

ISSN: 0389-0082

CODEN: HIHODB

s 3 4 1 k

広島県環境センター研究報告

第 3 号

BULLETIN
OF
HIROSHIMA PREFECTURAL RESEARCH CENTER
FOR
ENVIRONMENTAL SCIENCE

No. 3

1982

広島県環境センター

HIROSHIMA PREFECTURAL RESEARCH CENTER
FOR
ENVIRONMENTAL SCIENCE
HIROSHIMA, JAPAN



目 次

報 文

大気汚染の短期予測(第2報)

— オキシダント最高濃度の当日予測について —

瀬戸信也, 笹倉兼夫 1

広島湾の底泥をめぐる物質の代謝及びその動態的挙動(第1報)

— 底泥中の有機物, 栄養塩類の垂直分布及び季節的变化について —

清木 徹, 井沢博文 7

海底泥における無機リンの形態別定量法の検討

井沢博文, 清木 徹 19

海面埋立計画区域における底生動物調査

— 多毛類 *Lumbrineris longifolia* の指標性並びに地点間の類似性 —

榊 美代子 26

資 料

環境情報のメッシュデータ化とその利用について

— 地質図のメッシュデータ化とデータ特性 —

調枝勝幸 34

河川の自浄作用に関する研究(第4報)

— 実験槽内における河川水中の有機成分の分解性について —

田口 哲 45

河川の自浄作用に関する研究(第5報)

— 都市小河川における河床付着物の現存量について —

田口 哲, 榊 美代子 49

生活排水に関する研究(第3報)

— 各種洗剤の汚濁負荷量と河川水中での分解 —

橋本敏子, 田口 哲, 近藤 啓 55

広島県内の主要河川および港湾における

直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS)汚染

岡本 拓, 白根義治 60

広島湾の物質循環機構の解明に関する研究(第1報)	
- 水質環境因子(栄養塩類を除く)垂直分布の季節変化について -	
伊達悦二, 星野 響	66
広島湾の物質循環機構の解明に関する研究(第2報)	
- 栄養塩類の季節変化について -	
伊達悦二, 星野 響	72
栄養塩類測定のための試水の保存(第1報)	
- 実験室内での保存処理について -	
星野 響, 清木 徹	82
かき殻洗浄残渣を利用した地御前干潟造成に関する底生動物相調査	
榎 美代子	87
アセトンシアンヒドリンの分析法の検討と水中での分解について	
白根義治	91
水質および底質中のイソホロンとホロンの微量分析法	
岡本 拓, 白根義治	95

CONTENTS

Originals

- Short-Term Forecast of Air Pollution. II. Statistical Forecast of the Maximum Oxidant Concentration on Date..... Sinya Seto and Kaneo Sasakura 1
- Metabolism and Dynamic Circulation of Materials around Marine Sediments in Hiroshima Bay. I. Vertical Distributions and Seasonal Variations of Organic Matters and Nutrients in Sediments..... Tohru Seiki and Hirofumi Izawa 7
- Investigation of Fractionation Methods of Inorganic Phosphorus in Near-Shore Sediments Hirofumi Izawa and Tohru Seiki 19
- Study of Macrobenthic Communities for Reclamation Project Regions in Hiroshima Prefectural Sea Area: *Lumbrineris longifolia* (Polychaeta) as Indicator of Marine Environmental Condition, and Similarity of Macrobenthic Communities in Sampling Stations..... Miyoko Sakaki 26

Reports

- Encoding of Environmental Information by the Mesh Method and its Application to Computer-Aided Analysis: Geological Mesh-Data from Hiroshima Prefectural Geological Map..... Katsuyuki Choshi 34
- Studies on Self-Purification in Natural Water. IV. Degradation of Organic Substances of River Water Stored in Experimental Tank..... Satoshi Taguchi 45
- Studies on Self-Purification in Natural Water. V. Standing Crops of Attached Substances in Small Urban River..... Satoshi Taguchi and Miyoko Sakaki 49
- Studies on Household Waste Water. III. Pollutant Load and Degradation of Detergents in River Water..... Toshiko Hashimoto, Satoshi Taguchi and Hajime Kondo 55
- Pollution of Linear Alkylbenzene Sulfonates (LAS) in River and Coastal Area in Hiroshima Prefecture..... Taku Okamoto and Yoshiharu Shirane 60
- Studies on Material Circulation in Hiroshima Bay. I. Seasonal Changes in Water Environmental Factors..... Etsuji Date and Kyo Hoshino 66
- Studies on Material Circulation in Hiroshima Bay. II. Seasonal Changes in Nutrients Etsuji Date and Kyo Hoshino 72
- Preservation of Water Samples for Determination of Nutrients. I. Treatment for Preservation in the Laboratory..... Kyo Hoshino and Tohru Seiki 82
- Study of Macrobenthic Communities for Tideland Development in Jigozen by Utilization of Wastes Washed away by Straining Oysters with Water-Jets..... Miyoko Sakaki 87

Studies on Determination and Decomposition of Acetone Cyanohydrin in Water	Yoshiharu Shirane..... 91
Determination of Isophorone and Phorone in Environmental Water and Sediment	Taku Okamoto and Yoshiharu Shirane..... 95

(報文)

大気汚染の短期予測(第2報)

—オキシダント最高濃度の当日予測について—

瀬戸信也, 笹倉兼夫

(1982年1月11日受理)

Short-Term Forecast of Air Pollution. II.

Statistical Forecast of the Maximum Oxidant Concentration on Date

Sinya SETO and Kaneo SASAKURA

A study has been made on the forecast of the daily maximum oxidant concentration, particularly of the high concentration, by using a stepwise multiple regression procedure. The models were developed by use of pollutant and meteorological data. In the areas studied here (Fukuyama, Kannabe, Onomichi), local wind systems in a day period are classified in three types, i. e. SE-ly sea breeze, SW-ly sea breeze, and non-sea breeze. The high oxidant concentration appears on the SE-ly sea breeze day. Therefore, the models were made for the day of this type. The most significant variables are initial oxidant concentration at each area, visibility, and mean wind velocity through the upper layer.

The resulting correlation coefficients were in the range of 0.82-0.88 for the year in which models were made, and in the range of 0.57-0.68 for the year models applied. It seems that these models can be employed for the forecast of the maximum oxidant concentration on date.

1. はじめに

筆者らは、翌日のオキシダント最高濃度の予測については前報¹⁾で報告しているが、本報は当日のオキシダント最高濃度を予測することを目的としている。オキシダント日最高濃度の統計的予測モデルは、これまでに多数報告されている。例えば、Aronら²⁾は、上層気温、混合層高度、気圧傾度、汚染物質初期濃度を用いた重回帰モデルを、Wolffら³⁾は、流跡線解析により汚染物質の移流効果を組み込んだ重回帰モデルを報告している。広島県東部の瀬戸内沿岸地域では、春から秋にかけての海陸風が卓越する日にオキシダント高濃度が出現することが多い。海風は、海岸沿いの発生源から排出される汚染物質を内陸部へ輸送するため、海風が当地域の汚染現象を特徴づける主要な因子と推測し、予測日を3種類の局地風系に分類した。そして、高濃度が出現する南東系海風日を対象に予測モデルを作成した。予測計算を行った結果、当モデルは、オキシダント日最高濃度の予測に実用化できると考えるので報告する。

なお、本計算は HITAC M-160II システム統計計算ライブラリ中のプログラム名称「SSTW」⁴⁾で行った。

2. 予測方法

ステップワイズ回帰を用いて説明変数を逐次選択しモデルを作成した。予測式を次に示す。

$$Y = C + A_1 \cdot X_1 + A_2 \cdot X_2 + \dots + A_n \cdot X_n + \epsilon \quad (1)$$

ここで、 Y は目的変数、 X_n は n 番目の説明変数、 A_n は X_n の偏回帰係数、 C は定数、 ϵ は残差である。

予測に用いる変数を Table I に示す。

なお、Table I 中の下層気温差、上層気温差、下層平均風速、および上層平均風速は、環境庁が広島で行った気象調査から得られたものであるが、これらの変数は広域性を持っているので対象地域にも適用できると考えた。

(1)式は、目的変数と説明変数の線形性を仮定しているが、非線形な関係もできるだけ表現させるため、目的変数と各説明変数の散布図を作成し、両者の関数型を調べた。その結果、下層平均風速と上層平均風速は対数変換したものを、視程はべき乗したものを、それぞれ説明変数に追加した。なお、視程のべき係数は、予測計算時に試行錯誤的に決定した。

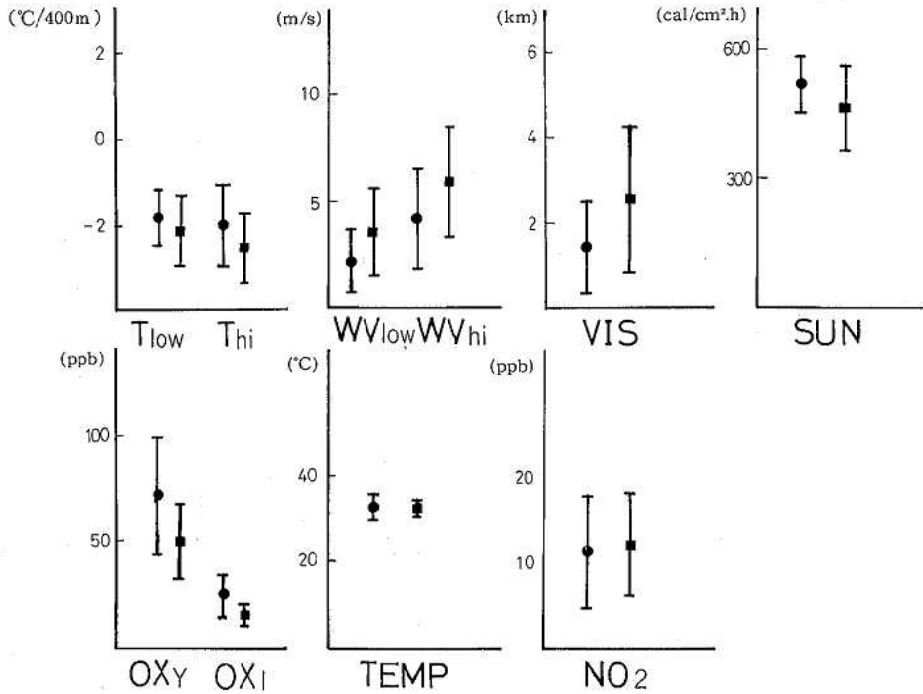


Fig. 4. Mean value and standard deviation of variables on SE-ly sea breeze days and other's days in Fukuyama area in 1978

●: SE-ly sea breeze days, ■: SW-ly sea breeze days and non-sea breeze days

Table II. Forecasting models

Area	Forecasting equations
Fukuyama	$[OXM]=152.4-50.761\log[WWhi]-25.87[VIS]^{0.33}+1.34[OXI]+27.541\log[WVlow]-0.64[NO2]$
Case 1 Kannabe	$[OXM]=-47.8-0.76[WWhi]-11.78[VIS]^{0.33}+1.33[OXI]+0.59[Tlow]+26.881\log[WVlow]+0.24[TEMP]+4.05[NO2]$
Onomichi	$[OXM]=123.2-52.421\log[WWhi]-17.12[VIS]^{0.33}+0.84[OXI]+24.491\log[WVlow]+0.21[OXY]$
Case 2 Fukuyama	$[OXM]=141.4-44.861\log[WWhi]-23.51[VIS]^{0.33}+1.20[OXI]+21.831\log[WVlow]$
Kannabe	$[OXM]=73.9-0.55[WWhi]-12.38[VIS]^{0.33}+1.62[OXI]$
Onomichi	$[OXM]=137.6-40.421\log[WWhi]-15.95[VIS]^{0.33}+1.16[OXI]$

Case 1: Forecasting model in case of F value is small

Case 2: Forecasting model in case of F value is large

Table III. Relationship among high oxidant concentrations and three most significant variables: [VIS], [WV_{hi}], [OXI]

Area	Number of days [WWhi] < 4 m/s	Number of days [VIS] < 10 km	Number of days [OXI] ≥ 30 ppb	Number of days [OXM] ≥ 80 ppb
Fukuyama	15	16	14	20
Kannabe	17	17	15	22
Onomichi	5	8	1	10

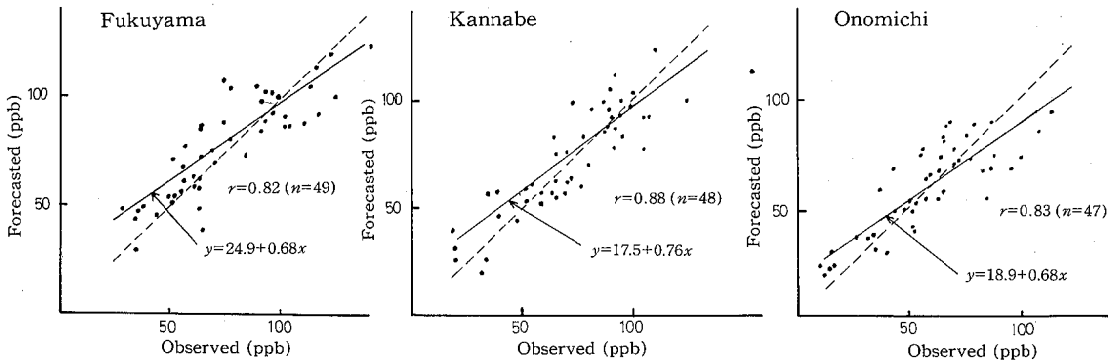


Fig. 5. Relationship between observed and forecasted oxidant concentration in 1978 The forecast was made on SE-ly sea breeze days using Case 1 model in Table II

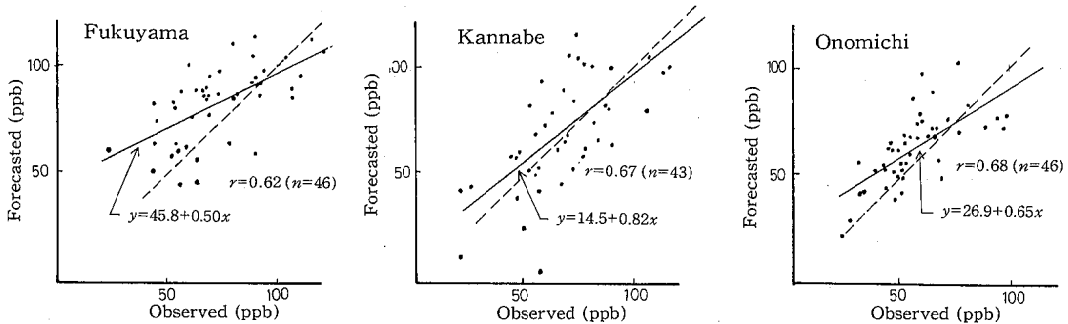


Fig. 6. Relationship between observed and forecasted oxidant concentration in 1979 Case 2 model in Table II, is applied on SE-ly sea breeze days

そこで目的変数と説明変数中の汚染物質濃度を対数変換した後、重回帰モデルを作成したが良好な結果は得られなかった。次に、両モデルを1979年のデータに適用してみた。1979年の対象日を、モデル作成年と同一方法で風系分類し、I型風系日を対象としてCase 2のモデルを用いてオキシダント日最高濃度を予測した結果を、Fig.6に示す。重相関係数は、0.62から0.68である。また、Case 1のモデルを用いて予測した場合の重相関係数は、0.57から0.68である。このように、両モデルともに、モデル適用年度での適合性はモデル作成年度と比べて低下している。これは、シノプティックな気象現象の経年変化がモデルの変数に入っていないためと推測される。次に風系分類の効果をみるため、1978年に福山地区でオキシダント日最高濃度が80 ppb以上となった日を対象として、Case 1のモデルと、すべての風系日を対象として作成したモデルを比較した結果をFig. 7に示す。20例中の16例はCase 1による予測値の方が実測値に近く、Case 1のモデルが高濃度域での適合性に、より優れていることがわかる。このことは、風系分類をしてI型風系日のみを対象にモデルを作成したことの妥当性を示唆している。

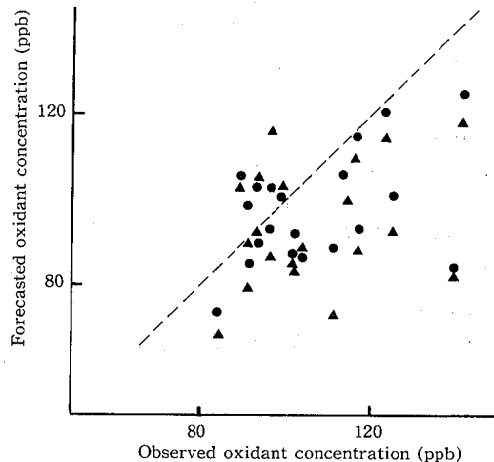


Fig. 7. Comparison of forecasted oxidant concentration between Case 1 model in Table II and the model applied to all days, for the day on which the maximum oxidant concentration is higher than 80 ppb in Fukuyama

●: Case 1 model, ▲: The model applied to all days

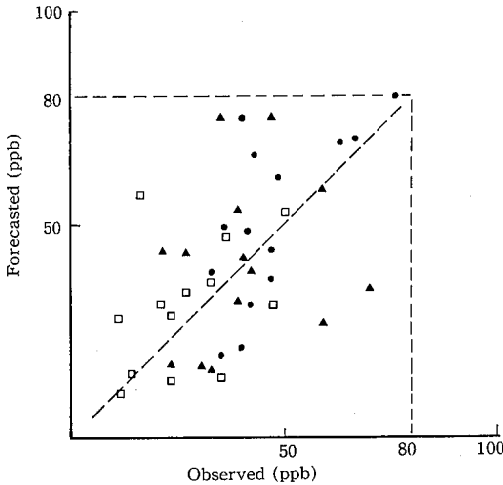


Fig. 8. Relationship between observed and forecasted oxidant concentration on both SW-ly sea breeze days and non-sea breeze days in 1978, using Case 2 model in Table II

●: Fukuyama, ▲: Kannabe, □: Onomichi

4.3 予測モデルの運用

毎日の予報業務に、Case 1, Case 2 のモデルを使用する場合は、予報当日の朝に、当日がどの風系に属するかを予測しなくてはならない。しかし、当日の13時から16時までの風向を予測することは容易ではない。そこで試みに1978年を対象として、Case 2のモデルをII型およびIII型風系日に適用した結果をFig. 8に示す。実測値、予測値ともに80 ppb以下となっており、本報は高濃度域の予測に重点を置いているので、II型、III型風系日に、このモデルを適用しても支障ないであろう。また、Case 1, Case 2のモデル中の説明変数で予測を必要とするのは最高気温のみであるが、これについては気象官署の予報を利用することができる。なお長期間にわたって、これらのモデルを適用し、予測精度が低下した場合には、モデルの更新をすることが必要であろう。以上のことから、本報で検討した重回帰モデルを用い

た予測方式は、モデルの構造が簡易であること、運用が容易であることから、オキシダント日最高濃度の当日予測方式として実用化できると考える。

5. まとめ

広島県東部の瀬戸内沿岸地域を対象に、オキシダント日最高濃度の予測を行なった結果は、次のとおりである。

- 1) 調査地域での1日の局地風系は、南東系海風、南西系海風、および海風非出現の3種類に分類され、オキシダントが高濃度となるのは南東系海風日である。
- 2) オキシダント日最高濃度に有効な変数は、上層平均風速、視程、オキシダント初期濃度である。
- 3) Case 1, Case 2のモデルを用いた場合の重相関係数は、モデル作成年で0.82から0.88、モデル適用年で0.57から0.68であり、これらのモデルはオキシダント日最高濃度の予測に適用できると考える。

参考文献

- 1) 瀬戸信也, 笹倉兼夫, 大気汚染の短期予測—翌日のオキシダント最高濃度の予測について—, 広島県環境センター研究報告, 1, 58-62 (1980).
- 2) R. H. Aron, Statistical Forecasting Models: II. Oxidant Concentrations in the Los Angeles Basin, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **28**, (7), 684-688 (1978).
- 3) G. T. Wolff, P. J. Liroy, An Empirical Model for Forecasting Maximum Daily Ozone Levels in the North-eastern U. S., *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **28**, (10), 1034-1038 (1978).
- 4) 日立製作所, NDOS/EDOS-MSO, SPL 統計計算ライブラリ機能編 (8,000-7-041), pp. 107-120.
- 5) 佐橋 謙, 岡山周辺の海陸風について, *天気*, **25**, (5), 357-363 (1978).
- 6) 土肥静幸, 笹倉兼夫, 瀬戸信也, 沿岸地域における混合層高度 (Lid) について, 1981, 大気汚染学会講演要旨集, p. 360, 1981. 11, 秋田.

広島湾の底泥をめぐる物質の代謝及びその動態的挙動 (第1報)

—底泥中の有機物, 栄養塩類の垂直分布及び季節的变化について—

清木 徹, 井澤博文

(1982年3月20日受理)

Metabolism and Dynamic Circulation of Materials around Marine Sediments in Hiroshima Bay. I.

Vertical Distributions and Seasonal Variations of Organic
Matters and Nutrients in Sediments

Tohru SEIKI and Hirofumi IZAWA

It is important to investigate the vertical distributions and seasonal variations of organic compounds and nutrients in sediments for estimating the regeneration of nutrients from sediments.

Although the productivity of phytoplankton in near-shore of northern Hiroshima Bay is more remarkable than in offshore, any difference in concentrations of organic matters in mud particles was not found. However, the nutrient concentrations in interstitial waters were lower in near-shore by a factor of 2 than in offshore, which suggests release of nutrients from the sediments into the overlying water occurs more actively in near-shore.

The magnitudes and seasonal variations of nutrient concentrations in interstitial waters indicate that the regeneration of nutrients from the sediments was specially made in the form of $\text{NH}_4\text{-N}$ and $\text{PO}_4\text{-P}$. Both concentrations of $\text{NH}_4\text{-N}$ and $\text{PO}_4\text{-P}$ in interstitial waters increase in summer at upper layers and become several hundred times as high as those in the overlying water.

On the contrary to those changes in interstitial waters, the $\text{PO}_4\text{-P}$ concentrations of mud particles reveal a tendency of decrease in summer at upper 10 cm-layers and of increase in winter when aerobic layer recovers at the surface.

Those seasonal variations of $\text{PO}_4\text{-P}$ concentrations in mud particles and interstitial waters indicate that there may be a sizable quantity of inorganic phosphorus of easily soluble forms at the upper layers in sediments and that their distributions and seasonal variations become particularly significant for the release of inorganic phosphorus from sediments.

1. 緒 言

現在、瀬戸内海において富栄養化現象が進行し、大規模な赤潮が発生するなど深刻な環境問題となっている。これら海域の富栄養化機構を解明していく上で、内部生産された有機態窒素や磷の底泥への堆積や、底泥中でのこれら有機物の代謝により再生される栄養塩類の水中への回帰量を把握することは重要な問題である。海水—底泥界面におけるこれらの相互作用に関する研究は、最近始まったばかりで、その重要性が指摘されているとこ

ろである。¹⁾

底泥中の有機物はバクテリアによる代謝分解を受けて無機化し、その結果間隙水中の栄養塩類は海水よりもかなり高い濃度になると言われている。²⁾底泥からの栄養塩類の溶出は、外洋などのように水深の深い所では、かなり定常的な挙動を示すことが考えられるが、内海のような比較的水深の浅い所における溶出は、春から夏にかけては海水が成層を形成するため、濃度拡散や潮流等による底層水のわずかな移流による拡散が主で、海水への影響は少ないものと推察される。しかし、秋から冬にかけて

は水温変化に伴う海水の上下混合により、間隙水中の栄養塩類が一気に表層まで運ばれるものと考えられる。また、このような物理的現象の他に、底泥表層での生物攪乱や底泥の酸化還元状態、泥温変化等も溶出を左右する重要な因子である。これら諸々の因子により、間隙水中の栄養塩濃度が季節的にかなり変化していることが考えられる。

最近、底泥の代謝モデルを用いて泥中の有機物や間隙水中の栄養塩濃度の垂直分布から、有機物の分解速度や栄養塩類の溶出速度を求める方法が検討されている。³⁻¹²⁾

このような底泥をめぐる有機物の代謝及び栄養塩類の再生を推定する上において、底泥及び間隙水中における各種物質の季節的な挙動を調べることは重要である。ここでは、底泥中の有機物及び間隙水中の栄養塩類の垂直分布と季節的な変化について検討を行ったので報告する。

2. 試料採取

2.1 採泥地点

採泥地点は、広島湾北部の汚染の状態が異なると考えられる沿岸部2地点、中間及び沖合部の各1地点で、それらの位置をFig. 1に示す。

沿岸部のSt. 1, 2は平均水深が15mで、湾の最北部より広島市の都市排水が流入し、水域の富栄養化が著しく、夏から秋にかけて慢性的に赤潮の発生が認められる地点である。沖合のSt. 4は平均水深が35mで、広島湾北

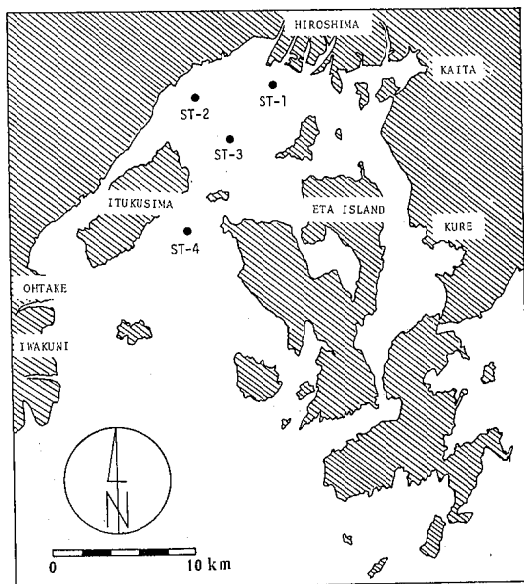


Fig. 1. Station locations.

部の海水と南部の比較的きれいな海水が交換する地点で、広島湾北部の水域の中では最も汚染の低い地点である。St. 3は平均水深が23mであり、両者の中間的な水質特性を有している。

2.2 採泥方法及び時期

採泥は190mm×500mmのアクリルシリンダーを用いて、ダイバーにより軟弱な表層を損なわないように注意して採取した。採取後、船上にて振動しても層が崩れないように上澄み液ごと密閉した。50cm以深の層は、離合社製ピストンコアラ (Type 2106 B No.12) を用いて採泥を行った。実験室に持ち帰った泥は、泥温に応じて翌日まで恒温室に保存した。

採泥時期は1980年2, 5, 7, 11月, 1981年3, 5, 8, 11月である。(但し、1980年7月のSt. 1の採泥はできなかった。)

3. 分析方法

ダイバーにより採取したコアは表層で密に(5mm間隙)下層にいくに従って粗く(最大5cm間隙)分取し、またピストンコアラの試料は、50~70, 80~100cmの2層を分取し、均一に混合して分析を行った。Table 1に各分析方法を示す。底泥のクロロフィル分解物(C.D.P.)は凍結乾燥後分析を行い、TOC, TON, T-P, PO₄-P, ILは、その後105°Cで乾燥した泥を用いて分析を行った。一方間隙水は遠心分離後ろ過し、NH₄⁻, NO₂⁻, NO₃-N, PO₄-P, DIC, DOC, DON, DOP等の測定を行った。

間隙水中のPO₄-Pは、底泥試料を分取後放置しておくとき泥への吸着が生じ濃度が減少するため(Fig. 2)、各層に切断後直ちに遠心分離を行った。また、遠心分離を

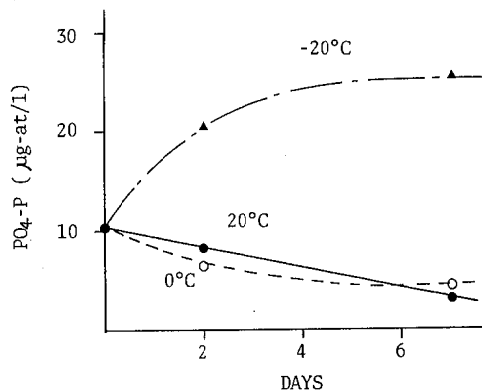


Fig. 2. Changes of PO₄-P concentrations in interstitial waters by storage conditions

Table I. Analytical methods for interstitial waters and mud particles

Pretreatment	Parameter	Analytical Method	Instrument
Interstitial water After centrifuging at 3000rpm for 20 minutes, filtrate supernatant with filter paper of 1 μ pore size.	NH ₄ -N	Indophenol method	Technicon co. autoanalyzer II
	NO ₃ -N	Diazotation method with Cu-Cd reductor	
	NO ₂ -N	Diazotation method	
	D O N	Kjeldahl method	
	PO ₄ -P	Molybdenum blue colorimetry	
	T - P	Molybdenum blue colorimetry after Koroleff ¹³⁾	
	T O C		
Mud particle After drying at 105°C, grind with mortar.	I L	Ignition loss at 550°C for 24 hours	Technicon co. Autoanalyzer II
	PO ₄ -P	Molybdenum blue colorimetry after boiling extraction with 1N Hydrochloric acid	
	T - P	Ignition method ¹⁴⁾	
	T O N		
	T O C		

行う際に上蓋のない遠沈管を用いると、間隙水の蒸発濃縮により濃度の増加が認められたため、ステンレス製の蓋付遠沈管を使用した。

遠心速度と時間による濃度変化の検討も行ったが、高速度で長時間遠心分離を行うとリン酸濃度が減少する傾向が認められたため (Fig. 3), 3000回転, 20分間の条件で分離操作を行った。

4. 結果及び考察

4.1 底泥有機物の垂直分布

底泥中の有機物濃度は、短期間での変化は認められなかったため、1980.2~1981.8までの7回分のデータを平均して垂直分布を求めた。

これらの垂直分布は、表層部で分解による減少が大きく、深度方向に対して指数的な減衰傾向を示した。

同一地点における水質は、沖合に比べ沿岸部の方が富栄養化が進行し、内部生産量もかなり大きい¹⁵⁾が、底泥中の有機物濃度については地点間の差はほとんど認められなかった (Fig. 4)。このことは、懸濁性有機物は主として沿岸域で生産されるが、沈降していく間に潮流によってよく混合され、沖合まで均一に分散されていることを示している。

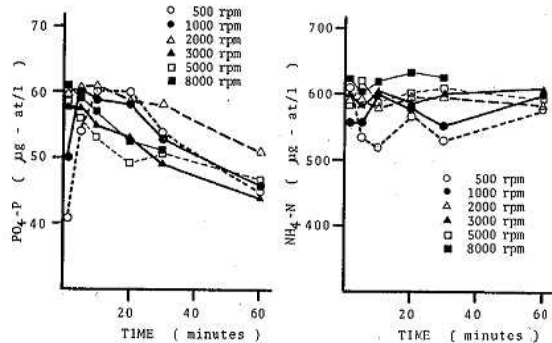


Fig. 3. Concentration changes of PO₄-P, NH₄-N in interstitial waters by centrifuging rates and times

Fig. 4 の垂直分布で示されるように、底泥中の有機物濃度は、下層 (1 m 層付近) ではほぼ一定になっており、分解性有機物の生物分解は完了しているものと考えられる。

この垂直分布の濃度勾配から、1 m 層の濃度が広島湾における各種有機物濃度のバックグラウンド値であると考えられる。そこで、各地点間に差が見られないので4地点を平均して求めたバックグラウンド値と底泥表層濃度から求めた最終分解率 (全有機物中に占める分解性物質の割合) を Table II に示す。

C. D. P. は下層ではほぼすべてが分解を受け、90%

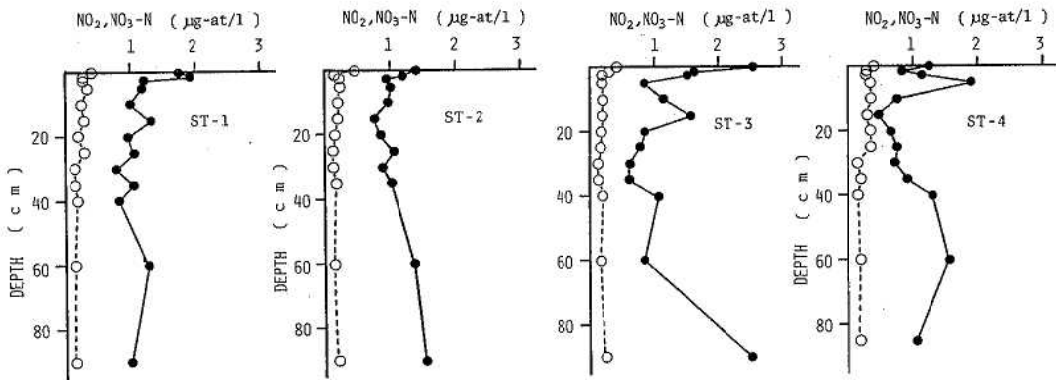


Fig. 8. Vertical distributions of Nitrite (○), Nitrate (●) concentrations in interstitial waters (1981. 5)

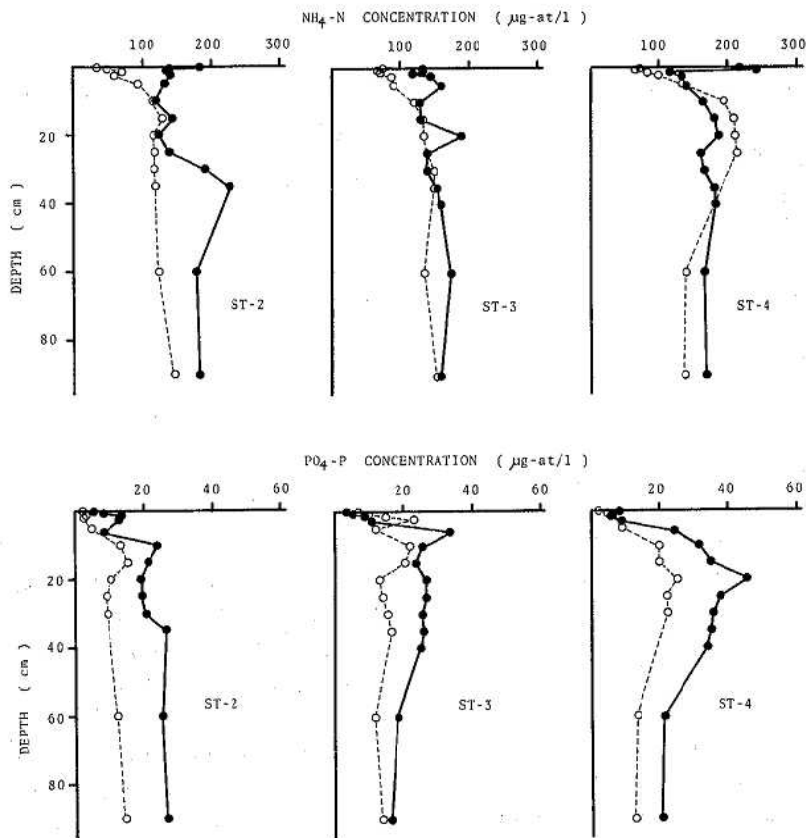


Fig. 9. Vertical distributions of $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$ concentrations in interstitial waters at ST-2-4

●—●: 1980. 7, ○----○: 1981. 3

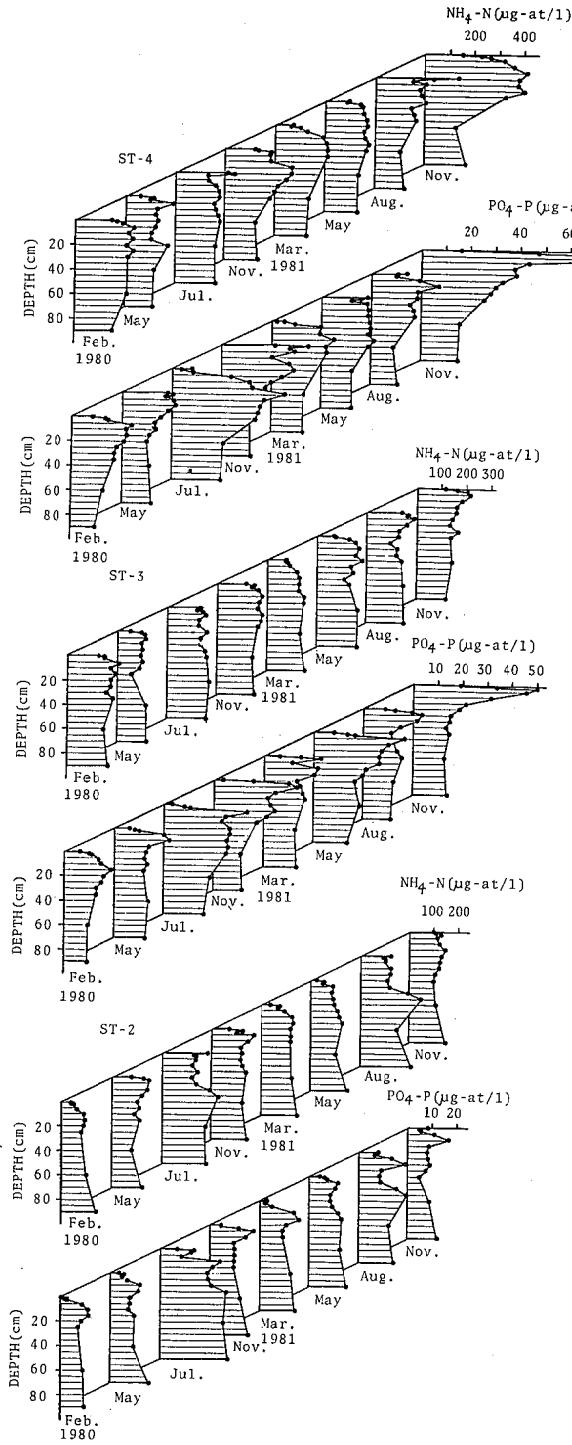


Fig. 10. Seasonal variations of $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$ concentrations in interstitial waters at ST-2-4

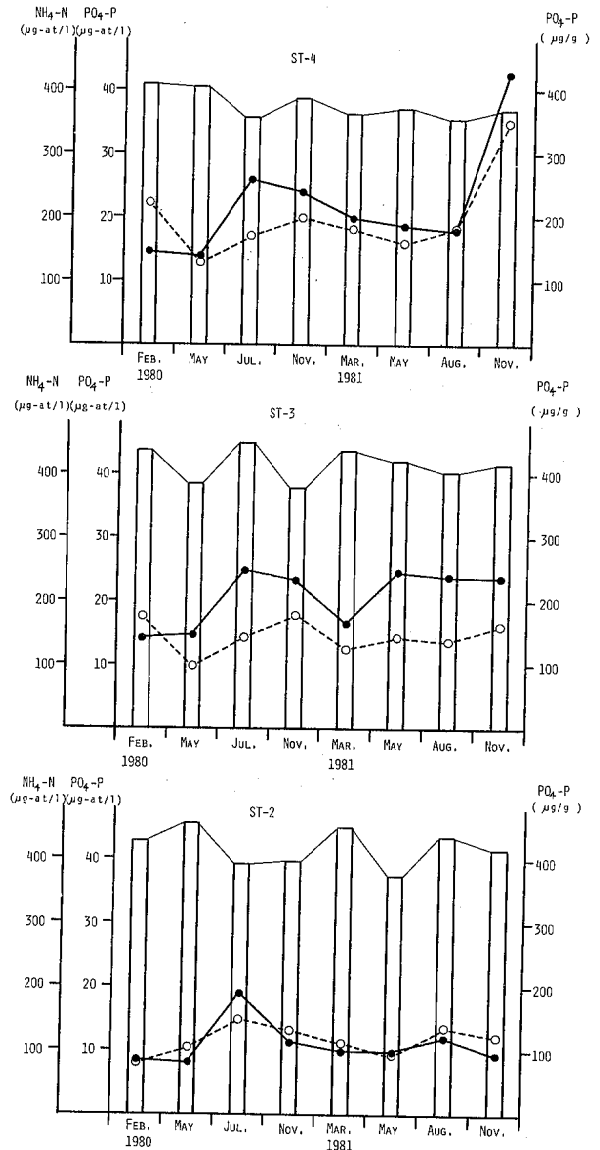


Fig. 11. Seasonal variations of mean concentrations of $\text{NH}_4\text{-N}$ (○), $\text{PO}_4\text{-P}$ (●) in upper 40 cm-layer of interstitial waters and $\text{PO}_4\text{-P}$ (□) in upper 10 cm-layer of mud particles

数値的によく一致している。

4.4 底泥中の $PO_4\text{-P}$ の形態別分布

底泥中の $PO_4\text{-P}$ は下層でもかなりの量が存在しており (Fig. 6), しかも, ORP は下層ほど低下するにもかかわらず, 夏季における間隙水中の $PO_4\text{-P}$ の特徴的な極大ピークで示されるように, 季節による濃度変化は表層のみに限定して認められる (Fig. 10). このことは, 底泥中の表層部に溶出しやすい形態の磷が多く存在し, 下層では安定状態にあることを示しているものと考えられる。

中島らは富栄養湖底泥の磷の形態別垂直分布を求め, 底泥表層にはアルミ型磷 (Al-P), 鉄型磷 (Fe-P) が特に多いことを報告している²⁴⁾。一方, 細見らは, 湖沼底泥の溶出実験を行い, 底泥から溶出する磷は, 大部分が Fe-P であると述べている²⁵⁾。また, Carignan らは, 底泥中の $PO_4\text{-P}$ の上層への移動は, Mn, Fe-P が解離—移動—析出を繰り返しているからであると説明している²³⁾。

このように, 泥からの溶出に関与するのは, 底泥中に存在しているすべての $PO_4\text{-P}$ ではなく, 前節で示した底泥表層において存在量が増加しているような移動活性の高い $PO_4\text{-P}$ であることが推察される。

