

河川の底泥ナトリウム濃度による環境測定 ～潜在的な汚濁の把握に向けて～

寅磐 順

1. はじめに

高度経済成長期以降、自然の浄化能力を超える汚濁物が河川に排出され、様々な水質汚濁を生じてきた。しかし近年では、水質汚濁防止法などの対策により、河川の有機性汚濁指標である生物化学的酸素要求量（BOD）の環境基準達成率も類型指定水域で90%を超えている¹⁾。一方、かつての溪流の岩場には抽水植物群落が繁茂し、底泥が堆積している。通常、河川調査では底質を含まないように採水する。これは公共用水域の測定が、利水による環境保全を目的としているためである。こうしたことから、底質の汚濁がBOD等の水質汚濁指標に現れることは少なく、潜在的な汚濁となる。

本研究では、底質を含めた河川の環境保全に寄与するため、河川における汚濁指標としての底泥ナトリウム濃度の有効性について検討した。底泥に含まれる汚濁物質と生活排水との関連を調査した結果、河川の底泥ナトリウム濃度による環境測定が可能であるとの結論を得た。また、福島市北部を流域とする摺上川で実測により汚濁を評価した。

2. 方法

2.1 調査地点と試料

摺上川全体地図と詳細地図を図1に示す。調査地点は、上流から下流にかけての5地点（①～⑤）とした。各調査地点の景観を図2に示す。この河川は元来良好な水質であることから、上流には水道水源としてのダムが設置されている。中流域から下流域にかけて市街地を流下後、阿武隈川に合流する。合流までの流下途中、下水道未整備地域からの生活排水として、浄化処理水である浄化槽放流水が流入する²⁾。浄化槽放流水には、窒素やリンなどの栄養塩類や有機物が含まれる。なお、環境基本法に基づく摺上川の水域類型指定は全域でA類型である³⁾。

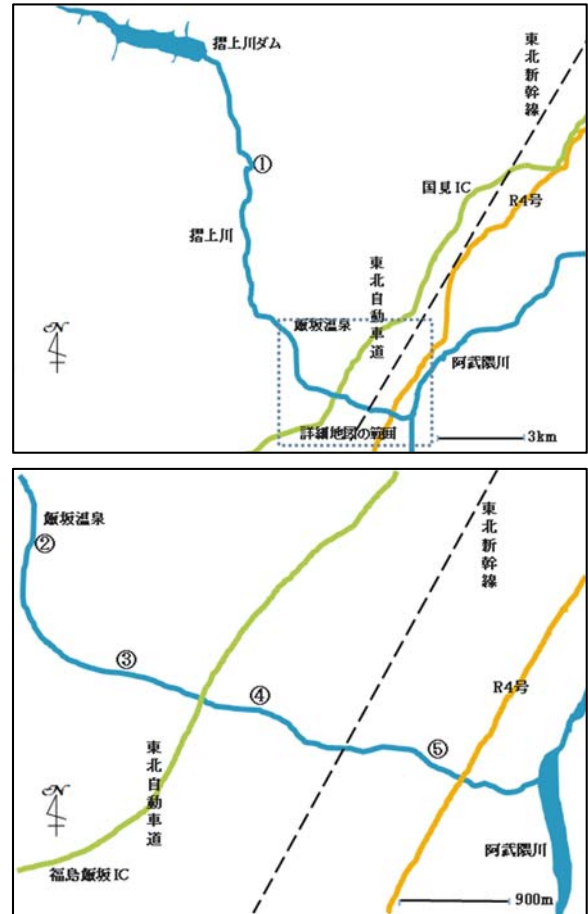


図1 摺上川全体地図（上）、摺上川詳細地図（下）



図2 各調査地点の景観

試料は図 3 に示すように、抽水植物の根元にある底泥を採取した。地表から数 cm で底泥外観の色相が変化するまでを表層とし、その下の数 cm を下層として層別に採取した。



