

降雨時における中小都市河川からの汚濁負荷流出量の
把握と多摩川水系の汚濁に関する研究

1 9 9 0 年

岡 田 光 正

東京農工大学工学部助教授

目 次

第 1 章 中小都市河川における汚濁負荷流出量

－下水道整備に伴う流量・水質の変化－	1
1. はじめに	1
2. 調査方法	1
(1)調査対象河川の概況	1
(2)調査地点及び時期	2
(3)測定及び分析方法	2
3. 結果及び考察	2
(1)流量の日周変化	2
(2)水質の日周変化	3
(3)水量・水質に及ぼす下水道の効果	4
4. まとめ	6
〔引用文献〕	6

第 2 章 降雨時ならびに晴天時における有害化学物質の流出負荷

－東京都下野川流域での挙動－	11
1. はじめに	11
2. 実験方法	11
3. 実験結果と考察	13
4. 結論	19
〔引用文献〕	19

第1章 中小都市河川における汚濁負荷流出量 -----下水道整備に伴う流量・水質の変化-----

1. はじめに

下水道整備事業が水質汚濁対策の一環として各地で進められているが、河川水質に対するその効果については、必ずしも明らかにされているとはいえない。下水道整備に伴いBODが減少しているという事例は、過去に数多く報告されている¹⁾。しかし、1971年から1975年頃にかけてのBOD減少は排水規制による効果が大きく、それ以降のBOD変化をみると、下水道の普及に伴う水質改善効果が明らかでない場合もみられる。また、都市中小河川では下水道整備に伴い河川水量が減少し、その結果河床に付着藻類が繁茂しているが、このような河床環境の変化が水質に対してどのように影響するのかを検討した例は少ない。付着藻類は栄養塩の除去作用を持つ反面、剝離に伴う有機物の二次汚濁の原因になることが指摘されており^{2), 3), 4)}、下水道の整備に伴う河川水質の変化は単純には説明できない。

本研究では、近年下水道整備が進展してきた都市河川の一つとして東京都の野川を例にとり上げ、下水道整備による水質、水量の変化について検討を試みた。都市河川では一般に生活排水の影響が大きいため、水質、水量ともに生活サイクルに対応した日周変化を示す場合が多く^{5), 6), 7), 8)}、野川でも同様の変化が過去に観測されている⁹⁾。そこで、本研究では一時点での採水分析値に基づき水質経年変化を議論することは避け、水質、水量の日周変化からそれらの経年変化を検討することにした。下水道が十分に整備されていない時期の野川水質の日周変化は、田中ら⁹⁾の1976年の測定例及び山根ら¹⁰⁾の1982、83年の測定例があり、これらの結果と本調査結果との比較から下水道整備の影響を検討した。

2. 調査方法

(1) 調査対象河川の概況

調査対象河川とした野川は多摩川の支流であり、国分寺市恋ヶ窪に水源を発し小金井市、三鷹市、調布市、狛江市を流下し世田谷区で仙川と合流した後、二子玉川付近で多摩川と合流する(図-1)。仙川流域を除く野川流域の流域面積は46.3km²であり、1985年における流域人口は41万人、下水道人口普及率は83%である。また、流域内から野川に排出される排水量は20×10³m³・d⁻¹であり、そのうち82%が生活系、16%が事務所系、2.3%が工場系と推算されている¹¹⁾。

(2) 調査地点及び時期

調査地点を図-1に示す。日周調査は1987年5月25～26日、7月6～7日及び10月5～6日の3回行い、5月、7月はSt.1、10月はSt.1及びSt.2で調査を行った。現場測定及び採水分析は2時間間隔で行った。

(3) 測定及び分析方法

水温は棒状温度計、pHは東亜電波製デジタルpHメーターUC-23、溶存酸素(DO)はYSI社製DOメーター、流量は東邦電探製CM-10S型電気流速計を用い現場で測定した。ろ過が必要なサンプルは、現場で孔径1 μ mのガラス繊維ろ紙(ワットマンGF/C)でろ過し、実験室に持ち帰り分析を行なった。水質分析は、溶存有機性炭素(DOC)、硝酸性窒素($\text{NO}_3\text{-N}$)、亜硝酸性窒素($\text{NO}_2\text{-N}$)、アンモニア性窒素($\text{NH}_4\text{-N}$)、りん酸イオン態りん($\text{PO}_4\text{-P}$)、塩素イオン(Cl)及び浮遊物質(SS)について行った。DOCは島津製TOC-500で、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、ClはTosoh製イオンクロマトグラフCM-8000(カラム:TSK Gel IC-Anion-SW)で分析を行った。また、 $\text{NH}_4\text{-N}$ はインドフェノール青吸光光度法、 $\text{PO}_4\text{-P}$ はアスコルビン酸モリブデン青(アスコルビン酸)吸光光度法、SSはガラス繊維濾紙法で下水試験法¹²⁾に基づき測定を行なった。

3. 結果及び考察

(1) 流量の日周変化

流量及び水質の日周変化を図-2に示す。一昼夜の平均流量は5月調査時が $0.031\text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ 、7月調査時が $0.049\text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ 、10月調査時が $0.130\text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ であった。調査前の2週間の降水量の合計はそれぞれ50mm、90mm、124mmであり、河川流量は調査前の降水状況の影響を受けていた。特に1987年の春季から初夏にかけてはまとまった降雨がみられず、関東地方では給水制限が実施される程の渇水状態にあり、野川流域の湧水量もこの時期には減少していたものと思われる。なお、7月調査時の前日には27mmの降雨があり、また、10月調査時には2日目の午前9時から13時にかけて6mmの降雨があった。

流量の日周変化は、5月と10月調査時には昼の12時頃に最大値を示し、深夜から朝にかけて最小値を示すパターンがみられた。この変化パターンは、東京都が野川で行っている自動観測でもみられ(図-3)¹³⁾、晴天時におけ

る一般的な日周変化と考えられる。この日周変化は、生活排水の排出パターンと類似しており¹⁴⁾、下水道整備が進んだ現在でも野川の河川水量の一部は生活排水由来であることが推定された。

流量の日周変化における最低流量を基底流量と仮定すると、5月は $1566 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ 、7月は $3111 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ 、10月は $7862 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ であった。また、日平均流量からこの基底流量を引いた値を生活排水由来の水量と考え、その値は5月が $1112 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ 、7月が $1123 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ 、10月が $3370 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ となった。10月は他の月に比べ3倍程度の値を示しているが、これはこの時に流量が多かったために測定誤差が大きくなったことに原因があるものと思われる。従って、10月調査時を除いて上記の仮定から河川水量に占める生活排水の割合を計算すると、1987年時点で、それは25%程度と考えられる。

(2) 水質の日周変化

pHは、降雨があった10月6日の9時以後を除くと、日中高く午前12時頃最高値(8~9)を示し、夜間には低下し午前4時頃最低値(6~7)を示した。この日周変化は、生活雑排水のpHではみられず、6~7で一定値を示す¹⁵⁾。一方、このようなpHの日周変化は、一次生産の活発な湖沼で一般にみられる現象であり^{16)、17)}、野川の場合は付着藻類の一次生産に伴って日中pHが上昇したと考えられる。

DOの日周変化はpHに類似しており、日中高く夜間低い値を示した。この変化は日中の付着藻類による光合成、及び夜間のDO消費の影響と考えられる。

DOCは5月及び7月には顕著な日周変化はみられなかった。10月調査時には6日の午前中にやや高い値が観測されたが、これは降雨の影響と考えられる。DOCの日平均濃度は5月が $7.7 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、7月が $4.2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、10月が $2.3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ と5月が最も高かった。この原因として、5月調査時には流量が少なく、湧水による希釈効果が小さかったこと、ならびに付着藻類が大量に増殖し、その分解や剥離などが生じたことが考えられる⁴⁾。

$\text{PO}_4\text{-P}$ は5月には日中低く夜間高まる変化が明確にみられた。一方、7月と10月には5月のような日周変化はみられず、 $\text{PO}_4\text{-P}$ は低濃度でほぼ一定値を示していた。この違いは、底泥中の有機物の堆積状況に由来していると考えられる。すなわち、5月には調査前に大きな降雨がなく(調査前二週間で50mm)、河川流量が少ないため、底泥には有機物が多く堆積していた。このため、夜間のDO低下は、7月、10月と同等かそれ以上と推定され、湖沼でみられるような嫌気条件下でのりんの溶出¹⁸⁾が生じたと推定される。一

方、7月及び10月調査前には梅雨前線及び台風による大雨があり（調査前二週間でそれぞれ90mm、120mm）、底泥に蓄積した有機物が流出してしまつたため、夜間のDO低下にもかかわらず、りんが溶出しなかつたものと思われる。定量的な議論をするにはより詳細な調査が必要であるが、流量の低下とそれに伴う底泥有機物の蓄積によって、河川水中の PO_4-P 濃度は著しく上昇する場合があることが明らかになった。

窒素化合物は、5月と7月は、夜間に NH_4-N が増加し、日中に NO_3-N が増加する変化を示した。 NH_4-N が夜間に高まるのは、 PO_4-P と同様に底泥からの溶出の影響と考えられる。また、 NO_3-N 、 NO_2-N が日昼高まるのは NH_4-N の酸化に由来するものであろう。10月は5月、7月に比べ無機性窒素（I-N）濃度が高く、I-Nに占める NO_3-N の割合がきわめて高かつた。野川流域の湧水のI-Nはほとんどが NO_3-N として存在し、その濃度は $5\sim 8\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ であると報告されている¹⁹⁾。10月調査時のI-N濃度及びその組成は、この湧水の値に近かつた。したがって、湧水量の河川水量に占める割合が高くなつていたために、 NO_3-N 濃度が高かつたと考えられる。

（3）水量、水質に及ぼす下水道の効果

1）水量への影響

今回の調査結果と田中らが1976年7月に行った結果⁹⁾と比較すると図-3に示す通り、流量が激減していた。1976年の調査前2週間の降水量は30mmであり、降雨の影響は少ないことから、今回の調査結果と1976年の流量の顕著な差は、降雨状況の差ではなく流域環境の変化に由来しているものと考えられる。図-4に示す通り、野川流域の下水道の普及状況を1976年と1986年で比較すると、下水道整備域が大きく拡大している。すなわち、野川流域の下水道普及率は1976年で約40%、1986年で約83%と大きく変化している。下水道が整備された地域では、生活排水は下水道に排出されるようになり、直接河川に流出することはなくなる。野川流域内の河岸段丘崖から流出する湧水量は、年々減少していると言われ²⁰⁾、これが河川水量の減少に及ぼしている影響も無視できないと思われるが、この間の流量の顕著な減少は下水道整備域の拡大に伴う河川への排水量の減少が主要な原因と考えられる。

