

雨天時に河川へ流出する PAHs の挙動

広島大学大学院 学生会員 ○岩崎 弘志
 広島大学大学院 正会員 尾崎 則篤
 広島大学大学院 正会員 金田一 智規
 東京大学大学院 学生会員 小島 啓輔

1. はじめに

科学技術が発展した高度経済成長期では、河川や湖などで多種多様な化学物質による水質汚染が進行した。このような水環境汚染を解決するためには、水系に流入する有害化学物質の流入経路を把握し、その汚染物質質量を削減することが重要である。特に現在では、市街地や道路など発生源を特定できない非特定汚染源からの流出負荷の割合が高まっている。そこで本研究では、主に非特定汚染源から排出される微量化学物質のひとつである多環芳香族炭化水素類(PAHs)に着目し、検討を行った。

現在、大気環境中や海の底質におけるPAHsの動態に関する研究が多く行われており、筆者らの研究室でも広島湾流入域を対象に研究が進められている。しかし道路交通由来発生源、大気降下、広島湾底質のそれぞれにおけるPAHs負荷量の収支には大きなギャップがあることが分かってきた¹⁾。そこで流出過程の中間地点にある河川水域においてPAHs負荷量を調査し、大気中や海の底質中のデータと比較することで負荷量の収支をさぐることを本研究の目的とする。

2. 調査内容

調査対象とした河川は、東広島市北部を起源とする黒瀬川上流域である。調査地点の概略図を図1に示す。上流域の人口は約11万人、流域面積は121.45 km²である(人口密度は約900人・km²)。

採水は2006年7月～2007年1月に、降雨時及び無降雨時採水を様々な条件で継続的に行った。降雨時の調査日時は2006年7月23～24日、10月22～23日、11月10～12日、12月13～14日、2007年1月16～18日である。



図1：調査地点

無降雨時はそれらに加えて2006年12月11～17日および12月21～22日に行い、日変動や時間変動を検討

した。また採水の際は、基礎項目となる濁度、SS、DOC、流量を測定した。PAHsについては、採水したサンプルをろ過して溶存態と懸濁態に分け、それぞれに対して表1に示す代表的な16物質をジクロロメタンで抽出し、GC/MSにて濃度を測定した。

表1：分析対象とした16PAHs

名称	Acenaphthylene	Acenaphthene	Fluorene	Phenanthrene
構造式				
分子量	C ₁₂ H ₈ =152	C ₁₂ H ₁₀ =154	C ₁₃ H ₁₀ =166	C ₁₄ H ₁₀ =178
名称	Anthracene	Fluoranthene	Pyrene	Benzo(a)anthracene
構造式				
分子量	C ₁₄ H ₁₀ =178	C ₁₆ H ₁₀ =202	C ₁₆ H ₁₀ =202	C ₁₈ H ₁₂ =228
名称	Chrysene	Benzo(b)fluoranthene	Benzo(k)fluoranthene	Benzo(a)pyrene
構造式				
分子量	C ₁₈ H ₁₂ =228	C ₂₀ H ₁₂ =252	C ₂₀ H ₁₂ =252	C ₂₀ H ₁₂ =252
名称	Benzo(e)pyrene	Dibenzo(a,h)anthracene	Benzo(ghi)perylene	Indeno(1,2,3-cd)pyrene
構造式				
分子量	C ₂₀ H ₁₂ =252	C ₂₂ H ₁₄ =278	C ₂₂ H ₁₄ =276	C ₂₂ H ₁₄ =276

3. 結果

各調査日時において測定した16PAHs合計濃度の結果を表2および図2に示す。濃度測定を行った日時が等間隔ではないため、本研究では降雨時についてはPAHs濃度を時間に沿って積分し、その積分値を測定時間で除してPAHsの平均濃度を求めるEMC法を用いた。

表2：各調査日時におけるPAHs濃度

測定日	全降水量	洗行晴天日数	溶存態PAHs	懸濁態PAHs	合計PAHs	n
	(mm)	日数(日)	平均値(ng・L ⁻¹)	平均値(ng・L ⁻¹)	平均値(ng・L ⁻¹)	
7月23～24日	40	1	51(39～79)	17(9～27)	67(50～102)	n=19
10月22～23日	5	21	17(15～19)	7(2～12)	24(18～31)	n=6
11月10～12日	21	3	15(9～17)	22(15～27)	37(28～45)	n=6
12月13～14日	18	3	21(14～25)	42(26～62)	62(43～83)	n=8
1月16～18日	11	8	23(10～35)	40(29～50)	63(42～84)	n=5
12月11～17日	0	1	43(37～53)	27(25～30)	16(11～27)	n=5
12月21～22日	0	8	39(36～56)	28(25～43)	11(9～13)	n=9

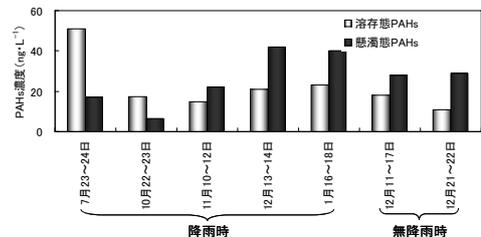


図2：各調査日時におけるPAHs濃度

表2、図2においてPAHs濃度は調査日時によって違

キーワード PAHs、河川、降雨、負荷量、物質収支
 連絡先 〒739-8527 広島県東広島市鏡山1-4-1 広島大学大学院工学研究科 TEL082-424-5718

う結果を示した。降雨時調査において2006年7月23～24日、10月22～23日の溶存態PAHs濃度が懸濁態PAHs濃度より高い値を示すのに対し、11月10～12日、12月13～14日、2007年1月16～18日は懸濁態PAHs濃度の方が値が高くなっている。

