

## 環境基準超過水域の原因究明

—丹沢湖について—

### The cause of the waters exceed environmental water quality standard

— Lake Tanzawa —

井上 充, 長谷川敦子 (調査研究部), 岡 敬一 (環境情報部)

Mitsuru INOUE, Atsuko HASEGAWA (Research Division)  
and Keiichi OKA (Environmental Information Division)

キーワード : 丹沢湖, COD, クロロフィル a, 湖底堆積物, 基準超過

#### 1 はじめに

丹沢湖は1978年に完成した人造湖で, 当湖には河内川, 玄倉川及び世附川と河川水を源とする発電所の放流水の計4河川が流入し, 通常は酒匂川の支川である河内川や発電用水として表層水を放流している。湖内周辺には, 民家, 旅館等が散在しており, そこから排出される生活排水は浄化後, 流入河川等を通して当湖へ流入している。また, 夏季(7~8月)にはキャンプ場排水が流入してくる。

環境基準は芦ノ湖より緩いA類型であるため, 神奈川県が当湖の水質調査を開始した1981年度以降, 生活環境項目のCODについては経年的に環境基準(3mg/L以下)を達成<sup>1)</sup>している。しかし, 湖内全体の年平均CODによる評価では, 基準超過する年度も見られることから, 基準超過する要因を究明するため, 神奈川県がこれまで行ってきた流入河川及び湖内の水質調査結果を基にした資料解析調査及び湖水中の蛋白質等の水質測定を行う。

#### 2 方法

##### 2.1 資料解析調査

神奈川県が1981~2007年度(27年間)までに毎月1回の頻度で行ってきた流入河川と湖内4地点(湖央部, 大仏大橋, 湖東部, 湖西部)の上層(水面下0.5m)及び下層(底上1m又は一部で底上9~12m)の水質測定結果を基に, 市販の予測ソフト((株)エスミ

製 EXCEL 予測 Ver.2.0 で, 加重移動平均法等による予測を用いている。)等を用いてCODの経年変化, 予測値等の解析を行った。なお, 水質測定結果の解析にはこれまで神奈川県環境農政部等が業者委託により測定した水質結果をコンピューターに蓄積保存してきたデータを用いた。

##### 2.2 主要成分調査

###### 2.2.1 水質測定項目

水質測定は湖内4か所から採水した下層の試料について, COD, 全糖, 蛋白質, リグニン, クロロフィル a, 糖類(グルコース等計12種類), 飽和脂肪酸(パルミチン酸等計12種類)及び不飽和脂肪酸(ドコサヘキサエン酸等8種類)の計37項目について行った。

###### 2.3.2 水質分析

CODは工場排水試験法 JIS K0102-2004, 全糖はフェノール硫酸法<sup>2)</sup>, 蛋白質はPIERCE製の蛋白質分析キット, リグニンはニトロソ法<sup>3)</sup>, クロロフィル aはメタノール抽出・分光光度計法<sup>4)</sup>で測定し, 糖類, 飽和脂肪酸及び不飽和脂肪酸はLC/MS分析計(Waters製 Quattro Premier XE)で測定した。

#### 3 結果

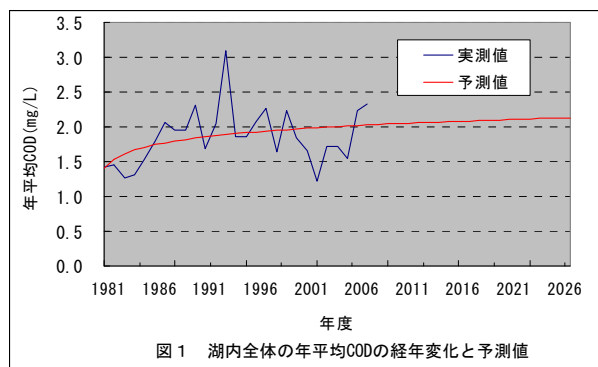
##### 3.1 CODの経年変化等

湖内全体の年平均 COD の経年変化と予測値を図 1 に示す。

当湖が完成してから、3年後の 1981 年度から調査が開始され、当初は約 1.4mg/L であったが、その後、徐々に増加し、12 年後の 1993 年度には、環境基準を超過する 3.2mg/L を示した。それ以降は、低下し、1.2~2.3mg/L の範囲内を変動していたが、最近、再び少しずつ高くなる傾向を示している。

予測値は全体的に増加傾向を示し、1981 年度で 1.4mg/L、2007 年度で 2.0mg/L であったことから、27 年間で約 1.4 倍増加したことになる。

