

## VI 研究報告

### 1 水環境研究室

- 湖沼底泥からのリン溶出に及ぼす環境因子の検討
- 霞ヶ浦の網生簀養殖漁場周辺の水質と底質
- 北浦湖流の数値シミュレーション
- 澗沼の富栄養化の実態解析

### 2 大気環境研究室

- 浮遊粒子状物質の組成把握及び発生源推定

### 3 化学物質研究室

- ICP-MS を用いた金属分析における硝酸の影響
- 硝酸性窒素による地下水汚染源調査



# 湖沼底泥からのリン溶出に及ぼす環境因子の検討

石井裕一, 渡邊圭司, 小松伸行

Influence of environmental factors on phosphorus release flux from lake sediment

Yuichi ISHII, Keiji WATANABE and Nobuyuki KOMATSU

キーワード：溶出,  $PO_4\text{-P}$ ,  $NO_3\text{-N}$ , 高水温期, DO

## 1 はじめに

湖沼の富栄養化は窒素やリンといった栄養塩類の増加に起因している<sup>1)</sup>。茨城県南部に位置する霞ヶ浦（西浦および北浦）でも富栄養化が進行し、1960年代後半からアオコの大発生が確認されるようになった<sup>2)</sup>。西浦および北浦では、これまで高度下水処理をはじめとする様々な水質汚濁対策がなされ流入負荷量は減少傾向を示しているが、湖内水質はそれほど改善されておらず、栄養塩類濃度は横ばい、あるいは経年的な上昇が続いている<sup>3)</sup>。水域の栄養塩類濃度上昇に関しては、陸域からの面源・点源負荷<sup>4, 5)</sup>、底泥からの溶出<sup>6, 7)</sup>の影響等多くの要因が考えられる。また西浦および北浦では、高水温期における湖水中の $PO_4\text{-P}$ 濃度の局所的な上昇が観測されており、この濃度上昇の原因として、底泥からの $PO_4\text{-P}$ 溶出の寄与が指摘されている<sup>8, 9, 10)</sup>。本研究では、西浦および北浦における湖内リン濃度の経年的上昇、高水温期の局所の上昇の原因解明の一助として、両湖の底泥を用いた室内 $PO_4\text{-P}$ 溶出試験から、 $PO_4\text{-P}$ 溶出速度に影響を及ぼす環境因子の検討を行った。

## 2 試料と方法

### 2-1 調査地点概要

西浦および北浦は湖面積がそれぞれ172km<sup>2</sup>および36km<sup>2</sup>、湖岸延長が122kmおよび75kmである。両湖とも海跡湖であり、かつては汽水湖であったが、1963年の常陸川水門建設によって海水の遡上が遮断され、現在では淡水湖となっている。また両湖へ流入する河川数は、西浦29河川、北浦23河川および常陸利根川4河川である。現在の西浦および北浦の湖水は、それぞれ北利根川および鱈川を經由し外浪逆浦で合流し、常陸川をとおり水門へ至っている。

### 2-2 湖水 - 底泥柱状試料採取

湖水 - 底泥柱状試料採取はFig.1に示す西浦湖内8地点(N<sub>s</sub>1～N<sub>s</sub>8)、北浦湖内6地点(K<sub>s</sub>1～K<sub>s</sub>6)で、2005年7月～2006年5月の期間に各地点1回/月の頻度で実施した。柱状試料の採取はいずれの地点でも重力式コアサンプラー（離合社、KB型を改良）およびアクリル製カラム（H500mm, φ70mm）を用いて船上から行い、1回のサンプリングで各地点それぞれ4本ずつ採取した。採取した柱状試料はカラムの両端をゴム栓で密栓し、試料に振動を与えないようプラスチックケースに収納し実験室に搬入し、実験に供した。

### 2-3 $PO_4\text{-P}$ 溶出試験

持ち帰った柱状試料のうち、各地点1本ずつは、その日のうちに水質メータ（TOA DKK：DO-24P）を用いてカラム内の湖水中のDOを計測した後、シリンジを用いて上方から静かにカラム内の湖水を採取した。底泥表面から1cmまでの湖水を境界層水とし、別途採取した。採取したカラム内水および境界層水はメンブレンフィルター（孔径0.45μm）を用いてろ過し、ろ液中

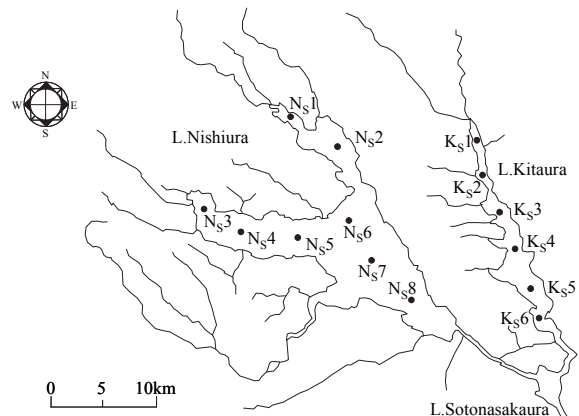


Fig.1 Location of sampling points at lakes Nishiura and Kitaura

Table 1 Incubation temperature for monthly PO<sub>4</sub>-P release experiment

2005						
	J	A	S	O	N	D
Incubation temp. (°C)	25	25	25	20	20	10
2006						
	J	F	M	A	M	
Incubation temp. (°C)	5	5	10	15	20	

の栄養塩類濃度 (NO<sub>3</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N, NH<sub>4</sub>-N および PO<sub>4</sub>-P) を測定し、溶出試験初期値 (t<sub>0</sub>) とした。栄養塩類測定には BRAN+LUEBBE : AACS-II を用いた。残りの柱状試料 (各地点 3 本) はインキュベータ内に静置し、暗条件で 12 ~ 16 日間 PO<sub>4</sub>-P 溶出試験に供した。試験温度は採泥当日の現場水温に近い温度とし、5 ~ 25°C の範囲で 5°C 間隔に設定した。Table 1 に各月ごとの試験温度を示す。溶出試験終了後、初日と同様の方法で DO 等水質および栄養塩類濃度を測定した (t<sub>e</sub>)。溶出試験前後の PO<sub>4</sub>-P 濃度から底泥からの PO<sub>4</sub>-P 溶出フラックスを次式により算出した。

$$F = (L_{WC} + L_{BL}) / S / d \dots \dots \dots (1)$$

$$L_{WC} = (C_{WCte} - C_{WCt0}) V_{WCte} \dots \dots \dots (2)$$

$$L_{BL} = (C_{BLte} - C_{BLt0}) V_{BLte} \dots \dots \dots (3)$$

ここで、F は底泥から湖水への PO<sub>4</sub>-P 溶出フラックス (mg m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>)、L<sub>WC</sub> および L<sub>BL</sub> はそれぞれカラム内水および境界層水中の PO<sub>4</sub>-P 増加量、S は柱状底泥試料の表面積、d は試験日数、C<sub>WCt0</sub>、C<sub>BLt0</sub> および C<sub>WCte</sub>、C<sub>BLte</sub> はそれぞれ試験前のカラム内および境界層水、試験後のカラム内および境界層水中の PO<sub>4</sub>-P 濃度、V<sub>WCte</sub> および V<sub>BLte</sub> は溶出試験に用いた柱状試料のカラム内水および境界層水の容量である。

### 3 結果および考察

#### 3-1 境界層水中 PO<sub>4</sub>-P 濃度の経月変化

西浦、北浦における各調査地点の境界層水中の PO<sub>4</sub>-P 濃度の経月変化を Fig.2 に示す。西浦では、いずれの調査地点においても同様の傾向を示し、7 月から 9 月にかけての高水温期に PO<sub>4</sub>-P は比較的高濃度であり、水温が低下する 10 月以降は徐々に PO<sub>4</sub>-P 濃度は低下し、3 月以降、再び上

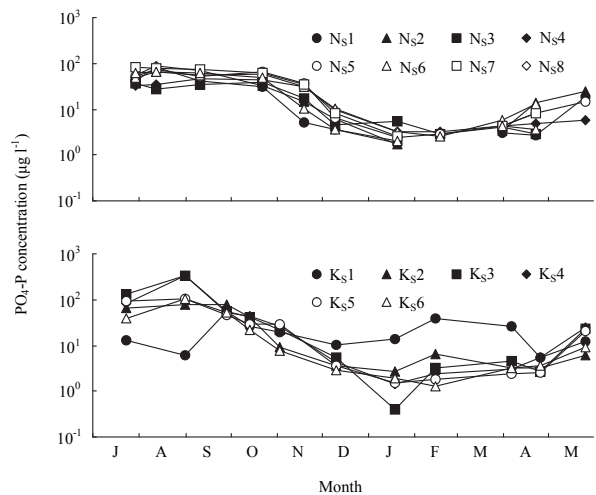


Fig.2 Monthly change of PO<sub>4</sub>-P concentrations in sediment-water boundary layer of core sample corrected at each sampling point.

昇していた。西浦湖内 8 地点の平均値 (2005 年 7 月 ~ 2006 年 5 月) は 27µg L<sup>-1</sup> であり、この期間内の最高値は 2005 年 8 月に N<sub>s</sub>2 で記録された 90µg L<sup>-1</sup>、最小値は 2006 年 1 月に記録され、N<sub>s</sub>2 で 1.7µg L<sup>-1</sup> であった。N<sub>s</sub>3 および N<sub>s</sub>4 は西浦湖内でも比較的 PO<sub>4</sub>-P 濃度の変動幅が小さく、それぞれ 2.9 ~ 38µg L<sup>-1</sup> および 3.2 ~ 48µg L<sup>-1</sup> の範囲であった。また N<sub>s</sub>3 および N<sub>s</sub>4 は平均値も比較的低い値であり、それぞれ 17µg L<sup>-1</sup> および 20µg L<sup>-1</sup> であった。一方北浦でも、概ね西浦と同様に高水温期に PO<sub>4</sub>-P 濃度の上昇、低水温期の低下が観測された。北浦湖内 6 地点の平均値は 35µg L<sup>-1</sup> であり、この期間内の最高値は 2005 年 8 月に北浦湖心付近である K<sub>s</sub>4 で記録され、334µg L<sup>-1</sup> であった。また、最小値は 2006 年 1 月に K<sub>s</sub>3 で記録された 0.4µg L<sup>-1</sup> であった。K<sub>s</sub>3 および K<sub>s</sub>4 で観測された最高値は北浦の他地点の最高値 (56 ~ 107µg L<sup>-1</sup>) や西浦で観測された最高値 (90µg L<sup>-1</sup>) よりも極めて高濃度であった。K<sub>s</sub>3 および K<sub>s</sub>4 を含む北浦中央部では、夏期の高水温期に局所的な PO<sub>4</sub>-P 濃度の上昇が観測されており<sup>8, 9, 10)</sup>、底泥から湖水への PO<sub>4</sub>-P 溶出の寄与が示唆される。北浦最北部である K<sub>s</sub>1 では他の地点で観測された明瞭な季節変動は確認されず、期間をとおして他の地点よりも小さい変動幅 (5.3 ~ 56µg L<sup>-1</sup>) で推移しており、平均値も 21µg L<sup>-1</sup> であり他地点に比べ低濃度であっ

た。北浦北部から流入する巴川および銚田川の  $\text{PO}_4\text{-P}$  濃度は、採泥期間と同期間中はそれぞれ  $6 \sim 28 \mu\text{g L}^{-1}$  および  $18 \sim 55 \mu\text{g L}^{-1}$  の範囲であり、期間をとおして比較的 low 濃度で変動しており（霞ヶ浦環境科学センター未発表データ）、 $\text{K}_5\text{1}$  の直上水中の  $\text{PO}_4\text{-P}$  濃度とほぼ同程度の値であった。 $\text{K}_5\text{1}$  は両河川の河口にもっとも近い地点であることから、流入河川の水質の影響を直接受けていると考えられる。 $\text{K}_5\text{2}$  以南の 5 地点では流入河川の水質にかかわらず季節変動が観測されており、湖内における内部負荷による増加、植物プランクトンによる吸収に伴う消費などの影響により、 $\text{PO}_4\text{-P}$  濃度が変動しているものと推察される。

### 3-2 $\text{PO}_4\text{-P}$ 溶出フラックスの経月変化

溶出試験結果から見積もった  $\text{PO}_4\text{-P}$  溶出フラックスの経月変化を Fig.3 に示す。図中には各月の平均値および標準偏差 ( $n=3$ ) を示した。なお、2006 年 2 月の  $\text{N}_5\text{1}$ ,  $\text{N}_5\text{2}$ ,  $\text{N}_5\text{7}$  および  $\text{N}_5\text{8}$ , 2006 年 5 月の  $\text{N}_5\text{3}$ ,  $\text{N}_5\text{6}$ ,  $\text{N}_5\text{7}$  および  $\text{N}_5\text{8}$  は欠測である。いずれの実験系においても溶出試験終了後の水柱中の DO 濃度は  $0 \text{ mg L}^{-1}$  であり、嫌気状態となっていた。西浦においては、概ね高水温期（試験温度  $25^\circ\text{C}$ ）に高い  $\text{PO}_4\text{-P}$  溶出フラックスが観測され、 $\text{N}_5\text{3}$  および  $\text{N}_5\text{4}$  を除く 6 地点ではこの時期に最高値 ( $6.1 \sim 13.1 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) が観測された。 $\text{N}_5\text{3}$  および  $\text{N}_5\text{4}$  では他の地点ほど顕著な季節変動はなく、それぞれ  $-0.4 \sim 0.4 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  および  $-0.2 \sim 4.6 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  の範囲で変動しており、特に  $\text{N}_5\text{3}$  は期間をとおして溶出速度は小さかった。

一方北浦でも、西浦とほぼ同様の季節変動が観測されたが、試験温度  $25^\circ\text{C}$  で最高値となった地点は  $\text{K}_5\text{2}$  および  $\text{K}_5\text{5}$  のみであり、 $\text{PO}_4\text{-P}$  溶出フラックスはそれぞれ  $13.5$  および  $14.1 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  であった。その他の地点 ( $\text{K}_5\text{1}$ ,  $\text{K}_5\text{3}$ ,  $\text{K}_5\text{4}$  および  $\text{K}_5\text{6}$ ) では試験温度を  $15 \sim 20^\circ\text{C}$  に設定した 4 月および 5 月に最高値を記録し、その時の  $\text{PO}_4\text{-P}$  溶出フラックスはそれぞれ  $1.9$ ,  $6.9$ ,  $11.4$  および  $12.9 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  あった。境界層水中の  $\text{PO}_4\text{-P}$  濃度の季節変動が観測されなかった北浦最北部の  $\text{K}_5\text{1}$  では  $\text{PO}_4\text{-P}$  溶出フラックスに関しても期間をとおしてほぼ一定であり、 $-0.4 \sim 1.9 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  の

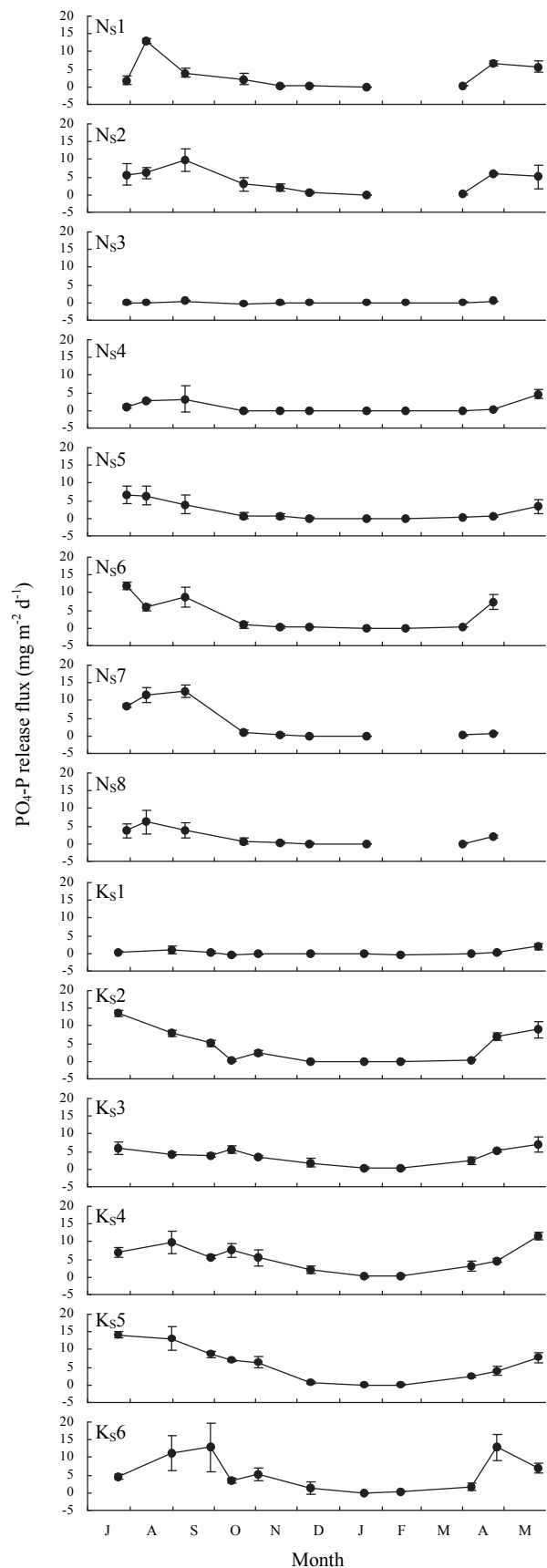


Fig.3 Monthly change of  $\text{PO}_4\text{-P}$  release flux from sediment.

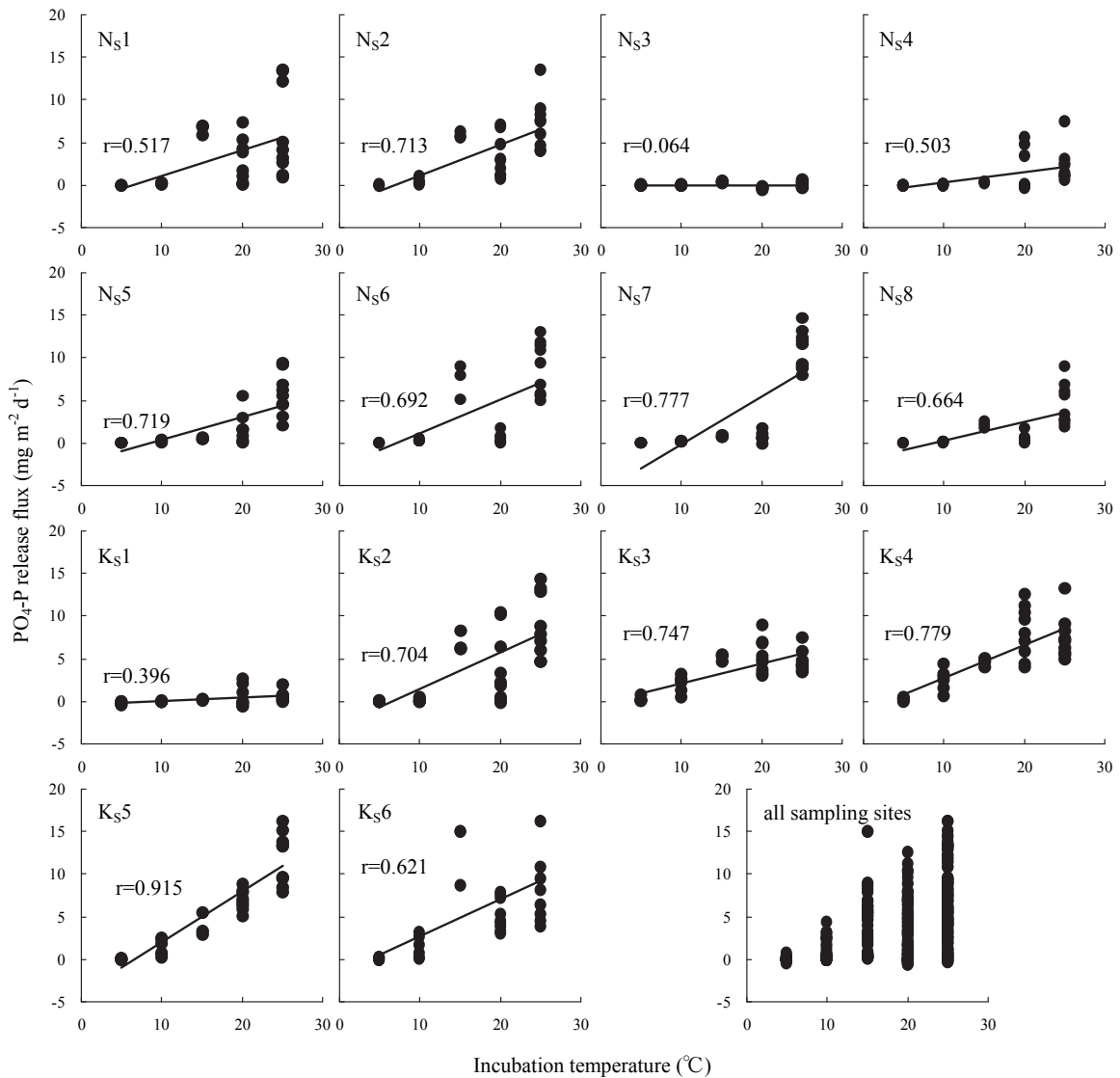


Fig.4 Correlation between  $\text{PO}_4\text{-P}$  release flux from sediment and incubation temperature.

範囲で変動し、他の地点にくらべ小さい値であった。Fig.2 に示したように、 $\text{K}_51$  では直上水中の  $\text{PO}_4\text{-P}$  濃度は期間をとおして低濃度で推移しており、またその変動幅も小さかった。高い試験温度でも底泥からの  $\text{PO}_4\text{-P}$  の溶出が確認されなかったことから、この地点の湖水中の  $\text{PO}_4\text{-P}$  濃度は北部から流入する河川水に依存しているものと推察された。

$\text{PO}_4\text{-P}$  溶出フラックスの季節変動が少ない  $\text{N}_53$ ,  $\text{N}_54$  および  $\text{K}_51$  の期間内の平均値はそれぞれ 0.0, 1.1 および 0.3  $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$  でありその他の地点（西浦：1.9～3.9  $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ 、北浦：3.6～5.8  $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ）に比べ低い値であった。また湖全体でみても、西浦では 8 地点の期間内の

平均値は 2.5  $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ 、北浦では 6 地点平均で 4.1  $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$  であり、北浦の方が高い  $\text{PO}_4\text{-P}$  溶出フラックスが観測された。両湖への主要な流入河川（西浦 12 河川、北浦 8 河川）からの  $\text{PO}_4\text{-P}$  流入負荷量は調査月により変化するものの、常に西浦への  $\text{PO}_4\text{-P}$  流入負荷量が北浦の 4～12 倍程度多くなっている<sup>10)</sup>。しかしながら、湖水中の  $\text{PO}_4\text{-P}$  濃度は北浦の方が高濃度であり、北浦では高水温期に  $\text{PO}_4\text{-P}$  濃度が上昇する<sup>9, 10)</sup> ことから、底泥からの  $\text{PO}_4\text{-P}$  の溶出が湖水全体の水質に影響を及ぼしているものと推察された。

### 3-3 $\text{PO}_4\text{-P}$ 溶出フラックスと環境因子との関係

底泥からの  $\text{PO}_4\text{-P}$  の溶出は、DO 濃度が減少

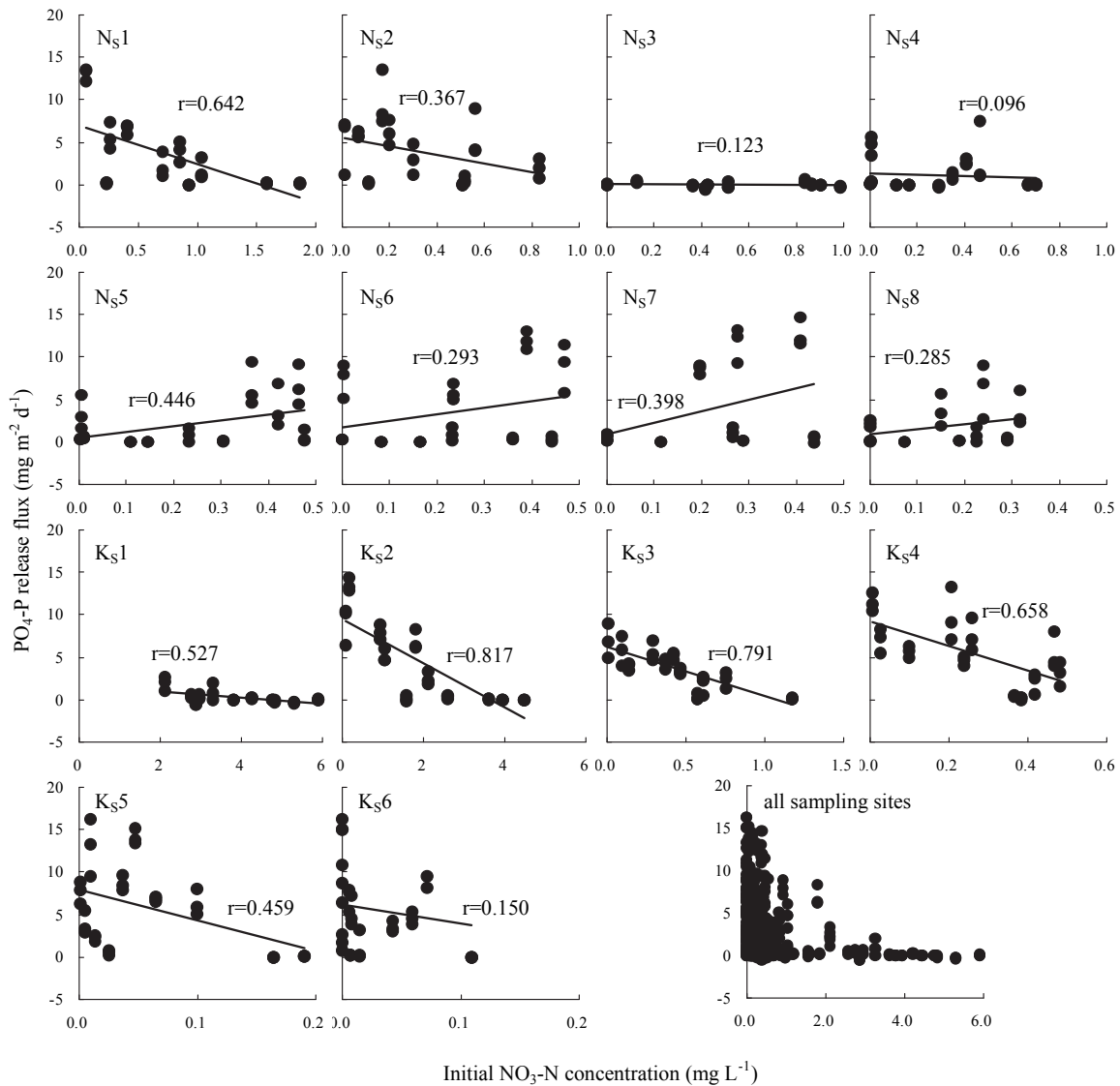


Fig.5 Correlation between  $\text{PO}_4\text{-P}$  release flux from sediment and initial  $\text{NO}_3\text{-N}$  concentration.

し、Fe の酸化物の還元が促進されることにより、それに吸着していた  $\text{PO}_4\text{-P}$  が溶出するとされている<sup>11)</sup>。今回実施した室内溶出実験は暗所での静置実験であり、実験終了後にはいずれの系でも溶存酸素濃度は  $0\text{mg L}^{-1}$  となっていたことから、溶存酸素以外の環境因子と  $\text{PO}_4\text{-P}$  溶出フラックスとの関係を検討した。Fig.4 に各地点における  $\text{PO}_4\text{-P}$  溶出フラックスと試験温度との関係を示す。また全 14 地点の結果を重ね合せた図も示した。図中の直線は全データに対する回帰直線であり、 $r$  は相関係数である。西浦では、 $\text{N}_53$  を除く 7 地点では概ね試験温度と正の相関を示す地点が多かったが ( $r=0.503 \sim 0.777$ )、同一の試験温度であっても、試料によって  $\text{PO}_4\text{-P}$  溶出

フラックスはかなりばらついていた。 $\text{N}_53$  では試験温度に拘わらず、 $\text{PO}_4\text{-P}$  溶出フラックスは小さかった。一方北浦でも、西浦と同様に概ね試験温度と正の相関を示したが、同一の試験温度であっても、試料間の  $\text{PO}_4\text{-P}$  溶出フラックスの変動は大きかった。また、 $\text{K}_51$  では高い試験温度であっても、 $\text{PO}_4\text{-P}$  の溶出は抑制されていた。一般的に、底泥からの  $\text{PO}_4\text{-P}$  の溶出フラックスは水温の関数として扱われることが多いが<sup>12, 13)</sup>、全地点のデータをまとめると、各試験温度に対する最大  $\text{PO}_4\text{-P}$  溶出フラックスは概ね線形関係であることがわかるが、同一試験温度でのばらつきは大きく、西浦・北浦湖内では  $\text{PO}_4\text{-P}$  溶出と温度との関係は地点間により異なり、また同一地点で

Table 2 Correlation coefficients between PO<sub>4</sub>-P release flux and experimental temperature and initial NO<sub>3</sub>-N concentration.

