

# 酪農地帯、風蓮湖流域河川の水質特性

三上 英敏 藤田 隆男 坂田 康一

## 要 約

我々は、1998年から1999年に風蓮湖流域対策基礎調査を、2004年から2005年には風蓮湖流域追補調査を実施した。広大な酪農地帯である風蓮湖全流域には、6万4千頭近くの乳牛が飼育されており、河川水質には、その影響が反映されていた。特に、河川の硝酸態窒素、カルシウムイオン及び重炭酸イオン濃度は、その流域の飼育牛密度と明瞭な正の相関が認められた。また、降雨イベント時には、懸濁物質、溶存有機炭素、溶存有機態及びアンモニア態窒素、リン酸態リン、カリウムイオンの河川中濃度が増加し、それらは、全て、牛の糞尿に含まれる成分と同様であった。

**Key Words** : Stream chemistry, cattle, nitrate, bicarbonate ion, calcium ion, rain event, Lake Fuhren

### 1. はじめに

風蓮湖は、北海道東部に位置する、湖面積56.38km<sup>2</sup>、最大水深11.0m、平均水深1.0mの浅い汽水湖である。風蓮湖では、様々な塩分環境が出現し、多種多様な魚介類が生息しているため、昔からシジミ、アサリ、チカ、コマイ、カレイなどを中心とした漁業が営まれている。また、湖を含む付近一帯は、野付風蓮道立自然公園内にあり、湖岸や流入河川の下流部は湿地帯で覆われており、タンチョウの営巣地になっているなど自然環境的にも重要な地域である<sup>1)</sup>。

風蓮湖の流域は広大であり、なおかつ、自衛隊矢臼別演習場以外のほとんど流域で、乳牛飼育による酪農が営まれており、それ以外の農業形態はほとんど見られない。本流域は、1980年代前半頃に、急速に牧草地面積が増加し、1990年代前半には、ほぼ現在と同様なレベルまで酪農開発が進んだ<sup>2)</sup>。

一方、風蓮湖内では、1971年以降1988年まで、平均して毎年100トン以上のシジミの漁獲があったが、1989年以降、急速に減少した。現在では、その漁獲の回復兆候が見られない状況にあり、関係機関によって、「風蓮湖漁場環境改善検討会議」が設置されている<sup>3)</sup>。このシジミ漁獲の激減と、流域酪農地増加の時期がリンクしており、その環境影響が懸念されている<sup>2)</sup>。

風蓮湖に流入してくる河川は、その酪農土地利用影響を受けており、乳牛糞尿に由来する栄養塩負荷や、降雨時の牧場土壌の流出にともなう懸濁物質の負荷等が、風蓮湖の環境に影響を及ぼしていると思われる。特に、牛糞由来成分を含む有機懸濁物の湖底や河口底泥への堆積は、底泥の嫌気化を促し、環境を悪化させると推察される。

北海道環境科学研究センター<sup>4)</sup>は、風蓮湖と流域が隣接している塘路湖において、2000～2002年度に詳細調査をおこなっており、炭素及び窒素安定同位体比 ( $\delta^{13}\text{C}$ 及び $\delta^{15}\text{N}$ ) の解析から、流域で酪農が盛んな河川では、降雨流出による河川の懸濁物濃度増加時において、牛糞に由来する牧場土壌の割合が増加していることを明らかにした。また、(株)北海道栽培漁業振興公社によると、ほとんどが森林である地域を流域にもつオモシロンベツ川の塘路湖流入口河床に比較して、広大な酪農地域を流域にもつアレキナイ川のその河床には、ワカサギの天然産卵床があまりみられなく<sup>5)</sup>、環境科学研究センターらは、そのアレキナイ川河口の河床には、炭素及び窒素安定同位体比 ( $\delta^{13}\text{C}$ 及び $\delta^{15}\text{N}$ ) の解析から、牧場土壌が堆積していることを明らかにした。これらのことは、降雨時に、牛糞に由来する成分を含む牧場土壌が河川に流出し、湖沼流入口付近に堆積し、多かれ少なかれ湖沼や河口の底泥環境に悪影響を及ぼすことを示している。

我々は、風蓮湖の環境保全対策を行うためには、その流域河川の水質科学的特徴を把握する必要があると認識し、風蓮湖流域の土地利用と河川水質の関連性を把握すべく、1998年から1999年度において、風蓮湖流域全体の牛飼育頭数把握を中心とした流域土地利用解析を行い、同時に、河川のおもな地点において主要イオン類、有機懸濁物量、栄養塩類などの水質調査を実施した(風蓮湖流域対策基礎調査)。さらに、その5年後の2004年～2005年度には、流域の飼育牛頭数を再度調査し、補足的な水質調査を実施した(風蓮湖流域追補調査)。

2004年11月から、「家畜排泄物の管理の適正化及び利用促進に関する法律」が施行されている。現在では、以前よ

りは家畜糞尿管理が適切に行われつつあり、降雨時において、糞尿に由来する成分が流出しにくい環境になってきていると推察される。

一方で、地球レベルの環境変動の影響も、今後、風蓮湖やその流域環境に反映されてくるものと思われる。近年は、温暖化の兆候が顕著化し、冬期においても、暖かな日が増加し、雨による流出がおこりやすくなっている。流域の物質動態を的確に把握し、未来環境をできるだけ正確に推定していくためには、世代を超えた長期スパンでのモニタリングが必要であり、過去から現在のデータを整理し、後生に残すことは、極めて重要である。

本報告では、今後のモニタリング調査の参考になるように、1998～1999年と2004～2005年の両調査結果を、実測データと共に記すことを基本とし、風蓮湖流域の水質環境について水質化学的特性を考慮しながら考察を行い、風蓮湖への環境影響についてまとめた。

## 2. 調査地域の概要と調査方法

### 2.1 調査地域の概要

本調査地域の1995～2004年10年間の平均の年降水量と年平均気温は、それぞれ1135mmと6.2℃である<sup>1)</sup>。この地域は、夏期は日照時間が少なく気温も低く、冬期は雪が少なく晴天が多いものの寒さが厳しく真冬日も多数出現する。そのため、本地域では乳牛飼育による酪農業が非常に盛んであり、他の農業形態はほとんどみられない。

風蓮湖には、そのような環境を呈した流域から、風蓮川、別当賀川、ヤウシュベツ川、ポンヤウシュベツ川に代表される大小様々な河川が流入している。本報告における、流域土地利用解析および水質調査の地点に関して、位置を図1に、地点の詳細について表1に示した。別海町泉川の牧草地内に源を有する、風蓮湖の最大流入河川・風蓮川には、本流8箇所、支流16箇所に地点を設けた。他の流入河川である別当賀川、ヤウシュベツ川及びポンヤウシュベツ川には、それぞれ3、3及び1箇所の地点を設けた。ところで、西フッポウシ川の地点「X-1」は、風蓮湖流域河川では無いが、その流域に農業活動が無いことと、風蓮湖流域に隣接しているといった理由で比較のために地点を設けた。

### 2.2 乳牛飼育頭数の解析

流域土地利用解析調査に関して、本流域はほとんどが酪農による土地利用開発であるから、各地点別の流域飼育牛頭数の把握が重要と考えた。そこで、まず、風蓮湖全体の流域界を、国土地理院発行の2.5万分の1地形図から読み取った。次に、主な流入河川河口と湖への直接流入域（隣り合った流入河川の河口間）の流域に分けるため、それらの流域界を同様に読み取った。さらに、全調査地点におけ

る流域界も読み取った。地形図上に分割されたそれらの小流域の形状を、それぞれスキャナー付きパソコンで読み取り、各小流域の面積を算出した。

また、1998年と2004年に、風蓮湖全流域の全酪農家の飼育牛頭数を把握した。それら酪農家全てにおいて、それらの位置を上述した各地点の小流域に分割された地図上に落とし、それら小流域毎に飼育している牛の頭数を積算して求めた。なお、各小流域の分水嶺に農家が位置している場合、その農家の飼育牛頭数を該当する複数の小流域に分割して積算したため、各地点の牛飼育頭数には端数がありうる。

### 2.3 水質調査の概要

水質調査は、1998～99年に詳細に行われ、2005年には追跡的に1回のみ行われた。以下に、それらの調査について概要を述べる。

#### I 降雨時調査

降雨時流量ピークと年間流量変動を把握するために、上流部に酪農地帯が密集する風蓮川・上風連橋「F-3」において、1998年10月18日から水位計を設置し、1年間水位のデータを10分間隔で記録した。流量実測値とキャリブレーションを行い、その10分間隔の水位データから、10分間隔の流量値を算出した。また、降雨イベントにおける水質変遷を把握するために、1998年10月、11月、1999年9月の3回、連続サンプリングを行った（それぞれ、イベント1、イベント2、イベント3とする）。

表1 調査地点位置

地点名	河川名	橋名	緯度[N度 分]	経度[E度 分]	幹線道路名
F-1	風蓮川	(東一号)	N43 25.053	E144 40.579	
F-2	風蓮川	新富橋	N43 20.492	E144 48.210	国道272号
C-1	中風蓮川	第一号橋	N43 22.320	E144 42.549	
C-2	中風蓮川	新富橋	N43 20.386	E144 45.903	
C-3	中風蓮川	中風蓮橋	N43 20.179	E144 47.735	国道272号
W-1	西風蓮川	泉川橋	N43 21.286	E144 41.914	道道830号
W-2	西風蓮川	西風蓮橋	N43 19.437	E144 46.642	国道272号
F-3	風蓮川	上風連橋	N43 19.159	E144 50.573	
D-1	第29風蓮川		N43 18.784	E144 51.233	
F-4	風蓮川	上風連橋	N43 16.565	E145 01.903	道道928号
K-1	熊川	熊橋	N43 16.079	E145 01.729	道道928号
F-5	風蓮川	泉橋	N43 14.815	E145 04.938	道道813号
N-1	ノホリベツ川	福島橋	N43 06.996	E145 00.982	
O-1	オウソベツ川	開成橋	N43 08.807	E145 00.601	道道807号
M-1	丸佐川	円朱別橋	N43 11.713	E145 00.876	
N-2	ノホリベツ川	丸佐橋	N43 11.889	E145 01.768	
S-1	三郎川	三郎川橋	N43 13.797	E144 59.463	道道813号
S-2	三郎川	宝橋	N43 13.108	E145 01.684	
F-6	風蓮川	風林橋	N43 14.396	E145 04.714	道道123号
F-7	風蓮川	(姉別北部)	N43 15.470	E145 10.529	
A-1	姉別川	泉橋	N43 10.837	E145 03.553	道道123号
A-2	姉別川	姉別北橋	N43 13.767	E145 10.702	
G-1	神風蓮川	徳せん橋	N43 16.558	E145 06.444	
F-8	風蓮川	風蓮橋	N43 16.617	E145 13.726	国道243号
B-1	別当賀川	姉別橋	N43 11.238	E145 11.673	
B-2	別当賀川	東厚床橋	N43 13.654	E145 16.080	道道1127号
B-3	別当賀川	別当賀橋	N43 15.408	E145 24.258	国道44号
Y-1	ヤウシュベツ川	矢白別七渡橋	N43 19.138	E145 01.930	道道928号
Y-2	ヤウシュベツ川	矢白別橋	N43 21.095	E145 09.475	国道243号
Y-3	ヤウシュベツ川	万年橋	N43 20.695	E145 12.887	国道244号
P-1	ポンヤウシュベツ川	ホン川橋	N43 21.880	E145 13.184	国道244号
X-1	西フッポウシ川	西フッポウシ橋	N43 17.824	E144 43.518	国道272号

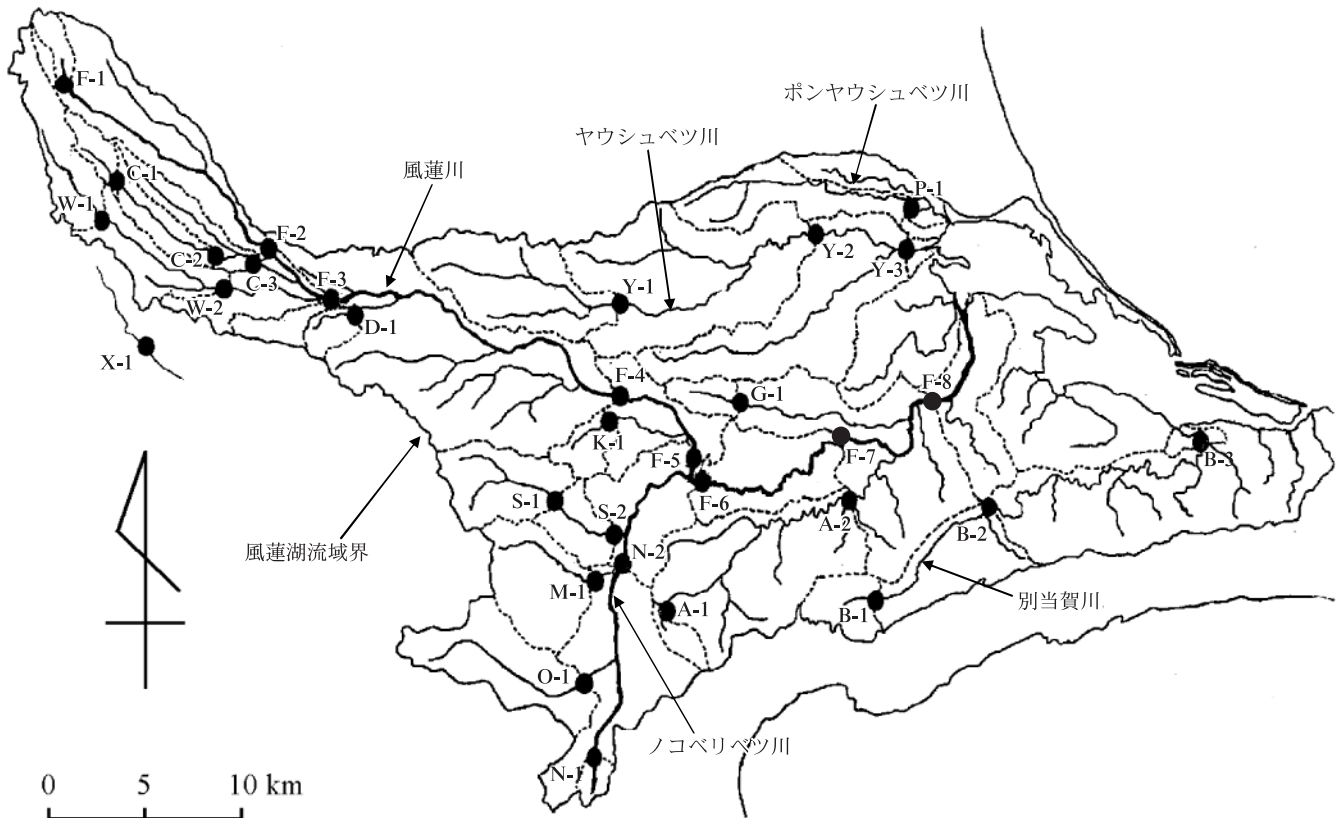


図1 調査地点図

(点線は、小流域界を示す。)

## II 風蓮川流下過程に伴う水質変遷調査

風蓮湖流入河川の内最大河川である、風蓮川において、上流部から下流部までの水質変遷を把握するために、本流7地点で水質調査を実施した。調査は1998年5月から10月までに4回実施した。

## III 冬期調査

流域が雪氷に覆われている冬期の河川水質を把握するために、1999年1月と2月には、風蓮川の一部地点にて、3月には、風蓮川本流の一部地点の他、風蓮湖流域のその他の小河川、及び近郊小河川にて、調査を実施した。

## IV 風蓮湖流入負荷量調査

風蓮湖への栄養塩類の負荷量を把握するために、主な流入河川4本における下流地点において、調査を実施した。調査は、1999年5月から11月まで7回実施した。

## V 飼育牛密度と河川水質の関連説明調査

風蓮湖流域および近郊の比較的小さな流域をもつ河川地点にて、それぞれの流域の牛密度と河川水質の関係を把握するために、調査を行った。調査は、1999年5月から10月まで4回実施した。

## VI 2005年追補調査

1998年～1999年時と比較して、水質が変化しているかどうか、溶存窒素のみを対象にして、夏の晴天時に1回行った。

### 2.4 水質調査の方法

採水は、ステンレス採水缶を用いて行った。採水後、直ちに、水温とpHを測定した。採水直後、一部試料は、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、濾液試料とフィルター試料に分別した。未濾過試料(原水試料)、濾液試料は冷蔵環境にて、フィルター試料は凍結環境にて持ち帰り、直ちに分析を行った。

水質分析は、1998-99年調査においては、溶存有機態炭素(DOC)、溶存無機態窒素類及びリン( $\text{NO}_3\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$ ,  $\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{PO}_4\text{-P}$ )、溶存態全窒素及びリン(DN, DP)、浮遊懸濁物質(SS)、懸濁態C、N、P(PC, PN, PP)、主要アニオン( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ )、主要カチオン( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ )、溶存性全鉄(D-Fe)について行った。2005年調査においては、溶存無機態窒素類のみを行った。DOC濃度は、濾液試料を用いて、島津製作所製TOC-5000にて、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ の各濃度は、Bran+Luebbe製AACS IIにて定量した。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、

NO<sub>3</sub>-N濃度を定量して求めた。同様に、DP濃度は、濾液試料を過硫酸カリウム分解の後、PO<sub>4</sub>-Pを定量して求めた。SSは、フィルターのろ過処理前後の乾燥重量を測定して、その差から求めた。PC及びPNは、ヤナコ製CHNコーダーMT-5型にて、フィルター試料を用いて分析を行った。PPは、フィルター試料を過硫酸カリウム分解法にて分解の後、PO<sub>4</sub>-Pを定量して求めた。TN及びTPは、溶存態と懸濁態の和として算出した (TN=DN+PN、TP=DP+PP)。一部、溶存態と懸濁態の双方あるいは一方が欠測の試料があるが、その場合は、未濾過試料(原水試料)を使用して、DN及びDPと同様な方法にて定量し、TN及びTPを直接分析した。

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>は、濾液試料を用いて、pH4.8アルカリ度を定量し、中性付近では、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度とアルカリ度は、ほぼ同値であることから<sup>6)</sup>、その値をそのまま適用した。Cl<sup>-</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は濾液試料を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種とD-Feは、原子吸光光度法(Varian SpectrAA 220FS)にて分析した。また、2005年においては、風蓮川地点「F-1」のみ、DNの窒素安定同位体比(δ<sup>15</sup>N)の測定を、(株)昭光通商に分析して頂いた。

### 3. 結果

#### 3.1 飼育牛密度

風蓮湖流域全体における、主要な4本の流入河川(風蓮川、別当賀川、ヤウシュベツ川、ポンヤウシュベツ川)の河口からと、それら河口間の直接流入域における、集水域面積、1998年及び2004年の飼育牛頭数、1998年及び2004年

の飼育牛密度、そして1998年から2004年にかけての飼育牛密度の増加割合について表2に示した。風蓮湖の湖面を除く全流域面積は、998.45km<sup>2</sup>であり、1998年当時63110頭の牛が飼育されていた。

表3には、表2と同様に、各地点別について示した。流域の飼育牛密度が最も大きな地域は、風蓮川本流の「F-3」より上流部と、風蓮川支流ノコベリベツ川のさらなる支流丸佐川「M-1」とオラウンベツ川「O-1」である。一方で、風蓮川支流の姉別川上流部「A-1」、熊川上流部「K-1」、ノコベリベツ川支流の三郎川上流部「S-1」で、その密度は小さかった。第29風蓮川「D-1」と比較河川西フッボウシ川上流部「X-1」は、流域に農業活動が無く、その密度は0である。飼育牛密度の1998年から2004年における増加率に関して、近年増加傾向にあるのは、風蓮川本流の「F-3」より上流部(特に中風蓮川流域)や支流ノコベリベツ川で大きい。その影響で、風蓮川全体としても、飼育牛密度は増加傾向である。一方で、別当賀川やポンヤウシュベツ川流域においては、飼育牛密度は減少傾向である。風蓮湖全体としては、近年は、わずかに(1.4%)増加傾向を示すが、ほとんど変わっていない。

#### 3.2 水質調査結果

図2に、風蓮川「F-3」における、10分間隔の1988年10月18日17時から1999年10月18日17時までの、流量変動について示し、図3に、同期間を網羅する1998年10月から翌年10月末までの、アメダス「計根別」による、日降水量と日平均気温について示した<sup>7)</sup>。

