

＜報 文＞

蛭田川における河川底質による環境水への影響調査*

剣持 賢仁**・安田 和浩**・前田 俊宏**・伊藤 大樹**・佐川 浩三**

キーワード ①蛭田川（びんだがわ）②常時監視 ③環境基準 ④生物化学的酸素要求量(BOD)

要 旨

いわき市南部を流れる蛭田川は、法定受託事務である水質の常時監視において、環境基準値の数倍に相当する高濃度の生物化学的酸素要求量（BOD）が突発的に観測されており、その原因の究明が喫緊の課題となっている。しかし、これまでも流域に位置する事業場排水の影響等を疑い、その都度に追跡調査を行ってきたが、現在も解明には至らず懸案化している。故に今般は、自然環境中の河川底質が水質に与える影響を検証するため、底質汚濁負荷によるBODの変化や化学的酸素要求量（COD）または不揮発性全有機炭素（TOC）との相関を調べた。

1. はじめに

蛭田川は、延長16.7 kmの 2級河川で、上流域は自然豊かな山間部、中流域は生活圏となる市街地を形成し、下流域には製紙工場や化学工場を擁する工業専用地域や下水道終末処理場も位置している。



図1 蛭田川の流域図

当該水域を代表する環境基準点は、中・下流部に小埜橋と蛭田橋の2地点が存在し、水域はC類型（BODの環境基準値：5.0 mg/L）に指定されている（図1）。

従前は、水質の常時監視において、蛭田川の水質汚濁が進行し、BODの75%水質値で環境基準の未達成が続いたが、近年は、評価基準点である小埜橋、蛭田橋ともに環境基準を達成している。しかし、蛭田橋では、しばしばBODの濃度が 30 mg/Lを超える様な一過性の現象が観測されており、BOD以外のデータや採水時の状況から異変等が予見できていないのが実情である。

2. 調査内容

本調査では、流域地点を蛭田川の源流側から上・中・下流部の3地点（畑王橋、小埜橋、蛭田橋）とし、河川

流心の表層水と底質を採取した。そして、河川底質が水質に与える影響を知るため、次により、底質汚濁負荷の河川表層水への移行濃度を調べた。

2.1 河川水の有機汚濁量の分析

採取した河川表層水は、流域地点ごとに有機汚濁量の指標であるBOD、CODおよびTOCの濃度を調べた（表1）。

結果は、有機汚濁量の程度が、上流部から下流部へと進むにつれて上昇し、各地点は相対的に、BOD<TOC<CODの関係を示した。また、流域横断的に見たそれぞれの指標濃度に良好な相関も認められた（図2）。

特に、BODとCODの比較では、CODの濃度が2倍以上高いことから、当該水域は、難分解性有機物や被酸化性無機物の存在量が多いと分かった。BODとTOCの比較では、TOCの濃度が高くなる傾向を示した。

表1 流域地点別の河川表層水の実測濃度（単位:mg/L）

流域地点	河川流量	BOD	COD	TOC
畑王橋	0.334m ³ /秒 (0.711m/秒)	0.28	0.84	0.55
小埜橋	0.633m ³ /秒 (0.322m/秒)	0.73	1.9	1.3
蛭田橋	0.477m ³ /秒 (0.056m/秒)	1.7	4.2	2.7

注) 表中、河川流量の下段の（ ）内の数値は、流量計で実測した有効な値を平均化した河川流速。蛭田橋では、常態的に河口の閉塞や潮汐の影響で見かけ上の流量が小さい。

*Investigation of the Influence to Environmental Water by River Muddy Sediments in Bindagawa

**Kenji KENMOCHI, Kazuhiro YASUDA, Toshihiro MAEDA, Taiki ITO, Kozo SAGAWA (いわき市環境監視センター) Iwaki City Environmental Monitoring Center

