

汚濁河川における有機物の挙動についての研究、石狩川についての一考察

北海道大学工学部 那須義和 ○橋 治国

1. 緒言

河川水中での有機汚濁物質の挙動については、水質汚濁制御のための水質予測の問題とも関連し、早急に解明すべき重要な課題である。一般に河川水中に存在する有機物の内容は、多種多様であり、その挙動も異なるので、汚濁物質の流出、浄化機構を解明するためには、有機物量の指標として、よく用いられるBODあるいは $KMnO_4$ 法CODなどで検討するだけでは大いに疑問がある。農薬、PCBなどのように微量でも有毒な有機物については、また別の意味での重要性があり、個々の物質の定量が必要であるが、一般的な有機汚濁という観点からみる場合にも、たとえばCODを定量条件の異なる方法で定量し、BODとも比較検討するなどして、有機物の内容がどのように変て行くかを知ることが大切であると考ええる。また工場排水、下水などの特定の供給源からの流入のほかに、地表の蓄積物の流入、河床の沈積物の流出などの影響もあり、特に増水時にはそれらの因子がどのように寄与するかを、注意しつつ検討する必要がある。そのためには、一般的な水質も十分に把握しておくなければならない。このような観点から、石狩川水系を対象として、有機物の挙動について検討した結果を報告する。

2. 研究方法

2-1 採水地点および採水方法 石狩川水系における採水地点を図1に示した。地点3、41、51、6、9では、北海道開発局によって、常時水位観測が行なわれており、流量値を得ることが可能である。また、地点12のパルプ廠後の排水量は、約3 m^3/sec でほぼ一定である。

採水は、毎月1回、比較的流量の変動が少ない、安定した時期に実施した。採水部位は、各地点ごとに定めてあるが原則として、流心部とし、表面水を採水した。

2-2 分析方法 河川水中の有機物は多種多様であり、個々の物質を分離定量することは、非常にむづかしいが、この有機物を、微生物によって、あるいは化学的に分解されやすいものと、分解されにくいものというように分類してみるのも一つの方法である。また、懸濁性のものと、溶解性のものとに分けてみることも、水中での有機物の挙動を検討するうえで、是非必要であらう。このような観点から、BOD、COD($KMnO_4$ 法、 $K_2Cr_2O_7$ 法)を中心に、リグニン、ABSなども比較検討した。なお、0.45 μm メンブランを

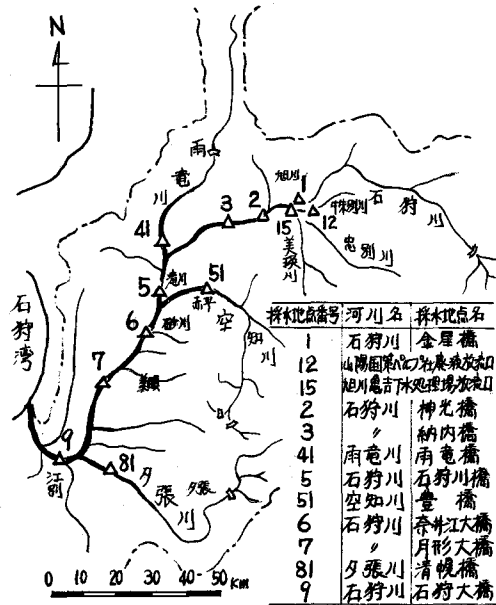


図1 石狩川流域図

ルターでろ過し除去されるものを懸濁物質、それ以外のものを溶解性物質とした。今回特に検討した分析項目について、以下に示す。懸濁物質(SS)：メンブランフィルター(ミリポアHA型フィルター使用)、BOD：¹⁾、COD：¹⁾ KMnO_4 法、アルカリ性重火加熱5分間、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法^{1,2,3)} CODは、懸濁物質を含めたものを COD_T 、ろ過した溶解性のものを COD_F 、懸濁物質によるもの($\text{COD}_T - \text{COD}_F$)を COD_{SS} として示す。リグニン：ニトロソ法¹⁾、紫外部吸光度：石英1 cmセルで測定、日立124型分光光度計を使用

