

東海地区における河川水の分析

(そのI) 庄内川水系について

盛 秀 彦*

藤 村 義 和**

The Water Analysis of Main Rivers in the Tokai District The Shonai River System

Hidehiko MORI and Yoshikazu FUJIMURA

For the purpose of the statistical and geochemical study of the river contamination in the Tokai district, the analysis of the Ori-, the Toki-, the Shonai- and the Yada-river water has been carried out by the colorimetric method. The average content of Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} and COD obtained from March to August was 17.4, 3.56, 17.0, 19.1, 0.16 mg/l and 3.74 O_2 mg/l, and was higher than that of Japanese rivers in 1965, respectively. It was found from the above that the Shonai river system is very contaminated.

1. 緒 言

河川水の水質に変化を与える要因としては、空中に浮遊している塩類および岩石、土壌、火山、温泉など天然に存在するものからの物質の供給による自然的要因と各種産業廃水および公共排水による人為的要因とがある。特に後者による河川水の汚染は著しく、工業および農業用水ならびに生活用水として水を利用する上で社会的に大きな問題となっている。そこで今後数年にわたって東海地方における主要河川の水質を統計的に調査して水質の実態を知り、水質を支配する要因を地球化学的に考察し、さらには汚染の浄化についての検討を行なうことを目的として、東海地方河川の中でも特に汚染の激しい庄内川水系（小里川、土岐川、矢田川、庄内川）の水質調査を行ってきた。庄内川水系は上流では陶器工場からの陶土の流出による甚しい白濁がみられ、名古屋市内では流域の工場廃水、公共排水による汚染と瀬戸市を流れて来た矢田川の白濁とが重なり合うのでその汚濁はいちじるしいものである。そこでこのような汚濁のはげしい河川における化学的組成の月変化ならびに地質的影響の月変化を詳細に検討し、昭和42年3月より8月までの結果を中間報告的にまとめ、本河川水の特質ならびに問題点に関して考察を行なった。

2. 実験方法

2.1 採水方法

庄内川水系の水質の季節的な成分変化を調べるために図1に示した9つの地点（No. 1 土岐川端浪大橋、No. 2 小里川下流、No. 3 竜門橋、No. 4 多治見大橋、No. 5 高蔵寺白鹿館下、No. 6 松河橋、No. 7 庄内橋上流0.5 km 庄内川、No. 8 矢田川下流庄内川合流点より5 km 上流、No. 9 名西橋）において採水を行なった。試料の均一性を考慮して常法により河川の流れの中央部かつ水面から約 $\frac{1}{3}$ の部分で5 l のポリ瓶に採水し、同時に水温の測定を行なった。溶存酸素は常法により約100 ml 容量の溶存酸素瓶に採水し現地において硫酸第一マンガ溶液とアルカリ性ヨウ化カリウム—アジ化ナトリウム溶液で固定させ実験室において定量を行なった。

2.2 定量方法

分析項目としては基本的水質を把握するのに充分と思われる次に示すものを選択した。

pH: 試料採水当日に実験室において測定。日立一堀場F—S型pHメーター使用。**濁度:** 200 mesh 白とろ土1g/1000 ml H_2O の標準液を調製し、この液の濁度を1000度として660 μ にて測定。島津ボッシュロム回折格子光電比色計 Spectronic 20 使用。**カルシウムおよびマグネシウム:** 0.01M EDTA 溶液にてEBT およびドータイト NN を指示薬としてキレート滴定。**鉄分:** Fe^{2+} は試

