

43 屋根流出雨水中の多環芳香族炭化水素および 基礎的水質成分の時間変動特性

富山県立大学短期大学部 奥川 光治
能登 勇二

Temporal changes in polycyclic aromatic hydrocarbons and conventional water quality in roof runoff water

Toyama Prefectural University Koji OKUGAWA
Yuji NOTO

屋根流出雨水水質に関して2回の調査を実施した。2～5環の多環芳香族炭化水素(PAHs)と基礎的水質成分に焦点をあて、時間変動特性を解明した。得られた結論は次のとおりである。(1)堆積物が本格的に流出するかどうかは堆積物と降雨の状況に左右された。(2)懸濁態PAHs濃度はSS濃度に対応した変化を示したのに対し、溶存態PAHs濃度は降雨中濃度と抑留量の減少などにより時間の経過とともに減少した。(3)高分子のPAHsになるほど水溶解度が小さくなることを反映して、Total量に対する溶存態の比率は小さくなった。(4)各PAHの懸濁態と溶存態への分配を検討したところ、平衡状態よりも懸濁態への分配が10～1000倍程度大きいことがわかった。(5)PAHsの組成について見ると、懸濁態では4～5環のものが多く傾向にあり、溶存態では2～3環のものが多かった。
キーワード：有機微量汚染物質、多環芳香族炭化水素、基礎的水質、屋根流出雨水

Key words : organo-micropollutants, polycyclic aromatic hydrocarbons, conventional water quality, roof runoff water

1. はじめに

有害化学物質による人の健康への影響と生態系への影響が懸念されている。それら化学物質の対策を考える上で、その環境中での動態を評価することが重要である。降水は大気汚染物質の水環境への流入経路であり、種々の有害化学物質を含んでいる。その中でも有機化合物は微量でも生物の体内に蓄積され、毒性を発現する可能性がある。多環芳香族炭化水素(PAHs)はおもに石油、石炭など化石燃料の燃焼等に伴って大気中に放出されるため、有機微量汚染物質の中でも広く大気や降水から検出される物質である。しかも、その一部は発ガン性や内分泌攪乱性があることが指摘されたり、疑われたりしており、環境中での動態を評価することが焦眉の課題となっている。

著者らはここ数年、水環境における有機微量汚染物質の動態を解明する一環として、降水の変異原性や降水中のPAHsについて、季節変化や地域変動(奥川・天野, 1998; 奥川, 2000)を、また短期的な時間変化(奥川, 1999)を解明してきた。一方、屋根流出雨水は、都市域における屋根面積の比率の大きさと大気汚染の影響による流出濃度の高さから、ノンポイント汚染において注目されるとともに、大都市部の水資源としての活用、地下への浸透も図られているが、従来あまり研究が実施されていない。そこで本論文は、屋根流出雨水水質に関して実施した2回の調査結果から、2～5環のPAHsと基礎的水質成分に焦点をあて、降り始めからの時間変動特性を解明したものである。

2. 調査・分析方法

調査地点は富山市近郊の住居専用地域であるが、周辺には梨畑が広がっている。瓦葺き一戸建て住宅2階の屋根約9m²の流出雨水を、5Lガラス瓶1本ずつに連続して採取した。調査は2000年7月25日と11月15～17日に実施した。以下、それぞれ調査0007、調査0011とする。分析項目はpH、電気伝導率(EC)、懸濁性物質(SS)、紫外外部吸光度(E₂₆₀)、化学的酸素要求量(COD_{Cr})、各種陰イオン・陽イオン、PAHs等である。PAHsの分析ではグラスファイバーフィルター(ADVANTEC製、GB140)で濾過して分画した溶存態(Sol.)ならびに懸濁態(Part.)のサンプルについて、前処理(奥川, 2000)をしたのち分析を行なった。PAHsはGC/MS-SIM法によりNaphthalene, Acenaphthylene, Acenaphthene, Fluorene, Phenanthrene, Anthracene, FluorantheneとPyreneを、また蛍光検出HPLCによりBenzo[a]pyrene, Benzo[c]pyrene, Benz[e]acephenanthryleneを分析した。以下ではそれぞれNPT, ACNL, ACNT, FLRN, PNT, ANT, FLRT, PRN, BaP, BcP, BeAPと略記する。