一方、このような流量の減少が見られたにもかかわらず、流量の日周変化のパターンは1976年と1987年で大きく変わっておらず、生活排水の影響が現在でもなお流量変化として現れており、河川流量の一部は生活排水由来で

あることを示していた。

2) 水質への影響

DOC、 PO_4-P 、 NH_4-N について、田中らが行なった1976年7月の調査結果と本調査とを比較した結果を図-5に示す。1976年7月の水質の日周変化では各項目とも昼の12時頃にピークを持ち、深夜から明け方に最小となるパターンが認められた。これは図-3に示した流量の日周変化パターンと類似していた。このことから、下水道普及が十分でない時期には、野川の河川水質は生活排水の影響を強く受け、生活排水が多く流入する時間帯に水質が悪化し、その影響が少ない時間帯に水質が良くなる日周変化を示していたことがわかる。1982年8月及び11月に山根ら¹¹⁾が行なった調査結果でも、同様の日周変化がTOC、T-P、MBASにおいて観測されており、この当時においてもまだ生活排水の影響が大きかったと考えられる。これに対し下水道が整備された1987年の水質日周変化を見ると、生活排水の影響は顕著でなく、まったく異なる変動パターンも認められた。すなわち、3(2)で述べたように、底泥の蓄積の多かった5月には、底泥からの溶出の影響が夜間の NH_4-N 、 PO_4-P の上昇として現われており、昼頃高まることはなかった。また、底泥の蓄積の少ない10月には水質の懸著な日周変化はみられず、低濃度で推移していた。

野川における既往の日周調査結果と今回の調査結果を日平均値をもとに比較した結果を表-1に示す。SS、 NH_4-N 、 PO_4-P 、DOC及びCIが減少し、特にSS、 PO_4-P が大きく減少した。また、DOは増加し、水質が近年改善されている。一方、 NO_3-N は減少がはっきり認められず、逆に今回の調査結果の方が高い場合もあった。これは、先に述べたように、湧水中の NO_3-N 濃度が $7\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度と高く、調査前の降水が多かった時には、河川水量に占める湧水の割合が増加し、その結果河川水中の NO_3-N 濃度が上昇したと考えられる。生活雑排水中の NO_3-N 濃度は NH_4-N 濃度に比べ小さく(一般に $1\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下¹⁵⁾)、流量の多い時期に NO_3-N 濃度が高まる現象は生活排水の影響と考えにくい。I-Nについてもわずかしこ減少しなかったが、これは NO_3-N の減少が少ないことに由来していた。

近年、 PO_4-P の大幅な減少は東京都内の他の河川でも認められており²¹⁾、これは昭和55年頃に始まった洗剤の無りん化の影響が大きいと考えられる。一方、湧水の NO_3-N 濃度が高いために、 NO_3-N やI-Nの減少が小さいという関係は、湧水量の多い野川特有のものと考えられる。他の河川における下水道普及と河川水中窒素化合物濃度の関係についてはさらに検討が必要

である。

4. まとめ

東京都内の野川を対象に水質・水量の日周調査を行ない、過去の日周データとの比較から流域内の下水道整備の影響を検討した。その結果、次のことが明らかになった。

(1) 下水道整備に伴い水量は急激に減少しており、1976年の7月には0.7~1.0 m³・s⁻¹であった流量が、1987年7月には0.05 m³・s⁻¹程度と10分の1以下になっていた。

(2) 河川水量の日周変化のパターンは、現在でも生活排水の影響を受けた形を示しており、河川水量の25%程度は現在でも生活排水由来と考えられた。

(3) 河川水質の日周変化のパターンは、本調査結果と1976年の結果とでは大きく変わっていた。1976年にはDOC、NH₄-N、PO₄-Pは水量と同様な変化を示し、生活排水の影響が大きかったが、現在では生活排水の影響よりも、底泥からの溶出等の影響が日周変化に対して大きく現われていた。

(4) 日平均水質は、SS、DOC、NH₄-N、PO₄-P、Clでは1976年に比べて減少した。また、DOは増加しがみられ、下水道整備に伴い水質は改善されていると考えられた。しかし、湧水中のNO₃-N濃度が高いため、NO₃-Nの減少は小さかった。

[引用文献]

1) 建設省都市局下水道部監修：日本の下水道（昭和61年），358pp.，日本下水道協会，昭和61年8月

2) S.Aiba, H.Ohtake: Simulation of PO₄-P Balance in a Shallow and Polluted River, Water Reseach, Vol.11, pp.159-164, 1977

3) 鈴木基之、川島博之：汚濁都市河川の現状改善法，水質汚濁研究，Vol.4 pp.73-79, 1981

4) 川島博之、鈴木基之：河床付着性藻類の増殖と剝離、化学工学論文集，Vol.9, pp.324-329, 1983

5) 小倉和子、黒田良隆、塩谷真、浜名浩、田名部修弘、安孫子春彦、山崎正夫、落合正宏：夏期多摩川における水質の時間変動ならびにそれによって推定された光合成量および分解量について，用水と廃水，Vol.18, pp.49-58, 1976

- 6) 小倉紀雄: 多摩川流域(南浅川)における物質循環とそれに及ぼす人間活動の影響、陸水学雑誌, Vol.41, pp.138-146, 1980
- 7) 節田節子、内藤昭治: 境川河川水中のポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤の季節変動及び日変動、水質汚濁研究, Vol.6, pp.335-342, 1983
- 8) 小池順一、山田健二郎、林幸子、長田正信、山田茂: 生活排水による有馬川の実態調査、川崎市公害研究所年報, No.12, pp.47-60, 1983
- 9) 田中良美、小倉紀雄: 河川水質に及ぼす人間活動の影響-第一報-、平日と休日の水質変動、用水と廃水, Vol.20, pp.1168-1175, 1978
- 10) 山根敦子、岡田光正、須藤隆一: 未発表資料
- 11) 東京都環境保全局: 昭和60年度公共用水域の測定結果(総括編), pp.490-491
- 12) (社)日本下水道協会: 下水試験方法 -1984年版-, 昭和60年3月
- 13) 市川新: 都市河川の環境科学, p.98, 247pp., 培風館、1980
- 14) 岡田光正、須藤隆一: 生活排水の原単位、国立公害研究所研究報告、第95号, pp.7-20, 1986
- 15) 環境庁: 昭和57年度環境庁委託業務報告書、生活雑排水対策調査、昭和58年3月
- 16) 生島功: 水界植物群落の物質生産I, 生態学講座7, p.61, 98pp., 共立出版、1972
- 17) T. Koyama, M. Nishimura, H. Matsuda: Diurnal and seasonal variations of exchange rate of carbon dioxide across the air-lake water interface, The Japanese Journal of Limnology, Vol.38, pp.131-137, 1977
- 18) Wetzel, R.G.: Limnology 2nd ed., p.264, 767pp., Saunders College Publishing, 1983
- 19) 吉田和広、小倉紀雄: 野川湧水中の硝酸塩濃度とその起源、地球化学、Vol.12, pp.44-51, 1978
- 20) 本谷勲編著: 都市に泉を-水辺環境の復活-, NHKブックス532, pp.147-150, 229pp., 日本放送協会, 1987
- 21) 大久保卓也、中杉修身、大垣眞一郎: 都市河川における水量水質経年変化と流域環境との関連分析、第21回水質汚濁学会講演集, pp.167-168, 1987

図-1 調査地点

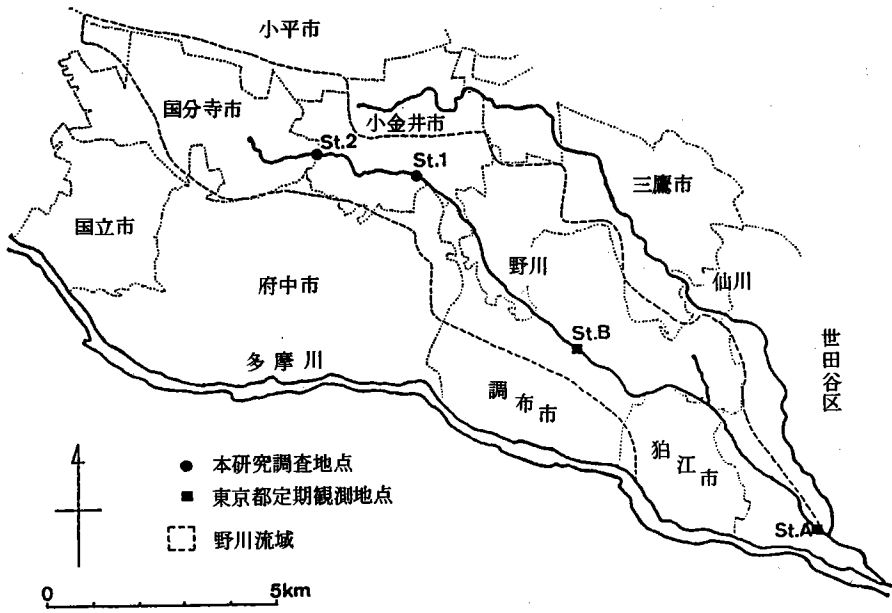


図-2 流量・水質の日周変化(St. 1, 1987)

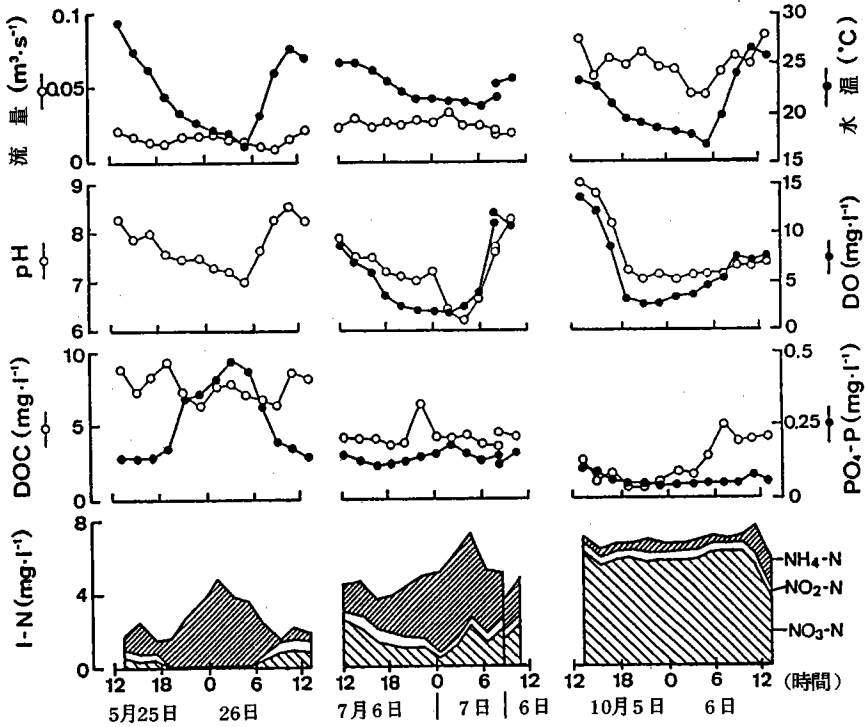


図-3 流量の日周変化

- (a) 田中ら⁹⁾による測定結果(St. 2)
- (b) 東京都の連続測定データをもとに市川¹³⁾が計算した結果(St. B)
- (c) 本調査結果(St. 1)

