

# GISを用いた地下水汚染ポテンシャルの広域的評価

高田 雅之    三島 啓雄\*    北川 理恵    三上 英敏

## 要 約

硝酸性窒素による地下水汚染の現状と汚染ポテンシャルを評価し、地域の実情に応じた効果的な軽減対策に寄与することを目的として、北海道全域の平地を対象に、GIS技術を用いた解析を試みた。その結果、地下水水質データとその立地特性に関して、土地利用及び地質との関係性が示された。また、米国EPAが構築した地下水汚染ポテンシャル評価手法（DRASTIC）を応用して、地下水位、水涵養量、表層土壌、地形、不飽和層の性質に関する空間情報を作成、得点化し、広域的な地下水汚染ポテンシャルの評価を行った。その結果、地下水汚染ポテンシャルの大きさを有意に3区分でき、特に畑地でポテンシャルに比例して地下水汚染が発現しやすいことが明らかとなった。また、地下水汚染ポテンシャルに応じた最大濃度レベルを定量的に予測する可能性を示すことができた。

**Key Words:** 硝酸性窒素（Nitrate）、地下水汚染（Groundwater pollution）、GIS、DRASTIC

## 1. はじめに

硝酸性窒素は人体に入ると亜硝酸性窒素に還元され、乳幼児などにチアノーゼ症状を示す酸素欠乏症（メトヘモグロビン血症）を引き起こすほか<sup>1)</sup>、近年は野生生物への影響も指摘されており<sup>2)</sup>、硝酸性窒素による地下水汚染は依然として重要な環境問題のひとつといえる。法的には環境基本法に基づく『地下水の水質汚濁に係る環境基準』の改定により、1999年に硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素濃度の環境基準値（10mg/L）が設定されたが、2006年度の地下水質概況調査における環境基準超過率は、全国で4.3%<sup>3)</sup>、北海道で2.2%<sup>4)</sup>と他の基準項目と比べて高く、より有効な対策が急がれている。

硝酸性窒素の主な人為発生源としては、耕作地への施肥、家畜が排出する糞尿、産業排水及び家庭排水があげられる。このうち家畜舎の糞尿に関しては『家畜排泄物の管理の適正化及び利用の促進に関する法律』（1999年公布）により規制がなされ、また産業及び家庭排水についても『水質汚濁防止法』による排水規制（2001年改正）や、下水道の整備率の上昇並びに単独処理浄化槽の新設禁止（2001年法改正）などによる対策が強められており、これらの地下水中の硝酸性窒素濃度への寄与は今後低下していくと予測される。これに対して耕作地への施肥及び家畜放牧地からの糞尿に伴う硝酸性窒素については、集水処理が困難であり、その対策が適正な管理に委ねられることから、北海道では

「硝酸性窒素汚染防止のための施肥管理の手引き」(2003年) や「家畜ふん尿処理・利用の手引き2004」(2004年) などに基づいた技術の普及指導を図ってきている。農業による安定的な経営基盤及び安全な食糧生産と両立しつつ、これらの管理対策をより効果的に展開し、耕作地及び放牧地から地下水への硝酸性窒素負荷を効率的に減少させていくためには、一律の対策ではなく地域の環境特性に応じた作付け指導や管理技術の適用が必要である。

硝酸性窒素の地下水中の流入量及び濃度は、地表および地中への窒素投入量に加え、その場所の水文環境や、表層土壌・不飽和層及び帯水層（飽和層）の性質といった水理地質条件によって規定されると考えられる。したがって対象地域の地下水は汚染されやすい性質を持つのか否かという地下水汚染ポテンシャルを踏まえた上で、地域に応じた作付計画及び管理対策を講じていくことが有効であるといえる。広域的な視点から地下水汚染ポテンシャルを評価し把握することは、発生源の寄与を適正に評価し、対策の費用対効果を高め、さらには圏域の視点で計画的観点から現状を認識し政策に反映していく上で極めて意義深いといえる。

そこで本研究では、このような視点に立って、主として全道の農業地域を対象に、水理地質に関する空間情報及びGIS技術を用いた、硝酸性窒素による地下水汚染ポテンシャルの広域的評価を試みた。併せて農地の地目によって地下水汚染の発現に差異があるかどうかについても検討を加えた。

\*北海道工業大学

## 2. 方 法

研究全体の流れを図1に示した。まず、地下水水質測定地点のデータをGIS化したのち、全道の土地利用及び表層地質データを用いて水質との関係を分析し、大まかな傾向を把握した。次に水理地質に関する広域的なパラメータデータを作成し、DRASTIC手法を用いて地下水汚染ポテンシャルマップを作成した。さらに、農地の地目別に硝酸性窒素濃度のレベルを評価し比較した。GISデータの処理はArcGIS9.2 (ESRI Inc. 米国) を用いた。以下、各方法を詳細に記す。



図1 研究の全体フロー

### 2.1 地下水水質データ整備と空間属性

地下水水質測定地点データとして、公共用水域常時監視データ及び保健所分析データをGISデータに整備した。整備したのは、1999～2007年度データのうち不圧地下水を取水していると考えられる50m以下の浅井戸データ(2,298件)である。

地下水の硝酸性窒素濃度と地表因子との関係について分析するための土地利用及び表層地質データは国土交通省の国土数値情報を用いた。各測定地点を中心に周辺500m内で最も大きな面積を占める凡例区分を抽出し、その地点の硝酸性窒素濃度との関係を分析した。

### 2.2 DRASTICを用いた汚染ポテンシャル評価

地下水汚染のポテンシャルを評価する手法として、米国EPA (Environmental Protection Agency) が開発し実用化されているDRASTICを用いた<sup>5)</sup>。DRASTICは水理地質に関する7つの項目について、項目間の重み(w)と、各項目内の区分に応じた得点(r)とを掛け合わせ、それらの合計値により汚染ポテンシャルの大きさを評価する手法である<sup>6)</sup>。7つの項目は下記のとおりである。

- D (Depth to Water) : 地表から地下水面までの深さ
- R (Net Recharge) : 地下水への水供給量 (涵養量)
- A (Aquifer Media) : 帯水層の性質
- S (Soil Media) : 土壌の性質

- T (Topography) : 地形 (勾配)
- I (Impact of the Vadose Zone Media) : 不飽和層の性質
- C (Hydraulic Conductivity of the Aquifer) : 帯水層の透水係数

地下水汚染ポテンシャルの大きさ ( $Gwpp$ ) は以下のよう  
に算出される。

$$Gwpp = DrDw + RrRw + ArAw + SrSw + TrTw + IrIw + CrCw$$

ここで、 $Xw$ は項目Xの重み、 $Xr$ は項目Xごとの区分得点を示す。各変数の重み (1～5) はEPA<sup>5)</sup> に従い、得点はEPAに適宜対応させて設定した。なお、このうち「A」及び「C」については、既存の深井戸データから北海道の帯水層は概ね砂礫質が優占しており、得点化に馴染まない  
と判断されることから、本研究では「D」「R」「S」「T」「I」の5項目で評価を行った。

### 2.3 評価対象地域

地下水汚染ポテンシャル評価を行う対象地域は、北海道中央農業試験場が整備した農地土壌メッシュデータ (1 km × 1 km) のうち、土性情報の属性を有しているメッシュ地域を対象範囲とした。これは、土性情報が評価項目のひとつ「S」であるとともに、今回の評価対象が主に農地を含む平地域を想定していることによる。なお項目によって、情報が欠落しているメッシュは評価対象外とした。解析の空間精度も本メッシュデータに準じた。

### 2.4 各項目のパラメータ作成

#### (1) D : 地下水面までの深さ

地下水水質データ (50m以下の浅井戸データ : 1999～2007年度、2,298件) を用いて、井戸の位置情報と井戸深データからクリギング法により地下水面の空間内挿を行い、農地土壌メッシュの範囲を切り取った。最後にEPA<sup>5)</sup> に準じて区分得点を設定し、0～3mで10点、30m以深で1点とした。

#### (2) R : 地下水涵養量

アメダスデータより作成した1 kmメッシュ気象データの気温及び日射量のデータから、Makkink式<sup>7)</sup>を用いて蒸発散量を算出し、同1 kmメッシュ降水量データ (平年値 : 1971～2000年) より蒸発散量を差し引いた値を地下水涵養量とした。区分得点について、降水量が多い地域では硝酸性窒素が地下水から流亡しやすいという、米国とは異なる日本の実情を考慮し、EPA<sup>5)</sup> の得点順位を逆転させた。得点の設定は、涵養量の中央値および平均値 (400-420mm程度) を考慮し、0 mmで10点、900mm以上で1点とした。

### (3) S：土壌の性質

北海道中央農業試験場が整備した農地土壌メッシュデータより土性情報を抽出し、EPA<sup>5)</sup>の評価テーブルに当てはめて得点化を行った。その際、データ中の鉛直層別情報（1層：1～15cm 2層：15～30cm 3層：30～60cm 4層：60～100cm）から得点を層厚で重み付けして平均し、各メッシュの代表値とした。得点は透水性が良い砂質系で高く、透水性が悪い粘土／シルト質系で低く設定した。

### (4) T：地形

国土地理院の50mメッシュ標高データ（50mDEM）から、各セルにおける勾配（%）を算出し、EPA<sup>5)</sup>の区分に従って得点化を行い、2%以下の緩斜面で10点、18%以上で1点とし、1kmメッシュ内で平均値を算出した。

### (5) I：不飽和層の性質

国土交通省土地・水資源局の水基本調査（地下水調査）に付随する柱状図を用いて層別データを作成したのち、各層の土質情報をEPA<sup>5)</sup>のテーブルに従って得点化した。その際、前述の農地土壌のデータと重複する深度1mまでの情報は除いた。さらに先に作成した地下水面までの深さデータと重ねて、地下水面より浅い柱状図データのみを抽出し、不飽和層の土質データとしてEPA<sup>5)</sup>の区分に基づき得点化したのち、各層の厚さによる加重平均値を対象井戸の得点値とした。そしてこれをもとに空間内挿を実施した。得点は透水性が良い火山噴出物で高く、透水性が悪い粘土／シルト質系で低く設定した。

## 2.5 汚染ポテンシャルの評価

前記5項目について、1kmメッシュ単位に得点と重みを乗じて合計し、地下水汚染ポテンシャルを算出するとともに、地図化して調査井戸における硝酸性窒素の濃度分布図と視覚的に比較した。次に、汚染ポテンシャル値のヒストグラムをもとに、サンプルの分散を考慮し、平均値から上下 $\sigma/2$ に閾値を設定し、汚染ポテンシャルを「高い」「中間」「低い」の3クラスに区分した。そして3クラスの汚染ポテンシャルと各クラスに属する井戸の硝酸性窒素濃度との関係を、全道及び農地の地目別（農地土壌メッシュデータの属性）に集計し、一元配置分散分析により分離性を検証した。最後に、各項目の得点と調査井戸における硝酸性窒素の濃度との関係を分析し、ポテンシャル評価の妥当性について検討を加えた。

## 3. 結果と考察

### 3.1 地下水水質データ整備と評価対象地域

図2に公共用水域常時監視データ及び保健所分析データ

を基に整備した地下水中の硝酸性窒素濃度の分布を、また図3に農地土壌メッシュデータから設定した評価対象地域を示した。対象地域の総メッシュ数は24,461メッシュとなった。

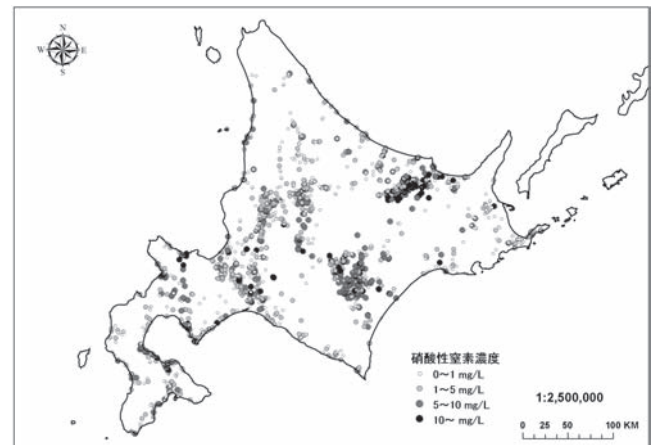


図2 地下水中の硝酸性窒素濃度の分布

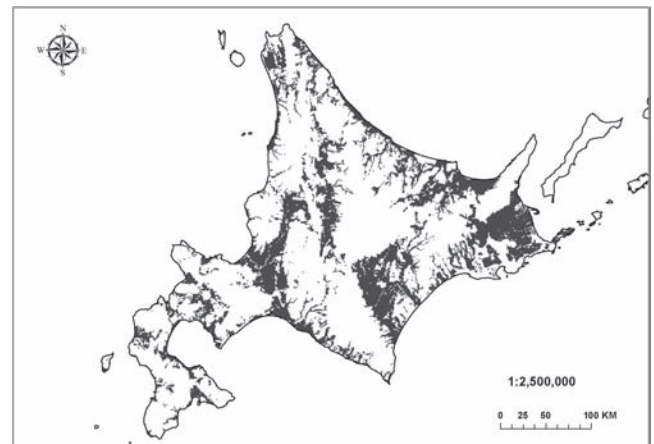


図3 評価対象地域

### 3.2 地下水水質と空間属性

図4～5に地下水の硝酸性窒素濃度と土地利用及び表層地質との関係を示した。その結果、水田以外の農用地で濃度が高い傾向を示した。また地質区分との関係では、第四紀火山噴出物が最も高く、次いで段丘堆積物、氾濫源堆積物等で高い傾向を示した。このことから、農地における窒素負荷との関係、及び透水性の高い地質で硝酸性窒素が地下水に到達しやすい傾向が示唆された。

### 3.3 DRASTICのパラメータ作成

DRASTICの7項目のうち、地下水面までの深さ「D」、地下水涵養量「R」、土壌の性質「S」、地形「T」、不飽和層の性質「I」の5項目について得点分布地図を作成した。一例として、図6に地下水涵養量を示す得点地図を示した。なお、地下水面までの深さに関して、評価に用いた井戸深の平均値は8m程度であった。

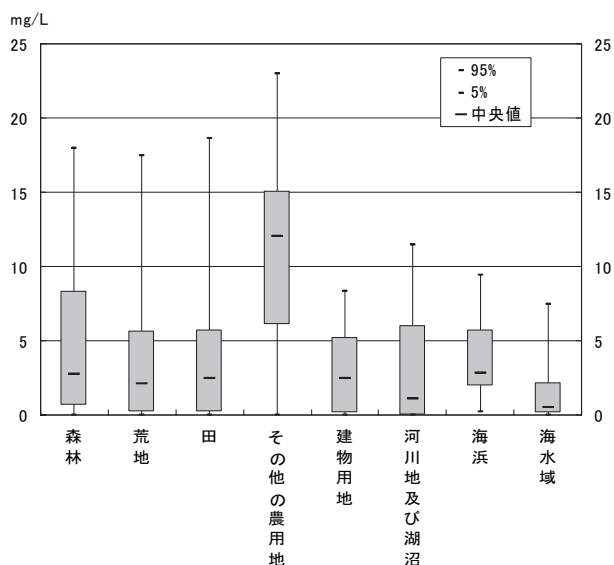


図4 硝酸性窒素濃度と土地利用との関係

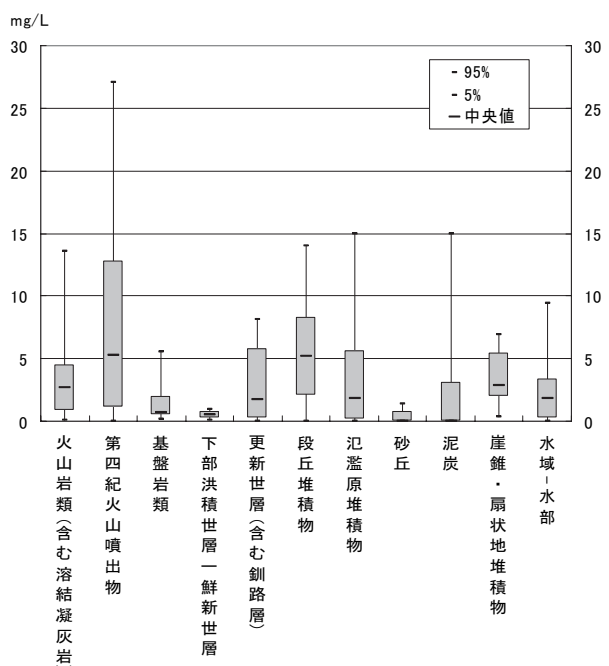


図5 硝酸性窒素濃度と表層地質との関係

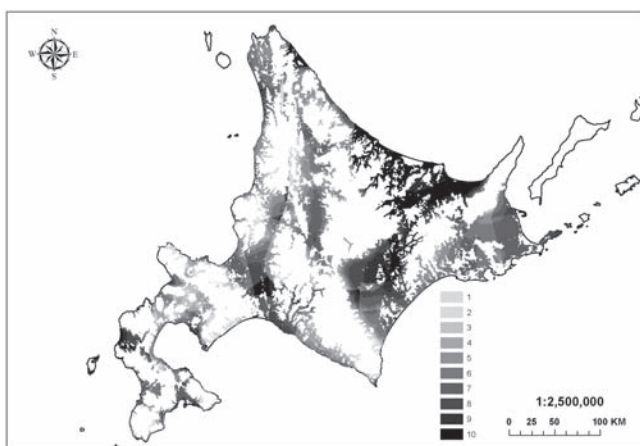


図6 地下水涵養量を示す得点地図

### 3.4 汚染ポテンシャルの評価

5つの項目を合計し地下水汚染ポテンシャル3クラスに区分した結果、「高い」と区分された得点は80～118、「中間」は59～80、「低い」は17～59となった。地下水汚染ポテンシャル地図(図7)と、地下水中の硝酸性窒素濃度の分布図(図2)とを視覚的に見比べると、全体的には、ポテンシャルと実測濃度とはよく対応している傾向が見られた。

次に、3つのポテンシャルクラスと硝酸性窒素の実測濃度との関係をプロットし、一元配置分散分析により分離性を評価した結果(図8)、いずれの組み合わせも $p$ 値(有意水準)が5%以下となり、有意な結果が得られた。このことは、DRASTIC手法による地下水汚染ポテンシャル評価が、北海道に適用可能であることを示唆している。それぞれのクラスにおける硝酸性窒素の実測濃度の水質基準(10mg/L)超過率は、汚染ポテンシャルが「低い」クラスで2.7%、「中間」クラスで6.4%、「高い」クラスで15.0%となり、ポテンシャルが高くなるに従って超過率も大きくなった。

これを農地の地目別(普通畑、水田、牧草地)で比較した結果を表1に示した。これを見ると、水田及び牧草地では、汚染ポテンシャルのクラスによる硝酸性窒素の実測濃度に差異が見られなかったのに対して、普通畑では有意な差が見られた。このことは、畑地においては汚染ポテンシャルの高さに応じて地下水汚染が発現しやすいことを示すものといえる。

また図9に、各項目及び合計の得点と調査井戸における硝酸性窒素の濃度との関係を示した。これより、土壌の性質「S」を除いて、得点に応じた最大濃度レベルが概ね示され、硝酸性窒素による地下水汚染ポテンシャルレベルを定量的に評価することの可能性が示唆された。土壌の性質「S」がばらついた要因は不明であるが、農地造成や改良に伴う表土攪乱が関係していることも想定される。

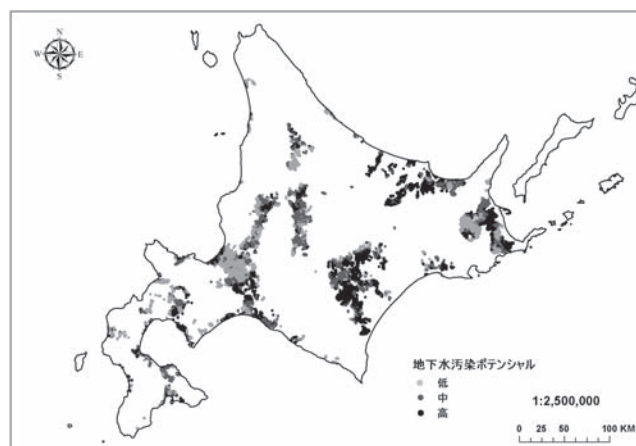


図7 地下水汚染ポテンシャル(3区分)

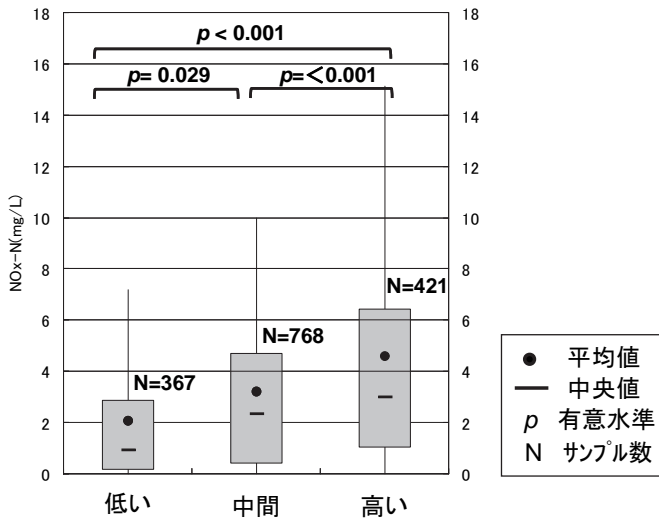


図8 分離性の評価

#### 4. おわりに

本研究をとおして、硝酸性窒素による地下水汚染の分布特性を明らかにするとともに、GIS技術を用いた実用的な汚染ポテンシャル評価手法を提起することができた。評価を行った空間スケールは1 kmメッシュであるため圃場単位での評価にはそぐわないが、今後水理地質に関するデータ収集をさらに進め、評価精度を高めていくことにより、集落～市町村スケールで地域の特性を把握し、他地域との比較に用いることは可能であると思われる。これらの成果が、地域の環境特性に応じた営農及び管理技術の適用をとおして、安定的な食糧生産と安全な地下水資源の確保を両立させることに寄与することを期待するものである。

表1 農地の地目別の硝酸性窒素濃度

地目	普通畑			水田			牧草地		
	低	中	高	低	中	高	低	中	高
ポテンシャルレベル	低	中	高	低	中	高	低	中	高
地点数	158	387	307	165	304	87	41	68	20
中央値 (mg L <sup>-1</sup> )	1.3	3.3	5.1	1.8	2.3	2.3	0.2	1.3	2.6
平均値 (mg L <sup>-1</sup> )	2.6	4.5	7.0	2.7	3.0	4.0	1.0	3.0	2.8

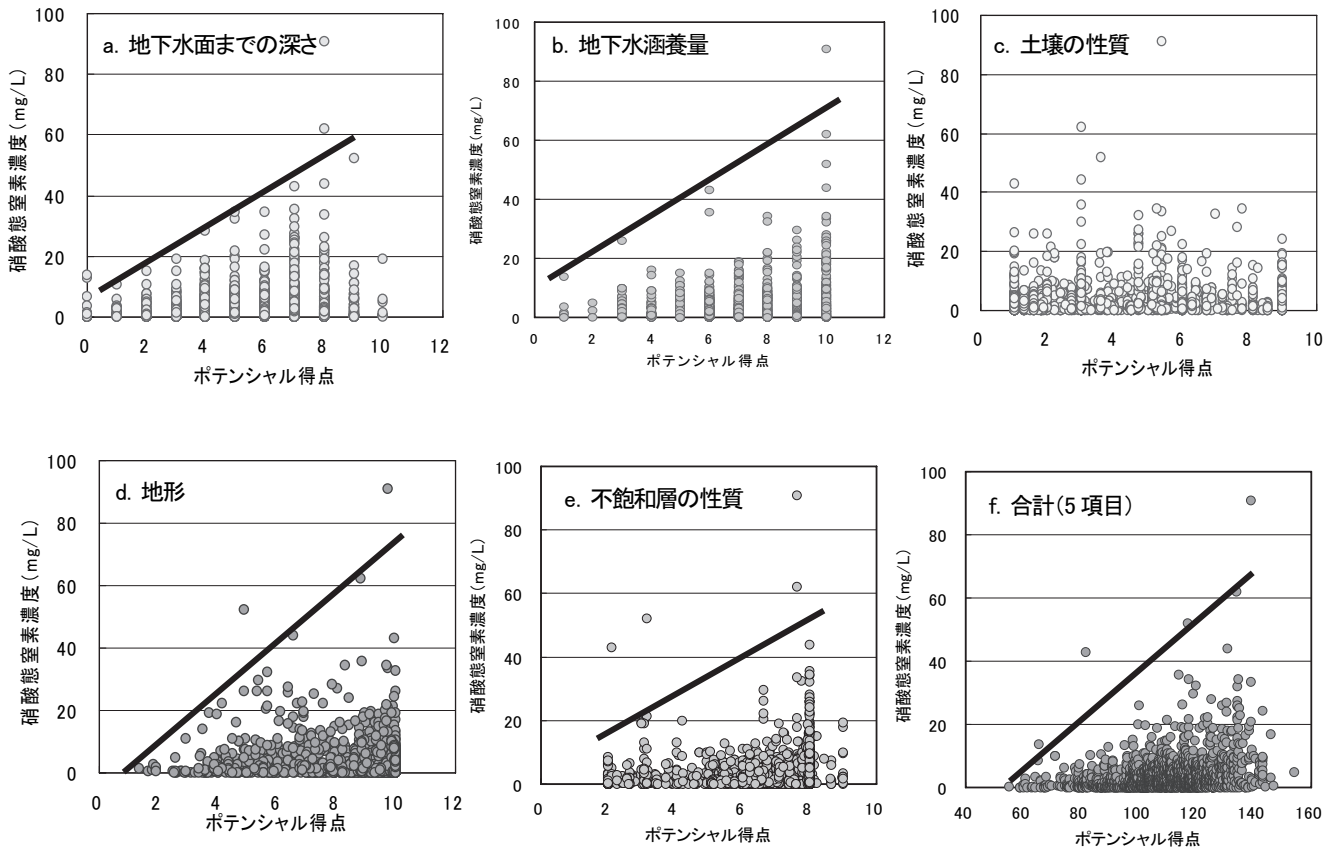


図9 項目得点と硝酸性窒素濃度との関係

## 謝 辞

本研究は北海道の特定政策研究「硝酸性窒素等による地下水汚染の防止・改善」の一貫として行ったものであり、関係機関及び関係者に深甚の謝意を表する。

## 参考文献

- 1) 公害対策研究センター：硝酸性窒素による地下水汚染対策の手引，公害対策研究センター，2002.
- 2) 伊藤富子，川村洋司：硝酸イオンがオオエゾヨコエビ産卵数と落葉付着微生物活性に及ぼす影響実験，北海道立水産孵化場研究報告，Vol. 57, pp. 13-17, 2003.
- 3) 環境省：平成20年版環境／循環型社会白書，環境省，2008.
- 4) 北海道：北海道環境白書'08，北海道，2008.
- 5) EPA：DRASTIC: A Standardized System for Evaluating Ground Water Pollution Potential Using Hydrogeologic Settings, EPA/6002-87/035, 1987.
- 6) 田瀬則雄：アメリカにおける地下水汚染問題，琵琶研所報，Vol. 8, pp. 15-25, 1990.
- 7) Makkink, G. F. : Testing the Penman formula by means of lysimeters, Journal of the Institution of Water Engineers, Vol. 11, pp. 277-288, 1957.

the result, it could significantly divide the ground water pollution potential into 3 levels, and that the ground water pollution was apt to appear according to the potential level, especially in the upland field. Consequently, it was possible to show the possibility of quantitatively estimating the largest concentration of nitrate in proportion to pollution potential.

### Large scale evaluation of potential for Nitrate pollution in groundwater

Masayuki TAKADA  
Yoshio MISHIMA  
Rie KITAGAWA  
Hidetoshi MIKAMI

#### Abstract

To evaluate present state and pollution potential of the ground water pollution by nitrate, large scale analysis using GIS were carried out in cultivable area in Hokkaido Island. Firstly, relationships between nitrate concentration in the ground water and geological setting were shown, also nitrate concentration and land use. Secondly, modified DRASTIC method developed by EPA was introduced to try to evaluate vulnerability of the wide area to ground water pollution using spatial data on hydrogeological parameters. It was clarified that as

# 地下水硝酸汚染に係わる汚染源簡易判定の手順

三上 英敏    高田 雅之    三島 啓雄\*

## 要 約

我々は、硝酸性窒素に汚染された単独浅層地下水試料の水質結果と、周辺土地利用の概略から、その汚染源を簡易的に判定する手順について整理するため、全道92地点の地下水調査と解析を行った。その結果、汚染源について、化学肥料由来か動物排泄物(家畜と人を含む)由来かを見分けるためには、既存の知見である、窒素安定同位体法とヘキサダイアグラム(特に硫酸イオン濃度の大小)を組み合わせて活用する方法が有効であることがわかった。実測データの判別分析により、硫酸イオン濃度37mg/L、窒素安定同位体比( $\delta^{15}\text{N}$ 値)8‰をおおよそ境にして、北海道における双方の判定域を概略定めることができ、この2軸の判別マトリックスを活用することによって、複合汚染の判定にも応用できた。また、浅層地下水の硫酸イオン濃度が上昇する要因は、多くの場合、硫酸塩化学肥料によるが、塩分泉や硫黄泉等の特殊な原因と区別するためには、硫酸イオン硫黄安定同位体比( $\delta^{34}\text{S}$ 値)も、同時に活用することが有効であることがわかった。

Key Words: groundwater, nitrate pollution, hexa diagram, sulfate ion,  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$

## 1. はじめに

浅層地下水の硝酸性窒素汚染については、1999年に環境庁が、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素を、要監視項目から環境基準項目とし、基準値を10mg/Lとして対策を強化してきている<sup>1), 2)</sup>。その主な汚染源は、これまでの多くの知見から、生活系排水、家畜排泄物及び畑地の過剰な施肥であることがわかっている<sup>3)</sup>。生活に密着していることや、面的な負荷源もあることから、対策が困難であり、未だに、基準超過井戸が多数あるのが現状である。

硝酸性窒素汚染の健康影響については、メトヘモグロビン血症や発ガン性の観点から、有害であるとされている。一方、2006年には、リロンデル親子の硝酸塩の危険性について否定された訳書が出版されて、この人体的影響については、一石を投げられている<sup>4)</sup>。

しかしながら、飲料水としてだけでなく、水域生態系を育み、湿地および森林生態系を育む陸水環境にとって、過剰な硝酸性窒素負荷は、好ましいものではない。硝酸性窒素は土壌への吸着性が低く、容易に水圏環境へ移行し、その過剰な負荷は、閉鎖性水域の富栄養化による環境問題を引き起こす。窒素制限湖沼が少ない北海道においては、この硝酸性窒素の負荷増加は、閉鎖性水域の生態系を改変し、時には漁業的な影響も及ぼしていく<sup>5), 6)</sup>。このような懸念を軽減するため、河川水をいずれ涵養するであろう、

浅層地下水の硝酸性窒素濃度を低レベルで維持させておくことは、健全な水循環、水域生態系および水産業にとっても非常に重要と考える。

地下水の硝酸性窒素汚染の対策を講じるためには、まず、汚染源を特定することが重要である。これまでの多くの知見から、汚染されている地域を、面的にあるいは季節的に詳細に水質変動を把握し、土地利用を調査することで、その汚染源を特定する方法が多くの地域で検討され報告されている<sup>1), 2), 7), 8), 9)</sup>。

地下水の硝酸性窒素汚染における汚染源特定の手法は、具体的には、ヘキサダイアグラム、トリリニアダイアグラム、窒素安定同位体法、濃度相関マトリックスの各水質図表を、周辺土地利用と合わせて考察することによって行われるのが一般的である<sup>3)</sup>。近年では、それに加えて、硝酸性窒素の酸素同位体比を活用する手法<sup>10)</sup>や、硫安系肥料による影響の観点から、硫酸塩硫黄安定同位体比を活用する手法も行われたりしている<sup>9)</sup>。

これまでの様々な知見や調査事例を参照し、汚染されている地域の詳細調査を実施すれば、詳しい動態や汚染源を解明することができる。しかしながら、それは、調査や解析に、それなりの費用と労力がかかることも必須である。そこで、本研究では、単独の汚染井戸を調査すると同時に、概略的に周囲の土地利用を眺めるだけで、新規の調査だとしても、簡易的に汚染源をおおまかに特定する手順について整理することを試みた。単独試料による汚染源簡易判別では、たとえ精度を上げられたとしても、詳細な流域調査

\*北海道工業大学

による汚染源特定レベルには至らないかもしれないが、現場レベルのおおまかな汚染源判定や、詳細調査を実施する予備段階では、非常に有効であると思われる。

具体的には、まず、統計解析のために、全道9支庁管内の92地点で地下水調査を行い、水質と土地利用概況を把握した。次に、ヘキサダイアグラムによる汚染源特定をより精度を上げて行うために、化学肥料に多く含まれる硫酸イオンについて詳細に検討し、その $\delta^{34}\text{S}$ 値も判別に活用することを試みた。また、窒素安定同位体法による汚染源特定について、実測データをもとに検討し、最終的には、道内の地下水硝酸汚染に対する汚染源簡易特定の手順を示すことを目的としている。

## 2. 調査方法

### 2.1 全道地下水調査

全道9支庁管内（渡島、胆振、空知、上川、留萌、宗谷、十勝、釧路、網走）において、92点の地下水調査を実施し、試料を収集した（図1）。

分析項目は、硝酸性窒素（ $\text{NO}_3\text{-N}$ ）、亜硝酸性窒素（ $\text{NO}_2\text{-N}$ ）、アンモニア性窒素（ $\text{NH}_4\text{-N}$ ）、硫酸イオン（ $\text{SO}_4^{2-}$ ）、塩化物イオン（ $\text{Cl}^-$ ）、重炭酸イオン（ $\text{HCO}_3^-$ ）、ナトリウムイオン（ $\text{Na}^+$ ）、カリウムイオン（ $\text{K}^+$ ）、カルシウムイオン（ $\text{Ca}^{2+}$ ）、マグネシウムイオン（ $\text{Mg}^{2+}$ ）である。また、そのうち、68検体で、全溶性性窒素（DN）とその $\delta^{15}\text{N}$ 値を測定した。また、14検体において、硫酸イオン $\delta^{34}\text{S}$ 値も測定した。土地利用については、すべての調査地点において、目視レベルで、地形図と照らし合わせながら、周囲の森林、畑地、家畜飼育、市街化等の状況を把握した。

採水は、散水栓の地下水をしばらく放水の後、水温や電気伝導度が安定した段階で行った。採水と同時に、水温とpHを測定した。採水直後、あらかじめ450℃で焼いて純水で洗浄したGF/Fフィルターにて、濾過し、濾液試料とした。試料は冷蔵環境にて持ち帰り、直ちに分析作業を実施した。

$\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ の各濃度は、Bran+Luebbe製AACS IIにて定量し、DN濃度は、濾液試料をアルカリ性過硫酸カリウム分解法にて分解後、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度を定量して求めた。 $\text{HCO}_3^-$ は、濾液試料を用いて、pH4.8アルカリ度を定量し、水温とpH値を用いて、 $\text{HCO}_3^-$ 濃度を算出した<sup>1)</sup>。 $\text{Cl}^-$ と $\text{SO}_4^{2-}$ はイオンクロマトグラフ（DIONEX DX-100）にて定量した。また、主要カチオン4種は、原子吸光光度法（Varian SpectrAA 220FS）にて分析した。 $\delta^{15}\text{N}$ は、濾液試料1Lに対して濃塩酸を2mL加えて酸性化した試料を調整し、 $\delta^{34}\text{S}$ は、硫酸イオンを硫酸バリウムの沈殿物として捕集した試料を調整し、（株）昭光通商に分析委託した。

