

釧路川の水質に関する調査研究 (1)

— 昭和 37 年度 実施 —

伊藤 洋二* 河西 好子**

I ま え が き

河川の水質調査の目的は一般に利水計画の基礎資料としての調査と、河川汚濁防止のための調査とに大別されている。利水計画に必要な基礎資料の第一は流量資料であるが、これについては昭和13年から全国主要河川について組織的な流量観測が実施され、その成果は流量年表として公刊されている。しかし水質については、組織的な調査はあまりなされておらず、したがって資料も非常に乏しく、最近になって漸く全国的な組織的調査がはじめられるにいたったような状態である。

近年下流河川の水質が各種排水の流入により、その汚染がはげしく、上水道用水、工業用水、農業用水もその影響をうけるなど、各方面で問題となつてきている。また最近、用水型工業が発達するにつれて、その原水の水

質もいままでよりもさらにきびしいものが要求されるようになってきた。

このような事態に対処するため、政府は昭和33年12月に「公共用水域の水質の保全に関する法律（略称「水質保全法」）および「工場排水等の規制に関する法律」の二法を制定し、工場などの排水の基準を定めて取り締りを行なうとともに、常時水質を調査して水質の保全をはかることになった。すなわち、水質保全法第4条に基づく公共用水域の水質調査に関する基本計画として、表-1に示す道内7河川、9水域を含む120全国箇所（箇所）の河川水域がこれの対象として指定され、建設省はこれの関連業務として、これら指定河川水質の常時観測を担当してその実態を把握するとともに、水質年報なるものを作成する責任を負うこととなつた。本調査はこれの一環として行なわれているものである。

表-1

水域の名称	水域の範囲	調査着手予定期間	備考
石狩川 (A)	空知川合流点より上流の石狩川本川および支派川（空知川を除く）	昭和38年度末までに着手	調査着手済み（北大衛生工学科担当）
石狩川 (B)	空知川合流点より夕張川合流点までの石狩川本川および空知川、その他の支派川（夕張川を除く）	昭和38年度末までに着手	調査着手済み（北大衛生工学科担当）
石狩川 (C)	夕張川合流点より下流の石狩川本川および夕張川、豊平川その他の支派川ならびに河口海域	昭和38年度末までに着手	調査着手済み（北大衛生工学科担当）
常呂川	呂川本川および支派川ならびに河口海域	昭和38年度末までに着手	北大衛生工学科担当(38年より当試験所担当)
釧路川河口海域	新釧路川およびその分流域より下流の釧路川ならびに河口海域	昭和38年度末までに着手	調査着手済み（37年より当試験所担当）
十勝川	十勝川本川および支派川	昭和41年度末までに着手	
斜里川 止別川	斜里川および止別川ならびに河口海域	昭和45年度末までに着手	
網走川	網走川および網走湖	昭和45年度末までに着手	
天塩川	天塩川および支派川ならびに河口海域	昭和45年度末までに着手	

II 河川の概況

釧路川はその源を阿寒国立公園屈斜路湖和琴に発し、弟子屈、標茶、塘路、釧路を貫流して太平洋に流入する北海道5大河川の一つである。その流路全長は約146.3 km、流域面積は約2,393 m²に及び、途中鑑別川、磯分

内川など数多くの川を合流するが、河口より11kmの岩保木地点で新、旧両釧路川に分かれ、放水路新釧路川を通過して太平洋に注いでいる。本河川は流域沿に弟子屈温泉の湧出をみ、また釧路原野には広大な泥炭地帯をかかえ、さらにまた屈斜路湖と摩周湖の間には硫黄山が横たわる

* 応用理化学研究所副室長 ** 同室化学師技官

など、いくつかの流域特性を有している。この硫黄山からの流水が屈斜路湖の水を強い酸性にしていることは周知の事実で、これは本河川の一つの特徴であるとともに、水質を調査するにあたって留意すべき点であると考えられる。

III 調査方法

河川の水質を調査するにあたっては、その上流から下流への水質変化と年間を通じての季節的变化をよく調べることが必要であるが、37年度は上、中、下流の代表地点として弟子屈、標茶、釧路をえらび、37年7月より同11月までの間に5回の調査を実施した。次に採水位置、採水方法、分析試験方法などその概要を述べる。

