

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22310043

研究課題名（和文） 流出水の化学物質による生態影響リスクのミチゲーションのための人工湿地システム開発

研究課題名（英文） Development of constructed wetland to mitigate ecological risk by chemicals in run-off water

研究代表者

中野 和典（NAKANO KAZUNORI）

日本大学・工学部・准教授

研究者番号：30292519

研究成果の概要（和文）：水圏生態系への影響が懸念される道路・市街地・農地等からの表面流出水のパッシブトリートメントに有効な材としてハイドロタルサイトを見出した。次いで水環境での残留性が懸念されるペルフルオロオクタンスルホン酸の吸着特性を明らかにした。さら滋賀県草津市のファーストフラッシュ浄化施設の人工湿地ユニットを利用した実証実験により、本研究で提案するパッシブトリートメントの有効性を確認することができた。

研究成果の概要（英文）：Ecological impact of aquatic ecosystem by chemicals in run-off water has been worried. Thus in this study, potential filter media for passive treatment of run-off were screened. As a consequence, hydrotalcite was selected. Then adsorption characteristics of Perfluorooctane sulfonate was evaluated. The effectiveness of passive treatment proposed in this study was demonstrated by full scale experiment conducted at first-flush treatment wetland which is actual passive treatment facility treating road run-off water in Kusatsu city of Shiga prefecture.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	6,500,000	1,950,000	8,450,000
2011年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2012年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
年度			
年度			
総計	13,800,000	4,140,000	17,940,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学 環境技術・環境材料

キーワード：ハイドロタルサイト、ケイ酸カルシウム、亜鉛、ピレン、ペルフルオロカーボン

## 1. 研究開始当初の背景

ノンポイント汚染の由来は面的に蓄積している様々な汚濁であり、降雨時に生じる表面流出水によって輸送され公共用水域に流入する。その成分は多種多様であり、由来が農地であれば農薬や肥料成分、道路であれば多環芳香族炭化水素(PAH)や亜鉛等の重金属など水生生物への影響が懸念される化学物質が環境基準を上回るレベルで含まれている。

調整池での出水時の一時貯留により、懸濁物質に吸着し易い PAH 等の除去が促進されることが報告されているが、その一方で、調整池では、フッ素系界面活性剤（ペルフルオロカーボン）が除去されないことが課題となっている。多様な微量化学物質に対処するためには、それらの異なる化学的性状に対応した除去手法を包括的に組み合わせる必要があると言える。道路・市街地・農地等からの表

面流出水は、責任の所在が明らかでなく、未規制であり、その処理のための運転や施設の維持にコストがかかる手法は馴染まない。これらを鑑みると、多種多様な化学物質に対応可能な受動的処理手法の開発が求められていると言える。

## 2. 研究の目的

受動的処理を特徴とする湿地浄化法は不定期的に発生する雨天時流出水への対策手法として適しており、その微量化学物質の除去機能を強化すれば水圏生態系への影響リスクを緩和する手法として有望となる。そこで本研究では、多様な微量化学物質に包括的に対応するための複数の人工湿地ユニットを開発し、これを組み合わせたハイブリッド型人工湿地システムを構築することにより流出水の多様な微量化学物質の除去機能を強化し、生態影響リスクのミチゲーションを実現できるシステムを確立することを目的とした。

## 3. 研究の方法

(1) ペルフルオロオクタンスルホン酸の吸着性に優れた吸着材のスクリーニング  
ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) に対する共存陰イオンとして  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  および  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  を対象とし、表 1 に示す 15 種類の吸着材を PFOS 吸着性能の比較に用いた。試験水は道路流出水を模擬し、pH を 6.5~7.5 に調整したミリ Q 水に PFOS、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  および  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  の濃度がそれぞれ 100ng/L、2.5mg/L、0.2mg/L および 0.004mg/L となる