### 2.2 起源物質調査

起源物質の一つである化学肥料の溶出成分を把握するために、農業改良普及センターより化学肥料6種を提供して頂いた。その化学肥料を乳鉢で細粒化し、デシケーターで十分乾燥させた後、それぞれ0.2gを分取し、2Lの蒸留水、20℃の条件で、スターラーを使用して十分攪拌溶解させることによって、溶出試験を行った。溶出後、ワットマンGF/Fにて濾過し、濾液試料として分析に用いた。

一方、別の起源物質である堆肥成分に関して、降雨直後、ある地域において、堆肥が降水によって一部溶解していた試料を採取した。その採水した茶褐色の試料は、ワットマンGF/Fにて濾過し、濾液試料として分析に用いた。

分析項目は、窒素類と主要アニオン及びカチオン、 $\delta^{15}\text{N}$ および硫酸塩 $\delta^{34}\text{S}$ である。分析方法は、地下水試料と同様である。ただし、化学肥料の $\delta^{15}\text{N}$ の分析だけ、濾液試料が不足したため、溶質である粉体試料そのものを分析に使用した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 全道データの水質的特徴

#### 3.1.1 トリリニアダイアグラム

全92検体のデータを $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度レベルで3段階に区分し、その段階別に、トリリニアダイアグラムプロットを行った（図2）。地下水が $\text{NO}_3\text{-N}$ で汚染されるに従って、I型からIII型へ移行する。 $\text{NO}_3\text{-N}$ に加えて $\text{SO}_4^{2-}$ や $\text{Cl}^-$ も増加している試料もある他、それに対応するカチオンも、 $\text{Ca}^{2+}$ 及び $\text{Mg}^{2+}$ の割合が高くなっているためである。

#### 3.1.2 濃度相関マトリックス

全92検体による濃度相関マトリックスについて表1に示した。 $\text{NO}_3\text{-N}$ と最も相関が高い主要成分は、 $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{Mg}^{2+}$ であった。すなわち、地下水の硝酸汚染が進行するに従って、たいていの場合、カチオンとしてこれら2種が対応してくる<sup>1)</sup>。硫酸塩肥料に含まれる $\text{SO}_4^{2-}$ は、 $\text{Ca}^{2+}$ 等に比べると、相関係数は大きくない。これは、硫酸塩肥料以外の寄与によって硝酸汚染される場合もあることを示めていると思われる。

### 3.2 主な汚染源の水質特性

#### 3.2.1 化学肥料の成分

化学肥料溶解試験の結果を、表2に示した。全てにおいてほとんど $\text{Cl}^-$ が溶出してこないこと、肥料④（硝酸カルシウム）以外、 $\text{SO}_4^{2-}$ の溶出割合が高いことがわかった。 $\delta^{15}\text{N}$ 値は-1.2～2.4（平均0.5‰）と低く、 $\delta^{34}\text{S}$ 値は-1.8～9.2‰（平均2.2‰）であった。



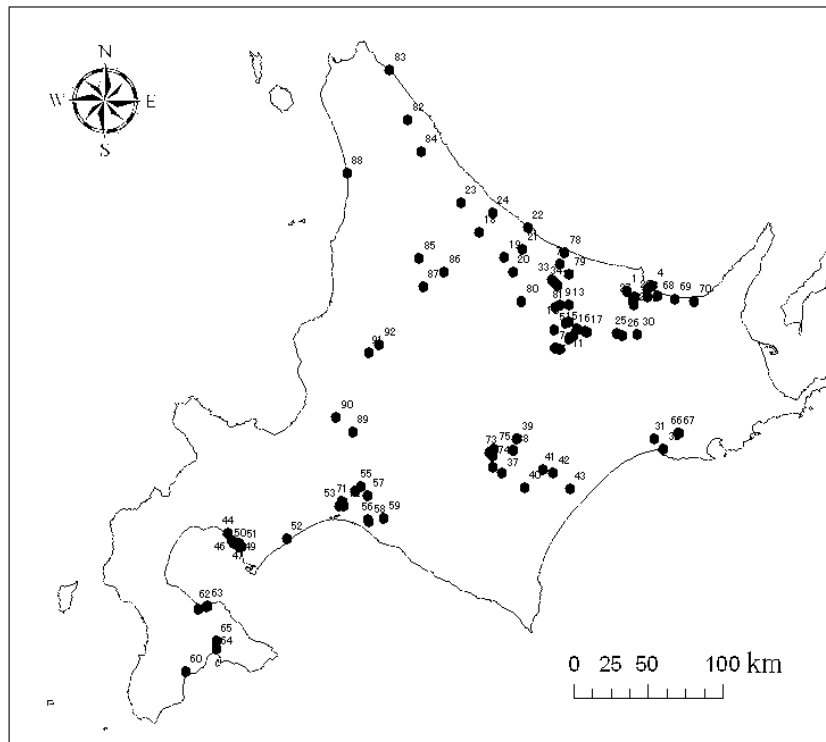
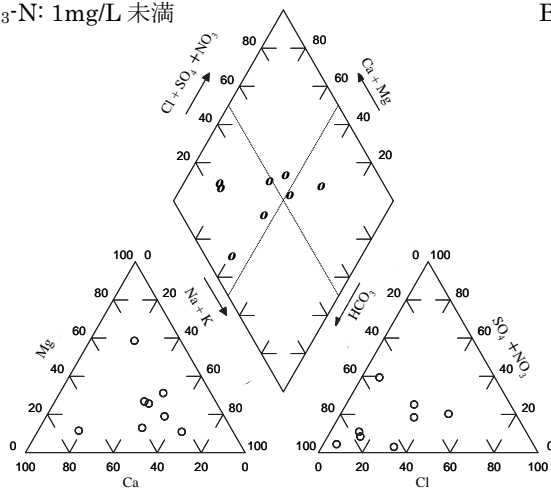
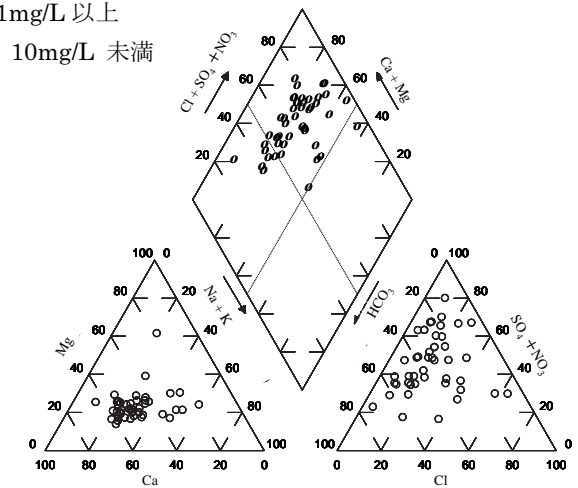


図1 調査地点

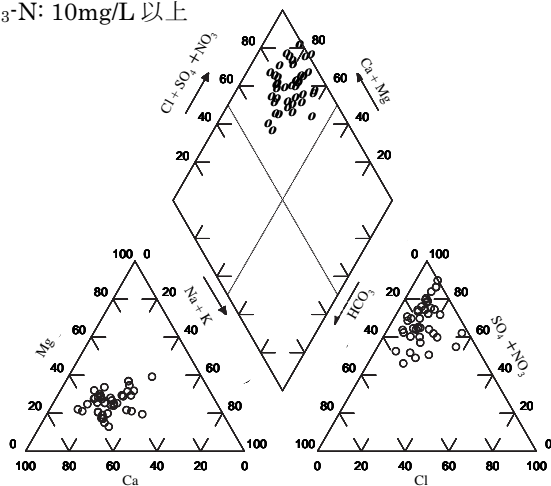
A)  $\text{NO}_3\text{-N}$ : 1mg/L 未満



B)  $\text{NO}_3\text{-N}$ : 1mg/L 以上  
10mg/L 未満



C)  $\text{NO}_3\text{-N}$ : 10mg/L 以上



\* トリリニアダイアグラム<sup>12), 13), 14)</sup>  
 水質組成を図示する方法の一つ。主要陽イオンと陰イオン組成を、特性毎の4群に分類して、地下水の性状を示すことができる。

- I 型：アルカリ土類炭酸塩型、通常の河川水や浅い地下水
- II 型：アルカリ炭酸塩型、淡水の深い地下水
- III 型：アルカリ土類非炭酸塩型
- IV 型：アルカリ炭酸塩型、海水及び塩水泉

通常、主要アニオンは、 $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  の3種で評価するが、硝酸汚染の場合は、全アニオン当量の内、 $\text{NO}_3^-$  の占める割合も大きくなることから、 $\text{SO}_4^{2-}$  に  $\text{NO}_3^-$  を加えて図示することが多い。

地下水水質がI型からIII型へ移行する場合、硝酸汚染が進行していると評価できる。

図2  $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度別のトリリニアダイアグラム

### 3.2.2 堆肥の溶解成分

堆肥の雨水溶出水の分析結果について、表3に示した。その結果、有機態窒素（DON）の成分割合が高いと同時に、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ などが成分割合的に高くなっており、化学肥料と異なり、 $\text{SO}_4^{2-}$ の溶出割合は低かった。また、 $\delta^{15}\text{N}$ 値は12.0～21.9‰（平均 17.0 ‰）と高く、 $\delta^{34}\text{S}$ 値は2.8～7.5 ‰（平均 5.2 ‰）であった。

### 3.2.3 各汚染源の特徴

硝酸性窒素汚染の主な汚染源は、生活系、畑作施肥及び家畜排泄物に由来するといわれている<sup>3)</sup>。ある浄化槽処理水の実測データ（未発表）、化学肥料溶解試験、堆肥浸出水の実測データから、窒素濃度以外の各水質の特徴を列記すると表4の様になる。

### 3.3 ヘキサダイアグラムによる汚染源解析

ヘキサダイアグラムを使用すると、主要イオンの組成が視覚的に理解でき、周辺汚染源と対比することによって、硫酸塩を含む化学肥料の汚染か、それ以外の肥料、家畜排泄物および生活系等の汚染かが、概略で判断できる。

ヘキサダイアグラムの形状は、細かく検討すると、様々な水質に分類できるため単純ではないが<sup>2)</sup>、代表的な例として、図3に、本調査における、汚染源が家畜排泄物タイプと化学肥料タイプに単純化できるそのヘキサダイアグラムについて、未汚染のものとともに例示した。家畜排泄物由来と化学肥料由来について、ともに右下の濃度（ $\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ ）が高くなるような形になることは共通しているが、その両者の主な判別基準は、 $\text{SO}_4^{2-}$ の割合が $\text{NO}_3^-$ （ $\text{NO}_3\text{-N}$ ）の割合に比較してどうかという問題である。それは、簡単に考えると、それぞれの汚染源の特徴が、表4に示すように、 $\text{SO}_4^{2-}$ の差として反映されているということである。

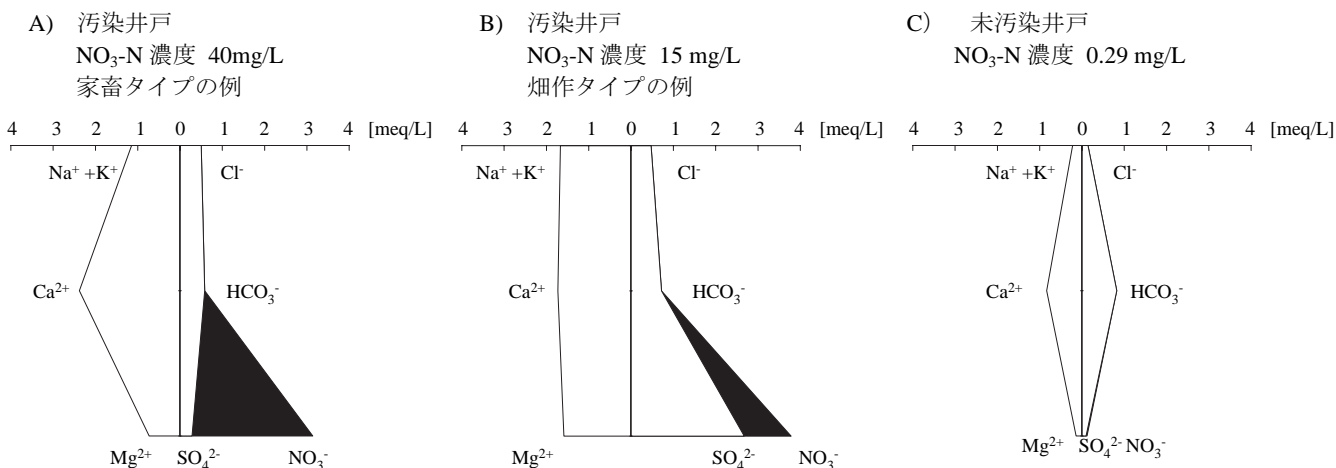


図3 特徴的な3パターンのヘキサダイアグラム

ヘキサダイアグラムを用いると主要イオンの組成が視覚的に理解できる。硝酸汚染が激しくなると、黒く塗りつぶされる部分が大きくなる。また、硫酸等の硫酸塩化学肥料を施用している畑地の影響を受ける場合は、 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度が大きくなり、右下の白色部分が大きくなる。未汚染地下水はきれいな菱形が描かれる場合が多い。

そこで、全92データの内、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度が1 mg/L以上の高濃度である84データを対象に、周囲の環境が、「ほとんど畑地」と「ほとんど家畜飼育もしくは宅地」である群を抽出した。その結果、前者は30データ、後者は24データ抽出された。また、化学肥料の多くは硫酸塩を含有していることから、「ほとんど畑地」では多かれ少なかれ硫酸塩を含有する化学肥料を施肥していると推定した。図3のヘキサダイアグラムのA) タイプ「ほとんど家畜飼育もしくは宅地」と、B) タイプ「ほとんど畑地」を区分する、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度と $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度の関係式を決めるために、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度と $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度を説明変数として判別分析を実施した結果、次の様な判別関数を得た。なお、明らかに塩分泉や海水により $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度が高くなっていると思われる2データを除いて解析を行った。

$$z = -0.1483 C_{\text{NO}_3} + 1.5991 C_{\text{SO}_4} - 1.1207$$

ただし、 $C_{\text{NO}_3}$ と $C_{\text{SO}_4}$ は、 $\text{NO}_3\text{-N}$ と $\text{SO}_4^{2-}$ の濃度[meq/L]

また、「ほとんど畑地」の判別率は60%、「ほとんど家畜飼育もしくは宅地」の判別率は77%であった。

図4には、その判別関数を0と置いた、「ほとんど畑地」と「ほとんど家畜飼育もしくは宅地」を判別するときの $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度と $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度の関係図を示した。その図は、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度に対する $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度の変化は少なく、ほとんど、 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度によって、判別が可能であることを示していた。すなわち、動物系排泄物の影響では、地下水中の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度が増加しても、 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度の増加にはあまり反映されず、一方で、地下水にある一定以上の $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度が存在する場合、動物系排泄物以外の起源が存在することを示し、たいていの

表1 全道92データによる濃度相関マトリックス

	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	Cl	HCO <sub>3</sub>	Na	K	Ca	Mg
NO <sub>3</sub>	1.000							
SO <sub>4</sub>	0.384**	1.000						
Cl	0.163	0.166	1.000					
HCO <sub>3</sub>	-0.205	-0.014	0.014	1.000				
Na	0.393**	0.492**	0.742**	0.092	1.000			
K	0.349**	0.314**	0.298**	-0.045	0.400**	1.000		** : P<0.01
Ca	0.616**	0.664**	0.337**	0.323**	0.456**	0.293**	1.000	* : P<0.05
Mg	0.508**	0.673**	0.338**	0.288**	0.565**	0.234*	0.560**	1.000

表2 化学肥料溶解試験結果

	窒素系				アニオン					カチオン				
	NO <sub>3</sub> -N mg-N/L	NH <sub>4</sub> -N mg-N/L	DN mg/L	δ <sup>15</sup> N-DN* ‰	Cl meq/L	NO <sub>3</sub> -N meq/L	SO <sub>4</sub> meq/L	δ <sup>34</sup> S ‰	HCO <sub>3</sub> meq/L	NH <sub>4</sub> -N meq/L	Na meq/L	K meq/L	Ca meq/L	Mg meq/L
肥料①	4.0	9.6	13.6	0.5	0.01	0.28	0.17	0.6	0.19	0.69	0.13	0.24	0.01	0.06
肥料②	2.1	10.0	12.1	2.4	0.02	0.15	0.51	9.2	0.17	0.71	0.01	0.24	0.02	0.19
肥料③	3.4	8.1	11.5	1.5	0.01	0.24	0.20	1.2	0.14	0.58	0.01	0.13	0.03	0.16
肥料④	15.9	1.2	17.1	0.3	0.00	1.14	0.00		0.02	0.08	0.00	0.00	0.96	0.01
肥料⑤	0.0	8.0	8.0	-0.4	0.14	0.00	0.51	1.1	0.13	0.57	0.02	0.21	0.01	0.18
肥料⑥	0.0	22.0	22.0	-1.2	0.00	0.00	1.52	-1.8	0.02	1.57	0.00	0.00	0.01	0.01

\* δ<sup>15</sup>N値だけ、肥料そのものを分析した

表3 堆肥雨水溶出水分析結果

	窒素系				アニオン					カチオン				
	NO <sub>3</sub> -N mg-N/L	NH <sub>4</sub> -N mg-N/L	DN mg/L	δ <sup>15</sup> N-DN ‰	Cl meq/L	NO <sub>3</sub> -N meq/L	SO <sub>4</sub> meq/L	δ <sup>34</sup> S ‰	HCO <sub>3</sub> meq/L	NH <sub>4</sub> -N meq/L	Na meq/L	K meq/L	Ca meq/L	Mg meq/L
堆肥①	0.2	4.0	26.9	12.0	8.33	0.01	0.59	7.5	10.38	0.29	4.12	12.58	1.39	2.53
堆肥②	24.6	2.0	62.9	21.9	32.28	1.76	2.05	2.8	9.47	0.14	16.14	26.80	1.36	4.89

表4 おもな窒素汚染源の水質の特徴  
(全イオン当量に対する割合)

	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
浄化槽排水	低	高		高	低
化学肥料(硫酸塩)	高	低		低	高
堆肥・家畜排泄物	低	高	高	高	高

場合、硫酸塩化学肥料によるものと考えられる<sup>1)</sup>。

このような状況から、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度がある一定以上であれば、硫酸塩化学肥料の施肥影響を判別できる可能性を秘めていることがわかった。そこで、判別を単純化するために、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度のみにて、再び判別分析を行った。その結果、次のような判別関数を得た。

$$z = 1.5614 C_{SO4} - 1.1943$$

そして、「ほとんど畑地」の判別率は60%、「ほとんど家

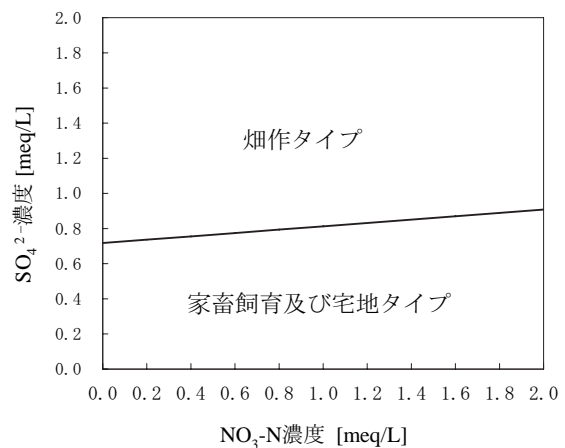


図4 判別分析から得られた、畑作タイプと家畜飼育及び宅地タイプのNO<sub>3</sub>-NとSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の判別境界図

畜飼育もしくは宅地」の判別率は82%であった。

この判別関数を0とおいた関係式は、「C<sub>SO4</sub> = 0.77 meq/L」となり、ヘキサダイアグラムを描いた時、右下のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とNO<sub>3</sub>-Nの部分が、C<sub>SO4</sub>>0.77meqとなった時、硫酸塩を含む化学肥料の影響が大きいと概略判別可能となる。

### 3.4 δ<sup>34</sup>S値の応用

ヘキサダイアグラムを描き、土地利用を調査することによって、大方、硫酸塩化学肥料もしくはそれ以外である動物排泄物等による影響かが判断できる。しかし、地下水SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の上昇には、まれに、海水、塩分泉、硫黄泉等の影響がある場合があり、その様な時には、その判別方法は活用できない。そこで、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の上昇が見られた場合、それが化学肥料由来であることを判定するために、δ<sup>34</sup>S値を活用することを検討してみた。表5には、各種のδ<sup>34</sup>Sの実測値について示した。

化学肥料のδ<sup>34</sup>Sの範囲は、おおよそ、-3～9‰であった。また、硫黄泉の一部では、その範囲内に値を持つものもあるが、大方、海水や塩分泉、一部の硫黄泉とは区別が可能である。ヘキサダイアグラムによる水質解析をする際、同時に、硫酸塩δ<sup>34</sup>Sの調査も行っていくと有力な判断手段となりうる。

表5 各種のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>のδ<sup>34</sup>S値<sup>15), 16)</sup>

試料	δ <sup>34</sup> S-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [‰]
化学肥料	
複合肥料 A	0.6
複合肥料 B	9.2
複合肥料 C	1.2
複合肥料 D	1.1
複合肥料 E	2.6
複合肥料 F	-3.2
硫安	-1.8
海水	21.9
塩分泉 1	66.4
塩分泉 2	24.5
硫黄泉 1	21.2
硫黄泉 2	18.5
硫黄泉 3	4.4

### 3.5 窒素安定同位体比 (δ<sup>15</sup>N) の利用

今回は、全溶存窒素 (DN) としてのδ<sup>15</sup>N値を測定した。図5に、δ<sup>15</sup>N値を測定した68検体のNO<sub>3</sub>-N濃度とDN濃度の関係について、1:1の直線と共に示した。ほとんどの試料でDNのほとんどがNO<sub>3</sub>-N濃度であり、測定されたδ<sup>15</sup>N値は、NO<sub>3</sub>-Nのその値を示している。

δ<sup>15</sup>N値は、脱窒などに伴う同位体分別の問題も若干あるが、NO<sub>3</sub>-N汚染の起源を大方反映する。「ほとんど畑地」と「ほとんど家畜飼育もしくは宅地」に分類されるNO<sub>3</sub>-N濃度1 mg/L以上のデータ群の内、δ<sup>15</sup>N値の分析値がある、前者22データと後者16データにおいて、化学肥料、家畜排泄物および下水のδ<sup>15</sup>N値の文献値とともに、図6に示した。

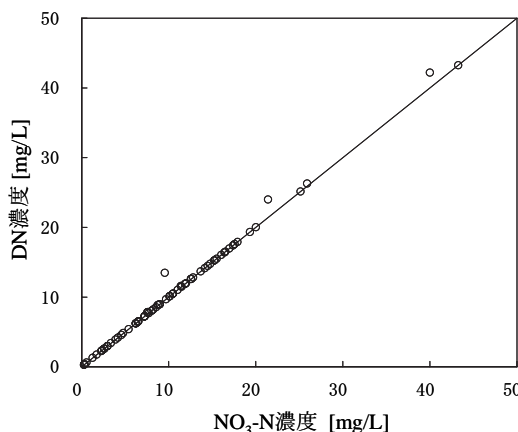
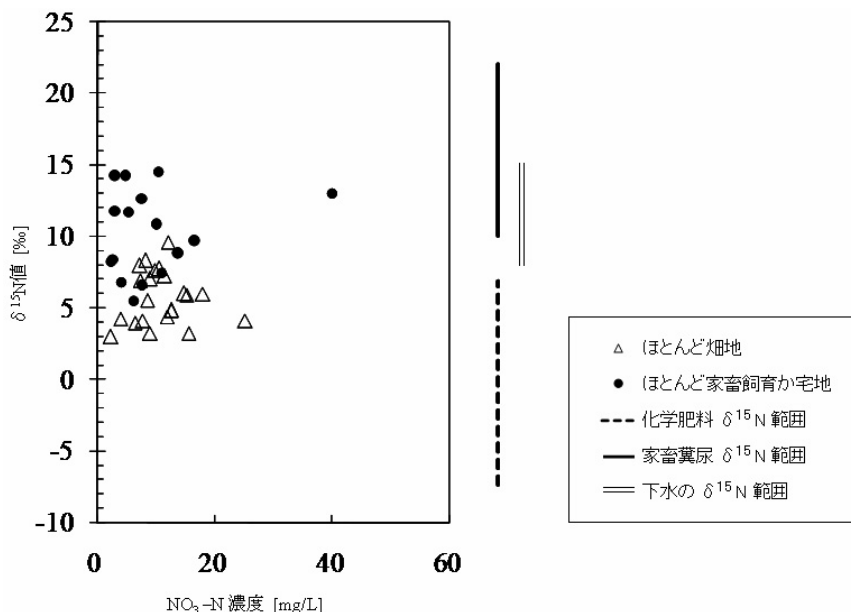


図5 NO<sub>3</sub>-N濃度とDN濃度の関係

図6 畑作タイプと家畜飼育もしくは宅地タイプにおける地下水δ<sup>15</sup>N値の分布



その結果、地下水の $\delta^{15}\text{N}$ 値は、全道レベルで、ほぼ文献値に対応し、有用な判断材料となりうるということがわかった。両者の $\delta^{15}\text{N}$ 値の境界値を決定するために、判別分析を行った。その結果、「ほとんど畑地」の判別率は91%、「ほとんど家畜飼育と宅地」の判別率は75%と高く、その境界値は、8.0%と得た。平田<sup>17)</sup>は、沖縄県宮古島や香川県試験地などの観測結果から、無機化学肥料施肥由来と動物排泄物由来とを分ける目安は7~8%程度であると推定しており、今回の我々の判別分析の解析とほぼ一致した。

### 3.6 本道における地下水硝酸汚染の汚染源特定の手順

以上の結果から、単独井戸の水質分析と土地利用概況から、簡潔な汚染源特定の手順を総括してみると、下の通りである。

- i 主要アニオン及びカチオン、 $\text{NO}_3\text{-N}$ もしくはDNの $\delta^{15}\text{N}$  ( $\text{SO}_4^{2-}$ の $\delta^{34}\text{S}$ ) の分析をする。(依頼する。)
- ii ヘキサダイアグラムを描くとともに、表6の判別マトリックスにより、おおよその汚染源の把握を行う。
- iii 汚染井周辺の土地利用概況から、iiの検討結果と合わせて、汚染源を簡易特定する。

### 3.7 汚染源特定の具体例

<<道内のある地下水の事例>>

- i 主要アニオンとカチオン、 $\delta^{15}\text{N}$ 及び $\delta^{34}\text{S}$ の調査を実施。
- ii ヘキサダイアグラムは図7の通り。 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度は2.33 meq/L。また、 $\delta^{15}\text{N}$ 値は、12.2‰、 $\delta^{34}\text{S}$ 値は、-0.4‰。判別マトリックス(表6)より、硫酸塩肥料の影響も大きくて、家畜排泄物や浄化槽排水の影響も大きいといった情報が得られる。

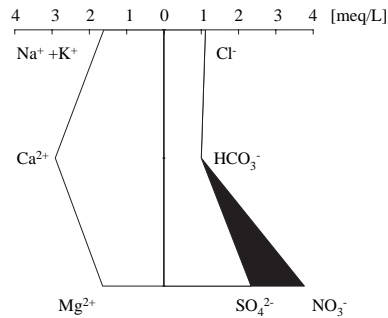


図7 事例のヘキサダイアグラム

- iii 周辺の土地利用を見てみると、畑作中心の農家であるが、自宅で乳牛を40頭飼育している。それらの双方の影響が汚染源と考えられた。

表6 水質傾向から判断できる大まかな汚染源の特定(判別マトリックス)

$\delta^{15}\text{N}$	$\text{SO}_4^{2-}$ 濃度	
	$\text{SO}_4^{2-}$ 濃度が 0.77 meq/L (37mg/L) を下回る	$\text{SO}_4^{2-}$ 濃度が 0.77 meq/L (37mg/L) を超える
8 ‰を超える	<ul style="list-style-type: none"> <li>☆ 硫酸塩肥料の影響が少ない</li> <li>☆ 堆肥、家畜排泄物、浄化槽処理水の影響が大きい。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>☆ 硫酸塩肥料の影響が大きい。(ただし、<math>\delta^{34}\text{S}</math>が-3‰以下と9‰以上の場合、その限りでは無い。)</li> <li>☆ 堆肥、家畜排泄物、浄化槽処理水の影響もある。</li> </ul>
8 ‰を下回る	<ul style="list-style-type: none"> <li>☆ 硫酸塩肥料のウエートは大きく無いが、化学肥料全般の影響は大きい。</li> <li>☆ 堆肥、家畜排泄物、浄化槽処理水の影響は少ない。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>☆ 化学肥料全般の影響が大きい。</li> <li>☆ 中でも硫酸塩肥料の影響が大きい。(ただし、<math>\delta^{34}\text{S}</math>が-3‰以下と9‰以上の場合、その限りでは無い。)</li> <li>☆ 堆肥、家畜排泄物、浄化槽処理水の影響は少ない。</li> </ul>

## 4. 謝 辞

地下水試料の採取に当たっては、各支庁地域振興部環境生活課地域環境係の皆様のご協力を頂きました。記して、謝意を表します。

## 5. 引 用

- 1) 田瀬則雄：硝酸性窒素による地下水汚染，地下水技術，Vol.48, p31-44, 2006.
- 2) 廣畑昌章，小笹康人，榮田智志，藤田一城，永村哲也，松下裕，松岡良三：熊本県にみられた硝酸性窒素による地下水汚染，用水と排水，Vol.42, p403-412, 2000.
- 3) 公害研究対策センター：硝酸性窒素による地下水汚染対策の手引き
- 4) J.リロンデル，J-L.リロンデル著，越野正義訳：硝酸塩は本当に危険か - 崩れた有害仮説と真実 -，(社) 農山漁村文化協会，2006.
- 5) 三上英敏，石川靖，上野洋一：達古武川上流部湿地帯における水質環境特性，陸水学雑誌，Vol.68, p65-80, 2006.
- 6) 北海道立水産孵化場，北海道環境科学研究センター：天塩パンケ沼報告書，2006.
- 7) 山本洋司，朴光来，中西康博，加藤茂，熊澤喜久雄：宮古島の地下水中の硝酸態窒素濃度と $\delta^{15}\text{N}$ 値，日本土壤肥科学雑誌，Vol.66, p18-26, 1995.
- 8) 中西康博，山本洋司，朴光来，加藤茂，熊澤喜久雄： $\delta^{15}\text{N}$ 値利用による地下水硝酸起源推定法の考案と検証，日本土壤肥科学雑誌，Vol.66, p544-551, 1995.
- 9) 野村佳範：窒素および硫黄の安定同位体比を用いた硝酸性窒素汚染地下水の挙動の解明，筑波大学大学院環境科学研究科，平成12年度修士論文，2001.
- 10) 南川雅男，吉岡崇仁：地球化学講座5 - 生物地球化学，培風館，p128-131, 2006.
- 11) Stumm, W., Morgan, J. J. "Aquatic chemistry 3rd edition", p148-205, Wiley-Interscience., 1995.
- 12) 日本陸水学会：陸水の辞典，p363, 2006.
- 13) 建設省河川局（監修），(財)国土開発技術研究センター（編）：地下水調査および観測指針（案），p211-214, 1996.
- 14) 山本荘毅（編）：地下水学用語辞典，p83, 1986.
- 15) 環境省釧路自然環境事務所，(株)ズコーシャ：平成18年度釧路湿原東部湖沼自然環境調査業務報告書，2007.
- 16) 環境省釧路自然環境事務所，(株)ズコーシャ：平成19年度釧路湿原東部湖沼自然環境調査業務報告書，2008.
- 17) 平田健正：わが国における硝酸性窒素による地下水汚染の現状と問題点，水環境学会誌，Vol.19, p950-955, 1996.

## Method for simple decision of the source for nitrate pollution of groundwater

Hidetoshi Mikami, Masayuki Takada

We observed and analyzed 92 groundwater samples throughout in all Hokkaido, to arrange a method for simple decision of the source for nitrate pollution of groundwater, using water qualities data of single groundwater sample and simple land-use understanding. In order to distinguish between chemical fertilizer source and animal excretion source, combining the authorized two methods those were nitrogen stable isotopic ratio ( $\delta^{15}\text{N}$ ) and hexa diagram, especially sulfate ion concentration, was effective. We could estimate a border of sulfate ion concentration at about 37 mg/L and a border of  $\delta^{15}\text{N}$  at about 8 ‰ between chemical fertilizer source and animal excretion source, based on the result of discriminant analysis of actual survey data in Hokkaido. Using the two axis factors, we applied to the decision of complex pollution from the two sources. Though the reason of high concentration of sulfate ion in shallow groundwater was almost from sulfate chemical fertilizer, to distinguish the sulfate chemical fertilizer source from particular sulfate source, such as sulfur deep spring and saline deep spring, simultaneous consideration of sulfur stable isotopic ratio ( $\delta^{34}\text{S}$ ) was effective.