3. 結果および考察

3-1 有機物濃度の流程による変化 石狩川における有機物濃度の流程による変化は、河川の状況により、特長ある差異が認められ、代表的な時期として、冬期揚水期の1～2月、融雪により流量が増加する4～5月、夏期低水量の時期である7～8月、比較的降雨が多く全般的に流量が増加する9～10月があげられる。1,2月の積雪期間、流量は減少し、水中の有機物の濃度は比較的高くなり、上流部の納内橋地点では、昭和45年1月20日の例で、BOD 8.8 mg/L、 KMnO_4 法COD 32.0 mg/L、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法COD 53.0 mg/Lにまで高まった。下流部においては、支川の流入によって濃度の減少が認められたが、リグニン濃度とCODの比などは、上流部とほぼ同じ傾向にあり、したがって下流部においても、上流部と同様な性質の有機物が含まれていると考えられる。融雪期の4月(図2m)には、融雪に伴う土壌の流出が原因と考えられる多量の懸濁物質の流出が認められ、また懸濁物質に由来する

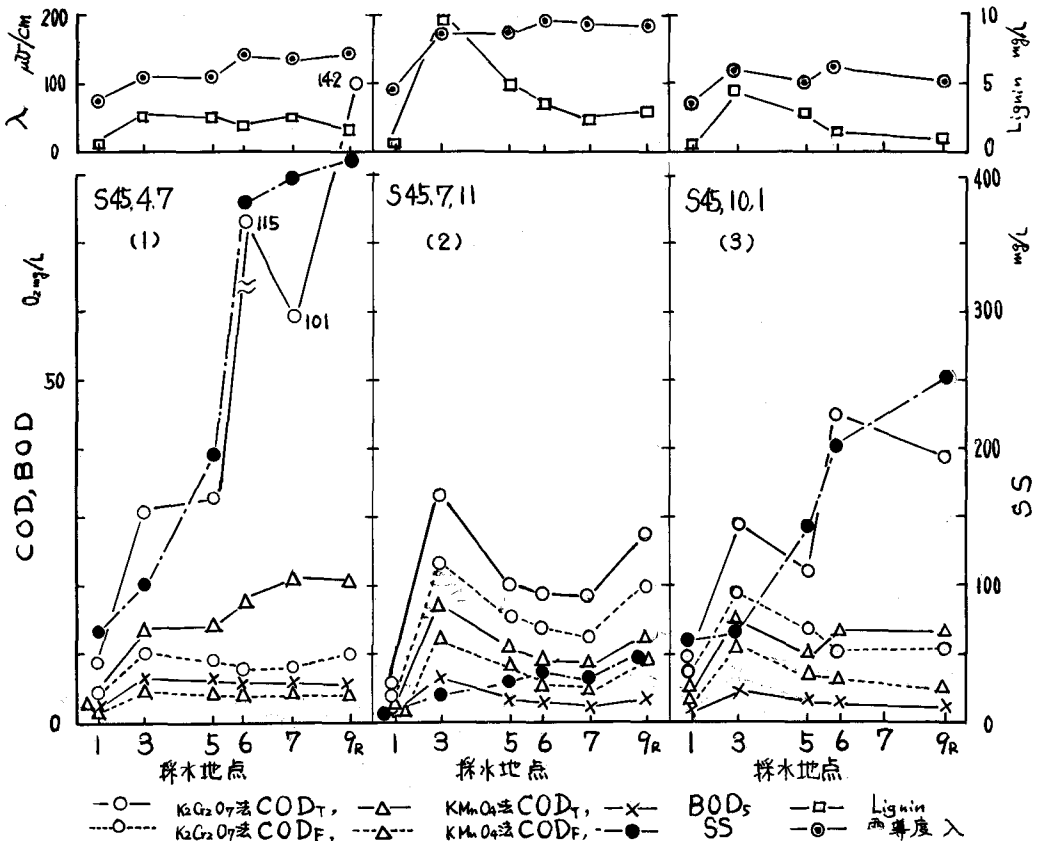


図2 有機物濃度の流程による変化

CODの顕著な増加もみられた。一方溶存有機物については、懸濁物質にみられるような著しい増加は認められない。図2(2)に、夏期の低水量の時期の場合を示したが、下流部での懸濁物質の増加は少なく、有機物濃度の変化の様子は、大体融雪期の場合と似ている。夏期において懸濁物質が少ないのは、降雨による土壌からの流出が少なく、炭鉱排水を多量に含む空知川の水が農業用水に利用され、本流に流れ込む量が少くなること等が考えられる。降雨による増水が多い9~10月(図2(3))は、上流部では流量の増加による各成分の濃度が減少する以外、内容について大きな変化は認められないが、下流部では、土壌、炭鉱排水に由来すると思われる微細粒子の流入が原因と推定される懸濁物質、 $K_2Cr_2O_7$ 法CODの増加が認められた。