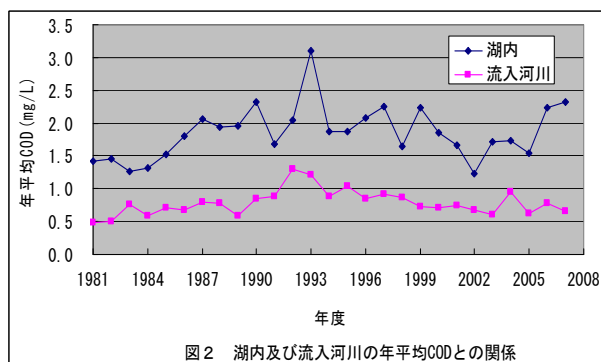
このことから、湖内全体の年平均 COD は年々、徐々に増加傾向を示していると考えられる。



### 3. 2 COD の増加要因

#### 3. 2. 1 流入河川による増加割合

湖内全体の年平均 COD と 4 河川を併せた流入河川の年平均 COD (年度別総流入 COD 負荷量 / 年度別総流入水量) の経年変化を図 2 に示す。



湖内の年平均 COD は 1.2~3.1mg/L (平均 1.8mg/L) で、流入河川の年平均 COD は 0.4~1.4mg/L (平均 0.8mg/L) であることから、

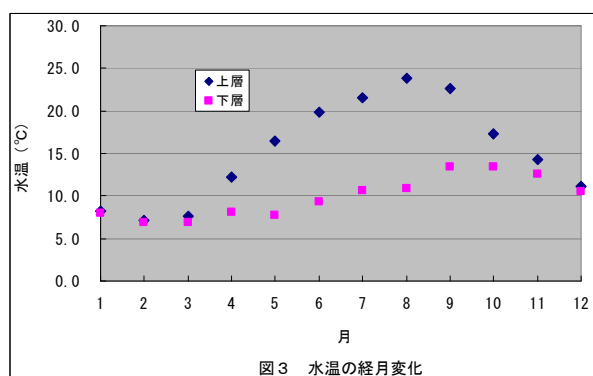
湖内全体の年平均 COD は、約 44% が流入河川に起因し、残りの約 56% は湖内で増加しているものと考えられる。

### 3. 2. 2 湖内

#### (1) 水温の経月変化からの循環期及び停滞期の推定

水温の経月変化を図 3 に示す。なお、各月の水温は 27 年間の総平均値である。

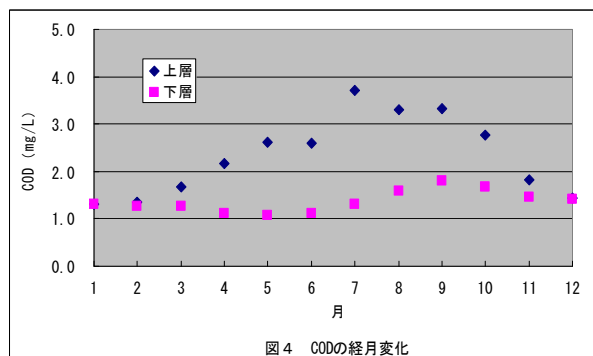
1 月、2 月及び 12 月は上層及び下層の水温がほぼ同等であったことから、上層及び下層が混合する循環期で、残り 3 月~11 月は、上層と下層が混合しない停滞期と考えられる。



#### (2) COD の経月変化

COD の経月変化を図 4 に示す。

循環期の COD は想定どおり、上層及び下層も同等の濃度であり、停滞期では上層 COD が 3 月から夏季 (7~8 月) に向かって高くなり、その後、7 月を境に冬季に向かって減少する傾向を示した。また、下層は夏季から秋季 (9~10 月) にかけて若干上昇したが、年間を通してほぼ一定であった。



また、上層 COD から下層 COD を差し引いた値 (以下、「差 COD」という。) を用いて停滞期の上層 COD を表現すると、

上層 COD = 差 COD + 下層 COD  
 となり、上層 COD は 1.6~3.7mg/L (平均 2.7 mg/L)、下層 COD は 1.0~1.8mg/L (平均 1.4 mg/L) であることから、差 COD は 0.4~2.4 mg/L (平均 : 1.3 mg/L) となる。この結果、上層 COD に占める割合は差 COD が約 48%で、下層 COD が約 52%とほぼ半々であった。

