

大和川における水質調査

張野 宏也^{*1}、村瀬 美咲^{*2}、三宅亜希子^{*2}、津田侑未子^{*2}
八東 絵美^{*3}、山尾 千晶^{*4}

Water Quality Survey in Yamato River

HARINO Hiroya^{*1}, MURASE Misaki^{*2}, MIYAKE Akiko^{*2}, TSUDA Yumiko^{*2}
YATSUZUKA Emi^{*3}, YAMAOKI Chiaki^{*4}

*1 神戸女学院大学 人間科学部 環境・バイオサイエンス学科 教授

*2 神戸女学院大学 人間科学部 環境・バイオサイエンス学科 卒業生

*3 神戸女学院大学 人間科学部 環境・バイオサイエンス学科 嘱託教学職員

*4 神戸女学院大学 人間科学部 環境・バイオサイエンス学科 元嘱託教学職員

連絡先：張野宏也 〒662-8505 西宮市岡田山4-1 神戸女学院大学人間科学部環境・バイオサイエンス学科
harino@mail.kobe-c.ac.jp

要 旨

奈良県を流れる大和川で水質調査を行った。生物化学的酸素要求量 (BOD)、化学的酸素要求量 (COD)、フミン酸、浮遊物質 (SS) およびヘキサン抽出物の濃度は、2.3-6.9mg/L、1.9-3.8mg/L、0.05-6.1mg/L、0.6-3.6mg/L および0.2-17mg/Lであった。BOD とフミン酸の濃度は上流から下流へと減少した。これは、枯葉や農業排水に含まれる窒素化合物による影響であることが考えられる。COD、浮遊物質およびヘキサン抽出物の濃度は変化がみられなかった。ヘキサン抽出物には灯油、機械油および食用油が含まれていた。

キーワード：モニタリング、河川、浮遊物質、有機物質、油分

Summary

Water quality in water samples from Yamato River, Nara prefecture was surveyed. The concentrations of biochemical oxygen demand (BOD), chemical oxygen demand (COD), humic acid, suspended solid (SS) and hexane extracts were in the range of 2.3-6.9mg/L, 1.9-3.8mg/L, 0.05-6.1mg/L, 0.6-3.6mg/L and 0.2-17mg/L, respectively. The concentrations of BOD and humic acid form were decreasing upstream to downstream, suggesting that the high concentration of BOD upstream is due to nitrogen containing dead leaves and agricultural effluents. No domestic changes of the concentration of COD, solid substances and hexane extracts between upstream and downstream were observed. Kerosene, machine oil and cooking oil in hexane extracts were contained.

Keywords: Monitoring, River water, Suspended solid, Organic matter, Oil contents

1. 研究の背景と目的

通常、河川に生活排水が流れ込んでも好気性の微生物の働きにより、有機物を分解することができる。これを河川による自浄作用と呼んでいる¹⁾。しかし、河川に流入する有機物量が多くなり微生物が分解できる許容量を超えると、水の透視度や色に変化が生じ水質が悪化する。さらに有機物を分解しようと微生物が増殖し、水中の酸素が大量に消費される。このように水中が貧酸素状況下になると、そこに生息する魚介類は酸素欠乏状態になり、大量死が発生する。また、微生物の種類が好気的微生物から嫌気的微生物に変わり、水や底泥中に含まれる元素を還元し硫化水素やメタンガスを生成し、下水臭や泡が生じるようになる。1960-1970年代の高度経済成長期には、大規模な工場やコンビナートが建設され、人口が一部の地域に集中した。このため、大都市圏は大量の化学物質を含む工場排水や、各家庭から有機物や窒素化合物を含む生活排水が未処理のまま川へと垂れ流されたことにより、河川の自浄能力をはるかに超えた。そのため、水中の有機物、窒素やリン等の濃度が増加し富栄養化や河口域の底泥のヘドロ化問題が勃発し、河川や海域の汚染は深刻なものとなった²⁻³⁾。

