

B-69 神田川における重金属濃度変動に 雨天時越流水が与える影響

○佐野 翔一^{1*}・小島 啓輔²・端 昭彦¹・春日 郁朗¹・片山 浩之¹・古米 弘明²

¹ 東京大学大学院工学系研究科都市工学専攻(〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

² 東京大学大学院工学系研究科水環境制御研究センター(〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

*E-mail: sano@env.t.u-tokyo.ac.jp

1 はじめに

都市域における重金属汚染源の一つとして、合流式下水道排水区において発生する雨天時越流水(Combined Sewer Overflow: CSO)が挙げられる。CSOは未処理の下水に加えて、路面由来の汚染物質を含むため、CSOによる公共用水域の汚染が懸念されている。路面に堆積している道路塵埃には、Ni, Cu, Zn等の生物にとって有害な重金属が高濃度で含まれている。これらの重金属は粒子として、また溶存態として雨天時道路排水に含まれており⁽¹⁾、公共用水域に流入する。近年、亜鉛の水質環境基準が設定されるなど、公共用水域における重金属による生物への有害影響が懸念されている。CSOに含まれる重金属の毒性は存在形態に依存することが指摘されており⁽²⁾、重金属の形態を考慮した水質評価が重要である。しかしながら、CSOが流入する公共用水域における重金属濃度および重金属の存在形態に関する知見は限られている。

そこで本研究では、CSOが流入する公共用水域である神田川において、モニタリング調査を行った。本研究の目的は、晴天時および雨天時の神田川の重金属濃度変動及び重金属の存在形態変化を評価することであり、特に路面からもたらされる可能性がある重金属の内、Ni, Cu, Znに焦点を当て評価した。

2 調査概要

2009/9/18-10/17 にかけて神田川水道橋で試料採取を行った。神田川は、採水地点より上流において2ヶ所の下水処理場から、処理水が常時流入しており、流量の内、下水処理水の割合が高い都市感潮河川である。また、雨水吐き口が300ヶ所以上存在しており、降雨時にCSOが流入する可能性がある。

サンプリングは気象庁の潮位観測データ(地点:東

京都中央区晴海)に基づき、1日1回干潮時に行った。採水にはプラスチック製のバケツを用い、表層水を4L採取した。SSは上水試験方法(2001)⁽³⁾に従い測定した。TOCの測定にはTOC-V_{CSH}(SHIMADZU社製)を用いた。また、下水の指標として、クロモカルト・コリフォーム法を用い、大腸菌(*E. coli*)と大腸菌群(Total coliforms: T. coli)を測定した。採取した試料の一部を孔径0.45 μmのPTFE製メンブレンフィルター(ADVANTEC社製)でろ過し、イオンクロマトグラフ(Methrom社製)によりBr⁻, Cl⁻およびSO₄²⁻の測定を行い、またインドフェノール法によりNH₄⁺-Nの測定を行った。

重金属(HM: Cu, Zn, Ni, As, Sr, Mo, Cd, Pb)は総濃度(T-HM)および溶存態濃度(D-HM)、さらにNi, Cu, ZnについてはLabile態(フリーイオン+不安定錯体)濃度(L-HM)について測定を行った。また、総濃度と溶存態濃度の差を懸濁態濃度(P-HM)とした。未ろ過の試料にマイクロウェーブ分解を施し、分解液中の重金属濃度を総重金属濃度とした。一方、ろ液中の重金属濃度を溶存態濃度とした。Labile態の測定には、エムボアTMキレートディスクカートリッジ(3M社製)を用いた⁽⁴⁾。Labile態は溶存態重金属の内、キレートディスクカートリッジに含まれるイミノ二酢酸基に捕捉される画分であり、水生生物への影響が特に懸念される形態と考えた。

重金属濃度の定量はICP-MS(Agilent社製, 7500cx)を用いた。HeおよびH₂をリアクションガスとして用い、妨害イオンによる干渉を防いだ。内部標準元素にはSc, In, Biを用いた。

