

ISSN 1341-6480

CODEN : KHKKF8

熊本県 保健環境科学研究所報

平成8年度

Annual Report
of
Kumamoto Prefectural Institute
of Public Health and Environmental Science

No. 26 1996



熊本県保健環境科学研究所

目 次

1 運 営	
1・1 施設及び主要備品	3
1・2 組織機構	5
1・3 職員の構成	5
1・4 職員一覧表, 人事異動等	6
1・5 平成8年度決算額	7
1・6 会議・研修等	8
1・7 購入雑誌	13
2 業 務 概 要	
2・1 微生物科学部	17
2・2 生活化学部	20
2・3 大気科学部	22
2・4 水質科学部	25
2・5 水質科学部地下水科学室	27
3 調 査 研 究	
3・1 各部室の調査研究概要	33
3・2 報文	
1) 高速液体クロマトグラフィーによる魚介類中のホルムアルデヒド分析	38
2) 底生動物と付着藻との関係に起因する水質の変化	41
3) ICP/MSを用いた海水中の多元素同時抽出分析法	45
4) 阿蘇火山灰土によるリン酸アンモニウムの吸着	52
5) 硝酸性窒素による地下水汚染機構解明調査(第2報)	59
6) 阿蘇郡南部6町村の湧水の特性について	64
3・3 資料	
1) インフルエンザの流行調査(平成8年度)	70
2) 日本脳炎調査(1996年度)	72
3) 熊本県下における放射能調査(平成7年度)	74
4) 熊本県下の酸性雨について(第12報)	76
— 苓北町及び八代市における一降水全量採取結果 —	
5) 熊本県下の酸性雨について(第13報)	80
— 阿蘇町及び人吉市におけるろ過式一括採取結果 —	
6) 熊本県宇土市におけるA領域及びB領域紫外線量(平成8年度)	82
7) 源流域のリーフパックと流水の水生昆虫群集	84
8) 平成7年度地下水質詳細調査結果について	86
9) 飲用地下水からの硝酸性窒素除去の実験	91
— イオン交換樹脂を用いた家庭用浄水器の検討 —	
3・4 誌上发表論文抄録	94
3・5 学会・研究会発表抄録	95
4 抄読談話会	101
5 熊本県保健環境科学研究所報編集要綱	103

Reports

- 1) Epidemiological Surveillance of Influenza Virus Infection in Kumamoto Prefecture (1996)70
Koichi NISHIMURA, Yuji ARAHIRA and Kazuko KATSUKI
- 2) Epidemiological Surveillance of Japanese Encephalitis Virus Infection
in Kumamoto Prefecture (1996)72
Makoto MATSUI, Koichi NISHIMURA, Yuji ARAHIRA and Kazuko KATSUKI
- 3) Radioactivity Survey Data in Kumamoto Prefecture (1995)74
Jyo TOMOOKA, Ryoichi KOBAYASHI, Osamu IMAMURA*, Seiki KINO and Hajime UEKI
* Present Address, Environmental Protection Division,
Dept. of Environment & Social Services,
Kumamoto Prefectural Government
- 4) Studies on Acid Rain in Kumamoto Prefecture (12)76
—Samples Collected from Each Rain Fall—
Ryoichi KOBAYASHI, Osamu IMAMURA*, Kazunori UENO and Hajime UEKI
* Present Address, Environmental Protection Division,
Dept. of Environment & Social Services,
Kumamoto Prefectural Government
- 5) Studies on Acid Rain in Kumamoto Prefecture (13)80
—Samples Collected by Filtrating Bulk Sampler—
Ryoichi KOBAYASHI, Osamu IMAMURA*, Kazunori UENO and Hajime UEKI
* Present Address, Environmental Protection Division,
Dept. of Environment & Social Services,
Kumamoto Prefectural Government
- 6) Ultraviolet Radiation (UV-A, UV-B) Survey Data in Uto City, Kumamoto Prefecture(1996)82
Hajime UEKI and Seiki KINO
- 7) Communities of Aquatic Insects Living in Leaf Packs and in Running Water
in the Headwaters84
Taishi ODA, Kiyoshi KUBO, Hiroshi MURAKAWA and Seiji UEMOTO
- 8) Qualitatively Detailed Investigation of Groundwater (1995)86
Masaaki HIROHATA, Tatsuya MATSUZAKI*, Itsusei FUJITA, Yasuhito OZASA*
and Ryozo MATSUOKA
* Present Address, Environmental Protection Division,
Dept. of Environment & Social Services,
Kumamoto Prefectural Government
- 9) Study on Removal of Nitrogen from Groundwater91
—Study on Household Water Purifier Using Ion Exchange Resin—
Tatsuya MATSUZAKI*, Masaaki HIROHATA, Itsusei FUJITA, Hiroshi MATSUSHITA
and Ryozo MATSUOKA
* Present Address, Environmental Protection Division,
Dept. of Environment & Social Services,
Kumamoto Prefectural Government

3・2 報 文

1) 高速液体クロマトグラフィーによる魚介類中のホルムアルデヒド分析

小出 圭子 野田 茂 飛野 敏明

要 旨

高速液体クロマトグラフィー (HPLC) による魚介類中のホルムアルデヒドの分析法を考案した。水蒸気蒸留後、誘導体化し、PS-2 ミニカラムまたはベンゼンによる液液抽出でクリーンアップを行った後、HPLC で測定した。全操作での添加回収率は平均 92% 以上、定量下限値は $1 \mu\text{g/g}$ であり、満足すべき結果であった。この方法を用いて魚介類 (23 種) 中のホルムアルデヒドを測定した結果、エソ、タラが高値であったが、それ以外はほとんど不検出であった。

キーワード：高速液体クロマトグラフィー、ホルムアルデヒド、分析法、固相抽出、魚介類

緒 言

フグ養殖中に発生する寄生虫 (えら虫：ヘテロボツリウム) の防除目的でホルマリンが使用されていることが判明し、そのホルマリンが魚介類の可食部に残存していないか問題になった。

ホルムアルデヒドは薬局方にも殺菌・消毒薬として収載されており、器具・機械及び室内の殺菌・消毒に広く使用されているが、毒性を考慮して食品添加物としての使用は禁止されている。しかし天然由来のホルムアルデヒドがしいたけ等のきのこ類や、タラ・エソ類の魚に多量に含まれているということも知られている^{1,2)}。

現在食品中のホルムアルデヒドの一般的な分析法としては、水蒸気蒸留後、発色試薬であるアセチルアセトンや4-アミノ-3-ヒドラジノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール (AHMT) を用いた分光光度測定法^{1,3)}があるが、これらは検出限界が 10ppm 程度であり感度が良いとは言えない。また水蒸気蒸留後、誘導体化して水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフ (FID-GC) で測定する方法^{4,5)}は、蒸留量は 1ℓ と多く、しかも環境での規制が厳しくなっているジクロロメタンでの抽出操作も含まれている。

一方 Tomkins ら⁶⁾は飲料水中の微量のホルムアルデヒドを、HPLC で測定を行い、報告している。

そこで魚介類中のホルムアルデヒドの分析のクリーンアップ法及び FID-GC より操作の簡便な HPLC での測定法を検討した。

実 験

1 試薬、試液

りん酸、塩酸：特級

水：蒸留水

2,4-ジニトロフェニルヒドラジン：試薬特級，関東化学

2,4-ジニトロフェニルヒドラジン溶液：2,4-ジニトロフェニルヒドラジン 2g を 2N 塩酸 250ml に溶解し、ガラスフィルター (G2) でろ過して用いた。

メタノール：HPLC 用

ジクロロメタン、ベンゼン、酢酸エチル、ヘキサシクロヘキサン：ガスクロマトグラフィー用

Sep-pak PS-2 plus (265mg), Sep-pak C18 (360mg) :

Waters 使用前にメタノール 10ml, 水 20ml でコンディショニングを行った。

ホルムアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラジン標準液：排ガス分析ガスクロマトグラフィー用、和光純薬 溶媒 (クロロホルム) をメタノールに置換して用いた。

ホルムアルデヒド標準液：衛生試験法による方法⁷⁾で調製した。

2 機器

高速液体クロマトグラフ：ポンプ；日立 L-6200,

検出器；日立 L-4250, カラムオープン；日立 655A-52, データ処理器；日立 D-2500

ロータリーエバポレーター；ヤマト RE-52

3 HPLC 測定条件

カラム：Mightysil RP-18 150-4.6 (関東化学)

TSK-gel ODS-80T_M 150-4.6 (東ソー)

移動相：メタノール-水 (7:3)

測定波長：369nm カラム温度：40°C

流速：0.6ml/min 注入量：20 μ l

4 試験検液の調製

4-1 試料溶液の調製

可食部を細切し、その約10gを500mlの丸底フラスコに正確に秤取し、水約50mlと20%りん酸1mlを加えた。これを毎分約10mlの留出速度で水蒸気蒸留を行い、水少量を加えた300mlのメスフラスコを受器とし、蒸留装置の先端をつけて留液を採取した。この留液を試料溶液とし、次の①又は②のクリーンアップ操作を行い、HPLC用試験検液を調製した。

4-2 クリーンアップ操作

①ベンゼンによる液液抽出による方法

試料溶液100mlを200mlの分液ロートにとり、12N塩酸6mlと2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(以下、2,4-DNPHと略す)溶液10mlを加え混和し、数分放置し誘導体化を行った。これにベンゼン50mlを加え、10分間振とうした。ベンゼン層を100mlのなす型フラスコに分取し、減圧濃縮(水浴40℃)後、窒素気流下で乾固した。メタノール10mlで定容とし、これをHPLC用試験検液とした。また水100mlを用い同様の操作を行い、ブランク検液とした。

②固相抽出による方法

試料溶液100mlを200mlのビーカーにとり、12N塩酸6mlと2,4-DNPH溶液10mlを加え混和し、数分放置し誘導体化を行った。その反応液を毎分約5mlの速度でPS-2ミニカラムに負荷し、さらに水20mlでそのミニカラムを洗浄した後、10mlのメスフラスコを受器としメタノールで溶出・定容を行い、HPLC用試験検液とした。また水100mlを用いて同様の操作を行い、ブランク検液とした。

5 検量線

ホルムアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(以下、F-DNPHと略す)標準液をメタノールで適宜希釈して、0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 µg/mlとし、検量線を作成した。

6 定量

検量線から試験検液の濃度(A)及びブランクの濃度(A₀)を求めて次式により試料中のホルムアルデヒド濃度(S)を求めた。

$$S (\mu\text{g/g}) = (A - A_0) \times 10 \times 300/100/W$$

W: 水蒸気蒸留に用いた試料採取量 (g)

結果及び考察

1 水蒸気蒸留量の検討

文献^{1,3,4)}による水蒸気蒸留量は100ml, 200ml, 1lとまちまちであったので、蒸留量の検討を行った。

細切した魚試料10gにホルムアルデヒド30 µgを添加して蒸留した結果は、200mlまでに約80%、200~300mlに10数%、その後も少し留出したが、液量が増えると蒸留時間がかかり、その後の操作も液量が増し煩雑になるので、蒸留量は300mlとした。

2 誘導体化試薬量の検討

誘導体化試薬である2,4-DNPH溶液の必要量の検討を行った。ホルムアルデヒド400 µgに塩酸濃度一定下で、2,4-DNPH溶液を1, 5, 10mlと変え、誘導体化化合物であるF-DNPHの生成率をみた。その結果はそれぞれ29, 85, 100%であった。そこで2,4-DNPH溶液は10mlとした。

3 液液抽出の溶媒及び抽出回数の検討

クリーンアップ法として液液抽出による方法を検討した。抽出溶媒としては文献⁴⁾に記載されていたジクロロメタン以外にベンゼン、酢酸エチル、ヘキサン、シクロヘキサンの5種類を用いた。200ml分液ロートに水100ml, ホルムアルデヒド標準液10 µg, 12N塩酸6ml, 2,4-DNPH溶液10mlを加え、各溶媒50mlで抽出した。その結果を表1に示す。ジクロロメタン、ベンゼン、酢酸エチルでは、抽出回数はほとんど1回で十分だったが、ヘキサンでは、1回目64%、4回目でも4%が回収された。シクロヘキサンでは1回目での回収率は76%だったが、クロマトグラムのピークの形状からそれ程のメリットもなかったので、2回目からの抽出は行わなかった。クロマトグラムに関しては、ヘキサンは夾雑物のピークが少ないきれいなものが得られたが、ジクロロメタン、ベンゼン等ではホルムアルデヒドの定量に妨害にはならないが、夾雑物ピークが多数現れた。特に酢酸エチルでは夾雑ピークも1番多く、2回目でも若干抽出された。そこで簡便性からベンゼンでの1回抽出にした。

表1 各種溶媒によるF-DNPHの回収率 (%)

抽出回数	ジクロロメタン	ベンゼン	酢酸エチル	ヘキサン	シクロヘキサン
1	100	100	96	64	76
2	—	0	4	23	—
3	—	—	—	9	—
4	—	—	—	4	—

4 ミニカラムの種類及び保持容量の検討

液液抽出で検討して最適であると考えたベンゼンもジクロロメタンほど実験中に環境には排出されないが、排水基準が厳しいことは同じである。

そこで環境分野、特に水中の微量分析に繁用されているミニカラムでの検討を行った。

ミニカラムとしてはC18とPS-2を用いて、それぞれのカラムを3本ずつ直列に接続し、カラムの保持能力をみた。400 μ g-F-DNPHを直列に接続したカラムに負荷し、それを負荷後1本ずつ水20mlで洗浄した後、それぞれメタノール10mlで溶出し測定した。その結果を表2に示す。C18では1本目89.2%、3本目にも1.7%が溶出した。PS-2では1本目にほとんどの97.1%が溶出し、3本目は0.2%しか溶出しなかった。

表2 ミニカラムの種類と溶出率 (%)

	PS-2	C18
1本目	97.1	89.2
2本目	2.7	9.1
3本目	0.2	1.7

(400 μ g-F-DNPHを負荷した場合)

C18では検液の着色も少なく、標準溶液でのクロマトグラムはPS-2よりきれいであったが、試料溶液をそれぞれのミニカラムに負荷したところ両者とも同じようなクロマトグラムが得られた。クリーンアップ効果に差がなかったことから、保持容量が大きいPS-2を用いることにした。今回の実験では負荷したF-DNPHの量が400 μ gと多量であったが、通常の使用にはPS-2を1本、溶出液10mlで十分であると考えられる。PS-2処理での変動係数は0.97% (n=4)であった。

図1にF-DNPH標準液、ブランク検液及び試料検液のクロマトグラムを示す。ちなみに固相抽出でのクロマトグラムとベンゼンによる液液抽出でのクロマトグラムの形状に、ほとんど差異はなかった。

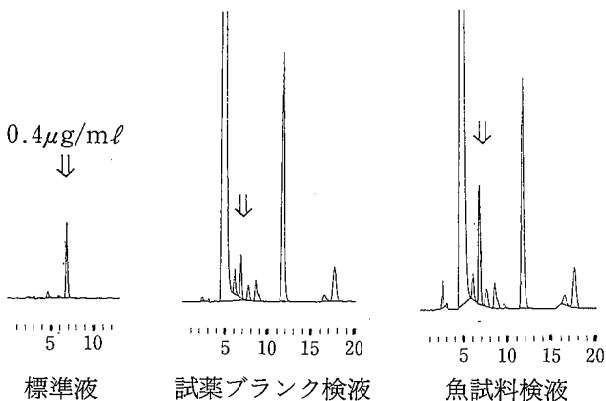


図1 F-DNPHのHPLCクロマトグラム

5 回収率及び定量下限値

細切した魚試料10gにホルムアルデヒド30 μ gを添加して全操作での回収率を測定した。その結果を表3に示す。ベンゼンによる液液抽出法、PS-2ミニカラムによる固相抽出法とも回収率は平均92%以上であり、良好であると考えられる。

表3 ベンゼン抽出法とPS-2ミニカラム法での回収率 (%)

	回収率	平均回収率	変動係数
ベンゼン抽出	102.8	99.8	2.5
	96.7		
	99.9		
PS-2ミニカラム	92.1	92.7	8.1
	102.2		
	83.8		

この操作での定量下限値は試料溶液を100ml使用した場合、試薬等のブランク検液からも約0.2 μ g/ml検出されることから、ブランク量の変動幅を十分考慮して1 μ g/gとした。しかし、誘導体化する試料溶液を多量採れば、さらに低濃度まで測定可能であると考えられる。

6 実態調査

このDNPH誘導体化・PS-2ミニカラムによる固相抽出法を用いて魚介類中のホルムアルデヒドを測定した。

養殖フグ(21検体)及び養殖場周辺で捕獲したタイ(4検体)、カワハギ(3検体)についてホルムアルデヒドを測定した結果すべて定量下限値以下であった。また、タチウオ、ボラ、セイゴ、ヒラメ、アサリ、カサゴ、エビ等23種類の天然魚介類や市販されている魚介類中のホルムアルデヒドを測定した結果、他での報告例^{1,2)}もあるように、エソ120 μ g/g、タラ30 μ g/gと、高い値を示したが、それ以外はグチ、モチウオ、コノシロから1 μ g/g程度検出されただけであった。

文 献

- 1) 日本薬学会編: “衛生試験法・注解”, p.616 (1990), (金原出版).
- 2) 細貝祐太郎, 直井家壽太, 岡田太郎編: “化学物質マニュアル”, p.107 (1983), (中央法規出版).
- 3) 厚生省生活衛生局乳肉衛生課編: “畜水産食品中の残留物質検査法”, p.230 (1990), (同上).
- 4) 春田三佐夫, 細貝祐太郎, 宇田川俊一編: “目でみる食品衛生検査法”, p.106 (1989), (同上).
- 5) 城戸浩三, 作間忠道: 衛生化学, 25, 39 (1979).
- 6) Bruce A. Tomkins, John M. McMahon and William M. Caldwell: J. AOAC Int., 72, 835 (1989).
- 7) 日本薬学会編: “衛生試験法・注解”, p.108 (1990), (金原出版).

2) 底生動物と付着藻との関係に起因する水質の変化

小田 泰史 久保 清 策 俊郎 北岡 宏道 上本 清次

要 旨

環境監視地点である湯浦川の広瀬橋において pH の値が上昇し、環境基準超過率が高くなる傾向を示している。1994 年には底生動物の群集組成が大きく崩れ、ヒラタカゲロウ科のグレーザー種が減少し、コレクターであるコガタシマトビケラが独占的に出現していることから、礫付着藻が繁茂している。一方、河川水においても、礫付着藻類による光合成により pH と DO が変化することを昼夜の水質調査から確認した。なお、総磷の濃度が流下に伴い減少する傾向がみられた。

キーワード：底生動物、礫付着藻類、光合成、pH と DO、TN と TP

はじめに

本県では 25 種類の指標生物による調査法「特定の指標生物を用いた河川の水質評価」¹⁾により、環境基準点等 35 地点について、1990 年から毎年底生動物の調査を実施している。

この調査地点の一つである湯浦川の広瀬橋で、1994 年に底生動物の群集組成が大きく崩れ、その後の回復が認められず²⁾、また、河床礫の付着藻が繁茂することを確認した。さらに、この地点では 1990 年に環境基準点として調査を開始して以来、pH の値が上昇傾向にある²⁾ため、その原因について検討したので報告する。

調査方法

湯浦川の調査地点を図 1 に示す。湯浦川は大関山の西の麓に源を発し、佐敷川の西をほぼ平行して流れる流路延長約 13.4km の 2 級河川である。

環境監視地点の広瀬橋は St.3 に位置し、その上流域の本流に St.1、St.2 の 2 地点、支流の米田川に St.4、St.5 の 2 地点の調査地点を設け、底生動物、付着藻及び水質の流程変化を調査した。

底生動物と礫付着藻類の調査は 1996 年 11 月 14、15 日に実施した。採取は水深約 20 ~ 40cm の瀬の石礫底において、底生動物は D 型ネットを用い 1 地点 3 箇所で行い、付着藻は礫表面の 5cm × 5cm を採取した。

水質は 1996 年 10 月から 1997 年 3 月にかけて、計 6 回の調査を行い、夜間の調査を 10 月と 3 月の 2 回実施した。調査項目は水温、pH、DO、総窒素 (TN) 及び総磷 (TP) の 5 項目で、水温と pH は現地ですべて測定し、DO はウインクラー・アジ化ナトリウム変法、TN は銅・カドミウム還元法、TP はモリブデン青・アスコルビン酸吸光光度法によって測定した。

調査結果及び考察

1 礫付着藻類

各調査地点における礫付着藻類の調査結果を表 1 に示す。出現種数は St.5 で 24 種と最も多く、次に St.3、St.2 であり、上流域の St.1 及び St.4 では少なく、それぞれ 15、12 種であった。個体数は種類数とほぼ同様な傾向を示し、中下流域の St.2、3、5 の地点で多く、上流域の地点で少なかった。

河床の礫に対して直立的 (糸状を含む) に付着する藻類の割合は、St.2 で 63.9%、St.5 で 87.1% と非常に多く、第一優占種は St.2 で珪藻の *Cymbella affinis* が 50.3%、St.5 で珪藻の *Fragilaria costruens* が 66.8% を占めた。

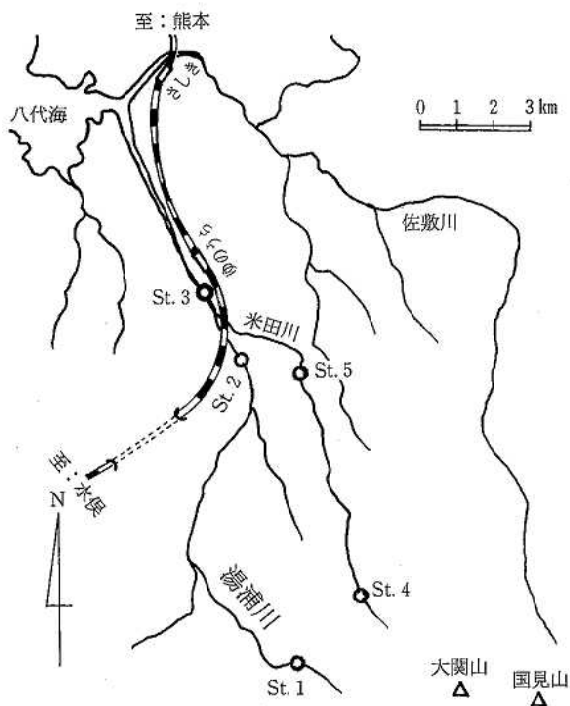


図 1 調査地点略図

St.1 : 古道 St.2 : 湯浦橋 St.3 : 広瀬橋
St.4 : 米田川上流 St.5 : 城迫橋

表1 礫付着藻類の調査結果

調査地点	種数	個体* n/mm ²	直立藻** (%)	第一優占種名 (%)
St. 1	15	1,579	26.3	<i>Chamaesiphon</i> sp. (39.9)
2	19	17,294	63.9	<i>Cymbella affinis</i> ** (50.3)
3	22	37,573	37.7	<i>Cymbella affinis</i> ** (18.9)
St. 4	12	2,497	12.0	<i>Chamaesiphon</i> sp. (68.1)
5	24	9,906	87.1	<i>Fragilaria</i> sp.** (66.8)

*: cellの数, **: 礫に直立的に付着する藻

St. 3の第一優占種は *Cymbella affinis* であるが18.9%と優占率は小さく、直立的に付着する藻類の割合も37.7%で少ないが、出現種は22種類と多く、個体数も多かった。また、この地点は川から礫を取り上げた時に、かなりの付着藻が剥離したことからも、この地点の礫付着藻は複数の階層構造³⁾ になっているものと考えられる。

上流域では礫に対し直立的に付着する藻類の割合は少なく、St. 1で26.3%、St. 4で12.0%であり、第一優占種は緑藻類の *Chamaesiphon* sp. で、それぞれ39.9、68.1%を占めた。

以上のことから、湯浦川水系における礫付着藻類の特徴は、上流域 (St. 1, St. 4) は出現種数及び個体数が少なく、礫に対し直立的に付着する藻類の量も少ない。中流域 (St. 2, St. 5) は出現種数及び個体数が多くなり、直立的に付着する藻類が繁茂し第一優占種となる。下流域 (St. 3) は個体数が最も多く、直立的に付着する藻類が多いが、複数の階層構造になっているために剥離しやすい状況にあると考えられる。

2 底生動物相

底生動物の調査結果を表2に示す。上流域のSt. 1, St. 4では、清冽な水域に出現するエルモンヒラタカゲロウが第一優占タクソンとして出現した。出現タクサは、それぞれ24, 22種類で、多様性 (H') も3.67, 3.58と均一性のある群集組成を示した。

中下流域ではコガタシマトビケラが第一優占タクソン

表2 底生動物の調査結果

調査地点	種数	個体数	H'	第一優占種名 (%)
St. 1	24	161	3.67	エルモンヒラタカゲロウ (26.7)
2	16	205	2.41	コガタシマトビケラ (60.0)
3	5	88	0.85	コガタシマトビケラ (85.2)
St. 4	22	113	3.58	エルモンヒラタカゲロウ (29.2)
5	15	842	0.78	コガタシマトビケラ (89.8)

H' : $-\sum (ni/N) \log_2 (ni/N)$

ただし、ni: 個々のタクソンの個体数、N: 総個体数

ンとして出現し、相対優占率は大きく、特にSt. 3とSt. 5は、それぞれ85.2、89.8%と独占的に出現していることから、多様性は0.85、0.78と群集組成は大きく崩れている。

環境監視地点であるSt. 3は、1990年から1991年にはヒラタカゲロウ科等が出現し、多様性も2.25以上と比較的均一性のある群集組成が保たれていた²⁾。しかし、1993年の豪雨、1994年の濁水以後、群集組成が崩れ回復のきざしが見られない²⁾。

1994年以降の群集組成の回復の遅れは、河床礫の付着藻類が繁茂したことによるものと考えられる。そこで、各地点の底生動物の摂食機能⁴⁾ 別割合による流程変化を図2に示す。なお、底生動物の「摂食機能群」は以下の4群に大別される⁴⁾。

シュレッダー: 1mm以上の有機物粒 (木の葉など) を摂食する機能群

コレクター: 1mm以下の有機物粒 (堆積・懸濁物など) を摂食する機能群

グレイザー: 付着生物群 (藻類) を剥がし取って摂食する機能群

プレディター: 捕食者の機能群 (小型の虫を摂食)

上流域のSt. 1とSt. 4では、ヒラタカゲロウ科などのグレイザーが、それぞれ55.3、60.2%と独占的に出現した。次に、シマトビケラ科などのコレクターは、それぞれ38.5、21.2%、ヘビトンボなどプレディターは5.6、12.4%出現した。さらに、コカツツトビケラなどシュレッダーは0.6、6.2%と少ないが出現していることから、上流2地点の摂食機能群による群集構造は渓流域として、ほぼ正常な状況と判断できる。

しかし、中流域のSt. 2, St. 5及び下流域のSt. 3ではコレクターが、それぞれ73.7、96.6及び95.5%と独占的に出現し、その大部分は表2に示すようにコガタ

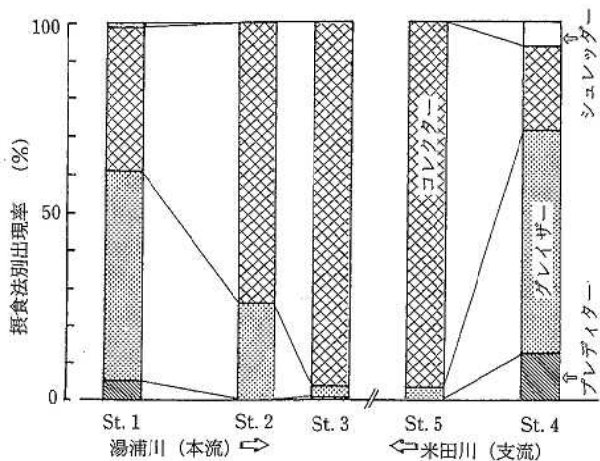


図2 底生動物の摂食法別出現率

シマトビケラが占めた。したがって、グレイザーは26.3, 3.3及び3.4%と減少し、シュレッダーは出現しなかった。

コガタシマトビケラは主に中・下流域の瀬の石礫底に生息し、精巧な捕獲網を作り水中の懸濁有機物（主に剥離した微細な藻）をろ過して摂食することから、付着藻が繁茂している中下流域（表1）で優占的に出現したものと考えられる。逆に、グレイザーの中で最も重要な種類であるヒラタカゲロウ科は、石の表面をほふく行動することから、付着藻が繁茂した状況は生息に適さないものと考えられる。中下流域のグレイザーは主に遊泳行動するコカゲロウ属で、個体数も少ないことから、一度繁茂した付着藻の成長を制御できない状況にあると考えられる。

3 水質の変化

川は常に陸と接し、有機物の多くは陸上から供給され、水質は流下する過程において様々な要因により変化して流れている。小河川の水深が比較的浅く、河床が礫に覆われている川では、生産者としての付着藻が栄養塩を取り込む⁵⁾。また、冬季であっても藻類の活動によりpHが高くなる⁶⁾など、礫付着藻類が水質の変化に与える影響は大きい。

湯浦川の環境監視地点であるSt.3におけるpHとDOの変動パターンは、秋季から春季にかけて高くなることから⁷⁾、水質調査は1996年の10月から1997年の3月にかけて計6回行った。その結果は平均値で表3に示す。

水温は上流域のSt.1及びSt.4で12.8, 12.5℃、中下流域のSt.2, St.5及びSt.3で約14.5℃と高くないが、DOは各地点とも過飽和の状態であった。pHは上流域のSt.1及びSt.4で環境基準値の8.5を超過することはなかったが、中下流域では基準を超過する 경우가多く、特に、St.3及びSt.5で多かった。

そこで、礫付着藻などによる生物化学的な炭酸同化作用の影響について検討するために、昼夜の調査を10月と3月の2回行った。その結果を図3に示す。

上流域では2回の調査において、pHは7.5～8.0の

表3 水質調査結果 (平均値：n=6)

河川名 調査地点	湯 浦 川			米 田 川	
	St. 1	St. 2	St. 3	St. 4	St. 5
水温 (°C)	12.8	14.5	14.6	12.5	14.4
pH	7.8	8.5	8.7	8.0	8.7
DO (mg/ℓ)	9.8	10.7	11.9	10.2	10.9
TN (mg/ℓ)	0.19	0.21	0.30	0.16	0.14
TP (mg/ℓ)	0.047	0.028	0.026	0.035	0.019

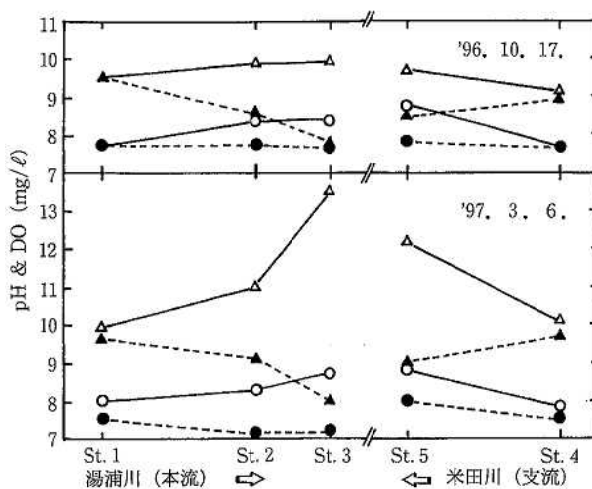


図3 pHとDOの昼夜の流程変化

○：pH 13:00～14:15, ●：pH 21:00～22:15
△：DO ▲：DO

範囲、DO値は8.9～10.4mg/ℓの範囲にあり、昼夜の変動は小さかった。

中下流域の昼間のpHは、8.3～8.8とアルカリ性に傾くが、夜間は7.1～8.0と低下する。DOの値は昼間が9.7～13.6mg/ℓとかなり過飽和な値を示すが、夜間は7.6～9.1mg/ℓに減少することから、川などの流水においても、付着藻などの光合成の影響により、pHとDOが変化することを確認した。

この光合成によるpHとDOの変化は、図3に示すように10月よりも3月に強く影響を受ける。このことは、中下流域の昼間の水温が10月は19.2～19.9℃であるのに対し、3月は13.3～14.6℃と低くなるが、水中の酸素溶解量は大きくなることから、藻類の活性は衰えないものと考えられる。

湯浦川の栄養塩濃度は表3に示すように、各地点の平均値はTNが0.14～0.30mg/ℓ、TPが0.019～0.047mg/ℓと比較的低濃度であった。N/P比は上流域のSt.1とSt.4で、それぞれ4.0, 4.5と極端な窒素制限の状態になっており、窒素固定能のある藍藻の*Chamaesiphon* sp. が第一優占種として出現し、表1に示すように藻類の個体数及び直立的な付着藻類は少なかった。

中流域のN/P比はSt.2とSt.5で7.5, 7.4、下流域のSt.3で11.5と流下に伴いN/P比は大きくなり、珪藻類の*Cymbella affinis*と*Fragilaria coarctata*が第一優占種として出現した（表1）。

礫付着藻類は河川水中の栄養塩を取り込み一時的にせよ貯留し、下流への栄養塩の流下量を減少させる働きをしている⁸⁾。湯浦川における総窒素（TN）及び総リン（TP）の平均値と、その95%信頼区間での流程変化を図4に示す。

TPの平均濃度は本流のSt.1からSt.2に、支流のSt.4からSt.5に流下する過程において、それぞれ40%、46%減少した。一方、TNの平均濃度はSt.4からSt.5に流下する過程では約12%減少しているが、St.1からSt.2では約10%上昇していることから、流入負荷が考えられる。しかし、上・中流域のN/P比は窒素制限の状態であることから、流下過程において藻類が盛んに増殖し多くの磷を取り込んでいる⁸⁾ものと考えられる。

米田川合流後のSt.3のTN及びTPの平均濃度は、それぞれ0.30、0.026mg/lであり、それぞれ約41%、10%濃度が上昇していることから、この間での流入負荷が考えられる。さらに、N/P比が11.5と大きくなり、礫を採取する時に、多くの藻類が剥離したことから、複数の階層構造になっているため、増殖と剥離がくり返されていると考えられる。

ま と め

湯浦川の礫付着藻類の特徴は、上流域では礫に対し直立的に付着する藻類は少ないが、中流域は直立的に付着する藻類が繁茂している。下流域は個体数が最も多く、直立的に付着する藻類も多いが、複数の階層構造のため剥離しやすい状況にある。

底生動物は上流域ではヒラタカゲロウ科などのグレイザーが優占的に出現し、摂食機能群による群集構造は正常な状況である。中下流域は付着藻類が繁茂する状況下で、コレクターのコガタシマトビケラが独占的に出現しているため、付着藻の量(餌)と底生動物の群集構造が不均整な状況にある。

そこで、礫付着藻などが水質に及ぼす影響について検討するために昼夜の調査を実施した結果、川などの流水においても、光合成の影響によりpHとDOが変化することを確認した。さらに、TP濃度は流下する過程において減少するが、上中流域のN/P比は窒素制限の状況であり、TN濃度の減少率は小さいか、減少しない。下流域では流入負荷のため、TN及びTP濃度は増加している。付着藻は水中の栄養塩を取り込み一時的に貯留するが、必ず剥離し懸濁有機物として、下流へ影響を及ぼすことから、河川の物質循環の機能として、底生動物の摂食による制御が必要な水域である。

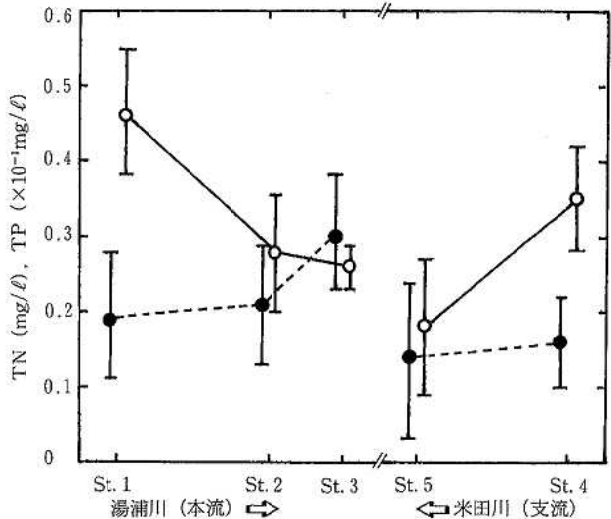


図4 TN, TPの流程変化

TN (●), TP (○)の平均値と95%信頼区間

謝辞：藻類の同定をしていただきました、横浜市環境科学研究所の福島悟氏に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 小田泰史, 杉村継治, 久保 清: 用水と廃水, 34, 112 (1992).
- 2) 小田泰史, 那須義則, 久保 清: 熊本県保健環境科学研究所報, 25, 29 (1995).
- 3) 辻 彰洋: 日本陸水学会第61回大会講演要旨集, p.127 (1996).
- 4) R. W. Merritt, K. W. Cummins: "An Introduction to the Aquatic Insects of North America" p.74 (Kendall-Hunt Pub. Com.).
- 5) 海老瀬潜一, 宗宮 功, 大柴尚史: 用水と廃水, 20, 17 (1978).
- 6) 丹保憲仁, 芳賀 卓, 庵谷 晃: 水道協会雑誌, 53, 20 (1984).
- 7) 井上隆信, 海老瀬潜一: 水環境学会誌, 16, 507 (1993).
- 8) 久納 誠, 丹羽 薫: 水環境学会誌, 20, 269 (1997).

