

13.7 流域における物質動態特性の解明と流出モデルの開発(2)

研究予算：運営費交付金（治水勘定）

研究期間：平 18～平 22

担当チーム：水環境研究グループ（水質）

研究担当者：鈴木穰、小森行也、岡安祐司

【要旨】

流域で発生する栄養塩類の閉鎖性水域への流出機構を明らかにするために、生活系の汚濁物質発生特性（トレーサー物質及び溶解性栄養塩類の実態）の解明を行い、流域における生活系汚濁排出量とその他の汚濁排出量の割合が異なる複数の流域を対象として、晴天時、雨天時におけるこれらの物質の流達特性を把握した。その結果、トレーサー物質と溶解性栄養塩類の濃度比の整理から、生活系以外の畜産系と考えられる汚濁源の存在を推定することが可能であった。

キーワード： 流域モデル、トレーサー、栄養塩類、流出機構、生活排水、畜産排水

1. はじめに

閉鎖性水域や河川において、種々の対策が行われているにも関わらず、栄養塩濃度は横ばい傾向にある。水質改善のために河川管理者によるマスタープラン策定が行われているが、発生源ごとの水域への栄養塩類の流出機構が明確でなく、また、発生源ごとの寄与度と対策効果を総合的に評価できる流域規模の水質評価モデルが存在しないという問題点があるため、目標の実現に不確実性が残る。水質改善計画を確実なものとするためには、発生源ごとに窒素・リン等の栄養塩類の流出過程を追跡する手法と、土地利用や営農形態の変化等の定量的影響やそれらの相互関係を含めて総合的に把握・分析できるツールを開発する必要がある。

本研究では、土木研究所で開発中の流域水・物質循環モデル(WEP モデル)を基盤としつつ、栄養塩類の発生源ごとに水域への流出機構を明らかにし、窒素流出・輸送モデルを改良するとともに新たにリン流出・輸送モデルを追加することで、表流水と地下水の流域規模での総合的な水・物質循環モデルとして実用的なものとする。

水質チームは、①試験流域における水質・水文データ収集を行い、その情報を元に、②発生源ごとの水質特性の解明を行い、③発生源から水域への栄養塩類の流出機構の解明を行う部分を担当する。

2. 平成 19 年度調査の内容

2.1 晴天時流出特性の把握

流域で発生する汚濁負荷が水域へ到達する機構を考察するための基礎情報収集を目的として、流域におけ

る点源と面源の割合が異なる複数の流域を対象として、水質の実態を調査した。平成 18 年度調査では、生活系の汚濁物質発生特性の解明、および、流域で発生する汚濁負荷が水域へ到達する機構の解明のため、①利根川水系手賀沼流入河川の大津川の支流、②利根川水系北浦流入河川を対象に晴天時のトレーサー物質及び溶解性栄養塩類の実態を調査した。

平成 19 年度は対象流域として、①利根川水系手賀沼流入河川の大津川の支流（平成 18 年度調査に比べて採水地点を増加）、②利根川水系北浦流入河川の銚田川（平成 18 年度調査で、畜産系排水の混入が示唆された地点）③群馬県赤城山西南麓の河川を選定し、晴天時のトレーサー物質及び溶解性栄養塩類の実態を調査した。

なお、晴天時には、生活系、事業系、大規模な畜産系等の点源で発生する汚濁が、人為的な処理や流下過程で土壌への吸着や生物などへの摂取により低減されて、その残りが恒常的に水域へ到達していると考えられる。閉鎖性水域へ到達する汚濁負荷の総量を考える際には、晴天時に一時的に流域に保持された汚濁負荷が雨天時に移動することも考慮する必要があり、雨天時も含めた調査が必要である。

2.1.1 生活系汚濁の割合が大きい流域からの流出河川における晴天時水質の調査

既往の調査により、流域における汚濁発生量総量に占める生活系汚濁の割合が大きい流域であることが判明している利根川流域手賀沼流入河川の大津川の支流を対象に、トレーサー物質（ Na^+ ）及び溶解性栄養塩類（ K^+ 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{D-PO}_4^{3-}\text{-P}$ ）の実態調査

を図-1 に示す 7 箇所 で 3 回 晴天 時 の 日 中 に 実 施 し た 。 採 水 日 は 、 非 灌 漑 期 だ る 平 成 19 年 12 月 ~ 平 成 20 年 2 月 の 間 だ る 。 結 果 を 図 -2 ~ 図 -5 に 示 す 。 図 中 に は 比 較 の た め 、 平 成 18 年 度 調 査 で 得 ら れ た 流 入 下 水 中 の Na^+ 濃 度 と 各 対 象 物 質 濃 度 / Na^+ 濃 度 の 95% 信 頼 区 間 を 示 す 。

観測された Na^+ 濃度は $10.08 \sim 43.03 \text{mg l}^{-1}$ の範囲で、生活排水中の濃度の平均値である 48.82mg l^{-1} と比べて低く、生活排水が地下水等で希釈されて流出していると考えられる。 Na^+ 濃度と溶解性栄養塩類の濃度の比 (K^+/Na^+) は、流入下水の平均値が0.237であるのに対して、大津川支流では $0.027 \sim 0.219$ の範囲へ、 $\text{D-N}/\text{Na}^+$ では0.455から $0.144 \sim 0.442$ へ、 $\text{D-P}/\text{Na}^+$ では0.0333から $0.00029 \sim 0.041$ へ、 DOC/Na^+ では0.922から $0.053 \sim 0.837$ へそれぞれ低下しており、流出過程において、この地域の基底的水質と考えられる低い K^+/Na^+ 値の水による希釈に加えて、 Na^+ よりも溶解性栄養塩類が流出しにくい機構が介在していると考えられる。この機構としては、生活系汚濁負荷に対する単独浄化槽や合併処理浄化槽などの人為的な処理や、土壌への吸着や生物などへ摂取が考えられ、結果として晴天時には Na^+ に比べて栄養塩類の流出が抑制されていると考えられる。

