

1. 緒言 将来における河川の水質を予測するため, あるいは, 水質汚濁を制御するためには, まず, 現時点において, 河川水中に溶存あるいは懸濁している物質の挙動を, 明らかにしておく必要がある。筆者らは, 特に有機汚濁物質の挙動に注目し, これまで, 有機物の内容の変化, あるいは各成分の流出パターンといった面から検討してきた。^{1)~4)} 今回は, 有機汚濁物質の供給源, 流出経路, 蓄積量など, 流出機構の把握を, 流出量の比較, あるいは流量との関係によって検討した。有機汚濁物質の流出機構は, 特定の工場排水, 下水処理場放流水からは勿論, 都市内の数多くの下水放出口, 水田排水口, 土壌表面からの流出等, 供給源が多岐にわたり, またその流出経路が複雑で, 水の流出機構とも複雑に関連しているため, 一般的な無機物質の流出機構についても考慮し, 併せて検討した。

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に示す。採水方法は前報⁴⁾に示した。今回, 特に注目したのは, No.3 納内橋と, No.6 奈井江大橋である。前報で述べた通り, 前者の地点で認められる汚濁物質の内容は, 主として旭川市周辺より流入するもの (No.12 山陽国策パルプ工場廃水, No.15 旭川市亀吉下水処理場放流水等) に支配され, 後者の地点においては, さらに広い流域から由来するもの (たとえば, No.51 豊橋付近からの炭鉱排水, 下流部に広く分布する農業排水等) が加わるものと考えられる。昭和44年9月から昭和46年11月まで, 23回の水質調査分析結果を利用して解析した。また, 融雪期間中の各成分の挙動について検討するため, 昭和46年3月31日から6月30日まで, No.6 奈井江大橋地点で, 5~10日程度の間隔で採水した。

2-2) 分析方法 前報に示したが, 新たに加えた項目について, 以下にその分析方法を示す。

- NH_4^+-N : ネスラー試薬・比色法⁵⁾
- NO_2^--N : G-R試薬・比色法⁵⁾
- NO_3^--N : フェノールジスルホン酸比色法⁵⁾
- $\text{Na}, \text{Ca}, \text{Mg}$: 原子吸光法
- K^+ : フレーム光度法
- Cl^- : テオシアン酸オ=水銀比色法⁵⁾
- SO_4^{2-} : 硫酸バリウム比濁法およびモリントリウム比色法⁵⁾
- 43 Bx: ガラス電極pHメーターを用いた。
- SiO_2 : モリブデン酸黄比色法, 比色ケイ酸を定量⁵⁾

以上の分析項目については, すべて試料水を, 0.45 μ のメンブランフィルターでろ過したのち, 定量した。

3. 結果および考察 3-1) BODからみた有機汚濁物質の流出機構について 河川水中の有機汚濁物質は, 一般に, BOD, COD (KMnO_4 法, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法) に

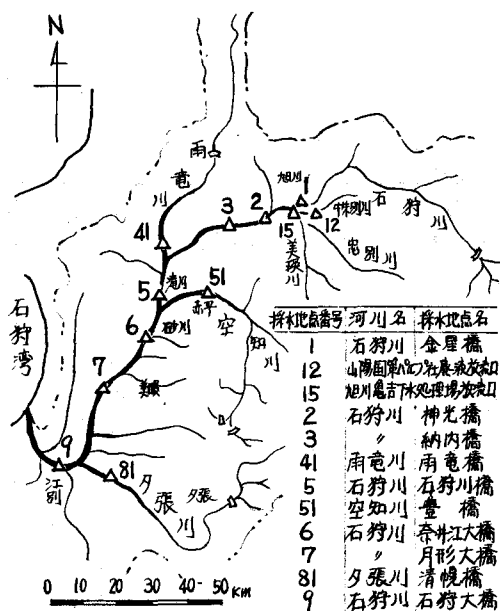


図1 石狩川流域図

よって表現されている。このうち、BODは、微生物によって酸化可能な有機物量を示し、全有機物量を表現できない欠点はあるが、都市・工場排水等の指標として有効であり、また河川水中での分解機構を解明するには都合のよい定量法である。そこで、有機汚濁物質の挙動について、総体的な把握をするため、まずBOD物質の挙動を調べた。図2に、BODとリグニン濃度との関係を示した。リグニンは、微生物によっては、難分解性の有機物で、石狩川においては、その排出源が、No.12山陽国策パルプ工場廃水にあり、比較的一定量排出されている。

