

博士論文

環境水のイオン成分や微量金属の動態

及び窒素汚染と除去に関する研究

(Study on the behavior of ion components and trace metals
in water environments, and the pollution and removal of nitrogen)

平成 27 年 9 月

三重大学大学院生物資源学研究科

千田 眞喜子

目次

本論文の要旨	1
第1章 序論	5
1 はじめに	5
2 本論文の構成	6
第2章 降水から水域環境水・飲料水に至る水の安全に関する既往研究の整理と課題	9
1 はじめに	9
2 大気汚染と降水汚濁	9
2-1 降水の汚染の要因となる大気汚染物質	10
2-2 降水の汚染過程	10
2-3 降水汚染の起源・主な発生源と発生源の指標	13
2-4 海外の酸性雨	14
2-5 日本の酸性雨と降水の性質	15
2-6 長距離輸送と金属濃度比	16
2-7 気象条件と降水中の成分	18
2-8 今後の課題	18
3 日本の水域環境水中の窒素動態	19
3-1 水域環境水の硝酸態窒素濃度と気温の関係	19
3-2 水域環境水の硝酸態窒素濃度に対する降水量及び流量の影響	20
3-3 水域環境水の硝酸態窒素濃度と農業活動	20
3-4 水域環境水の硝酸態窒素濃度とクロロフィル a 濃度・光合成	21
3-5 水域環境水の硝酸態窒素濃度と流域の土地利用・地理的要因	21
3-6 琵琶湖・淀川流域の水域環境水及び水道水の水質	22
3-7 今後の課題	22
4 海外の環境水と水道水—ミャンマーの雨季のデルタ地帯の水環境—	26
4-1 海外の公衆衛生の観点からの水の安全	26
4-2 ミャンマーの公衆衛生と水環境	27
4-3 ミャンマーの雨季の公衆衛生と洪水・水環境	27
4-4 今後の課題	28
5 飲料水の安全と塩素消毒	
—有機物が含まれる水の窒素汚染と塩素消毒との関係—	29
5-1 窒素の毒性	30
5-2 飲料水における硝酸態窒素	32
5-3 植物, 特に野菜における硝酸態窒素	33

5-4	飲料水の消毒剤の次亜塩素酸ナトリウム	33
5-5	今後の課題	34
6	総括と本論文の研究課題	35

第3章 降水中の各イオン成分と微量金属の動態

1	研究の背景	37
2	研究の目的	39
3	研究の方法	39
3-1	研究対象地域	39
3-2	試料採取方法と分析手法	41
4	結果及び考察	43
4-1	イオンバランス	43
4-2	降水イベントごとの降水	45
4-2-1	“降水イベントごとの降水”のイオン濃度・微量金属濃度の関係	49
4-2-2	“降水イベントごとの降水”のイオン濃度・微量金属濃度 と気象条件の関係	51
4-3	分画採取した降水	53
4-3-1	“分画採取した降水”のイオン濃度・微量金属濃度の関係	53
4-3-2	“分画採取した降水”のイオン濃度・微量金属濃度 と気象条件の関係	55
4-4	1時間ごとに分画採取した降水イベントの事例	57
4-4-1	SSI グループ	59
4-4-2	ASI グループ	59
4-4-3	ASM グループ	60
4-5	“降水量”の“降水の成分濃度”への影響	61
4-5-1	“降水量”の“降水イベントごとの降水の成分濃度”への影響	61
4-5-2	“降水量”の“分画採取した降水の成分濃度”への影響	64
4-6	“風速”の“降水の成分濃度”への影響	65
4-6-1	“風速”の“降水イベントごとの降水の成分濃度”への影響	65
4-6-2	“風速”の“分画採取した降水の成分濃度”への影響	67
4-7	風向の濃度への影響	68
4-7-1	“風向”の“降水イベントごとの降水の成分濃度”への影響	68
4-7-2	“風向”の“分画採取した降水の成分濃度”への影響	70
4-8	主成分分析法による、気象条件の総合的な濃度への影響	71
4-8-1	降水イベントごとの降水の結果	71
4-8-2	分割採取の降水の結果	73
4-9	Pb濃度と酸性雨に関与するイオン濃度との関係	77
4-10	Pb/Zn 比	78
5	結論	82

第4章 日本の河川水中の窒素動態

—琵琶湖・淀川流域における硝酸態窒素移動の解析—

1	研究の背景	85
2	研究の目的	86
3	研究方法	87
3-1	研究対象地域と観測手法	87
3-2	使用データ	88
4	結果及び考察	89
4-1	水道水、淀川、桂川、宇治川、木津川の硝酸態窒素濃度の経時変化	89
4-2	水道水中の硝酸態窒素濃度と気温	91
4-3	硝酸態窒素濃度に対する降水量及び流量の影響	94
4-4	2008年の三川の流量及び硝酸態窒素負荷量の影響	96
4-5	硝酸態窒素負荷量の挙動と流量、濃度	97
4-6	硝酸態窒素負荷量の挙動と降水イベント	98
5	結論	100

第5章 海外の環境水と水道水

—雨季のミャンマーの南デルタ地帯の水環境—

1	研究の背景	102
2	研究の目的	103
3	研究方法	105
3-1	研究対象地域の採水地点と標高	105
3-2	研究対象地域の気象条件	109
3-3	試料の採取方法と分析方法	110
4	結果及び考察	111
4-1	水質の結果概要	111
4-2	水質と標高の関係	113
4-3	化学的観点における試料の水質とWHOのガイドライン値	114
4-3-1	飲料水における化学的な危険性 (NO_2^- , NO_3^- , Pb, Mn)	114
4-3-2	飲料水における受容性の観点 (味, 臭味, 外観) (Mn, Cl^- , NH_4^+ , Fe)	117
4-4	水質の分類	118
4-5	水の浄水処理の達成度と実践的な検討	123
5	結論	125

第6章 飲料水の安全と塩素消毒

—有機物が含まれる水の窒素汚染と塩素消毒との関係—

1	研究の背景	127
2	研究の目的・特徴	130

3	研究方法	132
3-1	実験 1	132
3-1-1	試料の調整	132
3-1-2	遊離型残留塩素, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$, 溶存酸素, 酸化還元電位, pH の測定	132
3-2	実験 2	133
3-2-1	試料の調整	133
3-2-2	遊離型残留塩素, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$ の測定	134
3-3	実験 3	134
3-3-1	試料の調整	134
3-3-2	$\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$, 質量の測定	134
3-4	実験 4	134
3-4-1	試料の調整	134
3-4-2	遊離型残留塩素, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$ の測定	135
4	結果	136
4-1	遊離型残留塩素	136
4-2	ジュース中の $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$ (実験 1, 2)	138
4-3	溶存酸素, 酸化還元電位 (実験 1)	141
4-4	収穫後の貯蔵温度及び貯蔵時間による窒素類の動態 (実験 3)	142
4-5	遊離型残留塩素による $\text{NO}_2\text{-N}$ ・ $\text{NH}_4\text{-N}$ 除去 (実験 4)	145
5	実験のまとめと考察	147
5-1	野菜ジュースの窒素類の動態	147
5-2	ほうれん草 (食材) の窒素類の動態, ジュース (調理加工品) との比較	149
5-3	冷蔵の効果・試料の鮮度	150
5-4	遊離型残留塩素の抑止効果	150
5-5	遊離型残留塩素の除去効果	152
6	結論	152
第 7 章 考察と結論		154
1	本論文の主結果	154
2	今後の課題	158
謝辞		159
引用文献		160
刊行文献		184
学会等での発表リスト		185

論文内容の要旨

水は人間にとって生活する上で必要で、重要な資源である。健全な水環境・飲料水に至る水の安全を目指すうえで、NO₃-N（硝酸態窒素）等の窒素の移動を解明することが極めて重要である。環境負荷の原因を探り、水の安全に役立つ環境負荷削減や窒素除去について研究することは意義がある。本論文では、降水から水域環境水を経て飲料水に至る水の安全に着目し、1）降水中の各イオン成分と微量金属の動態、2）日本の河川水中の窒素動態（琵琶湖・淀川流域における硝酸態窒素移動の解析）、3）海外の環境水と水道水（雨季のミャンマーの南デルタ地帯の水環境）、4）飲料水の安全と塩素消毒（有機物が含まれる水の窒素汚染と塩素消毒との関係について研究を行ったものである。

1）降水中の各イオン成分と微量金属の動態

大気汚染、降水汚濁の特徴、汚染源の起源、黄砂の降水への影響を解明するために、津市の三重大学において降水中のイオン成分や金属濃度の時間的変化や、Pb/Znの濃度比とバックトラジェクトリ解析から検討した。(1)相関係数・主成分分析の結果より、降水中のイオンや微量金属を、SSIグループ（海塩が主な発生源のイオン：Cl⁻, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, ss-SO₄²⁻）、ASIグループ（人為的汚染や土壌が主な発生源のイオン：F⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, nss-SO₄²⁻, nss-Ca²⁺）、ASMグループ（人為的汚染や土壌が主な発生源の微量金属：Al, Fe, Mn, Pb, Zn）の3つに分類した。(2)風速が大きいほど、SSIグループの濃度が高くなる傾向であり、風速が大きいと“海水が大気中に飛散しやすくなること”と、“海塩イオンが輸送され降水中で増加すること”が示唆された。(3)降水のイオン成分と微量金属の濃度は、一般的に時間経過とともに減少

し、大気中の汚染物質は、降水イベントの初期に取り除かれた。降水中のPb/Znの濃度比は、雨雲が日本列島を通過した時の報告値とほぼ同じであることを確認した。一日だけ汚染物質の高い事例があり、これは“黄砂”ではなく、“津市の北・東の工業地帯”の影響と推定された。

2) 日本の河川水中の窒素動態—琵琶湖・淀川流域における硝酸態窒素移動の解析—

淀川のNO₃-Nの濃度の代替として水道水中のNO₃-N濃度を測定し、官公庁から得られたデータと合わせ、NO₃-N濃度の変動特性について検討した。(1)淀川でのNO₃-N濃度は瀬田堰の流量に依存する。すなわち、瀬田堰の流量が増加した時、NO₃-N濃度は減少する。NO₃-N濃度が比較的低い琵琶湖の水が、淀川のNO₃-N濃度の減少に寄与している。(2)一方、流量が増加すると、淀川におけるNO₃-Nの負荷量は多くの場合増加する。多量の流量増加は、NO₃-Nの負荷量の増加に寄与する。(3)水道水のNO₃-N濃度、すなわち淀川の濃度は、温度が比較的高い場合に減少する。考えられる要因として、温度が高い場合には植物および脱窒菌が活性化することが挙げられる。

3) 海外の環境水と水道水—雨季のミャンマーの南デルタ地帯の水環境—

海外の環境水とfiltered water（水道水）について、雨季のミャンマーのデルタ地帯の水環境での安全な水供給のために、特に化学成分の健康への危険性に注目して、試料水を水質のタイプに分類し、その汚染物質と汚染起源を検討した。(1)一部のtube well water・dug well water・filtered waterは、汚染されており、飲用・生活用水に適さない。(2)標高約10メートル未満にある水は、

汚染されている可能性が高かった。(3)健康のためのWHOの飲用水ガイドライン値を超えた成分は、 NO_2^- 、 NO_3^- 、Pb、Mnであった。(4)ポンプ場から遠く標高が低い地点でのfiltered waterは、その蛇口に地理的に近いtube well waterが浸入している事例がいくつかあった。そこで、水供給システムの望ましい改善を提案した。最も可能性の高い改善策は、低汚染源の水を用いた汚染水の希釈である。また、他の改善策として、「配管経路の衛生的な維持・管理」、「tube wellへの汚染物質の侵入防止」が挙げられる。

4) 飲料水の安全と塩素消毒—有機物が含まれる水の窒素汚染と塩素消毒との関係—

有機物が含まれる水の窒素汚染と塩素消毒との関係を検討するため、窒素含有量の多いほうれん草を取り上げ、そのジュースの貯蔵中の窒素($\text{NO}_2\text{-N}$ (亜硝酸態窒素)、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ (アンモニア態窒素))汚染と次亜塩素酸ナトリウムの遊離型残留塩素の関係、収穫後の貯蔵条件と野菜中の $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 生成の関係を検討した。(1) $\text{NO}_2\text{-N}$ 生成の観点から、 $\text{NO}_3\text{-N}$ が多い野菜類は、“新鮮なものの選択”や“冷蔵保存”すると安全である。(2) $\text{NO}_2\text{-N}$ 生成に対する抑止効果として、冷蔵貯蔵とともに、次亜塩素酸ナトリウムの遊離型残留塩素は極めて効果的である。(3)メトヘモグロビン血症の外因説(窒素汚染)を再確認し、その動態を定量的に示し、それを遊離型残留塩素で抑止できる可能性を示した。(4)収穫後の貯蔵温度が低い方がほうれん草の窒素汚染が抑制された。(5)遊離型残留塩素による $\text{NO}_2\text{-N}$ の除去効果を確認した。

本研究の成果は、降水から水域環境水を経て飲料水の安全に関して明らかにした。健全な水環境・水の安全を目指すことに貢献して

いる。

第 1 章

序論

1 はじめに

水は人間にとって生活する上で必要なものであり、重要な資源である。その重要な資源である水に対し、様々な側面から研究がなされている。

近年いろいろな環境問題が重要な世界的な社会問題となっている。中国大陸の猛烈な大気汚染は、越境大気汚染の増加と日本の酸性雨に関連した懸念を引き起こした。黄砂と大気汚染物質の組合せ、それらの変化と光化学汚染が観察された。従って、環境に対する汚染物質の影響を明確にすることが重要である（日本学術会議農学委員会 風送大気物質問題分科会，2010）。空気へ放出される人工汚染物質から生じる酸性雨は、近年、降水の水質に影響している。それは世界的な環境破壊問題と考えられている（川村，1987）。 NO_3^- や SO_4^{2-} 等の酸性化物質は、化石燃料の燃焼によって生じる酸化窒素や硫黄酸化物から発生することが知られている。

また、流域内における水質汚濁などの水環境の悪化は、数十年来、わが国で重要な環境問題のひとつである。その中で、硝酸態窒素等の増加による富栄養化は、今日も有効な対策が見出されたとは言い難く、また、近年では硝酸態窒素の影響が人体へ及ぶことが懸念されている。以上のことから、健全な水環境・飲料水に至る水の安全を目指すうえで、硝酸態窒素等の窒素の移動を解明することが極めて重要である。環境負荷の原因を探り、水の安全に役立つ環境負荷

削減や窒素除去について研究を進めることには意義がある。

2 本論文の構成

図-1.1に本論文の構成を示す。

本論文は、降水から水域環境水を経て飲料水に至る水の安全に着目し、「降水中の各イオン成分と微量金属の動態」、「日本の河川水中の窒素動態—琵琶湖・淀川流域における硝酸態窒素移動の解析—」、「海外の環境水と水道水—雨季のミャンマーの南デルタ地帯の水環境—」、「飲料水の安全と塩素消毒—有機物が含まれる水の窒素汚染と塩素消毒との関係—」についてまとめたものである。

第2章「降水から水域環境水を経て飲料水に至る水の安全に関する既往研究の整理と今後の課題」では、降水から水域環境水を経て飲料水に至る水の安全に関する既往研究の整理と今後の課題に関して、以下の4つのテーマに着目してレビューする。“大気汚染物質と降水汚染”，“日本の水域環境水中の窒素動態”，“海外の環境水と水道水—ミャンマーの雨季のデルタ地帯の水環境—”，では“飲料水の安全と塩素消毒—有機物が含まれる水の窒素汚染と塩素消毒との関係—”について、過去の文献を整理し、今後の研究課題を検討し、研究課題の展望を試みる。これらを踏まえながら、降水から水域環境水を経て飲料水に至る水の安全に関する研究と課題を総括し、本論文の研究目的を述べる。

第3章「降水中の各イオン成分と微量金属の動態」では、環境水の水質及び窒素循環の観点から、降水中の各イオン成分と微量金属の動態に着目し、以下を検討する。大気汚染及び降水汚染の特徴、その汚染源の起源、黄砂の降水への影響を解明するために、津市の三重大学において降水中の各イオン成分と微量金属を測定し、時間

的变化を検討した。さらに、長距離輸送と地域汚染物質と土壌元素の影響を、PbとZn (Pb/Zn) の濃度比とバックトラジェクトリ（後方流跡線）ソフトを用いた分析法（独立行政法人 国立環境研究所地球環境研究センター，2014）に基づいて検討する。本章は，Senda *et al.*（2014b）を補筆・改稿したものである。

第4章「日本の河川水中の窒素動態—琵琶湖・淀川流域における硝酸態窒素移動の解析—」では，環境水の水質及び窒素循環の観点から，日本の河川水中の窒素動態に着目し，琵琶湖流域の水道水の硝酸態窒素濃度の観測データを基に，硝酸態窒素負荷量に注目し淀川流域の窒素移動の解析を行う。また，流域の代表気温，降水量，流量と比較し，いかなる条件で，水道水中の硝酸態窒素濃度が上昇，または下降するのか，そのメカニズムを明らかにする。本章は，千田ら（2011a）を補筆・改稿したものである。

第5章「海外の環境水と水道水—雨季のミャンマーの南デルタ地帯の水環境—」では，環境水の水質及び窒素循環の観点から，雨季のミャンマーの南デルタ地帯の水環境に着目した。予備調査により，井戸水及び水道水の水質が，河川水や池沼水の水質より悪いことがわかった（千田ら，2011b）。この結果に基づき，“tube well water（管井戸水）”，“dug well water（掘井戸水）”，“reservoir water（貯水池の水）”，“filtered water（水道水）”を対象として，2011年9月24～30日に試料を採取し，WHOのガイドライン（WHO，2011a）と比較して環境水の水質（化学的な危険性）を調査し，土地利用及び標高と水質との関係を検討する。また，環境水のタイプをパイパートリリニアダイアグラムによって分類する。さらに水処置の推奨案を提案する。本章は，Senda *et al.*（2014c）を補筆・改稿したものである。

第6章「飲料水の安全と塩素消毒—有機物が含まれる水の窒素汚染と塩素消毒との関係—」では，野菜ジュースの窒素類の動態，

ほうれん草（食材）の窒素類の動態，ジュース（調理加工品）との比較，冷蔵の効果及び試料の鮮度，遊離型残留塩素の抑止効果，遊離型残留塩素の除去効果について明らかにする．本章は，千田・葛葉（2011c）を補筆・改稿したものである．

第7章では降水から水域環境水を経て飲料水に至る水の安全について総括し，今後の検討課題をまとめる．

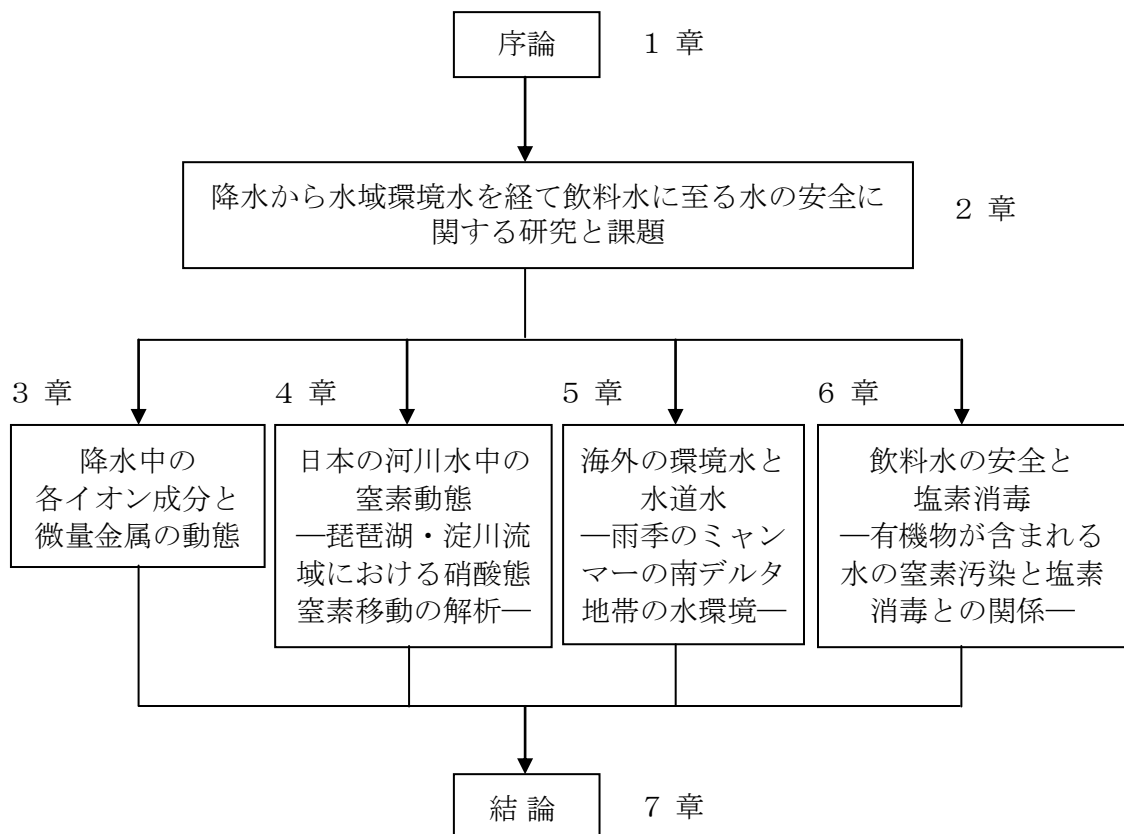


図-1.1 本論文の構成

第 2 章

降水から水域環境水・飲料水に至る 水の安全に関する既往研究の整理と課題

1 はじめに

ここでは、降水から水域環境水を経て飲料水に至る水の安全に関する既往研究の整理と今後の課題に関して、以下の4つのテーマに着目して論述する。2では“大気汚染物質と降水汚染”，3では“日本の水域環境水中の窒素動態”，4では“海外の環境水と水道水—ミャンマーの雨季のデルタ地帯の水環境—”，5では“飲料水の安全と塩素消毒—有機物が含まれる水の窒素汚染と塩素消毒との関係—”について、過去の文献を整理し、今後の研究課題を検討し、研究課題の展望を試みる。6では降水から水域環境水を経て飲料水に至る水の安全に関する研究と課題を総括し、本論文の研究目的を述べる。

2 大気汚染物質と降水汚染

この節では、大気汚染物質と降水汚染について、下記の8つに分けて既往研究の整理と今後の課題について述べる。2-1では“降水の汚染の原因となる大気汚染物質”，2-2では“降水の汚染過程”，2-3では“降水の降水汚染の起源・主な発生源と発生源の指標”，

2-4では“海外の酸性雨”，2-5では“日本の酸性雨と降水の性質”，2-6では“長距離輸送と金属濃度比”，2-7では“気象条件と降水中の成分”について整理し，それらを踏まえて，2-8で今後の研究課題を検討する．

2-1 降水の汚染の要因となる大気汚染物質

表-2.1に，降水汚濁の要因である主な大気汚染物質の窒素酸化物（NO_x），二酸化硫黄（SO₂）浮遊粒子状物質（SPM），微小粒子状物質（PM_{2.5}）を示す（独立行政法人環境再生保全機構，2012；環境庁地球環境部，1997；千田ら，2014a）．化石燃料の燃焼（人為起源）や火山活動（自然起源）などにより，SO₂やNO_xは放出され，これらのガスは，大気中で光化学反応などの化学変化を起こす．やがて，SO₄²⁻（硫酸）やNO₃⁻（硝酸）となり降水に溶け込み，酸性雨となる．日本においては，SO₂は発電所・大規模工場からの排出が多いが，大規模発生源には脱硫処理が普及した結果，排出量としては中小規模工場の寄与が相対的に大きくなった．NO_xは普通貨物車，船舶などのディーゼル機関等の移動発生源からの排出が多い（環境庁地球環境部，1997；環境省・国土交通省，2002）．

2-2 降水の汚染過程

表-2.2で示すように，降水の汚染過程は，汚染物質の輸送（rain-out：雲内洗浄）と地域汚染（地域発生の汚染物質の蓄積や，wash-out（雲底下洗浄））に分類される（日置ら，2008；Lacaux *et al.*，1992；尾関ら，2004；Vautz *et al.*，1995）．

降り始めの降水の成分濃度が高いのは，“wash-out”の影響であると考えられ，例えば以下のような報告がある．中村・三谷

表-2. 1 大気汚染物質の特徴・現在の状況・人体への影響・発生源

大気汚染物質	特徴	現在の状況	人体への影響	発生源
NO _x (窒素酸化物)	<ul style="list-style-type: none"> ● 燃料を高温で燃やすと、燃料中や空気中の窒素と酸素が結びついて発生. ● 大気中で光化学反応などの化学変化を起こし、NO₃⁻ (硝酸) となって降水に溶け込み、酸性雨となる. 	現在も排出ガス規制などにより排出量減少の努力継続中.	高濃度の二酸化窒素 (NO ₂) は、のど、気管支、肺などの呼吸器に悪影響.	工場、火力発電所、自動車、家庭等.
SO ₂ (二酸化硫黄)	<ul style="list-style-type: none"> ● 二酸化硫黄 (SO₂) 等の硫黄酸化物 (SO_x) は、石油や石炭などの化石燃料が燃焼する際に発生. ● 日本では高度経済成長期の時代に、工場からの煙等に含まれる硫黄酸化物 (SO_x) による大気汚染が進行し、大きな問題となった. ● 酸性雨の原因となる. 	さまざまな対策や規制の結果、その濃度は、現在減少傾向.	気管支炎やぜん息の原因.	硫黄を含む燃料の燃焼や原料の処理により発生.
SPM (浮遊粒子状物質)	粒子状物質 (PM, 固体及び液体の粒) のうち粒径10μm以下のもの.	都市部の自動車交通量の急増に伴い、SPMによる大気汚染が深刻化したため、様々な規制が実施.	呼吸器に悪影響. ガンや花粉症等のアレルギー疾患との関連が指摘.	工場の煙から出るばいじん、鉱物の堆積場などから発生する粉じん、ディーゼル車の排出ガスに含まれる黒煙、土ほこりなど自然現象によるもの等.
PM2.5 (微小粒子状物質)	SPM (浮遊粒子状物質) のうちで、さらに小さい粒径 (2.5μm以下) のもの.	2009年に環境基準が設けられ、対策が急務.	気管支や肺の奥深くまで入りやすく、呼吸器疾患だけでなく、肺ガンなどを引き起こす可能性.	同上.

(出典：独立行政法人環境再生保全機構，2012；環境庁地球環境部，1997；環境省・国土交通省，2002) 注：千田ら (2014a) より加筆して作成.

(2012) や西山ら (2003) によると、降水イベントの最初の期間に降水中の成分濃度が高い。三宅 (1939) によると、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} の各々の濃度が降水イベントの降り始めの最初の期間に高く、それは降水による“wash-out”の影響を反映している。Durana *et al.*, (1992) によると、安定した気象状態の下で、ローカル汚染のない地域での降水イベントでは、降水中の成分要素の濃度が降り始めの最初の期間に高く、その後急速に減少した。

今井ら (1999) によると、大阪府吹田市の関西大学キャンパス内で、1993年から1995年にわたって一降雨の全雨水を採取して降雨の性質を調べた。pH5.6以下の降雨の出現率は約88%であった。1995年度における一降雨を降雨量1mmごとに8mmまで採取して、主要イオン種である Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} の平均含有量や導電率は初期の雨水(1mm)において最も高く、降雨量が3mm以降になると徐々に減少するか、またはほぼ一定値に達した。雨水のpHは、降雨量が多くなるほど、低くなるような傾向を示した。

一方、“rain-out”の事例として、倉橋ら (1990) は、停滞前線

表-2.2 降水の汚染過程

	汚染物質の輸送	地域汚染
主な汚染過程	<ul style="list-style-type: none"> ● rain-out: 雨雲は、移動中に大気汚染物質を捕える。 	<ul style="list-style-type: none"> ● 地域発生の汚染物質の蓄積。 ● wash-out: 雲から雨粒が落ちる時に大気汚染物質を捕える。
汚染物質	<ul style="list-style-type: none"> ● 水に溶けない微量金属。 ● 車、ボイラー、鉄鋼産業、廃棄物燃焼施設などの排気ガス。 	<ul style="list-style-type: none"> ● 水に溶ける酸化窒素と硫酸化合物。 ● 車の排気ガス、工場の煙、火山灰など。

(日置ら, 2008; Lacaux *et al.*, 1992; 尾関ら, 2004; Vautz *et al.*, 1995) 注: Senda *et al.* (2014b) より加筆して作成。

の下で 2 つの降水イベントで NO_3^- と SO_4^{2-} 濃度を測定した。時間ごとに集めたサンプルではないが、濃度が高くなったのは、一つの降水イベントでは最初の期間と最後の期間に、もう一つの降水イベントでは中央と最後の期間であった。

また、降雨の種類により降水汚濁が異なる研究として以下のものがある。

Vautz *et al.* (1995) は、層状性降雨（梅雨や春雨のような、比較的弱い雨がしとしと降る雨）と対流性降雨（雷雨や夕立のような比較的強い雨がどさっと降る雨）の、湿性降下に及ぼす影響をブラジル南東の工業地区 Cuba Tao において調べた。大気中の微量な物質や、雨によるそれらの除去は、湿性降下に強い影響を及ぼし、特に、放出源に近いところでは NH_4^+ や SO_4^{2-} などの湿性降下が多くみられることが分かった。地域汚染の影響は対流性降雨の事例だけに、一方、汚染物質の輸送の影響は主に層状性降雨の事例に観察された。

2-3 降水汚染の起源・主な発生源と発生源の指標

降水汚染の起源は、それらの生成過程と形によって、自然要因と人為的要因に分けられると考えられている。表-2.3に降水汚濁の起源、主な発生源と発生源の指標となる成分を示す（Ezcurra *et al.*, 1988；日置ら，2009；溝畑・真室，1980）。人為起源の指標となる成分は、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 nss-SO_4^{2-} 、重金属等である。自然起源のうち、主な発生源が海塩である成分は、 Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 ss-SO_4^{2-} 、 ss-Ca^{2+} である。自然起源のうち、主な発生源が土壌である成分は、 nss-Ca^{2+} である。

約 $2.5\mu\text{m}$ より大きい直径のきめの粗い粒子は、主に土壌、海塩などに起因する。より小さな微粒子は、廃棄物焼却施設、排気ガスな

表-2.3 降水汚染の起源及び主な発生源と発生源の指標となる成分

起源	降水汚濁の主な発生源	発生源の指標となる成分
人為起源	鉄鋼工業，廃棄物焼却施設， 自動車排ガス等 (粒径約2.5 μm 以下)	NO_3^- ， NH_4^+ ， nss-SO_4^{2-} ，重金属 等
自然起源	海塩等(粒径約2.5 μm 以上)	Cl^- ， Na^+ ， K^+ ， Mg^{2+} ， ss-SO_4^{2-} ， ss-Ca^{2+}
	土壌(粒径約2.5 μm 以上)	nss-Ca^{2+}

(出典：Ezcurra et al, 1988；日置ら，2009；溝畑・真室，1980)

注：千田ら（2014a）より加筆して作成．

どによって生成される（溝畑・真室，1980）．

SO_4^{2-} や Ca^{2+} は人為起源と海起源の両方の可能性が考えられるため， ss- （海塩起源）と nss- （非海塩起源）に分けられる．これは，降水試料中の Na^+ は，すべて海塩起源と考え，海塩起源と非海塩起源の寄与のあるイオンについては，その海塩起源の濃度の寄与(ss-)を， Na^+ との比から計算して算出する．また，それ以外のイオン濃度を非海塩起源(nss-)と考える（気象庁，1999；尾関ら，2004）．

Cl^- は，主に海塩起源の成分であるが，ごみ焼却場から排出される塩化水素(HCl)などが降水を酸性化する場合もあり，しばしば酸性成分として重要となる（坂本ら，1998；松本ら，2009）．今井ら（1999）によると，雨水中の Na^+ と Cl^- の発生源は海塩成分のほかに人為的な発生が関与していた．

2-4 海外の酸性雨

ヨーロッパとアメリカ合衆国の酸性雨に関する研究論文では，アメリカ合衆国の降水の酸性化が1956年から1976年まで北東の地域か

ら西の地域と南の地域まで広がり，さらに，北東の地域の酸性度が増加したことを示した（Likens and Butler, 1981）．

スペインのバスク地方での1986年の52回の降水イベントの降水の水質についての報告（Ezcurra *et al.*, 1988）では，気圧配置と大気中の降水への流入が，降水の水質に影響した．非常に酸性度が高い降水で， NO_3^- と SO_4^{2-} ， NH_4^+ の濃度は高かった．このことは，酸性化がフランスとスペインの北の南部にある工業地区の影響によるものと指摘できる．

2-5 日本の酸性雨と降水の性質

日本の酸性雨に関しては，降雨や霧雨による，目への刺激症状のような人体に対する害が，1973年に静岡県と山梨県で報告された（Schreurs *et al.*, 1995）．その報告は，日本での酸性雨研究を誘発した．

鹿角ら（1996）によると，山岳地域（八方尾根）におけるSPM中の SO_4^{2-} 濃度は春季～夏季に高くなる変化を示した．春季には黄砂の影響が見られ，調査地点近傍の土壌粒子の寄与は少なかった．大気降下物のpHは，長野市よりもわずかに低く，春季に高くなる傾向があった． nss-SO_4^{2-} の降下量は長野市の約2倍あり，また NO_3^- の降下量も多く，清浄地域と考えられる山岳地域にも多量の酸性物質の降下が認められた．

また，玉置・平木（1980）によると，神戸市において，雨水中の NO_3^- -N濃度は雨量の増加とともにすみやかに減少するが， NO_2^- -N濃度はほとんど減少しない．これに対し，大気中の粒子状 NO_3^- -N濃度は降雨により急激に減少するが， NO_2 濃度はほとんど減少しなかった．雨水中の NO_2^- は大気中の NO_x の取りこみにより新たに雨水中で生成されるのに対し，雨水中の NO_3^- は大気中の NO_2 ， HNO_3

ならびに粒子状 NO_3^- の取りこみ，および雨水中での酸化反応によってもたらされると考えた．

玉置ら（1985）によると，大気中の主な物質は，化石燃料の燃焼に伴い大気中に放出される硫黄酸化物と窒素酸化物（ NO_x ）と考えられているが，最近はとりわけ NO_x の役割が重要視されるようになってきた．また，雨水中の NO_3^- と NO_2^- 両イオンは大気質評価の有効な指標と成りうると考えられる．

2-6 長距離輸送と金属濃度比

大気汚染物質の長距離輸送の指標として，金属元素の濃度比が使われる．特に濃度比が気象条件によって強く影響されなかったので，PbとZn（Pb/Zn）の比は効果的であると思われる（日置ら，2009）．

PbとZn比の研究のいくつかの主な結果を，**表-2.4**（Senda *et al.*（2014b）より加筆して作成）で示す（Furuta *et al.*，2005；日置ら，2008，2009；丸本ら，2001；Mukai *et al.*，1990，1994；向井ら，1999；日本環境センター，1996；Okuda *et al.*，2004，2006；坂田・丸本，2004；島田ら，2008）

