長良川の LAS (MBAS) とリン

小林 重喜・山内 和子

LAS (MBAS) and Phosphate in Nagara River Water

Shigeki KOBAYASHI and Kazuko YAMAUCHI

Abstract

The pollution of river by laundry wastewater and the main sources of orthophosphate ion in Nagara river water were studied.

Rivers in the Nōbi plain were undoubtedly polluted by laundry wastewater, and their MBAS concentration increased from the upper to the lower reaches.

The greater part of soluble phosphorus compounds in Nagara river water was orthophosphate. The soluble orthophosphate P concentration in the river was not markedly affected by the phosphorus from laundry wastewater.

On the other hand, the correlation coefficient of concentration between soluble orthophosphate P and urea N was 0.385 and the correlation of P with N was significant on 5% of significant level. In the period of rice plant cultivation, one of the main sources of orthophosphate ion and urea in the Nagara river water was outflow from plowland on which manure and organophosphorus agricultural chemicals has been spread, in the river's drainage area; another was the effluent from raw sewage treatment plants in the river basin. But in winter and spring, it seemed that the two constituents in the river were chiefly supplied by domestic miscellaneous wastewater and the effluent mentioned above.

1. はじめに

近年水産業などに大きい被害を与え、その早急な予防が望まれている赤潮その他の現象は海水、陸水の富栄養化が大きい原因とされ、洗剤に配合されている縮合リン酸塩も、この富栄養化現象に重要な貢献をしているといわれている。しかし、洗剤メーカー関係者の中には環境水に排出されるPのうち、洗剤起因のものはごく小部分にすぎないとの考えが強く、問題解決の共通の場さえもたれていない。

この原因には、陸水中のPに占める洗剤起源のPの割合および洗剤中のリン酸塩の自然界における挙動その他が、現在のところあまり明らかでないことや、浮田ら(1972)が潜在的最大の汚濁源として注意を喚起している農耕地よりの肥料流出、柳田(1976)が昔からの“田植え時に赤潮”の伝承に基づいて指摘している、赤潮と肥料流出との関係など検討を要する問題が残されていることなどがあげられる。

一方、1968年前後から米国では、縮合リン酸塩の

P含有量その他いくつかの点がオルトリン酸塩にまきることが認識され、洗剤に添加されている三リン酸塩をはじめ、その他の縮合リン酸塩を肥料に用いる試みが行なわれ、将来わが国にもその形態のものが輸入される可能性がある(早瀬他, 1976)という。

筆者らはこれらの点に注目し、洗剤その他のP供給源と環境水中のPの関係などを明らかにする手掛かりを得たいと考えた。

このため主に大河川の長良川と小河川の天白川を対象に、水溶性リンについての測定を行なうと同時に、各試料水のLAS(MBAS)濃度、尿素態N濃度を求め、それらを指標に河川水の洗たく排水による汚染状況とともに、河川水中の水溶性リンの主要起源の究明を試みた。

2. 実 験

2-1. 試料水と採水点

試料採取河川としては都市の上水道源として利用されている大きい河で、しかも上流から下流まで、発電

所などにより流水が人為的に大幅に更新されることのない長良川と、小河川の天白川をえらび、長良川では1975年8月7日、9月4日、9月25日、11月6日、11月21日、12月12日、天白川では1975年8月8日、9月5日、9月26日、11月10日、11月25日、12月15日の各6回採水した。また参考に木曽川、揖斐川の二大河川と、流域がほとんど都市で占められている庄内川についても採水を行なった。採水は川の流れのほぼ中央に、橋上より綱につるした採水器をおろして実施した。なお、Fig. 1 に各採水点の概要を示した。

Fig. 1. Locality of sampling stations in the Nobi plain. Numerals represent sampling stations.

2-2. 試薬

a) ピロリン酸ナトリウム：試薬特級品（和光純薬KK）を用い、KOLLOFF (1961) のペーパークロマトグラフィーにより、他のリン酸塩が検出されないことを確かめた。

b) 三リン酸ナトリウム：洗剤に添加するのと同じ工業製品を7～8回再結晶（WAZER, 1958）し、KOLLOFFの方法により精製されたことを確認した6水和物を用いた。なお、精製を終えたものは相対湿度40～60%の硫酸デシケーター内に保存した。

c) 塩化第一錫溶液：試薬特級品 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （和光純薬KK）を用いて塩酸性溶液を作り、沈殿が生じたら完全に汙過して定容とした後、金属錫を加えておいた。