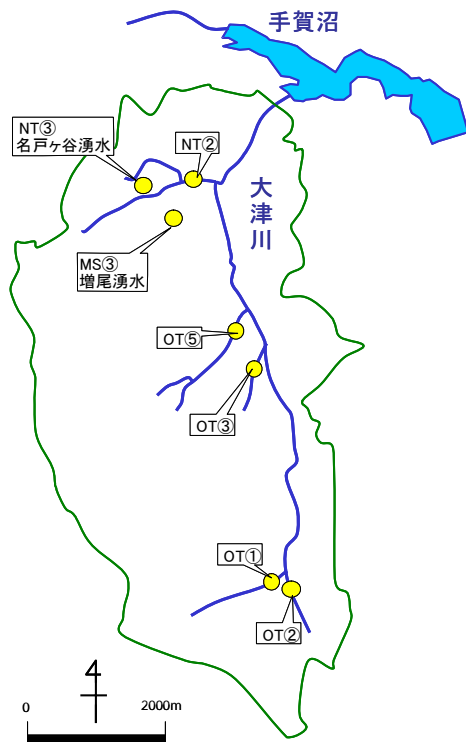


図-1 大津川支流採水地点

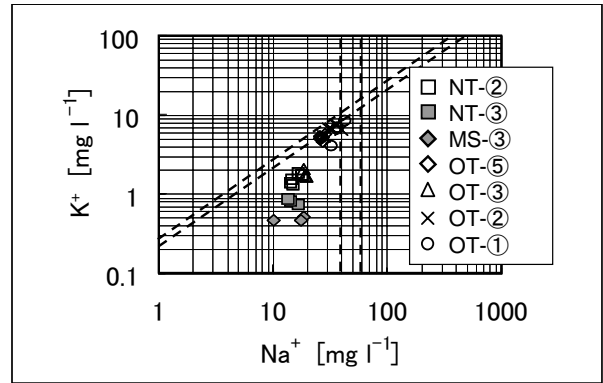


図-2 ナトリウムイオン濃度とカリウムイオン濃度の関係

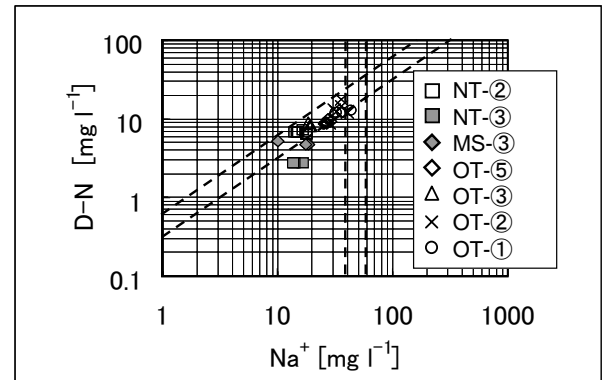


図-3 ナトリウムイオン濃度と溶解性窒素濃度の関係

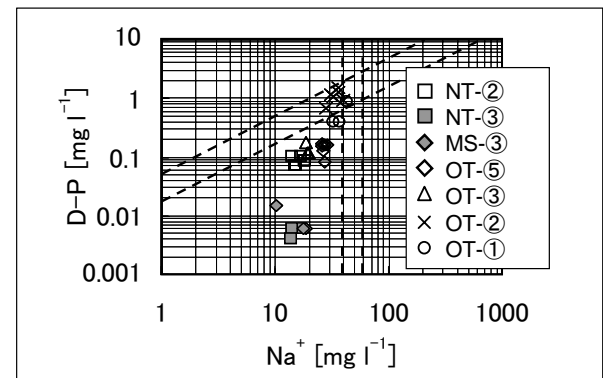


図-4 ナトリウムイオン濃度と溶解性リン濃度の関係

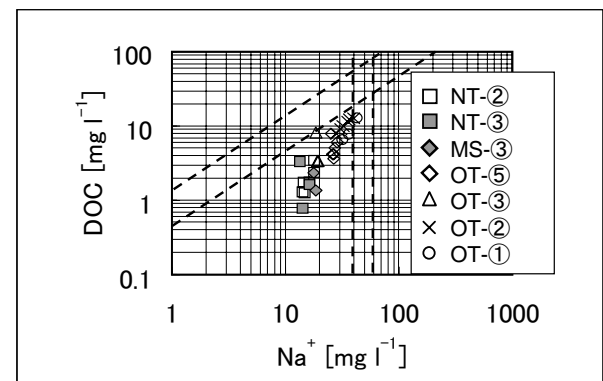


図-5 ナトリウムイオン濃度と溶解性有機炭素濃度の関係

2.1.2 生活系汚濁の割合が小さい流域からの流出河川における晴天時水質の調査

流域における汚濁発生量総量に占める生活系汚濁の割合が小さいと考えられる農村地帯の利根川水系北浦流入河川を対象に、トレーサー物質 (Na^+) 及び溶解性栄養塩類 (K^+ 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 、 $\text{D-PO}_4^{3-}\text{-P}$) の実態調査を実施した。採水は図-6 に示す 6 箇所で、平成 19 年 11 月～平成 20 年 2 月の間、各箇所 3 回晴天時の日中に実施した。結果を図-7～10 に示す。図中には比較のため、平成 18 年度調査で得られた流入下水中の Na^+ 濃度と各対象物質濃度 / Na^+ 濃度の 95% 信頼区間を示す。

観測された Na^+ 濃度は $13.15 \sim 28.35 \text{ mg l}^{-1}$ の範囲で、生活排水中の濃度の平均値である 48.82 mg l^{-1} と比べて低かった。 K^+/Na^+ は、流入下水の平均値が 0.237 であるのに対して、銚田川支流の St.-①地点では 0.511～0.559 の範囲であり、この流域には生活排水以外の K^+/Na^+ の大きい排水が混入していると考えられる。 $\text{D-N}/\text{Na}^+$ に関して、流入下水の平均値が 0.455 であるのに対して、銚田川支流の St.-③、⑥地点では 0.744～0.869 の範囲であり、この流域には生活排水以外の $\text{D-N}/\text{Na}^+$ の大きい排水が混入していると考えられる。 $\text{D-P}/\text{Na}^+$ では 0.0333 から 0.00004～0.00838 へ、 DOC/Na^+ では 0.922 から 0.015～0.349 へそれぞれ低下していた。なお、St.-①、③、⑥の上流域には大規模な養豚場が存在しており、これらとの関連性が考えられる。

