

福井県の湖沼における有機物の 新たな指標による評価と浄化に関する研究（第3報） —北潟湖に流入する有機物の特性評価—

保月勇志・吉舎直輝・大久保香澄・三田村啓太・松永浩美・熊谷宏之

Characterization of Dissolved Organic Matter in Lake Kitagata.

Takeshi HOZUKI, Naoki KISA, Kasumi OKUBO, Keita MITAMURA,
Hiromi MATSUNAGA, Hiroyuki KUMAGAI

1. はじめに

北潟湖では、1970年代の調査開始以降、有機汚濁指標である化学的酸素要求量（COD）が環境基準を超過している。その主な原因として、湖内での一次生産や生物利用性の低い腐植物質の流入が考えられている。前報の三方湖流域の調査において、腐植物質の流入には田植え期の代掻きの影響が強いことがわかったため、今回、北潟湖流域の水田における代掻き後の排水（以下、農業濁水）を対象に、負荷量を推計するとともに、農業濁水について有機物特性を評価した。有機物特性には、有機物の芳香族性の指標となる SUVA（Specific ultraviolet absorbance）を用いた。

2. 方法

2.1 調査水域の概要

2.1.1 観音川

観音川は、北潟湖の中央に流入する河川である。流域には、森林、水田、ゴルフ場、住居等があり、中でも水田は面積約 6 km² と広域を占めている。

試料は、河口から約 0.9 km の地点（以下、観音川下流）および河口から約 6 km の地点（以下、観音川上流）で採水した。

2.1.2 北潟湖

北潟湖は、日本海に繋がる面積 2.1 km²、平均水深 2.1 m の浅い汽水湖である。海の潮汐により塩分が流入するが、下流部にある水門で塩分の流入を制御している。2018~2020 年度間の塩分濃度は、北部：約 200-15000 Cl mg/L、湖心：約 100-3300 Cl mg/L、南部：約 100-2200 Cl mg/L であり、水門の内外で塩分濃度に差がある。北部は海水（約 19,000 Cl mg/L）に近い塩分濃度を示すことがあるが、湖心や南部では、淡水に近い塩分濃度を示す。

調査試料は、以下の 3 地点の表層および下層とした。

○北潟湖北部

湖の下流部に位置する北潟湖北部は、水門の外側にあり海水の流入により水が交換されやすく、また塩分躍層を形成しやすい地点である。COD は比較的 low、近年は環境基準（B 類型：5mg/L）を下回っている。

○北潟湖心

湖の中央部に位置する北潟湖湖心は、水門の内側にあり、観音川河口に近い地点である。水深が浅く、塩分躍層、水温躍層ともに形成しにくい地点である。COD は、漸減傾向であるが環境基準（B 類型）を超過している。

