

VI 研究報告・調査報告

1 湖沼環境研究

(研究報告)

1-1	霞ヶ浦・西浦における春季ブルームを構成する植物プランクトンに対する 光環境の影響	35
1-2	植物プランクトン生産物からの難分解性溶存態有機物の生成	42
1-3	霞ヶ浦底泥における脱窒活性と脱窒速度の分布について	48
1-4	北浦底泥間隙水に含まれるリンの季節変化について	55
1-5	降雨時における銚田川の水質・負荷量の特徴について	62
1-6	北浦底泥からのリンの溶出が湖水に与える影響について	69

(調査報告)

1-7	農業排水再生プロジェクト事業	98
1-8	霞ヶ浦湖内水質モニタリング調査事業	103
1-9	涸沼の水質保全に関する調査研究事業	106
1-10	牛久沼の水質保全に関する調査事業	111
1-11	水環境化学物質調査事業	115

2 大気・化学物質研究

(研究報告)

2-1	微小粒子状物質 (PM2.5) の地域特性に関する研究	116
2-2	地下水から見出された有機ヒ素化合物の 液体クロマトグラフィー／質量分析計による分析条件の検討	123

(調査報告)

2-3	有害大気汚染物質調査事業	131
2-4	大気環境中のフロン濃度調査事業	140
2-5	酸性雨の実態把握調査事業	143
2-6	大気環境中の石綿調査事業	145
2-7	百里飛行場周辺地域における航空機騒音実態調査事業	146
2-8	化学物質環境実態調査事業	149
2-9	公害事案等処理対策調査事業	154

1-1 霞ヶ浦・西浦における春季ブルームを構成する植物プランクトンに対する光環境の影響

中村剛也, 花町優次, 北村立実

Effects of light environment on phytoplankton community in Lake Kasumigaura (Nishiura)

Koya NAKAMURA, Yuji HANAMACHI, Tatsumi KITAMURA

キーワード：植物プランクトン, *Planktothrix suspensa*, 栄養塩, 光環境

1. はじめに

植物プランクトンの増殖は、水温、光環境、栄養塩、pHなどの化学的な要因、湖流や湖水の攪拌などの物理的な要因、種間競争や捕食などの生物学的な要因によって様々な影響を受けている¹⁾。近年の霞ヶ浦では、冬季から春季にかけて植物プランクトンの現存量が増加し極大となる傾向がある。この時、霞ヶ浦では*Planktothrix suspensa*のブルームが確認されている（以降、*Pla. suspensa*）。一般的に、*Pla. suspensa*が属するユレモ目の藍藻は、アオコを形成する*Microcystis*や*Anabaena*のように表層に集積することは少ない^{2), 3)}。したがって、*Pla. suspensa*の動態把握に鉛直的な分布を把握する必要がある。

Reynolds¹⁾によれば、風による攪拌が一年中頻繁に起こる過栄養湖において*Pla. agardhii*や*Limnothrix redekei*, *Pseudanabaena*といったユレモ目の糸状藍藻が優占しやすいとされている。過栄養湖である霞ヶ浦では、1983年から1985年に*Pla. agardhii*が優占したことが報告されている^{4), 5)}。霞ヶ浦は1983年以前において*Microcystis*が優占しており、この遷移の要因の1つとしてTakamura⁵⁾はTN/TP比の上昇を上げている。また、*Planktothrix*が他の植物プランクトンが少なくなるような深い水深に局在することなどから、*Planktothrix*は光が制限された環境下で優占すると考えられている¹⁾。

本研究では、植物プランクトン群集の鉛直的な分布を調査し、*Pla. suspensa*の分布に影響を及ぼす要因について検証した。また、植物プランクトン群集に対する光環境の影響を評価するために、霞ヶ浦における植物プランクトン群集を湖面

付近と水深3mの環境で培養を行い、植物プランクトン群集組成がどのように変化するかを試験した。

2. 方法

2.1. *Pla. suspensa*現存量および環境要因の季節変動と鉛直分布の測定

2010年8月から2011年8月に霞ヶ浦・西浦の湖心(36°02'16"N, 140°24'15"E, 水深: 約6m)において調査を実施した。水温など測定項目を0.5m間隔で測定した後に、1m間隔で湖水を採取して植物プランクトン現存量や栄養塩(DIN, DIP)を測定した。

加えて、光環境を把握するため4波長放射照度計(OCR-504, Satlantic)を用いて、クロロフィルa(Chl.a)およびフィコエリスリンの吸収極大となる442, 554, 566, 672nmの放射照度を測定した。光量子量の減衰は湖面に近いほど大きいことから、0mから1mは10cm間隔、1mから2mは20cm間隔、2mから湖底までは50cm間隔で測定した。

2.2. 光環境に対する春季ブルーム時における植物プランクトン群集の影響試験

2011年2月および5月に内水面試験場の栈橋(36°05'55"N, 140°24'01"E, 水深4.3m)において表層の植物プランクトン群集に対する光環境を把握する試験を行なった。

表層の植物プランクトンを採水して、大型の動物プランクトンを取り除くために100μmメッシュのプランクトンネットを通過させたサンプルを透析膜チューブ(分子量6000-8000, Fisherbrand製)に入れた。この透析膜で隔離したサンプルを保護するためアクリル製のチャンバーに入れ(Fig.1)、湖面直下と水深3mに係留し

た。現場の環境（栄養塩や水温など）で1週間培養を行い、植物プランクトン群集組成が変化するかを検討した。また、アクリル製のチャンバーは付着藻類が付くため、数日毎にアクリル製のチャンバーの洗浄を行った。

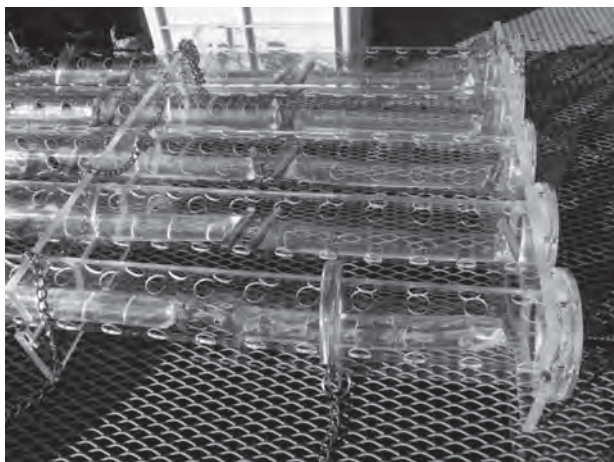


Fig. 1 透析膜で隔離したサンプルをアクリル製のチャンバーに入れた様子。

3. 結果

3.1. *Pla. suspensa* 現存量および環境要因の季節変動と鉛直分布

湖心表層の植物プランクトンおよび藍藻、珪藻組成の季節変化を Fig.2 に示す。湖心表層では珪藻、藍藻が年間を通じて優占しており、緑藻等の綱は低い優占率を維持していた (Fig.2a)。

藍藻では11月から8月まで *Pla. suspensa* が優占した (Fig.2b)。2010年は夏季に *Pseudanabaena* が優占し、2011年は8月に *Microcystis* が優占した。珪藻は、2010年8月から2011年1月までと2011年5月以降に *Aulacoseira* が優占していたが、2011年1月から5月は *Synedra*, *Nitzschia* が優占した (Fig.2c)。春季ブルーム期の霞ヶ浦において、藍藻 *Pla. suspensa*, 珪藻 *Synedra*, *Nitzschia* が植物プランクトンの優占相となっていた。

Pla. suspensa および *Synedra*, *Nitzschia* の細胞容積の鉛直分布および季節変動を Fig. 3 に示した。表層において、*Pla. suspensa* は11月から5月にかけてゆっくりと増殖している。しかしながら、6月以降の *Pla. suspensa* は減少す

る傾向であった。

珪藻 *Synedra*, *Nitzschia* は1月から3月に急激な増殖を示しているものの、その後はゆっくりと減少し、5月に急激に減少した (Fig.3a)。

Pla. suspensa の鉛直分布をみると、増殖が明瞭な春季において水深4m以深への局在を示していた。*Synedra*, *Nitzschia* の鉛直分布は水深に局在する傾向が少なく、ほぼ均一な傾向を示していた (Fig.3b)。

また、水温とDIN, DIP濃度の鉛直分布を Fig. 4 に示した。これらの環境要因は、季節的には大きな変動を示していた。春季ブルーム時には、水温は上昇傾向にあるものの (Fig.4a), DIN濃度は減少する傾向にあり (Fig.4b), DIPは低濃度で推移した (Fig.4c)。また、2010年は水温, DIN濃度, DIP濃度がほぼ均一であるが、2011年は5月から6月にかけて成層しており、深層で栄養塩が高濃度になる傾向であった。

湖心における光環境の鉛直分布として、Fig. 5 に566nm, 672nmの表層の光量子を100%とした相対照度として示した。波長566nm, 672nmの光は共に1月に最も深い水深にまで到達し、5月にかけて深層に到達する光は減少していく傾向が見られた。また、566nmの光がより深い水深に到達することが示された。

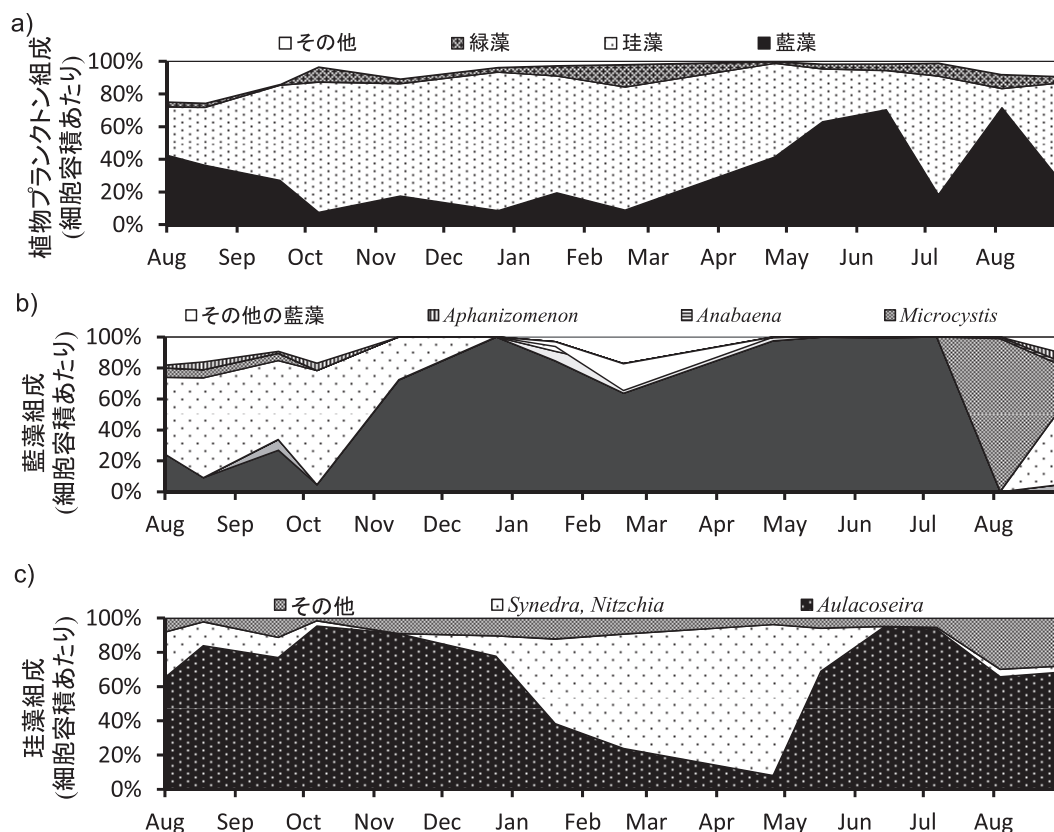


Fig. 2 湖心表層の植物プランクトンおよび藍藻，珪藻の組成の季節変化（霞ヶ浦環境科学センターモニタリングデータより）. a) 植物プランクトンの組成, b) 藍藻の組成, c) 珪藻の組成.

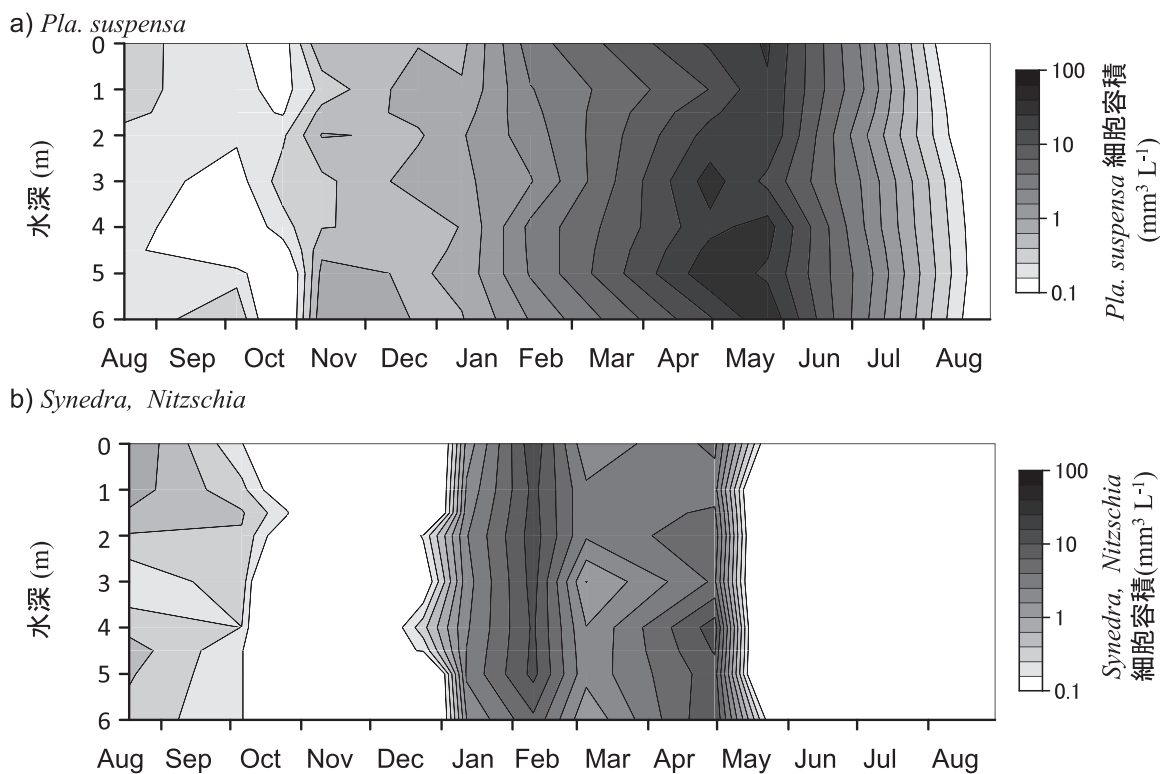


Fig. 3 *Pla. suspensa* および *Synedra, Nitzschia* の細胞容積の鉛直分布および季節変動. a) *Pla. suspensa*, b) *Synedra, Nitzschia*.

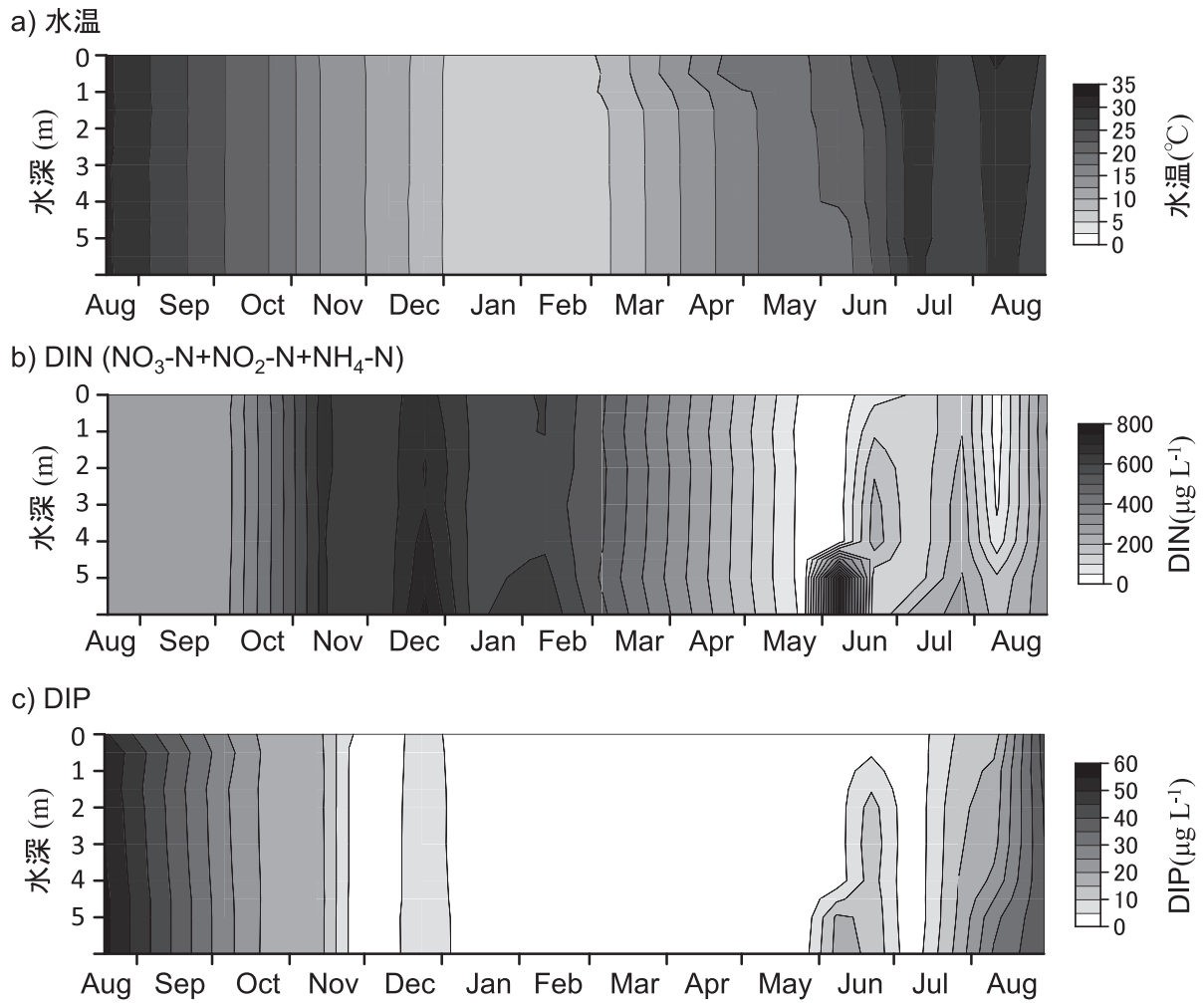


Fig. 4 水温および DIN, DIP の鉛直分布および季節変動. a) 水温, b) DIN, c) DIP.

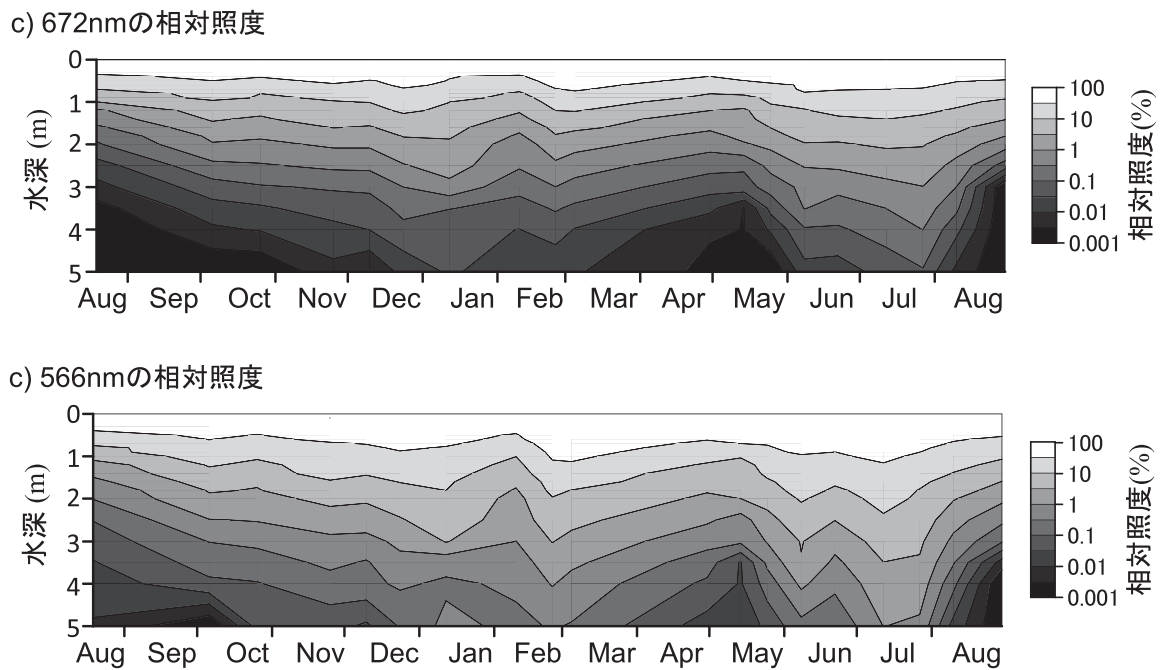


Fig. 5 672nm および 566nm の相対照度の季節変動. a) 672nm, b) 566nm.

3.2. 湖心における植物プランクトンおよび環境要因の鉛直分布

調査地点における4波長の相対照度の水深分布をFig. 6に示す。それぞれの波長光を比較すると、波長442nmの光が最も早く減衰し、次に672nmの光が減衰した。また、波長554, 566nmの光は同程度の減衰傾向を示し、波長442, 672nmの光より深い水深まで到達した。

2月および5月に実施した表層・水深3mに7日間係留培養した春季ブルーム時における植物プランクトン群集組成の変化をFig. 7に示した。2月は培養前において、珪藻の *Synedra*, *Nitzschia* が優占しており *Pla. suspensa* は約25%であった (Fig.7a)。培養後は、表層において *Synedra* が優占率を上げて単独で優占したが、水深3mでは *Pla. suspensa* が単独で50%を超えて優占した。また、5月は培養前において、*Pla. suspensa* が単独で優占しており、水深3m培養後も *Pla. suspensa* の優占率は大きく変化しなかった。しかしながら、表層では *Synedra* が優占率を上げていた (Fig.7b)。

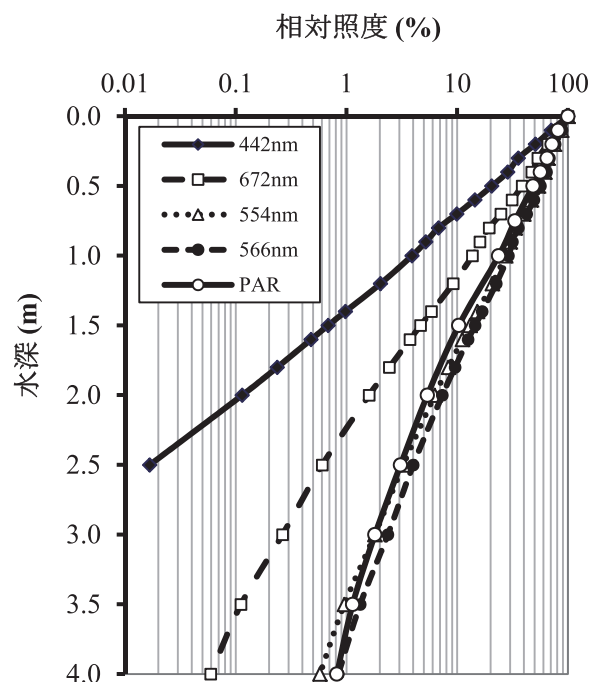


Fig. 6 内水試験場の棧橋における4波長光およびPARの相対照度の水深分布。

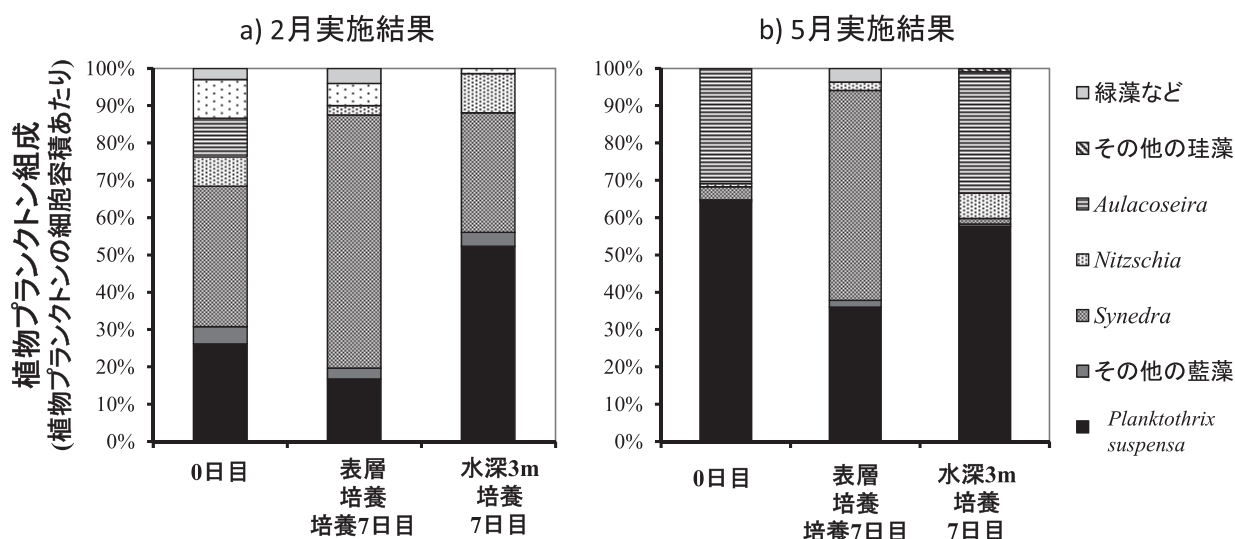


Fig. 7 2月および5月に実施した表層・水深3mに7日間係留培養した春季ブルーム時における植物プランクトン群集組成の変化。

4. 考察

霞ヶ浦における春季のブルームは *Synedra* や *Nitzschia* といった羽状目の珪藻や藍藻 *Pla. suspensa* が優占相であった。これらの植物プランクトンは栄養塩が豊富であるが、光などのエネルギー制限を強く受けている環境で優占しやすいことが示唆されている¹⁾。また、Tomioaka et al.⁶⁾ は、1999年以降の霞ヶ浦において光環境が *Microcystis* ブルームを制御する重要な要因であるとしている。したがって、霞ヶ浦における植物プランクトン群集は光環境によって強い影響を受けていることが示唆される。

湖沼内における光量子は水、溶存態黄色色素、植物プランクトン、非生物粒状物などによって吸収され急激に減衰する⁷⁾。また、これらの物質はそれぞれ吸収特性が異なるために、水深が深くなると共に光量子量とスペクトルが変化することになる。したがって、植物プランクトンは光強度と光のスペクトル分布の両方に適応する必要があると考えられる。

異なる水深で培養した表層の植物プランクトン群集構造の変動は、*Pla. suspensa* の増殖戦略を知る手掛かりとなると考えられる。表層の植物プランクトン群集を表層と水深3mで培養した結果、水深3mで培養した処理区で *Pla. suspensa* が優占した。珪藻は Chl.a に加え Chl.c とカロチノイドをもつ⁷⁾。水深3mの光環境はクロロフィルとカロチノイドによって400nmから550nmの波長域を吸収することが可能である。しかしながら、霞ヶ浦の水深3mの光環境は、これらの波長帯の光は相対照度で0.1%未満と少ない。したがって、霞ヶ浦では水深3mで珪藻 *Synedra* や *Nitzschia* が利用可能なスペクトルの光が少なく増殖が制限されたと示唆される。

一方で、波長554, 566nmの光は、これらの波長帯と比較して残存していた。*Planktothrix* はこれらの波長光を利用していただけ可能性がある。藍藻は Chl.a や β -カロチンといったカロチノイドに加え550nmから650nmの波長域に吸収極大をもつフィコビリタンパクを有している⁷⁾。Gaidukov⁸⁾ は *Pla. rubescens* が緑色光で培養すると赤くなり、橙色光下で培養すると藍色になることを示している。Boresch⁹⁾ はこの色彩の変化

がフィコビリタンパクの型の違いであるとしている。つまり、566nmの緑色光に吸収極大をもつフィコエリスリンと620nmの橙色光に吸収極大をもつフィコシアニンの含有量が変化した結果であり、*Planktothrix* はこのような色彩適応を示すことが考えられる。したがって、*Pla. suspensa* は珪藻が利用できない554nm, 566nm付近の光を利用することが可能であり、競争相手である珪藻と比較して光の獲得競争で優位になったと示唆される。

Planktothrix の集積に関して、Brook et al.¹⁰⁾ は *Planktothrix* 集積層の湖水を直径1m、長さ6mのポリエチレンシート製の円筒に入れ、湖の自然状態に放置したところ2週間後には現場の湖水と同じ水深に *Planktothrix* の集積層が形成されることを示している。また、Walsby et al.¹¹⁾ は *Pla. agardhii* を異なる光環境で培養したところ、 $5\mu\text{mol m}^{-2} \text{sec}^{-1}$ 以下で浮遊し、強光下に移すと1時間以内に浮力を失って沈降することを示している。したがって、*Planktothrix* の集積は自身の重さによる沈降ではなく、能動的に集積しているものと示唆される。

Planktothrix は他の植物プランクトンと比較して増殖速度が低い。本間¹²⁾ は湖心表層における倍加時間は40.8日であることを示している。また、Watanabe¹³⁾ は中沼の夏季に出現する *Pla. mougeotii* が表層の約1%しかない水温成層付近に顕著な集積を起こし、約11日で1分裂の速度で群集が維持されたと報告している。他の植物プランクトンの倍加時間が2, 3日であることから¹⁾、*Planktothrix* の倍加時間は非常に低いことがわかる。増殖速度が植物プランクトン内でも低い *Planktothrix* が優位性をもつことができるのは、光強度と光のスペクトル分布によって他の植物プランクトンが著しい増殖抑制を受けた環境であったと考えられる。

しかしながら、これらの仮説を明らかにするには、新たに分類され情報の少ない *Pla. suspensa* の増殖特性や色彩適応性などを把握する必要があるだろう。

まとめ

霞ヶ浦は浅い湖沼であるにも関わらず、光強度と光のスペクトル分布が著しく変動する。水深による光環境の変動によって植物プランクトンは異なる群集構造をもち、水深によってそれぞれ棲み分けを行っている可能性が示唆された。光環境が制限されている中層より深い場所において、*Pla. suspensa* の増殖能力が他の植物プランクトンを上回ったために増殖を維持することによって高い現存量に達したと示唆された。

文献

- 1) Reynolds C. S. (2006) Ecology of Phytoplankton.
- 2) Mur, L. R., Skulberg, O. M. and Utkilen, H. (1999) Chapter2 Cyanobacteria in the Environment, Carous, I. and Bartram (eds) , J. Toxic cyanobacteria in Water. WHO: p15-40.
- 3) Halstvedt, C. B., Rohrlack, T., Andersen, T., Skulberg, O. and Edvardsen, B. (2007) Seasonal dynamics and depth distribution of *Planktothrix* spp. in Lake Steinsfjorden (Norway) related to environmental factors. Journal of plankton research 29: 471-482.
- 4) Takamura, N., Iwakuma, T. and Yasuno, M. (1987) Primary production in Lake Kasumigaura. 陸水学雑誌, 48: 13-38.
- 5) Takamura, N., Otsuki, A., Aizaki, O. and Nojiri, Y. (1992) Phytoplankton species shift accompanied with transition from nitrogen dependence to phosphorus dependence of primary production in Lake Kasumigaura, Japan. *Archiv für Hydrobiologie*, 145: 447-467.
- 6) Tomioka, N. Imai, A. and Komatsu (2011) Effect of light availability on *Microcystis aeruginosa* blooms in shallow hypereutrophic Lake Kasumigaura, Journal of Plankton Research. 33: 1263-1273.
- 7) Kirk, J. T. O. (2002) 水圏の生物生産と光合成, 山本民次訳, 恒星社厚生閣, 東京.
- 8) Gaidukov, N (1902) Über den Einfluss farbigen Lichts auf die Faerbung lavender Oscillarien. Abn. Preuss Akad. Wiss. Berlin, No.5 Quoted by Bogorad (1975) .
- 9) Boresch, K. (1921) Die komplementäre chromatische A *Arch. Hydrobiol.daptation*, Arch. Protistenkd. 44: 1-70.
- 10) Brook, A. J., Baker, A.L. & Klemer, A.R. (1971) The use of turbidimetry in studies of population dynamics of phytoplankton populations with special reference to *Oscillatoria agardhii* var. *isothrix*. Mitt. Int. Ver. Limnol., 19: 244-252.
- 11) Walsby, A. E., Vtkilen H. C. & Johnson, I. J. (1983) Buoyancy changes of red coloured *Oscillatoria agardhii* in Lake Giersjøen, Norway. *Archiv für Hydrobiologie*, 97: 18-38.
- 12) 本間隆満 (2008) 霞ヶ浦における優占藻類種の動態および優占機構の解明に関する調査研究, 茨城県霞ヶ浦環境科学センター年報, 4: 36-37.
- 13) Watanabe, M. (1979) Studies on the metalimnetic blue-green alga *Oscillatoria mougeotii* in eutrophic lake with special reference to the potential growth. *Archiv für Hydrobiologie*, 86: 66-86.

1-2 植物プランクトン生産物からの難分解性溶存態有機物の生成

花町優次, 中村剛也

Production of Refractory Dissolved Organic Matter from Phytoplankton Products, by Yuji HANAMACHI, Koya NAKAMURA

キーワード：植物プランクトン, 有機炭素, 易分解性有機物, 難分解性有機物

1 はじめに

霞ヶ浦においては、難分解性の溶存態有機物 (Refractory-Dissolved Organic Matter; R-DOM) が湖水中有機物の多くを占めている¹⁾。従って霞ヶ浦の有機汚濁を抑制するためには、R-DOMの供給源を明らかにし、各供給源の寄与率を正確に把握したうえで、個別の対策を講じることが重要である。難分解性DOMは、流域から河川等を通じて流入してくる外来性のものと、湖内植物プランクトンに由来する自生性のものがあると考えられる。植物プランクトンの体は大部分が易分解性有機物で構成されている²⁾ため、その増殖は易分解性の懸濁態有機物 (Particulate Organic Matter; POM) の水中への供給を意味する。しかし、易分解性有機物は細菌による変性を経てR-DOMに変化することが知られている³⁾。従って、植物プランクトンはR-DOMの間接的な供給源になりうる。一般的に、富栄養湖においては自生性有機物の供給量のほうが外来性有機物の供給量よりも大きい^{4)・5)}ため、自生性有機物の中のごく一部がR-DOMになったとしても、その量は外来性のR-DOMより大きくなる可能性がある。

植物プランクトン由来のR-DOMがどれくらい水中に存在しているかを推定するためには、植物プランクトンの生産物のうち、どの程度の割合がR-DOMになるのかを知る必要がある。そのための方法として、植物プランクトンの生産物を¹³Cトレーサーで標識したうえで微生物に分解させ、分解後の生産物残存量を測定することが考えられる。この方法の利点は、1. 現場の植物プランクトン群集、細菌群集及び湖水を用いることができるため、純粋培養株や人工培地を用いた生産・分解実験よりも現実的な環境を再現できること、及び、2. ¹³Cトレーサーを用いることにより、植物プランクトン由来有機物と外来性有

機物を区別して測定することができること、である。筆者らはこの方法を用いた先行研究において、植物プランクトン生産物のうち、1.2～1.3%がR-DOMになることを示した⁶⁾。しかし、これは夏季と秋季の湖心のプランクトン群集のみを用いて行った実験の結果であり、その他の季節や植物プランクトン群集が違う場合の割合は不明である。そこで本研究は、1. 植物プランクトン生産物のうちR-DOMになるものの割合の時空間的変動を把握すること、2. その結果を用いて霞ヶ浦における植物プランクトン由来R-DOMの寄与を評価すること、を目的として研究を行った。

2 方法

2.1 屋外生産実験

2010年8月から2011年7月にかけて月に一回の頻度で、霞ヶ浦の3点 (Fig. 1) の表層水を9Lポリカーボネート容器に採取した。容器中の試水に¹³CトレーサーとしてNaH¹³CO₃を添加し、湖水を導入した屋外実験池で24時間培養した。この培養によって、試水中の植物プランクトンに現場と同様の水温・光・栄養条件で光合成を行わせ、その生産物を¹³Cで標識した。



Fig. 1. 採水地点

2.2 暗所分解実験

次にこの試水を暗条件下の振盪培養器 (20°C, 60rpm) に移すことによって植物プランクトンの光合成生産を停止させ、標識された生産物の100日間分解実験を行った。分解実験中に1日から2ヶ月の間隔でサブサンプルを700mLずつ採取した。

2.3 対照実験

暗所分解実験では光合成が行われないが、化学合成細菌の働き等によって、新たな無機炭素の固定 (暗固定) が起こる可能性もある⁵⁾。そのため、8月、12月、1月及び2月の試水については、¹³Cトレーサーを添加後ただちに暗所分解を開始させた実験も行い、暗固定の影響を評価するための対照実験とした。

2.4 分析

2.4.1 植物プランクトンの種組成

屋外生産実験開始前の試水100mLにグルタルアルデヒド5mLを加えて植物プランクトンを固定し、顕微鏡で計数した。各種植物プランクトンの生体積を個体数に乘じ、それぞれの生体積を計算した。

2.4.2 有機物の分画

暗所分解実験中に採取したサブサンプルは、ガラス繊維濾紙 (Whatman GF/F, 孔径0.7µm, 450°Cで4時間処理) で直ちに濾過をし、濾紙上に残った有機物と、濾液中の有機物 (DOM) に分画した。濾紙、濾液ともに、次の作業まで20°Cで冷凍した。

2.4.3 POCの濃度と¹³C atom%の測定

POMの付着している濾紙を塩酸蒸気上に30秒間かざし、溶存態無機炭素を除去した。次にこの濾紙を、水の吸収剤として五酸化ニリン、及び塩酸の吸収剤として水酸化ナトリウムを入れたデシケーターに入れ、一晩以上乾燥させた。この濾紙をSn製のカップで包み、元素分析・質量分析計 (ThermoFisher EA1108及びThermoFisher Delta Plus) で分析した。

2.4.4 DOCの濃度と¹³C atom%の測定

DOMの炭素濃度は全炭素計 (Shimadzu TOC) で測定した。¹³C atom%の測定のため、まず分画したDOMを凍結乾燥によって粉末状にした。粉末化したDOMから無機炭素を除去するため、12N塩酸の蒸気によって酸性雰囲気にしたデシケーター内に置いた。次にこれを、五酸化ニリン及び水酸化ナトリウムを入れたデシケーターに入れ、一晩以上乾燥させた後、Sn製カップに包み、元素分析・質量分析計 (ThermoFisher EA1108及びThermoFisher Delta Plus) で¹³C atom%を測定した。

2.5 生産物濃度の算出

屋外生産実験終了時からt日後における有機物の¹³C atom%とその濃度は以下の式のように表現できる。

$$C_t a_{is} = P_t a_{ic} + (C_t - P_t) a_{ns}$$

ここで、 C_t 及び a_{is} は生産物以外も含めた有機炭素全体の濃度 (mgC/L) 及び¹³Catom%, P_t はt日後の試料における生産物の残存濃度 (mgC/L), a_{ic} はトレーサーを加えた試水の無機炭素の¹³Catom%である。この式は、t日後における有機物中の¹³Cの全量 (左辺) が、t日後における生産物中の¹³C量 (右辺第一項) とt日後における生産物以外の有機物の¹³C量 (右辺第二項) の和に等しいことを前提としたものである。

C_t , a_{is} , a_{ns} , a_{ic} は実測することができるので、この式を以下のように変形することにより、 P_t を計算することができる。

$$P_t = C_t (a_{is} - a_{ns}) / (a_{ic} - a_{ns})^7$$

3 結果

3.1 生産物の分解過程

実験中における生産物 (すなわち、¹³Cで標識された有機物) の変化の一例として、2011年4月の湖心試水を用いて行った分解実験の結果をFig. 2に示す。この実験では、屋外生産実験終了時まで、1.0 mgC/LのPOM及び0.0089 mgC/LのDOMが生産された。従って生産された有

機物の大部分 (99%) は POM であり, DOM の割合は 0.92% にすぎなかった。暗所分解開始後, 標識された POM の濃度は 15 日目までに急激に減少し, 30 日目以降はほとんど変化しなくなった。一方, 標識された DOM の濃度は, 初期には増加が見られ, 10 日目に最大値 (0.073mgC/L) を示した。その後は 100 日目まで単調に減少した。

実験終了時 (100 日目) までに残存した DOM を R-DOM と定義すると, 生産物のうち, 0.011 mgC/L が R-DOM として残存した。この値は屋外生産実験で生産された有機炭素の 1.1% に相当する量であった。

3.2 R-DOM 比の変動

上記の「生産された有機炭素のうち, R-DOM として残存した割合」を「R-DOM 比」と定義し, 採水地点ごとの季節変動を示したのが Fig. 3 である。この比は, 高浜入では 0.080 - 1.9%, 湖心では 0.68 - 1.9%, 土浦入で 0.73 - 3.1% の範囲で変動した。全体の平均は $1.3 \pm 0.62\%$ であった。

3.3 植物プランクトン群集の変動

分解実験に用いた植物プランクトン群集の変化を Fig. 4 に示す。多くの時期において珪藻が優占していたが, 高浜入では 2011 年 5 月に, 湖心では 2011 年 5 月と 6 月に, 掛馬沖では 5 月に藍藻が優占した。また, 掛馬沖においては 6 月にクリプト藻が, 7 月には緑藻が優占していた。

4 考察

4.1 R-DOM 比と植物プランクトンの関係

R-DOM の多くは植物プランクトンによって直接生産されるのではなく, 植物プランクトン生産物を細菌が改変することによって生成されることが考えられている。従って R-DOM 比は細菌群集の組成や生理状態に大きな影響を受けると考えられるが, 同時に基質である植物プランクトンの種組成等にも影響を受ける可能性がある。しかし, 本研究の結果では植物プランクトンの種組成が季節的に大きく変化した (Fig.4) にもかかわらず, R-DOM 比の変化は小さかった (Fig.3)。R-DOM 比と各種植物プランクトン体積 % の相関係数を Table 1 に示す。この表からも明らかなように, R-DOM 比との相関を示す植

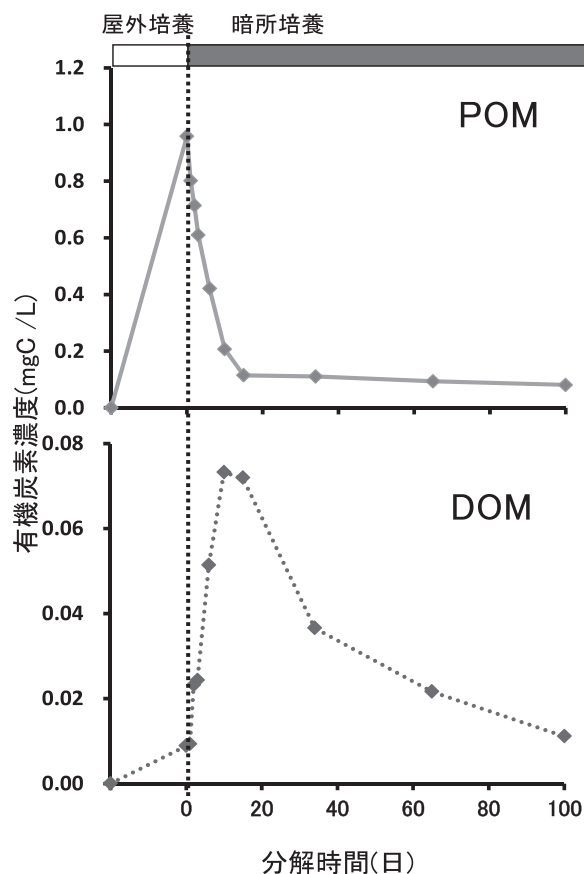


Fig. 2. ¹³C で標識された有機炭素の分解過程 (2011 年 4 月湖心サンプルを用いた実験)

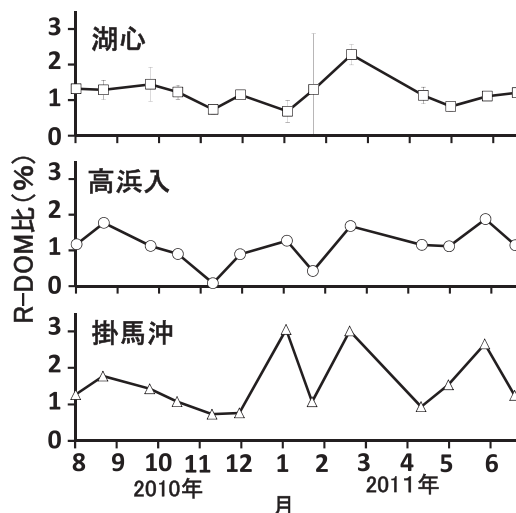


Fig. 3. R-DOM 比の変化。湖心については 3 回の実験の平均値を標準偏差とともに示す。その他の地点については 1 回のみ行った。

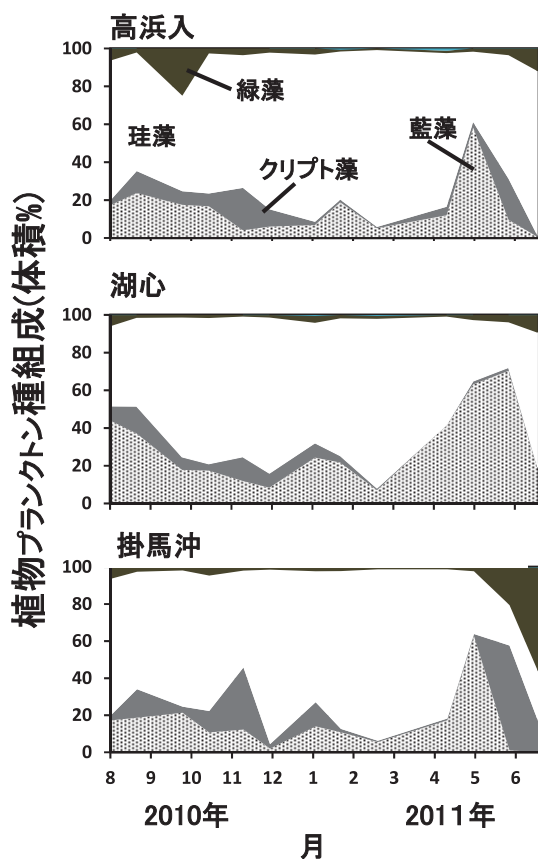


Fig. 4. 植物プランクトン群集の変化

物プランクトンは見られなかった。この結果は、どの種が優占したとしても、常に一定の割合の R-DOM が生産されることを示唆している。

R-DOM 比は植物プランクトン群集の生産性にも影響を受ける可能性がある。例えば、植物プランクトンは栄養塩が枯渇した状態では易分解性有機物である貯蔵性グルカンを多く生産することが知られている⁸⁾。従って、生産が活発で栄養塩が枯渇しやすい時期には R-DOM 比が小さくなる可能性がある。しかし今回の実験期間では、一日当たりの有機物生産量と R-DOM 比の間には明確な関係を見出すことはできなかった (Fig. 5)。特に、有機物生産量が大きい (1mgC/L/d 以上) ときには R-DOM 比のばらつきが小さかった。このことは、少なくとも今回の実験期間においては、R-DOM 比に影響を与えるほどの栄養塩の制限や生産物の組成変化が起こらなかったことを示している。

これらのことは、本研究で得られた R-DOM 比は、植物プランクトンの種類や活性が異なる他の水系においても共通している可能性を示してい

Table 1. R-DOM比と各植物プランクトン体積%の相関係数

	藍藻	クリプト藻	珪藻	緑藻
R-DOM比	-0.14	0.20	-0.0021	0.054

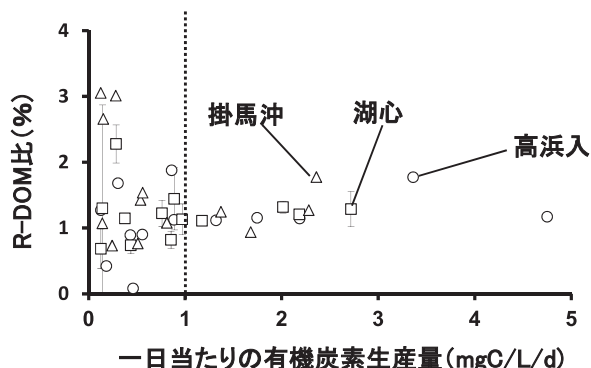


Fig. 5. 一日当たりの有機炭素生産量と R-DOM 比の関係

る。ただし、前述のように、R-DOM の生産には細菌が大きく関与しているとされているため、今後は細菌群集の役割を定量的に把握する必要がある。

4.2 植物プランクトン由来 R-DOM の寄与

本研究で得られた結果から、各地点における表層の一日あたり R-DOM 生産量は、Fig. 6 のように季節変動したことが明らかとなった。この変動を時間積分することにより、各地点の表層での一年あたり R-DOM 生産量を見積もることができる。その結果、高浜入で 6.0mgC/L/y 、湖心で 4.3mgC/L/y 、掛馬沖で 4.3mgC/L/y の R-DOM が生産されていると計算された。

ここで、以下 5 つの仮定、

1. 難分解性有機物は 100 日以上時間が経過しても分解されない。
 2. 植物プランクトンによる有機物生産は表層 1m のみで起こる。
 3. 霞ヶ浦の平均水深は 4m。
 4. 3 地点はそれぞれの水域 (高浜入り: 23km^2 、中央部: 99km^2 、土浦入り: 49km^2) の代表地点であり、各水域における生産速度は均一である。
 5. 霞ヶ浦の湖水回転速度は 1.8 回 / y。
- に基づいて、植物プランクトン由来有機物の湖内

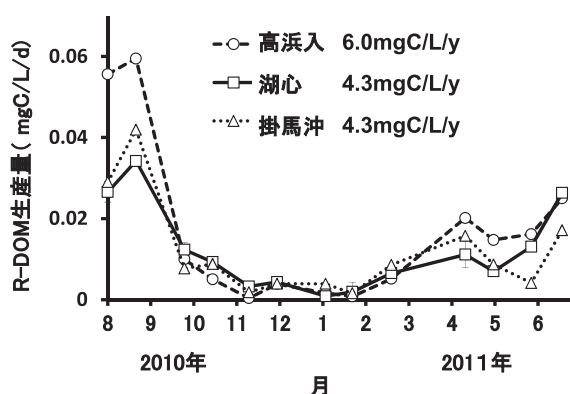


Fig. 6. 植物プランクトン由来 R-DOM 生産量の変化

における存在量を試算することができる。仮定 2, 3 により, R-DOM 生産量は全層平均すると 4 分の 1 になり, 高浜入, 湖心, 掛馬沖ではそれぞれ, 1.5mgC/L/y, 1.1mgC/L/y, 1.1mgC/L/y となる。仮定 4 の面積を考慮すると, 西浦全体では平均 R-DOM 生産量は 1.1mgC/L/y となる。最後に仮定 5 から, 0.63mgC/L の植物プランクトン由来 DOM が霞ヶ浦湖水中に常に存在していると考えられる。この濃度は R-DOM 全体の 24% に相当することから, 植物プランクトンの増殖を抑制することが, R-DOM の削減にもつながることが明らかとなった。

5. まとめと今後の課題

植物プランクトンによる有機炭素の生産速度, 及び生産された有機炭素の分解過程を把握し, 種組成や生理状態にかかわらず, 植物プランクトンは R-DOM の起源となりうることが示された。また, 植物プランクトン由来の有機炭素の湖内における寄与を計算したところ, 霞ヶ浦の R-DOM の 24% が植物プランクトン由来であると見積もられた。R-DOM の起源については, 外来性有機物の寄与が大部分としている研究から 40% 程度と見積もっている研究まである^{9), 10), 11)} までであるが, 今回の研究は後者に近い結果となった。

ただし, 見積もられた寄与率は常に 20°C で分解が進行した場合の値であるため, 実際の値とは異なる可能性がある。従って今後は, 分解中の温度変化も考慮に入れた見積もりが必要になると考えられる。また, 今回言及していない易分解性 DOM についても植物プランクトン由来物の寄

与率を把握し, 植物プランクトンの増殖抑制が DOM 全体の削減にどの程度寄与するのかを明らかにする必要がある。

謝辞

本研究は文部科学省から「特別電源所在県科学技術振興事業補助金」の交付を受け実施されたことを記し謝意を表す。

6 文献

- 1) 国立環境研究所 (2001) 国立環境研究所特別研究報告 SR-36-2001 湖沼において増大する難分解性有機物の発生原因と影響評価に関する研究
- 2) Hanamachi Y, Hama T, Yanai T (2008) Decomposition process of organic matter derived from freshwater phytoplankton. *Limnology* 9: 57–69
- 3) Ogawa H, Amagi Y, Koike I, Kaiser K, Benner R (2001) Production of refractory dissolved organic matter by bacteria. *Science* 292: 917–920
- 4) Sakamoto M (1975) Trophic relation and metabolism in ecosystem. In: Mori S, Yamamoto G (eds) *Productivity of communities in Japanese inland waters*. University of Tokyo Press, Japan, pp 405–410 (JIBP-Synthesis, vol 10)
- 5) Saunders GW, Cummins KW, Gak DZ, Pieczynska E, Straskrabova V, Wetzel RG (1980) Organic matter and decomposers. In: Le Cren ED, Lowe-McConnell RH (eds) *The functioning of freshwater ecosystems*. Cambridge University Press, Cambridge, pp 341–392 (IBP, vol 22)
- 6) 花町優次・中村剛也 (2011) ¹³C トレーサーを用いた植物プランクトン生産物の分解過程の解析 —夏季と秋季の比較— . 茨城県霞ヶ浦環境科学センター年報 6: 41-47
- 7) Hama T, Miyazaki T, Ogawa Y, Iwakuma T, Takahashi M, Otsuki A, Ichimura S (1983) Measurement of photosynthetic production of a marine phytoplankton production using a stable ¹³C isotope. *Mar*

Biol 73: 31–36

- 8) Hama T, Handa N, Takahashi M, Whitney F, Wong CS (1988) Change in distribution patterns of photosynthetically incorporated C during phytoplankton bloom in controlled experimental ecosystem. *J Exp Mar Biol and Ecol* 120: 39–56
- 9) Fukushima T, Park J, Imai A, Matsushige K (1996) Dissolved organic carbon in a eutrophic lake: dynamics, biodegradability and origin. *Aquat Sci* 58: 139–157
- 10) 鈴木穰・北村友一・日下部武敏 (2009) 湖沼における難分解性有機物の発生源とその質及び挙動特性に関する研究．環境省総合環境政策局総務課環境研究技術室編 平成 20 年度環境保全研究成果集：41.1– 41.16
- 11) 国立環境研究所 (2004) 国立環境研究所特別研究報告 SR-62-2004 湖沼における有機炭素の物質収支および機能・影響の評価に関する研究

1-3 霞ヶ浦底泥における脱窒活性と脱窒速度の分布について

北村 立実, 渡邊 圭司*, 須能 紀之, 吉尾 卓宏, 中村 剛也, 八木岡 敦**,
小松崎 将一**, 林 誠二*, 黒田 久雄**

Distribution of dinitrification activity and rate in Lake Kasumigaura sediment

Tatsumi KITAMURA, Keiji WATANABE, Noriyuki SUNOU, Takahiro YOSHIO, Koya NAKAMURA, Atsushi YAGIOKA, Hirokazu KOMATSUZAKI, Seiji HAYASHI, Hisao KURODA

キーワード：霞ヶ浦, 流入河川, 底泥, 脱窒活性, 脱窒速度, 還元酵素遺伝子

1. はじめに

湖沼等の底泥は汚濁負荷源の一つと考えられているが、様々な微生物が生息している。脱窒は微生物の代謝活動を通じて富栄養化の要因の一つである窒素成分の硝酸 (NO_3^-) を窒素ガス (N_2) に変換して系外に放出することから湖沼が持つ窒素自浄作用として知られている。諏訪湖で行われた脱窒調査では諏訪湖の総窒素負荷量のうち約5%が底泥の脱窒によって削減されていることが報告されている¹⁾。霞ヶ浦の底泥においては、これまで脱窒活性試験が行われ、それぞれ脱窒のポテンシャルの特徴について報告されている²⁾⁻⁴⁾。脱窒活性は人為的に脱窒しやすい条件に設定された状況による脱窒量であることから自然環境下で起こっている脱窒量とは異なる。そこで、本研究では霞ヶ浦全域において底泥の脱窒活性の分布を調査するとともに、自然環境下に近い状態での脱窒量(以下、脱窒速度と称す)についても調査した。また、脱窒は4段階の連続する還元反応により進行し ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$)、各反応を触媒する還元酵素は、硝酸を亜硝酸に還元する異化型硝酸塩還元酵素 (NAR型とNAP型)、亜硝酸をNOに還元する異化型亜硝酸塩還元酵素 (NirK型とNirS型)、2分子のNOから N_2O を生成する一酸化窒素還元酵素 (NOR)、 N_2O から N_2 に還元する亜酸化窒素還元酵素 (NOS) が寄与していることが知られている⁵⁾。そこで、分子生物学的手法を用いて脱窒過程に関与する一酸

化窒素還元酵素遺伝子 *nirS* と *nirK*、亜酸化窒素還元酵素遺伝子 *nosZ* の検出を行い、底泥の脱窒細菌との関連性についても検討した。

2. 調査概要

2.1 試料採取

調査期間は2011年8月から2012年2月までの夏季から冬季にかけて実施した。調査地点は霞ヶ浦流入河川である桜川、恋瀬川、鉾田川の河川下流3地点 (R1~R3) と西浦6地点 (N1~N6)、北浦5地点 (K1~K5) の計14地点である (Fig.1)。

