

2012 年度  
修士論文

洞爺湖における過塩素酸の  
分布と動態解析

21131016 白幡 和也

指導教員 地球環境保全学 准教授 中谷暢丈  
酪農学園大学大学院酪農学研究科

## 目次

1. 緒言	1
1.1. 過塩素酸	
1.2. 洞爺湖	
1.3. 目的	
2. 試料と方法	6
2.1. 水質	
2.2. 大気エアロゾル	
2.3. 底質	
2.4. 花火残渣	
3. 結果と考察	18
3.1. 水質	
3.2. 大気エアロゾル	
3.3. 底質	
3.4. 花火残渣	
5. 総合考察	82
要約	83
謝辞	85
参考文献	87

## 1. 緒言

### 1.1. 過塩素酸

過塩素酸 ( $\text{HClO}_4$ ) は、1985 年に米国カリフォルニア州で初めて環境中で発見されて以降<sup>2)</sup>、近年世界中で注目が集まっている環境汚染物質の 1 つである<sup>27)</sup>。塩素原子にヒドロキシ基 1 個とオキシ基 3 個が結合した構造を有し (図 1)、塩として主に過塩素酸アンモニウム、過塩素酸カリウム、過塩素酸ナトリウム等が知られている<sup>24)</sup>。オキシ酸の中で最も化学的に安定であり、酸として単離できる唯一の過ハロゲン酸である。強い酸化力を持ち、加熱や有機物との接触により爆発的に反応する性質があるため、消防法の危険物第 1 類に分類されている<sup>12)</sup>。溶解度、溶解熱共に高く、比重も水より重い (表 1)。水中では過塩素酸イオン ( $\text{ClO}_4^-$ )

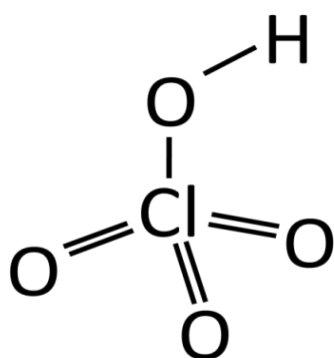


図 1. 過塩素酸の構造式.

表 1. 過塩素酸の物理化学的特徴<sup>12)</sup>.

分子量	100.46 g
融点	112°C
沸点	~90°C
密度	1.768 g cm <sup>-3</sup>
酸解離定数	-1.6
溶解度	2.05×10 <sup>6</sup> mg kg <sup>-1</sup>
溶解熱	88.75 kJ mol <sup>-1</sup>
比重	2.5

として存在し，難分解性であることが知られている<sup>12)</sup>。

一般的に過塩素酸類は，過塩素酸アンモニウム，過塩素酸ナトリウム等の塩または過塩素酸として生産される。ミサイルやロケット燃料などの酸化剤，自動車のエアバック，発煙筒，花火及び硝石を原料とする有機肥料などに用いられることで，環境中に排出されている<sup>3)</sup>。また，自然条件下においても大気中の塩素粒子放電や光化学反応により生成されることが知られている<sup>8)</sup>。

過塩素酸塩又はその化合物を食品などを通じて経口摂取すると，ヒトの甲状腺ナトリウム・ヨードシンポーターにおける甲状腺ホルモンの生産を妨害することが報告されている<sup>17)</sup>。また，胎児が過塩素酸塩を多量に摂取すると，視覚空間障害，記憶障害，注意力欠如障害など脳の発育障害を引き起こす可能性も報告されている<sup>10)</sup>。これらのことから，2005年2月米国科学アカデミー(National Academy of Sciences, NAS)では過塩素酸イオンの参照用量として $0.7 \mu\text{g kg}^{-1} \text{day}^{-1}$ を定め<sup>18)</sup>，アメリカ環境保護庁(United States Environmental Protection Agency, USEPA)は，同月に飲料水の暫定健康勧告値として $15 \mu\text{g L}^{-1}$ を提案した<sup>25)</sup>。過塩素酸は日本においても要監視項目に位置づけられている。国際連合食糧農業機関(FAO)において世界保健機構(WHO)が設けたFAO/WHO合同食品添加物専門家会議(JECFA)で，過塩素酸の暫定最大1日耐容

摂取量 ( $0.01 \mu\text{g kg}^{-1} \text{day}^{-1}$ ) が示された<sup>15)</sup>。

過塩素酸の先行研究として、1997年カリフォルニア州保健局においてイオンクロマトグラフを用いた過塩素酸イオンの分析法が開発されて以降<sup>2)</sup>、水道水<sup>17)</sup>、牛乳<sup>2)</sup><sup>19)</sup>、野菜<sup>2)</sup>、地下水<sup>6)</sup>で検出されている。韓国の水道水や液晶画面製造排水からは、それぞれ最大  $22.3 \mu\text{g L}^{-1}$  と  $343,000 \mu\text{g L}^{-1}$  の高濃度で検出されたため、液晶画面製造工場は排水処理工程の見直しが行われた<sup>14)</sup>。さらに米国産牛乳では  $1.5 \sim 11.3 \mu\text{g L}^{-1}$ 、平均濃度  $5.74 \pm 1.98 \mu\text{g L}^{-1}$  とマサチューセッツ州やカリフォルニア州などの基準である  $2 \mu\text{g L}^{-1}$  や  $6 \mu\text{g L}^{-1}$  に比べ高い濃度が検出されている<sup>19)</sup>。キャベツやハウレンソウなどを中心とした米国産野菜では、最高  $927 \text{ ng g}^{-1}$  や  $5.9 \sim 927 \text{ ng g}^{-1}$  の範囲で検出され<sup>10)</sup>、利用していた灌漑用水中に含まれていた過塩素酸が移行したものである可能性が示唆されている<sup>16)</sup>。同国の地下水では  $0.08 \sim 24 \mu\text{g L}^{-1}$  の間で検出されているが、地下水に関しては井戸や地層の深さと濃度との関連性が認められない<sup>12,20)</sup>。その他にも、米国オクラホマ州エイダ湖において独立記念日に花火が打ち上げられた際、14時間後に湖水中の過塩素酸イオン濃度が約1000倍に上昇したことが報告された<sup>9)</sup>。そのため花火やロケットからの放出、又は大気中で生成された過塩素酸は、地上に拡散しながら降下すると考えられ<sup>3)</sup>、

北極の雪中にも，最高  $0.018 \mu\text{g L}^{-1}$  の過塩素酸が検出された<sup>7)</sup>。さらにアメリカ，アラスカ，プエルトリコの湿性沈着物中からも最高  $102 \mu\text{g L}^{-1}$  の濃度で検出されていることから<sup>21)</sup>，汚染が世界中に広がっている可能性が示唆されている。日本国内での過塩素酸汚染は，2006年の利根川流域調査での  $340 \mu\text{g L}^{-1}$  や利根川の支流における  $2,300 \mu\text{g L}^{-1}$  をはじめ<sup>1)</sup>，京都府の大気と雨水でそれぞれ， $9.64 \text{ ng m}^{-3}$ ， $3.53 \text{ ng m}^{-3}$  で検出されている<sup>27)</sup>。米国産の野菜と同様に，国内産のレタスやチンゲンサイ，ホウレンソウを中心とした葉野菜でそれぞれ， $0.4 \sim 21.1 \text{ ng g}^{-1}$ ， $29.7 \text{ ng g}^{-1}$ ， $6.3 \text{ ng g}^{-1}$  で検出された<sup>2)</sup>。さらに浄水場等で消毒に使用されている次亜塩素酸溶液中で最高  $430,000 \mu\text{g L}^{-1}$  が検出された。また，家庭用として販売されている次亜塩素酸溶液中では， $95,600 \sim 98,600 \mu\text{g L}^{-1}$  と非常に高く，工場由来だけでなく一般家庭からの排水にも高濃度の過塩素酸が含まれていることが示唆された<sup>1)</sup>。牛乳では最高  $16.40 \mu\text{g L}^{-1}$  など国内においても高濃度の過塩素酸が検出されており，アメリカと比較すると約 1.6 倍高いことが報告させている<sup>4)</sup>。しかしながら，国外よりも日本で濃度が高くなる原因は分かっておらず，移動性や残留性，汚染経路に関しても，いまだに不明な点が多い。

## 1.2.洞爺湖

虻田郡洞爺湖は、北海道の南部に位置しており、約 11 万年前の大きな噴火によって形成されたカルデラ湖である（図 2）。準閉鎖系の貧栄養湖であり、1949 年に支笏洞爺国立公園に指定されている。面積は約 70 km<sup>2</sup> あり、日本の中では 9 番目に大きく、水深は最大 180 m で、夏季には密度躍層が形成される。また、洞爺湖中央には中央火山口丘である中島が存在している。

洞爺湖町では、昭和 52 年の有珠山噴火により減少した観光客を呼び戻すため、昭和 57 年に現在のロングラン花火大会がスタートした。当初は少ない日数での開催であったが、平成 5 年を境に毎年 4 月下旬から 10 月下旬にかけて、毎日花火の打ち上げが行われるようになってきた<sup>22)</sup>。

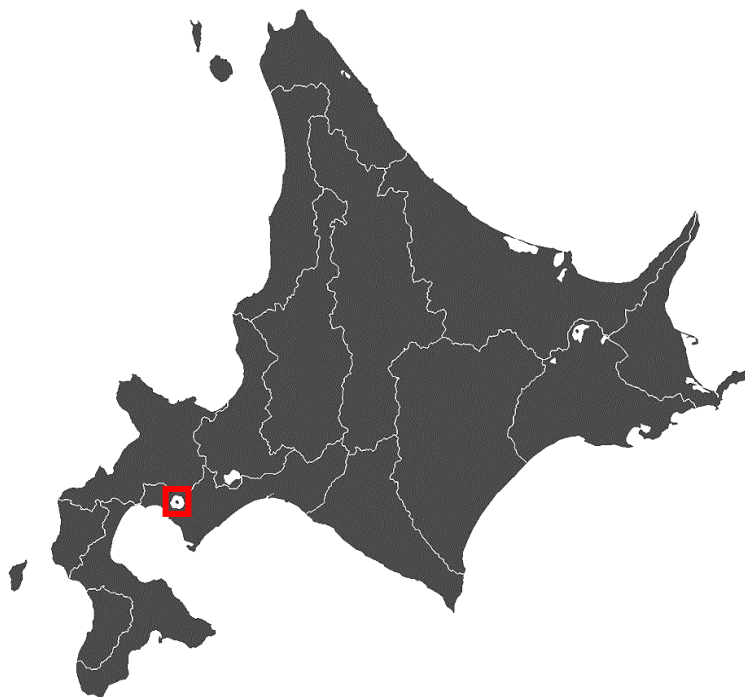


図 2. 北海道における洞爺湖の位置（図中の赤枠）。

### 1.3. 目的

北海道虻田郡にある洞爺湖では、4月下旬から10月下旬にかけて、毎日300から400発の花火を打ち上げていることから、周辺域において過塩素酸汚染が広がっていることが予想される。よって本研究では、過塩素酸の持続的供給があると予想される洞爺湖において過塩素酸の汚染現状と移動性や残留性について水質、大気、底質の面から総合的に解析し明らかにすることを目的とした。

## 2. 試料と方法

### 2.1. 水質



#### 2.1.1. 採水地，採水及び前処理方法

2012 年 4 月から 2012 年 2 月，2012 年 4 月から 11 月までの月 1 回，計 18 回現地観測と採水を行った。採水地点は，花火ライン（H01～H05）及び洞爺湖南岸に位置する温泉街（P01～L01），中島周辺（N01～N05 と B01），河川流入口（LA06, LA07, 財田），流出口（LA01, LA02）と新山沼（SR03, SR04）で行った（図 3）。花火ライン及び温泉街については拡大したものを図 4 に示す。また，採水層を表 2 にまとめて示す。

表層水はポリバケツを用い，その他の層は 2.5 L ニスキン採水器又はハイロート採水器を用いて採水した。水試料の半分は，現地にて孔径 0.45  $\mu\text{m}$  のフィルター（ザルトリウス社製）でろ過し，ろ過しなかったものと共に冷暗所に保存して研究室に持ち帰った。

2012 年 11 月に洞爺湖の過塩素酸イオン濃度と比較するため，北海道内にある湖において調査を行った。調査地は，支笏湖，ウトナイ湖，倶多楽湖，大沼，小沼，阿寒湖，屈斜路湖，網走湖，ノトリ湖，サロマ湖の 10 ヶ所でポリバケツを用いて採水を行った。採水した試料の一部を孔径 0.45  $\mu\text{m}$  のフィルター（ザルトリウス社製）でろ過し冷暗所に保存して研究室に持ち帰った。



図 3. 洞爺湖での調査地点.  
○ : 両年, □ : 2011 年, △ : 2012 年

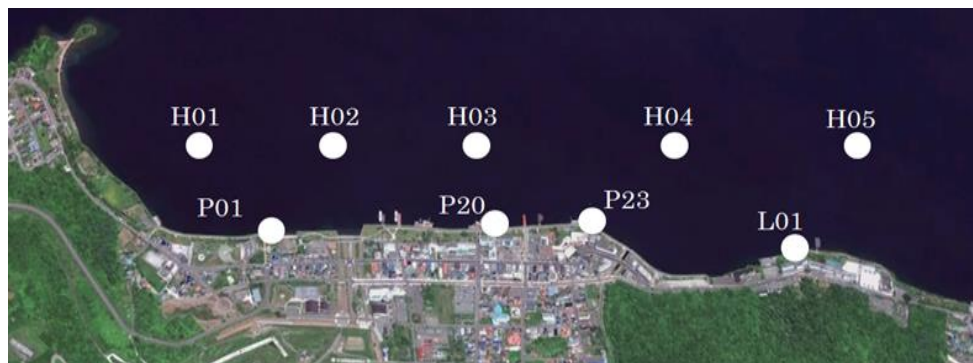


図 4. 花火ラインと温泉街での調査地点.

表 2. 本研究における採水層.

St.	Depth[m]				
H01	0	10	30	b-1	
H02	0	10	30	50	b-1
H03	0	10	30	50	b-1
H04	0	10	30	b-1	
H05	0	10	30	b-1	
P01	0	b-1			
P20	0	b-1			
P23	0	b-1			
L01	0	b-1			
N01	0	5	b-1		
N02	0	5	b-1		
N03	0	5	b-1		
N04	0	5	b-1		
B01	0	5	b-1		
LA01	0	10	30	b-1	
LA02	0	10	30	50	b-1
LA06	0	10	30	50	b-1
LA07	0	10	30	b-1	
SR03	0				
SR04	0				

#### 2.1.1.2. 測定方法

- ・ 一般項目（pH，EC，DO，水温）

現地では，ポータブル多項目水質計（WQC-24-1-6：東亜ディーケーケー株式会社）と pH 計（WM-32E，東亜ディーケーケー株式会社又は B-212，堀場製作所），EC 計（WM-32E，東亜ディーケーケー株式会社又は ES-5，堀場製作所），DO 計（TOX-999，株式会社東興化学研究所製又は F-102，飯島電子工業株式会社）

を用い，一般項目の測定を行った。尚，水温は DO 計の値を使用した。

・見かけの酸素消費量（AOU）

見かけの酸素消費量（AOU）は，大気平衡濃度と実測値との差で表されており，大気平衡濃度は以下の式を使用し求めた<sup>9)</sup>。尚，洞爺湖は淡水湖であるため塩分は 0 とした。

$$S = A_1 + A_2 \times \left(\frac{100}{T}\right) + A_3 \times \ln\left(\frac{T}{100}\right) - A_4 \times \left(\frac{T}{100}\right)$$
$$AOU = S - \left(D \times \frac{44.66}{1000}\right)$$

S：飽和溶存酸素量〔 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ 〕

D：溶存酸素量実測値〔 $\text{mg L}^{-1}$ 〕

$A_1$ ：-173.99

$A_2$ ：255.597

$A_3$ ：146.48

$A_4$ ：22.204

T：絶対温度〔K〕

・主要無機イオン類

陽イオン類（ $\text{Na}^+$ ， $\text{NH}_4^+$ ， $\text{K}^+$ ， $\text{Mg}^{2+}$ ， $\text{Ca}^{2+}$ ）は，島津製作所製のパーソナルイオンアナライザ（PIA-1000）を使用して測定した。カラムは，TSKgel IC-Cation I/II HR（東ソー株式会社製）を用いた。カラムオーブン温度は 40℃とし，溶離液として 2012 年 4 月～6 月は 2 mM  $\text{HNO}_3$ ，6 月以降は 2 mM  $\text{HNO}_3$  6 mM/18-crown

-6 ether の混合溶液を流速  $0.8 \text{ mL min}^{-1}$  で使用した。標準溶液 ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  の混合溶液) で検量線を作成し、ろ過を行った各水試料について測定を行った。

陰イオン類 ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) は、日本ダイオネクス社製イオンクロマトグラフ (IC-20) を使用した。カラムは IonPac® AS4A-SC (DIONEX) を用いた。カラムオーブン  $35^\circ\text{C}$  , サプレッサー電流  $50 \text{ mA}$  とし、流速  $1.5 \text{ mL min}^{-1}$  で溶離液 ( $1.8 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3 + 1.7 \text{ mM NaHCO}_3$  混合溶液) を流した。標準溶液 ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  の各  $1 \text{ mM}$  混合溶液) で検量線を作成し、各水試料について測定を行った。

#### ・アルカリ度

JIS K 0102 に規定する容量分析用標準物質の炭酸ナトリウムを  $600^\circ\text{C}$  で約 1 時間加熱し、デシケータ中で放冷した後、 $1 \text{ mg}$  の桁まで測りとり、水に溶かして全量フラスコ  $200 \text{ mL}$  に移し入れ、水を標線まで加えた。これを  $20 \text{ mL}$  ビーカーにとり、指示薬としてブロモクレゾールグリーン・メチルレッド・エタノール溶液を 3~5 滴加えた後、 $0.05 \text{ mM}$  塩酸で滴定する。溶液の色が灰紫を呈するようになったら、煮沸して二酸化炭素を追い出し、放冷後再び、溶液の色が灰紫になるまで滴定を続け、次式によって塩

酸のファクター（ $f$ ）を求めた。

$$f = a \times \frac{b}{100} \times \frac{20}{200} \times \frac{1}{x \times 0.00530}$$

$a$ ：炭酸ナトリウムの量〔g〕

$b$ ：炭酸ナトリウムの純度〔%〕

$f$ ：炭酸ナトリウムの純度〔%〕

$x$ ：滴定に要した 0.05 mM 塩酸〔mL〕

試料水 100 mL を入れた三角フラスコにブロモクレゾールグリーン・メチルレッド・エタノール溶液を 3~5 滴加えた後，0.05 mM 塩酸で滴定した。溶液の色が灰紫を呈するようになったら，煮沸して二酸化炭素を追い出し，放冷後再び，溶液の色が灰紫になるまで滴定を続け，次式によってアルカリ度（ $A$  mM）を測定した。

$$A = f \times a \times 0.05 \times \frac{1000}{V}$$

$f$ ： 0.05 mM 塩酸のファクター

$a$ ： 滴定に要した 0.05 mM 塩酸（mL）

0.05： 0.05 mM 塩酸 1 mL の水素イオン相当量（mmol）

$V$ ： 試料量（mL）

・ 全窒素（Total Nitrogen, TN）

試料を入れた容器を十分に混合した後，メスシリンダーを用いて，試料 50 mL を分解瓶に移し入れた。また空試験として，超純水 50 mL を入れたものも 2 本用意した。ピペットマンを用いて，ペルオキシ二硫酸カリウム溶液 10 mL を分解容器に加え，ただちに密栓した。水道水を規定量入れた高圧蒸気滅菌器に分解容器を入れた後滅菌器の蓋を閉め，120℃ になってから 30 分間加熱分解した。分解中に窒素標準溶液（N，10  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ）を希釈し，標準溶液を作成した。分解後，分解瓶を取り出し，放冷後，上澄み 5 mL をねじ口式試験管に入れた。試料には，塩酸（1+16）1 mL，標準溶液には塩酸（1+500）1 mL を加え，約 15 分間放置した。15 分後，一部を吸収セルに移し入れ，波長 220 nm の吸光度を測定を行った。また，全窒素は 2011 年 4 月～2012 年 2 月まで分析を行った。検量線から，分取した溶液 5 mL 中の窒素の量 a（ $\mu\text{g}$ ）を求める。以下の式より，試料水中の窒素濃度 N（ $\mu\text{g L}^{-1}$ ）を求めた。

$$N = a \times \frac{60}{5} \times \frac{1000}{50}$$

・ 過塩素酸イオン

サプレッサー型イオンクロマトグラフ装置（IC-20，DIONEX 社製）で分析を行った。尚，サンプルループに DIONEX 社製の濃

縮カラム TAC-LP1 (4×35 mm) を取り付け、注入試料量を 5000  $\mu\text{L}$  とした。溶離液として、0.1 N 水酸化ナトリウムを流量 1.0 mL  $\text{min}^{-1}$  で流し、分離カラムで分離後に電気伝導度検出器で測定した。濃縮カラムの装着前は、検出限界値が 66.0  $\mu\text{g L}^{-1}$  であったが、装着後の検出限界は、0.33  $\mu\text{g L}^{-1}$  となった。現在定められている最も厳しい過塩素酸基準は、マサチューセッツ州の 2  $\mu\text{g L}^{-1}$  であり、この基準値よりも低い検出限界値で測定できていることから十分な感度があると言える。代表的な過塩素酸イオンのクロマトグラム示す (図 5)。

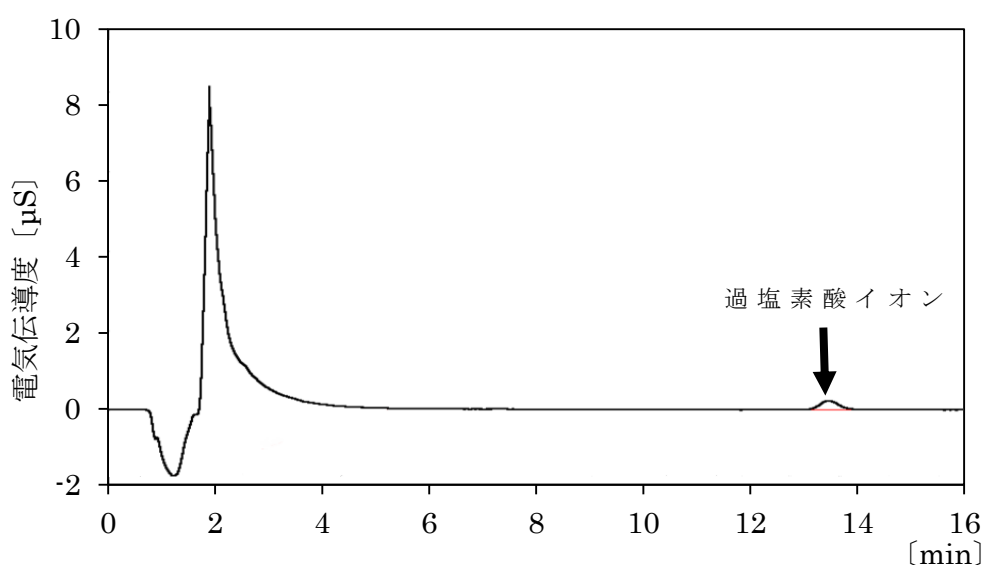


図 5. 過塩素酸標準溶液 3  $\mu\text{g L}^{-1}$  分析時のクロマトグラム.