河川の汚濁を改善するために、直接河川に事業所廃水や生活排水が流入しないように、排水規制や下水道設備が整備された。特に日本の下水道整備率は年々増加し、現在では全国で77%が下水道を通して下水処理場で排水を処理し公共用水域に流している⁴⁾。さらに、大阪府市をはじめ大都市圏での下水道の普及率はさらに高く90%以上であり、今後も行政機関は下水道普及率を上げようと計画している⁵⁾。しかし、いまだ下水道設備が整っておらず、し尿に関しては単独処理浄化槽や、し尿処理センター施設地域で処理が行われているものの、その他の生活雑排水は未処理で放流されている地域もある。このような地域では、生活排水を直接河川に流さないためにし尿と生活雑排水の両方を処理できる合併処理浄化槽の普及を進める必要があるが、コストの問題などもあり、実現していないのが現状である。

大和川は、幹川路延長68km、流域面積1,070km²、年間平均総流出量8.1億 m³の第一級河川であり、大阪府と奈良県の38市町村を流れ、流域内人口は約215万人に上る⁶⁾。環境基本法に基づき、河川の水質汚濁の量は生物化学的酸素要求量（BOD）で表すことが決められている。大和川は昭和47年から平成23年までBODが20mg/Lから5mg/Lと減少しているにもかかわらず、全国レベルでワースト2位以上を維持し続けていた。この状態を改善するため大和川に注ぐ支流に河川浄化施設を導入し水質の改善を試みた結果、平成25年ではBODの年平均値が2.5mg/L近辺になり、BODの平均値からみた河川の水質ワースト5からは除外されたが、一部の地域ではなおも高いところが存在する⁷⁾。

本研究では、大阪市南部を流れる大和川をモデル水域として、有機汚濁の指標となる有機物量、フミン酸および油分を対象にして汚染実態を調査し、その要因を考察する。

2. 実験

2.1 調査地点

大和川の全域調査は2011年7月28日に地点Y1-7およびY9-14と、支流のY8で採水を行った(図1)。詳細調査として地点Y6-7、Y9で2011年9月1日と2011年12月1日に採水を行った。天候は7月28日は曇り後晴れであったが、9月1日は台風が接近していることにより曇り時々雨、12月1日は晴れであった。

地点Y1-Y5である上流域は、生駒山や信貴山葛城山、金剛山など山に囲まれている地域で、居住人口は少ないが農業が盛んで田畑が多い。中流域に属する地点Y6-Y10は中小企業の町工場が多く存在する。下流域に位置する地点Y11-Y14は上流域や中流域に比べて人口が多く工業地帯であり、交通量も多い。大和川流域に存在する主な下水処理場として、Y1の前には奈良県浄化センター、Y10とY11の間には大井水みらいセンター、地点Y12とY13の間には、今池水未来センターがある。

