

四万十川あわ発生機構解析調査結果

藤村茂夫・邑岡和昭

要 旨

四万十川の泡発生現象は景観や水質悪化兆候への懸念など問題視されていたが、発生実態など不明点が多く、発生実態・発生機構・原因物質等について平成10～12年度に調査した。

泡現象の発生実態は、強弱の差はあるものの中下流域を中心に渓流域を含めた水系全体で観察され、特に視覚的に目立つ泡沫の形成では河川形態との間に対応関係が伺われた。

表面張力測定を基にした発生機構調査から、泡現象の原因物質が界面活性物質特有の表面吸着性を有し、この表面吸着作用によって河川流下過程で水面への濃縮分布が進み、河川水面の起泡性を高めていることが推定された。このことは、水面安定域下流の攪拌部で泡発生が多く、そこに旋回流等による泡の集積作用が加わることで泡沫が形成し易くなるという河川形態との対応を説明するとともに、河床勾配の緩やかさなど四万十川の特有な河川条件が泡現象を起り易くしていることを示唆した。

原因物質等の調査では、泡現象の主原因物質は陰イオン基を有する多糖質であり、その発生源は河床の付着藻類が有力候補の一つと推定され、四万十川の泡現象は直接的には自然系由来の現象であると推定された。

多糖質の界面活性作用による泡現象は、身近な公園の噴泉等でも発生しそれ自体は珍しい現象ではなく、大規模なものでは日本海の波の花などにも類似点があることが確認された。

1 はじめに

(1) 背景

高知県は、四万十川を県民・国民共有の環境財産として保全活用し、次世代へ引き継いでいくため、平成8年3月に「清流四万十川総合プラン21」を策定した。プランは、四万十川の自然環境を保全活用するため流域の総合的な科学研究推進の必要性を掲げており、四万十川の清流環境にふさわしい独自の環境評価指標の設定や、河川水のごりや色の問題、自然浄化力問題等の重要な調査研究課題があることを示している。このため、当センターとしてもプラン策定以来これまで、「四万十川にごり発生機構解析調査」、「環境基準類型の指定変更に関する調査」、「四万十川方式水処理技術研究」などの諸課題に取り組んできた。

本調査は、これら一連の四万十川に関する科学的調査研究の一環として、四万十川水系で観察される「泡の発生現象」について調査したもので、

高知県四万十川対策室からの行政依頼業務として実施した。

(2) 調査目的・内容

四万十川の泡発生現象には、これまで、景観上のイメージ低下や水質悪化の兆候を懸念する声が流域内外から寄せられてきた。しかし、泡の発生実態等を系統的に調査したことがなく、原因についても人為系から自然系まで様々に見解が分かれるなど不明点の多い現象であった。

このため、四万十川の保全活用を進めていく上で、泡の発生現象に関する科学的な基礎資料が必要と考えられ、その発生実態・発生機構・原因等について調査することになった。

調査内容は次のとおりで、行政的観点から、水質環境基準がAAという清流域にもかかわらず発生する原因、発生のしくみ等の基本事項の解明に重点を置いたものとなった。調査は主に平成10～11年度の2年間実施し、平成12年にも一部追加調

査を行った。

①発生実態の把握

流域全体の観察調査および流域関係者へのアンケート調査から、発生分布や発生形態の特徴等の把握を試みた。

②発生機構の推定

公共用水域水質測定結果のLAS等の関連データから泡の発生現象を説明することは難しく、発生機構の推定には別視点による考察が必要と考えられた。そのため、界面活性物質の基本的性質の一つである表面吸着性に着目して、水面の表面張力の経時変化を中心にした発生機構の推定を試みた。

③原因主成分の推定

泡沫水や河川水を対象に種々の試験を行い、原因主成分の推定を試みた。

④発生源の推定

上記調査から発生源として有力視された付着藻類について、河床レキを対象に推定試験を試みた。

⑤他の泡発生現象との比較

他の泡現象や県内他河川と比較し、四万十川の泡発生現象の一般性や固有性について考察した。

次に、本調査で使用した用語定義を示す。

<単一泡>

水面上で一つ一つが独立した状態の泡をいう。

<泡沫>

泡が多数集まり、液膜を境に泡同士が接合した状態にある泡の集合物をいう。

<泡現象>

泡の発生自体は純水等でも可能であるが、何らかの界面活性物質によって泡立ち易さや泡安定性が高まり、泡や泡沫が容易に観察される状態を「泡(発生)現象」と呼んだ。

<起泡性>

攪拌等による起泡直後における泡量で、泡立ち易さを示す。

数値的に記載する場合は、測定精度上の問題から、起泡後30秒時点の泡量とした。

<泡安定性>

攪拌等による起泡後、発生した泡量が保持される程度をいう。

数値的には、起泡後30秒以降における経時的な泡量とした。

<界面活性>

「起泡性」と「泡安定性」の両性質を含めた意味で泡現象をとらえる場合に使用した。

また、「起泡性」と「泡安定性」の増大につながる界面活性物質による表面張力低下状態にも適用した。(式(2-1)~(2-5)参照)

<界面活性度>

標準的な界面活性を示すものとして、ラウリル硫酸ナトリウム(SDS)100mg/l水溶液を界面活性標準液に選び、この標準液との比較で起泡性や泡安定性を評価した。具体的には、同量のSDS100mg/l液とサンプル液を同時に攪拌して、SDS100mg/l液の泡量が10ml起泡した場合に対するサンプル側の泡量として相対評価した。詳細は5.1を参照。

2 泡現象の関連知識整理

2.1 泡の力学的状態から見た起泡性・安定性

起泡や安定性の現象は確率的要素が大きく、定量的に説明することは難しいとされるが、ここでは泡の力学的状態から示される泡現象の性質を見る。

(1) 単一泡

単一泡では液薄膜をはさんで、大気圧 P_0 、泡内部圧 P_i 、表面張力 γ の3力が、(2-1)式の関係で釣り合っている。この釣り合いは球面全体にわたっており、泡の一部にゴミの付着や外力が加わると3力の釣り合いは壊れ、泡も壊れ易くなる。

また、(2-1)式によると、攪拌等によって起泡する場合は、外側に向かって凸な曲面を作るため $\Delta P = P_i - P_0 = 4\gamma/R$ の圧力差が必要で、表面張力 γ が小さければ圧力差 ΔP が小さくてよいことが示されている。これは、表面張力低下は起泡し易さをもたらすと解釈される。さらに、(2-1)式は泡径 R が小さいほど内圧 P_i が大きいことも示している。

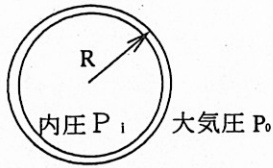


図2-1 単一泡の力学状態

$$P_i = P_0 + 4\gamma/R \quad (2-1)$$

P_0 : 大気圧 γ : 表面張力
 P_i : 泡内部圧 R : 泡半径

(2) 泡 沫

①泡径の違いによる小径泡の消滅作用

液薄膜を隔てた接合状態の泡沫では、(2-2)式で表される関係をもつ。本式によると、隣接した泡の一方たとえばBの泡径が大きい場合は、(2-3)式のように $P_A > P_B$ となる圧力差が存在することが示されている。したがって、隣接した泡同士では、小さい泡の圧力 P_A の方が常に高い関係にあるので、小さい泡内部の気体は液膜を通過して $A \rightarrow B$ へ移動し、最終的にはBの泡に吸収される形でAは消滅することになる。

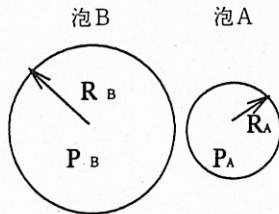


図2-2 泡沫間の力学状態

$$\Delta P = P_A - P_B = 2\gamma(1/R_A - 1/R_B) \quad (2-2)$$

泡Bが大きい場合、 $R_B > R_A \rightarrow 1/R_A - 1/R_B > 0$

$$\therefore \Delta P = P_A - P_B > 0 \quad (2-3)$$

②泡沫の境界膜厚の減少による破泡

下図のように3ヶ以上の泡が接合した場合、泡境界膜の3面が交差する部分（「プラトー境界」と呼ばれる。）が形成される。この交差付近の圧力分布は(2-4)式で示され、交差中心部の圧力 P_2 がその周辺部の圧力 P_1 より常に低い状態になっている。そのため、周辺部から中央部に向かって液体の流動が生じ、液膜は次第に薄くなり破泡に向かう。(2-4)式によると、表面張力 γ が小さいほど圧力差 ΔP が小さくなるため、液体の移動が抑えられ泡沫が安定することを示している。

<泡沫水の膜構成> <泡境界膜交差部の拡大断面図>

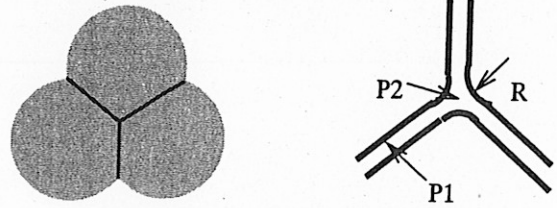


図2-3 泡沫境界膜の力学状態

$$\Delta P = P_1 - P_2 = 2\gamma/R > 0 \quad (2-4)$$

P_1 : 泡沫の平面的接合部の液膜圧
 P_2 : 泡沫接合中心部（曲率部）の液膜圧
 R : 泡沫接合中心部の曲率半径

2. 2 界面活性物質の表面吸着性

水溶性の界面活性物質が共通にもつ性質として、「表面吸着性」がある。この性質は(2-5)式で説明され、液体には熱力学的に安定な自由エネルギー G を減少させる方向として液表面積 S と表面張力 γ をできるだけ小さくしようとする性質がある。純水等の界面活性物質を含まない場合は液表面積を小さくする作用だけになるが、界面活性物質の水溶液ではさらに表面張力が小さい疎水部を水面上に集めて表面張力を低下させる作用が加わる。この水面上への集合作用が、界面活性物質の基本性質の一つである表面吸着性となり、水中よりも水面での界面活性物質の濃度分布を高め（正吸着）、さらに濃度増加に伴って表面吸着膜を形成する。また、(2-5)式は液表面積を広げて泡を生成するときを要す外部エネルギー G を表す式でもある。

$$G = \gamma \cdot \Delta S \quad (2-5)$$

G : 表面自由エネルギー
 γ : 表面張力 S : 液表面積

以上のように、界面活性物質の表面吸着性は熱力学的理由から説明されるが、表面への吸着性の程度を具体的に示すものに(2-6-1)~(2-6-2)式で示される Gibbs の吸着等温式がある。(2-6-1)式は、界面活性物質濃度 c および濃度に対する表面張力変化 $d\gamma/dc$ が大きいほど、表面吸着量 Γ が大きくなることを示している。また、(2-6-2)式は $d\gamma/d\ln c$ に比例する形であることも示しており、高濃度領域では c の増加分に対し $d\gamma/d\ln c$ の変化量は小さくなり、表面吸着量 Γ は高濃度で

一定値に向かうことが示されている。すなわち、水面が界面活性物質により飽和された状態に向かうことが示されている。

$$\Gamma = -c/RT \cdot d\gamma/dc \quad (2-6-1)$$

$$= -1/RT \cdot d\gamma/d\ln C \quad (2-6-2)$$

Γ : mol/cm² c : mol/l

$R = 8.31 \times 10^{-7}$ dyn·cm/deg/mol

この表面吸着性によって、水溶液における界面活性物質の存在形態と濃度の関係は、次のように変化すると説明されている。

(A) 低濃度レベル

表面吸着する一方、水中では分子（イオン）状態で単独存在したり、あるいは疎水部同士が接して数個の分子が会合した「分子ミセル」を形成する。

(B) 臨界ミセル濃度（CMC）レベルまで

さらに濃度上昇すると、界面活性物質は分子ミセル形成よりも相対的に表面吸着を優先する形で分布し、水面上の表面吸着膜の面積を広げていく。濃度が CMC に達すると、水面は吸着膜で覆われ飽和状態になる。

(C) 臨界ミセル濃度（CMC）レベル以後

CMC 濃度を超えると、ミセルは数十～百程度の分子が会合した大型のものとなり、それ以後に添加された界面活性物質はミセル形成に振り向けられる。

なお、大型化したミセル溶液はコロイド溶液としての性質をもつため CMC 付近では電気伝導度等の各種物性も急変する。

(A) 低濃度レベル (B) CMC レベルまで (C) CMC レベル以後

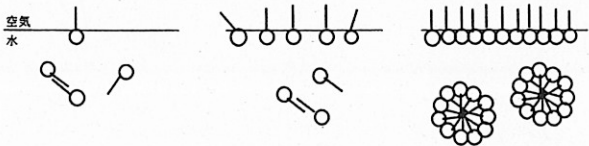


図 2-4 水中における界面活性物質の濃度と存在形態

3 発生実態

3. 1 泡現象に関するアンケート調査結果

四万十川の泡現象に関する実態や認識状況について、四万十川と密接な関わりを持つ流域関係者を対象に、次ページの質問票によりアンケート調査した。その結果概要を次に示す。

回答者のうち、約 8 割が①泡現象の存在を認め、7 割が②景観等に問題があると認識している。しかし、現象の具体的な実態として、③現象が始まった時期、④発生が多い季節、⑤発生場所、⑥規模等の設問では、複数回答の影響も考えられるが、回答内容にばらつきが見られた。

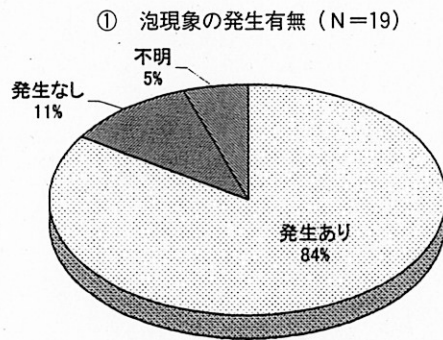
これは、流域関係者にも発生実態の詳細はつかみにくい現象であり、また流域内の場所によっても現象差が存在することを示唆していると考えられた。

<調査期間>平成10年 5月～6月

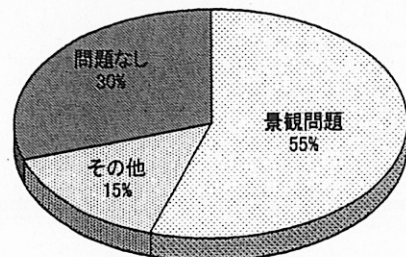
<調査対象>四万十川流域市町村(8)、漁業協同組合関係者(7)、屋形船営業者(2)、カヌー関係者(2)、旅館営業者(3) 合計22者

<調査方式>郵送方式

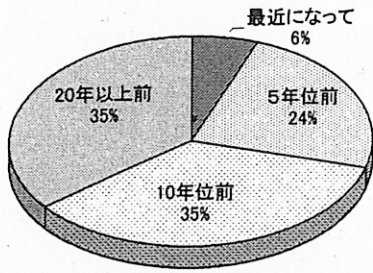
<回答数>19件 (回答率：86%)



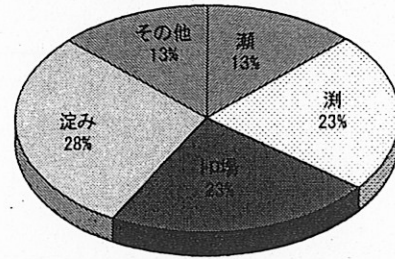
② 泡現象の問題点 (複数回答：N=20)



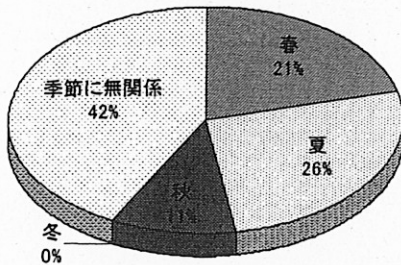
③ 泡現象の始まった時期 (N=17)



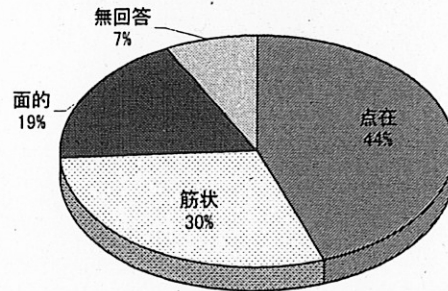
⑤ 泡現象が見られる河川地形 (複数回答: N=31)



④ 泡現象が見られる季節 (N=19)



⑥ 泡現象の規模 (複数回答: N=27)



◀四万十川の「アワ現象」に関するアンケート用紙▶

御住所 ()
御氏名 ()
電 話 ()

質問1 アワ現象の有無 (発生あり 発生なし 不明)

↓ 「発生あり」と御回答の場合は、以下にお答え下さい。

質問2 現象の程度 (川面をアワが不連続に点在した形で流下
川面をアワが筋状に連なって流下
川面の () 割の面的広がりを持って流下あるいは滞留)

質問3 発生場所……アワ現象が見られる場所を別添地図にお示し下さい。

質問4 発生状況……アワ現象が見られる河川地形をお示し下さい。
(瀬 淵 トロ場 よどみ
その他 ())

質問5 発生時期……アワ現象はいつ頃見られますか。
(春 夏 秋 冬 季節に無関係)

質問6 周辺環境……アワ現象が見られる周辺環境について特にお気づきの点をお示し下さい。
()

質問7 発生年代……アワ現象は、いつ頃からお気づきですか。
(最近になって 5年位前から 10年位前から
20年以上前から)

質問8 アワ現象が支障になっていると思いますか。
景観面 ()
その他 ()

質問9 ご近所で定期的な定点写真撮影を実施することになった場合、ボランティア (使い捨てカメラは提供) に御協力をいただけますか。
()

3. 2 発生実態の観察結果

中村市具同より上流部の水系を現地観察した結果をまとめると、泡現象の発生実態は次のように把握された。

(1) 発生分布

- ①泡現象は強弱はあるものの、上下流・本支川を問わず水系全域で発生が認められた。
- ②特に中下流部では、多数の泡が集まり視覚的にも目立つ泡沫を形成する場所が見られた。
- ③黒尊川上流部の溪流等の人為的影響の少ない場所でも発生が認められる場合があった。

(2) 河川形態との関係

- ①流水に対し攪拌作用のある場所（急瀬や落込み部等の水中に空気を巻き込ませるような攪拌部等）で泡の発生が見られたが、その規模は場所により異なり、傾向としては水面が安定した淵・トロ場等の下流攪拌部での発生が多く観察され、特に中下流部の大規模なトロ場の水面は起泡しやすい状態が観察された。
- ②起泡した泡が下流方向へそのまま流下する場所では、単一泡が点在して流れる程度にとどまり視覚的に目立つ現象として観察されなかった。しかし、起泡量が多く流れが緩やかな場所では、単一泡が筋状に流れるやや目立つ現象として観察される場合があった。
- ③発生した泡が集合し易い場所では、多数の泡が接合した泡沫となり、面的な広がりを持った泡現象として視覚的にも目立つ状況が観察された。
- ④特に、河岸凹部や流向急変部では旋回流が生じ、旋回流による集積作用のため泡の集積→泡沫群の成長へと進み易い傾向が見られた。
- ⑤河岸凹部等の吹き溜まり作用を受ける場所では、風による集積作用も見られた。

(3) 発生時期等

- ①現象の季節的変化には、明確な違いは確認できなかった。

流域関係者のアンケート調査でも、季節に無関係との回答が4割と最も多く、現地調査でも冬場を含め泡現象が毎回観察され、発生頻度・規模を問わなければ通年的な現象と見られた。

- ②降雨増水時には発生が見られず、泡現象は降雨量と負の関係にあることが伺われた。

③河川水位は界面活性成分に対する希釈作用の増減の他、河床岩盤地帯では局所地形が変化して、泡沫の形成し易さや形成場所に変動を与える状況が見られた。

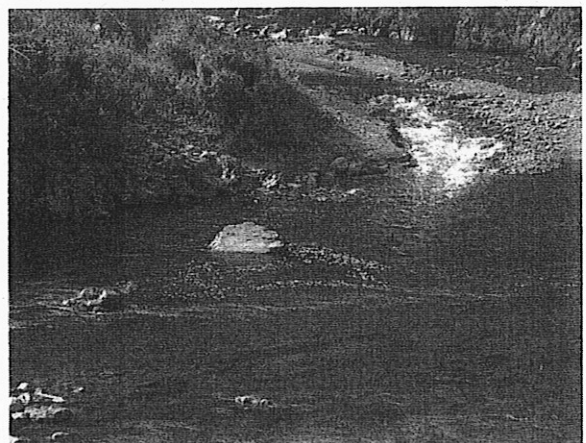
④風向・風力によっても泡沫の形成し易さや形成場所は影響され、凹部へ吹き溜める風向が泡沫を形成し易く、逆方向は飛散作用をもたらしていることが観察された。

3. 3 泡現象の撮影記録（平成11年9月30日、天候：晴れ、流況：豊水～平水）



四万十川上流域
(東津野村桑が市)

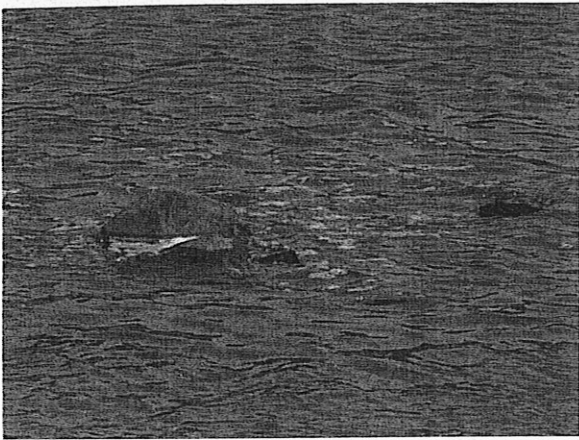
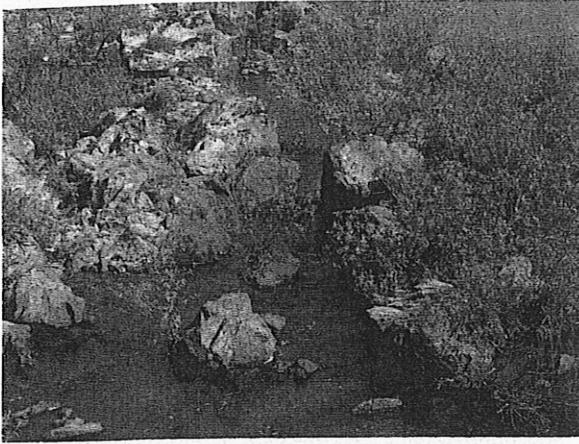
上流部の溪流でも、起泡点の後に集積条件が備われば、小規模な泡沫の形成が見られた。



四万十川中流域
(大正町轟道の駅下)

流心でも、旋回流等による泡の集積作用があれば、泡沫を生成する場所が見られた。

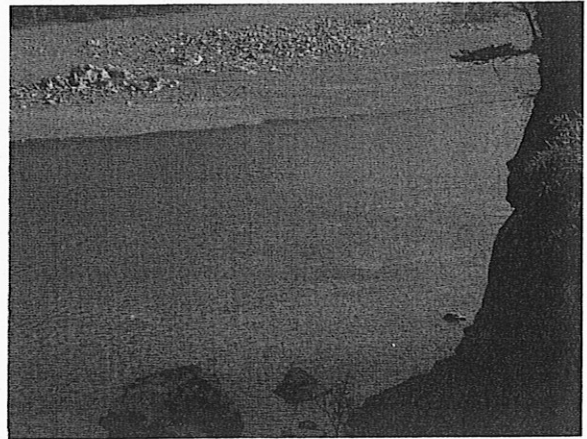
この場合は、支川の合流による集積作用で泡沫化している。



四万十川中流域
(大正町向山沈下橋)