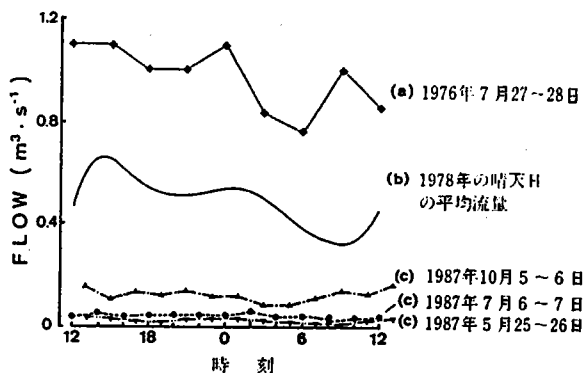


図-4 野川流域における下水道整備域の変化
(1976年と1986年の比較)

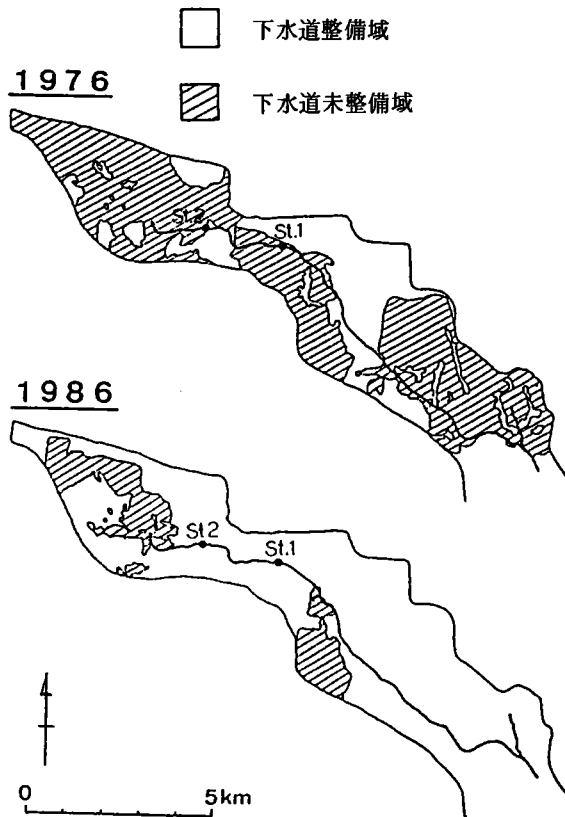


図-5 既往調査結果と本調査結果の水質日周変化の比較

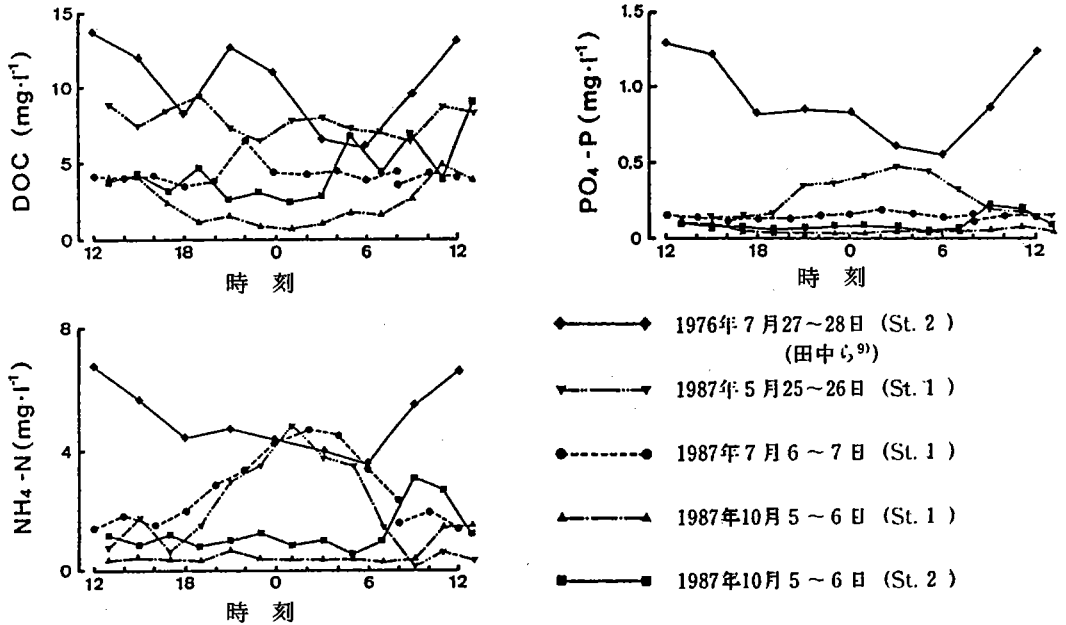


表-1 日周調査における日平均水質の年比較

調査年月日 (曜日)	1976 a)		1982, 83 b)				1987			
	7/27, 28 (火, 水)	7/31, 8/1 (土, 日)	8/24, 25 (火, 水)	11/1, 2 (月, 火)	2/21, 22 (月, 火)	5/30, 31 (月, 火)	5/25, 26 (月, 火)	7/6, 7 (月, 火)	10/5, 6 (月, 火)	
調査地点	St. 2	St. 2	St. 2	St. 2	St. 2	St. 2	St. 1	St. 1	St. 1	St. 2
流量(m³・秒⁻¹)	0.98	0.67	0.456	0.729	0.119	0.089	0.031	0.049	0.130	—
水温(°C)	22.5	22.7	—	—	—	—	22.2	22.6	19.3	19.0
pH	7.1	7.1	—	—	—	—	7.8	7.3	7.5	7.2
DO(mg・l⁻¹)	2.1	2.1	—	—	—	—	—	5.8	6.3	5.0
SS(mg・l⁻¹)	23.5	27.5	11.4	12.0	15.5	11.7	4	5	—	—
NO ₃ -N(mg・l⁻¹)	4.86	2.39	4.76 e)	8.8 e)	1.94 e)	0.26 e)	0.463	1.61	5.92	5.96
NO ₂ -N(mg・l⁻¹)	0.355	0.344	—	—	—	—	0.278	0.545	0.473	0.202
NH ₄ -N(mg・l⁻¹)	5.04	4.01	3.45	2.7	5.83	6.49	2.01	2.75	0.634	1.35
I-N(mg・l⁻¹)	10.3	6.74	8.21	11.5	7.77	6.75	2.75	4.91	7.03	7.52
PO ₄ -P(mg・l⁻¹)	0.917	1.06	0.55	0.32	0.777	0.909	0.267	0.145	0.061	0.095
DOC(mg・l⁻¹)	10.3	11.4	—	4.0	12.6	10.4	7.7	4.2	2.3	4.5
Cl(mg・l⁻¹)	59.7	39.1	—	—	—	—	—	—	18.6	18.5

a) 田中ら⁹⁹⁾による測定結果。

b) 山根ら¹⁰⁾による測定結果。

c) (NO₃+NO₂)-Nの値。

第2章 降雨時ならびに晴天時における有害化学物質の流出負荷

-----東京都下野川流域での挙動-----

1. はじめに

近年、都市部における下水道整備の進展により、都市型中小河川に流入する生活系排水、特に生活雑排水の量が減少した。このため晴天時に関する限り以前と比較してかなり水質が向上したといえる。しかしながら、降雨時には流域内に蓄積した粉塵・排ガス成分などの汚濁物質を雨水が洗い流して中小河川に大量に流れ込む。さらに、酸性雨の様に降水自身も汚染されている場合もある。

この様に他の汚濁源が減少した現在、降雨に伴って流出する汚濁物質は、従来と比較して相対的にはるかに大きな汚濁負荷源となっていると共に、最近ではこれらに有害な化学物質が含まれていることが報告されている。また、汚濁物質の一部は降雨終了後も河床底泥等に残留するため河川生態系に影響を及ぼす。これらがまた河川水質が期待したほどに回復しない一因と考えられている。

本研究では、この様な観点から多摩川支流の代表的な都市型中小河川である野川を対象とし、汚濁物質として直鎖型飽和炭化水素と多環芳香族炭化水素の2種類の化学物質を例にとり、降雨に伴う化学物質の流出・流達負荷量を把握するとともにそれらの発生源を明らかにし、最終的には、それら化学物質の大気域-陸域-水域と流れを追った流れを解明することを目的とする。

2. 実験方法

2. 1 水質¹⁾

採水は、野川の一定地点で行った。但し、降雨時には、雨が降り始めてから、適当な時間経過後、汚染物質濃度が上昇してから採水した。試水は、すぐに実験室に持ち帰り、3%塩化ナトリウム水溶液となるように塩化ナトリウムを加え、1N塩酸でpH2に調整した。調整した試水は、31の分液ロートを用いて、ジクロロメタンで抽出した。その抽出液を、硫酸ナトリウム(無水)で脱水し、クデルナダニッシュ濃縮器により1mlに濃縮した。濃縮液は、シリカゲルクロマトカラム(カラム径10mm,長さ300mm,シリカゲルメッシュ100)を用いて、ヘキサン30ml、ヘキサン:ベンゼン(1:1)混合溶液30ml、ベンゼン50ml、ベンゼン:メタノール(1:1)混合溶液30mlによって分画した。直鎖型飽和炭化水素(n-SHCs)を含むヘキサン画分と多環芳香族炭化水素(PAHs)を含むヘキサン:ベンゼン画分を、ロータリーエバポレータを用いて乾固させ、乾固したヘキサン画分に、ヘキサン1mlを加えて溶かし、そのヘキサン溶液中のn-SHCs

をFID-ガスクロマトグラフィー（GC）によって定量した。また、乾固したヘキサソール：ベンゼン画分は、それにメタノール2mlを加えて溶かし、そのメタノール溶液中のPAHsを蛍光検出器による高速液体クロマトグラフィー（HPLC：TOSO製）によって定量した。