# 釧路川の硫酸イオン $\delta^{34}\text{S}$ 値について

三上 英敏 五十嵐 聖貴 上野 洋一

## 要 約

上流部の各種温泉のために硫酸イオン濃度の高い釧路川について、本流流下過程を中心に、主要イオン組成の変遷と硫酸イオン硫黄安定同位体比 ( $\delta^{34}\text{S}$ ) について調査を実施した。釧路川屈斜路湖流出口での  $\delta^{34}\text{S}$  値は、14.3 ~ 14.7‰と安定的で、各温泉郡の混合的な値を示していた。釧路川の  $\delta^{34}\text{S}$  値は、流下に伴って徐々に減少する傾向が見られ、また、降雨影響によっても減少し、下流部の釧路湿原内（二本松橋）では、10.4 ~ 12.8‰を示した。

Key Words: Kushiro River, sulfate ion,  $\delta^{34}\text{S}$

## 1. はじめに

釧路川は、弟子屈町屈斜路湖から流出する1級河川であり、弟子屈町、標茶町、釧路町、釧路市の順に流下し、太平洋に注ぐ。標茶町五十石橋から下流部では、オソベツ、ヌマオロ、久著路、雪裡といった支流群が、右岸側から合流するが、釧路川本流とそれら右岸支流群の周囲で、釧路湿原が広大に発達している。まさに、その釧路川が釧路湿原内を蛇行しながら流下する状況は、展望台からの美しい景観となって、多くの観光客を魅了している。その蛇行する釧路川下流部は、勾配が緩いため、上流部の降雨によって、水位が上昇し増水した際、塘路湖等の釧路湿原東部湖沼群に逆流したりすることから<sup>1), 2)</sup>、それら湖沼群におけ

る水域生態系環境悪影響問題の要因の一つとして懸念されている。

釧路川は、その上流部に硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) を豊富に含む数種の温泉<sup>3)</sup> (川湯温泉、砂湯、池の湯、屈斜路温泉) の存在があり、通常の河川に比べて、 $\text{SO}_4^{2-}$  濃度が高くなっている (表1)。

我々は、増水による釧路川河川水の釧路湿原湖沼群への逆水影響を判断する手段として、その釧路川の特徴である  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度とその硫黄安定同位体比 ( $\delta^{34}\text{S}$ ) に着目している。そこで、本研究では、その予備段階として、釧路川全体の  $\text{SO}_4^{2-}$  特性を把握し、釧路川ラベル値として  $\delta^{34}\text{S}$  値を明らかにすることを目的としている。

表1 北海道の主な河川の硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 濃度とその他主要イオン

河川名	地点名	緯度[N度 分]経度[E度 分]	採水日時	アニオン				カチオン			
				$\text{SO}_4^{2-}$ mg/l	$\text{Cl}^-$ meq/L	$\text{SO}_4^{2-}$ meq/L	$\text{HCO}_3^-$ meq/L	$\text{Na}^+$ meq/L	$\text{K}^+$ meq/L	$\text{Ca}^{2+}$ meq/L	$\text{Mg}^{2+}$ meq/L
釧路川	二本松橋	N43 09.813 E144 28.771	2001/8/7	<b>24.6</b>	0.490	0.513	0.697	0.789	0.048	0.460	0.227
湧別川	いわみ橋	N44 02.675 E143 30.611	2007/8/21	<b>7.1</b>	0.079	0.148	0.521	0.244	0.043	0.394	0.148
風蓮川	上風連橋	N43 19.159 E144 50.573	1999/7/27	<b>1.6</b>	0.178	0.033	0.885	0.309	0.041	0.569	0.189
渚滑川	記念橋	N44 14.777 E143 15.300	2008/7/15	<b>8.2</b>	0.078	0.171	0.487	0.200	0.019	0.427	0.144
宇津内川	宇津内橋	N44 22.371 E142 08.893	2008/8/4	<b>5.6</b>	0.353	0.116	0.389	0.396	0.028	0.280	0.185
ブトカマベツ川	母子里橋	N44 22.474 E142 13.170	2008/8/4	<b>1.4</b>	0.176	0.030	0.444	0.261	0.020	0.247	0.148
徳志別川	徳志別橋	N44 39.021 E142 30.811	2008/8/21	<b>3.0</b>	0.112	0.062	0.309	0.173	0.019	0.198	0.086
鶴川	ホロトマム川合流前	N43 03.520 E142 31.891	2008/8/30	<b>4.7</b>	0.097	0.097	0.349	0.185	0.020	0.272	0.086
豊似川	上豊似上流	N42 22.843 E143 03.536	2008/8/30	<b>2.6</b>	0.038	0.054	0.111	0.078	0.015	0.093	0.030
常呂川	峰映橋	N43 36.354 E143 20.372	2008/9/30	<b>9.5</b>	0.056	0.199	0.509	0.191	0.025	0.485	0.100
網走川	砕石の沢橋	N43 30.605 E143 59.174	2008/9/30	<b>2.6</b>	0.067	0.054	0.544	0.189	0.042	0.329	0.146
別寒辺牛川	別寒橋	N43 16.843 E144 43.130	2008/10/2	<b>1.5</b>	0.078	0.030	0.471	0.231	0.037	0.242	0.121

## 2. 方 法

### 2.1 調査地点

調査地点について、図1と表2に示した。基本調査地点は、釧路川本流で、「眺湖橋」、「万翠橋」、「トウ別川合流後」、「南弟子屈橋」、「開発橋」、「瀬文平橋」、「二本松橋」、「釧路湿原大橋」、支流で「トウ別川（下トウ別橋）」、そして屈斜路湖への流入である「湯川（湯川河口）」の10点である。また、調査時の状況に応じて、補足地点として、釧路川本

流で、「美登里橋」、「札友内橋」、「開運橋」、「五十石橋」、「シラルトロ合流前」、支流で「磯分内川（磯分内橋）」、「オソベツ川（下オソベツ橋）」、「ヌマオロ川（ヌマホロ橋）」を設けた。

さらに、釧路川水系の $\delta^{34}\text{S}$ 値の起源解析用として、 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度の高い「川湯温泉」、「砂湯」、「池の湯」、「屈斜路温泉」の4温泉水と、釧路沿岸の「海水（弁天ヶ浜）」の計5種の試料採取を行った。

表2 調査地点位置

地点名		緯度[N度 分]	経度[E度 分]
基本調査地点			
釧路川	眺湖橋	N43 33.545	E144 20.367
釧路川	万翠橋	N43 29.164	E144 27.799
釧路川	トウ別川合流後	N43 28.331	E144 28.383
釧路川	南弟子屈橋	N43 25.422	E144 30.606
釧路川	開発橋	N43 22.109	E144 32.728
釧路川	瀬文平橋	N43 20.940	E144 34.846
釧路川	二本松橋	N43 09.813	E144 28.771
釧路川	釧路湿原大橋	N43 02.455	E144 23.245
湯川	屈斜路湖流入口	N43 39.201	E144 24.919
トウ別川	下トウ別橋	N43 28.991	E144 27.789
補足地点			
釧路川	美登里橋	N43 33.303	E144 21.472
釧路川	札友内橋	N43 31.086	E144 25.400
釧路川	開運橋	N43 17.998	E144 36.108
釧路川	五十石橋	N43 15.087	E144 33.507
釧路川	シラルトロ合流前	N43 10.600	E144 28.590
磯分内川	磯分内橋	N43 23.146	E144 32.645
オソベツ川	下オソベツ橋	N43 16.248	E144 32.561
ヌマオロ川	ヌマホロ橋	N43 15.836	E144 29.636

### 2.2 調査日

河川水の調査は、2007年5/22-23、7/31-8/1、8/28-29、9/25-27、11/13-14の、年5回実施した。アメダス弟子屈の観測データ<sup>4)</sup>を参照して、表3に、調査開始以前から調査開始当日までの降水量に関して、3段階に分けて示した。その降雨状況や現地調査の状況から、表3に示した通り、これら5回の調査は、5月から順に、「2日以前長弱雨と融雪影響」、「降雨3日後」、「晴天時」、「わずかな降雨影響」、「降雨時」と位置づけられた。

一方、 $\text{SO}_4^{2-}$ の $\delta^{34}\text{S}$ 値の起源調査は、河川水と異なり、 $\delta^{34}\text{S}$ 値が季節的に大きく変動しないと考えられたため、それぞれ1回ずつ行った。「川湯温泉」は2006年12/22、「砂湯」は2007年11/12、「池の湯」と「屈斜路温泉」は2007年10/24、「海水（弁天ヶ浜）」は2007年10/23にサンプリングを行った。

### 2.3 調査項目と分析方法

#### 2.3.1 河川水調査

##### (1) 現地調査

採水は、ステンレス採水缶もしくは取って付きポリエチレンビーカーを使用して実施した。採水後、基本調査地点と一部の補足地点では、断面積を計測し、適切な間隔で流速を測定して、流量観測を実施した。なお、「湯川河口」では、橋も無く入川が困難であったため、3本に分かれている上流部の橋（湯川「朝霧橋」、ミソノ川「万吉橋」、跡佐川「緑1号橋」）でそれぞれ流量観測し、その合計をもって、「湯川河口」の流量とした。

なお、採水と同時に、水銀温度計、pHメータ及び電気伝導度（EC）メータを使用して、水温、pH及びECの測定を行った。





図1 調査地点図

(● 河川調査地点、▲  $\delta^{34}\text{S}$  起源調査地点)

(2) 前処理

採水した試料水は、現場で、あらかじめ450℃で有機物を焼却したワットマンGF/Fを使用して、濾過し、濾液試料を作成した。濾液試料は冷蔵環境にて、当センターまで輸送し、分析に使用した。

(3) 化学分析

現場以外での分析項目は、主要陽イオン類 ( $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ )、主要陰イオン類 ( $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ )、硝酸性窒素 ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ) 及び  $\text{SO}_4^{2-}$  の  $\delta^{34}\text{S}$  値である。

陽イオン類は、原子吸光法にて定量した。 $\text{HCO}_3^-$  は、N/100硫酸滴定法によってpH4.8アルカリ度を求め、水温とpH値を使用して算出した<sup>5)</sup>。 $\text{Cl}^-$  及び  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度は、イオンクロマトグラフ法にて求めた。 $\text{NO}_3\text{-N}$  は、ブランルーベ社製AACS-IIを用いて定量した。 $\delta^{34}\text{S}$  値の同位体比分析は、 $\text{SO}_4^{2-}$  を硫酸バリウムの沈殿物として捕集したものを、(株) 昭光通商に送付し、分析委託した。

2.3.2  $\delta^{34}\text{S}$  起源調査

分析項目は、主要イオン類と  $\text{SO}_4^{2-}$  の  $\delta^{34}\text{S}$  値である。採水、前処理及び化学分析については、2.3.1項と同様である。

3. 結果と考察

3.1 調査結果について

河川水の調査結果を表4 (1) と (2) に、 $\delta^{34}\text{S}$  起源調査の結果を表5に示した。次節より、本題である  $\text{SO}_4^{2-}$  を含む主要イオンと  $\delta^{34}\text{S}$  値について、それぞれの環境特性を考察した内容を記述するが、ここでは、それ以外の特記すべき結果について、簡潔に記載する。

表3 調査開始前における降雨状況

調査期間	2007年				
	5/22-23	7/31-8/1	8/28-29	9/25-27	11/13-14
調査開始日から6日前の7日間の降水量 [mm]	25	37	0	5	16
調査開始日から4日前の5日間の降水量 [mm]	7	30	0	4	14
調査開始日と前日の2日間の降水量 [mm]	0	0	0	4	13
調査の位置づけ	2日以前弱長雨と融雪影響	降雨3日後	晴天時	わずかな降雨影響	降雨時

表4 (1) 調査結果 (河川水 その1)

河川名	地点名	採水日 2007年	時刻	流量 m <sup>3</sup> /sec	水温 °C	pH	NO <sub>3</sub> -N mg/L	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> meq/L	Cl <sup>-</sup> mg/L	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/l	δ <sup>34</sup> S- SO <sub>4</sub> ‰	Na <sup>+</sup> mg/L	K <sup>+</sup> mg/L	Ca <sup>2+</sup> mg/L	Mg <sup>2+</sup> mg/L
湯川	屈斜路湖河口	5/23	9:30	0.69	15.0	2.49	1.31	0.000	266	530	17.8	146	19.2	48.4	19.0
釧路川	眺湖橋	5/23	11:30	14.5	10.3	7.28	0.00	0.412	29.6	74.5	14.3	41.3	3.23	11.8	5.0
釧路川	万翠橋	5/22	17:40	19.7	11.6	7.32	0.15	0.520	24.1	53.2		33.5	2.70	10.4	4.5
トウ別川	下トウ別橋	5/22	16:50	10.4	13.7	7.25	0.42	0.474	3.4	7.9		5.7	0.54	6.0	2.7
釧路川	トウ別川合流後	5/22	16:30		12.6	7.50	0.28	0.512	16.1	35.2		23.4	1.92	10.0	3.8
釧路川	南弟子屈橋	5/22	15:30	30.2	12.8	7.40	0.32	0.522	15.7	34.3		22.8	1.92	9.2	3.8
磯分内川	磯分内橋	5/23	14:00	0.56	17.2	7.35	0.46	0.615	4.9	4.2		6.2	1.68	8.5	3.0
釧路川	開発橋	5/22	14:40	34.1	12.9	7.33	0.35	0.534	15.1	32.0		22.2	1.88	10.0	3.8
釧路川	瀬文平橋	5/22	13:30	39.1	14.2	7.34	0.38	0.550	14.8	31.2		21.5	1.87	9.6	4.2
釧路川	二本松橋	5/22	11:30	64.9	11.6	7.25	0.37	0.552	13.1	20.6	11.8	17.4	1.79	7.8	3.3
釧路川	釧路湿原大橋	5/22	10:00	116	12.8	7.12	0.22	0.486	9.8	12.7		12.1	1.74	5.6	3.0
湯川	屈斜路湖河口	8/1	9:40	0.80	17.2	2.22	1.08	0.000	330	680		166	20.4	48.0	20.9
釧路川	眺湖橋	8/1	10:20	10.8	18.0	7.62	0.02	0.399	31.2	72.2		39.8	3.29	10.2	4.0
釧路川	札友内橋	8/1	12:00	18.7	17.2	7.51	0.12	0.531	26.0	61.9		35.4	2.87	10.6	3.9
釧路川	万翠橋	7/31	16:30	12.6	16.2	7.57	0.19	0.576	25.0	56.7		34.1	2.69	10.8	3.9
トウ別川	下トウ別橋	7/31	16:00	4.23	15.6	7.60	0.53	0.686	4.5	10.2		8.5	0.84	10.0	2.3
釧路川	トウ別川合流後	7/31	17:00		15.7	7.70	0.29	0.597	20.0	45.9		28.2	2.29	10.7	3.6
釧路川	南弟子屈橋	7/31	15:20	16.2	16.3	7.66	0.33	0.617	18.6	41.8		26.2	2.20	10.5	3.4
磯分内川	磯分内橋	8/1	13:30	0.51	18.6	7.54	0.48	0.661	4.7	3.7		6.5	1.81	8.5	2.0
釧路川	開発橋	7/31	14:50	20.5	16.9	7.49	0.36	0.630	17.7	38.6		24.9	2.20	10.3	3.3
釧路川	瀬文平橋	7/31	14:30	24.3	17.4	7.49	0.39	0.643	17.5	38.3		25.0	2.19	10.6	3.4
釧路川	開運橋	7/31	12:50	31.9	15.9	7.30	0.48	0.658	15.8	34.0		22.5	2.14	10.4	3.3
釧路川	五十石橋	7/31	13:50		17.1	7.44	0.49	0.662	15.8	33.2		22.5	2.15	10.3	3.2
オソベツ川	下オソベツ橋	8/1	14:30	3.65	19.3	7.58	0.43	0.642	3.6	2.4		6.4	1.67	7.4	2.1
ヌマオロ川	ヌマホロ橋	8/1	15:10	1.17	19.0	7.60	0.66	0.640	3.8	2.8		6.2	1.85	7.7	2.2
釧路川	シラルロ合流前	7/31	11:20		14.8	7.31	0.49	0.675	14.5	25.6		19.7	2.06	10.2	3.1
釧路川	二本松橋	7/31	11:05	42.3	15.4	7.27	0.42	0.660	15.5	23.9		20.2	1.98	10.0	2.9
釧路川	釧路湿原大橋	7/31	10:00	66.3	16.7	7.09	0.33	0.636	11.4	13.1		14.7	1.93	8.5	2.5
湯川	屈斜路湖河口	8/29	9:42	0.64	19.1	2.38		0.000	399	834	18.2	202	24.6	60.0	25.1
釧路川	眺湖橋	8/28	17:24	7.45	23.9	8.01	0.00	0.396	32.1	72.7	14.7	40.3	3.40	11.8	4.1
釧路川	美登里橋	8/28	17:10	8.55	24.0	7.62									
釧路川	札友内橋	8/28	15:55	10.5	21.6	7.54	0.10	0.549	26.5	61.9		35.4	2.94	11.4	4.0
釧路川	万翠橋	8/28	15:32	13.8	20.3	7.65	0.20	0.601	24.8	56.6		33.9	2.78	12.2	3.9
トウ別川	下トウ別橋	8/28	15:02	4.84	18.8	7.74	0.54	0.739	4.9	11.3		9.5	0.80	11.8	2.5
釧路川	トウ別川合流後	8/28	14:55		20.0	7.75	0.27	0.637	20.8	46.4		29.1	2.37	11.8	3.6
釧路川	南弟子屈橋	8/29	10:52	9.16	20.2	7.73	0.31	0.648	19.5	42.6	12.9	27.2	2.26	11.7	3.4
磯分内川	磯分内橋	8/29	11:50		16.5	7.62	0.35	0.677	4.1	3.2		6.6	1.48	9.0	2.0
釧路川	開発橋	8/29	11:37	15.4	19.6	7.69	0.31	0.660	18.3	39.4		25.5	2.20	11.3	3.5
釧路川	瀬文平橋	8/29	12:18	18.3	20.1	7.67	0.35	0.674	17.9	38.4	12.6	25.2	2.21	11.5	3.5
釧路川	開運橋	8/29	13:16	23.4	21.0	7.62	0.40	0.688	16.1	33.9		23.1	2.13	11.4	3.4
釧路川	五十石橋	8/29	13:30		20.7	7.63	0.42	0.695	16.2	33.4		23.0	2.14	11.3	3.3
オソベツ川	下オソベツ橋	8/29	13:46	2.95	21.7	7.55	0.52	0.683	3.9	2.6		6.8	1.64	8.5	2.3
ヌマオロ川	ヌマホロ橋	8/29	14:21	1.22	21.8	7.79	0.64	0.666	4.0	2.6		6.4	1.83	8.6	2.3
釧路川	シラルロ合流前	8/29	15:05		19.5	7.67	0.42	0.694	15.3	25.8	12.2	20.8	2.11	10.8	3.1
釧路川	二本松橋	8/29	15:17	30.8	19.0	7.68	0.42	0.695	16.6	25.6	12.4	21.5	2.09	10.6	3.1
釧路川	釧路湿原大橋	8/29	16:15	36.4	20.3	7.42	0.33	0.704	14.5	18.9		18.2	2.06	10.0	2.8

表4 (2) 調査結果 (河川水 その2)

河川名	地点名	採水日 2007年	時刻	流量 m <sup>3</sup> /sec	水温 °C	pH	NO <sub>3</sub> -N mg/L	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> meq/L	Cl <sup>-</sup> mg/L	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/l	$\delta^{34}\text{S}$ -		Na <sup>+</sup> mg/L	K <sup>+</sup> mg/L	Ca <sup>2+</sup> mg/L	Mg <sup>2+</sup> mg/L
											SO <sub>4</sub>	‰				
湯川	屈斜路湖河口	9/26	9:40	0.38		2.32	0.84	0.000	336	699	18.2	185	23.0	55.0	23.3	
釧路川	眺湖橋	9/25	14:40	8.18	19.0	7.70	0.00	0.394	29.7	67.8	14.7	40.3	3.31	11.0	4.3	
釧路川	美登里橋	9/25	15:11	9.81	18.6	7.55	0.03	0.407	29.3	66.4	14.5	39.4	3.26	11.2	4.3	
釧路川	札友内橋	9/25	15:45	16.4	17.2	7.44	0.13	0.541	24.2	56.5	14.0	35.6	2.84	11.1	4.2	
釧路川	万翠橋	9/25	16:16	14.1	16.3	7.50	0.21	0.590	23.1	51.3	13.9	33.7	2.67	11.4	4.1	
トウ別川	下トウ別橋	9/25	16:48	3.88	12.9	7.59	0.47	0.626	4.37	9.42	6.5	7.8	0.85	9.8	2.2	
釧路川	トウ別川合流後	9/25	17:20		15.1	7.52	0.31	0.616	17.3	38.3	13.6	26.0	2.15	11.1	3.6	
釧路川	南弟子屈橋	9/26	10:58	11.9	13.1	7.26	0.34	0.628	17.4	37.3	13.7	25.8	2.14	11.1	3.7	
磯分内川	磯分内橋	9/26	11:35	0.52	12.1	7.47	0.43	0.644	5.09	3.83		6.3	2.38	9.0	2.1	
釧路川	開発橋	9/26	12:00	20.1	14.1	7.45	0.36	0.643	16.0	33.6	12.6	24.2	2.14	11.1	3.6	
釧路川	瀬文平橋	9/26	12:38	19.2	14.2	7.42	0.39	0.650	15.9	33.2	13.4	23.7	2.12	11.1	3.6	
釧路川	開運橋	9/26	13:30	24.5	14.5	7.32		0.670	14.4	29.5	13.3	21.7	2.13	11.0	3.6	
釧路川	五十石橋	9/26	13:45		13.9	7.29		0.678	14.3	28.8	13.1	21.8	2.14	11.0	3.5	
オソベツ川	下オソベツ橋	9/26	14:30	4.02	14.0	7.33	0.54	0.673	4.61	3.31		6.7	2.13	8.5	2.4	
ヌマオロ川	ヌマホロ橋	9/26	14:53	1.42	12.6	7.37	0.46	0.610	4.24	3.05		5.9	2.15	7.8	2.2	
釧路川	シラルロ合流前	9/26	15:30		13.9	7.31		0.655	13.4	21.1	12.9	18.5	2.20	10.0	3.2	
釧路川	二本松橋	9/26	15:50	37.6	13.9	7.28	0.41	0.654	14.4	20.4	12.8	18.9	2.23	9.9	3.0	
釧路川	釧路湿原大橋	9/27	9:25	58.8	13.4	7.39	0.33	0.646	12.6	16.2	11.7	16.7	2.13	9.3	2.8	
湯川	屈斜路湖河口	11/12	15:15	0.51	15.8	2.20	0.71	0.000	360	713	18.5	193	23.4	55.0	24.1	
釧路川	眺湖橋	11/13	9:00	5.77	8.6	7.16	0.00	0.425	31.2	68.6	14.6	41.2	3.40	11.1	4.4	
釧路川	美登里橋	11/13	9:25	5.88	8.6	7.24	0.03	0.445	30.7	67.4	14.6	40.4	3.31	11.2	4.3	
釧路川	札友内橋	11/13	9:50	12.3	8.5	7.32	0.16	0.610	24.0	54.1	13.5	34.7	2.76	11.2	4.1	
釧路川	万翠橋	11/13	10:15	10.4	8.8	7.61	0.23	0.657	22.0	49.2	13.6	32.6	2.55	11.4	4.0	
トウ別川	下トウ別橋	11/13	10:35	5.41	7.4	7.70	0.53	0.633	5.2	9.5	7.1	8.2	0.74	10.2	2.3	
釧路川	トウ別川合流後	11/13	10:52		8.4	7.65	0.36	0.661	17.9	36.5	13.0	25.7	2.03	11.2	3.5	
釧路川	南弟子屈橋	11/13	12:00	12.7	8.4	7.60	0.41	0.671	16.6	33.3	12.0	24.3	2.00	11.2	3.5	
磯分内川	磯分内橋	11/13	12:20	0.43	7.5	7.64	0.45	0.656	6.1	3.7		6.7	2.52	9.2	2.1	
釧路川	開発橋	11/13	12:40	20.1	8.5	7.60	0.48	0.679	15.6	30.0	11.8	22.8	2.04	11.2	3.4	
釧路川	瀬文平橋	11/13	13:05	15.8	8.8	7.64	0.46	0.683	15.3	29.8	11.5	22.0	1.95	11.1	3.3	
釧路川	開運橋	11/13	13:30	18.6	8.6	7.23		0.694	13.4	25.3	11.2	19.7	2.02	11.0	3.3	
釧路川	五十石橋	11/13	14:05		8.5	7.60		0.695	13.6	25.0	11.4	19.6	2.07	11.1	3.3	
オソベツ川	下オソベツ橋	11/13	14:15	4.22	7.4	7.56	0.50	0.594	5.2	3.3		6.2	2.07	7.9	2.2	
ヌマオロ川	ヌマホロ橋	11/13	14:30	1.65	7.0	7.72	0.50	0.554	5.3	3.1		5.8	2.06	7.7	2.1	
釧路川	シラルロ合流前	11/13	14:58		7.7	7.49		0.636	13.5	17.6	10.2	16.3	2.20	9.6	2.8	
釧路川	二本松橋	11/13	15:12	40.8	7.4	7.52	0.49	0.637	14.0	17.4	10.4	16.7	2.20	9.7	2.8	
釧路川	釧路湿原大橋	11/14	10:30	61.1	6.8	7.45	0.39	0.612	12.4	12.5	9.9	14.5	2.09	8.6	2.5	

表5 調査結果 ( $\delta^{34}\text{S}$ 起源)

	採水日	時刻	水温 °C	pH	伝導度 $\mu\text{S/cm}$ 25°C値	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> meq/L	Cl <sup>-</sup> mg/L	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/l	$\delta^{34}\text{S}$ -		Na <sup>+</sup> mg/L	K <sup>+</sup> mg/L	Ca <sup>2+</sup> mg/L	Mg <sup>2+</sup> mg/L
									SO <sub>4</sub>	‰				
屈斜路湖流域														
川湯温泉	足湯	2006/12/22	15:25	47.5	1.81	16040				21.2				
砂湯	売店内飲用	2007/11/12	14:30	56.0	6.93	15150	11.38	56.7	108	4.4	294	13.0	24.4	18.7
池の湯	露天風呂内湧出	2007/10/24	14:00	39.6	6.80	1288	8.65	37.7	175	1.4	235	10.5	25.3	24.8
屈斜路温泉	源泉 1000m	2007/10/24	14:30	41.4	6.63	9190	11.07	1600	2310	18.5	1510	131	604	107
釧路沿岸海水														
弁天ヶ浜		2007/10/23	16:00	12.5	7.92	46400	2.020	17590	2540	20.6	9810	349	370	1150

釧路川は屈斜路湖流出口である眺湖橋からしばらくは、透明感が大きく清澄である。その後、流下にもなって徐々に懸濁物質も多くなるせいか、透明感は徐々に薄れてゆくが、五十石橋を最後に、シラルトロ前からは大きく見目がかわる。シラルトロ前から下流部では、湿原特有の腐植物質の影響によって、河川水の色彩は褐色に変化していた。

流量について、場所によっては、測定誤差のためか、上流側と下流側とで流量値が逆転している部分も少しあったが、基本的には、釧路川流下に伴って、徐々に流量が大きくなる。ただし、札友内橋の流量と万翠橋の流量とでは、上流側の札友内橋のそれの方が大きくなることが多いことから、その区間においては、水収支的にそれを説明する何らかの要因があるかもしれない。また、釧路川 $\text{SO}_4^{2-}$ の主な供給源と考えられる屈斜路湖において、その流出口である眺湖橋の流量は、下流部である釧路湿原大橋流量の14%（平均）、釧路湿原内二本松橋流量の22%（平均）を占める程度であった。

pHについて、屈斜路湖に流入直前の湯川は、2.2～2.5と酸性を示していたが、屈斜路湖流出口である眺湖橋では、7.2～8.1と中性になっていた。かつて酸性湖沼であった屈斜路湖は、1980年代後半頃から中性化し始めており<sup>6)</sup>、現在では通常の生物代謝が行われていると推察される。

$\text{NO}_3\text{-N}$ について、屈斜路湖に流入直前の湯川では、0.71～1.31 mg/Lと、河川としては比較的高い傾向が見られ、その流域の影響を受けていると思われた。しかしながら、屈斜路湖流出口の眺湖橋では、ほとんど検出されず、他の屈斜路湖流入河川による希釈や屈斜路湖内における生物代謝によって消費されているものと思われた。

眺湖橋以降、釧路川流下にもなって、その $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は徐々に上昇し、瀬文平橋から釧路湿原内の二本松橋付近で、極大となっていた。同様な流域特性を有する風蓮川の知見から、それは釧路川流域一帯に広がる酪農による影響が大きいと推察された<sup>7)</sup>。釧路湿原湖沼の植物プランクトン増殖に影響を及ぼす栄養塩環境について、溶存無機態リンは欠乏することなく、溶存無機態窒素が欠乏しやすいことがわかっている（窒素制限湖沼）。そのため、釧路川逆流によるこの $\text{NO}_3\text{-N}$ の負荷影響は、富栄養化による生態系構造の改変が問題視されている釧路湿原湖沼に対して、悪影響因子となりうる。

トリリニアダイアグラム<sup>8), 9), 10)</sup>による主要イオン解析では、通常アニオンでは、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ の3種が主体であり、硝酸汚染された地下水などでは、 $\text{NO}_3^-$ のウェイトも大きくなっている。 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 及び $\text{NO}_3^-$ の4種の総アニオン当量に対する $\text{NO}_3^-$ の当量の割合は、全データの3.7%以下、釧路川本流のみのデータでは1.2%以下と、小さかった。そのため、次節の主要イオン解析にお

いては、アニオンは $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ の3種で行うこととした。

### 3.2 主要イオン類

トリリニアダイアグラム（パイパーダイアグラム）を用いると、それら主要イオン類の組成が視覚的に理解できると同時に、混合関係や水質変遷等における解析に非常に有効である<sup>8), 9), 10)</sup>。

図2に、釧路川眺湖橋における主要イオン組成の起源解析のためのトリリニアダイアグラムを示した。屈斜路湖集水域には、多数の温泉が存在しているが、今回サンプリングした、「川湯温泉」とそこを下流する湯川「湯川河口」や、「屈斜路温泉」、「砂湯」及び「池の湯」は、特に $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度が高い。なお、図2には、参考として、湯川以外の屈斜路湖流入河川（エントコマツ川及びオサツペ川）について、2009年3月の未発表調査データを使用して示し、サンプリングを行っていない屈斜路湖周囲の他の温泉水（和琴温泉と仁伏温泉）についても、文献<sup>1)</sup>を参考に示した。

まず、眺湖橋（C）は、海水や塩水泉の影響を受けている水質区分である「IV型」に位置し、一般的な河川水水質である「I型」とは異なる性状を示す。その眺湖橋（C）の主要イオン類の水質を決定しているのは、 $\text{HCO}_3^-$ が全くない湯川（Y）やその割合が低い屈斜路温泉（P）に代表される硫酸系温泉群と、 $\text{HCO}_3^-$ 濃度の高い（アルカリ度の大きな）砂湯（S）、池の湯（L）、仁伏温泉（B）、和琴温泉（W）の温泉群、そして一般流入河川（E及びO）との混合によって成り立っていると思われる。湯川のpHは、約2と強い酸性を示しているが、アルカリ度の大きな温泉群によって中和されていると考えられる。

次に、図3に釧路川の主要イオン類の水質変遷について、晴天時（8/28-29）と降雨影響時（11/13-14）に分けて、トリリニアダイアグラムを示した。

気象に関係ない傾向として、まず、眺湖橋（C）から下流に進むにつれて、徐々に「I型」に近づいていく様子がわかる。これは、支流群（T、I、O、N）が一般的な水質傾向である「I型」に位置し、これらによる混合影響を受けていることによる。

釧路川本流の $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度は、「眺湖橋」で約70mg/Lという高濃度であったが、流下するに従って徐々に低下し、釧路湿原区域内である「二本松橋」では、20mg/L前後になる。しかしながら、この20mg/Lという値も、通常の河川水のレベルに比べると、明らかに高い値であった（表1）。

一方、晴天時と降雨時の相違点について、注意して見ると、降雨時には、支流群で $\text{HCO}_3^-$ の割合が低くなる方向、本流で逆に $\text{HCO}_3^-$ の割合が高くなる方向にシフトしていた。本流は、 $\text{Cl}^-$ や $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度割合が高いが、降雨流出水による希釈効果が働くと推察される。

表6に、釧路湿原区域内の「二本松橋」 $\text{SO}_4^{2-}$  負荷量に対する、その「眺湖橋」負荷量の割合について示した。「二本松橋」負荷量に対する、「眺湖橋」負荷量の割合は、55.9%～80.8%であり、釧路湿原区域内を流下する釧路川

の $\text{SO}_4^{2-}$ の半量以上(平均で71%)は、屈斜路湖に由来する。また、その割合は降雨状況であった11/13調査時において低下しており、それは、降雨流出による負荷寄与分が増すためである。

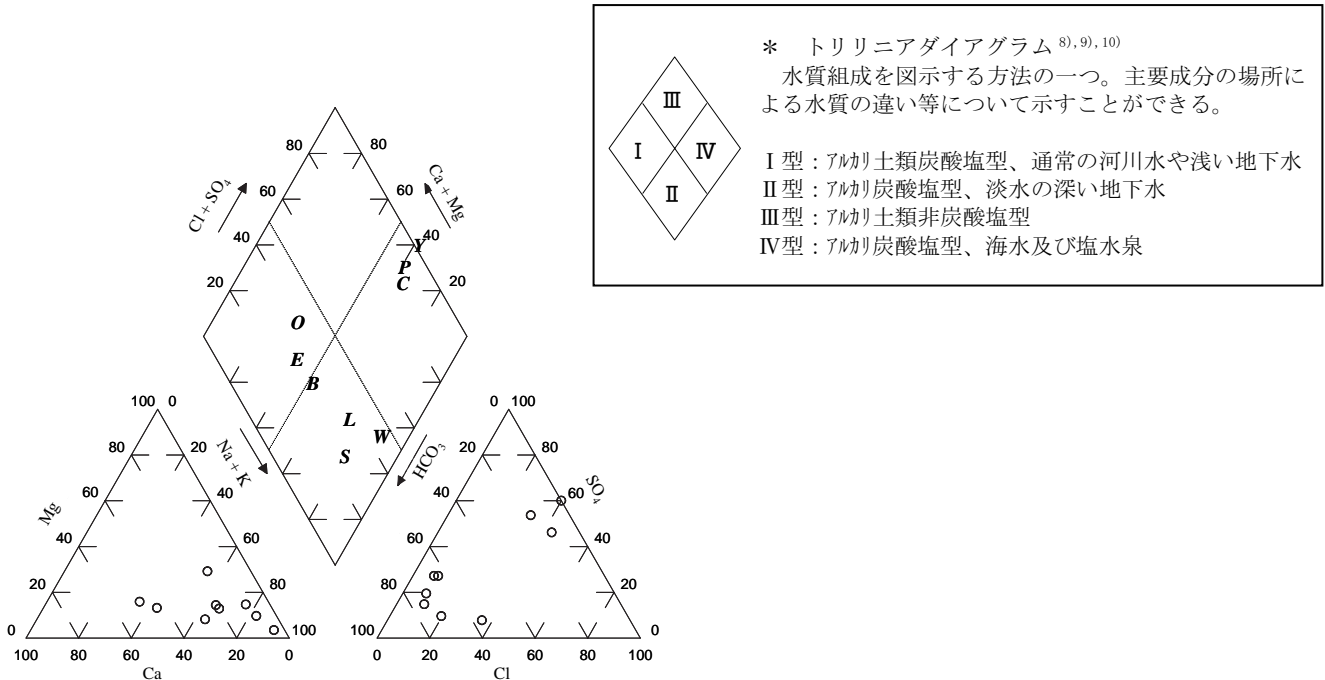


図2 眺湖橋における起源解析

地点記号

- 最上流 Y: 湯川屈斜路湖流入口 (全調査算術平均値)
- 本流 C: 眺湖橋 (全調査算術平均値)
- 起源 S: 砂湯, L: 池の湯, P: 屈斜路温泉 (起源調査結果)
- B: 仁伏温泉, W: 和琴温泉 (文献値<sup>31)</sup>)
- 屈斜路湖流入河川 E: エントコマップ川, O: オサッペ川 (未発表データ・2009年3/11調査)

### 3.3 $\delta^{34}\text{S}$ 値

釧路川の  $\delta^{34}\text{S}$  値の調査は、4回 (5/22-23、8/28-29、9/25-27、11/13-14) 実施した。それらの結果について、各起源の値と共に図4に示した。

川湯温泉街を流下する湯川の、屈斜路湖に流入する直前である「湯川河口」における $\text{SO}_4^{2-}$ の $\delta^{34}\text{S}$ 値は、17.8～18.5%であった。川湯温泉「足湯」の21.2%と比較して妥当な値であった。

屈斜路湖周囲の中でも、 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度の高い温泉の内、屈斜路温泉の $\delta^{34}\text{S}$ 値は18.5%と、湯川と同様な値を示していた。一方、砂湯と池の湯は、その値が低く、それぞれ、4.4%と1.4%であった。

屈斜路湖流出口である、釧路川「眺湖橋」の $\delta^{34}\text{S}$ 値は、

14.3～14.7%であり、各温泉の混合状態を良く反映していた。

釧路川流下過程において、 $\delta^{34}\text{S}$ 値は徐々に低下する傾向を示し、釧路湿原区域内である「二本松橋」の $\delta^{34}\text{S}$ 値は、10.4～12.8%であった。海水試料である、「弁天ヶ浜」の $\delta^{34}\text{S}$ 値は、20.6%であり、世界的標準値と類似した<sup>11)</sup>。釧路川下流部の「釧路湿原大橋」のその値は、海水の値と大きく異なっており、釧路湿原区域内の $\delta^{34}\text{S}$ 値として、海水起源の硫酸塩は考慮しなくて良いと判断された。

通常、河川水への $\text{SO}_4^{2-}$ の起源として、温泉や塩分泉の影響が無いとすれば、降水起源や農地で施用される化学肥料起源が主に考えられる。北海道内で測定された、種々の $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4^{2-}$ 値として、降水7.4% (未発表データ)、化学肥

料 -3.2 ~ 9.2‰) がある。釧路川「二本松橋」のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 負荷量に対する「眺湖橋」の寄与割合は大きい、支流からの10%以下のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を含む河川水が少しずつ加わること

によって、本流流下過程において、徐々にδ<sup>34</sup>S値が低下していくものと考えられた。

(a) 晴天時 (2007年8月28-29日)

(b) 降雨時 (2007年11月13-14日)