(No.3 納内橋) : BODとリグニン濃度の向にかなりの相関が認められ、BODの供給源が、パルプ工場廃水にかなり占められていることが推定されるが、またこの両成分の関係は、季節により、一定の傾向のあることが認められる。図中の、昭和45年度分の点について、月名を記入し、月の順に線で結んだ。また図中に示したように、各点を、破線で囲んだ3グループに分類し、それぞれ、A、B、Cとした。各グループは、以下の表に記した特徴を持つ。

グループ名	A	B	C
相当月名	12, 1, 2	3~6	7~11
リグニン mg/L	11~18	1~4	4~11
BOD/ リグニン (Aには載り)	—	A < B	ほぼ同じ、 あるいは若干 大きい、小さい

(図中、グループ分類に合致しない点は、X印で示した。)

上表と、図2中の点の推移から、BOD物質の挙動について、次のように説明することができる。融雪期には、パルプ工場廃水、都市下水以外の、冬期間蓄積された多量のBOD物質が河川に流出するが、融雪期後半には、これらの供給量が少なくなり、夏期から秋期にかけては、(BOD/リグニン)が、グループCの時期の値に対し、小さく、あるいは大きくなり、BOD物質が、夏の高い水温条件で、微生物によって分解され減少したり、降雨あるいは、降雨後の貯留水の洗い出し効果によって、増加するといえる。冬期間は、積雪によって、地表面からのBOD物質の供給が少なくなり、また微生物活動が低温のため抑えられ、河川水量も少くなるので、No.3納内橋の水質は、主要汚濁源であるパルプ工場廃水水質に近くなり、かつ高濃度のBODになる。

(No.6 奈井江大橋) : BODからみた有機物の挙動は、No.3納内橋と、ほぼ同様の傾向にあるが、支川の流入による希釈効果、あるいは自然汚濁因子による、若干の有機物の流入によって、グループによる分類は、難しくなる。

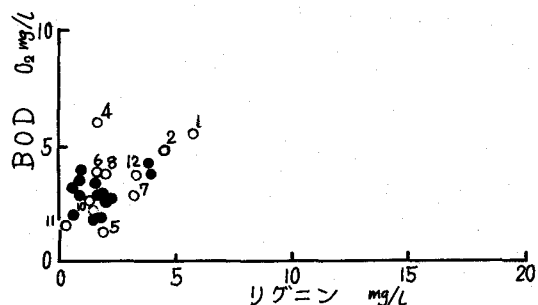
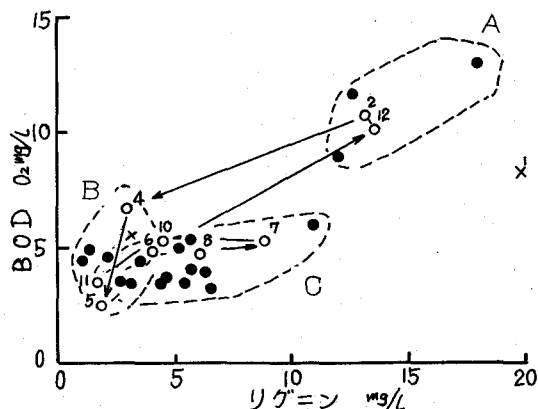


図2. BODとリグニン濃度の関係

リグニンは、その流出量がほぼ一定であることから、リグニン濃度の増加は、流量の減少に対応するので、今までの考察にもとずき、BODの挙動をまとめてみると、図3のように説明できる。