3. 調査結果

3.1 調査0007

調査0007では降り始めの降雨約10mmの屋根流出雨水を採取した。採取した期間は7月25日5時32分から8時34分までの約3時間であり、サンプル数は15である。PAHsとSSの分析には3サンプルずつのコンポジットサンプル(サンプルCS1～CS5とする)を用いた。図1にSS濃度とECの時間変化を示した。既往の研究(和田, 1990; Zobrist et al, 2000)によると、降り始めの濃度が高いと言われているが、調査0007では降り始めから2時間～2時間半経過したサンプルCS4からSS濃度が上昇し始めた。これは堆積物と降雨の状況によるものと思われる。すなわち、先行無降雨日数が8日と長い上に夏季の高温で堆積物が固着していたため、本格的に流出するまでに時間がかかったと考えられる。一方、ECは流出初期からサンプル7までゆるやかに減少した後増加し、サンプル12でピークを示した。これは堆積物が本格的に流出し始めたときにイオン類が大量に放出されたためである。なお、流出初期ではサンプル1～3の代わりにコンポジットサンプルCS1の分析しかできなかったため、図ではサンプル3のところにCS1の分析値を表示した。

紙面の関係で図を示せないが、他の基礎的水質成分(E₂₆₀, COD_{Cr}, イオン類)の時間変動特性は以下のとおりである。(1)すべての項目で流出初期からサンプル9まで減少傾向(first flush 現象)が認められた。とくに有機物(E₂₆₀, COD_{Cr})と栄養塩(NH₄⁺, NO₃⁻, PO₄³⁻)では他に比べると初期濃度が高かった。(2)有機物(E₂₆₀, COD_{Cr})ではサンプル6～7で小さなピークが認められた。

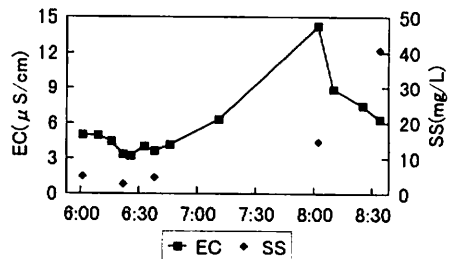


図1 屋根流出雨水水質の時間変動 (2000/7/25; EC, SS).

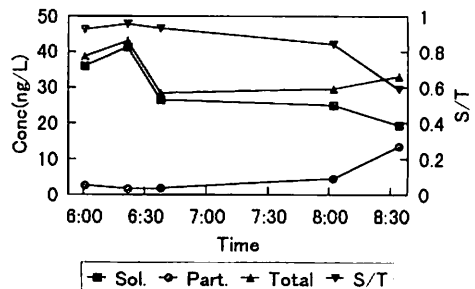


図2 屋根流出雨水中PAHsの時間変動 (2000/7/25, Naphthalene).

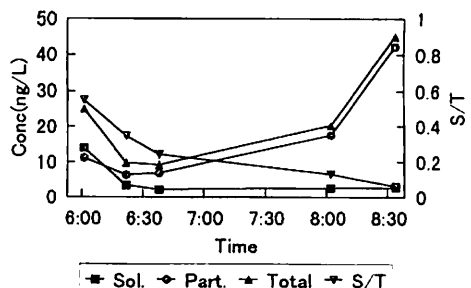


図3 屋根流出雨水中PAHsの時間変動 (2000/7/25, Pyrene).

