

津門川の水質調査

張野 宏也^{*1}、岩永 和実^{*2}、上田 真弓^{*2}、
横岩 加奈^{*2}、八束 絵美^{*3}

The Survey of Water Quality in Tsuto River

HARINO Hiroya^{*1}, IWANAGA Kazumi^{*2}, UEDA Mayumi^{*2},
YOKOIWA Kana^{*2}, YATSUZUKA Emi^{*3}

*1 神戸女学院大学 人間科学部 環境・バイオサイエンス学科 教授

*2 神戸女学院大学 人間科学部 環境・バイオサイエンス学科 卒業生

*3 神戸女学院大学 人間科学部 環境・バイオサイエンス学科 元嘱託教学職員、
三浦市立三崎小学校 教諭

連絡先：張野宏也 harino@mail.kobe-c.ac.jp

要 旨

津門川の上流から下流にかけて水質調査を行った。上流域から中流域にむかうにつれ透視度は減少し、塩化物イオン、有機物濃度は上昇した。これは、中流域での雨水管渠や水路等から家庭、工場排水の流入によると考えられる。また、上流域では硝酸態窒素の濃度が高かったが、中流域ではアンモニア態窒素の濃度が高かった。これは、魚、カモ等の生物からの排泄物によるものと示唆される。また、河川中に廃棄されているゴミ等からは、可塑剤等に使用されている有機リン酸トリエステル類が検出された。しかし、そのレベルは魚類に対する急性毒性値よりも低かった。プラスチックの劣化を防ぐために使用されている紫外線吸収剤は水中からは検出されなかった。

キーワード：川、有機物、無機態窒素、界面活性剤、有機リン酸トリエステル類

Abstract

A water quality survey was conducted at the Tsuto River. The water transparency was decreasing from upstream to downstream, and the concentrations of chloride ions and organic matter were high in the middle portion of the stream. This trend was considered to be due to an influx of drainage from household and factories. The concentration of nitrate nitrogen was high in the upstream region, and the concentration of ammonia nitrogen was high in the middle region. It was suggested that the higher concentrations of ammonia nitrogen are due to the feces and urine of many aquatic organisms such as fish and ducks. Organic phosphoric acid triesters which are used as plasticizers, were detected in water samples from the Tsuto River. The level was lower than the acute toxicity value for fish. Ultraviolet absorbers that were used to prevent the deterioration of plastic were not detected in water samples.

Keywords: river water, organic substances, inorganic nitrogen, surface active agent, organophosphate triesters

1 研究の背景

日本で流れている河川を大きく分類分けすると、一級河川、二級河川、準用河川、普通河川がある。河川法で管理されているのは一級河川、二級河川、準用河川であり、国土交通大臣が指定した河川を一級河川、都道府県知事が指定した河川を二級河川、市町村長が指定した河川を準用河川と呼んでいる。平成17年4月30日現在、一級河川として13,994河川、二級河川として2,090河川、準用河川として14,314河川が指定されている¹⁾。一級河川は、洪水、高潮等の災害が発生した場合、人命、財産等の被害が大きく、この防止が国家的な見知から治水に重要であり、上水道、工業用水道、灌漑、発電などの河川の利用の影響が一地方の経済にとどまらず、国家的に見て大きい河川であり、二級河川は一級河川以外で公共の利害に重要な関係がある河川である。一級河川は、環境省や国土交通省が水質汚濁防止法に基づき設定された環境基準項目を対象に毎年水質調査を行い、水質が管理されている。しかし、二級河川の一部は水質汚濁防止法の水質定点調査が行われているところもあるが、ほとんどの二級河川は環境省と国土交通省が年に一度行っている水生生物の生息状況から水質を判断する全国水生生物調査のみで、基本的には地元住民の管理に委ねられている。

兵庫県西宮市の中央部から南に流れる津門川は全長3,455mの二級河川である²⁾。1500年代後半に農業用水として導かれ、その後約500年間流域に存在する田畑に水を供給してきた。阪神・淡路大震災時に火災が発生した際、防火水の供給源となった等、現在では農業のみならず防災、環境教育のフィールドとして地域住民にとって必要不可欠の河川となっている³⁾。このようなことから、特に西宮北口付近の住民はこの津門川の環境保全についての関心が高く、月一回の川掃除、津門川塾の開催、魚道の設置、湿生植物の定着柵の造成等を行いより良い河川を目指し活動している⁴⁾。しかし、近年住宅地や工場地が増加したことで水質汚濁が進行していると報告されている³⁻⁵⁾。2005年の水質調査をみると、津門川の上流から下流に向かい、浮遊物質、アンモニア態窒素、亜硝酸態窒素が徐々に増加する傾向がみとめられ、さらに下流に向け街中になるため、ビニール袋等家庭内で発生するゴミが増えるという傾向がみとめられる³⁾。河川中にプラスチック等のゴミが投入されると、その可塑剤として使用されている有機リン酸トリエステル類が水中に溶出し、水中から数十から百ng/Lの濃度で検出されたと報告されている⁶⁻⁹⁾。また、プラスチック等には、紫外線による劣化を防ぐために紫外線吸収剤が含有されており、ゴミ等に含まれるプラスチックの劣化により、紫外線吸収剤が水環境中に溶出し、河川水、河床、水生生物から検出されているという報告がある¹⁰⁻¹²⁾。

本研究では、透視度、COD（化学的酸素要求量）、アンモニア態窒素、塩化物イオン、亜硝酸態窒素、硝酸態窒素、陰イオン界面活性剤、コプロスタノールを測定し、道路や家庭排水および津門川に生息する生物からの影響を考察し、水質の悪化の要因を検討する。さらにプラスチック類に含まれている有機リン酸トリエステル類や紫外線吸収剤を調査し、津門川に投棄されているゴミ等から溶出する化学物質による汚染の現状についても把握することを目的とした。

2 実 験

2.1 調査地点

神戸女学院大学の近隣から流れる津門川は、阪急電鉄今津線沿いに南へ向かって流れ、今津港に流入する全長 3,455 m の二級河川である。主な水源は西宮市と宝塚市の市境に位置する武庫川の百間樋水門からの導水と山陽新幹線六甲トンネル内からの湧水であり、それらが門戸厄神駅付近で合流し津門川を形成している。津門川の大部分は掘割型コンクリート護岸の典型的な都市河川であるが、阪急電鉄西宮北口駅から少し上流部付近は、石積み護岸になっており、川床が岩や砂礫で形成されている。また、津門川の側面には雨水管渠が多く存在し、雨水や道路排水等が常時流れ込んでいる。