日置ら（2008）は，アジア大陸から長距離輸送の影響を受けてPb/Znの比が高くなる傾向があり，この比が長距離輸送（rain-out）と地域汚染（wash-out）による汚染のための効果的な指標であると報告した．

Okuda *et al.*（2006）は，微量金属濃度が長期の輸送による大気汚染のための効果的な指標であるかどうか調べるため，日本の最北であり，アジア大陸からは最東端である利尻島で濃度を測定した．PbとZnを測定した濃度比と，地域を海，日本，中国，シベリアの4つに分けて行ったバックトラジェクトリ分析法では，濃度比がそれ

らの起源となる地域によって異なることを示した。長距離輸送の影響は、同じ源で非常に相関している微量金属の比によって示されると考えられる。

表-2.4 降水とエアロゾルのPb/Zn比

	採取時期	試料採取場所		エアロゾルの場所		気団の通過した地域			出典	
		日本	中国	中国	日本	日本	中国と韓国	中国北部とロシア極東部		
エアロゾル	1974-1977	大阪府堺市	-	-	0.62	-	-	-	溝畑・真室, 1980	
	1995-2004	東京	-	-	0.28	-	-	-	Furuta <i>et al.</i> , 2005	
	2001-2003	北海道利尻島	-	-	-	0.7	2.8	2.6	Okuda <i>et al.</i> , 2006	
	2001-2003	-	北京	0.56	-	-	-	-	Okuda <i>et al.</i> , 2004	
	1985-1991	島根県隠岐島	-	-	-	0.5	1.0	0.6	Mukai <i>et al.</i> , 1990, 1994	
	1995-1996	国設大気環境測定所(16カ所)	-	-	0.34	-	-	-	日本環境衛生センター, 1996	
	1998-2000	島根県松江市	-	-	-	0.21	0.55	-	丸本ら, 2001	
	2007	愛媛県松山市 大阪府大阪市 茨城県つくば市	-	-	0.28 0.18 0.16	-	0.62 0.31 -	-	日置ら, 2009	
	PM2.5+PM10-2.5	2001-2002	京都府丹後半島	-	-	-	0.26	0.65	-	日置ら, 2008
	降水	1990-1992	雪 国定公園(24カ所)	-	-	-	0.36	0.7~1.32	-	向井ら, 1999
2000-2001		東京都狛江市	-	-	-	0.2~0.3	-	-	坂田・丸本, 2004	
2007-2008		福岡県福岡市	-	-	-	0.26	0.50	0.23	島田ら, 2008	

TSP: Total Suspended Particles

注: Senda *et al.* (2014b) より加筆して作成。

2-7 気象条件と降水中の成分

先行研究（Charron and Harrison¹, 2003; Hussein et al., 2004, 2006; Xia and Gao, 2011）によると，微量金属の濃度は風速と負の相関を示し，エアロゾル濃度と風速との相関関係と類似している．

Baron and Denning（1993）によると，ロッキー山脈国立公園にコロラドにおいて，東からの風では塩分・酸性度が高い降水になり，西からの風では塩分が低い水っぽい降水になり，風向きにより地域の汚染物質が降水に輸送される．

一般的に，先行先天气数が多いと，濃度は高くなる傾向がある（たとえば，Vautz et al., 2003）．

三宅（1939）によると，降水量が多いほど降水の成分濃度は低い傾向が見られる．降水による希釈効果と考えられる．つまり，溶質であるイオン成分が一定である場合，溶媒である水の量が多くなればなるほど濃度は薄くなる．

2-8 今後の課題

環境水の水質及び窒素循環の観点から，降水中の各イオン成分と微量金属の動態は地域の地理的条件・気象条件など様々な条件で異なることが明らかで，研究対象地域で以下のことを検討することが重要である．

大気汚染及び降水汚濁の特徴，その汚染源の起源，黄砂の降水への影響を解明するために，降水中の各イオン成分と微量金属を測定し，時間的変化を検討することは必要である．さらに，長距離輸送と地域汚染物質と土壌元素の影響を，PbとZn（Pb/Zn）の濃度比とバックトラジェクトリ分析法（独立行政法人 国立環境研究所 地球環境研究センター，2014）に基づいて検討する研究が望まれる．

3 日本の水域環境水中の窒素動態

健全な湖沼・河川環境という観点から、窒素の動態を研究した例は少なくない。そこでは、窒素負荷が富栄養化の原因物質として扱われることがほとんどである。一方、窒素（この場合、硝酸態窒素）は人間の健康に大きく関わる（例えば、Comly, 1945；林, 2004；中村, 1990；津金, 2004）。

ここでは、水域流域内の総窒素及び硝酸態窒素発生源や汚濁・輸送過程について、下記の7つに分けて既往研究の整理と今後の課題について述べる。3-1では”水域環境水の硝酸態窒素濃度と気温の関係”，3-2では“水域環境水の硝酸態窒素濃度に対する降水量及び流量の影響”，3-3では“水域環境水の硝酸態窒素濃度と農業活動”，3-4では“水域環境水の硝酸態窒素濃度とクロロフィルa濃度”，3-5では“水域環境水の硝酸態窒素濃度と流域の土地利用・地理的要因”，3-6では“琵琶湖・淀川流域の水域環境水及び水道水の水質”についてレビューし、3-7で今後の研究課題を提言する。

3-1 水域環境水の硝酸態窒素濃度と気温の関係

文献によると、水域環境水の硝酸態窒素濃度と気温の関係は、条件次第で様々な結果を示す。森林流域では、硝酸態窒素濃度は夏に高く冬に低い傾向を示している（国松・須戸, 1993；篠宮ら, 2006）。湖沼の例として、諏訪湖では硝酸態窒素が夏期の湖水中から検出されない（宮原, 2005）。

3-2 水域環境水の硝酸態窒素濃度に対する降水量及び流量の影響

山本ら（2006）によると，降水は河川の硝酸態窒素濃度を減少させる作用がある．

森山ら（2003）は，遠賀川流域における非特定汚染源からの栄養塩流出について，降水時に農耕地の土壌から硝酸態窒素が溶脱されて河川に流れ込む例を示している．

降水時において，降水量及び流量のピークと比して，河川中の硝酸態窒素濃度及び負荷量のピークは時間遅れがあるため，直接流出より，面源負荷として，森林帯の土壌水，地下水からの硝酸態窒素流出が示唆される（橘，1993；橘・那須，1977）．

3-3 水域環境水の硝酸態窒素濃度と農業活動

先行研究（広城ら，1992；金木ら，2003；周ら，2005）では，夏季に水域環境水の硝酸態窒素濃度が低いのは，水田の灌漑期にあたり，水田で硝酸態窒素分解（脱窒）が進むことを要因と挙げている．

また，広城ら（1992）の研究では，農耕地で使用された肥料の窒素が，流域内地下水の硝酸態窒素濃度を高くする．井上・小倉（2000）によると，流域内地下水の硝酸態窒素濃度が高くなる要因として，施肥・畜産廃棄物・生活排水を挙げている．山崎ら（2011）によると茶園の施肥により河川水の硝酸態窒素濃度が高くなる．

佐原・細見（2003）によれば，窒素を吸収した植物の刈り取り後の放置により，周辺環境へ栄養塩類が流出し，水生植物生育の水中のT-N， NO_3^- 濃度が高くなる．また，水生植物の成長期には，植物

の生長による体内への摂取（水中の窒素除去）により水生植物生育の水中のT-N, NO_3^- 濃度が低くなる。

3-4 水域環境水の硝酸態窒素濃度とクロロフィルa濃度・光合成

吉永ら（2004）によると，農業用調整池では，気温が高い夏場のクロロフィルが多い時期に，硝酸態窒素が減少し，一方，気温が低い冬場のクロロフィルが少ない時期に硝酸態窒素が増大する。天野・中西（2008）によれば，印旛沼において，冬季のT-N及び NO_3^- 濃度が高くなるのはクロロフィルa濃度が低いことが要因で，春季～秋季のT-N及び NO_3^- 濃度が低くなるのはクロロフィルa濃度が高いことが要因である。

河川流域の例として，大和川では，硝酸態窒素濃度の増減は，流量，水温双方に依存しないが，夏季に光合成により消費され濃度が低くなる（谷口ら，2004）。

3-5 水域環境水の硝酸態窒素濃度と流域の土地利用・地理的要因

古川・金木（2001）によると，上流に農地・住宅地，工場，大型店舗などからの排水により，唐川集落の地域用水のT-Nが年間を通して高い。中曾根ら（1998）によると，ため池においては，集水域に畑地・宅地の存在による生活廃水・施肥過多により窒素が増加し，集水域に林地，水田の存在があると窒素が減少する。

早瀬・瀧本（2013）によると，扇状地の地下水は河川水からの伏流水による希釈を受けるところでは硝酸態窒素濃度が低下する。

3-6 琵琶湖・淀川流域の水域環境水及び水道水の水質

中口ら（2005）によれば，淀川上流部の桂川は，京都市内の下水処理水流入や市街地を流下する鴨川の合流のため，比較的窒素及びリンに汚染されている．千田ら（2010）の調査でも，桂川の硝酸態窒素濃度が高いのは，下水処理場等流入水の影響が理由の一つと推測される．

小笹（2004）によれば，淀川について，昭和60年代に淀川水質保全（下水処理施設充実，産業排水及び生活排水対策）の取り組みがなされ，淀川の水質は近年かなり改善されている．しかし，新矢ら（2004）によると，淀川水系流域下水道等の整備と処理能力の向上により，淀川の水質はかなり改善され，BODやアンモニア態窒素は年々減少傾向にあるが，一方，硝化による硝酸態窒素濃度が増加する傾向にある．

淀川中の全窒素は，浄水場を経て，最終的にほとんどが硝酸態窒素の形態で水道水中に存在することになり，水道水には取水源とほぼ同じ濃度の硝酸態窒素が含まれる（千田，2013；大阪府，2011）．

3-7 今後の課題

ここまで述べたような先行研究について，水域環境水中の窒素（全窒素・硝酸態窒素）濃度の増加要因を表-2.5にまとめ，また，水域環境水中の窒素（全窒素・硝酸態窒素）濃度の減少要因と増減に関与しない要因を表-2.6にまとめた．表-2.5及び表-2.6で明らかになったことは，水域環境水中の窒素の増減の要因として，気温・降水量・流量・農業活動・クロロフィルa・光合成・土地利用・地理的要因など取り上げられるが，窒素濃度への影響は一様で

はないことである。

そこで、環境水の水質及び窒素循環の観点から、日本の河川水中の窒素動態に着目し、琵琶湖流域の水道水の硝酸態窒素濃度を河川水の濃度の代替として用いて、硝酸態窒素負荷量に注目し淀川流域の窒素移動の解析を行うことは重要である。また、流域の代表気温、降水量、流量と比較し、いかなる条件で、水道水中の硝酸態窒素濃度が上昇、または下降するか、そのメカニズムを明らかにすることが望まれる。

一方では、琵琶湖流域程度の流域面積をもつ集水域においては、気温や降水量が流域内で空間的に一定のはずがなく、流域内の硝酸態窒素量の積分値である河口近くの水中の窒素濃度に与える影響を検討するためには、地表・地下水の流れに沿った、気温・水量・水質の相互関係の詳細な解析を行う必要がある。

表-2.5 水域環境水中の窒素（全窒素・硝酸態窒素）濃度の増加要因

水域環境水					出典
森林流域 河川	湖沼水	地下水	河川水	その他の 水域環境水	
気温が高い					篠宮ら，2006 国松・須戸， 1993
	クロロフィルa濃度が低い				吉永ら，2004 天野・中西， 2008
	集水域に畑地・宅地の存在による生活排水，施肥過多				中曽根ら， 1998
		施肥，畜産廃棄物，生活排水			井上・小倉， 2000
		農耕地の肥料			広城ら，1992
			施肥		山崎ら，2011
			降水による土壌からの栄養塩流出		森山，2003
			降水時の河川増水後期に，面源負荷より流出		橋，1993 橋・那須， 1977
			上流の農地，住宅地，工場，大型店舗からの排水		古川・金木， 2001
			上流の下水処理場等の排水		中口ら，2005 千田ら，2010
			下水処理場等の硝化による硝酸態窒素の増加		新矢ら，2004
			冬季（有機物分解・硝化が遅く，光合成反応が不活発）		谷口ら， 2004
				植物の刈り取り後の放置により，周辺環境へ栄養塩類が流出	佐原・細見， 2003 周ら，2005

表-2.6 水域環境水中の窒素（全窒素・硝酸態窒素）濃度の減少要因と増減に関与しない要因

	水域環境水					出典
	森林流域 河川	湖沼水	地下水	河川水	その他の 水域環境水	
減少要因	気温が低い					篠宮ら，2006 国松・須戸，1993
		気温が高い				宮原，2005
		クロロフィルa濃度が高い				吉永ら，2004 天野・中西，2008
		集水域に林地，水田の存在				中曽根ら 1998
		水田の灌漑期（水田での脱窒）	水田の灌漑期（水田での脱窒）			広城ら，1992 金木ら，2003
			河川水からの伏流水による希釈			早瀬・瀧本，2013
				夏季（生物活性の高さによる有機物の分解・硝化の促進や，光合成による窒素の消費）		谷口ら，2004
				降水による希釈		山本，2006
				下水処理施設充実，産業排水及び生活排水対策）の取り組み		小笹，2004
					水生植物の成長期（植物の生長による体内への窒素摂取）	佐原・細見，2003 周ら，2005
増減に関与しない要因			流量，水温		谷口ら，2004	

4 海外の環境水と水道水 — ミャンマーの雨季のデルタ地帯の水環境 —

ここでは，環境水の水質及び窒素循環の観点から，雨季のミャンマーの南デルタ地帯の水環境に着目した．

下記の4つに分けて既往研究の整理と今後の課題について述べる．4-1では“海外の公衆衛生の観点からの水の安全”，4-2では“ミャンマーの公衆衛生と水環境”，4-3では“ミャンマーの雨季の公衆衛生と水環境”について整理し，それらを踏まえて，4-4では今後の研究課題を検討する．

4-1 海外の公衆衛生の観点からの水の安全

水は重要な資源であり，我々の生命活動で重要な役割を果たし，我々の生活にとって不可欠である．水質が悪いものは，人間の健康に対し大きな脅威をもたらし続ける．WHO（2012a）の2004年のデータによると，“下痢症だけで，全疾患の世界的な損失の，障害調整生存年（DALY: Disability Adjusted Life Years）の約4.1%を占めており，毎年，180万人の死亡の原因となる．その損失の約88%は，安全でない給水と貧しい公衆衛生と衛生に起因している．死亡の大部分は，発展途上国の子供達に集中している．”とされている．一般に，公衆衛生状況が飲料水と生活用水が汚染されている場合，ひどい健康被害が起こりうる．例えば， NO_3^- を含む地下水はメトヘモグロビン血症を引き起こす可能性がある（Comly, 1945；Ridder and Oehme, 1974）．また，マラリア，水系感染症，水系感染性疾患，消化器病，食中毒，腸チフス等が，汚染された水に起因して容易に起こり，さらに，水系感染の特徴は，発生が爆発的で，飲料水使用区域に一致し，男女・年齢を問わず感染者がみられるこ

とである（星ら，2012）。

4-2 ミャンマーの公衆衛生と水環境

ミャンマーにおいて，水の衛生設備及び公衆衛生に起因する死者数は，2004年では，5才未満の子供の100,000人当たり378人であった（WHO，2012b）。

ミャンマーの大部分の地域では，地下水・湖水・河川水が，飲料水・生活用水のために使用される。給水設備または下水道のような公衆衛生環境の状況はよくない。汚染水に起因する健康損害は社会問題であり，解決策が急がれる。

4-3 ミャンマーの雨季の公衆衛生と洪水・水環境

表-2.7（Senda *et al.*, 2014cより加筆）に要約したように，ミャンマーでは，消化器系疾患・食中毒・腸チフスを含む水系感染症が，乾季・暑季に比べ雨季（5月～10月）に起こる（安部，2012；赤石ら，2004，2005；Akaishi *et al.*, 2006；外務省，2013；高橋，2012）。また，赤石ら（2004）によると，大腸菌群とE. Coliが，ミャンマーでの調査地域のすべての水環境観測点で確認された。

ミャンマーでは，通常，洪水の恐れが，毎年3回（6月，8月，9月下旬～10月）ある。最も大きな危害は雨季の降雨のピークの8月に起こる。生命と資産の損失，重要な基盤への損害，経済的損失，湖・池・貯水池が汚染される時の水系感染性疾患の発生のような健康関連の問題が，洪水により発生する。5月中旬～10月（雨季）の間ではほぼ年間の全降水量となる。一般的に，その期間に洪水と地滑りが起こる。1910年～2000年の間，12回の大洪水が起こった。毎年200万人以上の人々が洪水危険にさらされる。しかし，毎年の川のよ

表-2.7 衛生的でない飲料水と生活用水に起因するミャンマーの病気

季節	季節性の疾患と症状	年間通して見られる疾患
暑季	-	下痢，マラリア，デング熱， 眼疾患，皮膚疾患
雨季	水系感染症（消化器系疾患・食中毒・腸チフスを含む），食中毒	
乾季	-	

（出典：安部，2012；赤石ら，2004，2005；Akaishi *et al.*，2006；外務省，2013；高橋，2012）注：Senda *et al.*（2014c）より加筆して作成。

うな洪水は，農場領域をきれいにして，地面に上流地域から運ばれる栄養分を補充することを助けるといふ，流域の自然現象と考えられている（Union of Myanmar，2009）。

4-4 今後の課題

ミャンマーの水質に関して，水環境の現在の状況を評価することは重要である。特に，雨季の病気の発生の時期であるため，その時期に着目することに意義がある。

土地利用（land cover）は，地域への負荷の指標と考えられている。物質がより高い位置から下の位置まで水で輸送されるため，標高は，物質移動または輸送可能性の指標と考えられている。そこで，直接取得できる地理的情報として土地利用と標高を選ぶことは有益である。

例えば，赤石ら（2004）の研究等の先行研究で，全大腸菌群につ

いてすでに調査・報告されているが、化学的な危険に関する情報は報告されていない。水質への化学成分の影響の観点から、水質を評価する指標として、電気伝導度（EC）と NO_3^- のような成分濃度を選ぶことは重要である。高いECは、例えば生活排水のような人為起源汚染物質の存在を示す。また、家畜の肥料と排泄物に含まれるアンモニアの酸化によって、 NO_3^- は発生する。地理的情報と水質の間で良い相関関係が得られるならば、それはミャンマーのデルタ地帯の広域を評価することがより容易になると思われる。広い地域での水質の変動傾向を理解することは、水資源の使用・管理・開発に役立つ。

“tube well water（菅井戸水）”，“dug well water（掘井戸水）”，“reservoir water（貯水池の水）”，“filtered water（水道水）”に着目し、WHO（1998）のガイドラインと比較して環境水の水質（化学的な危険）を調査し、土地利用及び標高と水質との関係を検討する必要がある。また、環境水のタイプをパイパートリリニアダイアグラムによって分類し、さらに水処置の推奨案を提案することが期待される。

5 飲料水の安全と塩素消毒

—有機物が含まれる水の窒素汚染と塩素消毒との関係—

飲料水の安全と塩素消毒に関する研究の観点から、ここでは有機物が含まれる水の窒素汚染と塩素消毒との関係についてレビューする。有機物が含まれる水として野菜ジュースに着目し、野菜の窒素についても言及する。

そこで下記の5つに分けて既往研究の整理と今後の課題について述べる。5-1では“窒素の毒性”，5-2では“飲料水における硝酸態

窒素”，5-3では“植物，特に野菜における硝酸態窒素”，5-4では“飲料水の消毒剤の次亜塩素酸ナトリウム”について整理し，それらを踏まえて，5-5で今後の研究課題を明らかにする．

5-1 窒素の毒性

Comly(1945)，Ridder and Oehme（1974），林（2004），中村（1990，1999）等によると，硝酸態窒素自体に毒性はないが，亜硝酸態窒素，もしくはアンモニア態窒素に還元されることにより，健康を害する可能性が指摘されている．ここでは，発ガン性とメトヘモグロビン血症について記述する．

1) 発ガン性

硝酸態窒素は，人では摂取された量の約65%が24時間以内に尿で体外に排泄されるが，体内で亜硝酸態窒素に還元され，IARC（国際ガン研究機関）（2014）により“発ガンリスクが2A”と評価されているニトロソアミンに変化する可能性がある．“発ガンリスクが2A”とは以下の通りである．動物実験では発ガン性があると断定できる証拠が十分あり，人での発ガン性のデータで発ガン性があると断定できる証拠は限られている．つまり，人に対しておそらく発ガン性がある（IARC（国際ガン研究機関），2014；石綿・谷村，1980；永田，2007；津金，2004）．

2) メトヘモグロビン血症

メトヘモグロビン血症は，亜硝酸イオンが消化管から吸収されて血液中に入ると，ヘモグロビンの2価鉄を3価鉄に酸化して，酸素運搬力がないメトヘモグロビンにするため，酸素欠乏になる症状である．メトヘモグロビン血症には，内因説と外因説がある．**表-2.8**に，メトヘモグロビン血症を引き起こす要因を整理する（石綿・谷村，1980；中村，1990，1999；宮崎，1977；L'hirondel J. and

L'hirondel J. L., 2006)

メトヘモグロビン血症の内因説は、原因物質は硝酸態窒素であり、還元反応は体内で行われるという説である。生後3ヶ月未満の乳児のメトヘモグロビン血症に関し、乳児の胃内はpHが高く（石綿・谷村，1980；中村，1990，1999；宮崎，1977；Winton et al., 1971），微生物により硝酸態窒素が亜硝酸態窒素に還元される可能性がある。

メトヘモグロビン血症の外因説は、原因物質は亜硝酸態窒素であり、還元反応は体外で行われるという説である。L'hirondel J. and L'hirondel J. L. (2006) は、“室温に放置せず冷蔵保存するという衛生上の基本的ルール（相磯，1976；Board，1991；森下・大森，1987；高橋，1990）”に従わないために一定量以上の亜硝酸態窒素が生成してしまった食品に起因するメトヘモグロビン血症の可能性を示唆している。つまり、彼らの考えでは、体外の食品にとって、“室温で放置するという劣悪な条件（相磯，1976；Board，1991；森下・大森，1987；大野ら，1995；高橋，1990）”下で、微生物によって、にんじんスープやほうれん草スープ等の食品中の亜硝酸態窒素が増加し、それが直接哺乳瓶から乳児の体内に入りメトヘモグロビン血症を引き起こす。L'hirondel J. and L'hirondel J. L. (2006) は、あわせて、下痢の合併症としてのメトヘモグロビン血症のメカニズムについて述べているが、外因説も含め、摂取される硝酸態窒素が原因ではないという点が要点である。

内因説が正しいとすると、メトヘモグロビン血症を発症させないためには、胃内（消化管内）の微生物の存在と、硝酸態窒素の摂取を防ぐ必要がある。一方、外因説が正しいなら、メトヘモグロビン血症を抑えるためには、硝酸態窒素ではなく亜硝酸態窒素の吸収を防ぐことが要件になる。現時点では、どちらの説が正しいかは不明であるが、大人の体内も含め、硝酸態窒素が体内で亜硝酸態窒素に

表-2.8 メトヘモグロビン血症を引き起こす要因

	原因物質	乳児	大人	出典
内 因 説	硝酸態窒素	<ul style="list-style-type: none"> ・ 体重当たりの水分摂取量が多い. ・ 血中に酸化されやすい胎児性ヘモグロビンが多い. ・ メトヘモグロビン還元酵素活性値が低値. ・ 胃のpHが大人より高い為、また消化管が短い為、ふつう下部腸管に棲息するはずの微生物が上部消化管である胃や十二指腸に侵入して増殖し、そこで硝酸イオンの還元が行われる. 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 消化器病 ・ 胃の塩酸欠如症 	石綿・谷村, 1980 中村, 1990, 1999 宮崎, 1977 Winton et al., 1971
外 因 説	亜硝酸態窒素	<ul style="list-style-type: none"> ・ 室温に放置せず冷蔵保存するという衛生上の基本的ルールに従わないために一定量以上の亜硝酸態窒素が生成してしまった食品に起因する. 	-	L'hirondel J. and L'hirondel J. L. 2006

変化する可能性がある以上、その両方の摂取量が規制されるべきである。

5-2 飲料水における硝酸態窒素

硝酸態窒素摂取源である飲料水については、リスクだけを考慮し、硝酸態窒素の低減策を講ずるのが自然である。そういう意味で、WHOは飲料水質ガイドライン (Speijers, 1998 ; WHO, 1998) を作っている。日本でもそれに基づき、硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素の水道水水質基準は10mg/L以下、亜硝酸態窒素は暫定監視項目指針

値を0.05mg/L以下と定めている（国包，2002）。また，水質汚濁に係る環境基準値として硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素の指針値は10mg/L以下とされている（環境庁水質保全局企画課地下水・地盤環境室，水質管理課，水質規制課，1990）。

5-3 植物，特に野菜における硝酸態窒素

主に硝酸態窒素の形で，植物は土壌中の窒素を吸収しアミノ酸を生成する。野菜の種類，収穫時期，生育条件などにより，硝酸態窒素の濃度は大きく異なる（寄藤ら，2005）。野菜においても，アミノ酸合成量が少なかったり，土壌からの吸収量が過剰であったりすると，硝酸態窒素の余剰が野菜中に蓄積されることになる（三浦，2005；孫・米山，1996；田中，1998）。

日本では野菜の硝酸塩の規制値はなく，一方，EUにおいては野菜の硝酸塩の基準値がある。そこで日本においても，野菜中の硝酸塩濃度を低減対策が検討されている（日高，1998；安田，2004；山本，2006）。

野菜に関しては，硝酸態窒素摂取のリスクを論ずるより，野菜自体のガン防止等の健康に関するベネフィットが大きいと考えられている。

5-4 飲料水の消毒剤の次亜塩素酸ナトリウム

飲料水の消毒剤の次亜塩素酸ナトリウムは，食品衛生法により合成殺菌料としても認められ，塩素消毒剤と主として使用されている（（社）日本水道協会，2008）。これは，広範囲の微小生物に対して破壊，殺菌作用力があり，ウイルス，無孢子細菌，抗酸性細菌，細菌孢子，糸状菌，藻類，原虫類に対し有効である（福崎，2005，

2006, 2007 ; 柴崎, 1983) .

次亜塩素酸ナトリウムによる水の消毒に関して, Rook (1972) は, オランダの水道源水のライン川水を塩素処理することでクロロホルムが生成することを初めて報告した. 日本でも, 東京都の水道水中からクロロホルムが検出されている (森田ら, 1974b) . また, 米国ニューオリンズ市での疫学調査から, トリハロメタンの発がん性が指摘された (Harris and Brecher, 1974) . これがきっかけとなり, 水道水の安全性が改めて注目され, その後世界各国で規制値が設けられた.

それを防ぐために, 最近ではオゾン処理などの高度浄水処理がなされ, 塩素消毒剤投入量は以前に比べ減少している. ただ, 塩素消毒剤やトリハロメタン等は, 加熱により除去できることは明らかにされており (五百井, 1991 ; 梶野, 1982 ; 鶴崎, 1998), 飲料水の安全性を高めるために, 塩素消毒剤は, 現状ではまだ不可欠なものである (林, 2004) .

なお, 塩素消毒剤によって硝酸態窒素は除去できず, 家庭等で行われる加熱による飲料水の消毒によっても, 水分が蒸発すると硝酸態窒素は濃縮されることになる.

5-5 今後の課題

飲料水中の窒素の毒性への次亜塩素酸ナトリウムの遊離型残留塩素の効果に関する知見はまだ十分ではないので, 次亜塩素酸ナトリウムの遊離型残留塩素を用いて, (i)有機物が含まれる水に遊離型残留塩素による殺菌作用が存在すると, 微生物による亜硝酸態窒素の発生が抑制できること, (ii)硝酸態窒素より有害なアンモニア態窒素及び亜硝酸態窒素を除去できることについて検討することが必要である.

そこで、以下の4つの検討を提示する。①有機物が含まれる水中の硝酸態窒素が、劣悪な環境下で亜硝酸態窒素に還元される過程を再現、②有機物が含まれる水中の硝酸態窒素の還元を抑制する方策を探り、抑制作用の定量的な評価の実施、③畑から野菜を収穫後の貯蔵状態が野菜中の亜硝酸態窒素、硝酸態窒素、及びアンモニア態窒素の生成に与える影響の検討、④遊離型残留塩素による亜硝酸態窒素及びアンモニア態窒素除去効果についての検討である。

6 総括と本論文の研究課題

降水から水域環境水・飲料水に至る水の安全に関する初歩的考察のうち、著者らが関わった“大気汚染物質と降水汚染”、“日本の水域環境水中の窒素動態”、“海外の環境水と水道水—ミャンマーの雨季のデルタ地帯の水環境—”、“飲料水の安全と塩素消毒—有機物が含まれる水の窒素汚染と塩素消毒との関係—”のテーマについて、既往の研究成果をふまえ総合的な考察を加えた。

環境水の水質及び窒素循環の観点から、今後検討すべき以下の4つの課題が挙げられる。

- 1) 降水中の各イオン成分と微量金属の動態は、地域の地理的条件・気象条件など様々な条件により大きく影響される。その動態のメカニズムを地域の地理的条件・気象条件と結び付けて、その詳細を把握することが要求される。
- 2) 流域の窒素動態のメカニズムは様々な要因に左右され多様である。このメカニズム解明のためには、水道水の硝酸態窒素を河川水のそのの代替として用いて、河川水の窒素動態を明らかにすることは意義がある。

- 3) ミャンマーの水域環境水の全大腸菌群についてすでに調査・報告されているが，水域環境水の化学的な危険に関する知見がほとんどない．同国の水資源の使用・管理・開発に資するためには，地理的情報と化学的な成分の水質変動傾向を把握することが重要である．
- 4) 飲料水中の窒素の毒性への次亜塩素酸ナトリウムの遊離型残留塩素の効果に関する知見はまだ十分ではない．飲料水の窒素汚染に起因する危険を防止する方法がより求められている．有機物が含まれる水に対し遊離型残留塩素を用いる方法があり，亜硝酸態窒素発生の抑制効果・アンモニア態及び亜硝酸態窒素除去の検討が必要である．

第3章

降水中の各イオン成分と微量金属の動態

1 研究の背景

近年、いろいろな環境問題が重要な世界的な社会問題となってきた。中国の猛烈な大気汚染は、越境大気汚染の増加と日本の酸性雨に関連した懸念を引き起こした。黄砂と大気汚染物質の組合せ、それらの変化と光化学汚染が観察された。したがって、環境に対する汚染物質の影響を明確にすることが重要である（日本学術会議 農学委員会 風送大気物質問題分科会，2010）。空気へ放出される人工汚染物質から生じる酸性雨は、近年、降水の水質に影響している。それは、世界的な環境破壊問題と考えられている（川村，1987）。 NO_3^- や SO_4^{2-} の酸性化物質は、化石燃料の燃焼によって生じる酸化窒素や硫黄酸化物から発生することが知られている。

ヨーロッパとアメリカ合衆国の酸性雨に関する研究論文では、アメリカ合衆国の降水の酸性化が1956年から1976年まで北東の地域から西の地域と南の地域まで広がり、さらに、北東の地域の酸性度が増加したことが示された（Likens and Butler, 1981）。

Ezcurra *et al.* (1988) は、スペインのバスク地方での、1986年の52回の降水イベントの降水の水質について報告し、気圧配置と大気の降水への流入が、降水の水質に影響することを示した。非常に酸性度が高い降水では、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ の濃度が高く、これにより、酸性化がフランスとスペインの北の南部にある工業地区によって非常に強く影響されると指摘した。

日本の酸性雨に関しては、降雨や霧雨による目の刺激症状のような人体に対する害が、1973年に静岡県と山梨県で報告された (Schreurs *et al.*, 1995) . この報告により、日本での酸性雨研究が盛んに行われるようになった.

降水汚染の原因は、それらの生成過程と形状によって、自然要因と人為的要因に区分できると考えられている. 約 $2.5\mu\text{m}$ より大きい直径のきめの粗い粒子は、主に土壌、海塩などに起因する. より小さな微粒子は、廃棄物焼却施設、排気ガスなどによって生成される (溝畑・真室, 1980) .

第2章の表-2.2 で示すように、降水の汚染過程は、汚染物質の輸送 (rain-out : 雲内洗浄) と地域汚染 (地域発生の汚染物質の蓄積や、wash-out (雲底下洗浄)) に分類される (日置ら, 2008 ; Lacaux *et al.*, 1992 ; 尾関ら, 2004 ; Vautz *et al.*, 1995) .

大気汚染物質の長距離輸送の指標として、金属元素の濃度比が使われる. 特に気象条件によって強く影響されないPbとZn (Pb/Zn) の比は効果的であると思われる (日置ら, 2009) .

日置ら (2008) は、Pb/Znの比がアジア大陸から長距離輸送の影響を受けて高くなる傾向があり、この比が長距離輸送 (rain-out) と地域汚染 (wash-out) による汚染のための効果的な指標であると報告した.

Okuda *et al.* (2006) は、微量金属濃度が長期の輸送による大気汚染のための効果的な指標であるかどうか調べるため、日本の最北であり、アジア大陸からは最東端である利尻島で濃度を測定した. 地域を海、日本、中国、シベリアの4つに分けて行ったバックトラジェクトリ (後方流跡線) 分析法では、Pb/Znの濃度比がそれらの起源となる地域によって異なることを示した. 長距離輸送の影響は、同じ源で相関が非常に強い微量金属の比によって示されることが考えられる.