そこで我々は, 海底泥における形態別磷の定量法を検討し²⁶⁾, その結果従来の方法では Fe-P, Al-P, Ca-P と明確に分別することはできないことが明らかとなったので, Williams らの方法²⁷⁾ を一部修正して, アパタイト-P と非アパタイト-P に分けて定量を行うことにした。

その方法を用いて, 夏季と冬季での底泥中の $PO_4\text{-P}$ について形態別分布の違いを比較したものが Fig. 14 である。

HCl 抽出磷は Ca-P で, NaOH+CDB (Citrate-Dithionite-Bicarbonate) 抽出磷は, Fe, Al 型を含むアパタイト型以外の無機磷がこれに含まれる。この図で, 全無機磷とこれら各画分の総和との間に差があるが, これは遠心分離後のろ過段階で泥が少しづつロスされたためであると思われる。

Fig. 14 での垂直分布から, 底泥表層での $PO_4\text{-P}$ 濃度の急激な変化は, 非アパタイト-P 内の CDB-P によるものであることが確認された。また, 夏季と冬季の濃度を比較すると, 表層 10cm 層において, 冬季に CDB-P 濃度の増加が認められる。

それに対して, HCl-P, NaOH-P は表層から下層まではほぼ一定で変化が見られず, また, 季節的にも変化は認められない。

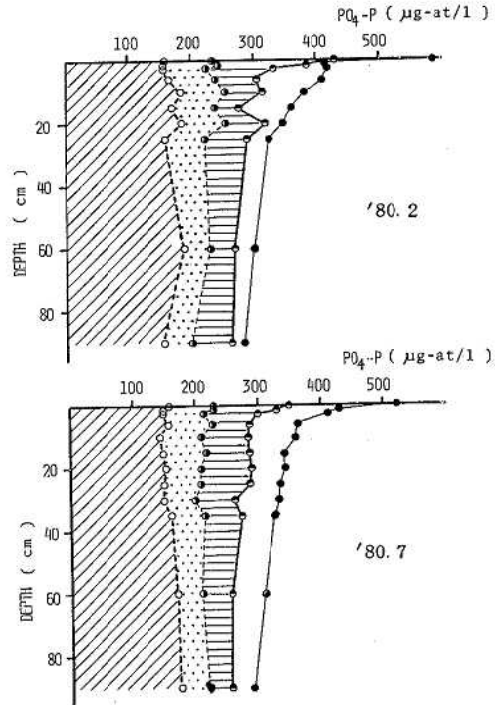


Fig. 14. Fractions of phosphorus in upper 10 cm-layer of mud particles at ST-2

▨: HCl-P, ▨: NaOH-P, ▨: CDB-P, ●: Total inorganic phosphorus

このことから, CDB-P が特に表層に多く存在し, 季節的に溶出, 吸着を繰り返す, その量が増加していることが明らかとなった。今後はこの CDB-P の形態や分布について考察を加えていく必要があるものと考えられる。

5. まとめ

広島湾北部における内部生産量は, 沖合に比べ沿岸域の方がかなり大きい, 底泥中における有機物濃度及び垂直分布には両者の差は認められなかった。しかし, 間隙水中の栄養塩濃度は沖合が高く, また季節変化にも 2~3 か月の遅れが認められた。これは沿岸域の水深が浅く, 底層水が移動しやすいため, 間隙水中からの栄養塩類の溶出がより活発に生じていることを示しているものと考えられる。

また, 間隙水中の栄養塩濃度の大きさと季節的な変化から, 底泥からの溶出は $NH_4\text{-N}$, $PO_4\text{-P}$ の形態で生じていることが確認され, $NO_3\text{-}$, $NO_2\text{-N}$ 及び溶存態有機窒素・磷は濃度も低く, 季節的な変化もあまり認められなかった。

間隙水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ は、夏季に表層部(40 cm層)で濃度が増加し、冬季に減少する傾向が認められた。

一方、底泥中の $\text{PO}_4\text{-P}$ は、表層10 cm層において、間隙水中の $\text{PO}_4\text{-P}$ の変化とは逆に、夏季に減少する傾向が観察された。

このような底泥及び間隙水中の $\text{PO}_4\text{-P}$ の挙動から、底泥表層に溶出しやすい形態の $\text{PO}_4\text{-P}$ が多く存在していることが推察され、 $\text{PO}_4\text{-P}$ の分画抽出を行った結果、 CDB-P が表層に多く存在していることが確認された。このことから、底泥中の CDB-P の分布及び季節的な挙動が磷の溶出に関して特に重要であることが指摘される。

参 考 文 献

- 1) E. Suess, "Nutrients near the depositional interface," in "The benthic boundary layer," ed. by I. N. McCave, Plenum, New York (1976) pp. 57-79.
- 2) R. A. Berner, Stoichiometric models for nutrient regeneration in anoxic sediments, *Limnol. Oceanogr.*, **22**, 781-786 (1977).
- 3) R. A. Berner, An idealized model of dissolved sulfate distribution in recent sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **28**, 1497-1503 (1964).
- 4) R. A. Berner, "Kinetic models for the early diagenesis of nitrogen, sulfur, phosphorous, and silicon in anoxic marine sediments," in "The sea (Marine chemistry vol. 5)," ed. by E. D. Goldberg, John Wiley & Sons, New York (1974) pp. 427-450.
- 5) R. A. Berner, Diagenetic models of dissolved species in the interstitial water of compacting sediments, *Am. J. Sci.*, **275**, 88-96 (1975).
- 6) G. E. Glass and J. E. Poldoski, Internal water components and exchange across the water sediment interface of western Lake Superior, *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, **19**, 405-420 (1975).
- 7) 松本英二, 堆積物中の有機物の初期続成作用に関する Kinetic model, *地球化学*, **10**, 23-26 (1976).
- 8) J. P. Vanderborght, R. Wollast and G. Billen, Kinetic models of diagenesis in disturbed sediments, part 1. Mass transfer properties and silica diagenesis, *Limnol. Oceanogr.*, **22**, 787-793 (1977).
- 9) J. P. Vanderborght, R. Wollast and G. Billen, Kinetic models of diagenesis in disturbed sediments, part 2. Nitrogen diagenesis, *Limnol. Oceanogr.*, **22**, 794-803 (1977).
- 10) D. J. Toth and A. Lerman, Organic matter reactivity and sedimentation rate in the ocean, *Am. J. Sci.*, **277**, 465-485 (1977).
- 11) T. L. Theis and P. J. McCabe, Phosphorus dynamics in hypereutrophic lake sediments, *Water Res.*, **12**, 677-685 (1978).
- 12) K. Kamiyama, Studies on the release of ammonium nitrogen from the bottom sediments in fresh water region. IV. A model of ammonium nitrogen movements in the surface layer of sediments. *Jap. J. Limnol.*, **39**, 181-188 (1978).
- 13) K. Koroleff, "Determination of nutrients," in "Methods of seawater analysis," ed. by K. Grasshoff, Verlag Chemie, New York (1976) pp. 117-181.
- 14) J. M. Andersen, An ignition method for determination of total phosphorus in lake sediments. *Water Res.*, **10**, 329-331 (1976).
- 15) 伊達悦二, 星野 響, 広島湾の物質循環機構の解明に関する研究(第2報) - 栄養塩類の季節的変化について -, 広島県環境センター研究報告, **3**, (1982).
- 16) 伊達悦二, 星野 響, 広島湾の物質循環機構の解明に関する研究(第1報) - 水質環境垂直分布の季節的変化について -, 広島県環境センター研究報告, **3**, (1982).
- 17) 小山忠四郎, 底質と富栄養化について - 生物地球化学知見 -, 公害と対策, **11**, 513-523 (1975).
- 18) 村上 健, 底泥中の有機物と水質汚濁, 公害と対策, **11**, 623-629 (1975).
- 19) J. Fillos and W. R. Swanson, The release rate of nutrients from river and lake sediments, *J. Water Pollut. Control Fed.*, **47**, 1032-1042 (1975).
- 20) J. Fillos, Phosphate release and sorption by Lake Mohegan sediments, *J. Environ. Eng. Div., Am. Soc. Civ. Eng.*, **102**, 239-249 (1976).
- 21) R. A. Khalid, W. H. Patrik Jr. and R. P. Gambrell, Effect of dissolved oxygen on chemical transformation of heavymetals, phosphorus, and nitrogen in an estuarine sediment, *Estu. Coastal Marine Sci.*, **6**, 21-35 (1978).

- 22) G. C. Holden Jr. and D. E. Armstrong, Factors affecting phosphorus release from intact lake sediment cores, *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 79-89 (1980).
- 23) R. Carignan and R. J. Flett, Postdepositional mobility of phosphorus in lake sediments, *Limnol. Oceanogr.*, **26**, 361-366 (1981).
- 24) J. Nakajima, I. Yarita, S. Kobayashi and H. Ogura, Fractionation of phosphorus in sediments of eutrophic lake and river, *Jap. J. Limnol.*, **40**, 129-136 (1979).
- 25) 細見正明, 須藤隆一, 湖沼底泥からのリンの溶出に関する研究, *水質汚濁研究*, **2**, 35-40 (1979).
- 26) 井沢博文, 清木 徹, 底泥における無機態リン酸の形態別定量法の検討, 広島県環境センター研究報告, **3**, - (1982).
- 27) J. D. H. Williams, J. M. Jaquet and R. L. Thomas, Forms of phosphorus in the surficial sediments of Lake Erie, *J. Fish. Res. Board Can.*, **33**, 413-429 (1976).

海底泥における無機リンの形態別定量法の検討

井澤博文, 清木 徹

(1982年3月20日受理)

Investigation of Fractionation Methods of Inorganic Phosphorus in Near-Shore Sediments

Hirofumi IZAWA and Tohru SEIKI

In order to fractionate inorganic phosphorus in coastal marine sediments, the methods of Chang and Jackson, Sekiya, Williams, and others are compared. The results are summarized as follows:

- 1) The methods of Chang and Jackson and Sekiya were not suitable for fractionating into three forms (Al-P, Fe-P, and Ca-P). The former method was particularly insufficient to separate Fe-P, and the latter was not adequate for the fractionation of Fe-P and Ca-P.
- 2) Two methods, Williams's and modifying Chang and Jackson's, were compared for fractionating inorganic phosphorus into Apatite-P and Nonapatite-P. The former method was more adequate than the latter.
- 3) The inorganic phosphorus in these sediments was fractionated more suitably by modifying Williams's method. The modified method is described as follows: The CDB-P extraction is performed by the same method as Williams's. Then, NaOH-P is determined after hydrolysis of the extract which is obtained by either the Williams's method or the modified method by standing 20 hours after 4 hour-shaking in 1N NaOH. Apatite-P is extracted by heating for half an hour with HCl (1+1) in water bath, and the obtained orthophosphate was determined after suitable dilution.

1. 緒 言

富栄養化問題を考える場合底泥の影響を除いて考えることはできない。特に水-底泥環境における栄養塩類の物質収支を正確に把握することは非常に重要である。このためには水-底泥間における栄養塩類の溶出、吸着等の機構、更にはそれらの底泥中における存在状態やその動きなどについて明らかにしなければならない。このうち底泥中に存在する無機リンの存在状態については、土壌学分野から発展した形態別定量法を用いてその形態を明らかにする試みがなされている。

Harter¹⁾や細見ら²⁾はChangらの方法³⁾を用いて湖沼の底泥中のリンをAl型、Fe型、及びCa型リンに分画し、HarterはAl型リンが吸着に大きく関与しているとしており、細見らは溶出するリンがFe型であるとしている。一方、Nakajimaら⁴⁾や村上ら⁵⁾は関谷の方法⁶⁾によりAl型、Fe型、およびCa型リンに分画し、

水域の底泥における各形態リンの分布を示している。しかし、Bromfield⁷⁾によるとChangらの方法においてはAl型リンの抽出が不完全であるとしており、Williamsらも湖沼の底泥においてはAl型とFe型のリンの分別定量は困難であるとしている^{8, 9)}。また、村上らも本来土壌に適用されるべき方法を、このような湖沼等の底泥に応用することには問題が残るとしている⁵⁾。

このようなことから、Williamsらは湖沼の底泥に適用できるようChangらの方法を改良した方法を示した¹⁰⁾。これによると、Ca型リンは自然界において殆んどアパタイトとして存在していることからこれをアパタイト型リンとして分画し、それ以外のAl型、Fe型リン等は一括して非アパタイト型リンとして分画定量する方法を提唱している。この方法による底泥中のリンの形態別定量例も近年多く見られる^{11, 12)}。

一方、海底泥についてのこれらの方法の適用例は少なく^{13, 14)}、また、その適用性についての検討も少ない¹⁵⁾。

中西ら¹⁴⁾によるとこれらの各定量法を海底泥に適用した場合、測定法により値が一定しないとしており、土壌、湖沼等の試料を対象とした方法を海底泥に適用することには問題があるとしている。

このようなことから、海底泥中の無機リンの存在状態を明らかにするためには、まずその基礎となる形態別定量法を明確にする必要がある。このため本報告では一般に多く使われている関谷の方法、Chang らの方法及び Williams らの方法等を用いて、海底泥中の無機リンの形態別定量法としての適用性の是非を比較検討した。

2. 実 験

2.1 分画操作

実験に用いた底泥は、広島湾北部の数地点からエククマンバージュ型採泥器で採取し、これを風乾した後乳鉢で粉碎して試料とした。形態別定量操作は底泥中のリンを Al 型リン (Al-P)、Fe 型リン (Fe-P)、及び Ca 型

リン (Ca-P) に 3 分画する方法として Chang らによる方法³⁾ (A 法) と関谷による方法⁵⁾ (B 法) を用い、一方 Ca 型リン (アパタイト型リン, A-P) とそれ以外の非 Ca 型リン (非アパタイト型リン, NA-P) の 2 分画にする方法として、Williams らの方法¹⁰⁾ (C 法) と Chang らの方法を一部変更した方法¹⁵⁾ (D 法) とを用いて検討を行った。各操作は Fig. 1 に示す。

実験は全操作を通じて 100 ml ガラス製遠沈管を用いて行い、試薬添加後振とう機で所定の時間振とうを行った後 2000 回転/分で 5 分間遠沈して抽出を行った。得られた抽出液についてリン濃度を測定した。

2.2 分 析

Al-P については NH_4F による妨害を避くため 0.8 M ホウ酸で前処理し、Fe-P についてはフミン物質等による着色を避くため硫酸と振とうした後遠心分離して上澄みを取り、各々オートアナライザー (テクニコン社) で測定した。Williams 法における NA-P のうち CDB (ク

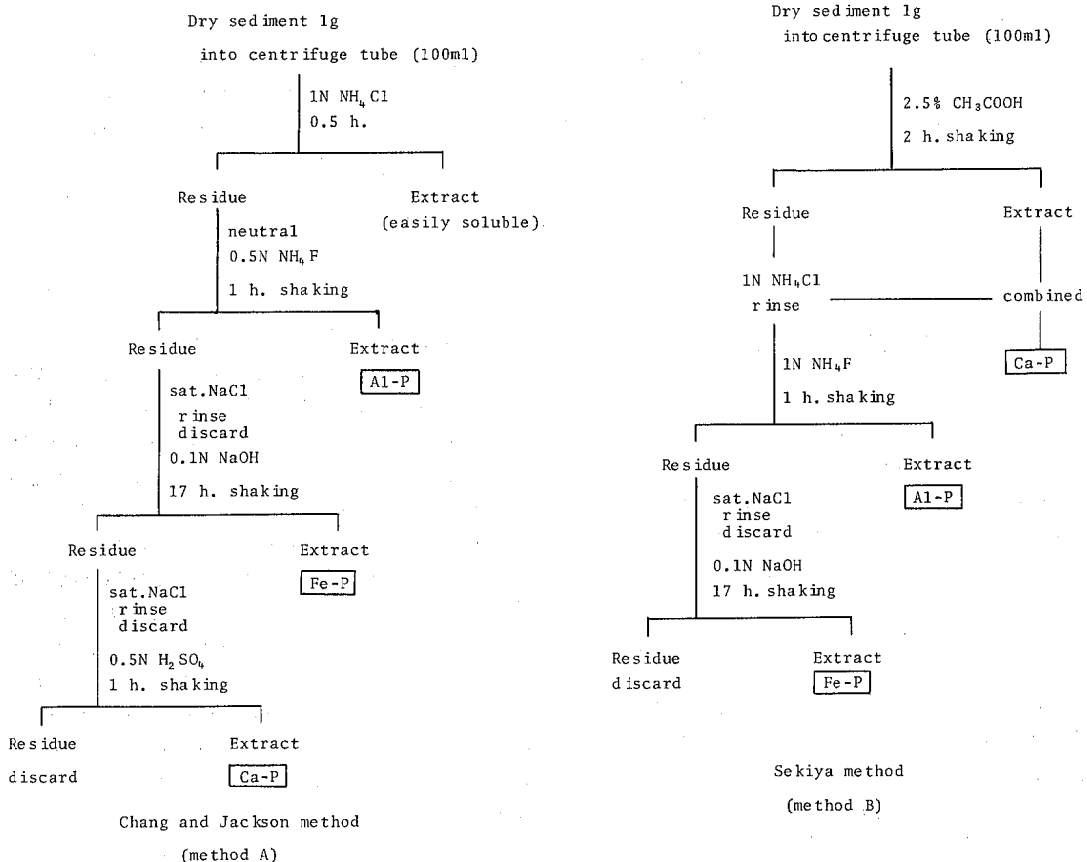


Fig. 1. Outline of fractionation schemes used in this study

エン酸・亜ジチオン酸・重炭酸塩)抽出によるCDB-Pについては、1 M FeCl₃数滴を添加後 Watanabeら¹⁶⁾によるイソブタノール抽出法でリンを測定した。その他Ca-PやA-Pはそのままオートアナライザーで測定した。

2.3 試薬及び装置

標準添加に用いたリンはFe-PとしてFePO₄·4H₂O(半井化学)、Al-PとしてAlPO₄(和光純薬)、Ca-PとしてCa₃(PO₄)₂(和光純薬)、A-Pとしてフルオロアパタイト(Ca₅(PO₄)₃F)を用い、底泥試料への添加混合は乳鉢又はボールミルを用いて行った。振とうは上下振とう機(宮本理研, MW-S)で300回/分の条件で行った。

また、CDB抽出は恒温振とう機(星和理工)を使用した。

3. 結果と考察

3.1 A法及びB法

Al-P, Fe-P, 及びCa-Pに分画する方法としてはChangらによる方法や関谷による方法が知られているが、海底泥においてもこれらの各形態のリンがそれぞれの画分に抽出されるかどうかを見るためA法, B法について標準添加を行って各画分への抽出状況を見た(Fig 2)。

この図からCa₃(PO₄)₂はA法ではほぼCa-Pとして分画されるが、B法では明確に区別できないと言える。B法においては土壌試料についてもこのように低回収率であるとされており⁶⁾、このことはA法に比べてCa-P抽出試薬(2.5% CH₃COOH)の酸性度が低いことによるものと思われる。しかし、酸濃度を高くすると底泥中に存在するFe-P, Al-Pをも抽出する可能性がある³⁾。このためCa-Pを最初に抽出することは好ましくないも

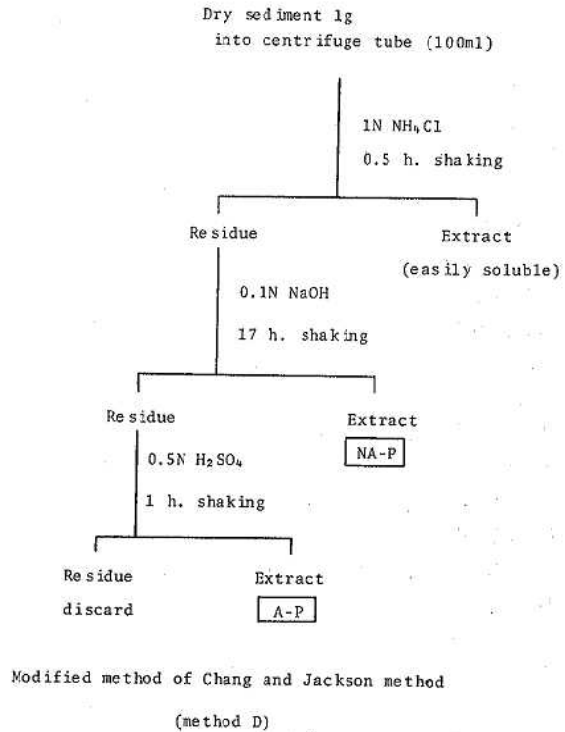
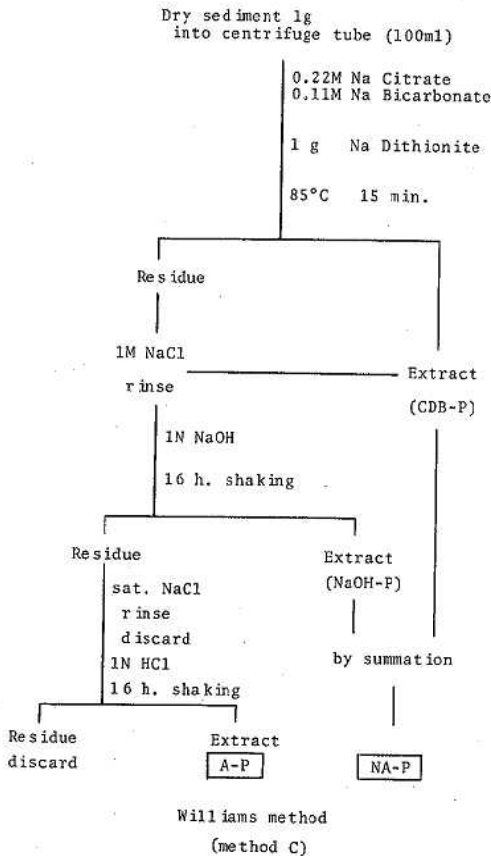


Table 2. Ortho and total P level in each stage extract ($\mu\text{g/g}$)

Added P amount	P extracted by					
	CDB-P		NaOH-P		HCl-P	
	Ortho	Total	Ortho	Total	Ortho	Total
981 as Al-P	494	574	431	586	132	136
		(80)		(155)		(4)
625 as Fe-P	372	447	350	408	128	151
		(75)		(58)		(22)
1590 as Apatite	69	104	64	124	1430	1480
		(35)		(60)		(50)
0 native sediment	65	114	60	115	137	146
		(49)		(55)		(9)

(): Total P - Ortho P

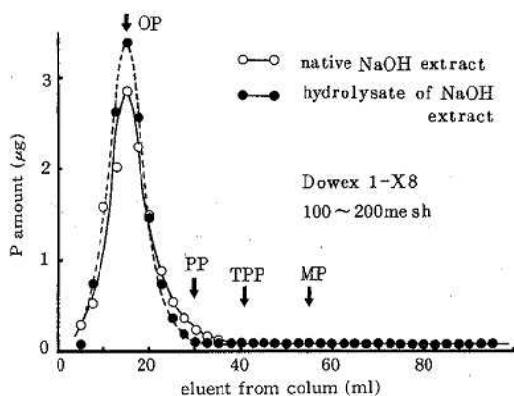


Fig. 4. Chromatograms of Ortho-(OP), Pyro-(PP), Triphosphate-(TPP), and Metaphosphate (MP) in NaOH extract (Al-P) by gradient elution method

(Fig. 4). これによると、加水分解性リンは殆んどピロリン酸であることが示されており、NaOH 操作中に Al-P の一部が縮合されてピロリン酸になることがわかった。しかし、これらの傾向は他の形態のリン(Fe-P, Apatite) についてはみられないことから、Al がこの NaOH 抽出過程におけるリンの脱水縮合作用に関与しているものと思われる。

以上のことから、NaOH-P としては抽出液を加水分解した後のオルトリン酸の値を用いた方がより正確であると思われる。

以上3点についての実験結果から、C法を一部変更して Fig. 5 に示す方法とした。これによると、A-P 及び Al-P の回収率などの点において従来の方法より改善されているものと思われる。また、この方法を用いて実試料の形態別定量を行ない、各面分に抽出されるリン量の

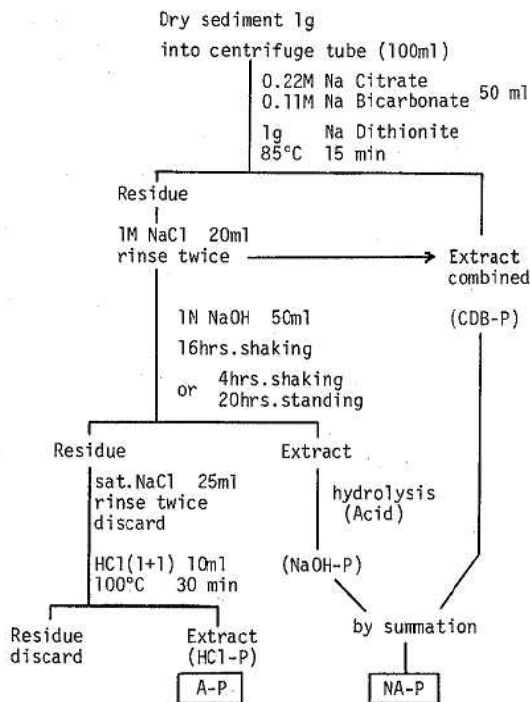


Fig. 5. Fractionation scheme of inorganic phosphorus by modification of Williams's method

Table 3. Statistical values in each fraction of proposed method ($\mu\text{g/g}$)

	NA-P		A-P	Total
	CDB-P	NaOH-P	HCl-P	
Mean	142	55.1	158	355
S. D.	12.5	1.1	7.4	17.8
C. V. (%)	8.8	2.0	4.7	5.0

再現性を求め Table 3 に示した。これによるとほぼ良好な結果と思われる。また、A-P と NA-P の合計量が別に測定した無機リンの値¹⁷⁾ (354 $\mu\text{g/g}$) と良く一致していることから、底泥中の無機リンはすべて抽出しているものと思われる。

以上のことから、海底泥中の無機リンをアパタイト型リンと非アパタイト型リンに形態別定量する方法として Fig 5 に示す方法が適用できるものと思われる。

4. 結 語

海底泥中の無機リンの形態別定量法として最も適した方法を明らかにするため、従来土壌、湖沼等の底泥に適用されている各種の方法を比較検討し、次のような結果を得た。

1. Chang らの方法、及び関谷の方法は海底泥に応用した場合、Fe型リンとCa型リンの分画が不十分であることから、海底泥中の無機リンの形態別定量法としては不適當である。
2. Williams らの方法は海底泥中の無機リンをCa型リンと非Ca型リンに分画する形態別定量法として応用できる。しかし、アパタイト等の抽出率は80%であった。
3. 海底泥中の無機リンの形態別定量法としてはWilliams らの方法を、更に次のように改良した。
 - 1) NaOH抽出は4時間振とう後20時間放置する。
 - 2) アパタイト型リンの抽出法はHCl(1+1)で湯浴中30分抽出する。
 - 3) NaOH抽出性リンの値は加水分解後の値を用いる。

参 考 文 献

- 1) R. D. Harter, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **32**, 514 (1968).
- 2) 細見正明, 須藤隆一, *水質汚濁研究*, **2**, 157 (1979).
- 3) S. C. Chang and Jackson, *Soil Science*, **84**, 113 (1957).
- 4) J. Nakajima, I. Yarita, S. Kobayashi and H. Ogura, *Jap. J. Limnol.* **40**, 129 (1979).
- 5) 村上 健, 長谷川 清, 建設省土木研究所下水道部,

- 昭和50年度調査試験研究報告, pp. 25~30.
- 6) 土壌養分測定法委員会編, “土壌養分分析法”, 養賢堂, 東京, 1978, pp. 235-238.
 - 7) S. M. Bromfield, *Australian J. Soil Res.*, **5**, 93 (1967).
 - 8) J. D. H. Williams, J. K. Syers, D. E. Armstrong, and R. F. Harris, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **35**, 556 (1971).
 - 9) J. D. H. Williams, J. K. Syers, R. F. Harris, and D. E. Armstrong, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **35**, 250 (1971).
 - 10) J. D. H. Williams, J.-M. Jaquet, and R. L. Thomas, *J. Fish. Res. Board Can.*, **33**, 413 (1976).
 - 11) R. P. Reid, C. H. Pharo and W. C. Barnes, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **37**, 640 (1980).
 - 12) R. J. Allan and J. D. H. Williams, *J. Environ. Qual.*, **7**, 99 (1978).
 - 13) 亀田泰武, 木下正明, *公害と対策*, **14**, 852 (1977).
 - 14) 浮田正夫, 中西 弘, 天谷満徳, *用水と廃水*, **17**, 21 (1975).
 - 15) 古米弘明, 大垣真一郎, 第15回日本水質汚濁研究会年次学術講演会講演集, pp. 133-138 (1981).
 - 16) F. S. Watanabe and S. R. Olsen, *Soil Sci.*, **93**, 183 (1962).
 - 17) 小山忠四郎, 半田暢彦, 杉村行勇, “湖水・海水的分析”, 講談社, 東京, 1972, pp. 130-132.
 - 18) 日本工業標準調査会, “JIS K 0101, 工業用水試験方法”, 日本規格協会, 東京, 1979, pp. 145.
 - 19) R. W. Blanchar and Domingo Riego, *J. Environ. Qual.*, **4**, 45 (1975).

海面埋立計画区域における底生動物調査

— 多毛類 *Lumbrineris longifolia* の指標性並びに地点間の類似性 —

榊 美代子

(1981年11月26日受理)

Study of Macrobenthic Communities for Reclamation Project Regions in Hiroshima Prefectural Sea Area

Lumbrineris longifolia (Polychaeta) as Indicator of Marine
Environmental Condition, and Similarity of Macrobenthic
Communities in Sampling Stations

Miyoko SAKAKI

The present report is concerned with an investigation of macrobenthos in relatively less polluted regions for clarifying the actual condition of environmental pollution in reclamation project region of Hiroshima prefectural sea area. The samples were collected by an Ekman-Birge type grab sampler, and sorted out by 1 mm (16 mesh)-bolter from October to November in 1978.

In this case, *Lumbrineris longifolia* (Polychaeta) was dominated and was collected at a number of sampling stations.

Negative correlation was found between *L. longifolia* (percentage of the number of individuals) and the Shannon Index. It seems that *L. longifolia* is a valuable species as an indicator of marine pollution.

According to the investigations between sampling stations, a close similarity was found at Tsukinoura (1-3), (4) and Innoshima (7), (9).

1. はじめに

これまで広島県内海域の底生動物調査は、主に工場・事業場など排水の影響の強い区域について行い、汚染との関連については既に報告した¹⁾。

今回は、廃棄物の処分と土地利用あるいは用地造成を目的とした海面埋立計画の現地調査が行われた際、工場等の排水の影響を直接には受けていない次の各区域について、底生動物を調査する機会を得た。即ち、広島湾内にある似島、亀石、上蒲刈島の南に位置する砂質海浜の蒲刈、生野島北面の内湾性が強い月浦、潮流が速く浅瀬となった因島の西部沿岸の区域である。

この報告は、これら流況、地形、底質等の異なる海面埋立計画区域での底生動物相の現況を明らかにすると共に、各地点で優占的に出現した *Lumbrineris Longifolia* の汚染指標性について考察。また、各区域それぞれにお

ける地点間の類似性について、数種のインデックスを用いて検討したので報告する。

2. 調査区域の概況

調査区域を図1に示す。

各調査地点の概況を水質及び底質の状況からみると、海域水質の環境基準は全てA類型で、その達成状況は、似島、亀石については閉鎖性の強い広島湾水域にあり、冬季以外は測定項目のいずれかが不適合となっている。これに対し、蒲刈、月浦、因島については、安芸津・安浦地先、燧灘北西部に位置し、夏から秋にDOの低下を見る程度で、基準値以下の良好な水質を保っている²⁾。

底質については、広島県域の重金属汚染状況を調査した村上³⁾らの報告があり、対照値に比べて異常に高い値を異常値として整理している。今回の調査区域に近い地点で異常値を認めているのは、似島(Cd, Cu, Zn, Mn),

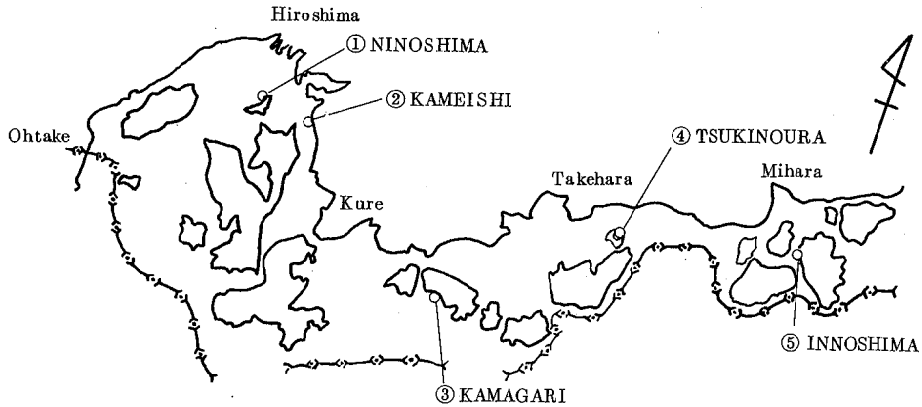


Fig. 1. Map of the study regions

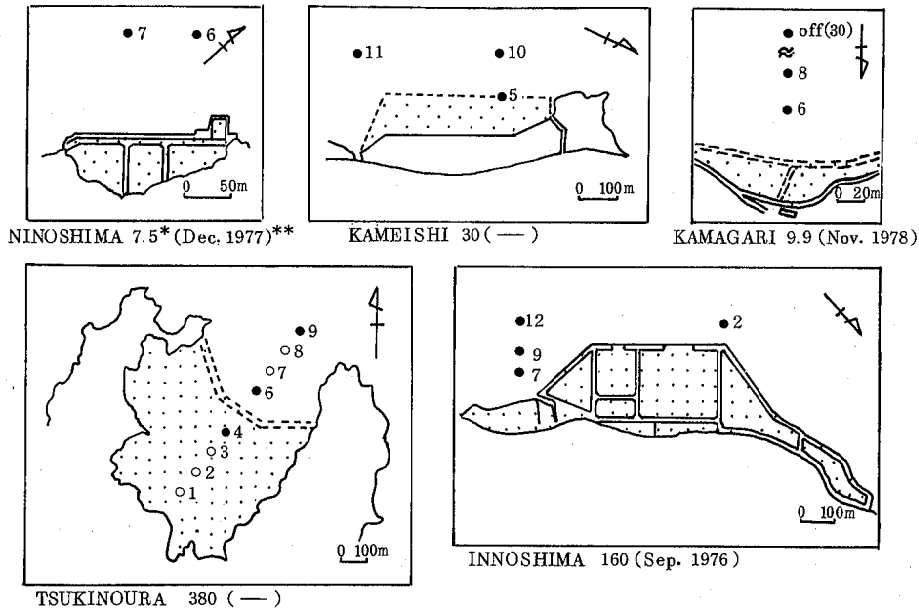


Fig. 2. Sketch map of sampling stations in each region

- *: Scale of reclamation project region, $\times 10^3 \text{ m}^2$
- ** : Time of permission of reclamation
- : Collected a few stations samples into a sample, these were expressed as follows : 1-3, 7, 8

亀石 (Hg, Zn, Mn), 月浦 (Pb, Zn, Mn) である。今回の試料について、ILと重金属を調べたところ、異常値に相当する高い値を得たのは、似島 (Mn), 亀石 (Hg, Zn, Mn), 月浦 (Pb) で、元素数は減ったが村上らと同様の結果を得た。また、これらの地点は、異常値のなかった蒲刈、因島に比べて IL も 2-3 倍高く、似島、亀石、月浦については、都市下水、工場排水の影響が及んでいるものと考えている。

3. 調査方法

3.1 調査地点及び調査時期

調査区域のそれぞれの調査地点、埋立面積及び調査時点での埋立免許取得状況を図 2 に示す。調査時期は、昭和 53 年 10-11 月である。

3.2 採泥及び前処理

エックマン・バージ型採泥器 (15×15cm) で各地点 3 回採泥した。但し、月浦 1-3, 7-8 については、各地点 1 回採泥したものを混合した。その後 1mm 目の篩で篩別し残渣をホルマリンで固定して、底生動物の分類計数に供した。

4. 結果及び考察

結果の概要を表 1 に示す。採集した底生動物の総数は 93 種類、1371 個体であった。内訳は、腔腸動物 (1, 109), 環形動物 (60, 1052), 星口動物 (1, 1), 軟体動物 (15, 169), 節足動物 (13, 30), 棘皮動物 (3, 10) で、環形動物が大半を占めた。門別出現個体数の百分率も、環形動物 (主に多毛類) が占める割合が高く、亀石、似島は 80% を超えた。蒲刈、月浦でも一部の地点を除けば、概して高く、因島だけが比較的低い値となった。表 1 には代表種として、個体数の出現頻度が高い順に 6 種を挙げたが、キボシイソメ科の *L. Longifolia* が総個体数の 1/3 出現し優占的であった。その他の多毛類では、イトゴカイ科、ミズヒキゴカイ科、カギゴカイ科、タケフシゴカイ科、スピオ科などが全域的に見られた。2 番目に個体数の多かったイソギンチャク類は因島に偏在し、4 番目に多かったヒメカノコアサリは、蒲刈、月浦、因島で見られた。これらの種類のうち、因島の一部を除いて各地点とも内湾性を示す指標⁴⁾となる多毛類と貝類が殆んどを占めた。また、汚染に比較的弱いとされている甲殻類^{5, 6)}については、多い地点でも 2 割程度しか出現せず、全体的にはわずかであった。Shannon の多様性指数 (以下 D. I.) を見ると、月浦の湾奥で特に低く、汚染が強いほかは、2.5-4.0 の値を示し、中程度の汚染を示すところが多いと思われる。

優占種 *L. Longifolia* の指標性を見るために、D. I. と *L. Longifolia* の個体数百分率との関係、並びに D. I. と強い相関があると言われている優占度指数 (第 1, 第 2 優占種の和の百分率)⁷⁾との関係を見たのが図 3 である。前者は、 $r = -0.878$ 、後者は $r = -0.943$ で共に信頼度 99% で有意な負の相関関係が見られた。この相関係数を Z 変換^{8, 9)}して比較すると両者の間には有意の差はなかった。これらは、10 地点で *L. Longifolia* が第 1 優占種となったことが大きな要因と思われる。以上のことから、今回の調査地点においては、*L. Longifolia* を汚染指標種として評価できる。

各地点の底生動物相を表 2 に示し、各区域ごとに、調査地点間の生物相の類似性を見るために、Morishita の

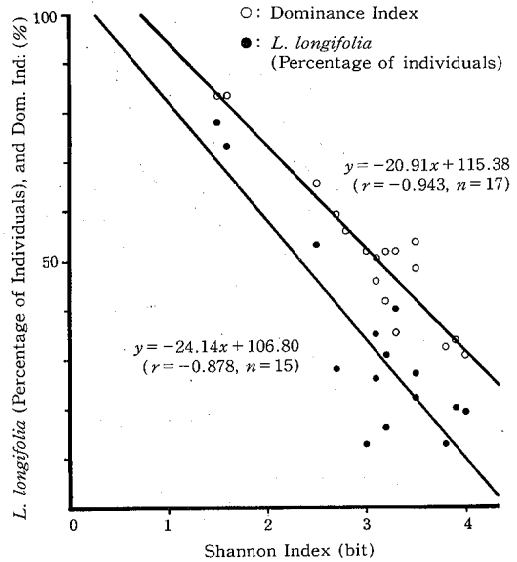


Fig. 3. Relationships between Shannon Index and *Lumbrineris longifolia* (percentage of the number of individuals), and Dominance Index

重複度指数 C_λ ¹⁰⁾を用いて類似度を求め、そのマトリックスを作成し表 3 に示した。

$$C_\lambda = \frac{2 \sum_{i=1}^S n_{1i} \cdot n_{2i}}{(\lambda_1 + \lambda_2) N_1 \cdot N_2}, \quad \lambda_1 = \frac{\sum_{i=1}^S n_{1i} (n_{1i} - 1)}{N_1 (N_1 - 1)}, \quad \lambda_2 = \frac{\sum_{i=1}^S n_{2i} (n_{2i} - 1)}{N_2 (N_2 - 1)}$$

N_1, N_2 : それぞれの試料の総個体数

n_{1i}, n_{2i} : それぞれの i 番目の種の個体数

S : 2つの試料の種数

この全体像を把握するために、単純連結法による群分析¹¹⁾を行いデンドログラムによって図示すると図 4 のようになり、因島の 7 と 9, 月浦 1-3 と 4 の地点間で極めて高い類似度が得られた。これらの地点間では、水深及び底質の性状が似ていること、地点間の距離が近いことなどが考えられる。これに対して蒲刈では水準を約 0.5 まで下げてはじめて 6 と沖合地点とが連結し、8 と結ぶには更に低い水準となり、蒲刈の地点間の類似度は他区域に比べて低かった。この蒲刈の 6 と 8 地点でも前述の類似度の高い地点と諸要因が同様であるにもかかわらず類似度が低かったのは、1 つには、砂質のため採泥のパラツキによるものと考えられる。これは、種類数、個体数、門別出現比率に地点間で差が生じていることからもうかがえる。なお、D. I. で比べると大差はなかった。以上については、地点数が少なく、類似度だけから結論を出すのは信頼性が低いと考え、更に D. I. や門別の個体数百分率等を合わせて総合的に検討すると、月浦の湾奥部の地点間と因島の 7 と 9 地点間については、それぞれ