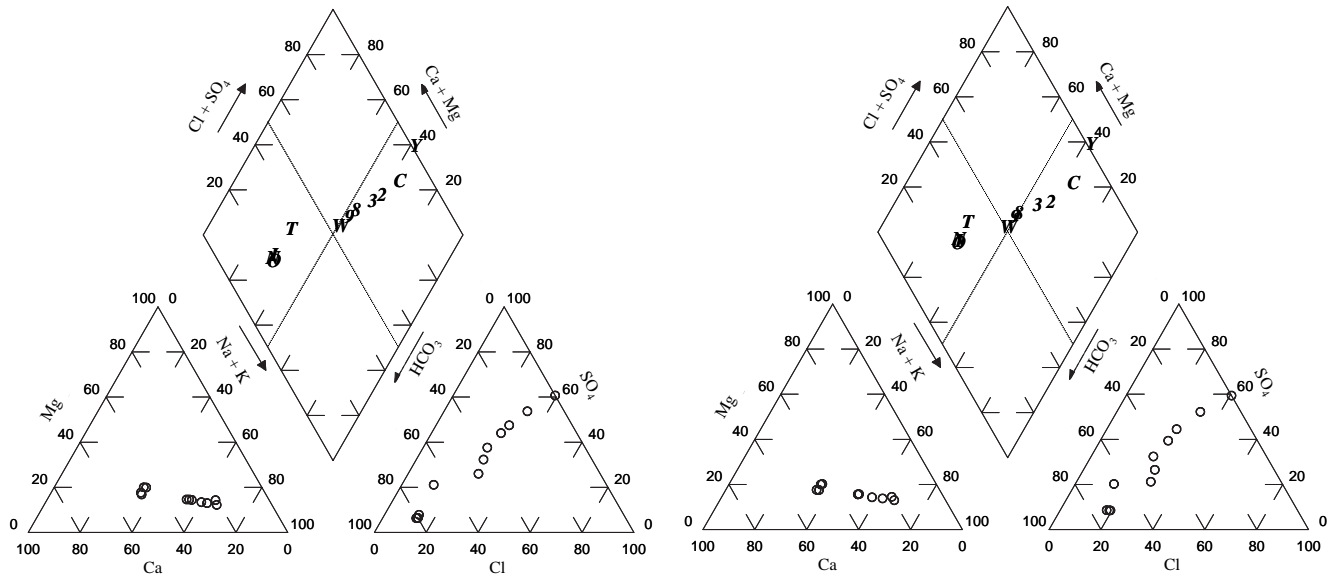


図3 釧路川水系のトリリニアダイアグラム (晴天時と降雨時)

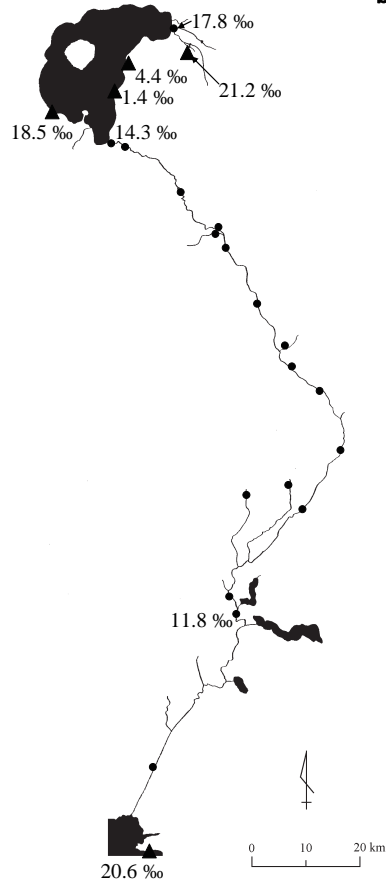
地点記号

- 最上流 Y: 湯川 (屈斜路湖流入口)
- 本流 C: 眺湖橋、2: 万翠橋、3: トウ別川合流後、8: 五十石橋、9: シラルトロ合流前、W: 釧路湿原大橋
- 支流 T: トウ別川、I: 磯分内川、O: オソベツ川、N: ヌマオロ川

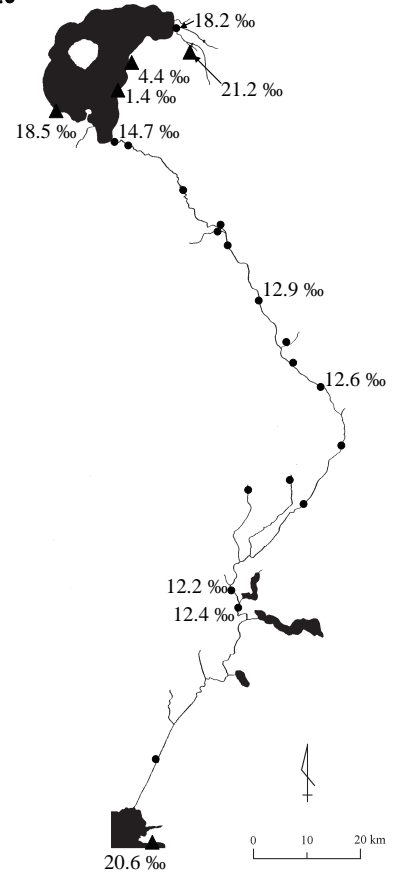
表6 「二本松橋」SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>負荷量に対する、その「眺湖橋」負荷量の割合

	2007年				
	5/22-23	7/31-8/1	8/28-29	9/25-26	11/13
眺湖橋負荷量 [ton/day]	93	67	47	48	34
二本松橋負荷量 [ton/day]	116	87	68	66	61
眺湖橋負荷量 / 二本松橋負荷量 [%]	80.8	77.1	68.7	72.3	55.9

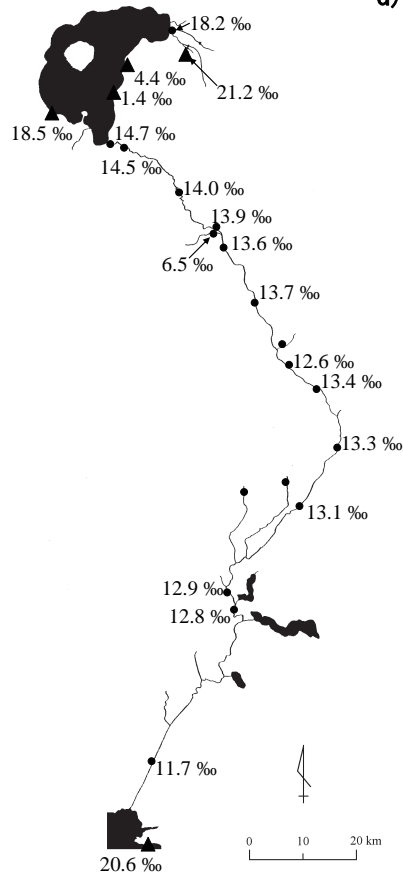
a) 5/22-23



b) 8/28-29



c) 9/25-27



d) 11/13-14

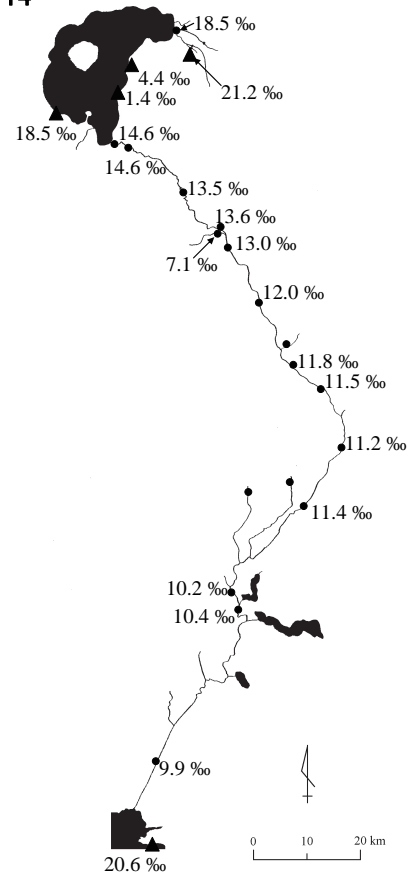


図4 起源  $\delta^{34}\text{S}$  値と、各調査における釧路川水系の  $\delta^{34}\text{S}$  値

図5に、4回の測定を実施した、「湯川河口」、「眺湖橋」及び「二本松橋」における、 $\delta^{34}\text{S}$ 値の変動について示した。「湯川河口」と「眺湖橋」の $\delta^{34}\text{S}$ 値は、大きく変動していなかった。一方の「二本松橋」においては、降雨時である11/13にその値がやや低下した。理由は、降雨によって、支流群から10%以下の $\text{SO}_4^{2-}$ がより過剰に負荷されてくるためと思われる。

釧路湿原東部湖沼への釧路川逆水影響を検討する際の、硫酸塩 $\delta^{34}\text{S}$ の釧路川ラベル値には、降雨時の釧路川を対象とすることから、全季節的な平均値を用いるよりは、降雨時の値を用いる方が良いと思われる。具体的には、11/13降雨時の「シラルトロ合流前」や「二本松橋」の測定結果から、10～10.5%くらいの値を参考にして解析を行うと良いと思われる。

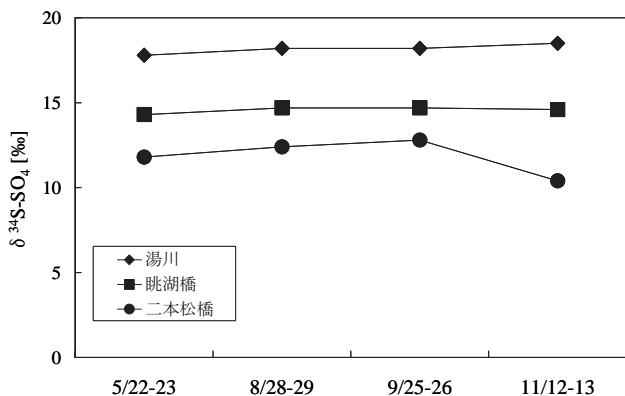


図5 「湯川河口」、「眺湖橋」及び「二本松橋」における、 $\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4^{2-}$ 値の変動

#### 4. 謝 辞

屈斜路温泉、池の湯、並びに砂湯の各温泉試料採取に際して、弟子屈町役場企画財政課地域活性係の江口係長にお世話になりました。記して謝意を表します。

#### 5. 引 用

- 1) 北海道環境科学研究センター，北海道立水産孵化場，北海道立衛生研究所，山形大学理学部：塘路湖における環境保全と漁獲の安定化に関する研究，平成11～13年度北海道重点領域特別研究報告書，2002.
- 2) 三上英敏，石川靖，上野洋一：達古武沼における釧路川からの逆流量の観測，北海道環境科学研究センター所報，Vol.31, p104-106, 2004.
- 3) 北海道立地下資源調査書：北海道の地熱・温泉 - (D) 北海道東部-，北海道立地下資源調査所調査研究報告，

Vol.10, p , 1980

- 4) 気象庁ホームページ，  
<http://www.jma.go.jp/jma/index.html>
- 5) Stumm, W., Morgan, J. J. "Aquatic chemistry 3rd edition" , p148-205, Wiley-Interscience., 1995.
- 6) 北海道環境科学研究センター：北海道の湖沼 改訂版，p16-19, 2005.
- 7) 三上英敏，藤田隆男，坂田康一：酪農地帯、風蓮湖流域河川の水質特性，北海道環境科学研究センター所報，Vol.34, p19-40, 2008.
- 8) 日本陸水学会：陸水の辞典，p363, 2006.
- 9) 建設省河川局（監修）、(財)国土開発技術研究センター（編）：地下水調査および観測指針（案），p211-214, 1996.
- 10) 山本荘毅（編）：地下水学用語辞典，p83, 1986.
- 11) Allen, D.M.: Sources of ground water salinity on islands using 18O, 2H, and 34S, Ground Water, Vol.42, p17-31, 2004.
- 12) 三上英敏、高田雅之：地下水硝酸汚染に係わる汚染源簡易判定の手順，北海道環境科学研究センター所報，Vol.35, 2009. (掲載予定)

#### $\delta^{34}\text{S}$ of sulfate ion in Kushiro River

Hidetoshi Mikami, Seiki Igarashi, Yoichi Ueno

Kushiro River has a high concentration of sulfate ion from some hot springs in upstream. We observed the transitions of the major ion components and sulfur stable isotopic ratio ( $\delta^{34}\text{S}$ ) of sulfate ion, from upstream to downstream in Kushiro River.  $\delta^{34}\text{S}$  value in sulfate ion of Lake Kusshiaro outlet was ranged from 14.3 to 14.7 ‰ stably, and the value indicated mixing in some hot spring.  $\delta^{34}\text{S}$  value of Kushiro River decreased with flow to downstream and also decreased in rain event, then the value of Nihonmatsu Bridge was range from 10.4 to 12.8 ‰.



# 生体試料中ポリ塩化ビフェニル全異性体分析のための前処理法の検討

山口 勝透 久保 溪女\* 姉崎 克典 永洞 真一郎 田中 俊逸\*

## 要 約

生体試料中におけるポリ塩化ビフェニル (PCBs) 全異性体分析を高分離能ガスクロマトグラフ-高分解能質量分析計 (HRGC-HRMS) を用いて行うための前処理法について検討した。試料にはトド (*Eumetopias jubatus*) の肝臓を用い、試料からのPCBsの抽出は、凍結乾燥によって水分を除去した後、ジエチルエーテル/ヘキサン (1:2 (v/v)) 混液を用いた室温振とう抽出法によって粗脂肪を得る方法で行った。抽出された粗脂肪にクリーンアップスパイクを添加し、アルカリ (1 mol/L水酸化カリウム/メタノール) 分解-ヘキサン抽出によって粗抽出液とし、多層シリカゲルクロマトグラフ及び高速液体クロマトグラフ (HPLC) によって精製し、試験溶液を得た。クリーンアップスパイクの回収率は一塩素化PCBsと一試料の十塩素化PCBを除いて40~120%の範囲にあり、また、ロックマスの著しい変動も認められなかったことから、今回の前処理法が生体試料中におけるPCBs全異性体分析の前処理法として概ね有用であることが示された。本法によるPCBs全異性体分析の結果、今回分析に供したトド肝臓中の総PCBs濃度は2,700~3,400ng/g-fatであった。また、トド肝臓からは#153が最も高く300~400ng/g-fat検出され、総PCBs濃度の10.6~12.1%を占めていた。この他、#99、#118、#138、#177が100ng/g-fatを超えた濃度で検出され、これら5異性体だけで全体の33.8~35.5%を占め、特定の異性体がトド肝臓中に濃縮していることが確認された。

Key Words: PCBs、生体試料、PCBs全異性体分析、HRGC-HRMS、トド、肝臓

## 1. はじめに

環境中に放出されたポリ塩化ビフェニル (以下「PCBs」と略す。) は大気や水などの環境媒体を介して生物体内に取り込まれ、生態系の上位に位置する生物に、より高濃度に蓄積されていることが広く知られている<sup>1-4)</sup>。海棲哺乳類中のPCBs濃度は高く、例えば、2005年2月に羅臼町相泊で流水に閉じこめられて集団死したシャチ (*Orcinus orca*) の皮下脂肪からは脂肪1gあたり最高で64 µg/gものPCBsが検出された<sup>5)</sup>。海棲哺乳類は、厚い皮下脂肪を有すること、代謝酵素の一部が欠落していること<sup>6)</sup>、また母乳を通して母親から子へと移行する<sup>7)</sup> ことから、特にPCBs汚染が深刻な野生生物の一群である。これまでの生体試料中におけるPCBsの調査は、主にPCBs全濃度、或いは塩素数毎の同族体濃度、ダイオキシン類様PCBs (以下「DL-PCBs」と略す。) である12異性体の濃度を求めるもののほか、幾つかの主要な異性体のみを分析したものが多。PCBs全209異性体の個別濃度を調査している例は幾つかあるものの<sup>8)、9)</sup>、これらは主に魚介類を中心とした

もので、哺乳類を対象としたものは極めて少ないのが現状である。その理由として、陸生及び海棲哺乳類の多くは、国際自然保護連合 (IUCN) 等で保護の対象となっており、試料として入手することが困難であること、また、生体試料のPCBs分析には複数のクリーンアップ操作を組み合わせる必要がある<sup>10)、11)</sup>、試料の前処理に多大な労力と時間を要すること、などが挙げられる。しかしながら、生体試料におけるPCBs全異性体組成を明らかにすることは、同族体毎の濃度分布だけからは読み取れなかった生体内や生態系におけるPCBsの挙動、そしてその影響等について、より多くの知見が得られると期待されることから重要であると筆者らは考えている。特に北海道及びその周辺海域には数多くの野生生物が生息しており、生体試料中のPCBs全異性体各々の濃度を分析し、その詳細な汚染実態を解明することは、自然環境保全の観点からも重要と考えられる。当センターでは大気試料等を対象としたPCBs全異性体分析法が確立されている<sup>12)、13)</sup> ことから、本研究ではこれらの手法を生体試料にも適用すべく、生体試料中におけるPCBs全異性体分析のため、試料前処理法の検討を行うとともに、PCBs全異性体分析をトド肝臓試料を用いて試み、その結果、同試料中のPCBs異性体に関する多少の知見が

\*北海道大学大学院 環境科学院

得られたので報告する。

## 2. 方法

### 2.1 試薬等

DL-PCBs及び他のPCBsの標準溶液はCambridge Isotope Laboratories, Inc. 製及びWellington Laboratories, Inc. 製のものを使用した。

アセトン、ヘキサン、トルエン、ノナン、ジエチルエーテル、メタノールは和光純薬工業株式会社製のダイオキシン類分析用を、水酸化カリウムは関東化学株式会社製の精密分析用を使用した。塩化ナトリウムは関東化学株式会社製の残留農薬試験・PCB試験用を600℃で6時間加熱処理したものを、無水硫酸ナトリウムは和光純薬工業株式会社製のPCB・フタル酸エステル試験用を用いた。純水は、ADVANTEC社製GS-590及びPWU-200で精製したものをを使用した。

### 2.2 装置

凍結乾燥器は東京理化工業株式会社製FDU-1200型を、振とう機はタイテック株式会社製SW-2wを使用した。高速液体クロマトグラフ（以下「HPLC」と略す。）は株式会社島津製作所製LC-10ATvpを使用し、カラムはThermo Electron Co. 製Hypercarb（長さ100mm×内径4.6mm、粒子サイズ7μm）を使用した。高分離ガスクロマトグラフ-高分解能質量分析計（以下「HRGC-HRMS」と略す。）はAgilent Technologies, Inc. 製6890シリーズ及び日本電子株式会社製JMS-700Dをそれぞれ使用し、キャピラリーカラムにはSGE Analytical Science Pty. Ltd. 製HT8-PCB（長さ60m×内径0.25mm）を使用した。

### 2.3 測定試料

分析には、2008年1月下旬に北海道積丹半島周辺海域で定置網（底建網）中に混獲されたトド（*Eumetopias jubatus*）雄2頭の肝臓試料を用いた。個体の詳細を表1に示す。共に体重は420kg、全長は310cm程度であり、ほぼ同サイズの個体である。試料は、採取後-30℃で冷凍し、抽出操作を行

うまで冷凍庫内で保存した。

### 2.4 操作

#### 2.4.1 粗脂肪抽出と脂肪含量測定

冷凍保存しておいたトドの肝臓を常温に戻した後、200g程度をステンレス製包丁により細かく切り分け、ホモジナイザーを用いて微粉碎・均質化を行った。試料約5gを秤量し、凍結乾燥器を用いて約16時間凍結乾燥した。これにジエチルエーテル/ヘキサン（1:2（v/v））混液100mLを加え、室温で10分間、300r/min程度で振とう機を用いて振とう抽出した。同混液による振とう抽出操作を合計3回行った。3回目の振とう抽出終了後は残さも含めてテフロン製メンブレンフィルター（孔径：0.5μm）で吸引ろ過を行い、残さはヘキサンで十分に洗浄を行った。ろ液は1、2回目の上澄み液と合わせ、エバポレーターで約200mLまで減圧濃縮し、これに2wt%塩化ナトリウム水溶液100mLを加え、穏やかに水洗した。この操作を合計2回繰り返して、抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水後、エバポレーターで有機溶媒を留去した。これを30℃の乾燥器内で乾燥し、恒量となった抽出物（粗脂肪）の重量を秤量した。抽出に用いた元の試料の重量（湿重量）と抽出物（粗脂肪）の重量から脂肪含量（%）を求めた。

#### 2.4.2 クリーンアップ

2.4.1で得られた抽出物（粗脂肪）にヘキサンを少量加え、約30℃の湯浴で温めながら粗脂肪を十分にヘキサンに溶解させた。この試料液の40%を分取してクリーンアップスパイクを添加し、1mol/Lの水酸化カリウム/メタノール溶液50mLを加え、室温で約16時間スターラーを用いて緩やかに攪拌し、アルカリ分解を行った。この分解液に2%塩化ナトリウム水溶液100mLとヘキサン30mLを加え、10分間振とう抽出した。ヘキサンによる液-液抽出を合計3回繰り返して、ヘキサン層を合わせ、2wt%塩化ナトリウム水溶液100mLによる水洗を2回行った。この水洗操作は、ヘキサン層の状態により適宜増やした。ヘキサン層を無水硫酸ナトリウムで脱水後、「モニタリング調査マニュアル」<sup>10)</sup>及び「野生生物のダイオキシン類蓄積状況等調査

表1 測定試料

試料名： トド ( <i>Eumetopias jubatus</i> )							
個体番号	雌雄	捕獲日	海域	体重(kg)	体長(cm)	全長(cm)	捕獲方法
101	雄	2008.1.19	積丹半島 周辺	420	260	310	底建網
102	雄	2008.1.29	積丹半島 周辺	420	265	310	底建網

マニュアル」<sup>11)</sup>の方法に準拠して多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作を行った。次にHPLCによってPCBsとポリ塩化ジベンゾパラジオキシン及びポリ塩化ジベンゾフランとを分画した。得られたPCBs画分をエバポレーター及び窒素気流によって穏やかに濃縮を行い、シリンジスパイクを添加して約50  $\mu$ Lの試験溶液とした。

HPLC及びHRGC-HRMSの装置条件は既報<sup>12)</sup>の方法に従い、PCBs異性体の同定には松村ら<sup>14)</sup>の報告を参考にした。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 脂肪抽出法の検討結果と脂肪含量測定結果

「野生生物のダイオキシン類蓄積状況等調査マニュアル」<sup>11)</sup>では、脂肪含量測定の際の脂肪抽出法とダイオキシン類分析のための抽出法とが異なる方法で示されており、脂肪含量測定には分析用とは別に抽出操作を行わなくてはならない。そこで、分析用脂肪抽出法であるジエチルエーテル/ヘキサン(1:2(v/v))混液による室温振とう抽出法(以下「振とう抽出法」と略す。)を用いて脂肪含量測定が可能かを検討するため、振とう抽出法による値と、脂肪含量測定用に示されているジエチルエーテル/ヘキサン(3:1(v/v))によるソックスレー抽出法(以下「ソックスレー抽出法」と略す。)による値との比較を行った。その結果を表2に示す。今回用いたトド肝臓試料では、振とう抽出法はソックスレー抽出法に比べて低めの結果が得られ、平均でソックスレー抽出法の約75%程度であった。生体試料中のPCBs等の分析を行う場合、これらが脂肪中に濃縮し易いことから、脂肪含量は重要な情報のひとつである。今回用いた振とう抽出法はソックスレー抽出法に比べて脂肪含量が低めに見積もられるため、他の文献等と比較を行う場合には注意を要する。また、今回用いたトド肝臓試料の脂肪含量は3~4%程度であり、皮下脂肪部などのより脂肪含量の高い試料でも同様な傾向が見られるのか検討を行う必要があると考えられた。

#### 3.2 PCBs全異性体分析

##### 3.2.1 クリーンアップスパイク回収率と夾雑物の除去

表3にクリーンアップスパイクの回収率を示す。一塩素化体(<sup>13</sup>C-MoCBs)と十塩素化体(<sup>13</sup>C-DeCB)の一部を除き殆どの同族体で「野生生物のダイオキシン類蓄積状況等調査マニュアル」<sup>11)</sup>で許容されるダイオキシン類の回収率40~120%の範囲に収まり、良好な結果が得られた。<sup>13</sup>C-MoCBsはいずれの試料でも回収率が非常に悪く、その原因として濃縮過程での気化や多層シリカゲルカラムにおける吸着<sup>15)</sup>が考えられ、その詳細な原因と<sup>13</sup>C-MoCBsの回収率を改善する方法については今後の検討課題である。また、試料101-2で<sup>13</sup>C-DeCBの回収率が29%と低かったが、

表2 脂肪抽出法比較結果

試料名	トド102♂ 肝臓試料					
	ジエチルエーテル/ ヘキサン(1:2(v/v)) 振とう抽出法			ジエチルエーテル/ ヘキサン(3:1(v/v)) ソックスレー抽出法		
試料番号	A	B	C	D	E	F
湿重量(g)	5.4	5.2	5.4	5.7	5.8	5.3
乾燥重量(g)	0.17	0.13	0.19	0.22	0.25	0.21
脂肪含量(%)	3.2	2.5	3.6	3.9	4.3	4.0
脂肪含量 平均(%)	3.1			4.1		

試料101-1は65%であり、<sup>13</sup>C-DeCBの回収率が低かった原因及び回収率に差が見られた原因についても今後検討を行う必要がある。

一方、いずれの試料でもロックマスの大きな落ち込みは殆ど認められず、クロマトグラムのベースラインも底辺付近で安定していたことから、夾雑物の除去は効果的に行えたものと考えられた。脂肪含量が3~4%程度の肝臓試料では、今回用いた前処理法が有効であると考えられるが、皮下脂肪部など脂肪含量が特に高い試料を分析対象とする場合への適用性について、更に検討を行う必要があると考えられる。

##### 3.2.2 総PCBs濃度及び各同族体濃度

トド101♂肝臓(101-1,101-2)及びトド102♂肝臓(102-1,102-2)における各同族体及びPCBs合計濃度を表4に示す。総PCBs濃度はトド101♂で平均3,200ng/g-fat、トド102♂で平均3,100ng/g-fatであった。この結果は、Leeら<sup>16)</sup>がアラスカ及びベーリング海のトドについて調査した肝臓中総PCBs濃度(アラスカのトド♂:3.2~25  $\mu$ g/g、アラスカのトド♀:0.45~13  $\mu$ g/g、ベーリング海のトド♂:3.2~8.5  $\mu$ g/g(いずれも脂肪1gあたりの濃度))に比べて低いかまたは同程度の傾向にあった。

同族体毎では6塩素化体(HxCBs)が最も多く、トド101♂及びトド102♂でそれぞれ全体の37%、38%を占めていた。次いで5塩素化体(PeCBs)、7塩素化体(HpCBs)、4塩素化体(TeCBs)、8塩素化体(OcCBs)の順に濃度が高かった。

表3 クリーンアップスパイク回収率

試料名 試料番号	トド101♂ 肝臓				トド102♂ 肝臓		
	101-1	101-2	平均		102-1	102-2	平均
IUPAC Compound number	回収率(%)	回収率(%)	平均		回収率(%)	回収率(%)	平均
<b>DL-PCBs</b>							
<sup>13</sup> C-TeCB #81	72	99	86		86	88	87
<sup>13</sup> C-TeCB #77	74	95	85		84	87	85
<sup>13</sup> C-PeCB #105	72	99	86		95	90	92
<sup>13</sup> C-PeCB #114	76	100	88		92	89	91
<sup>13</sup> C-PeCB #118	71	96	84		93	87	90
<sup>13</sup> C-PeCB #123	72	98	85		92	88	90
<sup>13</sup> C-PeCB #126	67	89	78		84	81	82
<sup>13</sup> C-HxCB #156	77	97	87		90	95	92
<sup>13</sup> C-HxCB #157	76	94	85		95	98	97
<sup>13</sup> C-HxCB #167	74	100	87		98	100	99
<sup>13</sup> C-HxCB #169	63	80	72		75	85	80
<sup>13</sup> C-HpCB #189	79	94	86		98	85	91
<b>other PCBs</b>							
<sup>13</sup> C-MoCB #3	0.60	1.1	0.85		1.6	0.60	1.1
<sup>13</sup> C-DiCB #15	65	78	71		75	77	76
<sup>13</sup> C-TrCB #28	74	75	74		81	78	80
<sup>13</sup> C-TeCB #60	110	110	110		110	110	110
<sup>13</sup> C-PeCB #101	100	110	110		98	98	98
<sup>13</sup> C-HxCB #141	110	110	110		86	89	88
<sup>13</sup> C-HpCB #178	110	120	110		100	100	100
<sup>13</sup> C-OcCB #194	71	83	77		65	61	63
<sup>13</sup> C-NoCB #208	66	76	71		61	61	61
<sup>13</sup> C-DeCB #209	65	29	47		56	54	55

表4 トド肝臓試料における各同族体濃度と全PCBs濃度 (ng/g-fat)

試料名 試料番号	トド101♂ 肝臓				トド102♂ 肝臓			
	101-1	101-2	平均	%	102-1	102-2	平均	%
MoCBs	—	—	—	—	—	—	—	—
DiCBs	0.52	0.62	0.57	0.018	7.0	10	8.5	0.28
TrCBs	26	27	27	0.84	47	67	57	1.9
TeCBs	270	250	260	8.3	230	300	270	8.7
PeCBs	1,000	930	970	31	880	1100	990	32
HxCBs	1,200	1,100	1,200	37	1,000	1,300	1,200	38
HpCBs	620	550	590	19	450	570	510	17
OcCBs	78	73	76	2.4	61	76	69	2.2
NoCBs	11	11	11	0.35	12	15	14	0.44
DeCB	3.6	3.5	3.6	0.11	6.8	7.7	7.3	0.24
total PCBs	3,300	3,000	3,200		2,700	3,400	3,100	

3.2.3 PCBs各異性体濃度

トド101♂肝臓 (101-1,101-2) 及びトド102♂肝臓 (102-1, 102-2) 試料中におけるPCBs全異性体濃度の測定結果を表5-1及び表5-2にそれぞれ示す。異性体毎に見てみると#153 (2,2',4,4',5,5' - HxCB) が共に最も濃度が高く、平

均でそれぞれ380ng/g-fat、330ng/g-fatも含まれ、ひとつの異性体だけで総PCBs濃度の約11.9%及び約10.8%を占めていた。そして#99 (2,2',4,4',5-PeCB)、#118 (2,3', 4,4', 5- PeCB)、#138 (2,2',3,4,4',5'-HxCB)、#177 (2,2',3,3', 4,5',6'-HpCB) が単独の異性体で100ng/g-fatを超えた濃

表5-1 トド (101♂) 肝臓試料のPCBs全異性体濃度 (ng/g-fat)

congener	101-1	101-2	平均	congener	101-1	101-2	平均	congener	101-1	101-2	平均
MoCB				#70	1.1	0.9	1.0	#144	8.6	7.6	8.1
#1	—	—		#71	5.1	5.5	5.3	#145	N.D.	N.D.	
#2	—	—		#72	0.2	0.2	0.2	#146	20	18	19
#3	—	—		#73	0.4	0.3	0.3	#147	1.0	0.9	0.9
DiCB				#74	28	26	27	#148	N.D.	N.D.	
#4	N.D.	N.D.		#76	N.D.	N.D.		#150	0.5	0.5	0.5
#5,#8†	N.D.	N.D.		#77	0.3	0.2	0.2	#151	60	55	58
#6	N.D.	N.D.		#78	1.8	1.8	1.8	#152	N.D.	N.D.	
#7	N.D.	N.D.		#79	N.D.	0.2		#153	400	350	380
#9	0.24	0.26	0.25	#80	N.D.	N.D.		#154	7.2	6.5	6.9
#10	N.D.	N.D.		#81	0.9	0.6	0.7	#155	6.5	5.2	5.9
#11	0.29	0.37	0.33	PeCB				#156	6.4	5.0	5.7
#12,#13†	N.D.	N.D.		#82	2.1	1.7	1.9	#157	5.0	3.7	4.4
#14	N.D.	N.D.		#83	2.0	1.8	1.9	#158	26	25	26
#15	N.D.	N.D.		#84	7.6	6.8	7.2	#159	0.3	0.2	0.2
TrCB				#85	86	78	82	#160	0.7	0.2	0.4
#16	0.55	0.51	0.53	#86	1.4	0.6	1.0	#161	2.4	N.D.	
#17	0.08	0.14	0.11	#87,#115†	57	51	54	#162	N.D.	N.D.	
#18	2.8	3.1	3.0	#88	0.12	0.08	0.10	#163,#164†	63	59	61
#19	N.D.	N.D.		#89	0.69	0.61	0.65	#165	0.4	0.4	0.4
#20,#33†	0.47	0.45	0.46	#90	1.6	0.90	1.3	#166	0.6	0.6	0.6
#21	N.D.	N.D.		#91	6.3	6.3	6.3	#167	3.6	2.6	3.1
#22	0.19	N.D.		#92	37	33	35	#168	0.5	0.6	0.5
#23	N.D.	N.D.		#93,#95,#98†	120	110	115	#169	0.4	0.4	0.4
#24	0.07	0.09	0.08	#94	0.33	0.33	0.33	HpCB			
#25	N.D.	N.D.		#96	0.18	0.11	0.15	#170	46	41	44
#26	0.41	0.31	0.36	#97,#117†	8.3	8.0	8.2	#171	15	13	14
#27	0.42	0.41	0.42	#99	190	170	180	#172	8.1	7.8	8.0
#28	15	16	16	#100	1.5	1.2	1.4	#173	0.3	N.D.	
#29	N.D.	N.D.		#101	80	71	76	#174	47	43	45
#30	N.D.	N.D.		#102	0.94	1.2	1.1	#175	3.0	2.8	2.9
#31	0.69	0.66	0.68	#103	1.5	1.3	1.4	#176	7.8	7.0	7.4
#32	0.10	0.14	0.12	#104	N.D.	N.D.		#177	140	120	130
#34	N.D.	N.D.		#105	110	82	96	#178	29	25	27
#35	N.D.	N.D.		#106	N.D.	N.D.		#179	49	45	47
#36	4.6	4.9	4.8	#107,#109†	3.3	2.7	3.0	#180	110	96	103
#37	N.D.	0.09		#108	N.D.	N.D.		#181	0.7	0.8	0.7
#38	0.10	0.09	0.10	#110	75	62	69	#182,#187†	87	78	83
#39	0.08	N.D.		#111	0.37	0.35	0.36	#183	53	45	49
TeCB				#112,#119†	15	13	14	#184	7.2	6.0	6.6
#40	0.9	0.8	0.9	#113	0.56	0.52	0.54	#185	4.8	4.4	4.6
#41	1.5	1.5	1.5	#114	5.2	3.7	4.5	#186	N.D.	N.D.	
#42	0.8	0.8	0.8	#116,#125†	0.75	0.72	0.74	#188	1.1	0.8	1.0
#43	N.D.	0.3		#118	170	140	150	#189	0.2	N.D.	
#44	21	20	21	#120	N.D.	N.D.		#190	3.3	3.4	3.4
#45	0.7	0.6	0.6	#121	1.0	0.94	0.97	#191	1.7	1.6	1.7
#46	0.2	0.2	0.2	#122	N.D.	N.D.		#192	N.D.	N.D.	
#47,#48†	30	28	29	#123	3.2	2.4	2.8	#193	9.4	8.4	8.9
#49	11	10	11	#124	N.D.	N.D.		OcCB			
#50	N.D.	N.D.		#126	0.83	0.63	0.73	#194	4.8	4.8	4.8
#51	N.D.	N.D.		#127	N.D.	N.D.		#195	2.0	1.9	2.0
#52,#69†	94	90	92	HxCB				#196	4.8	3.9	4.4
#53	1.1	1.0	1.1	#128	61	65	63	#197	1.8	1.6	1.7
#54	N.D.	N.D.		#129	0.8	0.8	0.8	#198	N.D.	N.D.	
#55	1.4	1.4	1.4	#130	11	10	10	#199	37	34	36
#56	10	8.2	9.1	#131	0.4	1.4	0.9	#200	1.8	1.6	1.7
#57	N.D.	N.D.		#132	90	87	89	#201	5.8	5.6	5.7
#58	0.1	N.D.		#133	5.9	4.5	5.2	#202	12	11	12
#59	1.4	1.2	1.3	#134	3.9	3.4	3.7	#203	7.1	7.3	7.2
#60	1.7	1.6	1.7	#135	21	18	20	#204	N.D.	N.D.	
#61	N.D.	N.D.		#136	18	17	18	#205	0.4	0.4	0.4
#62	N.D.	N.D.		#137	18	17	18	NoCB			
#63	0.2	0.3	0.3	#138	270	260	260	#206	2.2	2.1	2.2
#64	4.7	4.4	4.6	#139,#149†	110	94	102	#207	2.4	2.2	2.3
#65,#75†	1.6	1.5	1.6	#140	1.7	1.4	1.6	#208	6.7	6.4	6.6
#66	46	43	45	#141	8.9	8.6	8.8	DeCB			
#67	N.D.	N.D.		#142	0.1	N.D.		#209	3.6	3.5	3.6
#68	0.2	0.2	0.2	#143	0.3	0.3	0.3				