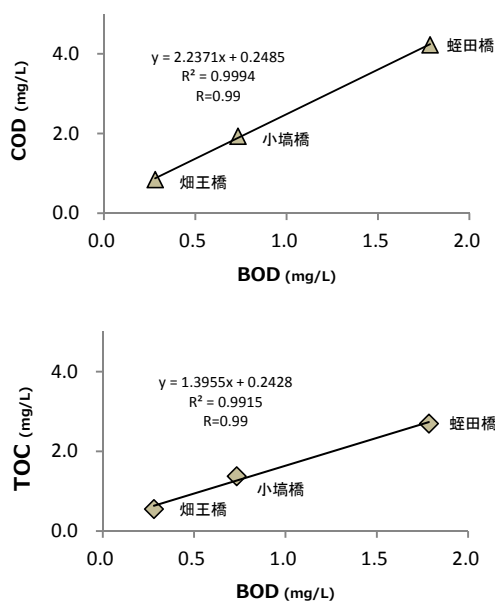


図2 流域横断的な河川表層水の指標濃度

2.2 河川水の溶存態成分の分析

次に、下流部の蛭田橋は、河口に近く、汽水域にあたることから、河川表層水への海水の影響を知るため、ICP質量分析装置（ICP-MS）およびイオンクロマトグラフ（IC）による同定を行い、無機溶存態の成分濃度を調べた（表2）。

結果は、予想のとおり蛭田橋で海水中の組成である塩化物イオン、硫酸イオンの濃度が顕著に高く、794 mg-Cl⁻/L および 118 mg-SO₄²⁻/L 検出されたため、潮汐による影響を強く受けていた。

また、流域別の比較では、上流部の畑王橋は、無機溶存態の成分が一般的な簡易水道データ¹⁾と同程度の濃度を示したが、中・下流部の小埜橋と蛭田橋は、溶存態鉄やマンガンの濃度が 0.33~0.41 mg-sFe/L および 0.068~0.072 mg-sMn/L 検出されており、自然環境中の河川水に 0.05 mg-sFe/L 未満または 0.01~0.18 mg-sMn/L 程度含まれるとの知見²⁾から、流域排水による鉄分の寄与が高いと分かった。特に、蛭田橋では、近下流に下水道終末処理場がある影響か、アンモニウムイオンも 1.8 mg-NH₄⁺/L 検出された。

なお、小埜橋と蛭田橋の本流途中には、工業専用地域から多量の排水が流入するため、蛭田橋では、海水塩分以外の無機溶存態の成分濃度が小埜橋より僅かに減少し、逆に、製紙工場の塗工排水により亜鉛濃度が高くなることが別途調査で判明している。

表2 河川表層水の無機溶存態の成分濃度（単位:mg/L）

流域地点	s-Mn	s-Fe	s-Zn	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
畑王橋	0.0028	0.013	0.0012	<0.1	4.25	3.18
小埜橋	0.072	0.41	0.0030	0.337	33.6	9.84
蛭田橋	0.068	0.33	0.040	1.80	118	794

注) s-Mn~s-Znは ICP-MSで同定し、NH₄⁺、SO₄²⁻およびCl⁻は IC で同定した濃度。

2.3 底質の有機汚濁負荷の分析

試験に用いた底質は、採泥器により流域地点の流心から採取した。その性状は、上流部の畑王橋で均一な褐色の砂礫、中流部の小埜橋で赤褐色の砂利や小石、下流部の蛭田橋で黒色の泥状を呈し腐卵臭も認められた。なお、下流部の汚泥蓄積は、蛭田橋の流況が常態的な河口の閉塞で水深が 2m を超え、流速も小さく、淡水中の有機懸濁物や栄養塩が滞留し発達した貧酸素水塊が還元的に働くなど、海水塩分から硫化物を形成するためと考えられた^{3, 4)}。

実際の底質の分析操作は、採取した底質が、自然環境中で河川下層水と等面積（1:1）で接触すると仮定し、流域別に湿潤底質を定量分取後、同容積の河川表層水で軽く振とうしながら溶出を行った。これを検水としたが、着色や懸濁がひどい場合、必要に応じて前処理し、河川水と同様に BOD, COD および TOC の濃度を調べた（表3）。

結果は、底質の性状や前処理の違いのためか、底質汚濁負荷による河川水質への濃度変化に、流域ごとの規則性は認められなかった。しかし、下流部の蛭田橋は BOD の濃度が 2000 mg/L まで上昇し、COD や TOC の濃度は 12~36 mg/L 程度と低いため、BOD だけが顕著な変化を示した（図3）。

表3 底質汚濁負荷による河川水質の濃度変化（単位:mg/L）

流域地点	底質の主な性状	BOD	COD	TOC
畑王橋	砂礫，褐色，無臭	0.75	3.1	0.63
		(0.47)	(2.3)	(0.080)
小埜橋	砂利等，赤褐色，無臭	5.0	6.5	2.5
		(4.3)	(4.6)	(1.2)
蛭田橋	泥状，黒色，腐卵臭	2000	36	12
		(1998)	(32)	(9.3)