○北潟湖南部

湖の上流部に位置する北潟湖南部は、水が停滞しやすい地点である。COD は北潟湖内でも高くなりやすい地点であり、環境基準（B 類型）を超過している。

2.1.3 水田

北潟湖流域の 3 か所の水田を調査対象とし（図 1）、試料は水田排水を採取した。なお、それぞれの水田で管理者が異なっている。

2.2 調査日と調査地点

2.2.1 農業濁水の負荷量調査

代掻き期

調査日：2020 年 5 月 13 日

調査地点：水田、観音川上流、観音川下流

休耕期

調査日：2021 年 2 月 25 日

調査地点：観音川上流、観音川下流



図 1 調査地点

2.2.2 湖沼調査

観音川下流、北潟湖心は、2018-2020 年度、北潟湖北部、北潟湖南部は、2019-2020 年度に実施した。

調査日：2018 年 4 月 17 日、6 月 4 日、8 月 3 日、10 月 18 日、12 月 6 日

2019 年 2 月 8 日、4 月 4 日、6 月 6 日、8 月 1 日、10 月 10 日、12 月 5 日

2020 年 2 月 7 日、4 月 9 日、6 月 4 日、8 月 6 日、10 月 1 日、12 月 3 日

2021 年 2 月 25 日

3. 結果と考察

2. 3 分析方法

ORP、EC：XYLEM 製 ProDSS により測定した。
SS：昭和 46 年環境庁告示第 59 号に基づく方法により測定した。

他の項目の分析方法は、既報¹⁾のとおりとした。

なお、溶存態は、保持粒子径 0.6 μ m のガラスフィルター（アドバンテック社製 GS-25）によりろ過した後、ろ液を試験に供した。

2. 4 負荷量計算

農業濁水の負荷量を算出するため、次のとおり計算した。

総負荷量＝流域の水田面積×水深×濃度平均×2 回

なお、水田の面積は、北潟湖流域の航空写真から水田と判断された面積から 5.7 km² とした。水深は、各水田の水深を測定した平均値である 5cm とした。代掻きの回数は、荒代掻き、本代掻きの計 2 回とした。

2. 5 SUVA

有機物の特性評価として、単位有機炭素量あたりの 254nm の吸光度（SUVA₂₅₄ (L/mg・m)＝吸光度 254nm/(cm)/DOC(mg/L)×100）を指標として用いた。

2. 6 分解試験

農業濁水について、光酸化分解装置（図 2）を用いた分解試験を行った。光酸化分解装置は、オゾンと紫外線を併用する促進酸化法を採用した装置であり、紫外線の殺菌効果に加えて促進酸化により有機物の低減、脱臭、脱色効果や難分解の薬品の低減を目的に使用される。

試料は、採水翌日まで冷蔵保存したものを使用し、100 μ m ナイロンフィルターを用いてろ過したろ液とした。この試料を光酸化分解装置に注ぎ入れ、20 分後、40 分後、60 分後の処理水を装置下部の排出口から採水した。この処理前後の試料について各有機物指標（TOC、COD、BOD）、吸光度等を分析し、減少傾向を評価した。また、既報により、220nm の吸光度については、硝酸の吸収により過大評価されることから、硝酸の吸光係数 $\epsilon = 0.22(\text{mgN/L})^{-1}(\text{cm})^{-1}$ により補正した¹⁾。

光酸化分解装置の仕様や原理は、既報¹⁾のとおりである。

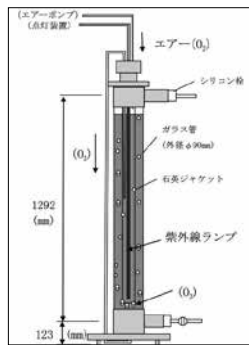


図 2 分解装置

2. 7 用語の説明

TOC：全有機炭素、DOC：溶存態有機炭素、POC：懸濁態有機炭素、COD：化学的酸素要求量、BOD：生物学的酸素要求量、SS：浮遊物質量、Cl：塩化物イオン、TN：全窒素、DN：溶存態窒素、PN：懸濁態窒素、DON：溶存態有機窒素、NO₂-N：亜硝酸態窒素、NO₃-N：硝酸態窒素、NH₃-N：アンモニア態窒素、TP：全窒素、DP：溶存態リン、PP：懸濁態リン、PO₄-P：磷酸態リン、DOP：溶存態有機リン、補正後の単位有機炭素量あたりの 254nm の吸光度：Corr.SUVA₂₅₄、DMg：溶存態マグネシウム、PMg：懸濁態マグネシウム、DAI：溶存態アルミニウム、PAI：懸濁態アルミニウム、DFe：溶存態鉄、PFe：懸濁態鉄、DMn：溶存態マンガン、PMn：懸濁態マンガン

3. 1 負荷量調査

3. 1. 1 各水田の農業濁水の水質

表 1 および図 4 に、農業濁水および観音川の上流および下流の水質の一覧表とグラフを示す。

各水田の農業濁水は、TOC 5.2~6.5mg/L、COD 13mg/L、BOD 2.2~4.7mg/L と有機汚濁指標が高い値を示し、いずれも同程度の値を示した。一方、他の項目には水田によって大きな差があるものがあり、水田の管理方法が異なることが推察された。水田 1 は、アンモニアを主体とした窒素分が顕著に高かった。これは、施肥の影響と考えられる。水田 2 は、浮遊物質量が顕著に高く（SS 140mg/L）、また、懸濁態の有機炭素や、鉄、アルミニウムの濃度が高かった。外観も他と比較し濁っていたことから（図 3）、水田 2 は代掻き作業からほとんど時間をおかず排水したものと考えられた。水田 3 は、顕著に高い濃度を示した項目はなく、3 試料の内では既報において報告した代掻き後 3 日経過した後排水した試料（平均値：TOC:7.6mg/L TN:1.0mg/L TP:0.17mg/L SS:4mg/L）に最も近い水質であり、代掻き後一定程度静置し排水したものと考えられた。