3-2) 流出量からみた各成分の流出機構について

石狩川水系における、有機汚濁物質を中心とした各成分流出量の年間を通じての変動は、既に報告した⁴⁾。また、有機汚濁物質濃度の高い上流部では、BOD、 COD_F 等の流出量は、ほぼ一定の範囲内にあるが、流域面積が広くなり、自然汚濁の因子による影響が強くなる下流部になると、これらの物質についても、流量の増加とともに、流出量が増加する傾向にあることを示した。

さらに、各成分の流出機構を明確にするため、まず、流出量と流量の関係について検討し、また、各成分についてのパターンを比較することによって、供給源、供給量、ならびに流出経路について考察した。先に述べたように、有機汚濁物質は、単に工場・都市排水口から一定量、あるいは土壌表面から一定の流出率で河川に流出するのではなく、流速、あるいは水の流出経路に複雑にかからるので、汚濁にかかわる成分は勿論、一般的な水質成分についても、同様に考察することとした。

図5～図10は、No.3納内橋と、No.6奈井江大橋における、代表的な成分についての、流出量と流量の関係を示した。各成分の特長は、次に述べる通りである。(※図中、必要と思われる点については月名を記した)
 ○懸濁物質(SS, COD_{SS})について……SSは、その流出量が、流量の増加とともに指数的に増加し、濃度は流量あるいは流速に比例するものと考えられる。一方、図11は省略したが、 COD_{SS} 流出量は、 $KMnO_4$ 法、 $K_2Cr_2O_7$ 法両法においても、推定される回帰直線の勾配がSSの場合より小さく、流量に比例するとも考えられ、有機性懸濁物質は、無機物質の占める割合の多いSS成分とは、異なった流出傾向を示した。いずれにしても、懸濁物質流出量は、 SiO_2 、BOD等に見られる融雪時の流出量の減少はなく、流量の増加とともに著しく増加することから、降雨初期にみられる一時的な懸濁物質の土壌表面流出の増加を除けば、河川底からの懸濁物質の浮上も大きく影響しているとみることができよう。

○BOD、溶解性有機物(COD_F)について……上流部No.3納内橋では、流出量が一定の範囲に入り、多流量時もある限度内にあり、供給源の分布が狭く、極めて人為的なものと推定される。No.6奈井江大橋では、流出量は、流量の増加とともに増加する傾向があり、BOD物質の分解生成物、自然汚濁物質の流入が支配的になると推定されるが、SS等とは異なり、融雪後期には、その流出量

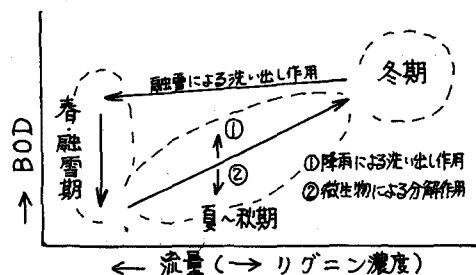


図3. 河川水中でのBODの挙動

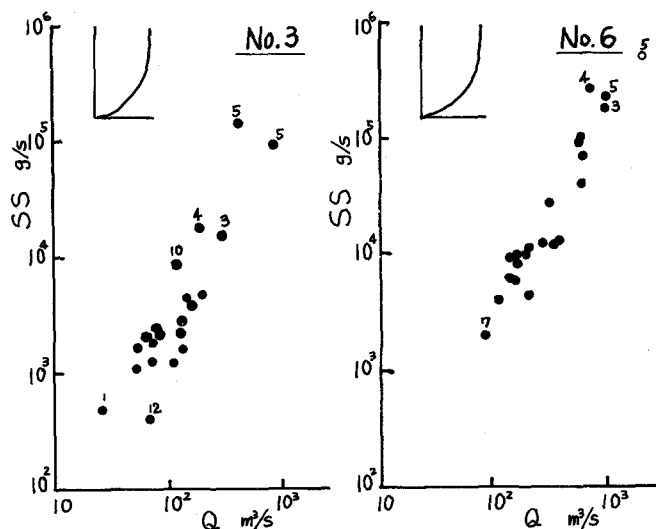


図4 SS流出量とQの関係 (log-log)