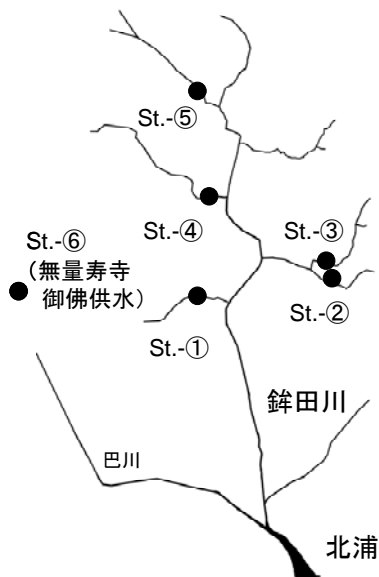


図-6 銚田川支流採水箇所

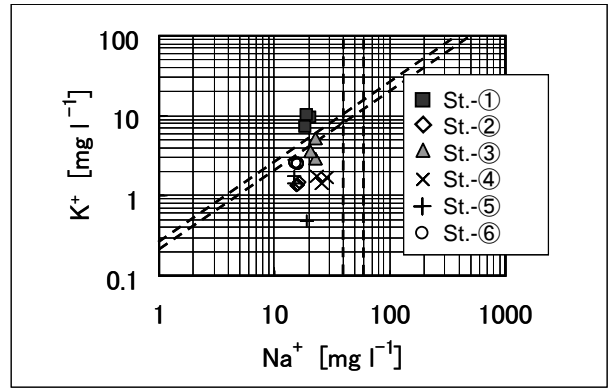


図-7 ナトリウムイオン濃度とカリウムイオン濃度の関係

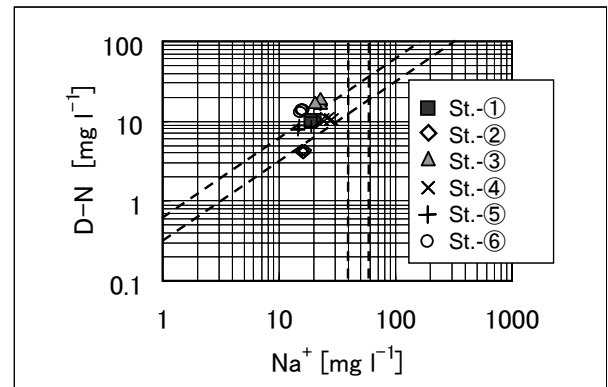


図-8 ナトリウムイオン濃度と溶解性窒素濃度の関係

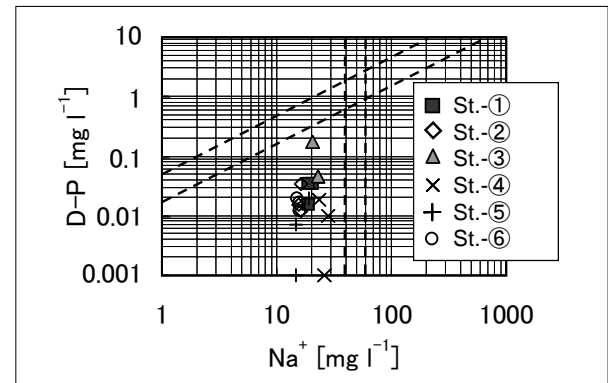


図-9 ナトリウムイオン濃度と溶解性リン濃度の関係

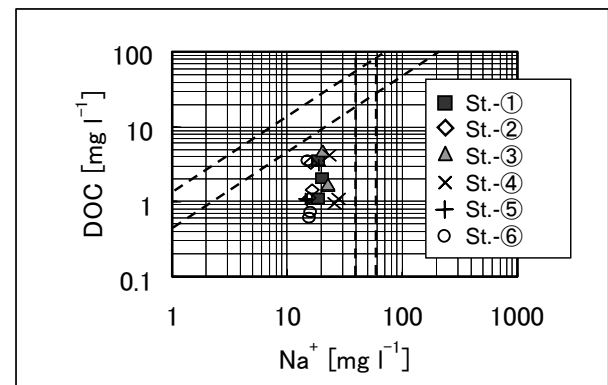


図-10 ナトリウムイオン濃度と溶解性有機炭素濃度の関係

2.1.3. 畜産系汚濁の割合が大きい流域からの流出河川における晴天時水質の調査

畜産業が盛んで、流域における汚濁発生量総量に占める畜産系汚濁負荷の割合が大きいと考えられる群馬県赤城山西南麓の河川を対象に、トレーサー物質 (Na^+) 及び溶解性栄養塩類 (K^+ 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{D-PO}_4^{3-}\text{-P}$) の実態調査を実施した。採水は図-11 に示す 46 箇所、平成 20 年 1 月～平成 20 年 2 月の間、各箇所 2 回晴天時の日中に実施した。結果を図-12～15 に示す。図中には比較のため、平成 18 年度調査で得られた流入下水中の Na^+ 濃度と各対象物質濃度/ Na^+ 濃度の 95% 信頼区間を示す。

観測された Na^+ 濃度は $3.24\sim 74.75\text{mg l}^{-1}$ の範囲で、生活排水中の濃度の平均値である 48.82mg l^{-1} と比べて高い場所も見られ、生活排水よりも Na^+ 濃度が大きい排水が混入していると考えられる。 K^+/Na^+ は、流入下水の平均値が 0.237 であるのに対して、赤城山西南麓では、 $0.053\sim 2.08$ の範囲であり、この流域には生活排水以外の K^+/Na^+ の大きい排水が混入している場所もあると考えられる。 $\text{D-N}/\text{Na}^+$ に関しても、流入下水の平均値が 0.455 であるのに対して、 $0.0275\sim 1.334$ 、 $\text{D-P}/\text{Na}^+$ でも 0.0333 から $0.00031\sim 0.127$ へ、それぞれ流入下水の平均値に比べて大きい場所も散見された。特に、これらの場所は、畜産業が盛んな標高 300m 以下の場所に集中しており、関連性が考えられる。 DOC/Na^+ では、最も高い地点 1 箇所を除くと、 0.922 から $0.015\sim 0.456$ へ低下していた。有機性汚濁については、ある程度の除去がなされていると考えられる。

2.2. トレーサー濃度比と畜産系、生活系の排水の混入の実態の関係

銚田川支流の St. ③と赤城山西南麓の標高 150～500m 付近の畜産が盛んな地域（畜産地域）の調査結果では、生活排水が主に混入している大津川流域（市街地）と比較して、 K^+/Na^+ が大きい河川が散見された。水質チームが実施したある養豚場の排水の水質分析結果では、 K^+ 199.5mg/L 、 Na^+ 155.1mg/L 、 $\text{K}^+/\text{Na}^+=1.29$ の大きい数値が得られており、畜産系排水の混入の結果、河川水の K^+/Na^+ が大きくなる可能性があるかと推定される。

図-16、17 では、 K^+/Na^+ 値と栄養塩類濃度の関係について整理した。人間活動の少ない赤城山麓の標高 500m 付近の河川水を畜産地域の基底流 ($\text{K}^+/\text{Na}^+=0.124\sim 0.338$) と考えると、 K^+/Na^+ 値の上昇とともに、 D-N 、 D-P 濃度も上昇する傾向が見られた。これは、