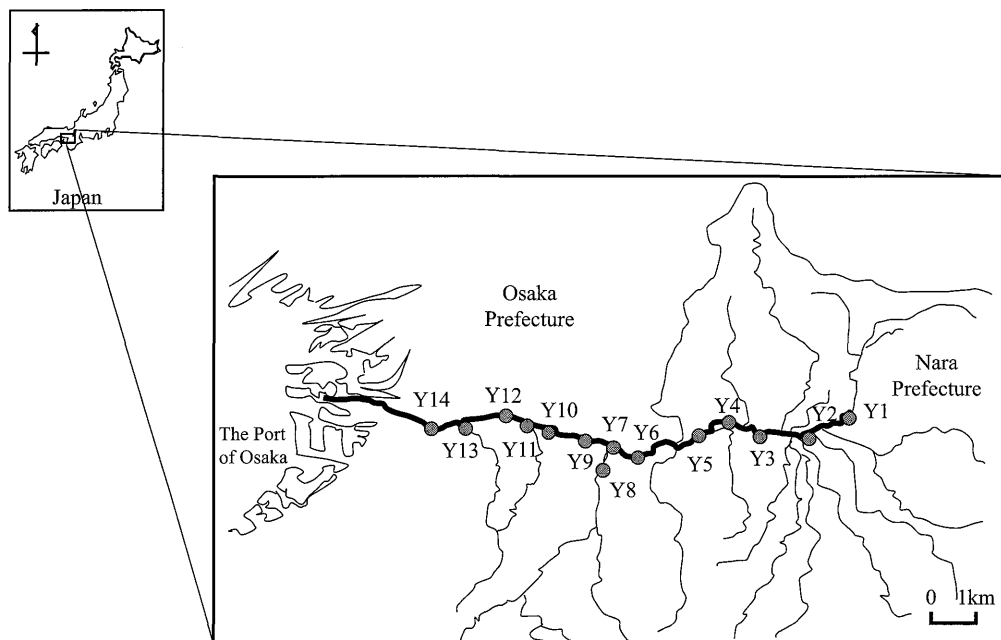


図1 大和川における採水地点

2.2 化学分析

2.2.1 試薬

BOD、化学的酸素要求量(COD)、フミン酸およびヘキサン抽出物の測定に使用した試薬は特級グレード以上を使用した。

2.2.2 BODの測定方法

試料100mLを102mLのフラン瓶に移し、I液(硫酸マンガン(II)溶液)1mLとII液(アルカリ性ヨウ化カリウム-アジ化ナトリウム溶液)1mLをピペットの先端を試料中に挿入し

て手早く加え、約1分間振とう後静置した。硫酸1 mLを加え、ふたたび密栓して振とうし沈殿を溶解後、全量をコニカルビーカーに移した。25mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、溶液の黄色が薄くなってから指示薬として1 mg/L でんぷん溶液1 mLを加え、生じたヨウ素でんぷん溶液の青色が消えるときを終点とした。溶存酸素量 (DO) の値は以下の式を用いて算出した。

$$\text{DO (mg/L)} = (a - b) \times (1000/c) \times 0.2 \text{-----(1)}$$

a : 滴定に要した過マンガン酸カリウム溶液 (mL)

b : ブランクの滴定に要した1/40N 過マンガン酸カリウム溶液 (mL)

c : 試水の量 (mL)、本実験では100mL

フラン瓶に採取した試料を5日間20℃のインキュベーターに放置後、再度DOを測定した。BODは採取時のDOの値から、5日放置後のDOの値を引くことで求めた。C-BODは試料100mLにN-アрилチオ尿素溶液0.2mL加え、BOD値を算出する方法と同様の操作で算出した。また、N-BODは、BODの値からC-BODを引くことで求めた。

2.2.3 CODの測定方法

メスシリンダーを用いて試水100mLをコニカルビーカーに入れた。駒込ピペットを用いて、コニカルビーカーに硫酸(1+2) 5mL、0.1mol/L硝酸銀溶液1 mLを添加した。さらに1/40N 過マンガン酸カリウム溶液10mLを添加するやいなや、ウォーターバスで正確に30分間煮沸した。煮沸後、直ちにウォーターバスからビーカーを引き上げ、1/40N しょう酸ナトリウム溶液10mLを各々正確に添加した。攪拌しながら1/40N 過マンガン酸カリウム溶液を試水の色がわずかに微紅色になるまで加えた。滴定量を式(2)に代入し、過マンガン酸カリウム消費量(mg/L)を求めた。

$$\text{過マンガン酸カリウム消費量 (KMnO}_4\text{mg/L)} = (a - b) \times (1000/c) \times 0.2 \text{-----(2)}$$

a : 滴定に要した過マンガン酸カリウム溶液 (mL)

b : ブランクの滴定に要した1/40N 過マンガン酸カリウム溶液 (mL)

c : 試水の量 (10mL)

溶存態CODは、採取した水試料を孔径1μmのろ紙を用いてろ過した水のCODを測定した。また、懸濁態CODはCODの値から溶存態CODを差し引くことで算出した。

2.2.4 浮遊物質(SS)

あらかじめろ紙を110℃で2時間加熱乾燥させ重量測定した。試料1Lをろ紙に通水し、110℃で2時間加熱乾燥させ、デシケーターで保存した。通水前後のろ紙の重量の差から、浮遊物質質量を算出した。

2.2.5 フミン酸

試料水40mLを100mL容ビーカーにとり、6 mol/L HCl 0.5mLおよび10% NH₄OH・HCl 1 mLをメスピペットで加え、5分間煮沸し、コロイド状の鉄を完全に分解した。室温まで冷却したのち、0.1mol/LのEDTA溶液2 mLを加えてよくかき混ぜた。pHメーターで