*本学工業化学科助手

**本学工業化学科教授

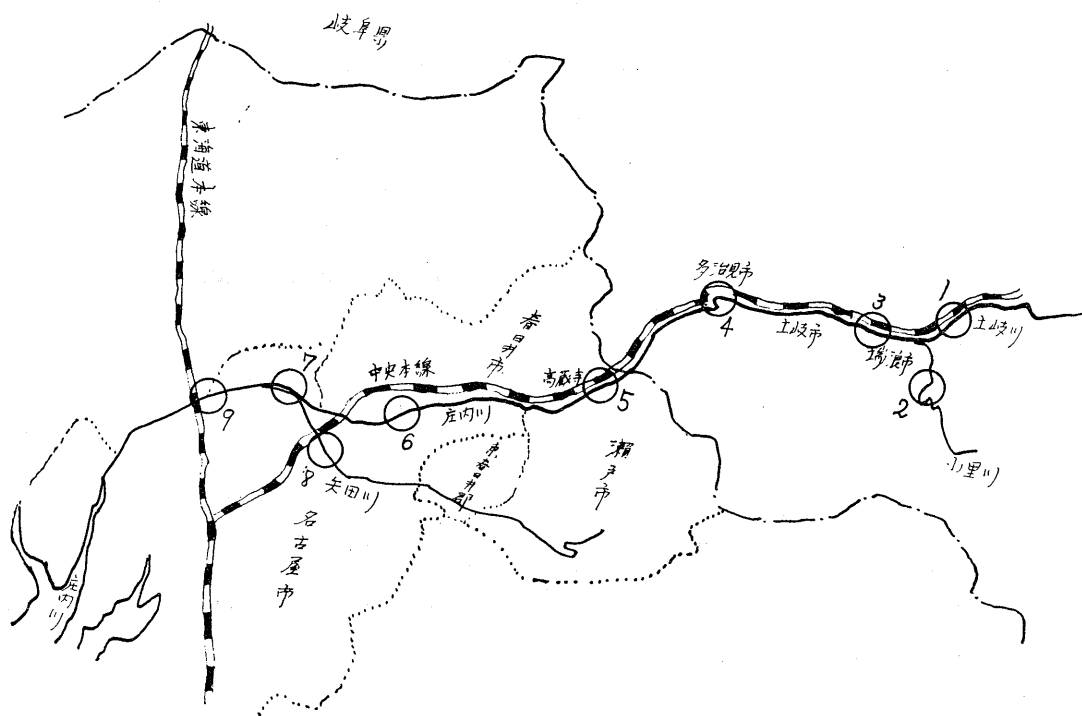


図1 採水地点

料採水の翌日 o-フェナントロリン 法で $510\text{m}\mu$ にて比色定量。溶解性鉄は試料を No. 5 C の濾紙で濾過後 Fe^{2+} と同じ方法で定量。酸可溶性鉄は適当量の試料水に 3 N 塩酸 5 ml を添加し、5 分間煮沸後、 Fe^{2+} と同様に操作。マンガン：試料水を No. 5 C の濾紙で濾過後ホルムアルドキシム法により $450\text{m}\mu$ にて比色定量。塩素イオン：硝酸第二水銀溶液によりジフェニルカルバゾン-ブロムフェノールブルー-キシレンシアノール FF 混合指示薬を用いて滴定。硫酸イオン：試料を No. 5 C の濾紙で濾過後、硫酸バリウムの白濁を利用した比濁法により $680\text{m}\mu$ において定量。リン酸イオン：モリブデン青法にて $660\text{m}\mu$ にて比色定量。アルカリ度：メチルオレンジを指示薬として 0.02N 硫酸で滴定。溶存酸素：採水時に固定させた後、実験室にて 0.05N チオ硫酸ナトリウムでデンプンを指示薬として滴定。過マンガン酸カリウム消費量：過マンガン酸カリウム酸性法で測定条件は (1+3) 硫酸 5 ml 添加，5 分間煮沸。アルキルベンゼンスルホン酸：メチレンブルー錯体としてクロロホルムで抽出後 $650\text{m}\mu$ にて比色定量。

3. 実験結果および考察

3.1 外観

採水地点 No. 1 は白濁していない土岐川上流で No. 2

は流域の陶器工場からの陶土流出による白濁が激しい小里川下流である。小里川と土岐川が合流した No. 3, No. 4, No. 5, No. 6 は流下にもない白濁がやや減少する傾向にある。No. 8 は瀬戸市を流れてくる矢田川の下流で白濁が最もはげしい。No. 7 は陶土などの懸濁物の沈降が見られ工場廃液の放流による汚染のため悪臭がひどく河川水は茶褐色を呈している。No. 9 は矢田川が合流した庄内川名西橋下で若干の懸濁物が観察されたが、No. 7 とほぼ同様の外観を呈す。しかし No. 7 ほど悪臭はひどくない。なお、3 月および 7 月の試水は増水時のものであり、6 月および 8 月は渇水時のものである。