各水田で水質に違いがあることから、施肥や代掻き後の静置時間等の管理方法が異なることが考えられたが、いずれの水田も有機汚濁指標は高値を示した。



図 3 各農業濁水の外観

3. 1. 2 河川への影響の評価

代掻き期と休耕期における河川の水質を比較すると（図 4）、代掻き期の観音川下流において、DOC、POC、DON、DOP の有機物の成分が高い濃度を示した。これらは、農業濁水でも高値を示したことから、農業濁水の影響により、観音川下流の有機物の濃度が上昇したと考えられた。なお、代掻き期の観音川下流では、他に PN、NH₃-N、PP、SS、PAI、DAI、PFe、DFe が高い濃度を示し、農業濁水でも高値を示した。

3. 1. 3 湖への影響の評価

2020 年 6 月から 2021 年 2 月まで、湖において、POC、DOC、DON、DOP の推移を把握するため、有機炭素、窒素、リンの形態別の測定を行った（図 5）。

3.1.2 のとおり、代掻き期は、農業濁水が観音川の有機物濃度を上昇させている状況が確認でき、また、6 月は、農業濁水の影響を受け全有機炭素が観音川で高濃度となる傾向があるが（最終報参照）、湖では、北潟湖南部、北潟湖心、北潟湖北部とも、POC、DOC、DON、DOP の有機物の成分が 6 月に高濃度となる事象は確認できなかった。これは、年間を通して北潟湖の有機物濃度が観音川と比べ恒常的に高いため、流入負荷の影響が見かけ上小さいことが要因と考えられた。

表1 農業濁水および流入河川の上流および下流における各項目の濃度の一覧表

		TOC	DOC	COD	D-COD	BOD	TN	DN	NO ₂ ⁻ -N	NO ₃ ⁻ -N	NH ₃ -N	TP	DP	PO ₄ ⁻ -P
水田1	2020.5.13	6.5	5.7	13	8.7	4.6	7.8	7.2	<0.01	0.10	5.7	0.17	0.036	0.014
水田2		5.4	3.7	13	7.1	2.2	1.3	0.69	0.02	0.21	0.13	0.30	0.078	0.039
水田3		5.2	5.1	13	10	4.7	0.82	0.52	<0.01	<0.01	0.01	0.15	0.061	0.028
観音川上流		0.6	0.5	1.6	1.0	0.3	0.40	0.38	<0.01	0.35	0.01	0.026	0.016	0.015
観音川下流		3.1	2.5	6.3	4.9	1.3	1.3	1.1	0.02	0.69	0.14	0.12	0.053	0.023

(mg/L)

		Mg	DMg	Al	DAI	Mn	DMn	Fe	DFe	ORP	DO	SS	水温	pH	EC
水田1	2020.5.13	2.1	1.9	0.8	0.1	0.39	0.36	2.1	0.3	143	10.8	31	23.4	6.7	21.7
水田2		3.3	2.4	5.3	1.0	0.41	0.28	5.2	0.7	148	8.4	140	25.1	7.3	11.0
水田3		1.2	1.1	1.2	0.3	0.01	0.00	0.7	0.2	103	8.1	22	27.6	7.7	9.6
観音川上流		2.4	2.3	0.1	0.0	0.00	0.00	0.1	0.0	125	10.2	2	12.2	7.3	7.9
観音川下流		2.8	2.8	1.7	0.8	0.12	0.10	2.0	0.7	143	9.6	24	17.3	7.5	12.9

(mg/L) (°C) (mS/m)