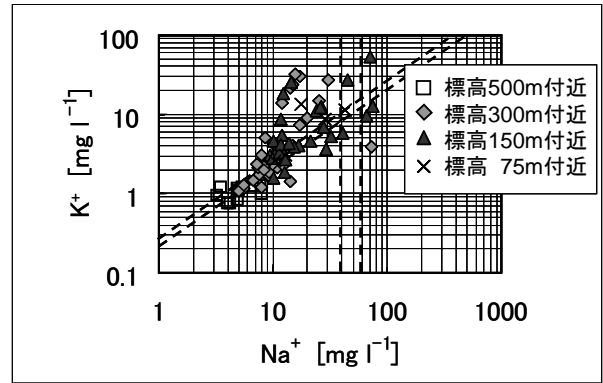


図-12 ナトリウムイオン濃度とカリウムイオン濃度の関係

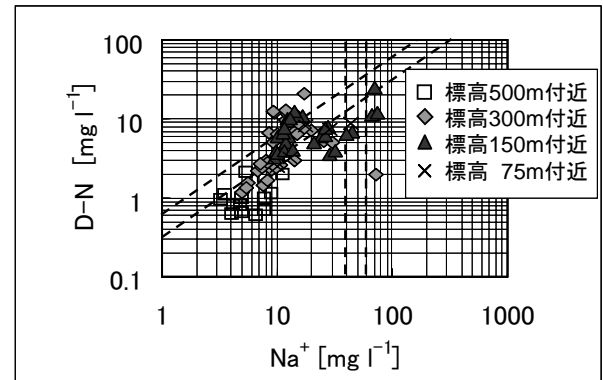


図-13 ナトリウムイオン濃度と溶解性窒素濃度の関係

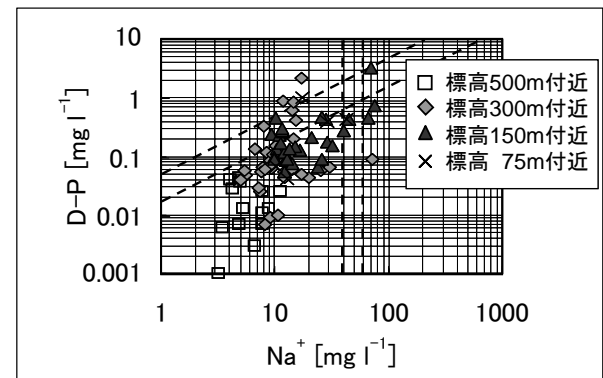


図-14 ナトリウムイオン濃度と溶解性リン濃度の関係

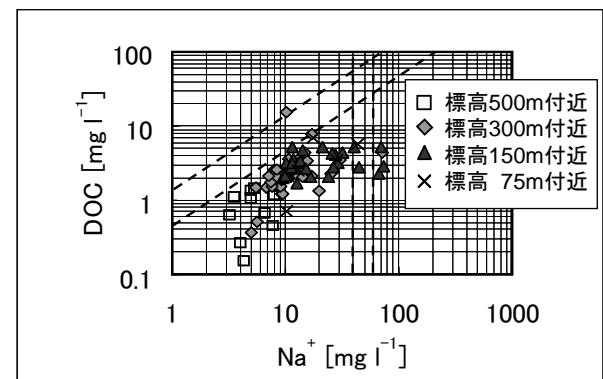
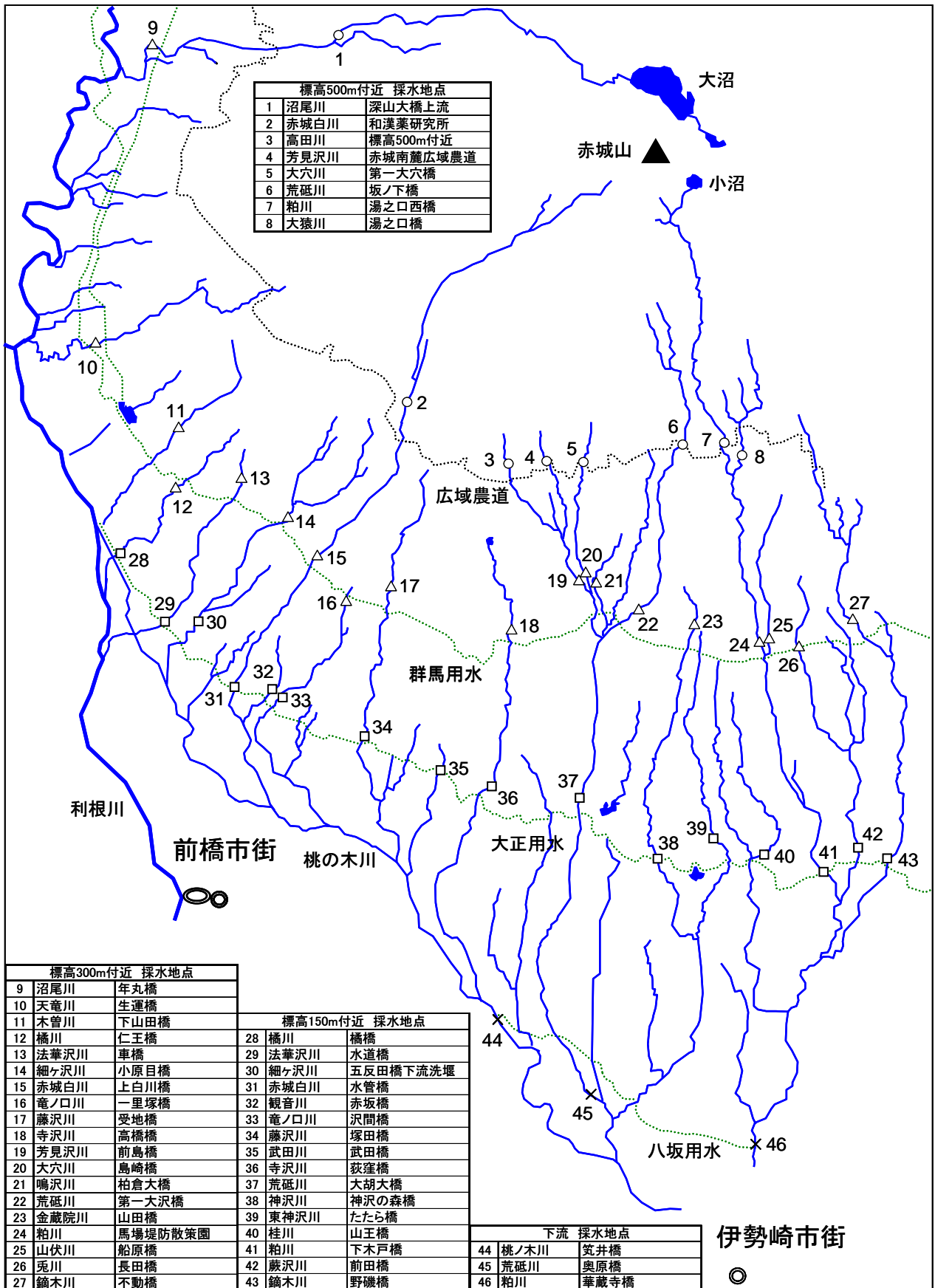


図-15 ナトリウムイオン濃度と溶解性有機炭素濃度の関係



・図-11 赤城山西南麓採水箇所

畜産排水の混入の結果、 K^+/Na^+ 値、栄養塩類濃度が大きくなると考えられる。大津川流域では、湧水を市街地域の基底流 ($K^+/Na^+=0.027\sim 0.064$) と考えると、 K^+/Na^+ 値の上昇とともに、D-N、D-P濃度も上昇する傾向が見られた。これは、生活排水の混入の結果、 K^+/Na^+ 値、栄養塩類濃度が大きくなると考えられる。

一方、ある一定の栄養塩類濃度から、 K^+/Na^+ 値を見ると、畜産排水由来の栄養塩類を多く含む河川水の場合には K^+/Na^+ 値が大きく、生活排水由来の栄養塩類を多く含む河川水の場合には K^+/Na^+ 値が小さくなると考えられる。以上より、ある場所における栄養塩類濃度を構成する畜産排水、生活排水の混入割合について考察するマーカーとして K^+/Na^+ 値が有効であると考えられる。

2.3. 生活系の排水のマーカーとしての生理活性物質

最近、我が国においても医薬品、PPCPs等の生理活性物質の環境汚染に関する調査・研究が数多く見られるようになってきた。これらの報告によると、医薬品等PPCPsは親水性でかつ分解性に特徴があり、自然界には存在しないため、マーカーとしても有効であることが示されている。

特にかゆみ止め成分であるクロタミトンは、下水処理過程でほとんど除去されず²⁾、環境中でも安定であると言われているため、生活排水由来の水のマーカーとなりうると思える。また、カフェインは、下水処理過程でほぼ100%除去され²⁾、かつ河川水中にも検出されることから、未処理生活排水のマーカーとして使用できるものと考えられる。

本調査では、既述の大津川流域、銚田川流域において、GC/MSにより両医薬品の分析を行い、金属イオンとの関係について検討した。

2.3.1. 調査方法

図-1に示す手賀沼流入河川の大津川の支川(水路)のうち、NT-②、OT-⑤、OT-①、OT-②の地点、および図-6に示す北浦流入河川の銚田川の支川(水路)のうち、St.-①~⑤において、各地点1回ずつ、非灌漑期の晴天時に調査を実施した。

