

河川の水面泡の発生原因

武庫川あわ検討グループ

古武家善成*

1. はじめに

水が落下すると泡ができる。その泡は、きれいな水ではすぐに消えるが汚濁した水ではなかなか消えないことを、私たちは経験で知っている。かつて1960～70年代の公害が激しかった頃、筆者が暮らした大阪の都市河川では、黒く濁った水に浮かぶ多数の泡が下流へと流れる情景をよく見かけた。

このように、都市部を流れる川ではいつまでも残る泡は汚濁の象徴とも言えた。しかし、その後公共下水道や工場排水処理の整備が進んだ結果、大河川はもとより中小都市河川でも水質は良好になってきた。例えば武庫川流域各市の2012年度末の下水道普及率¹⁾は、篠山市：71.6%、三田市：86.4%、神戸市：99.7%、宝塚市：98.6%、伊丹市：100%、西宮市：99.9%、尼崎市：100%である。1975年度末には、神戸市の72.9%を除けば、普及率が最も高い西宮市でも37.9%であった²⁾ことを考えると、武庫川の人為的汚濁の原因となっている下水処理が流域で着実に進んでいることがわかる。

しかし、本誌特集「泡問題」の「調査報告」³⁾で示されているように、武庫川では多くの地点で平常時に泡が観察されている。そこで、その原因は何か？武庫川の汚濁との関係は？などの疑問点を解明するために、市民学会の中に武庫川水面あわ検討グループ（岡田 隆、古武家善成、佐々木礼子、村岡浩爾（主査）、吉田博昭）が結成された。本解説では、その検討成果の一環として泡に関する基礎的情報を提供した。

2. 泡の科学

泡には、水などの液体の中に気体が含まれた状態の泡と、発泡スチロールのように、合成樹脂の一種である液体ポリスチレンにガスを吸収させ、高温で硬化させることにより固体中に気体が封じ込められて形成される泡がある。いずれも液体や固体中の気体の泡、気泡であるが、ここでは液体中、とりわけ水中の気泡について考える。

気泡 (bubble) は一つの泡に着目した場合の呼び方で、気泡が集まった状態は泡沫 (foam) と呼ばれる。気泡を形成する気体は、例えば滝のように川が段差を流れ落ちる時に生じる場合は空気、昼間の池などで沈水性の水草の葉から生じる泡は酸素でできており、ビー

ルの泡は二酸化炭素（炭酸ガス）で形成される。

それでは、なぜ気体が泡として見えるようになるのだろうか。気体は液体の温度や気圧に応じて液体に一定程度溶け込む（溶解）ことができるので、溶解状態では泡の形で気体を見ることはできない。しかし、温度の上昇、気圧の低下など環境条件の変化で溶解の限界（飽和量）を超えた場合、溶存気体は液体の中に泡を生じさせることになる。例えば、1気圧下での蒸留水に対する酸素の飽和溶解度（飽和溶存酸素量⁴⁾は、

水温 5℃：12.4mg/L、水温 10℃：10.9mg/L

水温 20℃：8.8mg/L、水温 30℃：7.5mg/L

というように水温の上昇とともに減少する。

しかし、水温や気圧の条件の変化とは別の要因で泡が生じることもある。例えばシャンパンの泡はガラスの壁面からより多く発生する。この現象を理解するためには液体（典型例として水）の表面張力について考えなければならない。

物質は温度や圧力の条件によって固体、液体、気体の三態に変化する。そこで、私たちが日常体験する気温や気圧の条件で考えると、空気は気体、水は液体、生活道具などは固体で存在する。このように物質がそれぞれの状態で存在する時、物質と物質が接する境界面を「界面」という。界面は気体－液体、気体－固体、液体－固体、液体－液体（水と油など）、固体－固体の間に生じるが、気体（通常は空気）との界面を特に「表面」（水の表面、机の表面など）と呼ぶ。

水の表面（界面）張力とは、水の表面積をできるだけ小さくしようとする張力のことである。水分子は分子間引力で互いに引き合っている。水の内部では四方の水分子からの引力が釣り合っており力が相殺されるが、空気と接する表面では外側からの水分子の引力がないため、内側の水分子に働く力は相殺されず、内部方向へ引っ張られる力が生じる。これが表面張力である（図1）。表面張力は水の表面積をできるだけ小さくするように働くので、水の表面は球形となる。体積が一定の場合、表面積が最少となる形状は球だからである。表面（界面）張力は水の表面（すなわち空気との界面）だけでなくすべての界面で働く。