注) 表中、上段の数値は、底質溶出後の検水濃度。下段の（ ）内の数値は、底質溶出後の検水濃度から溶媒の河川表層水の実測濃度を減じて得た底質汚濁負荷の移行濃度。

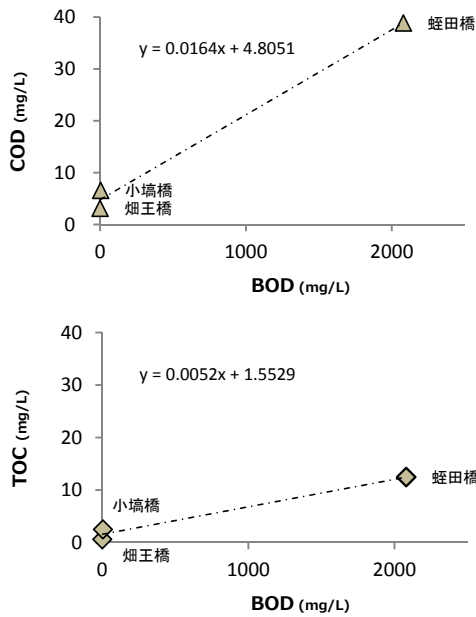


図3 流域地点別の底質汚濁負荷による濃度変化

2.4 底質の有機汚濁負荷による濃度推定

更に、底質溶出後の検水濃度データ（表3上段）から溶媒の河川濃度を減じて得られた底質汚濁負荷の移行濃度（表3下段）を基に、この単位体積 1Lにつき、調査時の河川流量で除して求めた希釈濃度を河川濃度で加算補正し、河川環境中における有機汚濁量の推定濃度を試算した（表4）。

結果は、上・中流部の推定濃度に通常の河川水質との有意な差は見られないが、下流部の蛭田橋で BOD の推定濃度が 5.9 mg/L まで上昇するため、河川流量が 0.5m³/秒 を下回り、何らかの要因で底質泥の巻き上げが生ずる場合、蛭田橋の水質が BOD の環境基準値（C 類型：5.0 mg/L）を超える可能性を示唆していた。

表4 底質の有機汚濁負荷による推定濃度（単位：mg/L）

流域地点	河川流量	BOD	COD	TOC
蛭田橋	0.477 m ³ /秒 (<0.5 m ³ /秒)	0.28	0.85	0.55
		(0.47)	(2.3)	(0.080)
		0.74	1.9	1.3
小埜橋	0.633 m ³ /秒	0.73	1.9	1.3
		(4.3)	(4.6)	(1.2)
		5.9	4.3	2.7
蛭田橋	0.477 m ³ /秒 (<0.5 m ³ /秒)	1.7	4.2	2.7
		(1998)	(32)	(9.3)

注) 表中、上段の□内の数値は、底質汚濁負荷の移行濃度および河川流量から試算した河川環境中の推定濃度。中段の数値は、河川表層水の実測濃度。下段の（ ）内の数値は、底質溶出後の検水濃度から溶媒の河川表層水の実測濃度を減

じて得た底質汚濁負荷の移行濃度。

注) 流域ごとの濃度推定は、同一の流動系内が停止状態にあると便宜的に見なし、新たな有機汚濁負荷の濃度移行および滞留時間を考慮していない。

また、流域ごとのBODの推定濃度を基に、河川表層水の実測濃度から導かれるBOD-CODまたはBOD-TOC相関式を用い、CODおよびTOCの相関濃度を求めた（表5）。

結果的に、上・中流部の蛭田橋、小埜橋は有機汚濁量の推定濃度が通常の河川水質を意味する相関濃度とおおむね一致するが、下流部の蛭田橋はCODとTOCの推定濃度が4.3 mg/Lまたは2.7 mg/Lであるのに対し、相関濃度が13 mg/Lおよび8.5 mg/Lとなるため、底質溶出後の推定濃度の方が約3倍低く算出された（図4）。

この濃度のかい離は、仮に実際の常時監視において、蛭田橋のBODが高濃度で出現しながら、CODやTOCの濃度が低く観測された場合、底質汚濁負荷の影響が強く疑われることを裏付ける結果となった。

