

流域規模での水・物質循環管理支援モデルに関する研究

研究予算：運営費交付金（一般勘定）

研究期間：平 18～平 22

担当チーム：リサイクルチーム

研究担当者：岡本誠一郎、新井小百合

【要旨】

流域開発で必須元素の河川への供給が減少し水生生態系へ影響しているとの懸念があることから、都市雨水・排水由来の必須元素の負荷量の解明及び河川への影響把握と対策の可能性の検討を目標として、河川水及び都市排水の調査を行った。更に詳細な溶解性鉄(D-Fe)及び溶解性ケイ素(D-Si)の化学種分析法の検討を行うため前処理方法の検討を行った。また、生物による必須元素の実際の消費特性を把握するため、藻類培養試験を行い、窒素、リン、鉄、ケイ素の消費状況を確認するとともに、各元素の消費速度を把握した。

その結果、河川、湖沼、下水処理場の D-Fe 及び D-Si 共に季節変動の明確な傾向は見られなかった。濃度が高い処理場を除き下水処理水中の D-Fe 濃度は、放流水中濃度は河川中濃度の半分以下であることが多かったが、放流水中の D-Si 濃度は河川水中濃度と同レベルであった。調査結果をレッドフィールド比で検討すると、河川・湖沼水中では、窒素・リンと比較して D-Fe は相対的に不足する可能性は低いが、D-Si は D-N と比較して相対的に不足する傾向があった。しかし、霞ヶ浦に生息する淡水藻類を対象とした藻類試験による各元素の消費率から推定すると、2006～2007 年の調査結果からレッドフィールド比に対して D-Fe、D-Si 濃度が下回った全ての河川水で、溶解性リン(D-P)が最も不足傾向になりやすいと推定され、D-Fe 及び D-Si の相対的不足が発生する可能性も低いと考えられた。

キーワード：溶解性鉄(D-Fe)、溶解性ケイ素(D-Si)、河川、都市排水、藻類

1. はじめに

近年、流域での開発により溶解性鉄 D-Fe (フミン鉄) や溶解性ケイ素 D-Si (シリカ) 等の必須元素の河川への供給が減少し、河川や海の生態系に影響を及ぼすとの報告^{1)~3)}が見られる。都市化した流域では、都市雨水・排水が必須元素の挙動に大きな影響を与える可能性があるため、その影響を明らかにすることが求められている。

そこで、研究の達成目標を次の通り設定し、都市河川流域における D-Fe 及び D-Si の挙動を把握するため、D-Fe 及び D-Si の化学種分析法の開発を行うとともに、関東地方の都市影響河川の流域において都市雨水の水質を調査し、河川水を用いた生物影響試験を行った。

- (1) 都市雨水・排水由来の必須元素の負荷量の解明
- (2) 河川への影響把握と対策の可能性の検討

2. 研究方法

2.1 都市河川流域における D-Fe 及び D-Si の存在実態

(1) 調査対象物質と分析方法

調査対象物質は、D-Fe 及び D-Si (イオン状シリカ) と

した。また、D-N 及び D-P についても同時に調査した。

D-Fe は、表流水中では主にフミン物質等の有機物質と錯体を形成してコロイド状で存在すると考えられており⁴⁾、河川水中濃度は数十 $\mu\text{g/L}$ のオーダーであるが、河口付近で塩類濃度上昇に伴って沈降し、表層海水中ではほぼ枯渇する。近年、沿岸域においてコンブ等の有用藻類が減少して白色小型藻類が増殖する現象(磯焼け)が見られており、その原因の可能性の一つとして藻類に利用可能な D-Fe の供給減少が挙げられている。

D-Si は、表流水中では主にイオン状シリカとして存在し、河川水中の濃度は数十 mg/L のオーダーであるが、海域では濃度が低下する。近年、渦鞭毛藻類が珪藻類に卓越して異常増殖して有害な赤潮が発生する原因の一つとして、D-Si の不足と他の栄養塩類の過剰が疑われている。

必須元素が藻類等に利用される際の比率(レッドフィールド比)は、モル比で $\text{C:N:P:Si:Fe}=106:16:1:16\sim 50:10^3\sim 10^4$ 程度とされており、必須元素の存在比率の変動は生物バランスに影響を与える。従って、D-Fe や D-Si につい

て論じる際には、絶対濃度のみならず窒素やリンとの存在比率についても把握する必要がある。

溶解性の定義は、5種Cろ紙（孔径1 μ m相当）を通過するものとした。ICP-MSによりD-Fe及び全鉄(T-Fe)を測定し、ICP-AES及び自動比色分析（モリブデンイエロー法）によりD-Siを測定した。D-N及びD-Pは自動比色分析により測定した。

(2)調査対象流域

河川水及び都市排水の調査対象は、以下の通りである。

河川について、鶴見川水系6地点、多摩川水系7地点、利根川水系12地点、荒川水系18地点、園部川・巴川・涸沼川・寛政川（霞ヶ浦および涸沼流域）10地点において流心付近を採水し、湖沼について、手賀沼6地点、霞ヶ浦7地点において表層水を採水して調査を行った。

調査は、秋期・冬期（2006年10月～2007年3月）に引き続いて、春期・夏期（2007年4月～2007年9月）に実施し、河川は鶴見川・多摩川・利根川・荒川の最下流地点のみ月2回、その他の地点は月1回調査した。湖沼については季節毎（3ヶ月に1回）に調査した。

都市排水について、鶴見川及び多摩川流域に存在する下水処理場（それぞれ5箇所および8箇所）の流入下水及び放流水を季節毎（3ヶ月に1回）に調査した。

2.2 化学種分析法の開発

水試料中のD-Fe及びD-Siの化学種分析法を開発するため、次の通り検討を行った。

(1)溶解性鉄(D-Fe)

D-Feについて、平成20年度は、GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）による分画を行い、示差屈折率検出器（RI）および紫外分光検出器（UV）により測定するとともに、分子量分画した試料を所定の間隔で分取し、その鉄濃度を誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）により測定する分析方法を開発した。

本方法の利点としては、前処理がろ過のみであり鉄の存在形態に及ぼす影響が少ないこと、連続的なクロマトデータが得られて詳細な分子量分布が把握できること等が挙げられた。一方、課題としては、RI（示差屈折率）やUV（紫外線吸光度）のピークとDOC濃度（フミン物質等の有機物の指標）、Fe濃度が対応しないことが多く、ピーク位置の物質の性状が不明であったこと、また、GPC分画後にICP-MSによるFe測定（ICP-MS）を行うためには、10回程度分取を行う必要があり、時間・労力がかかったこと等が挙げられた。

これらの課題への対応方策として、平成21度は、フミ

ン物質の化学的特性（疎水性酸）を利用したイオン交換樹脂による分画と、フミン物質の物理的特性（分子量サイズ）を利用したメンブレンフィルターによる分画について検討した。

具体的には、フミン標準物質（Aldrich社製）について、非イオン性樹脂を用いた分画を行い、疎水性・親水性、酸性・塩基性の化学的特性に応じて分離した。また、メンブレンフィルターを用いた分画を行い、分子量に応じて分離した。

分画した試料は、紫外線吸光度（UV）および溶解性有機炭素濃度（DOC）を測定するとともに、鉄濃度を誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）により測定した。

詳細な分析手順は次の通りである。

1) 非イオン性樹脂による分画

非イオン性樹脂（DAX-8, Supelco社製）を用いて溶解性有機物の分画を行った。DAX-8はアクリル系でマクロ構造を有する樹脂であり、予備洗浄を行って使用した。

(a) 洗浄

洗浄方法として、約20mLの樹脂を100mLのPP製容器に移し、0.1M NaOHに一晩浸漬した。この操作を連続5日間行った。その後、さらに、超純水、0.1M HCl、超純水、メタノール、アセトニトリル、メタノール、超純水の順に各50mL×2回の浸漬洗浄を行った。

(b) 分画

このように洗浄した非イオン性樹脂を用いて図2.2-1に示す手順で分析を行った。

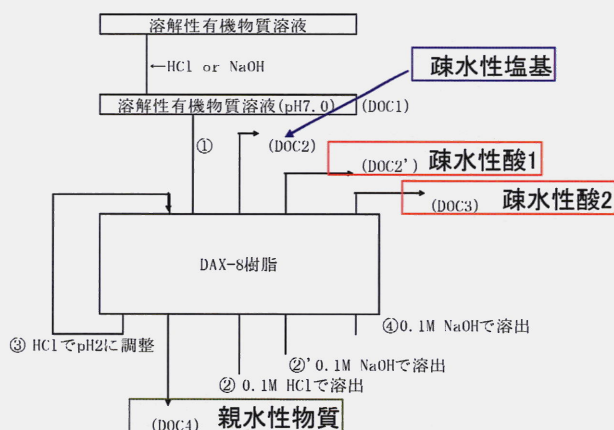


図2.2-1 非イオン性樹脂による溶解性有機物の分画

①あらかじめ pH7 に調整した溶解性有機物質溶液 (DOC1)を通液した。通液後の樹脂に対し、②0.1M HClで溶出して分取 (DOC2: 疎水性塩基)、②' 0.1M NaOHで溶出して分取した (DOC2': 疎水性酸 1)。③樹脂通過液 (①) を HCl で pH2 に調整してから、再び樹脂に通

