

3. 2. 3 県内主要河川の底質について

養輪迪夫, 田畑一郎, 石原 学, 東邦雄, 水元弘二

〔まえがき〕

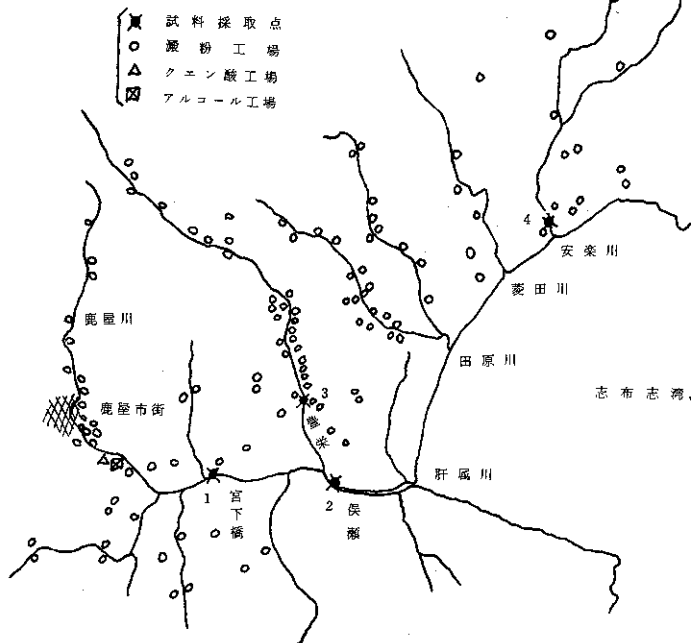
昭和44年頃から鹿児島県内の河川で病変魚の発生が問題となった。これに関連して県下主要河川の底質の汚染状況を調査するよう関係者から要請があったので、昭和45年秋からおよそ半年の間、川内川、肝付川、安楽川、万ノ瀬川等の各水系の

底質と河川水を採取し、その性状について分析検討を行なった。

1 調査地点の概況

図1に肝付川および安楽川の試料採取点をしめた。

図1 試料採取点（肝属川・安楽川）



1-1, 肝付川水系; 肝付川水系は多くの支川をもっているが、上流の鹿屋川は鹿屋市街地を貫流しその生活排水が流入するとともに多くのでん粉工場排水とアルコール工場、クエン酸工場の排水も流入する。支川の串良川はその流域に多数のでん粉工場が分布する。でん粉工場は10月～11月に甘しよの溜込を行ない多量の汚濁水を排出するがその他の時期の汚濁負荷は少ない。アルコール工場およびクエン酸工場は年間操業と考えられる。

第1図No.1 鹿屋川宮下橋地点は河口から約10kmの距離にあり生活排水、でん粉工場、アルコール工場、クエン酸工場等の排水により影響をうけていると考えられる。

第1図No.2 肝付川俣瀬橋地点は河口から約2.7km、鹿屋川と串良川の合流点に近く串良川流域に多いでん粉工場排水がさらに加わった地点である。

第1図No.3 串良川豊栄橋は肝付川本流との合流点から約3km上流にありこの付近は特にでん粉工場の密集している地帯である。

1-2 安楽川、第1図No.4の試料採取点安楽橋は河川から1kmほど上流にあり、でん粉工場排水と、この地区に多い養豚場など畜産排水の影響をかなりうけていると考えられる。

図2に川内川および万ノ瀬川水系の試料採取点をしめた。

1-3 川内川水系; 図2No.5 川内川天辰地点は河口から約13km付近にあり、ここでは水質、底質ともに比較的汚染をうけない状況にあると考えられるので比較対照として試料採取を行なった。

図2No.6の隅之城川合流点は河口から約10.5km付近にありでん粉工場排水が隅之城川に排出されこれが本流と合流している。図2No.7の小倉は河口、

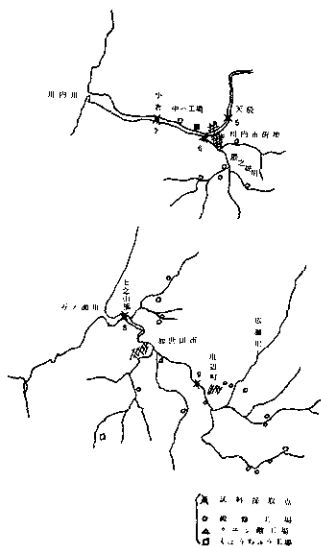


図2 試料採取点(万ノ瀬川, 広瀬川, 川内川)

から約6.5km付近にあり, 川内市街地の生活排水, パルプ工場排水, でん粉工場排水等の影響が考えられる。この小倉付近の川内川右岸よりによどみがあり多量の汚泥の堆積がみられる。また小倉地区などの川内川下流一帯は河床高が低く, 満潮時には塩水潮上の影響を受け, 浮遊懸濁物質が沈でんしやすい状況にありとされている。

1-4 万ノ瀬川水系; 図2 No.8の万ノ瀬川上之山橋は万ノ瀬川河口付近にあるが, でん粉工場, クエン酸工場等の工場排水や畜産排水, 生活排水等の汚濁をうけていると考えられる点である。

図2 No.9の広瀬川試料採取点は万ノ瀬川上流にあたり, ダムの上手の越原部落付近である。この地点ではでん粉工場排水, 生活排水, 畜産排水等による汚濁が考えられる。

2 試料採取時期について

第1回の試料採取は昭和45年11月9日から12日にかけて行なった。この時期はでん粉工場の操業時期にあたっている。

第2回の試料採取は昭和46年1月18日から21日にかけて行なった。この時は甘しよでん粉の摺込時期はすでに終わった後で, でん粉工場排水が多少排出される程度ででん粉工場の汚濁負荷は最盛期にくらべ著しく低下していると考えられる。

試料採取にあたって各調査地点の河川底質を採取すると同時に, 同じ場所の河川水を採取したが, 河川水は表層とともに底質と接触する底層の水も採取した。

3 試験分析方法について

3-1 底質分析法

PH: ガラス電極使用

酸化還元電位(ORP): 東亜電波製携帯用酸化還元電位差計を使用

水分: 含水試料に対する水分%, 105℃で恒量とする。

COD(酸素mg/g 乾泥): 過マンガン酸カリウムによるアルカリ性酸化法(100℃で15分間煮沸しのちヨードメトリーで定量する方法。)