3.2 分析値の考察

庄内川水系河川水の分析結果を表 1 に示した。

本河川水の濁度は $4.8 \sim \infty$ 度という結果が得られたが、河川全域にわたって濁度が高いのは流域にある陶器工場の陶土流出によるものとみなされる。3 月のデータが一部欠測しているが、全体に 3 月と 6 月の濁度の測定値が高く 7 月と 8 月の測定値が低いという月変化を示している。汚染のはげしい No. 7 の濁度が他の地点のそれと比較して小さいのは河川水の流下にもなつて白濁物質が沈降するためであり、又濁度と汚染度を直接関連づ

〔表 1〕 庄内川水系の水質分析 (1967 年 3 月～8 月) 単位 mg/ℓ

No.	採水地点	採水月日	水温	pH	全蒸発残留物	溶解性蒸発残留物	懸濁物	濁度	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	溶解性鉄	酸溶性鉄	Mn ²⁺	アンモニア態窒素	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	MOアルカリ度 CaCO ₃ として	溶存酸素	リ過マンガン消費量 (O ₂ mg/l)	ABS
1	土岐川瑞浪橋 (小里川合流点より0.5 km上流)	3 25	11.5	—	54	39	5	18.5	9.91	1.85	0	0.05	0.31	0	0.20	10.4	7.00	0.19	19.5	—	1.58	0.10
		6 1	23.0	7.70	140	132	8	7.0	26.8	2.61	0	0	0	0.03	0.05	19.9	12.8	0.01	32.6	11.9	0.81	0.04
		7 1	21.0	6.60	102	82	20	4	11.0	1.47	0	0	0.05	0	0.12	7.16	13.0	0	30.1	10.8	0.19	0.10
		8 1	32.0	7.70	100	88	12	4	12.8	2.94	0	0	0.06	0	0	9.61	10.0	0.08	39.1	7.28	1.02	0.01
2	小里川下流	3 25	11.0	—	822	124	698	550	7.92	3.06	0	0.02	3.86	0	0.25	8.77	8.30	0.17	13.3	—	1.94	0.04
		6 1	24.0	7.14	994	114	880	685	14.3	4.95	0	0.02	2.21	0.08	0.25	17.4	10.3	0.16	28.9	6.8	2.85	0.05
		7 1	22.0	6.50	344	134	210	216	9.53	2.23	0	0	0.33	0.11	0.21	9.46	15.2	0.01	23.1	9.81	1.48	0
		8 1	28.2	7.55	642	120	522	615	9.10	2.46	0	0	0.35	0	0.03	11.1	13.0	0.17	33.5	6.46	2.65	0
3	竜門橋	3 25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		6 1	25.0	7.40	378	142	236	220	21.1	3.18	0	0.07	0.81	0.03	0.09	18.0	8.20	0.12	29.2	13.6	1.73	0.45
		7 1	20.8	6.73	180	106	74	110	9.71	1.18	0	0	0.10	0.09	0.15	8.08	8.80	0.01	28.8	10.3	0.37	0.08
		8 1	31.5	7.80	252	96	156	200	11.2	2.19	0	0	0.16	0	0.03	10.5	11.8	0.11	40.6	7.76	1.54	0.01
4	多治見橋	3 25	12.1	—	198	150	48	126	12.1	2.86	0	0.01	0.35	0	2.50	13.8	10.0	0.31	10.5	—	0.94	0.07
		6 1	24.0	6.90	314	146	168	240	20.7	4.83	0	0	1.10	0.03	0.09	17.1	13.3	0.40	30.2	4.81	2.84	0.15
		7 1	20.0	6.74	234	112	122	193	11.1	1.85	0	0	0.07	0	0.15	9.61	14.7	0.01	23.7	9.81	0.60	0.06
		8 1	28.5	7.80	236	94	142	175	12.3	2.97	0	0	0.22	0	0.07	10.1	14.8	0.21	37.4	8.62	1.59	0.03
5	高蔵寺白鹿館下	3 25	11.0	—	382	114	268	245	—	2.94	0	0	0.80	0	0.84	14.8	14.7	0.18	17.1	—	1.83	0.11
		6 1	24.0	6.81	528	126	408	450	20.9	3.70	0	0	4.68	0	0.05	15.2	16.7	0.34	25.3	4.43	2.71	0.10
		7 1	20.8	6.73	222	106	116	112	11.2	2.33	0	0	0.26	0	0.22	9.71	14.7	0.01	22.5	7.26	0.77	0.09
		8 1	30.0	7.60	268	96	172	138	13.0	2.25	0	0	0.18	0	0	10.5	18.5	0.15	32.1	9.18	1.30	0.03
6	松河橋	3 25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		6 1	34.5	6.99	742	112	130	150	20.1	3.82	0.02	0.05	1.13	0.08	0.07	16.2	23.6	0.07	28.7	4.25	2.46	0.10
		7 1	22.0	6.74	180	116	64	77	11.9	1.88	0	0	0.15	0	0.18	10.2	16.8	0.01	23.1	8.49	0.39	0.05
		8 1	30.0	7.15	150	100	50	44	15.5	2.84	0	0	0.23	0	0	10.8	20.0	0.10	35.3	6.53	1.38	0.04
7	庄内橋 (矢田川合流点 0.5 km上流)	3 25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		6 1	26.0	6.76	298	230	68	86	36.6	6.16	0.16	0.25	0.35	0.20	0.67	46.9	44.2	1.10	59.9	0	21.7	0.31
		7 1	22.0	6.62	200	148	52	87	14.6	2.23	0	0	0.07	0	0.28	16.3	21.2	0.03	27.3	5.66	4.14	0.09
		8 1	30.5	7.05	208	188	20	36	19.3	2.27	0	0	0.16	0	0	30.5	31.7	0.18	41.5	2.08	10.7	0.14
8	矢田川下流	3 25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		6 1	26.0	6.72	8960	106	8854	∞	51.2	16.9	0	0.16	11.7	0.78	0.05	25.3	32.0	0.05	40.8	8.44	4.72	0.88
		7 1	22.8	6.58	884	170	714	730	15.9	4.03	0	0	0.60	0	0.33	14.8	21.0	0.02	28.8	7.16	2.89	0.12
		8 1	31.0	7.40	462	120	342	321	13.5	4.64	0	0	0.37	0	0	13.4	20.0	0.27	34.2	5.79	4.49	0.17
9	名西橋	3 25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		6 1	26.0	6.62	520	220	300	278	33.8	4.43	0.07	0.22	1.62	0.31	1.10	41.3	37.7	0.67	54.9	0	15.2	0.63
		7 1	22.5	6.68	332	166	166	285	14.9	2.12	0	0	0.17	0	0.22	15.7	23.2	0.01	27.8	7.12	2.74	0.09
		8 1	32.0	7.20	252	156	96	112	17.7	3.69	0	0	0.17	0	0	25.5	29.5	0.11	41.9	4.20	7.90	0.06