3) ICP/MS を用いた海水中の多元素同時抽出分析法

村岡 俊彦 福留 清秀* 久保 清

要 旨

ICP/MSにより海水中の微量重金属元素 (As, Se, Sb, Cr, Pb, Cd) を同時一括分析することを目的とした多元素同時抽出法を検討した。As, Se, Sbの錯体形成のためキレート剤 (1-ピロリジンカルボジチオ酸アンモニウムとヘキサメチレンアンモニウムヘキサメチレンカルバモジチオ酸) 添加前に還元操作を行い、さらにCrの錯体生成速度を増大させるためキレート剤添加後に60℃に加温した。この多元素同時抽出法により海水中の微量重金属元素が分析できることを確認した。

キーワード: ICP/MS, 海水, 還元操作, 加温操作, 多元素同時抽出

はじめに

多元素を同時にかつ高感度に測定することは分析に要する時間を大幅に短縮できるばかりでなく、試料中に含まれる各元素間の関連を知る上でも重要である。誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP/MS) は、微量重金属の高感度同時一括分析に適した分析機器である。

しかしながら、海水のように塩分を多量に含む試料では分子イオンによる干渉、サンプリングコーンの目詰まり等がおこり、測定が非常に困難となる。このため、ICP/MSで海水中の多元素を分析する場合、塩分から目的元素を分離^{1,2)} する必要がある。分離手段の一つとして溶媒抽出があり、これまでに多数の多元素同時抽出法^{2,4,5)} が確立されている。しかし、海域汚染監視上重要であり、厳しい環境基準値もしくは指針値が設定されているAs, Se, Sb, Cr, Pb, Cdの同時抽出に関する報告は現在までなされていない。

そこで、今回ICP/MSによる一括分析を行うために海水中のこれら元素を同時抽出する方法を検討した。

実験方法

1 試薬・試料

As, Se, Sb, Cr, Pb, Cd混合標準液はMERCK社製As, Sb, Se各標準液及び関東化学株式会社製金属混合 (Cr, Cd, Pb, Cu, Fe, Mn, Zn, Na) 標準液より、内部標準用混合液はMERCK社製Co, Rh, Ho各標準液よりそれぞれ1mg/lとなるように調製した。それぞれに、MERCK社製超高純度硝酸を1%添加した。

ヘキサメチレンアンモニウムヘキサメチレンカルバモジチオ酸 (HMAHMDC) はMERCK社製試薬を使用した。

1-ピロリジンカルボジチオ酸アンモニウム (APDC),

酢酸ブチル, 酢酸はMERCK社製原子吸光分析用を使用した。

アンモニア水, 硝酸, 塩酸はMERCK社製有害金属測定用を使用した。

それ以外の試薬は特級を使用した。

酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液 (pH5.2) は、酢酸3.4ml, 酢酸ナトリウム3水和物19.2gを加え超純水で1ℓとした後APDC2%水溶液2ml, 酢酸ブチル10mlで不純物の重金属を除去した。

0.1Mチオ硫酸ナトリウム (Na₂S₂O₃) 水溶液はNa₂S₂O₃ 5水和物5.2g, 炭酸ナトリウム0.04gを超純水200mlに溶解し調製した。

海水試料は、八代海海水を使用した。採水後に硝酸を1%相当添加した。

2 装置

測定に使用したICP/MSはJarrell-Ash社製POEMSであった。測定条件は以下のとおりである。

高周波電力1.35KW, ネプライザー流量0.63ℓ/min, 補助ガス流量1.5ℓ/min, サンプリングコーン・スキマーコーン口径各1.2mm

3 多元素同時抽出操作

今回検討した多元素同時抽出法を以下に示す。

試料100~200mlをビーカーに取り、硝酸を4%相当加え、時計皿で蓋をし、約1/10の体積量まで加熱濃縮分解した。次に塩酸(2+3)を20~30ml加え、約3分間弱火で加熱沸騰後、水浴中で約10分間冷却し(酸化性ガスを逃がすために時計皿の蓋をずらした)、20%ヨウ化カリウム(KI)を3ml添加した。約15分間放置し、0.5M Na₂S₂O₃水溶液を1.5ml添加後、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液 (pH5.2) 5mlを加え、アンモニア水でpH2以上にした(pHメータでpHモニター)。2%APDC水溶液, 2%HMAHMDCメタノール溶液各4ml添加後、アンモニア水, 硝酸(1+10)でpH4~

* 現熊本県環境生活部環境保全課

6に調整した(これらキレート剤はJIS規格における多元素抽出法¹³⁾にて用いられるものである。また調製後1週間以内に使用)。次に液量を約100mlとして温度60℃の恒温槽にて15分間加温後、水浴中で約5分間冷却、全量を分液ロートに移し酢酸ブチル10mlを加え、10分間激しく振とうした。5分間静置後、水層を捨て酢酸ブチル層に超純水10mlを加え5分間激しく振とうし、再び5分間静置した。酢酸ブチル層の全量をピーカーにとり、酢酸ブチルをホットプレート上加熱により揮散させた(乾固直前の温度は約130℃)。残留物を硝酸(1+10)10mlで加熱溶解後、20ml試験管に全量を移した。ICP/MS測定のため、内部標準用混合液を10μg/l濃度となるように添加し、20mlにメスアップしたものを測定試料とした。

同様の操作を、超純水及び超純水に混合標準液1mlを添加したものについて行い、それぞれブランク、50μg/l混合標準液とした。

4 ICP/MSによる測定方法

内部標準としてCo, Ho, Rhを添加し目的元素と内部標準元素の強度比を測定した。この際、As, Se, Crの内部標準としてはCoを、Sb, Cdに対してはRhを、Pbに対してはHoを用いた。検量線は、上記抽出操作により得られるブランク、50μg/l混合標準液から作成した。ただし回収率測定の場合は超純水及び超純水に混合標準液を50μg/lとなるよう添加したものより検量線を作成した。試料は2回連続して測定し、その平均値を測定値とした。

結果及び考察

溶媒抽出法は通常次の手順で行われる¹³⁾。

〈前処理〉→〈pH調整〉→〈キレート剤添加〉→〈溶媒抽出〉

しかし、今回検討した多元素同時抽出法では、実験方法の項で述べたとおり次の手順で行った。

〈前処理〉→〈還元〉→〈pH調整〉→〈キレート剤添加〉→〈加温〉→〈溶媒抽出〉

すなわち、キレート剤添加前後に還元、加温操作を行った。この還元、加温操作は今回の実験により得られたものである。以下に、これら操作の必要性及びその操作条件に関する検討結果を示し、最後に海水分析に本法を適用した結果について述べる。

1 還元操作に関する検討

今回検討した多元素同時抽出法では、キレート剤添加前に以下の3段階の還元操作を行った。

- 1) 塩酸(2+3)を加え約3分間加熱沸騰
- 2) 20%KI水溶液添加

3) 0.5MNa₂S₂O₃水溶液添加

この還元操作に関する実験結果について以下に述べる。なお、この実験に際しては、実験方法に示した60℃15分の加温操作は行っていない。

1-1 As, Sb, Seの価数と回収率との関係

表1の上、中段に、5μg/l濃度標準添加した海水について還元操作を行わずに溶媒抽出した場合、回収率が硝酸酸性での加熱濃縮操作(前処理)にどのように影響されるかを示してある。

この結果より前処理を行った場合As, Sbの回収率が大きく低下している。通常水溶液中ではAs, Sbの価数はAs(III), Sb(III)またはAs(V), Sb(V)である。

そこで予め混合標準液を硫酸酸性で過マンガン酸カリウム(KMnO₄)を加え加熱しAs(III), Sb(III)をAs(V), Sb(V)に酸化した。これを海水に10μg/l濃度となるように添加し、前処理及び還元操作を行わず、抽出操作を行った際の回収率を表1下段に示す。

表1 硝酸酸性加熱濃縮(前処理)の回収率(%)への影響

	As	Sb	Se	Cr	Pb	Cd
前処理一無	68.1	77.2	81.4	23.2	92.8	93.6
前処理一有	1.8	1.7	57.4	70.0	88.4	71.2
KMnO ₄ 酸化処理	2.0	4.6	2.5	80.6	89.2	79.1

注) 上記値はブランク値(標準液無添加の海水について同様の操作をした際の結果)を差し引いていない。

この結果が示すように、As, SbがAs(V), Sb(V)に酸化された場合、回収率が極端に低くなっている。Waiらの報告によればAPDCをキレート剤として用いた場合、As(III), Sb(III)のみが錯体を形成し、As(V), Sb(V)は錯体を形成しない³⁾。このことから、表1の前処理の有無によるAs, Sb回収率の変化は、前処理によりAs(III), Sb(III)がAs(V), Sb(V)に酸化されたために錯体が形成されなくなったものと考えられる。

また、KMnO₄で酸化処理をした混合標準液を用いた場合、Seの回収率も非常に低い結果を示している。通常Seは水溶液中では、その価数としてSe(IV), Se(VI)のどちらかをとる。KMnO₄で酸化処理をした場合、SeはSe(VI)に酸化される。低い回収率は、このSe(VI)が使用したキレート剤と錯体を形成しないことによると思われる。表1の前処理一有の場合、Seが57.4%とやや低い回収率となっているが、これもSe(IV)の一部がSe(VI)に酸化されるためと推定される(後述するように酢酸ブチルを揮散させる際の温度に起因する可能性もある)。

以上からAs, Sb, Seに関してはキレート剤添加前にAs(III), Sb(III), Se(IV)への還元の必要性が明らか

かとなった。

1-2 還元操作を行った場合の回収率

KMnO₄で酸化処理することでAs, Sb, SeをAs(V), Sb(V), Se(VI)とした混合標準液を海水に10μg/l濃度となるように添加し, 多元素同時抽出操作で述べた前処理(硝酸酸性での加熱濃縮)やキレート剤添加前の還元操作を行った後, 抽出操作を行った。この操作を2回行って, それぞれ回収率を求めた結果とその平均値を表2に示す。還元操作によりAs(V), Sb(V), Se(VI)がAs(III), Sb(III), Se(IV)に還元されたことで, 回収率が大幅に高くなっており, 本法における還元操作の有効性が確認できた。

Waiら⁹⁾はAs, Sbの同時抽出を目的として塩酸酸性

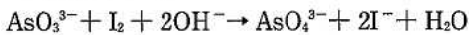
表2 KMnO₄による酸化処理をした標準液を海水に添加した場合の回収率(%) (還元操作有り)

	As	Sb	Se	Cr	Pb	Cd
1	78.4	82.2	79.7	31.2	87.8	79.4
2	86.1	87.4	86.2	30.5	80.6	81.6
平均	82.3	84.8	83.0	30.9	84.2	80.5

注) 上記値はブランク値(標準液無添加の海水について同様の操作をした際の結果)を差し引いている。

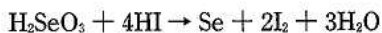
の約pH 1でNa₂S₂O₃及びKIにより還元操作を行っている。しかし, このWaiらの還元方法ではSe(VI)はSe(IV)に還元されない。また, 抽出条件を約pH 1としているが, このpHではPb, Cdの回収率が大きく低下し⁴⁾, Crはほとんど回収されなくなる。

これに対し, 本法での還元操作は, まず塩酸(2+3)を添加し, 加熱沸騰させる(沸騰中は弱火にて加熱。加熱が強いと多量の酸化性ガスが発生し, KIによる還元を妨害する可能性がある)ことでSe(VI)をSe(IV)に還元し, 次にKIを添加することにより, As(V)をAs(III)にSb(V)をSb(III)に還元した。しかし, 強酸性下でI⁻の酸化により生じたI₂は, pH調整によりpHが高くなると次の反応により逆に, As(III)をAs(V)に酸化する⁶⁾。



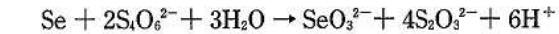
同様に, Sb(III)はSb(V)に酸化される。そこで, pH調整前にNa₂S₂O₃によりI₂をI⁻に還元する操作を行った。

この還元操作において興味深い点はSeの挙動である。前述したように本法では, 強酸性でKIを添加するがこの時, Se(IV)は次式により単体Seにまで還元されてしまう^{6,7)}。



単体Seの状態では, 溶媒の酢酸ブチルに抽出されない。また, キレート錯体も形成されない。よって, 本法においてSeが抽出される事実は, キレート剤添加前に単

体Seが再びSe(IV)に酸化されることでSeのキレート錯体が形成されることを示す。これは, Na₂S₂O₃を添加後, pHを高く(pH4~6)することで, おそらく次の酸化反応によりSe(IV)が生じたものと推定される。



S₂O₈²⁻は4チオン酸である。これは強酸性下でKI添加後, Na₂S₂O₃を加えることでI₂をI⁻に還元する際に生じる。

通常, As, Se, Sbは水素化物発生法により分析されるが, この場合も, As(V), Sb(V), Se(VI)をAs(III), Sb(III), Se(IV)に還元する必要がある。しかし, 水素化物発生法の場合その分析条件からAs, Sb, Seの同時還元は困難⁸⁾であり, 通常As, SbとSeの同時還元-同時分析は行われない。これに対して, 本法ではこれら元素の同時還元-同時分析が可能であった。

Seに関しては, 別にもう一つ注意すべき挙動が見られた。本法では, 酢酸ブチルでキレート錯体を抽出後, 加熱により酢酸ブチルを揮散させた。この時, 加熱温度を200℃とし, 酢酸ブチルが蒸発してしまった後も同じ温度で加熱を続けると, Seの回収率のみが50%以下まで低下する現象が見られた。これは, おそらく200℃の加熱によりSeのキレート錯体が分解し, 昇華性の二酸化セレン(昇華点315℃)⁶⁾が生じるためと推定される。そこで, 本法では, 酢酸ブチルが完全に蒸発してしまう前に, この加熱温度を130℃付近にすることで, Seの回収率低下を防止した。

2 加温操作に関する実験結果-Cr回収率の検討

今回検討した多元素同時抽出法では, Cr抽出のためキレート剤添加後に60℃15分間の加温操作を行った。この加温操作に関する実験結果について以下に述べる。

2-1 キレート剤添加後の反応時間, 反応温度の検討

前述の表1, 2には, KMnO₄で酸化した標準液を添加し, キレート剤添加後の加温操作を行っていない場合の回収率を示している。Crの結果を比較すると, 表1に示すキレート剤添加前に還元操作を行っていないCrの回収率は80%程度と高いのに比べ, 表2に示す還元操作を行っている回収率では30%程度とかなり低い結果となっている。この原因はCrの価数の違いを反映したものと考えられる。すなわち, 還元操作を行わない場合, キレート剤添加前のCrの価数はCr(VI)であるが還元操作を行った場合はCr(III)となっている。水溶液中ではこのCr(III)は水分子と置換不活性錯体Cr[H₂O]₆³⁺を形成する。置換不活性錯体は非常に配位子の交換速度が遅い錯体であるため, キ

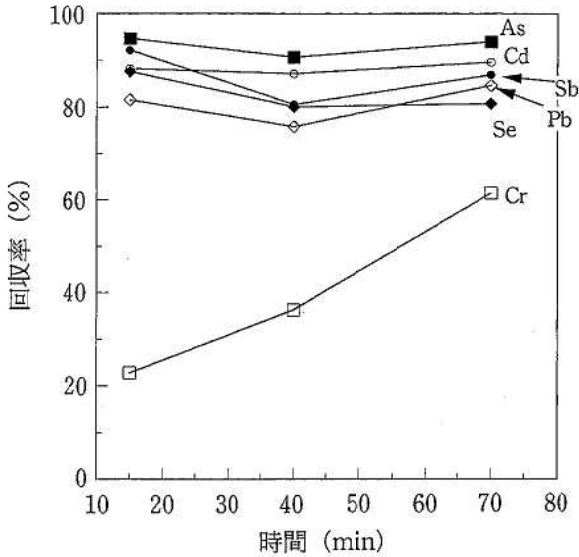


図1 回収率の時間依存性 (pH5, 温度25°C)

レート剤との錯形成が困難になることが知られている⁹⁾。

このことを確認するため、Cr(III)の回収率の時間変化に対する検討を行った。その結果を図1に示す。実験条件として超純水に1 μ g標準液を添加し、還元操作に続きキレート剤を添加後、液量約100ml、pH5とし、錯体生成のための反応時間(キレート剤添加後から溶媒抽出までの時間)を変えて温度25°Cにおける各元素の回収率を測定した。図1に示すように、Crの回収率のみが急激な時間変化をしており、Cr(III)の低い回収率は、Cr(III)とキレート剤との錯体生成速度が非常に

遅いことに起因することが分かる。Cr(VI)に酸化した状態でキレート剤を添加すれば回収率は高くなるが、先に述べたように、As, Se, Sbも酸化されるためにこれらの元素の回収率が著しく低下する。よって、Cr(III)状態におけるキレート錯体生成速度を上げる必要がある。

そこで、錯体生成時の温度を高くし、錯体生成速度を増大させることを試みた。図2に回収率の温度依存性を示す。実験条件として、超純水に1 μ g標準液を添加し、還元操作に続きキレート剤を添加後、液量約100ml、pH5とし、加温時間15分で温度を変えて各元素の回収率を測定した。この結果より、温度を上げることで置換不活性錯体Cr[H₂O]₆³⁺の水分子の置換速度が速くなるためキレート錯体の生成速度が増大し、それに伴いCrの回収率が急激に上昇することが分かる。Youngら⁵⁾は、沸騰するまで加熱し、APDCによるCr錯体を生成させているが、多元素抽出には適用出来ない。図2に示すように、60°C以上でCrの回収率はほぼ一定になるが、逆に温度が高すぎるとAs, Seの回収率の急激な減少が見られる。この原因として、温度が高い場合As, SeがAs(V), Se(VI)に酸化される可能性が挙げられる。このため、Cr, As, Seを同時に抽出するには温度を60~70°C付近にすることが重要であり、本法では温度を60°Cとした。

2-2 キレート剤添加後のpHの検討

今回、温度・時間依存性と同時に回収率のpH依存性についても検討を行った。その結果を図3に示す。

実験条件として、超純水に1 μ g標準液を添加し、還元操作に続きキレート剤を添加後、液量約100mlとし、

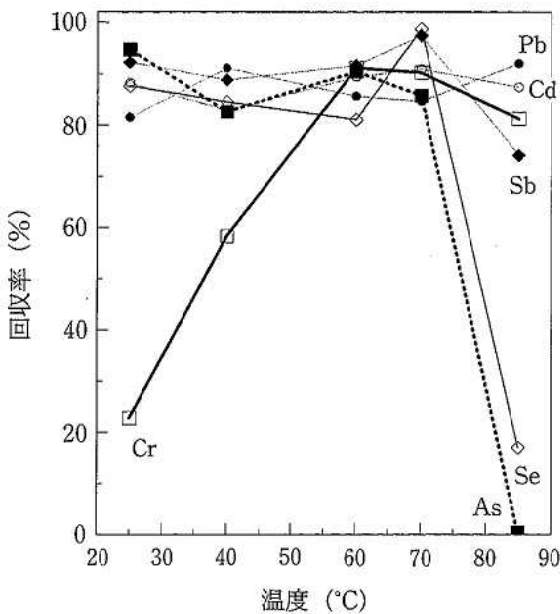


図2 回収率の温度依存性 (pH5, 加温時間15min)

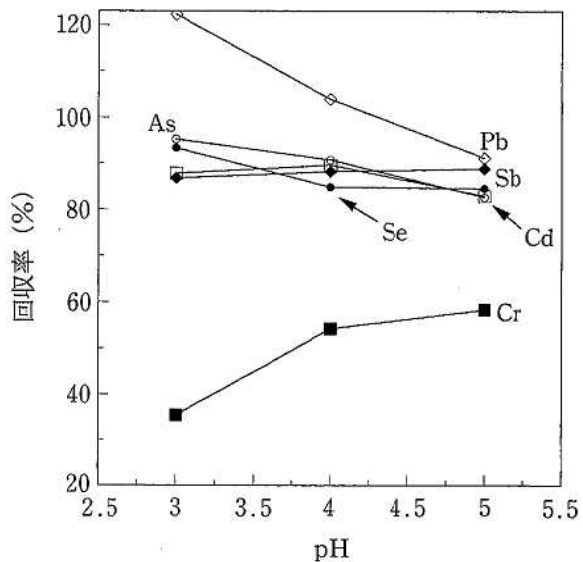


図3 回収率のpH依存性 (加温時間15min, 温度40°C)

pHを変えて、加温時間15分、温度40℃での各元素の回収率を測定した。図3に示すようにCrの回収率は温度及び時間以外にpHも依存している。通常、回収率のpH依存性は、錯平衡に関連するものであるが、Crに関しては、錯生成速度に関連したものと考えられる。すなわち、pH値が高くなると、弱酸であるキレート剤の解離が進み、Crと錯体を形成する解離型である陰イオンのキレート濃度が増加する。この濃度増加が配位子の置換速度を大きくするものと考えられる。

2-3 温度60℃での回収率の時間、pH依存性

本法では温度を60℃としている。この温度60℃での回収率の時間依存性 (pH5), pH依存性 (時間15

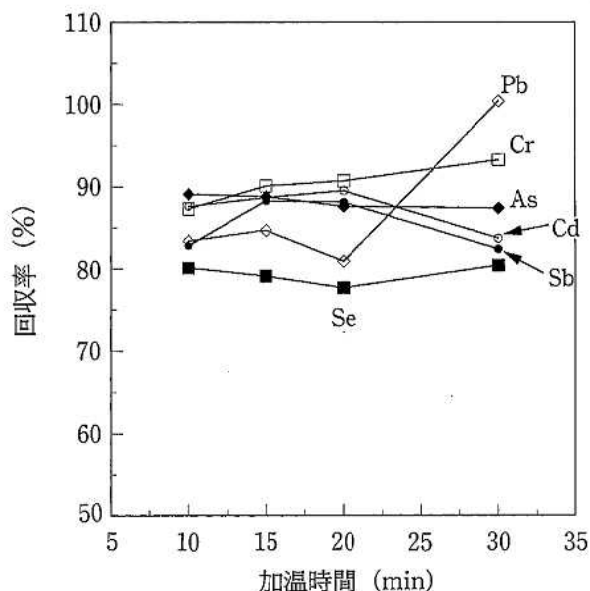


図4 回収率の温度60℃での加温時間依存性 (pH5)

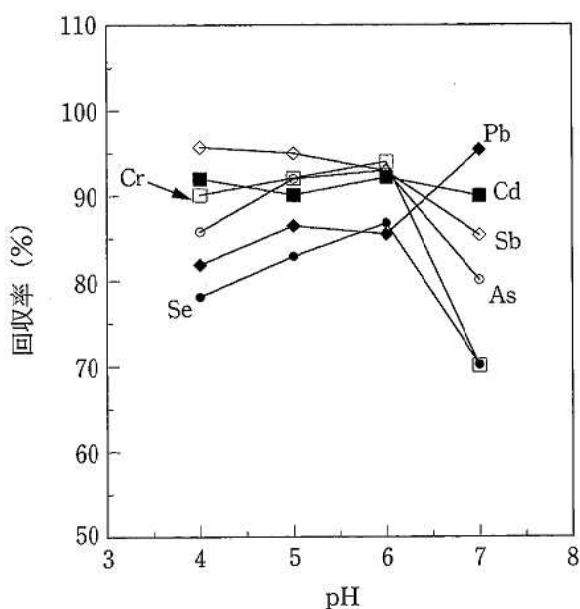


図5 温度60℃での回収率のpH依存性 (加温時間15min)

分)について検討した結果を図4, 5に示す。実験条件として、超純水に1μg標準液を添加し、還元操作に続きキレート剤添加後、液量約100mlとし、pHまたは加温時間を変えて温度60℃での各元素の回収率を測定した。図4において加温時間10~30分の間で回収率の顕著な変化はほとんど認められない。このことは、温度60℃の場合10分間程度でCrの錯生成がほぼ平衡に到達することを意味する。よって、本法では加温時間を15分とした。図5では、pH4~7の間で全元素とも良好な回収率を示すが、pH6~7でわずかに回収率の落ち込む傾向が見られる。そこで本法ではキレート剤添加後のpHを4~6の範囲とした。

3 海水分析への適用

今回検討した多元素同時抽出法を用いて海水分析を行った。試料として八代海で採水した海水A, B, C, Dを用いた。海水Bに標準液を5μg/l濃度となるように添加した場合の添加回収率はAs 94.2%, Sb 81.6%, Se 88.1%, Cr 81.7%, Pb 83.0%, Cd 87.6%と全元素において高い回収率を示した。

海水Aに酸化処理した標準液(KMnO₄で標準液を酸化し、As, Sb, SeをAs(V), Sb(V), Se(VI)としたもの)を1μg/l濃度となるように添加した場合の回収率を表3に示す。この結果から本法の還元操作により1μg/lレベルのAs(V), Sb(V), Se(VI)が高い回収率で抽出されており、同時に1μg/lのCr, Pb,

表3 海水に酸化標準液を1μg/l添加した場合の回収率 (%)

	As	Sb	Se	Cr	Pb	Cd
1	85.0	75.1	96.3	72.8	104.5	101.4
2	86.7	78.3	65.0	87.4	97.3	88.9
平均	85.9	76.7	80.7	80.1	100.9	95.2

注-1) 上記値はブランク値(標準液無添加の海水について同様の操作をした際の結果)を差し引いている。

注-2) 2回の回収実験結果及び平均値を示した。

Cdも高い回収率を示した。

次に海水(A~D)およびこれらに標準液を1μg/l濃度に添加したものについて分析した結果を表4に示す。なお、検量線については同一の前処理・抽出操作を行った標準液により作成した。また、海水Bに関しては、標準液を2μg/l濃度に添加したものについて分析した結果もあわせて示す。標準液を添加した海水に関する分析値は、ブランクとして標準液無添加の海水の結果を差し引いている。表4の結果より海水中の1μg/lレベルのAs, Se, Sb, Cr, Pd, Cdが本法より同時に分析出来ることが分かる。

$3\sigma \times \lambda / 10$ (σ : 測定回数6回のブランク強度の標準偏差, λ : 検量線の傾き, 10: 濃縮倍率)より求めた本法における各元素の検出限界値は、As 0.3, Sb 0.02,

表4 海水及び標準液添加海水の分析 (μg/l)

試料	As	Sb	Se	Cr	Pb	Cd
A	1.1	0.32	<0.1	0.2	1.13	0.03
B* - 1	1.3	0.12	<0.1	0.2	<0.04	0.03
- 2	1.3	0.13	<0.1	0.3	0.13	<0.01
平均	1.3	0.13	<0.1	0.3	0.08***	0.02***
C	1.2	0.11	<0.1	0.3	0.28	0.02
D	1.3	0.11	<0.1	0.1	0.06	0.02
A+1 ppb**	1.0	1.31	0.9	1.2	0.24	1.01
B*+1 ppb** - 1	0.9	1.03	0.8	1.1	1.10	0.95
- 2	1.1	1.12	0.7	1.2	0.89	1.05
平均	1.0	1.08	0.8	1.2	1.00	1.00
B*+2 ppb** - 1	2.0	2.37	1.8	2.8	2.54	2.19
- 2	2.0	2.37	1.7	2.3	2.19	2.19
平均	2.0	2.37	1.8	2.6	2.37	2.19
C+1 ppb**	1.3	1.07	0.9	0.9	0.81	1.03
D+1 ppb**	1.2	0.99	0.7	0.7	1.05	1.04

* 海水Bのみは2回分析したので2回の測定結果及び平均を示した。
 ** 標準液添加海水の分析値 (A+1 ppb等) は、ブランクとして標準液無添加の海水結果を差し引いている。
 *** 計算上得られる値を検出限界以下の結果に対して使用することにより平均値を算出した。

表5 海水中のAs, Sbの分析における本法と水素化物発生原子吸光法との比較 (μg/l)

	As		Sb	
	本法	水素化物法	本法	水素化物法
A	1.1	1.0	0.32	0.22
B	1.3	1.2	0.12	0.19
C	1.2	1.2	0.11	0.14
D	1.3	1.3	0.11	0.14

Se 0.1, Cr 0.1, Pb 0.04, Cd 0.01 (μg/l) であった。ただし、Pb の場合、操作途中に実験室からのコンタミネーションが頻繁に起こるため、実際は1μg/l程度が検出限界となる。例えば表4中で海水AのPb値が1.13μg/lと極端に高いのはコンタミネーションに起因する。この値をブランクとして計算したため、海水Aに1μg/l添加した試料はPb分析値が低くなっている。

As, Sb に関しては水素化物発生原子吸光法により海水の分析を行い、表5にて、本法による結果と比較した。水素化物発生原子吸光法による分析では、前処理を行わず、予備還元はAs, Sb共に塩酸性でKI^⑩により行った。この結果より、海水中に含まれる微量のAs, Sbについて本法と水素化物発生原子吸光法によ

る分析値は良く一致している。

ま と め

ICP/MSにおける海水中のAs, Sb, Se, Cr, Pb, Cdの同時一括分析を目的として、これらの元素の同時抽出法を検討した。この多元素同時抽出法は次の特徴を持つ。

1) As, Sb, Seの同時抽出のため、キレート剤添加前に還元操作 (塩酸性で加熱-ヨウ化カリウム添加-チオ硫酸ナトリウム添加) を行う。

2) Crの錯生成速度を増大させるキレート剤添加後に加温操作を行う。ただし、過剰の加温によるAs, Seの急激な回収率低下を防ぐために温度を60℃とする。

以上の還元・加温操作を取り入れることで海水中の

1 $\mu\text{g}/\ell$ レベルの As, Sb, Se, Cr, Pb, Cd を同時抽出することができる。

最後に、今回は As, Sb, Se, Cr, Pb, Cd を対象としたが、これら元素以外に Cu, Zn, Fe, Ni 等の重金属元素も本法により抽出可能である。

文 献

- 1) Michael R. Plantz, R. S. Houk : *Anal. Chem.*, **61**, 149 (1989).
- 2) Mohammad B. Shabani, Akimasa Masuda : *Anal. Chem.*, **62**, 2709 (1990).
- 3) W. M. Mok, C. M. Wai : *Anal. Chem.*, **59**, 233 (1987).
- 4) J. M. Lo, J. C. Yu, C. M. Wai : *Anal. Chem.*, **54**, 2536 (1982).
- 5) Tsu Kai Jan, David R. Young : *Anal. Chem.*, **50**, 1250 (1978).
- 6) 千谷利三著: “新版無機化学中巻”, p. 759, p. 1009 (1974), (産業図書株式会社).
- 7) 日本化学会編: “新実験化学講座 分析化学 [1]”, p. 227 (1976), (丸善株式会社).
- 8) 吉田耕一郎, 荒井彦左エ門: 第 23 回環境保全・公害防止研究発表会講演集, p. 60 (1996).
- 9) ユ・ア・ゾロトフ著: “キレート化合物の抽出”, p. 86 (1972), (培風館).
- 10) 中村 智: 第 28 回日本水環境学会年会講演集, p. 572 (1994).
- 11) 日本規格協会: “改訂 2 版詳解工場排水試験方法”, p. 326 (1995), (日本規格協会).

