

[報告]

雨天時水質調査結果について (3)

一 神田川における溶解性重金属濃度と負荷量 一

石井 真理奈* 和波 一夫 安藤 晴夫 木瀬 晴美**

(* 現・東京都環境局環境政策部 ** 非常勤研究員)

1 はじめに

都内の下水道は、区部地域の約8割が合流式下水道であり、雨水流入により下水水量が増加する構造になっている¹⁾。降水量が多い時は下水処理能力を超える下水が河川等に越流して、悪臭の発生、水質悪化の原因となる²⁾。降雨時の河川水質実態を把握するため、神田川を対象に調査を行った。生物化学的酸素要求量(BOD)、浮遊物質(SS)、窒素、りん、大腸菌群数の水質項目については既報³⁾で報告したが、今回は溶解性重金属について報告する。

2 調査内容

(1) 調査日時及び地点

2009年11月10日から11日の降雨前から降雨中の時間帯に、神田川の3か所で各地点26回、表流水を採取した。採水地点の位置関係を図1に示す。採水地点はいずれも感潮域^{注)}である。雨天時には、下水道の処理能力を超えた下水(以下、「越流水」という)が神田川に流入する。江戸川橋と華水橋の間の左岸には越流水吐出口が3か所ある。

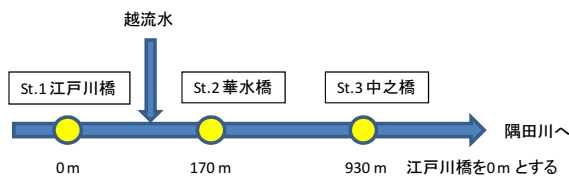


図1 採水地点の位置関係

(2) 分析方法

採取した水をフッ素樹脂(PTFE)製で孔径0.45μmのシリンジフィルターを用いてろ過し、ろ過水に100分

の1体積の硝酸を加えて誘導結合プラズマ質量(ICP/MS)分析を行った。分析条件を表1に示す。また、測定した元素と質量数、使用した内標元素、定量下限、及び環境基準等の基準値を表2に示す。測定元素は、ICP/MSで容易に分析できるアルミニウム(Al)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、ヒ素(As)、セレン(Se)、モリブデン(Mo)、カドミウム(Cd)、スズ(Sn)、アンチモン(Sb)、及び鉛(Pb)の14元素とした。各地点採取26試料のうち、濃度変動が大きいと考えられた降雨直後の試料を重点的に選択して各地点13試料の溶解性重金属を分析した。一般には水質の測定値、基準値の単位はmg/Lであるが、この報告では小数点以下の桁を少なくするため、単位の表記をμg/Lとした。

表1 ICP/MS 分析条件

項目	値
機種	Agilent Technologies 7500 series ICP-MS
高周波出力	1600 W
キャリアガス流量	0.61 l/min
試料導入方式	HMI
リアクションガス	He
リアクションガス流量	4.2 ml/min

表2 測定した元素と質量数、使用した内標元素、定量下限、及び環境基準等の基準値

測定元素	質量数 m/z	内標元素	定量下限 / (μg/L)	基準値 / (μg/L)	法令	基準	基準項目
Al	27	Be	1.7	100	-	水産用水基準	-
Cr	52	In	0.38	50	環境基本法	環境基準	健康
Mn	55	In	0.70	200	環境基本法	環境基準	要監視
Fe	57	In	6.2	200	-	水産用水基準	-
Ni	60	In	0.17	-	環境基本法	環境基準	要監視
Cu	63	In	0.14	40	注・環境基本法	環境基準	要監視
Zn	75	In	1.6	30	環境基本法	環境基準	生活環境
As	78	In	0.11	10	環境基本法	環境基準	健康
Se	78	In	4.8	10	水道法	水質基準	-
Mo	95	In	0.31	70	環境基本法	環境基準	要監視
Cd	111	In	0.08	10	環境基本法	環境基準	健康
Sn	118	In	0.89	-	-	-	-
Sb	121	In	0.19	20	環境基本法	環境基準	要監視
Pb	208	Tl	0.36	10	環境基本法	環境基準	健康