	PO <sub>4</sub> -P release flux							
	N <sub>S</sub> 1	N <sub>S</sub> 2	N <sub>S</sub> 3	N <sub>S</sub> 4	N <sub>S</sub> 5	N <sub>S</sub> 6	N <sub>S</sub> 7	N <sub>S</sub> 8
Incubation temp.	0.517	<b>0.713</b>	0.064	<b>0.503</b>	<b>0.719</b>	<b>0.692</b>	<b>0.777</b>	<b>0.664</b>
ln.NO <sub>3</sub> -N conc.	<b>0.642</b>	0.367	0.123	0.096	0.446	0.293	0.398	0.285

	PO <sub>4</sub> -P release flux					
	K <sub>S</sub> 1	K <sub>S</sub> 2	K <sub>S</sub> 3	K <sub>S</sub> 4	K <sub>S</sub> 5	K <sub>S</sub> 6
Incubation temp.	0.396	0.704	0.747	<b>0.779</b>	<b>0.915</b>	<b>0.621</b>
ln.NO <sub>3</sub> -N conc.	<b>0.527</b>	<b>0.817</b>	<b>0.791</b>	0.658	0.459	0.150

あっても採泥時期により異なることが明らかとなった。N<sub>S</sub>3 および K<sub>S</sub>1 では PO<sub>4</sub>-P 溶出フラックスは試験温度に因らず低い値であったが、両地点の底泥表層中のリン含有量はそれぞれ 1300μg g<sup>-1</sup> および 2740μg g<sup>-1</sup> であり、他の地点 (480 ~ 1970μg g<sup>-1</sup>) と比べ比較的多く、特に K<sub>S</sub>1 は本研究で対象とした全 14 地点でもっともリン含有量の高い地点であった<sup>14, 15)</sup>。このことから、PO<sub>4</sub>-P 溶出フラックスは底泥中のリン含有量とも関係が弱く、水温や底泥中のリン含有量以外の因子の寄与が示唆される。Jensen と Andersen<sup>16)</sup> は高 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度条件下では、底泥への PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> の吸着が増大することをデンマークの Arreskov 湖、Kvind 湖、Søbygård 湖および Væng 湖の底泥を用いた酸化的条件下での溶出試験により明らかにした。また、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> によって底泥が酸化され、底泥からのリン溶出が抑制されることが報告されている<sup>17)</sup>。そこで、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> と PO<sub>4</sub>-P 溶出フラックスとの関係を検討した。溶出試験開始時の水柱の NO<sub>3</sub>-N 濃度と PO<sub>4</sub>-P 溶出フラックスと関係を Fig.5 に示す。Fig.4 と同様に全 14 地点の結果を重ね合せた図も示した。西浦では初期 NO<sub>3</sub>-N が高濃度であった N<sub>S</sub>1 で高い相関係数 (r=0.642) であったが、他の地点では相関関係は認められなかった。一方北浦では、試験温度との相関が認められなかった K<sub>S</sub>1 でも初期 NO<sub>3</sub>-N との関係では比較的相関係数は高く (r=0.527) なっていた。また、K<sub>S</sub>2 および K<sub>S</sub>3 における相関係数はそれぞれ 0.817 および 0.791 となり、試験温度との関係よりも強い相関関係が認められた。石井ら<sup>18)</sup> は NO<sub>3</sub>-N が高濃度で存在する地点では、直上水が嫌気状態になっても底泥中は酸化的環境が維

持され、PO<sub>4</sub>-P の溶出が抑制されることを明らかにした。このことから、N<sub>S</sub>1 や北浦北部~中央部 (K<sub>S</sub>1 ~ K<sub>S</sub>3) では、水温や底泥中のリン含有量の他に、直上水中の NO<sub>3</sub>-N も底泥からの PO<sub>4</sub>-P 溶出に対する律速因子となっている可能性が示唆された。西浦および北浦湖水中の栄養塩類濃度の時空間的分布は NO<sub>3</sub>-N が低濃度の地点あるいは時期でのみの PO<sub>4</sub>-P 濃度の上昇が観測されている<sup>9, 10)</sup>。このことから、湖水中の PO<sub>4</sub>-P 濃度変動も水温や溶存酸素の他に NO<sub>3</sub>-N によっても制御されている可能性が示唆された。Table 2 に各地点の PO<sub>4</sub>-P 溶出フラックスと試験温度および初期 NO<sub>3</sub>-N 濃度との相関係数を示す。西浦では恋瀬川河口に近い N<sub>S</sub>1 で初期 NO<sub>3</sub>-N 濃度の方が相関係数が高く、N<sub>S</sub>3 を除くその他の地点では試験温度の方が高くなっていた。北浦では北部~中央部 (K<sub>S</sub>1 ~ K<sub>S</sub>3) では初期 NO<sub>3</sub>-N 濃度が、中央部~南部 (K<sub>S</sub>4 ~ K<sub>S</sub>6) では試験温度が高い相関係数であった。初期 NO<sub>3</sub>-N 濃度に対する相関係数は K<sub>S</sub>2 以南では南下するに従い低くなっており、徐々に NO<sub>3</sub>-N の影響が小さくなっていった。北浦へは北部の鉾田川および巴川から高濃度の NO<sub>3</sub>-N が流入しており、南下するに従いその濃度は低くなっている<sup>9, 10)</sup>。このことから、河川からの NO<sub>3</sub> 供給の影響がおよぶ地域では NO<sub>3</sub> が底泥からの PO<sub>4</sub>-P 溶出に対する律速因子となっている可能性が示唆された。

#### 4 まとめ

西浦および北浦における湖水 - 底泥柱状試料を用いた室内溶出試験を行い、境界層水中 PO<sub>4</sub>-P 濃度、底泥からの PO<sub>4</sub>-P 溶出フラックスの経月変化



および  $\text{PO}_4\text{-P}$  溶出と環境因子との関係を検討した。得られた知見は以下のようにまとめられる。

- 1) 底泥からの  $\text{PO}_4\text{-P}$  溶出フラックスは西浦の多くの地点で高水温期（高試験温度）に高く、低水温期（低試験温度）に低い値を示した。北浦では中水温期（試験温度 15 ~ 20°C）に最大値を示す地点が多かった。両湖では  $\text{PO}_4\text{-P}$  溶出フラックスが試験温度によらず期間中ほぼ一定値を示した地点もあり、地点により温度に対する  $\text{PO}_4\text{-P}$  溶出フラックスが異なることが明らかとなった。
- 2) 西浦・北浦両湖における期間中の全地点の  $\text{PO}_4\text{-P}$  溶出フラックスの平均値は西浦よりも北浦で高い値であった。両湖への主要な流入河川からの  $\text{PO}_4\text{-P}$  流入負荷量は常に西浦の方が多いためにもかかわらず、湖水中の  $\text{PO}_4\text{-P}$  濃度は北浦の方が高濃度であり、北浦では高水温期に  $\text{PO}_4\text{-P}$  濃度が上昇することから、底泥からの  $\text{PO}_4\text{-P}$  の溶出が湖水全体の水質に影響を及ぼしているものと推察された。
- 3) 溶出試験温度と  $\text{PO}_4\text{-P}$  溶出フラックスとの関係は西浦・北浦両湖で概ね正の相関を示したが、同一の試験温度でも地点、採泥時期により変動は大きかった。試験開始時の水柱中の  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度が高い流入河川河口付近の地点では、高試験温度であっても  $\text{PO}_4\text{-P}$  の溶出が抑制されていた。水柱中に存在する  $\text{NO}_3$  によって底泥表面が酸化されることに起因するものと推察され、西浦・北浦両湖において、河川からの  $\text{NO}_3$  供給の影響がおよぶ地域では、水温のみならず、 $\text{NO}_3$  が底泥からの  $\text{PO}_4\text{-P}$  溶出に対する律速因子となっている可能性が示唆された。

## 謝 辞

本研究に関する試料採取に際し、きたうら広域漁業協同組合の関係各位、並びに瀬谷元一氏に御協力を賜った。ここに記し深謝の意を表す。また、本研究は文部科学省から「特別電源所在県科学技術振興事業補助金」の交付を受けて実施されたことを記して謝意を表す。

## 引用文献

- 1) Alexander, J.H. and Goldman, C.R. 著、手塚泰彦訳 (2005) : 陸水学, 京都大学学術出版会, 638pp.
- 2) 茨城県生活環境部霞ヶ浦対策課編 (2000) : 霞ヶ浦関係資料集, 茨城県, 99pp.
- 3) 茨城県生活環境部環境政策課編 (2005) : 環境白書平成 17 年版, 茨城県, 398pp.
- 4) Arheimer, B. and Lidén, R. (2000) : Nitrogen and phosphorus concentrations from agricultural catchments – influence of spatial and temporal variables, *Journal of Hydrology*, 227, 140-159.
- 5) Gelbrecht, J., Lengsfeld, H., Pöthig R. and Opitz, D. (2005) : Temporal and spatial variation of phosphorus input, retention and loss in a small catchment of NE Germany, *Journal of Hydrology*, 304, 151-165.
- 6) 原田加奈子, 岩崎健次, 古里栄一, 浅枝隆 (2006) : 貯水池底層部における鉄とリンの挙動について, *水環境学会誌*, 29, 327-332.
- 7) Malecki, L.M., White, J.R. and Reddy, K.R. (2004) : Nitrogen and phosphorus flux rates from sediment in the lower St. Johns River estuary, *Journal of Environmental Quality*, 33, 1545-1555.
- 8) 湯澤美由紀, 根岸正美, 栗田初美, 山本哲也 (2001) : 北浦におけるリン酸態リンの高濃度現象, 茨城県公害技術センター研究報告, 11, 33-37.
- 9) 石井裕一, 小松伸行, 渡邊圭司, 納谷友規, 本間隆満, 根岸正美, 松井幹美, 前田修 (2006) : 霞ヶ浦における栄養塩類の分布特性, 第 40 回日本水環境学会年会講演集, p.12.
- 10) 石井裕一, 小松伸行 (2006) : 霞ヶ浦における栄養塩類の時空間分布, 茨城県霞ヶ浦環境科学センター年報, 1, 98-106.
- 11) 小林節子, 西村肇 (1991) : 鉄の酸化, 水酸化, 吸着過程からみた底泥からのリンの溶出機構, *水質汚濁研究*, 14, 253-260.
- 12) 中島紘之, 西村肇 (1979) : 水塊界面におけ

- る物質移動について 第2報, 諏訪湖水域生態系研究報告, 3, 47-57.
- 13) 福原晴夫, 田中哲次郎, 中島光敏 (1981): 底泥からの栄養塩の溶出 II, 諏訪湖集水域生態系研究報告, 7, 1-19.
- 14) 石井裕一, 張替慧, 谷本紫穂, 瀧和夫, 渡邊圭司, 小松伸行, 矢部徹, 吉田友彦, 根岸正美 (2007): 霞ヶ浦底泥中のリン分布の地域特性, 第34回土木学会関東支部技術研究発表会講演要旨集, CD-ROM.
- 15) 谷本紫穂, 張替慧, 瀧和夫, 石井裕一, 渡邊圭司, 小松伸行, 矢部徹, 吉田友彦, 根岸正美 (2007): 霞ヶ浦における底泥中のリンの分布, 第41回日本水環境学会年会講演集, p582.
- 16) Jensen, H.S. and Andersen, F.Ø. (1992): Importance of temperature, nitrate and pH for phosphate release from aerobic sediments of four shallow, eutrophic lakes, *Limnology and Oceanography*, 37, 577-589.
- 17) Andersen, J.M. (1982): Effect on nitrate concentration in lake water on phosphate release from the sediment, *Water Research*, 16, 1119-1126.
- 18) 石井裕一, 張替慧, 瀧和夫, 矢部徹, 渡邊圭司, 小松伸行, 根岸正美 (2007): 霞ヶ浦底泥の酸化還元環境と栄養塩類の挙動, 日本陸水学会第72回大会講演要旨集, p166

## 霞ヶ浦の網生簀養殖漁場周辺の水質と底質

小松伸行, 北村立実, 石井裕一

Water and Sediment Quality around the Net Pen Fish Farming Area in Kasumigaura

Nobuyuki KOMATSU, Tatsumi KITAMURA and Yuichi ISHII

キーワード：養殖, 自家汚染, 有機物負荷, TN, TP

### 1 はじめに

1960年代に始まったコイの網生簀養殖業は、最盛期の1980年代には年間約8,600tの生産量に達し、その後需要の低迷に伴い生産量は年間約5,000tまで減少したものの、引き続き生産量全国1位、生産額約10億円を記録する地域の基幹産業のひとつであった<sup>1)</sup>。一方、コイの網生簀養殖は一般に放養量が多く大量の給餌を伴うことから、霞ヶ浦の水質汚濁要因のひとつとなっており、5,000tのコイの生産によって負荷される栄養塩は窒素で総負荷量の約7%に当たる267t/年、リンで総負荷量の約20%に当たる59t/年と推定されている<sup>2) 3)</sup>。コイの網生簀養殖における負荷削減対策としては、改善飼料の研究<sup>4) 5)</sup>や条例・指針等による適正飼育の指導等が実施されてきた。現在、コイの網生簀養殖業はコイヘルペスウイルス(KHV)病の発生が確認<sup>6)</sup>された2003年以来休業状態にあり、給餌飼育はほとんど行われていない。しかしながら、湖内の水質は依然として改善される傾向になく、特にリンの濃度は年々上昇する傾向にある<sup>7)</sup>。湖内リン濃度上昇の一因として、溶出<sup>8)</sup>や底泥の巻き上げ<sup>9)</sup>など内部負荷の影響が指摘されている。網生簀養殖による栄養塩の負荷は、窒素はほとんどが溶存態として負荷されるが、リンは約57%が糞などとして湖底に堆積すると報告されており<sup>3)</sup>、過去に蓄積された網生簀養殖由来の堆積物の影響が懸念されている。

網生簀養殖漁場周辺における環境調査としては、茨城県内水面水産試験場による漁場自家汚染の実態把握を目的とした底質の調査<sup>10) 11) 12)</sup>や、酸素欠乏の予測を目的とした水質調査<sup>13) 14)</sup>などがあり、網生簀養殖漁場周辺の堆積物には養殖の影響はほとんど見られないとしている。一方、Alam et. al.<sup>15)</sup>は霞ヶ浦の底泥に含まれる金属類の比較から、リンの含有量が非養殖漁場より養殖漁場で

高いと報告した。しかしながら、これらの研究は1996年以前に実施されたものであり、現在の網生簀養殖漁場周辺における底泥の実態は把握されておらず、養殖由来の堆積物が水質に与える影響も評価されていない。

そこで本研究では、コイの網生簀養殖が湖内水質に与える影響を今後解明する一助とするため、網生簀養殖漁場内および周辺において養殖再開前の水質及び底質の調査を行った。

### 2 方法

#### 2-1 調査水域の概要

調査水域である霞ヶ浦は茨城県南部に位置する富栄養湖である。西浦は霞ヶ浦を形成する水域のうち最大の水域であり、湖面積は172km<sup>2</sup>、平均水深4mと広く浅い湖である。1963年の常陸川水門閉鎖後は海水の遡上が遮断され、現在の西浦は淡水湖となっており、水道用水、農業用水、工業用水の水源として利用されている。

平成18年9月の第1種区画漁業権(小割式養殖業)免許では、西浦の最大行使面数は3,345面である。そのうち、本研究の対象である手賀漁場(区画漁業権漁場25号)は1,009面が使用可能であり、西浦で最も多くの網生簀が設置される漁場である(Fig.1)。

#### 2-2 水質調査

調査地点は環境基準点である玉造沖と湖心の2地点(M1およびM2)、網生簀養殖漁場の周囲3地点(N1~N3)、網生簀養殖漁場と湖心の中間点(N4)の6地点とした(Fig.1)。調査は2006年5月から2007年3月まで月1回の頻度で11回実施した。

採水は上層(水面下50cm)と底層(湖底上50cm)から行った。N1~N4では茨城県内水面水産試験場調査船「おおとり」の船上から、蠕

動ポンプ (Solinst, Model 410) を用い、1 L ポリ容器に湖水を採取した。同時に、水深、透明度および水温の計測と、pH・ECメータ (東亜 DKK, WM-22EP) による pH および電気伝導度 (Electrical Conductivity : EC) の測定を行った。M1 および M2 おける現地測定と湖水の採取は「霞ヶ浦の水質等モニタリング調査」によった。採取した湖水はクーラーボックスに入れて実験室に持ち帰り、ガラス繊維ろ紙 (Whatman, GF/B 孔径  $1\mu\text{m}$ ) を用いて直ちにろ過を行った。ろ過後のろ紙は  $110^\circ\text{C}$  で 2 時間乾燥した後、増加した重量から懸濁物質 (Suspended Solid : SS) を算出した。また、COD (Chemical Oxygen Demand), 溶存態 COD (Dissolved Chemical Oxygen Demand : DCOD), 全窒素 (Total Nitrogen : TN), 全リン (Total Phosphorus : TP), 溶存態全窒素 (Dissolved Total Nitrogen : DTN), 溶存態全リン (Dissolved Total Phosphorus : DTP), 窒素酸化物 ( $\text{NO}_x\text{-N}$ ), 亜硝酸態窒素 ( $\text{NO}_2\text{-N}$ ), アンモニア態窒素 ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ), リン酸態リン ( $\text{PO}_4\text{-P}$ ) を測定し、さらに、測定結果を用いて粒子態 COD (Particulate Chemical Oxygen Demand : PCOD), 粒子態窒素 (Particulate Nitrogen : PN), 粒子態リン (Particulate Phosphorus : PP), 溶存態有機窒素 (Dissolved Organic Nitrogen : DON), 溶存態有機リン (Dissolved Organic Phosphorus : DOP) および硝酸態窒素 ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ) を算出した (Table 1)。

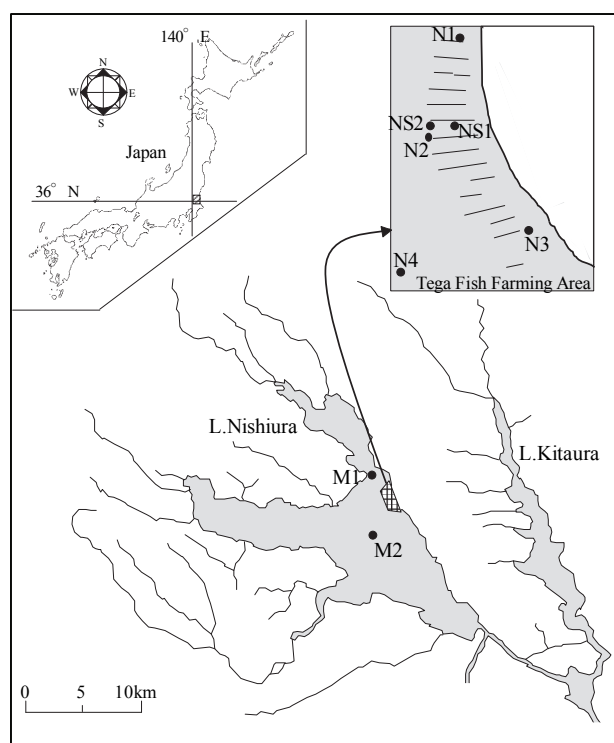


Fig. 1 Location of sampling sites

## 2-3 底質調査

調査地点は環境基準点である玉造沖と湖心の 2 地点 (M1 および M2), 網生簀養殖漁場の中央部 1 地点 (NS1), 網生簀養殖漁場の縁辺部 (NS2) 4 地点とした (Fig. 1)。調査は 2006 年 10 月と 2007 年 1 月の 2 回実施した。

NS1 および NS2 の底泥は船上から重力式コアサンプラーとアクリルカラム ( $\text{H}500 \times \phi 70\text{mm}$ )

Table 1 Analytical methods of COD, nitrogen and phosphorus in lake water

	Filtration	Analytical method	
COD	—	Oxidation(Potassium permanganate)	
DCOD	○	Oxidation(Potassium permanganate)	
PCOD	—	Calculation( $\text{COD} - \text{DCOD}$ )	
TN	—	Digestion(peroxodisulfate)-Reduction(Copper/Cadmium)-Naphthyl ethylamine method	spectrophotometer(550nm) <sup>a)</sup>
DTN	—	Digestion(peroxodisulfate)-Reduction(Copper/Cadmium)-Naphthyl ethylamine method	spectrophotometer(550nm) <sup>a)</sup>
PN	—	Calculation( $\text{TN} - \text{DTN}$ )	
$\text{NO}_x\text{-N}$	○	Reduction(Copper/Cadmium)-Naphthyl ethylamine method	spectrophotometer(550nm) <sup>b)</sup>
$\text{NO}_3\text{-N}$	—	Calculation( $\text{NO}_x\text{-N} - \text{NO}_2\text{-N}$ )	
$\text{NO}_2\text{-N}$	○	Naphthyl ethylamine method	spectrophotometer(550nm) <sup>b)</sup>
$\text{NH}_4\text{-N}$	○	Indophenol blue method	spectrophotometer(630nm) <sup>b)</sup>
DIN	—	Calculation( $\text{NO}_3\text{-N} + \text{NO}_2\text{-N} + \text{NH}_4\text{-N}$ )	
DON	—	Calculation( $\text{DTN} - \text{DIN}$ )	
TP	—	Digestion(peroxodisulfate)-Reduction(Ascorbic acid)-Molybdenum blue method	spectrophotometer(880nm) <sup>a)</sup>
DTP	○	Digestion(peroxodisulfate)-Reduction(Ascorbic acid)-Molybdenum blue method	spectrophotometer(880nm) <sup>a)</sup>
PP	—	Calculation( $\text{TP} - \text{DTP}$ )	
$\text{PO}_4\text{-P(DIP)}$	○	Reduction(Ascorbic acid)-Molybdenum blue method	spectrophotometer(880nm) <sup>b)</sup>
DOP	—	Calculation( $\text{DTP} - \text{DIP}$ )	

を用いて採取した。M1 および M2 における採泥は「霞ヶ浦の水質等モニタリング調査」によった。採取した底泥は動揺しないようにケースに収容して実験室に持ち帰り、直上水をサイホンで静かに抜き取ってから底泥の 0～10cm を切り出した。切り出した底泥を 2mm 目のふるいを通し、遠心分離機 (3000rpm, 15 分) により間隙水を除去して湿試料を得た。得られた湿試料について、過マンガン酸カリウム法による COD の測定と、硝酸硫酸分解-モリブデンブルー吸光度法 (波長 880nm) による TP の測定を行った<sup>16)</sup>。また、湿試料を 110°C で十分に乾燥させ含水率を求め、乾燥した残渣について CHN 分析装置 (Eurovector, EA 3000) により TN を測定するとともに、600°C で 2 時間強熱し強熱減量を求めた。

## 2-4 溶出試験

溶出試験に用いる底泥は玉造沖 (M1) と網生簀養殖漁場の中央部 1 地点 (NS1) から 2006 年 10 月 11 日に 2-3 と同様に採取した (Fig. 1)。アクリルカラムはその場で空気を混入させずに密栓し、動揺しないようにケースに収容して実験室に持ち帰った。溶出試験では密栓したままのアクリルカラムを 25°C・暗条件で 10 日間静置した。試験前後のカラムから採取した直上水はメンブレンフィルター (MILLIPORE, MF 孔径 0.45 $\mu$ m) でろ過し、2-2 と同様の方法で DIN と DIP を測定した。溶出速度は試験前後の直上水中の濃度差から算出した。

## 3 結果と考察

### 3-1 水質調査

調査期間中の水深、透明度、水温、pH、EC、SS、COD、TN および TP の平均値を Table 2 に示した。網生簀養殖漁場周辺の COD、TN、TP の濃度は N1 が最も高く N4 に向かって低くなった。環境基準点の COD、TN、TP の濃度は M1 では網生簀養殖漁場周辺よりも高く、M2 では低い値を示した。

Fig. 2 に PN、DON、NO<sub>3</sub>-N、NO<sub>2</sub>-N および NH<sub>4</sub>-N 濃度の変動を示した。TN が高濃度であった M1 は NO<sub>3</sub>-N の割合が高く、TN の変動はほ

ぼ NO<sub>3</sub>-N の変動によるものであった。また、夏期には底層で NH<sub>4</sub>-N 濃度の上昇が見られた。TN が低濃度であった M2 では無機態の窒素はほとんど含まれていなかった。網生簀養殖漁場周辺の地点のうち N1 では、夏期には M1 と同じような濃度を示したが、秋以降は NO<sub>3</sub>-N が M1 ほど高濃度にならなかった。その他の地点では N2 から N4 に向けて M2 と似た変動を示す傾向が見られた。

Fig. 3 に PP、DOP および PO<sub>4</sub>-P 濃度の変動を示した。いずれの地点でも調査期間を通じて PP が最も多く、夏期に PO<sub>4</sub>-P の濃度上昇が見られた。M1 が他の地点と比較して TP が高濃度であったのは PP によるものであった。その他の地点ではあまり差が見られなかった。

高浜入りと呼ばれる西浦北部の肢節は他の水域と比較して NO<sub>3</sub>-N や PP が高濃度であることがこれまでの調査でも観測されており<sup>17)</sup>、その開口部に位置する M1 の水質は高浜入りの水質の影響を受けていると考えられる。本調査結果における N1～N4 の COD、TN、TP 濃度は、それらが高濃度であった M1 と低濃度であった M2 の中間的な値を示したことから、現在の網生簀養殖漁場周辺の水質は湖内水質分布の中で特徴的な傾向を示さないことが明らかになった。今後、コイ養殖が再開された場合に網生簀養殖漁場周辺の水質が環境基準点等の水質と比較してどのように変動するかモニタリング調査を行い、養殖に伴う直接的な負荷が湖内水質に与える影響を改めて評価する必要がある。

### 3-2 底質調査

底泥の分析結果を Table 3 に示した。有機物指標である強熱減量と COD および TN 含有量では網生簀養殖漁場の底泥と非養殖漁場である環境基準点の底泥との間に明確な差は見られなかった。しかしながら、TP 含有量は網生簀養殖漁場中央部の NS1 で他の地点と比較してやや高い値を示した。網生簀養殖漁場縁辺部の NS2 の TP 含有量は M1 よりわずかに多い程度であった。

養殖漁業では過密養殖や過剰給餌に伴う有機物負荷の増大が漁場環境を悪化させ生産性を低下させることから、これに対処するため 1999 年

Table 2 Characteristics of sampling sites (May 2006 – March 2007)

		M1	N1	N2	N3	N4	M2
Water Depth	Mean	6.3	5.8	6.2	3.2	6.1	5.9
	(m) (Min.-Max.)	(5.9-6.6)	(5.4-6.2)	(5.8-6.6)	(3.0-3.5)	(5.8-6.3)	(5.7-6.4)
Transparency	Mean	61	60	61	63	67	71
	(cm) (Min.-Max.)	(40-70)	(45-80)	(40-80)	(50-90)	(50-100)	(50-100)
Water Temp.	Mean	17.3	17.0	16.9	16.8	16.7	17.2
	(°C) (Min.-Max.)	(6.2-29.1)	(5.4-28.7)	(5.4-28.7)	(5.4-28.5)	(5.5-28.8)	(6.1-30.3)
pH	Mean	8.6	8.2	8.4	8.5	8.5	8.5
	(Min.-Max.)	(7.5-9.5)	(7.3-8.7)	(7.7-8.8)	(7.9-9.0)	(7.9-8.9)	(7.7-9.3)
EC	Mean	0.25	0.28	0.29	0.29	0.29	0.29
	(µS/cm) (Min.-Max.)	(0.20-0.30)	(0.25-0.34)	(0.25-0.33)	(0.26-0.33)	(0.26-0.33)	(0.25-0.31)
SS	Mean	28	25	23	21	21	20
	(mg/L) (Min.-Max.)	(17-68)	(17-50)	(14-32)	(11-28)	(9-34)	(10-28)
COD	Mean	9.6	9.4	9.2	9.5	9.3	8.8
	(mg/L) (Min.-Max.)	(7.9-12.2)	(8.3-12.0)	(7.7-11.8)	(7.8-12.0)	(7.8-12.1)	(7.8-11.9)
TN	Mean	1.30	0.98	0.84	0.82	0.79	0.76
	(mg/L) (Min.-Max.)	(0.72-2.05)	(0.49-1.62)	(0.43-1.19)	(0.42-1.06)	(0.42-1.30)	(0.45-1.05)
TP	Mean	0.12	0.10	0.09	0.09	0.09	0.09
	(mg/L) (Min.-Max.)	(0.08-0.18)	(0.05-0.13)	(0.04-0.12)	(0.04-0.12)	(0.04-0.12)	(0.06-0.11)

に「持続的養殖生産確保法」が施行された。以来、海面養殖漁場を中心に漁場環境の具体的な評価事例が蓄積され、酸素消費速度や底生生物、硫化物量、有機物量等を用いた適正養殖生産量の推定が試みられている<sup>18)</sup>。これまでの研究で養殖漁場周辺における有機物負荷の影響範囲が評価された結果、養殖に伴う有機物フラックスは自然状態のフラックスと比較してかなり大きいにもかかわらず、養殖の影響が顕著に見られる底泥は養殖漁場のごく近傍に限られることが報告されている<sup>19) 20) 21)</sup>。本研究の結果では、有機物指標やTN含有量では網生簀養殖漁場に特徴的な値を示さなかったが、TPについては網生簀漁場の中心部でのみやや高い値が見られた。上出<sup>22)</sup>は、有機物指標や硫化物および窒素では養殖漁場と非養殖漁場の違いを明確にできないが、リンは養殖漁場の底泥に高濃度に存在し、特にCaと結合したリンの含有量が高いことを報告している。養殖飼料に使用されている魚粉にはCaと結合したリンが多く含まれており、無胃魚であるコイはそのほとんどを利用できずに糞などとして排出する<sup>23) 24)</sup>。今後、網生簀養殖漁場周辺の形態別リンの含有量を調査することで、コイ網生簀養殖の影響を強く受けた底泥の分布範囲を明らかにできる可能性がある。

また、近年の炭素・窒素安定同位対比を用いた研究により、養殖漁場周辺の底泥における有機物

汚濁には魚の放養量、給餌の質・量および海底の流速が強く関与することが示唆されている<sup>25) 26)</sup>。コイの網生簀養殖においては、これまでも適正給餌に向けた取り組みがなされてきたが、実際の放養量や給餌量に関するデータはほとんど存在しない。今後、コイの網生簀養殖のを再開にあたり環境に配慮した養殖を推進するためには、現在の底泥の性状に関する調査結果と網生簀漁場周辺の水理学的知見を蓄積するとともに、放養量や給餌量に関する記録・管理が十分に行われる必要がある。

### 3-3 溶出試験

溶出試験開始時のカラム内の水質をTable 4に示した。M1とNS1を比較するとM1のNO<sub>3</sub>-N濃度がわずかに高い値を示したが、初期条件にはほとんど差がなかった。試験終了時には全てのカラム内でDOが0となり嫌気状態であった。試験前後の濃度差から算出したDINとDIPの溶出速度をFig. 4に示した。DINの溶出速度はM1とNS1との間に有意な差は見られなかったが、DIPではNS1の溶出速度がやや大きくなった(P<0.05)。栄養塩の溶出速度には、DOやORPのほか、流速や直上水の栄養塩濃度、底泥中の栄養塩含有量と存在形態など様々な要因が影響すると考えられている<sup>27) 28) 29) 30)</sup>。今回の実験は静置条件のため流速は無く、実験前のカラム内の水質にも差はなかった。このため、DIPの溶出

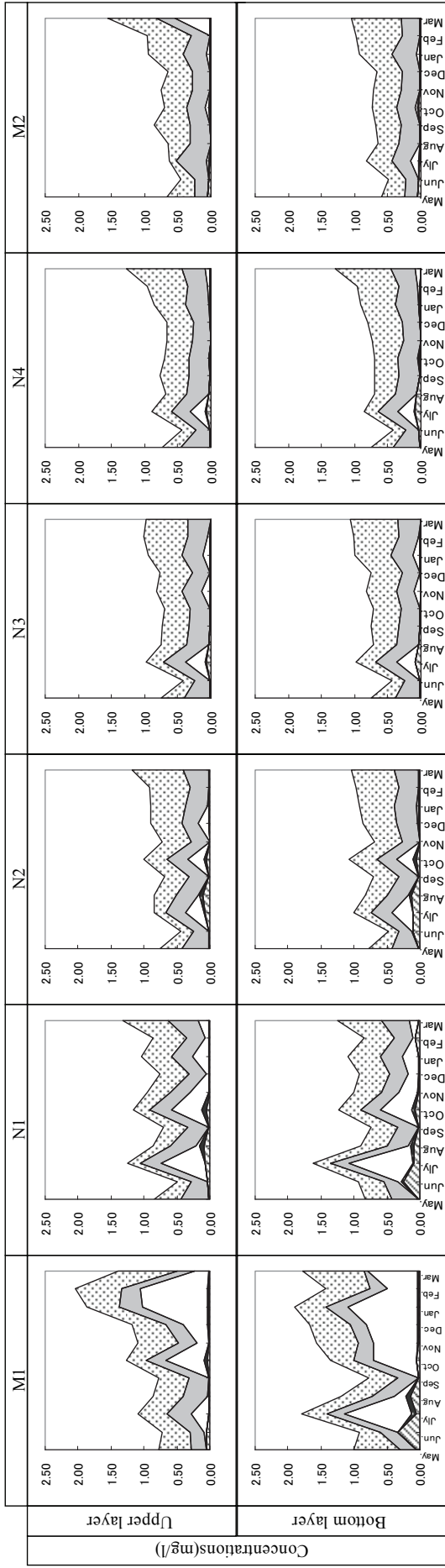


Fig. 2 Variation of PN, DON,  $\text{NO}_3\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$  and  $\text{NH}_4\text{-N}$  concentrations in lake water. (●)PN, (■)DON, (□) $\text{NO}_3\text{-N}$ , (▨) $\text{NO}_2\text{-N}$ , (▩) $\text{NH}_4\text{-N}$