表2 風蓮湖流域の各地域における流域面積、飼育牛頭数、飼育牛密度一覧

流入河川名 (または 直接流入区間名)	流域面積 [km <sup>2</sup> ] A	全流域飼育牛頭数		全流域飼育牛密度		密度増加率 (負値は減少) [%] (D <sub>2004</sub> -D <sub>1998</sub> )/D <sub>1998</sub> × 100
		1998年 [頭] N <sub>1998</sub>	2004年 [頭] N <sub>2004</sub>	1998年 [頭/km <sup>2</sup> ] D <sub>1998</sub> = N <sub>1998</sub> /A	2004年 [頭/km <sup>2</sup> ] D <sub>2004</sub> = N <sub>2004</sub> /A	
風蓮湖口-ポンヤウシュベツ川河口 間	10.37	0.00	0.00	0.0	0.0	
ポンヤウシュベツ川 河口より	35.01	2651.50	2378.00	75.7	67.9	-10.3
ポンヤウシュベツ川河口-ヤウシュベツ川河口 間	2.37	0.00	0.00	0.0	0.0	
ヤウシュベツ川 河口より	158.83	12601.67	12802.00	79.3	80.6	1.6
ヤウシュベツ川河口-風蓮川河口 間	29.91	1477.17	1328.50	49.4	44.4	-10.1
風蓮川 河口より	595.60	39825.67	41185.50	66.9	69.1	3.4
風蓮川河口-別当賀川河口 間	44.62	1658.17	1807.50	37.2	40.5	9.0
別当賀川 河口より	96.22	4487.00	4109.50	46.6	42.7	-8.4
別当賀川河口-風蓮湖口 間	25.52	411.50	367.50	16.1	14.4	-10.7
<b>風蓮湖全体</b>	<b>998.45</b>	<b>63112.67</b>	<b>63978.50</b>	<b>63.2</b>	<b>64.1</b>	<b>1.4</b>

表3 風蓮湖流域の各調査地点における流域面積、飼育牛頭数、飼育牛密度一覧

地点名	流域面積 [km <sup>2</sup> ] A	全流域飼育牛頭数		全流域飼育牛密度		密度増加率 (負値は減少) [%] (D <sub>2004</sub> -D <sub>1998</sub> )/D <sub>1998</sub> × 100
		1998年 [頭] N <sub>1998</sub>	2004年 [頭] N <sub>2004</sub>	1998年 [頭/km <sup>2</sup> ] D <sub>1998</sub> = N <sub>1998</sub> /A	2004年 [頭/km <sup>2</sup> ] D <sub>2004</sub> = N <sub>2004</sub> /A	
F-1	3.20	432.00	496.00	135.0	155.0	14.8
F-2	41.14	5235.17	5072.17	127.3	123.3	-3.1
C-1	6.45	1239.17	2038.00	192.1	316.0	64.5
C-2	14.60	1647.67	2360.00	112.9	161.6	43.2
C-3	26.29	2499.00	3033.83	95.1	115.4	21.4
W-1	16.90	1835.17	2102.50	108.6	124.4	14.6
W-2	37.07	2671.33	2667.50	72.1	72.0	-0.1
F-3	125.64	11569.50	11439.00	92.1	91.0	-1.1
D-1	3.89	0.00	0.00	0.0	0.0	
F-4	224.74	13017.50	12785.00	57.9	56.9	-1.8
K-1	8.21	203.00	125.00	24.7	15.2	-38.4
F-5	253.47	14783.00	14613.50	58.3	57.7	-1.1
N-1	8.23	138.00	443.00	16.8	53.8	221.0
O-1	32.44	3387.50	3236.00	104.4	99.8	-4.5
M-1	25.27	3147.00	3557.00	124.5	140.8	13.0
N-2	98.19	9972.50	10635.00	101.6	108.3	6.6
S-1	20.52	492.50	620.00	24.0	30.2	25.9
S-2	29.96	1577.50	1752.00	52.7	58.5	11.1
F-6	408.30	28661.00	29263.00	70.2	71.7	2.1
F-7	435.36	30658.00	31201.00	70.4	71.7	1.8
A-1	8.92	96.00	25.00	10.8	2.8	-74.0
A-2	68.41	4528.50	5404.50	66.2	79.0	19.3
G-1	6.30	521.50	428.50	82.8	68.0	-17.8
F-8	572.36	39260.00	40625.50	68.6	71.0	3.5
B-1	9.92	828.50	811.00	83.5	81.8	-2.1
B-2	36.11	2120.00	2026.00	58.7	56.1	-4.4
B-3	93.08	4415.00	4109.50	47.4	44.2	-6.9
Y-1	37.44	2301.50	2209.00	61.5	59.0	-4.0
Y-2	105.10	7156.50	7643.00	68.1	72.7	6.8
Y-3	157.31	12601.67	12802.00	80.1	81.4	1.6
P-1	23.30	1582.50	1275.50	67.9	54.7	-19.4
X-1	8.70	0.00	0.00	0.0	0.0	

流量測定開始は、洪水時であり総降雨量70mm程度を記録していた。日平均気温が氷点下になる12月から3月までの期間は、ほとんどの降水が雪であり、河川流量も低い値で推移する。1/26は、気温がプラスになり、1月では珍しく雨が降り、流量が一時的に増加しており、この時、調査Ⅲの冬期調査の一つを実施している。その後、3月は、流量がさらに減少していた。3月の気象状況は、時折降水量が多くなるときがあったが、いずれも日平均気温が氷点下の雪であった。日平均気温がプラスになり始める4月中旬から風蓮川の流量が断続的に増加し、融雪の影響と考えられた。観測期間中、最も流量が大きくなったのは、5/5夜から翌日未明にかけてであり、総降水量が90mm程度の豪雨の影響を受けていたものと考えられた。

図4に、調査Ⅰの3回の降雨時イベントにおける、時間降雨量の推移と流量変動及びサンプリング期間について示した。イベント1は、大きな降雨イベントであったが、サンプリングはピークを逃している。しかし、流量の大きな時の水質を大まかに把握することができた。

表4に、各イベントの水質調査結果を示し、図5に、流量の他、特徴的な傾向を示す、懸濁態窒素とリン、各種溶存態窒素、各種溶存態リン、炭素換算してあるHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>とDOC、Cl<sup>-</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、主要カチオン4種について、濃度を示した。降雨時の河川流量増加に伴って、濃度が明らかに増加する成分は、懸濁態成分、溶存態窒素の中のDONとNH<sub>4</sub>-N、PO<sub>4</sub>-P、DOC、K<sup>+</sup>であった。一方、濃度が明らかに減少するのは、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>とK<sup>+</sup>以外のカチオンである。NO<sub>3</sub>-Nは流量増加に伴って、多少濃度低下をする傾向も見られるが、あまり濃度変動しない成分と言える。

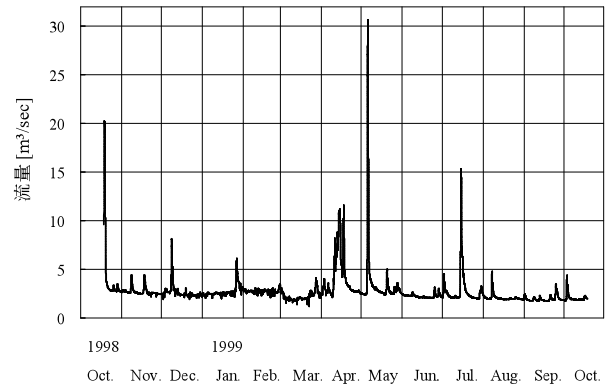


図2 上風連橋「F-3」における年間流量変動  
(1998年10月18日17:00～1999年10月18日17:00)

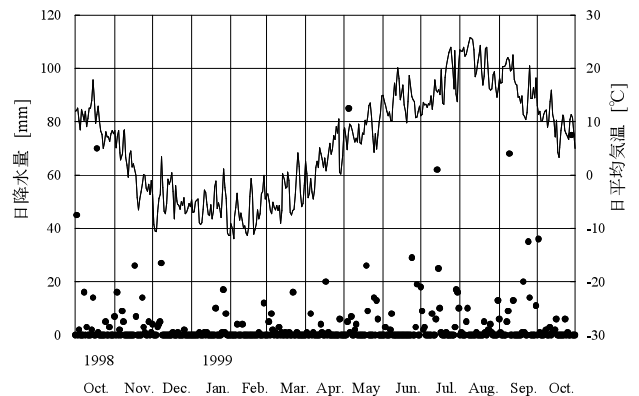
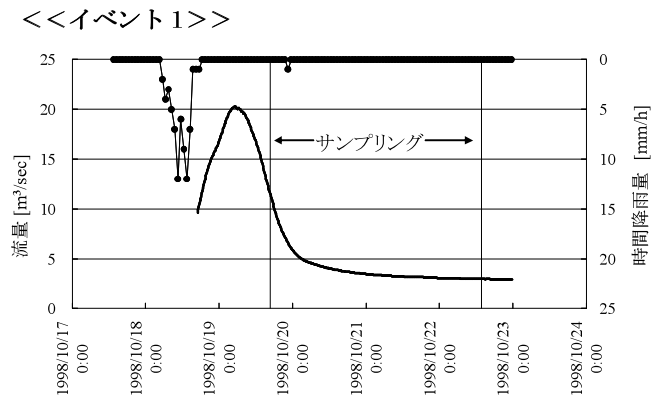


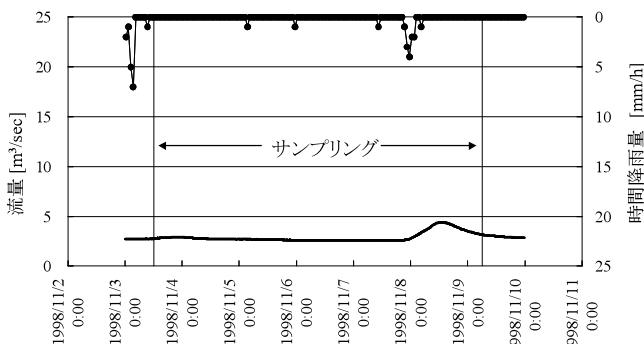
図3 アメダス「計根別」における日降水量と日平均気温  
(● 日降水量、— 日平均気温)

図4 降雨時各調査における時間降雨量の変動と流量応答、並びにサンプリング期間  
(● 時間降雨量、— 流量)

<<イベント1>>



<<イベント2>>



<<イベント3>>

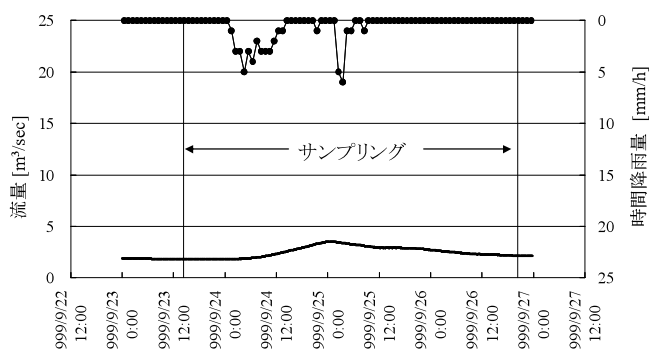


表4 (1) 降雨時調査 (1998~1999年) における水質測定結果

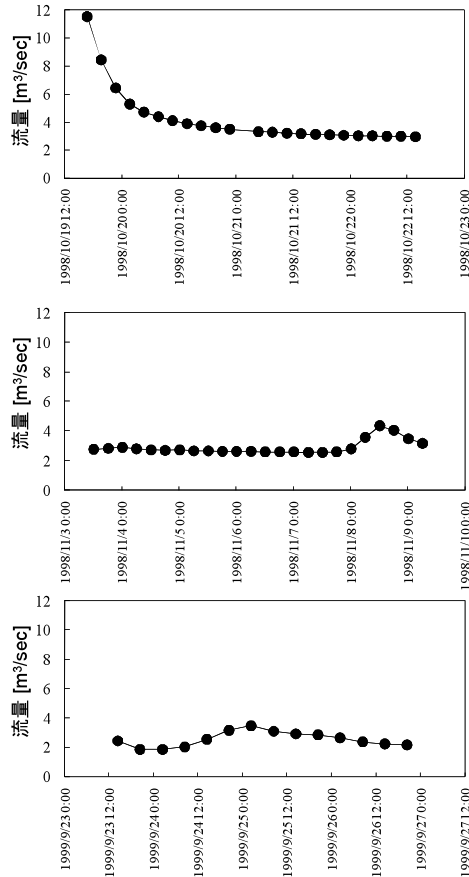
地点名	河川名	橋名	調査日	時刻	流量 m <sup>3</sup> /sec	pH	SS mg/L	DOC mg-C/L	PC mg-C/L	NO <sub>3</sub> -N mg-N/L	NO <sub>2</sub> -N mg-N/L	NH <sub>4</sub> -N mg-N/L	DN mg-N/L	PN mg-N/L	TN mg-N/L
F-3	風蓮川	上風蓮橋	1998/10/19	16:40	1.15E+01	6.9	116	7.4	6.25	0.59	0.024	0.12	1.24	0.70	1.94
			1998/10/19	19:40	8.47E+00	6.9	76	6.4	4.39	0.60	0.015	0.11	1.16	0.52	1.68
			1998/10/19	22:40	6.47E+00	7.1	59	5.5	4.08	0.61	0.016	0.08	1.12	0.44	1.56
			1998/10/20	1:40	5.30E+00	7.1	68	5.2	3.64	0.65	0.016	0.06	1.08	0.40	1.48
			1998/10/20	4:40	4.72E+00	7.2	49	4.5	2.51	0.66	0.015	0.06	1.04	0.31	1.35
			1998/10/20	7:40	4.40E+00	7.2	39	4.0	1.99	0.68	0.013	0.03	1.08	0.27	1.35
			1998/10/20	10:40	4.13E+00	7.4	30	3.8	1.89	0.70	0.014	0.03	1.04	0.17	1.21
			1998/10/20	13:40	3.92E+00	7.4	28	3.6	1.40	0.71	0.011	0.02	1.00	0.18	1.18
			1998/10/20	16:40	3.75E+00	7.4	26	3.5	1.50	0.72	0.010	0.02	1.00	0.15	1.15
			1998/10/20	19:40	3.62E+00	7.5	26	3.3	1.51	0.72	0.009	0.02	1.04	0.16	1.20
			1998/10/20	22:40	3.51E+00	7.4	21	3.2	1.09	0.73	0.009	0.02	1.00	0.15	1.15
			1998/10/21	4:40	3.35E+00	7.5	18	3.1	0.98	0.74	0.009	0.01	1.04	0.11	1.15
			1998/10/21	7:40	3.28E+00	7.4	16	3.0	0.96	0.73	0.010	0.01	1.04	0.11	1.15
			1998/10/21	10:40	3.24E+00	7.5	16	3.0	0.85	0.74	0.008	0.01	1.04	0.11	1.15
			1998/10/21	13:40	3.19E+00	7.5	14	2.9	0.85	0.73	0.007	0.01	1.00	0.09	1.09
			1998/10/21	16:40	3.17E+00	7.5	15	2.8	0.80	0.74	0.007	0.01	1.00	0.08	1.08
			1998/10/21	19:40	3.13E+00	7.5	16	2.8	0.85	0.74	0.005	0.01	1.00	0.09	1.09
			1998/10/21	22:40	3.10E+00	7.5	13	2.8	0.83	0.75	0.005	0.01	1.00	0.08	1.08
			1998/10/22	1:40	3.06E+00	7.5	18	2.7	1.02	0.75	0.005	0.01	1.00	0.09	1.09
			1998/10/22	4:40	3.03E+00	7.5	18	2.6	0.83	0.75	0.005	0.01	0.96	0.10	1.06
1998/10/22	7:40	3.01E+00	7.8	15	2.7	0.86	0.75	0.004	0.01	1.04	0.10	1.14			
1998/10/22	10:40	2.99E+00	7.5	13	2.6	0.91	0.76	0.004	0.01	1.00	0.10	1.10			
1998/10/22	13:40	2.97E+00	7.6	12	2.6	0.56	0.77	0.004	0.01	1.00	0.09	1.09			
F-3	風蓮川	上風蓮橋	1998/11/3	12:10	2.77E+00	7.4	6	3.0	0.53	0.82	0.004	0.00	0.98	0.06	1.04
			1998/11/3	18:10	2.85E+00	7.5	11	2.5	0.70	0.83	0.004	0.01	0.98	0.08	1.06
			1998/11/4	0:10	2.90E+00	7.4	15	2.5	0.91	0.83	0.004	0.01	0.98	0.09	1.07
			1998/11/4	6:10	2.80E+00	7.5	12	2.5	0.85	0.79	0.004	0.01	0.96	0.09	1.05
			1998/11/4	12:10	2.74E+00	7.5	8	2.8	0.62	0.81	0.003	0.00	0.99	0.08	1.07
			1998/11/4	18:10	2.71E+00	7.5	8	2.6	0.60	0.78	0.004	0.00	0.96	0.06	1.02
			1998/11/5	0:10	2.72E+00	7.5	9	2.5	0.68	0.79	0.004	0.00	0.95	0.08	1.03
			1998/11/5	6:10	2.68E+00	7.5	9	2.4	0.61	0.83	0.004	0.01	0.99	0.07	1.06
			1998/11/5	12:10	2.66E+00	7.5	8	2.2	0.57	0.83	0.004	0.00	0.96	0.06	1.01
			1998/11/5	18:10	2.64E+00	7.5	8	2.3	0.56	0.83	0.003	0.01	0.99	0.07	1.05
			1998/11/6	0:10	2.62E+00	7.5	11	2.2	0.74	0.83	0.003	0.01	0.99	0.08	1.06
			1998/11/6	6:10	2.62E+00	7.5	10	2.2	0.74	0.84	0.003	0.01	1.01	0.08	1.09
			1998/11/6	12:10	2.61E+00	7.5	8	2.2	0.57	0.86	0.003	0.00	1.04	0.07	1.11
			1998/11/6	18:10	2.62E+00	7.5	10	2.1	0.73	0.86	0.002	0.00	1.04	0.07	1.11
			1998/11/7	0:10	2.60E+00	7.4	10	2.1	0.71	0.85	0.002	0.01	1.00	0.07	1.07
			1998/11/7	6:10	2.58E+00	7.5	10	2.0	0.75	0.87	0.003	0.01	1.04	0.07	1.11
			1998/11/7	12:10	2.57E+00	7.5	7	2.0	0.51	0.85	0.003	0.00	0.99	0.06	1.05
			1998/11/7	18:10	2.59E+00	7.5	8	2.1	0.59	0.87	0.003	0.01	1.00	0.07	1.07
			1998/11/8	0:10	2.81E+00	7.5	28	2.2	1.28	0.83	0.002	0.01	0.94	0.14	1.08
			1998/11/8	6:10	3.59E+00	7.4	60	2.8	3.28	0.81	0.004	0.01	0.98	0.37	1.35
1998/11/8	12:10	4.38E+00	7.3	63	5.0	4.36	0.76	0.009	0.11	1.19	0.55	1.75			
1998/11/8	18:10	4.07E+00	7.4	39	4.9	2.74	0.86	0.009	0.04	1.21	0.32	1.54			
1998/11/9	0:10	3.50E+00	7.3	31	4.0	2.12	0.83	0.006	0.02	1.10	0.24	1.34			
1998/11/9	6:10	3.16E+00	7.4	23	3.8	1.51	0.86	0.006	0.02	1.15	0.28	1.43			
F-3	風蓮川	上風蓮橋	1999/9/23	14:20	2.44E+00		4		0.44	0.91	0.015	0.01	0.94	0.04	0.98
			1999/9/23	20:20	1.85E+00		3		0.36	0.89	0.000	0.00	0.94	0.02	0.96
			1999/9/24	2:20	1.85E+00		2		0.34	0.85	0.000	0.00	0.96	0.04	1.00
			1999/9/24	8:20	2.04E+00		7		0.61	0.78	0.000	0.00	0.86	0.05	0.91
			1999/9/24	14:20	2.55E+00		25		1.79	0.69	0.000	0.00	0.99	0.16	1.15
			1999/9/24	20:20	3.18E+00		72		4.24	0.94	0.000	0.00	1.11	0.44	1.56
			1999/9/25	2:20	3.46E+00		82		4.51	0.91	0.000	0.00	1.26	0.48	1.74
			1999/9/25	8:20	3.11E+00		46		3.40	0.80	0.076	0.08	1.15	0.41	1.56
			1999/9/25	14:20	2.91E+00		32		2.47	0.96	0.000	0.00	1.34	0.25	1.60
			1999/9/25	20:20	2.86E+00		25		1.88	0.84	0.005	0.01	1.19	0.19	1.38
			1999/9/26	2:20	2.63E+00		20		1.52	0.77	0.004	0.00	1.05	0.15	1.20
			1999/9/26	8:20	2.38E+00		16		1.24	0.70	0.003	0.00	1.11	0.11	1.23
			1999/9/26	14:20	2.25E+00		11		0.92	0.70	0.001	0.00	1.08	0.09	1.18
			1999/9/26	20:20	2.16E+00		10		0.83	0.70	0.000	0.00	1.00	0.07	1.07

