

(23) 黒瀬川流域における有機リン酸トリエステルの挙動と濃度予測

Behavior and modeling of Organophosphoric Acid Triesters in the Kurose River Basin

嶋津治希*, 岡田潤*, 尾崎則篤*, 福島武彦*, 竹下弥生**

Haruki SHIMAZU*, Jun OKADA*, Noriatsu OZAKI*, Takehiko FUKUSHIMA*, Yayoi TAKESHITA**

ABSTRACT; The pollution sources and dynamics of organophosphoric acid triesters (OPEs) in the Kurose River Basin were investigated and numerically simulated. In order to estimate the loads from various pollution sources quantitatively, the effluent OPEs concentrations were measured at small-scale wastewater treatment plant, sewage treatment plant and waste disposal sites. Several kinds of OPEs were detected in the effluents, the waters and sediments of the Kurose River, and the waters of its tributaries. It was indicated that the domestic wastewater was the dominant OPEs source for the basin. Using the population data corresponding to a few kinds of wastewater treatment types in a number of sub-basins, per-capita effluent values on OPEs and water discharge, the base flow rates, and the OPEs diminishing rates in the river determined by the field experiment, we developed a model for predicting OPEs in the Kurose River during the non-rainy periods. Then, we confirmed that the differences between the observed and predicted OPEs were within one order of magnitude in all cases.

KEYWORDS; organophosphoric acid triesters, pollution sources, dynamics in the river, prediction model

1. はじめに

有機リン酸トリエステル(以下 OPEs と略す)は工業的に有用な特性からプラスチックの可塑剤、電気製品の難燃剤など幅広い用途でこれまで多量に使用されており¹⁾、1970 年代後半から水環境汚染が報告されている²⁻⁴⁾。LD₅₀ 値でみるとラット、ニワトリ共にほとんどが体重 kg あたり g オーダーで、急性毒性は弱い部類に属する物質群であるが、リン酸トリス(2,3-ジブロモプロピル)のように IARC(国際がん研究機関)の分類で“Probably carcinogenic to humans(Group 2A)”に指定されるものやリン酸トリス(o-トリクレジル)のように神経毒性が指摘されるものがある⁵⁾。つまり、水環境リスクの観点から、OPEs は今後、注目していくべき物質群の一つであるといえる。

これまで OPEs の排出源、水環境中の濃度、環境動態などについて数多くの調査、研究がなされているが⁶⁻⁸⁾、どのような汚染源からどのような形態で環境に流入し、そしてどのような環境運命をたどるのかを体系的に示した例はない。そこで本研究では、OPEs の主要な汚染源を特定するためにコミュニティープラント(以下 CP と略す)、下水処理場、埋立処分場からの排水等について OPEs の測定を行った。また、下水処理場等では非降雨時と降雨時の場合について調査し、降雨時流出物に OPEs が含まれているかを調べた。さらに実際の

*広島大学大学院工学研究科社会環境システム専攻(Department of Social and Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Hiroshima University)

**広島県(Hiroshima Prefecture)

水環境においてどのような速度で減衰するのかを調査し、水環境動態の把握を試みた。そして、これらの情報から非降雨時における水環境中の OPEs 濃度を予測するモデルを構築した。そのモデルによる OPEs 予測濃度と黒瀬川流域における OPEs 実測濃度を比較し、精度の良い予測が可能であるかを検討した。

2. 調査及び分析方法

2.1 河川実態調査

本研究で調査対象としたのは広島県の黒瀬川である。全長約 50km で、東広島市から黒瀬町、呉市を経て広島湾に流れ込む。本研究で調査対象とした流域は図 1 に示すように長さ約 6km の河川に対応した流域である。対象流域の上流部には工業団地があるものの、概ね人口が少ない区域で、中流から下流部にかけては東広島市の市街地の南を流れる。測定地点として黒瀬川本流 5 地点 (St. 1~5)、支流 8 地点 (St. A~D、St. a~d) の 13 地点を選んだ。支流 8 地点は下水道未整備区域で河川に生活排水が流入すると考え、生活排水による OPEs 原単位 (1 人 1 日当たり OPEs 排出量) を算出するのに用いた。また、黒瀬川本流における濃度予測をするために St. 1~5、St. A~D の測定値を用いた。なお、本流は 3 回 (2000 年 11 月~2001 年 3 月)、支流は 2 回 (2000 年 11 月~12 月)、それぞれ調査を行った。

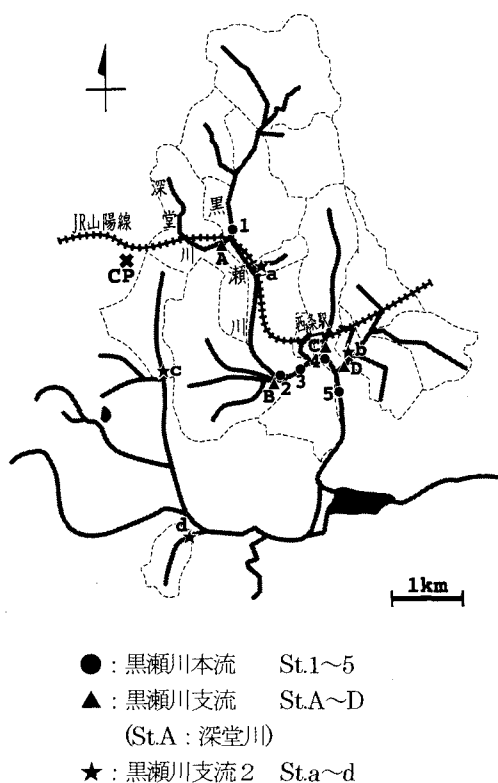


図 1 本研究で対象とした黒瀬川流域と測定地点

2.2 汚染源調査

CP、下水処理場、埋立処分場、黒瀬川支流の深堂川 (図 1 の St. A) で調査を行い、どの汚染源が重要であるかを検討した。また、非特定汚染源の存在も指摘されているので、降雨時の下水処理場流入水、深堂川流下水を調べ、非降雨時の場合と比較した。なお、CP 調査では 5 回 (2000 年 11 月~2001 年 1 月)、下水処理場調査では降雨時と非降雨時を 1 回づつ (ともに 1999 年 11 月)、埋立処分場調査では 3 回 (1999 年 8~12 月)、深堂川調査では降雨時と非降雨時を 1 回づつ (降雨時は 2000 年 11 月、非降雨時は 2001 年 3 月)、それぞれ調査を行った。