1. #番号はPCBのIUPAC numberを示す。3. †を付した異性体はそれぞれ分離不能のため合算値を示す。  
 2. 網掛けの異性体はDL-PCBを示す。 4. N.D.は濃度が試料における検出下限未満の濃度であることを示す。

表5-2 トド(102♂)肝臓試料のPCBs全異性体濃度 (ng/g-fat)

congener	102-1	102-2	平均	congener	102-1	102-2	平均	congener	102-1	102-2	平均
MoCB				#70	3.4	4.6	4.0	#144	6.4	7.2	6.8
#1	—	—		#71	5.6	7.6	6.6	#145	N.D.	N.D.	
#2	—	—		#72	0.2	0.3	0.3	#146	25	29	27
#3	—	—		#73	0.5	0.5	0.5	#147	1.2	1.9	1.6
DiCB				#74	22	30	26	#148	11	13	12
#4	N.D.	0.15		#76	N.D.	N.D.		#150	0.6	0.7	0.7
#5,#8†	2.4	3.4	2.9	#77	0.3	0.5	0.4	#151	39	46	43
#6	0.25	0.39	0.3	#78	2.3	2.6	2.5	#152	N.D.	0.1	
#7	N.D.	N.D.		#79	N.D.	N.D.		#153	300	360	330
#9	N.D.	N.D.		#80	N.D.	N.D.		#154	5.9	7.0	6.5
#10	N.D.	N.D.		#81	0.9	1.2	1.0	#155	7.3	8.7	8.0
#11	1.9	2.8	2.4	PeCB				#156	3.6	4.5	4.1
#12,#13†	0.13	N.D.		#82	2.6	3.0	2.8	#157	2.1	2.8	2.5
#14	N.D.	N.D.		#83	2.2	2.5	2.4	#158	21	26	24
#15	2.4	3.1	2.8	#84	8.5	11	9.8	#159	0.1	N.D.	
TrCB				#85	70	86	78	#160	N.D.	2.4	
#16	1.3	1.8	1.6	#86	0.87	1.0	0.9	#161	N.D.	4.8	
#17	1.2	1.7	1.5	#87,#115†	64	78	71	#162	N.D.	N.D.	
#18	4.3	6.0	5.2	#88	0.11	N.D.		#163,#164†	69	81	75
#19	0.10	0.16	0.13	#89	0.62	0.7	0.68	#165	0.3	0.4	0.4
#20,#33†	5.8	8.8	7.3	#90	1.8	2.1	2.0	#166	0.8	0.3	0.5
#21	N.D.	N.D.		#91	9.5	8.0	8.8	#167	2.0	2.4	2.2
#22	3.0	4.3	3.7	#92	33	40	37	#168	1.6	N.D.	
#23	N.D.	N.D.		#93,#95,#98†	61	75	68	#169	0.3	0.3	0.3
#24	0.10	0.12	0.11	#94	0.41	0.5	0.45	HpCB			
#25	0.60	0.93	0.77	#96	0.14	0.2	0.16	#170	26	31	29
#26	1.2	1.9	1.6	#97,#117†	11	13	12	#171	9	11	10
#27	0.50	0.72	0.61	#99	160	190	170	#172	6.4	8.6	7.5
#28	16	22	19	#100	1.4	1.8	1.6	#173	N.D.	N.D.	
#29	0.07	N.D.		#101	86	110	98	#174	33	41	37
#30	N.D.	N.D.		#102	0.95	1.3	1.1	#175	2.2	2.5	2.4
#31	7.4	11	9.2	#103	1.4	1.7	1.6	#176	4.5	5.5	5.0
#32	1.2	1.8	1.5	#104	N.D.	N.D.		#177	140	170	150
#34	N.D.	N.D.		#105	68	85	77	#178	17	22	20
#35	0.13	0.09	0.11	#106	N.D.	N.D.		#179	25	30	28
#36	3.1	3.7	3.4	#107,#109†	3.2	4.1	3.7	#180	70	86	78
#37	N.D.	2.3		#108	N.D.	N.D.		#181	0.4	0.8	0.6
#38	N.D.	0.41		#110	87	110	99	#182,#187†	76	97	87
#39	0.63	N.D.		#111	N.D.	0.6		#183	29	35	32
TeCB				#112,#119†	15	18	17	#184	5.9	7.4	6.7
#40	1.0	1.2	1.1	#113	0.66	0.7	0.69	#185	2.7	3.3	3.0
#41	2.3	3.2	2.8	#114	3.0	3.9	3.5	#186	N.D.	N.D.	
#42	1.7	2.1	1.9	#116,#125†	0.79	0.8	0.80	#188	0.6	0.8	0.7
#43	1.9	0.4	1.2	#118	150	180	170	#189	0.1	0.2	0.2
#44	19	25	22	#120	N.D.	0.1		#190	2.5	3.0	2.8
#45	0.8	1.1	1.0	#121	1.4	1.7	1.6	#191	1.1	1.6	1.4
#46	0.3	0.3	0.3	#122	N.D.	N.D.		#192	N.D.	N.D.	
#47,#48†	29	38	34	#123	2.1	2.9	2.5	#193	5.1	9.3	7.2
#49	12	18	15	#124	0.07	0.1		OcCB			
#50	N.D.	N.D.		#126	1.1	1.4	1.3	#194	5.2	6.2	5.7
#51	0.1	0.2	0.2	#127	N.D.	N.D.		#195	1.9	2.0	2.0
#52,#69†	70	88	79	HxCB				#196	3.6	4.0	3.8
#53	1.0	1.2	1.1	#128	55	66	61	#197	1.1	1.4	1.3
#54	N.D.	N.D.		#129	0.9	1.4	1.2	#198	N.D.	N.D.	
#55	1.2	1.6	1.4	#130	16	20	18	#199	30	38	34
#56	0.7	0.7	0.7	#131	0.5	0.4	0.5	#200	1.4	1.6	1.5
#57	N.D.	N.D.		#132	120	140	130	#201	3.9	4.6	4.3
#58	N.D.	N.D.		#133	5.0	6.0	5.5	#202	9	11	10
#59	1.3	1.7	1.5	#134	4.2	5.0	4.6	#203	5.3	6.7	6.0
#60	7.3	9.6	8.5	#135	19	22	21	#204	N.D.	N.D.	
#61	N.D.	N.D.		#136	12	14	13	#205	0.4	0.6	0.5
#62	N.D.	N.D.		#137	13	16	15	NoCB			
#63	0.4	0.5	0.5	#138	200	250	220	#206	2.8	3.3	3.1
#64	4.8	6.5	5.7	#139,#149†	100	120	110	#207	2.5	3.0	2.8
#65,#75†	1.5	1.8	1.7	#140	1.4	1.8	1.6	#208	7.1	8.7	7.9
#66	39	51	45	#141	10	12	11	DeCB			
#67	N.D.	0.1		#142	0.1	0.1	0.1	#209	6.8	7.7	7.3
#68	0.2	0.3	0.2	#143	0.4	0.4	0.4				

1. #番号はPCBのIUPAC numberを示す。3. †を付した異性体はそれぞれ分離不能のため合算値を示す。  
 2. 網掛けの異性体はDL-PCBを示す。4. N.D.は濃度が試料における検出下限未満の濃度であることを示す。

度で検出された。これら5異性体だけで全体の34.9%及び34.4%を占めていた。また、共に50ng/g-fat以上検出された異性体は、これら5異性体以外では、#52 (2,2',5,5'-TeCB) + #69 (2,3',4,6'-TeCB)、#85 (2,2',3,4,4'-PeCB)、#87 (2,2',3,4,5'-PeCB) + #115 (2,3,4,4',6'-PeCB)、#93 (2,2',3,5,6'-PeCB) + #95 (2,2',3,5',6'-PeCB) + #98 (2,2',3,4',6'-PeCB)、#101 (2,2',4,5,5'-PeCB)、#105 (2,3,3',4,4'-PeCB)、#110 (2,3,3',4',6'-PeCB)、#132 (2,2',3,3',4,6'-HxCB)、#163 (2,3,3',4',5,6'-HxCB) + #164 (2,3,3',4',5',6'-HxCB)、#180 (2,2',3,4,4',5,5'-HpCB)、#182 (2,2',3,4,4',5,6'-HpCB) + #187 (2,2',3,4',5,5',6'-HpCB) の17異性体であり、これらの主要な22異性体だけで全濃度の約64%、約65%をそれぞれ占めていた。特に、ダイオキシン類と同様の強い毒性を持つDL-PCBsである#105及び#118が高濃度で検出されたことは、トドへの免疫機能や生殖機能への影響が懸念される。この様なトド肝臓における異性体の濃縮傾向は、PCBs製品のうち、#110、#101、#118、#138、#95の含有率が高いKC-500及び#153、#180、#149、#138、#187の含有率が高いKC-600<sup>13)</sup>の影響を受けているように見える。しかしながら、KC-500、KC-600でも#153の含有割合はそれぞれ5.5%、9.8%<sup>13)</sup>に過ぎないことから、これらPCBs製品の影響がそのまま反映されているのではなく、生物体内における代謝等によってある特定の異性体が体内に濃縮していることが示唆された。こうした一部の異性体が生体内に特異的に濃縮することは、田辺ら<sup>17)</sup>がアザラシの調査を行った結果からも指摘しており、今回分析を行ったトドにおいても同様な傾向が認められた。この様に、各同族体濃度のみでは読み取ることができなかった情報が、PCBs全異性体分析を行うことで得ることが可能であった。

#### 4. まとめ

トドの肝臓試料を用いて、生体試料中のPCBs全異性体分析のための前処理法について検討を行った。この結果、今回適用した前処理法（脂肪抽出－室温アルカリ分解／ヘキサン抽出－多層シリカゲルカラムクロマトグラフ－HPLC分画）が生体試料中のPCBs全異性体分析の方法として概ね有用な前処理法であると考えられた。また、本前処理法を用いたトド肝臓試料中のPCBs全異性体分析の結果、#99、#118、#138、#153及び#177の5異性体だけで全PCBsの約35%を占めていることが明らかとなり、ある特定の異性体がトドの肝臓中に濃縮していることが確認された。この様に、PCBs全異性体分析を行うことで、PCBs同族体の濃度またはPCBs合計濃度だけでは読み取ることができなかった生体内におけるPCBs異性体個々の濃縮傾向を知ることが可能となり、PCBs各異性体の分布や代謝などによる挙動、そして生態系におけるPCBsの動態に

関する多くの情報をもたらしてくれるものと期待される。生体中におけるPCBsの汚染状況やその分布、組成の特徴を明らかにすることは、生態系保全という観点からも重要であり、今後、データの蓄積が必要であると考えられる。

#### 5. 謝 辞

トドの試料を提供していただいた独立行政法人水産総合研究センター北海道水産研究所 服部薫氏及び北海道立釧路水産試験場 三橋正基氏に心より感謝申し上げます。

#### 6. 参考文献

- 1) 山県昇編著「生物濃縮」, 産業図書, 1978
- 2) S. Tanabe, J. K. Sung, D. Y. Choi, N. Baba, M. Kiyota, K. Yoshida, R. Tatsukawa: Persistent Organochlorine Residues in Northern Fur Seal from the Pacific Coast of Japan Since 1971, *Environmental Pollution*, Vol.85, pp.305-314, 1994
- 3) WWFジャパン・プロジェクト報告書「南西諸島における野生生物の有害化学物質調査」, 2008
- 4) S. Corsolini, G. Sara, N. Borghesi, S. Focardi: HCB, p,p'-DDE and PCB Ontogenetic Transfer and Magnification in Bluefin Tuna (*Thunnus thynnus*) from the Mediterranean Sea, *Environmental Science & Technology*, 41, pp.4227-4233, 2007
- 5) N. Kajiwara, T. Kunisue, S. Kamiyama, Y. Ochi, S. Yano, S. Tanabe: Organohalogen and Organotin Compounds in Killer Whales Mass-Stranded in the Shiretoko Peninsula, Hokkaido, Japan, *Marine Pollution Bulletin*, Vol.52, pp.1066-1076, 2006
- 6) S. Tanabe, S. Watanabe, H. Kan, R. Tatsukawa: Capacity and Mode of PCB Metabolism in Small Cetaceans, *Marine Mammal Science*, 4, pp.103-124, 1986
- 7) 宮崎信之: バイカル湖の生物多様性と環境－バイカルアザラシから地球規模の水汚染を考える－, *地球環境*, Vol.6, No.1, pp.79-86, 2001
- 8) 武志保, 剣持堅志, 難波順子, 門田実: PCB全異性体分析法を用いた魚介類の実態調査, *岡山県環境保健センター年報*, 26, pp.65-72, 2002
- 9) 剣持堅志, 武志保, 難波順子, 吉岡敏行, 西島倫子, 今中雅章: 食品中の有害科学物質等に関する研究－ポリ塩化ビフェニル類 (PCBs) 全異性体及びポリ塩化ナフタレン類 (PCNs) の同時分析法確立のための基礎的検討－, *岡山県環境保健センター年報*, 26,

- pp.72-81, 2002
- 10) 環境省環境保健部環境安全課「モニタリング調査マニュアル」, 2004
  - 11) 環境省環境保健部環境安全課環境リスク評価室「野生生物のダイオキシン類蓄積状況等調査マニュアル」, 2002
  - 12) 姉崎克典, 山口勝透, 大塚英幸, 岩田理樹: ポリ塩化ビフェニル全コンジェナー分析への迅速抽出法の検討, 北海道環境科学研究センター所報, 31, pp.34-48, 2004
  - 13) 姉崎克典, 山口勝透, 岩田理樹: HT8-PCBキャピラリーカラムを用いたカネクロール中のPCB異性体組成の検討, 北海道環境科学研究センター所報, 34, pp.46-53, 2008
  - 14) 松村千里, 鶴川正寛, 中野武, 江崎達哉, 大橋眞: キャピラリーカラム (HT8-PCB) によるPCB全209異性体の溶出順位, 環境化学, Vol.12, No.4, pp.855-865, 2002
  - 15) 鈴木滋, 菱沼早樹子, 中村朋之, 岩澤理奈, 斎藤善則: 環境中全PCB分析の検討 (2), 宮城県保健環境センター年報, 25, pp.142-144, 2007
  - 16) J. S. Lee, S. Tanabe, H. Umino, R. Tatsukawa, T. R. Loughlin, D. C. Calkins: Persistent Organochlorines in Steller Sea Lion (*Eumetopias jubatus*) from the Bulk of Alaska and the Bering Sea, 1976-1981, Marine Pollution Bulletin, Vol.32, No.7, pp.535-544, 1996
  - 17) 田辺信介, 中田晴彦: GC/MSによる生体試料の分析 - アザラシ脂肪中のPCB分析 -, ぶんせき, 9, pp.638-646, 1998

#### Study of Preparation Method for all PCB Congeners Analysis of Organic Samples

Katsuyuki YAMAGUCHI,  
Keiko KUBO\*,  
Katsunori ANEZAKI,  
Shinichiro NAGAHORA,  
Shunitz TANAKA\*

(\* Graduate School of Environmental Science,  
Hokkaido University)

#### Abstract

The sample preparation method for analysis of all PCB congeners in tissues and organs of living things was studied. In this study, liver tissues of male Steller Sea Lion (*Eumetopias jubatus*) collected

from offshore of Shakotan peninsula of Hokkaido, Japan, were examined. The homogenized liver tissues were dehydrated by freeze-drying system, and the lipid was extracted by shaking with a mixture of diethyl ether and hexane (1:2 (v/v)) solution at room temperature. After the addition of clean-up spike, the lipid was decomposed by moderate mixing of 1 mol/l KOH/methanol solution under room temperature for about 16 hours, followed by liquid-liquid extraction using hexane solution. The experimental solutions were obtained by multi-layer silica gel column cleanup and HPLC fractionation. The determination of all PCB congeners was performed by HRGC-HRMS with HT8-PCB capillary column (60m×0.25mm (i.d.)), SGE Analytical Science Pty. Ltd.). The recovery rates of clean-up spikes were within 40 - 120 %, without MoCBs and DeCB of some samples, and the variation of lock-mass intensity was very stable. It was indicated that the sample preparing method in this study is expected to be useful to determine several all PCB congeners in tissues and organs of living things.

The total PCBs concentration in liver tissues of Steller Sea Lions ranged from 2,700 to 3,400 ng/g-fat. As a result of all PCB congeners analysis, the dominant congener in liver tissues of Steller Sea Lions was #153, ranged from 300 to 400 ng/g-fat, occupied from 10.6 to 12.1 % of total PCBs concentration. In addition, the congeners of #99, #118, #138 and #177 were detected over 100 ng/g-fat, and these only five congeners accounted for from 33.8 to 37.6 % of total PCBs concentration. Accumulation of the specific PCB congeners was observed in liver tissues of Steller Sea Lions.



# 2002年から2006年の朱鞠内湖（雨龍第一ダム）の水環境について

石川 靖 日野 修次\* 三上 英敏 五十嵐 聖貴 高野 敬志\*\* 吉岡 崇仁\*\*\*

## 要 約

ダム貯水池（ダム湖）は、貯水、砂防、洪水対策、農業や水道、工業用水、発電等の目的で作られている。そのため、人為的に規則的な水量管理が成されて来た。ダム湖は多数存在するが一部を除いては、その水環境についての報告は天然湖に比しては少ないものの、富栄養化等の環境悪化に関する報告はある。このため、天然湖同様に生態系の解明が求められ始めている。

筆者らは、ダム湖で起きる生態系変動の解明のため、国内で最大の湛水（表）面積（23.7km<sup>2</sup>）を有する雨龍第一ダム湖を対象に2002年から2006年まで水質、微生物等の総合的な環境調査に取り組んだ。その結果、湖内の南部に位置する地点と流入河川がある北部の地点では水温、透明度、クロロフィル-a、栄養塩類に差があることが分かった。また、これらの経年変化から2004年前後から湖内環境が大きく変わっていることが示唆された。その理由としては、酪農業由来の栄養塩類の負荷低減や2003年に行われたダム堤体に対するメンテナンス作業に伴う大規模な人為的水位低下が影響したためと考えられた。

**Key Words:** ダム湖、栄養塩、水温長期観測、クロロフィル-a、クラスター分析

## 1. はじめに

ダム湖は、天然湖と違い人為的利用を前提とした目的を持って作られてきている。その主な目的は、機能面からは貯水、取水、砂防、洪水調節（治水）、農業や水道、工業用水、発電等、目的数により専用、多目的などに分類されている<sup>1)</sup>。ダム湖は、人為的な目的利用が明確なのと同時に所有者が民間（例えば電力会社）や公共団体（国、地方自治体等）であることから維持のための水位調整、利水のための水質保全と言ったように様々な管理がなされてきている。ほとんどのダム湖は、発電や飲用を主目的とすることや運用の安全面も含めて、人的活動が乏しいか定住人口がほとんどないなどの条件を満たすことが可能な河川上流部に設置されることが多い。一方で、ダム湖においても天然湖と同様に富栄養化の問題<sup>2)</sup>も起きている。川の流入地点の流水環境からダムサイト（堰堤）付近の止水環境にいたるまでに、3つの深く関連しあった生態系が連続しており<sup>3)</sup>、流下方向の変化は、物理的、化学的、生物的特性を異にする明瞭な三つのゾーンに分けられると考えられている<sup>4)</sup>。

ダム建設は、少なくとも紀元前400年から300年までにさ

かのぼることが出来る<sup>1)</sup>。ダムは、第二次大戦後の経済成長に伴う水需要の増大により建設数が増えたことにより土木工学的な視点で研究開発がなされてきた。一方で、ダム湖として有している水環境や生態系に関する調査研究については、人為的管理がなされていること、生態系環境としての特徴や再現性を見いだすににくいこともあり、天然湖の報告に比して多くはないと見られる。ダム湖を天然湖としてとらえた場合、独自の生態系の存在を見いだすのみならず、長期的な観測と合わせて貧栄養から富栄養化への環境移行の過程解明に役立つと考えられる。

北海道におけるダム建設は、1913年に完成した東根岡第一ダムが最初である<sup>1)</sup>。以後、今日までに多数のダム堤体の完成に伴いダム湖が出現してきており人々や産業に多様な目的で利用されてきている。1943年に完成した北海道の北方の幌加内町に位置する雨龍第一ダム（以下朱鞠内湖）は、当時としては国内最大規模の容積を持っていた。この記録は以後完成したダムに抜かれたものの、湛水面積は未だ日本一である<sup>5)</sup>。また、流域のほとんどは針広混交林域を中心とした多様な森林、湿地で構成されており、そのほとんどが北海道大学の管理運営により適切な保全がなされてきている。当湖におけるこれまでの調査研究は水質やプランクトン<sup>6,7)</sup>、ワカサギの生態<sup>8)</sup>について報告があるものの、単年度の季節変化が主体であり経年的な傾向は把握されていない。

筆者らはダム湖における季節的な水環境変動や生態系変

\*山形大学理学部

\*\*北海道立衛生研究所

\*\*\*前総合地球環境研究所

遷に加えて天然湖沼として見た場合の特徴を明らかにするために、当湖において2002年から2006年までの毎年5月から10月までの経月年に渡り、水温、栄養塩、クロロフィル-a等の水環境の基礎となる項目について測定を行い、積み重ねてきたデータを解析考察したので報告する。

なお、以下の記述では、正式名称である雨竜第一ダムより通称名である朱鞠内湖が広く支持されていることから後者を用いる。

## 2. 方 法

### 2.1 調査地点の概要

調査研究の対象である朱鞠内湖は、石狩川水系雨龍川支流の太釜別川に発電目的で設置された。隣接して同水系同支流宇津内川には雨龍第二ダム（以下宇津内湖）が朱鞠内湖の水位調整用貯水池として設置された。図1に湖岸地形、主な流入河川、調査地点を示した。両湖は図1に点線で示したように地下水路で繋がっている。ダムの設置により湖水は、東側の取水口から延長約3.5kmの導水路を経て発電施設へたどり着き、発電利用後に天塩川へ放流されるように流路変更がなされたものの灌漑期（5月～7月）にはsta.1の南部に位置するダム放流口から雨龍川へ放流<sup>1)</sup>し、ダム建設以前と同様にその時期は河川水量を維持している。

朱鞠内湖の基礎緒元は、湛水面積 23.7 km<sup>2</sup>（宇津内湖：1.8km<sup>2</sup>）、総貯水量 2.4 × 10<sup>8</sup>m<sup>3</sup>（2.1 × 10<sup>7</sup>m<sup>3</sup>）、流域面積 202.5km<sup>2</sup>（109.7km<sup>2</sup>）である<sup>1, 9)</sup>。流入する河川は、北部沿岸に集中し、時計回りに泥川、ブトカマベツ川、美深越沢川、赤石川、モシリウンナイ川などがある。湖岸地形はリアス式海岸に似た複雑な地形構造を有し、湖内には13の小島が浮かんでいる。

当湖のある幌加内町の気温傾向は、平均気温4.3～5.2℃、降水量1,300～1,450 mm前後、日照時間1,300時間前後である<sup>5)</sup>。道内他湖沼同様<sup>10)</sup>に12月中旬から4月中旬まで湖面は全面結氷する。町人口は1,950名程度で近年は微減傾向にあり、加えて流域に市街地がない事から生活活動による影響はほとんどないと考えられる。

調査地点は、湖内地形や流域の特徴を踏まえて8地点（sta.1～sta.8）を設定した。調査期間中における各地点の水深は5年平均で、sta.4は4.8 ± 1.3m、sta.5は3.5 ± 1.0m、sta.6は6.1 ± 1.4m、sta.3は9.3 ± 2.0m、湖心部であるsta.2は26.5 ±

3.2m、sta.1は26.9 ± 4.6mと湖内は北から南に向かって深くなっており、東西に位置するsta.7は7.0 ± 2.0m、sta.8は9.4 ± 2.7mであった。

### 2.2 調査方法

調査は2002年と2003年は5、7、8、10月に、2004年から2006年までは5月から10月まで一月毎に行った。全ての地点で表層採水（以下0mとする）を行った他に、sta.3は表面下5m、sta.2は同5m、10m、15m、20mの各層採水も行った。採水はバンドン採水器で行い、同時に透明度と水温、溶存酸素（DO）（model-59 YSI（社）製）も測定した。湖水の分析試料は、分析要件に応じて未処理のもの、フィルターを用いて濾過したもの、フィルターにのった粒状物質などを用いた。試料は、冷蔵または冷凍保存して実験室に持ち帰った後に分析に供した。

栄養塩測定用試料は濾過処理（420℃で4時間加熱処理したwhatman（社）製（GF/F）フィルター、ポアサイズ0.7 μm）したものを用いた。各栄養塩の分析法は、亜硝酸態窒素（NO<sub>2</sub>-N）と硝酸態窒素（NO<sub>3</sub>-N）はスルファニルアミド・N-1-ナフチルエチレンジアミン法（硝酸はカドミウム-銅カラム還元処理後）、アンモニア態窒素（NH<sub>4</sub>-N）はインドフェノール法、リン酸リン（PO<sub>4</sub>-P）は

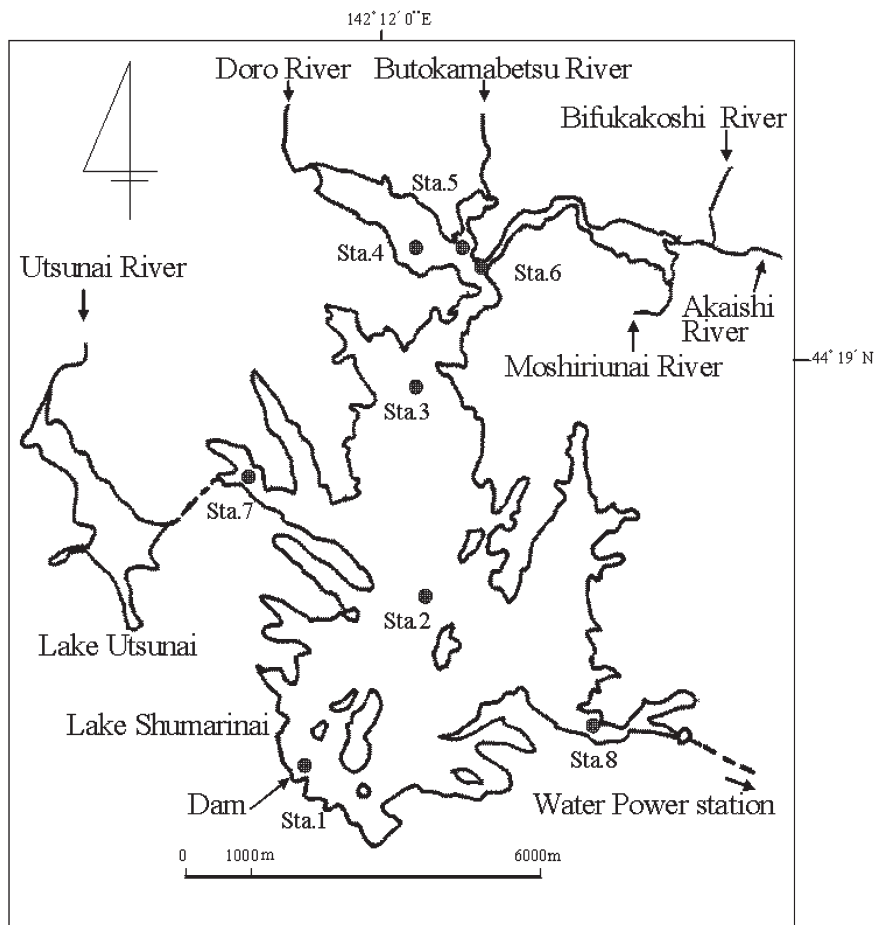


図1 朱鞠内湖の概況と調査地点

モリブデンブルー法、全窒素（TN）と全リン（TP）は濾過前湖水にアルカリ性（TPは酸性）ペルオキシ二硫酸カリウムを添加したのち加熱分解処理<sup>11</sup>したもの、全溶存態窒素（DTN）と全溶存態リン（DTP）は濾過処理したものをTN（又はTP）同様の条件で分解処理後、それぞれをオートアナライザー（AACS-II、BLAN+LUEBBE（社）製）で分析した。

クロロフィル-a（Chl-a）用の分析試料は、湖水を直接にGF/Fフィルターまたはヌオクレオポアフィルター（ポアサイズ2 $\mu$ m）で濾過したものか、100 $\mu$ mと20 $\mu$ mメッシュネットで前処理した湖水をヌオクレオポアフィルターに濾過したものを使用した。ヌオクレオポアフィルターを通過した濾液はさらにGF/Fフィルターで濾過して試料とした。これらのフィルターはメタノールで24時間4 $^{\circ}$ C以下の暗所で抽出したものを蛍光光度計（10-AU turner design（社）製）で分析した。

2004年から2006年の調査時期に合わせて湖内の調査地点に記憶型水温計（onset社 Optic StowAway Temp（社）製または StowAway TidBiT Temp Logger（社）製）を設置した。水温データ取得の間隔は1時間毎とした。一部の地点は係留中に荒天等の影響により失ったものもあるため全期間、全地点でデータは取りきれていない。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 水温

2005年のsta.2の湖内水温と同日の気温変動について図2(a)に日平均値として示す。期間を通してほぼ気温の上昇下降に合わせて水温も上下変動している傾向がある。6月中旬までは、水温が気温を下回った日時もあるものの、それ以後は8月上旬の一時期を除いて、概ね水温が気温を上回っていた。気温は8月4日に最高温度として23.9 $^{\circ}$ Cを示したのに対して、水温はそれより遅れ8月13日に26.0 $^{\circ}$ Cが最高水温と気温を上回った。水温変動は最高値を迎える時期までの期間において、データ取得開始後から6月下旬までとそれ以後から8月上旬まで2段階の上昇期に分けられるように見える。前期までの期間は1ヶ月の水温上昇割合は、約14.6 $^{\circ}$ Cに対して、後期は約2.6 $^{\circ}$ Cと大きな差があった。また、水温下降は8月中旬以降からの始まっており、回収時までの期間においては1ヶ月毎にほぼ一定ペースで、約6.4 $^{\circ}$ Cずつ低下する傾向が示された。

湖水の移動は河川と排出（取水）口の位置関係から南北または東西方向に沿って移動すると考えられることから、それぞれに配置されている地点で水温変動を検討したものを図2(b)、(c)に示す。

測定期間中、南北方向に位置する地点間水温（図2(b))を比較すると沿岸域地点（sta.4、5）より湖心（sta.2）の

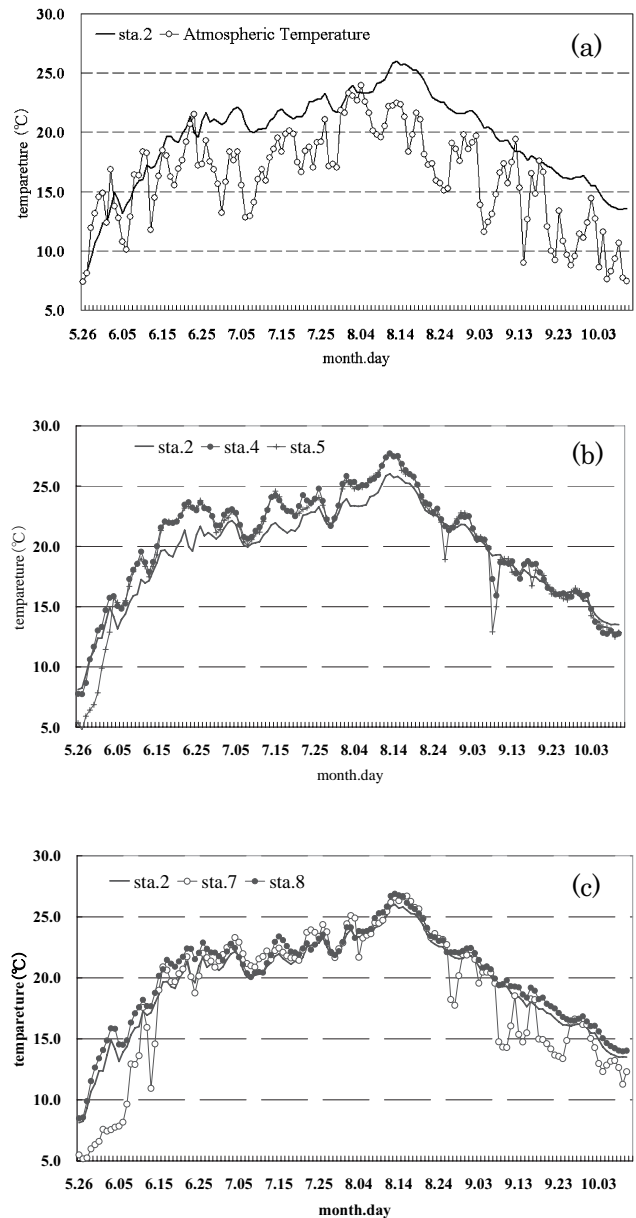


図2(a)～(c) 2005年における水温変動  
(a)：気温と湖心水温、(b)、(c)地点別水温比較

水温が低い傾向にあった。この水温差は、急激な気温低下があった日時を除けば、最大水温に至るまでの期間では0.2～2.6 $^{\circ}$ C、水温下降期は0.1～1.1 $^{\circ}$ Cの差があったものの、後者の時期は沿岸地点の水温が湖心より低い温度を示した日時もあった。東西方向（図2(c))では、湖心をはさんで東西に位置する地点の水温が高かった。図中にはsta.7は他2地点と違い、5月と9月以降に極端に1.3 $^{\circ}$ C～7.3 $^{\circ}$ Cほど低くなる時期がある。この時期は、朱鞠内湖の水位調整のために隣接する宇津内湖から導水管を通じて湖水が流入する期間にあたるため、その影響を反映したと見られる。宇津内湖に関して調査は行っていないが、流域環境等に差がほとんどないため、湖水が暗渠管を通る過程で冷却された影響があったと考えられる。

### 3.2 透明度

図3(a)に5年間における最大、最小、平均値として透明度を示した。地点毎の透明度は、sta.1:1.5～3.8m (平均±標準偏差:2.9±0.7m、以下同)、sta.2:0.9～3.7 (2.7±0.8m)、sta.3:1.2～3.5m (2.4±0.6m)、sta.4:1.1～3.3m (2.1±0.6m)、sta.5:0.8～3.1m (2.1±0.7m)、sta.6:1.2～3.0m (2.2±0.6m)、sta.7:0.4～3.3m (2.1±0.7m)、sta.8:1.7～3.5m (2.7±0.5m)であり、平均の透明度では、地点間で3m弱と2m強の2つにほぼ分類され、その差があることが分かる。透明度が低いsta.4、5、6、7はいずれも沿岸帯に位置しており、流入河川水の影響を受けやすい地点にあることから春先の融雪水流入時発生した濁水の影響があったと見られる。sta.2に対してsta.4～7とのT検定により有意差を検討したところ、sta.4、sta.5、sta.6の3地点と差があった(P<0.05)。このことから北部に位置する地点と南部に位置する地点は季節的な変動だけでなく定常的に水質的な環境差があると考えられる。

