

報告書概要

①技術研究開発テーマ名	利根川水系矢場川における難分解性着色物質を原因とする色濁河川の健全化
②研究代表者	
氏名	所属・役職
伊藤 司	群馬大学大学院理工学府・准教授
③共同研究者	
氏名	所属・役職
青井 透	群馬工業高等専門学校・特命教授
清水 義彦	群馬大学大学院理工学府・教授

④背景・課題

利根川水系の渡良瀬川の支川である矢場川は、地場産業による染色工場からの着色廃水について地域住民から長年にわたり強く水質改善が求められているが、解決策となる技術が確立されておらず、大きな課題となっている。そのため、平成 23 年 1 月の清流ルネッサンス II 地域協議会では、色濁対策研究会を設置し、色濁対策の解決を図っていくことが決定された。一方、公共用水域に放出される染色廃水は、難分解性で水中における残留性が高い物質であり、長期間暴露により人の健康や生態系に影響を及ぼす可能性が高いため、流域圏の問題として取り組むべき課題であった。

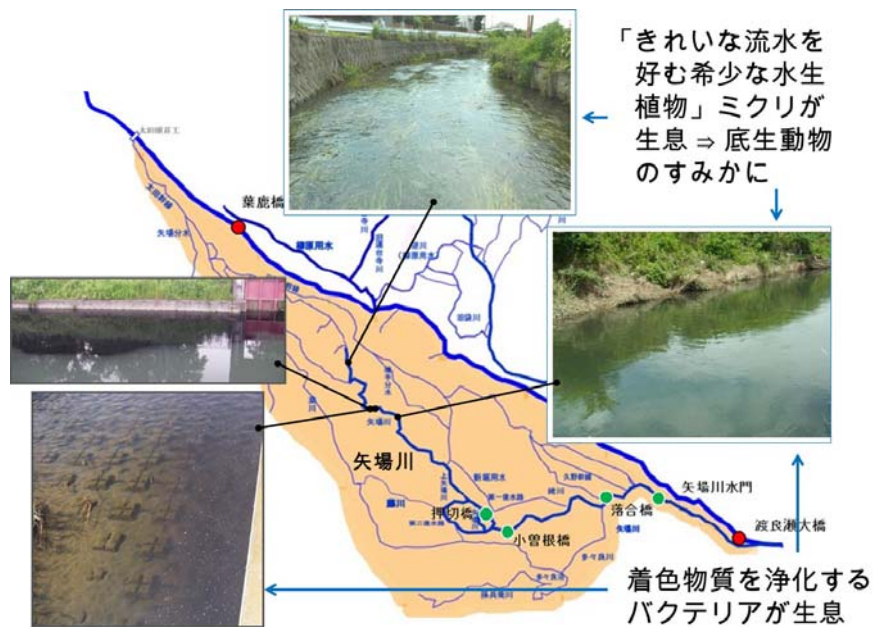


図 1. 矢場川 (2011年時点)

⑤技術研究開発の目的

多種類の難分解性物質を含有する染色排水が原因となり色濁した河川の健全化が目標である。そのために、①河川の生態環境、水質、河床堆積物の調査を実施して現状を把握すること。②色濁の原因である染料を処理するために、脱色微生物の探索と脱色促進条件を研究、③色濁水の汚染度評価方法を開発すること。④水質からは見えない色濁汚染の残留の程度を河川底質を対象に調査することである。

⑥技術研究開発の内容・成果

【概要】

矢場川の河川水質と生態は過去 20 年間で水質の BOD の改善に伴い、底生動物と魚類の種類および多様性が改善傾向にあることが判明した。難分解性の染料を脱色する微生物を分離培養し、脱色促進条件を明らかにし、さらに容易に培養できるようにした。従来の色度の対象色相とは異なる染色工場廃水の

色の程度を評価できるように着色度評価方法を開発した。河川底質中の微生物による染料分解能力および芳香族アミン分解能力を経時的に調査することで、底質中に残存する色濁汚染の程度を評価し、回復への変遷過程を推察することができた。

以下にそれぞれの内容についての詳細を記す。

⑥-1 河川の生態環境と水質の調査

6-1-1 BOD

1996～2009 (H8～H21) 年における矢場川 4 地点、渡良瀬川 3 地点の BOD の経年・経時変化より、矢場川、渡良瀬川ともに経年的に減少傾向にあり、特に矢場川では 2000 年を境に大幅な改善がみられる。矢場川では 2000 年に、環境基準 (C 類型)、清流ルネッサンス II 目標値である 5mg/l を下回ってからは、年々減少を続け、2005 年からは上流の地点では水産用水基準 (サケマスユの生育、サケマスユ以外の繁殖: 3mg/l) を満足するレベルにまで低減している。また渡良瀬川では若干の減少傾向がみられる。