なお、全体を通じて、BODは図に示したように、CODに比べ、定量値が著しく小さく、有機汚濁物質の一部を示す指標としてみるよう注意すべきであろう。特に石狩川のように、懸濁物質としての有機物の流出に注目すべきであり、また後に詳しく述べるように、バルブ廃棄に由来する難分解性の有機物の占める割合が多い場合には、有機汚濁物質の流出、浄化機構を検討する際に、BODあるいは $KMnO_4$ 法CODでは不十分であろう。

3-2 有機物の流出量からみた石狩川の汚濁解析 汚濁物質の、流出・浄化機構を明らかにするには、流出量を算出し、この点からも、汚濁源の分類、汚濁物質の性質等について検討する必要がある。ここでは、現在まで、流量データが比較的整っている、納内橋(地点3)、奈井江大橋(地点6)

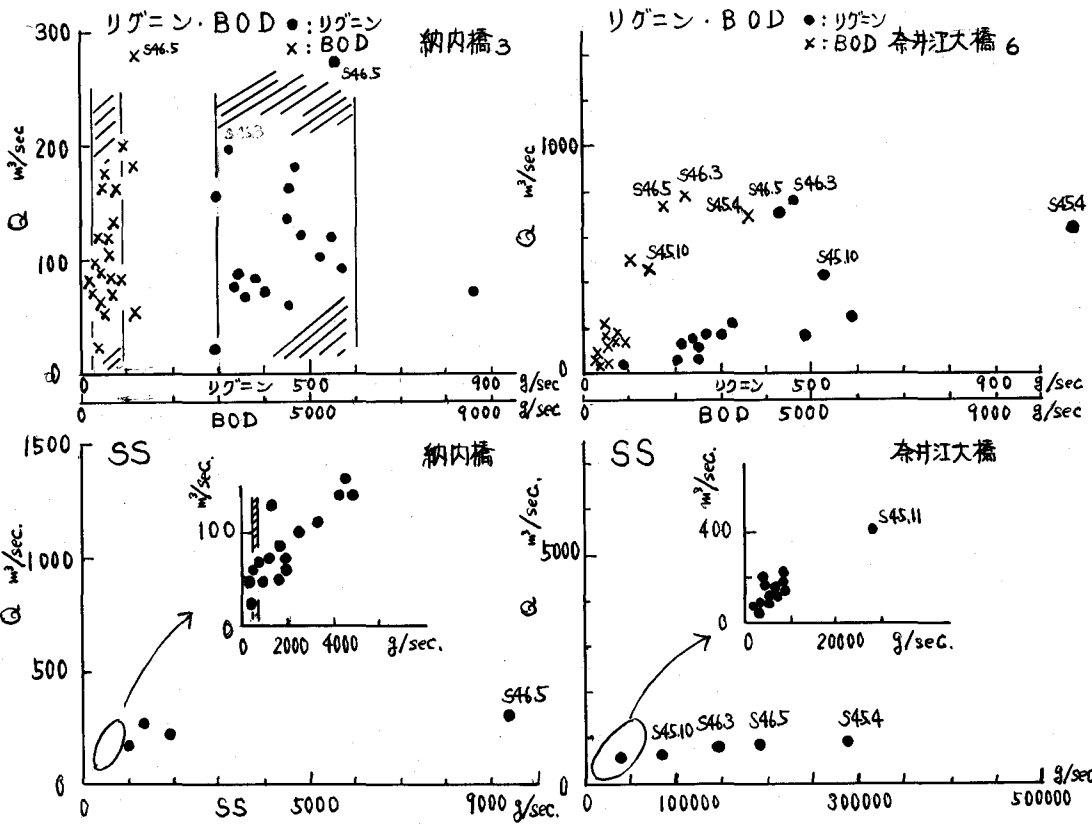


