

## 6 研究活動報告

環境科学国際センターでは様々な調査研究活動を実施している。それらの成果については、積極的に発表し、行政、県民、学会等での活用に供している。学術的な価値のあるものについては論文にまとめて投稿、発表しているが、それ以外にも比較的まとまった成果は多い。ここではこれらの調査研究成果のうち、論文や種々の報告書に掲載されていないものを紹介する。

### 6.1 研究報告

連続稼働型デニューダ開発のための基礎的検討 …………… 米持真一 松本利恵 上田和範 名古屋俊士 小山博巳

### 6.2 資料

埼玉県における県民参加を主体としたオゾンによるアサガオ被害調査 …………… 三輪誠 小川和雄 嶋田知英  
武蔵野台地北部周辺の湧水の水質特性 …………… 高橋基之 田中仁志 石山高 八戸昭一 佐坂公規

[研究報告]

## 連続稼働型デニューダ開発のための基礎的検討

米持真一 松本利恵 上田和範\* 名古屋俊士\*\* 小山博已\*\*\*

### 要 旨

デニューダ法は、粒子状物質とガス状物質の分別捕集に有効な手法であるが、使用に際して多くの労力が必要である。本研究では、酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)薄膜の持つ超親水化作用に着目し、従来型デニューダの課題を解決することで、連続稼働を可能とする、新規デニューダを開発するための基礎的検討を行った。

デニューダを利用した測定には、主に、捕集液の塗布、ガス捕集、捕集成分の抽出と洗浄及び捕集液の再塗布の4つの工程が必要となる。そこで、TiO<sub>2</sub>薄膜を形成させたスライドガラスを捕集面とし、各工程について、超親水化作用の利用が可能であるか検討を行ったところ、全ての工程について、超親水化作用が適用可能であることが分かった。

キーワード：デニューダ、超親水化作用、酸化チタン、連続稼働

### 1 はじめに

大気エアロゾルの正確な評価には、粒子捕集用フィルターに捕集された粒子へのガス状成分(特にガス状の粒子前駆成分)の吸着と、粒子中に含まれる半揮発性成分の揮散を抑制することが必要である。前者を抑制する方法として、デニューダ法がある。これは、粒子捕集用フィルターの前段にデニューダと呼ばれる捕集管を配置して、ガス状前駆成分を捕集する方法である。

図1にデニューダによるガスの捕集原理を示す。捕集面の間を層流で粒子とガスを通過させた場合、粒子の直進性に対し、ガスは拡散性があるため、捕集面に捕集液を塗布しておくことで、目的とするガスのみを捕集することができる。

デニューダ法では、通常、①デニューダ捕集面に捕集液を塗布する工程(捕集液塗布)、②ガスの捕集を行う工程(捕集)、③捕集終了後に、捕集された成分を抽出する工程(抽出)を経たあと、再度デニューダを使用するために捕集液を塗布する工程(再塗布)の4つの工程が必要であるが、各工程を手作業で行うため、多くの労力が必要である(図2参照)。

酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)の作用としては、ホンダ・フジシマ効果と呼ばれる紫外線の照射によって生じる光触媒作用<sup>1)</sup>がよく知られているが、TiO<sub>2</sub>薄膜上で水滴の濡れ性が紫外線の照射

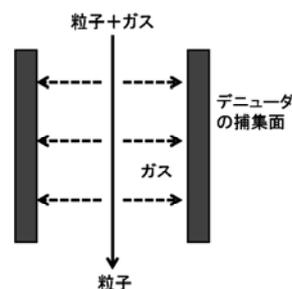


図1 デニューダによるガスの捕集原理

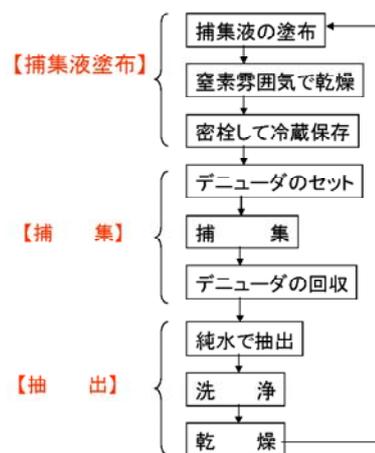


図2 従来のデニューダによるガス捕集工程

埼玉県環境科学国際センター 〒347-0115 埼玉県加須市上種足914

\* 早稲田大学大学院創造理工学研究科 〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1

\*\* 早稲田大学理工学術院 〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1

\*\*\* 柴田科学株式会社 〒340-0005 埼玉県草加市中根1-1-62

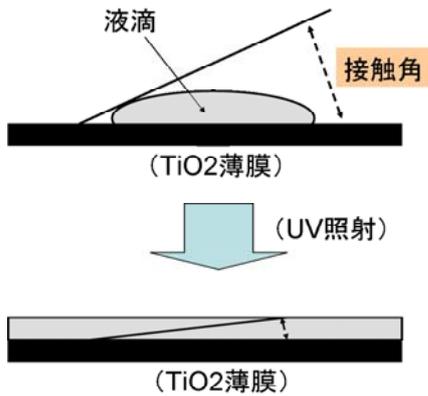


図3 超親水化作用の概念図

によって急激に高まり、薄膜と水滴との接触角が $0^\circ$  に近づく、光誘起親水化(いわゆる超親水化)<sup>2)</sup>もある(図3参照)。本研究では、TiO<sub>2</sub>の持つ、超親水化作用に着目し、これを利用することで、従来のデニューダの課題を解決した、新規デニューダシステム開発を目指すための基礎的検討を行った。

## 2 実験方法

本研究では、デニューダを使用するにあたり基本となる4つの工程に着目し、以下の項目について超親水化作用の適用可能性を評価した。なお、③と④は同時に実施した。

- ①捕集液の塗布性
- ②ガスの捕集性能
- ③ガスの抽出・洗浄性
- ④捕集液の再塗布性

### 2.1 捕集液の塗布性評価

顕微鏡用スライドガラス(2×10cm)をデニューダ捕集面とし、ここにゾルゲル法によってTiO<sub>2</sub>薄膜を形成させた。形成は、早稲田大学創造創造理工学部名古屋研究室において用いている方法に従った。手順を図4に示す。薄膜形成後は、使用までデシケータ内に保管した。

実験は、まず、得られたTiO<sub>2</sub>薄膜表面に水滴を滴下し、図5に示す接触角測定器(早稲田大学所有)を用いて、超親水化作用が見られるか確認した後、各種捕集液を滴下して、超親水化作用が発現するかどうかを評価した。

捕集液は酸性ガス捕集液として、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaOH、KF、KOHのそれぞれのH<sub>2</sub>O:メタノール(1:1)溶液を、塩基性ガス捕集液として、クエン酸、シュウ酸、亜リン酸、ホウ酸を同様の溶液として調製し、マイクロピペットを用いて捕集面に滴下してブラックライトランプ(BLB-15W)で紫外線を照射し、接触角を測定した。滴下量は2mLとした。また照射は5分間とし、接触角の測定はその後120分間まで行った。