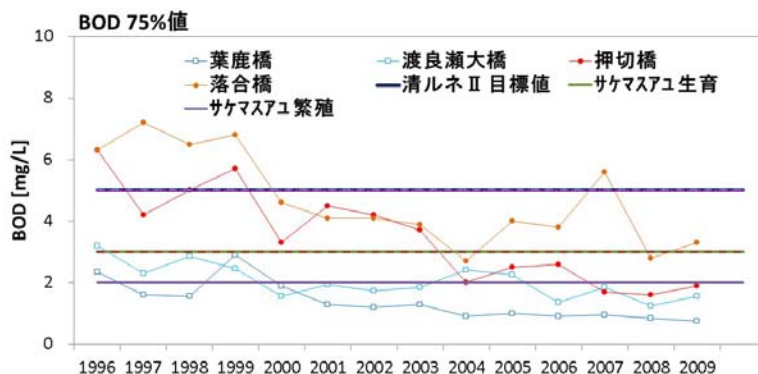


図 2. 矢場川と渡良瀬川の BOD

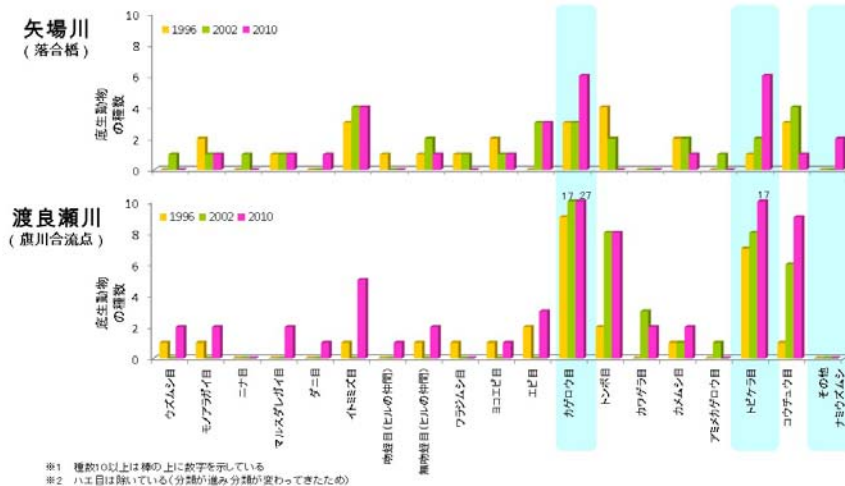
6-1-2 DO

環境基準 (C 類型) 5mg/l 以上、清流ルネッサンス II 目標値 6mg/l を 1996 年から満足した状態が継続されている。渡良瀬川は概ね横ばいの傾向であるが、矢場川では経年的に改善傾向にあり、近年では渡良瀬大橋と同レベルとなっている。

6-1-3 T-N、T-P

T-N (全窒素) は経年的な減少傾向が見られるが、いずれの地点も水産用水基準 (サケマスユ以外の生息・繁殖: 1mg/l) までには至っていない。

T-P (全りん) は T-N と同様に経年的な減少傾向が見られる。特に矢場川の 2 地点ではここ 15 年で大きく減少しており、2006 年頃からは、水産用水基準 (サケマスユの生息・繁殖: 0.2mg/l) を満足するレベルにまで改善されてきている。



※1 種数10以上は種の上に数字を示している
 ※2 ハエ目には入っている(分類が進み分類が変わったため)

図 3. 矢場川と渡良瀬川の底生動物の種類数

6-1-4 底生動物

底生動物については魚類と同様に河川水辺の国勢調査の結果を整理した。矢場川での調査地点は魚類と同様落合橋の 1 地点である。渡良瀬川本川の比較対照地点として周辺環境が類似する旗川合流点を選定した。両地点での 3 年分を調査した。

矢場川: 確認種数は、若干の増加傾向がみられる。目別確認種数は、コカゲロウ類などのカゲロウ目、ヒゲナガカワトビケラ等のトビケラ目の種類が増加したほか、きれいな水を好むナミウズムシも確認されるようになった。

渡良瀬川: 確認種数は明らかに増加している。目別確認種数は、比較的水質の良好な河川によく見ら

れるヒラタカゲロウ等のカゲロウ目、ナガレトビケラなどのトビケラ目の種数が大幅に増加している。

6-1-5 魚類

魚類については、河川水辺の国勢調査の結果を整理した。矢場川での調査地点は落合橋の1地点である。渡良瀬川本川の比較対照地点として周辺環境が類似する旗川合流点を選定した。両地点での3年分を調査した。

矢場川：確認種数は、：H14（2002）以降、増加傾向がみられる。種類別でみると、比較的水質の良好な河川にみられるアブラハヤやウキゴリ等の種（3種）が確認されてきている。

渡良瀬川：確認種数は、H14（2002）以降、増加傾向がみられる。種類別では、水質の良好な河川にみられるアユやシマドジョウ、アブラハヤ等の種（5種）が確認されてきている。