図3-1, 流量と各成分の流出量の関係

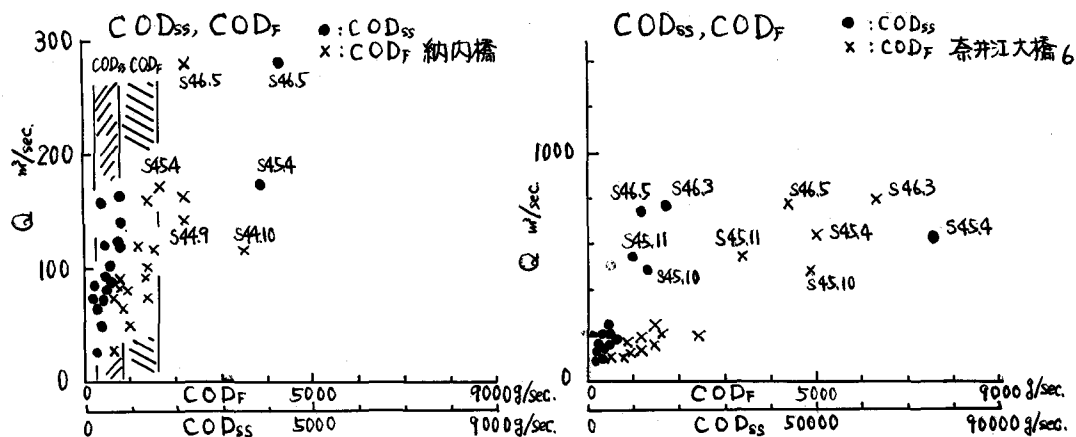


図3-2, 流量と各成分の流出量の関係

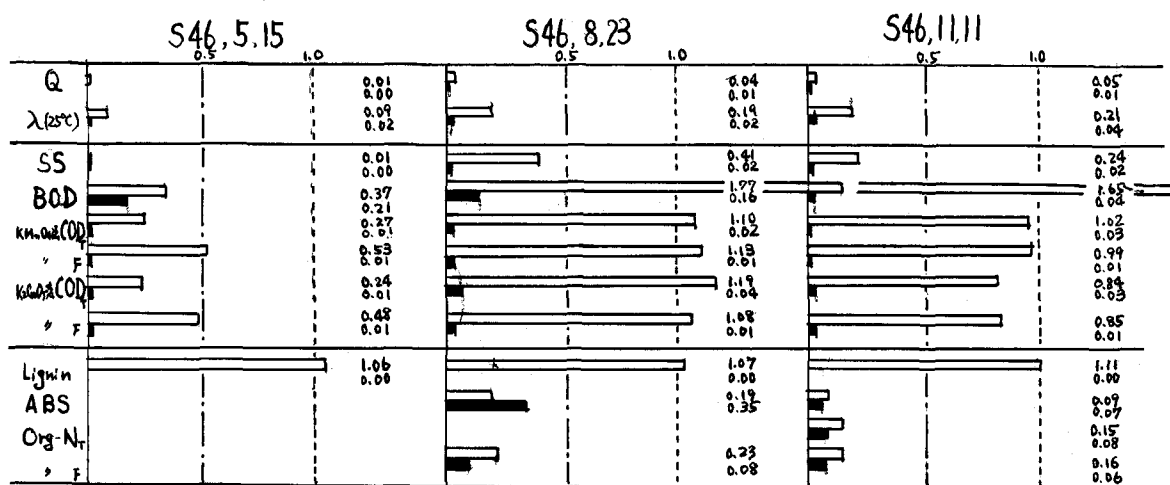


図4 納内橋におけるパルプ工場廃液, 旭川下水処理場放流水の比重

山陽国紙パルプ工場
旭川下水処理場
放流水

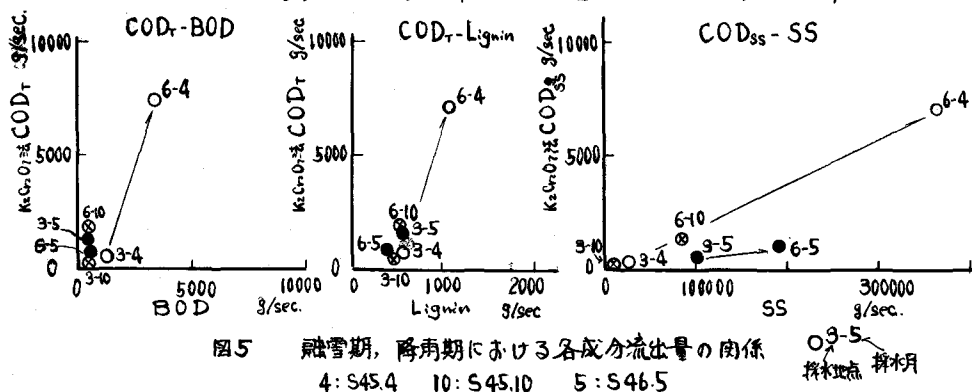
地点について、その検討を行ってみた。図3-1, 3-2に、両地点における流量と、各成分の流出量との関係を示した。次節で、 $KMnO_4$ 法と $K_2Cr_2O_7$ 法のCODの関係について述べるので、CODは、 $K_2Cr_2O_7$ 法によるのみ示した。図中、斜線区間は、パルプ廃液よりの各成分排出量の大体の範囲を示してある。