橋名	調査日	時刻	PO <sub>4</sub> -P mg-P/L	DP mg-P/L	PP mg-P/L	TP mg-P/L	D-Fe mg-Fe/L	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> meq/L	Cl <sup>-</sup> meq/L	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> meq/L	Na <sup>+</sup> meq/L	K <sup>+</sup> meq/L	Ca <sup>2+</sup> meq/L	Mg <sup>2+</sup> meq/L
上風連橋	1998/10/19	16:40	0.065	0.117	0.243	0.360	0.04	0.385	0.132	0.038	0.161	0.098	0.275	0.083
	1998/10/19	19:40	0.082	0.099	0.149	0.248	0.15	0.427	0.136	0.039	0.177	0.098	0.296	0.095
	1998/10/19	22:40	0.067	0.080	0.136	0.216	0.32	0.462	0.140	0.041	0.209	0.096	0.337	0.101
	1998/10/20	1:40	0.061	0.063	0.111	0.174	0.08	0.505	0.145	0.042	0.214	0.091	0.345	0.109
	1998/10/20	4:40	0.054	0.061	0.098	0.159	0.08	0.546	0.150	0.043	0.229	0.083	0.354	0.114
	1998/10/20	7:40	0.050	0.052	0.072	0.124	0.08	0.579	0.150	0.042	0.243	0.079	0.386	0.120
	1998/10/20	10:40	0.044	0.049	0.061	0.110	0.01	0.605	0.154	0.043	0.270	0.078	0.407	0.127
	1998/10/20	13:40	0.046	0.053	0.054	0.107	0.10	0.622	0.156	0.043	0.289	0.078	0.419	0.130
	1998/10/20	16:40	0.040	0.045	0.047	0.092	0.04	0.642	0.158	0.044	0.268	0.077	0.424	0.135
	1998/10/20	19:40	0.040	0.052	0.036	0.088	0.10	0.661	0.159	0.043	0.275	0.073	0.433	0.130
	1998/10/20	22:40	0.042	0.046	0.043	0.089	0.08	0.659	0.159	0.043	0.274	0.072	0.442	0.137
	1998/10/21	4:40	0.037	0.042	0.037	0.079	0.08	0.675	0.164	0.043	0.283	0.069	0.474	0.140
	1998/10/21	7:40	0.034	0.043	0.028	0.071	0.17	0.678	0.165	0.044	0.280	0.066	0.474	0.141
	1998/10/21	10:40	0.032	0.047	0.031	0.078	0.06	0.694	0.166	0.044	0.292	0.069	0.463	0.140

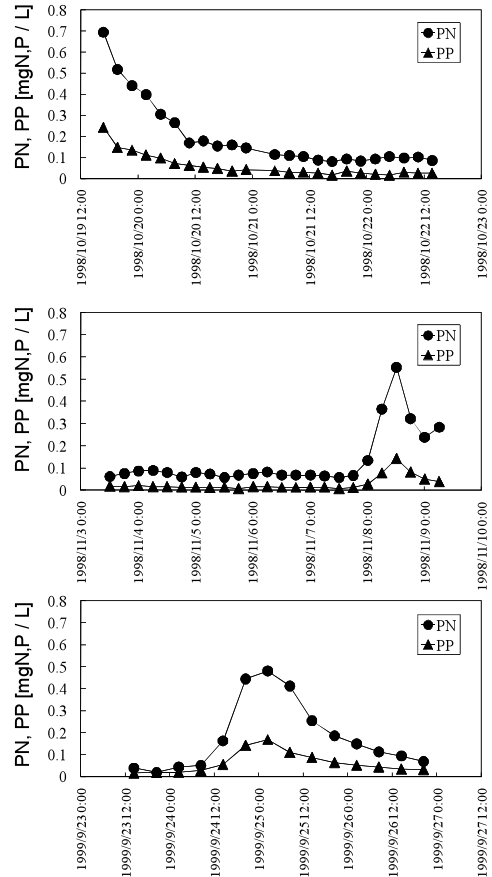
19



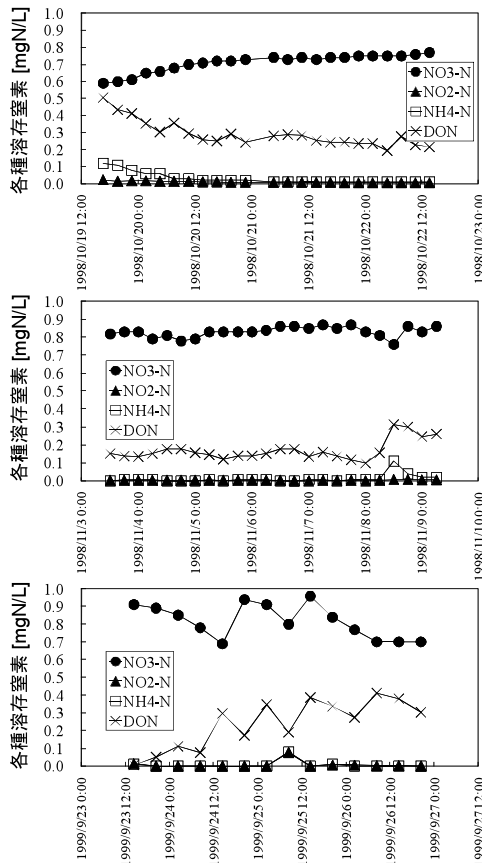
A) 流量



B) PN, PP



C) 各溶存態窒素



D) 各溶存態リン

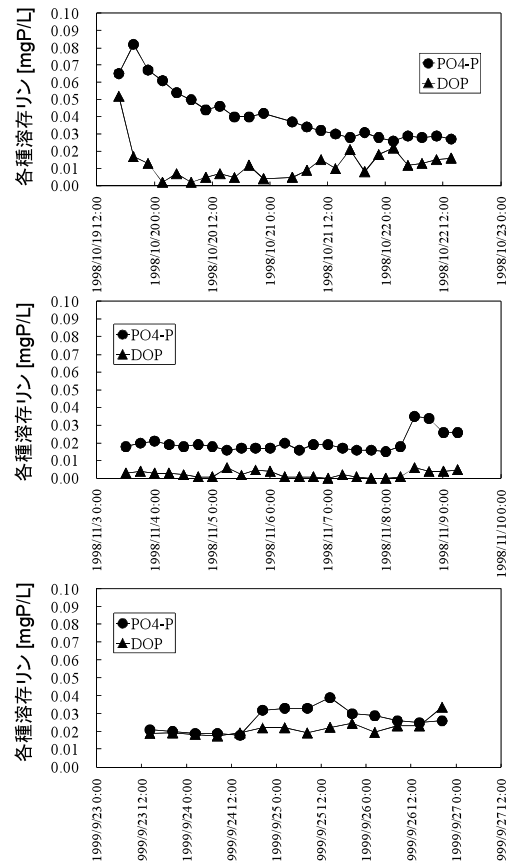
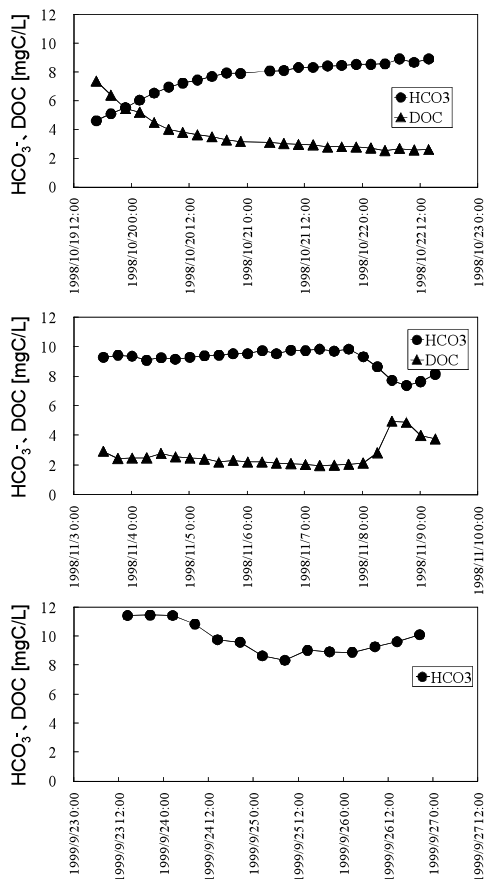
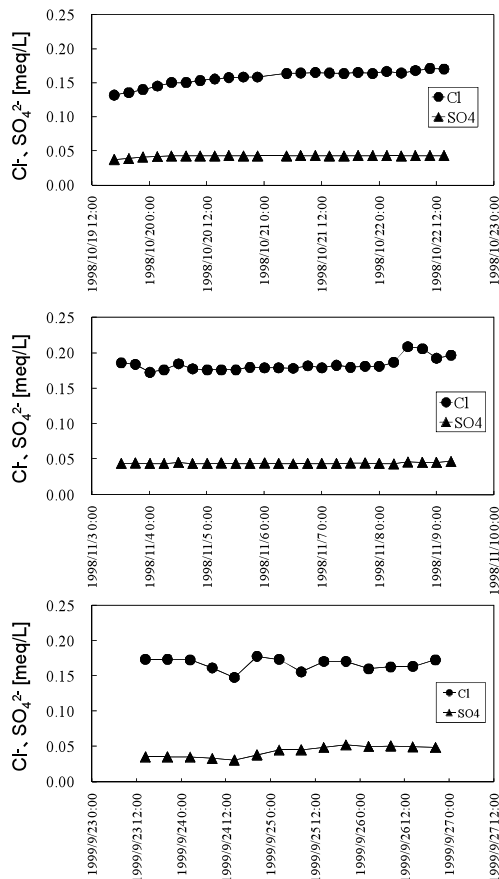


図5 (1) 3回の降雨イベント調査における流量と各水質濃度の変動

E) HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、DOC



F) Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>



G) Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>

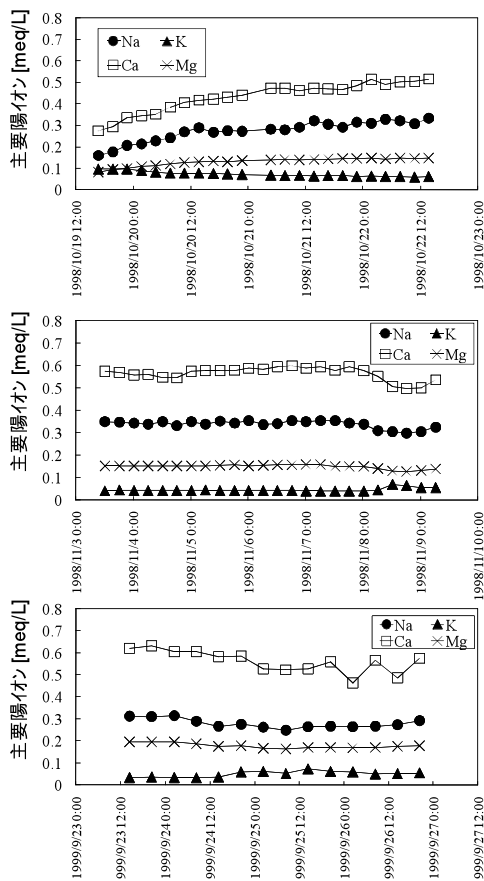


図5 (2) 3回の降雨イベント調査における各水質濃度の変動

1998年～1999年の調査Ⅱ～Ⅴの水質調査結果について、まとめて表5に示し、2005年の調査Ⅵの水質調査結果については、表6に示した。全調査で最も高濃度のTN濃度を示していたのは、風蓮川本流の最上流部である「F-1」であり、その大部分をNO<sub>3</sub>-Nで占めていた。2005年の調査においては、その「F-1」で、DNとしてのδ<sup>15</sup>N値を測定したが、7.9‰と高く、糞尿由来の起源と推察され<sup>8)</sup>、牛密度の高い流域土地利用の状況を反映していた。

また、NH<sub>4</sub>-Nに関して、ほとんどの地点で検出限界以下やそれに近い低濃度であったが、若干降雨影響があった1999年7/27-29と8/31-9/2で、濃度が上昇する傾向が見られた。また、地点的には、ノコベリベツ上流部の「N-1」で高濃度が検出されることが多く、この地点は他に比べてDOC濃度も高い傾向が見られた。この地点の上流部の特徴は、他の地点とは異なり、河川岸での草類や河畔林などの発達は少なく、河川は一部、牛も容易に入川できるな牧場中を貫流しており、このような環境が、「N-1」の水質に反映していると推察された。

図6に、調査IIにおける風蓮川本流の上流からの流下過程における、NO<sub>3</sub>-N、TN、PO<sub>4</sub>-P、TP濃度の推移について、各地点の流域飼育牛密度の遷移とともに示した。風蓮川最上流部で最も飼育牛密度が高く、以後矢別別演習場の存在のため、流下とともに徐々に低下していくが、ノコベリベツ川流入後の風林橋「F-6」にて、やや増加し、その後は、同様な密度で推移している。それに対応するように、NO<sub>3</sub>-NやTNは、濃度推移していた。風蓮川本流での、無機態窒素の流下に伴う濃度低下については、過去にも報告例があるが<sup>9)</sup>、本調査によって、明らかに飼育牛密度の推移と関連づけすることができる。すなわち、河川のNO<sub>3</sub>-NやTN濃度は、流域の飼育牛密度で推定され得る。

TNは、懸濁物質がやや増加している10月で、他の調査に比べて濃度上昇があり、降雨に伴う濁りの影響を受けるものと推察されるが、NO<sub>3</sub>-N濃度に関しては、降雨影響はほとんど受けず、きれいに流域飼育牛密度と対応していた。一方、PO<sub>4</sub>-P濃度については、流下過程において顕著な特徴が見られない。TPについては、調査日による変動の影響が大きく、リンは懸濁物によって濃度が大きく影響を受けるためと思われた。