4) 阿蘇火山灰土によるリン酸アンモニウムの吸着

藤田 一城 廣畑 昌章 松崎 達哉* 松下 裕 松岡 良三

要 旨

熊本の黒ぼく土の起源と考えられる阿蘇火山灰土についてその物理的性状を調べた。他の地域の火山灰土に比べ活性アルミナになり得る Al_2O_3 の比率が低く、細孔径が大きく、表面積も小さいものであった。また直径 0.1m 高さ 0.75m のアクリル製特注カラムに阿蘇火山灰土を充填後肥料成分のリン酸アンモニウムの吸着及びそれに伴うイオン成分の溶出を調べた。リン酸アンモニウムの高い吸着性が見られた。

キーワード：阿蘇火山灰土、表面性状、リン酸イオン、アンモニウムイオン、吸着

はじめに

我が国は、一部の沖積平野を除いて、ほとんどが火山灰土で覆われている。これらの火山灰土の特性は、工学的、農学的見地から日本の特殊土として、多くの研究がなされ、国土建設に利用されている。この火山灰土は地域によって、黒ボク、野ボク、黒ノッポなどさまざまな名称で呼ばれるが、黒くボクボク状態を表す「黒ボク土」が最も親しまれており、農耕地土壌分類（農技研化学部，“農耕地土壌の分類”，農技研）でもこの名前が使われている¹⁻⁴⁾。

また、熊本県には、富士山及び桜島に匹敵する世界的火山“阿蘇”を有し熊本の代表的穀倉地帯である熊本平野における地質構造においても、旧阿蘇火山（現在の阿蘇外輪山）造山活動に伴う火砕流（溶岩流、火山灰）堆積物による阿蘇 1～3 層及び表層ローム層（現中岳火口による火山灰噴出物）の形成がなされていると言われている⁵⁾。この熊本の地質層は、熊本平野の大きな特徴である豊かな地下水の形成にも大きく貢献しているとされている。阿蘇の火山活動に伴う噴出物の堆積による地質形成層は、帯水層を形成しており岩盤上のいわゆる地下水盆をなしている。とりわけ、地表面近くに存在するローム層は火山灰を多く起源としており、さらに表層近くであるため雨水及び農業等による地下水涵養のため第一義的に水が通水する。地下水涵養においては通常、地下に浸透する水は、雨水が直接浸透するもの以外は、農業生産のためにしばしば窒素源としてのアンモニア及びリン酸肥料（その濃度に大きく違いは見られる）が含まれた状態で地下に浸透している。とりわけ黒ボク土と呼ばれる地域ではリン酸及びアンモニアの吸着性が高いことが指摘され過剰施肥になりやすいと言われている¹⁻⁶⁾。

そこで、現在の阿蘇中岳の周辺の火山灰土について、

物理的性状及び地下への通水に伴う水質への影響の解明の一部につながることを期待し、実験室レベルでは比較的大型のカラムを作製し、リン酸及びアンモニアを含む水（リン酸アンモニウム水溶液）による通水により水質にどのような変化が見られるか検討した。

実 験

1 試料

実験に使用した火山灰土は、阿蘇火山中岳中央火口付近の、地表面下 0.3m の黒褐色土で風乾したものを使用した。

2 物理的特性の測定

試料の化学組成は、蛍光 X 線分析装置（堀場製作所製 MESA-500）により分析した。

火山灰土粒子（分析用ふるい 0.25mm 以下）の粒度分布及び電子顕微鏡写真撮影は、走査電子顕微鏡（日本電子製）を使用し観測した。

水銀ポロシメーター（マイクロメテックス製 AUTOPORE9220）により細孔容積、比表面積を測定し、窒素ガス吸着（Quantachrome autosorb automated sorption system）による平均細孔半径を測定した。

3 カラムによる通水実験

3-1 実験カラムの通水実験

アクリル製の円筒（内径 0.089m 高さ 0.75m）に図 1 に示すように上下対称に通水及び採水のための口を取り付け、口と円筒の間に 1mm 目のアクリル製のフィルターを挟む直径 5mm の穴を均等に分散した散水及び集水用円盤を挟み込み、さらに集水のために円筒下部には十分蒸留水で洗浄したろ紙を置き、火山灰土の粒子径の小さいものによるアクリル製フィルターの必要以上の目詰まりを防止するために設置した実験カラムに阿蘇火山灰土を充填した。

実験カラムは、0.09m ごとに 6 箇所採水のための口（今回は、円筒中間での採水は実施しなかった）を取り

* 現熊本県環境生活部環境保全課

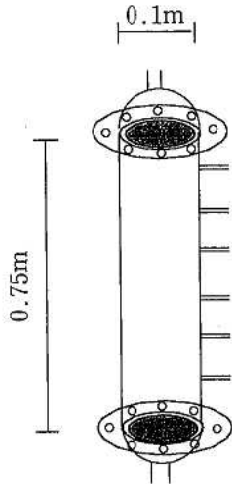


図1 通水実験用特注カラム

付けた。ただし、栓をして通水実験を実施した。円筒部と採水のための上下の口の部分についてはゴム性のパッキンを挟み、8箇所でもルトによる固定をした。

3-2 通水装置への火山灰土の充填

採取した火山灰土を、充填量の約1.2倍の量(10kg)

について、大型バケツ(450ℓのポリバケツ)に移し蒸留水で3回洗浄後、大型のろ紙に広げ風乾した。乾燥状態での充填のため、火山灰土の空隙率を低くするために円筒を物理的に振動させて充填した。充填後蒸留水を満し1昼夜放置して充填を完了した。

3-3 通水実験による溶出

リン酸二水素アンモニウム水溶液を1, 33, 480, 3300 μg/mlになるように調製し、450ml/hr(「阿蘇西山麓台地における散水実験」⁹⁾での阿蘇火山灰土の透水係数 2.45×10^{-3} cm/sec 及び今回の阿蘇火山灰土の簡易的空隙率等を考慮した値)でポンプを用いて実験カラムの充填火山灰土に散水し、下部より集水して、イオンクロマトグラフ法により Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} を測定した。また、ICP発光及びICP質量分析によりAs, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb, Se, Zn, B, Mo, Ni, Sb, Al, Fe, Siの各金属元素を測定した。検水として通水実験は、3回繰り返して行った。

3-4 イオンクロマトグラフによる溶出水の分析

横河アナリティカルシステムズ社製イオンクロマト

グラム IC7000D を用い、陰イオンカラム ICS-A23 移動相溶液(溶離液) 2.5mM Na_2CO_3 /1mM NaHCO_3 及び陽イオンカラム ICS-C25 溶離液に酒石酸($(\text{CHOH})_2(\text{COOH})_2$)と2,6-ピリジンジカルボン酸($\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$)混合液を用いて流速 1ml/min, 温度 40°C で電気伝導度検出により定量を行った。

3-5 ICP発光及びICP質量分析による溶出水の分析

Jarrell-Ash社製 POEMS により内部標準(Co, Ho, Rh)を使用して測定した。今回の実験での溶出液は、硝酸により3時間テフロンビーカーにて加熱分解してICP発光及びICP質量分析測定用検体溶液とした。

結果及び考察

1 物理化学的特性

蛍光X線分析装置により分析した試料の化学組成は、表1に示す。なお、参考に八ヶ岳山麓(清里高原)⁷⁾の結果及び東京都保谷市で採取した黒ぼく⁸⁾の蛍光X線分析結果も表1に示す。

走査電子顕微鏡により試料の火山灰土粒子を観測し得られた写真を図2に示す。また、写真より粒度分布を求めた。採土した阿蘇火山灰土をふるいにより“ふるい分け”し、粒度分布を測定した結果を図3に示す。

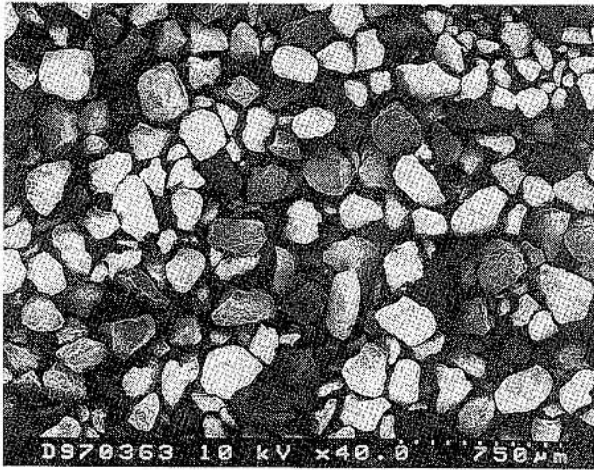
水銀ポロシメーターで細孔容積、比表面積、窒素ガス吸着による平均細孔半径を測定し得られた結果を表2に示す。なお、参考に八ヶ岳山麓(清里高原)の火山灰土⁷⁾の細孔容積、比表面積、平均細孔半径の結果も表2に示す。

蛍光X線による化学組成(表1)では、阿蘇火山灰土が他の火山灰土^{7,8)}に比較して Al_2O_3 の割合が低い値であった。今回の阿蘇火山灰土の結果は、昭和24年および25年に噴火をおこしその被害調査のために昭和27年に熊本県土木部による「阿蘇火山ヨナ地帯の特性」⁹⁾の報告書に示された結果、表1(C)とほぼ一致しており、40年以上前に噴火した時と組成成分の変化は

表1 火山灰土の化学組成

化学組成	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	SO ₃	TiO ₂	K ₂ O	Mn ₂ O ₃	V ₂ O ₅	SrO	NiO
阿蘇火山灰土	55.5	14.55	13.78	8.03	3.11	2.01	1.56	1.39	0.207	0.13	0.06	0.05
八ヶ岳山麓土 ^{a)}	43.6	38.3	2.8	1.9	0.58		0.37	0.87	0.19			
保谷市黒ぼく ^{b)}	48.8	30.5	14.5	1.8		0.2	1.5	0.3	0.2			
阿蘇火山灰 ^{c)}	53.63	19.43	9.34	8.54	1.46	0.27	1.04	1.51	0.18			

重量% a) 八ヶ岳山麓(清里高原)の火山灰土⁷⁾ b) 東京都保谷市で採取した黒ぼく⁸⁾ c) 昭和24年噴火時の阿蘇火山灰の化学組成⁹⁾ a) 及び b) のMn₂O₃はMnOで測定



平均粒子径140 μ m 最小粒子径 43 μ m

図2 阿蘇火山灰土の電子顕微鏡写真

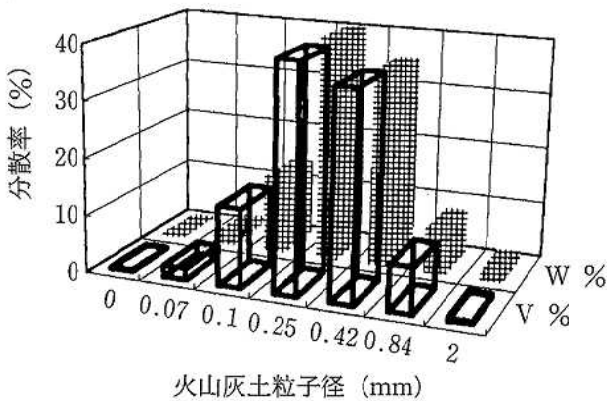


図3 阿蘇火山灰土粒子径分散率

表2 火山灰土の表面性状

	阿蘇火山灰土	八ヶ岳山麓土 ^{a)}
平均細孔半径 nm	7.934	2.41
細孔容積 ml/g	0.0476	0.456
比表面積 m ² /g	11.898	379

a) 八ヶ岳山麓 (清里高原) の火山灰土壌⁷⁾

なく阿蘇火山灰 (現在の阿蘇中岳中央火口より噴出物) の特性の一つと考えられる。

阿蘇火山灰土のふるいによる最多頻度粒子径 (図3) が0.25mmであり粒径定規 (運輸省土質調査委員会分類)⁹⁾ では、中粒砂及び微粒砂に当たっている。九州において最も頻繁に噴火を繰り返している桜島の火山灰について、噴火直後の火山灰粒度分布は全体として0.1mmであり0.005mmから0.4mmにかなりブロードに分布すると報告されており^{10,11)}、図2の電子顕微鏡写真及び粒度分布測定からも、今回使用した阿蘇火山灰土についても最近の噴火から年月を経過しており堆積砂に近づきつつあると考えられる。

使用した阿蘇火山灰土と平成7年度に降灰した桜島火山灰 (今回の報告には通水の結果を示さず) の簡易

的密度 (水膨張による単位重量の容積測定) を測定した結果、それぞれ2.67, 2.02g/cm³であった。両者には差が見られているが、数年前に降灰した桜島火山灰^{10,11)} の密度は2.657g/cm³であり、今回の阿蘇火山灰土と同じ値であった。

阿蘇火山灰土の表面についての物理特性 (表2) は、八ヶ岳山麓 (清里高原) の火山灰土壌について調査した結果⁷⁾ に比較して、平均細孔において約2倍以上でありそれに伴い細孔容積は1/10程度であり比表面積においても1/40程度になっている。高分子的には、細かい細孔を多く持つ場合が巨大な表面積を有しているとされている。今回の阿蘇火山灰土については大きい穴があいているため、小さい穴が数多くあいている八ヶ岳山麓 (清里高原) の火山灰土壌のものより表面積、細孔容積ともに小さい結果になったと考えられる。

阿蘇火山灰土については、化学組成よりAl₂O₃の割合が低くこのことは風化に伴う“活性のAl” (活性アルミナ (無水 γ -Al₂O₃)) の存在も低率になると考えられ、さらに吸着に関与する“活性な表面積”も低いため、今回のような阿蘇火山灰質土壌をさまざまな吸着体として利用するには、八ヶ岳山麓 (清里高原) の火山灰土壌⁷⁾ に比較して可能性が低いと考えられる。ただし、しらす土¹²⁾ (表3) 及び間伐材木炭¹³⁾ の表面積と比較し、吸着体として利用できる可能性は高いと考えられる。

2 阿蘇火山灰土による通水試験

2-1 イオン成分の溶出

阿蘇火山灰土にリン酸二水素アンモニウム水溶液を1, 33, 480, 3300 μ g/mlの濃度で通水し実験カラムからの溶出水のイオン成分の溶出変化を図4~図7に示す。

阿蘇火山灰土にリン酸二水素アンモニウム水溶液を1, 33 μ g/mlの濃度で4~6lを通水してもNH₄⁺及びPO₄³⁻の溶出はなく (図4, 5), リン酸アンモニウムは完全に火山灰土に補集 (吸着) されていることが判る。有珠山火山灰¹⁴⁾ 及び八ヶ岳山麓 (清里高原) の火山灰土壌⁷⁾ は、それぞれの報告によれば火山灰のリン酸アンモニウム吸着性は非常に高いと結論している。同様に今回の阿蘇火山灰土においても高い吸着性がみられた。リン酸二水素アンモニウム水溶液を480 μ g/mlの濃度で通水するときNH₄⁺がいわゆる破過点 (吸着物質がカラムに吸着されその後溶出するとき溶出濃度が一

表3 鹿児島しらすの物理的性状

(鹿児島県始良郡隼人町産の始良しらす)¹²⁾

50%粒径	比表面積
103 μ m	0.194m ² /g

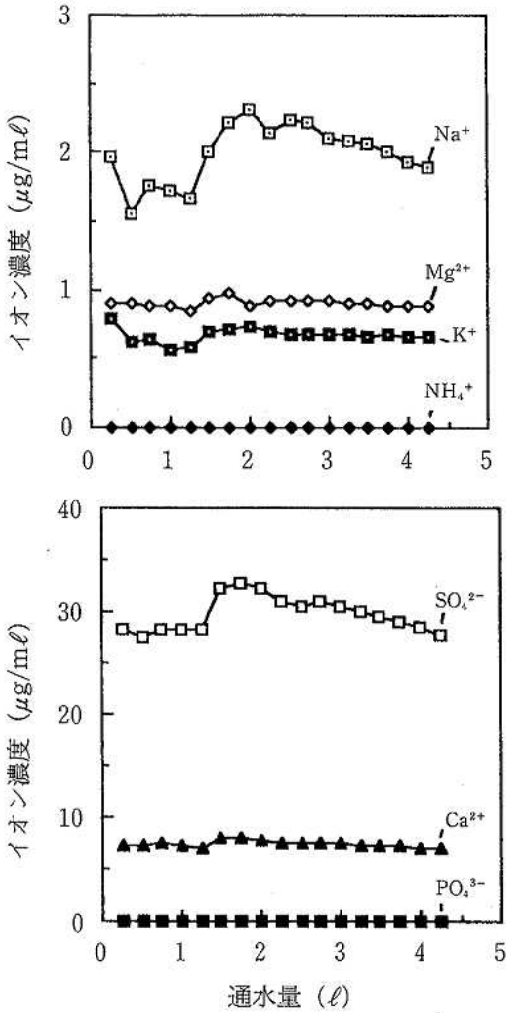


図4 阿蘇火山灰土への $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ($1\mu\text{g}/\text{ml}$) 水溶液の通水

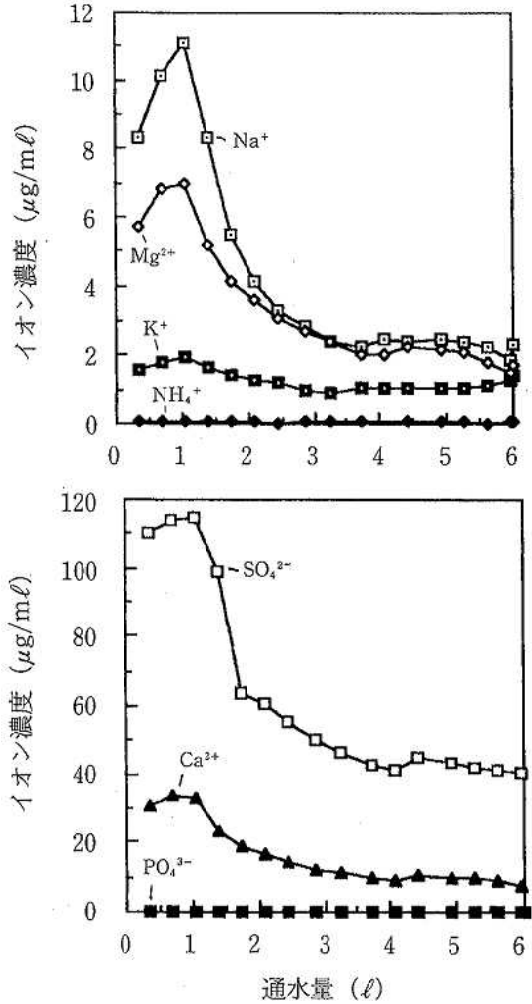


図5 阿蘇火山灰土への $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ($33\mu\text{g}/\text{ml}$) 水溶液の通水

定濃度 (平衡溶出濃度) になる, この濃度の一定割合 (今回は 10%) の濃度溶出したと考えられる通水量) を超過している (図 6)。図 6 より計算した阿蘇火山灰土でのアンモニウムの吸着能は, $0.042\text{mg}/\text{g}$ を有している。また, リン酸二水素アンモニウム水溶液を $3300\mu\text{g}/\text{ml}$ を通水するとき PO_4^{3-} が同じく破過点を超過してきている (図 7)。図 7 より計算した阿蘇火山灰土でのリン酸の吸着能は, $0.688\text{mg}/\text{g}$ を有している。このことは, 本実験での阿蘇火山灰の物理的特性及び化学組成において, 八ヶ岳の火山灰土壌 (リン吸着量 $35\text{mg}/\text{g}$) の実験⁷⁾ と比較して吸着に必要な“活性 Al”のための Al_2O_3 が低く, さらに比表面積においても 1/40 程度を有する火山灰土のためと考えられる。

黒ボク土での施肥には, 1ha 当たり約 10t ものリン酸系肥料を施用する必要¹⁾ があるとされており, 局部的には今回の 33 及び $480\mu\text{g}/\text{ml}$ の濃度が短期的に通水する可能性は十分に高いと考えられる。ただし, 本研究所での灌漑期間の水田での水質調査報告¹⁵⁾ では T-P

の濃度は, 概ね $0.2 \sim 0.6\mu\text{g}/\text{ml}$ 程度である。

一般的水田施肥の濃度程度 ($1\mu\text{g}/\text{ml}$) では, SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} が溶出している (図 4)。ただし, SO_4^{2-} で 30 数 $\mu\text{g}/\text{ml}$ であり, Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} は $2\mu\text{g}/\text{ml}$ 以下の低い濃度で溶出している。通水するリン酸の濃度が高くなること (図 4 ~ 図 7) にほぼ対応する形で SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} の溶出濃度が増加している。ただし, カチオンである NH_4^+ の破過点を超過するとき, Na^+ より K^+ が高濃度で溶出する傾向が見られた (図 6)。さらに, アニオンであるリン酸が破過点を超過するとき SO_4^{2-} が破過点付近で極大濃度を形成して溶出をする傾向が見られた (図 7)。

2-2 金属成分の溶出

阿蘇火山灰土でのリン酸二水素アンモニウム水溶液を 1 , 33 , 480 , $3300\mu\text{g}/\text{ml}$ の濃度で通水し, 特注カラムからの溶出水の金属成分の溶出変化を図 8 ~ 図 11 に示す。

一般的水田施肥の濃度程度では, 今回の実験の溶出

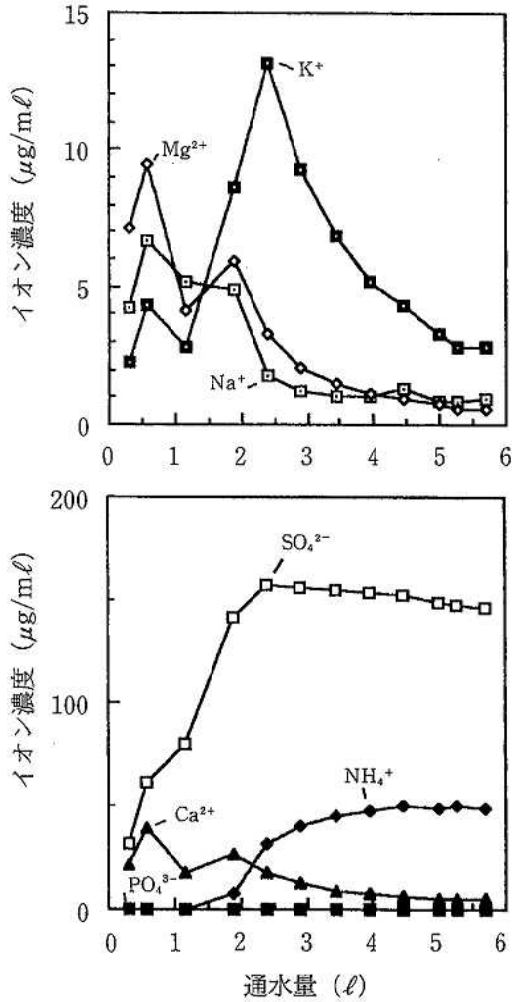


図6 阿蘇火山灰土への $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ($480\mu\text{g}/\text{ml}$) 水溶液の通水

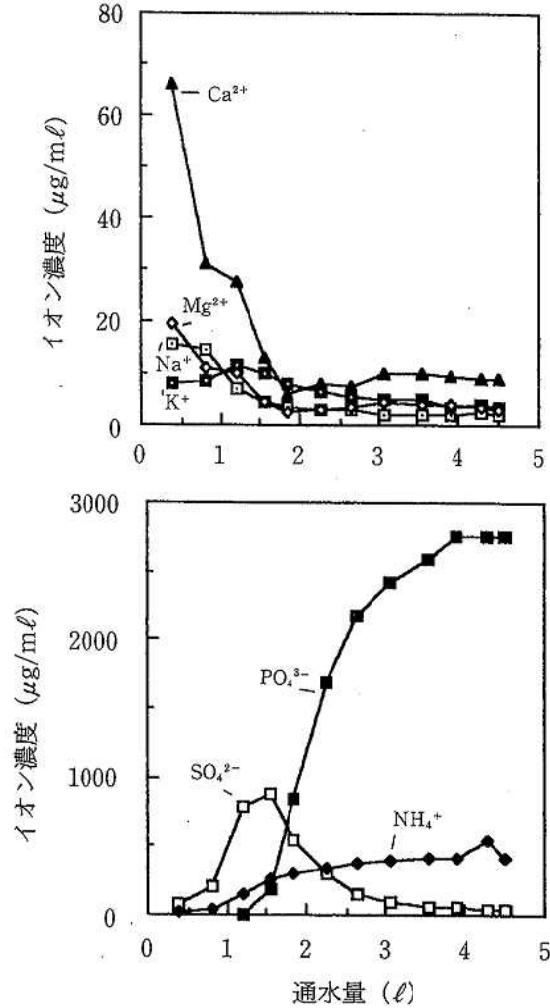


図7 阿蘇火山灰土への $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ($3300\mu\text{g}/\text{ml}$) 水溶液の通水

水の金属成分については、阿蘇火山灰土の化学組成の主要 SiO_2 及び Al_2O_3 に起因すると考えられる Si と Al が $10\mu\text{g}/\text{ml}$ 及び $1\mu\text{g}/\text{ml}$ の程度で溶出している (図8)。しかし、通水するリン酸二水素アンモニウムの濃度が上昇すること (図8~図11) に対応する形での Si と Al の溶出は見られないが、わずかではあるが濃度は上昇している。

水田施肥の一般的と考えられる濃度程度では、Cu, Zn, Mn, B がそれぞれ 5, 10, 20, $20\text{ng}/\text{ml}$ のレベルで溶出し、Fe は通水の初期に $15\text{ng}/\text{ml}$ レベルの溶出が見られるが、その後溶出は見られない。有害金属の As, Cd, Cr, Pb, Se, Mo, Ni, Sb については ng/ml レベルでの溶出については見られない (図に示さず)。

リン酸二水素アンモニウムの通水濃度が上昇する (図8~図11) 時、Mn と Fe の溶出濃度はほぼ対応して上昇している。Zn と B についてはリン酸二水素アンモニウムの濃度が大きく上昇する時、対応する形での上昇はみられない。ただし、Cu と Fe は、 PO_4^{3-} が

通水により破過点を越える時極大濃度を示す溶出が見られる (図11)。Cu は Fe より先に極大の頂点を迎えている。さらに、 PO_4^{3-} が破過点を越える濃度のリン酸二水素アンモニウムを通水する時 Fe の溶出濃度は Cu の溶出濃度を越えている (図11)。

Cd, Cr, Pb, Mo, Ni, Sb についてはリン酸二水素アンモニウムの濃度が大きく上昇していく時も $10\text{ng}/\text{ml}$ レベルでの溶出さえも見られない (図に示さず)。As, Se については Cu と同様に PO_4^{3-} が通水により破過点を越える時極大濃度を示す溶出が見られる (図11)。

ま と め

実際の火山灰土の風化による黒ボク土 (ローム層の土) での研究ではないが、以下の可能性が考察されている。

一般的水田の水質におけるリン酸及びアンモニアの濃度による通水においては、 SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Na^+ が溶出

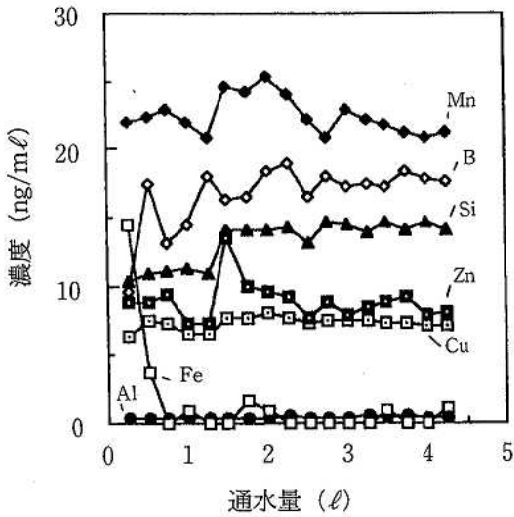


図8 阿蘇火山灰土への $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ($1\mu\text{g/ml}$) 水溶液の通水に伴う金属溶出
Al, Si : $\mu\text{g/ml}$

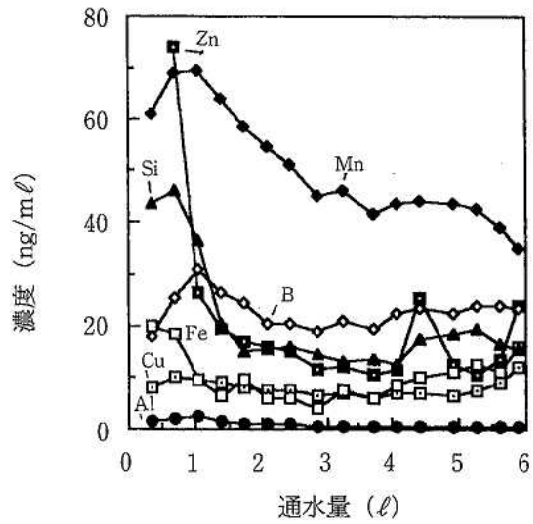


図9 阿蘇火山灰土への $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ($33\mu\text{g/ml}$) 水溶液の通水に伴う金属溶出
Al, Si : $\mu\text{g/ml}$

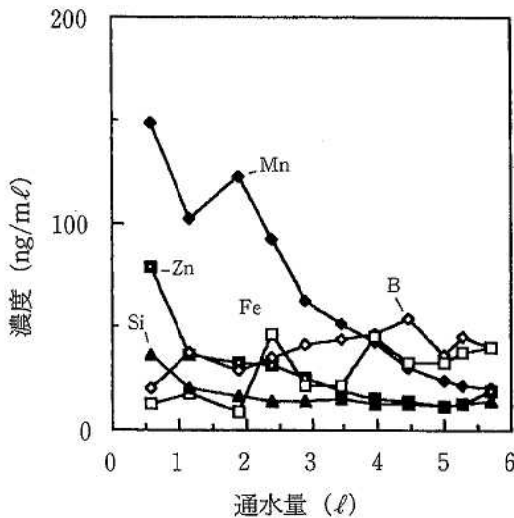
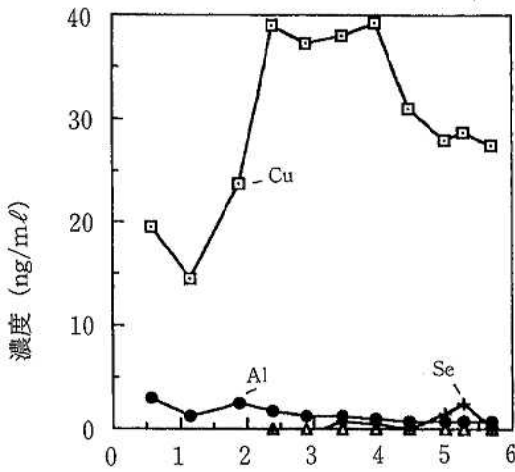


図10 阿蘇火山灰土への $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ($480\mu\text{g/ml}$) 水溶液の通水に伴う金属溶出
Al, Si : $\mu\text{g/ml}$

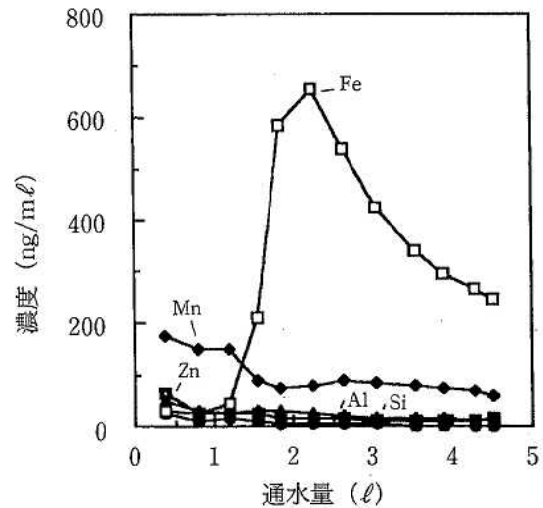
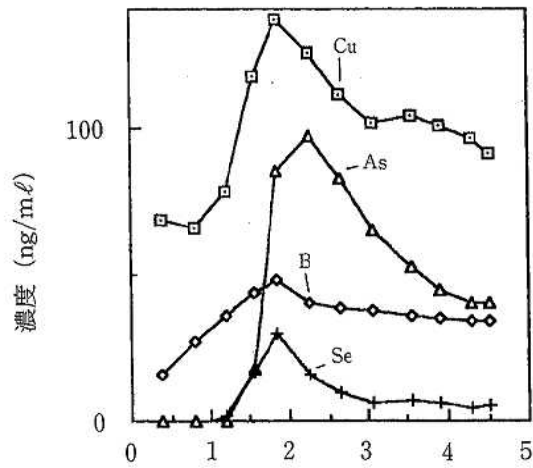


図11 阿蘇火山灰土への $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ($3300\mu\text{g/ml}$) 水溶液の通水に伴う金属溶出
Al, Si : $\mu\text{g/ml}$

の可能性がある。また金属ではAl, Siが $10\mu\text{g}/\text{m}\ell$ レベルでCu, Zn, Mn, Bは $10\text{ng}/\text{m}\ell$ のレベルで溶出する可能性がある。火山灰土を起源とする黒ボク土では局地的に存在する高濃度アンモニア及びリン酸による通水においては K^+ の溶出がおきる可能性がある。また金属ではAs, Seの溶出がおきる可能性があることが示唆された。

文 献

- 1) 三枝正彦:化学総説“土の化学IV トピック11 黒ボク土”, p. 148 ~ 154 (1989) (学会出版センター).
- 2) 岡高明:水, **32**, 83 (1990).
- 3) 吉川義一, 吉田徹志:高知大学学術研究報告, **40**, 45 (1991).
- 4) 山野井徹:地質学雑誌, **102**, 502 (1996).
- 5) 菊池良介, 井原邦明, 依光春実:地下水学会誌, **29**, 9 (1987).
- 6) 村上芳子, 小野剛志:東北農業研究, **39**, 59 (1986).
- 7) 鮎沢信家, 金丸勝彦, 坂本和夫, 平栗寛治, 八城健彰:山梨県工業技術センター研究報告, **8**, 8 (1994).
- 8) 富田武満, 田辺和康, 牧野実:環境基盤工学シンポジウム発表論文集 **1**, 145 (1994).
- 9) 熊本県土木部:“阿蘇火山ヨナ地帯の特異性” (1952).
- 10) 宝来俊一, 西原充貴, 右田謙:鹿児島県環境センター所報, **9**, 73 (1993).
- 11) 大津睦雄, 宝来俊一, 柳川民夫:鹿児島県環境センター所報, **4**, 59 (1988).
- 12) 三原めぐみ 大竹孝明 斎藤利一郎 岡林 巧 中重朗:鹿児島県工業高等専門学校研究報告, **31**, 73 (1996).
- 13) I. Fujita, J. Tomooka, T. Sugimura : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 738 (1991).
- 14) 穂積 準, 俵藤亥久生:土木学会北海道支部論文報告書, **41**, 239 (1985).
- 15) 久保 清, 福留清秀, 北岡宏道:熊本県保健環境科学研究所報, **25**, 21 (1995).