硫化物(mg/g 乾泥): 塩酸酸性で水蒸気蒸溜し, ヨウ素酸カリウムを加えて遊離したヨウ素をチオ硫酸ナトリウムで滴定する方法。

アンモニア態窒素($\text{NH}_3\text{-N}$, mg/100g 乾泥(MC Lean & Robinson法))

試料25gを400ml容ビーカーにとり1N食塩水約100mlを加えてよく攪拌した後30分放置する。上澄液は傾斜法で大型口紙に移し, 食塩水で洗浄し, 浸出液の全量が500mlとなるにいたらしめる。

蒸溜ビン(800~1000ml容)に一定量の浸出液をとり, 水を加えて500~600mlとしこれに酸化マグネシウムを加え(試料が塩基性となるように加える)直ちに蒸留装置に連絡し, 金網アスベスト上で加熱蒸留する。以下全窒素の定量の要領で行なう。

全窒素: Total N (mg/100g 乾泥) キールダール法により測定

試料5~20gを250ml容キールダール分解フラスコにとり, 分解促進剤(硫酸カリ9+硫酸銅1)を5g 濃硫酸20~25mlを加えて分解する。冷却後フラスコに水を静かに注ぎ, 上澄液を蒸留フラスコに移す。

濃カセイソーダ液を加えて塩基性として標準硫酸($\frac{1}{10}$ N)中に水蒸気蒸溜しメチルレッドを指示薬として, 標準カセイソーダ液($\frac{1}{10}$ N)で滴定する。

(註) COD, 硫化物, アンモニア態窒素, 全窒素は含水試料で分析後乾泥100g当りの値に換算した。

3-2 水質分析法

DO: ウィンクラー変法(アジ化ナトリウム使用)

COD: 過マンガン酸カリウムによる酸性酸化法(30分煮沸)

BOD: 20℃5日間, 酸素測定はウィンクラー変法

SS: ガラスフィルターによる口過法

いずれもJIS K 0101~69による。

4 河川底質, 水質の分析結果

表1は河川底質分析結果で表2は河川水質分析結果である。

表1 河川底質分析結果

地点 No.	採掘地点	採掘年月日	外 観	水深 m	1日 ORP mv	水分率 %	強熱減 量(乾泥) %	COD (乾泥) O ₂ mg/g	硫化物 S mg/g 乾 泥	NH ₄ -N 乾泥 mg/100g	TOTAL-N 乾 泥 mg/100g	NH ₄ -N T-N ×100	
1	鹿 屋 川 宮 下 橋	昭和45年11月 9日	砂黒色泥まじり	0.5	6.2	-130	49.5	3.6	11.7	0.007	10.2	153.5	6.6
		46年 1月18日	砂まじり褐色泥状	0.3	-	+20	54.8	7.2	7.2	0.011	4.3	59.9	7.2
2	肝 属 川 俣 瀬	45年11月 9日	砂黒色泥まじり	1.0	5.5	-130	35.1	2.4	6.7	0.006	7.3	107.8	6.8
		46年 1月18日	砂まじり褐色泥状	0.4	-	+60	51.7	4.7	10.2	0.019	7.2	143.0	5.0
3	串 良 川 豊 栄 橋	45年11月 9日	砂じゃり黒色泥まじり	1.0	5.1	- 90	19.9	1.5	2.2	0.003	tr	15.5	0
		46年 1月18日	砂および褐色泥	0.3	-	-110	26.1	1.4	2.0	0.007	1.3	60.3	2.1
4	安 来 川	45年11月 9日	砂黒色泥まじり	0.6	6.1	-110	57.6	8.3	27.2	0.064	12.2	182.4	6.7
		46年 1月18日	褐色泥状	0.4	-	-120	64.8	6.5	24.6	0.049	15.9	171.3	9.3
5	川 内 川 天 候	45年11月11日	砂正常	0.6	6.8	+170	19.6	1.6	0.4	0.009	tr	12.8	0
		46年 1月20日	砂正常	2.0	-	+170	10.8	1.5	0.2	0.002	0.0	2.8	0
6	農之域川合流点	45年11月11日	じゃり砂黒色泥まじり	0.6	6.0	-120	31.4	3.8	2.3	0.002	tr	20.1	0
		46年 1月20日	黒色および褐色泥状	1.0	-	-100	59.3	6.8	10.4	0.039	5.8	75.5	7.7
7	川内川小倉(右岸)	45年11月11日	黒色泥状	4.0	6.1	-190	68.8	12.1	47.9	18.25	26.0	238.9	10.9
		46年 1月20日	黒色泥状	4.0	-	-320	59.5	6.4	26.6	15.90	2.4	152.4	1.5
8	万ノ瀬川上之山橋	45年11月12日	黒色泥状	0.4	6.7	-260	37.0	3.0	10.3	0.105	1.4	8.47	1.6
		46年 1月21日	黒色泥状	1.0	-	-280	79.4	15.4	54.7	3.763	23.7	633.9	3.7
9	広 瀬 川	45年11月12日	細砂、黒色泥まじり	2.0	6.8	-200	70.4	13.4	8.4	0.021	41.6	211.1	19.7
		46年 1月21日	褐色泥状	1.5	-	-120	70.3	11.4	41.7	0.194	22.1	300.8	7.3