2.3 OPEs の水環境中減衰速度調査

水環境へ流出した物質は SS への吸着とその沈降や分解、生物濃縮などにより減衰していくと考えられる。本研究で取り上げる OPEs は光分解、生分解する物質であることが示されている⁹⁻¹¹⁾。そこで実際の水環境において OPEs は、光分解、生分解、吸着等のすべてのプロセスにより、どのような速度で減少するのかを調査することとした。実際の水環境系に近くなるように約 10L のガラス製水槽に河川水と底質を容積比で約 5:1 になるように入れ、それを深堂川 (図 1 の St. A) の日当たりのよい場所に 5 時間程度開放系で放置する実験を行った。放置前後の溶存態と懸濁態の OPEs を測定し、水環境中減衰速度を求めた。なお、2000 年 12 月 29 日午前 11 時からの 1 回のみ実施し、気象条件等は水温 7.5℃、全天日射平均値 1.68MJ/m²であった。

表1 本研究で対象としたOPEsの物性値と主な使用用途

物質名	化学式	水溶解度[mg l^{-1}]	logKow	主な用途
TBP : リン酸トリブチル	$\text{PO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	6000	2.91	安全ガラス用フィルム、レーザー用消泡剤
TBXP : リン酸トリブトキシエチル	$\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	1100	3.76	可塑剤、フローポリッシュ用添加剤
TCEP : リン酸トリス(2-クロロエチル)	$\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{Cl})_3$	8300	1.44	塩化ビニル、ポリエステル用難燃剤
TCP : リン酸トリクレシル	$\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$	0.36	5.1	塩化ビニル、電線被覆、ガソリン添加剤
TEHP : リン酸トリス(2-エチルヘキシル)	$\text{PO}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_3$	0.1	4.23	耐寒性可塑剤
TEP : リン酸トリエチル	$\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	120000	0.09	水溶性可塑剤、高沸点溶剤
TPP : リン酸トリフェニル	$\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	1.9	4.63	難燃剤、可塑剤

Kow : オクタノール/水分配係数

2.4 分析方法

水質として溶存態 OPEs、懸濁態 OPEs、電気伝導度(以下 EC と略す)、生物化学的酸素要求量(以下 BOD と略す)、溶存態有機炭素(以下 DOC と略す)、塩素イオン(以下 Cl^- と略す)、SS、粒子状有機炭素(以下 POC と略す)を、底質として OPEs、強熱減量を測定した。本研究で取り上げた OPEs は表 1 に示す 7 物質である^{2,12-15)}。なお、一般項目については調査の目的によって一部を省略した。また、サンプリングは、非降雨時の測定の場合はサンプリング日を含めて 3 日以上雨が降らない日を選んで採水、採泥を行った。採水は調査地点の流心において浮流物をとらないように表層水(水面下数十 cm)を採取した。また、底質は各調査地点で、川底より 5cm 程度を 3ヶ所で採取し、それらをステンレス両ヘラ付スパーテルでよく混合したものを一検体とした。この試料から小石、貝類などの異物を取り除いた後、孔径 2mm のふるいでふるったものを分析に供した。

次に OPEs の分析について述べる。まず、溶存態 OPEs であるが、試料水を 450℃、4 時間熱処理したガラス繊維ろ紙(Whatman GF/C)でろ過する。そのろ液を活性化した固相カラム(Sep Pak PS2、10ml/min)で加圧濃縮し、Milli-Q 水 20ml を通して洗浄した後、吸引により水分を除去した。その後、固相カラムの下に脱水用カラム(Sep Pak Dry)を連結し、それらの上部から約 5ml のジクロロメタンを通した。この溶出液を窒素ガスで 2ml に濃縮した後、GC-FPD で測定した。懸濁態 OPEs であるが、試料水ろ過後のろ紙を自然乾燥させた後、ねじ口瓶に入れる。そこにジクロロメタン約 15ml を加えて超音波抽出を 45 分間行い、その抽出液をガラス繊維ろ紙(ADVANTEC GB140)でろ過した。窒素ガスで 2ml に濃縮した後、GC-FPD で測定した。なお、GC-FPD の測定条件は表 2 に示す。また、一般項目の分析方法であるが、EC は試験室に持ち帰った試料水を直ちに東亜電波工業製の CM-5B により測定した。BOD は採取後、1 時間程度曝気した試料水の直後と 5 日後の溶存酸素をウィンクラー・アジ化ナトリウム変法により求め、その差を BOD として算出した。DOC は試料水を GF/C でろ過したものを TOC 計(島津製作所製 5000A)により、 Cl^- はイオンクロマトグラフ(島津製作所製 SCL-10A)により測定した。SS は、採取後の試料を 450℃、4 時間熱処理した重量既知の GF/C でろ過し、そのろ紙を 100℃、2 時間程度乾燥した。ろ過前後のろ紙の重量差を SS とした。POC は、SS 測定後のろ紙を用いて、CHN コーダー(ヤナコ製 MT-5)により測定した。底質の強熱減量は、5g 程度の試料を磁性ろつばにいれ、25wt% の硝酸アンモニウム水溶液で満たし、

110℃で水分を除去する。その後、600℃、2 時間燃焼した。燃焼前後の重量差を初期の重量で除して求めた。

表2 GC-FPDの測定条件

GC-FPD(島津製作所製: GC-14BPsFp)	
キャピラリーカラム: DB-5MS (30m×0.25mm×0.25 μm)	
注入口温度: 230℃	注入方法: スプリットレス 注入量: 1 μl
昇温条件: 50℃(1min)→10℃/min→150℃→6℃/min→210℃→2℃/min→260℃	
キャリアーガス: 窒素	検出器温度: 250℃

3. 結果及び考察

3.1 黒瀬川における OPEs の検出状況

黒瀬川本流、支流の OPEs 測定結果を表 3 に示す。環境庁の全国調査報告もあわせて示しているが¹⁶⁾、今回の調査の OPEs 濃度レベルは環境庁調査の濃度範囲内にあった。溶存態では TBP、TBXP、TCEP、TEP が検出された。濃度が高かったのは TBXP で数 $\mu\text{g l}^{-1}$ 程度であり、TCEP では 0.01~0.1 $\mu\text{g l}^{-1}$ オーダー、TEP、TBP