液して通過液を分取した(DOC4:親水性物質)。④通液後の樹脂に対して、0.1M NaOH で溶出して溶出液を分取した(DOC3:疎水性酸²⁾。

本方法は、文献例を参考に一部改変したものである。使用する樹脂を XAD-7 から DAX-8 に変更し(製造中止のため)、操作手順に②' を追加している(疎水性酸を2種類に区別するため)。

2) メンブレンフィルターによる分画

分画分子量(MWCO) 100,000のメンブレンフィルター(Vivaspin 20, Sartorius社製)を用いて、溶解性有機物の分画を行った。メンブレンフィルターは予備洗浄を行って使用した。

(a) 洗浄

メンブレンフィルターに希硝酸溶液 20mL を通水し、さらにミリQ水(超純水) 20mL を通水して洗浄した。

(b) 分画

溶解性有機物質溶液 20mL をメンブレンフィルターに通水し、通過液を分取した。

3) ICP-MSによる測定

分取した試料について、高周波誘導結合プラズマ質量分析計(ICP/MS, X7CCT サーモフィッシャーサイエンティフィック製)により鉄濃度を分析した。

(2)溶解性ケイ素(D-Si)

D-Si について、平成20年度は、非シリカベースのイオン交換樹脂カラムを用いた固相抽出によるシリカイオンの分離濃縮の前処理と FAB-MS (高速原子衝突質量分析) を組み合わせた、D-Si 分析方法を開発した。

本方法の利点としては、前処理でシリカイオン(溶解性無機ケイ素の主体)の濃度を高めるとともに、妨害イオン(他の陽イオン・陰イオン)を低減できることが挙げられた。

一方、課題としては、FAB-MS 測定において、イオン交換樹脂からの溶出に用いる NaOH 由来のピークが、シリカイオンのピーク出現位置にかぶるため妨害となることが挙げられた。また、イオン交換樹脂の交換容量の制約により、溶出液のシリカイオン濃度に上限があり、FAB-MS 測定に適したシリカイオン濃度まで濃縮できない場合があること、シリカイオン/NaOH 濃度比を高くできないこと等が挙げられた。

これらの課題への対応方策として、今年度は、イオン交換樹脂によるシリカイオンの分離濃縮後に、さらにエバポレーターで蒸発濃縮して、シリカイオン濃度を高める方法を検討することとした。しかしこの場合、蒸発濃縮により NaOH 濃度も同様に高まってしまうことから、

イオン交換樹脂からの溶出に用いる NaOH 溶液濃度を低くして、シリカイオン/NaOH 濃度比を高める方法についても検討した。具体的には、D-Si の標準試料(試薬)を用いて、高速原子衝突質量分析法(FAB-MS)により、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ の多量体の質量スペクトルの分析を行った。詳細な分析手順は次の通りである。

1) イオン交換樹脂による精製・濃縮

イオン交換樹脂(MC-1, MA-1, MA-2, GLサイエンス製)を用いて溶解性有機物の分画を行った。イオン交換樹脂は予備洗浄を行って使用した。

(a) 洗浄

イオン交換樹脂カラムは、メタノール 10mL×2回、0.1molHCl(陽イオンカラムの場合)または0.1molNaOH(陰イオンカラムの場合)10mLの順番で洗浄し、超純水で置換した。非シリカベースの樹脂であるため、樹脂由来のD-Siの溶出は問題とならなかった。

(b) 精製・濃縮

イオン交換樹脂カラムを用いた固相抽出では、5種Cろ紙(孔径1 μm 相当)でろ過した試料を次の通り3種類のカラムで処理し、D-Siの精製・濃縮を行った。

実際の濃縮倍率は約40倍であったが、低濃度の試料の場合は通液量を増やすことで濃縮倍率を高くすることが原理的には可能であった。イオン交換樹脂の単位体積あたりで吸着可能な最大のイオン量(飽和量)は決まっており、保持されたイオンを効果的に溶出するためには樹脂体積の2倍程度の溶出液量が必要であることから、溶出液のD-Si濃度には上限が存在した。

(i) 強陽イオン交換樹脂カラム(MC-1)に通過させ、陽イオンの除去を行い、通過液を得た。

(ii) 弱陰イオン交換樹脂カラム(MA-2)に通過させ、強陰イオン(Cl^- 等)の除去を行い、通過液を得た。

(iii) 強陰イオン交換樹脂カラム(MA-1)に通過させ、D-Siをカラムに吸着させ、水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液で溶出した。溶出に用いるNaOH溶液の濃度(通常は1M)を変化させて最適な条件を検討した。

2) ロータリーエバポレーターによる蒸発濃縮

イオン交換樹脂からの溶出液約4mLをロータリーエバポレーターにて蒸発濃縮させ、約1mLの濃縮液を得た(濃縮倍率4倍程度)。濃縮しない試料も別途作成して、比較を行った。

3) FAB-MSによる質量分析

精製・濃縮したD-Si試料を、Tanakaら⁵⁾の方法に準じて、FAB-MSにより分析した。試料の導入は、直接導入ポートより行った。ステンレス製の測定ターゲットに試料及びマトリクス(グリセリン)をよく混合して塗布し、

Xe の中性原子を高速で衝突させることにより、試料中の $\text{Si}(\text{OH})_4^-$ の多量体イオンを放出させた。これを逆配置二重収束型の質量分析部へ導入し、質量スペクトルを得た。

4) 検討条件

精製・濃縮に影響を及ぼす制御因子について検討するために、表 2.2-1 に示した通り、精製・濃縮方法については 2 水準（イオン交換樹脂による分離濃縮、同左+エバポレーター蒸発濃縮）、イオン交換樹脂に保持した D-Si の溶出に用いる NaOH 溶液濃度については 3 水準（低濃度：0.1M、中濃度：0.25M、高濃度：1M）を設定し、操作ブランク（バックグラウンド）との比較のために Si 濃度も 2 水準（0mg/L：超純水、15mg/L：標準試料）を設定して、合計 3 因子について実験を行った。これらの条件を、表 2.2-2 に示す通り実験に割り付けて検討した。

表 2.2-1 D-Si の精製・濃縮の制御因子

No.	因子	A	B
1	精製・濃縮方法	イオン交換樹脂のみ	イオン交換樹脂→ロータリーエバポレーター濃縮
2	イオン交換溶出の NaOH 濃度	0.1M	0.25M
3	Si 濃度	0 mg/L	15 mg/L

表 2.2-2 D-Si の精製・濃縮の制御因子

Run No.	因子		
	濃縮精製方法	NaOH 濃度	Si 濃度
	1	2	3
1	A	A	A
2	A	A	B
3	A	B	A
4	A	B	B
5	A	C	A
6	A	C	B
7	B	A	A
8	B	A	B
9	B	B	A
10	B	B	B
11	B	C	A
12	B	C	B
13	G + 0.1M NaOH blank		
14	G + 0.25M NaOH blank		
15	G + 1M NaOH blank		
16	G blank		

G: グリセリン, blank: ブランク試料,
測定溶液/グリセリン体積比=1/5

(3) 元素分析その他

化学種分析の他に、ICP-MS により試料全体の D-Fe 及び全鉄 (T-Fe) を測定し、ICP-AES (誘導結合プラズマ発光分光分析) により D-Si を測定した。溶解性の定義は、5 種 C ろ紙 (孔径 1µm 相当) を通過するものとした。

2. 3 必須元素の生物利用特性の検討

D-Fe・D-Si の化学種の違いを考慮した河川への影響について把握するため、河川中の生態系の底辺となる藻類が、河川中の D-Fe・D-Si へ及ぼす影響について検討するため、河川水を用いた藻類増殖実験を行った。

(1) 対象河川の選定

実験に用いた河川水は、平成 18 年度及び平成 19 年度の流域調査において、茨城県霞ヶ浦流域で D-Si が多く検出された小美玉市の園部川・園部大橋 (図 2.3-1) において採取した。採取日は平成 23 年 1 月 6 日に行った。河川水採取時、水温、pH、DO を測定した。表 2.3-1 に結果を示す。



