<ノー卜>

溶解性有機物組成による河川水の評価

立 本 英 機*
君 島 克 憲**石 橋 美 幸*
相 川 正 美***
安 部 郁 夫°°滝 本 千 穂*
徳 永 修 三°

Evaluation of River Water by Dissolved Organic Component

Hideki TATSUMOTO*, Miyuki ISHIBASHI*, Chiho TAKIMOTO*,
Katsunori KIMIJIMA**, Masami AIKAWA***, Shuzo TOKUNAGA°
and Ikuo ABE°°

* Faculty of Engineering, University of Chiba, Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263 Japan

** Faculty of Engineering, Saitama University, Shimoohkubo, Urawa 255 Japan

*** Kisarazu National College of Technology, Kiyomidaihigashi, Kisarazu 292 Japan

○ National Institute of Materials and Chemical Research, Higashi, Tsukuba 305 Japan

○○ Osaka Municipal Technical Research Institute, Morinomiya, Joto-ku, Osaka 536 Japan

Abstract

In order to clarify the mechanism of water pollution in a river, the River Ohtsu and the River Shinkawa were chosen and the changes of concentrations and components of the dissolved organic substances were investigated.

Water was sampled once a week from June 1984 to August 1987. Each water sample was filtered through a 0.45 μm membrane filter and used for the determination of the concentrations of dissolved organic substances.

The concentration ranges of dissolved TOC in samples collected from the River Ohtsu and the River Shinkawa during the experimental term were $8.6\text{--}16.6\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ and $5.7\text{--}8.3\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, respectively. In the summer season, the dissolved TOC in the River Ohtsu was composed of proteins, 14–18%; carbohydrates, 16–19%; volatile organic acids, 2–6%; anion surfactants, 5–9%; humic acids, 4–6%; lignin, 2–4% and urea, 1–2%.

The concentration ratios of each component in the samples from the River Ohtsu, which catches the wastewater from its urbanized catchment area, were very similar to those of the municipal wastewater. In case of the River Ohtsu, therefore, the contamination by wastewater from its catchment area is thought to be a major cause of the pollution. On the other hand, as one of the cause of the pollution of the River Shinkawa, the influx of the organic substances from the domestic wastewater may contribute greatly.

Key words: dissolved TOC, protein, carbohydrate, volatile organic acid, municipal wastewater

* 千葉大学工学部 〒263 千葉市稲毛区弥生町1-33

** 埼玉大学工学部 〒255 浦和市下大久保

*** 木更津工業高等専門学校 〒292 木更津市清見台東

○ 物質工学工業技術研究所 〒305 つくば市東

○○ 大阪市立工業研究所 〒536 大阪市城東区森之宮

1. はじめに

水中の有機性汚濁物質濃度の度合いを知る手段として、COD, BOD₅, TOC, TOD などが多用されている。特に COD, BOD₅ は日本の現行法規制に採用され、社会的にも広く知られている。例えば下水処理に関してみると、下水処理場では有機性汚濁物質のうち BOD および SS に寄与する物質がおもな処理対象になっており、そのために BOD₅ に基づく測定が多くなされる。

しかしながら、最近のように環境の質、特に化学物質についての詳細な論議がなされるようになると、BOD₅, COD といった手段では必ずしも満足し得ない場合がある。下水をみても、そのなかには多種多様の有機物質が含まれており、好気性微生物によって分解されやすい物質、分解されにくい物質あるいは分解過程にある物質など、それらが関与する状態により大きく異なる。

従来、溶解性有機物成分については、ゲルクロマトグラフィーによる分画で分子量分布を求める方法^{1)~3)}や溶解性有機物組成からみた時間的変動⁴⁾に関する報告があり、最近では GC-MS 等の機器分析の手法を取り入れた有機物質の挙動解析^{5),6)}など、有機物質の内容物をさらに詳細に究明しようとする研究がなされる傾向にある。筆者ら⁷⁾はかつて下水中の有機物組成を定量して、溶解性有機物質濃度に対する組成割合を求め、種々検討した結果、都市下水と家庭下水とでは有機物の組成割合が異なることを見出した。