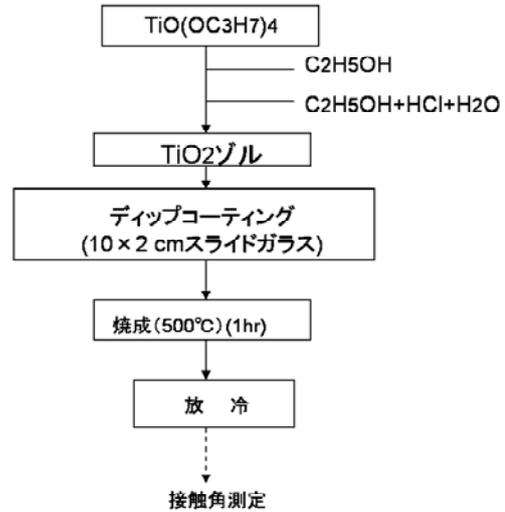


図4 TiO<sub>2</sub>薄膜の形成手順

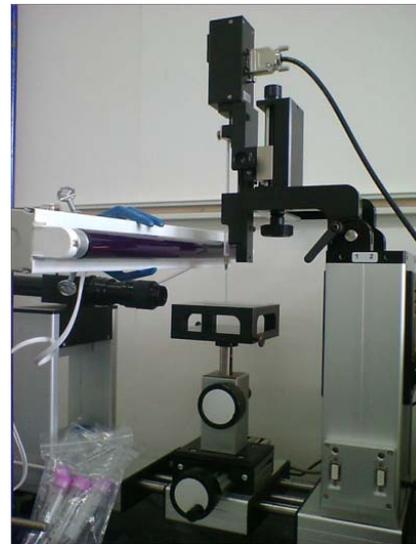


図5 接触角測定器

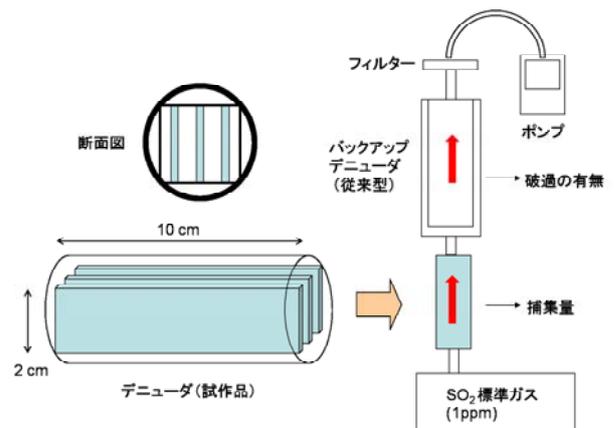


図6 ガス捕集性評価の概要

### 2.2 ガス捕集性評価

図6に捕集液塗布性評価の概要を示す。両面にTiO<sub>2</sub>薄膜を形成したスライドガラスを3枚作製して円筒内に並行に固

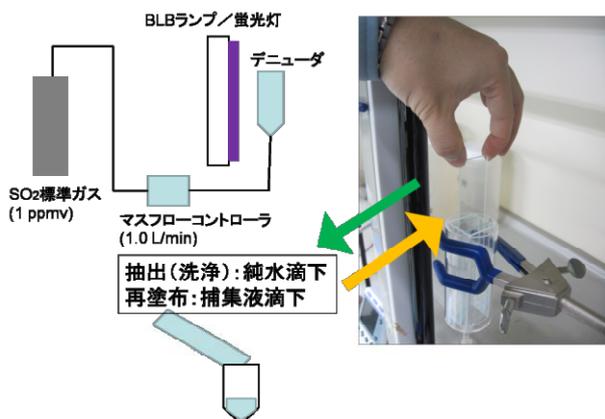


図7 抽出・洗浄性及び再塗布性評価実験

定し、実験用デニューダとした。後段には捕集性能が確認されている市販のガラスデニューダ(URG-2000-30×242-3CSS)1本を配置した。評価に用いたガスは1ppmのSO<sub>2</sub>をパーミューター(PD-1B, Gastec社)で調製し、アルミ蒸着ガスバック(50L)内に一時保管した。捕集液は2%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>のH<sub>2</sub>O、メタノール(1:1)混合溶液を用い、ミニポンプ(MP-300、柴田科学製)を用いて流速1.0-3.0L/minで吸引した。捕集後のデニューダから、スライドガラスを取り出し、超純水中50 mL中に1時間浸析して、溶出したSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>およびSO<sub>3</sub><sup>2-</sup>をイオンクロマトグラフ法によって定量した。

### 2.3 ガス抽出・洗浄性及び再塗布性評価

2.2で得た条件を用いて実験を行った。実験装置の概要を図7に示す。バックアップデニューダは用いず、捕集は2.1のスライドガラス1枚のみを用いた。捕集液は2%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>のH<sub>2</sub>O:メタノール(1:1)溶液とし、1ppmのSO<sub>2</sub>を流速1.0L/minで10分間通気した。捕集液は2mLを1回、抽出(洗浄)液は超純水を1回につき1mLまたは2mLを、それぞれマイクロピペットで滴下した。抽出(洗浄)液は、1回の滴下毎に遠沈管内に分取して、イオンクロマトグラフ法で定量した。捕集液の再塗布を行う際は、1回目と同じく2mLをマイクロピペットで滴下して塗布した後、同様にガス捕集、抽出(洗浄)を繰り返した。

## 3 結果

### 3.1 捕集液の塗布性評価

まず、作製したTiO<sub>2</sub>薄膜で超親水化作用が発現するかどうかを確認した。図8左がTiO<sub>2</sub>薄膜を形成していない表面に超純水を滴下したもので、右が、TiO<sub>2</sub>薄膜表面に超純水を滴下したものである。TiO<sub>2</sub>薄膜を形成したスライドガラス上で超親水化作用が確認されたことから、本条件によってTiO<sub>2</sub>薄膜を形成したスライドガラスを捕集面として以下の実験を行うこととした。

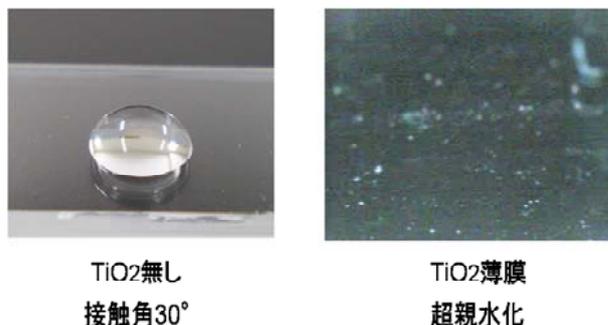
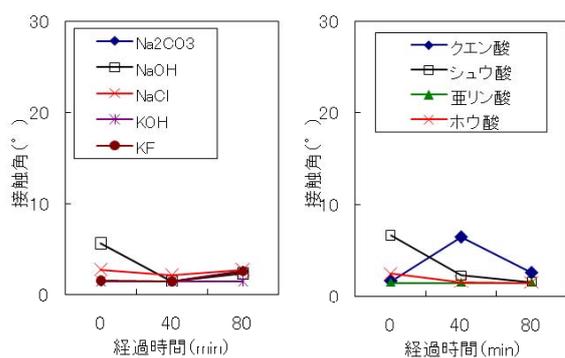


図8 TiO<sub>2</sub>薄膜による超親水化作用



(a) 酸性ガス捕集用 (b) 塩基性ガス捕集用

図9 捕集液の塗布性評価

次に、各種の捕集液を調製して、捕集面に滴下し、紫外線を照射して接触角を測定した。図9に結果を示す。測定は120分後まで行ったが、一部の試料では完全に乾燥してしまい、正確な測定ができなかったため、80分後までの値を示すが、いずれの場合も接触角は10°未満となり、超親水化作用によるスライドガラス上で表面拡散によって、スライドガラス上に捕集液が塗布できることが分かった。更に、紫外線強度の微弱な蛍光灯でも検討を行ったが、同様の結果が得られた。捕集されたガス成分や捕集液が紫外線の作用で分解もしくは変質してしまった場合、捕集効率が時間とともに変化してしまう可能性があるが、この結果から、超親水化作用が一度発現すれば、ガスの捕集中は紫外線は不要であることが分かった。このことは、紫外線による二次的な作用を考慮する必要が無いという点で有意な結果であった。

### 3.2 ガス捕集性評価

表1に捕集液の塗布量を変化させた場合の捕集実験用デニューダと市販品であるバックアップデニューダから得られたSO<sub>2</sub>捕集量の比を示す。SO<sub>2</sub>濃度は1ppmとし1.5L/minで10分間通気させた。捕集液を塗布しない場合(Run1)は、SO<sub>2</sub>は全てバックアップデニューダから検出されたが、捕集液の塗布量の増加とともに、実験用デニューダの捕集量が

表1 SO<sub>2</sub>の捕集性評価(1)

Run	捕集液量* ( $\mu\text{L}/\text{cm}^2$ )	流速(L/min)/ 時間(min)	捕集量比(%)	
			実験用デニューダ	バックアップ デニューダ
1	—	1.5 / 10	0	100
2	25	1.5 / 10	72	28
3	50	1.5 / 10	100	0
4	100	1.5 / 10	100	0

SO<sub>2</sub>:1ppm

表2 SO<sub>2</sub>の捕集性評価(2)

Run	捕集液量* ( $\mu\text{L}/\text{cm}^2$ )	流速(L/min)/ 時間(min)	総流量 (L)	捕集量比(%)	
				実験用デニューダ	バックアップ デニューダ
1	100	1.0 / 25	25	100	0
2	100	2.0 / 25	50	94	6
3	100	3.0 / 25	75	75	25

SO<sub>2</sub>:1ppm

増加し、捕集液量が50 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$ 以上(Run3, Run4)ではバックアップデニューダからSO<sub>2</sub>は検出されなかった。捕集液量50 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$ は、スライドガラス片側全面で1mLに相当する。

表2に、捕集液量を100 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$ に固定し、SO<sub>2</sub>流速を変化させた場合の捕集量の変化を示す。流速1.0L/minとした場合には、バックアップデニューダからはSO<sub>2</sub>は検出されないが、2.0L/minとした場合には、SO<sub>2</sub>の一部は実験用デニューダを通過し、バックアップデニューダからも検出された。更に、3.0L/minとすると、バックアップデニューダでの捕集量は更に増加したことから、実験用デニューダを通過させる限界流速を超過したことが分かる。

なお、本研究では、あくまでも基礎的な検討として、平面スライドガラスを捕集面とした、並行板型のデニューダとして評価を行っているが、実際のデニューダ設計の際には、Gormley-Kennedy式<sup>3)</sup>により、ガス流速と捕集板の間隔を設計することとなる。

### 3.3 ガス抽出・洗浄性及び再塗布性評価

3.2において、実験用デニューダによるガスの捕集が良好に行われることが分かったが、実際に使用するためには、捕集されたガス成分が速やかに、かつ捕集面に残留せずに回収できる必要がある。更に、一度使用した捕集面に、再び捕集液を塗布し、ガスの捕集が可能でなければならない。そこで、引き続き、抽出・洗浄性能について評価を行った。

実験系は図7に示すとおりであるが、捕集液を塗布し、2.3の条件で、デニューダ捕集面にSO<sub>2</sub>を捕集した。まず、捕集されたガスを全て抽出するために必要な超純水の量を調べた。1回に1mLを滴下して5回繰り返した結果を図10(a)、1回に2mLを滴下して5回繰り返した結果を図10(b)に示す。

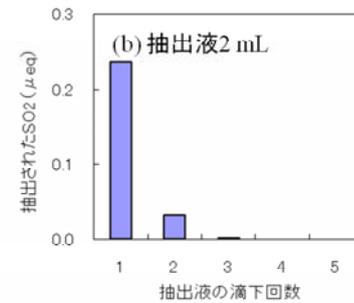
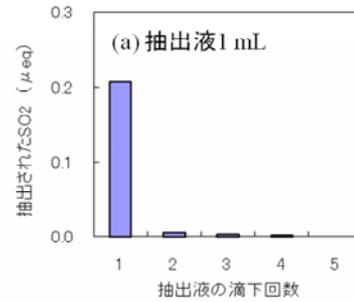