図 3 底泥の表層（左）と下層（右）の採取状況

2.2 測定項目

金属（ナトリウム・カルシウム・カリウム・マグネシウム・亜鉛・銅・鉛・クロム・カドミウム）、ケイ素、リン及びかび臭物質（ジオスミン（Geosmin）・2-メチルイソボルネオール（2-methylisoborneol 略称 2-MIB））の含有量を測定した。ジオスミンと 2-MIB の構造式を図 4 に示す。河川や停滞水域へのリンやカリウムの流入は、珪藻類など植物プランクトンが増殖し、内部生産による富栄養化の原因となる。ダム湖などが富栄養化すると、増殖した放線菌や藍藻がジオスミンや 2-MIB を産生し、水道水におけるかび臭の原因となる。また、リンやカリウムは抽水植物の生育にも重要な元素であり、根元にある底泥に多く含まれる。こうした底泥を一部の水質浄化施設では河川水の浄化に利用している。これは底泥中の好気性微生物が行う有機物の分解作用の他、汚濁物質の沈殿、水生植物による窒素とリンの吸収等を用いた技術である⁴⁾。しかし、汚濁物の流入量が有機物分解速度を超えると、有機物を多く含む土壌として堆積し、抽水植物群落がさらに繁茂するようになる。なお、亜鉛、銅、鉛、クロム、カドミウム及びリンについては底質調査方法に測定項目として記載されている⁵⁾。

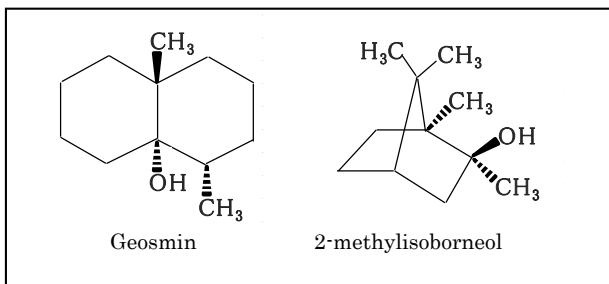


図 4 かび臭物質の構造式

2.3 測定方法

まず、試料を 5 種 A ろ紙でろ過し、溶出液と残渣に分けた。ろ過直後に溶出液のかび臭物質を定量し、残渣については風乾した。かび臭物質の定量は、塩化ナトリウム 4 g を入れたバイアルに試料の希釈倍率に応じて超純水と試料を 10 mL となるように採取し、内部標準液 2,4,6-トリクロロアニソール-d₃ を 2 μL 添加した。これを密栓、加熱振とうして塩化ナトリウムを溶解した後、気層 2.5 mL をヘッドスペース・ガスクロマトグラフ質量分析計に導入し、検量線のピーク面積からジオスミンと 2-MIB を定量した。また、溶出液と風乾残渣から、それぞれ酸分解により試料液を調製した。溶出液については試料 50 mL を分取し、硝酸を添加して加熱分解後、50 mL に定容して試料液とした。残渣については風乾試料 0.3 g を目安に正確に分取し、少量の水で試料を湿らせた後、硝酸を添加して加熱分解した。分解液に水を加え 5 種 B ろ紙でろ過し、50 mL に定容して試料液とした。試料液を ICP-発光分光計に導入し、検量線のピーク強度から金属、ケイ素及びリンを定量した。なお、底泥溶出液の鉛、カドミウムについては、試料液にマトリックスモディファイヤーとして硝酸パラジウム（Ⅱ）を加え、電気加熱原子吸光度計に導入して検量線のピーク高さから定量した。

3. 結果と考察

3.1 汚濁指標としての底泥ナトリウム濃度

3.1.1 試料採取状況

茂庭沢橋地点（①）は上流に位置し集落も少ない。岸边には土壌が堆積し、かつて溪流の岩場であった場所もヨシ原となっている。堆積層の深い箇所は 30 cm 程度であった。表層は明るい褐色で臭気は無く、下層は灰色で微汚泥臭がした。