6 MNH₃ 水溶液を加え pH10とした。水を加えて50mLとし、410nmの波長で吸光度を測定した。また、検量線としてフミン酸0.5gをとり、0.1mol/L NaOH 溶液を加えて溶解し、6 mol/L HClで pHを7~8とし、全液量を500mLとして、フミン酸類標準溶液を調製した。フミン酸類標準溶液を用い、同様の操作を行い検量線を作成した。試料の吸光度と検量線を比較し、フミン酸類の濃度を算出した。

2.2.6 ヘキサン抽出物質

水試料1Lに指示薬として0.1%メチルオレンジ溶液1mLを加え、6N塩酸でpH4以下に調製した。ヘキサン50mLを加えて2回抽出し、ヘキサン層を無水硫酸ナトリウムで脱水した。乾燥後あらかじめ重量を測定したアルミ容器にヘキサン層を移し、ホットプレート上80℃でヘキサンを揮散した。アルミ容器を乾燥器に入れ80℃で30分乾燥後デシケーター中で室温に戻し、重量を測定した。ヘキサン揮散後のアルミ容器の重量とはじめのアルミ容器の重量の差からヘキサン抽出物の重量を算出した。

2.2.7 質量分析計付きガスクロマトグラフィー (GC/MS) による油成分の測定

市販の灯油、機械油および食用油(日清キャノーラ油)を購入し、それぞれ10mg/L溶液になるようにヘキサンで希釈した。また、ヘキサン抽出物の測定と同様の方法で、油分を水試料から抽出し、最終液量を1mLとしGC/MS用試料とした。GC/MSの条件は、注入口温度290℃、スプリットレス法で1mL注入した。昇温条件は45℃で1分間放置し、10℃/minで280℃まで昇温後10.5分保持した。測定はSCANモードで行った。

2.2.8 統計解析

各項目の相関係数を求めるのに、Micorsoft社エクセルの分析ツールを用いた。

3. 結果・考察

3.1 C-BODとN-BOD

大和川全域におけるBOD値は2.3-6.9mg/Lであった(図2)。BODの値は上流から下流にかけ、減少していく傾向が認められた。大和川は環境省の定める生活環境の保全に関する環境基準として、上流域はA類型でBODが2mg/L以下、中流域はC類型でBODが5mg/L以下、下流域はD類型でBODが8mg/L以下に指定されている⁸⁾。平成25年度公共用水域水質測定結果をみると、中、下流域は基準値内であるが、上流域は基準値を超えている。本研究においても、上流域に位置するY1-2ではBOD値が5.6-6.8mg/Lであり、基準値の2mg/Lを超えている地点が多くみられた。そこで、上流域でBODが高い要因を検討するため、C-BODを測定し、BOD値からC-BOD値を差し引くことからN-BODを算出した(図2)。C-BODとは有機物質の分解にともなう酸素消費のことを示し、N-BODとはアンモニア性窒素等の酸化つまり硝化反応にともなう酸素消費量を意味する。全域のC-BODは0.42-4.4mg/L、N-BODは0-6.5mg/Lであり、上流ではBODのうちN-BODがC-BODを上回っていた。これは、上流ではし尿や農業排水に含まれる化学肥料等からアンモニア系窒素が排出され、それを微生物が酸化するために酸素を消費したためN-BODの値が高かったことを示す。つまり、上流域で基準値を上回るの、BODとして測定しているのは有機物では

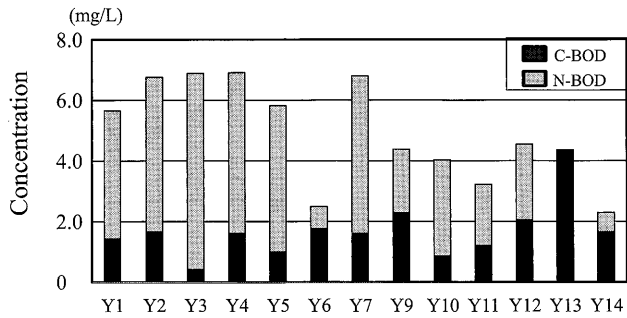


図2 C-BODとN-BODの濃度

なくアンモニア性窒素の硝化によるものの寄与が大きいと考えられる。

その後C-BODの濃度は下流に向かい増加し、河口域ではC-BODがN-BODを上回っていた。中流や下流域に向かうと、生活排水や工場排水等に含まれる油等の有機物質が主流を占めるようになることからC-BODの値が高くなったものと推定される。Y10とY11、Y12とY13の間には下水処理場がある。通常下水処理場の前後のN-BODを比較すると、処理場前に比べ処理場後の値が高くなると報告されている⁷⁾が、このような傾向は認められなかった。