2. 2 固形物¹⁾

底泥、路上堆積物等の固形物に関しては、野川流域の一定地点で採取した。これらを直ちに実験室に持ち帰り、小石、木の葉などの夾雑物を取り除いた。その後底泥については、回転数3000rpmで10分間遠心分離を行なって過剰の水分を除去し、試料とした。試料をジクロロメタンで抽出した後、200ml分液ロートに移し、10%炭酸ナトリウム溶液を15ml加え振盪し、弱酸性物質を抽出した。静置後、ジクロロメタン層を別の分液ロートに移し、同様の操作を数回繰り返した。弱酸性物質を抽出し終えたジクロロメタン層へ、1規定水酸化ナトリウム溶液を15ml加え振盪し、前述同様の操作を行ない、強酸性物質をジクロロメタン層より抽出した。つづいて、ジクロロメタン層へ1N塩酸15mlを加え、同様の操作を行ない、塩基性物質をジクロロメタン層より抽出した。次に、ジクロロメタン層に水15mlを加え洗浄し、pHが中性となるまで同様の操作を繰り返した。洗浄したジクロロメタン層に、硫酸ナトリウム（無水）を加え脱水し、300mlナス型フラスコにジクロロメタン溶液を入れ、ロータリーエバポレータにより濃縮した。その濃縮液は、水質と同様にシリカゲルクロマトカラムを用いて分画し、n-SHCsに関してはFID-GCによって定量し、PAHsに関しては蛍光HPLCによって定量した。

2. 3 サンプルング地点及び基礎理論

晴天時及び雨天時の河川水は、Fig. 1に示したSt. 1である小金井市前原町三丁目の小金井街道と野川が交差する橋の付近で採水し、他のサンプルは、この河川水を採水した地点より上流に位置する野川流域内で採取した。また、晴天時より雨天時に河川に流入する汚濁物質量が多いという事実から、降水の影響を重視した。すなわち、降水は浮遊粉塵を地上に落とし、また路上堆積物等の陸上にある土壤を押し流す。このうち、一部は下水管渠に流入するが、一部は側溝へ入り、側溝流出水としてそのまま河川に流入する。さらに、水量を増した河川水は底質を巻き上げながら流下する。このような雨天時における化学物質の流れを模式的にFig. 2に示した。

2. 4 測定物質

測定物質として、n-SHCsでは炭素数11のn-ウンデカンから炭素数30のn-トリアコンタンまでの20物質を対象とし、PAHsではベンゾ(a)アントラセン(B(a)A)、ベンゾ(k)フルオランテン(B(k)F)、ベンゾ(a)ピレン(B(a)P)、ベンゾ(ghi)ペリレン(B(ghi)P)の4物質を対象とした。

3. 実験結果と考察

3.1 晴天時における化学物質の流れ

環境中に存在する化学物質量は、先行晴天日数、降水量、季節の変化等の気象条件の違いや、サンプルを採取する時間の違いによってもその値が変動する。このため、それぞれの測定項目ごとの平均値を用いて計算し、1日当りの負荷量を基本とした。

また、採水地点(St.1)を通過する化学物質は、採水地点より上流の野川流域内に存在する化学物質が、発生源となって流達してきていることから、採水地点より上流の野川流域を対照として化学物質の流れを追った。

採水地点より上流の野川と野川は、延長3.1 [Km]、平均川幅：約1.5 [m]、流域面積：約9.2 [Km²]である。ここで、まず次の仮定をおいた。

仮定I：野川は、晴天時において湧水と生活雑排水および大気からの降下塵によって構成されている。

晴天時における野川の河川水が、湧水・生活雑排水および降下塵から構成されていると考えると、晴天時河川における発生/排出負荷量は、次式で表わすことができる。

$$U_r = Y + S_e + K_k \quad (1)$$

ただし、

U_r = 発生/排出負荷量 [g·day⁻¹] or [mg·day⁻¹]

Y = 湧水流出負荷量 [g·day⁻¹] or [mg·day⁻¹]

S_e = 生活雑排水流出負荷量 [g·day⁻¹] or [mg·day⁻¹]

K_k = 直接河川に流入する降下塵の流出負荷量 [g·day⁻¹] or [mg·day

-1]

晴天時河川を構成する湧水・生活雑排水及び直接河川へ流入する降下塵の流出負荷量をn-SHCs (Fig. 3) ならびにPAHs (Fig. 4) をい対象に模式的に示した。また、これら3つの流出負荷量を(1)式に代入し、得られた計算値である晴天時河川における発生/排出負荷量も同図に示した。

晴天時河川を構成する3発生源による流出負荷量を比較すると、生活雑排水の流出負荷量が両化学物質とも他と比較して高く、晴天時河川における発生／排出負荷量に対する寄与率も、n-SHCsでは炭素数16以上の物質で70%以上、PAHsではすべての物質で95%以上と高い値を示していることが分かった。このことから、生活雑排水が、晴天時河川水中のこれら化学物質の最大の汚濁負荷源となっていると言える。

発生／排出負荷量は、流下にともなう自浄作用を受けないと仮定すると流達負荷量に等しくなるはずである。例えば浮遊性物質(SS)の場合、生活雑排水由来の河川流入量のみで1日当り162[Kg-dry]であると推定されたが、採水地点への流達SS量は1日当り39.7[Kg-dry]であった。すなわち、流入SS量に対してわずか24.5%が流達し、残りの75.5%は底質に沈降したものと推察された。したがって、一般的には発生／排出負荷量の方が流達量より高い値を示すと考えられる。

しかし、Fig. 3に示したように、n-SHCsでのこの2つの負荷量を比較すると流達負荷量の方が高い値を示した。これは炭素数23以上のn-SHCsで顕著であった。この結果から、n-SHCsに関しては流れてくる途中で河川より何か別の作用を受けているものと推定された。考えられる要因としては、底質からのn-SHCsの溶出である。n-SHCsは微生物による分解性が高いものの炭素数の小さい物質から分解される。このため、炭素数の大きい物質は底質中で高い濃度を示しており、雨天時には晴天時に増して多量のn-SHCsが沈殿・濃縮されるということから、SSと共に沈降沈殿し濃縮されたn-SHCsが、再び底質から水相中へ溶出するものと推測される。

一方、PAHsは土壌及び底質への吸着性が非常に高いことが知られている。このため、SSに吸着しているPAHsは沈降後水中に溶出しにくく、沈降SS量の影響を強く受けることになる。そのため、Fig. 4に示したように流達負荷量より発生／排出負荷量の方が高い値を示したものと推定される。

3. 2 雨天時における化学物質の流れ

雨天時における化学物質の流れは、次の仮定に基づいて推定した。

仮定Ⅱ：降雨現象による河川水量の増加は、河川に直接入る雨水以外、すべて側溝を通して流入してくる雨水の影響である。

仮定Ⅲ：降雨にともなう湧水量の増加はないものとする。

仮定Ⅳ：河川水量の増加にともなう底質の巻き上げはないものとする。

仮定Ⅴ：晴天時分に対応する流達負荷量やSS量等は、雨天時においてもその量

が変化しない。雨天時には、この量に降雨に伴って流出する量加わる。

これらの仮定に基づくと、雨天時における発生／排出負荷量は次式で表わすことができる。

$$U_r = R_t + S_o + K_s \quad (2)$$

ただし、

U_r = 雨天時における発生／排出負荷量 [$g \cdot day^{-1}$] or [$mg \cdot day^{-1}$]

R_t = 晴天時における流達負荷量 [$g \cdot day^{-1}$] or [$mg \cdot day^{-1}$]

S_o = 側溝流出負荷量 [$g \cdot day^{-1}$] or [$mg \cdot day^{-1}$]

K_s = 直接河川に流入する降水の流出負荷量 [$g \cdot day^{-1}$] or [$mg \cdot day^{-1}$]

]

雨天時河川を構成する3つの流出負荷量をFig. 5 (n-SHCs) およびFig. 6 (PAHs) に示す。これらの流出負荷量を(2)式に代入し、得られた計算値である雨天時河川における発生／排出負荷量も同図に示した。雨天時河川への各発生源別流出負荷量を比較すると、両化学物質とも側溝流出水の流出負荷量が高く、特にPAHsでは他の流出負荷量の150倍以上ときわめて高い値を示した。このため、雨天時河川における側溝流出負荷量の全発生／排出負荷量に対する寄与率も、n-SHCsでは炭素数12以上の物質で80%以上、PAHsではすべての物質で99%以上と非常に高かった。このことから、側溝流出水が雨天時河川水に対する最大の汚濁負荷源であることがわかった。

晴天時におけるn-SHCsの発生／排出負荷量と流達負荷量との関係とは異なり、雨天時における発生／排出負荷量と流達負荷量を比較すると、発生／排出負荷量の方が高い値を示した。これは側溝流出水に高濃度のと共に河川へ流入するSS量のうち河川流入後沈殿するSS量の多さが挙げられる。河川流入後沈殿するSS量は1日当り2000[Kg-dry]と、側溝流出水と共に流入するSSの約91.7%にあたる。また、SSを含む側溝流出水負荷量とその内の可溶性分みの側溝流出水負荷量を比較した結果、SSに吸着し存在しているn-SHCsの負荷量はその全負荷量の70%以上を占めていた。また、側溝流出水中の全SS量のうち約91.7%が河川流入後に沈殿する。したがって、底質からの溶出量より大きくなるため、このような結果が得られたものと推定される。

晴天時におけるPAHsの発生／排出負荷量と流達負荷量との関係と同様に、PAHsの土壌及び底質への吸着性が非常に高かった。SSに吸着しているPAHsが沈降沈殿した後、水相中に溶出してくるといことは考えられず、沈降するSS量の

影響を強く受けたため、発生／排出負荷量の方が流達負荷量より高くなったものと思われる。また、雨天時の場合、側溝からの流出負荷量が他の流出負荷量と比較して非常に高い。側溝流出水中のSSに存在するPAHsの挙動の影響を受け、晴天時以上に発生／排出負荷量と流達負荷量に大きな差が生じたものと推定される。

3. 3 大気域からの化学物質の流れ

3. 2で述べた雨天時における化学物質の流れにおいて、雨天時河川水質に最も大きな影響を与えているのは、側溝流出水であることが分かった。側溝流出水は、降雨時に道路表面等を洗い流した後に側溝に流入する。一方、n-SHCsやPAHsが自動車の排出ガスやその燃料中に存在する^{2), 3), 4), 5), 6), 7)}。したがって、路上堆積物はそれらの影響を最も受けやすいと推測される。

晴天が続いた場合の路上堆積物中のn-SHCsとPAHsの存在量には、顕著な増加、また減少とも認められなかった。したがって、この結果からは自動車の排出ガスや大気から降下塵の影響を受けていないことになる。しかし、降下塵中に存在する化学物質の1日当りの降下量は、無視できる量ではない。ここではこの降下塵の影響を評価するために次の仮定をおく。