図10 抽出性評価

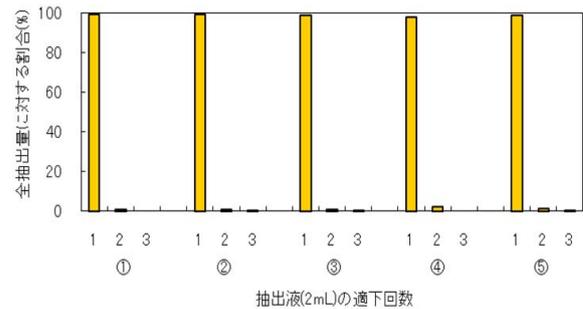


図11 繰り返し性評価

(b)で滴下した超純水の量は(a)の2倍であるが、いずれの場合も、1回目の抽出で捕集されたSO<sub>2</sub>の大部分が抽出されていた。しかしながら、1mLずつ滴下した(a)では、4回目の抽出でも僅かな量のSO<sub>2</sub>が検出されたのに対し、2mLずつ添加した(b)では3回目の抽出で捕集面からは完全に捕集成分が消失した。

抽出性・洗浄性が良好であったことから、引き続き、捕集液の再塗布性についても評価を行った。1回の抽出液量は3回目の抽出で完全に捕集面から捕集成分が消失した、2mLとし、3回抽出作業を行った後、再度捕集液を滴下し、SO<sub>2</sub>の捕集を行い、再び抽出を行うという一連の工程を5回繰り返した。結果を図11に示す。捕集されたSO<sub>2</sub>の98-99%は1回目に滴下した抽出液によって抽出されており、同時に再塗布、捕集、抽出を5回の繰り返した場合も再現性が高いことが分かった。

#### 4 まとめと今後の課題

本研究では、TiO<sub>2</sub>薄膜の超親水作用を利用することで、従来型デニューダの課題を解決し、新規な連続稼働型デニューダを開発するための基礎的検討を行った。デニューダを使用した大気観測では、主として①捕集液の塗布、②ガスの捕集、③ガスの抽出・洗浄、④捕集液の再塗布の4つの工程が必要となるため、TiO<sub>2</sub>薄膜を形成させたスライドガラスをデニューダの捕集面とし、各工程について個々に評価を行った。その結果、全ての工程において、TiO<sub>2</sub>の超親水化作用を利用した本手法が適用可能であることが分かった。

本研究の最終目標は、実際にフィールドでの観測で使用可能なデニューダを開発することであるが、フィールドで使用

するには、まだ多くの課題が存在し、最終的には全体を自動化する必要もあると考える。

なお、本手法は2008年に特許出願を行っており<sup>4)</sup>、現在審査請求中である。

#### 文献

- 1) A. Fujishima and K. Honda (1972) *Nature*, 238, 37-38.
- 2) R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe (1997) *Nature*, 388, 431-432.
- 3) P. G. Gormley and M. Kennedy, (1949) *Proc. R. Ir. Acad., Sect.A*, 52A, 163-169.
- 4) 特願2008-67555.

## Fundamental Research for Development of Continuous Operable Denuder System

Shinichi Yonemochi, Rie Matsumoto, Kazunori Ueda, Toshio Nagoya and Hiroki Koyama

#### Abstract

Denuder system is an useful method to collect particulate matter except for gaseous precursors of particles. However it is not inconvenient in the viewpoints that a lot of time and high skill to prepare denuder are required. In this research, the super-hydrophilic effect of titanium oxides (TiO<sub>2</sub>) was applied to operate the denuder method in order to resolve these problems of denuder method and develop a continuous operable denuder. Measurement method using denuder has four fundamental steps as follows: covering solution onto denuder surface, collection of gas, extracting collected gas and washing denuder surface and recovering solution. We prepared TiO<sub>2</sub> thin layer on the surface of slideglasses by sol-gel method, and the abilities of applying for superhydrophilic effect of TiO<sub>2</sub> layer to each steps were evaluated. As the results, usefulness of TiO<sub>2</sub> was successfully found.

**Key words:** denuder, superhydrophiric, titanium oxide, continous oparetaion

[資 料]

# 埼玉県における県民参加を主体としたオゾンによるアサガオ被害調査

三輪誠 小川和雄 嶋田知英

## 1 はじめに

埼玉県では、毎年夏季に、大気中の光化学オキシダント濃度が著しく高くなり、光化学オキシダント注意報が多発することが知られている。そのため、夏季を中心として、光化学オキシダントの主成分であるオゾンによる植物被害が顕在化している。しかしながら、県内におけるオゾンによる植物被害の実態把握については、必ずしも十分であるとはいえない。また、オゾンによる植物被害の実態が、県民に対して、十分に周知されているともいえない状況でもある。これらのことから、埼玉県では、県内におけるオゾンによる植物被害の実態を把握し、県民に対してそれを周知することが必要であると考えられる。しかしながら、現在のところ、その目的を達成するための手段は十分に整備されていない。

環境科学国際センターでは、埼玉県内におけるオゾンによる植物被害の実態を把握するため、オゾンの指標植物であるアサガオを用いた植物被害調査<sup>1,2)</sup>(葉に発現する可視被害についての調査)を、平成17年から毎年7月に県民参加により実施するとともに、その調査体制および方法の確立を目指してきた。また、この調査の結果を活用し、県民に対して、オゾンによる植物被害の実態に関する情報を周知するための啓発活動を行ってきた。

本稿では、光化学オキシダントとそれによる植物被害について概説するとともに、平成17年から平成21年までの5か年にわたって実施された「県民参加を主体としたオゾンによるアサガオ被害調査」をとおして検討・確立されたその調査方法について紹介する。また、同調査によって得られた結果とそれらの公開方法についてもあわせて紹介する。

## 2 光化学オキシダント

光化学オキシダントが発生するしくみを図1に示す。人間による生産や物流などの活動が活発になると、工場や自動車などから、排気ガスとして窒素酸化物や炭化水素が大量に放出される。これらのガスは、太陽からの紫外線のエネルギーを受けて光化学反応を引き起こし、光化学オキシダント

に変化する。関東地方では、夏季に光化学オキシダントの濃度が上昇し、遠くが霞んで見えることがある。これを光化学スモッグと呼んでいる。

光化学オキシダントの主成分はオゾン(O<sub>3</sub>)であり、そのほかに、パーオキシアセチルナイトレイト(PAN)などがある。これらのガス状大気汚染物質が、人間の健康や植物に被害をもたらす主な原因となる。



図1 光化学オキシダントが発生するしくみ

## 3 光化学オキシダントによる植物被害

植物は、動物に比べて、光化学オキシダントに対する感受性が強いことが知られている。したがって、人間の健康に被害を及ぼさない程度の光化学オキシダント濃度でも、植物の葉面に目に見える被害が現れたり、葉が落ちたりすることがある。特に、アサガオ(図2-a)やサトイモ(図2-b)は、光化学オキシダントの主成分であるオゾンに対して感受性が強く、葉の表面に白色や褐色の斑点として被害が発現する。そのため、アサガオやサトイモは、オゾンの指標植物としてよく知られている。また、特にペチュニア(図2-c)は、PANに対して感受性が強く、葉の裏面に銀白色または青銅色の光沢斑として被害を発現する。そのため、ペチュニアは、PANの指標植物としてよく知られている。



図2 オゾンの被害を受けたアサガオ(a)とサトイモ(b)の葉、およびPANの被害を受けたペチュニアの葉(c).

植物は、葉面にある気孔を開いて、大気中から二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を取り込み、光合成を行う。光化学オキシダントを構成するオゾンやPANは、気孔から二酸化炭素と一緒に、葉の中に取り込まれる<sup>3)</sup>。オゾンやPANは、酸化力が強いので、強い毒性がある。そのため、葉の中に入ったオゾンやPANは、葉の細胞にダメージを与え、葉緑素を分解する。このことが、葉に可視被害が発現する原因となる。

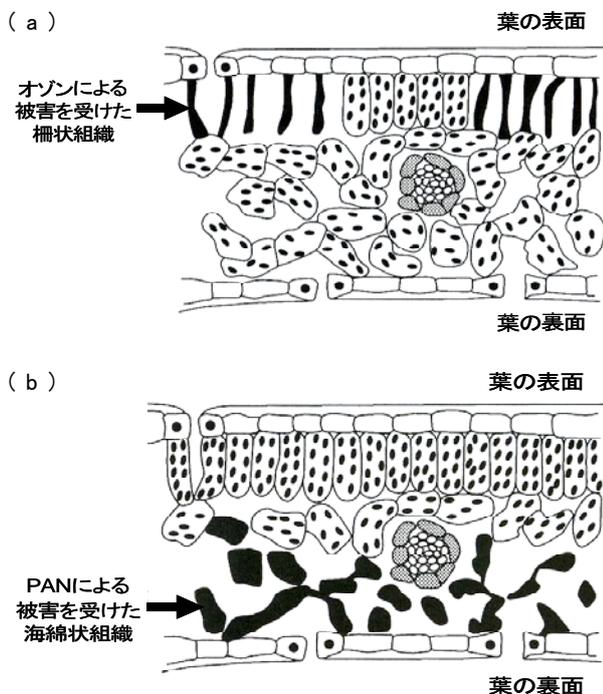


図3 オゾンによる被害を受けた葉(a)とPANによる被害を受けた葉(b)の断面図(大気汚染による植物被害写真集<sup>4)</sup>を改変)。

オゾンは、葉の中に取り込まれると、主に葉の柵状組織の細胞にダメージを与える(図3-a)。そのため、オゾンによる被害は、主に葉の表面に発現する。一方、PANは、葉の中に取り込まれると、主に葉の海綿状組織の細胞にダメージを与える(図3-b)。そのため、PANによる被害は、主に葉の裏面に発現する。しかしながら、なぜオゾンとPANによって主にダメージを与える細胞が異なるのかは、現在のところ明かではない。