十綱橋地点（②）は中流に位置し、上流からの生活排水が流入する。この地点の周辺地域は温泉街で下水道が整備されている。流速が速く川岸から急に深い水深となっていた。堆積層は 10 cm 程度であり、表層は黄土色がかった褐色で臭気は無く、下層はやや暗い灰色で弱汚泥臭がした。

新摺上橋地点（③）は中流に位置し、周辺地域からの生活排水が流入する。なお、支川である小川が合流する。直上流の十綱橋地点よりも川幅があり、流速も緩やかになっていた。堆積層は 10 cm 程度であり、表層は明るい褐色で臭気は無く、下層はやや明るい灰色で弱汚泥臭がした。

摺上橋地点（④）は下流に位置し、周辺地域からの生活排水が流入する。川幅は新摺上橋地点よりも広くなり、流速は上流の新摺上橋地点と同様に緩やかであった。堆積層は数 cm で表層は褐色で臭気は無く、下層は灰色がかった褐色で微汚泥臭がした。

幸橋地点（⑤）は阿武隈川合流前の摺上川最下流であり、摺上川における底泥の最終的な状態となる。なお、環境基本法に基づく類型指定水域ごとの調査地点である⁶⁾。摺上橋地点よりやや川幅が狭くなり、流速の変化が大きかった。堆積層は数 cm で臭気は無く、表層は褐色であり、下層は灰色がかった褐色であった。

3.1.2 底泥の分析値

各調査地点の表層溶出液、下層溶出液、表層残渣及び下層残渣についての分析値を得た。分析値の平均値を表 1 に示す。また、調査地点別に表層溶出液の主要ミネラル（ナトリウム・カルシウム・カリウム・マグネシウム）濃度組成と下層残渣の重金属（亜鉛・銅・鉛・クロム）濃度組成を図 5 に示す。表層溶出液濃度の平均値でナトリウムが 11、カルシウムが 6.3、カリウムが 2.0、マグネシウムが 1.2 mgL⁻¹ でナトリウム濃度が最も高かった。日本食品標準成分表 2015 年版（七訂）から可食部がほぼ全体となる野菜 50 種類を抽出し、無機質含有量を平均した結果、100g あたりナトリウムが 16、カルシウムが 400、カリウムが 98、マグネシウムが 24 mg であった⁷⁾。ナトリウムはカルシウムの 1/25 程度の含有量であり、底泥表層溶出液に含まれる主要ミネラルの含有量組成とは大きく異なった。底泥は周囲の植物が枯死して腐食したものを多く含むため、各調査地点の溶出液ナトリウムは自然由来とは考えにくい濃度である。水道水においては、水質基準に関する省令でナトリウム濃度に基準が設けられ

表 1 溶出液・残渣の表層・下層分析値の平均値

測定項目	溶出液			残渣		
	表層	下層	単位	表層	下層	単位
ナトリウム	11	7.9	mg L ⁻¹	1.2	1.0	mg kg ⁻¹
カルシウム	6.3	2.5	mg L ⁻¹	6.0	4.9	mg kg ⁻¹
カリウム	2.0	1.8	mg L ⁻¹	2.6	2.3	mg kg ⁻¹
マグネシウム	1.2	0.6	mg L ⁻¹	3.8	3.3	mg kg ⁻¹
リン	0.19	0.21	mg L ⁻¹	0.50	0.32	mg kg ⁻¹
ケイ素	3	1	mg L ⁻¹	<1	<1	mg kg ⁻¹
亜鉛	24	31	μg L ⁻¹	120	89	μg kg ⁻¹
銅	9	12	μg L ⁻¹	19	17	μg kg ⁻¹
鉛	5	11	μg L ⁻¹	12	10	μg kg ⁻¹
クロム	4	4	μg L ⁻¹	6	5	μg kg ⁻¹
カドミウム	<0.3	0.3	μg L ⁻¹	1.2	0.9	μg kg ⁻¹
2-MIB	77	72	ng L ⁻¹	-	-	-
ジェオスミン	150	63	ng L ⁻¹	-	-	-