2.3.2. 分析方法

これら調査対象医薬品の分析(前処理・測定条件等)は、宝輪ら³⁾の方法に準じた。

2.3.3. 調査結果

カフェイン、クロタミトンの2物質は、すべての地点、または、1箇所を除くすべての地点で検出された。検出された濃度と、各地点で観測された非灌漑期の

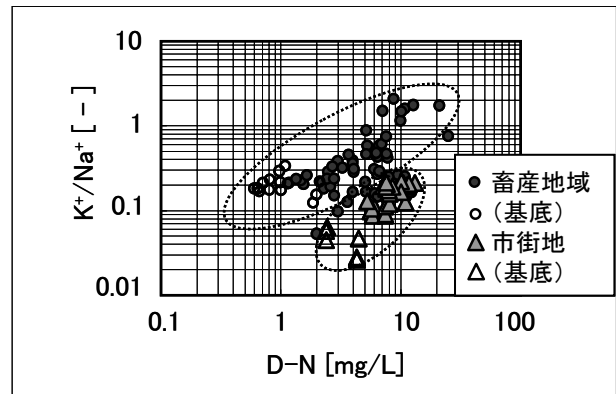


図-16 カリウム/ナトリウム濃度比と溶解性窒素濃度の関係

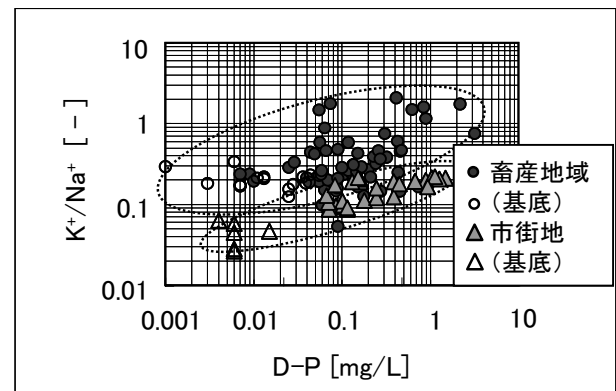


図-17 カリウム/ナトリウム濃度比と溶解性りん濃度の関係

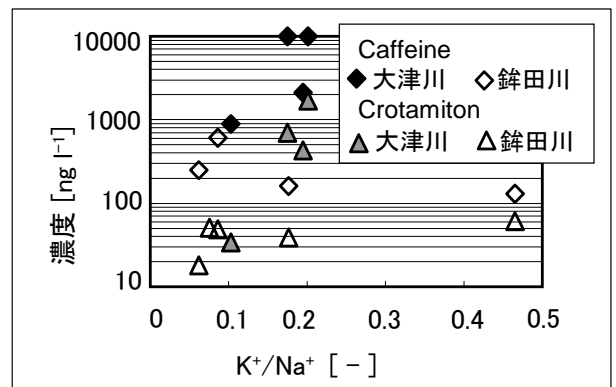


図-18 カリウム/ナトリウムイオン濃度比と生理活性物質濃度の関係

K^+/Na^+ の平均値とを比較すると(図-18)、大津川流域では K^+/Na^+ 値が大きくなる(生活排水の混入割合が大きくなる)と検出濃度も大きくなった。一方、銚田川流域では、大津川流域の同程度の K^+/Na^+ 値の場所と比較すると、検出濃度はかなり低く、生活排水の混入割合が小さいことが反映されている可能性が考えられる。今後も、知見を集積し、生活排水のマーカーとしての適性を判断していく予定である。

2.4 雨天時流出特性の把握

流域で発生する汚濁負荷が水域へ到達する機構を考察するための基礎情報収集を目的として、流域における点源と面源の割合が異なる複数の流域を対象として、雨天時水質の実態を調査した。平成 19 年度は対象流域として、利根川水系北浦流入河川の銚田川を選定し、雨天時時のトレーサー物質 (Na^+) 及び溶解性栄養塩類 (K^+ , $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$, $\text{D-PO}_4^{3-}\text{-P}$) の実態調査を実施した。採水は図-6 に示す St.-①～⑤ の 5 箇所、平成 19 年 9 月 6 日～7 日の間、各箇所 7 回ずつ採水を実施した。なお、採水時には、採水地点の流量を合わせて測定した。また、採水時の対象流域における降雨量は、国土交通省防災情報提供センターで公開されている水資源機構利根川下流総合管理所銚田出張所内 (茨城県銚田市銚田 1066) での雨量観測結果を用いた。

図-19 に降雨量の時間変化を示す。降雨開始より 3 時間前を 0 時間の基準と設定した。降雨開始後 3～4 時間目には時間あたり 21mm の強い雨を記録した。図-20 に各採水地点での流量の時間変化を示す。各地点の集水域の形状が類似していることから、ほぼ同様の流出の状況が観測された。

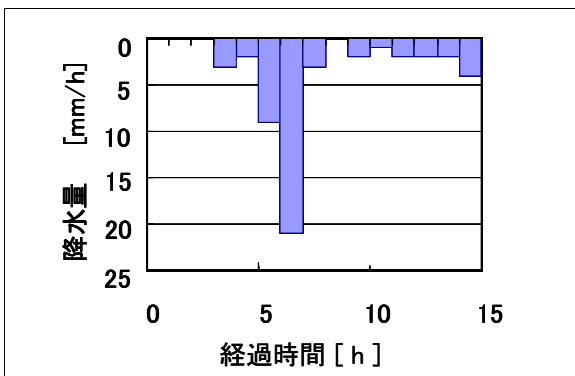


図-19 降雨量の時間変化

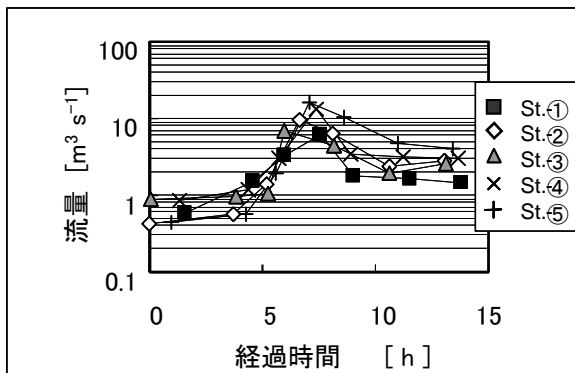


図-20 流量の時間変化

図-21 に流量とナトリウムイオン負荷量の関係を示す。St.-③、⑤で他と比べてやや大きな負荷量が見られたが、各地点とも大きな差は見られなかった。図-22 に流量とカリウムイオン負荷量の関係を示す。晴天時においても高い K^+/Na^+ が観測された St.-①と、St.-③において、他の地点に比べて大きな K^+ 負荷量が観測された。図-23 に K^+/Na^+ の時間変化を示す。St.-①、③では他の地点に比べて K^+/Na^+ の値も大きく、この流域には生活排水以外の K^+/Na^+ の大きい排水が混入していると考えられる。しかし、非出水時から出水時にかけての K^+/Na^+ 値の変化は、両者で大きく異なっており (St.-①では同程度、St.-③では大きく上昇)、汚濁