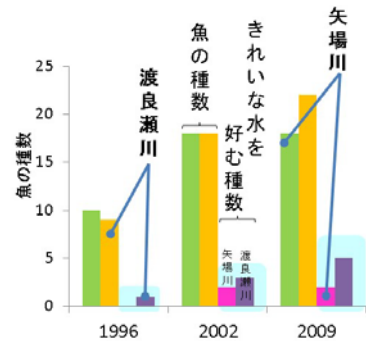
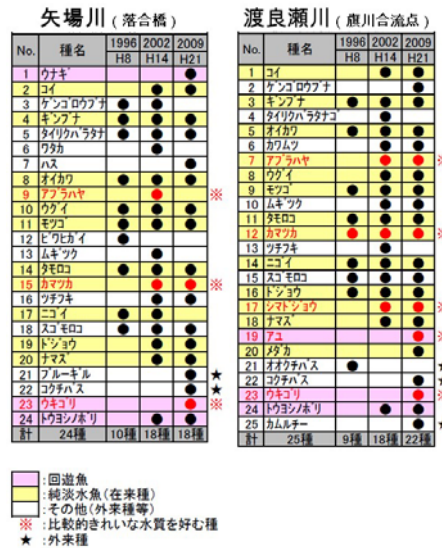


図4. 矢場川と渡良瀬川の魚類の種類数

⑥-2 脱色微生物の探索と脱色促進条件

6-2-1 背景

着色剤（染料など）は、繊維染色、食品、化粧品、印刷など実に多様な用途に使用されている。そのためこれらを含んだ排水には、染色工場などの産業から明らかな着色水として排出されるものもあれば、日常生活において家庭排水から微量に常に排出されているものまであり、水環境汚染の観点からは着色剤は点源汚染の要素と面源汚染の性質を合わせもつ。食品等の口腔摂取される着色剤に関する安全基準は厳しいが、その他の用途の着色剤には、それ自身あるいは代謝により変異原性などの有害性を示すものも多数存在する。

染料には、化学構造にアゾ基をもつアゾ染料が有名である。アゾ染料は染料の中では最も多く用いられており、その種類は何万種ともいわれる。この他、アントラキノン構造を有するアントラキノン染料も発色に優れていることから化学繊維の染色にはよく用いられている。染料などの着色剤は用途として要求される性質上、耐光性や耐候性などの耐性を有し、水環境中に排出された場合に自然には分解され難い難生物分解性の環境汚染物質となる。実際に筆者らは都市下水処理場の活性汚泥を用いて繊維染色工場廃水の脱色を試みたが全く脱色できなかった。微生物作用により脱色させるためには活性汚泥を構成する微生物群集とは異なる微生物群が必要であると考えられた。

染料を含んだ着色水の生物脱色に関する研究報告例は国内外で多く、実廃水を対象にしたリアクターレベルの研究から、特定のアゾ染料と分離株を用いた酵素や遺伝子に関する研究まで、対象生物も菌類、酵母、細菌など、多方面からアプローチされている。しかしながら、染色廃水による河川等の着色汚染の問題は国内外に依然として存在している状況にあり、導入しやすい脱色技術の開発が必要であると思われる。

染色工場廃水などの染料を含んだ着色廃水の脱色処理装置を開発するために、着色物質は難生物分解性であることから、脱色能力があり水環境中に存在しやすい微生物（特に細菌、水中では細菌類は菌類より優占しやすい）を探索することと、その微生物の脱色能力を効果的に発揮させるための条件を明らかにすることがまず重要であると考えている。

6-2-2 分解菌の探索

染色工場から排出される着色廃水を脱色できるバクテリアはどのようにして見つけ出せばよいのか。環境浄化のための分解菌を探すときの常套手段は、汚染源（工場等）や浄化しなければならない汚染環

境現場から水や土を採取し、それを分解させたい汚染物質を用いて培養することである。試行錯誤しながら培養を繰り返し、水や土の中に存在する無数のバクテリアの中から分解菌を探し出す。着色廃水の脱色微生物の場合、筆者らは染色工場の染色廃水の配管の内壁から取得した。配管内を流れる廃水は出口温度 40℃以上あり、内壁には黒紫色に着色した泥状のぬめりがあった。このぬめりを実験室に持ち帰り、DAPI 染色（核酸染色）して蛍光顕微鏡で観察すると、微生物膜（微生物集塊、以降、染色工場汚泥とよぶ）であることが判明した。採取した染色工場汚泥を赤紫色に着色した実際の染色工場廃水（廃水処理前）に試験的に 10v/v% 入れて室温で静置したところ、1 日経過後には着色水は脱色された。その後、この脱色は微生物作用によるものであることが確認され、染色工場汚泥から複数株のバクテリアを分離した。

一方、脱色作用を示す微生物が河川中（主に底泥）にも存在するのか調査を行った。染色工場廃水が河川に放流される地点を中心に、上流側に 5 km、下流側に 5 km の区間の底泥を用いて染色工場廃水の脱色実験をした。その結果、上流側 2 km の地点および 5km の地点の河川底泥では染色工場廃水を脱色することはできなかったが、下流側 0.5 km の地点の底泥には脱色作用が認められた。また、下流側 5 km の地点の底泥にも脱色作用が認められた。

河川底泥に脱色作用が認められた理由としては、(i) 放流された染色工場排水の流達により脱色作用を示す微生物がその地点で比較的優占的に存在するようになったこと、(ii) 染色工場の配水管内に存在していた微生物が排水とともに河川水中に流出し、流達したこと、(iii) 染色工場排水の放流地点で堆積していた底泥中に脱色作用を示す微生物が多く存在し、降雨時など河川流量が大きい時にその底泥が流されて下流に到達したこと、などが考えられる。