Table 1. Summary of Macrobenthic fauna, 1978

Region	NINOSHIMA	KAMEISHI	KAMAGARI	TSUKINOURA	INNOSHIMA	
Date	Nov. 21	Nov. 21	Oct. 26	Nov. 10	Nov. 27	
Sampling station	6 7	5 10 11	6 8 Offing	1-3 4 6 7-8 9	2 7 9 12	
Number of Species	25 18	17 12 12	11 25 10	11 13 12 14 22	13 28 30 23	
Number of Individuals	74 125	58 35 55	17 126 25	78 96 76 31 52	31 199 197 96	
Biotic Index ¹⁾	3.0 6.9	3.4 2.9 4.6	1.5 5.0 2.5	7.1 7.4 6.3 2.2 2.4	2.4 7.1 6.6 4.2	
Number of Species each Phylum ²⁾ (Percentage of Individuals)	An	20 17 (92) (99)	14 11 (93) (97)	7 17 (70) (90)	6 12 (92) (95)	5 20 (32) (55)
	Mo	3 (7)	2 (15)	1 2 (12) (5)	3 1 (5) (5)	4 6 (52) (17)
	Ar	3 (5)	1 (1)	3 5 (18) (4)	2 (3)	3 1 (10) (2)
	Ot	2 (3)	1 (3)	1 (1)	2 (3)	1 1 (6) (26)
Shannon Index ³⁾	3.9 3.1	3.2 3.1 2.5	3.3 3.3 2.8	1.6 1.5 2.7 3.0 4.0	3.2 3.5 3.5 3.8	
Main Species						
<i>Lumbrineris longifolia</i>	15 44 (20) (35)	18 9 (31) (26)	50 (40)	57 75 (73) (78)	5 44 (16) (22)	
<i>Actiniaria</i>		1			2 52 53	
<i>Capitellidae</i> spp.	10 19	3 7	1 5	1 1 3	24 18 6	
<i>Veremolpa minuta</i>			2 5 10	1 24 9	8 2 1 12	
<i>Tharyx</i> sp.	9 16	2 2	2 10	1 1	1	
<i>Sigambra tentaculata</i>		5 7	1 8 2	1 3 2 4	3 3 4	

1) (Number of individuals) / (Number of species)

2) An: Annelida, Mo: Mollusca, Ar: Arthropoda, Ot: Others

3) D.I. = $-\sum (n_i/N) \log_2(n_i/N)$, n_i : number of individuals of i species, N : total number of individuals

4) Percentage of the number of individuals

Table 2. Macroenthic fauna in each sampling station

No	Species	NINOSHIMA			KAMEISHI			KAMAGARI			TSUKINOURA			INNOSHIMA					
		6	7	11	5	10	11	6	8	off.	1-3	4	6	7-8	9	2	7	9	12
1	[COLEOPTERA] <i>Acutinotia</i>				1											2	52	53	1
2	[ANNELIDA] <i>Lepidonotus</i> sp.	1														2	1	1	1
3	<i>Sthenolepis yhelenti</i>							1										1	1
4	<i>Chrysopetalidae</i> sp.																		1
5	<i>Eumida</i> sp.						1												1
6	<i>Ophiodromus pugettensis</i>		4																
7	<i>O.</i> sp.																		
8	<i>Ancistroonyx haraokai</i>							1	8	2		1	3	2	4	1			4
9	<i>Syllidae</i> sp.	4					5	7											3
10	<i>Exogone elavater</i>																		1
11	<i>Platynereis bicarinariculata</i>									2		2		1		1			1
12	<i>Nephtys polybranchia</i>									2		1				1			1
13	<i>Nereis</i> sp.								2	3						1			1
14	<i>Paralacydonia paradoxa japonica</i>		1						2							1			1
15	<i>Glycera chirori</i>	7	3				1	1								1			2
16	<i>G. rouxi</i>															1			
17	<i>Glycinde armigera</i>																		
18	<i>Diopatra sugokai</i>																		1
19	<i>Eunice indica</i>	1																	
20	<i>Lambrineris brevietaria</i>	15	44				18	9	29			57	75	21	4	10			12
21	<i>Driloneis robustus</i>																		
22	<i>Dorvillea</i> sp.																		
23	<i>Stauroneis rudoalphi</i>	3					1												
24	<i>Haploscoplos elongata</i>																		
25	<i>H.</i> sp.																		
26	<i>Chone</i> sp.		1							4	3	50				2			4
27	<i>Euchone</i> sp.															1			2
28	<i>Aricidea</i> sp.		1							1									
29	<i>Paracaris</i> sp.																		
30	<i>Polydora flava</i>																		
31	<i>P.</i> sp.	1																	
32	<i>Pseudopolydora kempii japonica</i>	1																	6
33	<i>P.</i> sp.	1					1	3											1
34	<i>Prionospio cirrifera</i>	2																	
35	<i>P. malmgreni</i>		1																
36	<i>P. krusadensis</i>	2																	
37	<i>P.</i> sp.	2																	
38	<i>Paraprionospio pinnata</i>	1																	
39	<i>Nereidides</i> sp.	3	7				3	1	1	10	1			2	1				19
40	<i>Magelona japonica</i>	1																	
41	<i>Telepsapus costatum</i>	1								2									
42	<i>Chaetopterus variopectatus</i>	1																	
43	<i>Chaetozone</i> sp.	1																	
44	<i>Cirratulus</i> sp.	4					12	2	1			1							4
45	<i>Cirriformia tentaculata</i>	1					1	1				1							1
46	<i>Tharyx</i> sp.	9	16				1	2	1	2	10	1							2
47	<i>Cossura coasta</i>									1	15	4							

No.	Species	NINOSHIMA		KAMEISHI		KAMAGARI		TSUKINOURA		INNOSHIMA									
		6	7	5	10	11	6	8	off.	1-3	4	6	7-8	9	2	7	9	12	
48	<i>Sternaspis sautata</i>				1		1												
49	<i>Motomastus latericeus</i>																		
50	<i>Capitella capitata</i>		3						2										
51	Capitellidae spp.	10	19	3	7		1	5	3	1	1	3		6			24	18	6
52	<i>Euclymene</i> sp.		8											2					
53	<i>Paracatella affinis</i>		1	8	2	2	1	1	1								9	7	5
54	<i>Pectinaria okudai</i>																		
55	<i>Amphicteteris</i> sp.																		
56	<i>Amage</i> sp.		6	1					1					1					
57	<i>Polydorus medius</i>			2										2					
58	<i>Terebellides stroemii</i>			1															2
59	<i>Amphitrite oculata</i>																		
60	a piece of unknown species																		
61	<i>Ehiryoidea</i>	3	4	2	1	1	1	1	1	1							3	2	1
62	[SIPUNCULOIDEA]																		
	<i>Stipunculida</i>																		
	[MOLLUSCA]																		
63	Philinidae																		
64	Epitonidae																		
65	<i>Tibertia pulchella</i>																		1
66	<i>Iphiana tenuisculpta</i>																		1
67	Gastropoda																		
68	<i>Fulvia hungerfordi</i>																		
69	<i>Venemolpa minuta</i>																		
70	<i>Paphia unbulata</i>							2	5	10	2	5	10	9	9	1	8	2	1
71	<i>Macoma tokyoensis</i>			1															
72	<i>Theora lata</i>			2															
73	<i>Volva philippinam</i>																		
74	<i>Pillucina pistidium</i>																		
75	<i>Alventus ojarus</i>			1															
76	<i>Petrasma pustilla</i>																		
77	<i>Bivalvia</i>																		
	[ARTHROPODA]																		
78	<i>Paranthura japonica</i>																		
79	Gammaridea																		
80	Amphipoda																		
81	Panaetidae																		
82	<i>Leptocheila gracilis</i>																		
83	<i>Alpheus japonicus</i>																		
84	<i>Athanas lamelliter</i>																		
85	<i>Ogyrides striatocauda</i>																		
86	Hippolytidae																		
87	<i>Callinassa petalura</i>	1																	
88	<i>Nyctar fuyuan</i>	1																	
89	<i>Portunus trituberculatus</i>																		
90	<i>Crustacea larva</i>																		
	[ECHINODERMATA]																		
91	Ophiuridae	1																	
92	<i>Labidoplax dubia</i>																		
93	<i>Phylloporidae</i>	1																	

Table 3. The similarity matrix, C_A , between Macrobenthic community of two stations in each region

<table border="1"> <tr><td>7</td><td>0.891</td></tr> <tr><td>6</td><td></td></tr> </table> <p>NINOSHIMA</p>		7	0.891	6		<table border="1"> <tr><td>10</td><td>0.719</td></tr> <tr><td>11</td><td>0.799</td><td>0.743</td></tr> <tr><td>5</td><td></td><td>10</td></tr> </table> <p>KAMEISHI</p>			10	0.719	11	0.799	0.743	5		10	<table border="1"> <tr><td>8</td><td>0.283</td></tr> <tr><td>off.</td><td>0.516</td><td>0.235</td></tr> <tr><td>6</td><td></td><td>8</td></tr> </table> <p>KAMAGARI</p>			8	0.283	off.	0.516	0.235	6		8											
7	0.891																																					
6																																						
10	0.719																																					
11	0.799	0.743																																				
5		10																																				
8	0.283																																					
off.	0.516	0.235																																				
6		8																																				
<table border="1"> <tr><td>4</td><td>0.994</td></tr> <tr><td>6</td><td>0.554</td><td>0.533</td></tr> <tr><td>7-8</td><td>0.290</td><td>0.271</td><td>0.767</td></tr> <tr><td>9</td><td>0.468</td><td>0.449</td><td>0.513</td><td>0.331</td></tr> <tr><td>1-3</td><td></td><td>4</td><td>6</td><td>7-8</td></tr> </table> <p>TSUKINOURA</p>				4	0.994	6	0.554	0.533	7-8	0.290	0.271	0.767	9	0.468	0.449	0.513	0.331	1-3		4	6	7-8	<table border="1"> <tr><td>7</td><td>0.475</td></tr> <tr><td>9</td><td>0.485</td><td>0.995</td></tr> <tr><td>12</td><td>0.555</td><td>0.418</td><td>0.449</td></tr> <tr><td>2</td><td></td><td>7</td><td>9</td></tr> </table> <p>INNOSHIMA</p>			7	0.475	9	0.485	0.995	12	0.555	0.418	0.449	2		7	9
4	0.994																																					
6	0.554	0.533																																				
7-8	0.290	0.271	0.767																																			
9	0.468	0.449	0.513	0.331																																		
1-3		4	6	7-8																																		
7	0.475																																					
9	0.485	0.995																																				
12	0.555	0.418	0.449																																			
2		7	9																																			

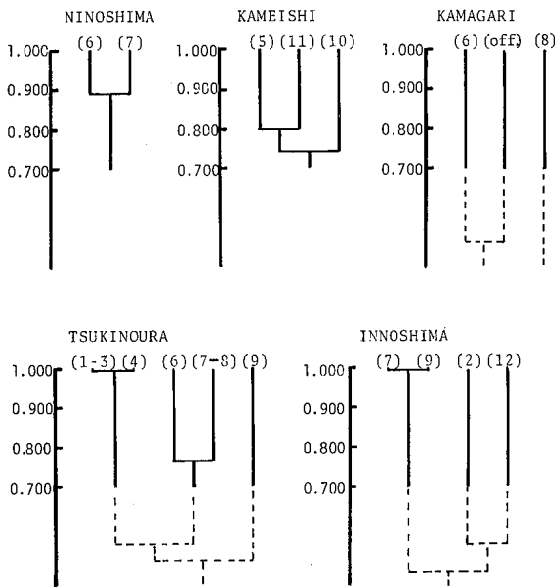


Fig. 4. Dendrogram in each region
Clustered by Single-linkage method
-----: Lowered the level of clustering,
from 0.700 to about 0.500

に底生動物相が極めて類似し、地点間であまり差が見られなかった。また、似島、亀石の地点間でも比較的類似していた。蒲刈では、D.I.で見ると似ているが、総合的に地点間の類似性は、はっきりしなかった。

最後に、調査時に環境アセスメント中であった亀石、月浦については、前者は昭和54年3月に埋立免許が下りて工事を着工している。規模の大きかった後者については、主に水産次源保護の立場から計画を変更し、埋立を中止していることを付記する。

5. ま と め

- 1) 各埋立区域の底生動物相は、因島の一部でイソギンチャクが偏在したのを除くと、内湾性を示す多毛類と貝類で占められていた。
- 2) D.I.は、多くの地点で2.5 - 4.0の値を示し、中程度の内湾性の汚染状態を呈している。
- 3) 優占種 *L. Longifolia* は、D.I. と負の相関関係を示し、本調査では、汚染指標種として評価できる。
- 4) 地点間の類似性は、月浦湾奥部と因島の一部地点間で高く、似島、亀石も比較的類似していた。

試料の採取及び資料の提供をしていただいた広島県環境局、関係機関、並びに不明多毛類の同定をしていただいた新日本気象海洋学博士の諸氏に深謝します。

なお、本誌1号に記載した *Ancistrosyllis hanaokai*, *Lumbrineris brevicirra* の2種については、再度検索した結果、それぞれ *Sigambra tentaculata*, *Lumbrineris Longifolia* に訂正する。

文 献

- 1) 榊 美代子, 広島県環境センター研究報告, 1, 79 (1980).
- 2) 広島県, 昭和53年度, 公共用水域の水質測定結果, 昭和54年10月.
- 3) 村上 剛, 貴田晶子, 中井美代子, 水処理技術, 18, 1023 (1977).
- 4) 日本生態学会環境問題専門委員会編, “環境と生物指標 2, 水界編”, 共立出版, 1975. pp.255-273.
- 5) 北森良之介, 第2回国際海洋開発会議論文集(1972).
- 6) 山本護太郎編, “海洋学講座 9 卷, 海洋生態学”, 東大出版会, 1973, pp.182-185.
- 7) 福島 博, 小林鶴子, 寺尾公子, 日本水処理生物学会誌, 16, 30 (1980).
- 8) 寺田一彦, “推測統計法”, 朝倉書店, 1964, pp.137-144.
- 9) 鈴木 登, 水処理技術, 14, 92 (1973).
- 10) M. Morishita, *Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ. Ser. E. (Biol.)*, 3, 65 (1959).
- 11) 木元新作, “生態学研究法講座 14 卷, 動物群集研究法 I”, 共立出版, 1976, pp.136-166.

(資料)

環境情報のメッシュデータ化とその利用について

—地質図のメッシュデータ化とデータ特性—

調 枝 勝 幸

(1982年1月9日受理)

Encoding of Environmental Information by the Mesh Method and its Application to Computer-Aided Analysis

Geological Mesh-Data from Hiroshima Prefectural Geological Map

Katsuyuki CHOSHI

1. はじめに

今日的な環境行政の課題である「環境管理計画」を策定し、有効かつ適切に推進していくためには、地域の環境に関する種々の情報が、体系的に整備され、更に、迅速かつ効率的に活用されることが肝要である。

すなわち、各種の公害測定データや、統計データに限らず、地形図、地質図、土壌図、土地利用図等の環境関連の地図情報も、電算処理による定量的な分析、評価に有効な形に再構成されていることが望まれる。

このため、地図情報については、何らかの数値変換処理が必要となるが、電算処理を前提にした手法の研究、開発の例は比較的新しく、実用化例も少ない¹⁾。

ここでは、その代表的な手法であるメッシュ法によって、先ず、全県地質図に表現された地質分布状況のメッシュデータ化を試みたので、その技術的側面と、データ特性の一端について紹介する。

2. 計測とデータファイルの作成

2.1 数値化の方法

一般に、地図情報の数値化には、与えられた地図上に、人為的に格子(メッシュ)をかけ、各格子内の種々の属性を読み取る方法(メッシュ法)²⁾、又は、人為的なメッシュの替わりに、折線近似によって、単位図形を多角形分割する方法(ポリゴン法)³⁾が用いられる。

ポリゴン法は、単位図形をより自然な形で扱えるため、メッシュ法に比べて、精度的に勝る反面、高度のデータ作成、処理技術が要求されるため、広域を対象にした適用例も少ない¹⁾。

ここでは、全県を対象地域にすることから、設備と費

用、時間等の面を考慮して、メッシュ法を採用した。

又、メッシュコード体系は、「地域メッシュ統計」⁴⁾と、「国土数値情報」⁵⁾に用いられている標準地域メッシュ(JIS C6304-1976)によった。

2.2 原図と計測単位メッシュ

県下全域を対象にした地質図としては、今のところ次の2種が挙げられる。

①; 広島県、「広島県地質図」、1/20万図、1963

②; 経済企画庁、「土地分類図 34-表層地質図」、1/20万図、1972

このうち、①は、県下の地質分布の状況を、地質時代区分と、岩相区分の組合せにより、41項目の図示単位で表している。これに対して、②の表層地質図は、主に、農林業の土地利用に対する適性分級を目的として、①の地質分類項目を、岩石種別の17項目にグループ化して、再編集した図のため、用途が限定される。

従って、メッシュデータの多様な利用という面からは、作成年次は古いものの、地質分類の詳細な①を、メッシュデータ化の原図に選ぶのが適当と判断した。

一般に、メッシュデータの精度は、計測単位メッシュの大きさに左右され、計測単位メッシュを小さくすることで、精度(分解能)を向上できる。ただ、この場合、取扱うメッシュ数が膨大になり、データ作成に多大な労力を要することになる。このため、県レベルでの計測単位メッシュは、基準地域メッシュ(3次メッシュ)、または、1/2地域メッシュを採用するのが現実的である。

一方、ここで扱う原図は、1/20万の縮尺のため、図上計測に限界があり、更に、編集図であることから、図に表現された地質データ自体も高い精度は期待できない。

表1 広島県地質図の凡例*と地質分類コード

ハ	ン	レ	イ	フ"ンルイコード"	キコ"ウ
	ケ"ンセ	チ"ウセキソウ		GRAVEL,SAND AND CLAY	(41) III
		サ"ンハ" カ"ン"ハ"イソウ		VOLCANIC ASH AND PUMICEOUS SAND	(40) ...
タ"イヨ"ンキ		シ"ンキ ケ"ン"フ"カ"ンルイ		OLIVINE BASALT (WITH ITS PYROCLASTICS)	(39) >>>
		タ"ンキ"ユウ タイセキ"フ"ツ		GRAVEL,SAND AND CLAY	(38) 900
	コウ"シ"ンセ	キ"ウキ フ"ン"フ"カ"ンルイ		OLIVINE BASALT AND PYROXENE ANDESITE (WITH ITS PYROCLASTICS)	(37) <<<
		サイ"シ"ヨク サレキ"ソウ		GRAVEL,SAND AND CLAY (WITH TUFF)	(36) ==
	コウ"ン"セ	ミ"ク"フ"ン"レ"キ"ソウ		GRAVEL,SAND AND CLAY	(35) ""
	セ"ン"シ"ンセ	コウ"タ"チ"レ"キ"ソウ		GRAVEL (WITH SAND AND CLAY)	(34) %%
タ"イ"ザ"ン"キ	チ"ユウ"シ"ン"セ	ヒ"ホク ソク"ツ"ン	シ"ヨク"フ"ソウ カ"フ"ソウ	MUDSTONE	(33)))
		シ"オ"マ"チ"ソウ		CONGLOMERATE AND SANDSTONE	(32) (((
				SANDSTONE,MUDSTONE AND TUFF (WITH LIGNITE)	(31) EEE
				GRANITE-PORPHYRY	(30) ZZZ
				PORPHYRITE	(29) YYY
				BIOTITE GRANITE	(28) +++
				HORNBLLENDE-BIOTITE GRANODIORITE QUARTZ-DIORITE	(27) XXX
				BIOTITE GRANITE	(26) ***
				HORNBLLENDE-BIOTITE GRANODIORITE QUARTZ-DIORITE	(25) III
				BIOTITE GRANITE	(24) 777
				HORNBLLENDE-BIOTITE GRANODIORITE QUARTZ-DIORITE	(23) ###
ハ"ク"ア"キ		サ"ク"キ"カ"サ"ン"カ"ンルイ		ANDESITE,DACITE,RHYOLITE AND THEIR PYROCLASTICS	(22) AAA
		コ"キ"カ"コウ"カ"ンルイ		BIOTITE GRANITE	(21) JJJ
				HORNBLLENDE-BIOTITE GRANODIORITE QUARTZ-DIORITE	(20) HHH
				GRANITE-PORPHYRY	(19) GGG
				RHYORITE AND ITS TUFF (WITH SHALE)	(18) LLL
				SANDSTONE (WITH SHALE AND TUFF)	(17) EEE
				ANDESITE,DASITE AND THEIR PYROCLASTICS (WITH RHYOLITE)	(16) <<<
				CONGLOMERATE,SANDSTONE, SHALE AND READ TUFF	(15) 333
				(HORNBLLENDE-) BIOTITE GRANODIORITE	(14) RRR
サ"シ"ヨク"キ コウ"キ				PERIDOTITE SERPENTINE	(13) SSS
	ナ"リ"ワ"ソウ"ク"ン			SANDSTONE AND SHALE (WITH CONGLOMERATE)	(12) NNN
				META-GABBRO META DIABASE	(11) MMM
				LIMESTONE UNDIVIDED	(10) 000
				PERMIAN LIMESTONE	(09) 999
				CARBONIFEROUS LIMESTONE	(08) 888
				CHERT	(07) 777
コ"セ"イ"タイ コウ"キ				SCHALSTEIN AND DIABASE	(06) 666
	ホ"ク"タイ"ノ"コ"セ"イ"ソウ			CLAYSLATE (WITH SANDSTONE)	(05) 555
				SANDSTONE (WITH CLAYSLATE)	(04) 444
	チ"ユウ"タイ"ノ"コ"セ"イ"ソウ			SCHALSTEIN AND DIABASE (WITH CLAYSLATE)	(03) 333
				BLACK PHYLLITE AND CLAYSLATE (WITH SANDSTONE)	(02) 222
	ナ"ン"タイ"ノ"コ"セ"イ"ソウ			CLAYSLATE (WITH SANDSTONE)	(01) PPP

* 広島県；広島県地質図，1/20万図，1963による。
 フンルイコード；地質分類コード
 ヘンカンコード；サブルーチン“ENCORD”による地質分類コードの印字記号

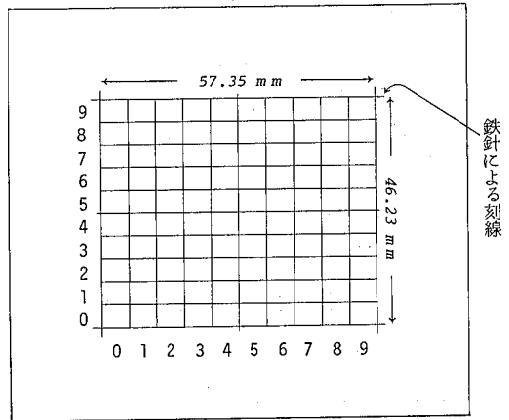
ここでは、以上の諸点を考慮して、3次メッシュを原図の計測単位メッシュとして採用した。

2.3 作業手順

原図の内容は、地質分布と、地質構造に大別できるが、地質構造については、地層の走向、傾斜、褶曲、断層等の線の要素が大きいため、直接、面的情報として扱うのは適当でない。そこで、今回は、地質分布についてののみ、メッシュデータ化を行うことにした。

このため、原図の地質分類項目を、地質時代の古いものから順に、'01'から'41'までの、2ケタの数字に置換えて「地質分類コード」とし(表1)、以下の手順で、計測作業を行った。

- (1) 原図の図郭線上の経、緯度目盛りを用いて、原図上に、第2次地域メッシュ区画を画定する。
 - (2) 原図上の各区画に、前もって作成したプレート(図1)を置き、3次メッシュ区画を設定する。
 - (3) 目視計測により、プレートの各3次メッシュ区画内で、分布面積の卓越する分類項目を抽出する。
 - (4) 抽出された分類項目を、そのメッシュの代表項目とし、該当する地質分類コードで表す。
- 又、県境と海岸線については、他のメッシュデータと



材質：硬質透明ビニール板(厚さ=0.2mm)

図1 1/20万図用基準地域メッシュプレート

- (5) 1/2.5万地形図と、原図との、縮尺の違いによる凹凸分は、1/2.5万地形図の3次メッシュに合致させる。
- (6) 原図の作成年次後の、埋立によると判断される海岸線メッシュの増加分は、沖積層の扱いにする。

5232-56 イヌモシク					5232-57 アイマチ					5233-50 シエコク					50					49																																												
5232-46 トウハ					5232-47 ヒノシロ					5233-40 ヒノヤマ					5233-41 トコトマ					5233-42 シノ																																												
5232-35 アサ					5232-24 イヌハ					5232-25 ツクシ					5232-36 ヒツ					5232-37 ヒツ					5233-30 イノ					5233-31 アサ					5233-32 ヒツ																													
47					5232-11 ハジ					5232-12 イノ					5232-13 イノ					5232-14 イノ					5232-15 マ					5232-16 ミ					5232-17 ミ					5233-20 イノ					5233-21 イノ					5233-22 トク					48									
5232-01 カ					5232-02 イノ					5232-03 シ					5232-04 ア					5232-05 ア					5232-06 コ					5232-07 キ					5233-00 シ					5233-01 ア					5233-02 コ					5233-03 シ														
53					5132-70 ア					5132-71 ア					5132-72 カ					5132-73 シ					5132-74 ア					5132-75 ア					5132-76 シ					5132-77 ヒ					5133-70 シ					5133-71 シ					5133-72 カ					5133-73 イ				
5132-60 ノ					5132-61 ノ					5132-62 ツ					5132-63 イ					5132-64 カ					5132-65 イ					5132-66 ノ					5132-67 シ					5133-60 コ					5133-61 フ					5133-62 シ					5133-63 カ									
5132-50 ア					5132-51 シ					5132-52 カ					5132-53 イ					5132-54 ア					5132-55 ア					5132-56 シ					5132-57 コ					5133-50 カ					5133-51 シ					5133-52 ア					5133-53 ア									
5132-40 ウ					5132-41 ツ					5132-42 ハ					5132-43 ヒ					5132-44 カ					5132-45 シ					5132-46 ア					5132-47 ア					5133-40 シ					5133-41 ア					5133-42 ツ					5133-43 ト									
5132-30 ア					5132-31 ウ					5132-32 イ					5132-33 ニ					5132-34 ヨ					5132-35 ア					5132-36 シ					5132-37 シ					5133-30 シ					5133-31 ヒ					5133-32 ヒ					5133-33 ア									
5132-21 ア					5132-22 ア					5132-23 イ					5132-24 ウ					5132-25 ニ					5132-26 ア					5132-27 キ					5133-20 キ					53					51																			
5132-12 ア					5132-13 ア					5132-14 ア					5132-15 ア					5132-16 ア					52					53					51																													
5132-03 ハ					5132-04 カ					53					51																																																	

図2 広島県域の1/2.5万地形図名(国土地理院発行)

枠外の数字は、最新の測量年度を、地形図名上の数字は1次と2次のメッシュコードを表す。

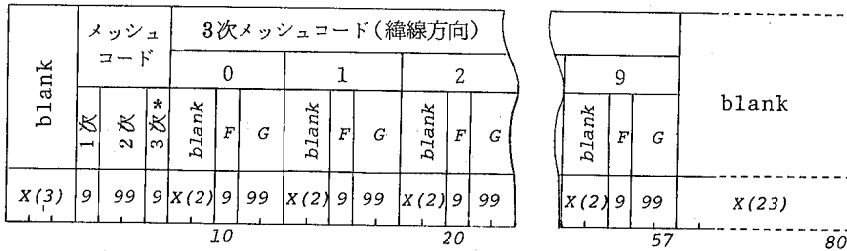


図3 HL0014のレコードフォーマット

* ; 3次メッシュコードフォーマット

F ; 県境, 海岸線メッシュ識別コード (県境メッシュ: *, 海岸線メッシュ: 1, 島しょ部メッシュ: >)

G ; 地質分類コード (01 ~ 41)

2.4 データファイルの作成

原図の計測, および修正結果を, メッシュコードと共に, カードに穿孔し, 当センターの電算システム (FACOM-M140F) を用いて, 磁気テープにファイルした (地質メッシュデータファイル: HL0013).

その際, メッシュコードをキーにして, 1件分のレコードが, 3次メッシュコードの緯線方向の昇順に, 各区画の属性を有する構造 (図3) にし, 各レコードを, 2次メッシュコードの昇順で, 更に, 3次メッシュコードの経線方向の昇順になるようにファイルした。

図3に示した記号Fのカラムには, 各3次メッシュ区画の地理的属性 (県境, 海岸線, 島しょ部, 内陸部) を判定するコードを挿入した。

また, 1次メッシュコードは, 処理の簡便性を考えて 県域の 5132, 5133, 5232, 5233 を各々 1, 2, 3, 4 の1桁の数字に変換して扱った。

3. 地質メッシュデータの解析例

3.1 メッシュマップ描図の基本条件

個々の3次メッシュ区画の辺長は, 1/2.5万地形図の図郭外に表示されている図郭線長から求められる。

広島県域に限れば, 図2の各地形図から求めた平均辺長は, 経線長 = 36.98mm, 緯線長 = 45.88mmであった。又, 最大値, 最小値と, それぞれの平均値との差は, 経線方向で ±0.01mm, 緯線方向で ±0.33mm となり, 計測作業に伴う, 面定線の太さ, 紙の伸縮等を考慮すれば, 無視できる値であった。

一方, HL0013の内容リストを出力させたところ, 広島県全体は, 3次メッ

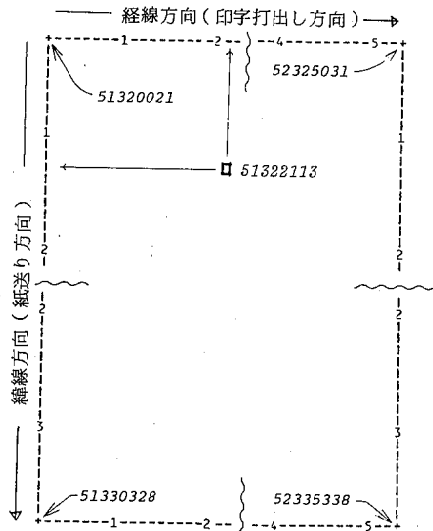


図4 座標軸 (= フレーム記号) とメッシュコードの関係

+ ; 原点メッシュ □ ; 任意の印字位置

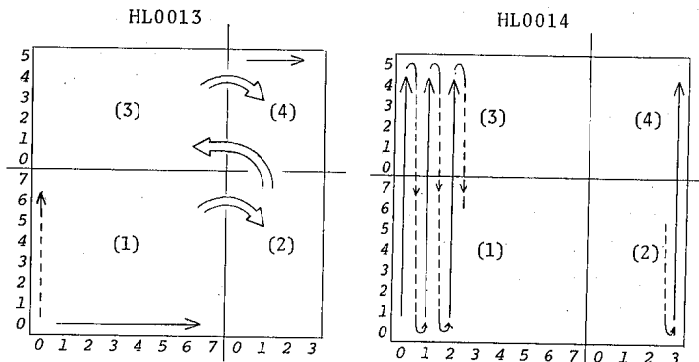


図5 HL0013とHL0014のレコード順の関係

(1); 5132, (2); 5133, (3); 5232, (4)5233

00 ~ 77; 2次メッシュコード (3次メッシュ区画内のレコードは昇順)

シュ区画にして、緯線方向に 130、経線方向に 115 のメッシュ内に収まることがわかった。

当センターのFACOM-M140Fに接続されたラインプリンター(FACOM 6733A)は、標準プリント用紙(15×11インチ)上に、136ケタ/行(10字/インチ)印字する。又、紙送り制御は、通常、6行/インチ機能によって行われるが、ジョブ制御文によって、8行/インチ機能を指定することもできる⁶⁾。

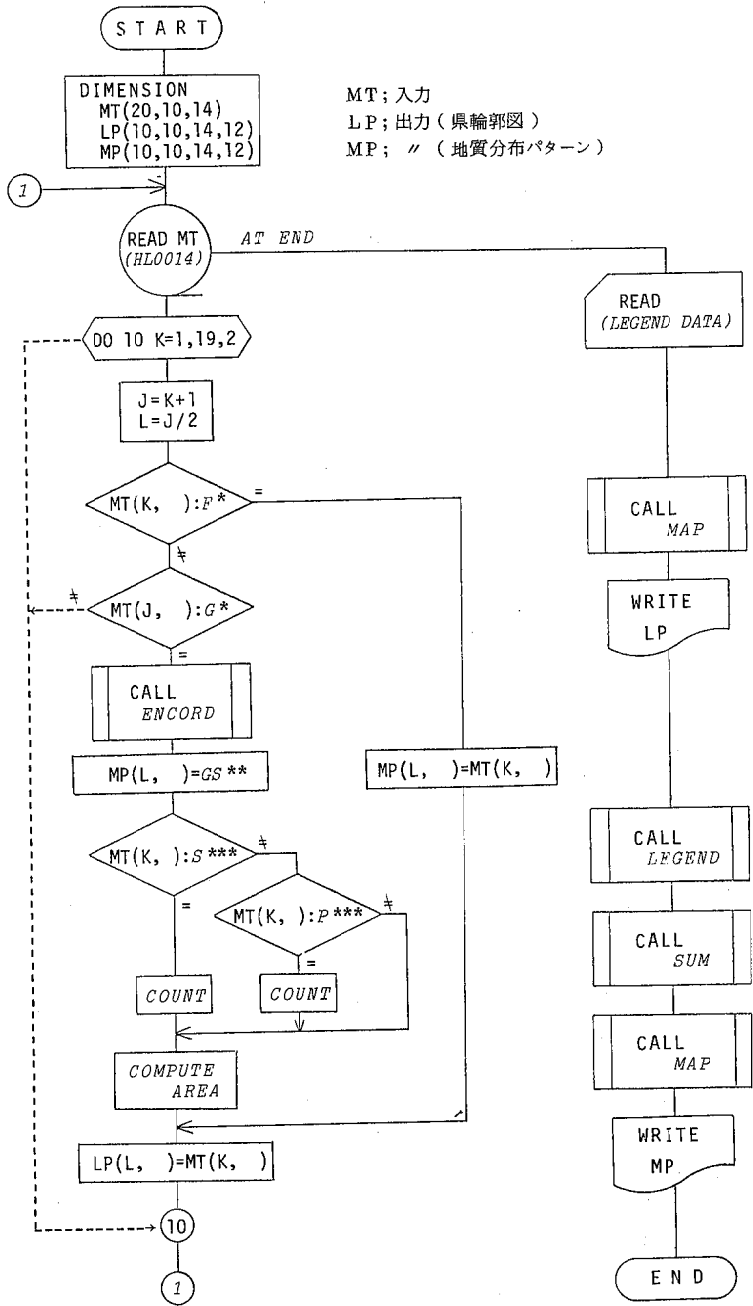
今紙送り制御を、8行/インチ機能に指定すれば、印字1個分のます目は、横寸法=2.54mm、縦寸法=3.17mmとなり、その比は、先に求めた3次メッシュ区画の経線長と緯線長の比に、ほぼ等しくなる。すなわち、3次メッシュ区画と、印字のます目は、相以形として扱えるから、印字の打出し方向を、メッシュの経線方向にして、印字1個分を、3次メッシュの1区画に対応させて、出力すれば、約1/36万の広島県図(メッシュマップ図)が描ける。

この広島県図が、ちよう度収まる外枠の四隅は、51320021、51330328、52325031、52335338の各メッシュに該当する。これらのメッシュを原点とする座標軸を、+、-、Iの記号で表すことにし、更に、2次メッシュ区画毎に、0~7の数字で目盛れば、図4に示すように、任意の印字のメッシュコードの同定が容易にできる。

3.2 入力データファイルの編集

描図の基本条件(3.1)に縦って、メッシュマップ図をラインプリンター上に出力するには、入力データのレコード順を2次メッシュコードの経線方向の昇順にする必要がある。このためHL0013のレコード順を図5に示すように並べ換えて、入力データファイル(HL0014)とした。

また、図4で検討したフレーム記号(座標軸記号)を該当位置のメッシュコードと共にカードに穿孔し、HL0014に挿入した。この時、フレーム記号は、レコードフォーマット上の、県境、海岸線メッシュ識別コードと同じ位置(図3)に配した。



MT; 入力
LP; 出力(県輪郭図)
MP; // (地質分布パターン)

- * F; フレーム記号, 県境, 海岸線メッシュ
- * G; 地質分類コード
- ** GS; 地質分類記号
- *** S; 海岸線メッシュ
- *** P; 県境メッシュ

図6 処理プログラムのフローチャート

3.3 処理プログラムと出力図例

広島地域の3次メッシュ区画の面積は、3.1により、 $924\text{ m} \times 1147\text{ m}$ （経線長×緯線長）として扱えるから県境および海岸線の各メッシュ区画の面積を、3次メッシュ区画の1/2とし、各メッシュを集計すれば、任意の地域の面積が容易に算出できる。

すなわち、HL 0014の県境、海岸線メッシュ識別コードを利用して、広島県の輪郭をメッシュマップ図の形にして出力し、同時に、県の土地面積の算出処理を行える。

同様に、HL 0014の地質分類コードを、任意の記号に変換して、地質分布のパターンを示すメッシュマップ図を出力するとともに、地質分類別の分布面積、および、

その割合の算出処理を行うことが考えられる。

これら一連の処理を行うため、図6に示すフローチャートに従って、FORTRAN-IVによる処理プログラムを作成した。この処理プログラムには、任意の地質分類の分布パターンを示すメッシュマップ図の描画と、その面積計算処理が、随時に行えるように、サブルーチンを設けた。すなわち、地質分類コードの記号変換、凡例の作成、面積計算、および、メッシュマップ図作成、の一連の処理をそれぞれ、ENCORD、LEGEND、SUM、MAPの各サブルーチンプログラム(図6)で行うシステムにした。

当センターのFACOM-M140Fシステムによる実行例を、図7と図8に示す。なお、図8の詳しい凡例は表1に示した。

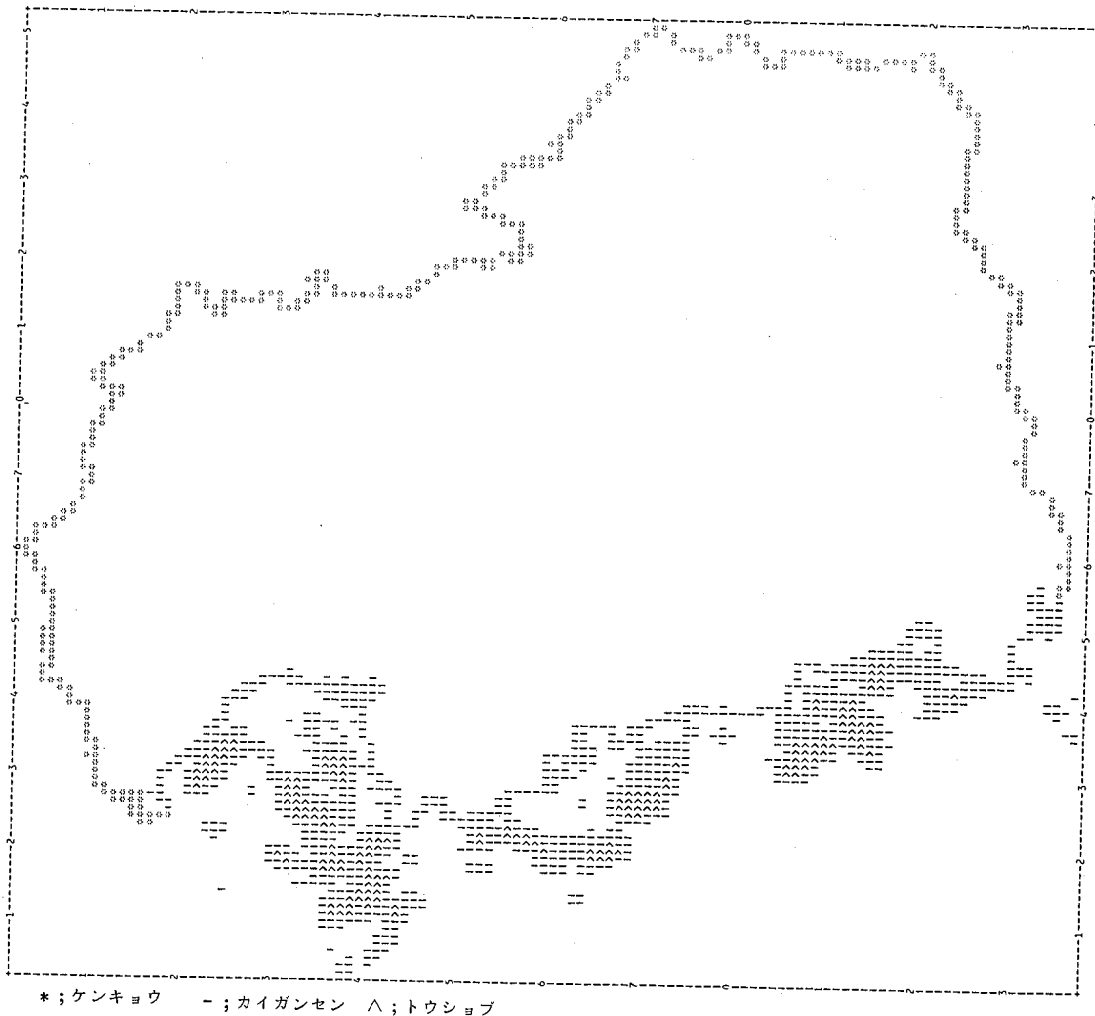
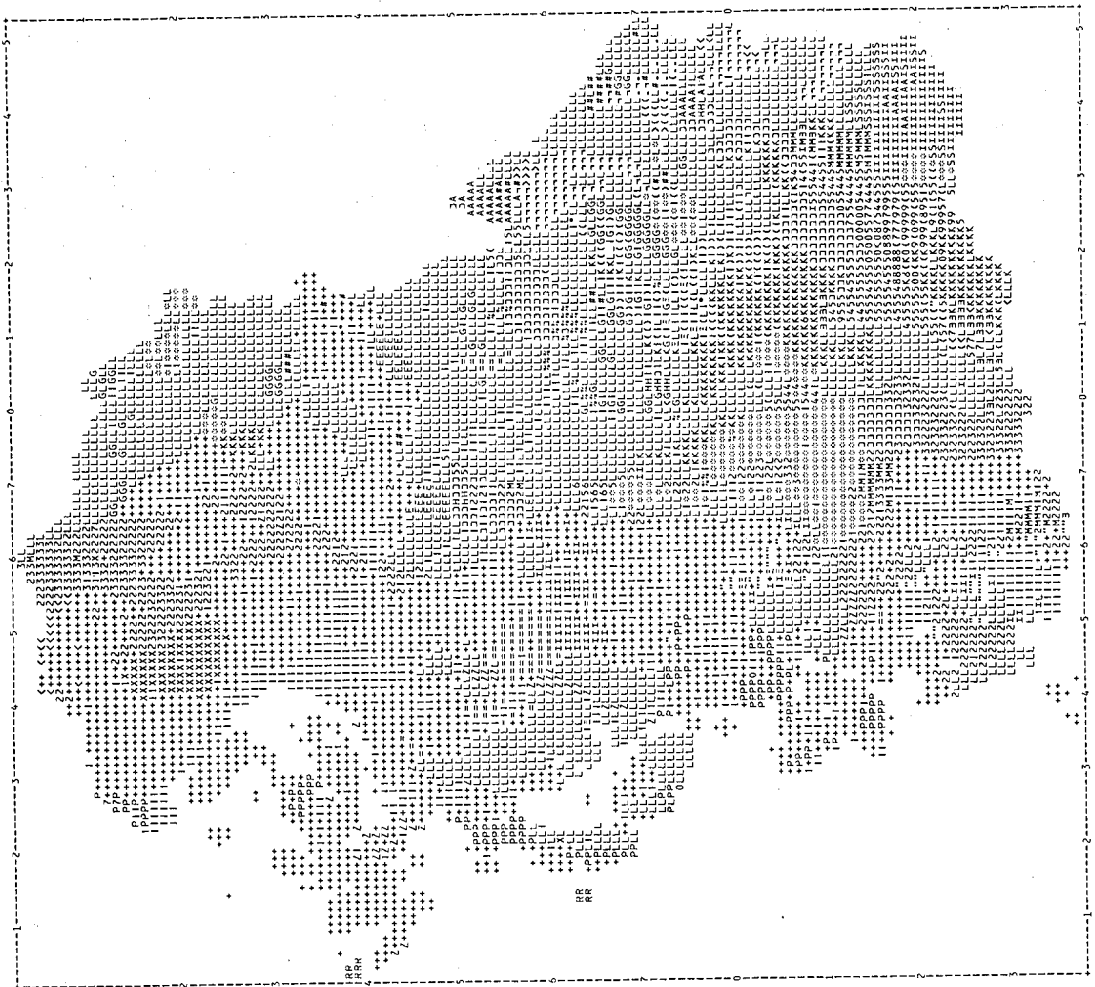