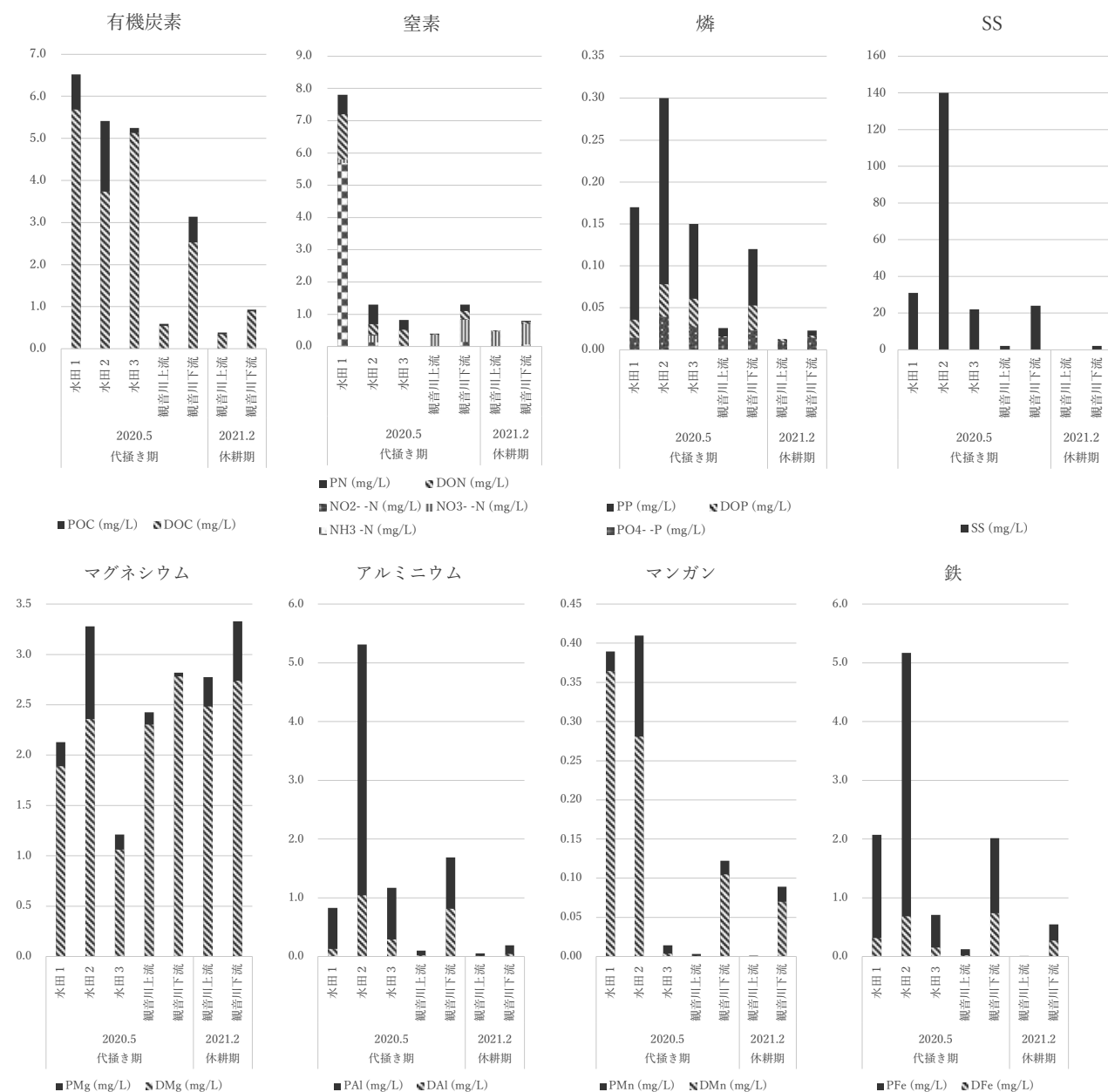


図4 農業濁水および流入河川の上流および下流における各項目の濃度のグラフ

なお、6月は、他の項目においても磷酸が高濃度となった以外は他の時期と比較し顕著な違いは確認できなかった。

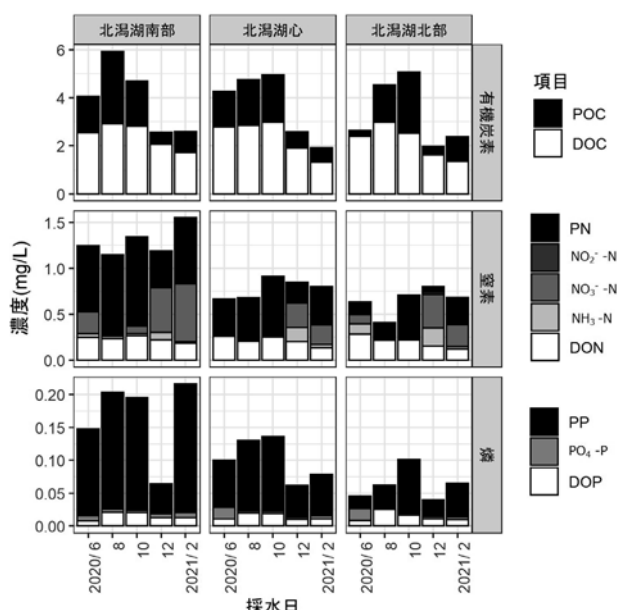


図5 北潟湖における有機炭素、窒素、磷の形態別評価

3. 1. 4 負荷量計算

各水田の水質を平均したものに、水田面積から推計される排出水量を掛けて、流域からの代掻きによる負荷量を算出した(表2)。総排出量は、TOC 3,300kg、TN 1,900kg、TP 120kg であり、また代掻きの期間を 60 日間としたときの 1 日あたりの排出量は、TOC 55kg、TN 32kg、TP 2.0kg 程度と計算された。

第二報の三方湖流域において大きな負荷源と確認された農業濁水の総排出量 (TOC 5,500kg、TN 750kg、TP 130kg、Mg 960kg、Al 520kg、Mn 10kg、Fe 280kg) と比べると、有機炭素の負荷はやや小さいものの湖に対しては、一定の負荷を与えているものと考えられた。なお、金属成分の負荷については、大きいと考えられた。

表2 代掻きによる負荷の総量

	TOC	TN	TP	Mg	Al	Mn	Fe
