多摩川におけるいくつかの溶存有機化合物の 分布と供給源

寺口 智美, 沖田 智, 尹 順子, 岩島 清

(株)環境管理センター・環境基礎研究所 (〒192-01 八王子市下恩方町323-1)

[平成8年6月20日受理]

Distribution of Selected Organic Chemicals in Water and Input from Several Sources in Tamagawa River

Tomomi TERAGUCHI, Satoshi OKITA, Sun-Ja YUN and Kiyoshi IWASHIMA

The Institute of Basic Environmental Reserch
Environmental Control Center Co.,Ltd.
(323-1 Shimoongata-machi,Hachioji,Tokyo 192-01)

[Received June 20, 1996]

Summary

Eight survey studies on the concentrations of fifteen species of anthropogenic organic compounds, including pesticides, organophosphoric acid triesters (OPEs) and synthetic perfume ingredients were carried out in Tamagawa River for the period 1993-1995.

During the study period, concentrations of pesticides, which are normally used in paddy fields, increased evidently in summer, while synthetic perfume ingredients showed a slight decrease in summer. Remarkable increases in concentrations of OPEs, perfume ingredients and some pesticides were observed invariably in the water at sites Haijima-bashi (S7) to Sekido-bashi (S10) along the course.

Increased amounts of these compounds between the points S7 and S10 matched well with the estimated loads of the compounds from tributaries and discharges of sewage treatment plants and municipal wastewaters in the region. Estimated loads for some compounds, such as TCEP, TDCPP, TPP, CAT, Galaxolide and Musk ketone, from the discharge of sewage treatment plants were larger than their load from the major tributary.

Key words: Tamagawa river basin, Input source, Organophosphoric acid triesters, Pesticides, Synthetic perfume ingredients

1. はじめに

都市域では産業や生活の場で多くの化学物質が使用される。それらの化学物質のうち、発生源が特定できない、または面的に広がっている、処理施設によって処理されない等の理由で、環境中への放出を制御できない物質は少なくない。それらは様々な供給経路を通じて河川に流入しており、河川内での濃度が年々上昇していると報告されている物質もある¹⁾。

本研究では、都市河川に影響を及ぼす主要な人間活動起源物質と、その主な供給源の把握を目的とし、多摩川における有機化合物について調査してきた。前報²⁾では溶存有機化合物の検索結果と、いくつかの化合物についての多摩川における濃度分布を報告した。調査対象化合物としては、農薬、有機リン酸トリエステル類 (OPEs) および合成香料を選定した。これらは河川生態系への影響が憂慮される化合物³⁻⁷⁾、また非点源的な汚染形態を示すと考えられる化合物である^{1), 8)}。これら有機化合物についての多摩川を対象とした調査研究は少なく^{2), 3)} 実態は明らかではない。本報では多摩川とその主な流入河川における濃度レベルや濃度分布、季節変動を詳細に調査し、多摩川への主な供給源について考察した結果を報告する。

2. 実験方法

2. 1 対象化合物

本研究では、多摩川河川水中有機化合物の検索結果²⁾から、農薬として、CAT, MEP, diazinon, chlorpyrifos, benthicarb, isoprothiolane, IBPの7種類、有機リン酸トリエステル類として、triphenyl phosphate (TPP), triethyl phosphate (TEP), tributyl phosphate (TBP), tributoxyethyl phosphate (TBXP), tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP), tris(dichloropropyl) phosphate (TDCPP)の6種類、合成香料として、ガラクソリドとムスケトンの2種類、計15種類を調査対象化合物とした。

2. 2 分析方法

試料は石英ろ紙でろ過した後、活性化した固相カートリッジ (Sep-Pak Plas PS-2) 1本あたり1Lを毎分10mlで通水し、乾燥後ジクロロメタン5ml (3ml/min以下) で溶出した。溶出液はカートリッジ5本分をあわせ、無水硫酸ナトリウムを用いて脱水後、ロータリーエバポレーターで濃縮した。次いで窒素気流下で溶媒を除去した後、内部標準 (1-クロロテトラデカン) 入りのアセトン溶液で100 μ lとし、GC-MS-SIMにより測定を行った。

GC-MS装置および操作条件は以下の通り。

装置: Hewlett Packard 5890 II, 5971A

カラム: DB-17 (0.25mm ϕ $\times$ 30m, 0.25 μ m)