### (3) 差 COD 及び下層 COD

#### ① 差 COD

##### ア 藻類の活動状況について

差 COD は藻類の活動と関連が深いと想定されるため、図 5 に示すように藻類を由来とする上層クロロフィル a と上層 pH の経月変化の関係を調べた。

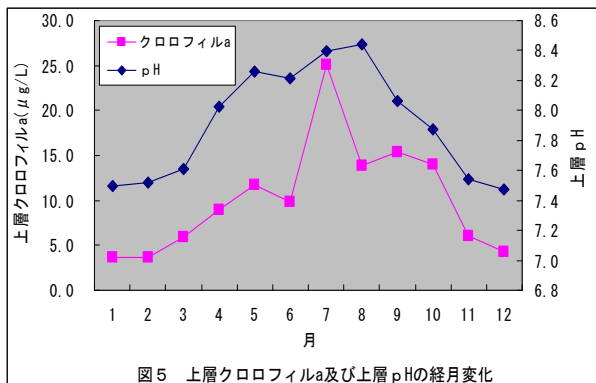


図 5 上層クロロフィルa及び上層 pH の経月変化

上層クロロフィル a は、夏季で最高値となり、秋季に向かって減少する傾向を示した。また、pH もクロロフィル a とほぼ同様な傾向を示し、藻類の光合成反応により水中の炭酸水素イオン等<sup>5)</sup>の消費によって、夏季には 8.4 と高い pH 値を示した。両者の相関関係は、相関係数が  $r=0.810$  ( $n=12$ , 有意水準 1%で 0.661) と、高い正相関が確認されたことから、両者はほぼ同等な傾向を示していると考えられる。

この傾向は、藻類の活動が活発な富栄養化湖沼では、通常、見られる現象であり、また、クロロフィル a は年平均で約 10 μg/L で、富栄養化湖沼の 8~25 μg/L<sup>6)</sup>の範囲内にあることから、藻類活動は盛んに行われているものと考えられる。

##### イ 差 COD と上層クロロフィル a との関係

差 COD の主要成分を調べるために、想定される上層クロロフィル a との相関関係を

図 6 に示す。両者の相関係数は  $r=0.867$  ( $n=532$ , 有意水準 1%で 0.111)<sup>7)</sup> と非常に高い正相関が確認され、寄与率も約 75% と非常に高かった。

このことから、差 COD の主要成分はクロロフィル a を含んだ藻類と考えられる。

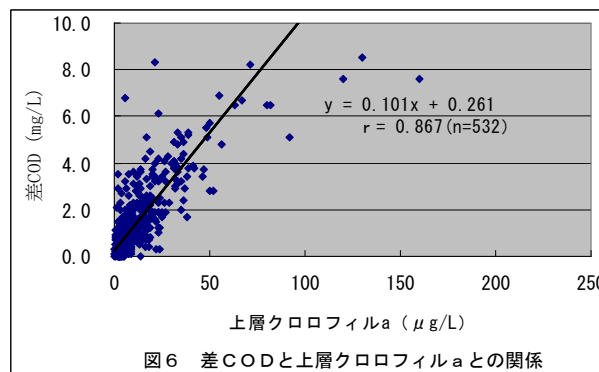


図 6 差 COD と上層クロロフィル a との関係

#### ② 差 COD の経年変化

差 COD の経年変化を図 7 に示す。

差 COD は調査開始時の 1981 年はほとんどゼロであったが、その後、増加傾向を示し、1993 年には 3.0mg/L を超える濃度まで達した。この傾向は湖内全体の年平均 COD とほぼ類似していた。

また、予測値は、1981 年度が 0.6mg/L、2007 年が 1.6mg/L と約 2.3 倍の増加を示していることから、差 COD は湖内全体の年平均 COD の増加に大きく寄与しているものと考えられる。

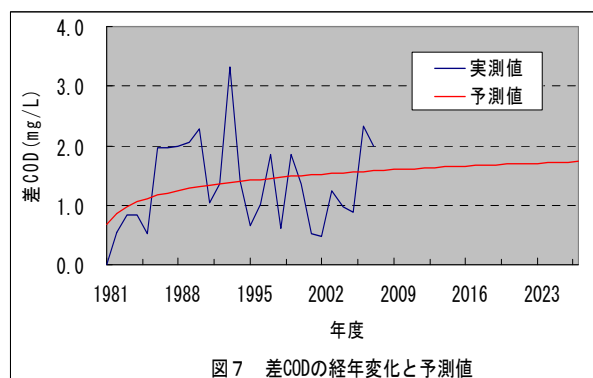


図 7 差 COD の経年変化と予測値

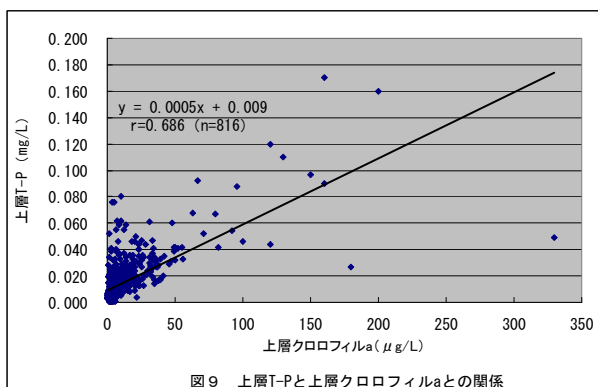
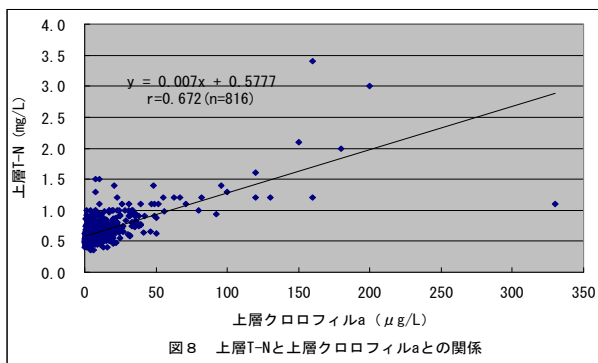
#### ③ 上層クロロフィル a と上層の T-P 及び T-N との関係