表1 供試した15種類の吸着材

分類	名称	構成成分	粒径(μm)			
			D <sub>10</sub>	D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>	D <sub>95</sub>
a	ハイドロタルサイトA	ハイドロタルサイト(HT)	6	16	22	25
b	ハイドロタルサイト	HT+Ca <sub>3</sub> (Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 配合比1:1	11	24	40	50
c	ハイドロタルサイトC	HT+Ca <sub>3</sub> (Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O Ca <sub>3</sub> (Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O比が高い	6	14	24	31
d	READ-F	CeO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	590	600	620	630
e	水酸化セリウム系	READ-As	560	600	620	630
f	浄水発生機	PSI	3	7	12	16
g	浄水発生機	PSI	-	-	-	-
h	浄水発生機	PSI	-	-	-	-
i	浄水発生機	PSI	-	-	-	-
j	浄水発生機	PSI	-	-	-	-
k	その他	PSI	-	-	-	-
l	その他	PSI	-	-	-	-
m	その他	PSI	-	-	-	-
n	その他	PSI	-	-	-	-
o	その他	PSI	-	-	-	-

表2 実験条件の組み合わせ

実験系	PFOS (100ng/L)	$\text{NO}_3^-$ (2.5mg/L)	$\text{PO}_4^{3-}$ (0.2mg/L)	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (0.004mg/L)
1成分	○	-	-	-
	-	○	-	-
	-	-	○	-
	-	-	-	○
2成分	○	○	-	-
B	○	-	○	-
C	○	-	-	○
3成分	○	○	○	-
B	○	○	-	○
C	○	-	○	○
4成分	○	○	○	○

ように添加した。実験を行った対象物質の組み合わせを表 2 に示す。固液比を 1:1000 とし、1つの吸着材につき 3 サンプルを供試した。吸着材及び試験水を共栓付遠沈管に入れ 20℃の室温において 130rpm で 24 時間振とうし、吸着前後の各イオン濃度を測定し、吸着率を求めた。

(2) ペルフルオロオクタンスルホン酸の吸着特性の評価

PFOS の土壤環境中での挙動に影響を及ぼす要因として既往の研究で可能性が指摘されている共存物質に着目し、PFOS の吸着に及ぼす陰イオン、疎水性物質および溶存有機物の影響を検討した。陰イオン共存系は、PFOS、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  および  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  の濃度がそれぞれ 100ng/L、2.5mg/L、0.2mg/L および 0.004mg/L となるよう添加し作成した。疎水性物質共存系は、PFOS の濃度が 100μg/L、ピレンの濃度が 1mg/L となるよう添加し作成した。溶存有機物共存系は、PFOS の濃度が 100μg/L、フミン酸の濃度が 1、5 および 50mg/L となるよう添加し作成した。

(3) ファーストフラッシュ浄化施設における実証実験

本施設は、滋賀県草津市下物町の琵琶湖湖岸道路 120m の路面に由来する初期雨量 15mm によるファーストフラッシュを受け入れることを前提として (財) 淡海環境保全財団により 2009 年 3 月に設置された施設である。ファーストフラッシュとは降雨初期に生じる流出水のことであり、道路等の地表面に溜まっている汚濁物質の大半が初期雨量 10 mm 以下によって生じるファーストフラッシュに含まれる。処理対象をファーストフラッシュに絞っていることが本施設の特徴である。ファーストフラッシュ浄化施設の概要の鳥瞰図および横断図をそれぞれ図 1 および図 2 に示す。湖岸道路からの流出水はまず集水枡に集められ、その後、懸濁物質の人工湿地への流入を軽減するための前処理装置である容量 1.9m<sup>3</sup> の沈殿槽 (ヒュームセプター、(株) イトーヨーギョー) に流入する。沈殿槽からの流出水は、導水パイプを通じて有効

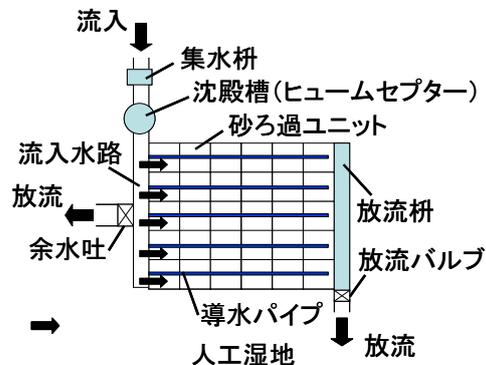


図1 ファーストフラッシュ浄化施設の概要の鳥瞰図

ろ床面積 35.6m<sup>2</sup>の浸透流型人工湿地に流入する。人工湿地の底部は深さ 0.2m の礫層となっており、その上にヨシを植栽した深さ 0.5m のろ過ユニット 30 個が設置されている。これらのろ過ユニットに異なるろ材を適用し、浄化性能の比較を行った。