注・有機銅

3 結果と考察

各地点の元素濃度を表3に示す。また、マンガン、ニッケル、銅、亜鉛の濃度変化を図2～5に示す。また、10分間ごとの降水量(アメダス・練馬)を図6に、各地点の各時刻における流量を図7に示す。

(1) 降雨による濃度変化が見られた元素

マンガンは、St.1江戸川橋とSt.3中之橋で一時的に高い濃度が観測された(図2)。この現象は、マンガンに特異的に見られ、他の元素では見られなかった。

St.1江戸川橋のマンガン最高値は78.4 $\mu\text{g/L}$ 、St.3中之橋では96.5 $\mu\text{g/L}$ が観測されたが、St.2華水橋では19.2 $\mu\text{g/L}$ であった。中間地点の華水橋の最高値が他の地点に比べて低いのは、マンガン濃度が高い水塊を華水橋の2:10と2:30では十分にとらえることはできなかったことが原因と考えられる。当日の流速(0.7~0.8 m/s)と橋間の距離(930 m)から推測すると、St.1江戸川橋で2:10に観測されたピークとSt.3中之橋で2:30に観測されたピークは同一の水塊である可能性が高い。

ニッケルは、降雨に伴い一時的に濃度が上昇したが、降雨開始から約3時間後以降は、降雨前より低濃度となった(図3)。銅は、降雨前の濃度が2 $\mu\text{g/L}$ 程度であったが、降雨とともに6~8 $\mu\text{g/L}$ まで上昇し、そのレベルが約6時間にわたって継続した(図4)。亜鉛は、降雨とともに濃度が上昇したが、その後は下降と上昇が見られた(図5)。亜鉛濃度は、降雨中のほとんどの検体で環境基準(30 $\mu\text{g/L}$)を超過していた。

(2) 降雨による濃度変化が小さかった元素

アルミニウムおよび鉄は、数10 $\mu\text{g/L}$ の濃度であった。セレン、モリブデン、スズ、およびアンチモンは、数 $\mu\text{g/L}$ または検出下限以下であった。

(3) 定量下限以下の濃度だった元素

クロム、セレン、カドミウム、およびスズについては、ほとんどの検体で定量下限以下の濃度であった。

以上のように、雨天時の溶解性重金属は、元素の種類によって挙動が異なることが分かった。重金属の溶解度に関しては、河川水のpHによって変化するが、調査時間帯のpHは中性域(7.0~7.6)であったので、pH変動による溶解度への影響は小さいものと考えられる。