## 2.2. 大気エアロゾル



#### 2.2.1. 試料採集及び前処理

大気エアロゾルは，2012年7月～2012年2月の間，月1～2回，温泉街地区のP23地点（図4）に自作のエアサンプラーを設置して採集した。流量  $15 \text{ L min}^{-1}$  で1週間連続で吸引し，石英ろ紙上に大気エアロゾルを採取した。石英ろ紙は，捕集前に電気炉を用いて， $450^{\circ}\text{C}$  で3時間の加熱処理を行った。採集後の石英ろ紙は冷暗所にて研究室へ持ち帰った。

冷暗保存したろ紙は，水抽出を行う1時間前に常温へと戻し抽出作業を行った。ろ紙を1/8に細分し，50 mLの超純水が入ったファルコンチューブに入れ，振盪機マルチシェーカー（MMS-3010，株式会社池田理化製）を使用して3時間侵透した。抽出後は孔径  $0.45 \mu\text{m}$  のメンブレンフィルター（ザルトリウス社製）でろ過し，試料溶液とした。

#### 2.2.2. 測定方法

2.1.2. に準拠した。

### 2.3. 底質

#### 2.3.1. 試料採取，前処理方法及び測定方法

底質は，2012年6月～10月の間，花火ライン（H01～H05）

の底質を月に一回，水試料と同時に採取した。採取には，エクマンバージ採泥器（237-242-02，池本理化工業株式会社製）を用いて行い，採取後の底質はユニパックに入れ冷暗所にて研究室に持ち帰った。

採取したサンプルを 60℃で 48 時間乾燥させ，乾燥後は乳鉢を使用して粉碎後，4.0 g 測りとり 40 mL の超純水が入ったファルコンチューブに入れた。その後，振盪機マルチシェーカー

（MMS-3010，株式会社池田理化製）を使用して 2 時間振盪させた。振盪後は，遠心分離機にかけ，上澄み液を 0.45  $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルター（ザルトリウス社製）でろ過し，測定試料とした。

### 2.3.2 測定方法

2.1.2 に準拠した。

## 2.4. 花火残渣

### 2.4.1 試料採取および前処理

2011 年 8 月に洞爺湖湖底で採取された花火の残渣を，ユニパックに入れ冷暗所にて研究室に持ち帰った。

実験前に風乾させた花火残渣を 1 g 測り取り，50 mL の超純水が入ったファルコンチューブに入れた。その後，振盪機マルチシ

エーカー（MMS-3010，株式会社池田理化製）を使用し，振盪時間（1，3，5，7，10，30，60，180，300，540，720 分）が終了次第取り出した。振盪が終了した試料に関してはすぐに 0.45  $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルター（ザルトリウス社製）でろ過し，測定試料とした。

2.4.2 測定方法は 2.1.2 に準拠した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1. 水質

##### 3.1.1. 水温

2011 年の花火ラインでは、4 月、5 月の一部の深層で水温が低い傾向にあるものの、全層でほぼ 4.0℃と一様であった（図 6）。6 月になると、外気温の上昇に伴い表層の水温も徐々に上昇し、水温躍層が形成され始めていた。7 月、8 月は表層（20℃以上）と深層（10℃前後）での水温差が大きくなり、水温躍層の形成が確認できた。10 月になると水温差が小さくなっており、水の鉛直混合が起こり始めていると考えられる。2012 年も 2011 年と同様、5 月、6 月に水温が 10℃前後と一様に低く、7 月、8 月に水温躍層が形成されていた。9 月になると更に水温躍層が厚くなり、鉛直混合が起こりにくくなっていた。両年の花火ラインにおいては、H03 深層において水温が大きく上昇もしくは下降していた。H03 深層での水温変化は、5℃～20℃と非常に範囲が広く、時期によっては変化がない月があり、詳しい原因は不明である。

2011 年の温泉街（表 3）では、気温に伴う季節変化は見られたが、各調査日の表層と深層で水温の違いはほとんど見られなかった。2012 年においても各調査日の表層と深層で、水温の違いはほとんど見られなかった。

中島周辺（図 7）と財田（図 8）の鉛直分布では，花火ラインと同様に 5 月に大きな変化はなく，6 月以降に水温差が大きくなっていた。特に中層と深層の水温の違いは大きかった。また，2011 年 9 月において，水温が非常に下がっていた。

新山沼では，春や秋に低く，夏に高くなっていた。新山沼の水温や湖水の水温とほぼ同じであったため洞爺湖の水温に依存すると考えられる。

洞爺湖は，冬季においても凍らない湖であり，外気温が氷点下でも凍ることはない<sup>21)</sup>。このことから，冬季期間の洞爺湖では常に水の循環が洞爺湖全体で行われていると考えられる。

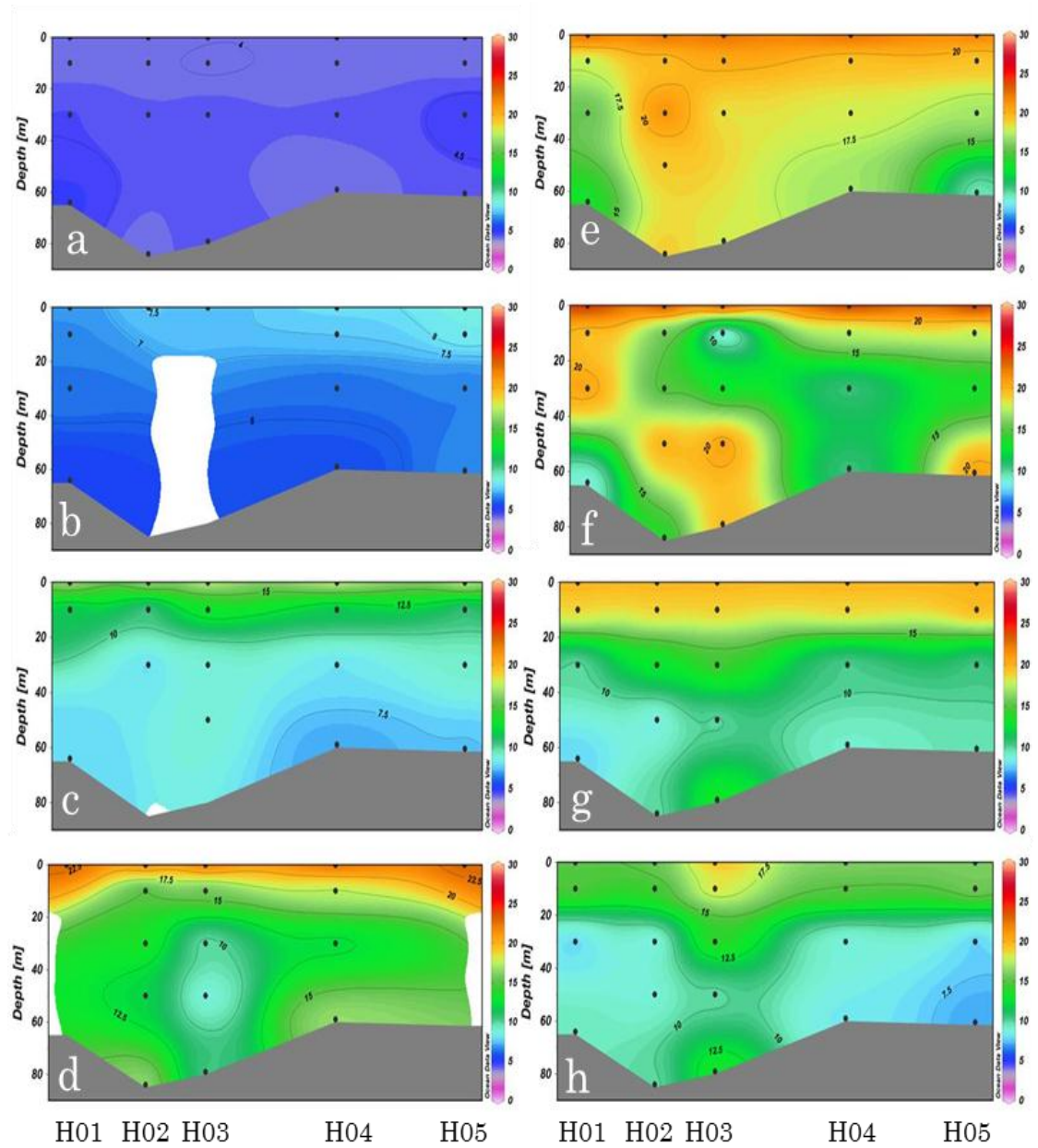


図 6. 花火ラインにおける水温鉛直分布〔℃〕。  
 2011 年 4 月 (a), 5 月 (b), 6 月 (c), 7 月 (d), 7 月夜間 (e),  
 8 月 (f), 9 月 (g), 10 月 (h)  
 2012 年 5 月 (i), 6 月 (j), 7 月 (k), 8 月 (l), 9 月 (m),  
 11 月 (n)

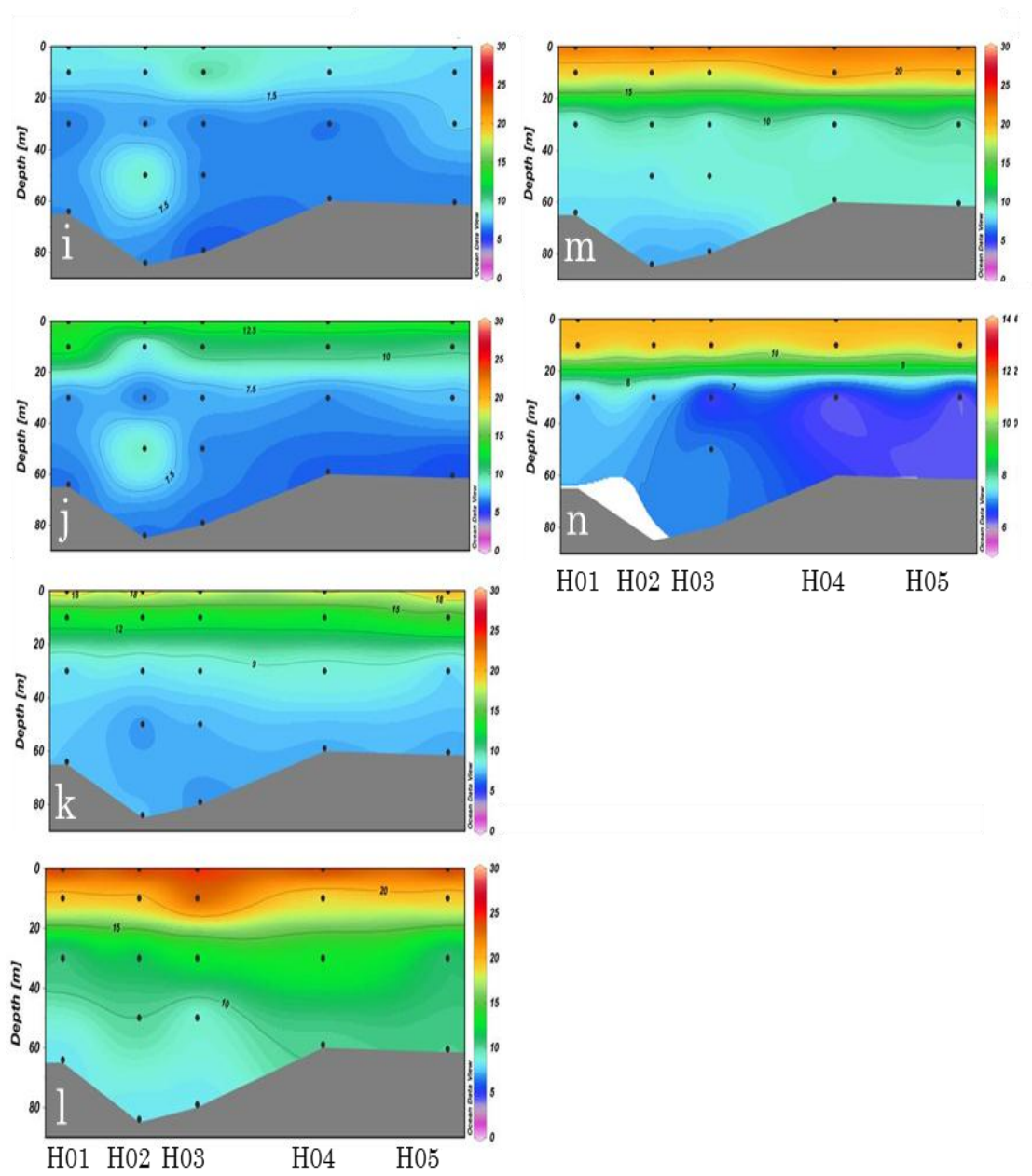


図 6 . 続き.

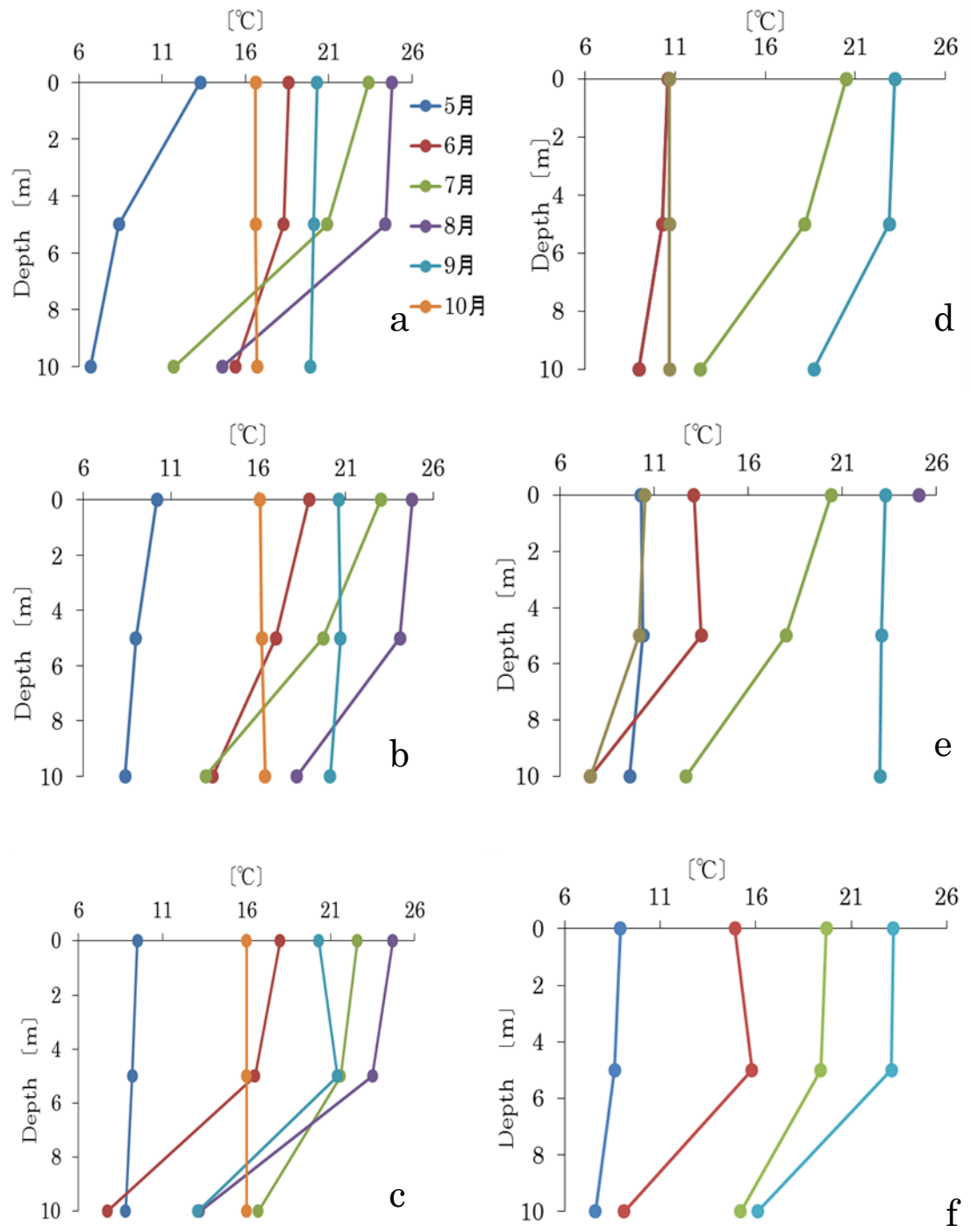


図 7. 中島における水温鉛直分布.  
2011 年 N01 (a) , N02 (b) , B01 (c) , 2012 年 N01 (d) , N02 (e) , B01 (f)



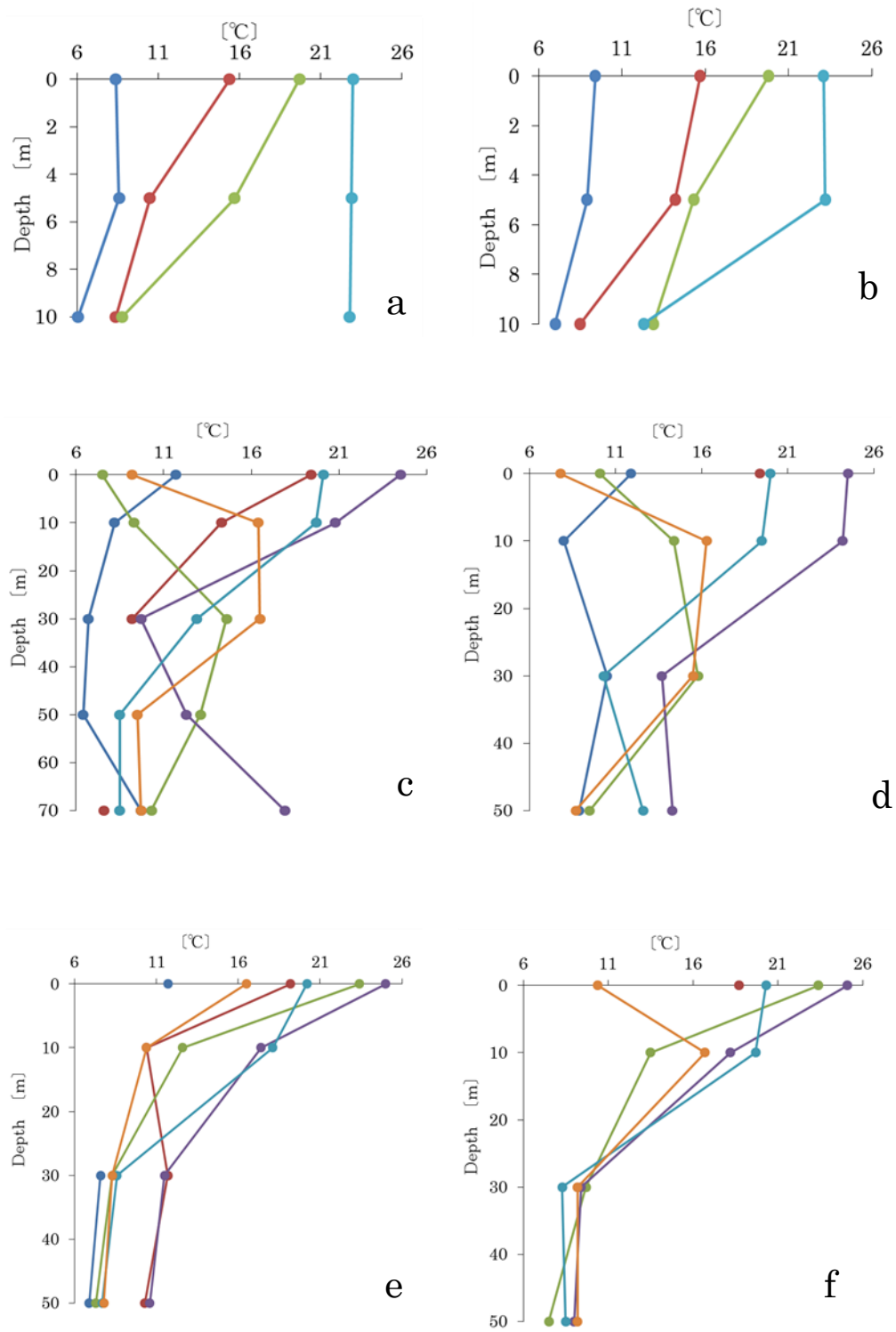


図 8 . 中島及び滝之上,財田における水温鉛直分布.  
2012 年 N03 (a) , N04 (b) , LA06 (c) , LA07 (d) , LA01 (e) , LA02 (f)

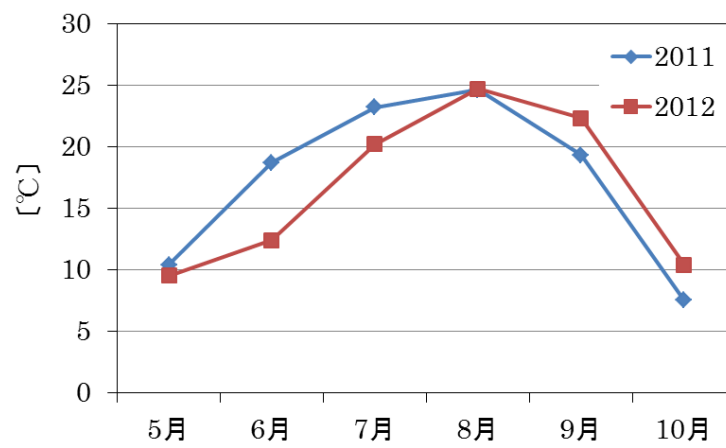


図 9. 新山沼における水温.

表 3. 温泉街における水温の季節変化 [°C] .

		2011年												2012年											
Depth		5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月						
P01	0 m	8.6	16.9	22.9	24.8	19.4	15.5	8.5	4.6	2.7	2.0	4.4	8.5	14.0	19.4	24.6	23.1	14.3	11.0						
	b-1	8.3	16.2	22.9	24.8	19.5	11.4	8.5	4.6	3.1	2.0	3.8	8.5	13.9	19.3	24.8	23.1	14.3	11.0						
P20	0 m	9.5	18.1	22.8	24.9	19.5	15.5	8.5	4.6	2.6	2.0	3.7	8.8	14.0	19.5	24.7	19.5	14.2	11.0						
	b-1	9.0	15.8	22.1	24.9	24.9	15.5	8.5	4.6	2.9	2.1	3.7	8.5	14.0	18.1	24.8	23.1	14.2	11.0						
P23	0 m	9.3	18.1	22.7	24.9	24.1	15.5	9.0	4.7	2.7	2.0	5.4	7.6	13.7	19.3	24.8	23.1	14.2	10.7						
	b-1	8.9	15.9	21.3	24.1	24.9	15.5	8.7	4.7	2.7	2.1	4.5	7.1	14.1	17.7	24.3	23.1	14.2	10.8						
L01	0 m	9.4	18.1	22.5	24.9	24.9	15.4	8.5	4.6	2.9	2.0	5.6	8.1	14.1	20.3	24.8	20.9	14.1	11.1						
	b-1	9.3	17.5	22.2	24.9	19.3	15.4	8.5	4.6	2.9	2.0	5.6	8.1	14.1	19.7	25.1	19.7	14.1	11.7						

### 3.1.2. DO

花火ラインでは水温と同様，2011 年 4 月，5 月ではほぼ全層で  $12.0 \text{ mg L}^{-1}$  と一様になっていた（図 10）。6 月になると表層 DO 値は， $9.5 \text{ mg L}^{-1}$  と下がり始め，7 月，8 月で水深間の差は大きくなっていた。この時，一部の地点では  $15.0 \text{ mg L}^{-1}$  を示し過飽和になっていた。10 月では，H03 深層で  $6.3 \text{ mg L}^{-1}$  と大きく低くなっていた。2012 年においても，5 月では値はほぼ一様になっており，6 月になると差が出始め，7 月，8 月には，表層は  $10.0 \text{ mg L}^{-1}$  前後で低く，深層では  $15.0 \text{ mg L}^{-1}$  前後と高くなっていた。9 月になると，水温躍層の形成は確認出来ているものの，値が急激に下がり，10 月では 9 月と比べると値が上がっていた。両年の温泉街では，季節的な変化は見られるものの，地点や深さで差はほとんど見られなかった（表 4）。中島周辺においては，季節的に DO 値が変化し，深層でより高くなる傾向にあった（図 11）。滝之上と財田では，他の地点とは異なり，季節的な数値の変動は小さく，表層と水深 10 m の地点間で DO 値の差は大きくなっていた（図 12）。10m 以降では変化が見られなかった。新山沼では，2011 年は，5 月～11 月にかけて徐々に数値が低下していたが，逆に 2012 年は徐々に増加する傾向が見られた（図 13）。

両年の DO を比較すると，2011 年では季節的な変化が少ないのに対

し、2012 年の結果では、季節による数値変動が大きかった。

花火ラインの 2011 年 8 月、9 月、10 月においては、表層に向けて一列に数値が下がっている地点があった（表 4）。これは、水温の鉛直分布からも確認することができ、湖底から何かが噴出しているためと思われるが、何が噴出しているかはわかっていない。また、温泉街では、水温と同様に大きな変化は見られなかった。これは、水深が浅く、波による混合によるものと考えられる。

両年の DO を比較すると、2011 年では季節的变化が少ないのに対し、2012 年の結果では、季節による数値変動が大きかった。この原因としては、水温の鉛直分布から水の循環がその年によって大きく変化するためであると考えられる。中島周辺の深層において、DO の値が上昇する傾向にあった。また、滝之上や財田においても表層付近の変化が大きかった。滝之上や財田での変化は水温による影響が大きいと思われるが、中島周辺での変化は、水温の変化に加え、水草の光合成も影響していると考えられる。

