都市河川の汚濁に関する調査—— 大腸菌群、 洗剤、油脂類について ——

菅　　雅春　　武藤　公二
松田恵理子

1　はじめに

県内のいわゆる都市河川の汚濁状況やその機構については「都市中小河川の汚濁に関する研究」により報告されているところであるが、本報告では河川の生活排水による有機性の汚濁に着目し、大腸菌群、洗剤、油脂類について検討したので報告する。

2　調査対象河川及びその概要

調査対象河川は秋田市の草生津川、大曲市の丸子川である。

草生津川は秋田市郊外の農業用水路を源とし、上流部は水田地帯、中流部以降は住宅地域を流れ、旧雄物川まで約８㎞の小河川である。

工場・事業場は中流から下流部に集中している。

丸子川は奥羽山脈のすそ野から雄物川へ注ぐ約19㎞の中河川である。

地域の大部分が水田地帯であり住宅地域や工場・事業場は下流部に集中している。

（別添採水地点概略図参照）

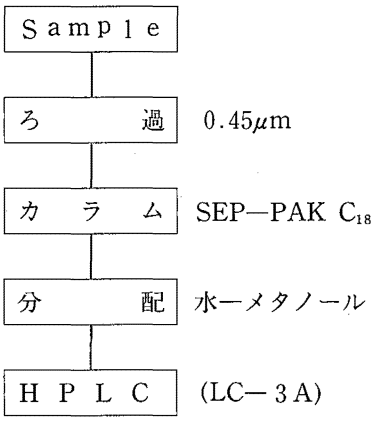
3　調査項目および分析方法

調査項目および分析方法は表１に示すとおりである。

表—１　調査方法及び分析項目

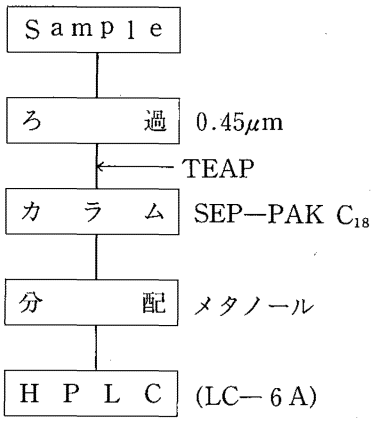
項　　目	方　　法
ＰＨ	ＪＩＳ　K0102　12.1
DO	〃　　〃　32.1
ＢＯＤ	〃　　〃　21
ＣＯＤ	〃　　〃　17
透視度	〃　　〃　9
導電率	〃　　〃　13
界面活性剤	〃　　〃　30.1
ＴＯＣ	〃　　〃　22
ヘキサン抽出物質	〃　　〃　24
動植物油脂類	〃　　〃　26.2
ＳＳ	環境庁告示　59　付表６
Ｔ—Ｎ	〃　付表７
Ｔ—Ｐ	〃　付表８
大腸菌群	〃　別表２．１(1)備考３
ふん便性大腸菌群	水浴場水質測定方法
LAS・DBS	別記フローによる
蛍光増白剤	〃

