

# 気候変動による霞ヶ浦水質への影響について

小室 俊輔<sup>1</sup>, 松本 俊一<sup>1</sup>, 福島 武彦<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 茨城県霞ヶ浦環境科学センター

キーワード: 生態系機能, 水質汚濁, 富栄養化, 栄養塩動態, 気候変動

## 抄録

霞ヶ浦は茨城県県南部に位置し、広く浅い特徴を持つ湖である。流域ではこれまでに様々な水質汚濁防止対策が講じられ、流入河川水質は改善しているが、湖内の COD, TN, TP の環境基準は未達成な状況が続いており、長期的かつ詳細な要因解明はできていない。そこで、本研究では、霞ヶ浦の長期的水質変動について時系列・統計解析を実施するとともに、地球温暖化等の気候変動が霞ヶ浦の水質・生態系に与える影響について検討を行った。その結果、霞ヶ浦水質のレジームシフトを推定した結果、西浦 COD では 1977-1978 年と 1987-1988 年と 2012-2013 年に、TN では 1991-1992 年と 2003-2004 年に、TP では 1991-1992 年と 2009-2010 年に大きく変化していることが分かった。他の地点も同様に解析を行った結果、これらの変動時期は、PDO の時系列変動と概ね一致するとともに、PDO と植物プランクトン細胞数の変動傾向が類似していることから、気候変動が霞ヶ浦の水質・生態系のレジームシフトに影響を及ぼしていることが示唆された。

## 1. はじめに

霞ヶ浦は、茨城県南東部に位置し、西浦・北浦・常陸利根川の3水域から成る(図 1)。湖面積 200km<sup>2</sup>(日本で2番目の大きさ)、平均水深 4.0m、最大水深 7.0m の広く浅い湖沼である。茨城県では、公共用水域の水質汚濁状況を監視するため、毎年水質測定計画を策定し、定期的に水質測定を行っている<sup>[1]</sup>。霞ヶ浦では、環境基準点を含む 52 地点において、水域の重要性や汚濁状況等を勘案し、年間 6~12 回の水質測定を行っている。

霞ヶ浦の流入河川の水質は、1981 年の「茨城県霞ヶ浦の富栄養化の防止に関する条例」の制定、1987 年の「霞ヶ浦に係る湖沼水質保全計画(第1期)」の策定を契機に、様々な水質汚濁防止対策が講じられ、年々改善傾向にある(図 2)。一方で、霞ヶ浦の湖内の水質は、COD を指標に見ると、総合的な水質保全対策に取り組んだ結果、1970-80 年代の 10mg/L 台よりは改善傾向であるものの、近年では概ね 8.0mg/L と横ばいで推移している(図 3)。これまでに様々な解析が行われてきたが、

長期的かつ詳細な変動要因は解明できていない。また、霞ヶ浦における藻類の優占種は、1986 年までは藍藻類の *Microcystis* が、1987 年からは同じく藍藻類の *Planktothrix* が優占したが、2000 年からは藍藻類が減少、珪藻類が優占する等(図 4)、数年から数十年周期でのレジームシフト様の変化があるのも特徴的である。

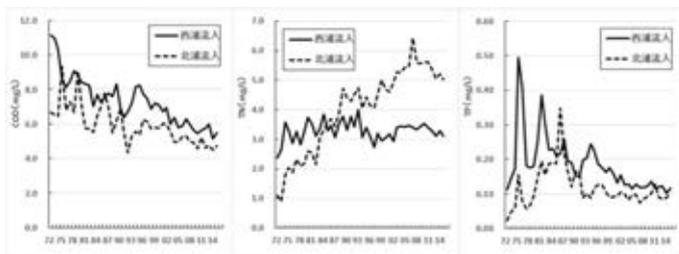


図 2 霞ヶ浦の流入河川の水質の経年変化

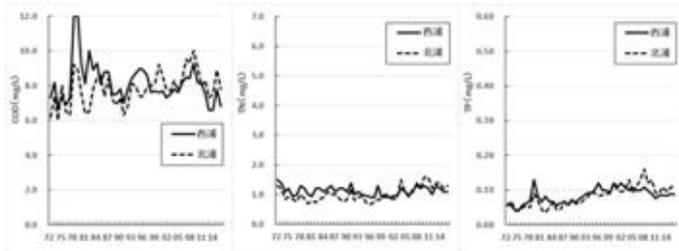


図 3 霞ヶ浦の湖内の水質の経年変化

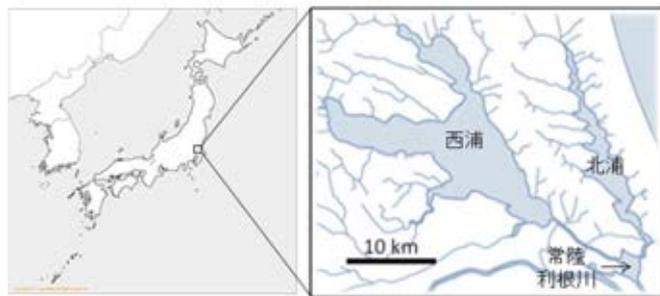


図 1 霞ヶ浦の概要

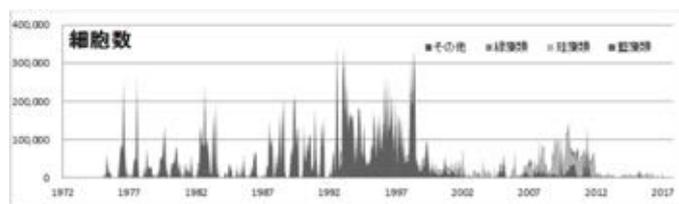


図 4 霞ヶ浦における藻類種の変遷

一方、2014年に公表された気候変動に関する政府間パネル（IPCC）によると、ここ数十年で、全ての大陸と海洋において、気候変化が自然及び人間システムに対して影響を引き起こしていると報告された。霞ヶ浦においても、地球温暖化に伴う気温上昇や大型台風・豪雨などの異常気象により、湖内の水質や生態系に様々な影響が生じることが懸念される。

そこで、本研究では、霞ヶ浦の長期的水質変動について時系列・統計解析を実施するとともに、地球温暖化等の気候変動が霞ヶ浦の水質・生態系に与える影響について検討を行った。

## 2. 方法

### 2.1 使用データ

水質データは、霞ヶ浦（西浦及び北浦）の湖内6地点（西浦：湖心、掛馬沖、玉造沖、麻生沖、北浦：釜谷沖、神宮橋）の環境基準点における1972年から2016年までの約45年間の公共用水域水質測定結果（透明度、SS、COD、TN（全窒素）、TP（全りん））を用いた（図5）。

気象データは、気象庁の観測データ（霞ヶ浦近傍の土浦及び鉾田）を、また、気候変動を示すデータとして、十年～数十年規模の変動がある、太平洋十年規模振動（PDO: Pacific Decadal Oscillation）等を用いた。

### 2.2 解析手法

水質及び気象データについて、時系列・統計解析を行うとともに、The sequential t-test regime shift detection software ver.3.2によりレジームシフトの推定を行い<sup>[2][3]</sup>（significance level = 0.1; cut-off length = 10; Huber's weight parameter = 1）、項目間の関係性を検討した。

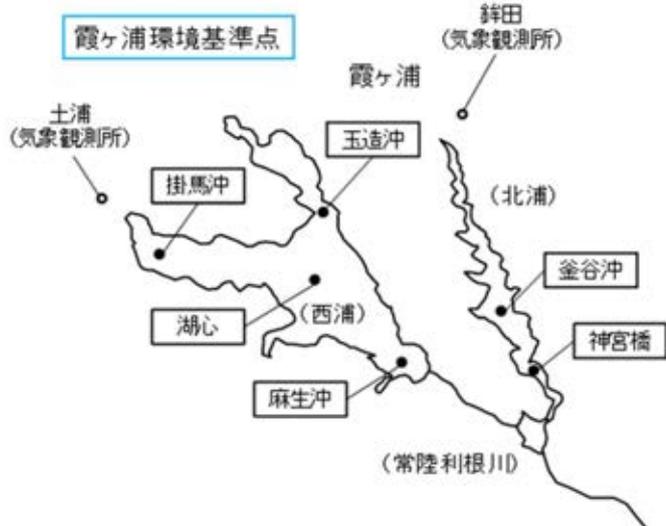


図5 データサンプリング地点

## 3. 結果及び考察

### 3.1 地球温暖化による霞ヶ浦水温への影響

近年40年間の気象データを見ると、日本平均気温で1.0℃の上昇（世界平均は0.6℃上昇）に対し、霞ヶ浦近傍（土浦気象観測所）では1.2℃程度気温が上昇しており、霞ヶ浦周辺では日本平均より気温の上昇幅が大きいことが分かった。

また、地球温暖化による霞ヶ浦水温への季節ごとの影響を確認するため、夏季（6月～8月）と冬季（12月～2月）に分け、気温と水温の上昇幅を比較した。近年35年間の気象データを見ると、土浦気象観測所の気温の期間平均値は、夏季が1.8℃上昇、冬季が1.0℃上昇していた。一方、西浦湖心の水温の期間平均値は、夏季が2.5℃上昇、冬季が1.1℃上昇と、気温の期間平均値と比較した結果、夏季・冬季ともに、気温上昇よりも水温の上昇幅の方が大きく、地球温暖化の霞ヶ浦の水温への影響が推測された（図6）。

### 3.2 気候変動による霞ヶ浦水質等への影響

気候変動を示すデータとして、十年～数十年規模の変動がある、太平洋十年規模振動（PDO: Pacific Decadal Oscillation）を用いた。PDOは、1997年に提唱された太平洋で起こる10年周期での大気と海洋の連動により生じる変動であり、霞ヶ浦における藻類種（植物プランクトン）の変遷（図4）と同様に、数年から数十年周期でのレジームシフト様の変化を示していることが分かった（図7）。

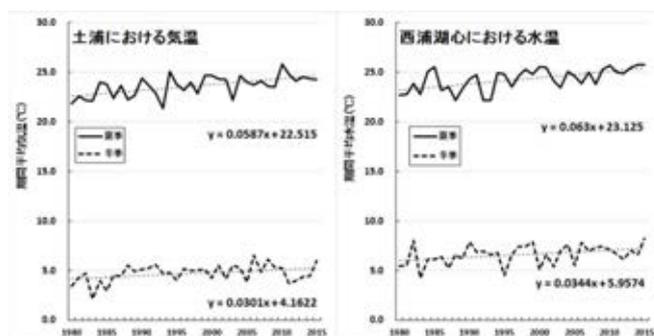


図6 気温と水温の夏季及び冬季の期間平均値の推移

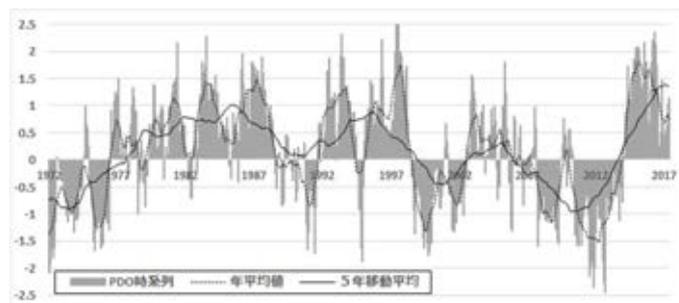


図7 PDOの時系列変化

霞ヶ浦水質の変動時期を確認するため、各測定項目の年平均値を用いてレジームシフトの推定を行った結果、西浦 COD では 1977-1978 年と 1987-1988 年と 2012-2013 年の3回、TN では 1991-1992 年と 2003-2004 年の2回、TP では 1991-1992 年と 2009-2010 年の2回、各々大きく変動していることが分かった(図 8)。霞ヶ浦の他の水質データについても同様にレジームシフトの推定を行った結果、変動は 1980 年頃、1990 年頃、2010 年頃に顕著であることが分かった。これらは PDO の時系列変動の時期と概ね一致しており、十年から数十年規模の気候変動が、霞ヶ浦の水質のレジームシフトへ影響を与えていることが示唆された(図 9)。

また、霞ヶ浦の生態系(藻類種)についても同様にレジームシフトの推定を行った結果、1987-1988 年、1999-2000 年、2006-2008 年、2012-2013 年に、大きく変動しており、PDO と植物プランクトン細胞数の変動傾向が類似していることが分かった。水質と同様に、数十年規模の気候変動が、霞ヶ浦の生態系(藻類種)のレジームシフトにも影響を及ぼしていることが示唆された(図 10)。

#### 4. まとめ

本研究の解析結果より、地球温暖化の霞ヶ浦の水温への影響が確認できたとともに、十年から数十年規模の気候変動と霞ヶ浦の水質・生態系のレジームシフト時期が概ね一致したことから、気候変動の湖沼の水質・生態系への影響が示唆された。

今後は、これらの気候変動が、どのようなプロセスで、湖沼の水質・生態系のレジームシフトを引き起こしているのか、検討していく。

#### 引用文献

- [1] 茨城県, 公共用水域及び地下水の水質測定結果, 2017
- [2] Rodionov S. & Overland J. E., ICES J. Mar.Sci.62, 328-32, 2005
- [3] T.Fukushima & H.Arai, Lakes and Reservoirs: Research and Management, 20, 54-68, 2015

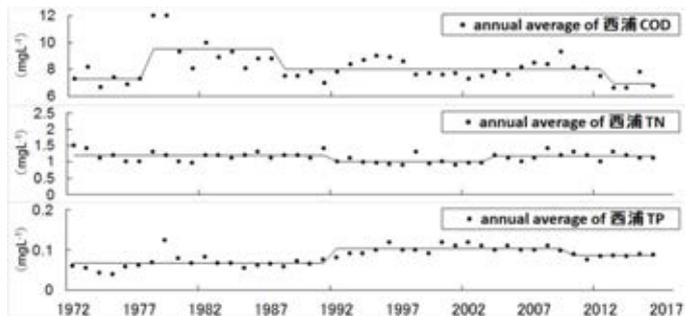


図 8 レジームシフトの推定

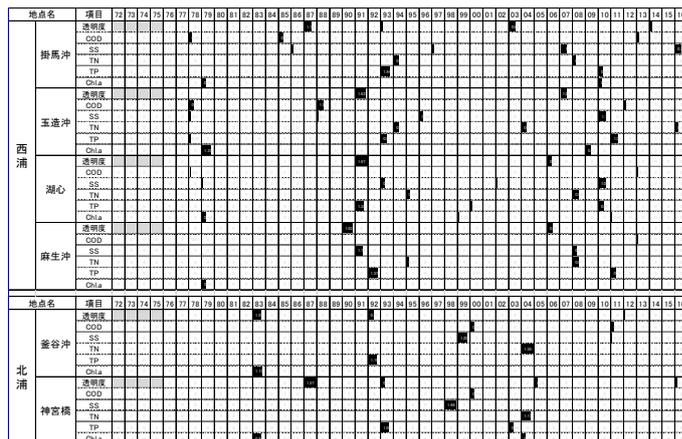


図 9 霞ヶ浦の水質のレジームシフトの推定結果

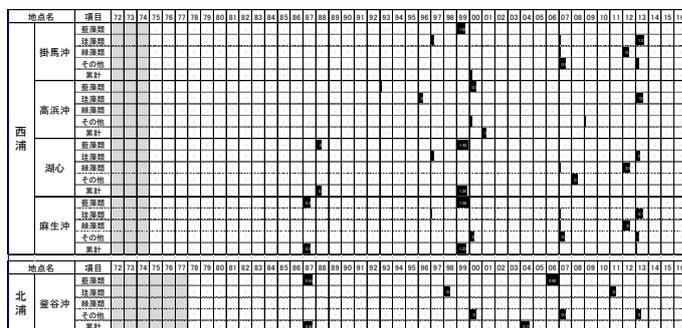


図 10 霞ヶ浦の生態系のレジームシフトの推定結果

## 気温と湖沼水温の関係

綿貫 翔<sup>1</sup>, 寺島 大貴<sup>1</sup>, 山田 正<sup>2</sup>

<sup>1</sup>中央大学大学院, <sup>2</sup>中央大学

キーワード: 気候変動, 水質管理, 気候変動による影響

### 抄録

本研究では、気温と水温に着目し、気温と水温との関係を利根川流域に位置する霞ヶ浦、手賀沼及び印旛沼で調べた。さらに、印旛沼を対象に、熱収支法を用いて、気温を $-5\sim 5^{\circ}\text{C}$ まで変化させた際の水温を推定し、2つのことを調べた。1つは、変化させた気温とその気温を用いて推定した水温との関係を調べた。2つ目に、実測値の気温から推定した水温を基準に、気温を変化させて推定した水温との差の年平均値を気温の変動量毎に整理した。その結果、3つの湖沼とも気温  $1^{\circ}\text{C}$ の上昇に対し、水温も約  $1.0^{\circ}\text{C}$ 上昇し、既往研究と同様な成果が得られた。また、変化させた気温とその気温を用いて推定した水温との関係も気温  $1^{\circ}\text{C}$ の上昇に対し、水温は約  $0.9^{\circ}\text{C}$ とほぼ同様な成果であった。しかし、元の水温からの変動量では、気温  $1^{\circ}\text{C}$ に対し、水温は  $0.5^{\circ}\text{C}$ 程度であった。これは熱収支法で気温に関連した項目の変化量と考えられ、残りの  $0.5^{\circ}\text{C}$ は前日までの熱量の影響であると考えられる。

### 1. はじめに

近年、地球温暖化に伴う気候変動は、水環境や水資源に影響を与えると報告されている<sup>[1]</sup>。さらに、水循環基本法や持続可能な開発のための 2030 アジェンダ、パリ協定などで、水問題解決に関わる諸スキームがいくつも採択された。これらは水域全体の計画的な管理・運営を重視している。その水域の中で、湖沼は利水や治水の面で多用途に使用されている。そのため、水環境の変化は流域ないだけでなく、流域外の多方面に影響を与える。湖沼管理・運営を行う上で、影響頻度や程度を知ることが重要である。特に、日本の水深が浅い湖沼は世界の浅い湖沼とは異なり、深い湖沼と同様な機能を求められているため<sup>[2]</sup>、浅い湖沼の研究は重要である。本研究で扱う浅い湖沼とは、田瀬らが水深と温度躍層の形成位置によって定義した分類方法<sup>[3]</sup>では『非常に浅い湖』である。この中には、霞ヶ浦や手賀沼、諏訪湖、宍道湖などが分類される。

気候変動による湖沼への影響の一つとして、水温の上昇が予測されている<sup>[4]</sup>。さらに、既往研究では、気温が  $1.0^{\circ}\text{C}$ 上昇すると、水温は約  $0.75\sim 1.0^{\circ}\text{C}$ 上昇するとされており<sup>[5]~[7]</sup>、分析方法に違いはあるものの、統計学的解析で湖沼の大きさに関わらず、気温と水温の上昇量はあまり変わらない。しかし、熱量の観点からすると、大気と水では、比熱が大気では約  $1.0\text{ [J/(g}\cdot^{\circ}\text{C)]}$ 、水では  $4.2\text{ [J/(g}\cdot^{\circ}\text{C)]}$ である。つまり、水  $1\text{ g}$ を  $1^{\circ}\text{C}$ 上昇させるためには、大気の4倍以上の熱量が必要である。同様に、熱容量で考えると、水  $1\text{ cm}^3$ を  $1^{\circ}\text{C}$ 上昇させるためには、大気の3000倍以上の熱量が必要である。そのため、

気温上昇による熱量のみで、水温を上昇させたとは考えにくい。

そのため、本研究では、霞ヶ浦と手賀沼、印旛沼で、日平均気温と水温の関係を統計学的に調べた。さらに、印旛沼で、過去の実測データを用いて、気温を変化させた際の水温を計算し、気温と水温の関係の他、気温変化量分のみの水温変化量を物理学的に調べた。

### 2. 統計学的方法

霞ヶ浦と手賀沼、印旛沼において、気温と水温の関係を調べる。解析で用いるデータは、気温では湖沼から最も近い気象庁の気象観測所を用い、霞ヶ浦では土浦観測所、手賀沼では我孫子観測所、印旛沼では佐倉観測所を用いた。水温データは霞ヶ浦と手賀沼では水文水質データベースの湖心表層水温を、印旛沼は水資源機構観測している水温を用いた。対象年は霞ヶ浦では1997年から2016年、手賀沼では2002年から2016年、印旛沼では2004年から2016年までとし、どの湖沼も水温の時間データを日平均し、気温と水温を比較した。

### 3. 物理学的方法

本研究では、熱収支法から湖沼全体の平均水温を求めた。水面における熱収支の概念図は図 1 に示す。

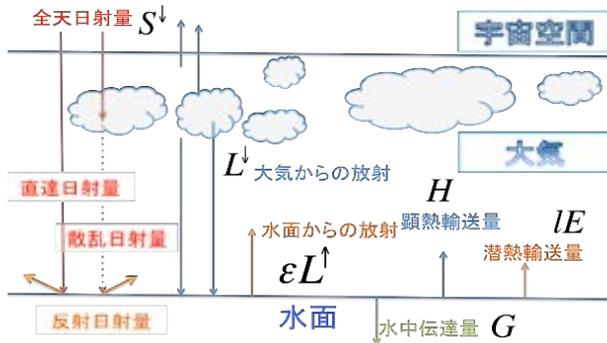


図 1 水面における熱収支式概念図

これを式に表すと式(1)となる。また、顕熱輸送量及び潜熱輸送量の計算は 1 高度の気象データから計算が可能なバルク法を用いた(式(2)及び式(3))。さらに、地表面が水面であるため、蒸発効率を 100 %とすると、顕熱輸送量及び潜熱輸送量のバルク係数の関係は式(4)で表される。

$$(1 - ref)S^\downarrow + L^\downarrow = H + IE + G + \varepsilon L^\uparrow \quad (1)$$

$$H = c_p \rho C_H U (T_s - T) \quad (2)$$

$$IE = l \rho \beta C_E U (q_{sat}(T_s) - q(T)) \quad (3)$$

$$\beta C_E = C_E \approx C_H \quad (4)$$

ここに、式(1)の  $ref$  はアルベド[-]で年間通して、0.06 の一定値を与えた。 $S^\downarrow$  は雲を考慮した日積算全天日射量 [ $W \cdot m^{-2}$ ] である。 $L^\downarrow$  は、大気中における雲を含む水蒸気等による下向き長波放射量 [ $W \cdot m^{-2}$ ] である。 $H$  は顕熱輸送量 [ $W \cdot m^{-2}$ ] であり、 $IE$  は潜熱輸送量 [ $W \cdot m^{-2}$ ] である。 $G$  は、水中伝達量 [ $W \cdot m^{-2}$ ] である。 $\varepsilon L^\uparrow$  は水面からの上向き長波放射量 [ $W \cdot m^{-2}$ ] であり、その内の  $\varepsilon$  は射出率[-]で、1 の一定値を与えた。式(2)の  $c_p$  は空気の定圧比熱 [ $J \cdot (K \cdot kg)^{-1}$ ] で、 $1.01 \times 10^3$  を与えた。 $\rho$  は空気の密度 [ $kg \cdot m^{-3}$ ]、 $C_H$  は顕熱のバルク係数[-]で、中立仮定のもと、 $1.3 \times 10^{-3}$  を与えた<sup>[8]</sup>。さらに、 $U$  は風速 [ $m \cdot s^{-1}$ ]、 $T_s$  は推定する水温 [ $^\circ C$  or  $K$ ]、 $T$  は気温 [ $^\circ C$  or  $K$ ] である。式(3)右辺の 1 は気化熱 [ $J \cdot kg^{-1}$ ]、 $\beta$  は蒸発効率[-]に 1 を与えた。 $C_E$  は潜熱のバルク係数[-]、 $q_{sat}(T_s)$  は水温における比湿 [ $kg \cdot kg^{-1}$ ]、 $q(T)$  は気温における比湿 [ $kg \cdot kg^{-1}$ ] である。

また、式(1)の各成分の計算に関しては、 $S^\downarrow$  及び  $L^\downarrow$  は近藤の式<sup>[8]</sup>、 $L^\uparrow$  はステファン・ボルツマンの公式、 $G$  は新井らの式<sup>[9]</sup>を用いた。新井らの式を式(5)に示す。

$$G = c \rho_w d_w \frac{dT_d}{dt} \quad (5)$$

$$= (1 - ref)S^\downarrow + L^\downarrow - \varepsilon L^\uparrow - H - IE$$

ここに、 $c$  は水の比熱 [ $J/kg \cdot K$ ]、 $\rho_w$  は水の密度 [ $kg/m^3$ ]、 $d_w$  は水深 [ $m$ ]、 $T_d$  は水体の平均水温 [ $K$ ] である。式(5)は、水深が浅い場合に有効で、水面に加えられた熱量が貯水体内部において垂直方向に均一に分配されるものとし、単位水柱の単位時間内の熱量変化を表している。つまり、ここで求める水温は水深平均された値である。これにより、水面だけでなく、水体全体の熱収支となる。この推定した水温を湖沼全体の代表水温として扱う。計算開始日は、1 月 1 日とし、初期値は前年の 12 月 31 日の観測値とした。計算年は印旛沼で自動観測が始まった 2003 年を除いた 2004~2016 年とした。

この熱収支式で、気温に関する項は、下向きの長波放射量、顕熱輸送量及び潜熱輸送量である。

各年の実測気温データを基準に、 $-5 \sim 5^\circ C$  まで  $1^\circ C$  ずつ気温を変化させた際の水温を求めた。

### 4. 結果

霞ヶ浦と手賀沼、印旛沼における日平均気温と日平均水温の関係を図 2 に示す。

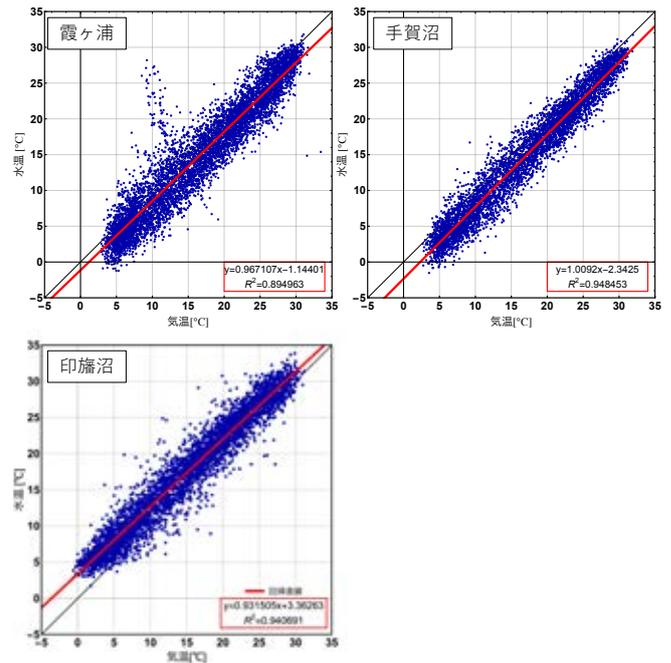


図 2 各湖沼における気温と水温の関係

図 2 によると、気温が  $1^\circ C$  上昇すると、水温の上昇量は、霞ヶ浦では  $0.97^\circ C$ 、手賀沼では  $1.0^\circ C$ 、印旛沼では  $0.93^\circ C$  となっている。既往研究と同様な成果が得られた。