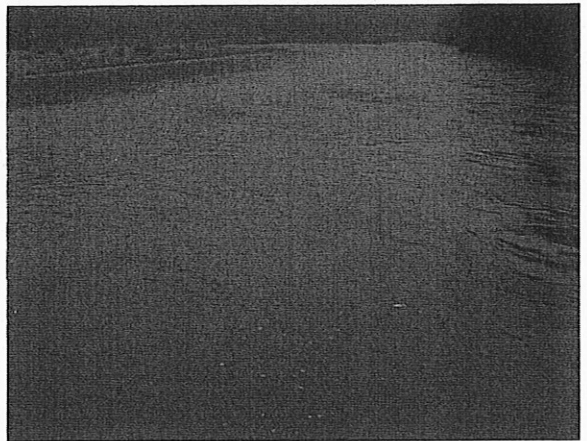
河床岩盤の露出地帯では、複雑な河岸地形のため瀬と滞水域の組み合わせが多数存在し、泡沫の形成場となっている。

局所的な地形のため、水位・風向等によって泡沫の形成状態が変化しやすい。



四万十川中流域
(西土佐村半家お君が測)

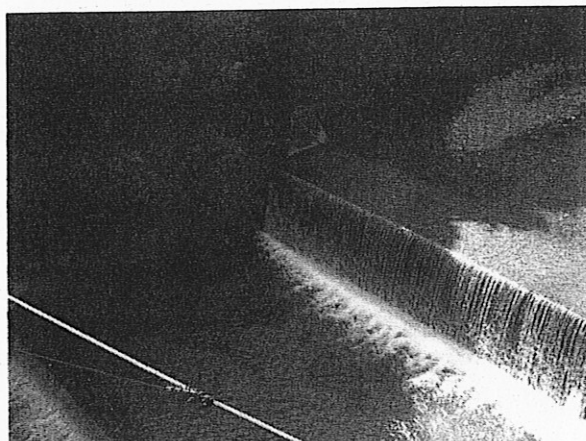
蛇行部等の淀みでも、流下する泡が集まり泡沫が形成される場合が見られた。



四万十川下流域
(西土佐村口屋内)

ここは、トロ場から次のトロ場へ移る中間地点で、急瀬で発生した泡が筋状に流下している。

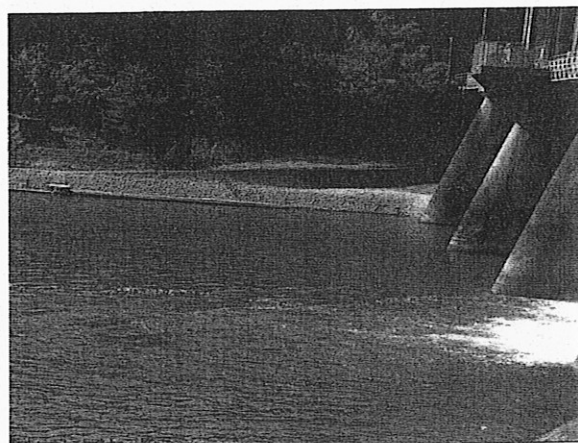
瀬の上流側のトロ場での、界面活性成分の表面吸着作用の促進が予想される。



松葉川中流域
(窪川町松葉川)

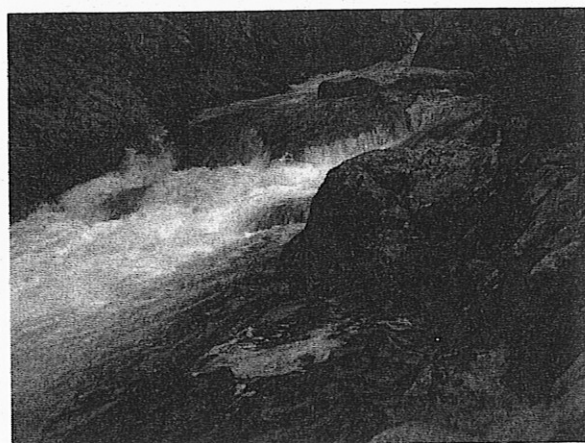
支川上流部でも、流水の落ち込み部で起泡と一部泡沫化が見られた。

(右岸落ち込み部の白色部分)



四万十川中流域
(窪川町佐賀取水堰下)

豊水～平水時のため下流へかなり多量の水が流下している状況で撮影したものだが、落ち込み部で起泡→泡沫化が見られた。



黒尊川上流部
(西土佐村とどろ淵)

きわめて清冽な水域でも、起泡点と旋回流の集積作用によって、局所的な泡沫の発生が見られた。

3. 4 公共用水域水質測定結果の関連データ

公共用水域水質測定結果から関連データとして、平成7～10年度のLAS測定結果を次に示す。水系の中で最もLAS濃度が高いのは吉見川で、測定値はND～0.236mg/l(中央値0.0155mg/l)である。その他の河川ではさらに低濃度となり、2番目に高い東又川でもND～0.0052mg/l(中央値0.0027mg/l)と1桁低い濃度で、吉見川がLAS濃度では突出している状況である。

このため、LASを泡現象の原因物質と仮定すると、吉見川では四万十川以上の泡現象が起こる可能性が考えられるが、四万十川水系各地で見られるような規模での泡現象は観察されておらず、LASと泡現象との関係は見出しにくい状況である。

河川名	地点名	H 7 年 度								H 8 年 度								
		6	8	9	10	11	12	1	2	4	5	6	8	10	11	12	1	2
四万十川	鍛冶屋瀬橋	ND	ND			ND		ND		ND		ND	0.0007		ND		ND	
四万十川	家地川堰堤	0.0021	ND			ND		ND		ND		ND		ND			0.0006	
四万十川	打井川橋	ND	ND			ND		ND		ND		ND		ND			0.0009	
四万十川	大正流観	ND	ND			ND		ND		ND		ND		ND	ND		ND	ND
四万十川	昭和大橋	ND	0.0011			ND		ND		ND		ND		ND			ND	
四万十川	長生沈下橋	ND		ND		ND			ND	ND					ND			ND
四万十川	西土佐大橋	ND	ND			0.0023	ND			0.0012	0.0009	ND			0.0007	ND		0.0015
四万十川	岩間橋	ND		0.0024		ND			ND	0.0007					ND			0.0011
仁井田川	根々崎橋	0.0017	ND			ND		ND		0.0021			0.0008	0.0011			0.0023	
東又川	奈路橋	ND	ND			0.0030		0.0052		0.0027			ND	0.0007			0.0043	
吉見川	吉見川	0.0220	0.1160			0.0530		0.2360		0.0420			0.0180	0.0130	0.0280			0.0480
梶原川	四万川合流後	ND		ND				ND				ND		ND				ND
梶原川	津賀ダム放水口	ND			ND				ND	ND				ND				ND
梶原川	大正橋	0.0009	ND				ND		ND	ND		ND	ND	ND				ND
広見川	川崎橋	ND		0.0038		ND				ND		ND			0.0006			

河川名	地点名	H 9 年 度								H 10 年 度						最大値	中央値
		4	5	8	10	11	12	1	2	4	6	8	10	12	2		
四万十川	鍛冶屋瀬橋	ND		ND			ND		ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0007	0.0007	
四万十川	家地川堰堤		ND	ND			ND		ND		ND	ND	ND	ND	0.0021	0.0014	
四万十川	打井川橋		ND	ND			ND		ND	0.0005	ND	ND	ND	ND	0.0009	0.0007	
四万十川	大正流観	ND		ND			ND		ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0000	0.0000	
四万十川	昭和大橋		ND	ND			ND		ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0011	0.0011	
四万十川	長生沈下橋	ND		ND	ND			ND		ND	ND	ND	ND	ND	0.0000	0.0000	
四万十川	西土佐大橋	ND		ND	ND			ND		ND	ND	ND	ND	ND	0.0023	0.0012	
四万十川	岩間橋	ND		ND	ND			ND		ND	ND	ND	ND	ND	0.0024	0.0011	
仁井田川	根々崎橋	ND		ND			ND		ND	0.0005	ND	ND	ND	ND	0.0005	0.0023	0.0011
東又川	奈路橋	ND		ND			ND		ND	ND	0.0005	ND	ND	ND	0.0019	0.0052	0.0027
吉見川	吉見川	ND		0.0033			0.0066		0.0037	0.0071	0.0096	0.0022	0.0034	0.0045	0.0590	0.2360	0.0155
梶原川	四万川合流後		ND			ND			ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0000	0.0000	
梶原川	津賀ダム放水口		ND	ND			ND		ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0000	0.0000	
梶原川	大正橋	ND		ND			ND		ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0009	0.0009	
広見川	川崎橋	ND		ND	ND			ND		ND	ND	0.0005	ND	ND	0.0080	0.0080	0.0022

- 鍛冶屋瀬橋 □ 家地川堰堤 □ 打井川橋 ■ 大正流観 □ 昭和大橋 ■ 長生沈下橋 □ 西土佐大橋 □ 岩間橋
- 根々崎橋 □ 奈路橋 □ 吉見川 □ 四万川合流後 ■ 津賀ダム放水口 □ 大正橋 ■ 川崎橋

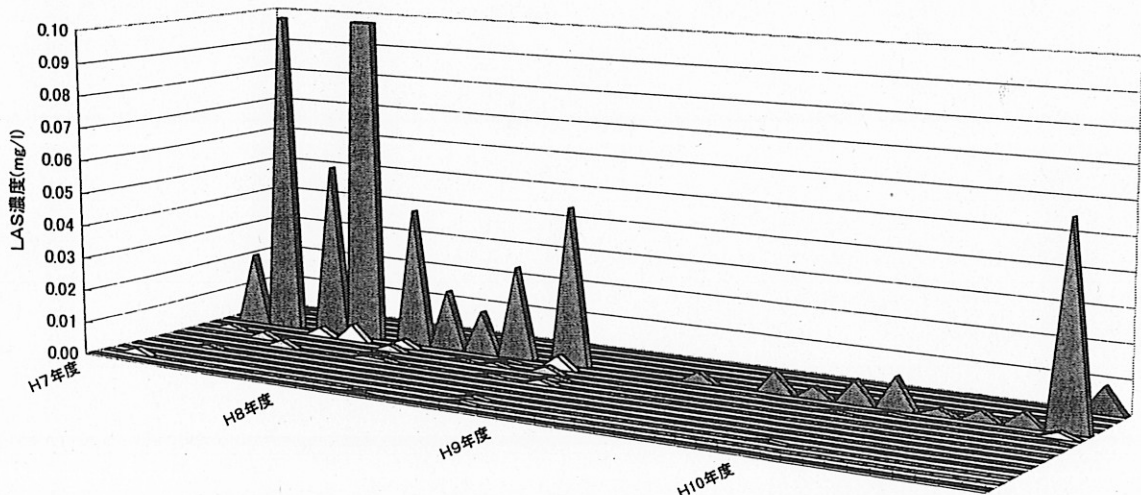


図3-1 四万十川水域におけるLAS測定結果(公共用水域水質測定結果)

4 発生機構調査結果

次に、泡現象の発生機構を推定するため実施した各種試験結果を示す。

4. 1 水面の表面張力変化に基づく表面吸着性の確認

「2.2 界面活性物質の表面吸着性」に記したように、泡現象の原因となる界面活性物質は表面吸着性という基本性質をもつ。このため、泡現象が生じている河川において、そのような表面吸着性が実際に生じているか否かを確認することが、泡現象の発生機構を考察する上で重要と考えられた。一方、表面吸着性は分子レベルで行われる水面現象であり、通常の濃度分析法で表面吸着性を確認することは困難で、濃縮操作が必要となる。しかし、その方法では表面吸着性によって生じる界面活性状況を直接とらえにくくなると考えられた。

そのため本調査では、Gibbs の吸着等温式 (2-6) 式に示されるように表面吸着性と密接な関係をもつ表面張力に着目し、静置条件下での水面の表面張力変化の測定から表面吸着作用の進行状況を推定する方法を採用した。また、実際の河川の流下過程でも表面吸着作用が進行していることが予想されるため、水面表層部と中層部の表面張力に差異があるか否かも併せて確認した。

4. 1. 1 河岸凹部の滞留水サンプルによる表面吸着性の確認

河岸が凹部地形になった場所では旋回流が生じることが多く、その上流に起泡点となる攪拌部があると、発生した泡が旋回流等によって集められ



大正町向山沈下橋直下の右岸凹部採水場所

泡沫が形成され易くなる。このような場所では、他地点よりも界面活性物質が濃縮されていることが予想されるため、河岸凹部の滞留水をサンプルとして表面張力変化を測定し、河川水中の界面活性物質の表面吸着性を見た。

また、比較参照するため、標準的な界面活性剤であるラウリル硫酸ナトリウムについても同様な測定を行った。

(1) サンプル

A) 大正町向山沈下橋 (橋直下右岸凹部の滞水部：幅10m×奥行10m×水深0.5~1m) で採水した次の4サンプル

- 1) 表層水①(凹部の水面下5mm以内*の表層水)
- 2) 表層水②(凹部の水面下5mm以内*の表層水)
- 3) 中層水①(凹部の水面下30~50cmの中層水)
- 4) 中層水②(凹部の水面下30~50cmの中層水)

} H10.8.5採水
} 天候：曇り，流況：低水

*水面の表面吸着部位を希釈しないよう、できるだけ水面の薄層を採取した。

採水時の水面は、小石を投げ込むと泡が輪状に生成する泡立ち易い状況であった。

B) 参照物質 …… ラウリル硫酸ナトリウム (SDS) 水溶液

- 1) SDS 10mg/l (0.035×10^{-3} mol/l)
…… 起泡性・泡安定性とも殆どなし
- 2) SDS 100mg/l (0.35×10^{-3} mol/l)
…… 起泡性・泡安定性を示す
- 3) SDS 1000mg/l (3.5×10^{-3} mol/l)
…… 強い起泡性・泡安定性を示す

(2) 測定方法

ガラスフィルター (ADVANTEC GS25) で吸引濾過したサンプル水を攪拌均一化したのち静置し、所定時間経過ごとに水面へ測定リングを乗せ、それを引上げた際の張力を電子天秤 (最小目盛り：0.1mg) で測定し、表面張力として計算した。

なお、表面張力の計算には、同様な方法で測定した純水の測定データと表面張力の文献値から補正係数を求め、全データに補正係数を乗じて補正を行った。

(3) 結果

河岸凹部滞留水の表面張力は、表層水・中層水の両サンプルとも図4-1に示すとおり、静置時

間の経過とともに低下し1時間前後で最大値となり、その後は横這いからやや上昇を見せた。両サンプルの比較では、中層水より表層水サンプルが低い表面張力を示し、表層部がより高い界面活性状態であることを示した。

SDS との比較では、起泡性や泡安定性の面で典型的な界面活性を示し始める SDS 濃度100mg/l の表面張力値約66dyn/cm に対して、表層水①②は静置開始時点から同レベルの表面張力を示し、中層水①②は0.7時間程度の静置で同レベルの表面張力を示した。

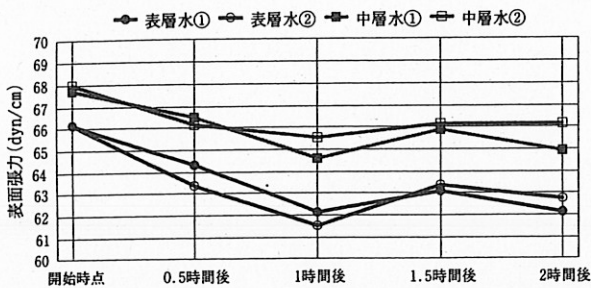


図4-1 静置状況下における河岸凹部の表面張力の経時変化

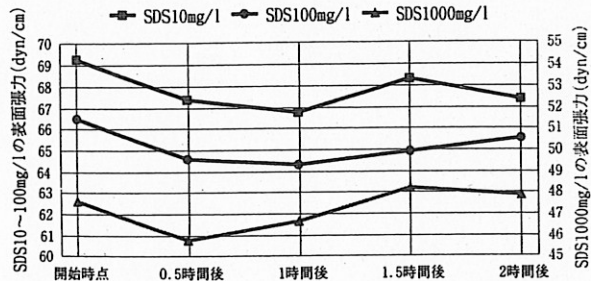


図4-2 静置状況下における SDS の表面張力の経時変化

(4) 考察

①河岸凹部滞留水中の界面活性物質による表面吸着作用の存在

河岸の滞留水サンプルが SDS と同様に静置下で表面張力低下を示すことは、(2-5)~(2-6)式による界面活性物質の表面吸着作用が河川水サンプルでも生じていることを示唆するものと考えられた。その程度は、表層水サンプルでは未静置のサンプル自体が、中層水サンプルでは静置0.7時間の水面が SDS100mg/l に相当する表面張力値を示しており、SDS100mg/l 水溶液水面の約 1/3 が SDS 分子で占有されているとの推定結果 (4.3 節参照) からみても、滞留水サンプルの表面吸着がかなり進行することが

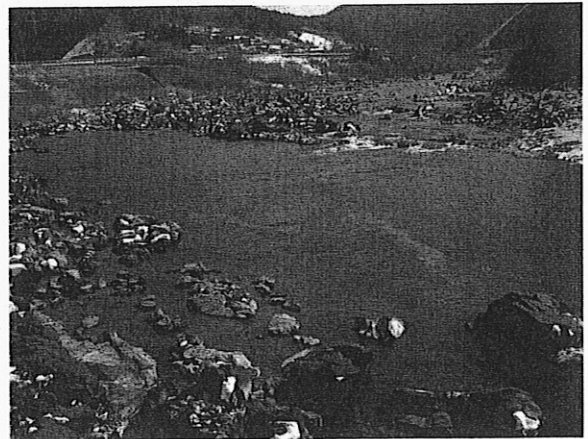
類推される。

②滞留水の表層と中層の界面活性差の存在

また、表層水サンプルと中層水サンプルで表面張力値が異なることも確認された。この差は、河岸凹部の滞留水が河川環境下で既に一定期間の静置条件を受けており、界面活性物質の表面吸着作用が進行して、表層部の表面張力が中層よりも低下しているためと考えられた。

4. 1. 2 流水サンプルによる表面吸着性の確認

前節は、界面活性物質の濃縮が予想される河岸凹部の河川水をサンプルとしたが、ここでは流水をサンプルとして河川水中の界面活性物質の表面吸着性を確認した。



大正町向山沈下橋下の流水サンプル採水場所

(1) サンプル

A) 大正町向山沈下橋下右岸*の流水を採水した次の2サンプル

- 1) 流水表層水 (水面 5 mm 以内の表層水)
- 2) 流水中層水 (水面下 10~15cm の中層水)
- 3) 上記表層水と中層水の 1 + 1 混合水

平成12年 2月16日
 天候：小雪
 流況：低水

*約10m直上流に急瀬があり、そこで起泡した泡を伴った流水が右岸側に寄せてくる場所。

(2) 測定方法

攪拌均一化したサンプル水面へスライドグラス先端全辺をわずかに浸し、その引っ張り張力を電子天秤 (最小目盛り：0.1mg) で経時的に測定し、表面張力として計算した。

(3) 結果

3サンプルとも、水面の表面張力は、静置時間とともに低下傾向を示した。3サンプルの比較では、表層水→(1+1)表層・中層混合水→中層水の順で、低い表面張力値を示した。

表面張力がSDS濃度100mg/lの66dyn/cm程度になるのは、表層水で約100分、(1+1)表層・中層混合水で約380分を要し、中層水は測定時間の420分内にはそのレベルに達しなかった。

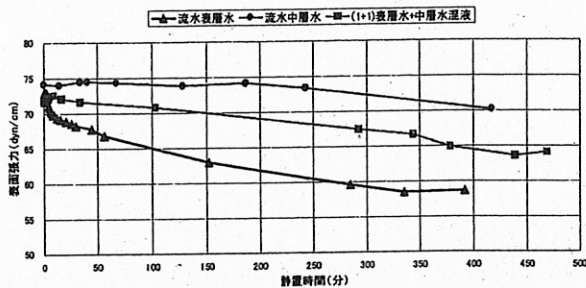


図4-3 河川流水の静置による表面張力の経時変化(大正町向山沈下橋H12.2.6採水)

(4) 考察

①流水中の界面活性物質による表面吸着作用の存在

流水は、河岸凹部の滞留水のような界面活性物質の濃縮を特別には受けていないが、静置による表面張力の低下傾向を示した。このことは、河川水中の界面活性物質の表面吸着作用が、通常の流水環境下でも起こる可能性を示唆するものと考えられる。

この実験における吸着作用の程度は、表層水サンプルで静置約100分、(1+1)表層・中層混合水で静置約6時間で、その水面部分がSDS100mg/lに相当する界面活性状態になることが推察された。

②流水表層と中層の界面活性差の存在

また、流水においても表層水サンプルと中層水サンプルで表面張力値が異なることが確認された。

このことは、流下過程でも、界面活性物質の表面吸着性が保持*あるいは進行*する可能性を示唆するものと考えられる。実際の流下過程では、流下状況や場所により表面吸着の進行・保持・再分散が繰り返されると考えられるが、この繰り返しの中で、界面活性物質が中層より

も表層部に偏在しやすさをもつ状況のあることが本試験結果から伺えた。

なお、河川のような上部開放の流路の場合は、(4-1)式で表されるレイノルズ数 $Re < 500$ で完全に層流条件になるといわれるが、実河川では(4-2)式の計算結果のように流速0.1m/sの低速でも完全な層流にはなりにくい。しかし、流水の表層と中層の表面張力が異なるという試験結果から見ると、表面吸着作用により河川表層に分布した界面活性物質はある程度の乱流的条件でも水面上に保持されやすい性質をもつと考えられた。

$$Re = \rho u A / \mu / p \quad (4-1)$$

ρ : 流水の密度 (kg/m³) u : 流速 (m/s)

A : 流れの断面積 (m²)

μ : 水の粘性係数 (kg/m/s)

p : 流れの断面で水に浸っている部分の長さ (浸辺長) (m)

$$Re = \rho u A / \mu / p = (1,000) (0.1) (25) / (0.001) / 102 = 24,500 > 500 \quad (4-2)$$

$\rho = 1,000 \text{ kg/m}^3$ $u = 0.1 \text{ m/s}$

$A = \text{川幅} 50 \text{ m} \times \text{水深} 0.5 \text{ m} = 25 \text{ m}^2$

$\mu = 0.001 \text{ kg/m/s}$

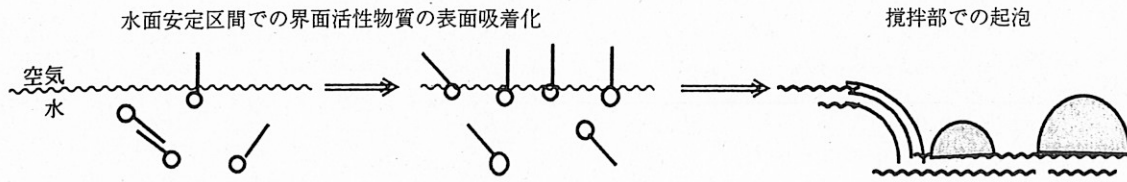
$p = (50 + 0.5 + 0.5) \times 2 = 102 \text{ m}$ (レキ等による粗面を考慮して×2)

