

## 水質汚濁の指標項目と石津川の水質について

堺河川ボランティア

盛田 正敏

### 1. はじめに

この度、水質を分かり易く？解説した資料を作成しました。出来るだけ関連した項目、事例などについて記載したつもりですが、説明不足や分かりにくい箇所もあると思いますので、皆様のご意見、ご希望を頂きましたら更新して行きたいと考えておりますので宜しくお願いします。なお、末尾(9～11頁)に「石津川の水質」についてのコメントも入れております。

### 2. 水質汚濁と指標項目について

陸域(家庭、工場、畑、道路、下水処理場など)から、川や湖沼、海に流入する水には、水質汚濁の原因となる様々な化学物質が含まれています。これらの水質汚濁物質の内、生物の生育・繁殖などに影響を及ぼす下記の指標項目について説明して行きたいと思えます。

- ・BOD ・COD ・TOC ・DO
- ・全窒素 ・アンモニア性窒素 ・亜硝酸性窒素 ・硝酸性窒素
- ・全リン ・SS ・pH ・電気伝導率

### 3. 有機物と指標項目(BOD・COD・TOC)について

川や池などの水には、下記のように多種多様な有機物が含まれています。

- ① 炭水化物(セルロース、糖類など)及びこれらの分解生成物や中間体
- ② タンパク質及びこれらの分解生成物や中間体
- ③ 油脂類及びこれらの分解生成物や中間体
- ④ 有機酸(アミノ酸、核酸、酢酸、脂肪酸など)
- ⑤ 難分解性有機物(フミン質など)

また、上記で述べた物質以外に下記の現象によっても有機物量は増減します。

- ① 植物プランクトンが増殖及び減少する。
- ② 雨などによる濁り(土壌粒子には有機物が含まれています)が発生する。
- ③ 動植物の分解によって有機物が溶出する。
- ④ 微生物の働きにより有機物が無機物に変化する。

現在、水中に含まれている有機物の量を表す主な指標は、BOD(生物化学的酸素要求量)、COD(化学的酸素要求量)、TOC(全有機炭素)があります。BOD・CODは、特定の化学物質ではなく、様々な有機物質が分解される過程で消費される酸素量(mg/L)を表しており、TOCは水中に含まれている有機物量を炭素濃度に換算して表しています。なお、大半の水質項目(鉄、銅、トリクロロエチレンなど)の基準値は、化学物質そのものの濃度(mg/L)で表しています。

BOD・COD・TOCは、それぞれに長所、短所があり、お互いの短所を補足しあうような指標項目を選び、総合的に有機物汚濁を把握して行くことが必要です。一般に数値の大きい程水質汚濁が進んでいると言えます。

BODは河川において、水質汚濁に係わる環境基準(生活環境項目)として、水域ごとにその類型に対応した環境基準が設定されていますが、湖沼や海域の停滞性水域ではBODは行政的には採用されておらず、CODが用いられています。その理由としては下記のことが挙げられます。

- ① 水質汚濁が問題となりやすい内湾等の閉鎖性水域では滞留時間が長くなることから、BOD測定の5日間培養では有機物汚濁状況を反映しにくく、長期の培養日数が必要となる。

- ② 湖沼において藻類が繁殖した場合、昼間は光合成によって酸素を生成するが、夜間は逆に酸素を消費するため、BOD測定値の意味が不明確になってしまう。

次に、BOD・COD・TOCの各有機物指標について説明します。

## ア. BOD (生物化学的酸素要求量)

BOD(Biochemical Oxygen Demand の略)は河川などにおいて有機物による水質汚濁を測る代表的な指標で単位は mg/L で表示します。

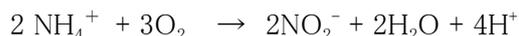
測定方法は、密閉したガラス瓶に川などから採水した水を入れ、20℃の暗所で5日間培養したときに、水中の有機物が好気性微生物により分解されます。その過程で消費される水中の酸素の量を示しています。

尚、好気性微生物で処理(標準活性汚泥法)された下水処理場排水が流入する河川水のようにアンモニア濃度が高い水は、有機物の分解に要する酸素量(ATU-BOD)に硝化作用<sup>(1)</sup>に要する酸素量(N-BOD)が上乗せされ、BODの測定値(ATU-BOD+N-BOD)が高くなってしまうことがあるので注意が必要です。BOD測定時に硝化作用を抑制するためにあらかじめATU(アシルチオ尿素)を添加して分析する方法もありますが、日本では一般的には行われていません。

BODは微生物による働きが主体であるため、微生物の活動を阻害する物質や難分解性物質が含まれている場合は、5日間では分解が進まずに低い濃度を示すことがあります。また、還元性の無機物(亜硝酸塩、硫化物、亜硫酸イオン、二価鉄等)が含まれている場合、これらの物質の酸化に酸素が消費されるため測定値が高くなる場合があります。一般に、BODが高いと言うことはDO(溶存酸素量)が欠乏しやすいことを意味しており、BOD10mg/L以上になると嫌気性分解<sup>(2)</sup>が生じ易く、悪臭の発生などの障害が現れ始めます。BOD濃度はヤマメ、イワナなどの清水性魚類では2mg/L以下、サケ、マス、アユなどは3mg/L以下、比較的汚濁に強いコイ、フナ類でも5mg/L以下が生息に適した水質とされています。