未満表記は定量下限値未満を示す。

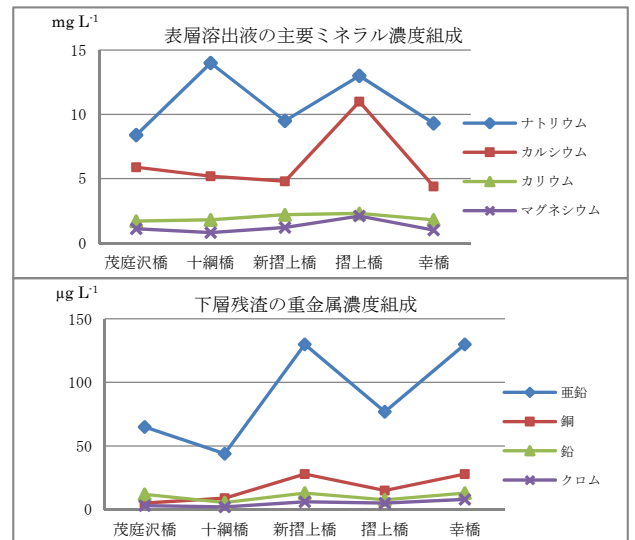


図 5 表層溶出液の主要ミネラル濃度組成（上）と下層残渣の重金属濃度組成（下）

ている⁸⁾。排水混入を防止するための衛生指標であり、表層溶出液のナトリウム濃度が高くなる特徴を示すことについては、生活排水流入による影響が大きいと推察される。重金属については残渣で各元素の含有量差が大きく、下層残渣の平均値で亜鉛が 89、銅が 17 μg L⁻¹ であり、特に亜鉛の濃度が高かった。

3.1.3 底泥と生活排水の元素濃度比較

次に、生活排水である浄化槽放流水について、底泥の元素濃度組成との比較を行った。浄化槽放流水の主要ミネラル濃度組成と重金属濃度組成を図 6 に示す。

浄化槽放流水は浄化槽定期検査用試料から無作為に 5 試料抽出し、主要ミネラル濃度と重金属濃度を測定した。

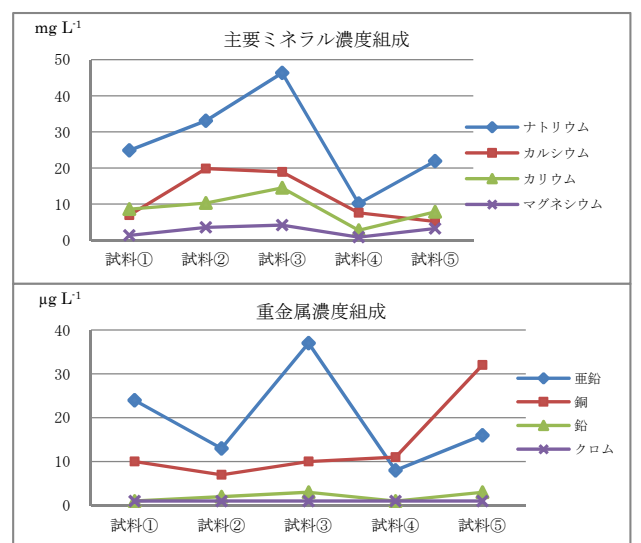


図 6 浄化槽放流水の主要ミネラル濃度組成（上）と重金属濃度組成（下）

試料 50 mL を分取し、底泥溶出液と同じ方法で定量した。その結果、浄化槽放流水の主要ミネラル濃度平均値の順位が各調査地点における溶出液主要ミネラル濃度平均値の順位と一致した。また、浄化槽放流水の亜鉛と銅濃度が高く、特に亜鉛濃度が高い傾向も一致した。このことから、底泥の主要ミネラルと重金属が生活排水に由来し、生活排水の流入が底泥のナトリウム濃度に影響を与えると考えられ、底泥のナトリウムとかび臭物質、リンとの関係を次項 3.1.4 のように解析した。