が減少し、供給量に一定の限界のあることが認められた。図11に、BOD、COD(Cr)Fの、流出量についてのヒストグラムを示したが、COD(Cr)Fにおいて、各クラス中の割合の差が小さく、特にNo.6奈井江大橋では正規分布型に近く、先の推定を再確認できたが、BODについては、COD(Cr)Fと比較し、分布にかなり差が著しく、両地点のパターンが似ていることから、一部排水の追跡には都合が良いが、有機物全体の流出機構を知るうえには、若干、不都合でもある。なお、融雪初期の洗い出し

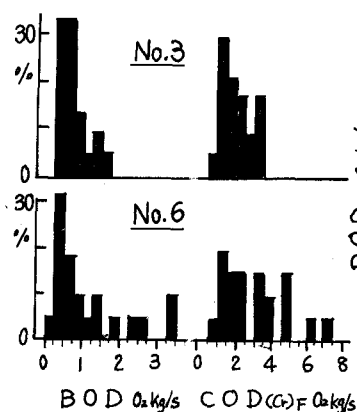


図11 BOD, COD(Cr)F 流出量のヒストグラム

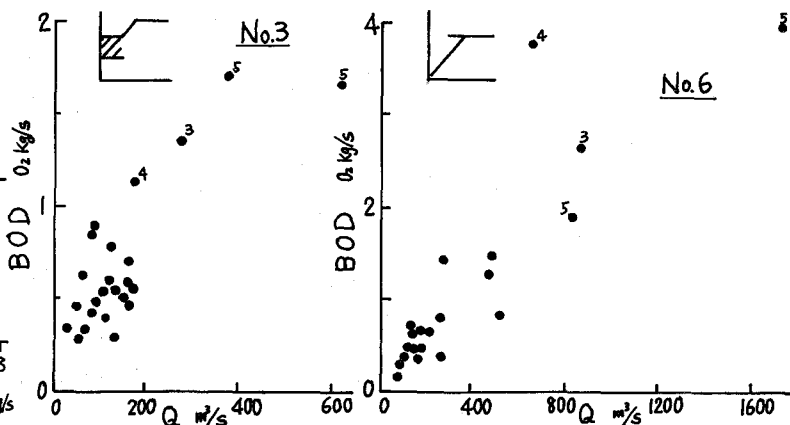


図5 BOD流出量と流量の関係

作用は、No.6奈井江大橋のBOD、COD(Cr)Fで、顕著に認められた。

○無機態窒素($\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$) ……融雪後期、BOD等と比較しても、著しく流出量が減少する傾向があり、地表での蓄積量にかなりの限界のあることが認められる。融雪後期を除くと、両成分とも、流出量は、流量とともに増加するが、 $\text{NO}_3\text{-N}$ は $\text{NH}_4\text{-N}$ に比較し、流量の増加に対する流出量の増加が著しく、また無機態窒素総量($\text{NH}_4\text{-N} + \text{NO}_3\text{-N} + \text{NO}_2\text{-N}$)に対する $\text{NO}_3\text{-N}$ の割合は、夏期を除き、多流出量時に増加する傾向があるので、供給源が若干異なるものと考えられる。 $\text{NH}_4\text{-N}$ に比べ、 $\text{NO}_3\text{-N}$ は、広