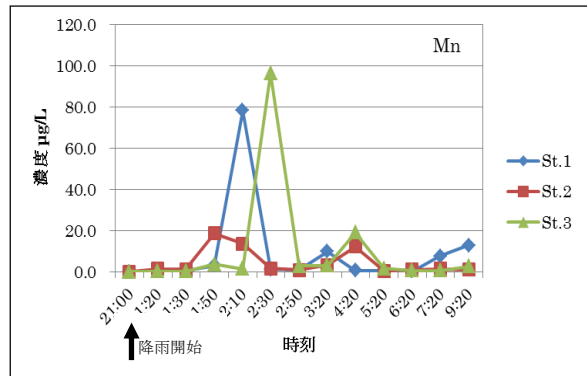


図2 マンガン濃度の経時変化

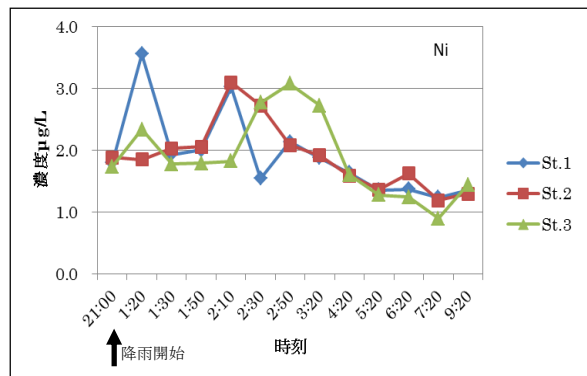


図3 ニッケル濃度の経時変化

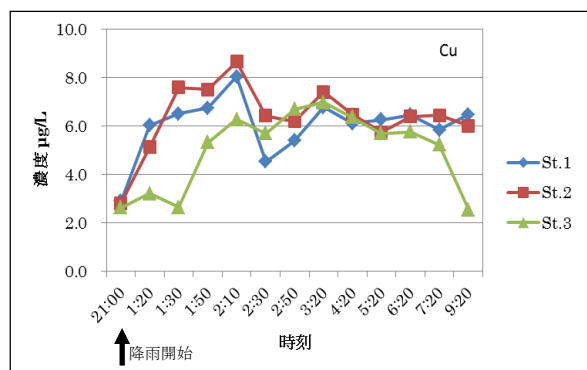


図4 銅濃度の経時変化

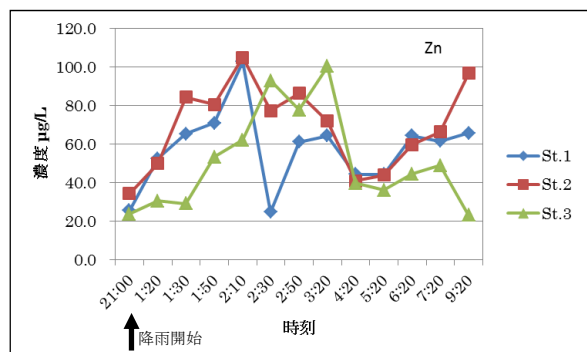


図5 亜鉛濃度の経時変化

表3 各地点の各時刻における金属濃度

単位 $\mu\text{g/L}$

試料採取地点	検体番号	試料採取日時	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sn	Sb	Pb
St.1 神田川 江戸川橋	1	2009/11/10 21:00	8.6	0.0	0.0	29.5	1.8	2.9	25.4	0.3	0.0	1.1	0.0	0.1	0.1	0.3
	2	2009/11/11 1:20	14.9	0.0	0.3	33.5	3.6	6.0	52.5	0.4	0.0	3.8	0.0	0.2	0.2	0.7
	3	2009/11/11 1:30	18.4	0.0	0.7	32.9	1.9	6.5	65.4	0.4	0.0	3.8	0.0	0.1	0.2	0.6
	5	2009/11/11 1:50	11.7	0.0	3.0	42.5	2.0	6.8	71.1	0.6	0.0	1.6	0.0	0.1	0.2	0.6
	7	2009/11/11 2:10	15.2	0.0	78.4	29.7	3.0	8.0	102.9	0.6	0.0	0.8	0.0	0.1	0.3	0.2
	9	2009/11/11 2:30	15.8	0.0	1.2	13.5	1.5	4.5	24.7	0.4	0.0	0.8	0.0	0.1	0.2	0.6
	11	2009/11/11 2:50	15.7	0.0	0.9	16.1	2.1	5.4	61.1	0.2	0.0	0.6	0.0	0.1	0.2	0.7
	14	2009/11/11 3:20	19.3	0.0	10.0	27.1	1.9	6.8	64.3	0.3	0.0	1.1	0.0	0.2	0.3	0.6
	16	2009/11/11 4:20	18.5	0.0	0.6	21.7	1.6	6.1	44.3	0.3	0.0	1.0	0.0	0.0	0.3	0.8
	18	2009/11/11 5:20	11.7	0.0	0.6	20.2	1.4	6.3	44.4	0.3	0.0	1.2	0.0	0.1	0.3	0.4
	20	2009/11/11 6:20	21.8	0.2	0.3	20.9	1.4	6.5	64.3	0.3	0.0	1.2	0.0	0.3	0.2	0.6
	22	2009/11/11 7:20	12.9	0.0	7.7	20.9	1.2	5.8	61.5	0.2	0.0	1.3	0.0	0.1	0.3	0.3
26	2009/11/11 9:20	24.1	0.1	12.9	18.1	1.4	6.5	65.8	0.2	0.0	0.6	0.0	0.1	0.2	0.4	
St.2 神田川 華水橋	1	2009/11/10 21:00	9.6	0.0	0.0	29.4	1.9	2.8	34.2	0.3	0.0	1.0	0.0	0.1	0.1	0.3
	2	2009/11/11 1:20	15.9	0.0	1.5	39.8	1.8	5.1	49.9	0.4	0.0	3.7	0.2	0.4	0.2	1.1
	3	2009/11/11 1:30	12.8	0.0	1.3	32.6	2.0	7.6	84.5	0.4	0.2	3.6	0.0	0.1	0.4	0.3
	5	2009/11/11 1:50	11.6	0.0	18.7	33.8	2.1	7.5	80.7	0.5	0.0	1.9	0.0	0.1	0.4	0.3