kg/season	3300	1900	120	1300	1400	160	1500
kg/day	55	32	2.0	22	23	2.7	25

3. 1. 5 溶存有機物の評価

SUVA₂₅₄ は、芳香族性を示す指標であり、高値であれば溶存有機物が芳香族を多く含み、腐植物質の割合が高いことを示す。SUVA₂₅₄ は鉄の吸光度に影響を受けやすいため溶存鉄濃度から SUVA₂₅₄ を補正した Corr.SUVA₂₅₄ を指標に用いた²⁾。

○農業濁水

今回の調査において Corr.SUVA₂₅₄ は、農業濁水で 1.9~7.9 L mg⁻¹m⁻¹ と大きな差があった(表3)。水田1は 1.9 L mg⁻¹m⁻¹ と比較的lowな値を示しており、腐植物質の割合が低いと考えられた。水田2の 7.9 L mg⁻¹m⁻¹ は腐植物質を多く含む試料を測定した既往研究 (~5.3 L mg⁻¹m⁻¹³⁾) の値よりも大きい値を示したが、他の波長(220nm、390nm)も異常に高い吸光度を示し、また溶

存態アルミニウムも高濃度(1.0 mg/L)であることから、溶存態金属類等の夾雑成分の吸光が影響していると考えられ、腐植物質の評価はできなかった。水田3は 3.5 L mg⁻¹m⁻¹ であり、腐植物質の割合が高いと考えられた。なお、水田3は、既報¹⁾において報告した代掻き後3日経過した後排水した試料(3.9~4.1 L mg⁻¹m⁻¹)に近い値を示した。