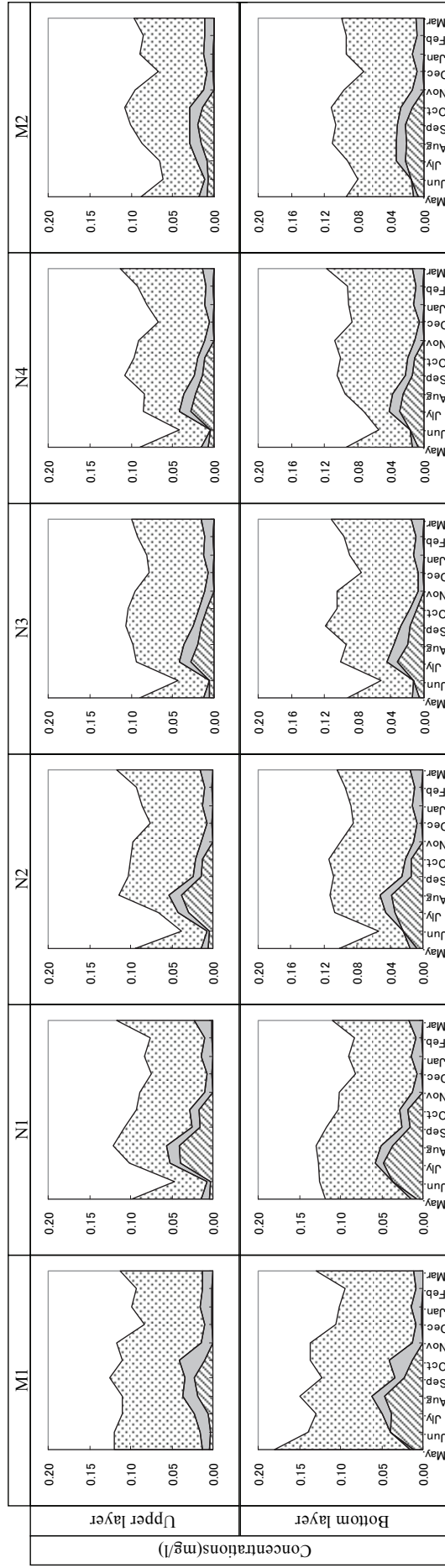


Fig. 3 Variation of PP, DOP and  $\text{PO}_4\text{-P}$  concentrations in lake water. (●)PP, (■)DOP, (▨) $\text{PO}_4\text{-N}$

速度の差は底泥の TP 含有量の差を反映した可能性が考えられる。しかしながら、溶出試験は湖沼内で実際に起きている現象を再現するものではないため、この結果から網生簀養殖漁場周辺の底泥が湖内の水質に与える影響を評価することはできない。今後は底泥中の形態別リンの調査と併せて様々な条件での溶出試験を行い、網生簀養殖漁場周辺の底泥と非養殖漁場の底泥が水質に与える影響を比較検討したい。

Table 3 Sediment quality of each sites

	M1	NS1	NS2	M2
Water Content (%)	77	77	77	79
Ignition Loss (%)	18	17	17	18
COD (mg/g·dw)	72	84	81	84
TN (mg/g·dw)	7.0	7.2	7.0	7.4
TP (mg/g·dw)	1.8	3.1	2.1	1.4

Table 4 Water quality of overlying water (Before the test)

	M1	NS1
DO(mg/L)	8.0	7.8
ORP(mV)	138	131
Water Temp.(°C)	24.3	24.3
NO <sub>3</sub> -N	0.70	0.38
DIN(mg/L) NO <sub>2</sub> -N	0.07	0.05
NH <sub>4</sub> -N	0.23	0.24
DIP(mg/L) PO <sub>4</sub> -P	0.03	0.02

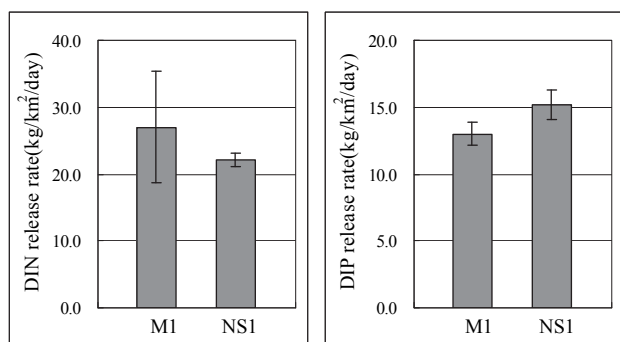


Fig. 4 Release rate of DIN and DIP

#### 4 まとめ

網生簀養殖漁場周辺において、2006年5月から2007年3月の期間にコイ網生簀養殖再開前の水質及び底質の調査を行った。得られた知見は以下のようにまとめられる。

- 1) 湖水の水質分析の結果、網生簀養殖漁場周辺の COD, TN, TP 濃度は環境基準点 2 地点で得られた観測値の中間的な値を示していた。このことから、現在の網生簀養殖漁場周辺の水質は湖内水質分布の中で特徴的な傾向を示さないことが明らかになった。
- 2) 底泥分析の結果、有機物指標である強熱減量と COD および TN 含有量では網生簀養殖漁場の底泥と非養殖漁場である環境基準点の底泥との間に明確な差は見られなかった。しかしながら、TP 含有量は網生簀養殖漁場中央部で他の地点と比較してやや高い値を示した。網生簀養殖漁場縁辺部の TP 含有量は環境基準点よりわずかに多い程度であった。
- 3) 網生簀養殖漁場中央部の底泥と非養殖漁場である環境基準点の底泥を用いて嫌気条件による溶出試験を行った結果、DIN の溶出速度では有意な差が見られなかったが、DIP では網生簀養殖漁場の底泥の溶出速度がやや大きかった。

#### 謝辞

本調査におけるサンプリングにあたっては内水面水産試験場の岩崎順氏、喜多明氏、富永敦氏に多大なるご協力をいただいた。また、養殖漁場周辺の調査を実施するにあたり、玉造漁業協同組合の羽生誠組合長、斉藤邦夫副組合長ほか関係者各位、霞ヶ浦漁業協同組合連合会の塚本悟会長、小貫勉氏に大変お世話になった。ここに記して感謝の意を表す。



## 引用文献

- 1) 茨城県霞ヶ浦北浦水産事務所 (2006) : 霞ヶ浦北浦の水産, 茨城県, 34p.
- 2) 田淵俊雄 (2005) : 湖の水質保全を考える, 技報堂出版, 194p.
- 3) 熊丸敦郎, 外岡健夫 (1995) : コイ養殖に伴う水中溶出P負荷量について, 茨城県内水面水産試験場研究報告, 31, 30-35.
- 4) Watanabe, T., T. Takeuchi, S. Satoh, K-W. Wang, T. Ida, M. Yaguchi, M. Nakada, T. Amano, S. Yoshijima, and H. Aoe (1987) : Development of Practical Carp Diets for Reduction of Total Nitrogen Loading on Water Environment., Nippon Suisan Gakkaishi, 53, 2217-2225.
- 5) 渡邊武 (2002) : 低リン飼料開発試験, 茨城県内水面水産試験場研究報告, 37, 36-68.
- 6) 高島葉二, 渡辺直樹, 野内孝則, 中村丈夫 (2004) : 霞ヶ浦・北浦におけるコイヘルペスウイルス病の発生, 茨城県内水面水産試験場研究報告, 39, 1-8.
- 7) 茨城県生活環境部環境政策課 (2006) : 環境白書平成18年版, 茨城県, 406p.
- 8) 湯澤美由紀, 根岸正美, 栗田初美, 山本哲也 (2001) : 北浦におけるリン酸態リンの高濃度現象, 茨城県公害技術センター研究報告, 11, 33-37.
- 9) 関智弥, 福島武彦, 今井章雄, 松重一夫 (2006) : 霞ヶ浦の濁度上昇と底泥巻き上げ現象, 土木学会論文集, 811, 149-161.
- 10) 津田勉, 浜田篤信, 鈴木紀夫 (1967) : 網生簀養鯉に関する研究 - II 漁場環境の実態, 茨城県内水面水産試験場研究報告, 9, 15-21.
- 11) 浜田篤信, 外岡健夫, 山崎耿二郎, 光田三男 (1976) : 網生簀養殖の負荷量の算定と対策, 茨城県内水面水産試験場研究報告, 16, 45-63.
- 12) 外岡健夫 (1989) : 1987年夏季の霞ヶ浦および北浦の漁場環境の比較, 茨城県内水面水産試験場研究報告, 25, 56-66.
- 13) 佐々木道也 (1993) : 網生簀養殖漁場における低酸素水の発生と風の影響について, 茨城県内水面水産試験場研究報告, 29, 57-80.
- 14) 熊丸敦郎, 渡辺直樹, 外岡健夫 (1997) : 最近, 霞ヶ浦において発生する酸素欠乏の予測について, 茨城県内水面水産試験場研究報告, 33, 60-67.
- 15) Alam, M. G. M., A. Tanaka, F. Stagnitti, G. Allinson, and T. Maekawa (2001) : Observations on the Effects of Caged Carp Culture on Water and Sediment Metal Concentrations in Lake Kasumigaura, Japan., Ecotoxicology and Environmental Safety, 48, 107-115.
- 16) 環境省水環境部水環境管理課 (2001) : 底質調査方法, 環境省, 352p.
- 17) 石井裕一, 小松伸行 (2006) : 霞ヶ浦における栄養塩類の時空間分布, 茨城県霞ヶ浦環境科学センター年報, 1, 98-106.
- 18) 横山寿, 阿保勝之 (2006) : 海面魚類養殖漁場の適正養殖量モデル, 水産海洋研究, 70, 265-266.
- 19) Wu, R. S. S., D. W. Mackey, T. C. Lau, and V. Yam (1994) : Impact of Marine Fish Farming on Water Quality and Bottom Sediment : A Case Study in the Sub-tropical Environment., Marine Environmental Research, 38, 115-145.
- 20) Pawar, V., O. Matsuda, T. Yamamoto, T. Hashimoto, and N. Rajendran (2001) : Spatial and Temporal Variations of Sediment Quality in and around Fish Cage Farms : A Case Study of Aquaculture in the Seto Inland Sea, Japan., Fisheries Science, 67, 619-627.
- 21) Tsutsumi, H., S. Srithongouthai, A. Inoue, A. Sato, and D. Hama (2006) : Seasonal Fluctuations in the Flux of Particulate Organic Matter Discharged from Net Pens for Fish Farming., Fisheries Science, 72, 119-127.
- 22) 上出貴士 (2007) : 魚類養殖漁場における海底堆積物の化学的特性とリンの存在形態, 日本水産学会誌, 73, 62-68.
- 23) 荻野珍吉, 竹内レビエン, 武田博, 渡辺武 (1979) : コイおよびニジマスにおける

- 飼料磷の有効性について, Bulletin of the Japanese Society of Society of Scientific Fisheries, 45, 1527-1532
- 24) Satoh, S., V. Viyakarn, T. Takeuchi, and T. Watanabe (1997) : Availability of Phosphorus in Various Phosphates to Carp and Rainbow Trout Determined by a Simple Fractionation Method., Fisheries Science, 63, 297-300.
- 25) Yamada, Y., H. Yokoyama, Y. Ishihi, and M. Azeta (2003) : Historical Feeding Analysis in Fish Farming based on Carbon and Nitrogen Stable Isotope Ratio in Sediment., Fisheries Science, 69, 213-215.
- 26) Yokoyama, H., K. Abo, and Y. Ishihi (2006) : Quantifying Aquaculture -derived Organic Matter in the Sediment in and around a Coastal Fish Farm using Stable Carbon and Nitrogen Isotope Ratios., Aquaculture, 254, 411-425
- 27) 細見正明, 須藤隆一 (1979) : 湖沼底泥からのリン溶出に関する研究, 水質汚濁研究, 2, 157-162
- 28) 中村由行, 井上徹教, 山室真澄, 神谷宏, 石飛裕 (1996) : 未攪乱底泥コアを用いた連続培養系での酸素消費・溶出実験, 海岸工学論文集, 43, 1091-1095.
- 29) Zhou, A., H. Tang, and D. Wang (2005) : Phosphorus Adsorption on Natural Sediments : Modeling and Effects of pH and Sediment Composition., Water Research, 39, 1245-1254
- 30) 鈴木穰, 阿部千雅 (2006) : 底泥 - 水間の物質移動に関する調査, 土木研究所成果報告書 2005, 381-422.

# 北浦湖流の数値シミュレーション

小松伸行, 石井裕一

A Numerical Simulation of Currents in Lake Kitaura

Nobuyuki KOMATSU and Yuichi ISHII

キーワード：湖流, 2次元多層モデル, 風応力, 浅水湖, 北浦

## 1 はじめに

湖沼における物理環境は湖内水質に対して明らかに影響を与えており、特に湖流は物質の輸送・拡散や堆積・再懸濁などに深く関与することが知られている<sup>1) 2)</sup>。このため、湖沼の富栄養化問題に対処するためには、湖流の形成・変動要因や時間的・空間的分布特性の把握が極めて重要である。湖流に関する数値シミュレーションは、限定された観測結果を補い湖流特性の理解を助けるほか、将来の水質予測を行ううえで不可欠なツールとなっており、様々な水域で数多くのモデルが研究されてきた<sup>3) 4) 5)</sup>。霞ヶ浦においても湖流に関する数値実験的な研究<sup>6) 7)</sup>や流動モデルを用いた水質現象の解析<sup>8) 9)</sup>がこれまでに実施されてきたが、十分な現地観測データを用いて流動モデルの検証がなされた例はほとんどない。そこで本研究では、筆者らが北浦で実施した湖流の多地点同時観測結果を用いて、多層レベルモデルによる北浦の湖流シミュレーションモデルを構築した。なお、本シミュレーションモデルは、北浦における湖流特性の解明と今後の湖内水質の研究における活用を目的としつつ、専門外でも利用できるように運用面を可能な限り簡略化したものである。

## 2 現地観測の概要

### 2-1 観測地域

北浦は湖面積 36km<sup>2</sup>、平均水深 4.8m の浅く南北に細長い湖である (Fig.1)。北浦への流入河川は巴川および銚田川など 22 本あり、唯一の流出河川である鰐川は外浪逆浦・常陸利根川に接続している。常陸利根川と利根川の合流点には、利根川からの洪水の逆流と塩水の遡上を防ぐことを目的に常陸川水門が設置されており、水門操作による水位管理が行われている。

### 2-2 観測方法

流況観測は Fig.1 に示す湖内 8 地点 (K1-K8) において多地点多層同時に行った。観測期間は第 1 期が 2005 年 12 月 21 日から 2006 年 1 月 23 日、第 2 期が 2006 年 1 月 30 日から 2006 年 3 月 7 日、第 3 期が 2006 年 6 月 7 日から 2006 年 7 月 10 日および第 4 期が 2006 年 7 月 25 日から 2006 年 9 月 11 日であった。観測には、超音波ドップラー流速計 (ADCP; Nortek 製アク

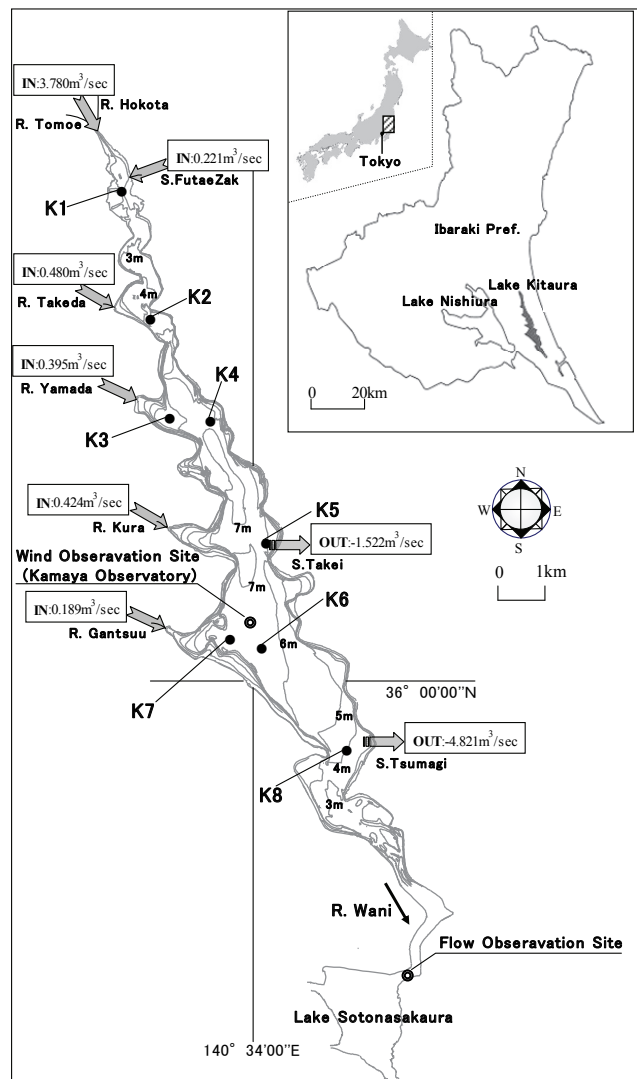


Fig. 1 Summary of Study Site

アドッププロファイラー NB 型 2MHz) を 8 台使用した。湖内の流速は微弱であると予想されたため、ADCP は動揺しないように架台に固定し、ダイバーによって湖底に設置した。センサー部の高さは湖底上約 50cm とした。ADCP の鉛直方向の分割幅は、センサー上 20cm から水面方向へ 50cm 間隔とし、各層における流向流速の 60 秒平均値を 10 分間隔で取得するように設定した。

北浦の釜谷観測所における湖上風およびその他の気象観測値は国土交通省関東地方整備局霞ヶ浦河川事務所から、流出河川である鰐川の時刻流量は (独) 水資源機構利根川下流総合管理所から、それぞれ 1 時間毎の観測データの提供を受けた。

### 2-3 観測結果

湖流の観測結果の 1 例として、2006 年 2 月の釜谷観測所における風と K6 における湖流水平成分の時系列ベクトル図を Fig.2 に示した。流速には 100 分間移動平均値を施した毎正時の値を用いた。図では湖底上 6.2m における流れのベクトルを他の層より小さくして表している。最も水面に近い湖底上 6.2m の湖流と風の分布を比較すれば明らかなように、水面付近の湖流は風の変化に従って変化していた。また、湖底上 5.7m より深い各層の湖流分布は非常によく類似しており、流速は水面付近の 10 ~ 20% とかなり小さかった。2 月 24 日や 2 月 28 日に見られるように深い層で水面付近と反対向きに流れる傾向があり、特に湖底付近では観測期間を通じて北向きの流れが多く出現していた。なお、ここには示さなかったが、他の観測地点・観測期間でも湖流の時空間分布はこれと似た傾向を示した。霞ヶ浦などの浅い湖沼では風が最も重要な外力とされている<sup>10) 11)</sup>。北浦の各地点で観測された湖流の変動は釜谷沖で観測された湖上風と高い相関があり<sup>12)</sup>、水面での風応力は北浦の流れを支配すると考えられた。

鰐川は北浦の流出河川であるが、常陸川水門が閉鎖されている間は半日ほどの周期で流出と逆流を繰り返している。特に水門操作や西浦の吹き寄せの影響に伴う流量変動は、河川流入量や上・工水取水量と比べて極めて大きく、北浦の水位や流速を変化させる<sup>13)</sup>。鰐川流量が大きく変動した時の湖流観測結果の 1 例として、常陸利根川水

門の開閉操作が行われた 2006 年 1 月 16 日から 1 月 19 日の鰐川流量および K2・K8 における流速 2 成分の変動を Fig.3 に示した。鰐川流量は正の値の時に北浦からの流出、負の値の時に北浦への流入を表している。流速は全層平均流速の 100 分間移動平均値で示してあり、正の値が N 方向・E 方向への流れ、負の値が S 方向・W 方向への流れを表す。平水時には鰐川流量の影響は小さいが、鰐川からの流出量が顕著に増加すると K2 では SE 向きの流れ、K8 では W 向きの流れが形成され、反対に鰐川からの流入量が顕著に増加すると K2 では NW の流れ、K8 では E 向きの流れが形成されており、明らかに鰐川流量の影響が見られた。

流速の鉛直成分については、観測期間を通じて ADCP の検出下限である 1cm/sec より小さい値を示していた。

以上の現地観測結果を基に、本シミュレーションモデルでは吹送流を表現するモデルに鰐川流量変動の影響を要素として加える形で構築し、主に水平的な湖流を再現する。

## 3 流動モデルの構築

### 3-1 流動モデルの基本構造

#### (1) 基本式

本研究で用いる数値モデルの座標系として、平均湖面上に  $x, y$  軸 (水平面)、平均湖面 ( $z=0$ )

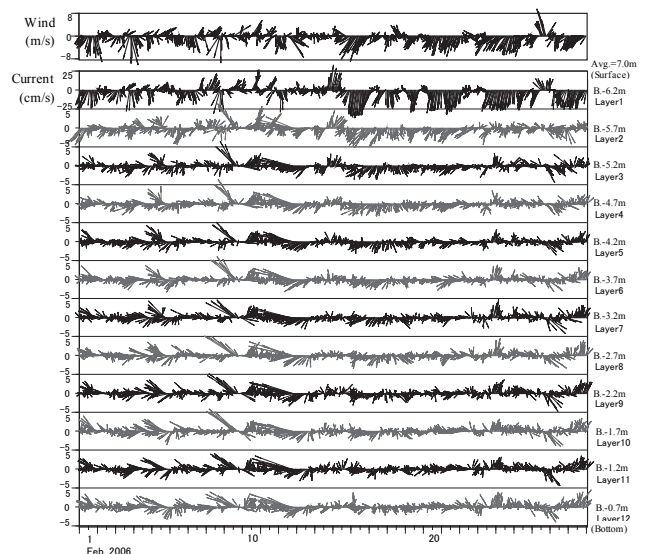


Fig. 2 Vector plots of wind speed and currents at K6 (Feb./2006)

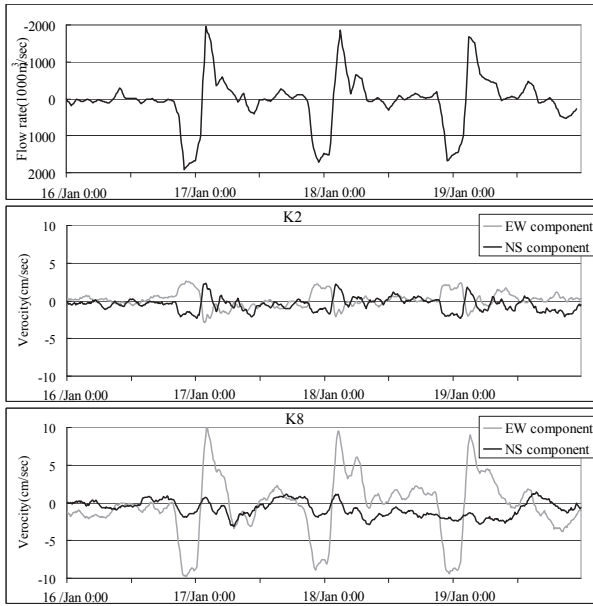


Fig. 3 Fluctuations of flow rate through the R. Wani and horizontal velocity at K2 · K8

から鉛直下方に  $z$  軸をとる直角座標系を用いた。静水圧近似を仮定した湖水の運動方程式、連続の式および密度変化を予測する拡散方程式は次式で表される。

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} - fv \\ = -\frac{g}{\rho_0} \int_z^{\zeta} \frac{\partial \rho}{\partial x} dz - g \frac{\partial \zeta}{\partial x} + Ah \nabla^2 u + Av \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \end{aligned} \quad \dots (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} + fu \\ = -\frac{g}{\rho_0} \int_z^{\zeta} \frac{\partial \rho}{\partial y} dz - g \frac{\partial \zeta}{\partial y} + Ah \nabla^2 v + Av \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \end{aligned} \quad \dots (2)$$

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \int_z^{\zeta} u dz - \frac{\partial}{\partial y} \int_z^{\zeta} v dz \quad \dots (3)$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad \dots (4)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + u \frac{\partial \rho}{\partial x} + v \frac{\partial \rho}{\partial y} + w \frac{\partial \rho}{\partial z} = Kh \nabla^2 \rho + Kv \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \quad \dots (5)$$

ここで  $t$  は時間,  $u, v, w$  はそれぞれ  $x, y, z$  方向の流速,  $\rho_0 (=1.0\text{g/cm}^3)$  は平均湖水密度,  $\rho$  は湖水密度,  $\zeta$  は水面変位,  $Ah, Av$  は水平, 鉛直の渦動粘性係数,  $Kh, Kv$  は水平, 鉛直の渦動拡散係数,  $g (=9.8\text{m/s}^2)$  は重力加速度,  $f (8.55 \times 10^{-5}\text{l/s})$  はコリオリ係数を表す。今回の計算においては湖水密度の差は無視できるほど小さいと仮定し全層の  $\rho$  を  $1.0\text{g/cm}^3$  一定に与えた。併せ

て,  $Kh=Kv=0$  として拡散方程式をスキップするようにした。霞ヶ浦では密度分布は主に水温により形成され, 夏季の加熱期には日周期的な成層の形成・消失が観測される<sup>14)</sup>。この日成層は流速分布にも影響することが明らかにされているが<sup>15)</sup>, 成層面の変化をモデル上で十分に再現することは簡単ではない。筆者らは現在, 乱流モデルを用いた検討に取り組んでおり<sup>16)</sup>, 熱成層と風による流動計算については今後の課題としたい。

数値解法には差分法を用いた。水平方向には 100m の格子幅で分割した。鉛直方向には水面付近の強い流れを再現できるように第 1 層および第 2 層を 0.5m, 第 3 層から第 7 層を 1.0m の格子幅で分割し, 水深 6m 以深を第 8 層とした。計算タイムステップは 0.3 秒とした。

## (2) 境界条件

湖岸での境界は流速の水平成分, 直交成分をいづれも 0 とする slip 条件とした。

北浦の湖流形成には水面での風応力が主要な外力と考えられた。このため, 湖面には次式により風応力  $\tau_{ux}, \tau_{uy}$  を与える。

$$\tau_{ux} = \rho_a C_f U \sqrt{U^2 + V^2} \quad \dots (6)$$

$$\tau_{uy} = \rho_a C_f V \sqrt{U^2 + V^2} \quad \dots (7)$$

ここで  $\rho_a (=0.0013\text{g/cm}^3)$  は大気の密度,  $C_f$  は水面摩擦係数,  $U, V$  は風速 (m/s) の  $x, y$  成分である。 $C_f$  は村岡・福島<sup>6)</sup> に基づき次式で与えた。

湖流の計算にはデータが入手しやすい周辺の気象観測所の風が与えられることが多い。しかしながら, 湖上風は陸上地形の影響を受けて風向が偏向するとともに, 陸地と水面との表面粗度の違いにより風速が変化することが知られている<sup>17)</sup>。また, 湖上風の空間的な非一様性が湖流形成に影響することから, 周辺陸地や湖上など複数地点の観測値を用いて風に空間分布を与えることにより湖流計算の再現性向上が試みられている<sup>18) 19)</sup>。北浦の風分布と湖流分布との関係については解析中である。本モデルでは運用面の簡略化も考慮し, 国土交通省により観測値が公開されている釜谷観測所の 1 時間毎の湖上風を時間的に補完し, 対

象水域全域の湖面に一様に作用させた。

湖底での摩擦応力  $\tau_{bx}$ ,  $\tau_{by}$  は次式で与えた。

$$\tau_{bx} = -f_c u_b \sqrt{u_b^2 + v_b^2} \quad \dots (9)$$

$$\tau_{by} = -f_c v_b \sqrt{u_b^2 + v_b^2} \quad \dots (10)$$

ここで  $f_c$  は湖底の摩擦係数,  $u_b$ ,  $v_b$  は最下層での流速  $x$ ,  $y$  成分である。村岡・福島<sup>6)</sup> を参考に水深 1 ~ 8m の  $f_c$  を求めると 0.004 ~ 0.002 の値をとるので, ここでは  $f_c=0.003$  とした。

北浦では鰐川における流量変動が水位や湖内流速に影響しており, その影響は河川流入量や取水量よりも大きいと考えられた。このため, 本モデルでは鰐川の流入出量を 1 時間間隔で任意に与えられるようにした。なお, 鰐川流量は (独) 水資源機構利根川下流総合管理所により観測が行われている。その他の主要流入河川における流入量および取水量については, 第 4 期湖沼水質保全計画<sup>20)</sup> で用いられた値を参考に一定値を与えた (Fig.1)。

(3) 水平渦動粘性係数  $Ah$ , 鉛直渦動粘性係数  $Av$

水面付近で大きくなる流速の観測値と計算値を比較しながら, 再現性が良くなるように検討した結果から,  $Ah=10^5 \text{cm}^2/\text{s}$  とし,  $Av$  は村岡・福島<sup>6)</sup> を参考に次式で与えることとした。

$$Av = \kappa \cdot z \left(1 - \frac{z}{h}\right) \cdot \sqrt{\frac{\tau}{\rho}} \quad \dots (11)$$

$$\tau = \sqrt{\tau_{wx}^2 + \tau_{wy}^2} + \frac{\sqrt{\tau_{bx}^2 + \tau_{by}^2} - \sqrt{\tau_{wx}^2 + \tau_{wy}^2}}{h} \cdot z_d \quad \dots (12)$$

ここで,  $\kappa (=0.06)$  は試行錯誤で求めた定数,  $z_d$  は湖面からの深さ,  $h$  は水深を表す。

### 3-2 再現性の検討

#### (1) 助走期間

NNW7m の一定風, すべての河川等流入出  $0\text{m}^3/\text{s}$  の条件を与えた計算結果の水位変動を確認した結果, 計算開始後約 3 時間の振動が大きいことが判ったため, 計算開始から 3 時間かけて 0 から 1 まで増加するような係数を風速の値に乗じて振動を抑制することにした。Fig.4 に計算初期の振動が最も大きくなった St.1 における流速  $u$ ,  $v$  (全層平均) と水面変位との時間変化を示し

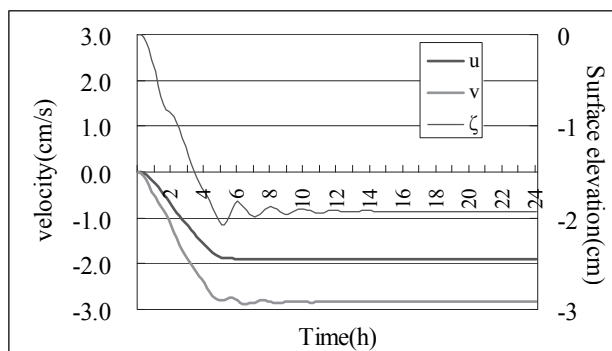


Fig. 4 Fluctuations of velocity and surface elevation in the model at K1

た。3 時間後の流速と水面変位の振幅はそれぞれ  $0.4\text{cm}/\text{sec}$  未満,  $0.4\text{cm}$  未満であり, 6 時間後にはほぼ定常状態に達した。この結果から, 本モデルでは 3 ~ 6 時間の助走期間を考慮すれば計算によって発生する振動が除かれた値が得られることが示された。