	7	2009/11/11 2:10	15.9	0.0	13.7	35.0	3.1	8.7	105.1	0.6	0.0	1.2	0.0	0.1	0.4	0.7
	9	2009/11/11 2:30	15.5	0.0	1.7	24.7	2.7	6.4	77.4	0.4	0.0	0.9	0.0	0.1	0.3	0.4
	11	2009/11/11 2:50	13.4	0.0	0.9	16.8	2.1	6.2	86.4	0.4	0.0	0.7	0.0	0.1	0.3	0.4
	14	2009/11/11 3:20	15.5	0.0	3.3	18.3	1.9	7.4	72.0	0.3	0.0	1.0	0.0	0.0	0.4	0.6
	16	2009/11/11 4:20	19.9	0.0	12.3	23.8	1.6	6.5	41.0	0.3	0.0	1.2	0.0	0.1	0.3	0.4
	18	2009/11/11 5:20	16.9	0.0	0.5	19.3	1.4	5.8	43.9	0.3	0.0	1.1	0.0	0.3	0.3	0.5
	20	2009/11/11 6:20	17.8	0.0	1.0	21.5	1.6	6.4	59.7	0.3	0.0	1.1	0.0	0.5	0.3	0.5
	22	2009/11/11 7:20	18.4	0.0	1.4	22.3	1.2	6.4	66.3	0.3	0.0	1.3	0.0	0.1	0.3	0.4
26	2009/11/11 9:20	27.2	0.0	1.0	15.9	1.3	6.0	96.9	0.1	0.0	0.6	0.0	0.0	0.3	0.5	
St.3 神田川 中之橋	1	2009/11/10 21:00	12.3	0.0	0.1	31.9	1.7	2.6	23.7	0.4	0.0	1.1	1.4	0.1	0.1	1.9
	2	2009/11/11 1:20	26.8	0.0	0.2	32.7	2.3	3.2	30.4	0.4	0.0	3.2	0.0	0.4	0.1	0.6
	3	2009/11/11 1:30	19.1	0.0	0.2	37.8	1.8	2.6	29.2	0.4	0.1	3.5	0.0	0.3	0.1	0.5
	5	2009/11/11 1:50	14.4	0.0	3.6	42.9	1.8	5.3	53.3	0.4	0.4	3.8	0.0	0.1	0.2	0.5
	7	2009/11/11 2:10	18.5	0.0	1.5	74.9	1.8	6.3	62.2	0.4	0.3	2.1	0.0	0.2	0.3	0.6
	9	2009/11/11 2:30	18.2	0.1	96.5	34.3	2.8	5.7	93.1	0.7	0.3	0.8	0.0	0.1	0.3	0.4
	11	2009/11/11 2:50	21.8	0.0	2.9	23.7	3.1	6.7	77.8	0.4	0.1	0.8	0.0	0.0	0.2	0.6
	14	2009/11/11 3:20	17.7	0.0	3.1	21.6	2.7	7.0	100.4	0.3	0.0	0.8	0.0	0.1	0.3	0.3
	16	2009/11/11 4:20	22.6	0.0	19.2	23.1	1.6	6.4	39.7	0.3	0.1	1.0	0.0	0.1	0.3	0.2
	18	2009/11/11 5:20	16.6	0.0	1.7	20.0	1.3	5.7	36.0	0.3	0.2	1.0	0.0	0.0	0.3	0.2
	20	2009/11/11 6:20	12.5	0.0	0.6	22.5	1.2	5.8	44.5	0.2	0.2	1.2	0.0	0.1	0.2	0.1
	22	2009/11/11 7:20	18.9	0.0	0.7	17.9	0.9	5.2	49.0	0.2	0.0	1.2	0.0	0.2	0.3	0.1
26	2009/11/11 9:20	21.6	0.0	2.6	13.9	1.4	2.5	23.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0	0.8	