図7 県境・海岸線メッシュ識別コードによる広島県輪郭図

 G E O L O G I C A L M A P O F H I R O S H I M A P R E F E C T U R E



111	フナギノク	XXX	355
...	...	000	NNN
999	...	III	M44
...	...	777	000
...	...	888	999
...	...	AAA	888
...	...	333	777
...	...	HHH	666
...	...	GGG	555
...	...	LLL	444
...	...	EEE	333
...	...	KKK	222
...	...	BBB	PPP
...	...	RRR	

図8 地質分布パターン図

4. 結果と考察

地質データファイル (HL 0014) の面積計算処理結果を、以下に示す。

- 県境メッシュ数 ; 389
- 海岸線メッシュ数 ; 854
- 全県メッシュ数 ; 8649
- 県土地面積 (km²) ; 8455.8

これらの値は、入力データの県境、海岸線メッシュを1/2.5万地形図で修正している(2.3)ため、各地形図

の作成時の状況を示すことになる。具体的には、海岸域—埋立による経時変化が大きい—の測量された1975～1978年(図3)の状況を表すと考えられる。

そこで、建設省国土地理院の統計データ⁷⁾をみると、広島県の土地面積は、1975年; 8455.18 km², 1976年; 8458.77 km², 1977年; 8461.69 km², 1978年; 8462.02 km² (いずれも、10月1日現在値)であり、なかでも、1975年の値が、今回得られた県土地面積の値に近似する。

このことは、HL 0014の各メッシュ、および、それらの面積計算処理の信頼性が高いことを示唆する。

表2 地質分類別の分布面積とその割合(%)

(GANSOU) メッシュタイプ					(GANSOU) メッシュタイプ						
メッシュ番号	面積(km ²)	割合(%)	メッシュ番号	面積(km ²)	割合(%)	メッシュ番号	面積(km ²)	割合(%)	メッシュ番号	面積(km ²)	割合(%)
(41)	842	12	144	804.8	9.52	(20)	11	0	(19)	100	5
(40)	10	0	0	10.5	0.12	(19)	100	5	(18)	2456	178
(39)	9	1	0	9.0	0.11	(18)	2456	178	(17)	35	0
(38)	3	0	0	3.2	0.04	(17)	35	0	(16)	343	14
(37)	29	16	0	22.1	0.26	(16)	343	14	(15)	25	2
(36)	74	0	0	77.9	0.92	(15)	25	2	(14)	9	0
(35)	37	2	2	36.9	0.44	(14)	9	0	(13)	35	5
(34)	27	0	0	28.4	0.34	(13)	35	5	(12)	0	0
(33)	29	0	0	30.5	0.36	(12)	0	0	(11)	58	0
(32)	111	4	0	114.8	1.36	(11)	58	0	(10)	19	0
(31)	13	0	1	13.2	0.16	(10)	19	0	(9)	26	3
(30)	54	0	14	49.5	0.59	(9)	26	3	(8)	10	0
(29)	0	0	0	0.0	0.0	(8)	10	0	(7)	19	3
(28)	2367	40	498	2209.9	26.14	(7)	19	3	(6)	5	0
(27)	82	0	1	85.8	1.02	(6)	5	0	(5)	146	5
(26)	307	8	0	319.2	3.77	(5)	146	5	(4)	38	0
(25)	190	24	2	186.4	2.20	(4)	38	0	(3)	126	11
(24)	119	8	0	121.1	1.43	(3)	126	11	(2)	463	23
(23)	30	3	0	30.0	0.36	(2)	463	23	(1)	126	10
(22)	48	11	0	44.8	0.53	(1)	126	10			
(21)	218	3	0	228.1	2.70						

(GANSOU); 地質分類コード(表1に対応) メッシュタイプ=8649 全県メッシュ数=8455.8

表3 表層地質分類(経済企画庁)⁸⁾による分布面積の比較

表層地質分類 ⁸⁾	(km ²)	(%) ^A	表1の分類(集計項目)	(km ²)	(%) ^B	A-B
礫・砂・泥*	1347.8	16.0	(41),(38),(36),(35),(34)	951.2	11.2	4.8 ^a
礫岩・砂岩・泥岩	984.4	11.3	(33),(32),(31),(17),(15), (12),(05),(04),(02),(01)	979.2	11.6	0.3
珪岩質岩石	0.0	0.0	(07)	18.4	0.2	0.2
輝緑凝灰岩	130.0	1.5	(06),(03)	132.2	1.6	0.1
石灰岩	56.1	0.7	(10),(09),(08)	55.8	0.7	0.0
火山灰砂	12.7	0.2	(40)	10.5	0.1	0.1
流紋岩質岩石	2291.6	27.1	(18)	2433.3	28.8	1.7 ^b
安山岩質岩石	412.6	4.9	(39),(37),(22),(16)	429.8	5.1	0.2
斑岩	169.2	2.0	(30),(29),(19)	153.3	1.8	0.2
花崗岩質岩石	2975.9	35.2	(28),(27),(26),(25),(24), (23),(21),(20),(14)	3196.8	37.8	2.6 ^c
斑れい岩質岩石	62.9	0.7	(11)	61.1	0.7	0.0
蛇紋岩質岩石	32.3	0.4	(13)	34.2	0.4	0.0
	8445.6	100.0		8355.8	100.0	

* 山麓斜面堆積物を含む

次に、サブルーチン“SUM”による地質分類別の分布面積と、それらの県土地面積に占める割合(%)の算出処理結果を、表2に示す。

これを、2.2で述べた表層地質図の分類に合致するように集計し、表層地質分布面積データ⁸⁾と比較した結果を、表3に示す。

表3において、それぞれの地質分類に対応する分布面積、および、総面積(県土地面積)が異なるのは、両者の原データの作成方法の違いによるためと判断される。

すなわち、両者の分布面積比(%)を比べると、それぞれの差(表3の|A-B|)は、礫、砂、泥(a)、流紋岩質岩石(b)、花崗岩質岩石(c)の場合を除けば、0.3%以下

 DISTRIBUTION OF HIROSHIMA GRANITIC ROCKS

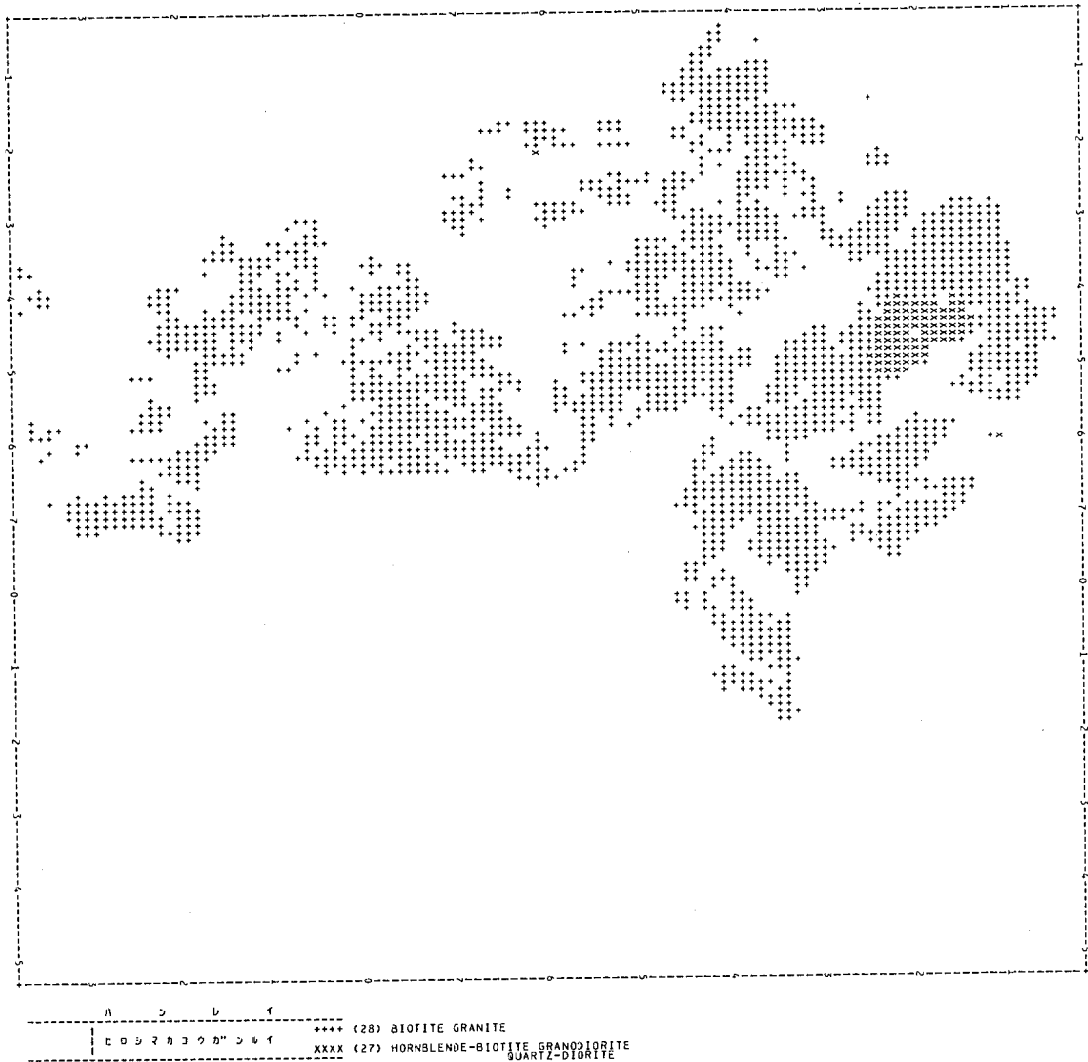


図9 広島花崗岩類の分布パターン

の値であるが、差の大きい a, b, c については、表層地質図の、礫・砂・泥の分類基準が、山麓緩斜面堆積物を含むのに対して、広島県地質図では、山麓緩斜面を形成する山塊そのものの岩石種（主として b, c）を扱っており、この分類基準の違いを反映した結果とみなされる。換言すると a, b, c の間には、 $a = b + c$ の関係が成立すると推察される。

従って、両者の分類基準を統一すれば、a, b, c の各値は、みかけよりも小さくなると考えられる。この点に

留意すれば、表3における両者の差は、ほとんど無視できるため、HL.0014の地質メッシュデータを、県単位で扱う場合、その信頼性は高いと言える。

なお、表2において、(29)と(12)はともに0 (km²) となったが、これらは、原図上でそれぞれの分布が限定され、該当メッシュ内で、他の分類項目に卓越し得なかったことによる。従って、HL.0014による小地域の解析には、更に、個別データの詳細なチェックが必要である。

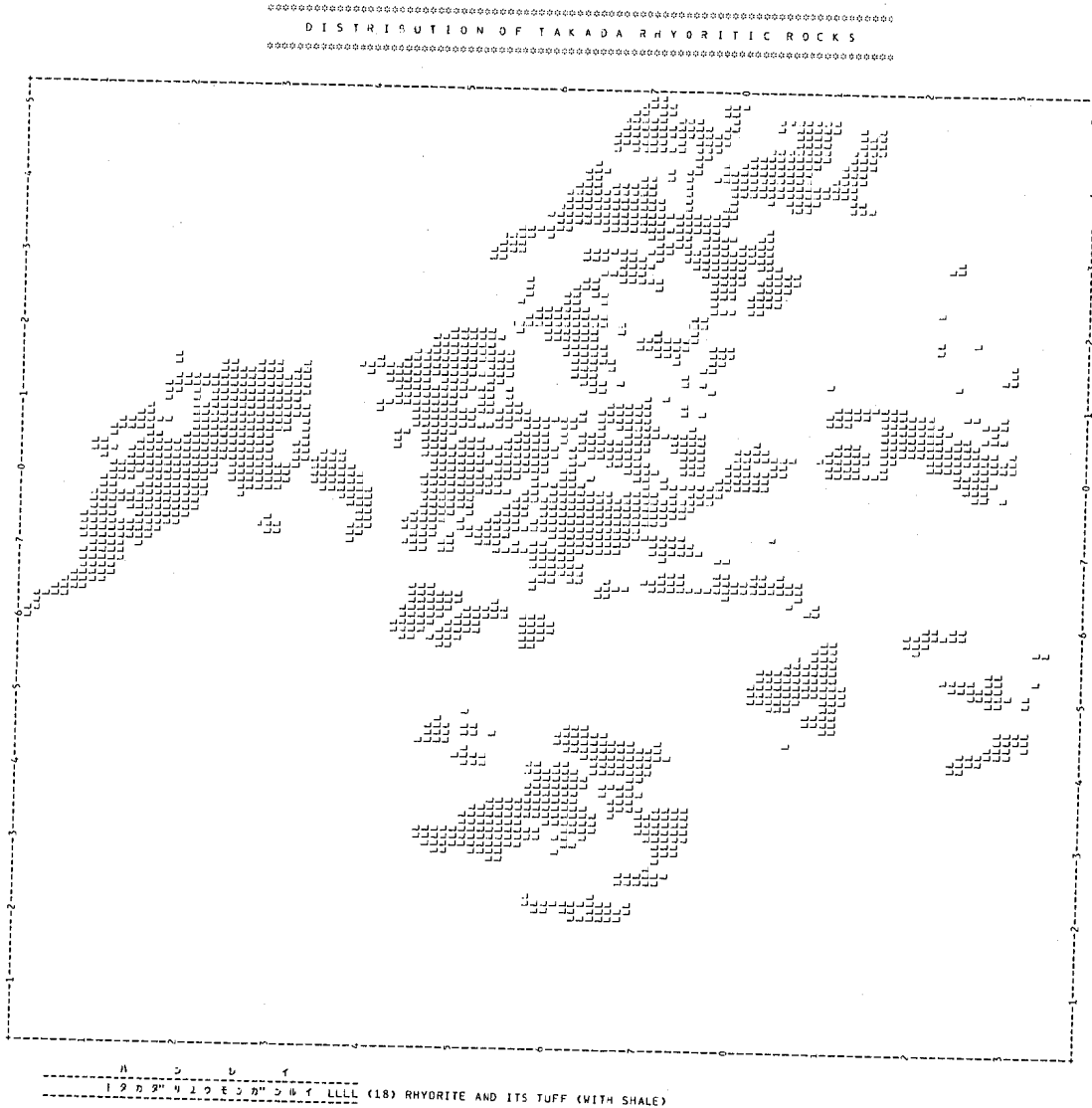


図10 高田流紋岩類の分布パターン

次に、表2から、高田流紋岩類((18))と、広島花崗岩類((28), (27))の分布面積が、他と比べて、極めて大きいことが指摘できるが、更に、両者の分布パターンを検討するため、サブルーチンプログラムにより、それぞれのメッシュマップ図を出力させた(図9, 図10)。

図9, 図10によって、高田流紋岩類と、広島花崗岩類は県北部と、県南部とに明確に分れて分布することが、一見して読み取れる。また、両者はともに、主として、NE-SW系とNW-SE系の直線によって細断、ブロック

化されていることから、いわゆる断層谷群の発達が予見できる。

5. まとめと今後の展望

基準地域メッシュ単位で作成した地質メッシュデータの特徴は、以下のようであった。

- 1) 全県のメッシュ数は、8649であった。又、県土地面積の算出処理結果は、8455.8 km²となり、国土地理院の1975年10月1日現在値⁷⁾に近似した。

2) 地質分類別の分布面積比は、表層地質図データ(経済企画庁)⁸⁾にはほぼ一致し、地質メッシュデータの信頼性が高いと判断された。

3) ラインプリンターの紙送り機能を、8行/インチに指定して、印字1個分が基準地域メッシュの1区画に相似する地質メッシュマップ図を描くことができた。

一方、応用面では、メッシュデータを定量的な分析に供すると同時に、サブルーチンプログラムにより、適切な、アナログ情報に再加工して、より説得力のある情報が得られる可能性を示したが、今後、岡田ら⁹⁾の試みた「地球化学的バックグラウンド地図」の作成への応用も考えられる。

今後、他の地図情報についても、メッシュデータ化を進め、総合的な解析手法の検討を重ねてゆきたい。

6. 参考文献

- 1) 地方自治情報センター、地域情報システムに関する調査研究(昭和55年度研究開発事業)、1981。
- 2) 国土庁計画調整局編、メッシュデータの利用方法と事例研究(国土計画基礎調査シリーズ第1巻)、大蔵省印刷局、1978。
- 3) 建設省大臣官房情報管理室監修、地理的情報システムの方法、日本地図センター、1980。
- 4) 総理府統計局、地域メッシュ統計ガイド(利用のための手引)、日本統計協会、1978。
- 5) 国土地理院地図管理部、国土数値情報利用の手引、1979。
- 6) 富士通、FACOM OS IV/X8 ジョブ制御文法書(E40系用)、1980。
- 7) 建設省国土地理院、全国都道府県市区町村別面積調、1975、1976、1977、1978。
- 8) 経済企画庁総合開発局、縮尺20万分の1土地分類図付属資料(広島県)、1972。
- 9) 岡田 啓 他(1977 a)、公害と対策、Vol. 13, No. 1. (1978 b)、公害と対策、Vol. 14, No. 6. (1978 c)、公害と対策、Vol. 14, No. 7.

河川の自浄作用に関する研究 (第4報)

— 実験槽内における河川水中の有機成分の分解性について —

田 口 哲

(1982年1月11日受理)

Studies on Self-Purification in Natural Water. IV.

Degradation of Organic Substances of River Water

Stored in Experimental Tank

Satoshi TAGUCHI

1. はじめに

河川の自浄作用は生物学的浄化作用にくらべ、沈着・吸着等の物理化学的作用が大きな要素を占めるため、実河川において微生物による有機汚濁物質の無機化作用を見極めるのは、非常に困難である。

また、公共水域へ流入する栄養塩類の河川水中における挙動も生物学的、物理化学的要素が相互に絡み、かなり複雑性を帯びることが想定される。

そこで、河川における物質の挙動を段階を追って解明する方法のひとつとして室内で系を単純化し、有機汚濁物質に対する生物学的浄化作用及び河川へ流入する栄養塩類の挙動を調べた結果、若干の知見を得たのでここに報告する。

2. 実験方法

実験に供した河川水は二河川上流部の貴船橋(前報¹⁾のSt.1)で、1979年4月21日と10月22日に、それぞれ約50 lを採取した。この河川水を直ちに実験室にもち帰り、60 lポリ容器に移し、暗所、20℃の恒温室でマグネティックスターラーにより連続的に攪拌し、以後、5~10日間経時的に試料水を採取した。

試料水はWhatman GF/C(平均孔径: 1.2 μ)で吸引ろ過し、ろ過水及びろ紙上に捕集される懸濁物に分離し、それぞれの有機炭素、栄養塩類について分析した。

また、1979年4月21日の試料における0, 3, 5日目のろ過水は、さらにHAミリポアフィルター(平均孔径: 0.45 μ)でろ過し、そのろ過水をUM-05, UM-10, XM-100 Aの限外ろ過膜を使用し、限外ろ過器(アミンコン社, 402型)で分子量分布を調べた。

分析項目は溶存有機炭素(DOC), 懸濁有機炭素(PO

C), 溶存蛋白質態炭素(DPC), 溶存炭水化物態炭素(DCC), 無機三態窒素(DIN), 溶存有機窒素(DON), 懸濁有機窒素(PON), PO₄-P, 溶存有機リン(DOP), 懸濁有機リン(POP)などである。分析方法は前報¹⁾のとおりである。

なお、以後の章では1979年4月21日の試料による実験を第1実験, 10月22日の試料による実験を第2実験と略記する。

3. 結果及び考察

3.1 DO, pH及びSSの経時変化

第1, 第2実験におけるDO, pH及びSSの経時変化をFig. 1に示す。

DOは第1実験では初期値が7.4 mg/lであったが、1日目に急に低下して5.6 mg/lとなり、その後、2日目か

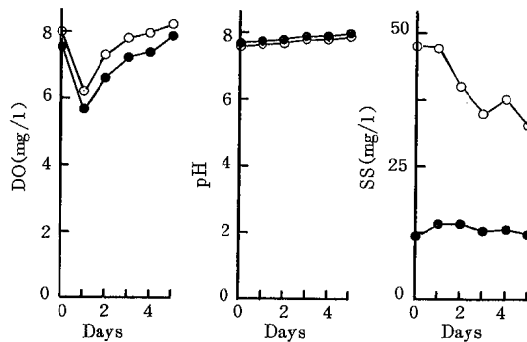


Fig. 1. Variations in DO, pH and SS of Water Sample at Kifune Bridge under Stirring in the Dark at 20°C

●—; April 21, 1979 ○—; October 22, 1979

ら回復し始めて4日目で初期値とほぼ同様な値となった。pHは5日間で7.6~8.0の範囲にあり、日数を経過するにつれてやや上昇する傾向を示した。SSは初期値が12.4 mg/lで、1日目に若干上昇し、その後、緩やかに減少した。

第2実験のDO, pH, SSは初期値がそれぞれ8.0 mg/l, 7.6, 43 mg/lとなっており、DO及びpHの経時変化は第1実験とほぼ類似する傾向にあったが、SSは1日目に降、かなりの減少を示した。

この両実験におけるDOの変動パターンは、スターラー攪拌による開放実験にもかかわらず、初期段階において大気中からの酸素供給が微生物の分解作用に伴う酸素消費に追いつかなかったことを示している。

3.2 有機炭素成分の経時変化

TOC, DOC及びPOCの経時変化をFig. 2に示す。

TOCの初期値は第1実験では10.2 mg/l, 第2実験では12.1 mg/lであった。この経時変化をみると、両者ともほぼ類似する減少パターンを示し、5日目の残存率が第1実験では73%, 第2実験では70%となり、約30%近くが分解された。

DOCは両実験とも1日目に大きく減少しており、5日間のDOC分解量に対して第1実験では67%, 第2実験では64%が1日目で分解された。また、5日間のTOC分解量に対するDOCの割合は、第1実験では84%, 第2実験では64%となった。

POCは1日目で細菌の増殖と思われる現象で第1実

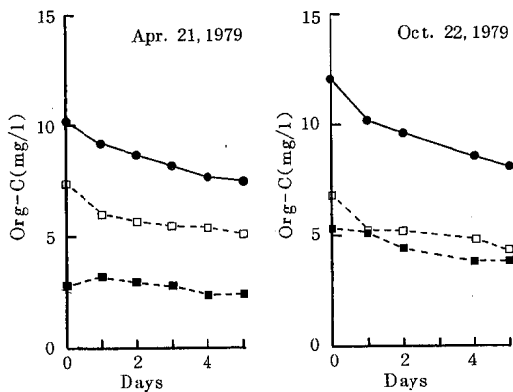


Fig. 2. Variations in Organic Carbon of Water Sample at Kifune Bridge under Stirring in the Dark at 20°C

●—; TOC □- -; DOC ····; POC

験では増加し、第2実験ではほとんど変化せず、その後徐々に減少した。

このように、DOCとPOCの分解性は、POCにくらべDOCが明らかにすぐれており、特に、初期のTOCの減少に溶存成分の生物分解が大きく関与することが認められる。そこで、第1実験におけるDOCの構成成分及び分子量分布の経時変化を次に検討した。

DOC成分中のDCC, DPC及び“残りの有機炭素”(UOC)の相対的な経時変化をFig. 3に示す。

DCCの残存率は1日目から2日目にかけて約75%となり、3~5日目にかけて上昇の傾向にあり、その後、緩やかに減少した。一方、DPC, UOCは1~2日目にかけて約80%の残存率を示し、その後はDCCと異なって徐々に減少し、10日目の残存率はDCCより小さな値となった。

このように、DCCの分解性は初期の段階ではDPC, UOCにくらべるとよいことがうかがえる。この初期の傾向は河川環境中でこれらの成分の浄化率を検討した場合^{1,2)}とよく一致している。また、DCCが3~5日目にかけて上昇する現象は、炭水化物が蛋白質などの成分とくらべ、懸濁物質からの溶存化が大きいことを示唆している。

次に、DOCの分子量分布の経時変化をFig. 4に示す。

0日目の分子量分布はDOC 6.0 mg/lに対して分子量10,000~100,000の成分が51%と最も多く、その次に分子量500以下の成分で32%, 最も少ない成分は分子量500~10,000であった。これに対して、3, 5日目の

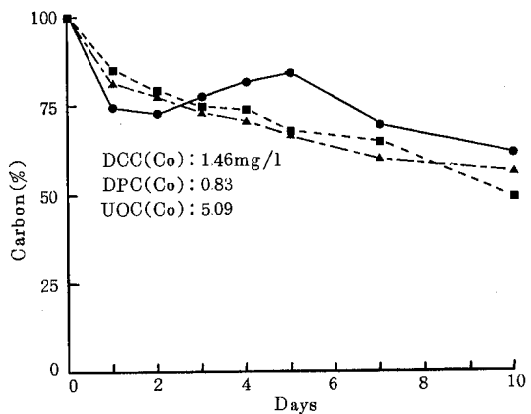


Fig. 3. Variations in Component of Dissolved Organic Carbon of Water Sample at Kifune Bridge under Stirring in the Dark at 20°C (April 21, 1979)

●—; DCC ····; UOC=DOC-(DCC+DPC)
····; DPC

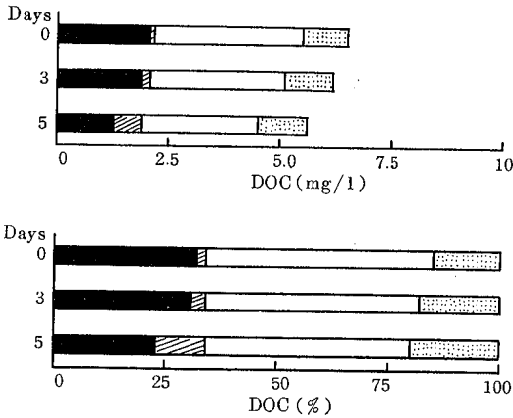


Fig. 4. Variations in Molecular Weight of DOC of Water Sample at Kifune Bridge under Stirring in the Dark at 20°C (April 21, 1979)

■; Mw.<500 ▨; 500<Mw.<10,000
□; 10,000<Mw.<100,000 ▩; Mw.>100,000

分布をみると、500以下の成分と10,000～100,000の成分は減少がみられ、500～10,000の成分は増加し、100,000以上の成分はほとんど変化していない。

この経時変化から、500以下の低分子成分は容易に分解され、10,000～100,000の成分は低分子化が起こり、100,000以上の高分子成分はほとんど分解されないことが認められる。これはDOCが生物分解を受ける過程において量的変化ばかりでなく質的にも変化し、DOC自体は難分解な物質に移行することを示唆している。

3.3 栄養塩類の経時変化

第2実験におけるPON、DON及びDINの経時変化をFig.5に示す。

各窒素成分の初期値は、PONで0.66 mg/l、DONで0.59 mg/l、DINで1.86 mg/lであった。これらの経時変化をみると、PONは1日目に若干の増加が認められ、その後減少し、7日目では初期値の約80%の値を示した。DONは緩やかではあるが、経時的に減少し、7日目では初期値の約60%となった。一方、DINはPONとDONを合わせた有機態窒素の変動パターンとはほぼ逆の関係を示し、7日目では初期値の約1.4倍に増加した。

このことから、有機態窒素は微生物の分解作用により無機化され、その中でも主にDONが生物分解を受けることが推測される。そこで、次に、DINの成分であるNH₄-N、NO₂-N及びNO₃-Nの挙動について検討した。その結果をFig.6に示す。

NH₄-Nは、この経時変化をみると、1日目に減少し、3日目に最高となり、その後低下した。NO₂-N、NO₃-

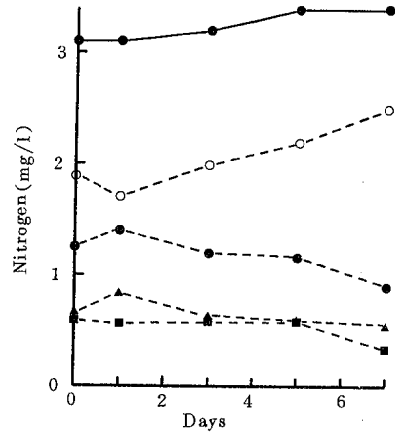


Fig. 5. Variations in Nitrogen of Water Sample at Kifune Bridge under Stirring in the Dark at 20°C (October 22, 1979)

●—; T-N ○--; DIN ●--; Org-N
▲--; PON ■--; DON

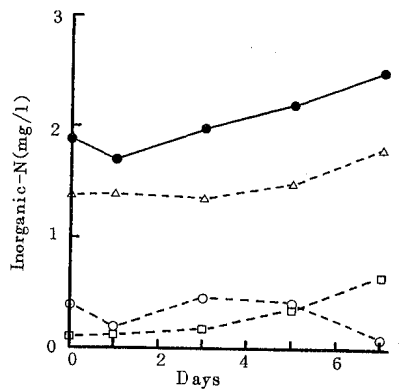


Fig. 6. Variations in Dissolved Inorganic Nitrogen of Water Sample at Kifune Bridge under Stirring in the Dark at 20°C (October 22, 1979)

●—; DIN ○--; NH₄-N □--; NO₂-N
△--; NO₃-N

-Nは3日目まではほとんど変化せず、5日目以降増加を示した。

このように、有機態窒素は微生物の分解作用により、まず最初にNH₄-Nの型となり、その後、硝化細菌などの働きによってNO₂-N、NO₃-Nとなることが推測される。この現象は、実河川で調査された物質収支^{1), 2)}がNH₄-Nでは減少し、NO₃-Nでは増加する結果をよく説明している。

次に、第2実験におけるPOP、DOP及びPO₄-Pの経時変化をFig.7に示す。

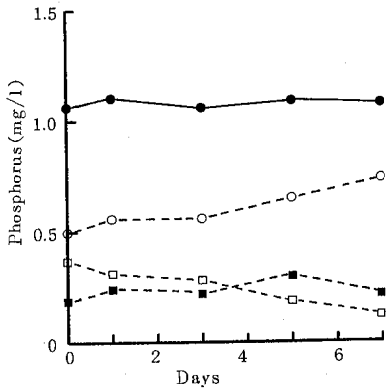


Fig. 7. Variations in Phosphorus of Water Sample at Kifune Bridge under Stirring in the Dark at 20°C (October 22, 1979)

—●—; T-P —■—; POP —□—; DOP —○—; PO₄-P

各リン成分の初期値はPOPで0.19 mg/l, DOPで0.37 mg/l, PO₄-Pで0.50 mg/lであった。これらの経時変化をみると, POPは経時的にはほとんど変化せず, DOPは7日間を通して減少する傾向にあり, 7日目の値は初期値の約30%となった。これに対してPO₄-Pは実験期間を通して増加する傾向にあり, 7日目の値は初期値の約1.7倍となった。

このように, DOPとPO₄-Pの経時変化は逆の関係が認められ, 有機態リン主にDOPのPO₄-Pへの無機化がうかがえる。

3.4 実河川への適用

これまで河川水中のTOC成分及び栄養塩類の経時変化から河川水中の微生物による無機化作用について室内実験で検討してきたが, 次に, この結果に前報¹⁾の結果を加味して有機汚濁物質等の河川環境での挙動を推察してみた。

河川へ流入するTOC成分のうちPOCは, 河川水中ではほとんど生物分解を受けず, 懸濁物のもつ物理的性状により流下に伴い河床へ堆積し, 土壌細菌による分解にあずかることが推察される。一方, DOCはPOCにくらべるとある程度河川水中で生物分解を受け, TOC成分の生物浄化に関与することが考えられる。また, この生

物浄化過程において, DOCは流下に伴い量的変化ばかりでなく質的にも変化が起こり, 高分子成分の割合が増加することが推察される。

次に, 河川水中での栄養塩類の挙動を考察すると, 河川へ流入する有機成分は, TOC成分と同様に, 主として溶存成分が河川水中での微生物によって分解を受けることが考えられる。つまり, 窒素成分は流下に伴いまず最初にNH₄-Nに分解され, その後, NO₂-N, NO₃-Nへと変化し, リン成分はPO₄-Pに分解されることが推測される。しかし, 河川環境での栄養塩類の物質収支を把握する際には, 河川水中の微生物による分解性の検討だけでは解明できないと考える。従って, 今後は付着藻類による栄養塩類の摂取あるいは分解・排泄過程, 河床堆積物の分解に関与する土壌細菌の役割等についても考慮に入れながら検討する必要がある。

4. 要 約

河川水中での有機汚濁物質及び栄養塩類の挙動を把握するために, 室内で経時変化をみることにより検討した。その結果は次のとおりである。

- (1) TOCは5日間の経時変化ではDOC成分が優先的に生物分解を受け, 一方, POC成分はほとんど分解を受けず, かえって初期段階において細菌の増殖と思われる現象で増加が認められた。
- (2) DCCはDPCなどと比較し, 経時変化の初期段階では容易に分解されることが認められた。この現象は実河川での物質収支とはほぼ一致している。
- (3) DOC成分における分子量分布の経時変化をみると, 低分子成分は分解を受けやすく, 高分子成分は5日間ではほとんど分解を受けなかった。
- (4) 栄養塩類中の有機成分は, 溶存成分が主に生物分解を受けることが認められた。その時, DONはまず最初にNH₄-Nに分解され, 硝化菌の作用によりNO₂-N, NO₃-Nに移行し, DOPはPO₄-Pへの分解が認められた。

参 考 文 献

- 1) 田口 哲, 広島県環境センター研究報告, 2, 23 (1981).
- 2) 小倉紀雄, 陸水学雑誌, 41, 138 (1980).