カラム温度: 60℃で1分間保持した後120℃まで

30℃/minで昇温, 120℃から280℃まで

7℃/minで昇温後5分間保持

キャリアーガス: He, 0.6ml/min

注入口: オンカラム方式, カラム温度 + 3℃

トランスファーライン温度: 280℃

イオン化法: EI

イオン化電圧: 70eV

2. 3 回収率試験

固相抽出の回収率試験は、ジクロロメタンで洗浄した蒸留水を用いて行った。洗浄した蒸留水1Lに10ppmの標準溶液を30 μ Lずつ添加し、カートリッジ1本あたり1L通水した。溶出液はカートリッジ5本分をあわせ、脱水、濃縮して内部標準入りのアセトン溶液で定容した。

Table 1に、各化合物の本分析法による回収率及び変動係数を示した。TEPなど回収率の低いものもあるが、全ての化合物について変動係数は10%以内であった。

Table 1 Compound names and Recovery of analytical method with solid phase extraction

Compound	Recovery n=5	C. V. (%)
1. TEP	47.2	8.4
2. TBP	84.5	2.2
3. TCEP	89.1	3.1
4. TBXP	66.6	5.8
5. TDCPP	95.8	4.6
6. TPP	77.3	3.5

7. Diazinon ¹⁾	84.5	2.8
8. CAT ²⁾	86.5	2.3
9. IBP ³⁾	96.4	1.9
10. Chlorpyrifos ⁴⁾	78.7	1.4
11. Benthicarb ⁵⁾	82.8	2.6
12. MEP ⁶⁾	99.0	3.3
13. Isoprothiolane ⁷⁾	93.7	2.4

14. Galaxolide ⁸⁾	60.3	1.4
15. Musk ketone ⁹⁾	77.2	2.8

¹⁾ Phosphorothioic acid O,O-diethyl O-[6-methyl-2-(1-methylethyl)-4-pyrimidinyl]ester

²⁾ 6-Chloro-N,N'-diethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine

³⁾ Phosphorothioic acid O,O-bis(1-methylethyl)S-(phenylmethyl)ester

⁴⁾ Phosphorothioic acid O,O-diethyl O-(3,5,6-trichlor-2-phenylidyl)ester

⁵⁾ Diethylcarbamothioic acid S-[(4-chlorophenyl)methyl]ester

⁶⁾ Phosphorothioic acid O,O-dimethyl O-(3-methyl-4-nitrophenyl)ester

⁷⁾ 1,3-Dithiolane-2-ylidenepropanedioic acid bis(1-methylethyl)ester

⁸⁾ 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta[γ]-2-benzopyrane

⁹⁾ 1-[4-(1,1-Dimethylethyl)-2,6-dimethyl-3,5-dinitrophenyl]ethanone

2. 4 調査地点と調査年月日

Fig.1に多摩川及び主な流入河川における調査地点を示した。羽村堰では22t/secの水量が取水され、東京都の上水源として使用されている³⁾。この水量は、羽村堰での水量の大半を占めている。羽村堰から下流に向かっては流域人口の増加にともない各種排水の流入も徐々に多くなる。主な流入河川としては秋川、浅川、野川などがある。

り、流域人口や特定事業所数及び流量は浅川が最も大きい。また、この調査区間の底質は砂礫状のところが多い。

1993年の8, 12月及び1994年の3月にFig.1の5地点(S5, S7, S10, S11, S14)で、1994年の6, 7, 11月に12地点(S5, S6, S7, S9, S10, S11, S12, S13, S14, T1, T4, T5)で、1995年の10月には羽村堰より上流の5地点(S1~S5)で、表層水各10Lをガラスビンに採取した。

Fig. 1 Sampling locations in Tamagawa river (August, 1993-November, 1994, October, 1995)

S5: Hamura-zeki, S7: Haijima-bashi, S10: Sekido-bashi, S11: Komai Komae city, S14: Maruko-bashi

Fig. 2 Sampling sites from Haijima-bashi(S7) to Sekido-bashi(S10) in Tamagawa river (August, 1995)

▲ S-: Tamagawa river and T-: its tributaries ● H-: discharge of sewage treatment plants
■ G-: discharge of municipal wastewaters ◆ N-: discharge of agricultural water