(4) マンガン等の負荷量

マンガン、ニッケル、銅、亜鉛の負荷量を試算した結果、越流水による負荷量 (St.1 江戸川橋から St.2 華水橋の間の負荷量) が、越流水による負荷量+その他の負荷量 (St.1 江戸川橋から St.3 中之橋の間の負荷量) に占める割合は 25%以下であり、その他の負荷量の方が大きいと推測された。

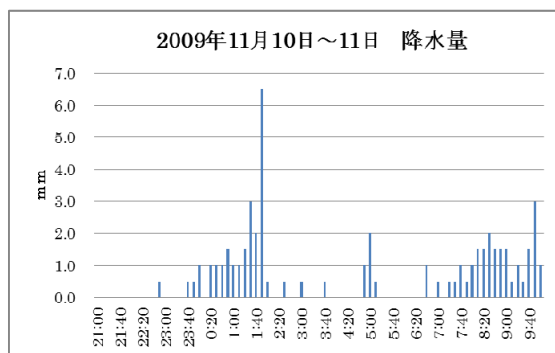


図6 降水量の経時変化 (アメダス・練馬)

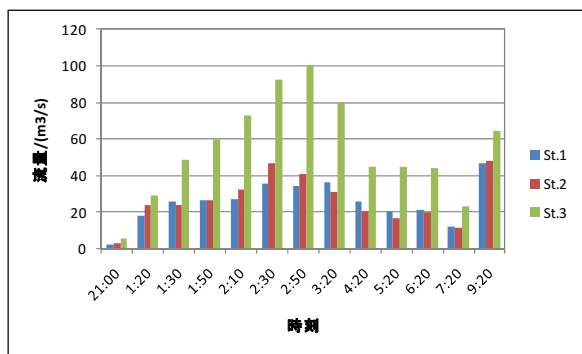


図7 流量の経時変化

計算は次のように、21 時以降の越流水の流入始まりからピーク後の 1:20~3:20 について行った。

- ① 越流水による負荷量 = St.2 華水橋における負荷量 - St.1 江戸川橋における負荷量
- ② その他の負荷量 = St.3 中之橋における負荷量 - St.2 華水橋における負荷量
- ③ 越流水寄与率 = $100 \times \text{越流水による負荷量} / (\text{越流水による負荷量} + \text{その他の負荷量})$

結果を表 4 に示す。河川水への越流水の負荷寄与率は、マンガンは -17%、ニッケルは 10%、銅は 20%、亜鉛は 25% であった。マンガンについては、前述したようにマンガン濃度が高い水塊を華水橋では十分にとらえることができなかったため、計算上、負荷寄与率がマイナスとなった。

以上の試算から、河川水中の溶解性重金属負荷量のうち、越流水による負荷量は比較的小さく、その他の負荷量の影響のほうが大きいと推測された。

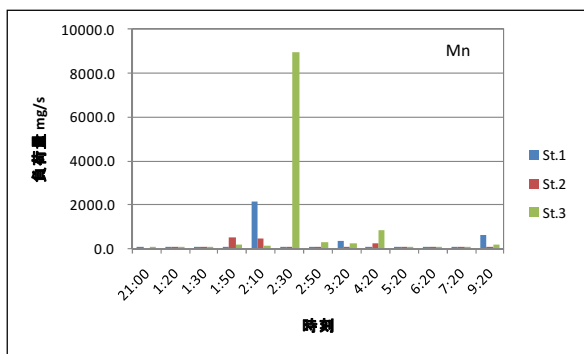


図8 マンガンの負荷量

(5) 降雨による負荷量

濃度と流量の積から、各地点の各時刻におけるマンガン、ニッケル、銅、亜鉛の通過負荷量 (以下、「負荷量」という) を算出した。結果を図 8~11 に示す。時刻に着目すると、2:30 から 3:20 にかけて、最下流の St.3 中之橋における負荷量が大きい。元素に着目すると、マンガンと亜鉛がともに最高 8000~9000 mg/s の負荷量を示した。