図 2.3-1 園部川・園部大橋位置図

表 2.3-1 河川水測定結果

天候	晴れ	pH	5.64	電導度	23.9ms/m
気温	8.6°C	DO	10.8mg/L	濁度	49.5
水温	12.0°C	ORP	201	流量	2.21m ³ /s

(2) 対象藻類の選定

今回の実験で用いた淡水藻類を表 2.3-2 に示す。今回使用した藻類は鉄を多量に吸着する藍藻類及び糸状藍藻類⁶⁾と、シリカを多量に要求する珪藻類⁷⁾であり、近年霞ヶ浦流域に存在する藻類として、それぞれ 1 種類ずつ選定し、独立行政法人国立環境研究所微生物系統保存施設より分譲された藻類を AGP 試験方法等⁸⁾を参考に数ヶ月培養し、増殖させたものを実験に用いた。

表 2.3-2 実験に用いた淡水藻類

種類	藻類の種類
N-44	Microcystis aeruginosa (Kutzing) Lemmermann (藍藻類: ミクロキスティス)
N-803	Cyclotella meneghiniana Kutzing (珪藻類: キクロティア)
N-204	Planktothrix agardhii (Gomont) Anagnostidis et Komárek (糸状藍藻類: プランクトスリクス)

(3) 実験方法

採取した河川水は速やかに前処理操作をおこなった。前処理方法は、オートクレーブを用いて121℃、15分間の高圧蒸気滅菌を行い、放冷後、pHを測定し、pHが変動しているときは、河川水の測定値に1mol/L塩酸・1mol/L水酸化ナトリウムを用いて調整した。その後、それぞれ鉄及びシリカを表2.3-3に示す濃度となる様に、試薬を用いて添加して試験水とした。

表 2.3-3 添加物質と添加量

	添加濃度(mg/l)	試薬
鉄	2.7	塩化鉄(Ⅲ)6水和物
シリカ	14.0	メタけい酸ナトリウム9水和物

pH調整が終わった河川水を1Lの三角フラスコに分取、3種類の藻類を添加して、実験試料水とした。実験の条件は、表2.3-4に示すとおりであり、各条件を0日目、10日目、20日目の3つずつ作成した。試験期間は20日間とし、0日目、10日目、20日目の3回試料を分取して、分析を行った。期間中毎日目視による藻類の色と群の状況、繁茂状況等の確認を行った。実験条件(室温20度、照度4500lx、明暗サイクル12L-12D)とした。藻類添加濃度は、1L当り200万個となる様に添加した。

表 2.3-4 実験条件詳細

No.	添加藻類	添加物質濃度
1	藍藻類(N-44)	鉄(2.7mg/l)
2	藍藻類(N-44)	無し
3	糸状藍藻類(N-204)	鉄(2.7mg/l)
4	糸状藍藻類(N-204)	無し
5	珪藻類(N-803)	鉄(2.7mg/l)
6	珪藻類(N-803)	シリカ(14.0mg/l)
7	珪藻類(N-803)	無し

3. 結果及び考察

3.1 都市河川流域におけるD-Fe・D-Siの存在実態

(1) D-Fe・D-Siの存在状況

下水処理場の放流水中のD-Feの濃度は、年間平均値として、鶴見川流域の5処理場で18~66μg/Lであり、1ヶ所の処理場のみ他処理場の3倍程度の濃度であった。多摩川流域の8処理場では20~32μg/Lであった。年間の変動係数(各季節1回で計4回測定)はそれぞれ3.7~15%、8~21%であり、季節変動の明確な傾向は見られなかった。

1年間の調査結果より、季節ごとの河川水中のD-Feの濃度について図3.1-1に示す(河川については各3ヶ月の平均濃度)。また、鶴見川および多摩川の調査地点を図3.1-2に示し、D-Feの年間濃度変化を図3.1-3に、河川水中のD-Fe濃度とD-N・D-P濃度との比率を図3.1-4に示した。

下水処理場の放流水中のD-Si濃度は、年間平均値として、鶴見川流域の5処理場で8.6~14mg/L、多摩川流域の8処理場で7.5~12mg/Lであった。年間の変動係数(各季節1回で計4回測定)はそれぞれ3.8~8.3%、3.7~19%であり、季節変動の明確な傾向は見られなかった。放流水中のD-Si濃度は河川水中濃度と同レベルであった。

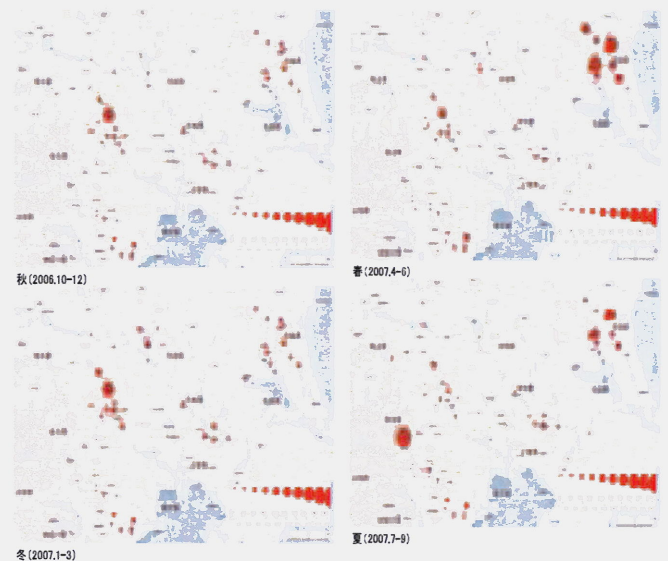


図 3.1-1 季節毎の河川水中のD-Fe濃度(2006.10~2007.9、秋・冬・春・夏、単位μg/L)



図 3.1-2 鶴見川および多摩川の調査地点

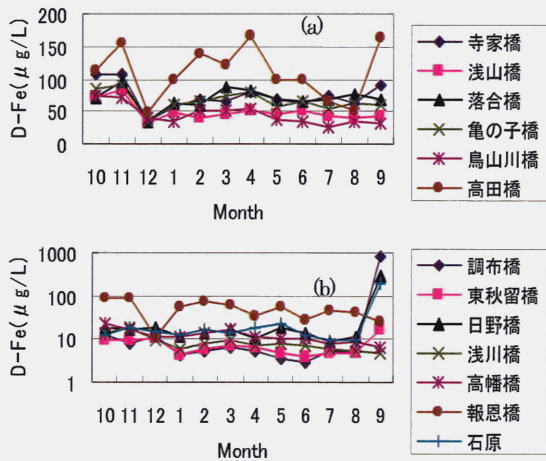


図 3.1-3 鶴見川及び多摩川の河川水中の D-Fe 濃度の年間挙動 (a:鶴見川 6 地点、b:多摩川 7 地点、多摩川は 9 月の濃度が高いため縦軸を対数値で示した)

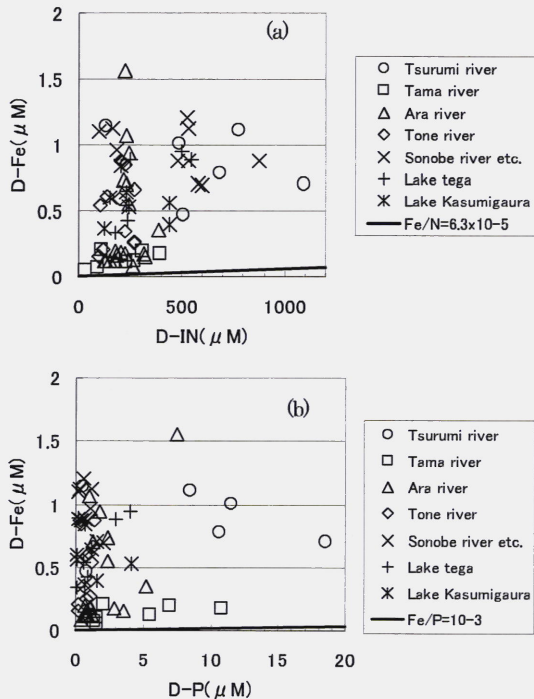


図 3.1-4 河川水中の D-Fe 濃度と D-N・D-P 濃度との比率 (a:Fe/N、b:Fe/P)

1 年間の調査結果より、季節ごとの河川水中の D-Si の濃度について図 3.1-5 に示す (河川については各 3 ヶ月の平均濃度)。また、鶴見川および多摩川の年間濃度変化を図 3.1-6 に示す。多摩川について、上述の D-Fe と同様に、9 月の調布橋で増加していた。