表5 流域地点別の推定濃度と相関濃度の比較（単位：mg/L）

流域地点	相関式	BOD	COD	TOC
蛭田橋	BOD-COD 相関式	0.28	0.85	0.55
	(y=2.2371x+0.2485)	(-)	(0.87)	(0.63)
小埜橋	BOD-TOC 相関式	0.74	1.9	1.3
	(y=1.3955x+0.2428)	(-)	(1.9)	(1.3)
蛭田橋		5.9	4.3	2.7
		(-)	(13)	(8.5)

注) 表中、上段の□内の数値は、底質汚濁負荷の移行濃度および流量から試算した河川環境中の推定濃度。下段の（ ）内の数値は、河川表層水の実測濃度の相関式に、BODの推定濃度を代入して得たCODまたはTOCの相関濃度。

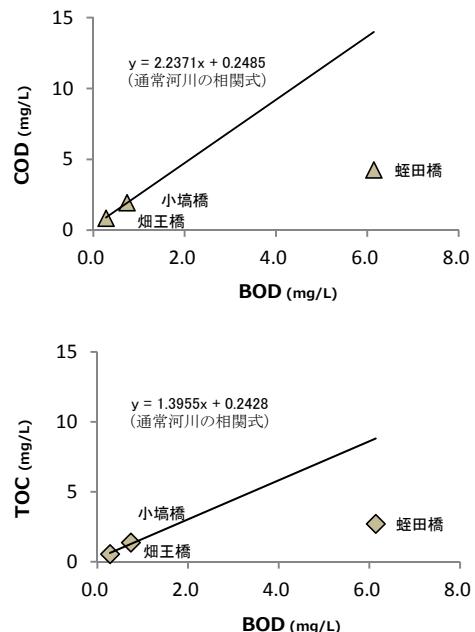


図4 流域地点別の底質汚濁負荷による推定濃度

2.5 底質の遊離成分の分析

蛭田橋でBODが高濃度となり、同時にCODやTOCが低濃度で観測される特有の現象は、底質泥中でBODの酸素要求量に対して特異的な作用をする無機性物質の存在が否定できない。このため、微生物の有機物代謝以外に被酸化性無機物による溶存酸素の消費を探索するため、底質溶出後の検水について、ICP-MSおよびICによる同定を行い、遊離成分と河川表層水への移行濃度を調べた(表6)。

結果は、下流部に近づくに従い、底質中から多様な成分が同定されたが、汽水域であって下水道終末処理場に近い蛭田橋の底質泥には、塩類や硫酸化合物およびアンモニウム化合物等の遊離成分(Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+)の濃度が顕著に高く、数万~数百万mg/L検出された。また、溶解性鉄やマンガンの濃度も比較的高く、8.5 mg-sFe/L および1.2 mg-sMn/L検出された。なお、下流部の無機性泥の蓄積は、蛭田橋の流況が汽水域の海水遡上により、淡水中の懸濁物や栄養塩が塩水と混合し凝集沈降や下層密度流が卓越するなど、泥状堆積するためと考えられた⁵⁾。

表6 底質の遊離成分による濃度変化 (単位:mg/L)

流域地点	s-Mn	s-Fe	s-Zn	NH_4^+	SO_4^{2-}	Cl^-
畑王橋	0.011	0.22	0.077	<0.1	16.6	10.7
	(0.0082)	(0.21)	(0.076)	(<0.1)	(12.4)	(7.52)
小埜橋	1.8	0.43	0.027	1.34	34.4	43.2
	(1.7)	(0.020)	(0.024)	(1.00)	(0.800)	(33.4)
蛭田橋	1.2	8.5	0.14	2.75×10^4	1.27×10^6	3.60×10^6
	(1.1)	(8.2)	(0.10)	(2.75×10^4)	(1.27×10^6)	(3.60×10^6)

注) s-Mn~s-ZnはICP-MSで同定し、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} および Cl^- はICで同定した濃度。いずれも前処理で懸濁物を除去後、必要に応じて希釈。高濃度の NH_4^+ は、 NH_3aq への平衡移動を考慮していない。

注) 表中、上段の数値は、底質溶出後の検水濃度。下段の()内の数値は、河川表層水の実測濃度を減じて得た底質成分の移行濃度。

3. 検証実験

3.1 検証の目的

被酸化性物質には、各種様態の有機物や亜硝酸塩、硫化物などの無機物がある。主な被酸化性物質は有機物と考えられるが、蛭田川の下流部の底質泥中には、BODの酸素要求量に対して特異的な作用をする無機性物質の存在が推察された。このため、次により、模擬的に試験水を作成し、有機物の共存下で、特定の被酸化性無機物がBODの測定値に還元的に影響しうるかを検証の目的とした。