Pb/Znの比の先行研究に関しては，第2章の表-2.4（Furuta *et al.*, 2005；日置ら，2008，2009；丸本ら，2001；Mukai *et al.*, 1990，1994；向井ら，1999；日本環境センター，1996；Okuda *et al.*, 2004，2006；坂田・丸本，2004；島田ら，2008）で示した．


2 研究の目的

この章では，環境水の水質及び窒素循環の観点から，降水中の各イオン成分と微量金属の動態に着目し，以下を検討する．

大気汚染及び降水汚染の特徴，その汚染源の起源，黄砂の降水への影響を解明するために，津市の三重大学において降水中の各イオン成分と微量金属を測定し，時間的变化を検討した．さらに，長距離輸送と地域汚染物質と土壌元素の影響を，PbとZn（Pb/Zn）の濃度比とバックトラジェクトリ（後方流跡線）ソフトを用いた分析法（独立行政法人 国立環境研究所 地球環境研究センター，2014）に基づいて検討した．

3 研究方法

3-1 研究対象地域

三重県の津市（-3.1）は，東に伊勢湾，西に布引山地，南北には市街化区域によって囲まれている．四日市市と鈴鹿市にある工業地帯が津市の北側に位置する．津市北部から伊勢湾の向こう岸の東側まで，名古屋市，豊田市，豊田市，豊橋市などに工業地帯がある．その工業地帯には，鉄鋼業の工場（一般社団法人日本鉄鋼連盟

鉄鋼統計専門委員会，2013），自動車工場（一般社団法人日本自動車工業会，2013），火力発電所（中部電力株式会社，2013），石油コンビナート（石油化学工業協会，2014），廃棄物焼却施設（愛知県，2009；京都府，2012；三重県，2007；奈良県，2013；清掃工場検索地図，2014；滋賀県，2011），空港があり，これらは人為的汚染源と見なされる位置を **図-3.1** に示す．

観測ポイントの三重大学は津市の海岸部に位置し，東に伊勢湾が，西に国道23号線と伊勢自動車道（高速道路）が大学と山の間にある．それらの地方で発生する化学物質は，降水の中に含まれると考えられる．

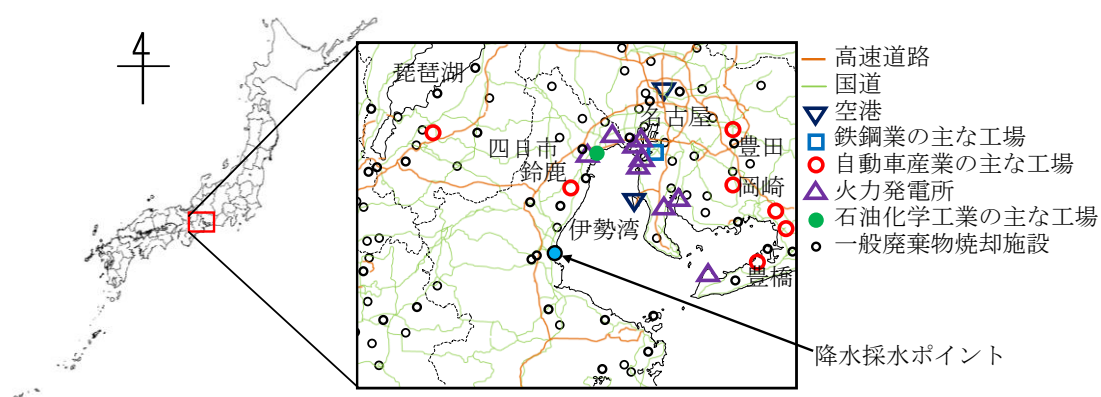


図-3.1 降水の採水ポイントと主な人為的汚染源

出典：一般社団法人日本鉄鋼連盟鉄鋼統計専門委員会，2013；一般社団法人日本自動車工業会，2013；中部電力株式会社，2013；石油化学工業協会，2014；愛知県，2009；京都府，2012；三重県，2007；奈良県，2013；清掃工場検索地図，2014；滋賀県，2011．

3-2 試料採取方法と分析手法

予備実験として2010年8月～2011年1月の期間に14回の降水イベントで降水を採取した。本論文では2011年8月～2012年12月の期間に31回の降水イベントで採取した降水について述べる。三重大学（**図-3.1**）の屋上で、採取容器はじょうごとポリエチレン袋を用い、一般財団法人 日本環境衛生センター アジア大気汚染研究センター（2014）の方法に従い、容器のまわりに垂直に30度以内に障害物がない状態で設置した。

採取した降水は、できるだけ速やかにpHをpH計（東亜DKK株式会社製：HM-21P）で測定し、その他の計測まで冷蔵庫に保存した。

各成分イオンの F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} の濃度は、イオンクロマトグラフィー（島津製作所製：Prominence HIC-SP/NS）を使用して分析した。陰イオン分析のカラムはShim-Pack IC-SA2を、陽イオンの分析はノンサプレッサ方式を使用して、カラムはShim-Pack IC-C4を使用した。カラム・分析条件は**表-3.1**の通りである。

微量金属のAl, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Znの濃度は、ICP発光分析装置（ICP-OES：inductively coupled plasma

表-3.1 イオンクロマトグラフィーの分析条件

	カラム	移動相	温度	流量
陰イオン分析 (サプレッサ方式)	Shim-Pack IC-SA2	12mM $NaHCO_3$ 0.6mM $NaCO_3$	30℃	1mL/min
陽イオン分析 (ノンサプレッサ方式)	Shim-Pack IC-C4	2.5mM $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$	30℃	1mL/min

optical emission spectrometer, エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社（現：株式会社日立ハイテクサイエンス）製：SPS5510 CCD Simultaneous ICP-OES）を使って分析した。

HCO_3^- 濃度は、自動ビュレットを用いて0.01M硫酸で滴定したMアルカリ度より計算して求めた。

SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} については、“ Na^+ がすべて海塩起源であり、構成元素の濃度比は海・大気（雲）・降水の過程の中で変わらない”と仮定し、気象庁「海洋観測指針（1999）」の以下の式（3.1）、（3.2）により、海起源（sea salt：ss-）と非海起源（non-sea salt：nss-）に分けて検討した。

$$[\text{nss-SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}\text{濃度}] - 0.251 \times [\text{Na}^+\text{濃度}] \quad (3.1)$$

$$[\text{nss-Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}\text{濃度}] - 0.038 \times [\text{Na}^+\text{濃度}] \quad (3.2)$$

Cl^- ではなく、 Na^+ を海塩起源の指標としたのは、“ Cl^- の主な起源は、海塩だけでなく、人為起源の汚染（産業廃棄物焼却施設や都市廃棄物焼却施設、他の要因）もある（松本ら，2006）”からである。

降水量，風向，風力の気象データは，気象庁の津地方気象台のAMeDASのデータを用いた。

バックトラジェクトリ分析法に関しては，独立行政法人 国立環境研究所 地球環境研究センター（2014）のトラジェクトリ（流跡線）解析ソフト METEX (Meteorological Data Explorer)により，大気の塊を質点とみなして，その移動軌跡（流跡線，トラジェクトリ）を，気象庁のGPVデータから求めた。起点は三重大学，モデルは等温位法，高度は500m，トラジェクトリの長さは降水開始時間から120時間分まで遡ったものである。このトラジェクトリ分析は，例えば，日置ら（2008）の研究で使われている。

4 結果及び考察

4-1では，降水の試料のイオンバランスについて述べる．4-2では，2001年8月31日～2012年12月14日まで得られた降水イベントごとに全量採取した降水（以下“降水イベントごとの降水”）の結果を示す．ここでは，各々の降水イベントの平均値と全体的な特徴を説明する．4-3では，4-2の降水の結果は平均化されているので，降水の性質を把握するためには，それよりも採取単位期間が短い（1～数時間ごと）分画採取の降水（以下“分画採取の降水”）の結果について述べる．4-4では，1時間ごとに分画採取した降水イベントの事例について述べる．1時間ごとの降水採取が成功したのはこの1降水イベントのみである．本研究では多くの項目の濃度計測するため，降水イベントごとの平均値と全体的な特徴を確かめることを優先した．より様々なデータを集めることは今後の課題である．4-5では降水量の濃度への影響，4-6では風速の濃度への影響，4-7では風向の濃度への影響について議論する．4-8では，気象条件の総合的な濃度への影響を主成分分析法を用いて論じる．4-9では，Pb濃度と酸性雨に関与するイオン濃度との相関関係を述べる．4-10では，Pb/Zn比について検討する．

4-1 イオンバランス

図-3.2に，2011年8月31日から2012年12月14日の間の降水イベントの，採取した降水のすべての試料（ $n=68$ ）のイオンバランスを示す．陰イオンと陽イオンの相関係数は0.989（ $p < 0.01$ ）で，イオンバランスがとれている．

図-3.3に，採取した降水の全ての試料のイオンバランス $R1$ の値を示す． $R1$ は，以下の方程式（3.3）により算出した．

$$R1=100\times(C-A)/(C+A) \quad (3.3)$$

Aは陰イオンの当量濃度の総量 ($\mu\text{eq/L}$), Cは陽イオンの当量濃度の総量($\mu\text{eq/L}$)を表す. 図-3.3の中の赤い破線は, R1の許容範囲を示す. 測定値はほとんど許容範囲内であった. 許容範囲外の値も参考値として以下の分析に用いた.

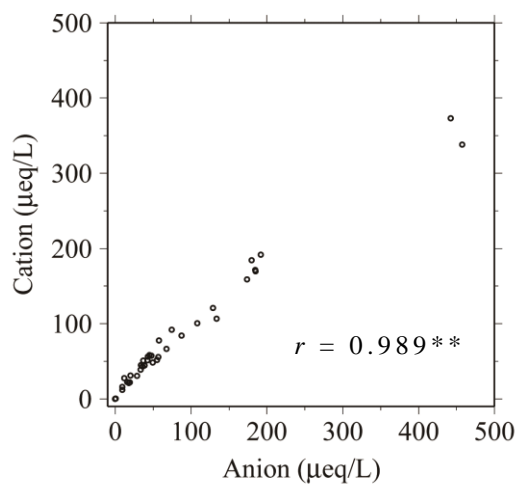


図-3.2 全試料のイオンバランス. 2011年8月31日から2012年12月14日の期間に, 津市で採取した降水のすべての試料のイオンバランス.
** $p < 0.01$, $n = 68$.

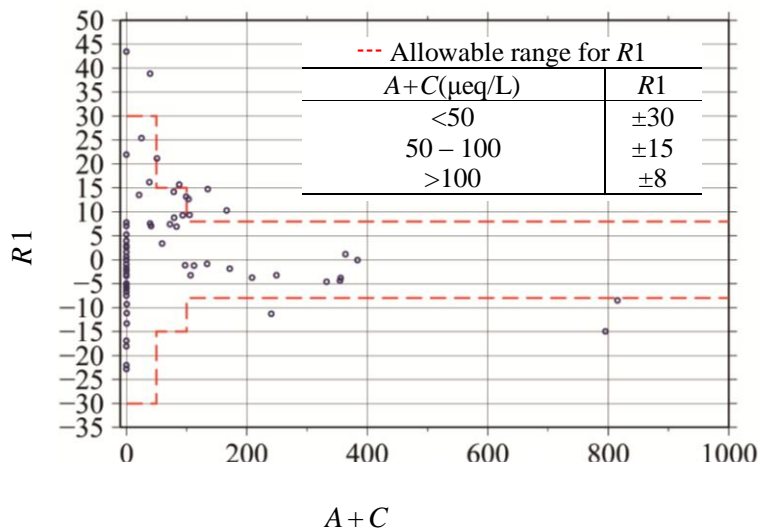


図-3.3 “全陰イオンと全陽イオンの総量”と“R1”の関係．
 (2011年8月31日から2012年12月14日の期間に，津市で採取した降水のすべての試料 (n=68)．赤い破線はR1の許容範囲．

4-2 降水イベントごとの降水

表-3.2に，試料No.と降水イベントの採取日時・降水のタイプを示す．表-3.3には，2011年8月31日から2012年12月14日までの，降水イベント（試料No.M1～No.M31）ごとの陰イオン及び陽イオン，微量元素の各成分濃度，風速・風向の測定値，最大値，最小値，平均値を示す．各成分濃度は，各々の降水イベントごとの平均値である．風速と方向は，採取した時間の平均値である．

濃度とpHのデータは降水量で重み付けした加重平均値で，それぞれ以下の式(3.4)，(3.5)により求めた．

$$\text{各成分濃度の加重平均値} = \frac{\sum(C_i \times Q_i)}{\sum Q_i} \dots \dots \dots (3.4)$$

$$\text{pHの加重平均値} = -\log \frac{\sum(10^{-\text{pH}_i} \times Q_i)}{\sum Q_i} \dots \dots \dots (3.5)$$

C_i は採取した試料の各成分濃度， pH_i は採取した試料のpH， Q_i は採取した時間の降水量を示す。

表-3.2，**表-3.3**において，+が付いたNo.3，4，5，6，7，10，11，14，15，19，24，26，27，30は，分画採取した試料である。

津市の降水のpHは5.0であった。環境省の平成23年度pH年平均値データ（2011）によると，2011年4月から2012年3月への日本国内の平均値は4.8であり，津市の値と有意差（ $p < 0.01$ ）が認められなかった。

さらに，津市の降水中のnss-SO₄²⁻，ss-SO₄²⁻，NO₃⁻，Cl⁻，NH₄⁺，Na⁺，K⁺，Mg²⁺，nss-Ca²⁺，ss-Ca²⁺の濃度も，日本国内の平均値と有意差がなかった（ $p < 0.01$ ）

NO₃⁻及びNO₂⁻の濃度が最も高かったのは，2011年9月5日のM9の降水であった。nss-SO₄²⁻，F⁻，NH₄⁺，nss-Ca²⁺，Ba，Cu，Pb，Znの濃度が最も高かったのは，2012年5月29日のM23の降水であった。

Cl⁻，ss-SO₄²⁻，Na⁺，Mg²⁺，ss-Ca²⁺の濃度が最も高かったのは，2012年台風4号（Typhoon Guchol）の時のM25の降水であった。

表-3.2 試料No. と降水イベントの採取日時及び降水のタイプ.

Sample No.	採取した期間		採取した時間 (hh:mm)	降水のタイプ (要因) *
	開始日時 yyyy/mm/dd hh:mm JST	終了日時 yyyy/mm/dd hh:mm JST		
M1	2011/08/31 23:00	2011/09/01 03:00	4:00	霧雨 (低気圧)
M2	2011/09/02 10:00	2011/09/02 20:00	10:00	暴風雨 (Typhoon Talas (2011年台風12号))
+M3	2011/09/16 12:00	2011/09/17 10:00	22:00	暴風雨 (Typhoon Roke (1115))
+M4	2011/09/19 17:00	2011/09/20 15:00	22:00	暴風雨 (Typhoon Roke (1115))
+M5	2011/10/05 11:00	2011/10/05 23:00	12:00	霧雨 (気団と気圧の谷)
+M6	2011/10/14 14:00	2011/10/15 24:00	34:00	霧雨 (前線と気圧の谷)
+M7	2011/10/21 20:00	2011/10/22 19:00	23:00	霧雨 (低気圧と気圧の谷)
M8	2011/10/30 14:00	2011/10/31 03:00	13:00	小雨 (低気圧)
M9	2011/11/05 19:00	2011/11/06 06:00	11:00	小雨 (低気圧)
+M10	2011/11/11 07:00	2011/11/11 14:00	7:00	小雨 (前線と気圧の谷)
+M11	2011/11/19 03:00	2011/11/19 17:00	14:00	雨 (前線と気圧の谷)
M12	2011/12/02 03:00	2011/12/02 08:00	5:00	小雨 (低気圧と気圧の谷)
M13	2011/12/03 03:00	2011/12/03 09:00	6:00	小雨 (低気圧と気圧の谷)
+M14	2012/01/19 14:00	2012/01/21 22:00	56:00	雨 (気圧の谷)
+M15	2012/04/11 08:30	2012/04/11 16:30	8:00	小雨 (低気圧)
M16	2012/04/13 17:45	2012/04/13 22:30	4:45	小雨 (低気圧)
M17	2012/04/20 09:30	2012/04/20 13:00	3:30	小雨 (低気圧)
M18	2012/04/21 23:00	2012/04/22 03:00	4:00	小雨 (低気圧)
+M19	2012/04/22 10:00	2012/04/23 11:30	25:30	雨 (低気圧)
M20	2012/04/26 09:00	2012/04/26 14:30	5:30	小雨 (低気圧)
M21	2012/05/15 08:30	2012/05/15 16:30	8:00	霧雨 (低気圧)
M22	2012/05/28 16:30	2012/05/28 17:00	0:30	雷雨 (寒気団)
M23	2012/05/29 13:00	2012/05/29 18:00	5:00	雷雨 (寒気団)
+M24	2012/06/08 18:00	2012/06/09 04:00	10:00	霧雨 (春の季節の前線前線)
M25	2012/06/19 08:00	2012/06/19 14:00	6:00	暴風雨 (Typhoon Guchol (2012年台風4号))
+M26	2012/06/21 12:00	2012/06/21 16:00	4:00	小雨 (春の季節の前線)
+M27	2012/09/18 10:00	2012/09/18 17:00	7:00	暴風雨 (Typhoon Bolaven (2012年台風15号))
M28	2012/10/18 12:00	2012/10/18 18:00	6:00	小雨 (前線)
M29	2012/10/23 10:00	2012/10/23 12:00	2:00	小雨 (前線)
+M30	2012/11/17 13:00	2012/11/17 19:00	6:00	雨 (低気圧と気圧の谷)
M31	2012/12/14 22:00	2012/12/15 12:00	14:00	小雨 (低気圧と気圧の谷)

+分画採取した降水

*気象庁 : AMeDAS

表-3.3 降水イベントごとの計測結果の概要

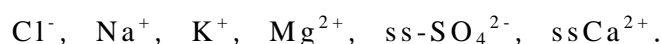
sample No.	P. ¹⁾ (mm)		pH	Anions (mg/L)							Cations (mg/L)						Trace metals (µg/L)										Wind				
				nss-SO ₄ ²⁻	ss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	F ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	HCO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	nss-Ca ²⁺	ss-Ca ²⁺	Al	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Li	V. ³⁾ (m/s)	D. ⁴⁾	
M1	4.5	5.3	0.35	0.68	0.10	5.66	*	*	*	0.13	0.13	2.73	0.14	0.31	0.12	0.10	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	1.00	*	9.6	ESE	
M2	25.5	5.3	0.48	1.62	0.12	14.00	*	*	0.02	0.13	0.10	6.44	0.24	0.72	0.10	0.24	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	1.97	19.2	E		
M3	50.0	5.4	0.13	0.38	0.04	3.07	*	*	*	0.13	0.06	1.52	0.06	0.16	0.03	0.06	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	9.0	ESE		
M4	119.0	5.3	0.14	0.16	0.11	1.28	*	*	*	0.13	0.08	0.64	0.03	0.06	0.04	0.02	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	2.5	NNW		
M5	21.0	4.6	0.51	0.03	0.89	0.15	*	*	*	0.13	0.18	0.10	0.02	*	0.04	*	2.68	*	*	*	*	3.79	*	*	*	1.24	0.07	2.0	N		
M6	59.0	4.7	0.76	0.20	0.79	1.49	*	*	*	0.17	0.21	0.80	0.08	0.08	0.09	0.03	2.67	*	*	*	*	0.82	*	*	*	2.27	*	4.3	SE		
M7	38.0	4.9	0.29	0.23	0.71	1.82	*	*	*	0.14	0.21	0.91	0.05	0.09	0.03	0.03	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	3.2	NNW		
M8	16.0	4.5	0.60	0.04	1.28	0.23	*	*	*	0.13	0.19	0.15	0.03	*	0.03	0.01	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	1.8	NW		
M9	5.5	4.1	2.46	0.12	5.69	1.35	0.02	0.26	*	0.13	1.33	0.48	0.07	0.08	0.12	0.02	13.48	*	*	*	*	20.23	*	*	*	8.28	*	1.2	WNW		
M10	10.5	4.4	1.98	0.43	2.27	6.50	0.01	*	*	0.13	0.79	1.72	0.17	0.34	0.24	0.07	8.57	*	*	*	*	10.53	*	*	*	5.36	*	5.8	E		
M11	35.5	5.5	0.38	0.02	0.40	0.23	*	0.02	*	0.13	0.28	0.08	0.04	0.01	0.06	*	*	*	*	*	0.39	*	*	*	*	0.62	*	1.7	W		
M12	7.5	4.8	0.79	0.02	0.66	0.15	*	*	*	0.13	0.28	0.07	0.03	0.02	0.14	*	7.94	*	*	*	*	10.06	0.36	*	*	5.34	*	2.2	W		
M13	17.5	4.7	0.82	0.09	0.51	1.37	*	*	*	0.13	0.37	0.37	0.04	0.06	0.05	0.01	0.57	*	*	*	*	5.97	*	*	*	6.87	*	2.5	WSW		
M14	36.5	5.1	0.72	0.03	0.71	0.28	*	*	*	0.13	0.27	0.12	0.07	0.02	0.07	*	6.03	*	*	*	*	9.58	0.08	*	*	5.56	*	2.0	NW		
M15	12.5	-	1.14	0.37	1.21	2.60	*	*	*	-	0.34	1.49	0.17	0.16	0.34	0.06	19.49	1.23	1.26	1.57	2.69	23.10	3.72	2.27	0.79	20.12	*	2.6	N		
M16	0.5	-	3.95	0.26	4.21	1.61	0.02	*	*	-	1.25	1.02	0.36	0.17	*	*	61.20	3.28	1.29	1.76	4.54	51.85	14.14	4.32	1.98	27.31	*	3.0	W		
M17	2.0	-	1.56	0.34	3.39	2.17	0.01	*	*	-	0.31	1.34	0.08	0.15	*	*	13.99	0.82	1.25	1.51	2.27	34.75	2.11	2.24	3.13	8.79	*	2.4	E		
M18	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	74.33	1.68	1.38	1.62	7.26	71.95	6.51	3.02	7.30	29.03	*	11.4	ESE		
M19	56.5	-	0.78	0.75	0.48	6.05	*	*	*	-	0.33	3.00	0.15	0.36	0.15	0.11	0.87	0.70	1.26	1.38	0.89	14.98	0.13	1.61	1.25	9.19	*	9.6	E		
M20	4.5	-	3.92	0.85	1.35	6.73	0.01	*	*	-	1.10	3.38	0.23	0.44	0.29	0.13	18.99	1.10	1.42	1.51	1.99	26.10	4.66	1.62	2.96	20.28	*	7.3	ESE		
M21	3.0	-	1.36	0.19	1.25	1.44	*	*	*	-	0.17	0.76	0.05	0.08	0.24	0.03	3.23	0.46	1.24	1.41	1.51	18.86	0.18	2.42	0.56	8.14	*	5	ESE		
M22	0.0	-	1.88	0.07	1.40	0.45	0.01	*	*	-	0.52	0.29	0.05	*	0.32	0.01	44.19	1.40	1.27	1.50	12.48	46.10	4.19	3.00	3.39	16.94	*	4.8	ENE		
M23	7.5	-	9.86	0.08	5.26	0.51	0.05	*	*	-	2.36	0.31	0.19	0.09	0.97	0.01	69.83	5.15	1.49	1.72	23.87	69.64	8.16	2.36	10.93	42.52	*	2.6	SE		
M24	45.5	-	0.22	0.17	0.14	1.25	*	*	*	-	0.08	0.68	0.07	0.06	0.15	0.02	*	0.89	1.21	1.30	0.76	11.49	*	1.56	3.10	4.21	*	7.2	E		
M25	5.0	-	1.03	2.32	0.36	19.89	*	*	*	-	0.05	9.25	0.34	1.08	0.50	0.35	8.62	0.32	1.27	1.31	3.54	13.14	0.14	2.22	2.90	8.77	*	10.2	ESE		
M26	10.0	-	0.40	0.02	0.47	0.14	*	*	*	-	0.09	0.08	0.01	*	*	*	*	1.06	1.22	1.40	0.80	11.85	*	1.46	0.66	6.42	*	1.5	WSW		
M27	67.0	5.9	0.27	0.34	0.84	1.97	0.01	*	*	*	0.43	1.34	0.06	0.17	0.04	0.01	4.63	3.30	4.38	4.19	3.47	9.39	2.37	*	1.84	8.61	*	5.3	ESE		
M28	6.0	5.9	0.19	0.10	0.50	0.73	*	*	*	0.01	0.14	0.40	0.09	*	0.62	0.02	2.71	4.35	3.01	2.77	2.92	7.48	0.91	*	2.69	8.93	*	3.8	NW		
M29	1.0	6.2	0.26	0.02	0.28	0.12	*	*	*	0.01	0.17	0.08	0.04	*	0.84	*	5.23	4.33	2.98	2.96	1.93	7.62	1.52	*	1.65	14.15	*	4.9	WNW		
M30	12.5	5.3	0.07	0.02	0.19	0.11	*	*	*	0.01	0.10	0.08	0.01	*	*	*	7.90	1.15	3.00	3.20	2.59	7.78	1.26	*	1.01	7.95	*	3.6	WNW		
M31	5.0	5.5	1.76	0.13	2.81	0.88	0.01	*	*	*	0.81	0.52	0.04	*	*	*	17.63	1.83	3.22	3.10	4.23	18.90	1.67	*	2.19	25.00	*	1.7	NW		
Min.	0.0	4.1	0.07	0.02	0.04	0.11	0.01	0.02	0.01	0.05	0.07	0.01	0.01	0.03	0.01	0.57	0.32	1.21	1.30	0.76	0.39	0.08	1.46	0.56	0.62	0.07					
Max.	119.0	6.2	9.86	2.32	5.69	19.89	0.05	0.26	0.17	2.36	9.25	0.36	1.08	0.97	0.35	74.33	5.15	4.38	4.19	23.87	71.95	14.14	4.32	10.93	42.52	1.97					
WA ⁴⁾	5.0	0.61	0.31	0.63	2.47	0.01			0.13	0.25	1.22	0.07	0.16	0.10	0.05	6.86	1.80	2.31	2.34	2.76	10.48	1.56	1.75	2.19	6.80	1.11					
Japan ⁵⁾	4.8	1.10	0.50	0.78	3.61					0.23	2.00	0.10	0.25	0.10	0.08																

¹⁾ P.: 降水量; ²⁾ V.: 風速; ³⁾ D.: 風向 (N: 北; E: 東; S: 南; W: 西); ⁴⁾ WA: 加重平均; ⁵⁾ 環境省 (2011); * 検出限界未満; - 欠測値; + 表-3.1と同じ; pHを除いた赤い太字: Max; pHの赤い太字: Min. と Max.

4-2-1 “降水イベントごとの降水”のイオン濃度・微量金属濃度の関係

表-3.4に、降水イベントごとの降水（試料No. M1～No. M31）のイオン濃度や微量金属濃度の相関マトリクス（ $n=31$ ）を示す。イオンと微量金属を、それらの主な起源の観点から得られた相関係数により以下の3つのグループに分類した。

i) SSIグループ (Sea Salt Ion Group) : 主な起源が海塩であるイオンのグループ。



ii) ASIグループ (Anthropogenic Pollution and Soil Ion Group) : 主な起源が人為汚染及び土壌であるイオンのグループ。F⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, nss-SO₄²⁻, nss-Ca²⁺。

iii) ASMグループ (Anthropogenic Pollution and Soil Trace Metal Group) : 主な起源が人為汚染及び土壌である微量金属のグループ。Al, Fe, Mn, Pb, Zn。

上記の分類の根拠を以下に説明する。

31の試料中18の試料に関しては、Cl⁻/Na⁺のモル比が海水中の値(1.18) (気象庁, 1978) より高かった。つまり、nss-Cl⁻のわずかな存在が示されたが、Cl⁻, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, ss-SO₄²⁻, ssCa²⁺のそれぞれの相互の関係は強い正の相関関係を示した ($r = 0.683 \sim 1.000$, $p < 0.01$)。それらのイオンの主な起源は海塩と考えられており、従ってそれらのイオンはSSIグループと分類される。

F⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, nss-SO₄²⁻の相互の関係は強い正の相関関係を示した ($r = 0.761 \sim 0.950$, $p < 0.01$)。また、Al, Fe, Mn, Pb, Znの相互の関係も強い正の相関関係を示した ($r = 0.607 \sim 0.957$, $p < 0.01$)。

表-3.4 降水イベントごとの降水（試料No. M1~No. M31）のイオン濃度や微量元素濃度の相関マトリクス（ $n=31$ ）。

主な起源	グループ	Elements	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	ss-SO ₄ ²⁻	ss-Ca ²⁺	F ⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	nss-SO ₄ ²⁻	nss-Ca ²⁺	Al	Fe	Mn	Pb	Zn			
海塩	SSIグループ ¹⁾	イオン	Cl ⁻	1																	
			Na ⁺	0.990**	1																
			K ⁺	0.714**	0.722**	1															
			Mg ²⁺	0.991**	0.988**	0.768**	1														
			ss-SO ₄ ²⁻	0.990**	1.000**	0.722**	0.989**	1													
			ss-Ca ²⁺	0.985**	0.985**	0.683**	0.973**	0.984**	1												
人為汚染源, 土壌	ASIグループ ²⁾	イオン	F ⁻	-0.102	-0.102	0.343	-0.031	-0.101	-0.142	1											
			NO ₃ ⁻	-0.149	-0.157	0.292	-0.093	-0.156	-0.209	0.851**	1										
			NH ₄ ⁺	-0.097	-0.107	0.391*	-0.024	-0.106	-0.127	0.950**	0.860**	1									
			nss-SO ₄ ²⁻	-0.010	-0.009	0.455*	0.063	-0.008	-0.023	0.937**	0.761**	0.938**	1								
			nss-Ca ²⁺	0.141	0.136	0.296	0.155	0.135	0.185	0.430*	0.194	0.396*	0.515**	1							
	ASMグループ ³⁾	微量元素	Al	-0.155	-0.141	0.278	-0.099	-0.141	-0.167	0.649**	0.501**	0.586**	0.637**	0.259	1						
			Fe	-0.149	-0.128	0.244	-0.087	-0.128	-0.165	0.653**	0.537**	0.576**	0.647**	0.278	0.957**	1					
			Mn	-0.138	-0.100	0.473**	-0.054	-0.099	-0.165	0.611**	0.497**	0.591**	0.619**	0.198	0.874**	0.814**	1				
			Pb	-0.046	-0.019	0.191	0.000	-0.019	-0.038	0.661**	0.361*	0.525**	0.661**	0.535**	0.791**	0.837**	0.607**	1			
			Zn	-0.134	-0.108	0.311	-0.073	-0.108	-0.135	0.702**	0.541**	0.689**	0.730**	0.460**	0.876**	0.883**	0.812**	0.821**	1		

太字: $r > 0.5$; * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$; ¹⁾SSIグループ, 主な起源が海塩のイオン; ²⁾ASIグループ: 主な起源が人為汚染物質や土壌のイオン; ³⁾ASMグループ: 主な起源が人為汚染物質や土壌の微量元素.

NH_4^+ は人為汚染に関係していると報告されている (Tang *et al.*, 2005 ; 全国環境研協議会酸性雨調査研究部会, 2005) . NH_4^+ と高い正の相関関係を示したイオンと微量元素は, F^- , NO_3^- , nss-SO_4^{2-} , Al, Fe, Mn, Pb, Znであった ($r = 0.525 \sim 0.950$, $p < 0.01$) . それらの起源は人為起源の汚染物質とみなされる.

F^- の濃度は中国で高く, F^- は黄砂に関係があると報告されている (井上ら, 1995, 1998b) . F^- と高い正の相関関係を示したイオンと微量元素は, NO_3^- , NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} , Al, Fe, Mn, Pb, Znであった ($r = 0.611 \sim 0.950$, $p < 0.01$) . 黄砂が観察されたとき, nss-Ca^{2+} が雨水に多く含まれており, また, nss-Ca^{2+} は nss-SO_4^{2-} とPbと高い正の相関関係を示した ($r = 0.515, 0.535$, $p < 0.01$) . 黄砂は土壌と人為起源の汚染物質を含むとされている (井上ら, 1998a ; 川村・原, 2006) .

上記の議論から, F^- , NO_3^- , NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} , nss-Ca^{2+} , Al, Fe, Mn, Pb, Znの主な起源は, 人為起源の汚染物質と土壌と考えられる. 化学的な形態を考慮して, F^- , NO_3^- , NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} , nss-Ca^{2+} のイオンはASIグループと分類し, Al, Fe, Mn, Pb, Znの微量元素はASMグループと分類した.

4-2-2 “降水イベントごとの降水”のイオン濃度・微量元素濃度と気象条件の関係

表-3.5に, 降水イベントごとの降水 (試料No. M1~No. M31) のイオン濃度・微量元素濃度と気象条件の相関マトリクス ($n=31$) を示す. 濃度に影響を及ぼす気象条件は, 降水量, 風力, 風向であった. 詳細を以下に述べる.

一般的に, 先行晴天日数が多いと, 濃度は高くなる傾向がある (たとえば, Vautz *et al.*, 2003) . しかしながら, 本研究での結果では, 降水イベントごとの試料の濃度と先行晴天日数との間に有意

表-3.5 降水イベントごとの降水（試料No. M1～No. M31）のイオン濃度・微量金属濃度と気象条件の相関マトリクス（ $r=31$ ）。

Group	Elements	A.D.W.D. ¹⁾ (day)	H. ²⁾ (hour)	P. ³⁾ (mm)	W.V. ⁴⁾ (m/s)	風向 (Wind direction)									
						N	ENE	E	ESE	SE	WSW	W	WNW	NW	NNW
SSI グループ	Cl ⁻	-0.305	-0.035	-0.051	<u>0.694</u> **	-0.083	-0.097	0.337	0.357 *	-0.106	-0.121	-0.158	-0.168	-0.198	-0.072
	Na ⁺	-0.313	-0.023	-0.034	<u>0.696</u> **	-0.067	-0.094	0.300	0.390 *	-0.099	-0.143	-0.151	-0.181	-0.196	-0.070
	K ⁺	-0.219	-0.112	-0.206	0.403 *	-0.006	-0.094	0.215	0.169	0.109	-0.207	0.165	-0.204	-0.167	-0.164
	Mg ²⁺	-0.318	-0.047	-0.052	<u>0.675</u> **	-0.081	-0.119	0.328	0.390 *	-0.075	-0.137	-0.120	-0.176	-0.243	-0.087
	ss-SO ₄ ²⁻	-0.313	-0.024	-0.034	<u>0.696</u> **	-0.067	-0.095	0.300	0.390 *	-0.099	-0.144	-0.150	-0.181	-0.196	-0.070
	ss-Ca ²⁺	-0.299	0.003	-0.040	<u>0.707</u> **	-0.046	-0.080	0.259	0.384 *	-0.080	-0.132	-0.187	-0.158	-0.181	-0.063
ASI グループ	F ⁻	0.251	-0.224	-0.236	-0.212	-0.126	0.093	-0.036	-0.106	<u>0.523</u> **	-0.126	0.059	0.059	-0.089	-0.126
	NO ₃ ⁻	0.349	-0.140	-0.350	-0.386 *	-0.034	0.020	0.012	-0.246	0.316	-0.133	0.114	0.180	0.022	-0.147
	NH ₄ ⁺	0.272	-0.151	-0.269	-0.263	-0.080	0.040	-0.078	-0.146	0.464 **	-0.096	0.127	0.081	-0.045	-0.141
	nss-SO ₄ ²⁻	0.276	-0.186	-0.299	-0.169	-0.062	0.061	-0.060	-0.073	<u>0.573</u> **	-0.092	0.079	-0.058	-0.092	-0.148
	nss-Ca ²⁺	0.111	-0.294	-0.301	0.032	0.009	0.105	-0.097	-0.016	0.379 *	-0.170	-0.155	0.188	-0.002	-0.159
ASM グループ	Al	0.064	-0.343	-0.387 *	0.013	-0.021	0.282	-0.173	0.078	0.303	-0.160	0.166	-0.062	-0.116	-0.164
	Fe	0.038	-0.372 *	-0.429 *	0.000	-0.040	0.283	-0.045	0.101	0.259	-0.102	0.076	-0.076	-0.147	-0.224
	Mn	-0.045	-0.337	-0.320	-0.045	0.015	0.149	-0.176	0.053	0.205	-0.144	0.336	-0.080	-0.127	-0.144
	Pb	0.032	-0.347	-0.285	0.100	-0.130	0.142	-0.012	0.152	0.436 *	-0.137	-0.125	-0.094	-0.055	-0.174
	Zn	0.110	-0.344	-0.439 *	-0.079	0.024	0.130	-0.185	0.057	0.328	-0.081	0.043	0.012	0.004	-0.254

¹⁾A.D.W.D. : 先行晴天日数 (Antecedent dry weather days) ; ²⁾H. : 降水の採取した時間 (降水イベントの時間) ; ³⁾P. : 降水量 ; ⁴⁾W.V. : 風速 (Wind velocity) ;

太字で下線付き : $r > 0.500$; Bold : $r > 0.355$ * ; * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$.