上層クロロフィル a と上層の T-N 及び T-P との関係をそれぞれ図 8 及び図 9 に示す。

両者の相関関係は上層 T-N の相関係数が  $r=0.672$  ( $n=816$ , 1%有意水準で 0.090),

上層 T-P の相関係数が  $r = 0.686$  ( $n=816$ , 有意水準 1% で 0.090) と両者共に高い正相関が確認された。

このことから、窒素及びリンの両者は藻類増殖の制限因子になっていると考えられるが、当湖は、現在、リン制限湖沼<sup>8)</sup>であるため、今後は窒素についても検討が必要と考えられる。



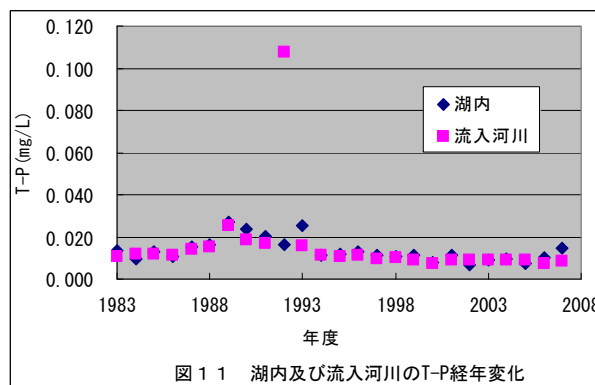
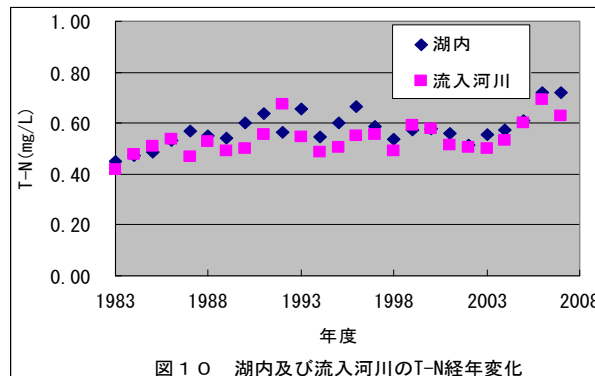
#### ④ 流入河川からの T-N 及び T-P の供給割合

流入河川からの湖内への T-N 及び T-P への供給割合を調べるため、T-N 及び T-P の経年変化から供給割合を求めた。なお、流入河川については年平均 COD と同様な方法で求めた。

T-N は図 10 及び T-P は図 11 に示す。

T-N については流入河川は  $0.42 \sim 0.69 \text{ mg/L}$  (平均  $0.54 \text{ mg/L}$ )、湖内は  $0.45 \sim 0.72 \text{ mg/L}$  ( $0.58 \text{ mg/L}$ ) であることから、湖内の約 93% は流入河川から供給され、また、T-P については、流入河川は  $0.007 \sim 0.11 \text{ mg/L}$  (平均  $0.016 \text{ mg/L}$ )、湖内は  $0.007 \sim 0.027 \text{ mg/L}$  (平均  $0.013 \text{ mg/L}$ ) であることから、湖内のほぼ 100% が流入河川から供給されていると考え

られる。

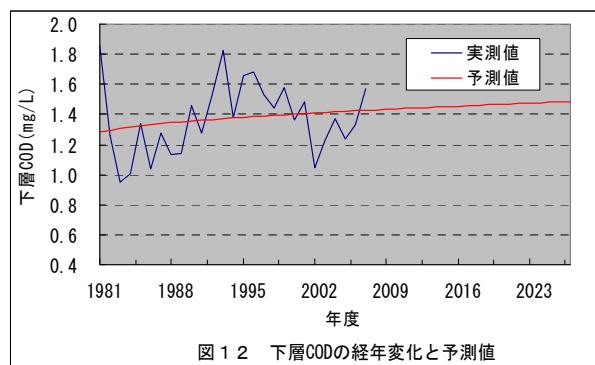


#### (4) 下層 COD

##### ① 下層 COD の経年変化

下層 COD の経年変化を図 12 に示す。

下層 COD は増加傾向を示しているが、その増加割合は僅かであった。予測値では 1981 年が  $1.3 \text{ mg/L}$ 、2007 年が  $1.4 \text{ mg/L}$  で、約 1.1 倍と僅かな増加であることから、湖内の年平均 COD の増加に対して、下層 COD はほとんど寄与していないと考えられる。