今、シャンパンのコルクを抜いた時のことを考えてみよう。圧力がかかったボトルの中でシャンパンに溶

*武庫川づくりと流域連携を進める会/神戸学院大学

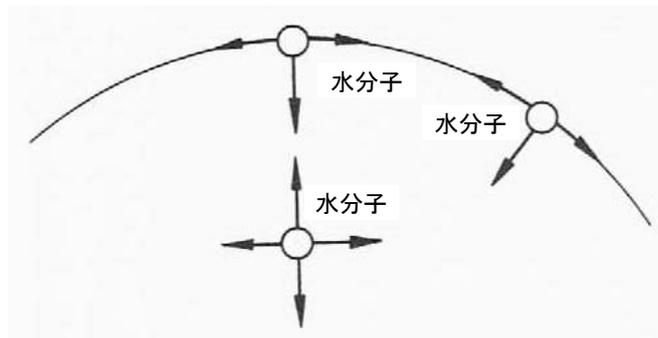


図1 水の分子間引力と表面張力⁵⁾

け込んでいた二酸化炭素は、コルクが抜かれ圧力が下がると気泡を形成する。この時、二酸化炭素はシャンパン（アルコール水）の表面張力に抗してガス状になるが、シャンパンの中心部では四方から表面張力がかかるのに対し、ガラス壁面では内部方向のみの表面張力が寄与する。したがって、壁面で気泡を形成する方が形成エネルギーが少なく済み、壁面からより多くの気泡が発生することになる。

このように泡の形成には、温度や圧力の条件以外に、液体を隔てる壁面や底の形状、液体中の懸濁微細粒子の多少なども影響する。

3. 泡形成要因としての界面活性剤

3.1 界面活性剤の概要

前章で泡が形成される物理的要因について考察したが、実際の河川で泡が形成される要因として最初に考慮すべきは界面活性剤の混入、すなわち河川の洗剤・界面活性剤汚染であろう。

ここで、洗剤・界面活性剤について少し考えてみる。界面活性剤は洗剤の中の洗浄作用の主成分である（副成分としては、洗浄力を高めるためのアルカリ化剤などの助剤や、蛍光増白剤などの添加剤も含まれる）。洗剤には、石油成分から化学合成反応で製造された合成界面活性剤が主成分となる合成洗剤と、動植物油由来の脂肪酸と水酸化ナトリウムなどのアルカリとの中和反応で製造された、石けんが主成分となる石けん洗剤がある。洗剤と言えば衣料用、台所用など家庭用が最初に思い浮かぶが、工業用としても、繊維、紙パルプ、金属、皮革など多くの産業分野で多用されている。

20世紀の初頭まで、各国で洗剤と言えば石けんであった。しかし、第1次世界大戦中に食用油脂の輸入封鎖を受けたドイツで、石けんの代用品として合成界面活性剤が開発された。第2次大戦後、欧米の家庭電化ブームで電気洗濯機が普及すると、固形石けんと異なり、粉末のため洗濯機での使用が容易であった合成洗剤の使用が1950年代から急速に伸び、洗濯や洗浄の主役となった。

当時の合成洗剤の主成分はABS（分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩）で、その生分解性（環境中の微生物



図2 1960年代の多摩川下流部における洗剤の泡

物による分解性)が非常に悪かったため、大都市を流れる河川では、家庭下水などの排水中の残存ABSにより大規模な発泡現象が生じ、社会問題化した。日本でもこの発泡現象は欧米より少し遅れた1960年代に発生し、東京の多摩川下流部の水面が洗剤の泡で真っ白になっている写真(図2)が新聞を賑わせた。

このような社会的背景がある界面活性剤は、同じ分子の中に水との親和性がある親水性部分(親水基)と油との親和性がある疎水性部分(疎水基または親油基)の両方を含み、両親媒性を示す。両親媒性とは、水という溶媒と油という溶媒の両方に溶ける特殊な性質で、この性質により界面活性剤は洗浄、乳化、分散、可溶化など多くの有用な作用を発揮する。界面活性剤分子は、模式的には待ち針のような形状で、親水基は球状、疎水基は針状に描かれる。界面活性剤は水中で親水基がどのようなイオンになるかにより、陰イオン系、陽イオン系、両性イオン系、非イオン系の4種類に大別される(表1)。代表的な種類である陰イオン系の場合、親水基はカルボン酸塩(-COOM)、硫酸塩(-OSO₃Na)、スルホン酸塩(-SO₃M)などで、疎水基は炭化水素鎖(R-, R-)等)で構成される場合が多い。表には20種強の界面活性剤を示しているが、実際には工業用を合わせ100種類以上が利用されている。