本研究は主として都市およびその周辺を集水域としている河川と農村地帯を集水域としている河川とを選び、それらの河川水中の溶解性有機物濃度に対する有

機物組成の割合を求め、その結果からそれらの集水域の変容と水質汚濁状態について検討をし、水質保全のための河川周辺のあり方に関する基礎資料とすることを目的とする。

2. 実験方法

2.1 試料水

最近土地利用の開発が著しく、人口密度が高くなっている周辺の集水域を流れる大津川と、周囲が農村の様相の残る集水域を流れる新川を選んだ。大津川（流量：104,000m³・d⁻¹）は柏市を含む39.0km²の流域面積と約93,000人の流域人口を有する全長8.5kmの都市河川で、流入先は手賀沼である。また新川（流量：449,000m³・d⁻¹）は八千代市を含む26.1km²の流域面積と約28,000人の流域人口を有する全長9.8kmの河川で、流入先は印旛沼である。なお新川は桑納川、神崎川と合流し流下するが、ここでの調査対象はこれらの2つの河川の合流する前の区間をいう。

試料水は大津川および新川の河口を選び（Fig. 1 参照、大津川は手賀沼淵から200m、新川は印旛沼淵から200mの地点）、河川の中央部、水深0.5mの部位を、ハイロート採水ビンを用いて大津川は1984年6月から1986年5月の期間に、また新川は1985年8月から1987年8月の期間、2週間に1度（火曜日）の割合で、10時と13時に20l ないし30l 採水し、ポリエチレン製試薬ビン（容量850ml）およびガラス製試薬ビン（容量5 l）に入れ、4℃以下に保ったクールボックス中に保管して運搬した。

2.2 分析方法

試料水は運搬後直ちに0.45μm メンブランフィル

Fig. 1 Rough map of the River Ohtsu and the River Shinkawa showing the sampling station

ターで汙過し、TOC計(島津 TOC計500形)を用いて、汙液の全有機性炭素 (TOC) 濃度を測定した。このときの TOC 濃度を溶解性全有機性炭素 (dissolved TOC, DOC) とする。続いてエバポレーターを用いて 35~40°C で減圧濃縮し、再び DOC 濃度を求め、DOC₀ とする。また DOC₀/DOC を濃縮係数とする。

有機物質はタンパク質など7項目を選び、つぎの方法により測定した。タンパク質：牛血清アルブミン(東京化成工業製)を標準物質として、ローリー・フォリン法により測定した。DOC 濃度との相関式 $y=0.15x+0.20$, 相関係数 $r=0.97$ 。炭水化物：グルコース(関東化学製)を標準物質としてフェノール硫酸法により測定した。DOC 濃度との相関式 $y=1.10x+0.02$, 相関係数 $r=0.96$ 。揮発性有機酸：酢酸, プロピオン酸, 酪酸, 吉草酸を標準物質としてガスクロマトグラフ法(島津 GC5A 形)により測定した。陰イオン界面活性剤：ドデシル硫酸ナトリウムを標準物質として、メチレンブルー法によって測定した。DOC 濃度との相関式 $y=1.08x+0.13$, 相関係数 $r=0.89$ 。リグニン：リグニン(関東化学製)を標準物質として、ニトロソ法により測定した。DOC 濃度との相関式 $y=1.25x+2.06$, 相関係数 $r=0.86$ 。フミン酸：フミン酸(東京化成工業製)を標準物質として、吸光光度法により測定した。DOC 濃度との相関式 $y=3.18x+0.21$, 相関係数 $r=0.90$ 。尿素：アセラム-UN (第一化学薬品製)を標準物質として、ジアセチル尿素比色法により測定した。DOC 濃度との相関式 $y=0.32x+0.15$, 相関係数 $r=0.89$ 。なお測定は既報^{7),8)}と同様の操作を繰り返し行い、相関係数 r が高くなってから、本実験をはじめた。

なお、分析に使用した薬品は試薬特級ならびに精密分析用試薬を用い、有機物質の定量は試料水を濃縮し、

濃縮係数を用いて測定値を補正して求めた。さらに DOC 濃度に対する各成分の組成割合は、あらかじめ標準物質をもとにして作成した各成分の濃度と DOC 濃度との検量線から DOC 濃度換算をし、各成分組成の平均割合を算出した。