LAS・DBSの分析

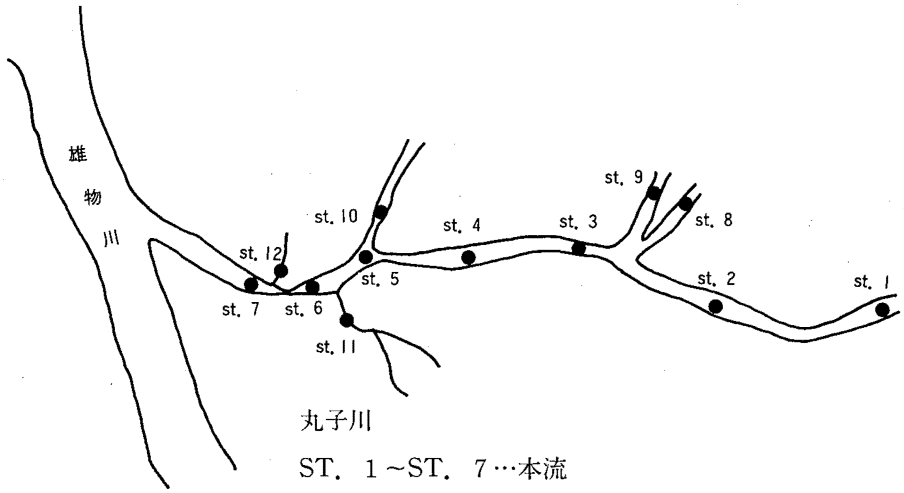


HPLC
- ●移動相
  0.1N過塩素ナトリウム/メタノール
- ●検出波長
  UV225mm
- ●流速
  1.2ml／min
- ●カラム
  shim-packPNH_2
  4mm×25cm

蛍光増白剤の分析



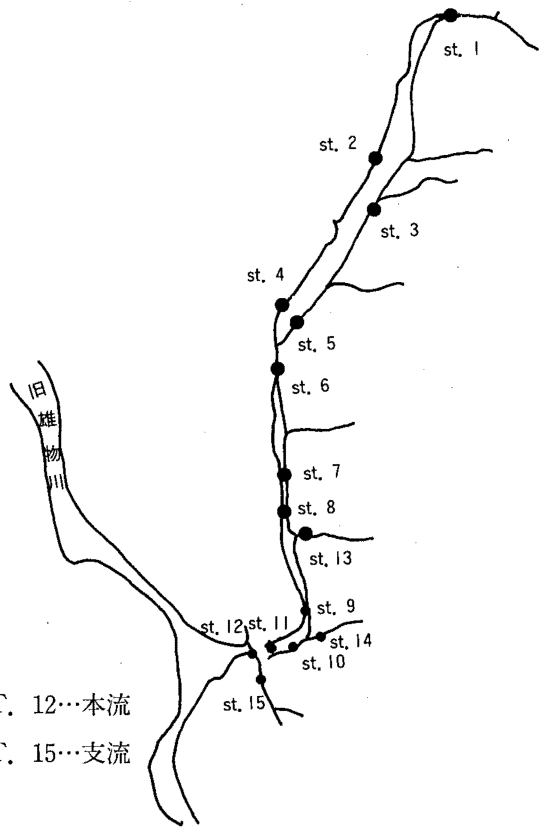
HPLC
- ●移動相
  0.1%TEAP—水／アセトニトリル
- ●検出波長
  Ex＝329
  Ex＝432
- ●流速
  1.0ml／min
- ●カラム
  Zorba×ODS



丸子川

ST. 1～ST. 7…本流

ST. 8～ST. 12…支流



草生津川

ST. 1～ST. 12…本流

ST. 13～ST. 15…支流

4　調査結果および考察

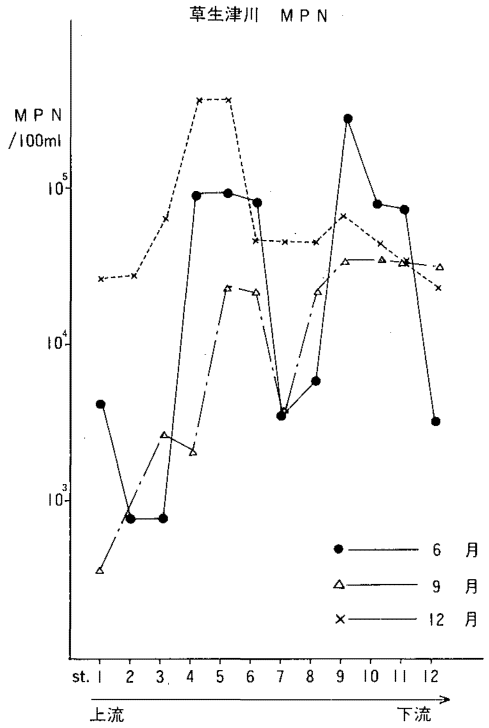
1）大腸菌群について

従来法であるBGLB—MPN法（以下MPN法という）による大腸菌試験法は人間生活由来のもののみではなく土壌の河川への流入等による非ふん便性の大腸菌をも含めて判定してしまう等の問題が、昨今、各地で指摘され、本来のふん便による汚染の指標という考え方が見直されつつある。