## 4 県民参加を主体としたオゾンによるアサガオ被害調査

### 4.1 緒言

先に述べたように、アサガオは、光化学オキシダントの主成分であるオゾンに感受性が強く、目に見える形で葉に被害を発現する。そのため、アサガオは、オゾンの指標植物としてよく知られている。当センターでは、埼玉県内におけるオゾンによる植物被害の実態を把握するため、平成17年から毎年、県民にご協力いただき、アサガオの葉に発現するオゾン被害の県内分布を調査してきた。以下に、これまでに確立された「県民参加を主体としたオゾンによるアサガオ被害調査」の方法と、この調査から得られた結果およびそれらの公開方法について紹介する。

### 4.2 方法

毎年5月の連休明けの土曜日と日曜日に、環境科学国際センターにおいて、「アサガオ被害調査説明会(図4)」を開催した。同説明会では、調査参加者(埼玉県民)に、オゾンの指標植物であるアサガオ(品種:スカーレットオハラ)の種子(15粒)と、調査マニュアル一式を配布するとともに、マニュアルに基づいて調査内容を口頭で説明した。なお、調査マニュアルの詳細については、後述する当センターホームページを参照されたい。



図4 アサガオ被害調査説明会

調査参加者は、配布された種子を5月中旬に植木鉢などに播種し、アサガオ苗を育成した。これらのアサガオ苗のうち5個体を、6月中旬から下旬にかけて野外の調査地に移植し、7月末までの約1ヶ月間育成した。育成期間中には、適宜、施肥と給水を行った。

育成期間終了時に、調査参加者は、調査マニュアルに基づいて、アサガオの草丈、着葉数、各葉位におけるオゾンによる葉被害面積率(1枚の葉の面積の何%程度に被害が発現したのかを目測した値)等を調査し、所定の記録用紙に記録した。記録用紙は、環境科学国際センターで回収し、記録されたデータを整理・解析した。

回収したデータは、精査した後、以下の3つの葉被害度を表すパラメーターについて、調査地点毎に2または3個体の平均値として算出した。

- ① 被害葉率(%) = 被害葉数 ÷ 現存葉数 × 100
- ② 被害面積率(%) = 累積葉被害面積率<sup>注)</sup> ÷ 現存葉数
- ③ 平均被害面積率(%) = 累積葉被害面積率 ÷ 被害葉数

注) 累積葉被害面積率: 各葉位において目測された葉被害面積率を全て合計した値。

また、各葉被害度パラメーターとオゾン濃度との関係調べるため、県内に存在する全ての大気常時監視測定局における各年の7月の光化学オキシダント(以降、オゾンと表記)濃度を入手し、解析に用いた。

### 4.3 結果と考察

オゾンによるアサガオ被害調査の結果の一例として、平成21年の調査結果を示す。同年の調査参加者数は239名であり、回収したデータ等を精査することにより、この中から210の有効調査地点を得た(表1)。このように、調査参加者数と有効調査地点数は必ずしも一致しない。また、210の有効調査地点のうち、205地点において、アサガオの葉にオゾンによる被害が観察された(表1)。

表1 平成17年から5か年実施されたオゾンによるアサガオ被害調査の結果

	平成17年	平成18年	平成19年	平成20年	平成21年
参加者数	45名	104名	251名	173名	239名
有効調査地点数	45地点	102地点	214地点	144地点	210地点
被害が発現した地点数	45地点	102地点	213地点	142地点	205地点
被害葉率の 有効調査地点平均値	54.1%	53.0%	45.2%	44.3%	41.0%
被害面積率の 有効調査地点平均値	39.1%	33.1%	22.2%	24.4%	17.2%
平均被害面積率の 有効調査地点平均値	71.0%	59.5%	45.7%	53.7%	40.8%
日平均オゾン濃度の 月平均値(7月)	27.6 ppb	27.4 ppb	26.3 ppb	33.3 ppb	24.8 ppb
日最高オゾン濃度の 月平均値(7月)	69.3 ppb	62.7 ppb	56.9 ppb	79.7 ppb	52.5 ppb

平成21年の各葉被害度パラメーターの県内分布は、オゾン濃度の県内分布にかかわらず、ランダムであった(図5)。多くの経験値から、アサガオの葉に被害が発現するオゾンの閾値濃度は、70ppb程度であることが知られている<sup>1)</sup>。県内の

7月のオゾン濃度は高く、この濃度を超過することも多いため、オゾンによるアサガオの葉被害は広い範囲に広がり、県内のいずれの地点においても、同程度の被害が発現する潜在性を有していると考えられた。なお、過去4年間(平成17年～平成20年)、いずれの年においても、同様な傾向の被害度分布が得られた(後述する当センターホームページ参照)。

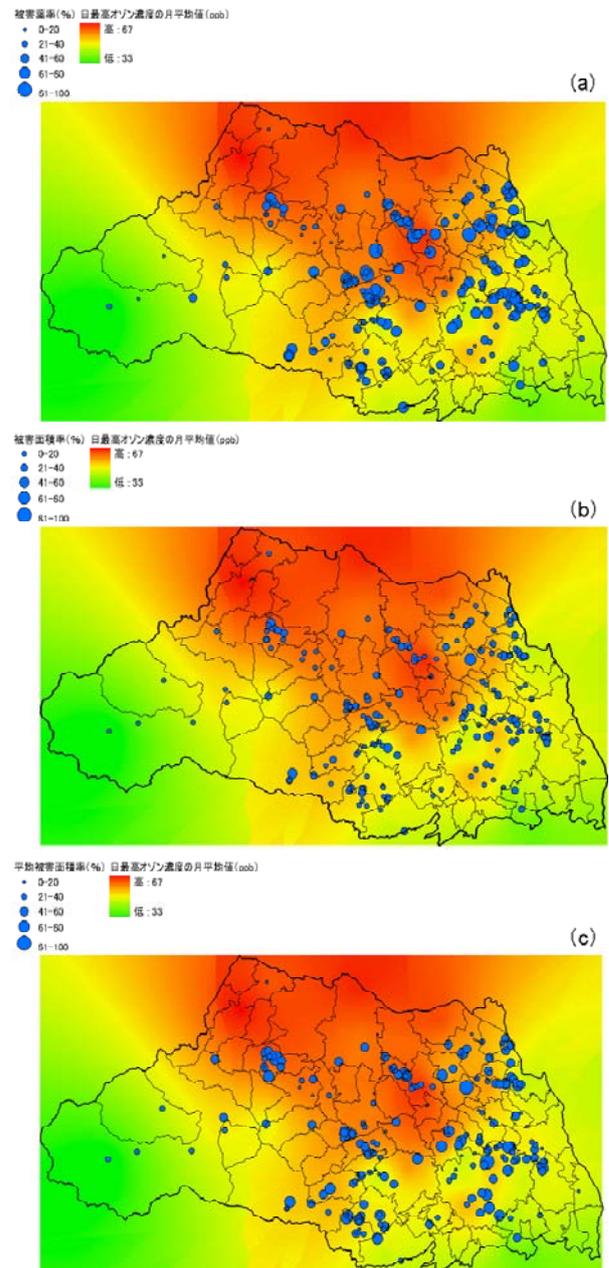


図5 平成21年におけるアサガオ葉被害度パラメーター(a, 被害葉率; b, 被害面積率; c, 平均被害面積率)と、日最高オゾン濃度の月平均値の県内分布。

これらのことから、この調査により、オゾン濃度と葉被害度パラメーターとの関係について評価する場合、県内のある特

定の地点における被害を、ピンポイントで評価することは困難であることが推測された。そこで、県内の平均値を用いて、葉被害度とオゾン濃度との関係性を評価することを試みた。

表1に、平成17年から5年間実施されたオゾンによるアサガオ被害調査の結果を、県内の平均値として示した。なお、この表では、各葉被害度パラメーターの有効調査地点平均値および各オゾン濃度の月平均値(県内に存在する全ての大気常時監視測定局における7月の各オゾン濃度の月平均値の全地点平均)を、それぞれ県内の平均値とみなした。

ちなみに、平成21年の調査において、被害葉率の有効調査地点平均値は41.0%であった。このことは、各調査地点において、平均すると、全葉数の4割程度に被害が発現したことを示している。また、被害面積率の有効調査地点平均値は17.2%であった。このことは、各調査地点では、葉1枚あたりに換算すると、平均して、葉の面積の2割弱に被害が発現したことを示している。さらに、平均被害面積率の有効調査地点平均値は40.8%であった。これは、各調査地点では、被害葉1枚あたりに換算すると、平均して、葉面積の4割程度にまで達する被害が発現したことを示している。

表1より、被害葉率、被害面積率および平均被害面積率の有効調査地点平均値は、平成17年から平成19年までは低下傾向にあった。この間、埼玉県における日平均オゾン濃度の7月の月平均値は目立った低下は認められなかったものの、日最高オゾン濃度の7月の月平均値は低下する傾向が認められた。一方、平成20年は、平成19年に比べて、日平均オゾン濃度および日最高オゾン濃度の7月の月平均値が大幅に増加したにもかかわらず、被害葉率および被害面積率の有効調査地点平均値の増減はほとんど認められず、平均被害面積率の増加もわずかであった。また、平成21年は、平成19年に比べて、日平均オゾン濃度および日最高オゾン濃度の7月の月平均値が低下し、被害葉率、被害面積率および平均被害面積率の有効調査地点平均値も低下した。