上記以外の試薬はすべて和光純薬KKの特級品を用いた。

2-3. 測定方法

a) 水温：水銀温度計により現地で測定。

b) pH, R_pH：携帯用pH比色計により現場で測定。

c) LAS (MBAS)：微量なLASの定量に有効であるという大槻ら（1964）の方法により、メチレンブルー活性物質（MBAS）として測定した。

d) 尿素：B. S. NEWELL ら（1967）が海水中の尿素測定用として創案した方法を、淡水中の微量尿素定量用に一部改変して用いた。

e) 水溶性オルトリン酸塩：微量なオルトリン酸塩の定量に適するといわれる DENIGÈS-ATKINS の方法（1926）により比色定量した。なお既知量のピロ、三両リン酸塩型Pを添加した試水に本法を直接適用すると、添加した両リン酸塩型Pの各1.2～2.5%、0.4～1.3%がオルトリン酸塩型Pとして測定された。

f) 硫酸酸性煮沸処理後オルトリン酸塩として測定される水溶性リン化合物の全量：メンブランフィルター（0.65 μ ）で汙過した試料水の一定量を、米国水道協会がピロ、三両縮合リン酸塩の定量法として推薦した方法（1955）にしたがって硫酸酸性で沸騰し、前記各リン化合物などをオルトリン酸塩に変えた後冷却し定容にした液について比色定量を行なった。なお、本法により試水の分析を実施するに先立ち、ピロリン酸ナトリウム、三リン酸ナトリウムの各標準溶液を用い、標準溶液のみのときおよび河川水に標準溶液の一定量を加えたときのいずれの場合も、本法によりピロ、三両リン酸塩とも完全にオルトリン酸塩まで加水分解されることを確かめた。

g) オルトリン酸塩を除く前記 f) の水溶性リン化合物：上記 f) の測定値と e) の測定値の差として求めた。

2-4. 試料水の処理

MBAS、リン酸塩、尿素測定用の試水はガラス瓶に入れてゴム栓をし、携帯用クーラー内で氷詰めにして実験室に持ち帰り、直ちに常温付近にもどした後、前記メンブランフィルターを用いて吸引汉過し汉液について各成分を定量した。

3. 結果と考察

3-1. MBAS 濃度

洗たく排水による河川水の汚染の概要は、Fig. 2 (a), (b), Fig. 3, Fig. 4 に示した濃尾平野の主要河川のMBAS濃度の測定結果から判断される。なお、天然水のMBAS値は実際のLAS濃度より大きな

Fig. 2. MBAS concentration of sample waters from the major rivers in the Nōbi plain.

Fig. 3. Seasonal variation in MBAS concentration in a small stream of the Tenpakuriver.

Fig. 4. Seasonal variations in MBAS concentration at sampling stations on the Nagara river.

りやすいといわれ、現在までの資料には、真の LAS 濃度は MBAS 値の数分の一に相当するとの意見 (富山, 1976) もある。しかし、このことを考慮しても、濃尾平野の主要河川はすべて洗たく排水の影響をうけていることは明らかである。とくに中小河川に属し、その流域がほとんど都市部で占められている庄内川、天白川の MBAS 濃度が大きいことは注目すべきである。

なお、少数であるが 1977 年長良川試水について、イオン交換体を用いて SO_3 を含む洗剤主成分のみをとり出し測定する、竹下ら (1975) の方法で測定を行ったところ Table 1 のような値が得られた。また、

流水の人為的大量更新のない長良川の MBAS 濃度は、No. 1 の 11 月 6 日を除き、互に遠く隔たった採水点間では明らかに上流から下流に増大している。このことは長良川の MBAS 濃度はかなり小さいとはいえ、長良川の水量を考慮するとき、家庭などから排出される LAS のうち相当量が海に運ばれていることを示唆しているものといえよう。

3-2. リン

3-2-1. MBAS とリン

前述のように長良川、天白川などは洗たく排水で汚れていることが明らかになったので、次に LAS とともに家庭から環境まで移動する P について考えてみる。

Table 1. Concentrations of MBAS and LAS on the Nagara.

Sampling stations	MBAS (10 ⁻³ ppm)						LAS* (10 ⁻³ ppm)	
	1975			1976			1977	
	Sept. 4	Sept. 25	Nov. 6	Jul. 14	Aug. 30	Nov. 8	Oct. 25	Nov. 22
1. About 6km northern part from the Shirotori bridge	92	68		19	25	69	120	48
2. Gujōhachiman town, Chugen bridge	110	58	164	180	140		70	63
3. Minami village, Shimoda bridge	78	46	133	130	25	92	180	
5. Mino city, Mino bridge	110	157	121	190	78	50	200	
6. Gifu city, Chusetsu bridge	157	112	143	120	135	84		118
7. Kaizu town, Tokai big bridge	308	167	222	165	87	137		105

* Determined by the method of TAKESHITA *et al.* (1975).

