

木山・加勢川水系河川水の水質調査

西田 正志* 竹下 亮一**

Water Quality Investigation of Kiyama and Kase Rivers in Kumamoto

by

Masashi NISHIDA* and Ryoichi TAKESHITA**

要 旨

郷土の水質保全を目的として、阿蘇外輪山西麓を源とし、熊本市を西走し有明海へ流れる木山・加勢川流域に29箇所の観測点を設けて2012年4月から12月にかけて8回の水質調査を行った。その結果、測定値が環境基準値を大幅に超えるような顕著な水質汚濁は観測されなかったが、木山川上流部の一部で有機化合物濃度の指標である TOC や BOD 値、および栄養塩類濃度が高く農畜産排水の影響を受けていると考えられた。また大腸菌群数の測定値がこれらの値に呼応して高いことから畜産排水の影響を強く示しており、放出源での適正処理が必要と考えられた。

Key Words: 河川の汚濁、水質調査、

1. はじめに

九州中部に位置する熊本県は東を阿蘇外輪山に代表される九州山地、南を国見山地に囲まれている。これらの山地は多雨であり、特に阿蘇山の降雨量は3000 mm/年以上で、熊本市の2000 mm/年程度に比べて際立って多く、これらの降雨は表層を直接流れて、あるいは地下水として浸透し、阿蘇火砕流堆積層を経て熊本市に豊かな水資源をもたらしている。熊本県はこの豊かな地下水によって上水道水源の約8割を地下水で賄うなど全国でも珍しい県であり、産

業方面においても豊富な地下水を利用した農業や畜産が盛んな農業県である。また観光等の産業方面において、銘水百選に選ばれるような水および関係する特産品を売りにする「水の国」としての産業効果をもたらしている。これらのように熊本県は豊富な水資源に高く依存しているながらも、近年では阿蘇周辺部における畜産排水に由来すると考えられる地下水中の硝酸態窒素濃度の増加が認められるなど、水環境の問題が発生している。例えば地下水中の硝酸態窒素濃度の増加は水前寺・江津湖地域におけるスイゼンジノリ天然株の絶滅に影響を与えたと考えられている¹⁾。このために熊本県は畜産糞尿や堆肥の過剰貯蔵の禁止や休耕田への給水などの

* 崇城大学工学部ナノサイエンス学科准教授

** 元崇城大学工学部ナノサイエンス学科准教授

対策を講じているが、地下水中の硝酸態窒素濃度の推移は地点ごとにまちまちであり²⁾、効果が明確に認められていないのが現状である。表層汚染に由来する地下水の汚濁は地質や地下水流等の影響を受けるためにその解明は困難であるが、地下水の汚濁原因に関する知見を得るためには表層を流れる河川水の汚濁を評価することが必要であると考えられる。これまでに著者は崇城大学環境研究教育センターのプロジェクトに係り、益城町と崇城大学の協力協定をきっかけとして河川浄化のために木山川の水質と水量の調査を実施した「木山川水系河川浄化プロジェクト³⁾」、および熊本県内の河川で最も汚濁しているといわれる坪井川の汚濁原因を明らかにするために、坪井川、堀川および井芹川の水質と水量の調査を実施した「坪井川水質調査プロジェクト⁴⁾」において水質の調査を担当してきた。本研究は郷土の豊富で良好な水質の確保を目的として、熊本市の豊かな水資源の象徴の一つに挙げられる江津湖とその地下水に係わる水環境の情報を取得するために、阿蘇外輪山西麓を源とし、熊本市を西走し有明海へ流れる木山・加勢川流域29箇所を観測点を設けて2012年4月から12月にかけて8回の水質を調査した結果について報告する。

2. 調査地点と採水方法

2.1 調査流域概要

木山川は全長約20 km、阿蘇外輪山西麓に源を発し、布田川、長田川などの支川を併合しつつ熊本平野部を西走し、途中秋津川と分流し、約7 km 下流で再び合流した後に熊本市南東部の江津湖へ至り加勢川に合流する。上流域周辺は畜産、畑、水田等の土地利用がなされ、秋津川周辺からは熊本市の住宅地を面している。加勢川は全長約20 km で熊本市南部を西走し、熊本市川尻地区にて緑川に併合されて有明海へと注いでいる。加勢川流域周辺は水田等の農業土地利用が多いが、住宅利用の割合も比較的高い。

2.2 調査地点

調査地点としては図1に示す木山・加勢川全

流域に上流側より K1~K29 の29箇所の採水点を設け、この内19~21箇所より同日中に実施した。採水は2012年4月27日、5月29日、6月28日、7月26日、10月3日、10月31日、11月28日、12月13日の8回実施した。

2.3 採水方法および前処理

採水方法としては、ヒモをつけたバケツで橋の上より流れの中央部から河川水を汲み上げ、保存容器となるペットボトルとBOD用のフランビンを共洗いした後に各容器内を河川水で満たした。毎回同日中に採水した河川水は低温下に保存して実験室に持ち帰り、pH、導電率、BOD、SS、大腸菌群数は採水したそのままを、他の測定項目はろ紙による自然ろ過を行ったものを分析試料とした。

3. 水質調査項目と分析方法

3.1 水質調査項目の選定

水質環境を悪化する要因をどのように捉えるかで水質測定項目の選定が必要となる。本研究の対象河川ではその社会的周辺環境や河川の外観上の様子から、水質汚染としての工場や事業場からの廃液や突発的な事故などに由来する有害物質の流入は考え難く、一方で水質汚濁としての各種有機物質を原因とする有機物汚染、排水に含まれる窒素、リンによる富栄養化、鉱泉水や海水の流入による高塩濃度化のような汚濁が考えられうると判断して、水質汚濁の水質指標として以下の分析項目を定めた。