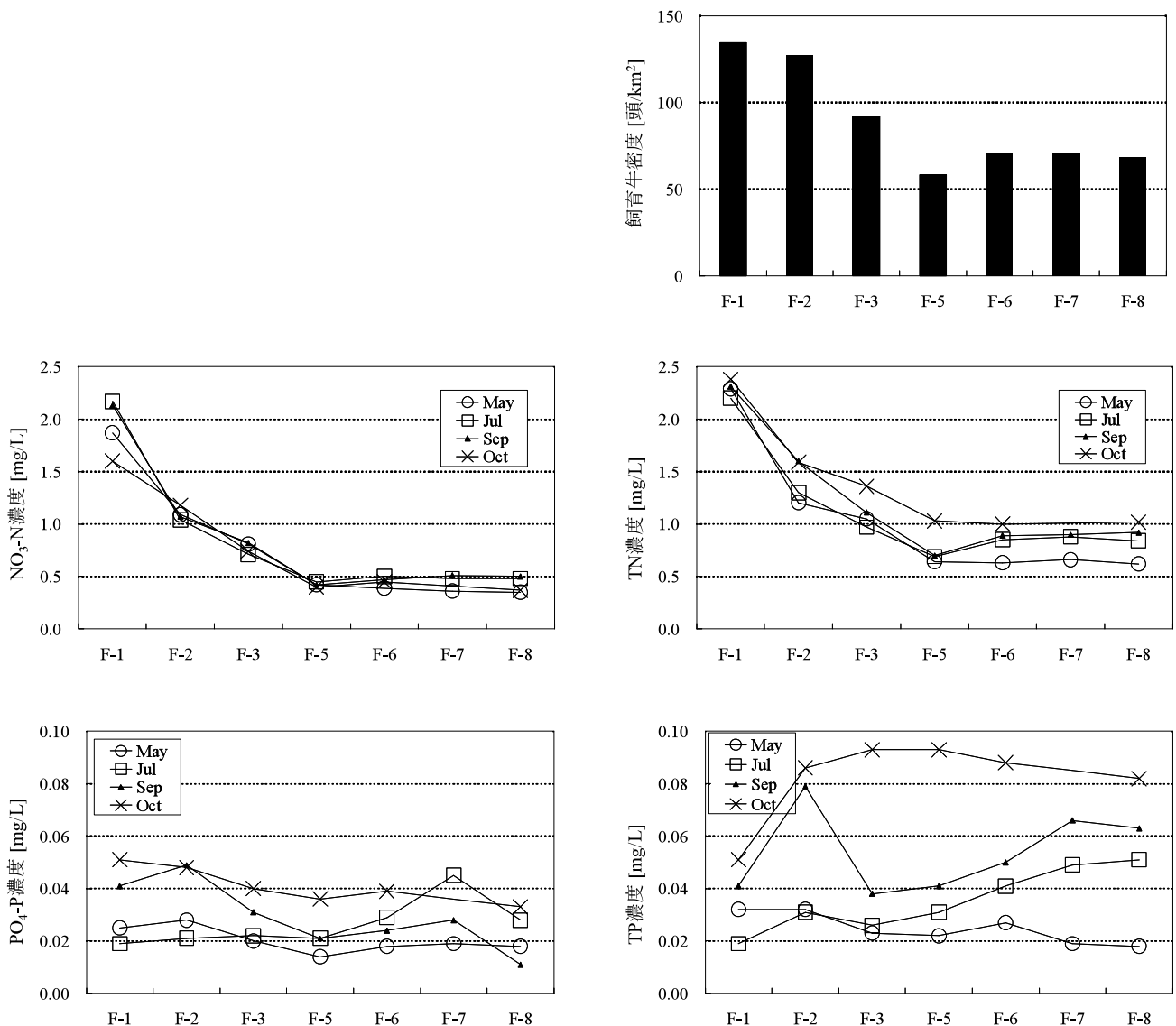


図6 1998年調査における、風蓮川本流流下過程の流域飼育牛密度、及びNO<sub>3</sub>-N、TN、PO<sub>4</sub>-P、TP濃度の推移







地点名	河川名	橋名	調査日	PO <sub>4</sub> -P mg-P/L	DP mg-P/L	PP mg-P/L	TP mg-P/L	D-Fe mg-Fe/L	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> meq/L	Cl <sup>-</sup> meq/L	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> meq/L	Na <sup>+</sup> meq/L	K <sup>+</sup> meq/L	Ca <sup>2+</sup> meq/L	Mg <sup>2+</sup> meq/L
F-8	風蓮川	風蓮橋	1999/5/18	0.021	0.021	0.018	0.039	0.47	0.721	0.195	0.067	0.313	0.049	0.439	0.288
B-3	別当賀川	別当賀橋	1999/5/19	0.022	0.022	0.030	0.052	0.20	0.991	15.9	1.52	13.3	0.338	1.01	5.69
Y-3	ヤウシュベツ川	万年橋	1999/5/19	0.016	0.017	0.043	0.060	0.24	0.844	99.9	8.43	83.1	2.04	3.58	22.4
P-1	ホンヤウシュベツ川	ホン川橋	1999/5/19	0.192	0.229	0.023	0.252	0.31	0.771	0.530	0.148	0.648	0.077	0.504	0.370
F-8	風蓮川	風蓮橋	1999/6/22	0.042	0.056	0.013	0.069	0.31		0.291	0.071	0.452	0.038	0.494	0.379
B-3	別当賀川	別当賀橋	1999/6/22	0.031	0.046	0.011	0.057	0.19		13.2	1.29	12.4	0.263	0.90	3.97
Y-3	ヤウシュベツ川	万年橋	1999/6/22	0.027	0.048	0.058	0.106	0.00		142.7	16.61	122.7	3.65	6.76	42.7
P-1	ホンヤウシュベツ川	ホン川橋	1999/6/22	0.193	0.213	0.039	0.252	0.26		0.496	0.210	0.770	0.066	0.599	0.379
F-1	風蓮川	(東一号)	1999/7/27	0.037	0.037	0.009	0.046	0.04	1.197	0.288	0.040	0.387	0.036	0.953	0.304
C-1	中風蓮川	第一号橋	1999/7/27	0.034	0.034	0.011	0.045	0.16	1.121	0.274	0.046	0.378	0.036	1.053	0.230
W-1	西風蓮川	泉川橋	1999/7/27	0.024	0.024	0.027	0.051	0.55	0.876	0.243	0.037	0.318	0.054	0.634	0.197
F-3	風蓮川	上風蓮橋	1999/7/27	0.036	0.036	0.015	0.051	0.47	0.885	0.178	0.033	0.309	0.041	0.569	0.189
D-1	第29風蓮川		1999/7/27	0.007	0.009	0.005	0.014	0.51	0.365	0.045	0.019	0.148	0.008	0.190	0.082
K-1	熊川	熊橋	1999/7/27	0.026	0.031	0.014	0.045	0.55	0.558	0.082	0.035	0.222	0.015	0.384	0.123
F-5	風蓮川	泉橋	1999/7/27	0.029	0.029	0.022	0.051	0.39	0.705	0.124	0.033	0.261	0.033	0.454	0.156
N-1	ノベリベツ川	福島橋	1999/7/29	0.016	0.049	0.061	0.110	0.71	0.321	0.195	0.056	0.235	0.069	0.269	0.148
O-1	オウウンベツ川	開成橋	1999/7/29	0.052	0.052	0.051	0.103	0.79	0.856	0.274	0.073	0.335	0.069	0.769	0.222
S-1	三郎川	三郎川橋	1999/7/29	0.068	0.080	0.233	0.313	0.55	0.399	0.144	0.062	0.183	0.059	0.334	0.140
F-6	風蓮川	風林橋	1999/7/27	0.041	0.041	0.022	0.063	0.59	0.817	0.175	0.065	0.335	0.041	0.584	0.189
A-1	姉別川	泉橋	1999/7/29	0.011	0.033	0.073	0.106	0.20	0.717	0.203	0.040	0.313	0.033	0.489	0.222
G-1	神風蓮川	徳せん橋	1999/7/27	0.040	0.041	0.012	0.053	0.43	0.750	0.206	0.083	0.318	0.036	0.474	0.206
B-1	別当賀川	姉別橋	1999/7/29	0.200	0.206	0.133	0.339	0.35	0.476	0.336	0.181	0.296	0.146	0.484	0.304
X-1	西ツホウシ川	西ツホウシ橋	1999/7/27	0.023	0.023	0.007	0.030	0.40	0.416	0.054	0.023	0.178	0.018	0.230	0.074
F-8	風蓮川	風蓮橋	1999/7/29	0.037	0.059	0.024	0.083	0.87	0.786	0.178	0.060	0.335	0.038	0.439	0.346
B-3	別当賀川	別当賀橋	1999/7/29	0.038	0.038	0.031	0.069	0.20	0.993	2.02	0.227	1.853	0.069	0.509	0.930
Y-3	ヤウシュベツ川	万年橋	1999/7/29	0.003	0.052	0.047	0.099	0.59	0.782	18.2	1.56	15.7	0.509	0.833	3.97
P-1	ホンヤウシュベツ川	ホン川橋	1999/7/29	0.126	0.170	0.069	0.239	0.55	0.760	0.265	0.123	0.535	0.069	0.429	0.296
F-1	風蓮川	(東一号)	1999/8/31	0.041	0.060	0.005	0.065	0.00	1.225	0.257	0.048	0.387	0.031	1.043	0.296
C-1	中風蓮川	第一号橋	1999/8/31	0.038	0.060	0.009	0.069	0.16	1.162	0.288	0.044	0.374	0.031	0.938	0.230
W-1	西風蓮川	泉川橋	1999/8/31	0.025	0.068	0.078	0.146	0.95	0.987	0.268	0.035	0.352	0.056	0.778	0.206
F-3	風蓮川	上風蓮橋	1999/8/31	0.036	0.061	0.009	0.070	0.39	0.955	0.186	0.033	0.313	0.041	0.674	0.197
D-1	第29風蓮川		1999/8/31	0.009	0.041	0.007	0.048	1.03	0.480	0.059	0.019	0.178	0.010	0.279	0.099
K-1	熊川	熊橋	1999/8/31	0.025	0.060	0.020	0.080	0.47	0.651	0.104	0.040	0.318	0.026	0.389	0.148
F-5	風蓮川	泉橋	1999/9/1	0.030	0.062	0.033	0.095	0.67	0.780	0.141	0.035	0.278	0.036	0.504	0.173
N-1	ノベリベツ川	福島橋	1999/9/1	0.000	0.259	0.359	0.618	2.42	1.844	0.872	0.246	0.700	0.652	0.818	0.634
O-1	オウウンベツ川	開成橋	1999/9/1	0.057	0.096	0.050	0.146	0.47	1.116	0.33					

項目 単位 測定値  
COD (mg/L) 16.2  
BOD (mg/L) 14.0  
NH<sub>4</sub>-N (mg/L) 1.15  
NO<sub>3</sub>-N (mg/L) 0.99



表7 飼育牛密度と各水質因子の平均濃度との相関係数

	SS	NO <sub>3</sub> -N	NH <sub>4</sub> -N	DN	TN	PO <sub>4</sub> -P	DP	PP	TP
各濃度での相関係数	-0.301	0.875	-0.188	0.560	0.436	0.418	0.002	-0.238	-0.138
99%有意		○							
95%有意		○							

	DOC	HCO <sub>3</sub>	Cl	SO <sub>4</sub>	Na	K	Ca	Mg	D-Fe
各濃度での相関係数	-0.384	0.843	0.472	0.122	0.575	-0.048	0.901	0.411	-0.396
99%有意		○					○		
95%有意		○					○		

表8 飼育牛密度と各水質因子の平均比負荷量との相関係数

	SS	NO <sub>3</sub> -N	NH <sub>4</sub> -N	DN	TN	PO <sub>4</sub> -P	DP	PP	TP
各比負荷での相関係数	-0.095	0.134	0.024	0.038	-0.017	0.008	-0.028	-0.076	-0.063
99%有意									
95%有意									

	DOC	HCO <sub>3</sub>	Cl	SO <sub>4</sub>	Na	K	Ca	Mg	D-Fe
各比負荷での相関係数	-0.085	0.054	0.082	0.039	-0.015	0.060	0.151	0.048	-0.030
99%有意									
95%有意									

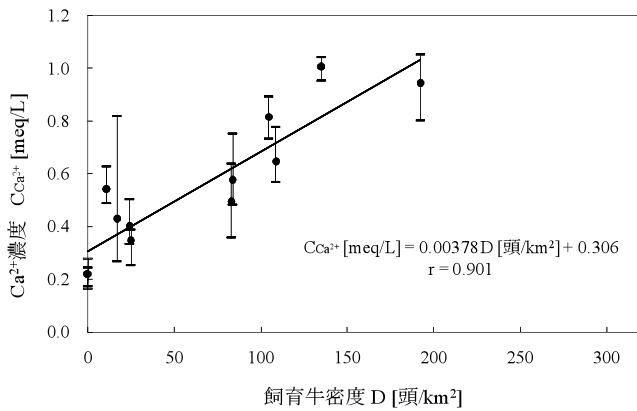
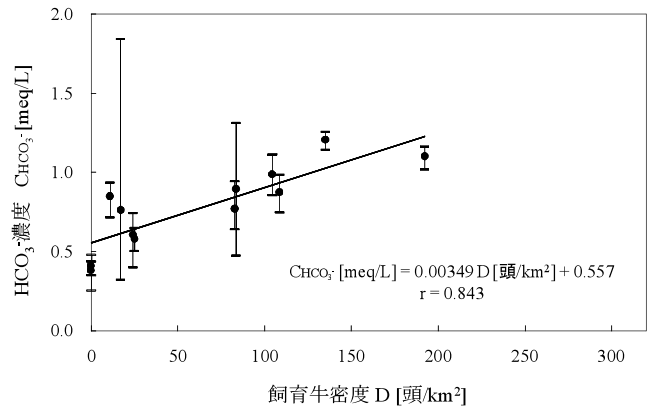
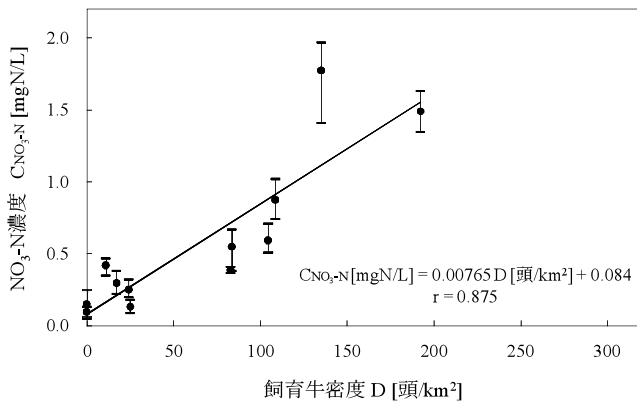
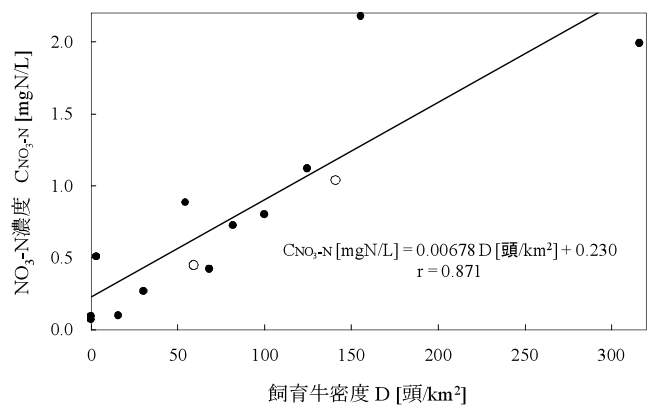


図7 1998年調査の飼育牛密度と1999年調査におけるNO<sub>3</sub>-N、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup>の各平均濃度との相関と回帰直線

図8 2004年調査の飼育牛密度と2005年調査におけるNO<sub>3</sub>-N濃度との相関と回帰直線



## 4. 考 察

風蓮湖流域には、64000頭近くの乳牛が飼育されている。流域内を乗用車で通過すると、優雅な牧歌的な景色が広がり、多数の牧場と放牧されている乳牛を目にすることができる。

本流域では、酪農以外の農業形態はほとんど見られない。また、人や牛の原単位、人口密度と牛密度の状況から、居住者そのもの有機物や栄養塩類の排出負荷量は、牛由来のそれらに比べて遙かに小さく、本流域では、河川への水質負荷量として、酪農以外の人為負荷量は検討しなくても、影響はほとんどない。

風蓮湖流域においては、それぞれの調査地点における流域飼育牛密度と、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 濃度の間に、顕著な正の相関が見られた（表7、図7、図8）。1999年の調査結果から、それら直線近似式は下の通りであった。

$$\text{CNO}_3\text{-N} = 0.00765\text{D} + 0.084, \quad r = 0.875 \quad \text{①}$$

$$\text{CHCO}_3^- = 0.00349\text{D} + 0.557, \quad r = 0.843 \quad \text{②}$$

$$\text{CCa}^{2+} = 0.00378\text{D} + 0.306, \quad r = 0.901 \quad \text{③}$$

ただし、

$\text{CNO}_3\text{-N}$  :  $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度 [mg-N/L]

$\text{CHCO}_3^-$  :  $\text{HCO}_3^-$ 濃度 [meq/L]

$\text{CCa}^{2+}$  :  $\text{Ca}^{2+}$ 濃度 [meq/L]

D : 流域の飼育牛密度 [頭/km<sup>2</sup>]

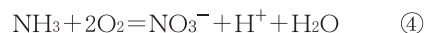
特に、 $\text{NO}_3\text{-N}$ は、原点近くを通過する直線で近似され、比例関係に近い。Ekholm *et al.*<sup>11)</sup>は、主に小麦地帯である農業流域と河川栄養塩濃度との関係について報告しているが、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は、流域の畑地面積割合と関連深く、両者の間に直線式で近似できることを報告している。また、志村ら<sup>10)</sup>は、本流域と同様な乳牛放牧地域において、飼育牛密度と河川の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度について報告しているが、本結果と同様な傾向が見られていた。さらに、本研究において、流域牛密度と $\text{HCO}_3^-$ 及び $\text{Ca}^{2+}$ 濃度が、正の相関関係になることもわかった。これらのことから、これら3成分は、明らかに飼育牛頭数が増加し、その流域面積あたりの頭数、すなわち牛密度が大きくなればなるほど、河川への流出量が増えていると考えられる。

さらに、濃度よりも現実的な負荷量としての意味を持つ、流域面積あたりの負荷量である比負荷量にて、相関関係を考慮したところ、濃度のような明瞭な相関関係は見られなかった（表8）。このことは、比負荷量が比流量と濃度の積であり、さらに地点によって大幅に比流量が異なることから、比負荷量としては、牛密度との関連性が薄くなったものと思われる。逆に、これら3成分において、濃度として、流域飼育牛密度と明瞭な関係があることは、濃度によ

って規定される現象、すなわち、河川流出前の土壌及び地下水中の化学反応及び化学平衡と深く関連していると思われた。そこで、次に、飼育牛の排泄物由来の成分等が、土壌水中、地下水にそして河川水中へと移行する間の化学反応を、化学反応式を用いながら考察していく。ただし、実際の土壌水中の物質挙動は、土壌表面におけるイオン交換や吸脱着等の複雑な現象を伴うものであるが、今回は、概略的な表現及び表記をしながら、考察を進めて行くこととした。

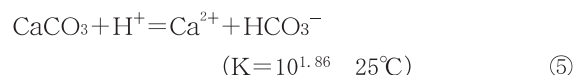
大村<sup>12)</sup>によれば、乳牛の糞尿には、有機態炭素、有機態窒素、アンモニア態窒素、カリウムが、さらに糞にはリンが豊富に含まれていることが報告されている。これらの物質が、降雨により土壌水中に浸透して土壌水、地下水そして河川水へと移行する間に、様々な生物化学的变化を伴って、水質形成されていくと思われる。

土壌中に浸透してきた牛糞尿に由来する有機態窒素は、微生物の無機化作用によってアンモニア態窒素となる。さらに、糞尿に最初から含まれるアンモニア態窒素とともに、無機化されたアンモニア態窒素は、硝化細菌の作用によって、最終的に硝酸に変化する<sup>13)</sup>。

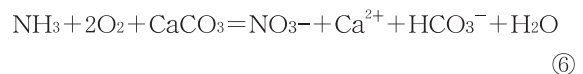


流域の飼育牛密度が増加すればするほど、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度が増加するのは、このためであることは良く知られている。

一方、 $\text{Ca}^{2+}$ の起源は、バックグランドとしては、大気降下物や地質（堆積岩等）に由来する<sup>14)</sup>。それらに加えて、④式に示したように、硝化によって酸性化する牧草地土壌を中和するために、人工的に散布される石灰（ $\text{CaCO}_3$ ）による供給も大きいと思われる<sup>15)</sup>。 $\text{CaCO}_3$ は、硝化にともなう生じるプロトンと反応して、 $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{HCO}_3^-$ を生じる<sup>16)</sup>。



さらに、④式と⑤式から以下の⑥式が得られる。



すなわち、牛から排泄される窒素が、硝化される過程において主に生じるのが $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ であり、排泄物に由来する窒素負荷量が増加すればするほど、それらの発生量が増加する<sup>13)</sup>。

風蓮湖全流域において、年間降水量が等しく、土壌に浸透していく単位面積あたりの水量も等しいと仮定し、様々な流域の性状がほぼ同等であると仮定するならば、⑥式の硝化反応が進行した時、その生成する $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ の各濃度は、流域の飼育牛密度に比例すると考えることができる。

もし仮に、流域の飼育牛密度の増加に伴う、河川水中の

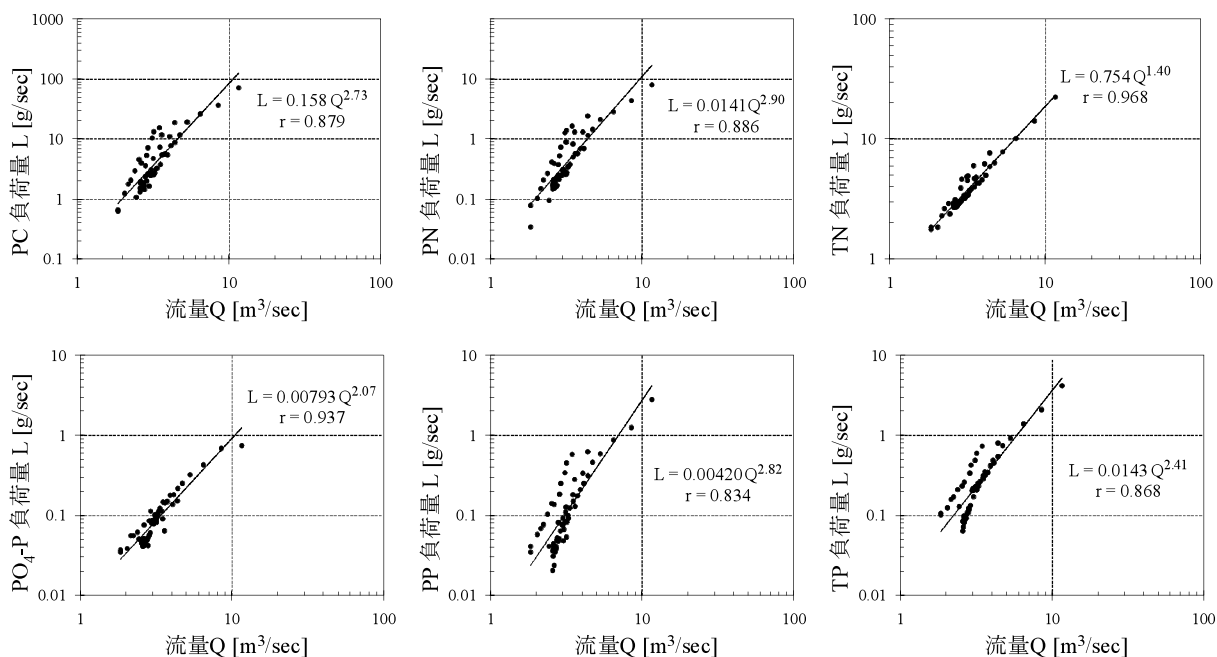


ない状態の土壌水や、表面流出がおこるためと思われる。さらに、流量増加時には、DOC濃度が増加し、DOC濃度と $\text{HCO}_3^-$ 濃度の炭素換算濃度の総和は、ほぼ一定になっている。少なくとも、⑥、⑩、⑪式が進行していない状態の土壌水や、糞尿に含まれる有機炭素が直接流出してくるためと思われるが、それらの炭素濃度の総和がほぼ一定であることに対しては、科学的に意味があるのか、それとも偶然なのかは不明である。

一方、降雨時における $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は、わずかに減少傾向がみられるがほとんど変化しないと言える。これは、まず、降雨時においては、平水時に比較して、脱窒されていない高濃度の $\text{NO}_3\text{-N}$ を有する水塊が流出してくることが知られている。木平ら<sup>21)</sup>は、森林集水域における窒素安定同位体比を用いた研究等で、降雨時に脱窒されていない安定同位体比がやや低めの硝酸性窒素が流出し、その河川濃度が増加することを示している。本流域においても、同様な特性があると思われる。しかし、本流域では降雨時に $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度が増加しない。その理由は、本流域における最初の窒素負荷形態が、ほとんど有機態窒素及びアンモニア態窒素であるためと思われる。すなわち、土壌中で硝化が行われ、その先に脱窒作用が展開されている。そのため、降雨時には、脱窒前の高濃度の $\text{NO}_3\text{-N}$ を含む水塊の流出もあれば、未硝化の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度が低い水塊の流出もある。よって、本流域では、降雨時においては、相殺されて、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度があまり変化しないと考えられた。

ところで、降雨イベントで顕著に濃度上昇が認められたのは、懸濁態成分 (SS、PC、PN、PP)、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、DON、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、DOC、 $\text{K}^+$ であった。これらは、牛糞に含まれている成分<sup>12)</sup>に非常に類似しており、表面流出が卓越し、糞

尿が混入した土壌が、直接流出してくるのと、⑥、⑩、⑪式が完全に進行していない土壌水が一部流出してくるためと考えられ



2004年11月から、家畜排泄物の管理の適正化及び利用促進に関する法律が施行されている。現在では、以前よりは家畜糞尿管理が適切に行われつつあり、降雨時においても、糞尿成分が直接流出しにくい環境になってきていると推察される。今後、この法律による環境改善効果があるかどうかは、同様に風蓮川上風連橋「F-3」で降雨時調査を実施し、L-Q線を描いた時に、本結果よりも指数部が大幅に減少していることなどで、評価できるかもしれない。

一方、TNに関しては、指数部が1.4と、TP等に比べると遙かに小さい。これは、TNの大きな割合を占めるNO<sub>3</sub>-Nの、降雨時による濃度変動が、ほとんど無いことによる。よって、窒素の負荷量を削減するためには、降雨時対策だけでなく、流域に排出される窒素そのものを減少させることも重要になってくる。飼育牛頭数を減少させることは、農業政策上得策で無いとするならば、排出される糞尿、堆肥化等の処理をして流域外の農地においても利用するか、あるいは脱窒処理を促進するプラント施設の活用が必要である。