ここで、「3.3」において用いている「MBAS」という略称について述べておく。河川の陰イオン界面活性剤はMBASという項目名で測定されている。これは表1で示すような界面活性剤の略号ではなく、「Methylene Blue Active Substances (メチレンブルー活性物質)」の略称である。メチレンブルーは染料にも用いられる青色の色素で、水に溶解すると陽イオンになる。陰イオン界面活性剤は水中で陰イオンになるので、両物質は電氣的引力で結合(イオン結合)し、青色のメチレンブルー錯体を形成する。この錯体を有機溶媒で抽出し呈色の程度を吸光光度計で測定することにより、陰イオン界面活性剤の濃度を求めることができる。この分

表 1 主な界面活性剤⁶⁾

名称	略号	構造式	用途	名称	略号	構造式	用途
陰イオン界面活性剤 石けん	SOAP	$R-CH_2COOM$ R: C ₈ -C ₁₆ M: Na, K, TEA	衣料用洗剤 台所用洗剤 化粧石けん	非イオン界面活性剤 ポリオキシエチレン アルキルエーテル	AE	$R-CH_2O(C_2H_4O)_nH$ R: C ₈ -C ₁₇	衣料用洗剤 台所用洗剤 住居用洗剤
直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩	LAS	$R-\text{C}_6\text{H}_4-SO_3M$ R: C ₈ -C ₁₄ M: Na, K, 1/2Mg	衣料用洗剤 台所用洗剤 住居用洗剤 クレンジング	ポリオキシエチレンアル キルフェニルエーテル	APE	$R-\text{C}_6\text{H}_4-O(C_2H_4O)_nH$ R: C ₈ n: 5-15	主として 工業用 身体洗浄剤
アルキル硫酸エステル塩	AS	$R-CH_2OSO_3Na$ R: C ₈ -C ₁₇	衣料用洗剤 シャンプー	アルキルジメチルアミン オキシド	AO	$R-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-O$ R: C ₁₀ -C ₁₄	
ポリオキシエチレン アルキルエーテル硫酸塩	AES	$R-CH_2O(C_2H_4O)_nSO_3Na$ R: C ₈ -C ₁₇ n: 1-5	衣料用洗剤 台所用洗剤 シャンプー	脂肪酸ジエタノールアミド	DEA	$RCON(C_2H_5OH)_2$ R: C ₈ -C ₁₇	台所用洗剤 シャンプー クレンジング
α-オレフィンスルホン酸塩 アルケンスルホン酸塩 ヒドロキシアルケンスルホン酸塩	AOS	$R-CH=CH(CH_2)_nSO_3Na$ $R-\dot{C}H-(CH_2)_nSO_3Na$ OH R: C ₈ -C ₁₅ n: 1-5	衣料用洗剤 台所用洗剤 シャンプー	アルキルグリコシド	AG	$RO-(Glc)_p-H$ R: C ₈ -C ₁₈ Glc: グルコース p: 1-10	衣料用洗剤 台所用洗剤 シャンプー
第2級アルカンスルホン酸塩	SAS	$R_1-\dot{C}H-R_2$ SO ₃ Na R ₁ +R ₂ : C ₁₃ -C ₁₇	衣料用洗剤 台所用洗剤	陽イオン界面活性剤 第4級アンモニウム塩		$\left[\begin{array}{c} R_3 \\ \\ R_1-N^+-CH_2 \\ \\ R_2 \end{array} \right]^+ Cl^-$	
α-スルホ脂肪酸エステル塩	α-SFE	$R_1-CIH-COOR_2$ SO ₃ Na R ₁ : C ₁₀ -C ₁₆ R ₂ : C ₁ -C ₆	衣料用洗剤 台所用洗剤	MATMA DTDMA DODMA ABDMA DEDMA		R ₁ : C ₁₆₋₂₂ R ₂ : CH ₃ R ₃ : CH ₃ R ₁ : 硬脂基アリキル R ₂ : 硬脂基アリキル R ₃ : 硬脂基アリキル C ₁₈ F ₁ : フッ素ペンシル C ₁₀₋₁₄ : ペンシル C ₂ H ₄ OCOR C ₂ H ₄ OCOR	リンス 柔軟剤 リンス 柔軟剤 殺菌剤 柔軟剤
モノアルキルリン酸塩	MAP	$R-CH_2OPO(OM)$ OH R: C ₈ -C ₁₅ M: Na, TEA	シャンプー 洗剤 洗剤 身体洗浄剤	イミダゾリニウム塩	IMIDA	$\left[\begin{array}{c} R_2 \\ \\ R_1-C-N^+ \\ \\ C_2H_5NHCOR_1 \end{array} \right]^+ Cl^-$ R ₁ : C ₁₃ -C ₁₇ R ₂ : CH ₃	
N-アシルグルタミン酸塩	AGS	$RCONHCH_2COONa$ CH ₂ CH ₂ COONa R: C ₈ -C ₁₅	シャンプー 洗剤 身体洗浄剤	エステルアミド型 第3級アンモニウム塩	EATa	$RCONHC_2H_5$ RCOOC ₂ H ₅ N-CH ₃ ·HCl R: C ₁₇	柔軟剤
N-アシルメチルタウリン塩	AMT	$RCONHC_2H_5CH_2SO_3Na$ CH ₃ R: C ₈ -C ₁₅	シャンプー 身体洗浄剤	両性界面活性剤 カルボベタイン(CB) アミドベタイン(AB)	CB, AB	$R-N^+(CH_3)-CH_2COO^-$ R: C ₈ -C AB: R, CONH(CH ₂) _n R ₁ : C ₈ -C ₁₇	台所用洗剤 シャンプー
ポリオキシエチレンスルホ コハク酸モノエステル塩	SS	$RO(C_2H_4O)_nOCCH_2$ HOOCCHSO ₃ Na R: C ₈ -C ₁₅	シャンプー 身体洗浄剤	スルホベタイン	SB	$R-N^+(CH_3)-CH_2CH_2SO_3^-$ R: C ₁₂ -C ₁₈ X: H, OH	シャンプー
				アミドアミノ酸塩 (イミダゾリン系)	AA	$RCONH(CH_2)_nN^+(CH_3)CH_2COO^-$ R: C ₁₂ -C ₁₈ M: Na, TEA	台所用洗剤 シャンプー