図 1 に調査地点を示す。津門川は St. 1~13 までで、そこで東川と合流し、その後東川と名前は変わる。その後 St. 13 の南で六湛寺川と合流し、今津港で海に注いでいる。津門川は St. 1~7 および St. 9~13 の 12 地点、津門川の St. 7 と St. 9 の間に流入する水路の St. 8、東川の St. 17 および六湛寺川の St. 15~16 の 2 地点の計 16 地点で採水した。以下に各々の調査地点の概要を示す。St. 1 は丸橋から採水した。この地点は、神戸女学院大学と阪急西宮北口駅の間に位置し、閑静な住宅地があり交通量は比較的少なかった。周辺住民の取り組みによって定期的に川の掃除が行われており、護岸には植物、川底には水草が生い茂り、コイやカモ等が存在していた。St. 2 は高松町周辺で、河川はコンクリート護岸に覆われ、川幅は比較的狭かった。周辺には高層マンションが乱立し、さらに新たな住宅の建設のため多くの工事車両が行き来していた。また、コイ等も多く生息していた。St. 3 は大塚橋から採水をした。この地点の周辺にはクリーニング施設やクーラー工場があった。これらの排水は St. 3 と St. 4 の間で流入していた。St. 5 は津門稲荷町付近に位置し、周辺には住宅やスーパーマーケットがあった。St. 6 は阪急今津駅付近の仁辺橋から採水した。人や交通量が多く、河川水中にはコイが多く生息しており、川底が見えないほど水は濁っていた。St. 7 に位置する晴明橋では、夏場カメをはじめコイ等を多く確認することができた。St. 8 は津門川に流れ込む水路上の地点で、水量は少なかった。St. 9 は津門宝津町付近に位置し、人通りや交通量は少なかった。St. 10 は阪神高速 3 号神戸線の真下にある宝津人道橋で、この周辺の河川の護岸はコンクリートで整備されていた。この地点では植物は育っていなかったが、コイなどが多く生息するため水は濁っていた。St. 11 の採水地点は西宮市津門川ポンプ場横にある津門川橋であり、ポンプ場から雨水が流入していた。夏場の河川水は藻類が繁殖し緑色に濁っていた。St. 12 は津門中央公園付近に位置する住江橋で、海に近いことからボラをみることができた。St. 12 と St. 13 の間で津門川はマンションや日本盛株式会社の工場が存在する東川に合流していた。東川の水質状況をみるために St. 17 の浜松原橋でも採水した。St. 13 は津門川と東川が合流後にある東長五郎橋であり川幅は広がった。本地点は津門川の最終地点となり、それ以降は東川と呼ばれている。St. 14 は西宮浜の今津港であり、津門川河口である。岸辺には雑草が生えており、消波ブロック付近にはゴミが多かった。また、海辺で工事が行われており、油臭を感じた。St. 14 の手前で東川に流入している六湛寺川の上流は兵庫県立西宮病院があり、その南側の西宮市役所や阪神西宮駅

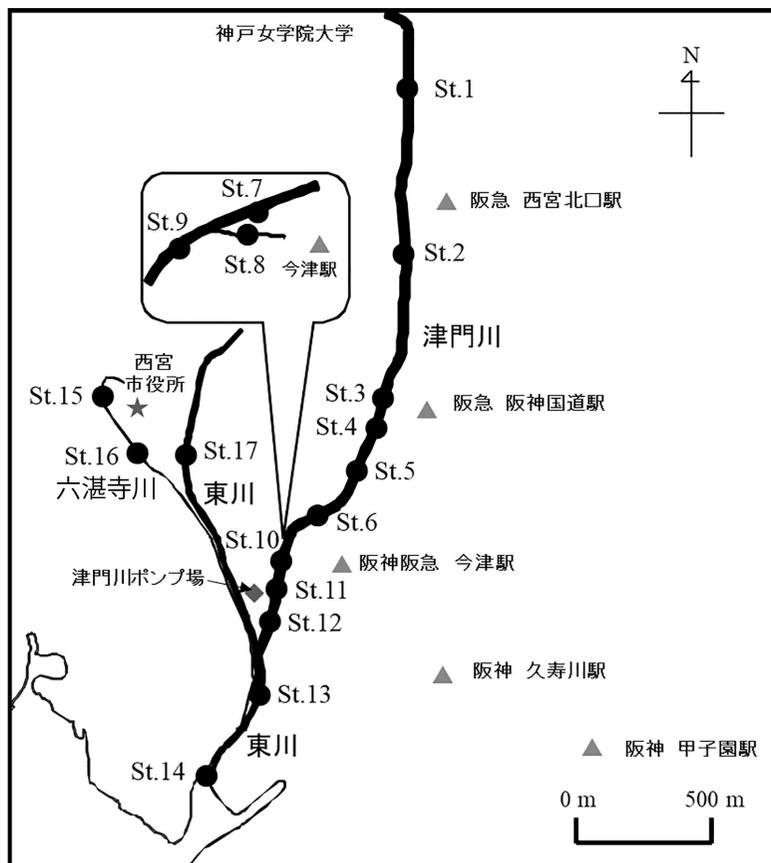


図1 調査地点

付近に位置する St. 15 で採水した。水量は少なくかなり濁っており、ゴミ等も多く投棄されていた。St. 16 は St. 15 の下流に位置する二ツ橋で採水した。St. 15 と同様河川の水は濁っており、魚等は生息していなかった。採水は 2016 年 4 月～11 月にかけて、基本的には晴天の日に毎月 1 回行った。

2.2 測定機器および試薬類

透視度に使用したポータブル透視度センサ (OPTEX TP-M100) は、オプテックス株式会社から購入した。化学的酸素要求量 (COD) の測定に用いた硫酸は特級、0.1 mol/L 硝酸銀溶液は定量分析用を富士フィルム和光純薬株式会社より、12.5 mmol/L シュウ酸ナトリウム溶液および 5 mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液はキシダ化学株式会社より購入した。塩分濃度や無機態窒素を測定するためのラムダ 9000 およびそれに使用した試薬類は共立理化学研究所から、陰イオン界面活性剤標準溶液は関東化学株式会社から購入した。コプロスタノールは富士フィルム和光純薬株式会社から購入した。有機リン酸トリエステル類の TNBP (リン酸トリブチル)、TCEP (リン酸トリス (2, クロロエチル))、TDCIPP (リン酸トリス (1,3-ジク