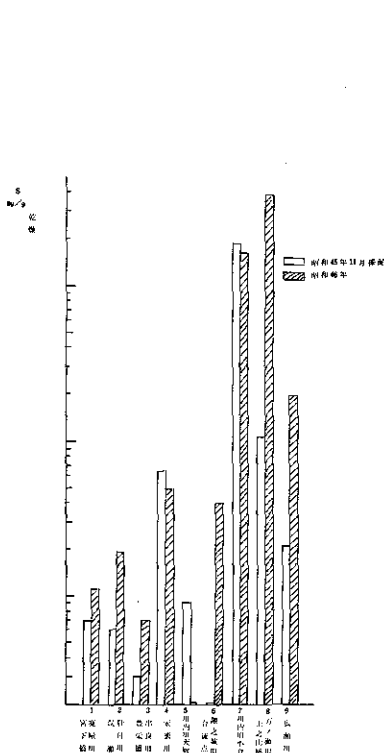


図4 河川底質の硫化物

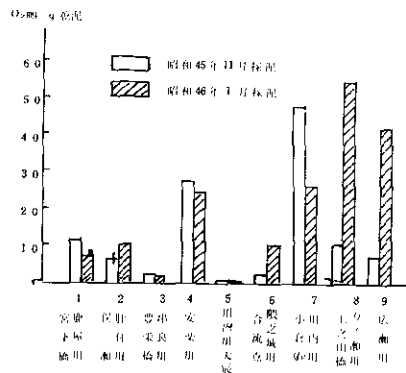


図3 河川底質のCOD

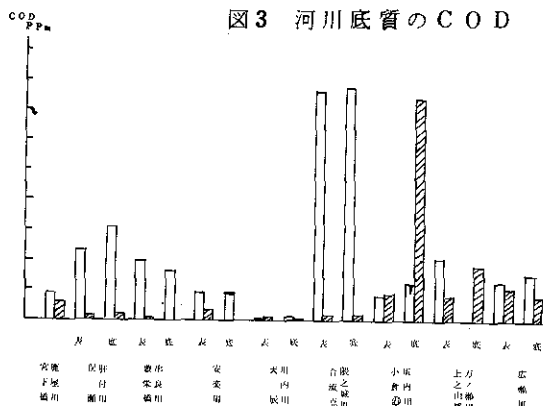


図5 河川水のCOD

表2 河川水質分析結果

地点名	採水地点	採水年月日	時刻	水深m	気温℃	水温℃	DO ppm	COD ppm	BOD ppm	SS ppm
1	鹿屋川宮下橋表	45.11.9	13:00	0.5	20.0	19.0	6.6	8.9	19.0	13.0
		46.1.18	14:05	0.3	20.0	16.5	7.7	6.0	6.6	32.0
2	肝属川俣瀬表	45.11.9	13:30	1.0	20.0	19.8	1.3	23.0	49.6	52.0
		46.1.18	14:35	0.4	20.0	16.0	8.0	1.8	2.4	15.8
	肝属川俣瀬底	45.11.9	13:30		20.0	19.8	1.7	30.4	70.3	9.5
		46.1.18	14:35		20.0	16.0	8.0	2.1	2.6	14.0
3	串良川豊栄橋表	45.11.9	14:00	1.0	21.5	19.5	7.2	19.9	15.4	7.5
		46.1.18	12:00	0.3	20.0	12.3	10.3	1.0	2.2	10.2
	〃 底	45.11.9	14:00		21.5	19.5	7.2	16.2	26.6	29.0
4	安 榮 川 表	45.11.9	14:40	0.6	22.0	19.3	—	9.2	14.7	19.5
		46.1.18	11:00	0.4	15.0	13.0	10.0	3.5	2.7	232.8
	〃 底	45.11.9	14:40		22.0	19.3	6.6	9.4	16.8	75.5
5	川内川天辰表	45.11.11	10:30	0.6	14.0	14.5	8.8	1.2	1.5	5.0
		46.1.20	10:40	2.0	9.0	9.8	10.7	1.4	1.8	2.8
	〃 底	45.11.11	10:30		14.0	14.5	8.7	1.3	1.5	1.5
		46.1.20	10:40		9.0	10.0	10.9	1.0	2.2	2.0
6	隈之川城点表	45.11.11	11:00	0.6	15.0	15.0	2.9	76.3	159.0	3.5
		46.1.20	11:10	1.0	9.5	10.0	9.9	2.1	2.6	9.6
	〃 底	45.11.11	11:00		15.0	15.0	0	77.6	158.0	16.5
		46.1.20	11:10		9.5	9.6	10.6	2.1	2.8	9.6
7	川内川小倉表	45.11.11	12:00	4.0	15.0	17.0	5.9	8.2	2.6	0.5
		46.1.20	11:45	4.0	10.0	9.8	9.4	9.1	4.4	5.0
	〃 底	45.11.11	12:00		15.0	16.5	6.2	12.7	9.4	40.0
		46.1.20	11:45		10.0	12.0	3.8	73.8	9.6	110.0
8	隈之川上山橋表	45.11.12	11:00	0.4	17.5	15.2	1.9	20.9	19.0	26.0
		46.1.21	12:40	1.0	13.8	14.0	8.2	7.9	3.9	37.6
	〃 底	45.1.21	12:40		13.8	13.2	7.7	18.5	6.6	160.4
9	広瀬川表	45.11.12	14:30	2.0	17.0	16.0	4.8	12.8	17.2	1.0
		46.1.21	12:00	1.5	14.3	14.0	8.6	10.6	6.4	90.2
	〃 底	45.11.12	14:30		17.0	16.0	4.7	15.2	20.3	24.0
		46.1.21	12:00		14.3	13.8	—	8.1	4.5	106.4

でん粉操業による底質、水質の変化を検討するため11月と1月の分析値を図3～図6で比較した。

図3は河川底質のCOD, 図4は河川底質の硫化物, 図5は河川水質のCOD, 図6は河川水質のBODである。

図3、図4で河川底質についてみると一般にでん粉製造時期とでん粉製造終了時とで明らかな性状の差はみられなかった。

図5、図6で河川水質についてみるとでん粉製造時期に比較して、でん粉製造終了後水質の回復が著るしいところとそれほど回復がみられないところがあった。

たとえば隅之城川合流点、串良川豊栄橋などは水質の回復が著るしくこれらの地点では主な汚染

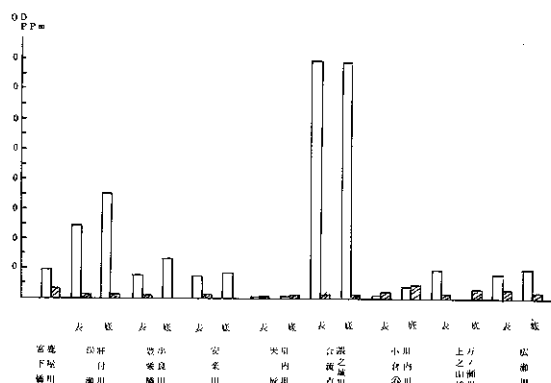


図6 河川水のBOD

源はでん粉工場が大部分と考えられる。

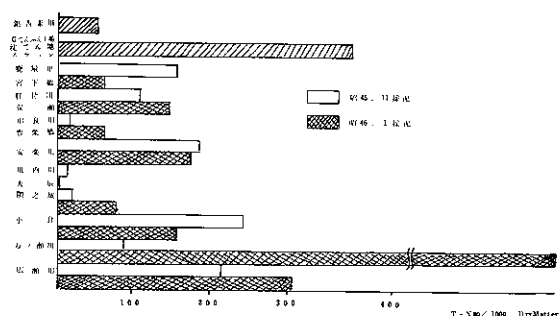
これに対して川内川小倉(右)地点の水質はでん粉製造時期とほとんど関係がみられず、パルプ工場その他の汚濁源の影響が大きいものと考えられる。