まず、pHの測定より、水質汚濁の中でも水生生物の大量死といった重篤な事態につながりうる酸性化や塩基性化が起こり得ないことを確認した。また、pHが既知であれば、一般的な環境水を想定しての総イオン濃度が概算できるので、電気伝導度を測定した。

また、水質汚濁は人間の生活から生ずる様々な有機化合物による水中の有機物濃度の増加に伴う生物サイクルの乱れに起因することが多いと考えられることから、有機物の総量測定となるBODやCODおよびTOCの測定を行った。BOD (biochemical oxygen demand) は試料水中

の有機物が好気性微生物によって好気性分解される際の溶存酸素消費量のことであり、河川水の水質指標に採用されている。その一方でBOD値は塩濃度のような微生物活動に影響を与える因子による影響を受けるため、CODおよびTOCも測定項目に選定した。COD (chemical oxygen demand) は試料水を特定の酸化剤によって化学的に酸化分解し、このときに消費される酸化剤の量を求め、これを対応する酸素量として表したものである。通常の水質調査に含まれる被酸化物質は有機物であることが多いので、有機物汚濁の指標となる。TOC (total organic carbon) は試料水を燃焼して生じる二酸化炭素を赤外線分析法により定量し、これを有機物の主要構成元素である炭素濃度として表したものである。また通常TOCは同じ有機物汚濁の指標となるCODに相関する。相関性が顕著でない場合は他の無機還元性物質などによる汚濁や工業由来の難酸化性の有機物による汚濁の可能性が高いと考えられる。

有機性汚濁源としては動植物(食物)とその分解生成物に由来するタンパク質やアミノ酸、アミノ酸がさらに分解されて生じたアンモニア、亜硝酸イオン、硝酸イオンの存在も指標となり得ることから、これらのイオンも分析した。また、窒素と共存して環境水の富栄養化を招くリンに着目しリン酸イオンを測定することとした。さらに富栄養化によって引き起こされる植物プランクトンの増殖には、窒素とリンに加えて鉄が栄養分の利用や光合成色素の生成に関与することから、鉄イオンの分析を行った。

また、通常の水質調査中の主要陽イオンとしてナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオンが知られていることから、この4種のイオンを測定した。さらに主要陰イオンとしての塩化物イオンと硫酸イオンも測定した。特にナトリウムイオンと塩化物イオンは海水以外に畜産や食品工場、家庭排水から食塩として流入することで濃度上昇の可能性があるので人為的な水質汚濁の指標と

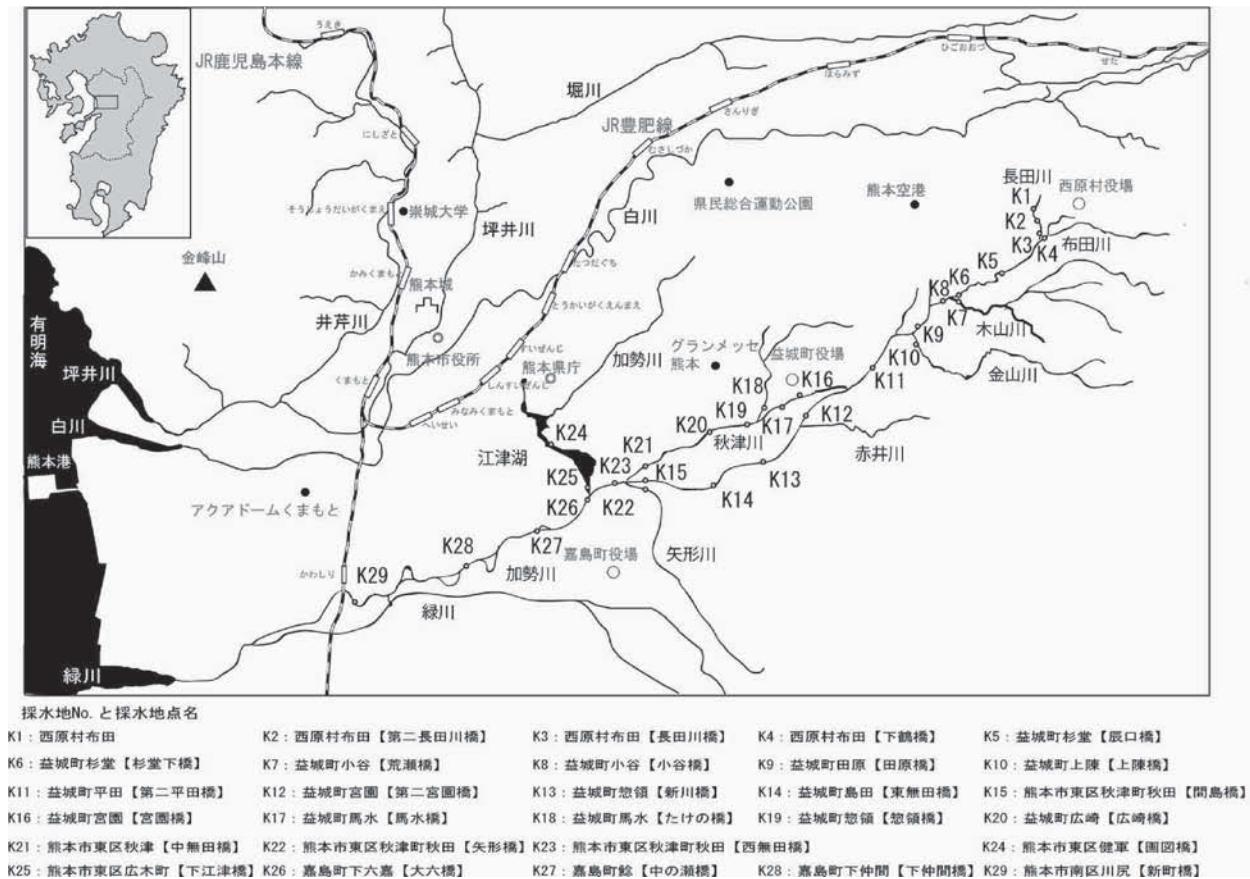


図1 木山・加勢川水系の流域と調査地点

して重要と考えられた。また上記主要イオンの濃度合計値と導電率値から推定される総イオン濃度を比較することによって、想定外のイオンが高濃度で存在しないことが確認できる。