仮定VI：晴天が続いた場合、道路上における化学物質の存在量は変動しない。

雨天の翌日と晴天が続いた場合における路上堆積物中のn-SHCsとPAHsの存在量をFig. 7とFig. 8に示す。両物質とも降雨現象によりその存在量が増加した。また、ディーゼル車の排出ガス中のすすに存在する炭素数18前後の物質³⁾も増加した。晴天が続いた場合には路上堆積物にその影響が現れなかったものの、降雨により浮遊していたすすが落とされたため、このように炭素数18前後の物質の存在量が増加したものと推測される。

通常、雨水が路上堆積物等を押し流し、それが側溝に入り河川へ流出して行くものと予想されることから、降雨終了後の路上堆積物中の化学物質量は降雨前と比較して減少するものと思われる。しかし、実際の路上堆積物中の化学物質量は降雨前と後では、終了後の方が増加していることから、降水によって大気中の化学物質が落とされ、その影響が側溝流出負荷量に対しても、路上堆積物中の化学物質量に対しても大きいものと推定される。

ここで、次の仮定をもとに化学物質の流れを推定した。

仮定VII：陸域に存在する化学物質のうち、降雨現象による影響を受けるのは路

上堆積物中の化学物質だけであり、路上堆積物中以外に存在する化学物質のその量は変動しないものとする。

仮定Ⅶに基づくと、降雨現象によりもたらされた化学物質の全量は、(3)式により求められる。

$$M_t = S_o + J_{ti} \quad (3)$$

ただし、

M_t = 降雨現象によりもたらされた化学物質の全量 [g] or [mg]

S_o = 側溝流出負荷量 [g·day⁻¹] or [mg·day⁻¹]

J_{ti} = 降雨に伴う路上堆積物中の化学物質の全増加量 [g] or [mg]

降雨によってもたらされたn-SHCsならびにPAHsの全量をそれぞれFig. 9、Fig. 10に示す。

大気中に存在する化学物質は、降雨現象にともない陸域に移行することが分かったため、大気中に存在する化学物質量について検討を行なった。n-SHCsやPAHsは、自動車、工場、ボイラーなどから直接大気中に放出される^{7), 8), 9)}。このため、大気中の浮遊粉塵中に存在する化学物質量について調査した。n-SHCsの炭素数22以上と以下ではその値に大きな差があった。ここで、さらに次のように仮定する。

仮定Ⅷ：降水中には、本来化学物質は存在せず、浮遊粉塵を落とす過程で浮遊粉塵から降水中へ化学物質が移行する。そして、大気域から陸域に移行する化学物質は、浮遊粉塵中に存在する化学物質のみとする。

浮遊粉塵中の化学物質が、降雨現象によりもたらされた全化学物質量と同量の化学物質量を与えるためには、地表より何m上空から降水によって落とされることになるのか検討してみた。浮遊粉塵中の化学物質が落下してくる高さを検討するうえで必要となる仮定を挙げた。

仮定Ⅸ：高さの上昇による粉塵密度の減少はなく、大気中の粉塵密度は一定である。

仮定Ⅹ：降雨によって全ての浮遊粉塵が落とされる。

これらの仮定に基づくと、浮遊粉塵中の化学物質が落下してくる高さは以下の

式によって与えられる。

$$H_f = M_t / N \quad (4)$$

ただし、

H_f = 浮遊粉塵中の化学物質が落下してくる高さ [m]

M_t = 降雨現象によりもたらされた化学物質の全量 [g] or [mg]

N = 浮遊粉塵中の化学物質の流出量 [$g \cdot m^{-1}$] or [$mg \cdot m^{-1}$]

(4) 式より得られた浮遊粉塵中の化学物質が落下してくる高さを、n-SHCsに関してはTable 1に、PAHsに関してはTable 2にまとめた。Table 1を見ると、炭素数の22以上と以下では大きく落下してくる高さが異なっていることが分かった。炭素数21以下の物質、特に炭素数18前後の物質はディーゼル車の排出ガス中に多く含まれており、また、晴天が続いた場合、路上堆積物中のn-SHCsの存在量に有意な変化がなかったことから、自動車の排出ガス中に存在するn-SHCsは主として大気中に浮遊しているものと推定される。したがって、炭素数22以上の物質とこれほど大きく異なった理由となりにくい。

この浮遊粉塵中の化学物質が落下してくる高さに最も影響を与えているは、浮遊粉塵中に存在するn-SHCsの存在量である。浮遊粉塵のサンプリング地点は農工大工学部内の四科棟(5F)の屋上であり、風通しも良く、主要道路から離れている。したがって、浮遊粉塵中に含まれるn-SHCsは、広域一般に存在するn-SHCsの存在量であるものと推察される。一方、自動車から排出されたn-SHCsは、まわりの建物の影響により道路近傍に滞留している可能性も高い。したがって、同じ物質の大気中における存在量であっても、広域一般に存在している量と道路近郊に存在している量の2種の存在量があるものと考えられる。そのため、降雨現象によりもたらされたn-SHCsの全量は、広域一般に存在するn-SHCs量と道路近郊に存在するn-SHCs量を足し合わせた合計量であるものと推測される。

次に広域一般に存在するn-SHCs量と道路近郊に存在するn-SHCs量について考察する。Table 1に求めた高さで、もし降雨現象によりもたらされたn-SHCsの全量に対するそれぞれの依存度が等しいならば、n-SHCsの降水によって落とされる高さは全てのn-SHCsにおいて一致するはずである。しかし、炭素数22以上のn-SHCsの落される高さに対し、炭素数21以下のn-SHCsの落される高さが非常に大きいことから、炭素数22以上のn-SHCsに対する広域一般に存在するn-SHCs量の依存度が高いものと推測される。よって、炭素数22以上のn-SHCsの落下してくる高さの平均値(881.9[m])を、広域一般に存在するn-SHCsが落下してくる高さとして定め、その高さ分以上に存在するn-SHCs量が道路近郊に存

在するn-SHCs量に相当すると仮定することによって、Fig. 11に広域一般に存在するn-SHCs量を、Fig. 12に道路近郊に存在するn-SHCs量を求めた。この結果から、炭素数22以上のn-SHCsに関しては広域一般に存在するn-SHCs量の依存度が高くなっており、炭素数21以下のn-SHCsに関しては道路近郊に存在するn-SHCs量の依存度が高くなっていることが分かった。また、PAHsに関しては、落下してくる高さが炭素数22以上のn-SHCsよりも低いことから、n-SHCs以上に広域一般に存在するものの依存度が道路近郊に存在するものの依存度より高いものと推定された。

4. 結論

晴天時河川において、直鎖飽和炭化水素の流達負荷量はその発生／排出負荷量より高い値を示した。また多環芳香族炭化水素は発生／排出負荷量の方が流達負荷量より高かった。一方、雨天時河川においては両者ともに流達負荷量の方が発生／排出負荷量より低い値を示した。

晴天時河川水への最大の負荷源は生活雑排水であり、雨天時河川水の場合は側溝流出水であった。側溝流出水中のこれらの化学物質の起源は大気中に存在する浮遊粉塵であったことから、雨天時における発生源は、大気中の浮遊粉塵であることが明かとなった。これらの調査結果をもとに、大気中に存在する浮遊粉塵が降水により落とされ、その一部が路上堆積物に影響を与え、一部が側溝に流入し、側溝流出水として河川へ流出するという、雨天時における基本的な化学物質の流れが明らかになった。

[引用文献]

- 1) 環境庁環境保健部、保健調査室 (1984) GC-MSを用いた環境中の化学物質検素 マニュアル (案) -水質・底質編-
- 2) 泉川碩雄 (1987) 大気中の炭化水素組成の経年変化 (1)、-炭化水素発生源の排出成分-、東京都環境科学研究所年報、26-32。
- 3) 泉川碩雄 (1987) 自動車排出ガスに含まれる炭化水素類の測定、東京都環境科学研究所年報、5-10。
- 4) Hauser, T. R.、Pattison, J. N. (1972)、Analysis of aliphatic fraction of air particulate matter、Environ. Sci. Technol.、6(6)、549。
- 5) Graedel, T. E. (1978) Chemical Compounds in the Atmosphere、Academic Press、New York

- 6) Suess, M. (1976) The environmental load and cycle of polycyclic aromatic hydrocarbons. *The Sci. Total Environ.*, 16, 239-250.
- 7) Westerholm, R. N., Alsberg, T. E. and Egeback, K. (1988) Effect of fuel polycyclic aromatic hydrocarbon content on the emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagenic substances from a gasoline fueled automobile. *Environ. Sci. Technol.*, 22, 925-930.
- 8) Bos, R., Guicherit, R. and Hoogeveen, A. (1977) Distribution of some hydrocarbons in ambient air near Delft and the influence on the formation of secondary air pollutants. *Sci. Total Environ.*, 7, 269.
- 9) Davis, I. W., Harrison, R. M. and Wellings, R. A. (1976) Municipal incinerator as source of polycyclic aromatic hydrocarbons in environment. *Environ. Sci. Technol.*, 10, 451-453.