は0.001~0.01 $\mu\text{g l}^{-1}$ オーダーであった。検出率はTBP、TCEPが100%、TEPは93%と高く、TBXPは50%程度であった。懸濁態では本流、支流ともにどの物質も検出されなかった。また、底質ではTBPがすべての試料で検出され、TPPは60%の検出率であった。濃度はTBP、TPPともに1~10 $\mu\text{g kg}^{-1}$ オーダーであった。

表3 黒瀬川流域で検出されたOPEsの検出頻度(上段)と濃度範囲(下段)

	黒瀬川本流(5地点)			黒瀬川支流(8地点)		環境庁(日本、1994) ¹⁶⁾	
	水質 [$\mu\text{g l}^{-1}$]		底質	水質 [$\mu\text{g l}^{-1}$]		水質	底質
	溶存態	懸濁態 [$\mu\text{g kg}^{-1}\text{dry}$]		溶存態	懸濁態	[$\mu\text{g l}^{-1}$]	[$\mu\text{g kg}^{-1}\text{dry}$]
TBP	15/15	0/15	15/15	14/16	0/16	63/148	51/159
	0.0038~0.013	<0.0040	2.4~18	0.0037~0.038	<0.0040	<0.011~0.26	<2.0~130
TBXP	8/15	0/15	0/15	9/16	0/16	12/163	0/168
	1.0~2.9	<0.67	<67	0.43~8.2	<0.67	<0.50~2.8	<98
TCEP	15/15	0/15	0/15	16/16	0/16	36/70	22/72
	0.012~0.13	<0.0067	<0.67	0.0091~0.27	<0.0067	<0.050~1.2	<5.0~85
TCP	0/15	0/15	0/15	0/16	0/16	0/70	50/72
	<0.33	<0.33	<33	<0.33	<0.33	<0.050	<3.0~240
TEHP	0/15	0/15	0/15	0/16	0/16	—	—
	<0.13	<0.13	<13	<0.13	<0.13	—	—
TEP	14/15	0/15	0/15	14/16	0/16	—	—
	0.0027~0.014	<0.0027	<0.27	0.0019~0.50	<0.0027	—	—
TPP	0/15	0/15	9/15	0/16	0/16	—	—
	<0.0067	<0.0067	4.8~15	<0.0067	<0.0067	—	—

3.2 OPEsの汚染源

3.2.1 埋立処分場、CP、下水処理場におけるOPEs

本研究で調査した埋立処分場浸出水(埋立処分場の排水処理場への流入水)におけるOPEs測定結果を表4に示す。なお、処分場から排出されるOPEsの最高レベルの濃度を把握するために、埋立処分場の排水処理場流入口で採取を行った。溶存態は、TBP、TCEP、TEPがどの処分場でもすべての試料で検出された。次いでTBXP、TPPの検出率が高く、TCPと続いた。TEHPはすべての試料で検出されなかった。懸濁態はK処分場でTEP、TBPが検出される場合があったが、その他のOPEsは検出されなかった。本研究の調査で検出率の高かったOPEsは、川越⁷⁾の海面埋立処分場浸出水(処分場周辺の海水)における調査結果でも検出頻度が高く、同じような傾向といえる。また、OPEsの検出濃度レベルは、K処分場の検出濃度が他の処分場より1~2オーダー程度

表4 埋立処分場浸出水で検出されたOPEsの検出頻度(上段)と濃度範囲(下段、 $\mu\text{g l}^{-1}$)

	本研究調査結果						既往研究調査結果
	K処分場		B処分場		I処分場		海面廃棄物埋立処分場 ⁷⁾ 浸出水
	溶存態	懸濁態	溶存態	懸濁態	溶存態	懸濁態	
TBP	3/3	1/3	3/3	0/3	1/1	0/3	63/63
	4.7~13	0.021	0.036~0.063	<0.0040	0.07	<0.0040	0.03~1.66
TBXP	3/3	0/3	1/3	0/3	0/1	0/3	63/63
	3.3~8.1	<0.67	0.54	<0.67	<0.67	<0.67	0.03~7.66
TCEP	3/3	0/3	3/3	0/3	1/1	0/3	63/63
	0.97~3.0	<0.0067	0.047~0.074	<0.0067	0.50	<0.0067	1.69~37.44
TCP	1/3	0/3	1/3	0/3	0/1	0/3	10/63
	3.3	<0.33	3.4	<0.33	<0.33	<0.33	0.00~0.65
TEHP	0/3	0/3	0/3	0/3	0/1	0/3	9/63
	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	0.00~0.30
TEP	3/3	1/3	3/3	0/3	1/1	0/3	63/63
	14~18	0.061	0.20~0.27	<0.0027	0.079	<0.0027	0.36~16.74
TPP	3/3	0/3	1/3	0/3	0/1	0/3	28/63
	0.83~1.1	<0.0067	0.56	<0.0067	<0.0067	<0.0067	0.00~0.19

高くなった。図2に各処分場で処分されている廃棄物の量とその組成を示す。K 処分場で処分される廃棄物は廃プラスチック、不燃ごみなどが約 60%を占め、他の処分場とは傾向が異なる。OPEs の使用用途や安原ら¹⁷⁾の報告から、廃プラスチックには OPEs が含まれていると考えられ、K 処分場において高く検出されたものと推察される。

次に、CP と非降雨時の S 下水処理場における OPEs 測定結果を表5 に示す。流入水については CP、S 下水処理場ともに、排水が施設に流入する最初の受水槽で採取した水で、処理水とは、CP では施設から排出される直前で採取した水で、S 下水処理場では最終沈殿処理後で、塩素注入する前に採取した水である。処分場で検出頻度の高かった TBP、TBPX、TCEP、TEP が、CP と下水処理場でも検出頻度が高かった。TCP、TEHP、TPP はすべての試料で検出されなかった。濃度レベルは K 処分場より若干低いものもあったが、概ね同じオーダーであった。このことから生活排水にも OPEs が含まれており、定常的に水環境に流入していると考えられる。以上の結果から、下水道処理未整備区域の住宅、下水処理場、廃プラスチックを主に処分する埋立処分場が OPEs の重要な汚染源ではないかと考えられる。