このように汚染源、汚染現場の両方に脱色作用が見つかり、一方、汚染のない場所では見つからなかったことから、脱色作用を示すバクテリアの存在は汚染状況や汚染歴を表しているともいえる。

6-2-3 分解菌探索から脱色技術への展開

分解菌が見つかったとしても、そのバクテリアを多種多様な化学物質や微生物を含む排水中で実際に機能させることは難しい。排水中で機能できても、十分な浄化速度を継続的に維持できる浄化技術に発展させることもまた難しい。この前者から後者への橋渡しとなるよう、微生物の脱色能力を効果的に発揮させるための条件を明らかにした。脱色を促進する条件は代表的な 2 種類の染料の構造（アゾ系とアントラキノン系）で特に溶存酸素濃度と酢酸添加効果において大きく異なることがわかった。アゾ系染料の場合は低酸素濃度で、酢酸添加が脱色に効果的であり、アントラキノン系染料の場合は酸素濃度が高い条件が適していた。実際の染色工場廃水の脱色条件はアゾ染料の脱色条件に類似したことから、廃水中の着色原因物質はアゾ染料が主である可能性が示唆され、アゾ染料を分解できる微生物を活用することが有効であると考えられた。また、染色工場廃水の脱色は有機物分解と同時に進行し、有機物分解に対する脱色反応の寄与が大きいことが推察された。脱色の促進には、低酸素濃度を維持しつつ廃水と汚泥の接触面積を大きくすることが重要であると考えられたため、固着系微生物による処理（生物膜処理）が有効であると考えられた。本研究の結果は染料などの難生物分解性の着色物質を含む廃水の処理条件およびシステム設計において有用な情報になる。

	アゾ染料 コンゴレーレッド	アントラキノン染料 アリザリンレッド
pH (38°C)		
pH 5	+ ^a	+
pH 6	+ ^a	+
pH 7	+	-
pH 8	(+)	-
酸素 (DO) (pH 6-7, 38°C)		
酸素 > 5 mg/L	(+)	+
酸素 < 1 mg/L	+	-
+ 酢酸 (pH 6, 38°C)		
100 mg-C/L	++	-

脱色に要した時間: ++ 1日、+ 3-7日、(+) 8-14日
aは+の中でもやや速

図 5. アゾ系染料およびアントラキノン系染料の脱色における pH、DO、酢酸添加の検討

⑥-3 着色水の汚染度評価方法（明彩色度評価法）の開発

6-3-1 背景

着色水は自然由来と産業由来を合わせると色そのものも色の原因物質も様々である。色は視覚的に容易に捉えられるため、色や着色の程度から人は感覚的に汚濁や汚染の程度を判断し得る。例として染色廃水では色の除去は難分解性着色物質の分解と相関が高いため色を評価する意義は大きい。その一方、水の色や着色の程度の評価方法は色が必ずしも直接有害物質を表さないためあまり注目されず、評価方法が限られている。たとえば色度は色の評価対象が腐植質などの淡黄色に限定される。希釈法は評価測定に個人差があり、自然光や蛍光灯の光など測定環境に影響を受け、低着色度の判断が難しい。また、特定波長の吸光度測定法では色の原因物質が多様な試料は吸収波長が不明確で適用が難しいなどの問題点がある。

そこで、従来の色度の対象色である淡黄色のみならず、染色排水の黒紫色など様々な着色水の着色度を評価できる新規着色度評価方法を開発することを目的とした。この方法が従来の色度と同等かそれ以上に着色度を評価できるか、また、実河川に適用して着色汚染の程度を評価できるか検討した。

6-3-2 実験概要

着色水の標準試料として Pt-Co 色度標準液（淡黄色溶液）、フミン酸溶液、実際の染色工場排水（黒紫色など）などを用いた。河川水は、染色工場排水による汚染のある矢場川（栃木県足利市）の工場排水放流口の上流 6 km の区間の 8 地点、利根川中流域、利根川水系中流域支川から採水した。採水した河川水はガラス繊維ろ紙によりろ過を行った。

試料水を分光光度計により 1cm あるいは 10 cm キュベットを用いて可視光領域 380~780 nm を波長スキャンした 5~20 nm ごとの吸光度値を用いて刺激値および刺激純度を求めた。刺激値と刺激純度はそれぞれ明度と彩度に相当する。刺激値および刺激純度の算出において、光源や視野角、xy 色度図を用いた方法と Lab 均等色空間を用いた方法を検討した。色の評価条件は JIS Z8720、JIS Z8719 を、刺激値算出方法は JIS Z8701 を参照し、改良した。

本着色度評価法は、試料水の刺激値（明度）と刺激純度（彩度）を縦軸と横軸に用いた 2 次元座標にプロットすることにより評価する方法であるため、これを明彩色度評価法と名付けた。その評価はたとえば図 7 では明度 105 彩度 0 の位置が純水である。色度標準液の色度が高くなると色の明るさ（明度）が低下し、色が濃くなる（彩度があがる）ためプロットは右下に移行していく。つまり色の濃淡がこの明彩色度座標で区別されることになる。さらに、試料水と純水との距離を求め、検量線にあてはめることで着色度の数値化ができる。