### 注: (1) 硝化作用

たんぱく質などの有機物が微生物によって分解され生成したアンモニウムイオン(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)はアンモニア酸化菌(ニトロソモナス属等)によって酸化され亜硝酸イオン(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)になります。



次に亜硝酸イオンを亜硝酸酸化菌(ニトロバクター属等)が酸化することによって硝酸イオン(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)になります。



アンモニア酸化菌、亜硝酸酸化菌を総称して硝化菌(硝化細菌)と呼び、アンモニアから硝酸への変化を硝化作用と言い、次式で表します。



なお、アンモニアが亜硝酸を経て硝酸に硝化される際、消費する酸素量はアンモニア性窒素の量の4.57倍になります。

$$2\text{O}_2/\text{N} = 64/14 = 4.57$$

### (2) 嫌気性分解

堆積した底泥の内部のように溶存酸素の補給が少ない環境においては、有機物は酸素を必要としない嫌気性微生物による分解が主体となります。酸素を必要としないため急激な分解活動はできませんが地道ながら地球上の浄化に重要な役割を果たしています。嫌気性分解の最終生成物はメタン(CH<sub>4</sub>)、アンモニア(NH<sub>3</sub>)、硫化水素(H<sub>2</sub>S)などで人間にとっては悪臭の源になります。人間の腸内に生息しているビフィズス菌も嫌気性の菌です。

## 《参考》

### ・ BOD測定法の由来

BODは、産業革命により水質汚濁に直面したイギリスにおいて発案されました。現在の試験方法は1908年王立委員会により河川の有機物の測定方法として5日間法が選定されました。

この5日間の根拠は、当時イギリス本土の河川は水源から海までの到達時間が最大5日間とされていたため、対象となった河川はテムズ川のことと思われます。

### ・ アユの生息濃度

文献等によると、アユが棲めるBOD濃度は、3mg/L程度とされています。また、水産用水基準<sup>(3)</sup>において、河川水におけるアンモニア性窒素の望ましい濃度として0.2mg/Lを設定しています。これは、2時間暴露されたアユの摂餌率、増重率から安全許容量を1.5~2.0mg/Lとした過去の研究成果に0.1の安全係数を乗じて設定されたものです。しかし、安全率を大きく設定しているため、実際にはBOD、アンモニア性窒素がこれ以上の高濃度でもアユは生息しています。

注: (3) (社)日本水産資源保護協会(2000) : 水産用水基準(2000年版) p60

## イ. COD (化学的酸素要求量)

CODはChemical Oxygen Demandの略で、湖沼や海域で環境基準値が定められており単位はmg/Lで表示します。CODは、水中の有機物が酸化剤(過マンガン酸カリウム( $\text{KMnO}_4$ ))によって酸化される過程で消費される過マンガン酸カリウムの量を酸素量に換算した値です。この値が大きくなるほど水中の有機物が多くなり、汚濁の程度も大きくなります。しかし、基本的には水中に含まれている全ての物質に対して過マンガン酸カリウムによる酸化作用が働きます。このため、有機物以外の還元性の無機物(例えば硫化物、亜硫酸塩、二価鉄等)が含まれていると、これらの無機物が酸化される際にも酸素が消費され、CODに上乗せされるため注意が必要です。

CODの測定方法には、酸性法とアルカリ性法があります。現在、海水等の環境水については酸性法が公定法となっていますが、「B類型の工業用水及び水産2級のうちノリ養殖の利水点」における測定法はアルカリ性法が公定法となっています。以前は、海水のように塩素イオン濃度が高い水については、酸性法で測定すると塩素イオンの影響を大きく受けるため、塩素イオンの影響を受けにくいアルカリ性法が主流でした。しかし、酸性法でも前処理として硝酸銀を添加して塩素イオンをマスクングすることで塩素イオンの影響を取り除くことができるため、現在ではほとんどの環境水は酸性法で測定しています。

CODは、水道用水源としては3mg/L以下、サケ、マスなどは3mg/L以下、コイ、フナなどは5mg/L以下、農業用水としては溶存酸素の不足による根ぐされ病の防止の点から6mg/L以下が望ましい濃度とされています。