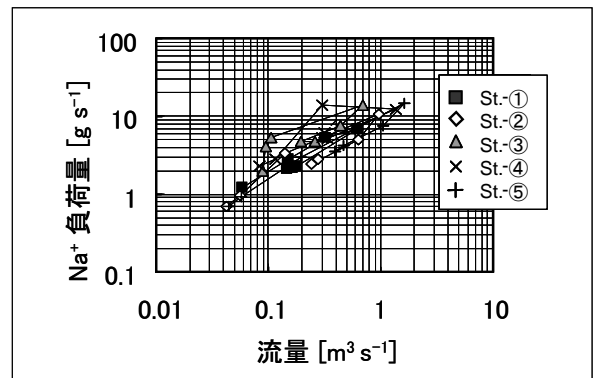


図-21 流量とナトリウムイオン負荷量の関係

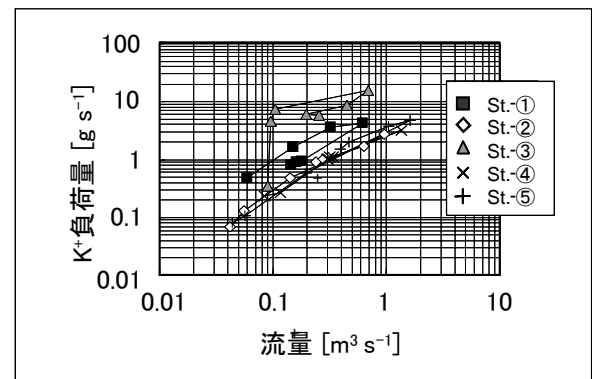


図-22 流量とカリウムイオン負荷量の関係

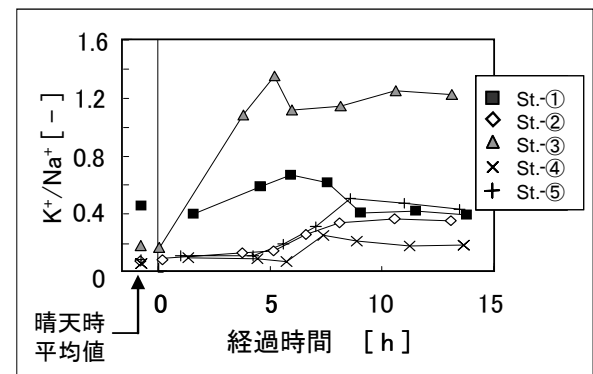


図-23 カリウム/ナトリウムイオン濃度比の時間変化

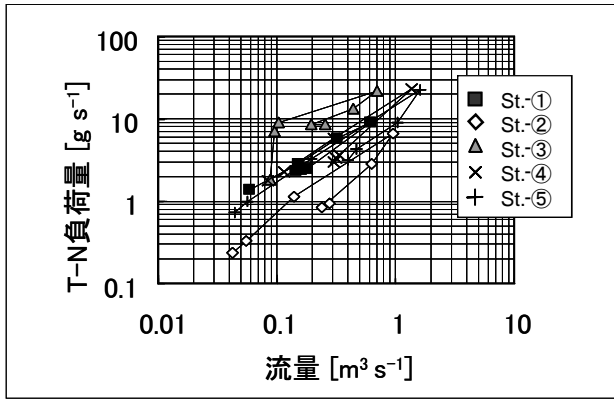


図-24 流量と全窒素負荷量の関係

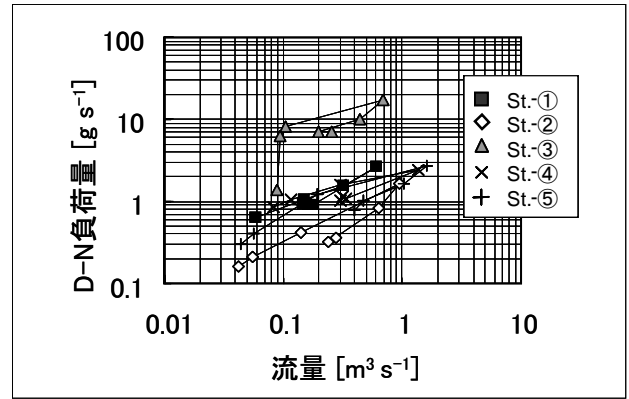


図-27 流量と溶解性窒素負荷量の関係

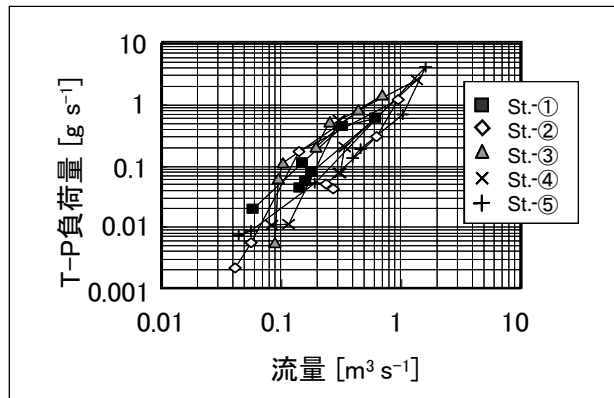


図-25 流量と全りん負荷量の関係

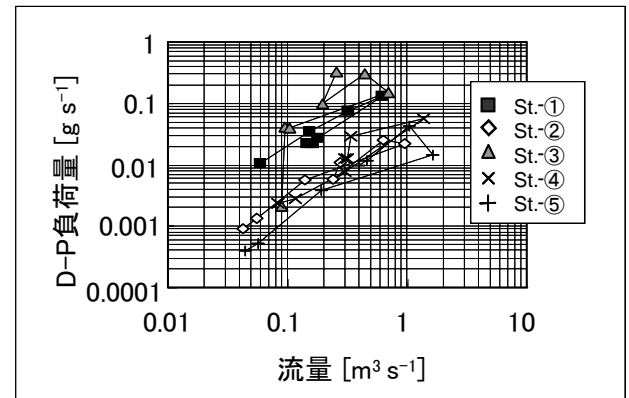


図-28 流量と溶解性りん負荷量の関係

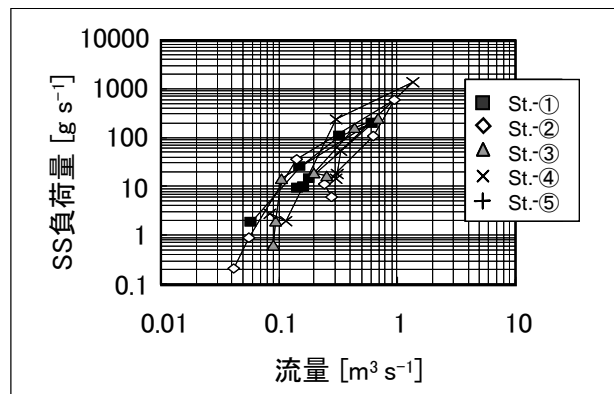


図-26 流量と浮遊物質負荷量の関係

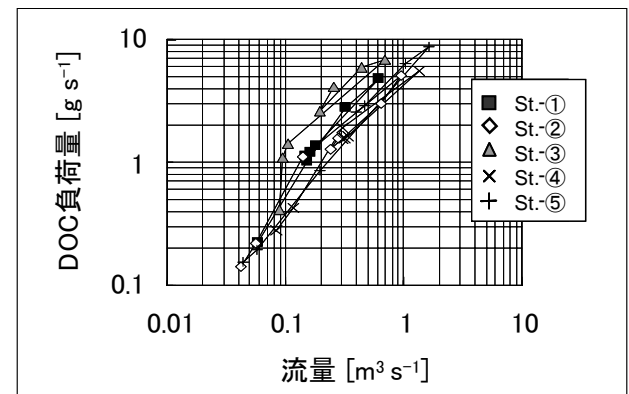


図-29 流量と溶解性有機炭素負荷量の関係

源の形態に何らかの差異がある可能性がある。既述のとおり、St.-①、③の上流域には大規模な養豚場が存在しており、これらとの関連性が考えられる。

雨天時調査で得られた各栄養塩類、有機汚濁指標負荷量と流量の関係を図-24～29に示す。D-NについてはSt.-③で、D-PについてはSt.①、③で他の地点に比べて大きな傾向が見られた。