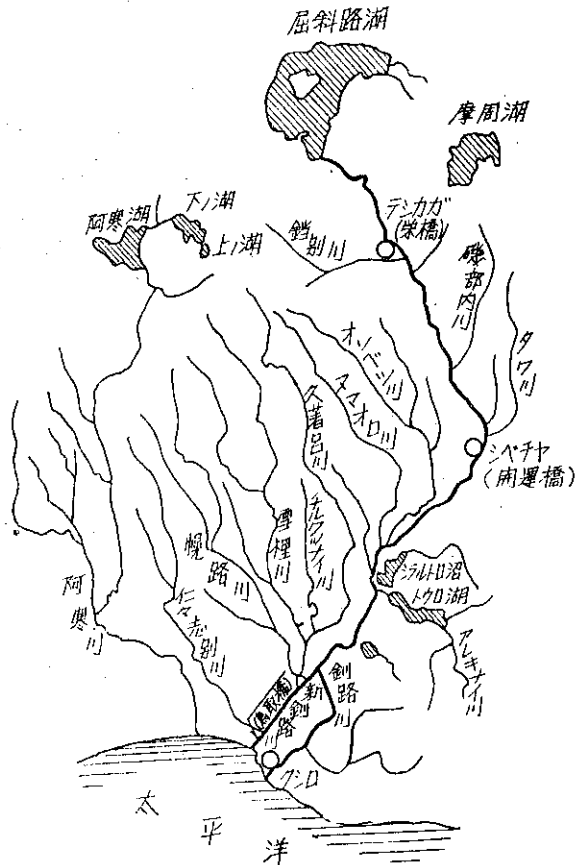


図-1 釧路川採水位置

1) 採水位置

採水位置は、新釧路川の釧路市鳥取橋では左岸より、155.5m、95.5m、60.5mの3点、標茶町開運橋では流心部と思われる左岸より84.5mのところ1点、弟子屈町栄橋では同じく流心部と思われる左岸より10mのところ1点である。図-2に各調査地点の河床断面と採水位置を示した。

2) 採水方法

採水は第1回目の鳥取橋地点3点のみ簡易採水器—B

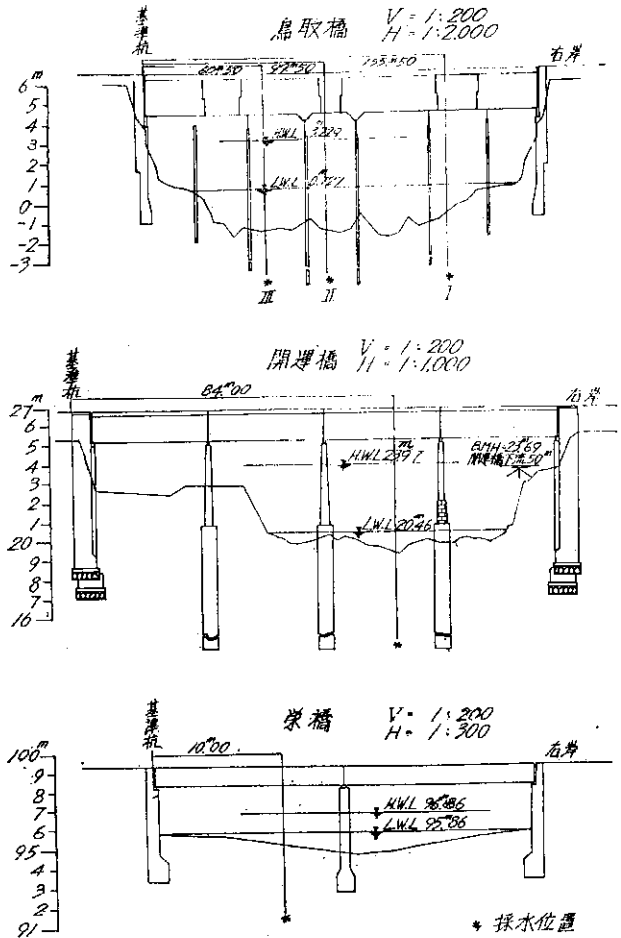


図-2 調査地点の河床断面図

型を使用した。他の場合は全部2ℓのポリエチレン製瓶により直接採水した。すなわちポリエチレン製瓶に錘



写真-1 鳥取橋における採水

りをつけロープで橋上より降ろし、ほぼ0.2mと思われる深さで採水し、これを保存、運搬した。別にB、O、D（生物学的酸素要求量）用として1ℓのポリエチレン製瓶を用意し、アイスボックスに入れ運搬した。一般細