これらの5年間にわたって実施された調査の結果に基づいて、埼玉県における日最高オゾン濃度の7月の月平均値と、被害葉率、被害面積率および平均被害面積率の有効調査地点平均値との関係について調べた。その結果、5年間の日最高オゾン濃度の7月の月平均値と各葉被害度パラメーターとの間には、高い相関は認められなかった(図6)。しかしながら、平成20年を除く4年間の日最高オゾン濃度の7月の月平均値と各葉被害度パラメーターとの間には高い相関が認められた(図7)。

平成20年を除く4年間の調査では、種苗業者により品種の管理がなされたアサガオ(品種:スカーレットオハラ)の種子を用いたが、平成20年の調査では、自家採取した種子を用いており、品種の管理が不十分であった可能性がある。そのため、平成20年のアサガオでは、本来、品種が保持するはずのオゾン感受性が鈍った可能性も考えられた。しかしながら

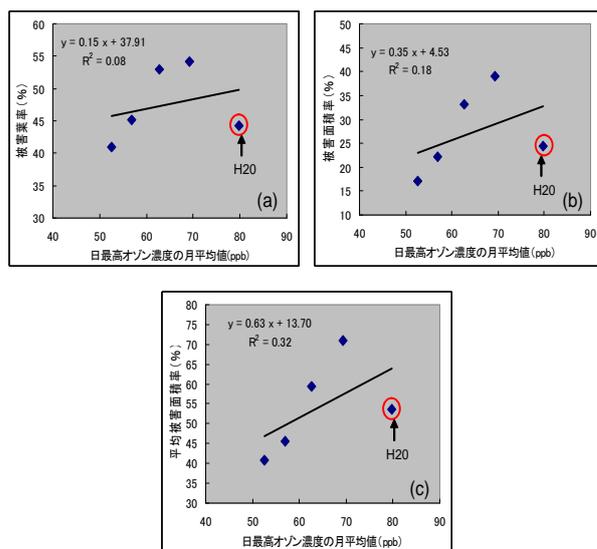


図6 5年間の日最高オゾン濃度の7月の月平均値と、各葉被害度パラメーター(a, 被害葉率; b, 被害面積率; c, 平均被害面積率)との関係。

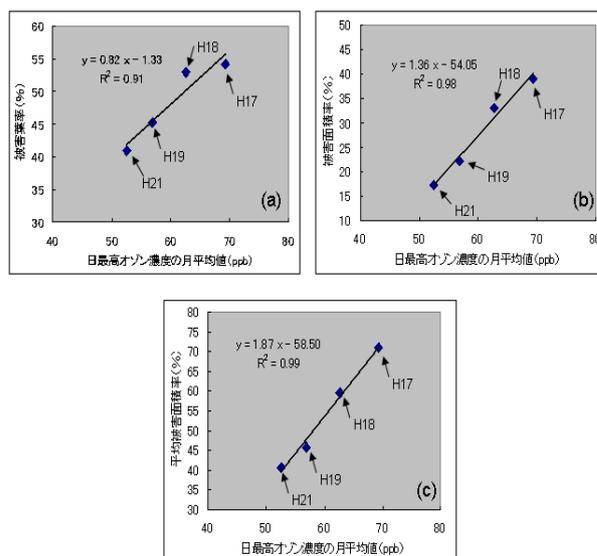


図7 平成20年を除く4年間の日最高オゾン濃度の7月の月平均値と、各葉被害度パラメーター(a, 被害葉率; b, 被害面積率; c, 平均被害面積率)との関係。

ら、この調査は、これまでに5回実施されたのみである。したがって、オゾン濃度と各葉被害度パラメーターとの関係については、今後さらに調査を継続し、データを蓄積するとともに、環境条件などの他の要因も考慮に入れて、注意深く検討する必要がある。

#### 4. 4 調査結果の公開

平成17年から実施された毎年の調査結果は、当センターホームページ上に、「光化学スモッグによるアサガオ被害調

査」と題したページ(<http://www.pref.saitama.lg.jp/page/911-20091222-1364.html>)を開設し、その中で公開した。なお、このホームページには、過去の調査結果の他、調査の目的や方法、光化学スモッグと植物被害に関する概説などについても掲載されている。また、毎年度末には、環境科学国際センターにおいて、調査参加者に対して調査結果報告会を開催し、情報を公開した。

## 5 まとめ

5年間にわたって、県民参加を主体としたオゾンによるアサガオ被害調査を実施することにより、オゾンによる植物被害の実態を調査するための体制や方法がある程度確立することができた。また、県内の広い範囲で、オゾンによる植物被害を観測・把握することが可能になった。

オゾンによるアサガオの葉被害は、毎年県内の広い範囲で観察され、7月における県内の平均のオゾン濃度とアサガオの葉被害度パラメーター(被害葉率、被害面積率および平均被害面積率)との間には、限定的ではあるが、ある程度の相関を見出すこともできた。しかしながら、現段階では調査の実施回数が十分とはいえないことから、オゾン濃度と被害との関係については、今後さらに調査を継続し、データを蓄積するとともに、様々な要因を考慮に入れて、注意深く検討する必要があると考えられた。

また実施された調査の結果は、当センターのホームページをはじめ、報告会などを通して公表することにより、オゾンによる植物被害の実態を県民に周知するよう努めた。

これらの成果は、オキシダント対策を実施する上での基盤となるだけでなく、環境科学の振興に大きく寄与するものと考えられる。また、県民参加により、オゾンによる植物被害の実態を調査することで、それに対する県民の理解を深め、かつ、県民に対する環境教育の一翼を担うことができるとともに、県民の環境学習に対する要望に応えることもできるであろう。

本稿で紹介した「県民参加を主体としたオゾンによるアサガオ被害調査」は、今後も継続し、県内におけるオゾンによる植物被害の実態把握に努めるとともに、環境教育や環境学習などにも活用していきたいと考えている。

## 文 献

- 1) 久野春子, 大橋毅(1993)大気汚染の指標植物(2), 大気汚染学会誌, 28, A65-A76.
- 2) 関東地方環境対策推進本部大気環境部会(1999)光化学スモッグによる植物影響調査総合報告書(1973~1998).
- 3) 久野春子, 大橋毅(1993)大気汚染の指標植物(1), 大気汚染学会誌, 28, A45-A52.
- 4) 大気環境学会植物分科会, 農業環境技術研究所(2002)大気汚染による植物被害写真集.

[資料]

## 武蔵野台地北部周辺の湧水の水質特性

高橋基之 田中仁志 石山高 八戸昭一 佐坂公規

### 1 はじめに

埼玉県は、西部の山地とそれに接した丘陵、台地、低地という地形・地質の特徴から地下水が豊富であり、帯水層となる砂礫層が崖に露出する場所や台地の窪みからは、地下水が地上に現れ流れ出した湧水が各地に見られる。湧水とその周辺環境を含めた湧泉には豊かな自然が残されており、市民の手により保全されているものも多数ある。また、名水やおいしい水に対する人々の関心は強く、湧水の汲み場が賑わっている。県では、平成3年度に全県的な湧水の把握調査を行い、229地点の湧水を確認して湧水マップを作成した。平成15、16年度には、湧水が豊富な武蔵野台地北部周辺及び櫛引・本庄台地周辺で、住民参加による湧水探索調査を行ったところ、これまで一般には知られていなかった新たな湧水が明らかになったのに対して、都市化に伴う土地開発等によりその存在が不明となった湧泉も確認された<sup>1,2)</sup>。

水環境における湧水の位置づけについては、健全な水循環の担い手として、さらに土壌・地下水汚染が懸念される地下環境のバロメータとして非常に重要なものである。県の魚“ムサシトミヨ”はかつては湧水が流れる各地に生息していたように、湧泉には貴重な自然生態圏が創造されている。住宅が密集し自動車交通量が多い和光市白子地区では、現在でも湧水タンクから引いた水が生活用水として使用されている。人々に潤いを与え、都会の中において異質な空間を醸し出している湧泉は、身近に残っている貴重な自然環境である。一方、湧泉は地元の人々にのみその存在が知られ、民地が源となっているものも少なくない。そのため、湧水の水質及び水量に関する水文特性については、公共用水域である河川水や湖沼水と比べて実態把握が不十分である。

湧水の源は天水であり、地層を浸透する過程でイオン交換などの相互作用を受けることで、種々の物質を含む天然水となる。前述の湧水探索調査のうち武蔵野台地北部周辺では<sup>3)</sup>、雨水と比べてイオン類は増加してECが高くなり、pHは中性付近の弱酸性を示すものが大半であった。Mg及びNO<sub>3</sub>-Nは河川水よりも高濃度で、特にNO<sub>3</sub>-Nは公共用水域及び地下水の環境基準(10mg/L)を超過するものが約3割にも及んだ。地下水と同様、畑作での窒素肥料及び家畜排泄物などの影響が懸念された。有機汚濁の指標にもなる溶存

有機炭素量(DOC)は、特に湧出直後の試料で0.3mg/L以下と低濃度のものがほとんどであり、河川上流域に匹敵するほど清澄であることが確認できた。一方、湧出後の水路や池で採水した試料では、DOCが比較的高いものが多く、流下過程や池での滞留期間に増加した可能性が予想された。しかし、年間を通じて流量や水質濃度がどの程度変化するかは一過性の調査では把握できていない。

本報告では、武蔵野台地北部周辺に位置する湧出機構等が異なる湧泉を対象に約1年半の調査を行い、湧出点及び湧出後における水質の変動及び特性を明らかにする。特に、湧水中の溶存無機物及び湧出後の池などで増加が予想される溶存有機物(DOM)に着目し、分子量分画による解析や評価を行う。DOMの計測には腐植物質の評価に有効な蛍光分光測定法を適用し<sup>4)</sup>、三次元蛍光励起発光スペクトル(EEMs)で計測される特徴的なピークから、フルボ酸様有機物の存在を把握する。