5) 硝酸性窒素による地下水汚染機構解明調査 (第2報)

廣畑 昌章 松崎 達哉* 藤田 一城 小笹 康人* 松岡 良三

要 旨

平成7年度、硝酸性窒素汚染機構解明の一策として、県北部に位置するU町に各種の現地調査を行うためのモデル地区を設定し、モニタリング調査を行うことで汚染源の解明を試みた。調査結果の中で地下水を硝酸性窒素濃度と窒素同位体比との関係から4群に分類し、それぞれの汚染経路について考察した。その結果、汚染の主要因が化学肥料の溶脱に起因すると考えられるグループに調査井戸の大部分が含まれた。

キーワード：地下水質，硝酸性窒素，地下水汚染，窒素同位体比，糞便性大腸菌

はじめに

近年、硝酸性窒素（以下、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ ）による地下水汚染が大きな社会問題となっている。本県もその例外ではなく、平成元年から6年度までの地下水質測定計画概況調査において、ほぼ全国並の状況であることが明らかとなっている¹⁾。

平成6年度、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ による地下水汚染の現況を把握するため、県北に位置し県内でも有数の畑作台地にある3町に調査区域を設定し、汚染機構解明の基礎資料を得るための調査を行った。その結果、U町の場合、その平均濃度が他の2町に比べて2倍であることが分かり、汚染の度合いが大きいことが明らかとなった²⁾。

そこで平成7年度、汚染機構解明の一策として、U町にモデル地区を設定し、資料収集と各種の現地調査から汚染源の解明を試みた。調査結果の中で地下水を $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 濃度と窒素同位体比（以下、 $\delta^{15}\text{N}$ 値）との関係から4群に分類し、それぞれについての汚染経路を推察することができたので報告する。

調査地域

図1に調査地点略図を示した。U町は熊本県北部に位置し、南西に三ノ岳、中央に平尾山、岩野山をはじめとする小山塊があり、東西8km、南北に12kmの総面積65.81km²の菊池洪積台地に連なる一連の農業地帯である。町の南部及び西部にはそれぞれ南西部の三ノ岳に源を発した井芹川及び木葉川、東北部には菊池川支流の合志川と、それに合流する豊田川が流れ、これら河川の流域に水田地帯を形成している。

産業の中心は農業で米、スイカ、畜産が3本柱であり、特にスイカの生産は品質、量ともに全国一である。畜産、特に養豚は県下でトップクラスの生産出荷を誇っている。

また、熊本市の北部に接する町であり、近年熊本市のベッドタウン化が急速に進み、平成7年の人口は3.1万人である。同町の水道は、地下水を水源とする簡易水道であるが、普及率は24.2%と低く、他は自家井戸、共同井戸を所有している³⁾。

平成5年におけるU町の土地利用状況は耕地が47.9%、森林・荒地などが24.0%、宅地が9.3%、その他18.8%となっている。

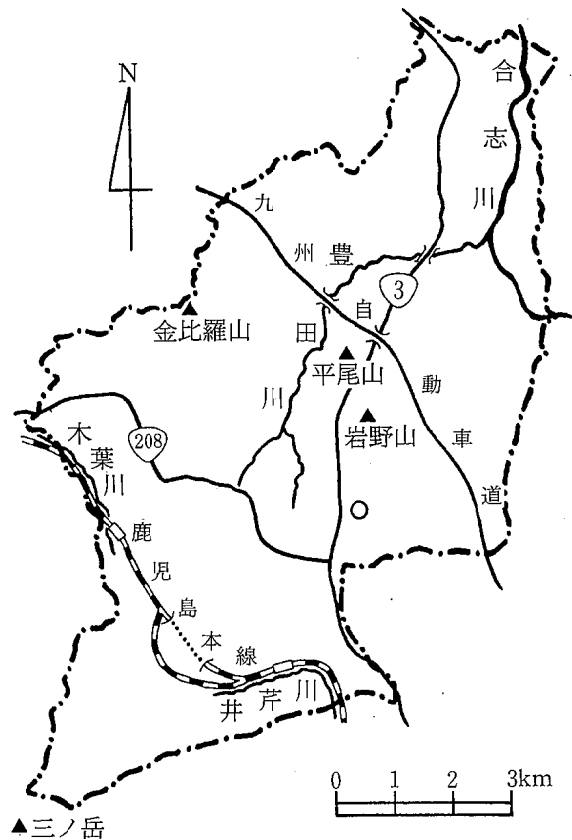


図1 調査地点略図

* 現熊本県環境生活部環境保全課

調査項目及び測定方法

水質分析は、検水をポリ瓶に採水し実験室に持ち帰り実施した。pHはガラス電極法を用い、電気伝導度(EC)はECメーターで測定した。水質分析項目は、主要無機成分の Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 SiO_2 である。 HCO_3^- 以外のイオン成分の分析には、イオンクロマトグラフ法を用いた。 HCO_3^- はpH4.8アルカリ度として定量した。 SiO_2 は分光光度法を用いてモリブデン黄法により分析した。また、 $\delta^{15}\text{N}$ 値は質量分析法、糞便性大腸菌個数はM-FC法により測定した。

結果及び考察

1 浅井戸モニタリング調査

各モニタリング調査地点のヘキサダイアグラム及びトリリニアードイアグラムを図3及び図4に示す。

平成6年度熊本地域地下水総合調査によれば、熊本地域の地下水は12の水質ブロックに分類され、U地区はU台地ブロックに区分される⁹⁾。その特徴は Na^+ 、 Ca^{2+} がほぼ同量であり、一般的地下水とされる Na^+ 、 Ca^{2+} - HCO_3^- 型である。図3のヘキサダイアグラムより今回のモニタリング調査10地点のうち、No.3、⑥、10、14、16、17、18の7地点は Ca^{2+} - HCO_3^- 型で、 $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+}$ となっている。また、平尾山、岩野山の近くに位置するNo.5、15の2地点は、 $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$ かつ $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ 、 HCO_3^- であり、異なる水質を示しているが、これら2つのグループの水質はU台地ブロックに区分される水質により近い水質を持っているといえる。しかし、No.2は、 $\text{Cl}^- \gg \text{SO}_4^{2-}$ 、 HCO_3^- の特徴を持ち、他の9井戸と大きく異なる水質を示した。

さらに、トリリニアードイアグラムからNo.⑥を除き、各地点とも年間通して水質はほとんど変化がなく、安定した水質を示すことが分かった。そこで、No.⑥の平成6年度調査におけるトリリニアードイアグラム

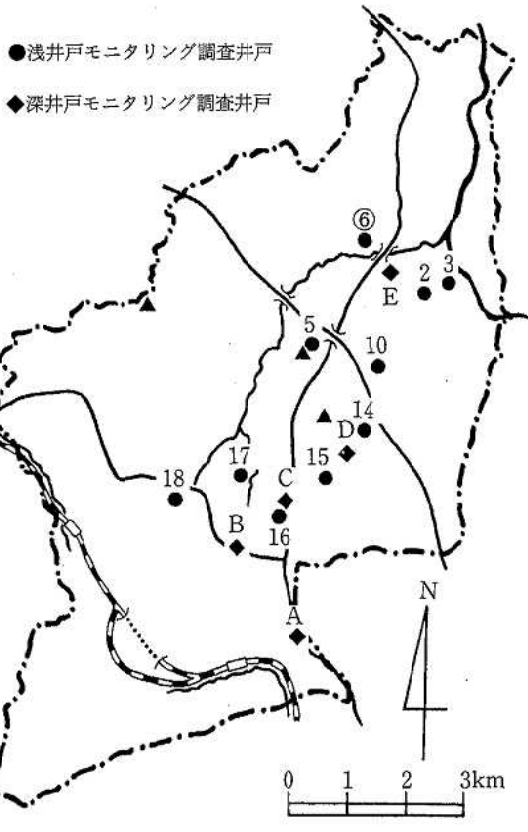


図2 モニタリング調査地点の位置図

調査方法

U町の中央を流れる豊田川流域を調査地域とし、そこに分布する NO_3^- -N濃度が高い10井戸を浅井戸モニタリング調査地点として選定し、平成7年6、9、12月及び平成8年2月の計4回、三態窒素を含むイオン成分、 $\delta^{15}\text{N}$ 値について調査した。特に9月と12月には糞便性大腸菌個数も測定した。

また井戸の深さ及びストレーナの位置から、深井戸(第二帯水層からの取水)であると確認できた5井戸について深井戸モニタリング調査地点として選定し、平成7年9、12月及び平成8年2月の計3回、三態窒素を含むイオン成分について調査し、12月には $\delta^{15}\text{N}$ 値を測定した。両モニタリング調査地点の位置を図2に示した。

バックグラウンド調査地点として、環境庁の「名水百選」¹⁰⁾に選定された菊池市菊池水源の龍ヶ淵と宇土市轟水源にて、年3回(9、12、2月)三態窒素を含むイオン成分について調査した。

さらにすべての調査地点において、井戸諸元及び周辺地域の土地利用についての聞き取り調査を行った。

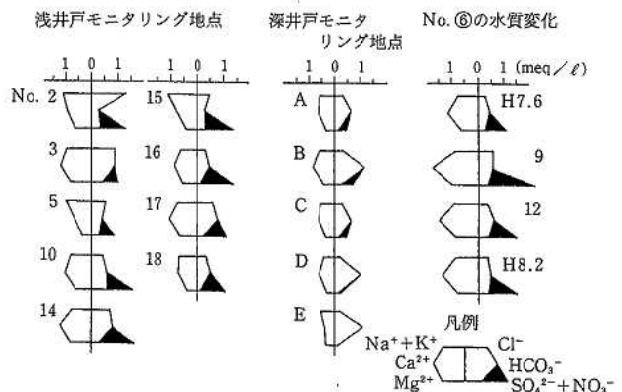


図3 各調査地点の水質組成図(ヘキサダイアグラム)

を今回の調査地点同様、図4に示した。No. ⑥の水質は一年周期でトリリニアダイアグラム上を直線的に往復しており、カチオンの存在比率はほぼ一定しているのに対し、アニオンは $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ の比率が60~90%へと大きく変動している。すなわち、このことはNo. ⑥が季節によって流入する地下水が異なることを意味する。

また、調査した10地点の地下水試料すべてにおいて、アンモニア性窒素 ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$)、亜硝酸性窒素 ($\text{NO}_2^- - \text{N}$) は検出されなかった。水道水質基準 10mg/l を超えて $\text{NO}_3^- - \text{N}$ が検出されたのは8地点であり、最高は地点No. ⑥における 26.41mg/l である。年間通しての調査ですべて 10mg/l

以上の $\text{NO}_3^- - \text{N}$ が検出されたのは7地点であった。また、No.3, 5の2地点については高濃度ながらも、すべて 10mg/l 以下で平均 8.23mg/l であった。

$\text{NO}_3^- - \text{N}$ 濃度が最高値を示したのは、9月調査時が最も多く、10地点のうち8地点にもものぼる。また、最低値を示したのは、6月調査時が最も多く、10地点のうち6地点であった。

2 深井戸モニタリング調査

深井戸モニタリング調査地点中4地点が、浅井戸モニタリング調査地点同様、U台地ブロックに区分される $\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+} - \text{HCO}_3^-$ 型を示し、第一帯水層と第二帯水層の水質が類似していることが分かる。しかし、地点Eのみ $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$ の $\text{Na}^+ - \text{HCO}_3^-$ 型を示し、他の調査地点と異なる水質を示した。

浅井戸モニタリング調査地点同様、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 及び $\text{NO}_2^- - \text{N}$ は共に検出されなかった。 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 濃度については、すべての地点で前述した浅井戸モニタリング調査地点よりも低い値を示し、特に、地点D及びEは、それぞれ平均 1.82mg/l 、 0.22mg/l と非常に低濃度であった。しかし、地点A, B及びCの3地点は $4.16 \sim 7.02\text{mg/l}$ (平均 4.79mg/l) と水道水質基準の 10mg/l 以下ではあったものの深井戸としては比較的高濃度の $\text{NO}_3^- - \text{N}$ が検出された。このことは、深井戸モニタリング調査井戸が当該地区の不透水層である花

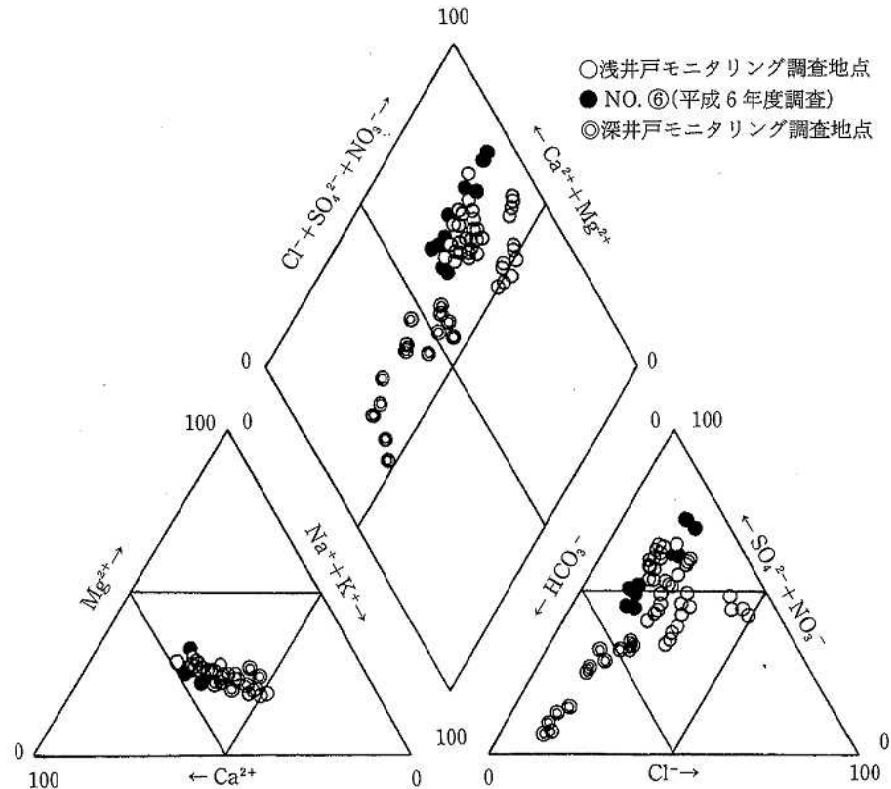


図4 各調査地点の水質組成図 (トリリニアダイアグラム)

房層⁶⁾より下層の第二帯水層からの取水井戸にも関わらず、不透水層の分布及びその層厚が一様でなく、また亀裂等により第一帯水層から第二帯水層への地下水の混入が起こり、場所によっては第二帯水層へも $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 汚染が広がっていると考えられる。

3 バックグラウンド調査

バックグラウンド調査地点の菊池水源龍ヶ淵及び轟水源両地点とも $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 及び $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 共に検出されなかった。また $\text{NO}_3^- - \text{N}$ もそれぞれ平均 0.11 及び 0.25mg/l と低濃度であった。

4 汚染機構

図5に浅井戸及び深井戸モニタリング調査地点の $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 濃度と $\delta^{15}\text{N}$ 値との散布図を示した。

一般に地下水中の $\text{NO}_3^- - \text{N}$ は農業施肥を始め、生活排水、工場排水や畜産廃棄物等さまざまな供給源に由来しており、この複合要因が汚染機構の解明を困難にしている。そのため、要因別に地下水への寄与を推定することが重要となる。その際、有力な手段として $\delta^{15}\text{N}$ 値が用いられる。 $\delta^{15}\text{N}$ 値について、平田^{7,8)} は、 $\delta^{15}\text{N}$ 値 $7 \sim 8\%$ 程度が無機化学肥料と生活排水や有機肥料の影響を分ける目安としている。実際、前回の調査¹⁾ において窒素供給源別の $\delta^{15}\text{N}$ 値測定の結果、家庭浄化槽排水で 15.0% 、畜舎排水で 39.7% 、豚糞堆肥で 17.5% 及び化学肥料で -4.1% という値を得てお

表1 図5における分類基準

分類	NO ₃ ⁻ -N濃度	δ ¹⁵ N値
第I群	10mg/ℓ以下	8‰以上
第II群	10mg/ℓ以上	8‰以上
第III群	10mg/ℓ以上	8‰以下
第IV群	10mg/ℓ以下	8‰以下

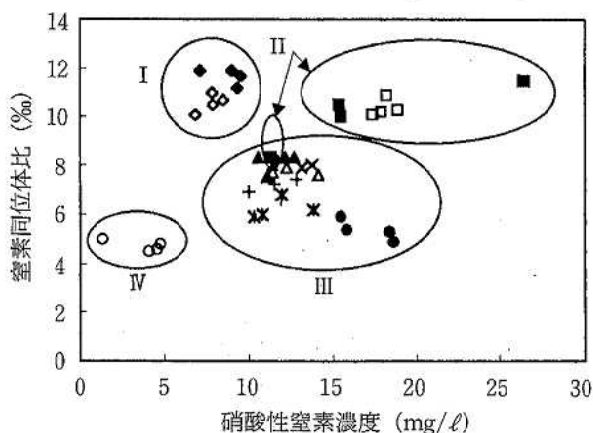


図5 硝酸性窒素濃度と窒素同位体比との散布図

+No. 2 ◆No. 3 ◇No. 5 ■No. ⑥
 *No. 10 □No. 14 △No. 15 ●No. 16
 ▲No. 17 ×No. 18 ○深井戸

り、上述の目安が妥当であることの立証が得られた。これを参考にし、周辺の土地利用をふまえて、全調査地点を便宜的に表1に示すように4群に分類して図5に示した。

第I群にはNo. 3及びNo. 5の2地点、第II群にはNo. ⑥及びNo. 14の2地点、第III群にはNo. 2, 10, 15, 16, 17及びNo. 18の6地点、第IV群には深井戸モニタリング調査地点が含まれた。

また、浅井戸モニタリング10地点のうち4地点の井戸から糞便性大腸菌が検出され、4割という高い検出率であった。4地点のうちNo. 17を除いてすべてδ¹⁵N値が高い第I群と第II群に属しており、これらの地点の地下水には、し尿を含む生活排水、畜舎排水の混入が考えられた。

この糞便性大腸菌の検査結果を参考に、4群に分類した各モニタリング地点のNO₃⁻-Nによる汚染経路について考察した。

- ① 第I群のNo. 3及びNo. 5は、糞便性大腸菌が検出されたこと、それぞれのδ¹⁵N値の平均値が10.6及び11.7‰と高いことから、し尿を含む生活排水の影響と考えられた。このことは、この2地点周辺に畜舎などが存在しないこと及び特にNo. 3では井戸の近くに、くみ取り式かつ素堀りの便所があることから確認できた。
- ② 第II群のNo. 14では100m程はなれた所に住宅地

があるものの、生活排水は井戸と反対側の排水溝に排出されていることから、生活排水が汚染原因とは考えにくい。井戸周辺にはハウス及び畑地が広がっており、近くで土壌改良資材として用いる堆肥の野積熟成が行われていること及びδ¹⁵N値が10.4‰と高いことから、堆肥による影響と推測された。

③ 同じく第II群のNo. ⑥の水質は季節によって大きく変動し、9月測定値はNO₃⁻-N濃度(26.41mg/ℓ)、δ¹⁵N値(11.5‰)ともに大きく、調査した10地点中でも特に大きな値を示した。前述したように平成6年度の調査結果においても、今回の調査同様、地下水質に季節変動が見られたこと、さらに、糞便性大腸菌が検出され、近くに住宅母屋及び養豚畜舎があること等から、季節によってし尿及び畜舎排水の影響を大きく受けた地下水の流入があるものと考えられる。

④ 第III群には浅井戸調査地点の半数以上であるNo. 2, 10, 15, 16, 17及び18の計6地点が含まれた。第III群のδ¹⁵N値は大部分が8‰より小さい値を示し、また、全体的にNO₃⁻-N濃度が増加するに伴いδ¹⁵N値が減少する傾向がある。これはδ¹⁵N値が小さい無機化学肥料の溶脱によって、δ¹⁵N値を希釈低下させるものと考えられる。従ってこの群のNO₃⁻-N汚染は主に無機化学肥料の影響と判断できる。

⑤ 第IV群には深井戸モニタリング調査地点が含まれた。δ¹⁵N値の平均値は4.73‰と第III群のそれにより近い値を示した。先述したように、調査地点のうち1地点についてはバックグラウンド調査地点同様、NO₃⁻-N濃度は低濃度であったが、他の3地点は平均4.79mg/ℓと深井戸としては高い濃度のNO₃⁻-Nが検出された。また、調査地点も第III群のそれにより近いことから、第一帯水層から第二帯水層への地下水の混入によるNO₃⁻-N汚染であると考えられる。

ま と め

平成6年度の事前調査により、地下水のNO₃⁻-N汚染が明らかな熊本県U町に浅井戸及び深井戸モニタリング調査地点を設定し、地下水汚染の機構解明のため現地調査を行った。

まず、全調査地点ともにNH₄⁺-N及びNO₂⁻-Nは検出されなかった。また、No. ⑥を除く調査地点の大部分が水質の季節変化は小さかった。No. ⑥の水質のみ季節によって大きく変動し、9月測定値はNO₃⁻-N濃度(26.41mg/ℓ)及びδ¹⁵N値(11.5‰)ともに調査した10地点中で特に大きな値を示した。

次にNO₃⁻-Nとδ¹⁵N値との散布図において全調査地点を大きく4群に分類し、糞便性大腸菌の結果を考

慮しそれぞれの汚染機構を考察した。まず第Ⅰ群は、し尿を含む生活排水の影響、次に第Ⅱ群の No.14 では堆肥による影響、同じく第Ⅱ群の No. ⑥はし尿及び畜舎排水の影響と推測された。さらに調査地点の大部分である6地点が含まれた第Ⅲ群は主に無機化学肥料の影響が考えられた。第Ⅳ類には深井戸モニタリング調査地点が含まれたが、第一帯水層から第二帯水層への地下水の混入があるものと考えられ、地点によっては第一帯水層の地下水ほどではないものの NO_3^- -N 濃度が高いことが分った。

以上の結果から、調査地点の半数以上である6地点が無機化学肥料の影響の考えられる第Ⅲ群に含まれることを考慮すれば、U町モニタリング調査地点の地下水の NO_3^- -N 汚染は窒素施肥との関係が推察される。

謝 辞

最後に、本調査において御協力頂いたU町役場の環境生活課の方々並びに井戸所有者の方々に深く感謝致します。

文 献

- 1) 熊本県環境公害部環境保全課：環境対策特別委員会報告 (1995)。
- 2) 小笹康人，廣畑昌章，吉永敏之，福留清秀，松岡良三：熊本県保健環境科学研究所報，25,35 (1995)。
- 3) 熊本県企画開発部統計調査課：平成7年度熊本県勢要覧 (1996)。
- 4) 環境庁水質保全局水質管理課：“名水百選” (1985)，((社)日本の水をきれいにする会)。
- 5) 熊本県・熊本市：平成6年度 熊本地域地下水総合調査報告書 (1995)。
- 6) 熊本県環境公害部環境保全課：平成7年度U町地下水流動調査業務報告書 (1996)。
- 7) 環境庁水質保全局水質管理課・土壤農薬課：“土壤・地下水汚染と対策”，p.131 (1996)，((社)日本環境測定分析協会)。
- 8) 平田健正：水環境学会誌，19, 950 (1996)。

6) 阿蘇郡南部6町村の湧水の特性について

廣畑 昌章

要 旨

阿蘇郡南部6町村の湧水の水質を調査した。ヘキサダイアグラムから水質は大きく2つの型に分類できた。大部分がCa-SO₄型及びCa-HCO₃型の水質組成であり、阿蘇谷の湧水の水質同様、河川(白川)を境に白川以北ではCa-SO₄型、以南ではCa-HCO₃型に大きく分けることができた。さらに、現地での聞き取り調査により湧泉の現在の利用状況及び湧出量の変化などについて調査した。

キーワード：南阿蘇、湧水、水質特性、白川、南郷谷

はじめに

近年の名水ブームとアウトドア志向は良質の水質を持つ湧泉への関心と観光を促している。しかし、その湧泉も「村おこし」の一環の観光名所として整備されているところを除けば、近年のボーリング技術の発達により良質な地下水を利用できることから、重要視されず荒廃している地点が多い。特に湧泉の場合、その水質、水量の変化が近辺の自然に与える影響の大きさは量り知れず、そのため湧水の水質を把握しておくことは自然保護の観点からも重要なことと考えられる。

阿蘇郡南部には環境庁「名水百選」¹⁾ に選ばれた白川水源をはじめとし、数、湧水量ともに多く、湧泉の多い本県でも有数の湧泉地帯である。そこで今回阿蘇郡南部6町村の湧水の水質からみた地域特性を検討したので報告する。

調査地域

阿蘇郡の概略図を図1に示した。阿蘇郡の概要は既報²⁾ のとおりである。今回の調査地域は、西原村、長陽村、久木野村、白水村、高森町及び蘇陽町の阿蘇郡南部6町村(図1にて□で囲んだ町村)である。

白水村は環境庁「名水百選」に選定された「白川水源」をはじめとし、湧出量では白川水源を凌ぐといわれる「竹崎水源」、中世期阿蘇氏の家臣が住んだ吉田城の水として利用されていたと伝えられる「吉田城御献上汲み場」等、水質的・水量的・歴史的にも優れた湧泉が多い。「くまもと名水百選」には上述した3湧泉を含め7湧泉が選定されており、その大部分が観光地として整備されている。調査地点はさらに4湧泉を含めた11地点である。長陽村は温泉である「地獄」を含めた12地点で、調査した地点の多くが水道水源となっており、湧水量も多い。久木野村は隣接する白水村と異なり、湧水量の少ない湧泉が多く、水に不自

由した地域であることが分かる。調査地点は11地点である。以上の3村と後述する高森町の西部のカルデラ内の湧泉により、南郷谷の大部分の水田が潤い、白川を形成している。

次に、高森町は「くまもと名水百選」の「色見熊野宮御手洗」をはじめ15地点を調査したが、湧出量が乏しいかまたは枯渇した湧泉も多い。湧出量が豊富なものとしてはトンネル建設中に湧出した「トンネル内水源」と「上洗川神社の湧泉」、「男塩井」が挙げられる。蘇陽町は「くまもと名水百選」の「舟の口水源」をはじめとする17地点である。「舟の口水源」の湧水量は非常に豊富であるものの、その他は湧水量に乏しい湧泉が多い。この蘇陽町及び高森町の東部からの湧

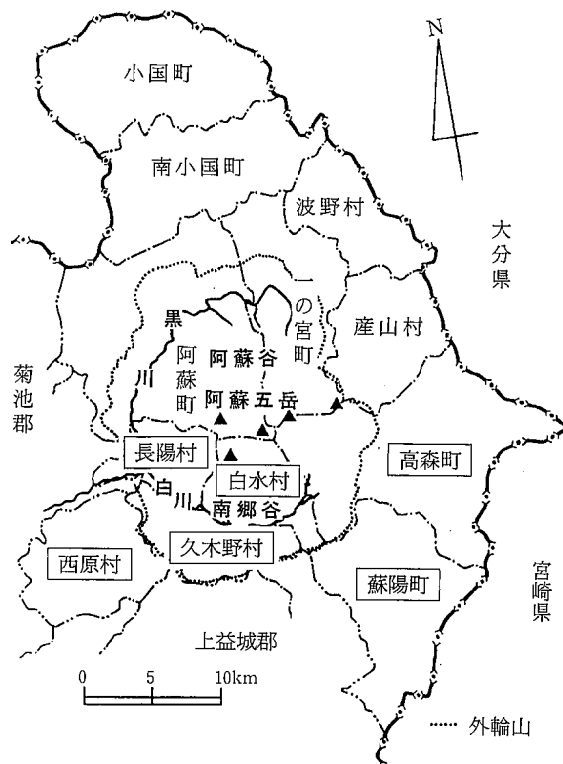


図1 阿蘇郡の概略図

水は、その北側は谷川となり大分県側へ、南側は五ヶ瀬川となり宮崎県側へと流出する。

西原村は「くまもと名水百選」の「揺ケ池」をはじめとする6地点である。揺ケ池は霊水信仰で知られており、万病の妙薬として来訪者が多い。また袴野地区の「塩井社」及び「妙見社」の2湧泉は湧水量も多く、大切畑ダム湖へと流れている。

調査方法

各項目の分析方法は次のとおりである。pH: ガラス電極法。EC: ECメーター。Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻: イオンクロマトグラフ法。HCO₃⁻: 中和滴定法によるpH4.3アルカリ度から計算。SiO₂: モリブデン黄法。

調査期間は1995年10月から1997年5月までである。調査地点は、荒牧ら^{3,4)}が報告した52地点に、著者の現地での聞き取り調査により新たに存在が確認できた20地点を追加した計72地点である。また現地で付近の住民の方への聞き取り調査により湧泉の状況についての情報を集めた。

結果及び考察

町村別の湧水採水地点数及び各項目の算術平均値及び標準偏差を表1に示した。まず各測定項目について述べる。水温は平均14.7℃であり13.0~16.0℃の割合が68%と高かった。最高温度は温泉である長陽村の「地獄」を除くと、久木野村の「今村養魚場」の3地点の30.3℃, 29.0℃, 21.8℃であったが、これらも温泉もしくは温泉の影響を大きく受けている湧泉である。次いで長陽村の「地獄そばの湧泉」であったがこれも温泉の影響を大きく受けている。

pHは平均6.88であり、pH6.20~7.20が全体の約70%を占めていた。水道法で飲料水として規定しているpH5.8~8.6の範囲から外れていたのは長陽村の「地獄」pH2.45のみであった。逆にpH7.60以上のアルカリ性を示す湧泉は全体の約14%を占めたが、pH8.6を超える湧泉はなかった。「今村養魚場」の3地点を除くと、久木野村のpHの平均値は6.35と最も低く、逆に西原村は7.23と最も高い値を示した。

ECは平均175μS/cmであり、60~160μS/cmが全体の63%を占めていた。上位を占めたのは長陽村の「地獄」の2460μS/cm、久木野村の「今村養魚場」の3地点612μS/cm, 502μS/cm, 278μS/cmであり上述したように温泉の影響である。これらを除いて最高を示したのは、高森町の「色見熊野宮の御手洗」であり340μS/cmであった。町村別では、西原村及び久木