また、Fig.1のS7からS10の区間をより詳細に調査するため、Fig.2に示した地点で、1995年の8月に試料を採取した。調査地点は、下水処理場放流樋管排水口4カ所(H1, H2, H3, H4)、都市下水放流樋管排水口3カ所(G1, G2, G3)、農業用水排水口1カ所(N1)、流入河川の多摩川合流地点3カ所(T2, T3, T4)と、多摩川4カ所(S7, S8, S9, S10)の計15地点である。

尚、試料の採取は雨天後3日間は避け、流量の安定している時に行った。

3. 結果および考察

3. 1 濃度分布と季節変動

1993~1994年に測定した51試料の結果による化合物の濃度レベルをFig.3に示した。

3. 1. 1 農薬

農業を主幹産業とする地域においては、河川水中の農薬についての調査研究は数多いが^{10)~12)}、住宅地等の都市域を流域にもつ河川を対象とした研究は少ない¹³⁾。山口ら¹³⁾によると、多目的施用農薬は、農耕地に限らず公園・緑地の景観維持や都市防疫用に使用される農薬であり、代表としてMEPを挙げている。また、水田農薬としてはIBPやピペロホス、オキサジアゾン、モリネートやベンチオカーブ等を挙げている。そして、水田農薬のグループは農耕地を流域にもつ河川で主に出現し、濃度上昇がみられる時期はどの採取地点でも共通している。一方、多目的施用農薬のグループは市内河川で検出され、季節変動のピークは採取地点によって数や時期が異なることを報告している。

多摩川においても、農薬は濃度分布と季節変動から二つのグループに大別され、山口ら¹³⁾の結果とほぼ同様の

Fig. 3 Levels of concentration in water of Tamagawa river and its tributaries (August, 1993–November, 1994)
n.d. : not detection

結果が得られた。Fig.4に示した通り、ベンチオカーブやIBPといった水田農薬は、農耕地での使用量が増える夏期と、それ以外の時期で濃度レベルに明らかな違いが見られた。夏期にピークが現れる地点は化合物によって異なっていたが、これは多摩川流域では農耕地と都市域が混在してしており、散布日も異なるためと考えられる。一方、多目的施用農薬と分類されるMEPやCAT等の農薬は夏期に限らず年間を通じて、S9（浅川合流前の多摩川）から下流域で濃度が高くなる傾向を示した。Table 2に多摩川における各化合物の平均濃度を、S5（羽村堰）からS7（拝島橋）の流域とS9からS14（丸子橋）の流域に分けて示した。MEPやCATはこの区間で10倍以上の濃度上昇を示している。S7からS9にかけては、流域人口が急激に増加するため¹⁴⁾、そのような流域環境が反映されているものと推察される。

3. 1. 2 有機リン酸トリエステル類 (OPEs)

OPEsはプラスチックや繊維製品など我々の身の回りにある合成樹脂製品の各種添加剤、または抽出溶媒や重合触媒、潤滑油添加剤など、幅広い用途を持つ化合物であり¹⁵⁾、これまでに環境試料から検出された報告例は多い^{1, 2, 8, 16, 17)}。また、難分解性^{18~20)}や変異原性^{7, 7)}を有するものがあり、注目されている化合物である。

Fig.3に示したとおり、1993年から1994年に行った調査における濃度範囲は、TEP 不検出~115ng/L, TBP 1.8~323ng/L, TCEP 3.7~588ng/L, TBXP 0.04~1750ng/L, TDCPP 10~153ng/L, TPP 0.74~23ng/Lであった。

Fig.5にTCEP, TBP, TDCPPの濃度分布を示した。TBPやTEP, TBXPについては、流入河川であるT4（浅川）とT5（野川）で多摩川に比べて濃度変動がやや大きかった。また、TDCPPを除く全てのOPEsはS7とS9の間で急激に濃度が上昇し、Table 2に示したようにTEPやTBP, TCEP, TBXPでは10~25倍の濃度上昇がみられた。