析法では陰イオン系の界面活性剤を種類ごとに分別して分析することはできないが、逆に陰イオン界面活性剤全体を一括して測定し、また、分析工程で陰イオン界面活性剤の1種である石けんを除去できるので、陰イオン系の合成界面活性剤を測定する包括分析法として公定法にも用いられている。しかし、界面活性剤ではないが負イオンを持つ一部の天然物などの物質も妨害物として測定されるので、厳密性を期す意味で、測定結果はメチレンブルー活性物質（メチレンブルーと反応する物質）濃度と表現される。

3.2 界面活性剤による泡形成の仕組み

界面活性剤の名称は、「界面」を活性化させる働きをする物質であることを意味している。「界面を活性化させる」とは、界面活性剤分子が界面に吸着して界面張

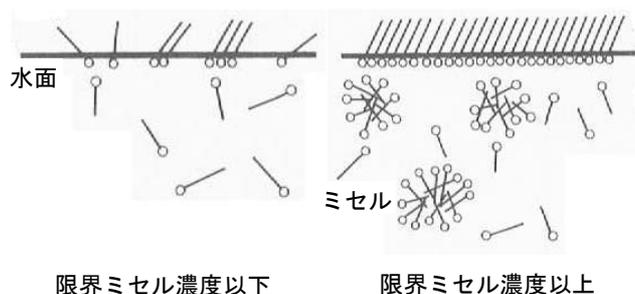


図 3 界面活性剤分子の水中での状態⁷⁾

力（表面張力）を著しく変化させる現象である。例えば、水に界面活性剤を溶かした場合、低濃度では活性剤分子が単分子の状態水中に分散溶解するとともに、水の表面（空気との界面）に、親水基を水の側に置き疎水基を空気の側に突き出す形で並んで単分子膜を形成する。高濃度になると、活性剤分子は、水中で親水基を外側に疎水基を内側にした球状の集合体を形成する（図3）。これはミセルと呼ばれる。界面活性剤水溶液はミセル形成を境に表面張力、浸透圧、電気伝導度、密度、洗浄力などを大きく変化させるが、この現象についてはここでは詳しく述べない。

単分子膜が形成されると、水の表面は活性剤分子の疎水基で覆われるので、表面の性質が親水性から疎水性に変化する。ヘキサン、ベンゼン、トルエンなど疎水性の性質を持ち水に溶け難い溶媒の表面張力は水の1/3以下なので、界面活性剤が疎水性の膜を表面に形成することにより、水の表面張力が大きく減少するのである。

