

VI 研究報告・調査報告

1 湖沼環境研究

(研究報告)

1-1	西浦・北浦における夏季の藍藻増殖に対する栄養塩の影響	35
1-2	植物プランクトン由来易分解性溶存態有機物の生成と分解	44
1-3	霞ヶ浦底泥における脱窒活性から推計した脱窒速度と 現場条件下における脱窒速度の比較	51
1-4	銚田川の窒素負荷の分布及び流出負荷量の特徴について	60
1-5	底泥からのリンの溶出が北浦湖水に与える影響について	66
1-6	フィコシアニンを指標とした霞ヶ浦のアオコの発生状況把握と 発生要因について	70
1-7	西浦流域からの流入負荷に関する研究	79

(調査報告)

1-8	農業排水再生プロジェクト事業	81
1-9	霞ヶ浦湖内水質モニタリング調査事業	86
1-10	潤沼の水質保全に関する調査研究事業	91
1-11	牛久沼の水質保全に関する調査事業	95
1-12	水環境化学物質調査事業	100

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	102
-----	-----------------------------	-----

(調査報告)

2-2	有害大気汚染物質調査事業	105
2-3	大気環境中のフロン濃度調査事業	116
2-4	酸性雨の実態把握調査事業	119
2-5	大気環境中の石綿調査事業	121
2-6	百里飛行場周辺地域における航空機騒音実態調査事業	122
2-7	化学物質環境実態調査事業	126
2-8	砒素が検出された茨城県銚田市の地下水の水質の特徴	134
2-9	公害事案等処理対策調査事業	139

1-1 西浦・北浦における夏季の藍藻増殖に対する栄養塩の影響

中村剛也, 小日向寿夫, 花町優次, 北村立実

Effect of Nutrient Condition on Summer Cyanobacterial Growth in Lake Nishiura and Kitaura

Koya NAKAMURA, Hisao KOBINATA, Yuji HANAMACHI, Tatsumi KITAMURA

キーワード: アオコ現象, *Microcystis*, 栄養塩

1 はじめに

植物プランクトンの大発生する現象は「水の華 (Water Bloom)」と呼ばれている。その中において、浮遊性藍藻がブルームを形成したものを、特に日本では「アオコ現象」と呼んでいる。アオコ現象は世界中の富栄養化した水界において起きている。藍藻が 10^5 cells mL⁻¹ もしくは 10 mm³ L⁻¹ を超えてブルームを形成すると¹⁾、アオコ現象となることが指摘されている。

2000年代において、霞ヶ浦では大規模なアオコ現象は確認されていなかったが、近年再び *Microcystis* による大規模なブルームが確認されるようになった。

藍藻ブルームの発達は急速に起きるため、これらの構成種の増殖速度は非常に高いものであると認識されがちである。しかしながら、野外環境における藍藻ブルーム形成種の増殖速度は高くはない。Reynolds²⁾は、Blelham Tarnの隔離水塊実験から、藍藻 *Anabaena flos-aquae*, *Microcystis aeruginosa*, 珪藻 *Asterionella formosa*, *Aulacoseira granulata*, 緑藻 *Ankyra judayi* の比増殖速度はそれぞれ 0.24, 0.34, 0.34, 0.43, 0.86 day⁻¹ であり、藍藻の増殖速度が他の綱に属する植物プランクトンより低いことを示している。したがって、藍藻がブルームを形成するには、藍藻増殖に有利となる湖沼環境になっていると考えられる。

藍藻ブルームを誘導する環境要因とは、1) 高水温³⁾、2) 高 pH⁴⁾、3) 湖水の成層^{2), 5)}、4) 高い栄養塩供給(低い N/P 比)⁶⁾、5) 低い湖水回転率の維持(長い滞留時間)⁷⁻¹⁰⁾などが挙げられる。本研究

は、近年の夏季におけるアオコ現象に対する環境要因の影響を評価することを目的として上記の 5 要因と浮遊性藍藻の関係を明らかにすることとした。

2 方法

2012年の6月から8月に北浦6地点(安塚沖, 梶山沖, 鹿行大橋, 武井沖, 北浦大橋, 釜谷沖)と土浦港で週1回調査を実施した(Fig.1)。表層試料は深度 0.2m 以浅の湖水を柱状に採取するカラムサンプラーを用いて採水した。

北浦の2地点では、鉛直方向の栄養塩とクロロフィルの分布を調査した。鉛直方向の採水は、水中ポンプで目的深度の湖水を採水した。

採水時に、水温・pHをpHメーターで測定した。それぞれの地点で、採取した湖水は栄養塩(DIN, DIP)とクロロフィルを測定し、3地点で藍藻現存量を測定した。DIN および DIP の分析は、GF/F フィルター(孔径 0.7μm; Whatman)で濾過した湖水を用いて、オートアナライザー(AACS-II, BRAN+LUEBBE)で行い、硝酸態窒素(NO₃-N)および亜硝酸態窒素(NO₂-N)、アンモニア態窒素(NH₄-N)の合計を DIN とした。濾過後の濾紙は、クロロフィルの分析用試料とした。クロロフィルは、90%アセトン(v/v)を溶媒として24時間冷暗所で抽出し、UNESCO法¹¹⁾で測定した。

気象条件は、鉾田地点における気象統計情報(<http://www.jma.go.jp/jma/menu/report.html>)を用いた。

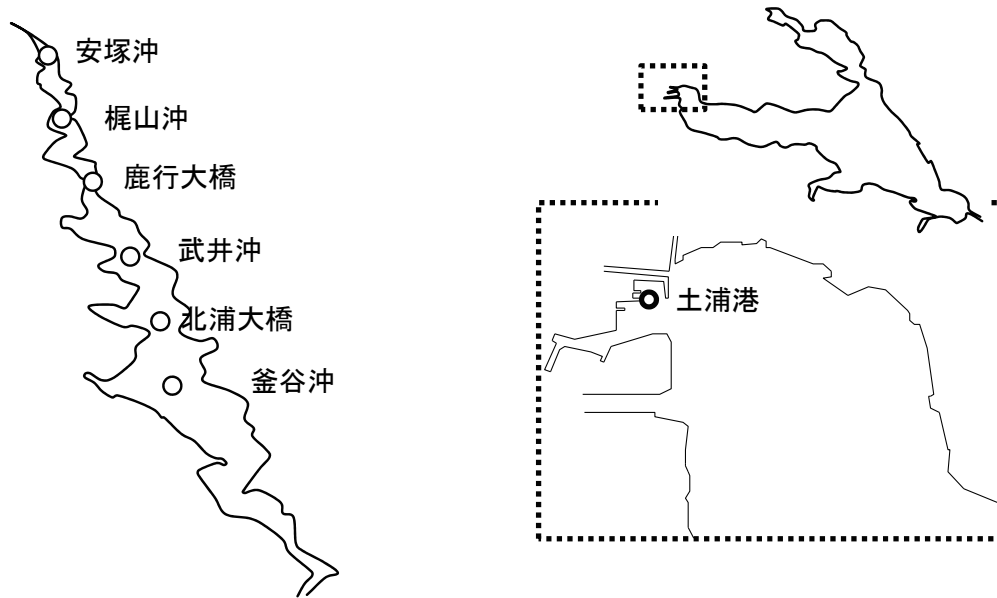


Fig.1 調査地点の概要

3 結果

3.1 水温・pH・気象条件

武井沖における水温および銚田の降水量・平均風速・風向を Fig.2 に示した。武井沖における水温は 22.2°C から 31.7°C で変動し、銚田の気温の上昇と共に 6 月から 8 月にかけて水温は上昇した。気温が低下した場合に水温も低下した。

また、気温低下時には最多風向が南成分から北成分に変化した。

6 月から 7 月中旬までは、降雨が頻発したが、7 月中旬以降に 10mm 以上の降雨は発生していない。

表層水温と pH の地点変動を Fig.3 に示した。表層水温は土浦港が最も高い傾向を示した。

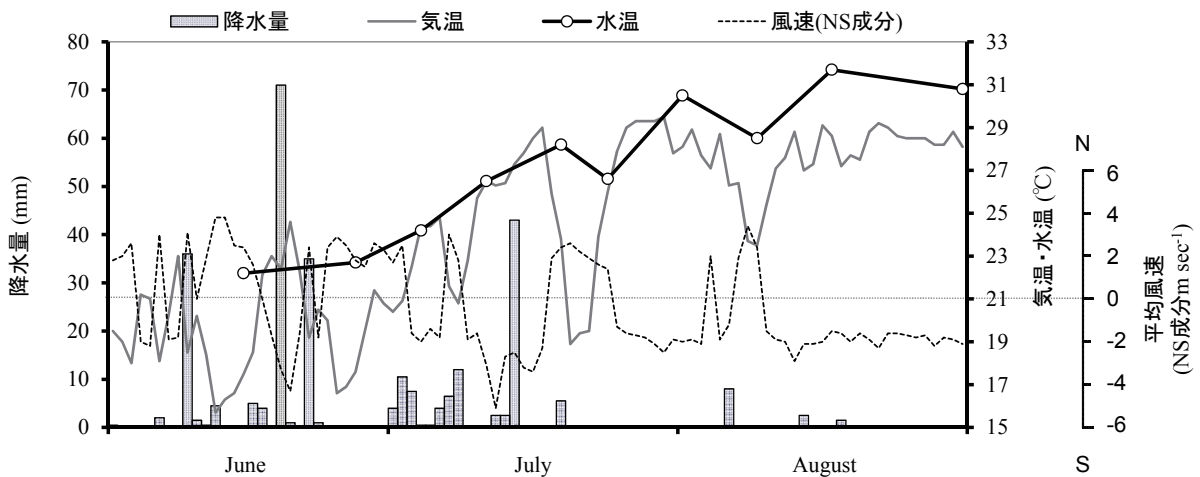


Fig.2 2013 年 6 月から 8 月の武井沖における水温および銚田の降水量・平均風速・風向

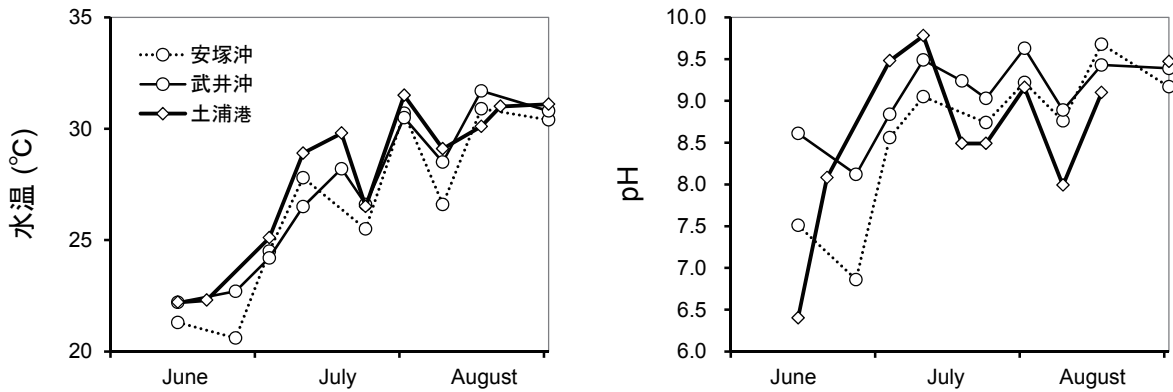


Fig.3 表層水温と pH の地点変動

表層の pH は 6 月から 7 月中旬まで上昇する傾向を示し、7 月中旬以降は 8 以上を維持していた。地点別でみると、6 月から 7 月中旬までは西浦が高く、7 月中旬以降は北浦が高い傾向を示した。

3.2 栄養塩

北浦における溶存態栄養塩の変動を Fig.4 に示した。北浦の DIN 濃度は主要河川が集中している北端が最も高く、南下すると低濃度となった。また、6 月から 8 月にかけて全ての地点で DIN 濃度が減少した。6 月は、梶山沖、北浦大橋共に DIN

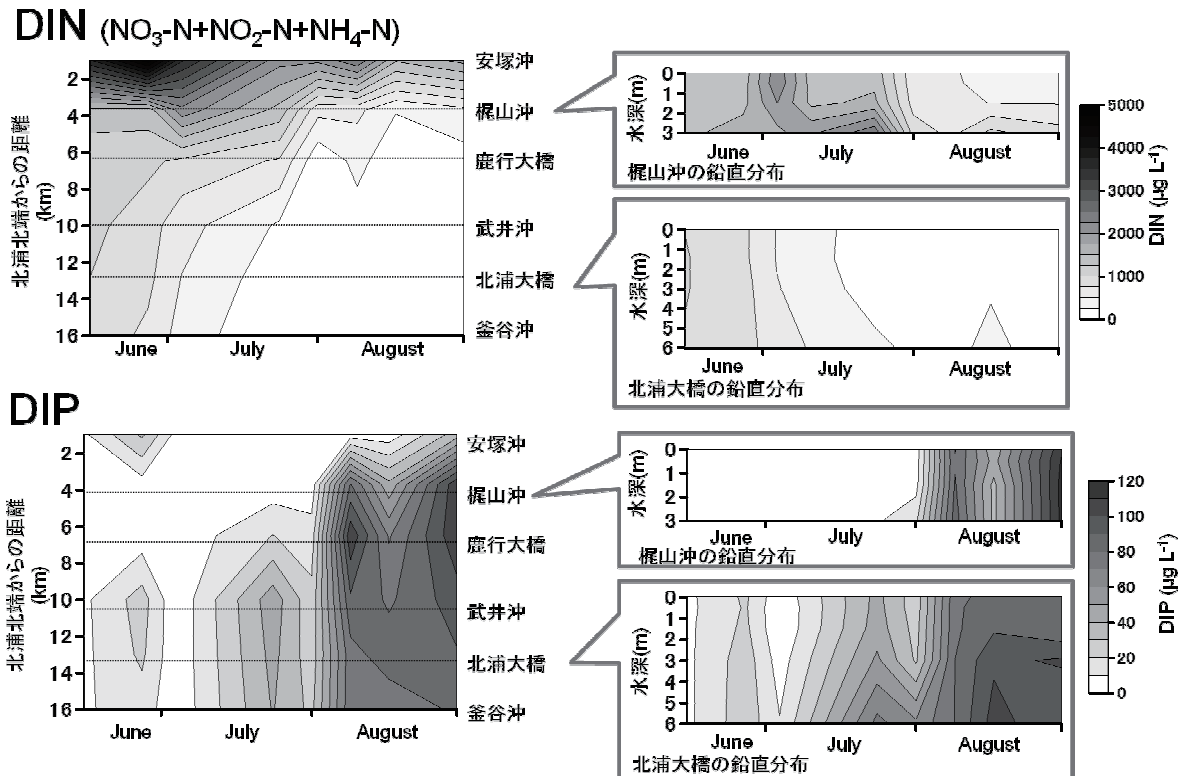


Fig.4 北浦における溶存態栄養塩の変動

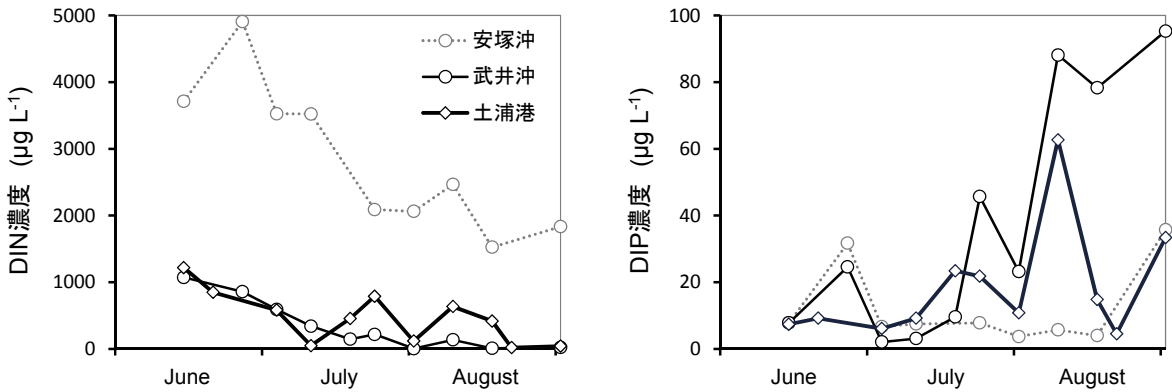


Fig.5 DIN, DIP 濃度の地点変動

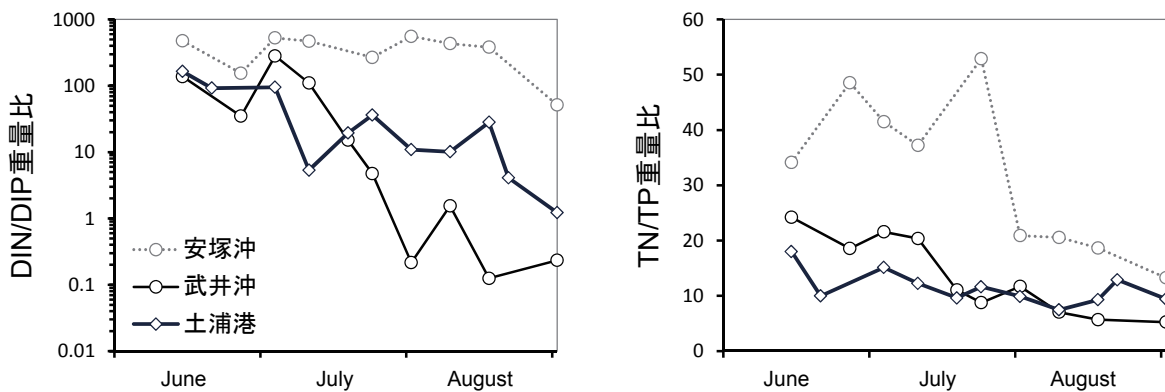


Fig.6 DIN/DIP, TN/TP 比の地点変動

濃度が鉛直的にほぼ均一であった。7 月以降は DIN 濃度の傾向は、梶山沖、北浦大橋で異なる傾向を見せた。梶山沖は7月上旬に表層が高濃度であるものの、それ以降は水深と共に DIN 濃度が高濃度となった。北浦大橋では、7 月以降に深層の DIN 濃度が高くなる傾向があった。また、7 月中旬以降は深層の DIN 濃度が高い傾向があるが、深層でも $200 \mu\text{g L}^{-1}$ 以下を維持していた。

6 月から7月は DIP 濃度が武井沖以南で高濃度となるが、8 月になると鹿行大橋付近で DIP 濃度が高濃度となった。また、DIP 濃度は深層が高濃度となる傾向を示した。

DIN 濃度, DIP 濃度の地点変動を Fig.5 に示した。DIN 濃度は安塚沖の濃度が高く、土浦港と武井沖は同程度の濃度範囲で推移した。また、これらの

地点は6月から8月にかけて濃度が減少した。一方、DIP 濃度は土浦港・武井沖において6月から8月に濃度が増加した。また、安塚沖は低濃度を維持していた。

DIN/DIP, TN/TP 重量比の変動を Fig.6 に示した。安塚沖が 10^2 を維持していた。武井沖は7月以降に DIN/DIP 重量比が減少し、8 月は DIN/DIP 重量比が 10^0 以下に達した。

土浦港では、DIN/DIP 重量比が 10^1 前後を維持していた。TN/TP 重量比は、安塚沖が6月から7月にかけて 29 以上を維持していたが、その他の期間においては全地点で 29 以下であった。土浦港の TN/TP 重量比は、北浦より低く 10 前後を維持していた。

3.3 植物プランクトン

3.3.1 クロロフィル濃度

北浦における Chl.a, Chl.c の地点変動を Fig.7 に示した。Chl.a は全植物プランクトン, Chl.c は珪藻の傾向を示す。表層の Chl.a 濃度は、北側が高濃度となる傾向が示された。Chl.c 濃度は6月から7月にかけて、北部が高い傾向を示した。6月の Chl.a 濃度は梶山沖, 北浦大橋共に深層もしくは均一の傾向であった。梶山沖では、7月から8月上旬にかけて表層に Chl.a 濃度極大を示した。8月中旬以降の Chl.a 濃度は0.5m から1.5m に極大を示した。北浦大橋の Chl.a 濃度は7月以降に3m 以浅で高く, Chl.c が増加する8月中旬以降は鉛直的な差異が少なくなった。

3.3.2 *Microcystis* 現存量

土浦港, 安塚沖, 武井沖の *Microcystis* の生体積および増殖極大期の *Microcystis* 組成を Fig.8 に示した。*Microcystis* 現存量は6月から7月に増殖し,

土浦港では7月11日, 武井沖と安塚沖は8月19日にそれぞれ極大に達した(Fig. 8)。また, それぞれの地点の最大値は50.9, 3.47, 19.4mm³ L⁻¹であり, 土浦港は7月11日以降に10mm³ L⁻¹以上を維持していた。

極大期における *Microcystis* 組成は, 土浦港では *M. aeruginosa* が優占し, 武井沖では *Microcystis* sp.(強固なコロニーを形成せず細胞がバラバラであり同定不可能)が優占した(Fig.9)。土浦港(6月15日から7月11日), 武井沖(6月15日から7月19日)における *Microcystis* の倍加時間は, それぞれ3.3日, 4.7日であり, 土浦港の増殖速度が高かった。

また, *Microcystis* 組成は観測日によっても変化した。高い現存量に達した土浦港では, 増殖期である6月は *M. aeruginosa* の優占度が高いが, 定常期となった7月以降は *M. wesenbergii* の優占度が上がる傾向であった(Fig.9)。

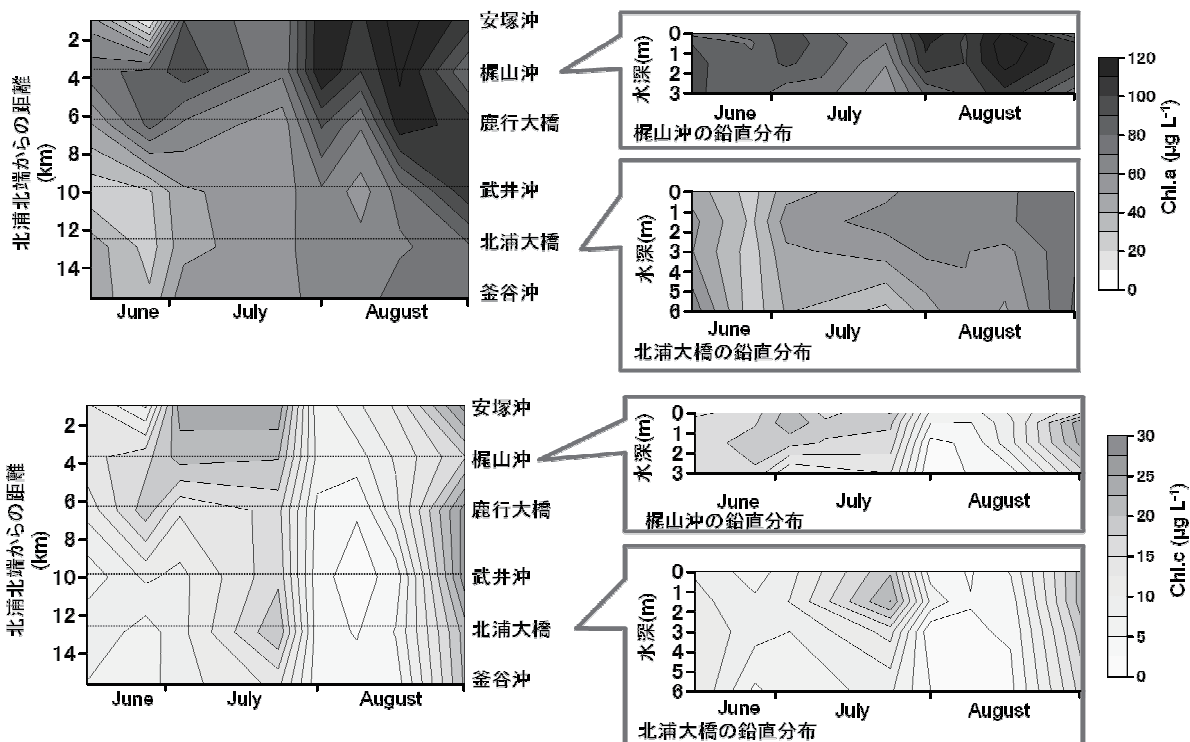


Fig.7 北浦における Chl.a, Chl.c の地点変動

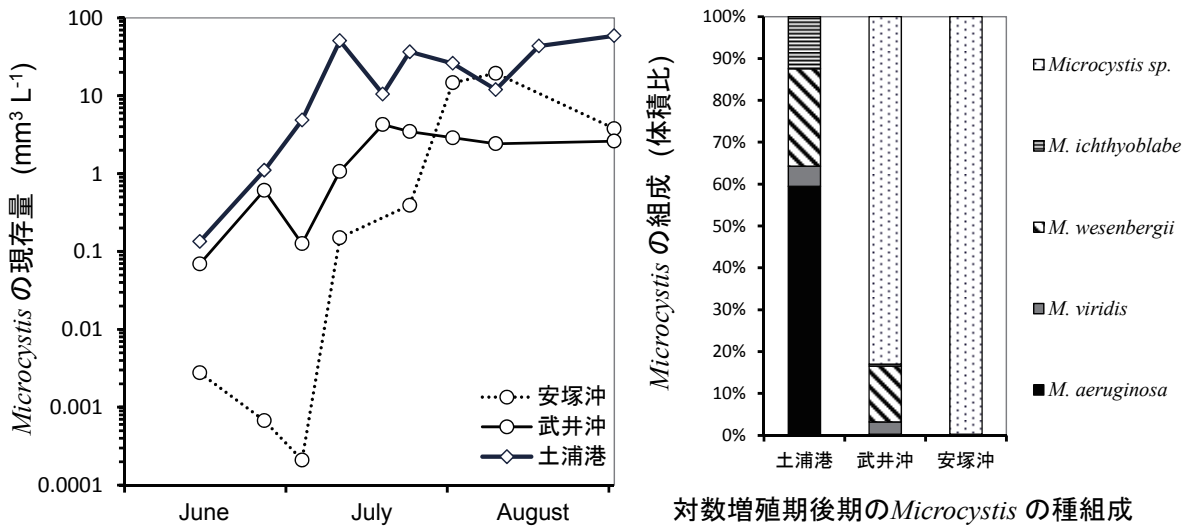


Fig.8 土浦港, 安塚沖, 武井沖の *Microcystis* の生体積および増殖極大期の *Microcystis* 組成

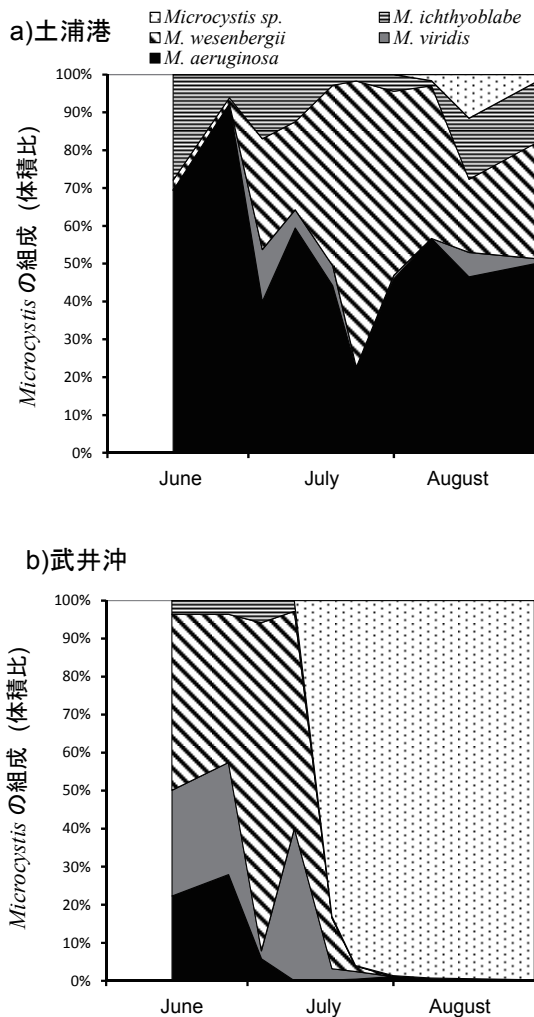


Fig.9 土浦港と武井沖における観測日毎の *Microcystis* 組成

4 考察

前述したように、アオコを誘導する環境要因とは、1) 高水温、2) 高 pH、3) 高い栄養塩供給(低い N/P 比)、4) 長い滞留時間(低い湖水回転率の維持)、5) 湖水の成層などが挙げられる。これらの環境要因に対する湖内の状況を検討すると、以下のようになる。

4.1 高水温

水温の上昇と *Microcystis* の現存量の増加は正の相関を示した(Table 1)。*Microcystis* の増殖に対する最適水温は 28℃から 32℃であり^{3),9)}、霞ヶ浦の分離株は 34℃前後が最適水温であることが示されている¹²⁾。したがって、水温の上昇が *Microcystis* の増殖を誘導していたと考えられる。

Table 1 *Microcystis* 現存量の自然対数値に対する環境要因との相関. **: $P < 0.01$, * $P < 0.05$

	土浦沖	武井沖	安塚沖
水温	0.85**	0.81**	0.80*
pH	0.82**	0.55	0.72*
DIN	-0.83**	-0.88**	-0.83*
DIP	0.29	0.49	-0.12
DIN/DIP	-0.92**	-0.83**	-0.04
TN/TP	-0.63*	-0.87**	-0.67

4.2 高 pH

pH が上昇すると、溶存態の炭素が分子状二酸化炭素優占から重炭酸イオン(HCO_3^-)優占に遷移する。植物プランクトンは、分子状二酸化炭素を炭素源として利用する。また、 HCO_3^- を利用できる能力をもつ植物プランクトンもいるが、これらの植物プランクトンも光合成の効率が低下する⁴⁾。一方で、藍藻 *Microcystis* や *Anabaena* は効率的に HCO_3^- を利用できる⁴⁾。6月の安塚沖、梶山沖を除いて、湖内表層 pH は 8 以上を維持しており、pH は藍藻を阻害するというよりむしろ誘導しやすい条件であったと考えられる。

4.3 高い栄養塩供給(低い N/P 比)

Microcystis の現存量は、すべての地点で、DIN 減少に有意な高い相関を示した。また、土浦港と武井沖は、DIN 減少に加えて TN/TP 比、DIN/DIP 比に有意な負の相関を示した(Table 1)。

TN/TP 比が 29 以上の強いリン制限下では藍藻は優占できないことが示されている⁶⁾。6月から7月の安塚沖は TN/TP 比が 29 以上を維持しており(Fig.6)、極端なリン制限が藍藻優占を抑制したものと示唆された。

DIN の枯渇時においても *M. aeruginosa* 2.2回、*M. wesenbergii* 4.0 回の分裂が可能であることが示されている¹³⁾。*Microcystis* が優占時の DIN/DIP 比は 50 以下である¹⁴⁾。DIN 濃度、DIN/DIP 比に対して *Microcystis* の現存量は負の相関を示しており(Table 1)、DIN 濃度の減少による DIN/DIP 比の低下が *Microcystis* の現存量を増加させることが示唆された。

Microcystis のアオコが発生した土浦港の PON/PP 比は 12.9 であった。また、諏訪湖におけるアオコの PON/PP 比も 10 前後の値が報告されている¹⁵⁾。土浦港は TN/TP 比、DIN/DIP 比が共に 10 前後を維持しており、栄養塩の組成比においても *Microcystis* の増殖・優占を支持していた可能性がある。

4.4 長い滞留時間

霞ヶ浦の滞留時間は 200days である。北浦でアオコが発生した 2005 年の平均滞留時間は、西浦: 164 days であり、58days から 290days で変動した¹⁶⁾。藍藻の優占・増殖を阻害する湖水の滞留時間は 5days から 30days が挙げられている⁷⁻¹⁰⁾。した

がって、滞留時間の上昇による影響は受けにくいと考えられる。しかし、北浦北端の安塚沖は、流入河川からの流入水による希釈影響を受けていた可能性がある。

長い滞留時間が維持された環境では、外部負荷される栄養塩の減少(主に窒素源)や湖水の成層が起きやすくなると考えられる。

4.5 湖水の成層

湖水の成層が起きると、他の植物プランクトンは浮力が弱いことから沈降が促進されるが、*Microcystis* や *Anabaena* は高い浮力をもつために沈降を回避することが可能である。また、成層すると、湖底付近が嫌気化し、底泥からリンが溶出する。高いリンの供給がアオコの形成を支持する。成層が形成された目安として、2°C以上の水温差があることが指摘されているが¹¹⁾、北浦では鉛直的な水温差が 2°C以上を示すことは見られなかった。しかし、DO は表層から湖底にかけて DO が減少し、7月から8月にかけては、鹿行大橋以南で湖底付近の貧酸素条件($2\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ 以下)が確認された。したがって、底泥からのリンの溶出が起き、湖水に供給されていることが示唆された。

4.6 *Microcystis* の増殖・組成

2005 年における西浦・北浦の *Microcystis* の倍加時間は、霞ヶ浦大橋下 3.0 日、鹿行大橋下 4.3 日であった¹⁷⁾。また、Tomioka et al.¹⁸⁾は高浜入における 1999 年から 2007 年の最大 *Microcystis* 倍加時間が 4.7 日であるとしている。2013 年の土浦港、武井沖における *Microcystis* の倍加時間は、それぞれ 3.3 日と 4.7 日であり、*Microcystis* の倍加時間が、過去の知見^{17), 18)}と比較して同様であったことが示された。

2012 年は、土浦沖や阿玉沖で高い *Microcystis* 現存量が確認された。2013 年は、土浦港で昨年に引き続き、高い *Microcystis* 現存量が確認されたが、北浦の *Microcystis* 現存量は概ね $10\text{mm}^3 \text{ L}^{-1}$ 以下と低い。これは、北浦で優占した種が *Microcystis* sp. であったためであると推察される。*Microcystis* sp. は強固なコロニーが形成されていないため、高い浮力を得ることができずに水柱内に散在していた可能性がある。そのため表層への集積が起きなかったと考えられる。

Microcystis が強固なコロニーを形成すると、高

い浮力を持ち、表面の数 cm に集積する。表層に集積した *Microcystis* は、風送の影響を受けて風下に集積する¹⁾。この様な *Microcystis* が優占した西浦では、風送の影響も考慮する必要がある。夏季の霞ヶ浦は南東の風が卓越することが多く、2013 年においても南東成分の風が卓越していた(気象統計情報 <http://www.jma.go.jp/jma/menu/report.html>)。そのため、*Microcystis* が風送によって集積された効果も大きかったことが推察された。また、土浦港のような港湾部は閉鎖性が高く、一度 *Microcystis* が流入すると、系外に流出しにくいことが考えられる。したがって、土浦港の *Microcystis* 現存量は風送作用によっても増加することが示唆された。一方で、北浦で見られた *Microcystis* sp. は、その特徴から表層への集積性が弱く、風送による水平方向の集積も起こりにくいことが考えられた。

5 まとめ

2013 年は、土浦港において *Microcystis* の大規模なブルームが確認されたが、北浦における *Microcystis* のブルームは小規模であった。北浦北部を除いて、水温や DIN 濃度などの環境要因は *Microcystis* のブルームを誘導する環境であった。しかしながら、土浦港で優占した *Microcystis* は強固なコロニーを形成する種であったが、北浦では強固なコロニーを形成しない *Microcystis* sp. であった。そのため、北浦では表層への集積作用や風による集積作用が弱く、表層における *Microcystis* の現存量が低くなったと考えられた。

6 参考

- 1) Falconer, I., Bartram, J., Chorus, I., Goodman, T. K., Utkilen, H. Burch, M. and Codd, G. A. (1999): Chapter 5 Safe levels and safe practices, *Toxic Cyanobacteria in Water: A Guide to Their Public Health Consequences, Monitoring and Management*, Chorus, I and Bartram, J (eds). 154-178. Talor & Francis, London and New York.
- 2) Reynolds, C. S. (2006): *The ecology of phytoplankton*. Cambridge University Press, Cambridge.

- 3) Ichimura, S (1958): On the photosynthesis of natural phytoplankton under field condition. *The Botanical Magazine*, Tokyo, 71: 261-269.
- 4) 山本 民次 (2002): 11. 水圏環境における光合成. 水圏の生物生産と光合成, 233-268, 恒星社厚生閣, 東京.
- 5) Huisman, J., Sharples, J., Stroom, J., Visser, P. M., Kardinaal, W. E. A., Verspagen, J. M. H. and Sommeijer, B. (2004): Changes in turbulent mixing shift competition for light between phytoplankton species. *Ecology*, 85: 2960-2970.
- 6) Smith, V. H. (1983): Low nitrogen to phosphorus ratios favor dominance dyanobacteria in lake phytoplankton. *Science*, 221: 669-671.
- 7) Oliver, R. and Ganf, G. G. (2000): Chapter 6 Freshwater Blooms. *The ecology of cyanobacteria - Their Diversity in Time and Space*, Whitton, B. A. and M. Potts (eds). 149-194. Kluwer Academic Publishers, New York.
- 8) Mitrovic, S. M., Oliver, R. L., Rees, C., Bowling, L. C. and Buckney, R.T. (2003): Critical flow velocities for the growth and dominance of *Anabaena circinalis* in some turbid freshwater rivers. *Freshwater Biology*, 48: 164-174.
- 9) Paerl, H. W., Hall, N. S. and Calandrino, E.S. (2011): Controlling harmful cyanobacterial blooms in a world experiencing anthropogenic and climatic-induced change. *Science of the Total Environment*, 409: 1739-1745.
- 10) 吉永 育生 (2007): 農業用調整池ならびに水田湛水中の水質環境の形成に関する研究. 農村工学研究所報告, 47: 1-48.
- 11) 西條 八束, 三田村 緒佐武 (1995): 新編湖沼調査法. 講談社サイエンティフィック, 東京.
- 12) 佐々木 道也 (1975): アオコ(*Microcystis* sp.)の増殖に関与する諸要因について. 茨城県内水面水産試験場調査研究報告 12: 17-24.
- 13) 中原 紘之 (1993): 4 藍藻類. 水産学シリーズ 95 水域の窒素:リン比と水産生物, 吉

- 田 陽一(編著): 51-62. 恒星社厚生閣, 東京.
- 14) 吉田 陽一 (1993): 第11章 琵琶湖. 水産学シリーズ 95 水域の窒素: リン比と水産生物, 吉田陽一(編著): 120-132. 恒星社厚生閣刊, 東京.
 - 15) 沖野 外輝夫 (1990): 諏訪湖ーミクロコスモスの生物. 八坂書房.
 - 16) 中村 剛也 (2013): 第3章 霞ヶ浦(西浦・北浦)における *Microcystis* のブルーム発生に対する環境要因の影響. 信州大学博士論文.
 - 17) 本間 隆満, 小松 伸行, 根岸 正美, 中村 剛也, 朴 虎東 (2008): 霞ヶ浦(西浦・北浦)における *Microcystis* 属の形態種組成と栄養塩濃度の関係. 日本水産学会誌, 74: p189-198.
 - 18) Tomioka, N., Imai, A. and Komatsu, K. (2011): Effect of light availability on *Microcystis aeruginosa* blooms in shallow hypereutrophic Lake Kasumigaura. *Journal of plankton research*, 33: 1263-1273.

1-2 植物プランクトン由来易分解性溶存態有機物の生成と分解

花町優次, 中村剛也

Production and Degradation of Labile Dissolved Organic Matter Derived from Phytoplankton

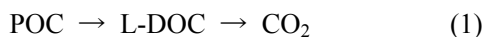
Yuji HANAMACHI, Koya NAKAMURA

キーワード：植物プランクトン, 有機炭素, 易分解性有機物, 溶存態有機物

1 はじめに

霞ヶ浦においては, 溶存態有機炭素(Dissolved Organic Carbon; DOC)が湖水中有機炭素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, DOC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。DOC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。植物プランクトンは増殖によって懸濁態有機炭素(Particulate Organic Carbon; POC)を生産するが, 細胞外放出, 溶藻, バクテリアによる改変等によってDOCも水中に供給する。筆者らは¹³Cトレーサー法を用いた分解実験によって, 植物プランクトン生産物のうち, 平均1.3%が難分解性(Refractory; R-)DOCになること, および霞ヶ浦のR-DOCの約4分の1が植物プランクトン由来であることを示した²⁾。しかし, 湖内DOC全体に対する植物プランクトンの寄与を知るためには, 植物プランクトン由来の易分解性(Labile; L-)DOCの生産・分解過程も把握する必要がある。

前報²⁾においては, 植物プランクトンの生産物が分解される際, POCの減少と同時にDOCが一時的に増加し, その後はDOCも減少することが観察された(Fig. 1)。これは,



という連続反応が進行した結果と考えられる。植物プランクトン由来L-DOCの水中での存在量は, 上式(1)の一段目の反応速度と二段目の反応速度, 及び湖水の回転率によって決定される。

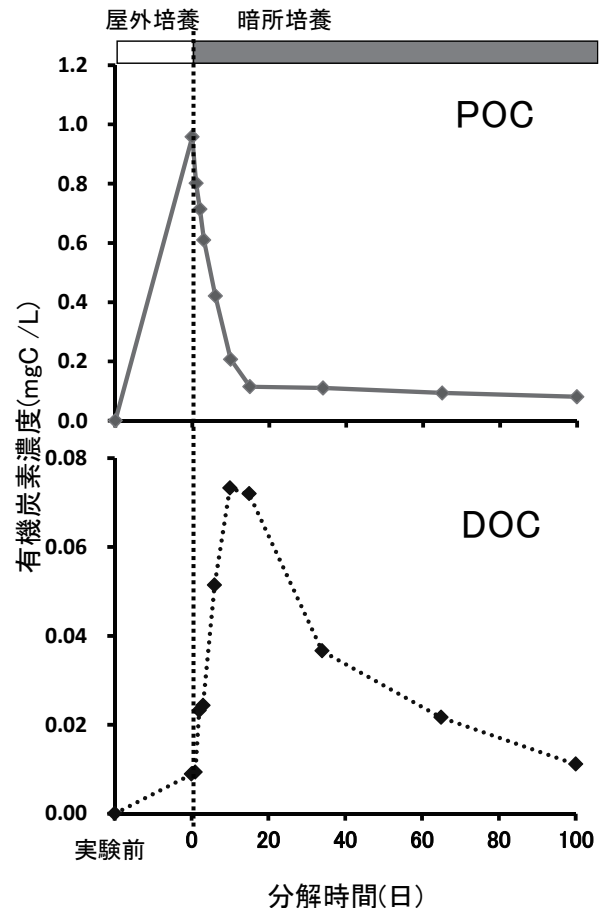


Fig. 1 ¹³Cで標識された有機炭素の分解過程 (2011年4月湖心サンプルを用いた実験²⁾)

そこで本研究は, 1. 植物プランクトン由来L-DOCの生産・分解過程をモデル化すること, 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L-DOC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 ^{13}C トレーサーとして $\text{NaH}^{13}\text{CO}_3$ 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 ^{13}C で標識した。

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 分析

2.3.1 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0.7 μm , 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(Dissolved Organic Matter; 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 ^{13}C atom%の測定

懸濁物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、一晚以上乾燥させた。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

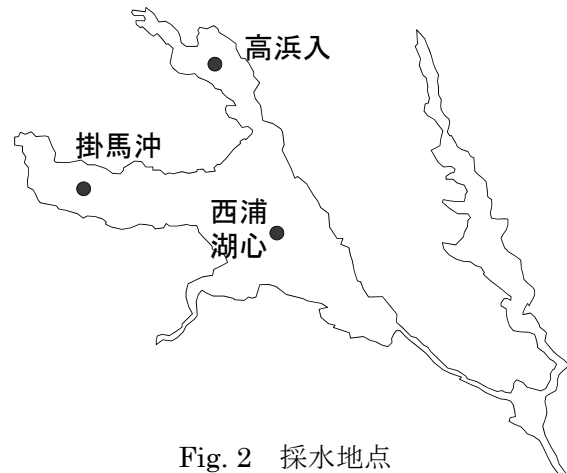


Fig. 2 採水地点

Plus)で分析した。

2.4.4 DOCの濃度と ^{13}C atom%の測定

DOC濃度は全炭素計(Shimadzu TOC)で測定した。 ^{13}C 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、一晚以上乾燥させた後、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 ^{13}C 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 ^{13}C atom%とその濃度は以下の式のように表現できる。

$$C_t a_{is} = P_t a_{ic} + (C_t - P_t) a_{ns} \quad (2a)$$

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 ^{13}C atom%, 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 ^{13}C atom%である。 a_{ns} はトレーサーを添加する前の有機炭素の ^{13}C atom%である。この式は、t日後における有機物中の ^{13}C の全量(左辺)が、t日後における生産物中の ^{13}C 量(右辺第一項)とt日後における生産物以外の有機物の ^{13}C 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。

$$P_t = C_t (a_{is} - a_{ns}) / (a_{ic} - a_{ns})^3 \quad (2b)$$

2.6 DOC 変化のモデル化

植物プランクトン生産物の分解過程をモデル化し、分解中に起こる POC から L-DOC への変換、L-DOC の分解を定量化することを試みた。植物プランクトン生産物の分解は Fig. 3 に示したような競争・連続反応で進行すると仮定した。ここでは、①植物プランクトンは光合成によって L-POC, R-POC, L-DOC を生産する。R-POC はその後の反応には関与しない。

②L-POC は CO_2 , L-DOC, R-DOC のいずれかに、 $(1-a)(1-b)k_1$, $(1-a)bk_1$, ak_1 という速度定数で変化する。全体の減少速度定数は k_1 になる。

③L-DOC は CO_2 , R-DOC のいずれかに bk_2 , $(1-b)k_2$ という速度定数で変化する。全体の減少速度定数は k_2 になる。

とした。これらの仮定は、植物プランクトンが R-DOC を直接生産するという知見⁴⁾が少ないこと、水中の R-DOC は細菌が易分解性有機物を改変することによって生産されると考えられていること⁵⁾による。