各OPEsのT4とT5における平均濃度を比較すると、TCEP, TBXP, TDCPPおよびTPPはT5で高く、TEPとTBPはT4で高かった。浅川(T4)は野川(T5)の4~5倍の流量があることを考慮すると^{21, 22)}、TEPとTBPの浅川から多摩川への負荷量は野川に比べてかなり高いことが推察された。浅川の流域には繊維工業系の工場が多くあり¹⁴⁾、TBPは繊維加工用の消泡剤として、TEPは繊維の着色防止剤としての用途がある。またTBPは繊維製品の製造工場の排水中から顕著に検出された報告がある¹⁷⁾ことなどから、浅川のTBPやTEPは繊維工業系の工場由来が他の発生源よりも大きいと考えられる。

また、TDCPPは他のOPEsと分布傾向が全く異なり、S5からS7の流域とS9より下流の流域における平均濃度にはほとんど差はなかった(Table 2)。福島¹⁾による大

Fig. 4 Concentrations of pesticides in water of Tamagawa river and its tributaries (August, 1993–November, 1994)

阪市内河川における研究でも、TDCPPの分布は他のOPEsと異なり比較的均一な濃度で検出されたと報告されている。TDCPPは河川水中での分解はほとんど受けず¹⁸⁻²⁰⁾、水溶解度が高く懸濁物等への吸着もしにくい¹⁾ことから、大阪市内河川の場合、上流の市街地からの負荷が大きく寄与しており、河川水の流動にともなって拡散していると推察されている¹⁾。しかし、多摩川の場合は、上流部に大きな市街地や工場地帯はなく、水源の山梨県塩山市の山中から奥多摩湖(Fig.1)まで、河川は山間

を流下する⁹⁾。それにもかかわらず、1993年3月の調査では上流へいくほど高濃度で検出された。また、羽村堰より上流部のS1～S5 (Fig.1)における調査では、最上流調査地点のS1 (奥多摩湖の下流約5 km) で76ng/LのTDCPPが検出された。上流と下流での濃度の変動が小さいということは、上流部に非常に大きな発生源が存在し、それより下流での河川水中濃度に影響を与えていると推察される。今回の調査では、多摩川の上流部におけるTDCPPの発生源は特定できなかったが、今後詳細な調査が必要である。

Table 2 Concentration of some compounds in water of Tamagawa river and its tributaries (ng/L) (August, 1993–November, 1994)

compound	Tamagawa river mean		tributaries mean		
	S5-S7 n=15	S9-S14 n=26	Akikawa riv. T1 n=3	Asakawa riv. T2 n=3	Nogawa riv. T3 n=3
MEP	2.55	30.4	2.65	23.0	76.2
CAT	6.09	69.2	14.3	40.5	83.6
TEP	0.88	18.5	0.46	85.1	25.9
TBP	3.57	58.1	2.90	207	154
TCEP	20.4	267	13.1	190	475
TBXP	14.8	384	13.6	507	1300
TDCPP	48.4	52.0	30.5	41.4	57.3
TPP	3.09	11.0	2.57	9.86	13.9
Galaxolide	8.32	277	11.8	311	307
Musk ketone	3.25	65.8	3.71	55.2	63.3

3. 1. 3 合成香料

ガラクソリドとムスケトン は、共に化粧品や石鹸などに使用されている合成香料である。

Fig.3に示した通り1993年から1994年に行った調査における濃度範囲は、ガラクソリド0.01～504ng/L、ムスケトン1.4～122ng/Lであった。

Fig.6には濃度分布を示した。ガラクソリドとムスケトンは夏期に濃度が低くなる傾向を示した。ふたつの物質の濃度分布は非常に良く似ており、ガラクソリドとムスケトンの濃度比は1.6～7.6の範囲であった。また、OPEsと同様にS7からS9の間で20～30倍となる顕著な濃度上昇を示した(Table 2)。

ムスケトンについては、生物相への残留性に関する研究がいくつかある^{3,4)}。1980年には山岸ら³⁾により、多摩川の魚類や東京湾の貝への残留性が報告されている。

Fig. 5 Concentrations of organophosphoric acid triesters in water of Tamagawa river and its tributaries (August, 1993–November, 1994)

その報告の中で、多摩川及び流入河川水中におけるムスケトンの平均濃度は、多摩川で9.9ng/L、流入河川で11.8ng/Lであった。これに対して本研究での測定結果は、多摩川の全測定地点での平均が42.9ng/L、流入河川については平均40.7ng/Lであった。流入河川については測定河川が多少異なるが、山岸らによる1980年から1981年における測定値と比較すると、多摩川及び流入河川水中の濃度は明らかに上昇傾向にあることが示唆された。