○納内橋について：リグニン、BODの流出量は、ほぼパルプ廃液排出量の範囲に入り、この2項目については、パルプ廃液に由来するものが多いことを示唆している。CODについても同様の傾向が認められたが、流量が多い4, 5月の融雪期, 9, 10月の降雨期には、さらに多量の有機物の供給が認められ、融雪期の懸濁性有機物COD_{ss}に著しい。懸濁物質は、もちろん融雪期、降雨期に多量に存在するが、全体的にパルプ廃液排出量よりも多く、都市全体から、たとえば、下水構等を通して排出されるものと考えられ、他の成分とは異なる。図4は、納内橋での流出量と、有機汚濁物質の主たる供給源と思われるパルプ廃液および下水処理場放流水よりの流出量を比較するため、次のような方法で計算した結果を示したものである。すなわち、流量については、 $\frac{Q_{12} \text{または } Q_{15}}{Q_3}$ 、汚濁物質については、 $\frac{C_{12} \cdot Q_{12} \text{または } C_{15} \cdot Q_{15}}{C_3 \cdot Q_3}$ として計算した。Cは各成分の濃度、Qは流量で、地点番号を、

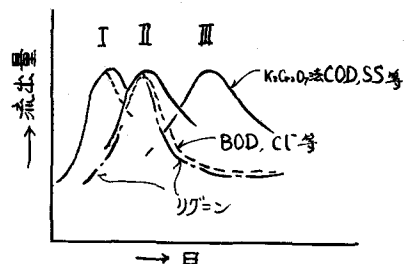
小数字で示した。図4から明らかなように、リグニンについては各時期とも、値がほぼ1で、パルプ廃液によること、BOD、CODについては、8、11月はパルプ廃液に由来するものが大部分を占めるが、下水処理場放流水も無視できないことがわかる。BODはまた、値が1よりかなり大きい。これは、易分解性の有機物が流下中に分解していることを示すものと考えられる。ABS、Org-N、SSは、値がかなり小さく、二つの汚濁源以外の、都市の下水構等からの流出がかなりあるといえ、ABS、Org-Nは、下水処理場で除去されないものが、流出したものと考えられる。

・奈良江大橋について：リグニンの流出量は、パルプ廃液排水量に比べ若干少ないが、200~500g/secの範囲に入り、またBOD、COD、懸濁物質も、納内橋の項で説明したのと同様の傾向にあるが、降雨期、融雪期の懸濁物質の流出量の増加はさらに顕著に認められる。COD_FはCOD_{SS}に比べ、排水時期による流出量の変動が小さく、このことは、溶存有機成分のかなりの部分が、特定の供給源に由来するためと考えられる。

・融雪期、降雨期における有機物の流出について：石狩川において、融雪期、降雨期に多量の懸濁物質の流出が認められるが、融雪期においては、上流部からと、下流部からと、2通りの懸濁物質の増加の例がある。そこで、これらの時期について、さらに若干の検討を加えてみた。図5に、 $K_2Cr_2O_7$ 法CODと、BOD、リグニン、SSとの関係を示してある。4月が下流部での、5月が上流部での懸濁物質(SS)が増加した例である。4月、下流部での例は、奈良江大橋でみた場合、懸濁物質に対してCOD_{SS}が、5月の例に比べかなり多く、また納内橋から下流部での増加で、BOD、リグニンの増加を伴っている。一方5月の例は、納内橋地点で多量の懸濁物質の増加をみるが、COD_{SS}はかなり小さく、また奈良江大橋に到達する内では、リグニン、BODの増加もあまりみない。従って、平野部での融雪が山向部に比べ早期にあり、これが下流部での流出量の増大となり、上流部でのものを山向



部のものとするれば、図6のような融雪時の有機物の流出パターンが考えられる。まず、融雪初期、都市部等からの排水量の増加によって、SS、COD、BODが増加し(I)、次にリグニンにみられるように、土壤中にリグニンを含んでいる田園地帯を含めた平野部からの各成分の増加の後、最後に山向部から無機成分の多い懸濁物質の流出量が増加すると考えられる。(II) この山向部からの懸濁物質の流出



では、BODの流出を伴わない。なお、(I)の状態は、昭和46年3月に観測したが、その時の奈井江大橋での状況は、 $Q: 725 \text{ m}^3/\text{sec}$ 、 $BOD: 2248 \text{ g/sec}$ 、 $K_2Cr_2O_7$ 法 $COD_T: 23,300 \text{ g/sec}$ 、リグニン $435 \text{ m}^3/\text{sec}$ であった。