この反応では、各成分の濃度の時間変化は以下の式で表される⁶⁾。

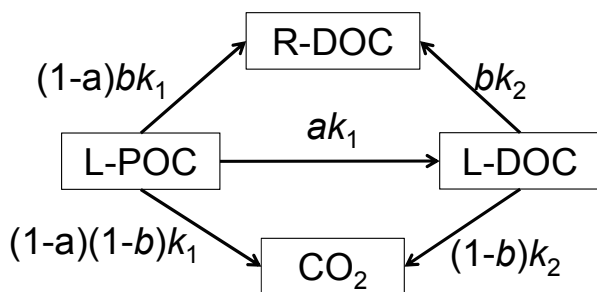


Fig. 3 有機炭素分解過程の概念図

$$\frac{d[L-POC]}{dt} = -k_1[L-POC] \quad (3a)$$

$$\frac{d[L-DOC]}{dt} = ak_1[L-POC] - k_2[L-DOC] \quad (3b)$$

$$\frac{d[R-DOC]}{dt} = bk_2[L-DOC] + (1-a)bk_1[L-POC] \quad (3c)$$

ここで、 t : 時間 (d), $[L-POC]$, $[L-DOC]$, $[R-DOC]$: L-POC, L-DOC, R-DOC 濃度 (mgC/L), k_1 : L-POC の減少速度定数(d), k_2 : L-DOC の減少速度定数(d), a : L-POC から L-DOC への変化割合 (無次元 $0 \leq a \leq 1$), b : L-POC・L-DOC から R-DOC への変化割合(無次元 $0 \leq b \leq 1$), である。

これらの微分方程式を積分することにより、各成分の t 日後の濃度 ($[L-POC]_t$, $[L-DOC]_{100}$, $[R-DOC]_t$, $[DOC]_t$) を以下の式で表すことができる⁶⁾。

$$[L-POC]_t = [L-POC]_0 e^{-k_1 t} \quad (4a)$$

$$[L-DOC]_t = [L-POC]_0 \frac{ak_1(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})}{(k_2 - k_1)} + [L-DOC]_0 e^{-k_2 t} \quad (4b)$$

$$[R-DOC]_t = (1-a)b[L-POC]_0(1 - e^{-k_1 t}) + ab[L-POC]_0 \left(1 + \frac{k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \right) + b[L-DOC]_0(1 - e^{-k_2 t}) + [R-DOC]_0 \quad (4c)$$

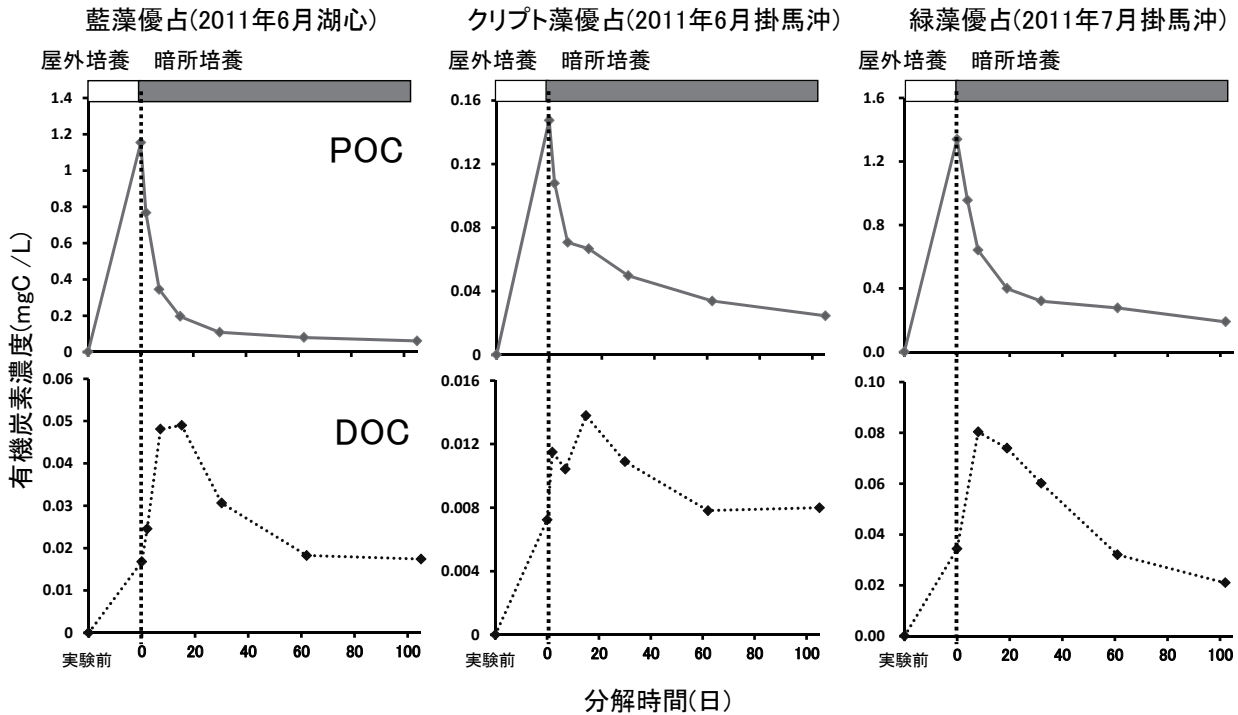
$$[DOC]_t = [L-DOC]_t + [R-DOC]_t \quad (4d)$$

それぞれの分解実験において、まず POC 濃度の時間変化から k_1 を最小二乗法によって求めた。また、100 日目にはすべての反応が終了し、それ以降は各成分の濃度が変化しない、すなわち $[DOC]_{100} = [DOC]_{\infty}$ とすると以下の式が成り立つ。

$$[DOC]_{100} = \{(1-a)b + ab\}[L-POC]_0 + b[L-DOC]_0 \quad (5a)$$

$$\therefore b = \frac{[R-DOC]_{100}}{[L-POC]_0 + [L-DOC]_0} \quad (5b)$$

この式を用いて b を求めた。最後に DOC 濃度の時間変化から a , k_2 の値を最小二乗法によって求めた。

Fig. 4 ^{13}C で標識された有機炭素の分解過程

3 結果

3.1 一日当たりの有機炭素生産量

屋外生産実験終了時に ^{13}C で標識されていた有機炭素の濃度は、植物プランクトンによる一日当たりの有機炭素生産量とみなすことができる。その濃度は高浜入，掛馬沖，湖心でそれぞれ $0.13\text{--}4.8\text{ mgC/L/d}$ ， $0.13\text{--}2.4\text{ mgC/L/d}$ ， $0.13\text{--}2.7\text{ mgC/L/d}$ の範囲で季節変動を示した。有機炭素生産量の年間積算値は高浜入，掛馬沖，湖心でそれぞれ 468 mgC/L/y ， 313 mgC/L/y ， 352 mgC/L/y であった。

3.2 生産物の分解過程

実験中における生産物(すなわち， ^{13}C で標識された有機物)の変化の例として，2011年6月湖心，

掛馬沖，2011年7月の掛馬沖の試水を用いて行った分解実験の結果を Fig. 3 に示す。これらの実験ではそれぞれ，藍藻，クリプト藻，緑藻が優占していた²⁾。屋外生産実験終了時までには，2011年6月湖心の実験では 1.2mgC/L の POC 及び 0.02mgC/L の DOC が，掛馬沖の実験では 0.16mgC/L の POC 及び 0.008mgC/L の DOC が，2011年7月の掛馬沖の実験では 1.3mgC/L の POC 及び 0.04mgC/L の DOC が生産された。従ってどの実験においても生産された有機物の大部分(95–99%)は POC であり，DOC の割合は 5%以下であった。ここに示した以外の実験でも屋外生産実験終了時の DOC の割合は小さく，平均すると 2.6% であった。

暗所分解開始後、標識された POC の濃度は 15–30 日目までの間に急激に減少した。100 日目までに分解された POC を L-POC とすると、生産された有機炭素のうち、平均 87% が L-POC であった。一方、標識された DOC の濃度は、初期には増加が見られ、10 日から 20 日目の間に最大値を示し、その後は 100 日目まで単調に減少するという共通した変化を示した。

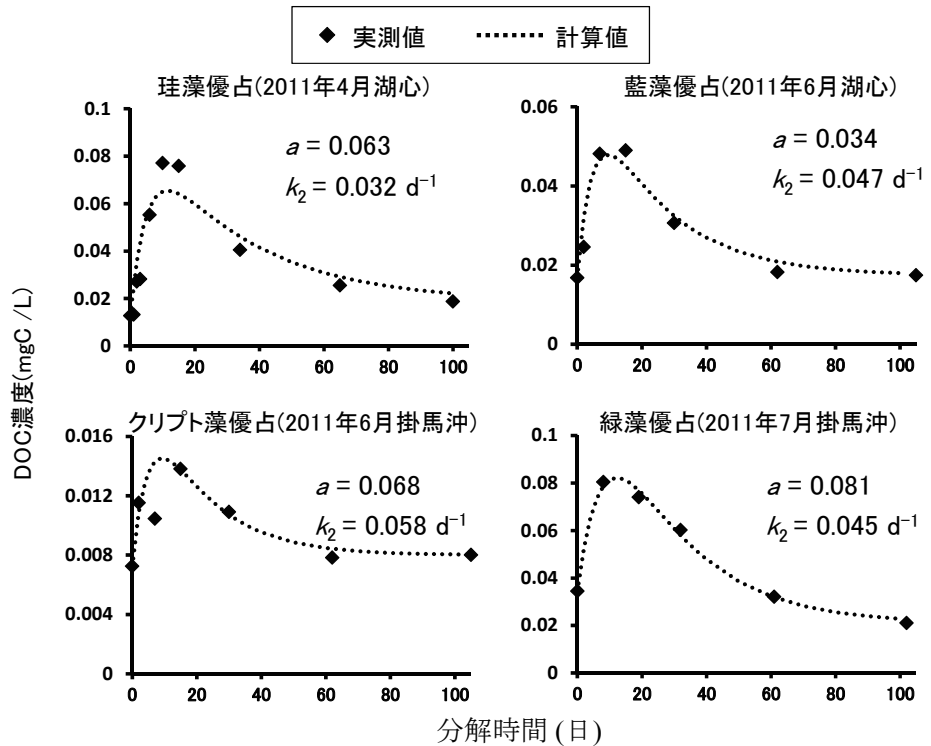


Fig. 5 ¹³Cで標識されたDOCの濃度変化：実測値と計算値の比較

3.3 モデルへのあてはめ

植物プランクトン生産物の分解過程における DOC の変化を、2.6 DOC 変化のモデル化で説明した競争・連続反応モデルにあてはめた(Fig. 5)。その結果、どの藻類が優占していた時も、モデルによる計算値と実測値はよく一致していた。それぞれの図に示した a 及び k_2 の値は、最小二乗法によって推定されたものである。季節・採水地点の異なるその他の実験についても同様の解析を行い、 a 及び k_2 の値を求めた。その結果、 a の範囲は 0.015–0.15(平均±標準偏差; 0.060±0.031), k_2 の範囲は 0.022–0.089 /d (平均±標準偏差; 0.041±0.015 /d) であった。

4 考察

4.1 L-DOC の溶出と分解

植物プランクトンは細胞外生産やリシスによって DOC を水中に放出する。その多くは L-DOC と考えられる⁴⁾。前報²⁾では珪藻が優占した時期の植物プランクトン生産物の分解過程において、POC の減少に伴い、DOC が増加することが観察

された。これは一時的に分解を上回る量の L-DOC が POC から供給されていることを示している。今回の研究ではさらに、珪藻以外の藻類が優占しているときの分解過程でも、DOC の一時的な増加が見られることが明らかとなった(Fig. 4)。従って、どの種の植物プランクトンが優占しても、光合成生産物の一部が L-DOC として一時的に水中に留まり、DOC 濃度の上昇に寄与する可能性があることが明らかとなった。また、各実験における DOC 濃度の変化は、プランクトンの優占種にかかわらず同じモデルで近似できた(Fig. 5)。さらに、 a 及び k_2 の値の変化も小さかった。これらのことは分解の機構が植物プランクトンの種類によってそれほど変わらないことを示している。

4.2 植物プランクトン由来 L-DOC の寄与

本研究で得られた結果から、植物プランクトンによって生産された L-POC のうち、1.5–15%、平均すると 6%が一時的に L-DOC として水中に放出されることが明らかとなった。さらに、その分解速度定数は平均 0.041 /d であった。

ここで、以下4つの仮定、

1. 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。
2. 霞ヶ浦の平均水深は4m。
3. 3地点はそれぞれの水域(高浜入り: 23km², 中央部: 99km², 土浦入り: 49km²)の代表地点であり、各水域における有機炭素生産速度は均一である。
4. 霞ヶ浦の湖水回転速度は1.8回/yである。

に基づいて、植物プランクトン由来 L-DOC の湖内における存在量を計算することを試みた。仮定3の面積を考慮すると、西浦全体の表層における平均有機炭素生産量は370 mgC/L/yになる。仮定1, 2により、有機炭素生産量は全層平均すると4分の1になり、89 mgC/L/yとなる。このうち、L-POCが87%であるとするさらにその6.0%、すなわち5.2%がL-DOCになることになる。これに加え細胞外生産されるL-DOC(有機炭素生産量の2.6%)も考慮すると、植物プランクトン由来のL-DOC年間生産量は $7.0 \{=89 \times (0.052+0.026)\}$ mgC/L/yと計算される。このL-DOCが0.041/dという速度定数で減少し、さらに1.8/yという割合で希釈されると、 $0.42 \{=7.0/(0.041 \times 365+1.8)\}$ mgC/Lの植物プランクトン由来L-DOCが霞ヶ浦湖水中に常に存在していると計算される。これは湖内DOC(約3 mgC/L)の14%に相当する量である。前報において、湖内には植物プランクトン由来のR-DOCが0.63 mgC/L存在すると見積もられているため、合計するとDOCの3分の1が植物プランクトン由来であると考えられる。従って、植物プランクトンの増殖を抑制することが、DOC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って生産された有機炭素の分解過程を競争・連続反応モデルを用いて解析し、植物プランクトン由来L-DOCの生産量及び分解速度を把握した。これにより、霞ヶ浦には平均して0.42 mgC/Lの植物プランクトン由来

L-DOCが存在し、R-DOCも含めて考えると湖内DOCの3分の1が植物プランクトン由来であると見積もられた。DOC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50%程度と見積もっている研究まである^{7), 8)}が、今回の研究は後者に近い結果となった。

ただし、有機物分解の主役と考えられるバクテリアの役割については、今回の研究では未解明である。従って例えば、バクテリアの種組成等が変化した場合、植物プランクトンの分解過程がどのように変化し、それが湖内DOC全体にどのような影響を及ぼすのかは不明である。植物プランクトンの増殖抑制がDOC全体の削減にどの程度寄与するのかをより正確に予測するためには、今後の研究によってバクテリア群集と有機物分解過程の関係を明らかにしていく必要がある。

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 参考文献

- 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) 花町優次・中村剛也 (2013) 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. 茨城県霞ヶ浦環境科学センター年報 7: 42-47
- 3) 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
- 4) Carlson CA (2002) Production and removal processes. In: Hansell DA, Carlson CA (eds) *Biogeochemistry of marine dissolved organic matter*. Academic Press, New York, 91-151
- 5) Ogawa H, Amagi Y, Koike I, Kaiser K, Benner R (2001) Production of refractory dissolved organic matter by bacteria. *Science* 292: 917-920
- 6) 慶伊富長 (1969) 反応経路の理論. 慶伊富長編 反応速度論: 30-48, 東京化学同人, 東京
- 7) Fukushima T, Park J, Imai A, Matsushige K (1996) Dissolved organic carbon in a eutrophic

VI 研究報告・調査報告

lake; dynamics, biodegradability and origin.
Aquat Sci 58: 139–157

- 8) 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

1-3 霞ヶ浦底泥における脱窒活性から推計した脱窒速度と 現場条件下における脱窒速度の比較

北村 立実, 渡邊 圭司*, 須能 紀之**, 吉尾 卓宏, 林 誠二***, 黒田 久雄****

Comparison between denitrification rate measured in situ and denitrification rate estimated from denitrification activity in Lake Kasumigaura sediment

Tatsumi KITAMURA, Keiji WATANABE, Noriyuki SUNOU, Takahiro YOSHIO, Seiji HAYASHI, Hisao KURODA

キーワード：霞ヶ浦底泥, 脱窒活性, 脱窒速度, ミカエリス定数, Q10, 還元酵素遺伝子

1 はじめに

湖沼等の底泥における脱窒は、微生物の代謝活動を通じて富栄養化の要因の1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。底泥の脱窒に関しては、水温、有機物、硝酸態窒素($\text{NO}_3\text{-N}$)濃度に依存していることが知られている¹⁾。霞ヶ浦では、高浜入の底泥で脱窒に関する研究が報告されている²⁾。しかしながら、霞ヶ浦の脱窒調査は、これまで西浦が中心で、北浦を含めた霞ヶ浦全域を対象とした調査はされていない。また、先行研究では、理想的な条件下での脱窒活性試験の結果を基に現場の水温や湖水の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度を用いて現場の脱窒速度を推計しており³⁾、現場条件下での脱窒速度については検討されていないため、現場の脱窒速度よりも過大評価されている可能性が考えられる。そこで本研究では、脱窒活性試験により推計した脱窒速度と、現場条件下で測定した脱窒速度の結果を比較し、霞ヶ浦底泥の脱窒速度についての評価を試みた。また、既報⁴⁾で報告した脱窒過程に関与する一酸化窒素還元酵素遺伝子(*nirS*)および亜酸化窒素還元酵素遺伝子(*nosZ*)につい

て、霞ヶ浦全域における各還元酵素遺伝子の分布を調べ、理想条件下での脱窒活性と現場条件下での脱窒速度との関係について検討したので報告する。

2 調査概要

2.1 試料採取

調査期間は2011年8月から2012年10月にかけて実施した。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)。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

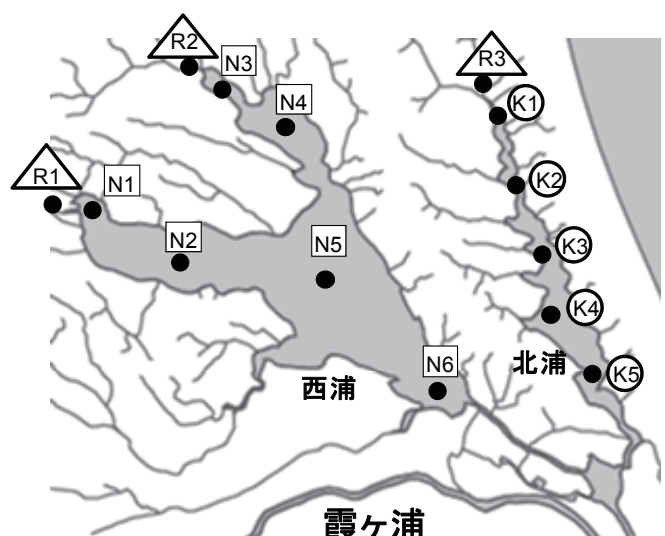


Fig. 1 調査地点図

* 埼玉県環境科学国際センター

** 茨城県水産試験場内水面支場

*** 国立環境研究所

**** 茨城大学

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持ち帰り、水試料は孔径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

水質分析は2011年8月から2012年7月の間に月1回の頻度で行った。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。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

脱窒活性試験は2011年8月から2012年8月の間に2ヵ月に1回の頻度で行い、脱窒速度を推計するための脱窒活性試験は2012年10月に行った。脱窒活性はアセチレン阻害法⁵⁾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濃度で1mgN/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⁶⁾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⁷⁾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。脱窒に影響を及ぼす水温や硝酸濃度の依存性を検討するために次の条件で培養を行った。温度依存性を検討する場合は1mgN/LのNaNO₃溶液を20mL添加した底泥試料を5, 10, 15, 20, 25, 30, 35および40℃、嫌気・暗条件で培養した。硝酸濃度依存性を検討する場合は0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0および10mgN/LのNaNO₃溶液を20mL添加した底泥試料を30℃、嫌気・暗条件で培養した。

2.4 現場条件下の脱窒速度試験

現場条件下の脱窒速度試験は2011年8月から2012年7月の間に原則2ヵ月に1回の頻度で行った。脱窒速度についてもアセチレン阻害法⁸⁾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静かに除去し、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 5 mL 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採取したセプタムの付いたコアサンプルに、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1cm間隔で2mLずつ添加し、現場の水温に近い状態に合わせて8月は25℃、10月は20℃、1月は5℃、3月は10℃、5月は20℃、7月は25℃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0~1cmの表層から溶け出したものとして水層と0~1cmの泥層のN₂O量を足した。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 リアルタイム PCR による一酸化窒素還元酵素遺伝子 (*nirS*) および亜酸化窒素還元酵素遺伝子 (*nosZ*) の定量

脱窒活性試験で2011年8月に採取した表層底泥2cmの泥を0.5g分取して-30℃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。テンプレートは、蛍光法(Invitrogen, Qubit® 2.0 Fluorometer)によって各地点の総DNA量を10 ng/μLに揃えた。用いたプライマーセットは、それぞれの遺伝子配列(*nirS* および *nosZ*) に関して特異的な *nirS*832F, *nirS*1606R および *nosZ*F1181, *nosZ*R1880 を用いた。PCR 反応試薬は、LightCycler 480 CYBR Green I

Master(ロシュ・ダイアグノスティクス)使用し、添加量等については添付マニュアルに従った。PCR 反応は、LightCycler 480(ロシュ)を使用し、初期変性を95℃、5分後、変性95℃、10秒、アニーリング(*nosZ*は56℃、*nirS*は65℃)、10秒、伸長反応72℃、30秒を45サイクル行った後、融解曲線反応を行った。検量線の作成には、クローン解析で得られたPCR増幅産物を使用し、*nirS*についてはMIY-2(AB686033)および*nosZ*についてはHOK-3-*nosZ*(AB696616)を用いた。

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に流入河川および霞ヶ浦湖内における窒素濃度の年平均の分布を示した。ただし、R1, R2およびR3は2011年9月、2012年1月と2月と欠測したため、それらを除外した平均値である。西浦の流入河川R1とR2のT-N濃度は2.0 mgN/L, 4.0 mgN/Lで、西浦に流入するとT-N濃度が低下し西浦最下流に位置するN6は1.0 mgN/Lに低下した。その中でNO₃-N濃度が西浦下流に行くにしたがって低下した。また、河川から西浦に流入するとPN濃度が0.3~0.5 mgN/Lに上昇したが、地点的な差はみられずすべての地点で同程度であった。北浦に関しては、西浦よりも比較的到高濃度で分布していたが、西浦と同様に北浦上流から下流にかけて低下する傾向があり、主にNO₃-N濃度が低下していた。また、R3ではNH₄-N濃度が1.9 mgN/Lであったが、北浦湖内に流入してからは低下し、窒素濃度の割合としては小さくなった。

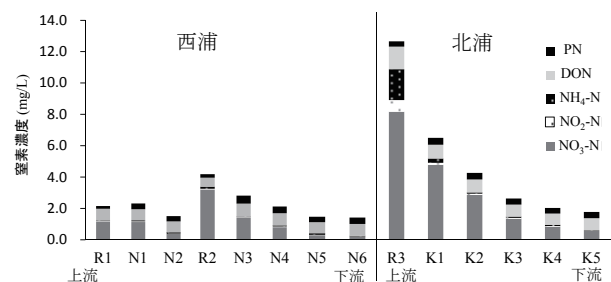


Fig. 2 霞ヶ浦における年平均窒素濃度の分布

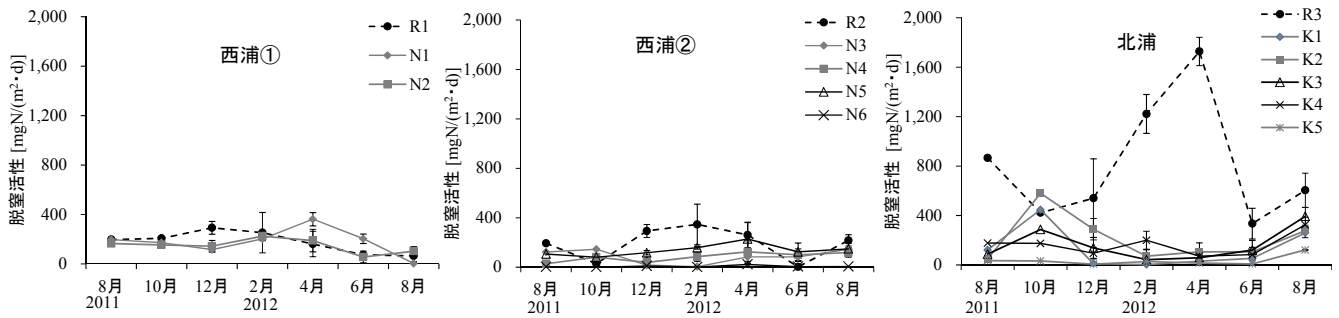


Fig. 3 流入河川，霞ヶ浦の底泥における脱窒活性の変動

3.2 流入河川や霞ヶ浦における脱窒活性の変動

Fig. 3 に流入河川および霞ヶ浦底泥における脱窒活性の変動を示した。西浦について、R1 は 12 月、N1 は 4 月、R2 と N2 は 2 月と冬季に増加し、夏季に低下する傾向があった。N3、N4 および N5 は大きな季節変化はみられなかった。N6 は年間を通して 30 mgN/(m²・d)未満と小さかった。粒径の大きな砂質の場合は好気的な条件になりやすいことから脱窒活性が小さいとの報告がされている⁹⁾。N6 の底泥も砂質であったため同様なことが考えられた。北浦に関しては R3 で年間を通して大きく、4 月には 1,727 mgN/(m²・d)と最も大きくなった。変動の傾向としては西浦と同様に冬季に増加し、夏季に低下した。北浦湖内では K1、K2、K3 で 10 月の秋季に増加する傾向があった。K4 は大きな季節変動は見られなかった。K5 は 2012 年 8 月の 121 mgN/(m²・d)を除いて、年間を通して 40 mgN/(m²・d)以下で小さかった。

3.3 脱窒活性の温度依存性

西浦、北浦、流入河川の代表地点として N5、K4、R3 の温度依存性と硝酸依存性を検討した。Fig. 4 に N5、K4、R3 の水温の変化に応じた脱窒活性を示した。水温が 5℃の低温においても R3 では 184 mgN/(m²・d)、K4 で 120 mgN/(m²・d)、N5 で 24 mgN/(m²・d)と北浦で大きくなった。そして、各々水温の上昇に伴い脱窒活性は増加したが、N5 と K4 は 25℃以上で大きく増加しなくなった。しかし、R3 は 25℃を超えても増加し、40℃で最も脱窒活性が大きくなった。そこで、温度係

数 (Q₁₀) を求め脱窒活性と水温との関係を検討した (Eq. 1)。

$$Q_{10} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\left(\frac{10}{T_2 - T_1} \right)} \quad (\text{Eq. 1})$$

ここで、Q₁₀ は温度係数 (10℃水温が上昇したことによる脱窒活性の上昇率)、V₁ と V₂ は脱窒活性、T₁ と T₂ は V₁ と V₂ 時の水温である。5℃~40℃にかけての Q₁₀ は N5 で 1.0~2.7、K4 で 0.6~4.1、R3 で 1.1~3.3 であった。平均すると、N5 で 1.9、K4 で 1.8、R3 で 2.0 と地点間の差はみられなかった。このことから、脱窒活性の地点間の温度依存性に大きな違いはないと考えられた。1981 年に島根県中海の底泥で行った脱窒活性調査では 15℃~25℃の範囲での Q₁₀ は 3.0 と報告されており¹⁾、本研究の霞ヶ浦と比較して Q₁₀ は若干高めであった。

3.4 脱窒活性の硝酸依存性

Fig. 5 に N5、K4、R3 の NO₃-N 濃度の変化に応じた脱窒活性を示した。NO₃-N 濃度が上昇すると

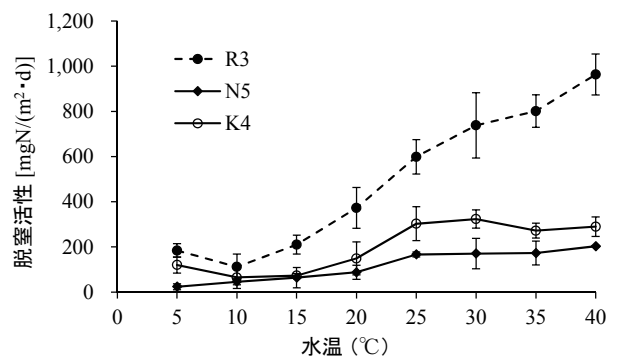


Fig. 4 水温変化による脱窒活性の変化 (n=3)

脱窒活性は増加するが、N5 は 2.0 mgN/L で 155 mgN/(m²・d)と極大を示し、4.0 mg/L 以上になると減少した。K4 および R3 は 4.0 mgN/L で極大を示し、それぞれ 201 mgN/(m²・d)、1,298 mgN/(m²・d)であった。実際に N5、K4 の地点で NO₃-N 濃度が 2.0 mgN/L 以上、4.0 mgN/L 以上になるのはほとんどないことから実際に NO₃⁻の阻害を受けることは無いと考えられるが、R3 に関しては NO₃-N 濃度が 4 mg/L 以上になることが多いため、現場で NO₃⁻の阻害を受けている可能性があると考えられた。低基質濃度における脱窒反応は Michaelis-Menten 式 (Eq. 2) に近似できることが知られており、近似式から最大脱窒活性 (V_{max}) と Michaelis 定数 (K_m) を求めることができる。

$$V = V_{\max} \times \frac{S}{(S + K_m)} \quad (\text{Eq. 2})$$

ここで、V は脱窒活性、V_{max} は最大脱窒活性、S は NO₃-N 濃度、K_m は 1/2V_{max} のときの NO₃-N 濃度である。本研究では Michaelis-Menten 式の逆数をとる Lineweaver-Burke 式からプロットを作成し、近似式を求めることで V_{max} と K_m を算出した。ただし、N5 に関しては NO₃-N 濃度が 4.0 mgN/L 以降、K4 に関しては 6.0 mgN/L 以降は NO₃⁻の阻害を受けていることから除外した。その結果、V_{max} は N5 で 196 mgN/(m²・d)、K4 で 167 mgN/(m²・d)、R3 で 1,250 mgN/(m²・d)となり、K_m は N5 で 0.4 mgN/L、K4 で 0.6 mgN/L、R3 で 1.0 mgN/L となった。R3 については K_m が N5 や K4 と比較し

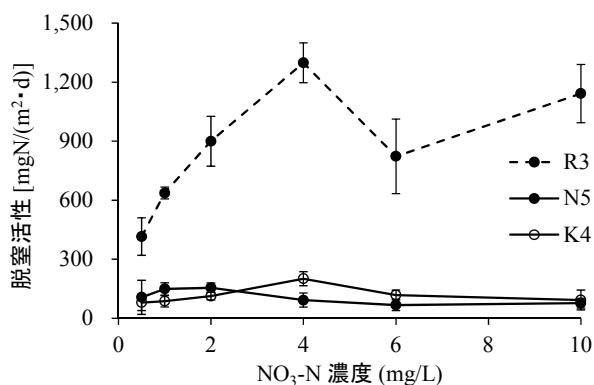


Fig. 5 NO₃-N 濃度変化による脱窒活性の変化 (n=3)

て少し高いものの、V_{max} は 6 倍以上となった。これらのことから R3 の底泥は低い NO₃-N 濃度においても湖内のものよりも多く脱窒できる能力があることが明らかとなった。

3.5 脱窒活性の温度依存性と硝酸依存性から推計した現場の脱窒速度

これまで得られた脱窒活性の隔月の変動、K_m や Q10 を利用して、現場の湖水の NO₃-N 濃度や水温から霞ヶ浦湖内の現場の脱窒速度を推計した。西浦の各地点については N5 の K_m や Q10 を用い、北浦の各地点については K4 の K_m や Q10 を用いて推計した。年間の脱窒量の算出方法として隔月の推計した脱窒速度の結果から 2 ヶ月間同様の脱窒速度であると仮定した。また、GIS を利用して調査地点間を 2 等分し、各調査地点の水域ブロックを設定した。水域ブロック内では同じ脱窒速度であると仮定した。これらの仮定を基に脱窒量を算出し、さらに面積で割ることで年間平均脱窒速度を算出した (Table 1)。脱窒速度の変動として西浦、北浦ともに 2 月の冬季に減少、10 月の秋季や 4 月からの春季と夏季に増加する傾向がみられた。脱窒量は N5 で最も大きくなり、面積の大きい湖央部で脱窒量が多かった。また、年間平均脱窒速度は、西浦では N1 で最も大きく、N6 で小さかったが、その他は同程度であった。北浦では上流域で大きい傾向があった。

3.6 現場条件下の脱窒速度試験から得られた脱窒速度の変動

Table 2 に現場条件下での脱窒速度試験から得られた流入河川および霞ヶ浦底泥における脱窒速度の変化、各水域ブロックの脱窒量ならびに年間平均の脱窒速度を示した。各水域ブロックの脱窒量および年間平均脱窒速度の算出方法は 3.4 と同様であるが、8 月、10 月、3 月、5 月に測定した脱窒速度は 2 ヶ月間、1 月に測定した脱窒速度

Table 1 脱窒活性から推計した現場の脱窒速度

		脱窒活性から推計した脱窒速度						面積	各水域の脱窒量	年間平均脱窒速度
		2011 10月	12月	2012 2月 4月 6月 8月						
		mgN/(m ² ・d)						km ²	kgN/d	mgN/(m ² ・d)
西浦	N1	71.9	22.6	29.4	117.0	82.7	1.5	11.3	613	54
	N2	49.5	21.0	18.9	35.1	11.8	30.5	32.9	916	28
	N3	63.7	3.3	0.7	27.8	34.1	48.3	4.3	128	30
	N4	32.2	7.2	10.5	30.9	27.6	55.1	19.8	540	27
	N5	21.2	16.5	11.9	39.3	30.0	28.1	76.4	1874	25
	N6	0.0	1.1	0.1	3.9	1.0	0.1	25.1	26	1
		西浦合計							4097	
北浦	K1	203.0	3.0	0.7	12.4	24.7	167.7	1.6	110	69
	K2	265.1	72.0	14.4	36.3	42.7	96.4	3.4	300	88
	K3	114.0	31.6	7.6	18.6	35.9	29.5	8.3	329	40
	K4	51.4	18.6	30.8	20.3	23.6	5.8	12.4	310	25
	K5	7.3	1.0	4.2	4.3	2.1	1.8	10.1	35	3
		北浦合計							1084	

Table 2 現場条件下で測定した脱窒速度

		現場条件下で測定した脱窒速度						面積	各水域の脱窒量	年間平均脱窒速度
		2011 8月	10月	2012 1月 3月 5月 7月						
		mgN/(m ² ・d)						km ²	kgN/d	mgN/(m ² ・d)
西浦	N1	15.6	6.8	4.8	3.8	13.7	12.1	11.3	100	9
	N2	7.5	2.7	2.1	4.9	7.8	5.6	32.9	158	5
	N3	16.2	13.7	13.7	3.6	19.2	14.4	4.3	58	13
	N4	12.0	3.1	4.6	6.4	9.0	6.2	19.8	134	7
	N5	0.5	1.3	1.5	2.9	5.5	4.2	76.4	186	2
	N6	0.0	0.0	0.0	0.5	0.1	0.0	25.1	2	0
		西浦合計							638	
北浦	K1	19.2	63.0	6.6	29.3	34.3	38.2	1.6	47	29
	K2	10.5	23.7	5.7	20.5	24.1	1.9	3.4	50	15
	K3	14.4	15.5	7.5	32.9	20.1	0.8	8.3	131	16
	K4	3.8	1.7	2.2	14.2	9.8	1.7	12.4	70	6
	K5	0.6	4.4	1.3	4.1	4	2.0	10.1	28	3
		北浦合計							325	

は12月、1月、2月の3ヶ月間、7月に測定した脱窒速度は1ヵ月間同じ脱窒速度であると仮定した。その結果、脱窒速度の変動は西浦、北浦ともに2012年の1月で最も小さくなった。これは低水温のため脱窒菌の活性が小さくなったためと考えられた。また、2011年10月の秋季、2012年3月、5月の春季に増加し、2011年8月や2012年7月の夏季よりも大きくなる地点が多かった。これは夏季よりも春季や秋季の方がNO₃-N濃度が高く分布し、水温も夏季よりは低いものの10℃から20℃と適度な水温があったためと考えられた。脱窒量はN5で最も多かったものの他の地点と大きな差はなかった。年間平均脱窒速度は西浦、北浦ともに湖の上流域で大きい傾向があり、特に

北浦で大きかった。

3.7 これまで適用していた脱窒量との比較

Table 3に3.5、3.6で算出した脱窒活性から算出した脱窒量と現場条件下で測定した脱窒量を示し、さらに第4期霞ヶ浦湖沼水質保全計画（以下、「保全計画」という。）で適用されていた脱窒量¹⁰⁾を示した。本研究で適用した水域ブロックと保全計画で適用している水域ブロックは異なるが、本研究の水域ブロックを統合させることで同程度のブロック面積となることから比較できるものとした。その結果、本研究で脱窒活性から算出した脱窒量と保全計画の脱窒量について西浦および北浦の合計の脱窒量は同程度であった。保

Table 3 本研究で脱窒活性から推計した脱窒量, 自然環境に近い状態で測定・算出した脱窒量と保全計画の脱窒量の比較

		面積		脱窒活性から推計した	現場条件下で測定した	面積	
		km ²	kgN/d	脱窒量	脱窒量	km ²	kgN/d
西浦	土浦ブロック	N1	11.3	613	100	48	502
		N2	32.9	916	158		
	高崎ブロック	N3	4.3	128	58	24	619
		N4	19.8	540	134		
	湖心ブロック	N5	76.4	1874	186	80	2210
	麻生ブロック	N6	25.1	26	2	19	349
西浦合計				4097	638		3680
北浦	北浦①ブロック	K1	1.6	110	47	14	564
		K2	3.4	300	50		
		K3	8.3	329	131		
	北浦②ブロック	K4	12.4	310	70	22	444
		K5	10.1	35	28		
北浦合計				1084	325		1008

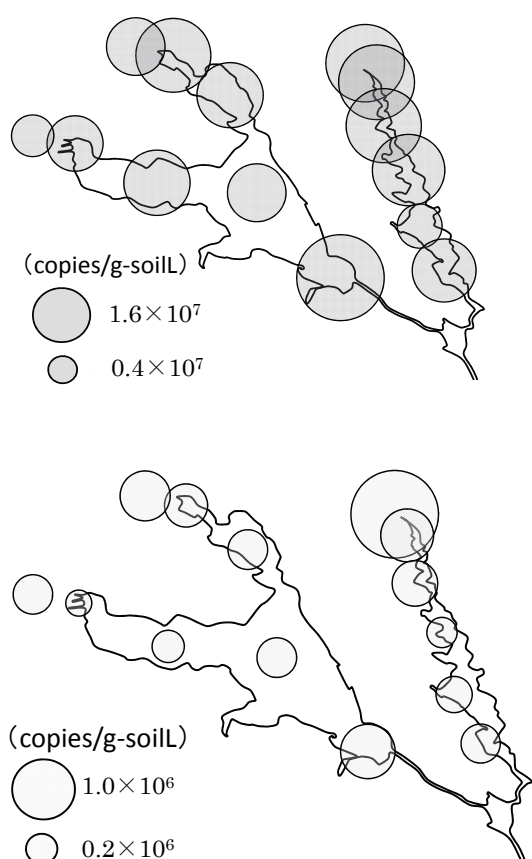


Fig. 6 一酸化窒素還元酵素遺伝子 (*nirS*) (上) と亜酸化窒素還元酵素遺伝子 (*nosZ*) の分布 (下)

全計画の脱窒量も過去の脱窒活性試験の結果から現場の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度や水温を適用して推計したものであるため, 本研究の脱窒活性から算出した脱窒量と傾向が一致したと考えられた。しかし, 現場条件下で測定した脱窒量はすべての水域ブロックで半分以下となり, 特に湖心ブロックで1割以下となった。これは, 現場に近い状況では底泥 1 cm 以下でしか脱窒しないこと⁴⁾や湖水が嫌気状態になるのは短期間でしかないことが脱窒活性で推計した脱窒速度よりも小さくなったと考えられた。これらのことから, 脱窒活性で脱窒量を推計した場合, 実際の脱窒量を過大評価する恐れがあると考えられた。

3.8 霞ヶ浦底泥からの一酸化窒素還元酵素遺伝子 (*nirS*), 亜酸化窒素還元酵素遺伝子 (*nosZ*) の検出および定量

Fig. 6に霞ヶ浦底泥の *nirS* 及び *nosZ* の分布を示した。*nirS* は霞ヶ浦全域で同程度の量で分布していた。また, 河川では湖内よりも少ない傾向があった。逆に *nosZ* は湖内よりも河川で多い傾向があった。脱窒活性と *nirS*, *nosZ* の相関係数はそれぞれ 0.1 未満, 0.83 で, 脱窒速度と *nirS*, *nosZ* の相関係数は 0.1 未満, 0.84 となり, *nosZ* と脱窒活

性、脱窒速度の相関係数が大きくなった。このことから亜酸化窒素還元菌が脱窒量に関係している可能性が示唆された。

4 まとめ

本研究において脱窒活性から推計した脱窒速度で算出した年間平均脱窒速度は西浦で $1\sim 54 \text{ mgN}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、北浦で $3\sim 88 \text{ mgN}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ となったが、現場条件下で測定した脱窒速度で算出した年間平均脱窒速度は西浦で $0\sim 13 \text{ mgN}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、北浦で $3\sim 29 \text{ mgN}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ と脱窒活性から推計した値よりも小さくなった。このような差が生じた要因として、現場では底泥 1 cm 以下のごく限られた空間でしか脱窒しないことや湖水が嫌気状態になるのは短期間でしかないこと等、脱窒活性試験の条件と現場の脱窒条件が異なることが主な要因と考えられる。また、脱窒菌は季節変動することが報告されている¹¹⁾ことから、調査した時期によって脱窒活性が異なり、推計に用いるパラメータも時期によって異なることが考えられる。これらのことから、霞ヶ浦底泥の脱窒量を把握するには現場に近い状態で脱窒活性試験を行い現場の脱窒量を推計するか、現場に近い状態での脱窒調査を定期的かつ面的に調査する必要があると考えられる。また、本研究で亜硝酸還元菌と亜酸化窒素還元菌の分布を明らかにしたが、今後は脱窒過程にある他の還元菌の量の把握や各還元菌の種類について調査し、より詳細な脱窒と微生物の関係について検討することが重要である。

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「霞ヶ浦流域における窒素動態に関する調査研究」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「藻場・干潟等浅海域と陸水域における生態系機能評価と生息環境修復に関する研究」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。

5 参考文献

- 1) 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 - 夏期における底泥表層部での脱窒特性 -, 陸水学雑誌, **47**, 2, 133-141.
- 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, 日本土壤肥料学雑誌, **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, 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(2011): 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, 茨城県霞ヶ浦環境科学センター年報, **7**, 48-54.
- 5) 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.
- 6) 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, 日本土壤肥料学雑誌, **70**, 6, 804-807.
- 7) 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
- 8) 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.
- 9) 西条八束, 三田村緒佐武 (1995): 新編湖沼調査法, 講談社, 189-192.
- 10) 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.
- 11) 茨城県生活環境部霞ヶ浦対策課 (2004), 第 4 期の霞ヶ浦に係る湖沼水質保全計画策定関係資

料集，茨城県生活環境部霞ヶ浦対策課，206-209.
11) 相崎守弘，中島拓男（1981）：細菌分布から見た霞ヶ浦の物質代謝の特徴，国立公害研究所研究報告，**22**，63-87.