##### ② 下層 COD と流入河川の COD との関係

下層 COD と流入河川の COD の経月変化を図 13 に示す。

両者の変動傾向はほぼ一致しており、また、下層 COD は  $1.1 \sim 1.8 \text{ mg/L}$  (平均

1.4mg/L), 流入 COD は 1.1~1.8mg/L (平均 1.4mg/L) と全く同等であった。さらに, 両者の相関関係を調べたところ, 相関係数は  $r=0.960$  ( $n=12$ , 有意水準 1% で 0.661) と非常に高い正相関が得られ, また, 寄与率も約 92% と非常に高い値であったことから, 下層 COD は流入河川由来の COD が主要成分であると考えられる。

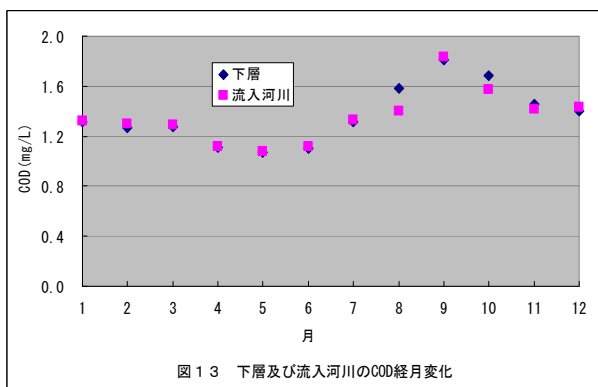


図 13 下層及び流入河川のCOD経月変化

以上のことから, 上層 COD は主に藻類由来の COD と流入河川由来の COD で構成されていると考えられる。

### ③ 下層CODと下層SS等との関係

下層 COD と下層 SS との関係を図 14 に示す。

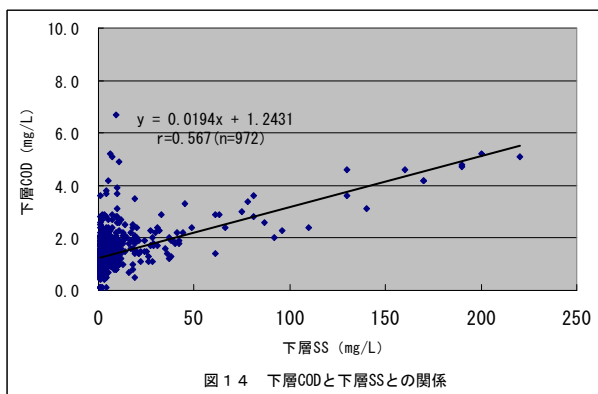


図 14 下層CODと下層SSとの関係

両者の相関関係は相関係数が  $r=0.567$  ( $n=972$ , 1% で 0.083) と, 正相関が確認され, また, 寄与率は 32% であった。今回, 実際に測定した SS 除去による下層 COD の減少率は平均約 37% と寄与率とほぼ同等であったことから, 寄与率はほぼ妥当な結果と考えられる。

このことから, 下層 COD のうち SS 由来の COD は約 32% と考えられる。

次に, 下層 SS の由来について調べるために, 図 15 に示すように, 湖内の上層及び下層の SS の経月変化について調べた。

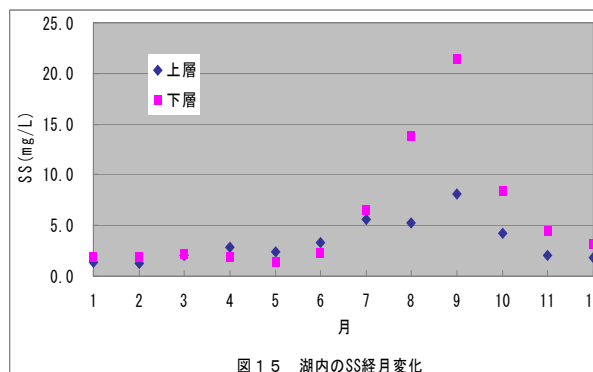


図 15 湖内のSS経月変化

この結果, 7~9 月は藻類の活動が盛んな時期にもかかわらず, 下層 SS が上層 SS をかなり上回っていた。

これは, 降雨時に濁水の流入による影響を受けた可能性が高いことが考えられ, 図 16 に示すように過去 10 年間の下層 SS と降水量<sup>9)</sup> との経月変化を調べたところ, 両者の相関関係は相関係数が  $r=0.656$  ( $n=12$ , 有意水準 5% で 0.532 及び 1% で 0.661) と, 有意水準 5% の信頼性で正相関が確認された。