印旛沼における気温の実測値とその気温を用いて、推定した水温との関係及び気温の実測値を変化させた気温と、その気温を用いて推定した水温との関係を図 3 に示す。

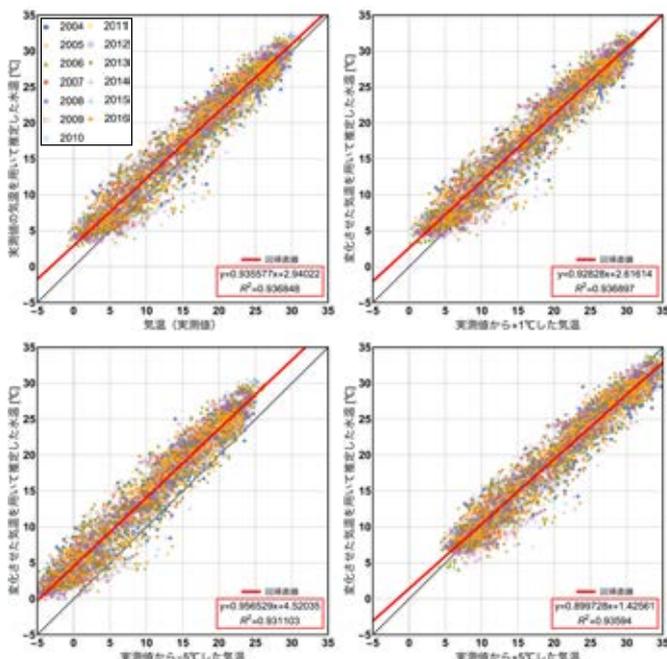


図 3 気温（実測値もしくは実測値に値を加えた）とその気温を用いて推定した水温との関係

図 2 と同様に気温と水温の関係は、気温が 1℃上昇すると、水温の上昇量は、気温の実測値からの変化量に関係なく、約 0.9℃であった。また、気温の実測値からの変化量と水温の気温 1℃に対する上昇量の関係では、気温の変化量が実測値から負の方向だと水温の上昇量は上がり、正の方向だと下がる傾向が見られた。

ここで、気温の実測値とその気温を用いて推定した水温を基準（以降、基準水温とする）に、気温を-5～5℃まで変化させ、その気温を用いて推定した水温を基準水温との差（日単位）を年平均した。（図 4 参照）

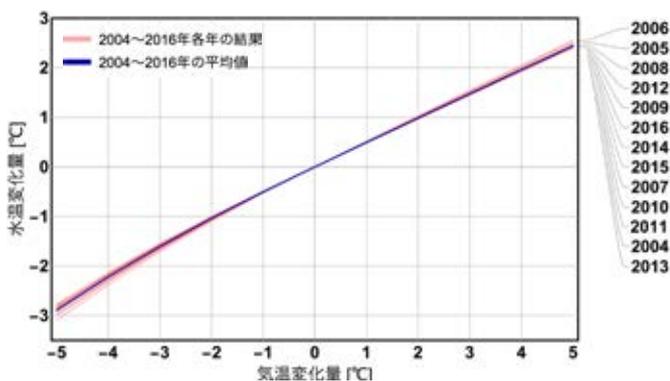


図 4 気温の変化量と水温の変化量との関係

どの年度も気温 1℃の変化量に対し、水温は 0.5℃程度の変化量である。

### 5. 考察

図 2 もしくは図 3 と図 4 で、気温 1℃に対する水温の変化量が異なっている理由は着眼点が違うからである。図 2 または図 3 は、気温と水温の相関関係を示しているのに対し、図 4 は気温 1℃上昇に伴う水温の移動量

である。例えば、図 4 の気温変化量が+5℃のとき、その水温の変化量は、図 3 左上図のクラスターから右下図のクラスターへの移動量を表している。つまり、図 4 での気温の変化量は、熱収支式で気温の項がある長波放射量、顕熱輸送量及び潜熱輸送量の変化量と言え、これらの変化分が水温の変化量となったと考えられる。

さらに、図 2 または図 3 では約 1.0℃に対し、図 4 での水温の変化量が約 0.5℃であり、残りの 0.5℃は前日までの熱量の影響であると考えられる。

### 6. 結論

本研究では、霞ヶ浦、手賀沼及び印旛沼における気温と水温の関係と、印旛沼において、実測の気温を-5～5℃まで変化させた際の水温を推定し、その水温推定結果と気温との関係及び気温の変化量と水温の変化量との関係を調べた。以下に得られた知見を示す。

- ① 3 湖沼において、気温と水温との関係は、気温 1℃上昇に対して、水温が約 1℃上昇する。
- ② 印旛沼において、実測から変化させた気温とその気温を用いて推定した水温との関係も、気温 1℃の上昇に対し、水温は約 0.9℃と生データの気温と水温との関係とあまり変わらなかった。
- ③ 実測の気温から推定した水温を基準とし、気温を変化させ、その気温から推定した水温と基準水温との差を、気温の変化量毎にまとめると、気温 1℃変化するのに対し、水温は約 0.5℃であった。

### 引用文献

- [1] IPCC: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Conduction of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2014.
- [2] 綿貫翔, 山田正: 日本と世界の湖沼における水深別の湖沼数割合及び浅い湖沼の利水目的の比較, 第 25 回地球環境シンポジウム講演集, 土木学会, pp. 87-89, 2017.
- [3] 田瀬則雄, 池上智祥, 古藤田一雄: 湖水の熱的構造と湖盆形態-中沼は深い湖沼か?-, 筑波の環境研究, 10, pp.107-111, 1987.
- [4] 環境省 水・大気環境局 水環境課, 気候変動による水質等への影響解明調査, 2013.
- [5] 北村友一, 南山端彦: 地球温暖化が湖の水質に与える影響-霞ヶ浦と琵琶湖の約 30 年間の水質データの統計解析-, 土木技術資料, 54-3, pp.6-9, 2012.
- [6] 森本敬光: 水温の変化が沈水性植物の水質環境改善効果に及ぼす影響-石戸池を対象として-, 高知工科大学大学院 修士論文, 2011.
- [7] 福島武彦, 上西 弘晃ら: 浅い富栄養湖の水質に及ぼす気象の影響, 水環境学会誌, Vol.21, No.3, pp.180-187, 1998.
- [8] 近藤純正: 水環境の気象学-地表面の水収支・熱収支-, 朝倉出版, 1994.
- [9] 新井正, 西沢利栄: 水温論(水文学講座 10), 共立出版, 1974.

# Assessment of heavy metals contamination of bottom sediment in Tonle Sap Lake, Cambodia

Ty Boreborey<sup>1</sup>, Kuok Fidero<sup>1</sup>, Phat Chanvorleak<sup>1</sup>, Winarto Kurniawan<sup>2</sup>, Eden Mariquit<sup>2</sup>, Hirofumi Hinode<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Technology of Cambodia, <sup>2</sup>Tokyo Institute of Technology

Keywords: heavy metals, bottom sediment, geo-accumulation index, pollution index.

## ABSTRACT

Thirty-nines bottom sediments samples were collected from Tonle Sap Lake for heavy metals analysis. Concentration of selected heavy meals including Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, and Zn were analyzed using atomic adsorption spectrophotometer (AAS-7000). The mean concentrations of heavy metals were as follow: of Cr, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn in the sediment samples were: 0.018  $\mu\text{g/g}$  for Cd, 0.83  $\mu\text{g/g}$  for Cr, 1.41  $\mu\text{g/g}$  for Cu, 35334.87  $\mu\text{g/g}$  for Fe, 212.49  $\mu\text{g/g}$  for Mn, 43.86  $\mu\text{g/g}$  for Pb, and 6.61  $\mu\text{g/g}$  for Zn. Sediment quality guideline was applied to assess the quality of sediment. The mean concentration of Pb was twice of the geochemical background (ASV). The mean concentration of all selected heavy metals were under the severe effect level (SEL) values, whereas Pb were exceeded toxicity reference values (TRV). The pollution load index (PLI) value indicated that all 39 sampling sites unpolluted by heavy metals. Base on geo-accumulation index Pb, Mn, Cu, Cd, Fe, Zn and Cr had I-geo values were between 0 to 1, it indicated that heavy metals contaminated in Tonle Sap Lake was in the class of non-polluted to moderately polluted.

## 1. INTRODUCTION

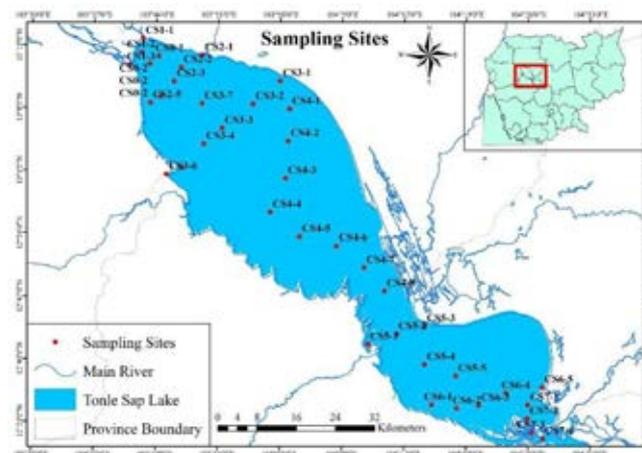
Heavy metals occurred naturally in soils, deriving from the parent material in the bedrock. When they are found in nature that mostly resulted from agricultural activities industrial waste, waste disposal, leaking landfills and mining [1]. Heavy metals discharging into a lake from both natural and anthropogenic sources were distributed between bed sediments and aqueous phases. Lake sediments were normally the final pathway of both natural and anthropogenic components produced or derived to the environment. Sediment quality was a good indicator of pollution in water column, where it tended to concentrate the heavy metals and other organic pollutants. Polluted sediments, in turn, can act as sources of heavy metals, imparting them into the water and debasing water quality [2]. Many researchers have conducted extensive surveys of heavy contamination in sediment [7,8]. Limitation surveys have been undertaken to access of heavy metal in Tonle Sap Lake sediments. The aim of this work was to access concentration of selected heavy metals and degree of contamination of Tonle Sap Lake.

## 2. METHOD

The study area was at Tonle Sap Lake, which is surrounded by six provinces such as Kampong Thum, Siem Reab, Banteay Mean Chey, Battambang, Pousat, and Kampong Chhnang. Tonle Sap Lake, or the Great Lake, located in the middle-western part of Cambodia is the largest

freshwater lake in Asia.

Thirty-nine samples of bottom sediments were collected along Tonle Sap Lake in December 2016 (Fig.1). PVC tube



**Fig. 1 Sampling locations, Tole Sap Lake, Cambodia**

was used for sediment sampling. The samples were placed in polyethylene bags and transported to laboratory under frozen condition (around 4°C). The samples were air-dried for a week, then ground to a fine powder and sieved through 2mm stainless steel mesh wire. This size fraction was widely used to eliminate the effect of particle size and to obtain a more homogeneous grain distribution. Following EPA-3050b method for heavy metals extraction from the sediment, 1g of sediment was digested with 20 ml of HNO<sub>3</sub>, 20ml of HCl and 10 ml of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and heated at 95°C with the hot plate [4]. The digested solution was cooled and filtered through 45 $\mu\text{m}$  syringe filter. The filtered sample was then diluted to 50 ml with distilled water and stored in special container. Finally, diluted samples were analyzed for selected heavy metals by

using atomic adsorption spectrophotometer instrument (AAS-7000).

Pollution Load Index (PLI) and Geo-accumulation Index (I-geo) were used to evaluate the degree of contamination in the sediments. The Pollution Load Index (PLI) was obtained as Concentration Factors (CF). This CF was the quotient obtained by dividing the concentration of each metals. The PLI of the place were calculated by obtaining the n-root from the nCFs that were obtained for all the metals. With the PLI obtained from each place. The  $PLI > 1$  indicated polluting, whereas  $PLI < 1$  indicated no pollution. General pollution load index (PLI) [3], which was as follows:

$$CF = C_{metal} / C_{background\ value} \quad (Eq. 1)$$

$$PLI = (CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \times \dots \times CF_n)^{1/n} \quad (Eq. 2)$$

Where,  $CF$  = contamination factor;  $n$  = number of metals;  $C_{metal}$  = metal concentration in polluted sediment;  $C_{Background\ value}$  = background value of that metal

**Table 1 Geochemical background value in world surface rock average concentration [6]**

Heavy metals	World surface rock average (µg/g)
Cu	32
Mn	750
Pb	16
Cr	71
Fe	35,900
Zn	127

The geo-accumulation index (I-geo) values was calculated by using Eq. 3 [5]

$$I_{geo} = \log_2 [Cn / (1.5 \times Bn)] \quad (Eq. 3)$$

Where,  $Cn$  was the measured concentration of element n in the sediment;  $Bn$  was the geochemical background for the element n which is taken from the literature (average world surface rock average) [6]. Based on I-geo, sediments could be categorized into seven classes [5].

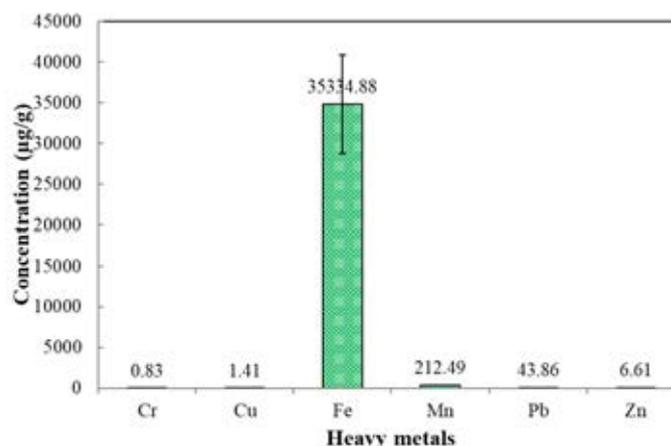
**Table 2 Muller’s Classification of sediments with regard to I<sub>geo</sub> [5]**

Class	I-geo	Pollution Level
0	< 0	Unpolluted
1	0~1	Unpolluted to moderately polluted
2	1~2	Moderately polluted
3	2~3	Moderately polluted to strongly polluted
4	3~4	Strongly polluted
5	4~5	Strongly polluted to extremely

		polluted
6	5~6	Extremely polluted

### 3. RESULTS

The concentration of heavy metas in bottom sediment samples of Tonle Sap Lack are reported in Fig. 2.



**Fig. 2 Heavy metals concertation in bottom sediment of Tonle Sap Lake**

The PLI provides simple but comparative means for assessing a site quality, where a value of  $PLI < 1$  denotes perfection;  $PLI = 1$  presents that only baseline levels of pollutants are presented and  $PLI > 1$  would indicate deterioration of site quality [3]. The PLI values for heavy metals in Tonle Sap Lake sediments are listed in Table 3.

The geo-accumulation index (I<sub>geo</sub>) was used to determine the pollution level of sediments. The calculated I-geo values, based on the world surface rock average, are presented in Table 1 and the variations are shown in Table 4.

**Table 3: Pollution load indices of Tonle Sap sediments**

Sampling sites	PLI	Sampling sites	PLI
CS0-1	0.10	CS4-4	0.12
CS0-2	0.08	CS4-5	0.09
CS1-1	0.03	CS4-6	0.16
CS1-2	0.03	CS4-7	0.04
CS1-3	0.11	CS4-8	0.13
CS2-1	0.16	CS5-1	0.08
CS2-2	0.23	CS5-2	0.14
CS2-3	0.18	CS5-3	0.04
CS2-4	0.21	CS5-4	0.13
CS2-5	0.10	CS5-5	0.06
CS3-1	0.15	CS6-1	0.09
CS3-2	0.07	CS6-2	0.13
CS3-3	0.11	CS6-3	0.06

CS3-4	0.14	CS6-4	0.09
CS3-5	0.14	CS6-5	0.12
CS3-6	0.12	CS7-1	0.02
CS3-7	0.04	CS7-2	0.02
CS4-1	0.09	CS7-3	0.02
CS4-2	0.07	Cs7-4	0.03
CS4-3	0.12		

**Table 4 Geo-accumulation indices of Tonle Sap Sediments**

Sites	I-geo Cu	I-geo Fe	I-geo Cr	I-geo Zn	I-geoMn	I-geo Pb	I-geo Cd
CS0-1	-6.77	-3.70	-6.78	-4.34	-3.15	0.24	-3.28
CS0-2	-6.14	-4.10	-7.52	-4.62	-4.37	0.21	ND
CS1-1	-5.38	-4.17	ND	-5.24	-4.82	0.25	ND
CS1-2	-5.93	-4.07	ND	-4.96	-3.90	0.26	ND
CS1-3	-4.87	-3.66	-7.34	-4.42	-3.60	-0.23	ND
CS2-1	-4.81	-3.31	-6.23	-3.71	-2.90	0.29	-3.38
CS2-2	-5.09	-1.29	-6.38	-3.74	-1.29	0.40	ND
CS2-3	-4.62	-3.12	-7.26	-3.75	-1.37	0.59	ND
CS2-4	-4.26	-3.01	-5.95	-3.61	-2.17	0.51	-2.95
CS2-5	-6.12	-2.66	-9.79	-4.55	-2.22	0.68	ND
CS3-1	-5.61	-3.03	-8.40	-3.78	-1.04	0.64	ND
CS3-2	-6.83	-5.15	-7.99	-4.83	-3.43	0.62	-3.66
CS3-3	-5.93	-4.34	-7.32	-4.54	-2.63	0.50	-2.72
CS3-4	-5.47	-3.38	-6.12	-4.23	-3.14	0.49	-6.75
CS3-5	-8.72	-1.66	-6.37	-5.80	-1.49	2.41	ND
CS3-6	-4.00	-4.99	-7.78	-3.70	-4.90	2.21	ND
CS3-7	-5.33	-3.50	ND	-4.32	-1.91	0.41	ND
CS4-1	-6.33	-4.66	-7.20	-4.74	-3.21	0.02	-3.15
CS4-2	-6.58	-5.57	-7.92	-4.89	-3.75	0.34	-3.74
CS4-3	-5.30	-4.14	-7.27	-4.48	-2.62	0.47	ND
CS4-4	-5.49	-4.05	-7.48	-4.41	-2.10	0.37	ND
CS4-5	-5.96	-4.25	-8.96	-4.39	-2.18	0.47	ND
CS4-6	-5.58	-3.49	-7.02	-4.00	-1.13	0.48	ND
CS4-7	-5.77	-3.89	ND	-4.17	-1.73	0.44	ND
CS4-8	-5.45	-4.02	-7.34	-4.12	-1.69	0.33	ND
CS5-1	-6.66	-5.44	-7.74	-4.50	-2.67	0.42	-3.87
CS5-2	-5.43	-4.00	-6.08	-4.13	-2.43	0.13	-5.42
CS5-3	-6.22	-6.07	-6.86	-4.71	-8.40	-0.10	-4.67
CS5-4	-5.28	-4.29	-6.00	-4.11	-2.99	0.06	-3.50
CS5-5	-6.01	-6.85	-8.39	-5.15	-3.69	0.43	-2.54
CS6-1	-5.25	-4.75	-7.93	-3.86	-3.58	-0.39	ND
CS6-2	-5.37	-3.44	-6.45	-4.24	-3.64	0.44	-2.88
CS6-3	-5.95	-5.68	-6.72	-5.79	-4.76	0.08	-2.50
CS6-4	-5.46	-5.50	-6.81	-4.66	-3.76	0.44	-2.86
CS6-5	-5.21	-4.38	-6.86	-4.38	-3.22	0.61	ND
CS7-1	-8.93	-4.06	ND	-5.57	-3.06	0.68	ND
CS7-2	-6.43	-5.36	ND	-5.29	-3.45	0.30	ND
CS7-3	-9.00	-5.47	ND	-5.88	-2.94	-0.28	ND
CS7-4	-5.85	-4.90	ND	-6.46	-2.88	0.43	ND

#### 4. DISCUSSION

The relative abundance of metals in sediment samples in the observation period that respected to the mean concentration follows the order: Fe > Mn > Pb > Zn > Cu > Cr > Cd. The concentration of Pb varied from 22.85 to 159.85 µg/g, and mean value was 43.86 µg/g. It was more than the world surface rock average as a background level. In comparison with sediment quality guideline, the mean value did not exceed the limits, and this result shows that Tonle Sap sediments are not polluted by Pb.

The pollution load index (PLI) values of sediments varied from site to site. PLI value were found to generally low (<1)

at all stations.

The I-geo level varied from metal to metal and site to site. The I-geo Mn, Fe, Cr, Cd, Zn, Cu, and Pb were in the range of 0-1 meant that the classification of sediment was unpolluted to moderately polluted in all stations suggesting that the study area sediments were in background value with respect to these selected metals. The I-geo of Pb was a bit greater (positive value) if compare to other heavy metals (mostly negative value). This due to the mean concentration of Pb in sediment was higher than the geochemical background value of Pb.

#### 5. CONCLUSION

To investigate the status of metal contamination in Tonle Sap Lake sediments, Pb, Cd, Zn, Cu, Fe, Mn and Cr concentrations were estimated in thirty-nine sampling sites. The order of the mean concentrations of tested heavy metals: Fe > Mn > Pb > Zn > Cu > Cr > Cd. According to PLI, all sites suggest perfection or no overall pollution of site quality. In general, I-geo indices for most heavy metals were negative; this implies that mean concentration of heavy metals Tonle Sap Lake sediments are lower than world surface rock average.

#### REFERENCES

- [1] Ahmed, F., Bibi, H. M., Monsur, H. M., Ishiga, H.: Present environment and historic changes from the record of lake sediments, Dhaka City, Bangladesh. *Environ. Geol.*, Vol. 48, pp. 25-36, 2005.
- [2] A.-P. Zhong, S.-H. Guo, F.-M. Li, G. Li and K.-X. Jiang: Impact of Anions on the Heavy Metals Release from Marine Sediments. *Journal of Environmental Sciences*, Vol. 18, pp. 1216-1220, 2006.
- [3] D. Tomlinson, J. Wilson, C. Harris and D. Jeffrey: Problems in the Assessment of Heavy-Metal Levels in Estuaries and the Formation of a Pollution Index. *Helgolander Marine Research*, Vol. 33, pp. 566-575, 1980.
- [4] Edgell, K.: USEPA Method Study 37 - SW-846 Method 3050 Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils. EPA Contract No. 68-03-3254, November 1988.
- [5] G. Muller: Index of Geoaccumulation in Sediments of the Rhine River. *GeoJournal*, Vol. 2, pp. 108-118, 1969.
- [6] J. Martin and M. Meybeck: Elemental Mass-Balance of Material Carried by Major World Rivers. *Marine Chemistry*, Vol. 7, pp. 178-206, 1979.
- [7] K. V. Raju, R. Somashekar and K. Prakash: Heavy Metal Status of Sediment in River Cauvery, Karnataka. *Environmental Monitoring and Assessment*, Vol. 184, pp. 361-373, 2012.
- [8] P. Harikumar and T. Jisha: Distribution Pattern of Trace Metal Pollutants in the Sediments of an Urban Wetland in the Southwest Coast of India. *International Journal of Engineering Science and Technology*, Vol. 2, pp. 840-850, 2010.