周知のように洗剤中のリン化合物は三リン酸塩、ピロリン酸塩などであるが、これら縮合リン酸塩の水溶液中での半減期は常温、中性付近で数日(大橋, 1965)といわれている。しかし、この加水分解速度は共存イオン、温度、pH、酵素(10⁵~10⁶倍促進する)などによって大きく変化し(WAZER, 1958)、安定なテトラメチルアンモニウム塩をナトリウム塩にするだけで、中性、アルカリ性のときでさえ数倍早く加水分解する。またCa²⁺ではさらに大きい影響(WAZER, 1958)をうける。一方、最も普遍的、大量に使用されている家庭用弱アルカリ性洗剤溶液が、家庭から環境へ排出されるとpHは10前後から大幅に小さくなり、また河川水も流下するにしたがい水温は一般に上昇する。それでこれらpH、水温の変化による三リン酸塩の加水分解がどの程度影響をうけるかWAZERらの報告にあるノモグラフ(WAZER, 1958)から検討した。その結果、三リン酸イオンは安定な条件(0.65N臭化テトラメチルアンモニウム溶液中のテトラメチルアンモニウム塩)でさえpH 8~6、水温15~30°Cの間でpHが1小さくなると1.5~2.2倍、水温が5°C上昇すると1.7~2.5倍も早く壊れることがわかった。また、早瀬ら(1976)も指摘し我われも経験したように、三リン酸塩、ピロリン酸塩は溶液が希薄なときや溶液が通気されるときには加水分解し易い。以上のことと自然環境には微生物が多数存在することを考慮すると、洗剤汚染のはなはだしい場合を除き、汚泥中あるいは大きい河川の水などでは、家庭から排出された縮合リン酸塩のうちオルトリン酸塩に変化せずに残留している量はあまり多くないと思われる。それで、このことを天白川、長良川の水について調べてみた。

その結果、比較的汚れている天白川の水について、オルトリン酸塩以外の水溶性リン化合物が0と測定されたものが15試料中4試料、残り11試料については0.0187~0.251ppmの値が得られたが、その水溶性リン化合物全量に対する割合は、約%, 1/3, 1/2のものが各1試料、約1/2のものが2試料で、他はほとんど1/3程度にすぎず、先の予想は誤っていないと思われる。

またTable 2は長良川の同じ場所で採水した1976年の試料の測定値と、1975年の測定値の一部を示したものである。この表からわかるように、長良川の水の水溶性リン化合物の大部分はオルトリン酸塩として直接測定されるものである。また、たとえその割合が少ない試水でも、硫酸酸性煮沸処理によりオルトリン酸塩に転換されるリン化合物と、オルトリン酸塩の合計の1/2以上が直接オルトリン酸塩として測定されている。

一方、1975年、1976年の同じような時期に採取された試水のpH、P濃度、その他の測定値やP濃度の変動状況などを採水日付近の天候も考慮しつつ比較すると、1975年から1976年の間に長良川の水質に顕著な変化があったとは考え難い。したがって、1975年の長良川の試水の水溶性リン化合物も、大部分は直接オルトリン酸塩として測定される形の化合物であったと考えて大過なからう。

ところで、洗たく排水中の縮合リン酸塩が環境水のP量に大きい影響を与えているなら、前述のことから長良川の水について、水溶性リン化合物濃度と、LAS濃度に対応するMBAS値との間に相応な相関関係の存在が期待される。

Table 2. Concentration of soluble phosphate P and other data of the Nagara river water.