このことから, 下層 SS は濁水による影響を受けた可能性が高いと考えられる。

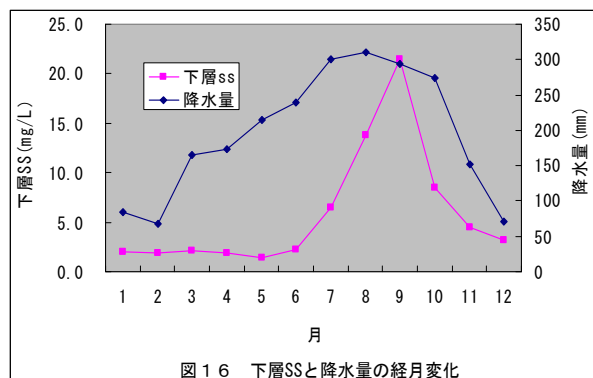


図 16 下層SSと降水量の経月変化

しかし, 図 17 に示すように流入河川由来の SS と下層 SS の経月変化を調べたところ, 上層 SS と同様に下層 SS が上回っていた。

これは, 降雨のために調査が 1~2 週間延期されて, 流入河川は正常状態に戻っても, 下層では沈降の遅い粘土質の濁りが取りきれず, 影響が残ってしまったためと考えられる。

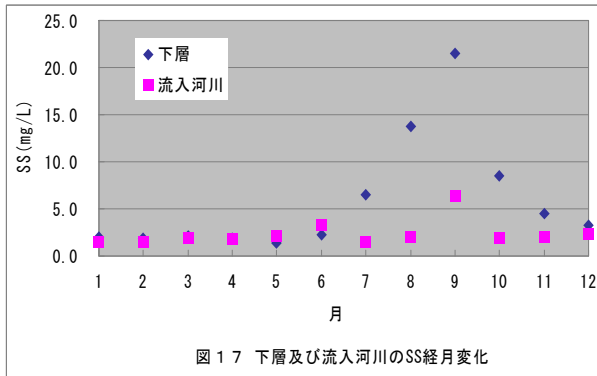


図 17 下層及び流入河川のSS経月変化

今回、行った水質調査でも多量の降雨によって約2週間調査が延期された時期もあったが、それでも下層の濁りは取りきれなかった。

このことから、下層 SS が7~9月にかけて高い濃度を示したのは、降雨による濁水の影響を受けたためと想定され、また、粘土質は有機物質を吸着するため、下層 COD に若干影響を与えるものと考えられる。

#### ④ 下層CODとDOとの関係

停滞期における下層 COD と DO (溶存酸素) の関係について調べたところ、図 18 に示すように、両者の相関関係は相関係数が  $r=0.507$  ( $n=27$ , 有意水準 1% で 0.470) と、正相関が確認された。

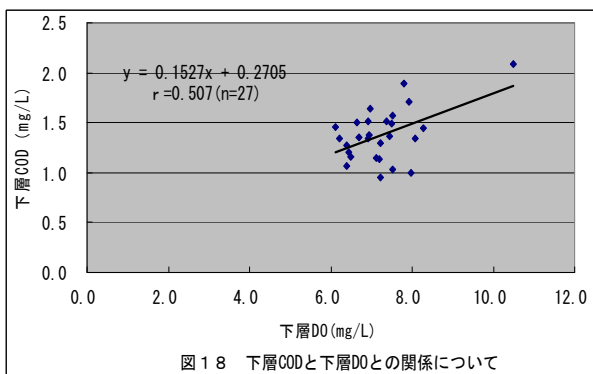


図 18 下層CODと下層DOとの関係について

芦ノ湖では負相関が確認され、停滞期に下層 DO の低下による湖底堆積物等内の嫌気化によって、COD 成分が溶出して、下層 COD を高くする傾向が見られたが、当湖ではそのような傾向は見られなかった。これは、図 19 の DO 経月変化に示すように、下層 DO の低下がそれほど進んでいないことにより、湖底堆積物からの COD 溶出環境が、整っていないためと考えられる。

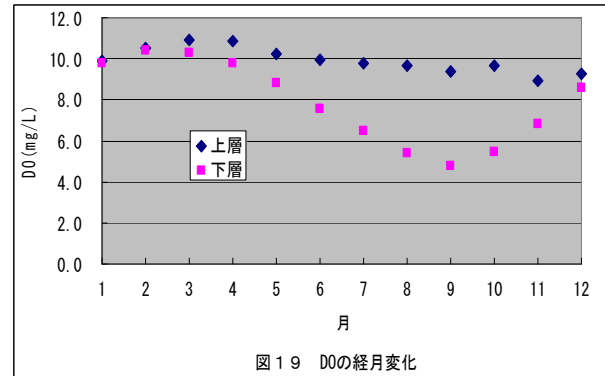


図 19 DOの経月変化

このことについては、当湖では通常、表層水の放流が行われていることや毎年、台風時等に数回、表層水を多量に放流しているため、湖底に堆積する藻類量が少ないこと等によって、湖底堆積物の生物分解による DO 消費が少ないためと考えられる。