# 阿蘇海における貧酸素水塊発生メカニズムの評価: 底質酸素消費速度とその影響因子に着目して

森 颯人<sup>1</sup>, 川口 衛<sup>1</sup>, 佐藤 圭輔<sup>2</sup>

<sup>1</sup>立命館大学大学院 理工学研究科, <sup>2</sup>立命館大学 理工学部

キーワード: 汽水湖底質, 底質酸素消費速度(SOD), 貧酸素化, 栄養塩溶出

## 抄録

閉鎖性汽水湖(京都府阿蘇海)底質における底質酸素消費速度(SOD)を測定し, その影響因子の分析を行った。また, SOD 試験後, 静置状態による溶出試験も行い, 栄養塩類の溶出速度の測定を行った。阿蘇海底質の SOD (1.21~1.71 gO/m<sup>2</sup>/day)は, 琵琶湖底質のそれよりも 1.5~3 倍程度大きく, 底質中の有機物に加えて, 硫化水素による酸素消費の影響を受けていると推察された。また, SOD に与える物質流動性の影響も示唆されたことから, SOD の推定にはこれらの総合的な動態を考慮する必要があると考えられた。一方, 貧酸素化が進行した状態における静置底質からの直上水への TP 溶出試験の結果からは, 底質間隙水と直上水との水交換性(流動性)が大きく関与していることが示唆された。PO<sub>4</sub>-P の溶出は, NH<sub>4</sub>-N に比べて緩慢であること, 還元状態の進行と関連があること, 夏季・冬季ともに湾中央最深部で最大値となることが明らかとなった。

## 1. はじめに

高度経済成長期に発生した水質汚濁は, 排水基準や下水道整備等により改善されてきたが, 湖沼の環境基準達成率は依然として低い現状(2016 年で COD 基準達成率は約 59%)にある<sup>[1]</sup>。特に汽水湖に関してはその立地条件や海域からの物理化学的作用を受けて 10%以下の達成率とも言われている<sup>[1]</sup>。多くの汽水湖では塩分による密度成層が形成されており<sup>[2]</sup>, 上下混合が制限されるため底層にて貧酸素化が進行しやすい。貧酸素化による影響は, 底泥からの栄養塩類の溶出を促進し富栄養化問題を長期化させる<sup>[3]</sup>。青潮によって生態系に直接影響を与えている水域も少なくない<sup>[3]</sup>。京都府北部に位置する阿蘇海(汽水湖)においても, 富栄養化による牡蠣の大量発生の問題が発生<sup>[4]</sup>している。このような中, わが国では一部の水域を対象に底層溶存酸素に関わる環境基準が制定された<sup>[5]</sup>が, 湖沼の底質環境(物質動態)を把握し, 適切な対応策を講じるためには, 溶存酸素だけでなく, 底質の酸素消費速度(SOD: Sediment Oxygen Demand)を評価することが重要である。

本研究では, 阿蘇海における貧酸素水塊発生メカニズムを解明するため, 当該海域における底質の SOD を定量し, その値に影響する因子の分析を行った。また, 貧酸素条件における, 底質から水相への栄養塩類および硫化物の溶出特性についても分析を行った。

## 2. 方法

阿蘇海におけるサンプリング調査は, 夏季(2017 年 9 月 19-20 日)および冬季(2018 年 3 月 24-25 日)に実施された。底質のサンプリング地点は阿蘇海に流入する最大河川の野田川河口(地点 A), 湾中央最深部(地点 B), 湾奥部(地点 C)の 3 地点に設定された(図 1)。採泥作業は調査船上から不攪乱柱状採泥器(HR 型, 離合社)を用いて行い, 採取された柱状試料 1 は不攪乱・冷蔵状態で実験室へ運搬された。その後, 速やかに SOD 試験(底質調査法<sup>[6]</sup>)が行われた。また, 冬季には KK 式コアサンプラーを用いて別途柱状試料 2 を採取し, 実験室に運搬された後, 表層から 1cm ごとに層分けされ, 底質間隙水中の H<sub>2</sub>S 濃度が測定された。

SOD 試験(図 2)は, 柱状試料 1 が入っている不攪乱状態の採泥管をそのまま利用し, 20°C 恒温環境にて実施された。柱状試料の水相部分は, 溶存酸素を飽和させた海水に置換し, その水相上端は流動パラフィンを用いて酸素供給を遮断した。その後, 柱状コアの表層が乱れない攪拌速度(70rpm)で水相中央付近を緩やかに攪拌しながら, 底質直上(水相下端)にセットされた DO 計(PS-2196, 島津理化製)にて DO の経時変化を測定した。DO の経時変化は, 通常序盤の減少が速く(化学的酸素消費が優先), その後緩やかになる(生物的酸素消費が優先)<sup>[7]</sup>が, 本研究では実験開始 10 時間までの序盤の変化量を SOD 値として定義した<sup>[8]</sup>。

また、SOD 試験後の柱状試料を、採泥管内に静置することで貧酸素状態における溶出試験が実施された。夏季試料については、試験開始直後と一定日数経過後(10, 75 日後)に底質直上の採水が行われ、TP および PO<sub>4</sub>-P 濃度が測定された。冬季試料については、底質からの溶出量の短期的変化を捉えるために、4 日目までの毎日と 6 日目および 9 日目に底質直上の採水が行われ、pH, ORP, PO<sub>4</sub>-P, NH<sub>4</sub>-N および H<sub>2</sub>S 濃度がそれぞれ測定された。また、ミズツール (DIK-8392, 大起理化学工業) を用いて底質間隙水の採取も行われた。

柱状試料は、溶出試験終了後に表層から 4cm ごとに層分けされ、それぞれの湿試料およびその間隙水に対して、TP, PO<sub>4</sub>-P, AVS(酸揮発性硫化物), TC および TN がそれぞれ測定された。



図 1 柱状試料のサンプリング地点

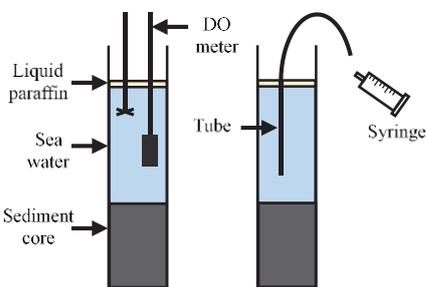


図 2 SOD 試験(左)と溶出試験(右)の方法

### 3. 結果および考察

#### 3.1 SOD 試験

夏季および冬季の SOD 測定結果を表 1 に示した。季節間の SOD 比較では、冬季の方がやや低い値(平均値で 10%弱の差)となったが、大差は見られなかった。一方、地点間の SOD 比較では、冬季では大差が見られなかったが、夏季では地点間で最大 1.5 倍程度の大きな差が確認された。湾央最深部(地点 B)や湾奥(地点 C)では高い値となったが、野田川河口(地点 A)では低い値を示した。夏季調査は、台風直後に実施されたため、出水による影響(流出物の堆積)を受けたことが原因であると考えられる。

また、琵琶湖底質の SOD (0.45~1.09) [9] に比べると 1.5~3 倍程度高い傾向を示した。汽水湖では閉鎖

性水域としての水理学的特徴に加えて、海水による化学的凝集効果や塩分躍層形成の影響により、底質の有機汚濁化が進行しやすい。これに加えて、汽水湖では硫化水素による酸素消費も大きいことが複合的に影響していると考えられた。

表 1 SOD 試験の結果

Sample	SOD (gO/m <sup>2</sup> /day)	
	Summer	Winter
A	1.21	1.47
B	1.54	1.41
C	1.71	1.34

#### 3.2 溶出試験

夏季底質における TP 溶出試験の結果を表 2 に示した。この結果から、地点に依らずに、直上水よりも間隙水の方が数倍~100 倍程度高い TP 濃度を示すことが確認された。一方、直上水に対する底質からの TP 溶出量(75 日目)は地点間で最大 10 倍程度異なっていた。この違いは、底質粒子あるいは間隙水に含まれる TP 濃度の違いでは説明がつかなかったが、底質含水率が高いほど TP 溶出量も大きい傾向が見られた。従って、不攪乱静置条件における底質から直上水への TP 溶出量は、底質間隙水と直上水との水交換性(流動性)が大きく関与していることが示唆された。なお、地点 A については、台風出水による底質表面の砂層が TP 溶出を抑制している可能性も考えられた。

表 2 底質リンの溶出特性とその関連指標(夏季)

Sample	TP (mg/L)			Sediment pore water	TP <sub>sed</sub> (mgP/g)	AVS (mg/g-dry)	Moisture Ratio (vol %)
	Elution						
	Oday	10day	75day				
A	0.05	0.02	0.11	3.74	0.85	2.71	90.4
B	0.05	0.64	1.10	2.95	0.66	9.00	93.2
C	0.05	0.52	0.70	2.34	1.08	1.08	92.7

冬季底質の PO<sub>4</sub>-P および NH<sub>4</sub>-N の溶出試験結果を図 3 に示した。直上水の NH<sub>4</sub>-N 濃度は溶出試験後すぐに平衡状態に達して一定の値を示したが、PO<sub>4</sub>-P 濃度は地点による差異があるものの、数日~10 日間以上の長期に渡って濃度上昇が続いた。10 日目の濃度で比較すると、PO<sub>4</sub>-P および NH<sub>4</sub>-N のいずれにおいても地点によって数倍程度の違いが見られた。地点 B は PO<sub>4</sub>-P, NH<sub>4</sub>-N とともに溶出量が最大値となり、夏季と同様の傾向を示した。地点 B は湾央で水深が深いため、長期に渡る強い嫌気状態の影響が示唆された。このことは間隙水中の硫化水素の分析結果(地点 B が最も高い濃度)からも裏付けられている。

表3 底質間隙水中の硫化水素濃度 (冬季)

地点	H <sub>2</sub> S(mgS/L)			
	0-1cm	1-2cm	2-3cm	3-4cm
A	2.7	12.0	24.7	22.8
B	20.6	35.8	64.7	68.6
C	6.2	16.3	20.2	32.6

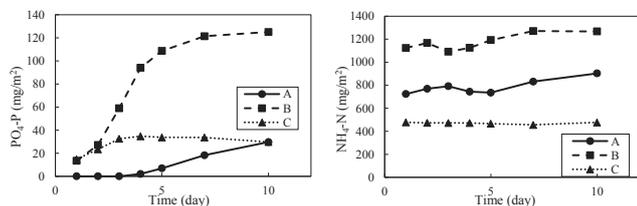


図3 PO<sub>4</sub>-PおよびNH<sub>4</sub>-N濃度の経日変化(直上水)

冬季底質の溶出試験に関連して、直上水中のPO<sub>4</sub>-P濃度とORPとの関係を図4に示した。両者には負の相関が示されたことから、PO<sub>4</sub>-P溶出は還元状態の進行とともに促進されていると考えられる。直上水中のH<sub>2</sub>S濃度の変化についてもPO<sub>4</sub>-P濃度と同様の傾向が確認されたため、汽水湖底質で還元状態を促進する微生物(硫酸還元菌など)影響がPO<sub>4</sub>-Pの溶出に寄与しているものと推察された。

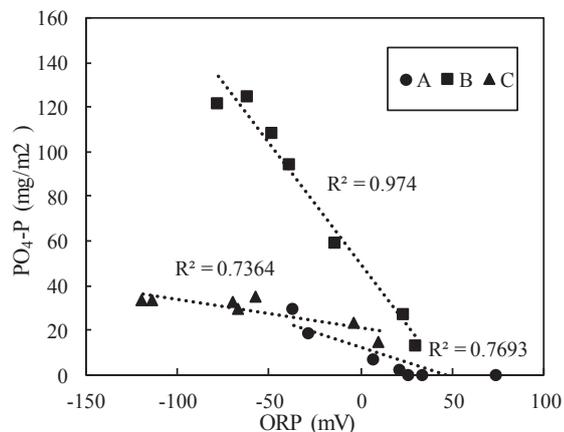


図4 溶出試験におけるPO<sub>4</sub>-P濃度とORPの関係

### 3.3 SODへの影響因子

夏季底質のSODは地点Cで最も大きく、次いでB、Aの順(表1)となったが、底質中のTCについても地点Cが最も高い値(50.7 mg/g)であった。しかし、TCの濃度差は地点間で1割程度であり、その他の影響として底質間隙水と直上水との流動性の影響が予測された。この影響を考察するために、地点ごとのSODと表層底質の含水比との関係を図5に示す。データ数が限られているものの、SODと含水比との間に正相関が確認されたことから、底質の含水比(流動性)もSODに影響を与えていることが推察された。

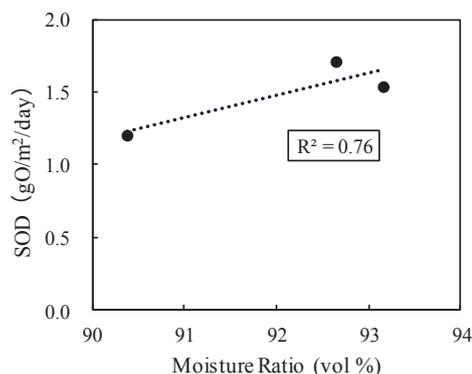


図5 SODと含水比の関係(夏季)

## 4. 結論

汽水湖底質のSODは、淡水湖(琵琶湖)底質のそれよりも1.5~3倍程度大きく、底質中の有機物に加えて、硫化水素による酸素消費の影響を受けていると推察された。また、SODに与える物質の流動性(底質あるいはその間隙水と直上水との交換性)の影響も示唆されたことから、SODの推定にはこれらの総合的な動態を考慮する必要があると考えられた。

一方、貧酸素化が進行した状態における静置底質からの直上水へのTP溶出試験の結果からは、底質間隙水と直上水との水交換性(流動性)が大きく関与していることが示唆された。PO<sub>4</sub>-Pの溶出は、NH<sub>4</sub>-Nに比べて緩慢(数日以上)であること、還元状態の進行(ORP)と関連があること、夏季・冬季ともに湾中央最深部(地点B)で最大値となることが明らかとなった。底質間隙水中のH<sub>2</sub>Sも同様の傾向であり、長期に渡る強い嫌気状態の影響が示唆された。

## 引用文献

- [1] 環境省:平成27年度公共用水域測定結果
- [2] 環境省:日本の汽水湖, 第2章
- [3] 環境省:日本の汽水湖, 第3章
- [4] 京都府 阿蘇海環境づくり協働会議
- [5] 環境省:底層溶存酸素量の類型及び基準値
- [6] 環境省 水・大気環境局:底質調査法, 2012.
- [7] 細井由彦, 村上仁士, 上月康則:底泥による酸素消費に関する研究, 土木学会論文集 No.456/II-21, pp.83-92, 1992.
- [8] 入江政安, 窪田勇輝, 中辻啓二, 西田修三:都市海浜における底質の非一様性を考慮した酸素消費量の推定, 海岸工学論文集, 第54巻, 2007.
- [9] 滋賀県琵琶湖環境科学研究センター:琵琶湖底質調査報告書, 2011-2013.

## 謝辞

本研究は文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業(平成26~30年度)および、公益財団法人河川財団の河川基金助成事業(平成26~27年度, 平成28~29年度)の支援を受けて実施されました。ここに謝意を示します。

## 猪苗代湖における底層 DO の変動

大沼 沙織<sup>1</sup>, 佐藤 貴之<sup>1</sup>

<sup>1</sup>福島県環境創造センター

キーワード: 貧酸素, 水質汚濁

### 抄録

猪苗代湖では湖水の pH の中性化とともに COD の上昇も顕在化している。COD の上昇は湖水中の有機物濃度の上昇を示唆しており、特に成層期における底層溶存酸素(DO)濃度の低下が懸念される。そこで本研究では、データロガー内蔵 DO 計及び水温計を猪苗代湖の湖底に設置し連続観測を行った。湖心の底層 DO 濃度は、水温躍層が崩壊する前でも極度の貧酸素状態にはなっていないが、水温躍層が崩壊してから底層 DO が回復するまで1ヶ月程度要することが分かった。底層 DO 濃度を地点ごとに比較すると、水深が深い地点ほど底層 DO 濃度が低下していた。このことより、高深度には DO 濃度の低い水塊が存在していることが示唆された。

### 1. はじめに

近年、猪苗代湖では湖水 pH の中性化だけでなく COD の上昇も顕在化している<sup>[1]</sup>。COD の上昇は、湖水中の有機物濃度の上昇を示唆しており、特に成層期において、湖底へ沈降した有機物の微生物分解による底層溶存酸素(DO)濃度の低下が懸念される。

しかし、水深が深い湖沼における底層 DO 濃度や水温の経時変化に関する知見は少ない。

そこで本研究では、データロガー内蔵の蛍光式溶存酸素計及び水温計を湖内に設置して連続観測を行うことにより、それらの時空間的な変動を調査した。

### 2. 試験方法

猪苗代湖内の4地点(水深 73~93 m)で水温及び底層 DO の連続測定を行った(図 1)。データロガー類はアンカーを用いて湖内に設置した観測機器係留用ロープ上に固定した(図 2)。水温は、Onset 社の Tidbit v2 を用いて 2016 年 6 月から測定を開始し、設置間隔は表層から湖底まで約 10m 間隔とした。底層 DO は Onset 社の U26-001 を湖底から 1m の範囲に入るように設置し、2016 年 10 月から測定を開始した。水温および底層 DO ともに測定間隔は 1 時間とした。また、気温は猪苗代地域気象観測所のデータを用いた<sup>[2]</sup>。

### 3. 結果と考察

図 3(a)に猪苗代町の気温、図 3(b)に St.2(猪苗代湖湖心、水深 92m)における水温、図 3(c)に底層 DO 濃度の経時変化を示した。湖心の底層 DO 濃度は、水温躍層の崩壊に伴う湖水の鉛直方向の混合が底層水

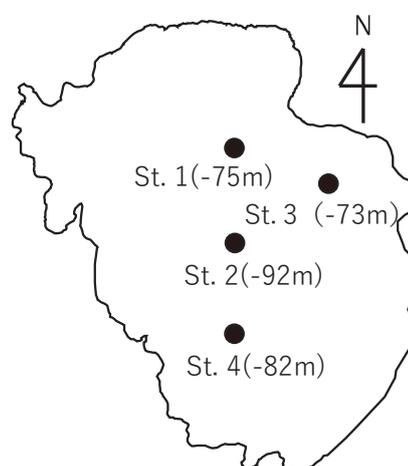


図 1 底層 DO 濃度及び水温観測地点

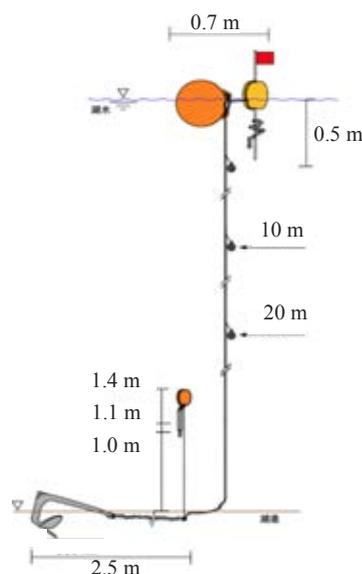


図 2 データロガー類の設置方法

へ及び直前に、 $6 \text{ mg L}^{-1}$  まで低下することが分かった。底層水の鉛直混合が始まった 12 月には底層 DO 濃度は  $10 \text{ mg L}^{-1}$  まで回復し、その後の水温低下に伴い徐々に  $12 \text{ mg L}^{-1}$  まで上昇した。このことから、猪苗代湖湖心の底層水では、極度の貧酸素状態にはなっていないことが分かった。また、水温躍層が崩壊してから底層 DO が回復するまで 1 ヶ月程度要することも分かった。

図 4 には St.2 における水温躍層崩壊時期の底層の水温及び底層 DO 濃度の経時変化を示した。11 月下旬の水温躍層の崩壊により、上層水の沈み込みが起こり一時的に底層水の水温が上昇した。これは、水温と酸素濃度が高い上層の湖水と底層水が混合したことによるものであり、これに伴い底層 DO 濃度も上昇した。また、底層 DO 濃度の時間変動は、水温と同様の小刻みな増減が見られた。この変動は底層水の流動による影響と考えられた。

図 5 には地点ごとの底層 DO 濃度の経時変化を示した。水深が 92 m となる St.2 は水温躍層が崩壊する直前に  $6 \text{ mg L}^{-1}$  程度であり、測定地点で最も水深の浅い水深 73 m の St.3 は  $9 \text{ mg L}^{-1}$  と地点間で底層 DO 濃度に差がみられた。水深が深い地点ほど底層 DO 濃度の低下がみられることから、高深度には DO 濃度の低い水塊が存在していることが示唆された。また、St.4 のみ他の地点と逆位相で底層 DO が変動していることが確認できた。このことから、St.4 は湖心を挟んで他の地点と逆の位置にあるため、底層水が逆位相で流動していることが考えられた。

#### 4. 結論

本研究の結果、猪苗代湖湖心の底層 DO 濃度は、水温躍層が崩壊する直前に、 $6 \text{ mg L}^{-1}$  まで低下したが、極度の貧酸素状態にはなっていないことが分かった。水温躍層が崩壊すると、底層 DO 濃度は 1 ヶ月程度かけて徐々に回復することが分かった。また、水温躍層崩壊前の底層 DO 濃度に地点間での差が見られ、水深が深い地点ほど底層 DO 濃度が低下していた。このことより、高深度には DO 濃度の低い水塊が存在していることが考えられた。今後は継続して観測を続けるとともに、底層水の流動方向を調査し、底層 DO 濃度との関係について検討していく必要がある。

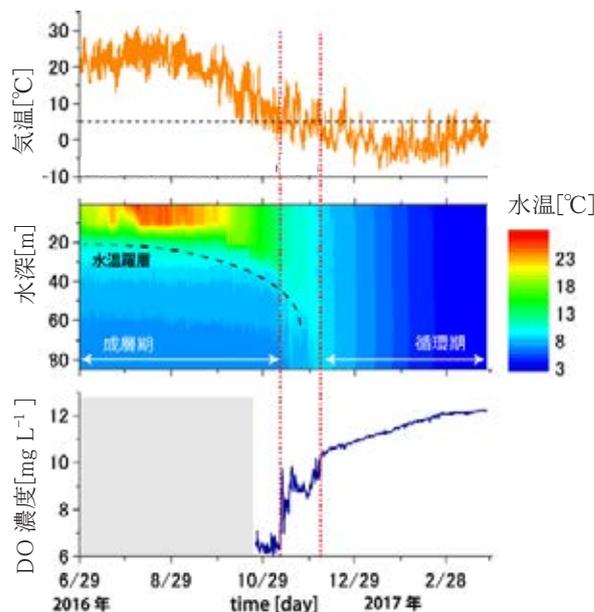


図 3 (a)猪苗代町の気温、(b)St.2 における湖水温および(c)底層 DO 濃度の経時変化

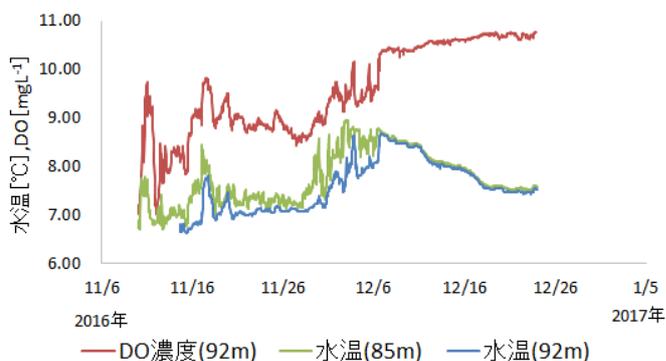


図 4 St.2 における底層 DO 濃度、水深 85m および 92m の水温の経時変化

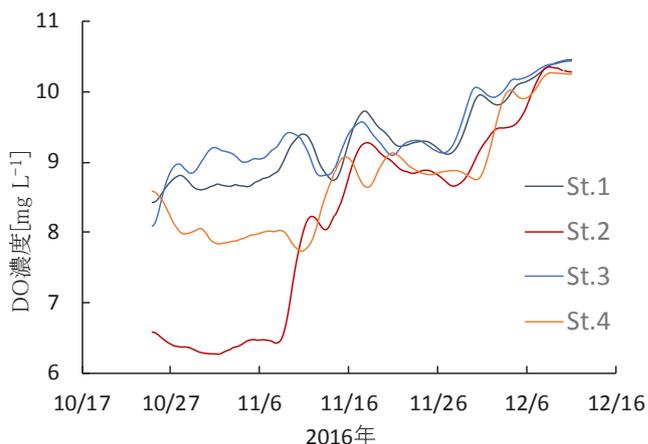


図 5 地点ごとの底層 DO 濃度の経時変化 (データを平滑化してグラフ化)

#### 引用文献

[1]福島県:水質年報, 1974~2016.  
 [2]国土交通省気象庁, 2016~2017. 気象データ  
 URL. <http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php>

# 底層溶存酸素量、沿岸透明度に対応する水質保全対策に関する検討

山田 匡<sup>1</sup>, 林 誠<sup>1</sup>, 渡邊 康正<sup>1</sup>, 畑 恭子<sup>2</sup>, 藤澤 善之<sup>2</sup>

<sup>1</sup>環境省水・大気環境局水環境課, <sup>2</sup>いであ株式会社

キーワード: 貧酸素, 沿岸透明度, 水質管理, シミュレーション, 要因解析

## 抄録

日本の湖沼の水環境は、水質環境基準の達成率が横這い傾向となっていることに加え、湖底の貧酸素化や水草の繁茂、在来魚介類の減少といった課題がある。これらを受けて、2017年に新たな環境基準等として底層溶存酸素量と沿岸透明度が追加された。環境省では、これらの新規環境基準等の設定に伴い、実際の湖沼を対象としたモデル事業の実施や水質予測計算により、効果的な水質保全対策の検討を行っている。今後これらの結果を踏まえ、新規環境基準等に対応する対策の手引きを作成し、水質環境基準の達成率の向上や望ましい湖沼水環境の実現に寄与することを目指している。本検討では、底層溶存酸素量低下の影響要因の解析と水質保全対策の有効性評価を目的としたシミュレーションモデルを構築し、成り立ちや利用状況が異なる6つの湖沼を対象に再現性の評価と汎用性について確認した。

## 1. はじめに

本報告は、環境省による「湖沼水質保全対策調査検討会(座長:福島武彦筑波大学名誉教授)」における検討の状況を報告するものである。

日本の湖沼の水環境は、徐々にではあるが改善も見られるものの、湖底の貧酸素化や水草の繁茂、在来魚介類の減少といった問題も見られ、現在の環境基準項目の達成状況だけでは水環境の現状が国民にわかりにくく、水環境保全施策の推進等につながらないとの指摘がある。

環境省では、湖沼水環境の目標や評価を国民によりわかりやすいものとするため、底層溶存酸素量(以下、「底層 DO」という。)、沿岸透明度の指標化について検討を行ってきた。この結果、2017年3月に底層 DO が環境基準に追加され、沿岸透明度が地域において適切な目標(地域環境目標)として設定された。これら新規環境基準等の設定に伴い、環境省では、効果的な水質保全対策の実施に資するための検討を行っている(図1)。

具体的な検討は、水質予測シミュレーションモデル(以下、「シミュレーションモデル」という。)を用いた底層 DO と沿岸透明度を対象とした影響要因の解析と、実際の湖沼で底層 DO 等の改善効果の検証を行う「湖沼溶存酸素量・沿岸透明度改善モデル事業」(公募で選定された地方公共団体が実施)により行っており、今後これらの検討により得られた知見等を踏まえ、地方公共団体等の担当者に向けて「([仮称]新規基準等に対応する水質保全対策の手引き(以下、「手引き」という。))」を作成する予定である。

本論文では、望ましい湖沼環境の実現に向けた検討(図1)のうち、底層 DO を対象としたシミュレーションモデルによる解析の概要について紹介する。

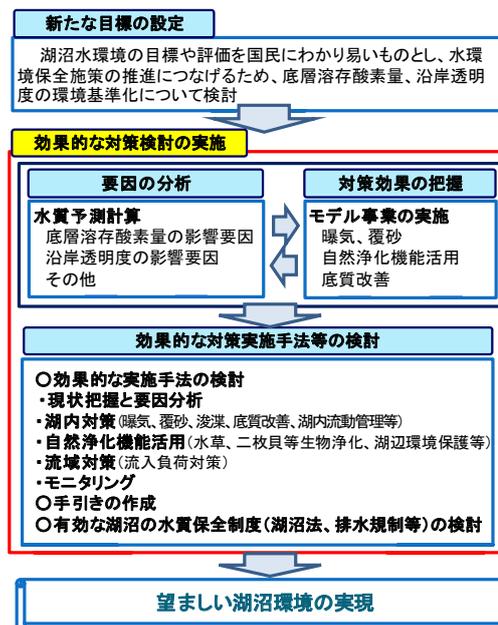


図1 望ましい湖沼環境実現のための検討

## 2. シミュレーションモデルによる解析

### 1) シミュレーションモデル構築の目的

湖沼の環境は各湖沼の形状・地形、気象、水文・水質、生態系、流域環境、流入・流出負荷等の多様な因子により形成され、底層 DO や沿岸透明度の低下の要因はこれら複数の因子が相互に関係している。シミュレーション

モデルの構築は、全国の湖沼において影響要因の解析に活用されることを念頭に、成り立ちや利用状況等を考慮したダム湖・汽水湖を含む 6 湖沼(釜房ダム貯水池、霞ヶ浦、諏訪湖、琵琶湖、中海、宍道湖、表 1 参照)を対象に行った。

表 1 シミュレーション対象湖沼

湖沼名	成因	淡水 / 汽水	湖面積 (km <sup>2</sup> )	平均水深 (m)	最大水深 (m)	総容積 (百万m <sup>3</sup> )	平均滞留時間	流域面積 (km <sup>2</sup> )
釜房ダム貯水池	人工湖	淡水	3.9	11.6	43.6	39.3	52日	195
霞ヶ浦	海跡湖	淡水	220	4	10	850	約200日	2157
諏訪湖	構造湖	淡水	13.3	4.7	7.2	63	39日	532
琵琶湖	構造湖	淡水	670.3	41.2	103.6	27500	5.5年	3174
中海	海跡湖	汽水	92.1	5.4	8.4	521	0.4年	595
宍道湖	海跡湖	汽水	81.8	4.5	6.4	366	0.3年	1288