3.1.4 底泥のナトリウムと汚濁との関係

底泥表層溶出液のナトリウム濃度とジェオスミン濃度及びナトリウム濃度と 2-MIB 濃度の相関を図 7 に示す。相関係数がそれぞれ 0.91、0.88 であり、ナトリウムとかび臭物質に相関が認められた。

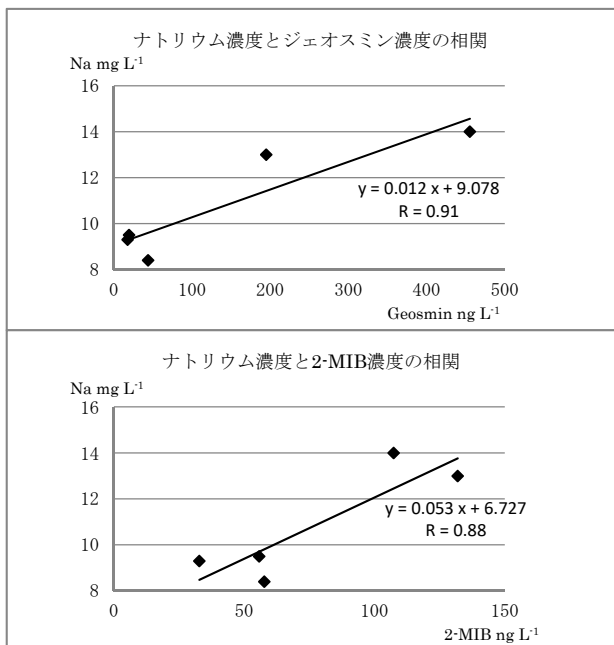


図 7 表層溶出液のナトリウムとジェオスミン（上）及びナトリウムと 2-MIB（下）の相関

次に、底泥表層溶出液のナトリウム濃度とリン濃度の比較を行った。リンは細胞膜の構成元素であるなど底泥中の有機物に広く含まれる。各試料の有機物量を補正するため、それぞれ表層残渣の COD 値で除した値（Na/COD 濃度比と P/COD 濃度比）を用いた。

COD の測定方法は底質調査方法を準用した。これは、図 8 に示すように塩基性条件下で過マンガン酸カリウムによる酸素消費量を測定する方法であり、底泥に含まれる塩分による妨害が無い。なお、含水率を一律とするために風乾した残渣を用いた。

まず、風乾残渣を均一に調製し適量を分取した。これに

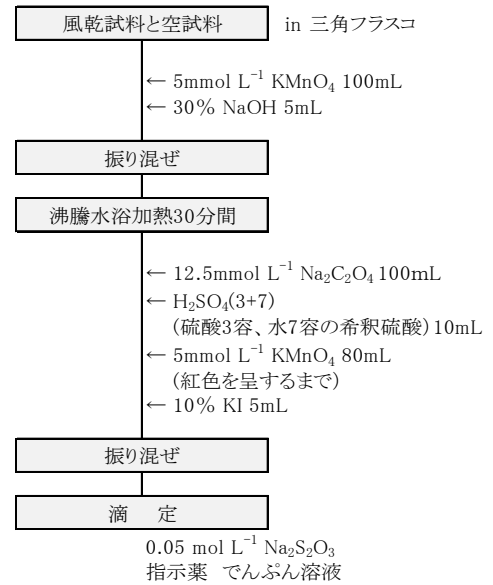


図 8 底質調査方法準用による COD の測定方法

5 mmol L⁻¹ 過マンガン酸カリウム溶液 100 mL を正確に加え、さらに 30% 水酸化ナトリウム溶液 5 mL を加えて塩基性とした。これを均一に攪拌し、沸騰水浴中で 30 分間加熱した。加熱後、直ちに 12.5 mmol L⁻¹ しゅう酸ナトリウム溶液 100 mL を加えて反応を終結させた。これに硫酸 (3+7) (硫酸 3 容、水 7 容の希釈硫酸) 10 mL と 5 mmol L⁻¹ 過マンガン酸カリウム溶液を 80 mL (紅色を呈するまで正確に) 加え、10% ヨウ化カリウム溶液 5 mL を加えた後、遊離したヨウ素イオンの全量を 0.05 mol L⁻¹ チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定した。