相関関係があるとはいえなかった ($p < 0.05$) .

降水を採取した時間 (降水イベントの時間) の長さは、濃度に強く影響を及ぼさなかった. Feの濃度だけは、降水を採取した時間の長さとの弱い負の相関関係を示した ($r = -0.372$, $p < 0.05$) . 相関係数の絶対値が0.5より大きいイオンや微量元素はなかった.

濃度と負の相関関係を示した降水量の考察に関しては4-5で論じ、濃度と高い正の相関関係を示した風力の考察に関しては4-6で論じ、風向に関しては、ESEとSEだけ濃度と有意な正の相関関係を示した. この考察は、4-7で論じる.

4-3 分画採取した降水

2010年8月～2011年1月の期間では、1時間ごとではなくある一定量 (約50ml. 多数の項目が測定可能な量) になるように採取した. 初期、中間期、後期というように分けて、平均した濃度の結果によると、陽イオン及び陰イオンの濃度は、概ね初期が最も高く、次いで後期、中間期が最も低かった (高木ら, 2012) .

ここでは、2010年8月～2012年12月の期間に、1～数時間の短時間ごとに降水を分画採取した結果を述べる. 分画採取した降水イベントについて、表-3.2、表-3.3のサンプルNo.に+のマークを付記した. 分画採取した降水試料は、試料No. M3, M4, M5, M6, M7, M10, M11, M14, M15, M19, M24, M26, M27, M30である. 試料総数は51である.

4-3-1 “分画採取した降水” のイオン濃度・微量元素濃度の関係

表-3.6に、分画採取した降水のイオン濃度と微量元素濃度の相関マトリクス ($n=51$) を示す. 4-2-1と同様に、イオンと微量元素

表-3.6 分画採取した降水のイオン濃度と微量金属濃度の相関マトリクス (n=51)

Group	Elements	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	SS -SO ₄ ²⁻	SS -Ca ²⁺	F ⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	nss -SO ₄ ²⁻	nss -Ca ²⁺	Al	Fe	Mn	Pb	Zn	
SSI group	Cl ⁻	1																
	Na ⁺	0.977**	1															
	K ⁺	0.867**	0.863**	1														
	Mg ²⁺	0.976**	0.973**	0.842**	1													
	ss-SO ₄ ²⁻	0.977**	1.000**	0.863**	0.973**	1												
	ss-Ca ²⁺	0.971**	0.990**	0.851**	0.968**	0.990**	1											
ASI group	F ⁻	0.206	0.132	0.230	0.300	0.132	0.143	1										
	NO ₃ ⁻	0.214	0.118	0.274	0.278	0.118	0.141	0.809**	1									
	NH ₄ ⁺	0.382**	0.312*	0.353	0.490**	0.312*	0.337*	0.819**	0.836**	1								
	nss-SO ₄ ²⁻	0.594**	0.501**	0.671**	0.568**	0.501**	0.516**	0.508**	0.715**	0.634**	1							
	nss-Ca ²⁺	0.365**	0.378**	0.487**	0.408**	0.378**	0.399**	0.233	0.265	0.309*	0.448**	1						
ASM group	Al	0.154	0.134	0.386	0.162	0.134	0.133	0.460**	0.573**	0.314*	0.581**	0.309*	1					
	Fe	0.496**	0.492**	0.664**	0.503**	0.492**	0.475**	0.277*	0.382**	0.341*	0.647**	0.461**	0.670**	1				
	Mn	0.006	0.047	0.135	0.134	0.047	0.051	0.529**	0.411**	0.449**	0.105	0.197	0.541**	0.325*	1			
	Pb	0.098	0.140	0.176	0.108	0.140	0.131	0.005	0.091	0.054	0.019	0.303*	0.113	0.397**	0.127	1		
																	1	
	Zn	0.278*	0.311	0.512**	0.304*	0.311*	0.290*	0.288*	0.334*	0.199	0.512**	0.516**	0.823**	0.832**	0.535**	0.317*	1	

太字 : $r > 0.5$; * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$

を、それらの主な起源の観点から得られた相関係数により3つのグループ（SSIグループ，ASIグループ，ASMグループ）に分類した。分類の根拠を下記に述べる。

Cl^- ， Na^+ ， K^+ ， Mg^{2+} ， ss-SO_4^{2-} ， ssCa^{2+} のそれぞれの相互の関係は強い正の相関関係を示した（ $r = 0.842 \sim 1.000$ ， $p < 0.01$ ）。 Na^+ と， $\text{Cl}^- \cdot \text{K}^+ \cdot \text{Mg}^{2+} \cdot \text{ss-SO}_4^{2-} \cdot \text{ssCa}^{2+}$ の相関関係も強い正の相関関係を示した（ $r = 0.863 \sim 1.000$ ， $p < 0.01$ ）。従って， Cl^- ， Na^+ ， K^+ ， Mg^{2+} ， ss-SO_4^{2-} ， ssCa^{2+} の起源は海塩であると推測される。

F^- ， NO_3^- ， NH_4^+ ， nss-SO_4^{2-} のそれぞれの相互の関係は強い正の相関関係を示した（ $r = 0.508 \sim 0.836$ ， $p < 0.01$ ）。それらの起源は人為起源の汚染物質と考えられる。

Znは， nss-SO_4^{2-} ， nss-Ca^{2+} ，Al，Fe，Mnと強い正の相関関係を示し（ $r = 0.512 \sim 0.832$ ， $p < 0.01$ ），Pbとは弱い正の相関関係を示した（ $r = 0.317$ ， $p < 0.05$ ）。溝畑・真室（1980）によれば，Znの起源が人為起源の汚染物質と土壌としているので， nss-SO_4^{2-} ， nss-Ca^{2+} ，Al，Fe，Mn，Znの起源は人為起源の汚染物質と土壌であると推測した。

4-3-2 “分画採取した降水”のイオン濃度・微量元素濃度と気象条件の関係

表-3.7に、分画採取した降水のイオン濃度・微量元素濃度と気象条件の相関マトリクスを示す（ $n=51$ ）。

降水を採取した時間の長さ（降水時間）は、濃度と相関関係を示さなかったため、あまり濃度に影響を及ぼさなかったと考えられる。

降り始めから採取した時までの時間は、 K^+ と NO_3^- で弱い負の相関があり（それぞれ $r = -0.303$ ， -0.276 ， $p < 0.05$ ），降り始めからの時間が長いと K^+ と NO_3^- の濃度が減少する傾向があった。し

表-3.7 分画採取した降水のイオン濃度・微量金属濃度と気象条件の相関マトリクス ($n=51$) .

Elements	A.D. W.D. ¹⁾ (day)	H. ²⁾ (hour)	I.H. ³⁾ (hour)	P. ⁴⁾ (mm)	T.P. ⁵⁾ (mm)	W.V. ⁶⁾ (m/s)	Wind direction															
							N	NNE	NE	ENE	E	ESE	SE	SSE	S	SSW	SW	WSW	W	WNW	NW	NNW
Cl ⁻	-0.350*	-0.179	-0.234	0.096	-0.142	0.651**	-0.160	0.020	0.087	-0.103	0.331*	0.563**	-0.107	-0.006	-0.064	-0.086	-0.139	-0.094	-0.169	-0.176	-0.171	-0.133
Na ⁺	-0.405**	-0.174	-0.217	0.107	-0.113	0.679**	-0.165	-0.035	0.131	-0.101	0.321*	0.580**	-0.079	0.007	-0.054	-0.089	-0.146	-0.096	-0.181	-0.184	-0.176	-0.140
K ⁺	-0.252	-0.157	-0.303*	0.009	-0.285*	0.501**	-0.165	0.064	0.359*	-0.094	0.219	0.413**	-0.002	-0.052	-0.072	-0.037	-0.161	-0.017	-0.155	-0.187	-0.068	-0.168
Mg ²⁺	-0.391**	-0.192	-0.257	0.085	-0.157	0.672**	-0.167	0.006	0.115	-0.111	0.346*	0.531**	-0.020	-0.014	-0.102	-0.092	-0.146	-0.099	-0.173	-0.181	-0.167	-0.156
ss -SO ₄ ²⁻	-0.405**	-0.174	-0.217	0.107	-0.113	0.679**	-0.165	-0.035	0.131	-0.101	0.321*	0.580**	-0.079	0.007	-0.054	-0.089	-0.146	-0.096	-0.181	-0.184	-0.176	-0.140
ss -Ca ²⁺	-0.369**	-0.152	-0.190	0.088	-0.134	0.659**	-0.152	-0.029	0.134	-0.097	0.318*	0.582**	-0.145	0.017	-0.101	-0.081	-0.139	-0.089	-0.167	-0.174	-0.160	-0.128
F ⁻	0.164	-0.050	-0.271	-0.017	-0.253	0.065	-0.082	-0.046	0.322*	-0.066	0.041	-0.058	0.211	0.078	-0.046	-0.046	-0.066	-0.046	0.150	-0.082	-0.096	-0.120
NO ₃ ⁻	0.187	-0.052	-0.276*	-0.154	-0.397**	-0.034	0.045	0.031	0.348*	-0.095	0.022	-0.077	0.047	0.023	-0.097	-0.102	-0.010	-0.062	0.021	-0.149	0.213	-0.117
NH ₄ ⁺	-0.038	-0.157	-0.259	-0.107	-0.372**	0.180	-0.076	0.039	0.114	-0.126	0.144	0.054	0.129	-0.068	-0.105	-0.107	-0.113	0.016	0.150	-0.108	0.050	-0.146
nss -SO ₄ ²⁻	0.051	-0.053	-0.222	-0.079	-0.407**	0.217	0.025	0.141	0.316*	-0.103	0.197	0.115	-0.239	0.037	-0.065	-0.121	-0.035	0.126	0.022	-0.194	0.049	-0.207
nss -Ca ²⁺	-0.121	-0.171	-0.200	-0.153	-0.200	0.263	-0.092	0.096	0.337*	-0.015	0.355*	0.020	-0.102	-0.035	-0.096	-0.070	-0.114	-0.025	-0.088	-0.135	-0.008	-0.149
Al	0.087	-0.007	-0.154	-0.096	-0.239	-0.087	0.032	-0.052	0.862**	-0.075	-0.051	-0.084	-0.078	-0.016	0.018	-0.052	-0.075	0.019	0.026	-0.017	-0.020	-0.045
Fe	-0.337*	-0.179	-0.273	-0.154	-0.370**	0.340*	-0.054	-0.126	0.541**	0.100	0.439**	-0.007	-0.083	-0.210	-0.009	-0.132	-0.046	0.003	-0.107	-0.109	-0.024	-0.266
Mn	-0.049	-0.076	-0.244	-0.058	-0.248	-0.067	-0.075	-0.042	0.552**	-0.060	-0.144	-0.044	0.270	-0.075	-0.024	-0.042	-0.060	-0.042	-0.075	-0.057	-0.003	0.106
Pb	-0.258	-0.172	-0.165	0.011	-0.128	0.257	-0.130	-0.074	0.188	0.421**	0.316*	-0.065	-0.025	-0.130	0.196	-0.074	-0.047	-0.074	-0.130	-0.052	-0.152	-0.168
Zn	-0.176	-0.055	-0.178	-0.141	-0.270	0.162	-0.111	-0.051	0.783**	0.011	0.230	-0.101	-0.052	-0.102	-0.026	-0.104	-0.030	0.063	-0.096	-0.060	-0.043	-0.126

¹⁾A.D.W.D.: 先行晴天日数; ²⁾H.: 降水を採取した時間 (降水時間); ³⁾I.H.: 降り始めから採取した時までの時間; ⁴⁾P.: 降水を採取した時の降水量

⁵⁾T.P.: 降り始めから採取した時までの積算降水量; ⁶⁾W.V.: 風速 (Wind velocity); 太字で下線付き: $r > 0.500$; 太字: $r > 0.276^*$; * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$.

かし、他の成分の濃度の減少には影響を及ぼさなかった。

降水を採取した時の降水量は、あまり濃度の減少に影響を及ぼさなかった。濃度と負の相関関係を示した降り始めから採取した時までの積算降水量の考察は4-5で論じる。

濃度と高い正の相関関係を示した風力の考察は4-6で論じる。風向に関しては、NE, ENE, E, ESEと濃度と有意な正の相関関係が見られた。この考察は4-7で論じる。

4-2-2でも述べたが、Vautz *et al.* (2003)によると、濃度と先行晴天日数とは通常比例するとされている。しかし、SSIグループの Na^+ 、 Mg^{2+} 、 ss-SO_4^{2-} 、 ss-Ca^{2+} 、 Cl^- 及びASIグループのFeの濃度は、先行晴天日数と弱い負の相関関係が見られた ($r = -0.405 \sim -0.350$, $p < 0.05$)。本研究においては先行晴天日数の濃度上昇への関与は確認されなかった。

4-4 1時間ごとに分画採取した降水イベントの事例

2012年4月22～23日（試料No. M19）の1時間ごとの濃度変化を、風向・風速・降水量の状況とともに図-3.4に示す。

先行研究（たとえば、中村・三谷，2012；西山ら，2003）によると、降水イベントの最初の期間に降水中の成分濃度が高い。三宅（1939）によると、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} の各々の濃度が降水イベントの降り始めの最初の期間に高く、それは降水による“wash-out”の影響を反映している。Durana *et al.* (1992)によると、安定した気象状態の下で、ローカル汚染のない地域での降水イベントでは、降水中の成分要素の濃度が降り始めの最初の期間に高く、その後急速に減少した。

倉橋ら（1990）は、停滞前線の下で2つの降水イベントで NO_3^- と SO_4^{2-} 濃度を測定した。時間ごとに集めたサンプルではないが、濃

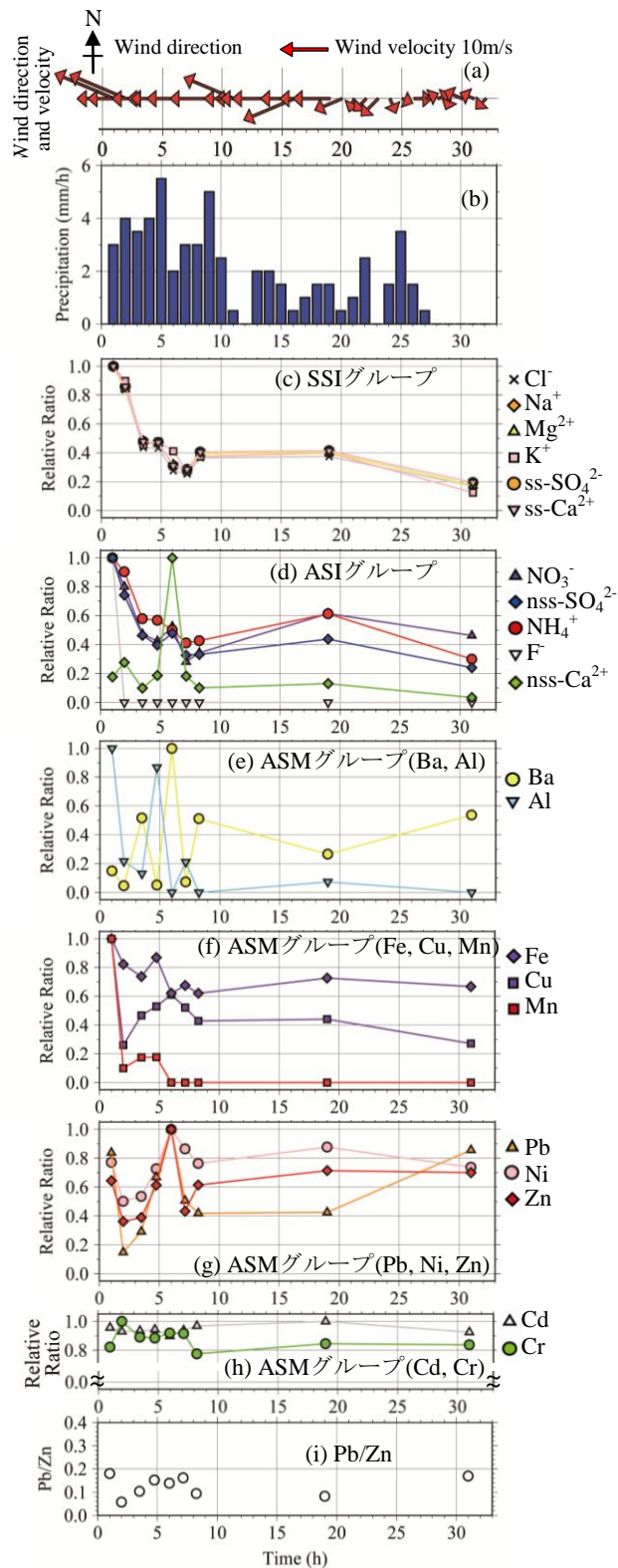


図-3.4 2012年4月22日10:00～2012年4月23日11:30（試料No. M19）に津市で採取した降水の各成分濃度及び気象条件の経時変化. (a) 風向・風速, (b) 降水量, ((c), (d), (e), (f), (g), (h)) Relative ratio*, (i) Pb/Zn 濃度比. (c), SSIグループ: Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , ss-SO_4^{2-} , ss-Ca^{2+} ; (d), ASIグループ: NO_3^- , nss-SO_4^{2-} , NH_4^+ , F^- , nss-Ca^{2+} ; (e), ASMグループ: Ba, Al; (f), ASMグループ: Fe, Cu, Mn; (g), ASMグループ: Pb, Ni, Zn; (h), ASMグループ: Cd, Cr. *Relative ratio = 濃度 / 最大濃度

度が高くなったのは，一つの降水イベントでは最初の期間と最後の期間に，もう一つの降水イベントでは中央と最後の期間であった．

本研究では，SSIグループのすべてのイオンや，ASIグループの NO_3^- ， nss-SO_4^{2-} ， NH_4^+ ， F^- ，さらにASMグループのFe，Cu，Al，Mnで，“wash-out”効果が確認された．

4-4-1 SSIグループ

SSIグループの濃度は，降り始めの期間に最大値から大きく減少した（**図-3.4(c)**）．この急速な減少は，大気中に蓄積された海塩が降水によって除去されたことを示している．そして，大気はある程度清浄され，大気中の海塩濃度はバックグラウンド濃度まで減少する．バックグラウンド濃度は，津市のローカル汚染の濃度と考えられる．その濃度は低く，常時残留している汚染物質の濃度であり，自然起源や人為起源の汚染から発生・拡散した結果として常時測定されている濃度である（気象庁，2013）．この現象は降水による“wash-out”によるものである（三宅，1939）．

風向と風速において注目に値する変化がなかったため，この降水イベントの大気の状態は安定であったと考えられる．Durana *et al.*（1992）の研究においても，かなり安定した気象状況の下で，同様の観測結果が得られている．

4-4-2 ASIグループ

ASIグループの NO_3^- ， nss-SO_4^{2-} ， NH_4^+ ， F^- の濃度は，**図-3.4(c)**のSSIグループとよく似た挙動を示した（**図-3.4(d)**）．この挙動も“wash-out”の影響を反映している．特に， F^- の濃度は，降り始めの最初にだけ存在し，その後はほとんど存在しなかった．

nss-SO_4^{2-} 濃度は，最初の時期に一度減少した後，6時間後に最高値になった．倉橋ら（1990）の研究によると，風向と風速の影響に

よる濃度の一時的な増加があるとされている。しかしながら、この事例では、この濃度変動は、 nss-SO_4^{2-} が輸送によって大気中に連続的に供給されたため、風向・風速はあまり変化しなかった条件で発生したと推測される。

4-4-3 ASMグループ

ASMグループの濃度の時間変化は画一的ではないので、濃度変動のパターンを4つに分けて、**図-3.4(e)**、**図-3.4(f)**、**図-3.4(g)**、**図-3.4(h)**に示す。

BaとAlの濃度は、**図-3.4(d)**で示した nss-Ca^{2+} の濃度とよく似た挙動を示した(**図-3.4(e)**)。 nss-Ca^{2+} の主な起源は土壌であり、また、BaとAlは溝畑・真室(1980)によると土壌起源である。従って、この事例のBaとAlの主な起源は土壌であると考えられる。

FeとCuの濃度は、降水イベントの初期に最大値を示し、後期で減少した(**図-3.4(f)**)。この傾向は、**図-3.4(d)**で示したASIグループの NO_3^- 、 nss-SO_4^{2-} 、 NH_4^+ と非常に類似している。Mnの濃度は、初期に最も高い値を示し、数時間でほとんど存在しないレベルに減少した(**図-3.4(f)**)。Mnの傾向は、**図-3.4(d)**で示したFと非常に類似している。溝畑・真室(1980)によると、Feの主な起源は土壌と鉄鋼産業で、Cuの主な起源は鉄鋼産業と廃棄物焼却施設で、Mnの主な起源は鉄鋼産業である。 NO_3^- 、 nss-SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Fe^- の主な起源は、人為起源の汚染物質である。従って、この事例でのFe、Cu、Mnの主な起源は人為起源の汚染物質であると思われる。

Pb、Ni、Znの濃度は、降り始めの2時間後に最も低い値に減少した後、6時間後に最大値まで増加し、降水イベントの終期にはほとんど降り始めと同じ濃度になった(**図-3.4(g)**)。溝畑・真室(1980)によると、PbとZnの主な起源は鉄鋼産業と廃棄物焼却施

設で、Niの主な起源は鉄鋼産業である。従って、Pb, Ni, Znの主な起源は人為起源の汚染物質であると思われる。

CdとCrの濃度はほとんど変動しなかった（**図-3.4(h)**）。この傾向は、これらの微量金属はごく微量しか含まれていなかったからと考えられる。

4-5 “降水量”の“降水の成分濃度”への影響

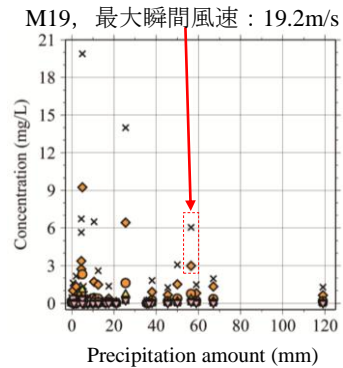
降水の成分濃度は降水量が多いほど低い傾向が見られた。これは、“wash-out”効果と“希釈”の影響と考えられる（三宅，1939）。つまり、降水量が少ない降り始めの時期の降水や小雨の場合、“wash-out”効果により大気中の成分が降水に溶解込み濃度が高くなる。また、溶質であるイオン成分が一定である場合、溶媒である水の量が多くなればなるほど濃度は薄くなるので、“希釈”されたと考えられる。

“降水量”の“降水イベントごとの降水の成分濃度”への影響については4-5-1で、“降水量”の“分画採取した降水の成分濃度”への影響については4-5-2で議論する。

4-5-1 “降水量”の“降水イベントごとの降水の成分濃度”への影響

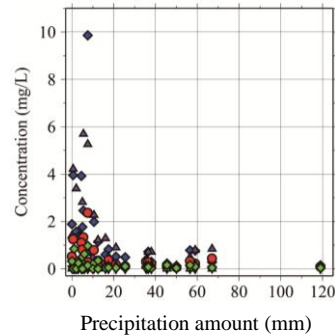
降水量とSSIグループ濃度の関係と相関係数を**図-3.5(a)**に示す。有意な負の相関関係があるとは言えないが、降水量が多いと濃度が低く、降水量が少ないと濃度が高い傾向があった。

降水量が0mmから45mmまでの降水においては、降水量が多いとSSIグループ濃度が少なかった。この傾向は“wash-out”と思われる。5mmまでの降水は雨粒が落下する過程で空気中の物質を洗い流すので濃度が高く、5mm~45mmになると、空気中の物質は洗い流さ



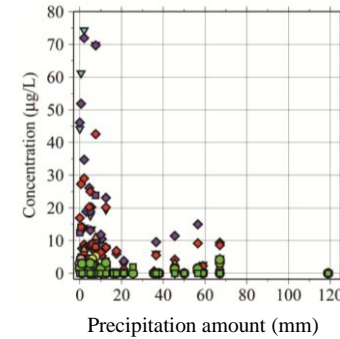
\times Cl⁻ $r = -0.051$
 \diamond Na⁺ $r = -0.034$
 \triangle Mg²⁺ $r = -0.052$
 \square K⁺ $r = -0.206$
 \circ ss-SO₄²⁻ $r = -0.034$
 ∇ ss-Ca²⁺ $r = -0.040$

(a) 降水イベントごとの降水のSSIグループ



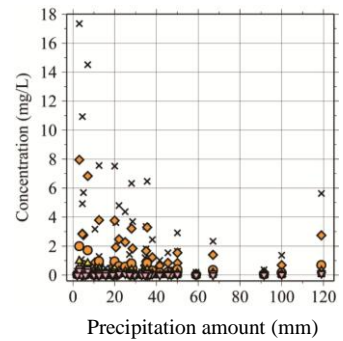
\triangle NO₃⁻ $r = -0.350$
 \blacklozenge nss-SO₄²⁻ $r = -0.299$
 \bullet NH₄⁺ $r = -0.269$
 ∇ F⁻ $r = -0.236$
 \blacktriangle HCO₃⁻ $r = -0.301$
 \blacklozenge nss-Ca²⁺ $r = -0.301$

(b) 降水イベントごとの降水のASIグループ



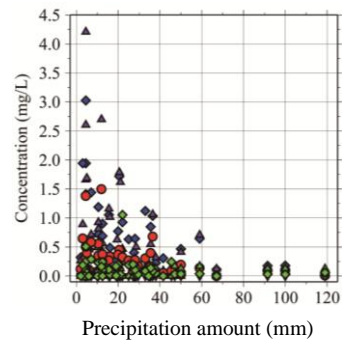
∇ Al $r = -0.387^*$
 \blacklozenge Fe $r = -0.429^*$
 \blacklozenge Zn $r = -0.439^*$
 \blacksquare Cu
 \blacksquare Mn $r = -0.320$
 \blacktriangle Pb $r = -0.285$
 \circ Ba
 \circ Ni
 \triangle Cd
 \circ Cr
 \square Li

(c) 降水イベントごとの降水のASMグループ



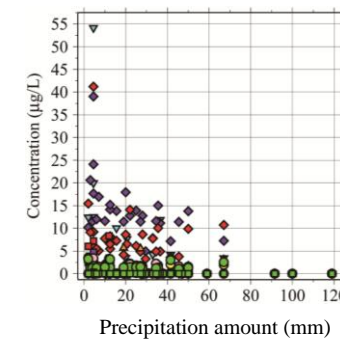
\times Cl⁻ $r = -0.142$
 \diamond Na⁺ $r = -0.113$
 \triangle Mg²⁺ $r = -0.157$
 \square K⁺ $r = -0.285^*$
 \circ ss-SO₄²⁻ $r = -0.113$
 ∇ ss-Ca²⁺ $r = -0.134$

(d) 分画採取した降水のSSIグループ



\triangle NO₃⁻ $r = -0.397^{**}$
 \blacklozenge nss-SO₄²⁻ $r = -0.407^{**}$
 \bullet NH₄⁺ $r = -0.372^{**}$
 ∇ F⁻ $r = -0.253$
 \blacktriangle HCO₃⁻
 \blacklozenge nss-Ca²⁺ $r = -0.200$

(e) 分画採取した降水のASIグループ



∇ Al $r = -0.239$
 \blacklozenge Fe $r = -0.370^{**}$
 \blacklozenge Zn $r = -0.270$
 \blacksquare Cu
 \blacksquare Mn $r = -0.248$
 \blacktriangle Pb $r = -0.128$
 \circ Ba
 \circ Ni
 \triangle Cd
 \circ Cr
 \square Li

(f) 分画採取した降水のASMグループ

図-3.5 “降水量”と“降水の成分濃度”の関係. * p < 0.05; ** p < 0.01.
最大瞬間風速のデータは気象庁のデータ.

れ、降水により希釈され、濃度が低下すると考えられる。

降水量が50~59mmまでの降水においては、降水量が多いとSSIグループ濃度が増加した。試料No. M19の降水イベントでは、最大瞬間最大風速19.2m/s（気象庁，2014）が観察された。強風による海塩粒子の移流がSSIグループの濃度を少し上げると推測される。

降水量が多い降水イベントの場合、風速が大きいことが多くその影響で増加した（三宅，1936）と考えられるが、この考察は4-6での風速の濃度への影響で述べる。

降水量が60mmを超えると三宅（1936）と異なり、濃度は低下し一定の濃度に落ち着く傾向があった。これは降水による希釈の影響を示している。

降水量とASIグループ濃度の関係と、相関係数を図-3.5(b)に示す。上記のSSIグループと同様に、有意な負の相関関係があるとは言えないが、降水量が多いと濃度が低く、降水量が少ないと濃度が高い傾向であった。

降水量が0~25mmまでU字カーブで急激に濃度が下がり、25mm以上はほぼ一定の濃度に落ち着く傾向を示し、60mm前後ではやや増加し、120mmでは検出限界値やそれに近い値になった。

降水量とASMグループ濃度の関係と相関係数を図-3.5(c)に示す。降水量とAl, Fe, Zn濃度に弱い負の相関関係（ $r = -0.439 \sim -0.387$, $p < 0.05$ ）があった。降水量とMn, Pb濃度には有意な負の相関関係があるとは言えないが、降水量が多いと濃度が低く、降水量が少ないと濃度が高い傾向があった。

降水量が0~30mmまでの降水においては、降水量が多いと濃度が少なく、30~60mmまでは降水量が増加するとは濃度が増加し、60mmを超えると濃度が下がり、120mmで濃度が検出限界値以下の値になった。

4-5-2 “降水量”の“分画採取した降水の成分濃度”への影響

三宅（1936）と同様に，積算降水量が多いほどすべての濃度は低下する傾向があった．

（ $r = -0.285$ ， $p < 0.05$ ）とSSIグループの濃度との関係と相関係数を **図-3.5(d)** に示す．積算降水量は， K^+ 濃度と弱い負の相関関係（ $r = -0.285$ ， $p < 0.05$ ）があり，その他の成分とは有意な負の相関関係があるとは言えないが，積算降水量が多いと濃度が低く，積算降水量が少ないと濃度が高い傾向であった．

積算降水量が0~90mmの間では，積算降水量が増加すると濃度は低下する傾向が見られた．100mmと120mmでは濃度は増加したが，これは風速が強い台風の事例であり，積算降水量より風速のほうが濃度増加に影響を及ぼすと考えられる．

積算降水量とASIグループの濃度との関係と相関係数を **図-3.5(e)** に示す．積算降水量とASMグループの濃度との関係と相関係数を **図-3.5(f)** に示す．ASIグループとASMグループの濃度においては，積算降水量が増加すると濃度は減少した．積算降水量は， NO_3^- ， NH_4^+ ， $nss-SO_4^{2-}$ ，Feの濃度と弱い負の相関関係（ $r = -0.407 \sim -0.370$ ， $p < 0.05$ ）があり，その他の成分とは有意な負の相関関係があるとは言えないが，積算降水量が多いと濃度が低く，積算降水量が少ないと濃度が高い傾向であった．つまり，積算降水量が増加するとASIグループとASMグループの濃度が減少する傾向であった．

4-6 “風速”の“降水の成分濃度”への影響

“風速”の“降水イベントごとの降水の濃度”への影響については4-6-1で，“風速”の“分画採取した降水の濃度”への影響については4-6-2で議論する。

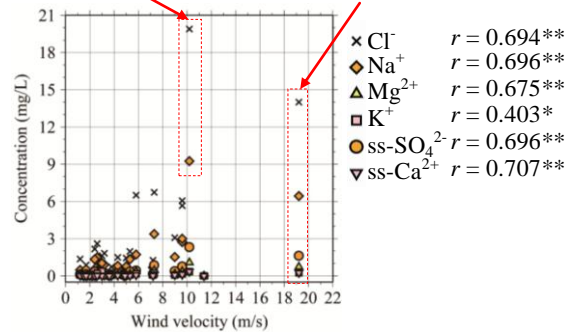
4-6-1 “風速”の“降水イベントごとの降水の成分濃度”への影響

風速とSSIグループの濃度の関係と相関係数を図-3.6(a)で示す。風速と、 Cl^- 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 ss-SO_4^{2-} の濃度には、高い正の相関関係 ($r = 0.675 \sim 0.707$, $p < 0.01$) があった。風速と K^+ 濃度には、弱い正の相関関係 ($r = 0.403$, $p < 0.05$) があった。従って、SSIグループの濃度は、風速が大きいくほど増加する傾向であった。 Cl^- 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 ss-SO_4^{2-} の濃度は、風速10.2m/sの試料No. M25 (2012年7月19日, 台風4号) の時に最も高く、風速19.2m/sの試料No. M2 (2011年9月2日, 台風12号) とき、2番目に多い濃度を示した。

三宅 (1939) によると、風速が大きいと Cl^- 濃度が多くなるとしている。風速が強いと、海水が飛散する量が増加し、大気中へ海塩起源イオンが移流し、降水中の海塩起源イオンが増加すると考えられる。

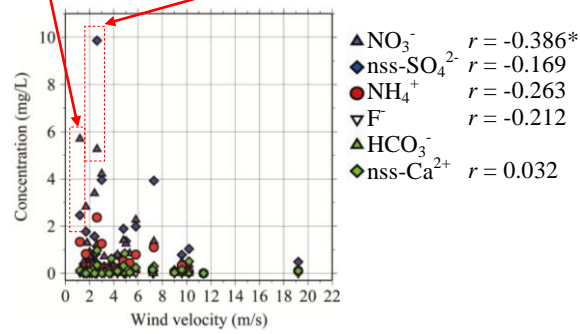
風速とASIグループの濃度の関係と相関係数を図-3.6(b)に示す。ASIグループの濃度は nss-Ca^{2+} を除いて減少する傾向であった。風速と NO_3^- 濃度には弱い負の相関関係があった ($r = -0.386$, $p < 0.05$)。風速と F^- 、 NH_4^+ 、 nss-SO_4^{2-} の濃度には、有意な負の相関関係があるとは言えないが、風速が大きいくと濃度が減少する傾向が見られた。風速と nss-Ca^{2+} 濃度には相関関係はなかった。 nss-SO_4^{2-} 濃度は試料No. M23 (2011年5月29日) で、 NO_3^- 濃度は試料No. M9 (2011年11月5日) で最も高かった。

M25 (Typhoon No.4, 19 Jun., 2012)
M2 (Typhoon No.12, 2 Sep., 2011)



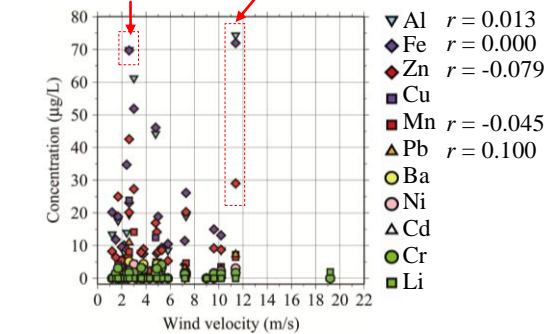
(a) 降水イベントごとの降水のSSIグループ

M9 (5 Nov., 2011) M23 (29 May, 2012)



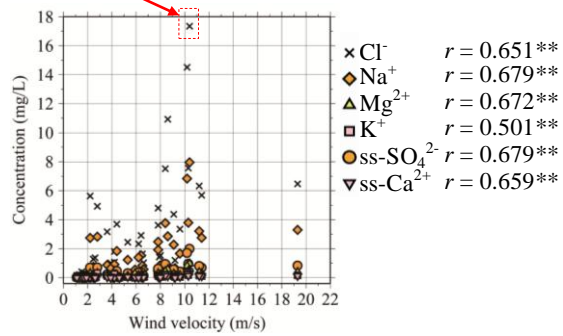
(b) 降水イベントごとの降水のASIグループ

M23 (May 29, 2012) M18 (21 Apr., 2012)



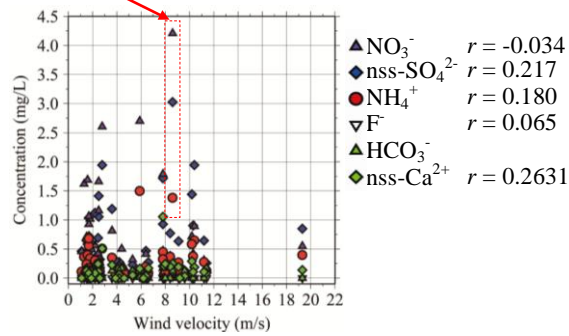
(c) 降水イベントごとの降水のASMグループ

Initial precipitation of M19



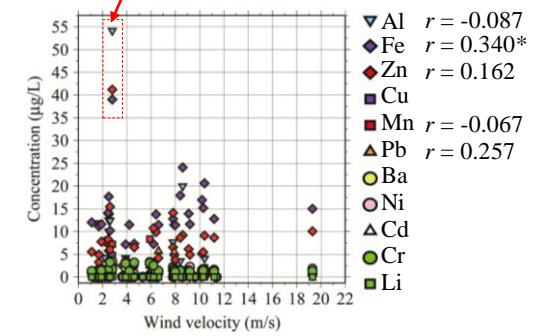
(d) 分画採取した降水のSSIグループ

Initial precipitation of M10



(e) 分画採取した降水のASIグループ

Initial precipitation of M15



(f) 分画採取した降水のASMグループ

図-3.6 “風速”と“降水の成分濃度”の関係. * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$.