河川の自浄作用に関する研究(第5報)

—都市小河川における河床付着物の現存量について—

田口 哲, 榎 美代子

(1982年1月11日受理)

Studies on Self-Purification in Natural Water. V. Standing Crops of Attached Substances in Small Urban River

Satoshi TAGUCHI and Miyoko SAKAKI

1. はじめに

河川の水質汚濁を考える際には、公共水域へ流入する汚濁物質の河川環境での浄化特性を把握すると同時に、河床付着生物の内部生産による二次汚濁現象についても把握する必要がある。

特に、富栄養化の進行した都市小河川では、河床付着生物の増加と世代交代に伴う剥離現象等による水質汚濁が問題になっている¹⁻³⁾。

そこで、河川の水質汚濁に対する河床付着生物の係わりを把握するために、富栄養化の進行している二河川⁴⁾を選び、河床付着物の現存量及び河川水中の栄養塩類と河床付着藻類との関係等を検討したので報告する。

2. 調査流域の概要

Fig. 1に示すように、二河川は安芸郡熊野町から呉市内を経て、呉湾に注ぐ流路延長 23.8 km、流域面積 51.3 km² の小河川である。

流域人口は約 59,000 人で、呉市及び広島市のベッドタウンとして開発され、ここ数年の人口増加率は高く、今後も漸増する傾向を示している。

流域には大きな工場・事業場はほとんどなく、汚濁源は主に生活排水系が大きなウェイトを占めている⁵⁾。

下水道普及率は本庄貯水池より上流部では 38.7%、下流部では約 70% となっており、全流域を通して約 60% となっている。

二河川における水質汚濁に係る環境基準は、全流域を通して A 類型に設定されているが、ここ数年環境基準値を満足していない状況にあり、特に、上流部の水質は下水道普及率が低いことから、生活排水の影響により汚濁度が高い。

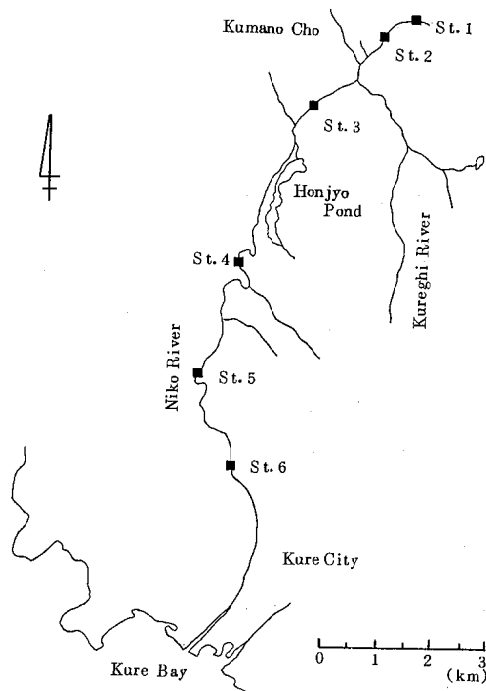


Fig. 1. Sampling Stations in Niko River

3. 調査及び分析方法

1979年7月31日と翌年の2月4日にSt. 1からSt. 6にかけて計6地点(Fig. 1)につき、河床の石礫を採取し、その表面上の5 cm × 5 cmの付着物をナイロンブラシで剥ぎとり、直ちに実験室にもち帰った。

付着物は適量の精製水に懸濁させ、Whatman GF/C (平均口径: 1.2 μ) で吸引ろ過し、ろ紙上に捕集された懸濁物についてC, N, P及びクロロフィル a等の化学組成を調べた。同時に河川水も採取し、栄養塩類などについて分析した。

大きく関与していることがうかがえる。一方、夏期、冬期におけるサ切片をみると、各項目ともかなり相違し、冬期に高い値を示している。これは、ミズワタなどの従属栄養微生物が冬期において多量に増殖したことが原因していると思われる。従って、河床付着物の化学組成を把握する際には、特に、冬期では付着藻類だけでなくミズワタなどについても考慮に入れる必要があると考える。

付着藻類のChl.aとChl.aの分解物であるフェオフィチンとの関係をTable IIIに示す。

各地点におけるChl.aとフェオフィチンの和に対するChl.aの割合は、夏期のSt.1及び冬期のSt.4を除き、70～80%の範囲にあり、夏・冬期を通じてほぼ一定の

Table III. Relationship between Chlorophyll a and Phaeophytin in Attached Substances

	(A) Chl.a (mg/m ²)	(B) Phaeo (mg/m ²)	(A)/(A)+(B) (%)	
Jul. 31, 1979	St.1	1.82	1.33	57.8
	2	114	36.3	76.0
	3	105	31.4	77.0
	4	17.6	6.72	72.4
	5	35.0	9.27	79.1
	6	12.0	2.90	80.5
Average	47.6	14.7	76.4	
Feb. 4, 1980	St.1	36.8	12.2	75.1
	2	122	47.5	72.0
	3	277	104	72.7
	4	125	93.9	57.1
	5	342	95.6	78.2
Average	190	73.6	72.1	

Phaeo.; Phaeophytin

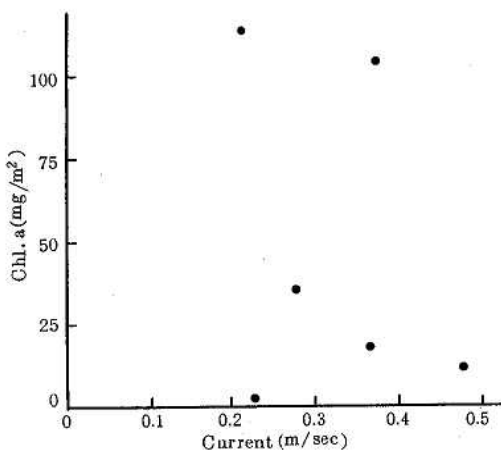


Fig. 4. Relationship between Current of River Water and Chlorophyll a in Attached Substances (July 31, 1979)

値を示した。

4.3 河川流速及び栄養塩類と付着藻類との関係

夏期における各地点の河川流速と付着藻類のChl.aとの関係をFig.4に示す。

これをみると、河川流速が0.2～0.5m/secの範囲では、河川流速とChl.aとの間にはほとんど相関が認められなかった。田中¹⁰⁾が愛知県内の河川について行った調査の場合、河川流速と付着藻類の間には負の相関があることを報告している。しかし、二河川のような富栄養化の進行している小河川では、河川流速以外の要因が付着藻類量に大きな影響を与えていることが考えられる。

そこで、付着藻類の現存量に影響を及ぼすと思われる河川水中の無機栄養塩類との関係を次に検討した。

DIN, PO₄-Pと付着藻類のChl.aとの関係は、Fig. 5に示すように、冬期のSt. 2を除くとそれぞれほぼ相関が認められた。このことから、河川水中の無機栄養塩類の濃度と付着藻類の現存量の間には密接な関係があることがうかがえる。

St. 2の場合、DIN, PO₄-Pの濃度は全調査期間を通してかなり高い値を示したが、付着藻類量はそれほど増加しておらず、特に、この傾向は冬期に著しかった。これは多量の汚濁物質が流入する地点であることから、何らかの付着藻類の増殖阻害物質の流入があったのではないかとと思われる。この点については引き続き

検討する予定である。

また、河川水中のDIN及びPO₄-Pの濃度に対するChl.a量は冬期にくらべ夏期がかなり小さい。これは、夏期の方が付着藻類の剥離量が多かったためと思われる。この原因として、降水量が多いこと、付着藻類の世代交代も活発なことが考えられる。

4.4 付着藻類の河川環境への影響

付着藻類量と河川水中の懸濁有機物質との関係をFig. 6に示す。

付着藻類のChl.aと河川水中のPOC, PON及びPOPとの関係は、夏期及びSt. 2を除いた冬期でそれぞれ高い相関を示した。これを夏期と冬期で比較してみると、傾きはすべての懸濁有機物質について夏期の方が高い値を示した。このことから、St. 2を除いた河川水中の懸濁有機物質の濃度は、付着藻類の現存量によって概ね左右

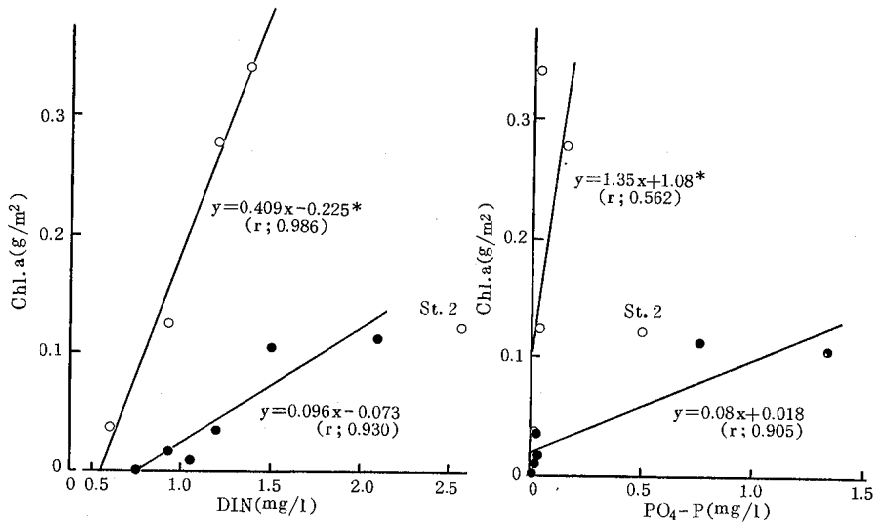


Fig. 5. Relationships between Nutrients of River Water and Chlorophyll a in Attached Substances (*; exclude St. 2)

●; July 31, 1979 ○; February 4, 1980

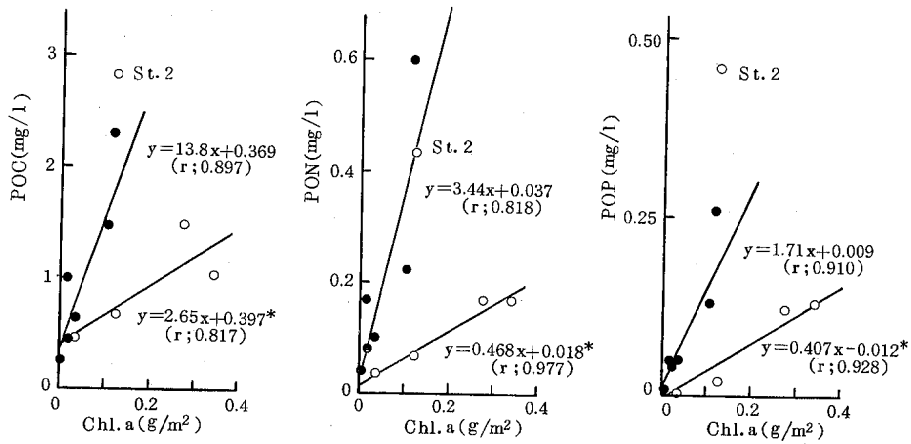


Fig. 6. Relationships between Chlorophyll a in Attached Substances and Particulate Organic Matter of River Water (*; exclude St. 2)

●; July 31, 1979 ○; February 4, 1980

され、特に、夏期に顕著な現象となることがうかがえる。

そこで、河川水中の懸濁有機物質に対する付着藻類の剥離に由来する懸濁物質の割合をみるために、Table IVに示す河床付着物中のChl. aとフェオフィチンの和に対するOrg-Cなどの有機成分の比及び1978年10月から翌年9月にかけてSt. 3で調査した河川水中のChl. aとフェオフィチン量をもとに、次式より剥離に由来する推定量を算出した。

Table IV. Ratio of Organic Matter to Chlorophyll a and Phaeophytin in Attached Substances

C/(Chl. a+Phaeo.)	55.9 ± 22.8
N/(Chl. a+Phaeo.)	10.1 ± 4.07
P/(Chl. a+Phaeo.)	1.53 ± 0.38

n=10 - 17
Phaeo.; Phaeophytin

$$A = B \times C$$

A: 付着藻類の剥離に由来する懸濁有機物質量 (mg/l).

B: 河川水中の Chl.a とフェオフィチン量 (mg/l).

C: Table N に示す組成比.

その結果を Fig. 7 に示す.

河川水中の懸濁有機物質は四季を通じては Fig. 7 に示すとおりであり、POC及びPONでは冬期に、POPでは夏期に最も高い値を示した。これに対して、河川懸濁有機物質に対する付着藻類由来の割合は、C, N, Pともに夏期に多く、冬期に少ない傾向を示した。このことから夏期では付着藻類の剥離物が河川水中の懸濁物質に大きく関与することが認められる。また、冬期において付着藻類由来の有機物量が少ないのは、小林³⁾が指摘するように、冬期に異常に増殖するミズタの剥離が優先するために起こったものと思われる。従って、今後はミズタなどの従属栄養微生物の剥離に伴う河川環境への影響についても検討する必要がある。

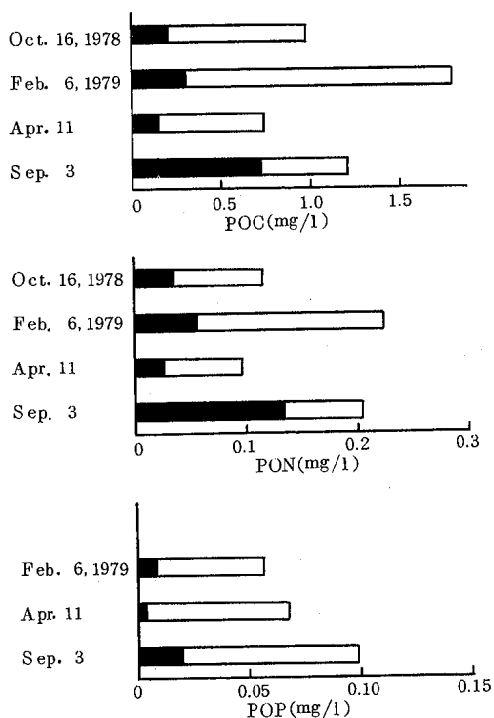


Fig. 7. Estimation of Particulate Organic Matter Originated from Attached Algae at St. 3

■; POM Originated from Attached Algae

5. 要 約

都市小河川である二河川において、河床付着物の現存量及び河川水中の栄養塩類との関係等を検討して、次のような結果を得た。

- (1) 河床付着物の現存量は全調査地点を通して夏期にくらべ冬期に多い傾向を示した。
- (2) 河床付着物の化学組成は微小生物の生体比とほぼ一致し、その中でも付着藻類が大部分を占めていることが認められた。
- (3) 付着藻類量は夏期、冬期を通して河川水中の無機栄養塩類の濃度と概ね関係が深く、降水量及び剥離などの物理的要因によっても支配されることが推測された。
- (4) 河川水中の懸濁有機物質は各地点の付着藻類量の変動とよく一致した。この現象は夏期において顕著に現われ、その剥離物が河川懸濁有機物質に大きく関与することが認められた。

本調査にあたり、サンプリング等に御協力をいただいた広島県海田保健所公害課の皆様へ厚く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 田中庸央, 田中正明, 佐野方昂, 田中 進, 水処理技術, 18, 741 (1977).
- 2) 微生物生態研究会編, 微生物の生態5 “環境汚染をめぐる”, 学会出版センター, 東京, 1978, pp. 123 - 145.
- 3) 小林節子, 第15回日本水質汚濁研究会年次学術講演会講演集, 1981, 3月, 東京.
- 4) 田口 哲, 広島県環境センター研究報告, 2, 23 (1981).
- 5) 佐渡忠典, 小田原正志, 近藤 勇, 中森信夫, 島岡敏, 町 美恵子, 佐能 登, 世良頼男, 生活と環境, 25, 50 (1980).
- 6) 小山忠四郎, 半田暢彦, 杉村行勇, 湖水・海水の分析, 講談社, 東京, 1972, p. 105.
- 7) C. J. Leurenzen, *Limnol. Oceanog.*, 12, 340 (1967).
- 8) 服部明彦編, 海洋科学基礎講座 11 “海洋生化学”, 東海大学出版会, 東京, 1979, p. 87.
- 9) 津野 洋, 相崎守弘, 須藤隆一, 合田 健, 国立公害研究所特別研究成果報告書, 1, 80 (1977).
- 10) 田中庸央, 水処理技術, 16, 345 (1975).

生活排水に関する研究 (第3報)

— 各種洗剤の汚濁負荷量と河川水中での分解 —

橋本敏子, 田口 哲, 近藤 啓

(1982年3月9日受理)

Studies on Household Waste Water. III.

Pollutant Load and Degradation of Detergents in River Water

Toshiko HASHIMOTO, Satoshi TAGUCHI and Hajime KONDO

1. はじめに

湖沼・海域の富栄養化による被害を防止するために、陸上から流入するリンを削減する施策が多くの自治体で行われている。このうち、生活排水について、広島県では有リン洗剤から無リン洗剤、又は粉石けんへの切りかえや、洗剤の減量使用の運動が展開されている。

ところが、粉石けんを全面的に使用した場合は、公共用水域への有機物の流入が増加することが報告されており¹⁾、あらたに有機汚濁面での問題が出てくることが予想される。一方、粉石けんは分解性が良い²⁾ことから、環境に与える影響は少ないとも考えられる。

そこで、粉石けんを含めた各種洗剤の有機汚濁負荷量と、河川水中での分解性を比較検討した。その結果 2、3の知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 実験に供した洗剤の種類

実験に供したのは表1に示す11種類の洗剤で、有リン粉末合成洗剤、無リン液体合成洗剤、無リン粉末合成洗剤、及び粉石けんの4種類に区分される。合成洗剤には直鎖アルキルベンゼン系、 α -オレフィン系、高級アルコール系(陰、非イオン)の界面活性剤が含まれていた。なお、以後の章では、有リン粉末合成洗剤を有リン洗剤、無リン液体合成洗剤を液体洗剤、無リン粉末合成洗剤を無リン洗剤と略記する。

2.2 分析方法

分析方法の概略は次のとおりである。

TOC: 試料をオートクレーブ中で湿式酸化後、Oceanography International Corp. Model 0524 TOC 分

表1 供試試料

洗剤の区分	種類	界面活性剤		標準使用量 ($\frac{g}{30l}$ または $\frac{ml}{30l}$)	
		種類	含有量 (%)		
合成	有リン	A	LAS	22	40
		B	AOS+LAS	24	40
		C	LAS+A·A	21	40
		D	A·A+LAS	33	25
液体	無リン	E	A·A+N·A	49	20
		F	N·A+LAS	43	30
		G	LAS+A·A	24	40
		H	AOS+LAS	25	40
粉石けん	粉末	I	FAT	60	50
		J	FAT	53	40
		K	FAT	70	40

LAS: 直鎖アルキルベンゼン系
 AOS: α -オレフィン系
 A·A: 陰イオン高級アルコール系
 N·A: 非イオン高級アルコール系
 FAT: 脂肪酸系

析計を用いて測定した。

COD: JIS K 0102-1974.13の方法によった。

MBAS: JIS K 0102-1974.22.1の方法(標準品; ラウリル硫酸ナトリウム)によった。

T-P: $K_2S_2O_8$ を用いて100℃の沸とう水浴中で3時間加熱分解後³⁾ PO_4-P として測定した。

一般細菌数: JIS K 0102-1974.59.(5)の方法によった。

2.3 洗剤の成分分析

各種洗剤100mgを適当量の蒸留水に溶解しTOC, COD, MBAS及びT-Pを測定した。

表2 実験に使用した河川水の水質

河川水の種類	TOC (mg/l)	塩素イオン (mg/l)	一般細菌数 (N/ml)
清澄河川水	1.6	11	15,000
汚濁河川水	5.9	12	950,000
感潮河川水	2.0	7,200	2,000

2.4 河川水中での各種洗剤の分解実験

分解実験は洗剤A, B, E, G 及びIの5種類について行った。これらの洗剤を70 mg/l になるように表2の3種類の河川水8 l に溶解し暗所、20°Cの恒温室において、大型マグネティックスターラーで攪拌しながら、8日間のTOCの経時変化を調べた。同時にコントロール試験も行い、洗剤の分解に伴うTOC経時変化については、実験結果からコントロールを差し引いた値を使用した。

3. 結果と考察

3.1 洗剤の成分と標準使用量当たりの汚濁負荷量

各種洗剤100 g 当たり(乾重量、ただし液体洗剤は原料重量)のTOC, COD, MBAS, T-P量を表3に示す。洗剤区別のTOCの平均は、液体洗剤は32 g, 粉石けんは37 gであり有リン、無リン洗剤に比べると、それぞれ2.1倍、2.4倍の値を示した。CODでは有リン、無リン洗剤に比べると、液体洗剤が約5倍、粉石けんが約3倍の値を示した。合成洗剤のMBASは11~18 gの範囲にあった。T-Pについては、有リン洗剤が平均5.0

表3 各種洗剤の成分

洗剤の種類	水分				
	g/100g-原料重量	TOC g/100g-乾重量	COD g/100g-乾重量	MBAS g/100g-乾重量	T-P g/100g-乾重量
A	1.8	15	5.0	17	4.7
B	4.2	16	10	18	4.3
C	7.9	13	7.0	14	4.4
D	12	17	9.1	18	6.5
E	—	34 ^{a)}	44 ^{a)}	12 ^{a)}	<0.1 ^{a)}
F	—	30 ^{a)}	34 ^{a)}	14 ^{a)}	<0.1 ^{a)}
G	2.4	14	6.7	17	<0.1
H	4.6	16	8.7	18	<0.1
I	6.2	37	27	—	<0.1
J	8.4	33	27	—	<0.1
K	6.8	40	25	—	<0.1

a) 単位は g/100g-原料重量

表4 洗剤の区別標準使用量当たりのTOC量^{a)}

有リン合成洗剤 (g)	無リン液体合成洗剤 (g)	無リン粉末合成洗剤 (g)	粉石けん (g)
5.8	6.5	6.2	17

a) 各種洗剤の標準使用量当たりのTOC量を算出し、それを区別に分けて平均したもの

gであり、他の洗剤はすべて0.1 g未満であった。

以下、有機汚濁の指標としては、CODより有機物質の全量の把握が容易な⁴⁾ TOCだけを取上げて論ずることとする。

洗たく1回当たりで排出される洗剤そのもののTOC負荷量を検討するために、各種洗剤の成分と表1の標準使用量から個々の洗剤のTOC負荷量を算出した。それを有リン洗剤、液体洗剤、無リン洗剤、粉石けんの4グループに区分し、各々を平均したものが表4である。

粉石けんは17 gで他のグループの2.6~2.9倍のTOC負荷量を示した。また、有リン洗剤のT-P負荷量は、平均1.9 gであった。このリンが、すべて植物プランクトンに利用可能な形でそのまま海へ運ばれたと仮定すると、植物プランクトンの組成比(C:P=108:1)⁵⁾から考えて、約60 gのTOCに相当する有機体に変換されることになる。従って、有リン洗剤で洗たくをした場合は、粉石けんの場合の約4倍のTOCが海域へ排出されたのと同様の結果となる可能性を持っている。

3.2 河川水中での各種洗剤の分解性

汚濁の度合と塩素イオン濃度が異なる3種の河川水中での各種洗剤のTOC残存率の経時変化をみた。その結果は図1のとおりである。

このTOCの減衰状態が一次反応式に従っているものとして8日間におけるTOCの経時変化から分解速度定数K(自然対数の底の指数として計算)を求めた。その結果を表5に示す。

河川水別にKの値を見ると、各洗剤で汚濁河川水が清澄、感潮河川水の1.8~16倍の値を示しており、汚濁河川水は他の2河川水に比べて洗剤に対する分解性が良い。これらの分解性の相違は、実験条件が暗所であることから、河川水

表5 各種洗剤の河川水中でのTOC分解速度定数K

洗剤の種類	K (1/日)		
	清澄河川水	汚濁河川水	感潮河川水
A	0.024	0.059	0.012
B	0.077	0.14	0.059
E	0.003	0.048	0.021
G	0.032	0.084	0.027
I	0.021	0.17	0.039

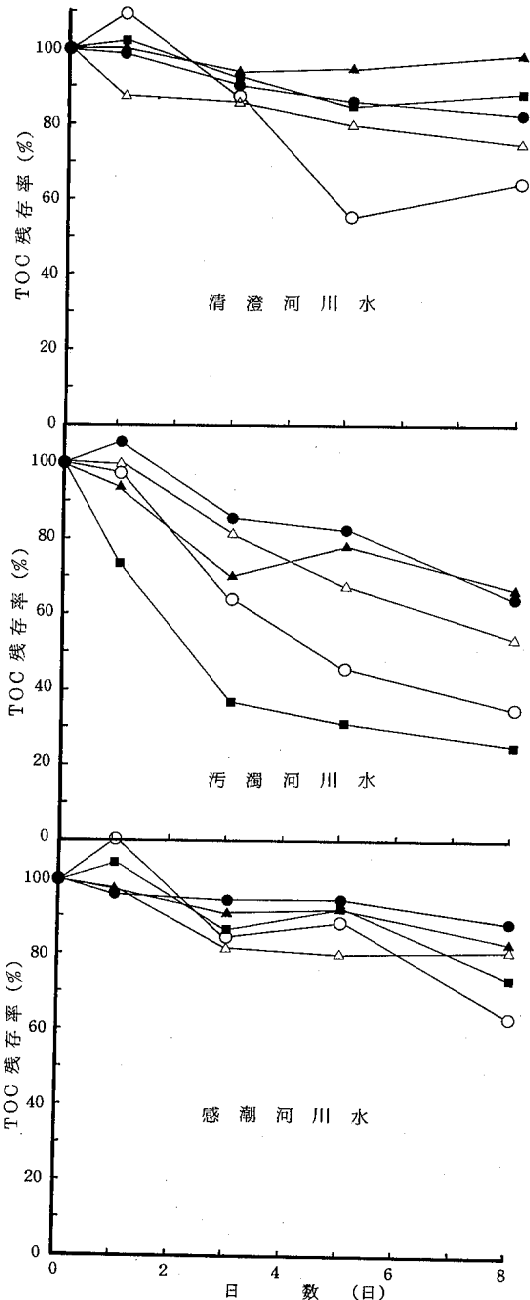


図1 3種の河川水中での各種洗剤のTOC残存率の経時変化

● 洗剤 A ○ 洗剤 B ▲ 洗剤 E
△ 洗剤 G ■ 洗剤 I

中の細菌等の数と種類に関係するものと考えられる。表2の河川水中の一般細菌数を見ると、汚濁河川水が清澄河川水の60倍の値を示していた。また、大和田⁶⁾は多摩川で汚濁が進行した水域は、非汚濁水域よりLAS分解菌が非常に多いことを報告している。今回実験に使用した河川水においても、汚濁河川水では清澄河川水より各種洗剤に対する分解能を有した細菌が多かったものと推察される。感潮河川水については塩素イオン濃度が高いため、清澄、汚濁河川水とは細菌の種類が異なっていると考えられる。

各洗剤間の分解性を比較してみると、合成洗剤中では直鎖アルキルベンゼン系の洗剤Aと、陰及び非イオン的高级アルコール系洗剤Eは、ほとんどの河川水中で他の洗剤より低いK値を示し分解性が悪い。しかし、洗剤Bについては、洗剤Aと同じ直鎖アルキルベンゼン系を含有しているにもかかわらず、すべての河川水中で、他の合成洗剤にくらべてK値は圧倒的に高かった。洗剤Bは直鎖アルキルベンゼン系のほかに α -オレフィン系を含有しており、K値が高かったのは α -オレフィン系の分解の良さ⁷⁾の結果であると思われる。一方、粉石けんIは清澄、感潮河川水中で低い分解性を示したが、汚濁河川水中では $K=0.17$ /日の値を示し、他の洗剤に比べて最も分解性が良かった。

つぎに、粉石けんの分解に伴う一般細菌数の変化を図2に示す。

清澄河川水においては、初期段階で一般細菌数は初期値の10倍に増加し、3日目以降は再び減少している。汚濁河川水では、1日目以降は初期値の1/5~1/15に減少したが清澄、感潮河川水にくらべると常に高い値を示した。感潮河川水では、1日目には一般細菌数の増加はほとんどなかったが、3日目には初期値の5倍に増加し、8日目はまた初期値と同じ値にまで減少した。

ここで、粉石けんの各河川水中での分解状態の違いについて見ると、図1と図2から汚濁河川水中では初めか

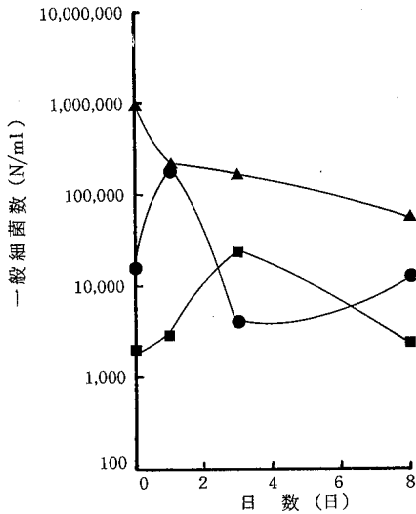


図2 3種の河川水中での粉石けんの分解に伴なう一般細菌数の経時変化

● 清澄河川水 ▲ 汚濁河川水
■ 感潮河川水

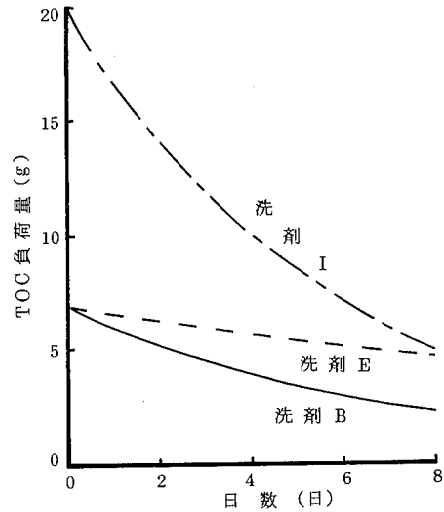


図3 標準使用量当たりのTOC負荷量の汚濁河川水中での経時変化(計算値)

ら一般細菌数が多く、粉石けんの無機化に充分細菌が関与していることが伺われた。また、清澄、感潮河川水においては、初期段階は有機物の無機化までは進まず、ある程度の細菌の増殖があって、その後に無期化が促進されていることが推察される。

3.3 標準使用量当たりのTOC負荷量の経時変化

分解性が異なる3種の洗剤の標準使用量当たりのTOC負荷量を初期値とし、汚濁河川水中でのKを用いて8日間におけるTOCの減衰状況を算出した。その結果を図3に示す。

対象とした洗剤は粉石けんIと、合成洗剤のうち汚濁河川水中で分解性の良かった洗剤B、及び分解性が悪かった洗剤Eである。

粉石けんIは汚濁河川水中で分解性が良くても、初期のTOC量が多いため、8日目でもまだ合成洗剤Eと同量、合成洗剤Bの2.3倍のTOCが残存する計算となった。日本の河川は比較的短期間で上流から下流まで到達する。したがって、これら洗剤の分解を実河川に適用して考えると、例えば流下時間を3日と仮定した場合、海域に流入するTOC負荷量は、粉石けんIが合成洗剤Bの2.7倍、合成洗剤Eの2.0倍となる。

ただし、これは河川水中の細菌等による分解だけを対象とした実験の結果であるので、実河川における洗剤の分解性のすべてを反映しているわけではない。実河川水

中では、洗剤の河床への沈殿、吸着等があり、河床微生物による分解も考慮に入れる必要があると考える。

4. 要 約

各種洗剤の有機汚濁負荷量と、河川水中での分解性を比較検討した。

- 1) 標準使用量当たりのTOC負荷量は、粉石けんが合成洗剤の2.6～2.9倍の値を示した。
- 2) 有リン洗剤は洗たく1回当たりでT-P約1.9gの負荷を示し、粉石けんの場合の約4倍の有機汚濁発生の可能性を持っている。
- 3) 河川水中での洗剤の分解に関しては、河川水別では汚濁河川水が清澄、感潮河川水に比べて良く、洗剤別では粉石けんと α -オレフィン系の洗剤が他の洗剤に比べて非常に良かった。
- 4) 流下時間3日の汚濁河川において、標準使用量当たりの洗剤の海域へ流入するTOC負荷量は、粉石けんが合成洗剤の2.0～2.7倍となった。ただし、この値には河床微生物による分解は含まれていないため、実河川における洗剤の分解を論ずる上では、このことも考慮に入れる必要がある。

参 考 文 献

- 1) 日本石鹼洗剤工業会，“水質年報—合成洗剤と水質問題”，日本石鹼洗剤工業会，東京，1977，pp.45.
- 2) 石田立夫，荻野泰夫，吉村 広，近藤基一，片山靖夫，山辺真一，谷本浩一，万尾万治，野口信行，岡

- 山県環境保健センター年報, 3, 119-127 (1979).
- 3) 環境庁水質保全局編, 瀬戸内海栄養塩類収支挙動調査のための水質等試験方法, 昭和50年10月, pp. 83-86.
 - 4) 坂本 勉, PPM, 5, 3, 44-54 (1974).
 - 5) 杉浦吉雄, “海洋生化学(海洋学講座7)”, 東大出版会, 1973, pp. 56.
 - 6) 大和田絃一, 遺伝, 30, 6, 21-26 (1976).
 - 7) 関口 一, 三浦千明, 大場健吉, 油化学, 24, 451-455 (1975).

広島県内の主要河川および港湾における直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (LAS) 汚染

岡本 拓, 白根義治

(1982年1月9日受理)

Pollution of Linear Alkylbenzene Sulfonates (LAS) in River and Coastal Area in Hiroshima Prefecture

Taku OKAMOTO and Yoshiharu SHIRANE

1. 緒 言

合成洗剤は数多くある化学物質のなかでも最も生産量の多いものの一つである。化学工業統計年報¹⁾によると、昭和54年度の合成洗剤生産量は家庭用、工業用を合わせると年間106万トンにのぼっている。現在市販されている合成洗剤の主要成分はソフトタイプと言われる直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩(LAS)である。LASはハードタイプのABSに比べ、自然界で分解されやすいことが認められている^{2, 3)}。しかし一方では洗剤の消費量がきわめて多いことから、環境中のLASによる下水処理機能の低下や水棲生物に対する影響等を心配する報告もある⁴⁻⁷⁾。そこで本県の主要河川、港湾海域におけるLASの環境濃度を調査し、本県の水域におけるLAS

について若干の考察を加えたので報告する。

2. 調査方法

2.1 試料の採取

分析用試料の採取地点は図1に示した、河川9地点、港湾海域10地点である。試料の採取は1980年6月26日、27日におこなった。

河川水、海水：試料はエチルアルコール、蒸留水で洗浄したガラス容器に採水し、LASの安定剤としてアジ化ナトリウムを0.1%相当添加した。

底質：河川では20cm四方、深さ10cmを目安としてスコップで採取した。また、港湾海域ではスミスマッキンタイヤー型採泥器によって採取した。

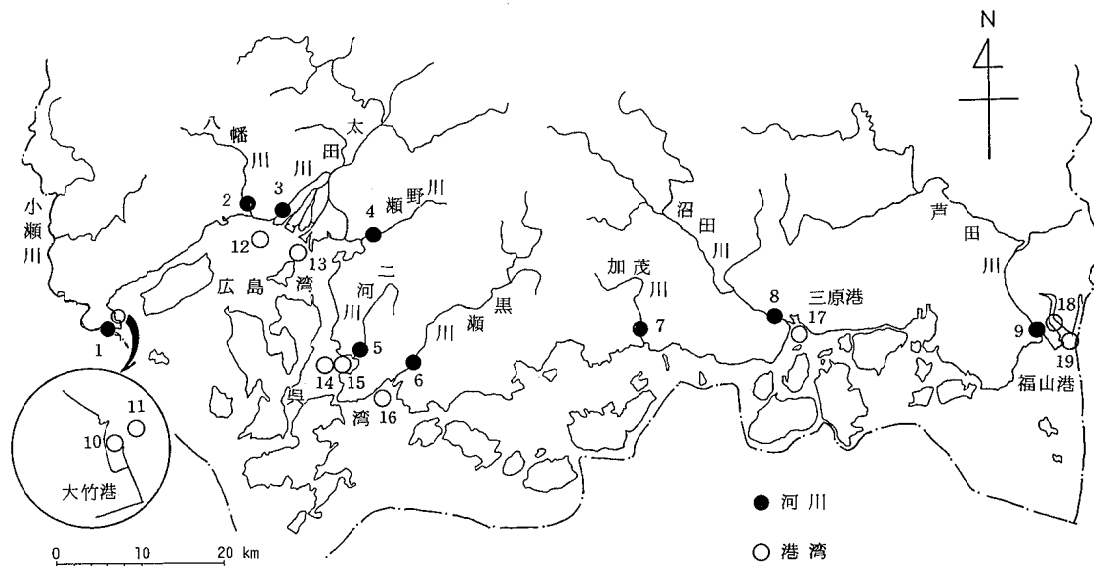


図1 調査地域およびサンプリング地点

2.2 分析法

前処理法として今井田ら⁸⁾, Hon-namiら⁹⁾の方法を組合わせて用い、分離同定定量法としてGC/MSによるマスフラグメントグラフィーを採用した。分析操作を図2に示した、LASの標準溶液は市販品を精製したものをを用いて作製した。なお、GC/MSの測定条件は表1に示したとおりである。

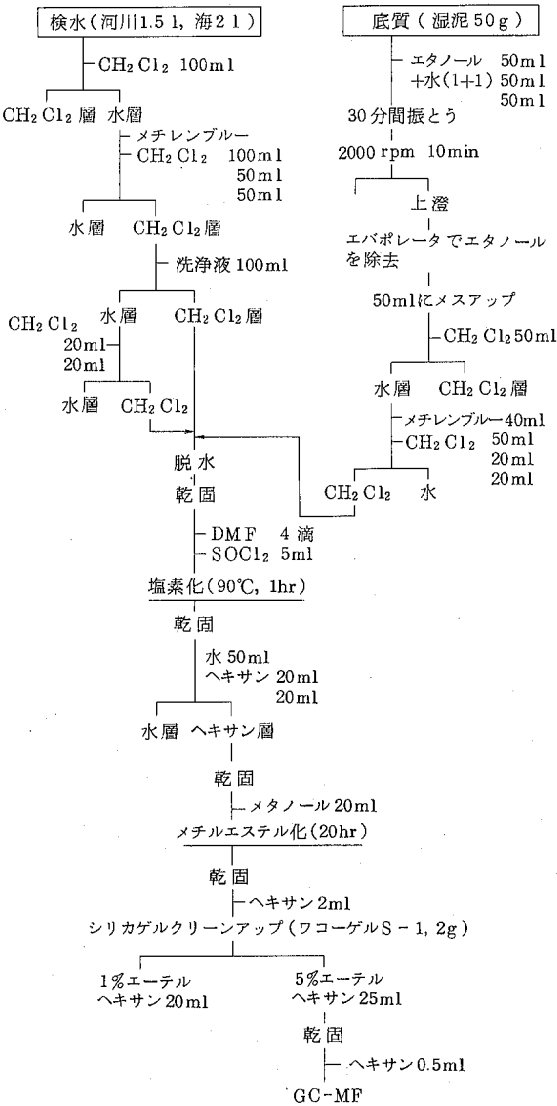


図2 LASの分析法

表1 GC/MSの操作条件

装置	島津 LKB-9000 (MID付)
カラム	内径 3mm, 長さ 3m, ガラスカラム
充てん剤	3% OV-1 をクロモソルブ W-AW-DMCS にコーティングしたもの
温度	カラム 210°C 注入口 240°C セパレータ 240°C イオン源 270°C
加速電圧	3500 V
イオン化エネルギー	20 eV
トラップ電流	60 μA
キャリアガス	ヘリウム 30 ml/min
キーフラグメント	m/z 185, 199

3. 調査結果と考察

3.1 LASの濃度分析

水質中のLASの測定結果を図3に、底質中の結果を図4に示した。また河川および港湾の水質と底質について、それぞれの平均値とレンジを図5に示した。

LASは水質、底質とも調査したすべての試料から検出された。河川水中のLAS濃度は流域人口の多い、広島湾に流入する八幡川、瀬野川、太田川で高く、それぞれ60, 54, 25 μg/lを示した。また、流域人口の少ない加茂川は1.0 μg/lと最も低い値を示した。一方海域のLAS濃度は低く、3~18 μg/lであった。港湾海域における平均LAS濃度は、河川水の平均値に比べ、約1/2の8.3 μg/lを示し、LASの河川および海域における濃度比は農薬の場合に比べて小さいことがわかった¹¹⁾。これはいくつかの室内実験で明らかにされているように、LASの分解速度が河川水に比べ海水中ではかなり小さいためと思われる^{7, 15, 16)}。また、農薬が疎水性で水中の微粒子に吸着して存在しており、しだいに沈降していくのになら、親水性のLASは水中に溶存している割合が大きいと思われる。

LASの平均濃度は図5でわかるように、水域については海水よりも河川のLAS濃度が高く、逆に底質では港湾水域の方が河川よりも高い濃度を示した。これは主に底質の物理学的な性状の違いによるものと思われる。すなわち、河川の底質が砂質で比較的粒子が大きいのに比べ、港湾の底質は粒子がこまかく、表面積が大きいためLASを吸着しやすいと思われる。

一般に瀬戸内海の重金属の底質と水質の濃度比は10³~10⁴であり¹⁰⁾、残留性が問題となっているPCBやDDT

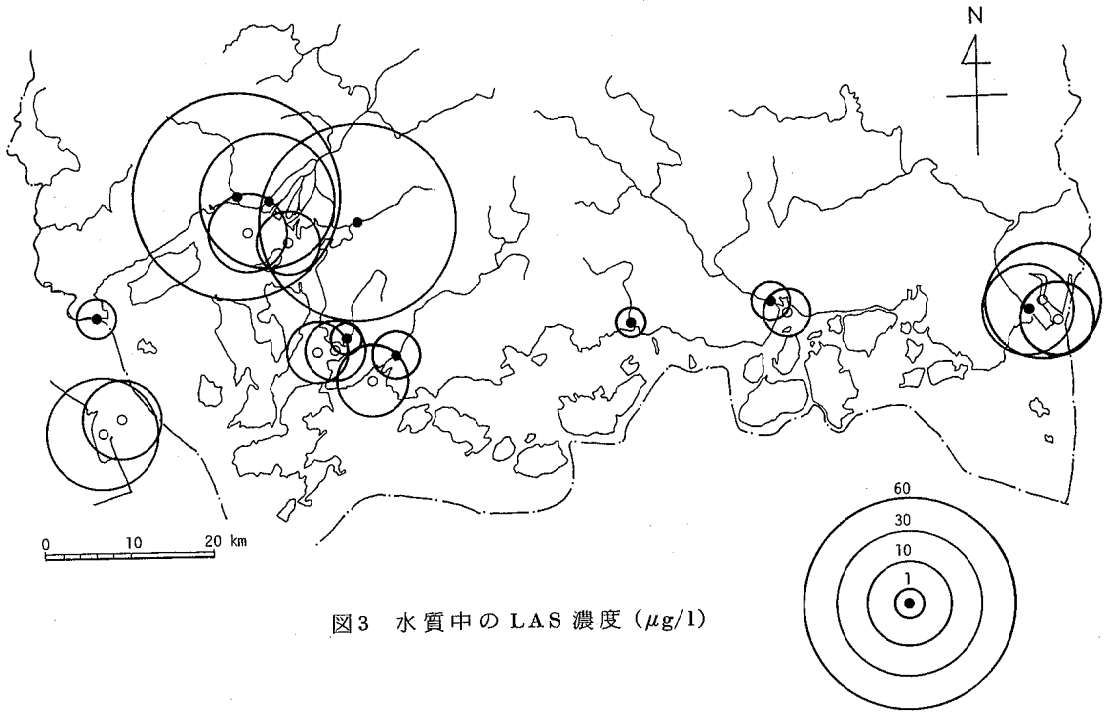


図3 水質中の LAS 濃度 ($\mu\text{g/l}$)

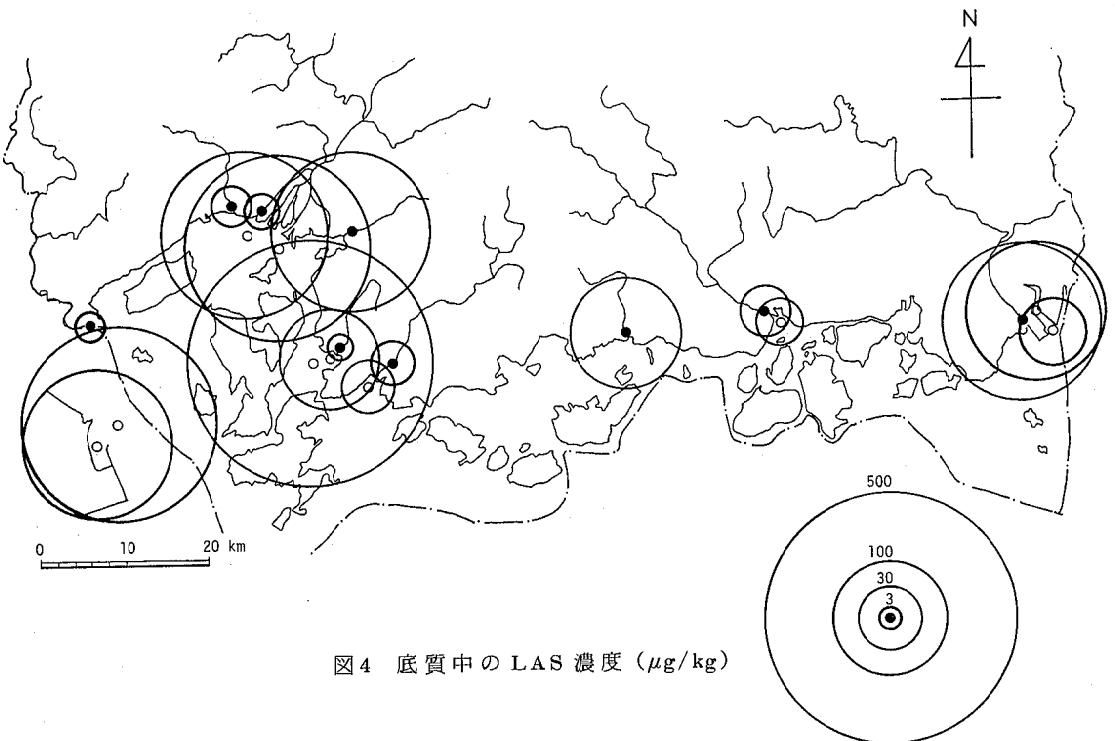


図4 底質中の LAS 濃度 ($\mu\text{g/kg}$)

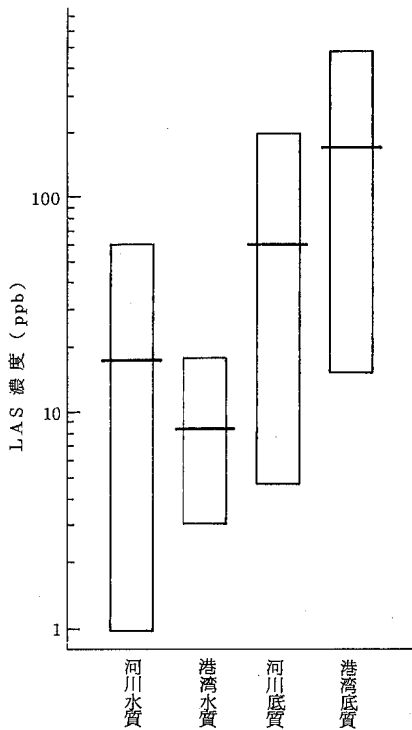


図5 環境中の LAS 濃度レンジと平均値

では $10^4 \sim 10^5$ である¹¹⁾。これに対し、今回の調査結果では LAS の底質と水質の平均濃度比は河川で 3.3、港湾で 20 と重金属や PCB より水質の割合が大きくなっていた。このことは LAS の水溶性が大きいため、底質への LAS の移行、蓄積が進みにくいことを現わしているものと考えられる。