得られた COD 値による P/COD 濃度比と Na/COD 濃度比の相関を図 9 に示す。相関係数が 0.96 であり、高い相関が認められた。リンとの関係は、細菌が産生するかび臭物質との関係よりも直接である。このため、底泥溶出液のナトリウムは生活排水に由来するものであり、汽水域等を除き、底泥溶出液のナトリウム濃度による汚濁の把握が可能である。

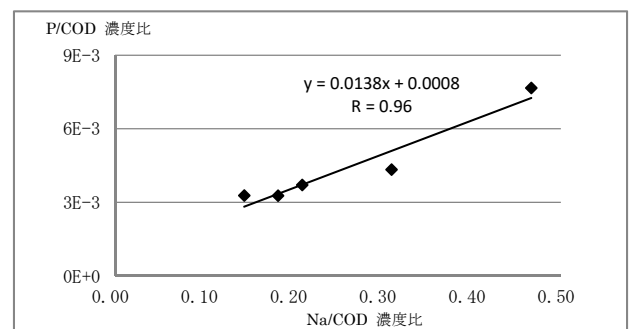


図 9 P/COD 濃度比と Na/COD 濃度比の相関

3.1.5 底泥ナトリウム濃度による環境測定

底泥からの各元素の溶出しやすさを評価するために、溶出液濃度を残渣濃度で除して算出した値を溶出液／残渣濃度比として表 2 に示す。溶出液／残渣濃度比が大きいことは溶出しやすいことを意味する。なお、残渣については水の比重を 1 として容量換算した。

亜鉛が表層、下層の全調査地点で溶出液／残渣濃度比が 1 未満となり溶出しにくい結果であった。また、銅、鉛の溶出液／残渣濃度比の平均値で表層がそれぞれ 0.7、0.5 であるのに対し、下層ではそれぞれ 1.1、1.2 となり表層より下層で溶出しやすかった。ナトリウムについては表層で 9.4、下層で 9.2 となり突出して大きかった。底泥形成におけるナトリウムと重金属の挙動を河川断面模式図（図 10）に示す。底泥は生活排水に含まれる物質や腐食した植物などが沈殿し、沈殿過程で河川水に溶出する物質や沈降する物質によって表層、下層を形成すると考えられる。こうした物質の中で、重金属は沈降後、主に下層へ浸透するが、ナトリウムは沈降と溶出を繰り返すと考えられる。ナトリウムは表層と下層の濃度変化が小さく、試料採取深度による測定値に与える影響が小さい。また、溶出しやすいことから溶出液による測定が可能であり、環境測定における元素として、試料採取と定量分析を比較的容易に行える利点がある。