風速とASMグループの濃度の関係と相関係数を図-3.6(c)に示す。微量元素の濃度は風速と負の相関を示し、先行研究 (Charron *et al.*, 2003; Hussein *et al.*, 2004, 2006; Xia and Gao, 2011) のエアロゾル濃度と風速との相関関係と類似している。

本研究において、Al, Fe, Liを除く微量元素は、概ね風速が小さいと濃度が増加する傾向を示した。AlとFeに関しては、風力が11.4m/sで、降水量が2.0mmであった試料No. M18の事例で濃度が最も高かった。Alの主な起源は土壌で、Feの主な起源は鉄鋼産業と土壌である (溝畑・真室, 1980)。AlとFeは道路上の降下物に多く含まれている (Shinya *et al.*, 2000, 2003)。従って、試料No. M18の事例は、AlとFeが強風による巻き上げ現象により大気中に拡散したと推測される。

風速が19.2m/sであった降水イベント (試料No. M2) では、Liを除いたすべての微量元素の濃度が測定限界以下であった (表-3.3)。これは、降水量が25.5mmであったため、降水中の成分が降水により希釈されたことが示唆される。

4-6-2 “風速”の“分画採取した降水の成分濃度”への影響

風速とSSIグループの濃度の関係と相関係数を図-3.6(d)で示す。風速とすべてのSSIグループの濃度には、高い正の相関関係 ($r = 0.501 \sim 0.679$, $p < 0.01$) があった。風速0.1m/sを基準とすると、風速が大きくなるとSSIグループの濃度は増加した。つまり、三宅 (1939) や降水イベントごとの結果 (図-3.6(a)) と同様に、風速の増加はSSIグループの濃度の増加に影響を及ぼした。

風速とASIグループの濃度の関係と相関係数を図-3.6(e)に示す。風速とASIグループの濃度との間には有意な相関関係はなかった。風速が8.6m/sのとき、 NO_3^- と nss-SO_4^{2-} の濃度が最大値を示した。これは試料No. M10の初期降水の値であった。初期降水なので

濃度が高いと考えられる。従って、風速の濃度の増減に対する影響は、明確には確認されなかった。

風速とASMグループの濃度の関係と相関係数を図-3.6(f)に示す。風速とFeには弱い正の相関関係 ($r = 0.340$, $p < 0.05$) があつた。つまり、風速が大きくなるとFeの濃度が高くなる傾向があつた。しかし、他の成分の濃度とは有意な相関は見られなかった。風速0.1m/sを基準とすると、風速が2.5m/sのときAl, Zn, Feの濃度が最大値を示した。これは試料No. M15の初期降水の値であつた。初期降水なので濃度が高いと考えられる。

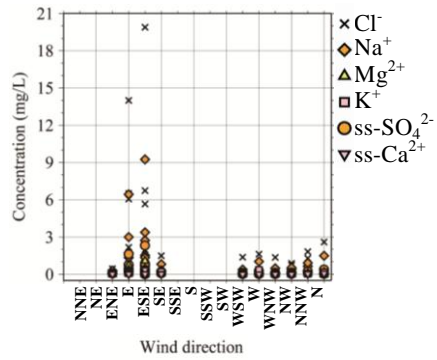
4-7 風向の濃度への影響

“風向”の“降水イベントごとの降水の成分濃度”への影響については4-7-1で、“風向”の“分画採取した降水の成分濃度”への影響については4-7-2で議論する。

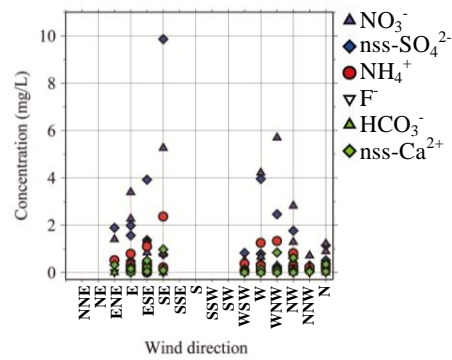
4-7-1 “風向”の“降水イベントごとの降水の成分濃度”への影響

風向とSSIグループの濃度の関係を図-3.7(a)に示す。ESEとEの風向で濃度は増加した。表-3.5で示すように、 Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , $ss-SO_4^{2-}$ 濃度は、風向ESEと弱い正の相関関係 ($r = 0.357 \sim 0.390$, $p < 0.05$) があつた。SSIグループ濃度と風向Eには有意な正の相関関係があるとは言えないが、風向がEの事例では濃度が増加する傾向であつた。風向がSEやEの事例では、風によって海塩粒子を多く含んでいる大気が海から津市へ輸送されたと思われる。

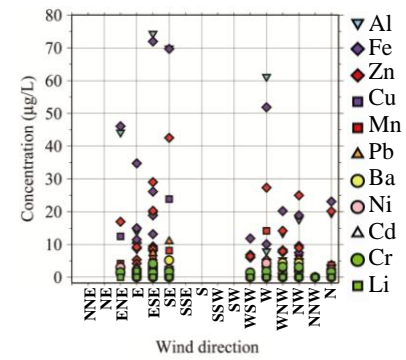
風向とASIグループの濃度の関係を図-3.7(b)に示す。風向がSE, ESE, W, WNWの事例でASIグループの濃度が高かつた。表-3.5で示すように、風向SEと、 F^- , NH_4^+ , $nss-SO_4^{2-}$ 濃度には、中位



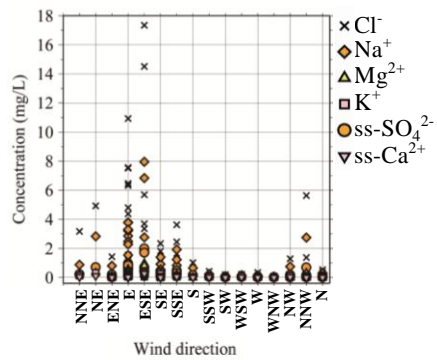
(a) 降水イベントごとの降水のSSIグループ



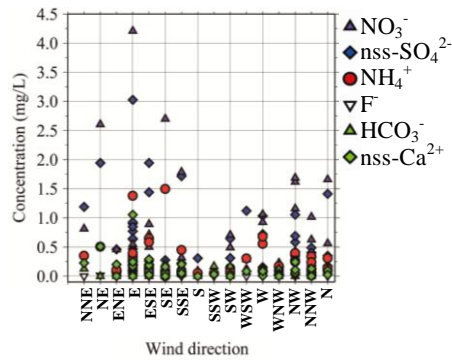
(b) 降水イベントごとの降水のASIグループ



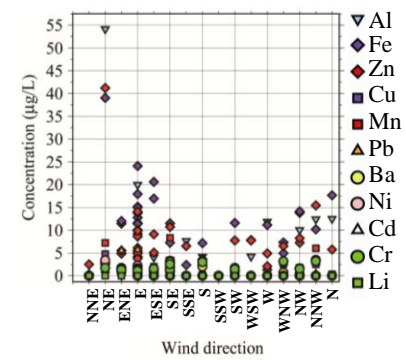
(c) 降水イベントごとの降水のASMグループ



(d) 分画採取した降水のSSIグループ



(e) 分画採取した降水のASIグループ



(f) 分画採取した降水のASMグループ

図-3.7 “風向” と “降水の成分濃度” の関係.

の正の相関関係 ($r = 0.464 \sim 0.573$, $p < 0.01$) があつた。さらに、風向SEは、nss-Ca²⁺濃度と弱い正の相関関係 ($r = 0.379$, $p < 0.05$) を示した。従つて、SEからの風はASIグループの濃度を増やす傾向であつた。

風向とASMグループの濃度の関係を **図-3.7(c)** に示す。風向ENE, ESE, SE, W, NWの事例でASMグループの濃度は高かつた。**表-3.5**で示すように、風向SEとPb濃度には弱い正の相関関係 ($r = 0.463$, $p < 0.05$) があつた。風向がSEの事例では、Pb濃度が増加する傾向であつた。風向のASMグループの濃度への影響はSSIグループほど明確ではなかつた。

ここで述べた考察に使用したデータは、降水イベントごとのデータである。つまり風向も水質も平均化されており、風向と濃度の関係が明確に説明しにくいので、“分画採取した降水”のデータを用いて次の4-7-2で詳細に風向と濃度の関係について考察する。

4-7-2 “風向”の“分画採取した降水の成分濃度”への影響

風向とSSIグループの濃度の関係を **図-3.7(d)** に示す。風向EとESEの事例ではSSIグループの濃度が高かつた。**表-3.7**で示すように、風向ESEと、SSIグループのすべての濃度には中位の正の相関関係 ($r = 0.413 \sim 0.582$, $p < 0.01$) があつた。風向Eと、Cl⁻, Na⁺, Mg²⁺, ss-SO₄²⁻, ss-Ca²⁺濃度には弱い正の相関関係 ($r = 0.318 \sim 0.346$, $p < 0.05$) があつた。さらに風向EとK⁺濃度とは弱い正の相関関係 ($r = 0.359$, $p < 0.05$) があつた。これらの結果は、**図-3.7(a)**に示す降水イベントのごとの降水の結果とよく似た傾向を示した。

風向とASIグループの濃度の関係を **図-3.7(e)** に示す。風向NE, E, SE, ESEの事例では、ASIグループの濃度が高かつた。**表-3.76**で示すように、風向NEと、F⁻, NO₃⁻, nss-SO₄²⁻, nss-Ca²⁺濃度には

弱い正の相関関係 ($r = 0.316 \sim 0.348$, $p < 0.05$) があつた。風向Eと, nss-Ca²⁺濃度には, 弱い正の相関関係 ($r = 0.355$, $p < 0.05$) があつた。

風向とASMグループの濃度の関係を **図-3.7(f)** に示す。風向NE, E, ESEの事例ではASMグループの濃度が高かつた。**表-3.7**で示すように, 風向NEと, Al, Fe, Mn, Zn濃度には高い正の相関関係 ($r = 0.541 \sim 0.862$, $p < 0.01$) があつた。風向ENEとPb濃度には中位の正の相関関係 ($r = 0.421$, $p < 0.01$) があつた。風向Eは, Fe濃度と中位の正の相関 ($r = 0.439$, $p < 0.01$) であり, Pb濃度とは弱い正の相関 ($r = 0.316$, $p < 0.05$) であつた。

津市の全方向に同じように汚染起源があると仮定すると, 全方向で同じような濃度が示されると思われるが, 風向がNEやEの事例において濃度が高かつた。この理由の一つとして, **図-3.1**で示した工業地帯からの汚染物質の影響が考えられる。

4-8 主成分分析法による, 気象条件の総合的な濃度への影響

気象条件の総合的な影響と起源の影響をみるために, 降水中の成分と気象条件について, 統計分析フリーソフトR (Ihaka and Gentleman, 1996) を用いて主成分分析を行った。濃度の平均値やばらつきが異なるので基準化したデータを用いた。まず, 4-8-1で“降水イベントごとの降水”の結果について, 次に, 4-8-2で“分画採取した降水”の結果について述べる。

4-8-1 降水イベントごとの降水の結果

図-3.8に降水イベントごとの降水の主成分分析の結果を示す。**図-3.8(a)**に第1, 2主成分の主成分得点 (principal component

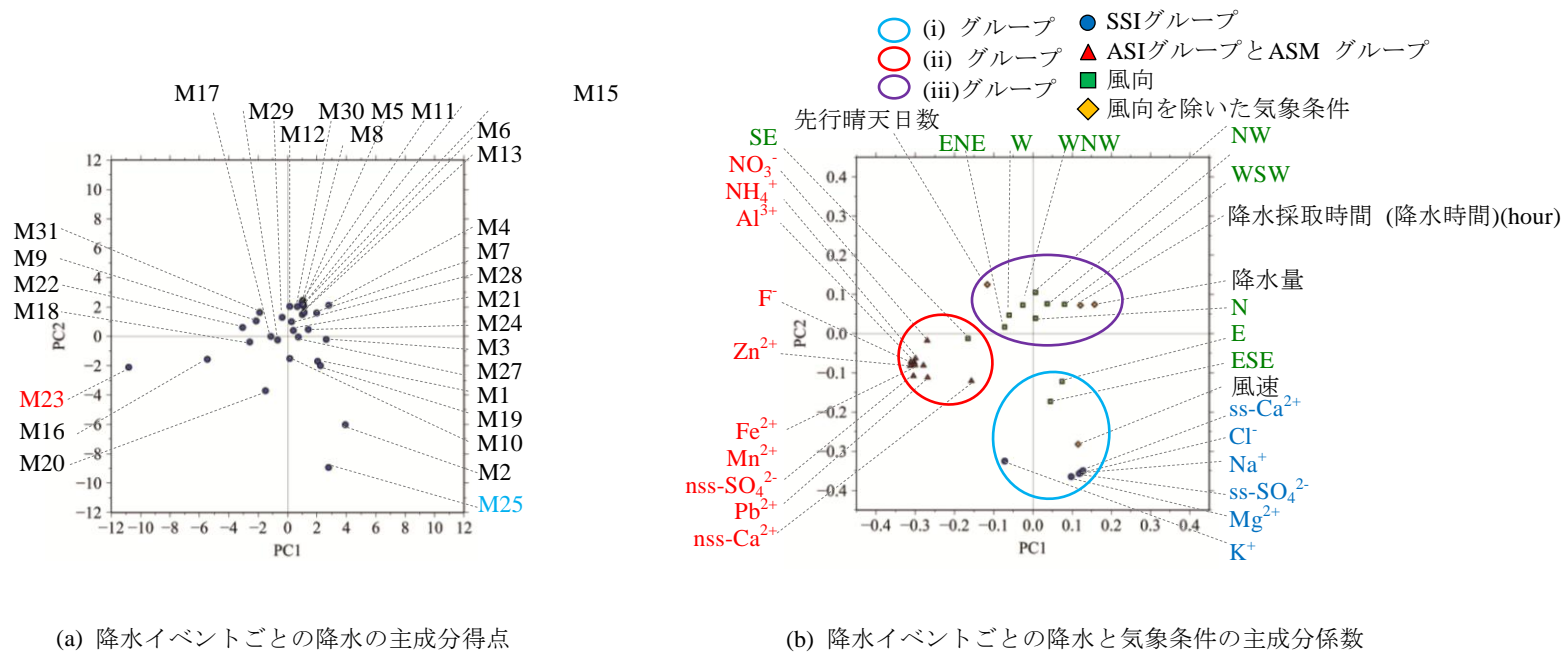


図-3.8 降水イベントごとの降水と気象条件の主成分分析の結果.

- (i)グループ：SSIグループとそれらの濃度が高くなるのに関与する気象条件（風速，風向（EとESE））.
- (ii)グループ：ASIグループ，ASMグループ，それらの濃度が高くなるのに関与する気象条件（風向（SE））.
- (iii) 降水中の成分の濃度上昇に影響しない気象条件.

score) を，**図-3.8(b)**に第1，2主成分の主成分係数 (principal component coefficient) を示す。

図-3.8(a)の中心部にプロットされた降水イベントは平均的な水質であることを表す。一方，試料No. M23とNo. M25のように，中心部から外れてプロットされた降水イベントは，主成分軸の特徴を持った水質であることを表している。

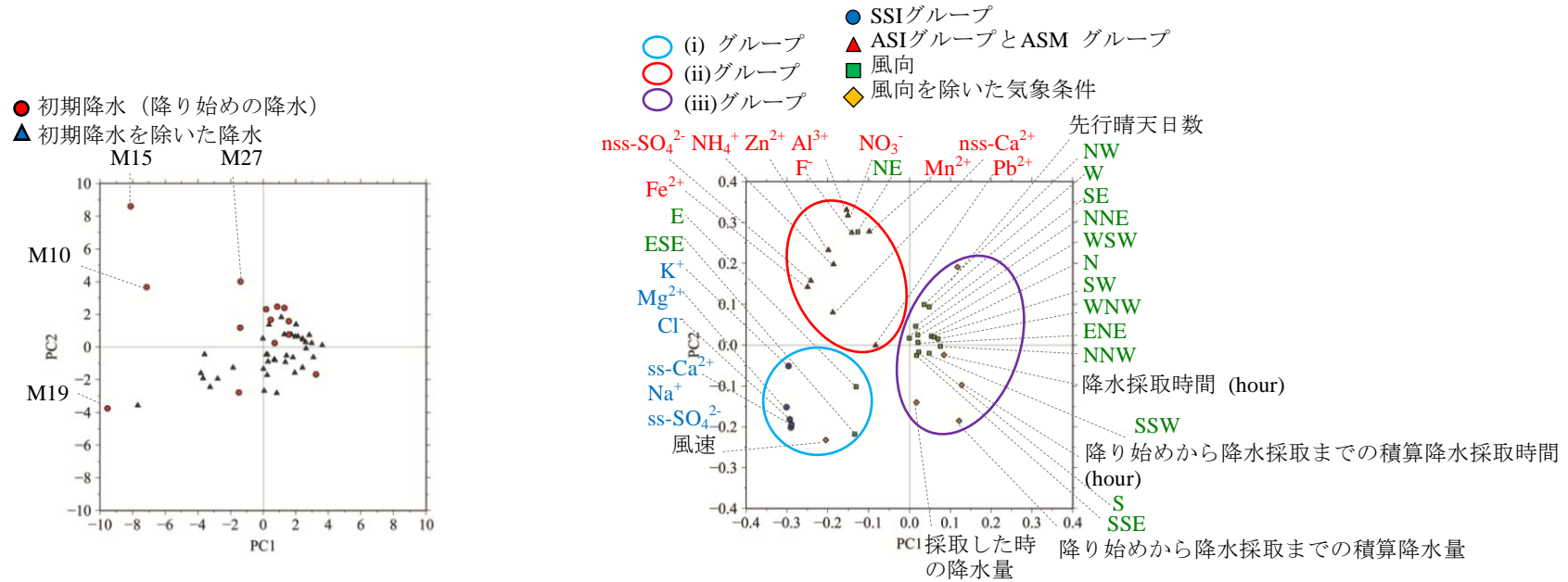
試料No. M23は， nss-SO_4^{2-} ， F^- ， NH_4^+ ， nss-Ca^{2+} ，Ba，Cu，Pb，Znの濃度が全試料中の最大値の降水イベントであった。この降水は，人為起源の汚染物質と土壌の影響を大きく受けたと考えられる。

試料No. M23は， Cl^- ， ss-SO_4^{2-} ， Na^+ ， Mg^{2+} ， ss-Ca^{2+} の濃度が最大値であり，風速が10.2m/sの強風で，降水量が5mmの降水イベントであった。この降水は，海塩粒子の影響を大きく受けたと考えられる。

図-3.8(b)で，降水中の成分と気象条件を，i)，ii)，iii)の3つのグループに分類した。i)はSSIグループと，それらの濃度を高める気象条件（風速と風向（EとESE））のグループである。K⁺イオンだけ，i)のグループの中でii)のグループに近い位置にあるが，これは，尾関ら（2004）のように，海塩粒子とアジア大陸からの気流の両方によって輸送されたからと思われる。ii)は，ASIグループ，ASMグループ，それらの濃度を高める気象条件（風向（SE））のグループである。iii)は，降水中の成分の濃度を高めることに影響しない気象条件のグループである。

4-8-2 分割採取の降水の結果

図-3.9に分割採取の降水の主成分分析の結果を示す。**図-3.9(a)**に第1，2主成分の主成分得点 (principal component score) を，**図-3.9(b)**に第1，2主成分の主成分係数 (principal



(a) 分画採取した降水の主成分得点

(b) 分画採取した降水の降水と気象条件の主成分係数

図-3.9 分画採取した降水と気象条件の主成分分析の結果.

- (i) グループ : SSIグループとそれらの濃度上昇に影響する気象条件 (風速, 風向 (EとESE)).
- (ii) グループ : ASIグループ, ASMグループ, それらの濃度上昇に影響する気象条件 (風向 (NE)).
- (iii) 降水中の成分の濃度上昇に影響しない気象条件.

component coefficient) を示す。初期の降雨の濃度が高めの傾向があることと、濃度増加に影響する気象条件の存在が、明らかになった。詳細は以下のとおりである。

図-3.9(a)の中心部にプロットされた試料は、平均的な水質であることを示す。青い△マークの“降水イベントの初期ではない降水”は、中心部にプロットされた。赤い丸マークの“降水イベントの初期の降水”は、中心部から外れてプロットされ、主成分軸の特徴を持った水質であることを示している。つまり、初期の降水の水質は、平均的ではなく、濃度が高い水質であった。三重県での雨（西山ら，2003）では、初期の降雨，特に最初の1mmの採取の濃度は、それ以降の採取の雨に比べて極めて高く、降水量の増加に伴って低下する傾向がすべての成分に見られた。本研究でも初期の降雨の濃度が高めの傾向を示した。

表-3.8に、成分濃度の最大値が3つ以上である初期降水の成分濃度を示す。試料No. M10, M15, M19, M27の初期降水は、**図-3.9(a)**において中心から離れた位置にある試料であり、平均的な水質ではない。また、これらの降水イベントでの加重平均値は、**図-3.8(a)**に示すように、平均的な水質であった。つまり、初期降水は特徴的な水質であったことを示している。

図-3.9(b)で、**図-3.8(b)**と同様に、降水中の成分と気象条件を、i), ii), iii)の3つのグループに分類した。i)はSSIグループと、それらの濃度を高める気象条件（風速と風向（EとESE））のグループである。K⁺イオンは、降水イベントごとの降水の結果（**図-3.8(b)**）と同様に、i)のグループの中でii)のグループに近い位置にあった。ii)は、ASIグループ、ASMグループ、それらの濃度を高める気象条件（風向（NE））のグループである。iii)は、降水中の成分の濃度上昇に影響しない気象条件のグループである。

表-3.7 成分濃度の最大値が3つ以上である初期降水の成分濃度

Sample No.	P. ¹⁾ (mm)	pH	SSIグループ (mg/L)						ASIグループ (mg/L)						ASMグループ (μg/L)										Wind			
			Cl ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	SS- SO ₄ ²⁻	SS- Ca ²⁺	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	F	HCO ₃ ⁻	nss- SO ₄ ²⁻	nss- Ca ²⁺	Br ⁻	Al	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Li	V. ²⁾ (m/s)	D. ³⁾
+M10	4.5	4.2	10.94	2.86	0.57	0.22	0.72	0.11	4.21	1.38	0.02	0.13	3.03	0.25	0.10	19.99	*	*	*	*	24.10	*	*	*	9.18	*	8.6	E
+M15	4.5	-	4.93	2.83	0.33	0.32	0.71	0.11	2.61	0.50	0.01	-	1.94	0.51	2.61	54.13	2.79	1.30	1.72	4.78	39.04	7.19	3.41	2.20	41.19	*	2.8	NE
+M19	3.0	-	17.34	7.96	0.98	0.41	2.00	0.30	0.89	0.65	*	-	1.94	0.19	0.89	4.03	0.33	1.27	1.29	2.00	20.61	1.28	1.61	1.64	9.09	*	10.0	ESE
+M27	12.0	-	0.02	0.55	0.29	0.00	0.14	0.02	2.70	1.50	0.02	0.01	0.03	0.16	*	*	3.27	2.45	3.08	3.40	2.59	8.32	*	0.88	0.93	*	5.9	SE
WA ⁴⁾ of M1~M31	-	5.0	2.47	1.22	0.16	0.07	0.31	0.05	0.63	0.25	0.01	-	0.61	0.10	-	6.86	1.80	2.31	2.34	2.76	10.48	1.56	1.75	2.19	6.80	1.11	-	-

¹⁾P. : 降水量 ; ²⁾V. : 風速 ; ³⁾D. : 風向 (N: North; E: East; S: South; W: West); ⁴⁾WA : 加重平均 ; * N.D.不検出; - 欠測値;

+ 時間ごとに集めた試料 (1~数時間おき) ; 太字 : 最大値.

4-9 Pb濃度と酸性雨に関与するイオン濃度との関係

津市での降水イベント（試料No. M15～M31）において，“Pb濃度”と“酸性雨に関与する成分である nss-SO_4^{2-} 及び NO_3^- の濃度”との間には，正の相関関係があった（図-3.10）．Pb濃度と nss-SO_4^{2-} 濃度，Pb濃度と NO_3^- 濃度の相関係数は，それぞれ0.871（ $p < 0.01$ ）と0.657（ $p < 0.01$ ）であった．Pb濃度は，酸性雨に関与する成分の濃度に比例して高い傾向であった．

Pbは，“廃棄物焼却施設のエアロゾル”，“鉄の鋼産業のエアロゾル”，“ガソリンエンジン付きの車からの排気ガス”に多く含まれる（溝畑・真室，1980）．有鉛ガソリンによる汚染，現代では規制により改善されている（蛇抜，2005；小林・村上，2004）．また，“化石燃料の燃焼から発生する二酸化硫黄”や“自動車の排気ガスから発生する酸化窒素”が大気中の水や酸素と反応することによって酸化すると，硫酸や硝酸が発生する．大気中のこれらの酸が降水に溶け込み，降水の主な酸性成分となる．

Pbと酸の生成過程や，津市のこれらの濃度の比例関係を考慮すると，これらのローカルな汚染物質は，汚染物質が存在する他の地域からの大気によって津市へ輸送されてきた可能性があるかと推測される．

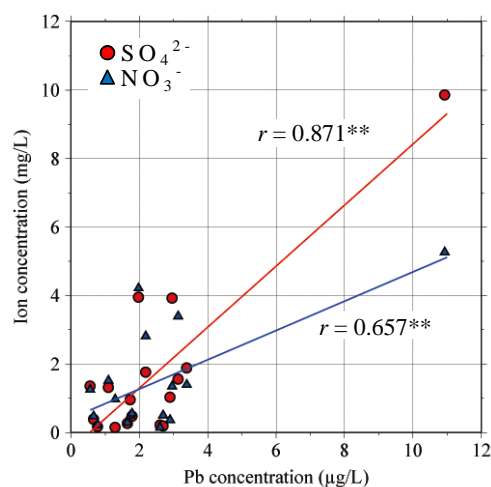


図-3.10 Pb濃度と酸性雨に関与するイオン (SO_4^{2-} , NO_3^-) 濃度との関係．（試料No. M15～M31）．** $p < 0.01$ ．

4-10 Pb/Zn比

2012年4月22～23日にかけてのPb/Znの濃度比は、0.06～0.18の間で推移した（**図-3.4(i)**）。

図-3.11は、2011年8月～2012年12月までの降水イベントごとに含まれるPbとZnの濃度を示す。2011年8月～2012年1月の期間では、Zn濃度は0～8.3 $\mu\text{g/L}$ であったが、Pb濃度は検出できなかった。2012年4月～2012年6月の期間では、Zn濃度は4.1～42.5 $\mu\text{g/L}$ で、Pb濃度は0.5～10.9 $\mu\text{g/L}$ であった。2012年9月～2012年12月の期間では、Zn濃度は5.1～25.0 $\mu\text{g/L}$ で、Pb濃度は0.2～2.7 $\mu\text{g/L}$ であった。

ZnとPb濃度は、秋より春に高い傾向があった。両者の平均値の差のt検定により、有意差1%で差が認められた。夏と冬の計測は今後の課題である。

図-3.12は、2012年4月～2012年12月の期間の“降水のPb/Znの濃度比”，“大気中の浮遊粒子状物質（SPM：suspended particulate matter）濃度（以下，“SPM濃度”と称す）”（三重県環境生活部，2014），“降水量”を示す。雨をもたらす気塊が日本の地域を通過して移動した時のPb/Znの濃度比の参照データ（向井ら，1999；坂田ら，2004；島田ら，2008）もプロットした。

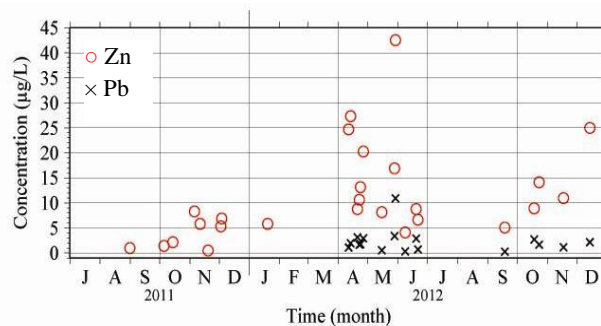


図-3.11 2011年8月～2012年12月までの降水イベントごとに含まれるPbとZnの濃度。
2011年8月～2012年1月の期間では、Pbは不検出。

SPMは、大気中に浮遊する粒子状の物質（浮遊粉じん，エアロゾルなど）のうち粒径が $10\mu\text{m}$ 以下のもので，大気汚染のインデックスであり，それらの一部は化石燃料の燃焼のような要因から人為的に発生し，他は土壌のような自然起源から発生する（環境省，2014；新田，2001）．降水現象がある時，SPM濃度は減少する傾向があり，雨のない日が継続した時，SPM濃度は増加した．“wash-out”の影響は， 0.5mm/d 未満の降水量においても確かめられた．

先行研究（向井ら，1999；島田ら，2008）によると，雨をもたらす気塊が大陸から運搬される長距離輸送の場合，降水のPb/Znの濃度比は0.5以上である．2012年6月8日～9日の降水イベント（試料No. M24）では，0.63であった（**図-3.12**）．本研究でのPb/Znの濃度比は，0.63の高い事例を除いて0.4より低く，雨をもたらす気塊が日本の地域を通過して動いたときの参照データの範囲内であった．

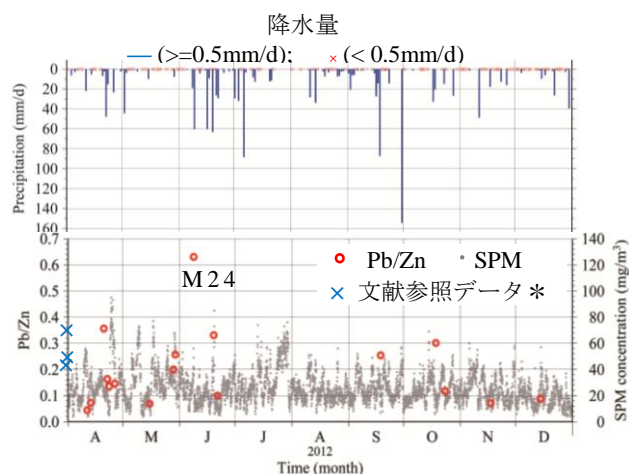


図-3.12 2012年4月～2012年12月の期間の“降水のPb/Znの濃度比”，“大気中の浮遊粒子状物質（SPM：suspended particulate matter）濃度（“SPM濃度”）”（三重県環境生活部，2014），“降水量”．
文献参照データ*：（向井ら，1999；坂田ら，2004；島田ら，2008）

Rudnick and Gao (2003) によると、地殻表面における比率は0.25である。土が強風により大気中に巻き上げられると、降水中のPb/Znの濃度比は約0.25になる可能性がある。したがって、本研究で得られた0.63を除くデータと参照データとの比較から、“津市の汚染は大陸からの汚染物質の輸送によるものではなく、ローカルな汚染物質に起因している汚染である”と考えられる。

試料No. M24のPb/Znの濃度比（0.63）が高いのは、東風によって工業地帯から輸送汚染物質が、降雨イベント中に“wash-out”によって降水中に取り込まれたからと考えられる。詳細は後述する。

試料No. M24の降水イベント前後の2012年6月7日～9日の期間における津市の降水量及び大気中のSPM濃度を、**図-3.13**に示す。降水イベントの前では、SPM濃度は45mg/m²以上であり、風向は東であった。雨が降り始めた時、SPM濃度は急激に減少した。このことに着目して、Pb/Znの濃度比（0.63）の原因の1つを、以下のように推論した。東風により、**図-3.1**で示すように、伊勢湾の対岸の工業地帯から人為起源の汚染物質が津市へ輸送され、津市の大気中の汚染物質の濃度が増加し、その汚染物質が“wash-out”されて、降水中のPb/Znの濃度比が高くなった。

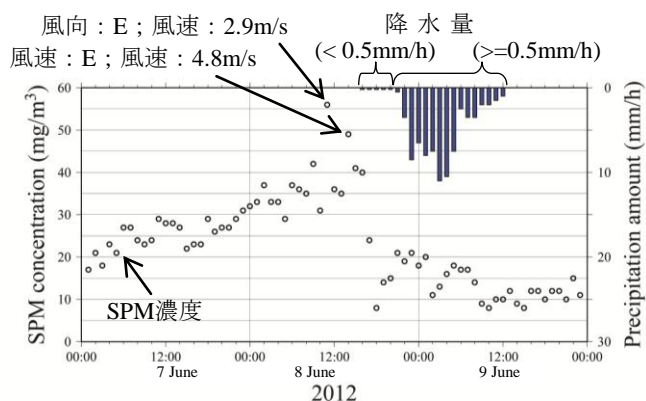


図-3.13 試料No. M24の降水イベント前後の2012年6月7日～9日の期間における津市の降水量，大気中のSPM濃度，風向，風速。

図-3.14に nss-Ca²⁺濃度と Pb/Znの濃度比の関係を示す. nss-Ca²⁺は主に土壌起源であり, 黄砂が飛来すると nss-Ca²⁺濃度が増加する傾向があると言われている(川村・原, 2006). しかし, 試料No. M24の nss-Ca²⁺濃度は低かった.