1-4 銚田川の窒素負荷の分布及び流出負荷量の特徴について

北村 立実, 吉尾卓宏

Characteristics of Runoff and Distribution of Nitrogen load in Hokota River

Tatsumi KITAMURA, Takahiro YOSHIO

キーワード：銚田川, 負荷量, イオン組成, L-Q 式

1 はじめに

銚田川は霞ヶ浦の北浦北部に流入する河川である。銚田川流域には下流部に市街地、そして広い範囲に畑地が分布し、畜産業も盛んである。また、平成 25 年度から市街地に銚田公共下水道の供用が開始されるが、生活排水の処理は合併処理浄化槽や単独処理浄化槽が中心で点源や面源両方の負荷が銚田川に流れ、北浦に流入している。銚田川の窒素濃度は年々上昇し、平成 17 年から急激に上昇しており、窒素負荷削減が急務である。黒田は近年の窒素濃度の上昇は、畑等の営農でこれまで投入された窒素が蓄積されて、それが流出していると考察している¹⁾。これまでの窒素負荷量調査は主に銚田川下流の旭橋で晴天時や降雨時の調査が行われた。晴天時での調査では、公共用水域の調査で月に 1 回行われており、窒素濃度は夏季に低下し冬季に上昇する傾向があり、窒素の大きな割合を占めているのが硝酸態窒素であることが明らかとなっている²⁾。降雨時の調査では流量の増加に伴い窒素濃度が低下するものの、負荷量は流量に応じて増加する傾向があることが報告³⁾されている。また、降雨後 1 日、2 日後に流量に変化がないにもかかわらずアンモニア態窒素濃度が急激に上昇し、負荷量が増加することも報告³⁾されている。しかし、下流のみの調査では窒素濃度上昇や降雨後のアンモニア態窒素濃度の上昇の要因を検討するのは困難であり、広い範囲で調査し、銚田川流域の窒素負荷起源を把握することが重要である。そこで、今回銚田川の

支流も含めて銚田川を面的に調査することで銚田川全体の窒素負荷の分布状況や窒素濃度上昇の要因を検討することとした。

2 調査方法

銚田川流域の概要は既報³⁾に示したとおりである。調査地点を Fig. 1 に示した。調査は平成 24 年 4 月から平成 25 年 3 月に行い、晴天時の調査は平成 24 年 5 月, 8 月, 11 月, 平成 25 年 2 月の計 4 回, St. 1~6 の 6 地点で採水及び流量を測定した。降雨時の調査は平成 24 年 9 月 23 日 2 時~26 日 2 時 (降雨 1), 平成 24 年 10 月 17 日 17 時~20 日 17 時 (降雨 2), 平成 25 年 2 月 6 日 4 時~9 日 4 時 (降雨 3), 平成 25 年 2 月 27 日 2 時~3 月 2 日 2 時 (降雨 4) の計 4 回, St. 1, St. 2, St. 7 の 3 地点で 3 日間 2 時間間隔で採水し流量を測定した。流量は電磁流速計 (アレック電子,

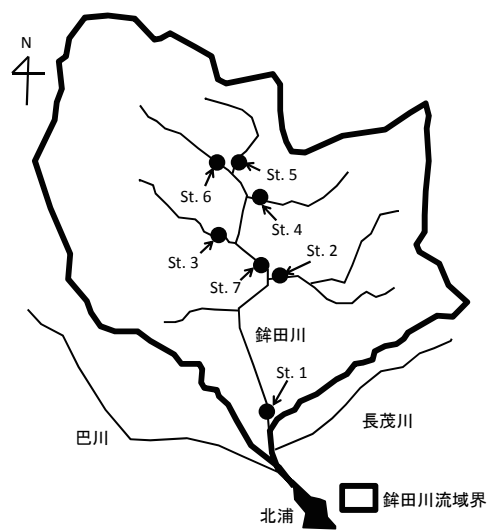


Fig. 1 銚田川の調査地点

AEM213-D) によって測定した流速と、河川の断面積の積によって算出した。採水した水試料は孔径 0.7 μ m のろ紙 (Whatman, GF/F) でろ過し、原液とろ液を分析に供した。分析項目は SS, T-N, 溶存態全窒素(DTN), 硝酸態窒素(NO₃-N), 亜硝酸態窒素(NO₂-N), アンモニア態窒素(NH₄-N), Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻とした。SS はろ過したろ紙を 105°C で乾燥させ、重量を測定することで算出した。T-N 及び DTN はオートアナライザー(BRAN+LUEBBE, AutoAnalyzer3)で分析し、NO₃-N, NO₂-N, NH₄-N 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 T-N と DTN の差から懸濁態窒素(PN), DTN と NO₃-N, NO₂-N および NH₄-N の差から溶存態有機窒素(DON)として算出した。Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻はイオンクロマトグラフ (DIONEX, ICS2000) で分析した。

3 結果と考察

3.1 晴天時の水質と負荷量の分布

Table 1 に晴天時の銚田川における流量と窒素濃度の分布を年平均値で示した。流量は銚田川支流では St. 2 が最も多かった。T-N 濃度については、ほとんどの支流で 10 mg/L を超えており高濃度で分布した。各態の窒素濃度では NO₃-N 濃度が高く、T-N 濃度の大部分を占めていた。ただし、St. 6 は他の地点と比較して NO₃-N 濃度が低かった。これは St. 6 の最上流部はため池になっており、脱窒作用によってため池で NO₃-N 濃度が低下したものが流出していたと考えられた。また、St. 2 は他の支流と比較して NO₂-N 濃度や NH₄-N 濃度が高い傾向があった。Fig. 2 に晴天時の年平均の T-N 負荷量とそれに含まれる各態窒素負荷量の割合の分布を示した。支流における T-N 負荷量の分布は St. 2 で最も大きかった。各態窒素の割合はほとんどの支流で NO₃-N 負荷量が 80% を超え、その他は数%であった。しかし、St. 2 は NO₃-N 負荷量は

60% で、PN や DON, NO₂-N 負荷量が 10% 以上と他の支流と負荷量の割合は異なった。

Table 1 晴天時における銚田川の流量と窒素濃度の分布

	流量 m ³ /s	T-N mg/L	NO ₃ -N mg/L	NO ₂ -N mg/L	NH ₄ -N mg/L
St.1	0.48	11.83	8.07	0.53	0.35
St.2	0.13	19.85	11.38	2.22	0.64
St.3	0.11	10.43	9.28	0.02	0.07
St.4	0.09	12.61	11.46	0.03	0.09
St.5	0.04	9.13	8.16	0.04	0.23
St.6	0.09	6.65	5.66	0.02	0.05

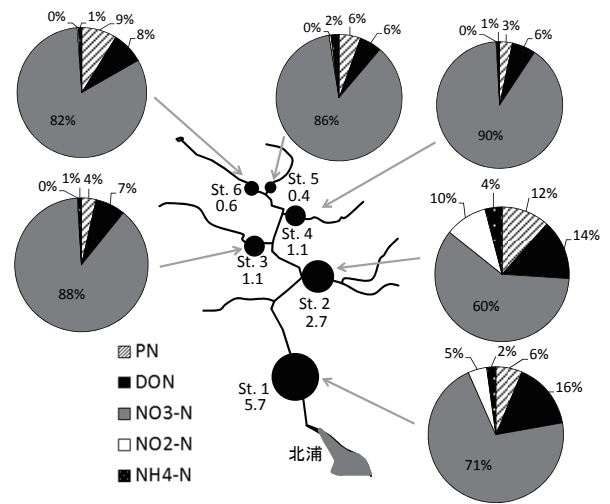


Fig. 2 晴天時の年平均 T-N 負荷量 (g/s) と各態窒素負荷の割合の分布

3.2 降雨時の水質と負荷量の変化

Table 2 に降雨 1~4 の降雨の概要を示した。4 回の調査とも 9 月以降に行った。4 回の調査はすべて総降水量が 50 mm 未満であり、最大降雨強度は 5 mm/h 前後であった。先行晴天日数は降雨 1, 降雨 2 で降雨が調査前 5 日以内にあったが、降雨 3, 降雨 4 は 10 日以上降雨がなかった。Fig. 3 に St. 1, St. 2, St. 7 の降雨 2 の水質変化を示した。降雨 2 は調査中に大きく分けて 2 回の降雨があった。1 回目は 10 月 17 日に最大 5.5 mm/h の降雨があり、しばらく止んだ後 2 回目は 10 月 18 日に最大 4 mm/h の降雨があった。すべての地点において降雨に伴い、流量が増加し、SS 濃度が上昇する傾向がみられた。St. 2 は銚田川の支流であり、流

Table 2 降雨の概要

	降雨1	降雨2	降雨3	降雨4
調査期間	9月23日 2:00 ~ 26日 2:00	10月17日 17:00 ~ 20日 17:00	2月6日 4:00 ~ 9日 4:00	2月27日 2:00 ~ 3月2日 2:00
総降水量	mm 41.5	40.0	25.0	23.0
最大降雨強度	mm/h 5.5	5.5	4.5	7.0
先行晴天日数	日 3	5	14	11

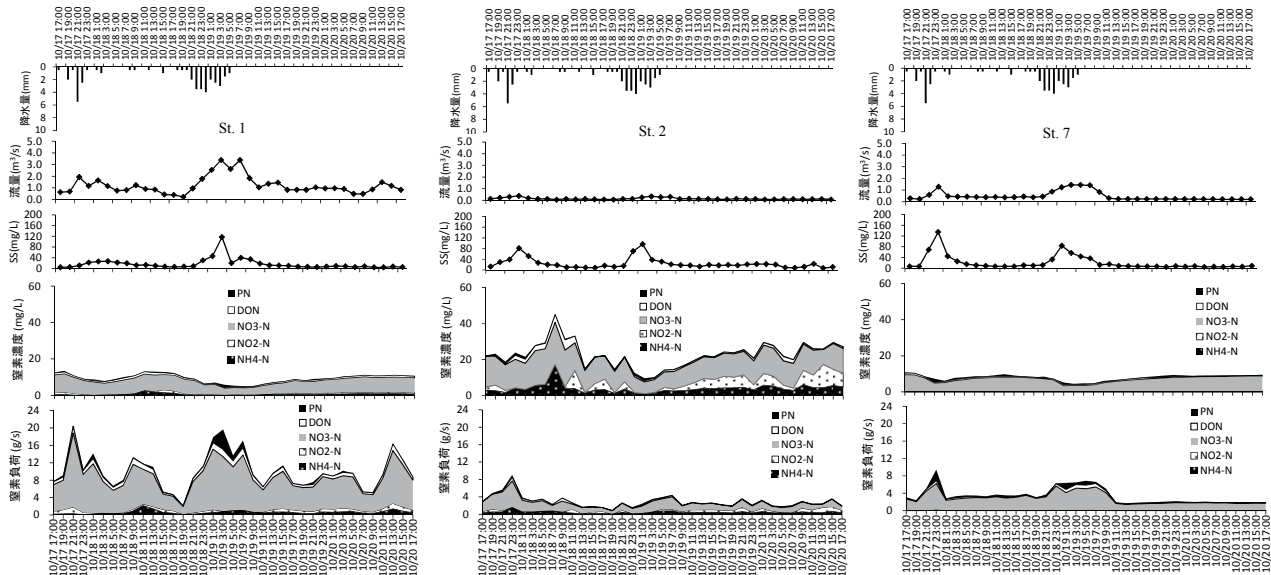


Fig. 3 降雨2における流量，水質および負荷量の変動

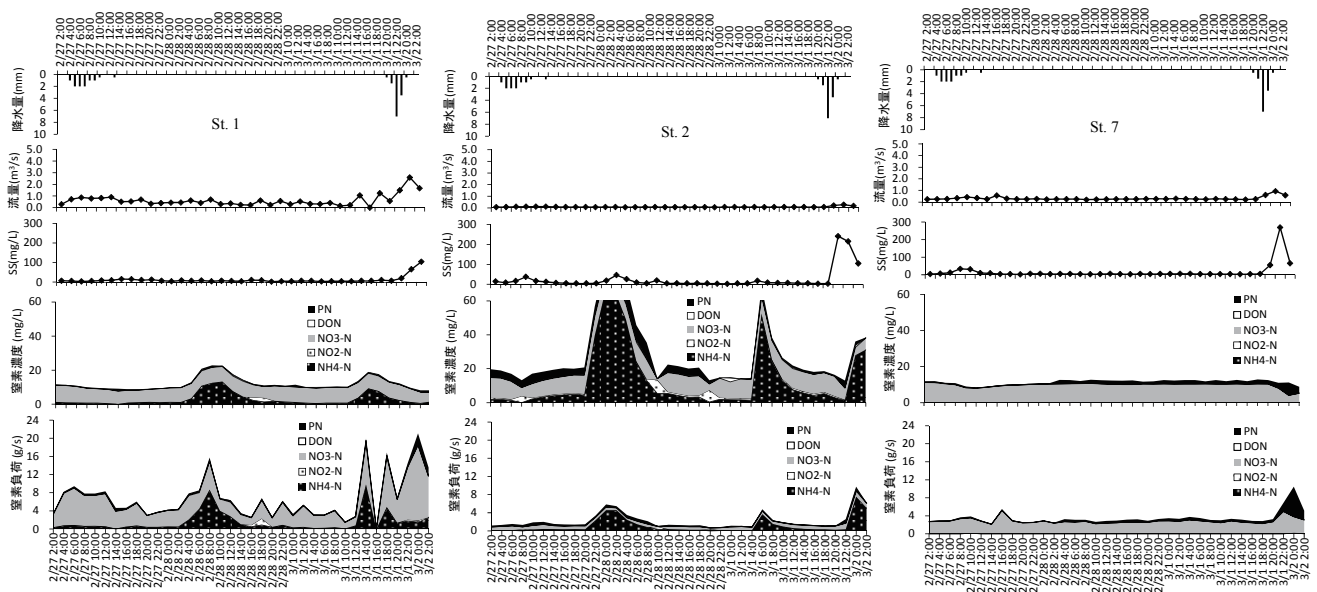


Fig. 4 降雨4における流量，水質および負荷量の変動

域面積が小さいために他の地点より流量の増加量が小さかった。窒素濃度はすべての地点において降雨時に濃度が低下し、その後降雨前の濃度上昇した。これは主に NO₃-N 濃度の変動であり、St. 1 では降雨前 10.0 mg/L であったが、初めの降

雨時に 6.2 mg/L に低下した。降雨が止んだ後は 8.8 mg/L に上昇したが、2 回目の降雨によって再び低下し 3.6 mg/L まで低下した。降雨が止んで調査終了までには 8.3 mg/L に上昇した。降雨強度としては 1 回目の降雨の方が大きかったが、降水量は 2

回目の降雨の方が多かったことから降水量に応じて $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度が低下したと考えられた。また、St. 2 の $\text{NH}_4\text{-N}$ と $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度は $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度と同様に、降雨時に低下し、降雨後には再び上昇した。負荷量は流量に伴って増加する傾向があり、主に $\text{NO}_3\text{-N}$ 負荷が大きな割合を占めた。また、降雨時には P-N 負荷の割合が大きくなった。降雨 1 と降雨 2、降雨 3 は同様な水質及び負荷の変動を示したが、降雨 4 は異なる変動を示した。降雨 4 の水質変化を Fig. 4 に示した。降雨 4 も 2 回降雨があり、1 回目の降雨は最大 2 mm/h で数時間降った後、2 日後に 2 回目の降雨で最大 7 mm/h であった。降雨 1、2、3 と同様に降雨に応じて流量が増加するとともに SS 濃度が上昇し、窒素濃度が低下した。しかし、初めの降雨から 2 回目の降雨の間に St. 1 と St. 2 で窒素濃度が 2 回急激に上昇した。主に $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度が上昇し、St. 2 では 1 回目は $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度が 65 mg/L に上昇し、2 回目は 1 回目の上昇の 28 時間後に 51 mg/L まで上昇した。また、St. 1 では St. 2 で 1 回目の上昇の 8 時間後に $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度が 13 mg/L まで上昇した。そして 1 回目の上昇の 28 時間後に 9.1 mg/L に再び上昇した。しかし、St. 7 ではこのような $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度の上昇はみられなかった。これらのことから高濃度の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度は St. 2 の支流で発生し、流下時間の差や本流に合流した際の希釈によって、St. 2 よりも遅れて、なおかつ低濃度で St. 1 でも上昇したと考えられた。このように、St. 1 で $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度が上昇する現象は近年の降雨時調査でも観測されており、いずれも降雨後の晴天時に確認されている³⁾。 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度の急激な上昇に伴い、降雨時よりも大きい窒素負荷量となっている。 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度が高い流出水の流

出形態は表面流出水であると考えられる。中間流出等であれば土壤に吸着するか、土壤中で酸化され $\text{NO}_3\text{-N}$ として流出するからである。今後は、St. 2 の支流で $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度が流出する要因について調査する必要があるだろう。

3.3 銚田川におけるイオン組成の特徴

Fig. 5 に晴天時における St. 1～St. 6 の Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} についてイオンのレーダーチャートを示した。支流である St. 2～6 はそれぞれ形が異なった。St. 2 は全体的に濃度が高く、特に Cl^- や SO_4^{2-} 濃度が高く 5 角形に近い形であった。St. 3 は Cl^- 濃度が高く、 K^+ や SO_4^{2-} 濃度が低い、左下に長い形となった。St. 4 は SO_4^{2-} 濃度が高く、左上に長い舟形となった。St. 5 と St. 6 は SO_4^{2-} 濃度が比較的高い形で、ほぼ同様な形であるが、St. 5 の方が大きかった。銚田川の本流である St. 1 は 5 角形に近い形で St. 2 と同様な形であった。このことから、晴天時の銚田川は St. 5 や St. 6 の上流部では類似した負荷起源であるが、中流の St. 2～4 はそれぞれ異なる負荷起源であり、また、最下流部の本流 St. 1 は St. 2 の支流の影響を受けていることが示唆された。

また、Fig. 6 に降雨時（降雨 2 と降雨 4）における St. 1、St. 2、St. 7 の Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} についてイオンのレーダーチャートを示した。降雨前と降雨（流量大）、降雨後の 3 パターンで示し、降雨前は降雨直前の調査で一番初めのデータ、降雨（流量大）は降雨中の流量が最大を示した時のデータ、降雨後は降雨前の流量に戻った時のデータをそれぞれ示した。銚田川流域の上流域の水が集まる St. 7 については晴天時の

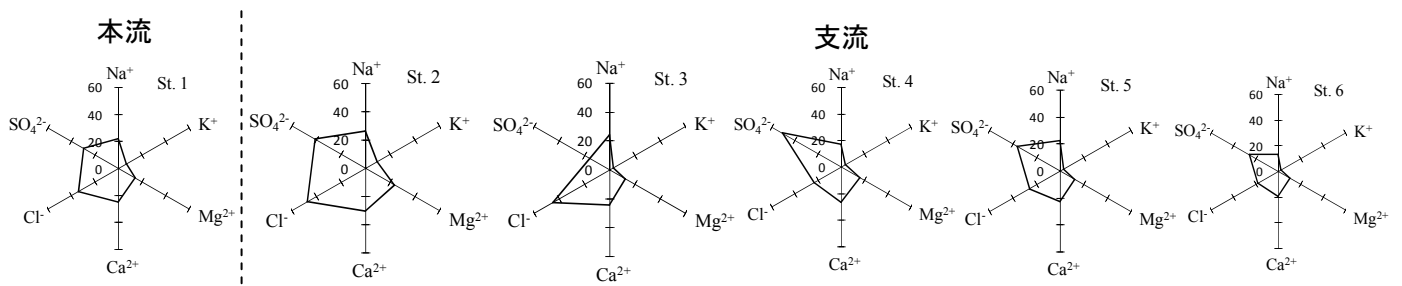


Fig. 5 晴天時における St. 1～6 の河川水のイオンのレーダーチャート (mg/L)

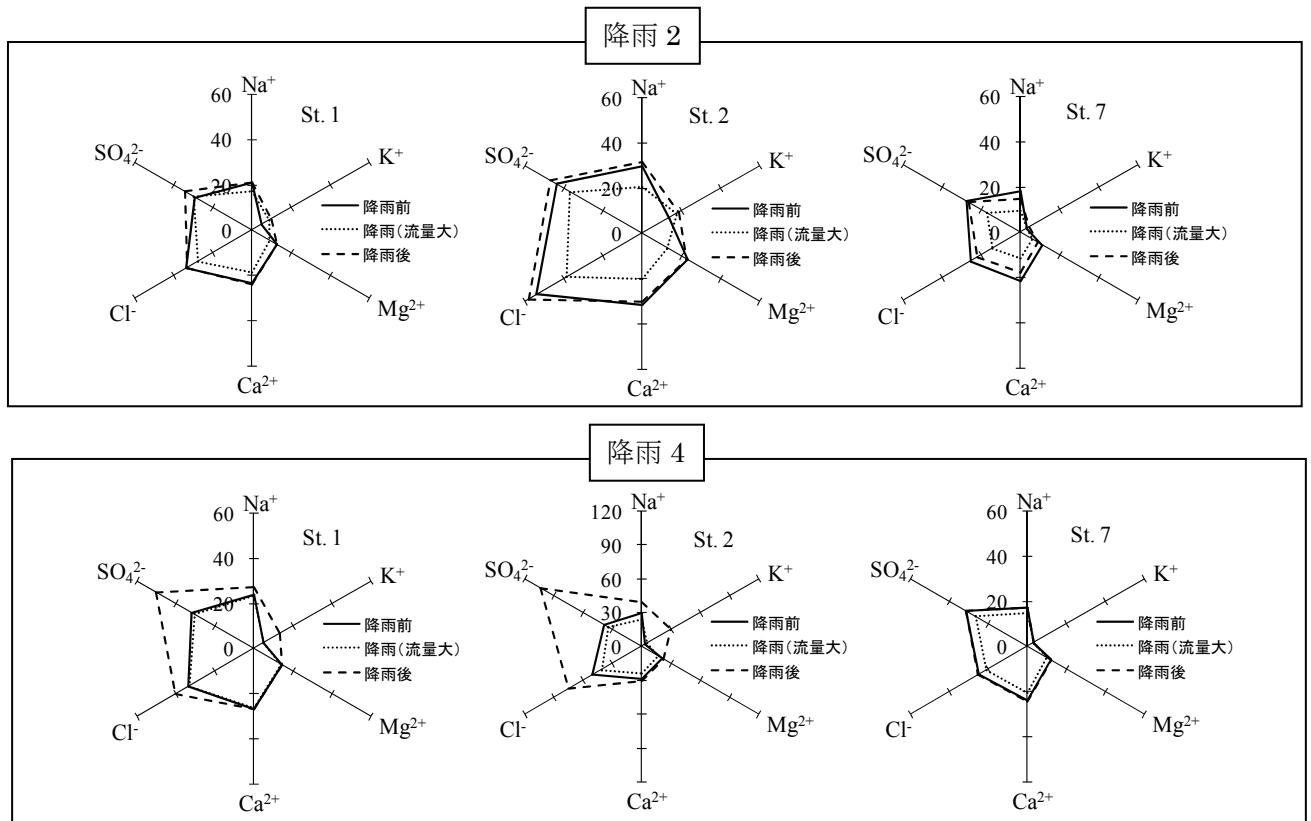


Fig. 6 降雨における St. 1, St. 2, St. 7 の河川水のイオンのレーダーチャート (mg/L)

St. 5 や St. 6 と同様な形を示した。さらに、降雨 2, 降雨 4 の両方で流量の増加によって各イオン濃度が低下し、降雨後は降雨前の濃度に戻る傾向がみられた。St. 1 と St. 2 については K⁺濃度が降雨時に上昇し、降雨後に SO₄²⁻濃度が上昇する傾向がみられた。特に降雨 4 に関しては降雨後に K⁺, Cl⁻, SO₄²⁻濃度が大きく上昇し、明らかに降

雨前や降雨時の河川水と異なった水であることが分かった。

3.4 支流を含めた L-Q 式の特性

Fig. 7 に St. 1, St. 2, St. 7 の T-N 負荷量と流量から L-Q を示した。L-Q 式は指数近似で示し、 $y = a \times x^b$ で表した。a 値について St. 1 で 8.55~10.77,

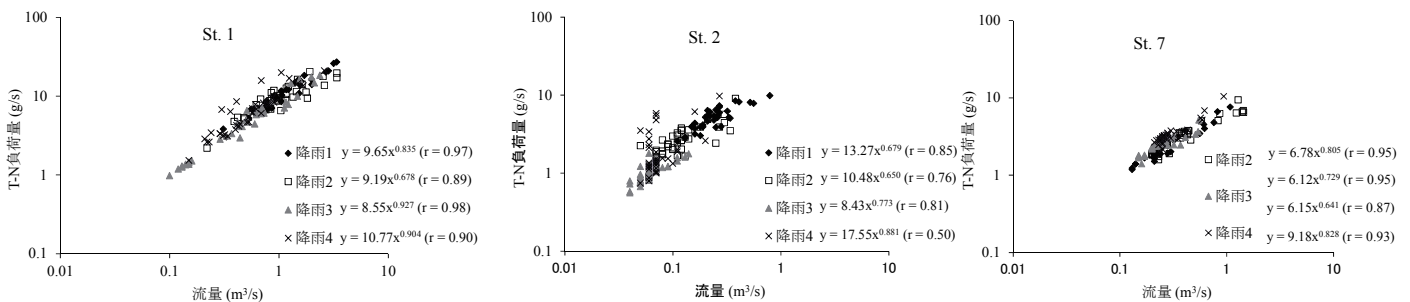


Fig. 7 降雨における St. 1, St. 2, St. 7 の流量と窒素負荷量の関係

St. 2 で 8.43~17.55, St. 7 で 6.12~9.18 であった。支流である St. 2 で a 値の変動が大きく、相関係数が St. 1 や St. 7 と比較して小さかった。これは St. 2 で NH₄-N 濃度や NO₂-N 濃度が流量によらずに上昇していることが原因であると考えられる。近年、他の調査においても、銚田川の T-N 及び無機態窒素 (I-N) に関する L-Q 式の相関係数が小さくなっているとの報告⁴⁾もあり、河川流量以外の因子による負荷の影響があるのではないかと考察している。b 値についてはすべての調査地点、すべての降雨で 1 未満と希釈型となり⁵⁾、近年の L-Q 式の傾向と同程度であった^{6,7)}。

4 まとめ

本調査研究では銚田川の支流を含めて面的に晴天時や降雨時の負荷量調査を実施し、以下のような知見が得られた。

- ・晴天時の T-N 濃度の分布は、ほとんどの支流で 10 mg/L を超え、NO₃-N 濃度が大部分を占めていた。また、St. 2 は他の支流と比較して NO₂-N 濃度や NH₄-N 濃度が高い傾向があった。
- ・晴天時の T-N 負荷量の分布は St. 2 で最も大きかった。各態窒素の割合はほとんどの支流で NO₃-N 負荷量が 80% を超えたが、St. 2 は NO₃-N 負荷量は 60% で、PN や DON、NO₂-N 負荷量が 10% 以上と他の支流と負荷量の割合は異なった。
- ・降雨時では流量の増加に伴い SS 濃度が上昇し、T-N 濃度が低下する傾向がみられた。また、支流 (St. 2) で降雨後の晴天時に NH₄-N 濃度が大きく上昇することがあり、下流の旭橋 (St. 1) もその影響で NH₄-N 濃度が上昇し、窒素負荷量が増加することが確認された。
- ・イオンのレーダーチャートや L-Q 式の結果から、銚田川は支流 (St. 2) の水質の影響を受けやすく、河川流量以外の負荷要因が存在することが考えられた。

流域土壌に蓄積した窒素に関する研究は各地で行われており、地下水の硝酸性窒素汚染の実態

と負荷起源推定⁸⁾や河川の流出負荷量の変動予測⁹⁾等について報告されている。しかし、銚田川の場合はこれまでに蓄積されたもの以外の負荷が不定期に流出していることが考えられる。自然的なものなのか、人為的なものなのかは不明であるが、銚田川の窒素負荷を評価する上で無視できない負荷量である。今後は銚田川流域の窒素の蓄積量の解析と同時に、St. 2 の支流を中心とした排出負荷要因の調査の両方を行う必要がある。

5 参考文献

- 1) 黒田久雄 (2012), 面源負荷における硝酸性窒素の起源について, 環境浄化技術, 11, pp37-41.
- 2) 茨城県 (2011), 平成 23 年度公共用水域及び地下水の水質測定結果, pp291.
- 3) 北村立実, 花町優次, 大内孝雄 (2011), 降雨時における銚田川の水質・負荷量の特徴について, 茨城県霞ヶ浦環境科学センター年報, 7, pp62-68.
- 4) 茨城県生活環境部環境対策課 (2011), 霞ヶ浦汚濁機構解明事業等業務委託報告書—第 6 期湖沼水質保全計画策定に係る検討—, pp109-141.
- 5) 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.
- 6) 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.
- 7) 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.
- 8) 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.
- 9) 加藤亮, 黒田久雄, 中曾根英雄 (2003), 窒素負荷削減対策への土地利用別水質タンクモデルの適用, 農業土木学会論文集, 224, pp97-103.

1-5 底泥からのリンの溶出が北浦湖水に与える影響について

1 目的

北浦における底泥間隙水中の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は 7 月から 10 月に高くなり、特に 10 月に特定の深度で濃度ピークを示すことが報告されている¹⁾。また、西浦でも、夏季に特定の深度で濃度ピークを示すことが確認されている²⁾。このように、霞ヶ浦における底泥間隙水中の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の鉛直分布は、特定の深度で濃度ピークが現れることが確認されているが、H23 年度に構築した北浦におけるリン物質循環モデルを用いて計算した底泥間隙水中濃度では、深度とともに増加しており、 $\text{PO}_4\text{-P}$ の水酸化鉄への吸着のみならず、Vivianite（藍鉄鉱）の生成過程などを考慮することが課題とされた³⁾。

そこで、Vivianite の生成過程を既存モデルに追加することで、間隙水中の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の鉛直分布の再現性を向上させ、湖水に対する底泥からのリンの溶出の影響をシミュレーションした。

2 Vivianite の生成過程について

Vivianite（藍鉄石）は、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ で表される、鉄の含水リン酸塩鉱物で、 Fe^{2+} と $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が高い還元層で生成されることが報告されており⁴⁾、湖沼底泥における Vivianite の存在は、琵琶湖で確認されている⁵⁾。生成には Fe^{2+} が必要であるため、 Fe^{2+} と強く反応する硫化物濃度が高いと Vivianite は生成されない⁶⁾ が、逆に Fe^{2+} 濃度が硫化物濃度を上回ると Vivianite は安定する⁵⁾。この Vivianite の生成過程を、既存の北浦のモデル³⁾ に追加した。

3 結果

3.1 底泥間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の鉛直分布

北浦の釜谷沖における H23 年度の観測値¹⁾ と、Vivianite の生成過程を追加したモデル（以下「修正モデル」と呼ぶ）によって計算された H21 年度の間隙水中 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度鉛直分布を比較した（図 1）。計算年度と観測年度が異なるために完全に一致はしないものの、従来観測されている特定の深度で濃度ピークを示す間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度鉛直分布の傾向を再現できていることが確認された。

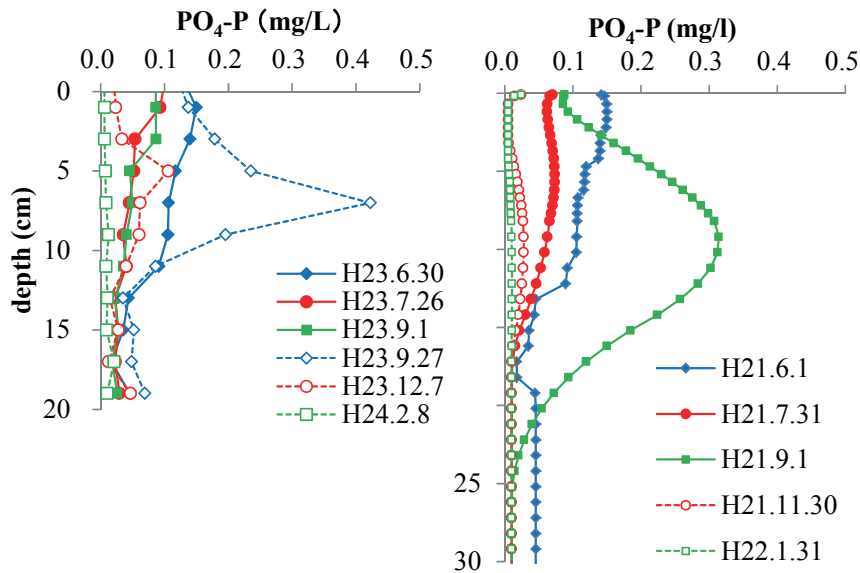


図 1 北浦釜谷沖における底泥間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度鉛直分布
（左：H23 年度観測値，右：モデルによる計算値）

3.2 湖水の観測値との比較

北浦釜谷沖における H21 年度の TP, PO₄-P 濃度の観測値と、修正モデルを使用した計算値を比較した (図 2)。その結果、現地で観測されている春季から夏季にかけて両濃度が高くなり、冬季にかけて低下する傾向が再現できていることが確認された。

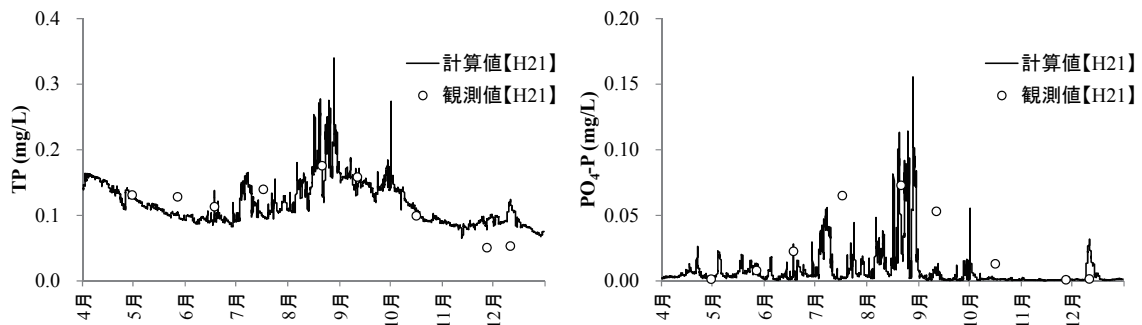


図 2 H21 年度北浦釜谷沖における観測値とモデルによる計算値の比較

4 底泥からのリンの溶出のシミュレーション結果

4.1 夏季に湖水 DO 濃度が低下しないケース

DO 濃度の低下によって、底泥からのリンの溶出が湖水に対してどの程度影響を与えるかを評価するために、H21 年度に DO 濃度が低下しない条件 (冬の DO 濃度値を採用) を与えた北浦釜谷沖における TP, PO₄-P 濃度を計算した (図 3)。なお、モデルの計算条件には、DO 濃度以外は H21 年度の観測値を用いている。その結果、DO 濃度が低下しない場合には、特に 7 月から 8 月の PO₄-P 濃度が大幅に低下し、その結果 TP 濃度も大幅に減少することが確認された。

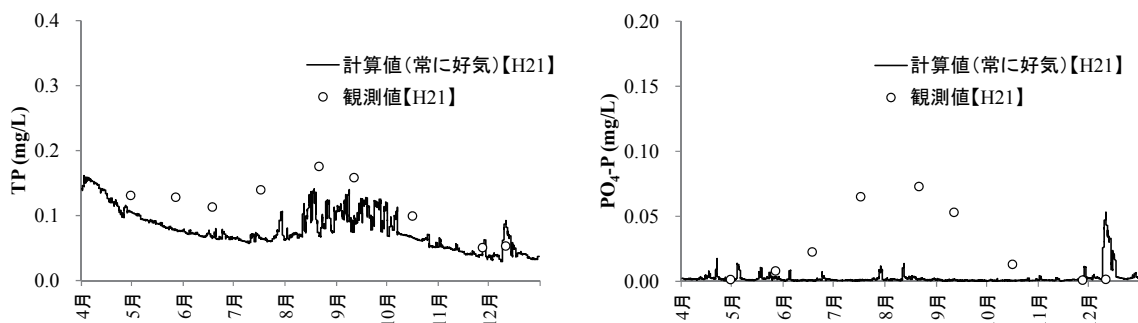


図 3 夏季に DO 濃度が低下しないケースの北浦釜谷沖における計算値と H21 年度の観測値の比較

4.2 異なる年度の DO 濃度データを与えたケース

H21 年度に比べ、DO 濃度がほぼ 0 mg/L になる時期が 1 ヶ月ほど遅れ、さらにその継続期間が短い H24 年度の DO 濃度 (図 4) を与えたケースの PO₄-P 濃度を計算した (図 5)。なお、H21 年度と H24 年度の DO 濃度の大きな違いは、H21 年度には 5 月から 9 月にかけて断続的に DO 濃度が大幅に低下しているが、H24 年度には 7 月末に大幅に低下しているのみである。また、モデルの計算条件には、DO 濃度のみ H24 年度の値を用いているが、その他流入負荷量や気象条件については H21 年度の値を用いた。その結果、H24 年度の DO 濃度を用いた計算結果は、与えた流入負荷量は H21 年度のままであるものの、特に 7 月の濃度が高くなり、H24 年度の PO₄-P 濃度を再現していることが確認された。

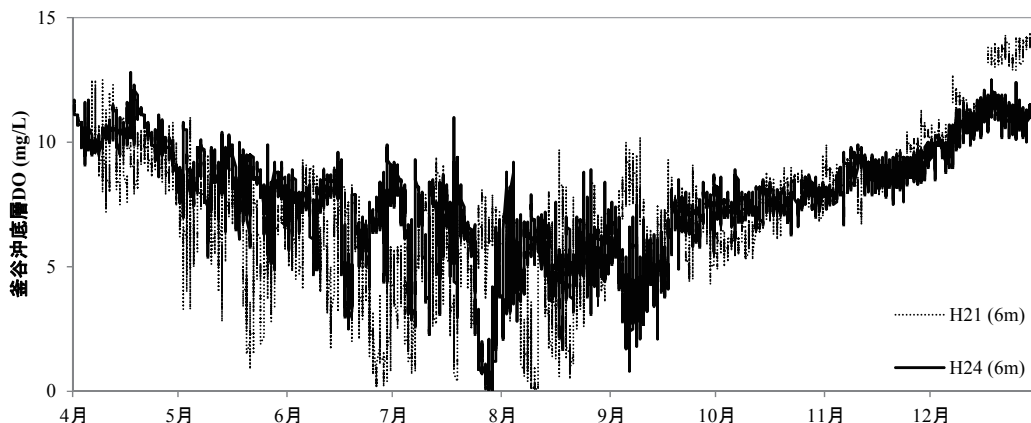


図4 北浦釜谷沖における H21 年と H24 年の底層 DO 濃度の推移

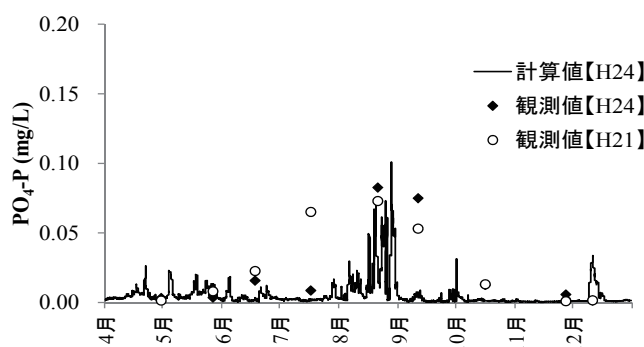


図5 H24 年度の下層 DO 濃度を与えた場合の計算値と、H21 年と H24 年の観測値の比較

5 考察

4.1 の結果より、湖水下層の好気条件を維持すると、湖内の $\text{PO}_4\text{-P}$ 、TP 濃度が大幅に低下することが確認された。このことは、DO 濃度をコントロールした溶出実験での、好気状態では溶出しにくい、もしくは溶出しないという結果と調和的であり⁷⁾⁸⁾、底泥からのリンの溶出を抑える手段として、好気条件を維持することが非常に効果的であることが推測される。

また、4.2 より、計算に与えた流入負荷量や気象条件が H21 年の値でも、H24 年の DO 濃度を与えるだけで、H24 年の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を再現できていることが確認された。これは、底泥からのリンの溶出は、流入負荷量や気象条件に比べ、DO 濃度に強く依存していること、さらに、北浦釜谷沖の湖水リン濃度は、流入による影響に比べて底泥からのリンの溶出による影響を強く受けていることを示唆するものである。また、湖水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が DO 濃度に強く依存している原因の一つに、リンの溶出起源である底泥中のリン含量の年変動が少ないことが考えられる。底泥中のリン含量についての先行研究では、霞ヶ浦底泥中のリンの含有率の季節変動が全リン含量の数%以下である⁹⁾ほか、30 年といった長期変化でも底泥中のリンの含量に大きな変化は無く、底泥中の全リンの数%が溶出するだけで、夏季における湖水のリン濃度上昇分が説明できる¹⁰⁾と報告されていることから、溶出する量に比べて、大量のリンが底泥に含まれており、溶出による変動は極めて小さいことが推測される。

以上のことから、底泥からの溶出の影響を強く受けていると推測される北浦釜谷沖において、湖水中リン濃度を低下させるためには、湖水下層を好気条件に保つことが効果的と考えられる。さらに、今後、環境基準に DO 濃度が追加されることも踏まえると、DO 濃度の挙動に関する研究が望まれる。

6 引用文献

- 1) 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.
- 2) 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.
- 3) 神谷航一 (2012) 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, 茨城県霞ヶ浦環境科学センター年報, 第7号, 69-97.
- 4) P. G. Manning (1999) Pyrite and vivianite intervals in the bottom sediments of eutrophic baptiste lake, Alberta, Canada, *The Canadian Mineralogist*, **37**, 593-601
- 5) T. Murphy, A. Lawson, M. Kumagai, C. Nalewajko (2001) Release of phosphorus from sediments in Lake Biwa, *Limnology*, **2**, 119-128.
- 6) S Katsev, I Tsandev, I L'Heureux, DG Rancourt (2006) Factors controlling long-term phosphorus efflux from lake sediments: Exploratory reactive-transport modeling, *Chemical Geology*, **234**, 127-147.
- 7) C.H. Mortimer (1971) Chemical exchange between sediments and water in the Great Lakes—speculations on probable regulatory mechanisms—, *Limnology and Oceanography*, **16**, 387-404.
- 8) 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.
- 9) 河合崇欣, 大槻晃, 相崎守弘, 西川雅高 (1984) 底泥からのリンの溶出機構, 国立公害研究報告, 第51号, 219-240
- 10) 神谷航一 (2008) 日本の4湖沼における底質堆積速度と栄養塩濃度に関する研究, 筑波大学大学院修士学位論文.

1-6 フィコシアニンを指標とした霞ヶ浦のアオコの発生状況と発生要因について

小日向 寿夫, 中村 剛也, 大内 孝雄, 神谷 航一, 北村 立実, 花町 優次

Studies about forming situation and forming factors of Blue green algae-bloom
which studied based on Phycocyanin in Lake Kasumigaura.