#### (2) 冬季の再現性

本シミュレーションモデルの再現性を検討するため, 非成層期である冬季のうち 2006 年 2 月 1 日から 10 日間を対象に検証計算を行った。この期間中は北浦の長軸方向に沿った NNW から SSE へ向かう風が卓越した。また, 2 月 6 日に 1 回の水門操作が実施された (Fig.5 (a))。

各観測地点について最も水面に近い層 (最上層) と最も湖底に近い層 (最下層) における計算結果と観測値との比較結果を Fig.6 および Fig.7 に示した。なお, 最下層は K1, K4, K6 および K8 のみ示した。流速は正の値が N 方向・E 方向への流れ, 負の値が S 方向・W 方向への流れを表し, 実測値には 100 分間移動平均値を用いた。流速が最も大きくなる最上層では, K5 および K8 の EW 成分の一致が比較的良くないものの, 計算結果は観測値に見られる湖流の変動傾向を良く再現している。一方, 最下層の計算結果では, 最上層の流れが強くなる時にそれとは反対向きの流れがやや過大に形成される傾向が見られる。これは, 狭い閉鎖性水域で生じる補償流の効果が計算結果に大きく現れたためと考えられる。

K8 の最下層に明瞭に見られる水門操作の影響による湖流の変動は, 観測値では EW 成分に現

れたのに対し (Fig.7 ①), 計算結果では NS 成分に現れた (Fig.7 ②)。流向にズレが生じた要因として, シミュレーションモデルにおいて再現しきれない吹送流と地形効果との関係が考えられる。しかしながら, 流速は一致しており, 鰐川における流入・流出に対する応答は再現されている。

### (3) 夏季の再現性

夏季の再現性の検証計算は 2006 年 8 月 11 日から 10 日間を対象に行った。期間中, 8 月 15 日から 16 日には SW 向きの風が吹いたが, その他は N 向きの南風が卓越した。また, 8 月 11 日, 8 月 12 日および 8 月 18 日に 3 回の水門操作が実施された (Fig.5 (b))。

最も水面に近い層 (最上層) と最も湖底に近い層 (最下層) における計算結果と観測値との比較結果を Fig.8 および Fig.9 に示した。最下層は K1, K4, K6 および K8 のみ示した。流速は正

の値が N 方向・E 方向への流れ, 負の値が S 方向・W 方向への流れを表し, 実測値は 100 分間移動平均値である。K4 および K5 の EW 成分や K2 の NS 成分に E 向きあるいは N 向きの流れが特徴的に見られており, 計算結果はこれを再現していないため, 流速が過小に評価されている。この変動は風向きに関わらず夏季の観測期間を通じて見られたものであり, 周期性から考察すると日成層や海陸風の影響が推察されるが明らかではない。その他の計算結果では, 冬季の検証計算結果と同様に計算結果は観測値に見られる湖流の変動傾向を概ね再現している。

K8 の最下層で明瞭に見られる水門操作の影響による湖流の変動は (Fig.9 ①・②), 冬季とは異なり流向・流速ともによく一致した。

以上のように, 対象とする期間や地点の選び方により部分的な不一致が生じるものの, 本シミュレーションモデルによる湖流の再現性は年間を通じて概ね良好であり, 風と鰐川流量の影響を表現できていると考えられた。

## 4 数値シミュレーション

計算結果と観測値が十分に一致したことから, 本シミュレーションモデルを用いて湖流の空間分布について検討を行った。ここでは, 風, 鰐川および流入河川・取水の影響を考察した結果を報告する。

Fig.10 に夏季の検証計算を行った期間中, 水門操作が行われた 8 月 18 日の 6 時および 13 時の湖流ベクトル図を示した。第 1 層は水深 0-0.5m の計算結果, 第 5 層は 3.0-4.0m を表している。6 時は S-SSW から 3-4m/s の風が吹いており, 鰐川流量は水門開放により流出量が最大になっていた。この時, 第 1 層では広い範囲で風に対応した NE 向きの流れ 10-15cm/s となっているが, K8 付近から南では流出部に向けた流れが形成されており, 流速が 40cm/s を超える地点も見られた。第 5 層では流速は第 1 層より小さく 3-5cm/s であり, ほぼ全域で流出部に向けた流れとなっていた。一方, 13 時には S-SSW から 7-8m の強い風が吹いており, 鰐川流量は水門が

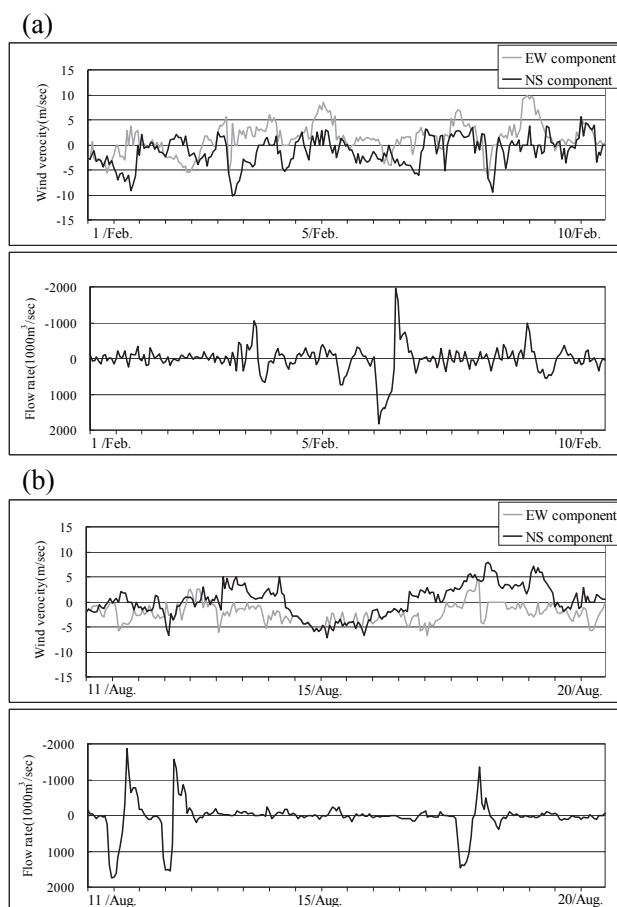


Fig. 5 Observational data of wind and flow rate in the verification (a) for winter (b) for summer

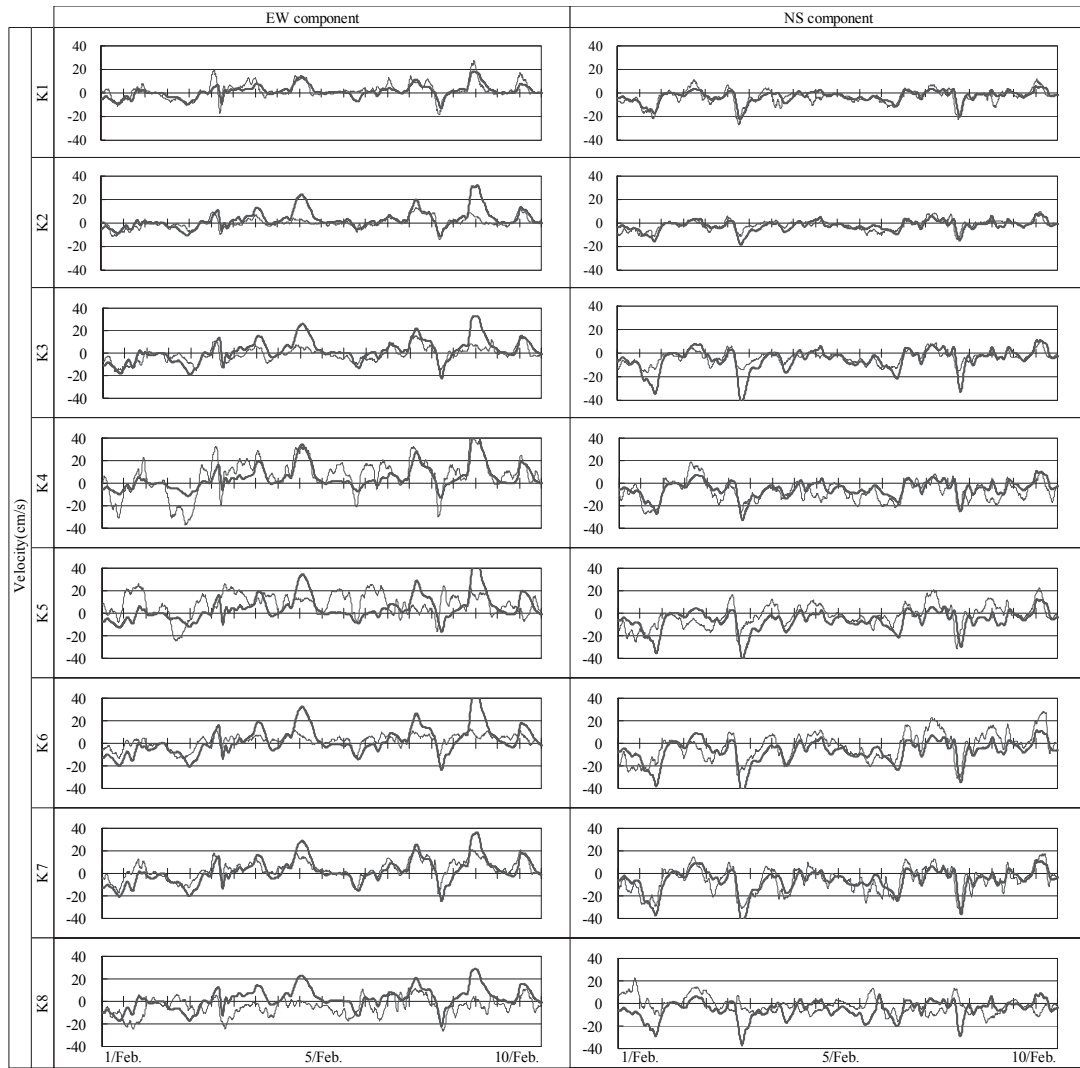


Fig. 6 A comparison of calculation (thick line: —) and observation (thin line: -) in the upper layer currents (1/Feb./2006 – 10/Feb./2006)

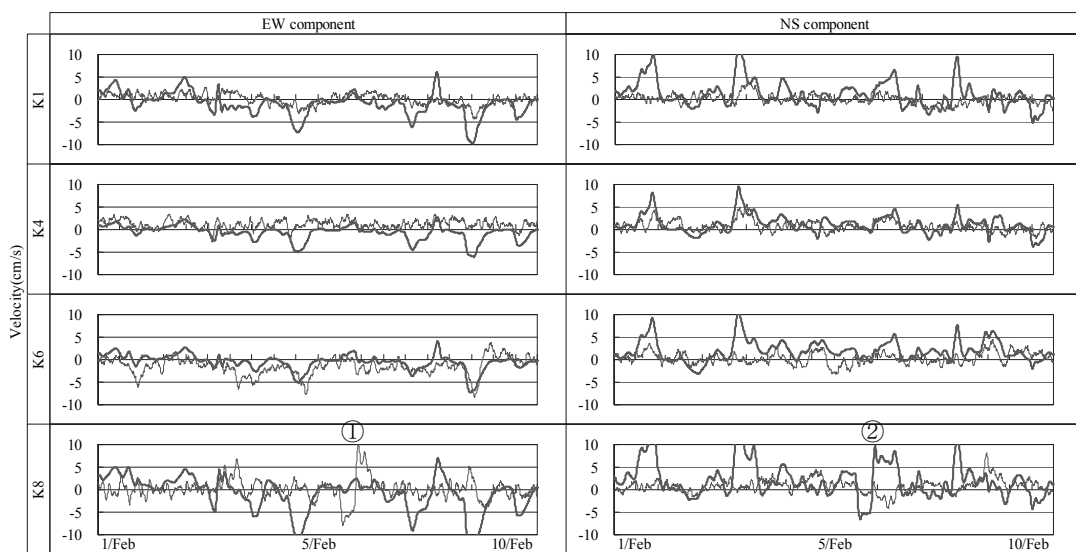


Fig. 7 A comparison of calculation (thick line: —) and observation (thin line: -) in the bottom layer currents (1/Feb./2006 – 10/Feb./2006)



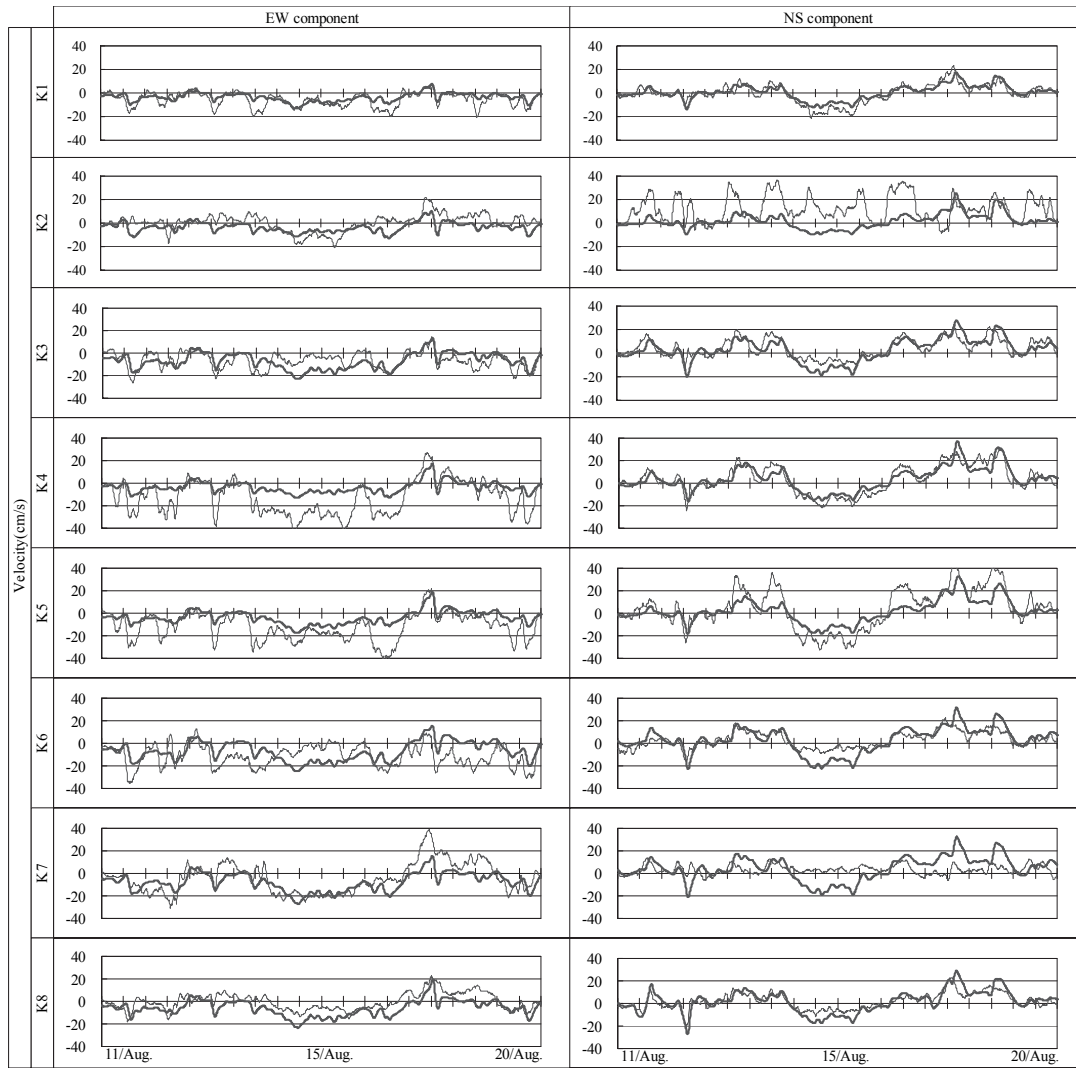


Fig. 8 A comparison of calculation (thick line: —) and observation (thin line: -) in the upper layer currents (11/Aug./2006 – 20/Aug./2006)

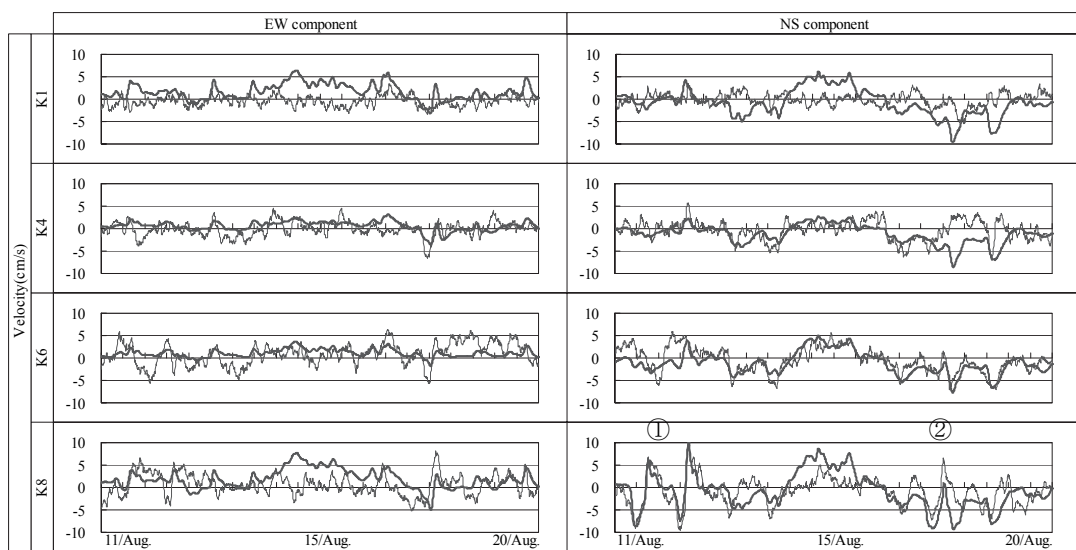


Fig. 9 A comparison of calculation (thick line: —) and observation (thin line: -) in the bottom layer currents. (11/Aug./2006 – 20/Aug./2006)

閉鎖された影響で逆流が生じ流入量が最大になっていた。この時の第1層ではNE向きの流れが6時よりも大きくなり流速は20-30cm/sとなった。K8付近から南では湖内に向けた流れが形成されていた。第5層ではほぼ全域で流速2-6cm/sのSW向きの流れが見られた。

Fig.11には鱈川流量、河川流入量および取水量を0として風のみを与えた計算結果について示した。図示した時間と層はFig.10と同じである。6時、13時のいずれの結果も第1層の流向・流速は全域でほぼ一様であり、主要な水域の流れはFig.10のケースとほとんど差が見られないが、K8から南については異なった結果を示した。第5層では流速はFig.10のケースとほぼ同じであるが、流向は第1層と反対向きになっており、Fig.10のケースとは僅かだがズレが見られた。

Fig.12には風、河川流入量および取水量を0として鱈川流量のみを与えた計算結果について示した。図示した時間と層はFig.10と同じである。鱈川からの流入出に伴う湖内の流動は各水深でほぼ一様であり、K8より北では2-3cm/s、南では20-30cm/sのほぼ流軸に沿った流れが形成された。この結果から、水門操作時における鱈川の影響は湖内全域に達しており、K8より南ではその影響が顕著であることが示された。

河川流入と取水の影響を検討するため、風と鱈川流量を0とした計算結果のうち、平水時の結果をFig.13に、降雨出水を想定して河川流入量を10倍にした時の結果をFig.14に示した。河川流入量と取水量には時間変化を与えていないため、計算結果は定常状態に達している。流向・流速の鉛直分布はほぼ一様であったので第1層のみのベクトルプロットを示した。平水時の河川流入と取水の影響は、水深が浅く水域の幅も狭い湖の北端部や取水口付近のごく限られた場所にしか見られず、流速も0.5cm/s未満と極めて小さかった。河川流入量を10倍にしたケースでは、河川流入の影響は湖内全域に見られたが、流速は3-4cm/sであり、3-4m/sの風で生じる第1層の30-40%程度、第5層と同程度の流速であった。

以上の数値シミュレーション結果から考察すると、北浦の湖流は主に風により形成されているが、水門操作などにより鱈川流量が大きくなる場合に

は、湖の南端部に流入出に伴う強い流れが生じるとともに、湖内全域の中・下層の流向・流速に影響すると考えられた。また、流入河川と取水による影響は、降雨時であっても風や鱈川流量と比較して小さいと考えられた。

## 5 まとめ

本研究の成果は以下のように要約される。

- (1) 現地観測結果から、北浦の湖流は主に風によって形成されるが、鱈川の流量変動も影響を与えていると推定された。
- (2) 多層レベルモデルによって吹送流と鱈川流量変動の影響を表現する北浦の湖流シミュレーションモデルを構築し、主に水平的な湖流を再現した。
- (3) 対象とする期間や地点の選び方により部分的な不一致が生じるものの、構築したシミュレーションモデルによる湖流の再現性は年間を通じて概ね良好であった。
- (4) 数値シミュレーションの結果から、北浦の湖流は主に風によって形成されることが明らかになった。また、鱈川流量が大きくなる場合には、湖の南端部に強い流れが生じるとともに、湖内全域の中・下層の流向・流速に影響すると考えられた。流入河川と取水の影響は小さかった。

今後は、現地観測結果のさらに詳細な解析と数値シミュレーションにより、北浦の湖流特性、特に風に対する湖流時空間分布の応答特性について解明を進めていく。併せて、構築したシミュレーションモデルを物質の移動拡散に関する検討など水質現象の解析に活用していきたい。

なお、本研究で構築したシミュレーションモデルは、風と鱈川流量を与えて湖流を計算させるシステムとしてパーソナルコンピュータに組み込み共同実験室に整備した。今後、茨城県霞ヶ浦環境科学センター研究員以外の方々にも利用して頂けるように運用していく考えである。

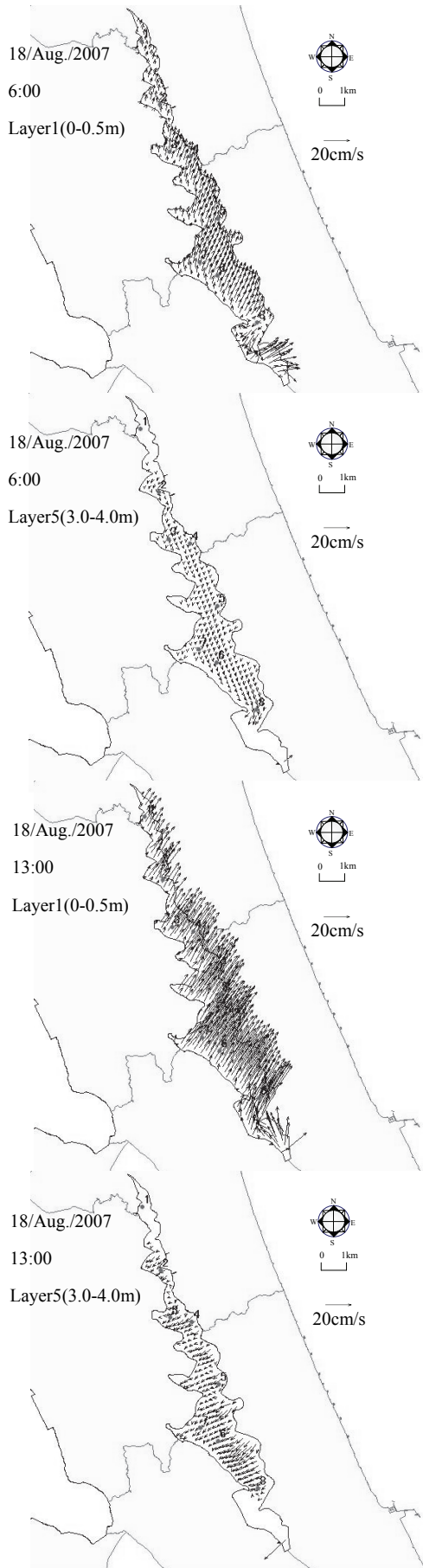


Fig. 10 Vector plots of the current simulated by the model

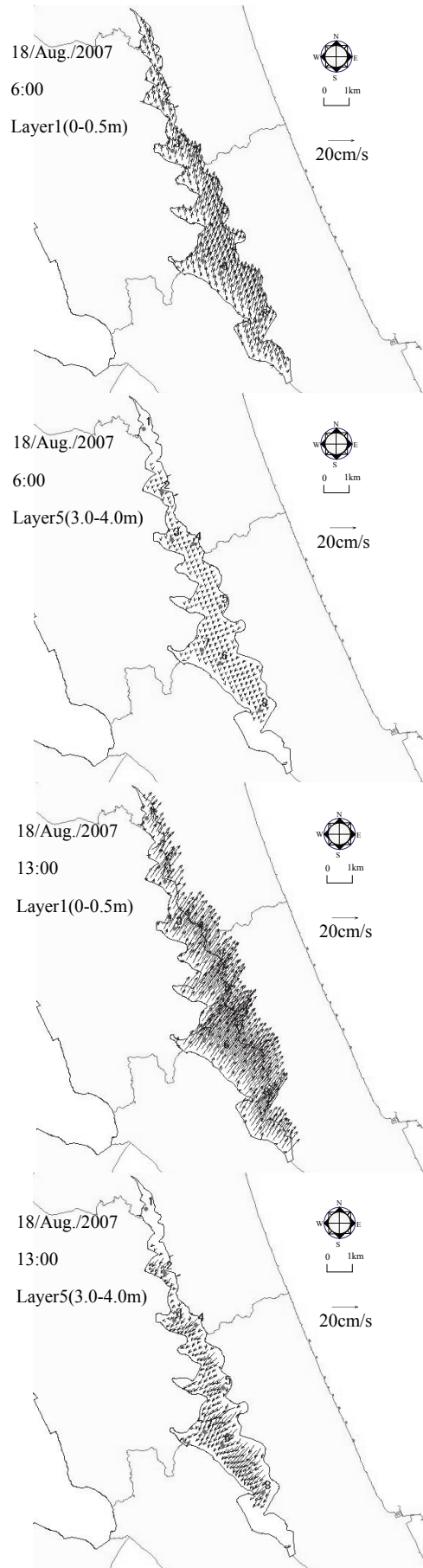


Fig. 11 Vector plots of the current driven by the winds

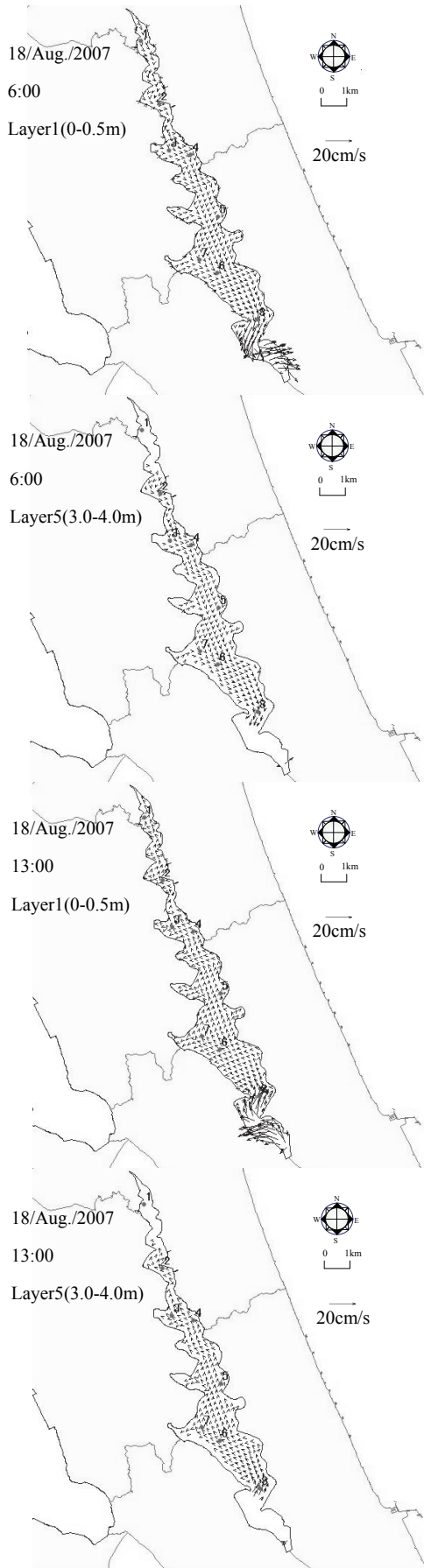


Fig. 12 Vector plots of the current driven by in-flow/out-flow through R. Wani

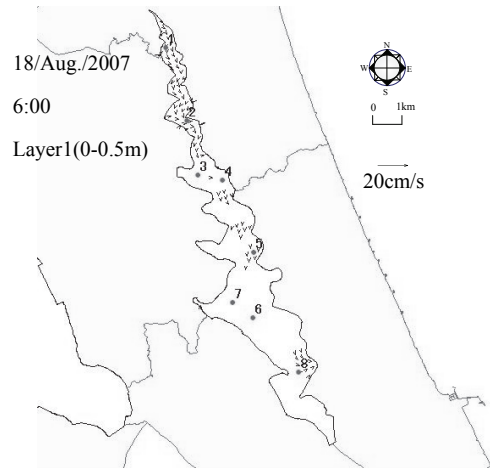


Fig. 13 Vector plots of the current driven by river-flow and intake

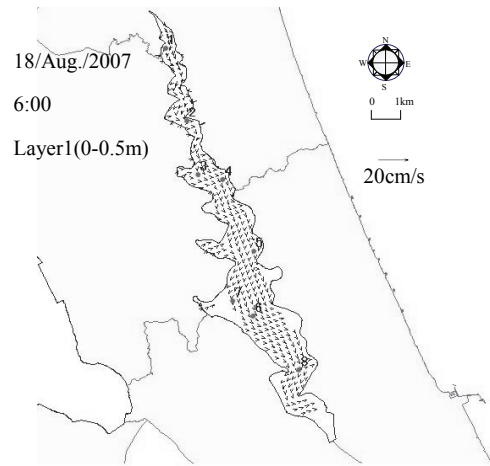


Fig. 14 Vector plots of the current driven by river-flow rising( $\times 10$ )

## 謝 辞

本研究の現地観測の実施にあたっては、きたうら広域漁業協同組合の関係各位に多大なるご協力を頂くとともに、パシフィックコンサルタンツ(株)の上原浩氏ほか多数の皆様にご尽力頂いた。また、国土交通省関東地方整備局霞ヶ浦河川事務所および(独)水資源機構利根川下流域総合管理所からは貴重な観測データを提供して頂いた。シミュレーションモデルの構築に関しては、筑波大学福島武彦教授、茨城大学中曽根英雄教授および千葉工業大学瀧和夫教授にご助言を頂くとともに、(株)パスコの矢沼隆氏らにはシステム化にご尽力頂いた。ここに記して感謝の意を表します。なお、本研究は文部科学省から「特別電源所在県科学技術振興事業補助金」の交付を受けて実施した。

## 引用文献

- 1) 梅田信, 長峯知徳, 長広遙, 石川忠晴, 宇多高明 (2001): 霞ヶ浦湖心部における底泥の巻き上げ過程に関する研究, 水工学論文集, 45, 1171-1176.
- 2) Luo, L. C., B. Q. Qin, G. W. Zhu (2004): Sediment distribution pattern mapped from the combination of objective analysis and geostatistics in the large shallow Taihu Lake., *Journal of Environmental Sciences*, 16, 908-908.
- 3) 大久保賢治, 村本嘉雄, 久保田一 (1983): 琵琶湖南湖の湖流解析, 京都大学防災研究所年報, 26-B-2, 503-530.
- 4) 松永恒雄, 大久保泰邦, 井内美郎 (1994): 水平2次元1層モデルによる諏訪湖湖流の数値シミュレーション (1), 地質調査所月報, 45, 39-50.
- 5) 平山彰彦, 和氣亜紀夫, 熊谷道夫 (1994): 成層水域を対象にした流れの3次元FEMモデル, 海岸工学論文集, 41, 301-305.
- 6) 村岡浩爾, 福島武彦 (1981): 霞ヶ浦 (西浦) の湖流, 国立公害研究所研究報告, 19, 150pp.
- 7) 銭新, 石川忠晴, 西部隆宏: 霞ヶ浦高浜入りにおける日成層形成時の湾水交換の数値シミュレーション, 海岸工学論文集, 44, 1051-1055, 1997.
- 8) (独)国立環境研究所 (2004): 湖沼における有機炭素の物質収支および機能・影響の評価に関する研究, 国立環境研究所特別研究報告, SR-62, 52pp.
- 9) 中曾根英雄, 蕪木元成, 黒田久雄, 加藤亮 (2005): 霞ヶ浦における貧酸素水塊分布に関する研究, 農業土木学会論文集, 239, 9-17.
- 10) 大久保賢治・村本嘉雄 (1987): 琵琶湖南湖の湖流観測 (2) - 吹送流の時間的変化 -, 京都大学防災研究所年報, 30-B-2, 569-582.
- 11) 石川忠晴・田中昌宏・小関昌信 (1988): 湖面に働く風応力の現地観測, 水理講演会論文集, 32, 305-310.
- 12) 小松伸行, 石井裕一, 本間隆満, 渡邊圭司, 根岸正美 (2007): EOF (Empirical Orthogonal Function) による北浦の湖流データ解析, 日本陸水学会第72回大会講演要旨集, 104p.
- 13) 小松伸行, 石井裕一, 根岸正美 (2007): 鰐川の流量変動が北浦の流況に与える影響, 第34回土木学会関東支部技術研究発表会講演要旨, II -095.
- 14) 石川忠晴, 田中昌宏, 小関昌信 (1988): 日々の日射によって形成される弱い温度躍層と吹送流の相互干渉, 第32回水理講演会論文集, 323-328.
- 15) 田中昌宏, 石川忠晴 (1989): 日成層形成時の吹送流の特性について, 土木学会論文集, 405, 63-72.
- 16) 北澤大輔, 小松伸行 (2007): 北浦における成層構造の数値シミュレーション, 日本陸水学会第72回大会講演要旨集, 183p.
- 17) Endoh, S., M. Watanabe, H. Nagata, F. Maruo, T. Kawae, C. Iguchi., and Y. Okumura (1995): Wind fields over lake Biwa and their effect on water circulation., *Japan Journal Limnology*, 56, 269-278.
- 18) 平山彰彦, 和氣亜紀夫 (1998): 流況シミュレーションにおける水上風の補正, 水工学論文集, 42, 703-708.
- 19) Li, J., S. Liu, X. Yu (1999): Numerical modeling of wind-induced currents in shallow lake., *Environmental Hydraulics*, 493-498.
- 20) 茨城県 (2002): 霞ヶ浦に係る湖沼水質保全計画 (第4期).