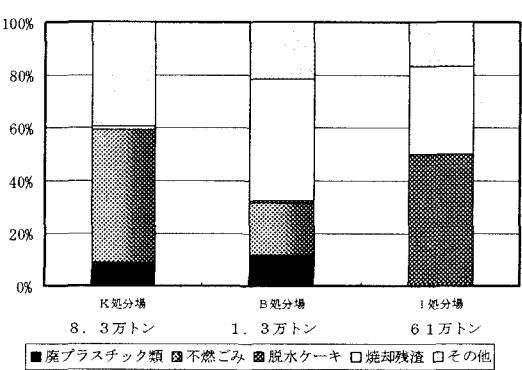


図2 本研究対象の埋立処分場における処分廃棄物量とその組成

	表5 CP、下水処理場の排水から検出されたOPEsの検出頻度(上段)と濃度範囲(下段、 $\mu\text{g l}^{-1}$)								既往研究調査結果 ⁸⁾		
	本 研 究				調 査 結 果				生活雑排水		
	CP流入水		CP処理水		非降雨時のS下水処理場流入水		非降雨時のS下水処理場処理水		流入水		下水処理場 処理水
	溶存態	懸濁態	溶存態	懸濁態	溶存態	懸濁態	溶存態	懸濁態			
TBP	5/5 0.038~0.24	3/5 0.14~0.20	4/5 0.018~0.056	1/5 0.040	7/7 0.065~0.11	6/7 0.026~0.059	7/7 0.063~0.084	0/7 <0.0040	6/8 0.020~0.050	5/6 0.040~0.22	1/6 0.08
TBPX	1/5 5.6	0/5 0.67	1/5 11	1/5 2.8	7/7 7.2~95	4/7 1.1~1.4	7/7 1.8~7.7	0/7 <0.67	0/0 —	0/0 —	0/0 —
TCEP	5/5 0.040~0.68	0/5 <0.0067	4/5 0.049~0.45	0/5 <0.0067	7/7 0.14~0.40	2/7 0.064~0.13	0/7 0.19~0.30	0/7 <0.0067	8/8 0.040~0.56	6/6 0.54~1.2	6/6 0.50~1.2
TCP	0/5 <0.33	0/5 <0.33	0/5 <0.33	0/5 <0.33	0/7 <0.33	0/7 <0.33	0/7 <0.33	0/7 <0.33	2/8 0.20~0.40	0/6 <0.060	0/6 <0.060
TEHP	0/5 <0.13	0/5 <0.13	0/5 <0.13	0/5 <0.13	0/7 <0.13	0/7 <0.13	0/7 <0.13	0/7 <0.13	0/0 —	0/0 —	0/0 —
TEP	4/5 0.046~0.10	0/5 <0.0027	5/5 0.011~0.31	0/5 <0.0027	7/7 0.026~0.031	2/7 0.037~0.040	7/7 0.030~0.037	0/7 <0.0027	0/0 —	0/0 —	0/0 —
TPP	0/5 <0.0067	0/5 <0.0067	0/5 <0.0067	0/5 <0.0067	0/7 <0.0067	0/7 <0.0067	0/7 <0.0067	0/7 <0.0067	0/6 <0.030	2/6 0.090~0.10	0/6 <0.030

* 非降雨時のみ

3.2.2 下水処理場、深堂川における OPEs の経時変動

非降雨時に S 下水処理場に流入する OPEs の経時変動例を図3 に示す。4 種類の OPEs が検出され、各物質ともほぼ同様な経時変化を示した。昼間の 10 時から 18 時まで流入量が高く、夜間の 22 時から翌日の 6 時まで低い。昼間と夜間の流入量の差は、どの物質も概ね 1 オーダー程度の差があった。人間活動が活発な昼間に OPEs 流入量が多く、3.2.3 で後述している Cl⁻、BOD 等との相関が高いこともあわせて考えれば、OPEs が生活排水、工業排水等に多く含まれている可能性があるといえる。

次に非降雨時に深堂川を流下する OPEs の経時変動例を図4 に、降雨時の経時変動例を図5 に示す。なお、

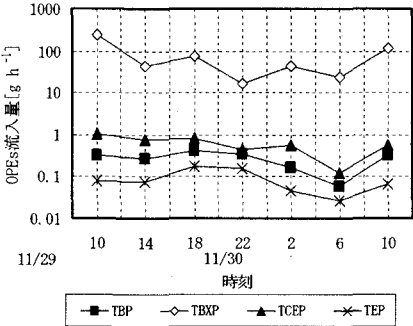


図3 非降雨時にS下水処理場に流入するOPEsの経時変動

降雨時の総降水量は 9.5[mm]で、降雨が始まって 200～260 分後に最大降雨強度 5.0[mm hr⁻¹]を記録した。非降雨時には TBP、TCEP、TEP が検出され、S 下水処理場のように顕著ではないが、昼間に OPEs 流入量が増加している。降雨時の場合には上記の 3 物質に加え、TBXP、TPP が検出されている。各 OPEs とも流入量が非降雨時に比べて高い。また、最大降雨強度を示した 200 分後に流入量が大きく増加している。福島ら⁸⁾は公園の表層土壌、道路上堆積物等に OPEs が含まれていることを報告しているが、このような地表堆積物や生活排水の排水管で滞留しているものが降雨時に河川に流出して、OPEs の水中濃度を高くしているのではないかと考えられる。

3.2.3 OPEs と一般項目の関係

非降雨時の黒瀬川本流、支流の調査で検出された溶存態 OPEs と BOD、DOC、EC、Cl⁻の相関係数をまとめたものを表 6 に示す。検出下限値未満のデータを外して関係を求めた。また、SS が 310mg/l と他のデータ(平均 15mg/l、70mg/l 未満)と比較すると非常に高いデータを除いて相関係数を求めたが、参考までにそのデータを含めた場合の相関係数を括弧内に示している。どの OPEs も一般に生活排水の代表的な汚染指標である Cl⁻と正の有意な相関関係(p<0.05)となり、また、他の 3 項目とも比較的高い相関があった。3.4 で後述しているが、今回、調査した黒瀬川流域には埋立処分場はなく、また、OPEs を排出するような工場はないことから、非降雨時の場合、検出された OPEs は生活排水由来ではないかと推察される。