2) シミュレーションモデルの概要

シミュレーションモデルは、流れ、水温(・塩分)といった湖内での物理的な側面を表現する「流動モデル」と、窒素・リンなどの栄養塩やプランクトンといった生物・化学的な側面を表現する「水質-底質結合生態系モデル」(図 2)の 2 つで構成される。流動モデルは、流体力学の基礎方程式を差分化することにより解く数値モデルで、基本式は、回転系の非圧縮流体を仮定した運動方程式、連続の式および水温・塩分の保存式であり、ブシネスク近似および静水圧近似が施されている。

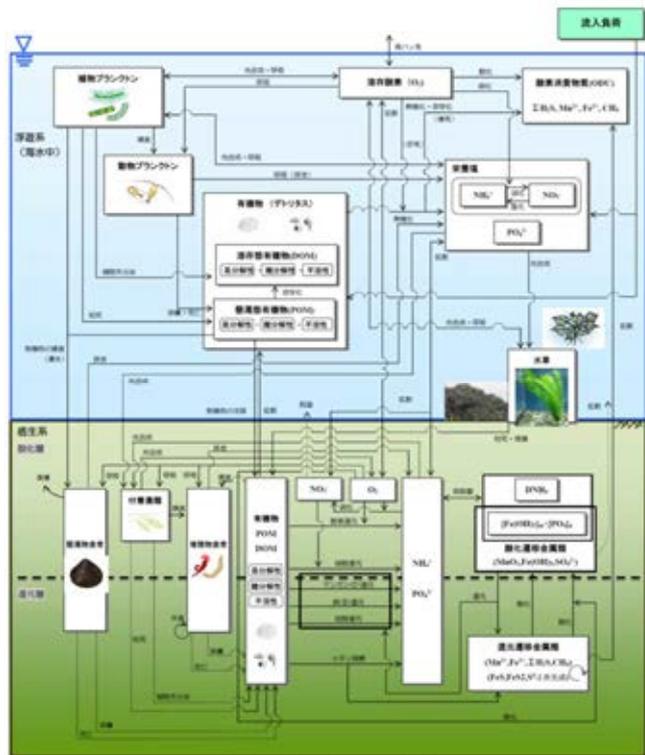


図 2 水質-底質結合生態系モデル

水質-底質結合生態系モデルは、各構成要素間の物質輸送を炭素、窒素、リン、酸素を指標元素として算定する物質循環モデルで、水質と底質の相互作用を考

慮したものであり、水質サブモデル(低次生態系モデル)、底質サブモデル、底生生物サブモデルの 3 つのサブモデルから構成される。底質サブモデルでは水質サブモデルで計算される底泥への有機物の沈降量が底質を変化させ、逆に水質サブモデルは底質サブモデルで計算される栄養塩の溶出量や酸素消費量が水質を変化させる形で、3つのモデルがそれぞれ相互に作用しあい結合している。

対象となる 6 湖沼に対し、基本的には同様の基本式からなるモデルを適用しつつ湖沼ごとの特徴を反映させている。具体的には、釜房ダム貯水池には散気曝気装置稼働による鉛直混合の促進、諏訪湖には沿岸のヒシ帯における流動阻害と懸濁物の沈降促進、琵琶湖南湖には水草の生長と枯死を、宍道湖にはヤマトシジミによる水質浄化機能をそれぞれ流動および生態系モデルに組み込んだ。

3) 底層 DO の解析の結果

底層 DO を対象とした解析結果について、諏訪湖を例に示す。諏訪湖では、陸域の負荷対策によって窒素・リン濃度の低下が見られており、底層 DO の低下要因は主に水温成層による底層への酸素の供給不足であると考えられている。また、諏訪湖の沿岸域において、近年浮葉植物のヒシの繁茂が顕著であり、底層 DO 低下の一因となっている。

湖心における底層 DO 濃度の連続観測結果と計算結果との比較(日平均値)を図 3 に示す。計算結果は、底層 DO の濃度変化の傾向を概ね再現していると言える。

次に、底層 DO 濃度の面的分布について、実測値と現況再現との比較を図 4 に示す。対象年が異なるため、単純比較はできないが、2011 年の計算結果において、湖心付近で夏季(8 月まで)に 3mg/L を下回る分布域が生じ、秋季(9 月以降)に解消する状況が示されている。

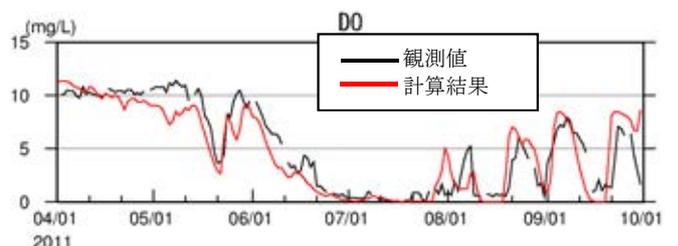


図 3 湖心での連続観測結果と計算結果の比較(底層 DO)

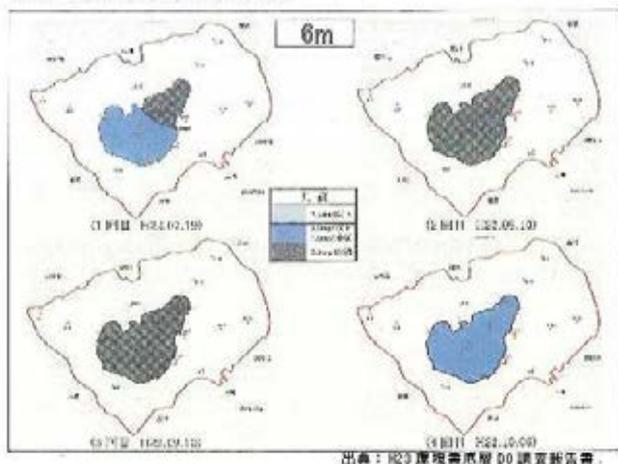
4) シミュレーションモデルの評価 (客観的解析)

構築したシミュレーションモデルによる 6 湖沼の現況計算の妥当性を検証するため、計算値(予測値)と実測値の類似性を示す 3 種類の方法で評価を行った。

(1) 評価の方法

- 相関係数: 予測値と観測値の増減のパターンが完全に一致している場合には最大値の 1 をとり、相関がまったくない場合には 0 をとる。
- 2 乗平均平方根誤差(RMSE: Root Mean Square Error): 誤差の大きさを示す指標。0 に近いほど予測値が観測値に近い。単位は測定値の単位である。
- スキルスコア(Skill Score): 的中率の指標。1 が完全な予測、0 がランダムな予測の的中率を示す。

水深 6m 帯の DO 分布観測結果(2010 年)。



5層 DO 分布計算結果(2011 年)。

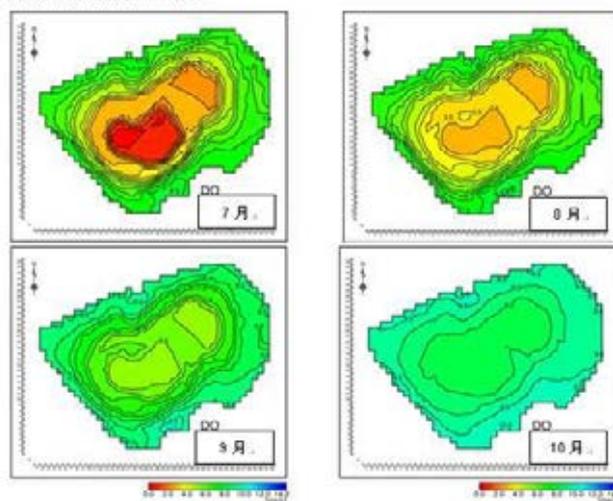


図 4 諏訪湖の 6m 帯 DO 濃度分布観測結果(上) 及び底層 DO 濃度分布計算結果(下)

(2) 評価の結果

流動モデルは水温、水質モデルは底層 DO を対象に評価を行った結果を表 2、表 3 に示す。スキルスコアは解析を行う際に一定数以上のデータを必要とすることから、連続観測が行われている湖沼を対象とした。結果として水温は、いずれの湖沼も妥当性が高いと判断される。また、底層 DO は、多くの湖沼で相関係数 0.8 を上回る良好な結果であったが、一部やや低い地点も見られた。

表 2 湖沼シミュレーション結果の妥当性確認(水温)

湖沼名	相関係数	2 乗平均平方根誤差 (°C)	スキルスコア
釜房ダム	下層 : 0.954	下層 : 1.8	0.82
霞ヶ浦	西浦表層 : 0.998 北浦表層 : 0.997	西浦表層 : 0.6 ~ 0.9 北浦表層 : 0.7	西浦 (湖心) : 0.90 北浦 (釜谷沖) : 0.84
諏訪湖	下層 : 0.975	下層 : 1.7	0.73
琵琶湖	北湖表層 : 0.993 南湖表層 : 0.995	北湖表層 : 1.7 南湖表層 : 1.1	—
中海	下層 : 0.970 ~ 0.985	下層 : 1.5 ~ 2.4	—
宍道湖	下層 : 0.972 ~ 0.983	下層 : 1.7 ~ 2.0	—

表 3 湖沼シミュレーション結果の妥当性確認(底層 DO)

湖沼名	相関係数	2 乗平均平方根誤差(mg/l)	スキルスコア
釜房ダム	0.941	1.5	0.65
霞ヶ浦	西浦 : 0.727 ~ 0.873 北浦 : 0.867	西浦 : 1.6 ~ 1.9 北浦 : 1.8	湖心 : 0.00 釜谷沖 : 0.00
諏訪湖	0.952	1.2	0.67
琵琶湖	0.678 ~ 0.912	1.9 ~ 2.6	—
中海	0.699 ~ 0.731	2.4 ~ 3.1	—
宍道湖	0.857 ~ 0.885	1.8 ~ 2.2	—

3. 今後の進め方

今後は、沿岸透明度を対象に、実測調査も行いつつ透明度への寄与成分が推定可能なシミュレーションモデルの構築を進めるほか、シミュレーションモデルによる影響要因の解析結果等も踏まえ、全国の地方公共団体等が底層 DO や沿岸透明度に関する対策を検討する際に役立つ手引きを作成する予定である。

手引きの作成方針として、底層 DO、沿岸透明度ともに正確な影響要因の分析や改善対策の効果把握が難しいことから、試行錯誤を繰り返しつつ、長期的な視点で適切な対策を目指すという考え方に基づいている。

また、効果的、効率的な水質保全対策の検討にあたり、シミュレーションモデル等を用いた解析が実施可能な湖沼は多くはないと考えられるため、湖沼の特性に応じて類型化し、タイプ別の典型的な水質悪化要因と対策の考え方等について例示していきたいと考えている。

引用文献

[1] 永尾謙太郎・竹内一浩. 浮遊系-底生系結合生態系モデルを用いた有明海での貧酸素水塊形成機構の支配要因の解析, 海洋理工学会誌, Vol. 16, No. 2, pp. 59-91, 2010.

# Formation and decomposition of polymeric silicate in pore water

Jayeong Park<sup>1</sup> and Masahito Sugiyama<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University

Keywords: polymeric silicate, pore water, ferric hydroxide, sodium chloride, freshwater lake

## ABSTRACT

Dissolved silicate is easily adsorbed onto ferric hydroxides and then is semi-permanently buried in sediment. In some lakes, the dissolved silicates seasonally increase with hydrogen sulfide, as the silicate is eluted from ferric hydroxide by its reductive dissolution. In this geochemical process, we found that polymeric silicate (PSi) was detected in freshwater lakes, but was not in brackish lakes. Accordingly, we assume that the main source of PSi in the pore water is ferric hydroxide adsorbing silicates. Another major factor controlling PSi content is NaCl concentration, as this salt is the most abundant component of brackish lake water. We examined polymerization mechanism of silicate and the effect of NaCl on PSi decomposition. After leaving a test solution (0.6 mM monomeric silicate (MSi), 0.3 mM Fe<sup>3+</sup>, 0 M NaCl and pH 7) for 1 month, precipitate and filtrate 1 (F1) were obtained and then the precipitate was made to react with a Na<sub>2</sub>S solution (pH 7). After 1 day, we collected Filtrate 2 (F2) and measured the MSi and PSi of F1 and F2. PSi was only detected in F2 and its concentration was 0.2 mM. Thus, NaCl was added to natural pore water, which was found to contain PSi. Most of the PSi was decomposed to MSi after 8 days. From these results, it can be concluded that PSi is formed only at freshwater lakes but is not at brackish lakes. Because its formation is inhibited by the presence of large amounts of NaCl.

## 1. INTRODUCTION

Silicon is second most abundant element in earth crust, and normally exists as silica (SiO<sub>2</sub>) and silicate minerals. In natural water, soluble form of silica is generally formulated as monomeric silicate (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>). Most dissolved silicates consist of monomeric form, it is soluble and stable in aquatic solution at 25 °C for long periods of time if the concentration is less than about 1.6 mM (Iler 1979). Usually the concentration of dissolved silicate ranges from 0.1 to 0.6 mM in natural water (Gottlieb et al. 2012). Dissolved silicates inflow into a lake through the rivers, and then this used to one of essential nutrients for aquatic organism, to form skeleton of a phytoplankton such as diatom (Lacombe et al. 2007). However, dissolved silicates are easily adsorbed onto ferric hydroxides (Hallmark et al. 1982) in suspended particulate matter and sediments at the bottom of lakes (Fischer et al. 2009). Most of these particles are semi-permanently buried in the deep sediment layer. However, in some lakes where anoxic hypolimnion occurs in the summer, the dissolved silicates seasonally increase with hydrogen sulfide, as the silicates are eluted from ferric hydroxide by its reductive dissolution (Testa et al. 2013). Generally, the origin of eluted silicate was considered to be biomaterials, mainly diatomaceous debris (Van der Weijden 2007). However, in an anoxic reducing environment, it has been reported that eluted silicates are derived from inorganic oxides, such as metal oxides, rather than biogenic silica (Lehtimäki et al. 2016). The eluted silicates diffuse and supplied into the

entire lake water by vertical mixing, and then the dissolved silicates are re-used as a nutrient source (Tallberg 2000) and re-precipitate in the bottom sediments. In this geochemical process, we found polymeric silicates (PSi)

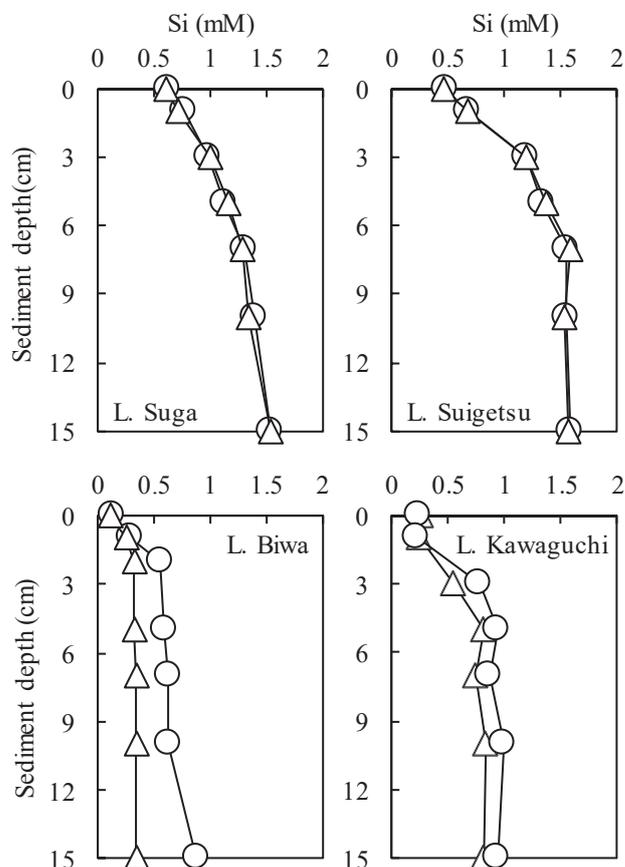


Fig. 1 MSi(Δ) and TSi(○) in pore water of each lake

in the pore water of some lakes. Therefore, in this study, the PSi distribution in various lakes was investigated along with the formation and decomposition mechanisms of PSi in pore water.

## 2. ANALYSIS

Monomeric silicate and total silicate dissolved in pore water were measured using molybdenum blue method and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) technique to identify silicate species. When using the molybdenum blue method, silicate can be measured from monomer to pentamer (these silicates are hereafter referred as MSi) in reaction time (O'Connor 1961), ICP-AES technique can measure total silicate (TSi; Tallberg 2000). The concentration of the dissolved PSi was calculated by determining the concentration difference between TSi and MSi. In Fig. 1, no PSi was detected in brackish lakes (Lakes Suga and Suigetsu, Japan), but both PSi and MSi were found to be dissolved in freshwater lakes (Lakes Biwa and Kawaguchi, Japan).

## 3. LABORATORY EXPERIMENTS

In anoxic sediments, silicates are preferably released from minerals rather than biogenic silica (BSi) sources such as diatoms (Lehtimäki et al. 2016). Therefore, we assume that the main source of PSi in the pore water of freshwater lakes is ferric hydroxide, which adsorbs silicates, and that major factor controlling PSi content is NaCl concentration, as this salt is the most abundant component of brackish lake water.

First, to examine the formation of PSi, precipitates are collected by filtration of a test solution (0.7 mM MSi, 0.1 mM Fe<sup>3+</sup> and pH 7). And, the precipitate reacted with 0.02 mM of HNO<sub>3</sub> for 1 day. Analyses of MSi, PSi and TSi concentration were carried out for 120 days. As a result

(Fig. 2), PSi began to be formed 3 days after the adsorption reaction and increased sharply until 40 days. The PSi at 120 days accounted for about 40% of TSi. Most importantly, PSi was detected only in the precipitate.

Secondly, to confirm the stability of PSi eluted from ferric hydroxide according to oxic or anoxic conditions, the precipitate same as the first experiment was reacted with HNO<sub>3</sub> (under oxic (or anoxic) condition, pH 2.3) or Na<sub>2</sub>S solution (oxic (or anoxic) condition, pH 7.2). After the reaction with the solution, H<sub>2</sub>S + HS<sup>-</sup>, MSi, PSi and TSi concentrations were measured periodically (Figs. 3 and 4). In Fig. 4, the results for DO of Na<sub>2</sub>S under anoxic condition, DO of HNO<sub>3</sub> under oxic and anoxic conditions and DO of HNO<sub>3</sub> under anoxic condition are not shown because their results showed 0 mM of H<sub>2</sub>S + HS<sup>-</sup> or 0 mg/L of DO throughout the experimental period. The experiment was carried out for 2 weeks. Within 2 days, dramatical decrease in PSi was observed in HNO<sub>3</sub> under oxic condition (Fig. 3). In HNO<sub>3</sub> under anoxic condition, PSi concentration gradually decreased from 0.45 mM to 0.31 mM (Fig. 3) and DO was maintained to 0 mg/L. In Na<sub>2</sub>S solution, PSi concentration under both oxic and anoxic conditions was maintained to be constant from the beginning to the end of the experiment. Therefore, in freshwater lakes, PSi eluted from ferric hydroxide is considered to be stable for long time.

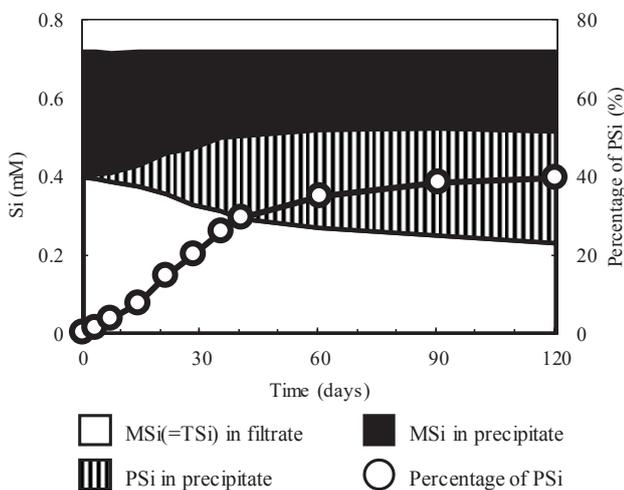


Fig. 2 Formation of PSi over time

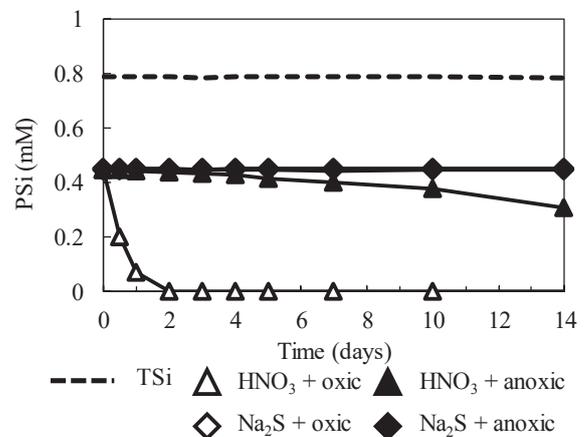


Fig. 3 PSi according to oxic and anoxic conditions

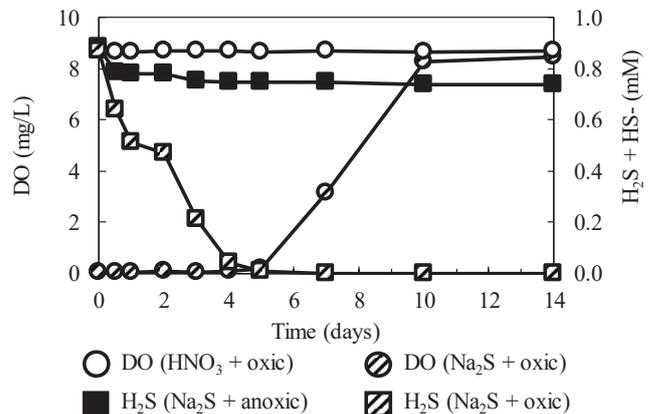


Fig. 4 Concentration changes of DO and H<sub>2</sub>S

Thirdly, the effect of NaCl on the polymerization of silicate was examined. The NaCl concentration of a test solution (0.6 mmol/L MSi, 0 (or 0.3) mmol/L Fe<sup>3+</sup> and pH 7) was adjusted to 0 or 0.6 M. After standing for 1 month, the test solution was filtered to obtain filtrate 1 (F1) and precipitates. The precipitates were made to react with a Na<sub>2</sub>S solution (pH 7) for 1 day, and filtrate 2 (F2) was subsequently obtained by filtration. The MSi and PSi concentrations were measured in their respective filtrates. PSi was not detected in F2 from the 0.6 M NaCl solution but was found in F2 from the 0 M NaCl solution (Fig. 5).

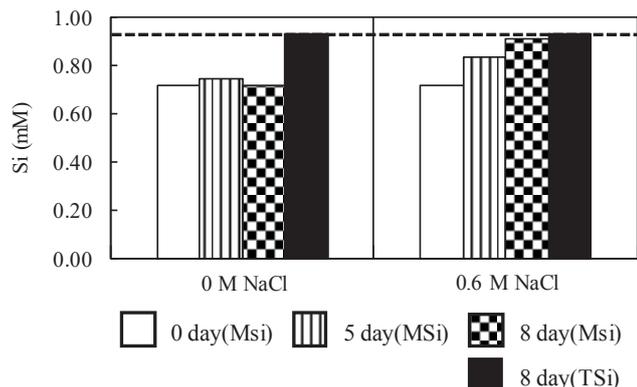


Fig. 5 Effect of NaCl on the decomposition of PSi

Finally, to investigate the effect of NaCl on the decomposition of PSi, NaCl was added to the pore water of Lake Biwa, which was found to contain PSi. Most of the PSi was decomposed to MSi after 8 days from NaCl addition (Fig. 6).

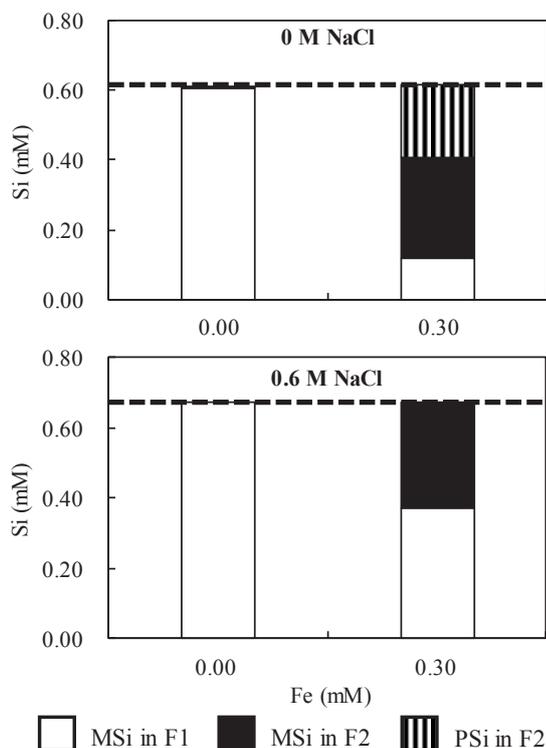


Fig. 6 Effect of NaCl on the polymerization of silicate

#### 4. CONCLUSION

From the above experimental results, it can be concluded that polymerization of silicate occurs on the surface of ferric hydroxide after adsorption reaction, and this PSi formed is detected only in the pore water of freshwater lakes with anoxic sediment. PSi is not found in brackish lakes because its formation is inhibited by the presence of large amounts of NaCl. Therefore, if PSi is supplied to the brackish lake from rivers or other sources, it will be easily decomposed to MSi.