降雨期は、石狩川下流部で懸濁物質の流入をみる融積期のパターンに似ているが、懸濁物質の量はかなり少なく、リグニンの増加もほとんど認められない。

3-3 CODによる河川水中の有機物の検討 CODは、酸化剤の種類、測定条件によ、て定量値が変わるので、有機物量の指標として用いる場合にも、定量条件に留意しなければならない。しかし一方において、酸化剤や、測定条件を変えることによって、化学的に、易分解性、難分解性の有機物に分け、その内容を検討することが可能である。そこで、CODを $KMnO_4$ 法と $K_2Cr_2O_7$ 法とを併用し、また原水そのままの COD_T と、ろ過したものの COD_F 、懸濁性の COD_{SS} に分けてみることに、石狩川各地点における流水中の有機物の性質について検討した。表1に、各地点におけるCODの相関係数、回帰直線式を示した。参考までに、納内橋(地点3)と奈井江大橋(地点6)における両測定法によるCODの関係を、図7に示した。分類した各CODについて次に説明する。

表1 各地点における相関係数と回帰直線式 $y: K_2Cr_2O_7$ 法COD, $x: KMnO_4$ 法COD

採水地点	COD _T		COD _F		COD _{SS}	
	相関係数	直線式	相関係数	直線式	相関係数	直線式
金屋橋	0.70	$y = 2.3x + 0.6$	0.87	$y = 1.6x + 0.7$	0.72	$y = 4.3x - 0.3$
山陽国産パルプ廃液	0.65	$y = 2.0x + 63.5$	0.50	$y = 1.2x + 153$	0.69	$y = 1.6x + 75.6$
旭下水処理場放流水	0.93	$y = 3.6x - 17.2$	0.68	$y = 2.2x + 2.6$	0.83	$y = 3.3x + 11.7$
納内橋	0.96	$y = 2.7x - 8.2$	0.96	$y = 2.0x - 0.5$	0.50	$y = 1.6x + 4.6$
豊橋	0.93	$y = 11.6x - 38.7$	0.20	$y = 0.6x + 5.9$	0.91	$y = 13.3x - 25.2$
奈井江大橋	0.94	$y = 8.6x - 48.7$	0.94	$y = 2.7x - 3.4$	0.95	$y = 8.4x - 12.9$

・COD_Tについて 下水処理場放流水、パルプ廃液によるもの有機物の主たる内容と考えられる納内橋では、 $KMnO_4$ 法CODが $K_2Cr_2O_7$ 法CODの $1/2 \sim 1/3$ 程度で相関もよく、比較的分解しやすい有機物を含んでいる例である。下水処理場放流水では、勾配が3.6と、大きく、パルプ廃液では、切りが63.5大きく相関もよくなく、これらの排出源は $KMnO_4$ 法では分解され難い、また内容が複雑で変動しやすい有機物を含んでいるといえる。このような性質の排出源の有機物が、生物学的に分解されるなり、次敗するなどして、安定した本流納内橋での水質になるのである。

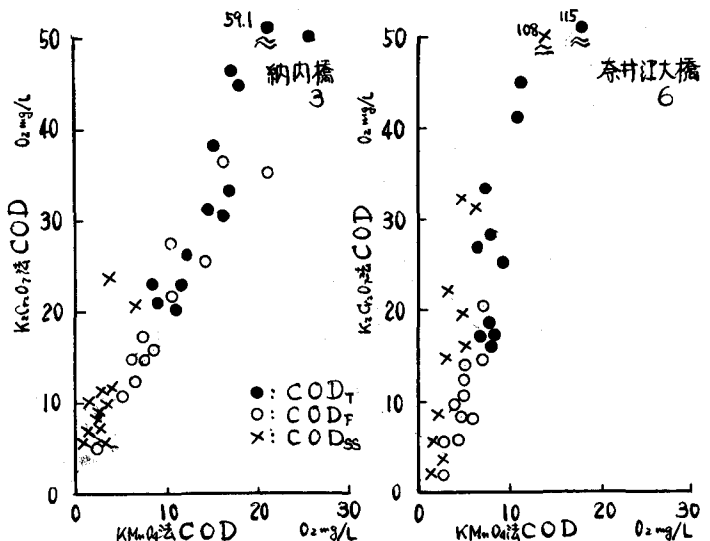


図7. $KMnO_4$ 法CODと $K_2Cr_2O_7$ 法CODの関係

以上、 $K_2Cr_2O_7$ 法CODを定量することによって、難分解性懸濁物質が、CODに大きな影響がわかった。ここで、COD_{ss}によって、さらに懸濁物質の内容を検討を加えてみる。図8に、納内橋、奈井江大橋におけるCOD_{ss}と懸濁物質量(SS)の関係を示した。図より、流量の多い4, 5, 10月は、 $KMnO_4$ 法では酸化されにくい懸濁物質の多いことが認められる。また、納内橋では、両測定法によるCODの比があまり変わらないが、奈井江大橋においては、懸濁物質に含まれる有機物は、ほぼその量に比例