*表面吸着性の保持と進行

表面吸着性の保持とは、流下過程に存在する滞水域等の水面安定区間で表面吸着化を進行させた後、次の流下過程でも表面の分布を保ったまま流れる状態を指した。進行とは、淵・トロ場・平瀬等の激しい乱流のない水面が比較的安定した流水環境下で、表面吸着化がさらに進む場合を指した。

③泡現象に有利に作用する河川地形

したがって、実際の流下過程では、表面吸着性の保持・進行を遮断するような激しい乱流が少ないほど、界面活性物質の水面分布には有利と考えられる。そして、そのような激しい乱流の少ない区間が長く続いた後、その下流部に攪拌部が存在すれば起泡が容易になると考えられる。さらに、旋回流や風等の作用で泡が集積しやすい場所では、視覚的に目立つ泡沫が形成され易くなる。このように、静的～動的流況等の条件が組み合わされた河川地形が、泡現象を起こし易くしているという泡発生機構の基本的姿が推察される。



4. 1. 3 実河川での表面張力変化

以上の表面張力の経時変化測定は試験室内の静置環境で行ったものであり、実際の流水環境下のものとは異なる。

次に、実際の流水環境下での確認試験として、ト口場が続く水域で流水面の表面張力変化を確認した調査結果を示す。なお、流水面の表面張力を直接測定することが困難なため、水面5mm以内のできるだけ表層部分を採水しサンプルとして持ち帰り測定した。

(1) サンプル

西土佐村網代～中半のト口場地帯の5地点で採水した流水表層水サンプル

- 1) 「西土佐村網代」流水表層水
(ト口場起点: 0 km)
- 2) 「岩間の瀬」の直上流部の流水表層水
(起点下流約 4 km)
- 3) 「岩間の瀬」の直下流部の流水表層水
(起点下流約 4 km)
- 4) 「西土佐村芽生」流水表層水(起点下流約 6 km)
- 5) 「西土佐村中半」流水表層水(起点下流約 6 km)

平成12年4月13日
 天候: 晴(強風)
 流況: 低水

* 表層水採水は水面下数mm以内を目処としたが、強風のため各地点の採水部位にバラツキが生じた。

(2) 測定方法

攪拌均一化したサンプル水面へスライドグラス先端全辺をわずかに浸し、その引っ張り張力を電子天秤(最小目盛り: 0.1mg)で測定し、表面張力として計算した。

(3) 結果

ト口場地帯での河川流水面の表面張力は、4.1.1～4.1.2の静置条件下データのような明瞭な変化はないが、強風で水面がさざ波立つ状況にもかかわらず、傾向的には流下とともに表面張力の低下が示された。

ただし、その差はごくわずかであり、分子レベ

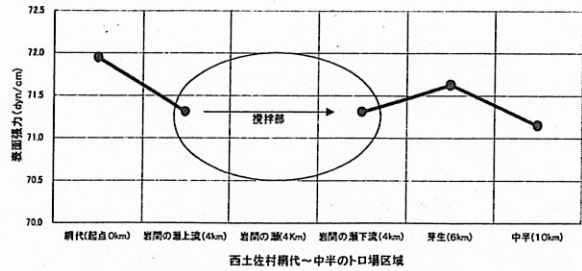


図4-4 ト口場における流水面の表面張力変化状況(H12.4.13/強風)

ルの水面吸着現象を確実にとらえるには河川水面の直接測定が必要と考えられた。

4. 2 SDS表面張力データから見た河川水面の界面活性変化

次に、4.1.1～4.1.2のデータを使って、河岸凹部滞留水の表層水(4.1.1の表層水①サンプル)と河川流水の表層水(4.1.2の流水表層水サンプル)の各表面張力データの経時変化パターンに対して、SDS溶液の表面張力の経時変化パターンを相関表示した結果を示す。これにより、凹部滞留水や流水の表層水の界面活性状態が、SDS濃度のどのレベルに近いかを見る。

SDS濃度を10, 100, 1000mg/lの3段階とした場合、図4-5の河岸凹部表層水では攪拌直後から既にSDS100mg/lと類似した表面張力値および経時変化パターンを示している。図4-6の流水の表層水では、攪拌直後はほとんど界面活性の無い高目の表面張力状態を示すが、静置時間の経過とともにSDS10mg/l相当の状態を経て、SDS100mg/l相当の界面活性状態へと至る様子が示されている。

このように、河岸凹部の滞水域では水面への界面活性物質の表面吸着が進行し易く、本サンプルの場合は、滞留水の水面が既にSDS100mg/lに相当する界面活性をもち、静置1時間を超えるとさらに活性が高まることが示されている。流水サンプルも、静置1時間程度でSDS10mg/l、1.5～2時間でSDS100mg/l相当の界面活性へと次第に高まることが示されている。

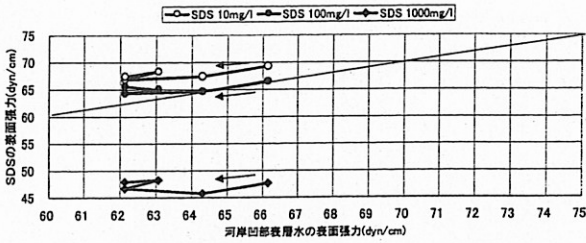


図4-5 河岸凹部滞留水の表層水と SDS 各濃度液の表面張力経時パターン比較 (0→0.5hr→1hr→0.5hr→2hr)

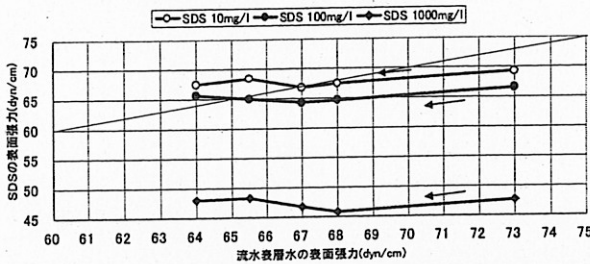


図4-6 河川流水の表層水と SDS 各濃度液の表面張力経時パターン比較 (0→0.5hr→1hr→0.5hr→2hr)

注) 表層水と SDS について, 0→0.5hr→1hr→1.5hr→2hrの表面張力変化を相関させた。

4. 3 SDS 水溶液の表面張力データから見た界面活性物質の表面吸着分布(水面占有率)

4.2では, SDS 表面張力データとの比較から河川水面の界面活性変化を推察したが, 本節では, (2-6-1) 式の Gibbs の吸着等温式を基に濃度既知の SDS 水溶液を使って, 界面活性物質が水面への程度の割合で分布するかを推定する。

Gibbs の吸着等温式

$$\Gamma = -c / RT \cdot d\gamma / dc \quad (2-6-1) \text{ 再掲}$$

Γ : 単位面積当り表面吸着量 (mol/cm²)

c : mol/l, $R = 8.31 \times 10^7 \text{ dyn} \cdot \text{cm} / \text{deg} \cdot \text{mol}$

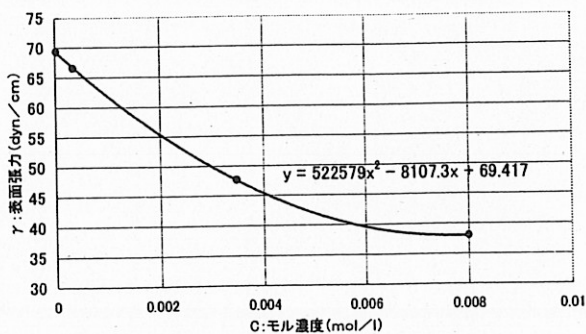


図4-7 SDS 濃度と表面張力の関係

図4-7は, SDS 濃度 C に対する表面張力 γ をプロットしたもので, これから γ と C の近似式を求めると, (4-3) 式となる。

$$\gamma = 522600C^2 - 8100C + 69.4 \quad (4-3)$$

(* $C = 0.008 \text{ mol/l}$ の γ は文献値)

$$\therefore d\gamma/dc = 1045000C - 8100 \quad (4-4)$$

(2-6) 式と (4-4) 式を基に, 水面上の SDS 分子の占有面積を求めると表4-1のとおりとなる。

なお, SDS 1 分子の断面積は $52 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ * として計算した。

* 竹内節, 界面活性剤, 米田出版

表4-1によると, SDS10mg/l 溶液は $0.03 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$ すなわち水面は SDS 分子で殆ど覆われておらず, SDS100mg/l 溶液は $0.33 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$ すなわち SDS 分子で30%程度覆われ, SDS1000mg/l 溶液では $1.92 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$ となり SDS 分子ではほぼ全面が覆われている計算結果になる。

表4-1 SDS 水溶液の水面における SDS 分子の占有面積

SDS 濃度 mg/l (mol/l)	$d\gamma/dc$	Γ (mol/cm ²)	SDS 占有面積	SDS 占有率
10 (0.000035 mol/l)	-8100	0.11×10^{-10}	$0.03 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$	3%
100 (0.00035 mol/l)	-7700	1.07×10^{-10}	$0.33 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$	33%
1000 (0.0035 mol/l)	-4400	6.16×10^{-10}	$1.92 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$	100%以上

この結果を河川水に引用すると, SDS100mg/l 相当の表面張力をもつ河岸凹部表層水では水面の数割が界面活性物質で覆われ, 流水表層も数時間単位で表面吸着作用が保持・進行する流下条件ならば, その水面も同様に数割が界面活性物質で覆われた状況となる可能性があることが推察される。

4. 4 泡沫水の多糖質に着目した表面吸着分布(水面占有率)の推定

(1) 目的

4.3では, SDS 濃度と表面張力の関係を基に, (2-6-1) 式の Gibbs の吸着等温式を使って界面活性物質が水面にどの程度分布しているかを推定した。本節では, 次章で示すように界面活性成分の主成分が多糖質と推定されたことから, 4.3と同様な方法で, 泡沫水中の多糖質に着目した水面上の占有率を推定する。

(2) 方法

糖質濃度が既知の泡沫水サンプル①～②を段階希釈し、各糖濃度と表面張力の関係式を得る。この関係式を Gibbs の吸着等温式に代入して、単位面積当たりの表面吸着量 Γ を求めるとともに、1分子の占有面積データを基に多糖質の水面占有率を推定する。

- サンプル①…… 四万十川泡沫水 (十和村広瀬 H 11.5.13 採取, 全糖濃度 37mg/l (グルコース基準))
- サンプル②…… 黒尊川泡沫水 (トドロ川 H 11.10.1 採取, 全糖濃度 7.3mg/l (グルコース基準))

(3) 結果

表 4-2 にサンプル①を 4 段階に希釈した水の表面張力値を示すとともに、分子量を 180 (単糖), 1,000 (オリゴ糖), 10,000 (多糖) の 3 種類仮定した場合の γ と C (mol/l) の近似式を基に、表面

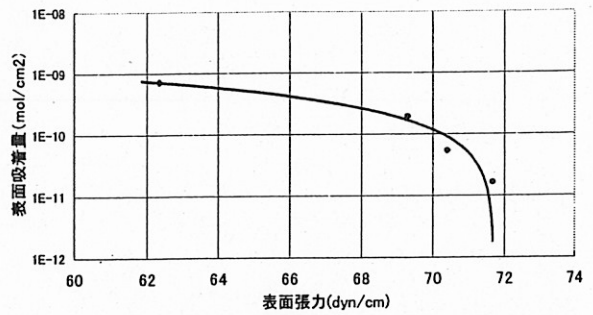


図 4-8 水面における表面張力と界面活性成分表面吸着量の関係 (四万十川十和村)

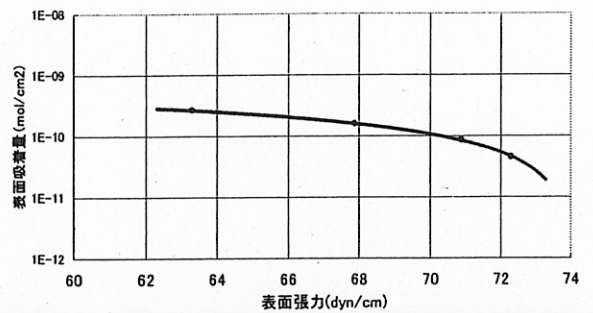


図 4-9 水面における表面張力と界面活性成分表面吸着量の関係 (黒尊川トドロ川)

表 4-2 四万十川泡沫水サンプルを基にした表面吸着量 Γ (mol/cm²)

全糖濃度	分子量仮定値	全糖モル濃度	表面張力	$d\gamma/dc$	Γ (mol/cm ²)
37mg/l	180	2.1×10^{-4} mol/l	62.4 dyn/cm	-85,000	7.1×10^{-10}
18.5mg/l	〃	1.1×10^{-4} 〃	69.3 〃	-45,000	1.9×10^{-10}
9.3mg/l	〃	5.1×10^{-5} 〃	70.4 〃	-25,000	5.3×10^{-11}
4.6mg/l	〃	2.6×10^{-5} 〃	71.7 〃	-15,000	1.6×10^{-11}
37mg/l	1,000	3.7×10^{-5} 〃	62.4 〃	-471,000	7.1×10^{-10}
18.5mg/l	〃	1.9×10^{-5} 〃	69.3 〃	-251,000	1.9×10^{-10}
9.3mg/l	〃	9.3×10^{-6} 〃	70.4 〃	-141,000	5.3×10^{-11}
4.6mg/l	〃	4.6×10^{-6} 〃	71.7 〃	-86,000	1.6×10^{-11}
37mg/l	10,000	3.7×10^{-6} 〃	62.4 〃	-4,709,000	7.1×10^{-10}
18.5mg/l	〃	1.9×10^{-6} 〃	69.3 〃	-2,508,000	1.9×10^{-10}
9.3mg/l	〃	9.3×10^{-7} 〃	70.4 〃	-1,407,000	5.3×10^{-11}
4.6mg/l	〃	4.6×10^{-7} 〃	71.7 〃	-856,000	1.6×10^{-11}

表 4-3 黒尊川泡沫水サンプルを基にした表面吸着量 Γ (mol/cm²)

全糖濃度	分子量仮定値	全糖モル濃度	表面張力	$d\gamma/dc$	Γ (mol/cm ²)
7.3mg/l	180	4.1×10^{-5} mol/l	63.3 dyn/cm	-160,000	2.6×10^{-10}
3.7mg/l	〃	2.0×10^{-5} 〃	67.9 〃	-191,000	1.6×10^{-10}
1.8mg/l	〃	1.0×10^{-5} 〃	70.9 〃	-207,000	8.6×10^{-11}
0.9mg/l	〃	5.1×10^{-6} 〃	72.3 〃	-215,000	4.5×10^{-11}
7.3mg/l	1,000	7.3×10^{-6} 〃	63.3 〃	-888,000	2.6×10^{-10}
3.7mg/l	〃	3.7×10^{-6} 〃	67.9 〃	-1,063,000	1.6×10^{-10}
1.8mg/l	〃	1.8×10^{-6} 〃	70.9 〃	-1,151,000	8.6×10^{-11}
0.9mg/l	〃	9.1×10^{-7} 〃	72.3 〃	-1,194,000	4.5×10^{-11}
7.3mg/l	10,000	7.3×10^{-7} 〃	63.3 〃	-8,880,000	2.6×10^{-10}
3.7mg/l	〃	3.7×10^{-7} 〃	67.9 〃	-10,630,000	1.6×10^{-10}
1.8mg/l	〃	1.8×10^{-7} 〃	70.9 〃	-11,510,000	8.6×10^{-11}
0.9mg/l	〃	9.1×10^{-8} 〃	72.3 〃	-11,940,000	4.5×10^{-11}

吸着量 Γ を算出した結果を示した。表4-2によると、表面吸着量 Γ は分子量に無関係なことが示されているが、これは(2-6-1)式の分子と分母の両方のCによって分子量の仮定値がうち消される関係にあることから当然といえる。図4-8には、表4-2から表面吸着量と表面張力の関係を抜き出したものを表示した。サンプル②の結果についても、表4-3と図4-9に同様な形で示した。

(4) 考察

図4-8～図4-9を見ると、X軸の表面張力の低下が進むにつれて、表面吸着量 Γ はそれぞれ $1 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$ 、 $4 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ 付近へと漸近している。この表面吸着量の漸近値は、水面が界面活性成分で飽和された状態を示すと考えられる。この値から、界面活性成分1分子の占有面積Sを計算すると、次のとおり、それぞれ $17 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ 、 $41 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ と推定される。

$$\text{サンプル① } S = 1 \text{ cm}^2 \div ((1 \times 10^{-9} \text{ mol}) (6 \times 10^{23})) = 17 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{分子}$$

$$\text{サンプル② } S = 1 \text{ cm}^2 \div ((4 \times 10^{-10} \text{ mol}) (6 \times 10^{23})) = 41 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{分子}$$

この1分子占有面積の値を基に、図4-8～図4-9を、界面活性成分の水面占有率と表面張力の関係として図示し直すと、図4-10～図4-11となる。

これによると、表面張力60～62dyn/cm付近で、水面は界面活性成分で飽和に近い状態になることが示されている。4.1.1に示した河岸凹部の滞留表層水では、1時間程度の静置で62dyn/cmに達しており、このとき水面はほぼ飽和に近い状況であったと推定される。

また、4.1.2に示した流水表層水では、30分前後の静置で68dyn/cm程度に低下することが示されているが、この場合は水面の2～3割程度が占有されていることになる。この占有部分に起泡条件が与えられれば、表面張力の低い安定泡の形成が可能と考えられる。

4.1.3のトロ場の流水表層水については、図4-10を適用すると、網代の瀬で攪拌された直後は71.9dyn/cmで表面吸着は無く、下流4kmのトロ場主体の区間を流下すると71.3dyn/cmとなり、

水面の数が占有された状態へと表面吸着が進行する形が推定される。当日は、強風のため水面にさざ波が立ち水面の安定性が低い状態であったが、トロ場での表面吸着作用の進行を示唆していると考えられる。

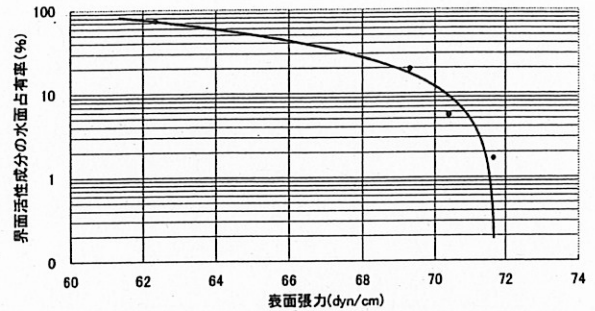


図4-10 水面における表面張力と界面活性成分分子占有率の推定(四万十川十和村)

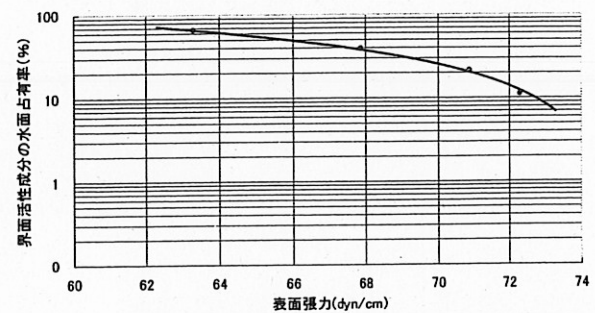


図4-11 水面における表面張力と界面活性成分分子占有率の推定(黒尊川トドロ淵)

4.5 泡の安定性(寿命)について

本節では、四万十川の泡現象の基本性質の一つとして、泡の大きさや寿命について考察する。

リング法による表面張力の測定には、徐々に測定リングを引き上げて張力を測定する「平衡的方法」と、一気にリングを引き上げ瞬間的に膜を形成させ測定する「動的方法」とがある。泡現象の検討には、泡の生成・消滅が瞬間的な現象であることから「平衡的方法」よりも「動的方法」が重視されると考えられる。このため、ここでは次のように定義した「動的表面張力」の測定を通じて、泡の大きさや寿命について考察した。

「動的表面張力」

一気に測定リングを引き上げて膜を任意長さまで伸ばし固定すると、張力は膜長が一定でもあるに関わらず、初値から漸減していき、やがて横這い状態を経て破断に至る。この横這い状態となった最小値を「動的表面張力」と定義する。この張力の漸減→横這い現象は、水と共に一気に引き上げられた界面活性成分が膜表面へ移動・配列する過程で

生じる張力低下現象と考えられる。

(1) サンプル

大正町向山沈下橋（橋直下右岸凹部の滞水部：幅10m×奥行き10m×水深0.5～1m）で採水した次の2種類をサンプルとした。

- 1) 泡沫水*
- 2) 表層水（凹部の水面下5mm以内**の表層水）

{ H10.8.5採水
天候：曇り，流況：低水

*泡沫水は網目約1mmのステンレス製網（茶こし）ですく集めた泡沫が破泡して残された水。

試験サンプルは，グラスフィルター（ADVANTEC GS25）で吸引濾過したものを使用した。

**水面の表面吸着部位を希釈しないため，できるだけ水面の薄層を採取した。

(2) 測定方法

- ①泡沫水の動的表面張力を測定し，「膜長－張力－膜寿命」の関係を見る。
- ②表層水の動的表面張力を測定し，「膜長－張力－膜寿命」の関係を見る。

(3) 結果

泡沫水および表層水を動的方法で測定した場合の膜長－張力－膜寿命の関係は，図4-12～4-13のとおりであった。また，泡沫水および表層水の膜寿命の度数分布を図4-14～4-15に示した。

(4) 考察

図4-12～4-13から膜寿命を見ると，膜長に対してランダムな関係をもち，大きな膜だから不安定だとは一律に言えないことが示されている。これは同じ膜現象である泡にも適用できると考えられ，単一泡の安定性はその大きさには無関係で破泡までの時間はランダムと推定される。

泡沫水と表層水の膜寿命を比較すると，泡沫水が図4-14に示したように25秒前後をピークに20秒～35秒の比較的狭い範囲でばらついているのに対し，図4-15の表層水は10～45秒のより広いばらつき範囲をもちピークも分散している。界面活性物質濃度の低い表層水の方が，泡の安定性がばらつくことを示していると考えられる。

一方，張力は膜長に対して漸減傾向をもつ線形関係が伺われるが，膜長の短い前半部では動的表面張力がほぼ定値を示している。これは，膜や泡の表面積 ΔS が(2-5)式を変形して， $\Delta S = G /$

γ で表されることから解釈すると，一定の大きさまでの膜や泡は γ がほぼ定値となるので，外部から与えられるエネルギーGの条件すなわち起泡（攪拌）条件に応じた任意の大きさ ΔS のものが生成することを示している。

また，泡沫水と表層水の動的表面張力を比べると泡沫水が10dyn/cm程度低く，(2-5)式から泡沫水がより小さいエネルギーGで泡を生成し，起泡性が大きいことを示している。