### 2 方法

#### 2.1 調査対象湧泉

埼玉県南西部に位置する武蔵野台地北部周辺の湧泉のうち、湧水量が比較的豊富であり、湧出機構及び環境条件が異なる所沢市・菩提樹池(A)及び三芳町・こぶしの里(B)の2湧泉を調査対象とした(図1)。

菩提樹池は武蔵野台地北西部に隣接する狭山丘陵に位

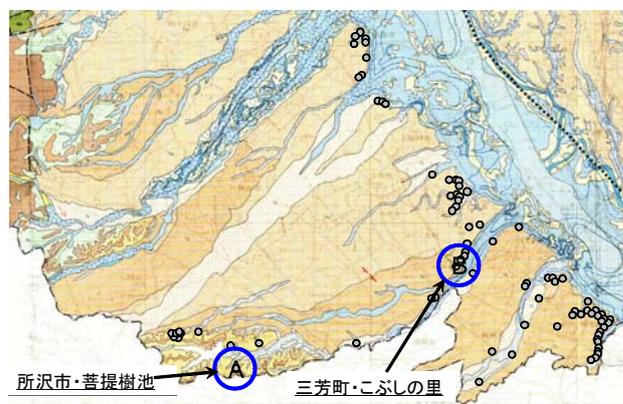


図1 武蔵野台地北部周辺の調査対象湧泉

置し、山口貯水池と村山貯水池に近い丘陵地内の谷頭から湧出している柳瀬川支川の源流である。丘陵にある斜面林の表層土壌に保水されているものが水源と考えられ、湧出後の水には赤茶色の水酸化鉄を含む懸濁成分が混在している。湧出が確認できる①、②から菩提樹池に水は流入し、④の堰から流出する。その後、細流となって途中からの浸出水を併せながら流下し、⑤を最下流の調査地点とした(図2)。

こぶしの里は武蔵野台地北部を流れる柳瀬川北側(左岸側)に位置し、台地の崖線付近から湧出している。台地の表層には厚さ数メートルの関東ロームがあり、その下層の武蔵野礫層に賦存している地下水が水源となる。崖線をわずかに刻む台地開析谷の谷頭部に湧出点①はあり、池流入前が②及び③、その後④から流出し、崖線と道路に挟まれた水路を流下して⑤を最下流点とした(図3)。

調査は平成19年6月から平成20年12月の間の比較的天候が安定している期日に10回実施し、湧出点及び流下過程で採水、現地で水温、隔膜型溶存酸素計(YSI MODEL58)により溶存酸素(DO)、電磁流速計(株東邦計測 DENTAN TK・105X)により流量を計測した。

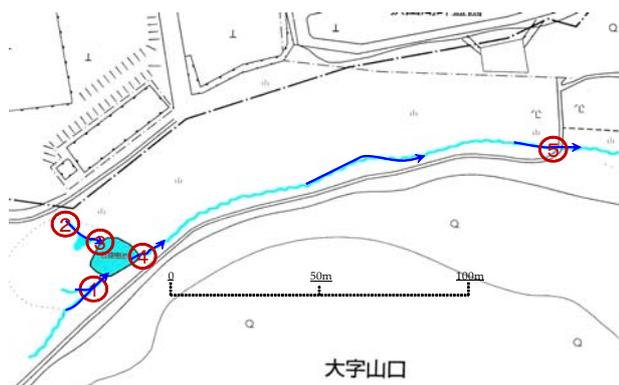


図2 菩提樹池の調査地点



図3 こぶしの里の調査地点

## 2.2 水質分析

湧水試料は、実験室で直ちにpH及びECを計測した。また、メンブレンフィルター(材質セルロースアセテート、孔径 $0.45\mu\text{m}$ )でろ過した後、DOC及びEEMs、金属類、無機イオン類を測定した。

DOCは島津TOC-5000によりNPOCを計測した。高感度触媒を用い、レンジは1、試料5mlに塩酸(1+1)を $50\mu\text{L}$ 添加、脱気3min、試料注入量は自動設定( $106\mu\text{L}$ )の条件で測定した。

蛍光分析は日立F-2500型蛍光高度計を使用した。スペクトル補正は、ローダミンBエチレングリコール溶液(3g/L)を光量子計として、装置付属の補正プログラムにより行った。蛍光励起発光スペクトル(EEMs)の計測は、石英1cmセルにろ過試料を入れ、スリット幅10nm、ホトマル電圧700V、レスポンス0.04secの条件で、 $\lambda_{\text{ex}}220\sim450\text{nm}$ 、 $\lambda_{\text{em}}280\sim500\text{nm}$ の範囲において測定した。

金属類はICP-AES(SII SPS3100)によりFe、Mn、Al、Siを測定した。

イオン類はイオンクロマトグラフ(DIONEX ICS-2000)により $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ を測定した。

溶存成分の分子量分布特性の把握を目的に、攪拌加圧式限外ろ過による分子量分画を行った。試料は平成20年12月に採水したものを供した。限外ろ過装置はADVANTEC CHP-150K、分子量分画膜はAmicon UltraMemblemFilter(MWC:10kDa-YM10、3kDa-YM3、1kDa-YM1、500Da-YC05)を使用した。

分析にはすべて特級試薬を用い、試薬の希釈や調製、ブランクや容器洗浄などにはミリポア社製超純水装置(Milli-Q, gradientA10)で精製した超純水を使用した。

## 3 結果

各地点の測定結果について集計した一覧を、菩提樹池は表1-1に、こぶしの里は表1-2に示す。菩提樹池の②と③及びこぶしの里の①は、水量が少なく採水が不可能であったり、湧出点までのアクセスが困難であったことから調査回数が少なくなった。

### 3.1 流量

菩提樹池の流量は、池への流入地点①及び③の合計と池からの流出地点④がほぼ等しく収支が一致していた。一方、④と約140m下流の⑤では約2倍に流量が増加しており、流路周辺斜面林からの湧出も相当量あることがわかる。

こぶしの里では、湧出点①は下草に覆われる時期が長く、調査は2回のみであった。湧出量は③よりも②が圧倒的に多く約10倍あり、最大は毎分約 $1\text{m}^3$ と豊富であった。下流地点⑤の流量は池からの流出量④よりも1~2割程度多いだけで

表1-1 菩提樹池の水質調査結果集計一覧

		①			②			③			④			⑤		
		最大	最小	平均	最大	最小	平均	最大	最小	平均	最大	最小	平均	最大	最小	平均
流量	L/分	63	3	27.5	20	10	16.7	70	1	24.6	130	5	50.5	222	28.5	111
水温	°C	21.6	4.9	15.2	18.1	12.8	16.1	22.7	7.5	16.2	23	4.5	16.2	24.7	3.4	16.0
DO	mg/L	10.0	6.6	8.1	7.1	5.0	6.0	11.0	3.6	7.4	11.4	6.5	8.6	10.5	6.4	7.8
pH		7.0	6.6	6.8	5.8	5.7	5.8	7.0	6.3	6.7	7.4	4.9	6.8	7.5	6.7	7.0
EC	mS/m	10.0	5.2	7.9	5.9	5.5	5.8	8.3	5.0	6.0	7.7	6.3	6.8	8.5	6.8	7.8
DOC	mg/L	0.93	0.40	0.61	0.35	0.14	0.2	2.01	0.42	0.8	1.88	0.92	1.3	1.86	0.87	1.4
FL	320nm	273	85.92	145.8	38.81	28.89	34.2	570.6	103.9	199.6	493.5	165.2	270.4	497.4	199.5	322.3
Al	mg/L	0.1	<0.1	<0.1	<0.1			<0.1			<0.1			<0.1		
Fe	mg/L	0.17	0.05	0.10	0.02	0.02	0.02	0.45	0.02	0.14	0.45	0.05	0.23	0.67	0.11	0.39
Mn	mg/L	0.29	0.02	0.13	<0.02			0.46	<0.02	0.21	0.26	0.02	0.15	0.61	0.17	0.33
Si	mg/L	10.5	8.7	9.7	8.6	8.6	8.6	11.6	7.8	9.3	9.7	7.1	8.3	9.8	7.4	8.6
NO <sub>2</sub> -N	mg/L	<0.005			0.009	0.009	0.009	<0.005			0.009	<0.005	0.008	0.009	<0.005	0.009
NO <sub>3</sub> -N	mg/L	0.7	0.2	0.5	3.4	2.5	2.9	1.9	0.1	0.9	0.3	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2
NH <sub>4</sub> -N	mg/L	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.4	0.1	0.2
Cl	mg/L	7.3	5.1	6.5	6.3	5.4	5.8	6.6	5.0	5.7	6.7	5.0	5.7	6.2	4.5	5.4
PO <sub>4</sub> -P	mg/L	<0.3			<0.3			<0.3			<0.3			<0.3		
Na	mg/L	5.6	3.5	4.8	3.9	3.0	3.5	4.6	3.2	4.0	4.8	3.1	4.0	4.9	3.2	4.2
K	mg/L	0.8	0.3	0.6	<0.1			0.5	0.1	0.3	1.0	0.4	0.7	1.2	0.6	0.9
Mg	mg/L	5.8	3.0	4.4	3.3	2.5	2.9	5.2	2.3	3.4	3.6	2.8	3.1	4.3	3.5	3.8
Ca	mg/L	5.6	1.8	4.2	3.9	2.2	2.8	6.4	1.8	3.3	5.3	2.3	3.8	6.5	3.4	4.9