#### 4. 研究成果

(1) ペルフルオロオクタンスルホン酸の吸着性に優れた吸着材のスクリーニング  
15 種類の吸着材で得られた除去率を図 3 に示す。PFOS 除去率はポジティブコントロールとして用いた粉末活性炭が最も良く 100% であった。粉末活性炭を除いた 14 種類の吸着材の中では a-c のハイドロタルサイト系及び d, f, g の水酸化セリウム系の吸着材が他の吸着材より良い除去率を示した。単成分系の吸着実験において用いた 15 種類の吸着材中で比較的良好な吸着率を示した 7 種類の吸着材を選択し、4 成分系での吸着実験を行った。得られた結果を 1 成分系での PFOS 除去率と比較した(図 4)。4 成分系において PFOS 除去率は粉末活性炭では変化せず、吸着材 c を除く 5 種類では向上した。このことから PFOS と同じ陰イオンであり、濃度が PFOS よりも 10<sup>-10</sup> オーダー高いにもかかわらず、PFOS と NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> および Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> との間では競合が起きない事が示唆された。これに対し NO<sub>3</sub><sup>-</sup> および Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> の除去率は低下した事から陰イオン種によっては競合が起きている事が分かった。用いた吸着材の NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> および Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> に対する選択性は、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> < Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> < PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> であり、これは一般的に知られる無機イオン交換体の選択性と同じであ

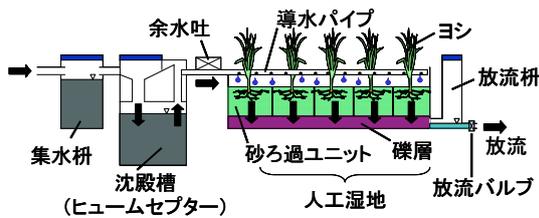


図2 ファーストフラッシュ浄化施設の概要の横断面図

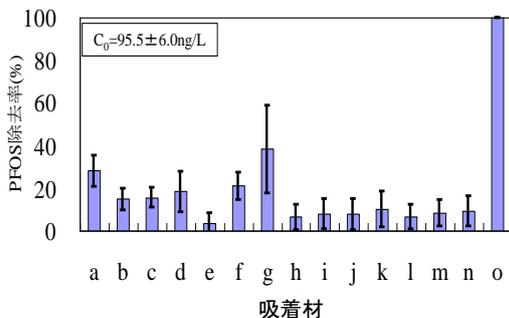


図3 15種類の吸着材のPFOS吸着性能の比較

った。  
(2) ペルフルオロオクタンスルホン酸の吸着特性の評価

PFOS 単独系および PFOS とピレンを共存させた PFOS・ピレン共存系における粉末活性炭に対する PFOS の吸着量を図 5 に示す。PFOS 単独系および PFOS・ピレン共存系における PFOS の吸着量を比較すると、PFOS・ピレン共存系における吸着量は PFOS 単独系で得られた吸着量の範囲にあり、差は見られなかった。PFOS の吸着では疎水性相互作用が主力であり、PFOS よりも疎水的な物質ピレンが PFOS よりも優先的に吸着すると予想されたが、本実験においてピレンと共存する系でも PFOS の吸着量が減少しなかった