なお、CODは、従前から測定方法自体に問題点を抱えており、測定値の信頼性が低いとされています。このことについては後述(7頁)します。

## 《参考》

### ・ パックテストによるCOD測定について

手軽に測定できるパックテストは工場排水試験法「JISK102の19」のアルカリ性過マンガン酸カリウム法を応用した方法が採用されています。「JISK102の19」法(以下、JIS法)では、沸騰水(100℃)中で20分を費やして水中の有機物と過マンガン酸カリウムを反応(酸化)させています。しかし、パックテストでは検水量(JIS法50mL、パックテスト1.5mL)が少なく、常温でしかも反応時間が約4~6分と短く設定されているため精度的にはJIS法に比べて劣りますが、多くの検体を現地において、迅速且つ簡便に測定できる利点があります。なお、水温や反応時間の僅かな違いが測定結果に大きく影響及ぼす恐れがあるので注意が必要です。また、還元性の無機物(亜硝酸塩、硫化物、亜硫酸イオン、二価鉄等)などが多量に存在する場合は、これらの無機物の酸化にも酸素が消費されるため高濃度を示す場合が

あります。

## ウ. TOC（全有機炭素）

TOCは Total Organic Carbon の略で、水中の有機物量を炭素濃度として表しており、単位は mg/L で表示します。TOC測定法は、水中の有機物を分析装置内で高温燃焼または湿式酸化により酸化分解させ、その際に発生する二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) 量を検出器で測定して炭素濃度に換算します。

BODは生物、COD は酸化剤の能力にそれぞれ影響を受けます。しかし、TOCは燃焼により有機物をほぼ100%酸化できるため、より正確な有機物量が測定できる利点があります。このようにTOCはBODや COD と比べて量的指標として優れており、近年では最も有効な有機物指標と考えられています。

### 《参考》

#### ・ TOC計の測定原理

TOC計は、S社製(日本)の燃焼触媒酸化方式が世界で一番普及しています。当方式は、豊富な酸素の存在下、白金触媒を充填したTC燃焼管内を加熱(680℃)することにより試料水を燃焼(酸化)します。燃焼により発生した二酸化炭素(炭酸ガス)は冷却・乾燥され赤外線ガス分析部(NDIR)で検出し全炭素(TC)濃度に換算します。更に試料水を酸性化した後、通気処理を行い試料水中に含まれている無機炭素(IC)を二酸化炭素に変換し、赤外線ガス分析部で計測します。求めたTC(全炭素)濃度からIC濃度(無機炭素)を引くことによりTOC濃度(全有機炭素)を算出します。

### BOD・COD・TOCの比較

| 項目         | BOD                                   | COD(COD <sub>Mn</sub> )                           | TOC         |
|------------|---------------------------------------|---|-------------|
| 測定日数       | 5日                                    | 1日  | 1日          |
| 有機物の反応性    | 有機物の種類にもよるが70%程度まで分解する。               | ・酸化されにくいもの<br>ギ酸、酢酸等<br>・殆ど酸化されないもの<br>アセトン、ベンゼン等 | ほぼ100%分解する。 |
| 妨害物質       | 重金属(クロム、銅、カドミウム、水銀、銀等)                | 過剰の塩素イオン  | 塩素系の酸や塩類    |
| 有機物以外の正の因子 | ・硝化菌による硝化作用<br>・還元性無機物(硫化物、亜硫酸塩、二価鉄等) | ・還元性無機物(硫化物、亜硫酸塩、二価鉄等)                            | シアン化合物      |

## 4. DO（溶存酸素量）

DO(Dissolved Oxygen の略)は文字通り水に溶け込んでいる酸素の量で単位は mg/L で表します。

河川等のDOは空気との接触によって酸素が水中に溶解するものと水草や植物性プランクトンが行う光合成の働きによって発生する酸素があります。

水中の有機物量が多いほど有機物を分解する際に消費される酸素量が大きくなるためDOの値が小さくなります。また、きれいな水では、水中の酸素を消費する有機物が少ないのでDOの値は大きくなります。DOが減少すると、魚貝類などが生息しにくくなり、水中の好気性微生物の活動も鈍って河川の浄化作用が低下します。一般に魚の生息には 3~5mg/L以上、好気性微生物が活発に活動するためには少なくとも 2mg/L以上必要です。このため、酸素が豊富に含まれている水ほど自浄能力が高い元気な川ということが出来ます。尚、水温が高くなるほど酸素が溶け込みにくくなります(下表)。

### 各温度における飽和溶存酸素量(一気圧下)

| 水温(°C) | 飽和溶存酸素量(mg-O/L) |
|--------|-----------------|
| 0      | 14.15           |
| 10     | 10.92           |
| 20     | 8.84            |
| 30     | 7.53            |