下水処理水中の D-Fe 濃度については、濃度が高い 1 処理場を除き、放流水中濃度は河川中濃度の半分以下であ

ることが多かった。鶴見川・多摩川の D-Fe 濃度は冬期及び夏期にやや低下する傾向であった。この一因として、下水処理場放流水中の D-Fe 濃度は晴天時の河川中濃度の平均約 45~104μg/L の半分以下程度の場合が多く、河川流量が低下して下水処理水の占める割合が増加する冬期や夏期に河川水中濃度が低下する可能性が考えられた。

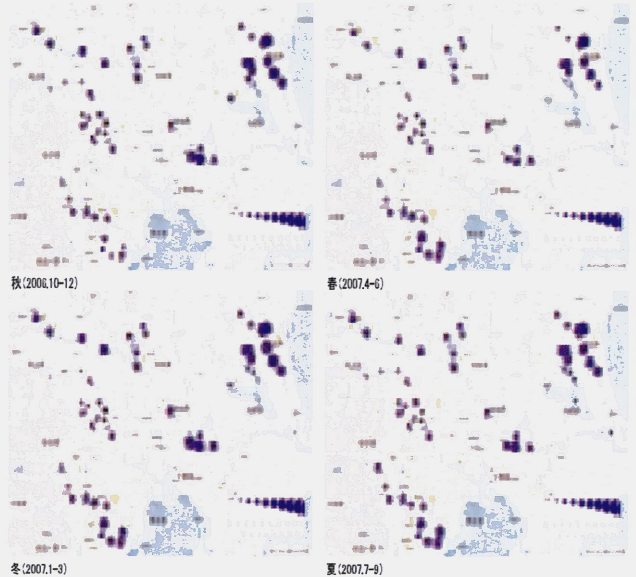


図 3.1-5 季節毎の河川水中の D-Si 濃度 (2006.10~2007.9、秋・冬・春・夏、単位 mg/L)

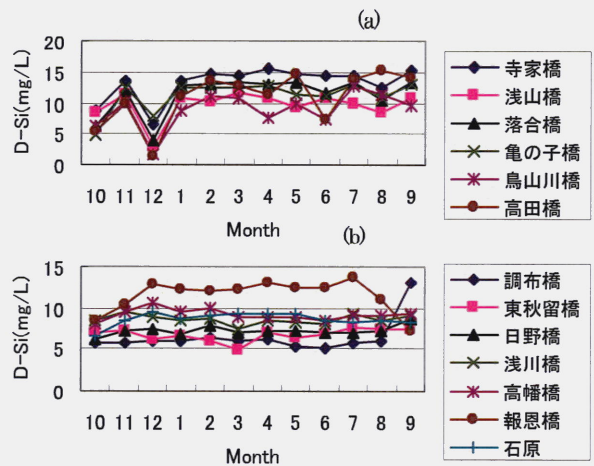


図 3.1-6 鶴見川及び多摩川の河川水中の D-Si 濃度の年間挙動 (a:鶴見川 6 地点、b:多摩川 7 地点)

(2)都市河川流域における必須元素の分布特性

多摩川について、夏期の平均値が多摩川上流 (調布橋) で高濃度となっているのは、9 月の調査の 7 日前及び 1~3 日前に上流域で降雨があった影響と考えられ (累加雨量が御岳で 22mm、小河内で 14mm)、7 月及び 8 月濃度がいずれも 5μg/L 程度であったのに対して、9 月濃度は

844 $\mu\text{g/L}$ と急増していた。一方、中流域の支流の浅川では、浅川橋において上流部の降雨（累加雨量が美山で14mm）の影響は全く見られず、7~9月濃度はそれぞれ5 $\mu\text{g/L}$ 程度であった。

従って、上流域では降雨に伴いD-Feが河川に供給されているのに対して、開発が進んでいる八王子市付近の中流域では降雨があってもD-Feが河川に供給されておらず、流域特性の違いによって降雨によるD-Feの流出特性が著しく異なっていると考えられた。D-FeとD-N・D-Pのモル比率Fe/N、Fe/Pについて、各地点の年間最低値を図3.1-4に示す。Fe/N及びFe/Pは、全地点でそれぞれレッドフィールド比 $6.3 \times 10^5 \sim 6.3 \times 10^6$ の5倍以上、 1.0×10^3 の13倍以上であった。よって、河川・湖沼水中では、D-FeはD-N・D-Pと比較して相対的に不足する可能性は低いと考えられた。

多摩川について、上述のD-Feと同様に、9月の調布橋で増加しており、上流域の降雨によりD-Siが河川に供給されているものと考えられる。

鶴見川の12月の調査は、降雨開始後4時間~7時間の初期降雨時に実施しており、水位が上昇開始した時点であった。D-Si濃度は、前後の11月及び1月の平均値と比較して、各地点で27%~64%の範囲であり、降雨初期の流量増加時には低濃度となるものと考えられた。

D-SiとD-N・D-Pのモル比率Si/N、Si/Pについて、各地点の年間の最低値を図3.1-7に示す。Si/Nはレッドフィールド比1~3.1程度を下回る地点が大半であり、Si/Pもレッドフィールド比16~50程度を下回る地点があった。

特に、鶴見川と多摩川で低い傾向がみられたため、それぞれ主要な数地点について、Si/N及びSi/Pの年間変化を図3.1-8及び図3.1-9にそれぞれ示す。鶴見川では、上流の寺家でSi/Nが最も高く、落合橋、亀の子橋と流下するに従いSi/Nが低下し、亀の子橋では1年のほとんど期間Si/Nが1を下回っていることが分かる。また、多摩川でも、上流の調布橋でSi/Nが最も高く、流下して下水処理場放流水が流入した日野橋、石原と流下するに従いSi/Nが低下し、石原では1年のほとんど期間Si/Nが1を下回っていることが分かる。Si/Pについても両河川で同様の傾向があり、下流の亀の子橋および石原でSi/Pが低下して20~80程度の値となっている。

以上より、河川・湖沼水中では、D-SiはD-N・D-Pと比較して相対的に不足する傾向があり、特に都市排水の影響を大きく受けている鶴見川及び多摩川の下流では1年のほとんどの期間で相対的に不足していると考えられた。この原因としては、都市排水の流入によるD-N・D-Pの増加が考えられた。

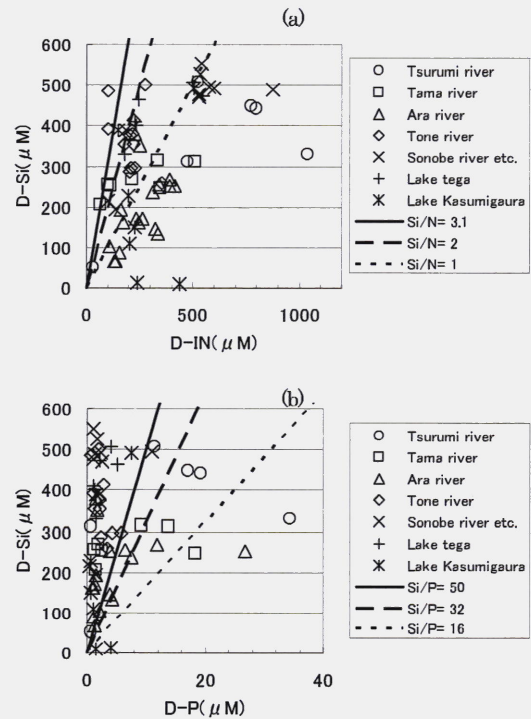


図3.1-7 河川水中のD-Si濃度とD-N・D-P濃度との比率 (a: Si/N, b: Si/P)

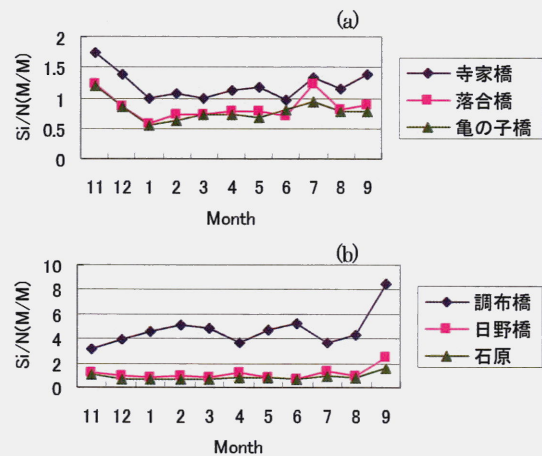


図3.1-8 鶴見川及び多摩川のSi/Nの年間変化 (a: 鶴見川3地点, b: 多摩川3地点)