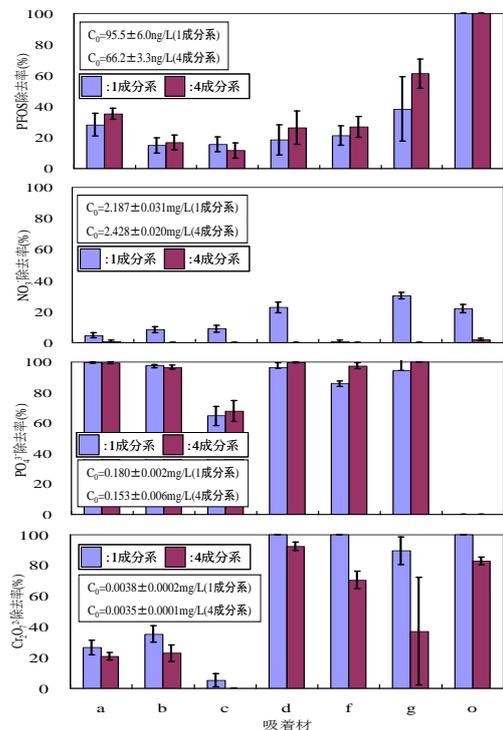


図4 単成分系および4成分系における除去率の比較

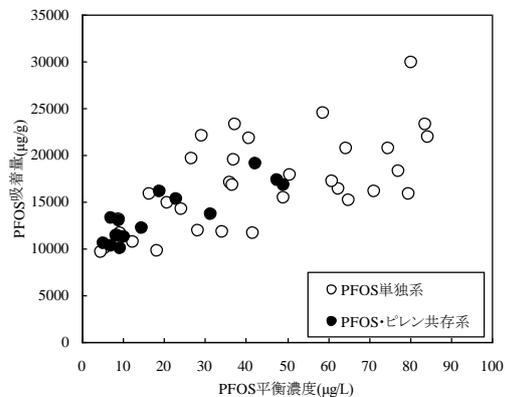


図5 PFOS単独系およびピレンとの共存系における吸着量の比較

ことから、本実験条件の範囲において PFOS とピレンの吸着競合が起こらないことが明らかとなった。

PFOS 単独系、PFOS を先に吸着させた PFOS→フミン酸系、フミン酸を先に吸着させたフミン酸→PFOS 系および PFOS フミン酸を同時に吸着させた PFOS+フミン酸系における PFOS 吸着量の比較を図 6 に示す。PFOS 単独系以外の 3 つの系ではフミン酸の初期濃度の影響を検討するため、フミン酸の濃度を 1, 5 および 50mg/L で実験を行った。フミン酸→PFOS 系における吸着量は他の 3 つの系に対し有意に減少した(t-test,  $p < 0.05$ )。したがって、PFOS はフミン酸と吸着競合し、吸着量が減少することが明らかとなった。その他の PFOS+フミン酸系および PFOS→フミン酸系では、PFOS→フミン酸系のフミン酸初期濃度が 50mg/L を除いて、PFOS 単独系と有意な差はなかった(t-test,  $p > 0.05$ )。有意に増加した PFOS→フミン酸系のフミン酸初期濃度 50mg/L 系では、フミン酸への PFOS の吸着によって PFOS 単独系より吸着量が増加したと考えられた。

PFOS→フミン酸系、フミン酸→PFOS 系および PFOS+フミン酸系における吸着量を比較すると、PFOS→フミン酸系および PFOS+フミン酸系に対しフミン酸→PFOS 系で有意に吸着量が減少した( $p < 0.05$ )。したがって、PFOS とフミン酸の吸着競合は吸着の順序が

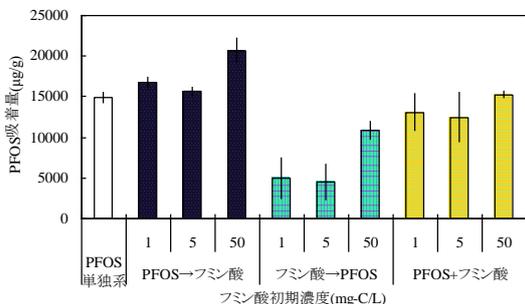
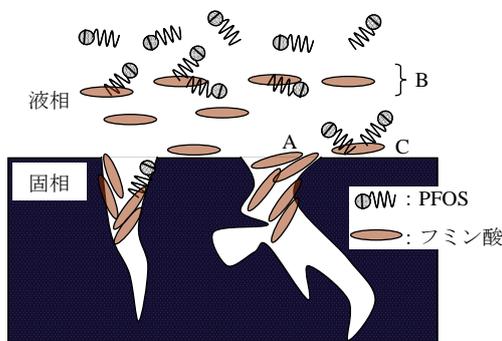