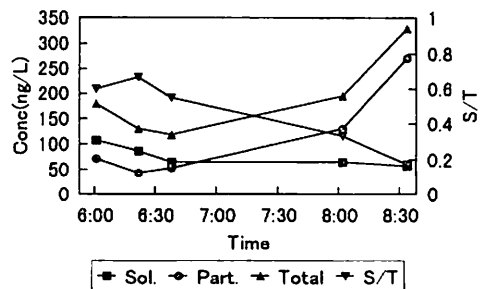


図4 屋根流出雨水中PAHsの時間変動 (2000/7/25, PAHs全成分量).

(3) PO_4^{3-} 以外の項目ではサンプル12~13で大きなピークが認められた。これは堆積物の本格的な流出に対応している。 SCOD_{cr} , N , O_3 と Mg^{2+} ではこのピークがあまり大きくなかった。 Cl^- と Ca^{2+} ではこのピークが鋭かった。

(4) 以上のように基本的な特徴は一致しているものの項目によって流出形態は多様であった。

図2~図4には代表的な例としてのNPTとPRNの時間

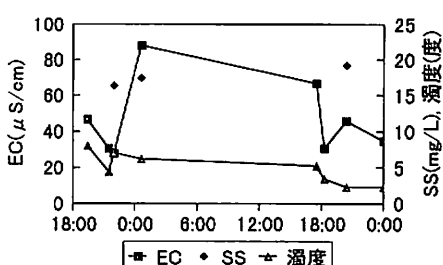


図5(a) 屋根流出雨水水質の時間変動 (2000/11/15-16, EC, SS, 濁度).

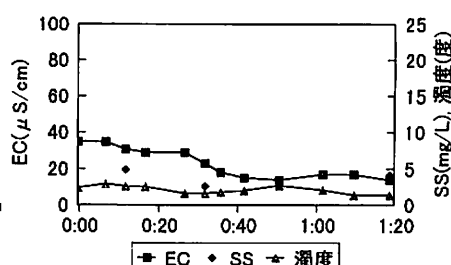


図5(b) 屋根流出雨水水質の時間変動 (2000/11/17, EC, SS, 濁度).

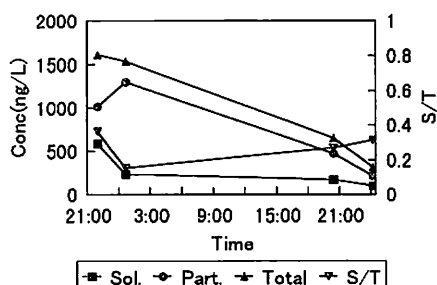


図6(a) 屋根流出雨水中PAHsの時間変動 (2000/11/15-16, PAHs全成分量).

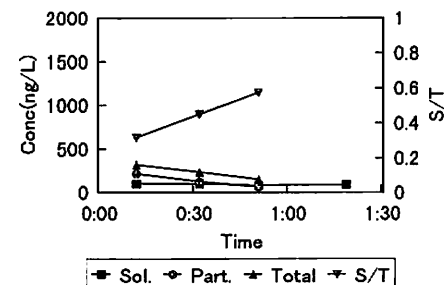


図6(b) 屋根流出雨水中PAHsの時間変動 (2000/11/17, PAHs全成分量).

変化を、またPAHs全成分量の時間変化を示した。懸濁態PAHs濃度はSS濃度に対応した変化を示した。すなわち、堆積物に吸着されていたPAHsがSSとともに流出したと言える。しかし、NPTの場合のみSSに比べ増加率が小さく、吸着されていたNPTが初期降雨で脱着して堆積物より先に流出した可能性がある。一方、溶存態PAHs濃度は時間の経過とともに減少した。これは降雨中濃度の減少、抑留量の減少などが原因と考えられる。

3.2 調査0011

調査0011では15日11時50分~16日0時40分に4サンプルを採取した後、一旦雨があがったが、約15時間後の16日16時より再度降雨があり、17日1時19分までさらに15サンプルを採取した。降水量は約11mmである。PAHsとSSの分析にはサンプル1~3のコンボジット(CS1)、サンプル4(便宜的にCS2とする)、以下3サンプルずつのコンボジットサンプル(CS3~CS7)を用いた。