ロロプロピル)、TBOEP (リン酸トリス (2-ブトキシエチル))、TPHP (リン酸トリフェニル)、TCP (リン酸トリ-*o*-クレジル) および CDP (リン酸クレジルジフェニル) は関東化学株式会社より純度が99%以上のものを購入した。紫外線吸収剤については、UV120 (3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸 2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)、UV326 (2-(*tert*-ブチル)-4-メチル-6-(5-クロロ-2H-1,2,3,-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール)、UV327 (2-4-ジ-*tert*-ブチル-6-(5-クロロ-2H-1,2,3,-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール)、UV328 (2-(3,5-ジ-*tert*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール)、UV329 (2-(2-ヒドロキシ-5-*tert*-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール)、UV500 (ベンゾフェノン)、EHMC (パラメトキシケイ皮酸 2-エチルヘキシル) の7物質を東京化成工業株式会社から99%以上の試薬を購入した。また、分析に使用した溶媒や試薬はすべて残留農薬試験用またはPCB分析用を用いた。

2.3 化学分析

2.3.1 透視度

ポータブル透視度センサ (OPTEX TP-M100) を用いて測定した。

2.3.2 塩化物イオン濃度

塩化物イオンの測定はモール法を用いた。検水 25 mL をビーカーに採り、硫酸を加え攪拌した。硫酸銀を加え3分後、ラムダ 9000 を用いて吸光度から塩素イオン濃度を測定した。

2.3.3 化学的酸素要求量 (COD)

有機物は JIS K 0102 45.2 に記載されている酸性過マンガン酸カリウム消費量で測定した。検水 100 mL をコニカルビーカー 300 mL に採り、精製水を加えて 100 mL とした。硝酸銀溶液 2 mL と 30%硫酸水溶液 5 mL を加えた。次いで 5 mmol/L の過マンガン酸カリウム溶液を 10 mL 正確に加え振り混ぜ、直ちに沸騰水浴中に入れ 30 分間加熱した。その後 12.5 mmol/L、シュウ酸ナトリウム溶液 10 mL を正確に加え攪拌した。5 mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液で滴定し、有機物の濃度を算出した。

2.3.4 無機態窒素

アンモニア態窒素はインドフェノール青法、亜硝酸態窒素はナフチルエチレンジアミン法、硝酸態窒素は還元後ナフチルエチレンジアミン法に基づき、ラムダ 9000 を用いて測定した。

2.3.5 陰イオン界面活性剤

試料 50 mL と検量線として 0.5 mg/L の陰イオン界面活性剤標準溶液 1、3、5、10 mL を段階的に分液漏斗にとり、水を加えて 50 mL とした。これに 1 mol/L の硫酸ナトリウム水溶液 2.5 mL、酢酸-EDTA 緩衝液 (pH 5) 2.5 mL 及び 1 mmol/L のエチルバイオレット溶液 1 mL を加えた。さらにトルエン 5 mL を加え、10 分間振とうした。10 分間静置後、水相 50 mL を

表1 GC/MS 測定において用いた同定イオンと確認イオン

有機リン酸トリエステル類			紫外線吸収剤		
化学物質名	定量イオン	確認イオン	化学物質名	定量イオン	確認イオン
TNBP	211	155	UV120	233	439
TCEP	249	251	UV326	300	315
TDCIPP	191	381	UV327	342	357
TBOEP	199	125	UV328	322	351
TPHP	326	325	UV329	252	323
TCP	368	367	BZP	182	105
CDPP	340	339	EHMC	290	178
コプロスタノール	215	233			

別の分液ロートに分取した。さらに水相にトルエン 5 mL を加えて 10 分間振とうした。10 分間静置後、水相を除去した。トルエン相を合わせた後、吸光光度計用のセルに移し、波長 611 nm 付近の吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線から試料の濃度を算出した。

2.3.6 コプロスタノール

コプロスタノールの測定は高橋¹³⁾の方法に基づいて行った。試験水 500 mL を 1 L 容分液ロートに入れ、1 N 塩酸水溶液 5 mL、NaCl 1 g を加えた後ヘキサン 50 mL で 10 分間振とうした。10 分間放置後水層を分取した。さらにヘキサン 50 mL を加えて 10 分間振とうすることでコプロスタノールを抽出した。ヘキサン相を合わせて無水硫酸ナトリウムで脱水した。ロータリーエバポレーターで濃縮後、窒素気流下で 1 mL まで濃縮し、質量分析計ガスクロマトグラフィー (GC/MS) 用試料とした。GC/MS のカラムは Inter Cap 5MS-NP (内径 250 μ m \times 長さ 30 m \times 膜厚 0.25 μ m) を用いた。注入方式はスプリットレス方式で、注入量は 2 μ L で行った。オーブンは初期温度が 60 $^{\circ}$ C で 20 $^{\circ}$ C /min で 180 $^{\circ}$ C まで昇温し 5 分間保持した後、3 $^{\circ}$ C /min で 280 $^{\circ}$ C まで昇温し 2 分間保持した。これら化合物の質量分析計への取り込みは SIM モードで行った。コプロスタノールの定量および確認イオンは表 1 に示す。

2.3.7 有機リン酸トリエステル類と紫外線吸収剤

試料水 500 mL を分液ロートに入れジクロロメタン 50 mL を加えた後、10 分間振とうした。静置後ジクロロメタン相を無水硫酸ナトリウムで脱水後、ナスフラスコに分取した。再度水相にジクロロメタン 50 mL を加え 10 分間振とう後無水硫酸ナトリウムで脱水しナスフラスコで先のジクロロメタンに合わせた。ヘキサン 10 mL を加え、ロータリーエバポレーターで痕跡量まで濃縮した。濃縮液をヘキサンで洗い流しながら共栓付き試験管に移し、1 mL まで窒素気流下で濃縮した。内標準物質として 10 mg/L のアトラジン-d₅ を 100 μ L 添加し GC/MS 用試料とした。GC/MS の条件は、コプロスタノールと同様である。また、これら物質の定量および確認イオンは表 1 に示す。

表2 各調査地点における透視度

	April	May	June	July	Aug.	Sep.	Oct.	Nov.
St. 1	100	100	92.8	100	100	100	94.4	93.8
St. 3	100	100	100	100	100	100	100	81.8
St. 4	—	—	—	89.2	94.6	100	100	90.6
St. 5	93.6	100	100	34.7	20.5	81.4	100	74.7
St. 6	58.9	100	100	55.1	75.4	21.3	71.8	18.2
St. 7	57.8	100	75.9	58.6	62.3	46.8	40.3	87.6
St. 8	42.2	46.0	85.2	82.8	64.1	34.1	56.0	12.3
St. 13	—	—	100	7.90	63.9	28.1	100	90.4