3.2 水環境中での LAS 組成の変化

環境中の LAS の組成を図 6 に示した。今回標準溶液を作製するのに使用したライオン油脂(株)社の detergent 60 および花王アトラス(株)社のネオペレックス F 60 とも、LAS の組成には大きな差は認められなかった。アルキル側鎖の炭素数が 11 個の C₁₁ LAS が 46.3% と最も多く、ついで C₁₂、C₁₀、C₁₃ LAS の順で、炭素数が 9 個以下および 14 個以上の LAS は少量しか含まれていなかった。水質中の LAS は河川水、海水ともよく類似した組成を示した。市販洗剤中に含まれている LAS の組成と比較すると、水質中の LAS は C₁₀ および C₁₁ LAS の割合が高く、C₁₂ および C₁₃ LAS の割合が低かった。特に C₁₃ LAS は洗剤中 LAS での割合が 8.3% であるのに比べ、河川水で 2.6%、海水で 3.0% と低い

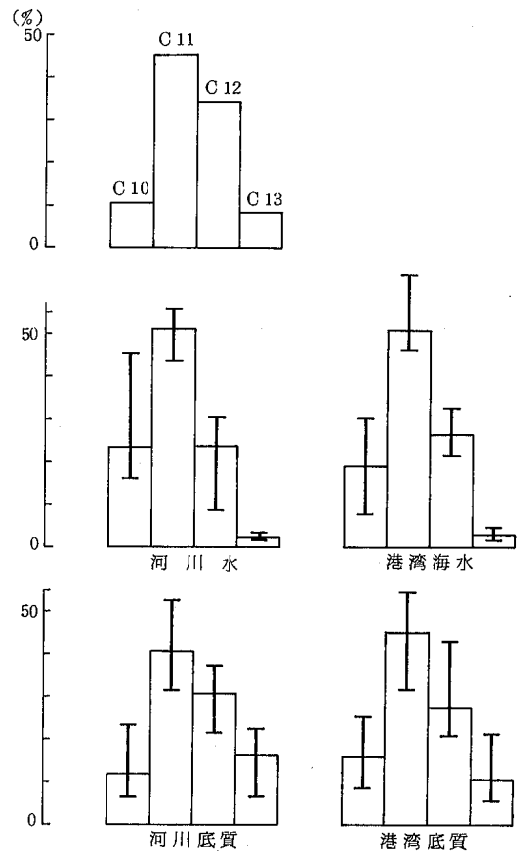


図6 環境中の LAS の組成

とが特徴的であった。これに対し底質中の LAS 組成は C₁₃ LAS の割合が河川で 16.3%、港湾で 10.5% と洗剤中 LAS の割合よりも高くなっていた。

環境中の LAS 組成に影響を及ぼす因子としては主に生物分解と吸着作用によるものが考えられる。Tarring¹²⁾によると LAS の生物分解はアルキル側鎖の長いものほど分解速度が大きい傾向があると報告している。また、本波ら¹³⁾は多摩川河川底泥、懸濁物、カオリナイトに対する LAS の吸着実験を行ない、いずれの吸着剤についてもアルキル側鎖が長い LAS ほども吸着されやすいという結果を得ている。今回の調査結果はこれらの実験結果で都合よく説明し得る可能性がうかがえ、水域における LAS の生物分解および吸着作用の寄与が推察される。

3.3 広島湾における LAS の現存量

ここで大まかにではあるが、広島湾を例にとって LAS の現存量と分解性について考えてみたい。

広島湾北部海水中の LAS 現存量は、面積を 155 km²、

平均水深を15mと仮定して計算すると表2に示すように15.8トンとなる。計算にはSt.12とSt.13の表層水の平均LAS濃度を用いた。このため広島湾北部海域を代表する濃度としては若干大きい値になると思われるが、広島湾北部海中には多く見積って15.8トンのLASが存在すると推定される。

一方、広島湾岸の八幡川、太田川、瀬野川流域で使用されるLASの量は表3に示すような仮定のもとに計算すると、年間約3370トンとなる^{1,14)}。1日当りに換算すると9.2トンとなり、先に求めた広島湾北部海中のLAS15.8トンは沿岸地域で使用されているLASの約1.7日分に相当することになる。

室内でのLAS分解実験の結果ではLASの50%が分解するのに要する時間は河川水中で3~12日、海水中では5~20日程度とされている^{5,7,15,16)}。広島県内の河川における流下時間は、広島湾に流入する河川を含めて、数時間から1,2日程度しかない。このため河川水中での分解はあまり期待できず、LASの主な分解消滅場所は海域であると考えられる。今回の調査結果だけでは現在の排水レベルが通常の環境代謝のおよぶ範囲であるかどうかは評価できないが、環境中のLAS濃度の推移についてはひきつづき調査が必要と思われる。

3.4 他地域のLAS測定結果との比較

これまでに環境中のLASを測定した例としては、Hon-

表2 広島湾におけるLASの現存量

	容 量	平均濃度	負 荷 量
海 水	2.33 km ³ ¹⁾	6.8 μg/l ²⁾	15.8 × 10 ³ kg

- 1) 面積を155 km²、水深15 mとして計算した。
- 2) St.12とSt.13の平均値。

表3 広島湾沿岸地域でのLASの使用量

① 八幡川、太田川、瀬野川流域の 関係人口	111 × 10 ⁴ 人
② 全国の人口	11621 × 10 ⁴ 人
③ LASの年間生産量	353 × 10 ⁶ kg/yr
④ 広島湾沿岸で一年間に使用 されるLASの量 (①/② × ③)	3370 × 10 ⁶ kg/yr
⑤ 広島湾沿岸で一日に使用さ れるLAS量(④/365)	9.2 × 10 ³ kg/day

表4 環境中のLAS濃度

地 域	地点数	水 質 濃 度 (μg/l)	底 質 濃 度 (μg/kg)
広島県	19	1 - 60	5 - 480
多摩川 ¹⁾	8	110 - 510	
東京湾 ¹⁾	7	3 - 140	
相模川 ²⁾	16	<20 - 480	< 500 - 17000
全 国 ³⁾	23	<100 - 2900	<1000 - 260000
大阪市 ⁴⁾ 水道水	13	11 - 71	

- 1) 本波、半谷(1978)。
- 2) 宇都宮ら(1977)。
- 3) 環境庁調査、月岡ら(1977)。
- 4) 今井田ら(1978)。

namiら¹⁷⁾による多摩川、東京湾の水質、宇都宮ら¹⁸⁾による相模川河口の水質と底質の結果がある。また、今井田ら¹⁹⁾は大阪市水道水中のLASを測定している。環境庁²⁰⁾でも継続して実施しているケミカルアセスメントの一環として昭和52年度に全国23水域について水質と底質中のLASを測定した例がある。これらは測定方法、検出下限がまちまちであるので単純に比較できないが、まとめると表4のようになる。今回検出した濃度は大都市の河川や港湾よりかなり低く、最も高濃度が検出された八幡川の濃度でも多摩川の1/2~1/10程度であった。また、水道水の水質基準である500μg/l²¹⁾や、数ppmとされている水棲生物のLC₅₀値と比較しても広島県内の公用水域のLAS濃度は現状でただちに問題となるレベルとは思われない。しかし立川ら²²⁾はアユに対するLASの忌避いき値濃度は1.5 μg/lと、今回の調査結果よりも低い値を報告している。また、Dugan²³⁾は、4 ppmのLAS溶液に長時間接触させた金魚のDDTに対する耐性が、LASに接触させないものに比べ著しく弱くなっていくことを報告している。これらは致死濃度よりかなり低い濃度でも、LASが生物に何らかの影響を与えることを示しており、環境へのLASの負荷をできるだけ低くおさえる必要性を示している。

4. 要 約

広島県内の主な河川、港湾の水質および底質中のLASをGC/MSによるマスフラグメントグラフィーにより測定した。

LASは調査したすべての試料から検出された。

河川水、港湾海中のLASの平均濃度はそれぞれ18、8.3 μg/lであり、河川底質、港湾底質中の平均濃度は

それぞれ60, 170 $\mu\text{g}/\text{kg}$ であった。

環境中のLASの組成は、水質については洗剤中の組成に比べC₁₀、C₁₁ LASの割合が高く、C₁₂、C₁₃ LASの割合が低くなっていた。また底質中のLASは逆にC₁₃ LASの割合が洗剤中のLASの割合よりも高くなっており、これらは生物分解および吸着作用によるものと推察された。

広島湾の現存量を計算したところ、広島湾北部海水中に15.8トンのLASが存在しており、この量は沿岸地域で使用されているLAS量の1.7日分に相当した。

今回検出されたLASの濃度は他の大都市地域の濃度と比較するとかなり低く、水道水の基準や水棲生物の急性毒性レベルと比べても、現状でただちに問題となるものではないと思われた。

本調査にあたり試料を採取していただいた県水質保全課、関係保健所、広島市の担当職員に感謝します。

参 考 文 献

- 1) 通産省化学工業統計調査室, 化学工業統計年報, 昭和56年版
- 2) 関口 一, 三浦千明, 八木良一, 大場健吉, 油化学, **24**, 311 (1975).
- 3) 小島貞男, 用水と排水, **22**, 405 (1980).
- 4) 須藤隆一, 用水と排水, **22**, 413 (1980).
- 5) 井上善介, 福山丈二, 本多淳裕, 水処理技術, **18**, 119 (1977).
- 6) 沢田允明, 用水と排水, **22**, 398 (1980).
- 7) 矢木修身, 用水と排水, **22**, 429 (1980).
- 8) 今井田雅示, 住本健夫, 矢田光子, 吉田政晴, 児山健策, 国田信治, 食品衛生誌, **16**, 218 (1975).
- 9) H. Hon-nami and T. Hanya, *J. Chromatogr.*, **161**, 205 (1978).
- 10) 本田克久, 松田宗明, 和泉一則, 立川 涼, 文部省科研特定研究(1)「瀬戸内海の汚染と指標生物の動態に関する研究」昭和52年度研究報告書, p. 13 (1978).
- 1) 田辺信介, 脇本忠明, 岡本 拓, 立川 涼, 文部省科研特定研究(1)「瀬戸内海の汚染と指標生物の動態に関する研究」昭和52年度研究報告書, p. 24 (1978).
- 2) R. Tarring, *Air Water Soil Pollut.*, **9**, 545 (1965).
- 3) 本波裕美, 山本隆一, 半谷高久, 地球化学, **13**, 51 (1979).
- 4) 環境基本情報書, 広島県, p. 65 (1981).
- 5) 関口 一, 三浦千明, 大場健吉, 油化学, **24**, 451 (1975).
- 6) 斉藤直己, 板谷 勉, 荻野泰夫, 谷本浩一, 岡山県環境保健センター年報, 第4号別冊, p. 28 (1980).
- 7) H. Hon-nami and T. Hanya, *Water Res.*, **14**, 1251 (1980).
- 8) 宇都宮暁子, 伊藤伸一, 節田節子, 内藤昭治, 下里武治, 衛生化学, **26**, 159 (1980).
- 9) 今井田雅示, 住本健夫, 宮野啓一, 吉田綾子, 大阪府立公衆衛生研究所年報, **10**, 63 (1979).
- 20) 月岡 忠, 関 久人, 長瀬叶彦, 長野県衛生公害研究所報告, **2**, 28 (1980).
- 21) 厚生省令, 第11816号, 昭和41年5月6日.
- 22) 立川 涼, 日高秀夫, 農芸化学会誌, **52**, 263 (1978).
- 23) P. R. Dugan, *J. Water Pollut. Control Fed.*, **39**, 61 (1967).

広島湾の物質循環機構の解明に関する研究 (第1報)

—水質環境因子(栄養塩類を除く)垂直分布の季節変化について—

伊達悦二, 星野 響

(1981年12月1日受理)

Studies on Material Circulation in Hiroshima Bay. I.

Seasonal Changes in Water Environmental Factors

Etsuji DATE and Kyo HOSHINO

1. はじめに

内湾の富栄養化の進行が問題となって久しいが、その機構はまだ明らかとなっていない。内湾の有機汚濁の原因は汚濁物質の陸上からの流入負荷と植物プランクトンの内部生産に基づく負荷が考えられる。特に富栄養化による植物プランクトンの増殖はCODの増加をまねくだけでなく底質の悪化、水産養殖業への被害、景観を損ねるなど人間の諸活動への障害や海域の生態系への影響は大きい。

C, N, Pなど栄養塩類等の物質循環機構を概観すると、まず基礎生産者である植物プランクトンが栄養塩類を取込んで有機物を合成する過程がある。増殖した植物プランクトンは動物プランクトンに捕食されたり、枯死していく。動・植物プランクトンは死滅後沈降しながら細菌類により分解されて無機栄養塩類となり、植物プランクトンに再利用される。未分解の有機物は底泥に堆積し、底泥微生物により分解されて水中に栄養塩類として回帰する。底層水に回帰した栄養塩類は表層に供給されて再び有機物合成に利用される。このように物質は様々な過程を経て循環しており、これらの過程は光、水温、DO、潮流等の物理的・化学的因子や生物活動が関与して複雑な様相を呈している。

本論文ではC, N, Pなどの富栄養化関連物質の変動に伴う水質環境の変化を知るために、透明度、水温、塩分、DO、pH、濁度を調査したので、これらの垂直分布の季節変化について報告する。

2. 広島湾の概況^{1, 2)}

広島湾の概略図をFig.1に示す。

広島湾は瀬戸内海西部に位置する二次湾で、音戸瀬戸、諸島水道、屋代島及び大島瀬戸により囲まれた水域であ

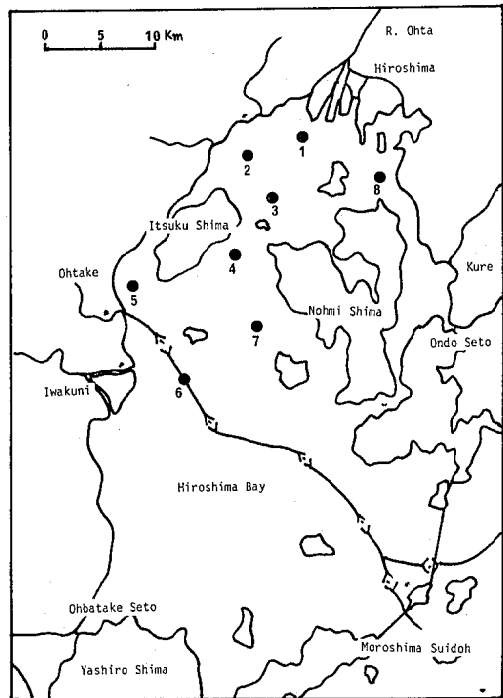


Fig. 1. Map of Hiroshima Bay showing sampling station

る。この水域は面積 946 km²、平均水深 25.6 m、海水容量 24.2 km³ の大きさで、巖島、能美島で湾奥部が区切られている。湾奥部は水深 10~20 m の浅海で停滞域であり、太田川が流入している。湾中央部は水深 30 m 前後で比較的潮の流通はよい。広島湾はカキの養殖業をはじめ漁業の盛んな水域であるが、沿岸部は各種製造業が立地し、西部は岩国、大竹の工業地帯がある。また、広島市等の都市をかかえているため汚濁流入負荷は大きい。環境基準の類型指定は大竹港、岩国港の奥部の小部分がC類型

に、その周辺水域及び海田湾がB類型に、その他の水域がA類型に指定されている。

3. 調査方法

3-1 調査地点

調査はFig.1に示した広島湾奥部のSt.1~8について行った。調査期間はSt.1~4については1978年4月から1981年3月までの3年間、St.5~8は1978年4月から1979年3月までの1年間で、毎月1回調査した。

3-2 調査項目と方法

透明度は透明度板を用いた。水温、塩分、DO、pHはマーティック社水質測定器マークⅢ、濁度はマーティック社水中濁度計XMSを用い、ほぼ1m間隔の水深で観測した。

4. 結果

4-1 透明度

各地点の透明度の季節変化(3か月毎の平均)をFig.2に示す。

各地点とも春から夏に低下し、秋から冬に高くなる。夏と冬とはそれぞれ2.6~5.7m、6.1~8.0mとなり、沿岸部(St.1, 2, 5, 8)と沖合(St.3, 4, 6, 7)とは、それぞれ4.8m、6.2mとなった。このように沿岸部で夏場、透明度の低下が認められ、特にSt.1, 2では

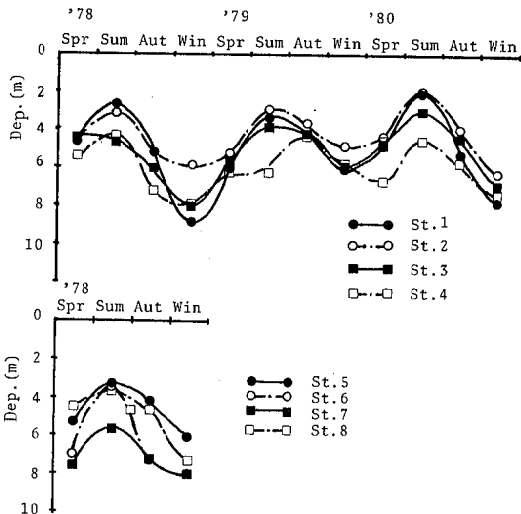


Fig. 2. Seasonal changes in transparency at each station
Seasonal data are the averages of three months

年間平均値の約半分の2.6mの低値を示した。

4-2 水温

St.1~4の水温の垂直分布の季節変化をFig.3に示す。

各地点とも春から夏にかけて高くなり、表層では7~8月頃に25~27℃の年間最高水温を示し、以降秋から冬に低下し、2~3月頃全層で10℃前後の最低水温を示した。豊後水道沖の外洋水と比較すると³⁾夏は外洋水とほとんど差はないが、冬は外洋水は18~19℃を示し、広島湾奥部と約8℃の差があった。

垂直分布の季節変化は各地点とも夏場に水温躍層が生じ、9月頃から躍層がくずれて上下均一な分布となり、循環期への移行が認められた。この傾向はSt.5~8についても同様であった。

夏場の底層の水温はSt.1~4では'78年、'79年に24~25℃、'80年に21~22℃、St.5~8は'78年に23~24℃を示した。'80年夏の気温は平年より3℃位低く、いわゆる冷夏現象のため前2年に比べやや低い水温であった。

4-3 塩分

St.1~4の塩分の垂直分布の季節変化をFig.4に示す。

水温と同様夏季に塩分躍層が認められた。全般的に29~33%の範囲にあるが、表層では28~33%、底層では31~34%となり下層ほど高い。これらの傾向はSt.5~8でも認められた。豊後水道沖の外洋水の表面塩分は34~35%で³⁾広島湾奥部の方がやや低い値を示した。

降雨後の表層では顕著な低下がSt.1~4のみみられ、St.1では'78年6月、'80年7月に14.7、17.5%、St.2, 3, 4では'80年7月にそれぞれ9.5、20.0、23.4%の低値を示した。

4-4 DO

St.1~4のDO飽和率の垂直分布の季節変化をFig.5に示す。

各地点ともおおむね80~120%の範囲にある。夏場、表層で過飽和がしばしば観察され120~140%を示した。特にSt.2で'79年9月に173%、St.3で'80年9月に167%の高値となった。一方、底層ではSt.1, 2で夏場、DOの低下がみられ、40%以下の貧酸素水塊が出現した。特にSt.2では'80年6, 7月に2.5、3.9%の低値を示した。秋から冬にかけて全層ほぼ100%に回復した。

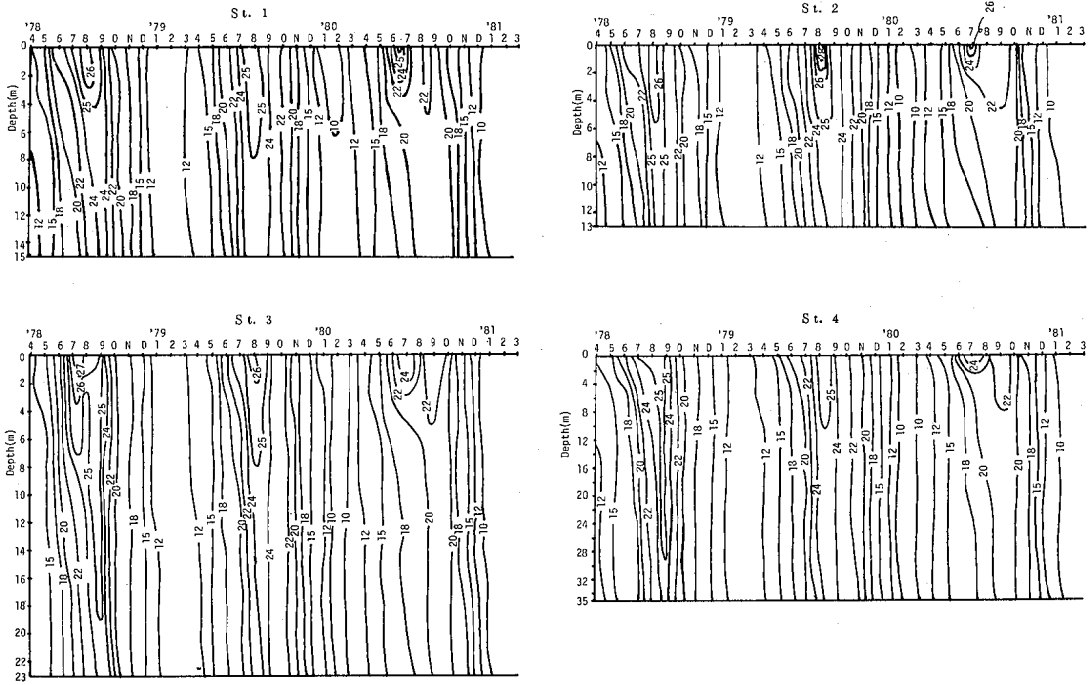


Fig. 3. Seasonal changes in the vertical distribution of water temperature (°C) at St. 1-4

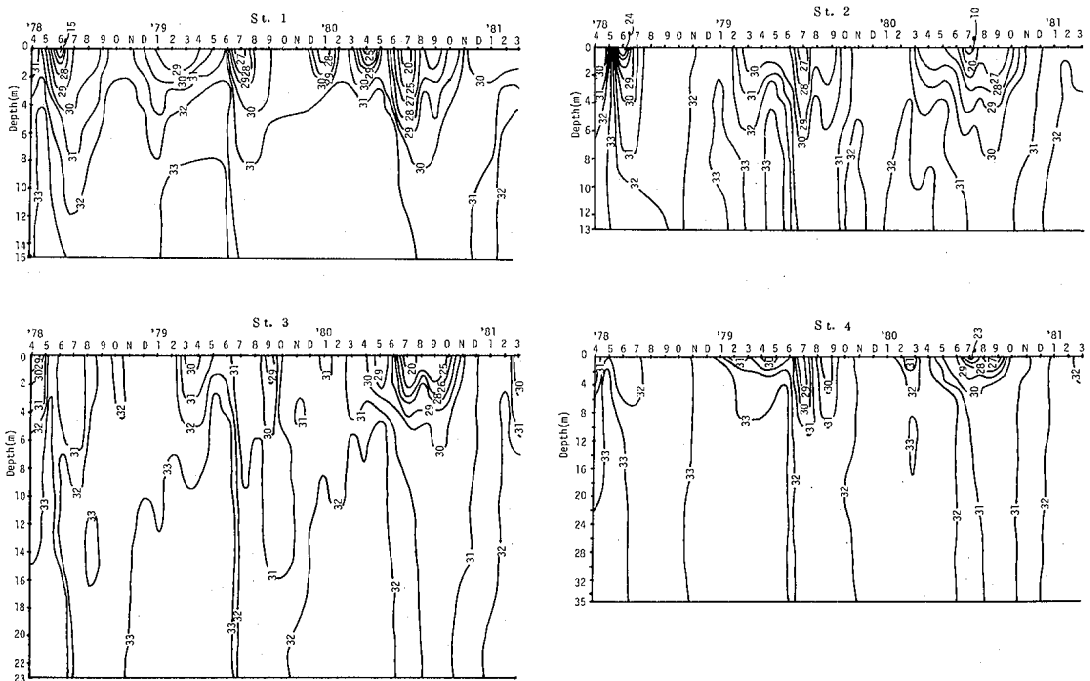


Fig. 4. Seasonal changes in the vertical distribution of salinity (‰) at St. 1-4

水質環境因子(栄養塩類を除く)垂直分布の季節変化について

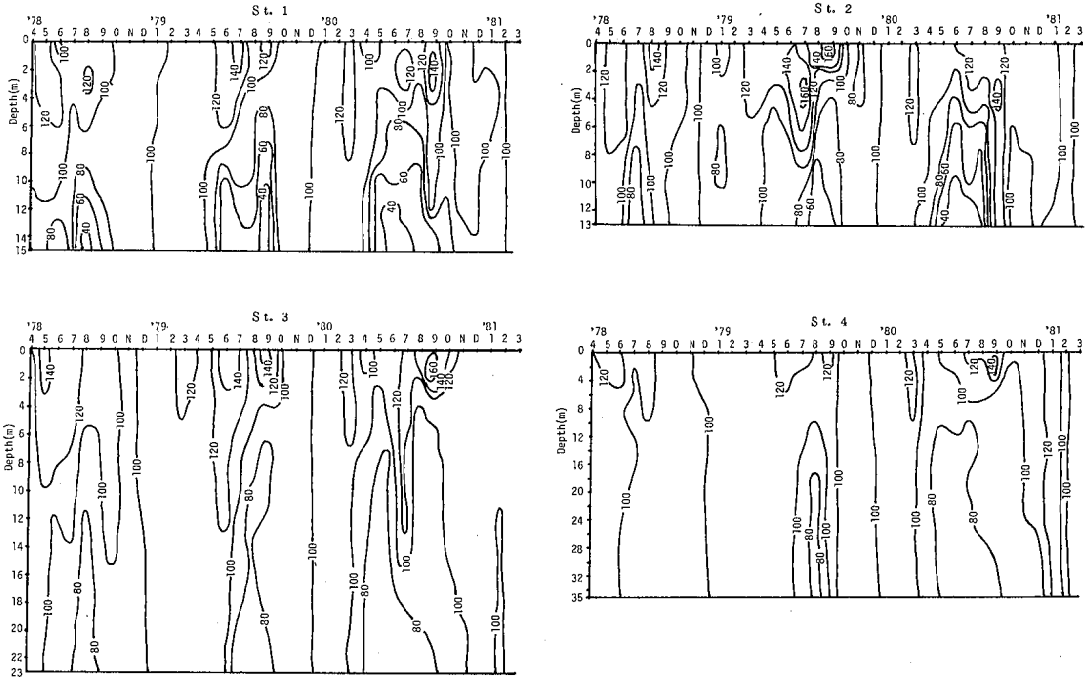


Fig. 5. Seasonal changes in the vertical distribution of the saturation of dissolved oxygen (%) at St. 1-4

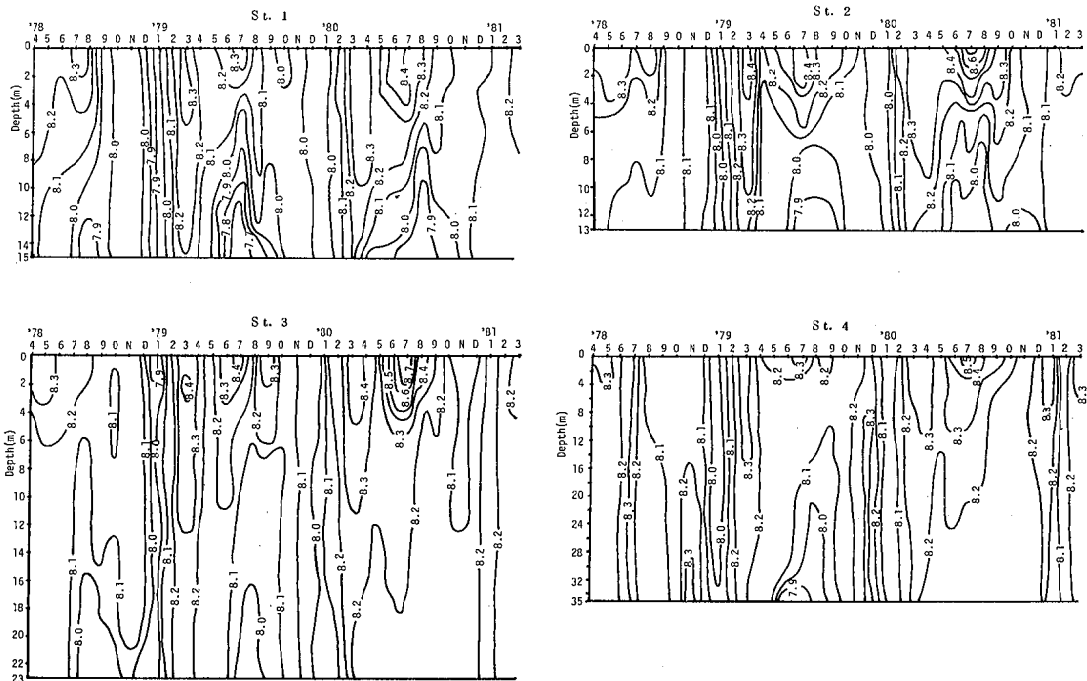


Fig. 6. Seasonal changes in the vertical distribution of pH at St. 1-4

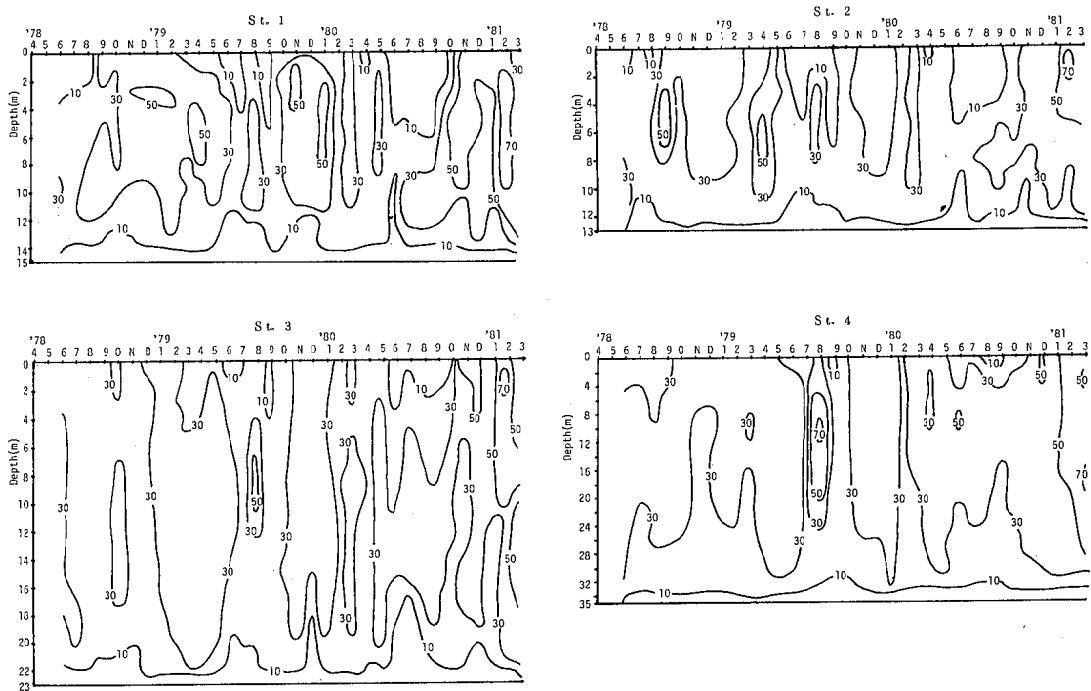


Fig. 7. Seasonal changes in the vertical distribution of turbidity (%)

4-5 pH

St. 1~4のpHの垂直分布の季節変化をFig. 6に示す。

全般的に8.0~8.2の範囲にある。垂直分布をみると表層から底層にかけて低くなり、St. 1, 2でこの傾向は強い。季節変化では夏場、表層での上昇がみられ、特にSt. 1, 2, 3で'80年7月に8.7~8.8の高値が観測された。一方、底層ではpHの低下がみられ、St. 1, 2では'79年7月に7.7~7.9の低値を示した。

4-6 濁度 (光透過率)

St. 1~4の濁度の垂直分布の季節変化をFig. 7に示す。

ごくまれに70%位を示すことがあるが、表層では20~40%、中層で30~40%、底層で10~20%の範囲にある。表層での低下は夏場にみられ、St. 1, 2では'80年に水深約6mまで10%以下を示した。底層では各地点年間を通じて10%以下を示し、夏場St. 1, 2, 3では底泥から2~3m上層まで10%以下になった。

5. 考 察

内湾の水質環境は河川水からの汚濁物質の流入、特に

降雨後の栄養塩類の大量流入や赤潮生物の大発生など変化が激しい。広島湾の場合は大都市を背景に流入河川も多く、水質環境の悪化が予想される。

本調査から水質環境因子の季節変化をみると、水温の上昇と共に夏季での水質悪化が認められた。特にSt. 1, 2ではその傾向が強く、透明度の低下が顕著で、表層では濁度の著しい低下がみられた。これは表層で過飽和DOや高pH値が観測されたことから、植物プランクトンの活発な内部生産による水質悪化と考えられる。St. 1, 2では水深約6m以深でDO飽和度はしだいに低くなり、底層では貧酸素水塊が現われ、40%以下になることがしばしば観測された。これはSt. 1, 2の夏季の透明度は約3mと低く、補償深度は6m位⁴⁾であるため、それ以深では植物プランクトンの光合成によるO₂の発生がなくなること、バクテリアによるDOの消費が増えること、水塊が成層をなすため上層からのDOの供給が絶たれることなどにより底層にいくほど減少すると考えられる。底層でのこのようなDOの欠乏は底生生物に影響を及ぼす⁵⁾ばかりでなく、底泥からの大量のアンモニアやリンの溶出を促し⁶⁾、再び植物プランクトンの増殖をまねく結果となる。

しかし、秋から冬にかけては透明度の回復、水塊の上下混合による底層へのDOの供給、底層での貧酸素水塊

の消滅など水質環境の変化が認められた。また、水温の低下により生物活性も弱まり、特に表層ではDOの過飽和状態がみられなくなり、植物プランクトンによる内部生産も低下することが推察された。

このように水温、DOなどの水質環境の季節変化は激しく、基礎生産、懸濁態有機物の沈降と分解、底泥の有機物分解等物質循環の種々の過程を考えるためには、水質環境因子の動態を把握することは重要である。

参 考 文 献

- 1) 広島湾栄養塩収支挙動調査検討協議会, 広島湾栄養塩収支挙動調査中間報告書, 昭和55年3月, pp. 4-6.
- 2) 村上彰男, “赤潮と富栄養化”, 公害対策技術同友

会, 東京, 1976, pp. 74.

- 3) 村上彰男編, “瀬戸内海の海域生態と漁場”, フジ・テクノシステム, 東京, 1976, pp. 55-61.
- 4) 西条八束, “湖沼調査法”, 古今書院, 東京, 1964, pp. 207.
- 5) 堀越増興, 今島 実, 東京湾汚濁域における“小型マクロベントス”の生物量の季節変化, 文部省特定研究・海洋環境保全, 東京湾の生物群集と有機汚濁の関係の解析的研究に関する研究業績報告, 責任者, 宝月欣二, 1976, pp. 45-46.
- 6) 畑 幸彦(日本水産学会編) “水域の自浄作用と浄化, 水産学シリーズ30”, 恒星社厚生閣, 東京, 1979, pp. 48.

広島湾の物質循環機構の解明に関する研究(第2報)

— 栄養塩類の季節変化について —

伊達悦二, 星野 響

(1981年12月1日受理)

Studies on Material Circulation in Hiroshima Bay. II.

Seasonal Changes in Nutrients

Etsuji DATE and Kyo HOSHINO

1. はじめに

前報¹⁾では広島湾の透明度, 水温, 塩分, DO, pH, 濁度の季節変化について報告した。その結果, 透明度は夏, 2.6~5.7 m, 冬, 6.1~8.0 と夏季に低下が認められた。特に St. 1, 2 の夏は平均 2.6 m の低値であった。水温は夏, 25~27℃, 冬, 10℃前後となり, 夏季は水温躍層が形成され, 秋には上下均一となり循環期への移行が認められた。塩分は全般的に 29~33‰であったが, 降雨後に 9.5~23‰に低下した。DO は全般的に, 80~120% の範囲にあったが, 夏季, 表層で 120~140% の過飽和, 底層で 40% 以下の貧酸素水塊が観察された。pH は 8.0~8.2 の範囲にあったが, 夏季, 表層で 8.7~8.8 の高値を示した。濁度(光透過率)は表層で 20~40%, 中層 30~40%, 底層 10~20% となり, 夏季, 表層での濁りが顕著となり, 10% 以下になることが認められた。特に沿岸部では夏季に透明度, 濁度の低下や貧酸素水塊の発達など水質の悪化が顕著であった。本報では栄養塩類の季節変化と水質環境との関連について報告する。

2. 調査概要と方法

調査地点及び調査期間は前報¹⁾と同様である。各地点の採水層と平均水深を Table I に示す。採水はバンドーン採水器を用いた。測定項目と方法^{2, 3)}を Table II に示す。

3. 結果と考察

3.1 DIMの季節変化と水質環境

各地点の 1 m 層の DIM (NH₄-N, NO₂-N, NO₃-N, DIP) の季節変化(3ヶ月毎の平均)を Fig. 1 に, B-1 m 層(底泥から 1 m 上層)の DIM の季節変化を Fig.

Table I. Sampling layer and average depth

Station	Sampling layer m	Average depth m
1	1, 3, 6, 10, B-1	15
2	1, 3, 6, 10, B-1	13
3	1, 4, 8, 13, 18, B-1	23
4	1, 4, 8, 13, 18, 23, B-1	35
5	1, 3, 8, B-1	18
6	1, 4, 10, 20, B-1	31
7	1, 4, 10, 20, B-1	34
8	1, 3, 10, B-1	19

B-1: 1 m upper layer from bottom

2 に示す。

1 m 層の DIM は全般的に春夏低く, 秋冬高い周期性があるが, NH₄-N は他の DIM に比べこのような周期性はあまりない。また, NO₃-N は St. 1, 2 で夏場でも高値を示すことがあった。一方, B-1 m 層の DIM は, NO₃-N を除き夏場に極大値をもつパターンを示し, N O₃-N は冬場に極大となった。

DIM の季節変化をみると, 夏季の表層での減少は植物プランクトンの取込みによると考えられ, 一方, DIM の増加は夏季, 表層で生産された有機物の分解無機化による水中への回帰の他に, 降雨による河川からの流入負荷と底泥からの回帰が大きな要因として考えられる。

ここでは降雨による DIM の流入負荷と底泥からの溶出について考察する。

降雨による河川水の流入は栄養塩類の大量流入ばかりでなく, 赤潮プランクトンの大増殖の原因となる塩分の低下や鉄, ビタミン類, 腐植物質の流入をもたらす⁴⁾ことが知られている。Table III に St. 1 と 2 における降水量,

Table II. Materials and Methods

DIM	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_4\text{-N} \\ \text{NO}_2\text{-N} \\ \text{NO}_3\text{-N} \\ \text{DIP} \end{array} \right.$	Indophenol method	Technicon Auto Analyzer II
		Diazotization method	
		Diazotization method (Cd-Cu reduction)	
		Molybdenum blue method (Ascorbic acid reduction)	
DOM	$\left\{ \begin{array}{l} \text{DOC} \\ \text{DON} \\ \text{DOP} \end{array} \right.$	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ digestion method	Nihonbunkoh TOC analyzer
		The method of Koroleff ²⁾	Technicon Auto Analyzer II
		After concentration $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ digestion method	
POM	$\left\{ \begin{array}{l} \text{POC} \\ \text{PON} \\ \text{POP} \end{array} \right.$		Yanagimoto CHN corder MT2
		$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ digestion method	Technicon Auto Analyzer II
	Chl-a	Spectrophotometry ³⁾ (extracted by acetone)	

DIM=dissolved inorganic matter, DOM=dissolved organic matter,
 POM=particulate organic matter, DIP=dissolved inorganic phosphorus,
 DOC=dissolved organic carbon, DON=dissolved organic nitrogen,
 DOP=dissolved organic phosphorus, POC=particulate organic carbon,
 PON=particulate organic nitrogen, POP=particulate organic phosphorus,
 Chl-a=chlorophyll a, Seawater was filtered through whatman GF/C filter.