ガラクソリドは、AETT(Acetyl ethyl tetramethyl tetralin)という合成ムスクに神経毒性、内臓退色が発見されたため、その代替品として開発された物質であるが²³⁾、これまでに環境中から検出されたという報告はない。

ムスケトンやガラクソリド等の香料について、環境

中での調査例は少なく、ガラクソリドについては、河川内での生物系に与える影響や残留性等についても不明な点が多いため、今後も調査を継続していく必要がある。

3. 2 河川への供給源に関する調査

3年間にわたる調査の結果、多目的施用農薬、OPEsおよび合成香料など多摩川河川水中の人間活動起源物質の多くが、S7からS9の間で顕著な濃度上昇を示した。この区間の現地踏査の結果、Fig.2に示したようにいくつかの流入河川、下水処理場放流樋管、都市下水、農業用水の排水口が確認されたため、これらの供給源からの多摩川に対する負荷について調査した。

3. 2. 1 農薬

各供給源及び多摩川河川水中のMEP, CAT, IBP濃度をFig.7に示した。

MEPとCATのS7からS10の区間における多摩川での濃度範囲は、MEPが3.4~29.7ng/L, CATが13.0~66.2ng/Lであった。各種供給源での濃度範囲は、MEPが21.2~134ng/L, CATが7.15~382ng/Lであり、多摩川よりも高濃度であった。特に濃度が高かったのはMEPがG3（都市下水）で134ng/L, CATがT2（谷地川）で382ng/Lであった。その他、CATでは下水処理場放流水（H1~H4）でも比較的高く、106~147ng/Lであった。谷地川におけるCATの発生源としては農耕地が推察されるが、都市下水や下水処理場へ流入する発生源としては、一般家庭や公園・緑地等の非農耕地が考えられる。このことから多目的施用農薬は、散在する発生源から下水処理場や都市下水または雨水路を通じて集積され、多摩川へ流入していることが示唆された。

Fig.7に示したように水田農薬であるIBPはMEPやCATとは異なり、S7で最も高濃度を示し、S10へ流下するまでに約1/7の濃度となった。各種供給源ではS7での濃度

を超える流入はなく、比較的高かったのは、N1（農業用水）やT2（谷地川）、T3（根川）であった。従って、多摩川におけるIBPの主な発生源は農耕地であり、河川では下水処理場放流水等の流入により徐々に希釈されていくと推察された。

このような河川への供給源の違いは、MEPやCATなど多目的施用農薬の非農耕地での使用による水系への負荷を示唆する結果となった。

3. 2. 2 有機リン酸トリエステル類 (OPEs)

TCEP, TBP, TBXPについて各供給源及び多摩川河川水中での濃度をFig.8に示した。

OPEsについては、多摩川における濃度よりも高濃度で流入する供給源が多かった。例えばTCEPの場合でみると、多摩川における濃度範囲は17.6~241ng/Lであるのに対し、N1（農業用水）とG3（都市下水）を除いた各供給源における濃度は247~1030ng/Lであった。

最も高い濃度を示した供給源は化合物によって異なり、TBPとTEPは下水処理場放流水と浅川、TCEPとTDCPPは下水処理場放流水、TBXPとTPPは都市下水で

Fig. 6 Concentrations of perfume ingredients in water of Tamagawa river and its tributaries (August, 1993–November, 1994)

あった。この結果は発生源の違いを示唆しているものと推察される。

各化合物の濃度レベルの順序は、流入河川(T2~T4)、都市下水(G1~G3)においてはTBXP>TCEP>TBP>TDCPP>TEP>TPPであり、多摩川における順序と同じであった。一方、下水処理場放流水(H1~H4)では、TCEPの濃度レベルがもっとも高く平均770ng/Lであり、次いでTBXPが高く平均290ng/Lであった。TCEPやTDCPPなどの塩素系OPEsは、環境中および各種処理施設における分解性の悪いことが知られている^{18-20, 24-26)}。また、石川ら¹⁷⁾はTCEPとTDCPPについて下水処理場放流水から他の排水および河川水よりも高濃度で検出している。多摩川における調査結果からもTCEPが下水処理場において処理されにくく、下水処理場放流水から河川への負荷が大きいことが明らかとなった。