6-3-3 着色水の評価結果

色度標準液 1~1000 度の範囲で Lab 均等色空間を用いた方法で評価を行い、色度標準液と純水との距離を算出してプロットした（図 6）。また、近似線を求めて検量線を作成した（図 6）。測定点のプロッ

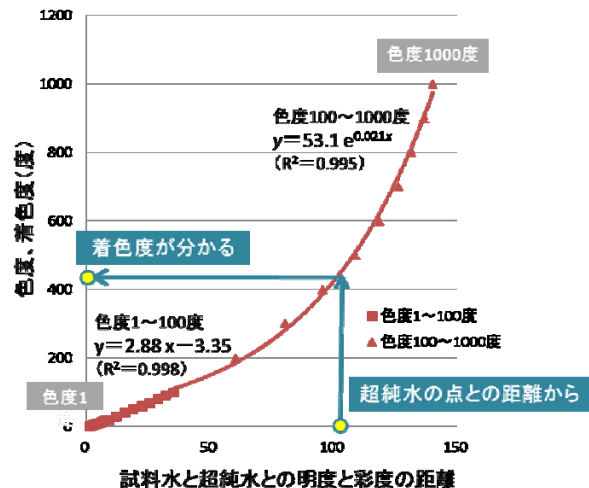


図 6. 明彩色度評価方法により色度を評価した際の検量線と評価イメージ

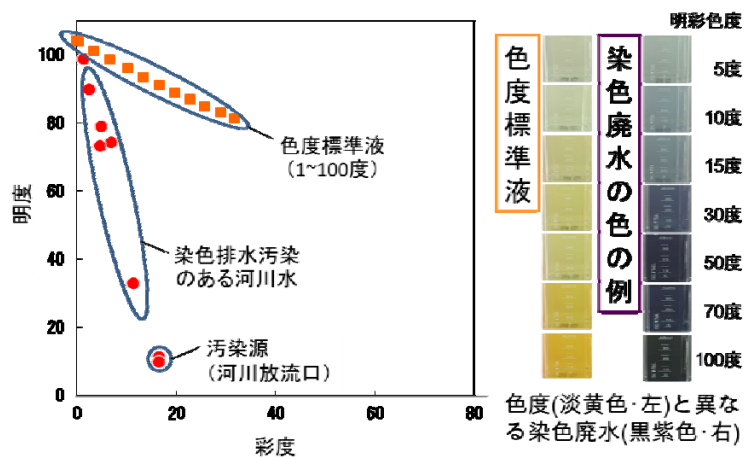


図 7. 明彩色度評価法による染色排水汚染のある実河川の評価結果および Pt-Co 色度標準液の評価結果。明度 105 彩度 0 が純水

トと相関の高い検量線を作成することができ、本方法が従来の色度評価と同様に着色度を評価でき、かつ従来の色度評価では希釈を必要とする濃度の濃い 100～1000 度の標準液も、希釈せずに評価できることが示された。フミン酸溶液も濃度 0.1～1mg/L の範囲で検量性して評価することができた。

続いて河川水を明彩色度評価法で評価した結果を示す(図 7)。染色工場排水の混入が目視で確認される河川水を明彩色度座標にプロットした結果、染色工場排水は色度標準液の淡黄色より色が暗いため、明度がより低く、明彩色度座標上で色度標準液と区別された。汚染源地点で採水した河川水の評価座標は最も右下となり、採水地点が汚染源から距離が遠いほど評価座標が左上となり、着色汚染の程度を評価できる可能性があることが示された。

⑥-4 河川底質からみる色濁汚染の残留度調査(水質からは見えない汚染)～河川底質の染料脱色分解能力および芳香族アミン分解能力による河川の染色汚染評価～

6-4-1 背景

染色排水は排水基準以下であっても残留する多種類の染料により着色し、放流先河川で周辺住民に不快感を与える。染色排水中の染料は一般に難分解性で水中における残留性が高く、それ自体あるいは代謝により変異原性などの有害性を示すものも多数存在するため、長期間暴露により人の健康および魚類や水生生物を含む生態系に影響を及ぼす可能性がある。たとえば、実際に使用されている染料の 65% を占めるとされるアゾ染料が分解される際に、発がん性を有する芳香族アミンが生成されることが懸念される。

このように染色工場排水による河川の染料汚染を評価することは重要であるが、染色工場では 100 種類を超える染料が使用され、廃水処理や河川底質で部分分解を受ける可能性も考慮すると、個別物質の測定による評価は難しい。

筆者らは、河川が染色工場排水に汚染されていると、染料が沈殿・沈着した河川底質において微生物による染料分解能力が高まり、さらに染料の分解過程で生じる芳香族アミンの分解能力も高まるのではないかと考えた。つまり「河川の染色工場排水汚染」と「底質の微生物学的な染料分解能力」と「底質の芳香族アミン分解能力」の三者には相関関係があると考えている。この関係性を示すことができれば、「底質の染料分解能力」と「底質の微生物学的な芳香族アミン分解能力」により「河川の染色工場排水汚染」を評価できることになる。