②n=3, ③n=9  
他 n=10

②n=3  
他 n=6

表1-2 こぶしの里の水質調査結果集計一覧

		①			②			③			④			⑤		
		最大	最小	平均	最大	最小	平均	最大	最小	平均	最大	最小	平均	最大	最小	平均
流量	L/分	16	5	10.5	958	85	328.8	85	10	46.7	1000	120	519.3	1260	147	544
水温	°C	-	-	-	18.0	12.5	16.4	17.3	15.0	16.5	19.0	11.8	16.5	20.8	11.2	17.0
DO	mg/L	-	-	-	9.9	8.4	9.1	9.2	8.0	8.7	10.0	8.3	8.8	10.5	7.8	8.5
pH		6.9	6.1	6.5	7.1	6.0	6.8	6.8	6.2	6.5	7.2	6.6	6.9	7.2	6.7	7.0
EC	mS/m	29.8	28.6	29.2	30.4	27.3	28.8	38.6	33.9	36.2	32.6	28.8	30.7	35.8	28.3	32.8
DOC	mg/L	0.26	0.22	0.2	0.46	0.2	0.3	0.33	0.14	0.3	0.49	0.2	0.3	0.57	0.26	0.4
FL	320nm	27.85	26.21	27.0	61.98	37.38	50.1	54.41	32.21	42.8	75.84	42.88	59.9	121.4	55.75	89.5
Al	mg/L	<0.1			<0.1			<0.1			<0.1			<0.1		
Fe	mg/L	<0.02			<0.02			<0.02			<0.02			<0.02		
Mn	mg/L	<0.02			<0.02			<0.02			<0.02			<0.02		
Si	mg/L	11.2	9.823	10.5	11.4	9.507	10.4	13.4	11.0	11.9	11.9	9.8	10.8	12.2	10.1	11.1
NO <sub>2</sub> -N	mg/L	<0.005			<0.005			<0.005			<0.005			0.042	<0.005	0.041
NO <sub>3</sub> -N	mg/L	17.0	13.1	15.0	22	13	17.3	23.0	14.0	18.7	23.0	13.6	17.6	23.0	14.0	18.1
NH <sub>4</sub> -N	mg/L	0.1	0.1	0.1	0.1	0.09	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Cl	mg/L	16.3	16.2	16.3	18.09	15	16.9	19.4	17.0	18.5	18.1	16.0	17.3	19.2	17.0	18.2
PO <sub>4</sub> -P	mg/L	<0.3			<0.3			<0.3			<0.3			<0.3		
Na	mg/L	16.0	14.2	15.1	18	13	15.7	18.0	13.0	15.6	17.0	13.7	15.7	19.0	12.0	15.6
K	mg/L	3.1	2.7	2.9	3.8	2.9	3.3	2.3	1.8	2.1	3.4	2.6	3.0	2.9	1.7	2.3
Mg	mg/L	21.8	16.0	18.9	24.0	17	19.9	30.1	22.0	25.8	27.2	18.0	21.5	23.9	20.0	21.3
Ca	mg/L	17.0	10.2	13.6	20.0	10.0	15.0	31.0	15.0	22.9	23.0	11.0	17.2	27.0	11.0	19.0

①n=2  
他 n=10

①n=2  
他 n=6

あり、今回の調査地点からの湧水が水路の水量の大半を占めていることがわかった。

下流地点の湧水量を比較すると、菩提樹池⑤では最大222L/分、最小28.5L/分、平均110L/分、こぶしの里⑤では、最大1,260L/分、最小147L/分、平均544L/分であった。両湧泉ともに調査期間中に湧水が枯れることはなく、こぶしの里は菩提樹池の約5倍の流量があった。また、両湧泉ともに最大値は最小値の約8倍、平均値は最大値の約1/2と共通の傾向であった。

湧水は地下水の涵養量と大きな関係があり、降雨により地下に浸透する水量が多くなれば、湧出量も増加することが予想される。武蔵野台地北部末端部の川越市・八幡神社湧水では、日雨量40mm以上の降雨の場合に湧水量の増加が顕

著である<sup>5)</sup>。一方、武蔵野台地南側の東京都国分寺市・真姿の池湧水では、比較的長い日数の積算降雨量が湧水量に影響を与えている<sup>6)</sup>。調査対象の湧泉に最も近い所沢アメダスの本調査期間における日降雨量と湧水量の関係を図4に示す。降雨後に湧水量が増大するわけではなく、降雨が続く5月や6月に際だって増えていない。こぶしの里では、降雨の少ない12月に湧水量が多いのが特徴的であった。両地点ともに9月に最も水量が多く、水量が少なくなるのは菩提樹池では秋から春にかけて、こぶしの里では春にその傾向が確認された。

### 3.2 水質特性

湧水の水温は、一般的には地下水と同様に年間を通して

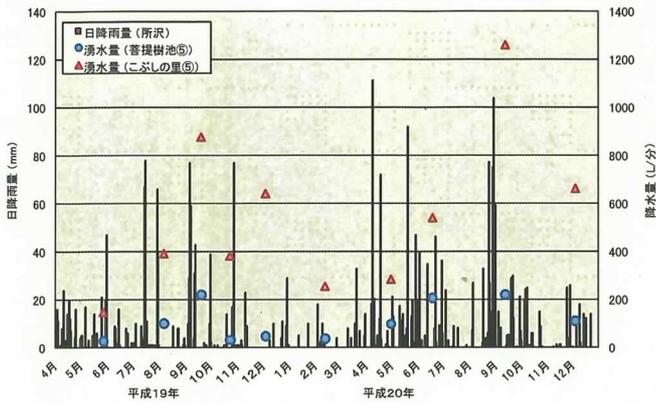


図4 日降水量と湧水量の関係

安定しており、夏期でも冷水であることが特徴である。菩提樹池の水温は、①、③の池流入前で冬期に10℃以下、夏期に20℃以上になり、流下地点⑤ではさらに差が大きくなっている。菩提樹池では、湧泉周辺斜面の森林土壌表層を流下する過程で、気温の影響を受けていることを示している。こぶしの里の水温は、池流入前の②で最大と最小の温度差は5.5℃、平均は16.4℃、③で温度差はさらに小さく2.3℃、平均は16.5℃であり年間を通して安定していた。池流出地点の④でも全てが10℃台、流下地点⑤で夏期に若干20℃を上回ったが、ほぼ10℃台であり比較的冷水であったことが確認できた。

DOは、こぶしの里はほぼ飽和状態であったが、菩提樹池は③で3.6mg/Lなど若干小さな値が計測された。森林の表層土壌には腐植が堆積しており、雨水が浸透流下する過程でDOが消費されていると考えられる。

ECは、菩提樹池が10mS/mであるのに対してこぶしの里は30mS/mと高い。こぶしの里では、雨水が表層の厚いローム層を比較的時間を要して浸透する過程で、イオン交換や可溶性成分の溶出が起こり、溶存イオン類が増えたことがEC値に影響している。しかし、真姿の池のEC値は20mS/m前後<sup>6,7)</sup>であるのと比較すると明らかに高い値であった。菩提樹池では、土壌層が薄く湧出するまでの時間が短いことも関与していると推察される。陽イオン類はNa<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>が主な溶存イオンであり、こぶしの里は菩提樹池と比べて3～5倍の濃度であった。陰イオン類はNO<sub>3</sub><sup>-</sup> (表中の表記はNO<sub>3</sub>-N)、Cl<sup>-</sup>が主であり、菩提樹池の一部でNO<sub>2</sub><sup>-</sup>が検出された。特にこぶしの里では環境基準(10mg/L)を大きく超過するNO<sub>3</sub>-Nが計測されており、自然由来ではなく後背地である台地での畑作の施肥や家畜排泄物の影響があると推察される。

金属類では菩提樹池でのみ検出された項目があり、Alは①で、Mnは各地点で検出頻度が多く、Feは全ての試料で検出された。Siは両湧泉の全地点で比較的濃度が安定して検出されており、浸透過程において容易に一定量が溶出する性質があるものと思われた。

DOCについて、こぶしの里は湧出地点から流下地点まで

平均0.2～0.4mg/Lと非常に低濃度であり、河川上流域の人為汚染のない清澄な水に匹敵するものであった。一方、菩提樹池は、湧出直後の平均値は①が0.6mg/L、③が0.8mg/Lと若干高い値であり、最下流地点の⑤では平均1.4mg/Lと濃度が増加していた。一般に湧水水質は清澄であり、その一因は有機物が少ないことである。台地から湧出する湧水のDOCは低濃度であり<sup>3)</sup>、今回の結果もそれらと一致するものだった。一方、菩提樹池の水質はFeが含まれるなど特異であり、森林表層土壌を流下する過程で腐植物質が溶存するものと考えられる。

溶存有機物の特性をEEMsにより評価した。DOC値が高い菩提樹池の③及び⑤を図5-1、図5-2に、値の小さいこぶしの里の⑤を図5-3に示す。環境水中の代表的なDOM