DOは「生活環境項目」の一つとして、水域(河川、湖沼、海域)ごとにその類型に対応した環境基準が設定されています。

## 5. 全窒素 (T-N)

全窒素は、水中に存在するいろいろな形態の窒素化合物を窒素量に換算して表しており単位は mg/L です。全窒素は、無機性窒素と有機性窒素に分けられ、無機性窒素はアンモニア性窒素、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素等で有機性窒素は、主に厨芥、し尿などの家庭排水に由来し、たんぱく質やアミノ酸が代表的な物質です。窒素(N)はリン(P)と同様、動植物の生育に欠かせない元素ですが、多すぎると植物プランクトンや藻類などが異常繁殖し「富栄養化」の原因となります。富栄養と貧栄養との限界値は 0.15~0.2mg/L 程度とされており、1mg/L を超えるとかなり富栄養化が進行していると言われています。全窒素は、海域において水域ごとにその類型に対応した環境基準が設定されています。

$$\text{全窒素 (T-N)} = \text{無機性窒素}(\text{NH}_4^+ \text{-N} + \text{NO}_2^- \text{-N} + \text{NO}_3^- \text{-N}) + \text{有機性窒素}$$

## 6. アンモニア性窒素 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N)

アンモニア態窒素とも言い、アンモニウム塩を窒素量に換算して表しており単位は mg/L です。水中に存在するアンモニア性窒素の多くは、下水、し尿、工場排水などに由来するたんぱく質や有機窒素化合物が腐敗し分解する過程で発生したものです。酸素の多いきれいな水には硝酸性窒素(アンモニアが分解して生成)の割合が多く、排水などの汚れた水には有機性窒素やアンモニア性窒素が多くなります。

魚において血液中のアンモニア(たんぱく質の代謝により生成)は 80%以上が鰓から排泄されますが、水中のアンモニア濃度が血液中の濃度よりも高くなればなるほど鰓からの排泄が困難になります。

アンモニアは神経毒の作用を持っており、排泄が阻害されると魚の体内にアンモニアが蓄積されるため悪影響を及ぼします。なお、哺乳類はたんぱく質代謝物のアンモニアを肝臓で比較的毒性の低い尿素に、爬虫類や鳥類は尿酸に変えて排泄しています。

また、水中のアンモニアは、イオン(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)と非イオン(NH<sub>3</sub>)の状態では混在しており、水温、pH によって存在する比率が異なり、水温が高く、pH が高くなる(アルカリ性が強くなる)程、非イオン(非乖離)のアンモニアの割合が高くなります。文献等によると、イオン(乖離)状態のアンモニアは魚の鰓から吸収されなくて、非イオン状態のアンモニアは鰓から吸収され易いと記述されていますが否定的な意見もあります。また、非イオンのアンモニアの濃度が低かっても、DOが低い場合は魚に悪影響を及ぼす度合いが大きいというデータもあります。アンモニアの魚に対する毒性などの影響については私もよく分からないところがありますので、今後もう少し詳しく調べたいと思っています。

なお、石津川のアンモニア性窒素濃度(以下、19年度平均値)は毛穴大橋 8.0mg/L、神石橋 6.5mg/L と高濃度でしたが PH 値は毛穴大橋 7.6、神石橋 7.7 で、ごく一般的な数値でした。石津川におけるアンモニウムイオンと非イオンの存在比率は把握していませんが、水温と pH 値との間に関係式があり、ある程度比率についても推測できます。

## 7. 亜硝酸性窒素 ( $\text{NO}_2^-$ -N)

亜硝酸態窒素とも言い、亜硝酸塩を窒素量に換算して表しており単位は mg/L で表示します。亜硝酸は水中に存在するアンモニアが硝化菌により酸化される過程(硝化作用)で生ずるものです。亜硝酸はアンモニアに比べて魚に対する毒性は低いですが高濃度になると赤血球の酸素運搬能力を阻害します。

## 8. 硝酸性窒素 ( $\text{NO}_3^-$ -N)

硝酸態窒素とも言い、硝酸塩を窒素量に換算して表しており単位は mg/L です。硝酸性窒素は、アンモニウムイオン又は亜硝酸イオンの酸化により生成(硝化作用)し、酸素の多い水中に安定して存在します。清浄な河川水や湧水中の窒素化合物は主に硝酸性窒素の形で存在しています。硝酸の魚に対する毒性はほとんどありませんが、タコなどに対しては悪影響を及ぼします。

### 《参考》

#### ・ アンモニア性窒素・亜硝酸性窒素・硝酸性窒素

水中に存在するアンモニウム塩(炭酸アンモニウム等)、亜硝酸塩(亜硝酸ナトリウム等)、硝酸塩(硝酸ナトリウム等)をそれぞれの窒素量に換算して表したものです(アンモニウム塩などの総量で表したものではありません)。

## 9. 全リン (T-P)

全リンは無機性リン、有機性リンに分けられ、単位は mg/L で表示します。水中の濃度が高くなると「富栄養化」の原因となり、富栄養の目安として 0.1~0.2mg/L 程度とされています。全リンは、湖沼、海域においてその類型に対応した環境基準が設定されています。

## 10. SS (浮遊物質または懸濁物質)

SS(Suspended Solids の略)は水中に懸濁している不溶解性の粒子状物質のことで、単位は mg/L で表示します。SS は粘土鉱物に由来する微粒子、動植物プランクトン及びその死骸、下水・工場排水に由来する有機物や金属の沈澱などが含まれており、汚濁が進んだ河川では有機物の比率が高くなります。