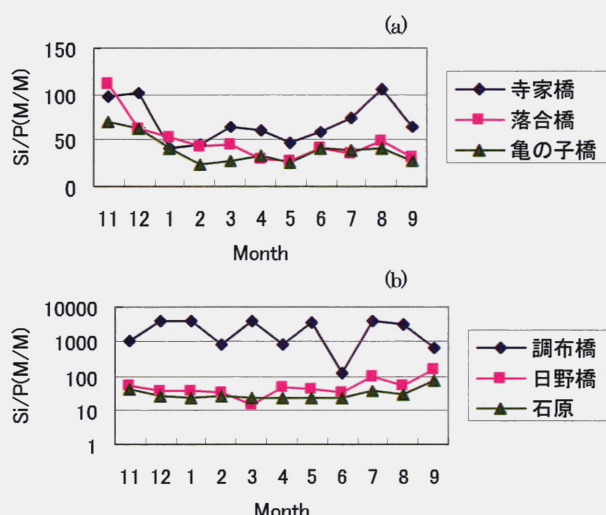


図 3.1-9 鶴見川及び多摩川の Si/P の年間変化
(a: 鶴見川 3 地点、b: 多摩川 3 地点、多摩川は縦軸の範囲が大であるため対数値で示した)

3. 2 化学種分析法の開発

(1) D-Fe の化学種分析

D-Fe の分画方法の検討のため、フミン標準物質を用いて、非イオン性樹脂を用いた 2 通りの分画を行い、疎水性・親水性、酸性・塩基性の化学的特性に応じて分離した。

各分画の D-Fe 濃度を図 3.2-1 に示し、DOC 濃度を図 3.2-2 に示した。

結果、D-Fe 及び有機炭素の存在割合が、方法 1 (pH2 で通液・NaOH 溶出) と方法 2 (pH7 で通液・NaOH 溶出 + 方法 1) とでは異なっていた。鉄及び有機炭素ともに、方法 1 では疎水性塩基 < 疎水性酸 < 親水性物質であったが、方法 2 では疎水性塩基 < 親水性物質 < 疎水性酸 1+2 であり、方法 2 では親水性物質がより少なく、疎水性酸が多くなっていた。疎水性塩基がきわめて少ないことは共通した傾向であった。

方法 2 では疎水性酸を 2 通りに区別している点が、方法 1 と異なる。pH7 で通液後に NaOH で溶出した疎水性酸 1 と、その後に pH2 で再度通液してから NaOH で溶出した疎水性酸 2 をあわせると、方法 1 で得られた疎水性酸と一致すると想定したが、D-Fe 及び有機炭素のどちらの場合も一致せず、疎水性酸 (方法 1) < 疎水性酸 (1+2) であった。方法 2 では疎水性酸の割合が増えた分、親水性物質の割合が減っている傾向が見られた。その理由としては、pH7 で通液して吸着された物質が NaOH で一度溶出されることで、樹脂の吸着能力が回復し、pH2 で通液した際に、より多くの物質を吸着することが可能とな

ったためと考えられた。その結果、最後まで樹脂に吸着されずに親水性物質とみなされる成分が減少したものと推測された。

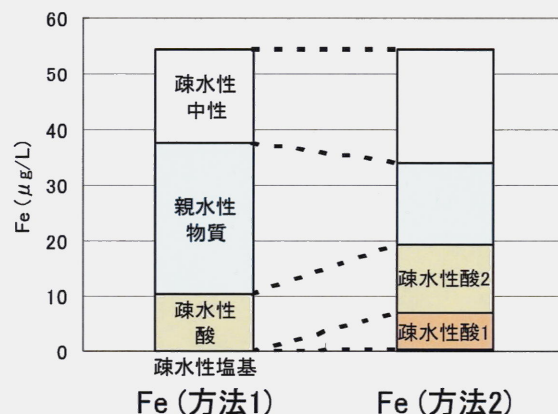


図 3.2-1 D-Fe の非イオン性樹脂による分画
(試料はフミン標準物質)

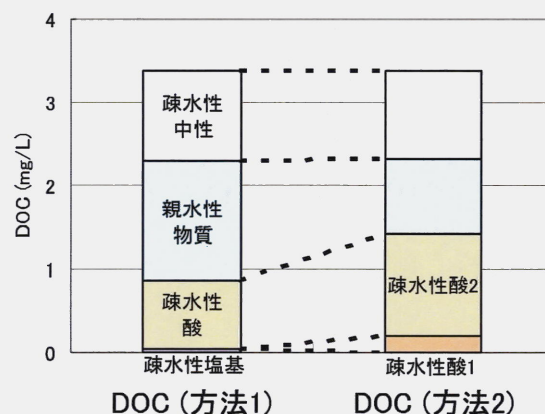


図 3.2-2 溶解性有機炭素の非イオン性樹脂による分画
(試料はフミン標準物質)

各分画の D-Fe と有機炭素の濃度比 (Fe/DOC) の比較を図 3.2-3 に示した。ここで、疎水性塩基については存在量がきわめて小さいため誤差の影響が大きいと考えて計算対象としなかった。

同図より、疎水性酸 2、親水性物質及び疎水性中性物質の分画では、Fe/DOC はほぼ同等であり、方法 1 と方法 2 では類似の物質が分画されているものと考えられた。疎水性酸 1 は疎水性酸 2 よりも Fe/DOC が約 3 倍高くなっており、pH7 で吸着して NaOH で溶出する疎水性酸 1 は、有機物あたりの鉄の存在量が大であった。

pH7 で吸着する物質は、pH2 でも吸着するはずであり、方法 1 の疎水性酸 (図では疎水性酸 2 の位置) にも疎水性酸 1 に相当する物質が含まれているはずであるが、疎水性酸 1 の存在量が疎水性酸 2 よりかなり小さいため、

全体としては疎水性酸2に近い特性が見られていた。

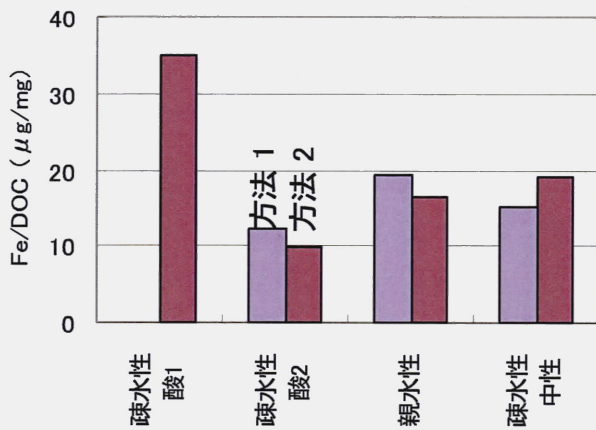


図 3.2-3 D-Fe/DOC の分画による違い (方法1の疎水性酸2は疎水性酸全体を指す)

以上より、D-Fe が溶解性有機物質と結合した複合体について、主として次の3種類に分類することができた。

- (i) 疎水性酸1—pH7でDAX-8に吸着し、NaOHで溶出 (弱酸性物質か)
 - (ii) 疎水性酸2—pH7では吸着しないがpH2でDAX-8に吸着し、NaOHで溶出 (強酸性物質か)
 - (iii) 親水性物質—pH条件によらずDAX-8に吸着しない
- D-Feの存在比率では(ii) > (iii) > (i)であったが、D-Fe/DOC比では(i)が最大であったことから、有機物あたりの鉄含有量は疎水性酸1が最大ということになる。

またメンブレンフィルターによる分子量分画では、分画分子量 (MWCO) 100,000を用いた場合、D-Fe及び有機炭素のほとんどが通過液中に存在していた。従って、分子量で分画するためには、より分画分子量が小さいフィルターを使用する必要があると考えられた。

今後は、河川水試料等の環境試料について、同様の分画を行ってその特性を把握するとともに、生物利用可能性についても検討を行う必要がある。

(2) D-Siの化学種分析

D-SiのFAB-MS分析における前処理方法の改良のため、D-Siの標準試料 (試薬) を用いて、濃縮・精製方法 (イオン交換樹脂による分離濃縮、同左+エバポレーター蒸発濃縮、の2水準) 及びイオン交換樹脂に保持したD-Siの溶出に用いるNaOH溶液濃度 (低濃度: 0.1M, 中濃度: 0.25M, 高濃度: 1M, の3水準) の2種類の制御因子について最適化検討を行った。