各水田ともに有機物濃度は高濃度であったが、他の水質の項目には違いがみられ、腐食物質の割合も水田によって異なっていた。

表3 各農業濁水のDOC、吸光度およびSUVA₂₅₄

	DOC (mg/L)	吸光度			SUVA ₂₅₄ (L mg ⁻¹ m ⁻¹)	Corr.SUVA ₂₅₄ (L mg ⁻¹ m ⁻¹)
		390nm	254nm	220nm		
水田1	5.7	0.024	0.131	0.243	2.3	1.9
水田2	3.7	0.123	0.340	0.512	9.1	7.9
水田3	5.1	0.036	0.190	0.314	3.7	3.5

○湖水

北潟湖内のSUVA₂₅₄の推移を図6に示す。時系列で見ると、夏季(8月)に高く、農業濁水が流入する4-6月は低い傾向を示した。農業濁水中の腐植物質が湖に流入することにより湖水の溶存有機物中の腐植物質の割合が増えることを想定していたが、その様子は確認されなかった。

なお、地点別にみると上流部の北潟湖南部で高く、下流部の北潟湖北部で低く、流下に伴い溶存有機物に変質していることが考えられた。上流部で高く、下流部で低い特徴は三方五湖の結果と一致する。

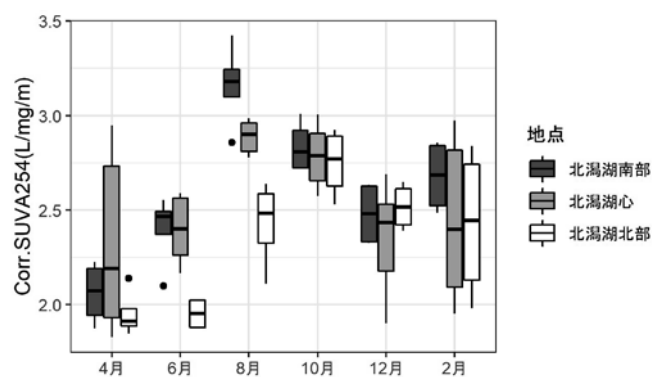


図6 月別の湖内各地点におけるSUVA₂₅₄

3. 2 光酸化分解試験

農業濁水について、光酸化分解試験を行ったところ、T OC(DOC)、COD、BODのいずれの指標も時間経過に従い減少した(図7)。その減少の程度はCOD>BOD>TOC(DOC)の順であり、各指標間で異なる挙動を示した。CODが最も顕著な減少傾向を示したが、過マンガン酸カリウムにより容易に酸化できる化合物が光酸化処理でも酸化し分解されやすいことを示している。反対にTOC(DOC)やBODは60分間処理でも残存することから、生物分解性の高い有機物が光酸化処理でも処理しきれず残存することを示している。なお、水田2のTOC(DOC)は、20分間処理後に値が増加した。これは、分解処理槽の中で、鉛直方向に濃度差が生じ、排出口がある下方にTOC(DOC)が偏ったためと考えられる。

また、吸光度は、220nm、254nm、360nmの波長を測定しており、220nmは単純な二重結合の吸収波長であり、254nmや360nmは、腐植物質に多い芳香族炭素などの、より複雑な構造の吸光波長である。220nm、254nm、360nmいずれの波長も20分間処理で20~40%程度まで減少し、60分間までの減少傾向は220nmよりも254nm、360nmの方が顕著であった。このことから、不飽和炭素は光酸化処理により迅速に分解されやすく、構造が複雑な分子はより分解されやすいことが推察された。

また、栄養塩である窒素や磷の挙動を見てみると、窒素の総量は大きな変動はなかったが、磷は、水田1、2において4割程度に減少した。またイオン態は、硝酸、アンモニア、磷酸が増加したことから、有機物分解により生成されたものと考えられた。

4. まとめ

北潟湖流域の農業濁水について有機物や栄養塩の負荷量や有機物中の腐植物質の割合について調査を行った。

北潟湖流域の農業濁水は、三方湖流域と異なり水田管理方法の違いに起因すると思われる水質の差がみられたが、TOC等の有機汚濁指標は総じて高く、三方湖と同様に、北潟湖に対して一定の負荷を与えていると考えられた。しかし、湖の水質には観音川下流で見られるような代掻き期の明瞭な濃度上昇は認められなかった。これは、観音川に比べて湖の有機物濃度が恒常的に高いためと推察された。