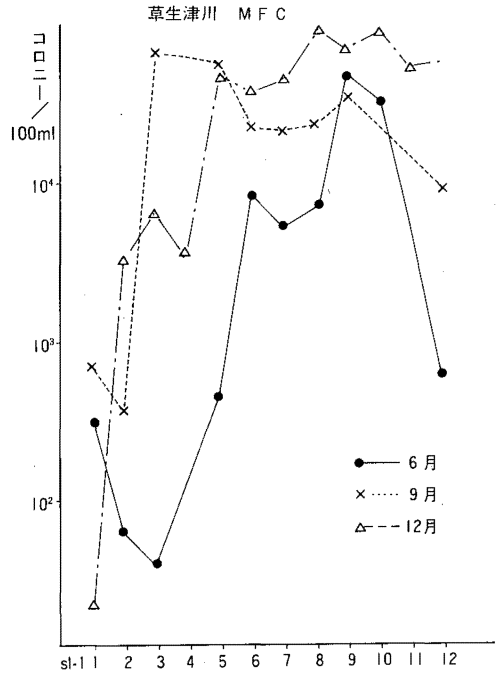
それに比較してM—FC・メンブランフィルター法（以下MFC法という）は他の要因を排除し、人間の腸管に由来する大腸菌を測定するので人間の生活による汚濁状況を直接的に推定できるという利点があり、昭和59年度から水浴場の水質判定用に採用されている。

このことからMPN法とMFC法を対象河川に適用し比較検討を試みた。

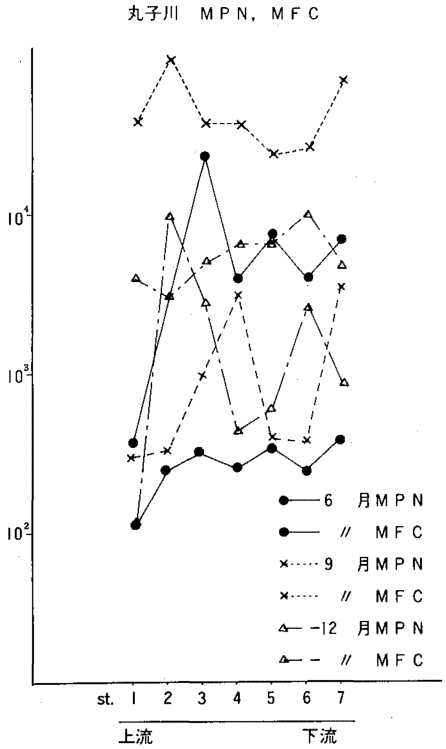
昭和60年度の調査結果をグラフ1，2，3，に示した。



グラフ　1



グラフ　2



グラフ　3

パターンとしてはＭＦＣ（ＭＦＣ法により得られたデータ）はＭＰＮ（ＭＰＮ法により得られたデータ）より低く、常に対象河川の支流、しかもいわゆる都市下水路が流入するポイントで増加している。

このことは、ＭＦＣは人間生活由来の大腸菌群をＭＰＮよりは精度よくとらえているものといえる。

又、一般に生活排水等有機性汚濁の指標といわれているＢＯＤ、ＣＯＤをはじめ他の分析項目とＭＦＣとの相関をみてると、ＭＰＮ法大腸菌群数、ＣＯＤ、ＴＯＣ、Ｔ—Ｎ、Ｔ—Ｐと高い相関を示しているが他の項目とは相関があるとは言い難い結果になっている。