季節的な連続観測データがある2004年と2005年は南部に位置する地点(sta.1と2)の透明度は、8月から10月にかけて高い値が示され、5月が年間で最も低かった(図3(b))。北部に位置する地点(sta.4～6)の透明度は6月に高く、8月が最も低い値を示し、南部に位置するsta.1と2と傾向に違いが見られた。また図示していないが、sta.7は2005年5月に0.35mと他地点と比して最低値にあったが、これは宇津内湖からの放流水導入に伴い地点周辺で底質巻き上げ等の影響を反映した結果と見られる(懸濁態濃度:25.4mg/L、他地点3.3～7.5mg/L)。

### 3.3 クロロフィル-aの変動と構造

図4(a)と(b)にはクロロフィル-aの5年間の変動を、南部に位置する地点(sta.1、2、7、8)、北部に位置する地点(sta.3、4、5、6)に分けて示した。なお、後者には変動を比較するためにsta.2のものも加えて示した。

南部に位置する4地点の変動傾向は解氷後の5月にほぼ年最低値を示した以外は、季節的な変動や年度間で似たような変動の傾向は見られなかった。各地点のクロロフィル-aの平均は、4.97(sta.1)、4.34(sta.2)、6.59(sta.7)、4.20(sta.8)μg/Lであり、10μg/Lを超える濃度は調査期間中、各地点で1～3回であった。北部に位置する地点も南部に位置する地点同様に解氷後の5月に最も低い値を示した。月毎の傾向は、河川流入部(sta.4～6)とsta.3やsta.2は季節的な変動が似通っているものの、地点が南に向かうに従って値が減少している。

図4(a)と(b)では、aの地点のクロロフィル-a濃度が全体的に低いのが、これは栄養塩供給源である流入河川から離れている地点に位置するため植物プランクトンの成長が出た結果と見られる。

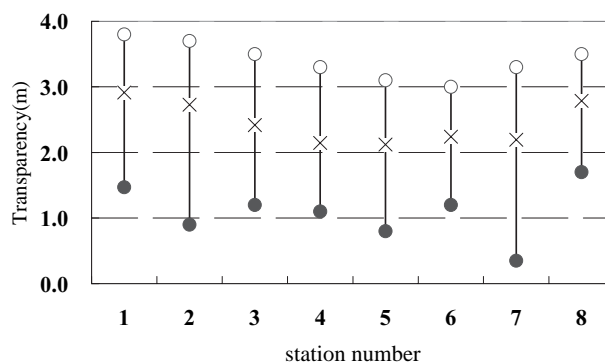


図3(a) 地点別の透明度の変動

●: 測定期間中最低 ○: 測定期間中最大 ×: 測定期間平均

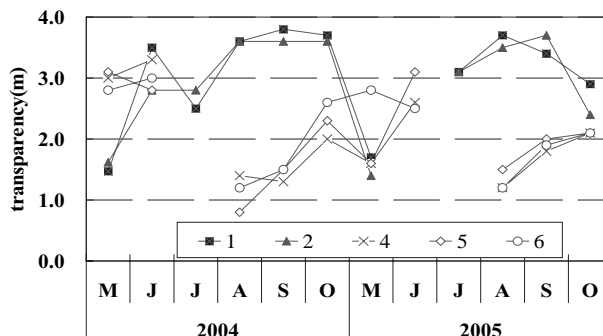


図3(b) 地点別の年間変動

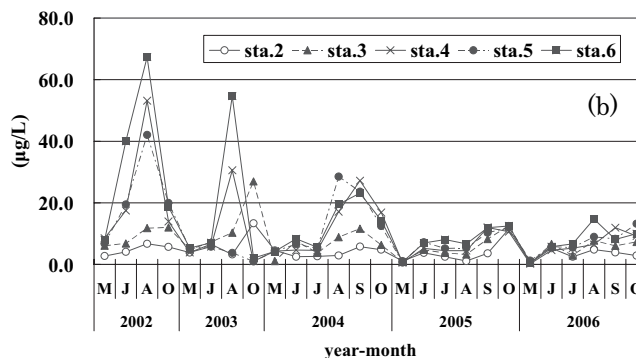
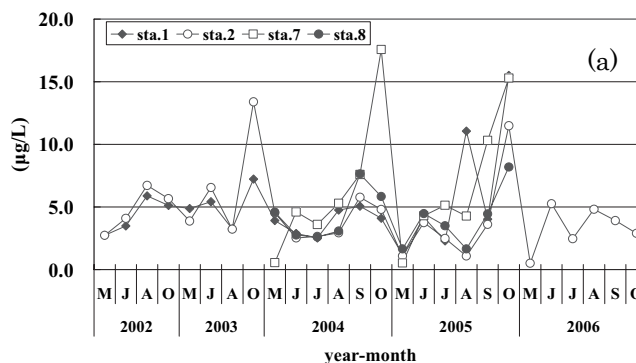


図4(a)、(b) 地点別のクロロフィル-aの変動

また、いずれの地点もクロロフィル-aは8月から10月の間に年間における最大値を示す傾向にあった。3.4で報告するが植物プランクトンの成長にとって必要な栄養塩であ

る $PO_4\text{-P}$ や $NO_3\text{-N}$ 等は調査期間のいずれの年も年間を通じて、ほぼ枯渇にあった。クロロフィル-aが年間で高くなる8月から9月にかけては、8地点とも特にその傾向が強く、増殖的な環境としてこの時期に有利な条件は見られない。一方で、この時期は突発的に来襲する台風等による降雨や暴風により栄養塩が湖内に対して一時的かつ過大に流入しやすいことや、図2(c)で示したように、南部に位置する地点では宇津内湖からの水の流入による植物プランクトンの供給の可能性も無視できない。また、ワカサギの成長期に相当していることから、それらによる動物プランクトン摂食による補食圧力低下により増殖しやすい環境であることが考えられるが、今回は、その点を明らかにする調査はなされていない。一方で、sta.1とsta.2は10月は鉛直観測の結果から観測日時前に全又は部分的に起きた鉛直混合により下層部に蓄積した栄養塩が表層にもたらされ増殖した影響と考えられた。

長期的な傾向としては、2002年から2005年にかけて全体的にクロロフィル-a濃度が減少傾向にあった。クロロフィル-aが比較的に高い傾向にあるsta.6の赤石川流域では酪農業が行われている。一般的に畜産から排出される糞尿は高濃度の窒素やリンを含んでおり、未処理により環境に放出された場合は多大な負荷をもたらすことになる。調査期間と前後して関係法令<sup>12)</sup>が整備されたところであるが、河川負荷とも合わせて解析を行う必要がある。

### 3.4 栄養塩環境

#### 3.4.1 溶存態と全量としての栄養塩変動

$NO_2\text{-N}$ は各地点、いずれの調査日時においてほとんど検出されないか他の濃度に比して非常に低い濃度であったので以下に $NO_3\text{-N}$ として示す場合は、 $NO_2\text{-N}$ を含むものとする。図5(a)～(h)には、窒素成分と合わせてTPの濃度変動について検討したものを示した。

8地点とも溶存無機態窒素(DIN)の成分として濃度変動があったのは $NO_3\text{-N}$ であった。 $NO_3\text{-N}$ は5年間ともほぼ8地点において5月に年間の最大濃度(0.03～0.21mg/L)を示したものの、他の月は検出限界値以下(0.01mg/L)のことが多かった。6月から9月にかけては $NH_4\text{-N}$ を含む3成分とも全地点で完全に枯渇していたが、調査年度により10月に、 $NO_3\text{-N}$ が0.01～0.16mg/L程度の濃度が検出された地点もあった。しかし、5月を超える濃度の検出はなかった。また、 $PO_4\text{-P}$ はいずれの地点や調査時期でも一部の地点を除けば、検出限界値である0.003mg/L未満にあった。

TN、TPの濃度変動は、8地点とも増減する時期はほぼ一致していたものの、南部に位置する地点(sta.1、2、7、8)と北部に位置する地点(sta.3、4、5、6)では濃度に差があった。sta.4、5、6のTNとTPの濃度は南部の地点よりいずれの時期でもほぼ高い傾向にあった。TN濃度の

変動は、南部地点ではDINの変動(特に $NO_3\text{-N}$ )に連動していたが、北部地点はそのような傾向は見られず、8月から9月にかけて増加していた。これはクロロフィル-aの増加時期とも一致していることから、南部地点のTNはDINに、北部地点のものは懸濁態窒素成分の変動が反映されていることが明らかになった。TP濃度の変動は、TN同様の傾向が見られたものの調査月や地点毎では一部では違いがあった。

表1 地点、年度別のTN/TP比の変動

TN/TP	2002	2003	2004	2005	2006
sta.1	26.4	21.0	15.7	27.6	-
sta.2	27.3	22.8	16.1	34.3	20.0
sta.3	21.7	14.5	17.7	27.6	19.9
sta.4	18.7	18.9	18.1	19.6	18.0
sta.5	18.8	23.4	19.8	16.0	15.5
sta.6	15.6	12.5	16.9	15.0	15.8
sta.7	-	-	15.4	21.0	-
sta.8	-	-	16.7	30.8	-

湖内の栄養状態を示すTN/TP比について、年度平均値として表1に示した。湖心と北部に位置する沿岸地点のものを比較すると、sta.2は16.1～34.3(5年平均:22.7)、sta.4は18.0～19.6(同:18.6)、sta.5は15.5～23.4(同:18.7)、sta.6は12.5～16.9(同:15.1)であり、沿岸3地点は、2003年以外は概ね似たようなTN/TP比を示したが、sta.2は3地点より数値的にリン欠乏傾向を示した。5年平均値で、沿岸3地点のTN濃度は0.29～0.30mg/Lに対してsta.2は0.20mg/L、TP濃度は0.017～0.021mg/Lに対して0.009mg/Lであることからsta.2においてはTP濃度がTN濃度より沿岸地点より低下割合が大きいことが影響したためと見られる。

五十嵐らは、道内にある16のダム湖の調査結果から、同時に調査を行った汽水湖と比較してTN/TP比で約30を境にして、ダム湖と汽水湖では差があったことを報告している<sup>13)</sup>。ダム湖はその比が30以下にあったとしているが、今回の調査結果も、同様の数値的範囲内にあり、朱鞠内湖のTN/TP比はダム湖としての特徴を示していることが分かる。

#### 3.5 統計的手法による地点間の特徴

これまでの示した項目の傾向からは、湖心部と沿岸帯でその環境に差があることが示唆された。統計的手法により、その差を明らかにすることを試みた。手法としてはクラス

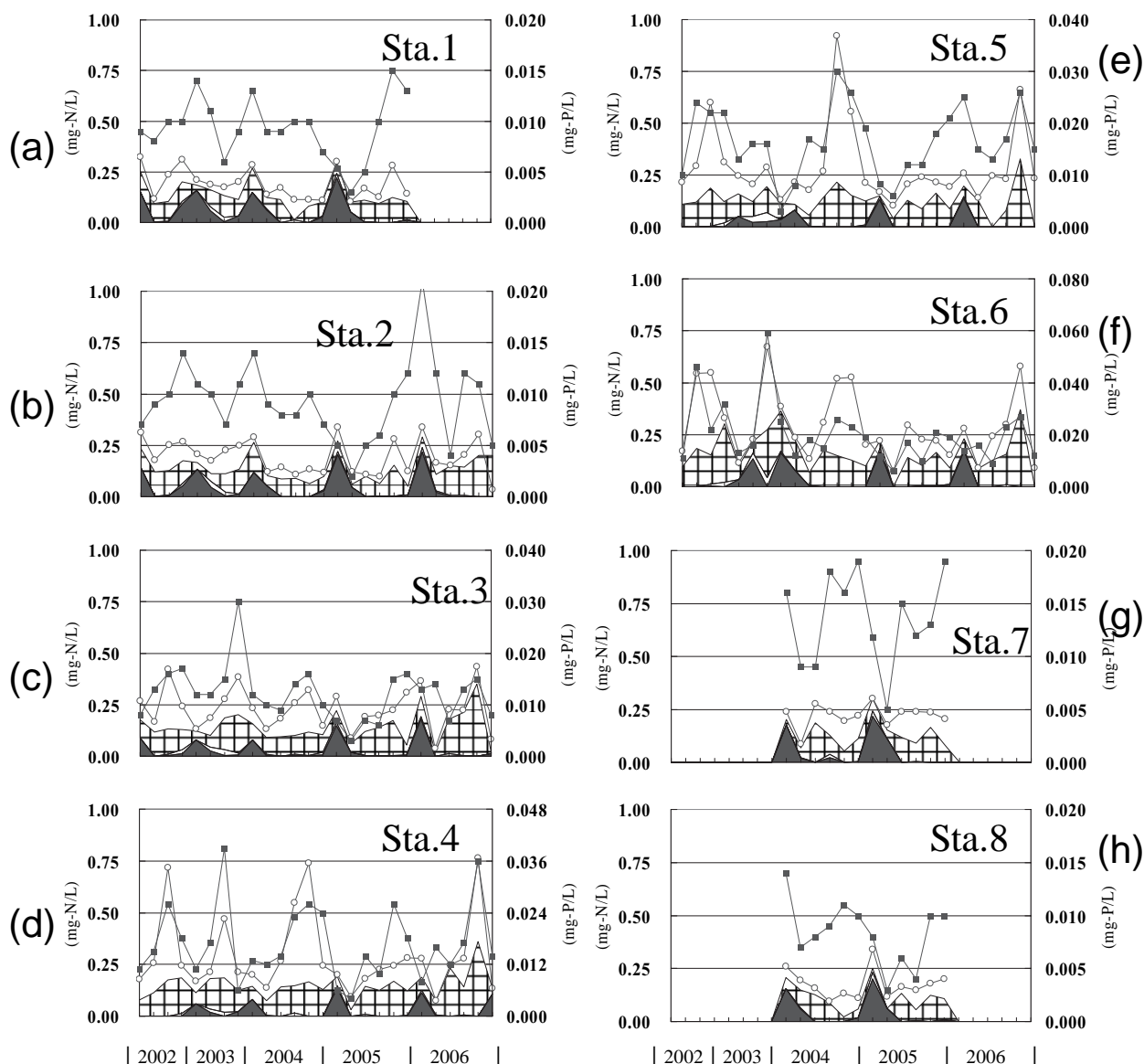


図5 a~h 地点別の窒素成分とTP濃度の変動

■ NO<sub>3</sub> □ NH<sub>4</sub> 縋 有機態窒素 ● TN ○ TP

ター分析法（重心法）を選択して、月と地点別のクロロフィル-a、透明度、NO<sub>3</sub>-N（NO<sub>2</sub>-Nを含む）、NH<sub>4</sub>-N、PO<sub>4</sub>-N、TN、TPの各濃度、TN/TP比を項目として選んで計算を行った。これまでの傾向から2004年を境にして違いがあることから、2002年と2005年とで比較検討を行った（図6）。

2002年の調査回数は少ないものの、距離2未満では5月、7月のsta.1とsta.2は近い関係にあることが分かる（図6(a)）。距離3.5未満では5つのクラスターになるが、8月のsta.4～sta.6、sta.1とsta.3は別にクラスターに分けられることから、8月は沿岸部と湖内で環境差があることが示唆されたが、他の月は特異的な地点（例えば7月のsta.6）を除けば差は大きくないと考えられる。また、同月のsta.4

～6では、sta.4とsta.5はsta.6と距離差が見られ、沿岸域でも2つの環境があることが示された。

一方で、2005年は距離2未満ではsta.1とsta.2やsta.3やsta.4、sta.5とsta.6と地点間距離が近い地点がクラスター樹状図では最小の距離にまとめられているとともに月毎でほぼ1つのクラスターを形成している傾向が見られる（図6(b)）。sta.7はsta.3やsta.8など近接する地点とクラスターを形成する傾向にあるが5月はそのような傾向はない。このことから宇津内湖からの流入のあるこの時期の湖内環境は全く他地点と相関をもつ環境がないことが示された。また、距離3.2未満で、5月が1つのクラスターを形成しているが、この時の気温は月平均で6.3℃と前後の年度はそれぞれ10.3℃、8.3℃と比して低く、調査時にも沿岸部の

一部は氷で覆われていたことが確認されていることから、その影響を反映した結果と見られる。

クロロフィル-aの傾向（3.3節）では2004年を境に環境が大きく変動していることが分かった。クラスター分析の結果を踏まえると、2004年以前では湖内と沿岸部において夏期は後者で高い微生物生産性を反映して差があったものの、2005年以降は地点ではなく季節的な変動の方が大きく、地点間の環境差は大きくない傾向が示された。

天然湖沼である支笏湖での観測結果を用いて、湖内2地点と沿岸5地点の化学的成分の濃度比較を行ったところ、温泉排水や河川流入の影響を反映して濃度差は少ないものの、統計的処理では項目により有意差があることが報告<sup>14)</sup>されている。大沼や阿寒湖においても同様に河川水が流入する点に近い観測地点は湖心部と有意差があることも報告<sup>15,16)</sup>されている。朱鞠内湖においても同様にsta.7を含み河川水の流入がある地点と湖内地点で差があることが明らかになったが、2004年を境にそれらの間の環境差の違いに大きな変化が見られた。この原因は2つ考えられる。1つはsta.6と、sta.4とsta.5とで差があったことから分かるように、sta.6の流域で行われている酪農業由来の負荷低減の影響である。もう1つはダムの堤体管理に伴う水位低下の影響である。2003年に管理検査が実施されるに伴い水位が下げられた事実がある。当年の7月から9月まではsta.4～sta.6においてはダム建設以前の旧河道が肉眼で確認出来るまで完全に露出した。ダム堤体へ係る水位圧力の影響を踏まえて、検査年だけで行うのではなく前後年も合わせて水位の増減が行われる。水位が減ることは、湖沼の持つ水量が減ることになる。外部からの負荷が一定であるなら湖内現存量が増えることになり、見かけ上は栄養塩負荷が増え、微生物が栄養を取り込みやすくなった影響も無視できないと考えられた。

2002年 樹状図（距離：重心法）

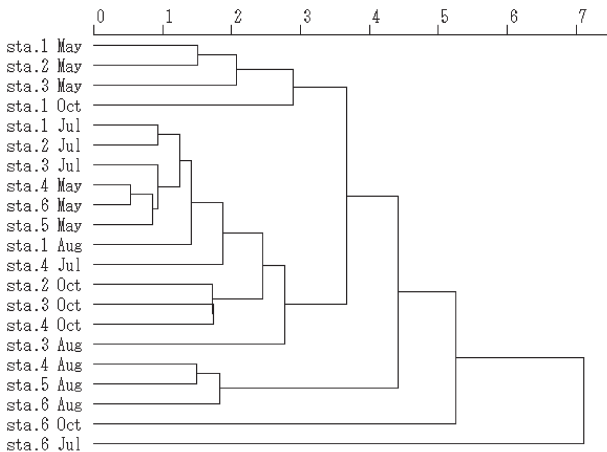


図6(a) 2002年の地点別・別のデータによるクラスター分析結果（樹形図）

2005年 樹状図（距離：重心法）

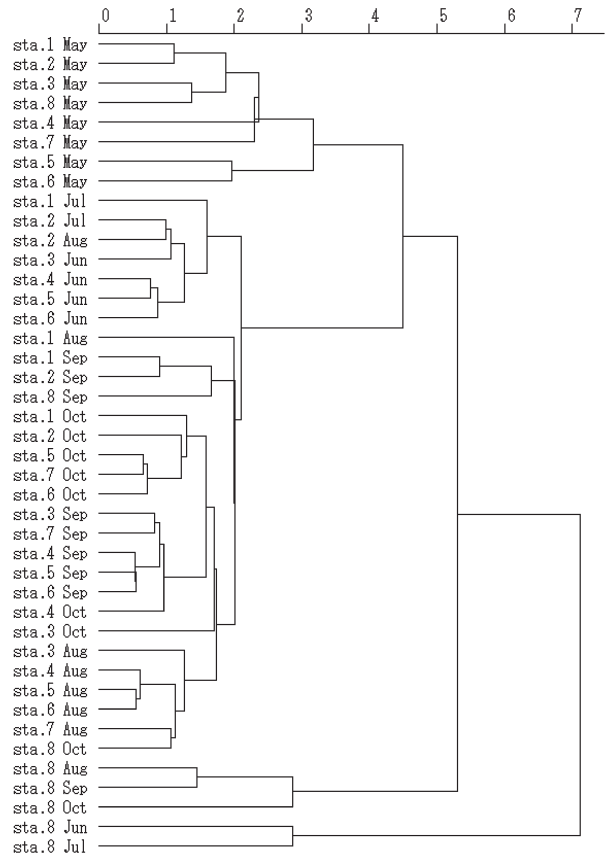


図6(b) 2005年の地点・月別のデータによるクラスター分析結果（樹形図）

#### 4. まとめ

朱鞠内湖の調査をしたうち、2002年から2006年までの湖内傾向を水温、クロロフィル-a、栄養塩の変動をもとに湖内の環境について検討した。

2002年から2004年までとそれ以後では湖内環境が大きく変わっていることが明らかになった。この原因については、流域の酪農活動による汚濁物質の増減や2003年にあったダム堤体メンテナンス作業に伴う水位低下の影響が考えられるが、これらの影響は北部地区に位置する地点で大きく影響を与えたが、南部地区にある地点へは大きくなかったと考えられる。

今後の観測等によるデータの積み重ねは必要であるが、長期的には湖内環境は大きく変わっていないことが分かった。一方で人為的影響は部分的にあったことから、今回以上の負荷があった場合は、湖内全域が富栄養化する可能性も示唆された。適切な管理と水環境保全のために朱鞠内湖に対する人的インパクトとしての容量限界を今後明らかにすることが必要である。また、ダム湖の観測においては、水位環境管理のために人為的影響がどのようになされているか把握した上での解析が重要である。

## 謝 辞

現地調査に当たり、ご協力いただきました朱鞠内湖淡水漁業同組長菅原様、中野様、山形大学物質生命科学科陸水研究室学生諸君に感謝申し上げます。現地作業実行に当たって多大なるご配慮を頂きました北海道大学大学院農学部柴田英昭准教授、同北方圏フィールド科学センター森林園ステーション北管理部のスタッフの皆様方に御礼申し上げます。

## 5. 参考文献

- 1) 北海道広域利水調査会編 (1986) 北海道のダム 1986 pp.254.
- 2) ダム湖の富栄養化現象と水利用 (2004) 中本信忠, 日本陸水学会第69回大会新潟大会講演要旨集, 27.
- 3) 村上哲夫, 林裕美子, 奥田節夫, 西条八東訳 (2004) ダム湖の陸水学, 生物研究社, pp.244.
- 4) Thornton, K. W., R. H. Kennedy, J. H. Carrol, W. W. Walker, R. C. Gunkel, and S. Ashby. 1981. Reservoir sedimentation and water quality - A heuristic model. Pages 654-661 in H. G. Stefan, ed. Proceedings of the symposium on surface water impoundments. Amer. Soc. Civil Engr., New York ,
- 5) 幌加内町編 (2006) 幌加内町町勢要覧2006
- 6) 江口弘, 黒萩尚 (1958) 最近に於ける北海道雨竜人工湖の湖沼条件について, 水産孵化場報告, 13, 65-75.
- 7) 黒萩尚 (1959) 最近に於ける北海道雨竜人工湖の湖沼条件について (II), 水産孵化場報告, 14, 113-124.
- 8) 長内稔 (1960) 雨竜人工湖に於けるワカサギの食性について, 水産孵化場報告, 15, 57-62.
- 9) 旭川水力センター管内発電設備一覧図 (2003) 北海道電力
- 10) 五十嵐聖貴, 石川靖, 三上英敏 (2000) 阿寒湖の陸水学的特徴とその変遷, 国立環境研究所報告, 153, 34-54.
- 11) 財団法人日本規格協会 (1998) 工場排水試験法 JIS K 0102, pp.328
- 12) 家畜排せつ物の管理の適正化及び利用の促進に関する法律 (1999年 法律第百十二号)
- 13) 五十嵐聖貴, 三上英敏, 日野修次, 坂田康一, 有末二郎 (1966) 北海道内52湖沼におけるプランクトン優占種について, 北海道環境科学研究センター所報, 23, 35-47.
- 14) 今田和史, 伊藤富子, 吉住喜好, 栗倉輝彦, 米川年三 (1980) 支笏湖の透明度, CODおよび数種溶存イオンの変動 (1973年~1979年), 水産孵化場研究報告, 35, 21-34.
- 15) 今田和史, 伊藤富子, 吉住喜好, 米川年三 (1983) 大沼湖 (大

- 沼・小沼) の透明度, CODおよび数種溶存イオンの変動 (1974年~1980年), 水産孵化場研究報告, 38, 57-74.
- 16) 今田和史, 伊藤富子, 吉住喜好, 米川年三 (1981) 阿寒湖 (1973年~1980年) の透明度, CODおよび数種溶存イオンの変動, 水産孵化場研究報告, 36, 33-50.

## Water Environment of Uryu Daiichi-damu-ko (Lake Shumarinai) in 2002 to 2006

Yasushi ISHIKAWA, Shuji HINO,  
Hidetoshi MIKAMI, Seiki IGRASHI,  
Keishi TAKANO and Takahito YOSHIOKA

### Abstract

The reservoir is constructed with the purpose of the storing water, sediment control, the flood countermeasure, the supply for agricultural, tap water, industrial use water, and the hydraulic power generation. The quantity of lake water management has been systematically controlled with human. There are many reservoirs in Japan and World, but there are less reports concerning aquatic ecosystem about man-made lake than natural lakes. On the other hand, there are some reports about the eutrophication in the dam lake. In late years it begins to be elucidated about the environmental in the dam lake. In 2002 to 2006, we investigated the water quality (transparency, water temperature, chlorophyll-a, and nutrients) in Lake Shumarinai for the preservation of ecosystem in the dam lake. As a result, the thing that was different in water temperature, transparency, chlorophyll-a, and nutrients concentration became clear in a spot located in the southern part and the northern part in the lake. These results suggested that the environment in the lake was changed from 2004. We thought supposed the two causes. The first reason is that quantity of nutrients load from dairy farming industry decreased and second is that quantity of water in the lake decreased by discharge the maintenance of the dam body in 2003.



# 北海道における積雪成分の長期変動（1988-2008年）

環境科学部 山口 高志 野口 泉 阿賀 裕英 岩田 理樹 上野 洋一  
 環境保全部 秋山 雅行 大塚 英幸 酒井 茂克 永洞真一郎 山口 勝透  
 丹羽 忍 尾原 裕昌 田中 敏明 姉崎 克典 濱原 和広

## 要 約

1988-2008年にかけて、4年ごとに北海道各地の積雪調査を行った。積雪には湿性沈着、乾性沈着の両方が含まれており、この調査では全道の最大積雪深の時期に試料を採取することで全積雪中に含まれる大気汚染物質全沈着量とその分布および長期変動を明らかにすることを目的としている。今回の2008年調査までの結果より

- 長距離輸送によると思われる大気汚染物質は日本海側が多い。
- 非海塩由来硫酸イオン蓄積量は1990年代から2008年まで減少しているのに対し硝酸イオンは逆に増加している。
- 主たる酸性化物質は硫黄酸化物から窒素酸化物へと変化してきている。

ことが明らかとなった。北海道内での大気質に大きな変動がないことから、この変化は大陸からの越境大気汚染が大きく寄与していると考えられる。なお2008年には非海塩由来硫酸イオン及び硝酸イオンの平均濃度の大幅な上昇が確認されたが、この要因として2008年の積雪水量が少なかったことが挙げられる。

全調査を通して日本海側の蓄積量が多いこと、並びに硝酸イオン、アンモニウムイオンなど窒素を含むイオン蓄積量の増加傾向が確認されている。このため、この地域では雪に蓄積された大気汚染物質が融雪時に短期間に放出されることによる土壌、植生、水質等への影響を検討する必要がある。

**Key Words:** 酸性雨、酸性雪、長距離輸送、越境汚染

## 1 はじめに

関東地方などと比べて地域発生源の少ない北海道でも酸性雨が観測されている。これは主にアジア大陸で排出された汚染物質が長距離輸送によって道内に流入したためと考えられる同様の現象が諸外国でも発生しており国境を越えた広域大気汚染として大きな問題となっている。この問題に対して有効な対策を行うためには原因並びに影響への影響を明らかにすることが必要であり、特に積雪寒冷地では雪による汚染物質の沈着も検討課題の一つとなっている。雪は雨とは異なった物性を持ち、

- 落下速度が遅いため、大気中の汚染物質を取り込みやすい
- 春先まで積雪として蓄えられ、春先の雪解け時期には、濃縮された酸性度の強い雪解け水が短期間に流出する

等が報告されており<sup>1)</sup>、また積雪後に雪表面へ汚染物質やエアロゾルが沈着する。積雪に含まれる汚染物質による影響

として、我が国でも積雪中の酸性物質によって広葉樹とその菌根が影響を受け、森林の枯損が起こる可能性が示唆され<sup>2)</sup>、北海道においては、日本海側小湖沼で酸性化の兆候がみられるとの報告がある<sup>3)</sup>。そのため、積雪及びそれに含まれる汚染物質による生態系への影響を検討するためには、積雪中に蓄積している成分についての情報が必要である。国内において積雪中の酸由来物質の広域分布について、石井ら<sup>4)</sup>及び全国環境研協議会北海道東北支部<sup>5)</sup>などの既報があるが、長期に亘っての報告は北海道環境科学研究センター<sup>6)</sup>によるもののみである。これまでの調査結果により大陸からの越境汚染を裏付ける分布が確認されていることから、今回の2008年の調査を含めて、北海道内の積雪中に含まれる大気汚染由来成分の寄与の大きい硝酸イオン、硫酸イオン、黄砂やアスファルト粉じんによく含まれるカルシウムイオンさらにアンモニウムイオンについて冬季における全蓄積量の推定、道内の分布及び長期変動とその原因について評価を行った。

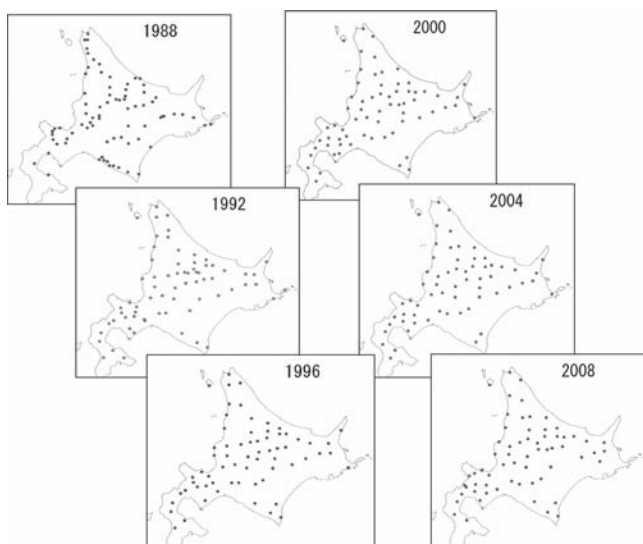


図1 調査地点

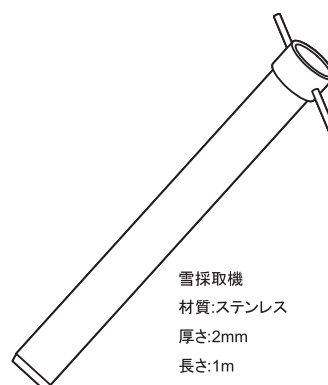


図2 積雪採取機

## 2 調査及び解析方法

1988年から4年ごとに2008年まで6回の調査を行った。調査期間は、最大積雪深となる2月中旬～3月上旬とした。調査地点を図1に示す。調査地点の選択基準は以下のとおりである。

- 地域的な排出源の影響の大きい都市部以外の田園地域、都市後背地
- 道路から離れていること
- 周辺に排出源のないこと

積雪試料は、ステンレス製雪採取機（断面積20cm<sup>2</sup>）を用い（図2）、全層を一括採取した。積雪試料は純水で洗浄したビニールパックに入れクーラーボックスにて持ちかえた。重量測定後に実験室内で融解し、直ちに電気伝導率、pHを測定した。イオン成分測定用試料は融解した試料をメンブランフィルター（孔径0.2μm）でろ過し、分析まで冷蔵庫で保存した。分析の項目及び方法は以下のとおり。

- pH（水素イオン濃度）（複合ガラス電極）
- 電気伝導率（ms/m）（白金電極）
- 陰イオン類:硫酸イオン、硝酸イオン、塩化物イオン（以下SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>と表す。）（イオンクロマトグラフ法）
- 陽イオン類:カルシウムイオン、マグネシウムイオン、ナトリウムイオン、アンモニウムイオン及びカリウムイオン（以下Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>と表す。）（イオンクロマトグラフ法）

（過去の測定法は原子吸光法等異なる手法を用いている項目

もあり、それらの詳細については既報<sup>6)</sup>を参照されたい。）

定法に従いNa<sup>+</sup>を海塩由来の代表的イオン成分として、非海塩由来成分の算出に用いた。算出方法は、Na<sup>+</sup>を基準に海塩組成比を用いて海塩由来の割合を算出し、残りを非海塩由来成分（以下nss-と表す。）とした。

積雪水量は、山田ら<sup>7)</sup>の報告に従い、道内の気象観測所のデータを用いて7日間の移動日平均気温がはじめて0℃を超えた日を融雪開始日とし、根雪開始日から融雪開始日までの気象観測所における積算降水量を算出した。北海道全体における積雪水量分布はKriging法を用いて気象観測所間の空間補完を行い推定した。各イオン類の蓄積量分布は調査地点の成分濃度から積雪水量と同様に北海道全体の濃度分布を推定し、それに積雪水量を乗じて求めた（図4）。またその結果から地域特性を把握するため、図3に示すように北海道を日本海側（JS）、オホーツク海側（OH）、太平洋側（PO）及び内陸部（IL）の4地域に区分し、地域



図3 地域区分

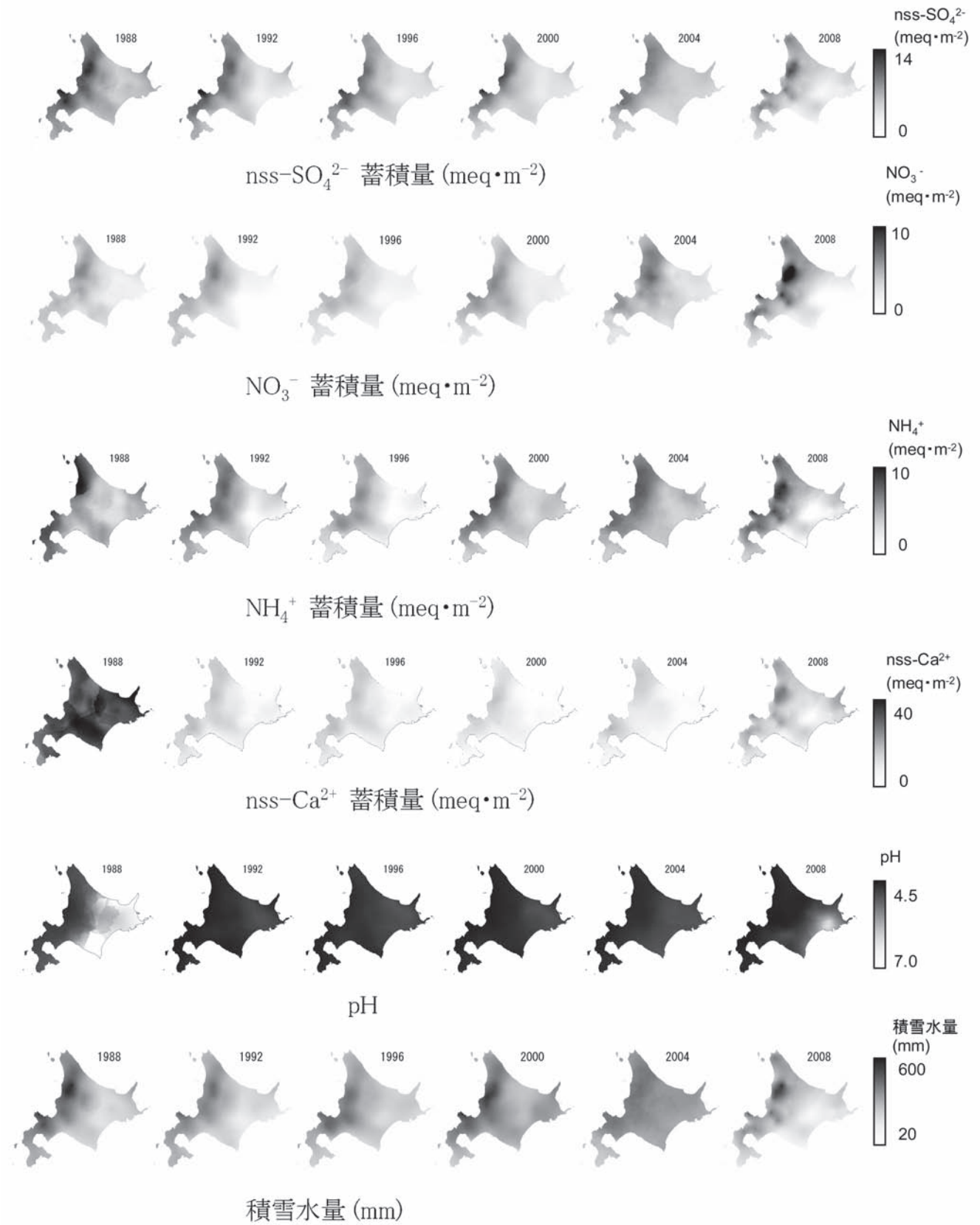


図4 各調査の成分蓄積量分布、pH及び積雪水量

表1 地域面積及び積雪水量

	AREA(m <sup>2</sup> )	1988	1992	1996	2000	2004	2008
IL	1.64E+10	345	278	289	351	357	255
		5665	4567	4746	5753	5852	4175
JS	1.86E+10	370	285	297	361	329	259
		6901	5317	5542	6734	6134	4830
OH	1.40E+10	168	138	166	231	298	140
		2363	1939	2334	3243	4184	1970
PO	2.83E+10	163	133	168	252	267	96
		4612	3765	4765	7138	7553	2722