鹿屋川宮下橋、万ノ瀬川上之山橋、広瀬川などの場合はでん粉工場排水以外にも汚濁源の影響があるものと考えられ、水質の回復の割合は隅之城川などよりも少ない。

図7に河川底質中の全窒素Total-Nitrogen, 図8に河川底質中のアンモニア態窒素の状況を示した。

これで見ると万ノ瀬川、広瀬川が窒素、アンモニア態窒素が多い傾向をしめし安楽川もこれに近い傾向があり肝付川水系とやや異なっている。

図7 河川底質中の全窒素Total-Nitrogen



このことは万ノ瀬川、安楽川などはでん粉工場以外の汚染源たとえば畜産排水や生活排水等の影響をかなりうけていることによるものとも考えられる。

図9に河川底質のCODと強熱減量との関係を示した。強熱減量の増加は一般にCODの増加ともなり傾向がうかがわれる。

図8 河川底質中のNH₃-N

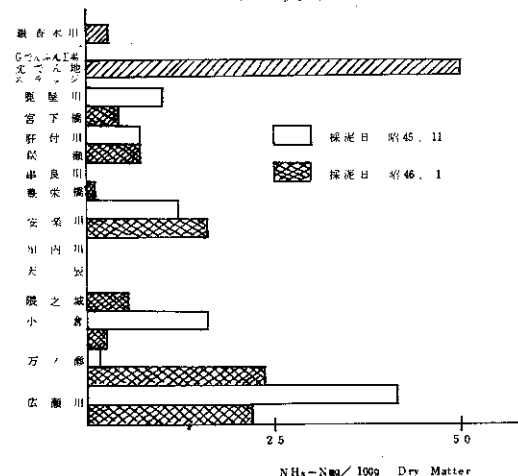
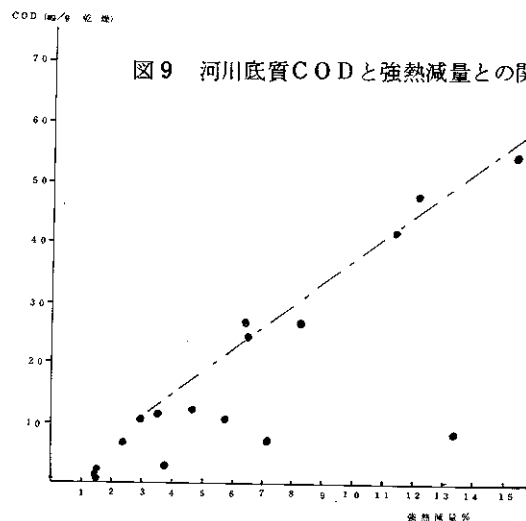


図9 河川底質CODと強熱減量との関係



5 河川底質中の揮発性有機酸の検出

4の実験結果からでん粉工場などの有機性排水により河川底質がかなり汚染されている地区があることと、底質が汚染された場合水質が回復した後も底質の回復はかなり後までつづく可能性があることがわかった。そこで有機性排水による底質の汚染状況を比較するために揮発性有機酸の検出を行なった。

5-1 分析法

試料底質 500g (含水) を 1ℓ のフラスコにとり水約 250cc および硫酸 (3+1) を 3.0ml 加える。pH が約 2 となる。

常法により留出液が約 250cc となるまで水蒸気蒸留する。留出液を J I S K - 0 1 0 1, アルカリ消費量 (13.1 全酸度) にしたがひ、0.02N のカセイソーダで滴定し、その結果を揮発性酸度として炭酸カルシウム ppm で表わす。同様にして空白試験 (蒸留水) を行ない補正する。

滴定後の溶液にさらに過じょうのカセイソーダ溶液を加えて pH を 10~11 とし、湯浴上で溶液が

50cc となるまで濃縮する。(有機酸のナトリウム塩) 室温に冷却後分液ロートに移し、硫酸を加えて pH を 2 以下としエチルエーテルで抽出する。エーテル層をとり 37℃ 以下でエーテルをとばしエーテル溶液が 1ml となるまで濃縮する。

このように調整した試料をガスクロマトグラフにかける。測定条件は次のとおりである。

機種：島津製作所製 GC-IC 型

Tetramethyl cyclobutanediol adipate

20% + H₃PO₄ 4% on chromosord

W 60/80 mesh

1.9m × 3mm 内径, ステンレスカラム。

検出器：FID H₂：流速 30ml/min

カラム温度：130℃

検出器温度：160℃

試料注入室：150℃

キャリアガス：N₂ 流速 35ml/min

また次にあげる酸をそれぞれ 10mg および 50mg を蒸留水中に混和させ、試料と同様に操作して試料中に含まれる各酸の量を推定した。

有機酸名

1 酢酸

2 プロピオン酸

3 イソ酪酸

4 n 酪酸

5 イソ吉草酸

6 n 吉草酸

7 イソカプロン酸

8 n カプロン酸

9 n カプリル酸

試料の底質に含有されている各有機酸のおよその存在量は表 3 に示すとおりである。

なおガスクロマトグラム中成分を確認してないピークが数個ありその主なるものを x_1, x_2, x_3 , などとし表 3 中 x_1 の上に 6~7 とあるのはこのピークが No. 6 の n-吉草酸と No. 7 のイソカプロン酸のピークの中間の位置にあることをしめしている。 x_2, x_3 , などについても同様にしてピーク的位置を示した。

また比較のためにでん粉工場沈でん池のスラッジとでん粉粕およびパルプ工場の排水口付近にある銀杏木川の底質についても揮発性有機酸の検出を行なった。

表 3 についてみるとでん粉工場沈でん池スラッジからは酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸、n 酪酸、

n 吉草酸その他多くの揮発性有機酸が検出された。でん粉粕はこれより量はずっと少ないが、同じ種類の有機酸が多数検出された。

肝付川水系、安楽川、万ノ瀬川水系、川内川隅之城川合流点などいずれもでん粉工場排水の影響をうけていると考えられる地点ではこれらの有機酸の多くがそれぞれ検出されている。