(cm)

3 結果と考察

3.1 津門川の水質

津門川の上流から下流にかけて、水の汚れをみるために透視度を測定した(表2)。上流に位置する St. 1~3 において、透視度は 100 cm 近傍の値であり、見た目はきれいな水質であった。しかし、いずれの季節も下流である St. 8 に向かうにつれ、透視度が下がっている傾向がみられた。さらに季節的な変化をみると、St. 1 と St. 3 は変化がみとめられないが、それより下流に位置する St. 5 になると、7~8月に 20.5~34.7 cm となり、さらに St. 6~8 へと下流に向かうにつれ7月以降透視度は低かった。クリーニング施設からの排水が St. 4 で流入している。St. 4 における透視度の結果をみると、7~8月および11月には 89.2~94.6 cm に減少している。このことから、透視度が下がる要因のひとつとしてクリーニング施設からの排水が混入するためと考えられる。その他透視度が低くなる要因として、地表の粘土性物質、有機性物質、プランクトン、微生物由来の懸濁物質の量が寄与すると報告されている¹⁴⁾。また、山本ら⁴⁾は 2003~2004 年に津門川の水質調査を行った結果、St. 1 から St. 3 に向かうにつれ懸濁物質の濃度が増加するという傾向を報告している。下流に向かうにつれ透視度が下がるのは懸濁物質が増加しているのかもしれない。沿岸域に位置する St. 13 では7~9月の夏場は 28.1~79.0 cm と低かったが、その他の季節の透視度は高かった。

家庭雑排水および工場排水の影響をみるために塩化物イオンを測定した。津門川で測定された塩化物イオンの平均濃度を図2に示す。透視度の低かった津門川中流域の St. 4~9 で塩化物イオンの濃度が高かった。河口から離れた河川において塩化物イオン濃度が 1 mg/L を大きく超えると何らかの人為的な汚染がある可能性がある¹⁵⁾。この間における塩化物イオンの濃度は 122~350 mg/L であり、明らかに人為的な汚染の要因が考えられる。前述したように、St. 4 ではクリーニング施設からの排水が混入している地点である。この地点で濃度が高くなったのは、これらの施設からの排水の影響が示唆される。また、St. 13~14 でも塩化物イオンの濃度は 100~136 mg/L と若干高かった。これは、沿岸域に位置するため、海水が混入していることが考えられる。

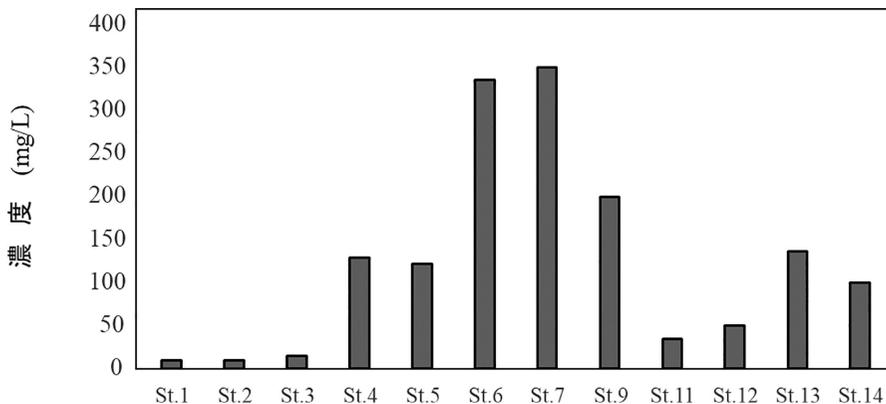


図2 各調査地点における塩化物イオンの濃度

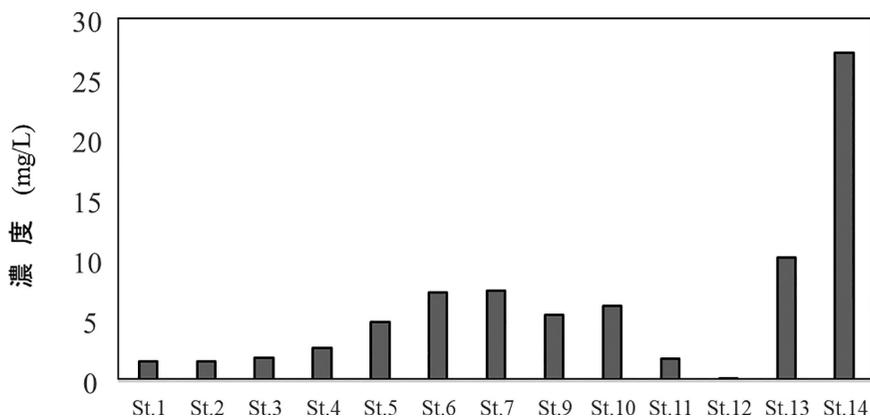


図3 各調査地点におけるCODの平均濃度

次に、津門川の各々の地点でのCODの濃度の平均値を図3に示す。塩化物イオンと同様に、St. 5～9の中流域にかけて、CODの濃度が4.8～6.2 mg/Lと他の地点よりも高かった。CODは水中の有機物量の指標として用いられている。この間では魚類が多く観察され、特にSt. 6～7ではカメも多く見ることができた。さらにコイにパンなどの餌を与える人もたびたび見かけた。つまり、これらの地点では、生物からの排泄物や餌により水中の有機物濃度が高くなったと推察できる。St. 13～14でCODの濃度が上流に比べて高くなっていた。St. 13は東川が流入している地点である。東川に位置するSt. 17のCODの平均濃度は2 mg/LとSt. 13～14のCODの濃度に比べ低かったことから、東川からの影響よりもむしろその下流域の寄与が考えられる。St. 13～14の間に六堪川が流入しており、その川の上流に位置するSt. 15～16のCODの平均濃度は3～5 mg/Lであった。これらの値はSt. 13～14のCOD濃度に比べて低かったことから六堪川の影響も考え難い。St. 14の今津港では大規模な護岸工事が行われており、加えて汽水域のため多くの水生生物が存在しているため、それらの影響が推察できる。また、季節変動をみると、St. 1～3のCODの濃度の季節的な顕著な違いはみとめられなかったが、その下流は夏場に有機物量が増加している傾向がみられた(図4)。