3.2 懸濁態CODと溶存態COD

有機物を測定する方法として、BODの他にCODという方法がある。BODは微生物を利用して有機物量を測定する方法であり、CODは有機物を化学的に酸化することで測定する方法である。したがって、両方法ともに有機物量を測定する方法であるが、BODは微生物に分解されやすい有機物のことであり、CODは微生物に易分解性の有機物に加え、難分解性の有機物を含むというように、両者で有機物の成分が異なる。BODと同様に大和川全域におけるCODも測定した(図3)。CODの値は1.9-3.8mg/Lであった。基本的に河川水の有機物量を測定するのはBODであると環境基準に定められているため、CODの結果は少ないが、田口と日下⁹⁾によると京都府の由良川では0.8-2.2mg/L、その支流の上抹川、土師川および牧川では1.8-2.2mg/Lと報告している。また新矢ら¹⁰⁾は、大阪市内河川のCODは5-13mg/Lと報告している。張野ら¹¹⁾も大阪の大阪市内河川域と神崎川流域におけるCODの測定を行った。大

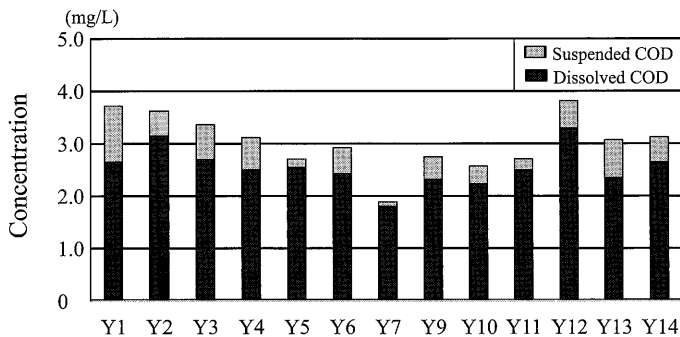


図3 溶存態および懸濁体のCODの濃度

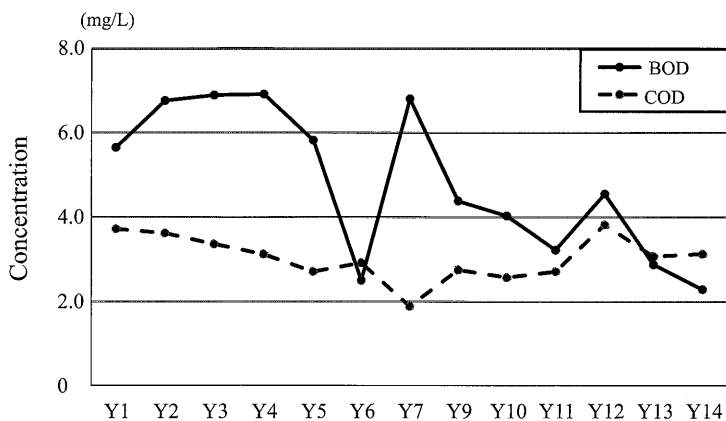


図4 大和川におけるBODとCODとの関係

阪市内河川域での平均値は5.3mg/L、神崎川流域では5.4mg/Lと報告している。これらの値と比較すると、今回測定された大和川の濃度は他の水域に比べ極めて高い値ではないことがわかる。さらに、全域のCOD濃度を見ると、上流域と下流域にかけ顕著な濃度の変化は認められなかった。また、懸濁態と溶存態を分離しCOD濃度を測定すると、溶存態の占める割合が高く、有機物の成分として、懸濁体に付着している有機物よりも水に溶解している有機物が多いということが考えられる。地点Y6-7、9で9月2日と12月1日にも測定したが、この傾向は同じであった。

BODとCODの値を比較し、大和川流域における有機物の成分を考察した(図4)。上流域ではBODの値がCODに比べて高かったが、下流域になるとBODとCODの値がほぼ同じであった。張野ら¹¹⁾は、阪市内河川域のBODとCODの比率を算出した結果、河口域に向かうにしたがいCODの割合が増加したと報告している。つまり、上流域では微生物に分解されやすい有機物が多かったが、下流域になると微生物では分解されにくい有機物が増加しているということが考えられ、川の自浄作用は期待できないことが推察できる。