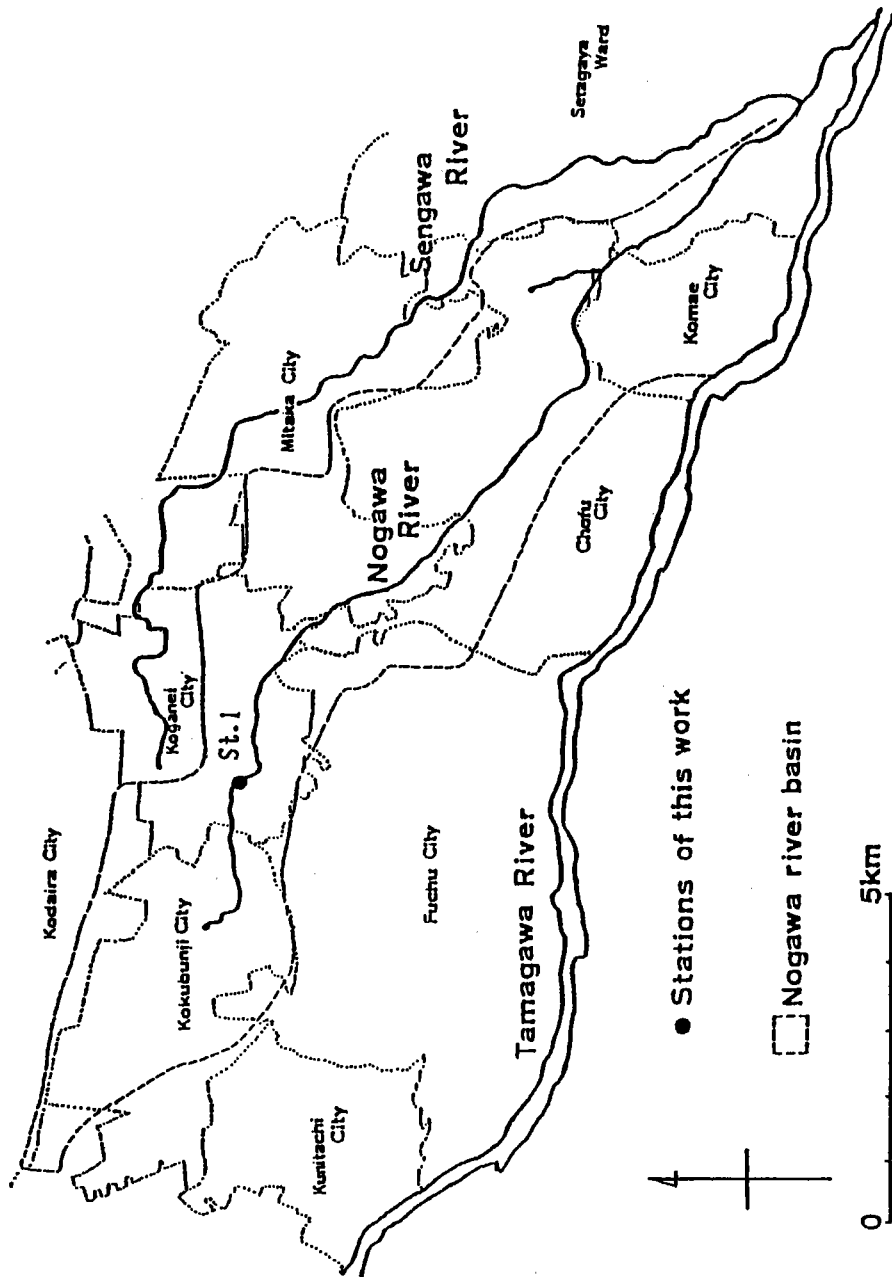


Fig.1 野川流域とサンプリング地点

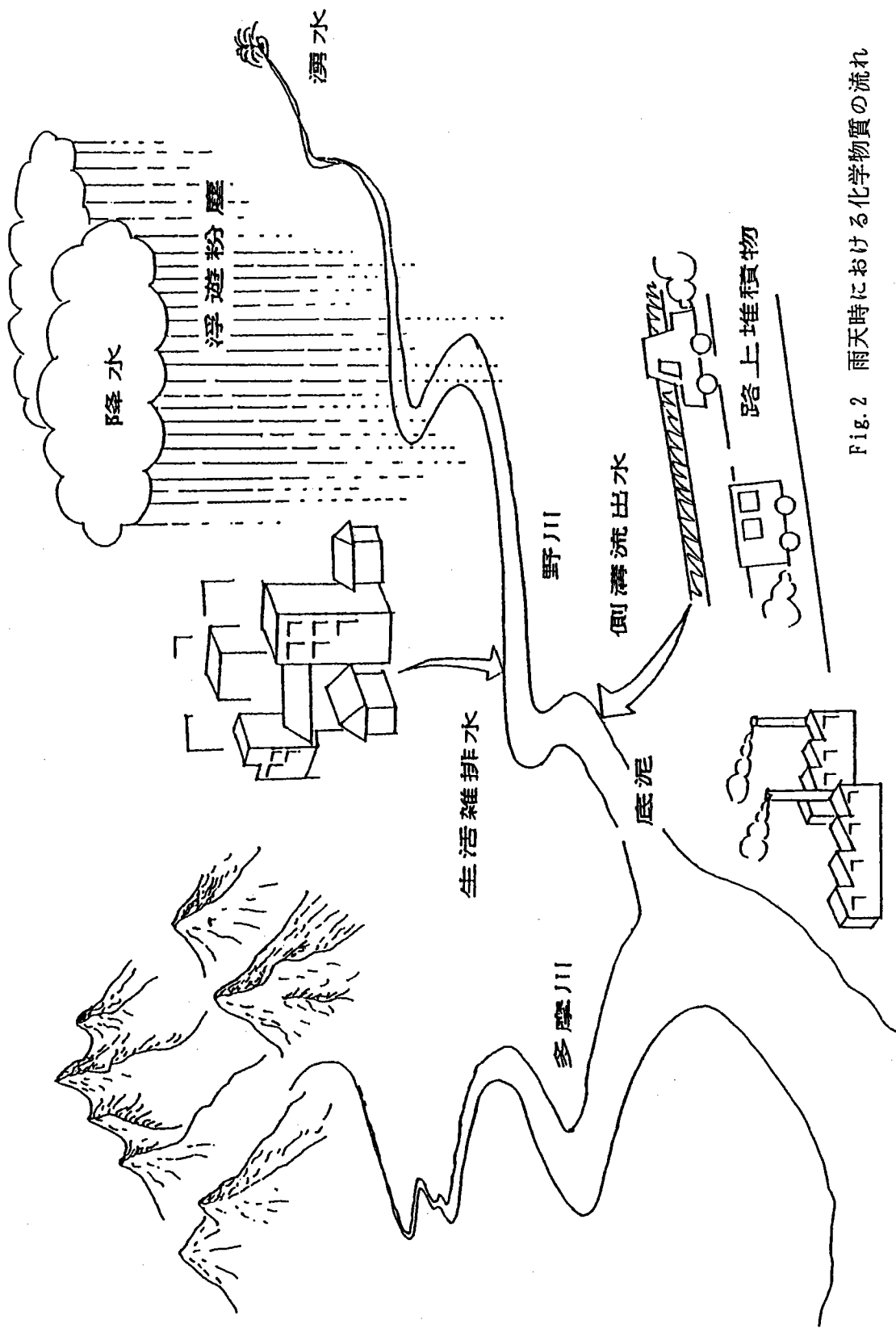


Fig. 2 雨天時における化学物質の流れ

Fig. 3 晴天における直鎖型飽和炭化水素の流れ

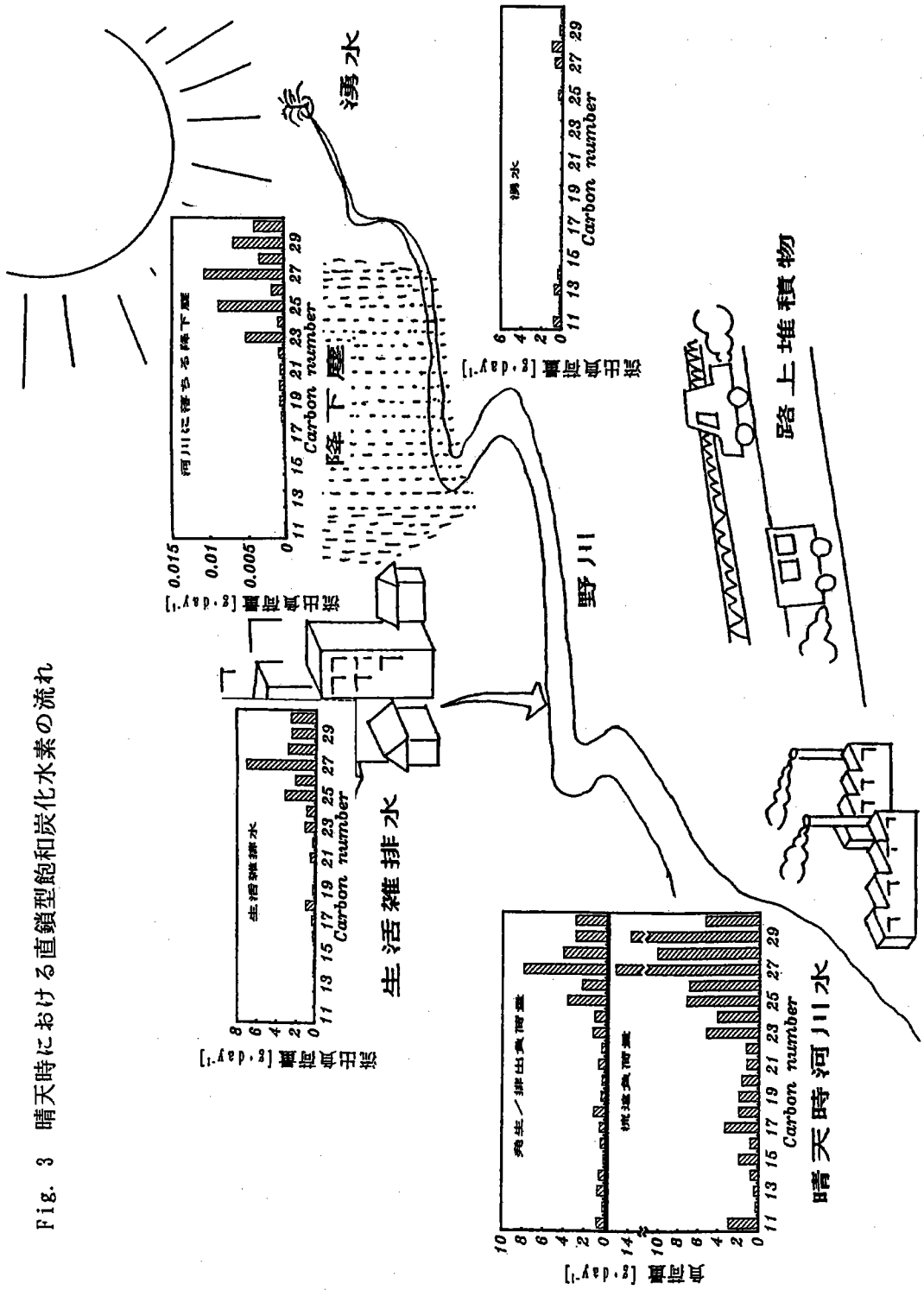


