

# リグニンによる河川汚染実態調査

## 水質部河川水質科

### 1 まえかき

紙、パルプ工場廃水が流入する河川は、茶褐色を呈することがある。この原因物質として、木材中に多量に含まれているタンニン、リグニンが考えられる。そこでこれらの物質の分析法であるモリブデン酸法とニトロソ法の二つの方法を検討すると共に汚染の実態を調査した。

### 2 実験方法

#### 2.1 調査地点

横瀬川原谷橋、中川行幸橋、鴨川田島ヶ原、新河岸川笹目橋、古綾瀬川綾瀬川合流前、伝右川伝右橋、綾瀬川都県境の各地点について予備試験を行なったところ、古綾瀬川綾瀬川合流前、伝右川伝右橋、綾瀬川都県境の地点が高い値を示したので、これらの地点について昭和50年3月、4月、5月、6月の4回にわたり調査を行なった。

#### 2.2 試験法概要

##### 2.2.1 モリブデン酸法

検水 5.0 ml を比色管に採取

↓ ← タンニン・リグニン試薬 2 ml

↓ 混和 5 分間放置

↓ ← 炭酸ナトリウム溶液 1.0 ml

↓ 混和 1.0 分間放置

↓ 波長 650 nm で吸光度測定

(検量線の標準物質はタンニン酸を使用した)

##### 2.2.2 ニトロソ法

検水 5.0 ml を比色管に採取

↓ ← 酢酸 1 ml

↓ ← 1.0% 亜硝酸ナトリウム溶液 1 ml

↓ 混和 1.5 分間放置

↓ ← 2N アンモニア水 2 ml

↓ 混和 1.0 分間放置

↓ 水を対照として波長 430 nm で吸光度測定 -  $A_T$

検水 5.0 ml を比色管に採取

↓ ← 酢酸 1 ml

↓ ← 2N アンモニア水 2 ml

↓ 混和 1.5 分間放置

↓ ← 1.0% 亜硝酸ナトリウム溶液 1 ml

↓ 混和 1.0 分間放置

↓

水を対照として波長 430 nm で吸光度測定 -  $A_B$

検水の吸光度  $A_S = A_T - A_B$

(検量線の標準物質はリクニンスルホン酸ナトリウムを使用した)

### 3 結果

#### 3.1 検水の着色による影響

検水は著しく着色していることが多い。そこで、添加標準法によって、ニトロソ法の分析値に対する着色の影響をみたが、Table 1 に示すように影響はほとんど認められなかった。

Table 1 添加標準法による着色の影響

No	検水量 (ml)	添加した標準溶液の量 (ml)	最終液量 (ml)	吸光度
1	1.0	0	5.0	0.152
2	1.0	1	5.0	0.212
3	1.0	2	5.0	0.281
4	1.0	5	5.0	0.469
5	1.0	7	5.0	0.592
6	0	2	5.0	0.138

#### 3.2 フェノール類の影響

ニトロソ法、モリブデン酸法の発色作用は、タンニンやリクニンの分子中にあるフェノール性水酸基に起因するものであるから、検水中にフェノールが含まれていると分析値に影響を及ぼすことがTable 2 から明らかである。しかし、Table 3 に示すように、今回の調査地点では、フェノールの含量がモリブデン酸法、ニトロソ法両法の分析値に比べて少ないので、ほとんど無視できる。

Table 2 フェノールの影響

フェノール濃度 (ppm)	モリブデン酸法 (ppm)	ニトロソ法 (ppm)
2	2.4	6
20	9.8	45

Table 3 水質調査結果

調査月 項目 河川名	3月					4月				5月			6月		
	M法	N法	DO	BOD	フェノール	M法	N法	DO	BOD	N法	DO	BOD	N法	DO	BOD
鴨川	07	0	72	229	0.01	—	—	31	58	—	26	120	—	43	64
新河岸川	07	0	61	23	0.02	—	—	12	74	—	80	87	—	68	32
綾瀬川	57.2	248	0.0	227	0.47	376	130	0.0	39	8	14	21	142	28	29
伝右川	42.8	155	0.0	700	0.66	608	250	10	156	53	0.1	38	211	0.0	129
古綾瀬川	55	30	0.0	112	0.09	36	16	12	15	18	33	106	8	40	34

(単位 ppm)

3.3 調査結果

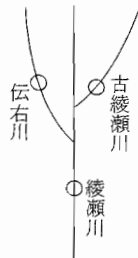
Table 3 に分析値を示してあるように、伝右川と綾瀬川が、かなりリクニンによって汚染されていることが分かった。

モリブデン酸法とニトロソ法の値が大きく異なっているが、これはモリブデン酸法がタンニン・リグニンをタンニン酸として測定するのに対して、ニトロソ法はリクニンスルホン酸ナトリウムとして測定されるためであって、リクニンスルホン酸ナトリウム 100 μg はモリブデン酸法で 2.4 μg と、ニトロソ法が 4 倍ほど高い値を与える。そこで 5 月、6 月はニトロソ法で測定した。