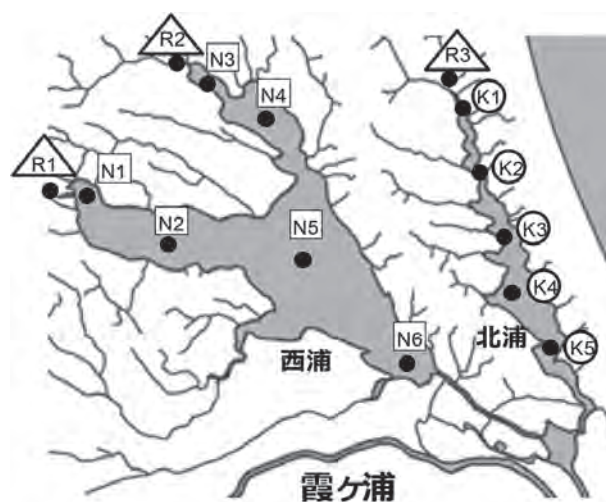


Fig. 1 調査地点図

* 国立環境研究所

** 茨城大学

2. 調査概要

2.1 試料採取

調査期間は2011年8月から2012年2月までの夏季から冬季にかけて実施した。調査地点は霞ヶ浦流入河川である桜川、恋瀬川、銚田川の河川下流3地点(R1～R3)と西浦6地点(N1～N6)、北浦5地点(K1～K5)の計14地点である(Fig.1)。

採水はR1～R3では表層で採取し、湖内では湖底直上0.5m(以降、下層と称す)で採取した。採泥は脱窒活性試験用にφ70mm×500mmのアクリルコアパイプと脱窒速度試験用にセプタムを付けたφ70mm×500mmのアクリルコアパイプを用意し、重力式コアサンプラーやダイバーによって採取した。その後、コアサンプルは立体構造を壊さないように研究室に試料を持ち帰り、水試料については1μmのろ紙(Whatman, GF/B)でろ過し、原液とろ液を水質分析に供した。コアサンプルについては脱窒活性試験と脱窒速度試験、還元酵素遺伝子の検出に供した。

2.2 水質分析

水試料は原液でT-N、ろ液でDTNをオートアナライザー(BRAN+LUEBBE, AutoAnalyzer3)によって分析した。また、ろ液でNO₃-N、NO₂-N、NH₄-Nをオートアナライザー(BRAN+LUEBBE, AACS-II)によって分析した。Chl.aは原液をろ過した孔径1.2μmのろ紙(Whatman, GF/C)を試験管に入れ、エタノール10mLを添加後、12時間低温・暗条件下で放置した。そして、3,000rpm、10分間遠心分離し、上澄みを吸光度計(島津製作所製, UV-2550)で測定した。測定条件及び計算方法はユネスコ法⁶⁾に準拠して算出した。懸濁態窒素(PN)はT-NとDTNの差から算出した。溶存有機態窒素(DON)はDTNからNO₃-N、NO₂-N、NH₄-Nの和を差し引いた値とした。

2.3 脱窒活性試験

脱窒活性はアセチレン阻害法⁷⁾で分析した。まず、採取したコアサンプルをコアカッターによって表層2cmにカットした。次に、100mL広口ガラス瓶に湿潤の表層底泥3gを入れ、NaNO₃

水溶液(NO₃-N:1mg/L)20mLを加え、ガラス管(ガスクロ用シリコンセプタム付き)の付いたブチルゴム栓で密栓した。瓶内を窒素で置換し、シリンジでアセチレン飽和水2mLを添加した。そして、30分間30℃、暗条件で振とう培養し、5分、15分、30分において真空採血管5mL(TERUMO, ベノジェクトII)を用いて気相の一部を捕集した。捕集したガスはECDガスクロマトグラフ(島津製作所, GC-2014)で亜酸化窒素量(N₂O量)を測定した。ECDガスクロマトグラフはポラパックQ&N(80-100メッシュ)を充てんしたステンレスカラム(3mm×4m)で、メタン・アルゴン混合ガスをキャリアガスとし、カラム温度60℃および検出器温度340℃で測定した。液相のN₂O濃度はN₂Oの溶解度係数⁸⁾を用いて算出し、培養瓶内のN₂O全量を求めた。N₂O量の時間による増加量から、測定に供した底泥の単位時間単位重量あたりのN₂O発生速度を求めた。さらに底泥の見かけの比重⁹⁾を算出して単位体積あたりのN₂O発生速度に換算した。底泥は表層を試料としたことから、単位面積あたり(表層1cmとして換算)のN₂O-N発生速度に換算し脱窒活性とした。脱窒活性試験に供するサンプルは4℃以下で保存し、1週間以内に行った。

2.4 脱窒速度試験

脱窒速度についてもアセチレン阻害法¹⁰⁾で測定した。まず、底泥中のN₂O濃度の初期値を求めるために、採取したコアサンプルの水層を泥層が攪拌しないように採取した。泥層はコアカッターによって、ただちに0～1cm、1～2cm、2～5cmの3層に分けて採取した。その後、あらかじめ10%ホルマリン溶液10mLの入った100mL広口ガラス瓶にそれぞれ水層は10mL、泥層は10gを入れ、ガラス管(ガスクロ用シリコンセプタム付き)の付いたブチルゴム栓で密栓後攪拌した。その後、30℃、暗条件でさらに1時間振とう攪拌して気液平衡した後、気相の一部を真空採血管5mLを用いて採取した。捕集したガスはECDガスクロマトグラフでN₂O量を測定し、脱窒活性試験と同様の算出方法で水層と泥層のN₂O量を求めた。次に脱窒速度試験用としてセプタムの付いたアクリルパイプで採取したコ

アサンプルに、コア採取地点の下層のろ液 (GF/C でろ過) をアセチレンで飽和させたアセチレン飽和ろ液を、水層には水層全体の 10% 量、泥層には 1 cm 間隔で 2 mL ずつ添加し、現場水温に近い状態に合わせて 8 月は 25°C、10 月は 20°C、1 月は 5°C で暗条件の下で 2 ~ 4 時間培養した。培養時は水層中の栄養塩や酸素の濃度勾配が生じないように攪拌機を用いて底泥を巻き上げない程度に攪拌した。培養終了後はコアを初期値用の試料と同様に処理し、水層と泥層の N₂O 量を求めた。脱窒速度は N₂O 量から初期値を差し引いて求めた。脱窒速度は層別に計算し、負の値の場合は 0 (脱窒していない) とした。水層の N₂O 量は 0 ~ 1 cm の表層から溶け出したものとして水層と 0 ~ 1 cm の泥層の N₂O 量を足し合わせた。脱窒速度試験に供するコアサンプルは 24 時間以内に処理した。

2.5 一酸化窒素還元酵素遺伝子 (*nirS* と *nirK*) および亜酸化窒素還元酵素遺伝子 (*nosZ*) の検出

脱窒活性試験で採取した表層底泥 2 cm の泥をマイクロ試験管に分取して -30°C で保存した。次に、DNA 抽出キット (Q-Biogene, FastDNA[®] SPIN Kit for Soil) を用いて底泥試料中の全 DNA を抽出した。抽出した DNA 試料について、脱窒機能遺伝子をコードしている塩基配列の PCR 増幅を行った。用いたプライマーセットは、それ

ぞれの遺伝子配列に関して特異的と考えられている *nirK583F-nirK909R*, *nirS832F-nirS1606R*, および *nosZF1181-nosZR1880* を用いた。得られた DNA 溶液は、蛍光法 (Invitrogen, Qubit[®] 2.0 Fluorometer) によって各地点の総 DNA 量を揃えた (10 ng/μL)。次に、試料 2.5 μL に対し 0.6 μL の 6X loading Buffer を混合し、2% アガロースゲルにアプライ後、電気泳動を行った。分子量マーカーは、pHY Maker (Takara) とした。泳動後、エチジウムブロマイドで染色し、紫外光を当ててバンドを確認した。

3. 結果と考察

3.1 流入河川や霞ヶ浦における窒素濃度の動態

Fig. 2 に 8 月の夏季と 12 月の初冬の流入河川下流の表層や霞ヶ浦下層の各態窒素濃度と Chl.a 濃度の分布について示した。全体の傾向として、T-N 濃度は霞ヶ浦上流から下流にかけて低下していた。特に北浦流入河川 R3 の T-N 濃度は西浦流入河川 R1 と R2 と比較しても非常に高濃度であった。また、北浦湖内においても、K1 において 8 月で 5.1 mg/L、12 月で 7.2 mg/L であったものが、最下流 K5 では 8 月で 0.9 mg/L、12 月で 1.3 mg/L まで低下した。これは主に NO₃-N 濃度の低下によるものであった。8 月の K1 の NO₃-N 濃度は 3.6 mg/L であったが、下流の K5 では 0.0 mg/L となった。

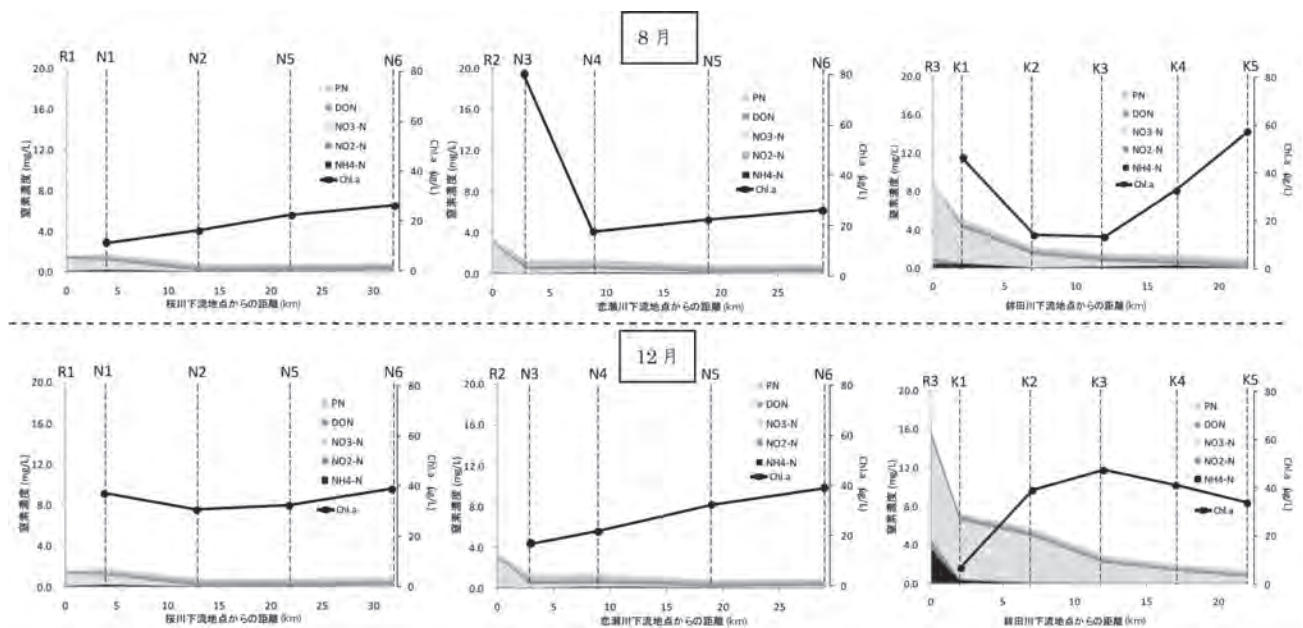


Fig. 2 霞ヶ浦下層の各態窒素濃度と Chl.a 濃度の分布 (上: 8 月, 下 12 月)

12月のK1のNO₃-N濃度は6.0mg/LであるがK5では0.6 mg/Lと大きく低下した。このようなNO₃-N濃度の低下は植物プランクトンによる取り込みの影響が考えられる。そこで、K1～K5の下層のChl.a濃度を見ると地点により差はあるが、8月は平均33μg/Lで、12月は平均34μg/Lと同程度であった。清家らによると暗条件において植物プランクトンはNH₄⁺を優先的に取り込み、NO₃⁻はほとんど取り込まないことやNH₄-N濃度が10μg/L以上存在すると有光層であってもNO₃⁻は取り込まれないことが報告されている¹¹⁾。K1では水深は約2mと浅いが、K2～K5では約4～7mと深くなり下層では光は届きにくく、NH₄-N濃度も調査期間通して10μg/L以上存在していた。さらに、植物プランクトンやNO₃-N濃度もすべて含まれるTN濃度が上流から下流にかけて低下していったことから、NO₃-N濃度の低下は藻類の取り込み以外の要因もあることが考えられた。

3.2 霞ヶ浦底泥における脱窒活性の分布

Fig. 3に8月の夏季と12月の初冬の霞ヶ浦底泥の脱窒活性の分布を示した。8月ではR3で866 mgN/m²/dと最も大きくなった。また、N6では1 mgN/m²/dと最も小さかった。その他は30～200 mgN/m²/dと霞ヶ浦全域で分布した。12月では8月と同様にR3で540 mgN/m²/dと最も大きくなり、K5で7mgN/m²/dと最も小さくなった。R6とK5の底泥は砂の割合が大きく、その他の地点では粘土やシルトの割合が大きかった。森田ら¹²⁾や北村ら⁴⁾は底泥が砂質では脱窒活性が小さいことを報告している。また、K1とN3の河川流入部で8月と比較して大きく低下した。その他の地点では8月と大きな差は見られず、12月の初冬においても霞ヶ浦の広い範囲で脱窒活性があることが明らかとなった。

Fig. 4に霞ヶ浦湖内における10月の底泥の鉛直方向の脱窒活性を示した。0～2cmの層ではK2が579 mgN/m²/d、2～5cmの層ではK3が342 mgN/m²/d、5～10cmではK1が457 mgN/m²/dと最も大きく、北浦の底泥で脱窒活性が大きい傾向が見られた。N6ほどの層でも最も低い値であったが、すべての層で砂が大きな割合を占めていた。その他の地点においても底泥鉛直方向

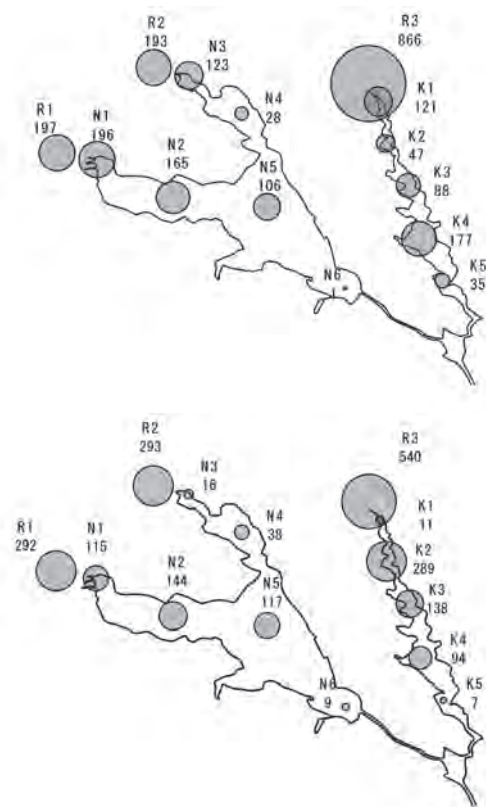


Fig. 3 霞ヶ浦底泥の脱窒活性の分布 (上：8月, 下：12月)

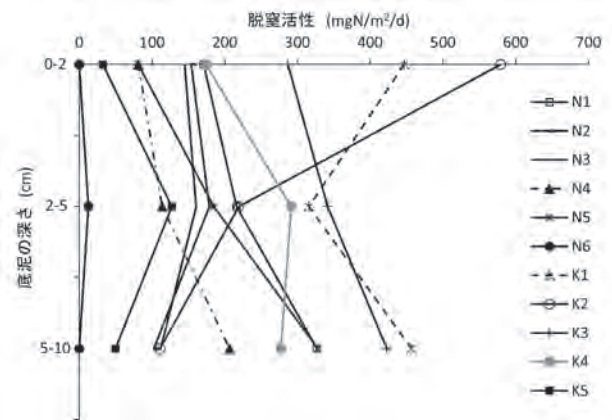


Fig. 4 霞ヶ浦底泥の鉛直方向の脱窒活性の分布

の脱窒活性は0～2cmの表層と同じくらいの活性が見られ、深さ方向による活性の特徴的な変化の傾向は見られなかった。

3.3 霞ヶ浦底泥における脱窒速度の分布

Fig. 5に8月の夏季と1月の冬季の霞ヶ浦底泥の脱窒速度の分布を示した。8月ではR1～R3と河川下流で大きく、霞ヶ浦上流から下流に行くにしたがって低下する傾向が見られた。最も脱

窒速度が大きかったのは脱窒活性と同様の R3 の $78.4 \text{ mgN/m}^2/\text{d}$ であり，同月の脱窒活性と比較すると約 6 分の 1 であった。1 月においても 8 月と同様に霞ヶ浦上流から下流にかけて低下する傾向が見られた。ただし，8 月と比較すると霞ヶ浦上流では低くなったが，下流では 8 月よりも大きくなった。脱窒は脱窒活性試験から水温や $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の上昇に伴って増加することが報告されている^{3) 13)}。1 月の水温の低下により霞ヶ浦上流では脱窒速度が低下したと考えられた。一方で，霞ヶ浦下流では 8 月に $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度がほとんど存在しなかったが，1 月は 0.5 mg/L 以上存在していたことから低い水温であっても脱窒したと考えられた。

Fig. 6 に霞ヶ浦湖内における 10 月の底泥の鉛直方向の脱窒速度を示した。その結果，0～1cm の層で大きかったが，1～2cm，2～5cm の層では極端に減少した。このことから，脱窒は底泥表層 1cm 以内で起きていることが考えられた。

3.4 一酸化窒素還元酵素遺伝子(*nirS*と*nirK*)および亜酸化窒素還元酵素遺伝子(*nosZ*)の検出

Fig.7 に 8 月に採取した表層底泥 2cm の一酸化窒素還元酵素遺伝子 (*nirS* と *nirK*)，亜酸化窒素還元酵素遺伝子 (*nosZ*) のバンドを示した。*nirK* については増幅産物長と予想される 326 bp の遺伝子断片が R1～R3 の河川下流でのみ確認された。また，*nirS* については増幅産物長と予想される 774 bp の遺伝子断片が全地点で検出され，バンドの濃さはほぼ同様であった。琵琶湖南湖東岸のヨシ群落でのバイオフィームや堆積物，湖水について遺伝子解析した事例においても湖水では *nirK* は全く増幅しなかったことが報告されており，*nirK* を持つ脱窒細菌は湖水を介して往来せず，局所的に生息していることが考えられている¹⁴⁾。*nosZ* についても増幅産物長と予想される 699 bp の遺伝子断片が全域で検出されたが，河川下流や霞ヶ浦上流で濃い傾向が確認された。これは脱窒速度が高い地点でバンドが濃かったことから，亜酸化窒素還元酵素遺伝子を持つ脱窒細菌が脱窒速度と関係があることが推察された。

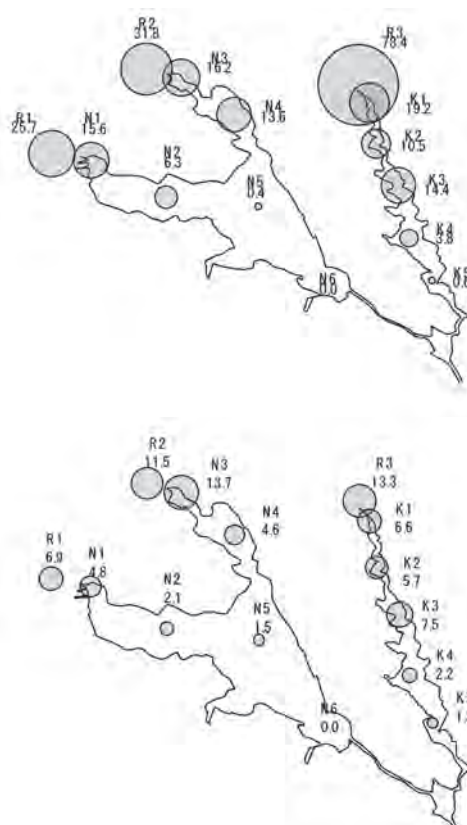


Fig. 5 霞ヶ浦底泥の脱窒速度の分布 (上：8月，下：1月)

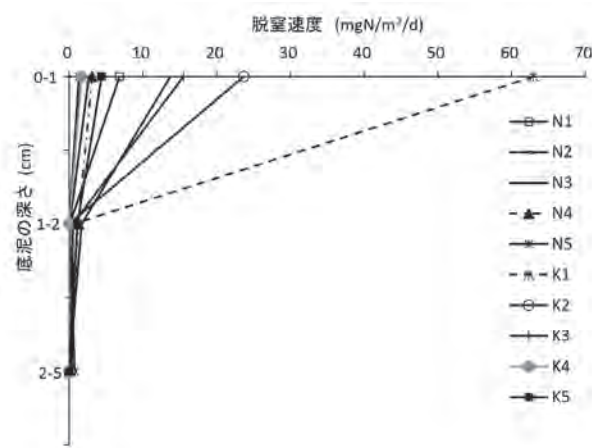


Fig. 6 霞ヶ浦底泥の鉛直方向の脱窒速度の分布

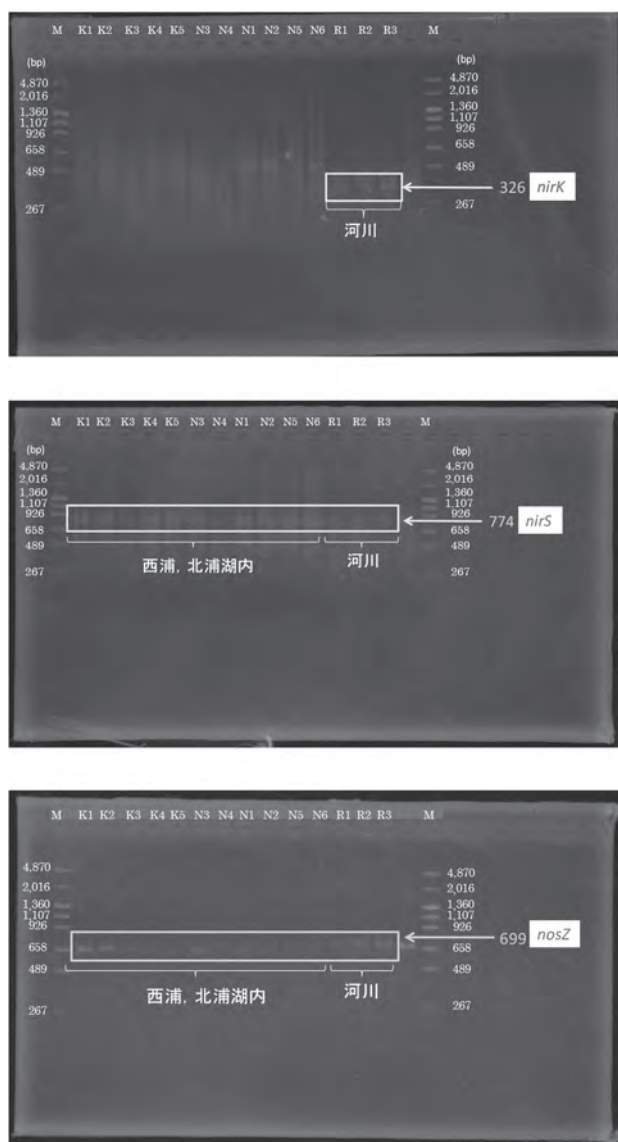


Fig. 7 霞ヶ浦底泥の各還元酵素遺伝子のバンド (上: *nirK*, 中: *nirS*, 下: *nosZ*)

4. まとめ

本研究において流入河川を含めた霞ヶ浦の窒素濃度や底泥の脱窒活性と脱窒速度を測定するとともに、脱窒細菌の還元酵素遺伝子の検出を行った。そして、以下のような知見が得られた。

- T-N 濃度は北浦で顕著に高く、上流から下流にかけて低下した。これは主に $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の低下によるものであった。
- 霞ヶ浦底泥の脱窒活性は砂質の地点では低かったが、霞ヶ浦の広い範囲で夏季と冬季においても脱窒活性があることが明らかとなった。
- 底泥鉛直方向の脱窒活性は 0 ~ 2cm の表層と

同程度の活性が見られ、深さ方向による活性の特徴的な変化の傾向は見られなかった。ただし、砂質である底泥は鉛直方向においても活性が小さかった。

- 脱窒速度は夏季、冬季ともに霞ヶ浦上流から下流に行くにしたがって低下する傾向が見られた。さらに、湖水の水温や $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度に大きく影響を受けていると考えられた。
- 底泥鉛直方向の脱窒速度は 0 ~ 1cm の表層で大きい、それより深い層では小さかったことから、底泥表層 1cm 以内で脱窒が起きていることが考えられた。
- 脱窒に関する各還元酵素遺伝子については、*nirK* は R1 ~ R3 の河川下流でのみ検出され、*nirS* については霞ヶ浦全地点で検出され、*nosZ* については河川下流や霞ヶ浦上流で濃く検出される傾向が認められた。脱窒速度が高い地点で *nosZ* のバンドが濃かったことから、亜酸化窒素還元酵素遺伝子を持つ脱窒細菌は、脱窒速度と関係性があること推察された。

今回の研究で、霞ヶ浦のほぼ全域で脱窒活性があるものの、自然環境に近い条件で行った脱窒速度は、水温や湖水の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度に大きく影響を受けていることが明らかとなった。今後は底泥の脱窒と湖水の水温、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の関係について詳細に検討するとともに、その他の物理化学組成との関係についても検討したい。さらに、底泥の脱窒細菌についても分子系統解析やリアルタイム定量 PCR 法を行い、霞ヶ浦底泥の脱窒細菌の特徴および現存量を検討し、湖内の脱窒への寄与を明らかにしたい。

謝辞

本研究を行うに当たり、信州大学理学部の戸田任重教授には脱窒活性試験や脱窒速度試験のアセチレン阻害法の分析方法について懇切丁寧にご教授して頂いた。ここで謝意を表す。また、本研究は国環研と地環研との I 型共同研究「霞ヶ浦流域の河川と湖内における底泥の脱窒作用に関する調査研究」において行われた。本研究の一部は、国環研と地環研との II 型共同研究「浅海域の干潟・藻場における生態系機能に関する研究」において情報・意見交換を介して実施された。関係各位に謝意を表す。

参考文献

- 1) Toru Hasegawa, Tokio Okino (2004), Seasonal variation of denitrification rate in Lake Suwa sediment, *Limnology*, 5, 33-39.
- 2) 吉田富男 (1980), 自然状態の湖沼底泥表層の採取と脱窒活性の測定, *日本土壌肥科学雑誌*, 51, 6, 517-519.
- 3) 中島拓男, 相崎守弘 (1981), 霞ヶ浦高浜入における脱窒, *国立公害研究所研究報告*, 22, 89-97.
- 4) 北村立実, 中村剛也, 花町優次, 八木岡敦, 小松崎将一, 黒田久雄 (2010), 北浦底泥における脱窒活性の分布の特徴, *茨城県霞ヶ浦環境科学センター年報*, 6, 48-51.
- 5) 吉松勝彦, 藤原健智 (2009), 高度好塩環境における窒素循環, 特に脱窒作用に関する生化学, *生化学*, 81, 12, 1087-1093.
- 6) 西条八束, 三田村緒佐武 (1995), *新編湖沼調査法*, 講談社, 189-192.
- 7) 戸田任重, 日高伸 (1996), 高濃度硝酸態窒素含有地下水の流入する水田下層土における脱窒活性, *水環境学会誌*, 19, 2, 170-175.
- 8) 駒田充生, 竹内誠 (1999), 土壌を含む気液平衡系における亜酸化窒素溶解度, *日本土壌肥科学雑誌*, 70, 6, 804-807.
- 9) 公文富士夫, 田原敬治, 山本雅道 (2004), 信州, 木崎湖における最近の堆積物の年代と堆積速度, *信州大学山地水環境教育研究センター研究報告*, 3, 77-84
- 10) 戸田任重, 楊宗興, 日高 (1995), 高濃度硝酸態窒素含有地下水の流入するアシ湿地における脱窒速度の実測, *水環境学会誌*, 18, 5, 419-423.
- 11) 清家泰, 近藤邦男, 伊達善夫, 石田祐三郎 (1986), 汽水湖・中海における窒素代謝Ⅰー植物プランクトンによる無機態窒素の取り込みー, *陸水学雑誌*, 47, 2, 121-132.
- 12) 森田尚, 前河孝志 (2006), 琵琶湖湖底堆積物の脱窒活性, *滋賀県水産試験場研報*, 51, 1-9.
- 13) 清家泰, 近藤邦男, 伊達善夫, 石田祐三郎 (1986), 汽水湖・中海における窒素代謝Ⅱー夏期における底泥表層部での脱窒特性ー, *陸水学雑誌*, 47, 2, 133-141.
- 14) 左子芳彦 (2010), 琵琶湖ヨシ帯の脱窒活性と脱窒細菌の分子生態学的研究, *Inst Ferment Osaka Res Commun*, 24, 213-222.

1-4 北浦底泥間隙水に含まれるリンの季節変化について

神谷 航一, 中里 亮治*, 星 麻里恵**, 大内孝雄, 須能 紀之***

Seasonal changes of phosphorus in pore water in Lake Kitaura

Koichi KAMIYA, Ryoji NAKAZATO, Marie HOSHI, Takao OUCHI, Noriyuki SUNO

キーワード：底泥，間隙水，リン

1 はじめに

流域対策の実施により流入河川のリン濃度は改善傾向が見られているものの，霞ヶ浦湖水のリン濃度は上昇している。その原因の一つとして，室内実験でも確認されている¹⁾²⁾ように，底泥からのリンの溶出が考えられている。

底泥からのリンの溶出は，湖水中の溶存酸素(DO)濃度の低下により引き起こされる¹⁾³⁾ことから，DO濃度の低下しやすい夏季に起こりやすい。DO濃度が低下すると，底泥中の酸化還元電位が低下し，硝酸還元，マンガンを還元，鉄還元(鉄(III)から鉄(II)(Fe^{2+})と順に還元反応が起こる⁴⁾。鉄還元反応の際に，鉄と結合していたリン酸態リン($\text{PO}_4\text{-P}$)が間隙水中に放出され³⁾，間隙水の濃度が上昇し，湖水濃度との間の濃度勾配によって，湖水へ拡散すると考えられている¹⁾。一方，鉄還元反応が起きる前に硝酸還元反応が起こるので，湖水中に多くの硝酸態窒素($\text{NO}_3\text{-N}$)が含まれていると，リンの溶出が抑制されることも報告されている⁵⁾。

底泥からリンが溶出すると，底泥中のリンの蓄積量が減少することが，デンマークの Søbygaard 湖と諏訪湖で確認されている⁶⁾⁷⁾。しかし，底泥からのリンの溶出が起きている霞ヶ浦の西浦²⁾のリン蓄積量は，わずかな減少にとどまっており，減少量から算出されたリンの溶出速度は，溶出実験による値に比べて低いことが確認されている⁷⁾。その理由の一つとして，長い滞留時間が考えられる。滞留時間の短い湖沼では，夏季に溶出したリンがすぐに湖外へ流出すると想定されるが，滞留

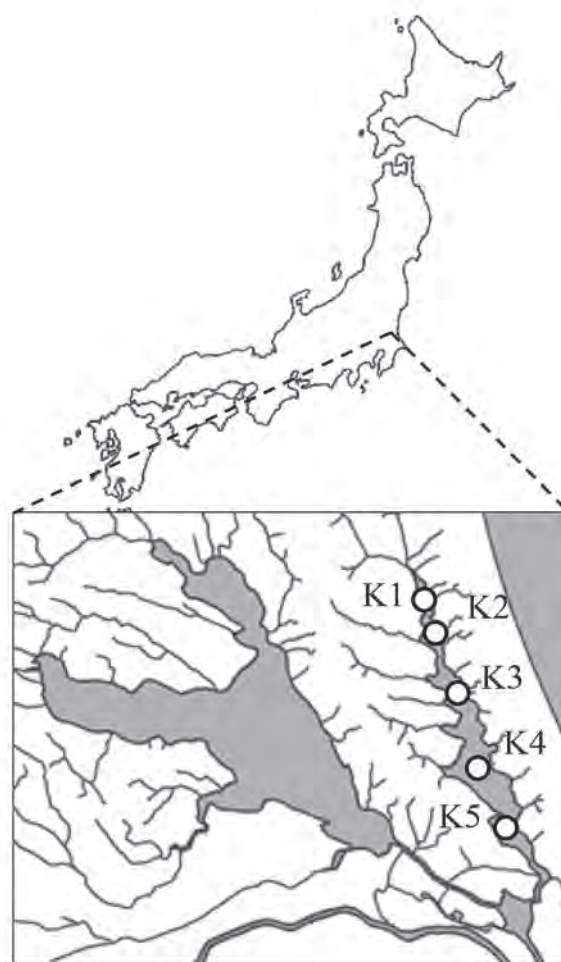


Fig.1 調査地点

時間の長い湖沼ではすぐに流出せず，鉄との再結合³⁾により，底泥に再び沈降すると想定される。溶出実験の先行研究¹⁾²⁾では，リンの再沈降までは考慮していないため，現地の調査結果と，溶出実験結果に違いが見られたものと推測される。したがって，滞留時間の長い湖沼において，底泥からのリンの溶出の影響を把握するためには，リンの再沈降の影響も考慮できるよう，夏季のみの調査ではなく，年間を通じた季節変化を把握することが重要である。

* 茨城大学広域水圏環境科学研究センター

** 茨城県鹿行県民センター

*** 茨城県水産試験場内水面支場

そこで、本研究では、年間を通して底泥から溶出した $\text{PO}_4\text{-P}$ が湖水に与える影響を把握するため、西浦より溶出速度が大きい北浦²⁾の複数地点において、湖水と底泥間隙水の全リン (TP)、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度と、湖水の DO 濃度の季節変化を調査した。

2 方法

2.1 研究対象湖沼

北浦は、茨城県の東部に位置し、湖面積が 35.2 km^2 、平均水深が 4.5 m (最大: 7.8 m)、流域面積が 377.7 km^2 と、南北に伸びた浅い湖沼であり、外浪逆浦を通じて西浦とつながっている。

流入河川は大小合わせて 14 本あるが、主な流入河川は北部から流入する巴川と鉾田川で、湖水は基本、北から南に向かって流れる。しかし、外浪逆浦の下流に位置する常陸川水門の開閉に伴い、外浪逆浦から北浦へ湖水が逆流することが確認されており⁸⁾、総流入量を貯水量で除して算出した滞留時間は 200 日となり、湖面積の割に非常に滞留時間の長い湖である。

2.2 採泥・採水方法

調査地点は Fig. 1 に示す K1 から K5 の 5 地点 (水深は、それぞれ約 1.7 m , 4.5 m , 7.0 m , 6.0 m , 3.0 m) で、各地点において 2011 年の 7 月から 2012 年 2 月の間に、1-2 ヶ月に 1 度、重力式コアサンプラーとアクリルコア (内径 7 cm) を用いて底泥コアを、水中ポンプを用いて湖面から 50 cm 下 (上層) と底泥直上 50 cm (下層) の湖水を採取した。

採取した湖水は冷蔵保存し、底泥コアは実験室に持ち帰り、底泥表層から 20 cm の範囲を 2 cm 間隔でスライスし、底泥試料とした。

2.3 測定項目・方法

2.3.1 底泥の物性

底泥については、比重瓶を用いて以下の式から単位面積当たりの粒子量を測定した。

$$\text{粒子量 (kg/m}^2\text{)} = \frac{d \times \rho \times 10^4}{10W + 10^3}$$

$$\text{含水比 W (\%)} = \frac{W_3 - W_1}{W_5 - W_1} \times 100$$

$$\text{密度 } \rho \text{ (g/cm}^3\text{)} = \frac{W_5 - W_1}{W_2 - W_1 - W_4 + W_3}$$

ここで、 d は底泥の厚さ (cm)、 W_1 は比重瓶の空重量、 W_2 は比重瓶に蒸留水を満たした際の重量、 W_3 は比重瓶に底泥試料を入れた重量、 W_4 は比重瓶に底泥試料を入れた後に蒸留水で満たした際の重量、 W_5 は比重瓶に底泥試料と蒸留水で満たした後、 105°C で 1 日乾燥させた後の重量を示す。

一般的に底泥調査の深度表示では“cm”が使われるが、本研究では、底泥コア採取後の圧密による誤差を取り除くために、単位面積当たりの粒子量“ kg/m^2 ” (以下「重量深度」とする) を深度表示に用いた。

2.3.2 間隙水

間隙水は、 2 cm 間隔にスライスした底泥試料を遠心分離 (3000 rpm , 20 min) にかけて、上澄みを孔径 $1.0 \mu\text{m}$ のシリンジフィルター (Whatman 社製, GF/B) を用いてろ過して試料とした。

その試料の一部を BRAN-LUEBBE 社製 Auto Analyzer 3 で TP 濃度を、BRAN-LUEBBE 社製 AACS-II で $\text{PO}_4\text{-P}$ 、硝酸・亜硝酸性窒素 ($\text{NO}_x\text{-N}$)、亜硝酸性窒素 ($\text{NO}_2\text{-N}$)、を測定した。 $\text{NO}_3\text{-N}$ は、 $\text{NO}_x\text{-N}$ から $\text{NO}_2\text{-N}$ を引くことで算出した。

なお、K5 においては、含水比が低く採取できた間隙水量が少ないために、上記の測定項目を実施できなかったものもある。

2.3.3 湖水

湖水は実験室で、孔径 $1.0 \mu\text{m}$ のフィルター (Whatman 社製, GF/B) でろ過し、ろ液を溶存態測定試料とし、間隙水と同様の測定項目及び方法により測定した。なお、湖水の原液の測定も、同様に行った。

また、湖水の DO 濃度は、湖水採取時に東亜 DKK 社製 DO-24P を用いて測定している。

3 結果

3.1 間隙水

3.1.1 リン

各地点の TP 濃度 (Fig. 2) の季節変化は、K1 を除く地点では、7 月から 10 月に、他の時期と比べてやや高くなる傾向が確認され、特に 10 月の

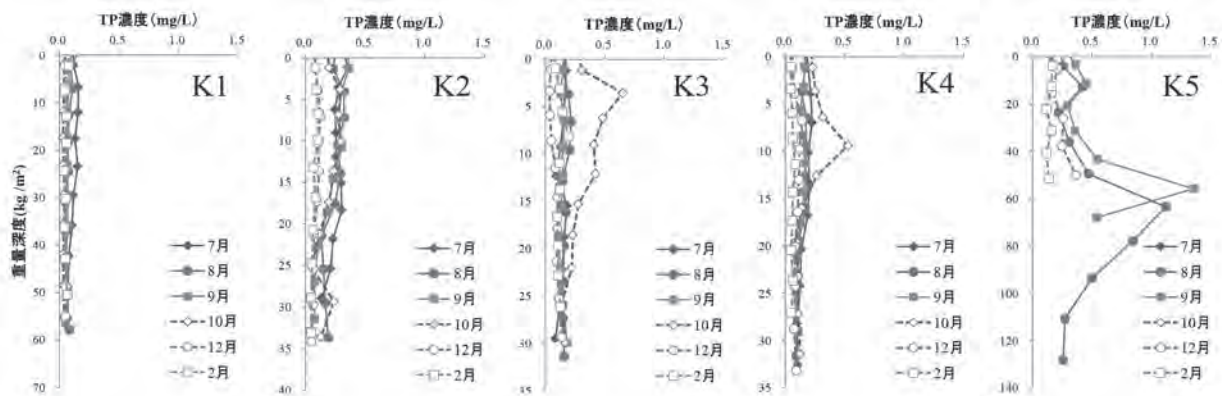


Fig. 2 間隙水中の TP 濃度鉛直分布の季節変化

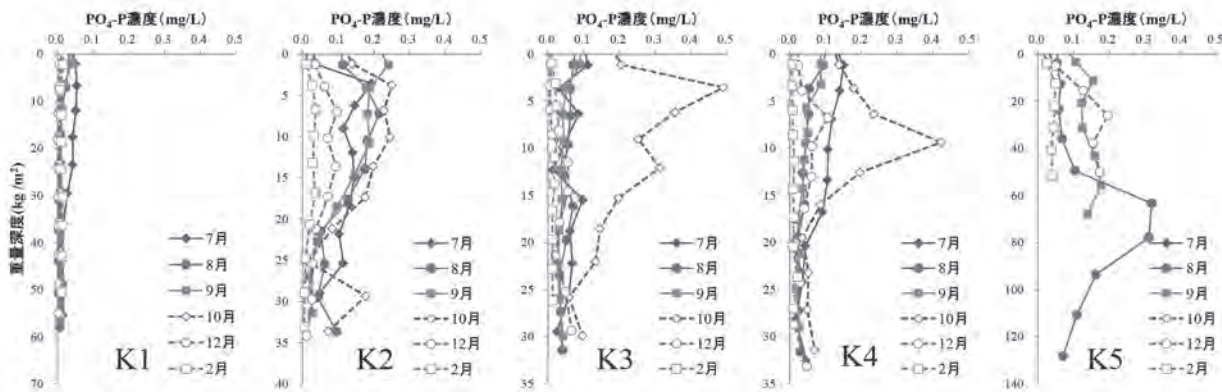


Fig. 3 間隙水中の PO₄-P 濃度鉛直分布の季節変化

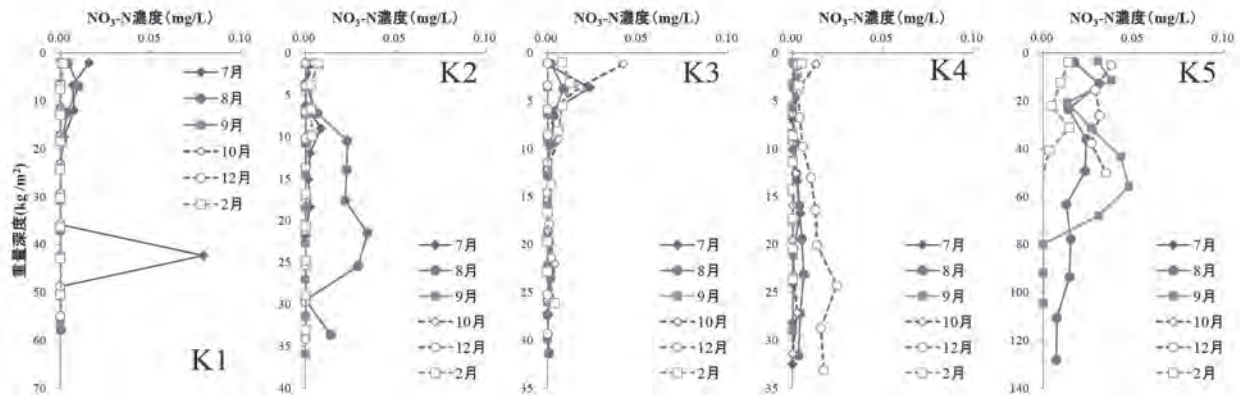


Fig. 4 間隙水中の NO₃-N 濃度鉛直分布の季節変化

K3における重量深度 3.6 kg/m^2 (深度 2-4 cm) と K4における重量深度 9.4 kg/m^2 (深度 6-8 cm), 及び K5における8月の重量深度 (深度 10-12 cm) 63.4 kg/m^2 と9月の重量深度 55.8 kg/m^2 (深度 10-12 cm) で濃度ピークを示した。しかし, K3とK4の, それぞれ重量深度 25.8 kg/m^2 , 16.0 kg/m^2 (深度はそれぞれ 16-18 cm, 10-12 cm) より深い層では, 明確な季節変化は無く, どの季節でも同程度の値を示した。また, 11月以降では, いずれの地点においても, 低い濃度で推移していることが確

認された。一方, 前述した K3, K4, K5の濃度ピークを除いた地点別の濃度を見ると, K1が最も低く, K3とK4が同程度, K2とK5で最も高い濃度を示した。

PO₄-P濃度 (Fig. 3) の季節変化と地点別の特徴をみると, TPの傾向とほぼ類似しており, K3からK5では濃度ピークが確認され, 地点別では, K1が最も低く, K3とK4が同程度, K2とK5で最も高い値を示した。

3.1.2 NO₃-N

NO₃-N 濃度 (Fig. 4) では、全地点の全深度において、K1 で最大 0.079 mg/L を示したが、それ以外は、ほとんどの季節及び深度で 0.05 mg/L 未満で推移していた。

3.2 湖水

3.2.1 リン

TP 濃度 (Fig. 5) の上層の季節変化は、8月から9月にかけて高く、特に K2 における9月に高い濃度が確認された。一方、各地点の濃度は、K2 における9月のピークを除くと、同程度であった。

PO₄-P 濃度 (Fig. 6) の上層の季節変化は、K1 では調査期間を通じて 0.005 mg/L 未満で、ほぼ横ばいであったが、その他の地点で8月から9月にかけて高い濃度を示した。下層の濃度変化は、

上層の傾向と同様であるが、上層では夏季に、K2 から K4 の濃度がほぼ同じであるのに対し、下層では差が見られた。また、地点別に見てみると、夏季には K4 において最も高い濃度を示し、K3、K2、K5、と低くなり、K1 で最も低い濃度を示した。一方、冬季には K1 が最も高く、その他の地点では極めて濃度を示した。

3.2.2 NO₃-N

NO₃-N 濃度 (Fig. 7) の季節変化は、全地点の上層と下層共に6月から8月にかけては減少傾向、その後は上昇傾向を示すことが確認された。また、各地点の上層と下層に濃度差は確認されなかった。地点別に比較すると、K1 から K5 にかけて濃度が減少する傾向が確認された。

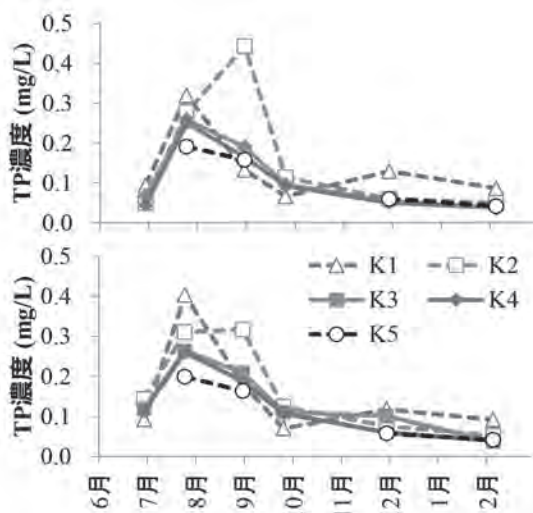


Fig. 5 湖水 TP 濃度の季節変化

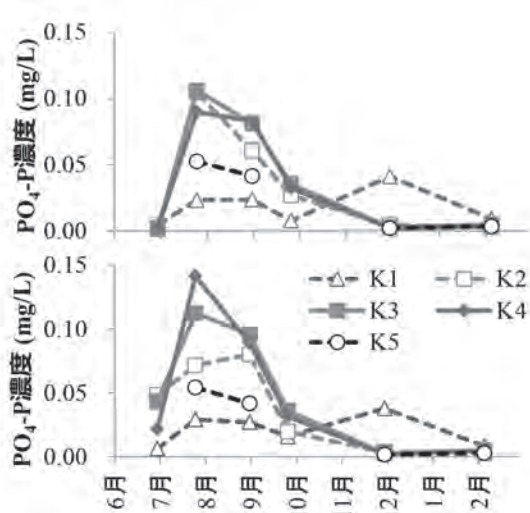


Fig. 6 湖水 PO₄-P 濃度の季節変化

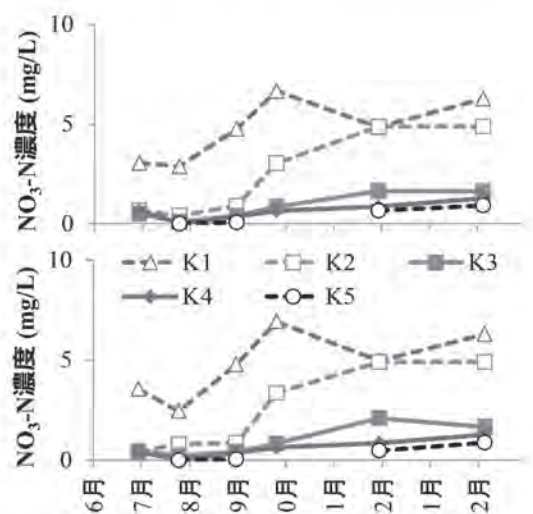


Fig. 7 湖水 NO₃-N 濃度の季節変化

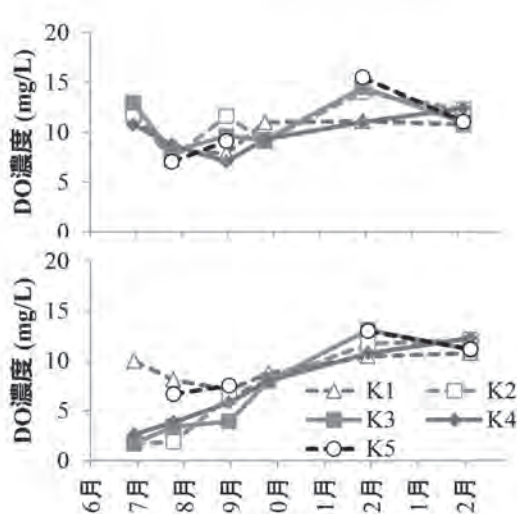


Fig. 8 湖水 DO 濃度の季節変化

3.2.3 DO

DO 濃度 (Fig. 8) は、上層では 7.0 mg/L (9 月の K4 における濃度) より高い濃度で推移しているが、下層では、特に 7 月と 8 月の K2 から K4 において低い値を示した。なお、10 月以降は、上層と下層の濃度の差は少なく、10 mg/L 前後と高い濃度を示した。

4 考察

4.1 間隙水中のリン濃度の季節変化

K1 を除く地点で、7 月から 10 月に間隙水中の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が高くなる傾向が確認された。これは、7 月と 8 月の K2 から K4 の湖水下層で低い DO 濃度を示したことから、湖水の DO 濃度の低下により、底泥中の酸化還元電位が低下し、鉄と結合していた $\text{PO}_4\text{-P}$ が間隙水中に放出⁴⁾されたためだと考えられる。しかし、K5 では DO 濃度が低下していないにもかかわらず、8 月には間隙水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が高い値を示した。今後、その要因を検討する必要がある。また、K1 においては明確な季節変化も観測されず、他の地点に比べて低い濃度で推移している。これは、K1 における水深が浅いために、湖水底層の DO 濃度が低下しないことが要因であると考えられる。

底泥に酸素が供給されると、酸化還元電位が上昇し、 $\text{PO}_4\text{-P}$ の溶出は抑制されることから、間隙水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は低下することが想定されるが、K3 と K4 においては、湖水下層の DO 濃度が高い 10 月に、観測期間で最も高い濃度が確認された。このことから、湖水下層に酸素が供給されてから底泥中の酸化還元電位が上昇するまでに、ある程度のタイムラグがあることが想定される。12 月には間隙水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が減少しているため、その時間は長くても 2 ヶ月程度と推測される。

一方、底泥中の DO 濃度分布は、深度とともに低下するので、底泥下層ほど酸化還元電位が低くなり、鉄と結合しているリンの解離により、間隙水中の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が高くなりやすい条件であることが想定される。また、霞ヶ浦の底泥中には、鉄・リン化合物が含まれていることが確認されている⁹⁾ことから、底泥下層ほど間隙水中の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が高くなることが推測される。しかし、K3 と K4 では、それぞれ重量深度 3.6 kg/m²、9.4 kg/m² で濃度ピークを示したものの、重量深度 25.8 kg/m²、

16.0 kg/m² より深い層では明確な季節変化は無く、低い濃度を示した。このことから、底泥下層に含まれる鉄・リン化合物の中には、溶出しにくい化合物が含まれていることが推測される。そのような物質の一つに Vivianite (藍鉱石) が知られている。Vivianite は、 Fe^{2+} 濃度と $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が高くなる、酸化還元電位の低い還元層で生成¹⁰⁾され、さらに、その還元層で、硫化物濃度が Fe^{2+} 濃度がより低いと安定する¹¹⁾。本研究では Vivianite の存在は確認できていないが、琵琶湖において存在が確認されている¹¹⁾ことから、霞ヶ浦の底泥下層に Vivianite として安定な状態で存在している可能性が考えられる。

12 月以降は、間隙水中の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度はいずれの深度においても低かった。これは、底泥に酸素が供給されることで、底泥中の酸化還元電位が上昇し、水酸化第二鉄と間隙水の $\text{PO}_4\text{-P}$ の結合⁴⁾によるものと推測される。

4.2 湖水リン濃度に対する底泥の影響

湖水中の TP 濃度は、全地点において 8 月と 9 月に高くなることが確認された。湖水に含まれるリンの起源の一つである外部負荷は、夏季に高くなる傾向は確認されていない¹²⁾ことから、TP 濃度が高くなった原因は、内部負荷によるものと考えられる。そこで、湖水 TP 濃度と $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の関係 (Fig. 9) を見てみると、K2 から K4 で、特に 8 月と 9 月の TP 濃度に占める $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の割合が高くなっている。この要因として、K2 から K4 において、7 月から 10 月にかけて間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が高くなることから、底泥からの $\text{PO}_4\text{-P}$ の溶出が想定される。しかし、 $\text{PO}_4\text{-P}$ の内部負荷の要因は、底泥からのリンの溶出以外に、デトリタスの無機化によるもの¹³⁾、湖内生態系による消費による影響も含まれている。そこで、次の 2 つの仮定をすることで、湖水に対する底泥からのリンの溶出の影響を検討した。

- 1) 流域からの流入、湖内生態系による消費、デトリタスの無機分解の影響が、北浦全域で均一に起きる。
- 2) K1 では、底泥からのリンの溶出が起きていない。

これらの仮定をした場合、各地点の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度から K1 の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を差し引いた値が、底泥から

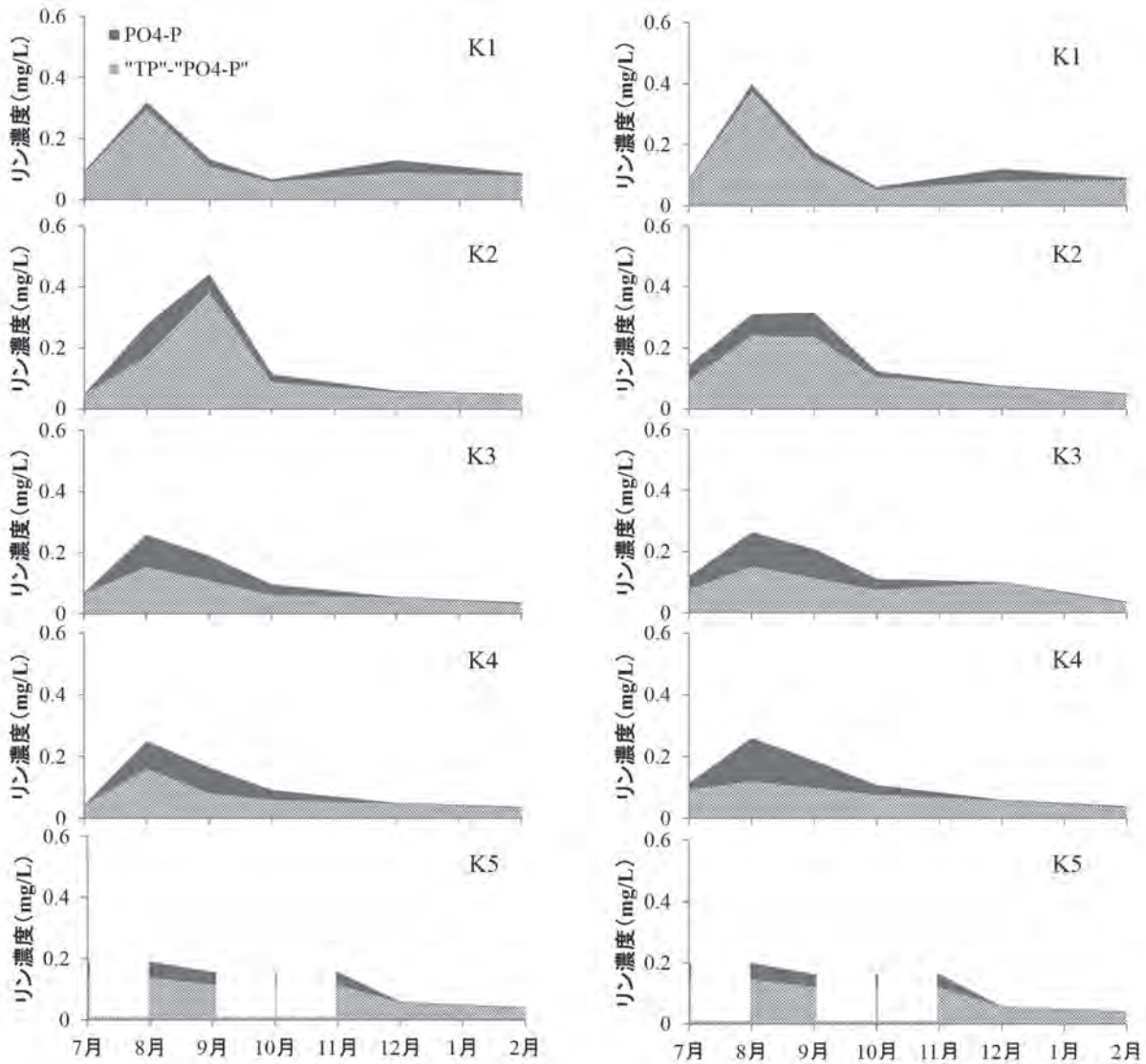


Fig. 9 湖水中の TP 濃度に占める PO₄-P 濃度の割合 (左：上層, 右：下層)
 ※K5の白抜きは欠測

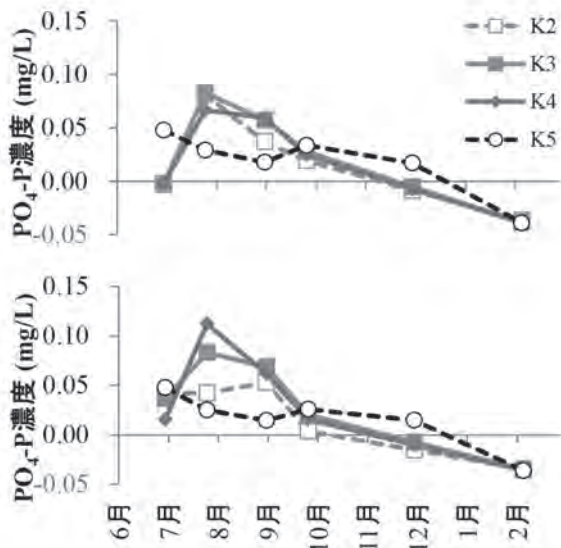


Fig. 10 K1 に対する各地点の PO₄-P 濃度の増減

のリンの溶出の影響によるものとなる。その結果 (Fig. 10), 各地点で7月から10月に高い値を示し, 特に8月のK3とK4では約0.1 mg/Lとなった。このことから, 底泥からのリンの溶出の影響により, 最大で0.1 mg/L程度, 湖水の濃度が上昇していると推測される。

また, 湖水のDO濃度とPO₄-P濃度の季節変化を見ると, 湖水下層のDO濃度は7月に低下しているのに対し, 湖水PO₄-P濃度は8月に急激に上昇している。一方, リンの溶出を抑制する効果のあるNO₃-N濃度⁵⁾の推移をみると, 7月から8月にかけて低下している。このことから, 湖水下層のDO濃度が低下しても, 瞬時にリンが溶出するのではなく, NO₃-N濃度が極めて低くなってから起こると考えられる。

5 結論

北浦の複数地点において、湖水と底泥間隙水の全リン (TP), $\text{PO}_4\text{-P}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度と、湖水の DO 濃度の季節変化を調査したところ、得られた成果は次の通りである。

- 1) 間隙水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は、湖水の DO 濃度の低下により、底泥中の酸化還元電位が低下し、鉄と結合していた $\text{PO}_4\text{-P}$ が間隙水中に放出されたためと考えられるが、最下流部の K5 では DO 濃度が低下していないにも関わらず、8 月には間隙水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が高い値を示した。一方、K1 では水深が浅く、湖水底層の DO 濃度が低下しないことが、間隙水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度上昇しなかった要因と考えられる。
- 2) K3 と K4 において、湖水下層の DO 濃度が高い 10 月に、観測期間中で最も高い間隙水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が確認されたことから、底泥表層に酸素が供給されてから底泥中の酸化還元電位が上昇するのには、長くても 2 ヶ月程度を要すると推測される。
- 3) K3 と K4 の、それぞれ重量深度 25.8 kg/m^2 , 16.0 kg/m^2 より深い層では、明確な季節変化は確認されなかったことから、Vivianite が存在していることが想定される。
- 4) K3 と K4 では、底泥からのリンの溶出により最大で 0.1 mg/L 程度、湖水の濃度が上昇していることが推測される。

6 参考文献

- 1) 細見正明, 須藤隆一 (1984) 9. 霞ヶ浦底泥からの窒素及びリンの溶出について—高浜入りを中心として—, 国立公害研究所報告, 第 51 号, 191-217.
- 2) 石井裕一, 渡邊圭司, 小松伸行 (2006) 湖沼底泥からのリン溶出に及ぼす環境因子の検討, 茨城県霞ヶ浦環境科学センター年報, 第 2 号, 95-102.
- 3) 小林節子, 西村肇 (1991) 鉄の酸化, 水酸化, 吸着過程からみた底質からのリンの溶出機構, 水質汚濁研究, 第 14 巻, 第 4 号, 253-260.
- 4) M. Dittrich, B. Wehril, P. Reichert (2009) Lake sediments during the transient eutrophication period: Reactive-transport model and identifiability study, *Ecological Modeling*, 220, 2751-2769.
- 5) Yuichi Ishii, Tohru Yabe, Masako Nakamura, Yoshimasa Amano, Nobuyuki Komatsu, Keiji Watanabe (2009) Effect of Nitrate on Phosphorus mobilization from bottom sediment in shallow eutrophic lakes, *Journal of Water and Environment Technology*, Vol.7, No.3, pp.156-169.
- 6) Søndergaard, M., Jensen, J.P. and Jeppesen, E. (1999) Internal phosphorus loading in shallow Danish lakes. *Hydrobiologia*, 408/409, 145-152.
- 7) Takehiko Fukushima, Koichi Kamiya, Yuichi Onda, Akio Imai, Kazuo Matsushige (2010) Long-term changes in lake sediments and their influence on lake water quality in Japanese shallow lakes. *Fundam. Appl. Limnol., Arch. Hydrobiol.*, vol.177/3, 177-188.
- 8) 小松伸行, 石井裕一 (2008) 多層レベルモデルによる霞ヶ浦の湖流解析, 霞ヶ浦環境科学センター年報, 第 4 号, 89-97.
- 9) Yuichi Ishii, Satoshi Harigae, Shiho Tanimoto, Tohru Yabe, Tomohiko Yoshida, Kazuo Taki, Nobuyuki Komatsu, Keiji Watanabe, Masami Negishi, Hideki Tatsumoto (2009) Spatial variation of phosphorus fractions in bottom sediments and the potential contributions to eutrophication in shallow lakes. *Limnology*, vol. 11,1, 5-16.
- 10) Nriagu, J.O., Dell, C.I (1974) Diagenetic formation of iron phosphate in recent lake sediments. *Am. Mineral*, 59, 934-946.
- 11) Tom Murphy, Annette Lawson, Michiko Kumagai, Czesława Nalewajko (2001) Release from phosphorus from sediments in lake Biwa. *Limnology*, 2, 119-128.
- 12) 石井裕一, 北村立実, 渡邊圭司, 小松伸行 (2007) 集水域の土地利用状況による霞ヶ浦流入河川の分類とその特徴, 霞ヶ浦環境科学センター年報, 第 3 号, 118-123
- 13) Eiji Komatsu, Takehiko Fukushima, Hideo Harasawa (2007) A modeling approach to forecast the effect of long-term climate change on lake water quality, *Ecological Modelling*, 209, 351-366.