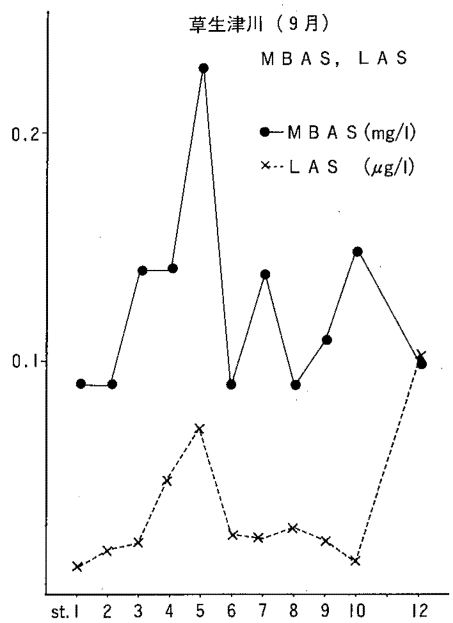
2）洗剤について

生活排水による河川の汚濁をは握しようとする場合、家庭や事業場から排出される合成洗剤等の界面活性剤の挙動を追うことにより確実に人間生活による汚濁の目安になると考える。

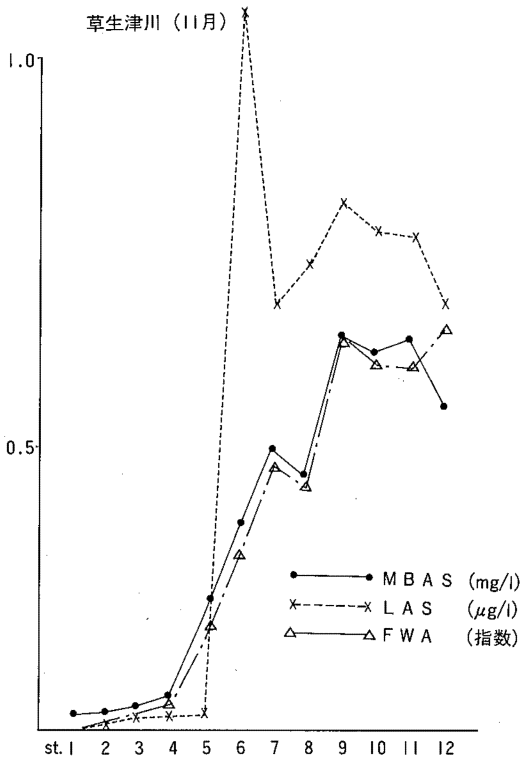
洗剤汚染をは握するために陰イオン界面活性剤に着目し、LASを高速液体クロマトグラフィーを用いて定量した。

これはメチレンブルー法（JIS法）はLAS以外の陰イオン界面活性剤及びその他メチレンブルーと錯体を形成する物質をも同時に定量してしまうマイナス面があるので限定する手法を用いた。

草生津川９月のパターンをグラフ４に示した。



グラフ　4



グラフ　5

ＭＢＡＳとＬＡＳは同じような動きをするが、下流に行くのに従い変化がでてくる。

中流部でのピークの出現は同じであるが、下流部での動き、特にst. 7、8～10の傾きとst. 12は全く相反する挙動を示す。

ＭＢＡＳは硝酸イオンの存在下ではプラス、塩素イオンの存在下ではマイナスの誤差が得られると言われているがその典型ではないかと考える。

st. 12の採水地点を少し上流へ移し、下水道処理排水による塩素イオンの影響を排除した型を草生津川11月、グラフ５に示した。

ＭＢＡＳは上流から下流に流れるに従い上昇、st. 12の地点で少し下降、同じようにＬＡＳも下降する。

st. 5では特異なピークを示しているが、この地点は新興住宅地、市営団地、クリーニング所、卸売市場等の排水が流入する直後であるため、時間による水質変動の大きいところである。

又、蛍光増白剤についても同時に調査したが残念なことに当所で入手した標準品のピークは検出されなかったが、未確認ＦＷＡ（ＲＴ＝17付近）のピーク面積を変換してそのパターンをグラフ５に重ねてみたところ、ほぼＭＢＡＳと同じような挙動をしている。

このグラフからはst. 5における洗剤は蛍光増白剤を含まないもの(家庭の洗たく排水等ではない）であることを示すし又、蛍光増白剤を含む洗剤の動きはＭＢＡＳで充分確認できるとの見方も成り立つ。