それぞれの条件で前処理した試料のFAB-MSによる測定結果の例として、 $m/z=299$ ($\text{Si}_3(\text{OH})_2\text{O}_7\text{Na}_2^-$) 付近を図3.2-4に、 $m/z=321$ ($\text{Si}_3(\text{OH})\text{O}_8\text{Na}_4^-$) 付近を図3.2-5に

それぞれ示した。

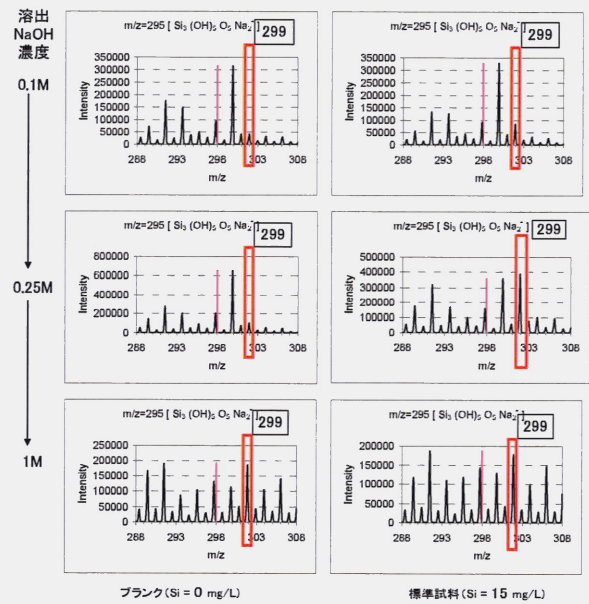


図 3.2-4 D-Si の FAB-MS 測定の前処理方法 検討結果 ($m/z=299$ 付近、試料はシリカ標準試料)

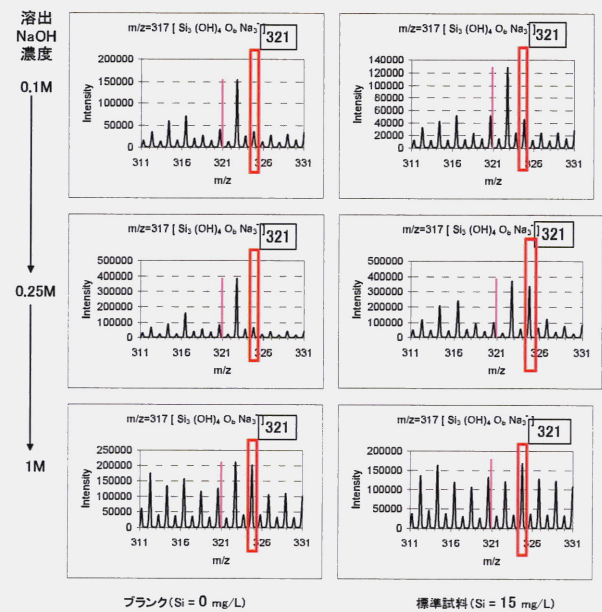


図 3.2-5 D-Si の FAB-MS 測定の前処理方法 検討結果 ($m/z=321$ 付近、試料はシリカ標準試料)

濃縮・精製方法については、イオン交換樹脂のみによる場合よりも、エバポレーター蒸発濃縮を組み合わせた方が、強度が大で明瞭なピークが得られる傾向であった。これは、蒸発濃縮の追加により、試料中のD-Siが十分に濃縮されて、FAB-MS測定に適した濃度 (ターゲット上のグリセリンとの混合溶液状態で0.4g/L程度) になっているためと考えられた。

イオン交換樹脂に保持した D-Si の溶出に用いる NaOH 溶液濃度については、低濃度 (0.1M) ではピーク強度が低すぎる場合が多く、D-Si の溶出が不十分と考えられた。高濃度 (1M) では、D-Si のピーク強度は十分大であったが、超純水のブランク試料 (Si 濃度 0mg/L) の場合でも NaOH 由来のピークが強く、試料由来の D-Si のピークとの分別が困難な場合があった。特に蒸発濃縮との組み合わせでは、NaOH が高濃度となりすぎて、試料由来のピークが見いだせなかった。

中濃度 (0.25M) では、D-Si のピーク強度が十分に大であり、蒸発濃縮と組み合わせの場合でも、NaOH が高濃度となり過ぎず、試料由来の D-Si のピークをとらえることができた。

以上より、D-Si の FAB-MS 測定の前処理方法としては、濃縮・精製方法として、イオン交換樹脂による分離濃縮 + エバポレーター蒸発濃縮を用い、イオン交換樹脂に保持した D-Si の溶出に用いる NaOH 溶液濃度は 0.25M 程度が適切であると考えられた。

また、河川水を用いた藻類実験で上記の方法で測定したところ、存在しうると考えられるシリカ化学種⁵⁾の中で 3 種類は増減の傾向があったことが確認できた。この結果を表 3.2-1 に示す。今回はこの他にも 22 種類のシリカ化学種についても検討したが増減の傾向は見られなかった。また、藻類に鉄又はシリカを添加した系についても何も添加しなかった系と同様の結果となる傾向が見られた。

表 3.2-1 藻類試験により変化したシリカ化学種

経過 日数	試料名	monomer tetramer(3)		
		117	161	373
	河川水	○	○	○
0	藍藻類・ 添加物無し	△	○	○
10		○	○	○
20		○	○	○
0	糸状藍藻類・ 添加物無し	○	○	○
10		○	○	○
20		○	○	○
0	珪藻類・ 添加物無し	○	○	○
10		○	○	○
20		○	○	○

△: intensity=概ね 5,000 以上、○: intensity=概ね 10,000 以上

単量体の $\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}_2\text{Na}^-$ (分子量 117) は当初河川水でも検出されなかったが、藍藻類及び糸状藍藻類の増加によ

り増加する傾向が見られた。珪藻では 10 日目に増加したが 20 日目に減少した。

3. 3 必須元素の生物利用特性の検討

(1) 藻類増加量

今回の藻類試験において藻類の増殖を確認するため試験溶液中に含まれるクロロフィル量を測定した。今回の試験では珪藻類も用いているため、クロロフィル a とクロロフィル c の合計量で変化を確認した。藻類試験におけるクロロフィル量の変化を図 3.3-1 に示す。

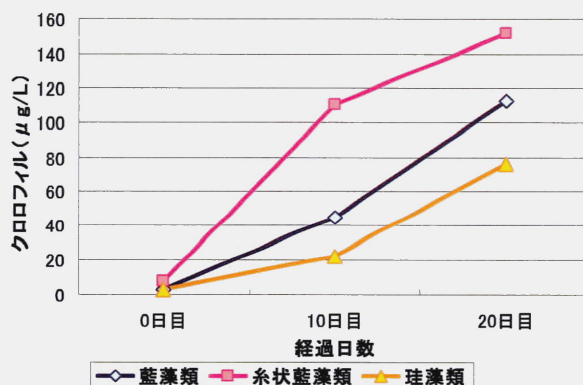


図 3.3-1 藻類試験におけるクロロフィル量の変化

図 3.3-1 より、クロロフィル量は糸状藍藻類、藍藻類、珪藻類の順で増加した。今回珪藻類の増殖が他の 2 種類と比較して小さかったのは、高栄養塩濃度下において珪藻類 (Cyclotella) は 15°C で著しい増殖傾向を示す⁶⁾が、今回の試験では室温 20°C で実験を行ったため増殖が抑制されたと考えられる。また、鉄又はシリカを添加した系には何も添加しない系に比べてクロロフィル量の増加がほぼ等しいか若干小さくなり、河川水中に含まれる以上の鉄及びシリカは藻類の増殖に必要なと考えられる。

今回 20 日間の実験で増加したクロロフィル量を藻類増加量とみなした。その結果、藍藻類: 113.87 µg/L、糸状藍藻類: 145.48 µg/L、珪藻類: 84.09 µg/L となった。

(2) D-Fe 消費量

今回の藻類試験において藻類による D-Fe の消費を確認するため、試験溶液中に含まれる D-Fe 濃度を ICP-MS を用いて測定した。藻類試験における D-Fe 濃度の変化を図 3.3-2 に示す。

図 3.3-2 より、D-Fe 濃度は 3 種類とも減少した。鉄を多量に吸着することが分かっている藍藻類及び糸状藍藻類と同様に珪藻類でも D-Fe が消費されていた。また、鉄を添加した系には何も添加しない系に比べて D-Fe 濃度の減少量はほぼ等しく、河川水中に含まれる以上の鉄は河