3.3 フミン酸

フミン酸とは、動物の死骸や植物の枯れ葉が土に埋もれ、土壌中の微生物の働きによって複雑に分解等を繰り返して生成した有機化合物のことをいう。フミン酸は0.05-6.1mg/Lで検出された。図5に示すように、フミン酸の濃度は上流から下流にかけて減少した。フミン酸は山林の落ち葉、樹木および動物の死骸等が微生物によって分解されて生成するため、上流の方が高い数値であったと考えられる。



図5 大和川におけるフミン酸の濃度の変化

3.4 浮遊物質 (SS)

粒子の直径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上で $2\ \text{mm}$ 以下を浮遊物質と呼び、川の透明度に影響を及ぼす。SSの濃度は $0.6\text{--}3.6\text{mg/L}$ であった。環境省の定める生活環境の保全に関する環境基準によると、SSは 50mg/L 以下に定められている。大和川のSSの濃度は基準値よりかなり下回っていた。大和川全域のSSの濃度をみると、図6に示すように上流から下流にかけて顕著な濃度の変化はみられなかった。BODやフミン酸の濃度は上流から下流にかけて減少していたにもかかわらず、浮遊物質は変化がみられなかったことから、浮遊物質の濃度は同じであるが、その成分は異なっているのかもしれない。

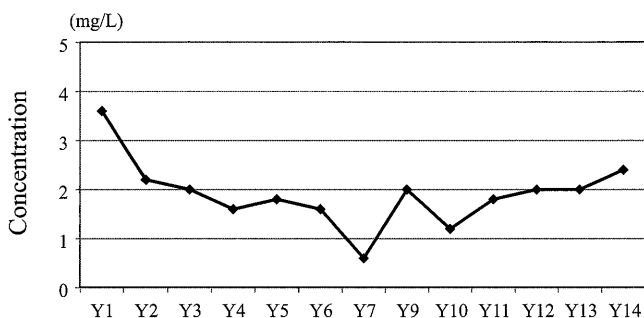


図6 大和川におけるSSの濃度の変化

3.5 油分

採水した試料をヘキサンで油分を抽出することで、そのヘキサン中に含まれる油分の重量から、水試料中に含まれる油分の濃度を測定した。大和川の河川水中の油分の濃度は $0.2\text{--}17\text{mg/L}$ で、地点間でばらつきが大きかったが、地点Y6と地点Y9で高い値を示した(図7)。地点Y9-12には中小企業や工場や住宅が集中しており、これらからの工業排水や生活排水が原因と考えられる。また地点Y7で濃度が低くなっているのは、地点Y8からのヘキサン抽出物濃度が 0.8mg/L の水が流入し、希釈されたからと考えられる。

油分の成分をGC/MSにより検討した。灯油、機械油および食用油をヘキサンに溶解し

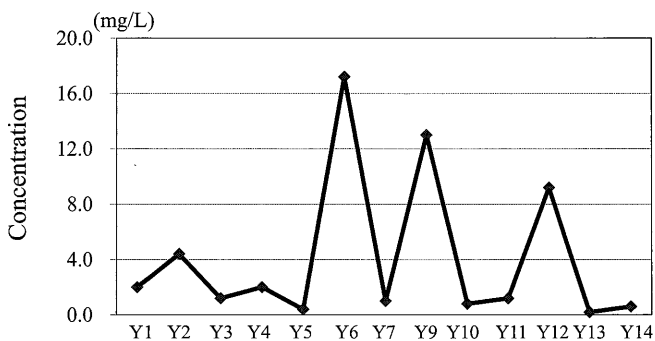
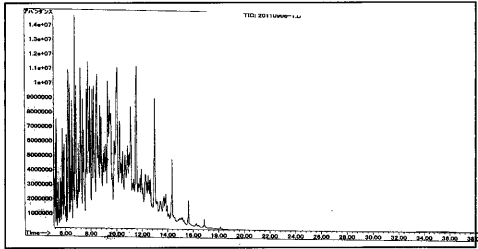
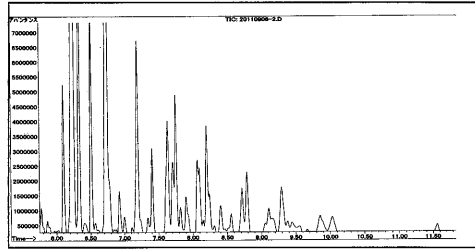