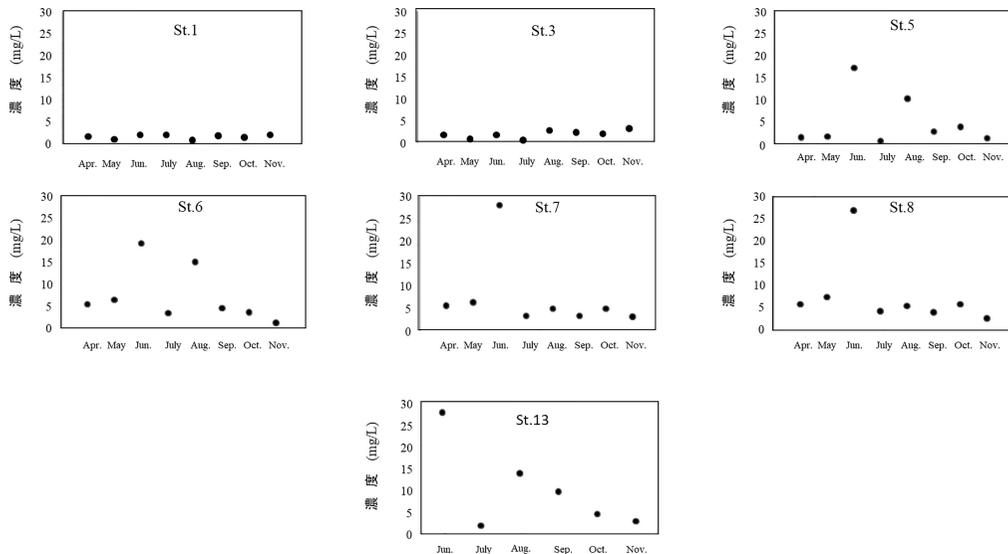


図4 各調査地点におけるCOD濃度の季節変動

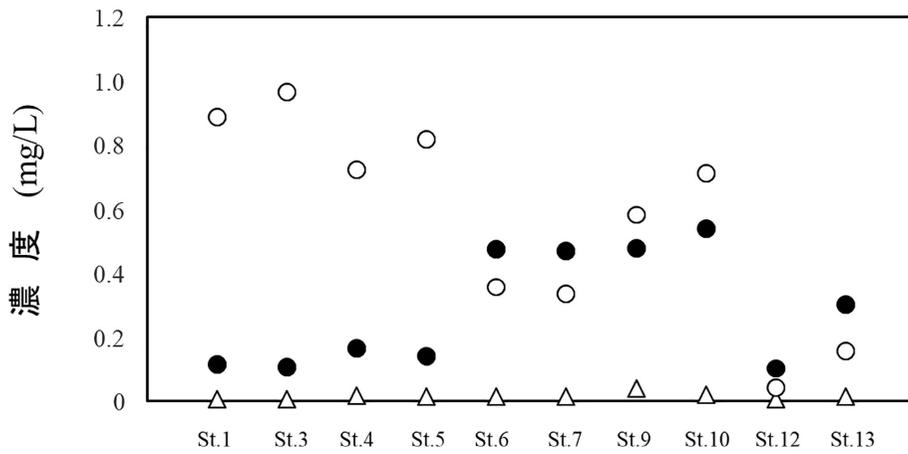


図5 各調査地点における無機態窒素の平均濃度

●アンモニア態窒素、△亜硝酸態窒素、○硝酸態窒素

肥料や水生生物からの排出物等に由来する無機態窒素を測定した(図5)。通常、肥料や排出物にはアンモニア態窒素が多く含まれるが、水環境中でそれが微生物により酸化され亜硝酸態窒素そして硝酸態窒素になる硝化という過程が生じる。無機態窒素3種の濃度のパターンから、津門川を3つの流域にわけることができる。第一のパターンはSt.1~5で、硝酸態窒素は0.721~0.964 mg/Lで最も高く、次いでアンモニア態窒素で0.104~0.162 mg/L、亜硝酸態窒素は最も低く0.005~0.015 mg/Lであった。2003~2004年の調査では、St.1~3のアンモニア態窒素の濃度は0.02~0.28 mg/Lと報告されている⁴⁾。これらの値と比較すると、今回の調査の値は約10年前の値とほとんど変わっていないことがわかる。第二のパターンはSt.6~10であり、アンモニア態窒素は0.466~0.535 mg/L、硝酸態窒素は0.332~0.710 mg/Lとほぼ