表1 町村別各項目の算術平均値及び標準偏差

町村名	白水村	久木野村	長陽村	高森町	蘇陽町	西原村	全体
採水地点数	11	11 (8)	12 (10)	15	17	6	72 (67)
水温 (°C)	15.5 ± 0.5	18.2 ± 5.3 (14.4 ± 1.7)	14.4 ± 1.9 (15.3 ± 1.2)	13.5 ± 0.6	13.4 ± 1.4	14.6 ± 0.6	14.7 ± 1.8 (14.3 ± 1.2)
SiO ₂ (mg/ℓ)	38.6 ± 21.0	45.8 ± 13.3 (36.9 ± 8.1)	47.6 ± 9.9 (48.5 ± 4.3)	48.1 ± 5.9	52.4 ± 5.7	36.0 ± 2.5	46.0 ± 10.5 (45.2 ± 9.3)
pH	6.56 ± 0.30	6.57 ± 1.23 (6.35 ± 1.58)	6.52 ± 0.69 (6.89 ± 0.36)	6.93 ± 0.31	6.95 ± 0.43	7.23 ± 0.40	6.88 ± 0.46 (6.93 ± 0.41)
EC (μS/cm)	207 ± 30	182 ± 154 (76 ± 35)	348 ± 352 (167 ± 24)	131 ± 39	102 ± 25	69 ± 8	175 ± 107 (130 ± 49)
Na ⁺ (mg/ℓ)	10.01 ± 1.35	17.62 ± 17.33 (5.71 ± 2.13)	9.01 ± 3.37 (9.59 ± 3.33)	6.56 ± 1.41	5.89 ± 0.80	4.37 ± 0.11	8.83 ± 4.58 (7.09 ± 2.25)
K ⁺ (mg/ℓ)	4.41 ± 0.72	5.01 ± 2.72 (3.23 ± 0.95)	4.34 ± 1.08 (4.22 ± 0.98)	4.98 ± 2.81	3.26 ± 1.04	1.92 ± 0.08	4.09 ± 1.66 (3.81 ± 1.39)
Ca ²⁺ (mg/ℓ)	20.05 ± 3.81	9.21 ± 4.66 (6.67 ± 3.14)	14.45 ± 4.72 (14.63 ± 3.24)	11.95 ± 3.08	8.06 ± 1.61	6.01 ± 0.57	11.89 ± 4.78 (11.66 ± 4.51)
Mg ²⁺ (mg/ℓ)	6.99 ± 0.99	6.32 ± 5.33 (2.66 ± 0.86)	6.21 ± 2.51 (6.42 ± 2.20)	4.27 ± 1.08	3.09 ± 0.57	2.16 ± 0.13	4.88 ± 2.38 (4.37 ± 1.74)
HCO ₃ ⁻ (mg/ℓ)	32.19 ± 10.86	78.45 ± 61.26 (34.70 ± 6.14)	36.80 ± 15.71 (43.51 ± 13.65)	45.22 ± 10.48	39.50 ± 7.80	38.38 ± 4.14	44.54 ± 16.92 (39.68 ± 9.58)
F ⁻ (mg/ℓ)	0.55 ± 0.14	1.01 ± 1.40 (1.17 ± 1.89)	0.32 ± 0.14 (0.36 ± 0.14)	0.14 ± 0.04	0.08 ± 0.02	0.04 ± 0.00	0.23 ± 0.18 (0.21 ± 0.17)
Cl ⁻ (mg/ℓ)	7.98 ± 1.45	4.94 ± 3.35 (2.90 ± 1.22)	5.42 ± 1.96 (6.05 ± 1.85)	3.63 ± 1.72	2.92 ± 0.89	1.75 ± 0.19	4.45 ± 2.57 (4.24 ± 2.36)
NO ₃ ⁻ (mg/ℓ)	7.56 ± 2.76	1.50 ± 1.72 (1.96 ± 2.02)	2.13 ± 1.04 (2.31 ± 1.10)	5.69 ± 4.45	4.67 ± 3.64	0.51 ± 0.33	4.09 ± 3.28 (4.35 ± 3.34)
SO ₄ ²⁻ (mg/ℓ)	49.20 ± 14.38	21.40 ± 22.12 (7.57 ± 7.32)	70.63 ± 66.98 (37.05 ± 14.03)	10.92 ± 8.15	4.45 ± 1.46	2.12 ± 0.14	26.09 ± 27.57 (18.31 ± 18.04)

() 内の値は、久木野村では今村養魚場の3地点を除いた値、長陽村では地獄を含む2地点を除いた値、全体ではそれら5地点を除いて算出した値。

野村が $70 \mu\text{S}/\text{cm}$ 前後、蘇陽町は約 $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ であるのに対し、長陽村、高森町はそれぞれ $167, 131 \mu\text{S}/\text{cm}$ と高く、白水村は $207 \mu\text{S}/\text{cm}$ と他の町村に比べてかなり大きい値となった。これは白水村の場合、調査した 11 地点中 7 地点が $200 \mu\text{S}/\text{cm}$ を超えることによる。

SiO_2 は平均 $46.0 \text{mg}/\ell$ とかなり高濃度であり、 $30.0 \sim 60.0 \text{mg}/\ell$ の濃度が全体の 78% を占めた。また溶存成分総量 (TDS) に占める SiO_2 の量は大部分が $20 \sim 50\%$ の範囲に含まれた。最高を示したのは長陽村の“地獄”の $80.7 \text{mg}/\ell$ 、次いで久木野村の“今村養魚場”の 2 地点の $70.7 \text{mg}/\ell$ 、 $68.8 \text{mg}/\ell$ であった。

次にイオン成分について町村別に比較してみると Ca^{2+} 、 F^- 、 SO_4^{2-} 及び NO_3^- の差が大きいことが分かる。イオン成分の濃度はほぼ全てにおいて白水村 > 長陽村 > 高森町の順に大きな値を示している。特に陽イオンよりも陰イオンの方が各町村間で濃度差が大きく、その中でも F^- 及び SO_4^{2-} についてはその傾向が顕著である。

イオン成分を項目別に見ると、陽イオンの Na^+ では久木野村の“今村養魚場”の 3 地点がそれぞれ $68.78 \text{mg}/\ell$ 、 $51.75 \text{mg}/\ell$ 及び $27.65 \text{mg}/\ell$ と高濃度であった。これは $\text{Na}-\text{HCO}_3$ 型の温泉であるか、もしくはその影響を受けているためである。この 3 地点以外は $20 \text{mg}/\ell$ 以下であった。また Ca^{2+} は高森町“色見熊野宮の御手洗”で $29.48 \text{mg}/\ell$ をはじめとし $20 \text{mg}/\ell$ 以上を示したのは 8 地点であった。次に陰イオンについて、 F^- では長陽村“下野水源”の $0.90 \text{mg}/\ell$ が最高で、次いで久木野村“今村養魚場 No.1”の $0.83 \text{mg}/\ell$ 、白水村“吉田城御献上汲み場そばの湧泉”の $0.82 \text{mg}/\ell$ である。 SO_4^{2-} については温泉である長陽村の“地獄”の $472.49 \text{mg}/\ell$ 、久木野村“今村養魚場 No.1”の $98.40 \text{mg}/\ell$ を除くと、白水村“吉田城御献上汲み場”の $89.24 \text{mg}/\ell$ が最高である。 NO_3^- については高森町“色見熊野宮の御手洗” $37.70 \text{mg}/\ell$ 、蘇陽町高畑の“硯水” $26.95 \text{mg}/\ell$ の 2 地点が他の地点よりもかなり高い濃度を示した。

ところで、前報²⁾で阿蘇郡北部 6 町村の湧泉の水質を調査し、阿蘇谷の黒川以北と以南とで水質が大きく異なることを明らかにした。今回の調査地域である南郷谷においても河川(白川)を境に以北と以南とで水質が大きく異なることが考えられた。そこで本報においても同様に久木野、長陽、白水村内及び高森町の一部において白川以北(α)と以南(β)との水質を比較した。さらに α 、 β 以外の調査地域を γ とし同様に比較した。その結果を表 2 に示す。ここで α/β は白川以北の湧泉の成分の平均値を以南のそれにより除した値である。

表 2 地域分類別の水質の比較

(各項目の算術平均値±標準偏差)

分類番号	(α)白川以北	(β)白川以南	(γ)以外	α/β
試料数	25	12	35	
水温 (°C)	15.2±0.7	14.0±1.2	13.6±1.0	1.1
SiO_2 (mg/ℓ)	42.9±12.5	36.6±7.4	48.5±7.4	1.2
pH	6.71±0.38	7.27±0.38	7.00±0.38	0.9
EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	190±43	94±40	100±25	2.0
Na^+ (mg/ℓ)	9.98±2.47	5.57±1.78	5.71±0.95	1.8
K^+ (mg/ℓ)	5.19±2.12	2.96±0.60	3.16±1.06	1.8
Ca^{2+} (mg/ℓ)	17.50±4.58	9.24±3.69	8.61±2.17	1.9
Mg^{2+} (mg/ℓ)	6.78±1.80	3.29±1.48	3.13±0.72	2.1
HCO_3^- (mg/ℓ)	37.56±12.07	38.92±9.31	41.29±7.89	1.0
F^- (mg/ℓ)	0.44±0.20	0.13±0.09	0.09±0.03	3.3
Cl^- (mg/ℓ)	7.17±2.31	2.99±1.40	2.76±0.89	2.4
NO_3^- (mg/ℓ)	6.11±4.41	2.88±2.73	3.61±2.70	2.1
SO_4^{2-} (mg/ℓ)	43.51±16.44	9.66±8.72	4.73±1.96	4.5

表 3 五岳側と外輪山側の水質の阿蘇谷及び南郷谷での比較
(各項目の算術平均値)

地区 分類	阿蘇谷			南郷谷		
	五岳側	外輪山側	比	五岳側	外輪山側	比
試料数	21	26	—	25	12	—
水温 (°C)	14.8	13.5	1.1	15.2	14.0	1.1
SiO_2 (mg/ℓ)	37.6	42.5	0.9	42.9	36.6	1.2
pH	6.66	7.19	0.9	6.71	7.27	0.9
EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	208	79	2.6	190	94	2.0
Na^+ (mg/ℓ)	12.35	5.66	2.2	9.98	5.57	1.8
K^+ (mg/ℓ)	4.56	2.81	1.6	5.19	2.96	1.8
Ca^{2+} (mg/ℓ)	20.12	7.38	2.7	17.50	9.24	1.9
Mg^{2+} (mg/ℓ)	7.62	3.21	2.4	6.78	3.29	2.1
HCO_3^- (mg/ℓ)	27.05	44.45	0.6	37.56	38.92	1.0
F^- (mg/ℓ)	0.91	0.09	10.1	0.44	0.13	3.3
Cl^- (mg/ℓ)	12.00	2.38	5.0	7.17	2.99	2.4
NO_3^- (mg/ℓ)	7.66	1.03	7.4	6.11	2.88	2.1
SO_4^{2-} (mg/ℓ)	62.24	4.10	15.2	43.51	9.66	4.5

ここでの比は五岳側の値を外輪山側の値で除した値

pH は β に比べて α の方が約 0.6 程低い値を示した。水温については α が一番高く、 β に比べて 1.2°C 、 γ に比べて 1.6°C 高い値を示した。 SiO_2 では、 $\gamma > \alpha > \beta$ の順に大きな値を示し、EC については β 及び γ に比べて α が約 2 倍大きな値を示した。

イオン成分では、 HCO_3^- を除くと大部分のイオン成分が EC 同様、 $\alpha > \beta \approx \gamma$ となった。陽イオンでは、 α が β 及び γ のほぼ 2 倍の値を示した。陰イオンでは HCO_3^- において α 、 β 及び γ 全てほぼ同じような値を示したのに対し、他の陰イオンでは $\alpha > \beta \approx \gamma$ となっている。特に SO_4^{2-} は $\alpha \gg \beta > \gamma$ となっており、 α により多くの SO_4^{2-} が含まれていることが明らかとなった。これらの特徴は後述する α 地域では $\text{Ca}-\text{SO}_4$ 型、 β 地域では $\text{Ca}-\text{HCO}_3$ 型の水質が大部分を占めるという結果を支持するものである。

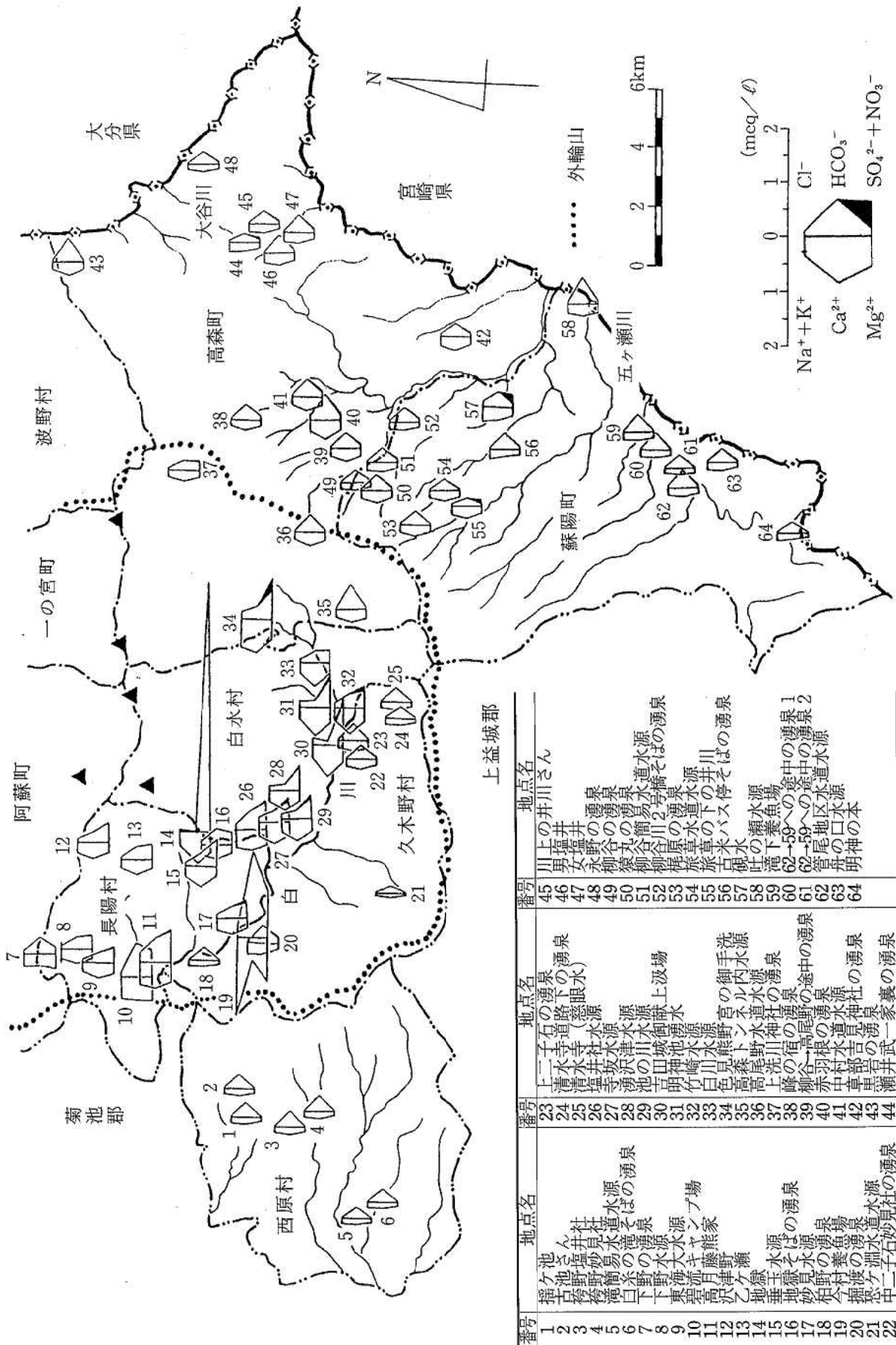


図2 各湧水の水質組成図 (ヘキサダイアグラム)

番号	地点名	番号	地点名	番号	地点名
1	池ノ井	23	石道	45	川上
2	井ノ水	24	寺	46	女
3	社	25	水	47	男
4	源	26	井	48	女
5	源	27	津	49	柳
6	源	28	川	50	柳
7	源	29	池	51	柳
8	源	30	明	52	柳
9	源	31	竹	53	柳
10	源	32	白	54	柳
11	源	33	高	55	柳
12	源	34	上	56	柳
13	源	35	藤	57	柳
14	源	36	野	58	柳
15	源	37	瀬	59	柳
16	源	38	下	60	柳
17	源	39	高	61	柳
18	源	40	上	62	柳
19	源	41	藤	63	柳
20	源	42	野	64	柳
21	源	43	瀬		
22	源	44	下		

また白川以南の湧泉の成分の平均値は蘇陽町・西原村・高森町の一部、清和村及び矢部町⁹⁾の北部の湧泉のそれにより近く水質が類似しているが、これは白川以南の湧泉が南部外輪山側への降水に由来することを意味している。

以上の結果から、前報¹⁾の阿蘇谷の河川(黒川)以北と以南の湧水の水質同様、南郷谷においても河川(白川)以北と以南とで湧水の水質が大きく異なることが明らかとなった。

次に、同じ水質を示す阿蘇谷の黒川以北と南郷谷の白川以南を外輪山側、阿蘇谷の黒川以南と南郷谷の白川以北を五岳側とし、表3に阿蘇谷と南郷谷との比較を行った。

阿蘇谷と南郷谷の五岳側、阿蘇谷と南郷谷の外輪山側の各成分は、それぞれあまり大きな差は見られなかった。また、 F^- 、 NO_3^- 及び SO_4^{2-} を除き阿蘇谷及び南郷谷の外輪山側と五岳側との比に大きな差は見られなかったが、全体的に阿蘇谷よりも南郷谷の方が、外輪山側と五岳側との水質の差が若干小さいようである。外輪山側と五岳側との比に一番大きな差を示したのは SO_4^{2-} であり、阿蘇谷では15.2倍であるのに対し、南郷谷では4.5倍であった。また、 F^- も同様に阿蘇谷では10.1倍であるのに対し、南郷谷では3.3倍と差が大きかった。さらに、 NO_3^- も同様に大きい差を示した。

次に阿蘇那南部6町村の調査72地点中64地点についての各湧水のヘキサダイアグラムを図2に示した。若干の特異的な地点があるものの大きく2つに分類することができる。まず、長陽、白水両村内及び高森町の白川以北ではCa- SO_4 型の水質を示している。さらに長陽村の“地獄”では陰イオンの大部分を SO_4^{2-} が占める、より極端なCa- SO_4 型となっている。また久木野村の“今村養魚場”ではNa- HCO_3 型を示した。

西原村、久木野村、高森町の白川以南及び蘇陽町ではコマ型をしたCa- HCO_3 型の水質が見られる。このことから白川以南の湧泉が南部外輪山側の降水に由来することが示唆される。高森町及び蘇陽町の北部では同じCa- HCO_3 型の水質でも、イオン成分がより多

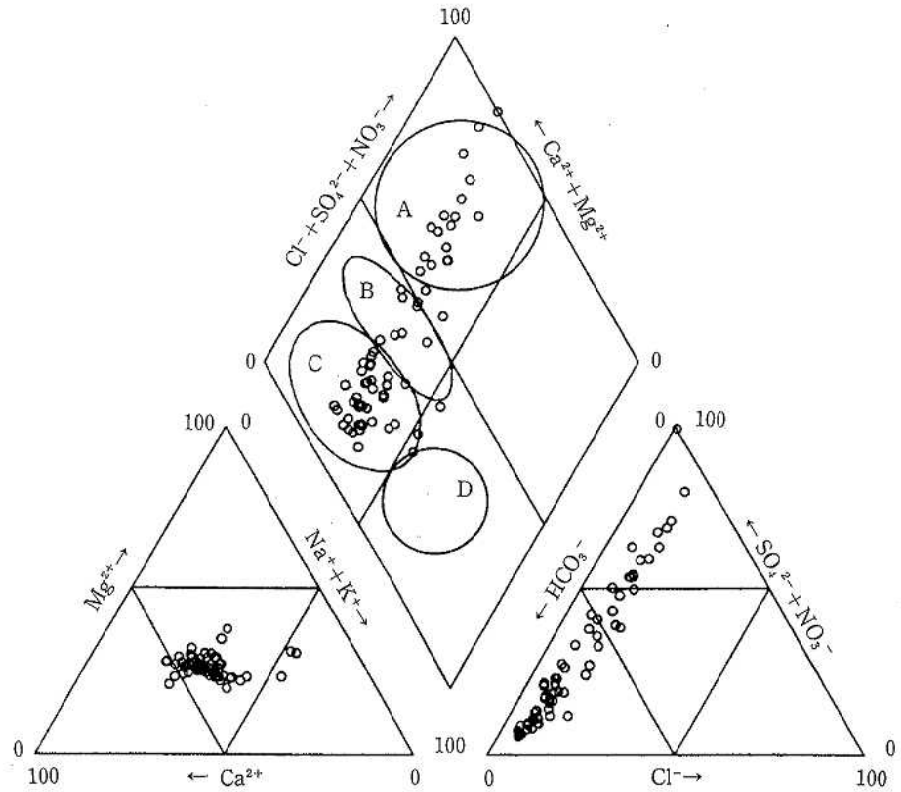


図3 各湧水の水質組成図(トリリニアードイアグラム)

表4 トリリニアードイアグラムにおける分類基準

型	$Ca^{2+}+Mg^{2+}/\Sigma Cation$	$Cl^{-}+SO_4^{2-}+NO_3^{-}/\Sigma Anion$
A型	50%以上	50%以上
B型	50%以上	30~50%
C型	50%以上	30%以下
D型	50%以下	30%以下

ここで $\Sigma Cation=Na^{+}+K^{+}+Ca^{2+}+Mg^{2+}$ (meq/l),
 $\Sigma Anion=HCO_3^{-}+Cl^{-}+SO_4^{2-}+NO_3^{-}$ (meq/l) である。

く含まれる形となっている。

次にトリリニアードイアグラムによる各湧水の水質組成を図3に示した。前報²⁾同様、表4に示す四つの型に分類した。

A型は非炭酸アルカリ土類型の水質を持つものであり、大部分を長陽村、白水村及び高森町の一部の白川以北の湧泉が占めている。またわずかではあるが高森町“上洗川”、蘇陽町“硯水”、“旅草の井川”もこのA型に含まれる。蘇陽町“硯水”、“旅草の井川”の2地点については、本報においては陰イオンの成分に NO_3^- も加えて解析しているため、 NO_3^- が含まれる場合この寄与が大きく効いてくるためである。C型は炭酸アルカリ土類型の水質を持つものであり、久木野村、高森町の白川以南及び西原村、蘇陽町の約40地点がこの型に含まれる。B型はA型とC型の混合型であり、白水村を除く5町村の9地点がこの型に含まれた。D

型は炭酸アルカリ型の水質を持つものであるが、久木野村の“今村養魚場”の3地点がC型とD型の境界に位置するのみで、明らかにD型を示す湧泉は今回の調査地域には見られなかった。

最後に、現地での聞き取り調査により、以前より湧出量が減少したと感じられる湧泉が多いことが分かった。湧出量では“白川水源”を凌ぐといわれる“竹崎水源”でさえ、それより上流域での農業用水の確保のためのボーリング井戸からの揚水によるためか、湧出量が以前よりも減少したといわれている。しかし、明らかに枯渇したといわれる湧泉は阿蘇郡北部6町村ほどは多くなかった。また、南郷谷の湧泉で特に目に付くのが、水湧くところに、大小の差はあるものの神社が祀っており、神社同様に湧泉にも整備が行き届いていることである。飲用水として、さらには農業用水として大切にされてきた証拠であり、付近住民の自然の恩恵に対する感謝の気持ちの現れであろう。

ま と め

阿蘇郡南部6町村の湧水の水質を調査した。その結果、以下のことがわかった。

- 1) トリリニア-ダイアグラムから阿蘇郡南部6町村の湧水の水質組成を大きく3つの型に分類できた。
- 2) ヘキサダイアグラムからは湧泉の大部分がCa-SO₄型及びCa-HCO₃型であり、阿蘇谷の湧泉同様、河川(白川)を境に白川以南ではCa-HCO₃型、以北ではCa-SO₄型に大きく分けることができた。

- 3) 各成分は阿蘇谷、南郷谷とで大きな差は見られず、Ca²⁺、F⁻、NO₃⁻及びSO₄²⁻を除き阿蘇谷及び南郷谷の外輪山側と五岳側との比に大きな差は見られなかったが、若干、全体的に阿蘇谷よりも南郷谷の方が、外輪山側と五岳側との水質の差が小さいようである。
- 4) 現地での聞き取り調査により湧泉の現在の利用状況及び湧出量について調査した。その結果水量が減少したと感じられる湧泉が大部分であったものの、枯渇した湧泉は阿蘇谷よりも少なかった。

謝 辞

最後に、湧泉の所在地を教えて頂いた方々、聞き取り調査に御協力頂いた方々に深く感謝します。また個人所有の湧泉の採水に快諾して頂いた方々に御礼申し上げます。

文 献

- 1) 環境庁水質保全局水質規制課：水道協会雑誌，54(5)，84(1985)。
- 2) 廣畑昌章：熊本県保健環境科学研究所報，25，54(1995)。
- 3) 荒牧一利，田中浩二，古江研也：熊本地理，3，1(1992)。
- 4) 田中浩二，古江研也，荒牧一利：熊本地理，3，38(1992)。
- 5) 廣畑昌章：未発表。

3・3 資 料

1) インフルエンザの流行調査 (平成8年度)

西村 浩一 荒平 雄二 甲木 和子

はじめに

本年度のインフルエンザの全国における集団発生は、平成8年9月から平成9年3月までで8,361施設、患者数306,614名であり、昨年と比較すると約12万人の患者数増加があった^{1,2)}。

一方、本県においては、平成8年12月10日に集団発生の初発があり、平成9年3月までに287施設、16,477名の患者が報告された。昨年度は、流行の規模が小さかったが、本年度は平成に入ってから6年度、4年度に続く大きな流行となった。

県下の流行状況を把握するため集団発生状況、患者の咽頭ぬぐい液からのウイルス分離・同定及び血清抗体の調査を実施したので、その概要を報告する。

材料及び方法

1 ウイルス分離・同定

集団発生施設の患者の咽頭ぬぐい液を各保健所に採取してもらい、当所においてMDCK細胞を用いてウイルス分離を行った。分離された株については、国立予防衛生研究所(以下、予研と略す)から分与された抗血清を用いて同定した。

2 血清抗体価の測定

咽頭ぬぐい液を採取した患者から急性期及び回復期に採血し、これらのペア血清について予研分与の抗原を用いてHI抗体価を測定した。

結果及び考察

本年度は、平成8年12月10日に八代市の中学校から最初のインフルエンザ流行による学級閉鎖の届出があり、休校及び学年・学級閉鎖数は平成9年の第4週(1月19日～25日)がピークとなった。本県における集団発生状況、週ごとの集団発生患者数及びサーベイランス定点からの患者報告数³⁾を表1、図1及び図2にそれぞれ示した。

集団発生による患者は、平成8年第50週(12月8日～14日)から増加しはじめ平成9年第4週にピークを迎えた。その後、第6週(2月2日～8日)までは多数の患者発生があったが、第7週目からはほとんど患者発生がなく流行が終息したと考えられた。また、

表1 集団発生状況

	休校数	学年閉鎖数	学級閉鎖数	患者数
小学校	25	54	101	6,408
中学校	33	33	39	10,011
その他			2	58
合計	58	87	142	16,477

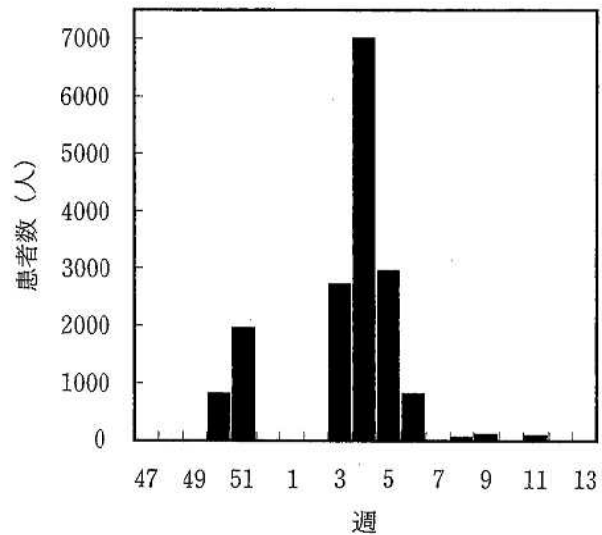


図1 集団発生患者数

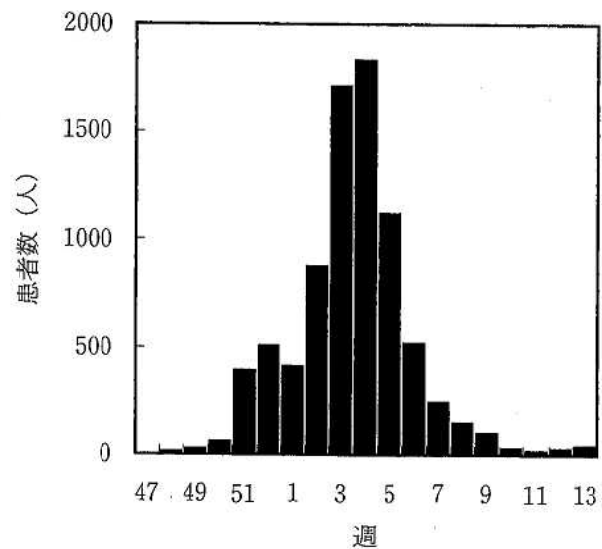


図2 定点からの患者報告数

表2 集団発生患者からのウイルス分離・同定及び抗体検査結果

検体採取日	発生場所	ウイルス分離		抗体検査
		分離数/検体数	分離ウイルス	抗体上昇数/検体数
平成8年12月11日	三角町	0/5		5/5
平成8年12月13日	八代市	0/5		4/5
平成8年12月20日	本渡市	3/5	A/香港型	1/5
平成9年1月13日	長陽村	0/5		4/5
平成9年1月14日	矢部町	0/2		1/2
平成9年1月17日	西合志町	—		1/5
平成9年1月24日	湯前町	0/4		4/4
平成9年1月29日	水俣市	0/4		0/4
合計		3/30		20/35

サーベイランス定点報告による患者数も平成8年第51週(12月15日～21日)から増加しはじめ、平成9年第4週にピークを迎え集団発生による患者数と似たようなパターンを示した。

集団発生校8校の罹患者咽頭ぬぐい液からのウイルス分離・同定及び血清抗体価の検査結果を表2に示した。

患者の咽頭ぬぐい液30検体から3株のウイルスが分離され、予研分与の抗血清を用いて同定を行った結果、A/香港型(H3N2)であった。さらに、35名のペア血清のHI抗体価を予研から分与されたウイルス抗原A/山形/32/89, A/武漢/359/95, B/三重/1/93を用いて測定した結果、20名がA/香港型(H3N2)株に対して有意の抗体上昇を示した。

また、集団発生以外にサーベイランス検査定点の検査依頼検体からA/香港型(H3N2)8株及びB型6株

のインフルエンザウイルスが分離された。A/香港型(H3N2)は、1月の初旬に分離されはじめ2月10日以降は分離されなかった。B型は1月21日に初めて分離され、4株が2月下旬以降に分離された。

これらのことから、本県における本年度のインフルエンザウイルスの流行の主流は、A/香港型(H3N2)であり一部B型が関係していたと考えられた。

文 献

- 1) 厚生省：インフルエンザ様疾患発生報告，第23報(1997)。
- 2) 厚生省：インフルエンザ様疾患発生報告，第19報(1996)。
- 3) 厚生省：結核・感染症サーベイランス還元情報，第47週～第13週(1996～1997)。

2) 日本脳炎調査 (1996 年度)

松井 真 西村 浩一 荒平 雄二 甲木 和子

はじめに

日本脳炎の予防対策として、1996 年度に実施した調査の結果について報告する。

調査方法及び結果

1 豚の HI 抗体の測定

6月中旬～9月中旬にかけて毎週1回、熊本県産の日本脳炎ワクチン非接種豚と接種豚の各々20頭を目標に採血し、伝染病流行予測調査検査術式により HI 抗体を測定した。

測定結果を図1, 2及び表1, 2に示した。

2 ヒトの中和抗体の測定

9月～10月に年齢群別に採血した。177検体について、伝染病流行予測調査検査術式により中和抗体を測定した。

測定結果を図3, 4及び表3に示した。

3 コガタアカイエカの捕獲

6月中旬～9月中旬にかけて毎週1回、午後7時から午前7時までライトトラップを熊本市南部の豚舎に設置した。捕獲した蚊を選別し、計数した。

捕獲数を図5に、年度別推移を表4に示した。

4 日本脳炎ウイルスの分離

捕獲した蚊から未吸血のコガタアカイエカを100匹ずつ集めて1検体とし、合計30検体について検査した。分離には C6/36 細胞を用いた。

その結果、日本脳炎ウイルスは分離されなかった。

なお、1と2は伝染病流行予測調査、3と4は本県の日本脳炎研究調査事業により実施した。

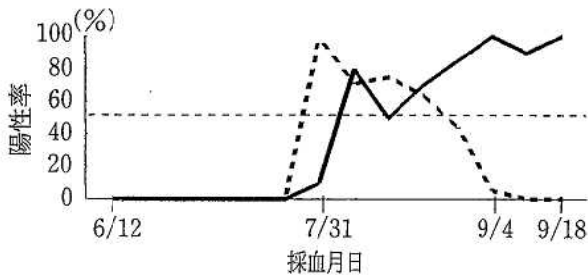


図1 豚の HI 抗体保有状況 (ワクチン非接種豚)
 — 陽性率 - - - 2 ME 感受性陽性率

表1 豚の HI 抗体保有状況 (ワクチン非接種豚)