3 調査結果及び考察

観測期間中、9/18-9/27までは晴天が続き、9/28-10/8は断続的に降雨があった。そこで本研究では、9/16の降

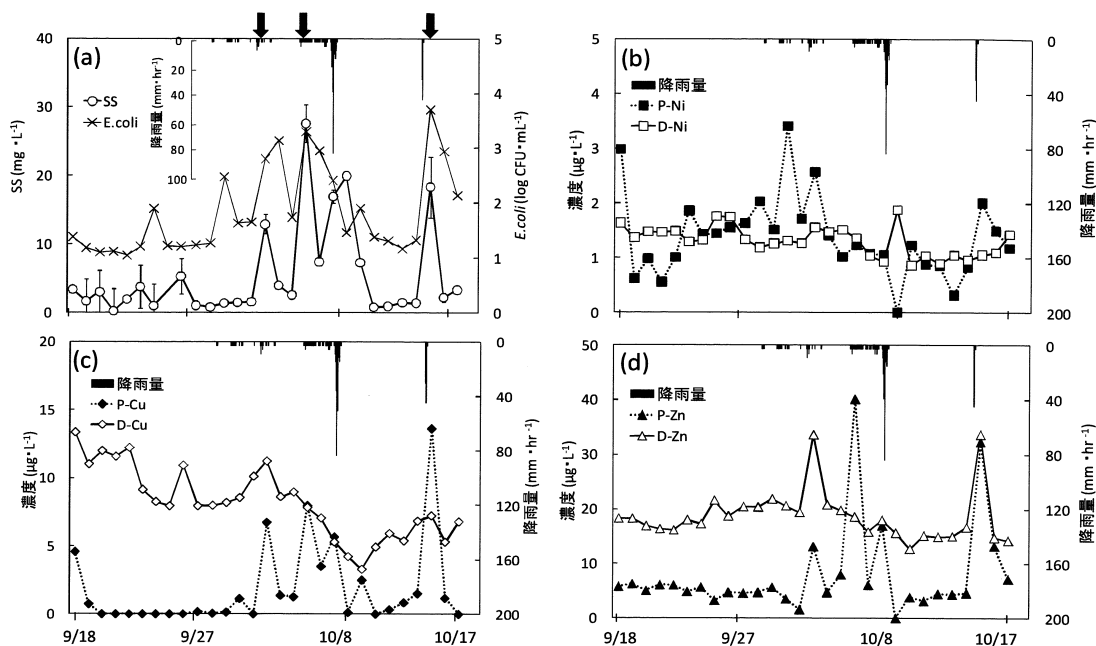


図1 降雨量の変化と(a)SS および *E.coli*, (b) Ni, (c) Cu, (d) Zn の濃度変動

雨(総降雨量: 3.5 mm)を考慮した上で、晴天期間の内、9/20-9/27を晴天時、9/28-10/8および10/15を雨天時のデータとして取り扱った。

図1(a)に観測期間中の降雨量、SSおよび*E.coli*濃度の変化を示す。観測期間の中盤以降(9/28以降)に13回の降雨イベント(総降雨量: 0.5-129.5 mm, 先行無降雨時間 4 時間で異なる降雨イベントとした)が起こり、その内3回のイベントにおいて、SSおよび*E.coli*濃度の急激な増加(図1(a): 矢印)が観測された。これはCSOの発生を示唆するものである。図1(b)-(d)にNi, Cu, Znの濃度変動を示す。観測期間中、Niは溶存態と懸濁態濃度が同程度(平均値: D-Ni $1.3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, P-Ni $1.4 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)の場合が多かったが、一方で、CuおよびZnはほとんどの試料で溶存態濃度が懸濁態濃度より高かった(平均値: D-Cu $8.2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, P-Cu $1.8 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, D-Zn $19 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, P-Zn $7.9 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)。晴天時と雨天時の平均濃度を比較すると、D-Ni(晴天時 $1.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 雨天時 $1.2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)およびP-Ni(晴天時 $1.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 雨天時 $1.7 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)は同程度であった。D-Cu(晴天時 $9.8 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 雨天時 $8.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)は降雨による濃度の減少がみられたが、D-Zn(晴天時 $18 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 雨天時 $22 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)、P-Cu(晴天時 $0.03 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 雨天時 $3.8 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)、P-Zn(晴天時 $4.8 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 雨天時 $12.4 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)については、程度の差はあるものの、雨天時に濃度の上昇がみられ、CSOや路面排水としてこれらの重金属が流入した可能性が考えられた。またP-Cu, P-ZnはSSと類似した経時変化を示し、SS成分に

由来したと考えられた。

これらの重金属、特にCuとZnについては懸濁態濃度と比較して溶存態重金属濃度が総濃度に対して占める割合が高いこと、また生物に対する毒性が強いことから溶存態重金属に着目し、これら重金属の起源解析を行った。

異なる濃度変動パターンを示した測定項目を分類するため、観測期間における水質項目ごとの濃度を正規化(平均: 0, 分散: 1 に標準化)し、クラスター解析(Ward法)を行った。得られたデンドログラムを図2に示す。デンドログラムは3つのクラスター(クラスター1~3)に分類することができた。クラスター1は*E. coli*や $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 等の下水由来を特徴づける水質項目を含むため、未処理の下水を含むCSOが類型化に影響していると考えられた。クラスター2に含まれる溶存態重金属は、降雨による濃度の増加がみられた水質項目である(図1(b), 図1(d), Cd, Pbについてはデータ示さず)。濃度上昇の要因としては路面排水やCSOとしての流入が考えられ、これらの要因がクラスター2の形成に影響を与えたと考えられた。また、濃度変動パターンは晴天時および雨天時の状況を反映することから、晴天時に流量の大部分を占める下水処理水の影響も含まれていると考えられた。

クラスター3は Cl^- や SO_4^{2-} 等の溶解性成分を含む。 Cl^- - SO_4^{2-} 間($R=0.99$)、 Cl^- -Br $^-$ 間($R=0.99$)、 SO_4^{2-} -Br $^-$ 間($R=0.98$)にそれぞれ強い相関関係がみられ、同一起源