たゞし川内川小倉 (右) 地点では 11 月に僅かに酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸が検出される程度で 1 月になるとこれらの酸は全く検出できなかった。このことは小倉地点では、でん粉最盛期にわずかにでん粉工場排水の影響が底質にあらわれるがまもなくその影響が消失するものと考えられる。

なお銀杏木川底質からは全く揮発性有機酸を検出できなかったことから、KP 工場排水の沈でん

表3 底質有機酸検出結果

検出せざー およそ20~100mg/g
痕跡 100mg以上
注: 試料1kg中 20mg以下+

ガスクロマトグラフのピークNo.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	6~7	8~9	8~9	8~9	備考	
														アルカリ消費量 pH 9.0	CaCO ₃ ppm
肝付川	酢酸	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	189	
下橋		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	23	
宮瀬		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	53	
俣川		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	25	
良川		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	17	
豊栄		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	10	
安川		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	127	
内川		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	33	
天辰		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0	
〃水門		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	3.4	
〃		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	14	
隈之城川合流点		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	54	
〃		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	38	
小倉(右岸)		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	99	
ノ瀬川		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	233	
上之山		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	300	
瀬川		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	27	
ブランク		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	31	
A		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0	
B		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0	
Gデンプ工場		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	594	
沈瀬池、スラッジ		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
〃		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	208	
デンプン粕		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
銀杏木川		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0	

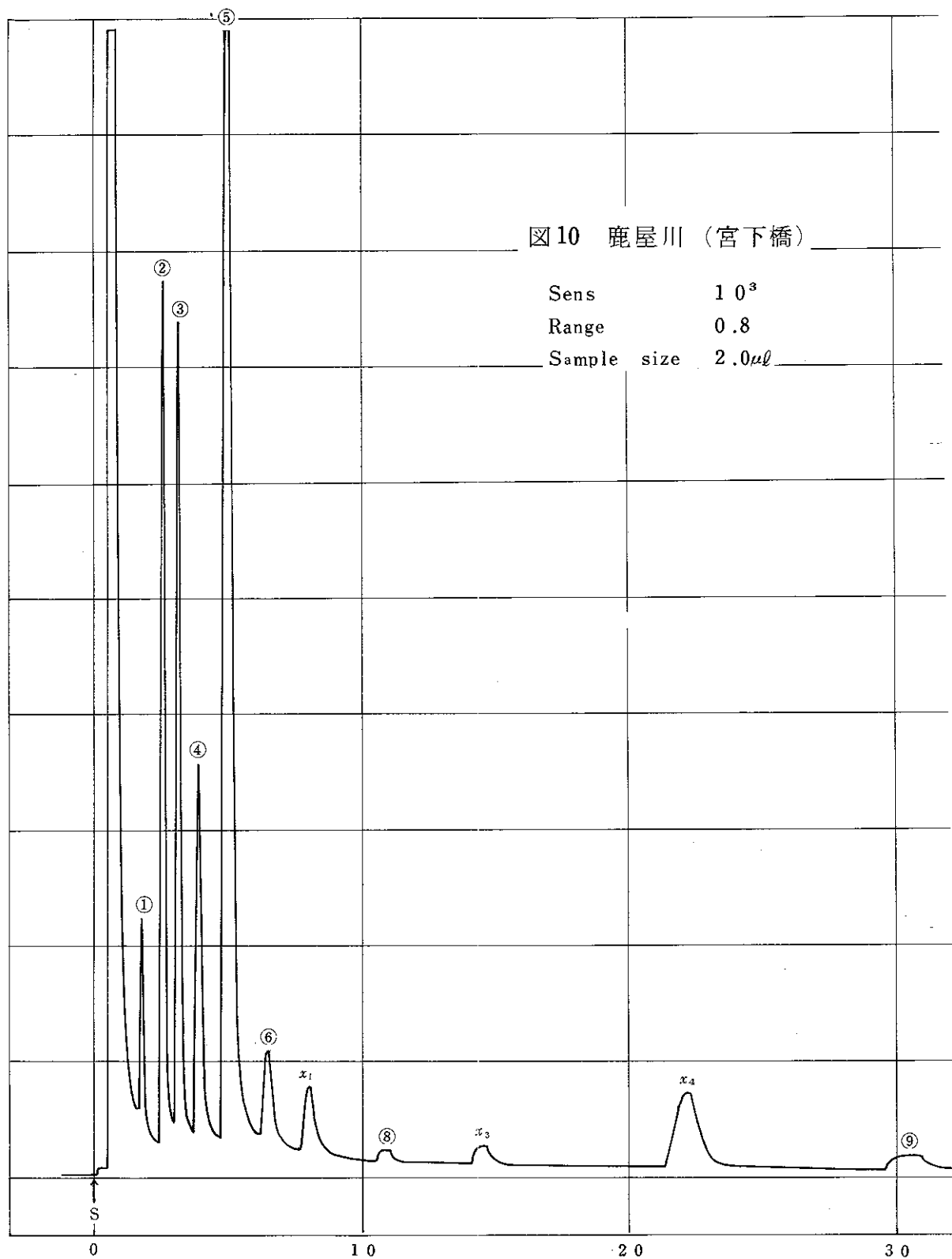


図10 鹿屋川 (宮下橋)

Sens 1 0³
 Range 0.8
 Sample size 2.0μl

保持時間 (分)