以上のことから，泡の寿命は泡の大きさには無関係で，泡の大きさは起泡（攪拌）条件に応じた大小のばらつき範囲をもったものになるという性質が考察される。

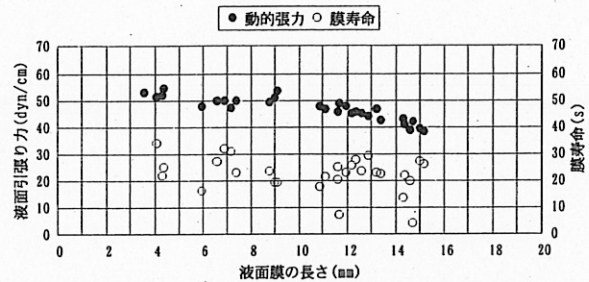


図4-12 泡沫水の液面膜長－張力－膜寿命の関係

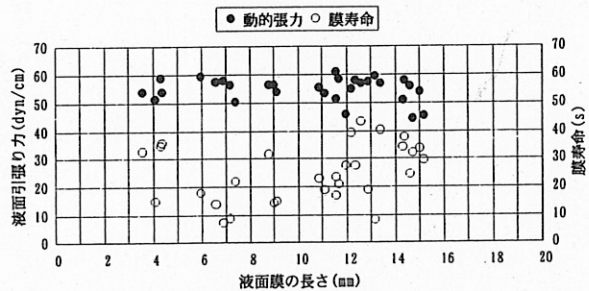


図4-13 河岸滞留表層水の液面膜長－張力－膜寿命の関係

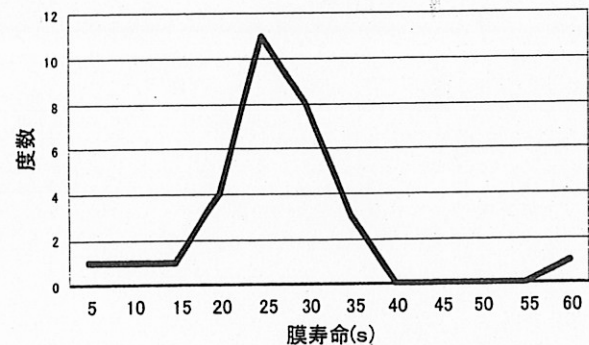


図4-14 動的方法による泡沫水の膜寿命の度数分布

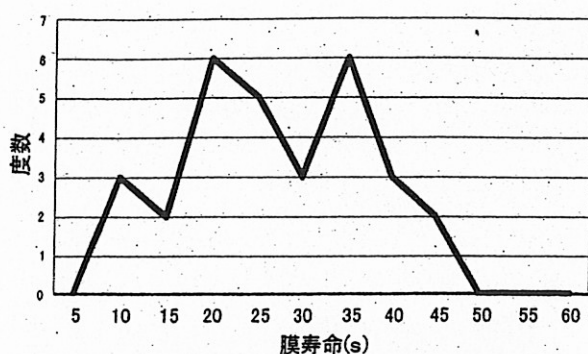


図4-15 動的方法による表層水の膜寿命の度数分布

4. 6 発生機構の考察

4. 6. 1 発生機構調査結果のまとめ

次に、以上の発生機構調査結果を整理する。

(1) 河川水に含まれる界面活性物質の表面吸着性
河岸凹部滞留水と流水を対象にした室内試験で、河川水の表面張力が標準的界面活性物質である SDS と同様に静置時間とともに低下することが確認され、河川水に含まれる界面活性物質が表面吸着作用を有することが示唆された。その程度は、滞留水の表層サンプルでは未静置のまま、流水表層サンプルでは静置1~2時間でそれぞれ SDS100mg/l に相当する界面活性状態になり得ることが確認された。

(2) 河川の表層と中層に界面活性差の存在

滞留水や流水の表層と中層に表面張力差があることが確認され、河川の流下過程で界面活性物質の表面吸着が進み、表層部の表面張力が中層よりも低下する実態のあることが確認された。

(3) 水面の界面活性物質の分布状況

SDS 水溶液と泡沫水における界面活性物質濃度と表面張力の関係を Gibbs の吸着等温式に適用したところ、河岸凹部の滞留水面は界面活性物質による水面占有率が100%近い高さになる場合も予想され、流水表面も静置的な流下条件が与えられると水面占有率がしだいに上昇することが推察された。

(4) 泡現象を助長する河川の流下形態

界面活性物質の表面吸着性が、どの程度の乱流状態までなら進行あるいは保持されるかを明らかにすることはできなかったが、以上の調査結果から河川の流下形態との関係を推察すると、表面吸着性が確保される緩やかな流れが長く続き、その

下流部に起泡点となる攪拌部が存在するとともに、泡が集積し易い流下形態が組み合わせられることで、視覚的に目立つ泡現象が生じ易くなると考えられた。

アンケート調査の結果でも、泡現象が見られる河川地形は淵・トロ場・淀みとする回答が75%と多かったが、これらの地形がもつ共通環境である緩やかな流れや滞留性は、界面活性物質の表面吸着性や泡の集積化作用を高めると考えられ、アンケート結果との一致が見られた。

4. 6. 2 発生機構調査結果と四万十川の河川特徴

実際の河川環境では、瀬~淵~トロ場というような流水条件の変化が繰り返され、界面活性物質もその状況に応じて表面吸着と再分散が繰り返されていると考えられる。また、降雨等による流量変化も界面活性物質の濃度や流況・河岸地形を変化させ、風向・風力の変化も泡の集積・分散に影響する。また、次章に示すように界面活性主成分として多糖質が有力視されたが、流下途中での流入・分解等の収支変動とともに、光合成による季節変化等も予想される。このように、四万十川の泡現象は場所的・時間的に複雑な現象といえる。

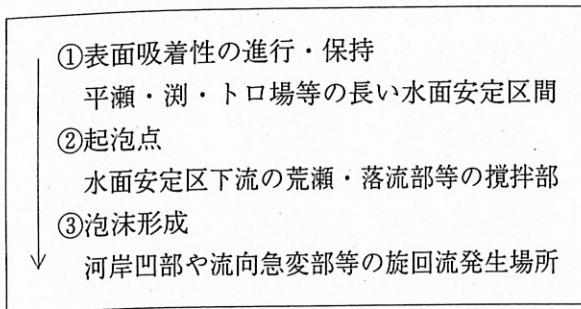
しかし、泡現象の発生機構は、上記(1)~(4)の調査結果を基に整理すると次の3要素で構成され、3要素が組合わされることで視覚的に目立つ泡現象に発達することが考えられる。

視覚的に目立った泡現象となるための3要素

- ①流下過程における界面活性物質の表面吸着性の進行・保持
- ②表面吸着性が進行した水面に対する攪拌作用による起泡
- ③起泡した単一泡の集積化による泡沫形成

また、上記3要素は、それぞれ次のような河川形態と対応していると考えられた。

泡現象の3要素に対応した河川形態



このような河川形態は四万十川に固有なものではないが、次に示す四万十川の河川形態の特徴は、他の河川に比べ上記3要素を強めていると考えられた。

【河床勾配の緩やかさ】

四万十川は他の河川に比べると河床勾配が小さく、流下過程での水面安定区間を形成し易い。

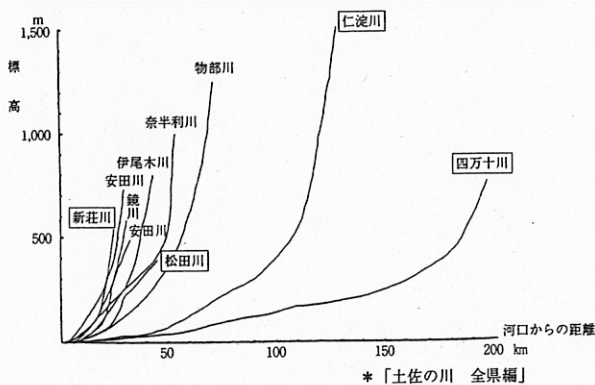


図4-16 主要河川の河床勾配

【長大なトロ場存在】

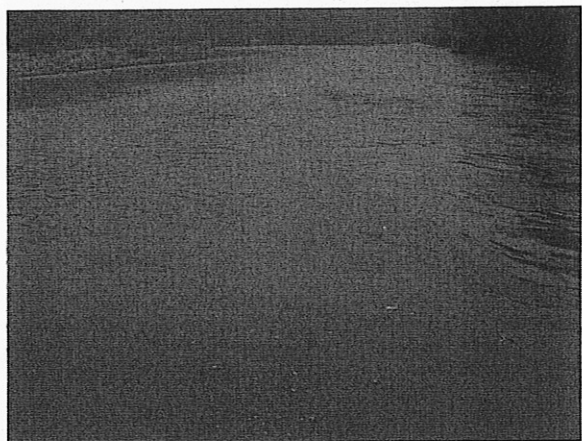
中下流部に存在する長大なトロ場は、水面の安定区間を数km単位の長さで形成して、界面活性物質の表面吸着作用を促進する場所になっていると考えられる。このようなトロ場下流部では、水面の起泡性が高まり、船外機やカヌーによる攪拌でも安定な泡が形成されやすい状況が見られる。トロ場下流の攪拌部でも起泡し易くなっていることは、次のようなトロ場と泡沫発生地点との位置関係からも伺える。

- ①流心付近で泡沫形成が見られる岩間橋上流部
流心付近は流下作用が強く働き泡沫が本来形成されにくいはずだが、目黒川合流後に続くトロ場下流端に位置する岩間橋上流部では、急流部の攪拌を受け流心での泡沫形成が見られ

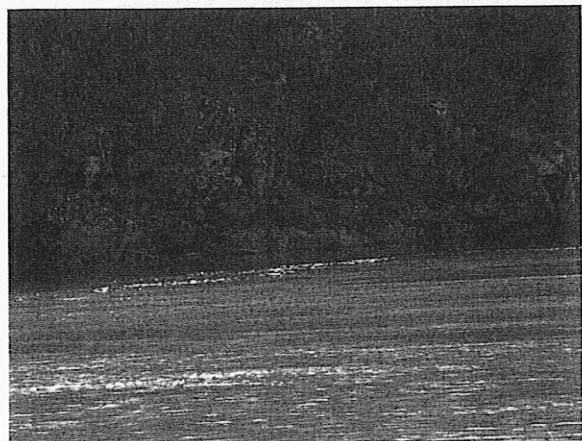
る。

- ②恒常的な泡沫形成が見られる四万十川橋（赤鉄橋）下

四万十川橋下ではほぼ恒常的に泡沫が観察されるが、これは佐田付近のトロ場を経た後、水系最後の瀬となる「小島の瀬」が起泡点となって泡を発生させ、橋脚付近の旋回流で泡が集積し泡沫が形成されているものと考えられる。



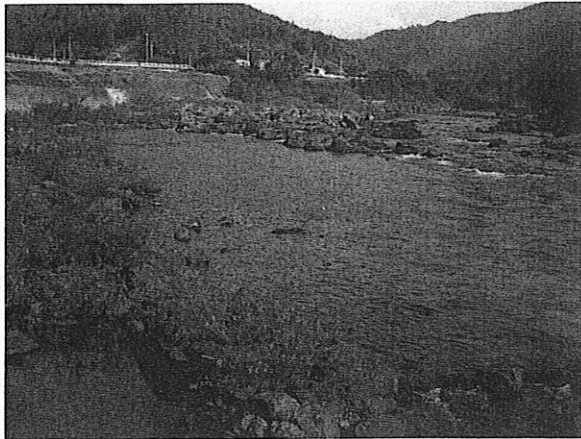
安定した水面が続くトロ場の流れ（西土佐村口屋内）



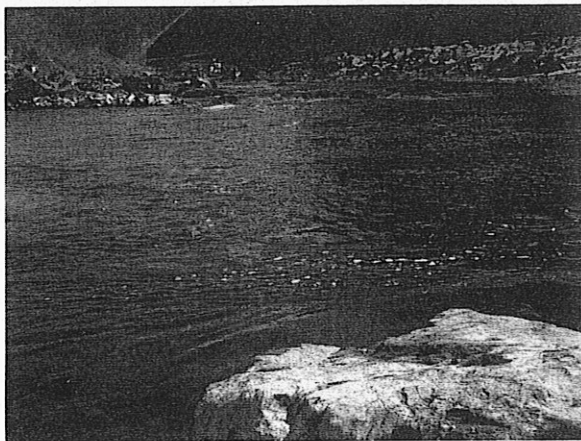
岩間橋上流に見られる流心付近の泡沫

【河床岩盤の露出地帯の存在】

中流域では河床岩盤が連続的に露出し、変化に富んだ河川地形を与えている。そのため、淵・平瀬（水面安定区）～荒瀬（起泡点）～河岸凹部（泡の集合場所）の組み合わせとなる場所が多数存在し、小規模な泡沫形成場を点在させている。



中流域の岩盤露出地帯 (大正町向山沈下橋)



流下する泡は旋回流によって泡沫化する (向山沈下橋)

5 原因物質調査結果

次に、原因物質を探るため実施した各種試験結果を示す。

5.1 泡沫水中の界面活性成分の極性

(1) 目的

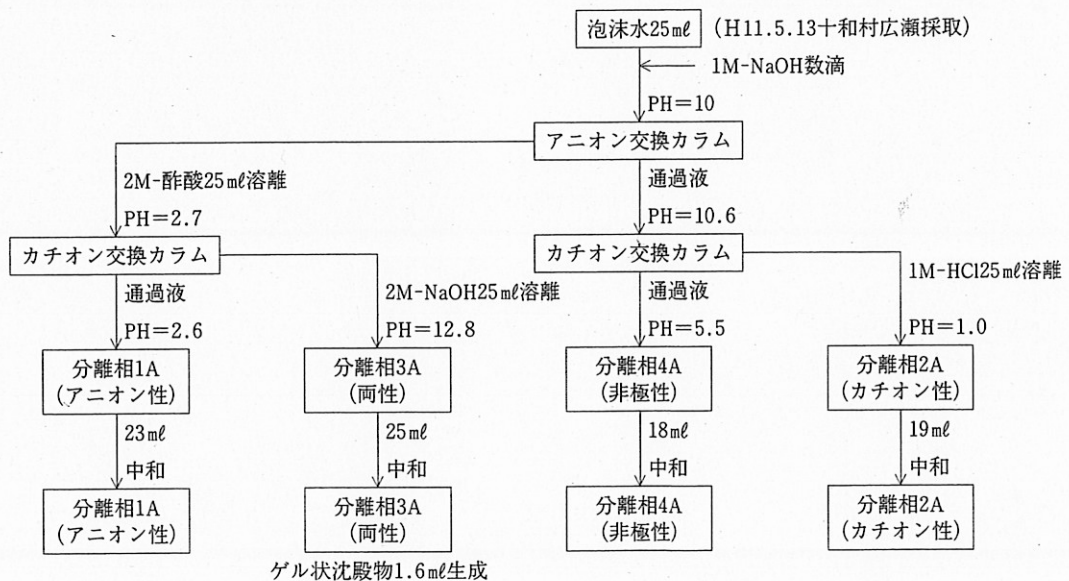
泡沫水に界面活性を与えている原因物質 (界面活性成分) の極性を確認するため、アニオン・カチオン交換体を使って泡沫水を極性別に区分し、極性と界面活性発現との関係を見た。

(2) 方法

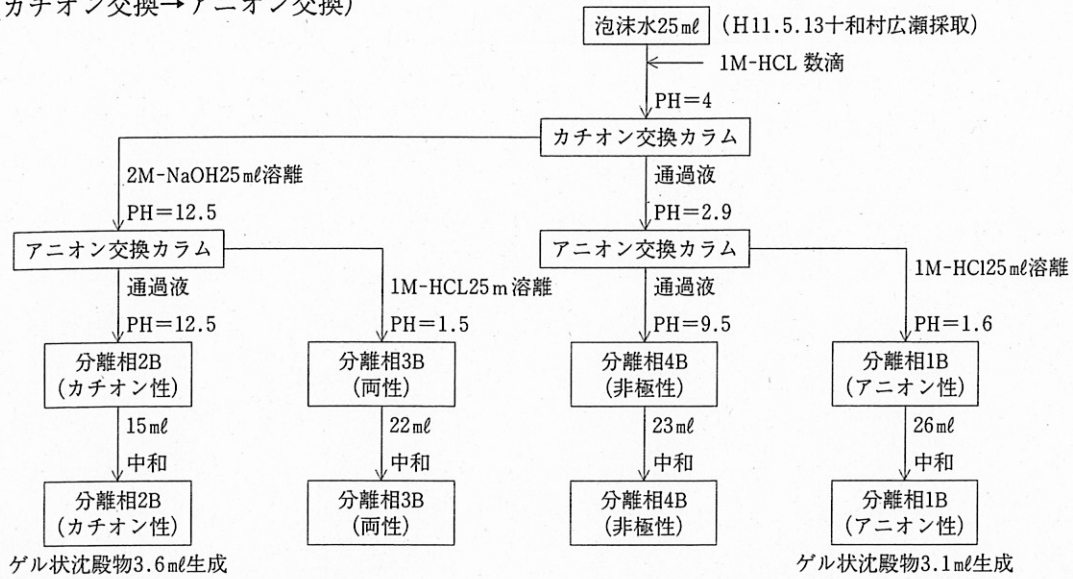
イオン交換体は次の強酸強塩基型イオン交換樹脂と弱酸弱塩基型の両タイプを使用し、イオン交換の順番は最初にアニオン交換させる場合 (試験A) と最初にカチオン交換させる場合 (試験B) の2ケースで行い、それぞれの処理液の性状を観察した。

- 強塩基型アニオン交換樹脂 ----- $-N(CH_3)_3 \cdot X$ 型, 有効径0.40~0.53mm アンバーライト IRA-400
- 強酸型カチオン交換樹脂 ----- $-SO_3 \cdot M$ 型, 有効径0.45~0.60mm アンバーライト IR-120B
- 弱塩基型アニオン交換樹脂 ----- DEAE セルロース, イオン交換能: 0.46meq/g, アニオン交換能活性範囲: PH6以下
- 弱酸型カチオン交換樹脂 ----- CM セルロース, イオン交換能: 0.64meq/g, カチオン交換能活性範囲: PH6以上
- カラム寸法, 通液速度 ----- 直径15mm×長さ220mm, 0.8~2.5cm/min

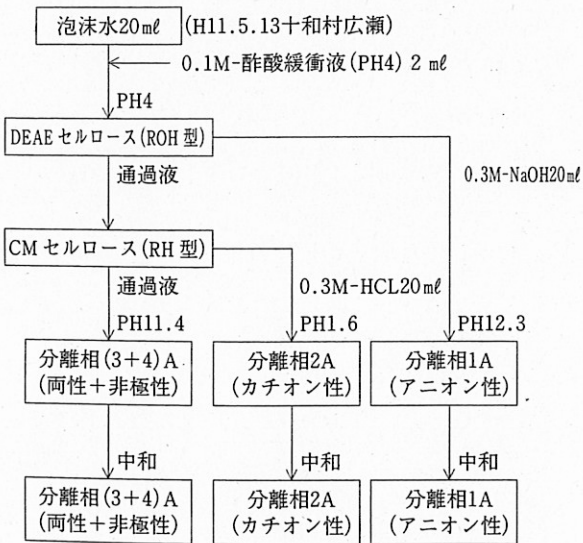
①強酸・強塩基型イオン交換試験A
(アニオン交換→カチオン交換)



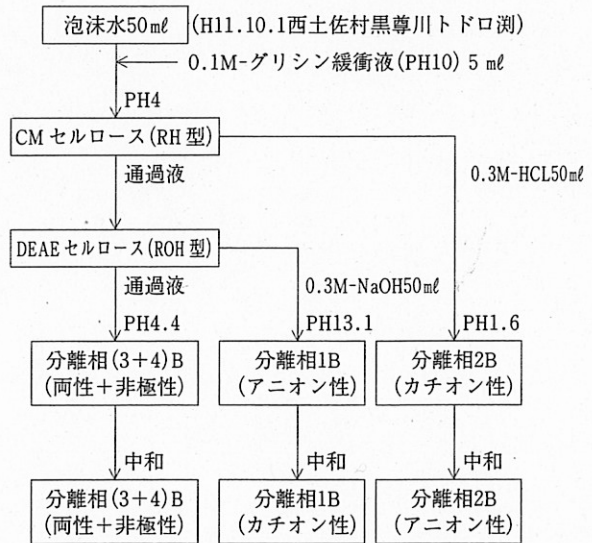
②強酸・強塩基型イオン交換試験B
(カチオン交換→アニオン交換)



③弱酸・弱塩基型イオン交換試験A
(アニオン交換→カチオン交換)



④弱酸・弱塩基型イオン交換試験B
(カチオン交換→アニオン交換)



なお、極性別の各分離相の界面活性度は、次の評価方法で行った。

<界面活性度の評価方法>

標準的な界面活性を示すSDS100mg/l水溶液を界面活性標準液として、これと同量のサンプル液に同じ攪拌条件を与え、発生した両者の泡量をSDS100mg/l液が10ml起泡した場合の相対泡量に換算して、起泡性と泡安定性を見る評価尺度とした。具体的には、次の手順で行った。

①SDS100mg/l液とサンプル液群の同量を10ml 共栓付試験管にとり、これを1ロットとして

全体をできるだけ均一に手動攪拌する。

②攪拌直後からの泡量の推移データを記録する。

③攪拌直後のSDS100mg/l液の泡量が10mlとなる換算ファクターを、ロット内の全データに乗じる。

④得られたデータは、SDS100mg/lが10ml起泡した場合に対する相対的泡量の時系列データとして、起泡性と泡安定性すなわち界面活性の評価尺度とした。

*この評価方法は、攪拌直後の起泡量は攪拌強度に比例関係にあることを前提としている。この前提が成り立てば、ロット毎に攪拌強度がばらついても、発生泡量および泡量の減少経過を見ることで、起泡性と泡安定性の傾向をSDS100mg/l液を基準に相対的に評価できると考えられる。

(3) 結果

表5-1 ①強酸・強塩基型イオン交換試験A（アニオン交換→カチオン交換）による極性別の界面活性評価

	極 性	界 面 活 性 度								中 和 後 の ゲル状沈殿物 の 有 無
		中 和 前				中 和 後				
		30秒後	1分後	2分後	3分後	30秒後	1分後	2分後	3分後	
分離相1A	アニオン性	12	8	0	0	0	0	0	0	無
分離相2A	カチオン性	0	0	0	0	0	0	0	0	無
分離相3A	両 性	0	0	0	0	0	0	0	0	有
分離相4A	非極性	0	0	0	0	0	0	0	0	無
泡沫水	—	28	22	20	18					
SDS100mg/l	—	10	8	6	4					

表5-2 ②強酸・強塩基型イオン交換試験B（カチオン交換→アニオン交換）による極性別の界面活性評価

	極 性	界 面 活 性 度								中 和 後 の ゲル状沈殿物 の 有 無
		中 和 前				中 和 後				
		30秒後	1分後	2分後	3分後	30秒後	1分後	2分後	3分後	
分離相1B	アニオン性	17	13	11	9	0	0	0	0	有
分離相2B	カチオン性	0	0	0	0	0	0	0	0	有
分離相3B	両 性	3	0	0	0	0	0	0	0	無
分離相4B	非極性	0	0	0	0	0	0	0	0	無
泡沫水	—	28	22	20	18					
SDS100mg/l	—	10	8	6	4					