1-5 降雨時における銚田川の水質・負荷量の特徴について

北村 立実, 花町 優次, 大内 孝雄

Characteristics of Runoff Load and Water Quality of Hokota River by Rainfall

Tatsumi KITAMURA, Yuji HANAMACHI, Takao OUCHI

キーワード：銚田川, 降雨時, 負荷量, 安定同位体測定

1. はじめに

銚田川流域は2005年6月に「湖沼水質保全特別措置法の一部を改正する法律」の成立に伴い、「流出水対策地区」に指定された。これは農地等の面源からの流出水対策が必要な地域を「流出水対策計画」を策定の上、対策措置を行うというものである。それに伴い、銚田川の水質調査が行われて対策の評価等を行っている。しかし、対策が行われているにも関わらず、銚田川の窒素濃度は継続して高く、特に平成17年頃から顕著に上昇している。これまで銚田川について、流域の土地利用や農作物の栽培状況、生活排水処理状況、流入負荷量等が調査され、負荷の要因について検討されてきた¹⁾⁻⁴⁾。銚田川流域では畑地の割合が大きく、畜産業も行われていることから、それらの影響による負荷が大きいと考えられている。また、降雨に関しては流量の増加に伴い、流域内の負荷が移流や掃流によって流出することが懸念され、降雨時の負荷を把握することは重要である。過去の降雨時における銚田川負荷量調査は降雨開始から24時間以内の調査を行っている^{2) 3)}。しかし、静岡県の茶畑等の畑地の割合が多い流域に関して、流域の地層等の関係から降雨の数日後にリン濃度の上昇ピークが現れる現象が確認されている⁵⁾。このようなことから、畑地の割合が大きい銚田川流域においても同様な現象が起きている可能性があり、24時間の調査では正確な負荷量を把握できない可能性が考えられる。また、流域状況の調査を基に負荷の要因が考察されてきたが、負荷量に影響する要因に関しては不明である。

そこで、本研究では降雨時の水質調査を24時間以上行い、銚田川への負荷の流出機構について検討するとともに、窒素安定同位体分析法を活用して負荷の要因を検討した。

2. 調査概要

2.1 銚田川流域の概要¹⁾

銚田川は延長7.2 km、流域面積52.7km²の1級河川で北浦に流入する(Fig. 1)。流域人口は14,895人であり、土地利用は畑地の割合が最も大きく、続いて山林の割合が大きい(Fig. 2左)。銚田川の上流域に畑地が大きく分布しており、メロンやイチゴ、スイカ等の果実や、トマト、さつまいも等の野菜の栽培が盛んで全国でも有数の産地となっている。下流域では主に市街地が分布している。生活排水処理の状況は、下水道による水洗化は無く、主に合併処理浄化槽によるものであり、生活排水が処理されない、し尿処理場や単独処理浄化槽が多いため、生活排水の処理率は43%程度である(Fig. 2右)。また、畜産業も盛んであり豚舎や牛舎が点在し、約95,000頭が銚田川流域で飼育されている。



Fig. 1 銚田川の調査地点

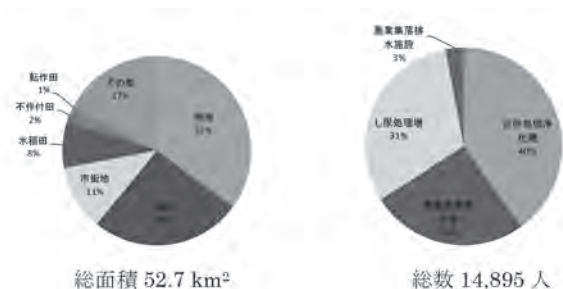


Fig. 2 銚田川流域の土地利用(左)生活排水処理状況(右)の割合(平成17年度)

2.2 調査方法

調査は年5回銚田川下流の宮川橋 (Fig. 1, St. 1) で行った。1回目は2011年7月19日7時から23日5時までの4日間(降雨1), 2回目は2011年8月19日8時から21日6時まで2日間(降雨2), 3回目は2011年10月21日20時から23日18時まで2日間(降雨3), 4回目は2012年2月6日12時から8日10時まで2日間(降雨4), 5回目は2012年2月23日2時から25日0時まで2日間(降雨5), それぞれ行った。採水と流量測定は2時間に1回行った。調査項目として流量は電磁流速計(アレック電子, AEM213-D)によって流速を測定し, 河川の断面積との積によって算出した。分析項目について, SSは孔径 $1\mu\text{m}$ のろ紙(Whatman, GF/B)を用いた。そのろ液と原液を用いてCOD, 溶存態COD(DCOD)は過マンガン酸カリウム法で分析した。T-N, T-P, 溶存態全窒素(DTN), 溶存態全リン(DTP)はオートアナライザー(BRAN+LUEBBE, AutoAnalyzer3)で分析し, 硝酸態窒素($\text{NO}_3\text{-N}$), 亜硝酸態窒素($\text{NO}_2\text{-N}$), アンモニア態窒素($\text{NH}_4\text{-N}$), リン酸態リン($\text{PO}_4\text{-P}$)はオートアナライザー(BRAN+LUEBBE, AACS-II)で分析した。さらに, 測定結果を用

いてCODDCODの差から懸濁態COD(PCOD), T-NとDTNの差から懸濁態窒素(PN), T-PとDTPの差から懸濁態リン(PP), DTNと $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ および $\text{NH}_4\text{-N}$ の差から溶存態有機窒素(DON), DTPと $\text{PO}_4\text{-P}$ の差から溶存態有機リン(DOP)とし算出した。負荷量は2時間毎の流量と水質濃度の積から算出した。安定同位体の分析に関しては, 孔径 $0.7\mu\text{m}$ のろ紙(Whatman, GF/F)でろ過したろ液を凍結乾燥によって粉末状にした。その後, Sn製カップに包み, 元素分析計(ThermoFisher, EA1108)によってガス化前処理をし, 質量分析計(ThermoFisher, Delta Plus)で $\delta^{15}\text{N}$ を測定した。

3. 結果と考察

3.1 降雨に伴う水質変化

Table 1に5回行った調査の降雨の概況について示した。降雨1は総降水量, 最大降雨強度共に最も大きかった。降雨2, 降雨3は降雨継続時間が共に9時間で最も短い, 降雨3の方が総降水量や最大降雨強度が大き, 短時間に多く雨が降った。降雨4は降雨継続時間が最も長かったが, 総降水量, 最大降雨強度ともに最も小さく, 少雨が長く続いた。降雨5は総降水量や最大降雨強度が小さかった。先行晴天日数は5回とも5日以上であった。

Fig. 3に5回行った調査(降雨1は調査開始から2日間)の降水量, 流量, SS, COD, 窒素, リンの濃度変化について示した。降雨1では, 降雨が始まってから3時間後に最大降雨強度 36.5 mm/h になり, 数時間後には小さくなったが, 8時間後には再び 5.5 mm/h の降水量があった。流量やSS濃度も降水量と同様な挙動を示した。CODやリン濃度に関しては降雨強度が増すと懸濁態の濃度が上昇する傾向が見ら

Table 1 降雨1～5の降雨概況

		降雨1	降雨2	降雨3	降雨4	降雨5
調査期間		7月19～23日	8月19～21日	10月21～23日	2月6～8日	2月23～25日
降雨継続時間	h	14	9	9	16	12
総降水量	mm	93.0	31.0	78.0	14.5	24.0
最大降雨強度	mm/h	36.5	9.5	23.5	2.5	5.5
先行晴天日数	日	10	6	5	13	5

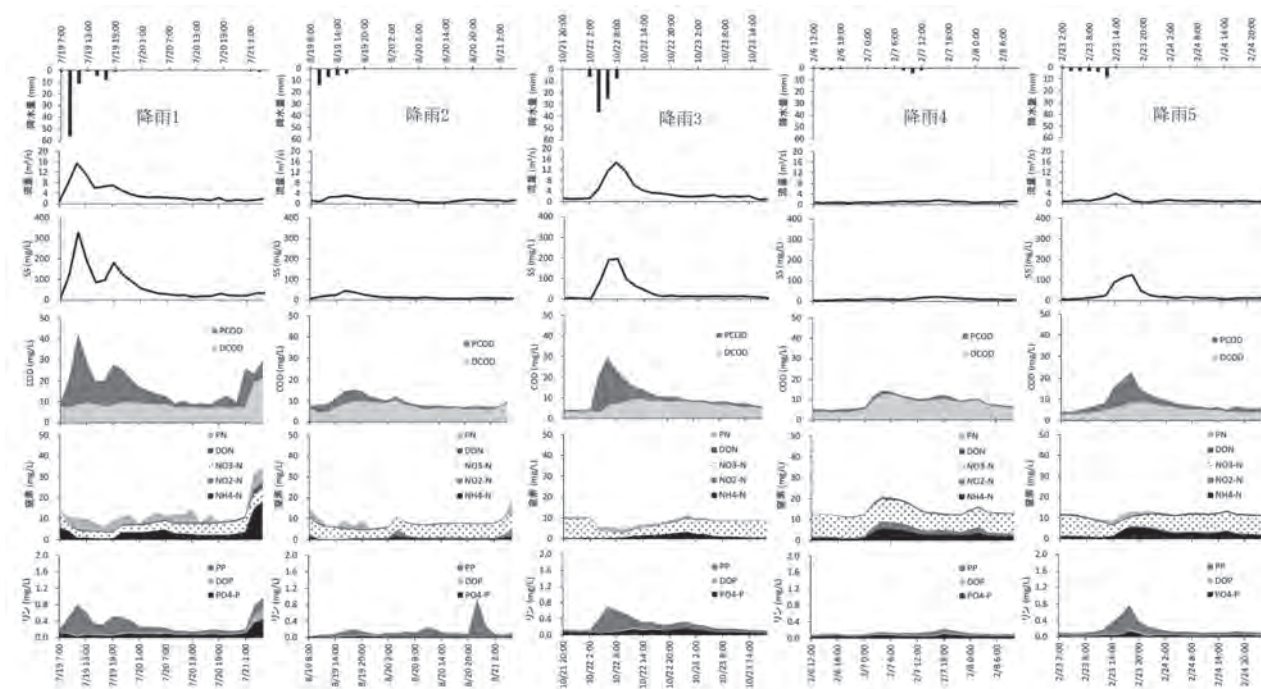


Fig. 3 降雨1～5の降雨に伴う銚田川の流量および水質変化

れたが、窒素濃度に関しては逆に減少する傾向が見られ、特に $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度や $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度が低下した。その後、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度はすぐに上昇したが、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は徐々に上昇していた。さらに、降雨後約40時間後にDCODや $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度等の溶存成分が同時に大きく上昇した。

降雨2では、降雨1と同様に降雨が始まってから2時間後の早い時期に9.5mm/hの最大降雨強度を記録し、それから小さくなった。降雨に伴い、流量やSS濃度、CODやリン濃度の懸濁成分が上昇する傾向が見られた。また、窒素濃度に関しても降雨1と同様な傾向を示したが変化は大きくなかった。

降雨3では、降雨開始から4時間後に最大降雨強度23.5mm/hになり、その後約4時間10mm以上の降雨が続いた。これまでと同様に降雨に伴い、流量やSS濃度、CODやリン濃度の懸濁成分が上昇する傾向が見られた。また $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度が4分の1以下に低下し、降雨強度が大きかった降雨1より濃度の低下が大きかった。

降雨4では、降り始めから6時間1mm以下の降雨が続き、20時間後に最大降雨強度2.5mm/hになった。流量やSS濃度は最大降雨強度時に増加した。しかし、CODや窒素、リン濃度は降雨開始後10時間後に溶存成分であるDCOD、 NO_2

-N濃度や $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度が上昇した。

降雨5では、降雨開始から11時間後に最大降雨強度5.5mm/hになった。降雨1、降雨3と同様に流量やSS濃度、懸濁成分が上昇した。また、溶存成分のDCOD、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度も上昇した。

今回の結果から次のように言える。降雨強度が5mm/h以上でCODやリンの懸濁成分の濃度が上昇した。また $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は数mm/h程度で低下し、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度は10mm/h以下では上昇するが、10mm/h以上では低下した。このように降雨の状況によって水質変化が異なった。

3.2 流量と負荷量の関係

Fig. 4に降雨1～5の降雨時の流量と負荷量の関係について示した。降雨1や降雨3についてはCOD、T-N、T-Pのすべての項目について時計回りに鋭いヒステリシスを示した。これは降雨によって流量が増加するとともに、懸濁成分が掃流作用で押し出されたことによって濃度が上昇し、負荷量が一挙に増加した。

そして減水時に懸濁態成分が沈降したことによって濃度が低下し、負荷量が小さく推移したと考えられた。また、降雨2、降雨4、降雨5はT-Nで時計回りのヒステリシスを示したが、CODと

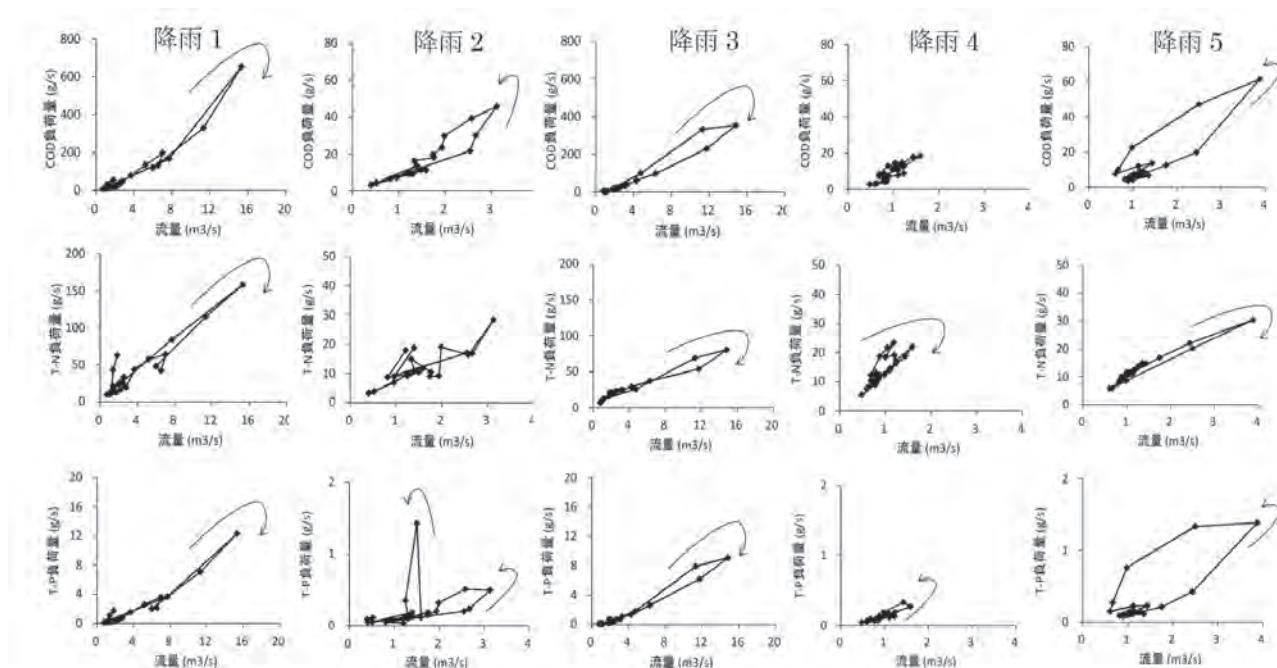


Fig. 4 降雨1～5における銚田川の流量と負荷量の関係

T-Pは反時計回りのヒステリシスを示した。特に降雨5のCODとT-Pは大きなループ状のヒステリシスであった。CODとT-Pについては流量の増加に伴い濃度も上昇したが、流量の減水時に大きな濃度の低下が見られなかったからである。これは降雨強度が降雨1と降雨3と比較して小さかったこと、特に最大降雨強度に達する時間が降雨開始から10時間以上経過していたことから濃度が徐々に上昇して、ピークに達しても低下するのが遅かったと考えられた。T-Nに関して、降雨4は降雨開始から14時間後の総降水量が4.5mmに達した時点で流量はピークに達していないが、T-N濃度が上昇したため負荷のピークを示した。その後、徐々にT-N濃度が低下し、20時間後の最大降雨強度時に流量のピークをむかえ、それに伴い負荷量が増加した。これにより時計回りのヒステリシスを示した。

3.3 降雨時のL-Q式の比較

Table 2に本調査の降雨時のCOD, T-N, T-PのL-Q式と過去の調査(S61～H1⁶⁾, H2～H6⁶⁾, H14⁷⁾, H13～H17⁸⁾, H19²⁾⁹⁾, H20³⁾)における晴天時と降雨時のL-Q式および相関係数(r)を示した。L-Q式は指数関数($L=aQ^b$)の係数 a と b を示した。4月～8月までに行った

調査を灌漑期、9月から翌年3月までを非灌漑期とした。ただし、S61～H1とH2～H6の灌漑期と非灌漑期の期間及び天候条件は不明であった。

CODに関して、今回の調査では係数 b が1.26～1.65とすべてにおいて1より大きくなった。係数 a についても5.25～10.89であった。年間のL-Q式を比較すると、H23はS61-H1とH14の係数 b とあまり変わりはないが、係数 a はH23の方が大きくなった。H23の灌漑期と非灌漑期と比較すると、H19とH20の非灌漑期で係数 b が2を超えたが、その他の係数 b は同程度であった。係数 a は降雨時の方が大きい傾向が見られた。

T-Nに関して、H23の係数 b が0.74～1.13と降雨4を除いてすべて1より小さくなった。年間のL-Q式を比較すると、H14までは係数 a が大きくても5.99であったが、H20やH23は10を超えた。灌漑期や非灌漑期の係数 a を見てもH17までは10以下であったのに対し、H17以降は晴天日と降雨日に関わらず10を超えた。係数 b に関しては過去と現在もそれほど大きな違いはないことから、負荷機構に大きな変化は無いものの、H17以降は基底の負荷量が大きくなっていることが明らかとなった。

Table 2 銚田川の COD, T-N, T-P の L-Q 式

COD										
調査年度	天候条件	年間			灌漑期			非灌漑期		
		a	b	r	a	b	r	a	b	r
S61-H1		6.62	1.59	0.78	8.71	1.42	0.83	5.55	1.57	0.78
H2-H6		4.03	0.81	0.69	5.58	0.89	0.89	3.89	0.84	0.68
H14	晴天	4.52	1.36	0.88						
H13-17	晴天+降雨				8.42	1.21	0.99	4.23	1.14	0.90
H19	降雨							8.65	1.22	0.91
	降雨							5.03	2.21	0.95
H20	晴天	4.66	0.79	0.90						
	降雨							5.42	2.04	0.93
H23	降雨							7.10	0.78	0.70
	降雨1				10.89	1.41	0.96			
	降雨2				8.71	1.26	0.96			
	降雨3							5.25	1.64	0.99
	降雨4							9.11	1.65	0.94
	降雨5							7.48	1.33	0.79
	降雨1~5	8.11	1.46	0.95						

T-N										
調査年度	天候条件	年間			灌漑期			非灌漑期		
		a	b	r	a	b	r	a	b	r
S61-H1		1.91	0.93	0.70	1.60	1.13	0.83	2.11	0.90	0.72
H2-H6		5.99	1.04	0.94	5.14	1.07	0.97	6.58	0.96	0.94
H14	晴天	4.77	1.03	0.91						
H13-17	晴天+降雨				4.80	0.93	1.00	7.67	0.88	0.94
H19	降雨							12.88	0.47	0.81
	降雨							9.62	1.01	0.73
H20	晴天	11.34	1.20	0.97						
	降雨							7.76	0.73	0.94
H23	降雨							11.00	1.38	0.74
	降雨1				13.03	0.85	0.88			
	降雨2				8.04	0.91	0.89			
	降雨3							10.54	0.74	0.98
	降雨4							14.57	1.13	0.88
	降雨5							10.24	0.87	0.97
	降雨1~5	10.90	0.83	0.89						

T-P										
調査年度	天候条件	年間			灌漑期			非灌漑期		
		a	b	r	a	b	r	a	b	r
S61-H1		0.11	1.53	0.78	0.12	1.98	0.80	0.11	1.57	0.76
H2-H6		0.08	1.27	0.70	0.10	0.93	0.66	0.07	1.58	0.81
H14	晴天	0.07	1.25	0.87						
H13-17	晴天+降雨				0.15	1.27	0.99	0.08	1.00	0.79
H19	降雨							0.16	1.48	0.91
	降雨							0.13	1.85	0.88
H20	晴天	0.06	0.97	0.83						
	降雨							0.10	2.01	0.93
H23	降雨							0.15	0.52	0.59
	降雨1				0.19	1.45	0.93			
	降雨2				0.12	0.97	0.65			
	降雨3							0.11	1.71	0.98
	降雨4							0.13	1.55	0.91
	降雨5							0.15	1.36	0.71
	降雨1~5	0.13	1.55	0.91						

T-P に関して、H23 の係数 b が 0.97 ~ 1.71 と降雨 2 を除いてすべて 1 より大きくなった。年間の L-Q 式を比較すると、H23 は S61-H1 と係数 a と係数 b とともに同程度であった。灌漑期や非灌漑期を見ても大きな違いは見られなかった。

一般的に b>1 は流量の増加とともに濃度が上昇する「洗い出し型」、b=1 付近は流量に関わらず濃度が変化しない「濃度一致型」、b<1 は流量の増加とともに濃度が低下する「希釈型」に分類されている¹⁰⁾。今回の降雨時調査では COD と T-P で洗い出し型となり、流域に蓄積されていた負荷が降雨による流量の増加で洗い出されていると考えられた。T-N は希釈型であったことから降雨の流出状況や流域の地質的な特徴に左右されていると考えられた。

3.4 降雨後の水質変動と窒素負荷の要因について

Fig.5 に降雨 1 の 4 日間の水質変化を示した。降雨直後に COD や T-P が急激に上昇し、ファーストフラッシュが見られた。そして、調査開始から 2 日後に DCOD, DON, NH₄-N, DOP, PO₄-P がそれぞれ急激に上昇し、さらに調査開始から 3 日後に同じ水質の濃度が上昇した。茶畑の割合が大きい流域において降雨時調査をしたところ、228mm/h の最大降雨強度後の 6 日後に T-P 濃度が大きく上昇した。これは降雨による流出水が地下浸透し、それが礫層内に貯留して遅延され、礫層の地下水流動に伴って流出したと考察している⁵⁾。銚田川流域も畑地が多いため、流域内の地層やそれに伴う中間流出によってこのような現象が起きた可能性が考えられた。

また、Fig. 6 に降雨 1 ~ 5 の流量や水質変化から特徴的なパターンを抽出し、その NO₃-N 濃度と δ¹⁵N との関係を示した。パターンとして、パターン 1 は流量が増加した時に COD やリン濃度が上昇するパターン (7 月 19 日 11:00 や 10 月 22 日 6:00 等) 5 検体、パターン 2 は流量が減少しているにも関わらず、COD や窒素、リン濃度が上昇するパターン (7 月 21 日 7:00 や 2 月 7 日 4:00 等) 3 検体、パターン 3 は流量が減少し、濃度は上昇しなかったパターン (7 月 21 日 23:00 や 8 月 20 日 14:00 等) 11 検体である。その結果、パターン 1 では NO₃-N 濃度が 2 ~ 5 mg/L の範囲で、δ¹⁵N は 9 ~ 13‰ であった。パターン 2 と 3 は NO₃-N 濃度が 6 ~ 11 mg/L の範囲で、δ¹⁵N は 12 ~ 25‰ で、パターン 1 とパターン 2, 3 と大きく 2 つに別れた。δ¹⁵N は一般的に降雨で -8 ~ 2‰、化学肥料で -7.4 ~ 6.8‰、家畜糞尿で 10 ~ 22‰、下水処理水で 8 ~ 15‰ というのが目安になっている^{11) 12)}。熊本県の農林業センサスデータから窒素負荷量を解析し、地下水中の NO₃-N 濃度や δ¹⁵N の関係を考察した事例では、家畜排せつ物等の高い窒素負荷が推定された地点で δ¹⁵N と NO₃-N 濃度が高い傾向にあったと報告している¹³⁾。本調査の場合、パターン 2 と 3 は δ¹⁵N と NO₃-N 濃度が高かったことから家畜排せつ物が含まれた水である可能性が考えられた。また、パターン 2 に関しては流量が増加していないにも関わらず濃度が上昇したことから、降雨が地下を経由する際に流域内の地層の

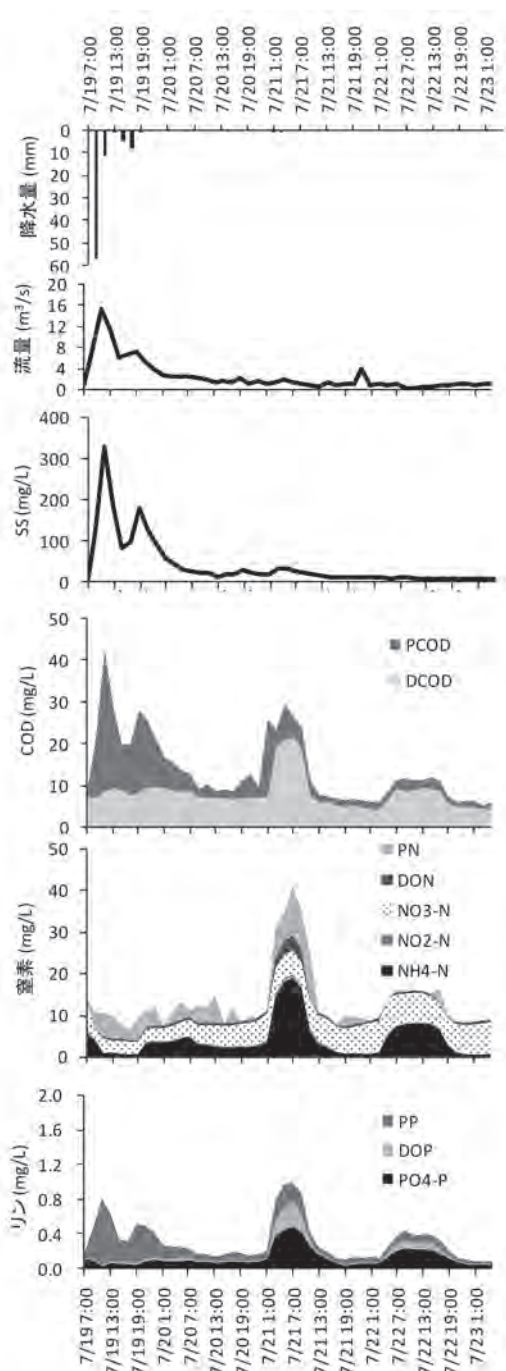


Fig. 5 降雨1の4日間における降水量，流量及び水質の変化

違いによりタイムラグが生じて地下に蓄積された栄養塩を流出させた可能性も考えられた。パターン1に関しては降雨の流量増加時のものであるため，降雨による希釈によって $\delta^{15}\text{N}$ と $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度が低下したと考えられた。ただし，本調査の場合，河川の下流で採水したため，畑地や畜産，水田，生活排水等がすべて混合した状態になっている。そのため，負荷の起源を推定するのは難しい。

これらを詳細に分類するためには河川の調査地点を増やし，解析方法を検討する必要がある。

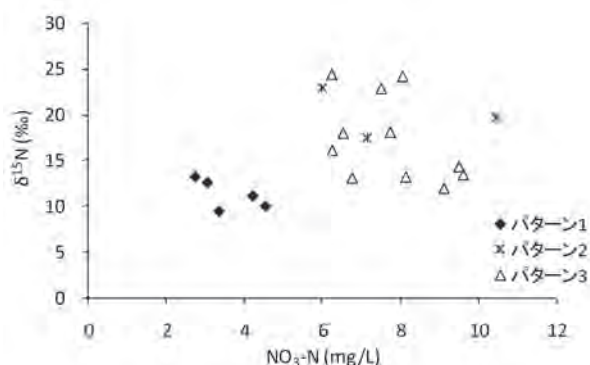


Fig. 6 銚田川水中の $\delta^{15}\text{N}$ と $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の関係

4. まとめ

本研究において降雨時の銚田川の水質や負荷量の変化を把握した。また，河川の流量や水質が特徴的な変化をしたときの水について窒素安定同位体を測定し，水の特徴について検討した。その結果，以下のような知見が得られた。

- 降雨強度が 5 mm/h 以上で COD やリンの懸濁成分の濃度が上昇した。 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は流量の増加に伴い低下した。 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度は 10 mm/h 以下では上昇したが，10 mm/h 以上では低下した。
- 最大降雨強度が 20 mm/h 以上ではすべての項目で時計回りのヒステリシスを取り，10mm/h 以下では COD と T-P で反時計回りのヒステリシスをとった。これは降雨強度や最大降雨強度に達する時間によって変化すると考えられた。
- L-Q 式から COD と T-P は「洗い出し型」，T-N は「希釈型」となった。特に T-N に関しては H17 以降負荷量が増加している傾向が見られた。
- 河川水は降雨時に窒素濃度が希釈されるものの，流域の地下に蓄積された栄養塩も含まれている可能性が考えられた。

これらのことから，過去に流域に投入された栄養塩が溶脱している等，銚田川流域に負荷が蓄積されていることが考えられる。

今後は調査期間を 24 時間以上行い，詳細な負荷の変動や負荷起源，流域における窒素の蓄積量の推定を行う必要がある。

参考文献

- 1) 茨城県生活環境部環境対策課 (2007), 平成18年度流出水対策モデル計画策定調査に係る銚田川流域調査業務報告書, pp1-121.
- 2) 茨城県生活環境部環境対策課 (2008), 平成19年度流出水対策地区水質モニタリング業務委託報告書, pp1-45.
- 3) 茨城県生活環境部環境対策課 (2009), 平成20年度流出水対策推進モデル計画策定調査委託業務報告書, pp1-44.
- 4) 石井裕一, 北村立実, 渡邊圭司, 小松伸行, 天野佳正, 矢部徹 (2009), 河川の水質形成と集水域の土地利用形態との関係, 水環境学会誌, 32, 3, pp139-146.
- 5) 山本富久, 中曾根英雄, 黒田久雄, 加藤亮 (2006), 降雨時における集団茶園流域の河川水質と流出負荷特性, 水環境学会誌, 29, 7, pp415-421.
- 6) 霞ヶ浦対策課 (1999) 霞ヶ浦に係る湖沼水質保全計画 (第3期) 策定関係資料集, pp180-185.
- 7) (社) 茨城県公害防止協会 (2003), 河川負荷量観測調査報告書, pp8-27.
- 8) 環境対策課 (2007), 平成18年度汚濁負荷量等実態把握調査報告書, pp75-100.
- 9) 霞ヶ浦環境科学センター (2007), 銚田川における硝酸性窒素等水質現況把握調査.
- 10) 山田俊郎, 清水達雄, 井上隆信, 橘治国 (1999), 降雨時における森林集水域からの水質成分負荷流出特性, 環境工学研究論文, 36, pp217-224.
- 11) 環境省水環境部地下水・地盤研究室 (2005), 硝酸性窒素による地下水汚染対策の手引き, 公害研究対策センター, pp359.
- 12) 近藤洋正, 田瀬則雄, 平田健正 (1997) 沖縄県宮古島における地下水中の硝酸性窒素の窒素安定同位体比について, 地下水学会誌, 39, pp1-15.
- 13) 富家 和男, 糸満 尚貴, 松山 賢司, 柿本 竜治, 川越 保徳 (2011), 熊本都市域における地下水中硝酸性窒素濃度の現状と地理情報システムおよび窒素安定同位体分析による窒素負荷要因の解明, 水環境学会誌, 34, 1, pp1-9.

1-6 北浦底泥からのリンの溶出が湖水に与える影響について

神谷 航一

Influence of phosphorus release from lake sediments on lake water in Lake Kitaura

Koichi KAMIYA

キーワード：底質モデル，リン，溶出

1 はじめに

霞ヶ浦では、昭和40年代後半から流域における人口増や生活様式の多様化、産業活動の進展などに伴い水質の汚濁が進行した。そのため、県では水質保全計画を策定し、下水道の整備や高度処理型浄化槽の設置推進など様々な水質浄化への取り組みを行っているが、水質目標が達成されないままその値はほぼ横ばいで推移している状況である。

費用対効果の高い対策を選定するためには、水質予測モデルを用いて、その効果を検討することが効果的である。しかし、従来のモデルでは、特に底泥からのリンの溶出について、詳細なメカニズムが考慮されていないことから、湖水質に対する底泥からのリンの溶出の影響が強い北浦¹⁾において、対策による効果を検討するには、底泥からのリンの溶出メカニズムを詳細に考慮したモデルを構築する必要がある。

そこで、本研究では、霞ヶ浦のうち北浦を対象に、底泥からのリンの溶出メカニズムを詳細に組み込んだモデルを構築し、底泥からのリンの溶出が水質に与える影響について検討した。

2 北浦の概要

北浦は、茨城県の東部に位置し (Fig. 1)、湖面積が 35.2 km²、平均水深が 4.5 m (最大: 7.8 m)、流域面積が 377.7 km² と、南北に伸びた浅い湖沼であり、外浪逆浦を通じて西浦とつながっている。

主な流入河川は北部から流入する巴川と鉾田川で、湖水は北から南に向かって流れる。しかし、外浪逆浦の下流に位置する常陸川水門の開閉に伴い、外浪逆浦から北浦への逆流が確認されており、総流入量を貯水量で除して算出した滞留時間は約 200 日となり、滞留時間の長い湖である。

3 モデルの構成

本研究で構築するモデルは、流れ・水位・水温と

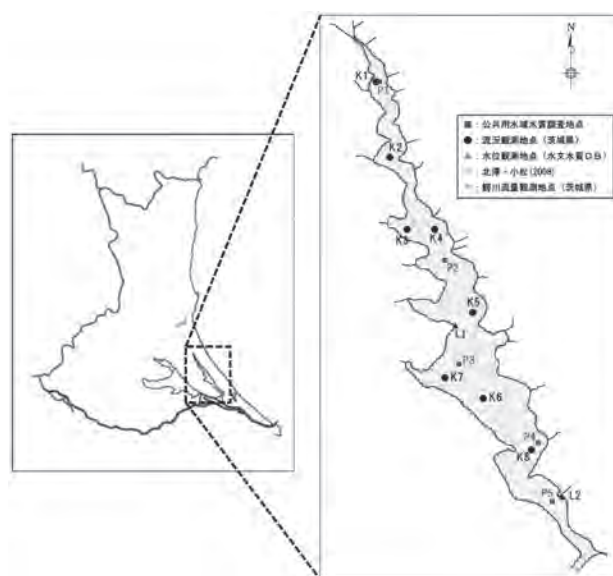


Fig. 1 研究対象湖沼

いった湖内での物理的な側面を表現する「流動モデル」と、窒素・リンなどの栄養塩とプランクトンといった生物・化学的な側面を表現する「生態系モデル」の2つを結合したモデルである。

3.1 流動モデル

流動モデルの座標系は、湖面上に x , y 軸 (水平方向)、湖面から鉛直下方に z 軸をとる直交座標系とし (Fig. 2)、資料1に示す流体力学の基礎方程式を差分化することにより解く数値モデルとした。

なお、計算タイムステップは 10 秒で、出力ステップは正時毎の一時間値とした。なお、諸係数、パラメータは資料1に示す。

3.2 生態系モデル

3.2.1 生態系モデルの構成

生態系モデルは、水中における動・植物プランクトンの生産や有機物や栄養塩の循環を解析する水質サブモデルと、底泥内の溶存酸素や栄養塩、マンガン、鉄等の物質循環を解析する底質のサブモデルを結合

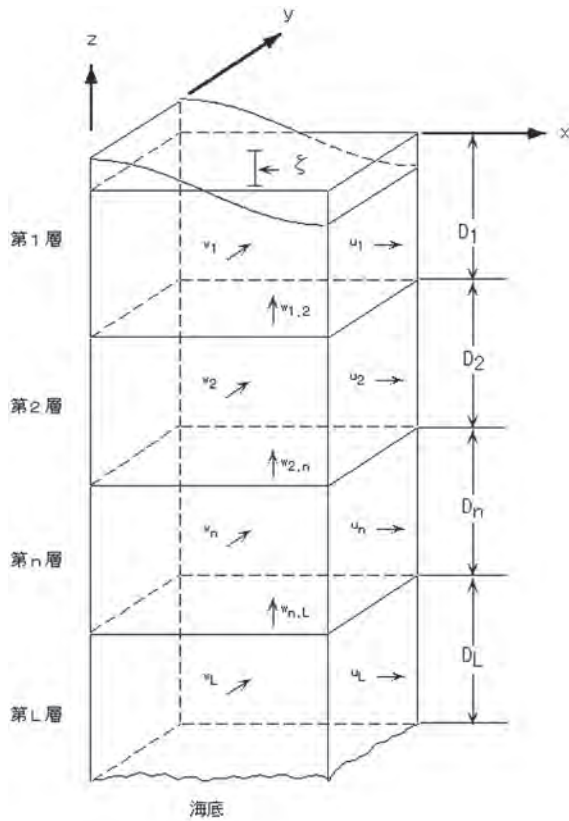


Fig. 2 多層レベルモデルの概念図および各変数の定義点位置

したモデルとした (Fig. 3)。モデルの構築にあたっては、水質改善事業の評価や貧酸素水塊に係わる研究で実績のある既存モデル^{2) 3)}をベースとし、北浦での水質や底質や水域利用状況を踏まえ修正した。

なお、計算タイムステップは10秒で、出力ステップは正時毎の一時間値とした。なお、諸係数、パラメータは資料1に示すとおりである。

3.2.2 水質サブモデル

水質サブモデルにおけるCODは、動物プランクトン、植物プランクトン、非生物態、溶存態由来の合算値とし、TN、TPは、上記有機態由来に加えて、無機態濃度を加えて算出した。漁獲量と水産物の水分含有量、炭素・窒素・リンの含有率を考慮した漁業活動による系外除去については、流入負荷量の1%にも満たないことから、漁業活動による系外除外はモデルに考慮しなかった。

なお、計算タイムステップは40秒とし、出力ステップを日平均とした。水質サブモデルの基礎式、解析項目、諸係数・パラメータは資料2に示す。

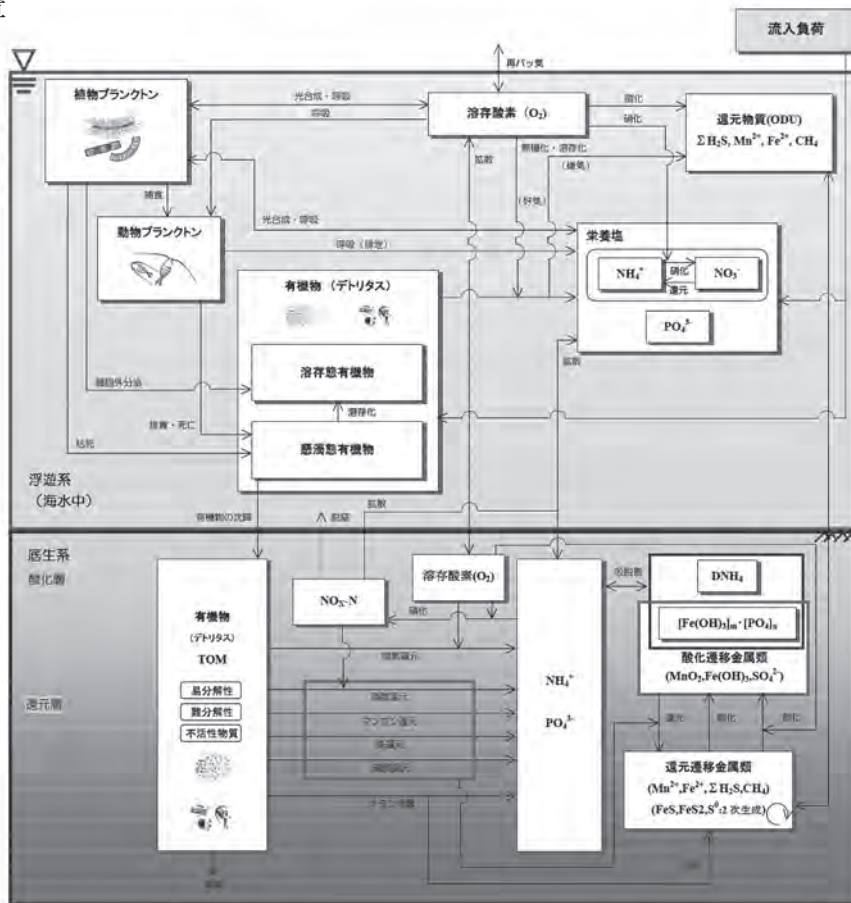


Fig. 3 生態系モデルの概念図

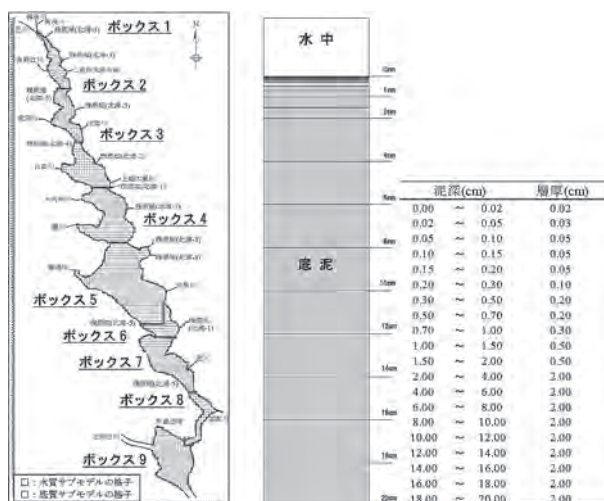


Fig. 4 底質サブモデルの水平格子 (左) 及び鉛直格子 (右)

3.2.3 底質サブモデル

底泥内で生じる水酸化鉄に吸着したリンの脱着や硝酸態窒素の脱窒をモデルで再現するために、底泥内における有機物の分解・無機化の過程で、酸素還元、硝酸還元、マンガン還元、鉄還元、硫酸還元、メタン発酵と、酸化還元電位の低下に伴う段階的な酸化分解過程を考慮した。

また、底層の溶存酸素濃度の再現性を高くする必要があるので、底層溶存酸素濃度の計算過程として、①植物プランクトンの光合成、②植物プランクトン・動物プランクトンの呼吸、③有機物(デトリタス)の好氣的無機化、④硝化、⑤酸素消費物質(ODU: Oxygen Demand Unit)の酸化、⑥底泥による酸素消費(間隙水中の溶存酸素との分子拡散)、⑦湖面での再ばっ気を考慮した。

なお、モデルの計算タイムステップは5秒とし、出力ステップは日平均とした。なお、底質サブモデルの基礎式、解析項目、諸係数、パラメータを資料3に示す。

3.2.5 有機物の分解性

有機物については、数日スケールで分解・無機化する易分解性①と、100日スケールで分解・無機化する易分解性②、数十年スケールで分解する難分解性の3種に区分した。懸濁態有機物は、分解・無機化に伴い9割がアンモニア性窒素($\text{NH}_4\text{-N}$)及びリン酸態リン($\text{PO}_4\text{-P}$)に変換され、残りの1割は溶存態有機物になるものとした。また、懸濁態有機物が溶存態の有機物に移行する場合は、懸濁態の易分解性①、易分解性②、難分解性は、それぞれ、溶

存態の易分解性①、易分解性②、難分解性へ移行するものとした。

3.3 地形・水深条件

流動モデル及び水質サブモデルの水平格子については、北浦北部の狭窄部や南部の鰐川における横断距離を考慮して、150m格子とした。また、鉛直格子については、湖面熱収支および水温の鉛直拡散過程を精度よく表現するために0.5m間隔とし、外浪逆浦の深堀部等については最大水深を7.0mとした。

一方、底質サブモデルの水平格子は、水深や底質分布状況を勘案して水質サブモデルの計算格子を連結した全9ボックス格子とし、鉛直格子は、濃度急変部となる底泥表層の層厚を小さくした不等間格子とした(Fig. 4)。

3.4 流入・流出量

流入量は、巴川および鉾田川については、流量の連続データ(国土交通省)を用い、その他の河川および流域の流量については、巴川に対する各流域の比流量により流量を推定した。

流出量については、常陸川水門の影響および、西浦から出水の影響に伴う水位上昇の効果が含まれる外浪逆浦での水位を境界条件として与え、十番水位観測所の水位データを基に算出した。また、北浦からの取水量として、鹿島浄水場および鰐川浄水場の取水量を月ごとに考慮した。

3.5 流入・流出負荷量

負荷量については、鉾田川と巴川については流量・水質の連続データ(国土交通省)を基に算出し、その他の河川については、第5期霞ヶ浦水質保全計画に従い、巴川及び清明川のL-Q式を適用し、算出した。

また、流出負荷量については、外浪逆浦での水質観測データ(公共用水域水質調査結果)に、3.4で算出された流出量を考慮し算出した。

なお、得られたCOD, TN, TPをモデルに入力するには、溶存態/懸濁態、さらには無機態/有機態に振り分けを行う必要があるため、Table 1に示すとおり分画比を設定し、巴川・鉾田川・清明川、外浪逆浦における過去の水質結果を用いて算定した。

3.6 河川水温

河川水温は、公共用水域の河川水温データおよび気

Table 1 COD, T-N, T-P の溶存態／懸濁態、さらには無機態／有機態の分画比

項目	計算方法
POC(g/s)	$COD(g/s) - D-COD(g/s)$; $POC/P-COD$
DOC(g/s)	$D-COD(g/s)$; $DOC/D-COD$
NH ₄ -N(g/s)	$I-N(g/s)$; $NH_4-N/I-N$
NO ₃ -N(g/s)	$I-N(g/s) \cdot (1 - [NH_4-N/I-N])$
PON(g/s)	$T-N(g/s) - I-N(g/s)$; $1 - [DON/TON]$
DON(g/s)	$I-N(g/s)$; DON/TON
PO ₄ -P(g/s)	$PO_4-P(g/s)$
PIP(g/s)	$PO_4-P(g/s)$; PIP/PO_4-P
POP(g/s)	$T-P(g/s) - PO_4-P(g/s)$; $PIP(g/s) \cdot (1 - [DOP/TOP])$
DOP(g/s)	$T-P(g/s)$; $PO_4-P(g/s)$; $PIP(g/s)$; DOP/TOP

□ : L-Q式で算定する負荷値、■ : 分画比

温のデータから相関式を作成し、気温データから推定した。気温に関しては、アメダス鹿島の日平均気温を用いた。

3.7 気象条件

風向・風速は、釜谷沖観測所の風向・風速を1時間ごとのデータ(国土交通省)を使用した。なお、欠測期間における風向はアメダス鹿島のものを用い、風速は、釜谷沖とアメダス鹿島との相関関係から補正式を作成した上で、アメダス鹿島から推定した。

また、湖面での熱収支を算定するために、気温と相対湿度、全雲量は水戸の気象観測データ、全天日射量はつくば(館野)の気象観測データを用いた。

3.8 初期条件

3.8.1 水質サブモデル

水質濃度の初期値は、釜谷沖での平成20年12月17日の観測データを計算範囲全域に適用し、1カ月間の助走計算を行った。なお動物プランクトン濃度は観測されていないため推定値である。また、有機物の分解性は既往の文献を参考に、(易分解性①:易分解性②:難分解性) = (0.0:0.3:0.7)とした。

3.8.2 底質サブモデル

底質の有機物や間隙水中の溶存物質濃度は初期値となる十分なデータが存在しないため、平成21年の水質条件(底泥への有機物沈降量や直上水濃度)が連続的に継続したという条件で、底泥からの栄養塩の溶出量や酸素消費量が定常になるまで約100年間の計算を行い、その値を初期値とした。

4 結果と考察

4.1 流動モデルの再現性

平成17年度(秋・冬季)及び平成18年度(春・夏季)における流動、水位、水温の観測値と流動モデルによる計算結果を比較した。

4.1.1 水位、鱈川流量、水温データとの比較

Fig. 1のL1における水位の計算値と観測値(Fig. 5)と、鱈川における流量の計算値と観測値(観測値、計算値ともに25時間移動平均値)(Fig. 6)をみると、計算値は観測値の水位変動を良く再現されていた。

一方、Fig. 1のP1~P5における公共用水域水質調査による表層水温の観測値と計算値を比較したところ(Fig. 7)、観測値の年変動を再現されていた。しかし、2006年に観測された表層と底層での水温の連続データ⁴⁾と計算値の比較を行ったところ(Fig. 8)、計算値の方が水温の変動幅が大きく、観測値よりも暖まりやすく冷めやすい傾向が見られた。

4.1.2 流況データとの比較

平成17年から平成18年に実施された湖内におけ

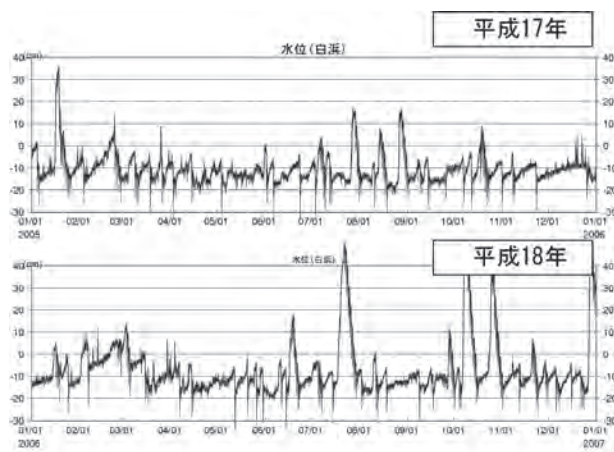


Fig. 5 L1における水位の計算値と観測値の比較

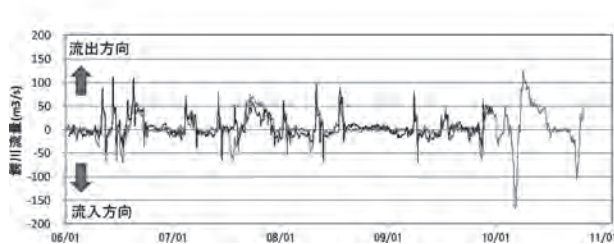


Fig. 6 鱈川流量の計算値と観測値の比較 (25時間移動平均値)

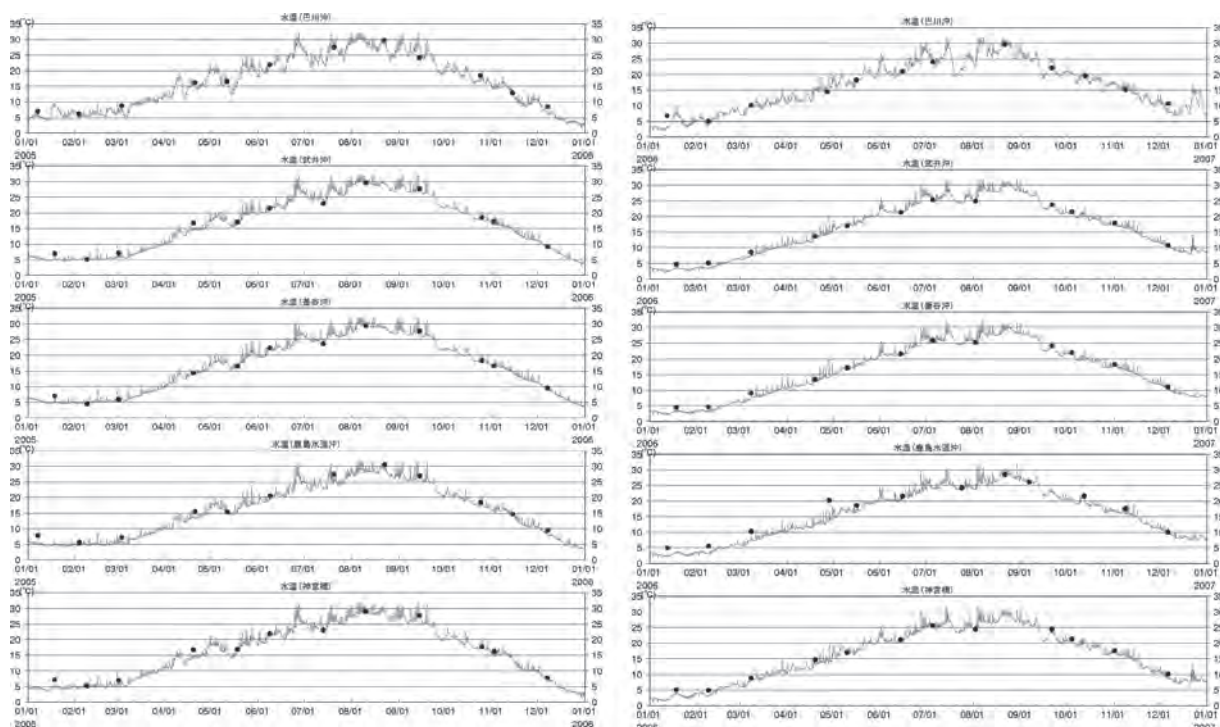


Fig. 7 水温（公共用水域水質調査）の計算値と観測値の比較

る流況観測値⁵⁾と計算値の比較を、釜谷沖における代表的な時期として、2月および8月で行ったところ (Fig. 9, Fig.10), どちらの時期においも、風に応じた流向は再現できており、表層と底層において互いに逆方向に流れる傾向も再現されていたが、特に2月の表層において、観測地の流速に比べて計算値の流速は、小さい値であった。このように、計算された表層流速は観測値に比べて小さくなり、再現性が十分でないことから、鉛直拡散係数に関する感度解析を行った。

4.2 感度解析の結果・比較

感度解析は、鉛直拡散係数の設定値および設定方法が異なる5つケース (Table 2) を設定し平成18年2月における観測値と比較した。

4.2.1 成分流速の時間変化

Fig. 1のK1, K2, K4, K5, K6およびK8における、表層(1および2層), 中層, 底層(最下層)について整理比較したところ、全ての地点において、鉛直拡散係数の大きさに対応して流速が大きくなった。また、鉛直拡散係数が一定値の場合はあまり大きな差がみられず、K1とK2のケース2~ケース4では、計算値が観測値に比べて過大となっていた。以上のことからケース5が最も再現性が高いと考えられる。