Table III. Rainfall, salinity and DIM in 1 m layer at St. 1 and 2

Date	Rainfall mm	Station	Salinity ‰	$\text{NH}_4\text{-N}$ $\mu\text{g-at/l}$	$\text{NO}_2\text{-N}$ $\mu\text{g-at/l}$	$\text{NO}_3\text{-N}$ $\mu\text{g-at/l}$	DIP $\mu\text{g-at/l}$
'78.6.12	66.0*	1	14.7	13.8	0.6	31.6	0.7
		2	23.1	9.6	0.7	13.4	1.1
'80.7.21	216.0** 17.5***	1	17.5	2.0	0.2	1.1	0.1
		2	9.5	5.6	0.6	20.8	0.1
Average of fine weather condition in summer		1	28.5	3.9	0.3	1.8	0.2
		2	29.0	2.9	0.1	1.4	0.1

* : rainfall in '78. 6. 11
 ** : rainfall from '80. 7. 6 to 7. 11
 *** : rainfall from '80. 7. 12 to 7. 21

塩分, DIMの関係を示す。

'78年6月12日は前日1日の降水量が66mmあり, 塩分の低下が認められ, $\text{NO}_3\text{-N}$ は夏季晴天時に比べ10~20倍, その他のDIMも2~10倍も濃度が増加した。一方, '80年7月21日は塩分の顕著な低下があり, St. 2の $\text{NO}_3\text{-N}$ についてのみ20.8 $\mu\text{g-at/l}$ の高値を示したが, 他のDIMは高い値を示さなかった。これは7月6日から11日までの連日の降雨後の晴天時にChl-aが, 27.4 $\mu\text{g/l}$ に達していることから, 植物プランクトンによるDIMの取込みが行われたと考えられる。

次に底泥からの回帰について考える。Table IVにB-1 m層のDIMの全地点における季節毎の平均値を示す。B-1 m層のDIMの季節変化はFig. 2に示したように $\text{NO}_3\text{-N}$ を除いて夏場高くなる傾向があり, 特にSt. 1, 2では $\text{NH}_4\text{-N}$, DIPの高濃度がみられた。Table IVからはSt. 1, 2で夏場 $\text{NH}_4\text{-N}$ は8.0 $\mu\text{g-at/l}$, DIPは1.0 $\mu\text{g-at/l}$ を示した。全地点の平均値をみると, $\text{NH}_4\text{-N}$ は5.9 $\mu\text{g-at/l}$, DIPは0.7 $\mu\text{g-at/l}$ となり, St. 1, 2の平均値より小さくなった。これはSt. 1, 2の底泥が他の地点に比べ $\text{NH}_4\text{-N}$, DIPが溶出しやすい

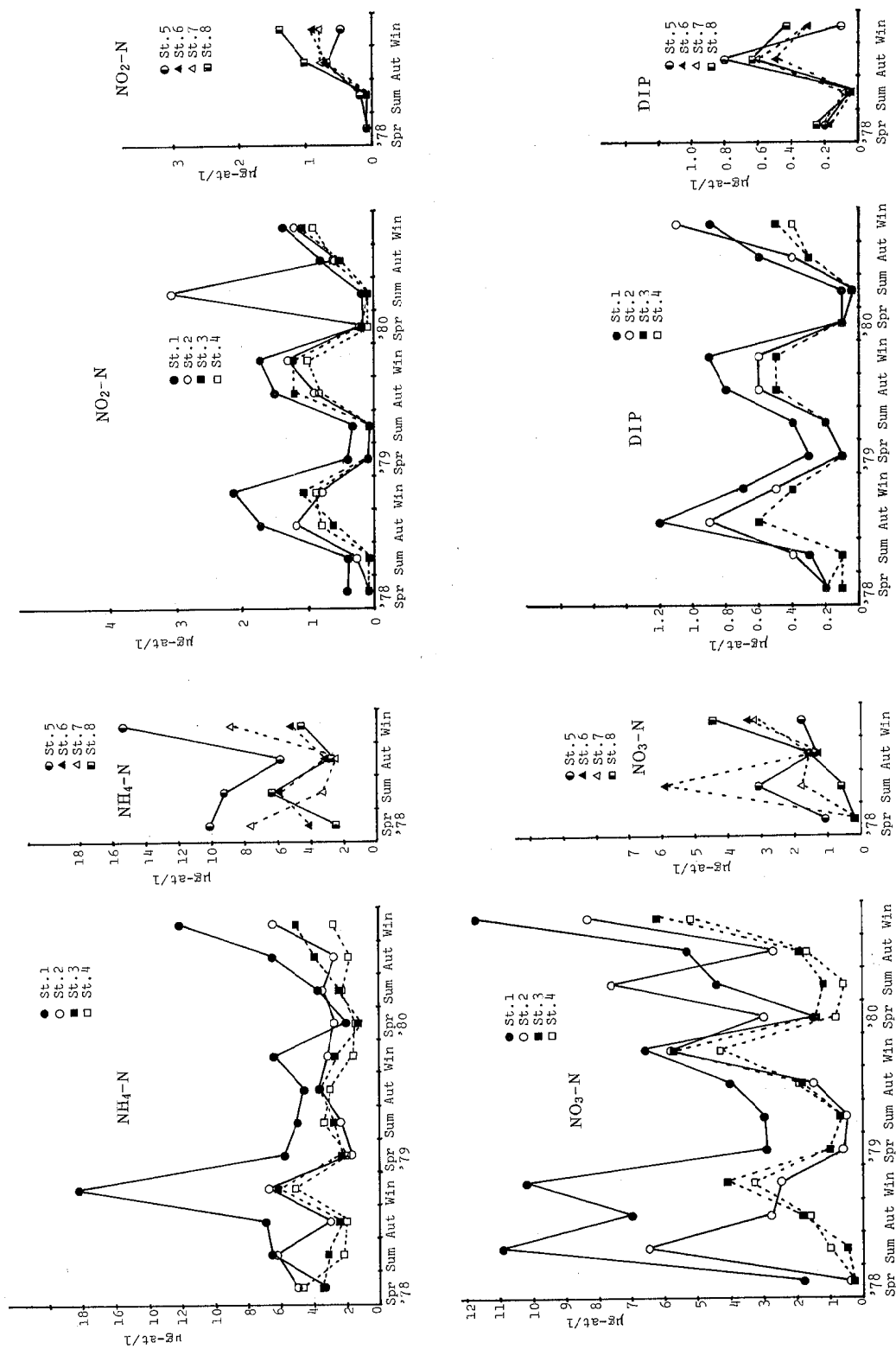


Fig. 1. Seasonal changes in dissolved inorganic matter (DIM) in 1 m layer water at each station

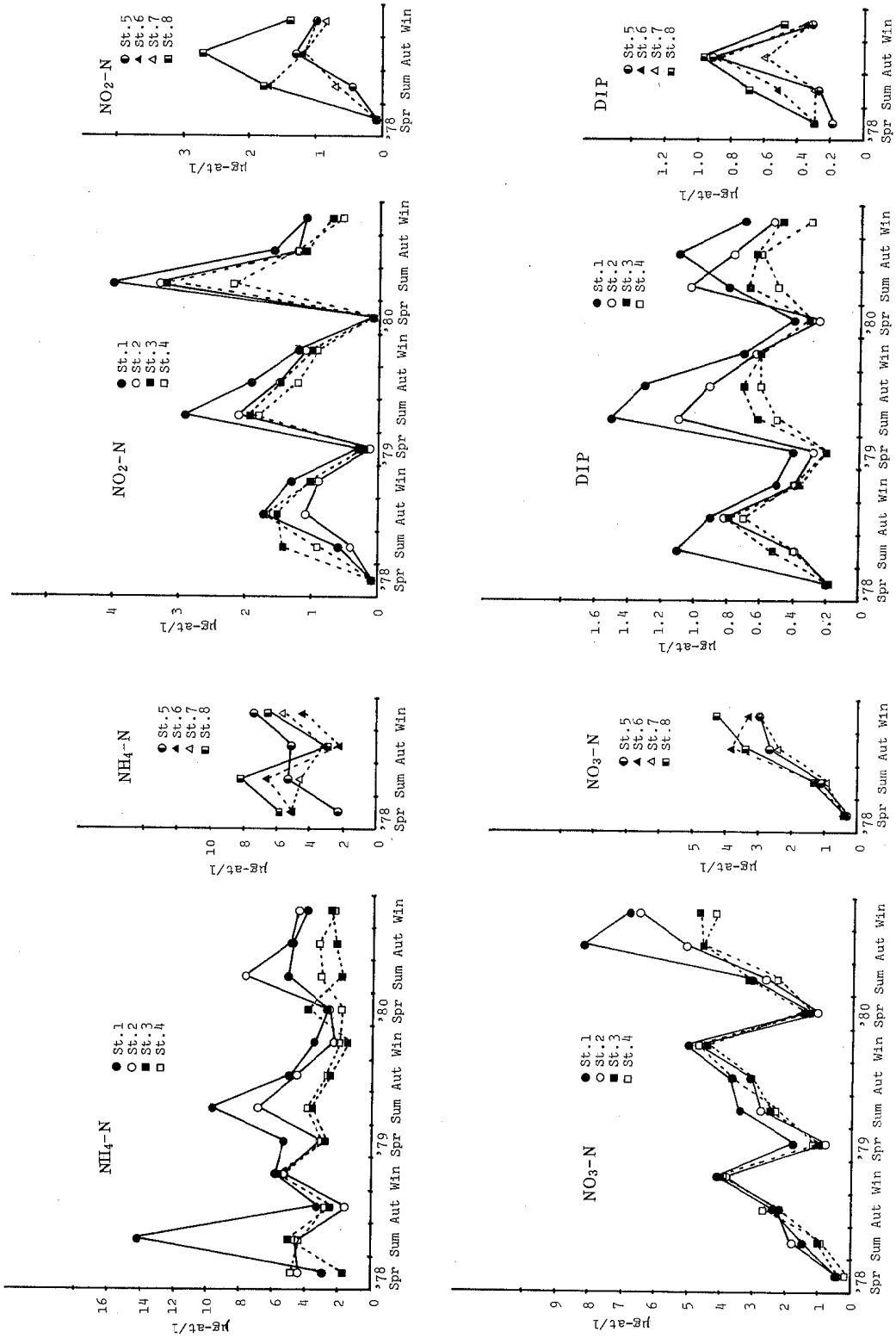


Fig. 2. Seasonal changes in dissolved inorganic matter (DIM) in B-1 m (1 m upper layer water from bottom) at each station

環境状にあるためと思われる。このようなNH₄-N, DIPの底泥から溶出には水温とDOの因子が挙げられる。水温については前報¹⁾の結果から、底層水においては夏場、21~25℃にまで上昇することが観察された。水温上昇は底泥有機物の分解無機化を促進する⁵⁾ことが知られており、St.1, 2においては有機物分解に十分な水温に達していると思われる。DOについては、前報¹⁾の結果から、St.1, 2の夏場、底層ではDO飽和率40%以下になることが明らかとなっており、この貧酸素水塊の出現が底泥の嫌気状態をもたらす、Nの溶出の大部分が、NH₄⁺イオンの形態で、Pの場合PO₄³⁻イオンとして水中に回帰する⁶⁾原因と考えられる。貧酸素水塊の出現する理由としては、一つには停滞期に好気性細菌による底泥有機物の分解が起こるのに伴ってDOが消費されるため⁷⁾、一つには成層期に水塊の鉛直混合不足からDOの消費が補給に比べて早い⁸⁾と考えられるが、いずれにしても水塊の安定性が貧酸素水塊の形成に大きく関与しているといえる。底泥からの栄養塩類の溶出機構についての研究は多くある⁹⁻¹⁴⁾が、今後更に底泥からの栄養塩類の溶出に関する定量的な把握が必要とされる。

一方、秋になると底層でのNH₄-Nの現存量は、水塊の鉛直混合による希釈拡散とNO₃-Nへの移行¹⁵⁾のため

Table IV. Seasonal changes in DIN and DIP in B-1 m layer

	Spr.	Sum.	Aut.	Win.
NH ₄ -N (μg-at/l)	3.6 (3.5)	5.9 (8.0)	3.3 (4.0)	4.3 (5.1)
NO ₂ -N (μg-at/l)	0.1	1.8	1.5	1.0
NO ₃ -N (μg-at/l)	0.8	2.0	3.7	4.4
DIP (μg-at/l)	0.3 (0.3)	0.7 (1.0)	0.8 (1.0)	0.5 (0.6)

Seasonal data are the averages of three months
 Figures in () show the data at St. 1 and 2

Table V. Chl-a and POM at 1 m layer in summer and winter

	Summer		Winter	
	Average	Range	Average	Range
Chl-a (μg/l)	7.4 (13.6)	0.8-25.1 (7.1-25.1)	2.3 (2.3)	0.6-4.8 (0.6-3.2)
POC (mg/l)	0.65 (0.89)	0.27-1.08 (0.65-1.08)	0.19 (0.19)	0.14-0.29 (0.14-0.24)
PON (μg-at/l)	8.1 (11.3)	4.2-14.3 (5.2-14.3)	2.4 (2.2)	1.5-3.6 (1.5-2.8)
POP (μg-at/l)	0.50 (0.80)	0.15-1.13 (0.50-1.13)	0.13 (0.15)	0.06-0.20 (0.12-0.19)

Figures in () show the data at St. 1 and 2

小さくなり、NO₃-Nの現存量が大きくなる。DIPは底泥の酸化層の発達に伴い、底泥への吸着が生じるためと水塊の鉛直混合による表層への供給のため底層での現存量は少くなり、表層で多くなると考えられる。

3.2 Chl-a, POMの季節変化と水質環境

各地点の1m層のChl-a, POM(POC, PON, POP)の季節変化をFig. 3に示す。

各地点とも夏高く、冬低いパターンを示し、St.1, 2では特にその傾向が強い。Table Vに1m層の夏と冬のChl-a, POMの平均値と範囲を示す。

Table Vから全般的に夏季は冬季に比べ各項目とも高く、特にSt.1, 2では5~10倍も濃度が高く、表層での内部生産による懸濁態有機物の増加が認められた。地点間の比較では、夏季にはSt.1と2が全地点の平均値より高いが、冬季には地点間の差はほとんどみられなかった。

B-1 m層では1 m層の冬季位の低濃度で推移し、変動幅も小さく顕著な特徴はなかった。

St.1のChl-a, POMの垂直分布の季節変化をFig. 4に示す。

植物プランクトンの現存量をChl-a量として考えると、Fig. 4のChl-aの垂直分布から夏季は1m層で植物プランクトンが多く、下層になるにしたがって、指数曲線的に減少する特徴的な分布を示した。冬季は上下層間の差はほとんどなくなり、低濃度で均一化している。春と秋は夏季に比べ上層と下層の差が小さくなり、秋は3m層で極大となった。POC, PON, POPもChl-aとほぼ同様な垂直分布となった。深さと共に減少する理由は、小山¹⁶⁾が述べているように二つある。一つはプランクトンの現存量が表層付近に最も多く、深さと共に急激に減少するためであり、もう一つは表層で生産されたプランクトンが死滅後沈降過程で分解するためである。広島湾の夏季の垂直分布が指数曲線的に減少するのはこの理由のどちらが支配的な要因になっているかは不明であり、

今後の検討課題である。

次に水質環境との関連をみる。

上述のように沿岸部では夏場、表層で植物プランクトンの増殖が活発となり、POMが増加した。この時期の水質は前報¹⁾で明かなように、透明度や濁度の低下があり、底層では貧酸素水塊が発達するなどの水質悪化が認められた。表層での水質悪化はChl-a量が高いことや過飽和DOが出現すること

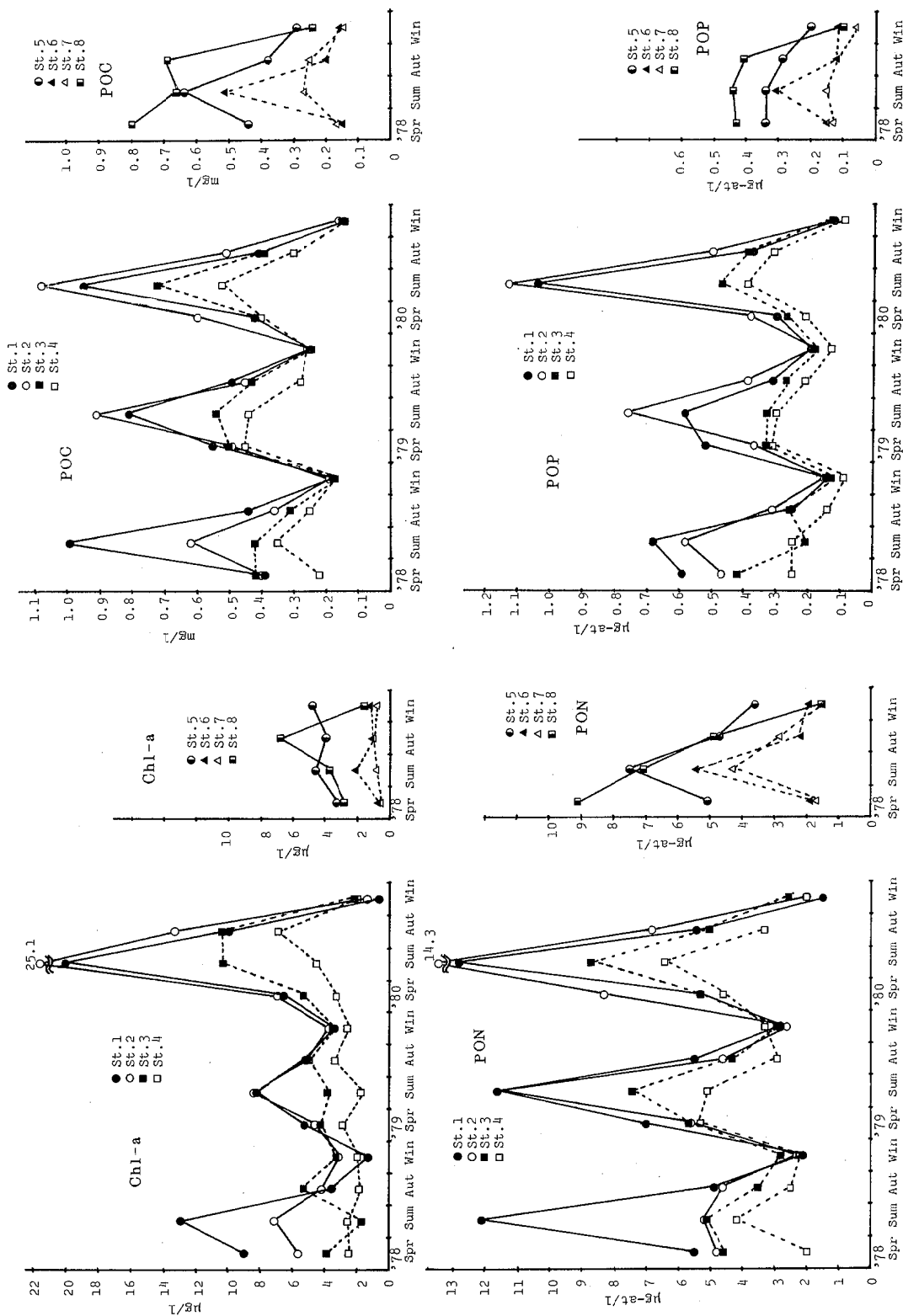


Fig. 3. Seasonal changes in chlorophyll a (Chl-a) and particulate organic matter (POM) in 1 m layer at each station

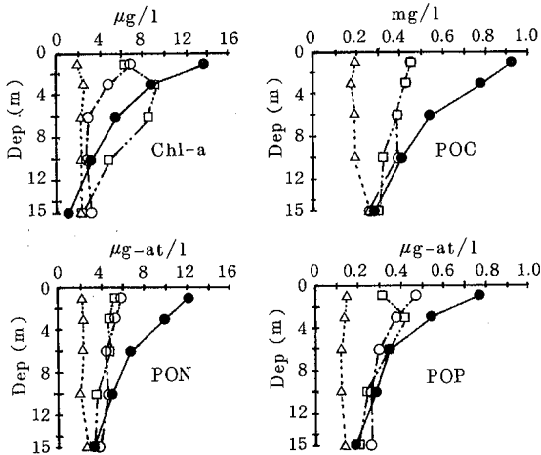


Fig. 4. Seasonal changes in the vertical distribution of chlorophyll a (Chl-a) and particulate organic matter (POM) at St. 1

○ Spring, ● Summer, □ Autumn, △ Winter

から植物プランクトンの増殖が直接の原因と考えられ、底層での水質悪化は表層で大量に生産されたPOMが底泥に沈降、堆積し、そこで分解を受けるためと考えられる。このように内部生産の増大は水質悪化の直接、間接的な原因となる。このような観点から、汚濁機構を解明するには基礎生産量、水中有機物の分解速度、懸濁態有機物の底泥への沈降、堆積速度、底泥からの栄養塩類の溶出量等の物質の循環の速さや量についての定量的な把握が必要である。

3.3 DOM, TOC, TN, TPの季節変化

1 m層及びB-1 m層のDOM(DOC, DON, DOP), TOC(POC+DOC), TN(DIN+PON+DON), TP(DIP+POP+DOP)の全地点における平均値の

Table VI. Seasonal changes in DOM, TOC, TN and TP in 1 m layer and B-1 m layer

	1 m layer				B-1 m layer			
	Spr.	Sum.	Aut.	Win.	Spr.	Sum.	Aut.	Win.
DOC (mg/l)	1.4	1.7	1.4	1.0	1.1	1.2	1.2	1.0
DON(µg-at/l)	17.0	19.0	16.7	11.6	17.1	14.4	12.0	12.1
DOP(µg-at/l)	0.28	0.50	0.36	0.47	0.29	0.39	0.33	0.37
TOC (mg/l)	1.8	2.3	1.8	1.2	1.3	1.4	1.4	1.2
TN (µg-at/l)	27	34	28	28	25	27	23	24
TP (µg-at/l)	0.8	1.1	1.3	1.1	0.7	1.2	1.3	1.0

Seasonal data are the averages of three months

季節変化をTable VIに示す。

Table VI からDOMは1 m層では夏高く冬低い傾向があり、B-1 m層では年間を通じてほぼ安定した値を示した。DOMの1 m層での夏場の増加は、落合ら¹⁷⁾が指摘しているように植物プランクトンの増加と関連があるものと思われる。TOCは1 m層では夏高く冬低い傾向があり、B-1 m層では低値で推移している。1 m層の夏場の高値はPOC, DOCが夏高くなるためである。TNは両層で夏季に若干高い値を示すが、特徴的な変化はなかった。これはFig. 1, 2, 3に示したように、1 m層では夏場、PONの増加とDINの減少、秋以降はこれらが逆の関係になるためであり、B-1 m層では夏場、NH₄-N, NO₂-Nの増加、秋以降はこれらが逆に減少し、NO₃-Nが増加するためである。また、TNの約50%を占めるDONの季節変化に大きな特徴がないことにも起因すると考えられる。TPは表層で春低く、夏以降はほとんど変化せず、B-1 m層では夏秋に若干高い傾向を示した。これは1 m層では春、DIP, POPが少く夏はDIPの減少とPOPの増加、秋冬は夏と逆の現象が生じるためと考えられる。B-1 m層では夏、底泥からDIPの溶出による増加が秋に影響していることが支配的要因になっていると考えられる。このようにN,Pを総量として考えると季節変化はあまりみられなくなり、物質収支を把握するにはこれらを構成する各要素の挙動を知ることが重要になる。

3.4 Chl-a, POM, DIM間の相関関係

St.1~8のChl-a, POM, DIM間の相関係数を、Table VII, VIIIに示す。各Tableは右上が1 m層、左下がB-1 m層の相関係数である。

まず1 m層のChl-a, POMに注目すると、St.1, 2, 3では有意な相関($\gamma \leq 0.33$)が認められ、特にSt.

1, 2では0.69~0.98の高い相関があり、沿岸部でのPOMは大部分が植物プランクトン起源であると考えられる。St.4, 6, 8はPOM間で有意な相関があるが、Chl-aとの関連は小さくなっている。St.5ではPOM間にも有意な相関があったが、Chl-aとPOM間にはみられなかった。これはSt.5が大竹市の工場群の排水の影響を受け、この水域の水質の多くが植物プランクトン起源以外のPOMで構成されていると考えられる。

Table VII. Correlation matrix of 1m and B-1m layer at St. 1-4

St.1 1m layer $n = 36$ * : ≥ 0.33 ($\alpha_{0.05}$)

	Chl-a	POC	PON	POP	NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N	DIP
Chl-a	1.00	* 0.76	* 0.78	* 0.90	* -0.42	* -0.57	* -0.43	* -0.55
POC	* 0.39	1.00	* 0.98	* 0.81	* -0.38	* -0.66	* -0.30	* -0.50
PON	* 0.37	* 0.76	1.00	* 0.82	* -0.38	* -0.64	* -0.33	* -0.51
POP	* 0.51	* 0.71	* 0.63	1.00	* -0.36	* -0.65	* -0.38	* -0.57
NH ₄ -N	0.22	0.07	0.07	0.12	1.00	* 0.42	* 0.57	* 0.39
NO ₂ -N	* 0.37	0.26	-0.23	-0.26	* -0.17	1.00	* 0.49	* 0.73
NO ₃ -N	-0.15	0.01	0.14	-0.16	-0.06	0.22	1.00	* 0.43
DIP	-0.11	0.41	0.09	0.03	0.60	0.21	0.32	1.00

St.2 1m layer $n = 36$ * : ≥ 0.33 ($\alpha_{0.05}$)

	Chl-a	POC	PON	POP	NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N	DIP
Chl-a	1.00	* 0.69	* 0.74	* 0.83	0.26	0.04	0.16	* -0.42
POC	* 0.38	1.00	* 0.98	* 0.75	* -0.44	0.01	-0.30	* -0.54
PON	* 0.36	* 0.88	1.00	* 0.77	* -0.42	0.04	-0.23	* -0.50
POP	* 0.48	* 0.78	* 0.72	1.00	-0.15	-0.01	0.13	* -0.41
NH ₄ -N	* 0.49	-0.01	-0.06	0.22	1.00	0.12	* 0.49	* 0.47
NO ₂ -N	* -0.35	-0.20	-0.24	-0.20	* 0.42	1.00	0.13	0.21
NO ₃ -N	-0.25	* -0.36	-0.21	* -0.45	0.23	0.31	1.00	* 0.40
DIP	* -0.41	-0.18	-0.21	-0.22	* 0.62	* 0.64	0.31	1.00

St.3 1m layer $n = 36$ * : ≥ 0.33 ($\alpha_{0.05}$)

	Chl-a	POC	PON	POP	NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N	DIP
Chl-a	1.00	* 0.56	* 0.55	* 0.65	-0.27	-0.23	* -0.38	* -0.42
POC	0.17	1.00	* 0.91	* 0.84	* -0.42	* -0.54	* -0.67	* -0.53
PON	0.24	0.88	1.00	* 0.83	* -0.36	* -0.47	* -0.53	* -0.53
POP	0.57	* 0.33	0.30	1.00	* -0.40	* -0.56	* -0.66	* -0.54
NH ₄ -N	-0.18	-0.14	-0.03	-0.16	1.00	* 0.38	* 0.38	* 0.41
NO ₂ -N	-0.22	-0.14	-0.17	0.12	-0.15	1.00	* 0.74	* 0.70
NO ₃ -N	0.06	-0.24	-0.29	-0.30	-0.10	0.15	1.00	* 0.65
DIP	-0.06	-0.21	-0.21	0.08	-0.07	* 0.51	0.38	1.00

St.4 1m layer $n = 36$ * : ≥ 0.33 ($\alpha_{0.05}$)

	Chl-a	POC	PON	POP	NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N	DIP
Chl-a	1.00	0.24	0.26	* 0.51	-0.24	-0.24	-0.28	-0.28
POC	0.21	1.00	* 0.94	* 0.78	-0.18	* -0.61	* -0.68	* -0.50
PON	* 0.34	* 0.90	1.00	* 0.77	-0.22	* -0.57	* -0.51	* -0.56
POP	* 0.47	* 0.76	* 0.72	1.00	-0.09	* -0.71	* -0.69	* -0.65
NH ₄ -N	-0.25	-0.10	-0.17	-0.09	1.00	-0.08	-0.01	0.09
NO ₂ -N	-0.24	-0.17	-0.29	-0.22	-0.11	1.00	* 0.83	* 0.70
NO ₃ -N	0.22	-0.13	-0.17	-0.19	-0.05	0.25	1.00	* 0.53
DIP	-0.14	-0.23	* -0.38	-0.29	-0.01	* 0.49	* 0.47	1.00

Table VIII. Correlation matrix of 1m and B-1m layer at St. 5-8

St.5 1m layer $n = 12$ * : ≥ 0.58 ($\alpha_{0.05}$)

	Chl-a	POC	PON	POP	NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N	DIP
Chl-a	1.00	0.47	0.53	0.42	-0.32	-0.15	-0.23	-0.30
POC	0.24	1.00	* 0.98	0.61	-0.07	-0.32	0.30	-0.07
PON	0.52	* 0.91	1.00	* 0.58	-0.09	-0.20	0.39	-0.12
POP	0.55	0.29	0.46	1.00	0.02	-0.35	-0.06	-0.16
NH ₄ -N	-0.09	-0.11	-0.06	0.00	1.00	0.01	0.29	0.08
NO ₂ -N	0.10	-0.33	-0.30	-0.16	0.44	1.00	0.30	0.15
NO ₃ -N	0.32	-0.16	-0.10	-0.07	0.38	* 0.85	1.00	-0.18
DIP	-0.32	-0.36	-0.39	0.05	0.28	0.40	0.05	1.00

St.6 1m layer $n = 11$ * : ≥ 0.60 ($\alpha_{0.05}$)

	Chl-a	POC	PON	POP	NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N	DIP
Chl-a	1.00	0.57	* 0.64	* 0.60	-0.08	0.08	0.34	-0.38
POC	0.08	1.00	* 0.97	* 0.89	0.44	-0.30	* 0.67	-0.21
PON	0.46	* 0.87	1.00	* 0.90	0.40	-0.30	* 0.65	-0.26
POP	* 0.61	* 0.75	* 0.89	1.00	0.31	-0.58	0.53	-0.55
NH ₄ -N	-0.32	0.31	0.21	-0.05	1.00	-0.03	0.47	-0.23
NO ₂ -N	-0.42	0.24	-0.14	-0.13	-0.05	1.00	0.16	0.46
NO ₃ -N	-0.15	-0.25	-0.23	-0.09	-0.18	0.23	1.00	-0.20
DIP	* -0.60	-0.25	-0.42	-0.35	-0.03	0.36	0.48	1.00

St.7 1m layer $n = 12$ * : ≥ 0.58 ($\alpha_{0.05}$)

	Chl-a	POC	PON	POP	NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N	DIP
Chl-a	1.00	0.34	0.23	0.51	-0.50	0.29	0.45	-0.20
POC	0.33	1.00	* 0.78	* 0.74	-0.03	-0.04	0.05	0.36
PON	0.48	* 0.97	1.00	0.43	0.09	-0.19	-0.04	0.11
POP	* 0.74	* 0.73	* 0.81	1.00	-0.08	-0.41	-0.02	-0.13
NH ₄ -N	-0.23	0.14	0.10	-0.21	1.00	-0.30	0.12	-0.20
NO ₂ -N	-0.17	-0.48	-0.45	-0.41	0.06	1.00	* 0.61	0.55
NO ₃ -N	0.00	-0.51	-0.47	-0.54	0.02	0.49	1.00	0.00
DIP	-0.30	-0.23	-0.35	-0.27	-0.07	0.59	0.21	1.00

St.8 2m layer $n = 12$ * : ≥ 0.58 ($\alpha_{0.05}$)

	Chl-a	POC	PON	POP	NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N	DIP
Chl-a	1.00	* 0.81	0.37	* 0.80	-0.20	-0.35	-0.47	-0.11
POC	0.48	1.00	* 0.80	* 0.86	-0.20	* 0.61	* -0.74	-0.21
PON	* 0.64	* 0.96	1.00	* 0.61	-0.28	* 0.65	* -0.77	-0.25
POP	* 0.75	* 0.66	* 0.77	1.00	-0.25	* 0.73	* -0.85	-0.23
NH ₄ -N	-0.49	-0.45	-0.46	-0.28	1.00	0.19	0.43	0.07
NO ₂ -N	-0.44	-0.49	-0.52	-0.53	0.16	1.00	* 0.88	0.21
NO ₃ -N	-0.34	* -0.66	* -0.67	* -0.62	0.00	0.61	1.00	0.18
DIP	0.03	-0.09	-0.07	-0.08	0.06	0.61	0.19	1.00

St. 7ではPOC: PON, POPのみに有意な相関があるだけで、Chl-aとPOMの間にはなかった。これはSt. 7では植物プランクトンの現存量が少ないためと推察される。

B-1m層のChl-a, POMに着目すると、St. 1, 2では各項目間に有意な相関があり、B-1m層のPOMも植物プランクトン起源であることがうかがえた。また、St. 3, 4, 6, 7, 8でも全般的に有意な相関があるが、Chl-aとの相関はやや低くなっている。しかし、Chl-a: POPに有意な相関があり、これらの地点のPOMも植物プランクトン起源と考えられる。St. 5についてはほとんど有意な相関はなかった。

次に1m層のChl-aとDIMの相関をみると、St. 1ではChl-a: DIM間に、St. 2ではChl-a: DIP, St. 3ではChl-a: NO₃-N, DIP間にそれぞれ有意な逆相関がみられただけで、他の地点については全くなかった。このことからSt. 1では植物プランクトンと、DIMの間に密接な相互作用が存在していることが示された。

4. ま と め

- 1) DIMは全般的に夏場、表層で植物プランクトンの取込みと思われる低下がみられるが、秋から冬にかけては増加の傾向があった。また、夏場、底層では底泥からの溶出と考えられる高濃度のNH₄-N, DIPがみられた。降雨後に河川からの大量のDIMの流入と表層付近での塩分の低下が認められた。これらの現象は沿岸部で顕著であった。
- 2) Chl-a, POMは全般的に表層で夏高く、冬低いパターンを示し、底層は低濃度で推移し大きな変化はなかった。垂直分布は夏季は表層で高く下層にいくほど指数曲線的に減少し、春、秋は夏に比べ上層と下層の差はなくなり、冬は上下層間均一な低濃度を示した。
また、夏場の表層、底層での水質悪化は植物プランクトンの増殖が直接、間接的な原因であることが考えられた。
- 3) DOM, TOCは表層で夏高く、冬低い傾向を示し、底層は年間を通じて低値を示した。TNは表層、底層とも夏若干高くなり、TPは表層で春低く、夏以降はほとんど変化せず、底層は夏秋に若干高くなる傾向を示した。しかし、N, Pを総量として考えると季節変化はほとんどなくなり、物質収支を把握するにはこれらを構成する要素の挙動を知ることが重要であると思われる。
- 4) Chl-a, POM, DIM間の相関関係はSt. 5, 7以外の地点でChl-aとPOMの間で全般的に有意な相関

があり、POMの大部分が植物プランクトン起源であることが認められた。特にSt. 1, 2では0.69~0.98の高い相関係数を示した。St. 5のPOMは陸上起源の有機物であることがうかがえた。また、St. 1ではChl-aとDIMの間に有意な逆相関があり、植物プランクトンとDIMの間に密接な相互作用のあることが推察された。

参 考 文 献

- 1) 伊達悦二, 星野 響, 広島湾の物質循環機構の解明に関する研究(第1報)―水質環境(栄養塩類を除く)垂直分布の季節変化について―, 広島県環境センター研究報告, 3, 66-71(1982).
- 2) Klaus Grasshoff, Methods of Seawater Analysis, Verlag Chemie, New York, 1976, pp.168-170.
- 3) 西条八束, クロロフィルの測定法, 陸水学実験法シリーズ1, 陸水学雑誌, 36, 103-109(1975).
- 4) 柳田友道, “赤潮”, 講談社, 東京, 1976, pp.99-116.
- 5) 畑 幸彦(日本水産学会編), “水域の自浄作用と浄化, 水産学シリーズ30”, 恒星社厚生閣, 東京, 1979, pp.40.
- 6) 5)のpp.48.
- 7) 4)のpp.40.
- 8) 上野福三(日本水産学会編), “水圏の富栄養化と水産増養殖, 水産学シリーズ1”, 恒星社厚生閣, 東京, 1975, pp.35.
- 9) C. H. Mortimer, Chemical exchanges between sediments and water in the great lakes-speculations on probable regulatory mechanisms, *Limnol. Oceanogr.*, 16, 387-404(1971).
- 10) J. Fillos and W. R. Swanson, The release rate of nutrients from river and lake sediments, *J. Water Pollut. Control Fed.*, 47, 1032-1043(1975).
- 11) P. L. Freedman and R. P. Canale, Nutrient release from anaerobic sediments, *J. Environ. Eng. Div. (Am. Soc. Civ. Eng.)*, 103, (EE 2), 233-244(1977).
- 12) 浮田正夫, 中西 弘, 天谷満徳, 底泥よりのN, P溶出量算定における種々の問題点について(II), 用水と廃水, 17, 1392-1401(1975).
- 13) 村上 健, 底泥中の有機物質と水質汚濁, 公害と対策, 11, 623-629(1975).

- 14) 神山孝吉, 奥田節夫, 河合 章, 水域底泥中のアンモニア態窒素の分布と水中への溶出, 用水と廃水, **21**, 285-291 (1979).
- 15) 小久保清治, “海洋生物学, 水産学全集11”, 恒星社厚生閣, 東京, 1977, pp.122.
- 16) 小山忠四郎, “生物地球化学, 環境科学への基礎と応用”, 東海大学出版会, 東京, 1980, pp.56-58.
- 17) 落合正宏, 中島拓男, 半谷高久, 中沼における溶存有機物の季節変化, 陸水学雑誌, **40**, 4, 185-190 (1979).

栄養塩類測定のための試水の保存(第1報)

— 実験室内での保存処理について —

星野 響, 清木 徹

(1982年1月9日受理)

Preservation of Water Samples for Determination of Nutrients. I.

Treatment for Preservation in the Laboratory

Kyo HOSHINO and Tohru SEIKI

1. はじめに

公共用水域の水質監視あるいは富栄養化現象を定量的に明らかにするため、海域、河川および工場排水中の栄養塩、有機物濃度の測定が数多く行われている。これらは微生物による酸化分解等を受け変質しやすいため、試料採取後すみやかに分析を行うべきであるが、多数の試料を多項目にわたって分析するには日時を要する場合が多く、この間試料成分の変質が起こらないように、何らかの処理をして試料を保存しなければならない。JIS^{1,2)}では試料に酸(硫酸、塩酸、硝酸)、クロロホルムあるいは塩化第二水銀を添加して冷暗所へ保存する方法が記載されている。このほか試料を冷凍させて保存する方法³⁾がある。これらのうちいくつかの保存法について栄養塩の変質がどの程度阻止できるのかを確認するため、海水と、栄養塩、有機物濃度の高い下水試料を用いて保存条件の検討を行った。

2. 試料および方法

2.1 試料および分析方法

試料は広島湾北部の海水と広島市の公共下水処理場の処理前下水を、昭和56年1月19日に採水して実験室に持ち帰り、Whatman GF/C フィルターでろ過をして懸濁物を除いた。おのおのろ液について栄養塩、有機物濃度を測定し、残りを表1に示す条件で、保存期間ごとに分けて保存した。下水についてはろ過をしていないものについても同様に保存し、分析直前にろ過を行った。

2.2 分析項目および分析方法

分析項目および分析方法は以下に示すとおりである。

- アンモニア態窒素 ($\text{NH}_4\text{-N}$): インドフェノール青法。

表1 保存条件

保 存 条 件	保 存 容 器 と 保 存 試 水 量	
A: -20°Cで冷凍して保存	海 水 試 料	下 水 試 料
液体酸素で急速冷凍後	1 l のガラス	100 ml のガラ
A': -20°Cで保存(下水の	容器, ポリエ	ス容器, ポリ
み)	チレン容器に	エチレン容器
B: 1°Cで冷蔵保存	試水 1 l を入	に試水 100 ml
C: H_2SO_4 で pH2 とした	れる。ただし	を入れる。
後 1°Cで冷蔵保存	冷凍保存のガ	
D: クロロホルムを 5 ml/1	ラス容器の試	
加えて 1°Cで冷蔵保存	水量は 500 ml.	