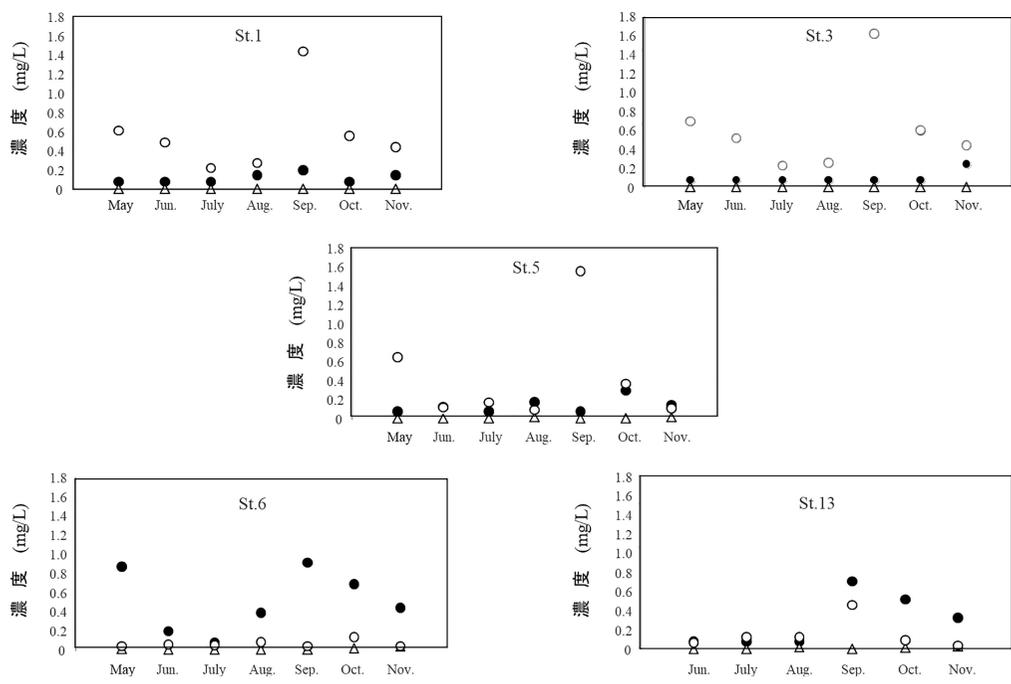


図6 各調査地点における各々の無機態窒素の濃度の季節変動

●アンモニア態窒素、△亜硝酸態窒素、○硝酸態窒素

同レベルであり、亜硝酸態窒素は0.012~0.036 mg/Lと最も低かった。第三のパターンは St. 12~13 であり、第二のパターンと同様の傾向でアンモニア態窒素は0.100~0.300 mg/L、硝酸態窒素は0.040~0.153 mg/L とほぼ同レベルであり、亜硝酸態窒素は0.005~0.013 mg/L であったが、第二のパターンと比べて全体的に濃度は低かった。St. 1~5 で硝酸態窒素の濃度が高かったのは、津門川の水源地、武庫川の百間樋水門からの導水と山陽新幹線六甲トンネル内からの湧水であることを想定すると、その周辺で使用されたアンモニア態窒素を多量に含有する肥料が津門川に流入するまでにアンモニア態窒素から硝酸態窒素に硝化されたからと考えられる。また、St. 6 以降アンモニア態窒素の割合が高くなっているのは、この水域にカモ、コイ、カメ等の水生生物が多くみられることから、その排泄物からの負荷が硝化速度を上回っているため、アンモニア態窒素の濃度が高くなっていたと推察できる。また、図6に示すように無機態窒素の季節変動をみると、St. 1、St. 3 および St. 5 では9月の硝酸態窒素が若干高くなっているが、総じて顕著な変動はみとめられない。アンモニア態窒素についても St. 6 は5、9、10、11月に、St. 13 では9、10、11月に若干高い傾向がみられたが、全体的には顕著な変動はみとめられなかった。また、津門川に流入している水路に位置する St. 8 におけるアンモニア態窒素、亜硝酸態窒素、硝酸態窒素の平均濃度は各々0.53 mg/L、0.01 mg/L、0.24 mg/L であり、津門川本流の St. 9 に大きく影響を与える濃度ではなかった。また、東川上流の St. 17 でのアンモニア態窒素、亜硝酸態窒素、硝酸態窒素の平均濃度は0.23 mg/L、0.01 mg/L、0.29 mg/L、六湛寺川の上流である St. 15~16 におけるアンモニア態窒素、亜硝酸態

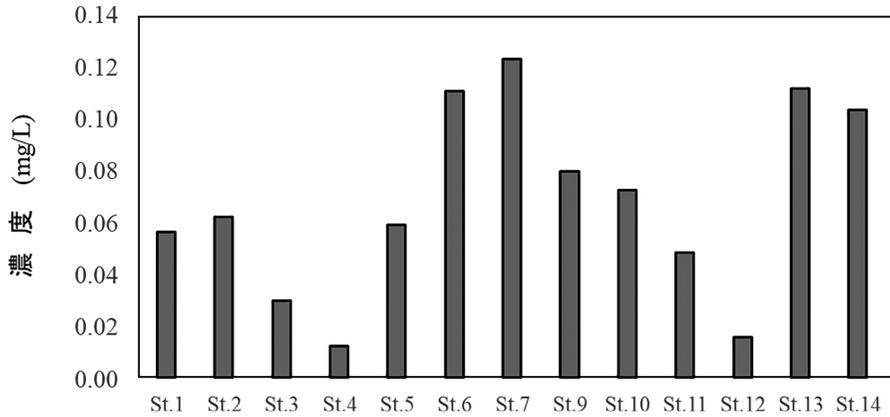


図7 各調査地点における界面活性剤の平均濃度

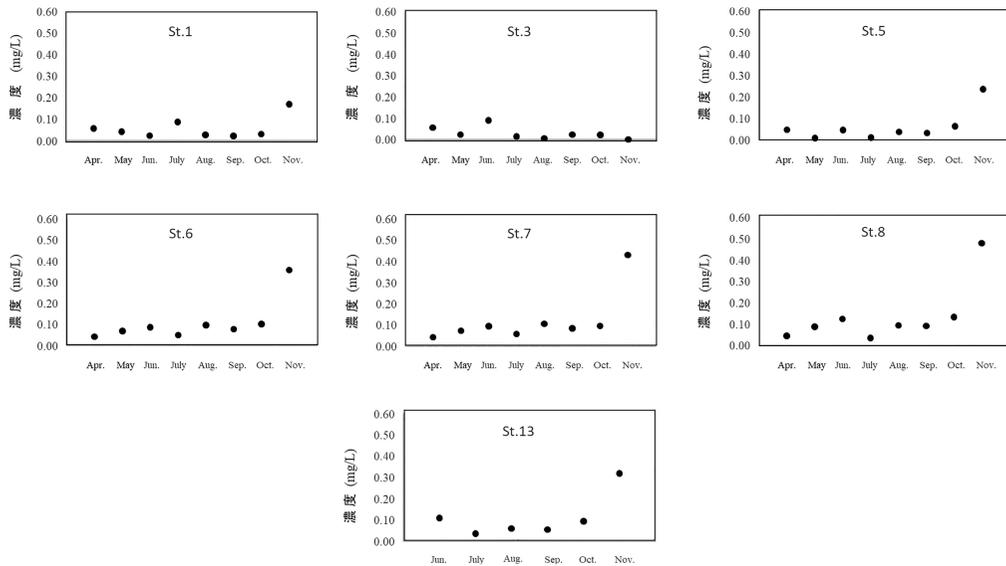


図8 各調査地点における界面活性剤の濃度の季節変動

窒素、硝酸態窒素の平均濃度は0.11~0.41 mg/L、0.01 mg/L、0.19~0.27 mg/Lであり、これら河川の流入による津門川およびその下流域への顕著な影響はないと考えられる。

陰イオン界面活性剤は、洗剤に使用されている物質で、家庭排水には高濃度で含まれている。津門川の各地点における陰イオン界面活性剤の濃度を図7に示す。透視度の低かった St.6~7 に濃度が高い傾向がみとめられ、この地点では陰イオン界面活性剤を含む生活排水等が津門川に流入していることが予測できる。また、陰イオン界面活性剤の季節変動をみるといずれの地点も11月は若干高い傾向がみられるが、総じて大きな変化はみられない(図8)。つまり、年間を通じて、家庭や工場等からの洗浄水が流入していることがわかる。さらに St.13~14 で陰イオン界面活性剤の濃度が高かった。この水域間に流入している東川や六ヶ寺川の陰イオン界面活性剤の濃度は測定していないため、これらの河川からの影響については不明であるが、陰