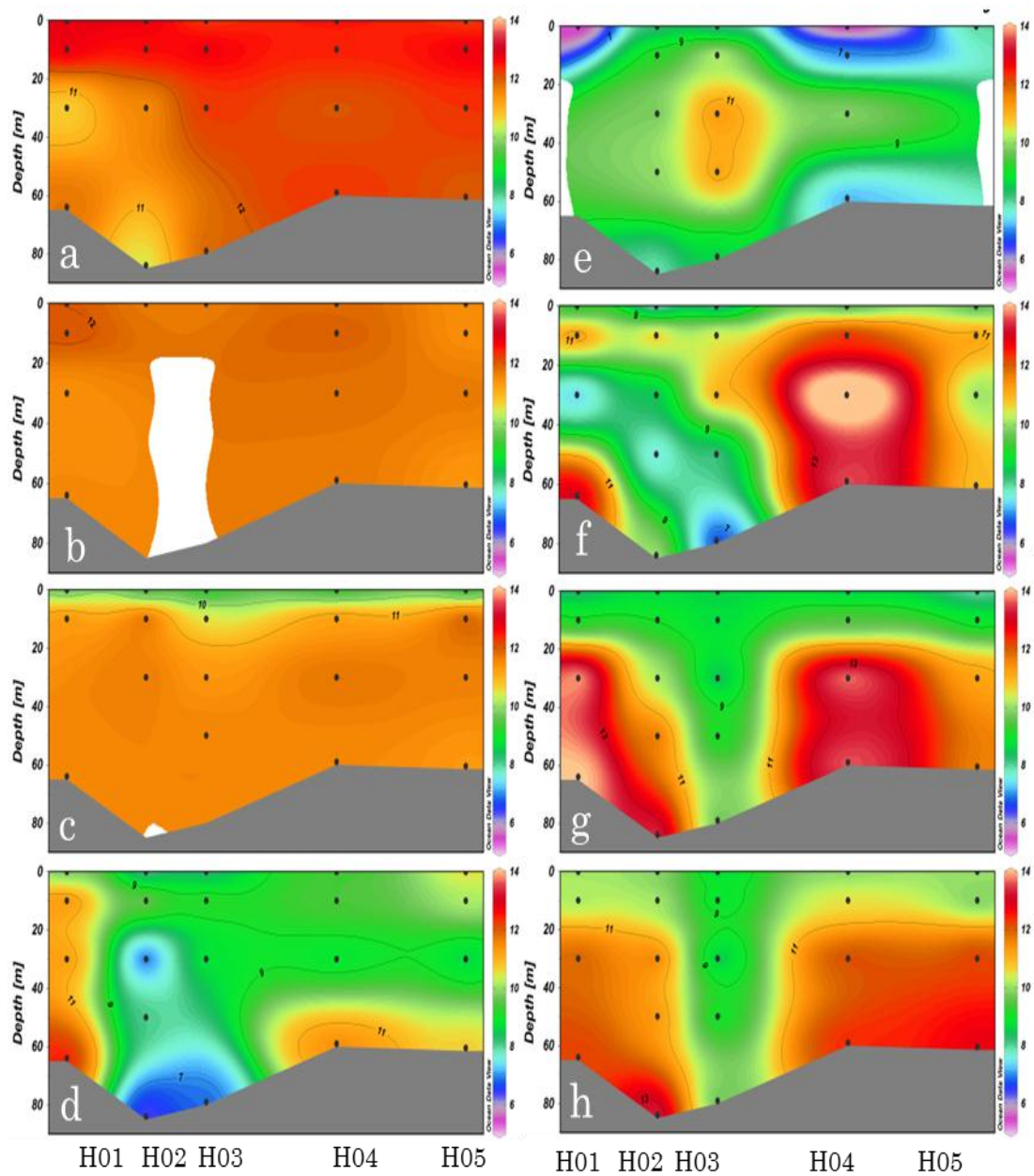


図 10. 花火ラインにおける DO 鉛直分布  $[\text{mg L}^{-1}]$  .  
 2011 年 4 月 (a) , 5 月 (b) , 6 月 (c) , 7 月 (d) , 7 月夜間 (e) ,  
 8 月 (f) , 9 月 (g) , 10 月 (h)  
 2012 年 5 月 (i) , 6 月 (j) , 7 月 (k) , 8 月 (l) , 9 月 (m) ,  
 11 月 (n)

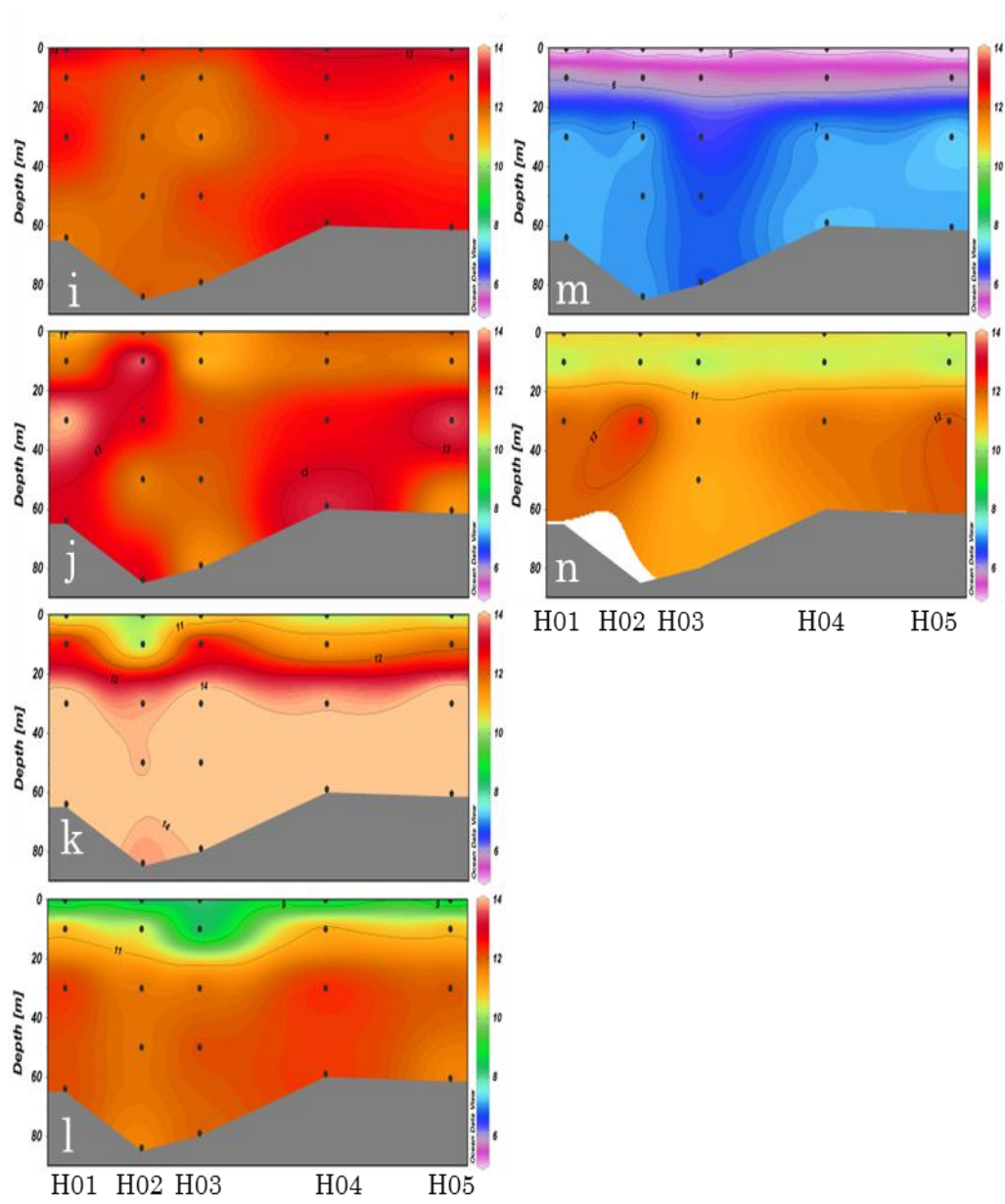


図 10. 続き .

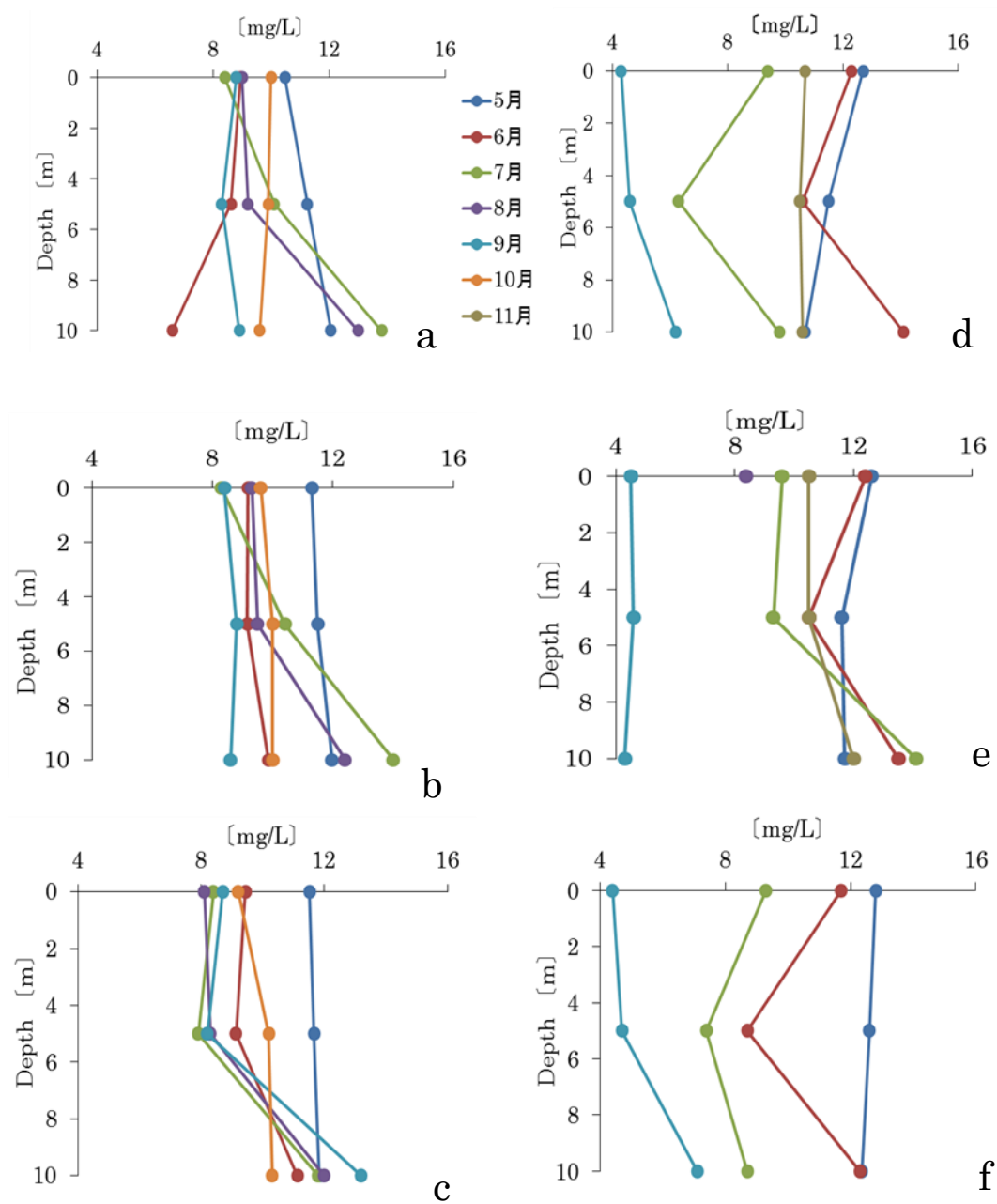


図 11. 中島における DO 鉛直分布.

(a) 2011 年 N01, (b) N02, (c) B01, (d) 2012 年 N01, (e) N02, (f) B01



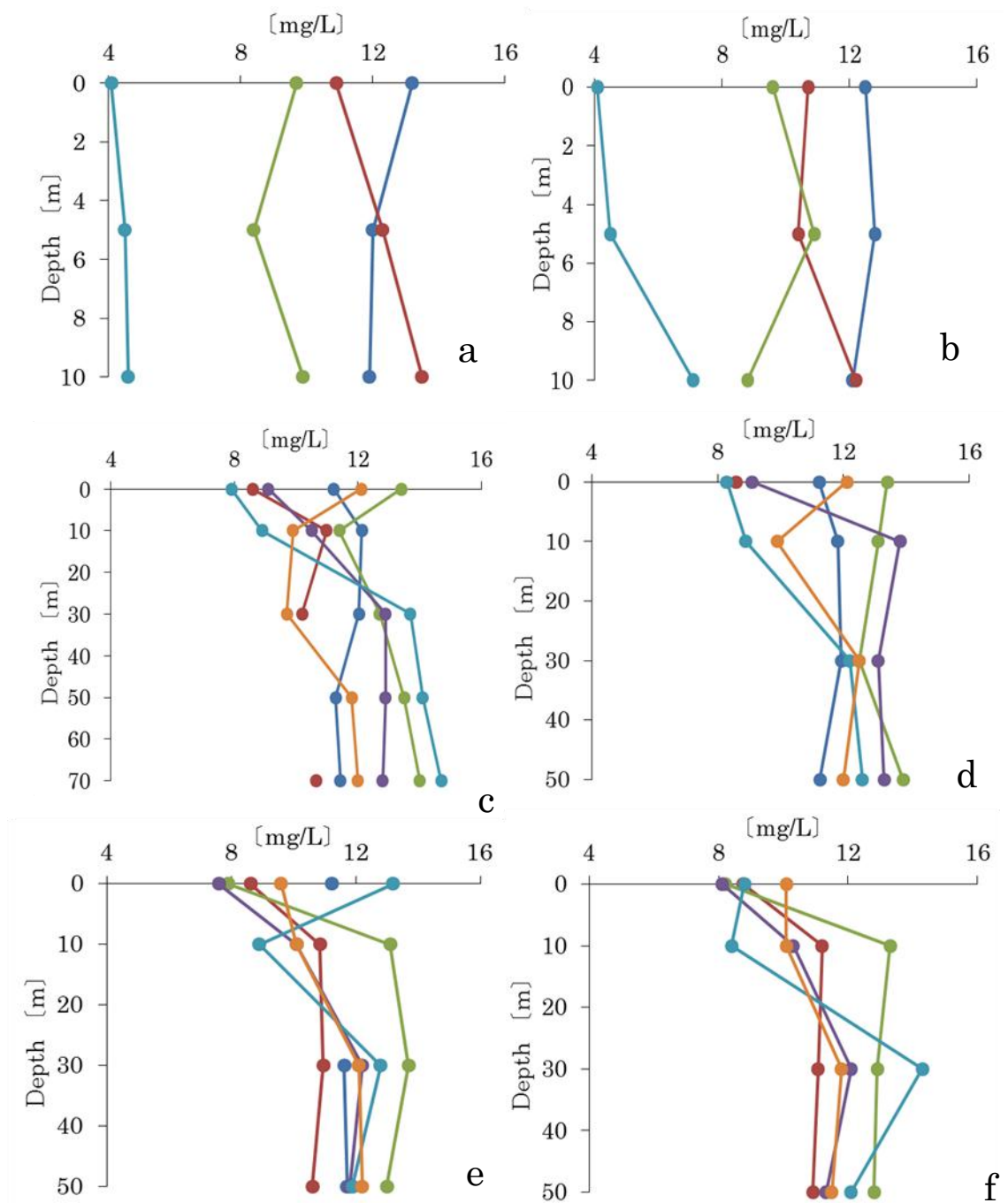


図 12. 中島及び滝之上,財田における DO 鉛直分布.

(a) 2012 年 N03, (b) N04, (c) LA06, (d) LA07, (e) LA01, (f) LA02

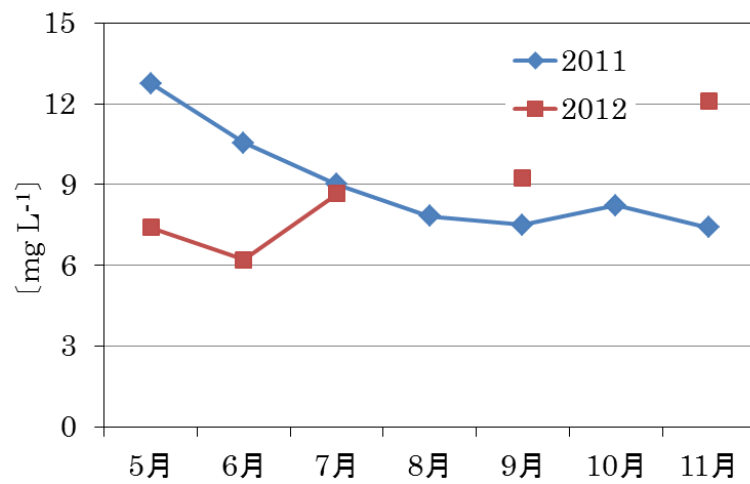


図 13. 新山沼における DO の季節変化.

表 4.温泉街における DO の季節変化 [mg L<sup>-1</sup>].

2011年度													2012年度							
Depth	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	
P01	0m	-	11.82	10.50	8.25	7.86	8.71	8.88	11.10	10.02	10.47	10.46	11.06	10.01	8.67	9.64	-	9.15	11.50	11.27
	b-1	-	11.90	11.20	8.26	7.86	8.13	15.50	11.00	10.04	10.27	10.60	10.50	8.15	8.55	9.65	-	9.16	11.47	12.06
P20	0m	12.88	11.57	10.10	8.21	7.80	8.07	8.93	11.20	10.08	10.52	10.62	10.58	-	10.06	9.48	-	14.00	11.47	11.14
	b-1	12.87	11.60	11.30	8.43	7.78	8.06	8.89	11.20	10.05	10.71	10.70	10.26	4.67	9.85	10.01	-	9.12	11.49	11.57
P23	0m	-	11.75	10.20	8.27	7.83	7.83	8.85	11.20	10.42	10.82	10.32	10.19	12.10	11.40	9.56	9.48	9.15	11.66	11.04
	b-1	-	11.78	11.00	8.58	7.90	7.90	8.88	11.20	10.27	10.76	10.34	10.10	11.50	11.68	9.98	9.40	9.14	11.59	11.81
L01	0m	-	11.54	10.10	8.52	7.87	7.87	9.51	11.20	10.02	10.88	10.81	11.01	4.20	8.01	9.45	-	9.45	11.68	11.06
	b-1	-	11.45	11.20	9.07	8.35	8.35	9.65	11.20	10.04	10.91	10.74	10.87	4.23	8.05	9.70	-	9.70	11.68	11.71

— : 検出限界値以下

### 3.1.3. pH

2011 年 4 月の花火ラインを見ると、一部の地点を除いて全体的に 7.5 以上であった（図 14）。5 月になると、数値が下がり 6.5 付近で安定していた。6 月では、H01 の深層で 8.5 と非常に高い値を示し、H03 表層～深層では周りよりも少し低い値を示した。7 月では、6.5 以下と低い地点も見られたが、8 月以降は 8.0 前後と高めの数値になっていた。8 月以降では、2011 年 10 月、2012 年 5 月、6 月の深層において、6～8 と数値の変動が大きかった。2011 年の温泉街沿岸に関しては、多少季節的な変動がみられるものの、大きく変化した地点はなかった。2012 年 5 月では花火ラインと同様にほとんどの地点で 8.5 以上の pH であった。そのほかの地点に関しては 2011 年に比べて、少し高いものの大きな違いは見られなかった。以上をまとめると花火ラインでは、季節的または部分的に数値が大きく変動する地点が見られた。この季節的な変動に関しては、水温の影響が大きいと考えられるが、部分的な変動に関しては両年ともに不明である。

中島周辺では、季節的な変動が見られたが、表層、深層で数値に違いはほとんど見られなかった（図 15）。しかしながら、財田と滝之上では季節的な変動も大きく、水深の違いにおいても変動が大きかった（図 16）。財田においては周辺からの流入水による影響が考

えられるが、滝之上に関しては不明である。

花火ラインにおいて、2011 年 10 月、2012 年 5 月、6 月で変動が大きかった、これは H03 の深層にある地点からの影響が非常に大きいと思われる。

温泉街の pH を見ると春・夏に高くなり、秋・冬になると低くなる傾向にあった。また、地点ごとに数値に変動は少なくほぼ一様であった（表 5）。

洞爺湖全体では、5.4～8.5 と幅広い値を示した。この数値は、1965 年の調査結果である 5.4～5.6 と比較すると<sup>19,21)</sup>、洞爺湖内部の pH は良好な値と言える。

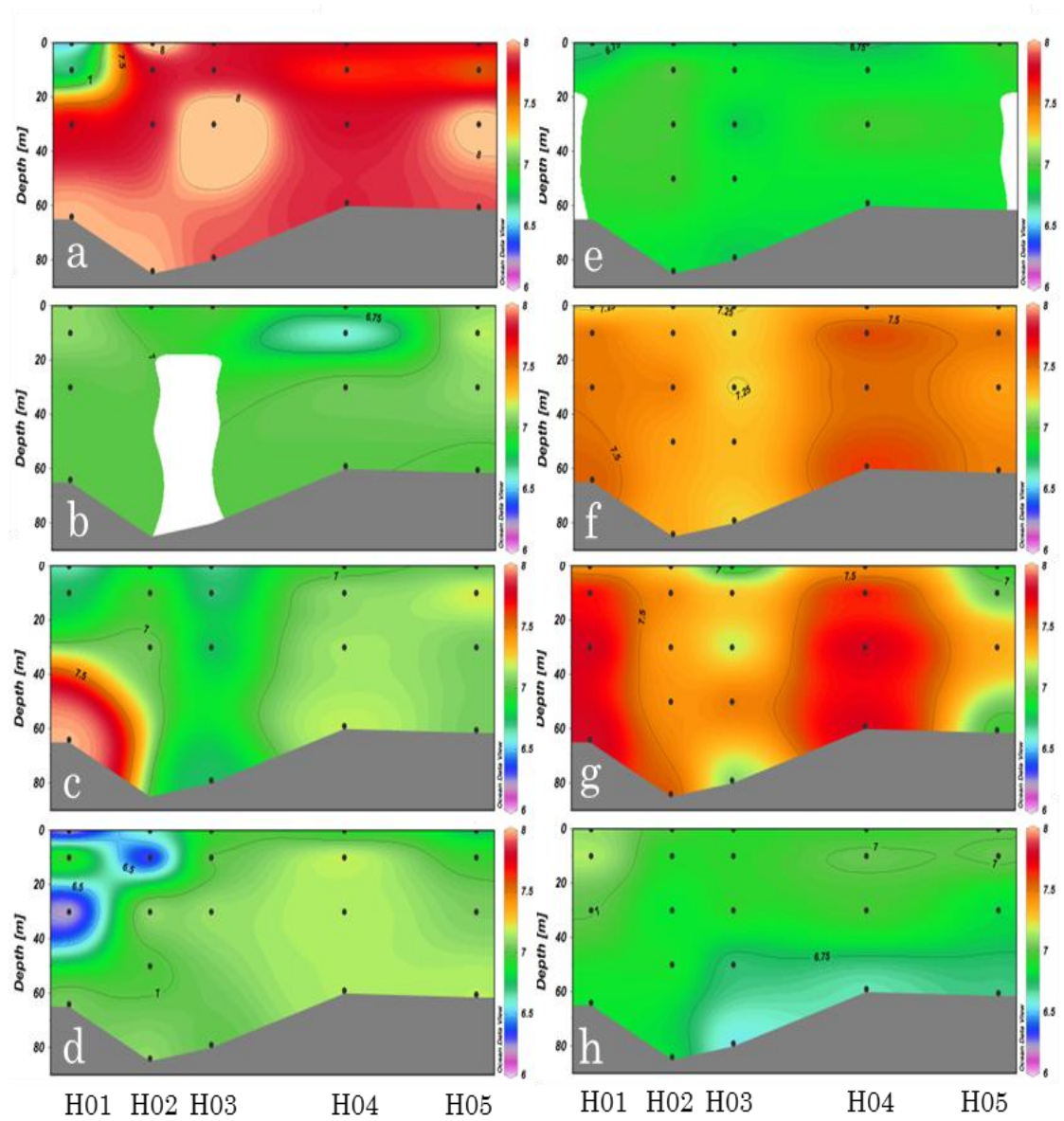


図 14. 花火ラインにおける pH 鉛直分布.  
 2011 年 4 月 (a), 5 月 (b), 6 月 (c), 7 月 (d), 7 月夜間 (e),  
 8 月 (f), 9 月 (g), 10 月 (h)  
 2012 年 5 月 (i), 6 月 (j), 7 月 (k), 8 月 (l), 9 月 (m),  
 11 月 (n)

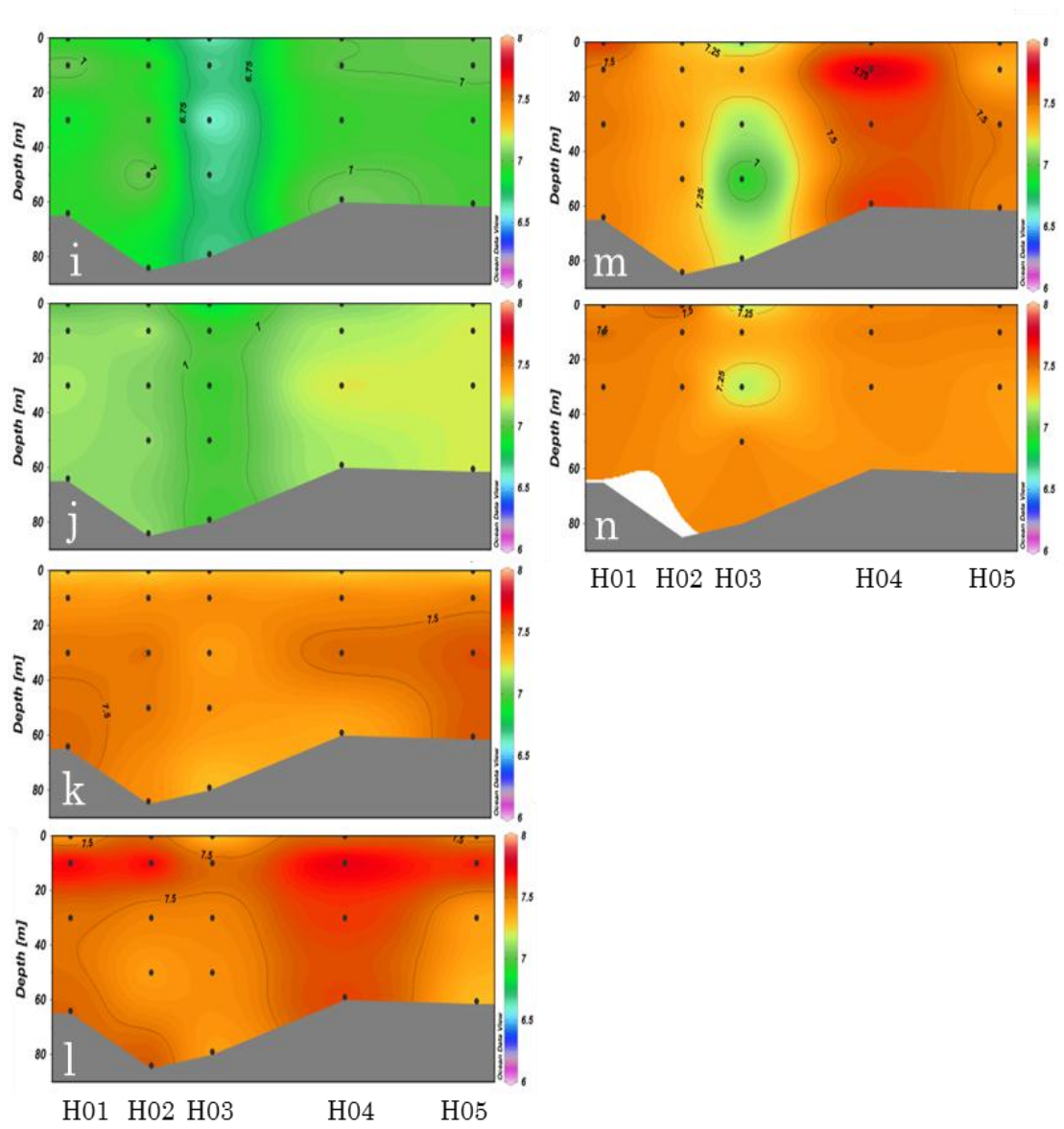


図 14. 続き .