最後に、風蓮湖への栄養塩類負荷量について、調査IVでは、逆流する河川等があり、正確に負荷量を計算することができなかった。全風蓮湖流域面積に対する約57%の流域面積を占める風蓮川風連橋「F-8」における、1998-99年の流量データのある全10回の実測平均によるTNおよびTPの年間負荷量を計算すると、それぞれ500ton/yearおよび41ton/yearであった。これらは降雨による流出影響を詳細に反映していない数値なので、本来の年間負荷量に比較して過小評価している可能性が強い。一方、風蓮川中流部である「F-3」での、10分間隔の年間流量値と、図9から得られたL-Q式を用いて、降雨時を考慮したTNおよびTPの年間負荷量を計算すると、それぞれ105ton/yearおよび10.1ton/yearであった。「F-8」は、「F-3」の4.56倍の流域面積であることから、単純にこの比率を乗じると、「F-8」の年間負荷量は、480ton/yearおよび46ton/yearと計算される。これらの計算値は、「F-8」の10回実測平均値とほとんど同様な値となるが、「F-3」と「F-8」では、流域の飼育牛密度が違うこと、リンは特に飼育牛密度との関連性について解明できていないこと等の理由があり、単純に流域面積の比率を乗じても正確な負荷量の見積もりとしては厳しいものがある。

今後は、降雨時のL-Q線等の負荷特性について、流域の飼育牛密度の異なる地点で比較を行い、流域飼育牛密度の違いや、その他の要因の違いによる、降雨時流出特性の関連性について解明することが、風蓮湖へのより正確な負荷量を見積もることに役立つものと思われる。

今後、風蓮湖及びその流域環境が、様々な施策によって改善されていくと思われるが、その実証等のためにも、ますます長期スパンでのモニタリングが望まれる。本報告の

各種データを、風蓮湖の環境保全のための今後のモニタリング調査などに活用していただければ幸いである。

## 5. 謝 辞

現地調査にあたりまして、当北海道環境科学研究センターの坂本孝氏、永洞真一郎氏、阿賀裕英氏、五十嵐聖貴氏のご協力を頂きました。また、北海道環境生活部環境局環境保全課水環境グループ内藤悟氏および根室・釧路両支庁の環境生活課地域環境係の皆様には、風蓮湖流域の飼育乳牛頭数のデータ収集のご協力を頂きました。記して謝意を表します。

## 6. 引用文献

- 1) 北海道環境科学研究センター「北海道の湖沼改訂版」p46-51, 2005.
- 2) 門谷茂：2006年度風蓮湖の生物生産過程に係る環境調査，第4回風蓮湖漁場環境改善検討会議資料，2007.
- 3) 根室支庁産業振興部水産課：第3回風蓮湖漁場環境改善検討会議資料，2006.
- 4) 北海道環境科学研究センター「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）」p24-34, p91-104, p163-164, 2002.
- 5) (社)北海道栽培漁業振興公社「平成10年度塘路湖環境調査報告書」p67-69, 1998.
- 6) Stumm, W., Morgan, J. J. "Aquatic chemistry 3rd edition", p148-205, Wiley-Interscience., 1995.
- 7) (財)気象業務支援センター「アメダス10分値データ集 (CD-ROM)」, 1998~2000.
- 8) Kreitler, C. W.: Nitrogen isotope ratio studies of soil and groundwater nitrate from alluvial fan aquifers in Texas., Journal of Hydrology, Vol. 42, p147-170, 1979.
- 9) 北海道漁業団体公害対策本部「風蓮湖及び流入河川環境調査報告書」, 1992.
- 10) 志村もと子, 田淵俊雄：養牛地域における畜産と河川水窒素濃度との関係。畜産主体の集水域における窒素流出に関する研究IV, 農業土木学会論文集, Vol. 189, p45-50, 1997.
- 11) Ekholm, P., Kallio, K., Salo, S. Pietiläinen, O.-P., Rekolainen, S., Laine, Y. and Joukola, M.: Relationship between catchment characteristics and nutrient concentrations in an agricultural river system. Water. Resor. Vol. 34, p3709-3716, 2000.

- 12) 大村邦男「北海道の畑作・酪農地帯における物質循環と水質保全（北海道立農業試験場報告, Vol. 86）」, p4, 1995.
- 13) Ii, H., Hirata, T., Matsuo, H., Nishikawa, M. and Tase, N.: Surface water chemistry, particularly concentrations of  $\text{NO}_3^-$  and DO and  $\delta^{15}\text{N}$  values, near a tea plantation in Kyushu, Japan. *Journal of Hydrology*, Vol. 202, p341-352, 1997.
- 14) Huntington, T. G.: The potential for calcium depletion in forest ecosystems of south eastern United States: Review and analysis, *Global biogeochemical cycles*, Vol. 14, p623-638, 2000.
- 15) 寶示戸雅之「草地土壌の経年的酸性化と牧草の生育特性に関する研究. (北海道立農業試験場報告, Vol. 83)」, p77-94, 1994.
- 16) Trudell, M. R., Gillham, R. W. and Cherry, J. A.: An in-situ study of the occurrence and rate of denitrification in a shallow unconfined sand aquifer. *Journal of Hydrology*, Vol. 83, p251-268, 1986.
- 17) 阿部喜也、半谷高久訳、W. スタム、J.J. モーガン著「一般水質化学（下）」p307-319, 1974.
- 18) Tesoriero, A. J., Liebscher, H. and Cox, S. E.: Mechanism and rate of denitrification in agricultural watershed: Electron and mass balance along groundwater flow paths, *Water Resources Research*, Vol. 36, p1545-1559, 2000.
- 19) Koba, K., Tokuchi, N., Wada, E., Nakajima, T. and Iwatsubo, G.: Intermittent denitrification: The application of a  $^{15}\text{N}$  natural abundance method to a forest ecosystem. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 61, p5043-5050, 1997.
- 20) Konohira, E., Yoh, M., Kubota, J., Yagi, K. and Akiyama, H.: Effects of riparian denitrification on stream nitrate -Evidence from isotope analysis and extreme nitrate leaching during rainfall-. *Water Air and Soil Pollution*, Vol. 130, p667-672, 2001.
- 21) 木平英一、楊宗興、八木一行、窪田順平：降雨に伴う渓流水の $\text{NO}_3\text{-N}$ 窒素安定同位体比の変動、水文・水資源学会誌、Vol. 10、p360-366, 1997.
- 22) 駒井幸雄：森林集水域におけるリンの収支と流出特性、水環境学会誌、Vol. 27, p591-594, 2004.
- 23) 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.
- 24) Peddy, K.R., O.A. Diaz, L.J. Scinto and M. Agami:

Phosphorus dynamics in selected wetlands and streams of the lake Okeechobee Basin, *Ecological Engineering*, Vol. 5, p183-207, 1995.

### **Characteristics of river water qualities in the basin of Lake Fuhren, in dairy area.**

**Hidetoshi Mikami, Takao Fujita, Koichi Sakata**

We observed river water qualities and bred cattle density in the basin of Lake Fuhren from 1998 to 1999 in detail, and from 2004 to 2005 on follow up in simply. Many cattle less than 64000 were bred in the basin, the influence from daily farming reflected to river water qualities in the basin. Concentrations of nitrate, calcium ion and bicarbonate ion in river water correlated with cattle density in the catchment of each sampling point. In rain event, concentrations of particulate matters, dissolved organic carbon, dissolved organic nitrogen, ammoniac nitrogen, phosphate, and potassium ion increased, these matters were the same with components of cattle excrement.

# 海鳥に付着した色素の分析

田原るり子 加藤 拓紀

## 要 約

平成19年8月、釧路市内の海岸において羽がオレンジ色に染まっている海鳥が発見され、一部はすでに死亡していた。筆者らは海鳥に付着していた色素を同定するために分光分析を中心とした分析を行った。その結果、付着色素の特定はできなかったものの、芳香環を持つ色素である可能性は低く、カロテノイド系色素の可能性が高いという結果を得た。

**Key Words** : 海鳥、カロテノイド、定性分析

## 1. はじめに

平成19年8月、釧路市内の海岸において羽がオレンジ色に染まっている海鳥が発見され、一部はすでに死亡していた。筆者らはこのオレンジ色の物質の同定を試みた。未知物質の同定には、目的に応じた種々の定性実験の手順が適応される。この調査においては、現地における事前調査の結果、この物質は海鳥の胸のあたりの羽を中心に付着していたこと、洗剤を用いることで洗浄することができたということ、蛍光は発しないことがわかっていた。ここでは、対象物質が鮮やかなオレンジ色を呈していたことから、この物質は色素であり、染まっていた羽毛の状態から染料であると判断した。しかしながら、市場には用途に応じて数千種類もの色素が流通し<sup>1)</sup>、食品用、化粧品用などの一部を除いた多くのものについては、用途と色調のみが明らかにされて、構造式が明らかにされていないものが多い<sup>2)</sup>。また、系統的な同定方法についても報告されていないことから、有機物質の構造決定などに使われる分光装置を用いて、色素の基本骨格の同定を試みた。

## 2. 方法及び結果

### 2.1 色素の化学的性質

色素はアセトンや*n*-ヘキサンなどの有機溶媒に溶け、水に不溶であったことから、「第4版実験化学講座1 基本操作I」<sup>3)</sup>に準拠し、溶媒抽出による分画を行うことで色素の化学的性質を調べた。このとき、有機溶媒としてジエチルエーテル及びジクロロメタン、水相には後のUV-Vis吸収スペクトル測定のため酸性水溶液には塩酸、塩基性水溶液には水酸化ナトリウム水溶液を用いた。溶媒抽出による分画スキームを図1に示す。図1中、①には糖類などの極性の強い中性物質及び両性物質、②には塩

基性物質、③には有機酸などの酸性物質、④にはフェノールなどの酸性物質、⑤には中性物質が分画される。

分画の結果、図1中⑤の分画がジエチルエーテルを用いた場合には黄色、ジクロロメタンを用いた場合は橙色を呈し、この色素は中性物質であることがわかった。なお、分画作業中、水相のpHにより、有機相が呈する色に変化は見られなかった。

⑤の2つの分画の吸収スペクトルを光路長1cmの石英セルを用いて測定したところ、図2に示す吸収スペクトルが得られ、ジクロロメタン中で480nm、ジエチルエーテル中で470nm付近の極大吸収波長（以下「 $\lambda_{max}$ 」と略す。）を持ち、溶媒によって $\lambda_{max}$ がシフトした。

### 2.2 石油製品付着の有無について

オレンジ色を呈するアゾ系色素の一部は、ガソリンやローソクの着色に用いられることがあることから<sup>1)</sup>、この色素が石油製品に使われていたものかどうかを確認した。確認は、GC/MSクロマトグラムにおいて石油製品特有の*n*-アルカンのピークの有無で行った<sup>4)</sup>。分析には、羽に付着した色素をジエチルエーテルで溶出させ、GC/MSに供した。得られたマスプロットグラムを図3に示す。図3からは、*n*-アルカンのピークが見られなかったことから、色素は石油製品に使われたものではないことがわかった。

### 2.3 元素分析

色素には金属を含むものがあることから、色素の構造を知る手掛かりとして、黄色から赤色を呈する色素に使われることがある15種類の元素をICP発光分析で測定した。その結果カルシウムなどの5種類の元素が検出されたが、カルシウムは海塩由来、亜鉛、アルミニウム、鉄及びマンガンは土壌由来である可能性が高かった。その他の元素につ

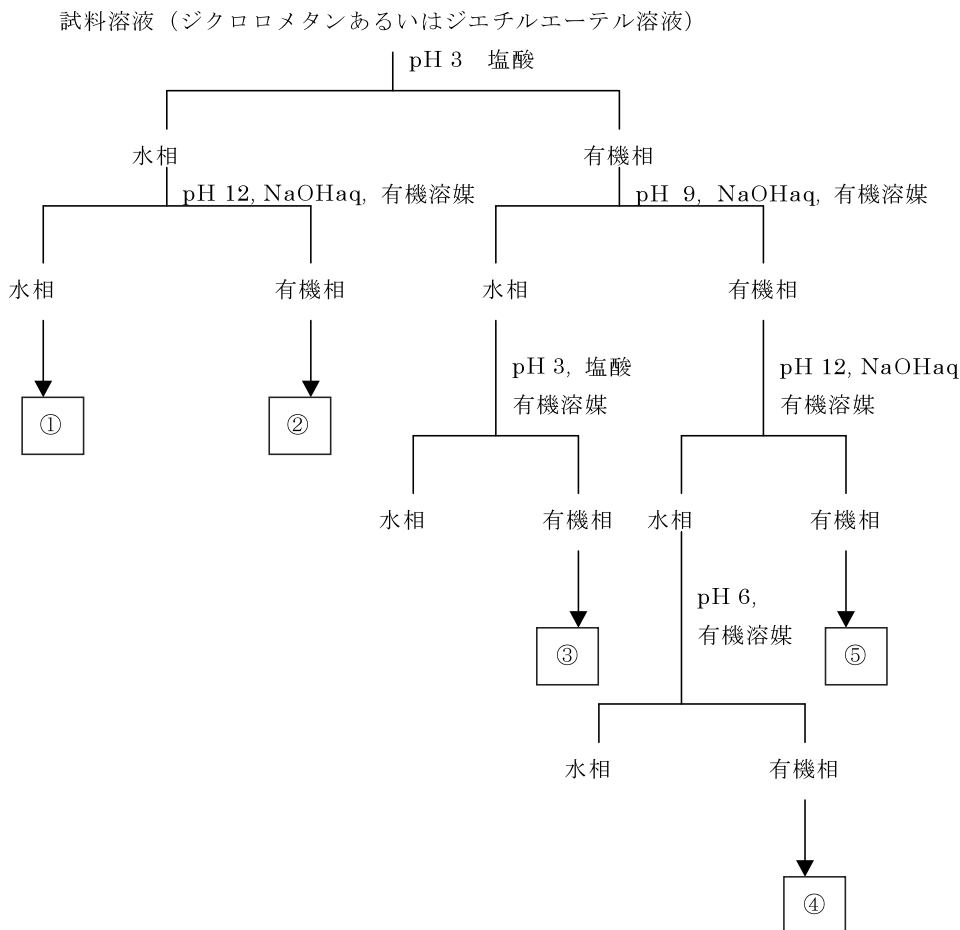


図1 分画スキーム

いては、検出下限未満あるいはごく微量でしか検出されなかった。

分析対象元素 (下線は検出された元素)

亜鉛、アルミニウム、アンチモン、カドミウム、カルシウム、クロム、コバルト、チタン、鉄、銅、鉛、ニッケル、バリウム、砒素、マンガン

## 2.4 色素の同定について

英国染料染色学会「Colour Index, Third Edition」に収録されている色素は6913物質あり、そのうち、油性で黄色から赤色を呈色するものは、黄色が160、橙色が104、赤色が219物質存在する<sup>1a)</sup>。さらに、同学会「Colour Index, Third Edition Volume 4」<sup>2)</sup>によると、色素はその構造や性質で、31のグループに分けられる。このうち、工業用色素については、構造が明らかにされていないものが多いが、天然色素のうち有機化合物については、「天然着色料ハンドブック」<sup>5)</sup>で、18種類の基本骨格に分類され、更に色調別分類もされている。この調査で対象としている色素は、油性の中性物質でジエチルエーテル中において470nm付近の可視光を吸収する。色素の呈色は基本骨格の他に、置換基や溶媒、場合によっては中心金属の違いで変化するため、基本骨格の呈色と化学的性質から、必ずしも全ての色素の

骨格が類推可能ではないが、この色素の溶解性及び呈色から、この物質はアゾ系色素あるいはカロテノイド系色素である可能性が高いことが推測された<sup>2), 5)</sup>。アゾベンゼンに代表されるアゾ系色素は分子内に-N=N-結合を持ち、このアゾ基に必ずひとつの芳香環が結合している色素である。一方の、天然色素のβ-カロチンに代表されるカロテノイド系色素は分子内に長鎖の共役二重結合を持つ色素であり、両者の構造は大きく異なっている。そこで、色素の分子構造を同定するために、ジエチルエーテルで溶出した色素を、塩酸水溶液、次いで水酸化ナトリウム水溶液で洗浄後、シリカゲルカラム及びフロリジルカラムを用いて精製し、プロトン核磁気共鳴分光測定 (以下「<sup>1</sup>H-NMR」という。)を行った。このとき、シリカゲルカラムによる精製で、色素は6つの分画に分けられた。そのうちの1つのGC/MSによるマススペクトルを図4に示す。図4からは、14m/z間隔のフラグメントが確認された。他の分画においても同様に14m/z間隔のフラグメントが確認された。一方、<sup>1</sup>H-NMR測定に対しては、それぞれの分画が非常に微量であったことから、全ての分画を合わせた上で、重水素化したクロロホルム (以下「CDCl<sub>3</sub>」と略す。)に転溶し、<sup>1</sup>H-NMRに供した。転溶の際、試料を乾燥したところ、橙色の物質が黒緑色に変色し、その後CDCl<sub>3</sub>に溶解しても色が



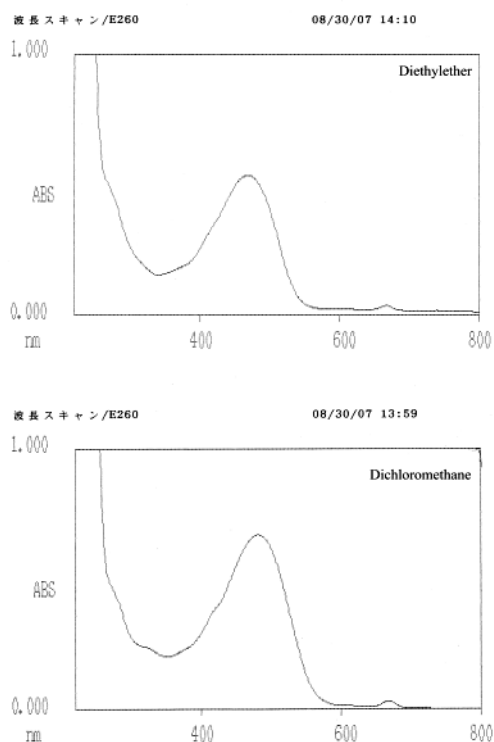


図2 溶媒抽出における中性物質のUV-VISスペクトル

元に戻らなかったことから、この物質は酸化されやすい物質であると考えられる。測定にはJEOLのNMR（分解能400MHz 北海道大学大学院地球環境科学研究科所有）を用いた。

得られた $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図5に示す。 $^1\text{H-NMR}$ 分析が可能であったことから、この物質は3価の鉄や2価の銅などの常磁性金属を含まないことが明らかになった。図5のうち、ケミカルシフト値3ppm以下のピークは一般的に脂肪族炭化水素のプロトンに起因するもので、可視光領域に吸収を持たず、精製に用いた*n*-ヘキサンのものと考えられる。また、7.2ppm付近のピークは $\text{CDCl}_3$ 中のクロロホルムのピークである。可視光領域に吸収を持つ物質の基本骨格に起因すると考えられるピークは、ケミカルシフト値4~6ppm（フェノール、アリアルアミンあるいはオレフィンのプロトン）、8ppm付近（芳香族あるいはヘテロ芳香族のプロトン）と考えられる<sup>6a)</sup>。このうち、4~6ppmのピークは8ppm付近のピークよりもピーク面積の合計値が大きかった。この結果は、この色素の分子内には芳香族あるいはヘテロ芳香族のプロトンよりも、フェノール、アリアルアミンあるいはオレフィンのプロトンが多く存在していることを示している。このピークがフェノール性のプロトンであれば、この物質は図1の分画④に、アリアルアミン性のプロトンであれば、分画②に分配され、さらに分画操作中に水相のpHの変化に伴って有機相の呈する色が変化することが予想されるため、ケミカルシフト値4~6ppmのピークはオレフィンのプロトンピークであると考えられる。また、