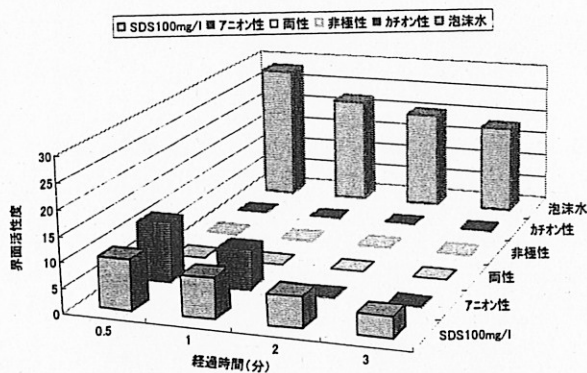


図5-1 ①極性別の界面活性度（強酸・強塩基型イオン交換試験A）

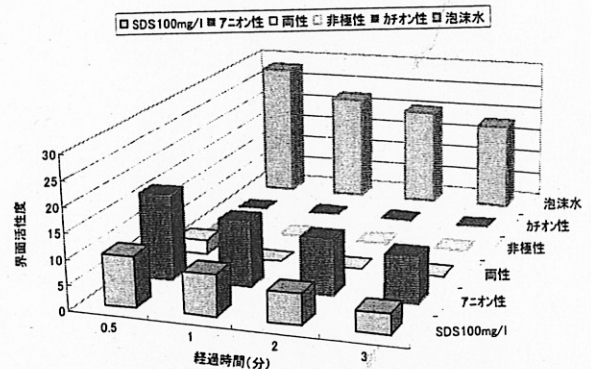


図5-2 ②極性別の界面活性度（強酸・強塩基型イオン交換試験B）

表5-3 ③弱酸・弱塩基型イオン交換試験A（アニオン交換→カチオン交換）による極性別の界面活性評価

	極 性	界 面 活 性 度								中 和 後 の ゲル状沈殿物 の 有 無
		中 和 前				中 和 後				
		30秒後	1分後	2分後	3分後	30秒後	1分後	2分後	3分後	
分離相1A	アニオン性	15	11	10	9	11	11	8	8	無
分離相2A	カチオン性	0	0	0	0	0	0	0	0	無
分離相 (3+4)A	非極性 両 性	0	0	0	0	0	0	0	0	無
泡沫水	—	18	14	12	12					
SDS100mg/l	—	10	9	8	8					

表 5-4 ④弱酸・弱塩基型イオン交換試験B (カチオン交換→アニオン交換) による極性別の界面活性評価

	極性	界面活性度								中和後の ゲル状沈殿物 の有無
		中和前				中和後				
		30秒後	1分後	2分後	3分後	30秒後	1分後	2分後	3分後	
分離相1B	アニオン性	11	9	6	6	6	2	1	0	無
分離相2B	カチオン性	0	0	0	0	0	0	0	0	無
分離相 (3+4)B	非極性 両性	0	0	0	0	0	0	0	0	無
泡沫水	—	10	10	9	9					
SDS100mg/l	—	10	9	8	8					

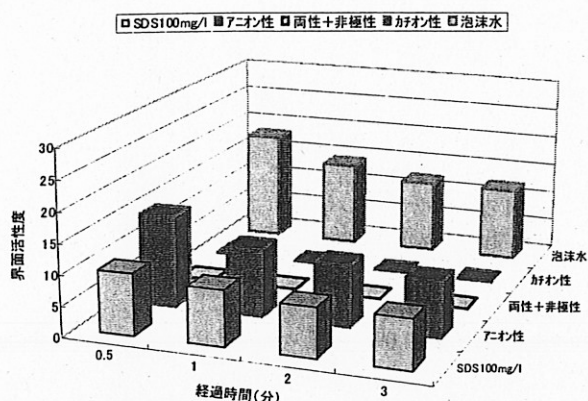


図 5-3 ③極性別の界面活性度 (弱酸・弱塩基型イオン交換試験 A)

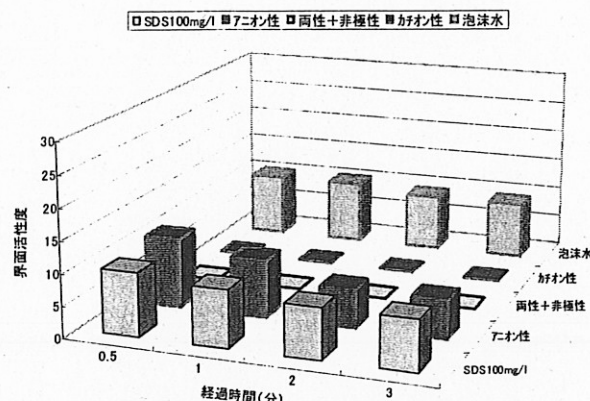


図 5-4 ④極性別の界面活性度 (弱酸・弱塩基型イオン交換試験 B)

強酸・強塩基型イオン交換カラムを使用した試験①～②の場合、各分離相の界面活性度は、アニオン性成分に対する最初のイオン交換を吸着型 (試験 A)・通過型 (試験 B) のいずれにしても分離相 1 (アニオン性成分) が最も大きく、泡沫水原水の 1/2 前後の界面活性度であった。その他、分離相 3 (両性成分) にもわずかに界面活性が見られたが泡安定性は低かった。分離相 4 (非極性成分) と分離相 2 (カチオン性成分) には界面活性はほとんど見られなかった。また、各相を中和した場合、全ての極性で界面活性が無くなり、分離相 1 (アニオン性)・分離相 2 (カチオン性)・分離相 3 (両性) にゲル状無色透明沈殿物の生成が見られた。

弱酸・弱塩基型イオン交換カラムを使用した試験③～④の場合は、試験 A・B ともに分離相 1 (アニオン性) に泡沫水原水と同程度の界面活性があり、その他の分離相には界面活性はほとんど見られなかった。各相の中和では、アニオン性分離相の界面活性はやや低下したが維持され、その他の分離相の界面活性には大きな変化はなかった。また、ゲル状沈殿物の生成は見られなかった。

(4) 考察

これらの結果から、極性別の界面活性の発現には全てアニオン性成分が関わっており、界面活性をもたす原因物質について極性別順位をつけると、アニオン型>両性型>カチオン型～非極性型の順になる。従って、泡沫水の界面活性はアニオン性成分が中心となり、その他わずかながら両性型成分も一因になっていると考えられる。

なお、強酸・強塩基型イオン交換と弱酸・弱塩基型イオン交換を比べると、強酸・強塩基型は分離相の界面活性の低下やゲル化が起っており、界面活性成分の回収率低下や成分変質を招きやすいことが示された。これは、強酸・強塩基型イオン交換体の吸着力や PH 強度が強いためと考えられ、本調査が対象とする界面活性成分の分離には弱酸・弱塩基型イオン交換体の方が適していることが確認された。

5. 2 原因成分の推定

5. 2. 1 泡沫水の硫酸塩析による蛋白質・ペプチド類の非主成分確認

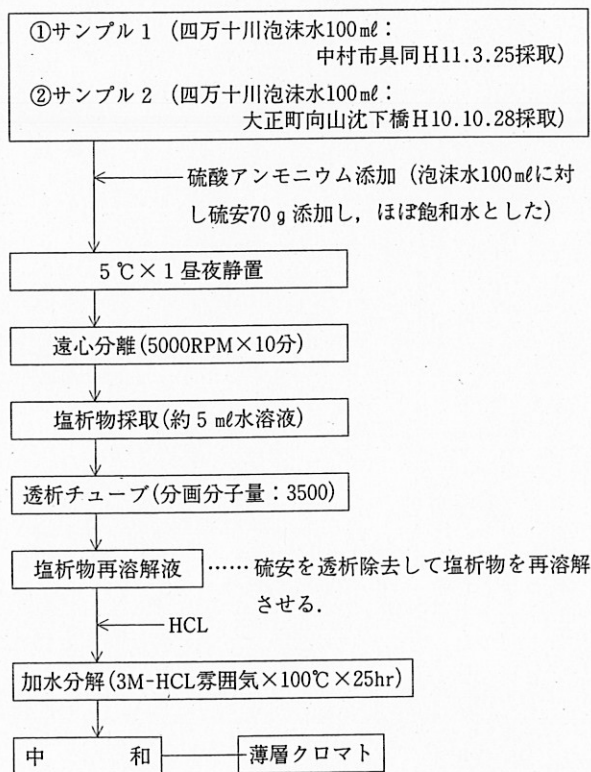
(1) 目的

泡沫水を硫酸アンモニウムで飽和させると、白

色沈殿物が塩析するとともに、上澄み水側の界面活性は無くなることが確認された。このことは、泡沫水中の界面活性成分が塩析物へ移行したことを示唆する。また、硫酸アンモニウムの塩析は蛋白質・ペプチド類の精製用前処理に常用される方法でもある。このため、界面活性成分が移行したと考えられる塩析物について、その主成分が蛋白質・ペプチド類であるか否かを確認するため次の試験を行った。

(2) 方法

次のフローに従い、泡沫水の硫酸アンモニウムによる塩析→塩析物の再溶解→酸加水分解の順で処理したものを薄層クロマトにかけて、蛋白質・ペプチド類の有無を確認した。



(3) 結果

薄層クロマト試験結果を表5-5に示す。サンプル1・2の泡沫水から得られた塩析物再溶解液にはニンヒドリン発色はなく、アミノ酸は検出されなかった。塩析物には界面活性成分が濃縮・移行している可能性が高く、また加水分解では蛋白質・ペプチド類が十分にアミノ酸へ分解する分解条件を与えていることから、泡沫水①②中の界面活性成分の主成分は蛋白質・ペプチド類以外のものと推定された。*

*薄層クロマトにおけるニンヒドリン試薬の感度は高く、アラニンの場合0.009 μ gと報告されている。
 今回のサンプル注入量5 μ lでは、0.009 \div 5=0.0018 μ g/ μ l=1.8mg/lと数mg/lオーダーの濃度まで検出可能となる。
 今回のサンプルは、濃厚な泡沫水100mlをさらに5mlに塩析濃縮したものであり、上記のニンヒドリン試薬の検出限界未満が示されたことから、泡沫水の主成分にはならないと判断される。

*鈴木郁生、薄層クロマトグラフィーの実際、廣川書店

5. 2. 2 泡沫水の酸・アルカリ加水分解物に対するフェーリング試験

(1) 目的

硫酸アンモニウム塩析法は多糖質の濃縮操作にも使用される方法であることから、原因成分として多糖質の可能性を確認することとした。なお、ここでは塩析操作は除いて、泡沫水を直接に酸およびアルカリで加水分解する方法とした。

(2) 方法

次のフローで、泡沫水（四万十川：十和村広瀬にてH11年5月13日採水分）を2M塩酸および2M水酸化ナトリウムの条件下で加水分解処理し、フェーリング試験を行った。

表5-5 泡沫水の硫酸塩析物の薄層クロマト試験結果

試料	注入条件	紫外線照射 (有機物全般が蛍光発色)	ニンヒドリン (アミノ酸は紫色系統発色)
サンプル1	5 μ l	蛍光色 (Rf=0)	発色なし
サンプル2	5 μ l	蛍光色 (Rf=0)	発色なし
参照物質	グルタミン酸	0.5% \times 1 μ l	発色なし
	ヒスチジン	0.5% \times 1 μ l	発色なし
	トリプトファン	0.5% \times 1 μ l	発色なし
	アラニン	0.5% \times 1 μ l	発色なし

<クロマト条件>プレート：シリカゲルG60-F2 V発色剤入 (Merk社製)、展開溶媒：ブタノール60 + 酢酸20 + 水20

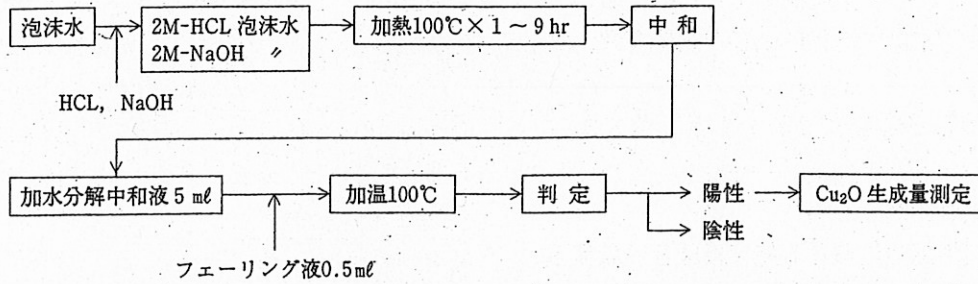


表 5-6 泡沫水の加水分解物のフェーリング試験結果

加水分解条件	判定	Cu ₂ O 生成量	Cu ₂ O に基づく還元糖濃度概算 C ₆ H ₁₂ O ₆ 基準
2M-HCL 分解 × 1 hr	陽性	1.3mg / 5 ml	100 × 1.3 / 0.5 = 260mg / l
2M-HCL 分解 × 3 hr	陽性	1.0mg / 5 ml	100 × 1.0 / 0.5 = 200mg / l
2M-HCL 分解 × 5 hr	陽性	1.6mg / 5 ml	100 × 1.6 / 0.5 = 320mg / l
2M-HCL 分解 × 9 hr	陽性	1.0mg / 5 ml	100 × 1.0 / 0.5 = 200mg / l
2M-NaOH 分解 × 1 hr	陰性	—	—
2M-NaOH 分解 × 3 hr	陰性	—	—
2M-NaOH 分解 × 5 hr	陰性	—	—
2M-NaOH 分解 × 9 hr	陰性	—	—
泡沫原水	陰性	—	—
グルコース 100mg / l	陽性	0.5mg / 5 ml	100mg / l

(3) 結果

結果は表 5-6 に示すとおり、泡沫水原水および 2M 水酸化ナトリウムの加水分解物がフェーリング反応陰性であったのに対し、2M 塩酸による加水分解物はフェーリング反応陽性であった。

(4) 考察

表 5-6 の結果は、泡沫水に含まれる非還元性の多糖質が、酸加水分解により還元性の単糖〜オリゴ糖へ一部分解されたことを示唆するものと考えられる。また、一般に糖質のアルカリ加水分解は酸分解よりも安定といわれ、このことも泡沫水中の糖質存在を支持する。

なお、フェーリング反応は化学量論的な反応ではないが、同時に行ったグルコース 100mg / l の Cu₂O 生成量を基に加水分解後の還元糖濃度を概算すると、表 5-6 右欄に示すように 200~320mg / l となり、泡沫水中の糖質濃度レベルを推定する参考値になると考えられる。

5. 2. 3 泡沫水の糖加水分解酵素による還元糖生成の確認試験

(1) 目的

原因成分として多糖質の可能性が考えられたため、さらに推定確度を高めるため、糖質に対し特異的加水分解作用をもつ糖加水分解酵素による還元糖生成の確認試験を行った。

(2) 方法

次のフローで、泡沫水（四万十川：十和村広瀬にて H11 年 5 月 13 日採水分）を、ペクチナーゼ、グルコアミラーゼ、セルラーゼの 3 種の糖加水分解酵素を添加して、経時的な還元糖生成状況を確認した。

還元糖濃度は Somogyi-Nelson 法で行い、グルコース基準として計算した。

なお、ここで使用した加水分解酵素は、いずれも産業用のため複数の加水分解酵素が混入しており、酵素反応の結果から多糖質の種類を確定することはできない。

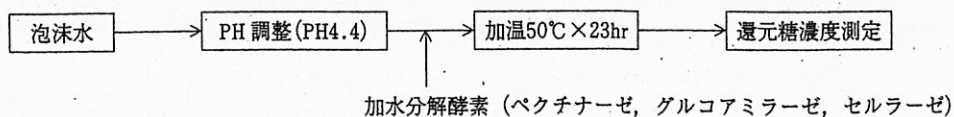


表5-7 泡沫水の糖加水分解酵素による還元糖生成状況*1)

サンプル	液量	PH	添加酵素	酵 素 添加量 *2)	6 時間後 還元糖	23時間後 還元糖	(参考)23hr 後単糖組成	
							ウロン酸*3)	ペントース*4)
泡沫水	10ml	4.4	なし	—	40mg/l	40mg/l	11mg/l	7 mg/l
〃	〃	〃	ペクチナーゼ	5 u=25mg	230mg/l	260mg/l	170mg/l	50mg/l
〃	〃	〃	ペクチナーゼ	10u=50mg	220mg/l	400mg/l	340mg/l	85mg/l
〃	〃	〃	ペクチナーゼ	50u=200mg	230mg/l	250mg/l	180mg/l	65mg/l
〃	〃	〃	グルコアミラーゼ	10u=1.7mg	67mg/l	86mg/l	39mg/l	13mg/l
〃	〃	〃	グルコアミラーゼ	20u=3.4mg	100mg/l	120mg/l	58mg/l	21mg/l
〃	〃	〃	グルコアミラーゼ	50u=8.5mg	200mg/l	210mg/l	120mg/l	30mg/l
〃	〃	〃	セルラーゼ	30u=1 mg	78mg/l	110mg/l	39mg/l	13mg/l
〃	〃	〃	セルラーゼ	60u=2 mg	36mg/l	120mg/l	47mg/l	13mg/l

*1) 還元糖……………グルコース基準 (somogyi-nelson 法)
 *2) 酵素添加量……1u=指定反応条件下で1μmol/分の割合で基質変換する酵素量
 *3) ウロン酸……………D-ガラクトツロン酸ナトリウム基準 (カルバゾール硫酸法)
 *4) ペントース……アラビノース基準 (オルシン比色法)

(3) 結果

表5-7に示すように、糖加水分解酵素の添加によって還元糖が生成することが確認された。

酵素分解によって生成した23時間後還元糖最大濃度は、ペクチナーゼが400mg/l、グルコアミラーゼが210mg/l、セルラーゼが最も低く120mg/lであった。なお、この濃度は5.2.2のフェーリング試験結果による概算値と同レベルである。

また、カルバゾール硫酸法によるガラクトツロン酸ナトリウム基準のウロン酸濃度、オルシン比色法によるアラビノース基準のペントース濃度の各測定結果を参考値として示した。

(4) 考察

今回使用した酵素は産業用品だが、糖質に対する特異作用から糖質の存在を確認する目的には支障ないと考えられる。

表5-7によると、酵素を添加しない泡沫水の還元糖濃度が40mg/lであったのに対して、酵素を添加した泡沫水は還元糖濃度が数百mg/lに上昇している。これは、酵素の加水分解作用によって還元性をもつ単糖が生成したことを示しており、泡沫水中には還元性のない多糖質が主成分として存在することを示唆している。

5. 2. 4 薄層クロマトによる糖質の定性確認

(1) 目的

原因成分として多糖質の可能性が高いと考えられたため、薄層クロマトによる多糖質の主要構成単糖の確認を試みた。

(2) 方法

泡沫水や河川流水の加水分解物を対象に、クロ

マト条件 (展開プレート・溶媒・発色剤) を種々変えて成分の特定を試みた。

なお、加水分解には多糖質をランダムに分解する塩酸分解が適当と考えられたが、中和処理過程で生成する塩分のため明瞭なクロマトの形成が妨害されたため、各種の糖分解酵素が混和されている産業用ペクチナーゼ (5.2.3でも使用) で加水分解したものを主なサンプルとした。

(3) 結果

実施結果を写真記録した中から、撮影状態が比較的明瞭な次の結果(1)~(3)を示す。

3結果は、いずれも次の4サンプルを中心に、その他参照物質として各種単糖類および多糖質の加水分解物について、クロマト条件を変えて実施した。

なお、「2. 高知市A公園人工滝泡沫水」は他の泡現象の類似事例としてとりあげたもので、「7他の泡現象との比較」で触れる。

1. 四万十川泡沫水 (H11.5.13^上和村広瀬)*1)
2. 高知市A公園人工滝泡沫水 (H11.10.18)*2)
3. 黒尊川泡沫水 (H11.10.1トドロ淵)*3)
4. 黒尊川流水表層水 (H11.10.1トドロ淵)

…………… } DEAE カラムの溶離フラクションの中から
 …………… } 界面活性ピーク・フラクションを選び、
 …………… } ペクチナーゼで加水分解(50℃×22hr)
 …………… } したものを。

*1) 図5-8のNo7フラクション
 *2) 図7-1のNo11フラクション
 *3) 図5-10のNo6フラクション

①薄層クロマト結果 (1)

ア. サンプル概要

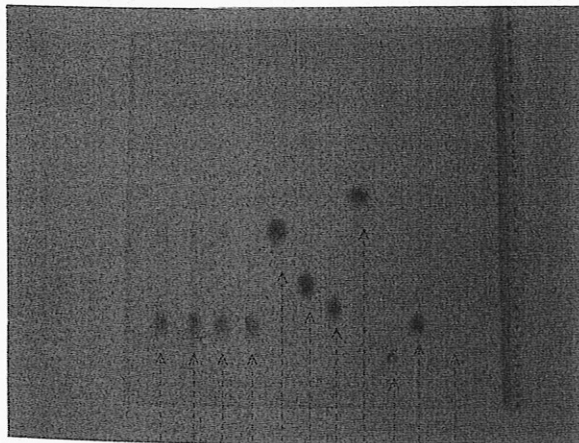
次に示した11種のサンプルについて, No 1~4はサンプル 1 ml に対しペクチナーゼを 10mg 添加し 50℃ × 22hr で加水分解したものを, サンプル No 5~11は参照物質として, それぞれ下表の注入量を薄層プレート上に添加した.

1. 四万十川泡沫水 (H11.5.13十和村広瀬)
 2. 高知市A公園人口滝泡沫水 (H11.10.18)
 3. 黒尊川泡沫水 (H11.10.15トドロ測)
 4. 黒尊川流水表層水 (H11.10.15トドロ測)
-
- DEAE カラムの溶離フラクションの中から
界面活性ピーク・フラクションを選び,
ペクチナーゼで加水分解 (50℃ × 22hr)
したもの.
5. 1.0%キシロース水溶液
 6. 1.0%アラビノース水溶液
 7. 1.0%マンノース水溶液
 8. 1.0%リボース水溶液
 9. 1.0%ガラクトツロン酸水溶液
 10. 1.0%グルコース水溶液
 11. 0.2%スクロース水溶液

イ. クロマト条件

展開プレート…シリカゲル G60 (メルク社製) を 0.2M-KH₂PO₄ で前処理したもの
展開溶媒…………酢酸エチル+ピリジン+水 (8:2:1) で 3 回反復展開
発色剤…………p-アニシジン+フタル酸 (p-アニシジン 3.23 g + フタル酸 1.66 g のエタノール 100 ml 溶解液)

ウ. 撮影記録



No1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11

図5-5 薄層クロマト結果 (1)

表5-8 薄層クロマト結果 (1)

No	注入量	主要スポットNo 1		主要スポットNo 2	
		Rf 値	発色	Rf 値	発色
1	5 μl	0.13	灰緑茶色	0.49	灰茶
2	5 μl	0.14	灰緑茶色	0.49	灰茶
3	5 μl	0.14	灰緑茶色	0.49	灰茶
4	5 μl	0.13	灰緑茶色	0.49	灰茶
5	3 μl	0.49	赤茶		
6	3 μl	0.28	赤茶		
7	3 μl	0.19	緑茶		
8	3 μl	0.63	赤茶		
9	3 μl	0.00	茶黄		
10	3 μl	0.13	緑茶		
11	5 μl	なし	なし		

②薄層クロマト結果 (2)

ア. サンプル概要

次に示した12種のサンプルについて, No 1~4 および No12はサンプル 1 ml に対しペクチナーゼを 10mg 添加し 50℃ × 22hr で加水分解したものを, サンプル No 5~11は参照物質として, それぞれ下表の注入量を薄層プレート上に添加した.