水の表面張力が界面活性剤によって減少することを端的に示す実験がある。水面に一円硬貨（使い古し少し皮脂が付いた硬貨の方がうまくいく）を静かに置くと、比重2.7のアルミ硬貨が浮く。そこに洗剤溶液を一滴たらし、一円硬貨はすぐに沈んでしまう。浮いたのは水の表面張力が上向きに働いて重力に抗したため、その表面張力が界面活性剤の溶け込みにより減

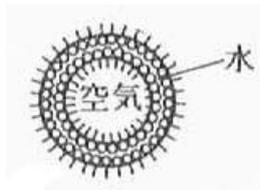


図4 界面活性剤の2分子膜で形成された気泡⁵⁾

少すると、重力が優勢となり一円硬貨が沈むのである。

それでは、界面活性剤による気泡はどのようなものだろうか。この泡の膜は少し複雑な構造である。界面活性剤は単分子膜ではなく親水基を互いに内側にした2層構造の2分子膜を形成し、中に空気を含んで球状をしている(図4)。2分子膜の間には薄い水の層があるので水を挟んだサンドイッチ構造と言える。この時、活性剤分子の疎水基は水の表面の単分子膜の場合と同様に空気側に突き出している。

さて、川に洗濯排水、洗浄排水などが流入し、部分的にせよ河川水中の界面活性剤濃度が増加した場合を考えてみよう。界面活性剤により河川水の表面張力が減少すると水面が膨らみやすくなるので、段差での落下、風の攪拌などにより水中に空気を取り込まれると気泡が生じる。気泡は水中にある時には界面活性剤の単分子膜で存在するが、水面に浮上し空気中に飛び出す時に2分子膜が形成される(図5)。気泡の形状は、大きさにも関係するが概ね球型からお椀型であり、表面には活性剤分子の2分子膜が形成されている。

流水系など水面が不安定な系は複雑なので静水系での泡の消長を考えると、泡が小さい場合、減少したとはいえ表面張力の効果が表れ、泡は縮小する方向に向かう。一方、泡が大きいとさらに拡大するが、やがて重力の影響で泡上部の膜が薄くなり破裂へと至る。泡が多数の場合、泡は集合体を形成する。その中で大きさの異なる泡が接すると、小さい泡は内部圧力が高いので小さい泡から内部圧力が低い大きい泡へ、膜を通して空気が移動する。すると小さい泡は大きな泡に吸収され、1つの大きな泡に統合される。しかし、泡が

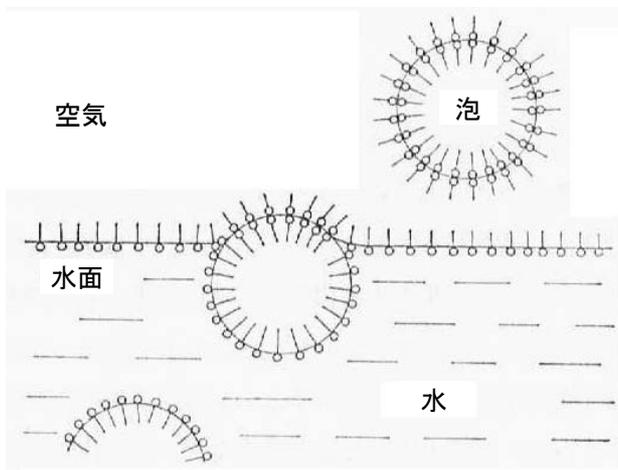


図5 気泡の形成⁸⁾

大きくなりすぎると前記の機序で破裂に至る。

過度な発泡が支障となる製造業や食品工業では消泡剤が使用される。消泡剤としては、疎水性の強い薬剤、界面活性剤、シリコンオイルなどが用いられる。消泡剤が泡の2分子膜の疎水性部分に侵入するので、泡の連続膜が分断され泡が破れるのである。

河川の泡の消長に関しては、表面張力だけでなく水の粘性や不純物の影響など、場所ごとに異なる様々の要因が関係することが考えられる。これらの要因については「4.」で検討する。

3.3 河川水中の界面活性剤濃度

環境水中の界面活性剤の濃度についてはこれまで基準が設定されず、濃度評価の目安として、蛇口で発泡しないという観点で定められた水道水質基準(陰イオン界面活性剤: 0.2mg/L, 非イオン界面活性剤: 0.02mg/L)⁹⁾が援用されてきた。2013年になり、水生生物への生態毒性の観点から、水生生物保全環境基準¹⁰⁾の項目として、陰イオン界面活性剤の代表種であるLAS(直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩)が環境基準物質に追加され、河川・湖沼の基準: 0.02~0.05mg/L(基準値の幅は対象水域の魚相による)、海域の基準: 0.006~0.01mg/L(同)が定められた。しかし、水生生物保全環境基準は生態毒性を考慮した基準なので、発泡現象を考慮した水道水質基準を、河川で発泡しやすい濃度レベルと考えることができる。