3464
108

$X : SS \in K_2Cr_2O_7 \xrightarrow{\Delta} CO_2 \uparrow$
 $\bullet : SS \in KMnO_4 \xrightarrow{\Delta} CO_2 \uparrow$

むが無機成分の割合が多く、一方春サ江大橋では難分解性有機物がかなり多いと推定される。

3-4 汚濁源に特長的な有機物を指標とした場合の石狩川の汚濁の解析 これまでの考察によ
って、石狩川の汚濁物質の内容が、パルプ廃液によるものが多いと推定された。そこで、パルプ廃液
中にながりの割合で存在するリグニンに注目し、石狩川の有機汚濁の現状を明らかにすることとした。
表2に、リグニンとBOD、CODの関係を示したが、表2 リグニンとBOD、CODの関係
BODで示されるとおり、リグニンは、生物学的に分解
困難な有機物である。

	BOD 0.2mg/L	KMnO ₄ 法 COD 0.2mg/L	K ₂ Cr ₂ O ₇ 法 COD 0.2mg/L
リグニン 1mg/L	0.04	0.67	1.25

図9に、280nmにおける紫外部吸光度E₂₈₀と、比色
法によるリグニン濃度の関係を示した。リグニンは、280nmで、特異な吸収を持つ。図中の斜線は
パルプ廃液が、単に希釈された場合のE₂₈₀とリグニン濃度の関係を示すものであり、この線より上に
ずれた分は、リグニン以外の物質による吸収と考えられ、下流部になるに従って、このずれは大きく
なることが認められる。

また冬期間、全体とし
て、パルプ廃液の占め
る割合が大きくなる傾
向がある。このように
リグニンが、河川水中
の有機物に対して、か
ねりの割合を占めてい
ることが推定されるの
で、種々の方法によ
って、リグニンの、溶解
性有機物質の占める割
合を計算したのが、表
3である。定量したり、

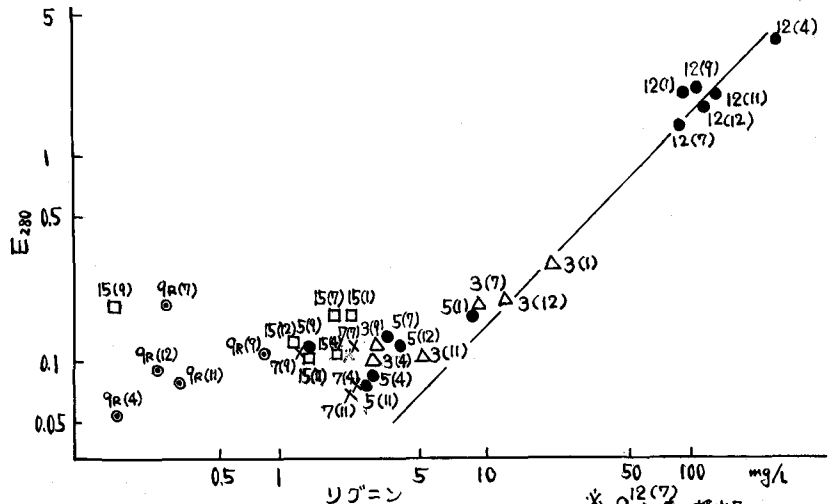


図9 リグニンと吸光度E₂₈₀の関係

リグニン濃度から、COD、紫外部吸光度への換算は次のとおりである。

$$0.67 \times \text{リグニン mg/L} = \text{KMnO}_4 \text{法 COD } 0.2 \text{ mg/L}, 1.25 \times \text{リグニン mg/L} = \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{法 COD } 0.2 \text{ mg/L}$$

$$0.0096 \times \text{リグニン mg/L} = E_{280}$$

表中、紫外部吸光度だけでリグニンの占める割合を計算したのがD欄で、 $2.3 \times E_{280}^* \times 100 / E_{280}$ とし
て計算した。係数2.3は、リグニン標準物質におけるE₂₈₀とE₂₈₀の比である。表に示すとおり、各々
の値には、多少の差は認められるが、特にパルプ廃液について、河川水中でのパルプ廃液の割合等

*E₂₈₀: $E_{280} = E_{280} - \left(\frac{E_{280} + E_{280}}{2} \right)$ である。E₂₈₀は、リグニン濃度と対応するので、リグニン
標準溶液において、両者の関係をもとめておけば、水中のリグニン濃度を、定量すること
ができる 4)