- 亜硝酸態窒素 ($\text{NO}_2\text{-N}$): N-(1-ナフチル)エチレンジアミンによるジアゾ化法。
- 硝酸態窒素 ($\text{NO}_3\text{-N}$): Cu-Cd カラム還元後、 $\text{NO}_2\text{-N}$ として定量。
- 溶存有機窒素 (DON): アルカリ性 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ で加熱分解 (Koroleff の方法⁴⁾) 後、 $\text{NO}_3\text{-N}$ として定量。
- 無機リン ($\text{PO}_4\text{-P}$): アスコルビン酸還元モリブデン青法。
- 全溶存リン (TDP): 酸性 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ で加熱分解⁵⁾ 後、 $\text{PO}_4\text{-P}$ として定量。
- 溶存有機炭素 (DOC): 全有機炭素分析計による。(O. I. C. 524 型, 日本分光)
DOC を除き分析定量はオートアナライザーにより行った。(AA II 型, テクニコン)

2.3 保存期間と分析時期

昭和56年1月より3か月間保存し、その間1か月おきに分析を行った。

3. 結果と考察

3.1 保存における各栄養塩の変化

各栄養塩項目別に保存条件のちがいによる変化を図1～5に示した。なお、各値はガラス容器保存の場合の、それぞれ3回の平行測定による平均値である。

(1) NH₄-N (図1)

海水は酸添加保存のものが期間とともにNH₄-N濃度が高くなっている。これは酸添加によって保存期間中に

空気中のアンモニアに汚染されやすくなるため、海水試料のようにNH₄-N濃度の低いものに対し、この影響がはっきりあらわれているものと考えられる。このことは再蒸留水に酸を添加して同様に保存した場合も、期間とともにNH₄-N濃度の増加が認められた。

下水では冷蔵保存のものが高くなっており、有機窒素の分解によってNH₄-Nが生じているためであると考えられる。このほか冷凍と酸添加保存のものでは、1カ月目まで変化はみられなかった。

(2) NO₂-N (図2)

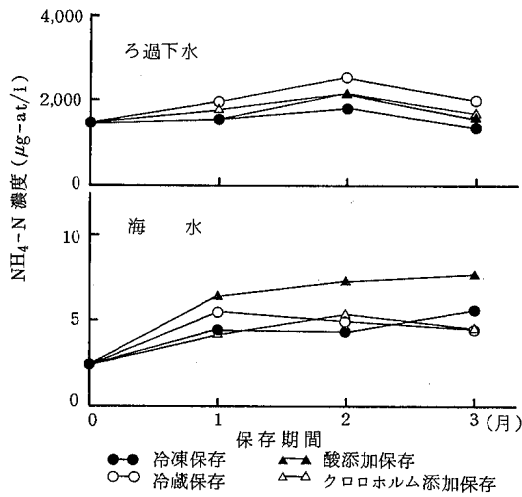


図1 NH₄-Nの変動

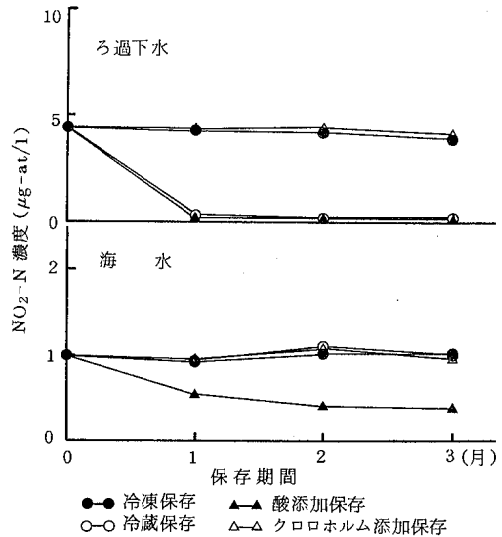


図2 NO₂-Nの変動

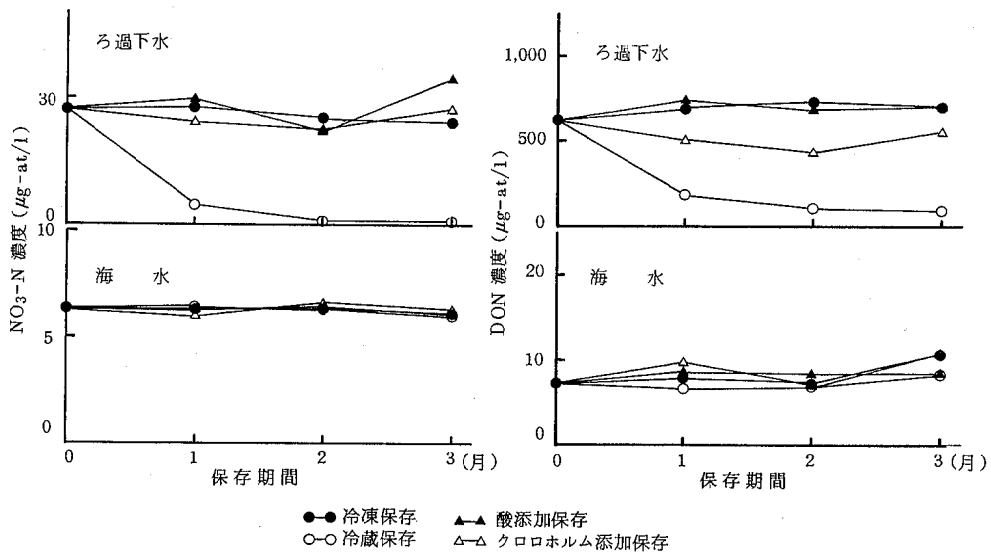


図3 NO₃-N, DONの変動

海水、下水とも酸添加保存のものに $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度の減少が認められた。これは硫酸酸性下で亜硝酸イオンが分解し、亜酸化窒素あるいは硝酸になるためであると考えられる⁶⁾。また下水では、冷蔵保存の場合も濃度の減少が認められ、 $\text{NO}_2\text{-N}$ が微生物の作用を受けているためであると思われる。

冷凍、クロロホルム添加保存では、いずれも期間中ほとんど変化がみられなかった。

(3) $\text{NO}_3\text{-N}$, DON (図3)

海水の $\text{NO}_3\text{-N}$, DON 濃度は、いずれの保存条件においても、変化はほとんどみられなかった。

下水では冷蔵保存のものがともに減少しており、微生物の作用を受けて分解しているためと考えられる。なお、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度が減少していることから、保存期間中に嫌氣的分解が行われ、 $\text{NO}_3\text{-N}$ は還元されてアンモニアあるいは窒素になったものと思われる。

このほか下水では、クロロホルム添加保存のもので DON 濃度の減少がわずかにみられた。これは防腐剤としてのクロロホルムの作用が十分でなかったか、あるいは西條ら³⁾が指摘しているように、防腐剤が微生物の活

動を押えても、水中の酵素作用を押えることができないために、徐々に DON が減少しているのではないかと考えられる。

(4) $\text{PO}_4\text{-P}$, TDP (図4-1, 4-2)

海水の $\text{PO}_4\text{-P}$, TDP 濃度は、いずれの保存条件においても、変化はほとんどみられなかった。

下水では冷蔵保存のものが、いずれも期間とともに低値を示す傾向がみられ、とくに未ろ過保存のものは保存1カ月目の減少が大きい。このことは小倉ら⁷⁾が報告しているように、凍結、解凍することによって試水中に生成した懸濁粒子に $\text{PO}_4\text{-P}$ の一部が取り込まれ、この懸濁粒子が妨害しているためかも知れない。しかし試水を液体酸素で急速に冷凍したものは、解凍時に懸濁粒子の生成は認められず、またリン濃度の減少もほとんどなく、この方法による保存は有効であった。

このほか下水では、クロロホルム添加保存で $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が少し増加しており、DON の場合と同様に有機態リンが分解を受けているのではないと思われる。

(5) DOC (図5)

下水の冷蔵保存のもので DOC 濃度の減少がみられ、

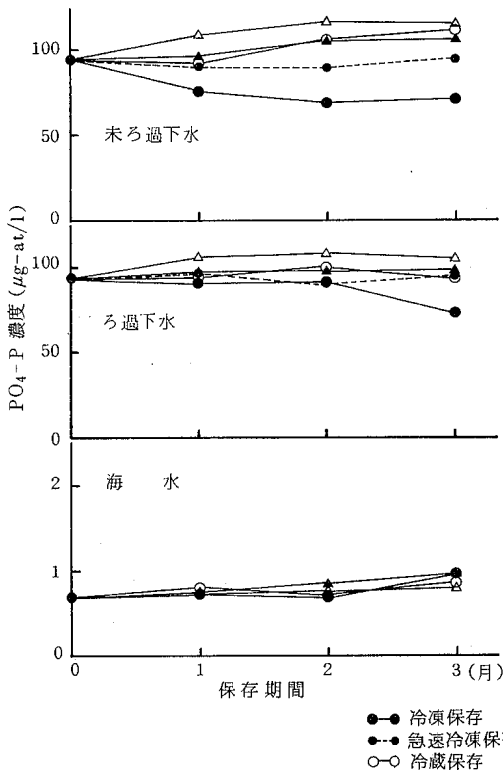


図4-1 $\text{PO}_4\text{-P}$ の変動

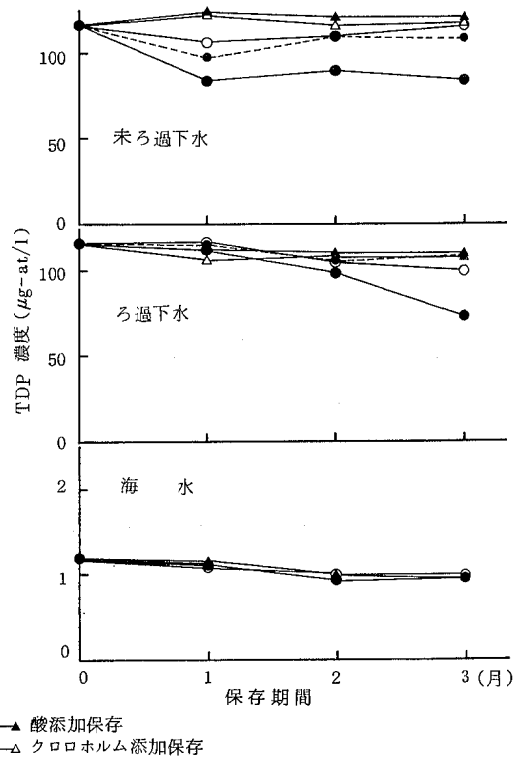


図4-2 TDP の変動

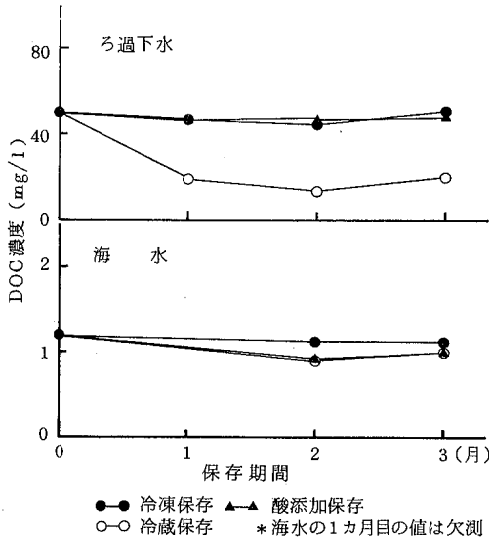


図5 DOCの変動

表2 海水保存^{*1}における試料容器の比較

($\bar{x} \pm \sigma, n=9, \mu\text{g-at/l}$)

栄養塩項目	ガラス容器	ポリエチレン容器
NH ₄ -N	4.9 ± 0.80	4.4 ± 0.48
NO ₂ -N	1.0 ± 0.05	1.0 ± 0.09
NO ₃ -N	6.2 ± 0.12	6.3 ± 0.47
DON	8.7 ± 1.80	8.2 ± 0.70
PO ₄ -P	0.8 ± 0.14	0.7 ± 0.11
TDP	1.0 ± 0.14	1.1 ± 0.16
DOC ^{*2}	1.1 ± 0.05	1.1 ± 0.06

*1: 各値は冷凍保存した試料の3カ月間の平均値を示す。

*2: 単位はmg/l n=6

表3

栄養塩項目	海水				処理前下水			
	A	B	C	D	A	B	C	D
NH ₄ -N	●	●	●	●	○	●	○	●
NO ₂ -N	○	○	●	○	○	●	●	○
NO ₃ -N	○	○	○	○	○	●	○	○
DON	○	○	○	○	○	●	○	●
PO ₄ -P	○	○	○	○	●	○	○	●
TDP	○	○	○	○	●	○	○	○
DOC	○	○	○	—	○	●	○	—

A: 冷凍保存, B: 冷蔵保存, C: 酸添加保存,

D: クロロホルム添加保存

○: 保存可能, ○: 短期間であれば保存可能, ●: 保存不適

微生物による有機物の分解が進行していると考えられる。なお、クロロホルム添加保存ではDOCとしてクロロホルムの炭素が測定されるため、測定項目にDOCがある場合は冷凍か酸添加による保存法を用いなければいけない。

3.2 保存容器について

表2は海水試料について、ガラス容器とポリエチレン容器を用いて冷凍保存したときの、各栄養塩濃度の3カ月間の平均値を比較したものである。この結果から保存による各栄養塩類の容器間の差はとくに認められなかった。

一般にリン酸はポリエチレン容器に吸着されやすいといわれているが、本実験で海水のその他の保存条件、あるいは下水試料について両容器で保存して得られた結果からも、リン濃度の容器間の差は認められなかった。

4. ま と め

栄養塩測定のための試料の保存について検討し次のようなことが明らかになった。

まずこれまでの結果を簡単にまとめてみると表3のようになった。

(1) 栄養塩類のうち窒素成分あるいはDOCは、単に冷蔵保存だけでは生物作用による分解変質を受けやすく、またクロロホルム添加でも十分ではなかったDONや、酸性下でのNO₂-Nの分解、あるいはNH₄-Nのように酸添加によって周囲からのコンタミを受けやすくなる場合があり、冷凍させて保存する方法が適当であると考えられる。

しかし海水試料のNH₄-Nでは、1カ月目の結果にバラツキがみられるため、さらに短期間の保存状態について検討する必要があるだろう。

(2) リンについては、海水の場合いずれの保存法でも問題はなかったが、下水の冷蔵あるいはクロロホルム添加保存のものに差が認められたことから、酸添加による保存が適当であると考えられる。

(3) 保存容器についてガラス容器とポリエチレン容器を比較した結果、容器間の差は認められなかったことから、試料の保存にポリエチレン容器を用いても問題はないと考えられる。

参 考 文 献

- 1) JIS K 0102, 工場排水試験方法・解説, 日本規格協会(1974) pp.9-10.
- 2) JIS K 0101, 工業用水試験方法(1979) p.3.

- 3) 西條八束・片瀬隆雄(半谷高久編著), 水分析におけるサンプリング, 講談社, 東京(1972) p.113.
- 4) Klaus Grasshoff, Methods of Seawater Analysis, Verlag Chemie, New York, 1976, pp.168-170.
- 5) 環境庁水質保全局編, 瀬戸内海栄養塩類収支挙動調査のための水質等試験方法, 昭和50年10月, pp.83-86.
- 6) 高木誠司, 定性分析化学, 中巻, 南江堂, 東京(1964) p.288.
- 7) 小倉紀雄・徳本純子, 水質汚濁研究, 1, pp.169-174 (1978).

かき殻洗浄残渣を利用した地御前干潟造成に関する 底生動物相調査

榊 美代子

(1982年1月8日受理)

Study of Macrobenthic Communities for Tideland Development in Jigozen by Utilization of Wastes Washed away by Straining Oysters with Water-Jets

Miyoko SAKAKI

1. はじめに

かきむき身処理過程から生ずるかき殻、破碎かき殻及びかき洗浄残渣等¹⁾は、むき身の約5倍量で広島県では年間10万トン余りを産出している²⁾。これらの用途については、荒川らが詳しく報告²⁾しているが、最近では殆んど飼肥料の原料になり、一部干潟造成材として利用されている。地御前では、昭和53年度からかき殻洗浄残渣を利用した干潟造成事業が実施されているが、これは、かき殻による海底地質の改良とそれに伴うDOの改善、殻中に含まれるCaによる海水のpH調整効果³⁾を期待したものである。本調査は、これら底質環境改善の有効性を主に大型底生動物相の変化からとらえるため、工期途中の底生動物相の調査ならびに底質の分析を行ったのでその結果について報告する。

2. 干潟造成計画の概要

場所：佐伯郡甘日市町地御前扇新開地先

実施主体：地御前漁業協同組合

工期：昭和53年度 - (昭和56年度計画変更)

規模：29,750 m²

工法：一時堆積場で20日以上経過したものを、毎年度12 - 4月にかけてガット船で造成場所へ搬入し、最終的には海砂で整地して干潟とする。

3. 調査方法

3.1 調査年月日及び調査地点

昭和55年10月7日、地御前地先の干潟造成地4地点で調査を行った。(図1)この時点のかき殻洗浄残渣投入状況は図1に示すように、No.1, 2が投入済で、No.3, 4

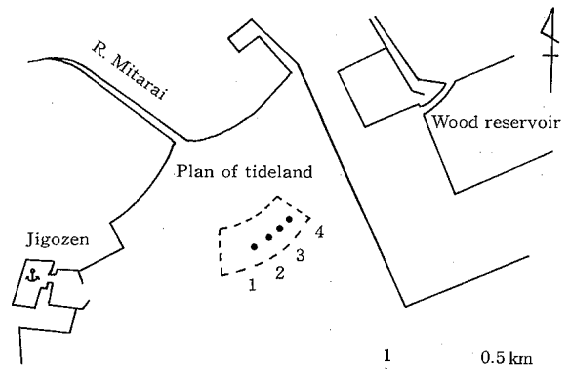


Fig. 1. Map of sampling stations

1 and 2 finished throwing washings of Oysters into, 1978 and 1979

3 and 4 are intending to throw them into, 1980 and after 1981

が未投入であった。一時堆積場は、地御前漁港内にある。

3.2 採泥及び前処理

No. 1, 2についてはひ杓(径20 cm, 深さ10 cm)で、No. 3, 4についてはエックマン・バージ型採泥器(15×15 cm)でそれぞれ3~4 d m³になるように数回採取した。その後、1 mm目篩で篩別後、篩上の生物について分類同定に供した。No.1-3については、理化学分析用にも採取した。

3.3 底質の分析項目及び分析法

NH₄-N, PO₄-P：溶出後⁴⁾オートアナライザーで分析⁵⁾

pH：1 N KClで抽出後ガラス電極法⁶⁾

T-S, IL, COD：底質調査方法⁷⁾

4. 結果及び考察

全地点の底生動物の総種類数は 71, 総個体数は 2,339 であった。各地点の概要は、類別表 (表 1) に示すよう

Table I. Summary of macrobenthic communities in Jigozen tideland development, October 1980

Sampling station	1	2	3	4	
Number of species	13	35	42	52	
Number of individuals	122	606	913	698	
Biotic index ¹⁾	9.4	17.3	21.7	13.4	
Number of individuals each phylum ²⁾ (Percentage composition)	An	105 (86)	506 (83)	682 (75)	532 (76)
	Mo	14 (11)	23 (4)	40 (4)	73 (11)
	Ar	3 (3)	71 (12)	138 (15)	45 (6)
	Ot		6 (1)	53 (6)	48 (7)
Shannon index ³⁾	2.3	3.6	3.3	4.4	

- 1) (Number of individuals)/(Number of species)
- 2) An: Annelida, Mo: Mollusca, Ar: Arthropoda, Ot: Others
- 3) $D.I. = -\sum_{i=1}^S (n_i/N) \log_2(n_i/N)$
 n_i is the number of individuals of i species
 S is the total number of species
 $N = \sum_{i=1}^S n_i$ is the total number of individuals

Table II. Distribution of major species in each sampling station

Species	1	2	3	4	Total
<i>Capitella capitata</i> *	52 (42.6)	2 (0.3)	7 (0.8)		61 (2.6)
<i>Pseudopolydora kempii japonica</i> *	37 (30.3)	42 (6.9)	1 (0.1)	3 (0.4)	83 (3.5)
<i>Chaetozone sp.</i> *		191 (20.9)	103 (14.8)		294 (12.6)
<i>Exgona sp.</i>		87 (14.3)	66 (7.2)	88 (12.6)	241 (10.3)
<i>Lumbrineris longifolia</i> *		44 (7.3)	144 (15.8)	76 (10.9)	264 (11.3)
<i>Neanthes diversicolor</i>	7 (5.7)	137 (22.6)	1 (0.1)	22 (3.2)	167 (7.1)
<i>Aonides oxycephala</i>	2 (1.6)	113 (18.6)	58 (6.4)	5 (0.7)	178 (7.6)
<i>Corophium sp.</i>	2 (1.6)	13 (2.1)	137 (15.0)	19 (2.7)	171 (7.3)
<i>Eumida sp.</i>	2 (1.6)	17 (2.8)	13 (1.4)	42 (6.0)	74 (3.2)
<i>Tapes (Ruditapes) philippinarum</i>	12 (9.8)	3 (0.5)	4 (0.4)	5 (0.7)	24 (1.0)
<i>Musculus senhousia</i> *		16 (2.6)	16 (1.8)	48 (6.9)	80 (3.4)
<i>Polycirrus medius</i>			59 (6.5)	26 (3.7)	85 (3.6)
Total	122	606	913	698	2339

* is the indicator species that is tolerant to or favoured of polluted environment
 () is percentage of the number of individuals

に, No. 2-4 については種類数, 個体数がきわめて多く, Shannon の多様性指数も 4.0 前後の値を示した。門別の個体数百分率は環形動物 (主に多毛類) が全地点で 75% 以上を占め, 汚染に敏感な甲殻類等の節足動物⁸⁾ は 15% 以下の出現状況であった。これは北森の汚染度区分⁹⁾ にあてはめると, 多毛類が高率で甲殻類が少なかったことから富~過栄養域に相当していると思われる。

出現種の主なものは表 2 のとおりで, *Corophium sp.*, *Tapes (Ruditapes) philippinarum*, *Musculus senhousia* 以外は多毛類であり, 内湾性の汚染指標種¹⁰⁾ とされているものが 5 種類あった。また, 地点ごとに個体数百分率の高い種類を順にあげると表 3 のようになり, No. 1 については, *Capitella capitata*, *Pseudopolydora kempii japonica*, *Tapes (Ruditapes) philippinarum* が主であったが, 他の地点ではわずかしか出現せず, 共通性あまりみられなかった。No. 2-4 については, *Exgona sp.*, *Lumbrineris longifolia*, *Musculus senhousia* が共通して出現し, 個体数の多かった *Chaetozone sp.* は No. 3, 4 に出現した。主な出現種からみると, No. 2-4 については, 共通性があり類似した傾向がみられた。なお, No. 1 の底質の上層は, 砂質で覆われており, 御手洗川の流入による川砂の影響を受けているものと思われる。

つぎに, 全ての出現種について地点間の類似性をみる

Table III. Main species in each sampling station

Sampling station	Species
1	<i>Capitella capitata</i>
	<i>Pseudopolydora kempii japonica</i>
	<i>Tapes (Ruditapes) philippinarum</i>
2	<i>Neanthes diversicolor</i>
	<i>Aonides oxycephala</i> <i>exgona sp.</i>
3	<i>Chaetozone sp.</i>
	<i>Lumbrineris longifolia</i>
	<i>Corophium sp.</i>
4	<i>Chaetozone sp.</i>
	<i>Exgona sp.</i>
	<i>Lumbrineris longifolia</i>

Table IV. The similarity matrix of the C_{λ} between macrobenthic communities of two sampling stations

2	0.197		
3	0.041	0.334	
4	0.031	0.423	0.796
	1	2	3

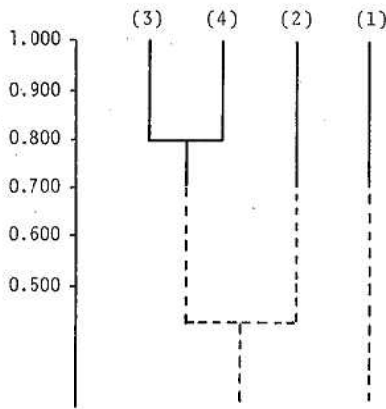


Fig. 2. Cluster analysis of similarity index of macrobenthic communities

Table V. Values of the chemical analysis of the bottom sediments

Sampling station	1	2	3
pH	7.8	7.9	8.0
T-S(mg/g)	0.01>	0.25	0.03
IL(%)	2.1	8.5	1.9
COD(mg/g)	1.4	13	2.7
NH ₄ -N(μg-at/g)	0.4	1.1	0.7
PO ₄ -P(μg-at/g)	0.1>	0.1>	0.1>

ために、Morishita の重複度指数 C_{λ}^{11} を算出し、そのマトリックスを表4に示した。これに単純連結法による群分析¹²⁾を行うと図2のようになった。No.1と他の地点間の類似度は低く、造成材未投入のNo.3と4の地点間では高い類似度が得られたが、No.2と他の地点間については、類似度は高いとはいえなかった。この要因として、

造成材投入の有無、また、投入後の経過日数、さらに採泥方法の違いが影響している可能性等があげられる。

併行して行った底質の分析結果は表5に示すとおりである。No.2は、昭和55年4月の投入終了から調査時期までに6ヶ月経過しているが、T-Sが水産環境基準の0.2mg/gを少し上回り、IL、CODについても未投入地点より高く、底質の性状が黒色で硫化水素臭がしたことなどから、かき殻洗浄残渣中の有機物がまだ十分分解されていないものと思われる。また、分析試料は、かき殻が主体を占めたので、その分析結果は色や臭気等から受ける予測よりは低い値であった。一方、No.1は既投入地点であるが、河川より流入した砂によりシールドされたために比較的低い値になったと推察される。

洗浄残渣及び破砕かき殻の処理については、県の処理要領¹⁾に基づいて行われているが、今回の分析結果のうち、No.2については、T-S、CODが未投入地点より一桁高く、一時堆積を経て有機物の分解が十分でないと考えられ、生物相調査及び底質分析結果からは、漁場改善効果については、今のところ現われていない。ただし、No.1にみられるように、砂等の覆土効果¹³⁾により *Tapes (Ruditapes) philippinarum* (アサリ) 等の水産有用生物増加の兆しが見られるので、最終的な覆土を実施した場合は、改良効果が現われる可能性もある。底質改善の評価を行うためには、今後も、かき殻洗浄残渣を利用した人工干潟の生物相変化について、追跡調査を続けていく必要がある。

5. ま と め

- 1) 全地点で個体数百分率は、多毛類が75%以上を占め、甲殻類は15%以下であった。
- 2) 各地点の主な出現種を比較すると、No.1については、種類が偏在したが、No.2-4については、共通性があり、類似した傾向がみられた。前者は、河川の影響によると思われる。
- 3) 重複度指数は、No.1と他地点間で低く、No.3と4の地点間で高かった。No.2と他地点との間では高いとはいえなかった。No.2-4については造成材投入の有無を反映していた。
- 4) 底質分析結果からは、かき殻洗浄残渣投入地点のNo.2が未投入地点よりT-S、CODについて一桁高く、有機物が十分分解していないと推察される。
- 5) No.1には水産有用生物の増加の兆候があるので、漁場改善効果を見るためには、最終的な覆土を実施した後の追跡調査が必要である。

FID検出器付ガスクロマトグラフ(GC-FID)：島津GC-5A.

ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)：島津LKB-9000に多重イオン検出器MID-PM9060Sの付属したもの.

加熱導入装置：島津FLS-1

UV吸光光度計：島津UV-201

2.2 ACHの測定

ACHは主にGC-FIDで測定し、一部のものについてはマスフラグメントグラフィー(GC-MF)を用いた。充てん剤は、2%OV-275あるいは(2+0.5)%DEGS+H₃PO₄を主に用いた。

3. 結果と考察

3.1 GC測定条件の検討

近藤ら²⁾は沸点が100℃以下の溶媒ではACHと溶媒のピークが重なりと述べているが、充てん剤にOV-275, DEGS+H₃PO₄を用いた時には、図1に示すようにACHと溶媒とは良く分離した。なお、FFAP, TENAX-GC等多くの充てん剤ではACHが吸着あるいは分解したためにピークが出現しなかった。

次に、GC-MFでの設定マスを決めるためにACHのマススペクトルの測定を行ったところ、図2に示すものが得られた。しかし、手持ちのデータ集⁸⁾に記載されているものと大きく異っていたので、ベースピーク(*m/z* 70)についてミリマス測定を行ったところ、70.0288が得ら

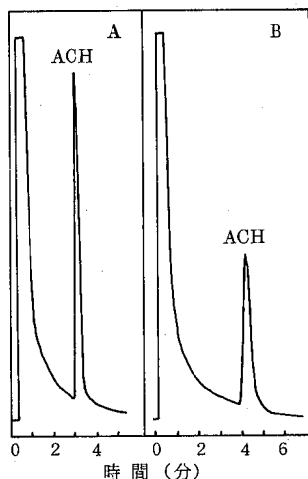


図1 ACHのガスクロマトグラム(アセトン溶液)
A: DEGS+H₃PO₄, B: OV-275
検出器: FID, カラム温度: 80℃

れACHからメチル基の脱離したもの(C₅H₄NO=70.0293)と良く一致した。充てん剤を変えても同様のマスパターンが得られ、更に、GC/MSの注入口温度を100-300℃の範囲で変化させてもACHの保持時間及びマスパターンに変化がなく、注入口部での熱分解はないものと考えられたので、図2に示すマススペクトルをACHのものとして、GC-MFでの設定マスを*m/z* 70とした。

3.2 水中のACHの測定

水200mlにACH 2mgを添加し、エーテル、ジクロロメタン、ベンゼン、ヘキサンなど各30mlを用いて抽出を行った。抽出率はエーテルの2.4%が最高で、塩析剤、アセトン、酸、アルカリを添加しても抽出率の向上はなかった。これらのことはACHが水に良く溶けるか、水中で分解しているかのどちらかであることを示唆している。

そこで、ACHが溶媒に抽出されないのは、ACHが水に良く溶けるためと仮定して、ガストリップング-常温吸着-加熱導入法による測定を試みた。吸着剤には破過容量が50l以上(He流量300ml/分、以下同じ)と最大であったChromosorb 101+H₃PO₄(1%)を用いた。水、海水、底泥5gに水を加えたものなどの各種試料20mlにACHを添加して、85℃に加温してある湯浴に浸し、Heを5分間通気してACHを吸着捕集した。吸着管内の水分を除去するためにHeを30分間通じたのち、これを200℃に加熱して(GC-MFでは240℃)GCあるいはGC/MSに導入した。また、一部についてはバブリング後の試料100μlを吸着管に注入して水分除去後、同様に測定した。ACHを水に200μg添加した時の捕集量は52.7±11.5ng(*n*=4, 捕集率0.026%)であり、バブリング後の水溶液には700±286ng(残存率0.35%)のACHが認められた。りん酸酸性下でも捕集量は変わらず、海水、底質の場合はいずれもGC-MFでの定量下限(0.5ng)未満であった。ACHの捕集率及び水中残存率とも低く、99%以上のACHが消滅したことから、ACH

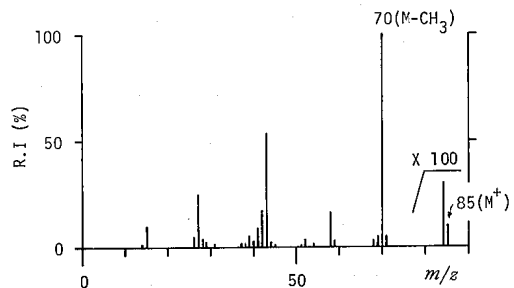


図2 ACHのマススペクトル

表2 水中におけるACH濃度の経時変化
(初期濃度 2000 µg/ml)

経過時間	室内放置	冷蔵庫放置
20 分	146 µg/ml	-
3 時間	75	60
1 日	45	56
6 日	30	57

は水に良く溶けるのではなく、少なくとも20 µg/ml以下の濃度では水中で分解している可能性が強いといえる。

3.3 水中におけるACHの分解

ACHの2000 µg/ml水溶液を実験室内(12-27℃)及び冷蔵庫内(4℃)に放置して、適時これらの一部をGC-FIDに注入してACH濃度の経時変化を調べたところ、表2に示す結果を得た。いずれの場合もACHは直ちに分解していることがわかる。また、初期濃度が200 µg/mlの場合には添加後直ちに5 µg/ml未満となった。

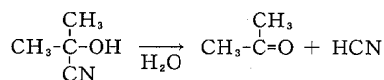
ここまでの検討は、標準品として東京化成の単一ロットのみを用いて行ったが、成書の記述に反してACHが水中で分解したのは、標準品に分解を促す物質が混入していた可能性があることなど、標準品の品質に何らかの問題があるとも考えられた。そこで、他社(3社)の市販品及び東京化成の異ロットのものについて、初期濃度を2000, 50000 µg/mlとして水中での濃度変化を調べた。いずれの標準品も表2と同じ傾向を示した。従って、標準品の品質に問題はないと考えられ、少なくともパーセント以下の濃度では、ACHは水に溶けるのではなく水中で分解することが明らかとなった。

3.4 分解生成物

ACH標準品のヘッドスペースガス中にはHCN及びACHの3倍量のアセトンが存在すること、ACH水溶液のガスクロマトグラム上にもともと存在しない溶媒ピークが現われること、Porapak Q, Chromosorb 104などでACHは分解してアセトンとHCNになること(GC/MSで確認)などから、ACHの分解生成物がアセトンとHCNであることは容易に予想できる。そこで、ACHのピークは現われないがACHが分解しないChromosorb 108をGCカラムに用いてACH各種溶液中のアセトンを測定し、同時にOV-275カラムでACHの測定を行った。その結果、表3に示すように、ACHは分解して対応する量のアセトンを生成することがわかった。

表3 ACHの水中残存率とアセトン生成率

初期濃度 (µg/ml)	時間	ACH残存率 (%)	アセトン生成率 (%)
200	1時間	< 2.5	98
2000	1日	3.2	97
50000	1日	54	48
50000	6日	53	49



したがって、近藤ら²⁾はACHではなくアセトンによる検量線を作成したものと考えられる。

また、ACHはメタノール中では2時間で50%、20時間で74%が分解し、ヘキサン中では20時間で20%が分解した。なお、アセトン中では1ヶ月以上安定であった。

3.5 UVによる確認

ACH市販品の純度は99.4%⁹⁾であるが、更に高純度のものを得るために常圧蒸留を試みた。ところが、油浴の温度(100-160℃)に関係なく、沸点の定まらないまま留出が続き、しかも留分中にはACHが3%、残液中には65%しか含まれていないことがわかった。この加熱操作によりACHが熱分解したのであれば、GC測定が可能であったことと矛盾する。これに関して、Ercoliら¹⁰⁾はデヒドロエピアンドロステロンのシアンヒドリン誘導体の融点(分解)は、Butenandtら¹¹⁾が指摘しているように、加熱速度により分解点に幅(160-240℃)があると述べている。この物性を広くシアンヒドリン全般のものとして考えるならば、先の矛盾は解決できる。すなわち、GC注入部でACHは瞬時に加熱されるために分解しなかったのに対し、蒸留時の加熱は徐々になされたのでACHが分解したものと考えられる(文献8のマススペクトルがアセトンに類似しているのも直接導入法による測定時の加熱が原因と思われる)。

しかし、ACHについての分解点と加熱速度の関係は明らかでないために、GCのみでACHの分解性を論ずることは難があるように思われる。そこで、加熱操作を含まないUV法により確認のための検討を行った。ACHの水、メタノール、ヘキサン各溶液及びアセトンのヘキサン溶液のUVスペクトルを図3に示す。溶媒効果によるシフトが見られるが、260-280 nmの吸収がACHのものでないことはヘキサン中のACHの吸収が小さいことから明らかである。アセトン溶液の吸収曲線がACH水溶液のものと同じだったので、ACHが水あるいはメタ

3.3.2 測定：標準溶液をGC-FIDあるいはGC-MFに注入し、そのピーク高さにより検量線を作成する。試料液をFIDについては1-5 μ l, GC-MFについては1-15 μ l注入し、そのピーク高から先に求めた検量線を用いて絶対検量線法により定量する。

3.3.3 ガスクロ条件

装置：島津GC-6 AM, FID検出器付
 カラム：内径3mm, 長さ2mガラスカラム
 充填剤：10% PEG-6000 on Celite 545
 温度：カラム140 $^{\circ}$ C, 注入口200 $^{\circ}$ C
 キャリアガス：窒素40ml/min
 空気：1.0 kg/cm 2
 水素：0.7 kg/cm 2

3.3.4 GC/MS条件

装置：島津-LKB 9000 MID付
 カラム：内径3mm, 長さ3mガラスカラム
 充填剤：10% PEG-6000 on Celite 545
 温度：カラム160 $^{\circ}$ C, 注入口200 $^{\circ}$ C,
 セパレータ220 $^{\circ}$ C, イオン源270 $^{\circ}$ C

加速電圧：3500 V

イオン化エネルギー：20 eV

トラップ電流：60 μ A

キャリアガス：ヘリウム 30 ml/min

キーフラグメント： m/z

イソホロン 82

ホロン 123, 83

3.3.5 定量下限：水質については1 l, 底質は50 g (湿泥)を用い、試料液を5mlに濃縮し、その5 μ lをGC-FIDあるいはGC-MFに注入したときの定量下限をTable 1に示す。

4. 基礎的検討

4.1 分解性スクリーニング

化学物質は各種環境条件下において分解するものがある。このため分析法の開発に先だち、想定される環境条件を設定して分解性スクリーニングを行なった。

攪拌子を入れた70mlバイアルびんにpH5, 7, 9に調製した精製水50mlを加え、このバイアルびん中にイソホロンあるいはホロンをマイクロシリンジにて100ppmの濃度になるように添加し、10分間マグネチックスターラーで攪拌した。この後、① 1時間後、② 暗所にて5日

Table 1. Detection Limit of Isophorone and Phorone

	Isophorone		Phorone	
	FID	MF	FID	MF
Water	0.01	0.0001	0.01	0.0001
Sediment	0.2	0.001	0.2	0.001

Unit: μ g/ml or g

間後、③ 太陽光が入ってくる室内で5日間後 (pH=7のもののみ)の濃度の測定を行ない初期濃度を基準にして残存率を求めた。測定は水溶液を5 μ lマイクロシリンジにて抜きとり、直接GC-FIDに注入することにより行なった。

スクリーニングの結果はTable 2に示したように、イソホロンは5日後でも暗所、照射下とも分解は見られなかった。ホロンは照射下によって5日後には初期濃度の50%に分解し、ガスクロマトグラム上にホロンよりリテンションタイムの短い新しいピークが出現した。暗所においたものは5日後でも分解は見られなかった。

4.2 GCカラム充填剤の検討

カラム充填剤についてPEG-6000, PEG-20M, DEGS, DEGS+H $_3$ PO $_4$, Benton 34, OV-17, Thermon 3000, DC-200を比較検討したが保持時間、溶媒ピークのテーリングおよびピークの形状の面で10%PEG-6000がFig. 1に示すように最も良好なクロマトグラムが得られた。

4.3 抽出溶媒の検討

ヘキサン、ベンゼン、ジクロロメタン、酢酸エチルのそれぞれについてイソホロンおよびホロンの100ppm水溶液50mlを5mlの溶媒で振とう抽出したときの抽出効率を比較検討した。その結果Table 3に示したように、ホロンについてはすべての溶媒が満足できる抽出率を示したが、イソホロンは、ヘキサンでは47%しか抽

Table 2. Decomposition of Isophorone and Phorone in Water.

pH	Isophorone			Phorone		
	After 1 hr	After 5 days		After 1 hr	After 5 days	
		Dark	Light		Dark	Light
5	90	102	-	104	88	-
7	92	102	100	92	83	50
9	88	102	-	85	95	-

Initial Concentration: 100 ppm, Unit: %

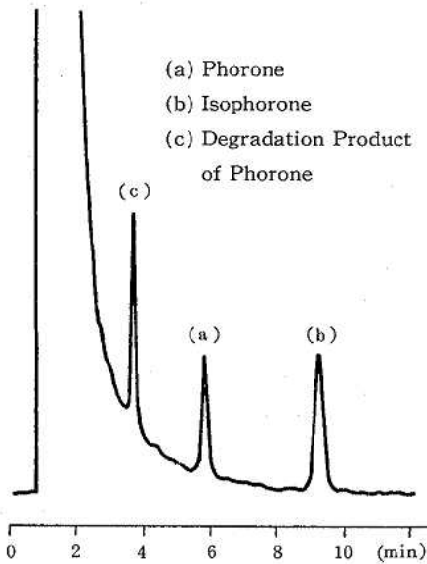


Fig. 1. Gas Chromatogram of Isophorone and Phorone

Table 3. Extract Efficiency of Isophorone and Phorone from Water

Solvent	Recovery (%)	
	Isophorone	Phorone
Hexane	47	97
Benzene	98	100
Dichloromethane	100	101
Ethylacetate	87	90

出できなかった。また酢酸エチルはほぼ満足できる抽出率を示したが水への溶解度が10%程度とかなり大きいため扱いにくい。これに対しベンゼンとジクロロメタンはイソホロン、ホロンともに一回のみの抽出で十分な抽出率が得られ、溶媒の水に対する溶解度もそれほど高くないことから本分析に適していることがわかった。そこで本分析法では比重が水よりも大きく、沸点が低い点で抽出や濃縮操作の容易なジクロロメタンを使用することにした。

4.4 ガスマス条件の検討

FIDでは感度および選択性の点で環境分析には不十分ことがあるためGC-MFについて検討した。Fig. 2とFig. 3にイソホロンとホロンのマススペクトルを示した。イソホロンのベースピークは m/z 82で強度も全ピーク強度の51.8%あり、これをMFのキーフラグメン

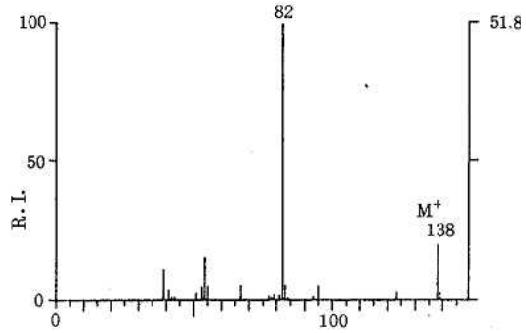


Fig. 2. Mass Spectrum of Isophorone

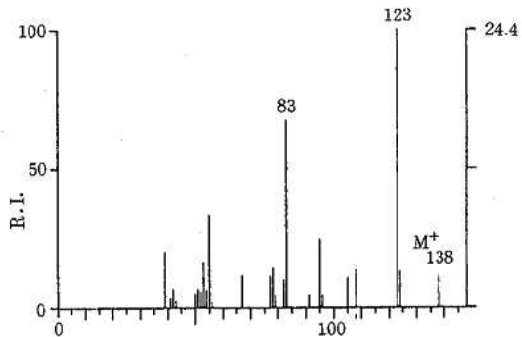


Fig. 3. Mass Spectrum of Phorone

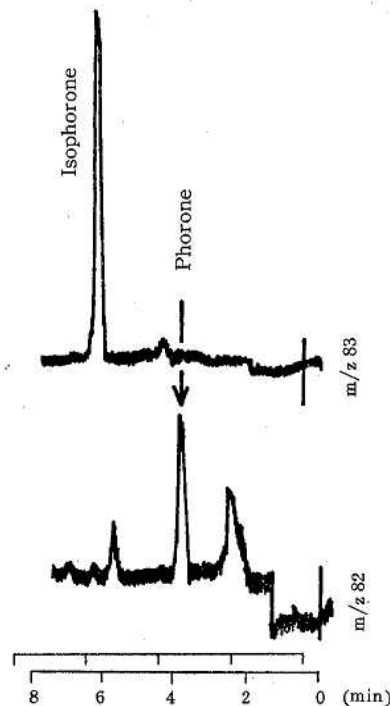


Fig. 4. Masfragmentogram of Isophorone and Phorone

編集委員会

委員長

近藤 啓

委員

山田 則清 窪田 正彦

白根 義治 村上 剛

広島県環境センター研究報告

第 3 号

発行日 昭和57年3月31日
発行者 広島県環境センター
〒734 広島市南区皆実町一丁目6-29
☎(082) 255-7131
印刷所 電子印刷株式会社
〒733 広島市中区堺町一丁目1-5
☎(082) 232-3770