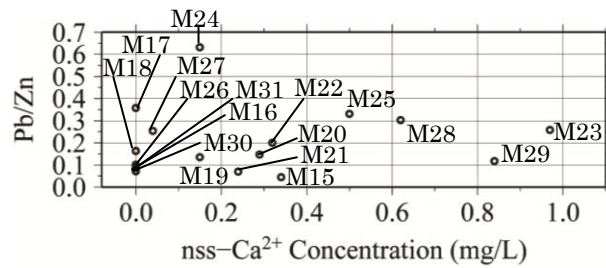


図-3.14 nss-Ca²⁺濃度と Pb/Znの濃度比の関係.
(試料No. M15 ~ M31).

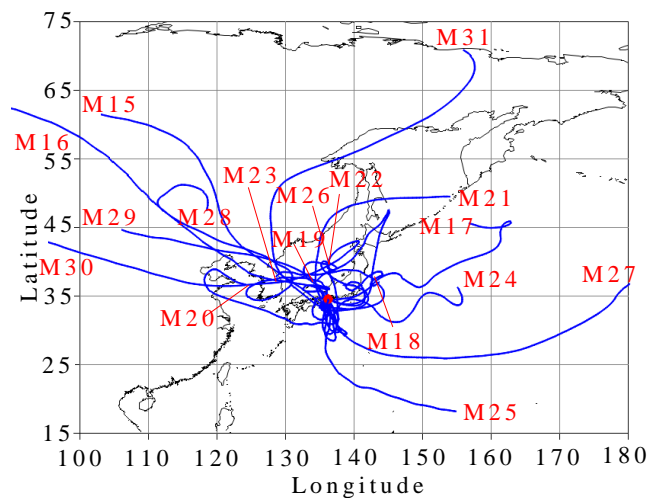


図-3.15 バックトラジェクトリ結果(試料No. M15 ~ M31).
 ソフトウェア: 国立環境研究所地球環境研究センターのMETEX (Meteorological Data Explorer)
 データセット: 気象庁の数値予報GPVデータ
 トラジェクトリの長さ: 144 時間
 モデル: 等温位法.
 高度参照: 地面.
 高度: 500m.
 モード: バックワード.
 起点 (赤い点): 津市(三重大学).

図-3.15に、バックトラジェクトリの結果（等温位法，軌道長さ：144時間，高度：500m）を示す。試料No. M24のバックトラジェクトリはアジア大陸から来ていないので，黄砂がM24のPb/Znの濃度比の増加を引き起こしたと推測することはできない。

試料No. M17とM25（Pb/Znの濃度比は0.3以上）のバックトラジェクトリも，アジア大陸から来ていなかった。試料No. M15，M16，M29，M30のバックトラジェクトリはアジア大陸から来ていたが，これらのPb/Znの濃度比は低かった。

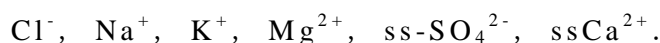
上記の議論から，試料No. 24の高いPb/Znの濃度比（0.63）は，東風によって伊勢湾の対岸の工業地帯から輸送される汚染物質に起因すると考えられる。

5 結論

環境水の水質及び窒素循環の観点から，降水中の各イオン成分と微量金属の動態に着目し，以下の結論が得られた。

- 1) 津市における各々の降水イベントの降水中の主なイオン濃度は，国の平均値と有意な差がなかった。
- 2) 得られた相関係数の分析と主成分分析法の結果から，降水中のイオンと微量金属をSSIグループ（Sea Salt Ion Group），ASIグループ（Anthropogenic Pollution and Soil Ion Group），ASMグループ（Anthropogenic Pollution and Soil Trace Metal Group）に分類した。

SSIグループ（主な起源が海塩であるイオンのグループ）：



ASIグループ（主な起源が人為汚染及び土壌であるイオンの

グループ) : F^- , NO_3^- , NH_4^+ , $nss-SO_4^{2-}$, $nss-Ca^{2+}$.

ASMグループ (主な起源が人為汚染及び土壌である微量金属のグループ) : Al, Fe, Mn, Pb, Zn.

- 3) 1時間ごとに分画採取した降水イベントにおける降水中の成分濃度の経時変化では、すべての成分で“wash-out”の影響が見られた。降水イベントの初期に濃度が高く、その後あるレベルの濃度まで減少した。
- 4) 濃度は概ね降水量が増加すると低くなる傾向があった。それは、降水による希釈効果と考えられる。
- 5) SSIグループの成分濃度は、“降水イベントごとの降水”及び“分画採取した降水”の両方において、風速が大きいと高くなる傾向があった。それは、風速が大きいほど海水は大気中に巻き上げられたと推測される。その大気中の海塩起源のイオンは、輸送されて降水に取り込まれたと推測できる。
- 6) 風向がE及びESEの時、津市の東にある海の方から吹く風により、SSIグループの濃度は、“降水イベントごとの降水”及び“分画採取した降水”の両方において高い傾向であった。風向がNEの時、ASIグループとASMグループ濃度は、“分画採取した降水”では増加する傾向があった。これは、津市のNEに位置する工業地帯からの人為起源の汚染物質による影響と考えられる。
- 7) 降水イベントの初期の降水は高濃度であり、汚染起源の特徴が示された。初期の後の期間の降水の水質は平均的な水質になった。
- 8) 2012年における津市の降水の汚染は、主にローカルな汚染物質によるものとみなされる。
- 9) 津市における降水中の汚染物質の輸送の指標としてのPb/Znの濃度比に関しては、濃度比の測定値は、雨をもたらしている気

塊が日本の地域を通過して動いたときの降水イベントの参照データと同程度、またはその範囲内と認められた。本研究では、津市において一日だけ高いPb/Znの濃度比が観測された。これは、最大瞬間風速19.2m/sの強い東風が、伊勢湾の対岸の工業地帯から人為起源の汚染物質を津市へ輸送したものと推測した。

第 4 章

日本の河川水中の窒素動態

—琵琶湖・淀川流域における硝酸態窒素移動の解析—

1 研究の背景

健全な湖沼・河川環境という観点から，窒素の動態を研究した例は少なくない（最近では天野・中西（2008）等）．そこでは，窒素負荷が，富栄養化の原因物質として扱われることがほとんどである．一方，林（2004）や中村（1990）等によれば（多くの文献の原典はComly（1945）であると思われる），窒素（この場合，硝酸態窒素）は人間の健康に大きく関わる（例えば，津金，2004）．

ここで，流域内の硝酸態窒素発生源や輸送過程についていくつかの文献をレビューする．まず，農業活動が発生源に関わる例として，広城ら（1992）の研究では，農耕地で使用された肥料の硝酸態窒素が，流域内地下水の水質に大きく影響する．さらに，佐原・細見（2003）によれば，窒素を吸収した植物の刈り取り後の放置により，周辺環境へ栄養塩類が流出する．

一方，中口ら（2005）によれば，淀川上流部の桂川は，京都市内の下水処理水流入や市街地を流下する鴨川の合流のため，比較的窒素，リンに汚染されている．さらに，本研究で研究対象とする淀川について，小笹（2004）の報告によれば，昭和60年代に淀川水質保全（下水処理施設充実，産業排水及び生活排水対策）の取り組みがなされ，淀川の水質は近年かなり改善されている．しかし，新矢ら

(2004)によると、淀川水系流域下水道等の整備と処理能力の向上により、淀川の水質はかなり改善され、BODやアンモニア態窒素は年々減少傾向にあるものの、その反面、硝化による硝酸態窒素濃度が増加する傾向にある。淀川中の全窒素は、浄水場を経て、最終的にほとんどが硝酸態窒素の形態で水道水中に存在することになり、水道水には取水源とほぼ同じ濃度の硝酸態窒素が含まれる（大阪府，2011）。

以上に鑑み、また、水道水が、何らかの流域内水源から生成されることを考慮し、発生源から水道水に至る、硝酸態窒素の流れとそのメカニズムの、定性的・定量的把握を行うことが、「水道水」「健康」という観点から、健全な流域環境を保持するために資すると考える。

2 研究の目的

この章では、ここまで述べたような動機により、環境水の水質及び窒素循環の観点から、日本の河川水中の窒素動態態に着目し、琵琶湖流域の水道水の硝酸態窒素濃度の観測データを基に、硝酸態窒素負荷量に注目し淀川流域の窒素移動の解析を行う。また、流域の代表気温、降水量、流量と比較し、いかなる条件で、水道水中の硝酸態窒素濃度が上昇、または下降するか、そのメカニズムを明らかにする。

本来、琵琶湖流域程度の流域面積をもつ集水域においては、気温や降水量が流域内で空間的に一定のはずがなく、流域内の硝酸態窒素量の積分値である河口近くの吹田市水道水中の窒素濃度に与える影響を検討するためには、地表・地下水の流れに沿った、気温・水量・水質の相互関係の詳細な解析を行う必要があるが、本章では、

まずは、詳細な時空間分布を考えない、簡易的な解析を行う。

3 研究方法

3-1 研究対象地域と観測手法

図-4.1に、調査地域と観測点を示す。○は本研究の観測点、×は国交省及び京都市上下水道局のデータである。淀川は、琵琶湖から流れ出る宇治川、大都市からの汚濁負荷のある桂川、降水量の大きい山地を源流にもつ木津川が合流してできる河川で、最終的には大阪湾に注ぐ。三河川合流後に本川に流入する支川の流域はおもに都市部である。本研究では、淀川由来の吹田市北部の水道水（大阪府営水道100%）を毎日定時に家庭用蛇口で採取し、硝酸態窒素濃度を吸光度法による簡易水質測定器のデジタルパックテスト（共立理化学研究所製：DPM-NO₃-N，2007年10月～2010年3月），及びデジタルパックテストマルチ（同製：DPM-MT，2010年3月～）を用いて計測した。著者らは、家庭用蛇口で採水した水道水をすぐに分析することを優先させ、この簡易的な計測手法を用いることとしたが、

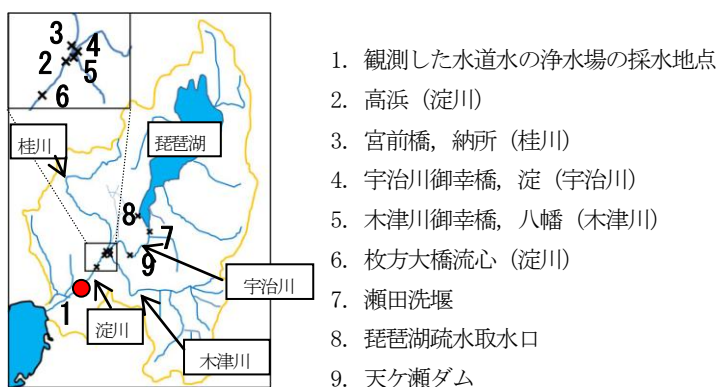


図-4.1 研究対象流域と観測点

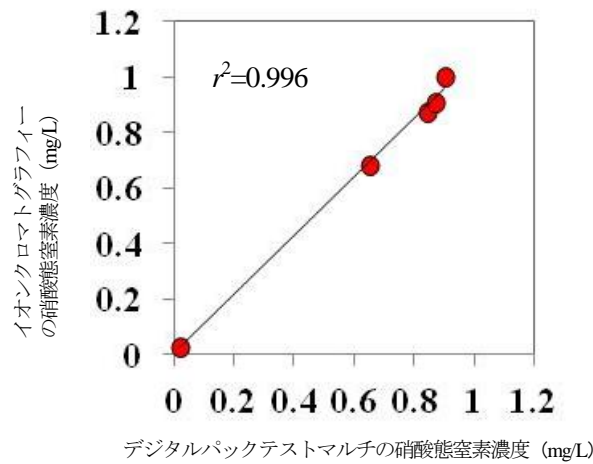


図-4.2 イオンクロマトグラフィーとデジタルパックテストマルチそれぞれの硝酸態窒素濃度

本手法による計測結果が、より精密な計測手法である、イオンクロマトグラフィー（島津製：Prominence HIC-SP/NS）による計測結果と大差ないことをあらかじめ確認している（図-4.2）。

3-2 使用データ

河川流量及び河川の硝酸態窒素の濃度データ，瀬田洗堰放流量データ，天ヶ瀬ダム全放流量（天ヶ瀬ダム放流量，宇治発電流量，宇治市水道取水量を含む）は国土交通省の水文・水質データベースのデータ（国土交通省，2009）を，流域内の気温と降水量は気象庁の地域気象観測（AMeDAS）データ（気象庁，2014）を，琵琶湖疏水最大取水量は京都市上下水道局のデータ（京都市上下水道局，2010）を用いた。

4 結果及び考察

4-1 水道水，淀川，桂川，宇治川，木津川の硝酸態窒素濃度の経時変化

図-4.3に，測定した水道水（紫の線），淀川（枚方大橋流心）（黒の線），桂川（宮前橋）（赤の線），宇治川（宇治川御幸橋）（青の線），木津川（木津川御幸橋）（緑の線）の硝酸態窒素濃度の1998年1月～2009年12月における経時変化を示す．この期間では，硝酸態窒素濃度が大きく減少する傾向が見られなかった．また，硝酸態窒素の濃度に関しては，桂川が最も高く，宇治川が最も低い傾向が見られた．桂川の硝酸態窒素濃度が高いのは，下水処理場等流入水の影響（京都市，2010；千田ら，2010）が理由の一つと推測される．さらに，水道水及び淀川，木津川，の3つの濃度は，概ね桂川と宇治川の間で推移する傾向が見て取れる．また，水道水は日データなので，宇治川とほぼ同じ濃度になる観測日も存在することが明らかになった．

なお，測定した水道水中の硝酸態窒素量が，淀川（枚方大橋流心）と同程度であることを根拠に，以降，それが三川合流後の硝酸態窒素の（国土交通省のデータより時間解像度の高い）指標として用いることとする．

次に，淀川と淀川に合流する三川（宇治川，桂川，木津川）の相関を調べた．図-4.4に，淀川（枚方大橋流心）と，宇治川（宇治川御幸橋），桂川（宮前橋），木津川（木津川御幸橋）それぞれの硝酸態窒素濃度の関係を示す．それぞれの図中に，全部のデータによって線形近似を行った場合の決定係数（ r^2 ）を示した．いずれの値も，両者に相関があると言えるものではないが，3つの中では，宇治川と淀川の硝酸態窒素の濃度の関係が緊密であると言える．ま

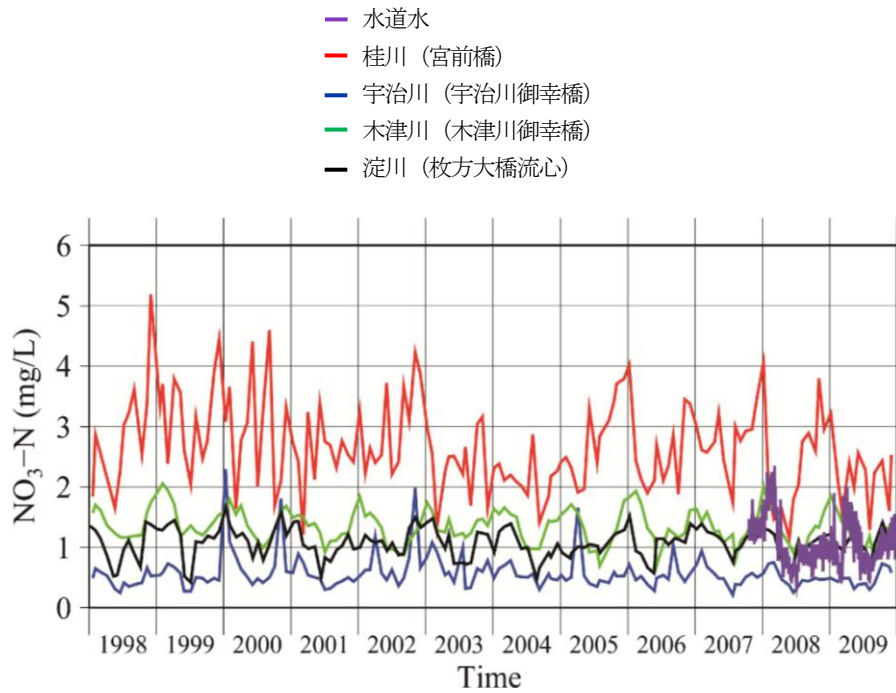


図-4.3 水道水，淀川，桂川，宇治川，木津川の硝酸態窒素濃度の経時変化

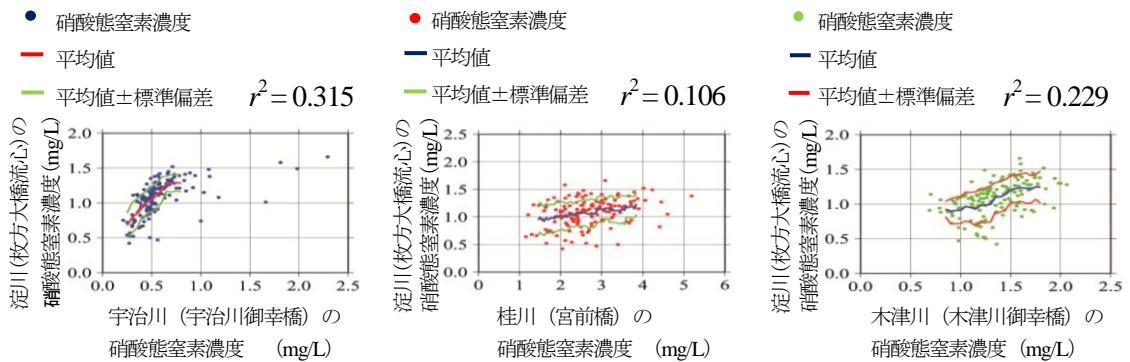


図-4.4 淀川（枚方大橋流心）と，宇治川（宇治川御幸橋），桂川（宮前橋），木津川（木津川御幸橋）それぞれの硝酸態窒素濃度の関係

た、図中に3つの線を示したが、これは、平均値と平均値±標準偏差の移動平均値である。例えば平均値の場合、グラフのx軸； $x=t$ の位置には、 $t-\alpha \leq x \leq t+\alpha$ を満たすデータの硝酸態窒素濃度の平均値をプロットしている。これは、**図-4.6**等、後の図でも同じであるが、 α は図ごとに異なる。本研究では、決定係数が低い場合でも、散布図上で“平均的な傾向として”何らかの関係が見て取れる場合、このような手法でそのような傾向を表すことにした。

4-2 水道水中の硝酸態窒素濃度と気温

図-4.5に、2007年10月20日～2010年8月17日における流域日平均降水量（24地点の平均）（**図-4.5(A)**）、高浜地点（三河川合流点のすぐ下流）の流量（**図-4.5(B)**の灰色の○）及び瀬田洗堰放流量（**図-4.5(B)**の青の□）、流域日平均気温（22地点の平均）（**図-4.5(C)**の緑の線）と淀川（枚方大橋流心）の水温（**図-4.5(C)**の○）、吹田市水道水中の硝酸態窒素濃度（本研究での観測値）（**図-4.5(D)**）、高浜地点の硝酸態窒素負荷量（**図-4.5(E)**）を示す。

水道水中の硝酸態窒素濃度は、7月～9月が低く、濃度範囲は概ね0.3～1.2mg/Lの範囲に分布した。**図-4.5(C)**に示したように7月～9月は気温及び河川水温が高いため、以下のことが原因と思われる。

- i) 植物による硝酸態窒素の吸収。
- ii) 微生物による脱窒素。
- iii) 河川に流入する下水処理水中の硝酸態窒素濃度が低い（千田ら、2010）こと。
- iv) 水田の灌漑期にあたり、水田で硝酸態窒素分解（脱窒）が進むこと（広城ら、1992；金木ら、2003；周ら、2005）。

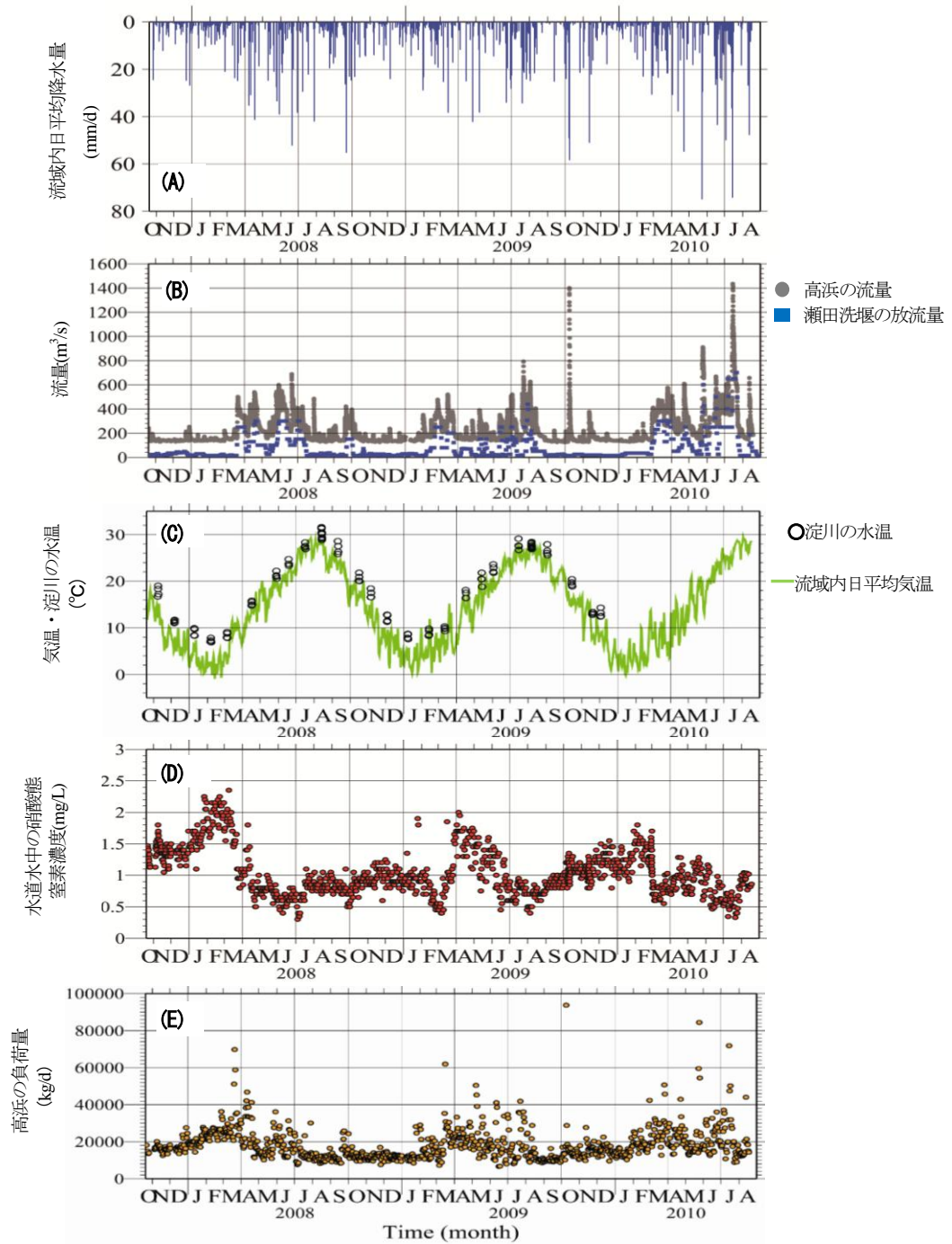


図-4.5 流域内日平均降水量(A), 高浜の流量と瀬田洗堰の放流量(B), 流域内日平均気温及び淀川(枚方大橋流心)の水温(C), 水道水中の硝酸態窒素濃度(D), 高浜の負荷量(E)

1, 2, 3, 4, 5, 11, 12月は1.5mg/Lを超える日が多く、濃度範囲が概ね0.4~2.4mg/Lの広い範囲に分布した。

次に、**図-4.6**は、水道水中の硝酸態窒素濃度と流域内日平均気温との関係と相関係数を示したものである。流域日平均気温が20℃を超えると硝酸態窒素濃度は概ね0.3~1.2mg/Lの範囲に、20℃以下になると硝酸態窒素濃度は1.5mg/Lを超え始め、10℃以下になると2.0mg/Lを超え、概ね0.4~2.4mg/Lの範囲に分布した。

さて、文献によると、硝酸態窒素濃度と気温の関係は、条件次第で様々な結果を示すケースがある。森林流域では、篠宮ら（2006）の研究があり、そこでは硝酸態窒素濃度は夏に高く冬に低い傾向を示している。吉永ら（2004）の報告によると、農業用調整池では、夏場のクロロフィルが多い時期に硝酸態窒素が減少し、冬場のクロロフィルが少ない時期に硝酸態窒素が増大する。湖沼の例として、宮原（2005）によれば、諏訪湖では硝酸態窒素が夏期の湖水中から検出されない。また、他の河川流域の例として、谷口ら（2004）によれば、大和川では硝酸態窒素濃度は、流量、水温双方に依存しない。上記の他の地点と比して、今回の水道水中の硝酸態窒素濃度と気温の関係は、宮原（2005）の「湖沼」及び吉永ら（2004）の

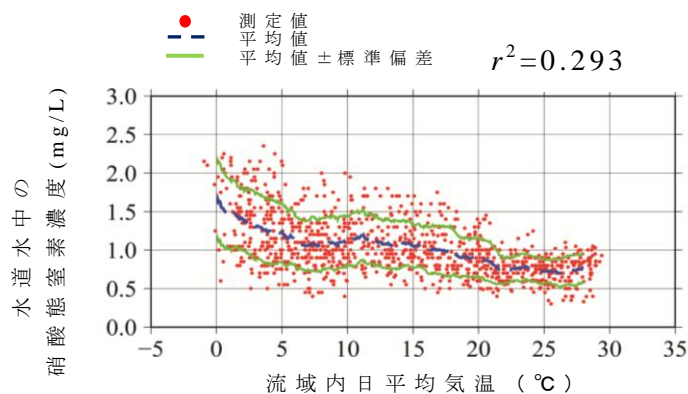


図-4.6 流域内平均気温と水道水中の硝酸態窒素濃度

「農業用調整池」の報告に近い関係であり，すなわち，「気温が高い夏期に濃度が低く，気温が低い冬期に濃度が高い」という，概ね逆相関の関係があることがわかった．

4-3 硝酸態窒素濃度に対する降水量及び流量の影響

山本ら（2006）によると，降水は河川の硝酸態窒素濃度を減少させる作用がある．森山ら（2003）は，遠賀川流域における非特定汚染源からの栄養塩流出について，降水時に農耕地の土壌から硝酸態窒素が溶脱されて河川に流れ込む例を示している．本研究では，**図-4.5(A)**で示した流域内日平均降水量が増加した時や，**図-4.5(B)**で示した高浜の流量が増加した時，日データの硝酸態窒素濃度は上昇したり低下したりする．三川（桂川，木津川，琵琶湖宇治川）の流域別日平均降水量による硝酸態窒素濃度への影響は現在解析中である．

次に，**図-4.7(A)**に水道水中の硝酸態窒素濃度（ピンクの○），瀬田洗堰放流量（青の線），琵琶湖疏水最大取水量（赤の線）の関係を，**図-4.7(B)**に，瀬田洗堰放流量と水道水中の硝酸態窒素の濃度の相関を示す．これらから，硝酸態窒素濃度の低下は，瀬田川洗堰放流量増水の影響を受けていることを示唆している．つまり，比較的硝酸態窒素濃度が低い琵琶湖の水が多量に淀川に流れ込み，淀川中の硝酸態窒素が希釈されるためと考える．

ここで，瀬田洗堰放流量と淀川の硝酸態窒素量（実際は水道水中の硝酸態窒素量）だけを考えたが，これの根拠は以下のとおりである．

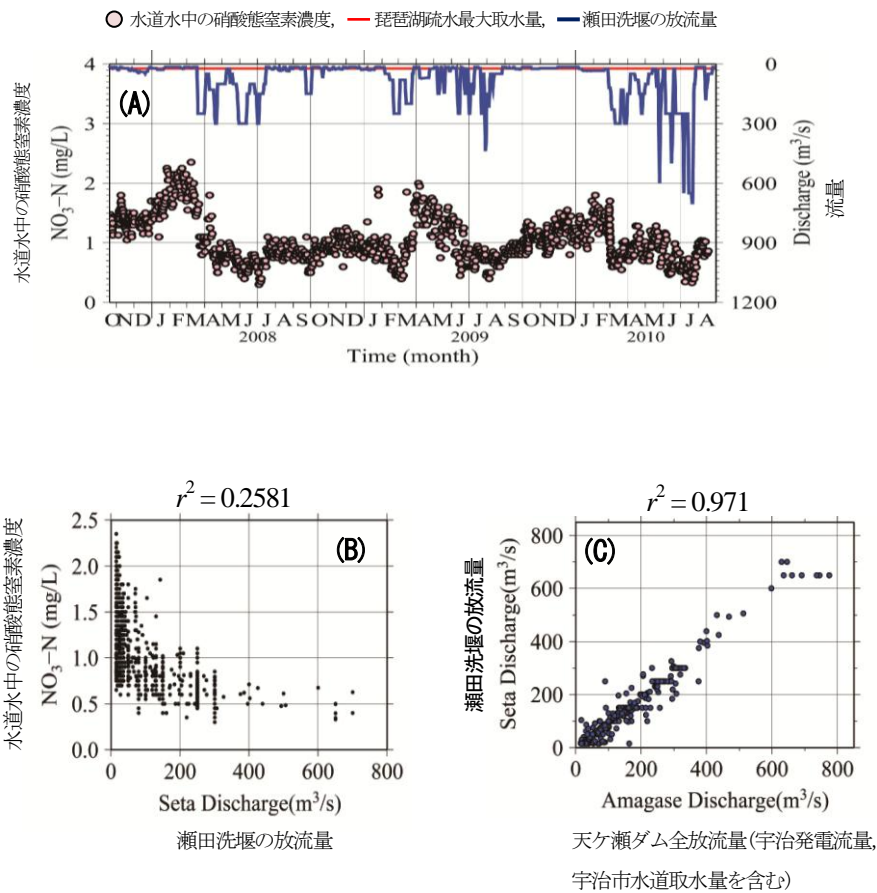


図-4.7 水道水中の硝酸態窒素濃度と瀬田洗堰の放流量, 天ヶ瀬ダム全放流量, 琵琶湖疏水取水量。
 (A) は経時変化。
 (B) は水道水中の硝酸態窒素濃度と瀬田洗堰の放流量の2日間のタイムラグの相関図。
 (C) は瀬田洗堰の放流量と天ヶ瀬ダム全放流量の相関図。

- i) 琵琶湖の水の一部は疏水としても外に出るが，その量は，**図-4.7(A)**から明らかなように，ここで論じているような，瀬田洗堰の“増水時の放流量”と比し無視できる．
- ii) 瀬田洗堰と淀川の間には天ヶ瀬ダムがあるので，実際は淀川の水質に天ヶ瀬ダムからの放流も影響するが，**図-4.7(C)**に示すように，瀬田洗堰の放流量と天ヶ瀬ダムのそれ（いずれも日量）はほぼ線形に対応するので，天ヶ瀬ダムの影響は考えなくてよい．もしくは，本解析では両者を同時に考慮しているとも言える．

4-4 2008年の三川の流量及び硝酸態窒素負荷量の影響

2008年の国土交通省のデータを用いて，三川（桂川，宇治川，木津川）の淀川への流量及び硝酸態窒素負荷量の寄与率を求めた．計算の結果，2008年の流量の寄与率は，それぞれ宇治川64.3%，木津川21.2%，桂川14.4%となった．さらに，流量と同様に，得られた硝酸態窒素濃度と流量データから推定した硝酸態窒素負荷量（以下，“負荷量”と称す）についても，その寄与率を求めた．負荷量寄与率は桂川42.1%，宇治川32.6%，木津川25.3%となり，宇治川の負荷量寄与率が流量寄与率と比較して小さいことがわかった．逆に，桂川の負荷寄与率は流量寄与率と比較して大きい．木津川についても流量寄与率に比し，負荷量寄与率が大きい結果となった．2008年の「他の2川と比して，桂川の淀川への硝酸態窒素の負荷が大きい」という結果は，中口ら（2005）（流量は同じ国土交通省のデータで，濃度は国土交通省と異なり実測値）の2001年結果と概ね同じ結果が得られた．すなわち，“桂川の淀川への硝酸態窒素の負荷が一番大きい”状況は2001年と2008年と概ね同じと推測できた．桂川の負荷源について，渓流水から下流まで現在調査中である．

4-5 硝酸態窒素負荷量の挙動と流量，濃度

高浜の硝酸態窒素負荷量の挙動と流量及び濃度の関係から窒素移動の解析を試みた．高浜の硝酸態窒素負荷量（**図-4.5(E)**）については，吹田市水道水中の硝酸態窒素濃度を高浜地点の河川水の濃度と仮定し，著者らが毎日定時に計測した水道水のデータを使用し，同時刻の高浜の流量を用いて求めた．高浜の流量（**図-4.5(B)**）は，流域平均日降水量の値が大きい時（**図-4.5(A)**），瀬田洗堰放流量が大きい時（**図-4.5(B)**）増加した．

図-4.8に高浜の硝酸態窒素負荷量の挙動と流量及び濃度の相関図を示す．平均的な挙動としては，線形近似すると r^2 の値は低いながらも傾向が見て取れる．硝酸態窒素負荷量の変動は，概ね濃度よりも流量の影響が大きく，瀬田洗堰の放流量が増加したとき，また，台風等の大規模な降水イベントがあった時に硝酸態窒素負荷量が増大した．特に，瀬田洗堰放流量の増加により，硝酸態窒素濃度は下がるが，瀬田洗堰放流水に硝酸態窒素が微量に含まれているために硝酸態窒素負荷量を上げるという結果が得られた．