けることのむずかしさを示しているものと思われる。 Ca^{2+} 含有量は6月14.3~51.2 (av. 26.7), 7月9.53~15.9 (av. 12.8) および8月9.10~19.3 mg/ℓ (av. 14.0 mg/ℓ) という結果が得られ、本邦河川平均値8.8 ppm (ppm≡mg/ℓ) よりかなり高い値を示している。これは陶器工場から陶土が流出するために高くなっていると思われるが、矢田川について最も激しく陶土流出の影響を受けているとみなされる小里川下流のNo. 2の Ca^{2+} 含量が最低値を与え、陶土流出の影響のないNo. 1(土岐川上流)が高い値を示していることを考え合せると本河川の流域の地質的影響によるものと思われる。又他の月と比較して6月の測定値が非常に高くなっているため季節の変動の結果とも考えられ、今後の統計的測定結果を見て検討する。 Mg^{2+} 含量は6月2.61~16.9 (av. 5.62), 7月1.18~4.03 (av. 2.15), 8月2.25~4.63 mg/ℓ (av. 2.91 mg/ℓ) で本邦河川水平平均値1.9 ppmより河川全域にわたって幾分高い値を示している。鉄については Fe^{2+} が非常に少なく河川全域についてほとんど0であり、 Fe^{3+} も溶解性鉄の形では少ない。しかし酸可溶性鉄が高い値を示しているため Fe^{3+} はほとんどが汚濁物質に吸着された形、あるいは安定な錯塩の形として存在していると考えられる。このことは陶土流出のあるNo. 2の鉄分測定値が高く陶土流出のないNo. 1の測定値が低いことからもうかがえる。 Cl^- 含量は6月15.2~46.9 (av. 24.1), 7月7.16~16.3 (av. 11.3) および8月9.61~30.5 mg/ℓ (av. 14.6 mg/ℓ) という結果が得られ、本邦河川水平平均値5.8 ppmよりいじりしく高い値を示している。日本の河川の塩素は55%までが海水飛沫として運ばれるので Cl^- 含量は一般に河川水の異同の判定あるいは汚染の度合を知る目安となるとされている。従って非常に高い Cl^- 測定値をもつことが本河川の特質であり、流域の人為的汚染の度合のばけしが推測される。 SO_4^{2-} 含量は6月8.20~44.2 (av. 22.1), 7月10.0~31.7 (av. 16.5), 8月10.0~31.7 mg/ℓ (av. 18.8 mg/ℓ) であり、流域全体から見て本邦平均値10.6 ppmより高い値を示している。No. 1~4地点では本邦平均値とほぼ同じ値を示すが、No. 7~9地点で高い値を示し、周辺からの工場廃液および公共排水の影響が予想される。しかし工場廃水による直接の汚染を受けないNo. 5およびNo. 6地点においても SO_4^{2-} 含量が高いことは工場の排気ガスおよび煤煙から水への亜硫酸ガスの溶解による混入などの間接的汚染の可能性を示唆する。このような推測が成立するものとするならば工場廃水の直接の影響を受けていない流域の SO_4^{2-} 濃度の分布状態を知ることによって煤煙の拡散域を知ることができるかもしれない。 PO_4^{3-} 含量6月0.01~1.10 (av. 0.32), 7