また、三方湖流域と同様に、農業濁水および湖水に腐植物質が認められ、そのDOCに占める割合は湖の下流ほど小さくなっており、流下に伴い溶存有機物に変質していることが考えられた。

また、光酸化分解試験を行い、有機物の顕著な分解を確認した。

謝辞

本研究は、文部科学省「特別電源所在県科学技術振興事業費補助金」により実施したものです。関係者の方々に感謝します。

参考文献

- 1) 保月勇志, 桑野暁, 大久保香澄, 三田村啓太, 上嶋明子, 松永浩美, 熊谷宏之: 福井県の湖沼における有機物の新たな指標による評価と浄化に関する研究(第2報). 福井県衛生環境研究センター年報, 18, 58-64(2020)
- 2) B.A Poulin, J.N. Ryan, G.R. Aiken: Effects of Iron on optical properties of dissolved organic matter. Environ. Sci. Technol.48, 10098-10106(2014)
- 3) J. L. Weishaar, G. R. Aiken, B. A. Bergamaschi, M. S. Fram, R. Fujii and K. Mopper: Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Reactivity of Dissolved Organic Carbon. Environ. Sci. Technol., 37, 4702-4708(2003)

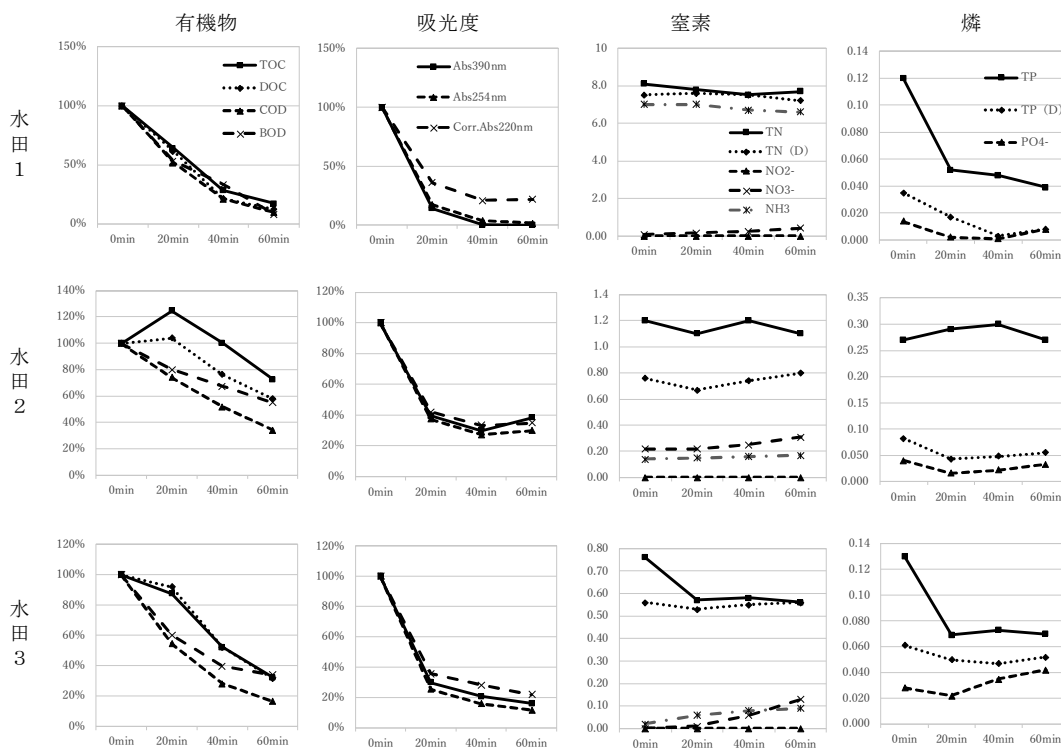


図7 光酸化分解試験における経時的な有機物指標および栄養塩指標の推移