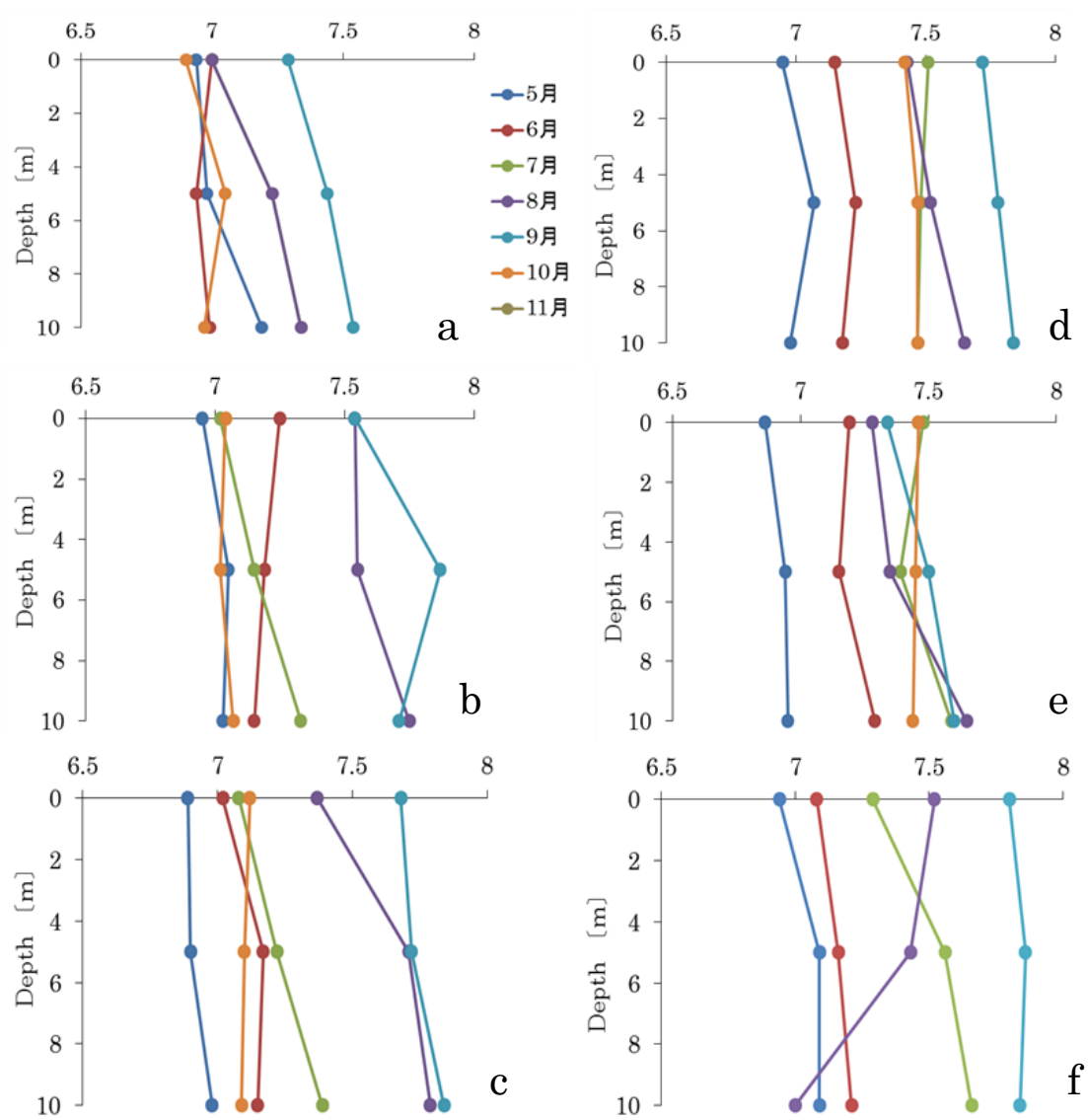


図 15. 中島における pH 鉛直分布.  
2011 年 N01 (a), N02 (b), B01 (c), 2012 年 N01 (d), N02 (e),  
B01 (f)



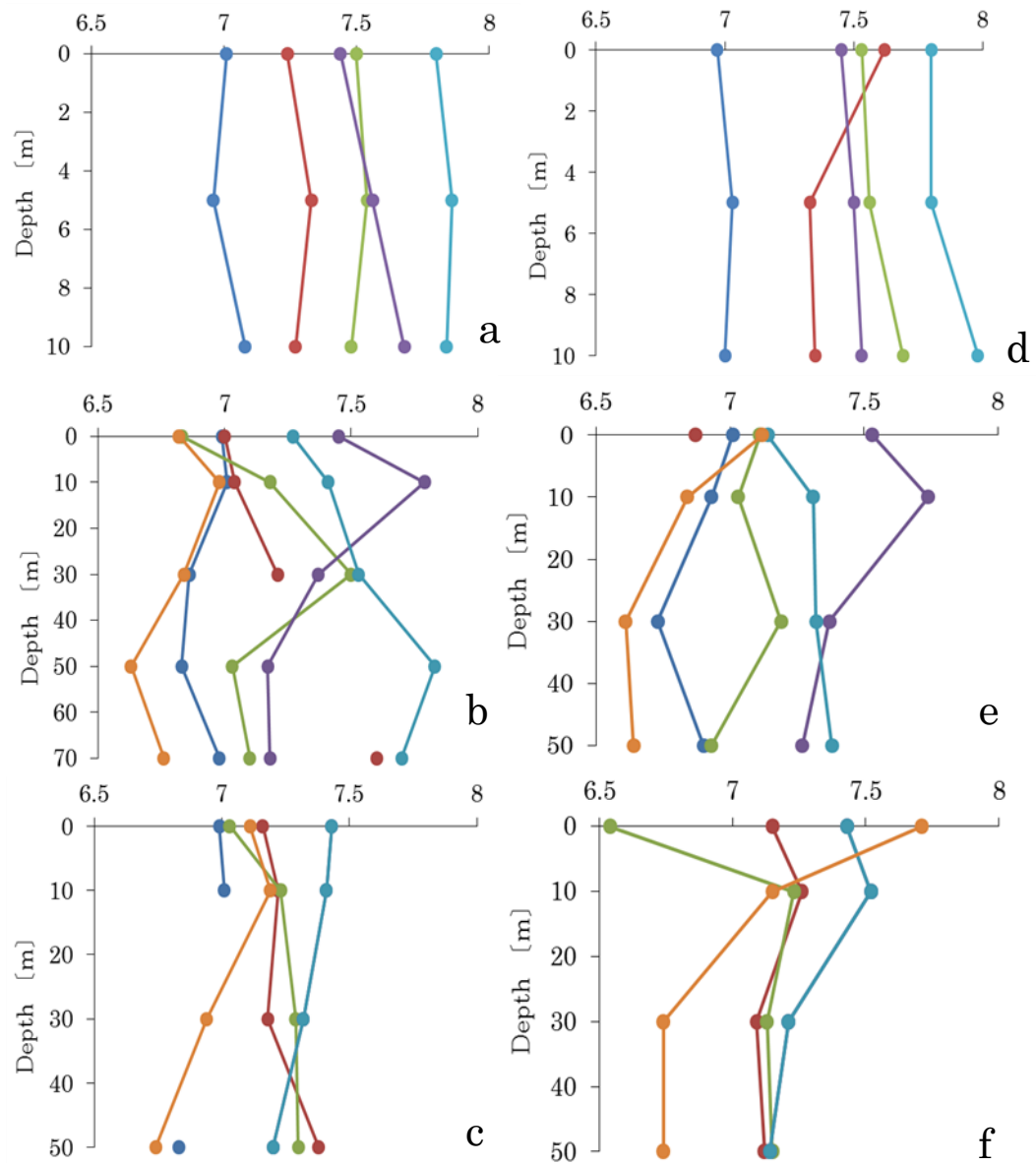


図 16.中島及び滝之上,財田における pH 鉛直分布.  
2012 年 N03 (a), N04 (b), LA06 (c), LA07 (d), LA01 (e), LA02 (f)

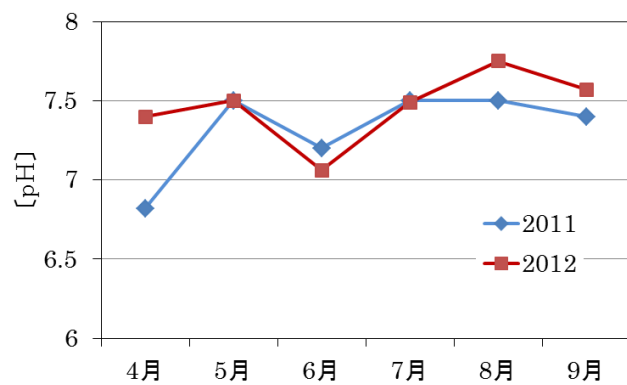


図 17. 新山沼における pH の季節変化.

表 5 .温泉街における pH の季節変化.

		2011年度												2012年度											
	Depth	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月						
P01	0m	7.0	7.7	7.4	7.5	7.5	7.4	5.7	6.6	6.0	6.5	6.4	8.3	8.0	7.5	7.7	7.8	7.8	7.7						
	b-1	6.9	7.7	7.5	7.5	7.5	8.9	5.5	6.1	6.1	6.5	6.3	8.6	8.1	7.5	7.8	7.9	7.9	7.8						
P20	0m	6.9	7.7	7.6	7.3	7.3	7.3	7.7	5.8	6.2	6.3	6.3	8.3	7.6	7.4	7.8	7.9	7.7	7.8						
	b-1	7.1	7.7	7.6	7.3	7.3	7.4	5.5	6.7	6.4	5.7	6.3	8.5	7.5	7.3	7.9	7.9	7.8	7.8						
P23	0m	6.8	7.2	7.9	7.0	7.0	7.2	5.7	6.5	6.3	6.4	6.4	8.6	7.0	6.8	7.8	7.8	7.6	7.8						
	b-1	6.9	7.1	7.5	7.3	7.3	7.3	5.4	6.5	6.4	6.4	6.4	8.5	7.2	7.1	7.7	7.9	7.8	7.8						
L01	0m	6.9	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	5.5	6.6	6.3	6.4	6.4	8.5	7.5	7.5	7.6	7.5	7.9	7.8						
	b-1	7.0	7.5	7.5	7.7	7.7	7.5	5.6	6.1	5.2	6.3	6.6	8.5	7.7	7.6	8.3	7.6	7.9	7.8						

#### 4.1.4. EC

2011 年 4 月で全体的に  $9.0 \text{ mS m}^{-1}$  前後と数値も低く一様の値であったが, 5 月では  $10.0 \text{ mS m}^{-1}$  と全体的に数値が上昇していた(図 18)。6 月になると花火ラインの表層全体と H01 の深層において値は上昇しており, 7 月以降の月では一部数値が下がるものの, これ以降のほとんどの月で  $13.0 \text{ mS m}^{-1}$  と表層において高い値を示した。

2012 年度 5 月においても 2011 年 5 月と比較すると同様の数値になっており, 6 月, 7 月は表層～中層にかけて数値が段階的に変動していた。8 月では表層の EC 値が本研究中で  $16.6 \text{ mS m}^{-1}$  と最大となった。また, H04 深層においても数値が上昇していた。9 月では, 表層の値は高く, H02, H03 の深層で値は低かった。このことから, 水温躍層による鉛直混合の抑制が大きな原因と考えられる。また 11 月では EC 値が低くなっており, 水の混合による希釈が考えられた。

温泉街では, 5 月において  $11.0 \text{ mS m}^{-1}$  前後であったが, 6 月以降は  $12.1 \sim 15.0 \text{ mS m}^{-1}$  と値が上昇していた。11 月以降は数値が下がり, 再び  $11.0 \text{ mS m}^{-1}$  と値で安定していた(表 6)。

中島周辺の値を見ると, 水温や DO と同様に, 春季で低く, 夏季に高い季節変化が示された(図 19)。更に, ほとんどが水深が深くなるにつれ数値が変動する地点が多く, 財田や滝之上においても同様

の変化が見られた（図 20）。新山沼（図 21）では、10 月に両年とも値は低くなるが、それ以外は一年を通して安定していた。

両年の 5 月の洞爺湖全体で EC 値は上昇していた。これは、花火の打ち上げにより花火の粒子が湖水中に落ち、溶出しているためと考えられる。特に 7 月～9 月の表層で高くなっており、これは水温躍層により鉛直混合が起こりにくくなったためと考えられる。

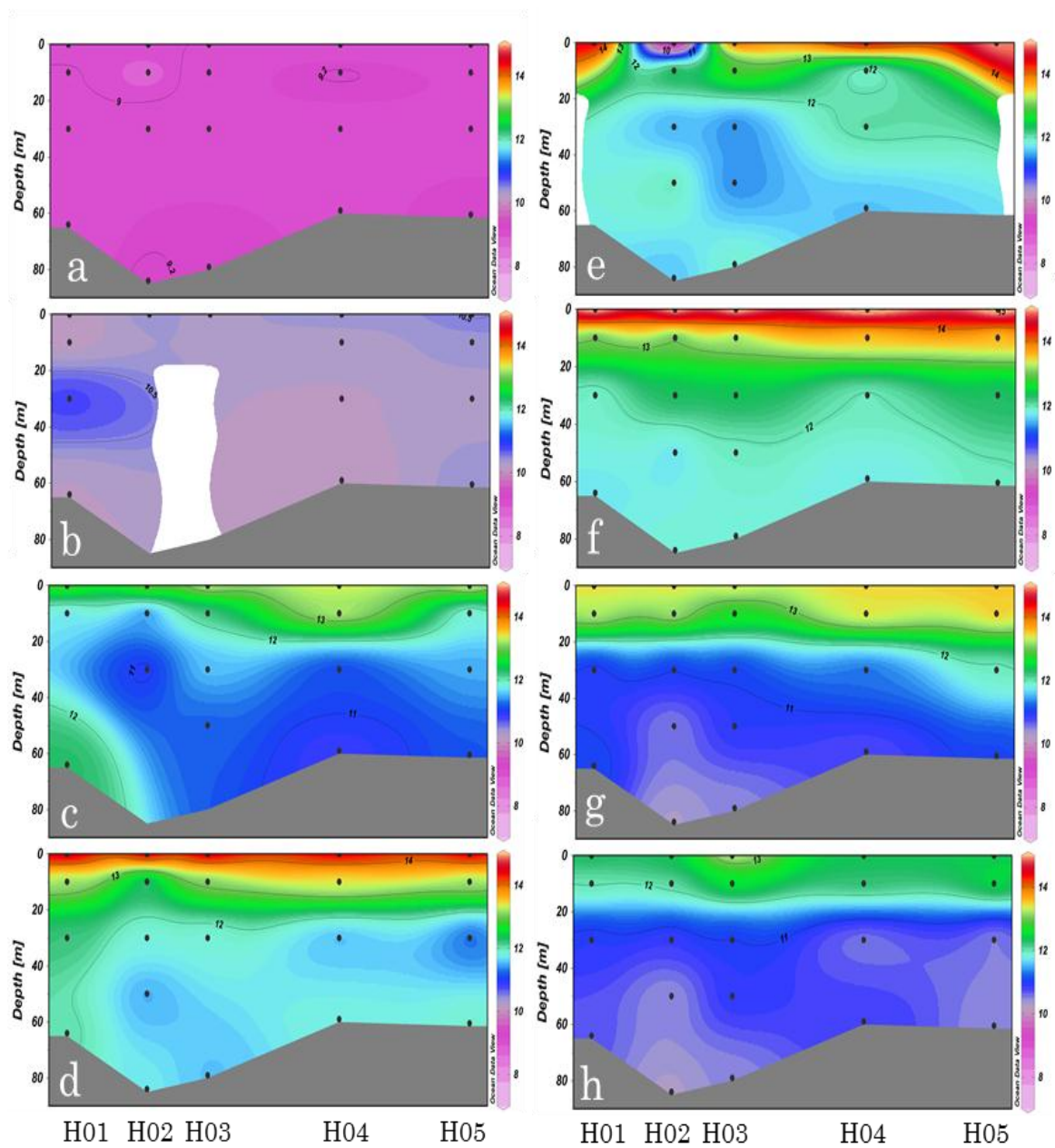


図 18. 花火ラインにおける EC 鉛直分布  $[\text{mS m}^{-1}]$  .

2011 年 4 月 (a) , 5 月 (b) , 6 月 (c) , 7 月 (d) , 7 月夜間 (e) , 8 月 (f) , 9 月 (g) , 10 月 (h)

2012 年 5 月 (i) , 6 月 (j) , 7 月 (k) , 8 月 (l) , 9 月 (m) , 11 月 (n)

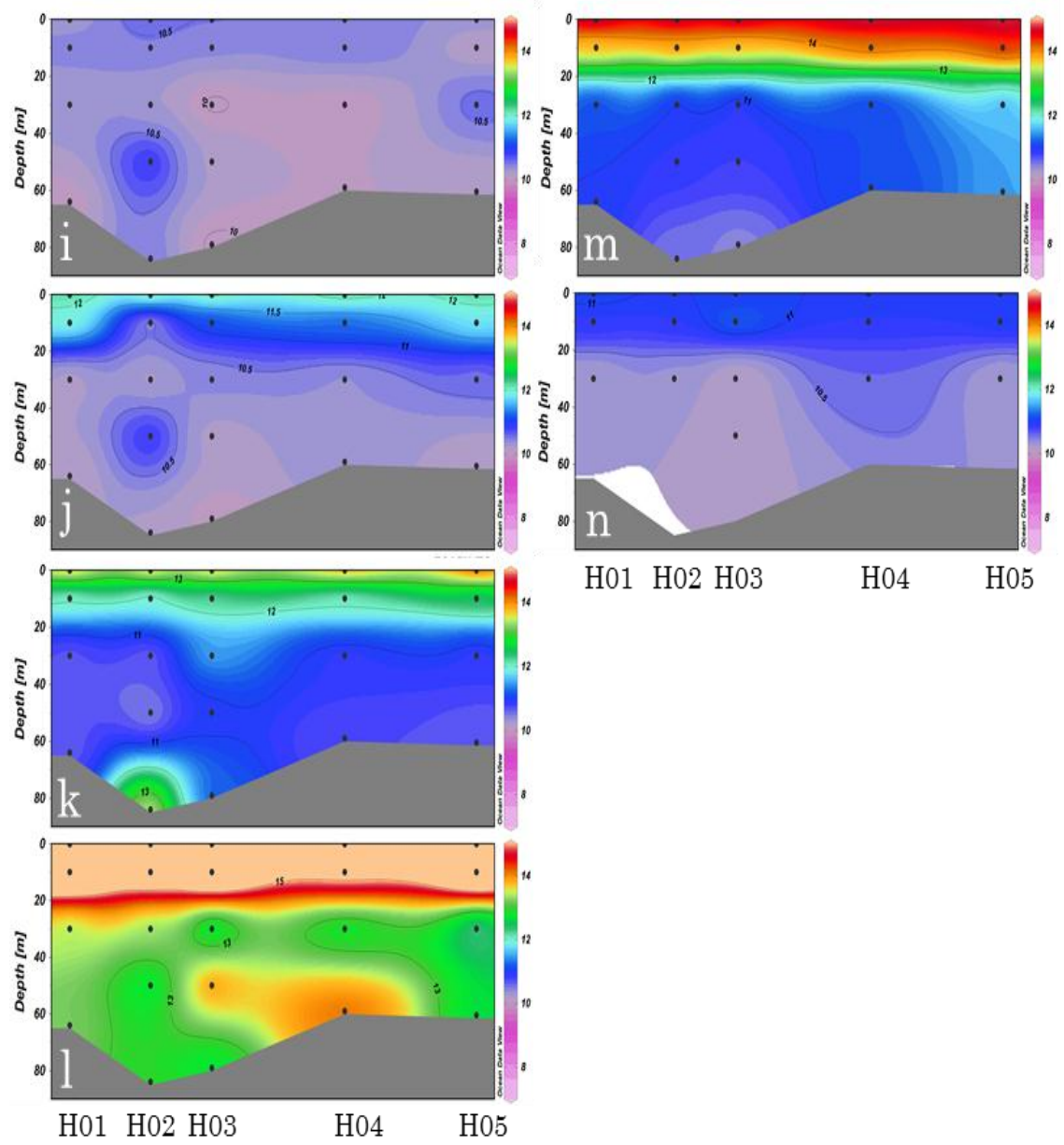


図 18. 続き.