そこで、1970年代から河川における長期のモニタリングデータが蓄積されている陰イオン界面活性剤の水道水質基準値 0.2mg/L を用いて、河川の発泡現象を考察する。

中小都市河川では1980年代まで、大河川の下流部でも1970年代までは、陰イオン界面活性剤が1mg/Lを超える濃度で検出されることが常態化していた¹¹⁾。しかし、大都市を中心とした下水道整備の進展や、1990年代半ばより始まった界面活性剤自体の生産・使用の漸減傾向により、河川中の陰イオン界面活性剤濃度は大幅に減少している¹²⁾。

ちなみに、2012年度における兵庫県の公共用水域水質測定結果¹³⁾より、武庫川水系各地点の陰イオン界面活性剤濃度(項目名MBAS)を概観すると、本川地点(6地点)ではいずれも0.01mg/L未満であり、支川地点(9地点)でも、西川西久保橋で0.05mg/L(12年7月)、天神川稲野橋で0.02mg/L(13年2月)が検出された以外は、いずれも0.01mg/L未満である。

このように、現在の武庫川水系の陰イオン界面活性剤濃度は発泡現象を生じさせるほどには高くないと考えられる。しかし、水道水質基準値は室内での標準実験の結果から得られたものであり、実際の河川条件は考慮されていない。また、非イオン界面活性剤の水道水質基準は陰イオン界面活性剤の1/10と低濃度に設定されているが、兵庫県の河川モニタリングでの測定事

例がないため、武庫川における非イオン界面活性剤の濃度は不明である。武庫川の発泡現象の要因として界面活性剤を検討する場合には、このような状況を考慮する必要がある。

さらに、兵庫県では下水処理の進展により河川中の陰イオン界面活性剤濃度は減少しているが、全国的に見れば、下水道普及率が80%未満の都市は中小都市を中心に67%、50%未満の都市も34%存在する¹⁴⁾。また、下水道が完備した都市でも、ベランダ洗濯排水、路上洗車排水など、下水処理場を経ない未処理水中の界面活性剤による河川のスポット汚染が発生している¹⁵⁾。界面活性剤は、現在においても河川の発泡現象の要因として重要であるといえる。

4. その他の泡形成要因

4.1 塩分・水温

一般に塩分が高いと水の粘性が高まる。泡の性質には起泡性と安定性があり⁵⁾、粘性が高いと起泡性にはマイナスに働くが、いったん泡が形成された場合には、泡の安定性を高める方向に作用し泡が残存しやすくなると考えられる。そこで淡水と海水の粘性¹⁶⁾を比較すると、水温20℃の場合、淡水：1.005mPa・s（ミリパスカル・秒）、海水：1.070 mPa・sであり、海水の粘性の方が1.065倍、すなわち6.5%高い。同様に水温10℃の場合は、淡水：1.308mPa・s（ミリパスカル・秒）、海水：1.346 mPa・sであり、海水の方が1.029倍、すなわち2.9%高くなる。

一方、水温が10℃から20℃へ上昇すると淡水の粘性は23%減少するので、水温の影響は塩分に比べて小さくない。したがって、海水程度の塩分では河川水の粘性が大きな影響を受けるとは考えられない。

一般的な海水の塩分濃度を3.5%（35,000mg/L）とすると、塩化物イオン（Cl⁻）濃度としては19,300mg/Lとなる。河川の塩化物イオン濃度は、例えば武庫川水系の本川では、汽水域に位置する南部橋（7,400 mg/L）を除けば、2012年度検出最高値¹³⁾として、高濃度の大岩橋、甲武橋、武庫大橋においても70 mg/L前後である。また支川では、温泉水の影響が考えられる有馬川長尾佐橋、明治橋や太多田川千都橋、座頭谷川流末においても110~130mg/Lである。

このように、事例として挙げた武庫川水系各地点の塩分濃度は高くない。海水程度の塩分が存在しても河川水の粘性への影響は大きいとは言えないことから、一般の河川では、泡の形成に影響する水の粘性対して、塩分が単独で大きく関与しているとは考え難い。