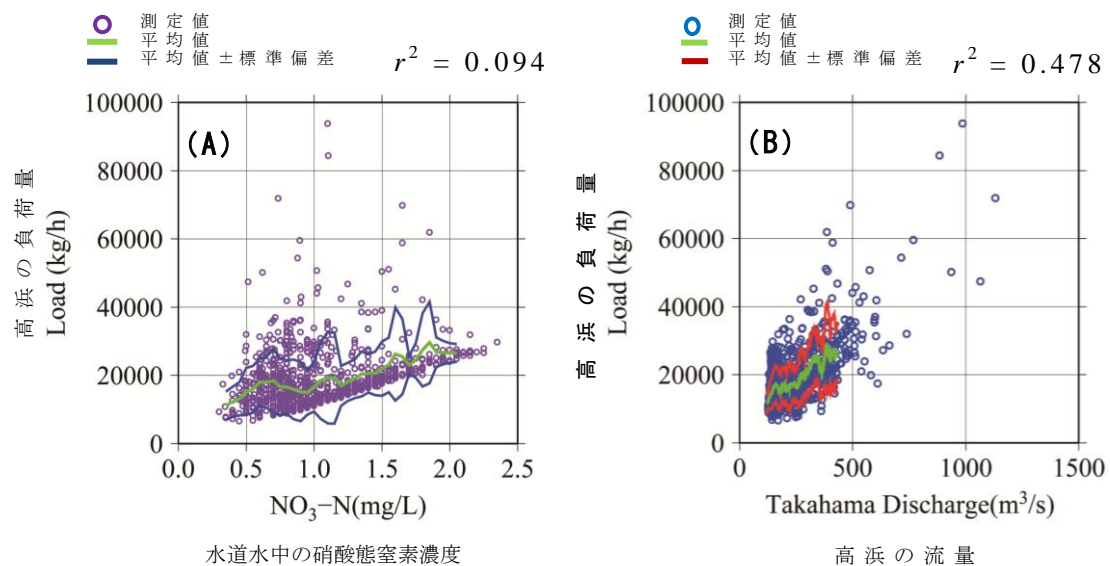


図-4.8 高浜負荷量と水道水中の硝酸態窒素濃度及び高浜流量の相関図

4-6 硝酸態窒素負荷量の挙動と降水イベント

面源からの負荷源を探るため、硝酸態窒素負荷量の挙動と降水イベントの関係から窒素移動の解析を試みた。図-4.9に、桂川、琵琶湖宇治川、木津川の流域別積算降水量、三川の流量、高浜の流量、水道水中の硝酸態窒素濃度、高浜の負荷量を示した。図-4.9(A)(C)(E)(F)は2009年の台風18号(2009年10月1日1:00~12日0:00)の値、図-4.9(B)(D)(G)(H)は2009年の秋雨(2009年11月7日1:00~16日0:00)の値である。

台風18号期間中の流域内平均積算降水量は159.3mmであり、木津川のピーク流量が宇治川のピーク流量を上回った(図-4.9(A))。硝酸態窒素濃度のピークは、流量や降水量のピークより約24時間以上遅れて現れ、負荷量のピークも降水量より数時間遅れて現れた(図-4.9(C))。橘・那須(1977)に従い図-4.9(E)に淀川流域平均降水量と高浜負荷量の時系列変化を相関図としてプロットする。降水量の増加とともに負荷量が増加し、降水量のピークから遅れて約15時間後の無降水時に、平水時の約30倍量の負荷量が得られた。図-4.9(F)に高浜流量と高浜負荷量の時系列変化を相関図としてプロットする。流量のピークから約2時間遅れて平水時の約3倍量の負荷量が得られた。2009年の秋雨時には、桂川のピーク流量が宇治川のピーク流量を上回り(図-4.9(B))、同じような傾向(図-4.9(B)(D)(G)(H))を確認した。

以上の結果から、降水時において、降水量及び流量のピークと比べて、水道水中の硝酸態窒素濃度及び負荷量のピークは時間遅れがあるため、直接流出より、面源負荷として、木津川及び桂川流域の森林帯の土壌水、地下水からの硝酸態窒素流出が示唆される(橘・那須, 1977)。なお、下水処理場等の点源負荷については、現在解析中で今後詳細に検討する。

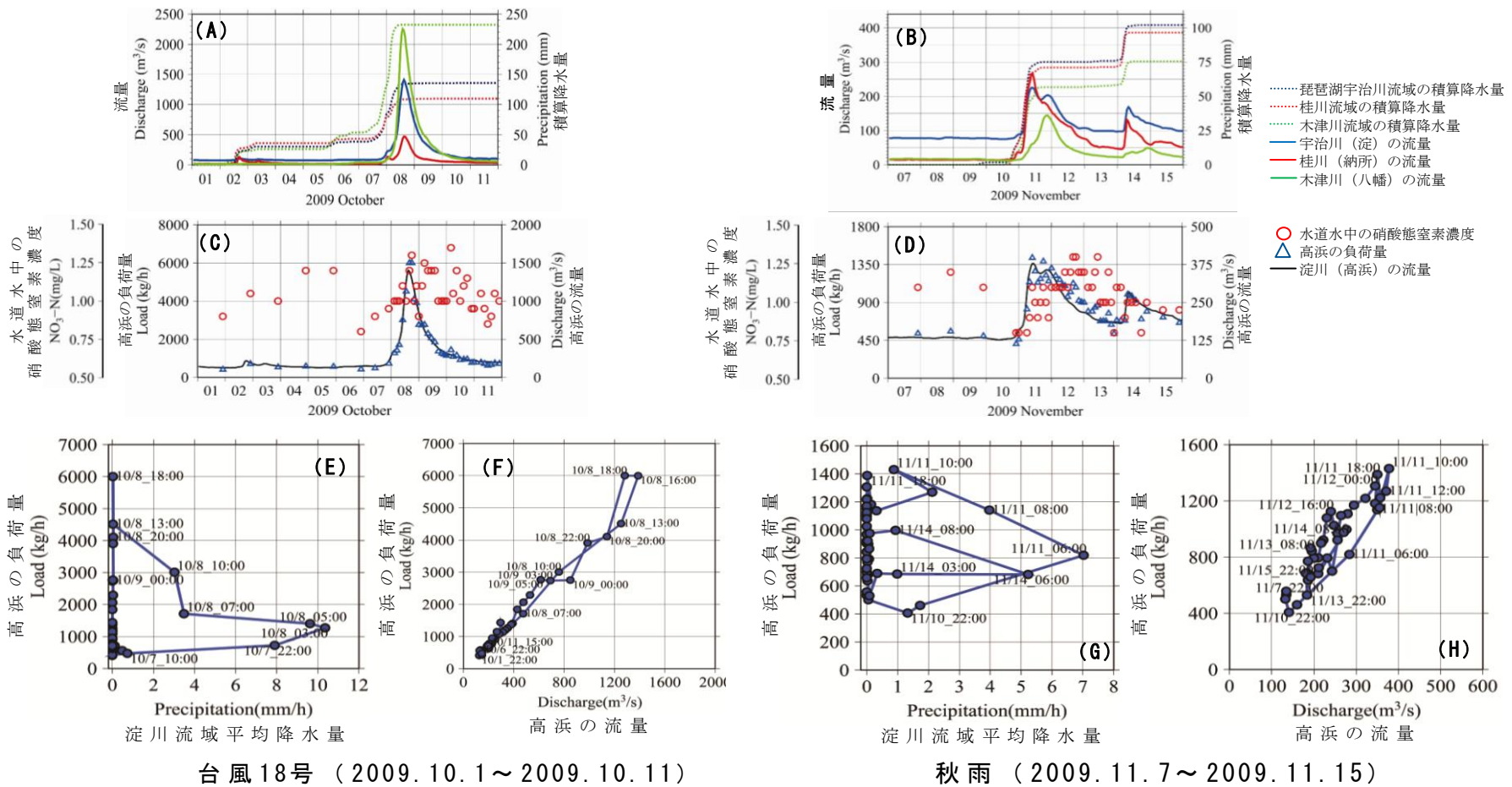


図-4.9 硝酸態窒素負荷量と降水イベントの関係。
 図-4.9 (A) (C) (E) (F) の図は台風18号 (2009.10.1~2009.10.11) .
 図-4.9 (B) (D) (G) (H) の図は秋雨 (2009.11.7~2009.11.15) .

5 結論

- 1) 国土交通省の公表したデータのみ解析では、桂川及び木津川と比して、宇治川と淀川の硝酸態窒素の濃度の関係が緊密であった。淀川、及びその代替データである水道水と木津川の硝酸態窒素の濃度は、概ね桂川と宇治川の間値で推移したが、水道水の濃度が宇治川とほぼ同じ濃度にまで下がるケースもあった。
- 2) 既往の研究によると、水域の硝酸態窒素濃度は、肥料施肥や植物の刈り取り後の放置より上昇する事例があり、降水による濃度への影響は地域により異なる。水道水中の硝酸態窒素濃度は、瀬田洗堰の放流量及び天ヶ瀬ダム全放流量が増加した時に低下した。これは、“琵琶湖の水による淀川の水の希釈”によるものと考えられる。なお、明確な降水量の影響は確認できなかった。
- 3) 気温が高い時、水道水中の硝酸態窒素濃度が低下した。これは、植物による硝酸態窒素の吸収、微生物による脱窒素等が原因と考えられる。
- 4) 2008年において、淀川に対して、三川の流量の寄与率と硝酸態窒素負荷量の寄与率は一致しなかった。流量の寄与率が最も小さいにも関わらず桂川の硝酸態窒素負荷量の寄与率が最も大きく、流量の寄与率が最も大きいにも関わらず宇治川の硝酸態窒素負荷量の寄与率は2番目に大きかった。
- 5) 水道水中の硝酸態窒素負荷量の変動は、概ね濃度よりも流量の影響が大きく、瀬田洗堰・天ヶ瀬ダムの放流量が増加した時、及び台風等の大規模な降水イベントがあった時に、硝酸態窒素負荷量が増大した。特に瀬田洗堰放流量が増加した時は、水道水中の硝酸態窒素濃度は下がるが、琵琶湖の水に硝酸態窒素が

微量に含まれるために負荷量を上げるという結果が得られた。

- 6) 2009年の台風18号や同年11月の秋雨時に、降水量及び流量の増加に対し、水道水中の硝酸態窒素濃度や硝酸態窒素負荷量が遅れて増加する関係が見られ、木津川や桂川流域の豪雨が、森林の土壌水や地下水中の硝酸態窒素を流出せしめたと推測できる。

第5章

海外の環境水と水道水

—雨季のミャンマーの南デルタ地帯の水環境—

1 研究の背景

水は我々の生命活動で重要な役割を果たし、我々の生活にとって不可欠である。水質が悪いものは、人間の健康に対し大きな脅威をもたらし続ける。WHOの2004年のデータ（参照日：2012a）によると、“下痢症だけで、全疾患の世界的な損失の、障害調整生存年（DALY: Disability Adjusted Life Years）の約4.1%を占めており、毎年、180万人の死亡の原因となる。その損失の約88%は、安全でない給水と貧しい公衆衛生と衛生に起因している。死亡の大部分は、発展途上国の子供達に集中している。”とされている。本研究の対象地域のミャンマーにおいて、水の衛生設備及び公衆衛生に起因する死者数は、2004年では、5才未満の子供の100,000人当たり378人であった（WHO, 2012b）。

一般に、公衆衛生状況が飲料水と生活用水が汚染されている場合、ひどい健康被害が起こりうる。例えば、 NO_3^- を含む地下水はメトヘモグロビン血症を引き起こす可能性がある（Comly, 1945；Ridder and Oehme, 1974）。また、マラリア、水系感染症、水系感染性疾患、消化器病、食中毒、腸チフス等が、汚染された水に起因して容易に起こる（星ら, 2012）。

ミャンマーの大部分の地域では、地下水・湖水・河川水が、飲料

水・生活用水のために使用される。給水設備または下水道のような公衆衛生環境の状況はよくない。汚染水に起因する健康損害は社会問題であり、解決策が急がれる。

第2章表-2.7に要約したように、ミャンマーでは、消化器系疾患・食中毒・腸チフスを含む水系感染症が、乾季・暑季に比べ雨季（5月～10月）に起こる（安部，2012；赤石ら，2004，2005；Akaishi *et al.*，2006；外務省，2013；高橋，2012）。

赤石ら（2004）によると、大腸菌群とE. Coliが、ミャンマーでの調査地域のすべての地点で確認された。

ミャンマーでは、通常、洪水の恐れが毎年3回（6月，8月，9月下旬～10月）ある。最も大きな危害は、雨季で降雨のピークがある8月に起こる。生命と資産の損失や、重要な基盤への損害、経済的損失、湖・池・貯水池が汚染される時の水系感染性疾患の発生のような健康関連の問題が、洪水により発生する。5月中旬～10月（雨季）の間で、ほぼ年間の全降水量となる。一般的に、その期間に、洪水と地滑りが起こる。1910年～2000年の間、12回の大洪水が起こった。同国最大のエーヤワディー（Ayeyarwady. 旧称イラワジ（Irrawaddy））川流域の面積は、404,200km²である。毎年、200万人以上の人々が洪水危険にさらされる。しかし、毎年、川のようになる洪水は、農場領域をきれいにして、地面に上流地域から運ばれる栄養分を補充することを助ける、流域の自然現象と考えられている（Union of Myanmar，2009）。

2 研究の目的

この章では、環境水の水質及び窒素循環の観点から、雨季のミャンマーの南デルタ地帯の水環境に着目した。

ミャンマーの水質に関して、改善を検討するためには、水環境の現在の状況を評価することが重要である。9月を調査時期に選んだのは、雨季の病気の発生のものであり、また、外国人は頻繁な調査を申し込むことができなかつた国であるためである。

直接取得できる地理的情報として土地利用 (land cover) と標高を選んだ。土地利用は、地域への負荷の指標と考えられている。物質がより高い位置から下の位置まで水で輸送されるため、標高は、物質移動または輸送可能性の指標と考えられている。

例えば、赤石ら (2004) の研究等の先行研究で、全大腸菌群についてすでに調査・報告されているが、化学的な危険に関する情報は報告されていない。水質への化学成分の影響の観点から、本章では、水質を評価する指標として、電気伝導度 (EC) と NO_3^- のような成分濃度を選んだ。高いECは、例えば生活廃水のような人為由来汚染物質の存在を示す。また、家畜の肥料と排泄物に含まれるアンモニアの酸化によって、 NO_3^- は発生する。地理的情報と水質の間で良い相関関係が得られるならば、それはミャンマーのデルタ地帯の広域を評価することがより容易になると思われる。広い地域での水質の変動傾向を理解することは、水資源の使用・制御・開発に役立つ。

予備調査として、著者らは、2010年1月と2010年9月に環境水の試料を採取し、三重大学にて測定した結果を用いて、主成分分析とクラスター分析を行った。Cl⁻濃度、NH₄-N濃度、NO₂-N濃度が非常に高い試料があり、飲料水として使用するには適切ではなかつた。主成分分析法では、NH₄-N濃度、F⁻濃度、Cl⁻濃度の三者間で非常に密接に関係していた。クラスター分析によると、これらの地域の環境水は、4つのグループに分けた。また、井戸水及び水道水の水質が、河川水や池沼水の水質より悪かつた (千田ら、2011b)。

この章では、上記の予備調査の結果に基づいて、“tube well water

（管井戸水）”，“dug well water（掘井戸水）”，“reservoir water（貯水池の水）”，“filtered water（水道水）”に着目し，検討した．2011年9月24～30日に36の環境水の試料を集めた．WHOのガイドライン（WHO，2011a）と比較して環境水の水質（化学的な危険）を調査し，土地利用及び標高と水質との関係を検討した．また，環境水のタイプをパイパートリリニアダイアグラムによって分類した．さらに水処置の推奨案を提案した．

3 研究方法

3-1 研究対象地域の採水地点と標高

エーヤワディーデルタは，面積が約50,400km²で，米の耕作に主に使われている．エーヤワディー川（ミャンマーの最も長い川）は，長さが約2,170kmでマルタバン湾内に流入する．ラカイン（Rakhine）とシャン高原（Shan Plateau）の間に位置するエーヤワディーデルタに，ミャンマーの人のほとんどが住んでいる．

2011年9月24日～9月30日に36の試料を採取した．**図-5.1**は，採水地点と標高を示す．**表-5.1**に，試料の水の種類，採取場所，利用方法，標高，電気伝導度（EC），pH，水温，土壌タイプ（Food and Agriculture Organization of the United Nations，2012），土地利用（Irrigation Department, Ministry of Agriculture and Irrigation, Myanmar，2013）の概要を示す．36の試料は以下の4種類で，“tube well water”，“dug well water”の情報は現地の人から取得したもので，“reservoir water”，“filtered water”の情報はポンプ場のスタッフへのインタビューによるものである．

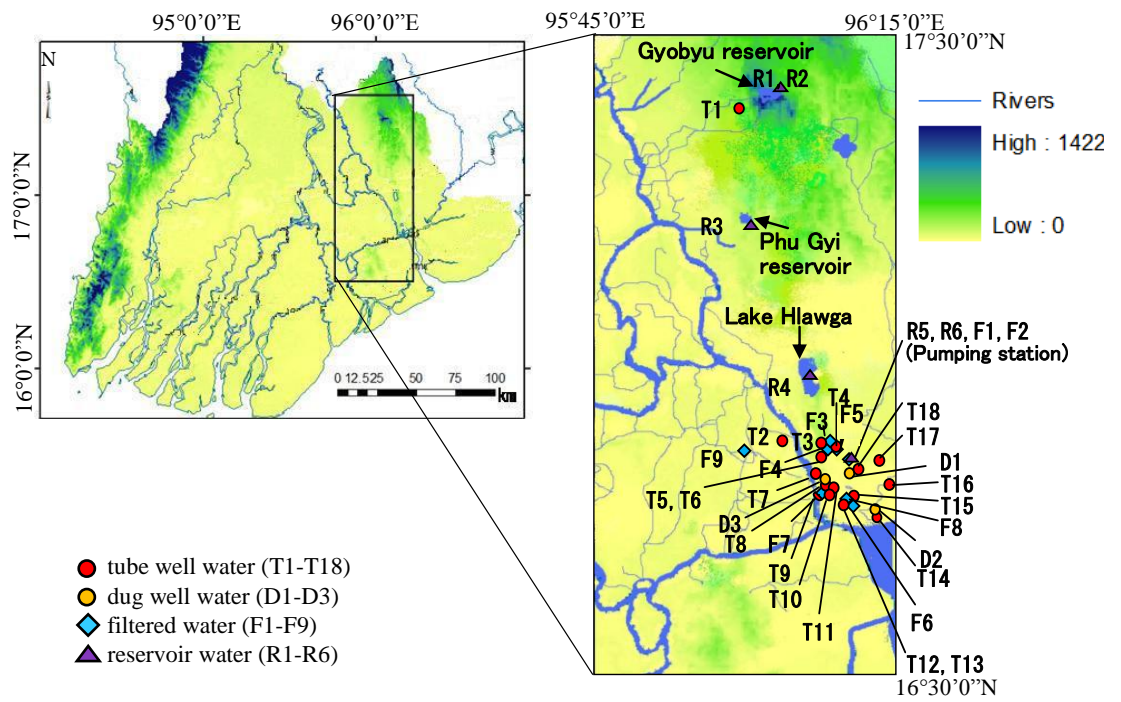


図-5.1 研究対象地域の試料採取地点と標高。
 R1-R6: reservoir water; T1-T8: tube well water;
 D1-D3: dug well water, F1-F9: filtered water.

表-5.1 試料の水の種類, 採取場所, 利用方法, 標高, 電気伝導度 (EC), pH, 水温, 土壌タイプ, 土地利用

水の種類	試料 No.	採取場所	利用方法 ³⁾				標高 (m)	EC (mS/m)	pH	水温 (°C)	土壌タイプ ⁴⁾	土地利用 ⁵⁾
			1	2	3	4						
Reservoir water	R1	ジョービュー貯水池 (Gyobu reservoir)					70.061	8.63	6.39	28.3	N	S
	R2	ジョービュー貯水池の取水口					72.705	8.81	6.14	29.6	N	S
	R3	プージー貯水池 (Phu Gyi reservoir)					55.401	6.50	6.17	30.0	G	A
	R4	ハローガ湖 (Lake Hlawga)					32.570	6.98	6.50	28.4	G	A
	R5	ポンプ場 (Pumping station) ¹⁾					0.847	8.23	8.15	28.8	G	A
	R6	ポンプ場 ²⁾					0.847	8.15	7.08	28.4	G	A
Filtered water	F1	ポンプ場 (原水はR5)	○	-	-	-	0.847	7.99	7.00	29.1	G	A
	F2	ポンプ場 (原水はR6)	○	-	-	-	0.847	7.40	7.07	28.4	G	A
	F3	公共の水	○	○	○	○	21.515	5.01	7.65	27.8	G	A
	F4	Restaurant 1	○	○	×	×	21.275	6.51	7.14	27.4	G	A
	F5	Restaurant 2	○	○	-	-	28.725	5.21	7.45	28.0	G	A
	F6	ホテル	○	-	-	-	6.134	13.05	6.50	27.6	G	A
	F7	公共の水	○	-	-	-	8.057	38.10	6.33	27.8	G	A
	F8	General store 1	○	-	-	-	6.134	16.03	7.19	27.8	G	A
	F9	原水はラインターヤー貯水池 (Hling T Yan reservoir)	○	-	-	-	6.855	61.80	6.00	28.7	G	A
Tube well water (管井戸, 深井戸)	T1	個人宅1	○	-	-	-	24.399	26.90	5.98	27.6	N	S
	T2	喫茶店	○	×	○	×	6.134	75.00	9.80	28.6	G	A
	T3	レストラン1	○	-	-	-	21.275	54.40	6.56	27.2	G	A
	T4	レストラン2	○	-	-	-	28.725	17.85	7.51	28.0	G	A
	T5	公共の水	○	-	-	-	30.888	10.18	6.53	27.2	G	A
	T6	公共の水	○	-	-	-	30.888	9.34	5.85	27.4	G	A
	T7	公共の水	○	○	×	×	15.507	31.50	5.55	27.7	G	A
	T8	公共の水	○	○	×	×	29.206	11.63	5.22	27.6	G	A
	T9	公共の水	○	-	-	-	7.576	35.90	8.75	27.7	G	A
	T10	公共の水	○	○	○	○	5.173	9.87	7.28	27.8	G	A
	T11	公共の水	○	○	○	×	12.383	15.46	6.82	27.8	G	A
	T12	雑貨店	○	-	-	-	6.134	467.00	5.10	27.8	G	A
	T13	公共の水	○	○	○	○	5.894	40.00	7.25	27.6	G	A
	T14	公共の水	○	○	○	○	9.258	16.30	7.50	27.6	G	A
	T15	公共の水	○	○	○	×	-4.681	137.70	5.49	27.4	G	A
	T16	公共の水	○	○	○	×	1.808	17.02	7.50	26.2	G	A
	T17	公共の水	○	○	○	○	1.808	84.60	8.20	28.9	G	A
	T18	個人宅2	○	-	-	-	6.855	34.40	5.41	28.3	G	A
Dug well water (堀井戸, 浅井戸)	D1	公共の水	○	-	×	×	17.670	28.20	5.44	29.1	G	A
	D2	公共の水	○	○	○	○	7.095	35.90	8.03	26.5	G	A
	D3	公共の水	○	○	○	○	25.360	45.10	5.34	28.3	G	A
ミネラルウォーター	M1	市販品(地下水の瓶詰め)	×	○	○	○	6.134	20.50	5.75	23.9	G	A
Min.							5.01	5.10	23.9			
Max.							467.00	9.80	30.0			
Ave.							38.73	6.75	27.9			

1) 4つの貯水池 (ジョービュー貯水池, プージー貯水池, ハローガ湖, ガモエック (Ngamoyeik) 貯水池) と雨水の混合水. 2) 2つの貯水池 (ジョービュー貯水池とハローガ湖) の混合水. 3) 利用方法 (1: 生活用 (飲用を除く), 2: 料理用, 3: 煮沸後飲用, 4: 煮沸しないで飲用) ○: 適, ×: 不適, -: 不明. 4) 土壌タイプ (N: ニチソル (Nitisol), G: グレイソル (Gleysol)) (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2012) 5) 土地利用 (S: 低木地帯 (Scrubland), A: 農地 (Agriculture)) (Irrigation Department, Ministry of Agriculture and Irrigation, Myanmar, 2013). 6) 上流階級のごく一部の人は, 「生活用水」としてミネラルウォーターを利用するが, 一般の人々は高価なので生活用水に利用しない.

1) “tube well water” : 菅井戸（深井戸）の水．管（tube）を地面に深く打ち込むことによって作られた井戸の水．試料No. T1～T18.

2) “dug well water” : 掘井戸（浅井戸）の水．シャベルまたはバックホウ（油圧シャベル）を使っている地面の穴を掘ることによって得られた井戸の水．試料No. D1～D3.

3) “reservoir water” : 貯水池と湖の水．試料No. R1～R6.

試料No. R1, R2 : ジョービュー（Gyobyu）貯水池の水．

試料No. R3 : プージー（Phu Gyi）貯水池の水．

試料No. R4 : ハローガ（Hlawga）湖の水．

試料No. R5 : 4つの貯水池（ジョービュー貯水池，プージー貯水池，ハローガ湖，ガモエック（Ngamoyeik）貯水池）と雨水の混合水．

試料No. R6 : 2つの貯水池（ジョービュー貯水池とハローガ湖）の混合水．

4) “filtered water” : 水道水（ポンプ場（pumping station）で“reservoir water”をろ過し，塩素消毒された水）．試料No. F1～F8．ただし，F9の原水はラインターヤー貯水池（Hling T Yan reservoir）．

試料No. F1 : 試料No. R5の水を濾過した後，塩素消毒した水．

試料No. F2 : 試料No. R6の水を濾過した後，塩素消毒した水．

通常，日本の上水道はポンプ場から家までパイプ・ルートにより供給される．現在のミャンマーの状況は日本と非常に異なる．ミャンマーでは上水道を管理するのに多くの改善が必要である（水道産業新聞社編，2012）．

上記の36試料に加え，より裕福な消費者によって使われている市販品のミネラルウォーター（試料No. M1）も参考のため試料とし

た（表-5.1）。このミネラルウォーターは地下水をビン詰めにした製品である。

3-2 研究対象地域の気象条件

図-5.2にヤンゴン市のミンガラドン（Mingalardon）の2010年1月～2011年12月まで気象データ（Department of Meteorology and Hydrology, Yangon, Myanmar 2013）を示す。2011年9月の日平均気温は25.5℃，日平均降水量は14.8mm，総降水量は443mmであった。

洪水は毎年起こるが，2010年には洪水がなかった。2011年6月1日～8月の終わりまで洪水があり，2011年の最も大きい洪水は，8月18日～8月28日の間に起こった。試料採取期間に洪水はなかった。

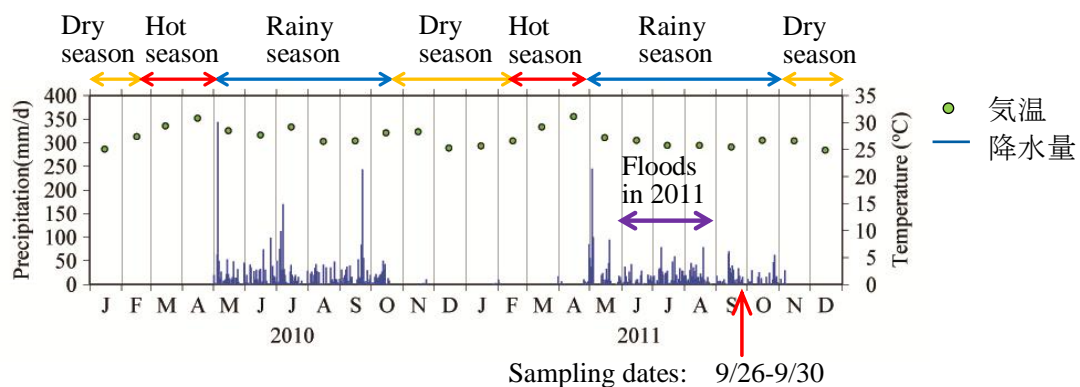


図-5.2 ミャンマーのヤンゴン市（Yangon City）のミンガラドン（Mingalardon）の気温，降水量，季節区分，洪水の期間。
ミャンマーでは，洪水が毎年発生するが，2010年には発生しなかった。2011年6月1日～8月末の期間，洪水が発生した。試料採取期間（9月26日～9月30日）には洪水はなかった。

3-3 試料の採取方法と分析方法

電気伝導度 (EC) , 水温は, ポータブル電気伝導度計 (東亜 DKK 製 : CM-31P) を, pH はポータブル pH 計 (東亜 DKK 製 : HP-21P) を使って採取場所で計測した. 緯度, 経度, 標高は, 全地球位置測定システム (GPS : Global Positioning System) (Garmin 社製 : GPSMAP60CSx) で測定した. GPS の精度に関しては, 標高の正確さは ± 10 フィート (3.048m) , 解像度は 1 フィート (0.3048m) である (Garmin 2007) .

採取した試料を試料瓶に入れ, 可能な限りの低温状態で保ったまま飛行機で持ち帰り, 日本の三重大学にてメンブランフィルター (0.2 μ m) でろ過し, ろ液を分析に用いた.

F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ は, イオン・クロマトグラフィー (島津製作所製 : Prominence HIC-SP/NS) を使用して分析した. カラム・分析条件は第 3 章 **表-3.1** の通りである.

Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn は, ICP (高周波誘導結合プラズマ) 発光分光分析装置 (エスアイアイ・ナノテクノロジー (株) 製 : SPS5510 CCD Simultaneous ICP-OES) を使用して分析した.

HCO₃⁻ 濃度は, 自動ビュレットを用いて, 0.01M 硫酸を標準溶液とする滴定法で得られた M アルカリ度より求めた.

4 結果及び考察

4-1 水質の結果概要

表-5.1から、EC及び水質が、土壌のタイプや土地利用と相関関係にないことが明らかになった。

図-5.3に、“reservoir water”（試料No. R1～R6），“filtered water”（試料No. F1～F9），“tube well water”（試料No. T1～T18），“dug well water”（試料No. D1～D3）とミネラルウォーター（試料No. M1）の水質を示す。

図-5.4に、飲料水としては化学的な危険性があることを示した NO_2^- 、 NO_3^- 、Pb、Mnの濃度、WHOガイドライン値（WHO, 2011a）、標高を示した。

ECに関しては、平均値、最小値（試料No. F3）、最大値（試料No. T12）はそれぞれ38.73 mS/m、5.01 mS/m、467.00mS/mであった（表-5.1）。

pHに関しては、平均値、最小値（試料No. T12）、最大値（試料No. T2）はそれぞれ6.75、5.10、9.80であった。

水温に関しては、平均値、最小値（試料No. M1）、最大値（試料No. R3）はそれぞれ27.9℃、23.9℃、30.0℃であった。

試料の種類や試料を集めた地域により、試料の成分濃度は幅広く分布した（図-5.3）。

“reservoir water”と比較して、“filtered water”にはより多くのFeが存在した（図-5.3）。Feが含まれているという結果は、ポンプ場から水の使用者の位置までのパイプ・ルートにおいて、水中に鉄が溶出した可能性を示した。Yangon City Development Committee（YCDC）（2013）への調査で、パイプは鉄製であることが明らかになった。

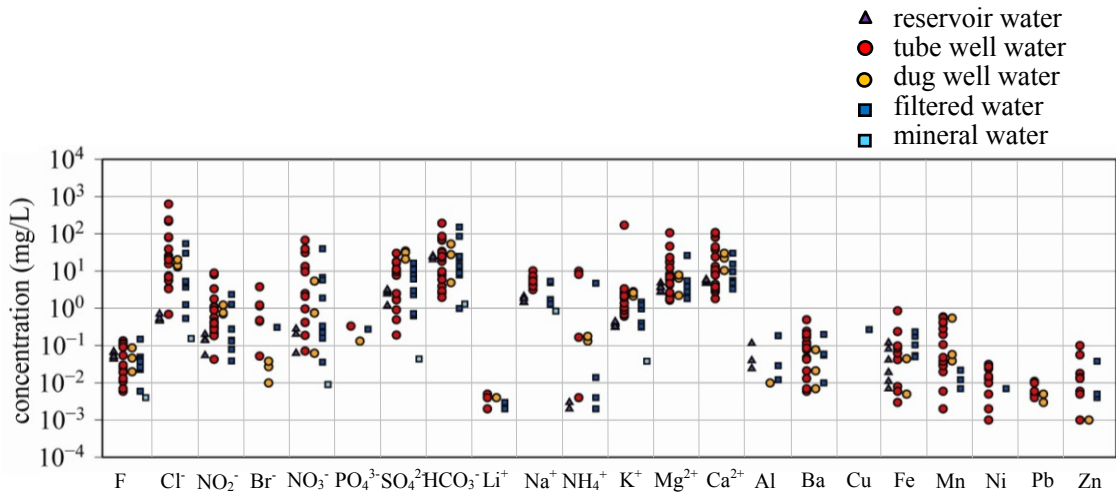


図-5.3 水質結果. reservoir water (R1- R6), filtered water (F1- F9), tube well water (T1- T18), dug well water (D1- D3), ミネラルウォーター（地下水の瓶詰め）(M1)の水質. 検出限界未満は図に示していない.

- (P) : 暫定ガイドライン値 (Provisional guideline value of WHO. 危害因子としての根拠があるが, 利用可能な健康影響情報が限られている).
 - (S) : 短期暴露のWHOのガイドライン値 (Guideline value of WHO (short-term exposure))
 - (C) : 受容性の観点からのWHOのガイドライン値 (Complaint guideline value of WHO. その物質の濃度が健康に基づくガイドライン値以下であっても, 水の外観や臭味に影響があり, 消費者による苦情がもたらされることがある).
 - (H) : 健康に基づくガイドライン値 (Health-based value of WHO) .
- 出典 : FAO/WHO 2011 ; ICAIR Life Systems, Inc. 1987 ; IPCS 1999 ; WHO 2003a, 2003b, 2003c, 2011a, 2011b.