#### REFERENCES

- [1] Fischer, Woodward W. and Andrew H. Koll, An iron shuttle for deepwater silica in Lake Archean and early Paleoproterozoic iron formation, Geological Society of America, Vol. 121, pp. 222-235, 2009.
- [2] Gottlieb, Michael and Peter Meyers, Method of removing and recovering silica using modified ion exchange materials, patent US 20100247415 A1, 2012.
- [3] Hallberg, C. T., L. P. Wilding and N. E. Smeck, Chapter 15: Silicon, pp. 263-273, In A.L. Page, R. H. Miller and D. R. Keeney [ed.], Methods of soil analysis: Part 2, American Society of Agronomy, 1982.
- [4] Iler, Ralph, Polymerization of Silica, pp. 172-204, In Ralph Iler [ed.], The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry of silica, Wiley, 1979.
- [5] O'Connor, Thomas, The reaction rates of polysilicic acids with molybdic acid, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 65, pp. 1-5, 1961.
- [6] Lacombe, Marielle, Véronique Garçon, Maurice Comtat, Louise Oriol, Joël Sudre, Danièle Thouron, Nadine Le Bris and Christine Provost, Silicate determination in sea water Toward a reagentless electrochemical method, Marine Chemistry, Vol. 106, pp. 489-497, 2007.
- [7] Lehtimäki, Maria, Hanna Sinko and Petra Tallberg, The role of oxygen conditions in the microbial dissolution of biogenic silica under brackish conditions, Biogeochemistry, Vol. 129, pp. 355-371, 2016.
- [8] Tallberg, Petra, Silicon and its impacts on phosphorus in eutrophic freshwater lakes, University of Helsinki, 2000.
- [9] Testa, Jeremy M., Damian C. Brady, Dominic M. Di Toro, Water R. Boynton, Jeffrey C. Cornwell and W. Michael Kemp, Sediment flux modeling: Simulating nitrogen, phosphorus, and silica cycles, Estuarine, Coastal and Shelf Science, Vol. 131, pp. 245-263, 2013.
- [10] Van der Weijden, Cornelis, Silica I: Silicon analytical, physical and terrestrial geochemistry, Department of Geosciences-Geochemistry, Utrecht University, 2007.

## ASSESSING THE HEAVY METAL CONTENT OF GOLDEN APPLE SNAIL (*Pomacea canaliculata*), WATER AND SEDIMENTS AFTER FISH KILLS INCIDENT IN LAKE MAINIT, NORTHEASTERN MINDANAO ISLAND, PHILIPPINES

Rainer P. Sularte, Romell Seronay, Joycelyn C. Jumawan, Ferdinand Dumalagan,  
Vivian Peligro, Dave Barquilla and Eve Gamalinda  
Graduate School, Caraga State University, Ampayon, Butuan City, Philippines 8600

Keywords: Degradation, Lake ecosystem function, water pollution, sediment release, water quality management

### ABSTRACT

Heavy metals specifically Lead (Pb), Copper (Cu), Manganese (Mn), and Cadmium (Cd) is one of the major toxicant affecting freshwater organisms particularly the Golden Apple Snail, *P. canaliculata* which is an invasive organism. However, few studies had been conducted on the heavy metals content on the tissues of *Pomacea canaliculata* in Lake Mainit, Northern Mindanao, Philippines. This study assessed the heavy metal content of Golden Apple Snail, *P. canaliculata* (*Gastropoda:Ampullariidae*) water and sediments in surrounding areas of Lake Mainit. Collection of freshwater snail particularly the Golden Apple Snail, *P. canaliculata* was collected using Opportunistic approach and hand picking and all samples were subjected for acid digestion and Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) analysis. Results showed that Manganese ( $6.099\pm 0.436$  ppm) followed by Copper ( $3.325\pm 1.884$  ppm), Lead ( $0.995\pm 0.332$  ppm) and Cadmium ( $0.068\pm 0.012$  ppm) respectively is beyond the threshold level and exceeded the recommended safe limits set by the authorized agencies. Sediments in Manganese had a mean concentration  $5.61\pm 0.206$  ppm which is beyond the Recommended Safe Limits set by the standard of Food and Agriculture Office (FAO) which is  $\leq 100$  ppm. Among the four heavy metals Manganese had the highest mean concentration  $0.583\pm 0.217$  ppm in waters. Accumulation of heavy metals in aquatic organism particularly *P. canaliculata* was species dependent. Thus, strict monitoring of heavy metals particularly the Lead (Pb), Copper (Cu), Manganese (Mn), and Cadmium (Cd) by Local Government Unit (LGU) is highly encouraged to efficiently study the hazard and effect of this four heavy metals on the aquatic environs of said lake and general public welfare.

### 1. INTRODUCTION

In the last few decades increasing attention has been paid to the relationship between the conformation of heavy metals and their impact on aquatic organisms. Metals such as arsenic (As), mercury (Hg), cadmium (Cd), copper (Cu), chromium (Cr), lead (Pb), iron (Fe), manganese (Mn), zinc (Zn) etc. do not degrade in general; therefore, they accumulate throughout the trophic chain. Accumulation in living organisms leads to concentrations several orders of magnitude higher than those of the surrounding water (Casas et al, 2008). Last December 2015 a Fish kills incident happened in Lake Mainit due to low dissolved oxygen in the water. The incidents of fish kill in Lake Mainit have been traced to low dissolved oxygen in the country's fourth largest lake, initial findings of the Bureau of Fisheries and Aquatic Resources-(BFAR) Caraga.

Thus, aquatic molluscs used as the subject for this study as they are widely

distributed in Lake Mainit, Surigao del Norte, Philippines. Results of the study will serve as baseline information for the conservation and protection of aquatic faunal biodiversity in the said freshwater ecosystem.

### 2. METHOD

**Collection of molluscs, sediments and water.** Following the methods of Su et al, (2009) with little modification, local residents caught the macroinvertebrates assessed for heavy metals during the months of August to September 2016 using a trawl net in Lake Mainit, Surigao del Norte. Local residents extensively searched for live freshwater mollusks (bivalves and univalves) using handpick in the area equivalent to a two-hour sampling efforts (de Chavez and de Lara 2011). The collection of samples using the bottom trawl fishing method started from the north end of the lake going to the south and then back to the starting point again which is the north end. Macroinvertebrates collected were immediately processed. All

macroinvertebrates were identified through the [www.fishbase.org](http://www.fishbase.org).

**Digestion of mollusk tissue, water and sediments.** Digestion process was adopted from the Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy (@PerkinElmer Incorporated). Samples of homogenized mollusk tissue, water and sediments were dried in the laboratory oven at 100 °C for about 3 hours. The dried mollusk tissue samples were each ground with laboratory ceramic mortar and pestle into powder form. The samples were placed in ziplocks and coded labeled with the area where it was collected with the number of replicates. A mixture of concentrated 5 ml Nitric acid (HNO<sub>3</sub>) and 5 ml Sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) were added to the 1 g of homogenized dried fish samples. 10 ml of concentrated Nitric acid (HNO<sub>3</sub>) was added. After the samples become brown, it was added with 5 ml concentrated Hydrogen Peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) continuously until the samples become clear or pale yellow. The resulting mollusks tissue digested samples were then filtered using Wattman filter paper No.80 and diluted to 50ml with distilled deionized water. Sample containers were pre-

treated with 90% distilled- deionized water and 10% Nitric Acid.

**Determination of levels of Cd, Cu Pb, and Mn in mollusks.** The analysis for levels of cadmium, lead, manganese and copper was done at Chemistry Laboratory, College of Arts and Sciences, Caraga State University, Ampayon, Butuan City, Mindanao, Philippines. The analysis was done using Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy by (@PerkinElmer Incorporated) with a detection limit of 0 ppm in all the heavy metals (Cd, Pb, Ni and Hg). Sodium Borohydride (NaBH<sub>4</sub>) was used as reducing agent for samples. The Cu concentration was determined by flame atomic absorption spectrophotometry Perkin Elmer Atomic Analyst 200 with a detection limit of 0.012 ppm. The preparations of solutions of copper were as follows: About 200 – 250 mL of 1% v/v HNO<sub>3</sub> used as a blank solutions and about 200 – 250 mL each of the three standards in 1% v/v HNO<sub>3</sub>. The suggested standards of copper are 0.5 ppm (Standard 1), 1 ppm (Standard 2), 1.5 ppm (Standard 3) and 1 ppm (Reslope) following the official methods of AOAC International. The same procedures were applied to water and sediments.

3. RESULTS

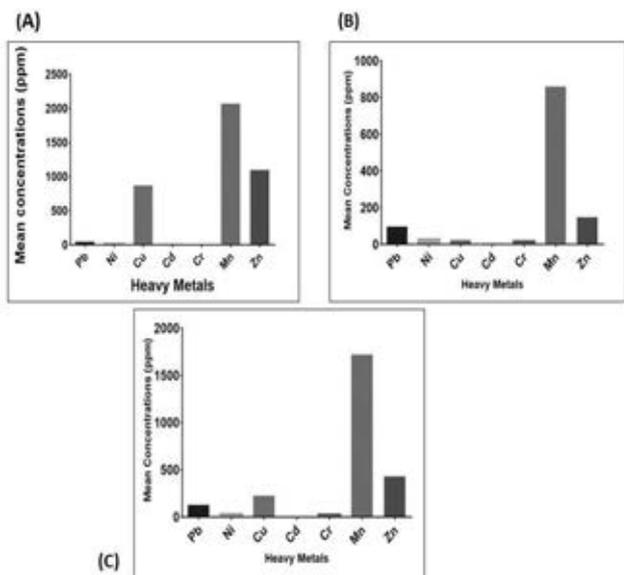


Figure 1. Graphical presentation of heavy metals concentration in the tissue of Golden Apple Snail (*Pomacea canaliculata*). (A) Station 4, (B) Station 5, and (C) Station 6

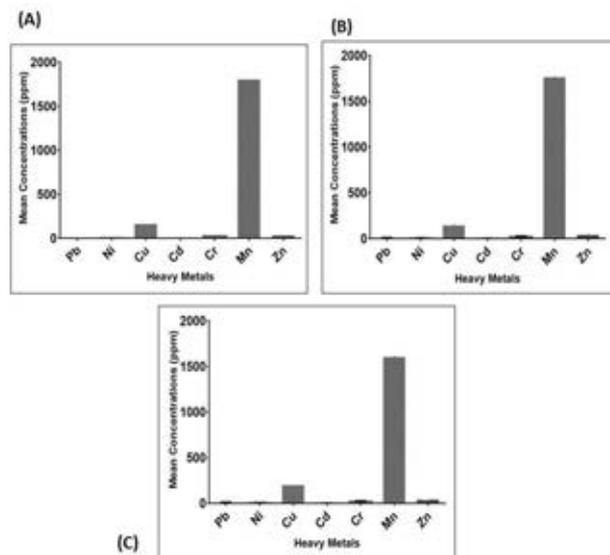


Figure 2. Graphical presentation of heavy metals concentration in the tissue of Golden Apple Snail (*Pomacea canaliculata*). (A) Station 7, (B) Station 8, and (C) Station 9.

#### 4. DISCUSSION

Station 4 highest Manganese concentration was detected in first sampling 1549.300 mg/Kg and 1642.541 mg/Kg in second sampling followed by Zinc 560.211 mg/Kg first sampling while 44.794 mg/Kg second sampling and Copper 374.439 mg/Kg while 174.762 mg/Kg. The concentration of heavy metals along station 4, 5 and 6 within the first sampling period P-value 0.0007 is highly significant ( $P < 0.05$ ).

Sediments were collected in the three sampling stations of Lake Mainit, Northern Mindanao, Philippines (Table 3) and the heavy metals were  $Mn > Cu > Pb > Cd$ . Among the four heavy metals Manganese had the highest mean concentration  $5.61 \pm 0.206$  ppm. Sediments in Manganese had a mean concentration  $5.61 \pm 0.206$  ppm which is beyond the Recommended Safe Limits set by the standard of Food and Agriculture Office (FAO) which is  $\leq 100$  ppm. While, Lead mean concentration  $1.572 \pm 0.482$  ppm which is beyond the threshold level set by the standard of Food and Agriculture Office (FAO). Moreover, Copper mean concentration  $1.496 \pm 0.256$  ppm and the highest Copper concentration in sediments was in Station 6  $1.953 \pm 0.141$  ppm and Cadmium mean concentration  $0.017 \pm 0.004$  ppm respectively.

Water were collected in the three sampling stations of Lake Mainit, Northern Mindanao, Philippines (Table 4) and the heavy metals were  $Mn > Cu > Pb > Cd$ . Among the four heavy metals Manganese had the highest mean concentration  $0.583 \pm 0.217$  ppm. Manganese had a mean concentration of  $0.583 \pm 0.217$  ppm. Highest concentration of Manganese in water was detected in Station 6  $0.855 \pm 0.023$  ppm and beyond the threshold level set by the US Environmental Protection Agency which is  $\leq 100$ . Copper mean concentration of  $0.028 \pm 0.002$  ppm, highest detection level was in Station 5  $0.032 \pm 0.011$  ppm. Further, Lead mean concentration  $0.138 \pm 0.012$  ppm in water and the highest Lead concentration was recorded in Station 5  $0.160 \pm 0.009$  ppm.

Cadmium mean concentration of  $0.006 \pm 0.003$  ppm respectively.

#### 5. CONCLUSION

Based from the results of the study, Lake Mainit is contaminated with Lead (Pb), Cadmium (Cd), Manganese (Mn), and Copper (Cu) respectively. Lead (Pb), Cadmium (Cd), Manganese (Mn), and Copper (Cu) accumulated particularly in the tissues of Golden Apple Snail, *P. canaliculata*. The contamination of Lead (Pb), Cadmium (Cd), Manganese (Mn), and Copper (Cu) maybe brought by the present anthropogenic activities in the area such as presence of mining industries, forest degradation, illegal logging, urbanization and increasing population in the area. Results of this study will serve as baseline information on bio monitoring of the aquatic mollusks in the lake.

#### 6. REFERENCES

- Casas S, Gonzalez JL, Andral B, Cossa D. (2008). Relation between metal concentration in water and metal content of marine mussels (*Mytilus galloprovincialis*): impact of physiology. *Environ Toxicol Chem* 27:1543–1552.
- De Chavez, E.R.C. and De Lara, A. V. (2011). Diversity and Distribution patterns of macro land snails in Mount Makiling Forest Reserve, Philippines. *Asia Life Sciences* 185-201.
- Su, Glenn Sia, Kristine Joy Martillano, Tessa Paula Alcantara, Elena Ragraio, Josefina De Jesus, Arnold Hallare And Gliceria Ramos, 2009. Assessing Heavy Metals in the Waters, Fish and Macroinvertebrates in Manila Bay, Philippines.

[www.fishbase.org](http://www.fishbase.org)

## Analyses of microbial consortia in water and sediment samples of Tonle Sap lake

Kazuhiko Miyanaga<sup>1</sup>, Porsry Ung<sup>1,2</sup>, Chanthol Peng<sup>1</sup>, Sokunsreiroat Yuk<sup>1</sup>, Vannak Ann<sup>2</sup>, Reasmey Tan<sup>2</sup> and Yasunori Tanji<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tokyo Institute of Technology, <sup>2</sup>Institute of Technology of Cambodia

Keywords: Tonle Sap lake, microbial consortia, pathogenic bacteria

### ABSTRACT

Tonle Sap lake in Cambodia is the biggest lake in Southeast Asia. It is estimated that this lake accounts for ca. 60% of domestic protein needs and more than 1 million people stay at the floating villages on the lake. However, they use the lake water directly without sufficient treatments. Therefore, they are under threat of unsanitary water environment. In this study, we investigated the microbial consortia in the lake water and sediment by using gene analyses. Based on the results of 16S rRNA gene quantitative PCR, bacterial concentrations of the sediment were approximate  $10^8$  copies·mL<sup>-1</sup> throughout the year. This concentration was about 10-100 times higher than that of water samples. The concentration of water sample in the dry season and rainy season were ca.  $10^6$ - $10^7$  copies·mL<sup>-1</sup> and  $10^5$ - $10^6$  copies·mL<sup>-1</sup>, respectively. According to the result of next generation sequence (NGS) analysis, it was clarified that the microbial consortia in the sediment samples were totally different from those in the water samples of every season. By statistical analyses, it was revealed that in the rainy season (August) the diversity of microbial consortia was lower than that in other seasons. Moreover, by the cultivation method using specific culture method, *Escherichia coli* and coliform were detected from the lake water samples taken from the place near the floating village, but not from the place far from it. It is thought that only the lake water near the floating village might be contaminated by human activities.

### 1. INTRODUCTION

Tonle Sap lake in Cambodia is the biggest lake in Southeast Asia. The area becomes 13,000 km<sup>2</sup> in rainy season and 2,500 km<sup>2</sup> in dry season (Fig.1). In this fresh-water lake, there are various kinds of fishery products and the lake accounts for ca. 60% of domestic protein need in Cambodia<sup>[1]</sup>. Moreover, many floating villages are located on this lake and it is estimated that more than 1 million residents stay there.

In Cambodia, the child mortality rate is reported to be 25 (cf. 2 in Japan) per 1000 live births reported by World Health Organization in 2015. The main reasons of this mortality seem to be caused by waterborne infectious disease or diarrhea, which can be preventable by vaccines. The people living on the Tonle Sap lake use the lake water as their dairy life water and directly dispose the waste water into the lake. A part of them uses the lake water without sufficient treatment, such as disinfection and/or removal of microbes by precipitation or filtration. Therefore, they are possibly surrounded by an unsanitary water environment, because some of them are pathogenic bacteria or produce toxic compounds. Moreover, if the antibiotic-resistant pathogens appear, it is highly possible that the residents are infected by them through the

contaminated lake water. Therefore, it is very important to clarify the microbial population in the lake.

In this study, we investigated the microbial consortia in the lake water and sediment by using gene analyses based on 16S rRNA gene sequences to evaluate the water quality.

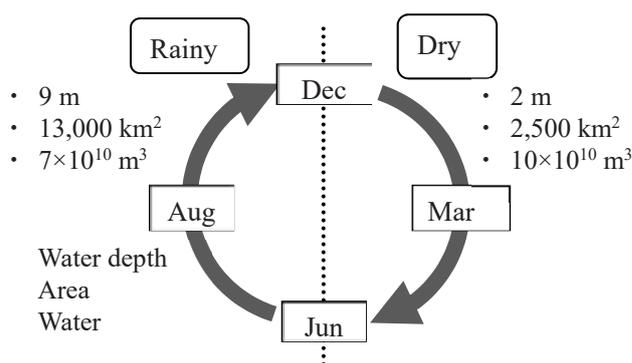


Fig.1 Seasonal change of Tonle Sap

Moreover, as a hygiene indicator of environmental water, the concentrations of *Escherichia coli*, which is an index of sanitary in the several water samples were also measured by culture method using specific media.

### 2. METHOD

#### Water and sediment samples in Tonle Sap lake

Field surveys were conducted about every three month.

The seasonal changes of characteristics in Tonle Sap Lake are shown in Fig.1. Sampling points were not only near the floating village but also in the middle of lake far from the floating village. The sampling points are depicted in Fig.2. At the sampling points, water samples from the surface (0 m), the middle (1-3 m depth from the surface) and sediments were taken. For preparation of DNA extraction, 10-30 mL of water samples were filtrated by membrane filter (pore size: 0.45  $\mu\text{m}$ ) after sampling. The filtrated water samples on the membrane filter or sediment samples were soaked into the ethanol solution.

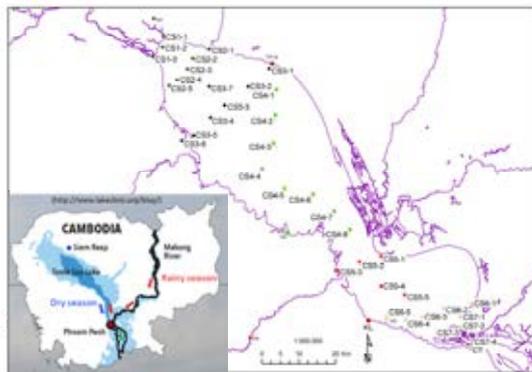


Fig.2 Sampling points of Tonle Sap lake

#### DNA extraction

Withdrawn samples from dialysis device were centrifuged at 6,300 g for 10 min and the pellet was resuspended in PBS. The resuspended samples were used for DNA extraction. Glass beads (0.1 mm diameter) were used to break the cells for 45 s at 6  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , twice, using a BeadBeater (FastPrep24, MP Biomedicals). The supernatant was collected after centrifugation at 1800 g for 5 min. The further DNA extraction process was previously reported<sup>[2]</sup>.

#### Analysis of microbial community by next-generation sequencing (NGS)

The 16S rRNA gene sample was prepared by following the Illumina Miseq sequencing protocol ([https://support.illumina.com/documents/documentation/chemistry\\_documentation/16s/16s-metagenomic-library-prep-guide-15044223-b.pdf](https://support.illumina.com/documents/documentation/chemistry_documentation/16s/16s-metagenomic-library-prep-guide-15044223-b.pdf)). DNA templates were subjected to amplification by two rounds of PCR. Miseq16S\_341F (5'-TCGTCGGCAGCGTCAGATGTGTATAAGAGACAGCCTACGGGNGGCWGCAG-3') and Miseq16S\_805R (5'-GTCTCGTGGGCTCGGAGATGTGTATAAGAGACAGGACTACHVGGGTATCTAATCC-3') were used to amplify the V3 to V4 region of the 16S rRNA gene. The program for the first round of PCR amplification were as follows: 95°C for 5 min, 25 amplification cycles (95°C for 30 s, 55°C for 30 s, and 72°C for 60 s), and 72°C for 5 min. DNA concentration in

PCR products was estimated using a Nanodrop (Thermo Fisher Scientific) after purification, and subsequently diluted to 2.5  $\text{ng}\cdot\mu\text{L}^{-1}$  using TE buffer. The index primers (Nextera XT Index Kit v2 SetD, Illumina) were used in the second round of PCR. The amplification program was as follows: 95°C for 5 min, eight amplification cycles (95°C for 30 s, 55°C for 30 s, and 72°C for 60 s), and 72°C for 5 min. PCR products were purified by QIAQuick PCR Purification Kit (Qiagen, Hilden, Germany). All samples were gathered and sent to Hokkaido System Science Co., Ltd for sequencing. The data was analyzed by QIIME ver.1.9.1 pipeline<sup>[3]</sup>. Less than 4% of the microbial community's relative abundance was classified into others. DNA templates from influent and activated sludge were used to quantify the total number of 16S rRNA gene by real time quantitative PCR (qPCR). 341 F (5'-CCTACGGGAGGCAGCAG-3') and 534 R (5'-ATTACCGCGGCTGCTGG-3') primers were used to amplify a target DNA size of 194 bp. After primers were combined with all qPCR reagents including SYBR green, the mixture was monitored by using StepOne Real-Time PCR System (Applied Biosystems) with the template DNA standard.

#### *E.coli* and coliform detection by culture method

The concentrations of *E.coli* and coliform were measured by using the Chromocult<sup>®</sup> Coliform Agar (Merck KGaA, Damstads, Germany) plates. In this plate, the colony color of *E.coli* and coliform become purple and pink, respectively.

### 3. RESULTS

#### Microbial concentration

Based on the results of 16S rRNA gene qPCR, the bacterial concentrations of sediment were ca.  $10^8$  copies $\cdot\text{mL}^{-1}$  throughout the year. On the other hand, those of water sample in the dry season and rainy season were ca.  $10^6$ - $10^7$  copies $\cdot\text{mL}^{-1}$  and  $10^5$ - $10^6$  copies $\cdot\text{mL}^{-1}$ , respectively. In June, bacterial concentration of water samples in the southeast part, where is the junction of Tonle Sap lake and Tonle Sap river, the concentration was relatively lower than those of other sampling points.

#### Microbial consortia

According to the result of NGS analysis, it was clarified that the microbial consortia in the sediment samples were totally different from those in the water samples of every season. *Firmicutes* and *Chloroflexi* phyla were relatively high in the sediment samples, although *Proteobacteria* and *Actinobacteria* phyla were dominant in the water samples. Moreover, in the water samples on the surface (0 m), the frequency of *Cyanobacteria* phylum was higher than in the water in the middle and in the sediment. Moreover, in

August and December, the frequency of *Cyanobacteria* in the southeast part were relatively higher than other sampling places.

To evaluate the difference or similarity of microbial consortia of different sample, the principal coordinates analysis (PCoA) was carried out. From these results, it clarified that the microbial consortia in the sediment are totally different from each other every season.

#### ***E.coli* and coliform detection**

We took several samples (2 samples: close to floating village, 3 samples: far from floating village) for culture method. The results are shown in Table 1. *E.coli* was detected only from the samples taken from near floating village (in boldface). Moreover, coliform concentration in these 2 samples were also higher than that others.

**Table 1 Concentrations of *E.coli* and coliform**

Sample *	<i>E.coli</i> [CFU·mL <sup>-1</sup> ]	Coliform [CFU·mL <sup>-1</sup> ]	Others [CFU·mL <sup>-1</sup> ]
2-1(0)	-	43	20
2-1(S)	-	732	400
<b>KL(0)</b>	26	446	TMTC**
7-2(0)	-	43	316
<b>CT(0)</b>	26	216	320

\* (0): water sample at 0 m, (S):sediment,

The sample taken from near floating village is in boldface.

\*\* TMTC: too much to count

## **4. DISCUSSION**

### **Microbial concentration**

Most significant difference of microbial concentration was between water samples and sediment samples. That is, microbes seem to attach the surface of solid particles in the sediment to form the biofilm. On the other hand, the bacterial concentration of water samples taken near the village and that of water samples taken far from the village was not so significantly different, although some dynamic water flow affected the microbial concentration to certain extent. It means that total bacterial concentration is not an index of contamination derived from human activities.

### **Microbial consortia**

Based on 16S rRNA gene analysis, the microbial consortia in the sediment samples were significantly different that in the water samples. This reason is thought that the physicochemical conditions, such as dissolved oxygen (DO) concentration, light intensity, nutrient composition, various ion concentrations, and so on are different from each other. In the sediment, most of the bacteria belong to a facultative anaerobic bacteria or an obligatory anaerobic bacteria due to low DO concentration. On the other hand, in the water samples, especially at 0 m,

frequency of *Cyanobacteria* phylum was higher than that in the sediment. That is, the species which can conduct photosynthesis can grow under the light irradiation. Some of *Cyanobacteria* are well known as a toxin producer. Therefore, in the further study, the water sample that contain *Cyanobacteria* should be also investigated from the view of cyanobacterial toxin production.

Moreover, to evaluate the diversity of each microbial consortia, statistical analyses were applied. According to the results, both of Chao1 and Shannon index were lowest in rainy season (August) for all samples (0 m, 1-3 m, sediment). It is thought that the reason why is the change of nutrient condition by much amount of water flowed into Tonle Sap lake from the Tonle Sap river. However, more profound investigation is necessary to clarify which factors affect significantly.

#### ***E.coli* and coliform detection**

From the results based on cultivation on the specific culture medium, *E. coli* was not detected from the samples taken from the location far from floating village. On the other hand, in the sample taken from near the village, *E.coli* was detected. Moreover, the coliform concentrations were also higher in these samples. These results show that the water environment surrounding the floating village might be contaminated by some kinds of bacteria derived from human activities. However, their effects seem to be possibly low in the place far from the floating village, even though the bacterial concentration is not so different from that in the sample taken from near the village.

## **5. CONCLUSION**

We analyzed microbial consortia in water and sediment samples of Tonle Sap lake to investigated the seasonal and spatial changes and detected *E.coli* and coliform. From these results, the difference and diversity of microbial consortia were clarified.