河川中の溶解性重金属のうちマンガン、ニッケル、銅、亜鉛の 4 元素について越流水の寄与率を試算した。

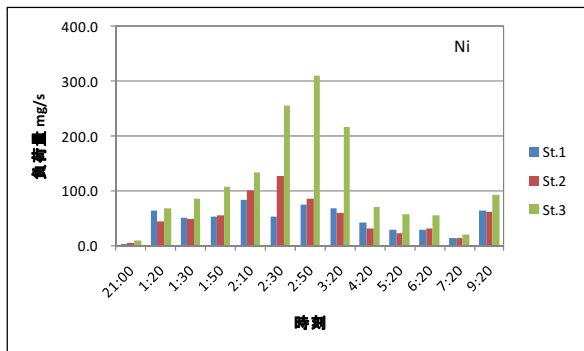


図9 ニッケルの負荷量

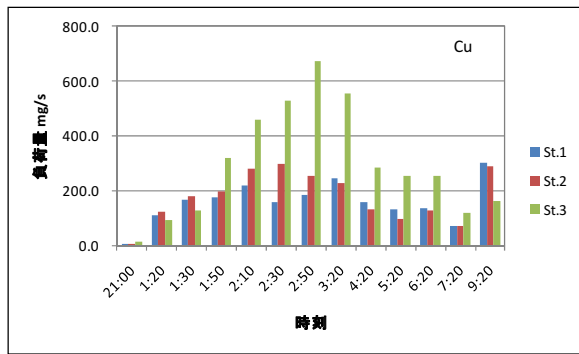


図10 銅の負荷量

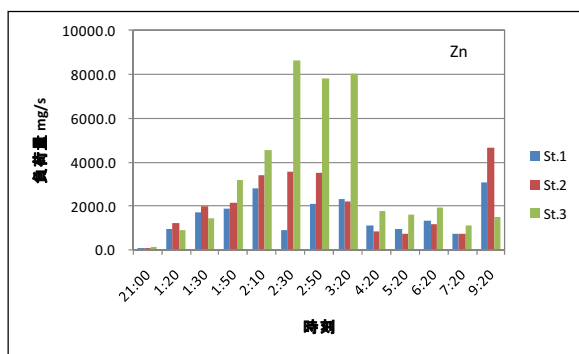


図11 亜鉛の負荷量

表4 負荷量についての越流水の寄与率

元素	越流水による負荷量 [mg/s]	その他の負荷量 [mg/s]	越流水寄与率 [%]
Mn	(172)	1208	(17)
Ni	10	94	10
Cu	43	170	20
Zn	783	2340	25

Mnの()はマイナス

4 まとめ

降雨後の神田川河川水の溶解性重金属を測定した。重金属の種類によって、濃度変化のパターンは異なった。神田川は水源地から St.1 江戸川橋までは順流域であり、St.1 江戸川橋下に落差工がある。江戸川橋から下流は感潮域である。図1に示したように St.1 江戸川橋と St.2 華水橋の間は 170m、華水橋と St.3 中之橋の間は 760m である。江戸川橋と華水橋の間に比べて華水橋と中之橋の間は、水が滞留し汚泥が蓄積しやすいので、その他の負荷量は、華水橋から中之橋の底質の巻き上げに伴う重金属溶出等が考えられる。底質の重金属と雨天時河川水の重金属の関係、また、非溶解性重金属の挙動

については、今後の検討課題である。

注) 感潮域：川が海に流入する河口部や下流部では、川は潮の満ち引き（潮汐）の影響を受ける。この影響を受ける区間を感潮域という。満潮時には海水が河口をさかのぼり、干潮時には淡水が下流まで流れ込む。海の水面が上下することで、川の水位が変動する。

参考文献

1) 東京都下水道局：

<http://www.gesui.metro.tokyo.jp/kurasi/kokuji/kokuji/zenku.pdf>

2) 国土交通省：

<http://www.mlit.go.jp/crd/sewage/sesaku/06cso.html>

3) 安藤晴夫, 和波一夫, 石井真理奈, 竹内健: 雨天時水質調査結果について(1)ー雨天時における河川水質の変化ー, 東京都環境科学研究所年報, pp. 121-125, (2010).