## 涸沼の富栄養化の実態解析

田場正幸<sup>\*</sup>, 柴 雅彦<sup>\*\*</sup>, 根岸正美, 山本哲也, 清木 徹<sup>\*\*\*</sup>

Analysis of the water pollution by eutrophication in Hinuma

Masayuki TABA, Masahiko SIBA, Masami NEGISI, Tetsuya YAMAMOTO and Tohru SEIKI

キーワード：涸沼, 富栄養化, 栄養塩, 流入負荷, 相関係数

### 1 はじめに

霞ヶ浦, 涸沼, 牛久沼等茨城県内の湖沼において, 富栄養化による水質汚濁が問題になっている。涸沼の水質は, 環境基準(湖沼B類型)未達成であるばかりでなく, 環境省が2000年度に発表した湖沼の全国水質ランキングではワースト5に入るなど汚濁が進んでいる。また, 漁獲量も1975年と2000年を比べると約4分の1に減少し, 名産のヤマトシジミは22%しか獲れなくなっている<sup>1)</sup>。

涸沼は, 関東唯一の汽水湖として貴重なフィールドであり, 各種の環境調査は行われているものの, 長期観測に基づく水質の汚濁解析はあまり行われていない<sup>2) 3)</sup>。そこで, 本研究では, 今後の涸沼水質保全対策を考える基礎とするため, これまで監視観測調査が行われ, 公表されている県の水質データを用いて, 涸沼水質の実態や変遷, 汚濁特性等について解析を行った。

### 2 涸沼の概要及び水質データ

涸沼は, 水戸市や茨城町など県央地域に位置し, 県内では3番目の大きさの湖で(図1), 湖面標

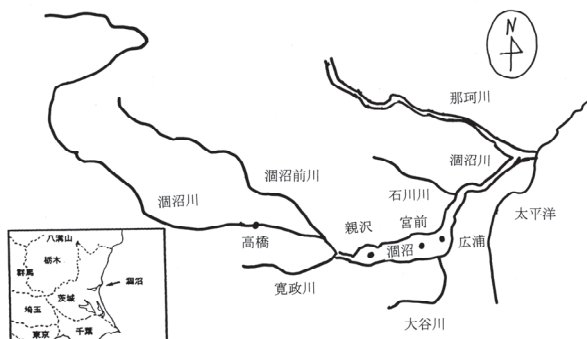


図1 涸沼の水質測定地点及び流入河川

\* 茨城大学(現岩瀬日本大学高校)

\*\* 現企業局水質管理センター

\*\*\* 茨城大学教育学部

高0m, 面積9.4km<sup>2</sup>, 周囲長20km, 平均水深2.1m, 湖容積20百万m<sup>3</sup>, 流域面積439km<sup>2</sup>である<sup>4)</sup>。

約6,000年前の地球は温暖な気候だったため海水面が上昇し, 当時の涸沼周辺は入り江となっており, その後, 寒冷期と間氷期を繰り返しながら, やがて入り江の出口が川の土砂によってふさがれてできた海跡湖と言われている。現在も海水が那珂川河口から涸沼川を通じて遡上し, 平水時に約0.3mの水位変動が見られるなど潮汐の影響を受けている。そして海産の魚類やヤマトシジミなどが生息する貴重な環境となっている。

また第9代水戸藩主徳川斉昭が領内の景勝地8カ所を水戸八景と定めた際に, 「広浦の秋月(しゅうげつ)」として景勝地の1つに選ばれている<sup>5)</sup>。

本研究で用いた水質データは, 1961年度から県が実施している「公共用水域の水質測定結果」<sup>6)</sup>である。

涸沼の水質測定地点は, 上流側から親沢, 宮前, 広浦の3ヶ所である。また, 涸沼に直接流入する河川は7河川あるが, そのうち監視観測調査が行われているのは2河川(涸沼川, 大谷川), 間接的に流入している3河川(寛政川, 涸沼前川, 石川川)を含めると5河川5地点である(図1)。

それぞれの地点で, 水温, 透明度, pH, DO, BOD, COD, SS, 大腸菌群数, 全窒素, アンモニア性窒素, 亜硝酸性窒素, 硝酸性窒素, 全りん, オルトりん, 酸性りん, クロロフィルa, 塩素イオン等の項目が測定されている。

解析の対象とした期間は, 公表されている1965年代から2002年度までのものを用いた。しかし, 項目によっては途中から測定されているものも存在している。なお, この水質データは, 月1回, 晴天時, 表層で採取した試料について測定した結果である。

### 3 結果及び考察

#### 3-1 酒沼の水質

##### (1) 水質の長期的変動

表1に親沢, 宮前, 広浦, 表2に3地点年平均水質の統計量(最大値, 最小値, 平均値, 標準偏差)を示す。3地点年平均水質は各地点の年度平均より, それ以外は測定値を使用した。

これらの表より, 各地点, 各項目とも最大値と最小値の中が大きい特徴が分る。

表1 各地点における測定項目別の統計量

	親沢			件数 348	
	最大値	最小値	平均	標準偏差(n-1)	
水温(°C)	30	0.9	16.1	5.2	
透明度(m)	2.5	0.3	0.8	0.2	
pH	10	6.7	8.0	0.6	
DO(mg/L)	19.8	3.7	10.1	2.1	
BOD(mg/L)	23	0.5	2.5	1.2	
COD(mg/L)	20	2	6.2	2.4	
SS(mg/L)	71	0	13.0	9.5	
大腸菌群数(MPN/100mL)	170000	0	7410	8390	
全窒素(mg/L)	30	0.16	2.09	0.49	
アンモニア性窒素(mg/L)	0.95	<0.01	0.23	0.11	
亜硝酸性窒素(mg/L)	19.2	<0.01	0.03	0.01	
硝酸性窒素(mg/L)	2.5	<0.01	1.43	0.57	
全りん(mg/L)	0.68	0	0.10	0.06	
オルトリン酸性りん(mg/L)	0.15	<0.01	0.02	0.02	
クロロフィルa(μg/L)	280	1	36.5	33.3	
塩素イオン(mg/L)	9200	11	733	783	

	宮前			件数 348	
	最大値	最小値	平均	標準偏差(n-1)	
水温(°C)	30	0.9	14.9	7.4	
透明度(m)	2.2	0.3	0.9	0.4	
pH	11	6.8	8.4	0.6	
DO(mg/L)	17	4.5	10.6	1.8	
BOD(mg/L)	16	0.8	3.0	1.8	
COD(mg/L)	18	1.9	6.6	2.8	
SS(mg/L)	80	<1	13.4	12.6	
大腸菌群数(MPN/100mL)	24000	0	703	752	
全窒素(mg/L)	25.2	0	1.76	0.55	
アンモニア性窒素(mg/L)	0.59	<0.01	0.24	0.19	
亜硝酸性窒素(mg/L)	0.06	0.01	0.03	0.01	
硝酸性窒素(mg/L)	2	0.01	1.00	0.63	
全りん(mg/L)	0.56	0	0.08	0.06	
オルトリン酸性りん(mg/L)	0.14	<0.01	0.02	0.02	
クロロフィルa(μg/L)	280	2	46.71	40.80	
塩素イオン(mg/L)	8500	3	1690	1360	

	広浦			件数 374	
	最大値	最小値	平均	標準偏差(n-1)	
水温(°C)	36	1	14.6	7.3	
透明度(m)	2.6	0.1	0.7	0.3	
pH	10	7	8.3	0.6	
DO(mg/L)	18.6	4.5	10.4	2.4	
BOD(mg/L)	14.7	0.6	3.6	2.5	
COD(mg/L)	45	1	7.6	3.2	
SS(mg/L)	137	1	18.1	12.1	
大腸菌群数(MPN/100mL)	40900	0	389	508	
全窒素(mg/L)	4	0.11	1.71	0.53	
アンモニア性窒素(mg/L)	0.88	0.01	0.30	0.21	
亜硝酸性窒素(mg/L)	0.07	0.01	0.03	0.01	
硝酸性窒素(mg/L)	2	0.01	0.86	0.54	
全りん(mg/L)	0.94	0	0.10	0.05	
オルトリン酸性りん(mg/L)	0.14	0.01	0.03	0.03	
クロロフィルa(μg/L)	980	2	62.3	51.5	
塩素イオン(mg/L)	9900	11	2530	1962	

地点別に見ると, COD, SS, クロロフィルa等の濃度は広浦, 宮前が高く, 内部生産が盛んに行われていることがわかる。全窒素濃度は親沢で高いが, 全りん濃度は差がみられない。全体的には大腸菌群数と塩素イオンを除くと, 3地点とも極端な相違はみられなく, 富栄養状態にある。なお塩素イオン濃度は海に近い広浦で高いが, 全体的には平均2,300mg/Lで海水の12%程度である。

次に, 測定項目ごとの長期的な水質変動を調べるため, COD, 全窒素, 全りんについて3地点の水質データを図2にプロットした。

3地点とも夏期に水質が悪化し, 冬季に回復する同様の傾向が認められた。また, 3地点とも環境基準値を全体的に上回っており, しかも酒沼水質の改善傾向はあまり認められなかった。

##### (2) 水質の時系列変動

水質測定値は, ランダムな変動が激しいため季節的な周期性を判読するのが難しい。そこで, それらを分かりやすくするために, 12ヶ月の移動平均を求めてデータをスムージングし, 季節及び長期的なトレンドの解析を行った。

図3には, 親沢におけるCOD, 全窒素, 全りんの12ヶ月移動平均を1995年から2003年の8年間について示した。このグラフから, 全窒素は春の値が高いのに対し, COD, 全りんは夏が高い傾向が認められる。また図示していないが, クロロフィルaは春から夏の間が高く, 透明度は冬に高くなっていた。DOも, クロロフィルaと同様に, 春から夏にかけて高い値となっていた。

表2 3地点年平均水質測定項目別の統計量

	件数 31			
	最大値	最小値	平均	標準偏差(n-1)
水温(°C)	17.7	14.6	16.4	0.8
透明度(m)	0.96	0.68	0.8	0.1
pH(mg/L)	8.93	8.05	8.6	0.2
DO(mg/L)	12.2	9.94	11.3	0.5
BOD(mg/L)	6.77	2.56	3.8	0.6
COD(mg/L)	11.09	5.69	7.7	1.4
SS(mg/L)	23.7	9.94	14.6	2.1
大腸菌群数(MPN/100mL)	8780	21.0	1568	815
全窒素(mg/L)	3.99	0.66	1.71	0.16
アンモニア性窒素(mg/L)	0.37	0.07	0.25	0.11
亜硝酸性窒素(mg/L)	0.05	0.02	0.04	0.01
硝酸性窒素(mg/L)	1.19	0.61	0.96	0.25
全りん(mg/L)	0.25	0.03	0.10	0.03
オルトリン酸性りん(mg/L)	0.11	0.01	0.04	0.04
クロロフィルa(μg/L)	78.2	24.3	54.5	13.96
塩素イオン(mg/L)	3798	1280	2290	686

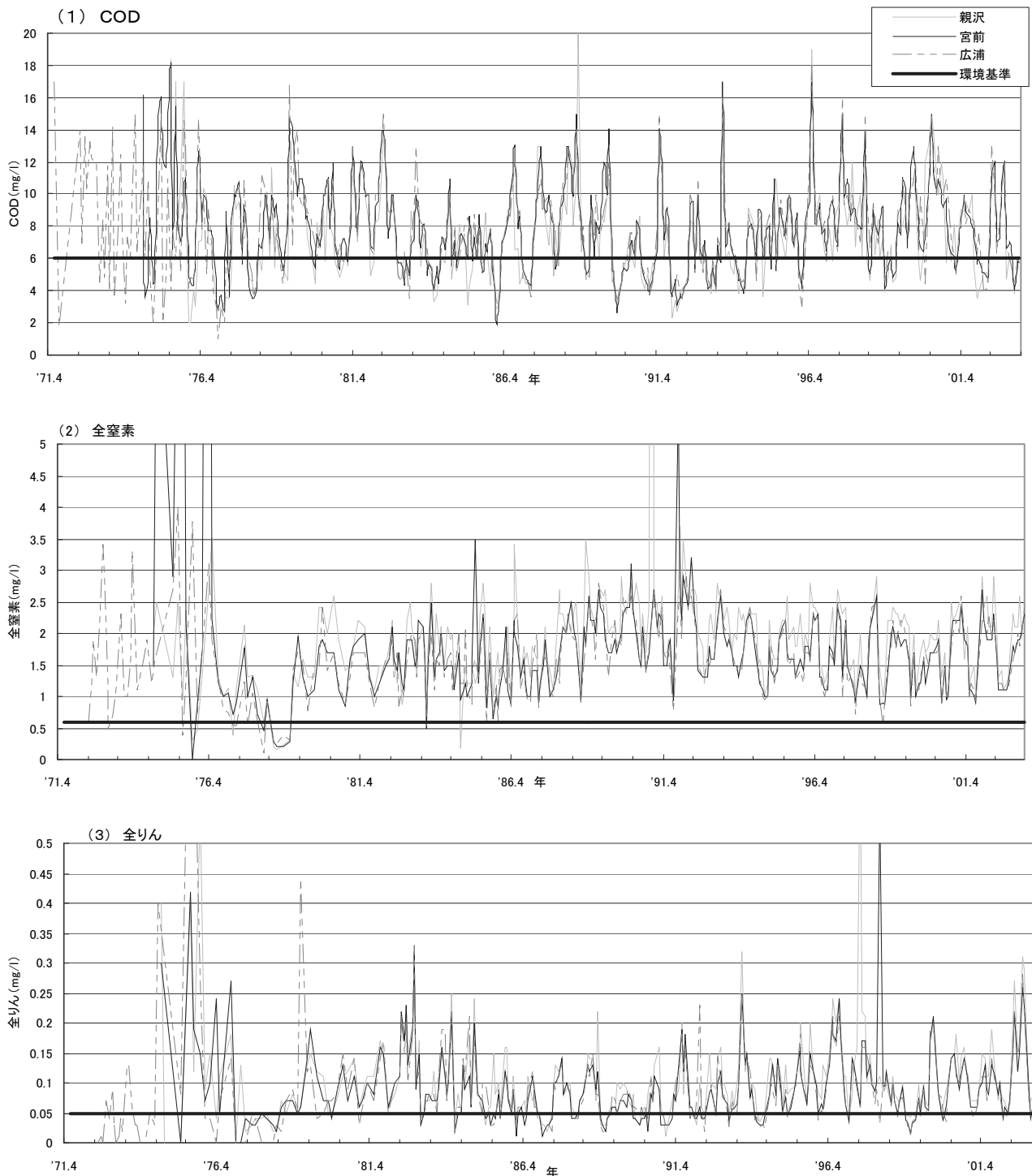


図2 潤沼水質の長期的変動

これらの季節変動から、窒素、りんが増加することにより、植物プランクトンが増殖してクロロフィルa、DOが増え、CODも高くなるが、透明度は悪化するという図式を読み取ることができる。逆に、冬は水温が低いため、植物プランクトンの活動が衰え透明度が良くなるという季節パターンとなっている。

ここで、全窒素と全りんの季節変動パターンが相違していることが注目される。全窒素は、冬から春に増加傾向にある。この変動は、後述する図6の潤沼川的全窒素濃度の季節変動と類似しており、流入負荷の影響が関与しているものと考えられる。

一方、全りんでは夏に増加傾向にある。夏に



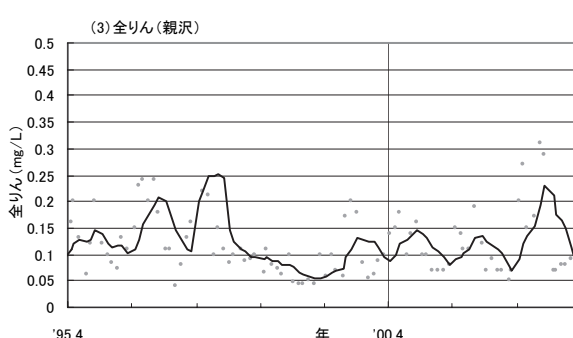
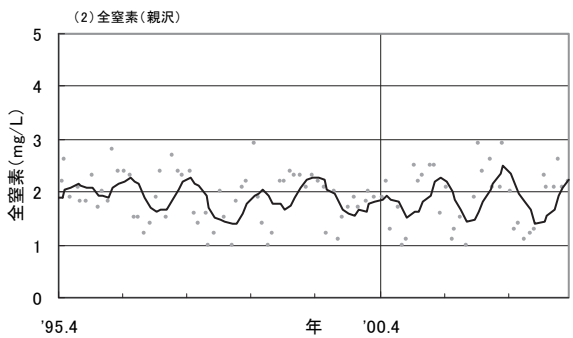
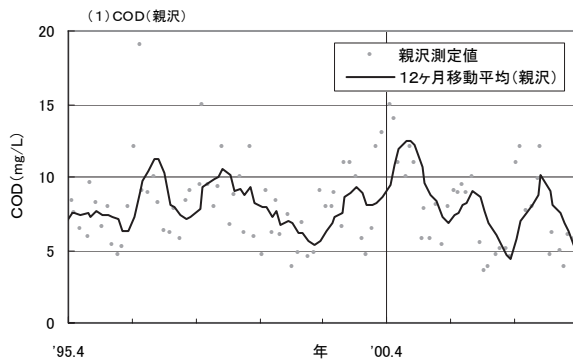


図3 親沢地点における時系列変動

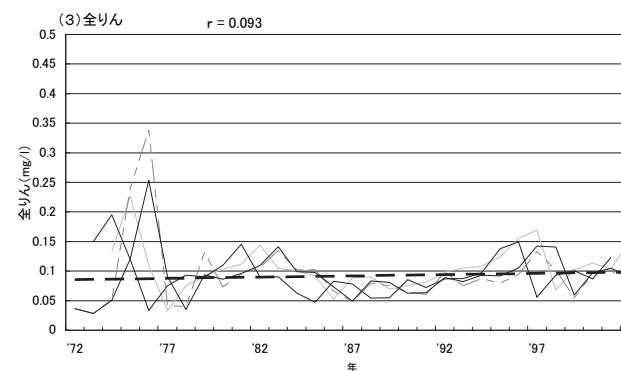
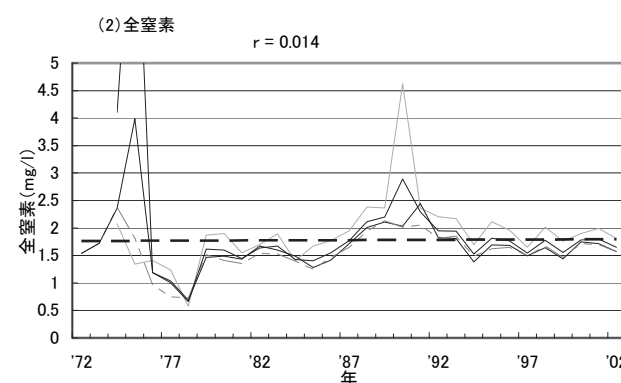
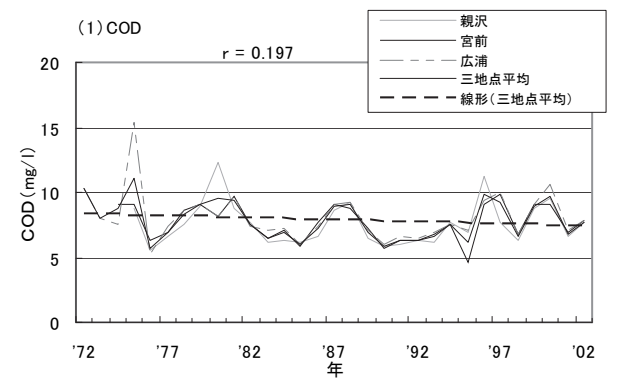


図4 年平均水質の経年変化

おける全りんの増加は、流入負荷の増加か底泥からの溶出によるものと考えられるが、流入河川の全りん濃度との関連(図6)は認められなかったため流入負荷による影響とは考えにくく、底泥からの溶出の影響ではないかと推測される。水深が浅い湖では、通常酸素が底泥に供給されているが、夏には泥温の上昇とともに嫌気状態になり、オルトリン酸性りん溶出が促進されると考えられる<sup>7)</sup>。

なお、移動平均のグラフから一定の長期トレンドを見いだすことはできなかった。

### 3) 水質の経年変化

水質の長期的変動については、不規則な変動のた

め長期的なトレンドを判定することは難しく、また12ヶ月移動平均による時系列解析でも一定の傾向を見いだすことが出来なかったことから、各地点及び3地点平均の年度平均値を求めて、経年的な変動傾向の把握を行った。

COD、全窒素、全りん濃度について年平均値を求め、その結果を図4に示した。なお、3地点年平均のデータでトレンド(太い破線)と相関係数(r)を求め、図中に示した。

CODでは、3地点年平均のトレンドの傾きが負となり、全体的に減少傾向として表されているが、1980年代以降の濃度変化を見ると、あまり変化は無いものと思われる。全窒素はトレンドがほぼ横ばいであり、経年変化はみられない。全り

表3 親沢及び3地点年平均水質における測定項目間の相関係数

	水温	透明度	pH	DO	BOD	COD	SS	大腸菌群数	全窒素	アンモニア性窒素	亜硝酸性窒素	硝酸性窒素	全りん	オルトリン酸性りん	クロロフィルa	塩素イオン
水温		-0.51*	0.02	-0.33*	0.24*	0.49*	0.52*	0.24*	-0.54*	0.20*	0.10	-0.56*	0.47*	0.39	0.39*	-0.50*
透明度	-0.25		-0.45*	-0.03	-0.61*	-0.88**	-0.86**	-0.07	0.52*	0.23*	-0.29*	0.72*	-0.89**	-0.61*	-0.78*	-0.02
pH	0.43	-0.85**		0.76*	0.88**	0.69*	0.61*	-0.61*	-0.28*	-0.33*	0.75*	-0.46*	0.55*	0.15*	0.76*	0.63*
DO	0.27	-0.82**	0.77*		0.71*	0.25*	0.22*	-0.51*	0.13	-0.36*	0.48*	-0.01	0.12	-0.43*	0.46*	0.64*
BOD	0.68*	-0.77*	0.90**	0.57*		0.75*	0.73*	-0.37*	-0.38*	-0.35*	0.65*	-0.57*	0.69*	0.14*	0.87**	0.49*
COD	0.64*	-0.79*	0.87**	0.90**	0.80**		0.96**	-0.25*	-0.56*	-0.14*	0.61*	-0.81**	0.95**	0.60*	0.91**	0.27*
SS	0.31	-0.93**	0.80**	0.97**	0.66*	0.90**		-0.15*	-0.47*	-0.10	0.50*	-0.74*	0.98**	0.63*	0.93**	0.22*
大腸菌群数	0.06	-0.06	0.50	0.37	0.26	0.38	0.19		0.26*	0.19*	-0.75*	0.29*	-0.12	-0.10	-0.22*	-0.52*
全窒素	-0.75*	0.66*	-0.64**	-0.80**	-0.67*	-0.93**	-0.82**	-0.11		0.04	-0.38*	0.91**	-0.55*	-0.51*	-0.51*	-0.06
アンモニア性窒素	0.79*	0.26	-0.19	-0.10	0.13	0.19	-0.12	-0.19	-0.46		0.06	0.05	-0.18*	-0.01	-0.27*	0.05
亜硝酸性窒素	0.58*	-0.70*	0.73*	0.76*	0.63*	0.87**	0.81*	0.16	-0.87**	0.15		-0.56*	0.45*	0.27*	0.50*	0.62*
硝酸性窒素	-0.48	0.88**	-0.86**	-0.96**	-0.75*	-0.97**	-0.97**	-0.31	0.89**	-0.03	-0.84**		-0.79*	-0.62*	-0.73*	-0.21*
全りん	0.11	-0.79*	0.69*	0.84**	0.43	0.74*	0.89**	0.16	-0.66*	-0.30	0.86**	-0.82**		0.72*	0.90**	0.20*
オルトリン酸性りん	0.08	-0.62*	0.30	0.64*	0.15	0.51*	0.73*	-0.33	-0.62*	-0.07	0.72*	-0.62*	0.85**		0.44*	-0.02
クロロフィルa	0.44	-0.94**	0.86**	0.93**	0.76*	0.94**	0.99**	0.18	-0.86**	-0.03	0.86**	-0.98**	0.86**	0.69*		0.39*
塩素イオン	0.46	-0.49	0.38	0.46	0.34	0.56*	0.58*	-0.27	-0.70*	0.21	0.88**	-0.55*	0.74*	0.83**	0.63*	

(注) 右上:親沢(データ数348件)  
 ・親沢のデータ数348件  
 \* :0.13 ≤ |r| < 0.8  
 \*\* :0.8 ≤ |r|  
 n=348の時危険率1%で有意な相関係数は0.13

左下:三点年平均(データ数31件)  
 ・三点年平均はデータ数31件  
 \* :0.51 ≤ |r| < 0.8  
 \*\* :0.8 ≤ |r|  
 n=31の時危険率1%で有意な相関係数は0.51

んは、やや増加傾向であった。

図示していないが、水温、塩素イオン、pH、SS、透明度についても、3地点年平均値のトレンドを求めた。その傾きから水温とDOは増加傾向、逆に塩素イオン、SS、透明度は減少傾向が認められた。データ数n=31の時、危険率5%で有意な相関係数の値は0.35である。検定結果から、水温とpHの増加傾向については統計的有意性が認められたが、それ以外の項目では、各項目の相関係数の値はそれ以下であり、経年変化の増減の有意性は認められなかった。

#### (4) 水質測定項目間の相関関係

どの測定地点についても類似した結果であったことから、親沢と3地点年平均水質の測定項目間の相関行列ごとの相関係数を表3に示した。

両者とも似たような傾向を示し、CODとSS、SSと全りんは強い正の相関が認められた。一方、透明度はCOD、SS、全りん、DO、クロロフィルaと強い負の相関が、DOとクロロフィルaは強い正の相関があった。このことは、栄養塩が増えることによって植物プランクトンが増え、CODが増加するとともに光合成によって酸素を放出するのでDOも増加することを示唆している。

クロロフィルaと硝酸性窒素には負の相関があった。これは、植物プランクトンが増殖する際

に硝酸性窒素を取り込むために減少するのではないかと考えられる。また、全りとCOD、SS、クロロフィルaが強い正の相関であった。注目すべき点としては、全りと全窒素が負の相関を示していることがある。これは、(2)の時系列変動で指摘したように、栄養塩でも窒素とりんで湖内での挙動が異なっていることが原因であると考えられる。

### 3-2 湖沼流入河川の水質及び負荷量

湖沼の水質汚濁に影響を及ぼしている直接的な要因は、河川からの有機物の流入と湖沼の内部生産である。また、湖沼の内部生産を支配している窒素やりん等の栄養塩類も、もともとは周囲の河川から流入したものである。そこで、湖沼流入河川の水質や負荷量について解析を行った。

#### (1) 各河川の水質及び負荷量の変動

湖沼に流入している5つの河川における年平均水質の経年変化を図5に示す。

各河川ともSS、COD、BODについては、1970年代はかなり高い値であったが、徐々に低下している傾向が認められる。しかし、全窒素では、1971年と2001年を比較すると大谷川では約2倍、寛政川では約3倍、石川川では約2倍と明らかな増加傾向が認められた。また石川川で