Hisao KOBINATA, Koya NAKAMURA, Takao OUCHI

Koichi KAMIYA, Tatami KITAMURA, Yuji HANAMACHI

キーワード：霞ヶ浦, アオコ, フィコシアニン, 水温, 気象, 窒素, リン, TN/TP

1 はじめに

アオコとは湖沼で藻類が大発生する現象の一つであり、水面に集積し水色が濃い緑色を呈する状態をいう。または、そのような状態を作り出している原因の藻類群のことで、多くの場合、原因となる生物は藍藻類（シアノバクテリア）に属する¹⁾。霞ヶ浦では富栄養化が進んだ1960年代末～1980年末までがアオコ発生の最盛期であり、特に1973年夏は異常発生に伴い酸欠が発生し、網いけす養殖ゴイが大量斃死して、漁業に甚大な被害をもたらした²⁾。その後、1990年代～2000年代は引き続き発生が確認されたものの、以前のような異常発生することはなくなり、社会問題化することは無くなった。しかしながら2011年に再び大量に発生し、13年ぶりにアオコ回収船が出動することとなった³⁾。この時、北浦北部に位置する巴川河口や西浦の土浦周辺の河口にはアオコが遡上し、これが枯死して著しい腐敗臭を発することで、近隣住民の生活環境の悪化を招いた。このようにアオコの大量発生は多方面に悪影響を及ぼすことから、発生状況の把握と発生要因の解明は極めて重要と考えられる。

アオコの出現量（主に藍藻類）を定量的に把握する方法として、生物顕微鏡を用いて細胞を計数する方法があるが、熟練した技能や多大な労力を必要とし、短期間に大量のサンプルを処理するには困難を伴う。一方で、主に藍藻類に含有する光合成補助色素のフィコシアニンの含量は、藍藻の現存量を表す指標として有用であるとの報告がある⁴⁾。そこで、本研究ではアオコの原因となる

藍藻類の発生状況とフィコシアニン濃度の関係性を検討した。また、フィコシアニン濃度を水温、気象、水質と比較してアオコの発生要因を検討した。

2 調査方法

2.1 現場測定及び採水、抽出前処理

調査は2012年6月19日～8月31日までの延べ13回、西浦は土浦港と湖心、北浦は安塚沖と武井沖で（Fig.1）、午前中に終了するように行った（8月17日、21日、31日は北浦の梶山沖、鹿行大橋近傍、北浦大橋近傍、釜谷沖で追加調査を実施した）。調査地点毎に水面（水深10cm）から50cm間隔で湖底付近まで水温（HACH, HQ30d）を測定した。湖水の採水はアクリルカラム採水器で、



Fig.1 調査地点

水面から水深20cmまでを定量的に数回バケツに取り、良く攪拌してからポリ容器に移し替えて実験室に持ち帰った。土浦港と武井沖については、プランクトン計数用検体としてメスシリンダーで100ml計量後、ポリ容器に移し、最終濃度が

1%になるようにグルタルアルデヒドを添加した。実験室では直ちに孔径 1.2 μm のガラスフィルター (Whatman, GF/C) で適量を濾過して、15 ml の遠沈管に移し、氷点下 30 °C で冷凍保存した。プランクトン計数用検体は生物顕微鏡 (OLYMPUS, BX-51) で藍藻類の計数を行った。

2.2 フィコシアニン濃度の測定

冷凍した検体は1週間以内に 10 mM リン酸緩衝液 (pH 7.0) を 10 ml 添加して一昼夜抽出した。遠沈管を転倒攪拌した後、3000 rpm で 20 分間遠心分離をかけ、分光蛍光光度計 (HITACHI, F-4500) により 640 nm の蛍光強度を測定した。なお、測定は繰り返し数 3 とした。また、フィコシアニン濃度の検量線はフィコシアニン標準 (Sigma-Aldrich, C-Phycocyanin from *Spirulina sp.*) の濃度は未知であるため、10 mM リン酸緩衝液 (pH 7.0) に溶かし、これを 4 段階に希釈して、吸光度計 (SHMAZU, UV-2550) で吸光度を計測して下記の式 (1) により濃度を求めた。その後、分光蛍光光度計によりそれぞれの希釈液の 640 nm における蛍光強度を求めて検量線を得た。

$$A = E \times C \times L \quad (1)$$

この時、A は 615nm における吸光度、E は吸光係数で 65、C はフィコシアニン濃度(μg/L)、L は吸光度計のセル長(cm)を示す。

2.3 見た目アオコ指標によるアオコレベルの観察

アオコの発生状況を簡易的に把握するために 6 段階の「見た目アオコ指標」⁵⁾ (Table.1) が考案されている。上記の調査地点やその他の任意の地点においてアオコレベルを観察した。任意の地点についてはフィコシアニン濃度を併せて測定した。

2.4 水質の測定

湖水を孔径 1μm のガラスフィルター (Whatman, GF/B) で濾過した濾液と原液を用いて水質を測定した。全窒素 (TN)、全リン (TP)、溶存態全窒素 (d-TN)、溶存態全リン (d-TP) はオートアナライザー (BRAN+LUEBBE, AutoAnalyzer3) で分析し、硝酸態窒素 (NO₃-N)、亜硝酸態窒素 (NO₂-N)、アンモニア態窒素 (NH₄-N)、リン酸態リン (PO₄-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、TN と d-TN の差から懸濁態窒素 (p-TN) を、TP と d-TP の差から懸濁態リン (p-TP) を算出した。

2.5 気象のデータ

土浦、銚田、鹿嶋における気温、降水量、日照時間のデータ及び銚田における風向のデータは

Table 1 見た目アオコ指標の区分 (霞ヶ浦研究会による)

アオコレベル	状態
0	アオコの発生は確かめられない。
1	アオコの発生が肉眼で確かめられない (ネットで曳いたり、白いバットに汲んでよく見ると確認できる)。
2	うっすらと筋状にアオコの発生が認められる (アオコがわずかに水面に散らばり肉眼で確認できる)。
3	アオコが水の表面全体に広がり、所々パッチ状になっている。
4	膜状にアオコが湖面を覆う。
5	厚くマット状にアオコが湖面を覆う。
6	アオコがスカム状 (厚く堆積し、表面が白っぽくなったり、紫、青の縞模様になることもある) に湖面を覆い、腐敗臭がする。

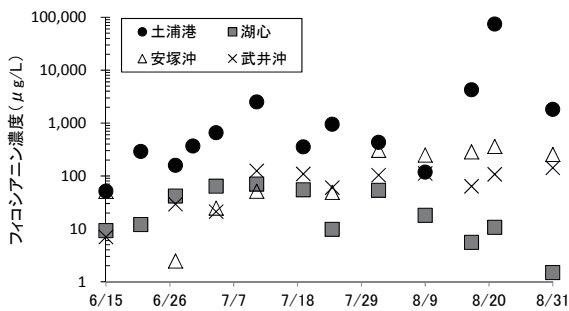


Fig.2 フィコシアニン濃度の経日変化

気象庁のホームページから入手した。湖上の風向風速データ (参考値) は土浦港及び湖心を国土交通省霞ヶ浦河川事務所から、掛馬沖と釜谷沖を (独) 水資源機構から入手した。

3 結果と考察

3.1 アオコの出現量とフィコシアニン濃度の関係

フィコシアニン濃度の時間変化 (Fig. 2) は、土浦港では期間を通して他の調査地点に比べて概ね高めで推移するとともに、その変動幅も大きかった。特に7月7日や8月下旬は顕著に高かった。一方で、湖心は期間を通して低めで推移し、特に8月中旬以降は顕著に低かった。このように土浦港と湖心は対照的な変動を示した。安塚沖は7月下旬まで低めで推移したが、8月に入ると急増し、その後は土浦港に次いで高めで推移した。武井沖は6月下旬～7月上旬にかけてやや高めになり、その後は横ばいで推移した。

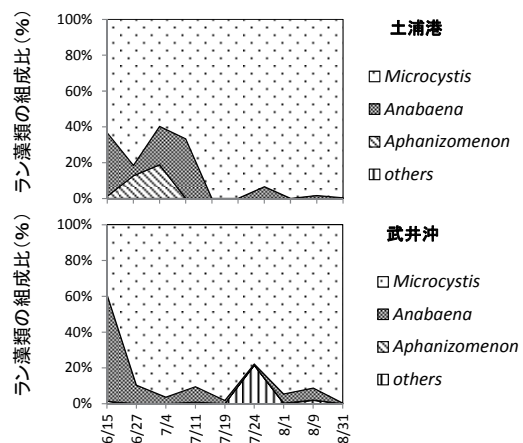


Fig.3 藍藻類の種組成の比率 (体積による)

藍藻類の種組成の比率 (Fig. 3) は、土浦港、武井沖ともに期間を通して *Microcystis* 属が最も優先した。また、土浦港は7月上旬頃まで *Microcystis* 属の他に *Anabaena* 属や *Aphanizomenon* 属が出現し、武井沖は6月中旬に *Anabaena* 属が優占した。

藍藻類の体積とフィコシアニン濃度の関係 (Fig. 4) は、土浦港では有意な相関関係があり ($P < 0.01$), 8月17日の調査結果を除外すると極めて高い相関関係となった。武井沖は有意な相関がなかったものの、7月24日の調査結果を除外すると有意な相関関係があった ($P < 0.05$)。期間を通して *Microcystis* 属や *Anabaena* 属などアオコの原因となる藍藻類が優占していたことから、フィコシアニン濃度を指標として、アオコの発生状況を把握することは可能であると考えられた。

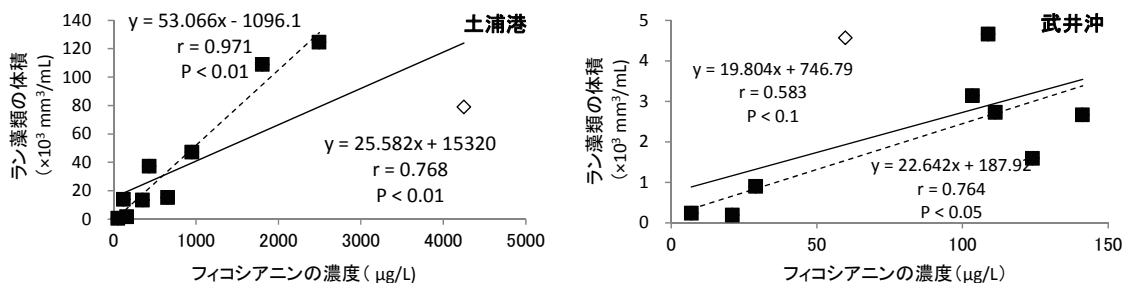


Fig.4 藍藻類の体積とフィコシアニン濃度の関係

実線は回帰直線。破線は外れ値 (白抜き) を除いた場合の回帰直線。白抜きの調査日は土浦港で8月17日、武井沖で7月24日。

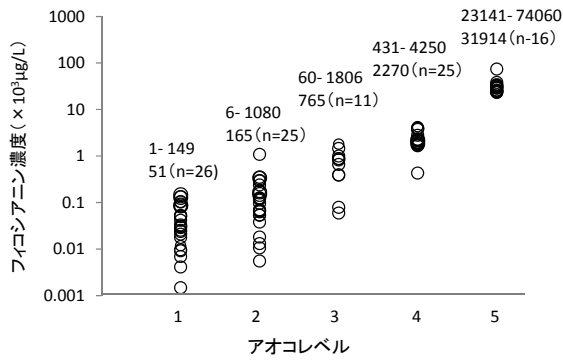


Fig.5 アオコレベルとフィコシアニン濃度の関係。数値の上段はフィコシアニン濃度の範囲，下段はその平均値と測定数を示す。

3.2 アオコレベルとフィコシアニン濃度の関係

アオコの出現量の指標としては、従来から誰でも簡単に指標化可能な「見た目アオコ指標」広く用いられており、かなり高い精度をもつて的確に判断されると報告⁶⁾されている。アオコレベルとフィコシアニン濃度の関係 (Fig. 5) は、アオコレベルが大きくなるほどフィコシアニン濃度の平均値は大きくなっており、見た目アオコ指標は平均的なアオコの出現量を指標化出来ると考えられた。しかしながら、それぞれのレベルのフィコシアニン濃度の変動幅はかなり大きかった。

3.3 水温とフィコシアニン濃度の関係

調査期間中の水温の変化は (Fig. 6), 6 月中は 25℃以下, 7 月以降は 25℃以上で推移し, 8 月以降は 30℃を超える場所があった。また, 土浦港は他の調査地点に比べて 25℃を超える日が早く, その後も水温が高く推移することが多かった。水温とフィコシアニン濃度の関係 (Fig. 7) は, 安塚沖と武井沖では有意な相関関係 (P<0.01) がみられた。一方で, 土浦港と湖心は有意な相関関係 (P>0.05) はみられなかった。ただし, 土浦港は数日を除外すると有意な相関関係がみられた (P<0.01)。これは, 土浦港は採水地点に港の施設や船舶があるため流れが複雑で, 陸に近いことなどから, アオコの分布に大きくムラが生じてい

たことが影響したと考えられる。また, 湖心を除いた調査地点は, 25℃を超えたあたりからフィコシアニン濃度が急増する傾向がみられた。*Microcystis* 属を用いた室内実験では, 25℃以上で比増殖速度が急激に高くなる⁷⁾ことが示されており, 現場で行った今回の調査結果においても良く一致した。

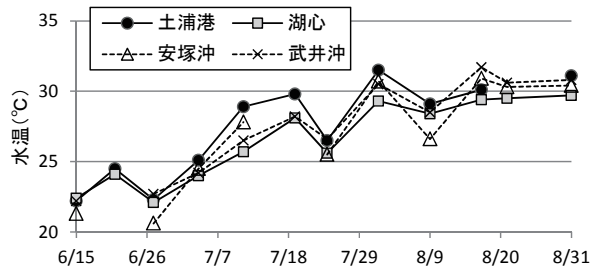


Fig.6 水温の変化 (水深 10 cm)

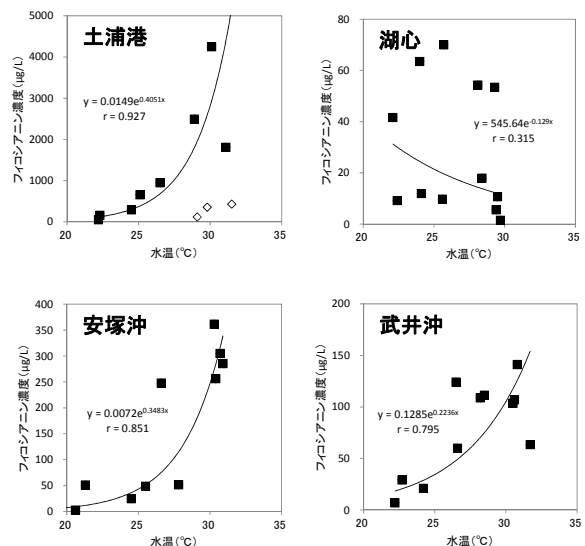


Fig.7 水温とフィコシアニン濃度の関係

3.4 水質とフィコシアニン濃度の関係

藍藻類は栄養塩として溶存無機態窒素 (DIN) や溶存無機態リン (DIP) を利用しており, これらの濃度は増殖に影響を与えると考えられる。*Microcystis* 属は DIN として NO₃-N を好むとされている^{8,9)}。また, 同種を用いた室内実験では, NO₃-N が 0.3 mg/L の場合に最大の比増殖速度に近い値が得られたという報告¹⁰⁾もある。窒素成

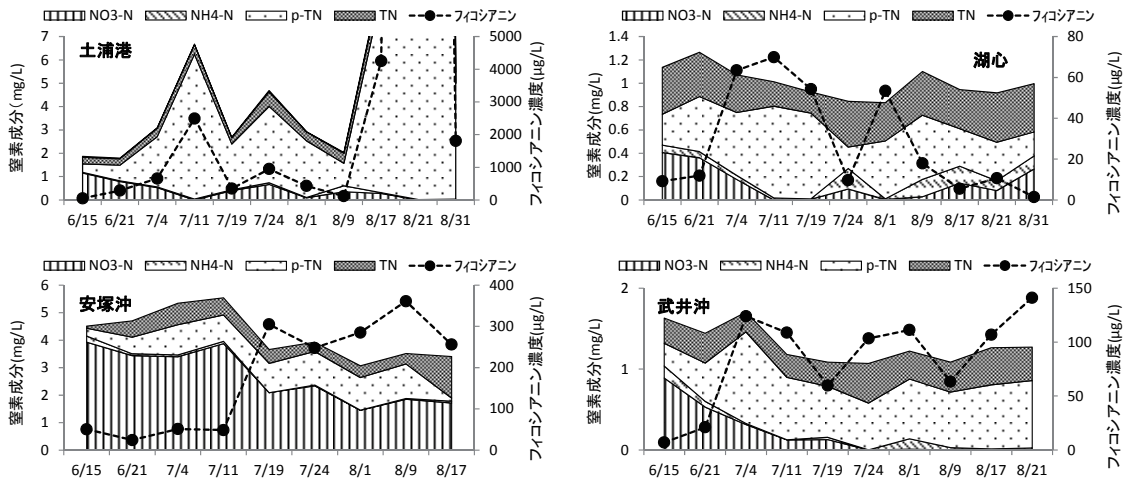


Fig.8 窒素成分とフイコシアニン濃度の変化

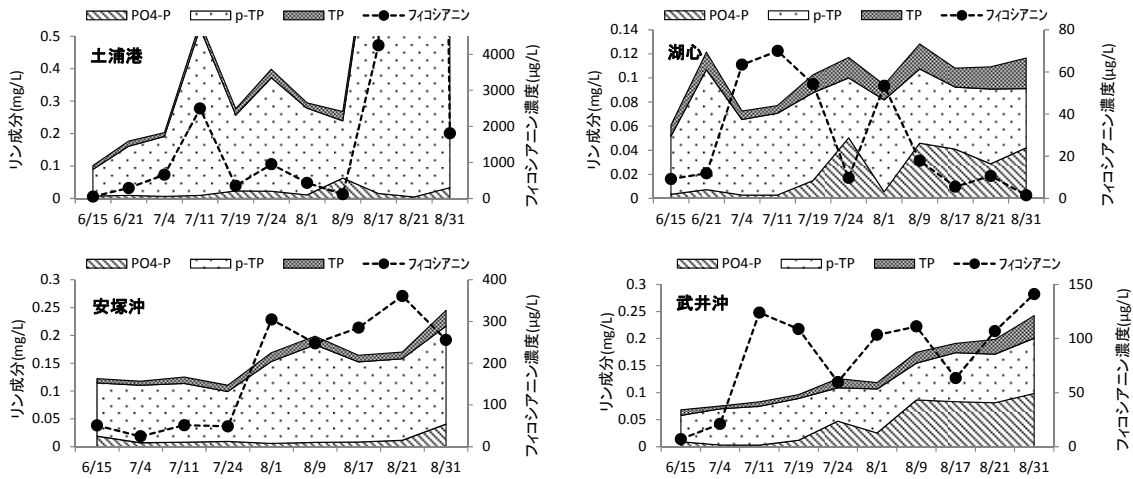


Fig.9 リン成分とフイコシアニン濃度の変化

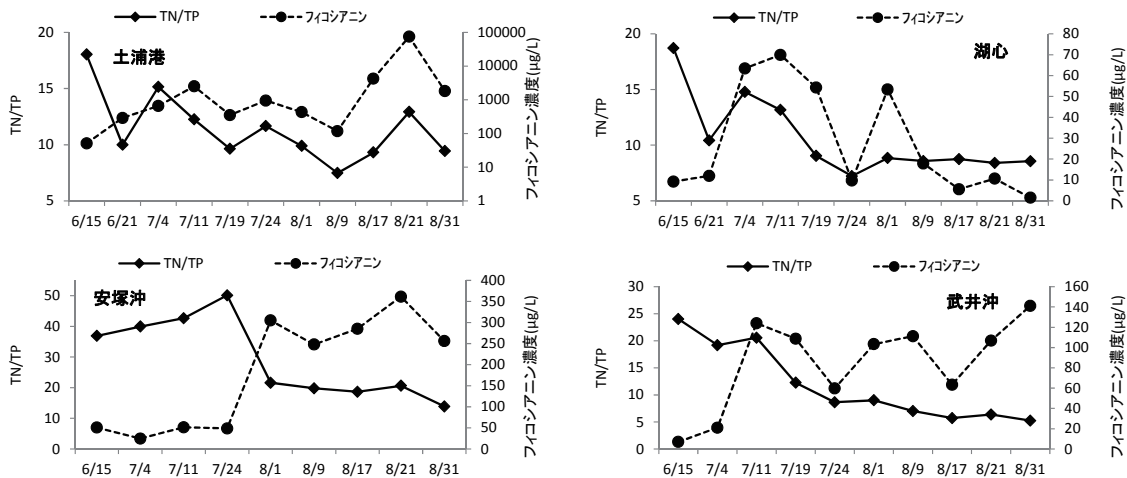


Fig.10 TN/TP とフイコシアニン濃度の変化

分とフィコシアニン濃度の変化 (Fig. 8) を比べると、土浦港や湖心はフィコシアニン濃度が高い時に $\text{NO}_3\text{-N}$ が低下しているが、期間を通して枯渇することは無かった。また、安塚沖は期間を通して $\text{NO}_3\text{-N}$ が十分に存在した。一方で、武井沖は7月下旬以降に $\text{NO}_3\text{-N}$ が枯渇して窒素制限の状態であったと推測された。このことから藍藻類の増殖に影響を与えていた可能性が示唆される。

植物プランクトン (藍藻類も含む) は DIP として $\text{PO}_4\text{-P}$ を利用する。*Microcystis* 属を用いた室内実験で、 $\text{PO}_4\text{-P}$ が 0.005 mg/L 存在すれば最大の比増殖速度に近い値が得られたとの報告¹⁰⁾がある。リン成分の変動とフィコシアニン濃度の変化 (Fig. 9) を比べると、いずれの調査地点でも $\text{PO}_4\text{-P}$ は 0.005 mg/L を下回ることはなく、増殖の制限因子にはならなかったと考えられる。

TN と TP の比 (TN/TP) が藻類に及ぼす影響については諸説あるが、TN/TP が 29 を超えると藍藻類が出現しないとの報告¹¹⁾や、5未満や20を超えると藍藻類の出現率が低下するとの報告¹²⁾がある。TN/TP の変動とフィコシアニン濃度の変化 (Fig. 10) を比べると、土浦港や湖心の TN/TP は 5~20 の範囲内で推移したが、フィコシアニン濃度との間に明確な関係はみられなかった。また、武井沖の TN/TP は7月4日に19,7月11日に20,以降は5~12で推移したが、フィコシアニン濃度は7月11日に増加しており、明確な関係はみられなかった。一方で、安塚沖の TN/TP は7月まで36以上と高かったが、8月以降 TN の減少により21以下に急減し、同調してフィコシアニン濃度は8月以降に急増したことから、TN/TP の変動が藍藻類の出現量に影響を与えた可能性が示唆された。

3.5 気象とフィコシアニン濃度の関係

アオコの原因となる藍藻類の増殖及び群体形成に適した気象条件として、日照時間が長く (光環境が良い)、降水量 (水の移動の大小)、風の弱

い日 (風速 4 m/s 以下¹³⁾) が続くことなどが挙げられる⁹⁾。また、アオコの主要原因の *Microcystis* 属の最大成長に達する温度は 35°C¹⁰⁾ と高温に適応しており、気温が高い (すなわち水温が高い) 場合により増殖する。

調査期間中の気象を平年 (1981年~2010年の平均値) と比べると、日照時間は期間を通して長く、特に8月下旬は著しく長かった (Fig. 11)。

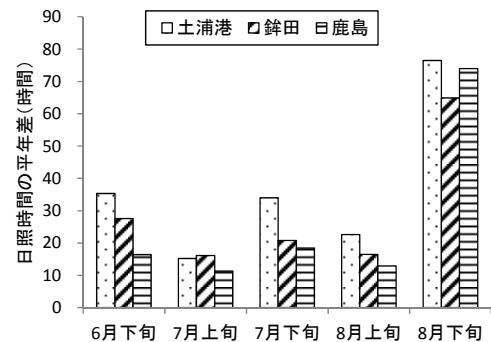


Fig.11 旬別日照時間の年平均差の推移

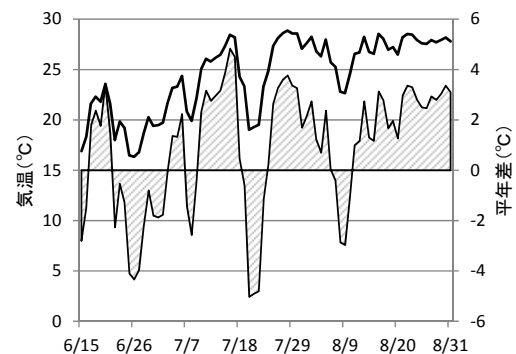


Fig.12 日平均気温の年平均差の推移
実線は気温を、斜線部分は年平均差を示す。

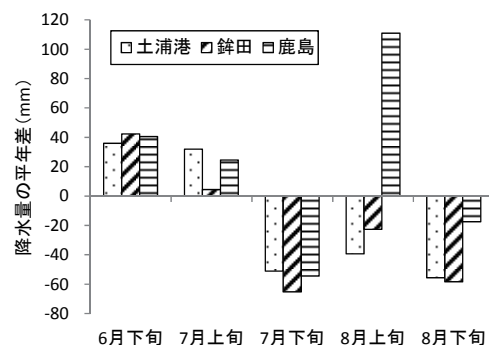


Fig.13 降水量の旬別年平均差の推移

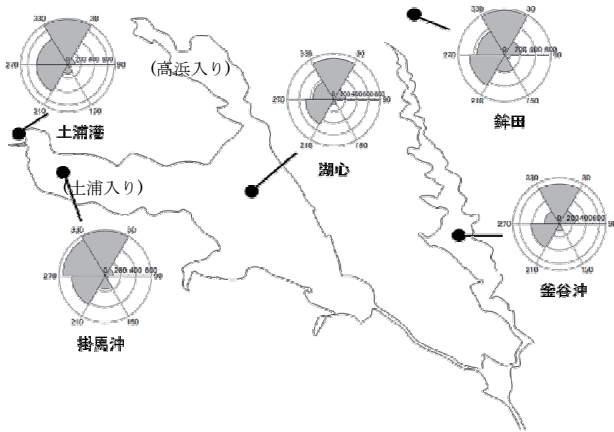


Fig.14 調査期間中の風向の頻度分布
期間は2012年6月下旬～8月下旬。
(風の吹く方向を示す)

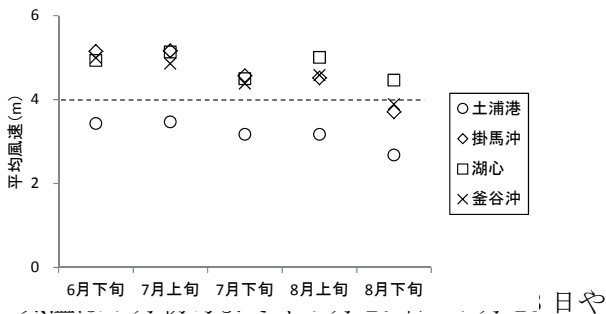


Fig.15 風速の旬別平均値の推移
破線は風速4m/sの位置を示す。

8月8日～8月10日は低かったものの、それ以外
は高めで推移し、特に8月中旬以降は高気温が持
続した (Fig. 12)。降水量は土浦や釜田では7月
下旬～8月下旬まで少なく、鹿嶋でも7月下旬や
8月下旬に少なかった (Fig. 13)。なお、鹿島の8
月上旬が突出しているのは8月6日に発生した集
中豪雨 (92 mm/日) による影響が大きい。風向
は西浦、北浦共に南南西～北北東 (時計回り) 方
向への風が卓越し、北北東～南南西方向へはほと
んど吹かなかった (Fig. 14)。風速は4 m/s 以下
を弱風、4 m/s を超えた場合を強風とすると、土
浦港は期間を通して弱風が卓越し、特に8月下旬
は最も弱くなった。一方で、湖心では期間を通し
て強風が卓越して土浦港とは対照的であった。掛
馬沖や釜谷沖では8月上旬まで強風が卓越したが、

8月下旬は弱風の日が多くなった (Fig. 15)。

調査期間中の気象をアオコの発生しやすさとい
う観点から見ると、①日照時間は8月下旬を中心
に長く、光環境は極めて良好であり、結果とし
て気温は8月中旬以降高め、水温も高めであつ
たと推測される。②降水量は7月下旬以降少なく、
水の移動量が小さかった可能性がある。これらの
結果から、7月中下旬以降はアオコの発生しやす
い気象であり、特に8月下旬にその傾向が強ま
ったと考えられる。また、④風速は湖心を除き8月
下旬に弱風の日が多くなり、特に土浦港は期間
を通して弱風の日が圧倒的に多く、さらに8月
下旬は弱くなったことから、アオコが一度集ま
ると拡散しにくい状況であったと推測される。⑤
風向は西浦では土浦入りや高浜入り方向への風
(南西～北方向への風)、北浦では西岸や釜田
方向への風 (南西～北方向への風) の頻度が
圧倒的に高く、これらの場所へアオコが集積し
やすい状況であったと推測される。

8月下旬の気象とフィコシアニン濃度との関係
は、土浦港のフィコシアニン濃度は8月下旬に著
しく高くなっており、気象の状況と良く一致した。
一方で、湖心のフィコシアニン濃度は8月下旬に
濃度が低下しており一致しなかった。この原因と
しては、強風 (風速4 m/s 超) が卓越していたこ
とからアオコが形成されにくかったことや、土浦
港と違って、地理的に湖の中心に位置しているこ

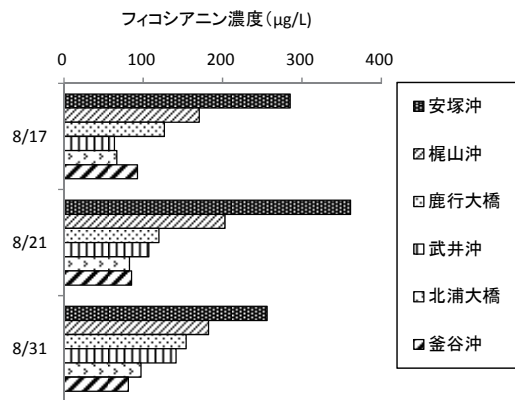


Fig.16 8月下旬の北浦のフィコシアニン
濃度分布
調査地点は北から順に示す。

とで、アオコが発生していても他の場所へ流されたことが理由として考えられる。また、安塚沖では8月以降、武井沖では7月上旬頃からフィコシアニン濃度は横ばいで推移しており、8月下旬に急増することはなかったものの、8月中旬以降に上流方向に向かってフィコシアニン濃度が上昇する傾向がみられており (Fig. 16)、銚田方向への風 (北方向への風) が卓越したことで、藍藻類が北に吹き寄せられたと考えられる。

4 まとめ

本研究においてアオコの発生状況とフィコシアニン濃度の関係性を検証した。また、フィコシアニン濃度を水温、気象、水質と比較して、アオコの発生要因について検討した。その結果、以下のような知見が得られた。

- ・フィコシアニン濃度の推移は調査地点毎に異なる傾向を示した。
- ・藍藻類の種組成は *Microcystis* 属が優占し、2番目に優占した *Anabaena* 属と合わせると8割以上を占め、出現した藍藻類のほとんどがアオコを形成する種であった。
- ・フィコシアニン濃度と藍藻類の体積の相関関係は、土浦港で有意な相関 ($P<0.01$) が見られた。また、武井沖についても外れ値を1点除くと有意な相関 ($P<0.05$) がみられた。このことから、フィコシアニン濃度によりアオコの発生状況を把握出来ると考えられた。
- ・水温が 25°C を超えたあたりからフィコシアニン濃度が急激に高まる傾向がみられた (ただし湖心を除く)。これは 25°C 付近からアオコを構成する藻類の増殖が盛んになったためと考えられた。
- ・ $\text{NO}_3\text{-N}$ は武井沖で7月下旬以降枯渇しており、窒素制限状態で、アオコを構成する藍藻類の増殖が抑制されていた可能性が示唆された。一方で、 $\text{PO}_4\text{-P}$ は全地点で枯渇することは無かったことから、武井沖以外は藍藻類の増殖に必要な栄養塩は十分に存在していたと推測された。TN/TP は安塚

沖でフィコシアニン濃度と同調して変動したことから、TN/TP が藍藻類の出現量に影響を与えた可能性が示唆された。

- ・調査期間中の気象は、日照時間、気温 (水温)、降水量ともに概ねアオコが発生し易い状況にあったと考えられ、中でも8月下旬にその傾向が顕著であった。また、風向は西浦では土浦入りや高浜入り方向への風 (南西～北方向への風)、北浦では西岸や銚田方向への風 (南西～北方向への風) の頻度が極めて高く、湖内各所で発生したアオコはこれらの場所へ運ばれて集積したと考えられた。
- ・調査地点の中で、土浦港が最もアオコの発生量が多かった。これは、土浦港は水温、気象、栄養塩の全ての面で条件が良く、アオコの発生を引き起こしやすい場所であることが原因であると考えられた。

5 参考文献

- 1) 渡辺 真利代・藤木博太・原田健一 編, アオコ—その出現と毒素, pp1-2.
- 2) 赤野誠之・佐々木道也・山崎耿二郎・浜田篤信 (1975), 霞ヶ浦における網いけす養殖ゴイのへい死について— I, 茨城県内水面水産試験場調査研究報告, 12, pp25-48.
- 3) 常陽新聞 (平成 23 年 8 月 5 日発行), 水面清掃船 13 年ぶりに本格出動
- 4) 大槻晃・大井武彦・橋本信也・相崎守弘・高村典子 (1995), 高速液体クロマトグラフィーを用いたフィコシアニンの定量法と霞ヶ浦におけるラン藻類現存量変化に関する研究, 国立環境研究所業務報告, F-72' 95, pp7-14.
- 5) 国立環境研究所業務報告, F-72' 94, pp124
- 6) 相崎守弘・福島武彦・高木博夫・北村光 (1995), アオコ景観指標による霞ヶ浦の評価, 国立環境研究所業務報告, F-72' 95, 33-39.
- 7) 矢木修身・岡田光・須藤隆一・萩原富司・高村義親 (1981), *Microcystis* の増殖特性, 国立公

害研究所研究報, 25号

8) 大槻 晃・河合崇欣・相崎守弘 (1981), 霞ヶ浦高浜入りにおけるリンおよび溶存態窒素の動態, 国立公害研究所研究報告, 22号

9) 朴 虎東・横山淳史・沖野外輝夫 (2003), 諏訪湖におけるアオコ毒素 microcystin の動態, 山地水環境教育研究センター研究報告, 1, pp79-97.

10) 矢木修身編著 (1986), アオコの増殖及び分解に関する研究, 国立公害研究所研究報, 92号

11) V.H.Smith(1983), Low nitrogen to phosphorus ratios favor dominance by blue-green algae in lake phytoplankton, science, 22, pp669-671.

12) 藤本尚志 福島武彦 (1995), 湖沼における藻類種と環境因子との関係, 国立環境研究所業務報告, F-72' 95, pp115-122.

13) 岩佐義朗編著 (1990), 湖沼工学, pp372-374.

1-7 西浦流域からの流入負荷に関する研究 (H24~H26 年度)

1 目的

霞ヶ浦流域では、排出負荷量と流入負荷量の乖離が確認されていることから、データの少ない雨天時を中心に土地利用別の負荷流出状況を調査し、近年流入負荷量が増加している原因と、土地利用別の排出負荷量を把握する。

2 調査方法

(1) 調査対象地域

全て市街地から成る花室川支流の竹園都市下水路流域 (A) と、主に農地や山地といった土壌に覆われた桜川支流の山口川流域 (B) とした (図 1)。なお、各流域の流域面積、土地利用状況は表 1 のとおりである。



表 1 調査流域の流域面積，土地利用状況

	流域面積 (km ²)	土地利用状況 (%)		
		市街地	農地	山林
竹園都市下水路	0.95	100	-	-
山口川	10.39	15	15	70

図 1 調査流域地図

(2) 調査日及び降雨状況

調査は降雨前から降雨後にかけて計 42 時間の連続調査を実施した。調査日と調査期間中の降雨量は次の通りである。

第 1 回：平成 24 年 10 月 17 日 15 : 00 ~ (42 mm ※4 回の断続的な降雨)

第 2 回：平成 25 年 2 月 6 日 00 : 00 ~ (14 mm)

(3) 採水方法及び分析項目

2 時間毎の毎正時に河川の中央で採水するとともに、流速と水深から河川流量を算出した。河川水の測定項目は TP, TN, COD である。

3 結果と考察

(1) TP 濃度と SS 濃度 (図 2)

両河川において、懸濁態リン (以下「p-TP」と呼ぶ) 濃度は SS 濃度に比例する傾向が見られた。このことから p-TP 濃度は SS 濃度の増加によるものと推測される。

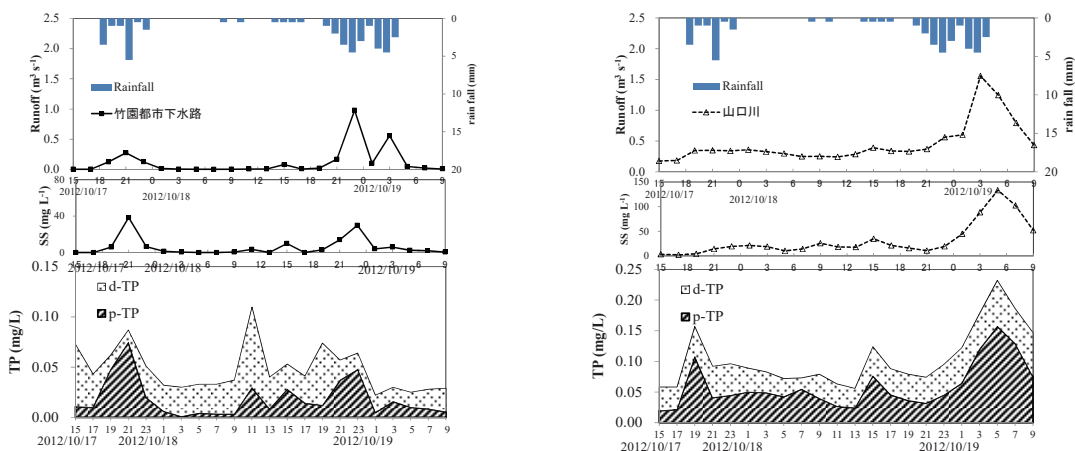


図 2 竹園都市下水路と山口川における降雨量と河川流量，SS，TP 濃度の関係

一方、溶存態リン（以下「d-TP」と呼ぶ）濃度は、竹園都市下水路では降雨中以外で高く、降雨中に低くなっている。一方、山口川では常に同程度の濃度を示した。

次に、降雨時と無降雨時の TP 負荷量に占める p-TP の割合を算出したところ、竹園都市下水路と山口川で、それぞれ約 30 %、約 50 %となった。

(2) 土地利用別の負荷量の推定

降雨時と晴天時（降雨前の状況）の負荷量を比較するために、次の式により負荷量を算出した（表 2）。なお、降雨時の平均水質及び平均日流量の算出には、竹園都市下水路では降雨開始から降雨後 2 時間までの値を、山口川では降雨後から調査終了時までの平均値を用いた。

$$\text{負荷量 (kg/km}^2\text{/h)} = \text{平均水質 (mg/L)} \times \text{平均時間流量 (m}^3\text{/h)} \div \text{流域面積 (km}^2\text{)}$$

表 2 降雨時と晴天時の負荷量

	負荷量 (kg/km ² /h)					
	竹園都市下水路			山口川		
	COD	TN	TP	COD	TN	TP
第1回	3.10	0.77	0.030	0.19	0.03	0.003
第2回	1.09	0.20	0.010	0.03	0.01	0.001
晴天時	0.03	0.01	0.000	0.02	0.01	0.000
龍ヶ崎	4.97	0.90	0.055	-	-	-
水戸	7.23	0.85	0.097	-	-	-

両河川で降雨時の方が高い負荷量を示し、特に市街地においては非常に高い値を示した。一方、第 6 期水質保全計画¹⁾で市街地の原単位として用いられている龍ヶ崎と水戸の値を比べると、竹園都市下水路の値は低かった。

また、上記の負荷量を降雨量で除した降雨当りの負荷量を算出したところ（表 3）、山口川の COD を除くと同程度を示した。このことから、山口川からの COD 負荷量は、降雨状況によって異なる可能性が示唆された。

表 3 単位降雨当りの負荷量

		単位降雨当りの負荷量(kg/km ² /mm/日)		
		COD	TN	TP
竹園都市下水路	第1回	1.7	0.42	0.016
	第2回	1.6	0.33	0.015
山口川	第1回	1.15	0.20	0.015
	第2回	0.46	0.20	0.012

4 今後の計画

同じ市街地で占められた流域でも、負荷量に差が見られることから、場所による違いや、降雨量が多い時の負荷流出特性の把握をする予定。

5 参考文献

- 1) 霞ヶ浦汚濁機構解明事業等業務委託報告書—第 6 期湖沼水質保全計画策定に係る検討—, 平成 23 年 3 月, 株式会社日水コン

1-8 農業排水再生プロジェクト事業

1 目的

霞ヶ浦への流入汚濁負荷を削減するため霞ヶ浦流域の農地から、霞ヶ浦へ流入する汚濁負荷を削減する手法について、農村計画課と共同で実施、検証した。霞ヶ浦流域の水田地帯における農業排水の再利用を行う循環かんがいシステムの施設整備を農村計画課で行い、霞ヶ浦環境科学センターでは、これら施設による汚濁負荷の削減効果を検証する。

2 方法

霞ヶ浦流域の水田地帯で、河川から取水したかんがい水を農業排水として排出せず、かんがい水として循環・再利用したときの、霞ヶ浦へ流出する汚濁負荷の抑制効果を検証する（図1）。調査は茨城県稲敷市の小野川流域で行った（図2）。抑制効果の検証方法は、調査流域において、循環かんがい区及び非循環かんがい区の流入・流出負荷を調査し、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。降雨時はかんがいを行っていないと考え、かんがい時の効果を比較するため、降水量5mm未満の日（晴天日）の調査データのみを集計した。

一方で、循環かんがいによって水田に蓄積した負荷が降雨時に流出する懸念があるため、降雨時を含めたかんがい期、非かんがい期全体の負荷量を調査し、降雨が循環かんがいの効果に与える影響も検討した。

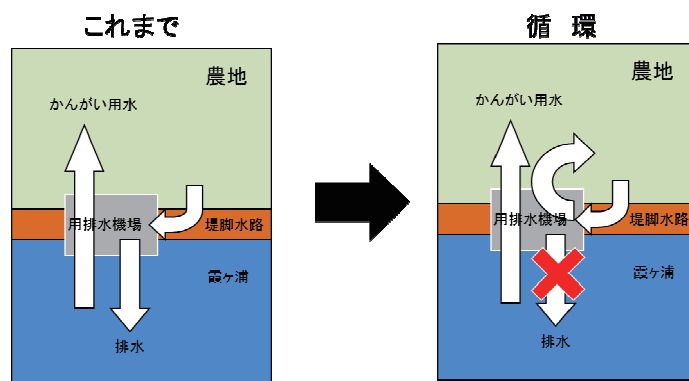


図1 循環かんがいによる効果の考え方

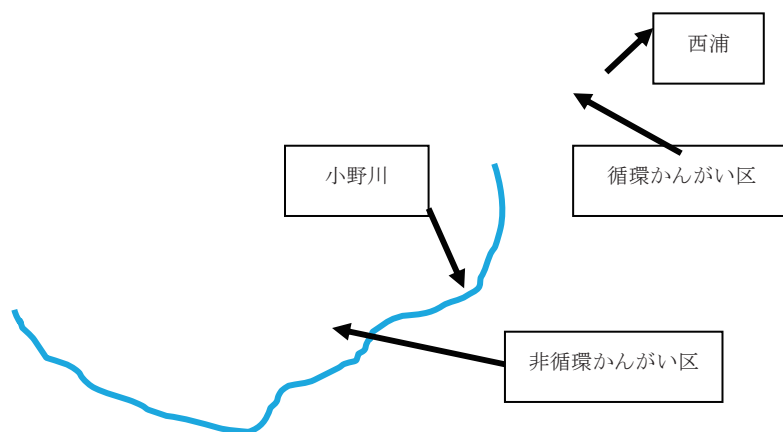


図2 調査流域全体図

2.1 循環かんがい区（循環区）（図3）

- ・調査地区：稲敷市羽生地区（循環面積 23.7ha，ほぼ全域水稲田）
- ・調査期間：かんがい期 平成 24 年 6 月 7 日～8 月 31 日（晴天日 73 日）
非かんがい期 平成 24 年 9 月 1 日～平成 25 年 1 月 31 日
- ・測定項目：流量，COD，SS，T-N，T-P 等
- ・調査方法：流量・・機場の流量調整槽に流向流速計を設置し，流向と流速をかんがい期は 10 分毎，非かんがい期は 1 時間ごとに測定し，流速と流量調整槽の出入口面積から流量を計算した。
水質・・機場の流量調整槽に自動採水機を設置し，採水を 1 日 1 回行い，成分を分析した。
降水量・降水量は江戸崎のアメダスデータを利用した。

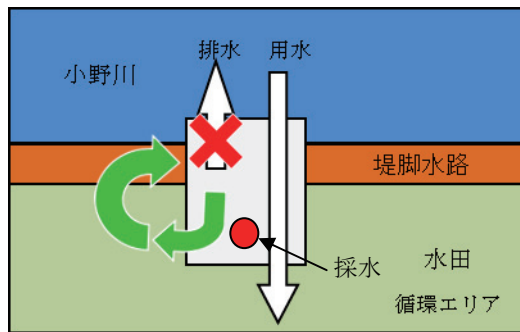


図3 循環かんがい区イメージ

2.2 非循環かんがい区（非循環区）（図4）

- ・調査地区：稲敷市羽賀沼地区（地区面積 224ha，ほぼ全域水稲田）
- ・調査期間：かんがい期 平成 24 年 6 月 7 日～8 月 31 日（晴天日 73 日）
非かんがい期 平成 24 年 9 月 1 日～平成 25 年 1 月 31 日
- ・測定項目：流量，COD，SS，T-N，T-P 等
- ・調査方法：流量・・羽賀沼地区の流入，流出は機場のポンプを通してのみ行われ，樋門，水路からの自然な流入，流出はほとんどない。そのため，流量は機場ポンプの稼働記録とポンプの能力から計算した。
水質・・流入水については用水路で週 1 回採水した。流出水は排水機場の調整池に自動採水機を設置し，採水を 1 日 1 回行い，成分を分析した。
降水量・降水量は江戸崎のアメダスデータを利用した。

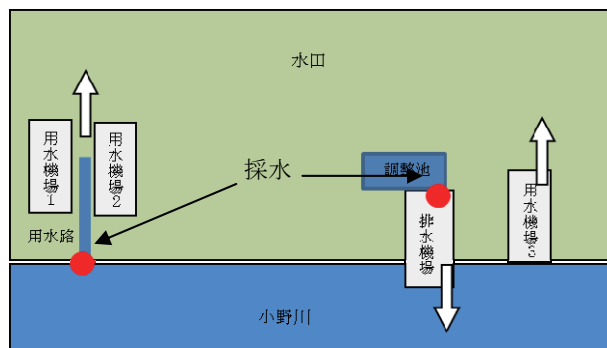


図4 非循環かんがい区イメージ

3 結果の概要

3.1 かんがい期間中の循環かんがい効果

本事業における循環かんがいの効果については、平成20年度に実施した玉造南部地区における非循環かんがい区のデータを対照にして比較している。結果は表1、図5の通りで、CODで0.01kg/ha/d、T-Nで0.024kg/ha/d、T-Pで0.004kg/ha/dであった。

表1 差し引き負荷比較による負荷削減効果

	COD 負荷量 (kg/ha/d)			T-N 負荷量 (kg/ha/d)			T-P 負荷量 (kg/ha/d)		
	流入	流出	差引き	流入	流出	差引き	流入	流出	差引き
非循環 (H20)	0.54	0.13	-0.41	0.067	0.019	-0.048	0.0066	0.0025	-0.004
循環	0.42	0	-0.42	0.072	0	-0.072	0.0077	0	-0.0077
削減効果			-0.01			-0.024			-0.004

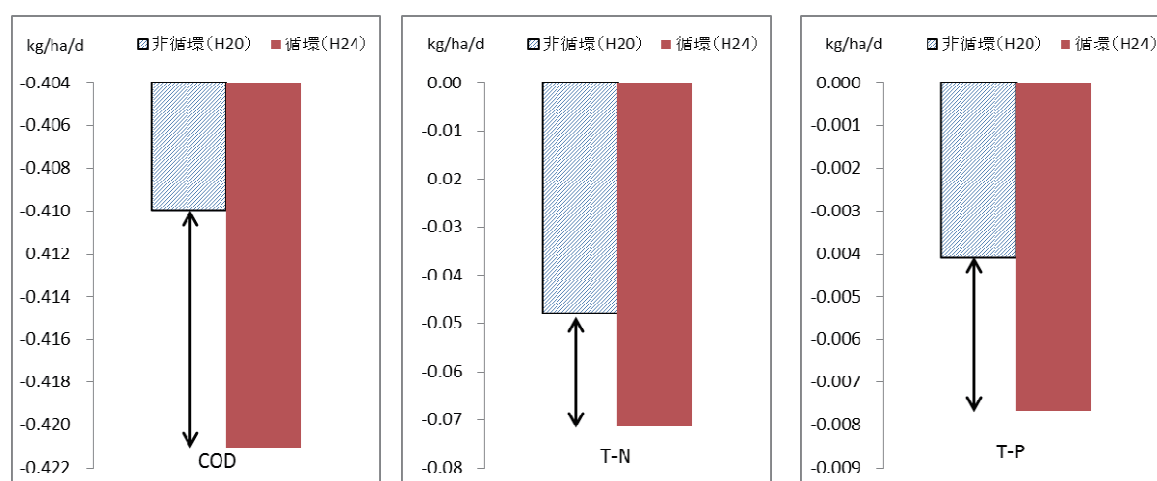


図5 差し引き負荷比較による負荷削減効果

3.2 降雨時を含めた循環かんがいの効果

これまでの循環かんがい効果の調査は晴天日のみで行ってきたが、今年度は降雨時を含めた全体の負荷量を求め、循環かんがい期間中の効果を示した。

まず、非循環区と循環区の流入汚濁負荷量が異なるため、単純に流出汚濁負荷量を比較することができない。そこで、非循環区の流入汚濁負荷を循環区と同じと仮定して非循環区の流出汚濁負荷量を算出（推定値）し、循環区の流出汚濁負荷と比較し、循環かんがいをを行ったときの汚濁負荷削減率を求めた。

循環かんがいをを行うことによる汚濁負荷削減効果は除去率で、COD84.7%、T-N68.6%、T-P92.0%となった。（表2）

表2 負荷量の比較による負荷削減効果

	COD 負荷量 (kg/ha/d)		T-N 負荷量 (kg/ha/d)			T-P 負荷量 (kg/ha/d)			
	非循環		循環	非循環		循環	非循環		循環
	実測	推測値	実測	実測	推測値	実測	実測	推測値	実測
流入	0.57	0.36	0.36	0.14	0.061	0.061	0.0059	0.0063	0.0063
流出	0.78	0.49	0.07	0.10	0.04	0.013	0.0097	0.01	0.0008
流出/流入	1.37	1.37	0.21	0.68	0.68	0.21	1.66	1.66	0.13

3.3 非かんがい期の排水の状況

循環区と非循環区の非かんがい期の排水中の平均濃度を比較したところ、循環区の方が平均濃度は高くなった(表3)。期間中の濃度の推移を見ると、循環区で10月に濃度が高くなる傾向が見られ、懸濁態の割合が高くなった(図6)。