3.2 分析方法

(1) pH および電気伝導度の測定

広口サンプル瓶に河川水試料の約50 mL を採取し、室温下に導電率電極（堀場製作所3552）を挿入し導電率計（堀場製作所 DS-14）の指示値を読みとった。次いで、標準 pH 緩衝液で校正した pH 電極（堀場製作所6366C）を挿入し pH 計（堀場製作所 F-21）の指示値を読みとった。

(2) TOCの測定

ろ過した河川水試料の TC（全炭素）、IC（無機態炭素）を TOC 計（島津製作所 TOC-5050A）にて測定した。TC はフタル酸水素カリウム、IC は炭酸ナトリウム-炭酸水素ナトリウムを標準試薬に用いた検量線から河川水中の TC および IC 値を得て、TC から IC を差し引いたものを TOC とした。

(3) BODの測定⁵⁾

採水日にフランビンに採取した河川水試料の 20°C における溶存酸素、DO を DO メーターで測定した。調査地点毎に 3 本のフランビンに採取した河川水試料を 20°C の恒温器で光を遮断した状態で 5 日間培養した。培養後に DO 測定を行い、その平均値を 5 日間培養後の DO とした。採水日の DO から 5 日培養後の DO を差し引いた値を BOD とした。

(4) CODの測定⁶⁾

河川水試料 100 mL に硫酸（1 + 2）5 mL と 0.005 M 過マンガン酸カリウム標準溶液 10 mL を添加し、80°C の水浴中で 30 分間加熱して酸化分解した。次いで 0.0125 mol/L シュウ酸ナトリウム標準溶液 10 mL を加えた後、ピストンビュレットを用いて 0.005 mol/L 過マンガン酸カリウム標準溶液により逆滴定した。

(5) Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Fe³⁺ の測定

メスフラスコにろ過した河川水試料と希釈後の酸濃度が 0.1 mol/L となるように 0.5 mol/L 塩酸を添加し、5 倍から 50 倍に適宜希釈した。

Na⁺、K⁺ は原子吸光光度計（島津 AA6200）、Mg²⁺、Ca²⁺、Fe³⁺ については高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置（セイコー電子 SPS1200VR）に導入して、原子吸光分析用 1000 ppm 標準溶液から調製した各陽イオン標準溶液との関係より無機金属陽イオン測定を行った。

(6) Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻の測定

ろ過した河川水試料をマイクロシリンジでイオン分析計（東亜 DKK IA-100）に挿入し、検出器の信号をクロマトグラム解析ソフトに出力してクロマトグラムを描かせ、標準陰イオン校正液（IA-AS1）のクロマトグラムとの関係より各イオン濃度を計算した。

(7) NH₄⁺ の測定

塩化アンモニウムを標準試薬とする標準溶液を用いてイオン濃度計の校正を行った後、河川水試料 100 mL に NH₄⁺ 電極用イオン強度調整剤（0.3 mol/L NaOH + 0.83 mol/L NaCl 混合溶液）10 mL を加え、室温で攪拌下にアンモニア電極（東亜 DKK AE235）をセットし、2 分間経過後、イオン濃度計（東亜 DKK IM-40S）の指示値を読み取った。

(8) NO₂⁻の測定⁵⁾

ろ過した河川水試料 10 mL を試験管に採取し、G.R. 試薬をミクロスパーテルで 1 杯分添加し攪拌後、15 分間放置した。光路長 1 cm の石英セル中、試薬ブランクを対照液として波長 520 nm の吸光度を紫外可視分光光度計（島津 UV-2450）で測定し、亜硝酸ナトリウムを標準試薬に用いた検量線との関係より、NO₂⁻ 濃度および NO₂⁻ N 濃度を計算した。

(9) PO₄³⁻の測定⁶⁾

ろ過した河川水試料の 25 mL をスクリー試験管に分取し、モリブデン酸アンモニウム溶液とアスコルビン酸溶液を 5 : 1 の割合で混ぜた発色剤を 2 mL 添加し、常温で 15 分間の反応により発色させた後に溶液の 880 nm における吸光度を 1 cm 石英セル中、対照液に水を用いて紫外可視分光光度計（島津 UV-2450）で測定し、リン酸水素二カリウムを標準試薬に用いた検量線との関係より、リン酸イオン濃度計算した。

(10) 大腸菌群数の測定

大腸菌群用 X-GAL 寒天培地に河川水試料 50 μ L 加え、コンサージ棒でまんべんなく広げ、30°C に設定したインキュベーター内で 3 日間静置した。3 日後、培地に発生したコロニーの数を数えた。

(11) 懸濁物質 (SS) の測定⁵⁾

孔径 1 μ m のメンブレンフィルターを 105°C の乾燥器で 2 時間乾燥させて質量を量った後、河川水試料 1 L を吸引ろ過した後、105°C で 2 時間乾燥後の質量を量り、その差より SS (mg/L) を求めた。