図6 PFOS単独系、PFOS→フミン酸系、フミン酸→PFOS系およびPFOS+フミン酸系における吸着量の比較



A: フミン酸によるPFOS吸着サイトの減少(吸着競合)  
B: 液相中のフミン酸へのPFOSの吸着  
C: 固相に吸着したフミン酸へのPFOSの吸着

図7 フミン酸がPFOSの吸着に及ぼす影響の概要図

影響することが明らかとなった。また、PFOS+フミン酸系での吸着量は PFOS 単独系と差が無かったことから、PFOS はフミン酸よりも活性炭との親和性が高く、フミン酸よりも活性炭への吸着が容易と考えられた。フミン酸との吸着競合は、フミン酸が活性炭に吸着し PFOS の吸着サイトを減少させたために生じたと考えられた。

本実験では、フミン酸との吸着競合による吸着量の減少およびフミン酸への PFOS の吸着による吸着量の増加という、吸着に及ぼす相反する影響が認められた。フミン酸→PFOS 系における吸着量は、PFOS 単独系、PFOS→フミン酸系および PFOS+フミン酸系と比較して有意に減少した( $p < 0.05$ )。したがって、PFOS のフミン酸との吸着競合による吸着量の減少は、フミン酸への PFOS の吸着による吸着量の増加よりも、PFOS の吸着に及ぼす影響が大きいと考えられた。

本研究結果からフミン酸が PFOS の吸着に対して及ぼす影響は以下の 3 つが考えられた。模式図を図 7 に示す。

反応 A. フミン酸による PFOS 吸着サイトの減少(吸着競合)

反応 B. 液相中におけるフミン酸への PFOS の吸着

反応 C. 固相に吸着したフミン酸への PFOS の吸着

土壌による PFOS の吸着は、土壌の有機炭素含有率が高くなるほど吸着係数が高くなることが報告されている。これは反応 C の影響によるものと考えられる。すなわち、フミン酸がほとんど存在しない条件下では PFOS が吸着可能な場所が少なくなり、フミン酸等の有機物がより多く共存する場合と比較して吸着量が少なくなると考えられた。一方で、反応 A は反応 B および C と比較して吸着量に及ぼす影響が大きいことから、PFOS がフミン酸と共存することで吸着競合が生じ、PFOS が吸着しにくくなることが示唆された。

(3) ファーストフラッシュ浄化施設における実証実験

2010 年 9 月 24 日の降雨イベントで得た一般水質項目の結果を図 8 に示す。流入水の汚濁濃度に着目すると COD と TN では 2 時間前後に濃度のピークが表れている。本降雨イベント直前の降雨はなく、採水時間内の降水量も総量で 12mm と少なかったことから、このようなならかなピークが得られたものと考えられた。流入水と処理水の水質を比較すると、初期の沈殿槽出口において明らかな汚濁ピークが生じていることが分かる。これは沈殿槽の蓄積物からの溶出を反映していると考えられる。しかし、人工湿地出口では、すべての水質項目で流入水と同等かそれ以下の濃度となっており、人工湿地と組み合わせることで全体としての浄化機能は維持で