月0~0.03 (av. 0.01), 8月0.08~0.27 mg/ℓ (av. 0.15 mg/ℓ) である。7月の測定値は本邦平均値0.02 ppmと同値かあるいは小であるが、6月のNo. 1地点を除いた測定値と8月の測定値は高い値を示しており、微生物の繁殖がリン酸の消費をとまなうことから考えて本河川の汚濁の激しいことが示される。C.O.Dは試水中の概略の有機物質量を表わすので一般に汚濁の指標として取扱われるが、本河川では6月0.81~21.7 (av. 6.10), 7月0.19~4.14 (av. 1.51), 8月1.02~10.7 O_2 mg/ℓ (av. 3.62 O_2 mg/ℓ) でNo. 7および9地点を除いて0.19~4.72 O_2 mg/ℓという低い測定結果が得られた。これは外観と相反するので本河川においては汚濁の指標とするには適当でないと思われる。公共排水など人為的汚染の度合を示すA.B.SはNo. 1~6地点では0.02~0.18 (av. 0.08), No. 7~9地点では0.22~0.39 mg/ℓ (av. 0.30 mg/ℓ) であって上流域と名古屋市内を流れる下流域では相当のひらきがある。蒸発残留物は本河川の汚濁の原因となっている陶土流出のため、No. 1地点を除いた他の地点では異常に高い値を示しているが、表1からみてNo. 2~5および7地点ではそのほとんどが陶土などの懸濁物に対応する。No. 6, 8および9地点では懸濁物は減少し、反対に溶解性蒸発残留物が大きくなっている。このことは河川水の流下にとまなう陶土などの懸濁物が沈降あるいは溶解することを示していると思われる。また溶解性蒸発残留物の増加に従って Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- および SO_4^{2-} は増加するが酸可溶性鉄は減少することが見出された。