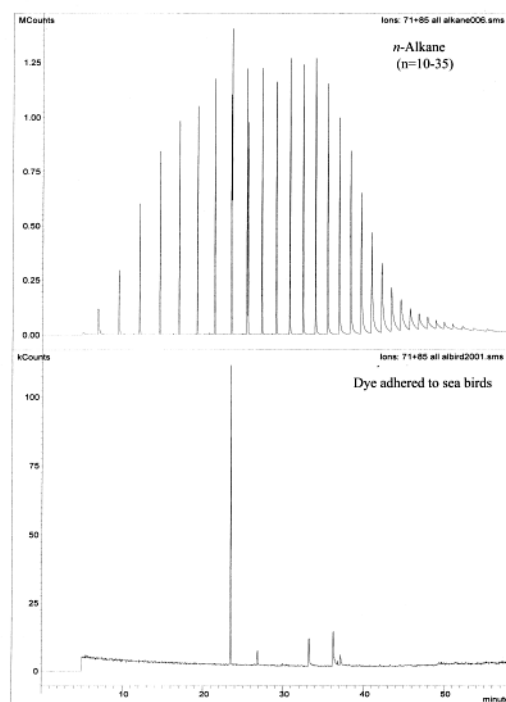
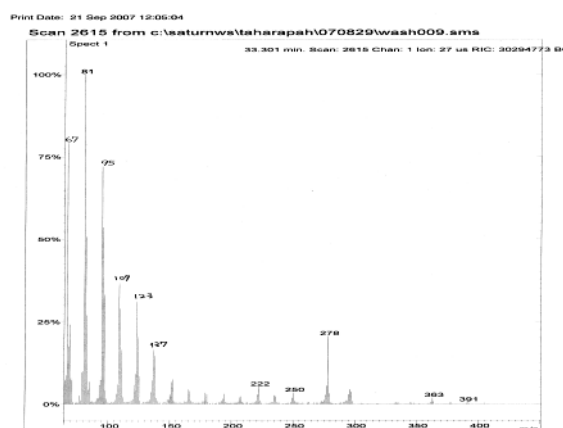
図3 色素のGC/MSマクロマトグラム ( $m/z=71\&85$ )

図4 色素のマスマスペクトル

図4中の14m/z間隔のフラグメントについても、この色素が分子内にメチレン基を相当数持っていることを示しており<sup>6b)</sup>、この色素がオレフィン系の色素であることを支持している。以上のことから、この色素はアゾ系色素よりオレフィンであるカロテノイド系色素である可能性が高いことが示された。

### 3. 考 察

以上の検討の結果、海鳥に付着していた色素はカロテノイド系色素である可能性が高いことが示された。カロテノイド系色素は天然に存在する色素で、非常に多くの化合物があるが、炭素と水素のみから構成されているカロテン類、それ以外を含むキサントフィル類の二つに大別される。

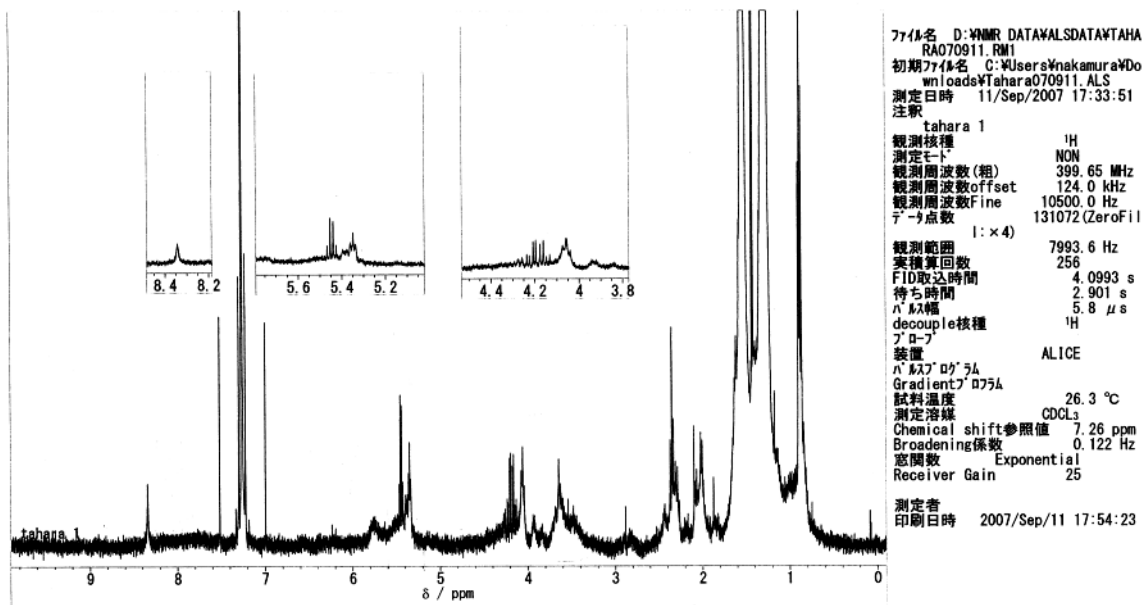


図5 色素の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル

カロテノイド系色素の呈色は基本骨格である共役二重結合構造のπ→π\*遷移によるものである。この共役二重結合構造は無極性のため、ジエン吸収の法則より、このπ→π\*遷移のλmaxは溶媒の影響をほとんど受けない<sup>6c)</sup>。しかしながら、この色素のλmaxは溶媒によってシフトしたことから、分子内に溶媒の影響を受ける極性置換基が結合しているものと考えられる。このため、この色素はカロテノイド系色素のうち、キサントフィル類である可能性が高い。

#### 4. 結 論

以上の検討から、海鳥に付着した色素はカロテノイド系色素のキサントフィル類である可能性が高いことがわかったものの、色素の特定あるいは分子構造の決定までには至らなかった。この原因として、得られた試料が非常に微量であったことに加え、開発された色素の多くが、用途が明らかにされているだけで、分子構造、化学的性質あるいは商品として使用する際の共存物質の情報が得られないこと、食品用色素以外の色素の系統的分析法が一般化されていないことが挙げられる。色素に限らず、環境に流出した多くの未知物質には、系統的な同定法が一般化されておらず、未知物質の同定法の確立が望まれる。

#### 5. 謝 辞

本検討を進めるにあたり、多大なるご協力とご助言をいただきました北海道大学大学院地球環境科学研究院 中村博教授に深く感謝申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 西久雄；色素の化学 インジゴからフタロシアニンまで、共立出版、東京、1985年
  - a) p19
  - b) p58
- 2) The Society of Dyers and Colourists, American Association of Textile Chemists and Colourists；Colour Index, Third Edition Volume 4, 1979
- 3) 日本化学会（編）；第4版実験化学講座1 基本操作(特)、丸善株式会社、東京、平成2年
- 4) 田原るり子、大塚英幸、中嶋敏秋、加藤拓紀；オホーツク海沿岸に漂着した海鳥に付着した油の分析、環境化学, Vol.17, p395-411, 2007
- 5) 谷村顕雄、片山脩、遠藤英美、黒川和男、吉積智司（編）；天然着色料ハンドブック、光琳、東京、1979年
- 6) R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill著、荒木峻、益子洋一郎、山本修 訳；有機化合物のスペクトルによる同定法（第4版）—MS, IR, NMR, UVの併用—、東京科学同人、東京、1983年
  - a) 4章 プロトン核磁気共鳴法
  - b) 5章 質量分析法
  - c) 6章 紫外分光法

## **Analysis of dye adhered to Sea Birds**

Ruriko Tahara, Takunori Kato

### Abstract

Orange dye contaminated sea birds were found in Kushiro area on August in 2007, and some of them were dead. Authors attempted to identify the dye by solvent extraction, UV-Vis photometry, GC/MS and <sup>1</sup>H-NMR. Although the dye was not identified, the following was confirmed; 1) the dye is composed of six components, 2) the mixture has conjugated double bond in it, 3) the dye would be a xanthophyl, a kind of carotenoids.

# 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

姉崎 克典    山口 勝透    岩田 理樹

## 要 約

PCB製品 (commercial PCB formulations) である4種のカネクロール (KC300、KC400、KC500、KC600) の全コンジェナー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により行った。キャピラリーカラムにはHT8-PCBを用いることにより、209種のコンジェナーのうち193種のピークが得られた。それぞれのカネクロールの同族体組成はKC300では3塩素化体が、KC400では4塩素化体が、KC500では5塩素化体が、そしてKC600では6及び7塩素化体が大半を占めた。また、いずれのカネクロールでも特異的に観察されるコンジェナーは共通しており、一方で全く検出されないコンジェナーも多数あった。次に、コンジェナーの組成について文献値との比較を行い、概ね既報と同等の組成比であったことが確認された。

**Key Words :** PCB, カネクロール, コンジェナー組成, HRGC-HRMS, HT8-PCB

## 1. はじめに

ポリ塩化ビフェニル (以下、「PCB」と略す。) は、その物理的、化学的安定性から、コンデンサーにおける絶縁油や熱媒体として1930年頃から大量に生産・使用されてきた。日本においても1950年頃から輸入が開始され、さらに1954年からは鐘淵化学工業社により国内生産が開始された。しかしながら、1960年代後半になると、カネミ油症事件に代表されるPCB汚染被害が次々と報告され、その毒性及び環境汚染が社会問題化し、1972年にその工業生産及び新規の使用が禁止されるに至った。ところが、それまでに相当量のPCBが環境中に放出されたこと、使用が中止された後のPCB廃棄物の処理が円滑に進まず、保管されていたPCB廃棄物の機器からの漏出や紛失が相次いだこと、さらにはその難分解性から環境中での分解がほとんど進まなかったことから<sup>1),2)</sup>、PCBが規制されて30年以上経つ現在においても、種々の環境媒体からPCBが検出され続けている。

環境中におけるPCBの汚染由来には、燃焼発生源由来のものもあるが、現在の日本ではそのほとんどがPCB製品であり、特にカネクロールが主を占める<sup>3)</sup>。そのため、PCBの分析には市販のカネクロールを標準液として使い、充填

カラムによるガスクロマトグラフと電子捕獲検出器により測定が行われてきた。しかし、近年になり高分離能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。) が普及したことから、これを用いた各コンジェナー毎の分析が行われ始めており<sup>4)-6)</sup>、4種のカネクロール (KC300、KC400、KC500、KC600) における詳細なコンジェナーパターンについても報告されている<sup>4),5),7)</sup>。これらの報告値はそれぞれ用いたキャピラリーカラムにより異なることから、様々なキャピラリーカラムにより各カネクロールのコンジェナーパターンを明らかにし、その組成比情報を蓄積することが重要である。

本研究では松村らが開発したHT8-PCBキャピラリーカラムを用いた各カネクロール中の全コンジェナー分析を行い、その組成比を明らかにした。

## 2. 方 法

### 2.1 試 薬

PCBsの標準物質はWellington社製のものを使用した (表1)。なお、本報告では各PCBsコンジェナーの名称は、全てIUPAC numberで表記した。4種のカネクロール標準物質は、GLサイエンス社製のものを用いた。

表1 PCB標準液の組成

	IUPAC number
Native standard	3, 15, 28, 52, 101, 114, 138, 153, 180, 194, 206, 209
Internal standard	3, 15, 28, 60, 70, 101, 141, 178, 194, 208, 209

## 2.2 装置

HRGC-HRMSは、Agilent社製6890及び日本電子社製JMS-700Dを使用した。装置条件は表2のとおり。キャピラリーカラムはSGE社製HT8-PCB（長さ60m、内径0.25mm）を用いた。松村ら<sup>8)</sup>の報告を参考にし、209種あるPCBsコンジェナーのうち193種のピークを同定した。

表2 高分離能ガスクロマトグラフ／高分解能質量分析計の装置条件

ガスクロマトグラフ	
カラム	HT8-PCB (長さ60m×内径0.25mm)
注入口温度	280℃
カラム温度	120℃ (1min) →20℃/min →180℃ (0min) →2℃/min →260℃ (0min) →5℃/min →300℃ (13min)
注入量	1 μl
注入方法	スプリットレス
キャリアガス	He
キャリアガス流量	1.0ml/min
質量分析計	
分解能	10,000以上
イオン化法	EI
イオン化電圧	38eV
イオン化電流	500mA
加速電圧	10kV
イオン源温度	260℃
GCインターフェース温度	280℃
検出方法	ロックマス方式によるSIM
質量校正物	

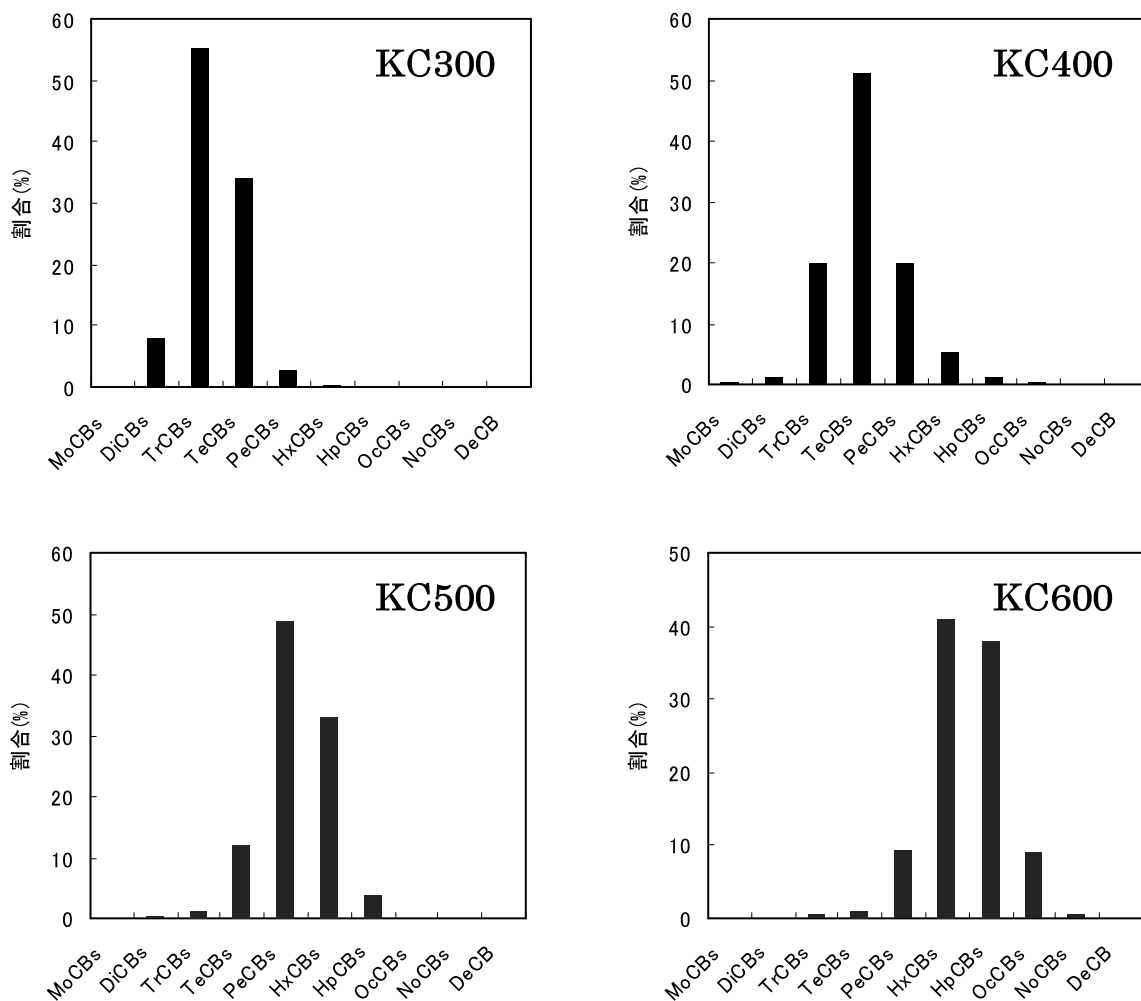


図1 カネクロールの同族体組成

### 3.2 文献値との比較と考察

本検討で得られた結果について、Kim<sup>4)</sup>ら及びTakasuga<sup>5)</sup>らの報告との比較を行った。これらの報告もまたHRGC-HRMSにより分析を行っており、使用したキャピラリーカラムはそれぞれDB-5 (60m×0.25mmID×0.25μm)、DB-5MS (60m×0.32mmID×0.25μm)であった。比較対象は各同族体、DL-PCBs及びMajor PCBs<sup>5)</sup>の44種とした。

各同族体では、数%以上の存在比を示すものについては、KC400のOcCBsでやや差異が認められるものの、その他については概ね同等の割合となっており、その組成比パターンもよく一致していた。同様に、コンジェナーでも数%以上の存在比を示すものについても、KC400の#118のように文献値と2倍以上差異が認められるものもあるが、概ね同程度の割合であり、それぞれのカネクロールのコンジェナーパターンはほぼ一致していた。

前述のとおり、PCBには209種のコンジェナーが存在するが、その全てを精確に分析するためにはnative体及び対応する内標準物質を全て準備する必要があるが、経費的側面から現実的には難しい場合が多いものと考えられる。現

に使用されているPCBの標準物質は各同族体について1～10程度のものが中心で、本検討同様これらのRRFを平均して定量値が求められることが一般的であろう。この場合、各コンジェナーの定量値は使用する標準物質の種類とキャピラリーカラムの種類及びそのカラムの昇温条件に大きく依存することとなり、そのためKC標準液のコンジェナーについても個々の検討によりその存在比に違いが出ることは必然的なものである。よって、数多くの検討結果の積み重ねが必要であり、それによってより普遍的で有用なパターン情報が得られるものと考えられる。

### 4. おわりに

HT8-PCBキャピラリーカラムを用いて、4種のカネクロールの全コンジェナー分析を行い、その異性体組成について明らかにした。同族体及びコンジェナーのパターンは細部で文献値と異なるものもあったが、概ね文献値と同等のものであった。これらは、PCBの発生源解析や環境中の挙動について検討する際の基礎的な情報となるものであるが、検討に使用する標準液やキャピラリーカラムによって

その割合が異なることも十分に考慮されるべきものである。よって、本検討のみならず様々な条件によるカネクロールのコンジェナーパターンについての解析が行われることを期待するものである。

## 5. 参考文献

- 1) 日本化学会「PCB」, 丸善, 東京, 1980
- 2) 廃棄物法令研究会「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法 逐条解説・Q&A」, 中央法規, 東京, 2002
- 3) 姉崎克典, 山口勝透, 棗庄輔, 岩田理樹, 橋本俊次: 統計学的手法を用いるポリ塩化ビフェニルの汚染由来の推定, 分析化学, Vol. 56, pp. 639-648, 2007
- 4) Kim, K. S., Hirai, Y., Kato, M., Urano, K., Masunaga, S.: Detailed PCB congener patterns in incinerator flue gas and commercial PCB formulations (Kanechlor), Chemosphere, 55, pp. 539-553, 2004.
- 5) T. Takasuga, K. Senthilkumar, T. Matsumura, K. Shiozaki S. Sakai: Isotope dilution analysis of polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oil and global commercial PCB formulations by high resolution gas chromatography-high resolution mass spectrometry, Chemosphere, 62, pp. 469-484, 2006
- 6) 姉崎克典, 山口勝透, 大塚英幸, 棗庄輔, 岩田理樹: 札幌市における大気中のダイオキシン類及びポリ塩化ビフェニルの年間変動, 北海道環境科学研究センター所報, Vol. 32, pp. 57-65, 2005
- 7) 増崎優子, 松村徹, 森田昌敏, 伊藤裕康: カネクロール中のPCB全異性体組成, 第12回環境化学討論会講演要旨集, pp. 686-687, 2003
- 8) 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, pp. 855-865, 2002

commercial PCB formulations, were analyzed with a high resolution gas chromatography-high resolution mass spectrometer. For the capillary column, HT8-PCB was adopted. The peaks of 193 out of 209 kinds of congeners were detected. With regard to congener composition, tri-chloro-substances are dominant in KC300; tetra-chloro-substances are dominant in KC400; penta-chloro-substances are dominant in KC500; and hexa- and hepta-chloro-substances are dominant in KC600. Uniquely observed congeners were common in all Kaneclors, while there were many congeners that were not detected in any Kaneclors. Lastly, the analytical data of congener composition were compared with those in literature, finding that the analytical data were almost the same as the previously reported data.