川水で藻類増殖時のD-Fe量の変化に影響を及ぼさないと考えられる。

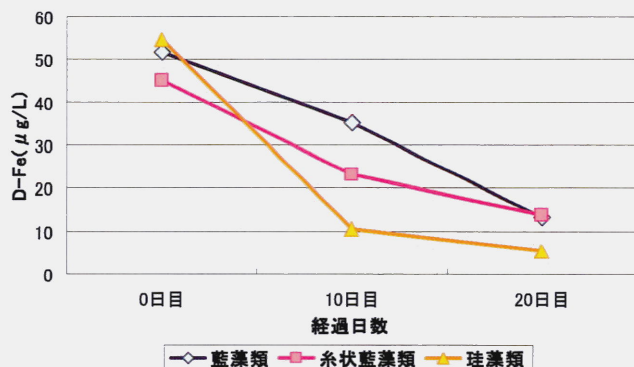


図 3.3-2 藻類試験における D-Fe 濃度の変化

(3) D-Si 消費量

今回の藻類試験において藻類による D-Si の消費を確認するため、試験溶液中に含まれる D-Si 濃度を ICP-AES を用いて測定した。藻類試験における D-Si 濃度の変化を図 3.3-3 に示す。

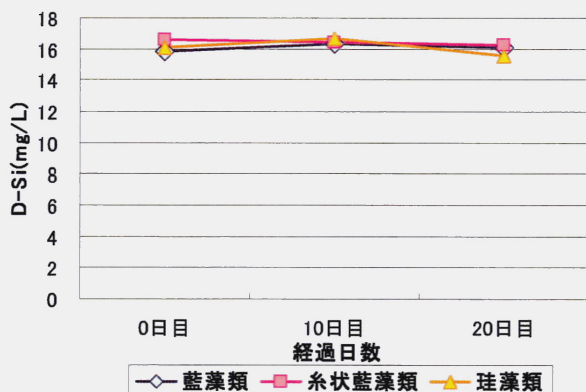


図 3.3-3 藻類試験における D-Si 濃度の変化

図 3.3-3 より、D-Si 濃度は D-Fe、D-N 等他の元素と比較すると 3 種類とも変化量は非常に小さかった。しかし、微量な変化を見ると、表 3.2-1 の $\text{Si(OH)}_2\text{O}_2\text{Na}$ と $\text{Si(OH)}_2\text{O}_2\text{Na}$ を合わせた濃度と同じ傾向であった。また、シリカを添加した系には何も添加しない系に比べて D-Si 濃度の減少量はほぼ等しく、河川水中に含まれる以上のシリカは河川水中の D-Si 量の変化に影響を及ぼさないと考えられる。

(4) D-N 消費量

今回の藻類試験において藻類による D-N の消費を確認するため、試験溶液中に含まれるアンモニア性窒素、硝酸性窒素、亜硝酸性窒素を測定した。藻類試験におけるアンモニア性窒素濃度の変化を図 3.3-4 に、硝酸性窒素濃

度の変化を図 3.3-5 に示す。なお、今回測定した結果では亜硝酸性窒素量は全て微量でありほとんど変化が見られなかった。

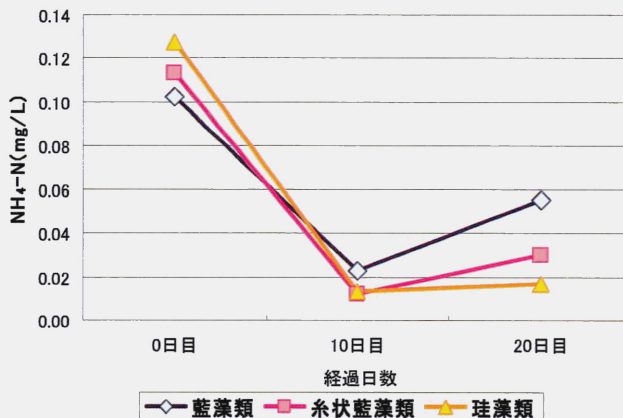


図 3.3-4 藻類試験におけるアンモニア性窒素濃度の変化

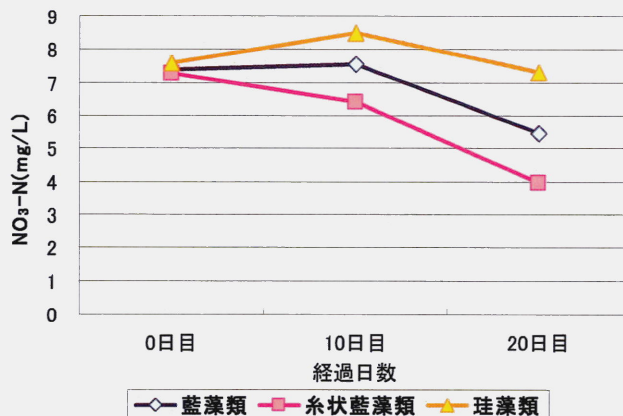


図 3.3-5 藻類試験における硝酸性窒素濃度の変化

一般的に藻類は窒素源としてアンモニウムイオン、硝酸イオン、亜硝酸イオンは皆利用可能だが、アンモニウムイオンは硝酸イオンより優先される⁹⁾。図 3.3-4 よりアンモニウムイオンは 3 種類とも 10 日目までに消費され、10 日目以降は硝酸イオンが消費されており、これらの変化は藻類の消費傾向を反映したものと考えられる。これは、鉄又はシリカを添加した系でも同様の傾向が見られた。

(5) D-P 消費量

今回の藻類試験において藻類による D-P の消費を確認するため、試験溶液中に含まれるオルトリン酸濃度を測定した。藻類試験における D-P 濃度の変化を図 3.3-7 に示す。一般的に藻類は有機態のリンも利用できるが、オルトリンイオンは藻類にとって唯一の無機態のリン源である⁹⁾。図 3.3-7 より、藻類の増加により 3 種類ともほぼ全

量消費された。

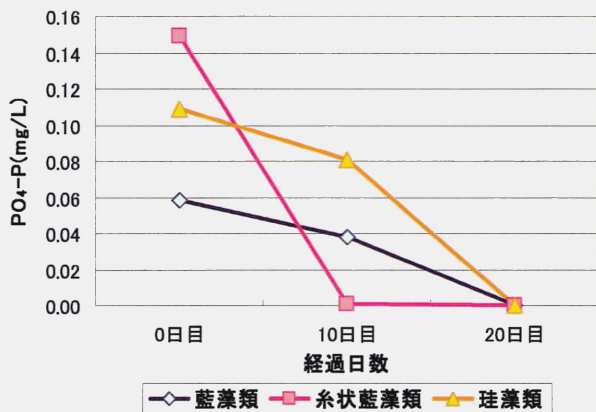


図 3.3-7 藻類試験における D-P 濃度の変化

(6)藻類試験結果による元素消費量の推定

(1)~(5)の試験結果を元に 20 日間での対象元素消費量及び元素消費率を算出する。更に、平成 18 年度秋から平成 19 年度夏まで調査した河川の測定結果を、元素消費率から律速となる元素の推定を行った。手順は以下のとおりである。

①藻類試験結果の各藻類のクロロフィル増加量に対する対象元素(D-N、D-P、D-Fe、D-Si)の減少量を算定し、元素消費率とした。なお、元素消費率は 20 日間の対象元素減少量を 20 日間のクロロフィル増加量で割った値とした。藻類ごとの計算結果を表 3.3-1 に示す。負の値になっている項目は藻類の増殖に伴い増加した元素である。

表 3.3-1 20 日間での元素消費量及び元素消費速度

	藍藻類		糸状藍藻類		珪藻類	
	減少量 (mg/L)	元素消費率	減少量 (mg/L)	元素消費率	減少量 (mg/L)	元素消費率
D-Fe	0.039	0.34	0.031	0.22	0.049	0.59
D-Si	-0.23	-1.99	0.38	2.58	0.54	6.39
D-N	0.63	5.51	2.24	15.40	-0.74	-8.74
D-P	0.15	1.32	0.15	1.04	0.11	1.35

②レッドフィールド比に対して 2006 年~2007 年の間に調査した中で D-Fe、D-Si 濃度が下回った河川を対象に、①で算出した消費率を実測した河川水の対象元素の数値に元素消費率で割って計算し、対象元素の中で最も数値の低い元素を藻類の増殖に伴って不足する元素(律速となる元素)として、D-N、D-P、D-Fe、D-Si の元素間で比較した。なお、レッドフィールド比に対して D-N、D-P