を推定するには、充分であるといえる。各方法でもとめた値が異なる原因は、ニトロソ法によるリグニンの定量が、リグニン以外の物質をも定量している可能性と、また紫外部吸光度 E_{280} での総有機物として把握した量が、CODに比較して多く示されたこと等であると考えられる。

石狩川の水質汚濁に対するパルプ廃液の影響は、リグニン量によってほぼ示されるといってよい。表より、冬期間は、上流部でリグニンの表3 COD、紫外部吸光度 (E_{280}) に占めるリグニンの割合溶存有機物質に占める割合が、50~70%、下流部でも、20~30% に達する。流量が大で、懸濁性有機物質が多量に存在する4, 9月においても、かなりのパルプ廃液の存在が認められ、融雪期の4月、下流の石狩大橋で、リグニンが20%近くあることは注目値する。

4. 結言

河川水における有機汚濁物質の挙動を明らかにするため、BOD, $KMnO_4$ 法COD, $K_2Cr_2O_7$ 法COD, 紫外部吸収など、定量条件が異なる種々の方法を用い、また懸濁物質と溶存物質とを区別してみることにより、化学的あるいは生物学的分解の難易さを含めた有機物の把握を行

った。さらに主要汚染源の一つであるパルプ廃液の特長的な成分としてリグニンを定量し、パルプ廃液が各地点の水質に及ぼす影響の程度の推定、流出量の検討にも応用した。

このような方法をとった結果、石狩川水系においては、従来よく用いられてきたBODを主としてみた有機物の挙動とは、大いに異なるパターンが明らかとなり、有機物の内容と排出源の差異、河川水に及ぼす影響の程度など、種々の新しい知見を得ることができた。

今後は、各点の流出量、排出量のより定量的な検討を行なうと共に、個々の有機物の定量を行ない、有機物の内容をより詳しく把握したい。さらに、底質、懸濁物質、微生物などを含めた、水系内での物質の代謝について検討し、有機汚濁物質の流出、浄化機構を明らかにしたい。

参考文献

- 1) 日本分析化学会北海道支部編、新版水の分析、(1971)
- 2) 那須義和、橘 治国、嵐田 昇：才23回全国水道研究発表会講演集、p 238, 1972
- 3) 那須義和、橘 治国、嵐田 昇：才23回全国水道研究発表会講演集、p 240, 1972
- 4) 那須義和、橘 治国、嵐田 昇、田中義則：才9回下水道研究発表会講演集、p 207, 1972

採水地点	方法	44.9.12	44.11.25	44.12.16	45.1.20	45.4.7	45.8.14
山陽国軍パルプ工場廃液 (12)	A	41.6	54.0	55.7	40.9	·	53.1
	B	53.0	53.9	50.7	33.9	56.8	52.8
	C	53.1	91.2	72.4	51.3	83.2	70.8
	D	24.9	35.0	29.7	22.6	53.3	41.2
納内橋 (3)	A	26.9	38.8	57.1	61.8	32.8	44.9
	B	26.3	35.7	58.6	49.8	33.8	47.9
	C	26.7	51.0	64.8	72.2	32.0	44.8
	D	21.7	21.0	41.4	52.6	25.3	29.0
石狩川橋 (5)	A	14.2	39.2	33.0	52.7	32.3	31.2
	B	22.0	35.2	40.0	41.6	29.8	19.5
	C	13.0	34.9	33.8	55.8	28.8	24.8
	D	13.0	24.2	24.8	35.8	23.9	8.2
奈井江大橋 (6) * 月形大橋 (7)	A	* 15.7	* 28.5	·	44.9	27.0	24.9
	B	* 14.8	* 28.6	·	33.4	31.2	24.8
	C	* 13.3	* 31.7	·	53.5	29.0	21.8
	D	* 10.0	* 29.0	·	38.0	24.5	9.2
石狩大橋 (9) 石狩	A	9.8	29.8	33.1	·	22.1	20.3
	B	17.1	16.9	23.9	·	20.6	19.9
	C	8.2	34.5	31.8	·	21.9	16.2
	D	6.0	24.0	20.3	·	12.7	6.5

A : $0.67 \times \text{リグニン} \text{ mg/l} / KMnO_4 \text{ 法 COD } 0.2 \text{ mg/l} \times 100$
 B : $1.25 \times \text{リグニン} \text{ mg/l} / K_2Cr_2O_7 \text{ 法 COD } 0.2 \text{ mg/l} \times 100$
 C : $0.0096 \times \text{リグニン} \text{ mg/l} / E_{280} \times 100$
 D : $2.3 \times E_x / E_{280} \times 100$