3. 結果および考察

3.1 DOC 濃度の経月変化

調査期間(47回測定)を通じての2地点における DOC 濃度の月平均値を求め、Fig. 2 に示す。これによると大津川の DOC 濃度は 8.6~15.6 (平均値 10.6) $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の範囲に、また新川のそれは 5.7~8.3 (平均値 6.7) $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の範囲で変動を示した。

また年間を通じてみると大津川はおおむね1月から9月の期間は低く、10月から12月の期間は高くなる傾向を示した。一方新川はおおむね3月から10月の期間は低く、11月から2月の期間は高くなる傾向にあった。DOC 濃度の高い期間は冬季に相当し、水温が著しく低下(大津川：夏季 26.1°C, 冬季 4.7°C, 新川：夏季 27.2°C, 冬季 4.9°C)し、微生物による生分解性が夏季にくらべて劣るものと思われる。

さらに両河川水の DOC 濃度の経月変化のみでは、河川水のある一時の水質状態しか把握できず、その測定値が1日のうちでどのように変化するかを明らかにすることは、環境調査を実施するために重要である。そこで、1985年8月10日(水曜日、晴)の両河川における6時から22時までの1時間おきの DOC 濃度を求め、Fig. 3 に示す。両河川とも大きな変化は認められなかったが、大津川は 9.8~11.3 (平均値 10.4) $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の範囲にあり、18時以降に DOC 濃度の上昇する傾向がみられ、また新川は 5.2~6.3 (平均値 5.7) $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の

Fig. 2 Mean concentration changes of dissolved TOC during the period from June 1984 to August 1987

Fig. 3 Concentration changes of dissolved TOC during a daytime

範囲にあり、17時以降に上昇する傾向を示したが、これについては生活排水が17時以降増加したためと思われる。多摩川⁴⁾や大堀川⁸⁾の調査結果と同じようなDOC濃度曲線の様相を示すことは明らかであった。

3.2 負荷量について

流量測定の結果、大津川の7月および1月はそれぞれ78,200m³・d⁻¹、65,600m³・d⁻¹で、年平均は103,700m³・d⁻¹であった。また新川の8月および1月の流量はそれぞれ384,600m³・d⁻¹、407,200m³・d⁻¹で、年平均のそれは448,700m³・d⁻¹であった。したがってDOC負荷量は、大津川の場合7月は711.6Kg・d⁻¹、1月は774.1Kg・d⁻¹となり、年平均ではおおよそ1099.2Kg・d⁻¹となった。また新川の場合8月は2538.4Kg・d⁻¹、1月は3398.3Kg・d⁻¹となり、年平均ではおおよそ3006.3Kg・d⁻¹の負荷量となった。大津川の7月および1月の負荷量は年平均のそれよりも少なかったが、新川では1月の負荷量が年平均負荷量より392Kg・d⁻¹ほど多かつ

た。

3.3 溶解性有機物の組成

両河川水におけるDOC濃度に対する有機性成分の組成を四季(春：4～6月，夏：7～9月，秋：10～12月，冬：1～3月)に分けてTable 1およびTable 2に示す。Table 1(大津川)から、春の溶解性有機物の組成は、DOC濃度8.6～9.8(平均値9.4)mg・l⁻¹に対してタンパク質、18～22%；炭水化物、9～12%；揮発性有機酸、2～5%；陰イオン界面活性剤、4～7%；フミン酸、9～13%および尿素、2～4%であった。同様にして他の季節の場合も併せてみると、タンパク質は夏が低く、炭水化物は春と冬が低い。揮発性有機酸や陰イオン界面活性剤は夏高く、冬低い。フミン酸は冬から春に高くなり、夏低い。リグニンもフミン酸と同様な様相を示した。尿素は春高い濃度を示した。

同様に新川の場合 (Table 2 参照)、春の溶解性有機

Table 1 Dissolved organic component in each season, River Ohtsu, Chiba Prefecture