4. 調査結果と考察

2012年4月から12月までの9ヵ月間で、合計8回の調査を行った木山川・加勢川水系河川水の K3、K4、K6、K13、K24、K26 地点の採水日ごとの BOD、Ca²⁺、Na⁺ および NO₃⁻ の分析結果を図2から図5に示す。BOD や COD および TOC では明確な季節変動を認めるような規則性には乏しいものの採水日毎の値の変動が認められる。これに対して Ca²⁺ や Mg²⁺ では降雨が多い6月に値が若干低下した地点もあるが、9ヵ月間を通じてほぼ一定の値を示し季節変動が認められない。一方で Na⁺ および Cl⁻ では、春先の濃度が最も高く、降水量の増加および灌漑期に向かい濃度が低下し、冬季において再び濃度が増加する傾向を示し、NO₃⁻ や K⁺ も降雨の増加する季節に低下し、冬季に向かって値が上昇する点では同様な傾向が認められた。

検討した各種の分析結果について、地点ごとの平均値を図6から図23に示す。pH 値の流域内での変化は小さく、9ヵ月間の全29地点における全ての測定結果で pH 値は 6.39~7.88 (平均 7.23) の間にあり、顕著な酸性化または塩基性化は認められなかった。

酸素消費量の指標である COD、BOD および TOC は環境基本法に定めた環境基準値 (COD: 8 ppm、BOD: 10 ppm) 以下であり重篤な有機物汚濁は認められなかった。調査全地点で汽水域が無かったことから BOD の基準値で区分す

ると、木山川支川に属する上流部の K1 ~ K6 で水域類型 C 型、その後加勢川に至る K7 ~ K22 で水域類型 A 型、それ以下の下流部 K23 ~ K29 で水域類型 B 型となり、上流部で何らかの汚濁が発生し、中流部で河川の自浄作用と支川からの清浄な河川水の流入による希釈効果と思われる低下の後、都市部で再び BOD 値が上昇する傾向が見られた。平成21年度の熊本県の調査⁷⁾ では K26 地点のみの分析からこの流域全体を水域類型 A 型と定めているが、流域内での水質変化が反映されておらず、本研究のような詳細な検討が必要であると考えられる。また、COD と TOC の分析値にはすべての月で高い相関性が認められ還元性物質などによる汚濁や工業由来の難酸化性の有機物による汚濁は認められず、本河川の汚濁は畜産系や生活系有機物によるものと考えられる。

電気伝導度と pH の測定値に基づき計算したイオンの当量濃度は本研究で分析した陽イオン (Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Fe³⁺、NH₄⁺) の総濃度と概ね一致し、本河川水中にその他の陽イオンが高濃度に存在することは考え難い。

BOD 測定値が水域類型 C 型となった水質調査地点の最上流を流れる木山川支川の長田川に属する K1、K2、K3 の3箇所は、兩岸および河床がコンクリートの人工河川で、周辺は農地を主として小規模工場や住宅が点在している。河床の表面が緑色の付着藻類に多く被われていることや時期により家畜糞由来の堆肥による臭気があるなど、水質調査地点の中で最も悪い状況であった。亜硝酸が検出されるなど汚濁度の高い水質で、肥料 (硝安、硫安、石灰、苦土) の成分である K⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻、Ca²⁺、Mg²⁺ 濃度が周辺河川より高く検出され、堆肥等の影響が認められる。またこれらのイオン濃度は降雨が増え始める時に一時的に高くなり、その後低下することが認められ、明らかに降雨による洗い出しを受けていたことから、これらの汚濁要因には主に面源負荷の寄与が大きいと考えられる。長田川は木山川支川の布田川に K4 と K5 の間の地点で合流し布田川となる。K4 は年間を通じて周囲の観測点より酸素消費量や窒素濃度などが低い水質を保っていること

から、布田川の K5、K6 の汚濁は長田川の影響が大きいことがわかる。その一方で、K5 の水質分析値よりも K6 の値が高いことが多い。K6 は住宅区域間を流れており、水面が泡立つなどの住宅からの生活雑排水の流入による人為的要因の汚濁が認められるので、長田川側からの畜産系汚濁に生活排水からの汚濁が加わっていると考えられる。

木山川 K7、K8、K9、K10、K11、K12、K13 はすべて兩岸および河床をコンクリートとした人工河川であり、周囲は農地利用が多い。特に K8 点は布田川と木山川の合流地点かつ農業用水として引水利用されている。K7、K8 の水質は良好で上流部の長田川、布田川の負荷を周囲の流入水が希釈していると考えられる。また、途中秋津川に分流し二分された後の K13、K14、K15 においても値の変化はなく、良好な水質といえる。

木山川から分岐して熊本市の住宅地付近を流れる秋津川に属する K16、K17、K18、K19、K20、K21 は僅かずつであるが、上流から下流に向けて電解質濃度が増加傾向にあり、その水質のまま K23 を経て加勢川と合流していた。

K24、K25、K26、K27、K28、K29 の加勢川は水前寺公園内の湧水を源流とし、下江津湖で木山川と合流した後、緑川に注ぐ全長約 20.9 km の一級河川である。K24、K25 の江津湖は河川膨張湖で、熊本市の都市化とそれに伴う家庭からの生活雑排水の流入による水質汚濁が原因で富栄養化が問題となっている。K24 は上江津湖から下江津湖へ流れる川幅が狭い地点であるが、年平均の電気伝導度 = 0.245 mS/cm, $[Ca^{2+}] = 19.0 \text{ ppm}$, $[Mg^{2+}] = 8.62 \text{ ppm}$ と調査地点の中で最も高かった。月別の変動がほとんどないことから、江津湖一帯の湧水の水質の影響を受けていると考えられる。そこで、江津湖周辺の 3 箇所採取した湧水を分析し、その平均分析値を江津湖湧水として表 1 に示した。K24、K25 点および江津湖湧水の Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 濃度はよく一致することから湧水の影響を確認した。一方で下江津湖の K24 は年平均の $[NO_3^-] = 18.2 \text{ ppm}$ と最も高い値を示した。湧水の分析平均値 $[NO_3^-] = 14.3 \text{ ppm}$ も充分