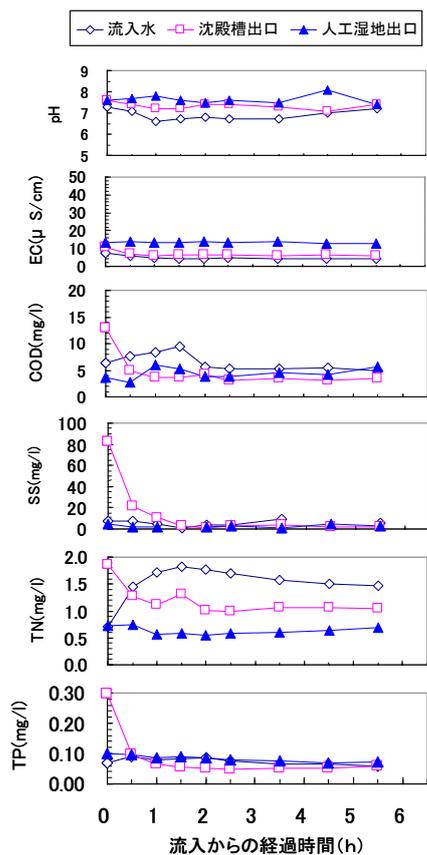


図8 降雨イベント時の一般水質項目の経時変化

きていたことが確認された。PAHsは自動車の排気ガスに含まれる発がん性の主原因成分であり、道路流出水中に含まれるPAHsの水生生物への影響が懸念されている。ファーストフラッシュ浄化処理施設によってPAHs成分の流出を防止することができれば、その水生生態系への影響を緩和することができる。2011年1月12日の降雨イベントにより生じた道路流出水でのPAHs除去効果の調査結果を図9に示す。測定を行った15種のPAHsの中で道路流出水(流入水)から検出されたのは、Phenanthrene, Fluoranthene, Pyrene, B[a]A, Chrysene, Indeno, DB[ah]AおよびB[ghi]Pの8成分であった。これら8成分の合計である総PAHs濃度は、採水開始から3.5時間までほぼ一定の濃度となり、その後は減少した。総PAHs濃度は最高でも3.8ng/lであり、報告事例4)に比べると低い水準であった。採水開始直後から1.5時間後までは8成分が検出されたが、2.5時間後からはB[a]AおよびDB[ah]Aが検出されなくなった。5時間後まで濃度の低下が見られなかったPAHsはPhenanthreneのみであり、5時間後に検出された総PAHs濃度のおよそ半分を占めていた。一方、沈殿槽出口において検出されたPAHsは、Phenanthrene, Fluoranthene, Pyrene, Chrysene, IndenoおよびB[ghi]P

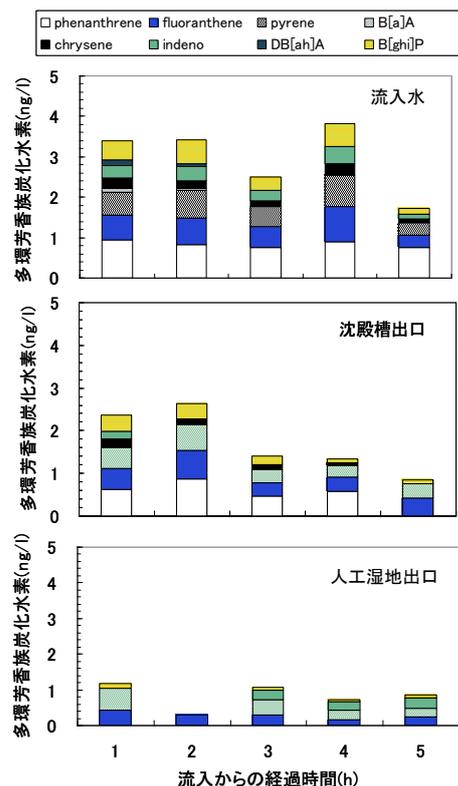


図9 降雨イベント時のPAHsの経時変化

であり、B[a]AおよびDB[ah]Aは検出されなかった。これら2成分は沈殿槽で完全に除去されたといえる。沈殿槽出口における総PAHs濃度は採水開始から1.5時間に最高濃度である2.6ng/lとなった後は減少し、採水開始から5時間には0.8ng/lまで減少した。沈殿槽によりPAHsの30-50%程度が除去されることが明らかとなったが、FluorantheneおよびPyreneは残存傾向にあり、沈殿槽での除去が難しいPAHsがあることが分かった。また、人工湿地出口においては、測定を行った15種類のPAHsの中で検出されたのは、Fluoranthene, Pyrene, IndenoおよびB[ghi]Pの4成分であり、PhenanthreneおよびChryseneが検出されなかったことから、これら2成分は人工湿地によりよく除去できるPAHsであることが分かった。人工湿地出口における総PAHs濃度は採水開始直後から5時間後までほぼ一定となる傾向を示し、最高濃度でも1.2ng/lであった。人工湿地自体のPAHs除去率は30-50%程度であり、沈殿槽と人工湿地の組み合わせにより道路流出水中の総PAHs濃度を50-90%減少できることが示された。ヨシの根圏にはPAHsを分解する能力を有する微生物群が生息することが報告されていることから、人工湿地の砂ろ過層内部に捕捉されたPAHsはヨシ根圏の微生物群により分解されると考えられる。経年によりヨシの根圏が成熟することでPAHs分解能力が向上すれば、