1. 四万十川泡沫水 (H11.5.13十和村広瀬)
 2. 高知市A公園人口滝泡沫水 (H11.10.18)
 3. 黒尊川泡沫水 (H11.10.15トドロ測)
 4. 黒尊川流水表層水 (H11.10.15トドロ測)
-
- DEAE カラムの溶離フラクションの中から
界面活性ピーク・フラクションを選び,
ペクチナーゼで加水分解 (50℃ × 22hr)
したもの.
5. 1.0%グルコース水溶液
 6. 1.0%キシロース水溶液
 7. 1.0%アラビノース水溶液
 8. 1.0%マンノース水溶液
 9. 1.0%リボース水溶液
 10. 1.0%ガラクトツロン酸水溶液
 11. 0.2%スクロース水溶液
 12. 四万十川泡沫水 (H11.5.13十和村広瀬) DEAE 未処理分をペクチナーゼで加水分解 (50℃ × 22hr).

イ. クロマト条件

展開プレート…シリカゲル G60 (メルク社製)
展開溶媒…………アセトニトリル+水 (17:3) で 3 回反復展開
発色剤…………10%ジフェニルアミン-エタノール液+HCL (1:5)

ウ. 撮影記録

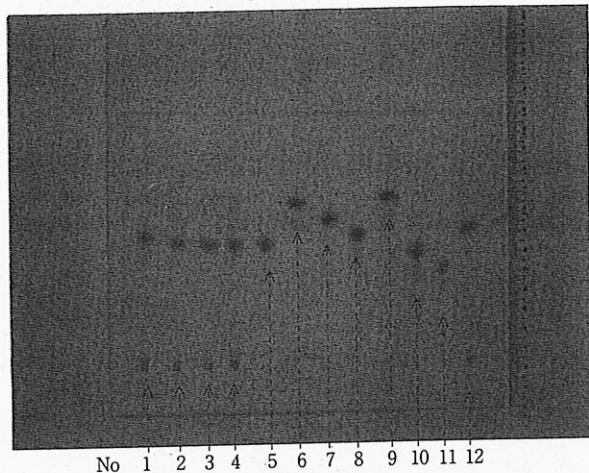


図5-6 薄層クロマト結果(2)

表5-9 薄層クロマト結果(2)

No	注入量	主要スポットNo1		主要スポットNo2		主要スポットNo3	
		Rf値	発色	Rf値	発色	Rf値	発色
1	10 μ l	0.00	青	0.50	青緑	0.67	青
2	10 μ l	0.00	青	0.49	青緑	0.65	青
3	10 μ l	0.00	青	0.48	青緑	0.63	青
4	10 μ l	0.00	青	0.48	青緑	0.63	青
5	2 μ l	0.47	青緑				
6	2 μ l	0.64	青緑+褐色				
7	2 μ l	0.58	青緑				
8	2 μ l	0.51	青緑				
9	2 μ l	0.66	青緑				
10	2 μ l	0.44	青緑				
11	5 μ l	0.37	茶緑				
12	10 μ l	0.00	青	0.53	青		

③薄層クロマト結果(3)

ア. サンプル概要

次に示した13種のサンプルについて、No 1~8はサンプル1mlに対しペクチナーゼを10mg添加し50℃×22hrで加水分解したものを、サンプルNo 9~13は参照物質として、それぞれ下表の注入量を薄層プレート上に添加した。

1. 0.2% λ -カラゲナン水溶液
2. 0.2% デンプン水溶液
3. 0.2% アルギン酸ナトリウム水溶液
4. 0.2% 寒天水溶液
- |ペクチナーゼ加水分解物(50℃×22hr)
5. 黒尊川流水表層水 (H11.10.15トドロ測)
6. 黒尊川泡沫水 (H11.10.15トドロ測)
7. 高知市A公園人口滝泡沫水 (H11.10.18)
8. 四万十川泡沫水 (H11. 5.13十和村広瀬)
- |DEAE カラムの溶離フラクションの中から
界面活性ピーク・フラクションを選び、
ペクチナーゼで加水分解(50℃×22hr)
したもの。
9. 1.0% グルコース水溶液
10. 1.0% ガラクトース水溶液
11. 1.0% マンノース水溶液
12. 1.0% キシロース水溶液
13. 1.0% リボース水溶液

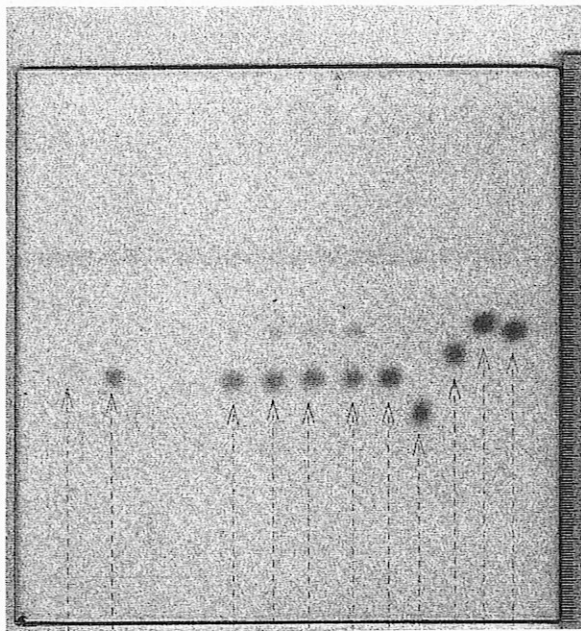
イ. クロマト条件

展開プレート... シリカゲルG60 (メルク社製) を0.5M-NaH₂PO₄で前処理したもの
展開溶媒..... イソプロパノール+アセトン +0.1M 乳酸 (2:2:1) で展開
発色剤..... p-アニシジン+フタル酸 (p-アニシジン3.23g +フタル酸1.66g のエタノール100ml溶解液)

ウ. 撮影記録

表5-10 薄層クロマト結果(3)

No.	注入量	主要スポットNo1		主要スポットNo2	
		Rf値	発色	Rf値	発色
1	5 μ l	0.62	茶褐		
2	5 μ l	0.57	緑茶		
3	5 μ l	なし			
4	5 μ l	なし			
5	3 μ l	0.57	緑茶	0.72	淡茶
6	3 μ l	0.57	緑茶	0.72	淡茶
7	3 μ l	0.57	緑茶	0.73	淡茶
8	3 μ l	0.57	緑茶	0.73	淡茶
9	3 μ l	0.58	緑茶		
10	3 μ l	0.46	緑茶		
11	5 μ l	0.65	緑茶		
12	3 μ l	0.75	赤茶		
13	3 μ l	0.74	赤茶		



No 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13

図5-7 薄層クロマト結果 (3)

(4) 考察

上記1~4のサンプルのペクチナーゼ加水分解物に対して、3種類の異なる展開条件で薄層クロマト試験を行った結果、いずれも類似したクロマトを示し、大小2スポットの存在から主要成分は少なくとも2種類と推定された。2成分の種類は、同時展開した単糖類のクロマト結果と照合すると、3種類の展開条件ともRf値・発色において、グルコースとキシロースに類似が見られた。

今回使用したペクチナーゼは、複雑な植物多糖であるペクチン質を加水分解する酵素群であり、産業用ということもあって様々な糖加水分解酵素が含まれている。この酵素群の作用の中から、グルコースとキシロースに類似する単糖が生成したことは、泡沫水中の多糖質の骨格中には少なくともグルコースとキシロースに類似した単糖が構成成分の一つとして存在することを示唆していると考えられる。

両者の量的比率は、関連酵素の組成と活性度が不明だが、加水分解反応の進行に十分な条件を与えていることから、スポットの大きさに反映されていると考えられる。したがって、グルコース類似単糖が多く、キシロース類似単糖は少量の存在と考えられた。

5. 2. 5 弱陰イオン交換カラムクロマトによる界面活性と糖濃度の相関性確認

(1) 目的

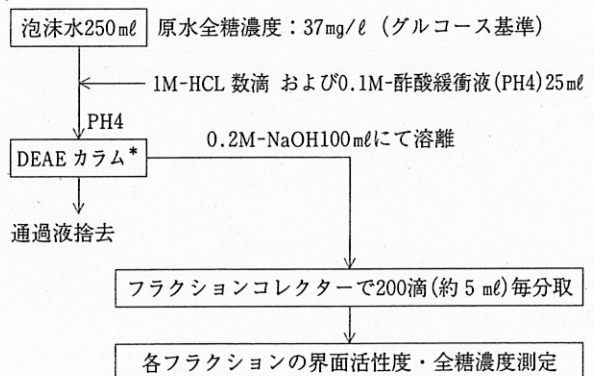
5.1で界面活性成分の分離が最も良好に行われたのは、弱陰イオン交換体 (DEAE) による吸着分離であった。ここでは、泡沫水を DEAE カラムで吸着・溶離し、得られたフラクションについてその界面活性パターンと糖濃度パターンの相関性を見ることにより、泡沫水中の界面活性が主に糖質によるものであるか否かを確認した。

(2) 方法

次のフローで DEAE 溶離フラクションを得て、各フラクションの界面活性度等を測定した。

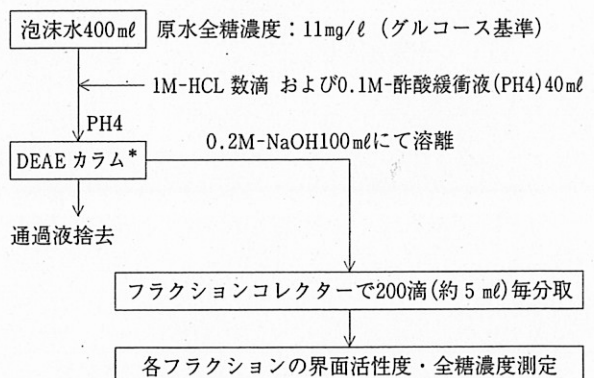
①サンプル… 四万十川泡沫水

(十和村広瀬, H11. 5. 13採取)



②サンプル… 黒尊川泡沫水

(トドロ測, H11.10. 1採取)



*カラム寸法: 径15mm×長さ220mm (DEAE 充填高さ100mm)
 DEAE イオン交換能: 0.46meq/g, アニオン交換能活性範囲: pH6以下, 全糖濃度: フェノール硫酸法によりグルコース基準として濃度 (mg/l) を測定。

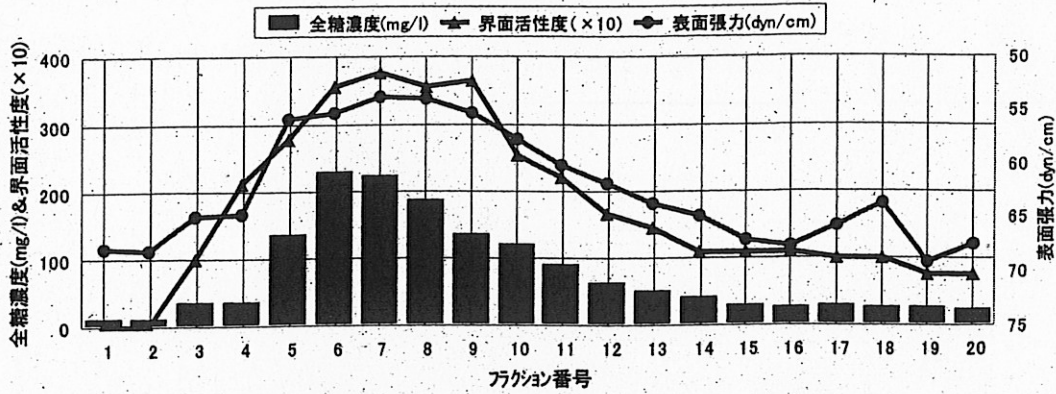


図5-8 弱陰イオン交換カラム (DEAE) フラクシオンの性状パターン (サンプル: 四万十川十和村広瀬泡沫水)

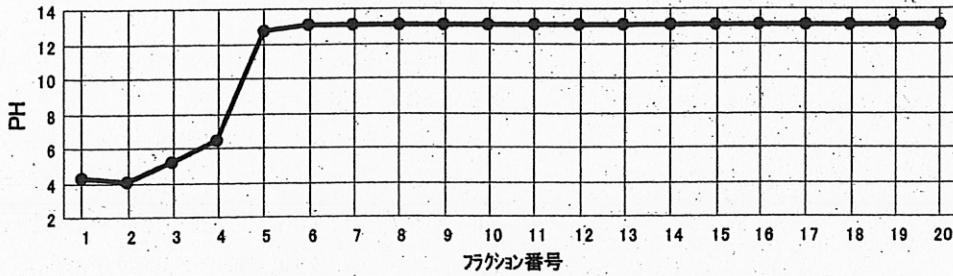


図5-9 弱陰イオン交換カラム (DEAE) フラクシオンの性状パターン (PH) (サンプル: 四万十川十和村広瀬の泡沫水)

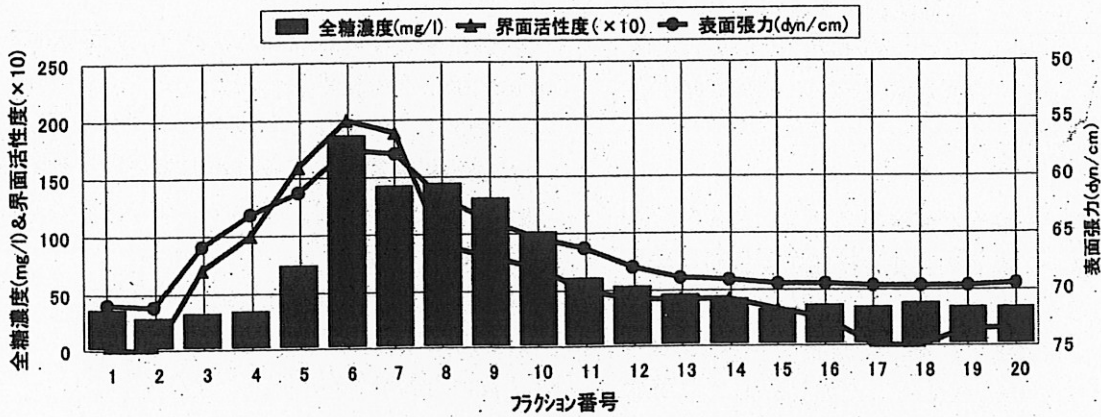


図5-10 弱陰イオン交換カラム (DEAE) フラクシオンの性状パターン (サンプル: 黒尊川上流トドロ淵の泡沫水)

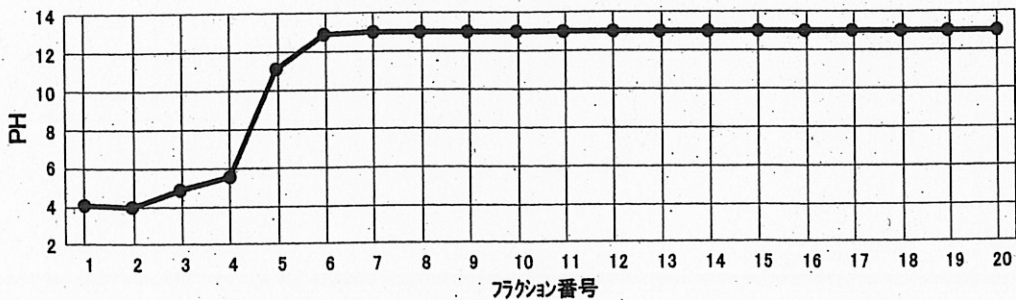


図5-11 弱陰イオン交換カラム (DEAE) フラクシオンの性状パターン (PH) (サンプル: 黒尊川上流トドロ淵の泡沫水)

(3) 結果

サンプル①②の結果を、図5-8~図5-11にフラクション別の全糖濃度・界面活性度・表面張力・PHの性状パターンとして示した。

なお、図5-8と図5-10では全糖濃度と界面活性度を第1 Y軸に表示し、表示桁数の関係で界面活性度は10倍した数字で表示した。また、表面張力は界面活性の方向と一致させるため、第2 Y軸を使って高い数値から低い数値への降順表示とした。

サンプル①②を比較すると、全糖濃度・界面活性度についてはサンプル①が通水サンプル量が少ないにも関わらずサンプル②より全般に高めとなったが、全体の性状パターンは類似傾向を示した。

(4) 考察

ここで使用した弱陰イオン交換体 DEAE (ジエチルアミノエチル) セルロースは、PH6以下ではほぼ100%正荷電して陰イオン吸着能を発揮し、PH9以上では無荷電となり静電的な陰イオン吸着能を消失する。このため、泡沫水中の主要界面活性成分である陰イオン成分をPH4の条件下で吸着させた後、できるだけ陰イオン成分が濃縮されたピークを得るため、希アルカリ水 (0.2M-NaOH) でPHを一気に上昇させて静電的な吸着能を消失させ吸着物を溶離する方法とした。

この結果をPHパターンで追って見ると、フラクションNo3~4付近でPHがやや上昇して局部的な溶離が始まり、No5でカラム全体が静電的な陰イオン吸着能が消失するPHレベルとなり、その後は電荷によらない弱い吸着と溶離が平衡的に進む高PH領域が続く形になっている。

この状況は、界面活性度・表面張力のパターンにも現れており、フラクションNo3~4付近から活性が現れ、No5~8付近で活性がピークとなり、その後はなだらかに下降している。このPHと界面活性度等のパターンの一致は、陰イオン成分が界面活性度・表面張力の動向を左右していることを示している。これは、5.1の結果と一致する。

また、これとほぼ類似した状況が、全糖濃度パターンにも現れている。やや異なる点は、フラクションNo3~4付近に目立った変化がない点であり、No5からの濃度上昇となっている。

次に、全糖濃度と界面活性度・表面張力の間の相関性を見ると、図5-12~13のとおりである。相関係数はいずれも高く、界面活性物質の主成分が糖質であることを示唆している。また上記のように、DEAE吸着能のPH特性からみて陰イオン成分が界面活性の動向を左右していることから、陰イオンの極性をもった糖質が界面活性主成分になっていると考えられる。

なお、陰イオン性の糖質に関連して、藻類に特徴的に含まれイオン交換や保水性に関与していると考えられている硫酸化多糖質が有力視されたため、ロジゾン酸法等による硫酸基含有量の定量を試みたが、測定値のばらつきが大きく検証できなかった。

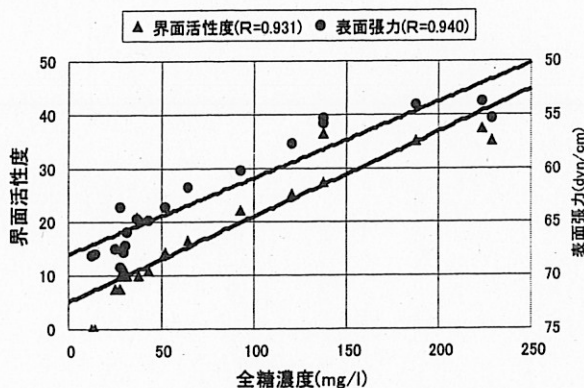


図5-12 DEAE 溶離フラクション性状の相関 (四万十川と村広瀬)
(全糖濃度-界面活性度・表面張力)

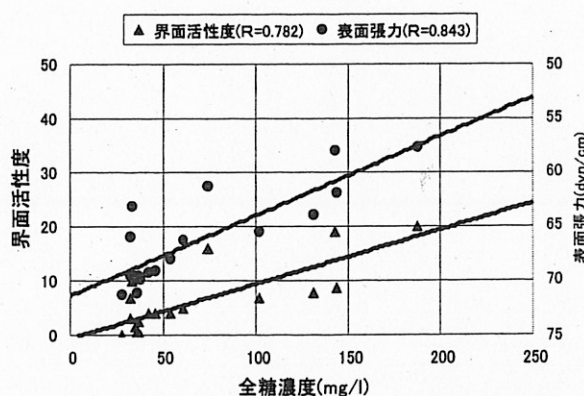
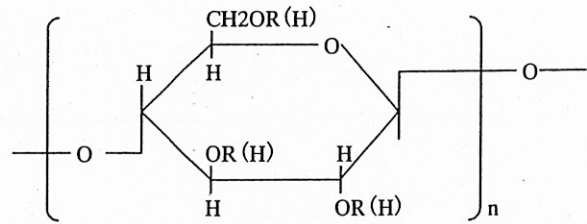


図5-13 DEAE 溶離フラクション性状の相関 (黒尊川トド口測)
(全糖濃度-界面活性度・表面張力)

5. 3 多糖質を界面活性主成分とした場合の化学構造上の分類

界面活性物質は分子中に親水基と疎水基の両方を持った分子構造をもつが、親水基・疎水基に様々な種類があり、その結合様式も様々である。そのため、界面活性物質の分類方法もいくつかの種類が見られるが、次に主に産業用として合成された界面活性物質を、親水基と疎水基の分子配置構造に基づき10種類に分類した事例を示す。



R : CH₃- …… メチルセルロース
 HO-C₂H₄- … ヒドロキシエチルセルロース
 HOOCCH₂- … カルボキシメチルセルロース
 置換度は通常0.3~1.5

図5-14 IX型のセルロース誘導体界面活性物質の分子構造*
 *竹内節, 界面活性剤, 米田出版

表5-11 親水基と疎水基の分子構造に基づく界面活性剤の分類事例*

I型	II型	III型	IV型	V型
RCOONa 石けん ROSO ₃ Na アルキル硫酸塩その他	RC ₆ H ₅ SO ₃ Na アルキルベンゼンスルホン塩 その他	RR'N ⁺ (CH ₃) ₂ Cl ⁻ ジアルキルジメチル アンモニウム塩 レシチン その他	RR'R''N ⁺ (CH ₃)Cl ⁻ トリアルキルモノメチル アンモニウム塩 その他	ジフォスファチジル グリセリンエステル塩 その他
VI型	VII型	VIII型	IX型	X型
RO(CH ₂ CH ₂ O) _n R POE ジアルキルエーテル その他	(CH ₃) ₃ N ⁺ Cl ⁻ (CH ₂) _n O- -C ₆ H ₅ N=CHC ₆ H ₅ - -O(CH ₂) _n N ⁺ (CH ₃) ₃ Cl ⁻ その他	RC ₆ H ₅ SO ₃ Na-O- C ₆ H ₅ SO ₃ Na アルキルジフェニルエーテル スルホン酸塩 その他	-(CH ₂ CHCOONa) _n - ポリアクリル酸塩 セルロース誘導体 その他	ポリスチレンスルホン酸塩 その他

*竹内節, 界面活性剤, 米田出版

この中で注目されるのは、IX型の長い鎖状分子の所々に親水基が枝状に結合した構造をもつ界面活性物質であり、セルロースから誘導される図5-14に示すような糖質系の界面活性物質も含まれている。