調査0011の降雨に先立ち、11~13日に20mmの先行降雨があり、先行無降雨日数は2.5日であった。そのため、堆積物は降雨初期から流出しやすい状況にあった。図5(a)(b)に示すように1回目の降雨時(CS1~2)から2回目の降雨初期(CS3)までSSは高濃度を維持したが、その後急激に減少した。濁度についても同様で2回目の降雨初期(サンプル5)まで高濁度であった。このように調査0011では降雨初期に堆積物が流出する典型的なパターンが認められた。なお、図を2つに分割したのは17日0時以降の降雨が強まり、サンプリング間隔が短くなったためであり、時間軸の間隔が異なることに注意されたい。一方、ECはサンプル1~3において流出初期としてはやや低く、サンプル4と2回目の降雨初期(サンプル5)で高くなった後、減少していった。つまり、堆積物の流出に少し遅れてイオン類が放出されたと考えられる。

他の基礎的水質成分(E_{260} , COD_{cr} , イオン類)の時間変動特性は以下のとおりである。(1)すべての項目で1回目の降雨時(サンプル1~4)から2回目の降雨初期(サンプル5)まで濃度が高く、以後減少傾向が認められた。とくに、有機物(E_{260} , COD_{cr})と NH_4^+ , NO_3^- は他に比べると初期濃度(サンプル1)が高かった。(2)他のイオン類ではサンプル1が高い項目(SO_4^{2-} , K^+ , Ca^{2+})とサンプル4~5が高い項目(Cl^- , Na^+ , Mg^{2+})に分かれた。とりわけ Cl^- と Na^+ の影響がECでは大きく現われた。(3)以上のように降雨初期の濃

度が高いという基本的な特徴は一致しているものの項目によって流出形態は多様だった。

図6(a)(b)にPAHs全成分量の時間変化を示した。懸濁態PAHs濃度は基本的にはSS濃度に対応した変化を示し、流出初期で高かったが、SSとは異なりサンプルCS3から減少し始めた。このことは4環以上のPAHsについて顕著であり、PAHsが流出しやすい微粒子に多く含まれていることを示している。一方、溶存態PAHsはサンプルCS1で最大濃度を示し、その後時間の経過とともに減少した。