## 11. pH (ピーエッチ又はペーハー : 水素イオン濃度指数)

水の酸性あるいはアルカリ性の度合いを示す指標で濃度ではありません。中性の水は pH7 で、7 より小さい数値は酸性、7 より大きい数値はアルカリ性です。通常の淡水の pH は 7 前後ですが、河川の表流水はアルカリ側が多く、地下水は土壌中の生物作用によって生じた二酸化炭素が含まれているために酸性側のもが多く見受けられます。また、湖沼水は、夏季には表層の植物プランクトンが光合成によって二酸化炭素を消費するためアルカリ側に傾き、低層はプランクトン死骸の分解に伴って二酸化炭素や有機酸が生成するため酸性側に傾きます。

水がアルカリ側になると金属の水酸化物が生成して透明度が下がったり底泥の堆積量が増えたりしやすく、酸性側になると底質中の重金属類が溶出しやすくなります。

河川では pH6.7~7.5、海域では pH7.8~8.4 の範囲が生物の生育に適しているとされています。

## 12. 電気伝導率

電気抵抗の逆数で電気の通しやすさの尺度です。単位は ms/m(ミリジーメンスパーマートル)で表します。電気伝導率は電気伝導率計を用いて短時間に簡易に測定できる利点があり、測定値が大きいほど水中にさまざまな物質(溶存イオン)が溶け込んでいることになり一般的には汚れた水と言えます。

## 《参考》

### • 1mg/L

1L (1,000mL) 中に対象物質が 1mg (0.001g) 含まれていることをいい、100 万分の 1 の濃度を表しています。以前は p.p.m (ピー・ピー・エム) で表していましたが現在では使われていません。

### • 雨水中の窒素・リンについて

堺市における雨水中の窒素濃度は、0.97mg/L、リン濃度 0.025mg/L (以上平成 15 年度年平均値) でした。このように雨水には既に窒素化合物やリン化合物含まれています。

仲谷憲(堺市衛生研究所)：雨水中の窒素とリン(第2報) 第4回環境技術学会研究発表会(2004.9)

### • 河川の自浄作用

河川に汚濁物質が流入しても自然が持っている浄化能力によって汚濁物質の濃度は次第に減少して行きます。これを自浄作用といい、大きく分けて次の3つの作用があります。

#### ① 物理的作用

流入した汚濁物質は水によって希釈・拡散され、重たい粒子は次第に沈殿して水中の濃度は減少します。

#### ② 化学的作用

汚濁物質が酸化・還元・凝集・吸着などの作用により、生物にとって無害な物に変化したり、沈澱し易くなったり、水中に溶け出しにくくなったりします。

#### ③ 生物的作用

汚濁物質中の有機物が水中の微生物によって吸収あるいは分解されたり、窒素やリンが藻類や水生植物に吸収されることをいいます。

## 13. COD 測定法の問題点について

以前から水質を研究する専門家から COD 測定方法自体が適切ではなく、信頼性が低いなどの問題点が提唱されて来ました。私としても長年、気にかかっており、この機会に問題点を以下に述べさせていただきますが、興味のない方は読み飛ばしてもらって結構です。

- ① COD 測定法は酸化剤として過マンガン酸カリウムを使用する方法 (COD<sub>Mn</sub>) と重クロム酸カリウムを使用する方法 (COD<sub>Cr</sub>) があります。日本で使われている酸化剤は過マンガン酸カリウムですが、重クロム酸カリウムに比べて酸化力は余り強くない有機物の種類によっては酸化されないものもあり、有機物量を正確に表しているとは言えません。このため、日本以外の国では、酸化剤は過マンガン酸カリウムを使用しないで重クロム酸カリウムを使用しており、日本のように COD<sub>Mn</sub> 法を排水基準値や環境基準値に適用している国はないようです (以前は、韓国、台湾において過マンガン酸カリウムを使用していましたが、現在では規制値としては COD<sub>Cr</sub> 法に変更しています)。このように、COD は含まれている有機物の種類によって酸化率が違うため、測定データを単純に比較するのは注意を要します。

なお、いくつかの有機物の理論的 COD 値に対する過マンガン酸カリウムと重クロム酸カリウムの実際の酸化率を下表に示します。

## COD<sub>Mn</sub>とCOD<sub>Cr</sub>の酸化率の比較

| 物質名      | COD <sub>Mn</sub> | COD <sub>Cr</sub> |
|----------|-------------------|-------------------|
|          | 理論値に対する酸化率 (%)    | 理論値に対する酸化率 (%)    |
| ギ酸       | 14                | 97.7              |
| 酢酸       | 7                 | 96.3              |
| プロピオン酸   | 8                 | 96.0              |
| ステアリン酸   | 0                 | 91.8              |
| クエン酸     | 60                | 81.5              |
| 酒石酸      | 93                | 99.1              |
| ホルマリン    | 18                | 42.0              |
| アセトアルデヒド | 8                 | 45.1              |
| アセトン     | 0                 | 86.0              |
| メタノール    | 27                | 96.0              |
| エタノール    | 11                | 95.2              |
| グリセリン    | 52                | 96.7              |
| 酢酸エチル    | 4                 | 78.6              |
| ベンゼン     | 0                 | 17.3              |
| フェノール    | 63-73             | 99.2              |
| アニリン     | 86-108            | 133               |
| グルコース    | 59                | 98.0              |
| 可溶性でんぷん  | 61                | 86.9              |
| グリシン     | 3                 | 104               |
| グルタミン酸   | 6                 | 105               |