Organic substance	Dissolved organic component (%)			
	Spring	Summer	Autumn	Winter
Proteins	18 - 22 (20.4)	14 - 18 (16.2)	19 - 23 (21.2)	20 - 23 (21.8)
Carbohydrates	9 - 12 (11.6)	16 - 19 (17.1)	15 - 19 (18.0)	11 - 15 (12.3)
Volatile organic acids	2 - 5 (3.6)	2 - 6 (4.2)	2 - 7 (3.1)	2 - 4 (2.7)
Anion surfactants	4 - 7 (6.5)	5 - 9 (7.6)	3 - 7 (5.2)	2 - 5 (3.3)
Humic acids	9 - 13 (12.3)	4 - 6 (5.1)	5 - 8 (7.1)	6 - 9 (8.6)
Lignin	5 - 8 (7.1)	2 - 4 (2.8)	2 - 5 (4.4)	3 - 7 (6.4)
Urea	2 - 4 (3.6)	1 - 2 (1.3)	2 - 5 (2.7)	2 - 4 (2.9)

Note ; Mean dissolved TOC concentration of spring, summer, autumn and winter seasons were 9.4mg・l⁻¹, 9.2mg・l⁻¹, 10.9mg・l⁻¹ and 13.4mg・l⁻¹, respectively.

Table 2 Dissolved organic component in each season, River Shinkawa, Chiba Prefecture

Organic substance	Dissolved organic component (%)			
	Spring	Summer	Autumn	Winter
Proteins	20 - 26 (23.5)	18 - 23 (21.1)	23 - 25 (24.6)	24 - 30 (28.7)
Carbohydrates	19 - 24 (22.6)	24 - 28 (26.9)	21 - 27 (24.3)	18 - 23 (21.4)
Volatile organic acids	3 - 7 (5.9)	4 - 7 (6.6)	3 - 5 (3.7)	3 - 6 (4.1)
Anion surfactants	2 - 5 (3.7)	5 - 8 (7.6)	3 - 5 (4.1)	2 - 4 (3.8)
Humic acids	3 - 4 (3.2)	2 - 4 (3.4)	2 - 5 (4.2)	2 - 6 (4.8)
Lignin	2 - 4 (2.6)	2 - 3 (2.1)	2 - 5 (4.3)	2 - 7 (4.7)
Urea	3 - 4 (3.2)	3 - 5 (4.4)	1 - 4 (2.1)	1 - 3 (1.9)

Note ; Mean dissolved TOC concentration of spring, summer, autumn and winter seasons were $6.0\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $7.4\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $7.2\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ and $7.5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, respectively.

物の組成は DOC 濃度 $5.7\sim 8.4$ (平均値 6.0) $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ に対してタンパク質, $20\sim 26\%$:炭水化物, $19\sim 24\%$;揮発性有機酸, $3\sim 7\%$:陰イオン界面活性剤, $2\sim 7\%$;フミン酸, $3\sim 4\%$;リグニン, $2\sim 4\%$ および尿素, $3\sim 4\%$ であった。同じように他の季節も併せてみると, タンパク質は夏が高く, 冬低い。炭水化物, 揮発性有機酸および陰イオン界面活性剤は夏高く, また炭水化物, 揮発性有機酸は冬低く, 陰イオン界面活性剤も冬から春に低くなっている。リグニンは秋から冬に高くなり, 尿素は夏に最も高い濃度を示した。Fig. 2 から, 大津川の方が新川にくらべて水質汚濁が進んでいることは明らかである。また両河川ともタンパク質は夏低い割合を示し, 他の季節では高い割合したのに対し, 炭水化物は夏または秋に高く, 他の季節では低い割合を示す傾向にあった。陰イオン界面活性剤の割合が夏高いのは洗濯量の増加であるし, また尿素の場合はこの地域の尿素肥料の使用量は聞き取り調査で, N 分として 10a 当り $8\sim 9\text{ Kg}$ を使用しており, 肥料の影響と思われる。

