

河川水中有機汚染物質の多成分一斉分析による環境調査

長野高専 学生会員 見波 梓

長野高専 正会員 酒井 美月、北九州市立大 門上希和夫

1. はじめに

私たちは多くの化学物質を利用することによって、より利便性の高い生活を享受している。地球上には約2500万種の化学物質が存在するとされており、その数は年々増加している¹⁾。特に河川には、下水として処理された家庭排水に含まれるもののほか、我々が商業利用（農業・工業）した化学物質などが多数含まれていると考えられる。一方で河川には治水、利水、防災などの面から、水生生物の生息環境ほか、上水水源、農業用水、工業用水など様々な用途があり、状況を多角的に把握しておく必要がある。従来の河川水質環境基準に基づく調査や、多くの河川で行われている点源・面源からの栄養塩類の調査などに加え、上記に述べたような化学物質の存在状態を知ることも今後、河川水質管理に必要と考えられる。そこで本研究では、長野県を流れる千曲川本流と、下流域の支流を対象とし、河川水中有機汚染物質の多成分一斉分析による調査を行うこととした。また各河川についてGISにより求めた集水域の地理情報をもとに河川水中の有機汚染物質と土地利用状況の関連についても検討を行った。

2. 調査対象河川概要

調査対象は長野県内の5河川である。各河川（採水点）の集水域と土地利用情報を ArcGIS ver.10 とその拡張ソフトである Spatial Analyst (ESRI 社)を用いて求めた。詳細および試料採取時期を表1に示す。千曲川本流の河川長は約214kmで、流下に伴い市街化し人口密度が高くなる。下流域で河川長、集水面積、土地利用状況の異なる4河川（鳥居川、八蛇川、松川、八木沢川）を選択した。どの河川においても集水域の大半を森林、水田、畑地が占める。また千曲川のH地点で、複数回測定を行った。

表1 各河川の流域概要と試料採取時期 (単位: km²)

	水田・畑地	森林	市街地	その他	合計	採取時期(2011年)	
A	0.585	19.50	0.0	0.312	20.4	2月	
B	1.36	31.3	0	0.751	33.4	2月	
C	11.4	134	0.666	10.1	156	2月	
千曲川	D	58.9	426	4.35	35.8	525	2月
	E	173	887	39	101	1201	2月
	F	41.5	1446	2.00	24.0	1514	2月
	G	453	1810	133	207	2604	2月
	H	1053	4630	374	489	6546	2,3,6月
I	1137	4807	390	512	6846	2月	
鳥居川	34.9	101	6.77	13.0	156	3月	
八蛇川	2.26	4.92	0.424	0.216	7.82	6月	
松川	4.51	73.5	1.24	10.1	89.4	6月	
八木沢川	8.57	7.74	3.81	1.04	21.2	6月	

3. 試料採取および測定方法

河川水の採取は平水時に行い、金属製のバケツで河川中央から採取し、褐色ガラス瓶にて前処理を行うまで冷暗所で保管した。1Lの試料水に塩化ナトリウム30gを加え、リン酸バッファーでpHを7.0に調整した。ジクロロメタンで液々抽出を行い、ロータリーエバポレータで約5mlまで濃縮後、ヘキサン転溶し、窒素気流下で1mlに濃縮し、内標準液を加え測定試料とした。前処理終了後、所定の性能に調整したGC/MS (GCMS-QP2010, SHIMADZU)で測定し、全自動同定定量データベースを用いて定量した。なお、本法では最大947種の半揮発性有機汚染物質が分析可能であるが、ブランク値が高く、前処理過程でのコンタミが考えられる数物質については結果から除いた。

4. 結果と考察

4.1 検出物質数と総濃度

各河川の検出物質数と総濃度を図1に示す。全検出数は143物質、検出数範囲は52~85物質で、最も多く検出された地点は八蛇川、次いで矢木沢川であった。総濃度は4.9~38μg/l、中央値は10μg/lであった。