そこで染色工場排水による汚染を受けていた河川の汚染源の上流から下流までの底質を採取し、微生物学的な染料分解能力および芳香族アミンであるアニリンの分解能力を調査することにより、河川底質の「河川の染色工場排水汚染」を評価することを目的とした。

6-4-2-1 底質の採取地点

河川水と底質の採取地点を図 8 に示した。矢場川の染色工場敷地内排水貯水池を地点 P とし、地点 P から上流 3.2km, 1.2 km を地点 1, 2 とし、地点 P の 1 km 内に地点 3～5、下流 8 km, 10 km, 16 km をそれぞれ地点 6, 7, 8 とした。矢場川は図 8 の P 地点に染色工場があるが 2012 年 6 月より操業が停止された。そのため現在は染色排水の矢場川への放流がなく、P 地点近辺の河川水は見かけ上は着色した様子はなく、工場稼働時のような臭気も感じられなくなった。



図8. 矢場川の底質調査地点

6-4-2-2 底質の染料分解速度実験

染料分解速度を求めるためのモデル染料としてアゾ染料 Congo Red を用いた。洗浄後の各地点の底質を 15 ml チューブに入れ、LB 液体培地 25 倍希釈溶液 10 ml、Na₂S(10 g/L) を 0.1 ml、Congo Red(1g/L) を 0.2 ml、窒素置換を 3 分行った後 38℃ で回転攪拌させた。定期的にチューブを観察し、遠心分離後の上澄水が無色で且つ沈殿した底質に染料吸着が認められない状態まで回転攪拌を続け、要した時間と底質の VTS(有機物量)より各底質の染料分解速度を算出した。

6-4-2-3 底質のアニリン分解実験

アニリン濃度 100 or 200 mg/l とした M9 培地に、M9 培地で 3 回洗浄を行った底質を入れ、37°C で振とう培養 (160 rpm) を行った。培養は 3 日間行い、経時的にガスクロマトグラフィーでアニリンを測定した。測定の前処理として 12000 rpm で 3 分間遠心分離後、0.20 μm フィルターでろ過を行った。

底質によるアニリンの減少が微生物反応によるものか否かの調査は、地点 P から採取した底質を用いた。オートクレーブ滅菌した底質と無処理の底質を用い、富栄養時と貧栄養時の違いを合わせて調査するため、貧栄養状態として M9 培地 (有機物含まず) を富栄養状態として 25 倍希釈した LB 培地を使用した。

底質のアニリン分解能力を評価するための底質重量は、アニリン分解実験に供する底質の湿潤重量を 0.1 g、0.04 g、0.025 g の 3 段階にして、異なる底質量でアニリン分解能力の違いを評価することにより行った。底質重量 0.4 g では他の条件と比べて明らかに分解速度が遅くなった。これは底質量が過多で測定間隔内で分解を終えてしまったためであり、この条件では分解速度の正確な評価は不可能である。また、0.04 g と 0.025 g を比較すると 0.04 g のほうが安定して高い分解速度を示しており、より適した条件である。したがって底質は湿潤質量で 0.04 g を採用することとした。

6-4-2-4 染料脱色微生物によるアニリン分解実験

筆者らはこれまでの実験でアゾ染料を脱色可能な微生物を獲得している。また、矢場川の底質もアゾ染料を脱色可能である。矢場川の底質によるアニリンの分解とアゾ染料の脱色は同じ菌の働きによるものなのかを調べるため、アゾ染料脱色微生物の純菌がアニリンを分解可能であるか実験を行った。実験方法は底質による実験と同様であるが、底質の代わりに微生物を添加している。添加量は底質と同体積とした。実験の結果、アゾ染料脱色微生物にはアニリン分解能力が認められなかった。そのため、底質で染料を分解している微生物とアニリンを分解している微生物は異なる種である可能性が高い。

6-4-3-1 染料濃度と染料分解速度の相関

地点 P は染色工場稼働時は黒紫色に着色した排水で満たされ、色度は染料濃度を反映していた。染色工場稼働時は約 40 から 100 近くの色度があったが、操業停止後 5 カ月で約色度 5 度まで低下した (図 9A)。操業停止により河川へ放流する水門が閉鎖され、染色排水が貯留されたままであったが、雨水による希釈と底質への沈殿・沈着、底質での分解等により色度は、染料も同様に、低下していったと思われる。一方、染料分解速度は工場稼働時は 250 mg-染料/day/g-VTS であったが、5 ヶ月後は 100 mg-染料/day/g-VTS、その以降はさらに低下した (図 9B)。色度 (≒染料濃度) の低下と共に染料分解速度も小さくなる傾向が認められ、染料濃度と染料分解速度には正の相関があると考えられた。染色工場排水放流地点から上流 8km に位置する地点 0 を染色排水の影響のない底質とみなし、染料分解速度を求めたところ 3 mg-染料/day/g-VTS であったことから、染色工場稼働時の地点 P の底質は染色排水の影響により染料分解能力が高かったことが示される。

矢場川の各地点の底質の染料分解速度の経時変化を図 10 に示す。地点 P 周辺 1 km 以内の地点 3~5 では、工場稼働時の染料分解速度は 10 mg-染料/day/g-VTS 以上であったが、1 年半後は 2~5 mg-染料/day/g-VTS まで低下し、地点 0 と