表3 非かんがい期間中の排水の平均濃度

COD(mg/L)		T-N(mg/L)		T-P(mg/L)	
循環	非循環	循環	非循環	循環	非循環
9.8	8.8	2.0	1.6	0.19	0.12

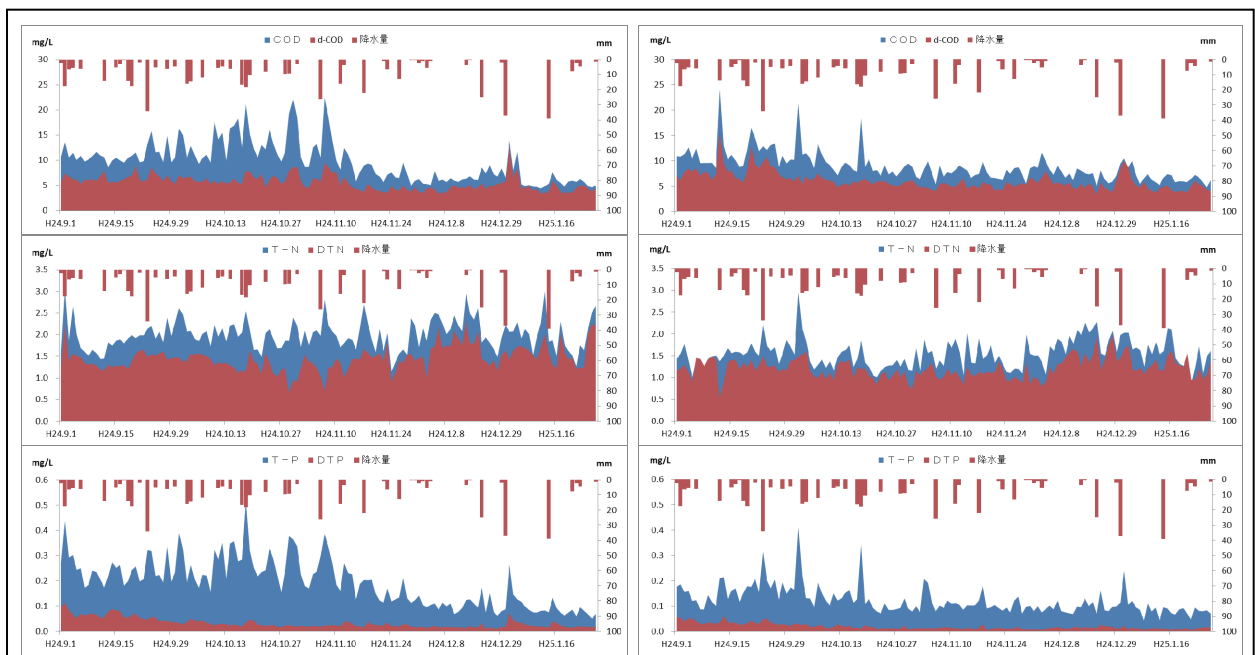


図6 非かんがい期間中の排水濃度の推移

また、非循環区、循環区における、かんがい期及び、非かんがい期を通した流出汚濁負荷量は図7のとおりで、循環区では調査期間中、流出汚濁負荷量が流入汚濁負荷量を上回ることにはなかった。

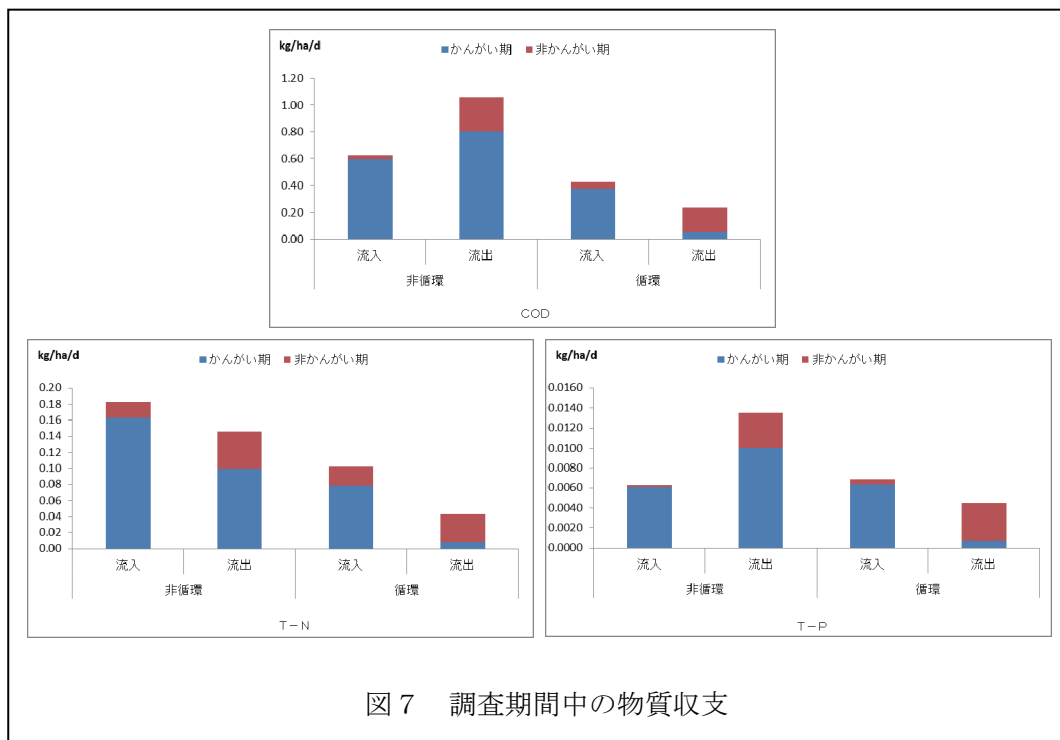


図7 調査期間中の物質収支

4 まとめ

今年度は降雨時を含めて、かんがい期、非かんがい期を通した全体の負荷量を調査した。そのため、循環かんがいの効果について、年間を通した効果として示すことができた。

また、循環かんがいを行うことによって水路等に蓄積した汚濁負荷が、降雨時に流れ出すのではないかと指摘がされていたが、排水濃度に関しては循環区の方が非かんがい期に濃度が高くなり、循環かんがいによる影響が考えられた。しかし、年間を通した汚濁負荷量の積算結果では、循環かんがいによる効果が非かんがい期の流出汚濁負荷によって打ち消されることはなく、今回の結果では降雨時を含めても年間を通して効果が認められた。

ただ、今回の調査地点は循環かんがい実施初年度であるため、今後も継続的な調査が必要である。

1-9 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24年4月から平成25年3月（月に1回）
- (2) 調査地点：西浦（土浦沖、掛馬沖、木原沖、牛込沖、山王川、高浜入、玉造沖、湖心、西の洲沖、麻生沖）、北浦（安塚沖、阿玉沖、武井沖、釜谷沖、爪木沖）及び常陸利根川（外浪逆浦）の全16地点。

試料は水面下0.5m（上層）及び湖底直上0.5m（下層）で採水した（図1）。

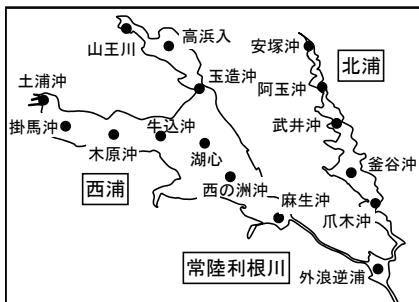


図1 調査地点図

- (3) 測定項目：

透明度、水素濃度イオン指数 (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)、懸濁物質質量 (SS)、全窒素 (TN, DTN)、全りん (TP, DTP)、各態窒素 (NH₄-N, NO₂-N, NO₃-N)、りん酸イオン (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)、動植物プランクトン

3 結果の概要

- (1) 透明度

- ・ 過去5年（平成19～23年度）の水域の平均値と比較すると、西浦、北浦ともに4月～5月、西浦で12月～2月、北浦で12月～1月に高く（図2）、西浦の湖心では4月に2mと、調査開始（平成17年6月）以降で最も高くなった。また、4月は10観測地点中8地点で過去最高を記録し、広範囲で高くなった。
- ・ 西浦では4月、5月に動物プランクトンのカブトミジンコ (*Daphnia galeata*) が顕著に出現した（図3）。過去の研究では本種の増加に伴い透明度が高まる現象が報告¹⁾されており、今回も本種の増加が影響したものと推測される。

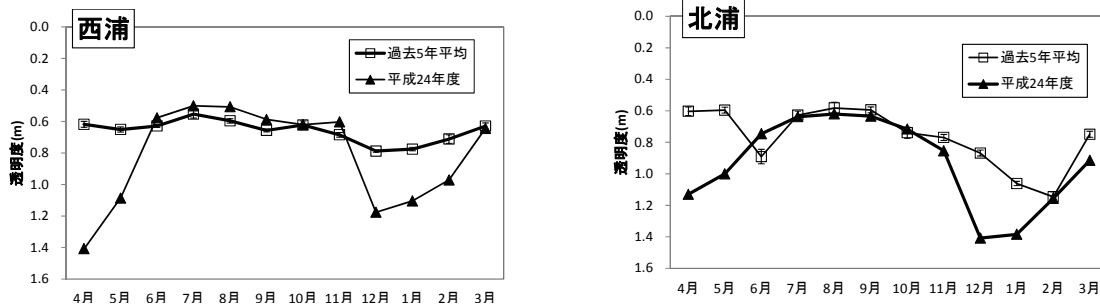


図2 上層における透明度の経月変化（左：西浦，右：北浦）

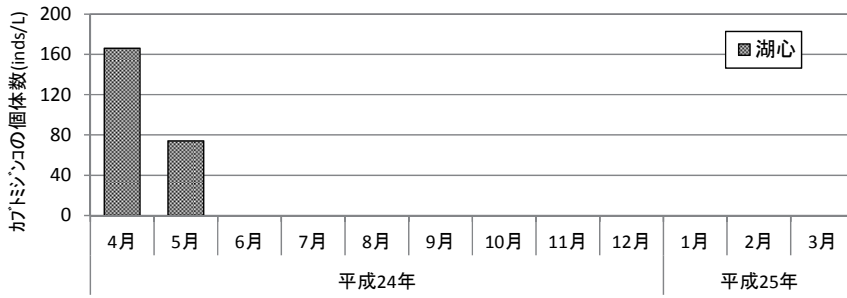


図3 平成24年4月～平成25年3月のカプトミジンの出現状況（湖心）

(2) 化学的酸素要求量 (COD)

- 上層の年平均値は、西浦が 8.6 mg/L、北浦が 8.3 mg/L、常陸利根川が 9.3 mg/L で、霞ヶ浦全域平均では 8.6 mg/L であった。また、下層の年平均値は、西浦が 8.7 mg/L、北浦が 8.6 mg/L、常陸利根川が 9.3 mg/L で、霞ヶ浦全域平均では 8.7 mg/L であった。
- 季節変動は、西浦、北浦ともに、夏季（6月から9月頃）に増加する傾向がみられた。過去5年平均値と比べると、西浦では6月～11月はほぼ同値で推移したが、他の月は低めに推移した。また、北浦では年間を通して低い月が多かった（図4）。

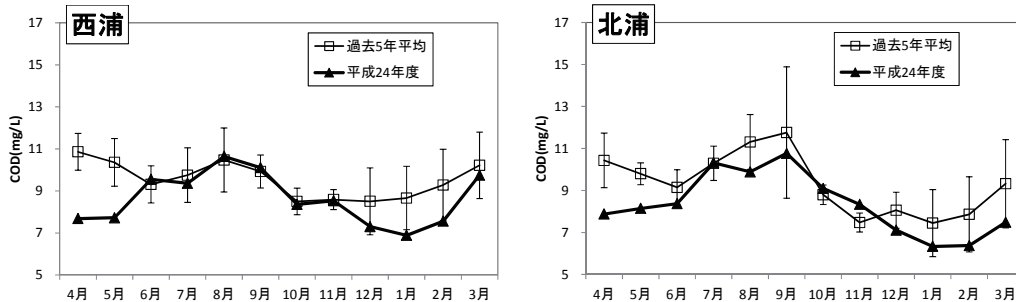


図4 上層におけるCODの経月変化（左：西浦，右：北浦）

(3) 全窒素 (TN)

- 上層の年平均値は、西浦が 1.3 mg/L、北浦が 2.7 mg/L、常陸利根川が 0.9 mg/L で、霞ヶ浦全域平均では 1.7mg/L であった。また、下層の年平均値は、西浦が 1.3mg/L、北浦が 2.7 mg/L、常陸利根川が 0.9 mg/L で、霞ヶ浦全域平均では 1.8 mg/L であった。
- 季節変動は、西浦は5月に最も高く、7月に最も低かった。北浦は夏季に低下する傾向がみられ、4月に最も高く、9月に最も低かった。過去5年の平均値と比べると、西浦は5月や8月に著しく高く、2月に著しく低かった。北浦は4月～6月に著しく高かった。他の月は同程度の傾向で推移した（図5）。
- 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6）。

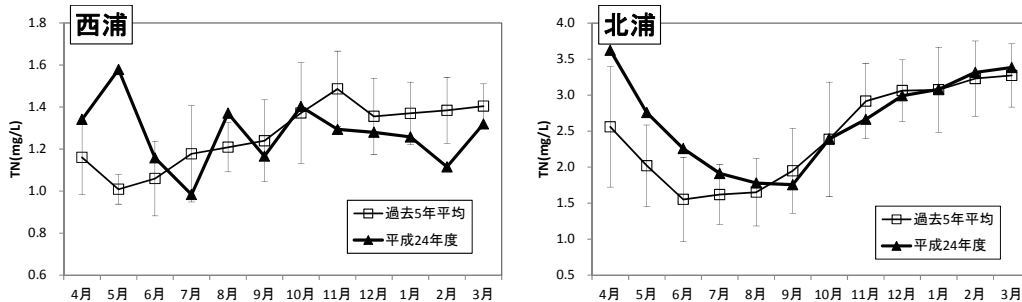


図5 上層におけるTNの経月変化（左：西浦，右：北浦）

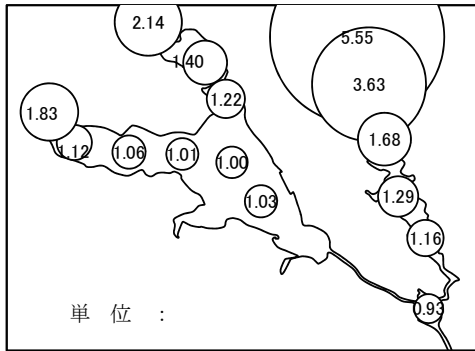


図6 上層における年平均TNの地域分布

(4) 全りん (TP)

- ・ 上層の年平均値は、西浦が 0.09 mg/L、北浦が 0.10 mg/L、常陸利根川が 0.08mg/L、霞ヶ浦全域平均では 0.09 mg/L であった。また、下層の年平均値は、西浦が 0.10 mg/L、北浦が 0.11 mg/L、常陸利根川が 0.09 mg/L、霞ヶ浦全域では 0.10 mg/L であった。
- ・ 季節変動は、西浦、北浦ともに夏季（8月～9月にピーク）に高くなる傾向がみられた。過去5年の平均値と比較すると、西浦、北浦ともに、夏季に高く、春季や秋季～冬季は低く推移する傾向がみられた（図7）。なお、懸濁態リン（p-TP）と溶存態リン（d-TP）に分けると、西浦、北浦ともに夏季の増加は溶存態リン（主に $PO_4\text{-P}$ ）の影響が大きかった（図8）。

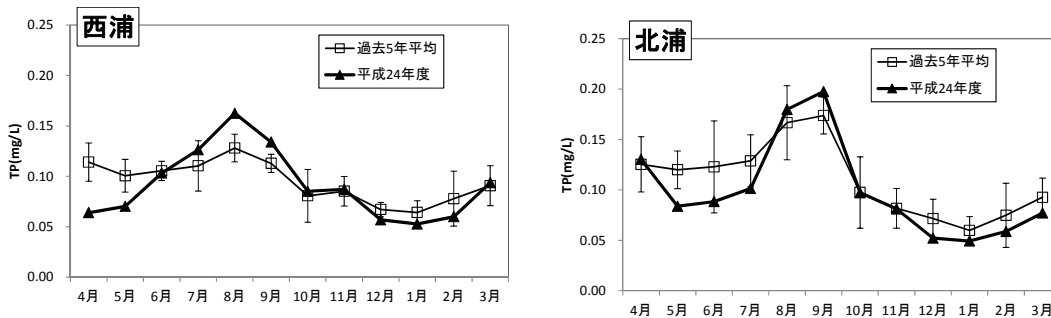


図7 上層におけるTPの経月変化（左：西浦，右：北浦）

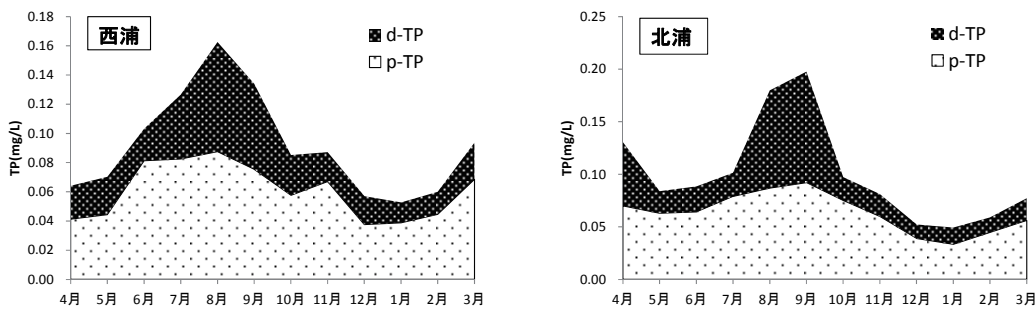


図8 上層におけるd-TPとp-PTの経月変化（左：西浦，右：北浦）

(5) 植物プランクトンの出現状況

- ・ 細胞密度は湖心及び釜谷沖ともに藍藻類の占める割合が最も高く、特に、湖心の8月、釜谷沖の8月及び9月は pseudonana 属が優占した。
- ・ 平成21年度以降の藻類の出現状況は、湖心では平成23年度まで、釜谷沖では平成22年度まで、冬季から春季にかけて細胞密度が増加する傾向が顕著にみられたが、平成24年度はみられなかった（図9）。

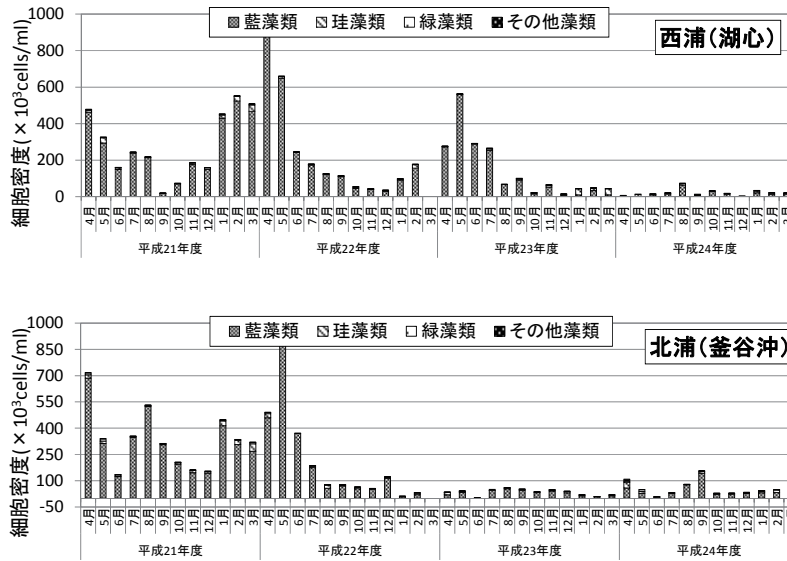


図9 上層における植物プランクトンの細胞密度の経月変化（上：湖心，下：釜谷沖）

(6) 動物プランクトンの出現状況

- ・ 個体数密度は、湖心では4月に枝角類（特にカプトミジンコ）、7月及び10月には原生動物（特にエピスティリス）、2月及び3月に輪虫類（特にツボワムシとミツウデワムシ属）の密度が高かった。釜谷沖では、5月及び8月に原生動物（特にエピスティリス属）、5月、2月、3月に輪虫類（特にテマリワムシ、ツボワムシ、カメノコワムシ属、ミツウデワムシ属）の密度が高かった。

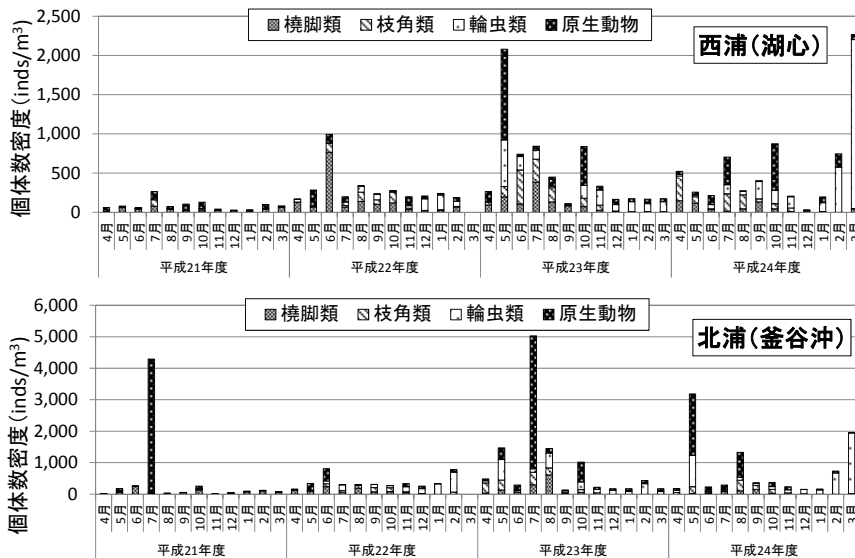


図10 動物プランクトンの個体数密度の経月変化（上：湖心，下：釜谷沖）

平成23年度まで：水深50cmの湖水をプランクトンネット（目合100μm）で濾過
 平成24年度：北原式定量ネット（目合100μm）で湖底直上50cmから鉛直曳き

4 参考文献

1) Lampert, W., W. Fleckner, H. Rai and B.E. Taylor (1986): Phytoplankton control by grazing zooplankton: A study on the spring clearwater phase. *Limnol. Oceanogr.*, 31: 478-490

1-10 涸沼の水質保全に関する調査研究事業

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あり、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り、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

図1に示した地点において、湖内に設定した8地点(H1～H8)では上層水(水面下0.5m)及び下層水(湖底上0.5m)をポンプにより採水した。下流涸沼川に設定した2地点(大貫橋、涸沼橋)では、表層水をステンレス製バケツで採水した。調査期間は2012年4月から2013年3月で、毎月1回、計12回調査をした。現地では水深、透明度、水温、pH、電気伝導率を測定した。

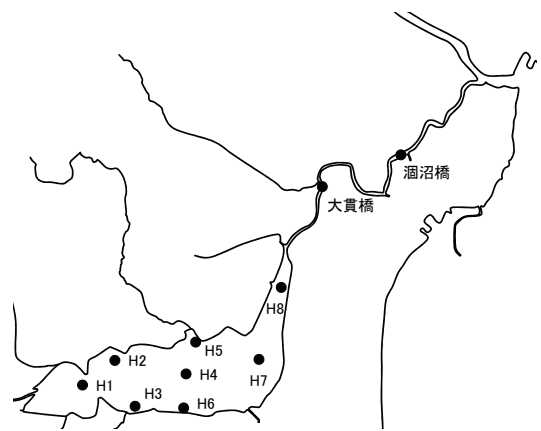


図1 調査地点

(2) 分析方法

採取した水は当センターに持ち帰り、次の方法で分析した。懸濁物質(SS)については孔径1 μ mのろ紙(Whatman, GF/B)を用いてろ過した。溶存酸素量(DO)についてはウインカラー-アジ化ナトリウム変法により、化学的酸素要求量(COD, D-COD)については過マンガン酸カリウム(100 $^{\circ}$ C)による方法により分析した。有機体炭素量(TOC, DOC)については全有機炭素計(SHIMADZU TOC-V CSN)で、全窒素量(TN, D-TN)及び全リン量(TP, D-TP)については窒素リン自動分析装置(ブランルーベ社製 AUTOANALYZER III)で、各態窒素量($\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$)及びリン酸イオン量($\text{PO}_4\text{-P}$)については形態別窒素リン自動分析装置(ブランルーベ社製 AACs-II)で分析した。塩化物イオン濃度については硝酸銀滴定法により、反応性溶存ケイ素(SRSi)についてはモリブデンブルー法により分析を行った。クロロフィル濃度(Chl. a, Chl. b, Chl. c)については、エタノール抽出液の吸光度を測定し、ユネスコ法の計算式により求めた。

(3) プランクトン調査

湖内3調査地点(H1, 4, 7)においての植物及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上層水を400 mL採水し、動物プランクトンの採集はプランクトンネットを湖底上0.5mから湖水面まで鉛直曳きした。どちらの検体も採水後すぐに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。

3 結果の概要 (以下の水質データは、全調査地点の平均)

(1) 塩化物イオン濃度

24年度の塩化物イオン濃度は過去7年平均値より高いことが多く、特に8月から12月は上層下層ともに高く推移した(図2)。また、涸沼の中央部に位置し水深が深いH4では上下層の差が大き

く、6月においては9.4 g/Lの差があった。

なお、酒沼における湖内への海水の浸入は、海の潮汐と那珂川の流量の影響を受けるとの報告がある¹⁾。

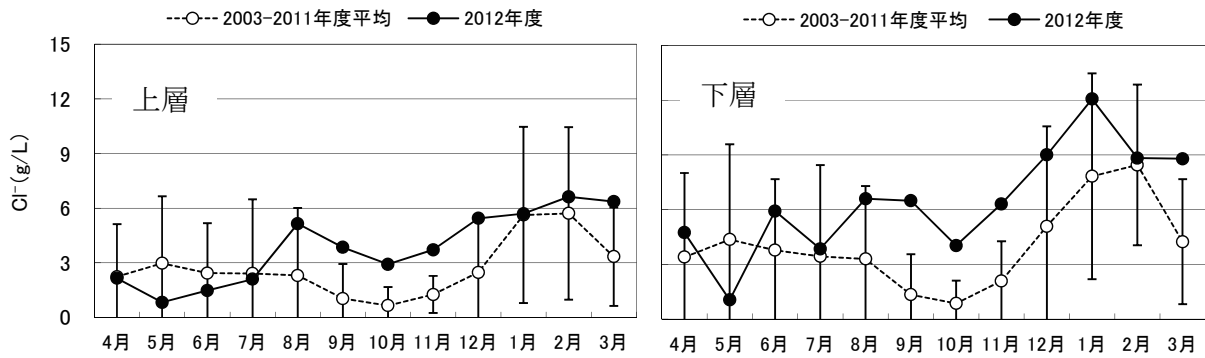


図2 塩化物イオンの推移 (左：上層，右：下層)

(2) DO

下層において9月と11月には8地点平均で4 mg/Lを下回った(図3)。水深が深い地点H4では、9月のDOは1.0 mg/L、11月は1.7 mg/Lであった。下層のDOが低い原因は、塩分や水温による躍層の発達で、貧酸素化が起こったためと考えられる²⁾。なお、そのほかの月は平年並～低めで推移した。

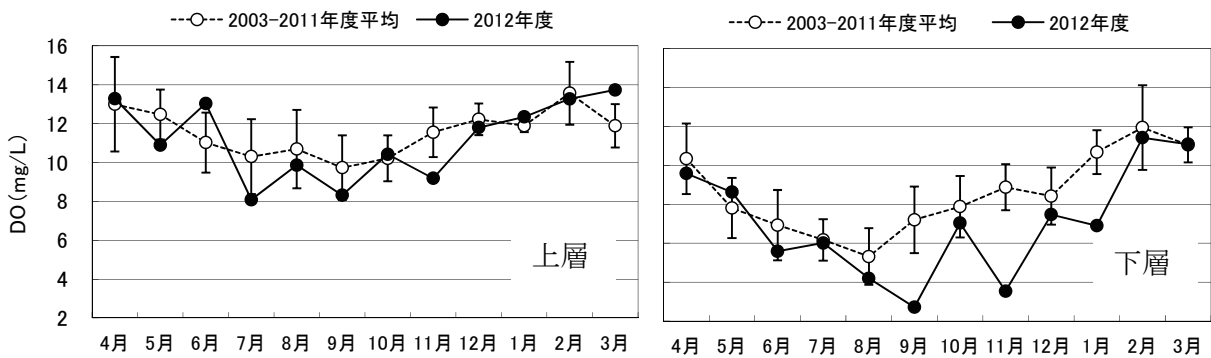


図3 DOの推移 (左：上層，右：下層)

(3) COD

7月と8月は過去平均値より高く(図4)、全調査地点の上層で10 mg/L以上であった。7月と8月は、植物プランクトンについては藍藻類が優占していた時期である。詳細は(5)に記述する。

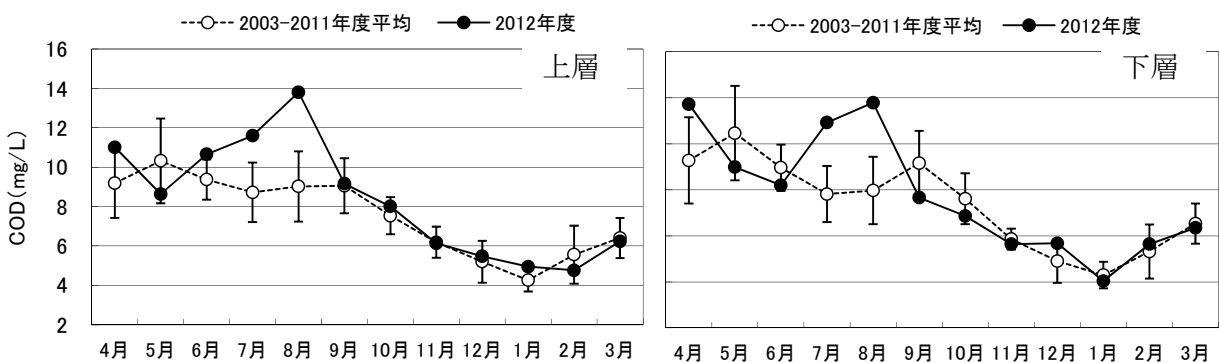


図4 CODの推移 (左：上層，右：下層)

(4) 植物プランクトン細胞数

平成 21 年度からの地点 H4 における植物プランクトン細胞数の変化を図 5 に示す。毎年、夏季には藍藻類が増加する傾向で、特に平成 22 年度は 7 月から 9 月に藍藻類の細胞数が大幅に増加した。24 年度は 22 年度ほど発生しなかったものの、8 月には 200000 cells/mL 以上の藍藻類が発生した。年度を問わず夏季に優占する藍藻は *Cyanobium* であり、24 年度も優占した。しかし、21 年度や 22 年度の同時期に発生した *Phormidium* は、今年度はほとんど発生しなかった。また、今年度は 4 月に *Skeletonema* が優占したものの、それ以外の時期では珪藻類の発生が少なかった。

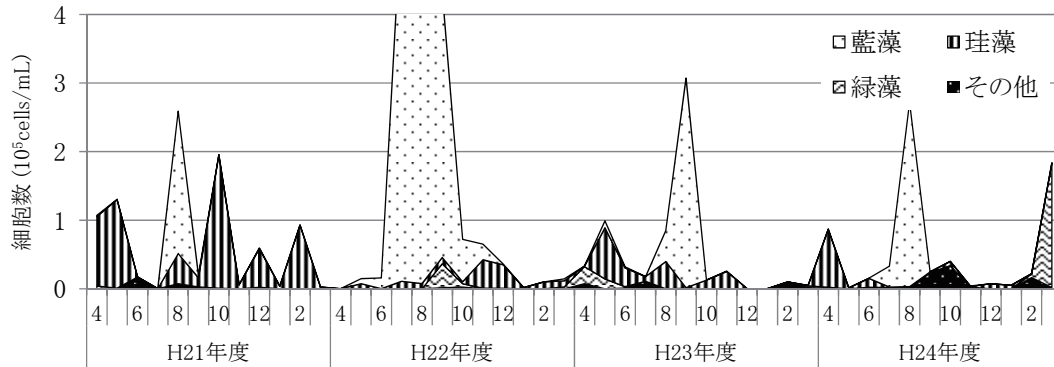


図 5 地点 H4 における植物プランクトン細胞数の推移 (平成 21 年度から)

(5) 窒素

TN は、11 月以降過去平均値より低くなった (図 6, 1 月の上層を除く)。また、溶存態無機窒素 (NO₃-N 等) は 5 月を除き、平年並~低めで推移した (図 7)。

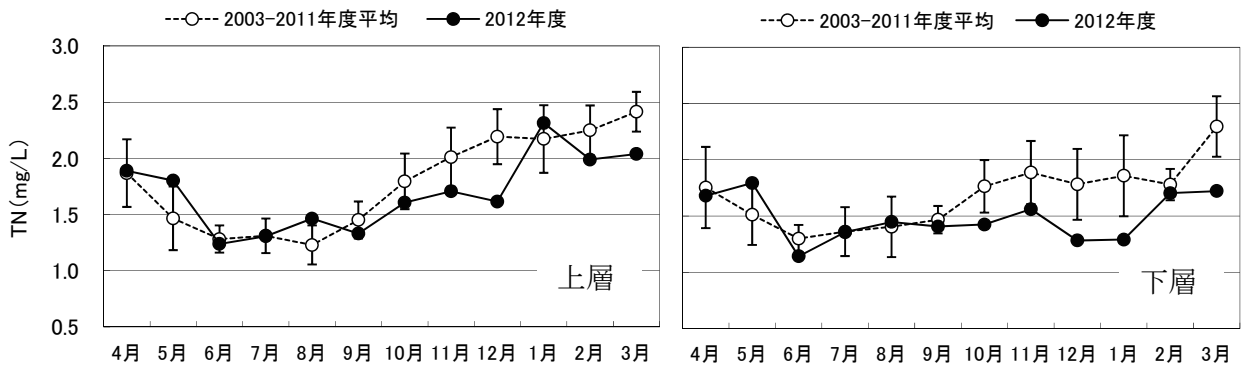


図 6 TN の推移 (左: 上層, 右: 下層)

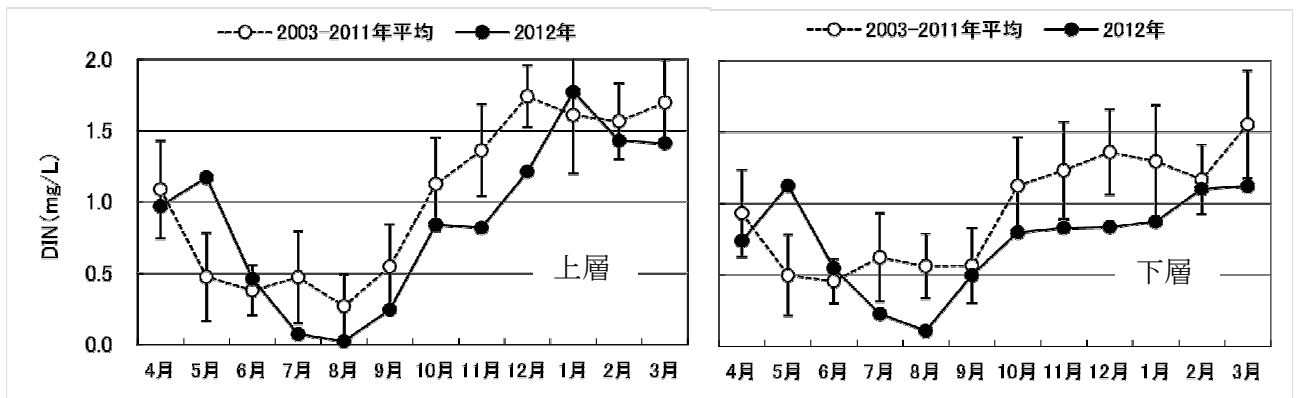


図 7 DIN の推移 (左: 上層, 右: 下層)

(6) リン

TPは、5月～6月は過去平均値より低いが、7月～8月は過去平均値より高くなった。また、4月及び11月も過去平均値より高かった(図8)。

PO₄-Pは過去7年平均値をみると、8月に下層の濃度が上昇しているが、24年度は9月に上昇した(図9)。9月は下層のDOが低下している(2)を参照)ことから、底泥からの溶出による影響が考えられる。

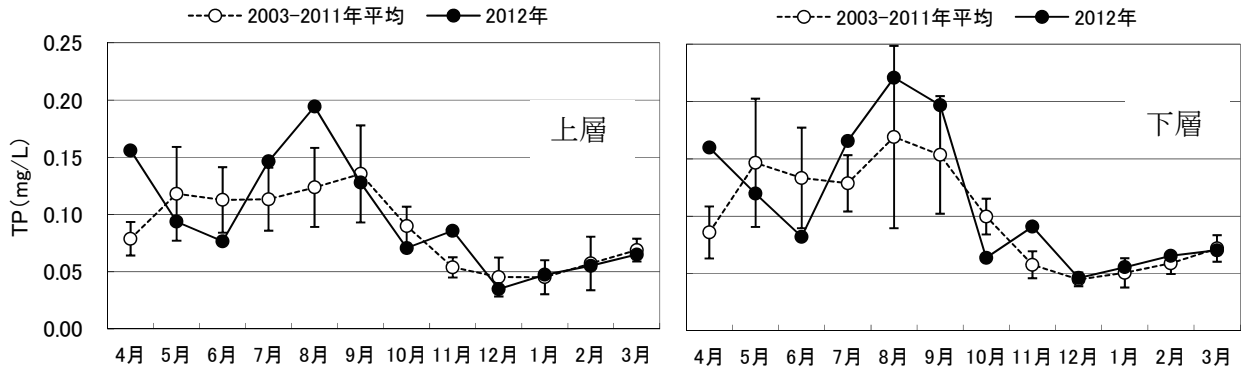


図8 TPの推移(左:上層, 右:下層)

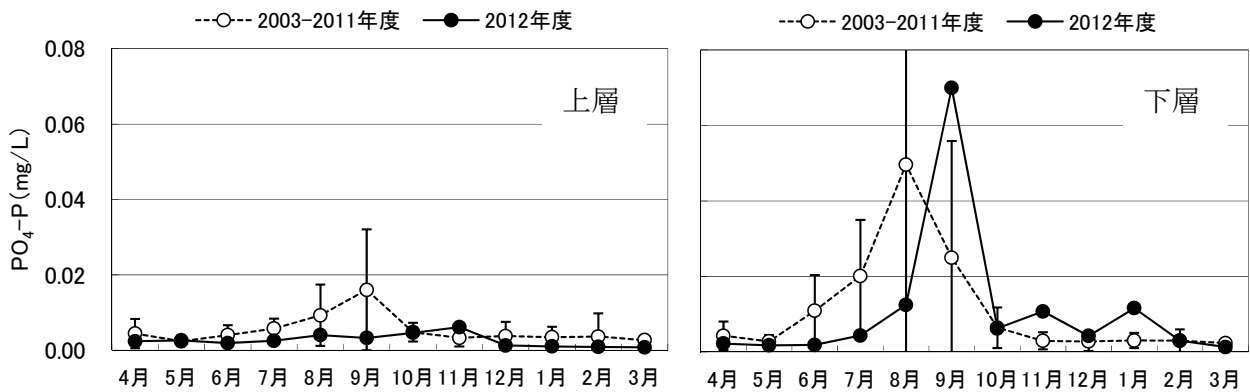


図9 PO₄-Pの推移(左:上層, 右:下層)

4 参考文献

- 1) 信岡尚道ら, 海岸工学論文集, 第50巻, 401-405 (2003)
- 2) 松本俊一ら, 茨城公技研報 11, 15-20 (2001)

1-11 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24年4月～平成25年3月、月1回
- ・ 調査地点：湖内8地点(L1-L8)の上層(水面下50cm)及び下層(湖底上50cm)、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

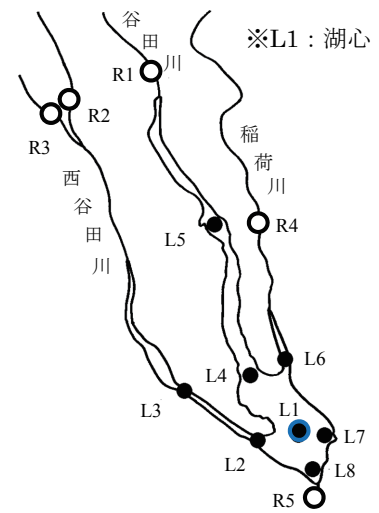


図1 牛久沼調査地点図

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24年度の値と平成14-23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20-24年度の結果を報告する。

(1) 水質の経年変化(図2参照)

① COD

湖内上層及び流入河川ともに平成14年度からの変動の範囲内の推移であったが、平成23年度と比べると上昇した。

② 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。湖内上層及び流入河川ともに、平成23年度と比べると低下した。

③ 全りん

CODと同様、湖内上層及び流入河川ともに平成14年度からの変動の範囲内の推移であったが、平成23年度と比べると上昇した。

- ④ クロロフィル 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 24 年度の水質の傾向 (図 3 参照)
- ① COD 及びクロロフィル a
増減傾向は例年どおりだが、極大は例年に比べて高く、極小は低かった。
- ② 全窒素
増減傾向は例年どおりだが、全体的に例年より低かった。
- ③ 全りん
増減傾向は 4 月を除き例年どおりだが、極大は例年に比べて高く、極小は低かった。4 月は流入河川の溶存態りん濃度が例年よりとても高かったため、湖内の溶存態りん濃度も高くなり、全りん濃度も高くなった。一方、懸濁態りんは COD と同様、増減傾向は例年どおりだが、例年に比べて極大は高く、極小は低かった。
- (3) プランクトン (H20-24 年度の 5 年間, 図 4 参照)
- ① 植物プランクトン (生体積)
平成 24 年度の優占種は珪藻だった。増減傾向はほぼ例年どおりだが、全体的に値が大きく推移し、5 月に極大となった。平成 24 年度の値が大きかった要因について、例年に比べ日照時間が長く、全天日射量も多かったことが考えられる (図 5 参照)。
- ② 動物プランクトン
平成 24 年度の優占種について、多くの月はワムシ類であったが、6 月、8 月及び 10 月は甲殻類、1 月は繊毛虫であった。増減傾向は 12 月を除き平成 22 年度と類似したが、全体的に値が大きく推移した。
- (4) 気象観測 (図 5 参照)
降水量、日照時間等のデータは、牛久沼近傍のつくば (館野) のアメダスデータを用いた。
- ① 総降水量
経年変化について、平成 20 年から変動幅が小さくなった。平成 24 年度の経月変化について、増減傾向は 8 月を除き例年どおりであったが、4-6 月は例年より多く、7-8 月は少なかった。特に 8 月の値が少なかったのは、晴れの日が多く、そのため日照時間及び全天日射量の値が大きかった。
- ② 日照時間及び全天日射量
経年変化について、平成 19 年まで変動が大きかったが、平成 20 年から増加傾向であった。平成 24 年度の経月変化について、増減傾向は例年どおりだが、5-10 月は例年より値が大きく、特に 8 月は大きかった。

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>

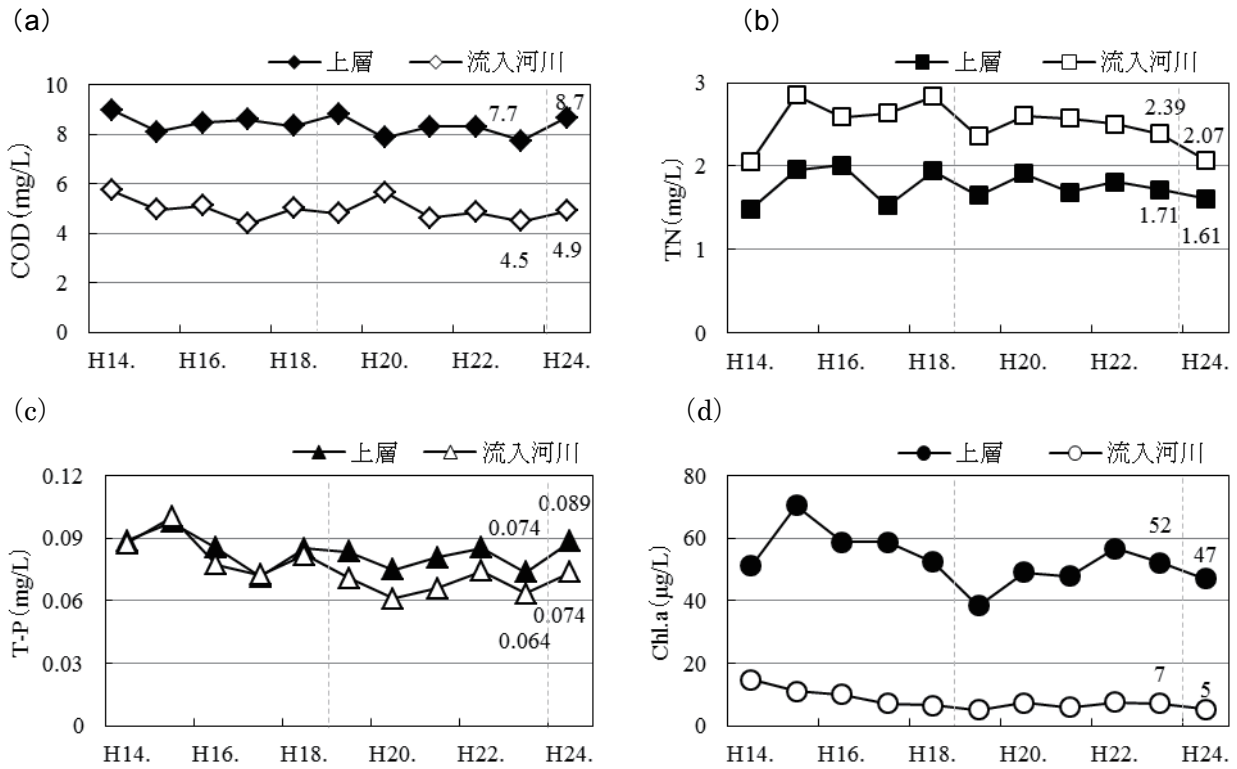
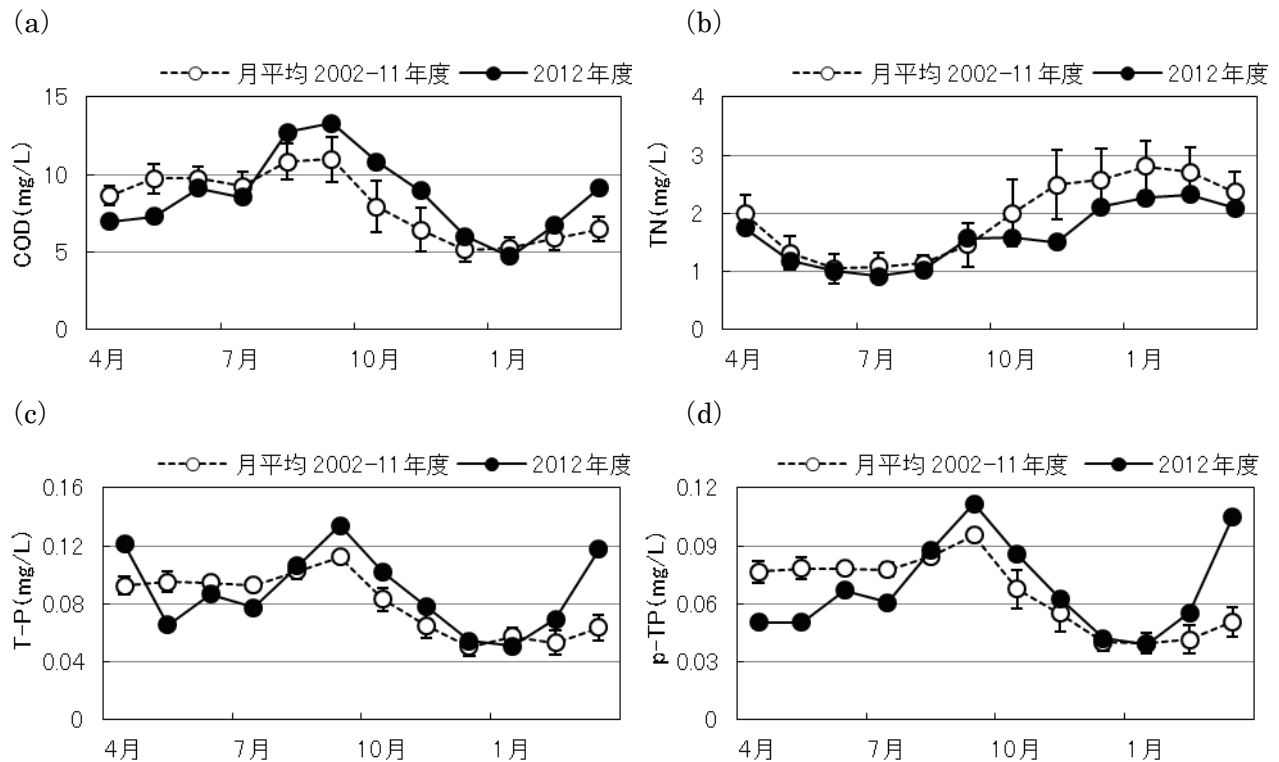