4.3 観測値との再比較

上記の感度解析により、ケース5において流速が観測値に比べて、過大とならず、季節変動等の変化が評価できることから、鉛直拡散係数の設定値をケース5と同様に設定し、算出された計算値と観測値を比較して再現性を検討した。

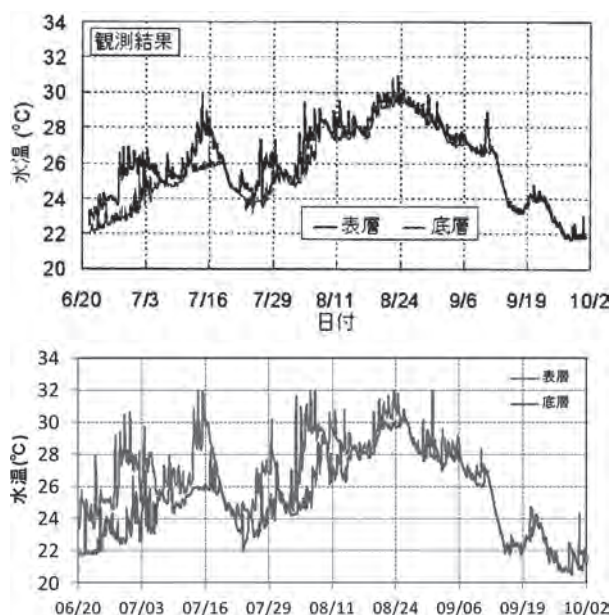


Fig. 8 水温の観測値⁴⁾と計算値の比較

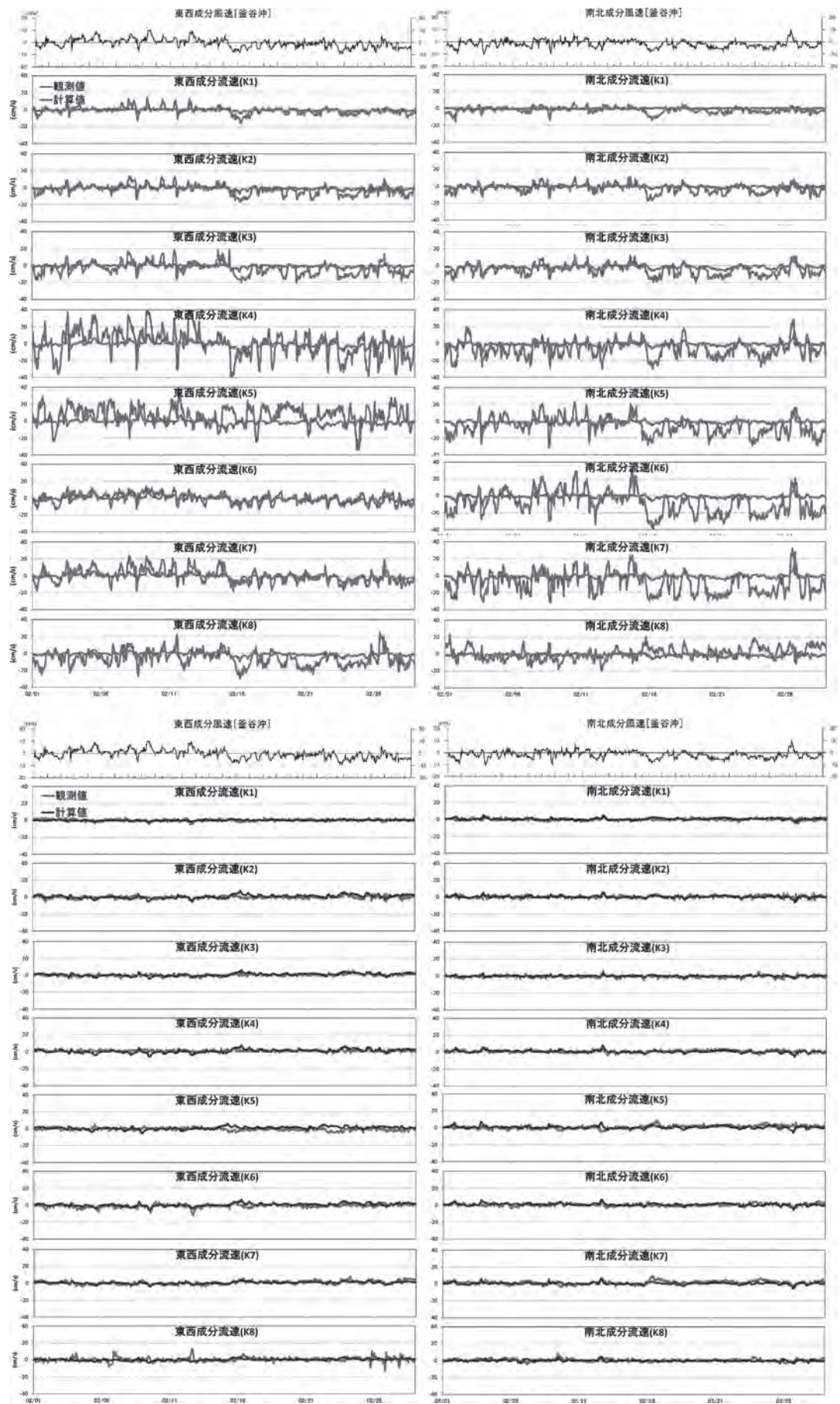


Fig. 9 釜谷沖における成分流速の比較図（東西（左），南北（右），表層（上），底層（下））
【平成 18 年 2 月】

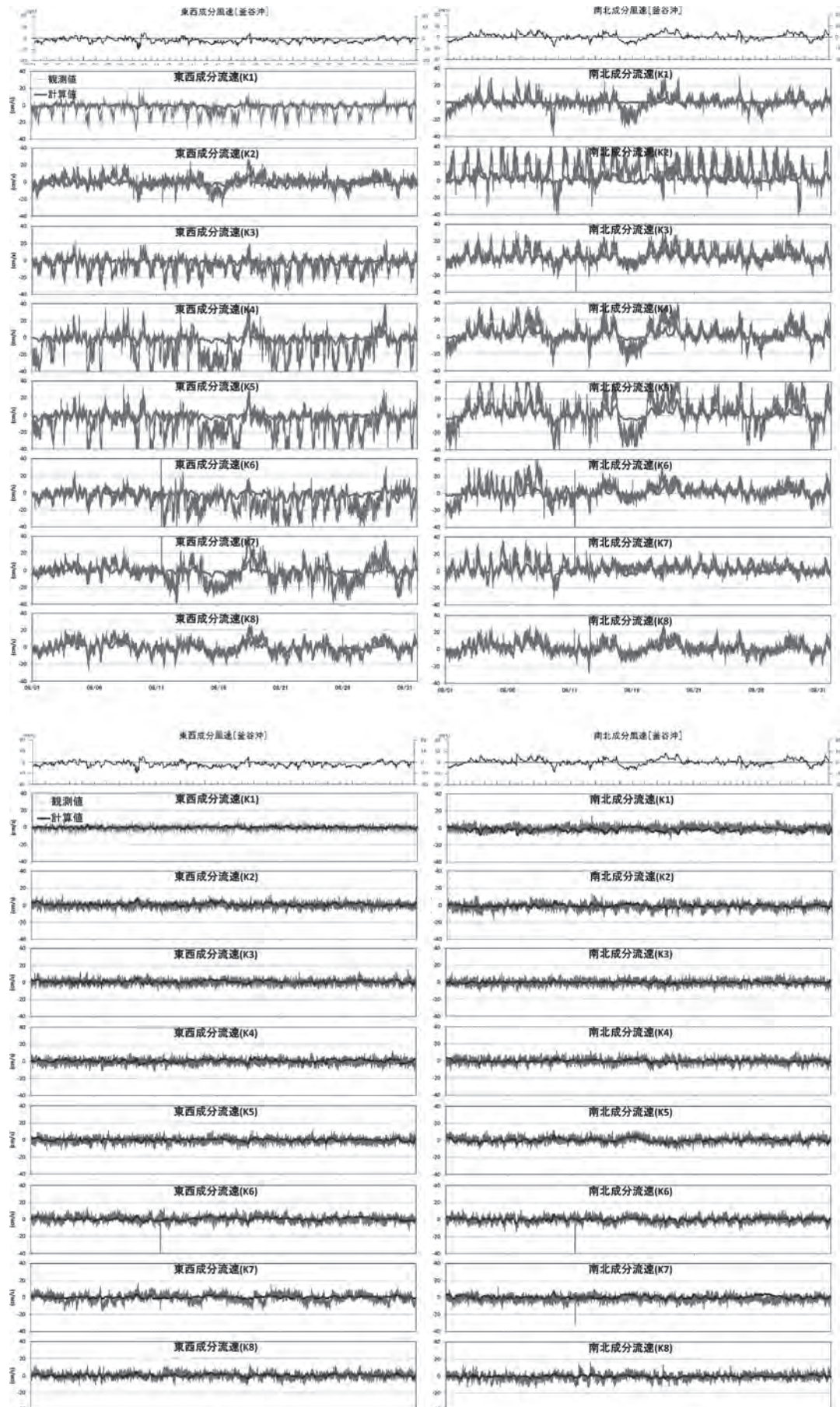


Fig. 10 釜谷沖における成分流速の比較図（東西（左），南北（右），表層（上），底層（下））
【平成 18 年 8 月】

Table 2 感度解析の設定方法

ケース	鉛直拡散係数の 設定方法	設定値(cm ² /s)	水位条件	備考
1	Pacanowski and Philander(1981) の成層化関数	最小値：0.01 最大値：20.0	一定値	既定値
2	一定値	0.01	一定値	—
3	一定値	0.1	一定値	—
4	一定値	1	一定値	—
5	Pacanowski and Philander(1981) の成層化関数	最小値：0.01 最大値：5.0	一定値	—

平成 18 年 2 月と 8 月の結果を Fig. 11 及び Fig. 12 に示す。2 月の K4 における表層と、8 月の K4 から K6 における表層の東西成分では観測値に比べて振幅が小さい傾向が確認されたが、どちらの時期も、鉛直拡散係数を変更する前に比べると、特に 2 月において著しく再現性が向上した。このことから、上記の条件で生態系モデルを計算した。

4.5 生態系モデルの再現性の検証

生態系モデルの再現性の検証を行うために、平成 21 年度の観測値を用いて、①水質(COD, TN, TP 等)、②貧酸素水塊の発生状況。③底泥からの栄養塩溶出量、④底質間隙水濃度、⑤湖水の易分解性／難分解性の有機物の比率について、計算値と観測値を比較した。なお、流動モデルについては、平成 21 年度の計算予測値を用いた。

4.5.1 水質濃度の検証

巴川沖、武井沖、釜谷沖、鹿島水道沖、神宮橋における茨城県による「湖内水質等モニタリング調査事業」での観測値と、モデルによる TP, PO₄-P, 全窒素(TN), NH₄-N, 亜硝酸態 + 硝酸態窒素(NO_x-N: NO₂-N + NO₃-N), 溶存態有機炭素(DOC), 全有機炭素(TOC), COD, クロロフィル a (Fig. 13) の計算値を比較した結果、窒素では 2～5 月に TN, NH₄-N, NO_x-N とともに計算値は観測値よりも過大となる傾向、さらに、巴川沖における TOC, DOC では、計算値が観測値に比べて過小となる傾向も確認されたものの、全ての項目で概ね観測値を再現できており、特にリンでは、冬季～春季にかけて濃度が低下し、夏季に濃度が増加するという季節変

化は良く再現されていた。

4.5.2 貧酸素水塊の発生状況

湖心の釜谷沖において測定された溶存酸素(DO)濃度の連続データ(国土交通省)と計算値を比較したところ(Fig. 14), 1～4 月には、計算値が観測値より過大となったが、釜谷沖で観測された溶存酸素の連続観測データと計算値を比較したところ、6～8 月に確認されている濃度の低下は概ね再現されていた。

また、底層の DO 濃度が著しく低下した 8 月 10 日の底層 DO 濃度の分布(Fig. 25)では、水深が 5 m 以深の水域で非常に低下していることが確認された。

4.5.3 底泥からの栄養塩の溶出量

溶出量のオーダーや一般的な季節変動の再現性を検証するため、平成 21 年の計算値と平成 17 年 7 月～平成 18 年 5 月に実施された溶出実験値の比較した結果(Fig. 16), 計算値は 10～40mg/m²/day の範囲にあり、実験値と概ね一致していた。また、計算値として得られた北浦全域の底泥からのリンの溶出量は 270 t/year であり、そのうち 85 t が静置状態での溶出、残りの 185 t が巻き上げによる溶出と算出された。

一方、底泥の巻き上げに伴うリンの供給をモデルに考慮しない場合の平成 21 年の水質計算値と、観測値を比較したところ(Fig. 17), PO₄-P とクロロフィル a, COD の計算値は観測値に比べて低下し、逆に NO_x-N や NH₄-N, DO 濃度は上昇した。これは、湖水中 PO₄-P 濃度が低下に伴い、植物プランクトンの増殖が抑制されるために、クロロフィル a と COD は低下するが、逆に植物プランクトンに取り込まれるはずの NO_x-N や NH₄-N が湖水

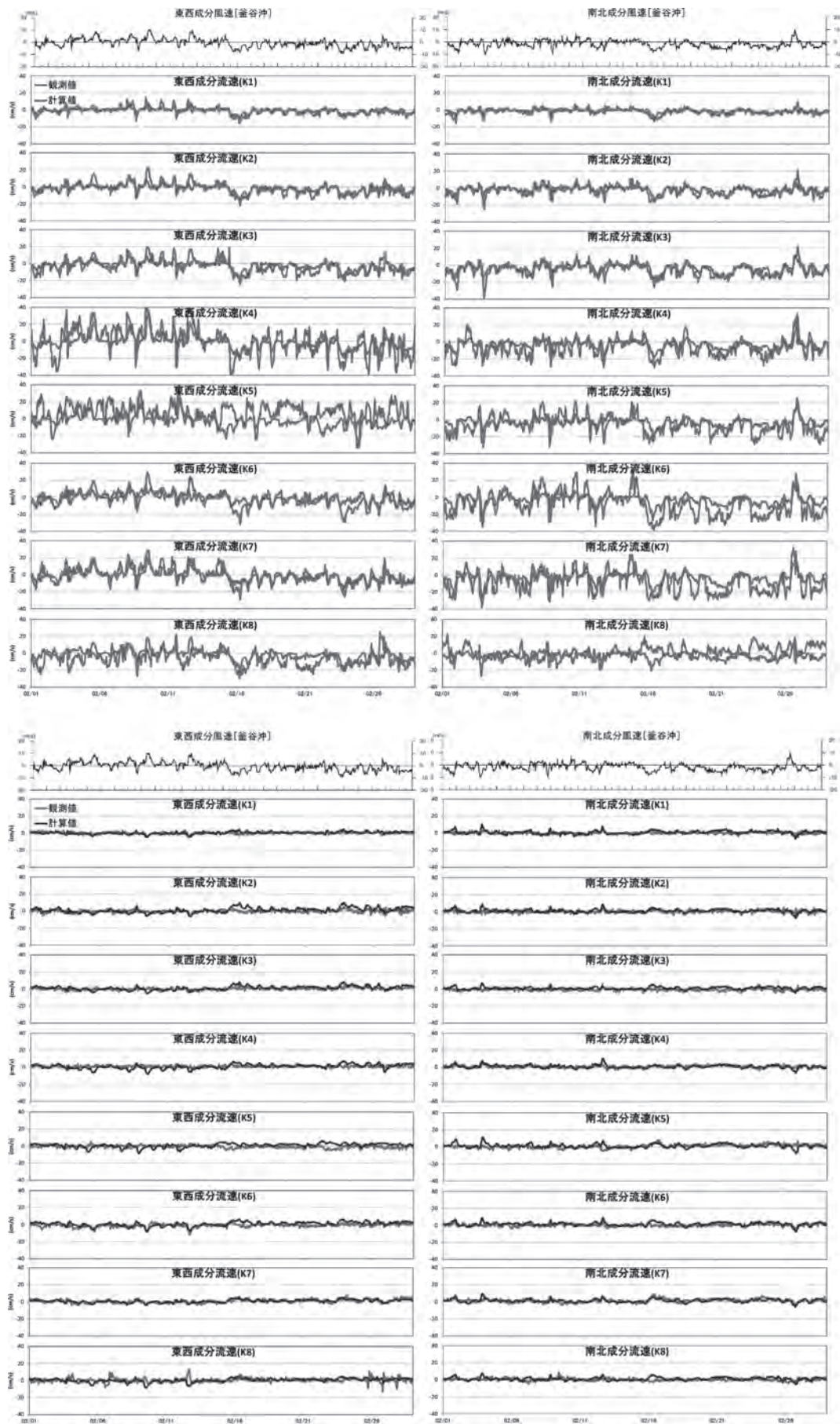


Fig. 11 鉛直拡散係数をケース5に設定した釜谷沖における成分流速の比較図 (東西 (左), 南北 (右), 表層 (上), 底層 (下)) 【平成18年2月】

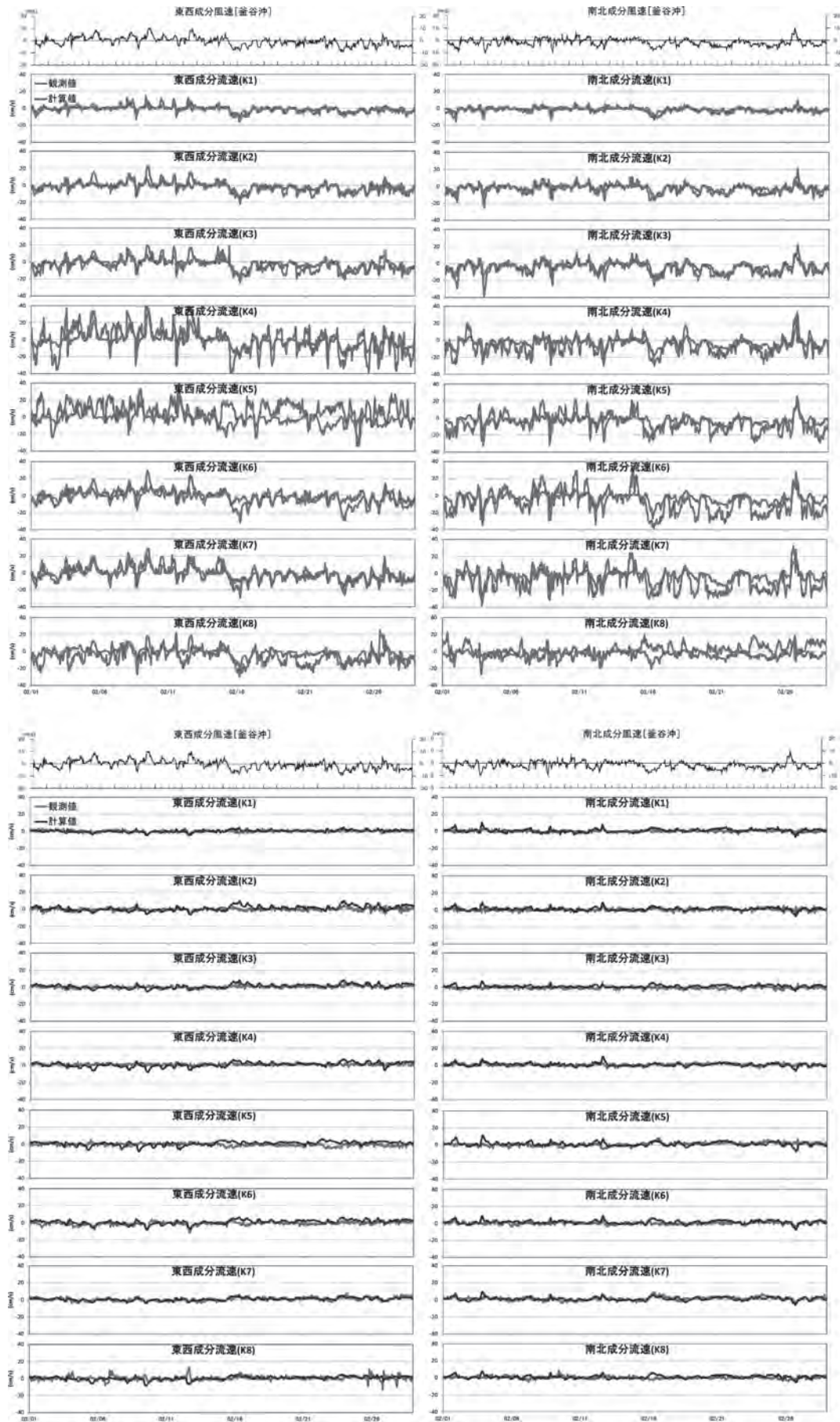


Fig. 12 鉛直拡散係数をケース5に設定した釜谷沖における成分流速の比較図 (東西 (左), 南北 (右), 表層 (上), 底層 (下)) 【平成18年8月】

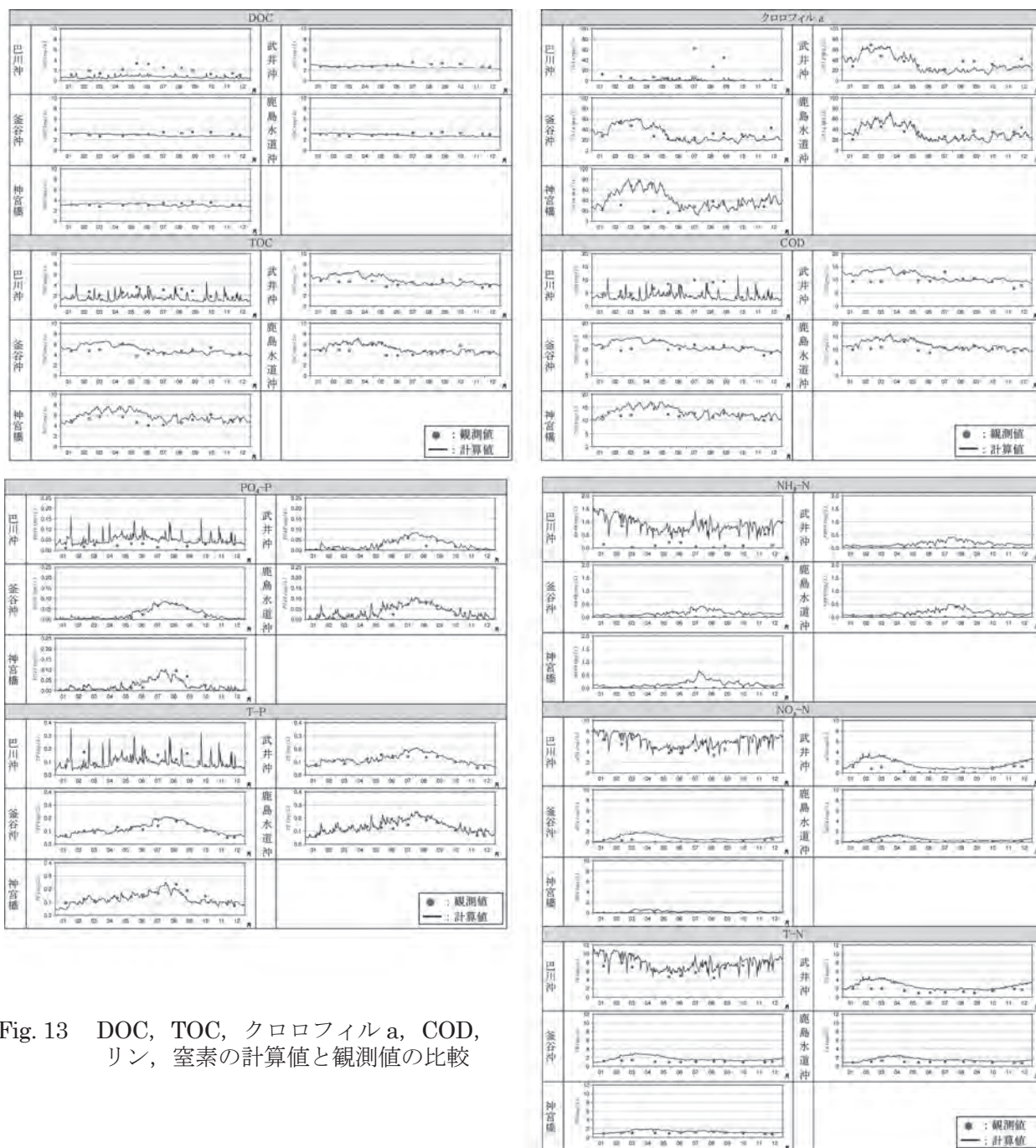


Fig. 13 DOC, TOC, クロロフィル a, COD, リン, 窒素の計算値と観測値の比較

に残ってしまうため、その濃度が上昇するものと推測される。また、DO 濃度の上昇は、植物プランクトンの増殖抑制により、底泥への有機物の堆積量が減少することで湖水底層の貧酸素化が進行しなくなるためと推測される。このように、底泥からのリンの供給過程で、静置溶出のみを考慮するだけでは、湖内水質の再現性が低いことが確認された。底泥からの巻上げによるリンの溶出については検討する必要があるが、静置溶出が過小評価されている可能性が示唆されることから、現地調査による

リンの溶出量を把握することが今後の課題である。その一方、上記の結果から、仮に底泥からのリンの供給量が抑制された場合、湖水中のリン、クロロフィル a, COD が低下するが、NO_x-N や NH₄-N 濃度が上昇することが推測される。

また、底泥からの NH₄-N の溶出量の計算値は 30 ~ 250 mg/m²/day 程度の範囲にあった。

4.5.4 脱窒量

脱窒速度の計算値は 0 ~ 300 mg/m²/day で季節

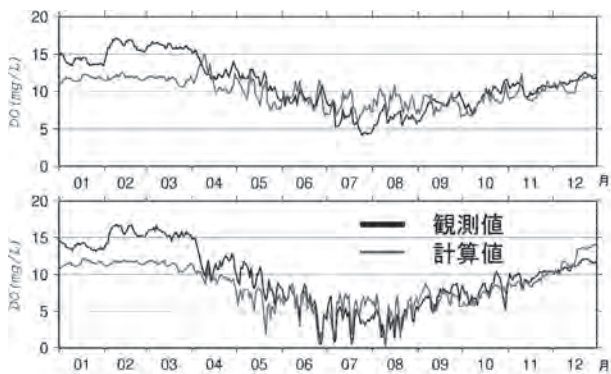


Fig. 14 溶存酸素濃度の計算値と観測値の比較



Fig. 15 平成 21 年 8 月 10 日の底層溶存酸素の分布状況 (計算値)

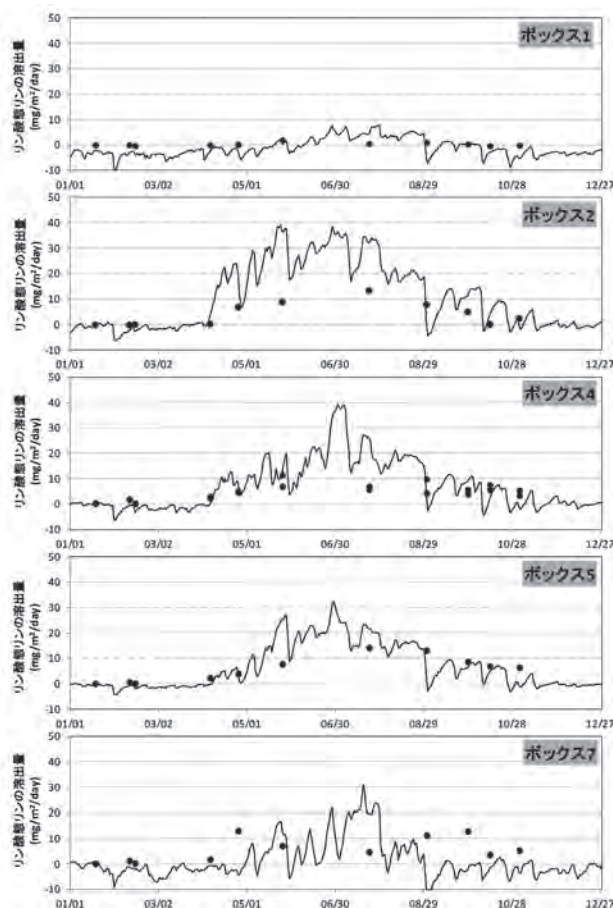


Fig. 16 $PO_4\text{-P}$ の溶出量の計算値と実験値の比較 布状況 (計算値)

変動があり、巴川沖など上流域で値が高い傾向にあった。一方、H23 年度の観測値⁶⁾と比べると、上流域で高い傾向は同様であったが、脱窒量は観測値に比べて 10 倍程度高い値を示した。両者の値は、別々の時期における値なので直接比較はできないが、溶出量の計算値の妥当性を検証する必要がある。

4.5.5 底質間隙水中濃度の検証

釜谷沖の底質間隙水中の栄養塩濃度の計算値 (Fig. 18) は、 $PO_4\text{-P}$ と $NH_4\text{-N}$ については、深度に比例して濃度が高くなる傾向が、また、 $NO_3\text{-N}$ では、底泥表層 0 ~ 2 cm の範囲で高い傾向が見られた。平成 21 年の間隙水中濃度の観測値が無いので、直接比較をすることはできないが、平成 23 年の観測値⁷⁾と比べると、特に $PO_4\text{-P}$ で、観測値に比べて計算値が非常に高い濃度を示したのに加え、観測値では深度 8 cm 前後までは深度に比例して増加するが、それより深い深度では低下しており、計算値の鉛直分布とは異なる傾向を示している。本モデルでは、 $PO_4\text{-P}$

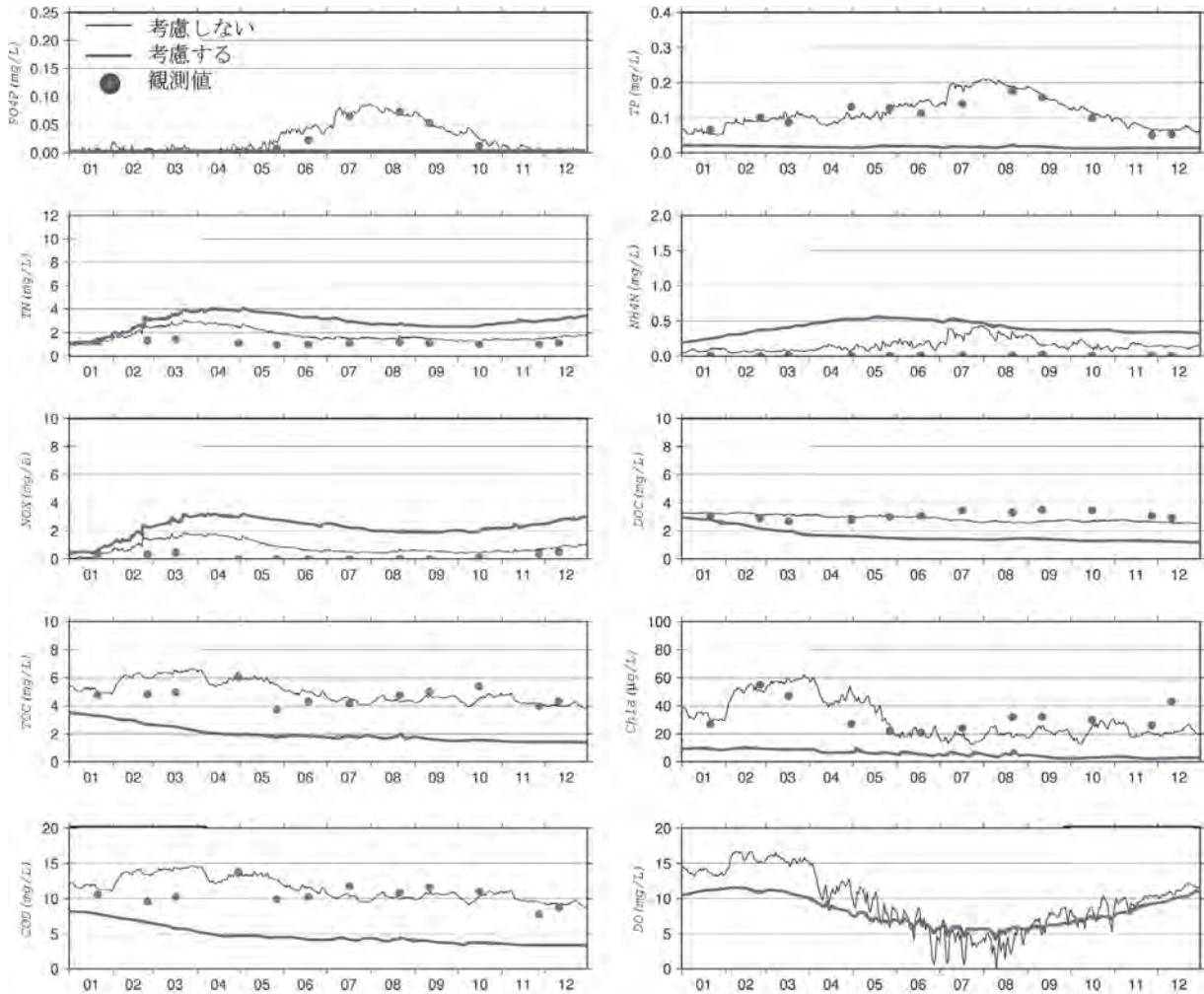


Fig. 17 釜谷沖における、底泥の巻き上げに伴うリンの供給を考慮した場合としない場合の T-P 濃度

の底泥への吸着現象は、水酸化鉄への吸着のみを考慮しているが、Vivianite への吸着⁸⁾などの吸着過程も存在することから、今後、他の吸着過程を考慮したモデルを構築することが課題である。

4.6 湖水質に対する底泥からのリンの溶出の影響

水質保全対策による水質改善効果の有効性を確認するために、本モデルで、平成 21 年における対策無しの場合の計算値と、負荷量を 10 ~ 50 % (10%刻み) 削減させた場合の計算値を比較した。なお、計算では、①全流入河川一律の削減率とする、②負荷削減時に、負荷物質の溶存態/懸濁態の割合、有機態/無機態の割合、易分解性/難分解性の割合は変化しない、③計算開始平成 20 年 12 月より負荷量が減少する、の 3 つを仮定した。比較した項目は COD, TP, PO₄-P, TN で、巴川沖及び釜谷沖の結果を Fig. 19

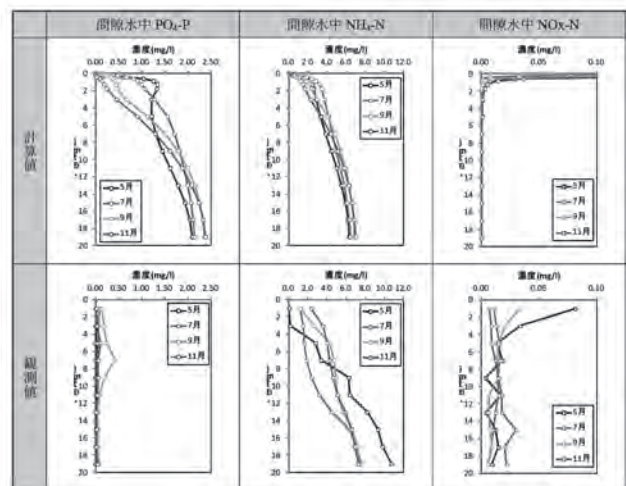


Fig. 18 釜谷沖における底泥間隙水中の栄養塩濃度の計算値

から Fig.22 に示す。

対策により最も効果が現れるのは、TN 濃度であり、負荷削減量に比例して湖内水質濃度も減少している。

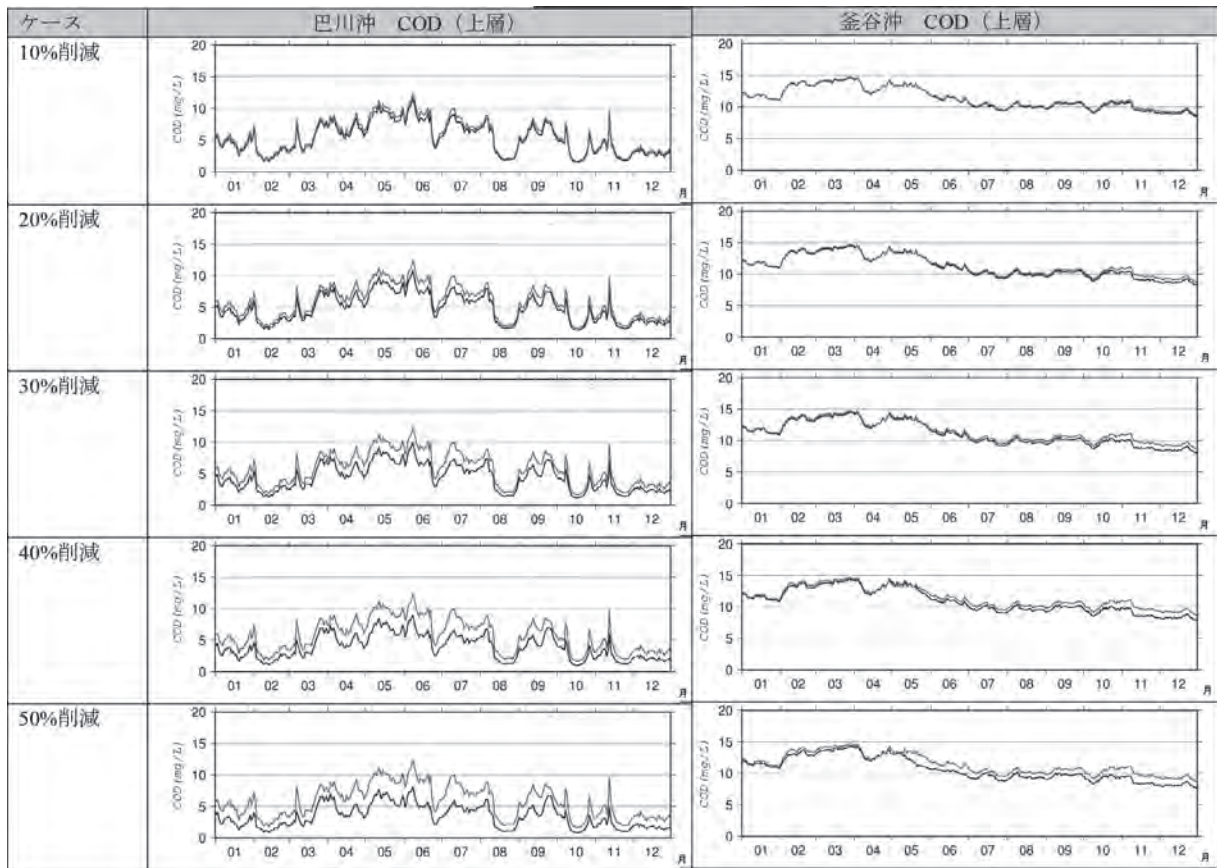


Fig. 19 負荷量を削減した場合の巴川沖 (左) と釜谷沖 (右) における COD

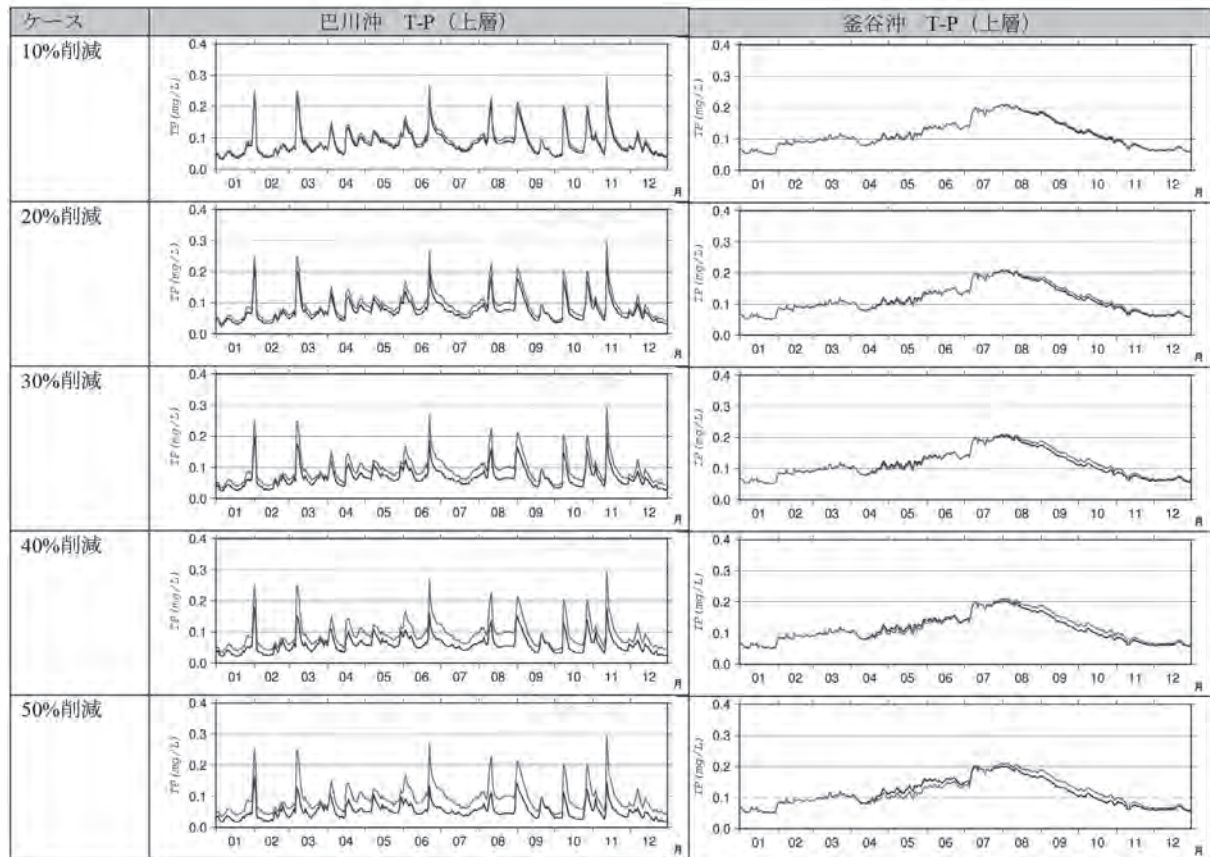


Fig. 20 負荷量を削減した場合の巴川沖 (左) と釜谷沖 (右) における T-P

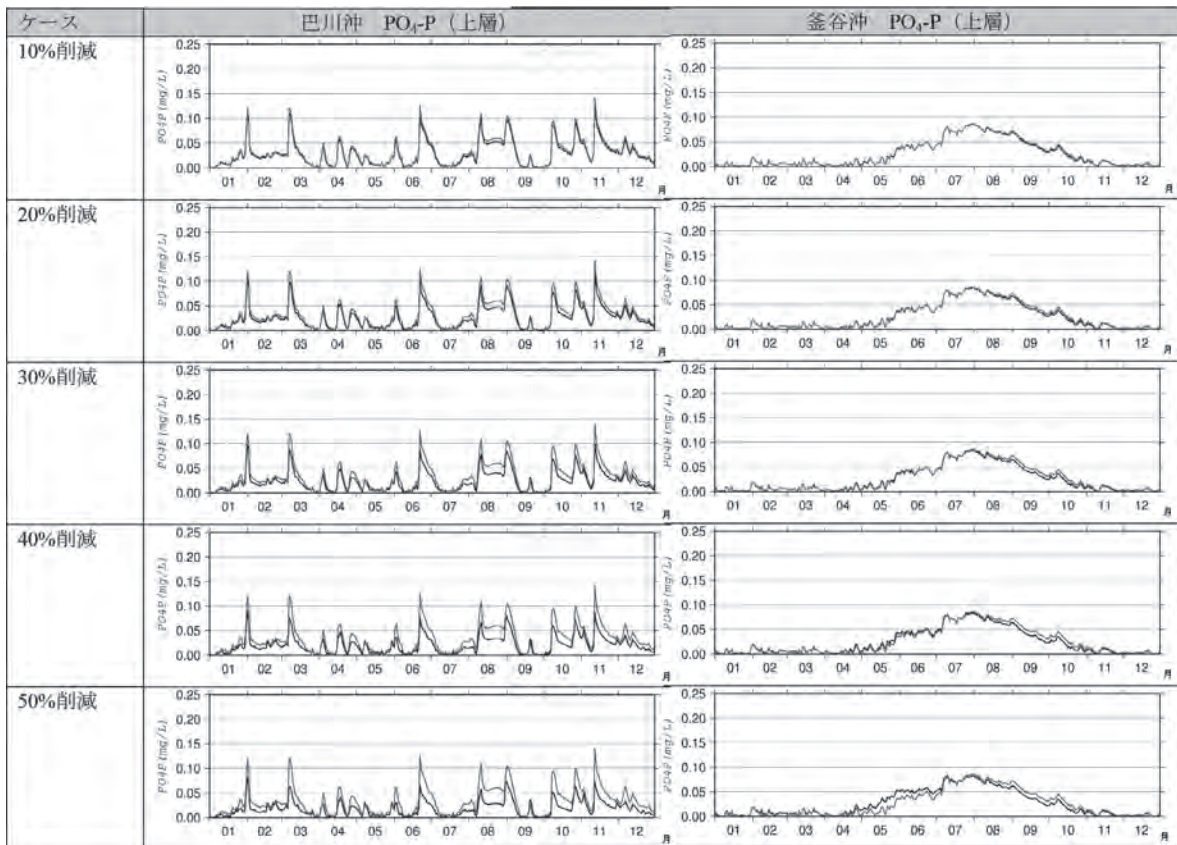


Fig. 21 負荷量を削減した場合の巴川沖 (左) と釜谷沖 (右) における $PO_4\text{-P}$ 濃度

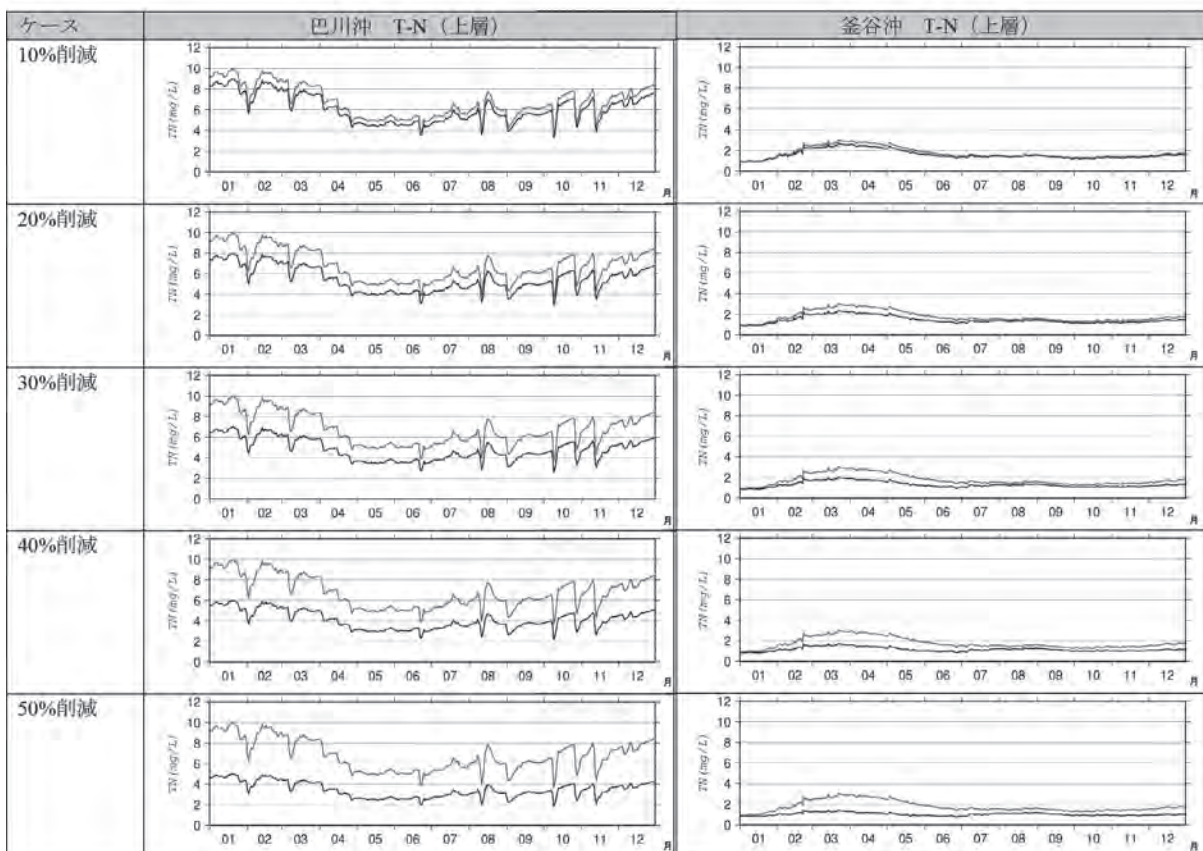


Fig. 22 負荷量を削減した場合の巴川沖 (左) と釜谷沖 (右) における T-N 濃度

一方で、TP、 $PO_4\text{-P}$ 濃度は、流入河川の影響を強く受ける巴川沖では効果が現れるが、釜谷沖ではほとんど効果が現れていない。これは底泥からの影響を強く受けているためと推測される。また、リンの削減効果が現れないためにCODの低減に対しても効果が見られないもの推測される。

今回の予測計算は1年間であるので、長期的な改善効果について、今後検討する必要があるが、特に湖心部において、底泥からのリンの溶出により、流入負荷量を大幅に削減してもすぐに水質改善効果が現れないことが確認された。

5 結論

本研究では、流動モデル及び底泥からのリンの溶出メカニズムを詳細に組み込んだ生態系モデルを構築し、底泥からのリンの溶出が水質に与える影響について検討したところ、次のことが明らかになった。

- (1) 底泥からのリンの溶出が抑制された場合、湖水中のリン、クロロフィル a、CODが低下するが、 $NO_x\text{-N}$ や $NH_4\text{-N}$ 濃度が上昇することが推測された。
- (2) 現時点では、流入負荷量を大幅に削減しても、底泥からのリンの溶出により、すぐに水質改善効果が現れないことが確認された。

また、本研究で構築したモデルの課題は、次の通りである。

- (1) 底泥からのリンの溶出過程で静置溶出のみ考慮した場合は、湖水質の再現性が低いことから、現地調査によりリンの溶出量を把握する必要がある。
- (2) 間隙水中の $PO_4\text{-P}$ 濃度の計算値は、観測値に比べて高い濃度を示したのに加え、鉛直分布が異なる傾向を示したことから、水酸化鉄以外への $PO_4\text{-P}$ の吸着などを考慮することが今後の課題である。

6 謝辞

モデルの構築では、いであ株式会社の竹内一浩氏、畑恭子氏、永尾謙太郎氏のご尽力があった。また、国土交通省関東地方整備局霞ヶ浦河川事務所及び独立行政法人水資源機構利根川下流域総合管理所からは貴重な観測データを提供して頂いた。ここに記して感謝の意を表す。

7 参考文献

- 1) 石井裕一、渡邊圭司、小松伸行(2006)：湖沼底泥からのリン溶出に及ぼす環境因子の検討、茨城県霞ヶ浦環境科学センター年報、第2号、95-102
- 2) 永尾謙太郎、畑恭子、芳川忍、細田昌広、藤原建紀(2008)：水質改善対策の評価を目的とした浮遊系-底生系結合生態系モデルの開発と適用、海岸工学論文集、第55巻、1191-1195
- 3) 永尾謙太郎、竹内一浩(2010)：浮遊系-底生系結合生態系モデルを用いた有明海での貧酸素水塊形成機構の支配要因の解析、海洋理工学会誌、16、59-91.
- 4) 北澤大輔、小松伸行(2008)：北浦の成層構造の数値解析、生産研究、60巻1号、51-54
- 5) 小松伸行、石井裕一(2006)：北浦湖流の数値シミュレーション、茨城県霞ヶ浦環境科学センター年報、第2号、111-121
- 6) 北村立実、渡邊圭司、須能紀之、吉尾卓宏、中村剛也、八木岡敦、小松崎将一、林誠二、黒田久雄(2012)：霞ヶ浦底泥における脱窒活性と脱窒速度の分布について、茨城県環境科学センター年報、第7号、48-54
- 7) 神谷航一、中里亮治、星麻里恵、大内孝雄、須能紀之(2012)：北浦底泥間隙水中に含まれるリンの季節変化について、茨城県霞ヶ浦環境科学センター年報、第7号、55-61
- 8) Smagorinsky, J. (1963) : General circulation experiments with the primitive equations 1. The Basic Experiment, Monthly Weather review, 91, 99-164
- 9) Munk, W.H. and E.R. Anderson (1948) : Notes on theory of the thermocline., J. Mar. Res.,7, 276-295
- 10) 本田忠夫、光易恒(1980)：水面に及ぼす風的作用に関する実験的研究、第27回海岸工学講演会論文集、90-93

資料 1 流動モデルの基礎式

1. 流動モデルの基本式

(1) 連続の式

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0$$

(2) 運動方程式

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} - fv = -\frac{1}{\rho_0} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_M \frac{\partial u}{\partial z} \right) + F_x$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} + fu = -\frac{1}{\rho_0} \frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_M \frac{\partial v}{\partial z} \right) + F_y$$

$$\rho g = -\frac{\partial p}{\partial z}$$

(3) 水温の保存式

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} + u \frac{\partial \theta}{\partial x} + v \frac{\partial \theta}{\partial y} + w \frac{\partial \theta}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K_H \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) + F_\theta$$

上記の右辺最終項のFは平均的な流れとは別に短時間の流れの強弱、方向の変化によって湖水が混合され、運動、水温が一様化される効果で、以下の式で表される。

$$F_x = \frac{\partial}{\partial x} \left[A_M \frac{\partial u}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[A_M \frac{\partial u}{\partial y} \right] \quad F_y = \frac{\partial}{\partial y} \left[A_M \frac{\partial v}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left[A_M \frac{\partial v}{\partial x} \right]$$

$$F_\theta = \frac{\partial}{\partial x} \left[A_H \frac{\partial \theta}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[A_H \frac{\partial \theta}{\partial y} \right]$$

x, y, z : 右手系の直交座標系、上向きを正

u, v, w : x, y, z 方向の流速成分

p : 圧力

θ : 水温

f : コリオリ係数

ρ_0 : 代表密度

ρ : 密度

K_M : 鉛直渦動粘性係数

K_H : 鉛直渦拡散係数

A_M : 水平渦動粘性係数

A_H : 水平渦拡散係数

g : 重力加速度

t : 時間

(4) 湖水の状態方程式

湖水の密度は塩分を0とした上で、以下の国際海水状態方程式(EOS80)に従い以下の式で算定される。ここでTは水温である。

$$\rho = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 + a_3 \cdot T^3 + a_4 \cdot T^4 + a_5 \cdot T^5$$

$$a_0 = 999.842594, \quad a_1 = 6.793952 \times 10^{-2},$$

$$a_2 = -9.09529 \times 10^{-3}, \quad a_3 = 1.001685 \times 10^{-4},$$

$$a_4 = -1.120083 \times 10^{-6}, \quad a_5 = 6.536332 \times 10^{-9},$$

(5) 水平渦動粘性係数および水平渦拡散係数

水平渦動粘性係数 (A_M)、水平渦拡散係数 (A_H) は、以下の計算式で算出される⁸⁾。

$$A_{H,M} = C_{H,M} (\Delta x \cdot \Delta y) \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 \right]^{1/2}$$

ここで、 $C_{H,M}$ は経験的な値で0.05~0.5程度の値となる。

(6) 鉛直渦動粘性係数および鉛直渦拡散係数

鉛直渦動粘性係数 (K_M)、鉛直渦拡散係数 (K_H) は、以下の様に表される。

$$K_M = \psi_M l^2 \left| \frac{\partial U}{\partial z} \right|, \quad K_H = \psi_H l^2 \left| \frac{\partial U}{\partial z} \right|$$

Ψ_M 、 Ψ_H は密度成層の効果による係数であり、代表例として、以下のようなリチャードソン数 Ri の関数で表される⁹⁾。

$$\Psi_M = 0.06(1+10Ri)^{-1/2}, \quad \Psi_H = 0.06(1+3.33Ri)^{-3/2}$$

また、リチャードソン数 Ri は以下の式で表される無次元数である。

$$Ri = \frac{-\frac{g}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial z} \right)}{\left(\frac{\partial U}{\partial z} \right)^2}$$

一方、混合距離 (l) は以下の経験式から求める。

$$l = \kappa H \left(1 - \frac{|z|}{H} \right) \left(\frac{|z|}{H} \right)^{1/2}$$

κ : カルマン定数 (=0.4), l : 混合距離, H : 水深, z : 基準面からの鉛直座標

2. 諸係数・パラメータ

(1) 水平拡散係数・粘性係数

水平拡散係数および粘性係数として C_{HM} は 0.1 を採用し、算定される拡散/粘性係数の最小値は 102cm/s、最大値は 106cm/s とした。

(2) 鉛直拡散係数・粘性係数

鉛直拡散係数は、リチャードソン数 Ri に依存した成層化関数により以下の式より推定した。

$$K_M = \frac{K_{M0}}{(1 + \alpha \cdot Ri)^n} + K_{Mb}, \quad K_H = \frac{K_M}{(1 + \alpha \cdot Ri)} + K_{Hb}$$

ここで、 K_{M0} は鉛直粘性係数の最大値として 20 cm²/s、 K_{Mb} は鉛直粘性係数の背景値として 0.01 cm²/s とした。一方、 K_{Hb} は鉛直渦拡散係数の背景値として 0.01 cm²/s とした。また、 α は 5、 n は 2 とした。

(3) 底面摩擦係数

底面摩擦係数 (C_D) は湖底面近傍付近での流速分布をカルマン定数と粗度高さを用いた対数分布則を仮定することにより、以下の式から求められる。粗度高さは 0.1cm とした。

$$C_D = \left[\frac{1}{\kappa} \ln \frac{h + z_b}{z_0} \right]^{-2}$$

h : 水深, z_0 : 底面に接する格子点の鉛直座標値

z_b : 粗度高さ ($z_b=0.1$ cm), κ : カルマン定数 (=0.4)