図7 大和川におけるヘキサン抽出物濃度の変化

Kerosene



Machine oil



Cocking oil

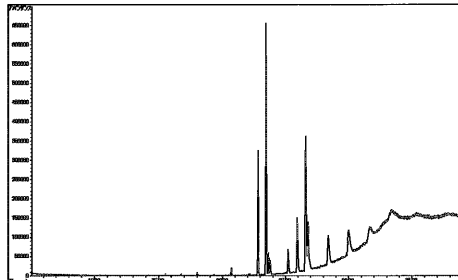
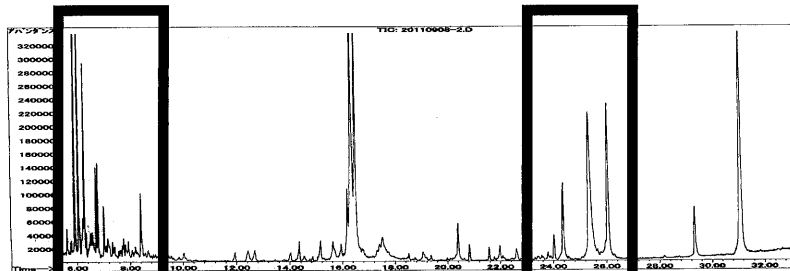
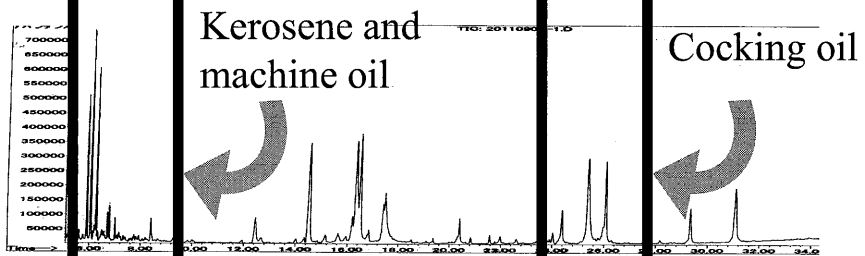


図8 GC/MSによる油成分のマスキロマトグラム

Y7



Y11



Y12

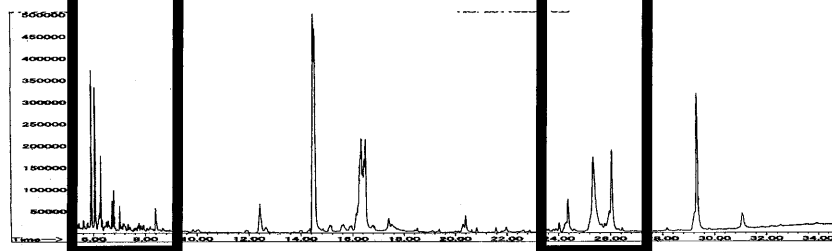


図9 調査地点 Y7、11-12におけるヘキサン抽出物のマススペクトル

GC/MS に注入すると図 8 に示すようなクロマトグラムを示す。図 9 は河川の中流域に位置する地点 Y7 と下流域に位置する地点 Y11-12 から得た水試料のヘキサン抽出物を GC/MS に注入した結果を示したものである。図 8 で得られたピークが図 9 にもみられることから、いずれの地点の河川水からも灯油、機械油および食用油が含まれていることがわかった。これらの結果から、大和川には工場からの機械油や灯油、家庭で使用されている食用油が河川に流出していることがわかった。

3.6 各水質項目間での相関

大和川全域において今回測定した各項目間の相関を算出した。SS と BOD 間では相関はみとめられず、COD と SS 間でもっとも高い相関係数を得た（表 1）。これは、SS の成分は難分解性の有機物であることの可能性が高いことを示す。つぎに、BOD とフミン酸間で高い相関がみられた。前述したように BOD の値を高くする要因としては有機物の他に窒素化合物の硝化がある。フミン酸に含まれる窒素化合物が微生物により分解されることで BOD 濃度が上昇したことが推察できる。