3.4 汚濁要因の解析

大津川および新川の両河川は手賀沼および印旛沼につながり, それらの河川の集水域の水を両沼へ運ぶ。手賀沼および印旛沼は1950年以降, 大きく変ぼうし, 今や水質汚濁の最も進んだ閉鎖系湖沼となっている。著者らは両沼およびそれらの集水域の水質調査を1982年頃からはじめ, それらの成果の一部は既に報告した^{9), 10)}。両沼の水質汚濁は, 中小都市から排出される有機性汚濁物質などの影響を強く受けていることがわかった。多くの場合, 有機性汚濁物質などの軽減対策がなされた後に, 流域河川を通じて両沼へ放流される。しかしながら, 前述したように, 河川水中には易分解

性あるいは難分解性の有機物も含まれている。そこで, 河川水中の溶解性有機物の組成や挙動を明らかにし, 両河川水の水質汚濁要因の解析を試みた。河川水中の溶解性有機物の組成については安田ら¹¹⁾や河野ら¹²⁾が, また都市下水や家庭雑排水の有機物組成については東¹³⁾や立本ら⁷⁾が, さらに家庭下水と工場排水とが合わさった下水, いわゆる都市下水については村上ら¹⁴⁾の報告がある。

著者らは食生活において, 多くの栄養源として摂取しているタンパク質, 炭水化物, 揮発性有機酸および洗剤としての陰イオン界面活性剤を選び, DOC に対するそれらの組成割合の和から判断した。Table 1 および Table 2 に示す各有機物の組成割合の平均値をもとにして, タンパク質, 炭水化物, 揮発性有機酸および陰イオン界面活性剤の各組成割合の和を算出した結果, 大津川の場合, 42.1% (春), 45.1% (夏), 47.5% (秋) および 40.1% (冬) となり, また新川の場合, 55.7% (春), 62.2% (夏), 56.7% (秋) および 58.0% (冬) となった。著者らの調査⁷⁾では, DOC 濃度に対するタンパク質, 炭水化物, 揮発性有機酸および陰イオン界面活性剤の組成割合の和は, 都市下水の場合で 50% , 家庭下水の場合で 67% を示した。村上ら¹⁴⁾の調査では, DOC 濃度に対するタンパク質, 炭水化物および陰イオン界面活性剤の各組成割合の和は, 都市下水の場合 34% , 家庭下水の場合 56% であったと報告している。村上らの場合は揮発性有機酸が含まれていないので明確ではないが, 揮発性有機酸の組成割合は 5% 以下であったと述べているので (本調査では大津川, 平均値 3.4% , 新川, 平均値 5.1%), 都市下水の場合, DOC 濃度に対するタンパク質, 炭水化物, 揮発性有機酸および陰イオン界面活性剤の各組成割合の和は 40% 近く

に、また家庭下水の場合のそれらの組成割合の和は60%近くになる。

都市下水には家庭下水の他に、ホテル、病院、商業住宅、住宅団地や工場からの排水が混入し、無機物質や油分、有機物質も含み、複雑多岐であるが、家庭下水は家庭からの台所、風呂、便所などの雑排水とし尿で、比較的一様な有機性排水である。本実験では、DOC濃度に対するタンパク質、炭水化物、揮発性有機酸および陰イオン界面活性剤の各組成の和が67%に近い場合、汚水は家庭下水に類似しているとし、またそれらの各組成の和が50%以下の場合、都市下水に類似していると仮定した。

以上のようなデータをもとにして大津川および新川の場合を解析すると、大津川は四季を通じて40.1~47.5%の範囲に、また新川は55.7~62.2%の範囲にあったので、両河川の有機物組成は、大津川は都市下水に、また新川は家庭下水に類似していることがわかった。このことから、大津川河川水の汚濁要因の一つは集水域の都市下水に類似した有機物の寄与を強く受けており、一方、新川は家庭下水に類似した有機物の寄与が著しいといえる。大津川周辺の都市化が急速に進み、水質汚濁への影響も強く与えていることが明らかにされ、また新川周辺は農耕地もまだ多く、農業集落や住宅地域が新たな土地開発により変容し、やがて都市下水に類似した溶解性有機物組成に変わるだろうと予測される。

4. 結 論

河川水中の溶解性有機物濃度およびそれに対する有機物組成の割合から、集水域の変容と河川の水質状態を明らかにするために、集水域の異なる2河川について調査した結果、つぎのことが結論として得られた。