3.3 水環境における OPEs の減衰速度

OPEs の水環境中減衰速度調査の結果を表 7 に示す。各濃度値は溶存態濃度と懸濁態濃度の総和である。初期と 5 時間放置後の試料ともに TBP、TBXP、TCEP、TEP が検出された。TBXP については 5 時間放置後の一つの試料が初期より高くなった他は、すべて初期より低い測定値を示した。この結果から TBP、TCEP、TEP について減衰が認められたといえる。今回の実験結果から OPEs の水環境中減衰速度を求めることとした。川合ら⁹⁾の報告では OPEs は水環境中で指数関数的に減少することが示されている。そこで、初期濃度と 5 時間放置後の二つの試料の平均濃度を比較し、指数関数的に減少すると考え、次式を用いて反応速度定数 k を算出した。

C_t=C₀×exp(-k× t) (1)

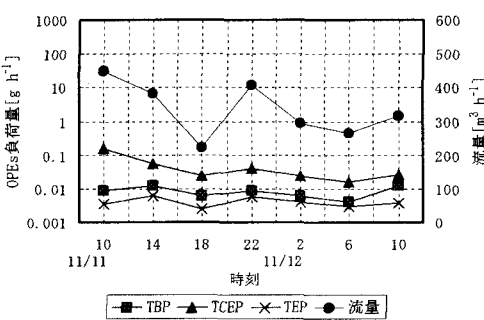


図4 非降雨時に深堂川を流下するOPEsの経時変動

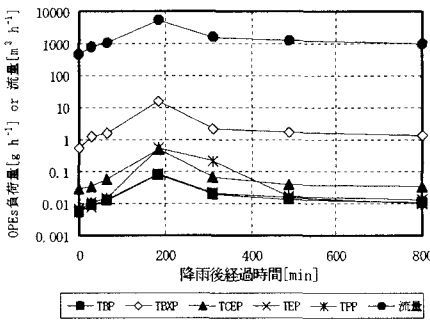


図5 降雨時に深堂川を流下するOPEsの経時変動

表6 溶存態OPEsと一般項目の相関係数				
	TBP n=29(30)	TBXP n=16(17)	TCEP n=30(31)	TEP n=27(28)
BOD	0.32(0.29)	0.53*(0.50*)	0.39*(0.38*)	0.28(0.24)
DOC	0.59*(0.48*)	0.41(0.26)	0.35*(0.31)	0.36(0.22)
EC	0.74*(0.72*)	0.30(0.29)	0.41*(0.40*)	0.25(0.23)
Cl ⁻	0.82*(0.80*)	0.60*(0.56*)	0.43*(0.42*)	0.53*(0.48*)

* p<0.05
()内は、SSが310mg/lと高いデータの場合も含めた場合

表7 水環境中におけるOPEsの減衰				
	初期濃度 [μg l ⁻¹]	5時間放置後の濃度 [μg l ⁻¹]	試料 1	試料 2
TBP	0.031	0.027	0.023	0.031
TBXP	8.24	9.54	7.47	11.6
TCEP	0.271	0.217	0.190	0.244
TEP	0.015	0.010	0.008	0.011

ここで、 C_t ：流達時間 t 後の OPEs 濃度、 C_0 ：初期の OPEs 濃度、 k ：OPEs の水環境中減衰速度である。その結果、TBP は $0.66[d^{-1}]$ 、TCEP は $1.1[d^{-1}]$ 、TEP は $2.2[d^{-1}]$ となった。TBXP では放置後の平均濃度が初期濃度より高くなったので、 $-0.7[d^{-1}]$ となった。TBP、TCEP、TBXP の場合、既往の研究から得られた光分解と生分解の分解速度の和はそれぞれ $0.056[d^{-1}]$ 、 $0.0056[d^{-1}]$ 、 $0.019[d^{-1}]$ 程度と報告されているが⁹⁻¹¹⁾、TBP、TCEP の本実験値はこれらの値に比べるとはるかに高い。これは既往の研究と異なり、本実験は実際の河川の水と底質を用いて、それらを水槽に入れるという流れのない条件で行ったことから、OPEs の懸濁態、底質への吸着速度および懸濁態の沈降速度の増加、生物による取り込みなど様々な要因により大きな減衰速度となったものと推察される。

また、TBXP では放置後の試料の一つが初期濃度より高くなったが、この原因として TBXP の底質からの溶出と分析装置上の課題があげられる。TBXP は今回、どの試料でも底質で検出されていないが、 $\log K_{ow}$ は 3.76 と高く、検出下限値未満の値で存在する可能性はある。水槽に河川水と底質を入れるときに底質の巻き上げが生じ、河川水と底質の接触面積は実際の水環境で起こる現象と比べると大きかったので、底質からの溶出もあるのではないだろうか。さらに分析装置上の課題とは TBXP のピークが TBP、TEP などと比べると幅広い点である。このために検出下限値の 20 倍でも変動係数が 6% 程度あり、このことも原因の一つと考えられる。

3.4 非降雨時における黒瀬川流域の OPEs 濃度予測モデル

本研究の調査流域には埋立処分場はなく、また日本標準産業分類(平成 5 年 10 月改定)分類項目表と工業立地基礎調査 工業立地原単位調査報告書(財団法人 日本立地センター、平成 7 年 3 月)から OPEs を排出すると予想される工場もないので、生活排水が非降雨時の OPEs 汚染源のほとんどを占めると考えられる。ここでは以下に述べる方法で濃度予測を行いたい地点の OPEs 負荷量と河川流量を推測し、OPEs 濃度を予測した。

3.4.1 生活排水による OPEs 負荷量の予測

非降雨時における河川への OPEs の流入は生活排水によるもののみと考え、CP 調査と環境中減衰調査の結果から任意の地点における OPEs 負荷量を次式により推測することとした。

$$\text{OPEs 予測負荷量} = \Sigma (\text{処理形態別人口} \times \text{処理形態別 OPEs 原単位} \times \exp(-k \times t)) \quad (2)$$

ここで、処理形態別人口：下水道、合併浄化槽、単独浄化槽、未処理のそれぞれの処理形態別人口、処理形態別 OPEs 原単位：各処理形態において一人が一日当たり排出する OPEs の量、 k ：環境中減衰速度定数、 t ：流達時間である。