Fig. 4 晴天時における多環芳香族炭化水素の流れ

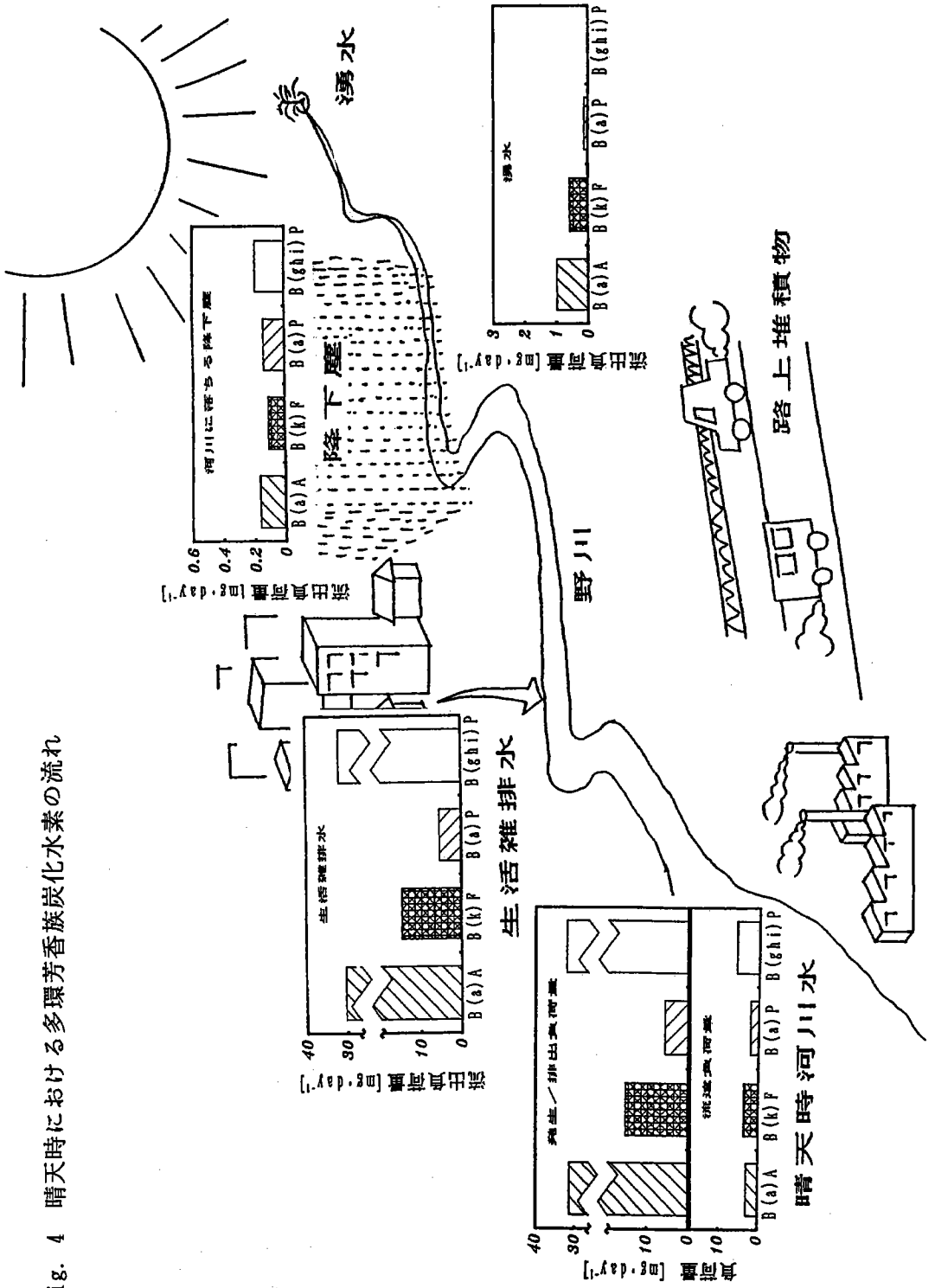


Fig. 5 雨天における直鎖型飽和炭化水素の流れ

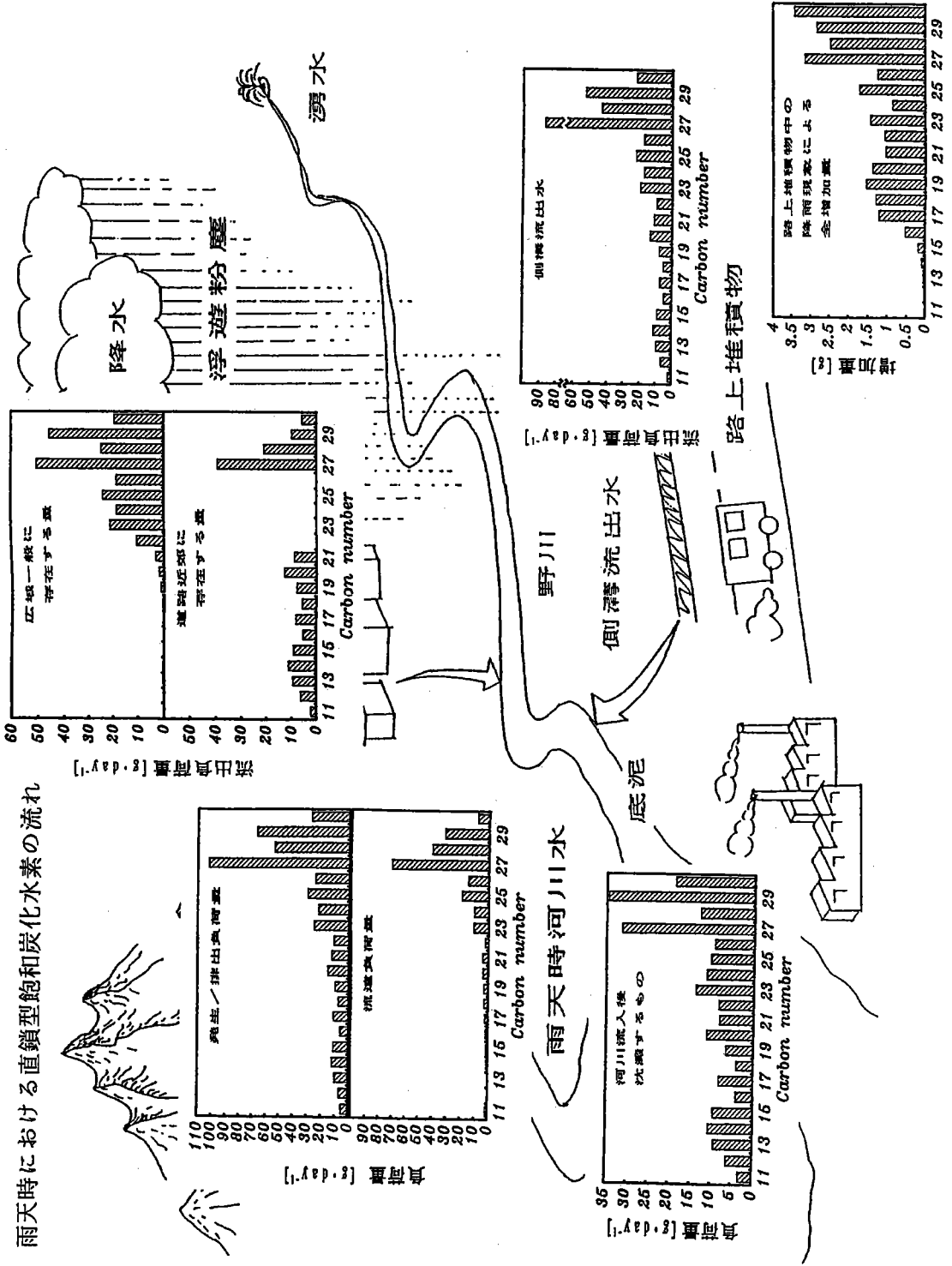
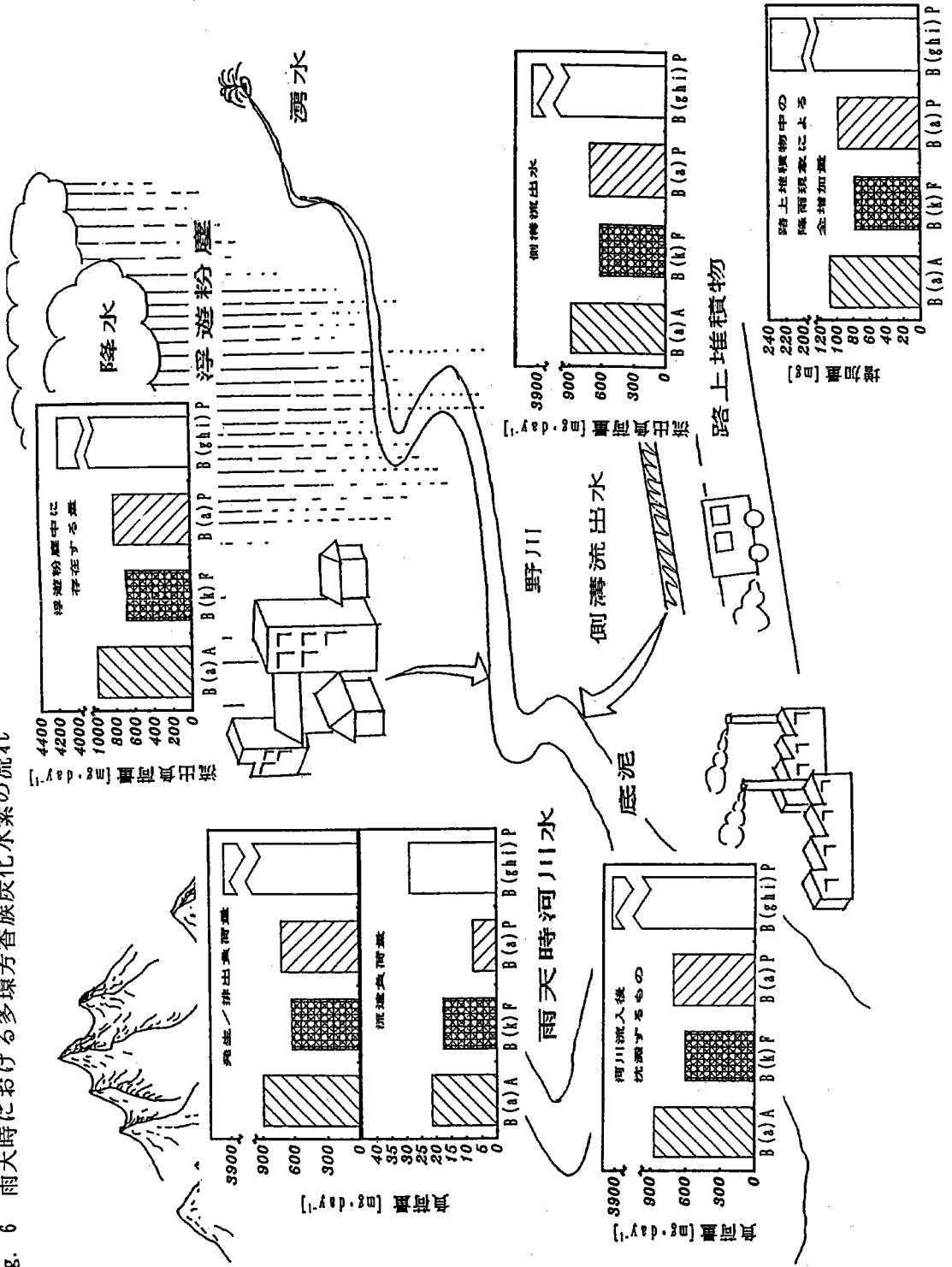