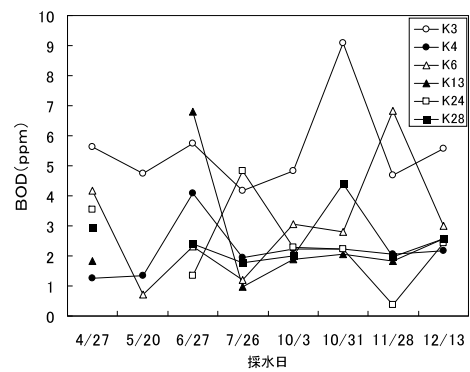


図2 木山・加勢川水系河川水の採水日別BOD (ppm)

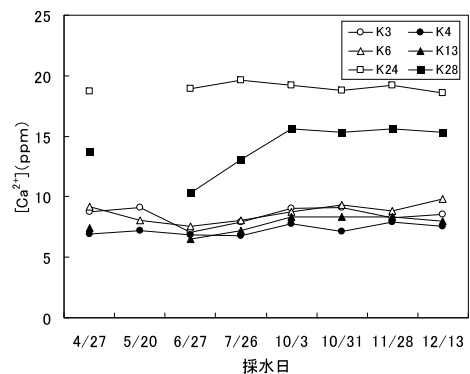


図3 木山・加勢川水系河川水の採水日別 $[Ca^{2+}]$ (ppm)

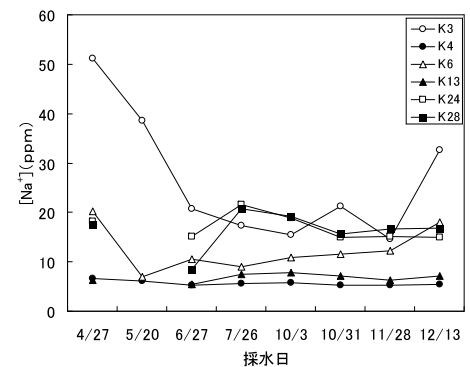


図4 木山・加勢川水系河川水の採水日別 $[Na^+]$ (ppm)

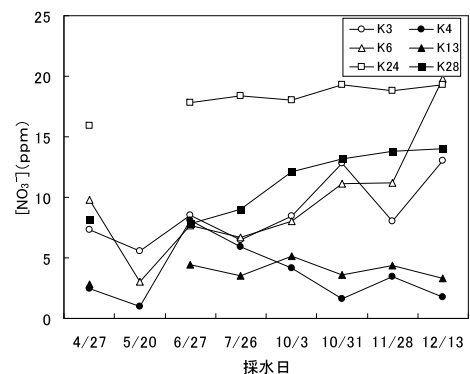


図5 木山・加勢川水系河川水の採水日別 $[NO_3^-]$ (ppm)

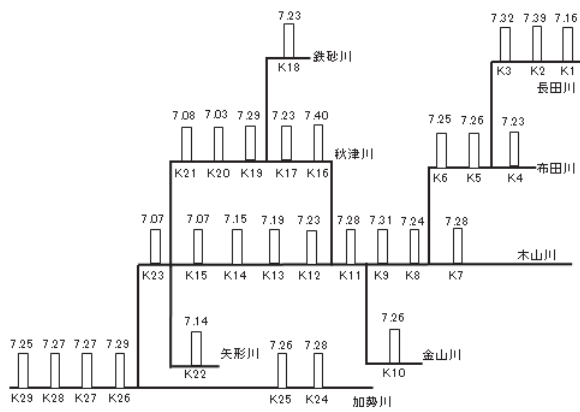


図6 pH

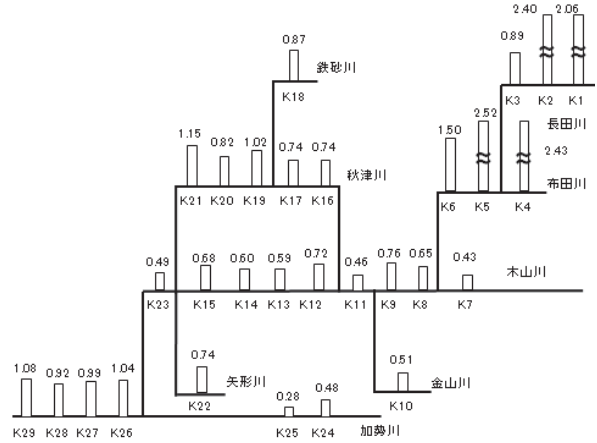


図9 COD(ppm)

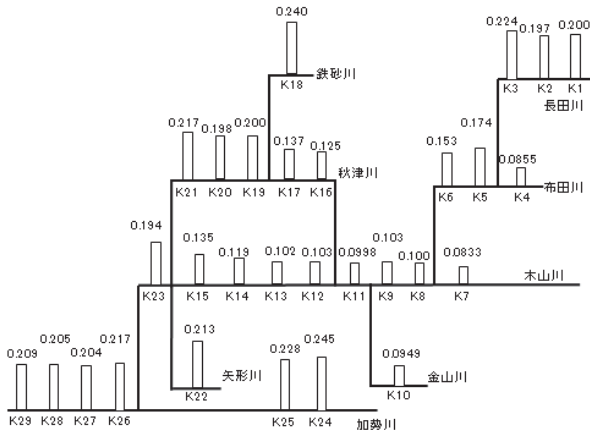


図7 電気伝導度(mS/cm)