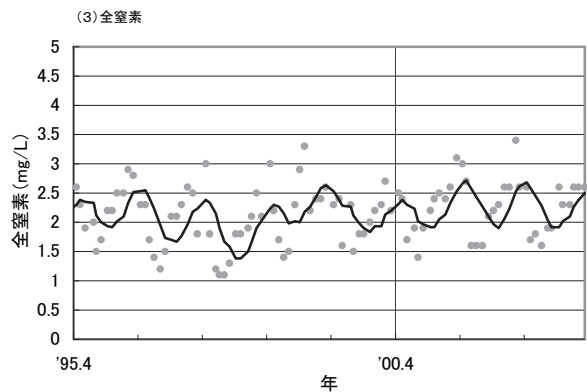
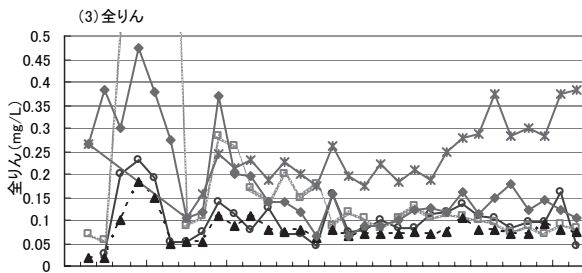
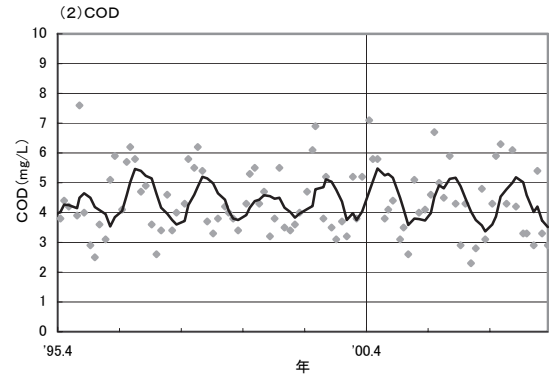
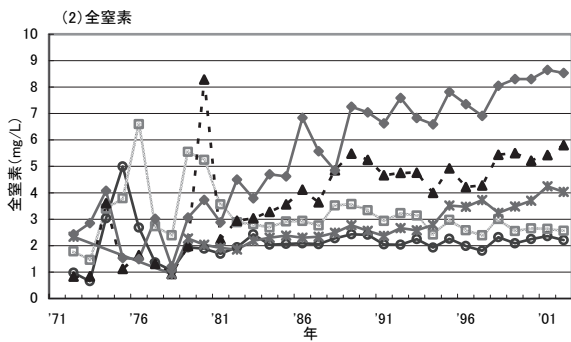
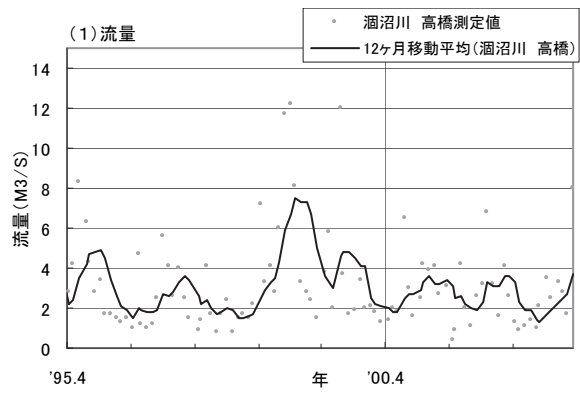
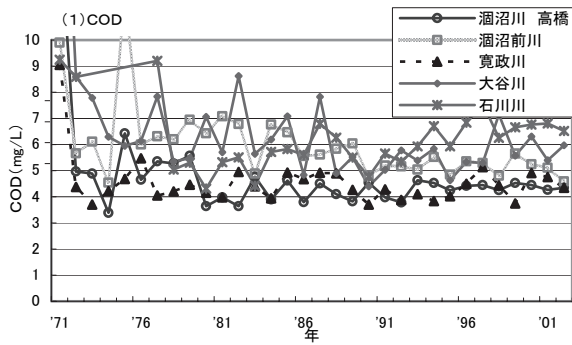


図5 涸沼流入河川年平均水質の経年変化

は、全りんについても1971年の約2倍に増加している傾向が認められた。窒素は生活排水や畜産排水の増加、また全リンは市街地からの生活排水等によるものと考えられる。

湖沼の水質に影響を及ぼすのは流入負荷量であるため、水質濃度に流量をかけて負荷量を算出し、それらの変化を比較検討した。ここには負荷量変遷データを示していないが、負荷量は河川流量が大きく関与するため、涸沼川の負荷が大きく、BOD、COD、SS、全窒素、全りん等ほぼすべての項目において涸沼に流入する全負荷量の約55%以上を占めていた。また各河川の負荷量については、SS、COD、BODなど水質経年変化で見られた様な減少傾向は認められなかった。

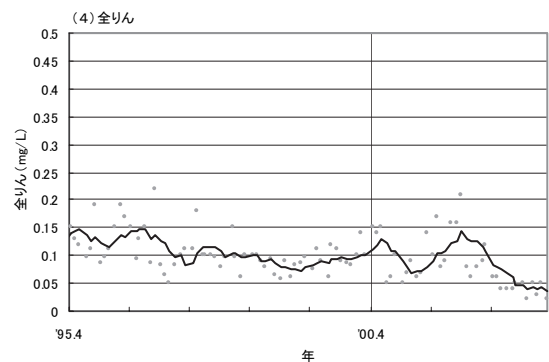


図6 涸沼川(高橋)流量及び水質の変動

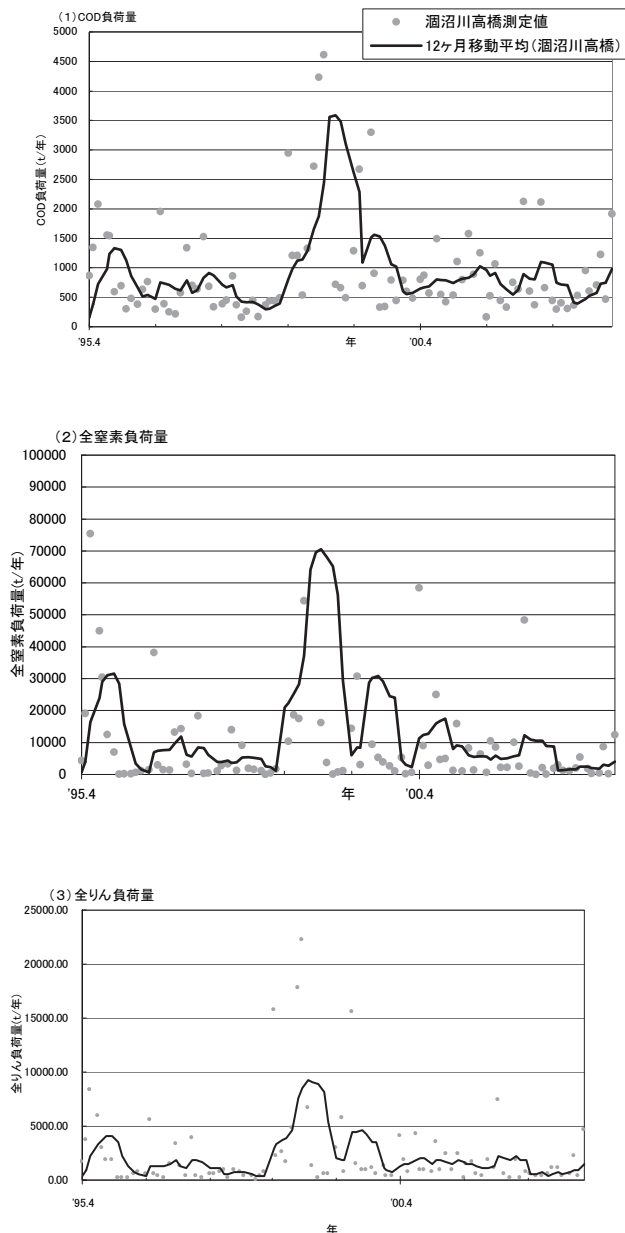


図7 澗沼川（高橋）における負荷量の変動

## (2) 澗沼川の水質及び負荷量

流入河川の負荷量算出結果から、すべての項目において澗沼川の負荷量が最も大きいため、澗沼川に焦点を絞って水質及び負荷量の変動傾向を調べた。測定値は、ランダムな変動が激しいため、時系列的な周期性や長期トレンドを判読するのが難しい。そこで、それらを分かりやすくするために、12ヶ月の移動平均値を求めて解析を行った。図6に流量、水質の変動を、図7に負荷量の変動を示した。

水質の変動については、移動平均のグラフから、全窒素は冬から春が高く、水温、CODは夏が高い傾向が認められる。一方、全りんでは全窒素の

ような明確な季節変動は認められなかった。

澗沼川の水質濃度の季節的な変動は、3-1の(2)で述べたように親沢での季節変動パターンと良く一致していることから、澗沼における冬から春における全窒素濃度の増加現象は流入河川の影響であると考えられる。また、長期的トレンドとして、全窒素濃度はわずかながら増加傾向、全りん濃度では逆に減少傾向が認められた。

一方、負荷量については、個々のバラツキが卓越しているため、一定の季節変動は認められなかった。負荷量は、濃度よりも流量によって左右されていることが考えられる。

## (3) 澗沼川の負荷量経年変化

澗沼川（高橋）における流量及び水質濃度の年度平均を用いて、年間負荷量を算出し、それらの経年変化を調べた（図8）。

BOD、CODの傾きは負であり、やや減少傾向である。全窒素、全りんの傾きは正であり、増加傾向であるということが確認できる。

ただし、データ数31で危険率5%で有意な相関関係数(r)は0.35であり、BOD(r=0.65)以外は統計的には有意ではなかった。

## 3-3 澗沼水質と流入河川との関連性

澗沼と澗沼川の水質濃度を比較してみると、COD、BODはどちらも夏が高く、全窒素はどちらも冬から春にピークが来るなど流入河川が澗沼水質の季節変動に影響していることがわかる（図3、図6参照）。

そこで、澗沼の3地点年平均水質と澗沼川の年平均水質、年平均負荷量との相関係数を算出した（表4）。全窒素、全りんでは、澗沼水質と澗

表4 澗沼水質と澗沼川の水質及び負荷量との相関係数

澗沼 水質	澗沼川 水質	澗沼川 負荷量
COD	0.20	-0.40
SS	-0.08	-0.10
全窒素	0.77	0.14
全りん	0.59	0.35

n=31

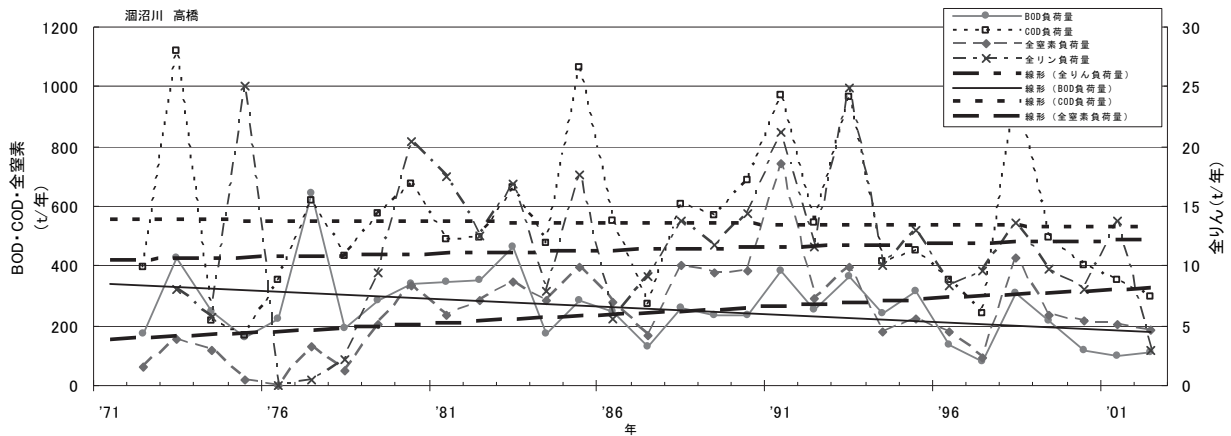


図8 澗沼川における負荷量の経年変化

沼川の水質との間にやや強い相関が見られたが、澗沼水質と澗沼川の負荷量との間には相関がみられなかった。これは、負荷量は流量によりランダムな変動が大きいためであると考えられる。

すべてではないが、澗沼の水質と澗沼川の水質及び負荷量との間に一定の相関関係が認められた。これは、澗沼の流域面積が大きいことと関連しているものと思われる。ちなみに、流域面積/湖面積の比は、霞ヶ浦は9.8、手賀沼は22であるのに対し、澗沼では47であり、これら2湖沼の4～10倍も大きい値となっている。その結果として、澗沼では、湖沼の水質と流入河川の水質・負荷量とは比較的対応した傾向となっているものと考えられる。

#### 4 まとめ

- 1) 澗沼の水質汚濁原因は、窒素、りん濃度の増加とそれに伴うプランクトン（クロロフィルa）の増加による内部生産と考えられる。
- 2) 澗沼と主要流入河川である澗沼川は、水質変動の傾向が類似していることがわかった。全窒素は澗沼川の挙動と類似して冬から春に高濃度になる傾向にあったが、本研究では原因検証には至らなかった。
- 3) 澗沼は、湖面積に比べて流域面積が大きく、しかも水深が浅いことから、湖水の入れ替わりが速く、流入河川の影響を受けやすい特性を有していると考えられる。

- 4) 流入負荷の削減対策が澗沼の富栄養化問題の改善に効果があるものと考えられる。

#### 引用文献

- 1) 関東農政局茨城統計情報事務所（2000）：茨城農林水産統計年報
- 2) 平柳典亮，稲田敏之，栗田初美（1995）：澗沼水質の汚濁原因の検討，茨城県公害技術センター研究報告，7，19-26
- 3) 松本俊一，平柳典亮，森田陽一，根岸正美（2001）：汽水湖澗沼の水質変動要因の検討，茨城県公害技術センター研究報告，11，15-20
- 4) 国立天文台（2004）：理科年表．丸善株式会社
- 5) 阿須間幸男，堀江美紀，石井亮，三浦啓吾，大嶋和雄（1998）：茨城県澗沼の環境資源，茨城大学地域総合研究所年報，31，1-21
- 6) 茨城県（1973～2005）：公共用水域の水質測定結果
- 7) Carignan R. and Flett R.J.（1981）：Postdepositional mobility of phosphorus in lake sediments, Limnol. Oceanogr., 26, 361-367

# 浮遊粒子状物質の組成把握及び発生源推定

—新しい元素分析手法を用いた解析—

岡田和則, 井村久則\*, 野口高明\*\*, 長谷川 博\*\*, 北 和之\*\*

The chemical composition and source apportionment of suspended particle matter in Ibaraki, Japan.

Kazunori OKADA, Hisanori IMURA\*,

Takaaki NOGUCHI\*\*, Hiroshi HASEGAWA\*\* and Kazuyuki KITA\*\*

キーワード：浮遊粒子状物質, 3段分級,  $k_0$ -INAA, 多元素定量, CMB

## 1 はじめに

大気中の浮遊粒子状物質 (SPM) は呼吸器系に影響を及ぼすことから環境基準 (日平均値  $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) が定められ, 県内においては県南西部を中心に基準を超過する傾向が見られる。SPMの有効な低減対策を図るためには, 組成把握を行い発生源を推定することが必要である。そこで, 物質の組成や構造機能などの研究に優れる茨城大学と H13 年度から H18 年度まで共同調査研究を実施した。研究内容は, 大気浮遊粒子の微量多元素の定量に  $k_0$  法を用いた機器中性子放射化分析法 ( $k_0$ -INAA) が適用可能であるか実証した上で, 本法を県内の大気試料に適用し, 粒径別の微量元素濃度を明らかにし, 得られた値を CMB 法を用いて発生源推定を行った。

共同研究を実施するにあたり,  $k_0$ -INAA の確立, 大気試料への適用, CMB 法解析を茨城大学で, 試料採取及び  $k_0$ -INAA とのクロスチェックを霞ヶ浦環境科学センターで担当した。

## 2 機器中性子放射化分析

### 2-1 分析方法

機器中性子放射化分析法 (INAA) は透過力の大きい中性子と高エネルギーの  $\gamma$  線を用いるので, マトリックスの影響を受けにくく, 正確さに優れた方法である。しかし, 目的元素ごとに比較標準を用意し同時に照射・測定を行うため, 1 回に分析できる元素の種類は限られ, さらに比較標準に含まれない元素の定量は出来ないという制約がある。そこで, 比較標準を使用しない  $k_0$  法が考案された。これは, ある標準となる元素 (コン

パレータ) として Au を用い, 各元素とコンパレータ元素の生成放射能比 ( $k_0$  係数) を用いて定量する方法である。 $k_0$  係数は原子炉に依存しない一般化された定数として, すでに多くの核種に対して求められている。

分析は, 試料をポリエチレンフィルムで二重に溶封し, 原子炉で短寿命核種用に 30 ~ 90 秒, 長寿命核種用に 20 ~ 40 分照射した。また, 照射実験ごとに中性子束密度の校正のため, Au 標準と Zr 標準を一緒に照射した。 $\gamma$  線スペクトルの測定には Ge 半導体検出器を用い, それぞれの目的核種の半減期に応じて複数回測定した。本研究では日本原子力研究開発機構の研究用原子炉 JRR-3 と JRR-4 を用いて実施した。

### 2-2 分析精度試験方法

標準物質である NIST SRM 1633a (石炭飛灰) を INAA で分析を行い, 認証値あるいは参照値と比較した。

## 3 SPM 調査方法

### 3-1 調査地点

サンプリングを行った水戸, 常総, 筑西, 高萩の一般環境測定局及び土浦自排の自動車排出ガス測定局の計 5 地点の位置を図 1 に示す。サンプリング装置は高さ 2 ~ 3m の局舎屋上に設置した。



図 1 調査地点

\*金沢大学大学院 \*\*茨城大学理学部

### 3-2 サンプリング装置

3段 (PM0.4 (粒径  $0.4\mu\text{m}$  以下), PM0.4-2.1 (粒径  $0.4 \sim 2.1\mu\text{m}$ ), PM2.1-11 (粒径  $2.1 \sim 11\mu\text{m}$ )) に分級したアンダーセローボリュームエアサンプラーを用い、流量  $28.3\text{L}/\text{min}$  で3日間捕集した。各地点に2台のサンプラーを設置し、1台にはニュクリポアー・ポリカーボネート・トラックエッチ・メンブレンフィルター (Whatman 社製) を、もう1台には炭素分析用として事前に  $900^\circ\text{C}$  で約1時間加熱処理した石英ろ紙 (東京ダイレック製 2500QAT-UP) をセットした。ニュクリポアーフィルター用サンプラーはマスフローコントローラーで採取流量を一定に制御した。

また、クロスチェック用に2段 (PM2.1 (粒径  $2.1\mu\text{m}$  以下), PM2.1-11 (粒径  $2.1 \sim 11\mu\text{m}$ )) 分級サンプラーを併設した。サンプリングは、H16年4月からH19年1月にかけて3から28回実施した。

### 3-3 分析法

#### (1) 金属等元素分析

秤量したニュクリポアーフィルターの一部を切り取り、INAAにより定量した。

なお、クロスチェックとして2段分級石英ろ紙を開放形で酸分解後、島津社製 ICP-MS8500

型により分析した。

#### (2) 炭素分析

石英ろ紙を、ジェイ・サイエンス・ラボ社製有機微量元素分析装置 JM10 型により分析した。試料をヘリウムと酸素の混合気流中  $950^\circ\text{C}$  で燃焼させて全炭素量を求め、一方、ヘリウム中  $600^\circ\text{C}$  で熱分離させて得られる炭素量を有機性炭素量とし、両者の差を元素状炭素として算出した。

#### (3) イオン分析

ニュクリポアーフィルターを純水で抽出後、ダイオネックス社製 DX-AQ 型により分析した。

## 4 結果と考察

### 4-1 機器中性子放射化分析法の分析精度

標準物質の25元素についての分析値を認証値や参照値と比較した結果を図2に示す。23元素において偏差5%以下、18元素において偏差3%以下で一致し、正確な定量値が得られることを確認した。

SPMを捕集したろ紙のINAA定量値と、イオンクロマトグラフ法との比較を図3に、ICP-MS法との比較を図4に示す。イオンクロマトグラフ法のMg, Clにおいて、ICP-MS法では、一部の離れ値を除くとFe, Znにおいて相関が見られた。

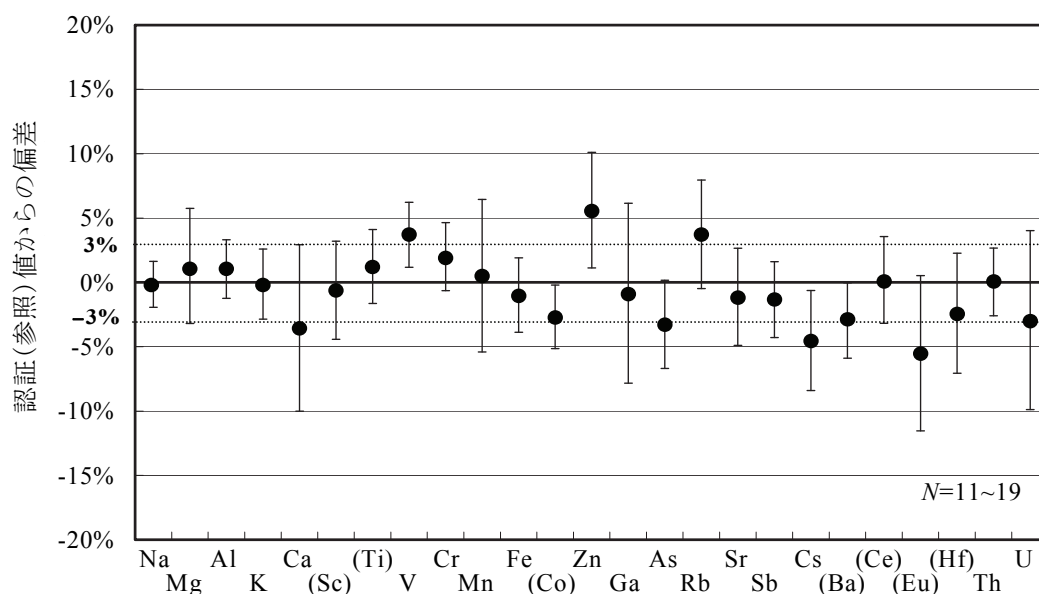


図2 NIST SRM 1633a の  $k_0$ -INAA による分析値の平均値と範囲

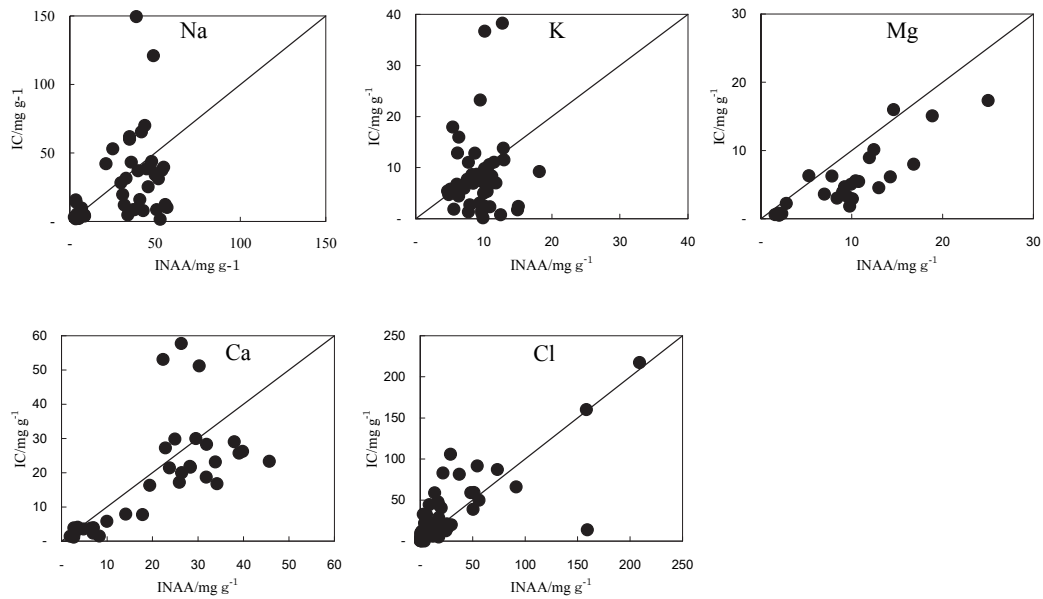


図3 INAA とイオンクロマトグラフ法との比較

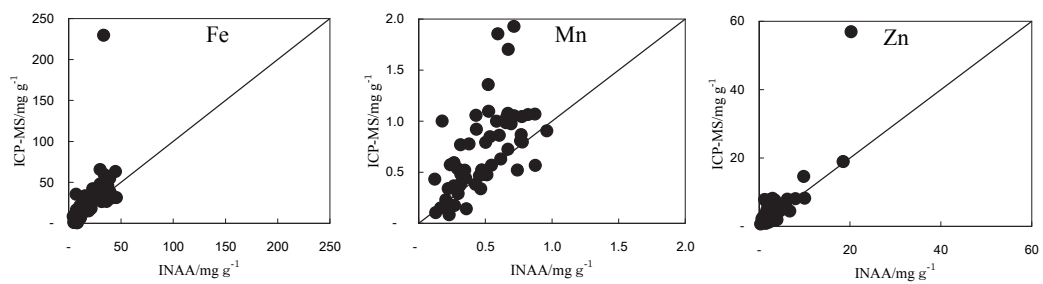


図4 INAA と ICP-MS 法との比較

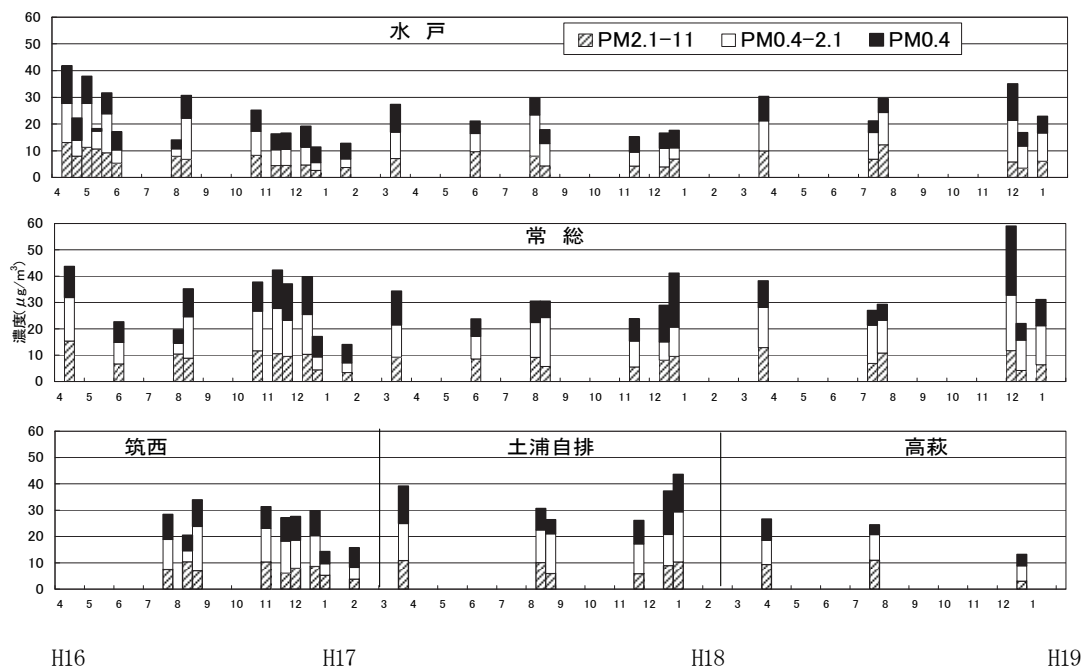


図5 粒径毎のSPM濃度推移



## 4-2 SPM 成分

### (1) SPM 濃度

粒径毎 SPM 濃度の推移を図 5 に示す。地点別では、常総と自動車排気ガスの影響を受ける土浦自排で全粒子濃度が高く、特に冬期に高くなる傾向が見られた。粒径別では、常総や土浦自排に見られるように、冬期に PM0.4 濃度が増加しており、冬期の SPM 濃度が高くなる要因となっていることが分かる。

### (2) 炭素成分濃度

粒径毎の有機炭素濃度の推移を図 6 に、元素状

炭素濃度の推移を図 7 に示す。有機炭素濃度については、夏期 PM0.4, PM0.4-2.1, PM2.1-11 の濃度は同程度であるが、冬期に微小粒子側で増加する傾向が見られた。特に PM0.4 より PM0.4-2.1 が増加しており、冬期の SPM 濃度が高くなる要因となっている。

ディーゼル排気ガスの指標である元素状炭素濃度は、ほとんどが微小粒子側に含まれており、夏期 PM0.4, PM0.4-2.1, PM2.1-11 の濃度変動は少ないが、冬期に常総と土浦自排で PM0.4, PM0.4-2.1 が増加しており、冬期の元素状炭素濃度が高くなる要因となっている。

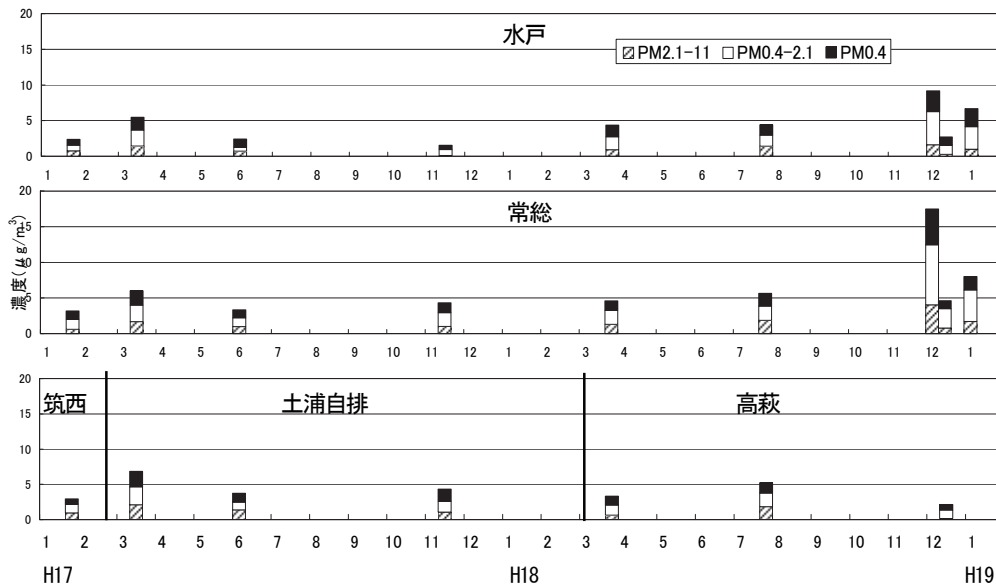


図 6 有機炭素濃度の推移

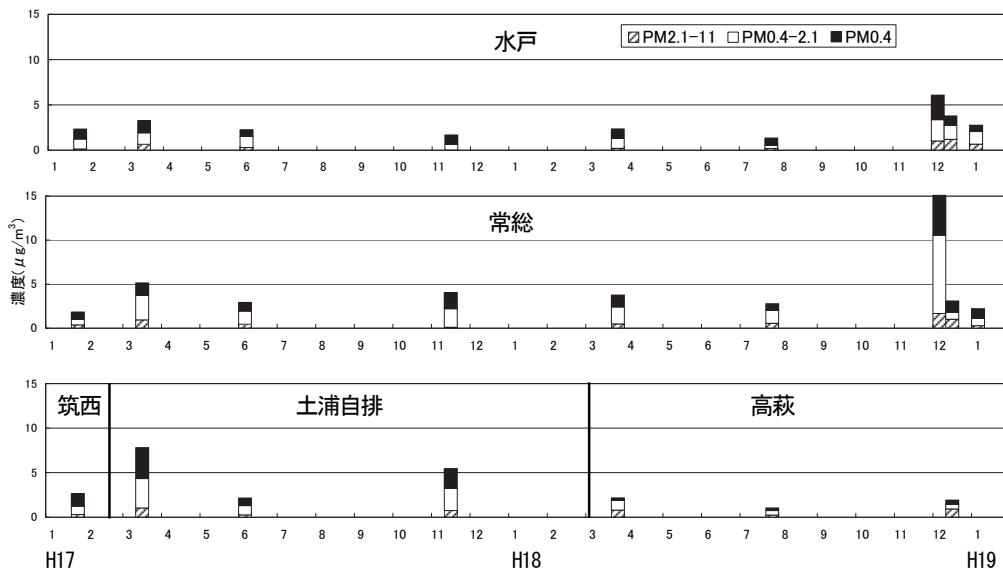


図 7 元素状炭素濃度の推移

### (3) 金属等元素濃度

図8に粒径毎の元素濃度の平均と最大値・最小値間の濃度範囲を地域別に示した。粒径毎の元素の分布を見ると、PM0.4にはIや石油燃焼由来のVが、また、PM0.4-2.1にはZn, Asなどの元素が、PM2.1-11には自然起源由来のNa, Al, Ca, Feや希土類元素などが多く含まれていた。地域別に見ると、PM0.4とPM0.4-2.1では