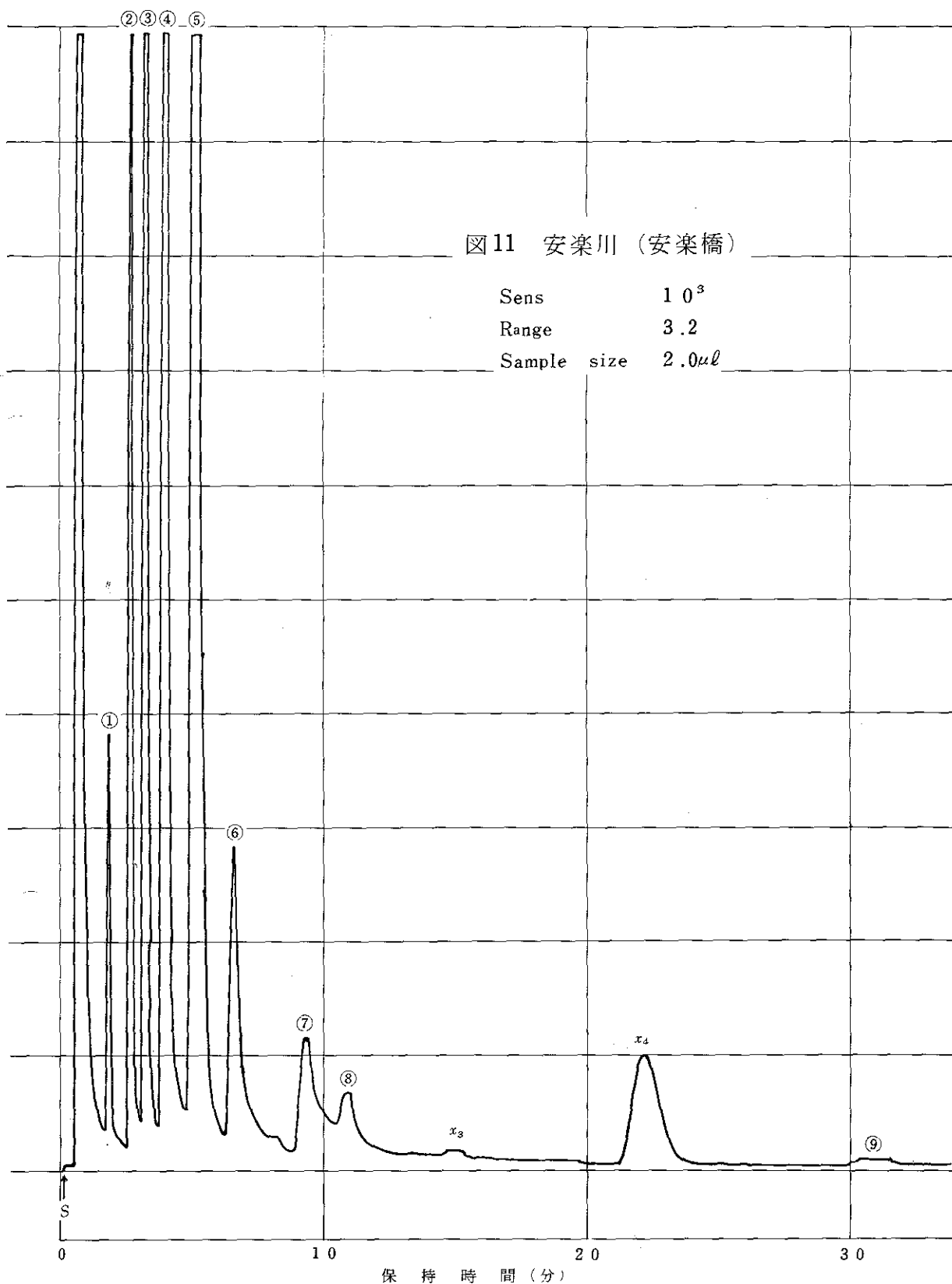
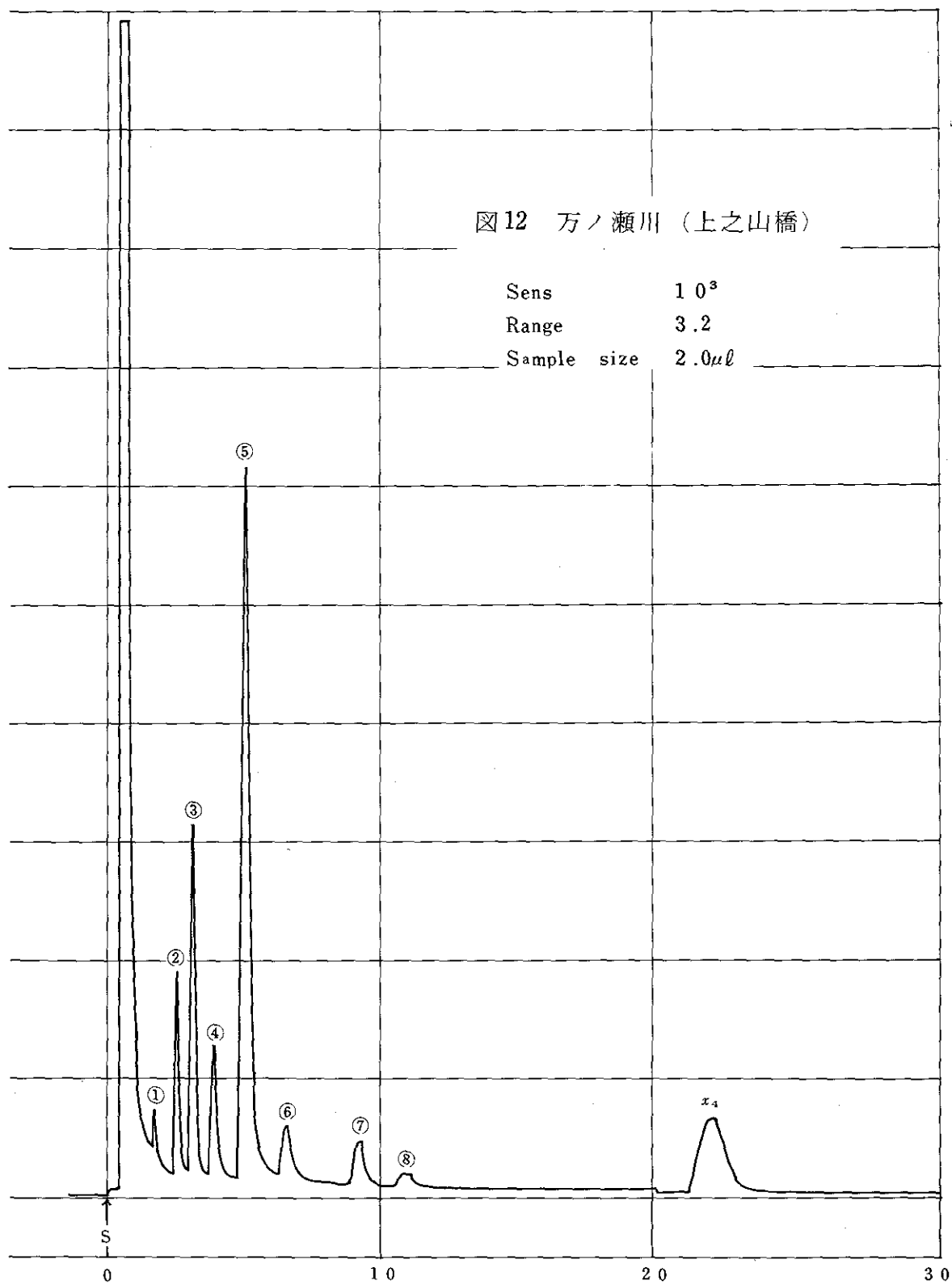