更に得られたPAHs濃度の結果をもとに、光分解の指標となるB(a)A/B(a)A+Chr比、B(a)P/B(a)P+ B(e)P比の算定を行った。算定には降雨時と無降雨時全ての調査日時における結果を用いた。結果を図3に示す。

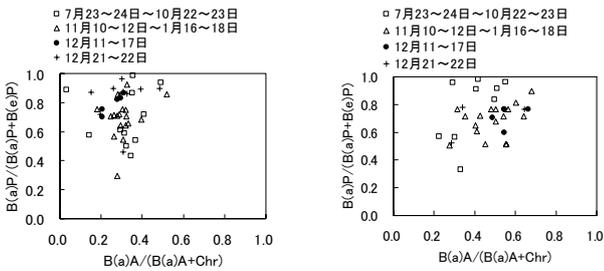


図3：物質比(左：懸濁態PAHs、右：溶存態PAHs)

図3よりB(a)A/B(a)A+Chrは溶存態PAHsで0.3～0.8、懸濁態PAHsで0.2～0.6、B(a)P/B(a)P+ B(e)Pは溶存態PAHsで0.6～1.0、懸濁態PAHsで0.4～1.0の範囲に集中していた。月毎の傾向も考慮すると、溶存態PAHsはB(a)P/B(a)P+ B(e)Pの値が、懸濁態PAHsはB(a)A/B(a)A+Chrの値が安定していることが読み取れる。また降雨時と無降雨時を比較すると、溶存態PAHs、懸濁態PAHsともにこれらの値が降雨時の平均的な値に比べて若干高い傾向にあるように見られた。

次に、各調査により得られたPAHs濃度および流量の結果からPAHs負荷量を得た。そしてそれらをもとにPAHs年間負荷量を算出した。年間負荷量は降雨時と無降雨時に分けて行った。まず無降雨時は年間を通して負荷量が一定とみなし、流量、PAHs濃度ともに全測定値の平均値を用いた。一方降雨時の負荷量は無降雨時、つまり基底値の負荷量を除いた値について、図4のように降水量に比例し、その比例定数は年間を通して一定であるとみなした。降水量のデータは気象庁の2006年のデータを用いた。以上より黒瀬川の年間流出負荷を算出した。その算出の結果、表3に示すように降雨時のPAHs負荷量は4.6 kg・year⁻¹、無降雨時で3.5 kg・year⁻¹となり、合計8.1 kg・year⁻¹となった。

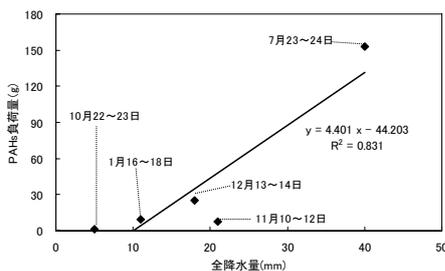


図4：全降水量-PAHs負荷量(降雨時)

続いて同対象流域における道路交通由来発生源、大気降下、海の底質負荷を尾崎ら¹⁾の結果に基づき算定し、河川流出との比較を行った。既往の研究は太田川流域を対象としたものであるが、算定の基になる測定の数多くは本研究の対象流域で行われている。そこでこれらの結果から面積及び人口を考慮し、本研究対象流域に適合させた。一方湾域への流出負荷に関していうと、本対象河川の流出域は広湾であり広島湾と異なり、筆者らはデータを有していない。そこで底質濃度、堆積速度は広島湾と同じであると仮定し、両湾の面積比に比例するものとして計算した。更に本対象流域は広湾の全流入域の一部であり、面積比を考慮し、本対象流域分の寄与を算定した。結果を表3、図5に示す。

表3：PAHs年間負荷量の収支

	道路交通(上流)	大気降下(上流)	河川水(上流)	広湾底質(上流)
年間負荷量(kg・year ⁻¹)	0	10	8	21
年間負荷量(kg・year ⁻¹ ・km ²)	0.00	0.08	0.07	0.17

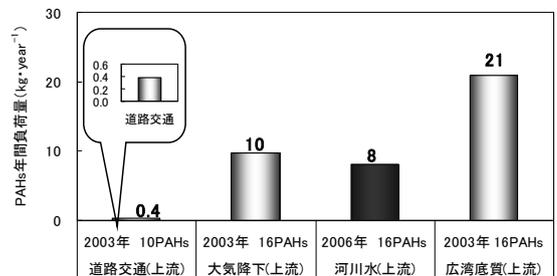


図5：PAHs年間負荷量の収支

表3及び図5において、調査対象である黒瀬川上流域のPAHs年間負荷量は、同流域におけるPAHs年間大気降下負荷量と同程度であり、広湾底質のPAHs年間沈着量との差もそれほど大きくないことが分かった。

4. 考察

表2、図2に示したように冬期の平均PAHs濃度は共通性が見られるため一般的な結果だと考えられる。一方で夏期のデータは7月23～24日のみであるため、今後夏期のPAHs濃度傾向を検討するため更なる調査が必要となる。次にPAHs負荷量の物質収支について、道路交通由来発生源からの発生量より底質への負荷量が大きく上回ることは本研究グループの従来の研究でも得られていた傾向である。しかし本研究において検討した河川流出負荷が大気降下、底質への負荷とある程度一致したことから、これらの算定が過大であったわけではないことが示された。その上で道路交通由来発生源の不一致について考慮すると、①道路交通源単位の過小評価、②その他の大きな発生源が存在するといった可能性が考えられる。

参考文献

1) 尾崎則篤：面的に発生する微量化学物質の流域単位での積算，第9回日本水環境学会シンポジウム講演集，pp145-146，2006