② COD<sub>Mn</sub>法では同じ試料、同じ反応条件で測定しても測定値にバラツキがあり、少しの加減で数値が変わります。この原因の一つとして、水中の有機物と過マンガン酸カリウムとの間に酸化還元電位差によって酸化還元反応が起き、その電位差は、酸化剤や有機物の濃度及び比率、反応温度、pHなどに微妙に支配される。特に、酸化剤に過マンガン酸カリウムを使用した場合、酸化率が不安定であるため測定値にバラツキが生じる。

③ COD<sub>Mn</sub>法はデータの精度が低いため他の有機物指標（BOD、TOC、COD<sub>Cr</sub>など）との比較が困難である。

以上のようにCOD<sub>Mn</sub>法は問題点があるため環境省としてもCOD<sub>Mn</sub>法の改定を検討していたようですが、下記の要因により中々踏み切れなかったようです。しかし、水道水質基準がTOCに改定<sup>(4)</sup>されたため環境基準についても改正が望まれます。

① CODの改正には水道水質基準と比べて厄介であり、新しい指標に関するデータの蓄積や類型(基準値)設定や指定のやり直しなど改正に必要な事柄は多岐にわたっている。

② CODは、水質汚濁指標として一般的に長期間にわたって使用されてきたため、早急にこれを変更すれば大きな混乱が生じてしまう。

### 注: (4) 水道水質基準がTOCに改定

日本において、水道水の有機物の水質基準として百年以上にわたって「過マンガン酸カリウム消費量(COD<sub>Mn</sub>法と類似の指標でCOD<sub>Mn</sub>法は沸騰水中での反応時間が30分であるが過マンガン酸カリウム消費量は5分間と短い)」が用いられてきましたが、過マンガン酸カリウムの酸化力に問題があるため、

平成15年5月に「過マンガン酸カリウム消費量」に変えて有機物指標として優れている「TOC」が水質基準(5mg/L以下)として用いられることになりました。

#### 14. 石津川の水質について

石津川水系全体の水質は、環境水質調査報告(堺市環境共生部発行)によると、近年僅かずつですが改善の方向に向かいつつあります。しかし、新川橋から毛穴大橋に流下するに随い水質(全窒素、アンモニア性窒素、BODなど)が悪化しており、下流では依然として水質汚濁が進んでいます。

大阪府が発行している大阪府域河川等水質調査結果報告書(平成18年度)によると、大阪府域144測定地点(105河川)中で、下流に位置する毛穴大橋を例にとるとBOD年平均値(12mg/L)はワースト7、COD(12mg/L)はワースト9、全窒素(13mg/L)及びアンモニア性窒素(7.3mg/L)はそれぞれワースト2でした。なお、DO、全リン、SS、pHについては特に問題となるような濃度ではありませんでした。

環境水質調査報告(平成19年度)によると、アンモニア性窒素については下流の毛穴大橋(年平均値 8.0mg/L)、神石橋(年平均値 6.5mg/L)は高濃度であるため、有機物の分解に加えて硝化作用によっても水中の酸素が消費されるためBOD濃度も高くなっています。BOD値から硝化作用に使われる酸素量を差し引くと実際の有機物分解に要するBODは、せいぜい実測値の60~70%程度ではないかと考えています(一般的にBODはCODの概ね50~60%程度になることが多く見受けられますが、毛穴大橋(BOD10.4mg/L・COD12.5mg/L)、神石橋(BOD12.1mg/L・COD11.5mg/L)ではBODとCODの濃度差が殆どありませんでした。このように石津川下流のBOD値は、硝化作用の酸素量を差し引いて考える必要があり、他の河川と比較する場合は注意が必要です。

以上により、石津川の有機物汚濁を継続的に把握するには、現時点ではBODよりもCODの方がベターと考えています。但し、前述したようにCODは有機物量を正確には表してはいるとは言えませんが、石津川における有機物組成の割合は近年大きく変化していないと考えられますので、有機物汚濁の経年変化を見て行くにはCODで差し支えないと思います。

しかし、理想を言えば石津川の有機物濃度を精度高く測定するにはTOCがベストと考えています。なお、TOCは分析装置を使用して高精度で測定出来ますが、測定方法は比較的簡単で測定データは個人差が少ないなどの利点もあり、TOCについては今後の検討課題として考えて行きたいと思っています。

