飲用水として利活用されているものもあることから、今後、より詳細な調査が必要である。

地下水の PPCPs 汚染

半定量分析項目で検出された PPCPs は1物質（Bezafibrate）のみであり、1試料のみから検出された。Bezafibrate は、高脂血症用剤として用いられるものである。定量分析項目では、Ibuprofen および Caffeine はいずれの試料からも検出されなかったのに対し、Amantadine, Carbamazepine, Crotamiton, N,N-diethyl-m-toluamide については、これらの1~4物質が全ての試料から検出された。各物質の検出頻度は、それぞれ 3/15, 8/15, 6/15, 8/15 であった。上流域と下流域を比較すると、特に Amantadine で顕著な差異が認められ、上流域（2.4 ng/L）に対して下流域では20倍以上の高い値を示した（51 ng/L, 120 ng/L）。本研究により、研究対象地域では郊外・市街地を問わず、浅層不圧地下水が広く PPCPs 汚染を受けていることが示された。

本研究の結果を、我々の先行研究の結果と比較することにより、PPCPs 組成の季節変化を整理した。定量分析項目の比較結果を図6に示す。図6から、地点 No.6, 7, 8 では、季節が異なっても検出される PPCPs の種類

や濃度に大きな変化が見られないのに対して、地点 No.4 では検出物質数や検出濃度に大きな差異が認められた。定量分析項目の中では、Amantadine や Crotamiton は他の PPCPs と比較して濃度の季節変動が大きいことが示唆された。PPCPs 濃度が変動する要因としては、PPCPs の利用特性や地下での残留しやすさの違いが考えられる。例えば、Amantadine は抗インフルエンザ薬やパーキンソン症候群の治療薬として用いられ、前者の用途の季節性が高いのに対して、後者の用途では年間を通じて利用されることが考えられる。このように、用途の季節的な変動が地下水中の PPCPs 組成の変動に影響することが考えられた。

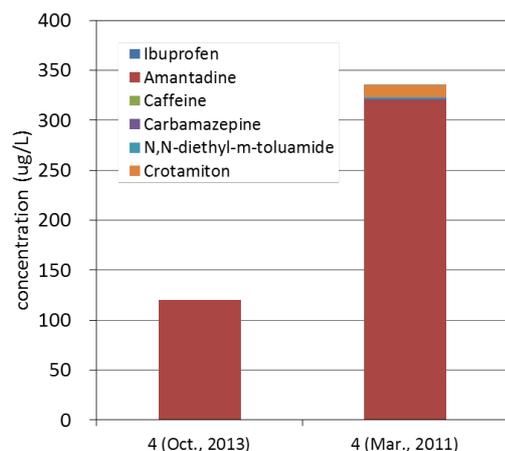
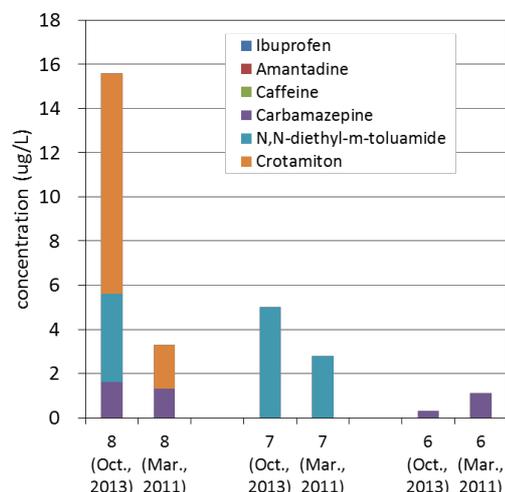


図6 地下水（下流域）の PPCPs 組成の時系列変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 6 件)

「武蔵野台地の浅層地下水の硫酸イオンの起源について」安原正也・林 武司・中村高志・稲村明彦・浅井和由、日本地球惑星

科学連合 2013 年大会, 千葉, 2013 年 5 月 22 日

「東京都・石神井川流域における浅層地下水中の硝酸イオンの起源についての検討」
中村高志・林 武司・安原正也・西田 継,
日本地球惑星科学連合 2013 年大会, 千葉, 2013 年 5 月 22 日

「東京都区部の浅層地下水の硝酸イオン濃度について」安原正也・稲村明彦・林 武司・中村高志・浅井和由・鈴木裕一, 日本水文科学会 2013 年度学術大会, 千葉, 2013 年 10 月 19 日

「都市の浅層地下水中の硫酸イオンの起源に関する同位体的研究 - 東京, 石神井川流域を例として - 」安原正也・林 武司・中村高志・稲村明彦・浅井和由, 日本地球惑星科学連合 2014 年大会, 横浜, 2014 年 5 月 1 日

「武蔵野台地における都市河川と周辺地下水の PPCPs 汚染」林 武司・安原正也・中村高志, 日本地球惑星科学連合 2014 年大会, 横浜, 2014 年 5 月 1 日

「東京都・石神井川流域における浅層地下水中の硝酸イオンの起源についての検討」
中村高志・林 武司・安原正也, 日本地球惑星科学連合 2014 年大会, 横浜, 2014 年 5 月 1 日

〔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〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

林 武司 (HAYASHI, Takeshi)
秋田大学・教育文化学部・准教授
研究者番号: 60431805

(2) 研究分担者

安原 正也 (YASUHARA, Masaya)
独立行政法人産業技術総合研究所・地質情報研究部門・主任研究員
研究者番号: 40358205

中村 高志 (NAKAMURA, Takashi)
山梨大学・医学工学総合研究部・特任助教
研究者番号: 60538057