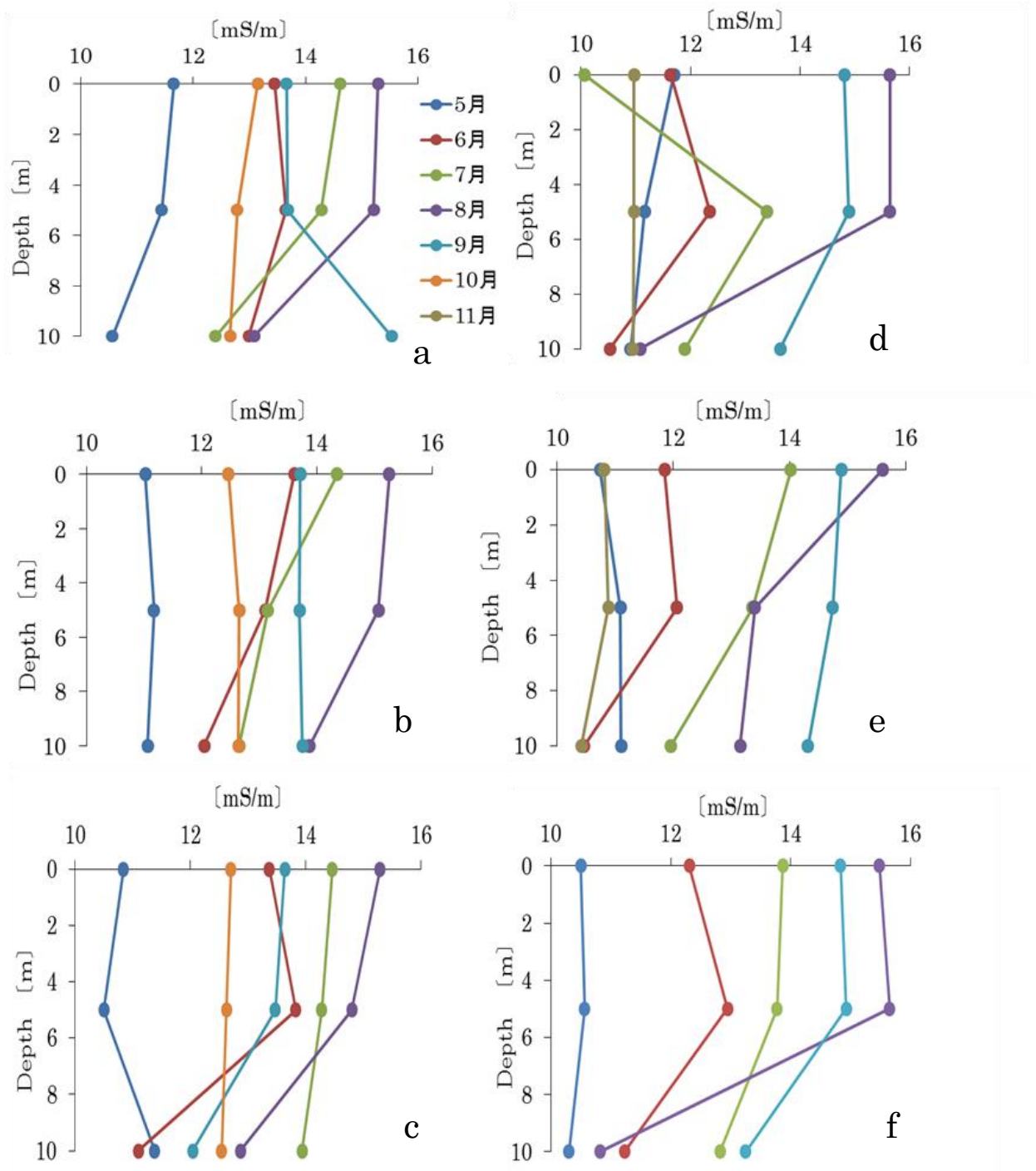


図 19. 中島における EC 鉛直分布.

(a) 2011 年 N01, (b) N02, (c) B01, (d) 2012 年 N01, (e) N02, (f) B01



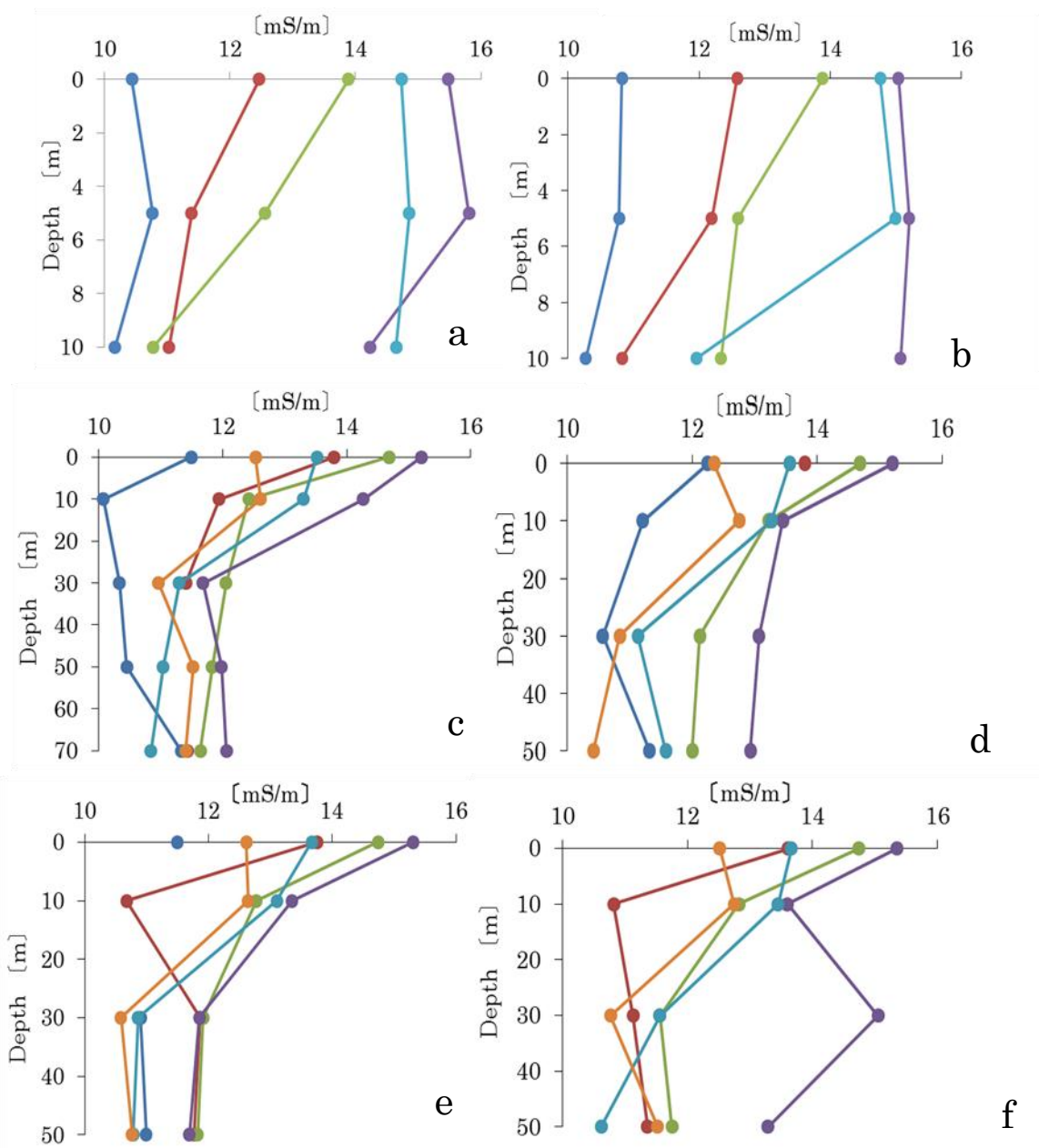


図 20. 中島及び滝之上,財田における EC 鉛直分布.

(a) 2012 年 N03, (b) N04, (c) LA06, (d) LA07, (e) LA01, (f) LA02

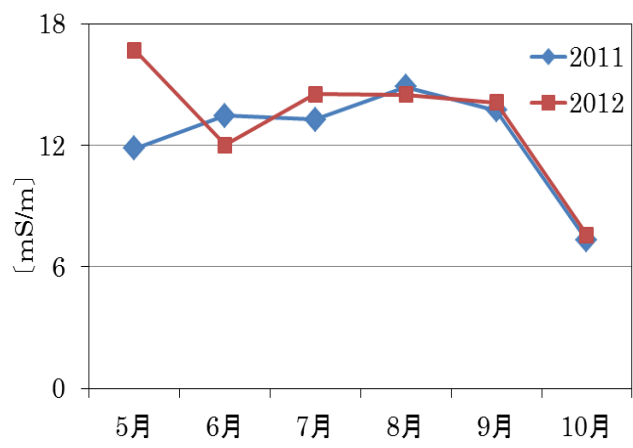


図 21. 新山沼における EC の季節変化. (mS/m)

表 5 .温泉街における EC [mS m<sup>-1</sup>] .

2011年度												2012年度											
Depth	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月					
P01	0 m	10.8	12.5	14.0	14.8	13.2	12.3	10.2	9.1	10.2	8.7	9.6	16.4	12.3	13.9	15.5	14.1	14.3	13.7				
	b-1	11.3	12.4	13.8	14.8	13.0	8.9	10.0	8.9	9.3	8.7	9.4	11.0	12.4	14.1	15.5	14.2	14.3	14.3				
P20	0	11.1	14.1	14.0	14.8	13.3	12.1	9.8	9.2	8.9	9.0	9.4	16.0	12.3	16.1	15.6	14.0	14.4	13.6				
	b-1	11.3	12.4	14.1	15.0	15.0	12.2	9.8	9.1	9.3	8.6	9.7	10.8	12.3	13.7	15.8	14.3	14.4	14.3				
P23	0	11.5	12.9	14.0	14.7	14.7	12.1	12.1	9.1	9.3	8.8	9.8	14.3	12.3	14.0	14.1	14.7	14.2	14.0				
	b-1	11.3	12.2	14.0	14.7	14.7	11.8	10.0	8.8	9.1	8.6	9.6	10.7	12.2	13.7	14.3	14.6	14.1	14.8				
L01	0	11.0	13.4	13.9	14.7	14.7	12.4	10.2	9.1	9.3	8.8	10.4	11.2	12.5	14.3	15.6	14.3	14.7	13.3				
	b-1	11.3	13.3	14.1	14.7	14.7	12.3	10.1	8.9	9.5	9.3	9.9	11.4	12.6	14.2	15.6	14.2	14.7	14.0				

### 3.1.5 AOU

2011 年の花火ラインでは，4 月，5 月で全体的に高い値になっており，酸素が消費されていることが示された（図 22）。6 月，7 月では，表層で酸素消費が起こっていた。特に 7 月 H02 と H03 深層で極端に酸素消費が大きくなった。8 月においても，H03 深層で酸素の消費が起こっている，H04 中層と深層では，酸素が飽和状態であった。9 月では，中層から深層で非常に値が低く，酸素の消費が極端に抑えられていた。なお，夏季に酸素が消費される結果となり，微生物による消費が示唆された。

2012 年 5 月は，全層で酸素が消費されていたが，6 月では全体的に飽和状態であった。特に 7 月 H02 の深層付近は特に酸素の消費が抑制されていた。8 月においても 2011 年とは違い，飽和状態の地点が多くなっていた。

温泉街の AOU も 2011 年は表層の方で酸素が消費する傾向があったが，2012 年は表層よりも深層において酸素が消費されていた（表 7）。

滝之上では，一年を通して表層で酸素が消費され，深層で飽和状態になる傾向にあった（図 24）。

洞爺湖の AOU は，2011 年と 2012 年の花火ラインを比較すると，2011 年において飽和状態になっていた地点が 2012 年では逆に酸素

が消費される傾向にあった。しかしながら、中島や滝之上、財田において、両年の比較を行うと、全体的に変化は見られなかった。このことから、花火ラインにおける数値の変動は、H03湖底からの影響が非常に大きいものと考えられる。

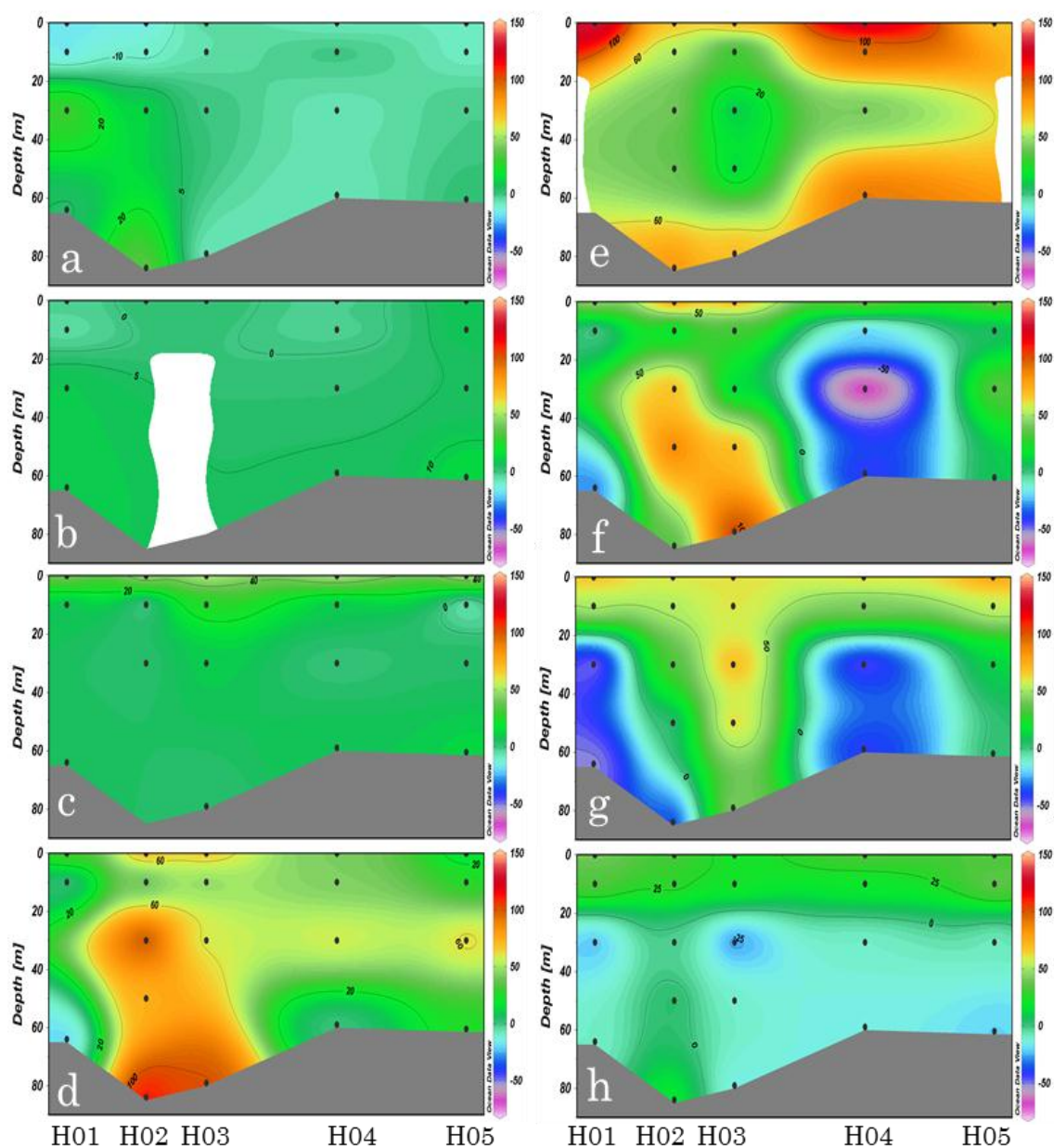


図 22. 花火ラインにおける AOU 鉛直分布 [ $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ] .  
 2011 年 4 月 (a) , 5 月 (b) , 6 月 (c) , 7 月 (d) , 7 月 夜間 (e) ,  
 8 月 (f) , 9 月 (g) , 10 月 (h)  
 2012 年 5 月 (i) , 6 月 (j) , 7 月 (k) , 8 月 (l) , 9 月 (m) ,  
 11 月 (n)

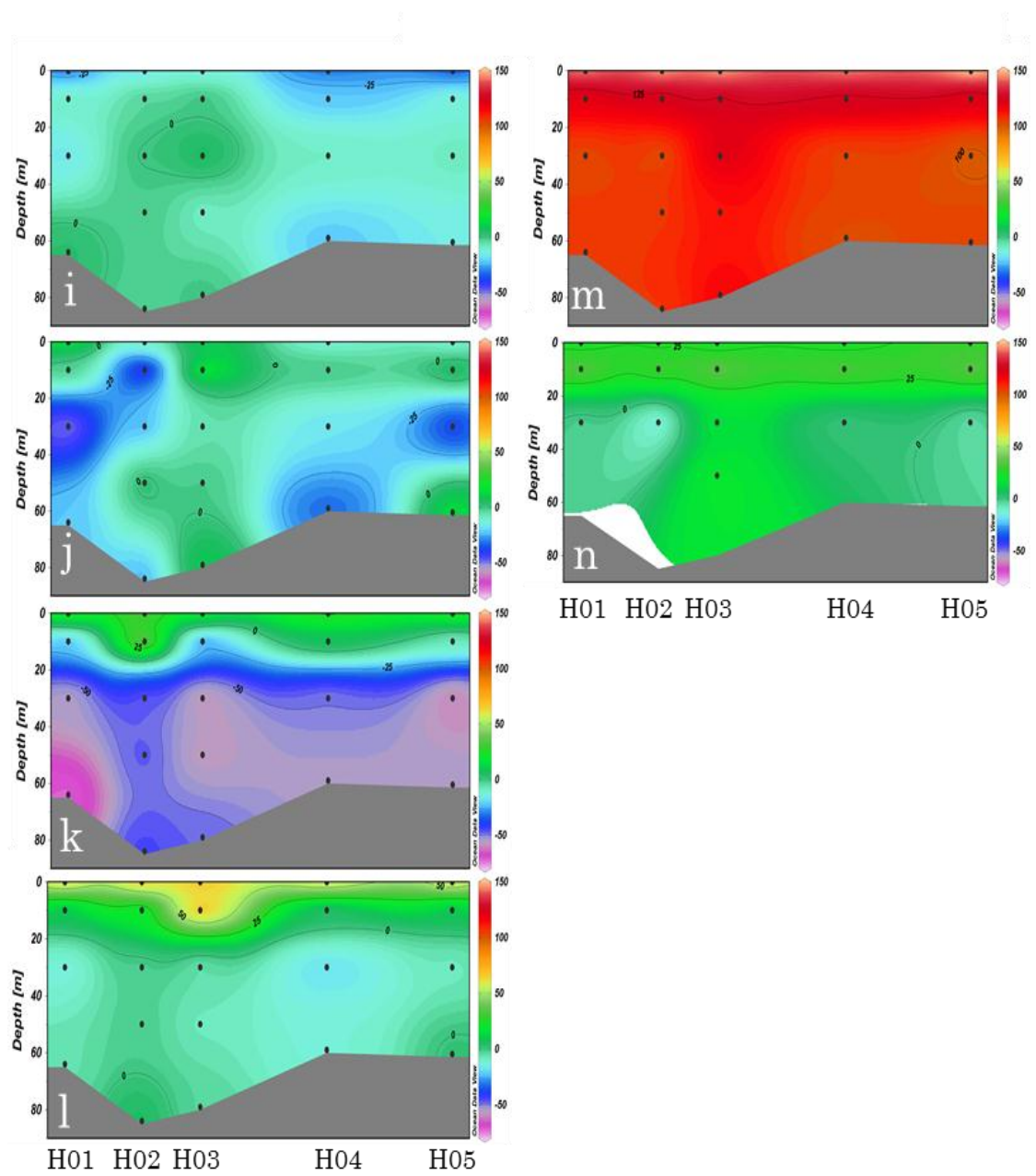


図 22. 続き .

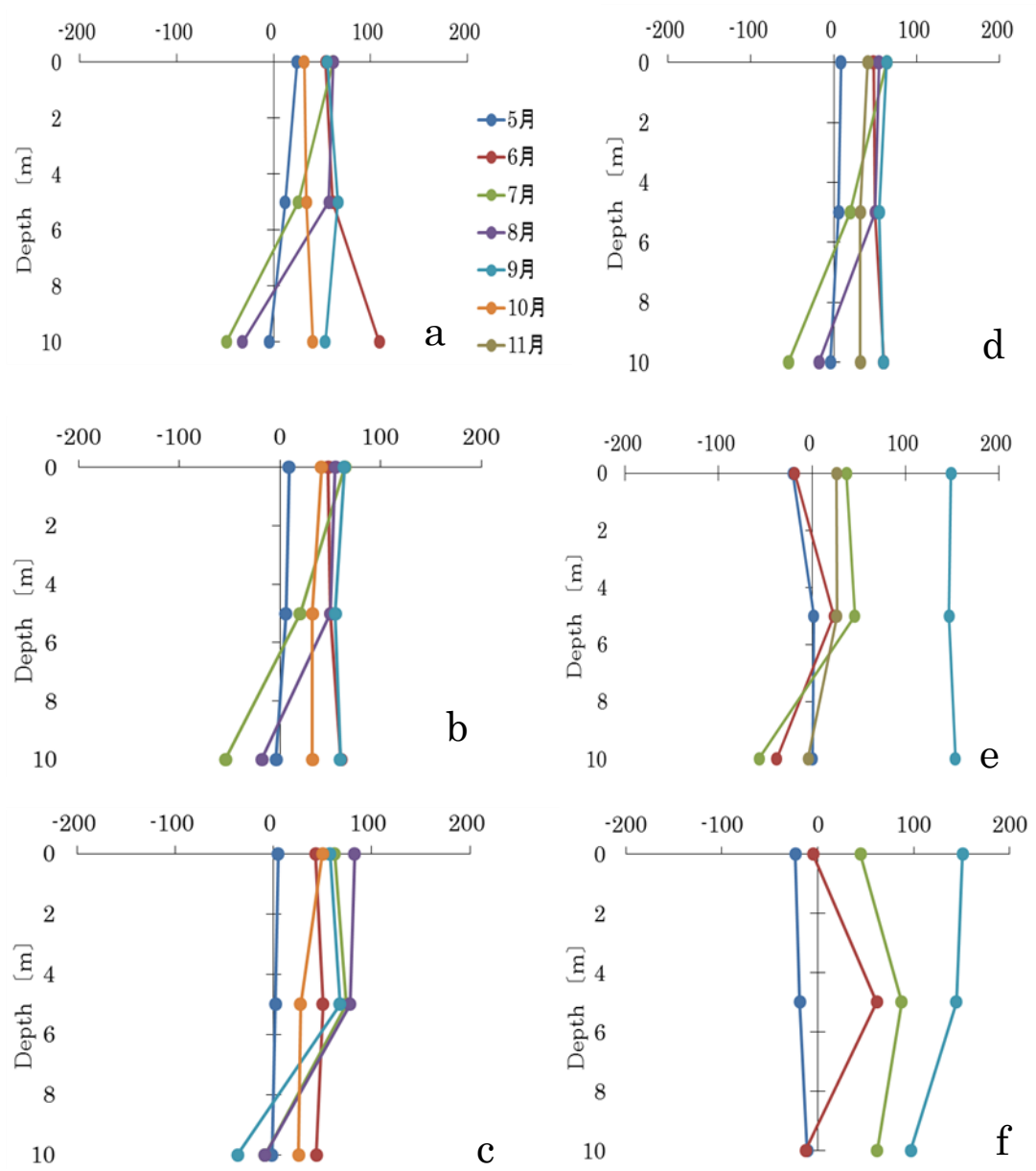


図 23. 中島における AOU 鉛直分布 [ $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ] .  
 2011 年 N01 (a) ,N02 (b) , B01 (c) ,  
 2012 年 N01 (d) ,N02 (e) , B01 (f)