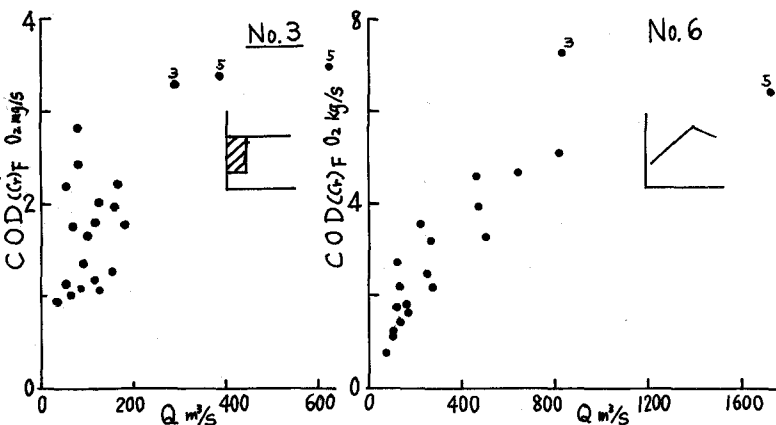


図6 COD(Cr)F 流出量と流量の関係

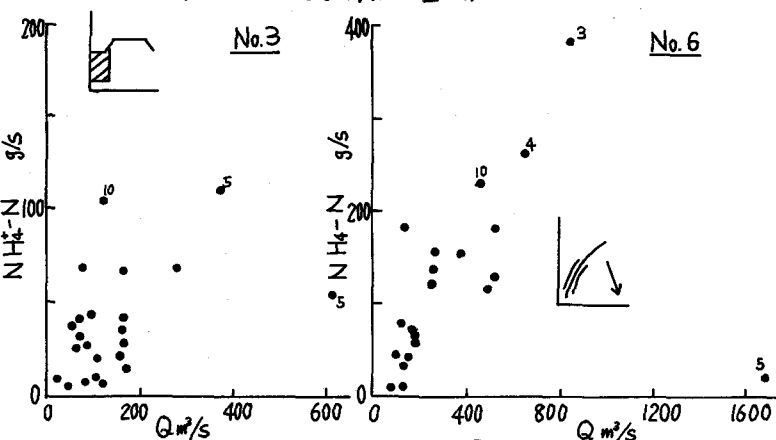


図7 $\text{NH}_4\text{-N}$ 流出量と流量の関係

く自然界に分布するものと考えられる。窒素源、特に $\text{NH}_4\text{-N}$ は、有機汚濁と密接に関連しているので、今後、この両者の関係について検討してゆきたい。

○無機イオン (Cl^- , SO_4^{2-} , 4.3Bx , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SiO_2) ……

流量と流出量の関係は、一般に、融雪期を除き、流量とともに流出量が増加する傾向にあり、 SiO_2 で顕著に認められる。この SiO_2 は、融雪初期に極端に流出量が減少したが、これは SiO_2 が岩石由来であり、この時期の融雪水が主として表面流出で、希釈効果を示したものと見える。フォールアウト等で雪中蓄積物と関連する Cl^- は、このような状態を観察されない。融雪期の BOD 流出量の増加は、 SiO_2 に示された表面流出との関連が、考えられるが、今後検討したい。 4.3Bx は、融雪後期においても、その流出量が減少せず、 K^+ , Mg^{2+} には、流出量にかなりの限界があること等が認められた。

No.6 奈井江大橋は、地点3 納内橋に対し、一般に、流量の増加に対し、流出量の増加が明確であり、他の成分同様、流域の広さに原因すると思われる。

No.3 納内橋で、有機汚濁物質が、無機イオンと同様な傾向を示さないのは、この地点の汚濁現象が極めて人為的なものといえる。

3-3) 融雪期における流出機構について …… 融雪期間は、初期の洗い出し作用、後期の希釈

作用等によって、著しく各成分の濃度が変動し、これは、有機汚濁物質の挙動を調べるには、極めて都合がよいと考えられる。既に、汚濁成分の供給源が、都市平野部と、山間部からのものとに分けら