図2 湖内上層及び流入河川（全地点平均）における水質の経年変化（年度）

(a) COD, (b) 全窒素, (c) 全りん, (d) Chl.a



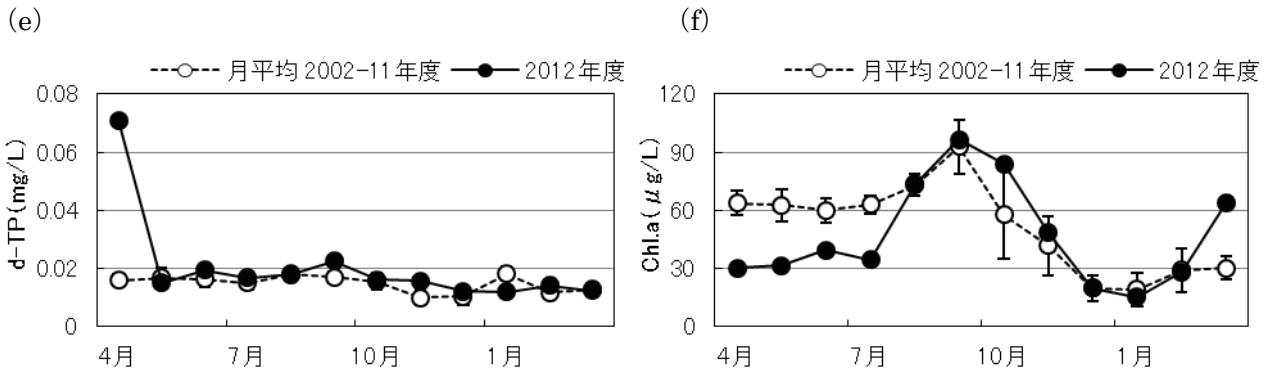


図3 湖内上層（全地点平均）における水質の経月変化

(a) COD, (b) 全窒素, (c) 全りん, (d) 懸濁態りん, (e) 溶存態りん, (f) クロロフィル a

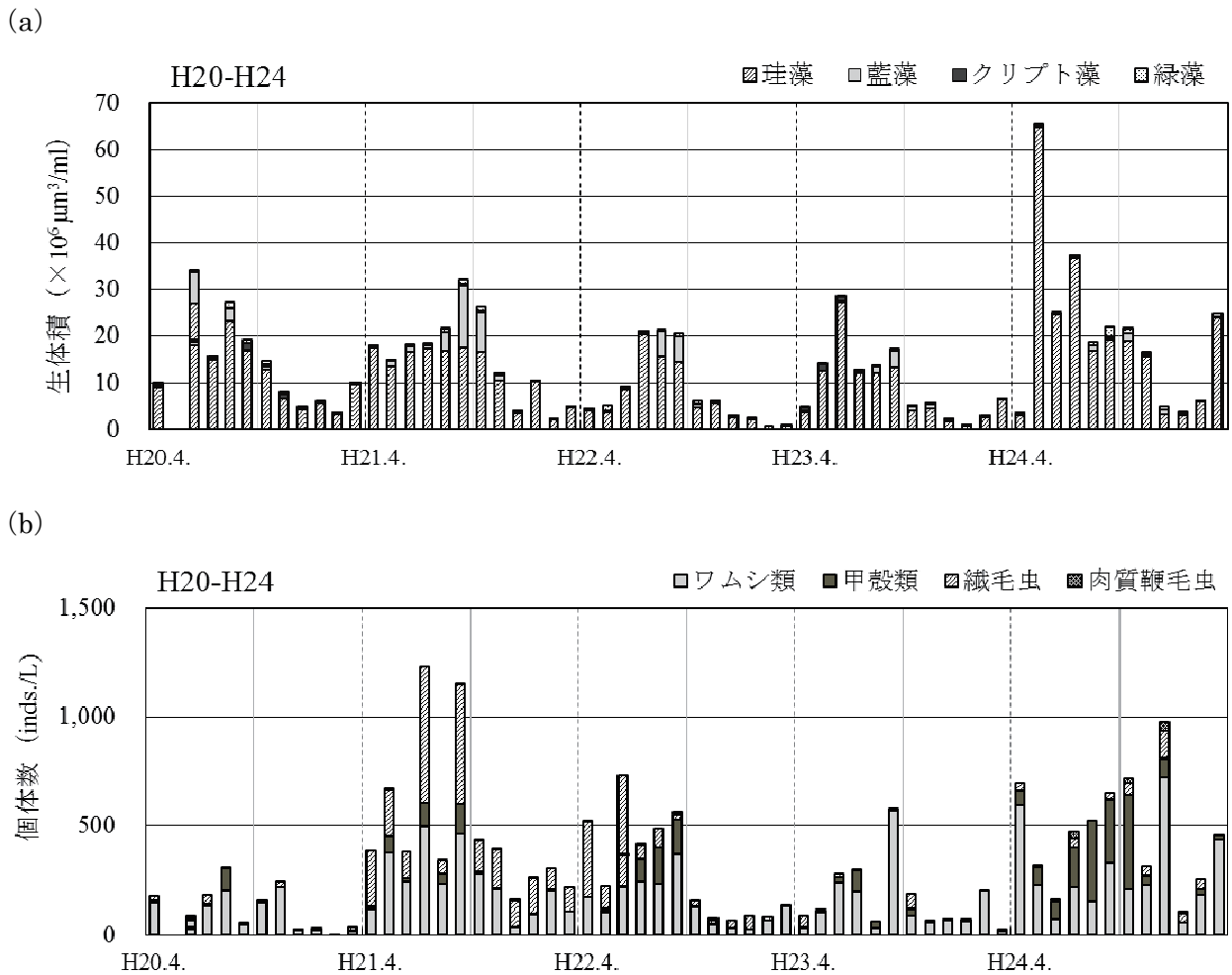
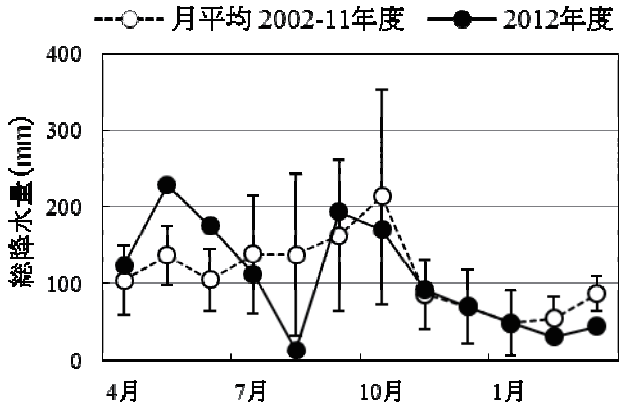
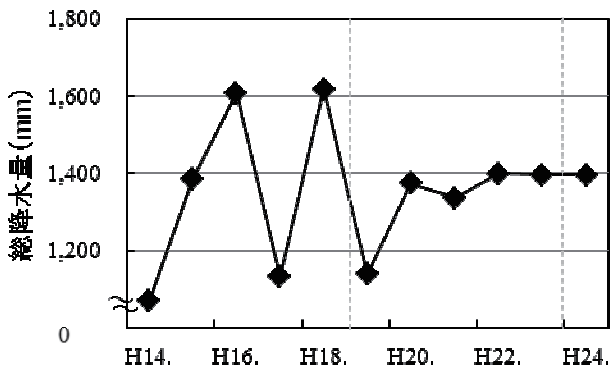


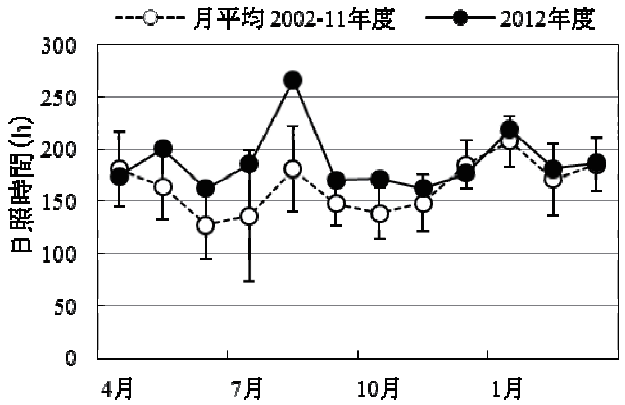
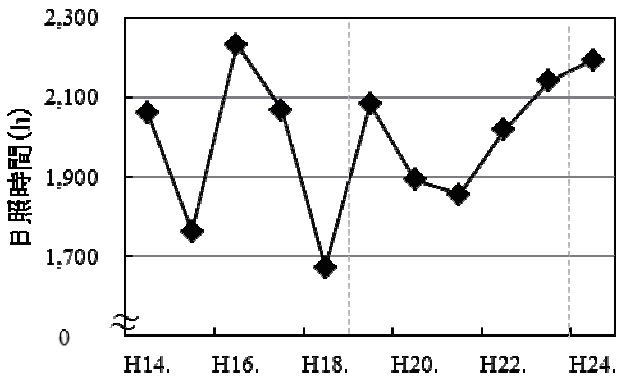
図4 湖心上層におけるプランクトンの5年間の変化

(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

(a)



(b)



(c)

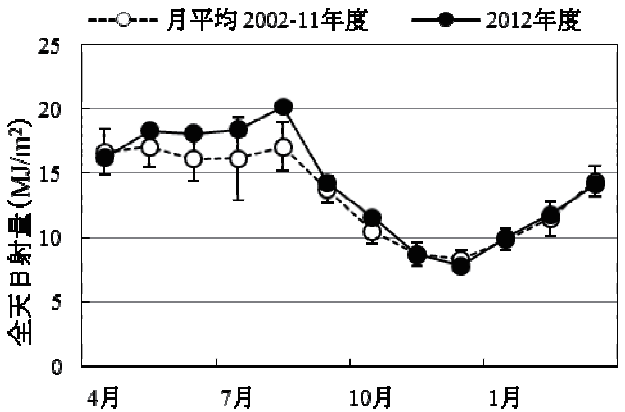
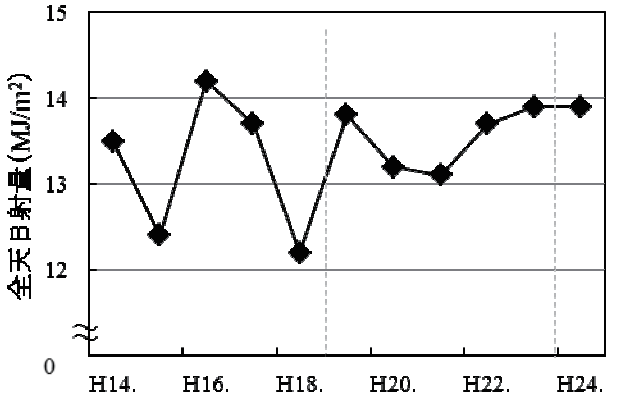


図5 館野観測所における気象データ²⁾

(a) 総降水量, (b) 日照時間, (c) 全天日射量 左図: 経年変化, 右図: 経月変化

1-12 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 15 河川
- ・ 調査項目 要監視項目 28 項目及びビスフェノール A, 4-t-オクチルフェノール
- ・ 調査時期 平成 24 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 4 河川
- ・ 調査項目 全マンガン
- ・ 調査時期 平成 24 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（磯川及び雁通川）8 地点
- ・ 調査項目 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
- ・ 底質調査項目 マンガン (含有量), 鉄 (含有量), 含水比, 強熱減量
- ・ 調査時期 平成 25 年 3 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 24 年 8 月）に則り行った。

3 結果の概要

(1) 実態調査（表 1）

磯川と雁通川において全マンガンが指針値（0.2 mg/L）を超過し、2 地点とも 0.21 mg/L であった。また、新利根川（平成 25-28 年度は全マンガンのモニタリング調査実施予定地点）でも全マンガンが指針値を超過し、その値は 0.41 mg/L であった。

(2) モニタリング調査（表 1）

全ての地点で対象物質であるマンガンを検出され、指針値を超過した地点は八間堀川（0.29 mg/L）及び中通川（0.40 mg/L）であった。

(3) 追跡調査（表 2）

磯川の 2 地点において、水中の全マンガンを指針値（0.20 mg/L）を超過した。磯川周辺は工場・住宅が多く、陸土のマンガンの分布状況は比較的高い地域¹⁾である。これらのことから、全マンガン濃度が高い要因は、地質由来など複数の要因が複雑に関係していると考えられる。

雁通川では指針値未満であった。雁通川について、周辺にマンガン排出事業所が無く、周辺は田畑・山林等であるため、地質由来と考えられる。

4 参考文献

- 1) 産業技術総合研究所地質調査総合センター 日本全国の海と陸の地球化学図データベース
<https://gbank.gsj.jp/geochemmap/>

表 2 平成 24 年度水環境化学物質調査 追跡調査結果一覧

項目名	単位	磯川 1	磯川 2	磯川 3	磯川 4	磯川 5	雁通川 1	雁通川 2	雁通川 3	磯川	下大野水路	雁通川	指針値
統一番号		67	-	-	68	-	-	127	-	67	68	127	
日付		H25.3.5	H25.3.5	H25.3.5	H25.3.5	H25.3.5	H25.3.1	H25.3.1	H25.3.1	H24.11.7	H24.11.7	H24.10.30	
時間		10:50	13:01	13:25	11:33	12:17	10:20	11:10	11:55	11:35	12:05	10:18	
天候		晴	晴	晴	晴	晴	曇	曇	曇	晴	晴	晴	
水温	(°C)	9.5	14.8	15.0	14.2	17.5	9.6	12.0	12.5	20.0	20.5	17.0	
水深	(m)	0.36	0.05	0.23	0.18	0.24	1.15	0.10	0.06	0.50	0.25	0.08	
流量	(m ³ /s)	0.16	-	0.04	0.15	0.17	0.02	0.08	-	-	-	-	
水色		淡黄色透明	淡黄色透明	淡黄色透明	無色透明	無色透明	淡黄色濁	淡黄色透明	淡黄色透明	淡黄色透明	無色透明	淡黄褐色透明	
全マンガン	(mg/L)	0.43	0.25	0.13	< 0.10	0.11	0.18	0.15	0.12	0.21	0.04	0.21	0.2
溶解性マンガン	(mg/L)	0.20	0.22	0.12	< 0.10	0.11	0.16	0.14	0.12	-	-	-	
全鉄	(mg/L)	7.33	6.05	0.81	0.41	0.86	2.17	1.21	0.71	-	-	-	
溶解性鉄	(mg/L)	0.77	1.33	0.67	0.36	0.25	0.83	0.65	0.56	-	-	-	
pH	(-)	7.58	7.26	7.44	8.18	7.85	7.96	7.65	7.64	7.23	7.28	7.50	
SS	(mg/L)	5.0	8.7	3.7	2.7	6.3	25.0	7.0	1.7	19.0	2.0	16.7	
EC	(mS/m)	85.8	39.8	35.0	55.7	87.8	28.8	44.0	40.3	56.2	44.4	35.0	
透明度	(cm)	50 <	40.0	50 <	50 <	50 <	20.0	48.0	50 <	45.5	50 <	35.0	
塩化物イオン	(mg/L)	42.8	30.0	17.8	42.6	73.1	17.9	18.3	20.5	-	-	-	
泥色		黒	黒	黒	黒	黒	灰黒	茶	茶	-	-	-	
マンガン (含有量)	(mg/kg)	194	-	430	252	372	268	357	651	-	-	-	
鉄 (含有量)	(g/kg)	27.4	-	55.1	29.3	33.1	17.2	17.8	20.0	-	-	-	
含水比	(%)	33	-	91	46	34	28	25	28	-	-	-	
強熱減量	(%)	38	-	62	54	48	43	41	47	-	-	-	
備考		環境基準点			環境基準点			環境基準点		環境基準点	環境基準点	環境基準点	
水 d-t-Mn	(%)	46	88	97	99	99	91	95	100				
質 d-t-Fe	(%)	10	22	82	88	29	38	54	79				

※ 雁通川 2 の流量について、水深が浅かったため、値の信用性に欠けると考えられる。

2-1 微小粒子状物質 (PM2.5) の地域特性に関する研究

1 目的

微小粒子状物質 (PM2.5) は、呼吸器の奥深くまで入りやすいため呼吸器疾患など健康影響が懸念されることから、平成 21 年に新たに環境基準が設定されたが、観測例が少なく県内の汚染状況はほとんど明らかになっていない。そこで、県内の各地で測定を行い地域特性等を明らかにするとともに、粒子の構成成分や前駆物質となる SO₂ などの測定を行い高濃度になる要因を解明する。

2 全体計画

		H22	H23	H24
実態調査	長期測定	←		→
	短期測定		←	→
原因解明調査	成分, 気象解析		←	→
	発生源解析		←	→

※環境基準の判断には、250日以上での測定が必要であるため、短期測定 (2週間) の場合は参考値となる。

2-1 実態調査

- (1) 長期測定：土浦保健所において、PM2.5濃度を日単位で通年測定
- (2) 短期測定：季節毎に2週間、県内4地域における5地点でPM2.5濃度測定、炭素及びイオン等の成分分析

2-2 原因解明

- (1) 成分, 気象解析：PM2.5成分等から生成要因の検討、大気の流れ等の解明
- (2) 発生源解析：PM2.5成分の組成から発生源の解明

表 1 土浦保健所における PM2.5 測定結果 (μg/m³)

測定期間	H22.6 ~H23.5	H23.6 ~H24.5	環境 基準値
年平均値	14.5	13.9	15
日平均値	45.8	36.8	35

3 結果

(1) 実態調査

① 長期測定の結果

土浦保健所での通年測定によると PM2.5 濃度は、H23 年 5 月までの 1 年間の日平均値は 45.8 μg/m³、H24 年 5 月までの 1 年間は 36.8 μg/m³ と環境基準を超過していた (表 1)。季節変動を見ると、秋、冬季に高濃度となる傾向が見られた (図 1)。

② 短期測定の結果

地点間を比較すると、土浦保健所、土浦中村、神栖消防は同程度、大宮野中はやや低め、古河市役所はやや高めとなった (表 2)。短期測定の結果ではあるが、県内の他地点においても環境基準を超過することが懸念される。

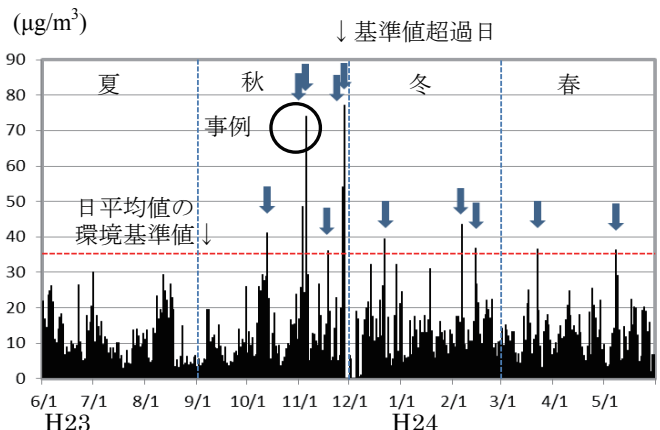


図 1 土浦保健所における PM2.5 の年間変動

表2 PM2.5 地点間比較 (μg/m³)

	土浦 保健所	神栖 消防	大宮 野中	古河 市役所	土浦 中村
最大値	40.7	31.9	34.0	50.0	43.7
最小値	3.7	4.1	3.5	2.4	3.2
平均値	14.2	13.8	12.0	17.4	14.6

(2)原因解明調査

今後の削減対策に資するため、高濃度になった原因の解明、発生源解析などを行った。

原因解明事例：秋季の大気逆転層によるもの

11月5日の大気の状態は、放射冷却等により逆転層が発生しており、大気の流れが停滞しやすい状況であった(図2)。それに加えて、化学反応により生成された硝酸イオンが高濃度化したことによるものと考えられた(図3)。

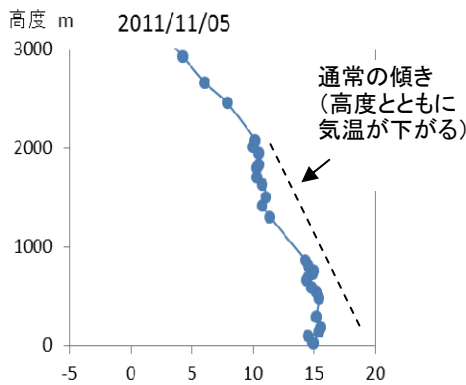


図2 逆転層の発生状況

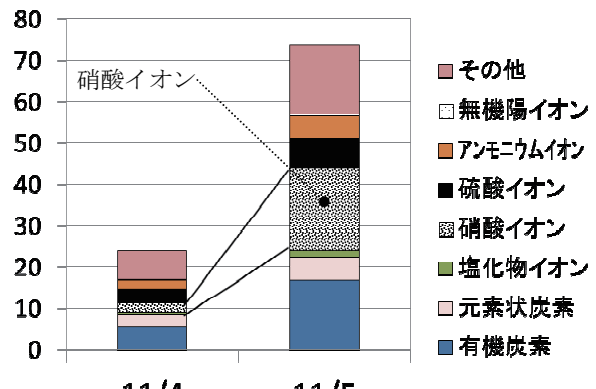


図3 高濃度前後のPM2.5の成分組成

発生源解析事例：夏季の地域的な影響によるもの

7月30日は、神栖消防を除く4地点においてPM2.5濃度が低下したが、神栖消防では濃度低下がみられなかった。発生源解析により神栖消防は、より近傍にある化石燃料燃焼発生源の影響を受けていることがわかった(図4)。

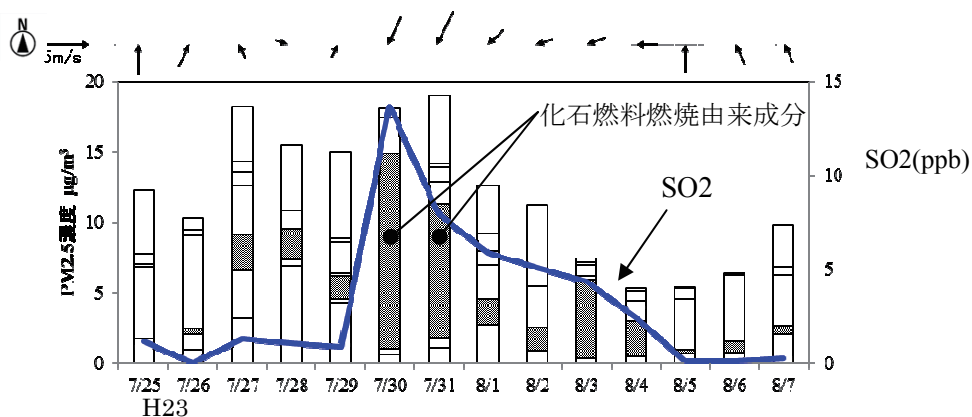


図4 神栖消防における発生源別の寄与濃度推移

4 成果

- ・ 県南・県西地域においては環境基準を超過するおそれがあることが明らかとなった。
- ・ 冬季に硝酸イオン、元素状炭素の増加により高濃度となる傾向があることがわかった。

VI 研究報告・調査報告

- ・高濃度現象を解析した結果、多量の硝酸イオンが二次生成され、大気が停滞しやすい気象条件になった場合に、発生している例があることが明らかになった。
- ・発生源寄与の推定をするにあたり、成分組成の分析結果に基づく発生源解析は、有効な手法であることがわかった。

5 今 後

県内における実態の把握及び高濃度事例の原因が解明できたことから、今後は、さらに事例の知見を蓄積し、効率的なPM2.5削減対策につなげる。

また、継続的な調査により経年的な推移の把握や対策の効果の検証を実施する。

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。

2-2 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24年4月から平成25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：水銀及びその化合物，ニッケル化合物，ヒ素及びその化合物，ベリリウム及びその化合物，マンガン及びその化合物，クロム及びその化合物

(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有する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。

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23年度全国調査の集計結果²⁾とともに表1に示す。



図1 調査地点

(1) 環境基準が設定されている 4 物質

環境基準の設定されているベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタンの 4 物質については、すべての調査地点で環境基準値以下であった。

(2) 指針値が設定されている 8 物質

指針値の設定されているアクリロニトリル、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、水銀及びその化合物、ニッケル化合物、ヒ素及びその化合物の 8 物質については、すべての調査地点で指針値以下であった。

(3) その他の 9 物質

環境基準等が設定されていないその他の有害大気汚染物質 9 物質については、全国調査²⁾の濃度範囲内であった。

4 調査結果の詳細

(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 $1.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最小値は日立多賀の $0.69 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、県平均値では $1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と全国平均値 $1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ より低い値であった。図 2 に経年変化を示す。

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 $0.66 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最小値は日立多賀の $0.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、県平均値では $0.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と全国平均値 $0.53 \mu\text{g}/\text{m}^3$ より低い値であった。図 3 に経年変化を示す。

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。

最大値は水戸石川の $0.27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最小値は神栖消防と鹿嶋平井の $0.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、県平均値では $0.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と全国平均値 $0.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と等しい値であった。経年変化は図 4 に示すとおり、直近 6 年は上昇傾向にある。

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 $2.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最小値は水戸石川の $0.74 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、県平均値では $1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と全国平均値 $1.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ より低い値であった。図 5 に経年変化を示す。

(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。最大値は神栖消防の $0.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、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 $0.086 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と全国平均値 $0.088 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の同程度の値であった。図 6 に経年変化を示す。

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 $0.52 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最小値は水戸石川と筑西保健所の $0.024 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、県平均値では $0.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と全国平均値 $0.053 \mu\text{g}/\text{m}^3$ より高い値であった。

図 7 に示すとおり神栖消防では他の地点よりも高い濃度で推移していることから、発生源からの影響を強く受けていることが示唆される。

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 $0.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最小値は水戸石川の $0.072 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、県平均値では $0.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と全国平均値 $0.21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ より低い値であった。図 8 に経年変化を示す。

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 $0.55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最小値は水戸石川の $0.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、県平均値では $0.21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と全国平均値 $0.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ より高値であった。図 9 に示すように神栖消防の推移は他の測定地点の推移とは異なり、発生源からの影響を強く受けていることが示唆される。

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 $0.23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最小値は日立多賀の $0.062 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、県平均値では $0.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と全国平均値 $0.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と同程度の値であった。図 10 に経年変化を示す。

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。最大値は土浦中村南の $2.1 \text{ ng}/\text{m}^3$ 、最小値は神栖消防の $1.3 \text{ ng}/\text{m}^3$ であり、県平均値では $1.7 \text{ ng}/\text{m}^3$ と全国平均値 $2.1 \text{ ng}/\text{m}^3$ と同程度の値であった。図 11 に経年変化を示す。

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 $6.0 \text{ ng}/\text{m}^3$ 、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 $3.4 \text{ ng}/\text{m}^3$ と全国平均値 $4.4 \text{ ng}/\text{m}^3$ より低い値であった。図 12 に経年変化を示す。

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 $1.9 \text{ ng}/\text{m}^3$ 、最小値は土浦中村南の $1.4 \text{ ng}/\text{m}^3$ であり、県平均値では $1.6 \text{ ng}/\text{m}^3$ で全国平均値 $1.6 \text{ ng}/\text{m}^3$ と同値であった。図 13 に経年変化を示す。

(3) その他の 9 物質

ア 酸化エチレン

表 1 に示すとおり最大値は神栖消防の $0.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最小値は水戸石川の $0.050 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、県平均値では $0.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で全国平均値 $0.094 \mu\text{g}/\text{m}^3$ より高い値であった。図 14 に示すとおり神栖消防において年度による増減があるものの、他の地点については横ばい傾向である。

イ ベンゾ[a]ピレン

表 1 に示すとおり最大値は神栖消防の $0.63 \text{ ng}/\text{m}^3$ 、最小値は水戸石川の $0.12 \text{ ng}/\text{m}^3$ であり、県平均値では $0.35 \text{ ng}/\text{m}^3$ と全国平均値 $0.23 \text{ ng}/\text{m}^3$ より高い値であった。図 15 に示すとおり、年度によって変動が大きい。

ウ 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 $3.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最小値は水戸石川の $2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、県平均値では $2.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で全国平均値 $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ より高い値であった。しかし、全地点とも前年度より減少した。図 16 に経年変化を示す。

エ 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 $2.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最小値は水戸石川の $1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、県平均値では $2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と全国平均値 $2.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ より低い値であった。また、全地点で前年度より減少した。図 17 に経年変化を示す。

オ ベリリウム及びその化合物

表 1 に示すとおり最大値は神栖消防の $0.042 \text{ ng}/\text{m}^3$ 、最小値は水戸石川の $0.034 \text{ ng}/\text{m}^3$ であり、県平均値では $0.039 \text{ ng}/\text{m}^3$ と全国平均値 $0.023 \text{ ng}/\text{m}^3$ より高い値であった。図 18 に示すとおり、直近 4 年の経年変化は横ばいである。

カ 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の $46 \text{ ng}/\text{m}^3$ 、最小値は水戸石川の $19 \text{ ng}/\text{m}^3$ であり、県平均値では $33 \text{ ng}/\text{m}^3$ と全国平均値 $25 \text{ ng}/\text{m}^3$ より高い値であった。また、全地点で前年度より増加した。図 19 に経年変化を示す。

キ クロム及びその化合物

表 1 に示すとおり最大値は神栖消防の $12 \text{ ng}/\text{m}^3$ 、最小値は水戸石川の $4.3 \text{ ng}/\text{m}^3$ であり、県平均値では $7.8 \text{ ng}/\text{m}^3$ と全国平均値 $5.7 \text{ ng}/\text{m}^3$ より高い値であった。また、全地点で前年度より増加した。図 20 に経年変化を示す。

ク 塩化メチル

表 1 に示すとおりどの調査地点も $1.4 \sim 1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲にあり、県平均値も $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と全国平均値 $1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と同程度であった。

ケ トルエン

表 1 に示すとおり最大値は土浦中村南の $8.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最小値は水戸石川の $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、県平均値では $4.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と全国平均値 $8.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 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った。他の項目も全国調査の範囲内であった。

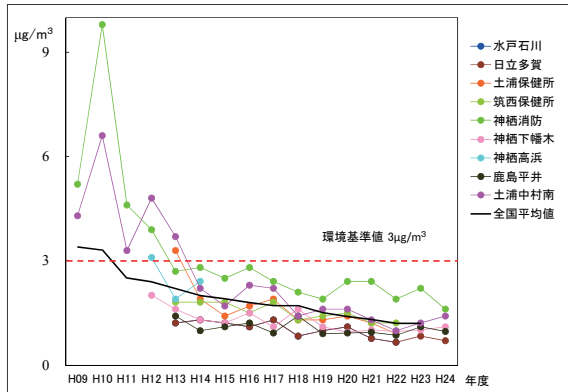
参考文献

- 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)
<http://www.env.go.jp/air/osen/manual2/>
- 2) 環境省(2013)平成23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)
http://www.env.go.jp/air/osen/monitoring/mon_h23/index.html

表1 平成24年度調査結果(年平均)

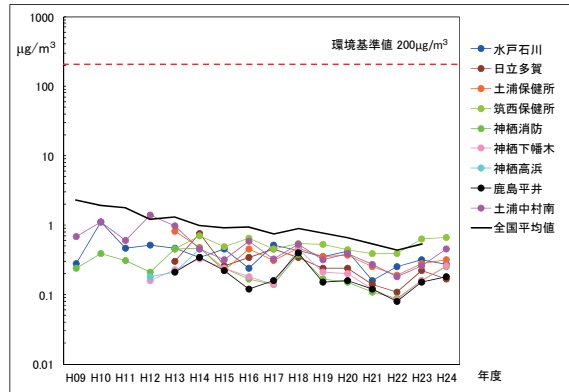
単位:揮発性有機化合物,アルデヒド類… $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 多環芳香族炭化水素,金属類… ng/m^3

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 ²⁾	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	H24.4~H25.3											
揮発性 有機 化合物	ベンゼン	0.79	0.69	1.2	1.1	1.6	1.1	0.97	1.4	1.1	1.2 (0.53~ 5.7)	3
	トリクロ エチレン	0.27	0.17	0.32	0.66	0.25	0.26	0.18	0.46	0.32	0.53 (0.0074~ 17)	200
	テトラクロ エチレン	0.27	0.18	0.16	0.18	0.15	0.16	0.15	0.20	0.18	0.18 (0.013~ 1.8)	200
	ジクロロ メタン	0.74	2.2	1.1	1.5	0.95	0.85	0.79	1.4	1.2	1.6 (0.28~14)	150
	アクリロニ トリル	0.048	0.066	0.071	0.067	0.24	0.067	0.053	0.079	0.086	0.088 (0.0058~ 2.0)	2 (指針値)
	塩化ビニ ルモノマ ー	0.024	0.048	0.028	0.024	0.52	0.085	0.039	0.028	0.10	0.053 (0.0023~ 1.2)	10 (指針値)
	クロホルム	0.072	0.077	0.14	0.10	0.13	0.11	0.096	0.18	0.11	0.21 (0.046~ 1.5)	18 (指針値)
	1,2- ジクロロ エタン	0.12	0.18	0.15	0.13	0.55	0.24	0.14	0.15	0.21	0.18 (0.0058~ 3.5)	1.6 (指針値)
	1,3- ブタジエ ン	0.064	0.062	0.15	0.12	0.23	0.095	0.080	0.16	0.12	0.15 (0.0089~ 1.9)	2.5 (指針値)
	塩化 メチル	1.4	1.4	1.6	1.6	1.5	1.7	1.6	1.5	1.5	1.4 (0.98~ 3.5)	—
	トルエン	2.5	2.9	6.6	6.1	4.6	3.9	3.2	8.4	4.8	8.5 (0.77~36)	—
酸化エチ レン	0.050	—	—	—	0.29	—	—	0.083	0.14	0.094(0.01 9~0.61)	—	
多環芳香族 炭化水素	ベンゾ[a] ピレン	0.12	—	—	—	0.63	—	—	0.31	0.35	0.23(0.025 ~1.4)	—
アルデヒド類	ホルム アルデヒド	2.3	—	—	—	3.1	—	—	2.9	2.8	2.5(0.36~ 6.8)	—
	アセト アルデヒド	1.7	—	—	—	2.0	—	—	2.4	2.0	2.2(0.45~ 7.9)	—
金 属 類	水銀 及びその 化合物	1.6	—	—	—	1.3	—	—	2.1	1.7	2.1(0.74~ 5.3)	40 (指針値)
	ニッケル 化合物	1.5	—	—	—	6.0	—	—	2.8	3.4	4.4(0.57~ 22)	25 (指針値)
	ヒ素 及びその 化合物	1.9	—	—	—	1.5	—	—	1.4	1.6	1.6(0.18~ 34)	6 (指針値)
	ベリリウム 及びその 化合物	0.034	—	—	—	0.042	—	—	0.040	0.039	0.023(0.00 37~0.11)	—
	マンガン 及びその 化合物	19	—	—	—	46	—	—	33	33	25(1.7~ 160)	—
クロム 及びその 化合物	4.3	—	—	—	12	—	—	7.2	7.8	5.7(0.60~ 51)	—	



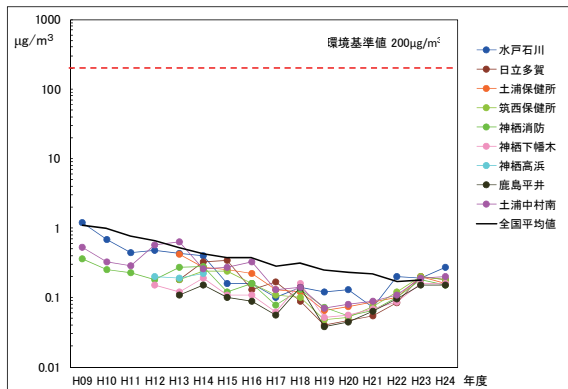
年度	水戸石川	日立多賀	土浦保健所	筑西保健所	神橋消防	神橋下樺木	神橋高浜	鹿島平井	土浦中村南	全国平均値	環境基準値
H09	4.0				5.2				4.3	3.4	
H10	5.1				9.8				6.6	3.3	
H11	2.3				4.6				3.3	2.5	
H12	2.0				3.9	2.0	3.1		4.8	2.4	
H13	1.7	1.2	3.3	1.8	2.7	1.6	1.9	1.4	3.7	2.2	
H14	1.5	1.3	1.9	1.8	2.8	1.3	2.4	0.99	2.2	2.0	
H15	1.0	1.2	1.4	1.8	2.5	1.2		1.1	1.7	1.9	
H16	0.89	1.1	1.7	1.5	2.8	1.5		1.2	2.3	1.8	
H17	1.6	1.3	1.9	1.8	2.4	1.1		0.91	2.2	1.7	
H18	1.1	0.84	1.3	1.3	2.1	1.6		1.4	1.4	1.7	
H19	1.2	0.99	1.3	1.4	1.9	1.1		0.90	1.6	1.5	
H20	1.2	1.1	1.4	1.5	2.4	0.94		0.91	1.6	1.4	
H21	0.82	0.76	1.2	1.2	2.4	1.0		0.94	1.3	1.3	
H22	0.88	0.66	0.89	1.2	1.9	0.96		0.86	0.98	1.2	
H23	0.94	0.84	1.2	1.2	2.2	1.0		1.1	1.2	1.2	
H24	0.79	0.69	1.2	1.1	1.6	1.1		0.97	1.4		

図2 経年変化 ベンゼン



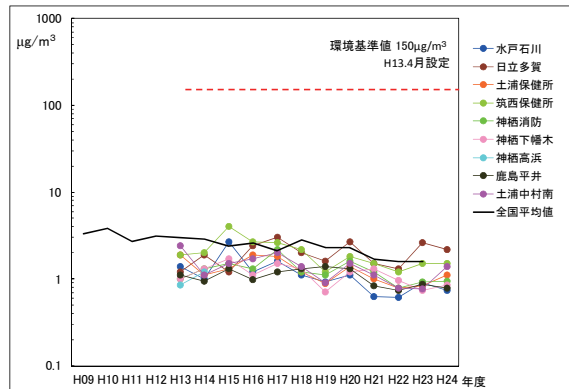
年度	水戸石川	日立多賀	土浦保健所	筑西保健所	神橋消防	神橋下樺木	神橋高浜	鹿島平井	土浦中村南	全国平均値	環境基準値
H09	0.28				0.24				0.69	2.3	
H10	1.1				0.39				1.1	1.9	
H11	0.47				0.31				0.6	1.8	
H12	0.51				0.21	0.16	0.18		1.4	1.2	
H13	0.47	0.3	0.81	0.45	0.45	0.23	0.21	0.21	0.98	1.3	
H14	0.34	0.75	0.48	0.71	0.47	0.33	0.45	0.34	0.46	1.0	
H15	0.46	0.26	0.22	0.49	0.24	0.24		0.22	0.32	0.92	
H16	0.24	0.34	0.45	0.65	0.17	0.18		0.12	0.58	0.93	
H17	0.52	0.46	0.31	0.46	0.14	0.14		0.16	0.33	0.75	
H18	0.43	0.34	0.47	0.55	0.38	0.46		0.4	0.53	0.9	
H19	0.35	0.24	0.35	0.53	0.17	0.21		0.15	0.32	0.76	
H20	0.42	0.24	0.37	0.44	0.15	0.20		0.16	0.39	0.65	
H21	0.16	0.14	0.25	0.39	0.11	0.12		0.12	0.27	0.53	
H22	0.25	0.11	0.19	0.39	0.089	0.085		0.081	0.18	0.44	
H23	0.32	0.22	0.28	0.64	0.16	0.16		0.15	0.26	0.53	
H24	0.27	0.17	0.32	0.66	0.25	0.26		0.18	0.46		

図3 経年変化 トリクロロエチレン



年度	水戸石川	日立多賀	土浦保健所	筑西保健所	神橋消防	神橋下樺木	神橋高浜	鹿島平井	土浦中村南	全国平均値	環境基準値
H09	1.2				0.36				0.53	1.1	
H10	0.69				0.25				0.33	1.0	
H11	0.44				0.23				0.29	0.77	
H12	0.48				0.18	0.15	0.20		0.57	0.66	
H13	0.43	0.18	0.42	0.18	0.27	0.12	0.19	0.11	0.63	0.52	
H14	0.40	0.33	0.27	0.24	0.28	0.19	0.22	0.15	0.26	0.43	
H15	0.16	0.34	0.25	0.24	0.12	0.11		0.10	0.27	0.38	
H16	0.16	0.13	0.22	0.16	0.16	0.11		0.089	0.33	0.38	
H17	0.10	0.17	0.13	0.11	0.078	0.062		0.056	0.13	0.28	
H18	0.14	0.088	0.12	0.10	0.13	0.16		0.14	0.14	0.31	
H19	0.12	0.04	0.065	0.048	0.073	0.052		0.038	0.07	0.25	
H20	0.13	0.047	0.074	0.052	0.055	0.056		0.045	0.081	0.23	
H21	0.072	0.054	0.086	0.074	0.065	0.068		0.063	0.089	0.22	
H22	0.20	0.084	0.10	0.12	0.10	0.087		0.096	0.11	0.17	
H23	0.19	0.20	0.20	0.20	0.18	0.16		0.15	0.19	0.18	
H24	0.27	0.18	0.16	0.18	0.15	0.16		0.15	0.20		

図4 経年変化 テトラクロロエチレン



年度	水戸石川	日立多賀	土浦保健所	筑西保健所	神橋消防	神橋下樺木	神橋高浜	鹿島平井	土浦中村南	全国平均値	環境基準値
H09											3.3
H10											3.8
H11											2.7
H12											3.1
H13	1.4	1.2	1.9	1.9	1.0	1.0	0.85	1.1	2.4	3.0	
H14	1.0	1.9	1.1	2.0	1.3	1.3	1.2	0.94	1.1	2.9	
H15	2.7	1.2	1.3	4.0	1.5	1.7		1.3	1.5	2.4	
H16	1.2	2.4	1.9	2.7	1.3	1.1		0.98	1.7	2.6	
H17	1.6	3.0	1.8	2.6	2.2	1.5		1.2	2.0	2.1	
H18	1.1	2.0	1.2	2.2	1.2	1.3		1.3	1.4	2.8	
H19	0.93	1.6	0.88	1.2	1.1	0.71		1.4	0.91	2.3	
H20	1.1	2.7	1.4	1.8	1.6	1.2		1.3	1.5	2.3	
H21	0.62	1.5	1.0	1.5	1.2	1.3		0.84	1.1	1.7	
H22	0.61	1.3	0.79	1.2	0.79	0.96		0.74	0.79	1.6	
H23	0.91	2.6	0.83	1.5	0.92	0.73		0.86	0.77	1.6	
H24	0.74	2.2	1.1	1.5	0.95	0.85		0.79	1.4		