まず、生活排水の処理形態別 OPEs 原単位の推測方法を述べる。生活排水の処理形態として下水道処理、合併浄化槽処理、単独浄化槽処理、未処理があるが、それぞれの処理形態の OPEs 原単位を次のように推測した。

$$\text{単独浄化槽処理、未処理の OPEs 原単位} = \text{CP 流入水中 OPEs 濃度} \times \text{流入水量} / \text{CP 処理人口} \quad (3)$$

$$\text{合併浄化槽処理の OPEs 原単位} = \text{CP 処理水中 OPEs 濃度} \times \text{処理水量} / \text{CP 処理人口} \quad (4)$$

まず、トイレ排水には OPEs は含まれないと仮定した。単独浄化槽処理と未処理における生活排水は処理されないで、CP の流入水に相当し、合併浄化槽処理の生活排水は処理されるので、CP の処理水に相当すると考えた。本研究の対象流域には下水処理場の処理水は河川に流入しないので下水道処理の OPEs 原単位は 0 とした。なお、CP 処理人口には 479[人]を、流入水量と処理水量は等しいとし 118[m³d⁻¹]を代入した。OPEs 濃度は 5 回の CP 調査の平均値を用いた。OPEs が検出されなかったデータには検出限界値の半値を代入して平均値を算出した。このような方法で推測した OPEs の原単位を図 6 に示す。

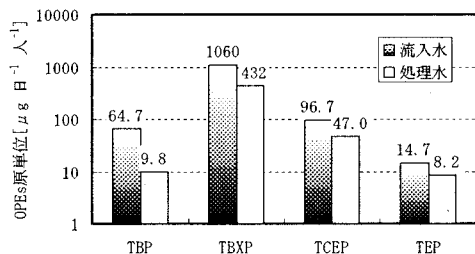


図6 CP調査から推測した生活排水のOPEs原単位

次にこれらの OPEs 原単位の精度を検証する。図 6 の OPEs 原単位を用いて、(2)式により求めた黒瀬川支流の OPEs 予測負荷量と実測の負荷量の関係を調べた。なお、今の場合、支流の流達時間は短いので、 t は 0 として予測負荷量を求めた。その結果を図 7

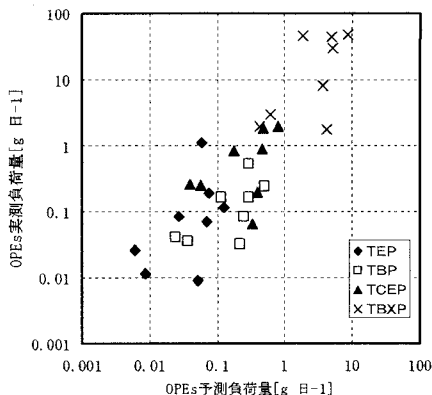


図7 黒瀬川支流におけるOPEsの予測負荷量と実測負荷量の関係

に示す。TBXP の St. a と TEP の St. d 以外は、予測値が実測値から 1 オーダー以内となった。この結果からある程度妥当な原単位を推測できたと考えられる。なお、TBXP は予測値が実測値より若干低くなる傾向があったが、これは 3.2.2 で述べたように TBXP は降雨流出物に存在し、生活排水以外に重要な汚染源があるためではないかと推察される。

3.4.2 河川流量の予測

非降雨時の各測定地点における河川流量は次のように表すことができると仮定する。

$$\text{河川流量} = \text{基底流量} + \text{生活排水原単位} \times \text{生活排水排出人口} \quad (5)$$

ここで基底流量：予測対象流域を非降雨時に定常的に流れる河川流量、生活排水原単位：予測対象流域において一人が一日当たり河川に排出する生活排水の量、生活排水排出人口：予測対象流域において河川に生活排水を排出する人口である。この式の両辺を流域面積で除すると次のように変形できる。

$$\text{面積流量} = \text{面積基底流量} + \text{生活排水原単位} \times \text{生活排水排出人口密度} \quad (6)$$

各河川の面積基底流量はほぼ等しいと考えられるので、面積流量と生活排水排出人口密度の関係式から河川流量の予測式をつくることができる。東広島市が実施した黒瀬川流域現地調査¹⁸⁾で、降雨の少ない 10～12 月における各月 1 回の 16 河川の流量データ ($n=48$) を用いて、面積流量と生活排水排出人口密度の関係を調べた。生活排水排出人口密度は、全生活排水でトイレ排水の占める割合は 22% であることから¹⁹⁾、未処理人口を 1 とし、単独浄化槽処理人口と合併浄化槽処理人口に 1.28 ($=1/0.78$) と重みを与えて、(未処理人口 + $1.28 \times (\text{単独浄化槽処理人口} + \text{合併浄化槽処理人口})$) / 流域面積により求めた。面積流量は、実測流量データを流域面積で除して算出した。得られた関係式は、

$$\text{面積流量} [\text{m}^3 \text{ day}^{-1} \text{ ha}^{-1}] = 12.3 + 0.473 \times \text{生活排水排出人口密度} [\text{人 ha}^{-1}] \quad (7)$$

となり、相関係数は 0.43 ($p < 0.05$) と有意であった。なお、黒瀬川本流の最下流地点である St. 5 の流域人口 (未処理人口として) は 30107 人であった。

3.4.3 黒瀬川流域における OPEs 濃度の予測

原単位を推測することができた4種類のOPEsについて、黒瀬川本流5地点(St. 1~5)における濃度予測を試みた。図8に黒瀬川本流におけるOPEs予測負荷量と実測負荷量(3回の調査の平均値)の関係を示す。黒瀬川本流の各地点の予測負荷量は、予測する地点より上流にあるすべての小流域からのOPEs予測負荷量の総量である。なお、各小流域の予測負荷量は(2)式により求め、環境減衰速度は既往研究結果(TEPは0として、他のOPEsは3.3に記載)を用いた。また、実測負荷量は実測濃度に実測河川流量を乗じて算出した。この場合もOPEsが検出されなかった地点については、検出限界値の半値を代入した。この結果、OPEsの予測負荷量と実測負荷量の差はSt. 5のTBXPを除いて1オーダー以内となり、精度良く予測することができた。TBPでは実測負荷量より若干高く予測された。これはTCEP、TEPに比べてlogKowが高いTBPでは河川流下において溶存態から底質への吸着が速い速度で生じ、上流で排出されたもので下流に到達しないものがあつたためではないかと考えられる。一方、TBXPでは実測負荷量より低く予測されたが、これは3.4.1でも述べたように生活排水以外の重要な汚染源を考慮せずに原単位を推測したためと推察される。