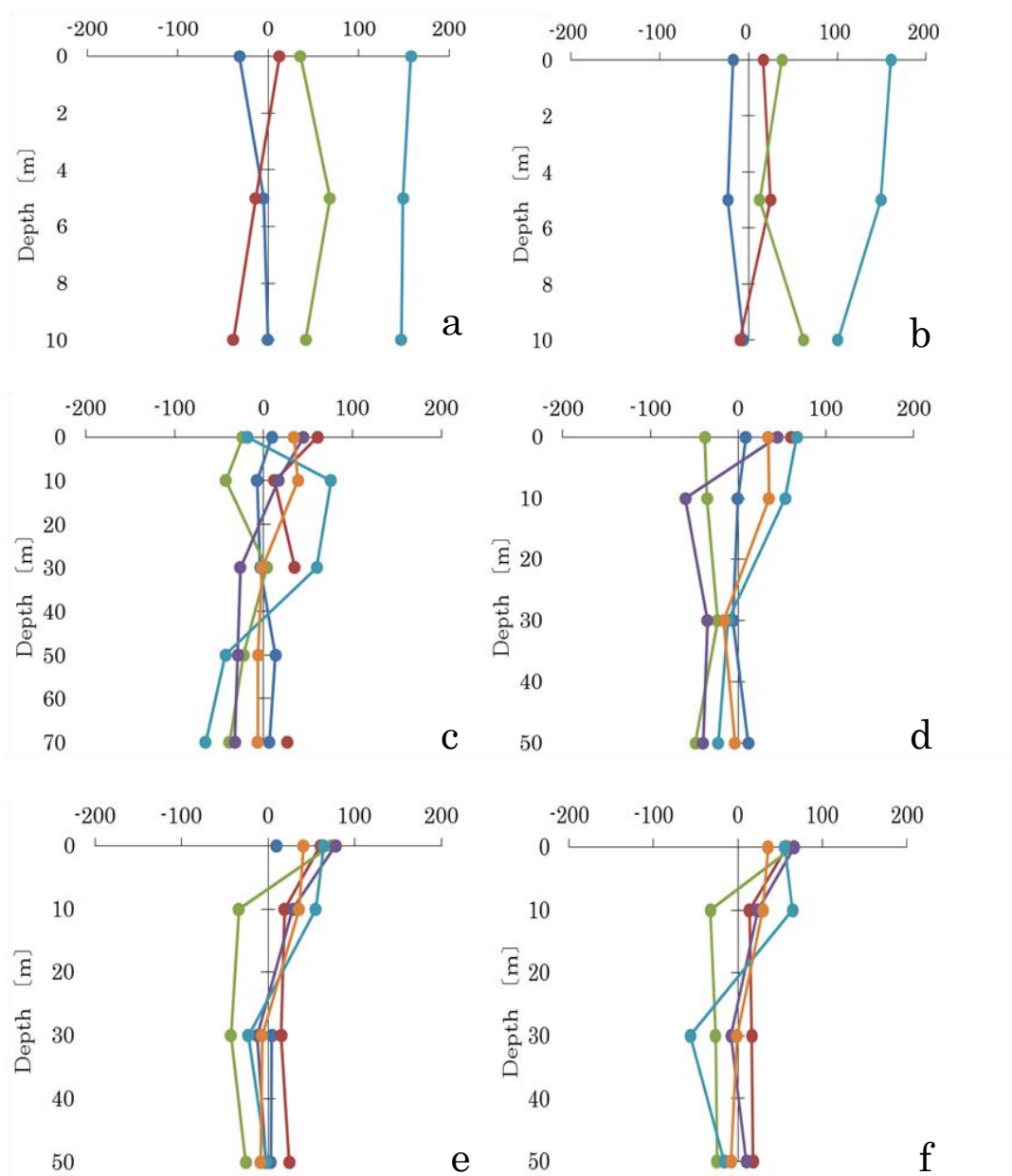


図 24. 中島及び滝之上, 財田における AOU 鉛直分布 [ $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ].  
 2012 年 N03 (a), N04 (b), LA06 (c), LA07 (d),  
 LA01 (e), LA02 (f)

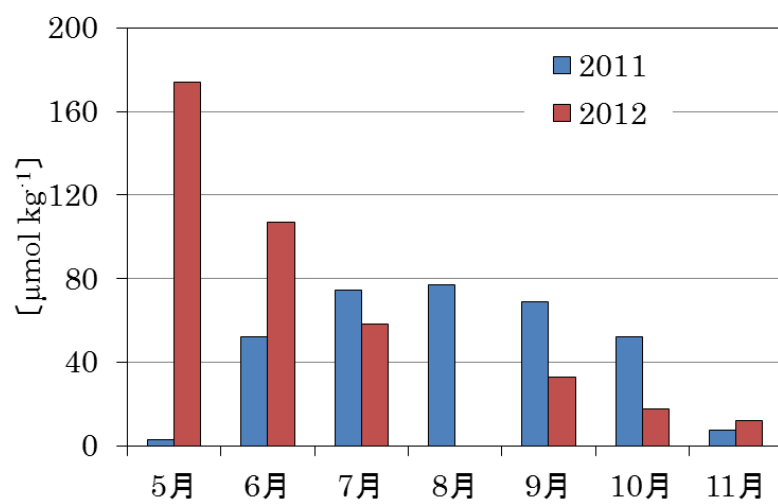


図 25. 新山沼における AOU の季節変化.

表 6. 温泉街における AOU.

		2011年度										2012年度									
Depth		5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月		
P01	0m	-1.12	20.13	65.19	72.35	54.35	57.72	15.11	43.65	35.82	36.89	20.60	39.51	63.87	37.10	-	63.87	0.21	8.66		
	b-1	-2.59	5.11	64.97	72.35	70.83	-86.46	17.35	43.21	39.82	33.76	33.84	81.16	66.65	36.97	-	66.65	0.88	-9.03		
P20	0m	3.51	27.98	66.17	73.61	72.17	56.60	12.87	42.31	34.82	33.31	32.17	-	32.74	40.60	-	32.74	0.98	11.57		
	b-1	3.38	3.25	61.84	74.06	72.39	57.49	12.87	42.98	30.21	31.40	39.33	159.08	37.45	29.99	-	37.45	0.53	1.95		
P23	0m	-0.30	25.74	64.91	72.94	72.94	58.39	12.33	34.58	27.99	40.03	38.93	-6.30	2.74	38.98	-	2.74	-3.28	14.12		
	b-1	-0.55	9.87	59.17	72.03	72.03	57.72	12.65	37.94	29.33	39.46	41.98	7.68	-3.24	31.03	-	-3.24	-1.71	-3.22		
L01	0m	4.40	27.98	59.42	69.72	72.04	43.71	12.87	43.65	26.40	29.06	20.34	170.04	78.55	40.56	-	78.55	-3.63	13.37		
	b-1	6.84	3.90	47.42	67.80	61.29	40.57	12.87	43.21	25.73	30.62	23.47	169.37	77.65	35.49	-	77.65	-3.63	-1.19		

- : データ欠損

#### 3.1.6. 各種イオン類

2011 年 4 月の花火ラインにおいて、表層から深層でイオン濃度の変化はほとんど見られなかった（表 8）。また、アンモニウムイオンはすべての地点で検出限界値以下であり、硫酸イオンは他のイオン成分と比べて高い値を示した。7 月、8 月になると EC の値が上昇していることから、イオン濃度の上昇が示唆されたが、測定を行った各種イオン濃度の上昇は確認出来なかった（表 9, 11）。9 月での表層では、硫酸イオンで濃度が上昇する地点があるが、全体的に濃度の変化は少なかった（表 13）。2012 年の夏季においても 2011 年と同様に表層のイオン成分に大きな変化は見られなかった（表 15, 17）。中島や財田においても、一年を通して変化がなく、安定していた（表 10, 12, 14, 16, 18）。

洞爺湖でのイオン濃度は、アンモニウムイオンが検出されず、硫酸イオンが高い値であった。硫酸イオンが高い要因としては、火山地帯の要因が大きいと考えられる。また、表層での EC 値の上昇から、各種イオンの濃度も上昇していると考えられたが、実際には大きな変化は見られず、一年を通して安定していた。EC の値と比較し、イオン濃度に大きな差が見られなかったのは、本研究で測定した主要なイオン成分以外のものが原因ではないかと考えられる。

表 8. 2011 年 4 月の花火ラインにおける各種イオン類 [mg L<sup>-1</sup>] .

	St.	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
H01	0m	12.06	<0.1	1.52	2.33	13.10	10.61	1.83	26.23	19.29
	10m	12.01	<0.1	1.45	2.33	13.09	10.20	1.93	26.01	19.29
	30m	11.99	<0.1	1.47	2.33	13.17	10.60	1.89	26.41	19.61
	b-1	12.02	<0.1	1.68	2.32	13.08	10.35	1.92	26.44	22.18
H02	0m	12.02	<0.1	1.79	2.47	13.82	10.38	1.88	26.55	37.29
	10m	11.99	<0.1	1.61	2.32	13.12	10.24	1.94	26.24	20.57
	30m	11.99	<0.1	1.66	2.33	13.25	10.34	1.89	26.51	19.29
	b-1	11.96	<0.1	1.64	2.31	13.01	10.43	1.91	26.56	79.07
H03	0m	11.99	<0.1	1.53	2.33	13.23	10.46	1.93	26.70	19.61
	10m	12.00	<0.1	1.71	2.33	13.29	10.46	1.93	26.72	19.61
	30m	11.96	<0.1	1.66	2.33	13.13	10.40	1.92	26.66	19.61
	b-1	12.00	<0.1	1.64	2.31	12.99	10.29	1.89	26.26	22.50
H04	0m	11.99	<0.1	1.50	2.35	13.49	10.21	1.91	26.05	16.07
	10m	11.98	<0.1	1.66	2.32	13.09	10.39	1.92	26.50	18.96
	30m	12.01	<0.1	1.63	2.31	13.11	10.40	1.91	26.57	20.89
	b-1	11.99	<0.1	1.56	2.31	12.99	10.27	1.91	26.38	19.29
H05	0m	11.12	<0.1	1.42	2.17	12.42	10.42	1.89	26.64	19.61
	10m	11.96	<0.1	1.45	2.32	13.19	10.59	1.99	27.03	19.29
	30m	11.96	<0.1	1.54	2.30	12.95	10.56	1.94	26.97	19.93
	b-1	12.76	<0.1	2.17	2.32	13.12	10.29	1.93	26.39	19.61

表 9. 2011 年 7 月の花火ラインにおける各種イオン類 [mg L<sup>-1</sup>].

	St.	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
H01	0m	11.39	<0.1	1.54	2.28	13.83	10.82	2.30	31.77	19.61
	10m	11.67	<0.1	1.58	2.32	13.85	11.17	2.25	32.25	19.93
	30m	11.90	<0.1	1.51	2.34	13.95	11.40	2.29	32.67	20.89
	b-1	11.78	<0.1	1.44	2.32	13.90	11.44	2.32	32.76	20.57
H02	0m	11.34	<0.1	1.44	2.27	13.60	10.85	2.30	31.89	19.93
	10m	11.68	<0.1	1.45	2.33	14.02	11.27	2.28	32.48	21.22
	30m	11.80	<0.1	1.44	2.32	13.86	11.42	2.33	32.80	19.93
	50m	11.93	<0.1	1.49	2.32	13.82	11.48	2.31	32.91	20.25
	b-1	11.76	<0.1	1.43	2.34	14.13	11.53	2.32	33.02	20.57
H03	0m	11.95	<0.1	1.58	2.34	14.11	10.83	2.30	31.83	19.93
	10m	11.28	<0.1	1.47	2.26	13.73	11.32	2.25	32.49	27.64
	30m	11.74	<0.1	1.62	2.32	13.97	11.45	2.29	32.70	13.82
	50m	11.84	<0.1	1.69	2.33	14.06	11.48	2.31	32.88	20.25
	b-1	11.90	<0.1	1.60	2.33	14.07	11.51	2.33	32.98	24.11
H04	0m	11.46	<0.1	1.44	2.28	13.69	10.91	2.60	32.15	19.29
	10m	11.91	<0.1	1.50	2.36	13.90	11.35	2.31	32.51	22.50
	30m	11.90	<0.1	1.50	2.34	14.07	11.27	3.98	32.09	21.86
	b-1	11.92	<0.1	1.50	2.34	14.04	11.46	2.34	32.85	21.22
H05	0m	11.48	<0.1	1.46	2.28	13.80	10.78	2.31	31.65	21.22
	10m	11.73	<0.1	1.48	2.30	13.92	10.81	2.27	31.54	22.50
	30m	11.88	<0.1	1.50	2.33	13.82	11.38	2.38	32.37	19.93
	b-1	11.93	<0.1	1.57	2.33	13.87	11.36	2.31	32.59	21.86

表 10. 2011 年 7 月の花火ライン以外における各種イオン類 [mg L<sup>-1</sup>].

	St.	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
P01	0m	11.43	<0.1	1.48	2.27	13.55	10.88	2.30	31.96	18.64
	b-1	11.41	<0.1	1.42	2.27	13.55	10.90	2.28	31.96	21.54
P20	0m	11.39	<0.1	1.45	2.27	13.90	10.88	2.27	31.96	19.61
	b-1	11.37	<0.1	1.45	2.30	13.73	10.69	2.27	31.96	18.96
P23	0m	11.36	<0.1	1.44	2.29	13.66	10.83	2.32	31.96	21.22
	b-1	11.69	<0.1	1.50	2.27	13.98	11.00	2.29	31.96	20.25
L01	0m	11.43	<0.1	1.52	2.27	13.72	10.76	2.28	31.96	20.25
	b-1	11.42	<0.1	1.48	2.27	13.53	10.83	2.27	31.96	21.22
	N01	11.24	<0.1	1.40	2.24	13.35	11.00	2.31	31.96	19.29
	N02	11.33	<0.1	1.50	2.25	13.45	10.73	2.25	31.96	20.25
	B01	11.31	<0.1	1.44	2.28	13.98	10.72	2.30	31.96	18.96
	LA01	11.28	<0.1	1.42	2.26	13.76	10.70	2.30	31.96	19.54
	LA02	11.32	<0.1	1.48	2.23	13.58	10.51	2.28	31.96	19.35
	LA06	11.29	<0.1	1.48	2.26	13.15	10.64	2.31	31.96	21.22
	LA07	11.25	<0.1	1.45	2.25	13.58	10.65	2.27	31.96	21.22
	SR03	10.64	<0.1	1.83	2.18	13.15	10.09	2.41	31.96	20.57

表 11. 2011 年 8 月の花火ラインにおける各種イオン類〔mg L<sup>-1</sup>〕.

	St.	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
H01	0m	11.12	<0.1	1.37	2.25	12.90	10.24	1.62	31.11	20.89
	10m	11.63	<0.1	1.36	2.29	13.01	10.79	2.06	31.62	21.86
	30m	11.63	<0.1	1.42	2.29	13.00	10.89	1.65	31.94	21.54
	b-1	11.64	<0.1	1.36	2.29	13.13	11.01	1.69	32.16	20.89
H02	0m	11.21	<0.1	1.37	2.24	12.87	10.28	1.59	31.19	20.89
	10m	11.62	<0.1	1.35	2.29	13.08	10.84	1.61	31.71	21.22
	30m	11.66	<0.1	1.39	2.31	13.14	11.08	1.69	32.34	20.57
	50m	11.68	<0.1	1.34	2.30	13.12	11.07	1.69	32.23	20.57
H03	b-1	11.75	<0.1	1.36	2.31	13.14	11.44	1.71	32.43	20.57
	0m	11.21	<0.1	1.28	2.25	12.93	10.40	1.62	31.32	21.22
	10m	11.54	<0.1	1.34	2.31	13.10	10.88	1.59	31.74	20.89
	30m	12.56	<0.1	1.34	2.40	13.04	12.66	1.68	32.40	20.25
H04	50m	11.89	<0.1	1.37	2.33	13.15	11.53	1.71	32.39	20.25
	b-1	11.84	<0.1	1.35	2.32	13.17	11.37	1.72	32.59	20.89
	0m	11.48	<0.1	1.51	2.25	12.97	10.46	1.62	31.54	20.89
	10m	11.66	<0.1	1.33	2.27	13.03	10.96	1.60	32.00	20.89
H05	30m	11.79	<0.1	1.37	2.30	13.07	11.17	1.67	32.39	40.18
	b-1	11.68	<0.1	1.33	2.30	13.12	11.20	1.72	32.55	19.93
	0m	11.11	<0.1	1.32	2.26	13.07	10.45	1.09	31.55	20.25
	10m	11.38	<0.1	1.34	2.28	12.98	10.85	1.61	31.88	20.89
	30m	11.76	<0.1	1.39	2.31	13.20	11.23	1.68	32.53	20.25
	b-1	11.74	<0.1	1.35	2.30	13.06	11.23	1.71	32.63	20.57

表 12. 2011 年 8 月の花火ライン以外における各種イオン類〔mg L<sup>-1</sup>〕.

	St.	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
P01	0m	11.18	<0.1	1.33	2.33	13.90	10.54	1.63	31.83	20.6
	b-1	11.06	<0.1	1.28	2.22	12.82	10.53	1.62	31.85	36.5
P20	0m	11.31	<0.1	1.34	2.25	12.95	10.59	1.64	31.83	62.5
	b-1	11.19	<0.1	1.41	2.28	12.96	10.69	1.63	32.08	22.2
P23	0m	11.39	<0.1	1.35	2.27	13.01	10.55	1.64	31.80	21.2
	b-1	11.42	<0.1	1.42	2.33	13.34	10.56	1.63	31.86	20.3
L01	0m	11.23	<0.1	1.40	2.28	13.31	10.54	1.61	31.75	21.2
	b-1	11.21	<0.1	1.29	2.25	12.92	10.53	1.61	31.76	21.5
	N01	10.81	<0.1	1.33	2.16	12.57	10.80	1.63	4.40	21.2
	N02	11.46	<0.1	1.49	2.24	12.91	10.48	1.63	31.55	19.9
	B01	10.69	<0.1	1.25	2.16	12.42	10.46	1.63	31.60	20.3
	LA01	10.99	<0.1	1.31	2.21	12.77	10.33	1.60	31.29	20.3
	LA02	11.09	<0.1	1.33	2.23	12.82	10.48	1.64	31.64	20.9
	LA06	11.19	<0.1	1.33	2.26	13.01	10.61	1.64	31.58	20.6
	LA07	11.07	<0.1	1.28	2.25	12.94	10.56	1.63	31.59	19.9
	SR03	11.26	<0.1	1.40	2.35	13.36	10.75	1.73	32.38	21.2

表 13. 2011 年 9 月の花火ラインにおける各種イオン類〔mg L<sup>-1</sup>〕.

	St.	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
H01	0m	10.96	<0.1	1.18	2.14	12.65	10.58	1.63	31.53	20.57
	10m	10.72	<0.1	1.20	2.13	12.68	10.38	1.60	30.86	24.43
	30m	12.94	<0.1	1.38	2.49	13.71	11.90	1.63	32.80	23.47
	b-1	11.58	<0.1	1.21	2.24	13.20	11.92	1.72	33.00	26.68
H02	0m	11.55	<0.1	1.23	2.23	13.19	10.84	1.61	31.01	21.22
	10m	10.79	<0.1	1.19	2.16	12.82	10.54	1.62	31.47	21.22
	30m	10.82	<0.1	1.18	2.15	12.76	11.49	1.65	32.83	21.22
	50m	11.44	<0.1	1.21	2.22	13.04	11.88	1.70	32.89	21.54
H03	b-1	11.47	<0.1	1.25	2.21	13.07	11.93	1.74	33.03	22.18
	0m	10.84	<0.1	1.22	2.15	12.81	10.57	1.59	31.39	22.18
	10m	10.89	<0.1	1.21	2.15	12.84	10.54	1.60	31.39	19.29
	30m	11.53	<0.1	1.22	2.22	13.07	11.45	1.64	32.72	22.50
H04	50m	11.53	<0.1	1.28	2.23	13.22	11.48	1.68	32.84	19.29
	b-1	11.60	<0.1	1.28	2.24	13.19	11.52	1.70	32.95	23.14
	0m	10.91	<0.1	1.22	2.15	12.79	10.55	1.59	31.45	20.57
	10m	10.91	<0.1	1.27	2.15	12.75	10.56	1.63	31.42	22.18
H05	30m	11.64	<0.1	1.23	2.25	13.30	11.43	1.63	32.64	24.11
	b-1	11.52	<0.1	1.29	2.23	13.24	11.41	1.65	32.67	22.50
	0m	10.80	<0.1	0.67	2.14	12.73	10.48	1.62	31.24	20.89
	10m	10.93	<0.1	1.22	2.15	12.80	10.57	1.59	31.43	20.25
	30m	11.64	<0.1	1.23	2.25	13.30	11.49	1.63	32.82	23.47
	b-1	11.56	<0.1	1.26	2.23	13.23	11.46	1.72	32.75	17.04

表 14. 2011 年 9 月の花火ライン以外における各種イオン類〔mg L<sup>-1</sup>〕.

	St.	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
P01	0m	10.88	<0.1	1.22	2.17	13.00	10.65	1.71	31.44	22.50
	b-1	10.90	<0.1	1.23	2.17	13.02	10.55	1.58	31.47	21.86
P20	0m	10.87	<0.1	1.21	2.15	12.77	10.58	1.59	31.47	23.14
	b-1	10.81	<0.1	1.13	2.12	13.64	10.57	1.61	31.43	20.89
P23	0m	11.15	<0.1	1.26	2.18	12.93	10.68	1.61	31.46	22.18
	b-1	11.22	<0.1	1.37	2.14	12.81	10.57	1.63	31.49	21.54
L01	0m	10.90	<0.1	1.22	2.19	12.88	10.61	1.77	31.46	21.86
	b-1	10.93	<0.1	1.23	2.16	12.82	10.48	1.63	31.42	22.82
	N01	10.85	<0.1	1.16	2.16	12.85	10.54	1.59	31.48	23.79
	N02	10.96	<0.1	1.19	2.15	12.82	10.57	1.62	31.48	20.57
	B01	10.88	<0.1	1.19	2.15	12.84	10.58	1.62	31.46	19.93
	LA01	10.95	<0.1	1.22	2.17	12.87	10.65	1.73	31.45	24.43
	LA02	10.87	<0.1	1.26	2.16	12.82	10.59	1.58	31.49	23.79
	LA06	10.84	<0.1	1.23	2.15	12.77	10.59	1.61	31.47	41.47
	LA07	10.84	<0.1	1.24	2.14	12.74	10.48	1.61	31.19	23.79
	SR03	11.16	<0.1	1.30	2.34	13.44	10.81	1.74	32.35	36.00



表 15. 2012 年 8 月の花火ラインにおける各種イオン類〔mg L<sup>-1</sup>〕.

St.		Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
H01	0m	11.34	<0.1	1.28	2.18	13.38	10.94	1.41	31.72	22.50
	10m	11.62	<0.1	1.38	2.33	14.77	11.34	1.65	31.67	20.89
	30m	11.84	<0.1	1.32	2.29	14.18	11.58	1.71	32.17	19.61
	b-1	11.73	<0.1	2.17	2.29	13.77	11.50	1.53	32.11	19.93
H02	0m	11.29	<0.1	1.44	2.23	13.57	11.25	1.73	32.22	20.57
	10m	11.63	<0.1	2.02	2.30	13.73	11.31	1.43	32.02	21.54
	30m	11.75	<0.1	1.30	2.31	14.41	11.65	1.68	32.12	20.57
	50m	11.88	<0.1	1.60	2.30	14.19	11.45	1.94	32.21	20.25
H03	b-1	11.71	<0.1	1.26	2.29	14.43	11.86	1.75	32.82	19.93
	0m	11.90	<0.1	2.10	2.29	13.82	11.12	1.42	31.87	21.54
	10m	11.23	<0.1	1.30	2.22	13.27	11.08	1.43	32.09	19.93
	30m	11.69	<0.1	2.16	2.31	13.69	11.77	1.76	32.40	20.89
H04	50m	11.79	<0.1	2.02	2.32	13.65	11.78	1.75	32.42	20.25
	b-1	11.85	<0.1	1.28	2.24	13.96	11.88	1.79	32.91	20.89
	0m	11.41	<0.1	1.55	2.25	13.65	11.18	1.43	32.12	20.57
	10m	11.86	<0.1	1.36	2.26	13.78	11.57	1.67	32.18	22.18
H05	30m	11.85	<0.1	1.51	2.35	14.87	11.72	1.55	32.59	22.50
	b-1	11.87	<0.1	1.66	2.19	13.43	11.80	1.70	32.54	20.89
	0m	11.43	<0.1	2.19	2.43	15.20	11.34	1.63	32.29	20.25
	10m	11.68	<0.1	1.38	2.30	14.17	11.44	1.44	32.12	21.54
	30m	11.83	<0.1	2.09	2.24	13.21	11.85	1.71	32.63	20.25
	b-1	11.87	<0.1	1.82	2.25	14.39	11.87	1.76	32.67	20.25

表 16. 2012 年 8 月の花火ライン以外における各種イオン類〔mg L<sup>-1</sup>〕.

St.		Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
P01	0m	11.26	<0.1	1.32	2.22	13.60	11.27	1.42	32.71	19.93
	b-1	11.26	<0.1	1.30	2.21	13.55	11.22	1.43	32.35	21.22
P20	0m	11.37	<0.1	1.38	2.32	13.63	11.29	1.44	32.69	25.72
	b-1	11.23	<0.1	1.31	2.23	13.67	11.28	1.44	32.41	20.89
P23	0m	11.27	<0.1	1.30	2.23	13.63	13.52	1.44	32.87	19.93
	b-1	11.38	<0.1	1.52	2.21	13.74	11.32	1.43	32.67	20.25
L01	0m	11.32	<0.1	1.33	2.19	13.81	11.33	1.42	32.77	21.22
	b-1	11.19	<0.1	1.43	2.24	13.66	11.39	1.61	32.50	19.61
	N01	11.38	<0.1	1.36	2.22	13.67	11.28	1.43	32.49	20.57
	N02	11.36	<0.1	1.27	2.20	13.56	11.07	1.42	32.20	19.61
	N03	11.31	<0.1	1.69	2.33	12.72	11.15	1.43	32.32	20.25
	N04	11.64	<0.1	1.96	2.27	13.48	11.23	1.44	32.64	20.89
	B01	11.34	<0.1	1.28	2.31	13.92	11.28	1.42	32.62	18.96
	SR03	11.24	<0.1	1.31	2.21	13.28	11.48	1.49	33.34	22.50
	財田	11.19	<0.1	1.19	2.31	13.92	11.51	1.44	32.71	20.57

表 17. 2012 年 11 月の花火ラインにおける各種イオン類〔mg L<sup>-1</sup>〕.