Sampling stations No.	Sampling dates	Water temperature °C	pH	RpH	Water soluble phosphorus compounds (10 ⁻³ ppm)	
					Orthophosphate P	Water soluble phosphate P*
1	Sept. 4, '75	22.0	7.2	7.1	63	
	Sept. 25, '75	17.8	7.0+	6.9	3	
	Nov. 6, '75	11.8	6.8	6.8	5	
	Dec. 12, '75	6.3	6.8	6.8	5	
2	Sept. 4, '75	23.9	7.0+	7.0+	32	
	Sept. 25, '75	19.0	7.0+	7.0	56	
	Nov. 6, '75	13.5	6.8	6.9+	20	
	Dec. 12, '75	7.2	6.9+	7.0	16	
3	Sept. 4, '75	23.8	7.2	7.2	16	
	Sept. 25, '75	19.0	7.0	7.0	56	
	Nov. 6, '75	13.0	7.0	7.0	20	
	Dec. 12, '75	7.8	6.9	7.0	16	
5	Sept. 4, '75	24.5	7.2	7.2	16	
	Sept. 25, '75	20.5	7.0	7.0	56	
	Nov. 6, '75	14.0	6.9+	7.0	20	
	Dec. 12, '75	8.4	6.9	7.0	20	
6	Sept. 4, '75	26.0	7.5	7.1	57	
	Sept. 25, '75	22.0	6.8+	6.8+	62	
	Nov. 6, '75	14.5	7.0	7.0	16	
	Dec. 12, '75	10.5	7.0	7.0	16	
7	Sept. 4, '75	29.8	7.1	7.1	125	
	Sept. 25, '75	22.5	6.6	6.8+	137	
	Nov. 6, '75	15.5	6.8	6.9	41	
	Dec. 12, '75	9.2	6.8	6.9	32	
1	Jun. 23, '76	17.5	7.0	6.8+	25	31
	Aug. 30, '76	17.0	6.9+	6.8	19	19
	Sept. 24, '76	13.0	6.9	6.8	25	25
	Oct. 12, '76	11.0	6.9	7.0	19	25
	Nov. 8, '76	10.5	6.9	7.0	19	19
	Dec. 5, '76	4.0	6.6	6.9	19	25
2	Jun. 23, '76	18.0	6.9	6.8	31	31
	Aug. 30, '76	18.0	7.0	6.8	25	25
	Sept. 24, '76	14.5	7.0	6.8	25	25
	Oct. 12, '76	12.0	7.0	7.0	19	25
	Nov. 8, '76	12.0	7.0	7.0	13	25
	Dec. 5, '76	5.0	6.9	6.8	19	25
3	Jun. 23, '76	18.0	7.0	6.8	31	38
	Aug. 30, '76	17.0	7.0	6.8	38	38
	Sept. 24, '76	14.5	6.9	7.0	31	31
	Oct. 12, '76	13.0	7.1	7.0+	25	31
	Nov. 8, '76	13.0	6.8+	7.0	19	25
	Dec. 5, '76	7.0	7.0	6.9	19	31

5	Jun. 23, '76	19.0	6.8	6.7	38	44
	Aug. 30, '76	19.0	7.0	6.5	25	31
	Sept. 24, '76	16.5	7.0	6.9	31	31
	Oct. 12, '76	14.5	7.1	7.1	25	25
	Nov. 8, '76	14.0	7.0	7.0	19	31
	Dec. 5, '76	7.5	7.0	6.8+	19	25
6	Jun. 23, '76	20.0	7.0	7.0	38	44
	Aug. 30, '76	19.0	6.9	6.9	25	31
	Sept. 24, '76	19.0	7.0	7.0	31	38
	Oct. 12, '76	16.5	7.2	7.2	25	31
	Nov. 8, '76	15.5	7.1	7.1	25	31
	Dec. 5, '76	9.0	7.0	7.2	25	38
7	Jun. 23, '76	23.0	6.7	7.0	50	50
	Aug. 30, '76	20.0	6.8	6.9	50	56
	Sept. 24, '76	18.5	6.9	7.0	63	63
	Oct. 12, '76	16.0	6.8	7.2+	50	50
	Nov. 8, '76	15.0	7.0	7.2	50	63
	Dec. 5, '76	10.0	6.8	7.0	75	75

* The sum of orthophosphate and phosphorus compounds converted into orthophosphate by boiling with sulfuric acid.

Fig. 5 は長良川の水の水溶性オルトリン酸塩態 P の濃度と MBAS 濃度の関係を示したものである。この図では両者間に相関関係があるように見えないが、念のため両者の相関係数を求め (石川他, 1964) たところ、 -0.0083 と極めて小さい値となり、有意水準を 5% にしても本研究実施中の長良川の水については、水溶性オルトリン酸塩と洗剤主成分に対応する MBAS との間に有意な相関関係は認められず、両者間に因果関係や共通の原因を求めることは困難なこと

Fig. 5. Plot of soluble orthophosphate P concentration versus MBAS concentration on the Nagara river.