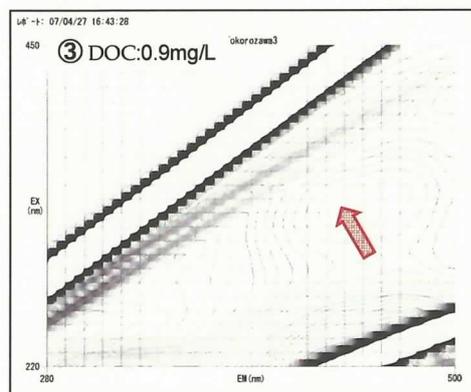


図5-1 菩提樹池③のEEMs

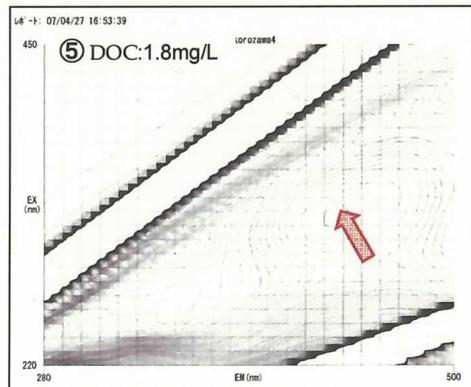


図5-2 菩提樹池⑤のEEMs

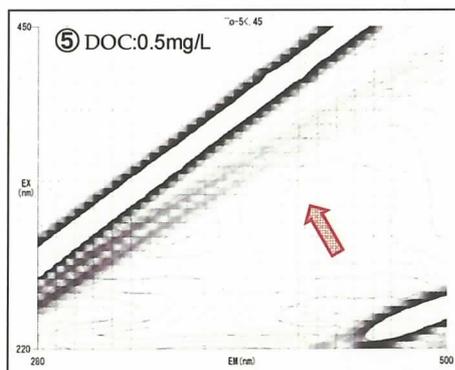


図5-3 こぶしの里⑤のEEMs

であるフルボ酸の蛍光ピーク( $\lambda_{ex}320\text{nm}/\lambda_{em}430\text{nm}$ )に着目すると、菩提樹池では③で明瞭なピークが確認でき、⑤でその強度は非常に大きくなった。フルボ酸と類似の化学構造を有するフルボ酸様有機物の溶存量が流下とともに増加していることを示している。こぶしの里の⑤も蛍光強度は小さいが、フルボ酸様有機物の溶存があることを確認できた。

湧水水質の安定性を評価するために、最下流地点における各項目のばらつきを図6-1及び図6-2に示した。変動係数40%以上の変化が大きい項目は、菩提樹池では流量、水温、Fe、Mnの4項目が、こぶしの里では流量とCa<sup>2+</sup>の2項目であった。一方、変動係数10%以下で安定していた項目は、両湧泉ともにpH、EC、Mg<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>、Siの5項目であった。二価陽イオンであるCa<sup>2+</sup>がこぶしの里で変動係数が大きかったのに対してMg<sup>2+</sup>が安定していたのが特徴的であり、それぞれの起源が異なることが予想された。他の項目は調査期間中において多少の水質変動が確認された。

### 3.3 分子量分布特性

ろ過試料を分子量分画し、各画分に含まれる割合から溶存成分の特徴を推察した。菩提樹池及びこぶしの里の最下流地点⑤の試料について分画した結果を、それぞれ図7-1と図7-2に示す。

菩提樹池では、DOCは約40%が1,000Da以下、約25%が

10,000Da以上に分布していた。特異に検出されたFe及びMnは、Feの90%以上が10,000Da以上に分布しているのに対して、Mnは約60%が500Da以下であり、Mg<sup>2+</sup>及びCa<sup>2+</sup>と非常に類似した分布であった。環境水中において、Feは無機または有機の成分と結合したコロイドであることが知られており<sup>8)</sup>、本試料においても有機無機複合体として溶存しているものと推察された。一方、Mnの大半はイオンまたは小さな分子として溶存していると考えられた。Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>はほとんどが500Da以下の画分に分布しており、一価のイオンとして溶存していると思われるが、同様にSiも500Da以下に90%以上が分布していた。Siは環境水中ではケイ酸(H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)として存在しており、中性付近のpHでは解離常数から計算するとほとんど解離していないことになる。しかし、岩石土壌からの溶出ではイオン状態になるとも考えられ、環境水中の存在状態については単純に判断できない元素であることが知られている<sup>9)</sup>。

こぶしの里のDOCは、約30%が1,000Da以下で約95%以上が3,000Da以下に分布しており、比較的小さな分子量のフルボ酸様有機物であることが推察された。その他のイオン類は菩提樹池と類似の分布割合であり、分画分子量10,000Da以上のコロイドとして溶存している成分は確認できなかった。

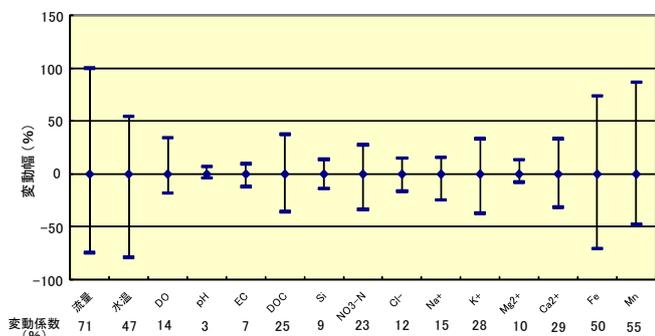


図6-1 菩提樹池の水質変動

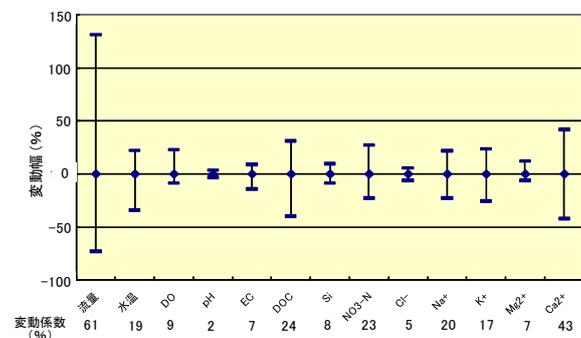


図6-2 こぶしの里の水質変動

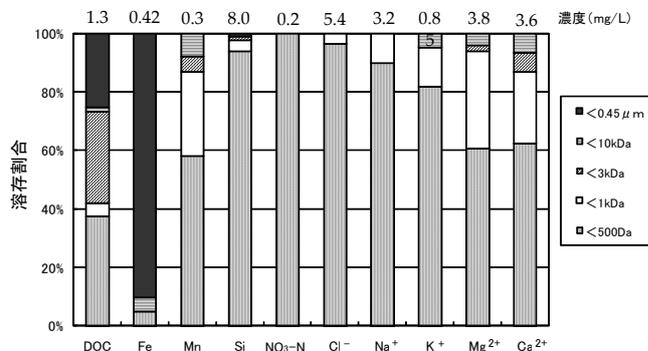


図7-1 菩提樹池の湧水水質⑤の分子量分布

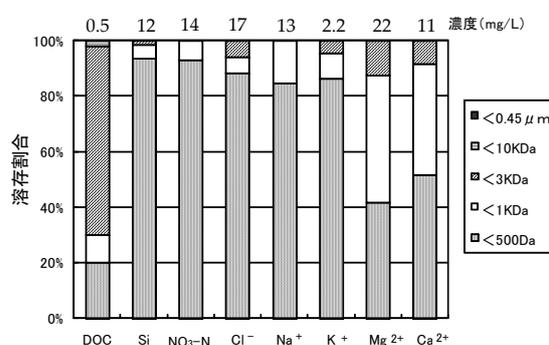


図7-2 こぶしの里の湧水水質⑤の分子量分布

#### 4 まとめ

武蔵野台地北部周辺に位置する湧出機構が異なる二か所の湧泉(菩提樹池及びこぶしの里)において、1年半に10回の調査を行い次の水質特性が明らかになった。

- ・湧出量は、こぶしの里が菩提樹池よりも約5倍多く、両湧泉ともに最大値は最小値の約8倍であった。
- ・水温は、こぶしの里は年間を通して20℃以下と比較的低く安定していたのに対して、菩提樹池は表層土壌を流下する過程で気温の影響を受けて水温変動が大きかった。
- ・ECは、菩提樹池が10mS/m以下に対してこぶしの里は30mS/m前後と高く、溶存イオン類もこぶしの里は高濃度であった。特に、NO<sub>3</sub>-Nは10mg/L以上と高濃度であり、台地上での人為活動の影響を反映していた。
- ・菩提樹池では、Fe、Mnが特異的に検出された。分子量分画ではFe及びDOCの大半が10,000Da以上に分布しており、Feは有機無機複合体のコロイドとして溶存していることが推察された。
- ・湧水中のDOCは、こぶしの里は低濃度で清澄な上流河川と同レベルであったのに対して、菩提樹池は流下に伴い1mg/L以上にまで増加することがあり、湧出後の自然環境からの負荷が明らかになった。一方、両湧泉ともにEEMsでフルボ酸と類似のピークが確認でき、フルボ酸様有機物の存在が確認できた。

#### 文献

- 1) 埼玉県環境防災部水環境課(2004)湧水探査調査結果報告書－新河岸川流域－。
- 2) 埼玉県環境防災部水環境課(2005)湧水探査調査結果報告書－熊谷・本庄地区－。
- 3) 高橋基之, 八戸昭一, 石山高(2005)武蔵野台地北部における湧水と水質特性, 第39回日本水環境学会年会講演集, p209.
- 4) 高橋基之, 海賀信好, 河村清史(2004)蛍光分析法による環境水中溶存有機物の計測, 水環境学会誌, 27, 721-726.
- 5) 田中芳則, 中山千栄子, 廣瀬寛幸(2006)一湧水における水質の経日変化と地域環境要因, 地下水学会誌, 48, 101-111.
- 6) 尾口俊一, 小倉紀雄, 川合由紀恵, 佐藤キエ子(2008)真姿の池湧水の主要イオン濃度と崖線上2箇所を観測井の地下水位について, 地下水学会誌, 50, 83-88.
- 7) 対馬孝治, 中禰顕治, 土橋享子, 竹内陽子, 齋藤真理, 本間君枝, 松永義徳, 小倉紀雄(2008)真姿の池湧水の28年間(1975-2002年)の水質変動, 地下水学会誌, 50, 3-16.
- 8) Y. Tanizaki, T. Shimokawa and M. Yamazaki(1992)Physico-Chemical speciation of trace elements in urban streams by size fractionation, *Wat. Res.*, 26, 55-63.
- 9) 半谷高久(1975)水質調査法, 丸善, pp.250-251.