毛穴大橋における水量は、泉北下水処理場放流水とそれ以外の河川水が概ね半分ずつ占めています。毛穴大橋の流入源(石津川本川・陶器川・和田川・泉北下水処理場)毎の負荷率を求めてみました。COD・全窒素・アンモニアについては河川水(下水処理場放流水以外)が約60%、BODは河川水が約80%を占めており、泉北下水処理場放流水より河川水の方が高い負荷率を示しました。

石津川に下水処理場放流水の流入がないと仮定した場合、石津川の水質は、若干悪化すると考えられます。このように下水処理場放流水は、水量確保の面に加えて水質面からも石津川に貢献していると考えられます。なお、河川水は川を流下する際に川が持っている自浄作用が働きますが、負荷率の計算には自浄作用は考慮していませんのであくまで目安として捉えてください。泉北下水処理場放流水の水質等データは上下水道事業年報(平成19年度版、堺市上下水道局)より得ました。

泉北下水処理場は、現在施設の一部において高度処理化されており、今後、一層高度処理化が進めばアンモニアなどの窒素化合物量は順次減少して行くものと思います。なお、下水処理場放流水以外の河川水はアンモニア濃度が高く、市街地からの流入水が原因と思われます。原因としては、たんぱく質に由来した水の割合が高いのではないかと考えられますがはっきりしたところは分かりません。

石津川において多種多様な生物の生息、繁殖の障害となっている要因は色々挙げられますが、水質面だけで見ると、アンモニアと有機物濃度が高いことが主な原因と考えられ、これらの低減が重要課題と考えています。

鶴見川は全国一級河川においてBODについてはワースト4(平成19年)でしたが、典型的な都市河川で下水処理場放流水の流入も多いなど石津川との類似点もありますが、きれいな水に棲むアユやマ

ルタウグイ等の魚が多数確認されています。河川形状(瀬や淵)や河床、水量を考慮しないで鶴見川の水質(中・下流域 5 地点平均値(平成 12 年 11 月～13 年 9 月)BOD5.9mg/L・アンモニア性窒素 2.0mg/L)だけを参考にすれば、石津川においてアンモニアを 50%程度、有機物を 20～30%程度低減すればアユ等の多様な生物が棲息しうる水質の最低ラインには達するものと考えています。

水質浄化対策としては河床、床止などの改善、葦などの植樹の推進(葦などの植樹及び刈り取りは百済川において地元の小学生が中心となって進められています。)、泉北下水処理場の高度処理化の推進などが考えられます。これらの対策により、アンモニア濃度を下げることが出来れば、硝化作用に消費される酸素が有機物の分解に使われ、その結果有機物濃度が低くなれば、他の水質(DO、SSなど)も良くなって行くという好循環のサイクルに入って行き、最終的には目標水質をクリアできるのではないかと考えています。

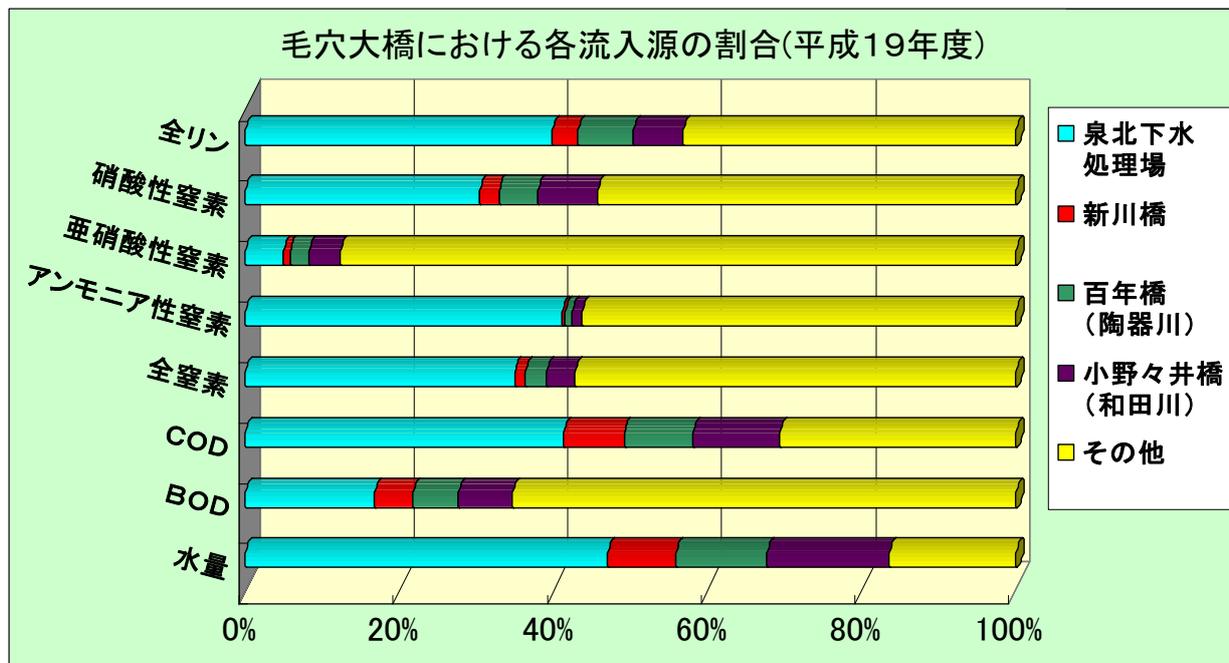
河川は、海域(主に海辺)の状況、川の状況、河床・床止の形態、水の状態などが複雑に絡みあつて生物の生育・生息の場を形成しています。現在の石津川は、2面張りの単調な河川で河床の状態も良くなく、床止も多いなど生物にとって棲みにくい環境と言えます。従って、水質だけが改善されても直ちに生物の多種、多様化に繋がるわけではなく、総合的に判断して魚など生物の棲みやすい環境を少しずつ形成して行くことが必要と考えています。