がわかった。このことは長良川の水の水溶性オルトリン酸塩濃度に及ぼす洗たく排水の影響は、評価できるほど大きくないことを意味している。

3-2-2. 生活雑排水の影響

上記のように、長良川の水に含まれる水溶性リン化合物の多くが洗剤と深いかわりをもたないなら、P の主供給源として次に考えられるのは生活排水と農耕地よりの流出水である。それで、まず長良川の水溶性リン濃度に対する生活排水の影響から検討してみた。

生活排水はし尿と雑排水 (洗たく排水を含む) よりなるが、し尿は必ず現地付近で処理されるという訳ではなく、遠隔地に運ばれた後仕末されたりする。例えば白鳥町、郡上八幡町その他長良川上流域の町村は郡上広域行政事務組合を組織し、広域住民のものを一括処理している。したがって、し尿による河川水化学成分への影響の大小は、必ずしも河川沿岸住民の分布状況と対応するとは限らない。これに対し、生活雑排水の影響は下水道普及率約 20% (富山, 1978) の日本の現状から、人口分布状況を反映してあらわれると考えられる。それで、生活雑排水が河川水の水溶性オルトリン酸塩濃度におよぼす影響を調べるため、長良川の各採水点付近の水溶性オルトリン酸塩濃度と人口 (1975 年人口, 岐阜県企画部統計課資料) の関係を Fig. 6 にあらわしてみた。ところが、この図は長良

Fig. 6. Relation between soluble orthophosphate P concentration and population of surrounding neighborhood at the sampling station on the Nagarariver.

川の水溶性オルトリン酸塩の濃度分布と人口分布の状況には類似性が少ないことを示している。これは長良川に流入する生活雑排水中のP量が、長良川の水溶性オルトリン酸塩量の一部分にすぎないことを示唆しているといえよう。このことは前記3-2-1の推論ともよく一致し、かつ下記のことともよく符号する。すなわち、人間活動による特定水域への汚濁負荷量を知るためしばしば用いられる、汚濁源ごとの原単位からみたわれわれの日常生活に伴うPの汚濁排出原単位は、浮田ら(1972)によるとし尿を含む全生活排水について2.01g/人・日、雑排水はその45.3%に相当する0.91g/人・日で、内訳は炊事排水などから0.25g/人・日(26.7%), 洗剤から0.66g/人・日(73.3%)である。ところが、すでに検討したように生活雑排水中のPの73.3%を供給する洗剤が長良川の水溶性オルトリン酸塩濃度に及ぼす影響はそれほど大きいとは考えられない。したがって、Pの汚濁原単位が洗剤の $\frac{1}{2}$ 、そこに過ぎない炊事排水などが加わっても、生活雑排水が長良川の水質に与える影響はあまり大きくないと判断せざるを得ない。

3-2-3. 尿素態Nとオルトリン酸塩態P

いままでの考察を通して、長良川の水に含まれる水溶性リン化合物の主要供給源は洗たく排水などの生活雑排水ではなく、別に有力なものがあると推定された。Fig. 7は長良川の水溶性オルトリン酸塩態P濃度の1975年8月～12月の変動を示したものである。こ

Fig. 7. Seasonal variations in soluble orthophosphate P concentration at sampling stations on the Nagarariver.

の図からわかるように、長良川の水溶性オルトリン酸塩態P濃度は10月前後から冬に向かって小さくなる傾向があるが、この低下の原因がわかればPの起源も見当がつくと思われた。そこで、長良川の各採水点における、月別の水溶性オルトリン酸塩態P濃度と尿素態N濃度の変動状況を比較してみた。すると、両者に類似性があると思われたので、両者の相関図を作ってみた。その結果はFig. 8のとおりである。この図において、PとNの相関係数を計算すると0.385*となり、5%有意水準で両者間に比較的高い正の相関関係があることが明らかになった。

これらのことは長良川の水溶性オルトリン酸塩の大

Fig. 8. Plot of soluble orthophosphate P concentration versus urea N concentration on the Nagarariver.

* 本研究における試料数なら、5%有意水準のときは相関係数が0.3044以上のとき有意な相関関係があると判定される。

Table 3. Data* from the sewage disposal plants of Gifu city.

		pH		BOD (mg/l)		COD (mg/l)		SS (mg/l)		ABS (mg/l)	
		S	E	S	E	S	E	S	E	S	E
Northern plant	spring	7.0	6.9	129.2	11.1	130	24	52.1	10.5		
	summer	7.0	6.9	142.0	12.1	139	25	55.7	10.5		
	autumn	6.9	6.9	124.6	15.8	138	34	56.1	16.7		
	winter	6.8	6.6	173.3	14.0	161	31	75.1	13.3		
Central plant	spring	6.8	6.7	130.5	12.7	56.9	14.6	134	37		
	summer	6.7	6.6	133.3	11.0	54.5	11.6	165	30		
	autumn	6.8	6.6	173.0	13.5	63.8	15.3	187	30		
	winter	6.7	6.6	165.3	13.3	70.3	14.0	151	29		
Southern plant	spring	7.0	6.9	125.7	12.0	121	28	53.1	20.7	4.96	0.66
	summer	6.8	6.8	106.7	8.7	120	20	58.0	20.0	3.63	0.60
	autumn	7.1	6.9	131.1	9.4	136	30	62.5	21.0	4.85	0.45
	winter	6.9	6.8	131.1	12.2	130	37	59.7	19.8	4.32	1.29

* Mean values of six individual determinations in each season.