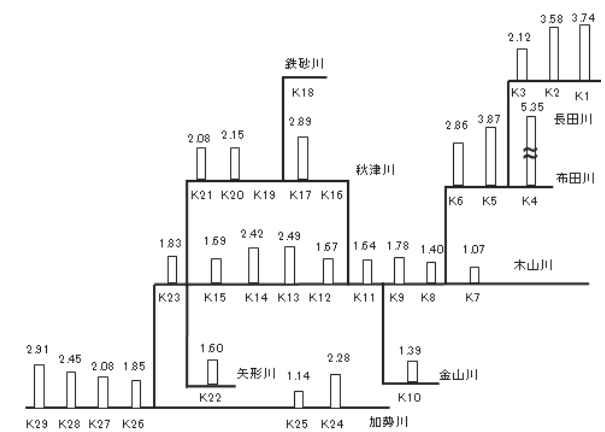


図10 BOD(ppm)

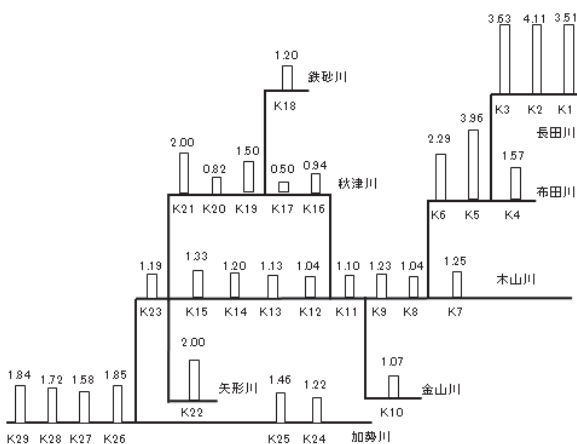


図8 TOC(ppm)

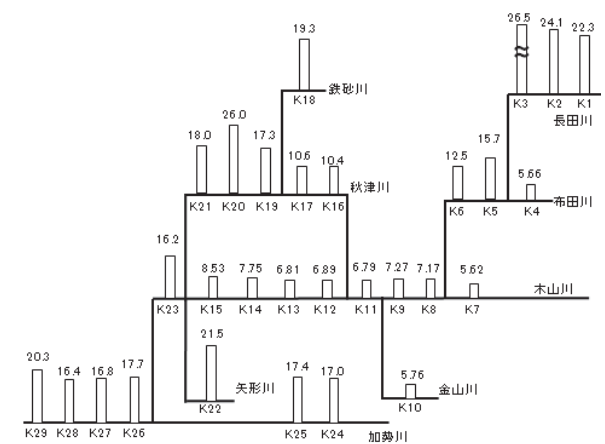


図11 [Na+] (ppm)

図6 - 図11 木山・加勢川水系河川水の各水質調査項目 (pH, 電気伝導度, TOC, COD, BOD, [Na⁺]) の流域地点別分析値 (2012年4月~同年12月の測定値の平均値)

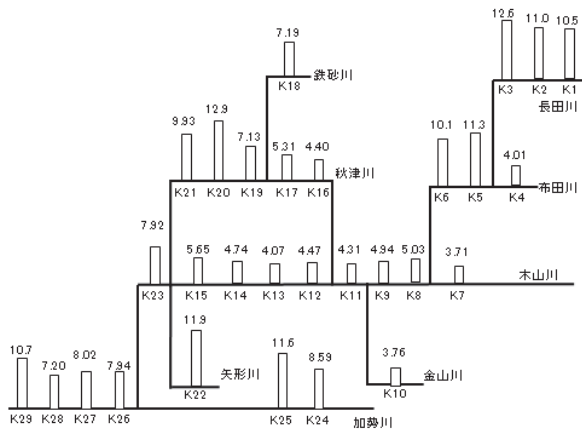


図 12 [K⁺](ppm)

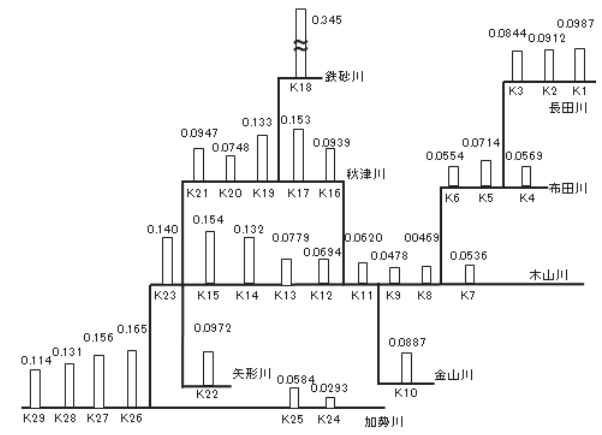


図 15 [Fe³⁺](ppm)

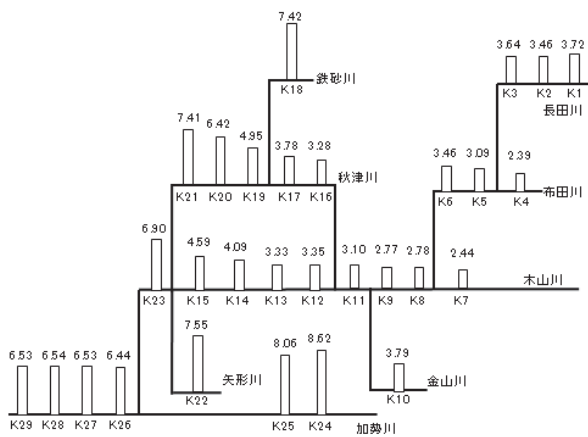


図 13 [Mg²⁺](ppm)