砂ろ過層のPAHs吸着性能の回復や流出防止効果につながることを期待できる。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計5件)

- ① Kazunori Nakano, Junki Chigira, Hai-Liang Song, Tokuo Yano, Chikako Maruo, Munehiro Nomura, Yoshio Aikawa, Osamu Nishimura, Start-up water purification performance of multi-stage vertical flow constructed wetland treating milking parlor wastewater and paddock run-off, Japanese Journal of Water Treatment Biology,47(3),1-8(2011)
- ② Hai-Liang Song, Xiao-Li Yang, Kazunori Nakano, Munehiro Nomura, Osamu Nishimura, Xian-Ning Li, Elimination of estrogens and estrogenic activity from sewage treatment. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 91, 600-614(2011)
- ③ 中野和典、山本道広、亀田 豊、田中仁志、力石伸夫、ファーストフラッシュ浄化施設による道路流出水の受動的処理、用水と廃水、54(8),630-637(2012)
- ④ 中野和典、千木良純貴、中村和徳、矢野篤男、西村修、2年目の人工湿地における水質浄化性能の向上、土木学会論文集G(環境) ,68(7),87-92(2012)
- ⑤ 繁泉恒河、丸尾知佳子、野村宗弘、相川良雄、西村修、中野和典、道路流出水のペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) の吸着に及ぼす共存陰イオンの影響評価、日本水処理生物学会誌、48(4),133-140(2012)

[学会発表] (計8件)

- ① K.Nakano, J.Chigira, K.Nakamura, T.Yano, C.Maruo, M.Nomura, Y.Aikawa, O.Nishimura, Design and Operation of Multi-stage Vertical Flow Constructed Wetland Treating Milking Parlor Wastewater and Paddock Runoff, Proceeding USB flash memory of The 4th IWA-ASPIRE Conference and Exhibition (2011)
- ② K.Nakano, J.Chigira, H.L.Song, T.Yano, M.Nomura, Y.Aikawa, O.Nishimura, Start-up water purification performance of multi-stage vertical flow constructed wetland treating milking parlor wastewater and paddock run-off. Proceedings of 12th international conference on wetland systems for water pollution control,1,699-707 (2010)
- ③ 中野和典、中村和徳、矢野篤男、崔 紅姫、

高橋 洋、相川良雄、西村修、人工湿地の水質浄化性能に及ぼす植栽の影響の変化、日本水処理生物学会第49回大会、平成24年11月25日

- ④ 繁泉恒河、中野和典、丸尾知佳子、野村宗弘、相川良雄、西村修、道路流出水中のペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) の吸着除去に及ぼす共存物質の影響、第49回環境工学研究フォーラム講演集、pp175-177(2012)、平成24年11月28-30日、京都大学
- ⑤ 増田裕和、中野和典、10種類の人工湿地ろ材のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>およびPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>の吸着性能の評価、平成24年度土木学会東北支部技術研究発表会講演概要 CD-ROM、平成25年3月9日、東北大学川内キャンパス
- ⑥ 繁泉恒河、中野和典、丸尾知佳子、野村宗弘、相川良雄、西村修、ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) の土壌への吸着特性の評価、第47回日本水環境学会年会講演集、p205(2013)、平成25年3月11日、大阪工業大学
- ⑦ 中野和典、吉田圭佑、中村和徳、矢野篤男、崔 紅姫、高橋 洋、西村修、サイクルモデルによる人工湿地の水質浄化性能の経年変化の評価、第47回日本水環境学会年会講演集、p307(2013)、平成25年3月12日、大阪工業大学
- ⑧ Hongji Cui, Kazunori Nakano, Tokuo Yano, Chikako Maruo, Yoshio Aikawa, Osamu Nishimura, Effect of vegetation and hydraulic conditions on annual performance of nitrogen removal in a multi-stage subsurface vertical flow constructed wetland, Proceeding flash memory of 13th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control, 24 - 29, November, 2012, Murdoch University, Australia

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

中野和典 (NAKANO KAZUNORI)  
日本大学・工学部・准教授  
研究者番号：30292519

##### (2) 研究分担者

西村修 (NISHIMURA OSAMU)  
東北大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：80208214  
野村宗弘 (NOMURA MUNEHIRO)  
東北大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：70359537