一方、水温に関しては、淡水の粘性を文献¹⁶⁾から求めると、0℃：1.792mPa・s、10℃：1.308mPa・s、20℃：1.005mPa・s、30℃：0.801mPa・s、40℃：0.656mPa・s等となり、前述したようにその変化による影響は塩分変化の場合を上回る。すなわち粘性の変化は、0→10℃：27%減少、10→20℃：23%減少、20→30℃：20%減

少、30→40℃：18%減少となる。

そこで、例えば、武庫川本川地点における夏期と冬期における河川水の粘性変化を試算すると、平均水温差は20℃程度¹⁷⁾なので、10→30℃の変化で計算し39%減少という結果が得られる。この結果から、水温変化による河川水の粘性の変化はかなり大きいと判断される。実際の河川で水温変化がどの程度発泡現象に影響しているか不明であるが、泡の形成と残存要因として考慮すべきと考えられる。

4.2 タンパク質・多糖類等

ビールの泡を考えてみよう。この泡の安定化には、原料の麦芽由来のタンパク質・ペプチドが関係している。タンパク質は20種類のアミノ酸が線形に多数結合してできた高分子化合物である。結合するアミノ酸の数が数10以下と少ない場合はペプチドと呼ばれる。

アミノ酸は、炭素が有する4つの結合の腕のうち3つに、カルボキシル基（-COOH）、アミノ基（-NH₂）、水素原子（-H）が結合し、最後の腕に20種類の原子団（特性基）が結合した分子構造を持つ。その特性基が親水性か疎水性かにより、アミノ酸は、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシンなど9種類の疎水性アミノ酸と、アスパラギン酸、グルタミン酸などそれ以外の11種類の親水性アミノ酸に分けられる。

このようにタンパク質・ペプチドには疎水性アミノ酸と親水性アミノ酸が含まれているので、分子の中の2種類のアミノ酸の結合位置が偏在した場合、疎水性アミノ酸が多い疎水性領域と親水性アミノ酸が多い親水性領域がタンパク質分子中に形成される。その結果、タンパク質分子が両親媒性の性質を有するようになると、人工界面活性剤と同様に界面活性作用を発現する¹⁸⁾。ビールの安定した泡は、麦芽由来のタンパク質・ペプチドが天然の界面活性物質として作用することによって形成されたのであり、豆腐製造時に生じる発泡も大豆タンパクに由来する。

なお、食の分野ではあるが、ビールの泡がシャンパンの泡との比較で論じられている¹⁹⁾。「2.」で述べたように、発生する泡はどちらも発酵過程で生成し溶存していた二酸化炭素の気体の泡である。しかし、ビールでは原料や酵母に起因する微細粒子が残存し、それが「気泡核」となって泡が発生しやすいのに対し、シャンパンではそのような微細粒子が丁寧に除去されているため起泡が抑えられ、いわゆる“気が抜けにくい”のである。このように、発泡には気泡核となる微粒子の存在も関係するので、懸濁状、微粒子状のタンパク質・ペプチドが気泡核として作用する可能性も考慮する必要がある。

河川水中には人間活動や天然由来の様々なタンパク質が存在する。武庫川においても、濃度などの条件を整えばこれらのタンパク質が発泡現象に関与する可能性が考えられる。

一方、前述の本誌特集「泡問題」の「調査報告」³⁾によれば、国内各地の河川、湖沼における発泡現象に関して、水生植物、付着藻類、植物プランクトンなど植物由来の多糖類（グルコース、ガラクトースなど単糖類が多数結合したもの）の寄与が明らかになっている（詳細は「調査報告」参照）。

このような界面活性作用を示す天然物質は、植物由来の多糖類だけでなく動物や微生物由来を合わせ、①糖を親水基とする糖脂質系、②ペプチドを親水基とするアシルペプチド系、③リン酸基を親水基とするリン脂質系、④カルボキシル基を親水基とする脂肪酸系、⑤多糖類、タンパク質、脂質が結合した高分子系などに分類²⁰⁾され、天然界面活性物質やバイオサーファクタント（生体界面活性物質）と呼ばれている。

多糖類をはじめとする生体界面活性物質が、武庫川の河川水中にどの程度存在するかは不明である。しかし、人工界面活性剤の濃度が低いと判断される場合には、発泡現象において生体界面活性物質の寄与を考慮する必要がある。また、タンパク質や多糖類の存在は水の粘性を高める方向に作用すると考えられるので、粘性の面からもこれらの物質の影響を検討する必要がある