M法 モリブデン酸法  
N法 ニトロソ法

4 考察

Table 4 のリクニン量の経時変化を見ると、低温ではほとんど変化せず、室温でも 20 日後までは余り変化がない。また、Table 5 に 4 月に測定した各地点の COD と BOD の値が示してあるが、BOD 値より COD 値の方がかなり高い。このことから、リクニンは生化学的分解を受け難い安定な物質であることが分かる。



○印が調査地点

Fig 1 調査地点図

3本の河川はFig.1のように表わされる。この付近は干潮域のため発生源が単数か複数かを知らずには更に多くの調査が必要である。しかし、伝右川付近の発生源としては伝右橋の上流 200~300mの所にある製紙工場が考えられ、その廃水からニトロソ法で 220 ppm、2 日後に伝右橋で 211 ppm のリクニンが検出された。また順流時に同工場の上流で 5 ppm、下流で 7.8 ppm (ニトロソ法) という分析値が得られたことから、伝右川のリクニンの大半が同製紙工場の廃水によるものと言えよう。

Table 4 リクニン量の経時変化

測定方法	河川名	水室(約5℃)		実験室(約25℃)		
		初期値	15日後	初期値	10日後	24日後
ニトロソ法	伝右川	155	152	155	140	99
	綾瀬川	248	240	244	225	122
モリブデン酸法	伝右川	42.8	40.8	42.8	32.8	—
	綾瀬川	57.2	57.6	57.2	42.4	—

(単位 ppm)

Table 5 リクニン量と酸素消費量

河川名	リグニン	BOD	COD
伝右川	250	156	335
綾瀬川	130	39	155
古綾瀬川	16	15	24

(単位 ppm)

したがって、完全に処理されていない紙、パルプ工場の廃水が河川に流入すると、廃水中の比較的分解容易な無機亜酸化物や有機物は短期間に溶存酸素の低下を招き更に難分解性成分であるリグニン等によって褐色に着色されるため、光合成による酸素の供給が妨げられてしまう。また、難溶性物質や不溶性物質は、河川を長期間汚染して川底を覆い底生生物相に悪影響を及ぼし、やがて海洋汚染へと進行する恐れもあるので、このような紙、パルプ工場の廃水の有機物を規制するにはBODだけでは

不十分で、CODやTOC、TOD等の導入が望まれる。

#### 文 献

- 1) 日本水道協会 上水試験方法
- 2) 日本分析化学会北海道支部編 水の分析 化学同人 (1971)
- 3) Charles G. Wilber 水質汚染の生物学的研究 恒星社厚生閣(1972)

## 洗剤の生分解性と環境汚染に及ぼす影響について

### 水質部河川水質科

#### 1 まえかき

現在、我国における合成洗剤はすべてソフト化され、通産省の1972年の調査ではJIS K 3363で測定された生分解度は加重平均で衣類用粒状洗剤が94.6%、台所用液体洗剤が96.4%であった。

そこで、実際の下水、河川水を振とう培養してメチレンブルー活性物質(MBAS)、酸素消費量(OC)減少率から洗剤の生分解性を調べた。さらに、合成洗剤使用の家庭下水からジオクチルスルホコハク酸ナトリウム順化菌を分離育成し、人工下水に添加して生分解性を検討した。

次に、市販の洗剤のOC負荷とその減少率から、合成洗剤と石けんか環境に与える有機物負荷を比較した。

#### 2 分析方法

##### 2.1 メチレンブルー活性物質(MBAS)

MBAS濃度は、JIS K 3363に準じて定量した

##### 2.2 酸素消費量

100℃における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量[OC(Mn)]及び重クロム酸カリウムによる酸素消費量[OC(Cr)]は、それぞれJIS K 0102に準じて定量した。

#### 3 実験及び結果

##### 3.1 MBASの減少速度

合成洗剤使用の家庭下水を室温(約26℃)で振とう

培養してMBAS、OC(Mn)の経日変化を見た。結果をFig. 1に示す。MBASは5日後に95%減少した。OC(Mn)は4日で20%減少したがそれ以後は平行になった。

河川水を氷室(約6℃)で静置培養し、室温では静置培養と振とう培養を行ない、MBASの経日変化を比較した。結果をFig. 2に示す。氷室で静置培養したものは2週間後もほとんど変化が見られなかったが、室温で静置培養したものは8日で89%、振とう培養したものは5日で95%減少した。静置培養と振とう培養とを対比してみると、MBASで示される生分解率に差は見られなかったが振とうすることにより生分解時間が短くなった。

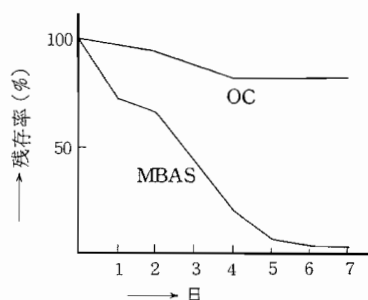


Fig. 1 家庭下水を振とう培養した時のMBAS、OC減少率