図12 万ノ瀬川（上之山橋）

Sens 10³
Range 3.2
Sample size 2.0 μ l



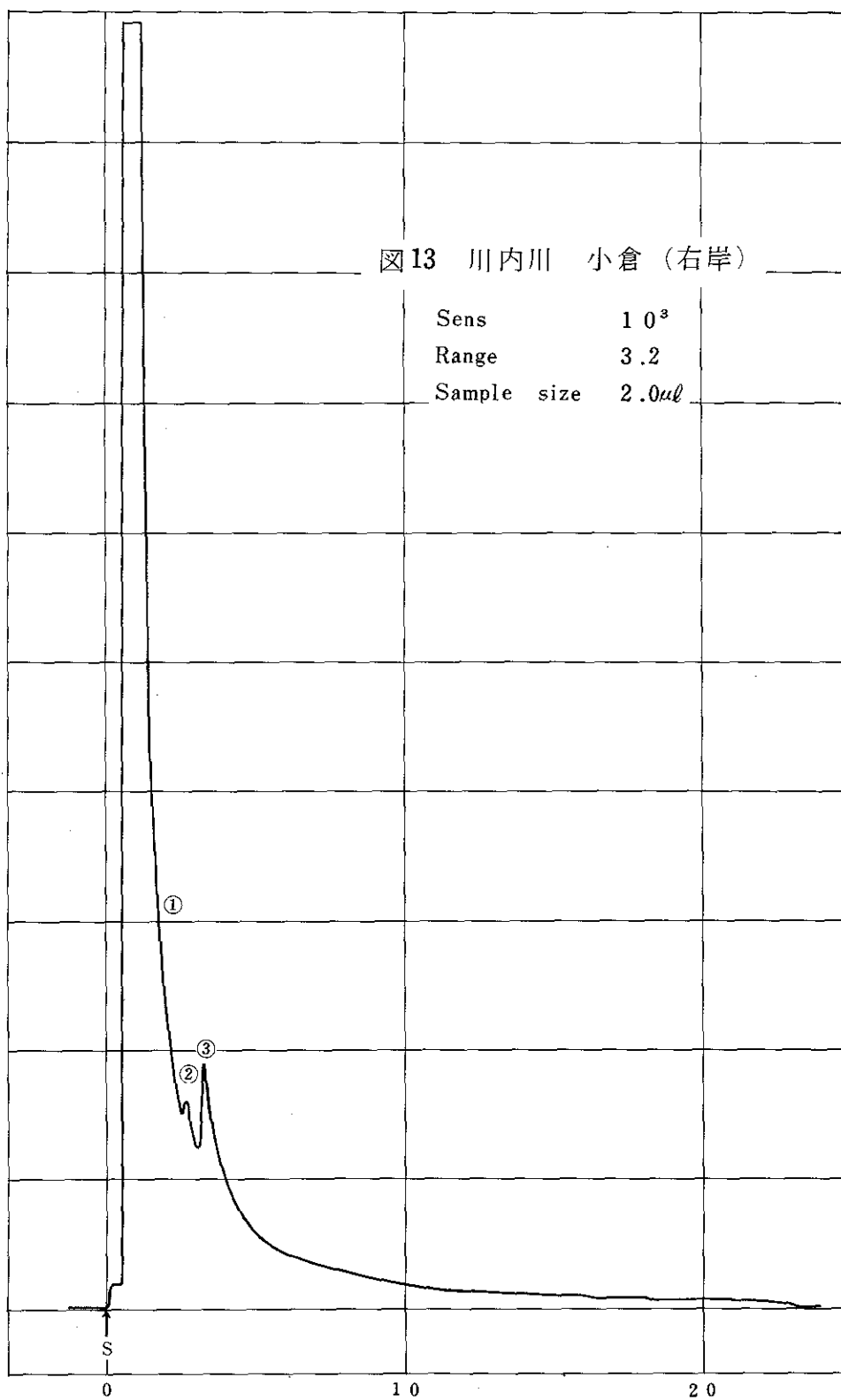
保持時間(分)