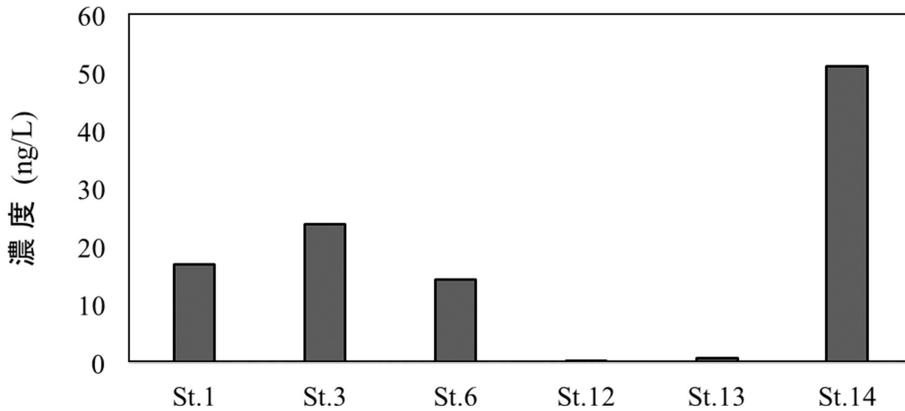


図9 各調査地点におけるコプロスタノールの濃度

イオン界面活性剤も有機物の一種であることから、陰イオン界面活性剤の濃度が高くなるとCODの濃度も高くなる。津門川への流入河川のCODの濃度をみると、東川上流のSt.17での濃度は1.6~2.8 mg/Lであり津門川本流のCOD濃度とほとんど変わらないため、おそらく東川からの陰イオン界面活性剤の寄与は低いと考えられる。しかし、六湛寺川の上流であるSt.15~16における濃度は1.6~12 mg/Lと最大値が顕著に高いこともあることから、六湛寺川からの陰イオン界面活性剤の流入の可能性が考えられる。

次に下水等の混入について検討した。コプロスタノールとは、コレステロールが高等動物の腸内細菌によって分解されて生じる糞便性ステロールであり、下水中に高濃度で存在し、環境中でも比較的安定であることから、河川における下水の混入の指標として幅広く用いられている¹³⁾。津門川および東川におけるコプロスタノールの濃度はSt.14で最も高く、ついで、St.3、St.1、St.6の順であった(図9)。St.14で顕著に高かったのは沿岸域に存在する浄化センターの影響かもしれない。また、この地域では下水道普及率がほぼ100%であるが、このような物質がSt.3、St.1、St.6で検出されたのは、下水排水の混入があるのかもしれない。

これらの結果から、中流から下流域での水質悪化の原因は、川に生息する生物による排泄物や餌、道路、工場および下水排水、今津港で行われている工事等であることが推察される。

3.2 津門川の河川水中の有機リン酸トリエステル類と紫外線吸収剤

津門川の川底をみると多くのゴミ等が投棄されている。これらのゴミ等の種類をみると、プラスチック類や塗料が塗布された生活用品が多く含まれている。そこで、プラスチック類に含有されている可塑剤、難燃剤、塗料等の添加剤として使用されている有機リン酸トリエステル類とプラスチック等が劣化しないように含有されている紫外線吸収剤の水中への溶出について検討した。

水中で検出された有機リン酸トリエステル類7種類の濃度をSt.1、3、5、6~7で測定し、この結果を図10に示す。津門川の水中からTNBPが<1~332 ng/L、TCEPが<1~718 ng/L、TDCIPPが97~676 ng/L、TBOEPが<1~237 ng/L、TPHPが22~243 ng/L、TCP