St.		Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
H01	0m	11.30	0.00	1.20	2.30	13.50	13.10	0.68	38.51
	10m	11.70	0.00	1.20	2.20	12.70	13.59	0.72	40.02
	30m	11.40	0.00	1.50	2.30	13.10	14.72	1.21	41.41
	b-1	—	—	—	—	—	—	—	—
H02	0m	11.10	0.00	1.10	2.20	12.50	13.80	0.94	40.04
	10m	11.10	0.00	1.10	2.20	12.30	15.17	1.21	42.54
	30m	11.60	0.00	1.10	2.20	12.60	14.12	0.83	39.65
	50m	—	—	—	—	—	—	—	—
H03	b-1	—	—	—	—	—	—	—	—
	0m	11.10	0.00	1.10	2.20	12.50	13.34	0.71	39.37
	10m	11.30	0.00	1.20	2.20	12.50	13.53	0.71	39.54
	30m	12.20	0.00	1.70	2.40	13.70	14.55	1.18	40.87
H04	50m	11.60	0.00	1.20	2.20	12.80	15.74	1.10	42.47
	b-1	—	—	—	—	—	—	—	—
	0m	11.40	0.00	1.60	2.20	12.70	13.20	0.92	37.99
	10m	11.30	0.00	1.20	2.20	12.60	13.57	0.90	39.27
H05	30m	11.60	0.00	1.10	2.20	12.70	13.57	0.90	39.27
	b-1	—	—	—	—	—	—	—	—
	0m	11.40	0.00	1.50	2.20	12.60	13.98	0.71	40.60
	10m	11.40	0.00	1.50	2.20	12.70	13.47	0.88	39.30
	30m	11.50	0.00	1.30	2.20	12.90	14.96	1.05	41.78
	b-1	—	—	—	—	—	—	—	—

— : 未測定

表 18. 2012 年 11 月の花火ライン以外における各種イオン類〔mg L<sup>-1</sup>〕.

St.		Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
P01	0m	11.3	0.0	1.2	2.2	12.5	13.38	0.85	38.40
	b-1	16.7	0.0	2.4	3.3	16.1	24.40	1.47	64.10
P20	0m	11.5	0.0	1.7	2.3	12.9	13.84	0.94	39.61
	b-1	11.4	0.0	1.2	2.3	13.3	13.94	0.73	40.56
P23	0m	11.6	0.0	1.2	2.2	12.7	13.90	0.71	39.88
	b-1	18.6	0.0	1.9	3.7	15.1	23.46	1.15	59.09
L01	0m	11.2	0.0	1.2	2.2	12.5	13.67	0.90	39.20
	b-1	11.4	0.0	1.2	2.2	12.7	14.15	0.95	39.86
	N01	11.7	0.0	1.2	2.3	13.4	14.46	0.99	41.67
	N02	11.4	0.0	1.2	2.2	12.6	13.28	0.84	39.57
	N03	—	—	—	—	—	—	—	—
	N04	—	—	—	—	—	—	—	—
	B01	—	—	—	—	—	—	—	—
	SR03	10.1	0.0	1.6	2.5	13.1	11.85	1.54	33.49
	財田	10.4	0.0	1.2	2.3	12.1	11.85	1.01	33.43

— : 未測定

### 3.1.7. 全窒素

花火ラインでは、2011 年 4 月から 6 月にかけて徐々に全窒素濃度は上昇しており（図 26）、6 月には中島周辺（図 27）や滝之上（図 28）、財田（図 29）など洞爺湖全体においても濃度の上昇がみられた。7 月では濃度は低くなり、8 月、9 月も大きな変化はなく、10 月は、4 月と同程度の濃度になっていた。新山沼では、5 月と 10 月で流入前である滝之上よりも高くなっていた。6 月以降はどの地点も濃度が低くなっており、10 月には 4 月とほぼ同じ濃度に下がっていた。温泉街では、6 月、7 月で全窒素濃度の上昇がみられ、その後は他の地点と同様に濃度が低くなっていた（表 19）。

洞爺湖全体において、6 月に全窒素濃度が上昇したが、依然として低濃度であった。新山沼では、洞爺湖の全窒素濃度に関係なく一年を通して安定していた。このことから、洞爺湖以外からの窒素供給があると思われ、特に落葉による供給が大きいと考えられる。

しかしながら、本研究で採水したすべての地点において全窒素濃度は低濃度であった。

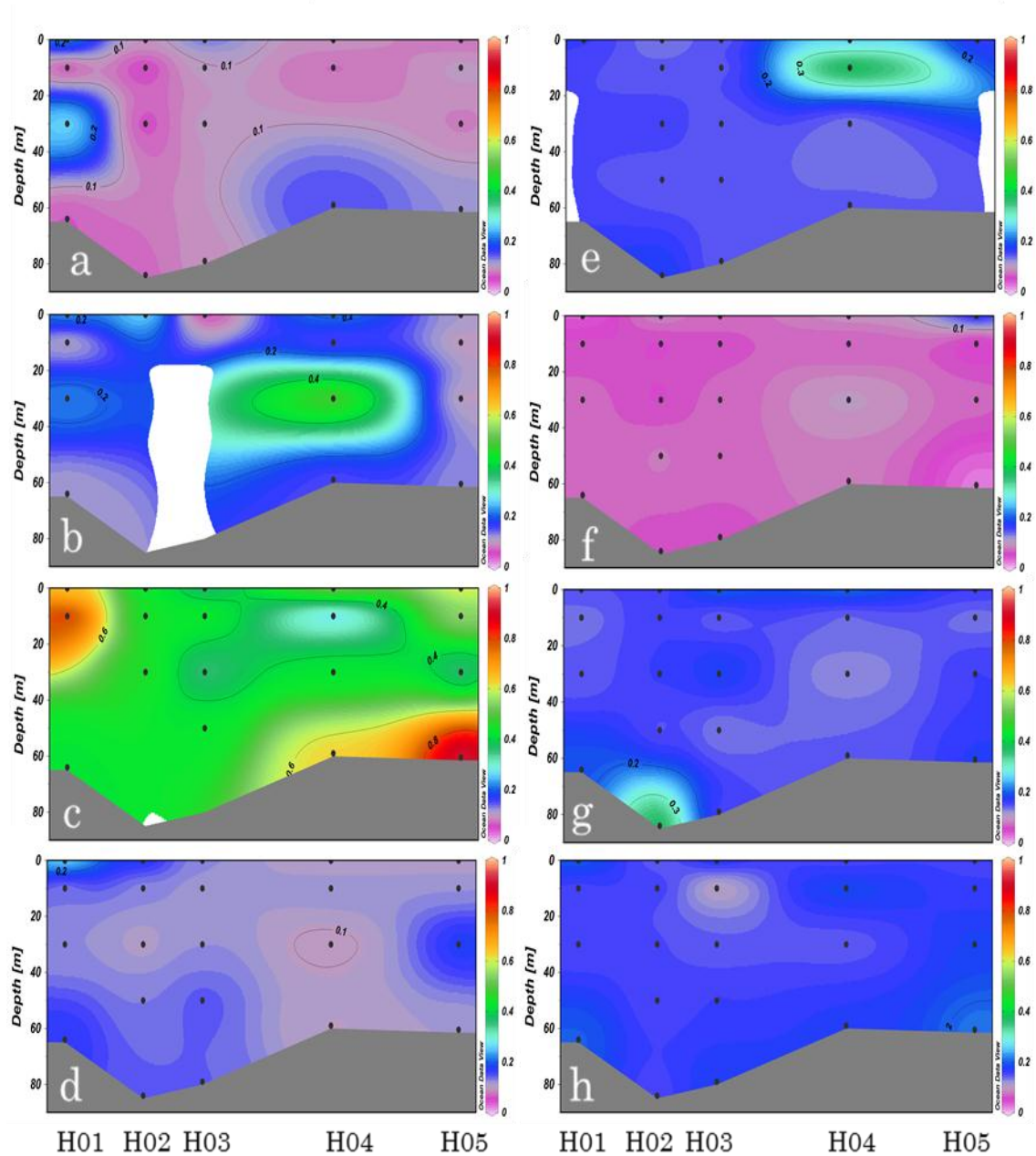


図 26. 花火ラインにおける全室素鉛直分布  $[\text{mg L}^{-1}]$  .

2011 年 4 月 (a) , 5 月 (b) , 6 月 (c) , 7 月 (d) , 7 月夜間 (e) , 8 月 (f) , 9 月 (g) , 10 月 (h)

2012 年 5 月 (i) , 6 月 (j) , 7 月 (k) , 8 月 (l) , 9 月 (m) , 11 月 (n)

表 19. 温泉街における全窒素濃度 [mg L<sup>-1</sup>].

St.	Depth	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月
P01	0m	0.11	0.39	0.38	0.11	0.12	0.23	0.09	0.01	0.04	-
	b-1	0.13	0.36	0.40	0.10	0.16	0.16	0.10	0.18	0.21	-
P20	0m	0.10	0.34	0.11	0.11	0.14	0.16	0.17	0.10	0.00	-
	b-1	0.13	0.57	0.13	0.11	0.17	0.16	0.12	0.15	0.18	0.07
P23	0m	0.15	0.40	0.25	0.02	0.21	0.22	0.09	0.44	0.06	-
	b-1	0.30	0.53	0.14	0.03	0.45	0.17	0.24	0.11	0.33	-
L01	0m	0.09	0.48	0.16	0.03	0.15	0.16	0.26	0.05	-	-
	b-1	0.34	0.45	0.31	0.04	0.18	0.18	0.24	0.05	-	-

— : 検出限界値以下

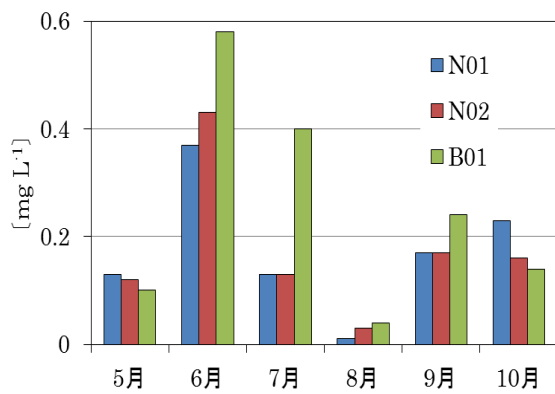


図 27. 中島周辺における全窒素濃度.

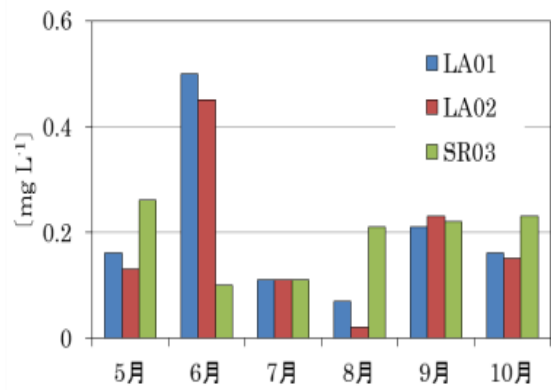


図 28. 滝之上及び新山沼における全窒素濃度.

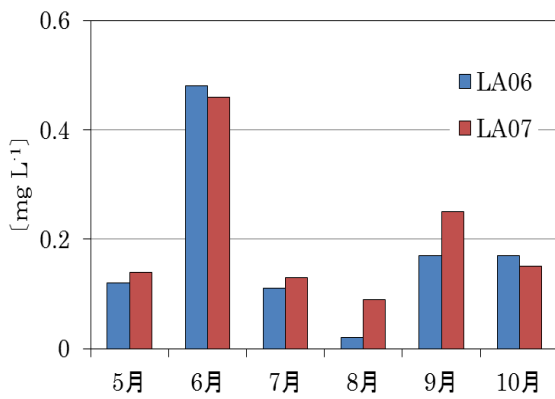


図 29. 財田における全窒素濃度.

### 3.1.8. 過塩素酸イオン

2011 年の花火ラインでは、花火打ち上げ前の 4 月において検出限界値以下 ( $0.33 \mu\text{g L}^{-1}$ ) であったが、5 月では低濃度でありながら、すべての地点で過塩素酸が検出され、特に表層付近で濃度が高くなる傾向が見られた (図 30)。5 月以降は全体的に  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  前後で推移していたが、7 月の H04 中層において、 $4.71 \mu\text{g L}^{-1}$  と著しく高濃度になった。さらに 8 月の H02 及び H04 の深層では、それぞれ  $5.69$  及び  $5.54 \mu\text{g L}^{-1}$  と非常に高濃度の過塩素酸イオンが検出された。9 月の深層全体で濃度は高くなる傾向にあったが、10 月では全体的に濃度は低くなっていた。2012 年 5 月では、H03、H04 の深層付近で濃度は上昇した。6 月では、H05 の深層で濃度が高くなっており、7 月では H01 中層付近で、 $7.01 \mu\text{g L}^{-1}$  の過塩素酸イオンが検出された。8 月においても深層で濃度は上昇する傾向にあった。9 月、11 月では、全体的に低濃度であるが、深層では  $1.16 \mu\text{g L}^{-1}$  と高くなる傾向が見られた。

温泉街でも、2011 年 4 月において過塩素酸は検出されなかったが、5 月以降は表層と深層共に確認され、10 月の花火打ち上げ終了まで、すべての地点で検出された (表 19)。花火の打ち上げが終了した 11 月以降でも  $1.0 \mu\text{g L}^{-1}$  前後の過塩素酸イオンが検出された。2012 年 4 月で、2011 年とは異なり最大  $5.26 \mu\text{g L}^{-1}$  と高濃度で検出

されている。他の地点に関しても、 $0.62 \mu\text{g L}^{-1}$ 以上で検出された。2012年4月以降は、5月で $1.5 \mu\text{g L}^{-1}$ と温泉街沿岸で最も濃度が高く、6月以降は2011年よりも少し低くなり、 $1.0 \mu\text{g L}^{-1}$ 前後で推移していた。

中島周辺においても過塩素酸イオンが検出されており、2011年、2012年ともに一年を通して濃度差がほとんど見られず、一定の値を示した。また、2012年の11月においても過塩素酸イオンが検出された。財田や滝之上でも5月から10月まですべての地点で過塩素酸が検出された。洞爺湖下流の新山沼において、流出前のLA01地点の濃度よりも高くなっている月があった。

国内で行われた他の研究結果では、関東地方を流れる利根川とその支流で $300 \mu\text{g L}^{-1} \sim 340 \mu\text{g L}^{-1}$ <sup>1)</sup>、京都府の雨水中で $9.64 \mu\text{g L}^{-1}$ <sup>27)</sup>、など洞爺湖で検出された過塩素酸濃度と比較すると高濃度であった。

洞爺湖では5月～10月までの花火打ち上げ期間中、すべての地点で過塩素酸が検出され、夏季において深層付近の濃度が高くなる傾向にあった。また、5月に、花火の打ち上げ場所から離れた距離にある財田においても、 $0.7 \mu\text{g L}^{-1}$ 前後で過塩素酸が検出された。中島や滝之上、新山沼でも一年を通して過塩素酸が検出された。このことから、過塩素酸は一定量が水の循環や鉛直混合によって洞爺湖全体に広がっているものと考えられる。また、花火の打ち上げ終了



後の 11 月～2 月の間，温泉街のほぼすべての地点で，過塩素酸が検出された。これにより過塩素酸は残留性が非常に高いことや水の循環によって洞爺湖全体に滞留していることが示唆された。また，洞爺湖唯一の流出先である新山沼においても，5 月以降過塩素酸が検出されており，低濃度ではあるが流出していることがわかった。更に新山沼では滝之上の過塩素酸濃度よりも過塩素酸濃度が高くなる月があった。これは滝之上の深層付近に滞留している高濃度の過塩素酸が新山沼へ流出しているためと示唆される。

また，北海道内にある湖 10 ヶ所すべての地点で，過塩素酸イオンは検出限界値以下（ $0.33 \mu\text{g L}^{-1}$ ）となった。このことから，採水を行った 10 ヶ所の湖には，過塩素酸の供給がないと考えられる。また，調査を行った 11 月の洞爺湖では過塩素酸が検出されており，花火起源の過塩素酸由来であると示唆される。

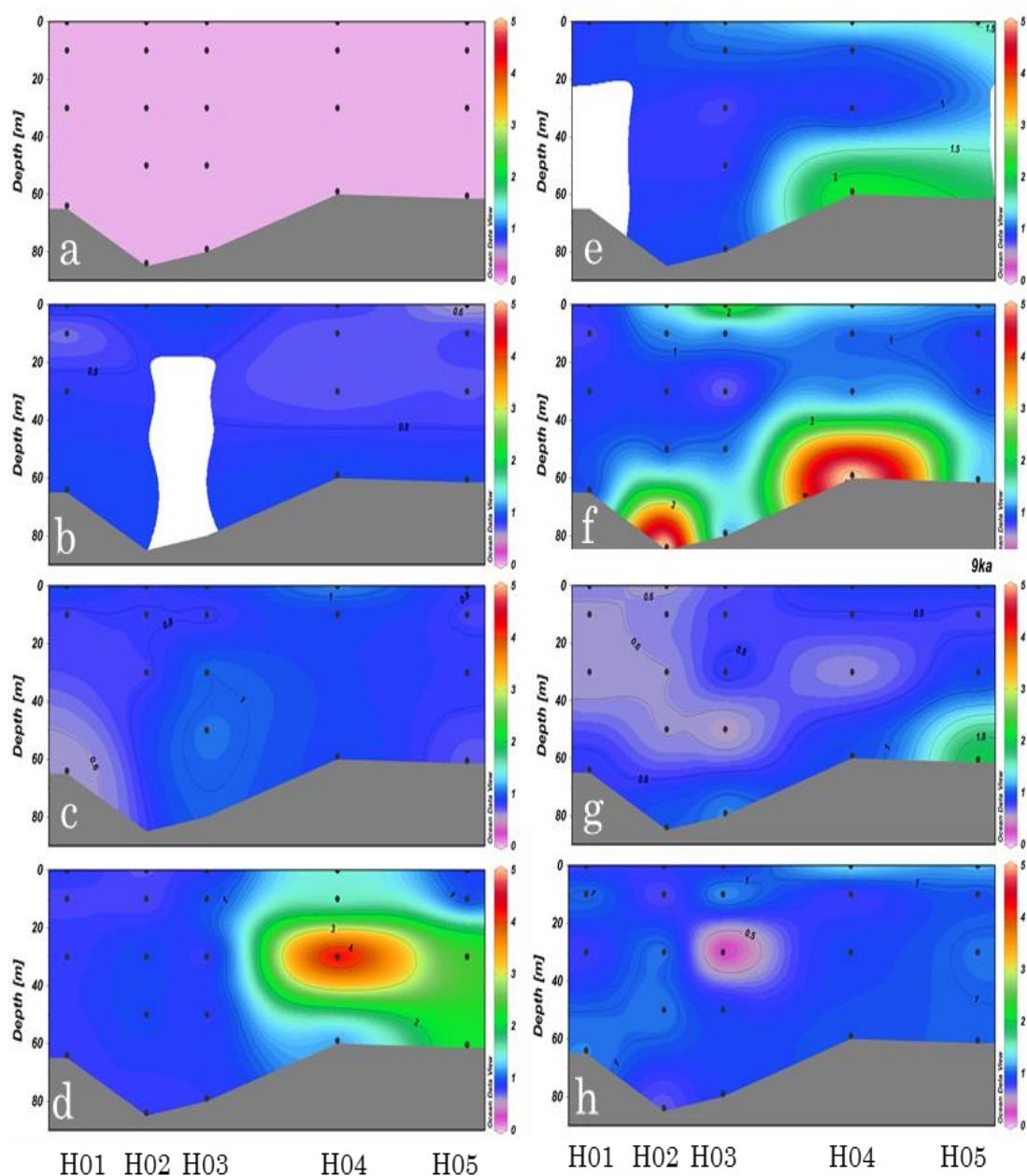


図 30. 花火ラインにおける過塩素酸イオン濃度の鉛直分布 [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ].  
 2011 年 4 月 (a), 5 月 (b), 6 月 (c), 7 月 (d), 7 月夜間 (e),  
 8 月 (f), 9 月 (g), 10 月 (h)  
 2012 年 5 月 (i), 6 月 (j), 7 月 (k), 8 月 (l), 9 月 (m),  
 11 月 (n)

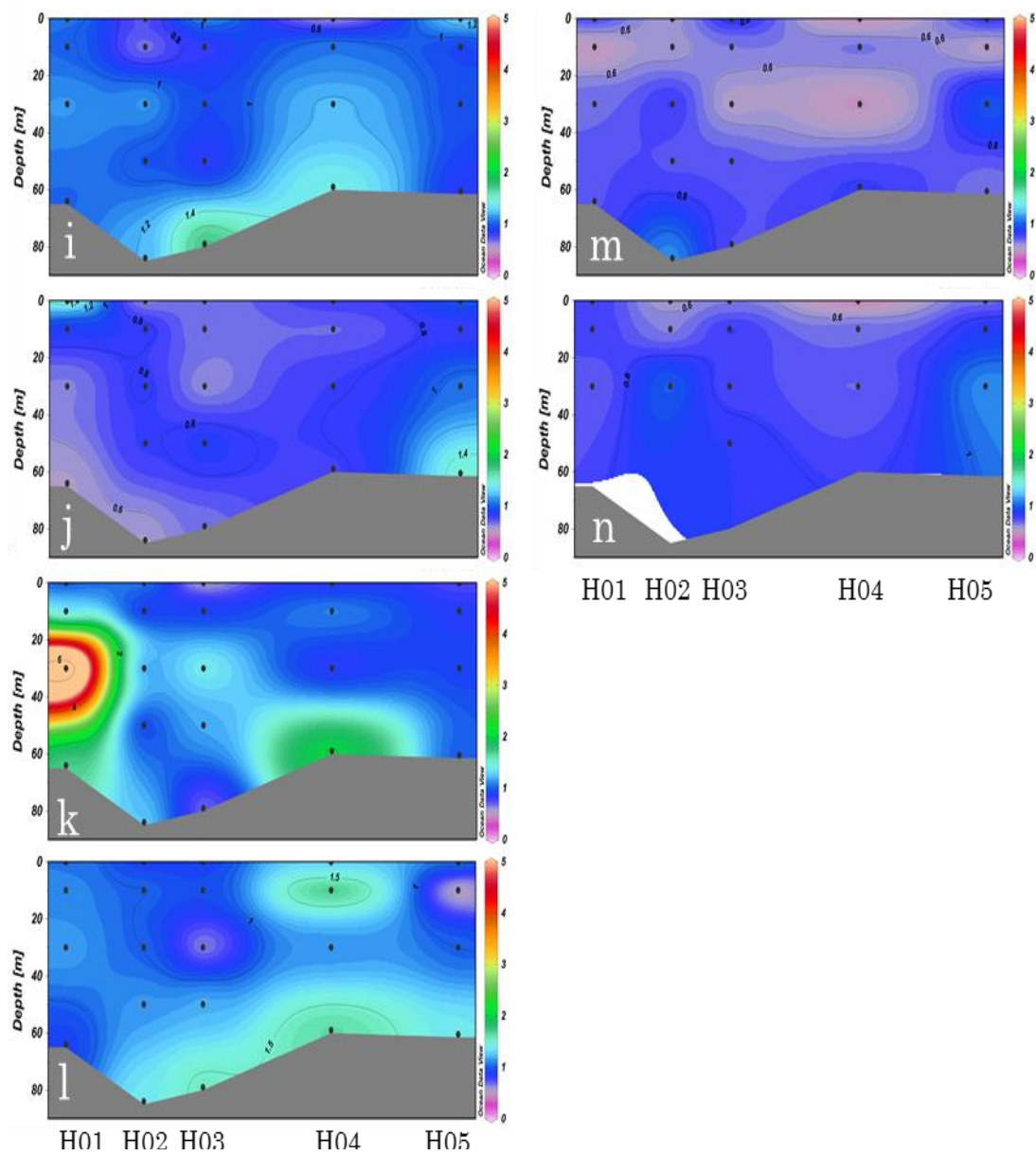


図 30. 続き.