S: sewage

E: effluent

部分が、尿素と同一場所から供給されていることを意味している。

ところで、河川水にPとNを同時に供給する有力なものとしては、し尿（都市下水はこれを含む）処理排水と農耕地排水が考えられる。しかし、Table 3の岐阜市各下水処理場で測定されたおのおのの流入、放出水のBOD, COD, ABSのデータおよび前記生活排水のP汚濁原単位などを参考にすると、上記Pの季節変化をし尿処理排水の影響として説明することは難しい。また、液体洗剤の一部に温度低下にともなう外観劣化の防止剤として、有機溶剤のかわりに尿素を加えた（刈米他, 1975, 堀口, 1975）ものがあるが、尿素含量が10%を超えるものは少ない。通産省化学工業統計調査室資料によると、1975年の液体洗剤（含シャンプー）出荷量は184471 tである。この全製品が10%の尿素を含んでいたとしても、液体洗剤中の尿素量は1974, 1975各肥年に日本で消費された尿素単肥287825 t, 274221 t（ポケット肥料要覧, 1978）の6.4%, 6.7%にすぎない。ましてや、洗剤中の尿素は上の仮定より少なく、さらに尿素は単肥として以外に配合、高度化成両肥料にも多量に混合され（早瀬他, 1976）、現在日本で最も多量にNを供給している肥料（上坂, 1976）であることを考慮すると、この数字はもっと小さくなる。

以上のことから、長良川の水に含まれる尿素や水溶性リン化合物の多くは農耕地とかかわりがあると考え

ねばならない。

このことをさらに確かめるため、長良川の各採水点付近の農耕地面積（岐阜県農業試験場資料）と水溶性オルトリン酸塩態P、尿素態Nの各濃度との関係を調べてみた。その結果、Fig. 9, Fig. 10に示すようにNo. 6地点の尿素態Nの値を除くと、P, Nの各濃度分布と耕地面積の変動は比較的良好な対応をしていることが認められ、前の予想の妥当なことが裏付けられた。なお、No. 7地点では耕地面積が少なくなっているに

Fig. 9. Relation between soluble orthophosphate P concentration and plowland area in the neighborhood surrounding the sampling station on the Nagara river.

Fig. 10. Relation between urea N concentration and plowland area in the neighborhood surrounding the sampling station on the Nagarariver.

もかわらず、P、Nとも増大しているのが目をひく。しかし、これはNo. 6、No. 7両地点の間で、No. 7地点の上流3.5kmにある羽島衛生のものおよび本巢、境川両衛生などの各し尿処理場からの排水ならびに岐阜市の下水処理排水が流入しているため、その影響があらわれたものと考えられる。すなわち、現在採用されている消化処理法では、し尿中のPの70%は無機化されて排水中に流出し、Nは50%しか除かれない(柳田, 1976, 早瀬他, 1976)といわれているが、No. 7地点における水溶性オルトリン酸塩と尿素の増大の割合は明らかに前者の方が大きく、先の推定の正しさを支持していると思われる。

また、Fig. 8, Table 2より明らかなように、1975年、1976年とも長良川の水溶性オルトリン酸塩濃度は9月頃までは大きく、11月、12月へ小さくなっている。これは各採水点付近は稲作が多く、7月下旬から9月にかけて有機リン系農薬が撒布され、とくに8月、9月には広帯域殺虫剤ダイアジノン(上坂, 1976)が3kg (0.3kg P)/10aの割合で撒布されたことや、中田の報告(1971)にあるように、水田土壌では8月から9月にかけて還元が進行し、施肥後土壌に吸着蓄積されていたPが溶解し易くなったため、9月前後に多量のPが河川に流出し、稲作の終了や土壌状態の変化にともなって流出量が減少したためと思われる。すなわち宮本(1971)や高瀬(1976)によるとダイアジノンは酸性側で不安定であり、太陽光、水分の共存、温度上昇、とくに土壌微生物によりすみやかに分解し、リン酸とその他の分解生成物を生じる。また水田での