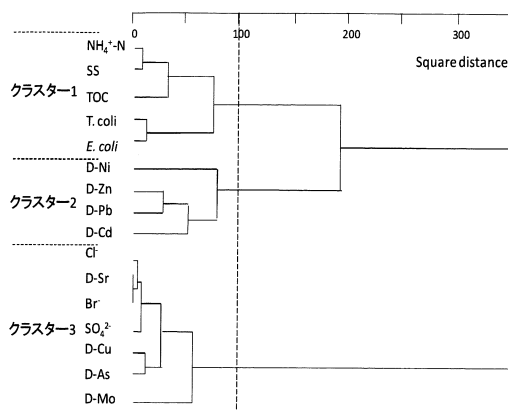


図2 各水質項目の濃度変動データ間の類似性
(デンドログラム)

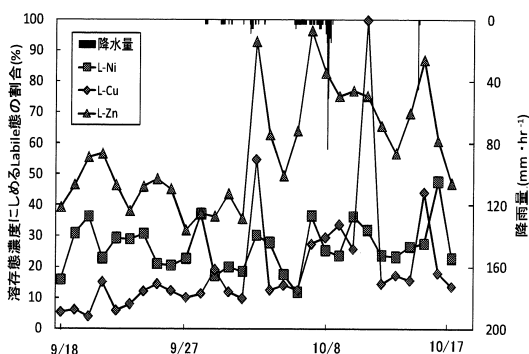


図3 Labile 態 Ni, Cu, Zn が溶存態濃度に占める割合

と考えられた。これらの溶解性成分の起源として海水が考えられ、クラスター3を形成したのは海水遡上が関与しているものと推測された。また、神田川で上記の溶解性成分濃度を変化させる要因である下水処理水もクラスター3の形成に寄与している可能性がある。

さらに、路面からもたらされる可能性がある重金属の内、Ni, Cu, ZnについてLabile態の分析を行った。図3にNi, Cu, Znの溶存態濃度に占めるLabile態濃度の割合を示す。Niは雨天時に、その割合に顕著な変化はみられなかった。一方CuおよびZnについては、雨天時に、急激にその割合が増加した。小島ら^{(5), (6)}によれば、Labile 態濃度の割合は雨水および模擬路面排水中で高い値(Ni: 57-79%, Cu: 71-88%, Zn: 83-100%)を示すが、河川水では路面排水より低い値(晴天時: Ni 51-86%, Cu 9-22%, Zn 50-93%, 雨天時: Ni 51-80%, Cu 11-68%, Zn 41-86%)を示すことが示されている。本研究においても同様の傾向がみられた(晴天時: Ni 21-36%, Cu 4-15%, Zn 32-57%, 雨天時: Ni 12-37%, Cu 10-55%, Zn 36-97%)。また、雨天時にCuおよびZnのLabile 態濃度が占める割合が急激に増加したことから、路面排水、もしくは

CSOに由来するLabile 態のCuおよびZnの流入が起きたと考えられた。

CuについてはLabile 態の割合が降雨により増加した後、すみやかに減少した。一方Znについては、晴天時(32-57%, 平均 46%)と比較して、降雨後(10/10-14: 57-77%, 平均 69%)もその割合が高い値で推移していたことから、生物に対して毒性が高いと考えられるLabile 態の影響は晴天時レベルに戻るまで時間を要することが示唆された。

4 まとめ

雨天時にCSO流入の可能性がある神田川でモニタリング調査を行った。Ni, Cu, Znについて、溶存態濃度と懸濁態濃度を比較したところ、Niでは溶存態濃度と懸濁態濃度が同程度であったが、Cu, Znについては多くの試料で溶存態濃度が懸濁態濃度より高い値を示した。

クラスター解析により濃度変動パターンを分類したところ、3つのクラスターに分類でき、D-Ni, D-Znが属するクラスターはCSOや路面排水の影響を、D-Cuが属するクラスターは海水および下水処理水の影響を受けたものと考えられた。

Ni, Cu, Znについて、溶存態の中でも生物に対する毒性が高いと考えられるLabile 態を測定した。晴天時の神田川では、Labile 態の割合は雨水および路面排水と比較して小さい値を示したが、雨天時にCuおよびZnのLabile 態の割合は上昇し、路面排水もしくはCSOの流入が影響したと考えられた。また、Znは降雨後Labile 態の割合が晴天時レベルに戻るまでに時間を要することが示唆された。

参考文献

- (1) Furumai *et al.*, (2002) *Wat. Sci. Technol.*, 11-12, pp. 413-418.
- (2) Seldi *et al.*, (1998) *Env. Poll.*, 101, pp. 107-116.
- (3) 日本水道協会編, (2001) 上水試験方法, pp119-120.
- (4) Murakami *et al.*, (2008) *Chemosphere*, 70, pp. 2099-2109.
- (5) 小島ら, (2010) 第44回日本水環境学会年会講演集, pp. 128.
- (6) 小島ら, (2010) 平成22年度土木学会全国大会第65回年次学術講演会講演概要集(DVD, VII-006)

謝辞

本研究は平成21年度基盤研究(A)「雨天時下水道由来の健康リスク因子の動態評価手法の開発」(代表研究者: 古米弘明)を受け、実施したものである。ここに記して感謝の意を表する。