TBXPやTPPは、それぞれ一部の都市下水で特に高い

濃度を示した(Fig.8)。TBXPの濃度が非常に高かったG2(都市下水)は、周辺が住宅地であり下水道普及率が低いことから²⁷⁾、この地域におけるTBXPの主な発生源としては生活雑排水が考えられる。また、TBXPは道路上堆積物から他のOPEsに比べて顕著に検出されている¹⁸⁾。G2は雨水路としても使用されていることを考慮すると、道路上堆積物からの影響が考えられる。このようにいくつかの発生源からの負荷が都市下水に集積し、多摩川に負荷されていることが示唆された。

3. 2. 3 合成香料

合成香料の各供給源および多摩川河川水中での濃度をFig.9に示した。河川水中と同じく、各供給源においてもガラクソリドはムスケトンよりも高濃度であり、濃度比は2~7倍の範囲であった。多摩川水系における濃度分布がよく似ていたことから、ガラクソリドとムスク

Fig. 7 Concentrations of pesticides in water of discharges and Tamagawa river from Haijima-bashi (S7) to Sekido-bashi (S10) (August, 1995)

ケトンの供給源や河川水中での挙動は類似しているものと推察される。

合成香料は下水処理場放流水で最も高濃度で検出され、濃度範囲はガラクソリドで850~1800ng/L、ムスケトンで170~320ng/Lであった。次いで都市下水で高く、ガラクソリドが45~910ng/L、ムスケトンが18~150ng/Lであった。多摩川及び流入河川(T2,T3,T4)での濃度範囲は、ガラクソリド6.7~320ng/L、ムスケトン4.2~59ng/Lであった。

石鹸や化粧品中の香料という用途や、生活雑排水の混入率が高い都市下水(G2)²⁷⁾において高濃度(ガラクソリド910ng/L、ムスケトン150ng/L)で検出されたことが

ら、発生源としては主に生活系排水が考えられる。山岸ら³⁾もムスケトンの主な汚染源として家庭雑排水を推察している。

ガラクソリドとムスケトンは、ともに現在国産品はほとんどなく、1991年の輸入量はガラクソリド約8000kg、ムスケトンが45,000kg¹⁵⁾である。輸入量はムスケトンの方が多いが、河川水及び各種排水中濃度はガラクソリドの方が高かった。

3. 2. 4 各種供給源からの負荷

S7からS10の区間における各種供給源からの負荷が、水系汚染にそれぞれどの程度寄与しているかを把握する

Fig. 8 Concentrations of organophosphoric acid triesters in water of Tamagawa river from Haijima-bashi (S7) to Sekido-bashi (S10) (August, 1995)

ため、各供給源からの負荷量と、この区間における河川水中化合物の増加量を比較した。増加量としてはS7とS10における通過量の差を用いた。尚、流量データについては測定が困難であったため、採取時の各年各月の、東京都及び建設省による観測値を参考とした^{21, 22, 28, 29)}。

(但し、G2は流量の測定地点となっていなかったため、採水当日の様子で流量が同程度であったG3の流量を参考とした。)

まず、1993年から1995年に行った7回の調査における、この区間の増加量の平均値、変動範囲、変動係数を算出しTable 3に示した。変動係数は30~100%であり、環境水における試算結果としては比較的分動が少ないものと考えられる。若干の季節変動が見られた合成香料などは、夏期とそれ以外の時期にわけて変動係数を算出すると、夏期のガラクソリドで約13%、ムスケトンで30%と全試料の場合より変動は小さくなった。TCEPの場合では1993年8月の増加量(323g/day)を除くと、変動範囲は126~192g/dayであり、変動係数は約20%であった。増加量の変動が少ないということから、この区間における負荷はある程度定常的であることが考えられた。

1995年8月の測定値を用いて、各供給源からの負荷量を合計し(Table 4 A)、同日の増加量(Table 4 B)と比較した。負荷量は増加量の約1~4倍(Table 4 A/B)という結果が得られ、この区間における増加量は下水処理場放

流水、都市下水、流入河川からの負荷量でほぼ説明された。負荷量と増加量の比が、比較的高かったムスケトン(4.3)やガラクソリド(3.9)、TPP(2.5)などについては、河川水中での分解や¹⁸⁻²⁰⁾生物相への濃縮^{3, 4)}等が推察される。