これはCS1

で特異的に高濃度であったACNTの影響でもあるが、調査0007と同様に降雨中濃度と抑留量の減少などに基づくと考えられる。

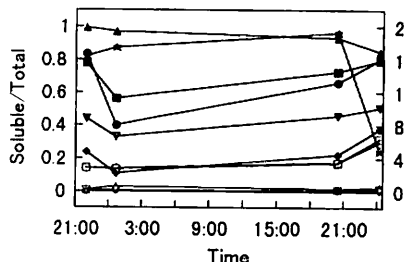


図8(a) 各PAHのS/Tの時間変動(2000/11/15-16)。

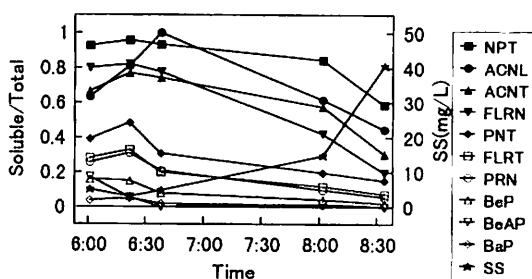


図7 各PAHのS/Tの時間変動(2000/7/25)。

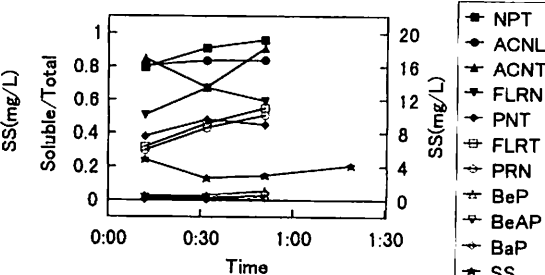


図8(b) 各PAHのS/Tの時間変動(2000/11/17)。

4. 考察

4.1 PAHsの懸濁態と溶存態への分配

図7は調査0007におけるPAHsのTotal量(懸濁態+溶存態)に対する溶存態の比率(S/T)を示したものである。高分子になるほど水溶解度が小さくなることを反映してS/Tも小さくなっているのがわかり、2環のNPTで0.96~0.59、5環のBaPで0.05~0.00、他のPAHsは両者の中間の値であった。PAHs全成分量ではS/Tが0.67~0.17であった(図4)。また、SSの増加に対応して懸濁態PAHsが増加するのに対し、溶存態PAHsは時間の経過とともに減少するため、S/TはSSの増加につれて減少した。調査0011(図8(a)(b))においても調査0007と同様に、高分子になるほどS/Tも小さくなっているのが認められた。2環のNPTでS/Tが0.56~0.96、5環のBaPで0.00~0.02、他のPAHsは特異的なACNTを除いて両者の中間の値であり、PAHs全成分量では0.16~0.58であった。これらS/Tの値は調査0007とほぼ同じ値であり、SSの減少に対応して懸濁態PAHsが大きく減少するのに対し、溶存態PAHsの減少は大きくないため、S/TはSSの減少につれて増加した。

このように懸濁態と溶存態への分配は平衡状態でないことがわかる。そこで図9、10に分配係数Kocの時間変動を示した。ここに、 $Koc = Coc / Cs$ (L/kgC)であり、Cocは有機性炭素量に対する懸濁態PAH濃

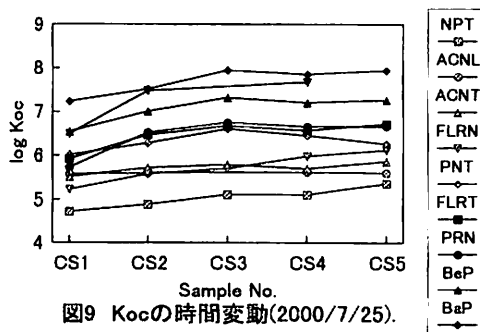


図9 Kocの時間変動(2000/7/25)。

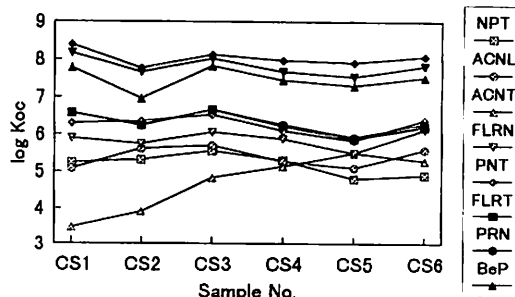


図10 Kocの時間変動(2000/11/15-17)。

度, Csは溶存態PAH濃度である。調査0007ではサンプルCS1からCS3にかけてKocが増大し(懸濁態への分配が多くなり), 以後一定値を示しているものが多かった。また, KocのオーダーはNPTで 10^5 程度, BaPで $10^7 \sim 10^8$, 他のPAHsは両者の中間の値であった。調査0011では, ACNTが特異的であること, サンプルCS1とCS3(1回目と2回目の降雨初期)でKocが少し大きいものが多いこと, KocのオーダーはNPTで 10^5 程度, BaPで 10^8 程度であることがわかった。

図11は各PAHのオクタノール-水分配係数KowとKocの関係を見たものである。図にはKarickhoff et al (1979)とSchwarzenbach(合田, 1985)の実験式も示した。実験式と比較すると, 懸濁態への分配が $10 \sim 1000$ 倍程度大きいことがわかる。環境水において懸濁態への分配が大きいことは, 合流式下水処理場における流入下水中のPAHsに関する尾崎らの研究(2000)でも認められており, 発生源の段階では懸濁態が主であり, その状態が環境水においてもかなりの程度維持されているものと考えられている。またそれに加えて, 他の化学物質についてはあるが, 伊勢湾におけるクロロベンゼン類の分布に関する益永らの研究(1994)などで指摘されているように, 吸着速度よりも脱着速度が小さいのも原因と考えられる。