半減期は6～7日である。一方冬は、流域の畑に施された肥料の影響が現れると考えられる。

なお、従来田畑に施された肥料のNやP、とくにPの排水への流出は小さいとする意見が多かった。しかし、これらの多くは後で述べる用排水分離が本格的に行なわれる以前のもので、かつその大部分は、主として肥料の利用率を検討するため、土壌肥科学関係者がポットやライシメータを用いて行なった不自然な水理条件での試験(早瀬他, 1976)のうち、溶脱(撒布された肥料が浸透水に溶けて地下水に入ること)に関する報告や、それらを引用するとき溶脱の意味を取り違えた推論であった。

肥料中のNやPの表面流去、溶脱その他による農耕地からの流出という観点に立った研究は、種々の困難な条件がともなうためようやく近年になって多くの人びとにより試み始められた(早瀬他, 1976)程度である。それらの中に、泉谷ら(1975)が北海道の泥炭地水田地域について、また神田ら(1975)が愛知県東郷町の水田について肥料成分の収支を検討したものがある。水田になるような低、中位泥炭は水につかっていると、オルトリン酸塩を強く吸着(大杉, 1946, 青木, 1948)する。ところが泉谷らによるとそのような泥炭地においてさえ、インプットされたPの9.6%が流出水とともに出てゆく。また、東郷町の水田ではインプットされたPの22.6%が流出水へ出ている。一方、尿素はアンモニウム塩と異なり電離しないため、吸着され難く水に流されて損失し易い(上坂, 1976)といわれている。前記泉谷らや神田らの研究ではインプットされたNの34.3%, 35.8%が流出水へ出ている。

さらに、1955年頃から農業の生産規模拡大を目指して、政府指導により農耕地の用、排水分離が励行されるようになり、No. 7地点より上流の長良川流域の水田においても1975年に約46%, 1977年度には52.2%が20～30aを単位として、コンクリートで固めた水路による用、排水の分離を完了(国井, 1978, および岐阜県農地計画課資料)している。このことは、生産規模拡大と引き換えに、農地のもつ浄化機能が大半切り捨てられ(早瀬他, 1976)肥料や農薬などが降雨や排水により農耕地から直接河川に流出していることを意味する。

以上のことを総合すると、4月～10月の水稻栽培期間においては、長良川の水に含まれる水溶性リン化合物の多くはオルトリン酸塩で、その大部分は尿素とともに流域の農耕地から供給されていると判断される。ただし、No. 6採水点の岐阜市忠節橋より下流では、

し尿処理場からの排水によっても相当多量のオルトリン酸塩と尿素が負荷されていると推定された。しかし、冬、春の長良川では水量が減るが、その水溶性リンや尿素は主に生活排水および流域に点在するキャベツや大根の畑に冬季施される肥料から供給されたものであると考えられる。

また、近年着々と進められている農耕地の整備と用排水分離事業は、農耕地にあるリン酸塩、尿素その他の物質が河川へ流出するのを助長しているように思われる。なお農耕地のリン酸塩と尿素のうち、リン酸塩は施肥された肥料の他有機リン系農薬の分解産物があると考えられる。しかし、尿素はすべて施肥された肥料であろう。

4. 摘 要

濃尾平野の主要河川の洗たく排水による汚染状況を調べるとともに、長良川の水に含まれる水溶性リン化合物の供給源について検討した。結果は下記の通りである。

長良川をはじめ濃尾平野の主要河川は明らかに洗たく排水による汚染をうけている。そうして、河川の LAS 濃度に対応する MBAS 濃度は、上流に比べ下流の方が大きくなってゆく。このことは、家庭から排出された LAS のうち相当な量が、河川を経由して海に運ばれていることを意味する。

また、長良川の水の水溶性リン化合物の多くはオルトリン酸塩である。そのオルトリン酸塩濃度は MBAS 濃度と相関係数 -0.083 を示すにすぎず、本研究実施中の長良川においては、河水の水溶性リン濃度に及ぼす洗たく排水中のリン酸塩の影響は評価し得るほど大きくはないと判断された。しかし、尿素濃度とは比較的高い相関関係を示し、長良川の水の両成分は共通の起源をもつことが予測された。この起源を追求した結果、水稻栽培期間中の長良川の水のオルトリン酸塩と尿素の大部分は、主として流域の農耕地から供給されていると判断された。なお、岐阜市忠節橋から下流ではし尿処理排水によっても相当多量の P や N が負荷されていると推定された。また、冬、春の長良川の水溶性リンや尿素は、主に生活排水と流域の畑に冬季施された肥料から供給されたものであると考えられる。