次に、下水処理場放流水、都市下水、流入河川からの負荷の割合をFig.10に示した。調査した全ての化合物について下水処理場放流水と流入河川からの負荷の割合が高く、都市下水からの負荷はTPPやTBXPなど比較的多

Table 3 Increased amounts from Haijima-bashi (S7) to Sekido-bashi (S10)
(August, 1993-August, 1995)

Compound	Mean (g/day)	Range (g/day)	C. V. (%)
TEP	16.2	5.35-48.2	103
TBP	58.1	15.5-129	65.2
TCEP	181	126-323	37.8
TBXP	267	120-461	54.9
TDCPP	16.9	8.96-30.9	87.0
TPP	5.90	4.77-6.75	11.7
MEP	15.2	9.34-23.1	55.3
CAT	41.1	22.9-55.8	27.9
Galaxolide	207	125-369	41.5
Musk ketone	42.7	24.7-87.5	70.7

Fig. 9 Concentrations of perfume ingredients in water of discharges and Tamagawa river from Haijima-bashi (S7) to Sekido-bashi (S10)
(August, 1995)

い化合物でも6～7%程度であった。下水処理場からの負荷は、TCEPやTPP、ガラクソリド、ムスケトンで60～90%、その他の化合物についても40%以上の割合を占めており、大きな流入河川に匹敵する、またはそれ以上の負荷量をもたらししていた。

OPEsや多目的施用農薬など非点源的な汚染形態を示す化学物質は、発生源やその供給経路を把握するのは非常に困難であるが、下水道のある程度整備された都市域（多摩川流域の下水道普及率約85%³⁰⁾）においては、最終的に下水処理場に集積される割合が大きいことが推察された。よって、下水処理場におけるこれらの化合物に対する制御対策は、水系への供給量の削減に大いに貢献するものと考えられる。

要 約

農薬、有機リン酸トリエステル類、合成香料等15種類の化合物について、多摩川水系における河川水中濃度を、1993年から1995年の期間に8回調査した。

水田農薬の濃度は明らかに夏期において上昇したが、合成香料では夏期に若干減少した。また、OPEや合成香料、一部の農薬は、拝島橋(S7)から関戸橋(S10)の間で顕著な濃度上昇を示した。

S7からS10の区間における主要な供給経路からの負荷量を見積もったところ、この区間における化合物の増加量は、流入河川、下水処理場放流水、都市下水からの負荷量の合計で概ね説明された。また、TCEPやTDCPP, TPP, CAT, ガラクソリド、ムスケトンについては、下水処理場放流水からの負荷が主要な流入河川からの負

荷より大きいと算出された。

文 献

- 1) 福島実, 川合真一郎: 難燃性可塑性有機リン酸トリエステル類による水質汚濁の現状と推移, 生態化学, **8**, No.4, 13-24, (1986)
- 2) 尹順子, 寺口智美, 朱曉明, 岩島清: 多摩川におけ

Table 4 The sum of estimated loads and increased amount from Haijima-bashi (S7) to Sekido-bashi (S10)
(August, 1995)

Compound	A (g/day)	B (g/day)	A / B
TEP	32	25	1.3
TBP	83	55	1.5
TCEP	392	192	2.0
TBXP	446	461	1.0
TDCPP	73	29	2.6
TPP	17	6.7	2.5
MEP	27	23	1.2
CAT	80	49	1.6
Galaxolide	601	155	3.9
Musk ketone	114	27	4.3

A: The sum of estimated loads from several discharges

B: Increased amount from Haijima-bashi (S7) to Sekido-bashi (S10)

Fig. 10 Concentrations of estimated loads from tributaries and discharges of sewage treatment plants and municipal wastewaters

- : the sum of estimated loads from tributaries of Tamagawa river
- : the sum of estimated loads from discharges of municipal wastewaters
- : the sum of estimated loads from discharges of sewage treatment plants