なお、石津川に関する詳細な水質データについては、別添資料の「石津川の水質」を御覧下さい。

## 《参考》

### ・ 石津川の各測定地点と泉北下水処理場放流水の水質(平成19年度平均値)

| 項目       | 単位                | 上座橋<br>(上流) | 新川橋<br>(中流) | 毛穴大橋<br>(下流) | 神石橋<br>(下流) | 泉北下水<br>処理場放流水 |
|----------|-------------------|-------------|-------------|--------------|-------------|----------------|
| 流量       | m <sup>3</sup> /日 | 4,300       | 11,200      | 125,300      | 173,700     | 58,900         |
| DO       | mg/L              | 11.9        | 11.4        | 6.8          | 8.9         | —              |
| COD      | mg/L              | 6.8         | 10.9        | 12.5         | 11.5        | 11             |
| BOD      | mg/L              | 2.2         | 5.8         | 10.4         | 12.1        | 3.7            |
| 全窒素      | mg/L              | 1.2         | 2.3         | 14.8         | 11.7        | 11             |
| アンモニア性窒素 | mg/L              | 0.12        | 0.34        | 8.0          | 6.5         | 7              |
| 亜硝酸性窒素   | mg/L              | 0.04 未満     | 0.07        | 0.68         | 0.73        | 0.07           |
| 硝酸性窒素    | mg/L              | 0.49        | 1.0         | 3.7          | 3.4         | 2.4            |
| 全リン      | mg/L              | 0.094       | 0.20        | 0.52         | 0.52        | 0.44           |
| SS       | mg/L              | 3           | 4           | 7            | 7           | 3              |
| pH       | —                 | 8.0         | 7.9         | 7.6          | 7.7         | 7.0            |
| 電気伝導率    | ms/m              | 32          | 39          | 60           | 60          | —              |



### ・ 泉北下水処理場の概要

泉北下水処理場の処理効率(19年度)はBOD98.5%、COD93.1%、全リン 90.8%と高いですが、全窒素については 74.4%、アンモニア性窒素 68.2% となっています。

泉北下水処理場は活性汚泥法と高度処理法(窒素やリン等、特にアンモニア性窒素を大幅に取り除く処理(嫌気性無酸素好気法))の2系列があります。現在、三宝、泉北(高度処理を導入していない残りの施設)、石津の各下水処理場において高度処理導入の検討が進められています。

泉北下水処理場の概況(平成17年度末)

水洗化人口 233,973 人    水洗化率 95.2%    処理能力(現況) 90,100m<sup>3</sup>

### ・ 鶴見川の概要

鶴見川は、その源流を東京都町田市に発し、多くの支川を合わせて横浜市鶴見区を流下し、東京湾に注ぐ流域面積 35km<sup>2</sup>、流路延長 42.5km の河川です。流域の 85%が市街化され、流域人口約 184 万人の典型的な都市河川で、流域には 7 つの下水処理場が点在しており、下水処理場放流水は亀の子橋では低水流量の約 60%を占めています。

平成 19 年は一級河川BODワースト4(平成 14 年度はワースト 1 でした)にランクされていますが、きれいな河川に生息するアユが多数遡上しており、マルタウグイも確認されています。

近年、鶴見川の水質問題としてアンモニア性窒素(石津川に比べて相当低濃度ですが)が注目されており、国土交通省(京浜河川事務所)などが水質環境保全対策に積極的に取り組んでいます。

### 全国一級河川の水質ワーストランキング(平成19年)

|    |             |         |          |
|----|-------------|---------|----------|
| 1位 | 大和川 (大阪・奈良) | BOD 平均値 | 4.7 mg/L |
| 2位 | 綾瀬川 (埼玉・東京) | BOD 平均値 | 4.2 mg/L |
| 3位 | 中川 (埼玉・東京)  | BOD 平均値 | 3.8 mg/L |
| 4位 | 鶴見川 (神奈川)   | BOD 平均値 | 3.6 mg/L |