一方、近年各地で進められている農耕地の用排水分離は、農耕地の肥料、農薬その他の成分が河川へ流出するのを助長している可能性が高い。

謝 辞

長良川流域の農耕地面積、施肥および農薬散布の状況など多数の資料を提供して下さいった岐阜県農業試験場の関係者ならびに環境衛生、圃場整備、人口などの各種資料を提供して下さいった岐阜県庁関係部課の方がたに対し深く感謝申し上げます。また、本研究の費用の一部は文部省科学研究費補助金〔昭和50年度総合研究A（代表者多田千代）および昭和51年度一般研究〕に負うことを付記して感謝の意を表します。

文 献

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (1955): *Standard Methods for the Examination of Water, Sewage, and Industrial Waste*. (Tenth Edition) 170-171.
- 青木茂一 (1948): 土壤化学第4編, 土壤吸収論, 養賢堂, p. 119.
- ATKINS, W. R. G. (1923, 1926): 三宅・北野「水質化学分析法」に引用.
- 早瀬達郎他 (1976): 肥料と環境保全, ソフトサイエンス社.
- 堀口 博 (1975): 新界面活性剤, 三共出版 KK, p. 153.
- 石川 馨他 (1964): 化学者および化学技術者のための統計的方法, 東京化学同人, p. 276.
- 泉谷毅一他 (1975): 土木試月報, No. 266, p. 1 早瀬ら p. 175 に引用.
- 神田俊二他 (1975): 土壤汚染機構解析調査成績書, 昭和49年度, 早瀬ら p. 174 に引用.
- 刈米孝夫他 (1975): 界面活性剤分析法, 幸書房, p. 324.
- KOLLOFF, R. H. (1961): The Rapid, Trace Analysis of Phosphate Mixtures by a Paper Chromatographic, Densitometric Procedure. *Anal. Chem.*, 33: 373-379.
- 上坂西三 (1976): 商品大辞典, 東洋経済新報社.
- 国井 隆 (1978): 農業岐阜, 岐阜県農業指導研究会, 28: No. 11, 8.
- 三宅泰雄・北野 康 (1961): 水質 化学分析法, 地人書館, p. 139-143.
- 宮本純之 (1971): 有機リン殺虫剤と環境保全 (2), 防虫科学, 36: 202, 205.
- 中田 均 (1971): 琵琶湖の将来水質に関する調査報告書, 土木学会, 昭和46年度, p. 12, 早瀬ら p. 167 に引用.

- NEWELL, B.S. *et al.* (1967) : The Determination of Urea in Seawater. *J. Marine Res.*, 25: 201-202.
- 農林省農蚕園芸局肥料機械課監修 (1978) : ポケット肥料要覧, 農林統計協会, p. 51.
- 大橋 茂 (1965) : 無機化学全書 IV-6, リン, 丸善, p. 189.
- 大杉 繁 (1946) : 一般土壌学, 朝倉書店, p. 98, 106.
- 大槻 晃他 (1964) : 1,1,2-トリクロロエタンを抽出溶媒とした微量アルキルベンゼンスルホン酸塩の吸光度定量, 日化誌, 85: 335-340.
- 高瀬 巖 (1976) : 有機リン系農薬の土壌中における動態, 植物防疫, 30: 302.
- 竹下隆三他 (1975) : 陰イオン界面活性剤に関する研究 (第1報) アンバーライト XAD2 カラムクロマトグラフィーによるクリーンアップを用いた河川, 下水および海水中の陰イオン界面活性剤の定量, 衛生化学, 21: 209-215.
- 富山新一 (1976) : 合成洗剤の新しい状況とその将来 [1], 化学の領域, 30: 424.
- 富山新一 (1978) : 化学洗剤とその周辺, 南江堂, p. 98.
- 浮田正夫他 (1972) : 富栄養化の原因と対策, 公害と対策, 8: 477-493.
- VAN WAZER, J.R. (1958) : Phosphorus and its Compounds. Vol. 1, Interscience publishers, INC., New York.
- 柳田友道 (1976) : 赤潮, 講談社.
- (著者: 小林重喜・山内和子, 椋山女学園大学家政学部, 名古屋市千種区; Shigeki KOBAYASHI and Kazuko YAMAUCHI, Faculty of Home Economics, Sugiyama Jogakuen University, Chikusa-ku, Nagoya 464)

1979年4月9日 受理