4.2 PAHsの組成

調査0007におけるPAHsの組成を見ると(図12~13), 懸濁態では2~3環のNPT, ACNT, ACNTが少なく, 4~5環のものが多く傾向にあり, 後者が50~60%を占めていた。サンプルCS1からCS5まで濃度の変化は大きかったが, 組成は全体としてあまり変化しなかった。しかし, 詳細にみると, 5環のPAHsはサンプルCS4と5で比率が増加しており, 高分子のものがSSに吸着されやすいことを示している。なお, ANTは検出限界(0.1ng/L)以下であった。溶存態では, 低分子ほど水溶解度が大きいことを反映して, 低分子の比率が大きく, 例えばNPTはBaPの100倍以上の濃度であった。全体として2~3環のものがサンプルCS1で65%, CS2~CS5で75~80%と多かった。また, 流出初期で, SS濃度が小さいとき(CS1)には4環以上のものの比率が少し大きいことがわかった。サンプルCS1以外では濃度変化も組成変化もあまりなかった。

調査0011におけるPAHsの組成でも, 懸濁態では2~3環のPAHsが少なく, 4~5環のものが65~75%と多い傾向にあった。サンプルCS1からCS6まで濃度の変化は大きかったが, 組成は全体としてあまり変化しなかった。溶存態では, 低分子の比率が大きく, NPTはBaPの100倍程度の濃度であった。全体として2~3環のものが70~90%と多かった。ACNTがサンプルCS1~2で特異的に高濃度であるのを除くと組成変化はあまりなかった。このように若干の比率の違いはあるが, PAHsの組成に関する基本的な特徴は調査0007と0011において同様であった。

4.3 PAHsとイオン類の流出特性の比較

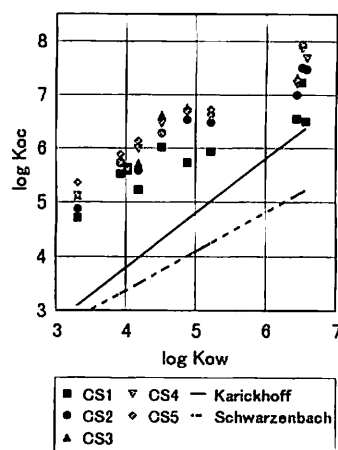


図11 KowとKocの関係(2000/7/25).

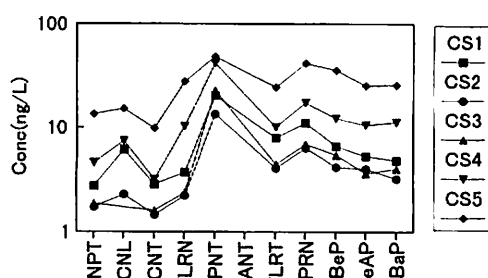


図12 懸濁態PAHsの組成(2000/7/25).

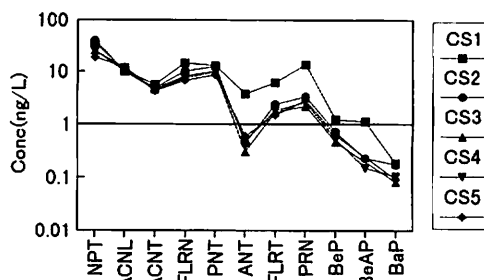


図13 溶存態PAHsの組成(2000/7/25).