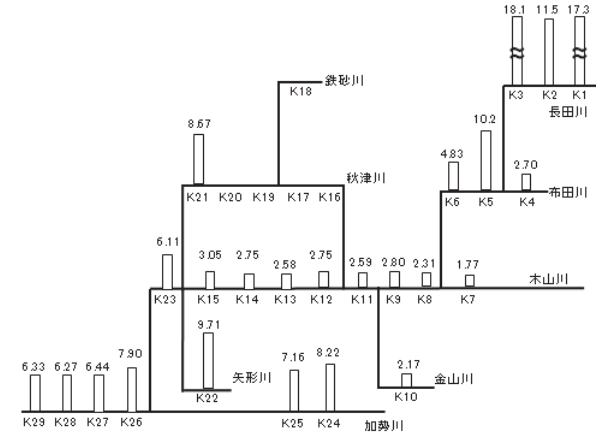


図 16 [Cl⁻](ppm)

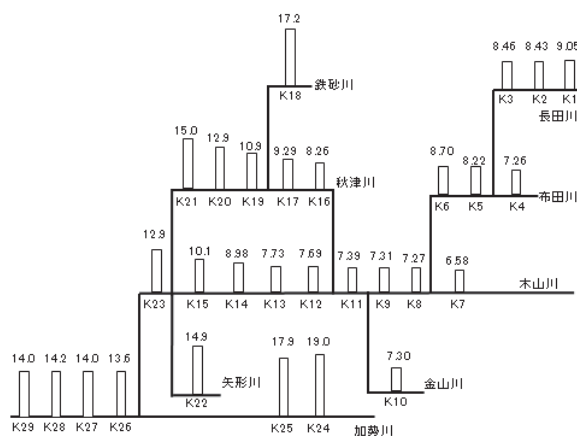


図 14 [Ca²⁺](ppm)

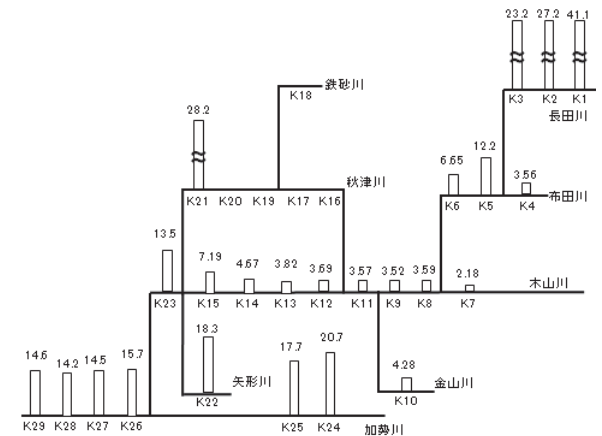


図 17 [SO₄²⁻](ppm)

図12-図17 木山・加勢川水系河川水の各水質調査項目 ([K⁺], [Mg²⁺], [Ca²⁺], [Fe³⁺], [Cl⁻], [SO₄²⁻]) の流域地点別分析値 (2012年4月~同年12月の測定値の平均値)

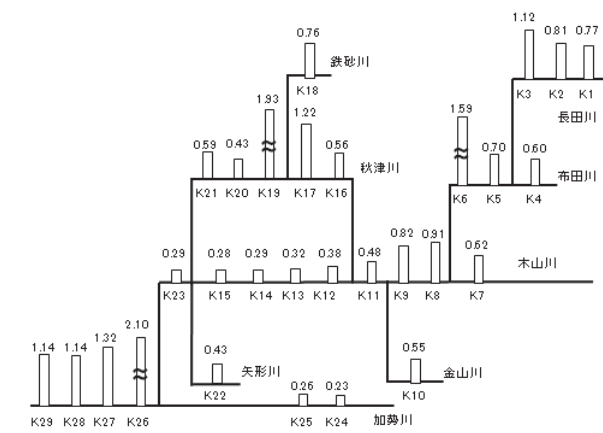


図 18 $[NH_4^+]$ (ppm)

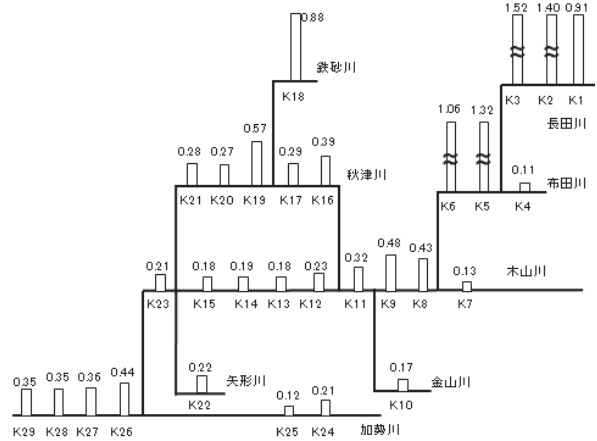


図 21 $[PO_4^{3-}]$ (ppm)

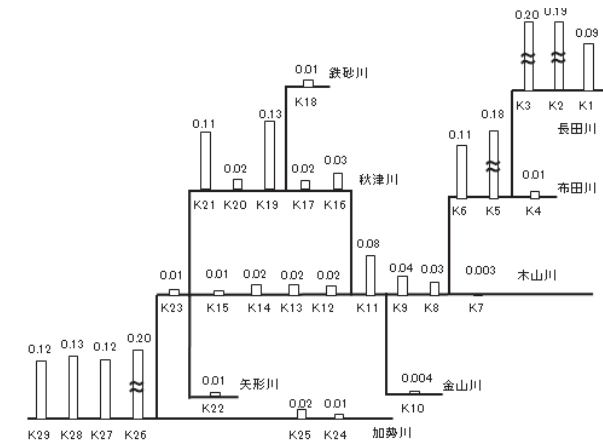


図 19 $[NO_2^-]$ (ppm)