### Composition of PCB congener in Kanechlor using capillary column "HT8-PCB"

Katsunori ANEZAKI,  
Katsuyuki YAMAGUCHI,  
Riki IWATA

#### Abstract

The congeners included in four kinds of Kaneclors: KC300, KC400, KC500, and KC600, which are

表3 カネクロール中のPCBコンジェナーの存在比

Homologue	KC300	KC400	KC500	KC600	Homologue	KC300	KC400	KC500	KC600
MoCBs	0.012	0.35	0.002	LRL	#26	1.9	0.53	0.071	0.018
DiCBs	7.8	1.2	0.29	0.091	#27	0.62	0.11	0.022	LRL
TrCBs	55	20	1.2	0.59	#28	9.8	3.7	0.36	0.13
TeCBs	34	51	12	1.1	#29	0.089	0.02	0.003	LRL
PeCBs	2.7	20	49	9.2	#30	0.005	LRL	LRL	LRL
HxCBs	0.25	5.3	33	41	#31	10	4.4	0.38	0.099
HpCBs	LRL	1.2	3.9	38	#32	2.8	0.69	0.091	0.032
OcCBs	LRL	0.29	0.13	8.9	#34	0.043	0.01	LRL	LRL
NoCBs	LRL	0.034	0.004	0.44	#35	0.098	0.077	0.008	LRL
DeCB	LRL	LRL	LRL	LRL	#36	LRL	LRL	LRL	LRL
MoCB					#37	2.3	2.1	0.17	0.037
#1	0.008	0.19	0.001	LRL	#38	LRL	LRL	LRL	L



表3 (continued)

Homologue	KC300	KC400	KC500	KC600	Homologue	KC300	KC400	KC500	KC600
#63	0.18	0.33	0.031	LRL	#102	0.041	0.080	0.067	LRL
#64	2.2	3.0	0.39	0.049	#103	LRL	0.020	0.025	LRL
#65,#75 †	0.088	0.091	LRL	LRL	#104	LRL	LRL	LRL	LRL
#66	3.4	6.8	0.71	0.082	#105	0.15	1.8	2.6	0.080
#67	0.23	0.28	0.020	LRL	#106	LRL	0.010	LRL	LRL
#68	0.014	0.013	LRL	LRL	#107,#109 †	0.016	0.25	0.47	0.044
#70	3.7	8.2	2.8	0.15	#108	LRL	0.006	LRL	LRL
#71	1.4	1.8	0.12	0.020	#110	0.39	3.3	9.6	1.6
#72	LRL	LRL	LRL	LRL	#111	LRL	LRL	LRL	LRL
#73	LRL	LRL	LRL	LRL	#112,#119 †	0.011	0.084	0.085	0.020
#74	2.0	3.9	0.59	0.054	#113	LRL	0.011	LRL	LRL
#76	0.075	0.12	LRL	LRL	#114	0.020	0.13	0.19	0.033
#77	0.28	0.98	0.13	0.010	#116,#125 †	LRL	0.019	LRL	LRL
#78	0.004	LRL	LRL	LRL	#118	0.27	2.9	7.4	0.57
#79	LRL	LRL	LRL	LRL	#120	LRL	LRL	LRL	LRL
#80	LRL	LRL	LRL	LRL	#121	LRL	LRL	LRL	LRL
#81	0.018	0.032	0.025	0.008	#122	0.006	0.066	0.058	LRL
PeCB					#123	0.007	0.086	0.084	LRL
#82	0.079	0.53	0.54	0.023	#124	0.018	0.12	0.32	LRL
#83	0.025	0.16	0.26	LRL	#126	LRL	0.018	LRL	LRL
#84	0.13	0.81	1.7	0.097	#127	LRL	LRL	LRL	LRL
#85	0.098	0.74	0.75	0.037	HxCB				
#86	0.010	0.034	LRL	0.033	#128	0.008	0.27	1.4	0.54
#87,#115 †	0.18	1.4	3.5	0.37	#129	LRL	0.084	0.43	0.32
#88	LRL	0.014	LRL	LRL	#130	LRL	0.076	0.42	0.17
#89	0.019	0.085	0.016	LRL	#131	LRL	0.013	0.13	0.042
#90	0.013	0.073	0.096	LRL	#132	0.024	0.36	2.5	2.1
#91	0.10	0.49	0.68	0.037	#133	LRL	0.012	0.074	0.067
#92	0.060	0.36	1.2	0.32	#134	0.006	0.054	0.40	0.24
#93,#95,#98 †	0.31	1.9	6.1	2.5	#135	0.006	0.10	0.71	0.97
#94	0.012	0.027	0.013	LRL	#136	0.016	0.15	1.1	2.0
#96	0.019	0.063	0.025	LRL	#137	LRL	0.082	0.47	0.031
#97,#117 †	0.16	1.1	2.1	0.081	#138	0.037	1.0	6.2	5.2
#99	0.21	1.3	2.4	0.074	#139,#149 †	0.046	0.62	4.7	8.4
#100	LRL	0.004	0.010	LRL	#140	LRL	0.005	0.028	LRL
#101	0.33	2.3	8.3	3.2	#141	0.013	0.19	1.1	2.1

表 3 (continued)

Homologue	KC300	KC400	KC500	KC600	Homologue	KC300	KC400	KC500	KC600
#142	LRL	0.005	LRL	LRL	#178	LRL	0.017	0.062	0.78
#143	LRL	0.004	0.023	LRL	#179	LRL	0.044	0.20	3.0
#144	LRL	0.050	0.31	0.66	#180	LRL	0.35	0.93	10
#145	LRL	LRL	0.003	LRL	#181	LRL	0.004	0.024	LRL
#146	0.007	0.12	0.83	0.98	#182,#187 †	LRL	0.11	0.39	5.7
#147	LRL	0.017	0.17	LRL	#183	LRL	0.078	0.29	3.0
#148	LRL	LRL	LRL	LRL	#184	LRL	LRL	LRL	LRL
#150	LRL	LRL	0.010	LRL	#185	LRL	0.013	0.037	0.62
#151	0.010	0.13	0.91	3.0	#186	LRL	LRL	LRL	LRL
#152	LRL	LRL	0.008	LRL	#188	LRL	LRL	LRL	LRL
#153	0.045	0.81	5.5	9.8	#189	LRL	0.016	0.037	0.17
#154	LRL	0.006	0.051	LRL	#190	LRL	0.059	0.14	1.2
#155	LRL	LRL	LRL	LRL	#191	LRL	0.011	0.035	0.19
#156	0.007	0.3	1.2	0.16	#192	LRL	LRL	LRL	LRL
#157	LRL	0.065	0.23	0.49	#193	LRL	0.013	0.029	0.39
#158	0.011	0.21	1.2	0.90	OcCB				
#159	LRL	LRL	LRL	0.04	#194	LRL	0.095	0.031	1.9
#160	LRL	LRL	LRL	LRL	#195	LRL	0.032	0.017	0.91
#161	LRL	LRL	LRL	LRL	#196	LRL	0.032	0.020	1.2
#162	LRL	0.007	0.035	LRL	#197	LRL	0.002	LRL	0.14
#163,#164 †	0.017	0.38	2.2	3.0	#198	LRL	0.003	LRL	0.083
#165	LRL	LRL	LRL	LRL	#199	LRL	0.057	0.024	1.8
#166	LRL	0.011	0.051	0.11	#200	LRL	0.007	0.008	0.40
#167	LRL	0.095	0.40	LRL	#201	LRL	0.007	0.005	0.39
#168	LRL	LRL	LRL	LRL	#202	LRL	0.008	0.004	0.45
#169	LRL	LRL	LRL	LRL	#203	LRL	0.04	0.021	1.5
HpCB					#204	LRL	LRL	LRL	LRL
#170	LRL	0.22	0.62	3.3	#205	LRL	0.007	LRL	0.12
#171	LRL	0.049	0.18	1.2	NoCB				
#172	LRL	0.026	0.093	0.52	#206	LRL	0.027	0.003	0.31
#173	LRL	0.007	0.027	0.098	#207	LRL	0.004	LRL	0.065
#174	LRL	0.12	0.45	4.5	#208	LRL	0.004	0.001	0.063
#175	LRL	0.005	0.024	0.18	DeCB				
#176	LRL	0.019	0.088	0.97	#209	LRL	LRL	LRL	LRL
#177	LRL	0.063	0.26	2.3	Total PCBs	100	100	100	100

表4 各同族体及び各コンジェナーの文献値との比較

Homologue	KC300			KC400			KC500			KC600		
	Anezaki	Kim	Takasuga	Anezaki	Kim	Takasuga	Anezaki	Kim	Takasuga	Anezaki	Kim	Takasuga
MoCBs	0.012	0.0092	0.029	0.35	0.026	0.025	0.002	0.017	0.007	LRL	0.016	0.0076
DiCBs	7.8	9.0	12	1.2	0.93	1.9	0.29	0.46	0.52	0.091	0.40	0.35
TrCBs	55	48	52	20	16	22	1.2	2.1	2.5	0.59	1.2	1.4
TeCBs	34	40	29	51	61	59	12	14	13	1.1	1.5	2.7
PeCBs	2.7	3.0	4.6	20	21	16	49	47	47	9.2	6.5	5.7
HxCBs	0.25	0.28	1.7	5.3	1.6	1.8	33	32	33	41	46	35
HpCBs	LRL	0.14	0.46	1.2	0.073	0.48	3.9	4.1	4.2	38	32	42
OcCBs	LRL	0.018	0.11	0.29	0.0057	0.065	0.13	0.88	0.14	8.9	11	11
NoCBs	LRL	0.0019	0.016	0.034	LRL	0.004	0.004	0.11	0.0052	0.44	0.88	0.93
DeCB	LRL	LRL	5.8E-04	LRL	LRL	0.0003	LRL	0.0017	0.0015	LRL	0.0080	0.0083
#5/#8 †	4.6	5.1	6.6	0.66	0.37	0.89	0.17	0.18	0.28	0.065	0.16	0.14
#18 †	7.9	7.4	10.0	2.0	2.2	4.3	0.28	0.33	0.53	0.088	0.27	0.30
#20/#33 †	7.8	6.9	5.8	2.9	1.8	2.5	0.31	0.23	0.29	0.082	0.13	0.140
#28 †	9.8	8.2	7.6	3.7	3.1	3.8	0.36	0.31	0.36	0.13	0.18	0.23
#31 †	10	9.4	6.8	4.4	4.7	5.1	0.38	0.40	0.38	0.099	0.22	0.21
#44 †	3.0	4.3	3.1	3.8	6.1	6.7	1.2	1.7	1.5	0.066	0.15	0.240
#52 †	3.6	4.1	3.1	4.7	6.8	8.4	4.2	4.4	5.1	0.31	0.31	0.38
#66 †	3.4	4.3	3.0	6.8	7.9	5.8	0.71	1.1	0.80	0.082	0.19	0.30
#70 †	3.7	4.3	3.3	8.2	8.8	7.2	2.8	3.0	2.8	0.15	0.22	0.38
#77*	0.28	0.19	0.48	0.98	0.28	0.4	0.13	0.039	0.13	0.010	0.012	0.032
#81*	0.018	0.0086	0.0014	LRL	0.011	0.016	0.025	0.0018	0.0032	0.008	LRL	0.0015
#95 †	0.31	0.42	0.61	1.9	2.2	2.5	6.1	6.7	7.8	2.5	1.7	1.8
#101 †	0.33	0.43	0.69	2.3	2.8	2.5	8.3	9.0	9.4	3.2	2.1	2.2
#105* †	0.15	0.14	0.36	1.8	1.1	0.77	2.6	1.9	2.5	0.080	0.16	0.19
#110 †	0.39	0.44	0.8	3.3	3.6	2.4	9.6	9.7	9.2	1.6	0.90	0.8
#114*	0.020	0.014	0.03	0.13	0.085	0.069	0.19	0.10	0.14	0.033	0.0069	0.013
#118* †	0.27	0.25	0.54	2.9	1.8	1.2	7.4	5.80	6.2	0.57	0.33	0.33
#123*	0.007	0.0095	0.016	0.086	0.051	0.045	0.084	0.14	0.076	LRL	0.18	0.027
#126*	LRL	LRL	0.0019	0.018	0.0047	0.0036	LRL	0.0019	0.0023	LRL	0.0011	0.0015
#138 †	0.037	0.063	0.40	1.0	0.43	0.31	6.2	8.8	7.2	5.2	9.2	4.7
#149 †	0.046	0.046	0.23	0.62	0.19	0.43	4.7	4.2	5.8	8.4	9.5	9.0
#153 †	0.045	0.059	0.28	0.81	0.26	0.34	5.5	6.3	5.8	9.8	13	9.1
#156*	0.007	0.0060	0.090	0.30	0.039	0.028	1.2	0.67	1	0.16	0.28	0.26
#157*	LRL	0.0015	0.021	0.065	0.0096	0.0065	0.23	0.14	0.23	0.49	0.021	0.013
#167*	LRL	0.0025	0.026	0.095	0.016	0.011	0.40	0.30	0.34	LRL	0.10	0.088
#169*	LRL	LRL	9.1E-06	LRL	LRL	1.5E-05	LRL	LRL	4.7E-05	LRL	LRL	8.9E-06
#170 †	LRL	0.010	0.130	0.22	0.011	0.051	0.62	0.56	0.99	3.3	2.5	5.1
#174 †	LRL	0.016	0.049	0.12	0.0061	0.065	0.45	0.45	0.53	4.5	3.9	5.6
#180 †	LRL	0.033	0.130	0.35	0.019	0.100	0.93	1.1	1.00	10	8.9	11
#187 †	LRL	0.021	0.039	0.11	0.0077	0.076	0.39	0.44	0.39	5.7	5.3	6.5
#189* †	LRL	LRL	0.0062	0.016	LRL	0.0013	0.037	0.024	0.035	0.17	0.059	0.094
#194 †	LRL	0.0049	0.039	0.095	0.0018	0.01	0.031	0.32	0.033	1.9	2.7	2.5
#199 †	LRL	0.0043	0.019	0.057	0.0014	0.02	0.024	0.19	0.030	1.8	2.9	3.2
#196/#203 †	LRL	0.0043	0.026	0.072	LRL	0.02	0.041	0.21	0.043	2.7	2.9	3.3

a) Anezakiの#52には#69を、#95には#93及び#98を、#149には#139を、#187には#182をそれぞれ含む。

b) Kimの#52には#73を、#66には#80を、#70には#76を、#95には#93を、#101には#89及び#90を、#105には#127を、#118には#106を、#138には#163及び#164を、#149には#139を、#187には#182をそれぞれ含む。

c) 「LRL」は検出下限値未滿、或いは報告下限割合未滿であることを示す。

d) 「\*」はDL-PCBを、「†」はMajor PCBを示す。

# 北海道における鳥獣保護区の自然植生

玉田 克巳

## 要 約

北海道の自然保護区設定の基礎資料とするために、GIS（地理情報システム）を用いて、北海道内にある318カ所の鳥獣保護区について面積、標高分布、植生の視点から、その指定状況を調べた。標高100m以下の低標高地域では湿地と開放水域の多くが鳥獣保護区に指定されていた。また1,000mより高い地域では22%が鳥獣保護区に指定されており、特に高山植生を中心に指定地域が多かった。これは低標高地域の湿地がラムサール登録湿地として、高標高地域では自然公園としての保全が進められたためだと考えられた。しかし、中標高地域では森林植生（常緑針葉樹林、針広混交林及び落葉広葉樹林）のうち、わずか8～13%が鳥獣保護区に指定されているだけで、北海道の主要な植生区分である森林には鳥獣保護区が少ないことが明らかになった。

**Key Words** : 鳥獣保護区、GIS、標高、植生図

## 1. はじめに

鳥獣保護区は、鳥獣の保護繁殖を図ることを目的に、鳥獣の保護及び狩猟の適正化に関する法律（以下鳥獣保護法）に基づいて指定される区域であり、環境大臣が指定する国指定鳥獣保護区と都道府県知事が指定する都道府県指定鳥獣保護区がある。1918年に狩猟法が鳥獣保護法の前身である鳥獣保護及狩猟ニ関スル法律に全面改正された際に、現行法に継承されている鳥獣保護区の基本的考え方ができ、1950年に捕獲や開発行為などを規制する制度が創設されている<sup>1)</sup>。生物多様性の保全が重要視される中で、生物多様性国家戦略では自然公園、鳥獣保護区、保護林、保安林、緑地保全地域など、すぐれた自然条件を有している地域を核として有機的につなぐ生態系ネットワークを作っていく必要性が掲げられている<sup>2)</sup>。北海道には鳥獣保護区が318ヶ所、410,207haあり（2006年度現在）、自然公園の23ヶ所、864,147haに比べると面積的には少ないが、自然環境保全地域の182ヶ所、32,771haより多く、自然環境の保全を考える上では箇所数、面積ともに保護区として重要な地域である。鳥獣保護区、自然公園、自然環境保全地域などの保護区では自然環境の現状や鳥獣の生息状況を的確に把握し、継続的なモニタリングを実施しながら適切な管理を進めていくことが重要である<sup>3)</sup>。北海道の自然公園では現地調査などに基づく自然環境を調査した報告がある<sup>3)、4)、5)、6)</sup>。またGIS（地理情報システム）を用いて標高や植生図などを分析した研究がある<sup>7)</sup>。鳥獣保護区については、現地調査に基づく自然環境などの調査は少なく、札幌市内<sup>8)、9)</sup>や

道南地方<sup>10)、11)、12)</sup>などでは鳥類の生息状況が断片的に調べられているほか、鳥獣保護区の、特に水鳥の渡来地として重要な地域<sup>13)、14)、15)</sup>や、すぐれた自然<sup>16)、17)、18)</sup>では現地調査報告が行われている。しかし、鳥獣保護区の自然環境を体系的に調べた調査研究はない。そこで本研究では北海道の自然保護区設定の基礎資料とするために、GIS（地理情報システム）を用いて、北海道内にある鳥獣保護区について面積、標高分布、植生の視点から、その指定状況を調べたので報告する。

## 2. 調査方法

北海道には、2006年度現在で国指定鳥獣保護区が14カ所、道指定鳥獣保護区が318カ所ある。分析は2006年度の鳥獣保護区について行った。分析に当たっては、ESRI社のArcMap8.3を用い、鳥獣保護区、植生図（環境庁 第5回自然環境保全基礎調査）、標高情報を地域メッシュコードの3次メッシュ（約1km×1kmの区画）に投影して集計した。すなわち ArcMap8.3上で、ジオプロセッシングウィザードのレイヤ間のインタセクト機能を用いて、鳥獣保護区、植生図、標高情報の各レイヤを3次メッシュのレイヤに投影した。植生は3次メッシュ内の代表植生、標高は3次メッシュの平均標高である。なお、植生図の群落は65種類に区分されており、凡例が細かくなりすぎることから、今回の分析では11種類の植生タイプに集約した（表1）。北海道には、石狩、胆振、空知、宗谷、網走、十勝、釧路、根室管内などの地域に沖積低地が広がっており<sup>19)</sup>、低層湿

表-1. 植生区分.

植生図の群落区分	分析に用いた植生タイプ
エゾマツトドマツ群集	常緑針葉樹林
アカエゾマツ群集	
ヒノキアスナロ群落	
常緑針葉樹植林	常緑針葉樹人工林
クロマツ植林	
スギ・ヒノキ・サワラ植林	
エゾマツ植林	
トドマツ植林	
アカエゾマツ植林	
外国産針葉樹植林	
ササ-ダケカンバ群落	落葉広葉樹林
ミドリユキザサ-ダケカンバ群団	
伐採跡地に成立した二次林	
ダケカンバ群落	
チシマザサ-ブナ群団	
エゾイタヤ-シナノキ群落	
ハルニレ群落	
ヤナギ高木群落	
ドロノキ-オオバヤナギ群落	
ヤナギ低木群落	
ハンノキ-ヤチダモ群集	
ハンノキ群落	
ヤマハンノキ群落	
カシワ群落	
ヒメヤシャブシ-タニウツギ群落	
ブナ-ミズナラ群落	
カシワ-ミズナラ群落	
クレー-ミズナラ群落	
シラカンバ群落	
落葉広葉樹植林	
落葉果樹園	
苗圃	
エゾマツ-ダケカンバ群集	針広混交林
下部針広混交林	
落葉針葉樹植林	カラマツ人工林
開放水域	開放水域
ツルコケモ-ミズゴケクラス	湿原
スマガヤオーダー	
ヨシクラス	
ウキクサクラス・ヒルムシロクラス	
塩沼地植生	
自然裸地	草原
ササ自然草原	
ササ群落	
伐跡群落	
自然草原	
ササ草原	
ススキ群団	
種々草原	
砂丘植生	
ハマニンニク-コウボウムギ群落	
ハマナス群落	
オカヒジキ-ハマベンケイソウ群落	
ノジギク群落	
高山低木群落	高山植生
高山ハイデ及び風衝草原	
雪田草原	
畑地雑草群落	農耕地
休耕畑地雑草群落	
牧草地	
水田雑草群落	
市街地	市街地
緑の多い住宅地	
工場地帯	
造成地	

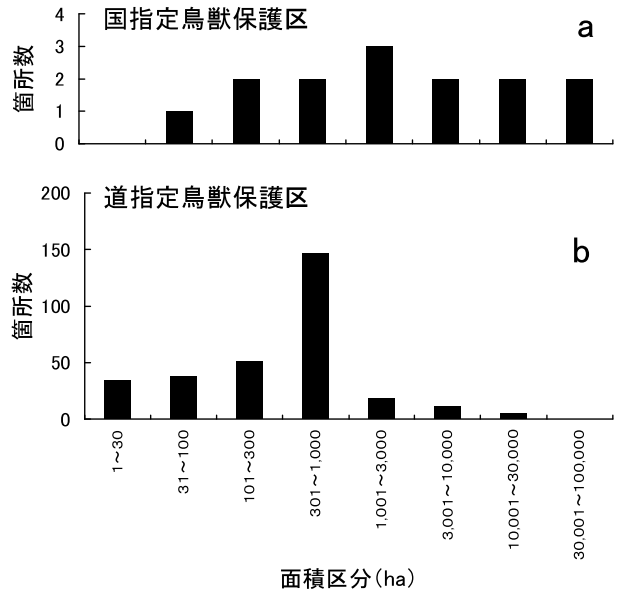


図-1. 鳥獣保護区の面積別箇所数.