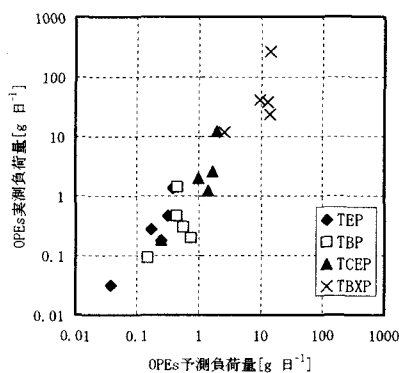


図8 黒瀬川本流におけるOPEsの予測負荷量と実測負荷量の関係

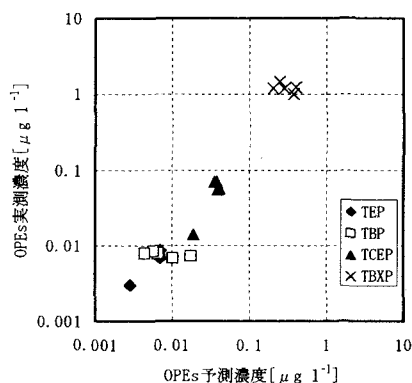


図9 黒瀬川本流におけるOPEsの予測濃度と実測濃度の関係

次に、図9に黒瀬川本流におけるOPEs予測濃度と実測濃度の関係を示す。予測濃度は予測負荷量を河川予測流量で除して算出した。なお、環境減衰速度としてTBPは本研究の実測値を、TBXP、TCEPは既往の文献値を、TEPは0を用いた。TBPでは実測濃度と本研究の実測減衰速度を用いて算出した予測濃度の比の幾何平均値は0.97で、既往の研究の減衰速度を用いて算出したそれは0.57となった。今回の調査結果からは原因は明らかにできないが、TBPの場合のみ、本研究の実測減衰速度を用いた方が、濃度比が1に近いので、先述のようにOPEsの減衰速度を用いることとした。予測濃度と実測濃度の関係式の相関係数は0.93と高く、すべての予測値と実測値の差は1オーダー以内になった。減衰速度について今後、さらに実験を繰り返し、正確な値を把握する必要があるが、このモデルにより比較的精度の高い予測の可能性があるといえる。

3.5 OPEsの水環境中動態

本節ではOPEsはどのような形態で水環境中に流入し、どのような運命をたどるのかを考察する。水環境中では溶存態、懸濁態、底質吸着態などの形態でOPEsは存在すると考えられる。本研究の調査結果ではTBPが各相で検出されたので、TBPについて各相の分配がどのように変化していくのかをみる。図10にCP流入水、深堂川、黒瀬川本流におけるTBPのlogKomをまとめたものを示す。KomとはCP流入水、深堂川の場合は、懸濁態の有機物当たりTBP濃度(懸濁態TBP/(2×POC))と溶存態TBP濃度の比であり、黒瀬川本流の場合は、底質中の有機物当たりTBP濃度(底質中TBP/強熱減量)と溶存態TBP濃度の比である。また、Komを算出するために、溶存態と懸濁態あるいは底質吸着態の両方で検出されたデータのみを用いて算出した。

CP 流入水、深堂川の懸濁態 $\log K_{om}$ の平均値はそれぞれ 4.42、6.51 であり、深堂川の方が高い。CP 流入水は TBP 排出源からすぐ近くのとこで、深堂川は排水が河川に流入して時間があまり経過していないところとみることができ。つまり、深堂川の懸濁態 $\log K_{om}$ が高くなったのは溶存態 TBP が一時的に基底流量などにより希釈されて低くなったためではないかと考えられる。これは深堂川調査の溶存態濃度が CP 調査のそれと比較すると 1 オーダー程度低く、また、懸濁態 TBP 濃度がやや高い値であることから推測される。また、黒瀬川本流の底質 $\log K_{om}$ の平均値は 4.99 で、深堂川の懸濁態 $\log K_{om}$ より低く、CP 流入水の懸濁態 $\log K_{om}$ と同程度となった。この底質 $\log K_{om}$ は、環境庁の全国調査¹⁶⁾における底質 $\log K_{om}$ (2.87~3.66 (25%値~75%値))と比較すると高い。環境庁調査では底質の強熱減量は 10%程度あったが、本研究の底質では 1%程度と無機物が多く存在する。Schwarzenbach ら²⁰⁾は底質表面のイオンや底質中無機物のファンデルワールス力、極性、水素結合などによる化学物質の底質への濃縮があることを述べている。また、著者ら²¹⁾は環境庁調査のデータを用いて化学物質の底質中無機物への吸着の影響度を示したが、今回の調査で底質 $\log K_{om}$ が高くなったのは底質無機物への TBP 吸着が生じたのではないかと考えられる。

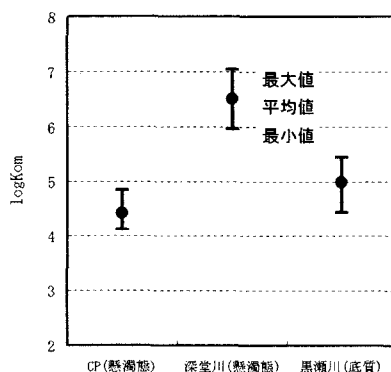


図10 TBPの $\log K_{om}$

4. おわりに

本研究では有機リン酸トリエステル (OPEs) の水環境における汚染状況や動態の把握、汚染源の特定を試みた。さらにこれらの情報から黒瀬川流域における OPEs 濃度の予測モデルを構築した。主要な結論は次のようになる。