図5 経年変化 ジクロロメタン

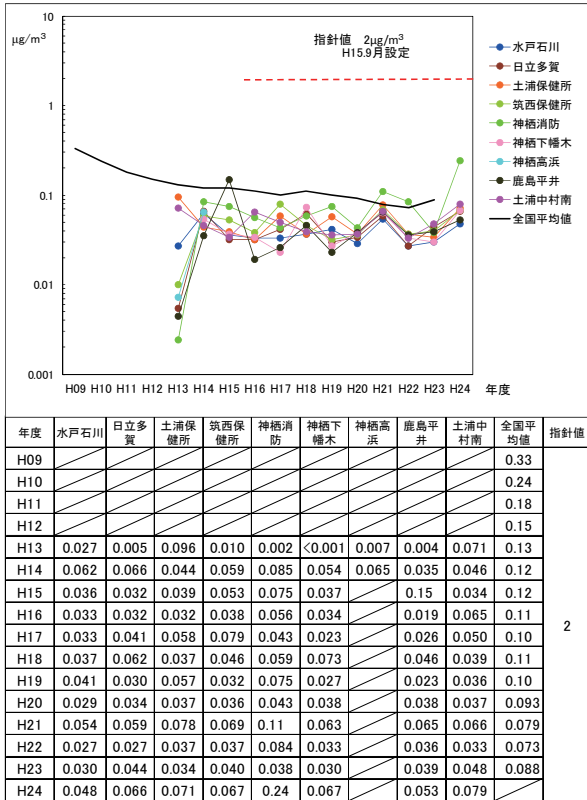


図6 経年変化 アクリロニトリル

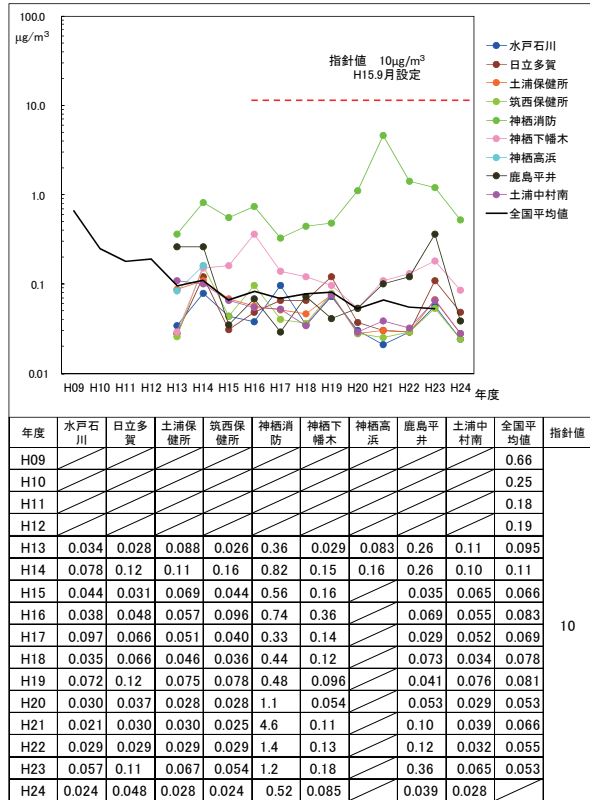


図7 経年変化 塩化ビニルモノマー

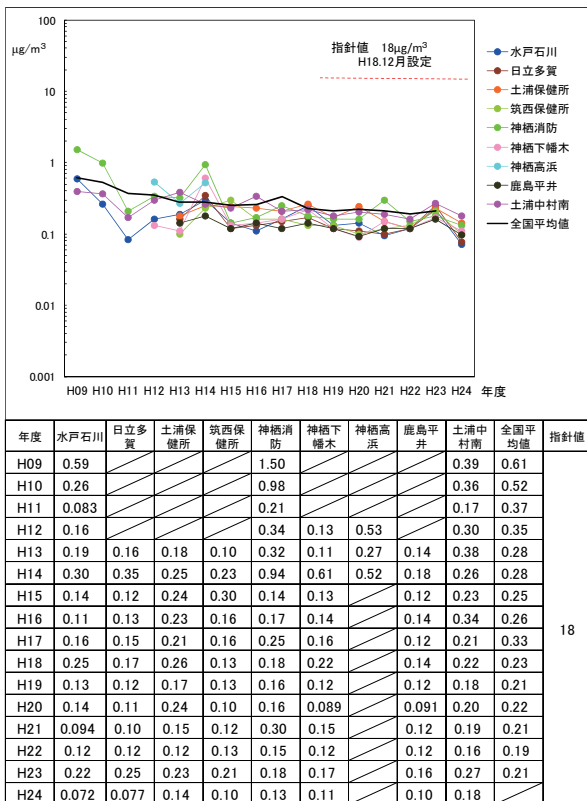


図8 経年変化 クロロホルム

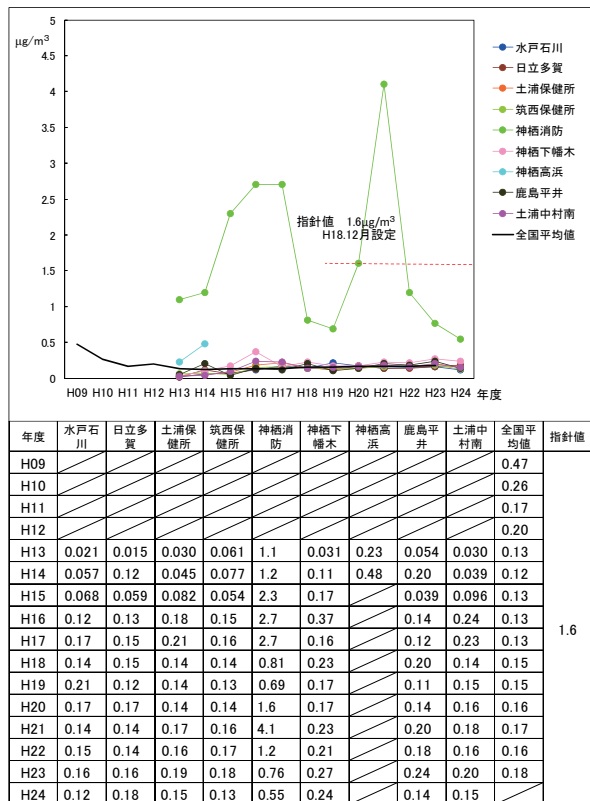


図9 経年変化 1,2-ジクロロエタン

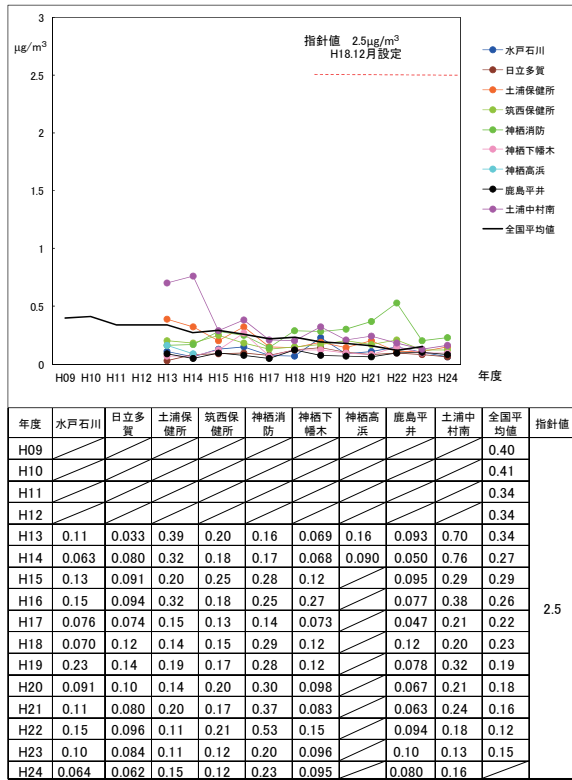


図10 経年変化 1,3-ブタジエン

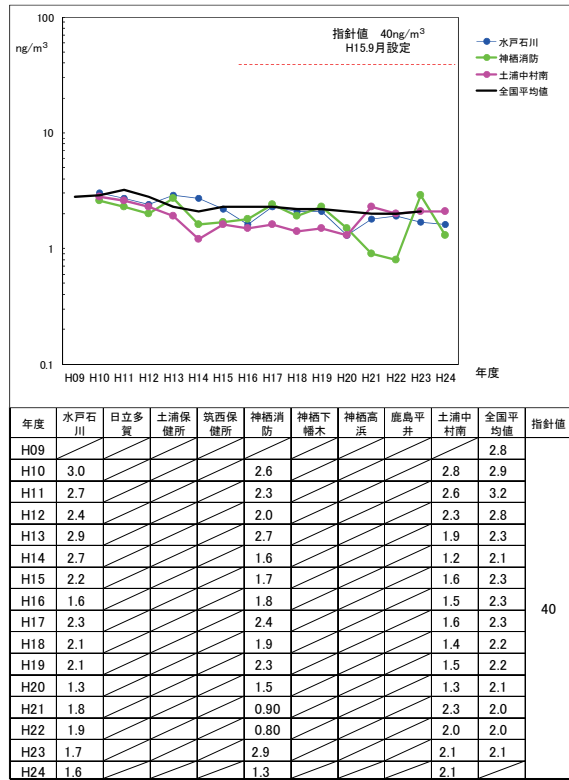


図11 経年変化 水銀及びその化合物

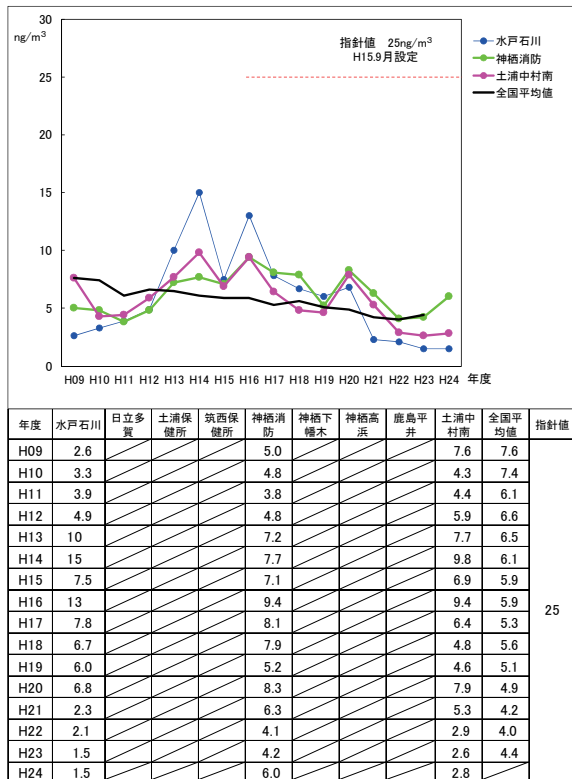


図12 経年変化 ニッケル化合物

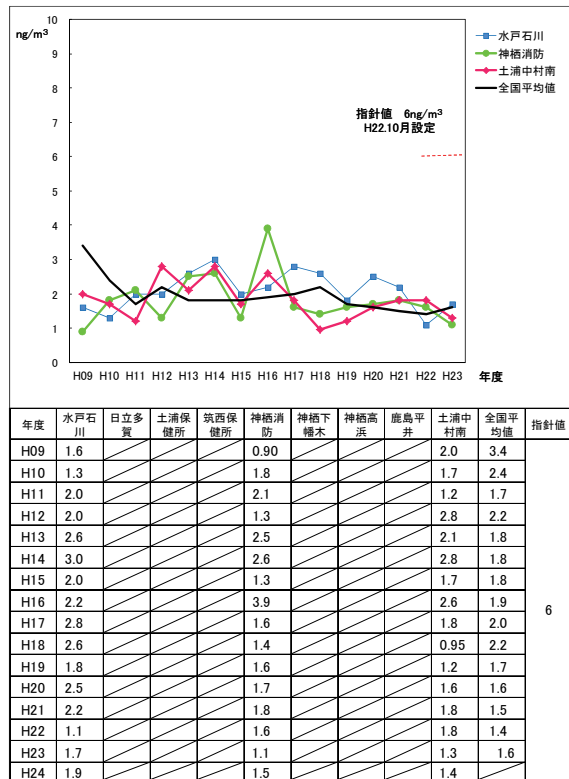


図13 経年変化 ヒ素及びその化合物

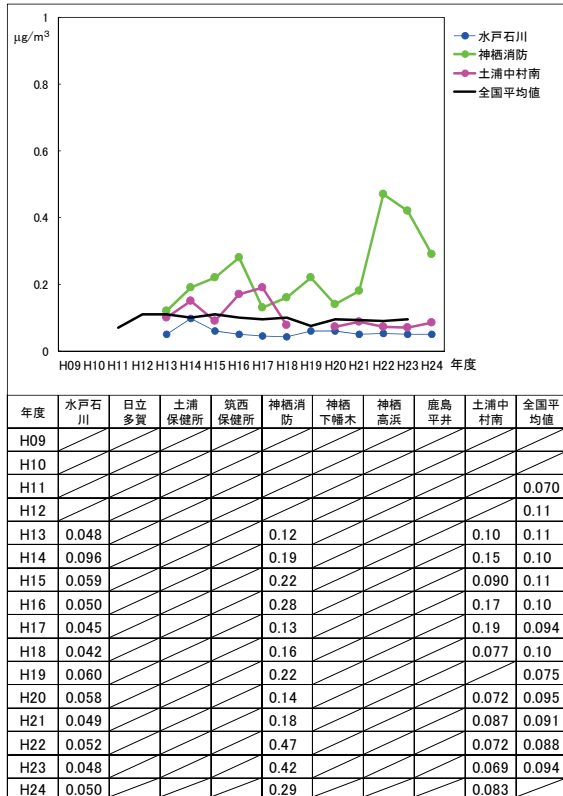


図14 経年変化 酸化エチレン

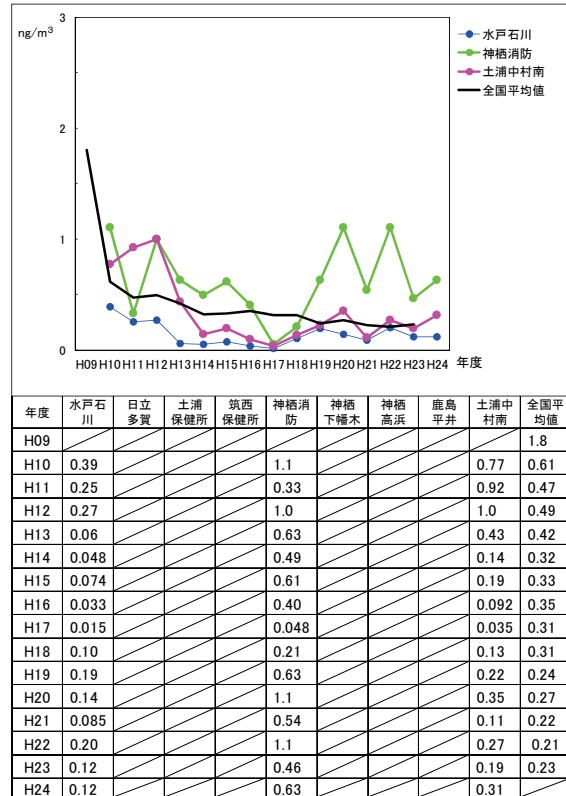


図15 経年変化 ベンゾ[a]ピレン

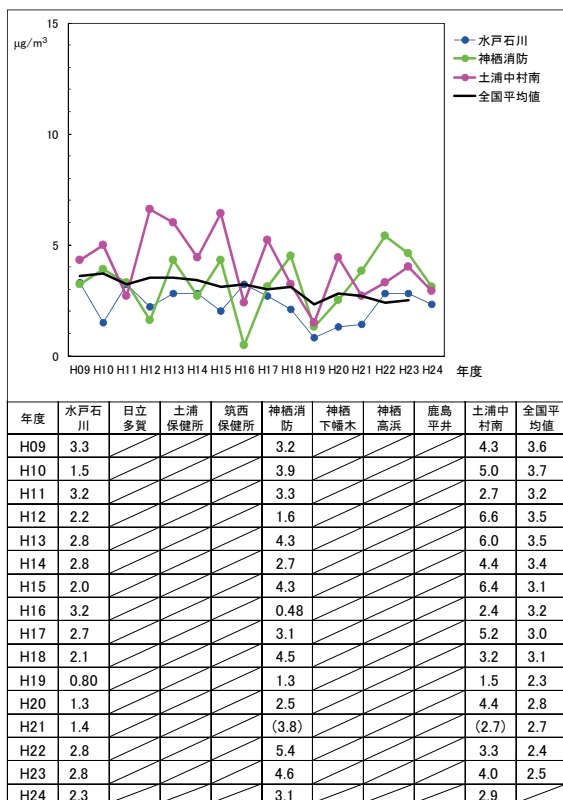


図16 経年変化 ホルムアルデヒド

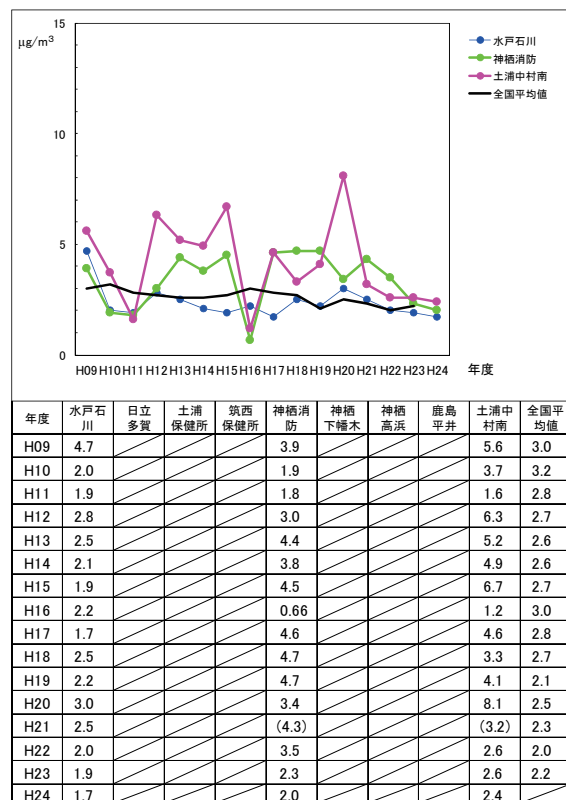
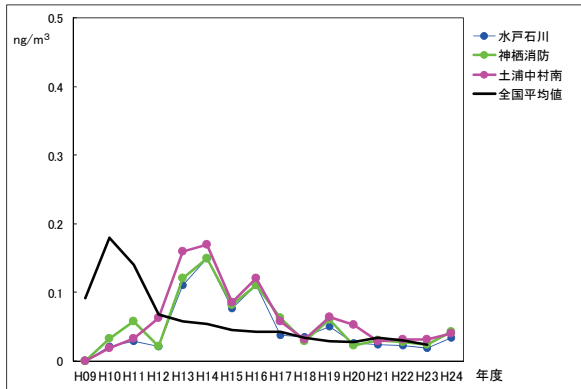


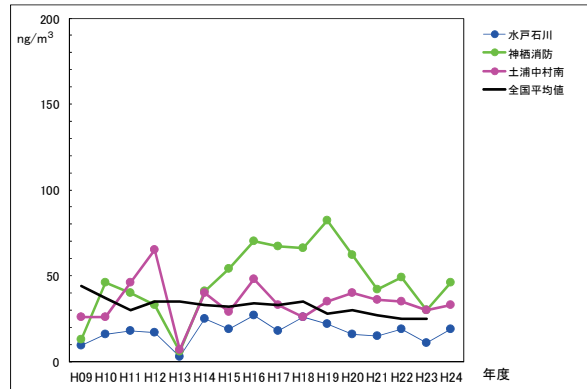
図17 経年変化 アセトアルデヒド

※(数値)は参考値扱い。



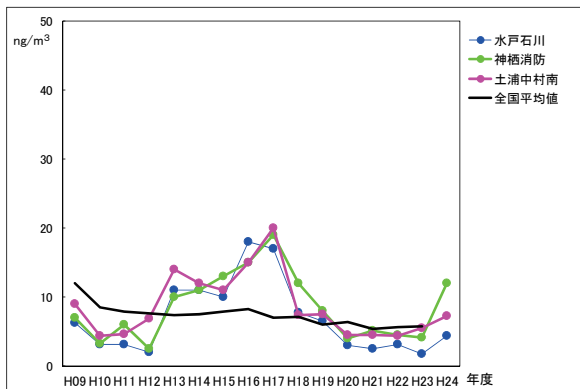
年度	水戸石川	日立多賀	土浦保健所	筑西保健所	神栖消防	神栖下幡木	神栖高浜	鹿島平井	土浦中村南	全国平均値
H09	N.D				N.D				N.D	0.091
H10	0.021				0.032				0.019	0.18
H11	0.028				0.057				0.033	0.14
H12	0.021				0.021				0.063	0.067
H13	0.11				0.12				0.16	0.058
H14	0.15				0.15				0.17	0.054
H15	0.076				0.082				0.085	0.045
H16	0.11				0.11				0.12	0.043
H17	0.037				0.063				0.058	0.043
H18	0.035				0.029				0.031	0.034
H19	0.050				0.060				0.064	0.028
H20	0.026				0.022				0.053	0.027
H21	0.023				0.030				0.029	0.034
H22	0.022				0.027				0.031	0.030
H23	0.018				0.023				0.031	0.023
H24	0.034				0.042				0.040	

図18 経年変化 ベリリウム及びその化合物



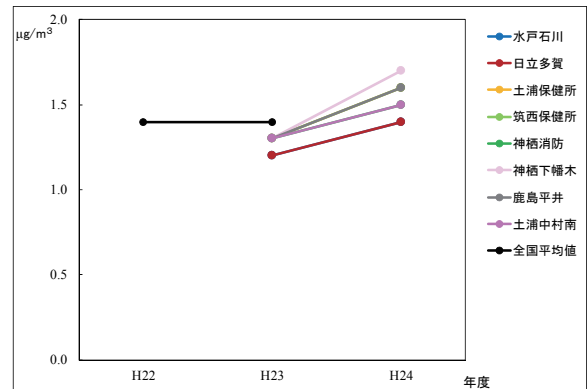
年度	水戸石川	日立多賀	土浦保健所	筑西保健所	神栖消防	神栖下幡木	神栖高浜	鹿島平井	土浦中村南	全国平均値
H09	9.3				13				26	44
H10	16				46				26	37
H11	18				40				46	30
H12	17				33				65	35
H13	2.6				5.7				7.0	35
H14	25				41				40	33
H15	19				54				29	32
H16	27				70				48	34
H17	18				67				33	33
H18	26				66				26	35
H19	22				82				35	28
H20	16				62				40	30
H21	15				42				36	27
H22	19				49				35	25
H23	11				30				30	25
H24	19				46				33	

図19 経年変化 マンガン及びその化合物



年度	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	神栖高浜	鹿島平井	土浦中村南	全国平均値
H09	6.2				7.0				9.0	12
H10	3.1				3.2				4.3	8.5
H11	3.1				5.9				4.6	7.8
H12	1.9				2.5				6.8	7.6
H13	11				10				14	7.3
H14	11				11				12	7.5
H15	10				13				11	7.8
H16	18				15				15	8.2
H17	17				19				20	7.0
H18	7.7				12				7.3	7.1
H19	6.5				7.9				7.4	6.0
H20	3.0				4.0				4.5	6.3
H21	2.5				5.1				4.4	5.3
H22	3.1				4.4				4.3	5.6
H23	1.7				4.1				5.4	5.7
H24	4.3				12				7.2	

図20 経年変化 クロム及びその化合物



年度	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	神栖高浜	鹿島平井	土浦中村南	全国平均値
H09										
H10										
H11										
H12										
H13										
H14										
H15										
H16										
H17										
H18										
H19										
H20										
H21										
H22										1.4
H23	1.2	1.2	1.3	1.3	1.3	1.3		1.3	1.3	1.4
H24	1.4	1.4	1.6	1.6	1.5	1.7		1.6	1.5	

図21 経年変化 塩化メチル

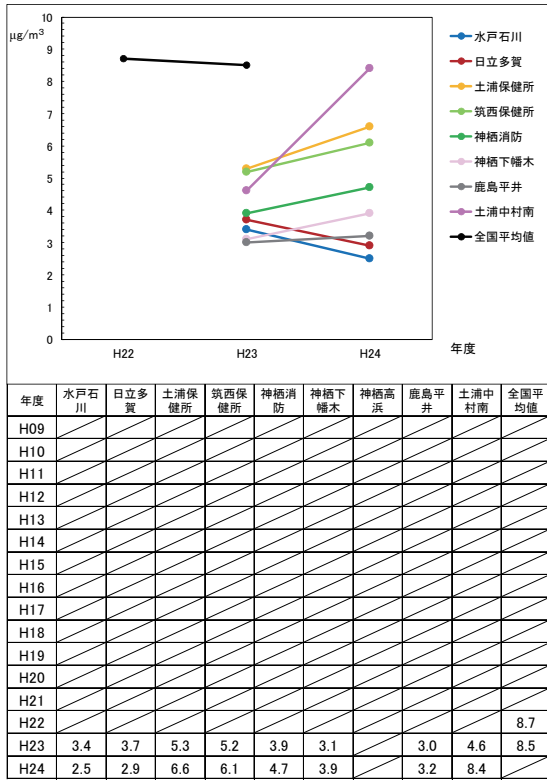


図22 経年変化 トルエン

2-3 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把握する。

2 調査方法

(1) 調査期間及び地点

調査は平成24年5月から平成25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、以下のとおりである。

- ① 日立多賀局舎：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号線がある。
- ② 水戸石川局舎：周囲を住宅に囲まれており、南方向約400mに国道50号線がある。
- ③ 神栖消防局舎：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ある。
- ④ 土浦保健所局舎：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：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号線がある。



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-11、CFC-12及びCFC-113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、HCFC-22、HCFC-123、HCFC-124、HCFC-141b、HCFC-142b、HCFC-225ca、HCFC-225cb及び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3ml/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。

3 結果の概要

調査結果を表1に示す。比較のため、環境省が行った調査結果⁴⁾も併せて示す。また、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図2に、平成17年度からの本県における各物質の平均値の推移を図3に示す。

(1) 特定フロン

昨年度と比較すると、CFC-11及びCFC-113は同程度、CFC-12は若干上昇した（表1及び図2）。

大気中濃度の推移について、CFC-11は調査を開始した平成5年度からほぼ横ばいであり、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は県外2地点と比較して本県の濃度が大きい年度も見られたが、平成19年度以降は2地点と同程度の値で推移している。CFC-113は調査を開始した平成11年度からほぼ横ばいであり、県外2地点と同程度である（図2）。

(2) 代替フロン等

昨年度と比較すると、1,1,1-トリクロロエタン及び四塩化炭素の大気中濃度は同程度、HCFC-124及びHCFC-225cbは高かった。一方、HCFC-21、HCFC-22、HCFC-141b、HCFC-142b及び

HFC-134a は低かった。また、HCFC-21, HCFC-123 及び HCFC-225ca は全ての調査において不検出であったため、表 1 の県平均の値は検出下限値の 1/2 の値を記載した。県平均値と県外の値を比較すると、四塩化炭素は北海道とほぼ同程度であった。1,1,1-トリクロロエタン, HCFC-22 及び HFC-134a は北海道 < 茨城県 < 川崎, HCFC-141b 及び HCFC-142b は北海道 < 川崎 < 茨城県の傾向であった (表 1)。

平成 17 年度からの大気中濃度の推移について、四塩化炭素及び HCF-134a はほぼ横ばい、HCFC-141b は低下傾向、HCFC-22 は平成 20 年度に極大を示し、その後は低下傾向である (図 3 左図)。また、HCFC-124 及び HCFC-142b は変動が大きい、それ以外の物質は概ね横ばいである (図 3 右図)。

表 1 平成 24 年度調査結果

単位 : ppbv

物質名	地点別年平均値					H24 年度 県平均	H23 年度 県平均	経年調査結果*)	
	水戸	日立	土浦	筑西	神栖			北海道	川崎
< 特定フロン >									
CFC-11	0.25	-	-	-	-	0.25	0.26	0.23	0.25
CFC-12	0.56	-	-	-	-	0.56	0.52	0.53	0.55
CFC-113	0.082	-	-	-	-	0.082	0.084	0.075	0.08

< 代替フロン等 >									
四塩化炭素	0.087	0.089	0.092	0.099	0.095	0.092	0.10	0.090	-
1,1,1-トリクロロエタン	0.011	0.011	0.013	0.017	0.012	0.013	0.011	0.0068	0.02
HCFC-21	< 0.0012	< 0.0012	< 0.0012	< 0.0012	< 0.0012	0.0006	0.0032	-	-
HCFC-22	0.30	0.29	0.32	0.43	0.37	0.34	0.38	0.23	0.36
HCFC-123	< 0.0017	< 0.0017	< 0.0017	< 0.0017	< 0.0017	0.0009	0.0009	-	-
HCFC-124	0.086	0.050	0.023	0.016	0.011	0.037	0.0090	-	-
HCFC-141b	0.026	0.087	0.045	0.078	0.036	0.054	0.083	0.025	0.036
HCFC-142b	0.035	0.031	0.031	0.036	0.029	0.032	0.039	0.023	0.027
HCFC-225ca	< 0.0014	< 0.0014	< 0.0014	< 0.0014	< 0.0014	0.0007	0.0007	-	-
HCFC-225cb	0.0016	0.0020	0.0035	0.0030	0.0020	0.0024	0.0016	-	-
HFC-134a	0.067	0.058	0.073	0.093	0.076	0.074	0.096	0.072	0.105

*) 平成 23 年度オゾン層等の監視結果に関する年次報告書, 平成 24 年 8 月, 環境省

北海道は 8, 12 月(月 6 試料測定)の平均値, 川崎は 3 月から翌年 2 月まで 1 日 12 回測定 (年間約 1,500 回測定)の中央値

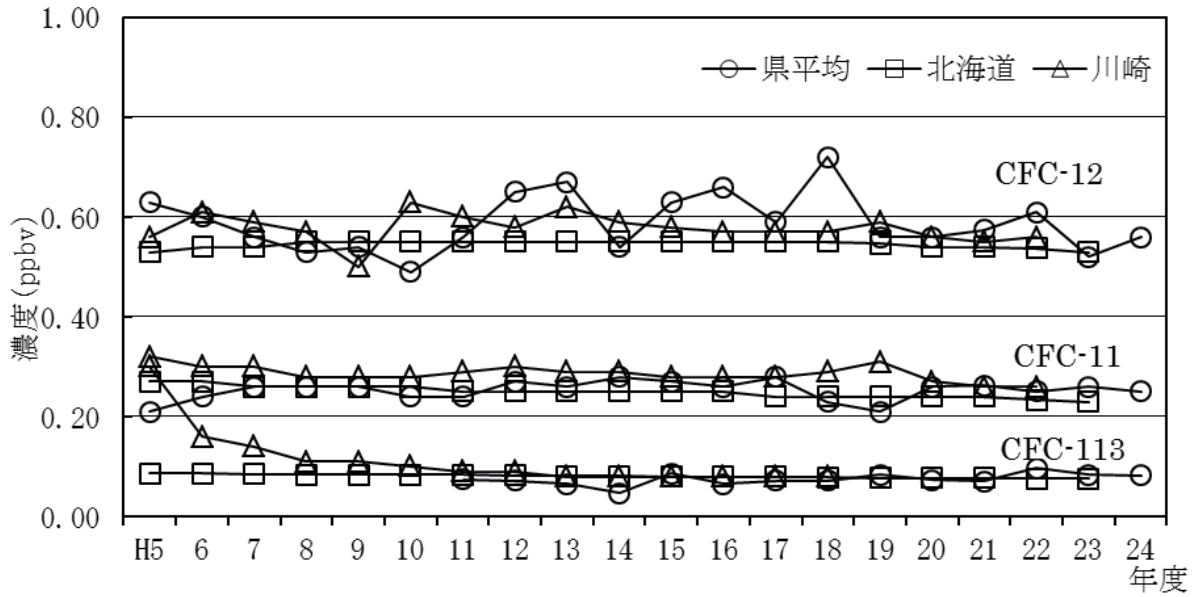


図2 特定フロンの推移

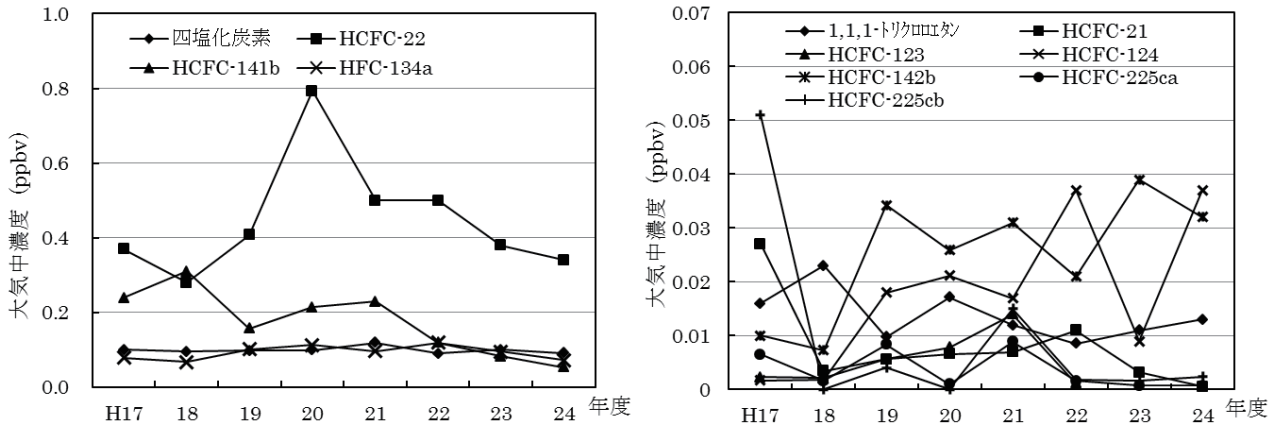


図3 代替フロン等の推移 (右図：年平均値 < 0.05ppbv, 左図：右図の範囲以外のもの)

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 23 年度オゾン層等の監視結果に関する年次報告書, 環境省 (2012)

<http://www.env.go.jp/earth/report/h24-06/index.html>

2-4 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24年3月27日から平成25年3月26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+} (Metrohm 850)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

月毎の降雨採取期間を表1に、月毎の測定結果を表2に示す。月毎のpHは、4.60~5.27の範囲にあり、年平均値4.86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24年度の年平均値は、平成23年度の年平均値4.97より低く、全国の酸性雨調査結果²⁾の平均値4.77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、平成17-18年度の調査により水戸と土浦の地点間差が小さいことを確認し、平成19年度からは土浦を調査地点としている。pHの推移を図2に示す。平成22年度を極大として近年は下降傾向ではあるが、全国の平均値²⁾と同様の傾向であり、その値よりも高く推移している。

4 まとめ

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

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(2013)平成23年度酸性雨調査結果について, <http://www.env.go.jp/air/acidrain/monitoring/h23/index.html>

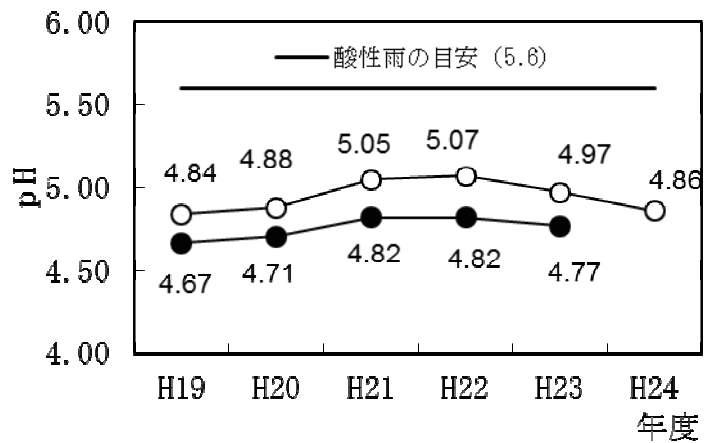


図2 茨城県土浦市における降雨pHの経年変化
○：土浦市，●：全国平均

図1 調査地点

表1 試料採取期間

調査月	試料採取期間	調査月	試料採取期間
4月	H24年3月27日 ~ H24年5月8日	10月	H24年9月25日 ~ H24年11月6日
5月	H24年5月8日 ~ H24年6月5日	11月	H24年11月6日 ~ H24年12月4日
6月	H24年6月5日 ~ H24年7月3日	12月	H24年12月4日 ~ H24年12月28日
7月	H24年7月3日 ~ H24年7月31日	1月	H24年12月28日 ~ H25年1月29日
8月	H24年7月31日 ~ H24年8月28日	2月	H25年1月29日 ~ H25年2月26日
9月	H24年8月28日 ~ H24年9月25日	3月	H25年2月26日 ~ H25年3月26日

表2 平成24年度調査結果

	降水量 ¹⁾ (mm)	貯水量 (mL)	pH	EC (μS/cm)	イオン濃度 (mg/L)									
					SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	nss-SO ₄ ²⁻	nss-Ca ²⁺
4月	203	6,387	5.11	15.39	1.42	0.99	1.49	0.49	0.86	0.06	0.15	0.12	1.21	0.11
5月	214	6,733	4.63	20.30	2.74	1.52	0.46	0.71	0.26	0.03	0.16	0.05	2.67	0.15
6月	201	6,312	5.27	7.24	0.69	0.52	0.33	0.27	0.18	0.02	0.05	0.03	0.64	0.04
7月	92	2,901	4.73	13.93	1.10	1.17	0.33	0.39	0.17	0.04	0.09	0.01	1.06	0.09
8月	9	276	4.92	14.09	1.16	1.77	0.64	0.65	0.36	0.11	0.24	0.06	1.07	0.23
9月	160	5,027	4.90	11.70	0.74	1.06	0.71	0.32	0.43	0.04	0.07	0.06	0.63	0.06
10月	194	6,096	4.81	14.26	0.96	0.99	0.97	0.28	0.60	0.04	0.07	0.08	0.81	0.04
11月	68	2,122	4.93	18.45	1.32	0.84	2.07	0.24	1.26	0.16	0.24	0.17	1.00	0.20
12月	20	617	5.11	12.07	1.60	1.27	0.47	0.48	0.34	0.09	0.29	0.06	1.52	0.28
1月	90	2,811	4.82	11.94	0.95	0.87	0.61	0.21	0.39	0.00	0.08	0.05	0.85	0.07
2月	25	791	4.79	16.67	1.60	1.36	1.14	0.48	0.76	0.02	0.20	0.10	1.41	0.17
3月	43	1,365	4.60	25.10	2.64	2.07	2.00	0.58	1.17	0.08	0.52	0.18	2.35	0.48
最大	214	6,733	5.27	25.10	2.74	2.07	2.07	0.71	1.26	0.16	0.52	0.18	2.67	0.48
最小	9	276	4.60	7.24	0.69	0.52	0.33	0.21	0.17	0.00	0.05	0.01	0.63	0.04
平均 ²⁾	1,320	41,436	4.86	14.44	1.36	1.06	0.85	0.41	0.50	0.04	0.13	0.07	1.23	0.11

1) 降水量 (mm) は貯水量を採取口面積で除して求めた。

2) 平均の欄は降水量で重み付けした平均値。ただし、降水量、貯水量は合計量。

2-5 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 0.16 本/L、冬期 0.09 本/L であった。土浦保健所における石綿濃度の経年変化は、図 2 に示すとおりである。

表 1 調査結果

測定地点	調査時期	調査日	石綿繊維数濃度		天候	主風向	風速 (m/秒)	
			(本/L)	幾何平均				
土浦保健所 大気測定局舎	夏期	平成24年8月21日(火) 10:00~14:00	0.11	0.16	晴	南	2.0	
		平成24年8月22日(水) 10:00~14:00	0.11		晴	南西	3.7	
		平成24年8月23日(木) 10:00~14:00	0.34		晴	東南東	1.4	
	冬期	平成25年1月16日(水) 10:30~14:30	0.11	0.09	曇	東北東	0.9	
		平成25年1月17日(木) 10:00~14:00	0.057		晴	南東	1.0	
		平成25年1月18日(木) 10:00~14:00	0.11		晴	西北西	4.7	
	平成24年度平均			0.13				

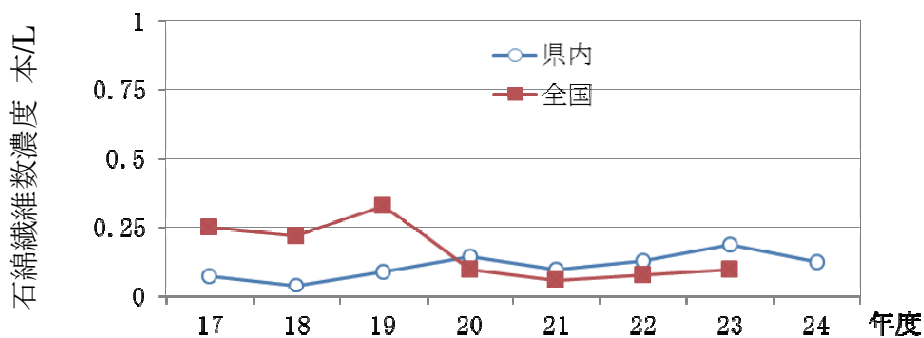


図 2 一般環境(住宅地域)における石綿繊維数濃度

(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)

2-6 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）及び大洗町他の計 10 地点にて測定した（図 1 参照）。

(2) 調査期間

測定期間

H24.6.8～12.6 の内に 2 週間

年間値推定期間

H24.4.1～H25.3.31 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⁾及び測定マニュアル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 及び Lden 両方を算出³⁾し，両者の比較を行った。

なお，隠谷公民館と当間小学校の 2 地点については，悪天候の影響により 2 週間の連続測定が出来なかったため，1 週間の測定を 2 回に分けて実施した。

3 結果

(1)平成 24 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，評価値である年間平均 WECPNL 推定値が環境基準値（70 WECPNL）を超過した地点は 10 地点中 1 地点もなかった。2 週間の WECPNL 平均値の最大値は下吉影南原公民館の 71.3 WECPNL で環境基準値以上の値であったが，基準局による補正により年間平均 WECPNL 推定値は 69.7 WECPNL となり環境基準値以下の値となった（表 1）。

2 週間の騒音発生回数も下吉影公民館における発生回数が 10 地点中最大の 677 回であり，他の測定地点の倍以上の騒音回数であった。

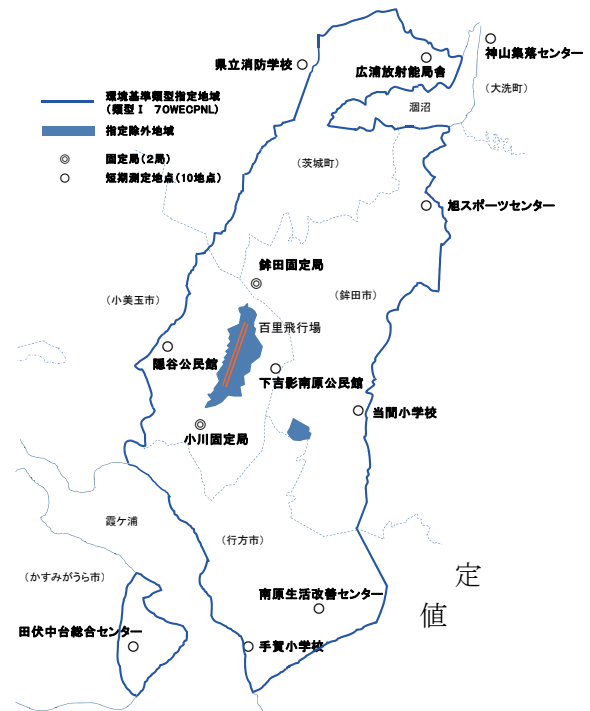


図 1 調査地点

表 1 平成 24 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			
隠谷公民館	H24. 6. 8～ 6. 14 H24. 11. 30～12. 6	0	319	14	0	333	84. 2	60. 6	60. 4
下吉影南原公民館	H24. 10. 26～11. 8	2	626	49	0	677	97. 4	71. 3	69. 7
県立消防学校	H24. 10. 26～11. 8	0	100	0	0	100	92. 7	59. 2	58. 6
広浦放射能局舎	H24. 6. 8～ 6. 21	0	189	8	0	197	102. 2	66. 6	65. 2
神山集落センター	H24. 10. 26～11. 8	0	124	4	0	128	92. 3	62. 3	61. 7
当間小学校	H24. 6. 8～ 6. 14 H24. 11. 30～12. 6	0	197	2	0	199	99. 1	67. 4	66. 0
旭スポーツセンター	H24. 10. 26～11. 8	2	202	0	0	204	100. 3	69. 3	68. 7
手賀小学校	H24. 6. 8～ 6. 21	0	105	15	0	120	92. 2	60. 8	60. 0
南原生活改善センター	H24. 10. 26～11. 8	0	105	2	0	107	102. 3	66. 3	64. 7
田伏中台総合センター	H24. 6. 8～ 6. 21	0	169	9	0	178	94. 0	65. 1	64. 3

(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推定値の変化率*) は絶対値で 0.01 WECPNL/年から 0.34 WECPNL/年の範囲であり、変化率の単純平均で平均 -0.15 WECPNL/年と全体的に僅かに減少傾向を示している。滑走路西側の隠谷公民館では変化率が

-0.34 WECPNL/年と 10 地点中で最も強い減少傾向がみられる。環境基準を超過することが多い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±0.1 WECPNL/年未満と小さく、推定値はほぼ横ばいの状況である。*) 変化率：各調査地点の年平均の傾き

表 2 年間平均 WECPNL 推定値の総括表

調査地点名	H23とH24の比較	調査開始からH24まで (*印は測定期間H15～H24)				
		最大	最小	平均	変化率	標準偏差
県立消防学校*	-5.5	64.1	46.9	61.1	-0.16	4.1
広浦放射能局舎	0.3	68.0	60.0	64.8	-0.11	2.5
隠谷公民館	5.1	70.0	55.0	62.9	-0.34	4.2
下吉影南原公民館	-4.7	79.2	69.0	74.0	0.03	3.0
旭スポーツセンター	-0.4	73.0	60.0	68.6	-0.15	2.6
当間小学校	3.0	77.0	60.0	68.3	0.01	3.9
小貫小学校及び南原生活改善センター* (注)	2.2	70.0	62.5	66.1	-0.24	2.1
手賀浄水場及び手賀小学校 (注)	-1.0	70.0	52.0	61.7	-0.08	3.6
田伏中台総合センター	2.3	72.0	50.0	67.1	-0.15	5.0
神山集落センター	1.7	68.0	59.0	63.5	-0.31	2.5
最大	5.1	79.2	—	74.0	0.03	5.0
最小	-5.5	—	46.9	61.1	-0.34	2.1
平均	1.2	—	—	67.7	-0.15	3.4