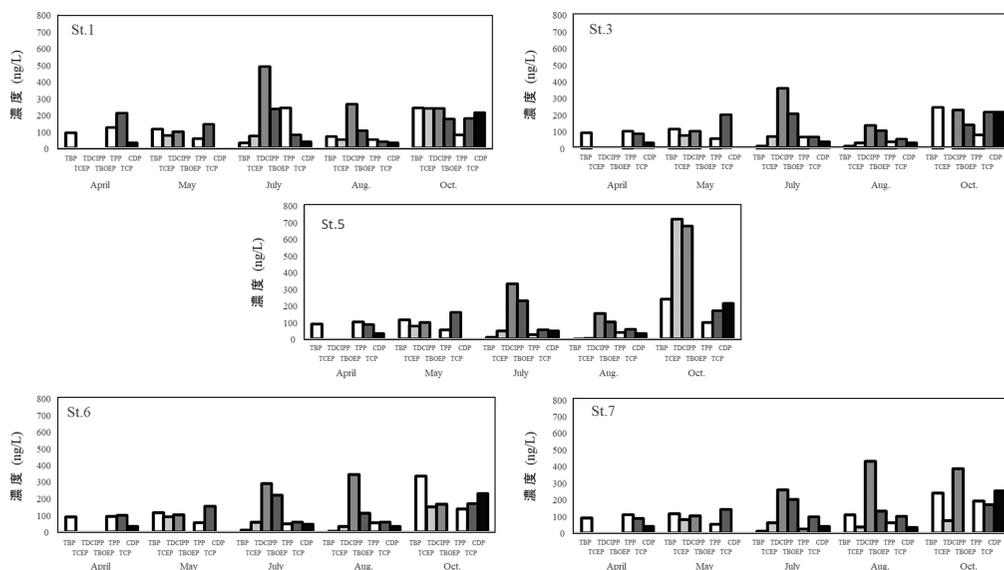


図10 各調査地点における有機リン酸トリエステル類の濃度の季節変動

が 37~364 ng/L、CDPP が 30~251 ng/L で検出された。大阪市内河川の表流水から TNBP が 11~690 ng/L、TCEP が 27~1200 ng/L、TBOEP が 100~6400 ng/L、TPHP が ND~1100 ng/L、TCP が ND~820 ng/L で検出されたと報告されている⁸⁾。ここで、ND は検出されなかったことを示す。大阪市内河川の値と比較すると津門川の水質で検出された有機リン酸トリエステル類の濃度は低かった。次に、津門川で検出された有機リン酸トリエステル類の濃度と報告されている生体への急性毒性値とを比較した。メダカやワキンに対する 96 時間 LC_{50} は TNBP では 8~9.6 mg/L、TCEP では 90~210 mg/L、TDCIPP は 3.6~5.1 mg/L、TPHP は 0.7~1.2 mg/L であった。また、TCP のブルーギルに対する 96 時間 LC_{50} は 7,000 mg/L であった¹⁶⁻¹⁸⁾。これらの値と比較すると、津門川の河川水から検出された濃度は 1/1000 以下であり、水中に溶存する有機リン酸トリエステル類は水生生物に対して影響を与えるレベルではないことがわかる。底泥への蓄積および生物への濃縮性を予測するための指標として、水・オクタノール分配係数の対数 (LogPow) が用いられる。一般に、LogPow が 4.5 以上ならば水中の懸濁物質に蓄積しやすく、生物にも濃縮しやすい物質であると推察できる¹⁹⁾。今回の測定対象とした有機リン酸トリエステル類の LogPow は、TCEP、TDCIPP、TBOEP は 1.43~3.65 と低いが、TNBP、TPHP、CDPP および TCP は 4~5.11 と比較的高く、底泥や生物に蓄積しやすいことがわかる。この値を用いて、TNBP、TPHP、CDPP および TCP の底泥および生物中の濃度を推測すると、10~100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ で蓄積していることが予測できる。

また、各々の地点での季節変動をみると、総じて 4~5 月の春に比べて 7~10 月の夏から秋にかけて濃度が高い傾向がみとめられた。その要因として、1) これらのサンプルを採取したのは晴れの日のみであるため、気温が高くなると水量が少なくなっていたこと、2) 水温を測定すると 4~5 月は 16~18°C、7~10 月は 23~28°C と、夏から秋にかけて高かったため、

プラスチック等からの有機リン酸トリエステル類の溶出率が高くなったことが推察できる。

紫外線吸収剤は水中からはいずれの地点からも検出されなかった。本研究で測定した紫外線吸収剤の Log Pow の値をみると、UV500 は 3.15 と低いがその他の物質は 5.5～10 と高い値であった¹⁶⁻¹⁸⁾。今回の調査では水中から紫外線吸収剤は検出されなかったが、底泥に蓄積または生物に濃縮している可能性が考えられるため、今後の調査が望まれる。

4 結 論

津門川の上流から下流に向かい、水質の調査を行った。その結果、上流の透明度は高かったが、下流に向かい透明度は下がった。その理由の一つとして人為的な影響があることが考えられる。また、有機物やアンモニア性窒素の濃度は中下流域で高く、これはこの水域でカモ、コイ、カメ等が多く生息するため、それらからの排泄物や住民の与える餌が要因であると推察できる。同様に、洗剤等に含まれている陰イオン界面活性剤の濃度も中流域で高くなっていったことや、津門川流域のいくつかの地点で人間の糞便由来の指標となるコプロスタノールが検出されたことから、下水等の混入の可能性が考えられる。

河川に投棄されているゴミ等から有機リン酸トリエステルが水中に溶出していることがわかったが、その濃度は他の水域よりも低く、水生生物に悪影響を与えるレベルではないことがわかった。また、プラスチックなどに含まれている紫外線吸収剤は水中からは検出されなかった。しかし、それら化合物の物性から予測すると河床や生物に蓄積しやすい性質を有するために、今後底泥や生物中の濃度も測定する必要がある。

参考文献

- 1) 国土交通省：https://www.mlit.go.jp/river/basic_info/iken/question/faq_index.html
- 2) NPO 法人子ども環境活動支援協会：津門川、西宮市の川を学ぶ 指導者用資料集、pp13、平成 16 年
- 3) 山本義和：関西の川歩き No10 津門川（つとがわ）—地域住民に愛される街中の川—、環境技術、**34**、71-73（2005）
- 4) 山本義和：津門川塾—地域住民と専門家が共に学ぶ場—、環境技術、**37**、66-67（2008）
- 5) NPO 法人子ども環境活動支援協会：津門川、西宮市の川を学ぶ 指導者用資料集、68-69、平成 16 年
- 6) 倉田泰人：水質試料中の有機リン酸トリエステル類の定量、埼玉県公害センター研究報告、**22**、15-21（1995）
- 7) 山田久：有機リン酸トリエステル類による水質汚濁と水生生物への影響—総説—、東海水産研究所報告、**123**、15-30（1987）
- 8) 福嶋実、山口之彦：工業薬剤汚染（有機リン酸トリエステル類）の状態評価、環境技術、**23**、74-76（1994）
- 9) 三島聡子、飯田勝彦：相模川水系における有機リン酸トリエステル類の調査、神奈川県環境科学センター研究報告、**18**、47-53（1995）
- 10) Kamea Y., Kimura K., Motonobu Miyazaki: Occurrence and profiles of organic sun-blocking agents in surface waters sediments in Japanese rivers and lakes. *Environmental Pollution* **159**, 1570-1576（2011）
- 11) Langford K. H., Reid M. J., Fjeld E., Oxnevad S., Thomas K. V.: Environmental occurrence and risk of organic UV filters and stabilizers in multiple matrices in Norway. *Environment International* **80**, 1-7（2015）
- 12) 亀田豊、山下洋正、尾崎正明：環境中の香料及び紫外線吸収剤の多成分同時分析手法の確立と環境中濃度の把握、水環境学会誌、**31**、39-46（2008）

- 13) 高橋基之：糞便性汚染指標としてのコプロスタノールに関する研究 その1. コプロスタノールの水溶解度、埼玉県公害センター研究報告、**20**、45-49 (1993)
- 14) 花城可英、大見謝辰男、比嘉栄三郎、満本裕彰、普天間朝好、古堅勝也、下地幸枝、田代豊：湧水の評価に関する研究—SS、濁度、透視度の関係について—、沖縄県衛生環境研究所報、**28**、67-71 (1994)
- 15) 対馬孝治、中禰顕治、土橋享子、竹内陽子、齋藤真理、本間君枝、松永義徳、小倉紀雄：真姿の池湧水の28年間(1975-2002年)の水質変動、地下水学会誌、**50**、3-16 (2008)
- 16) 独立行政法人製品評価技術基盤機構 化審法データベース (J-CHECK)
https://www.nite.go.jp/chem/jcheck/top.action?request_locale=ja
- 17) 一般財団法人化学物質評価研究機構 化学物質の有害性評価書
https://www.cerij.or.jp/evaluation_document/hazard_assessment_report.html
- 18) 環境省、リスクコミュニケーションのための化学物質ファックシート
<http://www.env.go.jp/chemi/communication/factsheet.html>
- 19) 田辺信介、立川涼：沿岸域および河口域における人工有機化合物の動態、沿岸環境研究ノート、**19**、9-19 (1981)

(原稿受理日 2020年9月25日)