図-30～41に、トレーサー物質 (Na^+ 、 K^+) の負荷量と各栄養塩類、有機汚濁指標負荷量との関係を示す。

今後も、雨天時調査を充実し、流出負荷量と流量の

関係を把握していく予定である。

3. まとめ

流域で発生する栄養塩類の閉鎖性水域へ流出機構を明らかにするために、平成19年度は生活系の汚濁物質発生特性（トレーサー物質及び溶解性栄養塩類の実態）の解明を行った。流域で発生する汚濁負荷が水域へ到達する機構を考察するための基礎情報収集を目的として、流域における点源と面源の割合が異なる①利根川水系手賀沼流入河川の大津川の支流、②利根川

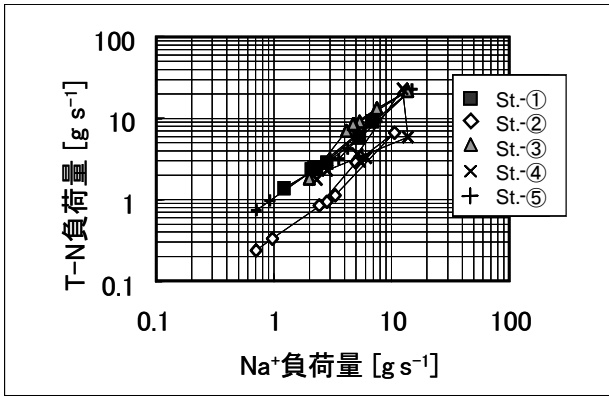


図-30 ナトリウムイオン負荷量と全窒素負荷量の関係

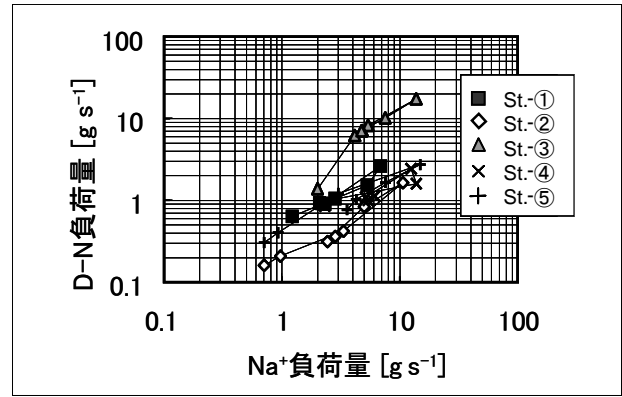


図-33 ナトリウムイオン負荷量と溶解性窒素負荷量の関係

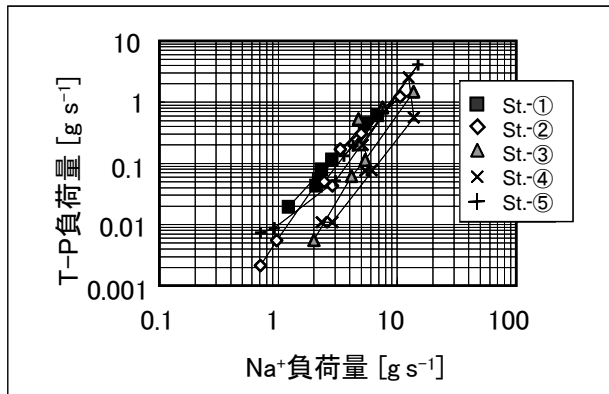


図-31 ナトリウムイオン負荷量と全りん負荷量の関係

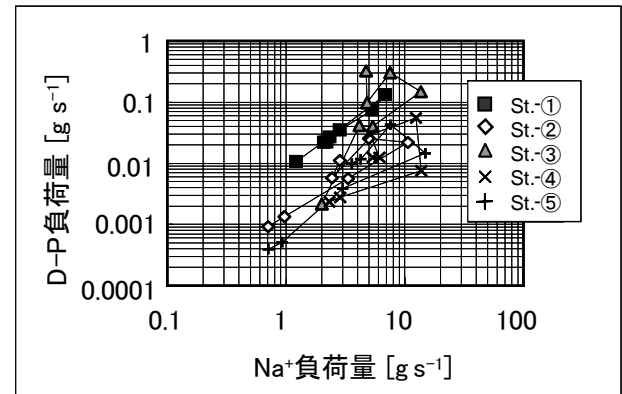


図-34 ナトリウムイオン負荷量と溶解性りん負荷量の関係

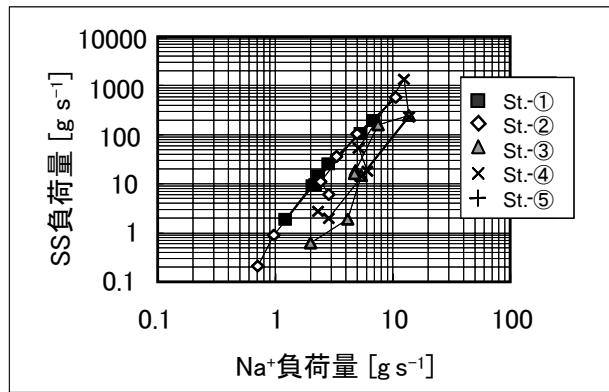


図-32 ナトリウムイオン負荷量と浮遊物質負荷量の関係

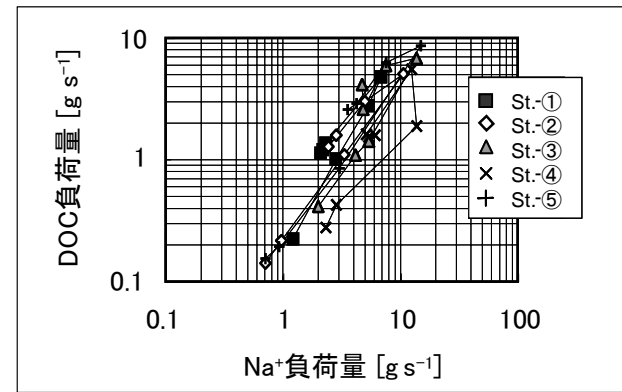


図-35 ナトリウムイオン負荷量と溶解性有機炭素負荷量の関係

水系北浦流入河川の銚田川流域、③群馬県赤城山西南麓の河川を選定し、晴天時のトレーサー物質及び溶解性栄養塩類の実態を調査した。

その結果、ある場所における栄養塩類濃度を構成する畜産排水、生活排水の混入割合について考察するマーカーとして K^+/Na^+ 値が有効であると考えられた。

また、カフェイン、クロタミトンが生活排水混入のマーカーとして活用できる可能性が示された。

さらに、②利根川水系北浦流入河川の銚田川流域においては、雨天時のトレーサー物質、栄養塩類、有

機汚濁指標の流出特性についても調査を行い、トレーサー物質と溶解性栄養塩類の流出特性に濃度比の整理から、畜産系の点源の存在を推定することが可能であった。

今後は、特徴的な流域において、各種発生源の汚濁物質発生特性の把握、土地利用情報収集、懸濁成分の分析、雨天時流出実態調査の充実等の詳細な検討を行い、汚濁発生源から水域への栄養塩類の流出機構の解明を行う予定である。