(4) 湖面摩擦係数

湖面摩擦は、湖面における風と海水との摩擦によって風の持つ運動量が海水に移動する効果を表し、風速の 2 乗に比例する形で表現される。

$$\tau_a = \gamma_a^2 \cdot \rho_a / \rho_w \cdot w \cdot |w| / (\zeta + D_1)$$

τ_a : 湖面摩擦項 γ_a^2 : 湖面摩擦係数

ρ_a : 大気密度 ρ_w : 海水密度

w : 風速ベクトル ζ : 潮位

D_1 : 第 1 層の層厚

ここでの湖面摩擦係数は、以下の海面摩擦係数 (Cd) と風速 (W) の関係式¹⁰⁾を用いた。

$$Cd = (1.29 - 0.024W) \times 10^{-3} \quad : W < 8 \text{ m/s}$$

$$Cd = (0.581 + 0.063W) \times 10^{-3} \quad : W \geq 8 \text{ m/s}$$

(5) 湖面熱収支に係わる諸係数

湖面における大気との熱のやりとりは、水温の拡散方程式で湖面と大気間の熱フラックスとして表現される。この熱フラックスは、湖水を暖める向きを正としたとき以下のように表される。

$$Q_{\text{suf}} = Q_S - (Q_b + Q_c + Q_e)$$

ここで示す Q_S 、 Q_b 、 Q_c 、 Q_e は、雲量、全天日射量、気温、相対湿度、風速および水温の関数として定式化できる。

(a) 吸収日射量 (Q_S)

$$Q_S = (1 - \alpha) Q_{S0}$$

α : 湖面のアルベード(反射率=0.09), Q_{S0} : 全天日射量(cal/cm²/s)

(b) 有効長波放射量 (Q_b)

$$Q_b = S\sigma\theta_w^4 \left\{ 1 - a - b\sqrt{e(T_a)} \right\} (1 - cn^2) + 4S\sigma\theta_w^3 (T_w - T_a)$$

$$e(T_a) = f \cdot e_s(T_a)$$

$$e_s(T_a) = 6.11 \times 10^{7.5T_a / (237.3 + T_a)}$$

$S\sigma$: 1.29 × 10 ⁻¹²	θ_w	: 湖水の絶対温度
a	: 0.61	b	: 0.058
c	: 0.65	$e_s(T_a)$: 気温 T_a (°C) における水面上の飽和水蒸気圧
T_a	: 接水大気の気温(°C)	f	: 相対湿度
n	: 雲量(0~1)	T_w	: 水温(°C)

(c) 大気と水面間の乱流伝達係数 (顕熱輸送量: Q_c)

$$Q_c = \alpha CT(T_w - T_a) W$$

CT	: 顕熱フラックス係数(=1.2 × 10 ⁻³)	α	: 2.88 × 10 ⁻⁴
T_a	: 接水大気の気温(°C)	T_w	: 水温(°C)
W	: 湖面上の風速(m/s)		

(d) 水の相変化に伴う潜熱 (Q_e)

$$Q_e = \beta CE(0.98 \cdot e_s(T_w) - e(T_a)) W$$

CE	: 潜熱フラックス係数(=1.2 × 10 ⁻³)	β	: 4.37 × 10 ⁻⁴
T_a	: 接水大気の気温(°C)	T_w	: 水温(°C)
$e_s(T_w)$: 水温 T_w (°C) における水面上の飽和水蒸気圧		
$e(T_a)$: 気温 T_a (°C) における大気水蒸気圧		

資料 2 水質サブモデル基礎式

1. 水質サブモデルにおける物質の移流・拡散量の予測

水質サブモデルにおいて物質の移流・拡散量の予測に用いた基礎方程式は、移流拡散方程式で流動モデルにおける水温、塩分の移流拡散方程式に生化学反応項を追加したものである。

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} + v \frac{\partial C}{\partial y} + w \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K_H \frac{\partial C}{\partial z} \right) + F_c + Q + R$$

ここで、 C は物質の濃度で、 Q は物質の負荷量、 R は生化学反応項を示す。

2. 水質サブモデルにおける生化学反応式

(1) 植物プランクトン (クロロフィル a) の予測式

$$\frac{dCHL}{dt} = [(\text{光合成}) - (\text{細胞外分泌}) - (\text{呼吸}) - (\text{枯死}) - (\text{動物プランクトンによる摂食}) - (\text{沈降})] / rCChl$$

ここで、 $rCChl$ は炭素/クロロフィル a 比である。

(2) 動物プランクトンの予測式

$$\frac{dZOO}{dt} = [(\text{植物プランクトンの摂食}) - (\text{排糞}) - (\text{呼吸}) - (\text{死亡})]$$

(3) 懸濁態有機物の予測式

$$\frac{dPOM}{dt} = \left[\begin{array}{l} (\text{植物プランクトンの枯死}) + (\text{動物プランクトンの死亡}) + (\text{動物プランクトンの排糞}) \\ - (\text{分解・無機化}) - (\text{沈降}) + (\text{流入負荷}) \end{array} \right]$$

(4) 溶存態有機物の予測式

$$\frac{dDON}{dt} = \left[\begin{array}{l} (\text{植物プランクトンの細胞外分泌}) + (\text{懸濁態有機物の溶存化}) - (\text{分解・無機化}) \\ + (\text{流入負荷}) \end{array} \right]$$

(5) NH_4-N の予測式

$$\frac{dNH_4-N}{dt} = \left[\begin{array}{l} -(\text{光合成による消費}) + (\text{植物プランクトンの呼吸}) + (\text{動物プランクトンの呼吸}) \\ + (\text{懸濁態有機窒素の分解・無機化}) + (\text{溶存態有機窒素の分解・無機化}) - (\text{硝化}) \\ \pm (\text{底泥からの溶出}) + (\text{流入負荷}) \end{array} \right]$$

(6) 硝酸態窒素および亜硝酸態窒素の予測式

$$\frac{dNO_x-N}{dt} = [-(\text{光合成による消費}) + (\text{硝化}) \pm (\text{底泥からの溶出}) + (\text{流入負荷})]$$

(7) PO_4-P の予測式

$$\frac{dPO_4-P}{dt} = \left[\begin{array}{l} -(\text{光合成による消費}) + (\text{植物プランクトンの呼吸}) + (\text{動物プランクトンの呼吸}) \\ + (\text{懸濁態有機リンの分解・無機化}) + (\text{溶存態有機リンの分解・無機化}) \\ \pm (\text{底泥からの溶出}) + (\text{流入負荷}) + (\text{巻き上げによる供給}) \end{array} \right]$$

(8) 溶存酸素の予測式

$$\frac{dDO}{dt} = \left[\begin{array}{l} (\text{光合成による生産}) - (\text{植物プランクトンの呼吸}) - (\text{動物プランクトンの呼吸}) \\ - (\text{懸濁態有機物の好氣的分解・無機化}) - (\text{溶存態有機物の好氣的分解・無機化}) \\ - (\text{硝化}) - (\text{底泥による消費}) - (\text{ODUの酸化による消費}) \pm (\text{再ばっ気}) \end{array} \right]$$

(9) 酸素消費物質の予測式

$$\frac{dODU}{dt} = \left[\begin{array}{l} (\text{懸濁態有機物の嫌氣的・無機化}) + (\text{溶存態有機物の嫌氣的・無機化}) \\ + (\text{底泥からの溶出}) - (\text{溶存酸素による酸化}) \end{array} \right]$$

上記のうち、底泥からの溶出量、底泥による酸素消費量は、底質予測サブモデルによって得られる計算値である。

3. 底泥の巻き上げに伴うリン酸態リンの溶出を考慮したモデル構造

西浦では風波により底泥が巻き上がり、水中の濁度が上昇することが知られている（関ほか）ことから、流入負荷量と底泥からの溶出以外に、巻き上げ時の、底泥に吸着している $\text{PO}_4\text{-P}$ の脱着による水中への $\text{PO}_4\text{-P}$ の供給過程を仮定し、下式で供給量を表現するものとした。

$$\text{巻き上げに伴う水中への } \text{PO}_4\text{-P の供給量 } F(\text{mg/m}^2/\text{s}) = E(\text{g/m}^2/\text{s}) \times C_s(\text{mg/g}) \times \text{Rate}(-)$$

ここで E は底泥の巻き上げ量、 C_s は底泥表層の吸着態の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度、 Rate は巻き上がった吸着態の $\text{PO}_4\text{-P}$ のうち水中へ脱着する割合で、 C_s は底質サブモデルで計算されるものである。また、水中に脱着した $\text{PO}_4\text{-P}$ は、底質内の吸着態のリン濃度から差し引くことで、水中と底泥間でのリンのモデル上の保存性を確保した。

巻き上げ量 E の予測にあたっては、下式を用いた。

$$E = M \cdot \left(\frac{\tau}{\tau_{ec}} - 1 \right)^n$$

ここで M は侵食速度係数 ($\text{g/m}^2/\text{s}$)、 τ は風波による底面せん断応力、 τ_{ec} は限界せん断応力、 n は係数である。 τ_{ec} と n は関ら (2006) の研究を参考にそれぞれ 0.15, 1.00 と、侵食速度係数 M は永尾・竹内(2011)を参考に 0.10 と設定した。

また風波による底面せん断応力 τ の算定にあたっては、まず湖上風から SMB 法による波浪推算を 1 時間毎に行い、計算領域の全格子における波浪（波高、波向及び周期）を推定した。この波浪条件を基に、関ら(2006)が用いた下記の算定式にて風波による底面せん断応力 τ を算定した。

$$\tau = H \left[\rho \frac{(\nu \omega^3)^{1/2}}{2 \sinh kh} \right]$$

ここで H は波高、 ρ は湖水密度、 ν は動粘性係数、 h は水深、 $\omega = 2\pi/T$ 、 $k = 2\pi/\lambda$ 、 λ は波長である。巻き上がった吸着態の $\text{PO}_4\text{-P}$ のうち脱着する割合 Rate については、水中の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の再現性が高まる値として 0.3 と設定した。

4. 底質サブモデルにおける移流・拡散量の予測式

底泥内および水・底泥界面における溶存物質の濃度変動は下式の鉛直一次元の拡散方程式によって表現する。

$$\phi \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial z} \left(- \phi D \frac{\partial C}{\partial z} \right)$$

ここで C は溶存物質濃度、 D は溶存物質の拡散係数、 ϕ は空隙率、 z は層厚である。

また、各溶存物質の分子拡散係数は水温と空隙率の関数として以下の式で与えられる (K. Soetaert et al., 1996)¹。

$$D = D^T \cdot \phi^{n-1}$$

$$D^T = D^{0^\circ\text{C}} + a \cdot \text{Temp}$$

ここで、 D は底泥内の分子拡散係数、 Temp は泥温、 a は拡散係数の温度係数、指数 n は砂質層堆積物では 2、泥質堆積物では 3 (藤永, 2005) をとる定数である。

また固相の鉛直方向の混合は生物攪拌による効果をも慮した。

¹Karline Soetaert, Peter M. J. Herman, and Jack J. Middelburg (1996): A model of early diagenetic processes from the shelf to abyssal depths, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 60, No. 6, pp. 1019-1040.

表 2.1 水質サブモデルの解析項目

変数名	独立変数	単位
PHY	植物プランクトン	mgC/L
ZOO	動物プランクトン	mgC/L
POC	懸濁態有機炭素濃度	mgC/L
DOC	溶存態有機炭素濃度	mgC/L
PON	懸濁態有機窒素濃度	mgN/L
DON	溶存態有機窒素濃度	mgN/L
POP	懸濁態有機リン濃度	mgP/L
DOP	溶存態有機リン濃度	mgP/L
NH ₄ -N	NH ₄ -N 濃度	mgN/L
NO _x -N	亜硝酸及び硝酸態窒素の合計濃度	mgN/L
PO ₄ -P	PO ₄ -P 濃度	mgP/L
DO	溶存酸素濃度	mgO/L
ODU	酸素消費物質 (Σ H ₂ S, Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , CH ₄ の合計値)	mgO/L

表 2.2 水質サブモデルで考慮する過程

コンパートメント	+	-	±
植物プランクトン(PHY)	光合成	細胞外分泌 呼吸 枯死 ZOO による摂食 沈降 漁獲に伴う湖外排出	—
動物プランクトン(ZOO)	PHY の摂食	排糞 呼吸 死亡 漁獲に伴う湖外排出	—
溶存酸素(DO)	光合成(PHY)による生産	PHY, ZOO の呼吸 POC の好気分解・無機化 DOC の好気分解・無機化 硝化 底泥による消費 ODU の酸化	再ばっ気
懸濁態有機物(POM)	PHY の枯死 ZOO の死亡 ZOO の排糞 流入負荷	分解・無機化 沈降 漁獲に伴う湖外排出	—
溶存態有機物(DOM)	PHY の細胞外分泌 POM の溶存化 流入負荷	分解・無機化	—
アンモニア態窒素(NH ₄ -N)	PHY, ZOO の呼吸 POM の分解・無機化 DOM の分解・無機化 流入負荷	PHY の光合成 硝化	底泥からの溶出
硝酸態窒素(NO _x -N)	硝化 流入負荷	PHY の光合成	底泥への取り込み (硝酸還元⇒脱窒)
リン酸態リン(PO ₄ -P)	PHY, ZOO の呼吸 POM の分解・無機化 DOM の分解・無機化 流入負荷	PHY の光合成	底泥からの溶出
酸素消費物質(ODU)	POM の嫌気分解・無機化 DOM の嫌気分解・無機化 底泥からの溶出	DO による酸化	—

表 2.3 水質サブモデルの計算パラメータ

パラメータ	単位	値
植物プランクトン		
光合成速度 (温度に関わらず一定値)	1/day	2.00
呼吸速度 (基準温度:20℃)	1/day	0.02
呼吸に関する温度係数	—	0.0524
枯死速度 (基準温度:20℃)	1/day	0.02
枯死に関する温度係数	—	0.0693
光合成に対する PO4-P の半飽和値	mg/l	0.005
光合成に対する NH4-N の半飽和値	mg/l	0.020
光合成に対する硝酸態窒素の半飽和値	mg/l	0.033
光合成に対する細胞外分泌の割合	—	0.13
光合成に関する最適光量	MJ/m ² /day	8.56
植物プランクトンの沈降速度	m/day	0.1
枯死後の有機物中の易分解性①の存在割合	—	0.90
枯死後の有機物中の易分解性②の存在割合	—	0.05
枯死後の有機物中の難分解性の存在割合	—	0.05
動物プランクトン		
摂時速度 (基準温度:0℃)	1/day	0.27
摂時に関する温度係数	—	0.0693
摂餌の閾値	mgC/l	0.1
Ivlev 定数	L/mgC	1.3
同化係数	—	0.65
総成長効率	—	0.30
死亡速度 (基準温度:0℃)	1/day	0.070
死亡に関する温度係数	—	0.0550
有機物の分解・無機化		
易分解性①の POM の分解速度 (基準温度:0℃)	1/day	0.012
易分解性②の POM の分解速度 (基準温度:0℃)	1/day	0.002
難分解性の POM の分解速度 (基準温度:0℃)	1/day	0.000
易分解性①の DOM の分解速度 (基準温度:0℃)	1/day	0.012
易分解性②の DOM の分解速度 (基準温度:0℃)	1/day	0.002
難分解性の DOM の分解速度 (基準温度:0℃)	1/day	0.000
POM の分解に伴い DOM へ溶存化する割合	—	0.10
分解に関する温度係数	—	0.0693
POM の沈降速度	1/day	1.0
その他		
硝化速度 (基準温度:0℃)	1/day	0.003
硝化に関する温度係数	—	0.0693
硝化に対する溶存酸素の半飽和値	mg/l	0.5
再ばっ気係数	m/day	0.45
酸素消費物質(ODU)の酸化速度	L/mg/day	135.0
換算係数		
植物プランクトンの CN 比 (質量比)	—	5.68
植物プランクトンの NP 比 (質量比)	—	7.23
植物プランクトンの炭素/クロロフィル a 比	—	47.6
動物プランクトンの CN 比 (質量比)	—	5.4
動物プランクトンの NP 比 (質量比)	—	8.5
※速度定数: $\alpha \times \exp(\beta \times (T - T_{base}))$		

資料 2-4

資料 3 底質サブモデル基礎式

1. 底質サブモデルにおける生化学反応式

(1) 底泥中の総有機物(mg/g-dry) (BTOM: 全有機態炭素、窒素、リンの総称)

$$\frac{d(BTOM_i)}{dt} = -(\text{酸素還元}_i + \text{硝酸還元}_i + \text{マンガン還元}_i + \text{鉄還元}_i + \text{硫酸還元}_i + \text{メタン発酵}_i) \\ + (\text{沈降}_i) - (\text{堆積}_i) \pm (\text{底生生物による増減}) \quad (i = 1 \sim 3)$$

i=1 易分解性①、i=2 易分解性②、i=3 不活性物質

(2) $\text{NH}_4\text{-N}$ (mgN/L)

$$\frac{d(BNH_4 - N)}{dt} = \sum_{i=1}^3 (\text{BTOMの酸素還元}_i + \text{BTOMの硝酸還元}_i + \text{BTOMのマンガン還元}_i \\ + \text{BTOMの鉄還元}_i + \text{BTOMの硫酸還元}_i + \text{BTOMのメタン発酵}_i) \cdot \frac{(1-\phi)}{\phi} \cdot \gamma_s \\ - (\text{硝化}) + (\text{硝酸還元}) \pm (\text{吸脱着}) \pm (\text{分子拡散}) \pm (\text{底生生物による増減})$$

 ϕ は空隙率、 γ_s は土粒子密度

(3) 硝酸態窒素と亜硝酸態窒素の合計値 (mgN/L)

$$\frac{d(BNO_x - N)}{dt} = (\text{硝化}) - (\text{硝酸還元}) - (\text{脱窒}) \pm (\text{分子拡散}) \pm (\text{底生生物による増減})$$

(4) $\text{PO}_4\text{-P}$ (mgP/L)

$$\frac{d(BPO_4 - P)}{dt} = \sum_{i=1}^3 (\text{BTOMの酸素還元}_i + \text{BTOMの硝酸還元}_i + \text{BTOMのマンガン還元}_i \\ + \text{BTOMの鉄還元}_i + \text{BTOMの硫酸還元}_i + \text{BTOMのメタン発酵}_i) \cdot \frac{(1-\phi)}{\phi} \cdot \gamma_s \\ \pm (\text{吸脱着}) \pm (\text{分子拡散}) \pm (\text{底生生物による増減})$$

(5) 二酸化マンガン(mgMn/g-dry)

$$\frac{dMnO_2}{dt} = -\sum_{i=1}^3 (\text{BTOMのマンガン還元}_i) + (\text{BDOによるMn}^{2+}\text{の酸化}) - (\text{Fe}^{2+}\text{によるMnO}_2\text{の還元}) \\ - (\sum H_2S\text{によるMnO}_2\text{の還元}) + (\text{沈降}) - (\text{堆積})$$

粒子状物質は、以下のように単位体積あたりの濃度へ単位換算して計算を行う。

$$MnO_2(\text{mg/L}) = MnO_2(\text{mg/g-dry}) \cdot (1-\phi) \cdot \gamma_s$$

(6) マンガン(II)イオン(mgMn/L)

$$\frac{dMn^{2+}}{dt} = \sum_{i=1}^3 (\text{BTOMのマンガン還元}_i) \cdot \frac{(1-\phi)}{\phi} \cdot \gamma_s - (\text{BDOによるMn}^{2+}\text{の酸化}) \\ + (\text{Fe}^{2+}\text{によるMnO}_2\text{の還元}) + (\sum H_2S\text{によるMnO}_2\text{の還元}) \pm (\text{分子拡散})$$

(7) 水酸化鉄(mgFe/g-dry)

$$\frac{dFe(OH)_3}{dt} = -\sum_{i=1}^3 (\text{BTOMの鉄還元}_i) + (\text{BDOによるFe}^{2+}\text{の酸化}) + (\text{Fe}^{2+}\text{によるMnO}_2\text{の還元}) \\ - (\sum H_2S\text{によるFe(OH)}_3\text{の還元}) + (\text{沈降}) - (\text{堆積})$$

(8) 鉄(II)イオン(mgFe/L)

$$\begin{aligned} \frac{dFe^{2+}}{dt} = & \sum_{i=1}^3 (BTOCの鉄還元_i) \cdot \frac{(1-\phi)}{\phi} \cdot \gamma_s - (BDOによるFe^{2+}の酸化) \\ & - (Fe^{2+}によるMnO_2の還元) + (\sum H_2SによるFe(OH)_3の還元) \\ & + (BDOによるFeSの酸化) + (BDOによるFeS_2の酸化) \\ & \mp (HS^-とFe^{2+}の沈殿作用) \pm (\text{分子拡散}) \end{aligned}$$

(9) 硫化鉄(mgFe/g-dry)

$$\begin{aligned} \frac{dFeS}{dt} = & -(BDOによるFeSの酸化) \pm (HS^-とFe^{2+}の沈殿作用) - (FeSとH_2Sの沈殿作用) \\ & - (FeSとS^0の沈殿作用) + (\text{沈降}) - (\text{堆積}) \end{aligned}$$

(10) 黄鉄鉱(mgFe/g-dry)

$$\begin{aligned} \frac{dFeS_2}{dt} = & -(BDOによるFeS_2の酸化) + (FeSとH_2Sの沈殿作用) + (FeSとS^0の沈殿作用) \\ & + (\text{沈降}) - (\text{堆積}) \end{aligned}$$

(11) 硫酸イオン(mgS/L)

$$\begin{aligned} \frac{dSO_4}{dt} = & - \sum_{i=1}^3 (BTOCの硫酸還元_i) + (BDOによる\sum H_2Sの酸化) + (BDOによるFeSの酸化) \\ & - (SO_4によるCH_4の酸化) + (S^0の水和反応) \pm (\text{分子拡散}) \end{aligned}$$

(12) 硫化水素(mgS/L)

$$\begin{aligned} \frac{d\sum H_2S}{dt} = & \sum_{i=1}^3 (BTOCの硫酸還元_i) \cdot \frac{(1-\phi)}{\phi} \cdot \gamma_s - (BDOによる\sum H_2Sの酸化) \\ & - (\sum H_2SによるMnO_2の還元) - (\sum H_2SによるFe(OH)_3の還元) \\ & + (SO_4^{2-}によるCH_4の酸化) + (S^0の水和反応) \mp (HS^-とFe^{2+}の沈殿作用) \\ & - (H_2SとFeSの沈殿作用) \pm (\text{分子拡散}) \end{aligned}$$

本モデルにおいて硫化水素は、硫化水素イオン(HS⁻)と硫化水素(H₂S)の合計値として解析を行い、既定関数として与えられる pH と以下の酸解離式1によってそれぞれの存在比を決定している。

$$pK_{a1} = \frac{[HS^-] \cdot [H^+]}{[H_2S]}$$

ここで pKa1 は酸解離定数である。

(13) 元素状硫黄(mgS/L)

$$\begin{aligned} \frac{dS^0}{dt} = & (\sum H_2SによるMnO_2の還元) + (\sum H_2SによるFe(OH)_3の還元) - (FeSとS^0の沈殿作用) \\ & - (S^0の水和反応) + (\text{沈降}) - (\text{堆積}) \end{aligned}$$

(14) 溶存酸素(mgO/L)

$$\begin{aligned} \frac{d(BDO)}{dt} = & \sum_{i=1}^3 (BTOCの酸素還元_i) \quad (\text{硝化}) \quad (BDOによるMn^{2+}の酸化) \\ & (BDOによるFe^{2+}の酸化) \quad (BDOによる\sum H_2Sの酸化) \\ & (BDOによるCH_4の酸化) \quad (BDOによるFeSの酸化) \\ & (BDOによるFeS_2の酸化) \pm (\text{分子拡散}) \end{aligned}$$

表 3.1 底質サブモデルの解析項目

変数名		独立変数	単位
TOC	固相+ 液相	底泥中の全有機炭素	mgC/g-dry
TON		底泥中の全有機窒素	mgN/g-dry
TOP		底泥中の全有機リン	mgP/g-dry
NH ₄ -N	液相	間隙水中のアンモニア態窒素	mgN/L
NO _x -N		間隙水中の亜硝酸および硝酸態窒素	mgN/L
PO ₄ -P		間隙水中のリン酸態リン	mgP/L
DO		間隙水中の溶存酸素	mgO/L
SO ₄ ²⁻		間隙水中の硫酸イオン	mgS/L
Mn ²⁺		間隙水中のMn(II)イオン	mgMn/L
Fe ²⁺		間隙水中のFe(II)イオン	mgFe/L
ΣH ₂ S		間隙水中のΣH ₂ S (=H ₂ S+HS ⁻)	mgS/L
CH ₄		間隙水中のメタン	mgC/L
MnO ₂		固相	底泥中の二酸化マンガン
Fe(OH) ₃	底泥中の水酸化鉄		mgFe/g-dry
FeS	底泥中の硫化鉄		mgS/g-dry
FeS ₂	底泥中の黄鉄鉱		mgS/g-dry
S ⁰	元素状硫黄		mgS/g-dry
DNH ₄ ⁺	吸着態のアンモニア態窒素		mgN/g-dry
DPO ₄ ⁻	吸着態のリン酸態リン		mgP/g-dry

表 3.2 底質サブモデルで考慮する過程

コンパートメント	+	-	±
有機態炭素(TOC)	水中からの沈降	分解・無機化 堆積	鉛直方向の生物攪拌
有機態窒素(TON)	水中からの沈降	分解・無機化 堆積	鉛直方向の生物攪拌
有機態リン(TOP)	水中からの沈降	分解・無機化 堆積	鉛直方向の生物攪拌
アンモニア態窒素(NH ₄ -N)	有機物の無機化 硝酸還元	硝化	分子拡散 吸脱着 鉛直方向の生物攪拌
硝酸態窒素(NO ₃ -N)	硝化	硝酸還元 脱窒	分子拡散 鉛直方向の生物攪拌
リン酸態リン(PO ₄ -P)	有機物の無機化	—	吸脱着 鉛直方向の生物攪拌
溶存酸素(DO)	—	有機物の無機化 硝化 還元物質の酸化	分子拡散 鉛直方向の生物攪拌
硫酸イオン(SO ₄ ²⁻)	O ₂ による H ₂ S の酸化 O ₂ による FeS の酸化 S ₀ の水和反応	有機物の無機化 SO ₄ ²⁻ による CH ₄ の酸化	分子拡散 鉛直方向の生物攪拌
マンガン(II)イオン(Mn ²⁺)	有機物の無機化 Fe ²⁺ による MnO ₂ の還元 H ₂ S による MnO ₂ の還元	O ₂ による Mn ²⁺ の酸化	分子拡散 鉛直方向の生物攪拌
鉄(II)イオン(Fe ²⁺)	有機物の無機化 H ₂ S による Fe(OH) ₃ の還元 O ₂ による FeS の酸化 O ₂ による FeS ₂ の酸化	O ₂ による Fe ²⁺ の酸化 Fe ²⁺ による MnO ₂ の還元	分子拡散 HS ⁻ と Fe ²⁺ の沈殿作用 鉛直方向の生物攪拌
二酸化マンガン(MnO ₂)	O ₂ による Mn ²⁺ の酸化 水中からの沈降	有機物の無機化 Fe ²⁺ による MnO ₂ の還元 H ₂ S による MnO ₂ の還元	鉛直方向の生物攪拌
水酸化鉄(Fe(OH) ₃)	O ₂ による Fe ²⁺ の酸化 Fe ²⁺ による MnO ₂ の還元 水中からの沈降	有機物の無機化 H ₂ S による Fe(OH) ₃ の還元	鉛直方向の生物攪拌
硫化鉄(FeS)	水中からの沈降	O ₂ による FeS の酸化 FeS と H ₂ S の沈殿作用 FeS と S ₀ の沈殿作用	HS ⁻ と Fe ²⁺ の沈殿作用 鉛直方向の生物攪拌
黄鉄鉱(FeS ₂)	FeS と H ₂ S の沈殿作用 FeS と S ₀ の沈殿作用 水中からの沈降	O ₂ による FeS ₂ の酸化	鉛直方向の生物攪拌
元素状硫黄(S ₀)	H ₂ S による MnO ₂ の還元 H ₂ S による Fe(OH) ₃ の還元 水中からの沈降	FeS と S ₀ の沈殿作用 S ₀ の水和反応	鉛直方向の生物攪拌
硫化水素(ΣH ₂ S)*	有機物の無機化 SO ₄ ²⁻ による CH ₄ の酸化 S ₀ の水和反応	O ₂ による H ₂ S の酸化 H ₂ S による MnO ₂ の還元 H ₂ S による Fe(OH) ₃ の還元 FeS と H ₂ S の沈殿作用	分子拡散 HS ⁻ と Fe ²⁺ の沈殿作用 鉛直方向の生物攪拌
吸着態アンモニア態窒素(DNH ₄ ⁺)	—	**	吸脱着 鉛直方向の生物攪拌
吸着態無機リン(DPO ₄ ⁻)	—	**	吸脱着 鉛直方向の生物攪拌

* 硫化水素は、硫化水素(H₂S)と硫化水素イオン(HS⁻)の合計値(ΣH₂S)として算出され、pH と酸解離定数によってそれぞれの存在比が決定される

**吸着態の栄養塩類に対する生物作用に関しては、知見が乏しいため考慮していない

表 3.3 底泥における段階的酸化分解過程の反応式

1) 酸素還元
$(CH_2O)_x(NH_3)_y(H_3PO_4) + xO_2 + yH^+$ $\rightarrow xCO_2 + yNH_4^{2+} + HPO_4^{2-} + 2H^+ + xH_2O$
2) 硝酸還元
$(CH_2O)_x(NH_3)_y(H_3PO_4) + \frac{4}{5}xNO_3^- + (\frac{4}{5}x + y)H^+$ $\rightarrow xCO_2 + \left(y + \frac{2}{5} \cdot (1 - m) \cdot x\right)NH_4^+ + \frac{2}{5}m \cdot xN_2 + HPO_4^{2-} + \frac{7}{5}xH_2O$
m=biochemical parameter, $0 \leq m \leq 1$
3) マンガン (II) 還元
$(CH_2O)_x(NH_3)_y(H_3PO_4) + 2xMnO_2 + (4x + y)H^+$ $\rightarrow xCO_2 + 2xMn^{2+} + yNH_4^+ + HPO_4^{2-} + 2H^+ + 3xH_2O$
4) 鉄 (II) 還元
$(CH_2O)_x(NH_3)_y(H_3PO_4) + 4xFe(OH)_3 + (8x + y)H^+$ $\rightarrow xCO_2 + 4xFe^{2+} + yNH_4^+ + HPO_4^{2-} + 2H^+ + 11xH_2O$
5) 硫酸還元
$(CH_2O)_x(NH_3)_y(H_3PO_4) + \frac{1}{2}xSO_4^{2-} + (\frac{1}{2}x + y)H^+$ $\rightarrow xCO_2 + \frac{1}{2}xH_2S + yNH_4^+ + HPO_4^{2-} + H^+ + xH_2O$
6) メタン発酵
$(CH_2O)_x(NH_3)_y(H_3PO_4) + yH^+$ $\rightarrow \frac{1}{2}xCO_2 + \frac{1}{2}xCH_4 + yNH_4^+ + HPO_4^{2-} + 2H^+$

表 3.4 底質サブモデルの計算パラメータ

パラメータ	単位	値
易分解性有機炭素①の分解速度(0°C)	1/day	0.0024
易分解性有機炭素②の分解速度(0°C)	1/day	0.0001
難分解性有機炭素の分解速度(0°C)	1/day	0.0000
酸素還元に対する O ₂ の半飽和値	mgO/L	0.10
硝酸還元に対する NO ₃ -N の半飽和値	mgN/L	0.42
マンガン還元に対する MnO ₂ の半飽和値	mgMn/L	275
鉄還元に関する Fe(OH) ₃ の半飽和値	mgFe/L	10000
硫酸還元に対する SO ₄ ²⁻ の半飽和値	mgS/L	52
硝化速度	1/day	0.07
硝化に関する O ₂ の半飽和値	mgO/L	0.03
O ₂ による Mn ²⁺ の酸化速度	L/mgO/day	41
O ₂ による Fe ²⁺ の酸化速度	L/mgO/day	1350
O ₂ による FeS の酸化速度	L/mgO/day	1.6
O ₂ による FeS ₂ の酸化速度	L/mgO/day	0.05
O ₂ による ΣH ₂ S の酸化速度	L/mgO/day	135
O ₂ による CH ₄ の酸化速度	L/mgO/day	856
O ₂ の分子拡散係数(0°C)	cm ² /day	0.96
NH ₄ -N の分子拡散係数(0°C)	cm ² /day	0.85
NO ₃ -N の分子拡散係数(0°C)	cm ² /day	0.85
PO ₄ -P の分子拡散係数(0°C)	cm ² /day	0.23
SO ₄ ²⁻ の分子拡散係数(0°C)	cm ² /day	0.42
HS ⁻ の分子拡散係数(0°C)	cm ² /day	0.90
堆積物への MnO ₂ の沈降フラックス	mg/m ² /day	5.5
堆積物への Fe(OH) ₃ の沈降フラックス	mg/m ² /day	15.4
直上水中の硫酸イオン濃度	mgS/L	0.0
生物攪拌速度 (バイオターベーション)	cm ² /day	0.001
※速度定数: $\alpha \times \exp(\beta \times (T - T_{base}))$		

1-7 農業排水再生プロジェクト事業

1 目的

霞ヶ浦への流入負荷を削減する方法の一つとして、霞ヶ浦流域の農地から、霞ヶ浦へ流入する流入負荷を削減する方法を、農村計画課と共同で実施、検証した。霞ヶ浦湖岸の水田地帯における農業排水の循環利用を行う循環かんがいシステムの整備（低位部対策）、及び、谷津田上流部における休耕田を活用した $\text{NO}_3\text{-N}$ の除去施設の整備（高位部対策）を農村計画課で行い、霞ヶ浦環境科学センターでは、これら施設の汚濁負荷の削減効果を検証する。

2 方法

2.1 低位部対策

霞ヶ浦からかんがい水を取水している水田地帯で、排出される農業排水を循環し、かんがい水として再利用したときの、霞ヶ浦への流出負荷抑制効果を検証する（図1）。抑制効果の検証方法は、水田とハス田それぞれ1箇所で、（図2）従前のかんがい時及び循環かんがい時の流入・流出負荷を測定し、流出負荷から流入負荷を差し引いた差し引き負荷を比較した。降雨時はかんがい水を必要としないと考え、降水量5mm以上の日の調査データは除外した。

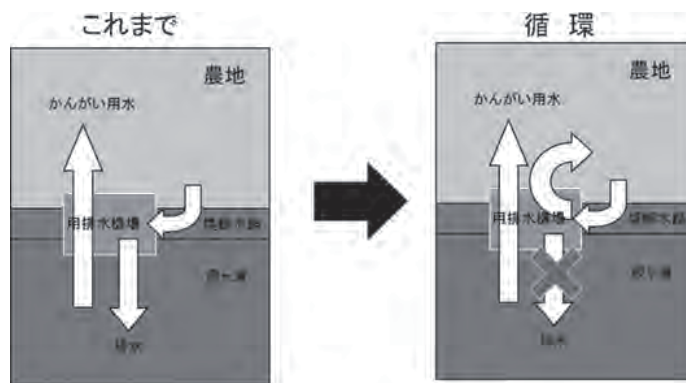


図1 循環かんがいによる効果の考え方

2.1.1 水稲田

(1) 調査地点

玉造南部土地改良区内、手賀用排水機場
取水地区
(循環かんがい実施面積 38.1ha)

(2) 調査期間

(a) 従前のかんがい

平成20年4月23日～8月31日（調査
日数102日）

(b) 循環かんがい

平成23年4月15日～8月31日（調査
日数99日）

(3) 調査対象：機場、堤脚水路

(4) 測定項目：流量、COD、SS、T-N、T-P等

(5) 調査方法：採水は、用排水機場に自動採水機（4℃冷却機能付き）を設置し、1日1回行った。採水したサンプルは週1回、回収し水質の測定を行った。

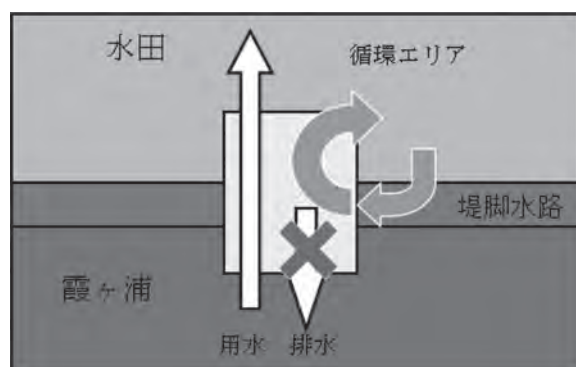


図3 手賀地区における循環時の水循環

流量は、用排水機場水路の流入・流出口に流向・流速計を設置、記録した流速と流入・流出口面積から算出した。流速は5分毎に記録し、5分毎の流量を積算した。堤脚水路では週1回の採水調査を23年4月から24年3月まで行った。

2.1.2 ハス田

(1) 調査地点

戸崎用排水機場取水地区
(循環かんがい実施面積 55ha)

(2) 調査期間

(a) 従前のかんがい

平成23年9月18日～平成24年1月31日
(調査日数 98日)

(b) 循環かんがい

平成23年5月21日～9月5日 (調査日数 89日)

(3) 調査対象：機場、樋門、河川流入水、堤脚水路

(4) 測定項目：流量、COD、SS、T-N、T-P等

(5) 調査方法：採水は、用排水機場に自動採水機（4℃冷却機能付き）を設置し、1日1回行った。採水したサンプルは週1回、回収し水質の測定を行った。

流量は、用排水機場水路の流入・流出口に流向・流速計を設置、記録した流速と流入・流出口面積から算出した。流速は5分毎に記録し、5分毎の流量を積算した。河川からの流入水や樋門、及び堤脚水路では週1回の採水調査を23年4月から24年3月まで行った。

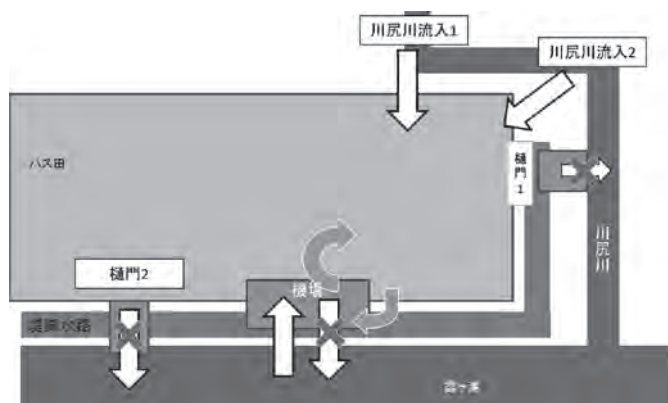


図4 戸崎地区における循環時の水循環

2.2 高位部対策

霞ヶ浦に流入する河川上流部で、浸出水中の硝酸態窒素を、休耕田を通すことによる浄化効果を検証した。なお、調査は茨城大学と共同で行った。



図5 高位部効果のイメージ

2.2.1 鉾田川流域（茨城大学調査）

- (1) 調査地点：井戸尻（596m²），来徳（2311m²）
- (2) 調査期間及び頻度
：平成23年1月～12月，1回／週
- (3) 調査対象：休耕田の流入口と流出口
- (4) 測定項目：流量，pH，EC，COD，SS，T-N，T-P
等流量は毎回，現地で測定した流入口と流出口の流速と断面積から算出した。

2.2.2 鉾田川流域（霞ヶ浦環境科学センター調査）

- (1) 調査地点：山の田（約600m²），弁天第一（753m²），弁天第二（約800m²）
- (2) 調査期間及び頻度
：平成23年7月～12月，2回／月
- (3) 調査対象：休耕田の流入口と流出口
- (4) 測定項目：流量，pH，EC，COD，SS，T-N，T-P等
流量は毎回，現地で測定した流入口と流出口の流速と断面積から算出した。

図6 高位部調査地点図

2.2.3 武田川流域（霞ヶ浦環境科学センター調査）

- (1) 調査地点：次木（1589m²），武田（872m²），両宿地区（869m²）
- (2) 調査期間及び頻度：平成23年7月～12月，2回／月
- (3) 調査対象：休耕田の流入口と流出口
- (4) 測定項目：流量，pH，EC，COD，SS，T-N，T-P等
流量は毎回，現地で測定した流入口と流出口の流速と断面積から算出した。

3 結果の概要

3.1 低位部対策

3.1.1 水稲田

水稲田における今年度の循環かんがい時の負荷削減効果は図7の通りで，CODで0.04kg/ha/d，T-Nで0.02kg/ha/d，T-Pで0.003kg/ha/dの負荷削減効果が見込まれる。

堤脚水路における濃度の推移は図8のとおりで，CODとリンは循環かんがい終了後も濃度に大きな変動はなかったが，窒素では冬季に濃度が高くなった。

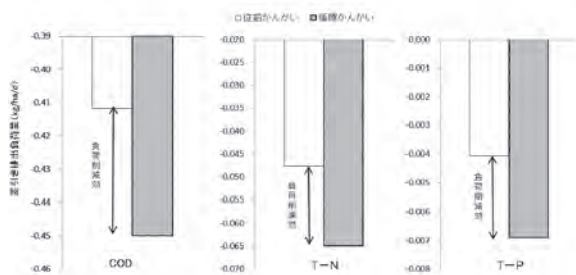


図7 差し引き負荷比較による負荷削減効果(水稲)

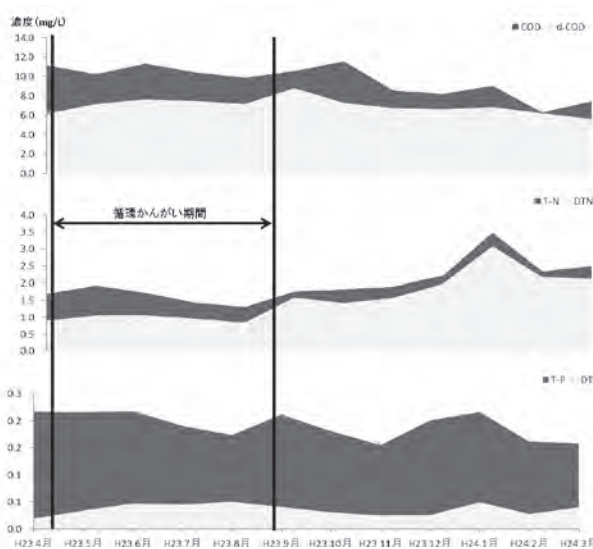


図8 堤脚水路の濃度の推移(水稲田)

3.1.2 ハス田

ハス田における循環かんがい時の負荷削減効果は図9の通りで、CODで1.54kg/ha/d、T-Nで0.29kg/ha/d、T-Pで0.034kg/ha/dの負荷削減効果が見込まれる。

堤脚水路における濃度の推移は図10のとおりで、循環かんがい終了後の方が濃度が低くなった。

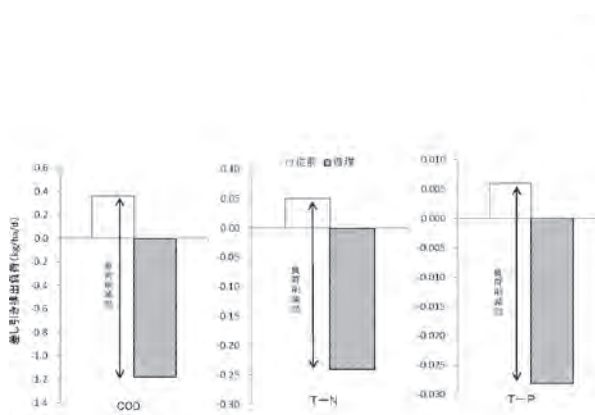


図9 差し引き負荷比較による負荷削減効果(ハス田)

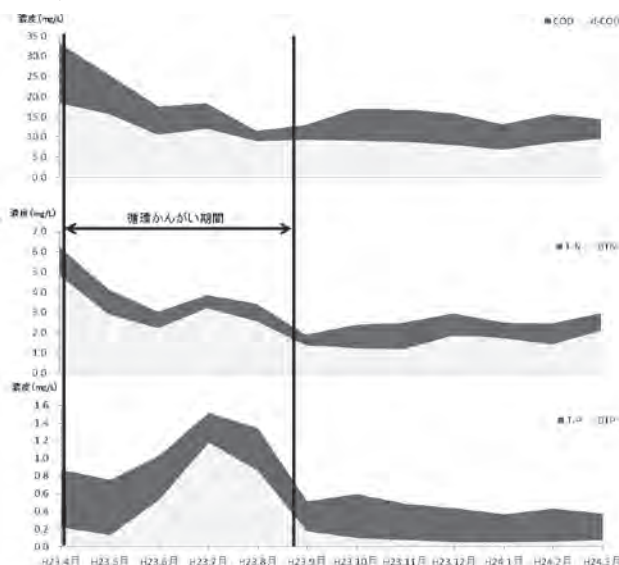


図10 堤脚水路の濃度の推移(ハス田)

3.2 高位部対策

霞ヶ浦環境科学センターで行った6箇所のうち、年間を通じて比較的安定してデータを収集することができた3箇所(鉾田川流域: 弁天第二, 武田川流域: 武田, 両宿)及び、茨城大学で行った調査地点2箇所(井戸尻, 来徳)の窒素除去量は表1のとおりとなった。

表1 各調査地点におけるT-N濃度及び除去量

	平均 T-N 濃度(mg/L)		除去量 kg/ha・年
	流入	流出	
弁天第二	15.5	12.9	732.7
武田	5.41	3.96	347.1
両宿	1.94	1.22	77.0
井戸尻	13.8	5.4	273.7
来徳	11.4	7.9	632.2

4 考察

4.1 低位部対策

水稲田では従前のかんがい時においても負荷削減効果が認められていたが、循環かんがいを行うことによって負荷削減効果が向上した。ハス田では、従前のかんがいでは負荷が流出していたが、循環かんがいでは負荷削減となり、効果が大きくなった。水稲田、ハス田ともに循環かんがいを行うことによって、負荷削減効果が見込まれるが、循環かんがいによる効果は流出の抑制であり、負荷は流域内の水路等にとどまっている可能性がある。

今年度調査地点の堤脚水路の年間を通した水質では、水稲田のT-N以外、循環かんがい終了後濃度の上昇は見られなかったことから、まだ大きな影響は見られないが、今後負荷削減効果を維持していくためには定期的な水路の浚渫が必要になると思われる。

4.2 高位部対策

高位部の窒素除去量については、調査地区間にかなりの差が見られた。最も除去量の少ない両宿は、流入水の窒素濃度が低いため、流入する窒素の量そのものが少なく、そのため除去量が少なくなったと考えられる。除去量の多い弁天第二や来徳は流入する窒素濃度も高かった。一方、井戸尻は流入水の窒素濃度は高いが流量が少ないため除去量が少なくなったと思われる。

休耕田による窒素除去効果を除去量という点から見ると、高位部水田では比較的高濃度の流入水を得られるため、濃度の点では効果的である。一方、流入水量が少ないと除去量も減少するので、流入水量も大きく取れる水田が浄化効果を効果的に見込めることとなることが示唆された。

1-8 霞ヶ浦湖内水質モニタリング調査事業

1. 目的

霞ヶ浦において詳細な水質調査を継続的に実施し、水質汚濁状況の空間的・経時的変動を把握する。また、蓄積した水質データを他の研究事業及び今後の施策立案の基礎資料とする。

2. 方法

(1) 調査期間：平成 23 年 4 月から平成 24 年 3 月（月に 1 回）

(2) 調査地点：西浦，北浦及び常陸利根川の全 16 地点。

試料は水面下 0.5 m（上層）及び湖底直上 0.5 m（下層），一部地点では水深の中間（中層）で採水した（図 1 及び表 1）。



図 1 調査地点

表 1 採水地点及び採水層

採水地点		上・下層	中層	採水地点		上・下層	中層
西浦	掛馬沖	○		北浦	安塚沖	○	○
	木原沖	○	○		阿玉沖	○	○
	牛込沖	○			武井沖	○	○
	高浜入	○	○		釜谷沖	○	○
	玉造沖	○			爪木沖	○	○
	湖心	○	○	常陸利根川	外浪逆浦	○	
	西の州沖	○	○				
	麻生沖	○					
	土浦沖	○					
	山王川沖	○					
				合計	16地点	9地点	

(3) 測定項目：

pH, 電気伝導率 (EC), 酸化還元電位 (ORP), 溶存酸素量 (DO), 化学的酸素要求量 (COD, d-COD), 懸濁物質 (SS), 全窒素量 (TN, DTN), 全りん量 (TP, DTP), 各態窒素量 (NH₄-N, NO₂-N, NO₃-N), りん酸イオン量 (PO₄-P), 有機体炭素量 (TOC, DOC), クロロフィル濃度 (Chl.a, Chl.b, Chl.c), イオン濃度 (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻), 濁度, 反応性溶存ケイ素 (RSi)

3. 結果の概要

(1) COD

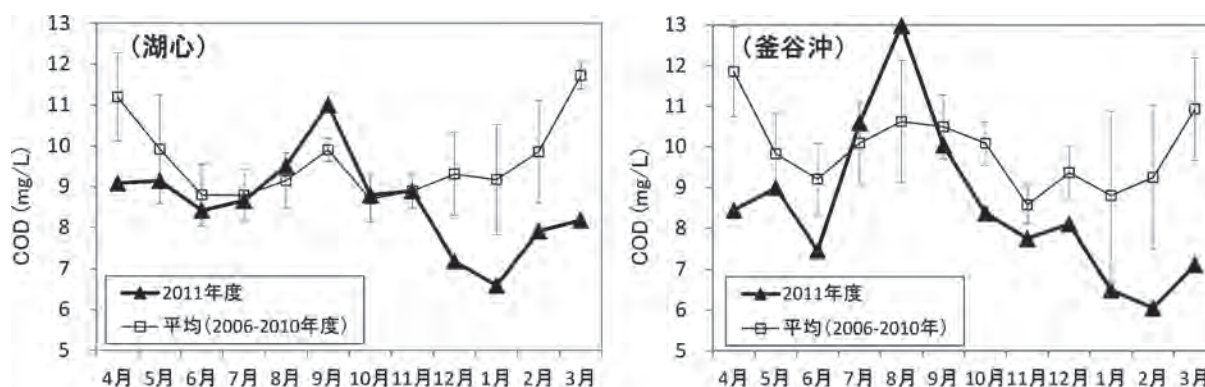


図 2 本年度及び過去 5 年平均の上層における COD 経月変化（左：湖心，右：釜谷沖）

- ・上層における年平均値は、西浦が 8.8 mg/L、北浦が 9.1 mg/L、常陸利根川が 9.1 mg/L で、霞ヶ浦全域平均では 8.9 mg/L であった。
 - ・下層における年平均値は、西浦が 8.5 mg/L、北浦が 8.7 mg/L、常陸利根川が 9.5 mg/L で、霞ヶ浦全域平均では 8.6 mg/L であった。
 - ・季節変動については、夏季（7月から9月）に増加する傾向があり、特に北浦で顕著にみられ、9月10日の安塚沖（上層）では、37.9 mg/L にまで達した（図2）。
 - ・懸濁態 COD（p-COD）と溶存態 COD（d-COD）に分けると、夏季は p-COD が大きく増加していた（図3（a））。
- また、p-COD とクロロフィル a 濃度変化（図3（b））が同様の傾向を示していることから、夏季の COD の増加は植物プランクトンによる影響が大きいと考えられる。
- ・夏季は平年よりも COD が高かったが、ほかの時期は平年よりも低く推移する地点が多かった。

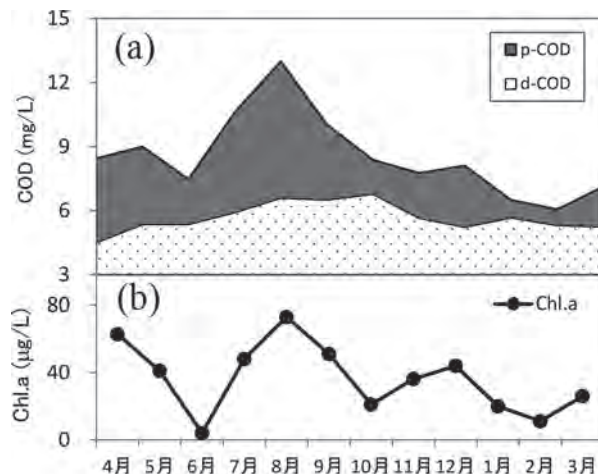


図3 上層における釜谷沖の(a)COD と (b)Chl.a の経月変化

(2) TN

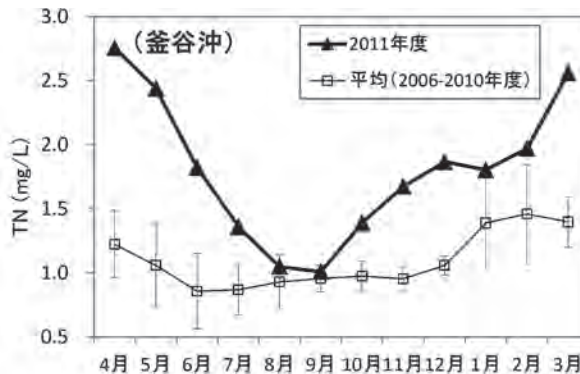
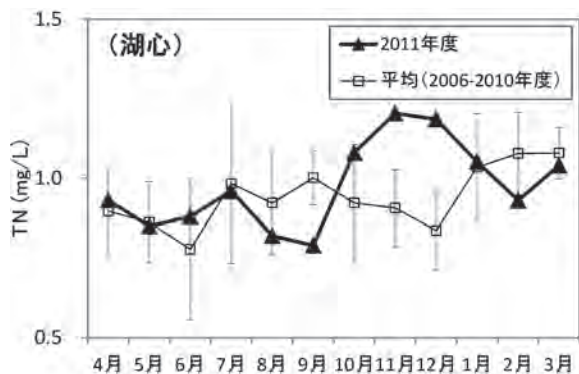


図4 本年度及び過去5年平均の上層におけるTN経月変化（左：湖心、右：釜谷沖）

- ・上層における年平均濃度は、西浦が 1.36 mg/L、北浦が 3.17 mg/L、常陸利根川が 0.96 mg/L で、霞ヶ浦全域平均では 1.90 mg/L であった。
- ・下層における年平均濃度は、西浦が 1.38 mg/L、北浦が 3.25 mg/L、常陸利根川が 0.94 mg/L で、霞ヶ浦全域平均では 1.94 mg/L であった。
- ・濃度の季節変動については、湖心においては11月から12月にかけて過去5年平均より高く、ほかの時期ではほぼ平年並みであった（図4左）。釜谷沖において8月及び9月は過去5年平均に近い濃度であったが、それ以外は高い濃度であった（図4右）。
- ・各調査地点における年平均は、上流側から下流側にかけて低下する傾向があった（図5）。

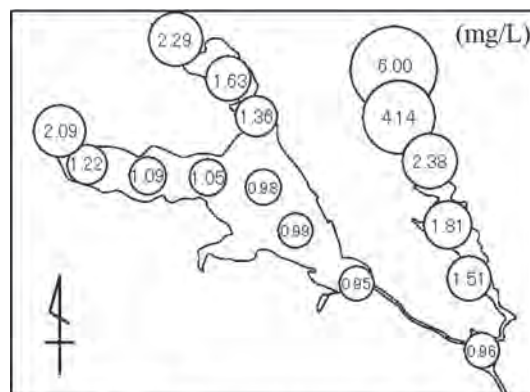


図5 上層における年平均TNの地域分布

(3) TP

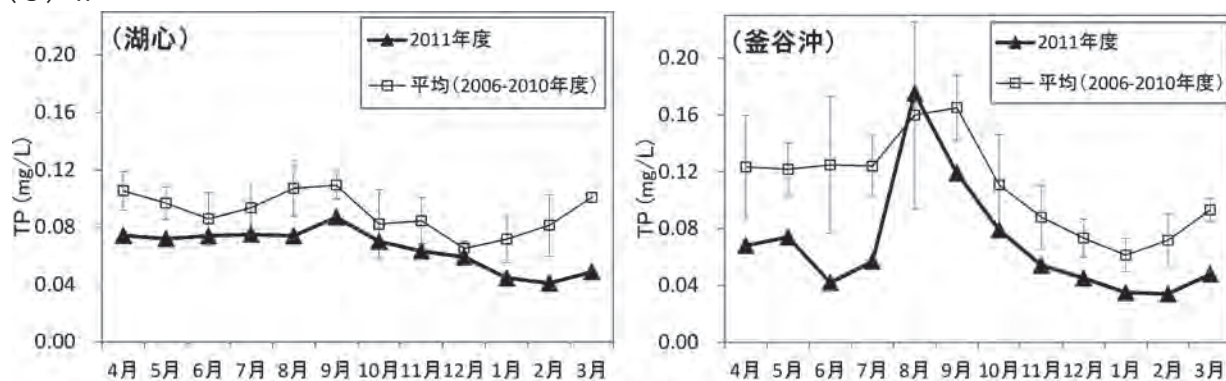


図6 本年度及び過去5年平均の上層におけるTP経月変化（左：湖心，右：釜谷沖）

- 上層における年平均濃度は、西浦が0.081 mg/L，北浦が0.089 mg/L，常陸利根川が0.076 mg/L，霞ヶ浦全域平均では0.083 mg/Lであった。
- 下層における年平均濃度は、西浦が0.088 mg/L，北浦が0.10 mg/L，常陸利根川が0.076 mg/L，霞ヶ浦全域では0.092 mg/Lであった。
- 濃度の季節変動については、特に釜谷沖では夏季に増加する傾向があった（図6右）。
- 懸濁態TP（PP）と溶存態TP（DTP）に分けると、夏季の増加はDTP（主に $\text{PO}_4\text{-P}$ ）の影響が大きかった（図7）。

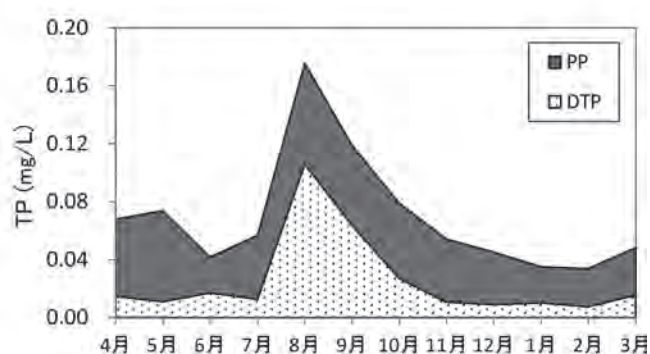


図7 上層における釜谷沖のPP及びDTPの経月変化

1-9 涸沼の水質保全に関する調査研究事業

－ 2011 年における水質の特徴－

1. 目的

涸沼では、水質汚濁が顕著となっていたことから、2000年3月に第1期水質保全計画を策定し、水質目標を定めて総合的な水質保全対策を実施してきた。種々の水質浄化対策を講じることによって水質は徐々に改善されてきたが、依然として環境基準の達成には至っていない状況で、2010年12月に第3期水質保全計画が策定され、新たな水質保全対策が開始された。本事業は、継続的な湖内水質調査及びプランクトン調査等による、水質汚濁機構の解明や水質予測シミュレーションの精度の向上、さらには効果的な水質保全対策検討のための基礎資料を得ることを目的としている。