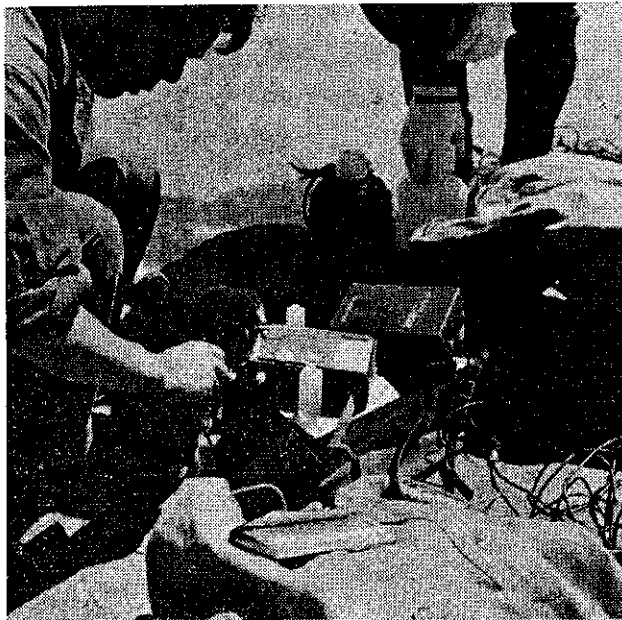


写真-2 全地点におけるpHの測定

菌類、大腸菌群の試験用としては、完全に滅菌したハイロート採水瓶を用いて採水し（鳥取橋、開運橋、栄橋各1点）菌の繁殖または死滅による変化を防止するためアイスボックスで運搬した。採水は橋の上流側で行なつたが、栄橋では水深が浅く、かつ流れが速く採水困難であつたので橋の下流側とした。採水および現場測定の状況を写真1、2に示す。

3) 試験方法^{3),4),5)}

現地ですらに観測したものは水温、気温、臭気、電気伝導度、pH、透視度で、DO（溶存酸素量）については酸素の固定のみを行ない他は実験室内で行なつた。次に室内での分析法を簡略に述べる。

(a) 蒸発残留物と強熱残留物

蒸発残留物は検水を湯煎器上で蒸発乾固後105°Cで2hr乾燥し、デシケーターで3hr放冷し秤量した。強熱残留物はこれを700°C1hr強熱、3hr放冷後秤量した。

(b) 窒素

アンモニア性窒素はネスラー試薬を用い光電光度計の波長420mμのフィルターで測定した。亜硝酸性窒素、硝酸性窒素は Griess Romijin (G, R) 試薬を用い光電光度計の波長500mμのフィルターで測定した。

(c) ナトリウムイオンとカリウムイオン

ナトリウムイオンとカリウムイオンは波長589mμ、768mμを用い炎分光分析で求めた。

(d) DO（溶存酸素量）

これは水中に溶存している酸素量のことで、ウインクラー法を用いた。すなわち検水に硫酸マンガ、アルカリ性ヨウ化カリウムを加え、この時生ずる水酸化第一マンガンの沈澱が溶存酸素によつて酸化され、生ずる水酸化第二マンガに硫酸を加え溶解し、溶存酸素量に対応するヨウ素を遊離させチオ硫酸ナトリウムで滴定し求めた。

(e) BOD（生物学的酸素要求量）

これは水中の還元、あるいは酸化可能性物質が微生物により酸化され、主とし無機性の酸化物とガス体になるために消費する酸素量のことで、20°C5日間に消費された酸素量をウインクラー法により求めた。

(f) COD（化学的酸素要求量）

これは水中に溶存する被酸化性物質、特に有機物により消費される酸素量のことで、アルカリ法を用い求めた。すなわち、検水をアルカリ性にし一定過剰量の過マンガン酸カリウムを加え、沸騰水浴中で30min加熱し、加熱反応後消費された過マンガン酸カリウムの量より消費された酸素量を求める。

(g) 塩素イオン

塩素イオンは硝酸銀溶液を用いモール法（クロム酸カリ指示薬法）で行なつた。

(h) 硫酸イオン

塩化バリウム溶液で硫酸バリウムの沈澱を生成し、これを750°Cで30min強熱しデシケーターで3hr放冷後秤量し求めた。

(i) アルカリ度と酸度

アルカリ度は検水中に含まれている水酸化物、炭酸塩または重炭酸塩などのアルカリ分を中和するに要する酸の量を対応する炭酸カルシウムのp.p.mで表わし、酸度は検水中に含まれている炭酸、鉍酸、有機酸などの酸分中和するに要するアルカリの量を対応する炭酸カルシウムのp.p.mで表わしたもので、それぞれ硫酸および水酸化ナトリウムで滴定し求めた。

(j) 総硬度、カルシウムイオン、マグネシウムイオン

総硬度は水中のカルシウムイオンおよびマグネシウムイオンの総量を、これに対応する炭酸カルシウムのp.p.mに換算して表わしたものでEDTA法によつた。すなわち、検水をpH10に調整しエリオクロム・ブラックT (EBT) 指示薬を用いエチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩 (EDTA) で滴定し求めた。カルシウムイオンは検水のpHを12に調整し1—(2ヒドロキシ—4—スルホ—1—ナフチルアゾ)—2—ヒドロキシ—3—ナフトエ酸粉末指示薬（略称NN指示薬）を用い、EDTAで