今回の調査でも四万十川の泡現象の原因主成分として多糖質が推定されたが、一般的な界面活性物質の分類上からも、多糖質が界面活作用を有す根拠が見出せる。

5. 4 原因成分調査結果のまとめ

次に、以上の原因成分調査結果をまとめる。

(1) 原因成分の極性

イオン交換樹脂を使って極性別に分離したサンプルの界面活性度の測定から、原因成分の極性別の界面活性度の順位は次のように確認された。

アニオン型 ≧ 両性型 > カチオン型 ~ 非極性型

(2) 原因主成分の推定

泡沫水をサンプルとした各種試験結果から、原因主成分は多糖質と考えられた。

多糖質の化学構造は明らかにできなかったが、薄層クロマトの結果からグルコースとキシロース

に類似した少なくとも2成分の構成単糖の存在が推定された。

また、蛋白質・ペプチド類は、原因主成分とは推定されなかった。

6 原因成分の発生源推定

「5原因物質調査結果」から界面活性物質の主成分が多糖質と推定され、また人為的影響の少ない黒尊川上流の溪谷部でも泡現象が見られることなどを考え合わせると、四万十川の泡現象は自然系由来物質による現象であるとの見方が有力視された。

多糖質は、植物の光合成産物として陸域・水域両方から供給される可能性がある。その中でも、水域の付着藻類は河川生態系における第1次生産者として重要な役割をもち、また珪藻類が多糖質分泌による着生や移動手段を持つなど糖質関連の挙動も有していることから、付着藻類の多糖質供給源としての可能性は高いと予想された。そのため、付着藻類が糖質系界面活性物質の発生源としての可能性をもつかどうかを確認するため、付着藻類が繁茂した河床レキを対象に確認試験を行った。

6.1 河床レキによる表面張力低下作用の確認

(1) 目的

付着藻類が繁茂した河床のレキや岩盤は独特のぬめりをもち、日中には光合成由来の微小気泡の付着が観察されるなど糖質生産源としての可能性を示している。これらから糖質系の界面活性物質が供給されるならば、それに応じて表面張力の低下が生じる可能性が考えられる。そのため、河床から採取したレキによって水の表面張力低下および糖濃度変化が生じるか否かを確認した。

(2) 方法

あらかじめ蒸留水500mlで付着藻類のはく離が

生じない程度に粗洗浄した河床レキ200g(河床面での投影面積約65cm²)を容器に入れ、これに蒸留水100mlをレキと十分接触するよう注水し、その直後の容器水面の表面張力および全糖濃度を測定する。測定後の水は廃棄して、再び同様な注水操作と測定を繰り返して、河床レキと接触した水の表面張力変化および全糖濃度変化を確認した。

(3) 結果

図6-1に、注水回数(1回目~8回目)ごとの表面張力および全糖濃度を示した。

なお、全糖濃度は第1Y軸に、表面張力は第2軸に降順表示した。

(4) 考察

河床レキに水を注水して接触させると、すみやかに水の表面張力低下が生じ、また注水の繰り返しにより表面張力の低下幅が漸減する傾向をもつことが確認された。

全糖濃度も、注水初期の濃度が高く、後半は横這い傾向が示された。なお、3回目サンプルの高濃度は、藻のはく離片が混入したためと考えられる。

これらの結果から、付着藻類が繁茂した河床レキ表面には易溶性の界面活性成分が存在しており、これが水との接触により溶出して表面張力を

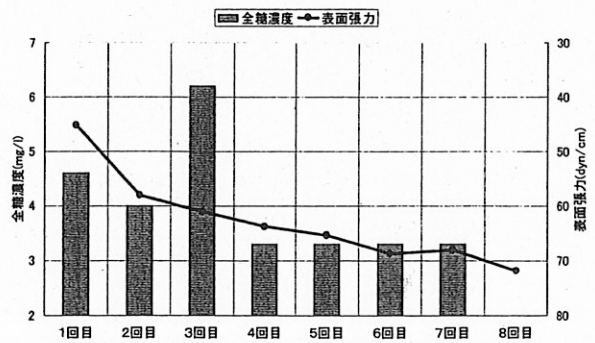
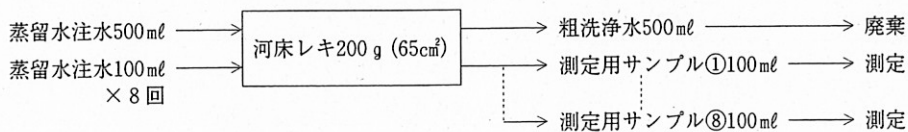


図6-1 河床レキ接触水の表面張力・全糖濃度変化



- ・河床レキ……大正町向山沈下橋下の水深10~20cmの平瀬で、付着藻類が繁茂した20~30mm大のレキを採取。(H12年4月13日)
- ・全糖濃度……フェノール硫酸法によりグルコース基準として濃度測定(mg/l)。
- ・表面張力……培養槽水面の表面張力を吊り板ガラス法で測定。

低下させている状況が考えられた。表面張力変化と全糖濃度変化を照合すると、表面張力の低下が小さくなった注水回数後半にも糖質分の溶出は続いていることから、初期に溶出する最も易溶性の糖質成分が高い界面活性作用をもたらしていると考えられた。これは、水との接触時点で藻類から分泌されたと考えるより、すでにレキ表面に分泌され付着していた易溶性成分が溶出するのではないかと考えられた。

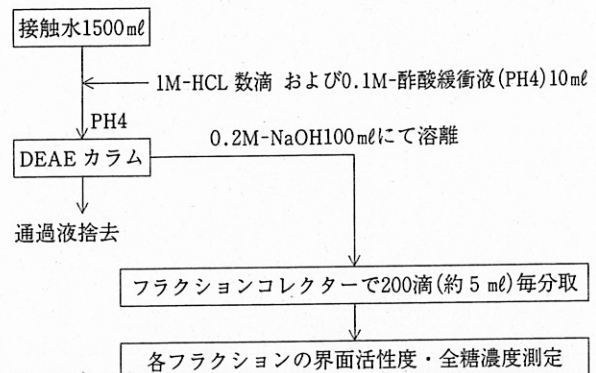
6. 2 河床レキとの接触水に対する弱陰イオン交換カラムクロマト試験

(1) 目的

付着藻類が繁茂した河床レキによって水の表面張力が低下することが確認されたが、この張力低下をもたらす河床レキからの溶出物が、四万十川の泡沫水の界面活性成分と類似した性状を示すかどうかを確認するため弱陰イオン交換カラムクロマト試験を行った。泡沫水に対しては、既に「5. 2. 5 弱陰イオン交換カラムによる界面活性と糖濃度の相関性確認」で溶離フラクションの性状パターンを確認しており、同じ方法を河床レキ接触水に対して行い、両者を比較して類似性を確認した。

(2) 方法

あらかじめ蒸留水で付着藻類のはく離が生じない程度に洗浄した河床レキ2,300g（投影面積750cm²）をバットに入れ、蒸留水1,500mlを注水する。バット内の水をゆっくり流動させながらレキと十分接触させた後、このろ過液を5. 2. 5と同様な次のフローで処理して、得られたフラクションについて界面活性度等を測定した。



- ・河床レキ……大正町向山沈下橋下の水深10～20cmの平瀬で、付着藻類が繁茂した20～30mm大のレキを採取。(H12年4月13日)
- ・全糖濃度……フェノール硫酸法によりグルコース基準として濃度測定(mg/l)。
- ・表面張力……培養槽水面の表面張力を吊り板ガラス法で測定。

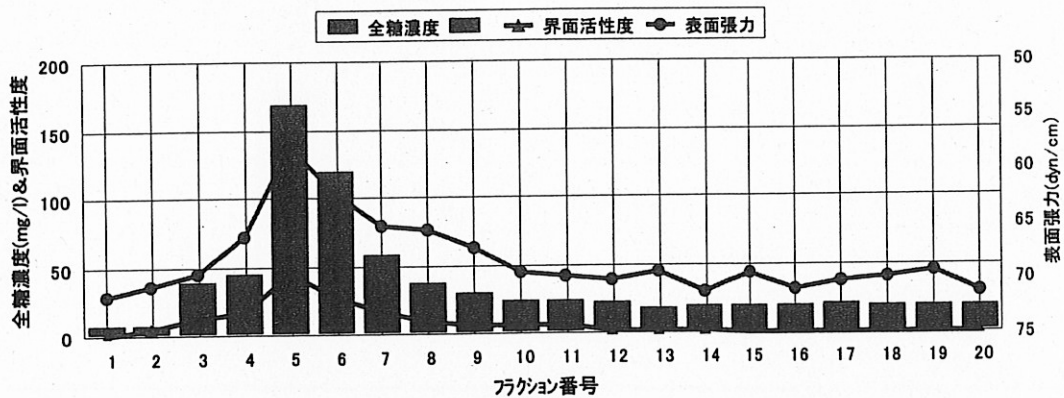


図6-2 弱陰イオン交換カラム (DEAE) フラクションの性状パターン (サンプル: 河床レキ接触水)

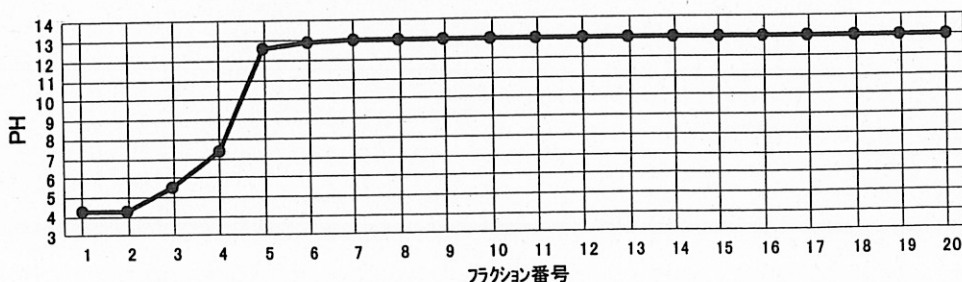


図6-3 弱陰イオン交換カラム (DEAE) フラクションの性状パターン (PH) (サンプル: 河床レキ接触水)

(3) 結果

図6-2~6-3に、フラクション別の全糖濃度・界面活性度・表面張力・PHの性状パターンを示した。

なお、全糖濃度と界面活性度は第1 Y軸に表示し、表面張力は第2軸に降順表示した。

(4) 考察

DEAEは、PH6以下で陰イオン吸着能を有し、PH9以上で陰イオン吸着能を消失する。図6-3のPHパターンを追って見ると、フラクションNo3~4付近でPHがやや上昇して局部的な溶離が始まり、No5で陰イオン吸着能が消失するPHレベルとなり、その後は電荷によらない弱い吸着と溶離が平衡的に進む高PH領域が続く形になっている。

このPHパターンに対応した状況が、図6-2の全糖濃度・界面活性度・表面張力のパターンにも現れており、フラクションNo3~4付近から濃度上昇あるいは活性が現れ、No5~6でピークとなり、その後はなだらかに下降している。このPHパターンと界面活性度等の一致は、陰イオン成分が糖質成分であり、また界面活性度・表面張力の動向を左右していることを示している。

この性状パターンは、5.2.5の四万十川および黒尊川の泡沫水と同じパターン(図5-8~5-11)であり、泡沫水中の界面活性成分と河床レキ由来の界面活性成分との類似性を示すものと考えられた。

全糖濃度と界面活性度・表面張力の相関性は、図6-4のとおり一致が見られ、河床レキ由来の

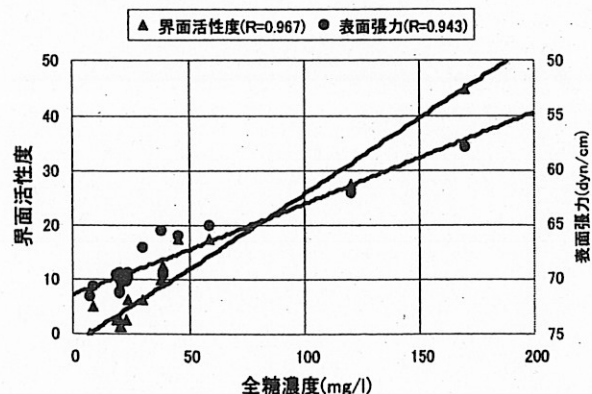


図6-4 DEAE 溶離フラクション性状の相関(河床レキ接触水)
(全糖濃度-界面活性度・表面張力)

界面活性物質の主成分も糖質であることを示唆している。この結果も、5.2.5の四万十川および黒尊川の泡沫水の結果(図5-12~5-13)と類似している。

6.3 河床レキの培養試験

(1) 目的

河川から採取した藻類付着レキを水と接触させることによって、表面張力低下と糖質分の溶出が生じることが確認されたが、この状況が培養によっても出現するか否かを確認するため蒸留水による室内培養試験を行った。培養は、光合成の影響を見るため、明暗差を与えて行った。

(2) 方法

6.1で示したように、表面張力低下が漸減状態になるまで十分繰り返して洗浄した河床レキ200gを透明ガラス容器内に入れ、蒸留水100mlを培養液として、太陽光による常光培養と暗培養で3日間室内培養した。

- ・河床レキ……大正町向山沈下橋下の水深10~20cmの平瀬で、付着藻類が繁茂した20~30mm大のレキを採取。(H12年4月13日)
- ・全糖濃度……フェノール硫酸法によりグルコース基準として濃度測定(mg/l)。
- ・表面張力……培養槽水面の表面張力を吊り板ガラス法で測定。

(3) 結果

図6-5に常光培養と暗培養に区分して、培養前後の表面張力変化と全糖濃度変化を示した。

表面張力低下が漸減状態になるまで十分洗浄した河床レキを、蒸留水に3日間浸漬させると、新たな表面張力低下と全糖濃度の上昇が生じることが示された。

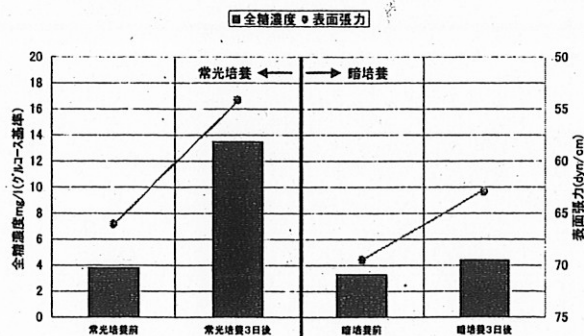


図6-5 蒸留水による河床レキ培養(3日間)による表面張力等の変化

培養条件の比較では、常光培養の方が表面張力低下・全糖濃度上昇とも変化が大きい結果が示された。

(4) 考察

界面活性成分の溶出が無くなる程度に十分洗浄した河床レキを、蒸留水中で太陽光による培養状態に置くと、3日間で全糖濃度は10mg/l上昇し、表面張力は66dyn/cmから54dyn/cmへ12dyn/cm低下した。この傾向は暗培養にも見られるが、その変化量は、全糖濃度が1mg/l上昇、表面張力が69dyn/cmから63dyn/cmへ6dyn/cm低下と、常光培養に比べて小さい。

このため、太陽光を受けての光合成作用が、表面張力低下と全糖濃度の上昇をもたらす主因になっていると推定された。従って、河床レキから溶出する界面活性成分の供給源は、レキ上において第1次生産者として生育する付着藻類が有力視された。

なお、図4-10~11の表面張力と界面活性物質の水面占有率の関係は泡沫水サンプルを基にしたもので直接適用できないが、この関係を引用すると、常光3日間で12dyn/cmの表面張力低下は水面占有率がゼロから飽和状態へ変化する場合に相当し、水面における界面活性物質の表面吸着状態の変化の大きさを伺うことができる。

7 他の泡現象との比較

7.1 他の泡現象の調査事例

泡に関する調査事例は洗剤・化粧品・食品・鉱業など主に産業分野での事例が多く、自然環境下での調査事例は少ないが、本調査に関連する事例として栃木県中禅寺湖での泡現象に関する調査報告がある。^{*}これによると、中禅寺湖の泡現象は調査が実施された1984~1987年の間、規模の大小はあるが毎年秋~冬季を中心にアワの発生が見られ、1984年9月には直径200~300m、1986年には直径50m程度のアワの大塊が観察された。アワや湖水の成分分析により主成分の一つが植物体由来の多糖質と推定され、その分子量は10万以上と1万以下のもので占められ、中間の1万~10万のものは少なかった。また、湖水表面では糖類等の濃縮作用があり、アワだちやすい状況になったと推定している。

この調査結果は、泡現象の原因物質を植物体由来の多糖質と推定しており、本調査結果と類似する部分がある。

^{*}小山次朗・渡辺牧子, 中禅寺湖の湖水中糖類の起源, 水質汚濁研究 Vol 12 No 6 (1989)

7.2 他の泡現象の調査結果

7.2.1 公園等の閉鎖系水環境で見かける泡現象

都市公園等では、修景用や親水用の池・噴水・滝などの水環境施設を多く見受けるが、噴水や滝など水面に攪拌作用のある施設で泡現象が観察される事例は珍しくない。都市公園の噴水等では、水道水をポンプ循環して使用する事例が多く、その系は雨水・大気降水等の外部影響は受けるものの、界面活性物質で見た場合は生活排水等の流入のない一種の閉鎖系水環境と考えられる。清掃時等の洗剤使用はあり得るが、清掃直後から泡立つような状況は考えにくく、水循環使用を継続する過程で泡現象が発生してくるのが実態と考えられる。

その閉鎖系の中で泡立ちの原因となる界面活性物質の由来を推定すると、ここでも付着藻類が有力視される。筆者が泡現象を観察したいくつかの施設では例外なく藻類を見かけており、藻類を由来とする自然系の現象と予想される。この確認のため、高知市内のA公園を対象に調査した結果を次に示す。

(1) 対象施設の概要

A公園では工業用水道を落差約5mの人工滝を落下させる形で循環使用しており、人工滝の壁面等には藻類が繁茂して自然滝を思わせる修景・親水の両面で優れた水環境施設になっている。この人工滝下では小規模ながら泡現象が観察されており、この泡を集めた泡沫水をサンプルとして調査した。

(2) 弱陰イオン交換カラム (DEAE) による確認試験

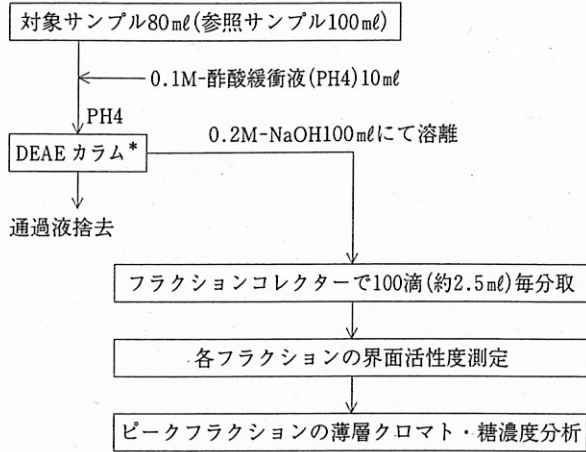
四万十川の泡沫水サンプル等と同様に弱陰イオン交換カラムを使って次の方法で試験した。

①対象サンプル……人工滝下泡沫水

(H11.10.18採取)

参照サンプル……黒尊川トドロク測泡沫水
(H11.10.1採取)

②調査フロー



*カラム寸法：径11mm×DEAE 充填高さ200mm
DEAE イオン交換能：0.46meq/g
アニオン交換能活性範囲：PH6以下

(3) 結果

DEAE 溶離フラクションの界面活性度と PH の性状パターンは、図7-1～2のとおりであった。

なお比較参照のため、同条件で処理した黒尊川トドロク測泡沫水の結果も併せて表示した。

最も界面活性度の高いフラクションNo11をサンプルとした薄層クロマト結果は、5.2.4に示した。

(4) 考察

先述のとおり、弱陰イオン交換体 DEAE は PH6以下ではほぼ100%正荷電して陰イオン吸着能を発揮し、PH9以上では無荷電となり静電的な陰イオン吸着能を消失する。図7-1～2を見ると、最初に PH9以上となるフラクションNo11で界面活性成分の主要部分が溶離しており、人工滝下の泡沫水もアニオン型界面活性物質が主成分と考えられた。黒尊川泡沫水と人工滝下泡沫水のパターンを比較すると、黒尊川泡沫水が PH9以上となる

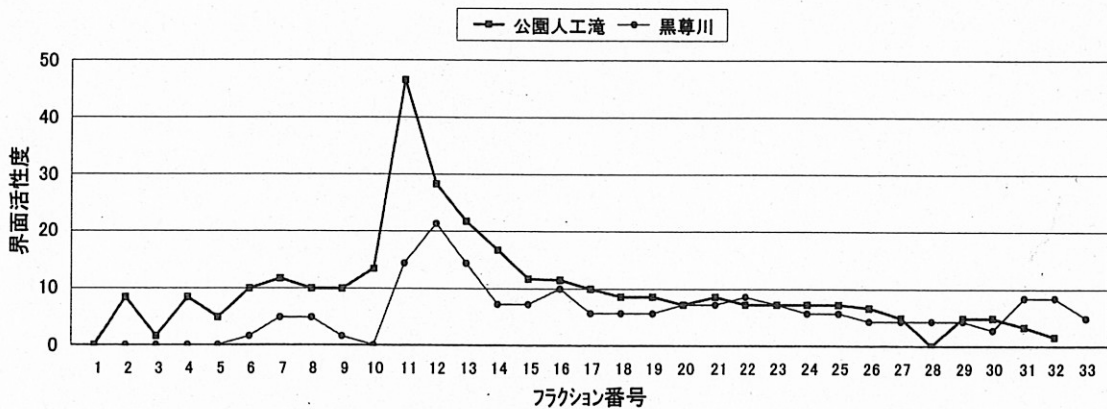


図7-1 公園泡沫水と黒尊川泡沫水の DEAE カラムクロマト比較 (界面活性度)

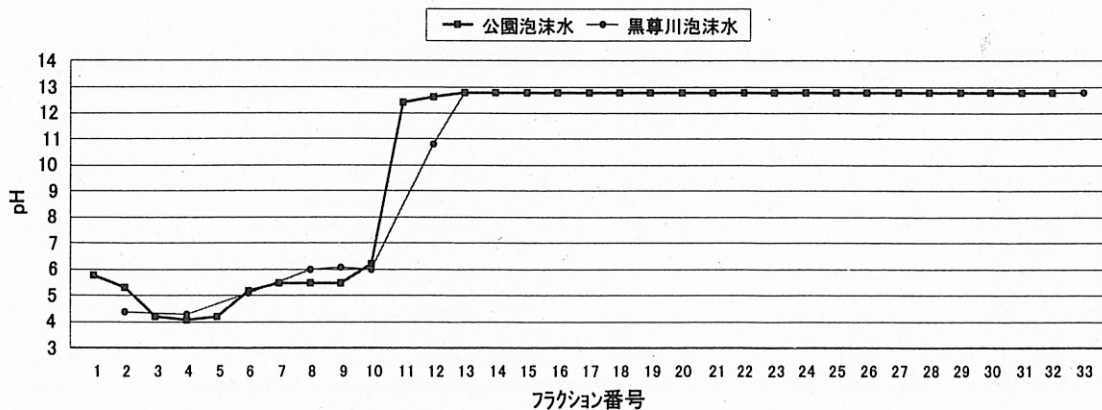


図7-2 公園泡沫水と黒尊川泡沫水の DEAE カラムクロマト比較 (pH)

フラクションNo12で界面活性物ピークもNo12となつて1フラクションずれているが、それ以外は類似した溶離パターンを示している。

薄層クロマト結果も図5-5~5-7のとおり、四万十川および黒尊川サンプルと同様なクロマトを示し、少なくとも2種類の単糖（グルコースおよびキシロースと推定）を主要構成物とした糖質の存在を示した。