常総、土浦自排のClが、筑西でMgが、高萩でNa, Inが、PM2.1-11では高萩でNa, Cl, Br, Inが多く含まれていた。

### 4-3 発生源寄与推定

#### (1) 解析方法

使用した多成分発生源データを表1に示す。海塩粒子は海水中の元素濃度から、土壌粒子、鉄鋼

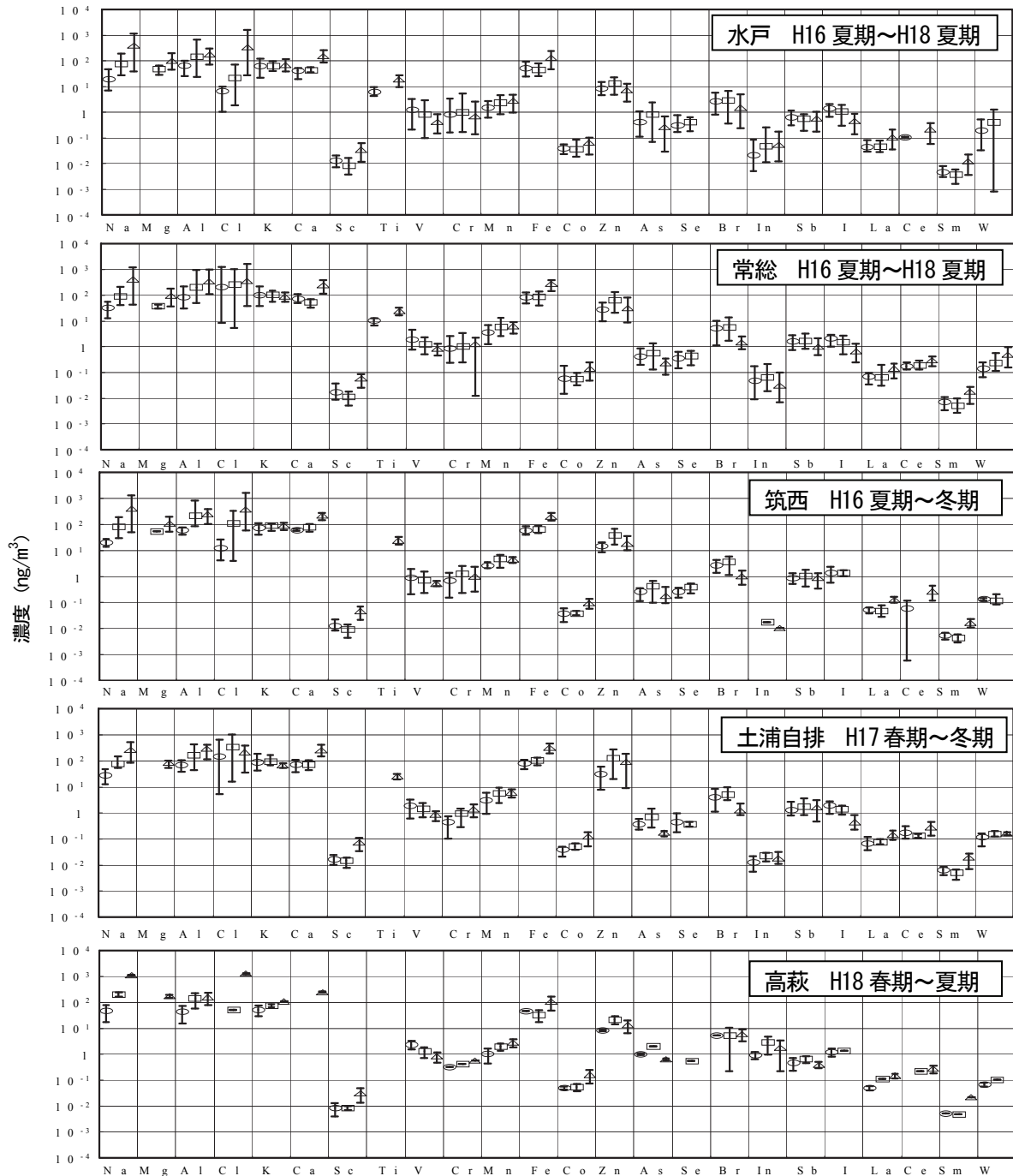


図8 元素濃度の平均と最大値・最小値間の濃度範囲

○ PM0.4 □ PM0.4-2,1 △ PM2.1-11

業、石油燃焼、廃棄物焼却の発生源データについては文献値等から引用した。自動車排出粒子については、NIES CRM No.8（自動車排出粒子）の認証値や参照値を元に作成した。認証値等のない元素に関しては、INAAによる定量値を用いた。

発生源寄与の推定には、早狩ら<sup>1)</sup>のCMB計算ソフトを用いた。CMB法とは、SPMの発生源寄与を求める統計的手法であるリセプターモデルの一つで、化学成分の質量保存を基本とし、環境濃度は与えられた発生源からの寄与の線形和で表される。

$$C_i = \sum_{j=1}^n a_{ij} S_j$$

ここで $C_i$ はある成分 $i$ の環境中での濃度、 $n$ は発生源の和、 $a_{ij}$ は $j$ 番目の発生源の成分 $i$ の濃度、 $S_j$ は $j$ 番目の発生源の環境濃度への寄与を表している。なお、二次粒子は、発生源寄与解析後に、OC、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 成分の実測値から、

一次粒子成分の寄与によるOC分、 $\text{SO}_4^{2-}$ 分を引いた残りの値とした。また、発生源寄与率の合計が100%を超える場合は、二次粒子の量を減らして100%になるように調整した。

## (2) 発生源寄与率による評価

平成17年3月から平成19年1月までの地点毎の発生源寄与率を図9に示す。全体的な傾向を見ると、PM0.4、PM0.4-2.1の微小粒子は冬期に自動車排出粒子の寄与率が増加し、PM2.1-11の粗大粒子は夏期に海塩粒子の寄与率が増加する傾向が見られた。

PM0.4、PM0.4-2.1の微小粒子を見ると一般環境局では二次粒子の占める割合が最も高く、PM0.4で41%、PM0.4-2.1で53%とPM0.4-2.1側で10%多い傾向が見られた。次に高いのが自動車排気ガスで、PM0.4、PM0.4-2.1ともほぼ20%前後であった。なお、高萩の自動車排気ガスの寄与は10%以下と低かった。一方、

表1 多成分を用いた発生源データ

単位:  $\mu\text{g/g}$

元素	海塩粒子 <sup>a)</sup>	土壌粒子 <sup>b)</sup>	自動車 <sup>c)</sup>	鉄鋼業 <sup>d)</sup>	石油燃焼 <sup>d)</sup>	廃棄物焼却 <sup>d)</sup>
Na	$3.08 \times 10^5$	$5.00 \times 10^3$	$1.92 \times 10^3$	$1.36 \times 10^4$	$1.00 \times 10^4$	$1.20 \times 10^5$
Al	$8.57 \times 10^4$	$7.10 \times 10^4$	$3.30 \times 10^3$	$9.99 \times 10^3$	$2.10 \times 10^3$	$4.20 \times 10^3$
K	$1.14 \times 10^4$	$1.40 \times 10^4$	$1.15 \times 10^3$	$1.32 \times 10^4$	$8.50 \times 10^2$	$2.00 \times 10^5$
Ca	$1.18 \times 10^4$	$1.50 \times 10^4$	$5.30 \times 10^3$	$4.51 \times 10^4$	$8.50 \times 10^2$	$1.10 \times 10^4$
Sc	$1.91 \times 10^{-5}$	7.00	$5.50 \times 10^{-1}$	1.30	$1.00 \times 10^{-1}$	$5.00 \times 10^{-1}$
Ti	$1.77 \times 10^{-4}$	$5.00 \times 10^3$	$2.93 \times 10^{2f)}$	$1.00 \times 10^3$	$7.40 \times 10^2$	$9.00 \times 10^2$
V	$5.71 \times 10^{-2}$	$9.00 \times 10^1$	$1.70 \times 10^1$	$1.25 \times 10^2$	$4.60 \times 10^3$	$2.70 \times 10^1$
Cr	$8.57 \times 10^{-3}$	$7.00 \times 10^1$	$2.55 \times 10^1$	$3.16 \times 10^3$	$2.10 \times 10^2$	$8.50 \times 10^2$
Mn	$5.71 \times 10^{-4}$	$1.00 \times 10^3$	$6.19 \times 10^{1f)}$	$2.20 \times 10^4$	$1.20 \times 10^2$	$3.30 \times 10^2$
Fe	$8.57 \times 10^{-4}$	$4.00 \times 10^4$	$4.64 \times 10^{3f)}$	$1.57 \times 10^5$	$4.60 \times 10^3$	$6.10 \times 10^3$
Co	$2.86 \times 10^{-5}$	8.00	3.30	$4.40 \times 10^1$	$3.10 \times 10^1$	$2.10 \times 10^1$
Zn	$1.14 \times 10^{-2}$	$9.00 \times 10^1$	$1.04 \times 10^3$	$5.15 \times 10^4$	$4.00 \times 10^2$	$2.60 \times 10^4$
Br	$1.91 \times 10^3$	$1.00 \times 10^1$	$5.60 \times 10^1$	$1.40 \times 10^{2e)}$	0.00 <sup>e)</sup>	$8.30 \times 10^{2e)}$
Sb	$5.71 \times 10^{-3}$	1.00	6.00	$9.00 \times 10^1$	6.90	$9.52 \times 10^2$
Ba	$4.57 \times 10^{-1}$	$5.00 \times 10^2$	$7.34 \times 10^{1f)}$	$5.00 \times 10^2$	$1.00 \times 10^3$	$3.90 \times 10^2$
La	$1.71 \times 10^{-4}$	$4.00 \times 10^1$	1.20	$1.00 \times 10^1$	$4.00 \times 10^1$	7.70
Th	$1.43 \times 10^{-6}$	9.00	$3.50 \times 10^{-1f)}$	$4.00 \times 10^{-1}$	$4.00 \times 10^{-1}$	$5.00 \times 10^{-1}$
EC	0.00	$3.94 \times 10^e)$	$6.33 \times 10^{5g)}$	$5.00 \times 10^3$	$5.00 \times 10^5$	$5.00 \times 10^4$
OC	0.00 <sup>e)</sup>	$1.63 \times 10^{4e)}$	$1.29 \times 10^{5g)}$	0.00 <sup>e)</sup>	0.00 <sup>e)</sup>	$1.70 \times 10^{4e)}$
$\text{SO}_4^{2-}$	$7.74 \times 10^{4a)}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

a) 海水中の微量元素<sup>2)</sup> b) 土壌中の微量元素<sup>3)</sup> c) NIES CRM No.8のデータ

d) 環境省のデータ<sup>4)</sup> e) 東京都のデータ<sup>5)</sup> f)  $k_0$ -INAAの分析データ g) 環境省のデータ<sup>6)</sup>

土浦自排では自動車排気ガスの占める割合が最も高く、PM0.4, PM0.4-2.1ともほぼ42%と同程度であった。次が二次粒子でPM0.4で29%、PM0.4-2.1で36%と一般局と同様、PM0.4-2.1側で高い傾向が見られた。

PM2.1-11の粗大粒子においては、一般環境局と土浦自排局とも土壌粒子の寄与率が約50%と最も高く、次が二次粒子15%であった。なお、高萩は海塩の寄与が28%と大きい値となった。

## 5 まとめ

機器中性子放射化分析法により浮遊粒子の微量元素の定量を行い、CMB法を用いて発生源推定を行った結果、以下の知見が得られた。

- ・ $k_0$ 法を用いたINAAを用いることにより、23

の微量元素の正確な定量が可能であることが分かった。

- ・3段階級の捕集を行い、冬期の粒子濃度が高くなることの要因としてPM0.4濃度増加が寄与すること、また冬期にPM0.4とPM0.4-2.1中の元素状炭素濃度が増加することが分かった。
- ・PM0.4にVなどの燃焼由来の元素が、PM0.4-2.1にZn, ASが、PM2.1-11にNaやAl, Caなどの自然起源由来元素が多く含まれていた。
- ・INAAの測定結果を基に多成分発生源データを作成し、大気浮遊粒子濃度をCMB法で解析した結果、微小粒子では、2次粒子、自動車排気ガスの寄与が、粗大粒子では土壌粒子の寄与が多いことが分かった。

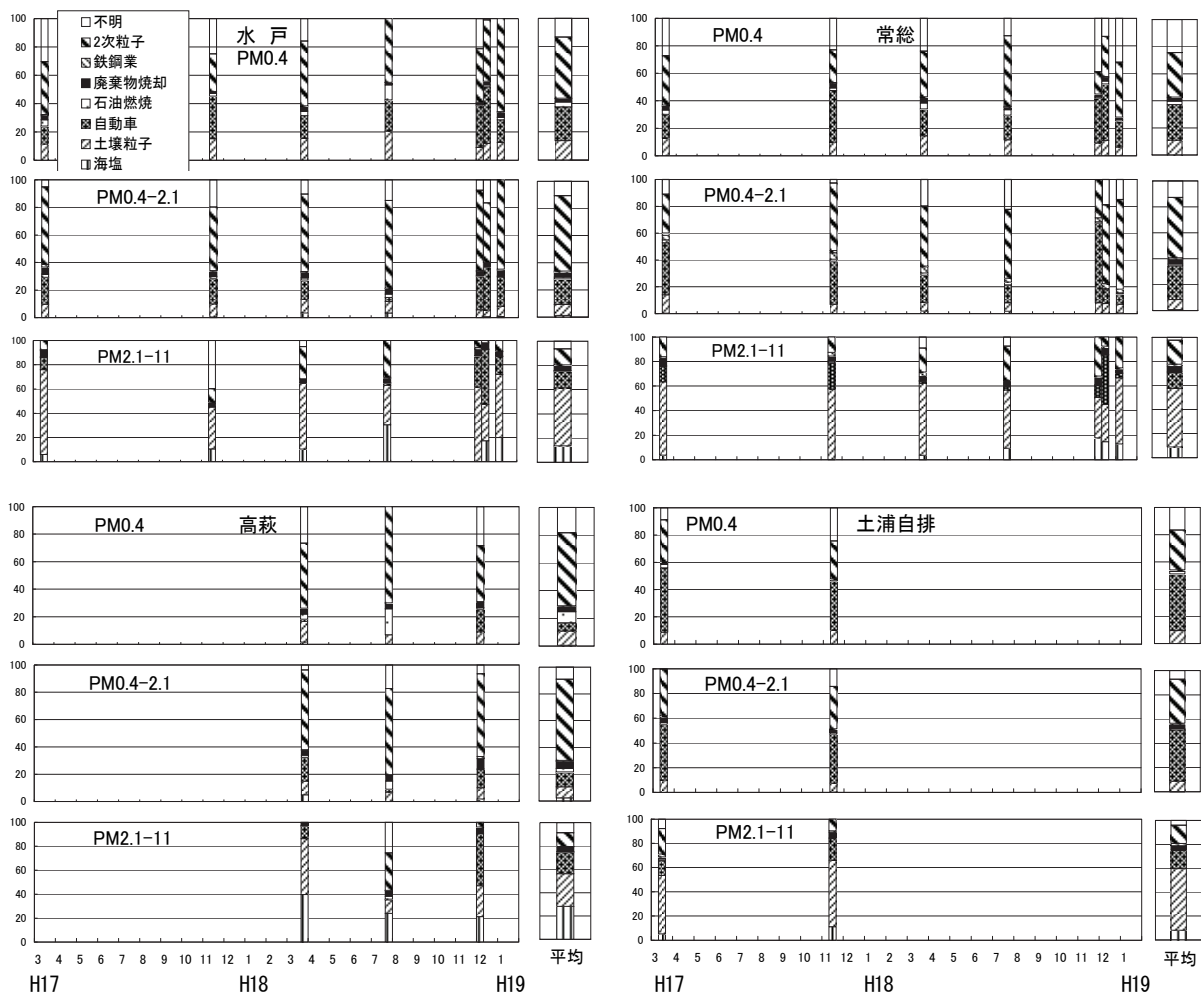


図9 発生源寄与率の推移

## 引用文献

- 1) <http://www.jomon.ne.jp/~hayakari/>
- 2) 野崎義行 (1992):地球科学, 26, 25 (1992).
- 3) 一國雅巳, 岡崎正規 (1989):季刊化学総説 4 土の化学, 日本化学会.
- 4) 環境省環境管理局 (平成 13 年 11 月):粒子状物質総量削減計画に係る粒子状物質実態調査.
- 5) 芳住邦雄他 (1989):東京都における浮遊粒子状物質へのリセプターモデルによる発生源寄与の評価, 東京都環境科学研究所年報, 3.
- 6) 大気汚染研究会 (1987):昭和 61 年度環境庁委託業務報告書 エアロゾル中の炭素成分分析法の熱分離法に関する調査.

## 参考文献

- 宮田賢 (2007):大気浮遊粒子の粒径別微量成分分析と発生源寄与評価, 茨城大学大学院理工学研究科修士学位論文.
- 宮田賢, 丹治輝, 井村久則, 松江秀明, 米沢伸四朗 (2006): $k_0$ 法を用いた中性子放射化分析法の信頼性評価と環境エアロゾル試料への適用, 分析化学, 55 (9), 689-699.

## ICP-MS を用いた金属分析における硝酸の影響

菅谷 和寿, 藤原 亮\*

The influence of nitric acid on ICP-MS in metal analysis

Kazuhisa SUGAYA and Ryo FUJIWARA\*

キーワード: As, Se, 硝酸, ICP-MS, イオン化抑制

## 1 はじめに

高周波誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) は多元素同時分析ができ、高感度でもあるため、環境中の有害な金属の分析に広く使用<sup>1, 2)</sup>されている。しかし、プラズマ中でキャリアガスのアルゴンと酸素が反応した ( $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ )<sup>+</sup> や塩素と反応した ( $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ )<sup>+</sup> 等の分子イオンが生成し  $^{56}\text{Fe}^+$ ,  $^{75}\text{As}^+$  の分析に正の干渉を与える。このため、高周波 (RF) 出力を抑えた温度の低いプラズマによる測定手法がとられることがある。泥土や懸濁物などの環境試料は前処理として硝酸や過塩素酸などにより湿式分解されることが多いが、残留した酸は金属のイオン化を阻害し、低い測定値を与える。

そこで、RF 出力を抑えて環境基準等が設けられている金属類 (Cd, Cr, Pb, As, Se) を一斉分析した場合の測定値に与える硝酸濃度の影響を検討したので報告する。

## 2 実験方法

## 2-1 装置

実験に用いた ICP-MS 分析装置は ELAN DRC-e にオートサンプラー AS93Plus (いずれも PerkinElmer 製) を接続し、自動分析を可能とした。プラズマガス及びネブライザーガスはアルゴンを用いた。

## 2-2 試薬

混合金属標準液と内部標準液は SPEX 社製の XSTC-760A と XSTC-538 を超純水で所定の濃度に希釈し使用した。測定試料の調整に使用した硝酸は和光純薬工業製の有害金属測定用を使用した。希釈用の超純水は Autopure WEX5 と WR600G (いずれも Milipore 製) を組み合わせ

た超純水製造システムのものを用いた。

## 2-3 実験条件

金属類の濃度を  $10\mu\text{g/L}$  とした水溶液に 1% 又は 10% となるように硝酸を添加したものを測定試料とした。プラズマの条件は RF 出力を 1200W と 1500W, ネブライザーガス流量を 0.7 ~ 1.1L/min に変化させ測定を行った。装置の主要部分の設定値と各元素のモニターイオンを Table1 に示す。

Se の主同位体質量は  $^{80}\text{Se}^+$  であるが, ( $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$ )<sup>+</sup> 分子イオンとの干渉を避けるため  $^{78}\text{Se}^+$  をモニターイオンとした。

Table 1 Condition of ICP-MS

RF power	1200W, 1500W
Nebulizer gas flow	0.7~1.1L/min
Plasma gas flow	16L/min
Assist gas flow	1.2L/min
Lens Voltage	8.75V
Integration time	1sec
Observed element (m/z)	Cr(52), As(75), Se(78), Cd(114), Pb(208)

## 3 結果及び考察

## 3-1 ネブライザーガス流量とイオン強度

RF 出力 1500W, 硝酸濃度 1% では測定対象とした 5 元素全てにおいて、ネブライザーガス流量とともにイオン強度が増加した。これはプラズマに導入される絶対量が増加したことに伴うものと解釈できる。また、硝酸濃度を 10% にしたものは、ネブライザーガス流量 1.0L/min まではイオン強度も増加したものの、1.1L/min では As, Se 及び Cd のイオン強度の低下が見られた (Fig.1)。

\* 現茨城県南地方総合事務所環境保全課

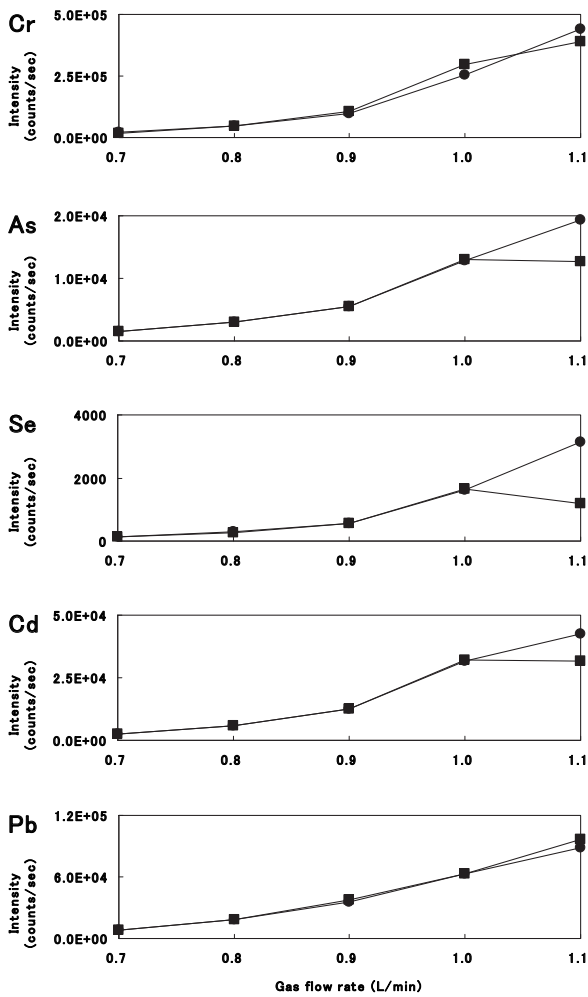


Fig. 1 Effect on nebulizer gas flow (RF Power : 1500W)

● : 1% HNO<sub>3</sub>, ■ : 10% HNO<sub>3</sub>

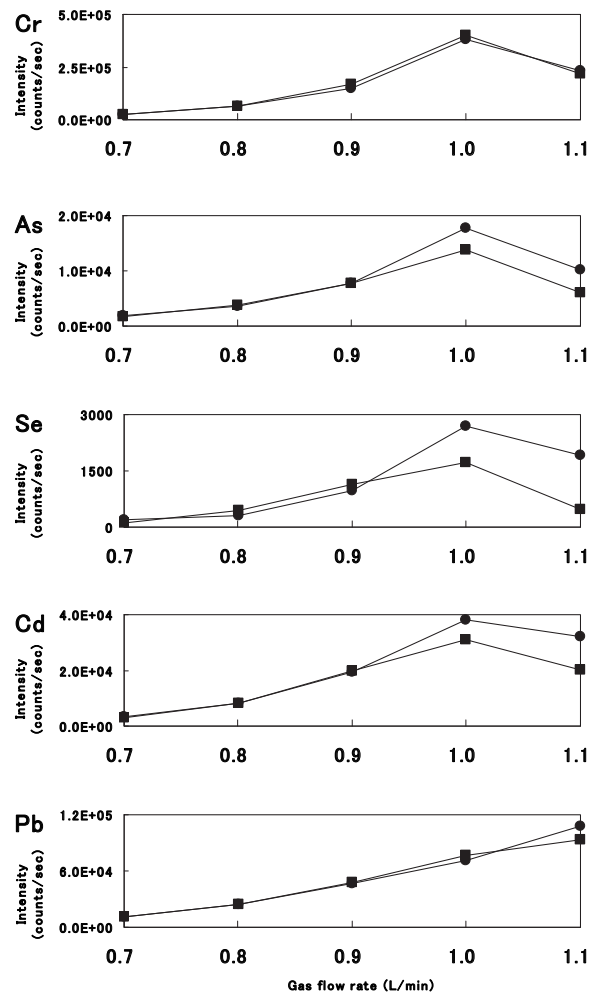


Fig. 2 Effect on nebulizer gas flow (RF Power : 1200W)

● : 1% HNO<sub>3</sub>, ■ : 10% HNO<sub>3</sub>

### 3-2 RF出力とイオン強度

プラズマ温度の影響を検討するため RF 出力を 1200W に下げ、ネブライザーガス流量とイオン強度の関係を調べた。Fig.2 に示すように Pb は硝酸濃度に関係なくネブライザーガス流量の増加とともにイオン強度が増加した。Cr は 1% と 10% の両方の硝酸濃度において同じ挙動を示し、イオン強度はネブライザーガス流量の増加とともに強くなり、1.1L/min において低下が見られた。また、As、Se 及び Cd はネブライザーガス流量 0.9L/min までは硝酸濃度の影響は見られず、1.0L/min 以上の流量においては、硝酸濃度 1% でもイオン強度の低下が見られ、10% の場合は更に大きく低下した。As、Se 及び Cd は硝酸によりイオン化が抑制<sup>3,4)</sup> されると思われる。

### 3-3 硝酸濃度とイオン強度

RF 出力 1200W において硝酸濃度の影響が見られたため、硝酸濃度を数段階に調整した試料により、5 元素のイオン強度の挙動を調べた。ネブライザーガス流量は RF 出力 1200W での最大のイオン強度を示した 1.0L/min とした。

硝酸濃度と 5 元素のイオン強度の関係を Fig.3 に示す。Cr と Pb は硝酸濃度の増加とともにイオン強度が増加し、Cd と As は反対に減少し、Se は更に大きく減少した。

硝酸濃度と 5 元素のイオン強度の回帰式を求めると、Pb のみが一次回帰式の決定係数が指数回帰式のものより良かった。以下に求めた回帰式を示す。

$$\text{Pb については、} Y=98.9+0.88X \quad (R^2=0.99)$$

$$\text{Cr については、} Y=100+2.25\ln(X) \quad (R^2=0.99)$$

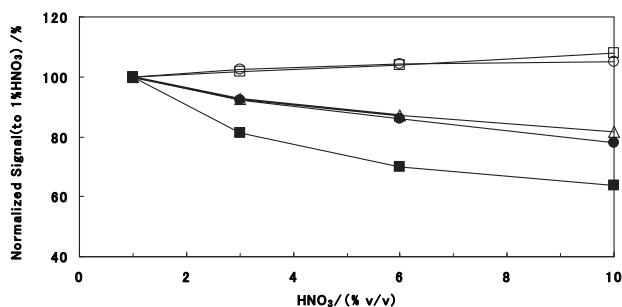


Fig. 3 Acid concentration influence on intensity  
 □ : Pb, ○ : Cr, △ : Cd, ● : As, ■ : Se

Cd については、 $Y=100.5-7.82\ln(X)$  ( $R^2=0.98$ )  
 As については、 $Y=101.1-9.29\ln(X)$  ( $R^2=0.96$ )  
 Se については、 $Y=99.5-15.9\ln(X)$  ( $R^2=0.99$ )  
 (ここで、X はパーセンテージで表した硝酸濃度を、Y は 1% 硝酸濃度でのイオン強度に対するパーセンテージを表す。)

Cr と Pb のイオン強度が増加した理由として添加した酸中の不純物の影響が考えられたので、純水に硝酸のみを添加した試料の定性分析 (スキャン測定) を行ったところ、Pb の同位体比と一致するイオンと強度が観測され、硝酸に由来するものであることが判明した。

なお、Cr についての原因は不明である。

イオン強度が著しく減少した Se についてスキャン測定を行ったが  $(^{78}\text{Se}(\text{NO}_3))^+$ 、 $(^{80}\text{Se}(\text{NO}_3))^+$  などに由来する分子イオンは検出されなかったことから、Se が他のイオンに変化したためにイオン強度が低下したのではないことが判った。このことから Se、As 及び Cd のイオン強度の低下については、原子及びイオンの電子構造によるものと推察された。

原子構造に由来するイオン化エネルギーと電子親和力をみると、第一イオン化エネルギーは Cd : 8.99V, As : 9.81V, Se : 9.75V, とイオン化するには高エネルギーを要し、電子親和力は Cd : 0eV 未満, As : 0.8eV, Se : 2.0eV と Se の電子親和力が強くなっている<sup>5)</sup>。

これらのことから Cd, As 及び Se はプラズマ中で、一旦は正にイオン化するが、Se は速やかに電子付加が起こり電氣的に中性化するために質量分析計で検出されないものと考えられる。

## 4 まとめ

RF 出力を抑えたプラズマ条件下での ICP-MS による Cd, As 及び Se の分析においては、硝酸がイオン化を抑制し、数%オーダーの硝酸濃度の違いがイオン強度に影響する。

実試料の分析においては、硝酸を用いた酸分解等の前処理を行うため、残存する硝酸に注意を払う必要がある。

また、硝酸が Cd, As 及び Se のイオン強度に与える影響を数式化したところ、実測と良い一致をみた。

硝酸の影響はプラズマの RF 出力を高くし、ネブライザーガス流量を低くすることで抑制することができた。

## 引用文献

- 1) 日本工業標準会 (1998) : 工場排水試験方法 JIS K 0102, 日本規格協会
- 2) (株)日本水道協会 (2001) : 「上水試験方法, 2001 年版」
- 3) I. I. Stewart and J. W. Olesik. (1998) : Steady state acid effect in ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, 13, 1313-1320.
- 4) M. J. Cambell and A. Törvényi. (1999) : Non-spectroscopic suppression of zinc in ICP-MS in a candidate biological reference material. *J. Anal. At. Spectrom.*, 14, 1313-1316
- 5) 国立天文台編 (2004) : 理科年表 第 77 冊, 丸善

(2006 年 11 月, 第 33 回環境保全・公害防止研究発表会において一部発表)



## 硝酸性窒素による地下水汚染源調査

藤原 亮<sup>\*1</sup>, 望月 孝史<sup>\*2</sup>, 菅谷 和寿, 山田 功

Investigation for Sources of Groundwater Pollution by Nitrate and Nitrite Nitrogen.