最も高い濃度が検出されたのは八木沢川であった。八蛇

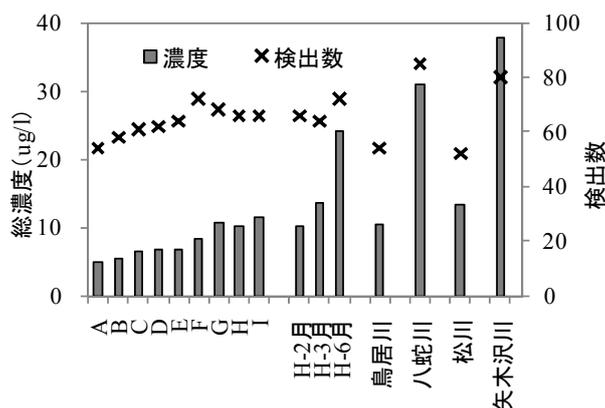


図1 各河川の物質検出数と総濃度

川や八木沢川など検出物質数が多い河川で、総濃度も高くなった。八蛇川は対象地域ではもっとも集水域が小さく、土地利用比率として水田・耕地の割合が大きい。また集水域における下水道普及率も低い。矢木沢川は対象河川の中でもっとも森林比率が低く、市街化・耕地化比率の高い河川である。集水面積も八蛇川に次いで小さい。千曲川では流下に伴い検出数、総濃度が上昇した。下流に向かうにつれ徐々に市街化し、耕作地の面積も相対的に増加するため、物質の流入源が多様化したと考えられる。千曲川は集水域面積が他の河川に比べて非常に広いが、濃度の増加は急激なものではなかった。流量の増加により希釈効果が働いたと考えられる。これらの結果から、使用状況、河川流入前の処理の状況に加え、河川水への集水域からの影響に短時間に応答する地点で、検出数、濃度が高くなることが示唆された。

4.2 起源別の検出傾向

化学物質の使用用途より起源を農業、生活、工業由来の3つに分類した(表2)。この分類に基づき、地点毎に検出される物質の傾向を検討した(図2)。生活由来の物質が占める割合が大きく、総量の47~97%であった。農業由来の物質も検出され、最大で50%を占めた。集水域土地利用において耕作地の占める割合の多い八蛇川、矢木沢川で農業由来の割合が比較的多くなった。農繁期の調査であったことも一因と考えられる。工業由来の物質は高頻度に検出されたが、低濃度であり工業に起因する汚染は少ないと推定される。

4.3 検出物質種と種類別濃度

比較的高濃度にあるいは高頻度に検出された物質として、ステロール類、PPCPs、PAHs、農薬類の4種に分け検出状況の比較を行った。各河川の種別濃度を表3に示す。千曲川、鳥居川、松川など集水域の大きい河川ではステロール類が最も高濃度で、次いでPPCPsという結果となった。八蛇川、八木沢川では他の河川に比べ農薬が高濃度に検出された。起源分類に加え物質種の検討により、耕作地・市街化比率が水質に反映されていることを確認できた。PAHsでは河川間の差が小さく、どの地点でも検出された。発生源が様々である事に加え大気降下物の影響などに起因して河川水中濃度が決定されていることが示唆される。H地点の繰り返し採水の結果では、農薬類の濃度が6月に上昇していた。使用状況に季節変化を伴うものにはより詳細な調査が必要であると考えられる。

5. まとめ

対象河川において検出された物質の起源の大半は生活・農業由来によるものと推定された。集水域の土地利用の割合や状況が変わることで、汚染の状況が異なる事が明らかになった。また物質によっては集水域からの応答時間を考慮する必要がある。

参考文献 1) American Chemical Society, Statistical Summary, 1907-2007

表2 使用用途による化合物の起源分類

起源	分類内容
Agriculture	ステロール類、農薬、殺虫剤など
Business/ Household	可塑剤、PPCPs、石油由来、洗剤由来など
Industry	PAHs、有機合成の中間物、溶剤など

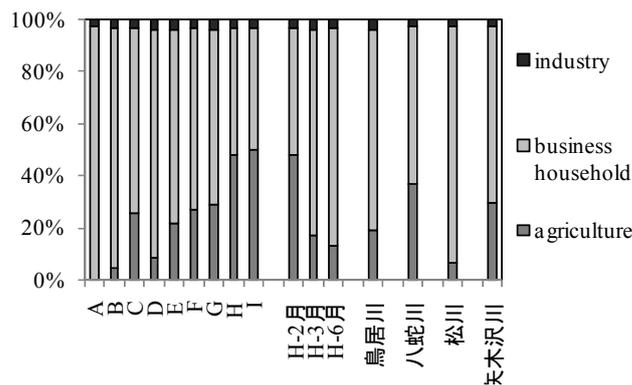


図2 各河川における発生源別比率 (%)

表3 各地点における検出物種別濃度 (μg/L)

	Sterol類	PPCPs	PAHs	農薬類
A	0.00	0.14	0.014	0.0077
B	0.24	0.19	0.014	0.0075
C	1.6	0.25	0.015	0.042
D	0.56	0.29	0.017	0.029
E	1.5	0.68	0.020	0.020
F	2.2	0.78	0.029	0.098
G	3.1	0.85	0.026	0.034
H	4.9	0.98	0.017	0.0072
I	5.8	1.0	0.029	0.0078
H-2月	4.9	0.98	0.017	0.0072
H-3月	2.3	1.4	0.056	0.013
H-6月	3.2	0.64	0.049	0.047
鳥居川	1.9	0.36	0.041	0.036
八蛇川	4.0	5.7	0.079	7.5
松川	0.87	0.29	0.051	0.015
矢木沢川	8.5	0.72	0.049	2.6

■ 最大値 □ 次いで高い濃度