2. 調査方法

(1) 水質調査

湖内に設定した8地点(図1)において上層水(水面下0.5m)および下層水(湖底上0.5m)をペリスターポンプにより2L採水した。下流涸沼川に設定した2地点では表層水をステンレス製バケツで2L採水した。調査期間は2011年4月～2012年3月で、毎月1回、計12回調査した。現地では水深、透明度、水温、pH、ECを測定した。試料水は霞ヶ浦環境科学センター(以下「センター」という)に持ち帰りDO、COD、DCOD、TOC、DOC、TN、DTN、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、TP、DTP、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、 Cl^- 、Chl.aについて分析を行った。



図1 調査地点

湖内8調査地点の上下層で測定および分析した項目のうち水温、塩分、DO、Chl.a、COD、TN、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、TP、 $\text{PO}_4\text{-P}$ について2005～2010年の標準偏差と比較して整理した。

(2) プランクトン調査

湖内3調査地点(図1のH1, 4, 7)においての植物および動物プランクトンの採集を行った。調査期間は水質調査と同様に、毎月1回、計12回調査した。植物プランクトンの採集は表層水を400mL採水後、グルタルアルデヒド(サンプル中の濃度が約4%)で固定した。サンプルは、外部委託で0.1mL中の細胞数を顕微鏡下で同定・計数し、1mL中の細胞数を算定した。

動物プランクトンの採集は表層水15Lを100 μm メッシュのプランクトンネットで濾過し、サンプル中の濃度が約4%になるようにグルタルアルデヒドで固定した。サンプルは、外部委託で1mL中の個体数を顕微鏡下で同定・計数し、1L中の個体数を算定した。

水質項目と関連のある植物プランクトンの細胞数について2005～2010年と比較して整理した。

3. 結果の概要 (以下の水質データは、全調査地点の平均)

(1) 水温

水温は、上層下層ともに8～9月を除いて平年並であった(図2)。8～9月は、平年よりも3.4～4 $^{\circ}\text{C}$ 高めであった。

(2) 塩分

上層の塩分は、7月を除いて平年並で推移した(図3)。下層の塩分は、4～5月および7月にやや高めとなったが、その他の月は平年並で推移した。

(3) DO

上層のDOは、4月を除いて平年並～高めで推移した(図4)。下層のDOは、平年並～低めで推移した。下層のDOが低い傾向は、塩分躍層の発達(上下層で最大13.1 psuの差)により貧酸素化が起こったためと考えられる。

(4) Chl. a

Chl.aは、上層下層ともに平年並～低めで推移した(図5)。

(5) 植物プランクトン細胞数

植物プランクトンのうち、藍藻の細胞数は、平年は7月から9月にかけて増加するが、本年度は9月に大きく増加した(図6(a))。珪藻の細胞数は、5月を除いて平年に近い値で推移した(図6(b))。5月は平年に比べて大きく増加した。緑藻の細胞数は、4月と5月を除いて平年に近い値で推移した(図6(c))。4月は平均よりも大幅に少なく、5月は平年よりも多かった。

(6) COD

上層のCODは、9月と11月を除いて平年並で推移した(図7)。下層のCODは4月を除いて平年並で推移した。

(7) TN

TNは、上層下層ともに平年並～高めで推移した(図8)。なお、6～8月では平年よりも下層のNH₄-Nが上昇した(図9)。

(8) TP

上層のTPは、平年並で推移した(図10)。下層のTPは、8月を除いて平年並で推移した(8月は、PO₄-P濃度(図11)が上昇したことにより平年より高かった。)

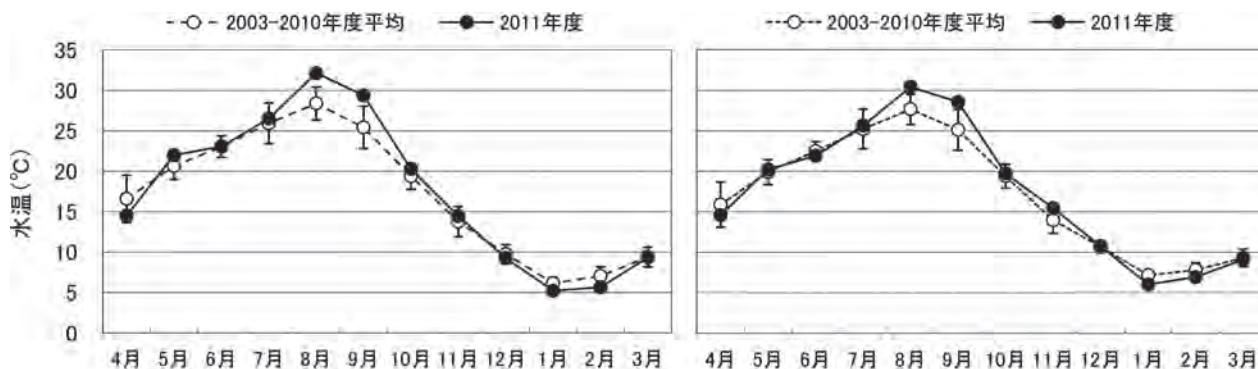


図2 水温の推移(左:上層, 右:下層)

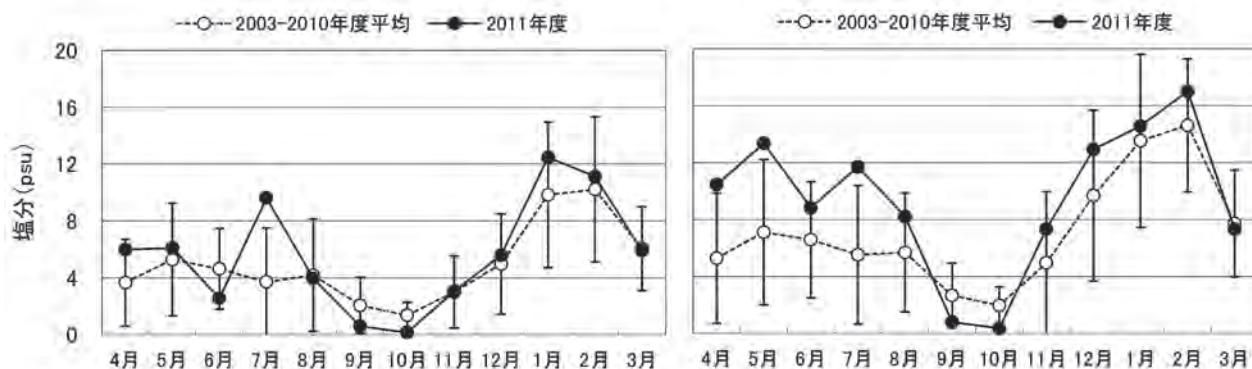


図3 塩分の推移(左:上層, 右:下層)

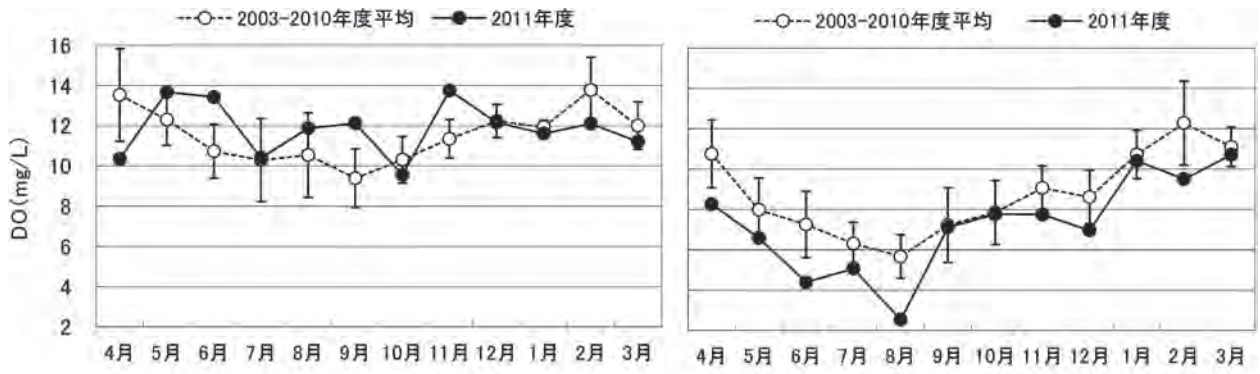


図4 DOの推移 (左:上層, 右:下層)

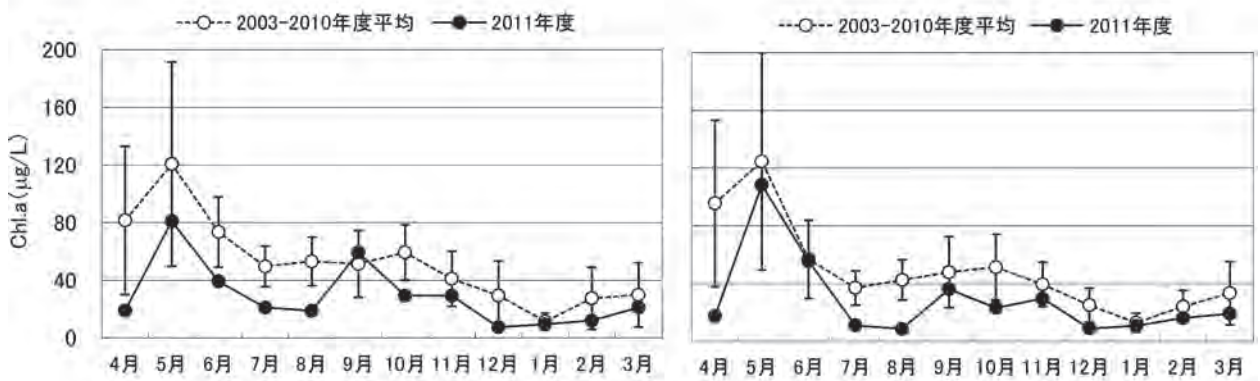


図5 Chl.aの推移 (左:上層, 右:下層)

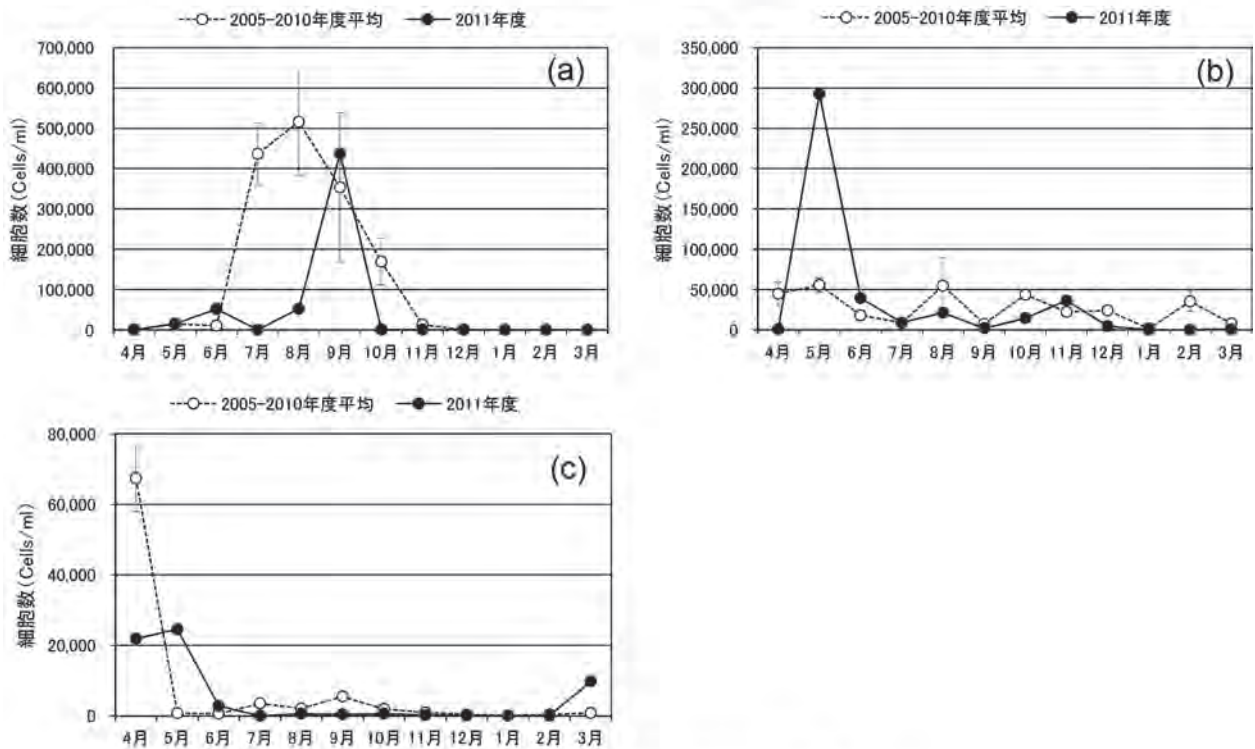


図6 植物プランクトン細胞数の推移
(3調査地点の平均値, (a)藍藻, (b)珪藻, (c)緑藻)

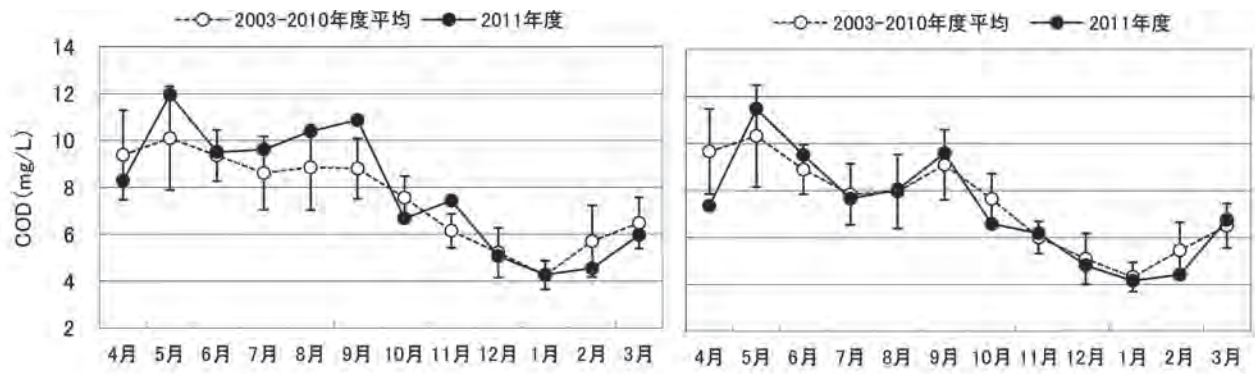


図7 CODの推移 (左:上層, 右:下層)

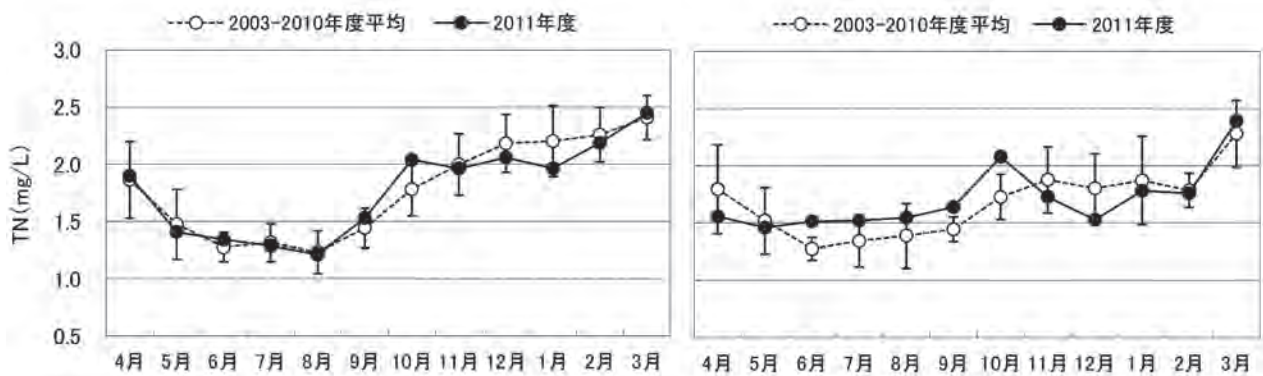


図8 TNの推移 (左:上層, 右:下層)

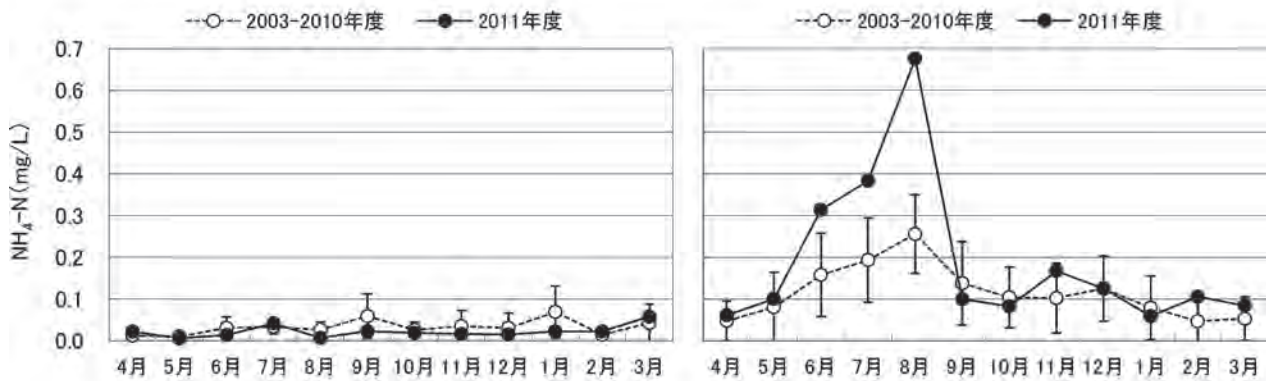


図9 NH₄-Nの推移 (左:上層, 右:下層)

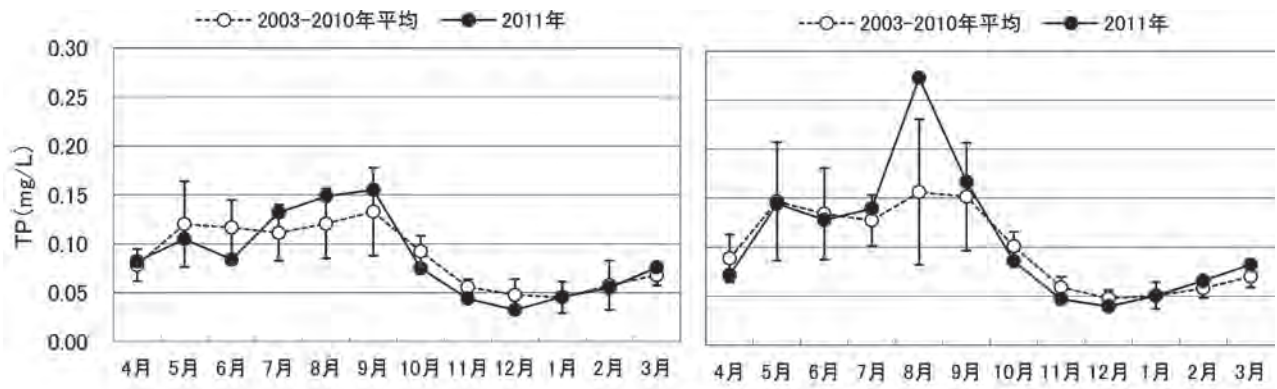


図10 TPの推移 (左:上層, 右:下層)

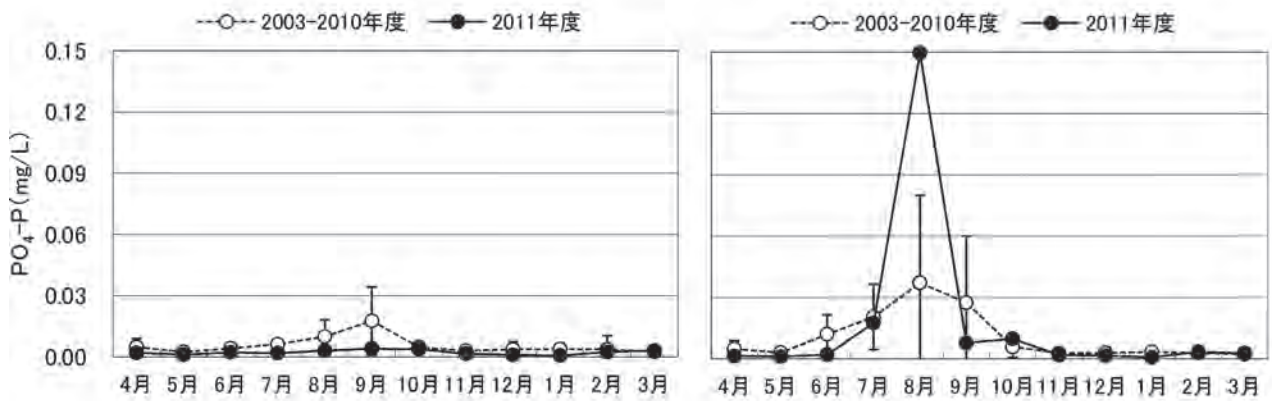


図11 PO₄-Pの推移 (左:上層, 右:下層)

1-10 牛久沼の水質保全に関する調査事業

1. 目的

牛久沼は茨城県南部に位置する湖面積 3.4 km²、平均水深 1 m の浅い湖沼¹⁾であり、3つの肢節部を有する堰止め湖である(図 1 参照)。主に谷田川、西谷田川、稲荷川が牛久沼に流入し、小貝川を経て利根川に流出する。農業用水として利用されるほか、古くから漁場として親しまれる湖沼であるが、その水質は昭和 50 年代後半から悪化した。流域で様々な排出負荷削減対策が行われているが、COD 等の項目で水質汚濁に係る環境基準を達成していない。そのため、牛久沼における詳細調査を実施し、汚濁機構解明のための基礎資料とする。

2. 調査方法

(1) 水質調査

- ・調査期間及び頻度：平成 23 年 4 月～平成 24 年 3 月、月 1 回
- ・調査地点：湖内 8 地点 (L1-L8) の上層(水面下 50 cm)及び下層(湖底上 50 cm)、流入河川 4 地点 (R1-R4) 及び流出河川 1 地点 (R5) の表層(図 1 参照)
- ・調査項目：COD、窒素、りん、Chl.a 等
- ・分析方法：JIS K0102 に準拠

(2) プランクトン調査

- ・調査期間及び頻度：(1) と同じ
- ・調査地点：湖心 (L1) 上層
- ・調査項目：植物プランクトンの細胞数及び生体積、動物プランクトンの個体数

(3) 気象観測調査

- ・調査期間：(1) と同じ

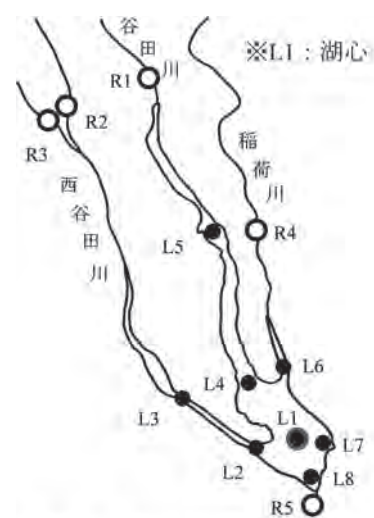


図 1 牛久沼調査地点図

3. 調査結果及び考察

水質調査結果について、全地点の平均値の変動を算出し、平成 23 年度の値と平成 14-22 年度の平均値の変動及び変動幅(標準偏差)とを比較した。また、上層と下層は同様の傾向であったため、上層の結果のみ報告する。

プランクトン調査結果について、平成 19-23 年度の結果を報告する。

(1) 水質の経年変化(図 2 参照)

- ・COD：湖内上層及び流入河川ともに顕著な経年変化は見られなかった。
- ・全窒素：湖内上層は平成 19 年度以降変動幅が小さくなった。この時期から降水量の変動幅も小さくなっており、これに関係すると考えられる(図 5 参照)。流入河川は平成 15 年度から漸減傾向であった。
- ・全りん：湖内上層及び流入河川ともに、ほぼ同じ値で漸減傾向であった。
- ・Chl.a：湖内上層及び流入河川で値は違うものの、漸減傾向であった。

(2) 平成 23 年度の水質の傾向(図 3 参照)

- ・COD 及び全りん：類似傾向を示した。4-6 月は例年よりも低く、7-9 月は例年よりも高かった。
- ・全窒素：例年と同じ傾向を示したが、11-1 月が例年よりも低めであった。
- ・Chl.a：COD 及び全りんと同じ傾向を示した。例年に対する傾向は COD 及び全りんと同じであった。

(3) プランクトン (H19-23 年度, 図 4 参照)

- ・植物プランクトン:平成 23 年度の優占種は珪藻であった。生体積は 6 月 (夏季) に最大を,1 月 (冬季) に最小を示した。この傾向は例年と変わらなかった。
- ・動物プランクトン:平成 23 年度の優占種は主にワムシ類であった。個体数は 9 月 (夏季) に最大を, 3 月 (冬季) に最小を示した。この傾向は例年と変わらなかった。

(4) 気象観測 (図 5 参照)

- ・総降水量の年度変化:平成 19 年度頃から変動幅が小さくなった。
- ・平成 23 年度の総降水量の経月変化:5 月は例年よりも値が高かったが, それ以外の時期はほぼ例年の範囲内であった。

4. 引用

- (1) 日本陸水学会 (2006): 陸水の事典, 講談社
- (2) 気象庁ホームページ: 気象統計情報 (つくば (館野)), <http://www.jma.go.jp/jma/index.html>

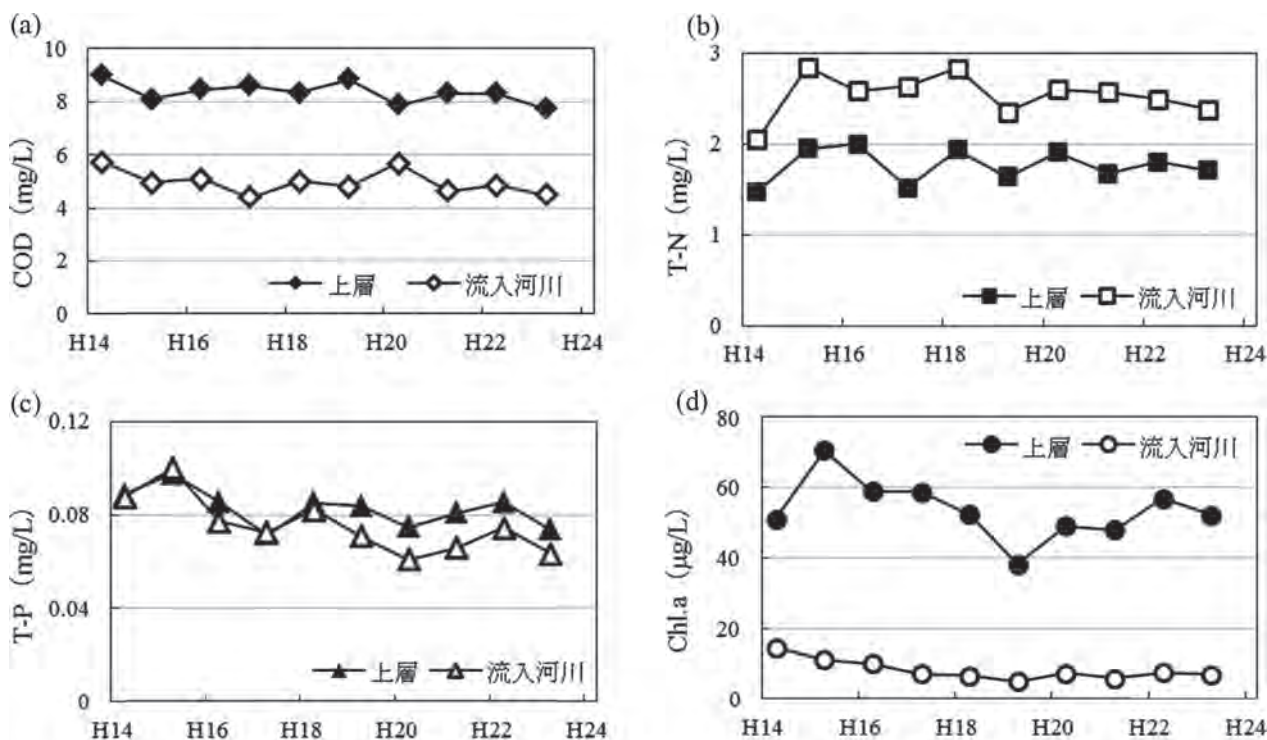


図 2 湖内上層及び流入河川 (全地点平均) における水質の経年変化 (年度)

(a) COD, (b) 全窒素, (c) 全りん, (d) Chl.a

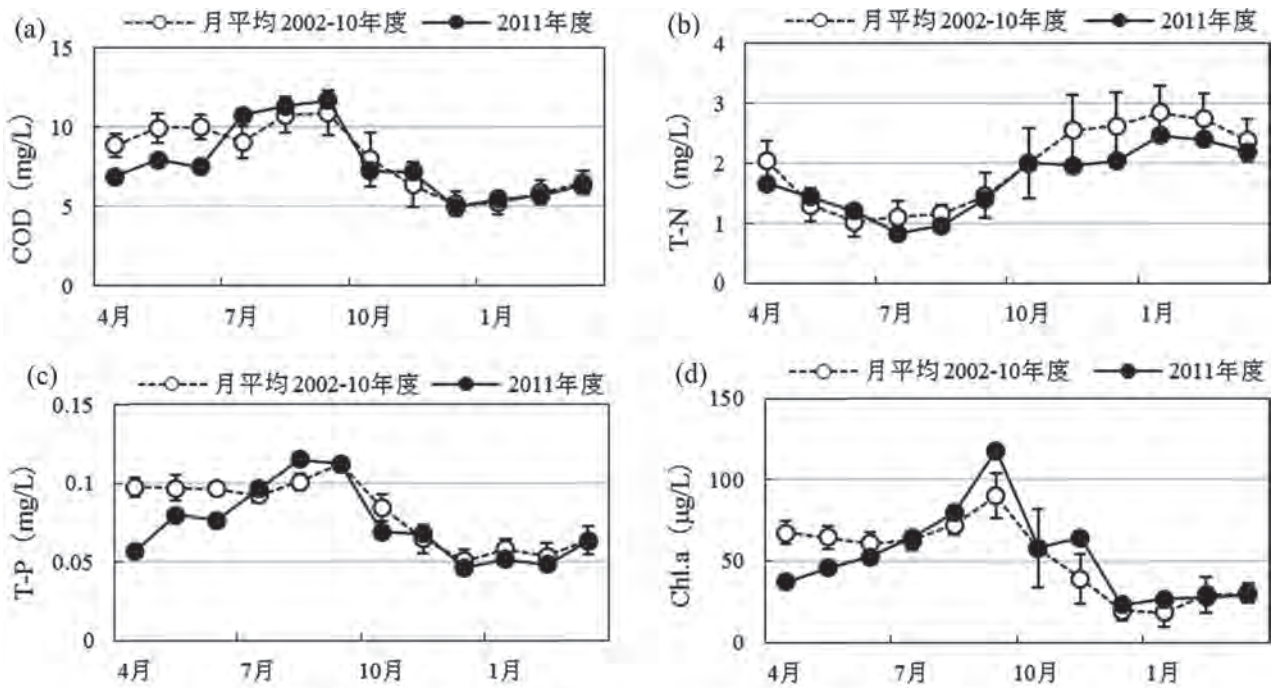


図 3 湖内上層（全地点平均）における水質の経月変化
(a) COD, (b) 全窒素, (c) 全りん, (d) Chl.a

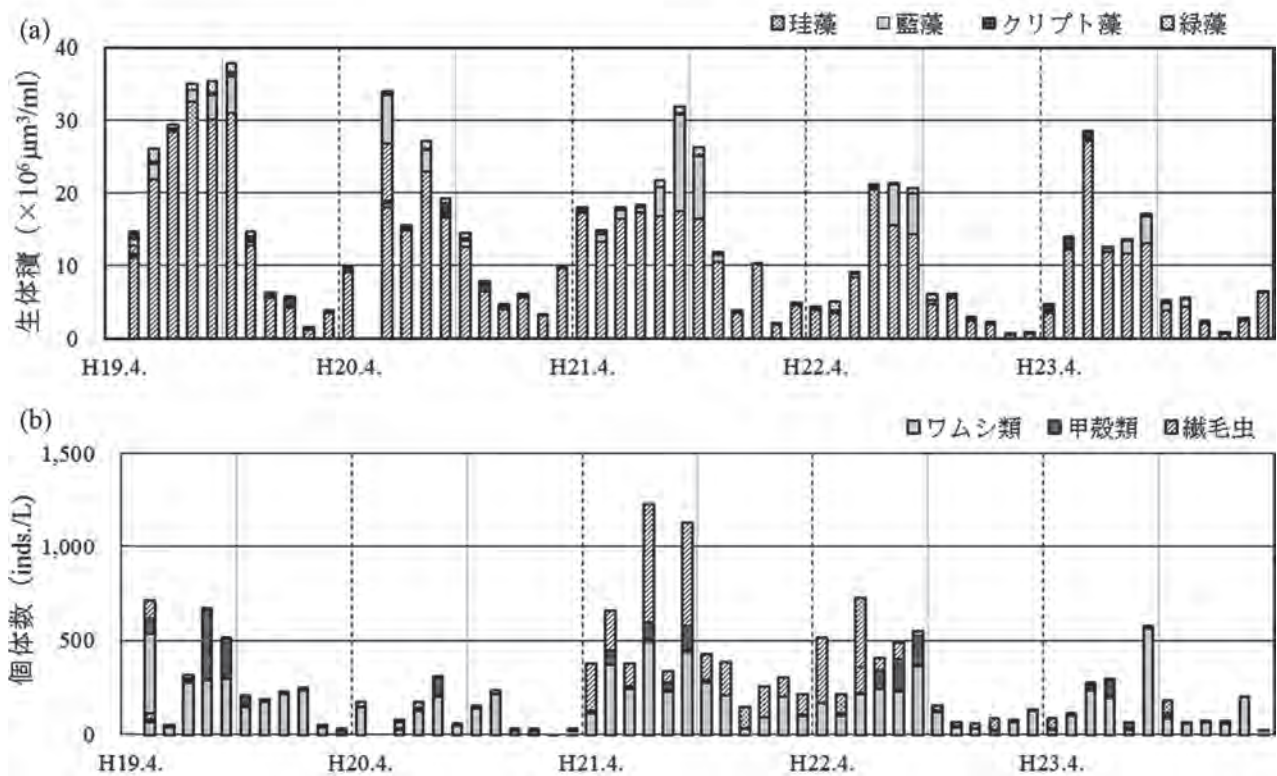


図 4 湖心上層におけるプランクトンの5年間の変化
(a) 植物プランクトンの生体積, (b) 動物プランクトンの個体数

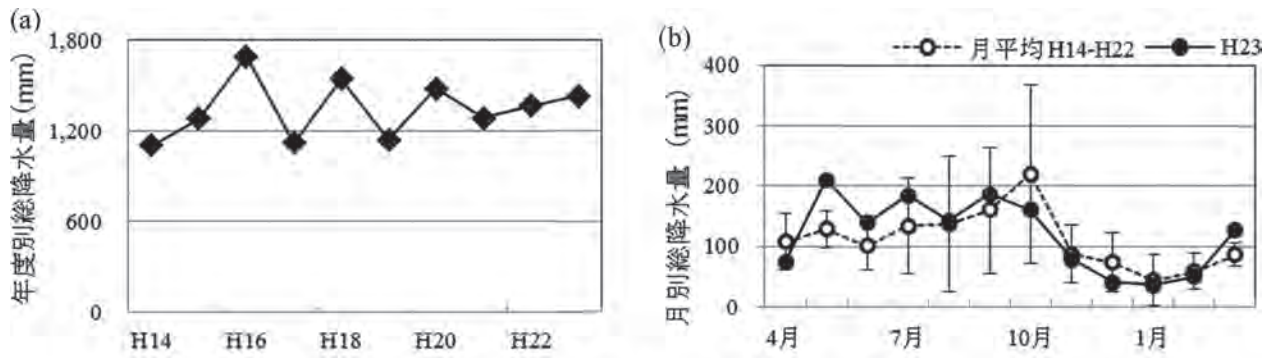


図 5 館野観測所における気象データ²⁾

(a) 総降水量の年度変化, (b) 総降水量の経月変化

1-1-1 水環境化学物質調査事業

1 目的

茨城県内の公共用水域において、人の健康の保護に係る要監視項目、水生生物の保全に係る要監視項目及び魚類（メダカ）に内分泌攪乱作用があるとされる物質の実態調査を行い、化学物質による環境汚染の有無を把握する。

2 調査内容

(1) 実態調査

- ・調査地点 県内の公共用水域 70 地点のうち 31 河川 2 湖沼
- ・水質項目 要監視項目 28 項目、ビスフェノール A 及び 4-t- オクチルフェノールの計 30 項目
- ・調査時期 平成 23 年 10 月～ 11 月に各地点 1 回ずつ実施

(2) モニタリング調査

- ・調査地点 過去の調査で指針値が超過した 5 河川
- ・水質項目 全マンガン、4-t- オクチルフェノール等
- ・調査時期 平成 23 年 10 月～ 11 月に各地点 1 回ずつ実施

(3) 追跡調査

- ・調査地点 実態調査により指針値が超過した 2 河川（八間堀川及び中通川）6 地点
- ・水質項目 全マンガン、溶解性マンガン、全鉄、溶解性鉄、塩化物イオン、流量等
- ・底質項目 全マンガン、全鉄、含水量、強熱減量
- ・調査時期 平成 24 年 2 月

なお測定は、環境省通達（平成 5 年 4 月 28 日、平成 11 年 3 月 12 日、平成 15 年 11 月 5 日、平成 16 年 3 月 31 日）、外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル（環境庁平成 10 年 10 月）、底質調査方法（環境省平成 13 年 3 月）によった。

3 結果の概要

(1) 実態調査

八間堀川と中通川において、全マンガン濃度がそれぞれ 0.26 mg/L、0.41 mg/L で、指針値（0.20 mg/L）を超過した。他に指針値を超過した地点はなかった。

(2) モニタリング調査

対象物質の検出はみられたが、すべて指針値以下であった。

(3) 追跡調査

全 6 地点中 5 地点において、水中の全マンガン濃度が指針値 0.2 mg/L を超過した。実態調査地点及びその上流 2 地点を調査した結果、その全マンガンは存在形態として懸濁態であり、その濃度は指針値を超過した。実態調査地点の上流域においても高濃度の地点があったことから、指針値超過の原因は上流域にあると推測された。

2-1 微小粒子状物質(PM2.5)の地域特性に関する研究

鴨志田元喜, 森田陽一

Study on Regional Characteristics of Fine Particle Matter (PM2.5)

Motoki Kamoshida and Yoichi Morita¹

キーワード：微小粒子状物質, 浮遊粒子状物質

1 はじめに

平成21年9月、環境省より微小粒子状物質(PM2.5)の環境基準が告示され、年平均値が $15\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下、かつ日平均値が $35\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下とされた。2001年から環境省によって行われた微小粒子状物質暴露影響調査等の報告¹⁾によれば、人為起源発生源の少ない非都市部では年平均値 $15\mu\text{g}/\text{m}^3$ を下回る地点があるものの、都市部においては年平均値 $15\mu\text{g}/\text{m}^3$ を上回る状況にある。

近年における関東地方での浮遊粒子状物質(SPM)は年間を通して減少傾向であり、特に冬期は各種自動車規制の効果による濃度減少が顕著となっているが、夏期においては光化学反応による二次生成粒子の影響が大きく、冬期と比べると明確な改善傾向はみられていない²⁾。同じく光化学反応により発生する光化学オキシダント(Ox)の高濃度時には、同時にSPMの高濃度化も見られており、二次生成へのOxの関与が懸念されている。県内では、県西・県南地域でOxの高濃度化が春から夏にかけてみられるほか、鹿島・神栖地域から内陸部に向かって高濃度のOxが広がるといった報告もある³⁾。鹿島・神栖地域にはばい煙や揮発性有機化合物(VOC)の大規模発生源である鹿島臨海工業地帯があり、県内の発源地域が二次生成に関与している可能性もある。また野焼き等のバイオマス燃焼のPM2.5濃度への寄与は、初冬季において顕著であるとの報告もあり^{4), 5)}、農業の盛んな茨城県においても実態を把握する必要がある。

これらの課題を抱える本県ではあるが、PM2.5

の測定実績がなく、県内におけるPM2.5の状況について把握できていないのが現状であった。そこで県内での詳細な成分分析による発生源解析と汚染メカニズムの解明を見据え、県内PM2.5の濃度変動を明らかにするため、固定地点でのPM2.5長期測定、および県内全域を対象としたPM2.5の短期測定を行った。

2 調査方法

2.1 長期測定について

PM2.5の長期測定として茨城県南部に位置する土浦保健所(一般環境測定局)で観測を行った。測定期間は平成22年7月27日～平成23年7月26日で、サンプラーはPrtisol Plus 2025(Thermofischer Scientific)を用いた。吸引量 $16.7\text{L}/\text{min}$ で24時間捕集とし、フィルターの交換は毎日10時とした。フィルターはPTFEを用いたが、11月26日～12月31の間は他調査との関係で石英繊維フィルターを用いた。

分析項目は質量濃度及びイオン成分(Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})とした。フィルターの恒量は温度 $21.5\pm 1.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $35\pm 5\%$ で行い、秤量は秤量精度 $1\mu\text{g}$ の精密天秤(Mettler Toledo, MX5)を用いた。イオン成分は超純水による抽出後、イオンクロマトグラフ法(DIONEX, ICS-2000)により分析した。

なお土浦保健所で測定を行っている常時監視データも解析に用いた。

1 茨城県農業総合センター園芸研究所

2.2 短期測定について

短期測定として、県内を5つのブロック（県北、県央、鹿行、県南、県西）に分け、1ブロックあたり4地点、計20地点でPM2.5の調査を行った。表1に調査地点名及びブロック分けを、図1にその位置を示す。なお20地点の内、県南ブロックの土浦中村南は自動車排出ガス測定局、その他の地点は一般環境測定局である。

県北ブロックは、山間部が多く、沿岸部には日立市を中心とした大規模な工業地帯がある。県央ブロックは、県庁所在地である水戸が中央部にあり、沿岸部には大規模な火力発電所がある。鹿行ブロックは、北部の地域で農業が盛んである他、南部の鹿島・神栖地域には前述のとおり鹿島臨海工業地帯がある。県南・県西ブロックは、大規模な工業地帯などはないが、隣接する首都圏からの汚染物質の移流の影響を強く受けるものと考えられる。長期測定を実施した土浦保健所は県南ブロックのほぼ中央に位置している。

表1 短期調査のブロック分けおよび地点名

ブロック	調査地点名
県北	北茨城中郷, 日立市役所, 常陸太田, 大宮野中
県央	常陸那珂勝田, 東茨城大戸, 水戸石川, 笠間市役所
鹿行	波崎太田, 神栖消防, 鹿島宮中, 銚田保健所
県南	江戸崎公民館, 竜ヶ崎保健所, 石岡杉並, 土浦中村南
県西	筑西保健所, 下妻, 古河市役所, 常総保健所



図1 調査地点位置

短期測定では1週間に1ブロックでの調査（月曜日から金曜日までの計4日分）を基本とし、1ブロックの測定が終了後、次のブロックに移動して測定を行い、各季節5ブロック（5週間）の調査を行った。調査日程を表2に示す。PM2.5のサンプラーはFRM2000（ThermoFischer Scientific）を用い、吸引量16.7L/minで捕集時間は23時間45分とし、フィルターの交換は概ね10時から14時の間とした。フィルターはPTFEを用いた。

分析項目は質量濃度のみとし、秤量条件等は長期測定と同一とした。

表2 短期測定 of 調査期間

季節	調査期間	ブロック
夏期	平成22年7月26日～7月30日	鹿行
	平成22年8月2日～8月6日	県南
	平成22年8月9日～8月13日	県西
	平成22年8月16日～8月20日	県央
	平成22年8月23日～8月27日	県北
秋期	平成22年10月18日～10月22日	鹿行
	平成22年10月25日～10月29日	県南
	平成22年11月1日～11月5日	県西
	平成22年11月8日～11月12日	県央
	平成22年11月15日～11月19日	県北
冬期	平成23年1月17日～1月21日	鹿行
	平成23年1月24日～1月28日	県南
	平成23年1月31日～2月4日	県西
	平成23年2月7日～2月11日	県央
	平成23年2月14日～2月18日	県北
春期	平成23年5月9日～5月13日	鹿行
	平成23年5月16日～5月20日	県南
	平成23年5月23日～5月27日	県西
	平成23年5月30日～6月3日	県央
	平成23年6月6日～6月10日	県北

3 結果と考察

3.1 長期測定の結果

3.1.1 PM2.5濃度の季節変化

長期測定地点（土浦保健所）のPM2.5濃度を季節毎にまとめたものを表3に示す。

夏期を6～8月、秋期を9～11月、冬期を12月～2月、春期を3月～5月とした。

表3 土浦保健所における長期測定結果の概要

	夏期 (6～8月)	秋期 (9～11月)	冬期 (12～2月)	春期 (3～5月)	年平均値
最大値	31.5	51.3	58.5	32.1	14.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
最小値	1.9	1.9	3.2	0.8	日平均値 の98%値
平均値	12.9	14.5	16.3	14.2	45.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の日数	0日	3日	6日	0日	

単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$

PM2.5の濃度は全期間の平均値で14.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、日平均値の98パーセンタイル値で45.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ だった(n=341)。日平均値の環境基準値35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えた日数は9日間で、秋期、冬期に観測された。PM2.5の濃度を季節別の平均値で比較すると、冬期の濃度が最も高く、次いで秋期、春期、夏期の順であった。

3.1.2 イオン成分の季節変化

PM2.5のイオン成分濃度、およびSPM濃度(常時監視データ)の推移を図2上段、イオン成分の内、微量イオン成分(Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺)濃度の推移を図2中段、PM2.5に占めるイオン成分の割合の推移を図2下段に示す。図2中の「その他」の成分は、PM2.5の質量濃度から、イオン成分の総和を引いたものである。

図2上段および下段より、夏期にはSO₄²⁻の濃度およびその割合が大きくなる傾向にあることがわかる。図3にPM2.5濃度とOx日平均値の関係を示すが、夏期のPM2.5とOx日平均値に比較的高い正の相関がある(r=0.71)。夏期には光化学反応が活発になり、Oxの増加と共に、SO₄²⁻をはじめとする二次生成粒子が増加するためと考

えられる。また図2上段に示したPM2.5とSPMの濃度差は夏期に大きく、冬期に小さくなる傾向にあった。図2中段のNa⁺イオンに目を向けると、夏期に濃度が高くなる傾向にあることから、夏期には海風の影響により粗大粒子を主とする海塩粒子が増加し、PM2.5とSPMの濃度差が大きくなったものと考えられる。

秋期及び冬期には図2上段および下段のグラフに示す通り、NO₃⁻の濃度およびその割合が高くなる傾向にあった。NO₃⁻は半揮発性のエアロゾル成分であり、夏期・春期には気体として存在

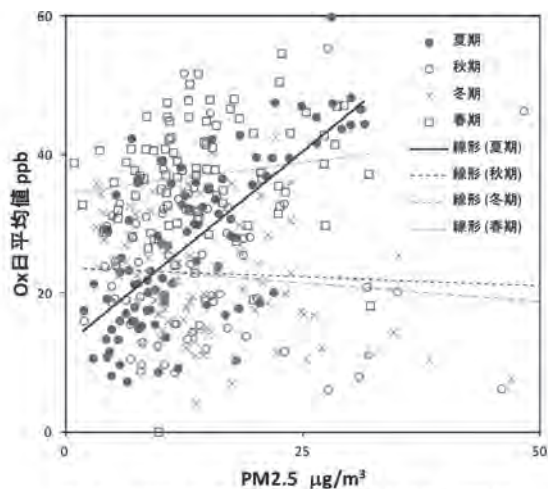


図3 PM2.5濃度とOx日平均値の関係

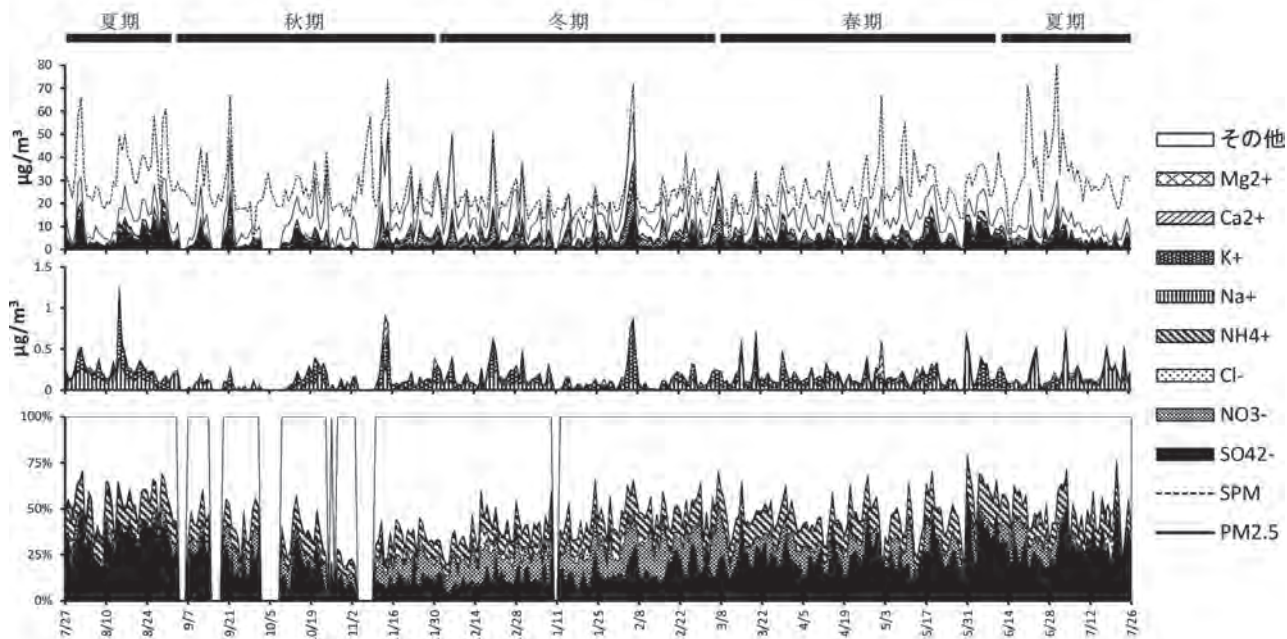


図2 上段：土浦保健所におけるPM2.5イオン成分濃度およびSPM(常時監視データ)の推移
 中段：Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺の推移
 下段：イオン成分の割合の推移

するが、気温が低下する秋期及び冬期に粒子として顕在化するためと考えられる。また図2中段の微量イオン成分が示す通り、秋期及び冬期に観測されたPM2.5の高濃度時には、K⁺の濃度が高くなる傾向があった。秋期及び冬期のK⁺とPM2.5濃度の関係を図4に示すが、非常に高い正の相関があった(r=0.90)。K⁺はバイオマス燃焼や廃棄物燃焼の指標成分とされており、秋期及び冬期の高濃度時にはそれらの影響が大きくなっているものと推察される。

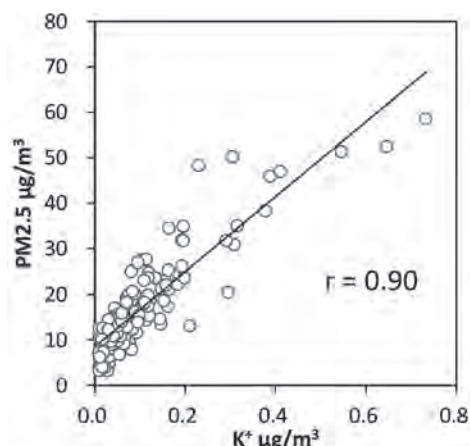


図4 秋期及び冬期のK⁺とPM2.5濃度の関係

3.1.3 風向別の寄与評価

常時監視の1時間毎の風向データに24時間値を割り当て、風向別に積み上げたものを寄与量、また寄与量を全寄与量で除したものを寄与率として評価を試みた。表4に各季節の主風系におけるPM2.5及び主なイオン成分の寄与率の和、SO₂、NO_x、及びO_x濃度の平均値、平均風速を示す。なお表4中のSO₂、NO_x、及びO_x濃度は常時監視のデータを用いた。また図5に各季節のPM2.5濃度の風向別寄与率、風向頻度及び平均風速を示した。

夏期の風向頻度は南～南西が最も多く、次いで東北東～東南東が多かった。しかしながらPM2.5濃度の寄与率で見ると、両者はほぼ同程度であった。夏期のイオン成分の中で最も大きな割合を占めていたSO₄²⁻に着目すると、風向別寄与率はPM2.5と同様の傾向であったが、常時監視データのSO₂の風向別濃度では、南～南西の

濃度が高くなっていた。また東北東～東南東では、南～南西と比較して風が弱くO_x濃度が高くなる傾向にあった。これらのことから、SO₂の寄与としては南～南西が大きい、東北東～東南東では夏期特有の光化学大気汚染が顕著になり、SO₄²⁻及びPM2.5の濃度が増加したものと推測される。寄与量は小さいものの、NO₃⁻はよりこの傾向が顕著であった。

秋期の風向頻度は北北東～東北東が最も多く、次いで西北西～北西が多かった。PM2.5の寄与率では北北東～東北東が最も大きかったが、西北西～北西では風向頻度と比較してPM2.5の寄与率が大きくなる傾向にあった。成分別にみると、西北西～北西ではNO₃⁻、Cl⁻、K⁺の寄与率が風向頻度

表4 各季節の主風系におけるPM2.5成分の寄与率、及び常時監視データ平均値(SO₂、NO_x、O_x濃度、風速)

風向	頻度	寄与率					SO ₂ ppb	NO _x ppb	O _x ppb	風速 m/s	
		PM2.5	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	K ⁺					
夏期	ENE~ESE	26%	32%	32%	40%	30%	31%	0.8	8.5	37	1.4
	S~SW	38%	32%	32%	21%	33%	33%	1.6	11.7	25	2.3
秋期	NNE~ENE	36%	27%	33%	24%	18%	24%	0.5	11.6	27	1.1
	WNW~NW	14%	20%	13%	23%	32%	24%	0.4	30.7	12	1.0
冬期	W~NW	40%	35%	32%	33%	36%	34%	0.9	29.9	30	1.9
	NNE~NE	16%	16%	20%	17%	18%	17%	1.6	16.8	26	1.3
春期	NE~ENE	23%	20%	21%	20%	24%	20%	0.7	8.4	38	1.6
	SSW~SW	15%	17%	20%	12%	11%	17%	1.7	14.9	45	2.6

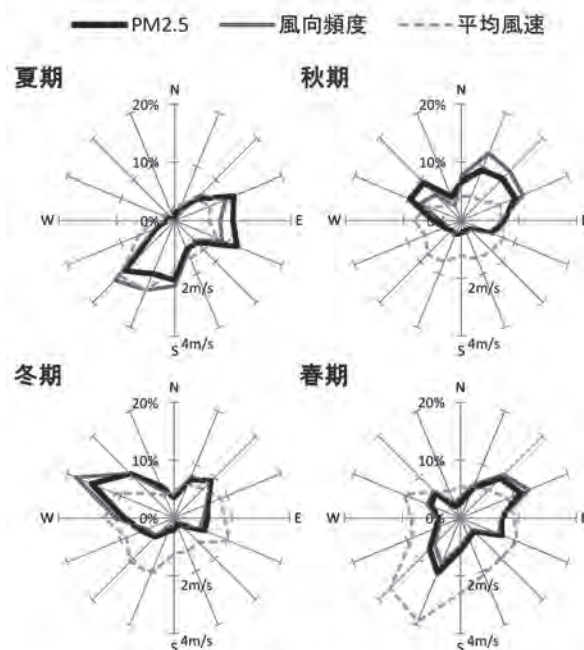


図5 土浦保健所における各季節のPM2.5濃度の風向別寄与率、風向頻度、及び平均風速

と比較して大きかった。この時期の関東地方における微小粒子中の Cl^- の挙動は、海塩由来よりも廃棄物焼却やバイオマス燃焼由来の寄与が大きいといった報告もあり⁶⁾、この風系では特にこれらの影響が大きかったものと推察される。

冬期の風向頻度は西～北西が最も多く、次いで北北東～北東が多かった。西～北西では風向頻度と比較して $\text{PM}_{2.5}$ の寄与率が小さくなる傾向にあったが、全体における寄与率としては最も大きかった。

春期の風向頻度は、北東～東北東及び南南西～南西で多かった。 $\text{PM}_{2.5}$ の寄与率は風向頻度とほぼ一致していたが、南南西～南西では、若干 SO_4^{2-} の寄与率が風向頻度と比較して大きくなっており、またこの風系では Ox 濃度が高くなる傾向にあることなどからも、二次生成の影響が大きくなっているものと推察される。

3.2 短期測定の結果

短期測定では、県内 20 地点を 5 ブロックに分け、4 季節、4 日間ずつ測定を行い、各地点 16 日分の $\text{PM}_{2.5}$ 濃度データを得た。得られたデータを基に、ブロック内の $\text{PM}_{2.5}$ 濃度の地点間比較及び同期間で観測された長期測定地点の土浦保健所との比較を行った。

各ブロックの $\text{PM}_{2.5}$ 濃度のボックスプロットを図 6 に、またブロック毎に地点間の $\text{PM}_{2.5}$ 濃度の相関をまとめたものを表 5 に示す。

県北ブロックの $\text{PM}_{2.5}$ 濃度を中央値と比較すると、大宮野中でやや高くなったが、他の 3 地点はほぼ同程度の濃度だった。地点間の $\text{PM}_{2.5}$ 濃度の相関をみると、全地点間で $r=0.8$ 以上となり、よい相関がみられた。土浦保健所と比較すると、中央値は全地点で低く、また 25% 値及び最小値も低いことから、県北ブロックでは土浦保健所と比較して低濃度が出現する頻度が多いと言える。しかしながら、最大値では土浦保健所よりも大きい地点もあり、日平均値の環境基準値に迫る値も観測されている。

県央ブロックの $\text{PM}_{2.5}$ 濃度を中央値と比較すると、東茨城大戸でやや高くなったが、他の 3 地点はほぼ同程度の濃度だった。地点間の $\text{PM}_{2.5}$ 濃度の相関をみると、全地点間で $r=0.9$ 以上となり、非常によい相関がみられた。土浦保健所と比較す