3.3 河川水の流下にとまなう水質の変化

河川水の流下にとまなう水質の変化を知るために主要カチオンとして Ca^{2+} および Mg^{2+} 、主要アニオンとしての Cl^- および SO_4^{2-} の測定値を各採水地点に対して月別にプロットして図2および3に示した。 Mg^{2+} の分布状態には規則的な傾向は見られないが、 Ca^{2+} , Cl^- および SO_4^{2-} の月別の分布状態にはほぼ規則性があり、かつ下流にむかうに従い成分増加が見られる。月別に比較すると6月の測定値はいずれも大きいことが明らかとなる。No. 2および8はいずれの成分についても特異点を与えていることから異質の河川であることが判別できる。図2の Ca^{2+} と Mg^{2+} 含量の比較では上流地点においてはほぼ逆の関係にある。 Ca^{2+} と Cl^- 含量を比較するとNo. 1~6地点では月別にみてほぼ一定値をとることがわかるが、 SO_4^{2-} 含量はNo. 5地点から上昇しはじめる。これは前述の煤煙中の亜硫酸ガスの水への溶解に原因するものと考えられる。なお、図2および3の採水地点は等間隔で示してあるが、採水地点間の実際の距離を示すものではない。

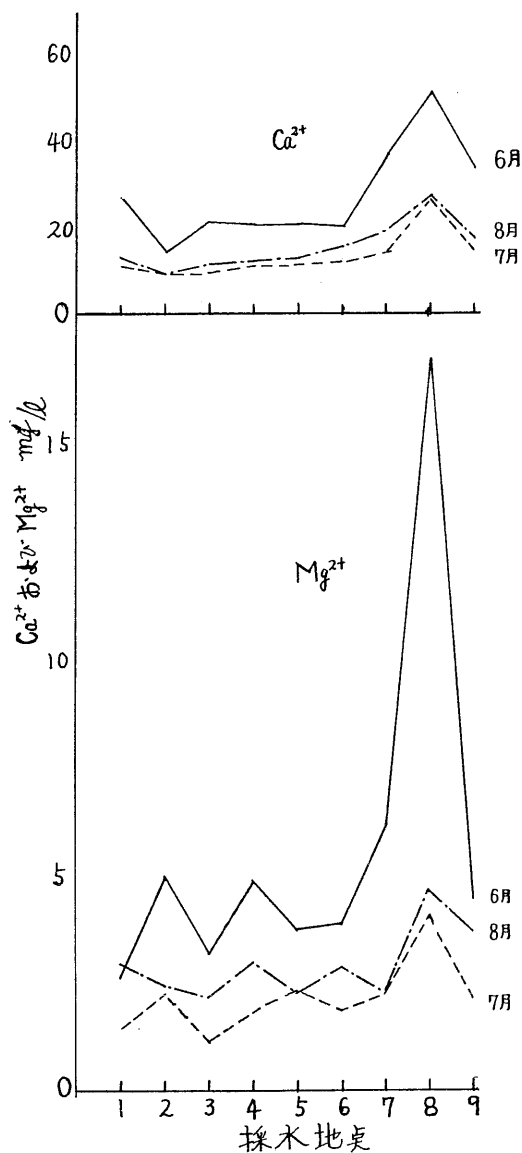


図2 流下に伴う Ca^{2+} および Mg^{2+} 含量の変化

3.4 酸可溶性鉄の月変化

庄内川水系の酸可溶性鉄含量の月変化を図4に各採水地点別に示した。3月のデータが一部欠測しているが、No. 1, 6および7では鉄含量の大きな月変化は見られず、反対に陶器工場を流域にもつNo. 2, 5および8の鉄含量の月変化は大きいので陶土の放出状態や河川流量の変化の影響と考えられる。一般に6月の鉄含量が大きい