採血検査 月日	頭数	HI 抗体価						陽性率 (%)	2ME感受性 陽性率 (%)		
		<10	10	20	40	80	160			320 ≥640	
6/12	20	20									
6/26	20	20									
7/3	20	20									
7/10	20	20									
7/17	20	20									
7/24	20	20									
7/31	20	18			1		1	10	100		
8/7	10	2		1		1	2	4	80	71	
8/12	20	10	1	1	2	4	1		1	50	75
8/21	20	6			1	4	4	3	2	70	64
8/28	20	3		1	3	5	6	2		85	44
9/4	20					8	10	2		100	5
9/11	20	2	1	2	1	3	10	1		90	0
9/18	20			1		10	8	1		100	0

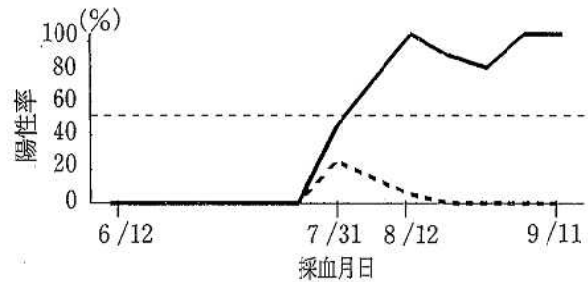


図2 豚の HI 抗体保有状況 (ワクチン接種豚)
 — 陽性率 - - - 2 ME 感受性陽性率

表2 豚の HI 抗体保有状況 (ワクチン接種豚)

採血検査 月日	頭数	HI 抗体価						陽性率 (%)	2ME感受性 陽性率 (%)		
		<10	10	20	40	80	160			320 ≥640	
6/12	20	20									
6/26	20	20									
7/3	20	20									
7/10	20	20									
7/17	20	20									
7/24	20	20									
7/31	20	11	1	4	3			1	45	25	
8/12	20				2	2	10	4	2	100	5
8/21	15	2			1	1	3	4	4	87	0
8/28	15	3	1	1	1	5		1	3	80	0
9/4	20		2	1		3	3	5	6	100	0
9/11	20		1	3	1	3	6	2	4	100	0

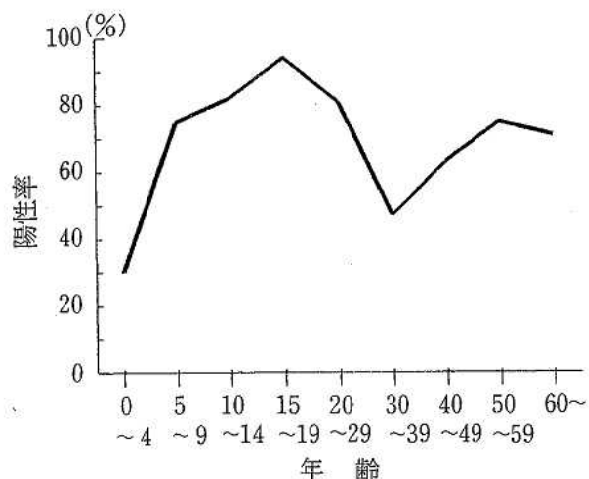


図3 ヒトの年齢群別中和抗体保有状況

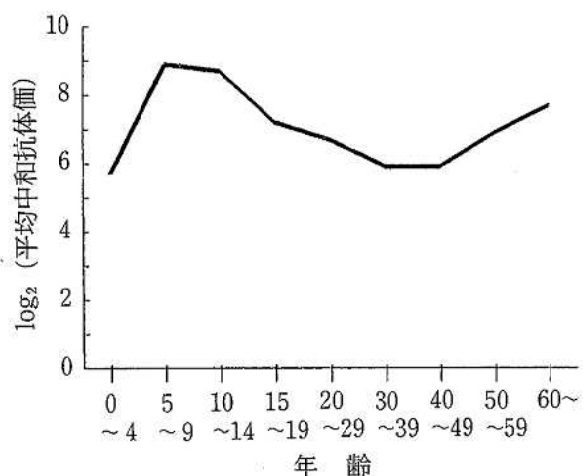


図4 ヒトの年齢群別平均中和抗体価

表3 ヒトの年齢群別中和抗体価

年齢	検体数	中和抗体価							陽性率 (%)	平均*	log ₂
		~12	~19	~39	~79	~159	~319	320~			
0~	20	14	2	2	0	0	1	1	30	52	5.7
5~	20	5	1	0	0	2	0	12	75	469	8.9
10~	22	4	2	0	1	3	2	10	82	402	8.7
15~	16	1	2	1	2	4	0	6	94	143	7.2
20~	32	6	3	4	4	3	7	5	81	101	6.7
30~	15	8	1	2	2	1	1	0	47	58	5.9
40~	19	7	2	4	2	1	1	2	63	59	5.9
50~	12	3	0	2	1	2	1	3	75	120	6.9
60~	21	6	2	0	2	1	5	5	71	208	7.7
計	177	54	15	15	14	17	18	44	69	153	7.3

*幾何平均値

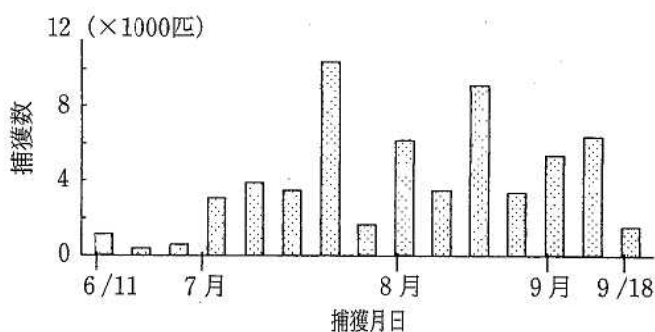


図5 コガタアカイエカの捕獲数

表4 コガタアカイエカの捕獲数, ウイルス分離数及び患者数の年度別推移

年度	捕獲数(匹)	ウイルス分離数/検体数	患者数
1987	36,226	0/77	11
1988	24,149	3/73	4
1989	27,058	8/77	2
1990	95,200	10/104	8
1991	162,848	8/130	1
1992	87,652	0/132	1
1993	68,517	0/129	1
1994	160,780	0/94	0
1995	117,864	0/40	1
1996	60,536	0/30	1

文 献

- 1) 厚生省: 伝染病流行予測調査検査術式 (昭和61年5月).

3) 熊本県下における放射能調査 (平成7年度)

塘岡 穰 木庭 亮一 今村 修* 木野 世紀 植木 肇

はじめに

熊本県では平成元年度より科学技術庁の委託を受け、環境放射能水準調査を実施している¹⁾。平成7年度の調査結果を取りまとめたので報告する。

なお、降水 (定時降水)、大気浮遊じん、降下物、陸水及び空間放射線量率 (モニタリングポスト) の調査地点は庁舎新築移転に伴い、平成7年3月から宇土市へ変更した。

調査方法

調査方法及び測定方法は既報²⁾ に準じて行った。測定装置は既報²⁾ のとおりである。

調査結果

降水 (定時降水) 試料中の全β放射能調査結果を表1に示した。平成7年度は86回、合計1991.7mmの降

表1 定時降水中の全β放射能調査結果 (調査地点: 宇土市)

採取年月	降水量 (mm)	測定数 (回)	放射能濃度 (Bq/ℓ)		月間降下量 (MBq/km ²)
			最低値	最高値	
平成7年 4月	145.5	9	ND	ND	ND
5月	206.5	8	ND	ND	ND
6月	250.8	10	ND	ND	ND
7月	516.8	11	ND	ND	ND
8月	165.7	7	ND	ND	ND
9月	240.0	5	ND	ND	ND
10月	124.0	8	ND	ND	ND
11月	67.2	7	ND	ND	ND
12月	0.0	0	—	—	—
平成8年 1月	87.4	6	ND	ND	ND
2月	35.7	7	ND	ND	ND
3月	152.1	8	ND	2.3	16
年間値	1991.7	86	ND	2.3	ND~16

(注) ND: 不検出 (測定値が計数誤差の3倍未満)

表2 ゲルマニウム半導体検出器による核種分析測定調査結果

試料名	調査地点	採取年月	検体数	¹³⁷ Cs		単位
				最低値	最高値	
大気浮遊じん	宇土市	7年 5月~8年 3月	4	ND	ND	mBq/m ³
降下物	宇土市	7年 4月~8年 3月	12	ND	ND	MBq/km ²
陸水 (上水 蛇口水)	宇土市	7年 6月, 7年12月	2	ND	ND	mBq/ℓ
土壌 (0~5 cm)	西原村	7年 7月	1		63	Bq/kg乾土
(5~20 cm)	西原村	7年 7月	1		(1900) 9.6	(MBq/km ²) Bq/kg乾土
精米	合志町	7年10月	1		(640)	(MBq/km ²)
野菜 (大根)	合志町	7年 6月	1	ND		Bq/kg精米
(ホウレン草)	合志町	7年 5月	1	ND		Bq/kg生
茶	御船町, 上村	7年 5月	1	ND		Bq/kg生
牛乳	合志町	7年 5月	2	ND	ND	Bq/kg乾物
日常食	熊本市, 阿蘇町	7年 8月, 8年 3月	2	ND	ND	Bq/ℓ
		7年 6月, 7年12月	4	ND	0.048	Bq/人・日

(注) ND: 不検出 (測定値が計数誤差の3倍未満)

* 現熊本県環境生活部環境保全課

表3 空間放射線量率測定結果

測定年月	モニタリングポスト (CPS)			サーベイメータ (nGy/h)
	最低値	最高値	平均値	
平成7年 4月	9.3	17.4	10.4	44
5月	9.3	15.0	10.0	45
6月	9.2	18.1	10.3	44
7月	9.0	14.2	9.7	42
8月	9.2	16.1	9.8	40
9月	9.2	14.7	10.0	42
10月	9.4	14.5	10.2	43
11月	9.4	13.8	10.2	45
12月	9.4	13.0	10.2	44
平成8年 1月	9.4	17.9	10.3	44
2月	9.3	17.5	10.1	45
3月	9.4	19.3	10.3	41
年間値	9.0	19.3	10.1	40~45

測定地点：宇土市（モニタリングポスト）、合志町（サーベイメータ）

水があった。なお、12月は測定可能な降水はなかった。

全β放射能濃度は、ND～2.3Bq/l、全β放射能月間降下量はND～16MBq/km²であり、過去3年間と同程度であった。

ゲルマニウム半導体検出器による核種分析測定結果を表2に示した。31検体について測定した。人工放射性核種としては土壌及び日常食から¹³⁷Csが検出されたが、過去3年間の値と同程度であった。

また、空間放射線量率測定結果を表3に示した。モニタリングポスト及びサーベイメータの測定結果は過去3年間の値と同程度であった。

ま と め

平成7年度の熊本県における放射能調査結果は、環境試料中の放射能及び空間放射線量率ともに全国のレ

ベル内にあった³⁾。また、いずれの測定値も過去3年間の値と同程度であった。

本調査にあたり、試料提供に御協力いただきました熊本県農業研究センターの農産園芸研究所、茶業研究所、球磨農業研究所及び畜産研究所、並びに熊本県阿蘇保健所職員の関係各位に深謝いたします。

文 献

- 1) 科学技術庁：放射能測定調査委託実施計画書（平成7年度）。
- 2) 上野一憲，塘岡 穰，久保 清：熊本県衛生公害研究所報，20，55（1990）。
- 3) 科学技術庁：第38回環境放射能調査研究成果論文抄録集（平成7年度）。

4) 熊本県下の酸性雨について (第12報)

— 苓北町及び八代市における一降水全量採取結果 —

木庭 亮一 今村 修* 上野 一憲 植木 肇

はじめに

熊本県では1988年10月から熊本県下における酸性雨の状況を把握するため、天草郡苓北町と八代市において分割採取による調査を開始した¹⁾。1989年度からは、1年間を通して両地点で降水ごとの分割採取及び一降水全量採取調査を行っている。これらの結果についてはすでに報告した²⁻⁷⁾。本報では1995年度の両地点における一降水全量採取の結果について報告する。

調査方法

1 調査地点及び降水採取方法

苓北町及び八代市の調査地点及び降水の採取方法は、前年度までと同様に八代市役所及び苓北町立志岐小学校で行い、既報¹⁾の装置及び方法を用いた。

2 分析方法

pH測定、導電率(EC)測定は、既報⁵⁾のとおりである。

イオン成分分析はDionex 4040iを用い、イオンクロマトグラフ(IC)法で行った。IC法の分析条件は、カチオンでは、CG-12とCS-12のカラムを用いた。溶離液として20mMメタンサルホン酸溶液を用い、1.0ml/minの流速で分析を行った。一方、アニオンで

はAG-12AとAS-12Aのカラムを用いた。溶離液として3.0mMNa₂CO₃/2.5mMNaHCO₃の混合溶液を用い、1.5ml/minの流速で分析を行った。

調査結果及び考察

1 一降水全量の調査結果

表1に1995年度の一降水全量中のイオン成分濃度等を示した。

1995年度における降水の採取回数は、苓北町で58回、八代市で78回であった。両地点とも前年度より採取回数は増加した。調査期間中の採取降水量は、苓北町で1557.6mm、八代市で2594.6mmであった。

pHの平均値は、苓北町で4.73、八代市で4.54であり、ほぼ横ばいで推移していた。またpH4未満の降水が苓北町で6回、八代市で11回観測された。

ECの平均値は、苓北町で20.1μS/cm、八代市で23.7μS/cmであり、前年度より低い値を示した。イオン成分濃度については、前年度と同様に海塩由来が強い成分であるNa⁺、Cl⁻及びMg²⁺の濃度は苓北町が高く、NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺及びCa²⁺の濃度は八代市で高かった。

苓北町及び八代市の両地点で最も低いpHを観測し

表1 一降水全量中のイオン成分総括表 (1995年度)

調査地点	pH	EC μS/cm	イオン成分濃度, μg/ml										年間降水量 mm
			Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺		
苓北町 (n=58)	平均	4.73	20.1	2.29	0.71	1.64	0.02	1.16	0.25	0.08	0.15	0.19	1557.6 928.8*
	4.62*	23.5*	2.21*	0.95*	2.20*	0.02*	1.09*	0.34*	0.12*	0.15*	0.39*		
	最高	6.29	467.0	120.89	17.74	26.22	0.15	63.90	3.38	2.52	7.45	7.36	
	最低	3.81	4.1	0.18	0.10	0.33	0.00	0.08	0.03	0.00	0.01	0.01	
八代市 (n=78)	平均	4.54	23.7	1.58	0.99	2.62	0.03	0.70	0.53	0.07	0.11	0.26	2594.6 1136.1*
	4.50*	28.1*	1.73*	1.38*	3.31*	0.03*	0.71*	0.75*	0.07*	0.11*	0.43*		
	最高	6.45	292.0	43.62	23.11	31.43	0.19	21.11	8.43	2.31	2.84	6.18	
	最低	3.72	5.7	0.29	0.12	0.53	0.00	0.05	0.06	0.01	0.01	0.03	

*イタリック体は1994年度の成分濃度平均値及び降水量合計である

表2 低pH出現時のイオン成分濃度 (1995年度)

調査地点	降水採取日	pH	EC μS/cm	イオン成分濃度, μg/ml								降水量 mm
				Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	
苓北町	2月26日	3.81	125.5	5.54	17.74	9.63	2.75	2.43	0.40	0.57	3.39	1.0
八代市	11月20日	3.72	172.6	13.29	10.26	18.36	5.67	5.46	0.47	0.80	1.02	1.9

* 現熊本県環境生活部環境保全課

た時のイオン成分濃度を表2に示した。苓北町の最低のpHは、2月26日のpH3.81であり、降水量は1.0mm、ECは125.5 μ S/cmであった。各イオン成分濃度を年間平均値(表1)と比較すると、NO₃⁻の約25倍、Ca²⁺の約18倍、NH₄⁺の約10倍などが高かった。一方、八代市では11月20日のpH3.72が最も低く、降水量は1.9mmであった。この時のECは172.6 μ S/cmであり、イオン成分濃度を年間平均値と比較すると、NO₃⁻及びNH₄⁺の約10倍、海塩由来成分であるNa⁺及びCl⁻の

約8倍などが高かった。

2 一降水全量中の成分濃度及び降水中の経月変化

苓北町と八代市における一降水全量中の月別成分濃度を表3及び表4に、両地点の各月のイオン成分降下量を表5にそれぞれ示した。両地点とも12月から2月にかけて低pH、高ECの出現傾向にあった。またイオン成分も、12月から2月に高濃度となった。イオン成分降下量については、降水量が多かった月にイオン成分降下量が増加したという前年度の傾向は認められ

表3 苓北町における月別平均イオン成分濃度(一降水全量) (1995年度)

月	降水量 mm	試料数		pH	EC μ S/cm	イオン成分濃度, μ g/ml								
						Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
4月	259.9	8	平均	4.72	17.4	1.28	0.56	1.23	0.02	0.63	0.21	0.06	0.08	0.16
			最高	6.07	102.3	9.67	4.33	12.70	0.15	4.94	2.24	0.30	0.79	2.43
			最低	3.82	11.6	0.73	0.36	0.99	0.00	0.36	0.19	0.03	0.05	0.09
5月	43.7	5	平均	5.25	20.5	2.14	1.18	2.67	0.01	1.09	0.54	0.11	0.18	0.82
			最高	6.29	40.0	6.05	3.98	6.36	0.03	3.18	0.98	0.23	0.45	2.98
			最低	4.55	6.0	0.43	0.38	0.71	0.00	0.14	0.17	0.04	0.03	0.15
6月	604.5	7	平均	5.03	8.8	0.85	0.32	0.69	0.01	0.42	0.09	0.02	0.05	0.04
			最高	5.31	34.3	1.71	1.57	3.60	0.07	0.90	0.51	0.04	0.11	0.28
			最低	4.18	5.3	0.64	0.17	0.35	0.00	0.12	0.03	0.01	0.03	0.01
7月	35.1	3	平均	4.95	27.3	4.52	0.78	2.20	0.01	2.29	0.45	0.12	0.29	0.27
			最高	5.28	58.5	11.09	3.68	6.34	0.02	5.57	2.70	0.25	0.70	0.60
			最低	4.65	8.8	1.36	0.18	0.54	0.01	0.71	0.03	0.03	0.09	0.06
8月	33.8	6	平均	4.75	29.0	3.30	1.50	2.73	0.02	1.60	0.88	0.28	0.22	0.28
			最高	5.78	85.0	4.96	4.38	11.64	0.11	2.49	3.38	0.43	0.31	0.38
			最低	3.96	11.9	0.95	0.52	1.05	0.00	0.47	0.10	0.07	0.07	0.21
9月	251.8	5	平均	4.76	14.2	1.23	0.46	1.22	0.02	0.64	0.14	0.04	0.08	0.08
			最高	4.94	40.8	4.60	2.35	4.35	0.04	2.69	0.80	0.17	0.34	0.39
			最低	4.36	10.8	0.79	0.25	1.02	0.01	0.39	0.07	0.03	0.05	0.05
10月	66.0	2	平均	4.42	23.7	1.19	0.71	2.19	0.04	0.52	0.30	0.03	0.07	0.10
			最高	5.19	45.9	2.34	1.39	4.30	0.07	1.02	0.59	0.07	0.13	0.17
			最低	4.13	4.1	0.18	0.10	0.33	0.01	0.08	0.05	0.00	0.01	0.03
11月	66.2	6	平均	4.47	49.7	7.57	1.57	3.79	0.03	3.90	0.56	0.22	0.51	0.54
			最高	5.30	317.0	66.24	8.29	25.41	0.12	36.96	3.28	1.81	4.91	7.36
			最低	3.93	12.8	0.43	0.34	1.30	0.01	0.18	0.20	0.04	0.02	0.06
12月*	3.8	1		4.18	150.1	27.98	3.70	10.12	0.07	15.38	1.19	1.20	1.83	0.93
1月	37.8	4	平均	4.27	49.7	5.08	2.43	4.36	0.05	2.65	0.57	0.21	0.35	0.43
			最高	4.92	65.8	9.20	2.99	6.13	0.06	4.68	0.73	0.36	0.57	0.60
			最低	4.19	33.2	1.22	0.88	2.74	0.01	0.60	0.40	0.05	0.10	0.16
2月	35.3	7	平均	4.21	102.6	17.25	3.69	7.87	0.06	8.90	1.14	0.46	1.12	1.26
			最高	4.58	467.0	120.89	17.74	26.22	0.15	63.90	2.43	2.52	7.45	5.11
			最低	3.81	29.4	1.70	1.56	2.71	0.03	0.77	0.58	0.10	0.12	0.29
3月	119.7	4	平均	4.54	35.1	4.65	1.18	2.95	0.03	2.36	0.43	0.15	0.30	0.38
			最高	5.15	45.6	8.22	1.97	3.53	0.06	4.27	0.48	0.24	0.53	0.54
			最低	4.25	15.2	0.55	0.71	1.82	0.01	0.19	0.35	0.03	0.04	0.10

*12月は試料数が1のため実測値を記載する。

表4 八代市における月別平均イオン成分濃度 (一降水全量) (1995年度)

月	降水量 mm	試料数		pH	EC μS/cm	イオン成分濃度, μg/ml								
						Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
4月	297.7	9	平均	4.37	28.8	1.08	1.02	2.96	0.04	0.43	0.56	0.06	0.07	0.21
			最高	4.79	53.1	3.37	2.93	5.79	0.10	1.66	1.16	0.16	0.28	1.18
			最低	4.02	20.4	0.31	0.51	2.25	0.02	0.17	0.40	0.03	0.02	0.11
5月	75.6	7	平均	4.69	34.7	1.94	2.38	5.58	0.02	0.79	1.52	0.11	0.17	1.12
			最高	6.45	53.7	4.37	5.63	9.51	0.04	1.92	2.21	0.22	0.42	3.44
			最低	4.37	23.2	0.64	1.20	3.54	0.00	0.13	1.03	0.06	0.07	0.57
6月	290.2	9	平均	4.47	22.0	0.54	0.98	2.74	0.03	0.16	0.55	0.03	0.03	0.17
			最高	5.23	85.4	2.04	4.81	10.76	0.16	1.21	2.17	0.17	0.19	0.60
			最低	3.79	7.2	0.29	0.26	1.19	0.01	0.05	0.16	0.01	0.02	0.08
7月	919.8	9	平均	4.87	9.1	0.59	0.24	1.04	0.01	0.27	0.12	0.03	0.06	0.11
			最高	5.09	77.5	4.82	4.80	10.70	0.08	2.24	3.35	0.26	0.31	0.69
			最低	4.11	5.7	0.29	0.12	0.53	0.01	0.12	0.06	0.01	0.02	0.03
8月	231.1	8	平均	4.76	14.1	0.87	0.53	1.54	0.02	0.34	0.32	0.03	0.05	0.14
			最高	5.15	43.8	3.65	4.07	4.65	0.07	1.91	1.08	0.10	0.28	0.76
			最低	4.18	6.9	0.47	0.25	0.64	0.01	0.17	0.12	0.01	0.03	0.06
9月	210.7	4	平均	4.60	20.5	1.40	0.75	2.10	0.03	0.69	0.43	0.07	0.09	0.16
			最高	4.76	36.3	1.48	2.21	4.21	0.05	0.80	1.09	0.16	0.10	0.37
			最低	4.32	16.6	0.83	0.44	1.70	0.02	0.22	0.35	0.02	0.04	0.13
10月	118.7	5	平均	4.28	31.9	1.32	1.31	2.98	0.05	0.36	0.65	0.03	0.05	0.13
			最高	4.72	102.6	6.42	5.13	10.81	0.17	1.90	3.23	0.15	0.25	0.91
			最低	3.77	13.5	0.56	0.78	1.32	0.02	0.23	0.29	0.02	0.03	0.09
11月	82.4	5	平均	4.29	51.5	5.91	1.39	4.59	0.05	2.80	0.80	0.31	0.35	0.41
			最高	4.44	172.6	22.78	10.26	18.36	0.19	12.04	5.46	1.51	1.43	1.40
			最低	3.72	35.0	2.99	0.67	3.06	0.04	1.26	0.46	0.07	0.16	0.16
12月	12.4	4	平均	4.08	233.2	35.17	16.32	23.99	0.08	17.65	5.98	1.41	2.32	4.40
			最高	4.27	292.0	43.62	23.11	31.43	0.11	21.11	8.43	2.31	2.84	6.18
			最低	3.94	181.3	23.17	8.38	16.38	0.05	11.83	3.12	0.80	1.68	2.84
1月	85.5	4	平均	4.27	46.2	3.62	2.26	5.25	0.05	1.65	1.14	0.17	0.25	0.48
			最高	4.67	79.3	6.47	10.58	9.61	0.09	3.07	2.43	0.37	0.44	0.92
			最低	4.03	24.6	1.12	0.95	2.71	0.02	0.27	0.63	0.04	0.07	0.21
2月	67.5	8	平均	4.15	71.8	5.12	4.72	8.17	0.07	2.21	2.62	0.26	0.33	0.97
			最高	4.47	161.9	19.59	12.16	18.95	0.12	9.43	6.22	0.96	1.32	3.57
			最低	3.92	41.3	1.80	2.42	4.46	0.03	0.59	1.24	0.11	0.12	0.26
3月	202.8	6	平均	4.37	40.0	3.41	1.59	4.44	0.04	1.60	0.85	0.12	0.22	0.57
			最高	4.84	138.7	13.55	8.66	16.94	0.10	7.05	3.87	0.54	0.95	2.31
			最低	3.98	10.9	0.46	0.60	0.98	0.01	0.09	0.36	0.02	0.01	0.04

なかった。

表6に1989年から1995年までの各年度のpH, EC及びイオン成分降下量等の推移を示した。調査期間中のpHは1993年を除き苓北町でほぼ4.6台, 八代市でほぼ4.5台であり, 八代市がいくぶん酸性の傾向にあった。いずれも経年的な変化は小さい。またECも苓北町で台風の影響が大きかった1991, 1992年度を除き, いずれも20μS/cm台で推移していた。両地点のイオン成分降下量を比較すると, Cl⁻, Na⁺, Mg²⁺等の海塩由来の成分はほぼ同じであったが, NO₃⁻, SO₄²⁻,

NH₄⁺, Ca²⁺は明らかに八代市の方が多量であった。

本調査において, 多大な協力をいただいた苓北町企画課, 八代市環境課, 熊本県本渡(現天草)保健所, 熊本県八代保健所並びに熊本県環境公害部(現環境生活部)環境保全課担当者の皆様に深謝いたします。

文 献

- 1) 今村 修, 久保 清: 熊本県衛生公害研究所報, 19, 53 (1989).
- 2) 今村 修, 久保 清: 熊本県衛生公害研究所報,

表5 苓北町及び八代市における月別イオン成分降下量 (一降水全量) (1995年度)

調査地点	月	降水量 mm	試料数	イオン成分降下量, mg/m ²									月間降下量
				Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	
苓北町	4月	259.9	8	332	146	320	5	163	54	17	22	41	1100
	5月	43.7	5	93	51	117	0	48	24	5	8	36	382
	6月	604.5	7	512	191	416	6	255	56	13	32	25	1506
	7月	35.1	3	159	28	77	0	80	16	4	10	9	383
	8月	33.8	6	112	51	92	1	54	30	10	7	9	366
	9月	251.8	5	310	115	307	4	162	34	11	21	21	985
	10月	66.0	2	79	47	145	3	34	20	2	4	6	340
	11月	66.2	6	501	104	251	2	258	37	14	34	36	1237
	12月	3.8	1	106	14	38	0	58	5	5	7	4	237
	1月	37.8	4	192	92	165	2	100	21	8	13	16	609
	2月	35.3	7	609	130	278	2	314	40	16	40	45	1474
	3月	119.7	4	557	142	354	3	282	51	18	36	46	1489
	八代市	4月	297.7	9	321	305	881	13	128	168	17	20	62
5月		75.6	7	147	180	422	2	60	115	9	13	85	1033
6月		290.2	9	155	285	796	10	45	159	8	10	51	1519
7月		919.8	9	544	220	960	12	251	108	29	57	98	2279
8月		231.1	8	200	122	355	4	80	75	7	12	32	887
9月		210.7	4	295	159	443	5	145	90	14	20	34	1205
10月		118.7	5	157	155	354	6	43	77	4	6	16	818
11月		82.4	5	487	114	379	4	231	66	25	29	34	1369
12月		12.4	4	436	203	298	1	219	74	18	29	55	1333
1月		85.5	4	310	194	449	5	141	97	15	22	41	1274
2月		67.5	8	346	318	552	5	149	177	18	22	65	1652
3月		202.8	6	692	322	900	9	324	173	23	45	115	2603

表6 降水中のイオン成分年間降下量の推移 (1989~1995年度)

調査地点	年度	pH	EC μS/cm	イオン成分降下量, g/m ²								年間降水量 mm
				Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	
苓北町	1989	4.60	21.6	4.74	1.29	3.82	2.33	0.46	0.12	0.32	0.42	2358.7
	1990	4.61	28.3	8.19	1.32	4.18	4.24	0.42	0.19	0.58	0.44	2215.1
	1991*	4.58	55.2	29.11	1.78	7.94	16.08	0.62	0.65	2.19	0.98	2678.1
	1992*	4.64	33.6	10.97	1.44	4.60	5.57	0.61	0.26	0.76	0.69	1928.4
	1993*	4.95	19.5	9.48	1.19	3.84	4.90	0.42	0.32	0.72	0.65	2961.8
	1994	4.62	23.5	2.05	0.89	2.04	1.01	0.31	0.11	0.14	0.36	928.8
	1995	4.73	20.1	3.56	1.11	2.56	1.81	0.39	0.12	0.23	0.29	1557.6
	八代市	1989	4.50	22.2	2.11	1.36	4.71	0.77	0.93	0.09	0.15	0.49
1990		4.48	25.2	2.57	1.25	4.63	1.02	0.86	0.12	0.14	0.38	1789.4
1991*		4.51	24.1	4.92	2.08	6.98	2.08	1.30	0.02	0.03	0.56	3004.9
1992		4.50	25.2	2.85	1.63	5.32	1.21	1.04	0.14	0.17	0.49	1960.6
1993*		4.74	18.9	8.75	2.62	7.79	4.05	1.38	0.45	0.62	0.89	4424.5
1994		4.50	28.1	1.96	1.57	3.76	0.80	0.85	0.08	0.12	0.49	1136.1
1995		4.54	23.7	4.09	2.58	6.79	1.82	1.38	0.19	0.28	0.69	2594.6

*台風が影響したと考えられる降水試料を含めて計算した結果

- 20, 57 (1990).
 3) 今村 修, 矢澤吉邦: 熊本県衛生公害研究所報, 21, 59 (1991).
 4) 今村 修, 植木 肇: 熊本県衛生公害研究所報, 22, 41 (1992).
 5) 今村 修, 植木 肇: 熊本県衛生公害研究所報, 23, 43 (1993).
 6) 木庭亮一, 今村 修, 植木 肇: 熊本県保健環境科学研究所報, 24, 50 (1994).
 7) 木庭亮一, 今村 修, 植木 肇: 熊本県保健環境科学研究所報, 25, 65 (1995).