- る溶存有機化合物の検索と定量. 環境化学, **4**, 325-333, (1994)
- 3) Yamagishi, T., Miyazaki, T., Horii, S., and Akiyama, K.: Synthetic musk residues in biota and water from Tama river and Tokyo Bay (Japan). *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **12**, 83-39 (1983)
- 4) Rimkus, G. G., and Wolf, M.: Nitro musk fragrances in biota from freshwater and marine environment. *Chemosphere*, **30**, 641-651 (1995)
- 5) 畠山成久, 白石寛明, 浜田篤信: 霞ヶ浦水系河川のヌカエビ (*Paratya compressa improvisa*) 生物試験による農薬毒性の季節変動. 水質汚濁研究, **14**, 460-468 (1991)
- 6) 畠山成久, 福嶋悟, 笠井文絵, 白石寛明: 河川の藻類生産に及ぼす除草剤の影響評価. *Jpn. J. Limnol.*, **53**, 327-340 (1992)
- 7) Gold, M.D., Blam, A., and Ames, B.N.: Another flame retardant, tris-(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate, and its expected metabolites are mutagens. *Science*, **200**, 785-787 (1978)
- 8) Cho, K. J., Takimoto, K., and Okada, M.: Fate of tricresyl phosphate isomers in Kurose River (Japan). *Wat. Sci. Tech.*, **30**, No.10, 189-197 (1994)
- 9) 東京都多摩振興検討委員会, 「多摩川流域総合利用基本計画」策定に関する基礎調査報告書 (1992)
- 10) 中村又善, 大崎靖彦: 環境における農薬に関する研究 (第2報) - 筑後平野の河川水系における農薬の実態調査 - . 全国公害研究会誌, **9**, No.1, 35-39 (1984)
- 11) 森喜博, 島田美昭, 谷口泰崇, 山本康司, 上平修司, 田中正, 小山武信, 坂本正: 河川水中の農薬の調査. 和歌山衛公研年報, **38**, 83-86 (1992)
- 12) 丸論: 水系環境における農薬の動態に関する研究. 千葉県農試特報, **18**, 1-62 (1991)
- 13) 山口之彦, 福嶋実, 藤田忠雄, 山田明男: 淀川水系における農薬の分布および季節変動. 環境化学, **1**, 56-63 (1991)
- 14) 東京都統計協会: 第43回東京都統計年鑑 平成3年度版
- 15) 「12093の化学商品」. 化学工業日報社, 東京 (1993)
- 16) 福島実, 小田國雄, 東海明宏, 川合真一郎: 陸上と水中における有機りん酸トリエステル類 (OPES) の存在状態の比較. 水質汚濁学会講演集, **23**, 297-298 (1989)
- 17) 石川精一, 重住研一, 安田和彦, 重森伸康: 工場排水および生活排水中の有機りん酸エステル類の定量. 水質汚濁研究, **8**, 529-535 (1985)
- 18) 剣持堅志, 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報有機りん酸トリエステル類の自然環境中における動態について. 岡山県環境保健センター年報, No.4, 103-110 (1980)
- 19) 服部幸和, 石谷寿, 久下芳生, 中本雅雄: 環境水中における有機りん酸エステル類の減衰. 水質汚濁研究, **4**, 137-141 (1981)
- 20) 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底泥中の細菌による有機りん化合物の分解. 環境技術, **23**, No.2, 86-91 (1994)
- 21) 東京都環境保全局, 平成5年度「公共用水域の水質測定結果」(資料編). 東京 (1994)
- 22) 東京都環境保全局, 平成6年度「公共用水域の水質測定結果」(資料編). 東京 (1995)
- 23) Gressel, Y., Troy, W.R., Foster, G., V.: Safty evaluation of four bicyclic musk fragrance-chemical relative to the neurotoxin, Acetyl Ethyl Tetramethyl Tetralin (AETT). *Dev. Toxicol. Environ. Sci.*, **8**, 53-58 (1980)
- 24) 石川精一, 重住研一, 安田和彦, 重森伸康: 有機りん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, **8**, 799-807 (1985)
- 25) 若林明子, 鬼塚聡, 川原浩: 有機りん酸エステル類の環境水中での生分解性 (その1). 東京都公害研究所年報, 1984, 119-121 (1984)
- 26) 若林明子, 鬼塚聡, 永沼義春: 有機りん酸エステル類の環境水中での生分解性 (その2). 東京都公害研究所年報, 1985, 125-128 (1985)
- 27) 日野市 資料
- 28) 東京都環境保全局水質保全部 提供
- 29) 建設省京浜工事事務所河川環境課水質調査係 提供
- 30) 東京都環境保全局, 平成5年度「公共用水域の水質測定結果」(総括編), 東京 (1995)