しかし、先に述べたとおりst. 5のＬＡＳのピークは代表的なものではないことを考慮すると、特に中流～下流部ではＭＢＡＳもLASも同じ様なパターンを示すのだからＭＢＡＳは硝酸、塩素イオンの影響を受けながら陰イオン界面活性剤とメチレンブルーと錯体を形成する物質を大きくとらえ、ＬＡＳはもっと鋭敏に洗剤の動きに対応、それに蛍光増白剤の挙動を重ねることにより、家庭系、事業系の排水を区別して洗剤汚染のは握ができると考える。

3）　油脂類について

河川を流れる油脂類は、家庭から排出される動植物性の油脂類と事業活動に伴って排出される鉱物性の油脂類に大別される。

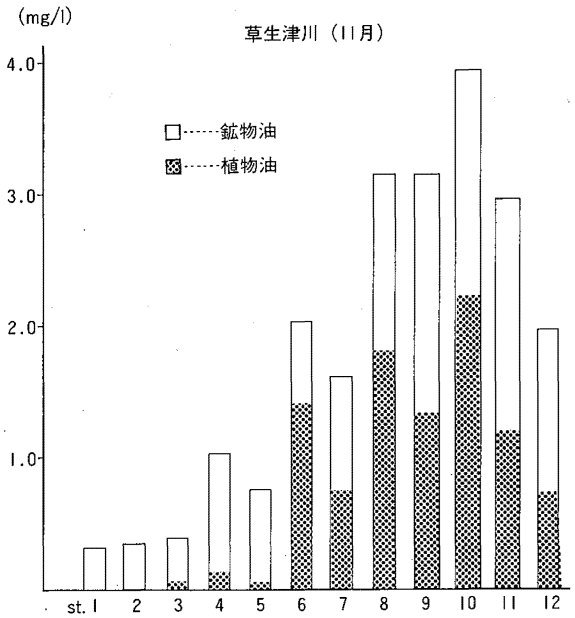
本調査の対象の一つである過去に県内有数の採油地区を流域とする草生津川は上記以外に自然湧出による鉱油類の取り込みも考えられる。

そこで本調査では、植物性油脂類を分離測定し生活排水混入を知る手がかりとした。

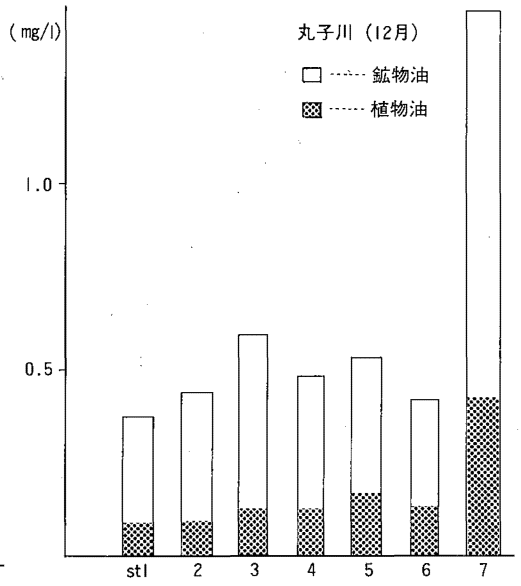
今回の調査からは生活排水が主であると考えられるT—Oil中の植物性油脂類の割合が草生津川で50％台、丸子川では30％台という結果になっている。

油脂類は草生津川、丸子川の両河川において下流に行くに従って増加する傾向にあり、T—Oilに占める植物性油脂類の割合も同じく増加傾向である。　丸子川においてはst. 7の上流にかなり多量の生活排水、病院、事業所等の排水が流入しているのでT—Oil中の植物油脂類の割合の増加にはつながらないが下流に行くのに従い植物性油脂類は増加する。すなわち、両河川とも住宅地