図13 川内川 小倉（右岸）

Sens 10^3

Range 3.2

Sample size 2.0ul

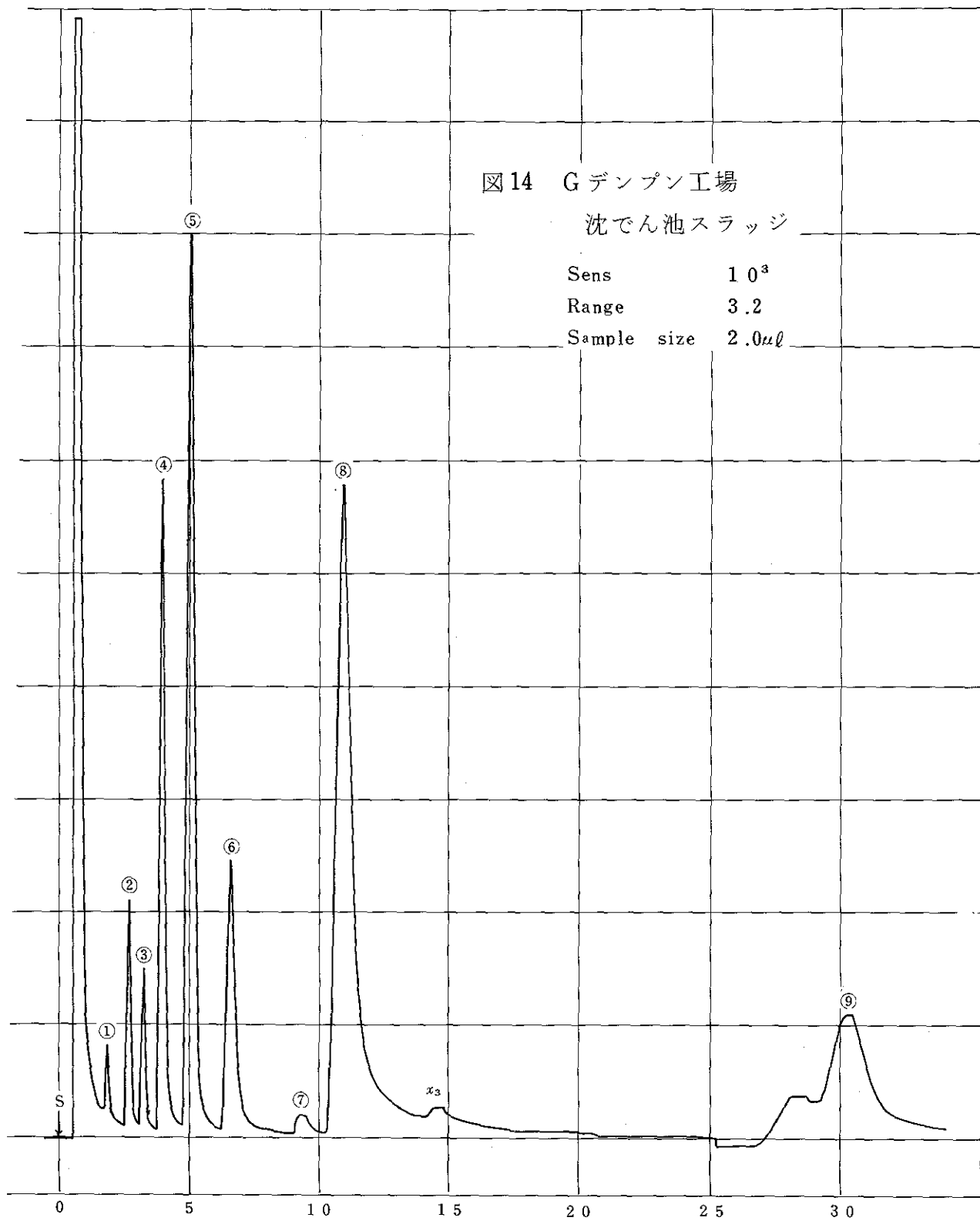


保持時間 (分)

図14 Gデンプン工場

沈でん池スラッジ

Sens 10^3
Range 3.2
Sample size $2.0\mu\text{l}$



保 持 時 間 (分)

物が河川に堆積した場合、揮発性有機酸は生成し難いものと思われる。

なおでん粉工場沈でん池スラッジおよびでん粉粕ではn酪酸量がイソ酪酸含量よりも多い傾向があるために対し、河川底質ではイソ酪酸がn酪酸より多い傾向があり、このことは腐敗、醗酵などの条件の相違によるものと考えられる。

まとめ

(1) でん粉工場排水の影響についてみると甘しよ摺込終了後河川水質の回復は比較的早いが底

質の汚濁は相当長期間残るものと考えられる。

(2) 全窒素特にアンモニア態窒素が底質に多い地点がみられ、この原因はいろいろ考えられるがその一つとして生活排水や畜産排水もあげることができる。

(3) でん粉工場排水の影響をうけた河川底質は多くの揮発性有機酸を含むがパルプ工場(KP)排水の影響をうけた場合では揮発性有機酸はほとんど検出されなかった。

3. 2. 4 植物染料と化学染料の併用染色について

杉尾孝一, 生田俊朗

(はじめに)

大島紬の色相は一般的に渋味を特徴としたものが多く泥染や藍染も風合とともに渋味でこれまで人気をよんでいた。最近の化学染料で染色したものは渋味がないため、色々な処理法を検討したが風合などが粗硬になったりしてむずかしい点が多い。そこで化学染料で染色後植物染料をかぶせる方法を検討し、あわせてこの場合の植物染料の発色状況、染色堅牢度を調べたので以下報告する。

A 直接、酸性、含金、染料、染色後の植物染料上掛試験とその色相および染色堅牢度

試験1 直接染料、酸性染料、含金染料による、染色。

供試材料 鹿児島県織物組合絹糸21~28d×7

使用染料 直接染料---Kayaku Direct Fast

Blackconc (日本化薬)

酸性染料---KayanoI Milling

Black TLR (日本化薬)

含金染料---Kayakalan Black

2RL (日本化薬)

染色法

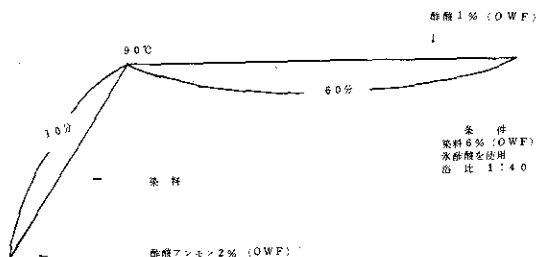


図1 化学染料染色法

試験2 試験1にて染色した糸に各種の金属を媒染する。

媒染

媒染剤として染色に利用できる金属塩17種を選んで媒染浴を調整し試験1で下染した試験糸を浸漬、ソーダ灰をもって固着させ濃黒色にするためにもう一度媒染を繰返して行なった。

試験3 植物染料による染色(上掛)

試験2で媒染した試験糸に次の植物染料料をもって上掛けした。

- ・ロドウッド・エキス 1%溶液に調整する
- ・シブ木(樹皮) 50gを250ccの水で抽出使用
- ・ヘマチンNOK 1%溶液に調整する。

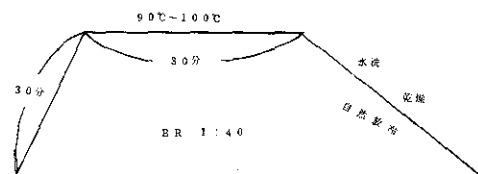


図2 植物染料染色法

試験4 発色状況および染色堅牢度試験

試験3で発色した試験糸につき、発色後の色相、耐光堅牢度、水洗堅牢度、まさつ堅牢度試験を行なった。

(1) 発色後の色相

発色後の色相の表示は「色の標準」²⁾を参考にし