3.2 標準試料の調整

実際の河川環境水にはきょう雑物が多いことから、再現性を高めるため、BODの酸素要求量の確認方法⁶⁾に推奨されるグルコース・グルタミン酸混合標準液(BOD標準液)を用いて、標準試料を作成した。濃度設計は、植種希釈水をブランクBLに、BOD標準液をSTD1~4(1.25, 2.5, 5.0, 10 mg/L)の4段階に調整し、BOD, CODおよびTOCの濃度を測定した(表7)。

結果は、それぞれの指標濃度が良好な相関を示し、確認された標準試料の酸素要求量は、推奨値 220 ± 10 mg/Lに対して150~216 mg/Lに収まった(図5)。

表7 標準試料の有機汚濁量の濃度 (単位:mg/L)

標準試料	設定濃度	BOD	COD	TOC
BL	植種希釈水	0.70	0.42	0.30
STD1	1.25	1.8	1.0	0.95
STD2	2.5	2.5	1.8	1.6
STD3	5.0	5.4	3.1	3.0
STD4	10	10	5.1	5.7

注) 植種には、市販のNOVOZYMES BIOLOGICALS社製「BI-CHEM BOD SEED」を使用。

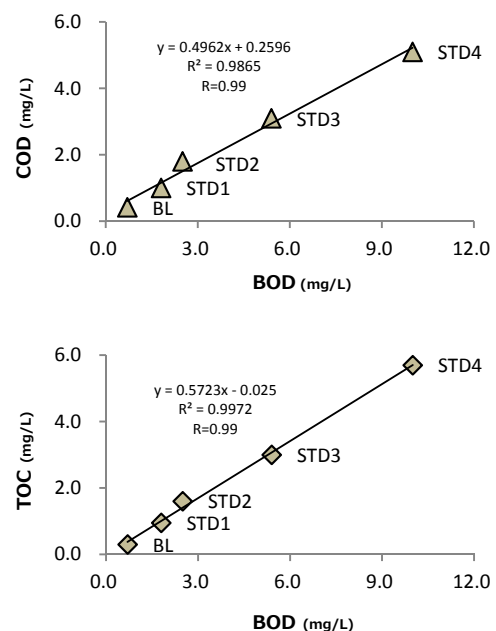


図5 標準試料の指標濃度の相関

3.3 試験水による確認実験

最終段階として、被酸化性物質によるBOD, CODおよびTOCの測定値への影響を知るため、次により、試験水を作成し確認実験を試みた。基本試料には、蛭田川のBODの環境基準値(C類型: 5.0 mg/L)と同値にあ

たる標準試料 (STD3 : BOD 標準液 5.0 mg/L) を選び、蛭田橋の底質溶出後の遊離成分データ (表 6 上段) を参考に、環境中の条件に近づけるため、硫酸マンガン (MnSO₄)、硫酸鉄 (FeSO₄) および硫酸アンモニウム ((NH₄)₂SO₄) を添加した。添加量は、底質成分の遊離濃度データ (表 6 下段) を考慮し、溶解性マンガンを約 1.0 mg-sMn/L、溶解性鉄を約 10 mg-sFe/L、下水道終末処理場の規制基準を勘案し、アンモニウムイオンを約 200 mg-NH₄⁺/L となる様に調整した。試験水は、添加物の遊離濃度を ICP-MS または IC により確定後、BOD、COD および TOC の濃度変化を比較した (表 8)。

結果は、添加のない基本試料 (STD3) の測定値を基準 (100%) にした場合、BOD の酸素要求量が、いずれの試験水も 70~77% と低い比率に留まった。一方、COD の酸素要求量は、溶解性鉄を添加した試験水が 159%、TOC の不揮発性全有機炭素は、アンモニウムイオンを添加した試験水が 127% と高い比率を示した。