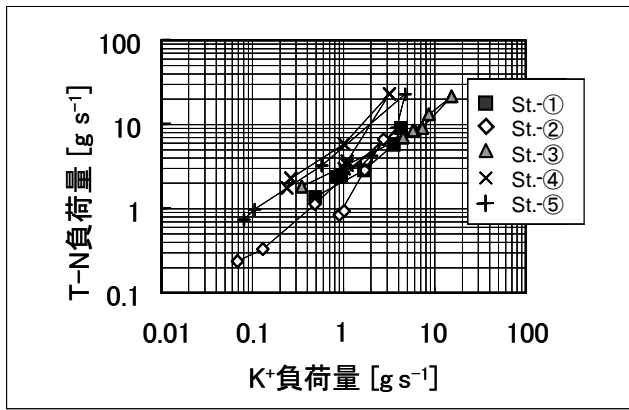


図-36 カリウムイオン負荷量と全窒素負荷量の関係

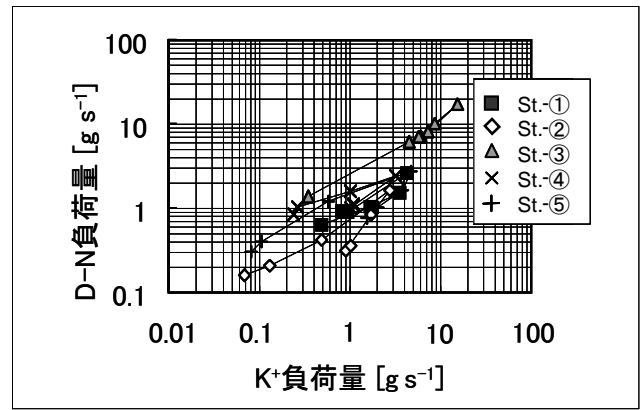


図-39 カリウムイオン負荷量と溶解性窒素負荷量の関係

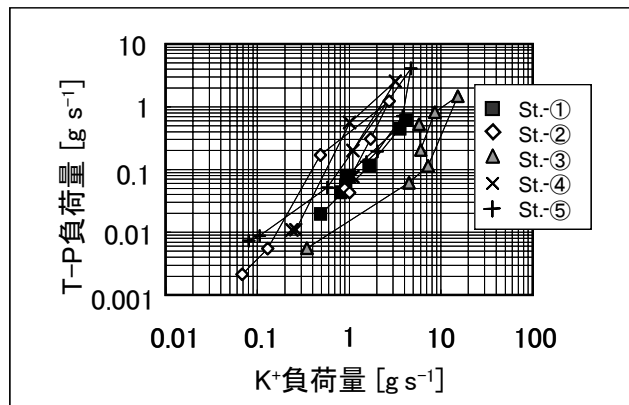


図-37 カリウムイオン負荷量と全りん負荷量の関係

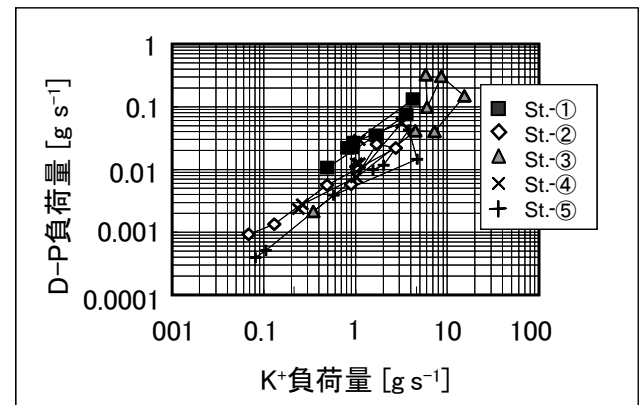


図-40 カリウムイオン負荷量と溶解性りん負荷量の関係

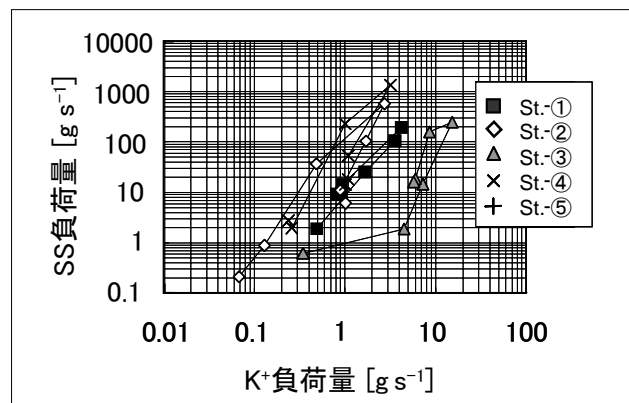


図-38 カリウムイオン負荷量と浮遊物質負荷量の関係

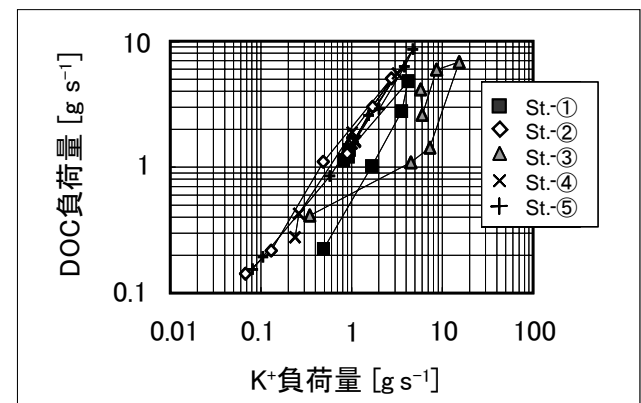


図-41 カリウムイオン負荷量と溶解性有機炭素負荷量の関係

参考文献:

- 1) 平成 18 年度下水道関係調査研究年次報告書集、21-28、2007
- 2) N. Nakada, et al., Occurrence of 70 Pharmaceutical and Personal Care Products in Tone River Basin in Japan, *Water Science and Technology*, 2007, **56**(12), 133-140
- 3) 宝輪他, GC-MS による環境中の PPCP s 一斉分析法の基礎的検討, 第 16 回環境化学討論会講演要旨集, p.774-775 (2007)

UNDERSTANDING OF RUNOFF-MECHANISMS OF NUTRIENT POLLUTANT AND DEVELOPMENT OF RUNOFF MODEL

In order to understand runoff-mechanisms of nutrient pollutant from watershed to receiving water body, concentrations of a tracer (i.e. sodium ion) and nutrients in domestic wastewater and occurrence of their runoff in dry weather and rainy day were studied. By analyzing ratios of nutrient to the tracer, it was possible to estimate existence of household wastewater.

Key words : runoff, tracer, nutrient, domestic wastewater, household wastewater