5. 結論

武庫川に限らず日本の河川では、流域の都市化・工業化に伴う人為的負荷の増大により、人工界面活性剤の濃度は増加したが、その後、下・排水処理が進展した流域ではその濃度は減少してきた。その結果、河川の発泡現象の要因として、タンパク質や生物由来の界面活性物質の寄与が高まっていることが考えられる。

しかし、これら天然物質の寄与に対して人間活動が関与していないと判断することは早計である。例えば、生体界面活性物質の供給源である植物プランクトンや水生植物の増大は、河川の人為的富栄養化と密接に関係している。また、下水処理場が大規模になれば放流量も増加するので、放流地点付近の河川では処理過程で残存したペプチドや生体界面活性物質の濃度が高まる可能性がある。さらに、放流水の水温が高い場合には低水温期における発泡現象に関与していることが考えられる。このように、発泡現象の主要因が天然物質と判断される場合でも、人間活動の影響を考慮しておく必要がある。また、武庫川中流域における発泡現象調査²¹⁾で指摘されているように、工事等による流出土砂も、その微粒子が気泡核になる可能性が考えられる。

河川における発泡現象は、人為的に負荷された界面活性剤や動植物・微生物由来の生体界面活性物質を主要因とし、河川の流況、水温などや汚濁全般が関係する複合的な機序で発生していると言える。

参考文献

1) 兵庫県企画県民部統計課 (2013) 兵庫県統計書平成 24 年

(2012 年)。

<http://web.pref.hyogo.lg.jp/kk11/oshirase-sougoude-ta/toukeisho24.html>

2) 兵庫県 (1977) 昭和 50 年兵庫県統計書。

3) 村岡浩爾, 岡田 隆, 吉田博昭 (2015) 武庫川の水面泡とその発生原因について, 武庫川市民学会誌, **3(1)**, 16-24.

4) 西條八東, 三田村緒佐武 (1995) 新編 湖沼調査法, 230pp., 講談社サイエンティフィック, 東京。

5) 鈴木 洋 (1990) 界面と界面活性物質, 228pp., 産業図書, 東京。

6) 吉村孝一 (1993) 化学物質としての界面活性剤 - その基本的理解のために -, 水環境学会誌, **16**, 294-301.

7) 吉田時行, 進藤信一, 大垣忠義, 山中樹好 (1987) 新版 界面活性剤ハンドブック, 637pp., 工学図書, 東京。

8) 北原文雄, 玉井康勝, 早野茂夫, 原 一郎編 (1979) 界面活性剤 - 物性・応用・化学生態学, 562pp., 講談社, 東京。

9) 水道水質基準

<http://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/kijunchi.html>

10) 生活環境基準 (河川)

<http://www.env.go.jp/kijun/wt2-1-1.html>

11) 古武家善成, 天野耕二, 荻野泰夫, 五井邦宏, 桜木健治, 高田秀重 (1996) 9 都府県の河川における陰イオン系界面活性剤 (MBAS) の分布と高濃度出現特性, 水環境学会誌, **19**, 732-740.

12) 古武家善成 (2000) 界面活性剤の環境負荷の変動予測および環境濃度との比較, 水環境学会誌, **23**, 643-646.

13) 兵庫県農政環境部環境管理局 (2014) 平成 24 年度公共用水域の水質等測定結果報告書。

14) 全国市町村別下水道処理人口普及率一覧 (H25 年度末)
<http://www.jswa.jp/rate/pdf/popularization.pdf?2014-09-25>

15) Nakazawa, K., Tatsumi, M., Yamamoto, Y. and Kobuke, Y. (2006) Evaluation for the water quality of urban river in Nishinomiya City of Hyogo Pref. -Focusing around the river flowing through the area with advanced sewage works-, Proceedings of the Second Japan-Korea Joint Symposium on Limnology (2005, Osaka), 68-74.

16) Fluid Viscosity Tables

http://home.global.co.za/~fluid/GWIS%20Fluid_Viscosity_Table.htm

17) 古武家善成 (2014) 武庫川水系における水温の分布とその長期変動, 武庫川市民学会誌, **2(1)**, 27-34.

18) 三田朝義 (1986) タンパク質の界面活性と乳化作用, 油化学, **35**, 389-394.

19) ロバート・L・ウォルック (2014) 続・料理の科学① (ハーバー保子訳), pp.365, 楽工社, 東京。

20) 木村義晴, 井上恵雄 (1985) 新しい界面活性剤の性質と応用 “バイオサーファクタント”, 油化学, **34**, 1041-1048.

21) 佐々木礼子 (2015) 武庫川中流部における泡の実態と発生要因について, 武庫川市民学会誌, **3(1)**, 25-32.