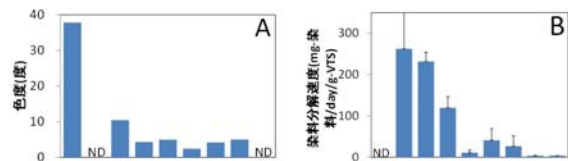


図9. 染色工場敷地内の排水貯水池の色度(A)と底質の染料分解速度(B)の経時変化
横軸は左から右へ時系列に、2011Dec, 2012May (ここまで工場稼働、以降停止)、2012Sep, 2012Oct, 2012Nov, 2012Dec, 2013Apr, 2013Aug, 2013Oct

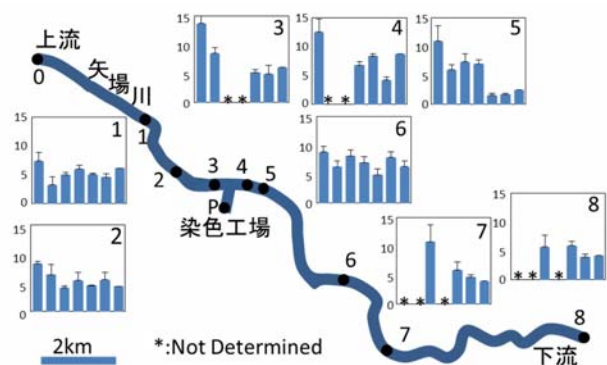


図10. 矢場川の各地点の底質の染料分解速度の経時変化
横軸は左から右へ時系列に、2011Dec, 2012May (ここまで工場稼働、以降停止)、2012Sep, 2013Apr, 2013Aug, 2013Oct, 2014Jan
縦軸は染料分解速度(mg-染料/day/g-VTS)

同程度であった。よって、染料分解速度からは底質に沈着した染料が分解され、底質は染料汚染のない状態まで回復してきているといえる。地点Pから下流8kmの地点6では染料分解速度の有為な変化は認められなかったため、染料分解速度で評価される染色排水の影響範囲は8km以内までと考えられる。地点Pより上流3.2km、1.2kmの地点1、2では、工場稼働時から染料分解速度の有為な変化はなく、染色排水の影響を受けていないためであると考えられた。

6-4-3-2 河川底質によるアニリン減少要因

地点P底質を用いた際のアニリン濃度の経日変化を図11に示す。滅菌処理を施さず、培地にM9を使用した底質のみがアニリン分解能力を示した。オートクレーブ滅菌した底質ではアニリンが減少せず、無機のM9培地でのみ分解が起きたことから、底質によるアニリンの分解は微生物の働きであり、また、貧栄養時にのみ分解が起こることがわかった。底質によるアニリンの分解は、実際の河川水中と同様に貧栄養環境下で、底質中の微生物がアニリンを炭素源・エネルギー源として代謝することによる現象であると推測された。

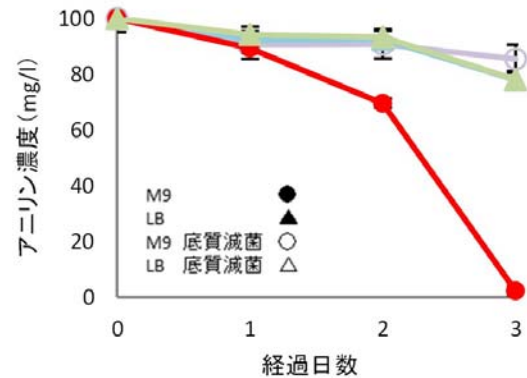


図11. 底質のアニリン分解能力

6-4-3-3 各地点でのアニリン分解速度の比較

各地点の底質のアニリン分解速度を図12に示す。染色工場排水が河川に放流される前の排水貯水池（地点P）から採取した底質が最も脱色能力が高かった。染色排水の影響を受けていないと思われる地点2の底質では、他の地点と比べてアニリン分解速度が小さい。排水放流地点のすぐ上流である地点3は河川の中では最も分解が速く、地点2の約5倍の分解能力を示している。なお、この矢場川の地点P周辺は流れが遅く、河川に放流された排水が風の影響などで上流に逆流していく様子が確認されており、地点3は染色排水の影響を受けている。工場下流の地点5、6についても地点2と比較して2倍以上の速度を示している。したがって、染料汚染を受けている流域の底質はアニリンの分解能力を持つようになり、汚染の影響が大きい地点ほどアニリン分解能力が高くなる可能性が示された。

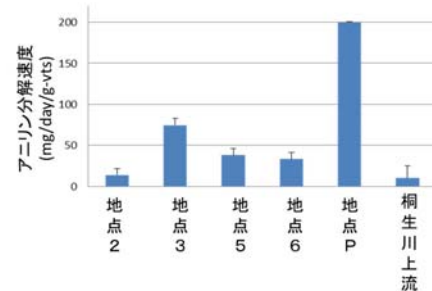


図12. 矢場川の各地点のアニリン分解能力
(2013年10月、工場操業停止後の底質)