Fig. 6 雨天時における多環芳香族炭化水素の流れ



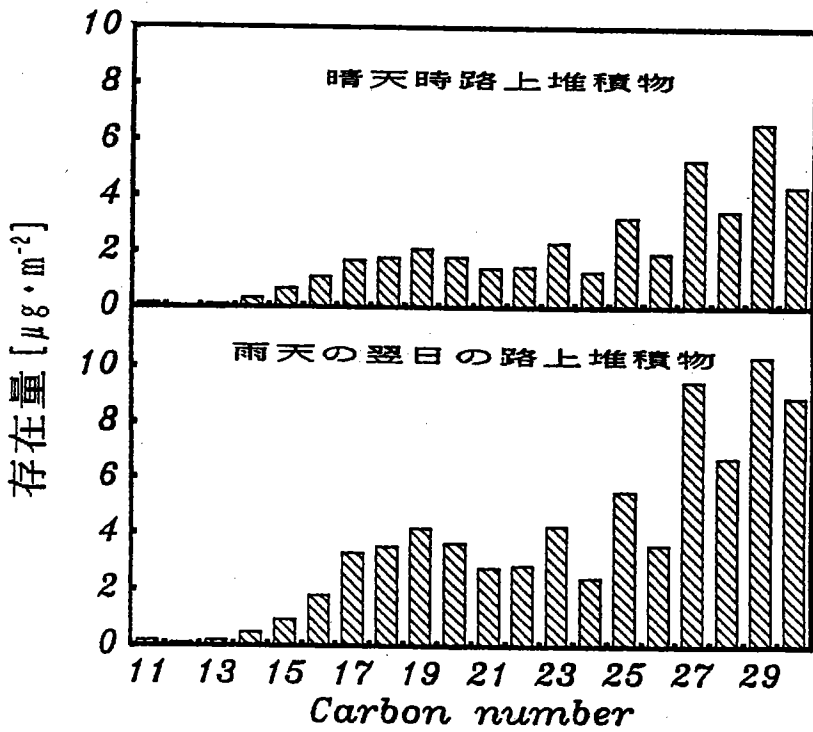


Fig. 7 道路1 m²当りに存在する路上堆積物中の直鎖型飽和炭化水素量

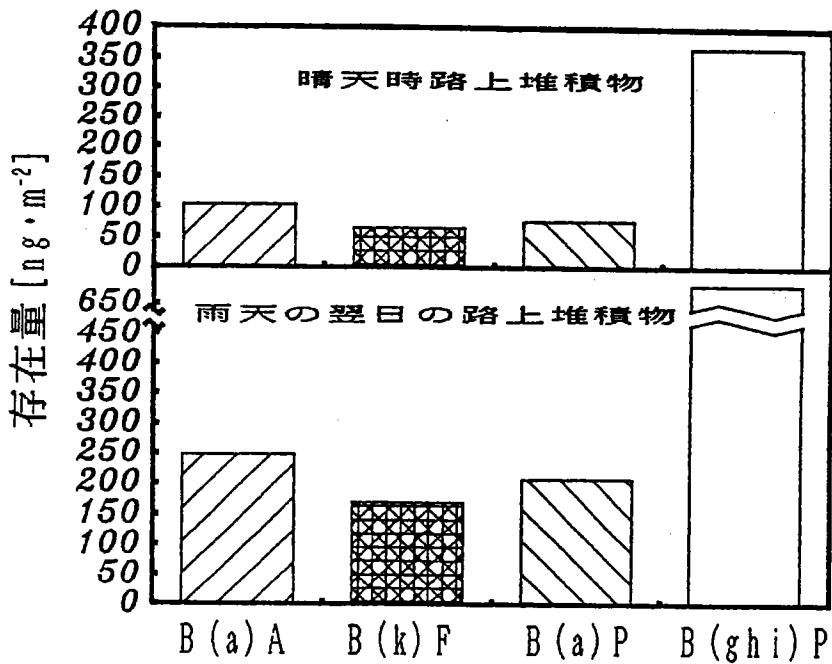


Fig. 8 道路1 m²当りに存在する路上堆積物中の多環芳香族炭化水素量

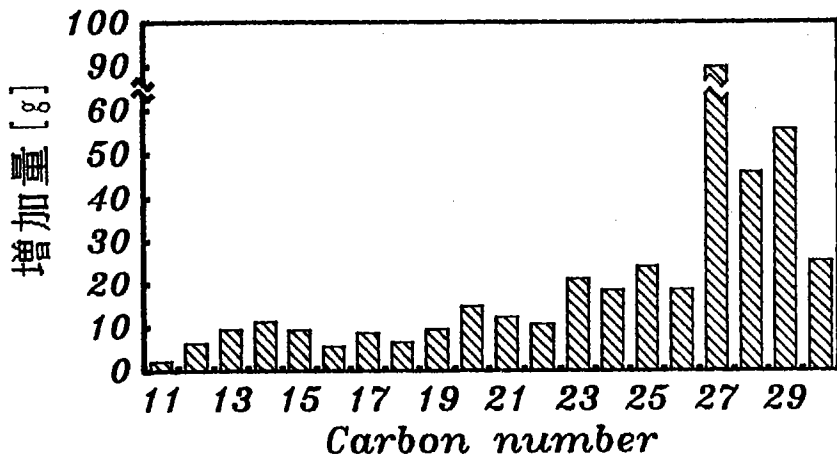


Fig. 9 降雨現象によりもたらされた直鎖型飽和炭化水素の全量

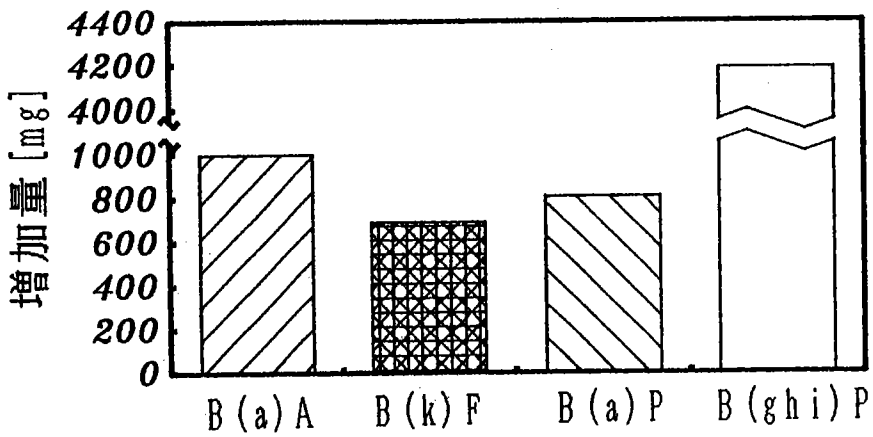


Fig. 10 降雨現象によりもたらされた多環芳香族炭化水素の全量

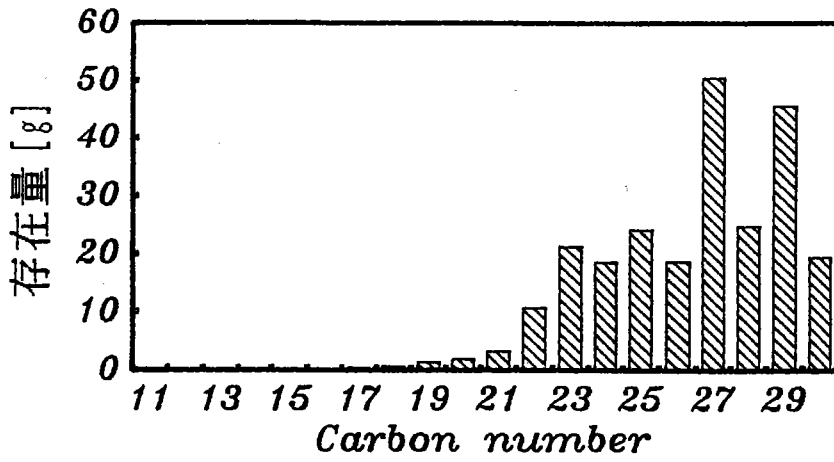


Fig. 11 広域一般に存在する直鎖型飽和炭化水素の存在量

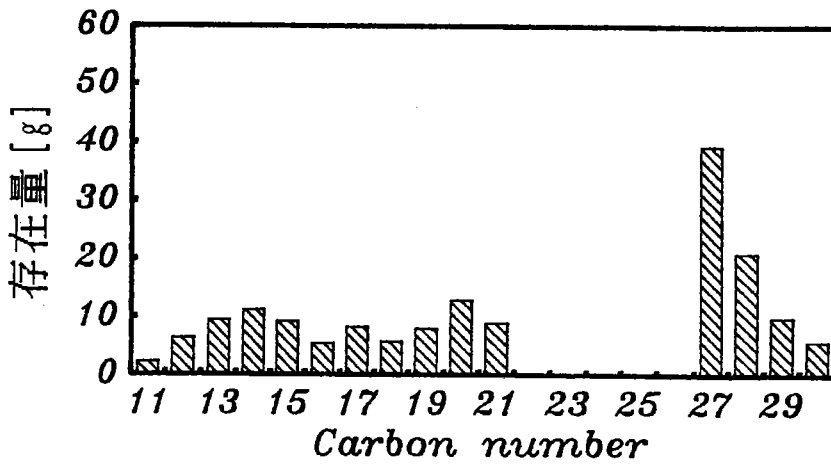


Fig. 12 道路近郊に存在する直鎖型飽和炭化水素の存在量

Table 1 浮遊粉塵中の直鎖型飽和炭化水素が落下してくる高さ

物質	高さ [m]	物質	高さ [m]	物質	高さ [m]
n C 1 1	1 8 7 5 0	n C 1 8	7 0 2 5	n C 2 5	3 3 9 . 5
1 2	1 3 6 6 0 0	1 9	5 5 7 4	2 6	6 5 0 . 2
1 3	1 3 9 3 0 0	2 0	6 4 4 0	2 7	1 5 6 9
1 4	7 5 9 8 0	2 1	3 2 4 9	2 8	1 6 2 6
1 5	4 5 7 4 0	2 2	7 0 0 . 6	2 9	1 0 7 6
1 6	1 6 3 7 0	2 3	2 9 1 . 0	3 0	1 1 4 8
1 7	1 4 3 4 0	2 4	5 3 6 . 4		

Table 2 浮遊粉塵中の多環芳香族炭化水素が落下してくる高さ

物質	高さ [m]
B (a) A	1 4 9 . 4
B (k) F	2 3 7 . 4
B (a) P	1 9 5 . 3
B (g h i) P	1 4 6 . 5