域に入ると植物性油脂類はあきらかに増加してきており、生活排水の流入を推定する手がかりとなる。



グラフ　6



グラフ７

4）通日調査について

有機性汚濁の指標といわれているＢＯＤ、ＣＯＤ等は、人間の生活パターンに応じた動きをすると言われている。

これらの項目と大腸菌群、洗剤との関係がどのようになっているのかと確認するため通日調査を実施した。

グラフ８、９、10のとおり相関係数0.7～0.9と一般的な有機性汚濁指標と同じように動く場合もある。

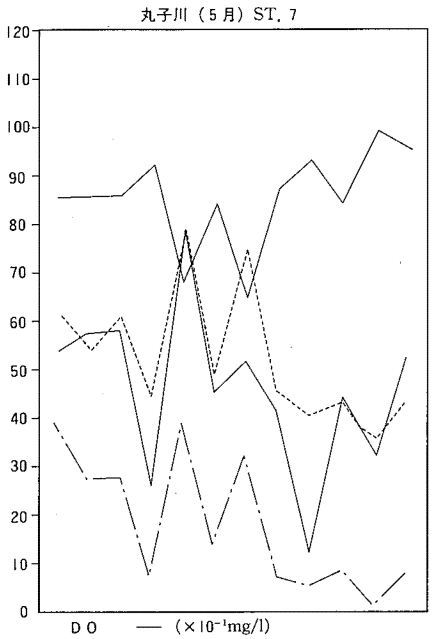
これらのグラフの外には、ＢＯＤ－ＭＢＡＳ、ＢＯＤ－ＭＦＣ、ＣＯＤ－ＭＰＮ、ＣＯＤ－ＭＦＣなどが高い相関を示している。

しかし、これらの項目が、同一調査時に画一的に高い相関を示している訳ではないし、全般的にみると大腸菌群、洗剤が有機性汚濁指標と同じような挙動を示すとは言い難い。

これは河川のもつ性格、つまり河川へ流入する負荷と上流からの希釈作用をするきれいな水の量のバランスが常に一定でなく刻々と変化し、又これら中小河川では上流からの希釈水となる水がともすれば希釈作用に大きく妨げになる位汚れている等、河川のもつ多面性が原因になっていると考えられる。

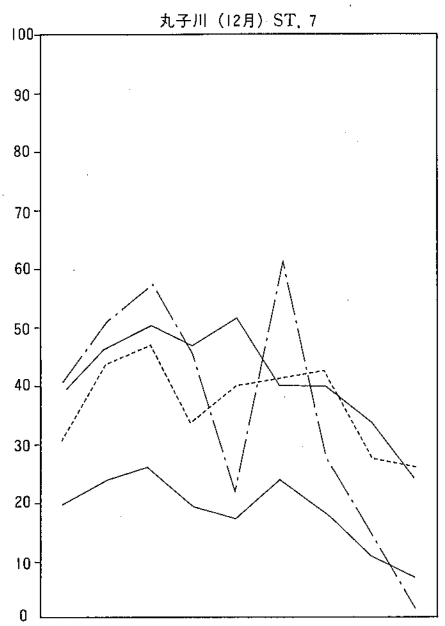
特に丸子川では比較的きれいな本流に、下流で都市下水路が流入するがなかなか混り合わずある程度の拡散、希釈はあるもののそのまま雄物川へ流れてしまうという現象が目視で確認できる。

このような場合、河川の水量、流量が測定地点での水質におよぼす影響はかなり大きい。



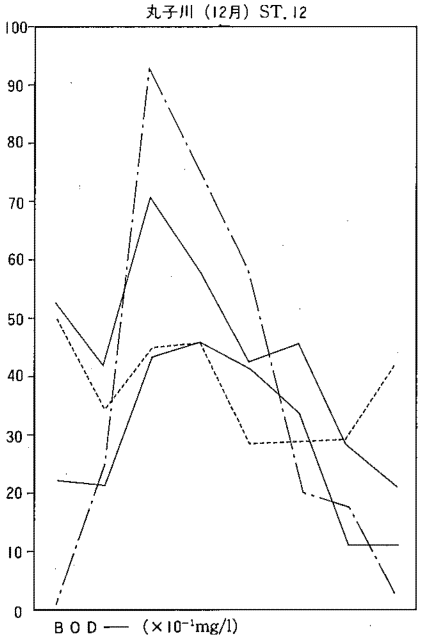
ＤＯ　——（×10⁻¹mg/l）
ＢＯＯ　——（　〃　）
ＣＯＤ　……（　〃　）
ＭＢＡＳ-•-（×10⁻²mg/l）
ＣＯＰとＭＢＡＳの相関係数0.9311