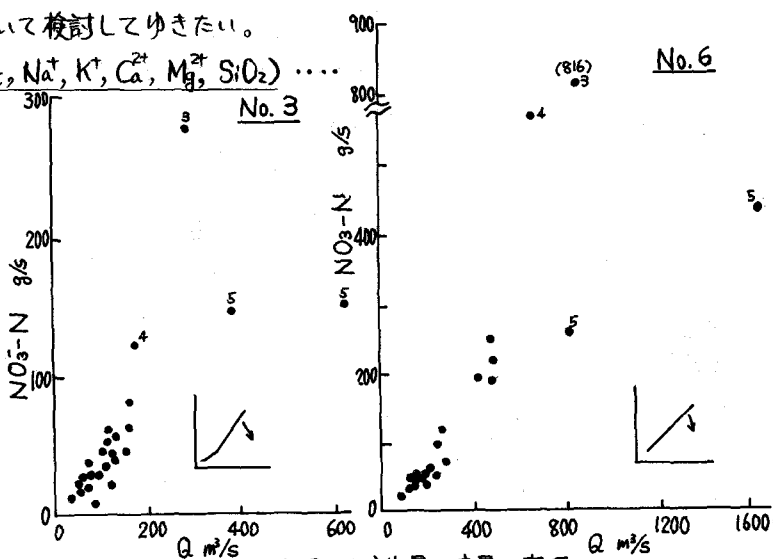


図8 $\text{NO}_3\text{-N}$ 流出量と流量の関係

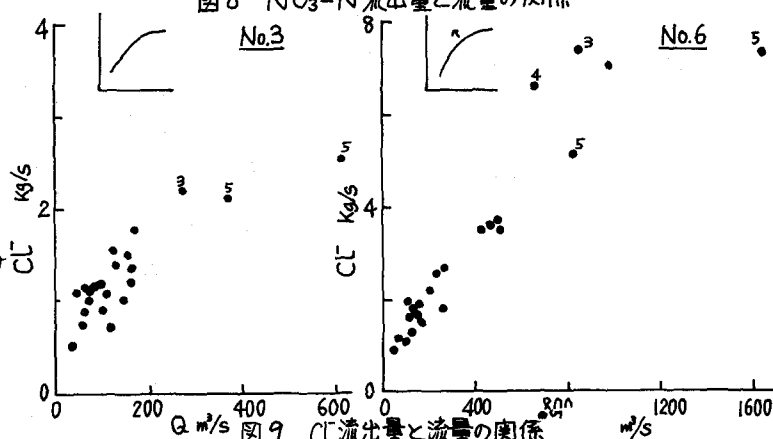


図9 Cl^- 流出量と流量の関係

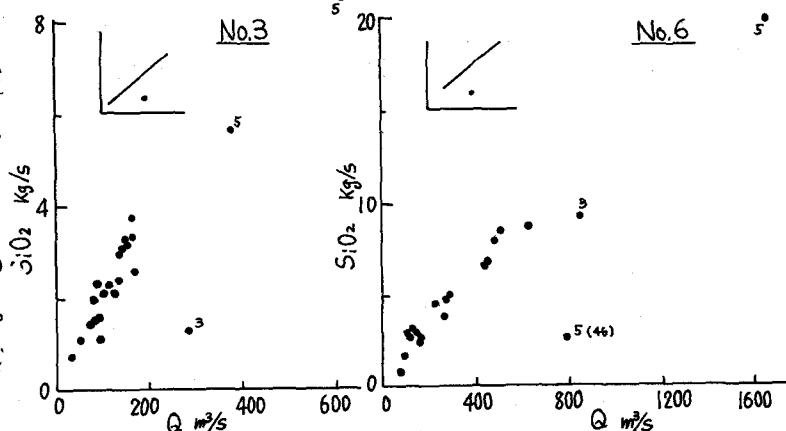


図10 SiO_2 流出量と流量の関係

れること、平野部で流出開始時期が
 幾分早いことを報告したが、都市平
 野部から、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 COD_F
 等、山間部からは、SS、 COD_SS 等の
 流出が、顕著であることが、認めら
 れた。図13に、代表成分の、流出
 量と流量についての関係を示したが、
 これにもとずき、流出機構について

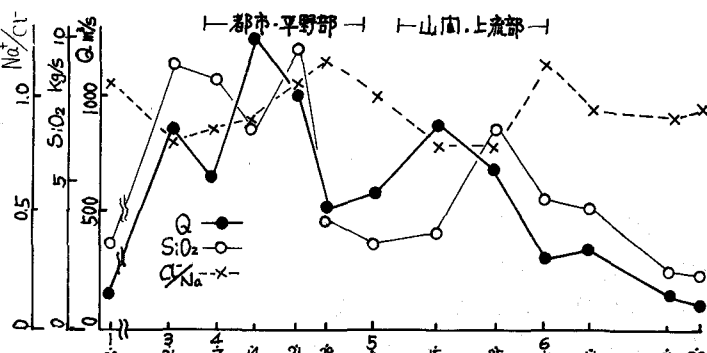


図12 融雪期間中のQ、 SiO_2 流出量、 C/Q の変動(昭和44年度、No.6長野大橋)