3. 1で述べたように調査0007において溶存態PAHs濃度は時間の経過とともに減少した。一方、イオン類は堆積物の流出の影響を受け、流出後期のサンプル12~13で大きなピークが認められた。溶存態PAHsもイオン類もともに水溶性の項目でありながら、このように大きな相違が見られるのはなぜか。PAHsはオクタノール-水分配係数からもわかるように疎水性が強いいため、堆積物中の土壌粒子あるいはディーゼル排気微粒子に強く吸着しており、4. 1で考察したように堆積物が流出するときも溶存態への移行(脱着)がほとんど起こらないものと考えられる。そのため、降雨中濃度の減少、抑留量の減少などが原因で時間の経過とともに減少するものと思われる。これに対し、堆積物に吸着していた、あるいは堆積物の間隙に抑留されていたイオン類は、親水性が大きいため、堆積物が流出するとき容易に溶存態へ移行するものと考えられる。調査0011では降雨初期から堆積物の流出が認められるため以上の現象が明瞭ではないが、降雨初期においてイオン類の大きな変動が認められるのは堆積物の流出の影響によるものと思われる。

5. おわりに

屋根流出雨水水質に関して2回の調査(調査0007および0011)を実施した。2~5環のPAHsと基礎的水質成分に焦点をあて、降り始めからの時間変動特性を解明した。得られた結論は次のとおりである。(1) 既往の研究によると、SS濃度は降り始めが高いと言われているが、調査0007では堆積物が本格的に流出し始めるまで降雨開始から2時間~2時間半経過していた。これは堆積物と降雨の状況によるものである。調査0011では降雨初期から堆積物が流出しやすい状況にあり、降り始めの濃度が高いという典型的な流出パターンが得られた。(2) 懸濁態PAHs濃度はSS濃度に対応した変化を示したのに対し、溶存態PAHs濃度は降雨中濃度の減少、抑留量の減少などにより時間の経過とともに減少した。(3) 高分子になるほど水溶解度が小さくなることを反映して、PAHsのTotal量(懸濁態+溶存態)に対する溶存態の比率(S/T)は高分子ほど小さくなった。(4) 各PAHのオクタノール-水分配係数Kowと分配係数Kocの関係について検討したところ、実験式と比較して、懸濁態への分配が10~1000倍程度大きいことがわかった。(5) PAHsの組成について見ると、懸濁態では4~5環のものが多く傾向にあり、50~75%を占めていた。溶存態では、低分子ほど水溶解度が大きいことを反映して、低分子の比率が大きく、2~3環のものが65~90%と多かった。組成の時間変化は全体としてほとんど認められなかった。(6) 基礎的水質成分では降雨初期の流出に加えて、堆積物の流出の影響が重なった流出特性が見られたが、項目によって流出形態は多様であった。

本研究は富山県立大学短期大学部環境工学科の2000年度特別研究として実施したものである。研究を共に実施してくれた下原ひとみさん、庄田麻衣子さん、野坂広恵さん、宮本希さんに、紙面を借りて謝意を表したい。

6. 参考文献

- Karickhoff S. W., Brown D. S. & Scott T. A. (1979) Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments, *Water Research*, Vol. 13, 241-248.
- Zobrist J., Müller S. R., Ammann A., Bucheli T. D., Mottier V., Ochs M., Schoenenberger R., Eugster J. & Boller M. (2000) Quality of roof runoff for groundwater infiltration, *Water Research*, Vol. 34, 1455-1462.
- 奥川光治(1999)降水中の有機微量汚染物質の時間変動特性, *環境衛生工学研究*, Vol. 13, No. 3, 144-149.
- 奥川光治(2000)降水中の有機微量汚染物質の地域変動特性, *環境衛生工学研究*, Vol. 14, No. 3, 208-213.
- 奥川光治, 天野智順(1998)降水の変異原性に関する研究, *環境衛生工学研究*, Vol. 12, No. 3, 186-191.
- 尾崎則篤, 鴈田孝広, 福島武彦, 山口登志子(2000)市街地への多環芳香族炭化水素類の地表面堆積とその降雨時流出, *環境工学研究論文集*, Vol. 37, 403-409.
- 合田健編著(1985)水質環境科学, 398-400, 丸善.
- 益永茂樹, 米澤義堯, 漆川芳園, 福井学(1994)沿岸海域における溶存態と懸濁態への化学物質の分配, *環境化学*, Vol. 4, No. 3, 619-629.
- 和田安彦(1990)ノンポイント汚染源のモデル解析, 28-29, 技報堂出版.