なお、薄層クロマトのサンプルとしたNo11フラクションの2M-HCLの加水分解物（100℃×9hr）の糖濃度分析結果は次のとおりであった。

還元糖濃度 : 160mg/l (ジニトロサリチル酸法, グルコース基準)

グルコース分: 63mg/l (グルコース酵素特異反応による分析法, ロシュ・ダイアグノスティック社製)

従つて、人工滝下に発生する泡についても、四万十川の泡現象と類似の糖質系界面活性物質が原因と考えられ、付着藻類による光合成産物が循環水に溶出して、次の定期清掃までの間しだいに泡現象を強めていく形が推定された。

7. 2. 2 冬季の日本海で発生する「波の花」現象

冬季の日本海で発生する「波の花」は、国内の自然発生の泡現象としては最も規模の大きい現象と考えられる。海岸で多量に生成した泡が強風に飛ばされ、電線や建築物に付着して漏電や腐食問題を起こす一方、冬の日本海の風物詩として全国的な観光素材になっている。

四万十川の泡現象が自然系由来と考えられ、これを裏付ける上でも「波の花」現象との関連性を調査するのが参考になると考えられた。そのため、関係各県への聞き取り結果を参考に、石川県輪島市曾々木海岸等で調査を行った。また、同じ泡現象でありながら観光素材として積極活用されている実状も併せて調査した。

(1) 発生実態

発生場所は砂浜よりも岩礁地帯に多く、冬の低気圧が通過する荒天の気象条件で起こるとされ、地元の人々は発生条件を経験的に感知しているようであった。発生実態を科学的にとらえたものとしては、気象庁金沢気象台が平成11年度から実施

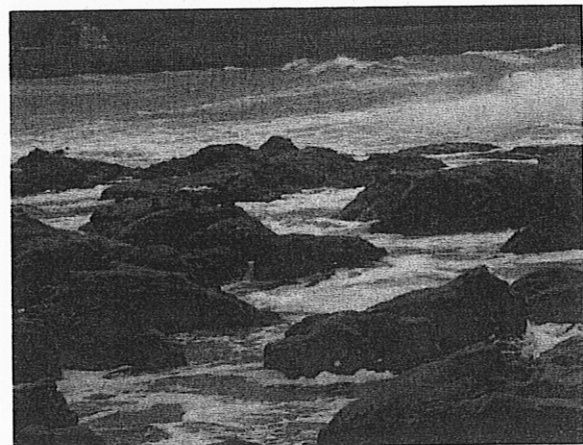
している「波の花」の発生予報が参考になった。金沢気象台は予報を毎週1回発表し、輪島市や輪島市観光協会等に提供しているとのことであった。

予測は、「日最大波高→日最大風速→波向→風向」の順で構成された予測フローチャートに従つて行われ、発生可能性を4階級（大・中・小・なし）で示している。事例をあげると、最大波高が4m以上で最大風速13m/s以上のときに「可能性大」、波高や風速がそれよりやや下回っても波向や風向が北西系なら「可能性中~小」となる。最大波高が2m未満または最大風速9m未満であれば「可能性なし」とするなど、優先順位をつけた4因子の組み合わせで予測している。

この予測による的中率は平成9年度調査において68%と高いが、同じく実際には発生したものの発生しないと予測した見逃し率も76%と高く、現象の複雑さを物語っている。



波打ち際に堆積した泡沫（曾々木海岸H12. 1.13）



強風で堆積泡沫は飛散を始める（鴨ヶ浦海岸H12. 1.14）

表7-1 「波の花」 泡沫水・海水の糖濃度分析結果

サンプル	原水全糖濃度*	原水還元糖**	加水分解後還元糖**
泡沫水(曾々木海岸H12.1.13採取)	27	220	600
泡沫水(鴨ヶ浦海岸H12.1.14採取)	40	180	300
海水(曾々木海岸H12.1.13採取)	9.0	200	280
海水(鴨ヶ浦海岸H12.1.14採取)	7.4	190	230

*全糖濃度……フェノール硫酸法により、グルコース基準で算出。
 **還元糖……ジニトロサリチル酸法により、グルコース基準で算出。
 加水分解条件は、2M-HCLにて100℃×9hr.

注) 原水的全糖濃度が還元糖濃度よりも低い理由は、海産系糖質のため糖化合物が異なりフェノール硫酸法による発色感度がグルコースより弱いためではないかと解釈している。

また、発生原因については、岩場等の海藻やプランクトンが豊富な場所では、荒波によって海藻がちぎれたり、プランクトンから出る粘液により海水が泡立ちやすくなるとしている。

(2) 四万十川の泡現象との比較

金沢気象台の「波の花」予測方法と、「4.6 発生機構の考察」で示した四万十川の泡現象を視覚的に目立つものにして3要素(①表面吸着性, ②起泡, ③泡集積による泡沫化)を関連づけて解釈すると、②起泡条件として「波高」と「風速」、③泡の集積作用として「波向」と「風向」が、それぞれ対応すると考えられる。

もう一つの①表面吸着性に対応する因子はないが、表7-1に示すように波打ち際で採水した海水自体の糖濃度が高く、濃度レベルの低い四万十川が表面吸着による濃縮作用を要件とするのに対し、「波の花」の場合は必ずしも必要要件にはならないものと考えられた。ただし、図7-3に示すように、「波の花」泡沫水においても静置による水面の表面張力変化は、四万十川と同様に低下傾向が示されており、界面活性物質の表面吸着性も有していると見られた。従って、波の穏やかな期間は海水面の界面活性が高まる期間となり、

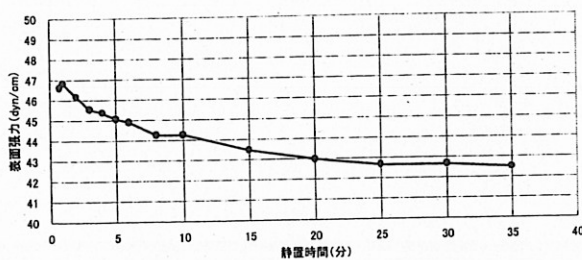


図7-3 「波の花」 泡沫水の静置による表面張力の経時変化 (石川県輪島市曾々木海岸H12.1.13採水)

その後の波風の強まりとともに泡現象もより拡大するという形が推定される。

7.3 県内他河川との比較

(1) 目的

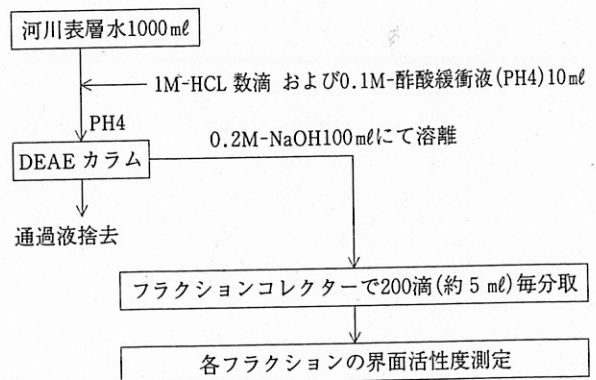
四万十川の泡現象に対して行った弱陰イオン交換カラムクロマト試験を、高知市内の国分川・江の口川・鏡川の3河川に対しても同様に行い、その性状パターンを比較した。

(2) 方法

5.2.5に示した方法と同様な次のフローで処理し、フラクション別に界面活性度を測定した。

なお、各河川の採水地点は次のとおりで、いずれも堰等で上流部の流速が小さくなっており、界面活性成分が存在すれば表面吸着性により水面濃縮が予想される場所である。この場所の、水面5mm以内の表層水を採水した。

- 国分川：布師田堰(環境基準A類型)
 - 江の口川：円満橋(環境基準C類型)
 - 鏡川：廓中堰(環境基準AA類型)
 - 参照：黒尊川トドロ淵(H11.10.1採水)
- H11.12.7 採水



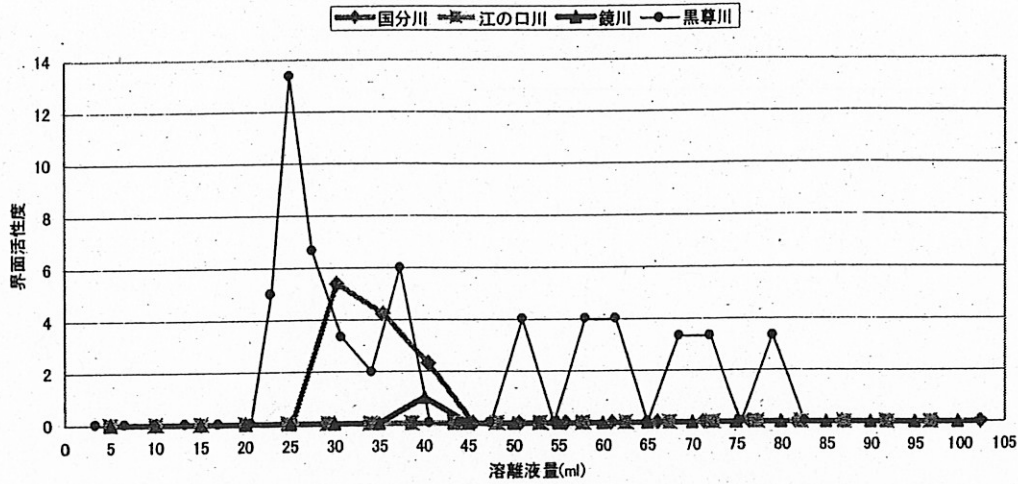


図7-4 県内河川流水の DEAE カラムクロマト比較 (界面活性度)

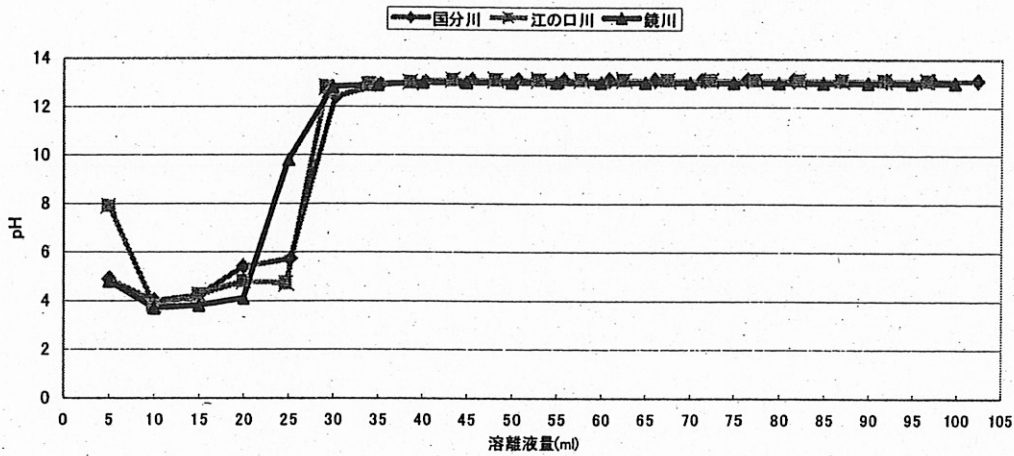


図7-5 県内河川流水の DEAE カラムクロマト比較 (pH)

(3) 結果

図7-4~5に、3河川の界面活性度とPHの変化パターンを示した。図7-4には、参照として黒尊川の界面活性度パターンも示した。

(4) 考察

3河川の中では、江の口川には界面活性度が全く示されていない。江の口川円満橋の採水時点の状況は、水面にオリ状の表面膜が一面に観察される汚濁状態で、表層水サンプルには当該膜状物質が高濃度で混入したと考えられる。従って、観察されたオリ状の表面膜は陰イオン性親水基を持たない疎水性の強い物質と考えられた。

国分川と鏡川ではやや界面活性度が示されており、PHパターンと参照すると陰イオン性の界面活性成分と考えられた。この2河川の採水地点では堰下で泡の発生が観察されたが、黒尊川の界面活性度と比べると小さい結果となっている。採水

時期等が異なるため直接比較できないが、より清浄度の高い黒尊川が高い界面活性度を示すことは、自然系要因が主体となった現象であることを支持していると考えられる。

8 まとめ

次に、以上の調査結果全体を要約する。

8.1 発生実態調査結果

(1) 発生分布

泡現象は強弱はあるが上下流・本支川を問わず水系全域で発生が認められ、特に中下流部では多数の泡が集まった泡沫に成長する場合が見られた。

また、人為的影響のない溪流部でも規模は小さいながら発生が認められた。

(2) 河川形態との関係

流水が攪拌される場所で泡発生が見られるが、

傾向的には、水面が安定した淵・トロ場等の下流攪拌部で発生が多く観察され、特に中下流部のトロ場水面は起泡しやすい状態が見られた。

また、泡が下流方向へそのまま流下する場合は筋状の泡の流れにとどまるが、泡が集積する場所では視覚的に目立つ泡沫が形成され易くなる傾向が観察された。

(3) 発生時期

流域アンケート調査によると、泡の発生は季節に無関係との回答が4割と最も多かった。現場調査でも泡が毎回観察され、発生頻度・規模には変動があるが、通年的な現象と見られた。天候面では降雨増水時に発生が少なく、河川水位の増減は原因成分への希釈作用だけでなく、流向や水際地形を変化させ泡沫形成等に影響していると考えられた。風向・風速は、泡沫の吹き溜め・拡散に影響していると考えられた。

(4) 現象が始まった時期

流域アンケート調査では、泡現象に気付いた時期は20年以上前と10年位前との回答が各35%あり、最近急に生じたものではないとの声が多かった。また、水系中で最も良好な水質を保ち20～30年前の四万十川の状況を留めると位置づけられる黒尊川で発生が見られることは、近年だけの現象でないことを支持するものと考えられた。

8. 2 発生機構の推定

(1) 河川水中の界面活性物質の表面吸着作用

河岸凹部の滞留水や河川流水の水面は、静置時間とともに表面張力低下が生じることが室内確認され、河川水中の界面活性物質が表面吸着作用を持ち、水面へ濃縮分布する性質があることが示唆された。

表面張力から見た水面の界面活性状態は、界面活性標準液としたラウリル硫酸ナトリウム(SDS) 100mg/l水溶液との比較試験では、滞留水表面層では同等程度、流水表面層では1～2時間の静置で同等程度になる結果が示され、河川水面は静置時間とともに表面張力が低下して界面活性が高まることが確認された。

(2) 河川表面層と中層の界面活性差の存在

滞留水や流水の表面層水と中層水に表面張力差があることが確認され、実際の河川環境中でも流下過程を通じて界面活性物質の表面吸着分布が進

み、表面層の表面張力が中層よりも低下する実態があることが示唆された。

(3) 水面の界面活性物質の分布状況

SDS水溶液と泡沫水の界面活性物質濃度と表面張力の関係をGibbsの吸着等温式に適用した結果、河岸凹部滞留水面は界面活性物質の水面占有率が高く、流水表面層も静置的な流下条件が与えられると界面活性物質の水面占有率がしだいに上昇することが推察された。

(4) 泡現象発生の基本要素と河川地形

上記調査結果および現地観察結果を基に整理すると、泡現象は次の3要素で構成され、3要素が組合わされることで視覚的に目立つ泡現象に発達することが考えられた。

視覚的に目立つ泡現象となるための3要素

- ①流下過程における界面活性物質の表面吸着性の進行・保持
- ②表面吸着性が進行した水面に対する攪拌作用による起泡
- ③起泡した単一泡の集積化による泡沫形成

また、上記3要素は、それぞれ次のような河川形態と対応していると考えられた。

泡現象の3要素に対応した河川形態

- ①淵・トロ場等の長い水面安定区間（表面吸着性の進行・保持）
- ②水面安定区下流の荒瀬・落流部等の攪拌部（起泡点）
- ③河岸凹部や流向急変部等の旋回流発生場所（泡沫形成場）

このような河川形態は四万十川に固有なものではないが、次のような四万十川の河川形態の特徴は、他の河川に比べ上記3要素を強めていると考えられた。

ア) 河床勾配の緩やかさ

四万十川は他河川に比べ河床勾配が小さく、流下過程での水面安定区間を形成し易い。

イ) 長大なトロ場の存在

中下流部に存在する長大なトロ場は、水面の安定区間を数km単位の長さで形成し、界面活性物質の表面吸着作用を促進し易い。

ウ) 河床岩盤の露出地帯の存在

河床岩盤が連続的に露出する中流域では、淵・平瀬（水面安定区）～荒瀬（起泡点）～河岸

凹部（泡の集積場所）の組み合わせとなる場所が多数存在し、小規模な泡沫を形成する場となり易い。

8. 3 原因成分の推定

(1) 界面活性主成分の極性

イオン交換樹脂によって極性別に分離したサンプルの界面活性度の測定から、極性別の界面活性度の順位は、アニオン型>両性型>カチオン型~非極性型であり、アニオン性界面活性成分が主体と確認された。

(2) 界面活性主成分の推定

泡沫水をサンプルとした次の各試験結果から、原因主成分は多糖質と推定された。

- ①フェーリング試験
- ②糖加水分解酵素による還元糖生成の確認試験
- ③薄層クロマト試験
- ④弱陰イオン交換カラムによる界面活性度パターンと糖濃度パターンの比較

多糖質の化学構造は明らかにできなかったが、薄層クロマトの結果からグルコースとキシロースに類似の少なくとも2成分の構成単糖の存在が推定された。また、蛋白質・ペプチド類は、原因主成分とは推定されなかった。

8. 4 発生源の推定

河床の付着藻類が繁茂したレキを対象にした試験により、河床レキと水を接触させると、水の表面張力が低下し、糖質分が溶出することが確認された。溶出した糖質分は、泡沫水中に存在するものと類似したアニオン性の糖質系界面活性成分と見られた。また、光を与えた培養条件では表面張力低下や糖濃度上昇が高まることが確認され、光合成作用の影響が示唆された。

これらのことから、河床レキ表面に繁茂した付着藻類が、泡現象の原因物質となる糖質系界面活性成分の発生源の一つとして有力視された。

8. 5 他の泡現象との比較

自然環境下で発生する泡現象の調査研究事例は少ないが、栃木県中禅寺湖の泡現象に関する調査では植物体由来の多糖質が主原因と報告され、身近な公園噴泉でも四万十川と類似した糖質系界面活性成分による泡現象が確認された。また、国内最大規模の泡現象である冬季日本海の「波の花」現象にも、四万十川の泡現象と類似点が見られた。

8. 6 未解明事項

本調査を終えて、四万十川の泡現象をさらに解明するには次のような多くの課題が認識された。特に、(1)の発生実態では、支川別にみれば水系全体の傾向とは異なる発生実態や原因がある可能性も予想された。また、(6)の自然系由来の現象だとしても、長期的な水質変化や藻類の構成変化による間接的な人為影響を受けたものか否かという点は重要視される課題である。しかし、これらの課題解明には質的・量的に膨大な作業が求められ、また行政的課題というよりも学術的課題と位置づけられる度合いが高くなると考えられた。

一方、原因物質や発生機構から見て、泡現象は四万十川特有の現象ではなく、他の清流水域を持つ河川でも大小発生していることが予想されるが、この種の調査研究は全国的にもほとんど手が着けられていない状況である。

残された課題の究明は、四万十川だけでなく県内外の清流環境をより深く把握するうえでも重要と考えられ、同種の調査研究が他の研究機関等でも行われることが期待される。

(1) 発生実態

河川形態、気候、流量等との定量的な関係把握

支川別の詳細調査

(2) 発生機構

界面活性成分の物質収支（供給・分解・流出）、水面濃縮過程の定量的把握

(3) 原因物質・発生源

界面活性成分の化学構造式の解明

発生源としての藻類種同定と糖質系界面活性成分の分泌速度等の把握

(4) 泡現象の生態系等への影響

①生態系（魚類・藻類等）への影響

②界面活性成分の水面偏在の影響（環境ホルモン等の微量物質に対する濃縮作用の有無等）

(5) 他河川との比較調査

他河川との比較により、四万十川の泡問題の固有性と一般性の整理。

(6) 自然系由来にあつて、長期的な水質環境変化や藻類構成の変遷等との関係把握

水質や藻類種構成の変遷と泡現象との関わりを把握し、たとえ自然系由来の現象であっても

間接的な人為影響の有無を点検する必要が考えられる。

8. 7 調査結果の活用

四万十川の泡現象は不明点が多く、景観問題や水質悪化の兆候として懸念する声が寄せられてきた。この懸念は、泡現象が人為的な界面活性物質によるものではないかとの不安感を背景としていた。このため本調査は、四万十川の泡現象を把握し、対策の必要性等を検討するための基礎資料を得ることを目的に実施したものであり、行政的観点から次の2課題の解明が優先された。

- (1) 原因は人為的なものか、自然的なものか (原因物質)
- (2) 清流域にもかわらず、なぜ発生するのか (発生機構)

この2課題については、十分とはいえないが、以上に示したような内容で概要を把握することができた。この調査結果は、四万十川で見られる泡現象を水系全体の問題としてとらえた場合、合成洗剤等の人為的な界面活性物質が主因ではなく、自然的要因が強い現象であることを示している。

泡現象は一見すると、清流に対するイメージダウンを与え、内水面漁業等への影響にも不安感をもたせるが、調査結果が示すように人為的な界面活性剤汚染によるものではないことを周知して、観光面や内水面漁業へのマイナスとならないよう正しい理解を広めていくことが重要と考えられる。また、8.6に示したような本調査では対応できなかった数多くの課題も残されており、本調査結果がより広範で専門的な調査研究の糸口になることを期待したい。

謝 辞

本調査は平成10~11年度を中心とした約2年間の調査であったが、前例の少ない調査事業ということもあり調査計画の立てにくい試行錯誤の多い取り組みとなった。

その間、流域市町村、内水面漁業協同組合関係者、屋形船・カヌー・旅館営業関係者の皆様には、アンケート調査や定点写真記録などにご協力いただき、幡多保健所の方々には現地の情報収集などにご支援をいただきました。また、輪島市漆器観光課からは、波の花現象について貴重な御教示をいただきました。これらの皆様に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 阿武喜美子・瀬野信子, 糖化学の基礎 (1984), 講談社
- 阿部友三郎, あわの科学 (1984), 地人書館
- 巖佐耕三, 珪藻の生物学, 東京大学出版会 (1976)
- 北原文雄, 界面活性剤の話, 東京化学同人 (1997)
- 小山次朗・渡辺牧子, 中禅寺湖の湖水中糖類の起源, 水質汚濁研究 Vol 12 No 6 (1989)
- 下西康嗣・永井克也・長谷俊治・本田武司, 新生物化学実験のてびき (1996), 化学同人
- 鈴木郁生, 薄層クロマトの実際 (1964), 廣川書店
- 鈴木四朗・近藤 保, 界面現象の科学 (1996), 三共出版
- 竹内 節, 界面活性剤, 米田出版 (1999)
- 立花太郎, しゃぼん玉 (1975), 中央公論社
- 日本生化学会編, 新生物化学実験講座 3 糖質 II (1991), 東京化学同人
- 日本薬学会編, 衛生試験法・注解, 金原出版 (1995)
- 松原 晋, 計量に関する基礎知識 (1969), コロナ社
- 三上一他, 堤川水系における泡の発生機構解析 I (1983)・II (1998), 青森県環境保健センター所報
- 柳田友道, 微生物科学 1・2, 学会出版センター (1981)
- 吉田時行・新藤信一・大垣忠義・山中樹好, 界面活性剤ハンドブック (1987), 工学図書