ると、最大値、75% 値、中央値および 25% 値は全地点で低く、県央ブロックでは土浦保健所と比較して全体的に濃度が低い傾向にあると言える。

鹿行ブロックの $\text{PM}_{2.5}$ 濃度を中央値と比較すると、神栖消防、鉾田保健所で他の 2 地点と比較してやや高くなった。地点間の $\text{PM}_{2.5}$ 濃度の相関をみると、波崎太田、神栖消防、鹿島宮中の間では $r=0.9$ 以上の非常によい相関が得られたが、鉾田保健所は他の 3 地点とは $r=0.6$ 前後の相関であり、若干異なる変動をしているものと考えられる。土浦保健所と比較すると、中央値は全地点で低くなったが、土浦保健所との相関が鉾田保健所を除いて低く、土浦保健所とは異なる変動をしているものと考えられる。鹿島・神栖周辺は沿岸部で風が強いこと、また大規模発生源が周辺に多いことなどが影響しているものと推察される。

県南ブロックの $\text{PM}_{2.5}$ 濃度を中央値と比較すると、土浦中村南でやや高くなったが、他の 3 地点はほぼ同程度の濃度だった。土浦中村南は自動車排ガス測定局であり、自動車の影響が大きいことによるものと考えられる。地点間の $\text{PM}_{2.5}$ 濃度の相関をみると、土浦中村南を除いた全地点間で $r=0.9$ 以上となり、非常によい相関がみられた。また土浦保健所は県南ブロックに位置する局でもあり、県南ブロックの測定局と同様の変動パターンを示していた。

県西ブロックの $\text{PM}_{2.5}$ 濃度を中央値と比較すると、下妻でやや高くなったが、他の 3 地点はほぼ同程度の濃度だった。地点間の $\text{PM}_{2.5}$ 濃度の相関をみると、全地点間で $r=0.9$ 以上となり、非常によい相関がみられた。土浦保健所と比較すると、中央値、25% 値、及び最小値は全地点で高く、県西ブロックでは土浦保健所と比較してベース濃度が高いと考えられる。また最大値も土浦保健所と比較して大きく、地点間の差も大きくなっている。

4 まとめ

茨城県南部に位置する土浦市で、FRM によるおおよそ 1 年間の長期 $\text{PM}_{2.5}$ 観測を行った結果、 $\text{PM}_{2.5}$ の年平均値は $14.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ で、年平均値の基準値 ($15\mu\text{g}/\text{m}^3$) を下回ったが、日平均値の 98 パーセンタイル値は $45.8\mu\text{g}/\text{m}^3$ で、日平均値の環境基準 ($35\mu\text{g}/\text{m}^3$) を上回った。 $\text{PM}_{2.5}$ の日平均値の環境基準を超過するような高濃度は、秋期及び

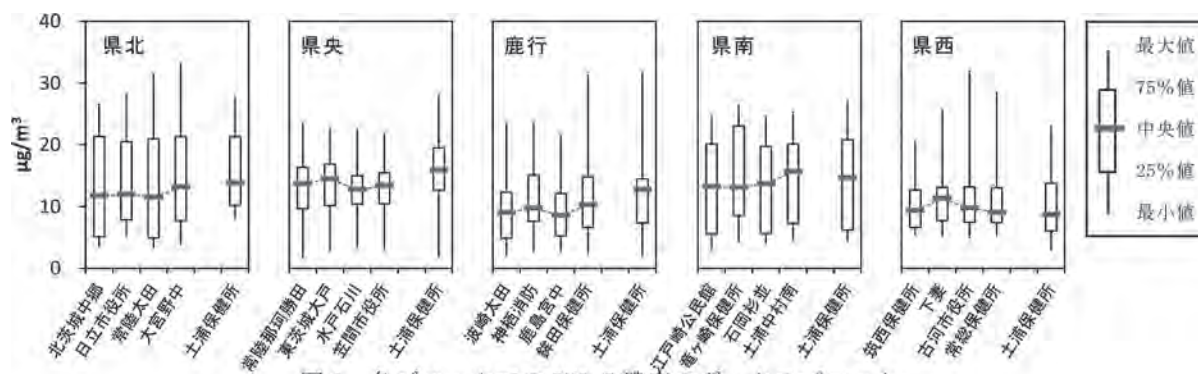


図6 各ブロックでのPM2.5濃度のボックスプロット

表5 各地点間のPM2.5の相関

県北						県央					
	北茨城中郷	日立市役所	常陸太田	大宮野中	土浦保健所		ひたちなか	東茨城大戸	水戸石川	笠間市役所	土浦保健所
北茨城中郷	1.00					ひたちなか	1.00				
日立市役所	0.92	1.00				東茨城大戸	0.93	1.00			
常陸太田	0.88	0.98	1.00			水戸石川	0.96	0.95	1.00		
大宮野中	0.86	0.96	0.99	1.00		笠間市役所	0.91	0.96	0.97	1.00	
土浦保健所	0.83	0.84	0.87	0.90	1.00	土浦保健所	0.94	0.91	0.94	0.93	1.00

鹿行						県南					
	波崎太田	神栖消防	鹿島宮中	鉦田保健所	土浦保健所		江戸崎	竜ヶ崎保健所	石岡杉並	土浦中村南	土浦保健所
波崎太田	1.00					江戸崎	1.00				
神栖消防	0.97	1.00				竜ヶ崎保健所	0.96	1.00			
鹿島宮中	0.97	0.95	1.00			石岡杉並	0.98	0.93	1.00		
鉦田保健所	0.61	0.57	0.64	1.00		土浦中村南	0.89	0.81	0.86	1.00	
土浦保健所	0.79	0.75	0.82	0.95	1.00	土浦保健所	0.99	0.97	0.98	0.87	1.00

県西					
	筑西保健所	下妻	古河市役所	常総保健所	土浦保健所
筑西保健所	1.00				
下妻	0.95	1.00			
古河市役所	0.96	0.95	1.00		
常総保健所	0.90	0.95	0.90	1.00	
土浦保健所	0.95	0.95	0.90	0.91	1.00

冬期に観測されたが、この要因の一つとして、バイオマス燃焼及び廃棄物燃焼の影響が確認でき、特に秋期では内陸部からの風向時にその影響が顕著となった。茨城県では農業が盛んなことから、バイオマス燃焼は無視できない課題の一つであり、同時に他県からの移流についても考慮する必要がある。また夏期には環境基準を超過する高濃度は観測されなかったが、従来の知見通り光化学反応の活性化によると考えられるSO₄²⁻の増加が確認でき、東寄りの風の時に顕著であった。土浦の東南東方向にはVOCや、ばい煙等の大規模発生源施設が集中する鹿島・神栖地域がある。鹿島・神栖地域ではPM2.5濃度は土浦と比較して低い傾向にあったが、鹿島・神栖で発生したガス状成分などのPM2.5の前駆物質が、二次生成に繋がっている可能性も考えられる。

県内ほぼ全域を対象とした短期調査の結果から、同一ブロック内ではほぼ同様の濃度変動となっていたが、高濃度時には同一ブロック内でも濃度に比較的大きな差が生じるケースもあった。高濃度時には広域的な汚染の影響と、ローカルな汚染の影響を切り分けて考える必要がある。

これら課題への対策を考える上では、二次生成粒子による汚染メカニズムや、一次粒子ならびに二次生成粒子の前駆物質の発生源およびその寄与を明らかにする必要がある。今後、PM2.5の高濃度地点や発生源近傍でのPM2.5の成分分析を、イオン成分のみでなく、炭素成分、無機元素成分および二次生成粒子の前駆物質であるガス状成分まで広げて実施し、その結果を元に、県内における主要な発生源および汚染メカニズムを明らかにしていく予定である。

参考文献

- 1) 環境省：微小粒子状物質暴露影響調査報告書 (2007)
- 2) 関東地方環境対策推進本部大気環境部会浮遊粒子状物質調査会議：平成 19 年度浮遊粒子状物質合同調査報告書 (2009)
- 3) 独立行政法人国立環境研究所：国立環境研究所と地方環境研究所との C 型共同研究，光化学オキシダントと粒子状物質等の汚染特性解明に関する研究，平成 19～21 年度最終報告 (2010)
- 4) 萩野浩之，小瀧美里，坂本和彦，さいたま市における初冬季の微小粒子中のレボグルコサンと炭素成分，*J.Aerosol Res.*, 21 (1), 38-44 (2006)
- 5) Kimiyo Kumagai, Akihiro Iijima, Misato Shimoda, Yoshinori Saitoh, Kuniyoshi Kozawa¹, Hiroyuki Hagino, Kazuhiko Sakamoto, Determination of Dicarboxylic Acid and Levoglucosan in Fine Particles in the Kanto Plain, Japan, for Source Apportionment of Organic Aerosols, *Aerosol and Air Quality Research*, 10, 282-291 (2010)
- 6) 坂本和彦，王青躍，水野建樹，吉門洋，兼保直樹，南関東平野における初冬季の大気粒子状物質中の塩化物の挙動と起源，*J. Aerosol Res.*, 13, 216-221 (1998)

2-2 地下水から見出された有機ヒ素化合物の 液体クロマトグラフィー/質量分析計による分析条件の検討

菅谷和寿, 山田 功¹

Investigation on the analysis condition of the organic-arsenic compounds by LC/MS

Kazuhisa SUGAYA, Isao YAMADA

キーワード : LC/MS, As, DPAA, PAA, PMAA

1 はじめに

2003年3月, 茨城県神栖市(旧神栖町)において, 地下水を水源とする飲料水による健康影響のおそれが懸念され, 井戸水の水質検査を行ったところ, 地下水の水質に係る環境基準¹⁾(0.01mg/L)の450倍ものヒ素が検出された²⁾。さらに, 原因の解明を進めたところ, 旧日本軍の化学兵器に使用された物質の原料で有機ヒ素化合物の一種のジフェニルアルシン酸(DPAA)が含まれることが判明した³⁾。

国(環境省)は汚染源掘削調査を行い, 有機ヒ素化合物を含むコンクリート様塊を発見⁴⁾し, その後, 検討を重ね当該地域の地下水汚染の汚染源はこのコンクリート様塊であるとの報告^{5), 6)}を行っている。そこで, 国と茨城県は汚染された土壌や地下水の浄化対策を行うこととした。具体的には汚染源と考えられるコンクリート様塊については, 掘り起した後, 焼却処分し, 地下水については, 汚染源の近くに浄化施設を建設し, 揚水した地下水中の有機ヒ素及び無機ヒ素化合物を吸着除去することとした。

汚染された井戸の周辺の地下水や土壌中からは, DPAA, モノフェニルアルソン酸(PAA)及びフェニルメチルアルシン酸(PMAA)が検出されている^{7~9)}が, 有機ヒ素化合物を含むおそれのある水の分析方法として環境省から示された測定方法¹⁰⁾は, 総砒素についてのものでも有機ヒ素化合物の測定については記載されていない。

DPAA, PAA及びPMAAに関する分析法は, ガスクロマトグラフィー/質量分析計(GC/MS)や液体クロマトグラフィー(イオンクロマトグラ

フィー)-誘導結合プラズマ/質量分析計(LC(IC)-ICP/MS), 液体クロマトグラフィー/タンデム質量分析計(LC/MS/MS)が利用されている。GC/MSを用いた分析では, 易分解性または難揮発性の有機ヒ素化合物を安定な揮発性の物質に誘導体化したのち, 測定に供される。過去に化学兵器として利用されたびらん剤のルイサイトやくしゃみ剤のジフェニルクロロアルシン, ジフェニルシアノアルシンはチオール誘導体化したのち, GC/MSで測定可能である¹¹⁾が, 煩雑な誘導体化やチオール試薬の匂い等問題がある。また, DPAAやPAAはチオール試薬との反応性が低く, 誘導体化にはプロパンチオール等のモノチオールの使用と加熱が必要である¹²⁾。これらの問題点の改善策としてペンタフルオロチオフェノールを用いた誘導体化法も提案されている¹³⁾が, 反応に2時間も要し, 迅速性に欠けるものである。

イオンクロマトグラフィー(IC)は液体クロマトグラフィー(LC)の一部と考えられるので, IC-ICP/MSとLC-ICP/MSは, 分離に液体クロマトグラフィーを, 検出器にICP/MSを用いる同一のコンセプトの測定方法であるといえる。LC-ICP/MSによる測定では, DPAAとPAAを測定対象にした報告^{14~16)}があるが, DPAA, PAA及びPMAAを同時分析した報告¹⁷⁾は少ない。ICP/MSは高感度でヒ素を定量できるが, 元素状イオンとして測定するため同位体のないヒ素は, マトリックスの影響や機器の感度変動の補正ができない。

LC/MS/MSは, プリカーサーイオンを選択的に分解し生成したプロダクトイオンを質量分析計で測定するため, 定性性と定量性に優れた測定方法である。LC/MS/MSを用いた測定例としては, DPAAとPAAの同時測定^{18), 19)}またはPMAAを加えた3物質同時の高感度測定^{20), 21)}が報告されている。

1 現所属 : 茨城県廃棄物対策課

しかし、広く普及している LC/MS を用いた DPAA, PAA 及び PMAA の同時分析法の報告例はなく、分析法を検討する価値があると思われる。

LC/MS の分析上の問題点として、目的成分が移動相中の不純物や夾雑成分とともに溶出されると、イオンサプレッション（イオン化抑制）又はイオンエンハンスメント（イオン化促進）される、いわゆるマトリックス効果が知られている^{22~24}。マトリックス効果が認められる測定条件での定量は不確かで、信頼性に欠けるものとなる。マトリックス効果の影響を補正し、正確な定量結果を得る方法の一つとして、目的成分を安定同位体で標識した物質を内部標準物質として使用する内部標準法がある。

そこで、DPAA, PAA 及び PMAA を同位体標識した化合物を内部標準物質として用いれば、LC/MS でも定性性と定量性を損なわずに DPAA, PAA 及び PMAA を測定できるものと考え、分析条件の検討を行い、良好な結果が得られたので報告する。

また、本分析方法を用いて汚染された地域の地下水中の有機ヒ素化合物の推移をモニタリングした結果も合わせて報告する。

2 方法

2.1 試薬

有機ヒ素化合物の標準試薬は、DPAA が和光純薬工業製のひ素分析用（97%以上）、PAA と PMAA が林純薬工業製の環境分析用試薬（99.9%以上）を使用した。また、安定同位体で標識（ラベル体）した有機ヒ素化合物の標準試薬はどれも林純薬工業製の環境分析用試薬で、DPAA と PAA は炭素を、PMAA は一部の水素を同位体置換した ¹³C₁₂-DPAA（99.5%以上）、¹³C₆-PAA（98.0%以上）及び PMAA-d₃（98.5%以上）を使用した。

移動相や標準試薬の溶解に使用した水は、関東化学製の LC/MS 用蒸留水を用いた。移動相の溶質とした炭酸水素アンモニウムは関東化学製の鹿特級を用いた。

有機ヒ素化合物の標準試薬は蒸留水で溶解し、10 mg-As/L の 3 種混合標準原液とし、適宜希釈し検量線作成用標準液とした。また、ラベル体の標準試薬は蒸留水で溶解し、10 mg-As/L の 3 種混合内部標準液とした。

2.2 測定装置

測定装置は、液体クロマトグラフィー（LC）が Agilent 製 1100 シリーズを、質量分析計（MS）が日本電子製の JMS-LCmate を使用した。

2.3 MS 条件

イオン化はエレクトロスプレー（ESI）法により行い、検出はネガティブモードとした。その他の条件を含め、Table 1 に示した条件で測定を行った。

Table 1 MS Parameter

Ionization mode	ESI
Detection mode	negative
Needle vol.	2.5kV or 3.0kV
Orifice vol.	15V
Ring Lens vol.	80V
Ion Guide vol.	6V

2.4 HPLC 条件

DPAA, PAA 及び PMAA は弱酸性の化合物と考えられるため、分析用カラムは弱陰イオン交換基を有する昭和電工製の DEAE 9A-2D（2.0 mm i.d.×150 mm）を 40℃ に保温して使用した。移動相は、DPAA 等の解離を促進させるため弱アルカリ性の炭酸水素アンモニウム水溶液を流速 0.2 mL/min のイソクラティックで送液し、試料の注入量は 10μL とした。

2.5 検量線

5 ~ 500μg/L の範囲で 6 段階の 3 種混合標準液を作成し、各濃度の標準液 1 mL を分取後、内部標準物質 100 ng を添加したものを測定試料とした。測定試料から 10μL を LC/MS に注入し、目的物質と標識した物質のピーク面積比から検量線を作成した。

2.6 測定試料の調整

環境試料は卓上遠心機（エル・エム・エス製 VS-100G）で除濁操作を行い、上澄みから 1 mL を分取し、内部標準物質 100 ng を添加したものを測定試料とした。また、高濃度が予想される環境試料は予め希釈したものを用意し、同様の操作を行い測定試料とした。

3 結果と考察

3.1 質量分析計の最適化について

目的物質を高感度で検出するためには装置を最適化する必要がある。測定に使用した機器では、その調整箇所はオリフィス電圧、リングレンズ電圧、イオンガイド電圧及びニードル電圧である。質量分析計の最適化はイオン源に 1 mg-As/L の混合標準水溶液を流し、オリフィス電圧、リングレンズ電圧、イオンガイド電圧及びニードル電圧を変化させ、有機ヒ素化合物に由来するイオンの検出強度が最大になる値を見出す方法で行った。

まず、有機ヒ素化合物に由来するイオンを特定するため、イオン源に単品の水溶液を注入し、マススペクトルを得た (Fig.1)。ベースイオン (m/z) は、DPAA が 261, PAA が 201, PMAA が 199 であったので、これらのイオンをモニターすることとした。

なお、オリフィス電圧は 5 ~ 30 V の範囲で変化させたが、検出強度への影響は僅かであったため、15 V に固定し以後の検討を行った。

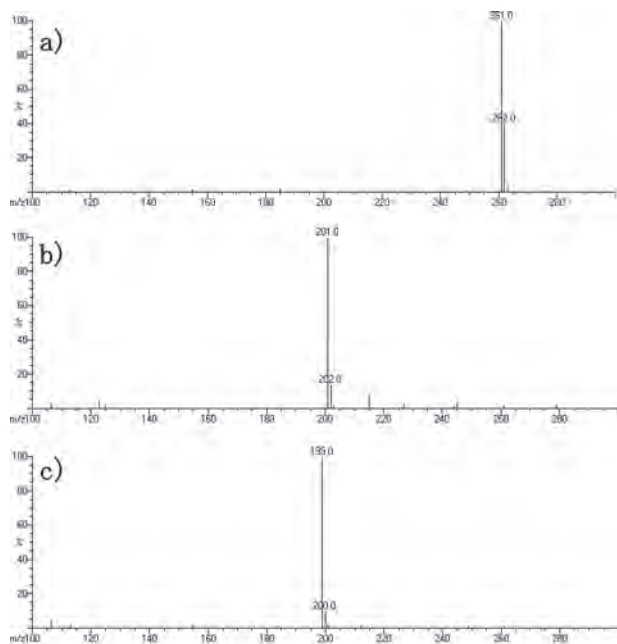


Fig.1 Mass spectrum of organic arsenic compounds.

a): DPAA, b): PAA, c): PMAA

3.1.1 リングレンズ電圧について

リングレンズ電圧の最適化は、オリフィス電圧 15 V, イオンガイド電圧 6 V, ニードル電圧 2.5

kV に固定し、リングレンズ電圧を 20 ~ 120 V の範囲で変化させ、DPAA と PAA のイオンをモニターした。その結果を Fig.2 に示す。

DPAA と PAA はリングレンズ電圧の上昇とともに検出強度が増加し、DPAA は 80 V で、PAA は 60 ~ 100 V で最大強度を示し、20 V 時と比較し 3 倍以上の検出強度の増加がみられた。しかし、それよりも高い電圧では急激に検出強度の減少がみられた。

そこで、最適なリングレンズ電圧は DPAA の強度が最大であった 80 V とした。

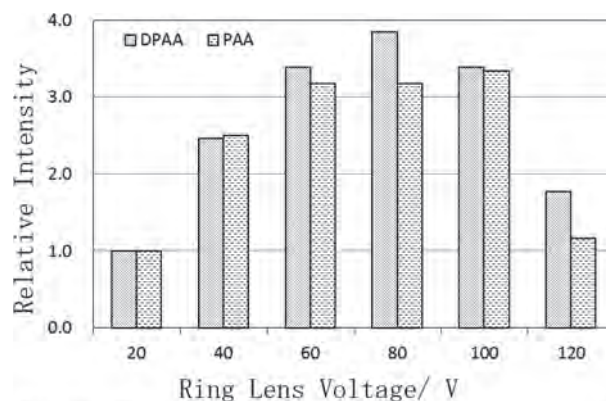


Fig.2 Relation of the ring lens voltage and intensity of DPAA and PAA.

3.1.2 イオンガイド電圧について

イオンガイド電圧の最適化は、オリフィス電圧 15 V, リングレンズ電圧 80 V, ニードル電圧 2.5 kV に固定し、イオンガイド電圧を 2 ~ 10 V の範囲で変化させ、DPAA と PAA のイオンをモニターした。電圧が 2 V 時の強度を基準とした場合の各電圧での強度比を Fig.3 に示す。DPAA と PAA

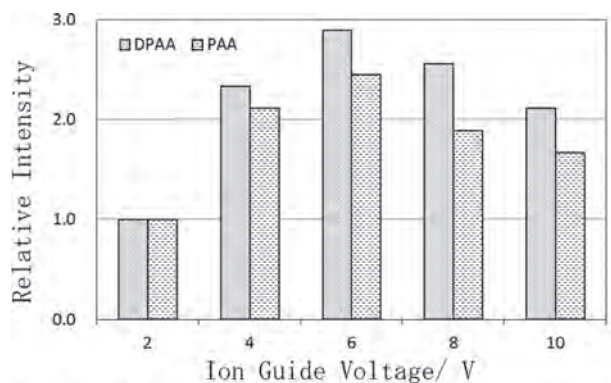


Fig.3 Relation of the ion guide voltage and intensity of DPAA and PAA.

はイオンガイド電圧の上昇とともに検出強度を増し、6Vで最高値を示した後、減少に転じた。

このことから、イオンガイド電圧の最適値は6Vと考えられた。

3.1.3 ニードル電圧について

ニードル電圧の最適化は、オリフィス電圧15V、リングレンズ電圧80V、イオンガイド電圧6Vに固定し、ニードル電圧を1～5kVの範囲で変化させた。

Fig.4にニードル電圧とニードル電圧が1kVでの強度を基準とした場合の強度変化を示す。

DPAAはニードル電圧が3.0kVをピークに検出強度の増減が認められた。PAAとPMAAは2.0及び2.5kVと強度が低下したが、3.0kVでは若干の強度増加がみられ、4.0kVではDPAAと同様に強度が低下した。

また、ニードル電圧を5kVにするとDPAA,PAA及びPMAAは検出できなくなった。

よって、最適なニードル電圧は3.0kVと考えられた。

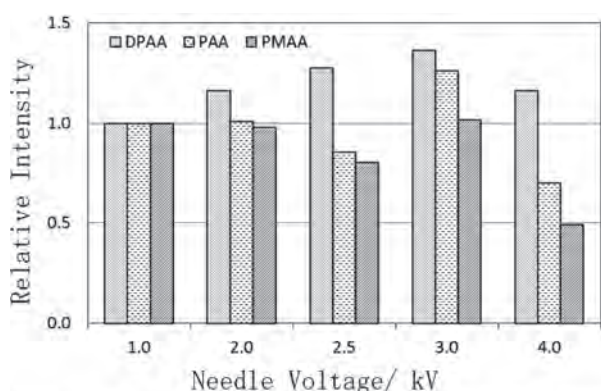


Fig.4 Relation of the needle voltage and intensity of organic arsenic compounds.

質量分析計の最適化に関する検討結果をまとめると、ニードル電圧3.0kV、オリフィス電圧15V、リング電圧80V、イオンガイド電圧6Vとなった。

3.2 HPLC 分析条件の検討

移動相の炭酸水素アンモニウムの濃度を10, 20, 40及び60mmol/Lと変化させ、DPAA, PAA及びPMAAの溶出の様子を調べた(Fig.5)。

検討した移動相の濃度範囲での溶出順序は、早いものからPMAA, DPAA, PAAであった。こ

れら物質の酸解離定数の実測値は見出せなかったが、酸解離定数を解離後の共役塩基(陰イオン)の安定性から推測すると、PAAは3個の酸素原子とフェニル基によりマイナス電荷が分散し、一番安定性が大きく、DPAAとPMAAについては、電子吸引性のフェニル基と電子供与性のメチル基の比較からフェニル基の方がよりマイナス電荷の安定化があるので、酸解離定数の大きさはPAA > DPAA > PMAAと考えられる。酸解離定数の大きな物質ほど陰イオン交換樹脂と相互作用するためPAAの溶出が最後になるものと思われる。

移動相中の炭酸水素アンモニウム濃度が10mmol/LではPAAが溶出するのに約60分を要し(a)、迅速な分析ではない。20mmol/Lと40mmol/Lでは、良好にピーク分離ができた(b, c)。60mmol/Lでは、PMAAが初めに溶出し、DPAAとPAAがほぼ同時に溶出した(d)。

20mmol/Lと40mmol/Lで溶出したピークを比較すると、前者で溶出したものの方がテーリングもなく良好なピーク形状を示した。

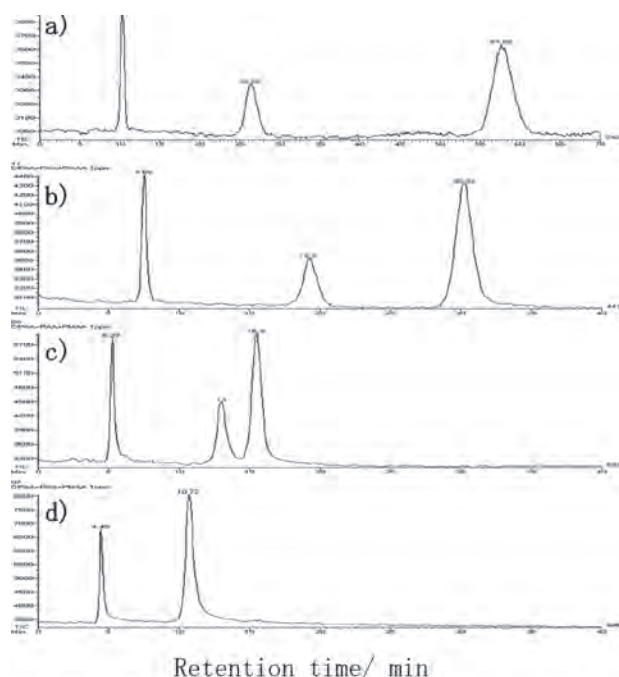


Fig.5 Chromatogram of DPAA, PAA and PMAA at another concentration of $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ eluate.

a): 10mmol/L, b): 20mmol/L, c): 40mmol/L, d): 60mmol/L

maximum of horizontal axis: b), c), d)=40min and a)=70min.

これらのことから、移動相には 20 mmol/L の濃度が適していると考えられた。

3.3 LC/MS 定量測定

3.3.1 検出下限値及び定量下限値

定量測定のために DPAA の水溶液を用いて感度調整をしたところ、ニードル電圧が 3.0kV よりも 2.5kV の方が感度の上昇がみられた。この原因として、3.1.3でも述べたようにニードル電圧が高くなると、PAA と PMAA は検出されにくくなる傾向もみられることから、DPAA についてもニードル電圧が高すぎるためと考えられた。

そこで、ニードル電圧を 3.0 kV から 2.5 kV に変更して、以後の測定を行うこととした。

DPAA, PAA 及び PMAA を定量する際のモニターイオンは Table 2 のとおりである。また、Table 2 には安定同位体で標識した化合物のモニターイオンも併せて示した。

Compound name	Monitor Ion (m/z)
DPAA	261
¹³ C ₁₂ -DPAA	273
PAA	201
¹³ C ₆ -PAA	207
PMAA	199
PMAA-d ₃	202

内部標準法による検量線は 5 ~ 500µg/L の範囲で相関係数 $r^2=0.999$ 以上の良好な直線性を示した。装置検出下限値 (IDL) 及び装置定量下限値 (IQL) は、5 µg/L の標準液を 7 回繰り返し定量した際の標準偏差を用いて (1) 式および (2) 式から算出した²⁵⁾。

$$IDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2 \quad \cdots (1)$$

$$IQL = \sigma_{n-1} \times 10 \quad \cdots (2)$$

$t(n-1, 0.05)$: 危険率 5%, 自由度 $n-1$ の t 値

σ_{n-1} : 標本標準偏差

その結果、DPAA, PAA 及び PMAA の IDL はそれぞれ、0.12µg/L, 0.30µg/L, 0.18µg/L で、IQL はそれぞれ、0.30µg/L, 0.77µg/L, 0.47µg/L であった。

なお、データのとりまとめ上 3 物質の定量下

限値は、1 µg/L とした。

3.3.2 マトリックス効果の確認

実試料を分析する際には、分析対象物質とともに共存する物質による影響、いわゆるマトリックス効果が考えられるため、検量線の傾きによる評価²⁶⁾を行った。具体的には、予め DPAA 等が含まれていないことを確認した地下水と精製水でそれぞれ調整した 5 ~ 200µg/L の標準列を用い、内部標準法と絶対検量線法で作成した検量線の傾きを比較した。

内部標準法を用いて検量線を作成した時の傾きは、DPAA については、精製水が 0.0096,

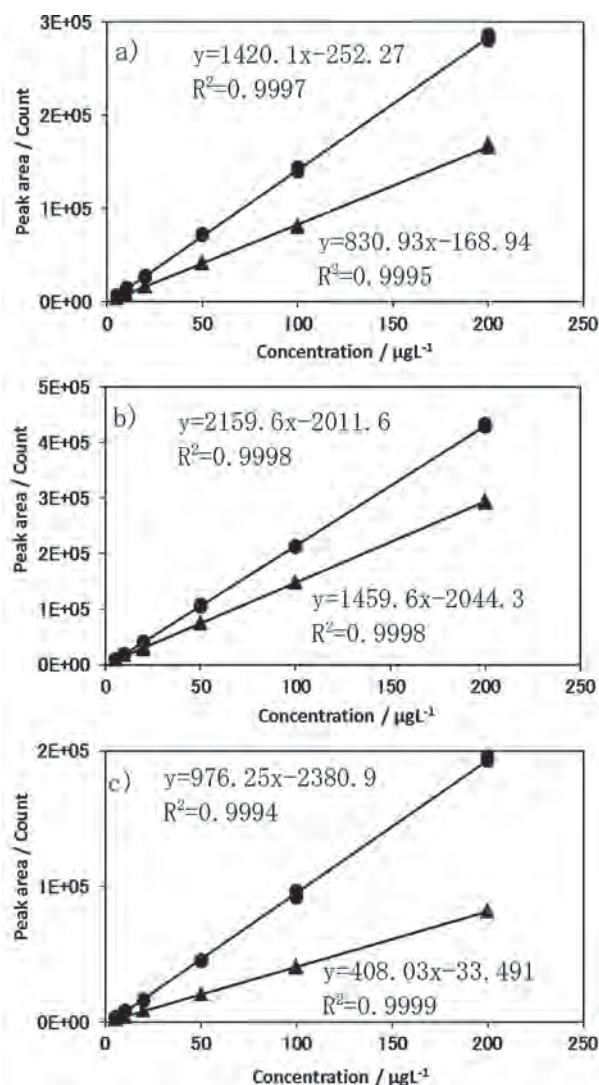


Fig.6 Calibration curves obtained from pure water and groundwater.

● : pure water, ▲ : groundwater

a) : DPAA, b) : PAA, c) : PMAA

地下水が 0.0095, PAA については, 精製水が 0.0103, 地下水が 0.0101, PMAA については, 精製水が 0.0093, 地下水が 0.0092 と同等の値を示した。

Fig.6 に絶対検量線法により作成した DPAA, PAA および PMAA の検量線を示す。

内部標準法を用いない場合の DPAA の検量線の傾きは, 精製水が 1420.1, 地下水が 830.93 と, 地下水の場合はイオン化が抑制されていた。PAA の検量線の傾きは, 精製水が 2159.6, 地下水が 1459.6, PMAA の検量線の傾きは, 精製水が 976.25, 地下水が 408.03 と, 地下水ではいずれもイオン化が抑制されていた。

なお, 内部標準法により検量線を作成した場合は, 精製水と地下水の検量線の傾きは同等であり, 正確な定量結果を得るには内部標準法により測定する必要性があらためて確認された。

4 環境試料(地下水)の分析

2009年7月から2011年11月の間で月1回の調査を行うこととしたが, 2011年3月及び4月は東北太平洋沖地震により地下水を汲み上げる施設が被災したため調査を行わなかった。

Fig.7 に地下水中の総ヒ素濃度に対する DPAA, PAA 及び PMAA の占める割合を示した。

DPAA は 2011 年 2 月までは総ヒ素濃度の約 85% を占めていたが, 2011 年 5 月からは占有率

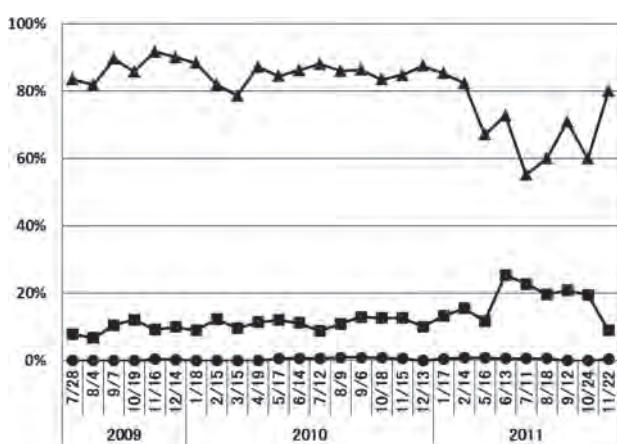


Fig. 7 Concentration ratio of organic arsenic compounds for total arsenic concentrations in groundwater.

▲ : DPAA, ■ : PAA, ● : PMAA

が低下するとともに変動が大きくなった。PAA は 2011 年 2 月までは総ヒ素濃度の約 11% を占めていたが, 2011 年 5 月から 10 月の間は約 20% を占め, DPAA とは対照的に増加した時期があった。PMAA は総ヒ素濃度に対し最大でも 1% で, 大きな変動は見られなかった。

2011 年 5 月以降はこれまで揚水していなかった井戸や矢板鋼板で囲まれた外側の井戸からも揚水を行ったため, 総ヒ素に対する有機ヒ素化合物の比率が変動したものと推測される。

一方, 一部の微生物は DPAA を PAA やヒ酸, その他のヒ素化合物に代謝分解することが知られており^{27), 28)}, 神栖市内の水田土壌からも単離されている²⁸⁾。

これらを考え合わせると, 揚水する井戸の地下環境では, 微生物群や代謝活性の差異から, DPAA や PAA が様々に代謝され, 結果として有機ヒ素化合物の存在比率が異なった地下水が狭い範囲に存在することとなり, その地下水を揚水したために総ヒ素に対する有機ヒ素化合物の比率が変動したものと解釈できる。

5 まとめ

有機ヒ素化合物 DPAA, PAA および PMAA の LC/MS を用いる分析法を検討した。最適と考えられる測定条件は, 分析カラムに陰イオン交換カラム DEAE 9A-2D (2.0 i.d.×150 mm), 溶離液に 20mmol/L 炭酸水素アンモニウム水溶液を用い, 検出条件は, イオン化に ESI-Negative, ニードル電圧 2.5kV または 3.0kV とし, オリフィス電圧 15V, リング電圧 80V, イオンガイド電圧 6V であった。

この測定条件で装置定量下限値を確認したところ, DPAA 0.30 μ g/L, PAA 0.77 μ g/L, PMAA 0.47 μ g/L と 1 μ g/L を下回る良好なものであった。また, 同位体標識した化合物を用いた内部標準法による定量はマトリックス効果による影響を受けることなく良好に定量できることが判明した。

この分析方法を用い地下水中の有機ヒ素濃度を約 2 年間にわたってモニターしたところ, 2011 年 3 月 11 日の地震前後での水質の変化を捉えた。原因は揚水井戸を変更したことによるものと推察された。

参考文献

- 1) 地下水の水質汚濁に係る環境基準について(平成9年3月13日環告10号, 改正平成20年4月1日環告41号) .
- 2) 石井一弘, 玉岡晃, 大塚藤男(2003) ジフェニルアルシン酸等による井戸水汚染と健康影響, 第11回ヒ素シンポジウム講演要旨集, 1-2.
- 3) 石崎睦雄, 柳岡知子, 中村美樹, 白田忠雄, 上野清一, 小室道彦, 柴田美也子, 北村立実, 鈴木八重子, 笹本明子, 本田彰, 花岡成行, 緒方剛, 土井幹雄(2003) 井戸水から検出されたフェニル化ヒ素化合物について, 第11回ヒ素シンポジウム講演要旨集, 43-44.
- 4) 環境省(2005) 神栖町におけるヒ素含有コンクリート様の塊の発見について, 報道発表資料, 平成17年1月14日, <http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=5633>. (平成24年6月時点) .
- 5) 環境省(2005) 茨城県神栖町における汚染メカニズム解明のための調査 中間報告書(平成17年6月), <http://www.env.go.jp/chemi/report/h17-07/index.html>. (平成24年6月時点) .
- 6) 環境省(2007) 茨城県神栖市における汚染メカニズム解明のための調査 地下水汚染シミュレーション等報告書(平成19年6月), <http://www.env.go.jp/chemi/report/h19-02/index.html>. (平成24年6月時点) .
- 7) 伊藤安紀, 伊藤誠治, J.S.Edmonds, 柴田康行, 森田正敏(2006) LC/ICP-MSとLC/MSの併用による未知フェニルヒ素化合物の同定, プラズマ分光分析研究会第68講演会講演要旨集, 35-42.
- 8) 野口綾乃, 木下健司, 伊藤裕康, 森田昌敏, 貝瀬利一(2005) 土壌中ジフェニルアルシン酸, フェニルアルソン酸の検出法の検討, 第14回環境化学討論会要旨集, 224-225.
- 9) J.S.Edmonds, T.Nakayama, T.Kondo, M.Morita(2006) Diastereoisomerism of thiol complexes of arsenic acids and pseudoasymmetry of arsenic: a ¹H and ¹³C NMR study, *Magn, Reson, Chem.*, 44, 151-162.
- 10) 環境省環境管理局水環境部企画課(2005) ジフェニルアルシン酸等のスクリーニングを目的とした水中の総砒素測定について(平成17年7月) .
- 11) 花岡成行(2004) 旧日本軍化学剤関連化合物の分析とその課題, *THE CHEMICAL TOMES*, 194, 11-16.
- 12) 花岡成行, 長澤英子, 野村晃次, 和田丈晴(2005) チオール誘導体化—GC/MS法による有機ヒ素化合物の分析, 第14回環境化学討論会講演要旨集, 770-771.
- 13) K.Suk.KIM, R.SHINOHARA, K.ARIZONO, Y.KANETSUNA, M.KOGA(2005) A Rapid and Sensitive Analysis of Diphenylarsinic Acid in Water by Gas Chromatography/Mass Spectrometry *Anal.Sci.*, 21, 513-516.
- 14) 木下健司, 石崎睦雄, 野口政明, 松田智憲, 垣見英登, 伊藤裕康, 貝瀬利一(2004) 井水, 生体試料中のジフェニルアルシン酸の分析法の検討, 第13回環境化学討論会講演要旨集, 144-145.
- 15) 今井志保, 王寧, 尹順子(2005) 高速液体クロマトグラフ-ICP質量分析計を用いた水試料中のジフェニルアルシン酸およびフェニルアルソン酸の定量, 第14回環境化学討論会講演要旨集, 226-227.
- 16) 今井志保, 川中洋平, 王寧, 尹順子(2005) 高速液体クロマトグラフィー/誘導結合プラズマ質量分析計による水試料中のジフェニルアルシン酸及びフェニルアルソン酸の定量, *BUNSEKI KAGAKU*, 54, 631-636.
- 17) 野口綾乃, 木下健司, 伊藤裕康, 森田昌敏, 貝瀬利一(2005) 土壌微生物によるジフェニルアルシン酸の分解および土壌中ジフェニルアルシン酸, フェニルアルソン酸の検出法の検討, 第14回環境化学討論会講演要旨集, 224-225.
- 18) 辻野一茂, 倉谷和代, 八木孝夫, 柴田康行, 森田昌敏(2004) LC-MS/MSを用いたジフェニルアルシン酸及びモノフェニルアルソン酸の分析, 第13回環境化学討論会講演要旨集, 150-151.
- 19) 小縄幸司, 池田和枝, 竹田宗也, 立花茂雄, 今北毅, 中山準平(2005) 土壌及び水質試

- 料を対象とした LC/MS/MS を用いたジフェニルアルシン酸及びフェニルアルソン酸の分析, 第 14 回環境化学討論会講演要旨集, 228-229.
- 20) 辻野一茂, 稲垣知恵, 八木孝夫, 柴田康行, 森田昌敏 (2005) LC-MS/MS を用いたフェニルヒ素化合物分析, 第 14 回環境化学討論会講演要旨集, 230-231.
- 21) T.WADA, E.NAGASAWA, S.HANAOKA (2006) Simultaneous determination of degradation products related to chemical warfare agents by high-performance liquid chromatography/mass spectrometry, *Appl. Organometal. Chem.*, 20, 573-579.
- 22) 滝埜昌彦, 代島茂樹, 山口憲治, 中原武利 (2001) 液体クロマトグラフィー/エレクトロスプレーイオン化質量分析法による河川水中農薬類の一斉分析, *BUNSEKI KAGAKU*, 50, 309-317.
- 23) 小林裕子 (2009) 液体クロマトグラフィー/質量分析及び液体クロマトグラフィー/タンデム質量分析法による残留農薬分析, *BUNSEKI KAGAKU*, 58, 985-997.
- 24) 望月直樹 (2011) 食の安全における LC-MS/MS 分析の問題点, *YAKUGAKU ZASSHI*, 131, 1019-1025.
- 25) 環境省環境保健部環境安全課 (2009) 化学物質環境実態調査の手引き (平成 20 年度版), p.76.
- 26) A.GAMBARO, R.ZANGRANDO, P.GABRIELLI, C.BARBANTE, P.CESCON (2008) Direct Determination Levoglucosan at the Picogram per Milliliter Level in Antarctic Ice by High-Performance Liquid Chromatography / Electrospray Ionization Triple Quadrupole Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, 80, 1649-1655.
- 27) M.HEMPEL, B.DAUS, C.VOGT, H.WEISS (2009) Natural attenuation potential of phenylarsenicals in anoxic groundwaters, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 6989-6995.
- 28) N.HARADA, K.TAKAGI, K.BABA, K.FUJII, A.IWASAKI (2010) Biodegradation of diphenylarsinic acid to arsenic acid by novel soil bacteria isolated from contaminated soil. *Biodegradation*, 21, 491-499.

2-3 有害大気汚染物質調査事業

1 目的

大気環境中には多様な発生源からの多種の物質が含まれており，中には継続的に摂取した場合，人の健康を損なうおそれがある有害大気汚染物質がある。大気汚染防止法により県はその汚染状況を把握することとされており，有害大気汚染モニタリング指針に基づき優先的に対策に取り組むべき物質（優先取組物質）について，県民への健康影響を確認する。

2 調査方法

(1) 調査期間・地点

調査は平成23年4月から平成24年3月までの間に月1回の頻度で，図1に示す県内8地点で実施した。

調査地点は，一般環境として水戸石川，日立多賀，土浦保健所，筑西保健所の4地点，固定発生源周辺として神栖消防，神栖下幡木，鹿嶋平井の3地点，幹線道路沿道として土浦中村南の1地点である。

(2) 調査対象物質

優先取組物質全23物質のうち，測定マニュアル¹⁾に定められている21物質を対象とし，その物性により次のとおり区分した。

- ① 揮発性有機化合物：ベンゼン，トリクロロエチレン，テトラクロロエチレン，ジクロロメタン，アクリロニトリル，塩化ビニルモノマー，クロロホルム，1,2-ジクロロエタン，1,3-ブタジエン，塩化メチル，トルエン，酸化エチレン
- ② 多環芳香族炭化水素：ベンゾ[a]ピレン
- ③ アルデヒド類：ホルムアルデヒド，アセトアルデヒド
- ④ 金属類：水銀，ニッケル，ヒ素，ベリリウム，マンガン，クロム

(3) 採取方法及び分析方法

揮発性有機化合物は真空容器（ステンレス製内面不活性化処理済，6L）に約3.0mL/minの流量で24時間採取した大気を捕集管濃縮-ガスクロマトグラフ質量分析法（GC/MS）で分析した。なお，酸化エチレンは臭化水素コーティングの捕集管に大気を約700mL/minの流量で24時間通気し，捕集剤を溶媒で抽出後，GC/MSで分析した。

多環芳香族炭化水素は大気を流量700又は750L/minの流量で24時間吸引し，石英ろ紙上に捕集し，その一部を溶媒で抽出後，蛍光検出器付高速液体クロマトグラフ（HPLC）で分析した。

アルデヒド類はオゾン除去能を有する固相カラムの後段にジフェニルヒドラジンを含む固相カラムを装着し約100mL/minの流量で誘導体化しながら捕集し，後段の固相カラムを溶媒で抽出後，紫外可視検出器付HPLCで分析した。

水銀は金コーティングの捕集管に大気を約100mL/minの流量で24時間通気し，捕集管を加熱気化冷原子吸光計に装着し分析した。また，水銀を除く金属類は多環芳香族炭化水素を捕集した石英ろ紙の一部を混酸で分解後，誘導結合プラズマ質量分析計で分析した。



図1 調査地点

3 結果の概要

県内 8 地点の調査結果を環境省から発表された平成 22 年度全国調査の集計結果²⁾とともに表 1 に示す。

有害大気汚染物質については年平均値をもって評価することと定められており、年平均値は、月毎の測定値が検出下限値未満の場合は検出下限値の 2 分の 1 を、それ以上の値の場合は月毎の測定値を、それぞれ加算し平均した。

(1) 環境基準が設定されている 4 物質

ア ベンゼン

表 1 に示すとおり全ての地点で環境基準 $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ より低い値であった。

最大値は神栖消防の $2.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最小値は日立多賀の $0.84 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、県平均値では $1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と全国平均値 $1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と同値であった。

イ トリクロロエチレン

表 1 に示すとおり全ての地点で環境基準 $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を大きく下回っていた。

最大値は筑西保健所の $0.64 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最小値は鹿嶋平井の $0.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、県平均値では $0.27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と全国平均値 $0.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ より低い値であった。

ウ テトラクロロエチレン

表 1 に示すとおり全ての地点で環境基準 $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を大きく下回っていた。

最大値は日立多賀、土浦保健所、筑西保健所の $0.20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最小値は鹿嶋平井の $0.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、県平均値では $0.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と全国平均値 $0.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と同等の値であった。

エ ジクロロメタン

表 1 に示すとおり全ての地点で環境基準 $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を大きく下回っていた。

最大値は日立多賀の $2.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最小値は神栖下幡木の $0.73 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、県平均値では $1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と全国平均値 $1.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ より低い値であった。

(2) 指針値が設定されている 8 物質

ア アクリロニトリル

表 1 に示すとおり全ての地点で指針値 $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ より低い値であった。

最大値は土浦中村南の $0.048 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最小値は水戸石川と神栖下幡木の $0.030 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、県平均値では $0.038 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と全国平均値 $0.073 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の半分程度の値であった。

イ 塩化ビニルモノマー

表 1 に示すとおり全ての地点で指針値 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ より低い値であった。

最大値は神栖消防で $1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最小値は筑西保健所の $0.054 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、県平均値では $0.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と全国平均値 $0.055 \mu\text{g}/\text{m}^3$ より高値であった。

神栖消防は、近傍の測定地点である鹿嶋平井及び神栖下幡木も高値であることから、鹿島臨海コンビナートの影響を受けていることが示唆された。

ウ クロロホルム

表 1 に示すとおり、全ての地点で指針値 $18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ より低い値であった。最大値は土浦中村南

の $0.27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最小値は鹿嶋平井の $0.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、県平均値では $0.21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と全国平均値 $0.19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ より若干高い値であった。

エ 1,2-ジクロロエタン

表 1 に示すとおり全ての地点で指針値 $1.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ より低い値であった。最大値は神栖消防の $0.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最小値は水戸石川と日立多賀の $0.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、県平均値では $0.27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と全国平均値 $0.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ より高値であった。神栖消防の推移は他の測定地点の推移とは異なり特徴的で、発生源からの影響を強く受けていることが示唆された。

オ 1,3-ブタジエン

表 1 に示すとおり全ての地点で指針値 $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ より低い値であった。最大値は神栖消防の $0.20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最小値は日立多賀の $0.084 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、県平均値では $0.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と全国平均値 $0.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と同程度の値であった。

カ 水銀及びその化合物

表 1 に示すとおり全ての地点で指針値 $40 \text{ng}/\text{m}^3$ より低い値であった。最大値は神栖消防の $2.9 \text{ng}/\text{m}^3$ 、最小値は水戸石川の $1.7 \text{ng}/\text{m}^3$ であり、県平均値では $2.2 \text{ng}/\text{m}^3$ と全国平均値 $2.0 \text{ng}/\text{m}^3$ と同程度の値であった。

キ ニッケル化合物

表 1 に示すとおり全ての地点で指針値 $25 \text{ng}/\text{m}^3$ より低い値であった。最大値は神栖消防の $4.2 \text{ng}/\text{m}^3$ 、最小値は水戸石川の $1.5 \text{ng}/\text{m}^3$ であり、県平均値では $2.7 \text{ng}/\text{m}^3$ と全国平均値 $4.0 \text{ng}/\text{m}^3$ より低い値であった。

ク ヒ素及びその化合物

表 1 に示すとおり全ての地点で指針値 $6 \text{ng}/\text{m}^3$ より低い値であった。最大値は水戸石川の $1.7 \text{ng}/\text{m}^3$ 、最小値は神栖消防の $1.1 \text{ng}/\text{m}^3$ であり、県平均値では $1.4 \text{ng}/\text{m}^3$ で全国平均値 $1.4 \text{ng}/\text{m}^3$ と同値であった。

(3) その他の 9 物質

ア 塩化メチル

表 1 に示すとおりどの調査地点も $1.2 \sim 1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲にあり、県平均値も $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と全国平均値 $1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と同程度であった。

イ トルエン

表 1 に示すとおり最大値は土浦保健所の $5.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最小値は鹿嶋平井の $3.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、県平均値では $4.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と全国平均値 $8.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の半分以下の値であった。

ウ 酸化エチレン

表 1 に示すとおり最大値は神栖消防の $0.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最小値は水戸石川の $0.048 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、県平均値では $0.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で全国平均値 $0.088 \mu\text{g}/\text{m}^3$ より高い値であった。神栖消防の高い値は、発生源からの影響を強く受けていることが示唆された。

VI 研究報告等

エ ベンゾ[a]ピレン

表 1 に示すとおり最大値は神栖消防の 0.46 ng/m^3 、最小値は水戸石川の 0.12 ng/m^3 であり、県平均値では 0.26 ng/m^3 と全国平均値 0.21 ng/m^3 のより若干高い値であった。

オ ホルムアルデヒド

表 1 に示すとおり最大値は神栖消防の $4.6 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ 、最小値は水戸石川の $2.8 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ であり、県平均値では $3.8 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ で全国平均値 $2.4 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ より高い値であった。

カ アセトアルデヒド

表 1 に示すとおり最大値は土浦中村南の $2.6 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ 、最小値は水戸石川の $1.9 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ であり、県平均値では $2.3 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ と全国平均値 $2.0 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ より若干高い値であった。

キ ベリリウム及びその化合物

表 1 に示すとおり最大値は土浦中村南の 0.031 ng/m^3 、最小値は水戸石川の 0.018 ng/m^3 であり、県平均値では 0.024 ng/m^3 と全国平均値 0.030 ng/m^3 より低い値であった。

ク マンガン及びその化合物

表 1 に示すとおり最大値は神栖消防と土浦中村南の 30 ng/m^3 、最小値は水戸石川の 11 ng/m^3 であり、県平均値では 24 ng/m^3 と全国平均値 25 ng/m^3 と同程度の値であった。

ケ クロム及びその化合物

表 1 に示すとおり最大値は土浦中村南の 5.4 ng/m^3 、最小値は水戸石川の 1.7 ng/m^3 であり、県平均値では 3.7 ng/m^3 と全国平均値 5.6 ng/m^3 より低い値であった。

4 まとめ

環境基準あるいは指針値を有する項目は、全ての調査地点で環境基準または指針値以下の結果であるとともに、他の項目も過去の結果と同程度であったことから、有害大気汚染物質による大気環境への影響は認められないと考えられる。

参考文献

- 1) 環境省 (2011) 有害大気汚染物質測定方法マニュアル (平成 23 年 3 月改定)
- 2) 環境省 (2012) 平成 22 年度大気汚染状況について (有害大気汚染物質モニタリング調査結果),

表1 平成23年度調査結果(年平均)

単位:揮発性有機化合物, アルデヒド類... $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 多環芳香族炭化水素, 金属類... ng/m^3

地点名	水戸 石川	日立 多賀	土浦 保健所	筑西 保健所	神栖 消防	神栖 下幡木	鹿嶋 平井	土浦 中村南	県内 調査 地点 平均	全国平均 及び範囲 ¹⁾	環境 基準値 及び 指針値	
区分	一般環境				固定発生源周辺			幹線道 路沿道				
測定期間	H23.4~H24.3											
揮発性 有機 化合物	ベンゼン	0.94	0.84	1.2	1.2	2.2	1.0	1.1	1.2	1.2	1.2 (0.50~ 2.8)	3
	トリクロ エチレン	0.32	0.22	0.28	0.64	0.16	0.16	0.15	0.26	0.27	0.44 (0.0081 ~10)	200
	テトラクロ エチレン	0.19	0.20	0.20	0.20	0.18	0.16	0.15	0.19	0.18	0.17 (0.0076 ~1.4)	200
	ジクロロ エタン	0.91	2.6	0.83	1.5	0.92	0.73	0.86	0.77	1.1	1.6 (0.28~ 16)	150
	アクリロニ トリル	0.030	0.044	0.034	0.040	0.038	0.030	0.039	0.048	0.038	0.073 (0.0075 ~1.3)	2 (指針値)
	塩化ビニ ルモノマ ー	0.057	0.11	0.067	0.054	1.2	0.18	0.36	0.065	0.26	0.055 (0.0014 ~1.7)	10 (指針値)
	クロロホル ム	0.22	0.25	0.23	0.21	0.18	0.17	0.16	0.27	0.21	0.19 (0.0060 ~1.5)	18 (指針値)
	1,2-ジ クロロエタ ン	0.16	0.16	0.19	0.18	0.76	0.27	0.24	0.20	0.27	0.16 (0.0045 ~1.2)	1.6 (指針値)
	1,3-ジ クロロエタ ン	0.10	0.084	0.11	0.12	0.20	0.096	0.10	0.13	0.12	0.14 (0.0052 ~1.6)	2.5 (指針値)
	塩化メチ ル	1.2	1.2	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.4 (1.1~ 3.1)	-
	トルエン	3.4	3.7	5.3	5.2	3.9	3.1	3.0	4.6	4.0	8.7 (1.0~ 65)	-
酸化エチ レン	0.048	-	-	-	0.42	-	-	0.069	0.18	0.088 (0.018~ 0.46)	-	
多環芳香族 炭化水素	ベンゾ[a] ピレン	0.12	-	-	-	0.46	-	-	0.19	0.26	0.21 (0.020 ~1.7)	-
アルデヒド 類	ホルム アルデヒド	2.8	-	-	-	4.6	-	-	4.0	3.8	2.4 (0.42~ 5.3)	-
	アセト アルデヒド	1.9	-	-	-	2.3	-	-	2.6	2.3	2.0 (0.53~ 5.2)	-
金属類	水銀 及びその 化合物	1.7	-	-	-	2.9	-	-	2.1	2.2	2.0 (0.79~ 4.0)	40 (指針値)
	ニッケル 化合物	1.5	-	-	-	4.2	-	-	2.6	2.7	4.0 (0.48~ 21)	25 (指針値)
	ヒ素 及びその 化合物	1.7	-	-	-	1.1	-	-	1.3	1.4	1.4 (0.16~ 38)	6 (指針値)
	ベリリウム 及びその 化合物	0.018	-	-	-	0.023	-	-	0.031	0.024	0.030 (0.0022 ~0.62)	-
	マンガン 及びその 化合物	11	-	-	-	30	-	-	30	24	25 (1.1~ 280)	-
クロム 及びその 化合物	1.7	-	-	-	4.1	-	-	5.4	3.7	5.6 (0.36~ 93)	-	

1) 環境省水・大気環境局, 平成22年度大気汚染状況について(有害大気汚染物質モニタリング調査結果)