### **ACKNOWLEDGEMENTS**

This research was supported by JST/JICA, SATREPS (Science and Technology Research Partnership for Sustainable Development).

### **REFERENCES**

- [1] Lamberts, D.: The Tonle Sap Lake as a productive ecosystem. Water Resources Developments, Vol. 22, pp. 481-495, 2006.
- [2] Singh, B. et al: A metagenomic assessment of the bacteria associated with *Lucilia sericata* and *Lucilia cuprina* (Diptera: Calliphoridae). Appl. Microbiol. Biotechnol., Vol. 99(2), pp. 869-883, 2015.
- [4] Caporaso, J. G. et al.: QIIME allows analysis of high-throughput community sequencing data, Nat Methods Vol.7(5), pp.335-336, 2010.

## 鳥取県湖山池における底質の平面分布と栄養塩溶出特性

岡本将揮<sup>1</sup>, 森明寛<sup>2</sup>, 前田晃宏<sup>1</sup>, 増川正敏<sup>2</sup>, 盛山哲郎<sup>1</sup><sup>1</sup>鳥取県衛生環境研究所, <sup>2</sup>鳥取県生活環境部くらしの安心推進局水環境保全課

キーワード:底泥溶出, 底質, 平面分布, 汽水化

## 抄録

2012年3月に汽水化された湖山池の底質の変化と底泥の溶出特性を把握するために、底質の湖内全域平面分布調査と栄養塩溶出試験を実施した。底質調査は湖内全域の底質を分析し、汽水化前の結果と比較した。その結果、汽水化前に比べ、深場で硫化物が顕著に増加し、全窒素は全域で減少した。栄養塩溶出試験は直上水条件が溶出特性に与える影響を検討した。その結果、窒素は高水温、高塩分、嫌気条件で溶出量が增大した。リンについては水温、嫌気条件で溶出量が増加することが示された。このことから塩分躍層に起因する底層水の貧酸素化が溶出量の増加に大きく寄与することが示唆された。

## 1. はじめに

鳥取県東部に位置する湖山池では様々な水質浄化対策が行われているが、環境基準は未達成の状況である。一方で2012年の汽水化以降、夏季の貧酸素化が長期間継続するようになり、底泥からの内部負荷が増大していることも予想される。しかし、近年の調査結果はなく(2010年9月が最後)、汽水化以降の底質状態の把握はできていない。また、一般に栄養塩溶出は直上水の状態(水温、溶存酸素(DO)など)で溶出特性が変化することが知られている。こうした特性を把握するとともに、底質の現状把握を目的として、湖内全域平面分布調査と栄養塩溶出試験を実施した。

## 2. 方法

## (1) 全域平面分布調査

2015年10月16日に調査を実施した。調査地点は45地点とした(図1)。各地点においてエクマンバージ型採泥器を用いて底質を採取した。分析項目は、乾燥減量、強熱減量、全窒素(TN)、全リン(TP)、全有機炭素量(TOC)、硫化物、泥分率とした(泥分率のみ15地点測定(図1))。各分析項目の平面分布を視覚化するため、各理化学分析の結果を基にコンタマップを作図した。汽水化前の底質と比較するため2010年の分析結果もコンタマップを作図し、両者を比較した。

## (2) 栄養塩溶出試験

2017年5月26日(春)、8月17日(夏)、11月9日(秋)、2018年2月9日(冬)に湖山池の三津地点でエクマンバージ型採泥器を用いて底泥を採取した(図1)。各因子(水温・DO・塩分)の栄養塩溶出に与える影響を明らかにするため、直上水の水温、DO、塩分を表1のとおり



図1 調査地点図

りに設定した。内径 5.6cm のアクリル管に底質を充填直前によく混合し15cm程度充填した。本研究では、繰り返し(n=3)を設け、その平均値を用いた。各条件に調製した直上水を静かに 500mL 注水した。なお、注水した時点を 0 日目とし、実験はすべて遮光条件で行った。0 日目と 10 日目に 10mL 採水した後、0.45 $\mu$ m のフィルターで濾過した試水を栄養塩自動分析装置(SYNCA:BLTEC 社製)にてアンモニア態窒素(NH<sub>4</sub>-N)、亜硝酸態窒素(NO<sub>2</sub>-N)、硝酸態窒素(NO<sub>3</sub>-N)、リン酸態リン(PO<sub>4</sub>-P)を測定した。窒素の溶出量は溶存態無機態窒素(DIN(NH<sub>4</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N の総和))、リンの溶出量は溶存態無機態リン(DIP(PO<sub>4</sub>-P))の値で評価した。なお、溶出量は1日平均の量で示している。

## 3. 結果

## (1) 全域平面分布調査

乾燥減量、泥分率、強熱減量、TOC、TN、TP、硫化物は水深が浅い地点では値が低く、水深が深い地点で

表1 溶出試験の直上水の条件

水温(°C)	塩分(psu)	DO 条件
8	0	嫌気
8	0	好気
8	15	嫌気
8	15	好気
28	0	嫌気
28	0	好気
28	15	嫌気
28	15	好気

は値が高い傾向であった。特に硫化物は一部の地点で特異的に含有量が多かった。

この結果を汽水化前(2010年9月)の結果と比較したところ、汽水化後は硫化物が深場で増加し、TNは全域で減少していた(図2)。これに対して、乾燥減量、泥分率、有機物、TPには顕著な変化は認められなかった。

## (2) 栄養塩溶出特性

窒素は水温、塩分、DOで溶出量に差が見られ、水温は28°C、塩分は15psu、DOは嫌気条件で溶出量の増大が見られた(図3)。ただし、好気条件では8°Cと比べ28°Cで溶出量が減少し(図3)、塩分においても0psuと15psuでは明瞭な差が認められなかった(図3)。また、季節毎にサンプリングした試料間の溶出量には、明瞭な差は見られなかった(図3)。

リンは嫌気条件でのみ、明らかな溶出量の増大が見ら

れ、好気条件では水温・塩分にかかわらずほぼ溶出しなかった(図3)。嫌気条件では8°Cより28°Cで溶出量が増加し、塩分では明瞭な差は認められなかった(図3)。

## 4. 考察

### (1) 汽水化による底質の変化

汽水化後に硫化物の増加が認められた地点は夏季に塩分躍層が形成される地点(おおむね水深3~4m以深)と一致していた(図2)。海水は陸水に比べ硫酸イオンを多く含み、湖内に流入した硫酸イオンは塩分躍層下層の嫌気条件下で硫酸還元菌などの影響により還元され、硫化物を生成する。このことから硫化物の増加は汽水化に伴う海水流入の増加に起因するものと考えられる。

TNは汽水化後に減少していた。汽水化前は藍藻の*Anabaena*属が大量発生していた<sup>[2]</sup>。本属は窒素固定能を有することが知られている。汽水化前は本属が大気中の窒素を取り込んだ後に沈降することにより底質へ相当量の窒素が供給されていた可能性はあるが、明確な原因は不明である。しかし減少したものの、汽水化後でも沖合で3~5 Nmg/gと依然として多く含有されている。

### (2) 栄養塩溶出特性

窒素については、28°C、15psu、嫌気状態が全組み合わせの中で最も溶出量が増大する条件だった(図3)。水温の上昇に伴い、底質中の有機物の分解が促進されNH<sub>4</sub>-Nの溶出量が増大することが報告されている<sup>[3]</sup>。また、塩分の増加は底質中の吸着態NH<sub>4</sub>-Nの直上水への拡散を促進させることが報告されている<sup>[4]</sup>。これらのことは、今回の結果とよく一致する。

また、好気条件では8°Cより28°Cの溶出量が減少して

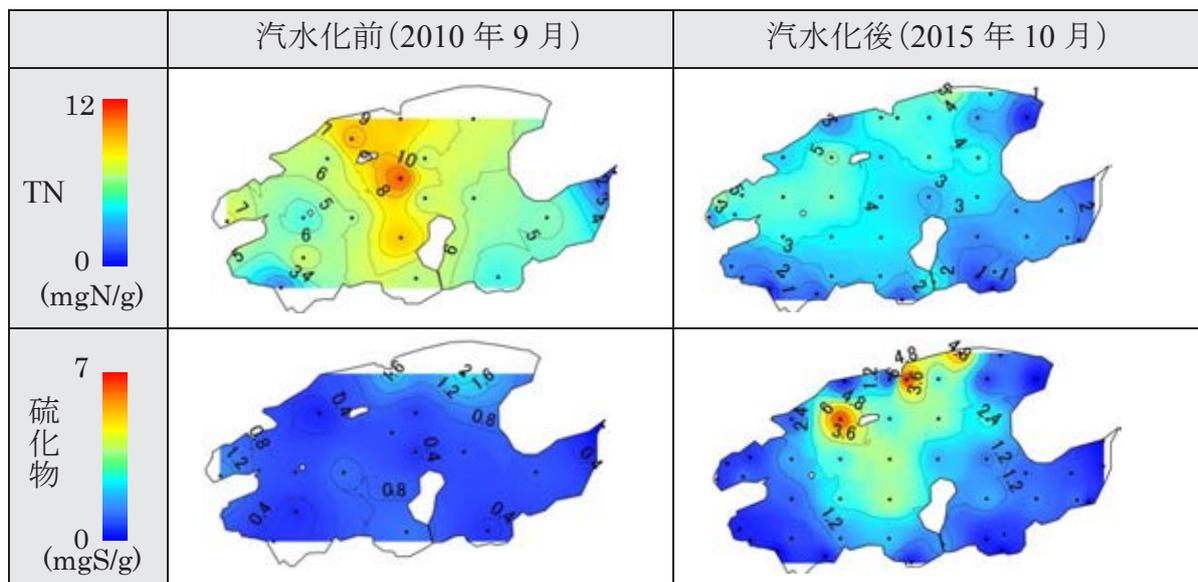


図2 汽水化前後における底質の変化

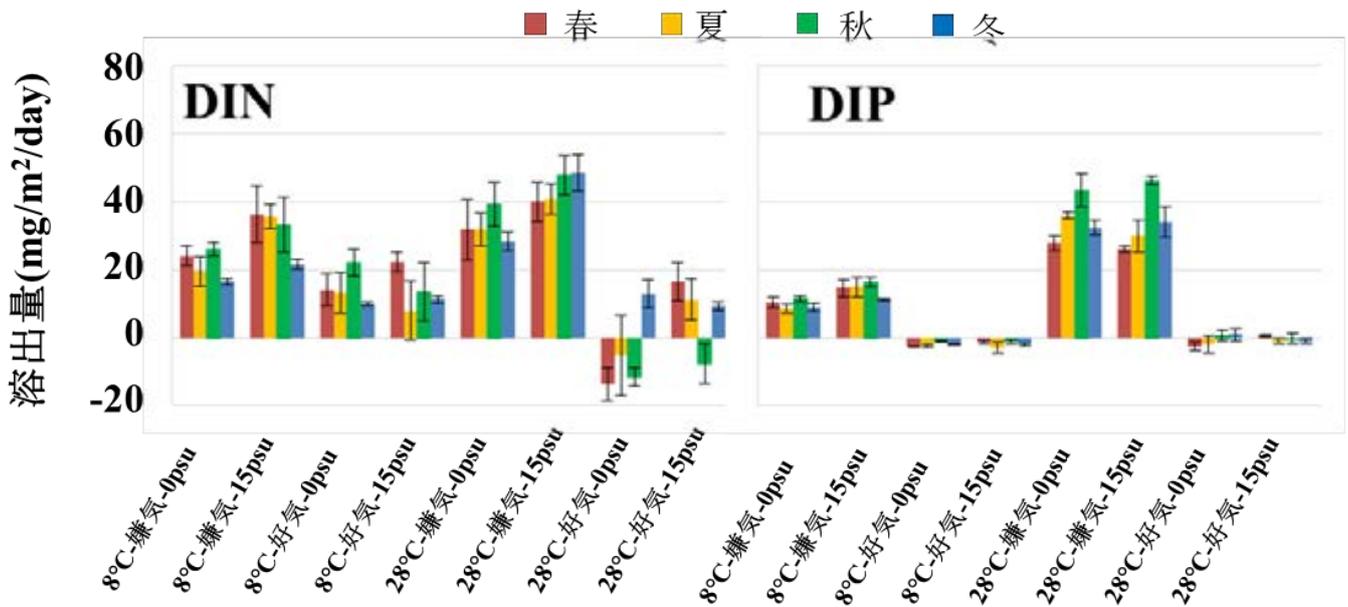


図3 各条件別の日平均溶出量

いた(図3)。清家ら(1986)の報告<sup>5)</sup>では、好気条件の溶出試験においてNH<sub>4</sub>-Nの溶出量が5°Cより25°Cで減少すると、今回得られた結果と一致する報告をしており、このDINの消失の原因を硝化・脱窒作用によるものと考察している。有機物に富んだ底質では、直上水のDOが豊富に存在する場合、泥表面の好氣的雰囲気と泥粒子内の微細局所的な嫌氣的雰囲気の影響により、硝化と脱窒の両方の作用を受けると言われている<sup>6)</sup>。また脱窒速度は温度の影響を受け、高水温ほど脱窒活性が高くなる<sup>7)</sup>。したがって、好気条件において8°Cの時よりも28°Cで脱窒の影響を大きく受けたためDINが減少したと考えられる。

リンについてはDOによる影響が支配的であった(図3)。リンは好気条件では水酸化鉄(III)に吸着され、ほとんど溶出しないことが知られている<sup>8)</sup>。また、水温についても高水温時に増大する報告があり<sup>9)</sup>、今回の結果ともよく一致する。塩分に関しては、リンの溶出にはほとんど影響を与えないことが示された。

### 5. 結論

湖山池の底質は汽水化前に比べ硫化物が顕著に増加した。TNは減少したものの依然として有機物、窒素、リンに富んだ底質であった。

底質の溶出特性は、窒素については高水温、高塩分、嫌気条件で溶出量が増大した。リンについては嫌気条件でのみ溶出量の増大が認められ、高水温で溶出量が増加することが示された。

このことから塩分躍層に起因する底層水の貧酸素化が栄養塩溶出量の増加を促進させることが示唆された。

### 引用文献

- [1] 初田亜希子, 森貴俊, 竹内章, 畠山恵介, 森明寛, 宮本康, 九鬼貴弘: 水門開放前後における湖山池の塩分・溶存酸素量変化, 鳥取県衛生環境研究所報, 53, pp.55-59, 2012.
- [2] 岡本将揮, 宮本康: 鳥取県湖山池の海水導入前後における植物プランクトン群集の変化, *Laguna*, 22, pp.1-12, 2016.
- [3] 白柳康夫, 大矢正代: 横浜港底質からのリン, 窒素の溶出-溶存酸素濃度と温度の影響-, 横浜市公害研究所報, 15, pp.57-66, 1991.
- [4] 徳永貴久, 高橋篤, 松永信博: 有明海湾奥部干潟底泥NH<sub>4</sub><sup>+</sup>吸着特性, 水工学論文集, 51, 1309-1314, (2007)
- [5] 清家泰, 近藤邦男, 伊達善夫, 石田祐三郎: 汽水湖・中海における窒素代謝II-低酸素濃度下における硝化・脱窒-, 陸水学雑誌, 47, pp269-278, 1986.
- [6] Enoksson, V., F. Sörensson, W. Graneli: Nitrogen Transformations in the Kattegat., *Ambio*, 19, pp.159-166, 1990.
- [7] 清家泰, 近藤邦男, 伊達善夫, 石田祐三郎: 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, pp133-141, 1986.
- [8] 小林節子, 西村肇: 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, 14, pp. 253-260, 1991.

# 日吉ダムにおける複合型曝気循環装置の嫌気化抑制効果

岩松 裕二<sup>1</sup>, 小林 大輔<sup>1</sup>, 笹 浩司<sup>1</sup>, 盧 金鎖<sup>2</sup>, 山口 昌広<sup>1</sup>, 中田 亮生<sup>3</sup>

<sup>1</sup>独立行政法人水資源機構, <sup>2</sup>西安建築科技大学, <sup>3</sup>大阪電気通信大学

キーワード: ダム, 水質管理, 嫌気化, 曝気, フィールド実験

## 抄録

複合型曝気循環装置は、ダム湖の深層の嫌気化と浅層の藻類(アオコなど)増殖を抑制する多目的な水質保全設備であり、(独)水資源機構らが従来、深層曝気だけに使用されていた装置を 2009 年に改良して開発したものである。それ以降、日本の淀川水系の他、国内外の複数のダムで計 10 基が運用されている。本研究では、当該装置を運用した場合の深層の嫌気化抑制効果について、日吉ダム(天若湖、京都府南丹市)を対象とした調査実験を 2016 年の春(4 月末)に行った。ここでは特に、装置の運用が開始された直後3日間の水質状況に着目し、堤体近傍に設置された装置周辺における溶存酸素(DO)濃度の鉛直断面分布の時系列変化を、光学式の DO 計を用いて計測した。その結果、DO 濃度の時系列変化を明らかにするとともに、本装置の深層曝気的能力として、酸素供給量に対するその移動(溶解)の効率が、春季(夏成層形成前)として当初想定した 20~10%の値となることを確認したので報告する。

## 1. はじめに

複合型曝気循環装置は、深層の嫌気化と浅層の藻類増殖を抑制する多目的な水質保全装置として、淀川水系他、国内外の複数のダムで運用されている。本研究では、当該装置を運用した場合の深層の嫌気化抑制効果について、日吉ダム(京都府)を対象とした調査実験を 2016 年の春に行った。ここでは特に、装置の運用が開始された直後に着目し、溶存酸素濃度の鉛直断面分布の時系列変化を計測した。その結果、装置の深層曝気的能力を確認し、夏成層形成前の当該ダムへの効果を明らかにしたので報告する。

## 2. 日吉ダムと複合型曝気循環装置の概要

複合型曝気循環装置が設置されている日吉ダム(天若湖、所在地:京都府南丹市日吉町、竣工年:1997年)の水域図(堤体付近)を図1に示す。湖の北西(図の左上)に堤体があり、その近傍から(丸印で示す)2台の複合型曝気循環装置が、概ね流心に沿って 275m 離れて設置されている。湖の湛水面積は 95ha (0.95km<sup>2</sup>)、総貯水量は 6,600 万 m<sup>3</sup>(有効貯水量:5,800 万 m<sup>3</sup>)、近年の回転率(湖水の入れ替わり回数)は 4.8 回/年である。

当該の曝気循環装置は、深層の嫌気化と浅層の藻類発生を抑制する多目的な水質保全設備で、湖底からアンカーとフロートで水中に鉛直支持されている。構造は図2に示すような2重管(外管直径 2m)で全長が 16m である。内管の下端から気泡を噴出し、底層の嫌気水塊を内管に取り込み、上昇しながら曝気する。曝気後の酸素濃度の高い循環水は、内管と外管との空隙を下降

して再び深層に還る(深層曝気)。未溶解空気は装置上部で一時的に蓄積され、小気泡にせん断されて水中に放出する(浅層循環)、または排気管から湖面の空气中に解放される。



図1 日吉ダム(天若湖)の堤体付近の水域図

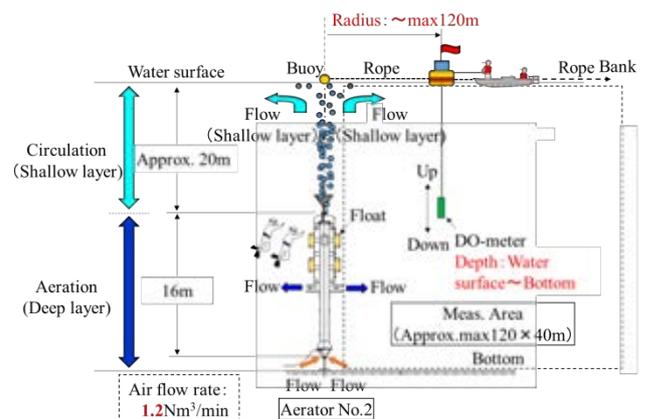


図2 複合型曝気循環装置と DO 濃度の計測方法

## 3. 溶存酸素(DO)濃度の時系列計測の方法

日吉ダムでは例年、当該装置を夏成層形成期(春から秋)に運用する。ここでは、装置の曝気効果が顕著に現れる運用開始直後の3日間にわたり、湖水内の溶存

酸素(DO)分布を計測した。計測には、応答速度が比較的速い光学式の DO 計を使用した。図2に示すように、ブイに固定した昇降装置に DO 計を設置し、曝気装置(No.2)の北側(右岸)に向かって、5~10m 間隔に設定した各計測点で上下移動させた。このような計測を1日2~3回、断続的に行い、DO 濃度の時系列変化を調査した。なお、1断面の計測は約30~45分で完了する。

#### 4. 溶存酸素(DO)濃度の計測結果

計測結果の例として、装置の運転開始時刻(4/28/12:30)の直前と約3および23時間後のDO濃度の分布または変化を図3に示す。貯水池の状態は、強い躍層が形成される前で、3日間の流入と放流量はそれぞれ日平均で62.5と72.2万トン(総貯水量の約1%)と、比較的安定した状態にあった。装置の曝気空気流量は1.2N(ノルマル) m<sup>3</sup>/minである。稼働から約3時間で、図3に示すように、(酸素濃度の高い)循環流の吹き出し口より深層では、DOの改善効果が見られる一方、装置真上近傍では浅層循環により深層水塊が巻き上げられ、逆にDOが低下している。ただし、約23時間が経過すると、図4に示すように、曝気の効果は広範囲に広がることになる。

#### 5. 曝気能力に関する検討

計測断面のDO濃度の変化の平均値を算出し、経過時間で整理した。曝気開始3時間までは深層水塊の引き込みにより一時的に減少するが、その後増加に転じ、増加速度は2日で約+0.1mg/lであった。ここで、DO濃度は装置を中心に軸対象に分布すると仮定し、湖水内のDO増加量(総量)を積算した。さらに、それを供給酸素量で除した酸素移動(溶解)効率を求め、図4に示した。その結果、溶解した酸素量は2日で100kgを超え、移動効率は一部のデータを除くと20~10%の値となった。これは当該装置の取水・吐出口で得られたDO濃度から直接求めた値<sup>[2]</sup>(取水DO濃度が8.0mg/lのとき20%)と概ね一致する。

#### 6. 結論

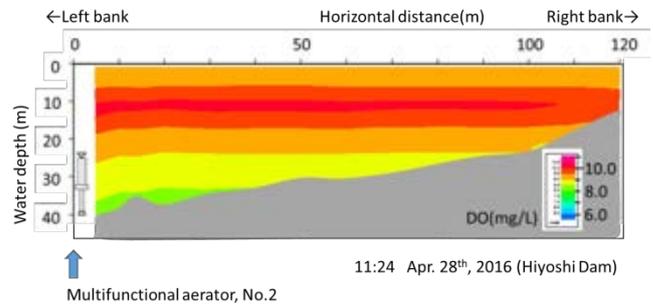
本研究では、複合型曝気循環装置を運用した場合の深層の嫌気化抑制効果について、日吉ダムを対象とした調査実験を2016年春の3日間にわたって行い、DO濃度の鉛直断面分布を時系列で計測した。その結果、酸素移動の時間・空間的な分布を明らかにし、酸素供給量に対する移動(溶解)の効率が春季として当初想定した20~10%となることを確認した。

#### 引用文献

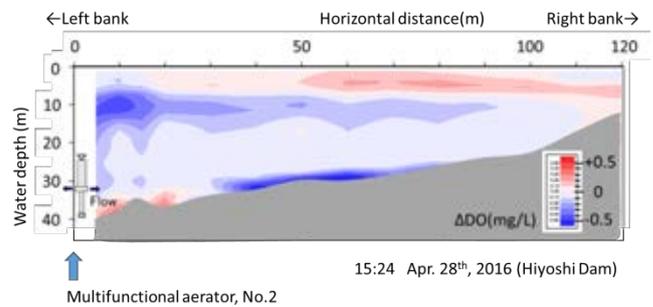
[1] 中田・岩松・他：複合型曝気循環装置の強制水循環に

関する実地調査実験—浅層の水溫躍層破壊過程と循環構造の可視化—、可視化情報学会論文集、Vol.35、No.5、pp.7-15、2015-5。

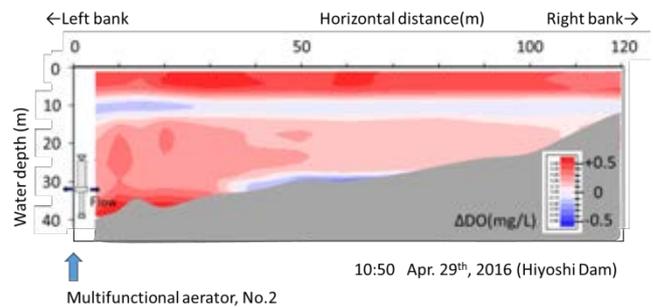
[2] Y. Iwamatsu, A. Nakata, et al., Experimental Performance Evaluation of Multifunctional Aerator Installed in Hiyoshi Dam, Proc. of 6th IWA-ASPIRE Conference & Exhibition(Beijing), 2015-9.