### 3. 結果

#### ① 鳥獣保護区の面積

国指定鳥獣保護区では1カ所あたりの面積は、宮島沼鳥獣保護区（空知管内）が最小で41haであり、比較的規模の小さいものは大黒島鳥獣保護区（釧路管内）とユルリ・モユルリ鳥獣保護区（根室管内）が200ha未満であった。大規模なものは知床鳥獣保護区（網走管内と根室管内）が最大で44,053haであり、このほか大雪山鳥獣保護区（上川管内と十勝管内）が35,534haであった。国指定鳥獣保護区は小規模のものから大規模のものまでさまざまであった（図1 a）。

道指定鳥獣保護区では、吉野鳥獣保護区と峰延鳥獣保護区（ともに空知管内）が1haで最小であり、支笏湖鳥獣保護区（石狩管内）が22,238haで最大であった。支笏湖鳥獣保護区を含めて、10,000haを超える大規模なものは5ヶ所（1.6%）あったが、1,000ha以下の中小規模な鳥獣保護区が270カ所（88.8%）で多かった（図1 b）。

#### ② 標高分布

100mの標高区分ごとに指定されている鳥獣保護区的面積を図2に示した。国指定鳥獣保護区で、最も標高が高かったのは大雪山鳥獣保護区であり、2,111m（保護区内の3次メッシュの平均標高の最高値）であった。標高100m以下の地域では、国指定鳥獣保護区の指定面積は770km<sup>2</sup>であったが、標高101m以上の各標高区分ではそれぞれ1~75km<sup>2</sup>であり、標高100m以下の低い地域に指定地域が特に偏って多かった。道指定鳥獣保護区で最も標高が高かった

原や塩性湿地などが標高100m以下の地域に多く点在している<sup>20)</sup>。また大雪山地や日高山脈の森林限界は1,300~1,600mでやや高いが、渡島、後志、石狩、道北、道東などの地域では800~1,200mで、概ね1,000mである<sup>21)</sup>。このことから鳥獣保護区の植生分析は、標高を便宜的に0~100mの低標高地域、101~1,000mの中標高地域、1,001~2,200mの高標高地域の3区分に分けてそれぞれの標高地域ごとに分析を行った。

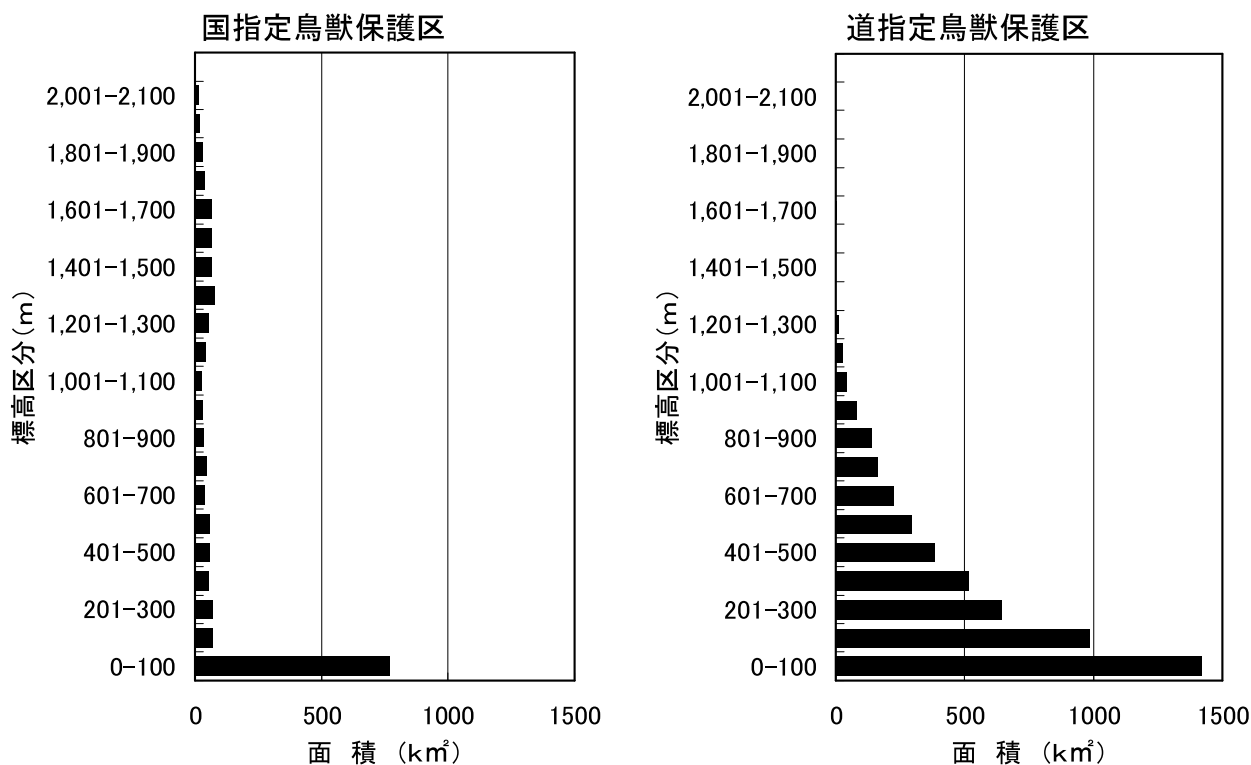


図-2. 鳥獣保護区の標高別面積.

のは、ひらやま鳥獣保護区（網走管内）で1,667mであった。道指定の鳥獣保護区において面積が最も多かった標高区分は100m以下の地域で1,418km<sup>2</sup>あったが、標高101~200mの標高区分においても指定地域が984km<sup>2</sup>あり、標高が高くなるに従って鳥獣保護区の指定面積が徐々に少なくなる傾向があった。

次に、標高ごとに国土の全面積に占める鳥獣保護区の面積割合を図3に示した。国土に占める国指定鳥獣保護区的面積割合は、標高100m以下の地域では3.5%であり、やや高かったが、101mから1,100mまでの各標高区分では3%未満で低かった。1,101~1,200mでは7.3%で、これより高い地域では、標高が高くなるに従って鳥獣保護区的面積割合が徐々に多くなり、1,901mより高い標高区分では100%であった。道指定鳥獣保護区的面積割合は、1,000m以下の地域では6.0~8.3%であり、1,001mから1,700mの各標高区分では0.4~5.0%で低くなり、1,701mより高い地域に道指定鳥獣保護区はなかった。鳥獣保護区全体では、100m以下の低標高地域では9.5%、101~1,000mの中標高地域では7.2%、1,001m以上の高標高地域では22.4%が指定されており、高標高地域に鳥獣保護区が多く、中標高地域が最も少なかった。

③ 植生分析

国土に占める各植生別の面積を図4に示した。低標高地域（0~100m）の総面積は21,980km<sup>2</sup>で、このうち農耕地

の面積が多く10,397km<sup>2</sup>で、次いで落葉広葉樹林が4,596km<sup>2</sup>であった。このほか常緑針葉樹林、常緑針葉樹人工林、針広混交林、カラマツ人工林などの森林植生は、それぞれ263~1,124km<sup>2</sup>であった。また開放水域は1,371km<sup>2</sup>、湿原は495km<sup>2</sup>であった。中標高地域（101~1,000m）の総面積は53,977km<sup>2</sup>であり、落葉広葉樹林の面積が21,697km<sup>2</sup>で特に多く、次いで針広混交林が10,065km<sup>2</sup>であった。このほかの常緑針葉樹林、常緑針葉樹人工林、カラマツ人工林などの森林植生が、それぞれ2,822~5,667km<sup>2</sup>で比較的多かった。また農耕地の面積は7,275km<sup>2</sup>でやや高かった。高標高地域（1,001~2,200m）の総面積は2,564km<sup>2</sup>で、このうち落葉広葉樹林が913km<sup>2</sup>で最も多く、次いで針広混交林が708km<sup>2</sup>であり、このほか常緑針葉樹林が467km<sup>2</sup>、高山植生が381km<sup>2</sup>が多かった。

植生区分ごとに、国土面積に占める鳥獣保護区的面積割合を図5に示した。低標高地域では国指定鳥獣保護区と道指定鳥獣保護区をあわせて湿原と開放水域がそれぞれ45.5%と39.8%で高い割合を占めた。このほか常緑針葉樹林が24.5%であったが、常緑針葉樹人工林、落葉広葉樹林、針広混交林、カラマツ人工林などの森林植生は6.0~10.2%であった。中標高地域では高山植生と開放水域がそれぞれ78.0%と61.1%で高かった。また森林植生は、常緑針葉樹林が12.5%でやや多いものの、落葉広葉樹林と針広混交林はそれぞれ7.7%と7.8%、常緑針葉樹人工林とカラマツ人工林がそれぞれ3.4%と4.6%で低い傾向を示した。高標高

地域では湿原、草原、高山植生がそれぞれ100.0%、46.3%、68.9%で高かったが、常緑針葉樹林、落葉広葉樹林、針広混交林はそれぞれ12.6%、13.3%、12.5%で低かった。

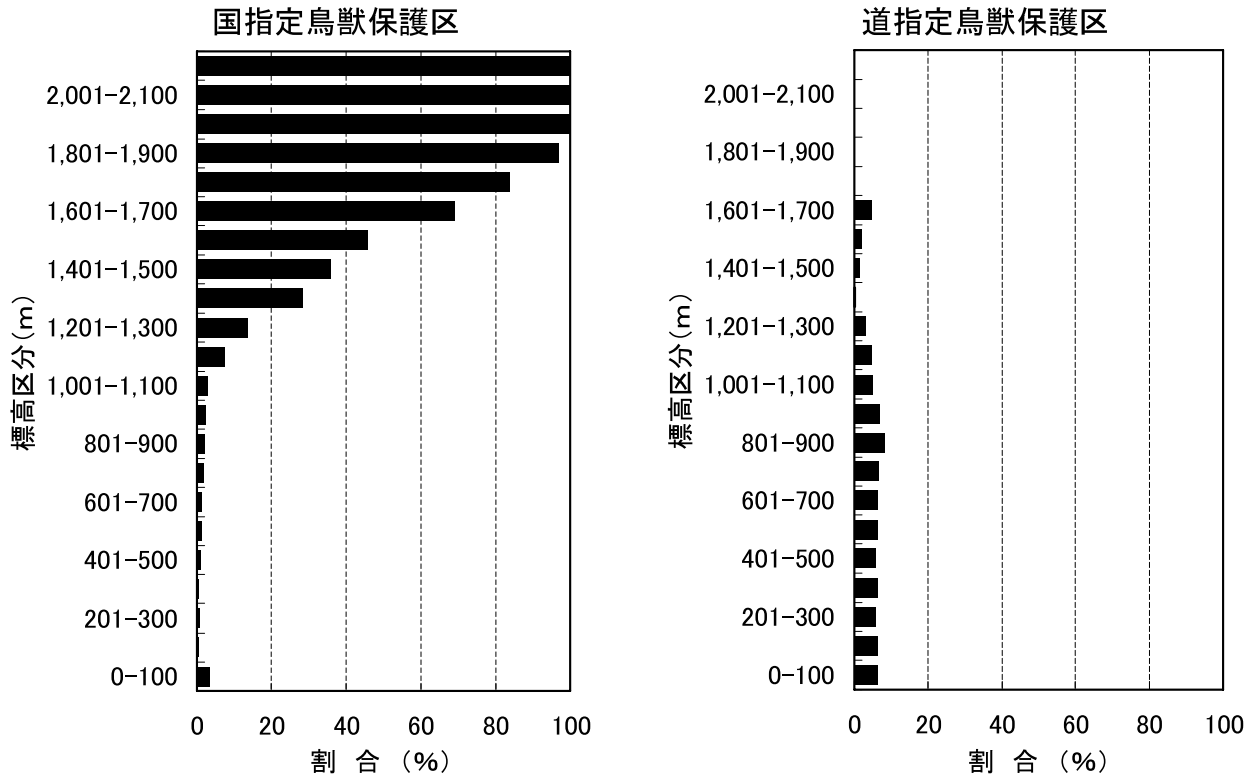


図-3. 鳥獣保護区の標高別面積割合.

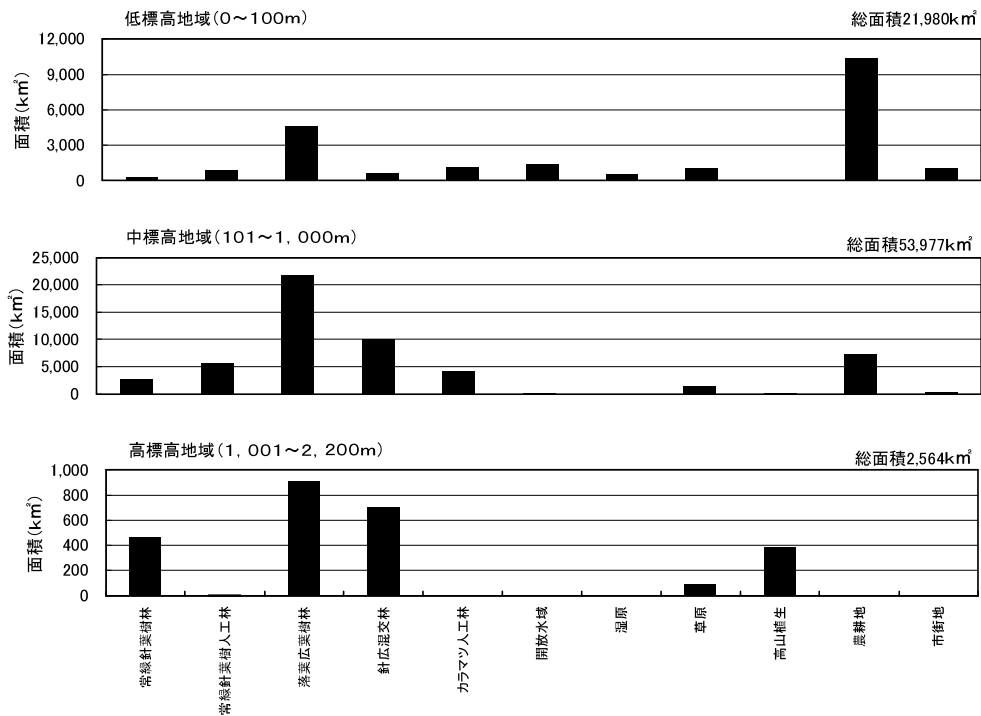


図-4. 国土に占める各植生区分の面積.





て鳥獣保護区の指定地域が比較的多いと言える。しかし中標高地域では、落葉広葉樹林、常緑針葉樹林、針広混交林などの天然林が国土の64.1%を占める主要な自然植生であるが、これらのうち鳥獣保護区に指定されているのは、わずか7.7~12.5%であり、特に中標高地域において主要な植生である天然生の森林植生で鳥獣保護区が少ないことが明らかになった。北海道では狩猟や駆除によるエゾシカ (*Cervus nippon yesoensis*) の個体数管理が進められている<sup>23)</sup>。しかし鳥獣保護区では狩猟が禁止されていることから、エゾシカが越冬期に多く集まる山間部を中心とした森林植生において鳥獣保護区の解除や区域の見直しが行われている。今回の研究で特に中低標高地域の森林では鳥獣保護区の指定が少ないことが明らかになった。今後、保護区のネットワークを考えるうえで、北海道自然環境等保全条例など、他法令による保護区の設定なども考慮して、中低標高地域の森林植生において保護区のあり方を検討することが必要である。

## 5. 引用文献

- 1) 環境省自然環境局自然環境計画課：鳥獣保護区制度の概要，第2回生物多様性国家戦略懇談会（H13.4.10）会議資料。入手先（<http://www.biodic.go.jp/cbd/2/ei2-3-1.pdf>），2003.
- 2) 環境省：第三次生物多様性国家戦略。入手先（[http://www.biodic.go.jp/cbd/pdf/nbsap\\_3.pdf](http://www.biodic.go.jp/cbd/pdf/nbsap_3.pdf)），2007.
- 3) 北海道：知床半島自然生態系総合調査報告書。p200，北海道生活環境部自然保護課，札幌，1981.
- 4) 前田一步園財団：阿寒国立公園の自然1993。p1290。前田一步園財団，阿寒，1994.
- 5) 北海道自然保護協会：道立自然公園総合調査（厚岸道立自然公園）報告書。p210，北海道自然保護協会，札幌，1986.
- 6) 北海道自然保護協会：道立自然公園総合調査（野付風蓮道立自然公園）報告書。p203，北海道自然保護協会，札幌，1987.
- 7) 金子正美：GISによる北海道の自然公園の解析。ワイルドライフ・フォーラム，Vol.2，pp119-125，1997.
- 8) 富沢昌章：羊ヶ丘白旗山鳥獣保護区の鳥類リストについて。北海道環境科学研究センター所報，Vol.22，pp61-68，1995.
- 9) 玉田克巳・梅木賢俊：札幌市と小樽市の鳥獣保護区に生息する繁殖期の鳥類。北海道環境科学研究センター所報，Vol.33，pp58-66，2007.
- 10) 富沢昌章：歌才・檜山・大釜谷鳥獣保護区の鳥類リストについて。北海道環境科学研究センター所報，Vol.26，pp63-71，1999.
- 11) 富沢昌章・福島豪：花岡・見市・濁川・湯の沢鳥獣保護区の鳥類リスト。北海道環境科学研究センター所報，Vol.27，pp31-41，2000.
- 12) 富沢昌章・福島豪：鉄山・北檜山・貝取濁川・楸川鳥獣保護区の鳥類リストについて。北海道環境科学研究センター所報，Vol.28，pp80-89，2001.
- 13) 北海道：野鳥生息環境実態調査報告書-湧洞沼一。p76，北海道生活環境部自然保護課，札幌，1978.
- 14) 北海道：野鳥生息環境実態調査報告書-風蓮湖一。p125，北海道生活環境部自然保護課，札幌，1980.
- 15) 北海道：野鳥生息環境実態調査報告書-ウトナイ沼一。p130，北海道生活環境部自然保護課，札幌，1980.
- 16) 北海道環境科学研究センター：「すぐれた自然地域」自然環境調査報告書 道北圏域17地域 道央圏域2地域。p258，北海道環境科学研究センター，札幌，1994.
- 17) 北海道環境科学研究センター：「すぐれた自然地域」自然環境調査報告書 大雪山・日勝圏域。p363，北海道環境科学研究センター，札幌，1995.
- 18) 北海道環境科学研究センター：「すぐれた自然地域」自然環境調査報告書 道東圏域（山岳部）12地域。p322，北海道環境科学研究センター，札幌，1996.
- 19) 斎藤新一郎，沖津進：北海道の無機環境，「北海道の植生」pp95-125，北海道大学図書刊行会，札幌，1987.
- 20) 富士田裕子，高田雅之，金子正美：北海道の現存湿原リスト。「北海道の湿原の変遷と現状の解析」，pp3-14，自然保護助成基金，札幌，1997.
- 21) 沖津進：ダケカンバ帯，「北海道の植生」pp168-199，北海道大学図書刊行会，札幌，1987.
- 22) 環境省：ラムサール条約と条約湿地，ラムサール条約とは，日本での登録条件。入手先（<http://www.env.go.jp/nature/ramsar/conv/2-1.html>）.
- 23) 北海道：エゾシカ保護管理計画，北海道環境生活部，10pp。2002.

## Vegetation analyses based on GIS for Wildlife Protection Area in Hokkaido

Katsumi TAMADA

### Abstract

Vegetation and altitude analyses based on GIS were conducted for Wildlife Protection Area (WPA) in Hokkaido. WPA covered 10% area in lowland (below 100m sea levels), 7% area in middle altitude area (101-1,000m sea levels) and 22% area in upland (above

1,001m sea levels). Most marshland and open water area (40~46%) in lowland and alpine vegetation (69%) in upland were designated as WPA. Nine WPA were registered as Ramsar wetland and whole area of Daisetsuzan WPA was overlapped in Daisetsuzan National Park (one of mountainous National Park). In Hokkaido, conservation plan on wetland and mountainous area were improved and this might be one of the results to designate WPA in wetland and mountainous area. WPA covered only 8~13% woodland in middle altitude area. Woodland is one of major vegetation in Hokkaido, but this study clarify that only few woodland were designated as WPA especially in middle altitude area.

**Key Words** : Wildlife Protection Area, GIS, altitude, Vegetation map