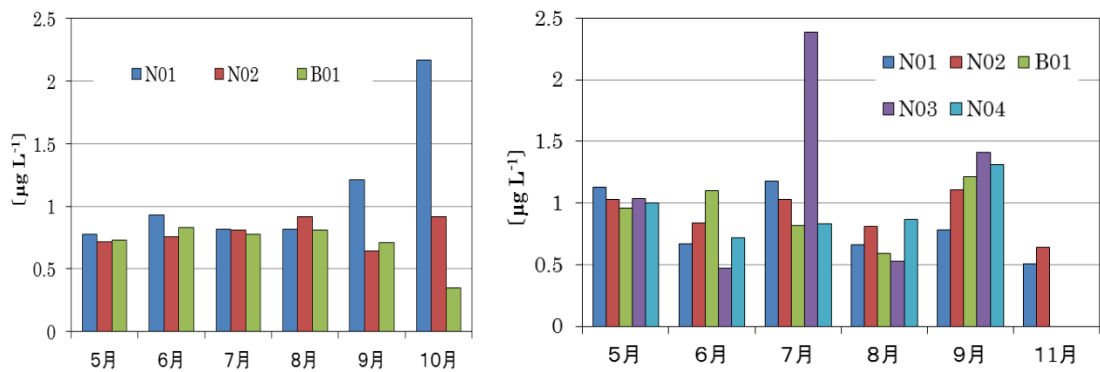


図 31. 中島周辺における過塩素酸イオン濃度.  
(左) 2011 年, (右) 2012 年

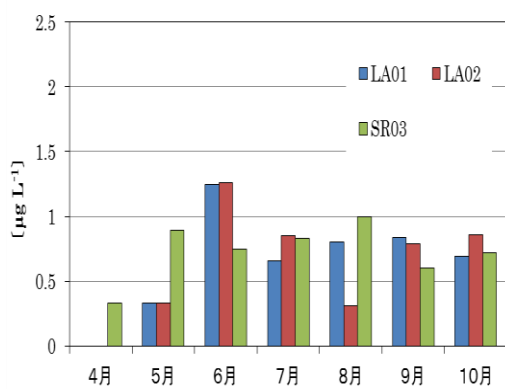


図 32. 滝之上及び新山沼 (2011 年) における過塩素酸イオン濃度.

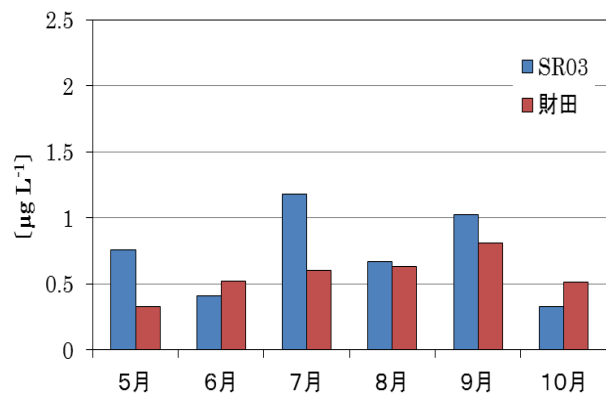


図 33. 新山沼及び財田 (2012 年) における過塩素酸イオン濃度.

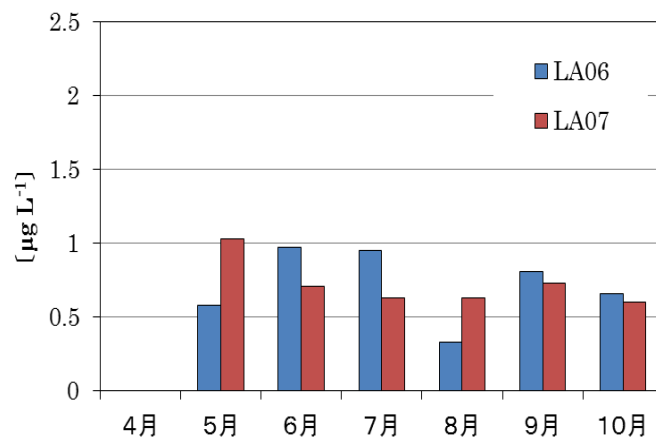


図 34. 財田 (2011 年) における過塩素酸イオン濃度.

表 19. 温泉街における過塩素酸イオン濃度 [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ] .

2011年度														2012年度											
St.	Dep	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月		4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月				
P01	0m	0.33	1.04	0.85	0.67	0.67	0.62	0.81	0.30	1.11	0.69	0.66		0.52	1.54	0.67	0.52	0.77	0.76	0.48	1.30				
	b-1	0.33	0.91	0.89	1.01	1.01	1.01	0.50	0.33	1.00	0.33	0.33		0.69	1.34	0.73	0.69	0.86	1.00	0.51	0.52				
P20	0m	0.33	1.15	0.68	0.95	0.95	0.75	0.71	1.06	1.65	0.75	0.33		0.62	1.57	0.73	0.83	0.75	0.71	0.47	1.07				
	b-1	0.33	0.88	0.80	0.92	0.92	0.70	0.38	0.33	0.70	0.67	0.33		1.19	1.65	0.82	0.85	1.20	0.70	0.71	0.69				
P23	0m	0.33	0.92	0.89	0.92	0.92	0.80	0.57	0.33	0.60	0.00	0.33		0.76	1.72	0.95	1.30	1.02	0.63	0.82	0.80				
	b-1	0.33	0.85	0.85	0.92	0.86	0.57	0.37	1.32	0.87	0.90	0.33		0.67	1.79	0.59	1.17	1.17	0.97	0.59	0.75				
L01	0m	0.33	0.72	1.32	0.68	0.68	0.81	0.57	1.62	1.29	0.44	1.10		0.97	1.86	0.67	0.57	1.02	0.70	0.56	0.70				
	b-1	0.33	0.33	0.75	0.94	0.94	0.59	0.60	0.33	0.80	1.06	0.33		1.04	1.93	0.65	1.32	0.72	0.91	0.58	0.42				

#### 4.2. 大気エアロゾル

花火打ち上げ期間中である 7 月から 10 月の溶存性イオン成分と比べて、花火の打ち上げが終了している 11 月から 2 月ではイオン総量が減少していた（図 35）。特にナトリウムイオン，カリウムイオン，塩化物イオン，硝酸イオン，硫酸イオンが減少していた。また、花火の打ち上げ期間中でリチウムイオンの検出も確認できた。過塩素酸イオンは、同期間において  $0.03 \sim 0.21 \text{ ng m}^{-3}$  の間で検出した（図 36）。しかしながら、過塩素酸の濃度が低濃度であることに加え、濃度の変動が大きかった。花火の打ち上げ後の 11 月以降では  $0.01 \text{ ng m}^{-3}$  未満と検出限界以下となった。他の研究結果では、沖縄の大気中で  $1.8 \text{ ng m}^{-3}$ 、京都府の大気中で最大  $9.64 \text{ ng m}^{-3}$  と洞爺湖よりも非常に高い濃度が検出されている<sup>27)</sup>。

花火の打ち上げ終了後に減少した、各イオン類は、花火の原料として用いられる物質であり、花火の粒子が大気中に拡散していることが考えられる。また、過塩素酸イオンも検出されていることから、花火の影響を受けていると思われる。しかしながら、濃度に大きな変化があった。これは、風向きや天候によるものが大きいと考えられ、実際に他の研究において気団または風向きにより過塩素酸の濃度に増減があることがわかっている。

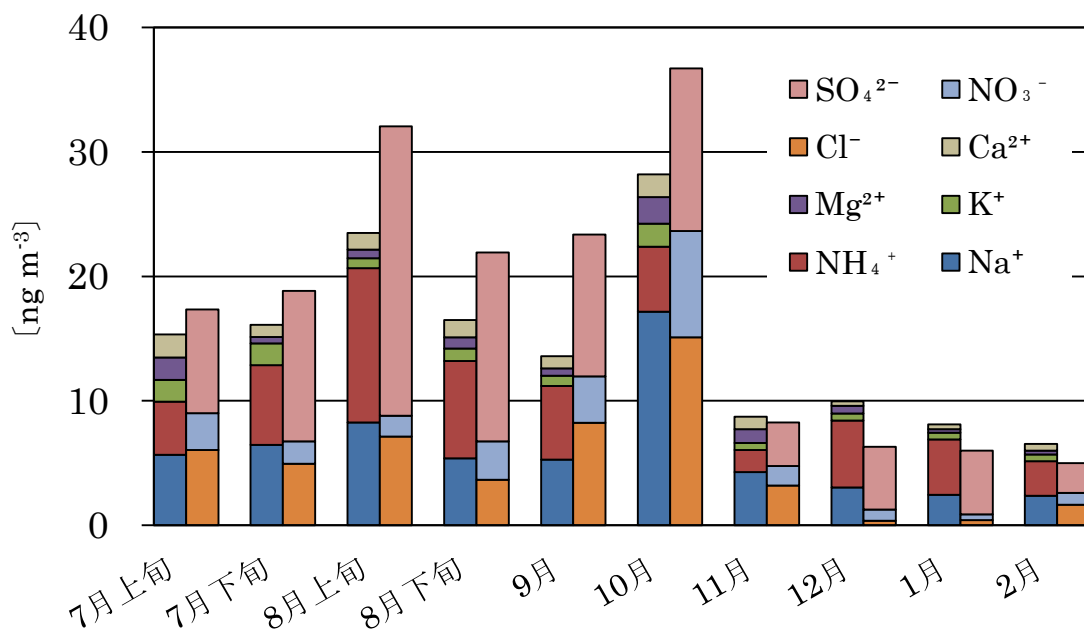


図 35. 大気エアロゾル中の溶存イオン成分濃度.

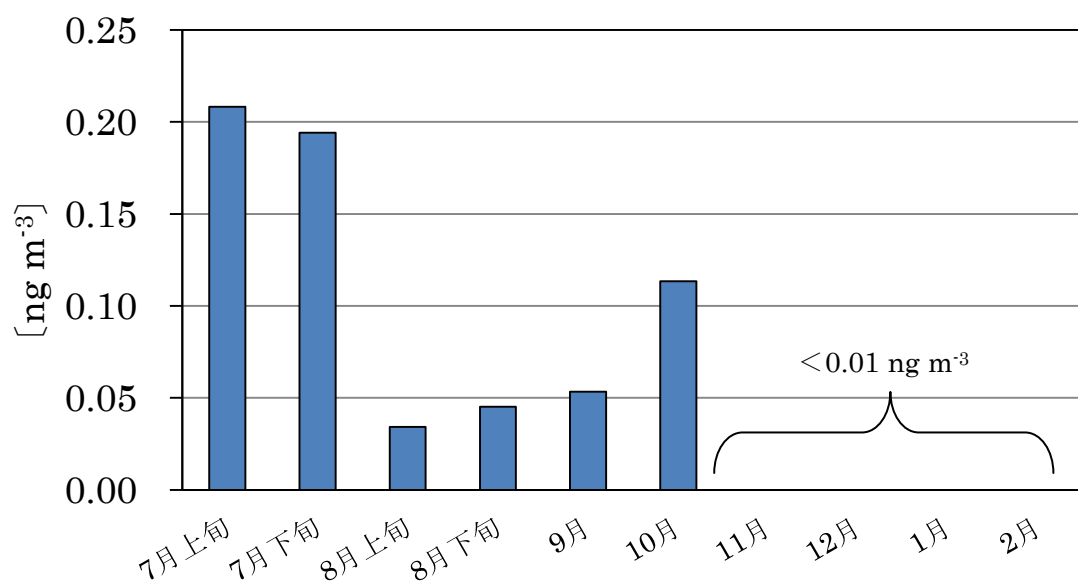


図 36. 大気エアロゾル中の過塩素酸イオン濃度.

### 3.3. 底質

洞爺湖の底質において、過塩素酸の測定を行ったがすべての地点で、検出限界値以下値（ $0.33 \mu\text{g L}^{-1}$ ）を示した。このことから、洞爺湖の深層において過塩素酸が高濃度になる原因は、底質からの溶出ではないことがわかった。過塩素酸は水溶性が非常に高いため、底質に堆積することなく湖水中に滞留しているものと考えられる。



#### 3.4. 花火残渣

抽出を開始してからの 5 分間は濃度に大きな変化は見られなかったが、7 分以降は時間の経過とともに過塩素酸イオン濃度が上昇した（図 37）。720 分抽出した試料水では、 $159 \mu\text{g L}^{-1}$  と非常に高い濃度となっていた。このことから、水に沈んだ花火残渣からは、時間の経過とともに高濃度の過塩素酸イオンが水中へと溶け出すことが分かった。今回の抽出実験では、元々湖底に存在していたものを花火残渣試料として使用したため、水溶解度の高い過塩素酸の多くがすでに水中へ溶出している可能性が考えられた。これを考慮すると湖水へと落下する前の花火残渣には、さらに高濃度の過塩素酸が含まれていると示唆される。そのため、毎日 300～400 発の花火を打ち上げられている洞爺湖では、毎日数個から数十個の花火残渣を回収することが出来なかったと仮定した場合、花火の残渣が洞爺湖水質へ与える影響は非常に大きいものになると考えられる。

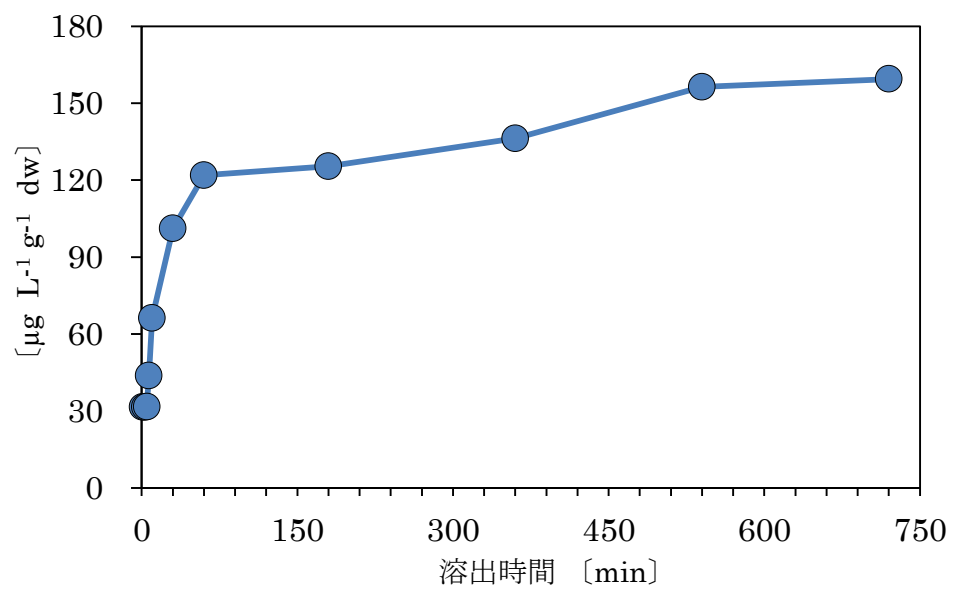


図 37.花火残渣中の過塩素酸イオン濃度 [μg L<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> dw] .

## 5. 総合考察

洞爺湖では花火の打ち上げ期間中に過塩素酸濃度が高くなる傾向にあった。特に7月～9月の花火ラインでは、中層や深層で局所的に高くなる傾向にあり、この原因としては花火残差からの溶出が考えられる。大気エアロゾル中においても花火の打ち上げ期間中でのみ過塩素酸が検出され、花火の打ち上げ終了後は過塩素酸は検出されなかった。このことから洞爺湖での過塩素酸は花火由来とされ花火が過塩素酸の供給源になることが示唆された。また、環境中に放出された過塩素酸は、ほとんど分解されず長期間広範囲において検出された。過塩素酸は移動性や残留性が非常に高いことが示唆された。

洞爺湖での過塩素酸汚染の現状としては、長期間で広範囲にわたり検出され、一部高濃度になる時期も存在したが、ほとんどの地点で概ね  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  と低くこの値は、他の研究と比較しても低濃度であった。しかしながら、飲料水や灌漑用水として洞爺湖の水を使用している場合、水に過塩素酸が溶け込んでいる場合が十分にあり得る。また、過塩素酸が含まれている水で栽培した野菜には、生物濃縮により過塩素酸が高濃度になることが示唆される。よって、今後の過塩素酸の濃度には十分注意する必要があると考えられる。

## 要約

In the present study, the distributions and dynamics of perchlorate in atmospheric and aquatic environment in and around Lake Toya, Hokkaido, Japan was investigated. The perchlorate concentrations in atmospheric aerosol were in the range of 0.03-0.21 ng/m<sup>3</sup> from July to October when the fireworks events are held every night, while those after the end of the events were less than the detection limit ( $< 0.01$  ng/m<sup>3</sup>). Since the firework events started in May, the perchlorate were detected in the lake waters collected at the southern part of Lake Toya, while those before the beginning of the events were less than the detection limit ( $< 0.33$  µg/L). Especially, the concentrations of perchlorate in the lake water were observed locally in the range of 2-7 µg/L, which were exceeded the U.S. drinking water quality standard (2 µg/L). After the end of fireworks events, the perchlorate in lake water collected at lakeside could be observed in the range of 0.33-1.65 µg/L. In addition, perchlorate was detected in the range of 0.5-2.1 µg/L in waters collected around the center (Nakashima), the southern part (Takarada) and the downstream (Shinzan-numa) of the lake

throughout the year. From these results, it was concluded that the fireworks is the main source of perchlorate around Lake Toya and the emitted perchlorate is wholly diffused in the water through the water circulation of Lake Toya. Furthermore, the perchlorate was detected in the water after the end of fireworks event, showing that perchlorate was detected in the water after the end of fireworks event, showing that perchlorate is resistant to decomposition in the aquatic environment.

## 謝 辞

本研究を行うにあたり， UW クリーンレイク洞爺湖の室田欣弘様には， 観測を始めとして， あらゆる面でサポートして頂きました。心から感謝し御礼申し上げます。

洞爺マリンの毛利元期様には， 動力船を貸していただき観測の際に早朝から船を出して頂きました。心から感謝し御礼申し上げます。

環境地球化学研究室の吉田 磨准教授には， 副査を始め， 本研究の調査に当たり動力船の運転や多くのご助言やご指導を頂きました。心より感謝し御礼申し上げます。

野生動物保護管理学研究室の吉田 剛司准教授には， 副査を始め， 多くのご指導， ご助言を頂きました。心より感謝し御礼申し上げます。

環境地球化学研究室修士 1 年の斎藤志保美様は， 共同研究者として， 日程調整や動力船の手配など多くの面で支えていただきました。心から感謝し， 御礼申し上げます。また環境地球化学研究室の皆様にもご協力いただきました。心から感謝し， お礼申し上げます。

中谷暢丈准教授には熱心なご指導や研究を行うための環境を作ってくださいました。また研究活動に際し， 活動に伴う手続きなど多くの面で支えていただき， 心より感謝し御礼申し上げます。

同研究室の同期や後輩の皆様には観測や分析において， 支えていただきました。心から感謝し， 御礼申し上げます。ありがとうございます。

した。

経済的にも精神的にも長い間支えてくださり，大学院まで学ぶ機会を与えて下さった家族にも心から感謝し，お礼申し上げます。

水質化学研究室での，研究生を含めた 5 年間の間，本当にお世話になりました。ありがとうございました。

参考文献

- 1) 浅見真理, 小坂浩司, 松岡雪子, 鴨志田公洋 2006.  
IC/MS/MSを用いた利根川流域の過塩素酸イオンの実態調査,  
学会誌 EICA, 11, 2.3 : 215-218
- 2) California Department of Health Services 1997.  
<http://www.dhs.ca.gov/ps/ddwem/chemicals/perchl/earlyfindings.htm>
- 3) Dasgupta, P.K., Martinelango, P. K., Jackson, S., 2005. The origin of naturally occurring perchlorate : the role of atmospheric processes, *Environ. Sci. Technol.*, 39: 1569 -1575
- 4) Dyke, J.V., Ito K, Obitsu T, Hisamatsu Y, Dasgupta PK, Blount BC. 2007. Perchlorate in Dairy Milk. Comparison of Japan versus the United States. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 1 : 88-92
- 5) 江口弘, 黒萩尚 1966. 最近における洞爺湖の様相について, 水産孵化上研究報告, 21 : 91-98
- 6) Environmental Working Group 2003.  
<http://www.ewg.org/reports/suspectsalads>
- 7) Furdui, I.V. and Tomassini, F. 2011. Trends and Sources of Perchlorate in Arctic Snow, *Environ. Sci. Technol.*, 44 : 588-



- 8) Haddow, J.E., Palomaki, G, E., Allan, W.C, Williams, J.R., Knight, G.J., Gagnon, j., O’Heir, C.E., Mitchell, M.L., Hermos, R.J., Waisbren, S.E., Faix, J.D.and Klein, R.Z. 1999. Maternal Thyroid Deficiency during Pregnancy and Subsequent Neuropsychological Development of the Child, N.Engl.J.Med., 341 : 549-555
- 9) Halford, B., 2008. <http://pubs.acs.org/cen/overstory/86/8626cover.html>
- 10) Jackson, A., Joseph P., Laxman, P, Tan, K., Smith, P.N., Y.Lu., and Anderson T.A., 2005. Perchlorate Accumulation in Forage and Edible Vegetation, J.Agric. Food Chem., 53, 2: 369-373
- 11) 川村輝良 1970. 最近の洞爺湖の酸性化と生物に対する影響, 陸水雑, 30, 3 : 87-107
- 12) 環境省 2012. 化学物質排出移動量届出制度 (PRTR)  
<http://www.env.go.jp/chemi/report/h23-01/pdf/chpt1/1-2-2-04.pdf>
- 13) KESTER, D.R., 1975. Dissolved gasses Other than CO<sub>2</sub>, Chem, Ocenogr.1, edited by Riley, P.J. and G.Skirrow :

498-556

- 14) Kim, H.K., Kim, J.H. B.C.Lee.S.J.Yu and H.J.Kim 2009.  
韓国の水道水源における過塩素酸の調査, 水道協会雑誌, 9, 2 :  
133-139
- 15) 厚生労働省健康局水道課：水質に関する省令の一部を改正等における留意事項について 2011. 健水発0128第2号
- 16) 小坂浩司, 浅見真理, 松岡雪子, 鴨志田公洋, 国包章一 2007.  
利根川流域の浄水場における過塩素酸イオンの実態調査, 水環境学会誌 30, 7 : 361-367
- 17) Massachusetts Department of Enviromental Protection  
2005. The occurrence and Sources of Perchlorate in  
Massachusetts (Draft Report).
- 18) National Research Council, Health Implications of  
Perchorate Ingestion 2005. National Academies Press
- 19) Perchlorate in milk 2003. Perchlorate in Dairy Milk.  
Environmental Science & Technology., 37, 21 : 4979-81
- 20) Perchlorate Occurrence Mapping 2005.  
<http://www.denix.osd.mil/edqw/upload/PERCHLORATEOCCURRENCEREPORTFINALB02092005.PDF>
- 21) Srinath Rajagopalan, Todd Anderson , Stephen Cox, Greg

Harvey, Qiuqiong Cheng and W.Andrew Jackson 2009.

Perchlorate in Wet Deposition Across North America, 43  
: 616-622

22) 洞爺湖町HP 2012.

<http://www.town.toyako.hokkaido.jp/index.jsp>

23) 高木総吉，安達史恵，宮野 啓一，吉田直志，小川有理，李卉，  
北川幹也，関口陽子，足立伸一，田辺信介 2012. 大阪府の水  
道における過塩素酸イオン濃度とその浄水処理による消長，環  
境化学，21，3：251-256

24) 高野 敬志 伊藤八十男 千葉 真弘 泉 敏彦 2012. 次亜塩素  
酸ナトリウム溶液中における過塩素酸イオン濃度の増加，61：  
11-13

25) USEPA 2008. [http://www.epa.gov/ogwdw/contaminants/  
unregulated/pdfs/healthadvisory\\_perchlorate\\_interim.pdf](http://www.epa.gov/ogwdw/contaminants/unregulated/pdfs/healthadvisory_perchlorate_interim.pdf)

26) US Food and Drug Administration 2004. [http://www.  
fda.gov/Food/FoodSafety/FoodContaminantsAdulteration/Ch  
emicalContaminants/Perchlorate/ucm077653.htm](http://www.fda.gov/Food/FoodSafety/FoodContaminantsAdulteration/ChemicalContaminants/Perchlorate/ucm077653.htm)

27) 山田悦，浅野広樹，布施泰朗 2009. 京都における大気環境  
中過塩素酸塩の動態解析，分析化学，58，4：241-247