滴定し求めた。マグネシウムイオンは総硬度とカルシウムイオン量より算定した。

(k) 一般細菌類と大腸菌群試験

この試験はすべて完全に滅菌した器具と培地を用い、無菌的操作のもとで行なつた。水の一般細菌とは普通寒天培地に集落を形成しうる生菌をいう。培養にあつてはペトリー皿2個以上に検水 1 ml をメスピペットで取り、約 45°C に保温した普通寒天培地約 15 ml 加え検水と十分に混和し、一面に良く拡散するようにして暫時水平に静置し、培地が固まつてから孵卵器で 35~37°C で 22~26hr 培養し集落数を数えた。大腸菌群とはグラム陰性、無芽胞の桿菌で、乳糖を分解し酸とガスを形成する好気性または通性嫌気性の菌を指す。大腸菌群試験には大腸菌

の有無を検査する定性試験と大腸菌群の数を求める定量試験があり、また試験は推定試験、確定試験および完全試験の三段階の順序に分けられる。推定試験は検水を乳糖ブイオン (L・B) 醱酵管中で 35~37°C, 51hr 以内で培養しガスの発生をみれば陽性である。確定試験は陽性の L・B 醱酵管から検体をブリアントグリーン乳糖胆汁ブイオン (B, G, L, B)

醱酵管に移殖し 35~37°C, 51hr 以内の培養でガスの発生をみれば陽性とし、続けて完全試験を行なう。大腸菌群の存在を完全に証明するにはグラム陰性、無芽胞桿菌であることをまず確かめ、次にこれが乳糖を分解してガスを発生せしめていることを再確認する必要がある。今回は陽性の B, G, L, B 醱酵管から検体を E, B, M 培地に移殖し、35~37°C で 22~26hr 培養し定型的集落、亜定型的集落の確認に終わり、ガスの再確認は試みなかつた。大腸菌群試験の結果は L・B 醱酵管の各検水の陽性管数から最確数を求め示したものである。

IV 分析結果および考察

1) 分析結果

現地観測結果ならびに室内分析結果を一括して表-2に示した。

2) 水質の一般的性状

(a) 外 観

透視度はすべて 30cm 以上であり、色は弟子屈ではやや青色を呈し、標茶、釧路では淡黄色を呈していた。弟子屈で青色を呈しているのは、上流では酸性水のため微生物があまり生息せず、また流域内に粘土層が少ないためと考えられる。下流で淡黄色を示しているのは、泥炭地帯を横断する際褐色の泥炭水が混入するためと考えられる。

(b) pH

天然水の pH は湿原水で 3 ぐらいまで小さくなることもあるが、植物性プランクトンが急激に繁殖するような場合 10 以上に大きくなることもある。一般には 6~8 の間を変動している場合が多い。本河川水の分析結果は、表-2、図-3 に示すとおりで、弟子屈 5.9、標茶 6.9、釧