濃度が下回った河川は D-Fe では該当箇所がなく、D-Si については図 3.3-8 の青く着色された範囲を対象とした。

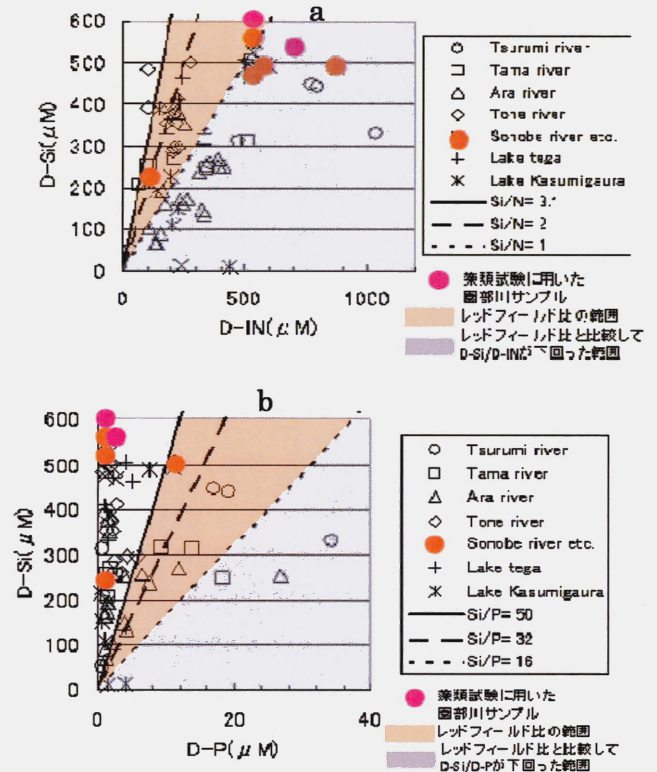


図 3.3-8 河川水中の D-Si 濃度と D-N・D-P 濃度との比率 (a: Si/N、b: Si/P)

この結果、季節変動も含め対象となった全ての河川で、②の計算値が 1 番小さい値となったのは D-P(PO₄-P)だったと推定された。D-P(PO₄-P)の計算値は D-Fe、D-Si の計算値と比較して 10~100 のオーダーで小さかったため、藻類増殖による河川水中の D-Fe 及び D-Si の不足の可能性は低いと考えられた。

霞ヶ浦に生息する淡水藻類を対象とした藻類試験による各元素の消費率から推定すると、レッドフィールド比に対して 2006 年~2007 年の間に調査した中で D-Fe、D-Si 濃度が下回った全河川で PO₄-P が最も不足傾向になりやすいと考えられる。これは、3.1(2)の河川調査から検討した結果とも合致した。一方、この藻類試験結果では D-Si の消費率は他の元素と比べて低く、3.1(2)で懸念された D-Si の相対的不足が発生する傾向は確認されなかった。

(7)河川中の D-Fe 及び D-Si が不足した場合の対策

3.3(6)より、霞ヶ浦に生息する淡水藻類を対象とした藻類試験による各元素の消費率から推定すると、D-Si の相対的不足が発生する傾向は確認されなかった。何らかの影響により河川及び湖沼中の D-Fe 及び D-Si の不足した

場合の対策を考えた。

ケイ酸は降雨が地山内部にしみこむ際に供給され、この水が湧水等として流出することにより、河川へD-Siが供給される。河川水へ供給されるケイ酸の濃度は流域を構成する岩石のケイ酸の溶け出しやすさ、降水量等様々な影響を受ける¹⁰⁾。河川中のD-Siが不足した場合、詳細な対策は、その土地の地域特性等様々な要因があるため、地域に適した対応が必要となるが、現在浸水対策や地下水かん養などで部分的に行われている雨水浸透が有効だと考えられる。一方、鉄は落ち葉や腐葉土に微量の栄養物質として含まれる¹¹⁾が、鉄の分析による起源域推定は困難でよくわかっていない¹²⁾ので、D-Feは河川水起源となる物質の特定と、河川への供給のメカニズムを明らかにし、対策を考える必要がある。

4. まとめ

本研究では、都市河川流域におけるD-Fe及びD-Siの挙動を把握するための検討を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

- 1) 河川、湖沼、下水処理場のD-Fe及びD-Siそれぞれ季節変動の明確な傾向は見られなかった。
- 2) 下水処理水中のD-Fe濃度については、濃度が高い処理場を除き、放流水中濃度は河川中濃度の半分以下であることが多かった。放流水中のD-Si濃度は河川水中濃度と同レベルであった。
- 3) レッドフィールド比で検討すると、河川・湖沼水中では、D-N・D-Pと比較してD-Feは相対的に不足する可能性は低い、D-SiはD-Nと比較して相対的に不足する傾向があった。(D-Pとの比較では不足の可能性は低かった)特に都市排水の影響を大きく受けている鶴見川及び多摩川の下流では1年のほとんどの期間で相対的に不足していると考えられた。
- 4) 霞ヶ浦に生息する淡水藻類を対象とした藻類試験による各元素の消費率から推定すると、レッドフィールド比に対して2006年～2007年の間に調査した中でD-Fe、D-Si濃度が下回った全ての河川水で、D-P($\text{PO}_4\text{-P}$)が最も不足傾向になりやすいと推定され、D-Fe及びD-Siの相対的不足が発生する可能性も低いと考えられた。流域の状況によって水域のD-Siが不足した場合には雨水浸透などの対策を検討する必要も考えられる。

参考文献

- 1) Humborg et al. : Effect of Danube River dam on Black Sea biogeochemistry and ecosystem structure, *Nature*, Vol.386, No.27, pp.385-388, 1997
- 2) 原島省, 陸水域のシリカ欠損と海域生態系の変質, *水環境学会誌*, 26, pp. 621-625, 2003
- 3) Matsunaga et al. : Riverine input of bioavailable iron supporting phytoplankton growth in Kesennuma Bay(Japan), *Water Research*, Vol.32, 1998, pp.3436-3442.
- 4) Hutchins et al. : Competition among marine phytoplankton for different chelated iron species, *Nature*, Vol.400, pp.858-861, 1999
- 5) Tanaka and Takahashi : The Identification of Chemical Species of Silica in Sodium Hydroxide, Potassium Hydroxide and Sodium Chloride Solutions by FAB-MS, *Analytical Sciences*, 1999, 15(2), pp.1241-1250.
- 6) 永井孝志, 今井章雄, 松重一夫, 福島武彦 : 霞ヶ浦における藍藻類の増殖に対する溶存有機物の影響の評価, 第39回日本水環境学会年会講演集(平成17年), p467, 2005
- 7) 林 到映 : 河川におけるSiの動態と付着藻類に及ぼす影響に関する研究, 2008, 東北大学博士論文
- 8) 関谷卓見, 竹谷公貴, 天野佳正, 町田基 : 藍藻類 *Microcystis aeruginosa* と珪藻類 *Cyclotella* sp.の増殖に及ぼすN/P比及び温度の影響, *水環境学会誌*, 33, pp. 175-179, 2010
- 9) W. M. ダーリー : 藻類の生理生態学, pp49-50, 培風館, 1987
- 10) 財団法人河川環境管理財団 : 河川におけるケイ酸等無機溶存物質の流出機構に関する研究, pp2-1~2-5, 2007
- 11) 水産庁漁港漁場整備部・林野庁森林整備部・国土交通省河川局 : 森・川・海のつながりを重視した豊かな漁場海域環境創出方策検討調査報告書, p138, 2002
- 12) 関幸 : 森林-河川-海洋の物質循環系に関する地球化学的研究, 2006, COE21 研究成果報告書

STUDY ON WATER AND NUTRIENT TRANSPORT MODEL ON BASIN SCALE (3)

Budgeted : Grants for operating expenses

General account

Research Period : FY2006-2010

Research Team : Material and Geotechnical Engineering

Research Group(Recycling)

Author : Seiichiro OKAMOTO

Sayuri ARAI

Abstract : This research examined the impacts of wastewater treatment plants (WTPs) and storm-water discharge on the fate of essential elements in an urbanized watershed. In rivers, lakes, and sewage treatment plants, no clear trends in seasonal variations of dissolved iron and dissolved silicon were observed. The dissolved iron concentration in effluent is, except at many sewage treatment plants handling concentrated wastewater, less than half of that in rivers. The effluent dissolved silicon concentration was similar to concentrations in river water. According to the Redfield ratio based on rivers and urban storm-water, the dissolved iron concentration in urban storm-water discharge was approximately equal to or higher than that in rivers, and dissolved silicon in urban storm-water discharge was lower than that it is in rivers. According to a test of the consumption characteristics of freshwater algae in Lake Kasumigaura, in all rivers where the Redfield ratio dissolved iron and dissolved silicon concentrations were investigated in the past, less dissolved iron and dissolved silicon could be low enough.

Key words : dissolved iron, dissolved silicon, river, wastewater, alga