注) 小貫小学校 H5～H22 南原生活改善センター H23～H24 単位：WECPNL、変化率はWECPNL/年
手賀浄水場 H3～H18 手賀小学校 H19～H24 に実施

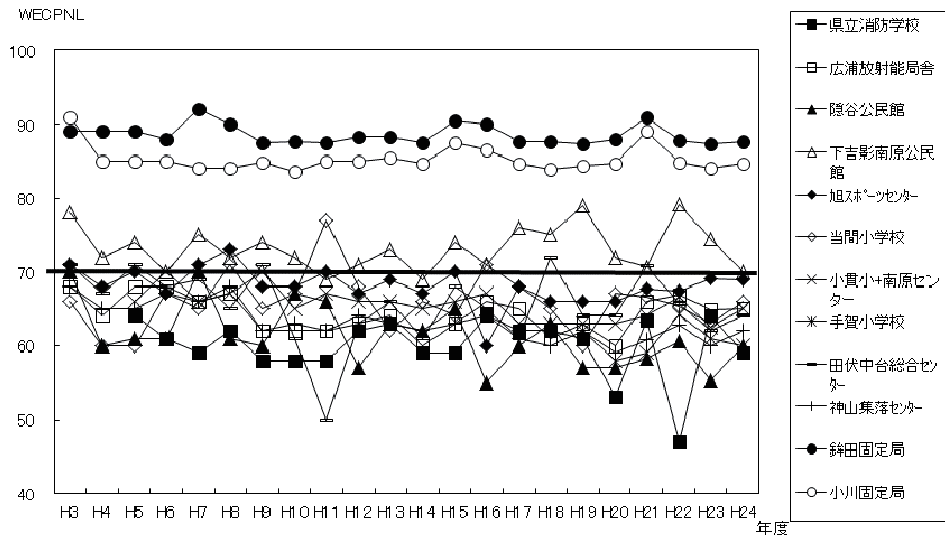


図2 年間平均 WECPNL 推定値の経年変化グラフ

(3) WECPNL と Lden の比較

表3に2週間値の WECPNL 及び Lden の比較表, 図3に WECPNL と Lden の相関図を示す。

測定地点毎の WECPNL (W値) 及び Lden の2週間値の差をみると, 最大は広浦放射能局舎の15.2, 最小は旭スポーツセンターの11.6であった。地点により多少差はあるものの, おおむねW値-Lden 値の値が13付近となる結果が得られた。

また図3は, WECPNL=0(Lden=0)の日を除く, 全地点延べ100日分の相関(n=100)をとったものである。その近似式の切片を-13とすると, 傾きがほぼ1となり, 良好な相関関係が得られることが分かる。このことから, WECPNL と Lden の関係はほぼ $Lden = WECPNL - 13$ 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 Lden(I 類型: 57 d B)を概ね満たすことが推測された。

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) を超過した地点はなかった。WECPNL 推定値が最大であったのは下吉影南原公民館 (小美玉市) の 69.7WECPNL 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)
- 3)航空機騒音測定・評価マニュアル (平成 21 年 7 月環境省)

表3 調査地点別 WECPNL 値及び Lden 値

調査地点	測定期間	2週間 WECPNL値	2週間 Lden値	W値-Lden値
隠谷公民館	H24. 6. 8～ 6.14 H24.11.30～12. 6	60.6	47.9	12.8
下吉影南原公民館	H24.10.26～11. 8	71.3	58.2	13.1
県立消防学校	H24.10.26～11. 8	59.2	46.1	13.1
広浦放射能局舎	H24. 6. 8～ 6.21	66.6	51.5	15.2
神山集落センター	H24.10.26～11. 8	62.3	49.6	12.7
旭スポーツセンター	H24.10.26～11. 8	69.3	57.7	11.6
当間小学校	H24. 6. 8～ 6.14 H24.11.30～12. 6	67.4	55.1	12.3
手賀小学校	H24. 6. 8～ 6.21	60.8	48.0	12.9
南原生活改善センター	H24.10.26～11. 8	66.3	52.2	14.1
田伏中台総合センター	H24. 6. 8～ 6.21	65.1	51.5	13.6

*)四捨五入により小数点第1位の値が見た目の計算値からずれることがある。

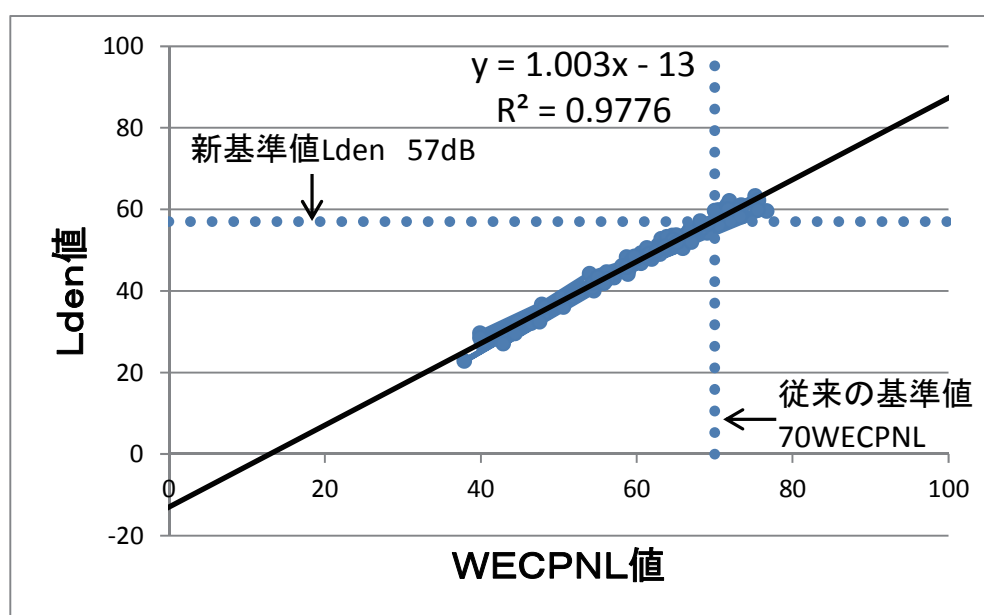


図3 短期調査10地点における1日単位のWECPNL値及びLden値の比較

2-7 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 24 年度調査概要

この調査は初期環境調査、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

初期環境調査は、環境リスクが懸念される化学物質について、一般環境中で高濃度が予想される地域等においてデータを取得することにより、「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」(平成 11 年法律第 86 号)の指定化学物質の指定、その他化学物質による環境リスクに係る施策を検討する際のばく露の可能性について判断するための基礎資料等とすることを目的とする¹⁾。

ア 試料採取

(ア) 水質

利根川河口かもめ大橋(神栖市)：平成 24 年 11 月 14 日に船上から表層水を採取した。

那珂川勝田橋(ひたちなか市)：平成 24 年 11 月 15 日に橋上から表層水を採取した。

磯馴橋(北茨城市)：平成 24 年 11 月 1 日に橋上から表層水を採取した。

(イ) 大気

水戸石川大気測定局(水戸市)：平成 24 年 11 月 13 日～17 日に採取を行った。

波崎太田測定局(神栖市)：平成 24 年 11 月 6 日～9 日に採取を行った。

北茨城中郷測定局(北茨城市)：平成 24 年 10 月 30 日～11 月 2 日に採取を行った。

イ 調査対象物質

(ア) 水質

p-アニシジン、*m*-アニシジン、*o*-アニシジン、1,2-ジブロモエタン、1-ブロモプロパン

(イ) 大気

3-クロロ-2-メチル-1-プロペン、4,6-ジニトロ-*o*-クレゾール、ジブロモクロロメタン、
ブロモジクロロメタン

(ジブロモクロロメタン、ブロモジクロロメタンについては、化学物質分析法開発調査報告書に従い、ガスクロマトグラフ質量分析法により当センターにおいて分析を実施した。)

(2) 詳細環境調査

詳細環境調査は、「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。)(昭和 48 年法律第 117 号)の優先評価化学物質等のリスク評価等を行うため、一般環境中における全国的なばく露評価について検討するための資料とすることを目的とする¹⁾。

ア 試料採取

(ア) 水質

利根川河口かもめ大橋(神栖市)：平成 24 年 11 月 14 日に船上から表層水を採取した。

那珂川勝田橋(ひたちなか市)：平成 24 年 11 月 15 日に橋上から表層水を採取した。

磯馴橋(北茨城市)：平成 24 年 11 月 1 日に橋上から表層水を採取した。

(イ) 大気

水戸石川大気測定局（水戸市）：平成 24 年 11 月 13 日～17 日に採取を行った。

波崎太田測定局（神栖市）：平成 24 年 11 月 6 日～9 日に採取を行った。

北茨城中郷測定局（北茨城市）：平成 24 年 10 月 30 日～11 月 2 日に採取を行った。

イ 調査対象物質

（ア）水質

4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール, *o*-フェニレンジアミン, *m*-フェニレンジアミン, *p*-フェニレンジアミン, メタクリル酸, アクリル酸 *n*-ブチル, アクリル酸メチル, 酢酸ビニル

（イ）大気

カテコール, ジメチルアミン, スチレン, トリメチルアミン

(3) モニタリング調査

モニタリング調査は、化審法の特定化学物質等について一般環境中の残留状況を監視することを目的とする。また、「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」（以下「POP s 条約」という。）に対応するため、条約対象物質等の一般環境中における残留状況の経年変化を把握すること等を目的とする¹⁾。

ア 試料採取

（ア）水質

利根川河口かもめ大橋(神栖市)において、平成 24 年 11 月 14 日に船上から表層水を採取した。

（イ）底質

利根川河口かもめ大橋(神栖市)において、平成 24 年 11 月 14 日に船上からステンレス製採泥器で採取した。

（ウ）生物

平成 24 年 11 月 28 日に三陸沖で漁獲したサンマを試料に調整した。

（エ）大気

平成 24 年 10 月 5～12 日と平成 24 年 12 月 6～13 日に霞ヶ浦環境科学センター屋上(土浦市)で採取を行った。

イ 調査対象物質

（ア）水質, 底質, 生物

PCB類, HCB, クロルデン類, ヘプタクロル類, HCH類, ポリブロモジフェニルエーテル類, ペルフルオロオクタンスルホン酸, ペルフルオロオクタン酸, ペンタクロロベンゼン, エンドスルファン, 1,2,5,6,9,10-ヘキサブロモシクロドデカン, 2-(2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ジ-*tert*-ブチルフェノールの 12 物質群

（イ）大気

PCB類, HCB, クロルデン類, ヘプタクロル類, HCH類, ポリブロモジフェニルエーテル類, ペルフルオロオクタンスルホン酸, ペルフルオロオクタン酸, ペンタクロロベンゼン, エンドスルファン, 1,2,5,6,9,10-ヘキサブロモシクロドデカンの 11 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 23 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)で水質試料を、常総保健所にある大気測定局舎屋上(常総市)と波崎太田一般環境大気測定局舎屋上(神栖市)で大気試料を採取した。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。

なお、メタクリル酸 *n*-ブチルについては、化学物質分析法開発調査報告書に従い、ガスクロマトグラフ質量分析法により当センターにおいて分析を実施した。

表 1 初期環境調査水質の調査対象物質と分析結果

調査対象物質	単位：ng/L		
	利根川河口 かもめ大橋	全国	検出下限値
イソブチルアルコール	140	nd~290	63
11-ケトテストステロン	nd	nd	0.088
コバルト及びその化合物(コバルトとして)	120	5.3~9,100	4.8
1,2,4,5-テトラクロロベンゼン	nd	nd	12
フルオランテン	0.32	0.17~3.2	0.15
メタクリル酸 <i>n</i> -ブチル	nd	nd	12
メチル=ベンゾイミダゾール-2-イルカルバマート (別名：カルベンダジム)	26	nd~120	0.39

(注) nd：不検出

表 2 初期環境調査大気の調査対象物質と分析結果

調査対象物質	単位：ng/m ³			
	常総保健所	波崎太田一般環境 大気測定局	全国	検出下限値
4-ビニル-1-シクロヘキセン	nd	nd	nd	29

(注) nd：不検出

水質で調査した 7 物質のうち、11-ケトテストステロン、1,2,4,5-テトラクロロベンゼン、メタクリル酸 *n*-ブチルの 3 物質は不検出であった。イソブチルアルコール、コバルト及びその化合物(コバルトとして)、フルオランテン、メチル=ベンゾイミダゾール-2-イルカルバマート(別名：カルベンダジム)が検出されたが、全国の検出範囲と比較すると、いずれも低~中程度の濃度であった。

また、大気で調査した 4-ビニル-1-シクロヘキセンは常総保健所、波崎太田一般環境大気測定局ともに不検出であった。

(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)水質試料を採取した。表 3 に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

調査対象物質	利根川河口かもめ大橋	全国	単位：ng/L
			検出下限値
<i>o</i> -クロロアニリン	nd	nd~72	21
<i>m</i> -クロロアニリン	nd	nd~7.9	1.9
<i>p</i> -クロロアニリン	nd	nd~20	5.1
<i>o</i> -ジクロロベンゼン	nd	nd~100	7.4
2,6-ジ- <i>tert</i> -ブチル-4- <i>sec</i> -ブチルフェノール	nd	nd	0.34

(注) nd：不検出

調査対象物質のすべてが不検出であった。

(3) モニタリング調査

平成23年度のモニタリング調査は、POPs条約対象物質のうち7物質(群)(アルドリノ、DDT類及びトキサフェン類並びにポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン及びポリ塩化ジベンゾフランを除く。)及び新規条約対象物質*7物質(群)に、ペルフルオロオクタン酸(PFOA)、1,2,5,6,9,10-ヘキサブロモシクロドデカン類及び*N,N'*-ジメチルホルムアミドの3物質(群)を加えた計17物質(群)について調査を実施した。

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、生物試料として三陸沖で捕獲されたサンマを試料に調整した。また、大気試料を霞ヶ浦環境科学センター(土浦市)で採取した。茨城県の調査結果と全国の検出範囲について、水質を表4に、底質を表5に、生物を表6に、大気を表7に示す。異性体及び同族体を調査した物質については、物質群の総量として示す(HCH類を除く)。

*平成23年度調査では、以下の7物質(群)について調査を実施した。その際、条約対象でない一部の異性体又は同族体を加えて調査を実施している。

- ・ペンタクロロベンゼン
- ・HCH類： α -HCH, β -HCH, γ -HCH(別名：リンデン), δ -HCH
- ・クロルデコン
- ・ヘキサブロモビフェニル類
- ・ペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)とその塩, ペルフルオロオクタン酸(PFOA)
- ・ポリブロモジフェニルエーテル類：テトラブロモジフェニルエーテル類, ペンタブロモジフェニルエーテル類, ヘキサブロモジフェニルエーテル類, ヘプタブロモジフェニルエーテル類, オクタブロモジフェニルエーテル類, ノナブロモジフェニルエーテル類, デカブロモジフェニルエーテル
- ・エンドスルファン類： α -エンドスルファン, β -エンドスルファン
(下線はPOPs条約対象物質外)

表4 モニタリング調査水質の調査対象物質と分析結果

調査対象物質	水質 (単位: pg/L)		
	利根川河口 かもめ大橋	全国	検出 下限値
PCB 類	80	16~2,100	1.7
HCB (ヘキサクロロベンゼン)	76	tr(3)~140	2
ディルドリン	38	2.1~300	0.6
エンドリン	12	nd~71	0.6
クロルデン類	60	11~1,600	2.2
ヘプタクロル類	17	nd~180	1.1
マイレックス	nd	nd~0.8	0.2
α -HCH	130	11~1,000	3
β -HCH	240	28~840	0.8
γ -HCH (別名: リンデン)	30	3~170	1
δ -HCH	15	0.7~300	0.2
クロルデコン	tr(0.09)	nd~0.7	0.05
ヘキサブromobフェニル類	nd	nd	0.9
ポリブromोजフェニルエーテル類	1,300	nd~59,000	31
ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS)	2,000	tr(20)~10,000	20
ペルフルオロオクタン酸 (PFOA)	8,200	380~50,000	20
ペンタクロロベンゼン	100	2.6~170	0.9
エンドスルファン類	nd	nd~450	60
1,2,5,6,9,10-ヘキサブromoshクロドデカン類	nd	nd~73,000	2,200
<i>N,N</i> -ジメチルホルムアミド	tr(45,000)	nd~530,000	19,000

(注) nd: 不検出, 「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, 17 調査対象物質 (群) 中 13 物質 (群) が検出された。検出された濃度は, 全国の検出範囲と比較すると, 低~中程度であった。

表5 モニタリング調査底質の調査対象物質と分析結果

調査対象物質	底質 (単位: pg/g-dry)		
	利根川河口か もめ大橋	全国	検出 下限値
PCB 類	2,100	24~950,000	4.5
HCB (ヘキサクロロベンゼン)	760	11~35,000	3
ディルドリン	36	2~2,200	2
エンドリン	23	nd~1,100	0.4
クロルデン類	270	6.6~15,000	2.5
ヘプタクロル類	7.9	nd~180	1.8
マイレックス	1.0	nd~1,900	0.4
α -HCH	43	1.6~5,100	0.6
β -HCH	65	3~14,000	1
γ -HCH (別名: リンデン)	17	nd~3,500	1
δ -HCH	19	nd~5,000	0.5
クロルデコン	nd	nd~1.5	0.20
ヘキサブロモビフェニル類	nd	nd~6.3	1.4
ポリブロモジフェニルエーテル類	75,000	nd~770,000	47
ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS)	83	nd~1,100	2
ペルフルオロオクタン酸 (PFOA)	52	22~1,100	2
ペンタクロロベンゼン	810	3~4,500	2
エンドスルファン類	42	nd~730	14
1,2,5,6,9,10-ヘキサブロモシクロドデカン類	nd~12,000	nd~600,000	1,200
<i>N,N</i> -ジメチルホルムアミド	nd	nd~15,000	2,600

(注) nd: 不検出, 「tr(数値)」は検出下限値以上定量下限値未満を表す。

底質では17調査対象物質(群)中14物質(群)が検出された。検出された濃度は全国の検出範囲と比較すると低~中程度であった。

表6 モニタリング調査生物の調査対象物質と分析結果

	生物 (単位: pg/g-wet)		
	サンマ (三陸沖)	魚類	検出 下限値
PCB 類	2,400	900~250,000	74
HCB (ヘキサクロロベンゼン)	1,500	34~1,500	1
ディルドリン	540	17~1,100	1
エンドリン	110	nd~160	2
クロルデン類	1,300	440~13,000	5
ヘプタクロル類	200	tr(5.2)~550	4.8
マイレックス	20	tr(1.3)~41	0.8
α -HCH	690	tr(2)~690	1
β -HCH	710	4~710	1
γ -HCH (別名: リンデン)	160	tr(1)~160	1
δ -HCH	13	nd~19	1
クロルデコン	nd	nd	0.2
ヘキサブプロモビフェニル類	nd	nd~3	1
ポリブプロモジフェニルエーテル類	nd	nd~18,00	110
ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS)	46	nd~3,200	4
ペルフルオロオクタン酸 (PFOA)	tr(16)	nd~51	14
ペンタクロロベンゼン	170	5~220	1
エンドスルファン類	69	nd~180	24
1, 2, 5, 6, 9, 10-ヘキサブプロモシクロドデカン類	tr(550)	nd~120,000	310

(注) nd: 不検出, 「tr(数値)」は検出下限値以上定量下限値未満を表す。

生物では 16 調査対象物質 (群) 中 13 物質 (群) が検出された。HCB, α -HCH, β -HCH, γ -HCH (別名: リンデン) は, 全国の中で最高濃度であった。

表7 モニタリング調査大気（温暖期及び寒冷期）の調査対象物質と分析結果

	大気（単位：pg/m ³ ）				検出 下限値
	温暖期		寒冷期		
	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	150	32～660	53	tr(17)～320	5.9
HCB（ヘキサクロロベンゼン）	130	87～180	84	75～160	0.75
ディルドリン	13	0.80～230	1.8	0.52～96	0.14
エンドリン	0.85	nd～5.1	0.15	nd～1.8	0.04
クロルデン類	140	nd～2,200	25	tr(2.7)～770	1.3
ヘプタクロル類	15	1.0～120	3.8	0.65～58	0.16
マイレックス	0.17	0.08～0.25	0.06	tr(0.03)～0.11	0.01
α-HCH	52	9.5～410	13	6.5～680	0.83
β-HCH	5.1	0.84～49	0.80	tr(0.31)～91	0.13
γ-HCH(別名:リンデン)	17	2.7～98	2.9	tr(1.1)～67	0.52
δ-HCH	2.6	0.11～33	0.29	tr(0.050)～26	0.021
クロルデコン	nd	nd	nd	nd	0.02
ヘキサブロモビフェニル類	nd	nd	nd	nd	0.1
ポリブロモジフェニルエーテル類	13	nd～37	tr(11)	nd～58	4.2
ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS)	7.2	0.9～10	6.3	1.3～9.5	0.2
ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOA)	20	tr(3.5)～240	13	nd～97	1.8
ペンタクロロベンゼン	72	30～140	49	26～180	0.70
エンドスルファン類	71	tr(8.0)～200	tr(9.6)	nd～53	4.4
N,N-ジメチルホルムアミド	130,000	16,000～ 490,000	-	-	3,900

(注) nd：不検出，「tr(数値)」は検出下限値以上定量下限値未満を表す。

大気では，16 調査対象物質（群）中 14 物質（群）が検出された。温暖期の方が寒冷期よりも濃度が高くなる傾向が認められた。

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(2012)：平成 24 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 24 年度版 化学物質と環境
<http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/2012/index.html>
- 3) 環境省総合環境政策局・環境保健部環境安全課(2012)：平成 23 年度 化学物質分析法開発報告書

2-8 砒素が検出された茨城県銚田市の地下水の水質の特徴

菅谷和寿, 宇津野典彦, 相馬久仁花, 佐藤拓児

Characteristic of the groundwater quality where arsenic was detected at Hokota, Ibaraki

Kazuhisa SUGAYA, Norihiko UTSUNO, Kunika SOMA, Takuji SATO

キーワード：砒素, 地下水

1 はじめに

砒素はその形態により毒性が大きく異なり, 急性毒性並びに慢性毒性を有する¹⁾ため, 人の健康を保護する観点から, 河川水や地下水には環境基準として 0.01 mg/L が設定されている。茨城県が水質汚濁防止法第 16 条に基づき実施した地下水水質の概況調査結果²⁾で, 砒素は約 90 本の調査井戸のうち毎年 0~8 本の井戸から検出され, 硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素, ふっ素, ほう素とともに検出頻度の高い汚染物質である。平成 23 年度の概況調査において砒素が銚田市の旧大洋村内の地区から検出されたが, 当該地区を対象にした調査例はないため, 砒素と地下水質との関連を把握することは分布を推定するうえで有用な情報である。

そこで, 本研究は旧大洋村における地下水の水質の把握と飲用井戸の安全性確保の一助とすることを目的に, 地下水中の砒素の分布や濃度レベル, 地下水質との関係について検討した。

2 調査方法

(1) 調査地域の概要

i) 水道普及率

大洋村は, 平成 17 年 10 月に銚田町, 旭村と合併し, 銚田市の一部となった。合併前の平成 17 年 3 月時点での大洋村の水道普及率³⁾は, 48.37%と茨城県全体の 89.58%を下回っており, 平成 24 年 3 月末時点でも銚田市の水道普及率は, 79.24%で茨城県全体の 93.04%より低く, 旧大洋村では現在も地下水を飲用水として使用している可能性が高い。

ii) 調査地区及びその地質

旧大洋村は図 1 に示すように茨城県の南東部に位置し, 東を太平洋, 西を北浦に挟まれた地域で, 地形は, 中央部の洪積台地と湖岸・海岸の沖積低地からなる。調査地区は太平洋にほど近い汲上地区と上幡木地区の 2 つの地区を



図 1 調査地

調査対象とした。調査地区のボーリングデータを図 2 に示す。なお, 公開されているボーリングデータ⁴⁾には, 上幡木地区内のもは見いだせなかったため, 直近の県立鹿島灘高等学校敷地内のデータを示す。調査地区の地質は, 表土は 1m 程度で, その下には厚いところで 5m のローム層が, その下層は砂質が 12 m 以深まで続いている。

(2) 試料

地下水の採取は, 平成 24 年 7 月から平成 25 年 2 月にかけて, 図 3 に示す旧大洋村で 35 本の井戸から行った。ポリプロピレン製の容器に採取した地下水は, クーラーボックスで保冷した状態で実験室に持ち帰り, 速やかに分析に供した。なお, 分析までに時間を要するときは, 地下水試料は冷蔵庫で保管した。

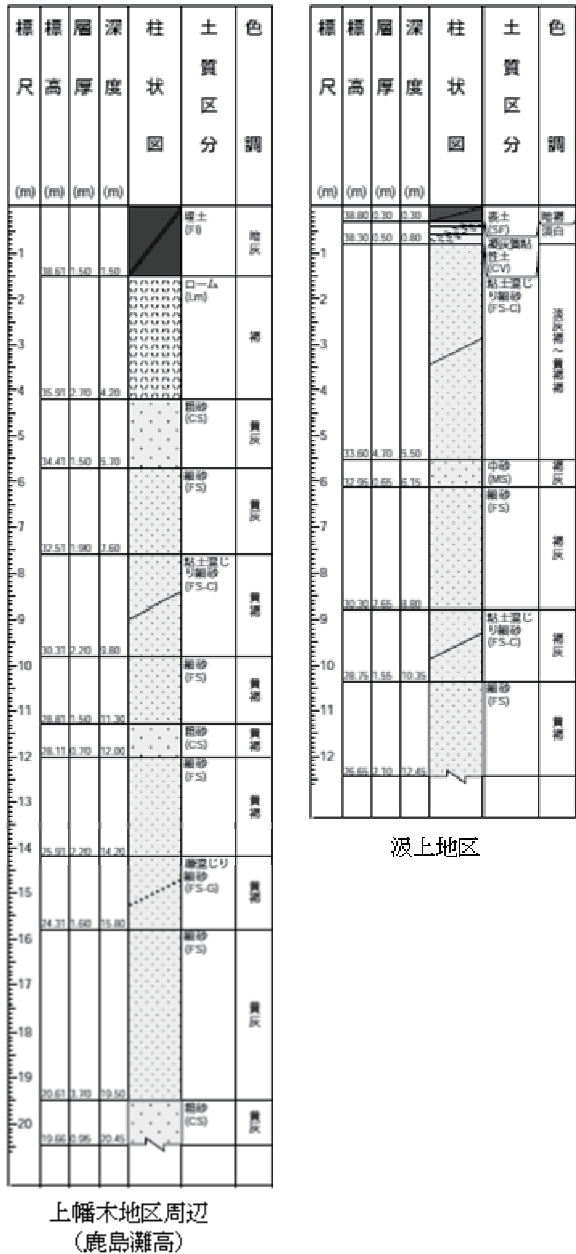


図2 調査地区の地質

(3) 試薬

標準原液は全て関東化学製のもので、砒素と鉄は化学分析用、無機イオンについてはイオンクロマトグラフ用を、水素イオン濃度指数はpH標準液を用いた。また、希釈等に用いた精製水は Autopure WEX5(Milipore 製)と WR600G(Milipore 製)を組合せた超純水製造システムで精製したのものを用いた。

分離カラムに Metrosep C4 150/ 4.0 と溶離液に

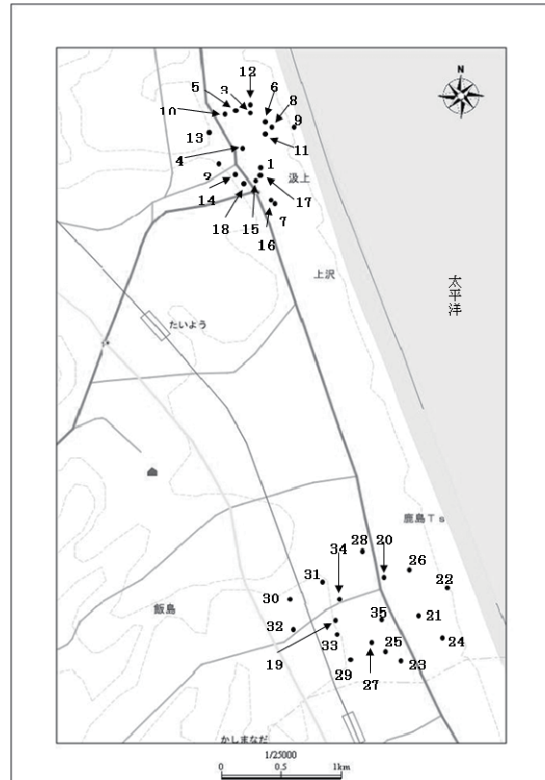


図3 汲上地区と上幡木地区の調査井戸

(4) 水質分析項目

分析項目は、砒素 (As), 無機イオン (塩化物イオン (Cl⁻), 硝酸イオン (NO₃⁻), 亜硝酸イオン (NO₂⁻), 硫酸イオン (SO₄²⁻), ナトリウム (Na⁺), カリウム (K⁺), カルシウム (Ca²⁺), マグネシウム (Mg²⁺), 鉄 (Fe) と水素イオン濃度指数 (pH) の 11 項目とした。

(5) 分析方法及び機器

砒素は試料水を硫酸、硝酸及び過塩素酸の混酸で分解し、水素化物発生装置 (日立 HFS-3) を連結した原子吸光光度計 (日立 Z-2000) により定量した。この装置による定量下限値は 0.001 mg/L 未満であったが、0.005 mg/L 未満を不検出として取り扱った。鉄は塩酸を加え煮沸したのちフレイム原子吸光光度計により定量し、その際の定量下限値は 0.05 mg/L であった。無機イオン類は、イオンクロマトグラフ法 (メトローム プロフェッショナル IC850) により分析し、各項目の定量下限値は 0.1 mg/L とした。なお、陽イオンの分離については、

1.7 mM-HNO₃/ 0.8 mM-ジピコリン酸水溶液を、

また、陰イオンの分離については、分離カラムに Metrosep A Supp 5-250/ 4.0 と溶離液に 3.2 mM-NaCO₃/ 1 mM-NaHCO₃ を用いて行った。pH の測定はガラス電極法(東亜 DKK MM-60R)により行った。

(6) 統計解析

分析値の解析は、マイクロソフトエクセル 2010 のデータ分析ツールにより行った。また、解析にあたっては、定量下限値未満の分析値を 0 として取り扱った。

3 結果

(1) 調査井戸

調査した井戸は、汲上地区が 18 本、上幡木地区が 17 本の計 35 本である。聞き取りにより井戸の構造と掘削深度を調べた結果、構造については、不明とされた 3 本を除くと、掘り抜き式が 9 本、打ち込み式は 23 本であった。掘削深度については、不明が 7 本、25m 以浅が 10

本、多く見られた深度は 40~50 m のもので 17 本、残りの 1 本は 100m であった。

地図から読み取った調査地点の井戸の標高は、汲上地区の最も海岸寄りの地点 9 の約 10 m を除くと、両地区とも 30~40m の範囲にあった。

(2) 水質分析結果

水質分析結果を表 1 に示す。砒素は 35 本の井戸のうち 16 本から 0.006~0.32 mg/L の範囲で検出され、16 本のうち環境基準以内 (0.005~0.01 mg/L) のものは 4 本のみで、0.1 mg/L を超える井戸も 4 本あった。塩化物イオンは、20.0~83.0 mg/L の範囲で検出され、平均は 38.4 mg/L であった。硝酸イオンは、0.1mg/L 未満~84.6 mg/L の範囲で検出され、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素に係る環境基準に相当する 44.3 mg/L を超過する井戸が 5 本あった。硫酸イオンは、2.9~232 mg/L の範囲で検出され、100 mg/L を超える井戸が 4 本あった。ナトリ

表 1 調査井戸の水質分析結果

調査地区	No.	As (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Fe (mg/L)	pH	井戸深さ (m)	構造
汲上	1	<0.005	30.4	50.7	42.8	23.0	1.0	20.3	17.5	<0.05	7.0	不明	打ち込み
	2	<0.005	42.1	84.6	45.9	31.5	1.4	19.0	23.0	<0.05	6.3	15	打ち込み
	3	<0.005	38.5	42.7	50.5	23.9	25.3	20.8	13.7	<0.05	6.2	25	打ち込み
	4	<0.005	29.2	65.2	28.6	17.4	3.9	26.2	12.6	<0.05	6.3	不明	打ち込み
	5	<0.005	23.2	32.7	54.2	19.5	23.8	33.7	8.6	<0.05	6.2	15	打ち込み
	6	<0.005	34.7	22.4	33.7	26.2	17.7	23.0	6.3	<0.05	6.5	10	掘り抜き
	7	<0.005	35.9	23.6	34.9	21.1	0.6	23.6	10.3	0.13	6.2	不明	掘り抜き
	8	0.007	32.6	0.9	53.5	18.2	2.6	38.4	7.4	<0.05	8.2	45	打ち込み
	9	0.010	38.0	27.8	55.9	30.0	3.2	49.4	11.1	<0.05	8.2	~10	打ち込み
	10	0.014	30.1	0.8	19.9	17.3	2.8	33.8	8.4	<0.05	8.1	40	打ち込み
	11	0.015	35.6	18.5	64.6	28.8	2.8	45.6	10.2	<0.05	8.2	40	掘り抜き
	12	0.016	31.7	<0.1	29.8	17.7	3.0	42.9	8.2	<0.05	8.1	~25	打ち込み
	13	0.017	31.6	2.0	83.9	27.8	2.6	41.8	11.1	<0.05	8.2	40	打ち込み
	14	0.034	46.8	1.7	173	44.4	4.0	90.8	16.2	<0.05	8.2	40	打ち込み
	15	0.15	61.9	<0.1	91.4	39.3	3.0	59.8	12.5	0.64	7.9	20<	打ち込み
	16	0.19	34.2	8.8	110	28.9	2.3	43.3	11.5	<0.05	7.7	40	掘り抜き
	17	0.30	83.0	<0.1	232	68.9	4.2	133	25.2	0.06	7.9	~15	掘り抜き
	18	0.32	80.4	0.1	215	64.1	4.3	128	27.9	0.10	7.8	40	打ち込み
上幡木	19	<0.005	35.6	0.2	22.4	18.7	2.2	19.2	7.1	<0.05	7.7	不明	不明
	20	<0.005	33.0	14.5	37.3	30.3	1.7	14.8	13.5	<0.05	7.0	40	打ち込み
	21	<0.005	63.4	45.0	40.4	43.0	2.4	15.8	18.5	<0.05	6.4	40	掘り抜き
	22	<0.005	20.0	0.2	5.3	30.4	7.7	13.7	1.2	<0.05	9.2	不明	不明
	23	<0.005	34.0	4.8	32.4	10.0	2.8	10.4	3.7	<0.05	6.3	4	掘り抜き
	24	<0.005	46.5	16.2	18.2	22.9	2.4	19.8	10.2	<0.05	7.4	50	打ち込み
	25	<0.005	43.0	35.9	5.4	22.7	1.8	16.8	9.7	<0.05	7.6	40	打ち込み
	26	<0.005	35.8	13.9	35.8	30.6	1.8	17.4	13.1	<0.05	7.2	40	打ち込み
	27	<0.005	25.3	3.2	2.9	16.3	1.8	9.9	4.3	<0.05	7.8	40	打ち込み
	28	<0.005	29.6	7.7	40.0	18.1	2.4	14.9	7.3	<0.05	6.1	不明	掘り抜き
	29	<0.005	30.2	21.1	39.8	21.4	11.6	15.1	6.9	<0.05	6.3	7	掘り抜き
	30	<0.005	30.7	0.4	21.8	18.1	7.2	20.7	5.3	<0.05	8.4	100	打ち込み
	31	0.006	55.4	54.7	14.5	24.9	2.9	46.2	5.5	<0.05	8.0	50	打ち込み
	32	0.009	30.9	1.8	11.0	17.2	2.9	11.6	5.3	<0.05	7.6	40	打ち込み
	33	0.012	32.7	7.3	9.7	18.6	2.3	15.2	5.6	<0.05	7.5	50	打ち込み
	34	0.014	24.7	1.3	8.6	16.2	2.0	17.7	3.4	<0.05	8.3	40	打ち込み
	35	0.019	33.1	3.1	15.2	19.2	2.5	16.5	7.6	<0.05	7.5	不明	不明

※NO₂⁻ は全ての検体で不検出(0.1mg/L未満)であった。

ウムイオンは、10.0～68.9 mg/L の範囲で検出された。カリウムイオンは、0.6～25.3 mg/L の範囲で検出された。カルシウムイオンは、9.9～133 mg/L の範囲で検出され、100 mg/L を超える井戸が2本あった。マグネシウムイオンは、1.2～27.9 mg/L の範囲で検出され、平均の2倍にあたる25 mg/L を超える井戸が2本あった。鉄は、汲上地区の4本の井戸から0.06～0.64 mg/L の範囲で検出された。pH は6.1～9.2 の範囲で検出された。なお、亜硝酸イオンは、すべての地下水試料で不検出であった。

4 考察

(1) 砒素の形態

混酸で分解処理をしない試料水を水素化物発生原子吸光度法により測定した。この手法は、無機砒素化合物が酸性条件下で水素化ほう素ナトリウムにより砒化水素に還元される⁵⁾ことを利用した無機砒素化合物のスクリーニング法である。この方法により測定した砒素の値と混酸で分解した試料の砒素の値は0.001 mg/L 以内の差で一致したことから、調査地区の地下水中の砒素の形態は無機態のものと推察された。また、調査地区には砒素を取り扱うような事業場は存在しないことから、自然由来のものと考えられる。

(2) 調査地区間の地下水質の比較

調査対象地区間の水質を平均値で比較すると、pH を除く項目で汲上地区の方が高値を示した。しかし、水質分析項目の測定値はばらつきを有するので、標本の分散を考慮した比較を

する必要がある。

そこで、地下水質の比較は、ほぼすべての井戸から検出されている無機イオン7種にpHを加えた8項目の平均値についてt検定を行うこととした。なお、t検定は予めF検定により分散が等しいか調べた後、危険率5%（両側）で行った。

t検定の結果、汲上地区の地下水は、硫酸イオン、カルシウムイオン及びマグネシウムイオンが上幡木地区の地下水よりも有意に高い濃度であると判別された（表2）。これは、汲上地区は、100 mg/L を超過する硫酸イオンが4本、カルシウムイオンが2本、また、マグネシウムイオンについても平均値の2倍を超える濃度が3本の井戸から検出されており、これらが平均値を引き上げたために有意差につながったものと考えられた。

(3) 砒素と水質項目の関係

砒素は汲上地区の11本、上幡木地区の5本の井戸から検出された。砒素の検出と地下水質の関係を把握するため、砒素の検出の有無により区分した2標本について、予めF検定により分散が等しいか調べた後、分析項目の平均値のt検定（危険率5%、両側）を行った。

表3に示すようにt検定の結果、有意差が認められた分析項目は砒素検出区分について、硝酸イオンは低く、硫酸イオン、カルシウムイオン及びpHが高いと判別された。

砒素が検出される地下水の特徴として、pHが高いアルカリ性の水質を挙げている報告が多くなされている^{6~10)}。また、還元的雰囲気

表2 汲上地区と上幡木地区の水質項目の平均値のt検定結果

	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	pH
t値 ^{※1}	1.15	1.05	3.73	2.03	1.35	3.72	3.22	-0.10
t境界値 ^{※2}	2.03	2.03	2.09	2.06	2.08	2.09	2.03	2.03

※1 t値は汲上地区についてのもの

※2 t境界値は、危険率5%で両側検定した時の判別値

表3 砒素の検出の有無により区分した水質項目の平均値のt検定結果

	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	pH
t値 ^{※1}	1.57	-2.57	2.30	1.50	-1.87	3.48	0.44	4.77
t境界値 ^{※2}	2.07	2.03	2.12	2.09	2.10	2.12	2.03	2.07

※1 t値は砒素検出区分についてのもの

※2 t境界値は、危険率5%で両側検定した時の判別値

指標として硝酸イオンが少ないことを指摘している例¹¹⁾も見られる。旧大洋村で砒素が検出された地下水の水質も、硝酸イオンが少ない還元下で、pHも8.0と弱アルカリ性を示しており、報告例と一致する結果であった。

(4) 砒素と鉄の相関

地下水に見出される砒素は鉄と関連するとの報告^{6,7)}がある。鉄は4本の井戸から0.06～0.64 mg/Lの濃度範囲で検出され、その内3本は砒素濃度が0.1 mg/Lを超え、残りの1本は砒素が不検出であった。鉄が検出された4本の井戸は半径200 mの狭い範囲に所在しているが、井戸の深さについては設置者への聞き取りによるもので設置者自身も不明確な部分が多く、帯水層等については言及できない。

砒素が検出された多くの井戸で鉄が不検出となり、砒素濃度と鉄濃度との関係性を明確にすることはできないが、砒素濃度が0.1 mg/Lを超過する地下水については砒素と鉄との関連が示唆された。

(5) 推定される砒素の混入機構

これらのことから地下水に砒素が混入した機構を推定すると、水酸化鉄に吸着されていた砒素が、硝酸イオンが消滅するような還元的雰囲気下で、アルカリ性に変質した地下水と接触し、地下水中に溶出したものと推察される。特に砒素濃度が0.1 mg/Lを超過した地下水については、鉄も検出されており、推定した機構を支持している。

5 まとめ

銚田市の旧大洋村内の汲上地区と上幡木地区を調査対象に、地下水中の砒素と水質の関係を調べ、以下のことが判明した。

- ・砒素は0.006～0.32 mg/Lの範囲で検出されたが、多くは0.035 mg/L未満であった。
- ・検出された砒素の形態は混酸による分解の有無にかかわらず測定値が良く一致することから、無機態と推定された。
- ・砒素が検出される地下水質は、硝酸イオンが少ない還元的な雰囲気下で、pHがアルカリ性を示す傾向が見られた。

- ・砒素が地下水に混入した経路は、水酸化鉄に吸着していた砒素が上記の地下水と接触することで地下水中に溶出したものと考えられる。
- ・炭酸水素イオンやより低濃度まで鉄を測定することで、詳細な地下水の性状の把握が可能となる。

参考文献

- 1) 化学物質の初期リスク評価書 No.130 砒素及びその無機化合物 2008 (独)新エネルギー・産業技術総合開発機構
- 2) 茨城県環境対策課 地下水の水質等測定結果 <http://www.pref.ibaraki.jp/bukyoku/seikan/kantai/water/chikasui.html>
- 3) いばらき統計情報ネットワーク 総合統計書 市町村早わかり <http://www.pref.ibaraki.jp/tokei/tokeisyo/index.html#cate04>
- 4) いばらきデジタルまっぷ http://gis.asp-ibaraki.jp/jam_ibaraki/portal/index.html
- 5) 菅谷和寿, 有機ヒ素化合物を含む環境水中の無機ヒ素の定量手法の検討, 日本分析化学会第58年回講演要旨集 2009 p.90
- 6) 金子恵美子, 仙台市における地下水中のヒ素濃度, 地球化学, **13**, pp.1-6(1979)
- 7) 濱谷幸子他, 地下水中のヒ素に関連する水質特性～三重県北部の地層との関連～, 水環境学会誌, **24**(11), pp.739-744(2001)
- 8) 益田晴恵他, 大阪府北摂地域浅層地下水の天然由来ヒ素による汚染メカニズム, 地下水学会誌, **41**(3), pp.133-146(1999)
- 9) 石黒靖尚他, 福岡県南地域の地下水中のヒ素の形態, 水環境学会誌, **19**(3), pp.243-246(1996)
- 10) 神戸浩仲他, 愛知県環境調査センター年報, **38**, pp.17-20(2010)
- 11) 内田美穂他, 仙台市秋保地区の地下水の水質, 水環境学会誌, **19**(12), pp.1015-1019(1996)

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，依頼元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

公害事案等の内訳を表1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6件あった。廃棄物対策課からは廃棄物処分場に関する依頼が3件，不適切な保管状況の廃棄物に関するものが5件，土壤汚染に関する依頼が2件，事業所の排水による地下水汚染に関する依頼が1件の計11件であった。鹿行県民センターからは地下水汚染事案が5件，廃棄物に関する依頼が4件の計9件であった。県南県民センターからは緊急水質事案が1件，地下水汚染事案が15件あった。本県その他機関からは地下水水質汚染に関する依頼が10件あった。また，技術指導について，県南県民センターから1件，本県その他機関から4件，本県以外の公的機関（市町村等）から12件に対応した。

依頼元別件数について，県南県民センターが17件と最も多く占めた。また，県民センター総室，県北県民センター及び県西県民センターからの依頼はなかった。依頼元別分析検体数について，本県その他機関が452検体と最も多く占めた。また，これは全て地下水水質関係のものだった。

依頼内容別件数及び依頼内容別分析検体数について，両方とも地下水水質汚染関係が最も多く占めた。

また，牛久市内の賃貸住宅井戸水から高濃度（水道水質基準値の約100倍）の六価クロムが検出された事案が発生し，周辺約1kmの全481の井戸を調査・分析し，汚染状況を把握（基準超過4，基準値内検出15）し，汚染源を推定するとともに，飲用の可否について，迅速な情報を提供した。

表 1 公害事案等の内訳

依頼元	依頼内容	件数	依頼分析検体数		
環境対策課	地下水水質汚染関係	6	96		
	計	6	96		
廃棄物対策課	廃棄物関係	廃棄物処分場関係	3	9	
		不適切保管の廃棄物関係	5	15	
		土壌汚染関係	2	6	
		排水による地下水汚染	1	10	
		計	11	40	
県民センター総室		0	0		
県北県民センター		0	0		
鹿行県民センター	地下水水質汚染関係	地下水水質汚染関係	5	46	
		廃棄物関係	不法投棄関係	2	3
			廃棄物の流出事故関係	2	8
		計	9	57	
県南県民センター	緊急水質汚染事案関係	緊急水質汚染事案関係	1	1	
		地下水水質汚染関係	15	313	
		技術指導	騒音関係	1	0
		計	17	314	
県西県民センター		0	0		
本県の他機関	地下水水質汚染関係	地下水水質汚染関係	10	452	
		技術指導	騒音関係	4	0
		計	14	452	
本県以外の公的機関 (市町村等)	技術指導	騒音関係	12	0	
		計	12	0	
		総計	69	959	