しかし、実験の主意である BOD の測定値が、COD または TOC に対して、単独で上昇しうる様な蛭田橋特有の現象は確認されなかった (図 6)。

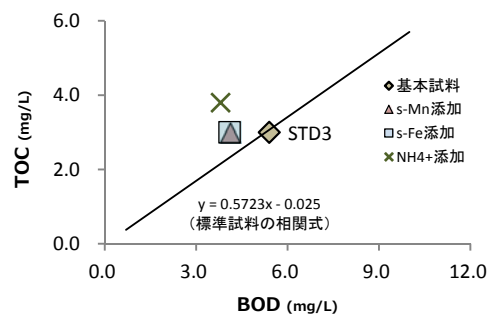


図6 標準試料と試験水の濃度比較

3.4 試験水の無機物添加による影響

最後に、試験水の BOD の酸素要求量の違いが、被酸化性無機物による微生物の有機物代謝以外で生じた現象であるかを考察するため、BOD 検査で使用した培養前後の検水から TOC の濃度変化量を調べ、培養期間 (5 日間) の不揮発性全有機炭素の消費量 (以下「炭素消費量または C 消費量」) を求めた (表 9、図 7)。

同時に、標準試料の培養期間における炭素消費量も調べ、有機物の減少傾向を把握した。(表10、図7)

表 8 試験水の無機物添加による濃度変化 (単位:mg/L)

試験水 (標準液 5mg/L)	添加量	BOD	COD	TOC
基本試料	STD3 (添加なし)	5.4 (100%)	3.1 (100%)	3.0 (100%)
s-Mn 添加	s-Mn:1.0 (1.2~1.3)	4.1 (76%)	3.1 (100%)	3.0 (100%)
s-Fe 添加	s-Fe:10 (9.3~9.5)	4.1 (77%)	4.9 (159%)	3.0 (102%)
NH ₄ ⁺ 添加	NH ₄ ⁺ :200 (187~193)	3.8 (70%)	3.1 (100%)	3.8 (127%)

注) 表中、添加量の下段の () 内の数値は、実際に ICP-MS または IC で定量した添加物の検出濃度。(以下同)

注) 表中、指標濃度の下段の () 内の数値は、基本試料 (STD3) に対する試験水の測定値の比率%。

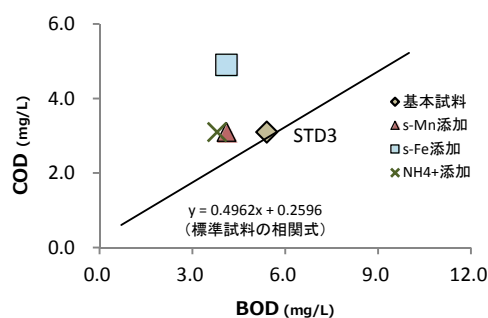


表 9 試験水の培養期間の炭素消費量 (単位:mg/L)

試験水 (標準液 5mg/L)	添加量	BOD	TOC① (培養前)	TOC② (培養後)	C 消費量 (①-②)
基本試料	STD3 (添加なし)	5.4	3.0	0.42	2.6
s-Mn 添加	s-Mn:1.0 (1.2~1.3)	4.1	3.0	0.64	2.4
s-Fe 添加	s-Fe:10 (9.3~9.5)	4.1	3.0	0.83	2.2
NH ₄ ⁺ 添加	NH ₄ ⁺ :200 (187~193)	3.8	3.8	0.50	3.3

注) 表中、TOC (培養後) とは、20℃暗所で5日間培養したBOD検水のTOC濃度 (未消費炭素量)。(以下同)

表 10 標準試料の培養期間の炭素消費量 (単位:mg/L)

標準試料	設定濃度	BOD	TOC① (培養前)	TOC② (培養後)	C 消費量 (①-②)
BL	植種希釈水	0.70	0.30	0.29	0.01
STD1	1.25	1.8	0.95	0.29	0.66
STD2	2.5	2.5	1.6	0.31	1.3
STD3	5.0	5.4	3.0	0.42	2.6
STD4	10	10	5.7	0.59	5.1