グラフ　8



ＢＯＤ——（×10⁻¹mg/l）
ＣＯＤ——（　〃　）
ＴＯＣ……（　〃　）
ＭＦＣ-•-（×10²/100ml）
ＢＯＤとＭＦＣとの相関係数0.9484

グラフ　9



ＢＯＤ——（×10⁻¹mg/l）
ＣＯＤ——（　〃　）
ＴＯＣ……（　〃　）
ＭＦＣ-•-（×10²/100ml）
ＣＯＤとＭＦＣの相関係数0.7163

グラフ　10

草生津川でも他の河川でも同じような現象は数多くあると推察され、水質のは握には数多くのデータの集積が必要であると考える。

又、通日調査の採水にはオートサンプラーを用いたがその問題点については後途する。

5　問題点について

1）大腸菌群について

①　操作上の問題点

ＭＦＣ法によるふん便性大腸菌群試験法はその操作の繁雑さもさることながら、44.5℃±0.2℃、24±１hrという厳密な条件管理のもとで成り立つ試験法である。

温度管理が正確でないとメンブランフィルター上に発生する特有の青色光沢コロニーが得られず判定に苦慮するし、正確な値が得られない。

当所では恒温水槽により温度管理の精度は保たれるもののそこまでの調整がかなりむずかしい。

ふん便性大腸菌の判定はフィルター上に発生した青色で光沢をもったコロニーを数えることによるが青色ではあるが光沢がない、又はその逆のものの取り扱いについては一応ＥＭＢ培地により大腸菌群であるのか否かの確認は実施したものの、ふん便性なのか非ふん便性なのかを大腸菌群を再培養してコロニーを確認するまでには至っていない。

②　採水時の問題点

通日調査にはオートサンプラーを使用したが、採水時の空気による系の洗浄工程において発生する吹出し空気が底質を攪はんし、それにより浮上した河底推積物が試料に混入してしまうのではないかと考えられるデータが見られる。

今後の工夫が必要である。

2）洗剤について

①　陰イオン界面活性剤の分析法について

メチレンブルー法による陰イオン界面活性剤の分析法は操作が繁雑で検体数の多い調査には適さないことから衛生試験法のPADAP—Co法及びオートアナライザー法について検討した。

PAOAP—Co法は水道水等比較的きれいな水の分析に用いられており汚れの大きな河川水ではなかなか良い結果を得るのは困難であった。濃度の低いエリアでの再現性は良く鋭敏に反応してくれる。

又、オートアナライザー法はJISのMBAS法に準拠しており、器具や操作の面で非常に省力化ができる。

大量の試料を短時間で処理でき、再現性も比較的良いので他の方法との比較検討、回収率試験等基礎的なデータを積み重ね、この方法を確立する必要があると考える。

②　ＬＡＳ、蛍光増白剤について

ＬＡＳについてはSEP—PAK C_{18}カラムによる分離を導入したことにより操作は簡便になっているがHPLCによるピークが複雑で定性、定量に苦慮した。

ＬＡＳはC_{10}～C_{14}ＬＡＳをまとめて１ピークとしそれをC_{12}ＬＡＳに換算したものである。

蛍光増白剤についてもSEP—PAK C_{18}による吸着、分配、HPLCによる方法を採用した。

HPLCによるピークは単一で定性は容易だろうが標準品の入手が困難であるためそのピークがどのような種類のものかを追求するまでには至っていない。

6　おわりに

中小河川の汚濁を知る手だては現在ではいろいろな手法が用いられている。

河川水を分析し全ての項目から総合的に判断する方法、汚濁指標といわれている２～３の単一項目から汚染の概要を推察する方法、生物の存在から予察する方法などが知られているところである。でき得るならば、２～３の項目を知ることによりその河川の性格を推察する方法を採用したいものである。

今回の調査は、その大半が住宅密集地を流れる草生津川、大半が田園地帯を流れる丸子川と対象的であったが総じて言えば、丸子川は比較的きれいな川であり、草生津川はかなり人間生活の影響を受けている川であると感じた。

川は我々人間が見て、ふれて、安らぎを感じるところであるべきだと考える。