5) 熊本県下の酸性雨について (第13報)

—阿蘇町及び人吉市におけるろ過式一括採取結果—

木庭 亮一 今村 修* 上野 一憲 植木 肇

はじめに

熊本県では1988年10月から熊本県下における酸性雨の状況を把握するため、天草郡苓北町と八代市において分割採取による調査を開始した¹⁾。また1991年4月からは阿蘇町と人吉市で1週間ごとのろ過式による酸性雨調査を開始した。本報では1995年度の両地点におけるろ過式採取による調査結果について報告する。

調査方法

1 調査地点及び降水採取方法

降水の採取は1995年3月27日から1996年4月1日まで、熊本県阿蘇保健所(以下、阿蘇町と記す)及び熊本県人吉保健所(以下、人吉市と記す)でろ過式による降水採取を行った。両調査地点の概要は既報¹⁾のとおりである。

2 試料採取及び分析方法

採取口径20cmφのろ過式雨水採取器(柴田科学製)を使用し、1週間ごとに降水の回収を行った。

分析項目及び分析方法は既報^{1,2)}のとおりである。

調査結果

表1及び表2に阿蘇町、人吉市の両地点における各月の降水量とpH、EC及びイオン成分降下量を示した。また、表3に年間イオン成分降下量の推移を示した。以下、各項目ごとの主な結果を述べる。

1 降水量

年間降水量は、阿蘇町で2637.2mm、人吉市で2842.4mmであり、平年並みであった。

2 pHとEC

pHの年平均値は、阿蘇町で4.89、人吉市で4.92であった。pHの最高値は阿蘇町で5.41、人吉市で6.75、また最低値は阿蘇町で4.38、人吉市で4.62であった。

ECの年平均値は、阿蘇町では14.3μS/cm、人吉市で14.8μS/cmであった。ECの最高値は、阿蘇町で342.4μS/cm、人吉市で206.5μS/cmであり、いずれも降水量の少なかった12月に出現した。また最低値は阿蘇町で6.6μS/cm、人吉市で5.0μS/cmであり、いずれも降水量の多い6月(阿蘇町)から7月(人吉市)に低い傾向にあった。

3 イオン成分降下量

イオン成分の年間降下量は、阿蘇町で389.05 meq/m²、人吉市で401.04 meq/m²であった。各イオン成分降下量の多い時期をみると、阿蘇町では3月が56.33 meq/m²と最も多く、次いで4月、6月の順であった。また人吉市でも3月が61.59 meq/m²と最も多く、次いで4月の順であった。

経年的な推移については、今後詳細に検討する。

4 イオン成分間の相互関係

両調査地点における各イオン成分間の相関係数(以下、rとする)は表4に示すとおりであった。rが高値

表1 ろ過式採取のろ液によるイオン成分降下量(阿蘇町, 1995年度)

採取期間 ^{a)}		降水量 mm	pH	EC μS/cm	イオン成分降下量, meq/m ²										月間 合計				
年	月				日	年	月	日	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺		Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	
95	3	27	~	95	5	1	408.1	4.83	13.5	6.10	2.50	7.85	0.81	6.18	1.26	4.60	4.03	16.55	49.88
95	5	1	~	95	5	29	195.2	4.92	14.5	2.37	1.14	5.81	0.47	4.48	0.76	1.88	1.89	9.48	28.28
95	5	29	~	95	7	3	679.9	5.10	6.6	5.39	1.82	8.72	1.00	2.39	0.92	3.30	3.62	11.34	38.50
95	7	3	~	95	7	31	342.7	5.11	12.7	2.65	4.71	15.15	1.00	2.97	1.79	6.90	3.20	11.15	49.52
95	7	31	~	95	8	28	243.6	4.77	13.9	4.18	1.89	5.72	0.32	1.41	0.61	3.10	2.09	8.49	27.81
95	8	28	~	95	10	2	368.7	4.97	9.4	3.91	3.45	5.13	0.67	2.44	1.11	4.67	3.07	8.43	32.88
95	10	2	~	95	10	30	56.4	4.58	21.6	1.48	0.83	1.56	0.18	0.91	0.26	1.45	0.88	2.99	10.54
95	10	30	~	95	1	27	52.5	5.20	40.7	0.33	7.13	2.27	1.07	3.28	2.12	9.19	1.39	4.96	31.74
95	11	27	~	95	2	25	1.3	5.41	342.4	0.00	1.55	0.57	0.13	0.71	0.38	1.97	0.37	0.93	6.61
95	12	25	~	96	1	29	85.8	5.12	25.2	0.64	4.83	4.21	0.45	4.03	1.54	6.23	2.05	5.81	29.79
96	1	29	~	96	2	26	54.1	4.72	39.0	1.02	4.22	3.40	0.54	3.27	1.21	5.74	2.15	5.62	27.17
96	2	26	~	96	4	1	148.7	4.38	38.1	6.15	5.46	8.35	0.70	5.47	1.99	7.66	4.18	15.74	56.33
年間合計							2637.2			34.22	39.53	68.74	7.34	37.54	13.95	56.69	29.55	101.49	389.05

a) 午前9時に交換

* 現熊本県環境生活部環境保全課

表2 ろ過式採取のろ液によるイオン成分降下量 (人吉市, 1995年度)

採取期間 ^{a)}		降水量 mm	pH	EC μS/cm	イオン成分降下量, meq/m ²										月間 合計
年 月 日	年 月 日				H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻		
95	3 27 ~ 95 5 1	365.6	4.68	18.7	7.70	5.25	9.39	0.74	3.75	1.14	7.77	4.34	17.93	58.01	
95	5 1 ~ 95 5 29	255.4	4.98	11.2	2.69	2.48	4.17	0.30	3.18	0.76	3.86	2.06	7.44	26.94	
95	5 29 ~ 95 7 3	587.5	4.93	8.0	6.87	3.47	5.04	0.38	2.10	0.61	5.36	2.46	10.13	36.42	
95	7 3 ~ 95 7 31	699.5	5.23	5.0	4.14	5.50	3.32	0.35	1.52	0.96	7.83	0.83	6.48	30.93	
95	7 31 ~ 95 8 28	86.7	5.24	12.0	0.50	3.07	1.33	0.34	0.68	0.41	3.10	0.76	2.28	12.47	
95	8 28 ~ 95 10 2	278.1	4.81	13.1	4.29	4.88	3.93	0.91	2.86	1.40	5.45	3.02	8.05	34.79	
95	10 2 ~ 95 10 30	97.2	4.62	18.1	2.31	1.98	1.47	0.28	1.16	0.36	2.47	1.31	4.12	15.46	
95	10 30 ~ 95 1 27	78.3	4.66	38.7	1.71	10.04	2.76	0.62	2.20	1.93	12.17	1.66	6.03	39.12	
95	11 27 ~ 95 2 25	2.8	6.43	206.5	0.00	2.13	0.70	0.17	1.37	0.35	2.26	0.47	1.12	8.57	
95	12 25 ~ 96 1 29	96.1	5.88	28.8	0.13	7.58	7.02	0.53	4.84	1.55	8.83	1.56	7.51	39.55	
96	1 29 ~ 96 2 26	37.7	6.75	65.9	0.01	6.58	3.59	0.64	8.83	1.49	7.55	2.09	6.41	37.19	
96	2 26 ~ 96 4 1	257.6	4.81	21.1	4.03	7.73	8.02	0.83	9.15	1.86	10.26	4.38	15.33	61.59	
年間合計		2842.4			34.38	60.69	50.74	6.09	41.64	12.82	76.91	24.94	92.83	401.04	

a) 午前9時に交換

表3 降水中の年間イオン成分降下量の推移

地点	年度	降水量 mm	pH	EC μS/cm	イオン成分降下量, meq/m ²										年間 降下量
					H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻		
阿蘇町	1991	3729.9	4.61	18.4	90.58	47.35	70.02	8.62	31.31	11.47	77.10	34.00	160.30	530.75	
	1992	1861.2	4.55	24.4	52.42	39.08	41.04	5.42	58.36	13.51	72.71	21.88	104.14	408.56	
	1993	4452.6	4.75	13.7	79.80	49.56	45.48	5.76	48.36	15.00	93.00	32.04	138.00	507.00	
	1994	1190.8	4.71	18.9	22.92	22.20	27.12	5.40	30.60	7.92	32.88	16.92	64.80	230.76	
	1995	2637.2	4.89	14.3	34.22	39.53	68.74	7.34	37.54	13.95	56.69	29.55	101.49	389.05	
人吉市	1991	2968.0	4.59	18.6	76.26	46.87	42.45	5.58	32.93	10.69	83.45	22.06	114.05	434.34	
	1992	1791.1	4.75	16.8	31.54	37.28	30.99	6.30	31.72	10.01	50.73	15.51	71.79	285.87	
	1993	4076.3	5.15	8.5	28.80	57.24	38.52	5.28	39.96	15.00	75.36	22.80	80.16	363.12	
	1994	1337.5	4.94	14.8	15.48	36.96	23.16	5.04	22.20	9.72	44.52	15.24	51.00	223.32	
	1995	2842.4	4.92	13.6	34.38	60.69	50.74	6.09	41.64	12.82	76.91	24.94	92.83	401.04	

表4 阿蘇町と人吉市におけるイオン成分間の相関係数

	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
H ⁺									
Na ⁺	0.050								
NH ₄ ⁺	0.580	0.134							
K ⁺	0.331	0.649	0.584						
Ca ²⁺	0.056	0.520	0.566	0.370					
Mg ²⁺	0.017	0.941	0.532	0.605	0.458				
Cl ⁻	0.143	0.972	0.552	0.807	0.393	0.937			
NO ₃ ⁻	0.668	0.321	0.837	0.638	0.425	0.288	0.874		
SO ₄ ²⁻	0.762	0.357	0.936	0.660	0.519	0.970	0.262	0.940	

右上：阿蘇町 左下：人吉市 (n=12, r=0.708 (p<0.01), r=0.576 (p<0.05), r=0.496 (p<0.10))

の成分対は、阿蘇町において Na⁺と Cl⁻ (r=0.986), Mg²⁺と Cl⁻ (r=0.970), NO₃⁻と SO₄²⁻ (r=0.940), Na⁺と Mg²⁺ (r=0.937) 等であった。また人吉市では Na⁺と Cl⁻ (r=0.972), Na⁺と Mg²⁺ (r=0.941), NH₄⁺と SO₄²⁻ (r=0.936), SO₄²⁻と NO₃⁻ (r=0.936), Mg²⁺と Cl⁻ (r=0.917) 等であった。

本調査において、多大な協力をいただいた熊本県阿

蘇保健所、熊本県人吉保健所並びに熊本県環境公害部 (現環境生活部) 環境保全課の皆様へ深謝いたします。

文 献

- 1) 今村 修, 植木 肇: 熊本県衛生公害研究所報, 22, 46 (1992).
- 2) 今村 修, 久保 清: 熊本県衛生公害研究所報, 19, 53 (1989).

6) 熊本県宇土市におけるA領域及びB領域紫外線量 (平成8年度)

植木 肇 木野 世紀

はじめに

近年、フロンガス等の大気中濃度上昇に伴い成層圏でオゾン層の破壊が進行している。国内の観測点においても成層圏オゾン全量の減少が観測されている¹⁾。

太陽光線のうち、波長が100～400nmの部分は紫外線(UV)²⁾と呼ばれ、波長によって長波長側からUV-A(400～320nm)、UV-B(320～280nm)、UV-C(280nm以下)に分類される²⁻⁴⁾。このうちUV-Cは、オゾン層での吸収、対流圏内での散乱等により地表に達しない。一方、UV-Bはオゾン層の破壊が進行しオゾン全量の減少により地表に達する量が増加する。UV-Bは有害であり、皮膚ガンの増加、免疫機能や生態系への悪影響をもたらすと言われている^{3,4)}。またUV-Bは、オゾン層の状態だけでなく、地域ごとの緯度、地形、気象特性、大気汚染の状況の違いにも影響される。

紫外線量の測定は、今日までも広く行われてきたが今後は各領域別あるいは波長別に分別して測定することが重要になる。しかし、そのような方法による継続的な測定は気象庁が平成2年度から国内の4地点で開始している⁵⁾にすぎない。

平成7年3月の本研究所の宇土市への新築移転を契機に気象観測装置を設置した際、通常的气象観測機器のほかに、UV-A量、UV-B量の測定機器を整備した。

平成7年6月から平成8年5月までの1年間の観測結果はすでに報告した⁶⁾。本報では平成8年4月から

平成9年3月までの1年間(平成8年4月、5月は既報と重複)のUV-A量、UV-B量の観測結果を中心に報告する。

測定方法

UV-A量及びUV-B量の測定は、英弘精機(株)製A領域紫外線計(P-MS-210A型:測定対象波長315～400nm)及び英弘精機(株)製B領域紫外線計(P-MS-210W型:測定対象波長280～315nm)をそれぞれ用いた。また、全日射量の測定には英弘精機(株)製日射計(P-CM-6E型:測定対象波長300～2800nm)を用いた。

いずれも熊本県宇土市の本研究所(北緯32°40′,東経130°40′,海拔高度20m)の3階建て庁舎の屋上に設置した。

測定結果と考察

表1に平成8年度のUV-A、UV-B及び全日射の日積算量の月平均値を示した。期間中のUV-A及びUV-Bの日積算量平均値は、それぞれ476.7kJ/m²、24.4kJ/m²であった。またUV-A及びUV-Bの日積算量の月平均値は、いずれも夏期に高く、冬期に低くなる季節変動を示した。両者共に7月が最高値を示し、それぞれ766.2kJ/m²、39.1kJ/m²であった。これを平成7年に最高値を示した7月の値⁶⁾に比較すると約15%の減少であった。この時の全日射は7%の減少であっ

表1 宇土市における紫外線量及び全日射量の日積算量*) 月平均値
(観測地点:保健環境科学研究所屋上)

測定年月	測定 日数	UV-A (kJ/m ²)	UV-B (kJ/m ²)	UV-A+UV-B (kJ/m ²)	UV-B/UV-A	全日射 (MJ/m ²)
平成8年 4月	30	548.3	28.1	576.4	0.051	18.3
5月	28	634.2	32.5	666.7	0.051	19.8
6月	30	573.2	29.2	602.4	0.051	13.8
7月	31	766.2	39.1	805.3	0.051	18.6
8月	31	718.9	36.7	755.6	0.051	18.0
9月	30	600.9	30.8	631.7	0.051	16.9
10月	31	413.8	21.3	435.1	0.051	12.7
11月	30	265.5	13.6	279.1	0.052	8.9
12月	31	238.9	12.4	251.3	0.052	9.5
平成9年 1月	31	227.4	11.8	239.2	0.052	8.8
2月	28	331.0	17.0	348.0	0.052	12.1
3月	31	405.6	20.8	426.4	0.051	14.2
年平均値		476.7	24.4	501.1	0.051	14.3

*) 日積算量: 1時から24時までの時積算量の累積量

た。一方、最低値は1月であり、それぞれ $227.4\text{kJ}/\text{m}^2$ 、 $11.8\text{kJ}/\text{m}^2$ であった。最高値は最低値の約3.3倍であった。またUV-Aはオゾン層での吸収がないため地上到達量に変化がなく、一方UV-Bはオゾン層で吸収されるため、オゾン層増減の影響が両者の地上到達量に現れると考えられる。そのため、UV-A日積算量月平均値に対するUV-B日積算量月平均値の比 (UV-B/UV-A) を求めたところ、 $0.051 \sim 0.052$ と一定値を示した。これは前年度の測定値と同一であり、現在のところUV-Bが増加している兆候は見られない。

図1にUV-A、UV-B及び全日射の平成7年6月から平成9年3月までの日積算量月平均値の推移を示した。

図2に各月の紫外線 (UV-A+UV-B) 日積算量月平均値と全日射日積算量月平均値との関係を示した。両者間には相関係数 0.944 という正の相関関係が認められた。

以上の結果は、全日射量の変化が紫外線量に影響を及ぼしていることを示唆している。

ま と め

熊本県宇土市でA領域及びB領域紫外線量を測定している。その結果、平成8年4月から平成9年3月ま

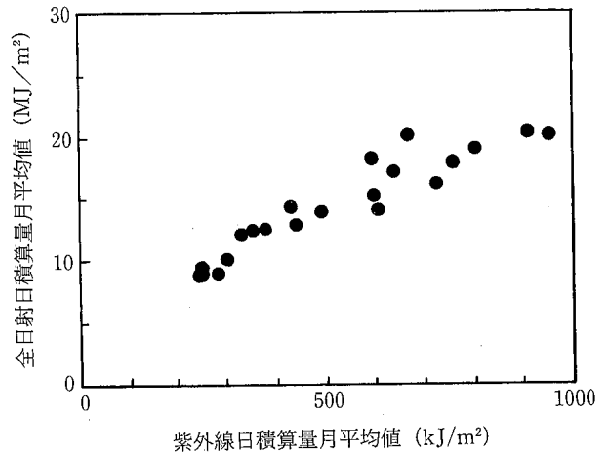


図2 紫外線 (UV-A+UV-B) 日積算量月平均値と全日射日積算量月平均値との関係

でのUV-A、UV-Bの日積算量から求めた年平均値は、それぞれ $476.7\text{kJ}/\text{m}^2$ 、 $24.4\text{kJ}/\text{m}^2$ であった。またUV-A、UV-Bの日積算量月平均値は共に7月が最高値であり、1月が最低値であった。UV-B/UV-Aは、 $0.051 \sim 0.052$ と一定値を示した。また紫外線 (UV-A+UV-B) 量と全日射量間に正の相関関係が認められた。

今後さらにデータの蓄積をはかり、経年的変化及び季節的消長、他の観測地点との比較について検討していく予定である。

文 献

- 1) 日本気象協会編：“気象年鑑 (1994年版)”，p. 91～96 (1994)。
- 2) 荒木 峻ほか編著：環境科学辞典，p. 312 (1985)，(東京化学同人)。
- 3) 滝沢行雄：“環境保健入門 (小泉明，村上正孝編)，からだの科学・臨時増刊”，p. 96 (1990)，(日本評論社)。
- 4) 環境庁環境保健部保健調査室訳：“WHO 環境保健クライテリア14 紫外線”，p. 1～22 (1980)；(WHO：“Environmental Health Criteria 14 ULTRAVIOLET RADIATION” (1979). Geneve)。
- 5) 木野世紀，植木 肇：熊本県保健環境科学研究所報，25，71 (1995)。

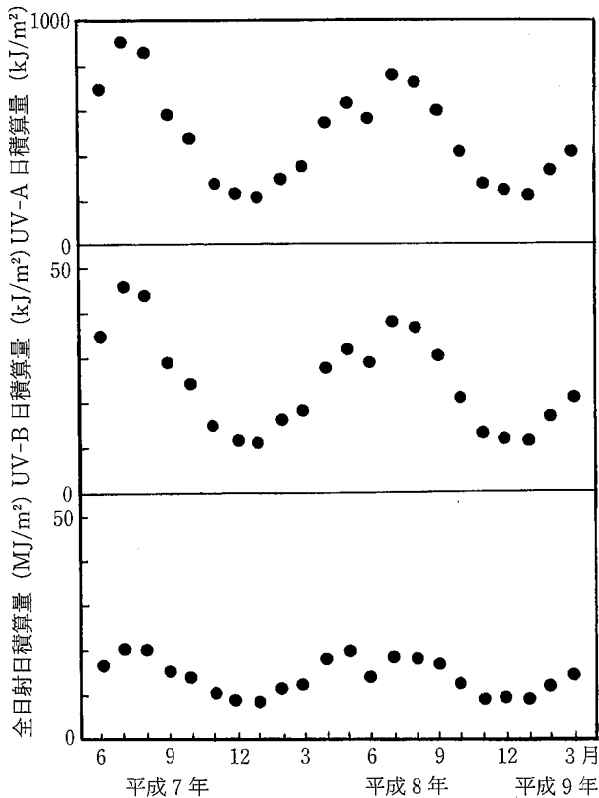


図1 UV-A、UV-B及び全日射日積算量月平均値の推移

7) 源流域のリーフパックと流水の水生昆虫群集

小田 泰史 久保 清 村川 弘 上本 清次

はじめに

河川の生態系の特色として、渓流域では溪畔帯からの落葉落枝による従属栄養的な構造を示す。山間流域から平地流域では瀬、淵が交互に形成され、川幅が広がり光合成により河床礫での一次生産が増大し、独立栄養的な系に転じる。平地の下流域では瀬の形態が確認できなく、水深が増すため一次生産力は衰え、上流から供給される剥離した藻類片など懸濁態有機物に依存する従属栄養的な系に再度変わる。このように川の生態系が上流から下流に連続的に変化する考え方(河川連続体仮説: Vannote et al.)は一つの枠組みとして広く認められている¹⁾。

落葉などの外来性有機物、付着藻類などの内部生産の有機物を主な食物源とする水生昆虫が、川の有機物動態に果たす役割は大きい。特に、渓流域の溪畔帯から大量に供給される落葉の粒径を減少させ、微生物を含む多くの生物が利用可能にする役割を担っているのが水生昆虫である。

そこで、渓流域の流水において落葉が重なり合ったリーフパックと瀬に生息する水生昆虫について、摂食機能群²⁾からみた群集構造の差異について調査したので報告する。

調査方法

調査地点は幹川流路延長113kmの県内最大規模を有する球磨川の源流で、標高約1,000mに位置する源流橋において1996年11月18日に調査を行った。

流水の水生昆虫の採集は、D型ネットを用いキックスイープ法により3ヵ所で行った。リーフパックの採集は、落葉が上流より流され礫に次々と重なり合った状態の一塊をポリ袋に入れ、ホルマリンで固定して持ち帰った。水生昆虫は種群での同定後、各タクソン別にアルミホイルに包み、約80℃で24時間乾燥させ、現存量(mg-dry)とした。なお、水質分析のための採水と流速などの調査もあわせて行った。

調査結果及び考察

1 生息環境要因

調査地点は、球磨川において最も起伏の激しい渓流域であり³⁾、河岸の樹木からの落葉が直接流れに落下し、また、岸の落葉は風により流入する状況である。

瀬を含む流水の流速は、0.16から0.31m/sの範囲で

水深は流心で約29cmであった。なお、淵に落葉落枝は塊となって堆積していない。

採取したリーフパックは、落葉が流され次々と重なり合った状態の一つの塊であり、その現存量は143.8g-dryで、694枚の木の葉だけで形成された特殊な環境における水生昆虫群集である。なお、流水の採取時にD型ネットに流れ込んだ河床礫間の落葉落枝の現存量は25.4g-dryである。

水質は水温が8.0℃、pH 8.0、DO 10.4mg/l、COD 0.5mg/l以下、総窒素0.20mg/l及び総磷が0.005mg/lであり、清冽な水質である。

2 摂食機能群による群集構造

水生昆虫の摂食機能群による流水とリーフパックの群集構造を表1に示す。また、個体数及び現存量による第一から第三優占タクソンと、その相対優占率を表2に示す。

流水では41タクサ、342個体が出現し、その現存量は1080.5mg-dryであった。摂食型別で最も多いのは、グレイザーで18タクサ、171個体出現したが、現存量ではコレクターが702.3mg-dryと多く、ヒゲナガカワトビケラが全体の60.7%を占めた。

リーフパックでは24タクサ、720個体が出現したが、現存量は289.5mg-dryで、流水の群集構造に比べ、個体数は多いが、出現タクサと現存量は少なく、出現し

表1 摂食機能群による群集構造

摂食型	流 水			リーフパック		
	タクサ	個体数	mg-dry	タクサ	個体数	mg-dry
シュレッター	4	19	9.2	3	52	30.7
コレクター	8	102	702.3	4	281	155.3
グレイザー	18	171	62.5	10	351	45.6
プレディター	11	50	306.5	7	36	57.9
計	41	342	1080.5	24	720	289.5

表2 流水とリーフパックの優占タクサ

個 体 数		現 存 量	
流 水	リーフパック	流 水	リーフパック
トゲマダラカゲロウ	ユスリカ spp.	ヒゲナガカワトビケラ	ヒゲナガカワトビケラ
19.9%	35.7%	60.7%	51.4%
ヒゲナガカワトビケラ	クロカワゲラ	トウゴウカワゲラ	トウゴウカワゲラ
12.0%	26.5%	13.2%	15.6%
ヤマトビケラ	ユビオナシカワゲラ	カミムラカワゲラ	コカクツツトビケラ
9.4%	9.0%	12.5%	10.1%

たタクサの多くは小型の若令幼虫である。特に、水生昆虫でも小型のユスリカ科が個体数で35.7%を占め、第一優占タクソンとして出現している。摂食型別で最も多いのは、グレイザーで10タクサ、351個体出現したが、現存量ではコレクターが155.3mg-dryと多くヒゲナガカワトビケラが全体の51.4%を占めた。

流水の瀬とリーフパックの出現タクサ数、個体数及び現存量は表1に示すように異なる。しかし、摂食型による個体数と現存量の群集構造は、図1に示すように比較的類似している。

一般的に、落葉落枝などの有機物が供給源となる溪流域ではシュレッダー（落葉破碎食者）が卓越的に出現するように考えられている^{1,2)}。しかし、個体数ではカゲロウ目などのグレイザーとヒゲナガカワトビケラなどのコレクターが占める割合は比較的大きく、現存量ではヒゲナガカワトビケラなどのコレクターが占める割合は大きい。

シュレッダーのコカクツツトビケラは、流水で10個体と少ないが、巢の組成は大部分が葉で出来ており、4令後半から5令の終令幼虫である⁴⁾。一方、リーフパックでは47個体出現し、巢の大部分は砂で出来ていることから、2令から4令の若令幼虫である⁴⁾。

特に、リーフパックに定着している水生昆虫は、個体数でコレクターのユスリカ科が第一優占タクサであり、グレイザーのクロカワゲラ、ユビオナシカワゲラが第二、三優占タクサとして出現しており、これらはすべて小型の種類である。このことは、リーフパックの葉と葉の間に付着する藻類と、そこに溜まる懸濁態の有機物及び微生物³⁾などを摂食し、外敵から身を守っていることが考えられる。しかし、トウゴウカワゲラなどのプレディターも生息しており、現存量で約20%を占めている。

ま と め

河川の有機汚濁及び富栄養化が問題となる現在、水生昆虫が川の有機物動態に果たす役割は大きい。そこで、源流域において落葉が重なり合ったリーフパック

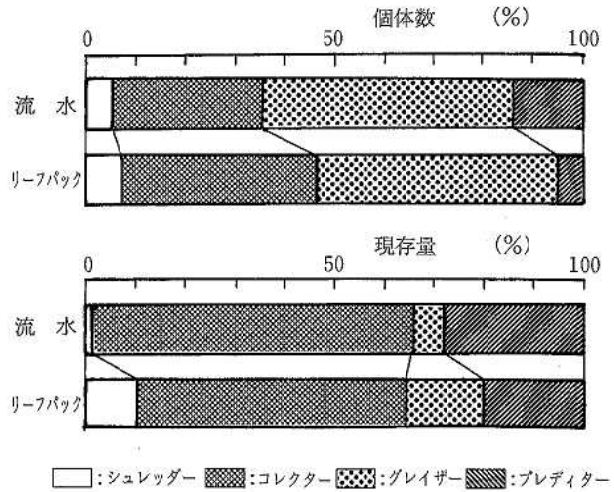


図1 流水とリーフパックの摂食型による割合

と瀬の異なった二つの生息環境における水生昆虫の摂食機能からみた群集構造について調査した結果、次のことが明らかになった。

1. リーフパックの群集構造は流水に比べ、個体数は多いが、出現タクサと現存量は少ない (表1)。
2. 流水とリーフパックの個体数及び現存量の摂食機能群による群集構造は、比較的類似している (表1 & 図1)。
3. リーフパックに定着している水生昆虫は、小型の種類又は若令幼虫であり、葉と葉の間の藻類や懸濁有機物などを摂食することから、グレイザーとコレクターの個体数が多い (表2 & 図1)。

参 考 文 献

- 1) 谷田一三: "生き物から水環境をみる", 第31回日本水環境学会セミナー講演資料集, p. 53 (1997).
- 2) R.W.Merritt, K.W.Cummins: "An introduction to the Aquatic insects of North America." p. 74 (1996), (Kendall-Hunt Pub. Co.).
- 3) 小田泰史, 杉村継治: 全国公害研究会誌, 15, 169, (1990).
- 4) Tomiko ITO: Kontyu, Tokyo, 46, 574 (1978).

8) 平成7年度地下水質詳細調査結果について

廣畑 昌章 松崎 達哉* 藤田 一城 小笹 康人* 松岡 良三

はじめに

硝酸性窒素（以下 NO_3^- -N）は揮発性有機塩素化合物とは根本的に異なり煮沸等のような簡便な方法による除去は不可能であり、飲用に供していた地下水が NO_3^- -N 汚染を受けた場合、深井戸への転換及び上水道敷設など経済負担が大きい。しかも、 NO_3^- -N 汚染に対する対策は、肥料の減肥など、窒素供給源からの窒素負荷の軽減化が主流であり、揮発性有機化合物等に比較して汚染地域が広範囲に及ぶこと、さらには NO_3^- -N 回収の技術は考案されているものの、経費など様々な制約を受けることから、現段階では汚染された地下水の浄化に対する有効な手段はないとされている。そのため、現在の熊本県下の地下水の NO_3^- -N 汚染の状況を把握し、早急に所要の対策を検討、実施していくことが必要である。

そこで、平成元年から平成6年にかけて熊本県が行った地下水質調査¹⁾において、 NO_3^- -N が水道水質基準（10mg/l）を超過した井戸のある地区及び基準以内であるが比較的高濃度（8mg/l 程度）を示した井戸のある地区を対象に、汚染の平面的な拡がりを把握するための調査を行ったので報告する。

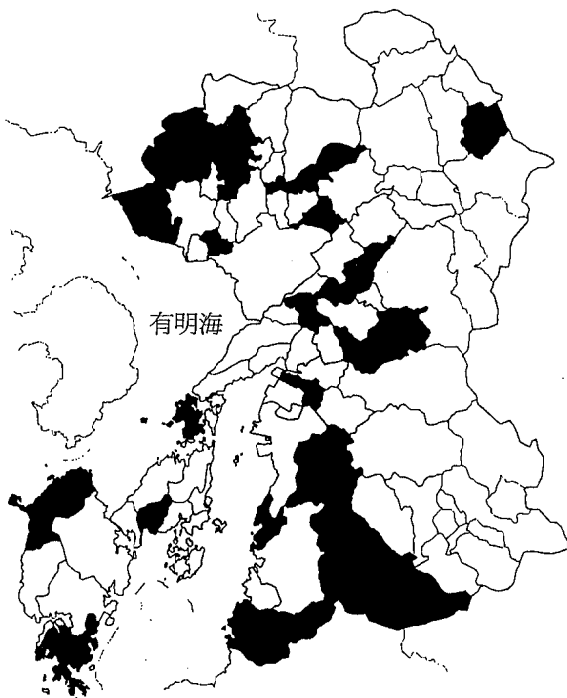


図1 調査市町村（黒塗り部分）

* 現熊本県環境生活部環境保全課

調査期間及び地域

調査は平成7年9月～10月と平成8年2月の2回に分けて行った。調査地域は平成元年から平成6年にかけての地下水質調査において NO_3^- -N が高濃度に検出された井戸のある市町村の中で、平成6年度現在、汚染機構解明調査を行っている地区のある市町村及び熊本市を除いた29市町村について、 NO_3^- -N が高濃度に検出された井戸を中心にその周辺に位置する井戸を含めた46地域428地点である。このうち、当研究所で入手した44地域403地点の検体について分析を行った。図1に調査地域のある市町村を示した。

調査項目及び測定方法

各項目の分析方法は次のとおりである。pH：ガラス電極法。電気伝導度（EC）：ECメーター。 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} ：イオンクロマトグラフ法。 HCO_3^- ：硫酸滴定法によるpH4.3アルカリ度から計算。 SiO_2 ：モリブデン黄法。

結果及び考察

各地区ごとの NO_3^- -N 濃度の平均値、最高値及び汚染地点数を表1に示した。調査403地点中58地点が水道水質基準の10mg/lを超過しており全体の14.4%にのぼった。今回の調査地域の井戸水中に高濃度の NO_3^- -N が含まれることが明らかである。 NO_3^- -N 濃度の最高値を示したのはOY町の38.2mg/lであった。次いで同町の25.7mg/l、AO市の24.8mg/l、SM町の24.1mg/l及び24.0mg/l、TS町の22.7mg/lであった。

次に調査地区別平均値をみると10mg/lを超過したのは、OY町：16.3mg/l、MH町：10.6mg/l及びSM町：10.5mg/lの3地区である。特にOY町は調査7地点中、10mg/lを超過した井戸が6地点であり、最高濃度は38.2mg/lと非常に高濃度の NO_3^- -N が含まれていることが分かった。また、調査地点数の少ないMH町を除き、SM町は調査6地点中、10mg/lを超過した井戸が2地点、NK町Aは調査10地点中、4地点とそれぞれ高い検出率であった。

また少なくとも1地点以上の汚染井戸が確認された地区は29市町村44地区中、22市町村27地区にのぼる。

次に調査した403地点のトリリニアアースダイアグラム

表1 各地区の地点数, 調査日, 硝酸性窒素濃度
 平均値及び最高値, 汚染地点数

市町村名	地区	地点数	調査日	NO ₃ ⁻ -N 平均値 (mg/l)	NO ₃ ⁻ -N 最高値	汚染地点数
MK町	A	23	H 7. 9.27	3.8	9.2	0
NK町	A	10	H 7. 9.25	10.0	14.3	4
	B	10	H 7. 9.25	5.0	12.3	3
YG市	A	7	H 7.10. 4	4.8	13.9	1
AO市	A	12	H 7. 9.26	3.4	8.0	0
	B	19	H 7. 9.27	8.2	24.8	5
	C	16	H 7.10. 2	5.1	11.7	4
	D	17	H 7.10.11	4.1	6.1	0
KS町	A	6	H 7. 9.26	7.8	15.4	1
	B	7	H 7. 9.26	3.5	11.6	1
	C	6	H 7. 9.26	7.0	13.6	2
KO町	A	8	H 7.10.13	7.1	10.1	1
	B	16	H 7.10.13	2.2	4.6	0
NG町	A	8	H 7.10.11	6.4	15.2	1
KK村	A	12	H 7.10. 4	7.3	16.0	3
TM町	A	24	H 7.10. 5	7.1	16.8	4
SS町	A B	2	H 7. 9.28	5.8	9.1	0
NN村	A	17	H 8. 2.16	4.5	11.5	1
TS町	A	11	H 7.10.12	7.5	22.7	2
	B	8	H 7.10.12	3.7	15.0	1
KY町	A	2	H 7. 9.28	3.4	3.9	0
MF町	A	6	H 8. 2. 5	3.4	6.5	0
JN町	A B	6	H 8. 2. 5	4.6	13.3	1
CO町	A	20	H 8. 2.15	6.9	15.0	3
TM町	A	15	H 8. 2.14	4.3	14.8	1
RH町	A	24	H 8. 2. 7	5.9	19.1	4
MH町	A	2	H 8. 2.19	10.6	13.0	1
SM村	A	4	H 8. 2.19	4.6	6.8	0
TU町	A	9	H 8. 2.15	3.0	11.1	1
	B C	5	H 8. 2.15	3.2	9.4	0
KM村	A	1	H 8. 2.21	6.0	6.0	0
MM市	A	5	H 8. 2. 8	5.4	12.5	1
HY市	A	18	H 8. 2.14	2.9	6.6	0
	C	6	H 8. 2.14	3.0	11.1	1
OY町	A	7	H 8. 2. 7	16.3	38.2	6
SM町	A	6	H 8. 2.22	10.5	24.1	2
IW町	A B	6	H 8. 2.16	5.6	14.1	1
RH町	A	10	H 8. 2. 9	4.7	12.2	2
	B	8	H 8. 2. 9	2.4	6.2	0
UB市	A	4	H 8. 2. 7	4.0	8.2	0
合計又は全平均		403	—	5.5	—	58