また、下層 DO の経年変化は図 20 に示すように、予測値は全体的には低下傾向を示しているが、調査を開始した 1981~1985 年度までは著しく低下し、その後はほぼ安定した状態を維持しているように考えられる。

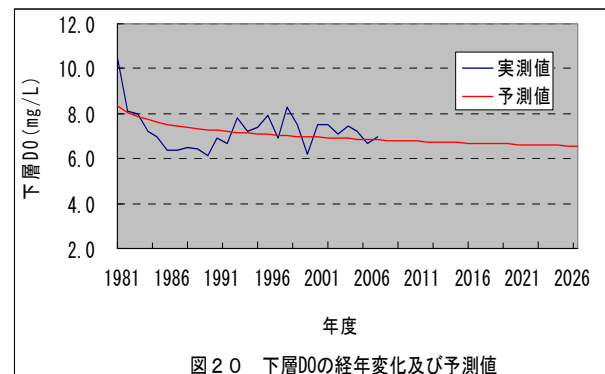


図 20 下層DOの経年変化及び予測値

#### (5) 湖内全体の平均CODの内訳

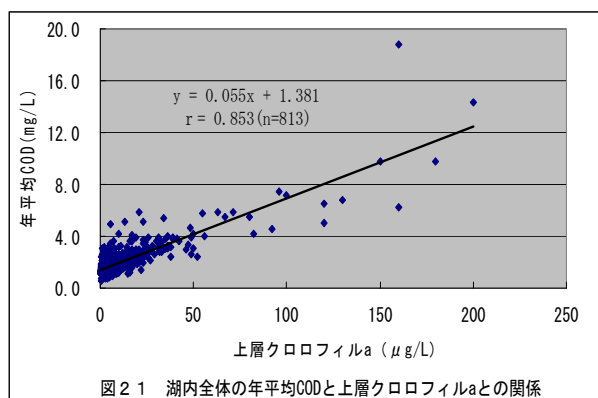
これまでの結果から、湖内での主要な COD 増加は、藻類の活動によるクロロフィル a の増加によるものと想定されるため、湖内全体の年平均 COD における上層クロロフィル a の寄与率等を求めた。

湖内全体の年平均 COD と上層クロロフィル a との関係を図 21 に示す。

両者の相関関係は、相関係数が  $r=0.853$  ( $n=813$ ) と非常に高い正相関が得られ、寄与率は約 73%であった。

このことから、湖内で増加する約 56%のうち、クロロフィル a を含む藻類由来によって増加する割合は約 73%と想定されることから、湖内全体の年平均 COD に占める割合は約

41%と算出される。



このため、湖内全体の年平均 COD は主にクロロフィル a を含む藻類由来 COD の約 41% と流入河川由来 COD の約 44% の計約 85% で構成されていると考えられる。なお、残り約 15% については、以下に示す主要成分特定のための水質調査の結果等から、植物を由来とする腐植物質等が考えられる。

### 3. 3 下層CODの主要成分の特定

上層 COD の主要成分はクロロフィル a を含む藻類であることが分かったが、下層 COD については流入河川由来の COD 成分であることが判明したことから、さらに、LC/MS 法を用いて停滞期における下層の主要成分特定のための水質調査を行った。

#### (1) 全糖及び単糖

植物由来のセルロース、グルコース等を確認するために、全糖分析を行ったところ、 $<0.5 \sim 2.2\text{mg/L}$  で、採水した試料数の 3 割程度定量された。なお、定量された地点については、LC/MS 法によるグルコース等の単糖の測定を行ったところ定量されなかったが、リグニンが定量されていることから、植物由来のセルロース等が検出された可能性もあると考えられる。

#### (2) 蛋白質

藻類、魚類等の動植物由来の蛋白質を確認するために、簡易分析による蛋白質の分析を行ったところ、蛋白質は $<0.5 \sim 3.0\text{mg/L}$  で、採水した試料数の 7 割程度と比較的多く定量された。下層の蛋白質と下層のクロロフィル a との相関関係を調べたところ、相関係数  $r=0.140$  ( $n=24$ , 有意水準 1% で 0.478) と相関は確認されなかったことから、上層から沈降する藻類由来の蛋白質との関連は低いと考え

られる。

#### (3) リグニン

植物由来のリグニンを確認するために、リグニンの測定を行ったところ、 $<0.5 \sim 2.9\text{mg/L}$  で、採水した試料数の 8 割程度と比較的多く定量されたことから、流入河川や湖底に堆積した枯葉等が生物分解して、定量された可能性もあると考えられる。しかし、定量された全糖の試料数が少ないので、一部はリグニン以外の物質が定量された可能性もあると考えられる。

#### (4) 飽和脂肪酸

魚類等の水生動物由来のパルミチン酸等の 9 種類の飽和脂肪酸等について LC/MS を用いて測定を行ったところ、全て定量限界以下 ( $<0.07\text{mg/L}$ ) であった。