考察した。図中に、各成分の挙動を
 単純化したものも示した。SSについ
 ては、3-2)で述べたのと同様の傾向に
 ある。 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、BODには
 供給量の限界が認められたが、無機態窒
 素において、これが明確で、融雪期に一
 度、以前の蓄積物が、一掃されるよう
 である。無機イオンについても、3-2)
 同様の傾向にあったが、特に融雪初期の
 SiO_2 の著しい減少が、特長的である。し
 かし、この特長と、他の有機成分の傾向
 は、今回の調査結果からは、明らかでな
 かった。なお、図12の、 Na^+/C に示さ
 れるように、流量の増加が、融雪によ
 ることが明らかであり、途中の流量の減少
 は、融雪水量が減少したことを示してい
 る。

4. 結言 各成分の流出機構を、主に
 流出量と流量の関係によって解析し、幾
 分かの知見を得ることができた。今後
 は、これらの関係を定量的に把握し、よ
 り詳細に有機物の挙動を明らかにしてゆ
 きたい。

参考文献)

- 1) 那須義和、橘治国、嵐田昇：オ23回全
 国下水道研究会講演集、p240、1972
- 2) 那須義和、橘治国、嵐田昇、田中義則：オ19回下水道研究会講演集、p207、1972
- 3) 那須義和、橘治国：オ9回衛生工学研究討論会講演論文集、p15、1973
- 4) 那須義和、橘治国、漆隆、長沼隆：オ10回下水道研究会講演集、p316、1973
- 5) 日本分析化学会北海道支部編：新坂木の分析、1971

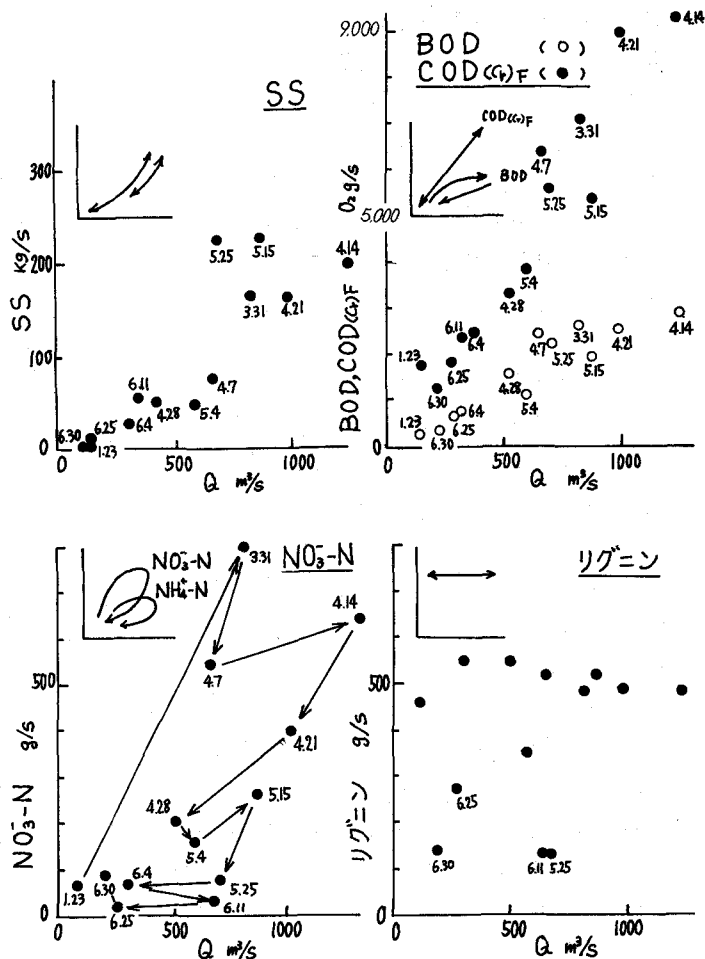


図13 融雪期における各成分の流出量と流量の関係(No.6長野大橋)