上段:平均積雪水量(mm・m<sup>-2</sup>) 下段:地域内積雪水量(Mm<sup>3</sup>)

表2 地域別の各イオン平均蓄積量及び平均濃度

	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>						NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>					
	1988	1992	1996	2000	2004	2008	1988	1992	1996	2000	2004	2008
IL	3.13	3.56	2.39	3.25	3.78	3.72	3.56	3.73	2.92	3.76	4.95	5.55
	8.84	12.77	8.19	9.07	10.48	14.66	10.31	12.18	9.52	11.10	13.75	21.71
JS	5.28	3.87	2.60	3.98	4.09	4.01	3.37	3.35	2.94	3.74	4.14	5.20
	14.54	13.63	8.92	10.97	12.41	15.54	9.19	11.14	10.14	10.11	12.39	19.90
OH	2.12	1.58	1.02	1.81	2.19	1.86	1.51	1.36	1.33	1.38	1.97	2.12
	12.79	11.38	6.07	7.95	7.34	13.37	9.00	7.17	6.64	5.69	6.51	14.25
PO	2.41	1.61	1.22	1.94	2.12	1.45	1.86	1.36	1.37	2.00	2.37	1.56
	15.00	11.94	7.08	7.69	8.03	14.89	11.72	10.73	9.22	7.63	8.86	15.61

	nss-Ca <sup>2+</sup>						nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>					
	1988	1992	1996	2000	2004	2008	1988	1992	1996	2000	2004	2008
IL	4.96	2.40	0.92	0.77	0.73	1.41	4.12	3.32	2.76	2.59	2.89	2.61
	15.62	8.64	3.22	2.18	2.02	5.57	12.02	11.85	9.44	7.27	8.03	10.29
JS	4.22	2.93	1.09	0.81	0.95	1.47	4.71	4.18	3.76	3.58	3.46	2.93
	11.77	10.44	3.89	2.21	2.90	5.68	12.76	14.68	12.97	9.80	10.53	11.34
OH	5.19	1.04	0.45	0.32	0.41	1.09	2.29	1.38	1.36	1.21	1.88	1.41
	32.53	7.61	2.74	1.44	1.36	8.18	13.84	9.94	8.20	5.29	6.28	10.13
PO	4.79	1.30	0.61	0.45	0.46	0.74	2.57	1.61	1.65	1.36	1.74	1.12
	32.42	9.36	3.62	1.80	1.75	8.41	16.26	11.61	9.54	5.40	6.59	11.64

上段:平均蓄積量(mmol・m<sup>-2</sup>) 下段:平均濃度(μmol・L<sup>-1</sup>)

毎の面積、積雪水量と各イオンの平均濃度及び蓄積量を算出した(表1, 表2)。

### 3 結果及び考察

#### 3.1 空間分布について

主に燃焼由来であるnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の蓄積量は北海道西部日本海側に偏在している結果となった(図4)。この傾向は1988年より継続しており、冬季のnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>はこの地域において恒常的に多く蓄積すると考えられる。nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の地域別の蓄積量を比較すると(表2)、nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>はJSがILよりも高く、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>はJS及びILがほぼ同程度である。これらが大陸側からの移流に因るものであればNO<sub>3</sub><sup>-</sup>もJSがILよりも高くなると考えられるが、やや異なる傾向を示している。これはIL内では

旭川を中心に工場、自動車による窒素酸化物排出量が多いこと、冬季には逆転層形成の多発による大気中窒素酸化物濃度の上昇が影響していると思われる。

nss-Ca<sup>2+</sup>は1988-2004年にかけて減少しており、特に太平洋(PO)、オホーツク海側(OH)でその傾向が顕著である(図4、表2)。これはスパイクタイヤ規制によってアスファルト粉じんの発生量が減少したためと考えられ、積雪量が少なくアスファルト路面の露出の多いPO、OHで特に影響が大きかったと思われる。2000年、2004年のnss-Ca<sup>2+</sup>の空間分布はnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>と同様の分布傾向を示し、長距離輸送による影響を示唆している。しかし2008年にはnss-Ca<sup>2+</sup>の濃度、蓄積量が共に増大した。この要因として黄砂が考えられるが、2007年12月-2008年3月にかけての黄砂観測日数は例年よりも少ない<sup>8)</sup>。また黄砂の飛来からは下流側地域に位置するPO、OHでnss-Ca<sup>2+</sup>濃度

が高い傾向にある。これらから、2008年の $nss-Ca^{2+}$ の増加は黄砂由来のものではなく、積雪水量が少なかったため冬期間中のアスファルト路面露出期間が長く、そのためアスファルト粉じん発生量が増加したと考えられる。このため、2008年の道東部ではアスファルト粉じん由来の $nss-Ca^{2+}$ 増加の影響を受けてpHが高くなったと思われる（図4）。

### 3.2 経年変化について

図4の空間補完した全メッシュ値から $NO_3^-$ 、 $nss-SO_4^{2-}$ の全道平均濃度および単位面積あたり蓄積量を算出した（図5）。 $NO_3^-$ の全道積雪水中の平均濃度は1988年以降2004年まで $8-10 \mu mol \cdot L^{-1}$ 程度だったが、2008年には $18 \mu mol \cdot L^{-1}$ と大幅に上昇した。これは例年に比べ2008年の積雪水量が少なかったためと思われる（表1）。

$NO_3^-$ 蓄積量は1996年を底に2008年まで増加している。北海道内の大気常時監視局による地表面付近の窒素酸化物年平均濃度値は、横ばいから減少傾向にあることが報告されており<sup>9)</sup>、1988年以降に北海道内の窒素酸化物排出量の大幅な上昇はない。このことから、 $NO_3^-$ 蓄積量増加は主に大陸からの越境大気汚染によると考えられる。

移流の形態は二酸化窒素（ $NO_2$ ）などの窒素酸化物や硝酸アンモニウム（ $NH_4NO_3$ ）などの硝酸エアロゾルである。北海道では一般に地表面付近の大気中窒素酸化物濃度は低く、また札幌など一部の都市域を除いて積雪表面への乾性沈着量は湿性沈着に比べ小さいことが報告されている<sup>10)</sup>。このため積雪中に含まれる $NO_3^-$ は上空における雪形成時に取り込まれるものが主であり、積雪後の乾性沈着の寄与は少ないと考えられる。よって雪中に含まれる $NO_3^-$ 量は冬季北海道上空に移流する窒素酸化物、硝酸エアロゾルの変動を反映していると考えられる。

$nss-SO_4^{2-}$ については大気常時監視局による道内の硫黄酸化物濃度年平均値が1988年から低い水準で保たれていること<sup>9)</sup>、蓄積量が北西部へ偏在していること、乾性沈着量の寄与は小さいと考えられる<sup>10)</sup>ことから、積雪中 $nss-SO_4^{2-}$ の多くは大陸から北海道上空へ移流する越境大気汚染によるものと考えられる。その量は $NO_3^-$ とは逆に1988年以降減少傾向にある（図5）。

北海道全体での $NO_3^-$ 及び $nss-SO_4^{2-}$ 蓄積量の変化を図6に示す。この二種のイオンの蓄積量は1996年にほぼ同量となり、2008年には $NO_3^-$ がおよそ260Mmolと $nss-SO_4^{2-}$ の150Mmolを大きく上回っている。また、合計量では1996年以降の $NO_3^-$ の増加によって $nss-SO_4^{2-}$ の減少分が打ち消されている。このような変動の原因は主に中国等排出源地域における排出量、排出成分の変化や気象条件の変

化によると考えられる。これらのことから、窒素酸化物、硝酸エアロゾルの測定は冬季北海道の雪酸性化の調査研究に、より重要性を増していると言える。

#### 3.2.1 $NH_4^+$ について

各地点の分析結果から、 $NH_4^+$ と $nss-SO_4^{2-}$ について相関を取った（図7）。2000、2004年は特に高い相関が見られる。これは積雪水中の $NH_4^+$ の多くが硫酸アンモニウム塩（ $(NH_4)_2SO_4$ 、 $(NH_4)HSO_4$ ）などのエアロゾルとして降雪へ沈着していることを示唆している。 $NH_4^+$ と $NO_3^-$ の相関は $NH_4^+$ と $nss-SO_4^{2-}$ との相関より概して低いため本報では割愛する。これは既知のエアロゾルに関する知見とも一致する<sup>11)</sup>。

逆に、1996年には $NH_4^+$ と $nss-SO_4^{2-}$ 濃度に相関は認められなかった。1996年は全ての地域で $NH_4^+$ 濃度、蓄積量ともに例年より低く（表2）、積雪水中の $NH_4^+$ の分布が特異的であったと考えられる。この期間（1995年12月-1996年3月）の利尻、札幌等の湿性沈着試料では $nss-SO_4^{2-}$ と $NH_4^+$ 濃度は正の相関がありほぼ例年通りと思われる（未発表データ）。このことから、降雪後の雪中 $NH_4^+$ が何らかの要因により減少したと推測される。2008年もやや相関が低いため、気象条件など共通した要因を今後検討したい。

$NH_4^+$ 蓄積量は2000年以降の調査では1996年に比較して高い量で推移している（表2）。アンモニアガスは大気中酸性物質に対して中和作用を持つが $NH_4^+$ は土中では硝化菌により以下の様に反応し、水素イオンを生じることで酸として作用する。



このことから、積雪水中の汚染物質の評価にはpHだけではなく $NH_4^+$ から放出される水素イオンも含めた有効水素イオン量や、アルカリによる中和のない場合のpH(pAi)<sup>12)</sup>等から総合的に評価する必要がある。

## 4 他調査との比較

全国環境研協議会の第4次酸性雨全国調査報告書<sup>10)</sup>で全国冬季の湿性沈着について解析がなされている。その結果、日本海側（本州新潟以南の日本海沿岸）で $nss-SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ の沈着量が多く、経年的（2003年12月-2007年2月）に増加傾向が認められるとし、要因として越境大気汚染を挙げている。乾性沈着では硫酸エアロゾルが1999-2006年に全国的に増加傾向が認められ、特に日本海側や西日本で特にその傾向が強いことから、越境大気汚染によると結論付けている。また札幌、利尻局での湿性沈着の年沈着量では $nss-SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ ともに増加傾向が報告されている。<sup>13)</sup>

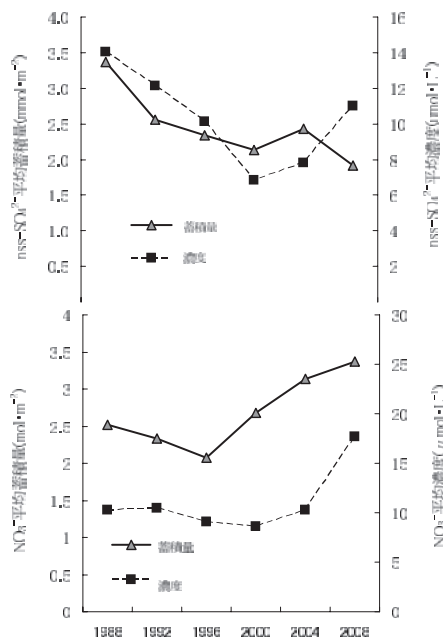


図5 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の平均濃度、平均蓄積量の変化

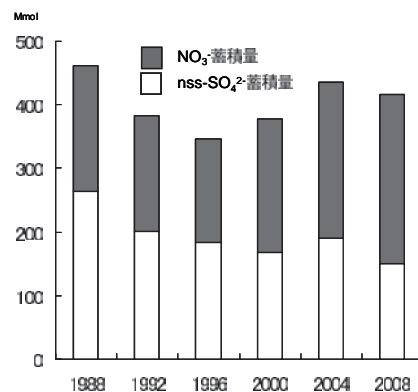


図6 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>蓄積量の変化 (Mmol)

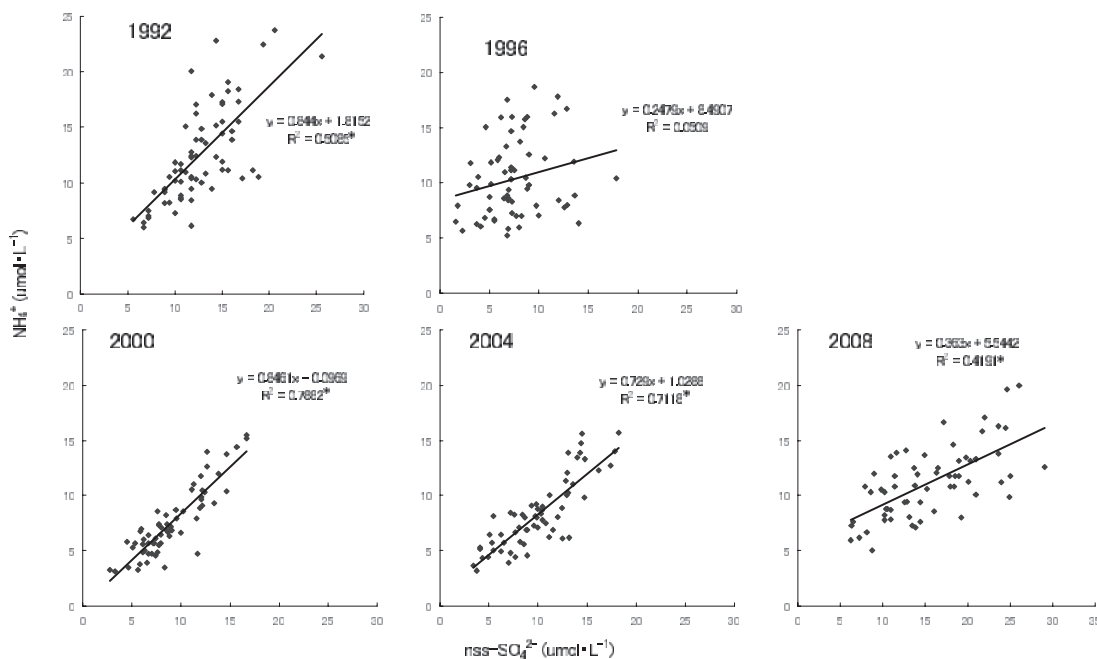


図7 各調査年度の積雪中のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオン濃度とnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオン濃度の関係 (\*P<0.01)

日本海側で沈着量が多いこと、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の沈着量が経年的に増加をしていることは全国環境権協議会による調査結果や湿性沈着両調査結果と本調査の結果が一致する。しかし本調査では北海道内のnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>沈着量の減少傾向が認められており、他調査の報告と異なる。

冬季の季節風は全国でおおむね北西であることから、これらの調査間の結果の相違は北海道と本州の大陸のからの距離・方向など空間的な差異と、積雪後の雪中nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の濃度変化などが影響を及ぼしている可能性がある。

## 5 積雪中汚染物質による影響について

本調査の結果、北海道北西部及び積丹半島で常に蓄積量が多いことが明らかになった。このことから、融雪期に大気汚染物質の流出による動植物など生態系への影響<sup>1)</sup>があれば、道内ではまずこの地域において顕在化すると思われる

る。特に $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ が増加すると窒素循環への影響が懸念される。また、これら地域沿岸部海域においても沈着量が増加していると思われるが、その量や影響については未知である。これら地域における水質や植生、動物相に与える影響調査を今後検討する必要がある。

## 6 まとめと課題

北海道内に積雪中に蓄積される大気汚染物質について

- 汚染物質蓄積量の変動は大陸からの移流による寄与が大きいと思われる。
- 冬期積雪中の主要酸由来物質は $\text{nss-SO}_4^{2-}$ から $\text{NO}_3^-$ へと移行している。
- 年により $\text{NH}_4^+$ の分布パターンが異なることが確認された。
- 全国的には $\text{nss-SO}_4^{2-}$ の濃度・蓄積量は増加傾向にあり、本調査で確認された北海道内冬季蓄積量の減少傾向とは異なる。
- 北海道北西部及び積丹半島周辺など日本海沿岸地域に汚染物質の蓄積量が多く、この地域の生態系への影響調査が必要である。

ことが示唆される。

本調査は空間分布について極めて詳細なデータが得られているが、時間分解能が低いため、他の道内の湿性沈着量や大気中の大気汚染物質濃度分析など時間分解能の高い調査と比較検討を行うことにより、より多くの知見が得られるものと思われる。また、大気汚染物質が生態系や農業等へ及ぼすであろう影響の予想とその実態調査等を検討していく。

### 参考文献

- 1) M. Johannessen and A. Henriksen: Chemistry of snow meltwater: Changes in concentration during melting, Water Resources Research, 14, 4 (1978).
- 2) 佐竹研一編:「酸性環境の生態学」, 愛智出版 (1999)
- 3) H. AGA, I. NOGUCHI and K. SAKATA: A variation in aquatic chemistry in a reservoir during thaw season., Report of Hokkaido Institute of Environmental Sciences, pp. 50-55 (1999).
- 4) 石井吉之, 秋田谷英次, 野村陸: 北海道内の広域積雪調査: 1992年2月, 低温科学. 物理篇. 資料集, 51, pp.

9-22 (1993).

- 5) 全国環境研協議会北海道・東北支部酸性雨調査研究部会: 積雪成分合同調査報告書 - 5年間のまとめ- (2002).
- 6) 野口泉, 酒井茂克, 岩田理樹, 秋山雅行, 大塚英幸: 北海道における積雪成分の分布 (1988, 1992, 1996, 2000, 2004年), 北海道環境科学研究センター所報, 31, pp. 65-73 (2004).
- 7) 山田知充, 若浜五郎: 北海道の山岳地帯における積雪分布特性, 昭和54-56年度北海道大学特定研究経費研究成果報告書, pp. 2357-2362 (1982).
- 8) 気象庁: [地球環境のデータバンク] 黄砂, 気象統計情報 (2008).
- 9) 北海道: 「北海道環境白書'08」. p. 75 (2008).
- 10) 全国環境研協議会: 第4次酸性雨全国調査報告書 (平成18年度), 全国環境研会誌, 33, 3 (2008).
- 11) 日本化学会編: 「季刊化学総説: 大気の化学」, 学会出版センター (1990).
- 12) H. Hara, M. Kitamura, A. Mori, I. Noguchi, T. Ohizumi, S. Seto, T. Takeuchi and T. Deguchi: Precipitation chemistry in Japan 1989-1993, Water, Air, & Soil Pollution, 85, 4, pp. 2307-2312 (1995).
- 13) 野口, 山口高志, 友寄喜貴: 北海道における湿性沈着及び乾性沈着成分の経年変動 (2001 ~ 2006年度), 第49回大気環境学会年会講演要旨集, p. 304 (2008).

### Long Term Trend of Snow cover components in Hokkaido (1988-2004)

Takashi YAMAGUCHI, Izumi NOGUHI, Hirohide AGA, Riki IWATA, Youichi UENO, Masayuki AKIYAMA, Hideyuki OTSUKA, Shigekatsu SAKAI, Shinichiro NAGAHORA, Katsuyuki YAMAGUCHI, Shinobu NIWA, Hiromasa OHARA, Toshiaki TANAKA, Katsunori ANEZAKI, drKazuhiro HAMAHARA (Hokkaido Institute of Environmental Science)

#### Abstract

We have investigated about concentrations, amounts and temporal trends of air pollutants in snow cover on whole Hokkaido. The surveys were carried out in every 4 years between 1988 - 2008. These results show the air pollutants were highly amounted in Japan Sea coast area continuously.

Non-sea-salt sulfate ion ( $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ) amounts are decreasing after 1996 survey. Both nitrate ion ( $\text{NO}_3^-$ ) and ammonium ion ( $\text{NH}_4^+$ ) show increase trends since 2000.

Air pollutants monitoring system shows no significant changes of pollutants concentrations in Hokkaido in this period. It suggests that the changes

of air pollutants amounts in snow cover were mainly contributed by Long Range Transport. The high concentrations of  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  in 2008 survey were thought to be caused by small amount of snow fall. It is thought that the increasing of total nitrogen amount ( $\text{NH}_4^+\text{-N}$  and  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ) may affect on nitrogen cycle in ecosystem.



# 豊平川流域森林地域における2008年ヒグマ生息状況調査

間野 勉 有本 勲

## 要 約

ヒグマの生息状況を明らかにするために、札幌市定山溪国国有林において2008年6月23日から10月23日までの23日間に506kmの林道走行調査を行い、13箇所で爪跡、20箇所で食痕、2箇所で足跡のほか28個のフンを発見した。林道走行距離1km当たりの痕跡発見頻度は、爪跡が0.026箇所、食痕が0.040箇所、フンが0.055個であった。6月から8月に発見された24個のフン分析と食痕の調査から、この時期にはアキタブキ葉柄とセリ科草本、ウドなどの高茎草本の茎部とアリ類の利用が多いと考えられた。

**Key Words:** 個体群密度指標、個体群モニタリング、痕跡調査、札幌市、定山溪、食性、ヒグマ、*Ursus arctos*

## 1. はじめに

北海道の陸上生態系食物連鎖の頂点にあるヒグマ (*Ursus arctos*) は、豊かな自然環境、あるいは生物多様性保全の象徴とされている<sup>1)</sup>が、単独性で生息密度が低いことから、個体数やその動向のモニタリングが課題である<sup>2), 3)</sup>。直接観察が困難なため、生息域で発見される痕跡から生息密度指標を得る試みがこれまでになされている<sup>4), 5)</sup>。特に石狩低地帯と黒松内低地帯に挟まれた「積丹・恵庭地域」のヒグマ個体群の生息密度は道内でも低いと考えられる<sup>6)</sup>が、その動向の継続的な監視は十分にされていない。

北海道環境科学センターは、重点領域特別研究事業「北海道生物多様性保全モニタリングに関する研究」を2008年度から3年計画で実施しており、その一環として積丹・恵庭地域を対象として、ヒグマ個体群の遺伝的多様性の評価手法を開発することとしている。本稿では、同研究事業による現地調査で発見されたヒグマの痕跡情報を用いて、林道走行距離当たりの痕跡発見頻度を報告する。また、採取したフンの分析結果と痕跡の発見状況について報告する。

## 2. 調査地の概況

調査対象地域は、札幌市豊平川水系の石狩森林管理署札幌、定山溪、西定山溪、白井川、小樽内及び簾舞の各森林事務所管内の国国有林であり、面積約500km<sup>2</sup>である(図1)。水系を取り巻く稜線はなだらかな場所も多いが、豊平川とその支流沿いには急峻な山岳地形も見られ、標高は海拔約210mから余市岳山頂の1,488mまで及ぶ。森林はトドマツ (*Abies sachalinensis*)、アカエゾマツ (*Picea glehnii*) にシナ

ノキ (*Tilia japonica*)、イタヤカエデ (*Acer mono*)、ハリギリ (*Kalopanax pictus*)、ミズナラ (*Quercus crispula*)、ハルニレ (*Urmus davidiana*) などからなる針広混交林を主体とし、標高の低い地域には下部広葉樹林、また900m以上の地域はダケカンバ (*Betula ermanii*) を主体とする上部広葉樹林が見られる。一般に林床はチシマザサ (*Sasa krilensis*)、クマイザサ (*S. senanensis*) が優占し、特に標高が高く積雪の深い場所は背丈を越えるチシマザサに覆われる。沖津と伊藤<sup>6)</sup>は、余市岳の森林限界高度を1,250mとしている。トドマツ、カラマツ (*Larix kaempferi*) 人工林の面積は約70km<sup>2</sup>であり、これは調査地域の約14%を占める。

## 3. 調査方法

### 3-1 痕跡調査

6月23日から10月23日までの合計23日間、調査地域内の林道及び作業道合計506km(同じ経路を往復した場合には復路を除く林道走行距離)を四輪駆動軽自動車によって時速30km以下で走行し、ヒグマの痕跡の発見に努めた(表1)。

全ての痕跡について場所を記録すると共に、状況から新旧を推定した。食痕を発見した場合には被食植物名と部位を記録したが、植物種や採食部位によって採食量が異なること、大規模な採食場所を確認しても全数を調査する時間を取れなかったことから、被食植物の本数等の数量の記載は参考にとどめた。フンは半量以上採取を原則とした。爪跡は樹種と高さを記載し、また樹皮に被毛が付着していた場合には採取した。足跡は幅を計測した。

### 3-2 フン分析

採取したフンの50%以上を1mmメッシュのふるいで水洗した後、ポイント枠法<sup>7)</sup>によりフン内容物の容量割合を求め、以下の6段階の点数を与えた。

- 0 Trace
- 1 20%未満
- 2 20%以上40%未満
- 3 40%以上60%未満
- 4 60%以上80%未満
- 5 80%以上

次に、以下の式により食物種 (i) の出現頻度割合 (F) および各採食物の容量割合 (V) を求めた<sup>5)</sup>。

$$F(\%) = n_i / N \times 100$$

$$V(\%) = \sum v_{ij} / \sum \sum v_{ij} \times 100$$

$n_i$ : 食物種iが出現したフン数

$N$ : 全採集フン数 (=24)

$v_{ij}$ : フンj中に含まれている食物種iの点数。

草本の種の同定は困難であったため、双子葉草本と単子葉草本の区別に留めた。

## 4. 結果

### 4-1 痕跡の発見状況

調査期間中に13箇所爪跡、20箇所食痕、28個のフンを発見した(図1、表1)。このほか、計測できる足跡を、朝里川右股林道終点土場と百松沢3号作業道上の2箇所6月27日と7月17日にそれぞれ確認した。計測値は前者が右前掌幅16.0cm、後者が左前掌幅13.5cmであった。このほか、8月7日に下車して狭薄沢林道を踏査中に林内でフンを確認した事例では、数量の確認及び採取をしなかった。爪跡は13箇所16本の樹幹で確認し、樹種の内訳はトドマツが8箇所11本、ケヤマハンノキ (*Alnus hirsuta*) が5箇所5本であった(表2)。また2箇所2本のトドマツには被毛が付着していた。

なお、主に6~7月に小樽内、白井川、簾舞森林事務所管内を、8月以降に定山溪、奥定山溪森林事務所管内を現地調査の対象としたため、痕跡の発見場所については、季節による調査努力量の偏りの影響を受けている。林道走行距離1km当たりの痕跡の発見頻度は、爪跡が0.026箇所、食痕が0.040箇所、フンが0.055個であった。

### 4-2 食痕の内訳

食痕は高茎草本が全てを占め、エゾニユウ (*Angelica ursina*)、アマニユウ (*Angelica edulis*)、オオハナウド (*Heracleum dulce*) などのセリ科草本とアキタブキ (*Petasites japonicus*)、ウド (*Aralia cordata*) であった(表3)。採食部位は、アキタブキが葉柄、その他が茎であった。アキタブキの食痕

表1 2008年豊平川流域国有林調査における林道走行距離と痕跡の発見状況

日付	走査距離(km)	爪跡(箇所)	食痕(箇所)	フン(個)	足跡(箇所)
6月23日	24	0	0	0	0
6月26日	21	0	1	3	0
6月27日	10	0	0	0	1
6月30日	25	0	4	15	0
7月7日	20	0	0	0	0
7月10日	15	0	0	1	0
7月14日	16	3	0	0	0
7月17日	7	1	1	1	1
7月18日	7	2	0	0	0
7月31日	5	0	0	0	0
8月1日	12	0	0	0	0
8月4日	34	2	0	0	0
8月7日	29	0	4	0	0
8月11日	25	0	4	2	0
8月13日	47	0	2	1	0
8月14日	41	0	2	0	0
8月18日	13	0	0	1	0
8月19日	28	0	0	0	0
8月20日	31	3	1	0	0
9月2日	49	1	1	1	0
10月3日	18	0	0	0	0
10月20日	11	1	0	0	0
10月23日	18	0	0	3	0
合計	506	13	20	28	2

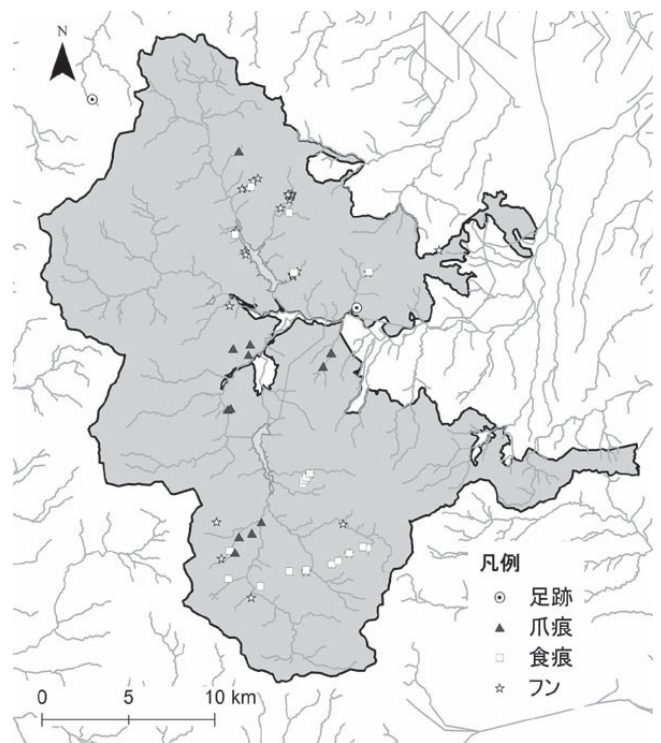


図1 札幌市豊平川流域の調査地域及と痕跡の分布。

▲は爪跡, □は食痕, ○は足跡, ☆はフンを表す。網かけは国有林を表す

は調査地域全域で確認されたが、エゾニュウ、アマニュウの食痕は調査地北部小樽内川流域に多く見られ、ウドの食痕は全て調査地南部の豊平川源流部で確認された(図1)。また、アキタブキとアマニュウの食痕は6月下旬から8月下旬まで確認された。またウドの食痕は8月に集中的に発見された(表4)。数量的にはアキタブキが最も多く、次いでウドであった。

#### 4-3 フン分析

2008年6/26から9/2までに採取した計24個のフンを分析に供した(表5)。車両に何度も轢かれた後に著しく乾燥していた1例(8月11日)は採取しなかった。調査を行った6月から9月上旬を通して、出現頻度Fは双子葉草本茎部、双子葉草本葉部、アリ(Formicidae)成虫の順に高くなった。容量割合Vは双子葉草本葉部と比較して茎部が圧倒的に高く、茎部を集中的に採食していると考えられた(表5)。砂利と木片はいずれもアリと一緒に出現したことから、アリを採食する際に紛れ込んだものと推定される。10月に発見された3個は分析に供さなかったが、肉眼による形態の観察から、ほぼ全量がミズナラ堅果で構成されていると判断された。

### 5. 考察

#### 5-1 ヒグマの生息密度指標

単位努力量当たりのヒグマの痕跡の発見頻度は、一つの山系など、北海道のヒグマの分布域規模の生息密度指標となることが示唆されている<sup>5)</sup>が、本報告の豊平川流域のよ

うなそれ以下の空間規模では大きな誤差を持つと考えられる。一般に、ヒグマは採食に適した一定の範囲にとどまったのち、別の場所に移動するという行動パターンを示すことが知られている<sup>8), 9)</sup>。6月30日には23日間の調査で発見された総フン数の52%に当たる15個のフンが確認された(表1)が、このときには一定の範囲に定着していた特定の個体の痕跡を集中的に記録した可能性が高いと考えられる。このように、痕跡の発見数のばらつきが大きいことから、調査努力量をできるだけ大きくとることが必要と考えられる。

定山溪国有林で2002、2003年にヒグマの痕跡分布調査を実施した坂本<sup>10)</sup>は、林道走行距離と走行距離1km当たりの食痕とフンの発見率が、それぞれ225km、0.026箇所と0.062個、705km、0.037箇所と0.087個と報告している。今回の結果の506km、0.040箇所と0.055個と比較して、差があるとはいえないと考えられる。

#### 5-2 ヒグマの食性の特徴

札幌市定山溪周辺では、6月から8月にかけてヒグマが高茎草本を主体として採食していることが、痕跡調査とフン分析から裏付けられた。北海道のヒグマは夏季には、アキタブキやセリ科を初めとする高茎草本や、アリやハチなどの社会性昆虫を採食することが知られている<sup>11), 12), 13)</sup>。坂本<sup>10)</sup>は、アキタブキ、アマニュウ、エゾニュウの順に食痕が多く見られたと報告している。今回の結果もこれらの結果と同様の傾向を示した。しかし、坂本<sup>10)</sup>が2年間に通算32箇所て1994本確認した食痕に、ウドは含まれていない。ウドはこれまで新芽や茎部が春季に、また液果が秋季に利

表2 2008年に札幌市定山溪国有林で発見されたヒグマの爪跡

発見日時	場所	林班	樹種	本数	胸高直径(cm)・樹高(m)	爪跡の高さ(m)	新旧	備考
7月14日	薄別2号林道沿い	2003	トドマツ	3	60・20, 60・20, 60・20	7	2, 3年前	
7月14日	薄別9号林道沿い	2004	トドマツ	2	80・25, 60・20	15	10年以上経過	爪跡幅40cm以上に開き古い
7月14日	薄別3号林道沿い	2003	トドマツ	1	20・15	3	5年以前	
7月17日	百松3号林道沿い	1017	トドマツ	1	40・20	3	10年以上経過	
7月18日	一の沢林道沿い	1068	ケヤマハンノキ	1	20・15	1.5	10年以上経過	
7月18日	一の沢林道沿い	1068	トドマツ	1	40・18	2	2008年	2, 3年前のものもある
8月4日	中山林道沿い	2076	トドマツ	1	45・20	3.5	5年以前	
8月4日	中山林道沿い	2076	ケヤマハンノキ	1	25・12	2.5	1年以内	2年以上経過のものもある
8月20日	北樺山作業道沿い	2117	ケヤマハンノキ	1	30・13	2	1年以内	2年以上経過のものもある
8月20日	北樺山作業道沿い	2117	トドマツ	1	70・20	2	5年以前	2008年の被毛あり
8月20日	北樺山作業道沿い	2117	トドマツ	1	54・20	2	5年以前	2008年の被毛あり
9月2日	豊平川林道右岸区間の崖	2171	ケヤマハンノキ	1	30・15	1.5	2, 3年前	
10月20日	大漁沢林道沿い	2360	ケヤマハンノキ	1	20・15	3	1年以内	