- (1) 黒瀬川流域における OPEs 実測調査では様々な OPEs が検出され、溶存態ではリン酸トリブトキシエチル (TBXP) が数 $\mu\text{g l}^{-1}$ 程度であり、リン酸トリス (2-クロロエチル) (TCEP) は $0.01 \sim 0.1 \mu\text{g l}^{-1}$ オーダー、リン酸トリエチル (TEP) とリン酸トリブチル (TBP) は $0.001 \sim 0.01 \mu\text{g l}^{-1}$ オーダーであった。底質では TBP、リン酸トリフェニル (TPP) が検出され、ともに $1 \sim 10 \mu\text{g kg}^{-1}$ オーダーであった。
- (2) 下水道処理未整備区域の住宅、下水処理場、廃プラスチックを主に処分する埋立処分場からの排水等は重要な OPEs 汚染源であることが明らかになった。また、降雨時に OPEs 濃度が高くなったことから地表堆積物等に OPEs が含まれている可能性がある。
- (3) CP 調査から生活排水による OPEs の原単位を推測した。TBP、TBXP、TCEP、TEP の 4 物質の原単位が得られ、 $10 \sim 1000 \mu\text{g 日}^{-1} \text{人}^{-1}$ 程度であった。これらの OPEs 原単位の精度を検証するために、黒瀬川支流の OPEs 負荷量を予測し、実測値と比較を行った。その結果、予測値と実測値の差は 1 オーダー以内となり、推測した OPEs 原単位の妥当性を示した。
- (4) 予測した生活排水による OPEs 原単位と河川流量を用いて、非降雨時の黒瀬川本流における OPEs 濃度を予測するモデルを構築した。今回、対象とした全地点においてすべての OPEs の予測値と実測値の差は 1 オーダー以内となり、精度の高い予測が可能であることが明らかになった。
- (5) 水環境において溶存態、懸濁態、底質吸着態の TBP は、どのような分配で存在するのかを調べた。排出源に近いコミュニティプラント流入水では、懸濁態 $\log K_{om}$ (懸濁態の有機物当たり TBP 濃度と溶存態 TBP 濃度の比の対数値) の平均値は 4.42、黒瀬川支流の深堂川では 6.51 であった。また、黒瀬川本流における底質 $\log K_{om}$ (底質中の有機物当たり TBP 濃度と溶存態 TBP 濃度の比の対数値) は 4.99 であった。

本研究では定常的に OPEs を排出する排出源の特定と OPEs 排出量の定量化を試み、非降雨時の河川における OPEs 濃度を予測するモデルを構築した。今回の成果を踏まえ、河川への OPEs 流入量が増加する降雨時の場合について影響を与える種々の排出源の特定、排出量等を把握し、河川における OPEs 濃度予測モデルを構築することが今後の課題としてあげられるだろう。また、TBP は平衡状態より SS、底質側により吸着されていることが明らかになったが、運命予測をする上でこの原因、速度を解明することが必要である。

<参考文献>

- 1) 中杉修身：有機リン酸トリエステル類による水環境汚染，水環境学会誌，Vol. 19，No. 9，pp. 686-691（1996）
- 2) 劔持堅志，松永和義，石田立夫：各種環境汚染物質の生体への作用機構に関する研究 第5報有機リン酸トリエステル類の自然環境における動態について，岡山県環境保健センター年報，Vol. 4，pp. 103-110（1980）
- 3) 曹慶鎮，井上雄二郎，平川剛，向井徹雄，滝本和人，岡田光正：黒瀬川流域における T C P（リン酸トリクレシル）異性体の濃度変動と汚染源，水環境学会誌，Vol. 19，No. 12，pp. 986-994（1996）
- 4) 高橋保雄，森田昌敏：水中の有機化合物に関する研究（第3報）水道水および水道原水中の有機塩素農薬，有機リン農薬および有機リン酸トリエステル，水質汚濁研究，Vol. 11，No. 3，pp. 161-168（1988）
- 5) 広瀬明彦：有機リン酸トリエステル類の健康影響，水環境学会誌，Vol. 19，No. 9，pp. 708-712（1996）
- 6) 石川精一，重住研一，安田和彦，重住伸彦：工場排水および生活排水中の有機リン酸エステル類の定量，水質汚濁研究，Vol. 8，No. 8，pp. 529-535（1985）
- 7) 川越保徳，福永勲：大阪湾北港海面廃棄物埋立処分地におけるリン酸トリエステル類の濃度レベルと特徴，環境化学，Vol. 4，No. 4，pp. 797-804（1994）
- 8) 福島実：有機リン酸トリエステル類の水環境中での動態，水環境学会誌，Vol. 19，No. 9，pp. 692-699（1996）
- 9) 川合真一郎，福島実，北野雅昭，西尾孝之，森下日出貴：河川水中の細菌による有機リン酸トリエステル類の分解（第2報）—TBP 分解菌および分解酵素の諸性質—，大阪市立環科研報告，第49集，pp. 160-166（1992）
- 10) 石川精一，重住研一，安田和彦，重住伸彦：有機リン酸エステル類の各種水処理過程における挙動，水質汚濁研究，Vol. 8，No. 12，pp. 799-807（1985）
- 11) 川合真一郎，黒川優子，濱崎須雅子，加藤典子，宮川治子，中濱由紀子，竹中裕子：河川および港湾域の水中と底泥中の細菌による有機リン化合物の分解，環境技術，Vol. 23，No. 2，pp. 86-91（1994）
- 12) David R Lide：CRC Handbook of Chemistry and Physics 75th Edition，CRC Press（1994-1995）
- 13) 神奈川県環境科学センター：化学物質安全情報提供システム —インターネット対応 kis-net テスト版—，<http://www.k-erc.pref.kanagawa.jp/index.htm>
- 14) 社団法人日本水道協会：上水試験方法解説編 1993年版，p536（1993）
- 15) 化学工業日報社：13599の化学商品，pp. 1035-1037（1999）
- 16) 環境庁環境保健部保健調査室：化学物質と環境（1994）
- 17) 安原昭夫：廃プラスチック類に含まれるリン酸トリス（2-クロロエチル）の水への溶出，環境化学，Vol. 6，pp. 43-47（1996）
- 18) 東広島市：黒瀬川生活排水対策推進計画（改訂版）（2000）
- 19) 藤田四三雄，園欣彌：水と生活，棋書店（1990）
- 20) Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M. and Imboden, D. M. : Environmental Organic Chemistry, John Wiley & Sons, New York（1993）
- 21) Shimazu, H., Ohnishi, E., Ozaki, N., Fukushima, T. and Nakasugi, O. : A model for predicting sediment-water partition of toxic chemicals in aquatic environments, ASIAN WATERQUAL 2001（2001）（in press）