注) 植種には、市販のNOVOZYMES BIOLOGICALS社製「BI-CHEM BOD SEED」を使用。

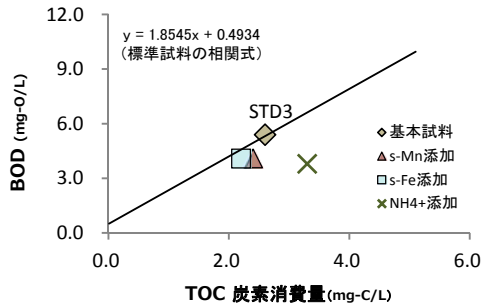


図7 試験水のTOC炭素消費量とBOD酸素要求量

直感的には、試験水のBODの測定値が標準試料の相関直線を超えていれば、添加した無機性物質による微生物の有機物代謝に依存しない還元的な溶存酸素の消費が見込まれる。しかし、結果は、試験水のBODの測定データが、いずれも標準試料の相関直線より低い値に留まった。これを数値化するため、培養期間のTOCの炭素消費量データ(表9)を、酸素消費相当量に換算後(TOC-O₂=C消費量×32/12)⁷⁾、BODの酸素要求量への寄与率(BOD寄与率=BOD/(TOC-O₂))を求めた(表11)。

結論として、基本試料のBOD寄与率が78%であるのに対し、溶解性マンガンや鉄を添加した試験水は64~69%と低く、特にアンモニウムイオンの試験水は、酸素消費相当量(TOC-O₂)が基本試料に比べて高いのに反し、BOD寄与率が最も低い43%に抑えられた。故に、これら試験水のBOD寄与率の低さから、被酸化性無機物による溶存酸素の還元的な消費自体は確認されなかった。

補足として、アンモニウムイオンを添加した場合の酸素消費相当量(TOC-O₂)の増加は、原因を検討する余地を残したが、溶解性マンガンや鉄を添加した場合の減少は、無機性物質が有機物と拮抗し微生物の代謝活動を阻害するなど、炭素消費反応を律速している可能性が否めなかった。

表11 試験水のTOC炭素消費量とBOD寄与率(単位:mg/L)

試験水 (標準液 5mg/L)	BOD①	TOC 差 (炭素消費量)	TOC-O ₂ ② (酸素換算量)	寄与率% (①/②)
基本試料	5.4	2.6	6.9	78%
s-Mn 添加	4.1	2.4	6.4	64%
s-Fe 添加	4.1	2.2	5.9	69%
NH ₄ ⁺ 添加	3.8	3.3	8.8	43%

注) 表中、酸素換算量(TOC-O₂)とは、TOCの炭素消費量(TOC差)から換算して得た酸素消費相当量。

4. まとめ

本調査の結果から、蛭田川の下流部に位置する蛭田橋の水質において、底質の有機汚濁負荷が要因とされるBODの濃度上昇および環境基準値の超過のおそれが推測できた。

しかし、時間的な制約もあり課題としてきた高濃度のBODが突発的に観測される原因を解明するには至らなかった。また、反省点として十分な検討を経ずに検証実験に着手したこともあり、試験水の試験結果が蛭田橋特有の現象を暗示させる様な、無機性物質による有用なデータは得られなかった。

今後は、補充調査の必要性を感じるが、蛭田川下流の流況が潮汐の影響を受ける汽水域であること、近下流に下水道終末処理場が位置することなど、流域特性に応じた新たな検証方法を模索し、原因究明に努めたい。

5. 文献

5.1 引用文献

- 1) いわき市水道局：水質年報，Ⅱ1-Ⅱ82，2014
- 2) 横山亜希子：陸水及び浅海・干潟底泥における鉄・マンガンの挙動とその環境指標，1-5，2013
- 3) 金谷弦，菊池永祐：鉄添加により遊離硫化水素を汽水域底泥から除去する実験的手法の検討．東北アジア研究，13，17-27，2009
- 4) 米田茂男，河内知道：水底の底質，とくにヘドロの特性に関する研究．岡山大学農学部学術報告，40，51-55，1972
- 5) 国土交通省国土技術政策総合研究所：参考資料4 汽水域における物理現象のとりまとめ，1-40
- 6) 並木博，梅崎芳美，坂本勉，西村耕一，米倉茂男：JIS K0102 詳解 工場排水試験方法(改訂3版)，p. 103，日本規格協会，東京，2007
- 7) 新矢将尚，西尾孝之，藤原康博，大島詔，北野雅昭，福山丈二；大阪市内水域における難分解性有機物の特性解析．大阪市立環科研報告，69，31-36，2007

5.2 参考文献

- 1) 天野邦彦，遠藤希実，大沼克弘：河口汽水域における塩水滞留時間の算定手法開発．河川技術論文集，16，2010
- 2) 汽水域の河川環境の捉え方に関する検討会(委員長福岡捷二)：汽水域の河川環境の捉え方に関する手引書，国土交通省，2004