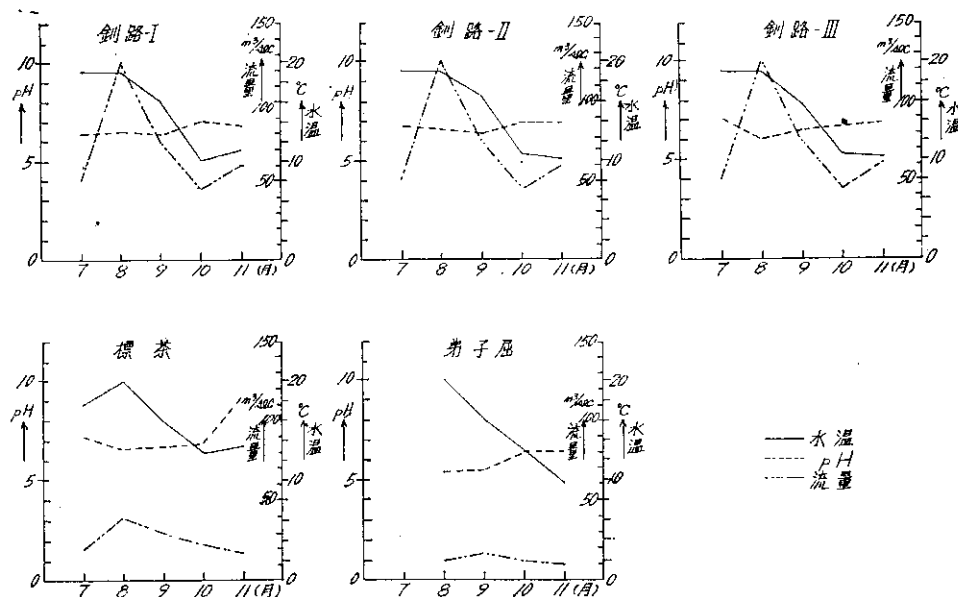


図-3 pH, 水温, 流量の関係

路 6.6 で水源に近い弟子屈の酸性を除いては著しい変化はみられない。(数値は全平均、以下同様)これは水源の屈斜路湖の水が酸性であることに原因し、流れの途中地下水や多くの小河川の合流あるいは川の側底部の砂泥に影響され中、下流では pH が漸次大きくなつたものと考えられる。標茶の 11 月の pH の測定値が大きくなつているが、この場合同時に Ca の増加もみられ、これは季節的に操業を開始した製糖工場などの廃液の混入に関係あると考えられる。pH と水温の関係は図-3 に示すとおり、水温の上昇に伴い、pH が小さくなる傾向にある。流量と pH との関係については特別なものは認められなかつた。

(c) 電気伝導度と溶解性残留物

電気伝導度は水の溶解性物質の濃度と密接な関係にあり、溶解性物質が多くなると電導度も大きくなる傾向を示す。したがつて溶解性物質の量を概略知るのに役立つ

が、その正確な測定は難しい。(この調査に用いた電導度計は東亜電波製CM-3 Mで精度は10%である。) 弟子屈、標茶、釧路の電気伝導度はそれぞれ $225\mu\text{S}/\text{cm}$ 、 $153\mu\text{S}/\text{cm}$ 、 $103\mu\text{S}/\text{cm}$ で上流が下流より大きな値を示し、したがって溶解性物質も上流が多いことが予想される。このことは溶解性残留物が弟子屈 $224\text{mg}/\ell$ 、標茶 $185\text{mg}/\ell$ 、釧路 $141\text{mg}/\ell$ で上流が下流より大きな値を示していることによつて裏付けられる。一般に物質の溶解度は温度の上昇にともなつて増大するから、気温が高く水量の少ない夏季に溶解量の多いことが予想されるが、今回の測定結果では7、8、9、月に多少その傾向があるが余り明確ではない。また流量と溶解性残留物との関係を図-4