1) DOC濃度変化について、大津川は1月から9月に低く、10月から12月に高い濃度に、また新川は3月から10月に低く、11月から2月に高い濃度になる傾向にあった。

2) DOC濃度に対する有機物組成の割合について、夏の大津川の場合タンパク質、14~18%；炭水化物、16~19%；揮発性有機酸、2~6%；陰イオン界面活性剤、5~9%；フミン酸、4~6%；リグニン、2~4%および尿素、1~2%であった。同様に新川の場合タンパク質、18~23%；炭水化物、24~28%；揮発性有機酸、4~7%；陰イオン界面活性剤、5~8%；フミン酸、2~4%；リグニン、2~3%および尿素、3~5%であった。

3) タンパク質、炭水化物、揮発性有機酸および陰

イオン界面活性剤の組成割合の和から判断すると、都市およびその周辺を集水域とする大津川は都市下水に類似した有機物の寄与が著しく、また農耕地が豊かな周辺を集水域とする新川は家庭下水に類似した有機物の寄与を受けていることがわかった。大津川は、周辺の都市化の影響を強く受けていることが推察された。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、千葉大学名誉教授黒田六郎博士、千葉大学理学部教授生嶋功博士および千葉県水質保全研究所本橋敬之助博士に多くのご教示をいただき、深く感謝を申し上げます。

(原稿受付 1993年6月2日)

(原稿受理 1993年9月2日)

文 献

- 1) 杉浦涉, 小野忠義 (1987) ゲルクロマトグラフィーによる汚水処理プロセスにおける有機成分の挙動解析, 下水道協会誌, 24 (272), 38-43.
- 2) Sachdev, Dev R., Ferris, J.J. and Clesceri, N.L. (1976) Apparent molecular weights of organics in secondary effluents, *Jour. Water Pollution Control Federation*, 48, 570-579.
- 3) 丸山清治, 古川正勝, 小柳勝彦, 渋谷信雄, 佐藤良一 (1983) ゲルクロマトグラフィーによる水質評価, 新潟理化学, 9, 15-21.
- 4) 落合正宏, 山崎正夫, 黒田良隆, 小椋和子 (1979) 多摩川水中の溶解性有機物組成の時間変化, 水処理技術, 20, 407-409.
- 5) Suffet, I.H., Brenner, L. and Radziul, J.V (1976) GC/MS Identification of Trace Organic Compounds in Philadelphia Waters, Identification & Analysis of Organic Pollutants in Water (Ed. Lawrence H. Keith), 375-397, Ann Arbor Science, Ann Arbor.
- 6) 安原昭夫 (1985) MSの環境分析への新しい応用, 水質汚濁研究, 8, 773-780.
- 7) 立本英機, 安部郁夫, 藤代光雄, 原史郎, 石橋美幸 (1986) 下水中の溶解性有機物の組成, 日本化学会誌, (9), 1257-1259.
- 8) 立本英機, 小泉利明, 斎藤喜代継, 山根靖弘 (1990) 河川水中の溶解性有機物の挙動, 大堀川を例として, 衛生化学, 36, 1-7.
- 9) 立本英機, 服部豪夫, 古川俊光, 生嶋功, 栗原真理, 安部郁夫 (1991) 浅水性湖沼 (西印旛沼) 水中の溶解性有機物の挙動, 日本化学会誌, (6), 852-858.
- 10) 立本英機, 相川正美, 石川秀雄 (1992) 浅水性湖沼, 手賀沼の水質汚濁機構(1)手賀沼水中の溶解性有機物の挙動, 千葉大学工学部研究報告, 44(8), 17-24.
- 11) 安田卓哉, 市川秀夫, 小倉紀雄 (1989) 真高尾の山地溪流における有機物収支, 陸学会誌, 50, 227-234.
- 12) 河野はるみ, 小倉紀雄 (1987) 南浅川におけるアミノ酸の存在量と組成, 水質汚濁研究, 10, 495-502.
- 13) 東国茂 (1986) 環境水及び下水中の有機物の組成と分子量分布特性, PPM, (6), 24-32.
- 14) 村上健, 渡部春樹, 小森行也 (1980) 昭和54年度環境保全研究成果集II (環境庁企画調整局研究調整課編), 113-1.