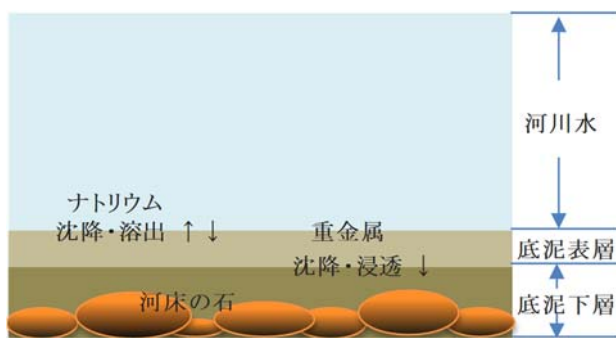


図 10 河川断面模式図

3.2 底泥分析値による汚濁の評価

摺上川について、底泥ナトリウム濃度等による汚濁の評価を行った。

茂庭沢橋地点では、溶出液のナトリウム濃度が表層で 8.4、下層で 5.6 mgL⁻¹ となり調査地点の中で最も低く、生活排水による汚濁物量が最も少ない。一方、下層の鉛濃度が 0.025 mgL⁻¹ となり土壤環境基準 0.01 mgL⁻¹ を上回った。ダムによる流量制限の影響で底泥が流出しにくく、長期に渡る堆積が要因と考えられる。

十綱橋地点では、溶出液のナトリウム濃度が表層で 14、下層で 11 mgL⁻¹ となり調査地点の中で最も高かった。流速が速く川岸から急に水深が深くなるため、汚泥が長期間にわたり堆積することは少ない。上流域からの生活排水が比較的多量に流入し、ナトリウムが流出する前に短時間で沈降したと考えられる。

新摺上橋地点では、溶出液の亜鉛、銅及びカドミウム濃度が十綱橋地点と同様であったのに対し、残渣の亜鉛濃度が表層で 150、下層で 130 μg kg⁻¹、表層、下層ともに銅濃度が 28、カドミウム濃度が 1.6 μg kg⁻¹ となり十綱橋地点に比べて高かった。この傾向は新摺上橋地点から下流地点で見られ、流速が十綱橋地点より緩やかになることから、上流域からの流出による汚泥の沈着が次第に多くなると考えられる。また、溶出液のナトリウム濃度が表層で 9.5 mgL⁻¹ となり十綱橋地点に比べて低かった。下水道整備地域である十綱橋地点の直下流であり、新たに流入する生活排水が少なく水流により溶出したと考えられる。

摺上橋地点では、溶出液のナトリウム濃度が表層で 13 mgL⁻¹ となり新摺上橋地点に比べてやや高かった。新摺上橋地点から摺上橋地点までは下水道未整備地域であり、流入する生活排水に由来する底泥が多くなると考えられる。

表 2 溶出液／残渣濃度比（主要ミネラル・リン：mg L⁻¹ / mg L⁻¹、重金属：μg L⁻¹ / μg L⁻¹）

表層の溶出液／残渣濃度比							下層の溶出液／残渣濃度比						
測定項目	茂庭沢橋	十綱橋	新摺上橋	摺上橋	幸橋	平均値	測定項目	茂庭沢橋	十綱橋	新摺上橋	摺上橋	幸橋	平均値
ナトリウム	4.9	11	8.6	11	12	9.4	ナトリウム	3.1	12	7.4	13	10	9.2
カルシウム	0.8	1.1	0.8	1.7	0.8	1.0	カルシウム	0.3	0.7	0.4	0.9	0.5	0.6
カリウム	0.5	0.9	0.8	0.9	0.8	0.8	カリウム	0.6	1.1	0.7	1.1	0.8	0.9
マグネシウム	0.3	0.4	0.3	0.5	0.3	0.3	マグネシウム	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2
リン	0.5	1.0	0.3	0.3	0.3	0.5	リン	1.1	1.8	0.3	1.2	0.2	0.9
亜鉛	0.1	0.4	0.2	0.3	0.2	0.2	亜鉛	0.6	0.6	0.2	0.5	0.2	0.4
銅	1.2	1.1	0.4	0.4	0.4	0.7	銅	2.8	1.0	0.4	1.1	0.3	1.1
鉛	0.4	0.8	0.5	0.3	0.4	0.5	鉛	2.1	1.8	0.5	1.4	0.2	1.2
クロム	1.0	1.0	0.2	0.5	1.2	0.8	クロム	1.0	1.0	0.3	1.2	0.6	0.8

幸橋地点では、溶出液のナトリウム濃度が表層で 9.3 mgL⁻¹ となり摺上橋地点に比べて低かった。少し上流域から下水道整備地域であり、新たに流入する生活排水が少なく水流により溶出したと考えられる。