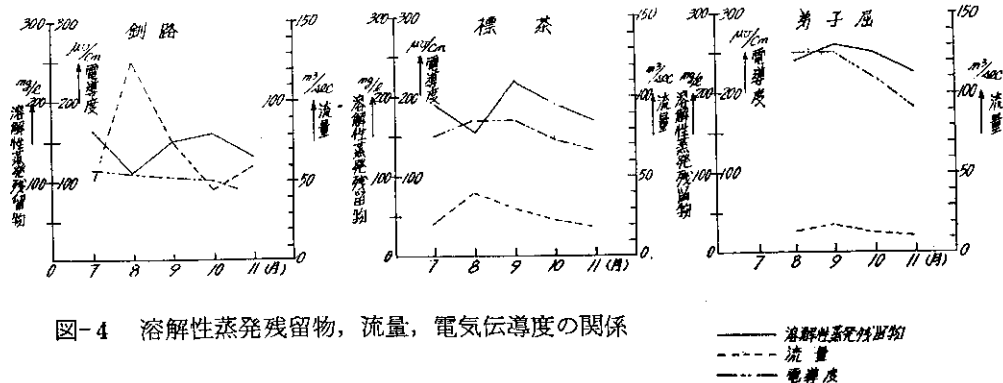


図-4 溶解性蒸発残留物、流量、電気伝導度の関係

でみると、釧路、標茶では8月に流量の増加とともに溶解性残留物の減少が明瞭にみられる。これは流量の増加によつて溶解物質の濃度が稀釈されるためである。

弟子屈ではこの傾向はみられないが、これは水源に近いのと流量の増加の割合が小さいためと考えられる。

(d) DO, BOD, COD

図-5 に DO の測定値 (気圧、温度を補正した値) と

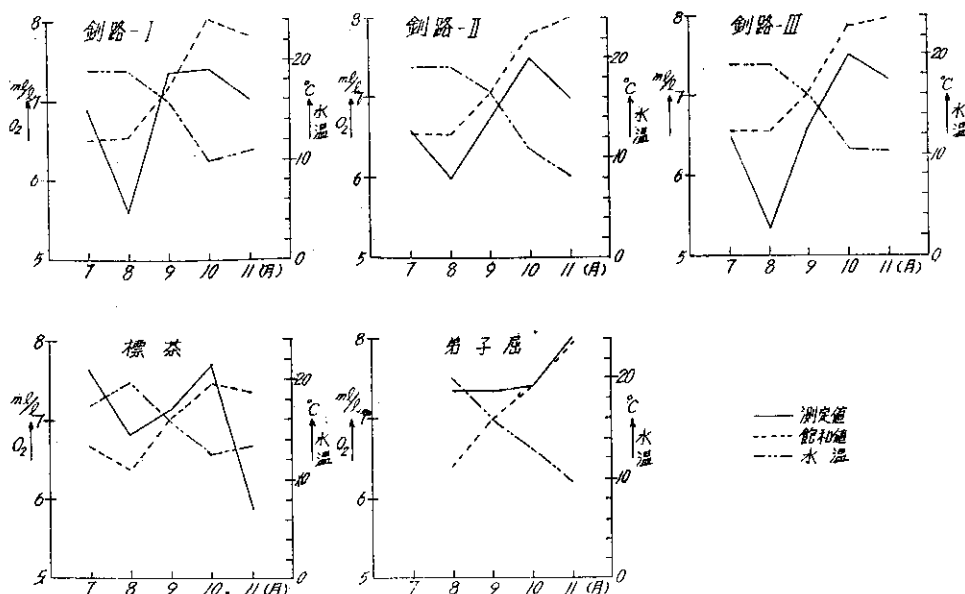


図-5 溶存酸素量の水温による飽和量と測定値 (水温、気圧の補正值)

理論飽和値を示したが、釧路を除いた他の地点では測定値が飽和値を上まわり過飽和状態にあることを示している。釧路が過飽和の状態にないのは BOD, COD 共に大きいことと、一般細菌数、大腸菌群数が多く、標茶、弟子屈に較べて汚染されていることによるものと思われる。

3) 河水の溶解成分

河水の溶解物質には雨水がすでに空中から溶かしてきたものや、地面を流れている間に溶かしたのもの、あるいは河水が流下する間に溶かしたのものもあるが、大部分は地下水より供給されたものであり、その他生物の排泄物、農工鉱業の廃水も考えられる。溶解物の量は一般に石灰岩や石灰分を多く含んだ所を流れる河水に多く、また同

じ川では濁水時の方が増水時より多い。これは濁水時には河水はほとんど地下水のみで涵養され、かつ蒸発が盛んだからである。溶解物質の種類は流域の地質によつて違うが小河

川ほど地方色が強く、大川は大体似ている。

一般に炭酸石灰分が最も多く次いで硫酸石灰、食塩でマグネシウムや珪酸もある。河川では地質が水質に影響し、花崗岩流域は化学成分が最少で、古生層、水生層の水成岩にはカルシウムや炭酸根が多く、火山噴出物流域は化学成分が最大でそのうちでも硫酸根が多いといわれている。河水が流下するに従つて地下水の補給により流

量の増加と同時に化学成分の増減がみられ、増加するものに磷酸、珪酸、カルシウム、塩素があり減少するものに DO, 鉄, マンガンがある。

北海道の河川水の溶解物質量の平均は 87.9 p.p.m で、日本の平均値 74.8 p.p.m より高く九州の 106.0 p.p.m 、関東の 93.5 p.p.m に次ぐ。この理由は火山噴出物の影響によるものと考えられている。ここに

北海道主要河川の化学組成と本邦河川の平均値を文献1) により参考までに表-3に示す。

表-3

河川名	Ca mg/l	Mg mg/l	Na mg/l	K mg/l	HCO ₃ mg/l	SO ₄ mg/l	Cl mg/l	SiO ₂ mg/l	Fe mg/l	蒸発残渣 mg/l	PH
天塩川	5.3	2.2	7.0	1.20	0.45	4.0	8.1	14.7	0.28	61.5	6.6
夕張川	14.3	3.6	22.4	1.10	1.15	17.0	14.7	12.4	0.25	138.7	7.2
石狩川	10.8	3.1	12.1	1.30	0.69	14.6	11.3	20.9	1.17	108.8	6.7
十勝川	6.6	1.4	5.1	1.80	0.44	5.6	4.6	29.9	0.46	73.8	6.7
阿寒川	15.6	5.3	12.0	2.39	0.90	32.2	8.8	42.3	0.11	145.4	7.2
湧別川	6.6	1.2	4.4	1.20	0.44	5.5	2.2	29.1	0.03	61.3	6.7
本邦河川の平均	8.8	1.9	6.7	1.19		10.6	5.8	19.0	0.24		