を図2に示した。大部分がアルカリ土類非炭酸塩型及びアルカリ土類炭酸塩型に含まれた。今回は、SO₄²⁻+Cl⁻にNO₃⁻を重ねて表示した。調査地点の約60%がアルカリ土類非炭酸塩型を示し、一般的地下水とされるアルカリ土類炭酸塩型よりも多かった。また、高濃度のNO₃⁻を含む地点の大部分がアルカリ土類非炭酸塩型に含まれた。

イオン別に見ると、陽イオンに対し陰イオンの方がばらつきが大きいことが分かる。すなわち、陽イオンでは各成分Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺+K⁺がほぼ同比率で含ま

れる地点が多いのに対し、陰イオンではCl⁻の比率が約20%で他の陰イオンの成分比率が大きく変化する地点が多い。

次に表2に主要項目の相関係数を示した。一般にNO₃⁻とSO₄²⁻, Ca²⁺及びMg²⁺との相関が大きければ、無機化学肥料による汚染の可能性が高いことが知られている²⁾。しかし、今回の調査においてはそれぞれ0.28, 0.29及び0.41と相関は小さかった。さらに、NO₃⁻-N濃度が8.0mg/l以上を示した88地点についてのNO₃⁻とSO₄²⁻, Ca²⁺及びMg²⁺との相関もあまり大きくはなかった。この理由として、NO₃⁻-N一つにしてもその負荷源は生活排水、農業施肥など少なくな、性質の異なる負荷源を区別せずに相関係数を算出したことによるものと考えられる。

一般に、NO₃⁻-N汚染に伴いpHが低下することが知られているが²⁾、NO₃⁻とpHとの相関は-0.16と小さく、またNO₃⁻-N濃度8.0mg/l以上を示した88地点のpHの平均値は6.91であり、8.0mg/l未満を示した残り315地点の平均値6.95と変化はなかった。また、このpH値は、植木³⁾の報告した熊本県全域を網羅する地下水全2282試料のpHの平均値6.75に比較してほぼ同じような値である。

さらに、一般にNO₃⁻-Nによる地下水汚染の場合、井戸深度が増加するに従い、NO₃⁻-N濃度が減少する傾向が見られる^{2,4)}。しかし、今回の調査においては顕著な傾向は見られなかった。これは取水帯水層の深度、層厚及び分布状況が各地点ごとに異なること、さらにはボーリング井戸の場合、取水している帯水層が複数である可能性があることに起因するものと考えられた。

また他の水質項目についてNO₃⁻-N濃度8.0mg/l以上を示した地点のみの濃度相関をみたが、電気伝導度に若干の増加が見られた以外に、著しく相関が上昇した項目は見られなかった。今回は調査地域を県下全域に設定したため、調査地域すべてが同一の地質を持ってはおらず、地域ごとの地質の違いが大きく反映されたことによるものと考えられる。なお、NO₃⁻-N濃度8.0mg/l以上の地点と8.0mg/l未満の地点のECの平均値はそれぞれ、308μS/cm及び230μS/cmであった。NO₃⁻-N濃度8.0mg/l以上の地点の方が、8.0mg/l未満の地点よりも若干大きな値を示しており、NO₃⁻-N濃度の増加に伴い溶存イオン成分の増加が見られる。

各調査地区ごとに井戸の有無等、調査井戸数に制限を受け、また調査範囲が狭い等の問題があり、汚染の拡がりを把握できた地区は少ないが、いくつかの地区においては汚染状況の把握が可能であった。ここでは、

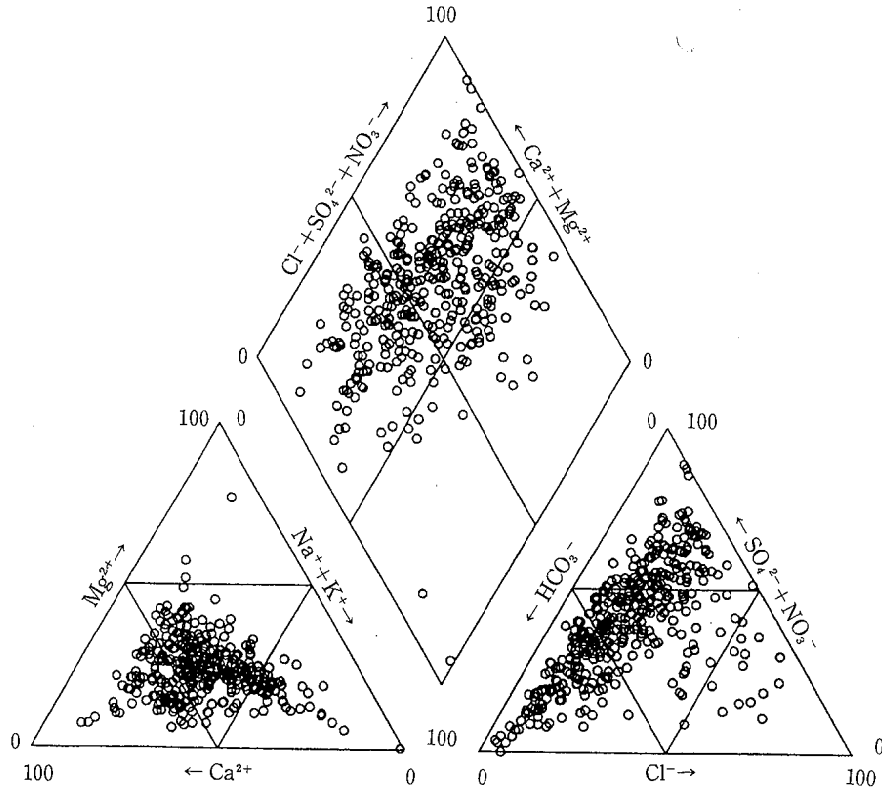


図2 全調査地点の地下水質組成図

汚染の拡がりが見られる地域と局所的な汚染であると考えられる典型的な例として県北部に位置するAO市の2地区を挙げた。

まずAO市A地区の調査地点のヘキサダイアグラムを図3に示した。AO市A地区は平成元年から3年度の調査において最高濃度 (NO₃⁻-N : 49.5mg/l) を示した井戸のある地域である。最高濃度を示した井戸は既に使用を中止してあったため今回は調査は行わなかった。調査12地点中最高濃度を示したのは、No.8

の8.0mg/lであり、10mg/lを超過した井戸も見られなかった。また、平均は3.4mg/lと低く調査40地域中8番目に低い値であった。これらのことから、現時点ではこの地区の汚染は局所的であると考えられる。

次に、AO市B地区の調査地点のヘキサダイアグラムを図4に示した。調査19地点中最高濃度を示したのは、No.14の24.8mg/lであり、次いでNo.12の20.5mg/l、No.9の18.7mg/lである。また平均は8.2mg/lであり、調査40地域中5番目に高い値で

表2 主要項目の相関係数

	水温	SiO ₂	pH	EC	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
水温	—	0.20	0.02	0.00	-0.03	-0.15	-0.01	0.06	-0.01	-0.06	-0.02	0.13
SiO ₂	0.18	—	-0.01	-0.11	-0.13	0.27	-0.18	0.01	-0.05	-0.19	-0.14	0.10
pH	0.14	0.06	—	0.32	0.19	-0.07	0.35	0.22	0.70	0.02	-0.05	-0.16
EC	-0.02	-0.13	0.29	—	0.66	0.23	0.74	0.01	0.62	0.66	0.03	0.31
Na ⁺	-0.15	0.14	0.10	0.64	—	0.23	0.24	0.24	0.49	0.70	0.28	0.01
K ⁺	-0.09	0.20	0.07	0.23	0.38	—	0.09	0.14	0.09	0.30	0.10	0.14
Ca ²⁺	-0.01	-0.19	0.38	0.75	0.48	0.14	—	0.57	0.56	0.36	0.61	0.29
Mg ²⁺	-0.10	-0.19	0.24	-0.19	0.03	-0.07	0.33	—	0.43	0.39	0.52	0.41
HCO ₃ ⁻	0.03	-0.09	0.77	0.55	0.30	0.25	0.67	0.46	—	0.15	0.11	-0.10
Cl ⁻	-0.02	-0.13	0.04	0.64	0.74	0.26	0.42	0.08	0.19	—	0.30	0.08
SO ₄ ²⁻	-0.12	0.00	-0.02	0.61	0.46	-0.06	0.56	0.39	0.14	0.20	—	0.28
NO ₃ ⁻	-0.18	-0.11	-0.30	0.42	0.11	0.02	0.33	0.34	-0.19	0.18	0.41	—

上段：全地点 (n=403, r=0.128 (P<0.01), r=0.098 (P<0.05))

下段：NO₃⁻-N≧8.0mg/ 地点 (n=88, r=0.273 (p<0.01), r=0.210 (P<0.05))

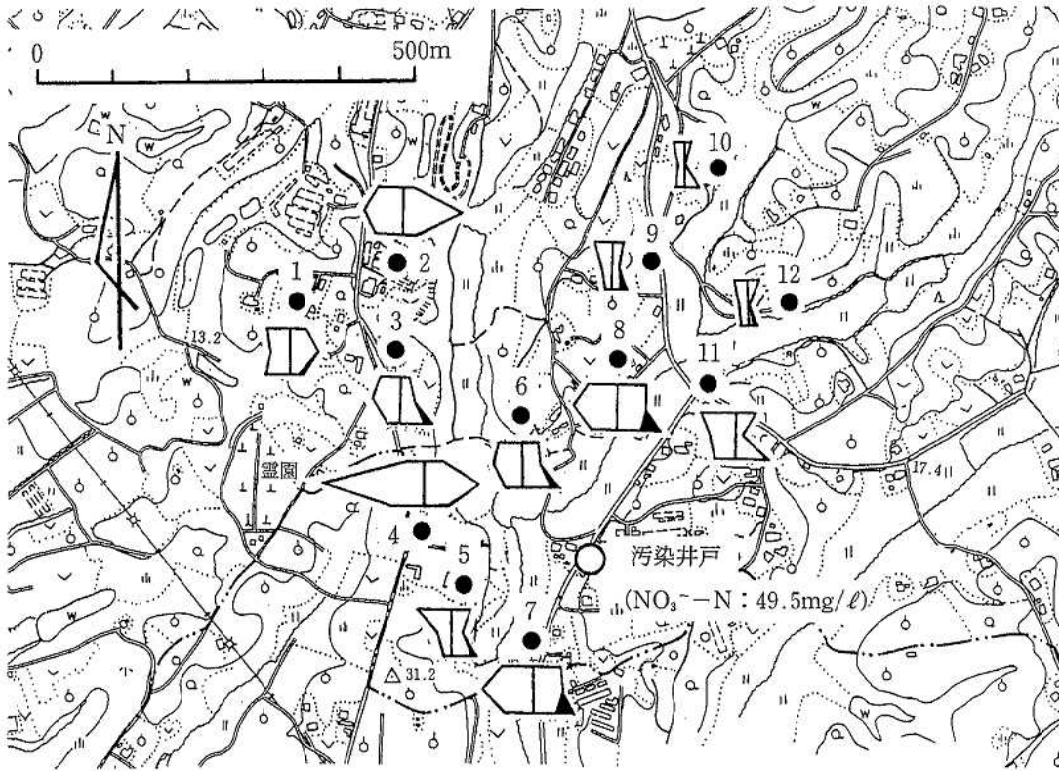


図3 AO市A地区各調査地点の水質組成

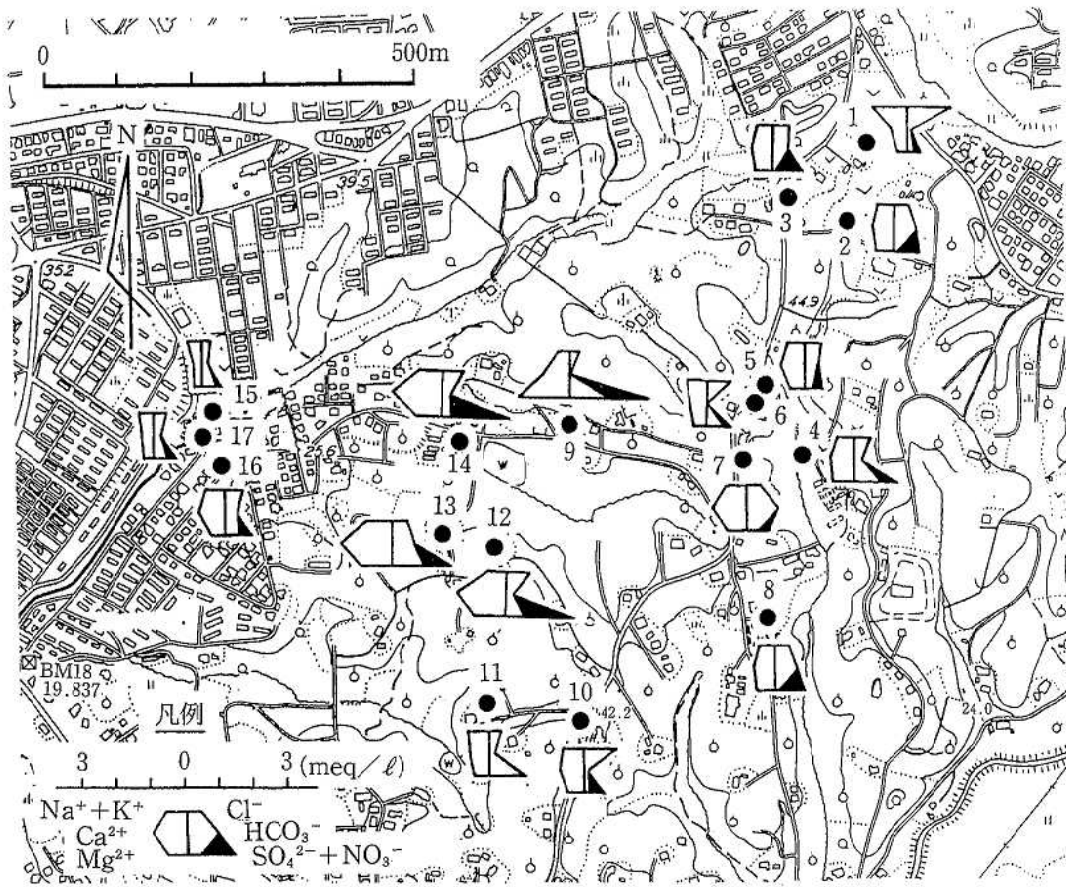


図4 AO市B地区各調査地点の水質組成

あった。19地点中5地点が10mg/lを超過しており、汚染に拡がりが見られた。

このAO市の2つの地区のNO₃⁻-Nによる地下水汚染の機構については、今回の調査では明らかにできなかった。しかし、当該地域の地下水の流動方向・土地利用の状況・取水帯水層の確認などの調査により、このAO市の2つの地区のNO₃⁻-Nによる地下水汚染機構の違い(局所的であるか、汚染に拡がりが見られるか)を明らかにできるものと考えられる。

ま と め

平成元年から6年にかけての地下水質調査において、NO₃⁻-Nが水道水質基準を超過あるいは基準以内であるが比較的高濃度(8.0mg/l程度以上)を示した井戸周辺46地区428地点のうち44地区403地点を対象に、汚染の平面的な拡がりを把握するための調査を行った。その結果、次のことが明らかとなった。

1. 調査403地点中58地点が水道水質基準の10mg/lを超過しており全体の14.4%にのぼった。NO₃⁻-N濃度の最高値を示したのはOY町の38.2mg/lであった。次いで同町の25.7mg/l, AO市の24.8mg/l, SM町の24.1mg/l及び24.0mg/l, TS町の22.7mg/lであった。
2. OY町は調査7地点中、10mg/lを超過した井戸が6地点であり、高い検出率となった。平均は16.3mg/l, 最高濃度は38.2mg/lと非常に高濃度のNO₃⁻-Nが含まれていることが分かった。また、SM町及びNK町Aでも高い検出率となった。
3. 各調査項目とNO₃⁻-Nとの相関は小さく、さらにNO₃⁻-N濃度8.0mg/l以上を示した地点についての相関をみたが、電気伝導度に若干の増加が見られた

以外に、著しく相関が上昇した項目は見られなかった。この理由として、地域ごとの地質の違いが大きく反映されたこと、性質の異なる負荷源を区別しないこと、多くの調査井戸における取水帯水層が不明確であること等が考えられた。

4. 汚染の拡がりが見られる地域と局所的な汚染であると考えられる典型的な例として県北部に位置するAO市の2地区を挙げた。

最後に熊本県は、平成元年度から3年度までの地下水質概況調査、地下水質測定計画に基づく平成6年度の追跡調査及び平成4年度からの定点調査など地下水質の保全を図るため地下水質の調査を行っているが、必ずしも県下全域のすべての地点を網羅しているとは言い難く、さらに高濃度のNO₃⁻-Nを含む井戸が発見される可能性は否定できない。そのため、より正確な地下水質の現状を把握するため、今後も調査を継続する必要がある。

なお、この調査結果を基に熊本県は平成8年度、AO市を調査地域に選定し、硝酸性窒素による地下水質汚染機構解明調査を行っている。

文 献

- 1) 熊本県環境公害部環境保全課：環境対策特別委員会報告(1995)。
- 2) 環境庁水質保全局水質管理課・土壌農薬課：“土壌・地下汚染と対策”(1996)、((社)日本環境測定分析協会)。
- 3) 植木 肇：熊本県保健環境科学研究所報, 24, 36 (1994)。
- 4) 植木 肇：熊本県衛生公害研究所報, 16, 25 (1986)。

9) 飲用地下水からの硝酸性窒素除去の実験

—イオン交換樹脂を用いた家庭用浄水器の検討—

松崎 達哉* 廣畑 昌章 藤田 一城 松下 裕 松岡 良三

はじめに

近年、硝酸性窒素による地下水汚染が各地でみられ、健康への被害が懸念されている。硝酸性窒素は、水道法に基づく水道水水質基準があり、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素として10mg/l以下となっている。WHO (国際保健機構) が1971年に制定した「飲用水に関する国際基準3版」では、硝酸性窒素濃度が10mg/l以上になると、小児や子供においても、メトヘモグロビン血症を生ずる危険性を示唆している。特に乳幼児がこの症状を呈した場合、ブルーベビーといわれる。乳児メトヘモグロビン血症は、北米・ヨーロッパで1946年以来、約2000例の報告があり7~8%が死亡しており、実際にはこの10倍の患者発生が推測されている。日本では、飲用水を原因とするメトヘモグロビン血症の報告はないが、アジアでは韓国での症例が報告されており、将来日本での、健康被害が懸念されている¹⁾。

現在、熊本県では、飲用地下水の概況調査(平成1~3年度)の結果、4.51%の井戸において硝酸性窒素の飲用基準を超過しており、早急な対策が求められている。特に、水道普及が遅れている地域では、飲用水を自家の井戸に依存しており、汚染された場合代替飲用水の確保は困難である²⁾。また、これまでは、簡便な硝酸性窒素の除去方法がなく、浄化方法の確立が急務であった。

硝酸性窒素の除去技術としては、陰イオン交換のイオン交換樹脂を用いた方法が知られてはいたが、あくまでも水道水源用であり、処理コストが非常に高いため実用化には至っていない。今回、著者らは、イオン交換樹脂を使った家庭用浄水器を開発中のメーカーの協力を得て、硝酸性窒素濃度が基準を超過している井戸を持つ家庭に浄水器を設置し、一般生活で使用してもらいその水質の変動と除去効果について検討を行った。

調査項目、測定方法及び測定期間

井戸諸元、水温は現地にて測定

pH, EC: pHメーター及び電導度計

陽イオン(Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺)及び陰イ

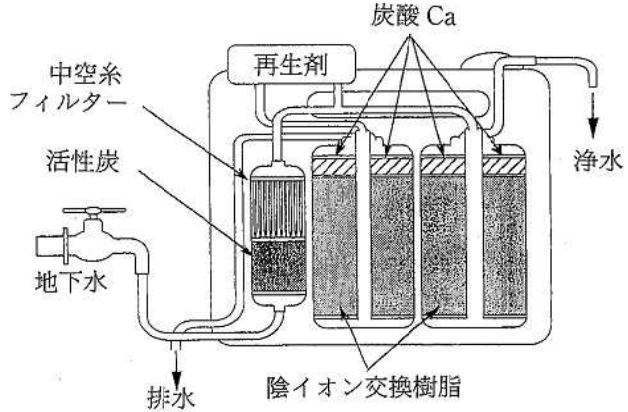


図1 構成図

表1 仕様及び運転条件

窒素除去性能	除去率95%以上
浄化水量	原水濃度 20mg/l時250 以上
通水条件	2.6 l/min以上 (100kPa)
再生条件	食塩150g
硫酸イオン濃度	50mg/l以下
遊離炭酸濃度	50mg/l以下

オン (Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻): イオンクロマトグラフ法

HCO₃⁻: 中和滴定法によるpH4.3アルカリ度から計算
測定地点は、硝酸性窒素濃度が10mg/lを超過し水道がなく、主としてその井戸を飲用水として使用している家庭を選択した。

平成8年9月から平成9年2月まで6ヶ月間、毎月井戸原水と浄水器を通した浄水を3地点において測定。

浄水器の構成

浄水器の構成図を図1に、また仕様及び運転条件を表1に示す。

ろ材構成は、粒状活性炭、中空糸膜フィルター、陰イオン交換樹脂、炭酸カルシウム粒よりなり、陰イオン交換樹脂再生剤として食塩(NaCl)を使用した。また、陰イオン交換樹脂は充填カートリッジを2本使い、積算流量により通水量を管理し、手動切り替えにより再生操作を行う。すなわち、1本が、通水中には他の1本の陰イオン交換樹脂に食塩水が流れ再生洗浄を自動的に行えるようになっている。除去方法としてイオン交換法を用いているので、樹脂のイオン選択特

* 現熊本県環境生活部環境保全課

表2 測定結果

採水月	H 8. 9						H 8.10					
	A		B		C		A		B		C	
採水地点名	原水	浄水	原水	浄水	原水	浄水	原水	浄水	原水	浄水	原水	浄水
原水・浄水	原水	浄水	原水	浄水	原水	浄水	原水	浄水	原水	浄水	原水	浄水
pH	5.1	4.9	6.2	5.9	6.1	5.8	5.6	5.4	6.3	6.3	6.2	6.0
EC (μ S/cm)	286	304	356	464	310	328	322	354	342	390	314	322
Na ⁺ (mg/ℓ)	12.85	12.88	14.13	22.51	14.10	16.34	13.19	13.19	14.56	14.36	15.31	15.49
K ⁺ (mg/ℓ)	1.34	1.38	2.57	2.93	1.31	1.58	1.60	1.62	2.95	3.08	1.58	1.60
Ca ²⁺ (mg/ℓ)	17.27	17.44	26.27	27.68	19.84	18.87	23.97	25.14	29.44	29.98	25.00	24.20
Mg ²⁺ (mg/ℓ)	8.10	8.02	10.09	10.55	7.36	6.91	10.26	10.12	11.14	11.22	8.91	8.63
Cl ⁻ (mg/ℓ)	20.23	81.03	15.73	111.44	18.69	90.49	23.17	95.66	16.42	92.18	21.30	72.95
HCO ₃ ⁻ (mg/ℓ)	1.0	0.4	29.2	3.9	20.1	3.2	4.7	1.7	31.1	22.1	24.5	9.9
SO ₄ ²⁻ (mg/ℓ)	15.87	0.18	42.72	<0.05	16.01	<0.05	19.88	0.13	44.57	<0.05	19.37	<0.05
NO ₃ ⁻ -N (mg/ℓ)	15.90	0.07	10.58	不検出	11.06	不検出	18.89	0.31	11.07	0.15	12.17	1.11
硝酸性窒素除去率(%)		99.6		100.0		100.0		98.4		98.6		90.9

採水月	H 8.11						H 8.12					
	A		B		C		A		B		C	
採水地点名	原水	浄水	原水	浄水	原水	浄水	原水	浄水	原水	浄水	原水	浄水
原水・浄水	原水	浄水	原水	浄水	原水	浄水	原水	浄水	原水	浄水	原水	浄水
pH	5.7	5.4	6.2	5.9	6.0	5.6	5.5	5.4	6.2	5.9	6.1	5.0
EC (μ S/cm)	278	326	324	374	276	304	292	322	352	400	316	376
Na ⁺ (mg/ℓ)	13.53	13.46	14.49	14.69	16.50	15.98	12.75	13.14	14.14	14.74	14.95	18.62
K ⁺ (mg/ℓ)	1.76	1.57	2.99	3.01	1.68	1.62	1.83	1.80	2.93	3.06	1.56	1.67
Ca ²⁺ (mg/ℓ)	23.13	23.39	28.92	29.08	20.08	22.21	19.21	21.53	28.87	29.09	24.72	25.03
Mg ²⁺ (mg/ℓ)	10.08	10.10	11.17	11.18	7.76	8.29	9.37	9.51	11.17	11.10	8.96	8.96
Cl ⁻ (mg/ℓ)	23.53	89.97	16.75	93.56	22.33	84.73	22.29	78.05	17.42	87.91	22.39	99.18
HCO ₃ ⁻ (mg/ℓ)	5.4	1.7	29.9	8.7	13.2	2.5	2.6	2.1	29.1	9.4	23.0	0.4
SO ₄ ²⁻ (mg/ℓ)	20.17	0.09	40.94	0.10	12.57	0.06	17.72	<0.05	43.11	0.57	20.08	0.18
NO ₃ ⁻ -N (mg/ℓ)	18.34	0.29	10.81	0.29	13.80	0.40	15.00	0.60	10.86	0.72	11.86	不検出
硝酸性窒素除去率(%)		98.4		97.3		97.1		96.0		93.3		100.0

採水月	H 9.1						H 9.2					
	A		B		C		A		B		C	
採水地点名	原水	浄水	原水	浄水	原水	浄水	原水	浄水	原水	浄水	原水	浄水
原水・浄水	原水	浄水	原水	浄水	原水	浄水	原水	浄水	原水	浄水	原水	浄水
pH	5.6	5.5	6.3	5.7	6.2	5.5	5.5	5.3	6.2	5.8	6.1	5.5
EC (μ S/cm)	290	306	346	390	300	324	278	300	354	460	312	336
Na ⁺ (mg/ℓ)	12.69	12.82	14.37	14.48	15.53	16.95	12.43	12.46	14.52	25.27	15.47	15.58
K ⁺ (mg/ℓ)	1.83	1.92	2.92	3.01	1.58	1.78	2.00	2.03	300	3.27	1.54	1.67
Ca ²⁺ (mg/ℓ)	21.11	21.99	29.88	30.10	24.36	21.89	19.55	20.11	29.90	30.29	25.04	25.20
Mg ²⁺ (mg/ℓ)	9.34	9.28	11.07	11.11	8.68	7.79	9.27	9.18	11.16	11.49	8.88	8.83
Cl ⁻ (mg/ℓ)	22.70	80.77	17.71	103.96	22.60	86.82	21.94	75.52	16.36	109.15	21.96	92.14
HCO ₃ ⁻ (mg/ℓ)	3.5	2.4	33.9	3.5	22.5	1.7	3.2	1.5	31.3	5.8	23.0	1.2
SO ₄ ²⁻ (mg/ℓ)	18.30	<0.05	43.21	0.20	17.91	<0.05	17.30	<0.05	41.21	<0.05	18.14	<0.05
NO ₃ ⁻ -N (mg/ℓ)	15.65	0.51	10.57	0.46	12.65	0.31	14.43	0.45	10.10	0.80	11.77	0.20
硝酸性窒素除去率(%)		96.7		95.6		97.5		96.9		92.0		98.3

アンモニア性窒素 フッ素イオン 亜硝酸性窒素 リン酸イオンは不検出

性より、硝酸イオンより硫酸イオンの方が選択性が高い。このため、この浄水器では硝酸イオンを除去するとともに、硫酸イオンも除去される。また、硫酸イオンの濃度が高い原水の場合には硝酸イオンの除去効率が低下することが予想される。

実験結果及び考察

全ての測定結果を表2に示す。測定結果より硝酸性窒素濃度は、不検出から1.11mg/lの間であった。硝酸性窒素の除去効率は、90～100%となり本浄水器が、非常に効果的であったことが確認された。一般の生活の条件下での半年間の実験期間とも考えあわせると、一般家庭用の浄水器として十分な機能があるものと考えられる。また、硫酸イオンと硝酸イオンが塩素イオンと交換されるため、浄水は、pHの低下と、塩素イオンが増加することが見受けられた。今回の実験では、元々pHが飲用基準を満たしていないA地点は別にして、B、Cの両地点では、浄水器を通した結果pHが水道水の飲用基準(5.8以上8.6以下)を下回った月があった。また、塩素イオンは、今回は飲用基準を超過した例はなかったが、かなりの高濃度になるため注意が必要である。

本浄水器は、炭酸カルシウム粒を入れることにより、pHが下がりすぎないように調整を行っているが、今回の例のように、実際に飲用基準を下回ることがあることがわかった。

検出された陽イオン類(Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})は、浄水器を通過した後も、ほとんど変化がなかった。ただしナトリウムイオンだけが、場合によっては増えた

例があった。これは、ナトリウムイオン濃度の増え方に一様な傾向がみられないことから、再生に使用した食塩のナトリウムイオンが陰イオン交換樹脂中に残存しており、陰イオン交換樹脂を切り替えた時に排出されたものと予想される。

結 論

本浄水器は、硝酸性窒素除去の効率が、90%以上であり、一般家庭用として十分な性能を持つことがわかった。今後、硝酸性窒素による汚染地域での非常に有効かつ現実的な飲用水の確保の手段として、位置付けることができる。pHと塩素イオン濃度については今後の検討課題である。

また、家庭で利用する上での操作性の面で、イオン交換樹脂を再生させる時点で、食塩を入れ流路を切り替える操作を、間違える例もみられたため、この点についても検討が必要である。

謝 辞

今回、快く、モニタリングを受けていただいた、3家族の皆様にご心より感謝いたします。また、貴重な試作品の提供を受けた浄水器メーカー及び、この調査に携わった市町村、保健所の皆様にご感謝いたします。

文 献

- 1) 平田健正：“土壌・地下水汚染と対策”，p.150. (平成8年)，(社団法人日本環境分析協会)。
- 2) 小笹康人，廣畑昌章，吉永敏之，福留清秀，松岡良三：熊本県保健環境科学研究所報，25,35(1995)。

3・4 誌上発表論文抄録

テトラクロロエチレンを含む排水の検討

藤田一城, 廣畑昌章, 松崎達哉*, 小笹康人*, 松岡良三

衛生化学, 43, 59 ~ 63 (1997)

テトラクロロエチレン (PCE) が直接排水に混入して排出される以外に, 気相に排出されその後水相へ移行溶解することにより排出される可能性を検討した。アルミ缶 (25 × 55 × 22cm) をフッ化ビニルフィルムで覆った実験装置の中での気相から水相への移行性を求めた。気相中の濃度と接触時間の条件を整えば, 十分に一度大気中に排出されたPCEが水中に移行しPCE混入排水として排水される可能性があることが示された。

* 現熊本県環境生活部環境保全課

ダイヤルインシステムによる
各部室への直通電話のご案内

(市外局番 0964)

総務課 (代) 23-5771

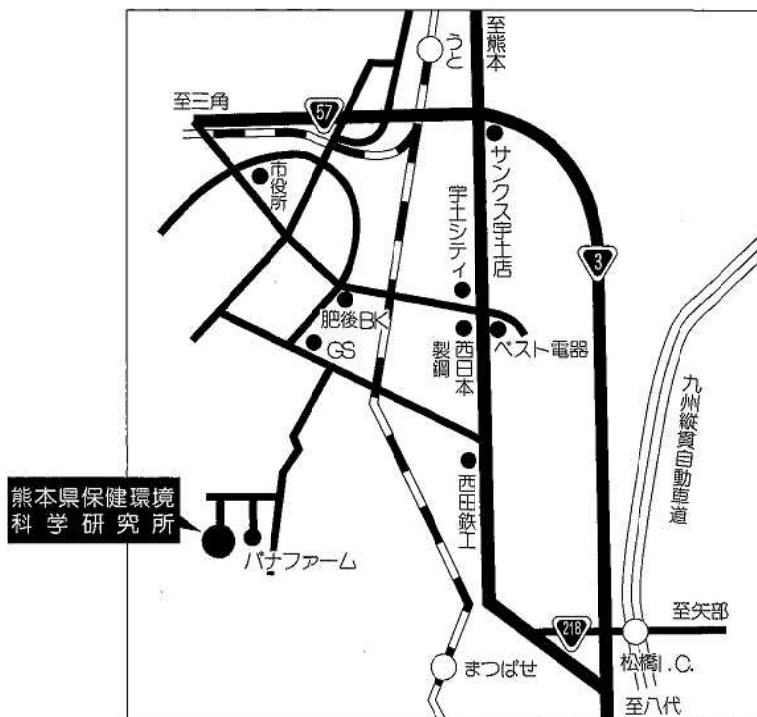
微生物科学部 23-5794

生活化学部 23-5795

大気科学部 23-5924

水質科学部 23-5936

地下水科学室 23-5948



平成8年度版 編集委員
委員長 中村勇久
副委員長 西川順之 渡辺征紀
委員 藤井弘子 西村浩一 小出圭子
北岡宏道 小田泰史 藤田一城

熊本県保健環境科学研究所報

平成8年度 第26号

1996

平成9年10月27日発行

編集発行 熊本県保健環境科学研究所

〒869-04

熊本県宇土市栗崎町1240-1

TEL (0964) 23-5771 (代)

FAX (0964) 23-5260

印刷所 (資)下田印刷

熊本県下益城郡松橋町古保山3511

TEL (0964) 32-3131