表 1 各項目間の相関図

	BOD	COD	SS	Humic acid	Hexane extracts
BOD	1				
COD	0.064	1			
SS	-0.08	0.769	1		
Humic acid	0.660	0.409	0.359	1	
Hexane extracts	-0.288	0.124	-0.018	-0.218	1

4. 結論

今回の調査のまとめを図10に示す。上流域では農業排水の流入や枯れ葉等が河川域に混入するため、有機物濃度やフミン酸の濃度が高くなる。BODの濃度が高くなるのは、農業排水や枯葉に含まれている窒素化合物を硝化することが要因である。中流域になると、工場や住宅が増えることにより、それらの施設から流出する機械油、灯油および食用油などの油分が河川に混入し有機物濃度を高くする。これらの有機物は難分解性有機物の割合が高く、微生物等により分解されず最終的には海に流れていく。

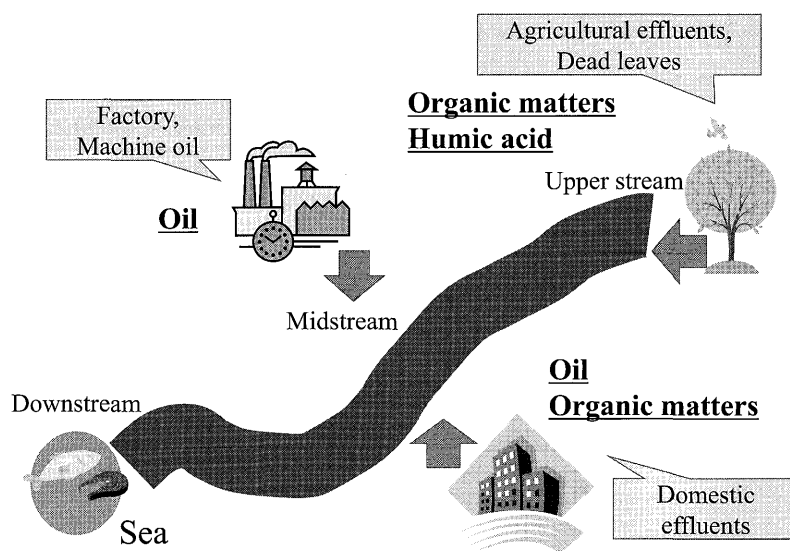


図10 大和川における水質の変化の要因

大和川はかつて非常に汚れた川であったが、流域住民の努力や河川浄化施設の導入により改善されたモデル的な河川である。しかし、地点によると、なおも環境基準を超えているところもあるために、河川域改善の行動を維持しつつ、常時モニタリングを継続していくことが必要である。

参考文献

- 1) 川合真一郎、張野宏也、山本義和、環境科学入門 地球と人類の未来のために、化学同人、pp. 48、2011
- 2) 福永勲、大阪市の水質汚濁対策の歴史と現状、生活衛生、37、103-119、1993
- 3) 福永勲、窒素、磷に係わる環境水の現状と水処理技術の最近の進歩、生活衛生、38、221-244、1994
- 4) 日本下水道協会、<http://www.jswa.jp/suisuiland/3-3.html>
- 5) 日本下水道協会、<http://www.jswa.jp/rate/index.html>
- 6) 国土交通省 近畿地方整備局、大和川水系河川整備計画 国管理区間（概要版）、pp. 2、2013
- 7) 国土交通省 近畿地方整備局、近畿管内一級河川の水質現況、5-6、2014
- 8) 環境省 水・大気環境局、平成25年度公共用水域水質測定結果 平成26年12月

- 9) 田口寛、日下哲也、由良川における BOD と COD の長期推移、京都府保環研年報、55、79-83、2010
- 10) 新矢将尚、西尾孝之、藤原康博、大島詔、北野雅昭、福山丈二、大阪市内水域における難分解性有機物の特性解析、大阪市立環科研報告、69、31-36、2007
- 11) 張野宏也、新矢将尚、大島詔、北野雅昭、福山丈二、大阪港湾水域における水質汚濁の現状、大阪市立環科研報告、67、33-36、2007

(原稿受理日 2015年9月14日)