4. まとめ

本研究では、底質を含めた河川の環境保全に寄与するため、汚濁指標としての河川底泥ナトリウム濃度の有効性について検討した。

その結果、底泥のナトリウムが生活排水に由来することが示され、底泥溶出液のナトリウム濃度を汚濁指標とする河川の環境測定が可能であるとの結論を得た。ナトリウムは試料採取深度による測定値に与える影響が小さい。また、溶出液による測定が可能であり、環境測定における元素として、試料採取と定量分析を比較的容易に行える利点がある。なお、底質の測定であることから、河川の潜在的な汚濁の把握が可能である。

採用した底泥ナトリウム濃度の測定方法は、利便性を考慮したので、流域による汚濁の評価や浚渫の判断指標など、河川の底質調査項目としての活用が十分可能と考えられる。

謝辞

本研究の実施にあたり、放送大学 橋本健朗教授、安池智一教授よりご指導、ご助言を頂いた。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 環境省水・大気環境局, 2018. 平成 29 年度公共用水域水質測定結果, 2.
- 2) 福島市都市生活部下水道室下水道総務課庶務係, 2018. 福島市下水道計画一般図(供用開始区画図).
- 3) 福島県, 2016. 環境基準の水域類型指定一覧表. 福島県水質測定計画, 54.
- 4) 財団法人河川環境管理財団河川環境総合研究所, 2007. 植生浄化施設計画の技術資料 2007 年版.
- 5) 環境庁水質保全局長, 1988. 底質調査方法. 昭和 63 年 9 月 8 日付け環水管第 127 号.
- 6) 環境省環境管理局水環境部長, 2001. 環境基本法に基づく環境基準の水域類型の指定及び水質汚濁防止法に基づく常時監視等の処理基準について. 平成 13 年 5 月 31 日付け環水企第 92 号.

- 7) 文部科学省科学技術・学術審議会資源調査分科会, 2015. 日本食品標準成分表 2015 年版(七訂).
- 8) 厚生労働省, 2003. 水質基準に関する省令. 平成 15 年 5 月 30 日付け厚生労働省令第 101 号.

寅磐順さんの研究は、河川の汚れについて一般的な水質汚濁でなく底泥に着目した独自の視点をもったこと、ナトリウムを用いた汚染の評価法を自力で確立したこと、それに基づき摺上川の汚染状況を具体的に評価したこと、三拍子そろった研究です。研究の王道とも言える、しっかりした構造になっています。また本研究で作られた方法論は一般的で他の河川にも応用できることも、高く評価されます。成功の背景には、自然に対する豊かな感性と郷土愛があると感じます。仕事で養われた環境分析の高い力量も、存分に発揮されました。レポート発表会などでのアドバイスに真摯に耳を傾け、研究に活かしたことも論文の質的な向上に役立ったと思います。繰り返し考えて問いを明確にし、研究戦略を練り、自分の手でデータを取り、結果を論理的に記述する。推敲も繰り返す。後輩にもお手本となる研究とその進め方と思います。

【放送大学・教授 橋本健朗】

私は、技術士(環境部門)、環境計量士として河川や湖沼等の環境保全に、主に環境測定から関わってきました。水質には現れにくい岸辺の変遷を見ると、潜在的な汚濁の把握が必要と考えました。広い学識を身につけるとともに、こうしたことを論文にして多くの人に知ってもらいたいと思い、放送大学大学院修士課程に入学しました。研究論文の作成は、研究室による発表会などの機会に、橋本健朗先生の親身な御指導、安池智一先生の的確な御助言を頂いて進めることができました。深く感謝いたします。仕事と両立しての大学院での勉学は大変でしたが、院生の方々との出会いもあり、とても充実したものでした。今後、学んだことを自身の活動や社会に還元できるよう努めてまいります。

【寅磐 順】