(a)曝気前の状態



(b)曝気開始3時間後の変化



(c)曝気開始23時間後の変化

図3 装置北側鉛直断面のDO濃度分布の変化(No.2)

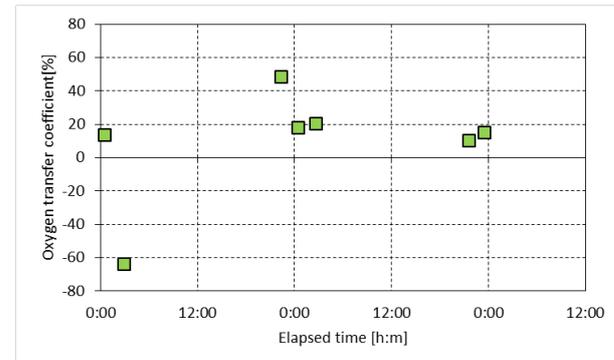


図4 酸素移動効率(初期時刻:2016/4/28/12:30)

## 琵琶湖における底泥酸素消費量の簡易測定法の検証

霜鳥 孝一<sup>1</sup>, 今井 章雄<sup>1</sup>, 高津 文人<sup>1</sup>, 小松 一弘<sup>1</sup>, 山本 春樹<sup>2</sup>, 岡本 高弘<sup>2</sup><sup>1</sup>国立環境研究所, <sup>2</sup>滋賀県琵琶湖環境科学研究センター

キーワード: 底泥酸素消費量, 湖沼, 底泥, 溶存酸素

## 抄録

本研究では、湖沼における新環境基準項目となる底層溶存酸素の変動と密接に関係する底泥の酸素消費量(SOD)の簡易測定法を用いて琵琶湖北湖と南湖において SOD を測定した。本手法は、表層構造を保った底泥の SOD 測定が可能、既存手法に比べ小スケールで行うことが可能なため、湖沼における多地点の SOD の測定に適応が期待される。本手法を用いて、2017 年、2018 年に琵琶湖北湖の SOD の季節変動を明らかにした。琵琶湖南湖においては環境基準点 2 地点の SOD の測定を行い地点間の差を明らかにした。加えて、簡易測定法と既存 SOD 測定手法である大型底泥コア(内径 11cm 長さ 25cm 以上)を用いた SOD の値との比較を行い、両手法で同様の変動傾向が得られたことを確認した。以上の事から、湖沼の多地点の SOD を評価する上で本研究手法が有効な手法となる事が期待できる。

## 1. はじめに

底泥の溶存酸素消費量 (Sediment oxygen demand, SOD) は、新たな環境基準として導入が決定された底層溶存酸素(DO)の低下を招く大きな要因の一つである<sup>[1], [2]</sup>。また SOD は、底層からの嫌気的な栄養塩類の溶出にも密接に関連することから、湖沼環境評価においても重要であることを明示している<sup>[3]</sup>。しかしながら、後述するように、既存の SOD 測定手法は容易とは言い難く、湖沼で SOD に対する知見を積み重ねていく際の大きな妨げとなっている。

湖沼における SOD の測定法は、測定用チャンバーを使用した現場法<sup>[4]</sup>や底泥コアを使用した実験室法<sup>[5]</sup>が代表的である。実験室内で底泥コアを培養して SOD を測定する場合は、不攪乱底泥コアの使用が支持されている<sup>[6]</sup>。しかし、不攪乱底泥コアの場合は直上水を含め直径 10cm 以上、長さ 50cm 程度と大きく、泥温や直上水温などの培養条件を整える際には多くの時間を要する。そのため、多地点で SOD のデータを取得するためには、SOD を容易に測定できる手法の開発が必要と考えられる。本研究では、SOD の簡易測定法を用いて、琵琶湖における SOD の測定を実施した。

## 2. 実験方法

## 2.1 採泥

2017 年と 2018 年に、琵琶湖北湖、南湖の環境基準点において採泥を行った。琵琶湖北湖では 2017 年 5, 8, 10 月、2018 年 2 月に今津沖中央(35° 23' 41" N,

136° 07' 57" E), 2017 年 11 月に南比良沖中央(35° 11' 07" N, 135° 58' 24" E)と安曇川沖中央(35° 18' 21" N, 136° 08' 41" E)において、不攪乱柱状採泥器(離合社)を用いて、アクリルパイプ(内径 11cm 長さ 50cm)に底泥コア(内径 11cm 長さ 25cm 以上)を採取した。琵琶湖南湖では、2018 年 3 月に唐崎沖中央(35° 02' 47" N, 135° 53' 46" E)と新杉江港沖(35° 04' 60" N, 135° 56' 12" E)において底泥コアを採取した。琵琶湖南湖では沈水植物の繁茂の影響で不攪乱採泥器の使用が困難だったため、ダイバーによってアクリルパイプ(内径 11cm 長さ 50cm)を直接底泥に押し込み底泥コア(内径 11cm 長さ 25cm 以上)の採取を行った。

## 2.2 SOD 測定

SOD の測定については、霜鳥ら(2017)<sup>[7]</sup>の手法に準じた手法を用いた。概要は次のとおりである。底泥コアから SOD 測定用バイアル(内径 12.8mm, 長さ 125mm)に底泥コアを採取し、孔径 0.2 $\mu$ m のメンブレンフィルターでろ過した底泥直上水を加え、ブチルゴム栓で密閉した(図 1)。SOD バイアルサンプルは、現場の湖底直上水温で暗所において静置培養した(バイアル法)。DO 濃度の時間変化は、SOD 測定用バイアル内に DO センサーチップ(PreSens)を張り付け(図 1)、蛍光式酸素センサー Fibox 4 (PreSens)を用いて測定した。

バイアル法の比較対象実験として、琵琶湖南湖の底泥を用いて環境省の底質調査法<sup>[8]</sup>に準じた SOD 測定も行った。不攪乱底泥コアと同時に得られる直上水を採水し、粒子保持径 0.7 $\mu$ m ガラス繊維ろ紙でろ過した。こ

のろ液を SOD 用の試水とした。SOD 測定用底泥コアを試水で満たし、天然ゴム栓で上部に栓をした後、防水機密テープ(3M 社)で接続部を密閉した。この SOD 測定用底泥コアサンプルの直上水をマグネティックスターラーで攪拌しながらバイアル法と同様の条件で培養した(底泥コア法)。DO 濃度の経時変化はバイアル法同様、アクリルチューブ内に DO センサーチップ(PreSens)を張り付け、蛍光式酸素センサー Fibox 4 (PreSens)を用いて測定した。

培養は琵琶湖北湖では 5 日間、琵琶湖南湖では 3 日間行った。

バイアル法、底泥コア法ともに以下の式を用いて値を算出した。

$$\text{SOD (g m}^{-2} \text{ d}^{-1}) = (\Delta [\text{DOs}]/\text{dt} - \Delta [\text{DOc}]/\text{dt}) \times (\text{直上水量}/\text{底泥表面積}) \times 24/1000$$

$\Delta [\text{DOs}]/\text{dt}$ : 培養時間  $t$  (h)における SOD バイアルサンプルまたは SOD 底泥コアサンプルの DO 濃度 ( $\text{mg L}^{-1}$ )変化から求めた近似曲線の傾き( $\text{mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ),  $\Delta [\text{DOc}]/\text{dt}$ : 培養時間  $t$  (h)におけるコントロールサンプルの DO 濃度 ( $\text{mg L}^{-1}$ )変化から求めた近似曲線の傾き、底泥表面積:SOD 測定用バイアル底面積または SOD 底泥コア底面積 ( $\text{m}^2$ ), 直上水量:加えた直上水の体積 (L), 24/1000:単位換算係数

SOD の温度補正は、以下の式に従い琵琶湖北湖は  $7^\circ\text{C}$ 、琵琶湖南湖は  $11^\circ\text{C}$ の値に補正した。

$$\text{SODT} = \text{SODr}/1.047^{(r-T)}$$

SODT:温度  $T$  における SOD(補正值), SODr:現場の直上水温  $r$  における SOD(実測値), 1.047:温度補正係数<sup>[9]</sup>。

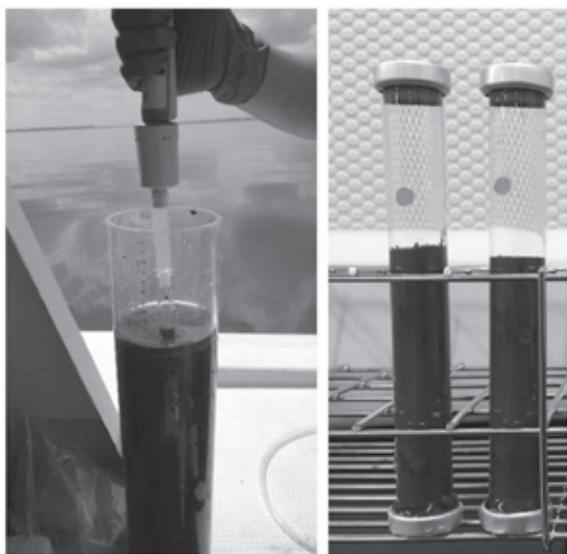


図 1 SOD バイアルへの採泥(左), バイアル法による

測定サンプル(右)

### 3. 結果

バイアル法を用いて琵琶湖北湖 3 地点、琵琶湖南湖 2 地点で SOD を測定した。その結果を表 1 に示す。

琵琶湖北湖、今津沖中央の SOD は  $0.043 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  (2017 年 8 月)から  $0.072 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  (2018 年 2 月)であり、夏季に最小、冬季に最大となった。2017 年 11 月の南比良沖中央と安曇川沖中央の SOD は、共に  $0.059 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  と両者に差は見られなかった。

2018 年 3 月のバイアル法による琵琶湖南湖、唐崎沖中央と新杉江港沖の SOD は、それぞれ、 $0.051$ ,  $0.068 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  と唐崎沖中央に比べ新杉江港沖の SOD が高かった。一方、底泥コア法では、唐崎沖中央と新杉江港沖の SOD は、それぞれ  $0.25$ ,  $0.39 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  だった。底泥コア法による SOD はバイアル法に比べ唐崎沖中央で 5.0 倍、新杉江港沖で 5.8 倍であった。

表 1 バイアル法により測定した琵琶湖各地点の SOD

Station Name	Sampling date	SOD ( $\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ )	Standard deviation
今津沖中央	2017.5.29	0.050	0.006
	2017.8.28	0.043	0.005
	2017.10.25	0.064	0.009
安曇川沖中央	2018.2.14	0.072	0.007
	2017.11.27	0.059	0.008
南比良沖中央	2017.11.27	0.059	0.003
唐崎沖中央	2018.3.19	0.051	0.007
新杉江港沖	2018.3.19	0.068	0.003

### 4. 考察

本研究では、琵琶湖北湖、今津沖中央で SOD を測定し、同地点では夏季に SOD が低く、冬季に SOD が高くなるという季節変動が見られた。この変動傾向は、山本ら(2018)<sup>[10]</sup>が報告した、大型の不攪乱底泥コアを用いた琵琶湖北湖、今津沖中央の 2013-2015 年度の SOD の変動傾向と一致していた。この事は、本研究で用いた手法でも SOD の季節変動を捕える事が可能であることを示している。

本研究で用いた SOD の結果は、静置して培養を行うため、直上水の流速が SOD に与える影響を加味しない結果となる。琵琶湖南湖における大型コアを用いた SOD の測定値との比較から、底泥直上水の攪拌は SOD に大きく影響していることが示された。2018 年 3 月に唐崎沖中央と新杉江港沖にて採取した底泥コアを用いて直上水を攪拌しながら培養した SOD の値はそれぞれ  $0.25$ ,  $0.39 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  だった。一方、直上水を攪拌しないバイアル法を用いて得られた同地点の SOD は  $0.051$ ,  $0.068 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  と、両者の SOD には 5.0~5.8 倍の差が

生じた。培養時に直上水の攪拌を行った場合、SOD が増大することが指摘されている<sup>[11]</sup>。また、底泥と直上水の境界面の濃度境界層の厚さが水流流速によって変化するため、直上水の攪拌により SOD が増加する傾向にあるが、底泥構造や微生物活性によって増加の割合が異なることが明らかとなっている<sup>[12]</sup>。これらの事から、本研究で観測された差異は底泥直上水を攪拌したことによる影響が顕著に効いていると考えられる。そのため、今後は攪拌可能なバイアル法の手法を確立し、直上水の攪拌による影響評価も必要と考えられる。

バイアル法では、湖水由来の微生物や水流などの環境条件を排除した湖沼底泥の SOD の基礎データが得られていると推察される。このような一定基準で測定された湖沼間の SOD の差を把握することは、様々な環境パラメータを採取し現場環境を反映した SOD を求めていく際の重要な指針となると考えられる。

## 5. 結論

本研究では、不攪乱底泥コアと同様の表層構造を保った底泥を小型バイアルに入れて実施する SOD 簡易測定手法を検証した。サンプル数の増加が容易であることから、湖沼の多地点の SOD の基礎データの蓄積に大きく貢献することが期待される。本研究では、日本を代表する湖である琵琶湖において SOD を測定し、琵琶湖北湖の SOD の季節変動を明らかにした。また、琵琶湖南湖においては、バイアル法と底泥コア法で 2 地点の SOD の比較を行い、地点間の SOD の差が両測定法で同様の傾向を示すことを確認した。以上の事から本研究で用いた SOD の簡易測定手法は、湖沼の多地点の SOD を評価する上で有効な手法となることが期待される。

## 引用文献

- [1] B. N. Hanes, R. L. Irvine: New technique for measuring oxygen uptake rates of benthic systems. *Journal - Water Pollution Control Federation*, Vol.40, pp. 223-32, 1968.
- [2] J. A. Mathias, J. Barica: Factors controlling oxygen depletion in ice-covered lakes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, Vol. 37, pp. 185-194, 1980.
- [3] M. Søndergaard, J. P. Jensen, E. Jeppesen: Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes. *Hydrobiologia*, Vol. 506-509, pp. 135-145, 2003.
- [4] J. N. Veenstra, S. L. Nolen: In-situ sediment oxygen demand in five Southwestern US lakes. *Water Research*, Vol. 25, pp. 351-354, 1991.
- [5] N. Edberg, B. V. Hofsten: Oxygen uptake of bottom sediments studied in situ and in the laboratory. *Water*

*Research*, Vol. 7, 1285-1294, 1973.

- [6] G. T. Bowman, J. J. Delfino: Sediment oxygen demand techniques: A review and comparison of laboratory and in situ systems. *Water Research*, Vol. 14, pp. 491-499, 1980.
- [7] 霜鳥孝一, 今井章雄, 高津文人, 小松一弘, 佐藤貴之, 富岡典子, 篠原隆一郎, 三浦真吾, 奥居紳也, 桐山徳也, 岡本高弘: 湖沼における底泥酸素消費量測定法の開発と湖沼環境評価への応用. *水環境学会誌*, Vol. 40, pp. 21-29, 2017.
- [8] 環境省水・大気環境局: 底質調査方法(平成 24 年 8 月). URL. [http://www.env.go.jp/water/teishitsu-chousa/00\\_full.pdf](http://www.env.go.jp/water/teishitsu-chousa/00_full.pdf). 2012.
- [9] B. C. Utley, G. Vellidis, R. Lowrance, M. C. Smith: Factors affecting sediment oxygen demand dynamics in blackwater streams of Georgia's coastal plain, *Journal of the American Water Resources Association*, Vol. 44, pp. 742-753, 2008.
- [10] 山本春樹, 岡本高弘, 七里将一, 廣瀬佳則, 桐山徳也, 奥居紳也, 高津文人, 霜鳥孝一, 小松一弘, 富岡典子, 今井章雄: 琵琶湖北湖第一湖盆における底泥酸素消費量の変動と底層 DO・底泥成分との関係について. 第 52 回日本水環境学会年会.
- [11] Y. Nakamura, H. G. Stefan: Effect of flow velocity on sediment oxygen demand: Theory. *Journal of Environmental Engineering* Vol. 120, pp. 996-1016, 1994.
- [12] A. A. Mackenthun, H. G. Stefan: Effect of flow velocity on sediment oxygen demand: Experiments. *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 124, 222-230, 1998.

# Biotransformation of Arsenic Species by Phytoplankton in Freshwater

Rimana Islam Papry<sup>1</sup>, Eri Ikeda<sup>1</sup>, Yoshiki Omori<sup>1</sup>, M. Abdullah Al Mamun<sup>1</sup>, Asami S. Mashio<sup>2</sup>, Teruya Maki<sup>2</sup>,  
Hiroshi Hasegawa<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma, Kanazawa 920-1192, Japan

<sup>2</sup>Institute of Natural Science and Engineering, Kanazawa University, Kakuma, Kanazawa 920-1192, Japan

Keywords: phytoplankton, arsenic, toxicity, biotransformation, freshwater

## ABSTRACT

Arsenic (As) has the detrimental effect on phytoplankton in numerous aquatic ecosystem. Extensive studies have been performed so far to understand the biotransformation and uptake mechanism of macro and micro level algal species. The influence of cellular growth stages of phytoplankton related to biotransformation of As species is insufficient. In this study, we observed the As uptake mechanism and biotransformation process by several phytoplankton species at different growth stages. It was observed that arsenic converted to inorganic arsenic and methylated forms mainly during the exponential growth stages of phytoplankton, while the methylation process became reduced at the stationary growth stage in the culture medium.

## 1. INTRODUCTION

Arsenic (As) is a detrimental metalloid widely distributed in aquatic environment [1]. It has four oxidation states -arsenate (As(V)), arsenite (As(III)), arsenic (As(0)), and arsine (As(-III)). Among them, As(V) is thermodynamically more stable form [2] in aerobic water whereas As(III) is prevalent in reduced redox environment. However, As(III) recognize as more toxic than As(V) in animals and marine phytoplankton but the fact is just opposite in case for freshwater phytoplankton [3]. Particularly, IAs are predominant than organoarsenicals in freshwater [1]. In the aquatic environment, prevalent IAs associated with microorganisms such as phytoplankton and in turn transformed into methylarsenicals and/or arsenosugars. In this regard, phytoplankton plays a crucial role in the freshwater aquatic ecosystem through bioaccumulation and biotransformation of IAs. The fluctuation in transformability largely depends on the several factors such as types of species, uptake/exclusion pathways, detoxification mechanism (biotic factors) as well as arsenic species, phosphate concentration, pH and time of exposure (abiotic factors) [4].

In addition, studies suggested that phytoplankton has the high ability to As bioaccumulation from enclosed water and different algal species have different uptake mechanism for IAs. As uptake also varying during different growth stages influenced by the presence of As processes in different transformation steps [5].

Most of the studies focused on the As biotransformation in the marine environment using marine species while little

attention paid to the role of phytoplankton on As bio transformation in freshwater systems. It is essential to understand the As species accumulation and their bio transformation process in the freshwater ecosystem and the specific role of phytoplankton in this occasion. Further, it is also necessary to assess the relative attributes with respect to environmental risk to other organisms and humans.

This study conducted to explore the As biotransformation process by using freshwater phytoplankton in As containing media. It provides valuable information in regards of As uptake and biotransformation processes and also reveals the possible risk of As-contaminated freshwater.

## 2. METHOD

Six species of freshwater phytoplankton were used for the observation of biotransformation process such as *Achnanthes minutissimum*, *Botryococcus braunii*, *Scenedesmus actus*, *Staurastrum paradoxum*, *Pediastrum duplex* and *Closterium aciculare*. For the maintenance of this phytoplankton, CSi medium (Table 1) was used as culture medium. Cultivation was carried out in an incubator at room temperature of 25°C, light intensity of 180  $\mu\text{mol E m}^{-2} \text{s}^{-1}$ , and light / dark cycle of 12 -12 h photoperiod. For the growth experiment, the phosphate concentrations of CSi medium were adjusted to 1.0  $\mu\text{molL}^{-1}$  or 50  $\mu\text{molL}^{-1}$ , whereas arsenic solution was adjusted to 1  $\mu\text{mL}^{-1}$  (As rich) or 20  $\text{nmL}^{-1}$  (As poor). At the initial stage, the cell concentration of phytoplankton was less than  $4.6 \times 10^3 \text{ cells mL}^{-1}$  in the culture

medium. During the incubation period of day three, four As species such as arsenate, arsenite, dimethylarsinate, and arsenobetaine were added and extended the incubation period for at least three weeks. A spectrophotometer (U-2000 Spectrophotometer, Hitachi) was used for the determination of freshwater phytoplankton at 540 nm.

For the determination of arsenic species infiltrate samples and cells, cold trap hydride generation atomic absorption spectroscopy (CT-HG-AAS) was used. Inorganic arsenic (V+III), monomethylarsonate (MMAA(V)), dimethyl arsiniate (DMAA(V)) was analyzed by adding 5.0 mL of 0.20 molL<sup>-1</sup> EDTA·4Na and 5.0 molL<sup>-1</sup> hydrochloric acid to 40 mL of the sample solution. And for As(III), 5.0 mL of 0.20 molL<sup>-1</sup> EDTA·4Na and 0.5 molL<sup>-1</sup> potassium hydrogen phthalate was added to 40 mL of sample solution. Arsenic species was recorded as chromatogram and concentration was determined regarding the height of the peak. The total concentration of arsenic in the freshwater microalgae was determined by inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS, SPQ 9000, SEIKO). The operational condition of ICP-MS was: high-frequency output of 1.2 kW, the plasma gas flow rate of 16 Lmin<sup>-1</sup>, the auxiliary gas flow rate of 1.0 Lmin<sup>-1</sup>, the nebulizer gas flow rate of 1.0 Lmin<sup>-1</sup> and sample replacement time of 10 s.

**Table 1 Composition of CSi media**

Component	Concentration
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	635 mmolL <sup>-1</sup>
KNO <sub>3</sub>	989 mmolL <sup>-1</sup>
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	213 mmolL <sup>-1</sup>
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	162 mmolL <sup>-1</sup>
Vitamin	1.0 × 10 <sup>-6</sup> mg·mL <sup>-1</sup>
MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	0.546 mmolL <sup>-1</sup>
ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0.23 mmolL <sup>-1</sup>
CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.05 mmolL <sup>-1</sup>
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2.73 mmolL <sup>-1</sup>
FeCl <sub>3</sub>	1.31 mmolL <sup>-1</sup>
Na <sub>2</sub> EDTA·2H <sub>2</sub> O	8.06 mM
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	10 mg mL <sup>-1</sup>
4-(2-hydroxyethyle)-1-piperazineethanesulfonic acid	50 mg mL <sup>-1</sup>

### 3. RESULTS

The growth of phytoplankton was observed under the high and low concentration of As and phosphate condition. As the day extended, the cell concentration of phytoplankton showed higher growth trend. However, later the growth of phytoplankton was restrained by the high concentration of As(V). In contrast, As(III) has lesser inhibition effect on the growth of phytoplankton compared to As(V). The toxic effect of As(III) reduced growth rates of *C. aciculare*, *S. paradoxum*, *B. braunii*, and *A. minutissimum* was ranged between 66% and 80% at As(III) concentrations of 10<sup>5</sup> nmolL<sup>-1</sup>. The freshwater phytoplankton *B. actus* and *P. duplex* were quite resistant to As(III) toxicity even at high concentrations (Fig. 1). Organoarsenicals, DMAA(V) and arsenobetaine (AB), showed little growth inhibition effects on the freshwater phytoplankton. In general, at high [As]<sub>0</sub> treatment (1.0 μmolL<sup>-1</sup>), As(V) was the predominant species in the growth medium followed by As(III) at both the exponential and stationary growth stages.

### 4. DISCUSSION

The results indicate that As(V) and As(III) have different levels of toxic effects to different freshwater phytoplankton. It was suggesting that the growth inhibition of the phytoplankton by arsenic species depends on phytoplankton strain, which is consistent with other studies. The biotransformation of As(V) to As(III) and subsequent biomethylation to methylarsenicals (meth-As; e.g. DMAA and MMAA) and more complex organoarsenicals (org-As; e.g. AB) by phytoplankton are correlated with the growth rate of the phytoplankton and to the phosphorus nutrient status. At slow growth rates and under phosphate-depleted conditions, the phytoplankton take up greater amounts of As(V) than phosphate, reduce it to As(III) and then excrete As(III) out of their cells. Some of the As(III) is further biotransformed to meth-As and more complex org-As species, which are then excreted out of the cells. The results of the present study are also in agreement with the previous studies. Besides, arsenic uptake rate by microalgae, used in the study were varied, suggesting that the consumption or sequestration of arsenic species depend on the structural and biochemical properties of microalgae belonging to several species or class. It is likely to be related to the physiological activities of the phytoplankton such as bioaccumulation, detoxification (transformation of toxic iAs species to less toxic methyl- and organo-arsenic species), excretion of As out of the cells.

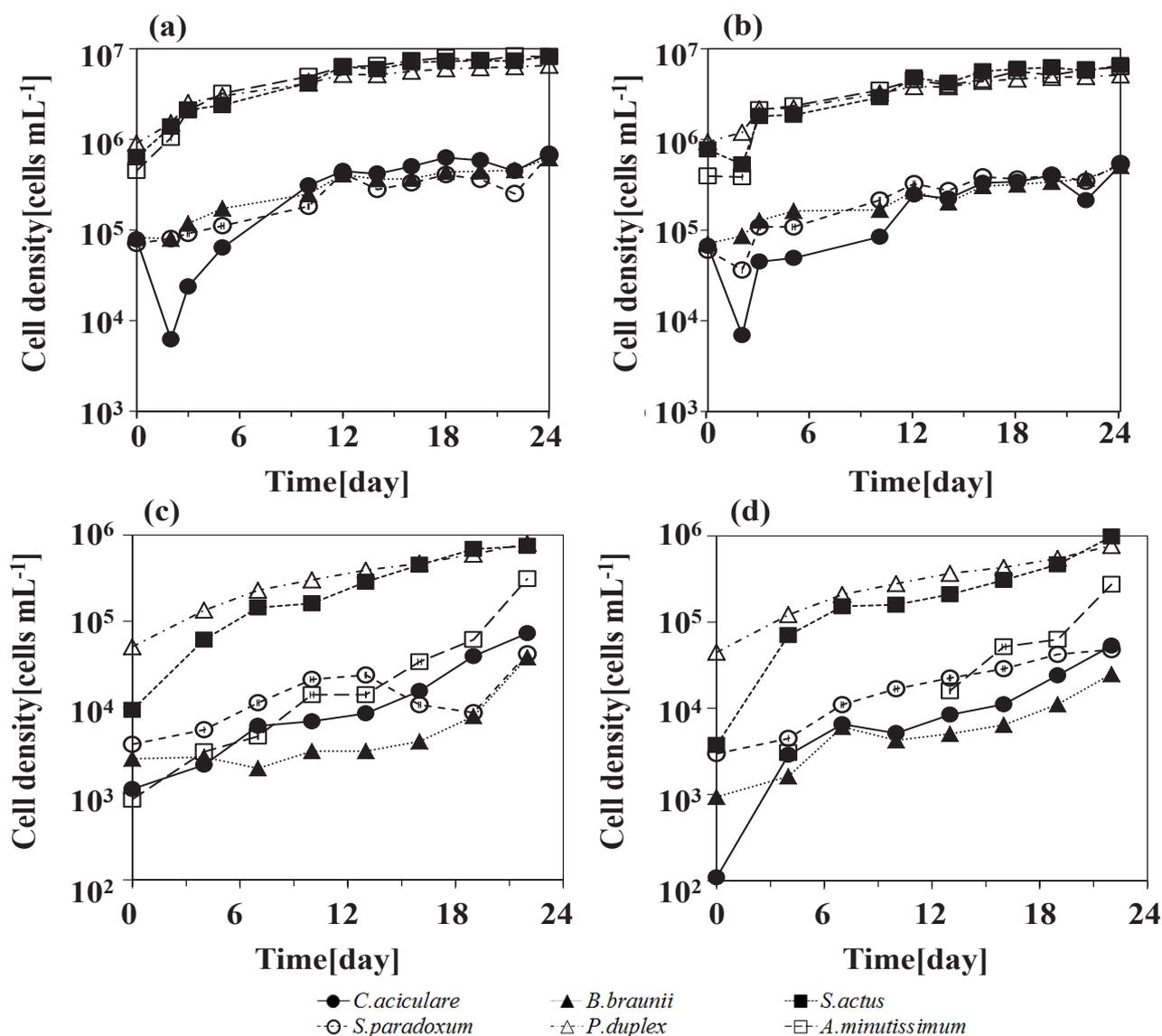


Fig. 1 Growth of freshwater phytoplankton in growth media: (a) phosphate-deficient (1.0 μmol L<sup>-1</sup>), arsenate-low (20 nmoL<sup>-1</sup>); (b) phosphate-deficient (1.0 μmol L<sup>-1</sup>), arsenate-high (1.0 μmol L<sup>-1</sup>); (c) phosphate-replete (50 μmol L<sup>-1</sup>), arsenate-low (20 nmoL<sup>-1</sup>); (d) phosphate-replete (50 μmol L<sup>-1</sup>), arsenate-high (1.0 μmol L<sup>-1</sup>)

## 5. CONCLUSION

This study investigates the biotransformation of As species and their influence on the growth of phytoplankton exist in the freshwater environment which likely contributes to the better understanding of As biogeochemistry in such aquatic ecosystems. Inorganic arsenate was taken up by the phytoplankton, biotransformed inside their cells, and then released into the culture medium as arsenite during the exponential growth phase.