#### (5) 不飽和脂肪酸

魚類等の水生動物由来のドコサヘキサエン酸等の 6 種類の不飽和脂肪酸について、LC/MS を用いて測定を行ったところ、全て定量限界以下 ( $<0.07\text{mg/L}$ ) であった。

以上のことから、下層 COD の主要成分の特定はできなかったが、全糖、リグニン等が定量されていることから、主要成分の一つとして植物を由来とする腐植物質等が考えられる。

## 4 まとめ

丹沢湖の COD の増加要因を明らかにするために、これまで神奈川県が行ってきた水質調査結果を基にした資料解析調査及び LC/MS 等を用いて COD 成分を特定する主要成分調査を行い、その概要を以下に示す。

1) 湖内全体の年平均 COD は、1981~2007 年度までの 27 年間にわたる水質調査結果から、年々、徐々であるが増加傾向にある。

2) 当湖に流入している 4 河川の年平均 COD (年度別総流入 COD 負荷量 / 年度別総流入水量) と湖内全体の年平均 COD との平均値から、湖内 COD の約 44% は流入河川から供給され、残りの約 56% は湖内で増加しているものと考えられる。

3) 上層 COD は、上層と下層が混合しない停滞期 (3 月~11 月) では上層 COD と下層 COD を差し引いた差 COD と下層 COD を併せた COD で、これまで行われた水質調査結

果等から、差 COD が約 48%、下層 COD が約 52%を占めていると考えられる。

4) 差 COD は、約 27 年間で約 2.3 倍増加していることから、湖内の COD 増加に大きく寄与していると考えられる。

5) 差 COD と藻類由来のクロロフィル a との相関関係から、差 COD に対するクロロフィル a の寄与率は約 75%と非常に高いことから、クロロフィル a を含む藻類が差 COD の主要成分と考えられる。

6) 上層クロロフィル a は上層の T-N 及び T-P との相関関係から、相関係数は前者が  $r=0.672$ 、後者が  $r=0.686$  ( $n=816$ , 有意水準 1%で 0.090) と両者共に比較的高い正相関が求められたことから、現在のリン制限湖沼から、窒素も含めた窒素及びリン制限湖沼への移行の検討が必要と考えられる。

7) 湖内と流入河川の T-N 又は T-P のそれぞれの相関関係等から、両者共に流入河川が主要な供給源になっていると考えられる。

8) 下層 COD については、増加割合がわずかであることから、湖内の COD 増加にはほとんど寄与していないと考えられる。

9) 下層 COD の供給源は、下層 COD と流入河川由来の COD の相関関係等から、流入河川と想定され、その供給割合は約 92%と考えられる。

10) 湖内で増加する要因は主にクロロフィル a を含んだ藻類由来であることから、湖内で増加する約 56%の COD に占める由来の割合は、湖内全体の年平均 COD とクロロフィル a の相関関係から求めた寄与率約 73%から算出した約 41%と想定され、流入河川から供給される COD の約 44%と併せた計約 85%で、主に構成されていると考えられる。

11) 下層 COD については、芦ノ湖のように下層 DO の低下による下層 COD の増加は確認されなかった。

12) LC/MS 等による下層 COD の主要成分の特定はできなかったが、全糖、リグニン等が定量されていることから、主要成分の一つとして植物を由来とする腐植物質等が考えられる。

以上のことから、丹沢湖の COD は年々、徐々であるが、増加傾向を示し、その要因は

主に藻類の活動によって引き起こされていると想定されることから、活動が頂点となる夏季(7~8月)のクロロフィル a 等の推移を今後も監視していく必要があると考えられる。

### 参考文献

- 1) 神奈川県：神奈川県公共用水域及び地下水の水質測定結果(18年度版), 17, 環境農政部(2008)
- 2) 日本生物工学会編：生物学実験書(改訂版), 21-22, 培風館(2002)
- 3) 日本分析化学会北海道支部編：水の分析(5版), 374-377, 化学同人(2005)
- 4) 高村典子他：達古武沼の水質特性及び水質分布に影響する要因について, 陸水学雑誌 68, 81-95(2007)
- 5) 産業環境管理協会：新・公害防止の技術と法規 2009(水質編 I), I-124, 丸善(2009)
- 6) 産業環境管理協会：新・公害防止の技術と法規 2009(水質編 I), I-149, 丸善(2009)
- 7) 奥村士郎：品質管理入門テキスト(改訂版), 197, 日本規格協会(2007)
- 8) 産業環境管理協会：新・公害防止の技術と法規 2009(水質編 I), I-372, 丸善(2009)
- 9) 神奈川県企業庁：  
[http://kanagawa-dam.jp/web\\_data/rainfall\\_m.html](http://kanagawa-dam.jp/web_data/rainfall_m.html)