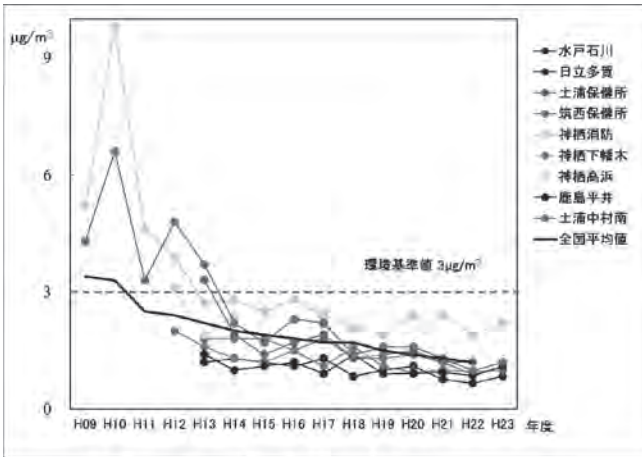


図2 ベンゼンの経年変化

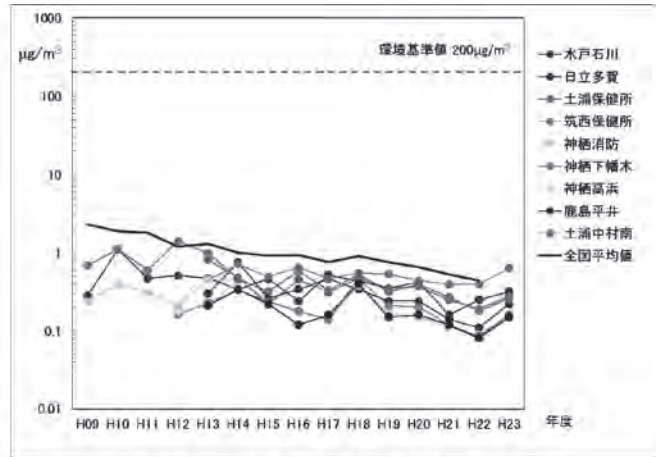


図3 トリクロロエチレンの経年変化

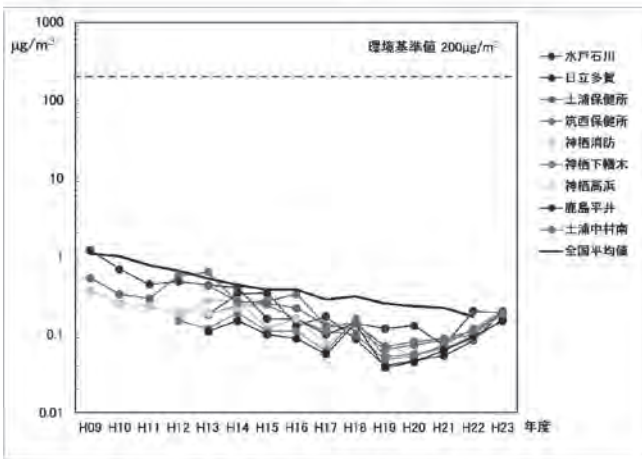


図4 テトラクロロエチレンの経年変化

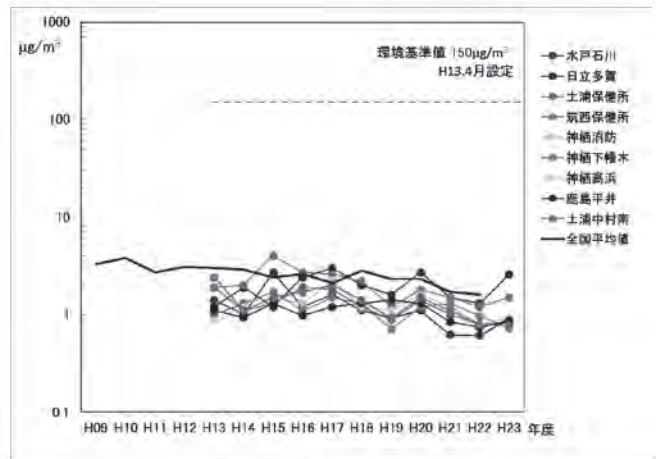


図5 ジクロロメタンの経年変化

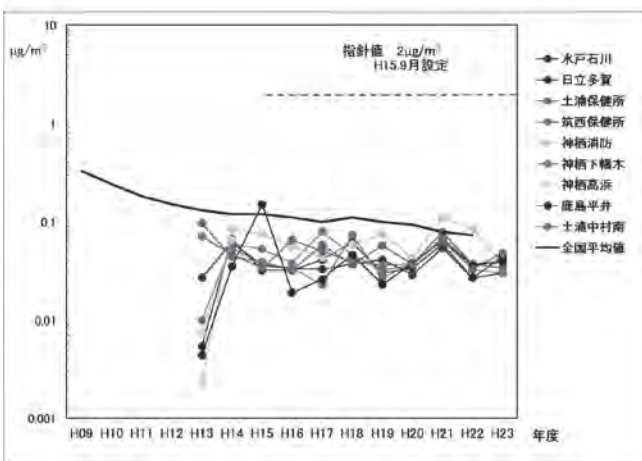


図6 アクリロニトリルの経年変化

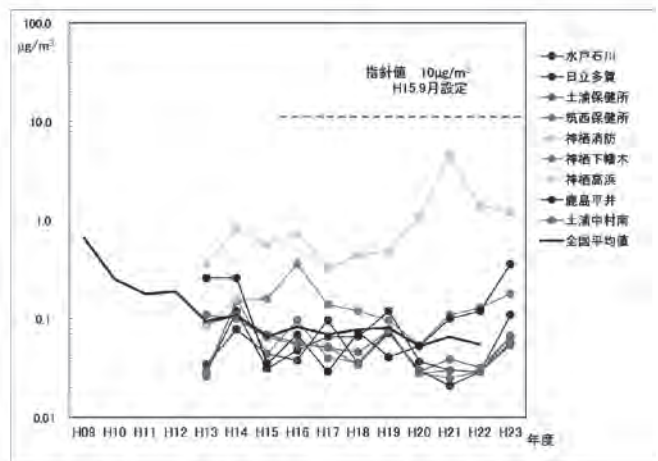


図7 塩化ビニルモノマーの経年変化

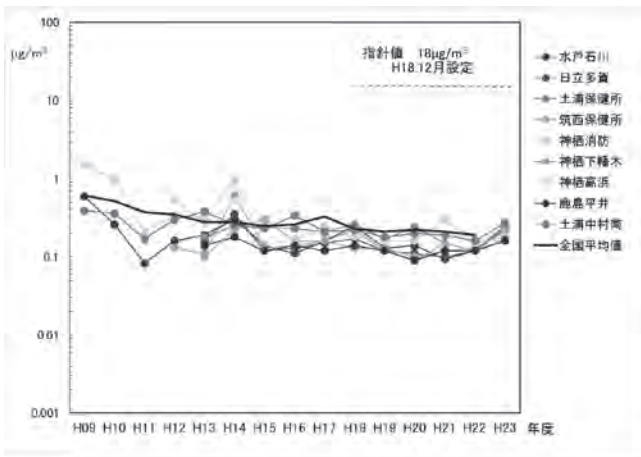


図8 クロロホルムの経年変化

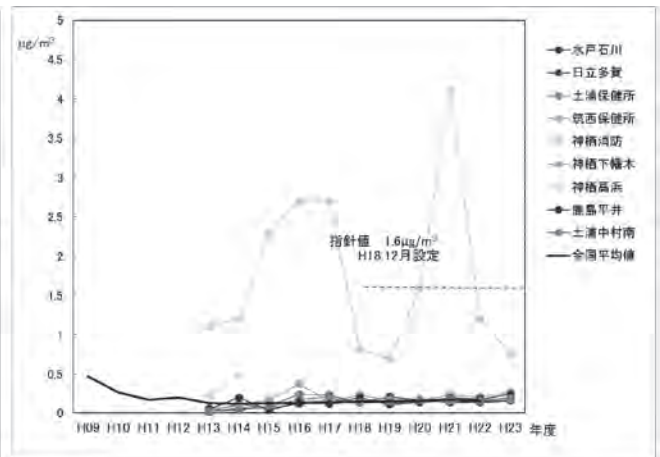


図9 1,2-ジクロロエタンの経年変化

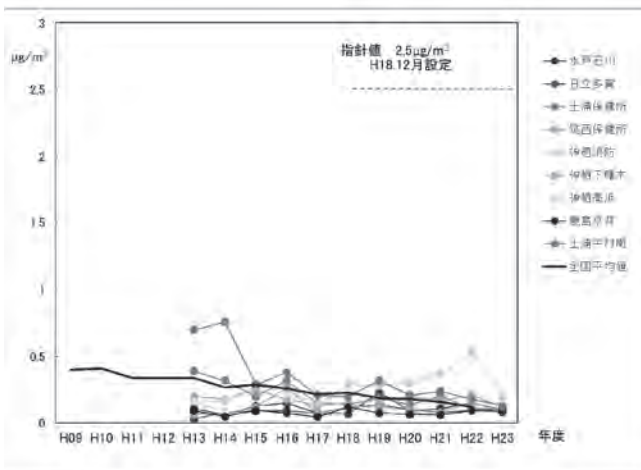


図10 1,3-ブタジエンの経年変化

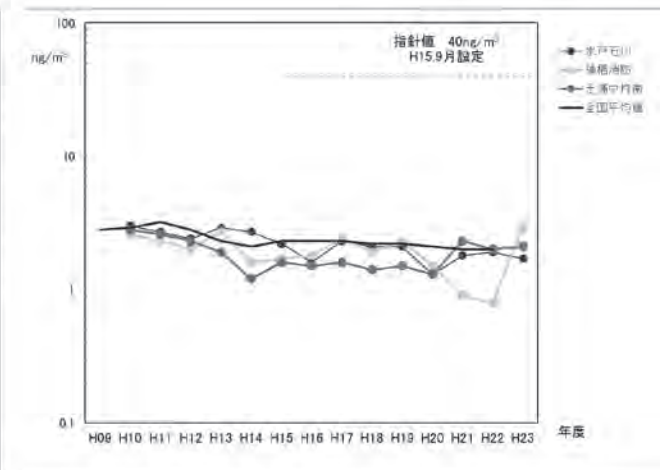


図11 水銀及びその化合物の経年変化

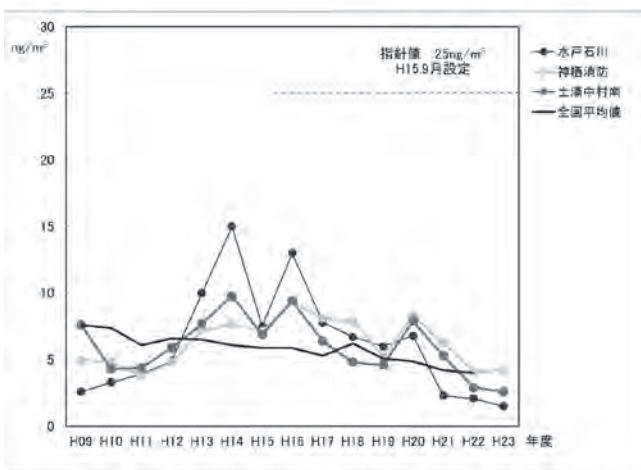


図12 ニッケル化合物の経年変化

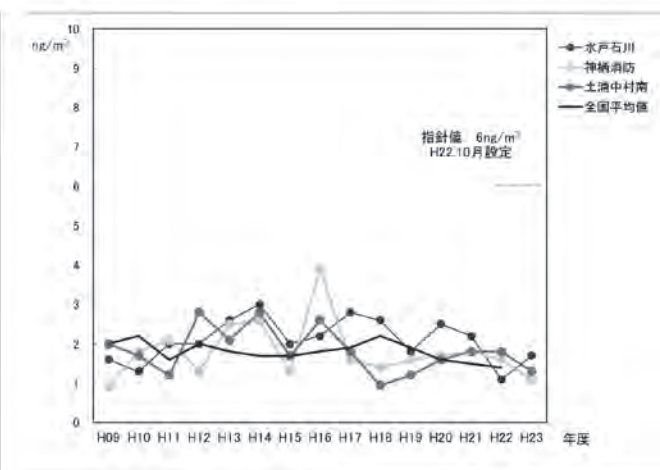


図13 ヒ素及びその化合物の経年変化

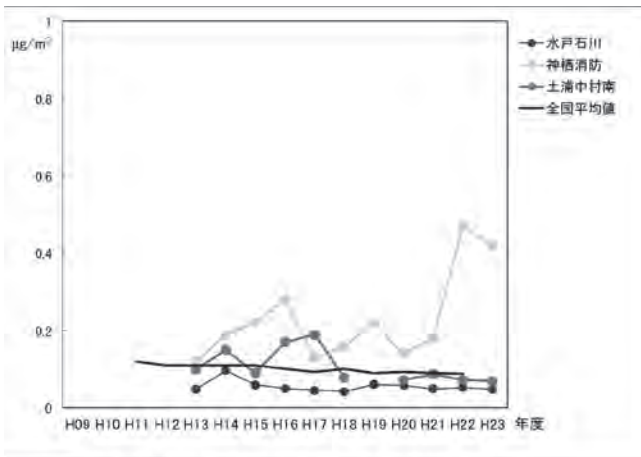


図 1 4 酸化エチレンの経年変化

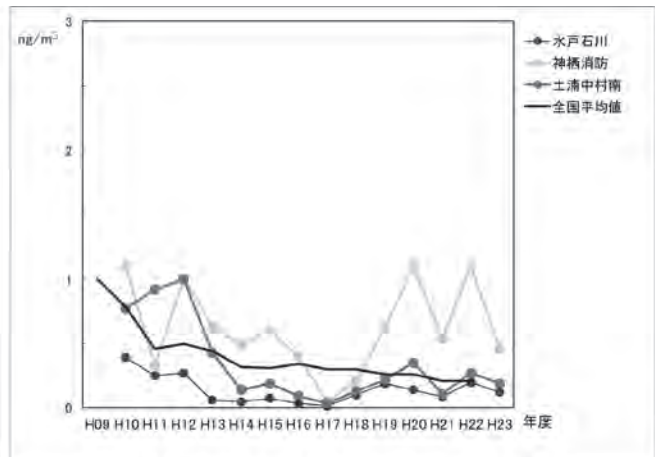


図 1 5 ベンゾ[a]ピレンの経年変化

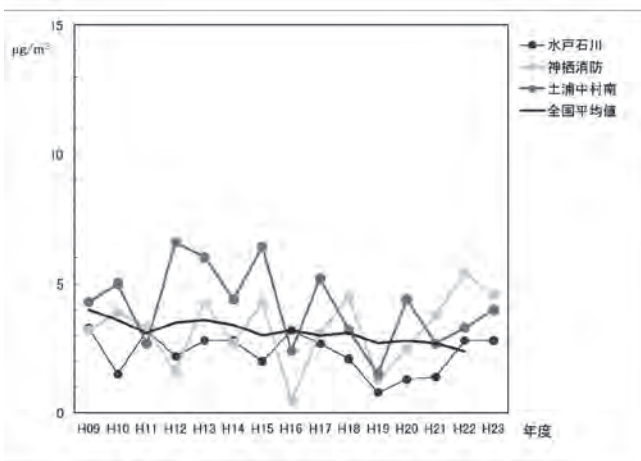


図 1 6 ホルムアルデヒドの経年変化

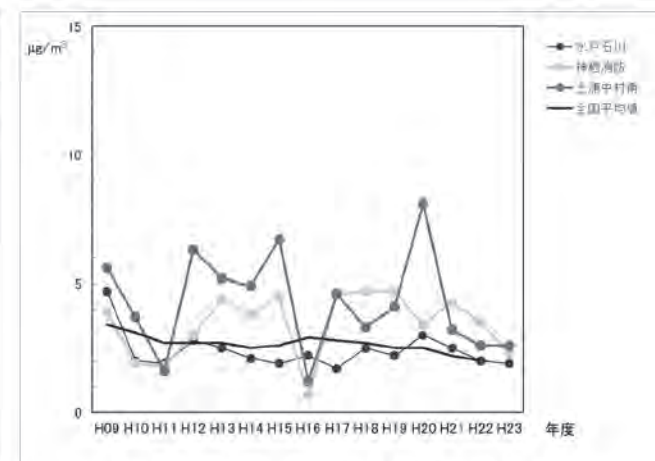


図 1 7 アセトアルデヒドの経年変化

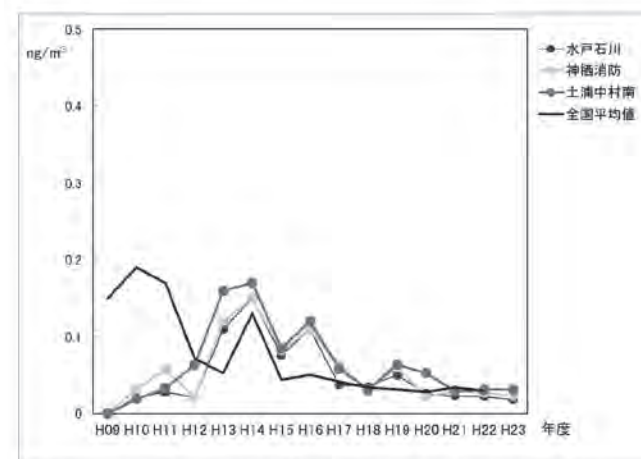


図 1 8 ベリリウム及びその化合物の経年変化

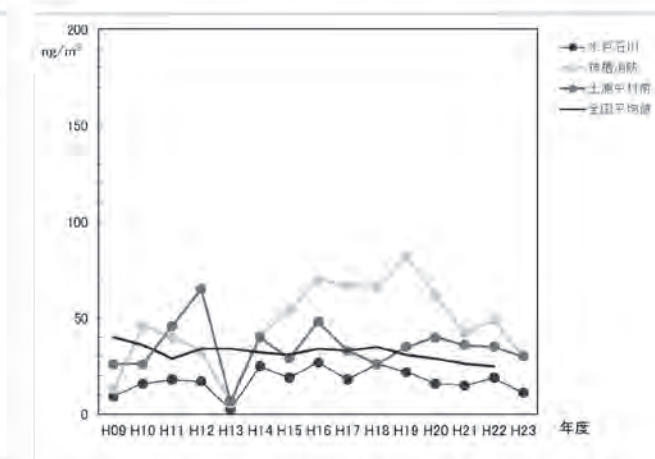


図 1 9 マンガン及びその化合物の経年変化

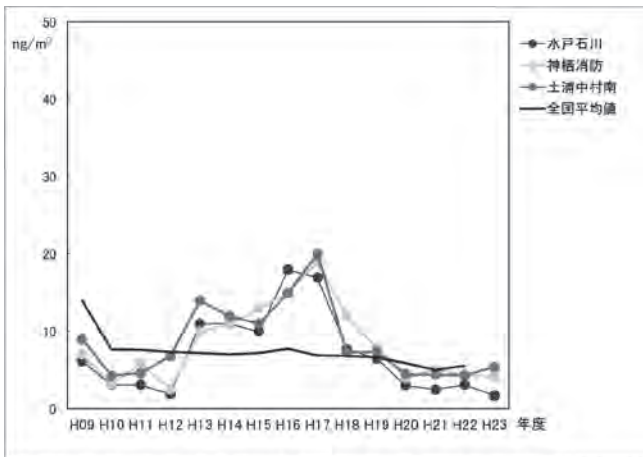


図20 クロム及びその化合物の経年変化

2-4 大気環境中のフロン濃度調査事業

1 目的

オゾン層の破壊物質¹⁾である特定フロン及び温室効果ガス²⁾である代替フロン等の環境濃度を測定することにより、大気環境の実態を継続的に調査することとした。

2 調査方法

(1) 調査期間及び地点

調査は平成23年5月から平成24年2月の間に4回、図1に示す一般環境5地点（日立市、水戸市、神栖市、土浦市、筑西市）に所在する大気測定局舎で行った。

調査地点の概況は、

- 1) 日立多賀局舎は住宅地に囲まれた公園内に位置し、東南方向約200mに国道6号線が走っている。
- 2) 水戸石川局舎は周囲を住宅に囲まれており、南方向約400mに国道50号線が走っている。
- 3) 神栖消防局舎は国道124号線に面した公官庁の駐車場の一角にあり、北東方向約500mから先に石油化学コンビナートが所在している。
- 4) 土浦保健所局舎は保健所の駐車場の一角にあり、付近には雑木林、国立病院及び住宅などがある。
- 5) 筑西保健所局舎は商業地域内に位置する保健所の一角にあり、北方向約100mには国道50号線が走っている。



図1 調査地点

(2) 調査対象物質及び測定方法

調査は特定フロン調査としてCFC-12, CFC-113, CFC-11の3物質を対象に水戸市において、代替フロン等調査として四塩化炭素, 1,1,1-トリクロロエタン, HCFC-21, HCF-22, HCFC-141b, HCFC-142b, HCFC-123, HCFC-124, HCFC-225ca, HCFC-225cb, HFC-134aの11物質を対象に県内5地点において実施した。また、測定方法は有害大気汚染物質調査マニュアル³⁾に基づき真空容器（ステンレス製内面不活性化処理済, 6L）に約3 mL/minの流量で24時間採取した環境大気をガスクロマトグラフ質量分析法で行った。

表1に調査結果として地点毎の年平均値とともに比較のため環境省が行った結果⁴⁾も合わせて記載した。

3 結果の概要

(1) 特定フロン

特定フロンは水戸のみの調査であるため昨年度の測定値と比較するとCFC-11は同程度で、CFC-12とCFC-113は若干低下した。

図2に平成5年度からの本県と北海道及び川崎市の特定フロンの濃度推移を示す。CFC-11の濃度推移は、調査を開始した平成5年度からほぼ横ばいであり、また大気中濃度は県外2地点の範囲内か、それより小さい値で推移している。CFC-12については、過去に県外2地点と比較して本県の濃度が大きくなる年度も見られたが、19年度以降は2地点と同程度の値で推移している。CFC-113の濃度推移は、調査を開始した平成11年度から横ばいあり、また大気中濃度も県外2地

点と同程度である。

(2) 代替フロン等

代替フロン等について前年度と比較すると、四塩化炭素、1,1,1-トリクロロエタン、HCFC-225cb 及び HFC-134a は前年度と同程度の測定結果であった。また、HCFC-21、HCFC-22、HCFC-124、HCFC-141b 及び HFC-134a は前年度よりも低値で、HCFC-142b は高値であった。なお、HCFC-123 と HCFC-225ca は全ての調査において不検出であったため表 1 には検出下限値の半分の値を記載した。

県平均値と県外の測定結果を比較すると、四塩化炭素と 1,1,1-トリクロロエタンは北海道と同程度で、HCFC-22 と HFC-134a は北海道よりも高く、川崎と同程度であった。HCFC-141b と HCFC-142b は川崎よりも高値であった。

図 3 に調査を開始した平成 17 年度からの各物質の県平均値の推移を示す。グラフは年間平均値が 0.05ppbv を下回るものは右のグラフに、それ以外のものを左のグラフに示した。

左のグラフについては、四塩化炭素と HCF-134a はほぼ横ばいで、HCFC-141b は低下傾向に、HCFC-22 は平成 20 年度にかけて上昇したが、その後は低下傾向にある。

右のグラフについては、HCFC-124 と HCFC-142b は変動が大きいが、それ以外の物質は概ね横ばいである。

表 1 平成 23 年度調査結果

単位：ppbv

物質名	地点別年平均値					H23年度	H22年度	経年調査結果 ¹⁾	
	水戸	日立	土浦	筑西	神栖	県平均	県平均	北海道	川崎
<特定フロン>									
CFC-11	0.26	-	-	-	-	0.26	0.25	0.23	0.26
CFC-12	0.52	-	-	-	-	0.52	0.61	0.54	0.56
CFC-113	0.084	-	-	-	-	0.084	0.098	0.076	0.08
<代替フロン等>									
四塩化炭素	0.11	0.10	0.12	0.095	0.10	0.10	0.090	0.091	-
1,1,1-トリクロロエタン	0.010	0.011	0.011	0.011	0.010	0.011	0.0086	0.009	-
HCFC-21	0.0035	0.0030	0.0030	0.0030	0.0034	0.0032	0.011	-	-
HCFC-22	0.32	0.36	0.48	0.44	0.29	0.38	0.51	0.21	0.39
HCFC-123	0.0009	0.0009	0.0009	0.0009	0.0009	0.0009	0.0010	-	-
HCFC-124	0.013	0.0093	0.0078	0.0078	0.0069	0.0090	0.037	-	-
HCFC-141b	0.091	0.082	0.069	0.11	0.062	0.083	0.12	0.023	0.042
HCFC-142b	0.049	0.060	0.035	0.026	0.024	0.039	0.021	0.022	0.030
HCFC-225ca	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0020	-	-
HCFC-225cb	0.0010	0.0021	0.0008	0.0026	0.0015	0.0016	0.0020	-	-
HFC-134a	0.10	0.075	0.11	0.099	0.098	0.096	0.12	0.064	0.11

1) 平成22年度オゾン層等の監視結果に関する年次報告書、平成23年8月、環境省

北海道は1,8月(月6試料測定)の平均値、川崎は3月から翌年の2月まで1日12回測定(年間約4000回測定)の中央値

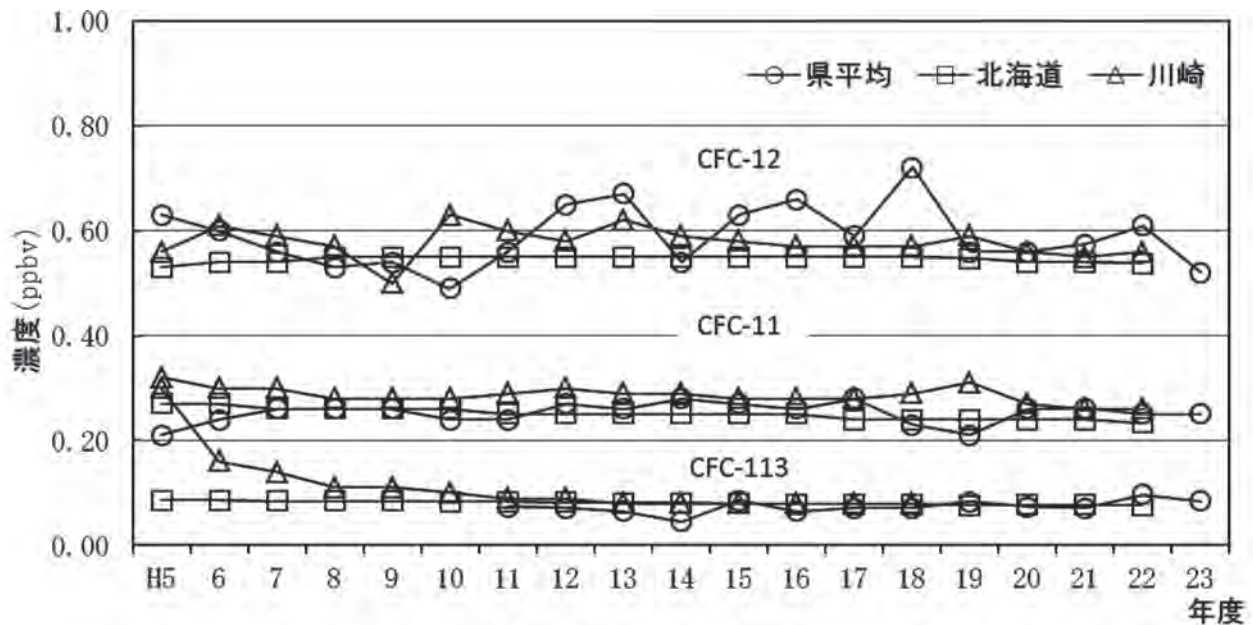


図2 特定フロンの推移

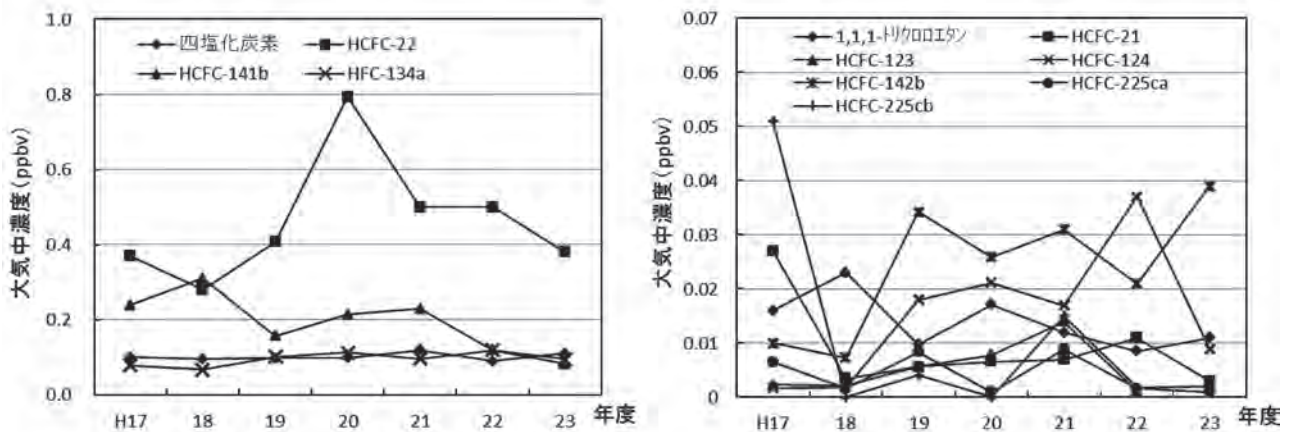


図3 代替フロンの推移

参考文献

- 1) 特定物質の規制等によるオゾン層の保護に関する法律 (昭和 63 年 5 月 20 日法律第 53 号)
- 2) 地球温暖化対策の推進に関する法律 (平成 10 年 10 月 9 日法律第 117 号)
- 3) 有害大気汚染物質測定方法マニュアル (平成 23 年 3 月改定), 環境省 (2011)
- 4) 平成 22 年度オゾン層等の監視結果に関する年次報告書, 環境省 (2011)

2-5 酸性雨の実態把握調査事業

1 目的

茨城県内の酸性雨の経年的変化を把握するとともに全国環境研協議会酸性雨広域大気汚染調査研究部会（以下、全環研酸性雨部会という）が実施する酸性雨全国調査に参加し、広域的な降雨の酸性化機構を解明することを目的とする。

2 方法

(1) 調査期間及び試料採取

調査は平成23年3月29日から24年3月27日までの降雨を対象とし、霞ヶ浦環境科学センター(図1)の敷地内に設置した降水時開放型自動降水捕集装置(小笠原計器製 US-330)で捕集した降雨を約一月分毎に回収し、降雨試料とした。

(2) 測定項目及び測定方法

降水量は、重量法で求めた貯水量を捕集面積で除して算出した。その他の測定項目は、pH(堀場 pHメーター F-52, 電極型式 6377), 電気伝導率(METTER TOLEDO SevenMulti, 電極型式 InLab®720), イオン成分(SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), DIONEX ICS-2000)とした。なお、測定項目の精度管理は、環境省の湿性沈着モニタリング手引き書¹⁾に従い、イオンバランス又は電気伝導率バランスが基準範囲を超える場合は、再分析を行った他、財団法人日本環境衛生センターアジア大気汚染研究センターが実施する降水インターラボ調査に参加し、分析技術の向上と測定データの信頼性の確保に努めた。

3 結果の概要

(1) 調査結果概要

月毎にまとめた降雨の採取期間を表1に、また、月毎の測定結果を表2に示す。月毎のpHは、4.48～5.38の範囲にあり、年平均値4.97と酸性雨の目安とされる5.6より低く、依然として酸性雨が観測されている。

なお、平成23年度の年平均値は、平成22年度の5.07より低く、全国の酸性雨調査結果²⁾の平均値4.82より高かった。

(2) 経年変化

当調査の調査地点は、平成18年度までは水戸市石川(水戸)としてきたが、平成17年度からの霞ヶ浦環境科学センター(土浦)への移転に伴い、17, 18年度の2年間の調査で、水戸と土浦の地点間差が小さいことを確認し、19年度からは調査地点としている。pHの推移は図2に示すように上昇傾向にあり、全国の調査結果²⁾と比較しても高値である。

4 まとめ

茨城県内の降雨のpHは全国平均よりは高いものの、酸性雨の目安とされる値(5.6)よりは低いことから、今後とも動向を注視する必要があると考えられる。

参考文献

- 1) 環境省(2001)湿性沈着モニタリング手引き書(第2版)
- 2) 環境省(2012)平成22年度酸性雨調査結果について、<http://www.env.go.jp/earth/acidrain/monitoring/h22/index.html>
(平成24年6月時点)

2-6 大気環境中の石綿調査事業

1 目的

県民の健康被害の未然防止と生活環境の保全を図るため、大気環境中の石綿濃度を測定し、実態を把握する。

2 調査内容

2.1 調査項目

一般環境（住宅地域）における大気中の石綿繊維数濃度（繊維数 本/L）

2.2 調査地点

土浦保健所 1 地点（図 1）

2.3 試料採取期間

夏期及び冬期に 1 日 4 時間、3 日間試料を採取した。

2.4 調査方法

アスベストモニタリングマニュアル第 3 版¹⁾による。



図 1 調査地点

3 調査結果

調査結果を表 1 に示す。

石綿濃度は、夏期 0.32 本/L、冬期 0.057 本/L であった。土浦保健所における石綿濃度は、図 2 に示すとおり全国²⁾と同程度のレベルとなっている。

表 1 調査結果

測定地点	調査時期	調査日	石綿繊維数濃度 (本/L)		天候	主風向	風速 (m/秒)
			幾何平均				
土浦保健所 大気測定局舎	夏期	平成23年8月9日(火) 12:00~16:00	0.44	0.32	晴	東南東	2.9
		平成23年8月10日(水) 10:15~14:11	0.22		晴	南	3.0
		平成23年8月11日(木) 10:00~14:00	0.34		晴	北北西	1.3
	冬期	平成24年1月5日(木) 10:00~14:00	0.057	0.057	晴	西	5.3
		平成24年1月6日(金) 10:00~14:00	0.057		晴	西北西	1.5
		平成24年1月7日(土) 10:00~14:00	0.057		晴	北西	2.6
	県平均値				0.19		

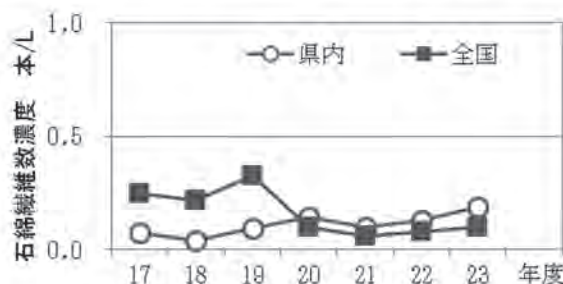


図 2 一般環境(住宅地域)における石綿繊維数濃度

(平成 22, 23 年度の全国の値は、総繊維数濃度)

参考資料

- 1) 環境省：アスベストモニタリングマニュアル第 3 版 平成 19 年 5 月
- 2) 環境省：アスベスト大気濃度調査計画策定等調査業務報告書（平成 17～23 年度）

2-7 百里飛行場周辺地域における航空機騒音実態調査事業

1 目的

航空機騒音に係る環境基準の類型が当てはめられた百里飛行場周辺地域の環境基準の達成状況を把握し、航空機騒音を防ぐ各種施策の推進を図ることを目的として調査を実施した。

2 調査方法

(1) 調査地点

航空機騒音に係る環境基準の I 類型を当てはめた地域（茨城町、小美玉市、銚田市、行方市、かすみがうら市）及び大洗町の計 10 地点にて測定した（図 1）。

なお、昨年までの測定地点であった小貫小学校は、東日本大震災により立入禁止となったため、南原生活改善センターに変更して測定を行った。

(2) 調査期間

測定期間

H23.6.3 ~ 10.6 の内に 2 週間

年間値推定期間

H23.4.1 ~ H24.3.31 の 1 年間

(3) 測定及び評価方法

航空機騒音の測定・評価は環境庁告示¹⁾及び公定マニュアル²⁾に基づき、短期測定地点（2 週間）の WECPNL を年間測定している測定局の測定値で補正し、年間平均 WECPNL 推定値を算出した。

また、平成 25 年 4 月から新たな評価指標である時間帯補正等価騒音レベル（Lden）へ移行することを鑑み、短期測定地点の測定データより WECPNL と Lden を算出し、両者の比較を行った。



図 1 調査地点

3 結果

(1) 平成 23 年度調査結果

各地点の年間平均 WECPNL 推定値を環境基準値（I 類型：70WECPNL）と照合すると、小美玉市下吉影南原公民館で 74.4WECPNL と 10 地点中 1 地点で環境基準を超過し、その他の地点はすべて環境基準以下であった（表 1）。

下吉影南原公民館における 2 週間の騒音発生回数は 10 地点中最大の 734 回であり、2 週間の WECPNL 平均値も 75.5WECPNL と 10 地点中最大であった。

Lden については、2 週間のデータであるが 45.4~61.4dB の範囲であり、新たな環境基準（I 類型：57dB）を超過したのは、WECPNL と同じ地点である下吉影南原公民館（61.4dB）であった。

表1 平成23年度調査結果

調査地点	測定期間	騒音発生数					最大騒音ピークレベル (dB)	2週間のWECPNL平均値 (WECPNL)	年間平均WECPNL推定値 (WECPNL)
		0時～7時	7時～19時	19時～22時	22時～0時	合計			
県立消防学校	H23. 9. 23～10. 6	0	90	1	0	91	99.7	65.1	64.1
広浦放射能局舎	H23. 6. 3～6. 9 H23. 6. 16～6. 22	0	288	30	0	318	90.5	64.4	64.9
隠谷公民館	H23. 6. 3～6. 16	0	343	8	0	351	83.7	59.5	55.3
下吉影南原公民館	H23. 9. 23～10. 6	0	690	44	0	734	104.2	75.5	74.4
旭スポーツセンター	H23. 9. 23～10. 6	0	224	2	0	226	98.9	70.1	69.1
当間小学校	H23. 6. 3～6. 16	0	97	0	0	97	97.3	64.7	63.0
南原生活改善センター	H23. 9. 23～10. 6	0	59	3	0	62	93.9	63.6	62.5
手賀小学校	H23. 6. 3～6. 16	0	236	15	0	251	92.8	65.2	61.0
田伏中台総合センター	H23. 6. 3～6. 16	0	184	17	0	201	95.7	66.2	62.0
神山集落センター	H23. 9. 23～10. 6	0	72	2	0	74	92.4	61.0	60.0

(2) 経年変化

「年間平均WECPNL推定値」の経年的な状況を表2及び図2に示す。各調査地点における「年間平均WECPNL推定値」の変化率は絶対値で0.01WECPNL/年から0.38WECPNL/年の範囲であり、変化率の単純平均で平均-0.16WECPNL/年と全体的に僅かに減少傾向を示している。隠谷公民館では変化率が-0.38WECPNL/年と最も強い減少傾向がみられたが、環境基準超過が続く下吉影南原公民館の他、当間小学校および手賀小学校の3地点については、変化率が±0.1WECPNL/年未満と小さい状況である。

表2 年間平均WECPNL推定値の総括表

調査地点名	H22とH23の比較	調査開始からH23まで (*印は測定期間H5～H23)				
		最大	最小	平均	変化率	標準偏差
県立消防学校*	17.2	64.1	46.9	61.2	-0.16	4.2
広浦放射能局舎	-1.9	68.0	60.0	65.0	-0.13	2.6
隠谷公民館	-5.3	70.0	55.0	63.6	-0.38	4.3
下吉影南原公民館	-4.8	79.2	69.0	74.4	0.09	3.0
旭スポーツセンター	4.9	73.0	60.0	68.7	-0.18	2.6
当間小学校	-2.3	77.0	60.0	68.2	0.01	4.0
小貫小学校及び南原生活改善センター*注)	-4.1	70.0	62.5	66.1	-0.26	2.2
手賀浄水場及び手賀小学校注)	-3.2	70.0	52.0	62.8	-0.07	3.7
田伏中台総合センター	-3.7	72.0	50.0	67.5	-0.16	5.1
神山集落センター	-2.7	68.0	59.0	64.0	-0.33	2.6
最大	17.2	79.2	—	74.4	0.09	5.1
最小	-5.3	—	46.9	61.2	-0.38	2.2
平均	7.6	—	—	67.9	-0.16	3.5

注) 小貫小学校 H5～H22 南原生活改善センター H23 単位: WECPNL, 変化率はWECPNL/年
手賀浄水場 H3～H18 手賀小学校 H19～H23 に実施

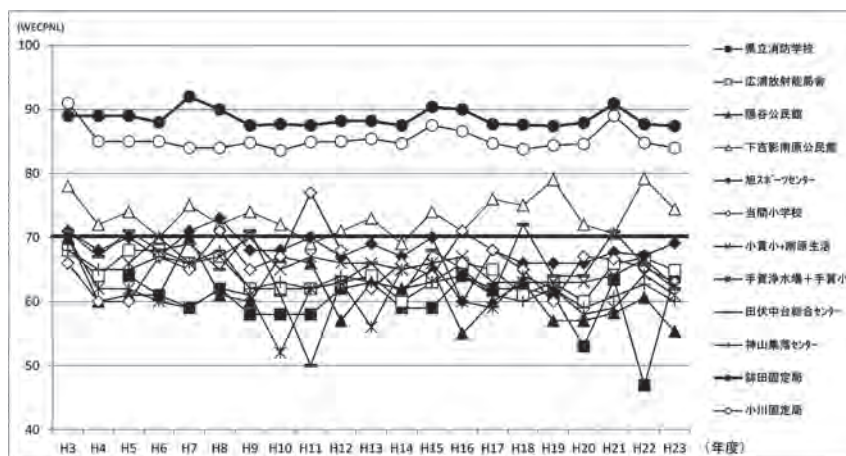


図2 年間平均 WECPNL 推定値の経年変化グラフ

(3) WECPNL と Lden の比較

図 3-1, 3-2 に WECPNL と Lden の相関図を示す。

図 3-1 は、各地点の 2 週間値における相関 (n=10) であり、図 3-2 は WECPNL=0 (Lden=0) の日を除く、全地点 延べ 97 日分の相関 (n=97) をとったものである。

本年度においては、ほぼ $Lden = WECPNL - 13$ の直線付近に分布し、従来の環境基準 (I 類型: 70WECPNL) を満たす地点は、新たな環境基準 (I 類型: 57dB) を概ね満たすことが推測された。

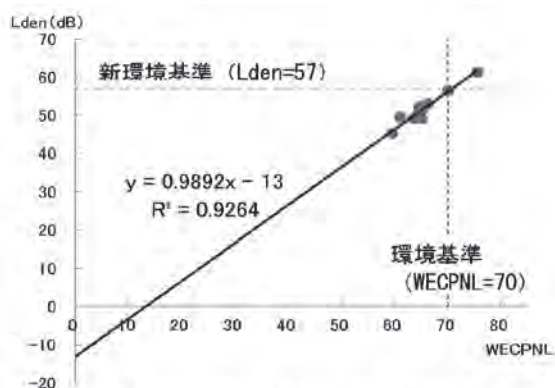


図 3-1 地点別平均による Lden/WECPNL 比較

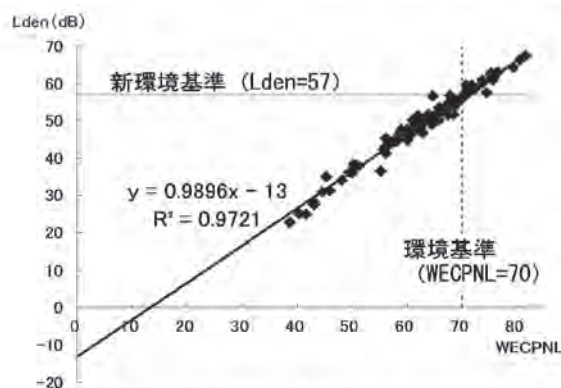


図 3-2 全データによる Lden/WECPNL 比較

4 まとめ

航空自衛隊百里飛行場周辺の環境基準 I 類型当てはめ地域内 8 地点、当てはめ地域外 2 地点の計 10 地点において、14 日間の短期測定を実施した結果、「年間平均 WECPNL 推定値」が環境基準値 (70WECPNL) を超過したのは下吉影南原公民館 (小美玉市) の 1 地点であり、74.4WECPNL であった。

調査地点全体の「年間平均 WECPNL 推定値」は、経年的に横ばいから僅かに減少傾向を示している。

また、WECPNL から Lden へ評価指標が移行されても、それぞれの測定結果間の相関が高いことから、環境基準の達成状況に大きな差異が生じる可能性は少ないものと推測された。

参考文献

- 1) 航空機騒音に係る環境基準について (昭和 48 年 12 月 27 日環境庁告示第 54 号)
- 2) 航空機騒音測定マニュアル (昭和 63 年 7 月環境庁大気保全局) (平成 21 年 7 月環境省水・大気環境局)

2-8 化学物質環境実態調査事業

1 目的

化学物質環境実態調査は、昭和49年から一般環境中における化学物質の残留状況を継続的に把握することを目的に実施されてきた。その調査結果は、P R T R制度の候補物質の選定、環境リスク評価及び社会的要因から必要とされる物質等の環境安全性評価、化学物質による環境汚染の未然防止等に役立てられている。

2 平成23年度調査概要

この調査は環境省からの委託事業であり、初期環境調査、詳細環境調査及びモニタリング調査からなる。

(1) 初期環境調査

「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」における指定化学物質の指定について検討が必要とされる物質、社会的要因から調査が必要とされる物質等の環境残留状況を把握することを目的とした調査¹⁾。

ア 試料採取

水質：平成23年11月6日に利根川河口かもめ大橋（神栖市）で船上からステンレスバケツで表層水を採取した。

大気：平成23年10月18～21日に常総保健所敷地内にある大気測定局舎屋上（常総市）、平成23年10月25～28日に波崎太田一般環境大気測定局舎屋上（神栖市）の2地点で採取した。

イ 調査対象物質

水質：イソブチルアルコール、コバルト及びその化合物、11-ケトテストステロン、1,2,4,5-テトラクロロベンゼン、フルオランテン、メタクリル酸 *n*-ブチル、メチル=ベンゾイミダゾール-2-イルカルバマートの7物質。このうち、メタクリル酸 *n*-ブチルは分析も行った。

大気：2-アミノエタノール、4-ビニル-1-シクロヘキセンの2物質。
このうち、4-ビニル-1-シクロヘキセンは分析も行った。

(2) 詳細環境調査

「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」（以下「化審法」という。）における特定化学物質及び監視化学物質、環境リスク初期評価を実施すべき物質等の環境残留状況を把握することを目的とした調査¹⁾。

ア 試料採取

水質：平成23年11月6日に利根川河口かもめ大橋（神栖市）で船上からステンレスバケツで表層水を採取した。

イ 調査対象物質

水質：*o*-クロロアニリン、*m*-クロロアニリン、*p*-クロロアニリン、*o*-ジクロロベンゼン、2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-*sec*-ブチルフェノールの5物質。

(3) モニタリング調査

「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約（POP s 条約）」の対象物質及びその候補となる可能性のある物質並びに化審法の特定化学物質及び監視化学物質等のうち、環境残留性が高く環境残留実態の推移の把握が必要な物質を経年的に調査することを目的とした調査¹⁾。

ア 試料採取

水質：平成 23 年 11 月 6 日に利根川河口かもめ大橋（神栖市）で船上からステンレスバケツで表層水を採取した。

底質：平成 23 年 11 月 6 日に利根川河口かもめ大橋（神栖市）で船上からステンレス製採泥器で採取した。

生物：平成 23 年 11 月 29 日に三陸沖で漁獲したサンマを試料に調整した。

大気：平成 23 年 9 月 6～12 日と平成 23 年 12 月 1～8 日に霞ヶ浦環境科学センター屋上（土浦市）で採取した。

イ 調査対象物質

POP s 等 25 物質群

(4) 結果

中央環境審議会環境保健部会化学物質評価専門委員会における評価等を経て、環境省環境保健部環境安全課より「化学物質と環境」として発行される。

3 平成 22 年度調査結果

(1) 初期環境調査

初期環境調査では利根川河口かもめ大橋（神栖市）と那珂川勝田橋（ひたちなか市）で水質試料を、神栖消防署敷地内にある大気測定局舎（神栖市）と霞ヶ浦環境科学センター（土浦市）で大気試料を採取した。水質は河川の左岸，流心，右岸の 3 カ所から試料を採取し，大気は 24 時間 × 3 日間の採取を行った。表 1 に水質の調査対象物質と分析結果を，表 2 に大気の調査対象物質と分析結果を示す。

表 1 初期環境調査水質の調査対象物質と分析結果

物質名	単位:ng/L			
	利根川河口 かもめ大橋	那珂川勝田橋	全国	検出下限値
アミルケイ皮アルデヒド	nd	nd	nd	10
イオパノ酸	nd	nd	nd	9.6
ジエチルスチルベストロール	nd	nd	nd	0.005
L-チロキシシ	nd	nd	nd	0.15
1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリ-n-オクチル	nd	nd	nd	11
ペンタナール	nd	nd-37	nd-37	21
4-メトキシベンズアルデヒド	nd	nd	nd	14

(注1) nd: 不検出

アミルケイ皮アルデヒド，イオパノ酸，ジエチルスチルベストロール，L-チロキシシ，1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリ-n-オクチル，4-メトキシベンズアルデヒドは全地点で不検出であった。ペンタナールは那珂川勝田橋で検出され，全国の検出範囲の最高値であった。

表2 初期環境調査大気の調査対象物質と分析結果

	神栖消防署	霞ヶ浦環境科学センター	全国	単位:ng/m ³
				検出下限値
ε-カプロラクタム	nd	3.6-6.7	nd-370	3.6

(注1) nd: 不検出

ε-カプロラクタムは霞ヶ浦環境科学センターで検出されたが、全国の検出範囲と比較すると低濃度の検出であった。

なお、分析は環境省が委託する分析機関で行われた。

(2) 詳細環境調査

詳細環境調査では利根川河口かもめ大橋(神栖市)と那珂川勝田橋(ひたちなか市)で水質試料を、神栖消防署敷地内にある大気測定局舎(神栖市)と霞ヶ浦環境科学センター(土浦市)で大気試料を採取した。水質は河川の左岸、流心、右岸の3カ所から試料を採取し、大気は24時間×3日間の採取を行った。表3に水質の調査対象物質と分析結果を、表4に大気の調査対象物質と分析結果を示す。

表3 詳細環境調査水質の調査対象物質と分析結果

物質名	利根川河口 かもめ大橋	勝田橋	全国	単位:ng/L
				検出下限値
酢酸エチル	nd	nd	nd	380
セリウム及びその化合物	360-450	33-43	4.0-1,300	1.4
2,2',6,6'-テトラ-tert-ブチル-4,4'-メチレンジフェノール	nd	nd	nd-2.5	1.7
o-トルイジン	nd	nd	nd-8.0	1.9
p-トルイジン	nd	nd	nd-2.9	0.5
ブタン-2-オン=オキシム	27-30	nd	nd-520	9.7
ペルフルオロドデカン酸	nd	nd	nd-0.3	0.1
ペルフルオロテトラデカン酸	nd	nd	nd	0.1
ペルフルオロヘキサデカン酸	nd	nd	nd	0.061
1-メチルナフタレン	3.9-5.0	3.0-3.8	nd-5.0	1.8
2-メチルナフタレン	8.2-9.9	5.1-5.9	nd-9.9	2.8

(注1) nd: 不検出

酢酸エチル、2,2',6,6'-テトラ-tert-ブチル-4,4'-メチレンジフェノール、o-トルイジン、p-トルイジン、ペルフルオロドデカン酸、ペルフルオロテトラデカン酸、ペルフルオロヘキサデカン酸はすべての地点で不検出だった。セリウム及びその化合物、ブタン-2-オン=オキシム、1-メチルナフタレン、2-メチルナフタレンは全地点で検出され、そのうち1-メチルナフタレン、2-メチルナフタレンは全国の検出範囲と比較して高濃度の検出であった。

表4 詳細環境調査大気の調査対象物質と分析結果

	神栖消防署	霞ヶ浦環境科学センター	全国	単位:ng/m ³
				検出下限値
4,4'-ジアミノジフェニルメタン	nd	nd	nd	16
メチレンビス(4,1-シクロヘキシレン)=ジイソシアネート	nd	nd	nd	0.31

(注1) nd: 不検出

4,4'-ジアミノジフェニルメタン、メチレンビス(4,1-シクロヘキシレン) = ジイソシアネートは全地点で不検出であった。

o-トルイジン、1-メチルナフタレン、2-メチルナフタレンの分析は霞ヶ浦環境科学センターで行い、それ以外の物質は環境省が委託する分析機関で分析された。

(3) モニタリング調査

モニタリング調査では、水質試料及び底質試料を利根川河口かもめ大橋(神栖市)で採取した。水質試料は河川の流心から採取し、底質は河川の左岸、流心、右岸の3カ所で採泥し均質に混合したものを試料とした。また、常磐沖で捕獲されたサンマを生物試料とした。生物試料は体長により分類し、5検体に調整した。さらに、大気試料を霞ヶ浦環境科学センター(土浦市)で採取した。大気試料は温暖期と寒冷期に、24時間×3日間捕集及び7日間の連続捕集を行った。水質及び底質の分析対象物質と分析結果を表5に、生物及び大気を表6に示す。

表5 モニタリング調査水質及び底質の調査対象物質と分析結果

	水質(pg/L)			底質(pg/g-dry)		
	利根川河口 かもめ大橋	全国	検出下限値	利根川河口 かもめ大橋	全国	検出下限値
PCB類	97	nd-2,000	24	2,500	nd-710,000	220
HCB	120	nd-120	4	630	4-21,000	1
DDT類	82	8.0-11,000	2.5	1,200	42-330,000	4.7
クロルデン類	71	nd-540	12	370	tr(14)-25,000	8.7
ヘプタクロル類	16	nd-760	1.4	9.4	nd-340	1.7
HCH類						
α-HCH	500	14-1,400	1	71	3.1-3,700	0.8
β-HCH	340	33-2,500	0.7	120	11-8,200	0.8
γ-HCH	94	tr(5)-190	2	15	tr(1.5)-2,300	0.7
δ-HCH	58	0.9-780	0.3	29	1.3-3,800	0.5
クロルデコン	nd	nd-1.6	0.04	nd	nd-2.8	0.2
ヘキサプロモビフェニル類	nd	nd	1	nd	nd-18	0.6
ポリプロモジフェニルエーテル類	2,100	nd-14,000	110	120,000	nd-730,000	100
ペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)	1,200	tr(37)-230,000	20	100	tr(3)-1,700	2
ペルフルオロオクタナ酸(PFOA)	8,100	190-23,000	20	28	nd-180	5
ペンタクロロベンゼン	97	tr(1)-100	1	640	1.0-4,200	0.3
トリブチルスズ化合物	nd	nd-1,600	100	630-1,100	nd-1,300,000	80
トリフェニルスズ化合物	nd	nd-250	50	nd-140	nd-210,000	30

(注1) -: 分析を行わなかった項目

(注2) 「nd」は検出下限値未満、「tr(数値)」は検出下限値以上 定量下限値未満を表す。

水質では、HCBが全国の検出範囲の最高値を示し、ペンタクロロベンゼンも高濃度の検出であった。それ以外の物質は、全国の検出範囲と比較して低濃度の検出であった。底質は全ての物質が全国の検出範囲と比較して低濃度であった。

生物では、HCB、ヘプタクロル類及びペルフルオロオクタナ酸(PFOA)が全国の検出範囲の最高値を示した。これら以外の物質は、低濃度の検出であった。

大気では、温暖期のHCBが全国の検出範囲と比較して高濃度の検出であったが、HCB以外の調査対象物質は低濃度の検出であった。また、温暖期と寒冷期を比較すると、寒冷期の方が低濃度になる傾向が見られた。

表6 モニタリング調査生物及び大気（暖期及び寒冷期）の調査対象物質と分析結果

	生物(pg/g-wet)		大気(pg/m3)					
	常盤沖	全国	検出下限値	温暖期		寒冷期		検出下限値
				霞ヶ浦環境科学センター	全国	霞ヶ浦環境科学センター	全国	
PCB 類	3,600	880-260,000	20	130	36-970	64	19-530	2.5
HCB	1,700	36-1,700	2	150	73-160	88	56-380	0.7
DDT 類	2,500	360-19,000	4.3	12	1.0-290	3.1	1.4-41	0.32
クロルデン類	1,700	230-11,000	8	180	8.6-2,100	29	tr(2.9)-380	1
ヘプタクロル類	230	tr(6.0)-230	2.9	20	1.4-170	4.6	0.73-53	0.11
HCH 類								
α-HCH	140	tr(1)-250	1	66	14-280	11	6.8-410	0.47
β-HCH	370	5-760	1	6.8	0.69-34	0.77	tr(0.26)-29	0.09
γ-HCH	31	tr(1)-56	1	18	2.3-66	3.4	1.1-60	0.12
δ-HCH	4	nd-36	1	3.1	0.11-25	0.32	0.05-22	0.02
クロルデコン	nd	nd	2.3	nd	nd	nd	nd	0.02
ヘキサブロモビフェニル類	nd	nd	10	nd	nd	nd	nd	0.1
ポリブロモジフェニルエーテル類	tr(170)	nd-1,200	150	tr(16)	nd-330	32	nd-120	11
ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS)	300	nd-15,000	9.6	8.0	1.6-14	6.7	1.4-15	0.1
ペルフルオロオクタノ酸 (PFOA)	95	nd-95	9.9	46	4.0-210	21	2.4-130	0.2
ペンタクロロベンゼン	190	5.6-230	0.7	88	36-140	66	37-180	0.5
N,N-ジフェニル- <i>o</i> -フェニレンジアミン	-	-	-	nd	nd	-	-	0.34
N,N-ジトリル- <i>o</i> -フェニレンジアミン	-	-	-	nd	nd	-	-	0.51
N,N-ジキシリル- <i>o</i> -フェニレンジアミン	-	-	-	nd	nd	-	-	0.34
トリフェルスズ化合物	tr(300)-tr(320)	nd-23,000	160	-	-	-	-	-
トリフェルスズ化合物	1,100-1,300	tr(140)-14,000	110	-	-	-	-	-

(注1) - : 分析を行わなかった項目

(注2) 「nd」は検出下限値未満、「tr(数値)」は検出下限値以上 定量下限値未満を表す。

参考文献

- 1) 環境省総合環境政策局・環境保健部環境安全課 (2011) : 平成 23 年度 化学物質環境実態調査委託業務詳細要領
- 2) 環境省環境保健部環境安全課 : 平成 23 年度版 化学物質と環境
- 3) 環境省総合環境政策局・環境保健部環境安全課 (2011) : 平成 22 年度 化学物質分析法開発報告書

2-9 公害事案等処理対策調査事業

1 目的

緊急水質事案，地下水水質汚染事案，廃棄物の不法投棄事案，騒音・振動・悪臭に係る分析又は技術指導をとおして，原因の究明，汚染範囲の確認及び苦情対応に資することを目的とした。

2 調査方法

分析依頼や技術指導した案件について，依頼先及び依頼内容ごとに分類し傾向を把握する。

3 結果の概要

公害事案等の依頼元及び内容別内訳を表1，表2に示す。環境対策課からは地下水水質汚染に関する依頼が2件あった。廃棄物対策課からは不適切に保管されている廃棄物の分析依頼が2件あった。県民センター総室からは地下水水質汚染に関する分析依頼が2件，特定粉塵に関する分析依頼が1件あった。県北県民センターからは緊急水質汚染事案4件と地下水水質事案に関する分析依頼が1件あった。県南県民センターからは緊急水質汚染事案に関する分析依頼が4件，地下水水質事案に関する分析依頼が1件，廃棄物処分場に関する分析依頼が1件あった。県西県民センターからは緊急水質汚染事案に関する分析依頼が1件あった。また，市町村等の関係部署からの9件の技術的指導又は相談に応じた。

依頼先に関する特徴としては，鹿行と県西県民センターからの依頼件数は少なかったものの，その他の機関については万遍なく依頼があった。また，調査内容については，地下水水質汚染は依頼件数に対し検体数が多くなる傾向が認められた。

表1 公害事案等調査依頼先別内訳

依頼元	件数	依頼分析検体数
環境対策課	2	5
廃棄物対策課	2	6
県民センター総室	3	27
県北県民センター	5	16
鹿行県民センター	0	0
県南県民センター	6	16
県西県民センター	1	1
その他(公的機関・市町村など)	9	0
計	28	71

表2 公害事案等調査内容別内訳

依頼内容	件数	依頼分析検体数
緊急水質汚染事案関係	9	11
地下水水質汚染関係	6	49
大気汚染関係	1	4
廃棄物関係	3	7
技術指導・問合せ(内数)	9	0
(騒音関係)	(4)	(0)
(振動関係)	(1)	(0)
(問合せ)	(4)	(0)
計	28	71