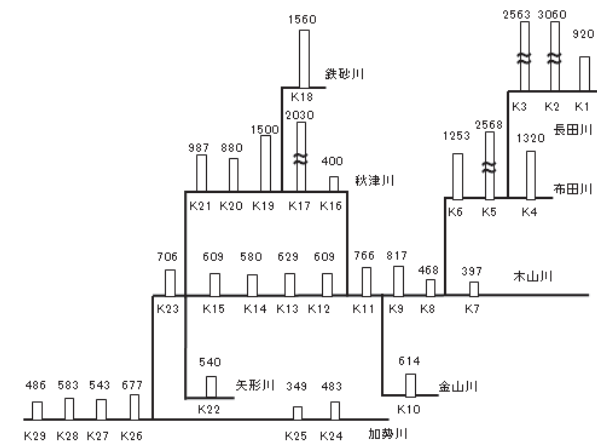


図 22 大腸菌群数

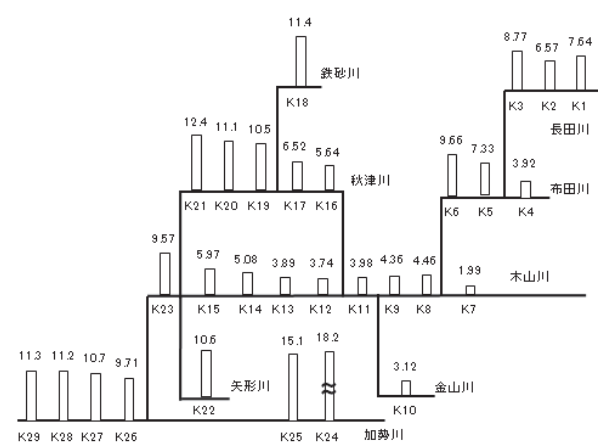


図 20 $[NO_3^-]$ (ppm)

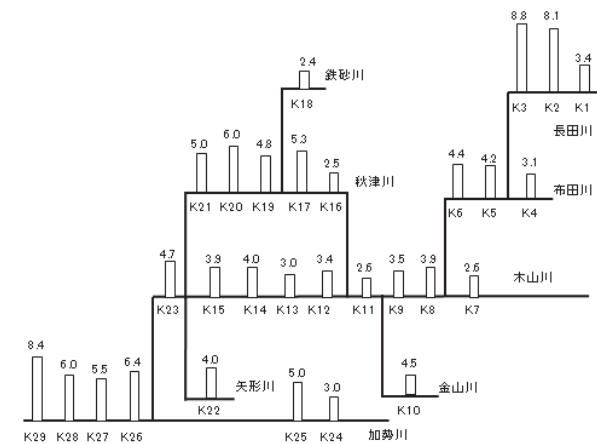


図 23 SS (mg/L)

図18－図23 木山・加勢川水系河川水の各水質調査項目 ($[NH_4^+]$, $[NO_2^-]$, $[NO_3^-]$, $[PO_4^{3-}]$, 大腸菌群数, SS) の流域地点別分析値 (2012年4月～同年12月の測定値の平均値)

表1 K24, K25 の年間分析平均値と江津湖湧水の分析値

	K24	K25	江津湖湧水
TOC/ppm	1.19	1.46	0.81
[Na ⁺]/ppm	17.4	17.7	13.0
[K ⁺]/ppm	8.59	11.6	5.10
[Mg ²⁺]/ppm	8.62	8.06	8.26
[Ca ²⁺]/ppm	19.0	17.9	18.2
[NO ₃ ⁻]/ppm	18.2	15.2	14.2

高いが、これよりも高い値を示したことから湧水の流入だけでなく、周囲からの排水の流入にも影響を受けていると考えられる。

5. 総括

郷土の水質保全を目的として木山川・加勢川河川水の水質調査を行った。木山川上流部の一部で有機化合物や栄養塩類濃度が高く、梅雨の降雨により一掃された夏以降でも Na⁺、K⁺、NH₄⁺、SO₄²⁻、PO₄³⁻ などの濃度や大腸菌群数の測定値が高いことから、農畜産排水の影響を受けていることが考えられ、上流部における畜産排水の適正処理が必要と考えられた。この地点付近の阿蘇外輪山西麓にて地下に浸透した雨水は一旦白川中流域の「地下水プール」と呼ばれる帯水帯に集まり、ここから水位を下げながら南西方面に流れて熊本平野に到り、水前寺・江津湖などの熊本市の重要な地下水源の水質に強く影響を与えられられることから上流部における水質環境の改善が必要であると言える。実際に加勢川の江津湖に面した採水地点やその湧水の水質は NO₃⁻ などが高い値を示す傾向にあることが認められた。

謝 辞

本調査の BOD 測定は崇城大学エコデザイン学科の上野賢仁教授の協力の下、大腸菌群数の測定は岩原正宜名誉教授の協力の下に実施した。記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 梶田聖孝, 金子達雄, 「新発見サクランと伝統のスイゼンジノリ」, ハート出版 (2009).
- 2) 熊本県, 「熊本地域硝酸性窒素削減計画」, pp.38-49 (2005).
- 3) 村田重之, 吉田烈, 岩原正宜他 「木山川水系水質調査プロジェクト」, 崇城大学研究報告, 第35巻, 第1号, pp.35-48 (2010).
- 4) 村田重之, 田代敬大, 西田正志他 「坪井川水系水質調査プロジェクト」, 崇城大学紀要, 第37巻, 第1号, pp.39-56 (2012).
- 5) 日本分析化学会九州支部編, 「水の分析 (第4版)」, 化学同人 (1994).
- 6) 日本規格協会編, 「JIS ハンドブック 53環境測定 II」, 日本規格協会 (2008).
- 7) 熊本県生活部水環境課監修, 「平成21年度 水質調査報告書 (公共用水及び地下水)」 (2010).
- 1) 梶田聖孝, 金子達雄, 「新発見サクランと伝統