表3 2008年に札幌市定山溪国有林で発見されたヒグマの食痕

発見日時	場所	林班	種名、数量	新旧
6月26日	迷沢林道沿い	2349	アマニュウ5	6月21～22日
6月30日	小樽内川林道沿い	2434	アキタブキ1・エゾニュウ1	6月20～23日
6月30日	小樽内川林道沿い	2434	エゾニュウ6, アマニュウ1, アキタブキ10	6月19～21日
6月30日	猪沢林道沿い	2325	エゾニュウ1, アキタブキ多数	6月10～20日
7月17日	東峰林道上	1029	アキタブキ3, アマニュウ1	6月下旬
8月7日	狭薄沢林道沿い	2218	ウド2, アキタブキ6	8月1日以降
8月7日	狭薄沢林道沿い	2221	アキタブキ数本	8月1日以降
8月7日	狭薄沢林道沿い	2221	ウド7, アキタブキ22	8月1日以降
8月7日	狭薄沢林道沿い	2221	アキタブキ多数	8月1日以降
8月11日	空沼岳林道沿い	2196	アキタブキ1・エゾニュウ1	8月1日以降
8月11日	奥漁林道沿い	2193	アキタブキ13+	8月4～8日
8月11日	奥漁林道沿い	2188	ウド1	8月4日以前
8月11日	奥漁林道沿い	2188	アキタブキ多数	8月7～9日
8月11日	奥漁林道沿い	2196	アキタブキ3+	8月4～8日
8月13日	漁入林道沿い	2178	ウド13	8月9から11日
8月13日	漁入林道沿い	2178	アキタブキ1	8月9から11日
8月14日	大二股6号支線沿い	2177	ウド多数	8月7日前後
8月14日	大二股18号支線沿い	2165	アキタブキ多数	8月7日前後
8月20日	奥定山溪林道中山4号分岐	2112	アマニュウ1	7月下旬以降
9月2日	中山7号支線沿い	2123	アキタブキ2	8月20日前後

表4 植物種別の調査日ごとの食痕確認状況

日付	アマニュウ	エゾニュウ	オオハナウド	アキタブキ	ウド
6月26日	○				
6月30日	○	○	○	○	
7月7日					
7月10日				○	
7月14日					
7月17日				○	
7月18日					
7月31日					
8月1日					
8月4日					
8月7日	○	○		○	○
8月11日				○	○
8月13日				○	○
8月14日				○	○
8月18日					
8月19日					
8月20日	○				
9月2日				○	

○は採食痕跡が見られたことを示す

表5 2008年6, 7, 8月に札幌市豊平川流域の森林で発見されたフン24個の分析結果

内容物	出現部位	出現頻度	容量割合
		F(%)	R(%)
植物質			
双子葉草本	茎部・葉柄部	95.8	81.8
双子葉草本	葉部	79.2	9.9
不明草本	茎部	8.3	2.1
グラミノイド	葉部	8.3	1.0
不明種子		4.2	0.5
動物質			
アリ	成虫	33.3	3.6
アリ	蛹	12.5	1.6
ハチ	成虫	4.2	0.5
クワガタ	成虫	4.2	0.5
イモムシ		4.2	0.5
その他			
砂利		8.3	1.0
木片		12.5	2.6

用されることが知られていた<sup>12)</sup>が、今回のようにウドの茎部を8月に利用した報告例はない。

ウドは日当たりの良い林道脇や、沢沿いの斜面に多く見られたが、特に調査地域南部の豊平川源流部では、更新補助のための掻き起こし地や、集材土場跡など、人為的攪乱によってチシマザサの被覆が除かれた場所に多く見られ、8月のヒグマの採食場所となっていた(図2)。これらの場所は、人為的な攪乱がなければチシマザサが密生していたと考えられ、攪乱によってヒグマの採食条件が改善した事例と考えられる。また、アキタブキは6～8月の全期間を通じて食痕が確認されたが、ウドの食痕の確認は8月に限られた。採食対象植物の生育状況と、採食対象となる草本種の現存量と分布の影響を受けているものと考えられる。しかし、このことを検証するためには、調査努力量の地域による季節的な偏りをなくす調査の組み立てが必要である。



図2 ヒグマによるウドの食痕. 2008年8月7日、石狩森林管理署管内国有林2221林班

## 6. 謝 辞

本報告を取りまとめるにあたり、林道の状況や過去のヒグマの生息情報について快く情報の提供をいただいた川村総括森林官を初めとする北海道森林管理局石狩森林管理署定山溪合同事務所の皆さま、現地にてご指導いただき、また林況に関する情報をご提供いただいた萩原所長、山本指導官を初めとする北海道森林管理局石狩森林環境保全ふれあいセンターの皆さまに心よりお礼申し上げます。また、環境科学研究センター自然環境部の西澤臨時研究補助員、三島臨時研究補助員・研究生には、現地調査の準備や実施、あるいは地理情報システムを用いた情報処理に助力をいただきました。お礼申し上げます。

## 7. 引用文献

- 1) 北海道保健環境部自然保護課, 1996. 北海道野生動物保護管理指針, 北海道保健環境部自然保護課, 札幌, 15pp.
- 2) 間野勉, 2003. 渡島半島地域ヒグマ保護管理計画の取り組み, 哺乳類科学, 臨時増刊3: 11-15.
- 3) 釣賀一二三, 間野勉, 2008. 北海道渡島半島におけるヒグマ保護管理計画とモニタリング, 哺乳類科学, 48: 91-100.
- 4) 青井俊樹, 1990. 北海道北部地方における狩猟と森林環境の変遷がヒグマの生息動態に与える影響, 北海道大学農学部農学部演習林研究報告, 47: 249-298.
- 5) 北海道環境科学研究センター, 2000. ヒグマ・エゾシカ生息実態調査報告書Ⅳ: 野生動物分布等実態調査(ヒグマ: 1991-1998年度), 北海道環境科学研究センター, 札幌, 118+21pp.
- 6) 沖津進, 伊藤浩司, 1984. 北海道山岳の森林限界高度とWII5, 日本生態学会誌, 34: 341-346.
- 7) Sato, Y., Mano, T. and Takatsuki, S., 2000. Applicability of the point-frame method for quantitative evaluation of bear diet, Wildlife Society Bulletin, 28: 311-316.
- 8) Mano, T., 1994. Home range and habitat use of brown bears on the southwestern Oshima Peninsula, Hokkaido, International Conference on Bear Research and Management, 9: 319-325.
- 9) 北海道環境科学研究センター, 2004. 渡島半島地域ヒグマ対策推進事業調査研究報告書(1999-2003年度), 北海道環境科学研究センター, 札幌, 77+16pp.
- 10) 坂本敦, 2004. 札幌市近郊に生息するヒグマの生態に関する基礎的研究～2002・2003年に行った痕跡調査の報告～, ひぐま通信, 40: 2-23.
- 11) Aoi T., 1985. Seasonal change in food habit of Ezo brown bear (*Ursus arctos yesoensis* Lydekker) in northern Hokkaido, Research Bulletin of College Experimental Forest of Hokkaido University, 42: 721-732.
- 12) Ohdachi S. and Aoi T., 1987. Food habits of brown bears in Hokkaido, Japan, International Conference on Bear Research and Management, 7: 215-220.
- 13) Sato Y., Mano T. and Takatsuki S., 2005. Stomach contents of brown bears *Ursus arctos* in Hokkaido, Japan, Wildlife Biology, 11: 133-144.

**A Research report on brown bear inhabitation in  
the Toyohira Valley Forest, Sapporo in 2008**

**Tsutomu Mano and Isao Arimoto**

Abstract

We carried out a 23-day sign survey on the forest roads of the national forest in the Toyohira Valley, Sapporo, Hokkaido to find out the inhabitation of brown bears (*Ursus arctos*) in the area from June 23 to October 23, 2008. Claw marks at 13 spots, feeding signs at 20 spots, tracks at 2 spots, and 28 scats were found during a total of 506 km sign survey. Discovery rates of bear signs per kilometer were 0.024-points, 0.040-points and 0.057 for claw marks, feeding signs and scats respectively. Contents analyses of 24 scats during the period of June-August revealed that the major diets of bears were stem of succulent herbs such as *Petasites japonicus*, *Angelica ursine*, *Angelica edulis* and *Aralia cordata* and ants (Formicidae) .

Key words: brown bear, food habit, Jouzankei, population density index, population monitoring, Sapporo, sign survey, Toyohira Valley, *Ursus arctos*

# 水生生物の生息環境評価のための地形・植生パラメータ構築とその活用例

三島 啓雄\* 高田 雅之 阿部 このみ\* 宮腰 靖之\*\* ト部 浩一\*\*

## 要 約

北海道南西部に位置する尻別川の流域を対象として、広域的な水生生物の生息環境評価を目的とした地形・植生基盤情報の整備を行った。次に、その基盤データを用いて、サクラマス産卵環境評価のための地形・植生パラメータの作成を実施した。さらに、河川環境復元施策における意思決定プロセスへの活用例として、各パラメータを元に抽出したサクラマス産卵適地と、河川横断構造物による遡上不可能水域とのギャップ分析を実施し、改善策を優先的に実施する地域の抽出を試みた。

Key Words: 河川地形, 河畔林, GIS, 河川横断構造物, サクラマス

## 1. はじめに

人間の活動域の拡大に伴い、北海道内では特に過去50年の間に、主に災害対策としての河川改修が数多く実施されてきた。しかしこれらの改修の多くは河川地形の単純化や水辺の植生の改変を伴ったため、水域および水辺域を利用する生物の生息環境への影響が指摘されている(たとえば、Negishi et al.<sup>1)</sup>;渡辺ほか<sup>2)</sup>;中野ほか<sup>3)</sup>)。特に、砂防ダム、貯水ダム、頭首工および治山ダムといった河川横断構造物によって、サケ科魚類を代表とする遡河回遊魚の生息域の分断および減少が進み<sup>4)</sup>、個体数の減少につながっている<sup>5)</sup>。そのため、遡上・回遊環境を改善する手立てとして、ダムへ魚道の設置やスリット化等を実施する等の提案がなされ、実際に施工が進んでいる。しかし、このような工事には多額の費用が必要となる。よって、対象とする水系内における施工箇所の選定に際し優先順位の設定は不可欠である。ここで、優先地域とは、対象とする生物に適した生息環境を持つものの、構造物等により対象生物が到達できない地域、と定義することができる。河川における水生生物の生息環境評価に関しては、河床礫や河岸植生等の微生息場所 (Micro habitat)、瀬・淵等として定義される河床単位 (Channel Unit) および複数の河床単位が含まれる区間 (Reach) という各スケールにおいて数多くの蓄積があり、特定の物理環境およびえさ環境に対するさまざまな水生生物の選好性が明らかにされている (たとえば、Inoue et al.<sup>6)</sup>)。一方で、構造物の設置や既存構造物の改

変および撤廃を計画する際には、上流域および下流域に与える影響を広域的に評価する必要がある。しかし、Reachスケール以下の環境要因の計測は、現地において直接かつ集約的に行う必要があるものが多く、広域かつ迅速な調査の実施には困難さが伴う。そのため、Reachスケール以下で蓄積された知見を間接的に説明する、広域的に出力可能なパラメータの検討が必要である。このようなパラメータライズ作業を実施するには、河川、周辺地形および植生等に代表される基盤情報が対象流域内において均等に整備されている必要がある。また広域的な情報を空間的に解析するためには地理情報システム (GIS) の活用が不可欠である。しかし生物の生息環境評価への使用を念頭においた基盤GISデータの整備は、北海道内のみならず日本国内でもまだ途上の段階である。そこで本研究では、第一に、尻別川流域を対象として流域基盤GISデータの整備を実施した。第二に、それらのデータからサクラマス (*Oncorhynchus masou*) の産卵環境評価を行うことを目的とした河川地形および水辺環境のパラメータ化を試みた。最後に、各パラメータの得点化による調査対象流域内における相対的なハビタットの質の評価を行い、生息適地と遡上可能域とのギャップの抽出を実施した。その結果をもとに、河川環境復元事業を行う際の地域的な優先順位付けを試みた。

## 2. 方法および結果

### 2.1 研究対象地域

本研究では、北海道西部に位置する尻別川流域全域を研究対象地域として設定した。尻別川は日本海へ流出する流域面積1,640km<sup>2</sup>の一級河川である (図1)。サクラマスをはじめとする遡河性のサケ科魚類の生息域として知られ、水

\* 北海道工業大学環境デザイン学科

\*\* 北海道立水産孵化場

産資源の供給源としても重要な水系として位置づけられている。



図1 調査対象流域

## 2.2 流域基盤GISデータの整備

### 2.2.1 物理環境基盤情報の整備

#### デジタル標高モデル

国土交通省国土地理院により作成および配布されている基盤地図情報（縮尺レベル25000）の等高線データより、10m分解能のデジタル標高モデル（DEM）の作成を尻別川流域全域で行った。

#### 河川ネットワークデータ

空間基盤25000の河川中心線データから農用水路等を除去した後、河川の合流点および後述する河川横断構造物の位置を結節点（Node）とするネットワークデータを構築した。データ構造の模式図を図2に示す。結節点間をつなぐラインデータ（Arc）には、その上下流側に位置する結節点データ（Node）のIDが属性として格納されている。

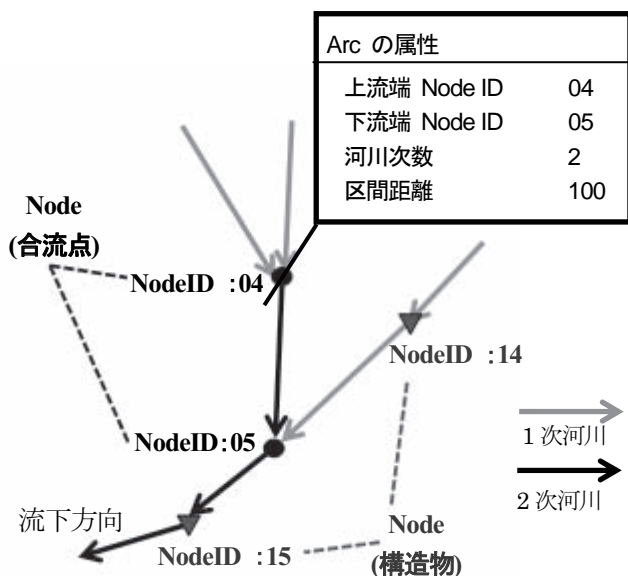


図2 河川ネットワークデータの構造

### 河川横断構造物データ

各種の河川横断構造物の位置情報、形状および機能を、北海道立水産孵化場による現地調査結果と環境科学研究センターの収集データから統合しデータベース化した。

### 2.2.2 生物基盤情報の整備

#### 河畔植生

河畔植生および土地利用図の作成を行うために、ALOS/Avnir2画像（2007年8月12日撮影）の4バンドに、NDVIをスタックした画像を用いて、教師付き分類を実施した。対象範囲は河川ネットワークデータのポリラインから両岸側100m範囲内とし、範囲内を6クラス（樹林帯、草地、裸地/砂礫堆、農地、道路/建物、開放水面）に分類した。教師の取得は、北海道小樽土木現業所撮影のオルソ航空写真および現地調査から行った。分類手法は最尤法を用いた。

#### 魚類分布情報

北海道立水産孵化場による尻別川流域内の各地点における魚類捕獲調査結果およびサクラマスの産卵床分布調査結果に、国立環境研究所が環境科学研究センターと共同で整備した文献情報（H-fish）および環境科学研究センターで収集した文献情報を追加し、調査場所、種名、種数、齢構成、体サイズ等を整理しデータベース化した。

## 2.3 環境データのパラメタライズ

### 2.3.1 地形抽出区間の設定

“Reach”とは、前述したように複数の河床単位（瀬、淵等）が含まれる区間として定義される。また、山本<sup>7)</sup>は、単列砂州が発生するような河川の蛇行波長は河道幅（Bankfull width）×6～15倍程度であるとしている。図3に示すように、1蛇行波長内には河道の屈曲によって形成される淵が2個以上含まれることが予測される。したがって1蛇行波長よりもやや長めに抽出した河川区間は、前述のReachという概念とはほぼ一致すると考えられる。よって河川地形のパラメタ化の際に抽出する区間は、任意の地点から河道幅の10倍の距離を半径として発生させたバッファによって切り取られる区間として定義した（図4）。

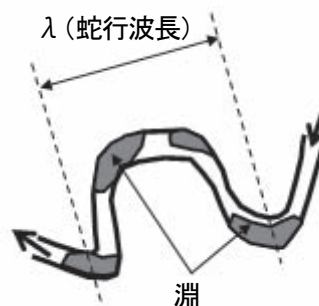
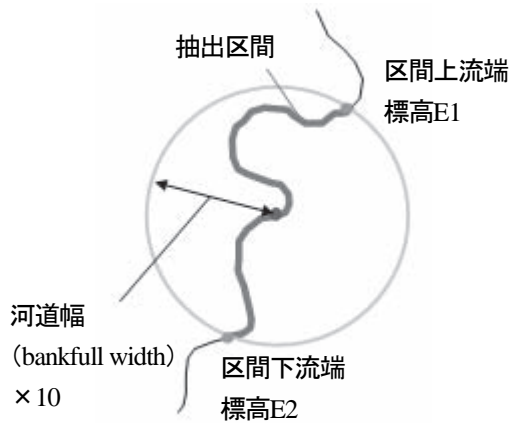


図3 河川の蛇行波長と淵の位置関係





$$\text{河床勾配(\%)} = \frac{\text{上下流端の標高差 [E1-E2] (m)}}{\text{抽出区間距離(m)}}$$

$$\text{屈曲度} = \frac{\text{抽出区間距離(m)}}{\text{河道幅(m)} \times 20 \text{ (=バツファの直径)}}$$

図4 パラメタライズを行う基準区間の定義および河床勾配および屈曲度の算出方法

このような定義を行うためには、各地点における河道幅の算出が必要である。そこで、山口ら<sup>8)</sup>の経験式を用いて次のように推定した。

$$\text{河道幅 (m)} = 3.476A^{0.435}$$

ここで、A：流域面積 (km<sup>2</sup>)、である。

各地点における流域面積には、10m解像度DEMから作成したFlow accumulation<sup>9)</sup>データのピクセル値を1/10,000した値を使用した。なお河川ネットワークデータは、空間基盤25000の河川中心線データをもとに作成したため、水面幅が1.5m以上の水路が抽出されている。流出河川(Runoff dominated river)における水面幅に対する河道幅の比は、1.76 (±0.67SD) 程度<sup>10)</sup>との報告から、地形図上には河道幅が約3m以上の規模の河川が抽出されることが予測される。よって、前述した区間抽出手法から解析区間長は少なくとも30m (= 3m×10) 以上の半径を持つバッファで切り取られた区間となる。この区間上には、DEMのピクセルが少なくとも流路延長方向に5個程度含まれる。これはラスタデータを用いて調査区間を代表する地形を定義するために、統計処理上最低限必要なピクセル数と判断した。

### 2.3.2 河川地形パラメータ

#### サクラマス産卵適地の抽出

サクラマスの産卵床は、“淵尻”または“瀬頭”と呼ばれる淵から瀬への移行区間に造成されることが多い<sup>11)</sup>。そこで、まず水理条件および地形条件から淵尻が形成されやすい区間の抽出を実施し、次に当該区間における淵の量(面積および個数)を推定することによってハビタットの評価を行った。また、河床における細粒土砂の堆積が、河床への浸透流量の低下を引き起こし、サケ科魚類の卵の生残率低下につながる可能性が指摘されている<sup>12)</sup>。河畔林にはこのような土砂の河川内への流入を軽減する機能があることが知られている<sup>13)</sup>。河畔林が十分な土砂流入軽減機能を持つためには河岸からある程度の幅が必要であり、それは河岸の勾配に依存する<sup>14)</sup>。よって、土砂流入量の評価は、当該区間における河畔林の有無と、兩岸の河岸勾配を組み合わせ実施した。上記の内容の詳細を以下より述べる。

#### 地形条件による産卵可能区間の抽出

河川の状態を示す代表的な概念のひとつとして、Pool-Riffle, Step-Pool, Cascade等の区間タイプが挙げられる。定性的な分類方法であるが、河川の物理環境を把握するには有用な分類方法であり、たとえば、区間タイプ別の河床勾配の頻度分布には明瞭な傾向があることがMontgomery and Buffington<sup>15)</sup>によって示されている。サクラマスが産卵場所として好む、“淵尻”は、瀬淵構造が明瞭なPool-Riffleタイプ区間において形成されやすい。北米太平洋側地域に分布する河川の調査結果から、Pool-Riffleタイプと分類されたほとんどの河川区間が河床勾配4%以下である<sup>14)</sup>ことが報告されている。

また、サクラマスが好む産卵場所の水深は0.10-0.45m程度とされている<sup>16)</sup>。河道の横断形状を示す指標である河道満杯流量時の水深に対する水面幅の比が、流出河川において11.56 (± 1.98SD)<sup>10)</sup>程度であるとの報告から、そのような水深を持つ河川の水面幅は5-6m以下であると推測される。前述した河道幅/水面幅比を考慮すると、河道幅が10m以内の場所に水深0.45m以下の淵尻が成立することが予測される。よって河床勾配4%未満かつ河道幅10m以下の区間を産卵可能区間として抽出した。

#### 河道屈曲度評価による淵量の推定

河道の屈曲度と淵の個数および面積には正の相関があることが指摘されている<sup>10)</sup>。よって河道の屈曲度から、サクラマスが産卵場所として好む“淵尻”の出現頻度評価が可能であると考えられる。そこで、河川ネットワークデータをもとに河道の屈曲度を図4で示す手法で定義し、パラメータ化を実施した。

#### 細粒土砂流入ポテンシャルの評価

ALOS画像の画像分類結果より作成した河畔植生および土地利用図から、河川ネットワークデータポリラインより兩岸1ピクセル分のデータを抽出し、流路延長100m区間毎の河畔林カバー率を算出した。また各区間の中間点から

兩岸に向かって100mの横断側線を出し、測線上の標高値をDEMより抽出することで河岸勾配の算出を行った。

## 2.4 生息適地と遡上可能域のギャップ分析

### 2.4.1 遡上可能域の決定

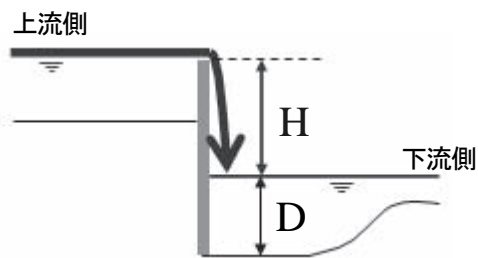
河川横断構造物における遡上可否条件を図5に示す。魚類の遊泳速度のうち突進速度 (Darting Speed) は、体長×10/s程度が目安とされている<sup>17)</sup>。尻別川に遡上するサクラマスは雌で0.55-0.60m程度<sup>18)</sup>であるため、その突進速度は5.5-6.0m/sと推定される。Bell<sup>19)</sup>によって報告されている、マスノスケ、ギンザケ、ベニザケの突進速度は、上記の推定値とほぼ同様の値を示している。また上記3種の最大跳躍高は、2.1-2.4m<sup>20)</sup>と算出されている。よってサクラマスも同様の跳躍能力を持つことが予測される。本研究ではこの最大跳躍高の3/4程度である水面落差 (H) 1.5mを遡上可能閾値とした。さらに、Hが1.5m未満の場合でも、水面落差に対する下流側の水深比 (D/H) が1.25を下回る場合は遡上不可とした。これは、高い跳躍を行うためには十分な水深が必要であること、さらに、D/Hがこの値を超えると構造物下流側の水中に上昇水流が生まれ、これを利用して遡上率が上昇するとの報告<sup>21)</sup>を元としている。また、D/Hが上記の値を下回っても、自身の体高よりも深い水深であれば遊泳が可能となり、浅い角度で跳躍することが可能と考えられる。サクラマスの体高比 (体高/体長) は、0.2-0.3程度<sup>22)</sup>であることから、平均的な体高は0.11-0.16m程度と考えられる。よって水深Dが0.15m以上あり、水面落差が0.70m以下であればD/Hが1.25を下回っても遡上可能と設定した。なお、対象構造物に魚道が設置されている場合は、無条件で遡上可能とした。この閾値を河川ネットワークデータに入力し遡上可能域の探索を行った。その出力結果を図6に示す。流域の河川流路総延長1348kmのうち遡上可能流路延長は744kmと算出された。

### 2.4.2 産卵可能区間抽出と結果の検証

産卵可能区間の抽出結果を図7に示す。他の支流域と比較して河川横断構造物が少ない昆布川流域内において、産卵床分布調査結果を用いて区間抽出結果の検証を行った。その結果75%の産卵床が抽出結果の近傍100m以内に分布していたことから、地形条件による産卵可能区間抽出はある程度の妥当性を持つと考えられる。

### 2.4.3 抽出区間内のランク付け

前項で抽出した産卵可能区間内における産卵適地のランク付けを、淵量 (河道の屈曲度) および微細砂流入量 (河岸勾配および河畔林率) を説明する各パラメータより試みた。河道の屈曲度は、その値が1.4以上になる河道には、1蛇行波長内に2個以上の淵が形成される<sup>7)</sup>との報告を参



水面落差  $\geq 1.5\text{m}$  → 遡上不可  
 水面落差(H)  $< 1.5\text{m}$  かつ 水深(D)/水面落差(H)  $\leq 1.25$  → 遡上不可  
 但し、上記に関わらず  
 水面落差(H)  $< 0.7\text{m}$  かつ 水深(D)  $> 0.15\text{m}$  → 遡上可

図5 河川横断構造物における遡上可否条件

表1 河道の屈曲度得点表

河道の屈曲度	得点
1.4<	3
1.2-1.4	2
1.0-1.2	1

表2 河岸勾配および河畔林率を元にした得点表

河岸の勾配	河畔林率	得点
10%未満	50%以上	3
10%以上	50%以上	2
10%未満	50%未満	2
10%以上	50%未満	1

考に、3段階のランク付けを実施した (表1)。また河岸勾配が10%を越えると、微細砂捕捉機能を持つために必要な河畔林帯の幅が増加する<sup>14)</sup>との報告から、10%を境に2つのランクに分類した。これに、河畔林率が50%を超えるか否かを組み合わせて3クラスに分類した (表2)。

### 2.4.4 ギャップ抽出

産卵可能区間に遡上可能域をオーバーレイし、産卵可能区間かつ遡上不可である範囲の抽出を行った。図8の抽出結果より、図中のAおよびB地域が、サクラマスの産卵環境としてのポテンシャルが高いものの横断構造物によって遡上を阻害されている地域と判定できる。よって、尻別川流域内でサクラマス産卵環境の復元事業を行うには、この2地域が、費用対効果が高く優先順位が高い地域と考えられる。

## 3. おわりに

今回、尻別川水系におけるサクラマス産卵環境の復元を

1つの事例として取り上げ、実際に事業を行う際の意思決定支援を目的とした解析を試みた。その結果、2つの地域を施策実行の候補地として選定することができた。今後さまざまな水生生物の生息環境復元を試行する際には、本報告において示したような広域的な事前評価を実施し、流域内の地域に優先順位を付けることが施策の効果をより高めるために必要と考える。このような試みが各地で実施可能なように、基盤GISデータの整備と、事例の積み重ねによるパラメタライズ手法のブラッシュアップが必要である。

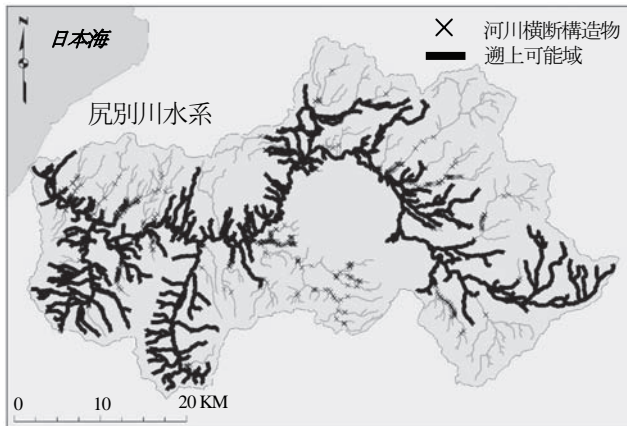


図6 適上可能域抽出結果

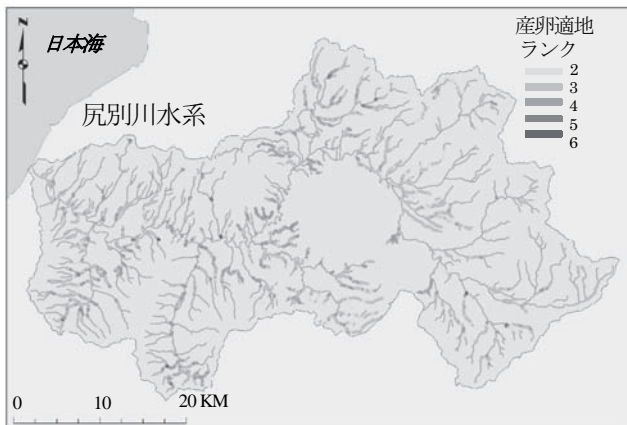


図7 サクラマス産卵適地抽出結果

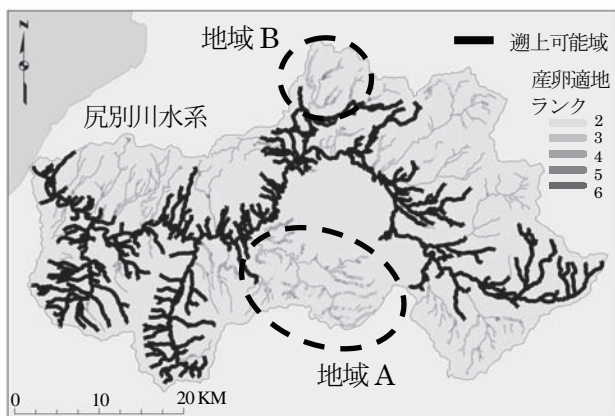


図8 ギャップ抽出結果

謝辞：魚類分布情報（H-fish）の使用に関して、国立環境研究所の福島路生研究員の、また、衛星画像分類の実施に際し、教師取得用オルソ航空写真の使用に関して北海道工業大学の柳井清治教授のご協力をいただきました。ここに申し上げます。

#### 4. 参考文献

- 1) Negishi, J., Inoue, M. and Nunokawa, M. : Effects of channelisation on stream habitat in relation to a spate and flow refugia for macroinvertebrates in northern Japan. *Freshwater Biology*, Vol. 47, pp.1515-1529, 2002.
- 2) 渡辺恵三, 中村太士, 加村邦茂, 山田浩之, 渡邊康玄, 土屋進 : 河川改修が底生魚類の分布と生息環境におよぼす影響, *応用生態工学*, Vol.4, No.2, pp.133-146, 2001.
- 3) 中野繁, 井上幹生, 桑原禎知, 豊島照雄, 北条元, 藤戸永志, 杉山弘, 奥山悟, 笹賀一郎 : 北海道大学天塩・中川演習林および隣接地域における淡水魚類相と治山・砂防ダムが分布に及ぼす影響, *北海道大学農学部演習林研究報告*, Vol.52, No.2, pp95-109, 1995.
- 4) Fukushima, M., Kameyama, S., Kaneko, M., Nakao, K. and Steel E.A. : Modeling the effects of dams on freshwater fish distributions in Hokkaido, Japan. *Freshwater Biology*, Vol.52, pp.1511-1524, 2007.
- 5) Doble, D.D., Hanrahan, T.P. and Geist, D.R. : Impacts of the Columbia River hydroelectric system on mainstem habitats of fall chinook salmon., *North American Journal of Fisheries Management*, Vol.23, pp641-659, 2003.
- 6) Inoue, M., Nakano, S. and Nakamura, F. : Juvenile masu salmon (*Oncorhynchus masou*) abundance and stream habitat relationships in northern Japan. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, Vol.54, pp.1331-1341, 1997.
- 7) 山本晃一 : 「沖積河川学」, p133, 山海堂, 東京, 1994.
- 8) 山口甲, 新庄興, 三田村一弘, 上野順也 : 豊平川の生産土砂について, *土木学会北海道支部論文報告集*, Vol.55 (B), pp. 268-271, 1998.
- 9) Jenson, S.K. and Domingue, J.O. : Extracting topographic structure from digital elevation data for geographic information system analysis, *Photogrammetric Engineering and remote sensing*, Vol.54, No.11, pp.1593-1600, 1988.
- 10) 三島啓雄 : 出水特性の異なる河川における河川地形と倒流木の相互作用, *北海道大学大学院農学研究科修士*

論文, 2002.

- 11) 杉若圭一, 竹内勝巳, 鈴木研一, 永田光博, 宮本真人, 川村洋司: 厚田川におけるサクラマス産卵床の分布と構造, 北海道立水産孵化場研究報告, Vol.53, pp.11-28, 1999.
- 12) 山田浩之: 細粒土砂堆積による河床構造及び河川生物相の変化機構に関する研究, 北海道大学学位論文, 2002.
- 13) Reid, L.M., Hilton, S.: Buffering the buffer, USDA Forest Service General Technical Report PSW-GTR-168, pp.71-80, 1998.
- 14) 高橋和也, 林 靖子, 中村太士, 辻 珠希, 土屋 進, 今泉浩史: 生態学的機能維持のための水辺緩衝林帯の幅に関する考察, 応用生態工学, Vol.5, No.2, pp.139-167, 2003.
- 15) Montgomery, D.R. and Buffington, J.M.: Channel Processes, Classification, and Response: I. The physical environment. In Naiman, R.J. and Bilby, R.E. (Eds.): "River Ecology and Management", p37, Springer, New York, 1998.
- 16) 財団法人 北海道建設技術センター: 「川づくりのための魚類ガイド」, p29, 2001.
- 17) Bainbridge, R.: The speed of swimming of fish as related to size and to the frequency and amplitude of the tail beat, Journal of Experimental Biology, Vol.35, No.1, pp.109-133, 1958.
- 18) 大熊一正: 尻別川のサクラマスの性比、年齢および体長, 北海道さけ・ますふ化場研究報告, Vol.42, pp.37-47, 1988.
- 19) Bell, M.C.: Swimming Speed of Adult and Juvenile Fish: Chapter 6. In " Fisheries handbook of engineering requirements and biological criteria", p6.3, U.S. Army Corps of Engineers, North Pacific Division, 1991.
- 20) Reiser, D.W. and Peacock, R.T.: A technique for assessing upstream fish passage problems at small-scale hydropower developments, Symposium on small hydropower and fisheries. American Fisheries Society, Western Division, Bethesda, Maryland, pp.423-432, 1985.
- 21) Stuart, T.A.: The leaping behaviour of salmon and trout at falls and obstructions, Freshwater and salmon fisheries research report, 28, 1962.
- 22) 帰山雅秀: サケ属魚類の発育と成長4. 発育に伴う種間の形態比較, 魚と卵, Vol.161, pp.85-93, 1992.

**Parameterization of channel morphology and riparian vegetation to evaluate the habitat quality of aquatic biota and its practical application**

**Yoshio MISHIMA, Masayuki TAKADA,  
Konomi ABE, Yasuyuki MIYAKOSHI  
and Koichi URABE**

First, with the aim of evaluating freshwater habitat, geographic information system (GIS) databases of river systems, dams, geomorphology, and vegetation were created for the Shiribetsu river watershed, located in the southwest part of Hokkaido. Second, to test the practical application of these databases, parameterization of channel morphology and riparian vegetation were carried out as an attempt to evaluate the spawning habitat of masu salmon (*Oncorhynchus masou*). Third, a suitable habitat for spawning was extracted and rating from those parameters was examined. Finally, gap analysis was performed between the area of the suitable habitat and the available area for the fish migration. The result of this analysis enabled the prioritization of the restoration of the migration corridor for the anadromous masu salmon.