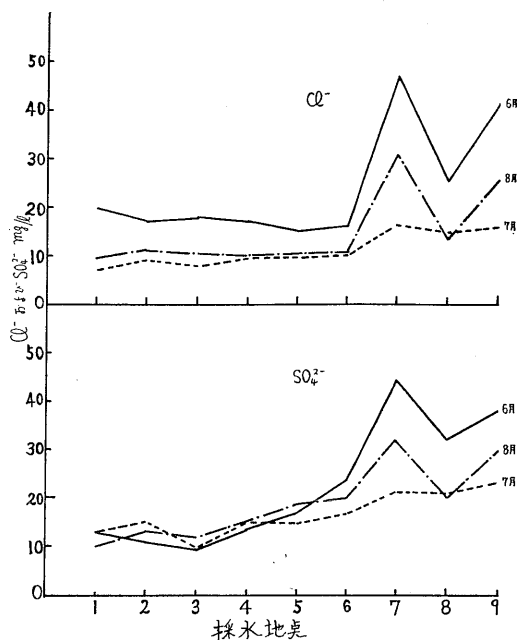


図3 流下に伴う Cl^- および SO_4^{2-} 含量の変化

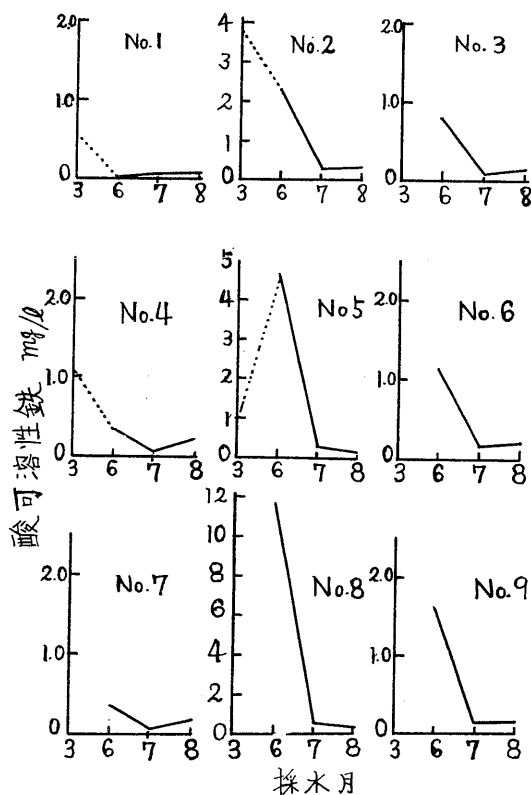


図4 酸可溶性鉄の月変化

く、平均値 $2.57\text{mg}/\ell$ は本邦平均値 0.24ppm の約10倍である。これに対し7月の鉄含量平均値は $0.20\text{mg}/\ell$ 、8月は $0.21\text{mg}/\ell$ であって本邦平均値より幾分小さい値を示している。前述のように Fe^{2+} はほとんど存在せず、また溶解性鉄も $0\sim0.25\text{mg}/\ell$ と小さい値となっているので、大きな酸可溶性鉄の値は鉄が遊離した鉄イオンの形としてではなく本河川の汚濁の原因となっている陶土の構成成分として含有されているか、あるいは陶土粒子に化学吸着された状態で含有されていることを予想させる。懸濁物と鉄含量の値を比較すると上流域では両者がほぼ直線関係にあり上述の推論と一致するので本河川水系における特質の一つとみなし、目下詳細に検討中である。

3.5 まとめ

本河川は流域の陶器工場からの陶土による汚濁が非常

にはげしく、かつこれに関連した含有成分が多い。とくに汚濁の指標とされる Cl^- 含量は高く、この河川の汚濁の度合の大であることが示されるが、他方 C.O.D の測定結果が予想以上に低いということから No. 1～6 地点はそれ程汚染は受けていないとみなされる。陶土を主成分とする懸濁物が流下にともない減少し、逆に Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- および SO_4^{2-} 含量が増加することから河川水中での懸濁物の沈降あるいは溶解の可能性が示される。特に No. 7 地点は流れが緩慢であるため懸濁物の沈降が考えられるが、さらに周辺工場の廃液による沈降あるいは溶解の促進も考慮される。以上の庄内川水系の特質ならびに問題点に関して今後さらに検討を加えたい。なお、本研究を行なうに当り実験の一部に御協力下さった大島隆君ならびに工業化学科2年小木曾正敏、加藤栄一、加藤工、梶田一生、高橋健二の諸君に厚く感謝する。