次に本河川の各溶解成分について、われわれの分析結果を基に若干の考察を行なうことにする。

(a) NaとCl

釧路川のNa、Clの濃度の9月および10月の平均値はそれぞれ釧路14、16、標茶22、24弟子屈、34、38 p. p. mで日本河川の平均値6.7、5.8 p. p. mに対してかなり大きい。一般にNaについて考察する場合Na/Cl(モル比)として扱う場合が多くまた都合がよい。Na/Clの値は、河水の溶解分の主な供給源を降水と風送塩とした場合(日本は四方海岸に囲まれているので)その値は0.88、温泉、鉱泉とした場合0.95、人類活動によるNaの供給が大部分NaClとすると1.00である。Na/Cl>1を保つには上記の場合単独では困難であり何らかの方法で他からのNaの供給がなければならない。今回の測定で得られたNa/Clの値は釧路、標茶で1.40、弟子屈1.42であり、これを日本河川の平均値1.78に比べるといくぶん小さい値である。しかし1より大きい値を保っているのは、弟子屈温泉が弱食塩泉と重曹塩泉であるためNaの方がClよりも過剰に供給されているためであろうと思われる。Clの溶解量は8月は流量の増加のため減少の傾向を示し9月にピークを示している(図-6)

川では8.8 p. p. mで低く特に北海道は低いといわれているが、本河川では釧路8.35、標茶10.2、弟子屈12.3 p. p. mである。標茶で11月に16.4 p. p. mと大きな値が得られたが、これは工場廃水によるものと思う。Caは一般に流下するにつれて工場廃水などの影響を受け、増加の傾向を示すがこの場合は表-2からわかるようにこれとは逆の

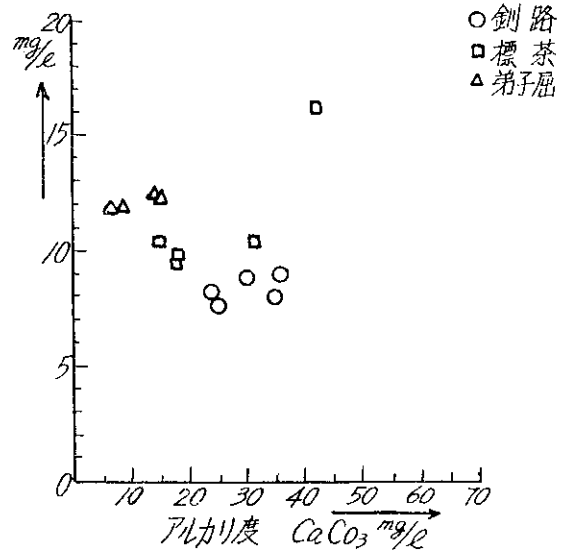


図-7 Caとアルカリ度の関係

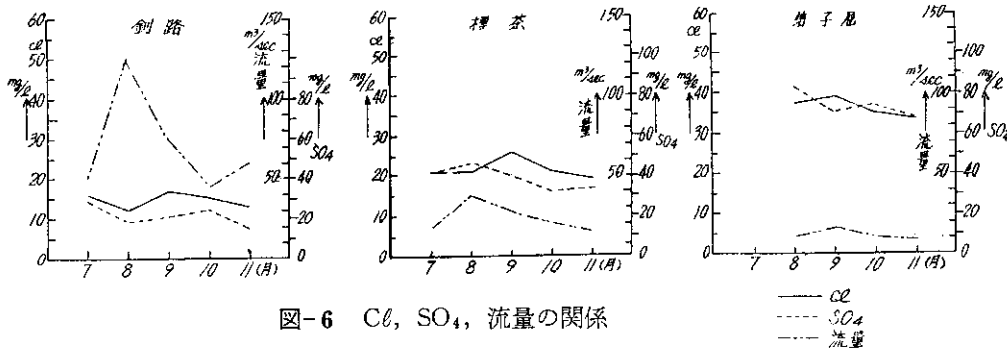


図-6 Cl, SO₄, 流量の関係

傾向にある。

これは流域の特性によるものであろう。図-7に示すとおりCaとアルカリ度の間にはCaの減少に対してアルカリ度の増加をみたが、これは一般的傾向と一

(b) Caとアルカリ度

Caは世界の河川の平均値20.4 p. p. mに対して本邦河

致している。アルカリ度と流量の相対関係に特別なものはみられなかった。

(c) Mg

Mgの溶解量は火山噴出物地帯においては一般に0.91~6.89 p.p.mであるが、釧路川の場合、弟子屈5.25, 標茶3.48, 釧路2.84 p.p.mから考えて、また他の資料が不足な現段階から考えて特別に云々することはできない。図-8に示すとおりMgとCaの溶解量の比はMg>Caの関係に