Ryo FUJIWARA, Takashi MOCHIZUKI, Kazuhisa SUGAYA and Isao YAMADA

キーワード：地下水, 硝酸性窒素, ヘキサダイヤグラム, 施肥, キーダイヤグラム

### 1 はじめに

硝酸性窒素による地下水汚染の事例は全国的にあるが、硝酸性窒素を高濃度に含む地下水を摂取した場合、健康被害のおそれがあることから、地下水を飲用に用いている地域については、特に重点的に対策を講じる必要がある。茨城県が実施している地下水概況調査では、毎年硝酸性窒素の環境基準超過率が10%を超え、全国平均を上回る状況にある。しかし硝酸性窒素による汚染の原因については不明な状態にあり、今回汚染原因究明の手段について実測値を用いて検討した。

### 2 方法

調査地点は土浦市田宮地区6地点、小高地区8地点、永井地区11地点及び対照地区2地点の計

27地点とした。対照地区は、それより山側に人家等が少なく人為的な影響が少ないと思われた地点として東城寺及び小野地区を選定した。

採水は既存の井戸から平成18年12月5日(火)から7日(木)まで3日間かけて行なった。

硝酸性窒素の分析にはイオンクロマトグラフを用いた。金属類についてはICP質量分析計を用い、その他の項目についてはイオンクロマトグラフを用いて分析を行なった。

### 3 結果

#### 3-1 地下水水質分析結果

地下水水質分析結果は表1のとおりである。硝酸性窒素について、検出範囲は不検出(<0.02mg/L)～51.0mg/Lであった。

表1 土浦市新治地域における地下水水質分析結果 (単位はpHとECを除いてmg/L)

検体名 項目	田宮地区	小高地区	永井地区	東城寺	小野
n	6	8	11	1	1
pH	6.6~7.4	6.1~6.7	5.7~6.6	5.9	6.1
EC	14.9~59.0	16.4~53.0	12.2~54.0	14.7	6.7
硝酸性窒素	5.2~51.0	<0.02~43.5	1.4~36.7	4.7	0.2
亜硝酸性窒素	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
アンモニア性窒素	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08
ナトリウム	9.5~20.7	10.6~60.8	9.2~29.9	11.8	9.6
カリウム	1.6~19.6	2.0~20.9	0.1~44.2	5.1	0.5
カルシウム	7.8~67.4	7.1~39.1	6.7~44.7	12.0	4.2
マグネシウム	3.3~37.4	4.5~16.9	4.2~20.0	4.3	1.4
フッ化物イオン	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
塩化物イオン	12.3~42.7	7.5~72.3	6.7~32.8	16.1	6.5
臭化物イオン	0.09~0.21	<0.05~0.14	<0.05~0.11	<0.05	<0.05
硫酸イオン	11.6~79.1	18.2~60.6	0.1~73.3	18.9	14.2
重炭酸イオン	20.9~143	22.3~155	4.2~91.8	18.5	16.2
亜鉛	0.0023~0.020	0.0062~0.041	0.0042~0.060	0.033	0.0088
銅	0.0008~0.020	0.0008~0.018	0.0040~0.13	0.0094	0.018

※1 県南地方総合事務所環境保全課

※2 廃棄物対策課

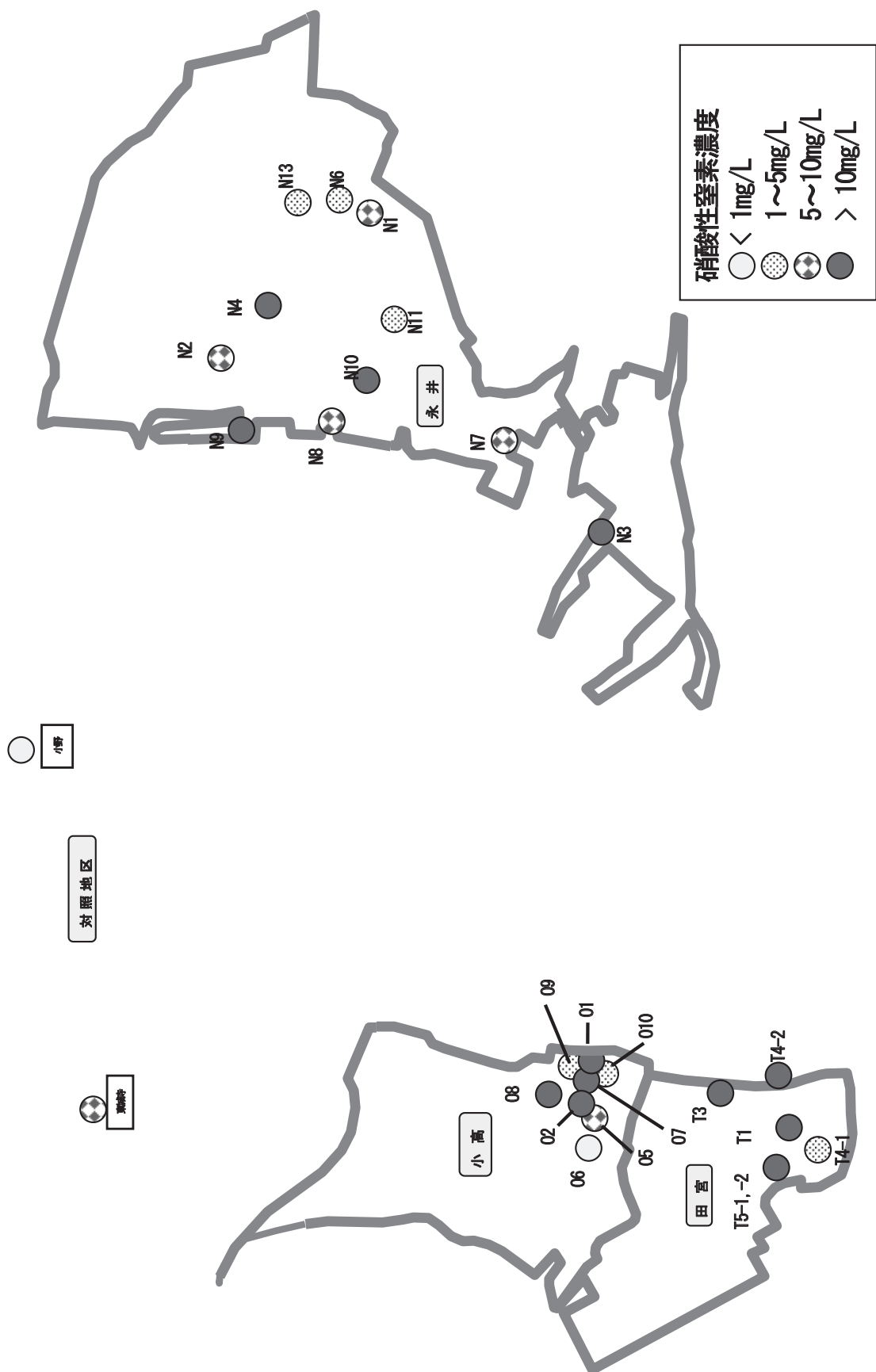


図1 調査地点一覧及び調査地下水における硝酸性窒素濃度分布

全調査地点一覧及び調査地下水における硝酸性窒素濃度分布を図1に示す。

地区別に見ると、田宮地区では6検体中5検体(83%)、小高地区では8検体中4検体(50%)、永井地区では11検体中4検体(36%)で環境基準(10mg/L)を超過した。

特に田宮地区は超過率が高く、1検体を除いて28.5～51.0mg/Lの濃度範囲であった。

なお、亜硝酸性窒素、アンモニア性窒素及びフッ化物イオンについては、全調査地点で不検出(<0.02mg/L又は<0.05mg/L)であった。

### 3-2 井戸、排水等状況聞き取り調査結果

井戸形状について、調査井戸は旧来の井戸に多く見られる堀井戸が多く、浅井戸が多かった。

井戸用途について、土浦市新治地域は水道普及率が89.9%(平成17年3月31日現在)であるものの、地下水を生活用としてだけでなく、飲用としても利用している世帯が多いことが分かった。

排水処理については、下水道普及率が78.7%(平成17年3月31日現在)であり、多くが下水処理による方法であったが、一部は浄化槽を利用しているほか、生活排水を水路等へ自然放流している世帯も見られた。

また、調査地点の周囲の土地利用は、主に農用地であり、家畜を飼育している農家もみられた。

## 4 考察

### 4-1 ヘキサダイアグラムによる検討

ヘキサダイアグラムの凡例を図2に示し、田宮地区、小高地区、永井地区及び対照地区それぞれにおける調査地下水のヘキサダイアグラムを図3～図6に示す。

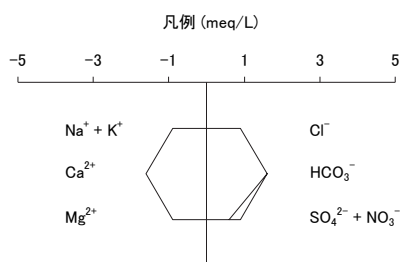


図2 ヘキサダイアグラムの凡例

### (1) 田宮地区

この地区は硝酸性窒素汚染が最も顕著であった地区である。T1, T5-1及びT5-2は $\text{Ca}^{2+}-(\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-)$ 型, T3及びT4-2は $\text{Mg}^{2+}-(\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-)$ 型, T4-1は $(\text{Na}^++\text{K}^+)-(\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-)$ 型のヘキサダイアグラムを示している。

これらのうち、形状が類似したT1, T4-2及びT5-2はほぼ同一の帯水層であると考えられる。この帯水層ではカルシウムイオン、マグネシウムイオン及び硝酸イオン当量濃度が高いことから、施肥の後に土壌の酸性化を中和する目的で用いられた、カルシウムとマグネシウムを主成分とする苦土石灰の影響を受けていると推測される<sup>1)</sup>。

T3はこれらと比較すると若干形状が異なるが、マグネシウムイオン及び硝酸イオン当量濃度が高いことから、同様に苦土石灰の影響を受けていると考えられる。また、硫酸イオン当量濃度も無視できず、苦土石灰のほかに主要な窒素肥料である硫酸による施肥の影響も推測される<sup>1)</sup>。

T5-1は更に硫酸イオン当量濃度が高く、硫酸による施肥の影響が考えられる。

一方、T4-1は各イオン当量濃度が低く、井戸の所有者に対する聞き取り調査で「雨水が地下水にたまる」との話を聞いたことなどから降水が浸透してから比較的短時間で湧出した雨水に近い地下水であると思われる。

### (2) 小高地区

O2, O5, O7, O8及びO10は $(\text{Na}^++\text{K}^+)-(\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-)$ 型, O1は $\text{Ca}^{2+}-(\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-)$ 型, O6は $(\text{Na}^++\text{K}^+)-\text{HCO}_3^-$ 型, O9は $\text{Mg}^{2+}-(\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-)$ 型のヘキサダイアグラムを示している。

これらのうち、O2, O5, O7, O8及びO10の5井戸の地下水のヘキサダイアグラムは似た形状をしている。これらはナトリウムイオン、カリウムイオン及び硝酸イオン当量濃度が高い傾向を示しており、施肥の影響を受けている帯水層であると考えられる。O9はこれらと比較すると、ナトリウムイオン及びカリウムイオン当量濃度に比べカルシウムイオン及びマグネシウムイオン当量濃度が高いことから、硫酸による施肥及び苦土石灰による影響の可能性が考えられる。しかし、硝酸性窒素による汚染は比較的少ない帯水層である。

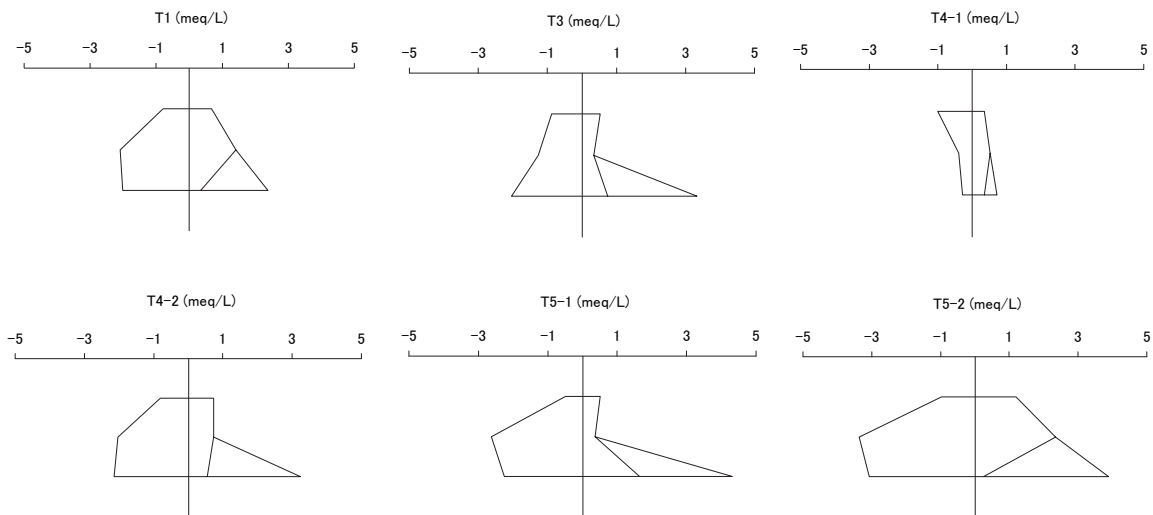


図3 田宮地区における調査地下水のヘキサダイアグラム

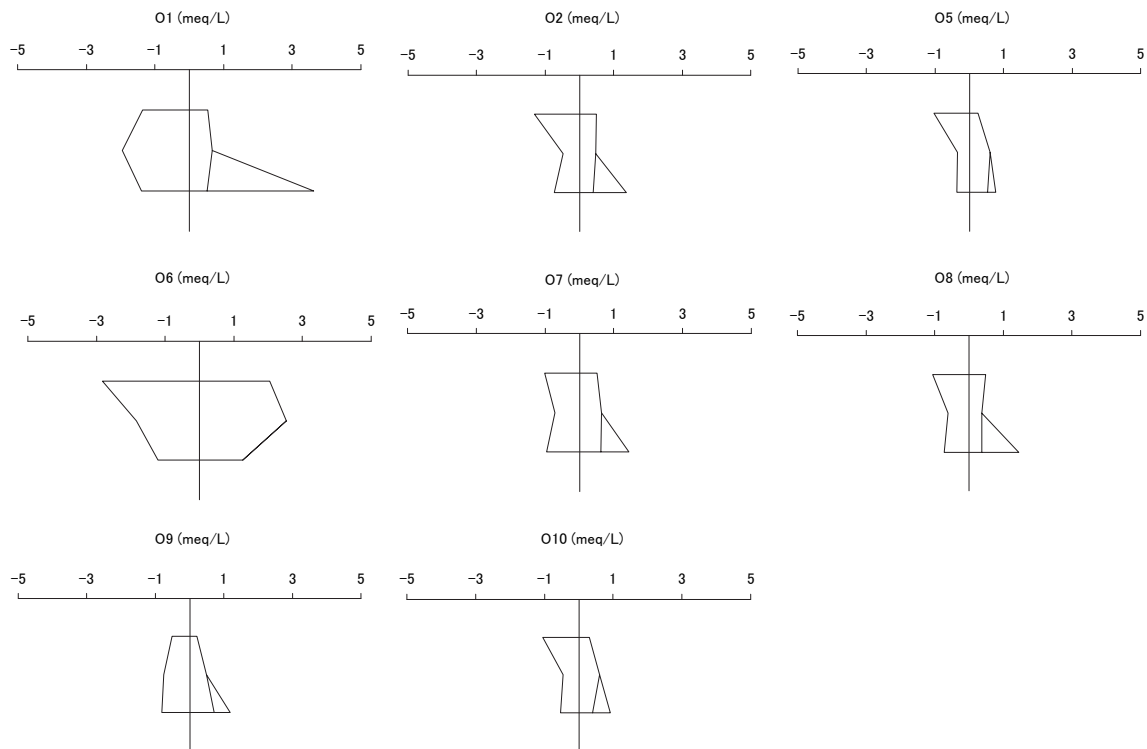


図4 小高地区における調査地下水のヘキサダイアグラム

O1は先述のT1, T4-2及びT5-2とほぼ同じ形状をしており、硫酸による施肥及び苦土石灰の影響が考えられる。

O6は各イオンが高濃度で検出されたものの硝酸イオンは全く検出されず、他とは全く異なるヘキサダイアグラムを示した。硝酸イオンの消失の原因として、帯水層において自然浄化(脱窒)作用を受ける例が報告されている<sup>2)</sup>。この調査地下水では、他では確認されなかった色度及び臭気を確認され、またナトリウムイオン及び塩化物イオ

ン当量濃度が高いことから、生活排水が混入した可能性がある。

### (3) 永井地区

この地区は田宮・小高地区ほど硝酸性窒素による汚染が確認されなかった地区である。N1, N4, N9, N10及びN13は $(\text{Na}^+ + \text{K}^+) - (\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 型, N3, N6及びN11は $\text{Mg}^{2+} - (\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 型, N7及びN8は $\text{Mg}^{2+} - \text{HCO}_3^-$ 型, N2は $(\text{Na}^+ + \text{K}^+) - \text{HCO}_3^-$ 型のヘキサダイアグラムを示した。

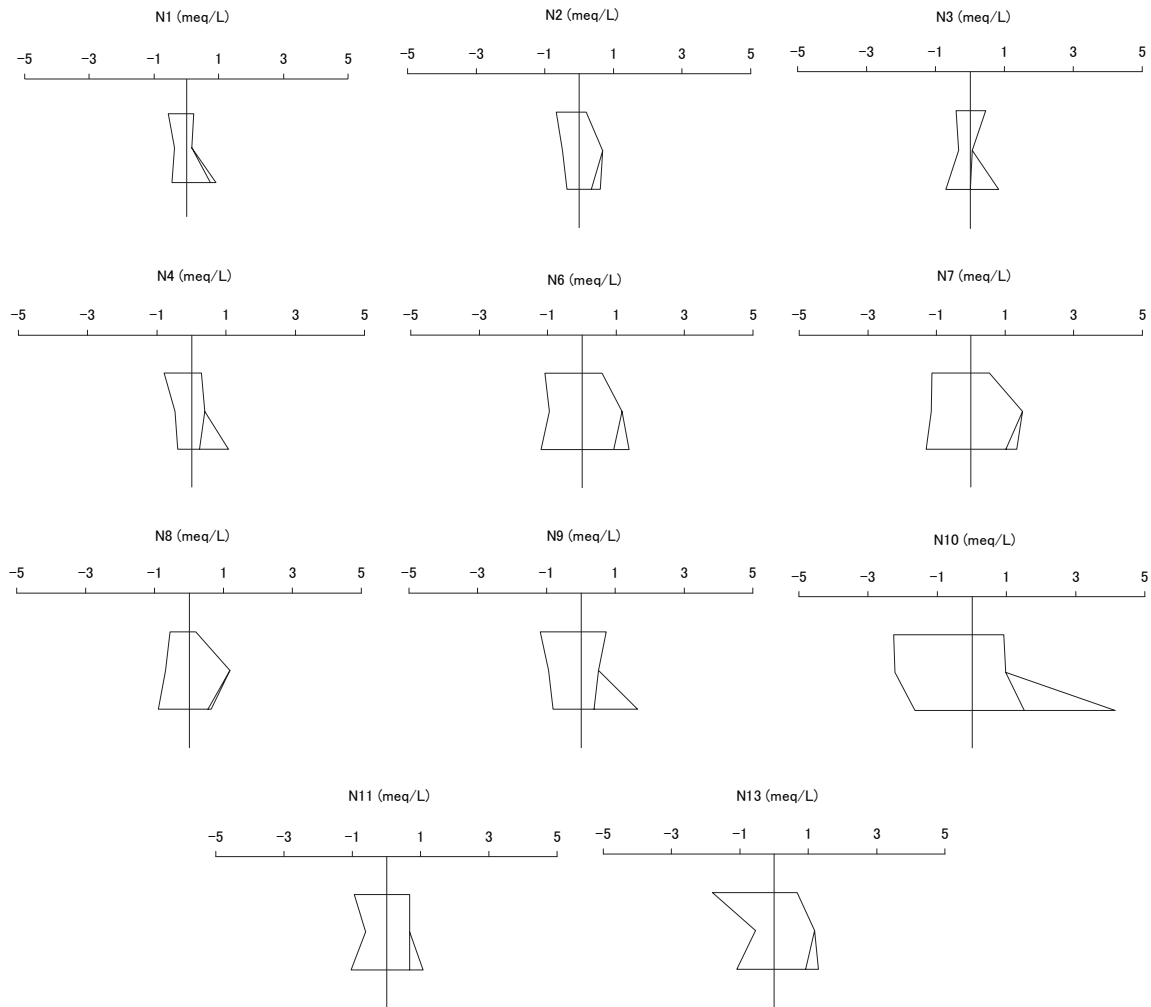


図5 永井地区における調査地下水のヘキサダイアグラム

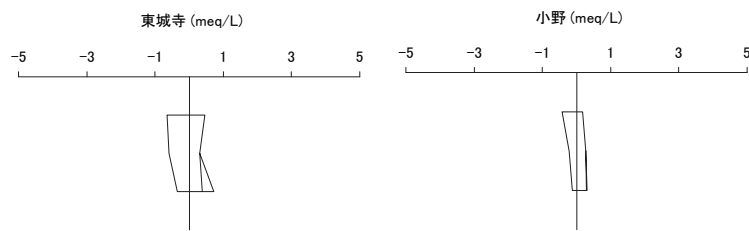


図6 対照地区における調査地下水のヘキサダイアグラム

N3は硝酸イオン当量濃度が高いが、他の各イオン当量濃度は低く特殊な帯水層である。N4及びN9はナトリウムイオン、カリウムイオン及び硝酸イオン当量濃度が高い傾向を示しており、施肥の影響が考えられる。

N10はこれら各イオンのほか、更にカルシウムイオン、マグネシウムイオン及び硫酸イオン当量濃度も高いことから、硫酸による施肥及び苦土石灰の影響も受けていると推測される。

その他の調査地下水は、いずれも硝酸イオン当

量濃度は低く、汚染の程度は低い。

この地区は、田宮・小高地区に比べ大きな地積を有することから、各調査地下水のヘキサダイアグラムの形状がそれぞれ異なっており、複数の帯水層や汚染源が存在していると考えられる。

#### (4) 対照地区

対照地区（東城寺及び小野）における調査地下水のヘキサダイアグラムを図6に示す。図1のとおり、東城寺は田宮・小高地区から北、また

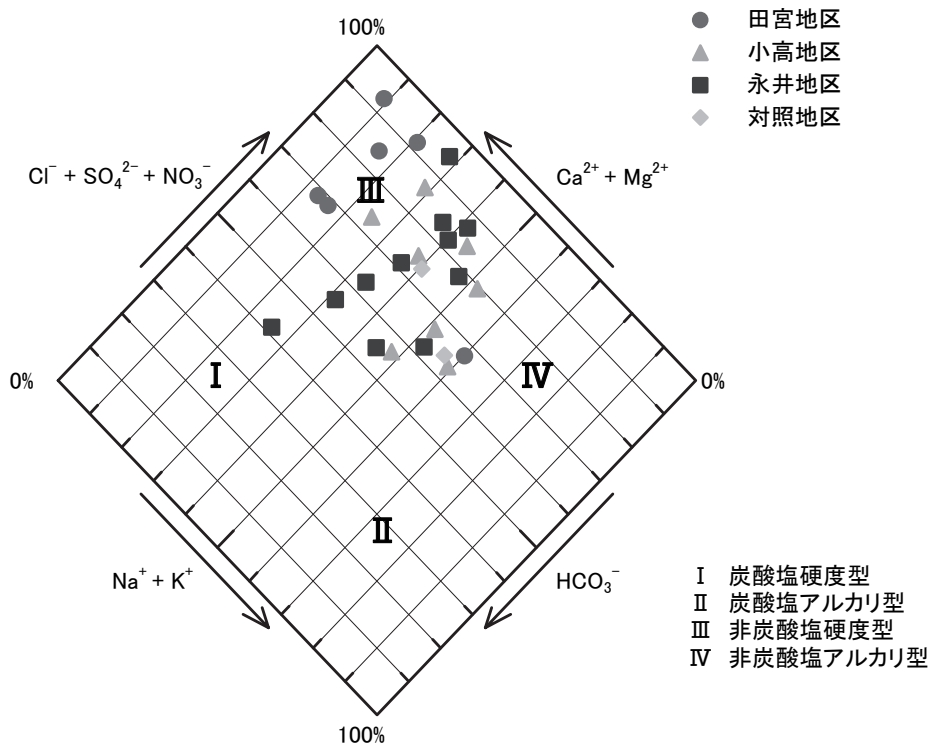


図7 全調査地下水のキーダイヤグラム

小野は永井地区から北西の山地斜面に位置している。図6より東城寺、小野ともに  $(\text{Na}^+ + \text{K}^+) - (\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$  型のヘキサダイヤグラムを示している。小野は各イオン当量濃度が低く、形状が扁平である一方、東城寺は若干施肥等による影響を受けていると思われるが、いずれも比較的汚染を受けていない帯水層であることが分かる。

#### 4-2 キーダイヤグラムによる検討

全調査地下水のキーダイヤグラムを図7に示す。一般的に地下水は、人為的影響を受けていない場合は図中のII側の炭酸塩アルカリ型に、また人為的影響を受けた場合はIII側の非炭酸塩硬度型に移ることが多いと言われている<sup>1)</sup>。本調査では、一部の検体を除いてIIIの非炭酸塩硬度型に分類された。それ以外の検体でもIIIの非炭酸塩硬度型に近いところに位置している。これはヘキサダイヤグラムでも示されるように、多くが高い硝酸イオン及び硫酸イオン当量濃度によるものと思われ、人為的影響を受けていると推定することができる。

#### 4-3 濃度相関マトリックスによる検討

全調査地下水 (O6は除く) における濃度相関マトリックスを表2、田宮地区及び小高地区における濃度相関マトリックスを表3、また永井地区における濃度相関マトリックスを表4に示す。田宮地区及び小高地区は、近接している地区のため一つの表にまとめた。なお、表2及び表3でO6を除外したのは、この地下水では全く硝酸イオンが検出されなかったのに対し、他の各イオンは高濃度で検出されるなど、他の調査地下水とは全く異なる傾向を示していたためである。

表2より、硝酸性窒素と0.8以上の高い相関を示している成分は、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、臭化物イオン及び電気伝導率 (EC) である。カルシウムイオン及びマグネシウムイオンは、先述のとおり硫酸等による施肥の後に土壌の酸性化を防ぐ目的で散布された苦土石灰によるものと考えられる。臭化物イオンは、含臭素系農薬、又は塩化カリウム、硫酸カリウム、消石灰等の肥料に含まれる不純物によるものと考えられる<sup>3)</sup>。亜鉛及び銅は、成長促進・飼料効率改善及び下痢防止のために豚用配合飼料中に添加される金属であるが、本調査では硝酸性窒素等の項目に

ついて、いずれとも相関は見られなかった。

表3及び表4より地区別に相関を見ると、田宮・小高地区では硝酸性窒素とカルシウムイオン、マグネシウムイオン、臭化物イオンとの相関が表2よりも更に高く、汚染には苦土石灰、肥料等が深く関連していることを裏付けている。

## 5 まとめ

ヘキサダイアグラム、キーダイアグラムにより今回の調査データを検討した結果、人為的汚染と考えられる。

## 引用文献

- 1) 環境省水環境部地下水・地盤環境室 (2002)：硝酸性窒素による地下水汚染対策の手引
- 2) 水尻正博, 藪崎志穂, 田瀬則雄, 辻村真貴 (2006)：茨城県つくば市における湧水の特徴. 筑波大学陸域環境研究センター報告, 7, 15-29
- 3) 小西浩之, 矢口久美子, 近藤治美, 鈴木俊也, 中川順一, 真木俊夫 (2001)：多摩地域における地下水中の臭化物の実態調査. 東京衛研年報, 52, 240-244

表2 全調査地下水の濃度相関マトリックス (O6を除く)

	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Zn	Cu	EC
NO <sub>3</sub> -N	0.20	0.22	0.90	0.86	0.70	0.84	0.21	0.32	-0.39	-0.36	0.83
Na <sup>+</sup>		0.40	0.20	0.28	0.61	0.48	0.27	0.47	-0.09	-0.02	0.41
K <sup>+</sup>			0.15	0.01	0.28	0.14	0.37	0.08	0.12	-0.14	0.38
Ca <sup>2+</sup>				0.93	0.74	0.86	0.38	0.58	-0.28	-0.21	0.93
Mg <sup>2+</sup>					0.77	0.85	0.36	0.60	-0.26	-0.19	0.84
Cl <sup>-</sup>						0.85	0.21	0.62	-0.20	-0.20	0.81
Br <sup>-</sup>							0.17	0.64	-0.27	-0.13	0.87
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>								0.11	0.07	0.09	0.43
HCO <sub>3</sub>									0.06	0.15	0.62
Zn										0.50	-0.22
Cu											-0.19

n=27 r=0.381 (5%)

表3 田宮・小高地区における調査地下水の濃度相関マトリックス (O6を除く)

	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Zn	Cu	EC
NO <sub>3</sub> -N	0.22	-0.32	0.92	0.92	0.80	0.90	0.19	0.50	-0.27	-0.72	0.84
Na <sup>+</sup>		0.05	0.02	0.13	0.42	0.36	-0.55	0.33	-0.22	-0.10	0.12
K <sup>+</sup>			-0.45	-0.63	-0.35	-0.30	-0.34	-0.29	0.56	0.63	-0.26
Ca <sup>2+</sup>				0.95	0.82	0.87	0.25	0.66	-0.33	-0.68	0.94
Mg <sup>2+</sup>					0.84	0.86	0.24	0.61	-0.40	-0.75	0.82
Cl <sup>-</sup>						0.94	-0.21	0.82	-0.19	-0.41	0.81
Br <sup>-</sup>							-0.13	0.73	-0.25	-0.54	0.88
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>								-0.42	-0.19	-0.28	0.11
HCO <sub>3</sub>									-0.28	-0.27	0.68
Zn										0.50	-0.26
Cu											-0.55

n=14 r=0.532 (5%)

表4 永井地区における調査地下水の濃度相関マトリックス

	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Zn	Cu	EC
NO <sub>3</sub> -N	0.39	0.77	0.80	0.49	0.68	0.51	0.40	-0.08	-0.38	-0.30	0.77
Na <sup>+</sup>		0.51	0.56	0.66	0.79	0.90	0.64	0.56	-0.13	-0.16	0.73
K <sup>+</sup>			0.79	0.66	0.65	0.50	0.74	0.30	-0.01	-0.22	0.87
Ca <sup>2+</sup>				0.81	0.70	0.70	0.78	0.47	-0.07	-0.03	0.94
Mg <sup>2+</sup>					0.80	0.71	0.81	0.69	0.15	0.04	0.88
Cl <sup>-</sup>						0.80	0.58	0.29	-0.27	-0.25	0.83
Br <sup>-</sup>							0.66	0.53	-0.13	0.12	0.80
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>								0.65	0.21	0.09	0.85
HCO <sub>3</sub>									0.44	0.29	0.51
Zn										0.52	-0.06
Cu											-0.08

n=11 r=0.602 (5%)