## REFERENCES

- [1] P. L. Smedley and D. G. Kinniburgh, "A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters," *Appl. Geochemistry*, vol. 17, no. 5, pp. 517–568, 2002.
- [2] V. K. Sharma and M. Sohn, "Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation," *Environ. Int.*, vol. 35, no. 4, pp. 743–759, 2009.
- [3] I. B. Karadjova, P. K. Petrov, I. Serafimovski, T. Stafilov, and D. L. Tsalev, "Arsenic in marine tissues - The challenging problems to electrothermal and hydride generation atomic absorption spectrometry," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 62, no. 3 SPEC. ISS., pp. 258–268, 2007.
- [4] J. L. Levy, J. L. Stauber, M. S. Adams, W. A. Maher, J. K. Kirby, and D. F. Jolley, "Toxicity, biotransformation, and mode of action of arsenic in two freshwater microalgae (*Chlorella* sp. and *Monoraphidium arcuatum*)," *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 24, no. 10, pp. 2630–2639, 2005.
- [5] F. L. Hellweger, K. J. Farley, U. Lall, and D. M. Di Toro, "Greedy algae reduce arsenate," *Limnol. Oceanogr.*, vol. 48, no. 6, pp. 2275–2288, 2003.

# 湖沼環境保全のためのヨード活性炭の適用可能性

## ー アオコ浄化および抗鳥インフルエンザウイルス効果 ー

木名瀬欽章<sup>1</sup>, 丹智史<sup>1</sup>, 名取ゆり<sup>1</sup>, 蓼沼克嘉<sup>1</sup>, 藪田淑予<sup>2</sup>, 高桑弘樹<sup>2</sup>, 大槻公一<sup>2</sup>

<sup>1</sup>化研, <sup>2</sup>京都産業大学鳥インフルエンザ研究センター

キーワード: アオコ、鳥インフルエンザ、消石灰、ヨード活性炭

### 抄録

活性炭に元素状ヨウ素 ( $I_2$ ) を担持させ、その化学的活性な状態が長期間保持されるヨード活性炭 IodAC<sup>®</sup> を開発した。この材料は、ヨウ素担持量が多い場合 (1~10wt%) は、強い抗菌・抗ウイルス作用を示し、従来から鳥インフルエンザ発生時に消毒剤として使用されている消石灰に比べ、その消毒力の強い状態を長期間持続する。一方、ヨウ素担持量が少ない場合 (0.1%以下~ppm レベル) のヨード活性炭は、水中藻類の増殖を抑制する作用を示し、閉鎖系水中においてアオコの発生・増殖を抑制する現象が起こる。この理由は不明であるが、光合成反応であるカルビンサイクルの一部抑制反応が起こるものと推測している。湖沼の環境保全を目的として、ヨード活性炭によるアオコ対策と水辺の鳥類の感染症等の発生を抑制する方法について研究を進めている。

#### 1. はじめに

ヨウ素を元素状 ( $I_2$ ) で活性炭に担持させると、その抗菌・抗ウイルス性や酸化力などの生物学的・化学的特性を長期間安定的に保持できる。この特性を有する「ヨード活性炭: IodAC<sup>®</sup>」を開発した: 図1。

IodAC の環境保全の適用性を判断するため、藍藻類 (アオコ) の浄化効果、ならびに湖沼での鳥インフルエンザウイルス等の発生予防対策のための消毒効果や水鳥の感染症予防のための薬餌としての検討を進めている。

#### 2. 実験

IodAC の湖沼環境保全への適用を目的とする実験として、藍藻類増殖に対する影響試験[実験1]、さらに鳥インフルエンザの発生予防対策として、防疫および消毒用として使用されている消石灰<sup>[1]</sup>と消毒効果の比較試験[実験2]を行った。

[実験1] 水中藍藻類の増殖抑制試験として、フィルタ付き循環型小型水槽(20L 容積) 3台に小型魚 (和金) を飼育し、フィルタ部に低ヨウ素担持 IodAC 各 25g (4/8mesh, 3つの水槽の水量に対し 0, 0.05, 0.5 mg( $I_2$ )/L の割合) をそれぞれ設置し、水質分析および藻類の同定と増殖の状態を数ヶ月観察した。

[実験2] 細菌およびウイルスに対する消毒効果試験として、トレイ (内寸 26x38cm, 6cm 高) にキムタオルを敷き、その上に高ヨウ素担持 IodAC (AC+ $I_2$ =100+30, 32/60mesh) および市販消石灰 (粉末) を、それぞれ 500g/m<sup>2</sup> の密度で均一に散布 (それぞれ 37.5g) した。2日毎に 2mm の降雨相当の水を噴霧し、降水処理とし、その翌日にサンプルを数gずつ採取する降水・大気暴露試験を、22日目まで継続した。採取したサンプルの pH を測定し、大腸菌阻止円試験および抗ウイルス試験を行った。大腸菌阻止円試験は公定法<sup>[2]</sup>に準拠し

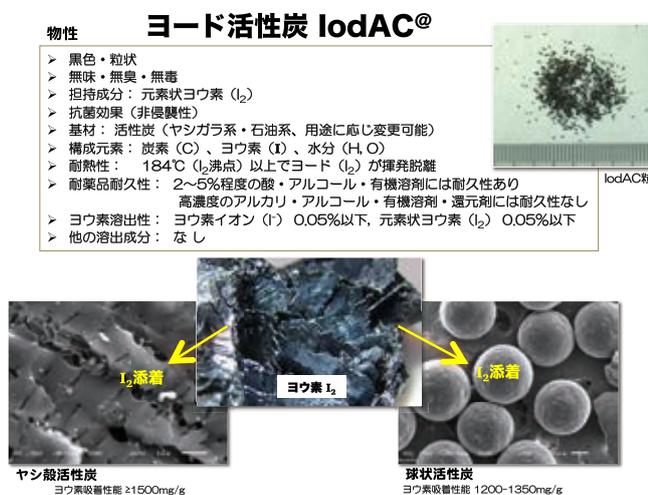


図1 ヨード活性炭

行い、糞便系大腸菌群を標準寒天培地上で培養し、その上に採取した消石灰と IodAC サンプルをそれぞれ約 1cm 径で培地上に置き、経過時間と発育阻止円の直径の関係を求めた。一方、抗ウイルス試験は、鳥インフルエンザウイルス A/swan/Shimane/499/83(H5N3)株をウイルス液として用いた。50%発育鶏卵感染価(EID<sub>50</sub>)を算出し、PBS にて約 10<sup>7.5</sup>EID<sub>50</sub>/0.2mL に調整したウイルス液と採取したサンプルを混合し、10 日齢発育鶏卵尿膜腔内に 0.2mL 接種し、35°C で 2 日間培養後、尿膜腔液を採取し、0.5%鶏赤血球浮遊液と反応させ、その凝集によりウイルス増殖の有無を判定した。残存ウイルス力価は Reed and Muench 法<sup>[3]</sup>により EID<sub>50</sub> を算出した。

### 3. 結果

[実験 1] 循環型小型水槽中の水中藍藻類の増殖状況を 3~4 ヶ月間観察した結果、低ヨウ素担持 IodAC の投入量が 0 mg(I<sub>2</sub>)/L (Ref 試験: I<sub>2</sub> 無担持) の場合、水槽水の pH7.3~7.7、ORP(酸化還元電位) -30~-45mV であり、フィルタ部や水槽壁に藻類が著しく増殖し、水槽のガラス壁全面が藻類で覆われてしまい、見通しにくい状態となった。一方、IodAC を水量に対し 0.05 mg(I<sub>2</sub>)/L および 0.5 mg(I<sub>2</sub>)/L の割合で設置した場合は、水槽水の pH 7.0~7.5、ORP -15~-32 mV と Ref 試験に比べ、やや低 pH で高 ORP (酸化性雰囲気) を示し、水槽中に藻類の増殖があまり見られず、水槽ガラス壁への藻類付着・増殖は無く、水槽全体が見通せて清らかな状態を保った。

[実験 2] 消石灰および IodAC の降水・大気暴露試験サンプルの大腸菌を用いた阻止円試験と鳥インフルエンザウイルスを用いた抗ウイルス試験の結果を図 2 に示す。これらの大腸菌阻止円試験と鳥インフルエンザウイルスに対する抗ウイルス試験の経時的な結果はほぼ同様な傾向を示し、降水と大気暴露を繰り返した消石灰と IodAC において、消石灰は数日(3~5 日以内)でその抗菌・抗ウイルス作用が消失したのに対して、IodAC は 3 週間以上経過しても高い抗菌・抗ウイルス作

用を保持していた。

### 消石灰vs.ヨード活性炭 [抗菌性, 抗ウイルス性] 消毒効果比較

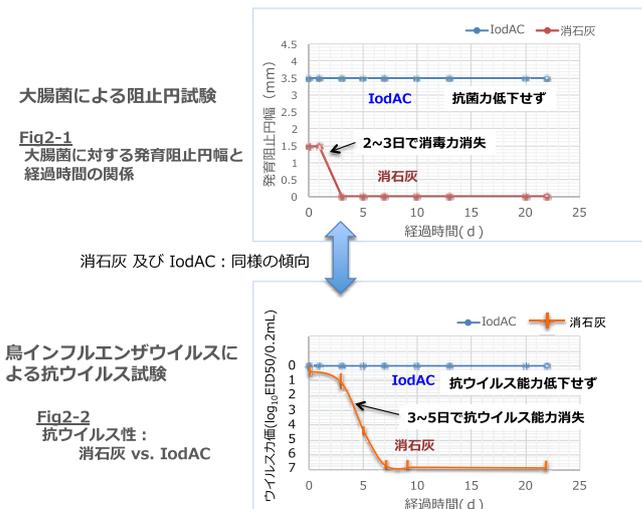


図2 消石灰とヨード活性炭の消毒効果比較試験結果

### 4. 考察

実験結果より、ヨウ素担持量が少ない場合(0.1%以下~ppm レベル)のヨード活性炭は、水中藻類の増殖を抑制する効果が長期間継続するため、閉鎖系水中におけるアオコの発生・増殖を抑制できる可能性がある。この理由は不明であるが、IodAC が触媒的に働き、光合成反応であるカルビンサイクルに対し、何らかの酸素発生阻害反応を起こしているものと推測している<sup>[4]</sup>。

ヨード活性炭 IodAC に担持されているヨウ素の形態として元素状 (I<sub>2</sub>) であるため、化学的に活性な状態を保ちながら、空気中への揮発はほとんど無く、水への溶出性も極めて低く、動物の皮膚や消化器系の内腔壁などに接触してもヨウ素は非侵襲性の特性を有する。IodAC の細孔に捕集された細菌・ウイルス類は、強い殺菌力を有する元素状ヨウ素 (I<sub>2</sub>) によって完全に死滅する: 図 3。この原理を利用し、IodAC (粉末状・顆粒状) を水鳥などのエサに配合し薬餌として与えれば、腸内で除菌・除ウイルスできる可能性がある: 図 4。

**ウイルス捕集・殺菌力による鳥インフルエンザウイルス不活化**

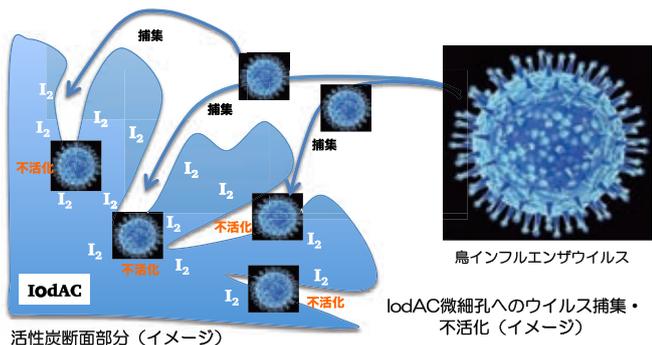


図3 ヨード活性炭の抗菌・抗ウイルス原理

**ヨード活性炭IodAC配合餌による腸内除菌**

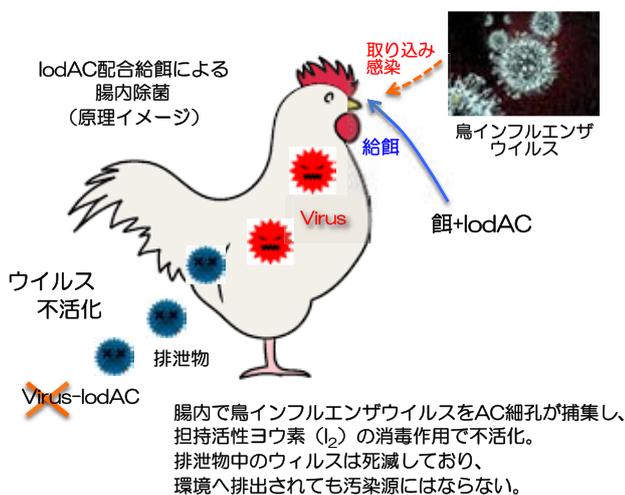


図4 ヨード活性炭：薬餌

5. 結論

ヨウ素担持量の多い IodAC は、強い殺菌力による抗菌・抗ウイルス性を有し、一方ヨウ素担持量が少ない IodAC は、魚飼育水槽の藻類の増殖を触媒的に抑制できる効果を有することが確認できた。

以上から、ヨード活性炭 IodAC®は、湖沼の藍藻類 (アオコ) の浄化効果、ならびに鳥インフルエンザウイルス等の発生予防対策のための抗菌・抗ウイルス効果を有していると判断できる。

引用文献

[1] 家畜伝染病予防法第25条およびその施行規則 第29条別表第二  
 [2] ハロー試験, JIS L 1902 付属書 A

[3] Reed, L.J.; Muench, H. (1938). "A simple method of estimating fifty percent endpoints". *The American Journal of Hygiene*. 27: 493–497.  
 [4] 川上恵典、他、「ヨウ素イオンによる植物・藻類の酸素発生阻害機構の解明」光合成セミナー 2015, P-16 (龍谷大学, 2015年7月)

# Establishing a Total Maximum Daily Loads (TMDL) Plan for Eutrophic Reservoir: Taking Shimen Reservoir as an Example

Jen-Yan Lin<sup>1</sup>, Shih-Fang Kang<sup>2</sup>, Chi-Feng Chen<sup>3</sup>, Chia-Chun Ho<sup>1</sup>, Jiunn-Horng Yeh<sup>4</sup>, and Gen-Mu Chang<sup>4</sup>

<sup>1</sup>National Taipei University of Technology, <sup>2</sup>Tamkang University, <sup>3</sup>Chinese Culture University, <sup>4</sup>Environmental Protection Administration R.O.C.

Keywords: reservoir, eutrophication, Total maximum daily loads (TMDL), export coefficient of total phosphorous

## ABSTRACT

Shimen Reservoir in Taoyuan, northern Taiwan, is the major water supply source for Taoyuan and partial New Taipei city area. However, its water quality has encountered eutrophication problem. In the past 20 years, 40% of observed water quality was in eutrophic state. While erosion was controlled and the sediment problem was mitigate, nutrient concentrations, especially the total phosphorous (TP), was still higher than standard concentration. The Taiwan Environmental Protection Administration (Taiwan EPA) in Taiwan has sought a complete watershed management plan to control TP from point and nonpoint pollution sources. In this watershed plan, Total maximum daily loads (TMDL) is the core concept to manage pollution sources. This study is to demonstrate the whole process of establishing the TMDL of TP for Shimen Reservoir, including onsite water quality monitoring, simulation modeling, pollution sources survey, and control cost analysis. A TMDL control boundary and the pollution reduction strategy for both point and nonpoint sources were suggested. The predict performance was also presented with verified models. In order to understand the nonpoint pollution sources concentration of agriculture, a complete storm water sampling plan was carried out in this study. The result of sampling shows that the export coefficient of total phosphorous of dragon fruit and bamboo is 18.52 mg/L and 28.84 mg/L, respectively. Moreover, the export coefficient of total nitrogen of dragon fruit and bamboo is 2.06 mg/L and 7.63 mg/L, respectively.

## 1. INTRODUCTION

In 2015-2017, the Taiwan Environmental Protection Administration (Taiwan EPA) carried out the sustainable reservoir management program under the Science and Technology Master Plan 2017-2020 regarding the water environmental investigation and survey for improving the water quality of reservoirs in Taiwan. In order to achieve the goal, the tasks of this project include: (1) analyzing the data of the water quality and flow collected from the Shimen reservoir watershed, (2) investigating climate change adaptation in the water quality management and disasters mitigation strategies, (3) establishing nutrients reduction technologies and developing the action plans of nutrients reduction implementation, (4) applying decision-making model for water quality management and economic incentive for reducing nonpoint source (NPS) water pollution, and (5) holding several consultation meetings involved. Literature on NPS control practices (Best management practices, BMPS) from USA and Japan was reviewed. The water quality of the eutrophication potential reservoir, Shimen Reservoir, was investigated and evaluated based on the monitoring data in 2017, and the water quality improvement strategies of the reservoir were presented in this project. The Taiwan EPA, the local

government of reservoirs, and the experts discussed the water quality improvement strategies and watershed management of the Shimen reservoir during the study. The total phosphorus TMDL and a loading reduction strategy were developed for the Shimen Reservoir.

## 2. METHOD

In Taiwan, pollution control and management is mature in technology and legislation. The TMDL is beyond the regular requirements and is to expose a higher standard to receiving waterbody which needs special protection, such as a eutrophic reservoir. Therefore, the selection of a TMDL candidate is important. The operation process is shown as Fig. 1. Following the process, Shimen Reservoir is listed as a TMDL candidate and needs a TMDL plan to control its TP concentration to remove from eutrophic state.

In order to confirm the pollution hot spots or area, pollution source survey, onsite water quality monitoring, and a watershed model were required. Storm Water Management Model (SWMM) was applied in this study.

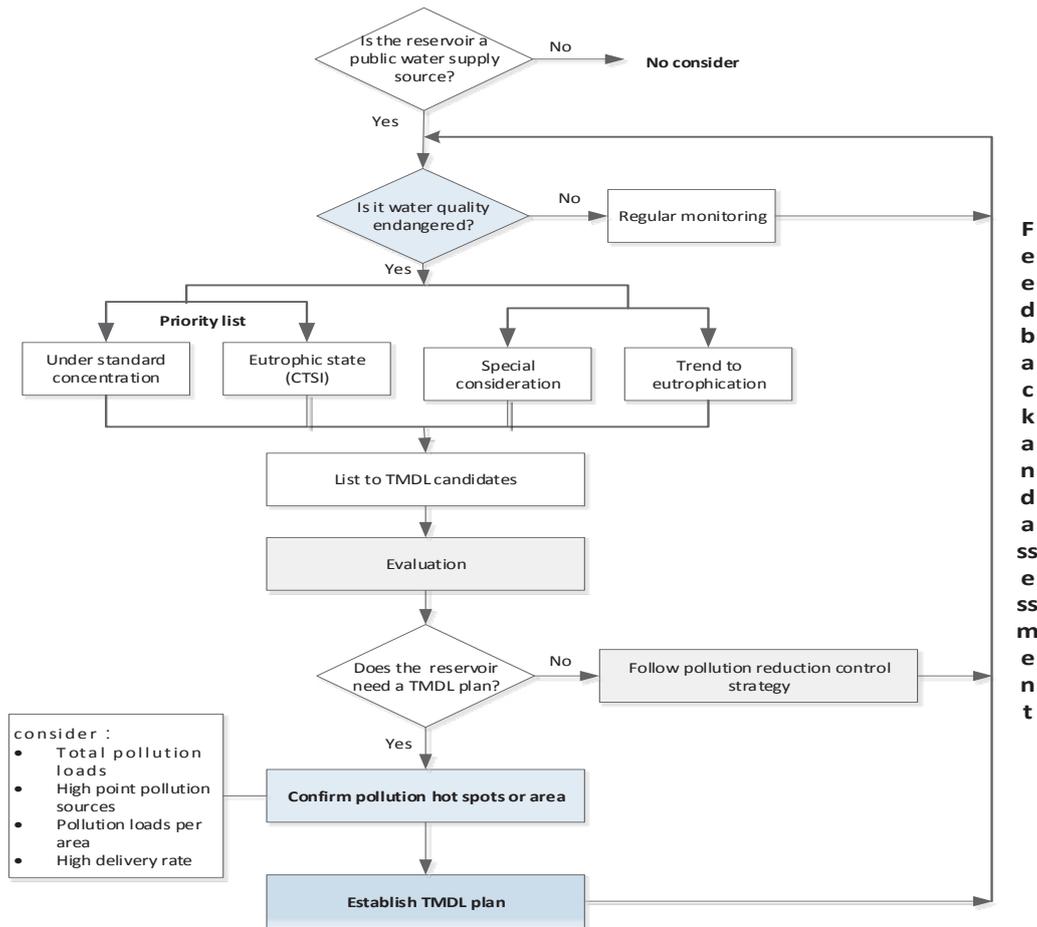


Fig. 1 The operation flow of deciding TMDL list and TMDL area.

### 3. RESULTS

Point pollution sources in Shimen Reservoir include domestic and tourist sewage. The TP loads from domestic sewage were calculated from the citizen numbers, water usage quantity, and the effluent TP concentration. Tourist sewage was divided to stay and non-stay (one day trip) situation. The TP emitted from domestic sewage was 4,504 kg/yr and which of tourist sewage was 487 kg/yr; therefore, the total TP from point pollution source was 4,900 kg/yr.

TP from nonpoint pollution sources was obtained from SWMM model. After model calibration and verification, the total TP from nonpoint pollution sources was 27,044 kg/yr, which was from forest and agricultural lands. In SWMM model, 25 subwatershed was delineated as Fig. 2. The subwatershed S1 has relatively high percentage of agricultural and urban lands and produced the highest nonpoint pollution loads, which is 4,089 kg/yr. This

subwatershed was suggested as the priority control area because of its high TP loads and near to reservoir waterbody.



Fig. 2 The subwatershed of Shimen Reservoir.

#### 4. DISCUSSION

There are four streams inflowing to the Shimen Reservoir, which are DaHan, SanMing, NanZiGo, and GaoLouPing. Among the four streams, SanMing and NanZiGo stream present high TP concentration, which is at least 0.05 mg/L and the standard concentration is 0.02 mg/L. The TP loads of the four streams in S1 subwatershed were calculated. They were 2245, 2183, 1069, and 571 kg/yr of DanHan, SanMing, NanZiGo, and GaoLouPing, respectively. The details of TP loads of the four streams were summarized in Table 1. SanMing and NanZiGo streams contribute high TP loads and results in high unit pollution. Therefore, the priority control area was reduced from S1 to the two streams area (Fig. 3).

**Table 1 Recommended sizes of fonts**

Stream	Point pollution sources (kg/yr)	Nonpoint pollution sources (kg/yr)	Total (kg/yr)	Pollution loads per area (kg/ha)
SanMing	714	1,468	2,183	1.50
NanZiGo	397	672	1,069	1.14
DanHan	813	1,431	2,245	0.63
GaoLouPing	202	369	571	0.45
others	147	273	420	0.61
Total	2,274	4,213	6,487	

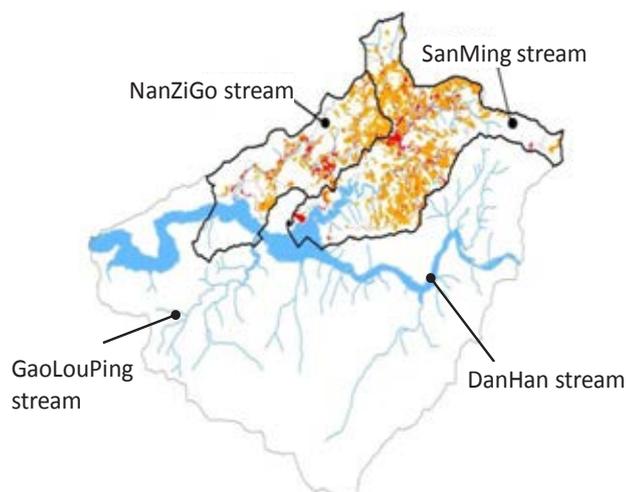


Fig. 3 The suggested TMDL area for controlling TP pollution of Shimen Reservoir.

#### 5. CONCLUSION

This study presented the process of deciding a TP TMDL plan for Shimen Reservoir to mitigate its eutrophic state. The whole operation process, the technology of onsite

monitoring, and the model application could be replicated to other cases. The TMDL plan was established in 2017 and the following implementations were started in 2018. Its performance will be checked and will feedback to actions design.

#### REFERENCES

- [1] Borin, M., Politeo, M., & De Stefani, G., Performance of a hybrid constructed wetland treating piggery wastewater. *Ecological Engineering*, Vol. 51, pp. 229-236, 2013.
- [2] Granquist V., Petry C., Smith B. and Sexton L., Developing a Reservoir Algae-Control Plan for Taste & Odor Prevention. *Florida Water Resources Journal*, Nov. 2010, pp. 4-11, 2010.
- [3] Hwang, S., Lee, S., and Yoo, B., Ecological conservation and the restoration of freshwater environments in Korea. *Paddy and Water Environment*, Vol. 12, No. 1, pp. 1-5, 2014.
- [4] Jancula, D. and Maršalek B., Critical review of actually available chemical compounds for prevention and management of cyanobacterial blooms. *Chemosphere*, Vol. 85, pp. 1415-1422, 2011.
- [5] Sahoo, G.B., Schladow, S.G., Reuter, J.E., Coats, R., Dettinger, M., Riverson, J., Wolfe, B. and Costa, M., The response of Lake Tahoe to climate change. *Climate change*. Vol. 116, No. 1, pp. 71-95, 2013.
- [6] Toor G.S., Han L. and Stanley C.D., Temporal variability in water quality parameters- a case study of drinking water reservoir in Florida, USA. *Environmental Monitoring and Assessment*, Vol. 185, pp. 4305-4320, 2013.
- [7] USEPA Region 9, Frequently asked questions and resources for harmful algal blooms and cyanobacterial toxin. Version 1, 2015.