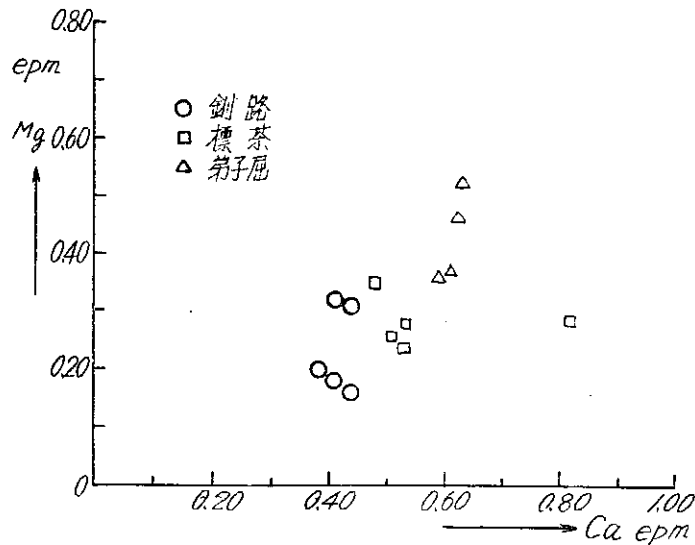


図-8 CaとMgの溶解量

あるが、これは水源の地質、流域の地質の性状に関係しているものと思われる。Ca/Mgのモル比は弟子屈1.44, 標茶1.79, 釧路1.78で、この値は石狩川の1.0~1.1(昭和37年2月~3月の測定値—未発表)に比べるとかなり大きい、日本平均値の1.6と比べると上流で小さく下流で大きく、しかし平均的には日本の平均値とほぼ同じ値とみてよい。

(d) SO₄

Sは温泉、鉱泉、火山の噴出物、工場の廃水などにS²⁻, SO₃²⁻として含まれるが、通常河水中では酸素により容易に酸化されSO₄²⁻として溶解している。釧路川ではSO₄の溶解量が非常に大きく、弟子屈75.0, 標茶40.6, 釧路22.0 p.p.mで、日本の平均値10.8 p.p.mをはるかに上まわる値である。これは水源の地質(特に硫黄山)によるものと思われる。SO₄の溶解量は上流より下流になるにつれ減少する。この傾向はClの場合も同様であるが、SO₄の方が顕著である。酸度の縦断的变化をみると上流より下流が小さい値を示し、またSO₄, Clと酸度との関係は図-9のとおりSO₄, Clの減少とともに酸度が減少している。これらの傾向とSO₄の絶対値がClのそれよりかなり大なることを考え合わせると水源の水質の酸性は硫酸によるものであることがほぼ確しかである。

以上各溶解成分について若干の考察を述べたが、総じていうならば釧路川の水質は溶解成分がかなり多いといえる。

む す び

釧路川の水質については別な見地から2, 3調査され

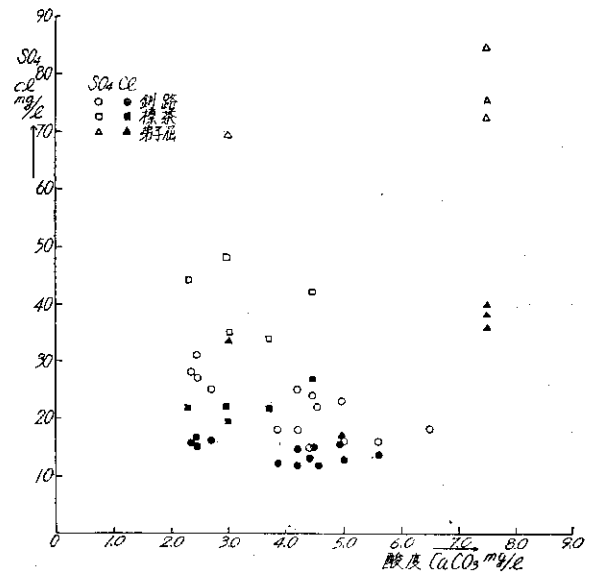


図-9 SO₄, Clと酸度との関係

た例があるようであるが、今回はこれら資料を入手することができなかつたのでわれわれの測定結果をもとに2, 3の考察を行なつた。37年度は初年度でもあり、種々不備な点もあつたが、今後とも継続して調査を行なうことになつているので、逐次方法を改善し充実した資料をとりたいたいと考えている。終わりに本調査にあたり種々御指導いただいた北大衛生工学科の諸先生ならびに御協力をいただいた釧路開発建設部河川係の方々に厚く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 野満隆治 瀬野錦蔵 新河川学
- 2) 豊田環吉 工業用水とその水質管理
- 3) 日本上水道協会 上水道試験法
- 4) 三宅泰雄 北野 康 水質化学分析法
- 5) 日本工業標準調査会 工業用水試験方法