6-4-3-4 時間経過によるアニリンの分解能力の変化

地点P、2、3、5、6の底質のアニリン分解能力の変化を図13に示す。すべての地点において、工場稼働当時の底質より、工場停止後の底質のほうが高いアニリン分解能力を示している。特に数回測定を行っている地点Pと5と6においては時間経過とともにアニリン分解能力が向上しているという傾向が見える。

矢場川底質の染料分解速度と合わせて考察を行うと、染料の脱色速度はほとんどの地点で染色工場稼働停止後徐々に脱色速度（染料分解速度）は低下していく傾向であり、アニリンの分解能力とは反対の変化である。つまり、染料脱色速度が減少していくほど、アニリン分解能力は増加していく傾向である。染料脱色能力と染色廃水汚染の程度には正の相関があることを示したが、河川の染色廃水汚染がなくなると河川底質のアニリン分解能力は高くなるようである。

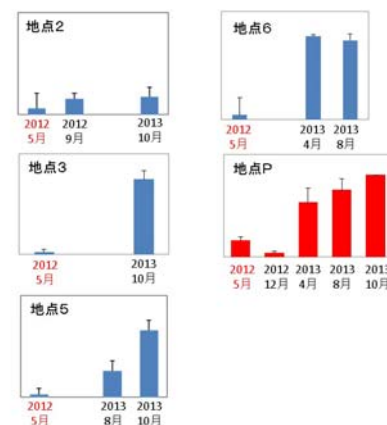


図13. 染色工場操業停止後のアニリン分解能力の経時変化
2012年5月は工場操業停止前

6-4-4 河川底質による染料および芳香族アミンの分解メカニズム

底質の染料分解速度と水中の染料濃度には正の相関が認められ、底質の染料分解速度で矢場川の染料汚染を評価できると考えられた。矢場川の底質の染料分解速度を求め、河川の染料汚染を評価したところ、長年染色排水の影響を受けていた地点の染料汚染は低下傾向にあり、2013年末時点では汚染のない底質と同程度であると見なすことができる。一方、河川底質によるアニリンの分解作用は、貧栄養環境下で底質中の微生物が炭素源・エネルギー源として代謝することによって生じる現象であること、かつて染色廃水汚染を受けていた地点の底質においてのみ分解は生じること、そのうえで染色廃水汚染の程度(底質の染料脱色能力)と芳香族アミン分解能力は逆相関にある傾向があることが示された。

河川底質による染料および芳香族アミン分解メカニズムについて次のように考察できる。河川に染色排水が放流されている間は、染色廃水中の染料を分解可能な微生物が底質中で増殖し、炭素源として染料を利用する。その結果、中間生成物として芳香族アミンが生成され、底質中に蓄積していく。染色工場が停止して染色排水が河川に放流されなくなると、河川水中の染料濃度は低下し、同時に河川底質の染料濃度および染料以外の排水中に含まれる有機物濃度も一気に低下し、貧栄養状態になる。その結果、今度は代わって、底質中に蓄積した芳香族アミンを炭素源として利用できる微生物が増殖する。このようにして、染色廃水汚染を受けていた地点では、底質の芳香族アミン分解能力が高まったのではないかと推測することができる。

本研究の結果から、河川の染色排水汚染と底質の染料分解速度には相関があり、河川水の染料濃度が高い(低い)と、河川底質の染料分解速度も大きくなる(小さくなる)ことから、河川底質の染料分解速度より、河川の染料汚染の評価が可能であるといえる。染色排水に汚染された河川の底質では、染料の微生物分解 → 芳香族アミンの生成 → 芳香族アミンの微生物分解 の反応が逐次的に進行することにより、染色排水汚染の影響が小さくなっていくと考えられた。矢場川では、2014年3月時点で染色排水汚染のない底質と同程度の芳香族アミン分解速度まで低下し、染色排水汚染から回復傾向にあると考えられる。

⑦今後の課題・展望

色濁の主要排出源の染色工場が操業停止になり、河川水自体の見た目はきれいになった。しかし本当に染色廃水の汚染影響が河川に残存していないのかどうか問題である。本研究の結果、染料が分解されても、底質には芳香族アミンが残存している可能性が高いことを示唆された。底質が芳香族アミンを分解して汚染のない状態まで回復するためには時間を要する。

河川底質の微生物活性は河川水質や汚染度や汚染履歴を表すため、河川環境評価において微生物活性を評価することは、何を知らたいために、どのような微生物活性を評価するのかわかれば有用な方法になり得る。現状では定量の精度が課題である。将来は次世代シーケンサーを利用した底質中の全微生物群集解析により河川環境を評価できるようになるかもしれない。

一方、河川底質や河川生態系に及ぼす染料や芳香族アミンの影響は明らかではなく、これを解明することは新たな難題であると思われる。河川底質の研究結果より染色廃水処理技術についても、染料の色はもとより、生成される可能性のある芳香族アミン(あるいは排水の芳香族アミン生成ポテンシャル)をも十分低減できる性能が求められるといえる。

染色工場排水の色そのものは有害性を表すものではないが、河川環境に未解明な影響を与える可能性がある。これまでのように地域の課題に詳しい河川事務所が大学や市民や自治体などの関係各所と連携して課題に取り組んでいくことが重要であると思われる。