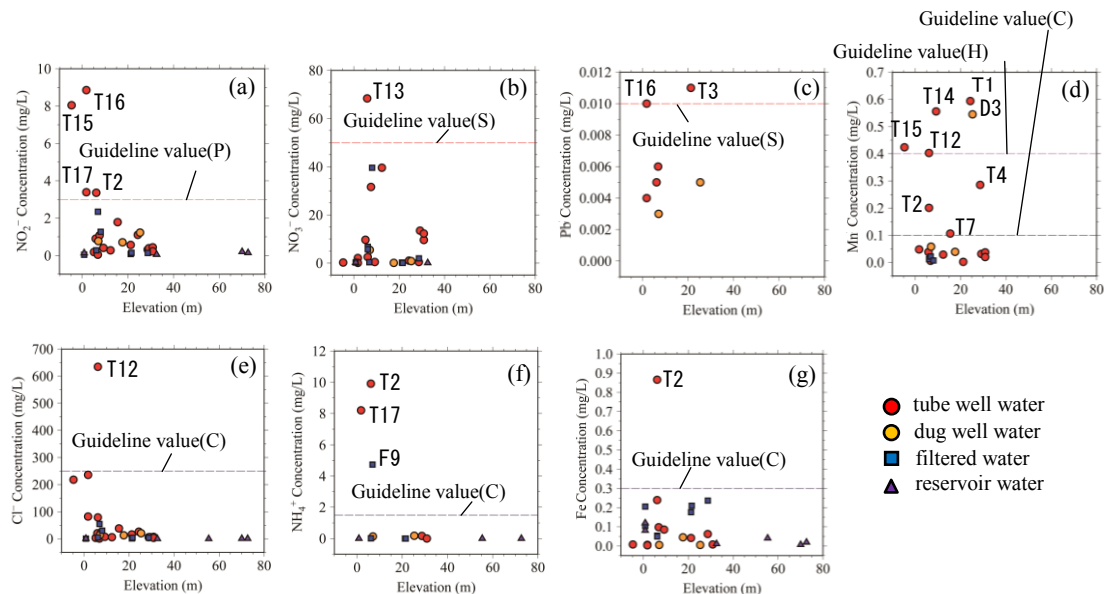


図-5.4 標高と各成分濃度 ((a) NO_2^- , (b) NO_3^- , (c) Pb, (d) Mn, (e) Cl^- , (f) NH_4^+ , (g) Fe). 検出限界未満の値はこの図に示さない.
GPSデータの標高: 標高の正確さは ± 10 フィート (3.048m), 解像度は1フィート (0.3048m) (Garmin, 2007) .

さらに，“filtered water”には， Br^- ， PO_4^{3-} ， Li^+ ， Ba^{2+} ， Cu ， Mn ， Ni ， Zn が含まれており，これらの成分は“reservoir water”には含まれていなかった（**図-5.3**）．従って，このケースは，水がパイプ・ルートを通して配水されている途中での汚染と考えられる．しかし，これらの汚染の濃度は，人間の健康に関するWHOガイドライン値より低かった．なお，“filtered water”の NH_4^+ に関しては，**4.3.2**で議論する．

井戸水（“tube well water”と“dug well water”）の様々なイオン濃度は，“filtered water”より高かった（**図-5.3**）．特に井戸水の中で， NO_2^- ， NO_3^- ， Mn ， Pb の濃度が，WHOのガイドライン値より高い水が存在した（**図-5.4**）．

4-2 水質と標高の関係

試料No. R1～R3の採水地点の貯水池と，試料No. R4の採水地点の湖の標高は，32.57m～72.705mで高かった．試料No. R5，R6の採水地点のポンプ場の標高は，0.847mで低かった．“filtered water”（試料No. F1～F9）の採水地点の標高は，0.847m～28.73mであった．“tube well water”（試料No. T1～T18）の採水地点の標高は，-4.681m～30.888mであった．“dug well water”（試料No. D1- D3）の採水地点の標高は，7.095m～25.360mであった．傾向として，電気伝導度の値は，低い標高の事例で高かった．約10m未満の標高に位置する水は，汚染されていた事例が多かった（**表-5.1**）．

図-5.4に，標高と(a) NO_2^- ，(b) NO_3^- ，(c) Pb ，(d) Mn ，(e) Cl^- ，(f) NH_4^+ ，(g) Fe の濃度の関係を示す．およそ30m未満の標高に位置する地点で採取された水の中で，飲料水のためのWHOのガイドライン値を超えたものがあった．詳細は，次の**4.3**で論じる．

4-3 化学的観点における試料の水質とWHOのガイドライン値

4-3では、化学的観点における試料の水質とWHOのガイドライン値（WHO, 2011a）に関して述べる。飲料水のためのWHOのガイドライン値を超えた化学成分は、 NO_2^- 、 NO_3^- 、Pb、Mnであった。受容性の観点からのWHOのガイドライン値（Complaint guideline value of WHO：その物質の濃度が健康に基づくガイドライン値以下であっても、水の外観や臭味に影響があり、消費者による苦情がもたらされることがある値）を超えた化学成分は、Mn、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Fe^{2+} であった。

表-5.2に、化学的汚染物質と飲料水水質のWHOガイドラインをまとめた（FAO/WHO 2011；ICAIR Life Systems, Inc. 1987；IPCS 1999；WHO 2003a, 2003b, 2003c, 2011a, 2011b）。

4-3-1 飲料水における化学的な危険性（ NO_2^- 、 NO_3^- 、Pb、Mn）

NO_2^- 及び NO_3^- は、窒素循環の一部であり、自然起源のイオンである。 NO_3^- は、好氣的（溶存酸素が多い状態）なシステムでは、窒素化合物の安定した形である。化学的に不活性であるが、嫌気性菌によって窒素等に分解され空気中等に放出され、水中から減らされることができる。 NO_2^- は、 NH_4^+ から NO_3^- と処理されていく際の間生成物であり、好気状態では不安定である。 NO_2^- は、化学的・生物学的プロセスにおいて、酸化処理（塩素、オゾン）により NO_3^- となる（ICAR Life Systems, Inc, 1987）。

試料の NO_2^- 濃度とWHOのガイドライン値を図-5.4(a)に示す。WHOのガイドライン値は、3mg/Lで、人工栄養の乳児におけるメトヘモグロビン血症の予防のため（短期暴露）の値である（WHO, 2011a）。

表-5.2 化学的汚染物質と飲料水水質のWHOガイドライン値，浄水処理の処理方法及び達成度

化学成分	ガイドライン値	浄水処理による達成度及び付記
NO ₂ ⁻	3mg/L (P)	● 0.1 mg/L：塩素処理（NO ₃ ⁻ の生成）により達成可能.
NO ₃ ⁻	50mg/L (S)	● 5mg/L以下：表流水を対象とした生物学的脱窒素や，地下水を対象としたイオン交換により達成可能.
Pb	0.01mg/L (S)	<ul style="list-style-type: none"> ● 原水汚染物質ではなく建物内の給水装置起源であるため，浄水処理は適用できない. ● 飲料水の大部分が，建物内の配管することから生じるとい点が他の化学危険と比較して特別な化学物質である. ● 改善策は主に鉛を含んでいる配管と継ぎ手を撤去すること. しかし，多くの時間と費用が必要なのですぐに対処できないので，それまでの間は腐蝕防止など実用的な対策を実施すべきである.
Mn	0.4mg/L (H) 0.1mg/L (C)	<ul style="list-style-type: none"> ● 0.05mg/L：酸化及びろ過により達成可能. ● 一部の浄水場では浄水処理にマンガン砂を使用している.
Cl ⁻	250mg/L (C)	-
NH ₄ ⁺	1.5mg/L (C)	-
Fe	0.3mg/L (C)	-

(P)：暫定ガイドライン値（Provisional guideline value of WHO. 危害因子としての根拠があるが，利用可能な健康影響情報が限られている）.

(S)：短期暴露のWHOのガイドライン値（Guideline value of WHO（short-term exposure））.

(C)：受容性の観点からのWHOのガイドライン値（Complaint guideline value of WHO. その物質の濃度が健康に基づくガイドライン値以下であっても，水の外観や臭味に影響があり，消費者による苦情がもたらされることがある）.

(H)：健康に基づくガイドライン値（Health-based value of WHO）.

出典：FAO/WHO 2011；ICAIR Life Systems, Inc. 1987；IPCS 1999；WHO 2003a, 2003b, 2003c, 2011a, 2011b.

“tube well water”である試料No. T2, T15, T16, T17のNO₂⁻濃度は、WHOのガイドライン値より高かった。これらの水は、そのままの状態では飲用に供することは不適切である。試料No. T2, T15, T16に関しては、現地の人々は沸騰した後に飲用に供し、直接飲用に利用しなかった。一方、試料No. T17の使用者は、飲用に利用していた。

試料のNO₃⁻濃度とWHOのガイドライン値を **図-5.4(b)** に示す。WHOのガイドライン値は、50mg/Lで、人工栄養の乳児におけるメトヘモグロビン血症の予防のため（短期暴露）の値である（WHO, 2011a）。 “tube well water”の試料No. T13のNO₃⁻の濃度は、WHOのガイドライン値より高かった。この試料No. T13の使用者は、飲用に利用していた。

Pbは、自然起源から溶解した結果として水道水に存在することはめったにない。むしろ、鉛製のパイプ、はんだ、継ぎ手などの給水装置から腐食した影響から主に存在する。配管システムから溶出する鉛の量は、水のpH、温度、硬度、滞留時間を含むいくつかの要因に依存し、酸性の軟水が最も鉛を溶出させる（FAO/WHO, 2011）。

試料のPb濃度とWHOのガイドライン値を **図-5.4(c)** に示す。Pbのガイドライン値は0.01mg/L（10µg/L）である（FAO/WHO, 2011）。 “tube well water”の試料No. T3とT16のPb濃度は、ガイドライン値より高かった。

Mnは、多くの表流水や地下水に、特に嫌気状態や低酸素状態で、自然起源で存在する。表流水や地下水は飲料水の最も重要な水源である。Mnは、多くの食物起源で自然に存在し、Mnの最も大きい暴露源は食物である。Mnの健康に基づくガイドライン値は、受容性閾値0.1mg/Lの4倍（0.4mg/L）である（IPCS, 1999；WHO, 2011b）。

本研究において、5つのサンプル（“tube well water”の試料No. T1, T12, T14, T15, “dug well water”の試料No. D3）のMn濃度は、0.4mg/Lを超えた（**図-5.4(d)**）。

4-3-2 飲料水における受容性の観点（味，臭味，外観） （Mn, Cl⁻, NH₄⁺, Fe）

0.1mg/Lを超えているレベルの水道水のMnは、飲料水として不快な味を引き起こし、給水装置と洗濯物に着色する。飲料水の中のMnの存在は、Feの存在と同様に、給水システム内で堆積物（黒色析出物）が生じることがある（IPCS, 1999；WHO, 2011b）。 “tube well water”の試料No. T1, T2, T4, T7, T12, T14, T15, “dug well water”のD3のMn濃度は、0.1mg/Lを超えた（**図-5.4(d)**）。

Cl⁻濃度に関しては、“tube well water”の試料No. T12だけが250mg/L（WHO 2003a）より高かった（**図-5.4(e)**）。Cl⁻濃度が250mg/Lを超える水は、不快な味を持っているので飲料水に適しているとは言えなく、また、生活用水としても健康によくないのでふさわしくない。報告（Ministry of Health, Myanmar, 2013）によると、人々の38%は“皮膚病”と“汚い水（特に塩分のある水）の利用”の関係性について不満を述べている。海の近くの塩水潮間帯にあるマングローブの低湿地を除いて、乾季に、海水はデルタ地帯に侵入し水路の土手の中にまで含まれる（Irrigation Department, Ministry of Agriculture and Irrigation, Myanmar, 2013）。 “tube well water”の試料No. T12の使用者は、彼ら自身の目的のために、“tube well water”（試料No. T12）と“filtered water”（試料No. F8）をきちんと使い分けていた。

pHがアルカリ性のNH₄⁺の臭気の閾値濃度は約1.5mg/Lであり、

NH_4^+ の味の閾値は35mg/Lとされている。これらの濃度ではアンモニアが健康に直接影響を及ぼすことはなおため、健康に基づくガイドライン値はない（WHO, 2003b）。“tube well water”の試料No. T2, T17, “filtered water”の試料No. F9の NH_4^+ 濃度は、1.5mg/Lを超えた（**図-5.4(f)**）。“filtered water”の試料No. F9は、ジョービュー貯水池からの水でなくラインターヤー（Hling T Yan）貯水池からの水であった。これらの事例では、塩素消毒のような何らかの迅速な対策が望まれる。ミャンマーの人々は、ジョービュー貯水池の水質がよいと報告した。

Feの濃度が0.3mg/L以上のレベルでは、洗濯物や給水装置に着色が生じる。Fe濃度が0.3mg/L以下の場合には通常は目立つ味はないが、濁度や色度が生じることがある。鉄について健康に基づくガイドライン値はない（WHO, 2003c）。“tube well water”の試料No. T2のFe濃度は、受容性の観点からのWHOのガイドライン値（**図-5.4(g)**）の0.3mg/Lを超えた。

4-4 水質の分類

パイパートリリニアダイアグラム（Piper trilinear diagram）（Back, 1966；濱田, 2013；Piper, 1944, 1953）は、地化学的な水質区分の手法の一つで、試料の主要なイオン成分を表示する。地下水や河川水などに含まれる主要溶存イオンを陽イオン・陰イオンそれぞれの当量（mEq）の総和が100%となるよう菱形チャート上でプロットし、水質を分類する。量的な構造を表示することはできない。多くの研究（例えば、Gmati *et al.*, 2011；Phillip, 1991；Ramkumar, 2010）でこの分類方法を使用している。

すべての試料を**図-5.5**のパイパートリリニアダイアグラムに示す。“ $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \cdot \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ”タイプ（タイプI：炭酸カルシウム

型) に分類された水は, “filtered water”のほとんどすべての試料 (No. F2, F3, F4, F5, F8, F9), “reservoir water”のすべての試料 (No. R1~R6), “tube well water”の試料No. T1, T3, T4, T6, T10, T14, T18, “dug well water”の試料No. D3であった. これらの水は, 主に “浅層地下水 (循環性地下水)” や “河川水” タイプに分類される.

“NaHCO₃”タイプ (タイプII: 炭酸ナトリウム型) に分類された水は, “filtered water”の試料No. F1とミネラルウォーターの試料No.

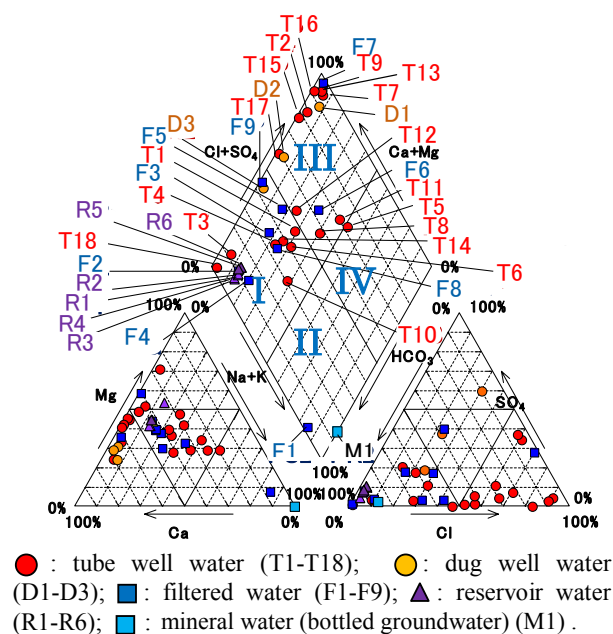


図-5.5 パイパートリニアダイアグラム.
 I: “Ca(HCO₃)₂・Mg(HCO₃)₂”タイプ (タイプI: 炭酸カルシウム型).
 “浅層地下水 (循環性地下水)” や “河川水” など.
 II: “NaHCO₃”タイプ (タイプII: 炭酸ナトリウム型).
 “滞留時間の長い深層地下水” など.
 III: “CaCl₂・CaSO₄”タイプ (タイプIII: 非炭酸カルシウム型).
 “湧水”, “化石水”, “石膏地下水”, “鉱山排水” など.
 IV: “NaCl・Na₂SO₄”タイプ (タイプIV: 非炭酸ナトリウム型).
 “海水”, “湧水”, “海水の混入した古代の深層地下水” など.

M1であった。これらの水は、主に“滞留時間の長い深層地下水”タイプに分類される。

“ $\text{NaCl} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ ”タイプ（タイプIV：非炭酸ナトリウム型）に分類された水は，“tube well water”の試料No. T5であった。この水は、主に“海水”，“湧水”，“海水の混入した古代の深層地下水”タイプと一致する。

“ $\text{CaCl}_2 \cdot \text{CaSO}_4$ ”タイプ（タイプIII：非炭酸カルシウム型）に分類された水は，“tube well water”の試料No. T2, T7, T8, T9, T11, T12, T13, T15, T16, T17, “dug well water”の試料No. D1, D2, “filtered water”の試料No. F6, F7である。これらの水は、主に“湧水”，“化石水”，“石膏地下水”，“鉱山排水”タイプと一致する。

Cl^- 濃度が高いことと、採取した場所が海の近くのデルタ地帯であることは、タイプIVであり海水が起源であると考えられる。そのため、高い Cl^- 濃度は、井戸水の源の帯水層へ海水が侵入したことに起因すると予想したが、これらの水はType IIIに分類された。

$(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ と $(\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-})$ が多く含まれるタイプIVの代わりに、 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ と $(\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-})$ が多く含まれるタイプIIIに分類されるとわかった。このことは、岩の中の鉱物が水に大量に溶出したことを示唆した（世界科学大事典 / 講談社出版研究所編，1977）。従って、水の起源が化石水（つまり、長期間、地層に含まれた海水。地下水流動に関与していない地下水）であると示唆される。

表-5.3に、ポンプ場から“filtered water”の蛇口までの直線距離と、その蛇口の近くの“tube well water”及び“dug well water”を示す。

表-5.3 ポンプ場から“filtered water”の蛇口までの直線距離と、その蛇口の近くの“tube well water”及び“dug well water”

No. ¹⁾	標高 (m)	Water Type	直線距離 (m) ²⁾	“filtered water”の蛇口の近くの“tube well water”及び“dug well water”の試料No.
F3	21.515	I	3.75	T3, <u>T4</u>
F4	21.275	I	4.25	T3, T4
F5	28.725	I	2.45	T3, <u>T4</u>
F6	6.134	III	7.55	<u>T12</u> , T13, T15
F7	8.057	III	6.45	T8, <u>T9</u> , T10, T11
F8	6.134	I	6.50	<u>T12</u> , T13, T15

太字・下線の試料は，“filtered water”に侵入したと推定される井戸の試料No.

1) “filtered water”の試料No.

2) ポンプ場から“filtered water”の蛇口までの直線距離.

ポンプ場から“水質がタイプIであった“filtered water”のNo. F3, F4, F5, F8の蛇口”までの直接距離は、それぞれ3.75m, 4.25m, 2.45m, 6.50mであった。これらの標高は、それぞれ21.515m, 21.275m, 28.725m, 6.134mであった。

ポンプ場から“水質がタイプIIIであった“filtered water”のNo. F6とF7の蛇口”までの直接距離は、それぞれ7.55m, 6.45mであり、これらの標高はそれぞれ6.134m, 8.057mであった。直接距離が長く、標高が低い水の水質は、タイプIIIに分類される傾向があった。通常、水道水の蛇口の水の水質のタイプは、他のタイプの水の混合または侵入がない場合、ポンプ場で浄水処理された水道水の水質のタイプのままで変わらない。従って、“filtered water”への他の水の侵入の可能性を調べた。

“filtered water”のNo. F4はタイプIに分類され、パイパートリリニアダイアグラムでは、ポンプ場の“filtered water”のNo. F2と

“reservoir water”のNo. R1～R6とほとんど同じ位置にプロットされた（**図-5.5**）。つまり、これらの水の水質がよく似ていることを意味した。F4がパイパートリリニアダイアグラムの中で“tube well water”のNo. T3, T4から離れてプロットされた（**図-5.5**）ので、F4がT3やT4によって影響されないことが示唆された。これらの水の場所は**図-5.1**で示すように地理的に間近であった。しかし、この事例では、ポンプ場からF4の蛇口までのパイプラインに他の水が侵入していないことを示し、その水質は維持された。

“filtered water”のNo. F3, F5は、ポンプ場の“filtered water”のNo. F2と“reservoir water”のNo. R1～R6と同じタイプIに分類された。しかし、これらの水は、パイパートリリニアダイアグラムではF2とR1～R6から離れてプロットされた。つまり、これらの水の水質がF2, R1～R6と少し異なることを示唆した。**図-5.1**で示すように、F3, F5が“tube well water”のNo. T3, T4の近くに位置した。さらに、パイパートリリニアダイアグラムの中では、F3とF4がT4の近くにプロットされた（**図-5.5**）。従って、F3とF4がT4によって影響された可能性がある。

“filtered water”のNo. F8は、ポンプ場の“filtered water”のNo. F2と“reservoir water”のNo. R1～R6と同じタイプIに分類された。しかし、F8は、パイパートリリニアダイアグラムの中では、F2とR1～R6から離れてプロットされた（**図-5.5**）。つまり、F8の水質がF2やR1～R6と少し異なることを示唆した。**図-5.1**では、F8が“tube well water”のNo. T12, T13, T15の近くに位置した。そして、パイパートリリニアダイアグラムの中では、T12がF8に最も近いことを示した（**図-5.5**）。従って、F8がT12によって影響された可能性がある。

“filtered water”のNo. F6はタイプIIIに分類された。**図-5.1**で示すように、F6は“tube well water”のNo. T12, T13, T15の近くに位

置した。パイパートリリニアダイアグラムの中では、T12がF6に最も近いことを示した（**図-5.5**）ので、F6がT12によって影響された可能性がある。

“filtered water”のNo. F7はタイプIIIに分類された。**図-5.1**で示すように、F7は“tube well water”のNo. T8、T9、T10とT11の近くに位置した。パイパートリリニアダイアグラムの中では、T9がF7に非常に近いことを示した（**図-5.5**）ので、F7がT9によって影響された可能性がある。

上記の議論から、汚染物質の侵入経路がポンプ場から“filtered water”のNo. F3、F5～F8の蛇口までのルートに存在することが考えられる。

4-5 水の浄水処理の達成度と実践的な検討

前掲の**表-5.2**に、WHOのガイドライン値を越えた化学汚染物質に対して、WHOガイドラインによって推薦される浄水処理方法及び達成度を示した。

NO₃⁻に関しては、以下の実践的な検討を推奨する。

- i) パイプで送られたNO₃⁻が存在する水道水に対して、水源の代用が不可能ならば、上水道の浄水処理への第一の可能な提案は、汚染された水を硝酸濃度が低い水源（例えば、標高のある貯水池）で希釈することである。

ii) “tube well water”のシステムは、汚染物質の侵入防止のために改善されなければならない。NO₃-濃度を抑制する最適な手段は、特に地下水に対しては、汚染の防止である。防止方法としては、肥料や施肥の管理だけでなく、農業活動の適切な管理、竪穴式便所、浄化槽の慎重な設置、下水道漏出管理ならびに動物性肥料の保管の管理などがある。また、流出廃水の脱窒もある。“filtered water”よりも“tube well water”及び“dug well water”は、土壌（家畜・家禽からの廃棄物と人為起源の汚染物質）により汚染されていた。ミャンマーの小規模農地で家畜（牛と水牛）を飼育するのは、土地が狭いため限度があるが、ミルクのために飼育される牛や水牛も存在し、それは多くの需要がある。大部分の豚、鶏、鴨は、自家消費のために飼育されているが、地元市場ニーズを満たすにはあまりに少ない商業規模である。これらの家畜の飼育数を表-5.4で示す。廃棄物の処分方法は、外の市街化区域から数人が、地上にある廃棄物を自由に処分する方法である。ヤンゴン市開発委員会（YCDC：Yangon City Development Committee）は、内部の市街化区域から車で廃棄物を収集するために来る（ヤンゴン市の州の平和と開発評議会への聞き取り調査による）（YCDC（Yangon City Development Committee），2013）。

表-5.4 ヤンゴン市で飼育されている家畜・家禽（2005，2008，2009）。

家畜・家禽の種類	2005	%	2008	%	2010	%
牛	7,560	3.74	1,500	0.77	4,600	1.84
水牛	2,050	1.01	0	0.00	2,580	1.03
豚	13,710	6.78	17,900	9.14	42,800	17.1
山羊	3,640	1.80	4500	2.30	0	0.00
鶏	134,690	66.58	152,000	77.59	151,000	60.34
鴨	40,650	20.09	20,000	10.21	49,270	19.69
合計	192,690	95.25	194,400	99.23	243,070	97.13

(出典：State of Peace and Development Council of Yangon City, 2012)

5 結論

ミャンマーの大部分の地域では，地下水や河川水が，飲料水や生活用水のために使われる．汚染された水に起因する劣悪な衛生環境及び健康被害は社会問題になっており，改善策が急がれる．先行研究（例えば，赤石ら，2004）では，大腸菌群（coliform）と大腸菌（E. Coli）が調査地域のすべての地点で確認されたが，化学的な危害に関する情報はほとんど報告されなかった．そこで，化学成分の水質への影響の観点から， NO_3^- などの濃度を測定し，それらをWHOのガイドライン値と比較した．さらに，水質改善のための処置法を検討した．

- 1) “tube well water”，“dug well water”，“filtered water”の一部は，汚染されており，飲用・料理用・生活用・健康的な生活に不相当であると評価した．
- 2) 標高約10m未満に位置する水は，標高がそれよりも高い位置にある水より汚染されていた．
- 3) 健康のためのWHOの飲料水ガイドライン値を越えた化学成分は， NO_2^- ， NO_3^- ，Pb，Mnであった．WHOの快適さの値を越えた化学成分は，Mn， Cl^- ， NH_4^+ ，Feであった．
- 4) パイパートリリニアダイアグラムによる水質分析から，汚染物質の侵入経路がポンプ場から“filtered water”の蛇口までのルートに存在することが示唆された．ポンプ場から“filtered water”の蛇口までの直接距離が長く，標高が低い“filtered water”に関しては，地理的に近い“tube well water”が“filtered water”に侵入したいくつかの事例があった．
- 5) 水源の代用が不可能ならば，上水道の浄水処理への第一の可能な提案は，汚染された水を硝酸濃度が低い水源（例えば，標高

のある貯水池) で希釈することである。

6) 以下の 2 点のように水道システムを改善することが望ましい。

(a) 貯水池からユーザーが水を使用する場所まで配管ルートは、衛生的できれいであるように管理維持されなければならない。

(b) “tube well water”のシステムは、汚染物質の侵入防止のために改善されなければならない。

第 6 章

飲料水の安全と塩素消毒

—有機物が含まれる水の窒素汚染と塩素消毒との関係—

1 研究の背景

飲料水の安全と塩素消毒に関する研究の観点から，有機物が含まれる水の窒素汚染と塩素消毒との関係について先行研究について述べる．

窒素の人体への危険に関して，多くの文献の原点は Comly (1945) であると思われるが，林 (2004) や中村 (1990, 1999) 等の論旨は以下の通りである． $\text{NO}_3\text{-N}$ (硝酸態窒素) 自体に毒性はないが， $\text{NO}_2\text{-N}$ (亜硝酸態窒素)，もしくは $\text{NH}_4\text{-N}$ (アンモニア態窒素) に還元されることにより，健康を害する可能性が指摘されている． $\text{NO}_3\text{-N}$ は，人では摂取された量の約 65% が 24 時間以内に尿で体外に排泄されるが，体内で $\text{NO}_2\text{-N}$ に還元され，国際ガン研究機関により発ガンリスクが 2A (動物実験では発ガン性があると断定できる証拠が十分あり，人での発ガン性のデータで発ガン性があると断定できる証拠は限られている．つまり，人に対しておそらく発ガン性がある) と評価されているニトロソアミンに変化する可能性がある (石綿・谷村, 1980; 永田, 2007; 津金, 2004) . 特に生後 3 ヶ月未満の乳児のメトヘモグロビン血症に関し，乳児の胃内は pH が高く (Winton *et al.*, 1971) ，微生物により $\text{NO}_3\text{-N}$ が $\text{NO}_2\text{-N}$ に還元

される可能性がある（内因説）．メトヘモグロビン血症は、 $\text{NO}_2\text{-N}$ が消化管から吸収されて血液中に入ると、ヘモグロビンの2価鉄を3価鉄に酸化して、酸素運搬力がないメトヘモグロビンにするため、酸素欠乏になる症状である．乳児が上記のメトヘモグロビン血症になりやすいかかりやすい理由として、以下の乳児の特質が挙げられる．つまり、第1に、体重当たりの水分摂取量が多い．第2に、血中に酸化されやすい胎児性ヘモグロビンが多い．第3に、メトヘモグロビン還元酵素活性値が低値である．第4に、胃のpHが大人より高い為、また消化管が短い為、ふつう下部腸管に棲息するはずの微生物が上部消化管である胃や十二指腸に侵入して増殖し、そこで $\text{NO}_3\text{-N}$ の還元が行われる．ただし、乳児に限らず、消化器病や胃の塩酸欠如症の大人も症状を示す場合がある（石綿・谷村，1980；宮崎，1977；中村，1990，1999）．これらの論文では原因物質は $\text{NO}_3\text{-N}$ であると考えている．

一方、L'hirondel J and L'hirondel JL. (2006) は、室温に放置せず冷蔵保存するという衛生上の基本的ルール（相磯，1976；Board, 1991；森下・大森，1987；高橋，1990）に従わないために一定量以上の $\text{NO}_2\text{-N}$ が生成してしまった食品に起因するメトヘモグロビン血症の可能性を示唆している．つまり、彼らの考えでは、体外の食品にとって、室温で放置するという劣悪な条件（相磯，1976；Board, 1991；森下・大森，1987；大野ら，1995；高橋，1990）下で、微生物によって、にんじんスープやほうれん草スープ等の食品中の $\text{NO}_2\text{-N}$ が増加し、それが直接哺乳瓶から乳児の体内に入りメトヘモグロビン血症を引き起こす．還元反応は体外で行われるので、外因説とする．L'hirondel J and L'hirondel JL. (2006) は、あわせて、下痢の合併症としてのメトヘモグロビン血症のメカニズムについて述べているが、外因説も含め、摂取される $\text{NO}_3\text{-N}$ が原因ではないという点が要点である．内因説が正しいとすると、メトヘモグロビン

血症を発症させないためには、胃内（消化管内）の微生物の存在と、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の摂取を防ぐ必要がある。一方、外因説が正しいなら、メトヘモグロビン血症を抑えるためには、 $\text{NO}_3\text{-N}$ ではなく $\text{NO}_2\text{-N}$ の吸収を防ぐことが要件になる。現時点では、どちらの説が正しいかは不明であるが、大人の体内も含め、 $\text{NO}_3\text{-N}$ が体内で $\text{NO}_2\text{-N}$ に変化する可能性がある以上、その両方の摂取量が規制されるべきである。

野菜は、ビタミン類、無機質、食物繊維の供給源として健全な食生活に欠くことができない食材であり、ガンや、心臓病、高血圧のリスクを低下させ、いわゆるメタボリックシンドローム状態を解消するのに資する（Lesser, 1992；National Academy of Sciences（全米科学アカデミー），1983）。そこで食生活指針（農林水産省，2009）や、健康21改訂（2008）（（財）健康・体力づくり事業財団2008）では350g/日を目標値として設定している。

一方、ある種の野菜には $\text{NO}_3\text{-N}$ が多く含まれている。植物は土壌中の窒素を主に $\text{NO}_3\text{-N}$ の形で吸収し、アミノ酸を生成する。 $\text{NO}_3\text{-N}$ の濃度は、野菜の種類、収穫時期、生育条件などにより大きく異なる（寄藤ら，2005）。土壌からの吸収量が過剰であったり、アミノ酸合成量が少なかったりすると、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の余剰が野菜中に蓄積されることになる（三浦，2005；孫・米山，1996；田中，1998）。

EUにおいては野菜の硝酸塩の基準値があるものの、日本では規制値はなく、野菜中の硝酸塩濃度を低減対策が検討されている（日高，1998；安田，2004；山下，2002）。

野菜に関しては、その $\text{NO}_3\text{-N}$ 摂取のリスクを論ずるより、野菜自体のガン防止等の健康に関するベネフィットが大きいと考えられているようであるが、他の有力な $\text{NO}_3\text{-N}$ 摂取源である飲料水については、リスクだけを考慮し、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の低減策を講ずるのが自然である。そういう意味で、WHOは飲料水質ガイドライン（Speijers, 1998；WHO, 1998）を作っている。日本でもそれに基づき、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 及び

NO₂-Nの水道水水質基準は10mg/L以下、NO₂-Nは暫定監視項目指針値を0.05mg/L以下と定めている（国包，2002）。また，水質汚濁に係る環境基準値としてNO₃-N及びNO₂-Nの指針値は10mg/L以下とされている（環境庁水質保全局企画課地下水・地盤環境室 水質管理課 水質規制課，1999）。

2 研究の目的・特徴

上記の背景により，この章では，生のほうれん草を用いて作成した野菜ジュースを用いて，**実験1～4**を行った（**表-6.1**）。

実験1においては，野菜ジュース中のNO₃-Nが，劣悪な環境（相磯，1976；Board，1991；森下・大森，1987；大野ら，1995；高橋，1990）下でNO₂-Nに還元される過程を再現した。**実験2**においては，野菜ジュース中のNO₃-Nの還元を抑制する方策を探った。また，抑制作用の定量的な評価を行った。**実験3**においては，畑から野菜を収穫後の貯蔵状態が野菜中のNO₂-N，NO₃-N，及びNH₄-Nの生成に与える影響を検討した。**実験4**において

表-6.1 実験の目的と特徴

	目的	試料	希釈液	貯蔵温度
実験1	遊離型残留塩素濃度，貯蔵による窒素の動態の解明	市販の新鮮なほうれん草で作成したジュース	純水 水道水	7℃ 30℃
実験2	遊離型残留塩素濃度，貯蔵による窒素類の動態の解明（実験1の追試）	市販のしなびたほうれん草で作成したジュース	純水 水道水 中濃度塩素水 高濃度塩素水	30℃
実験3	貯蔵による窒素類の動態の解明	畑から収穫したほうれん草		7℃ 18℃
実験4	遊離型残留塩素によるNO ₂ -N，NH ₄ -N除去	18℃で4日間貯蔵したほうれん草で作成したジュース		

は、遊離型残留塩素 (ClO^-) による $\text{NO}_2\text{-N}$ 及び $\text{NH}_4\text{-N}$ 除去効果について調べた。

本章では、次亜塩素酸ナトリウムの遊離型残留塩素を用いて、ジュースに使用する水に遊離型残留塩素による殺菌作用が存在すると、微生物による $\text{NO}_2\text{-N}$ の発生が抑制できること、 $\text{NO}_3\text{-N}$ より有害な $\text{NO}_2\text{-N}$ 及び $\text{NH}_4\text{-N}$ を除去すること、について検討した。

次亜塩素酸ナトリウムは、塩素消毒剤と主として使用され、食品衛生法により合成殺菌料としても認められている（（社）日本水道協会，2008）。これは、広範囲の微小生物に対して破壊，殺菌作用力を持っており，ウイルス，無孢子細菌，抗酸性細菌，細菌孢子，糸状菌，藻類，原虫類に対し有効に作用する（福崎，2005，2006，2007；柴崎，1983）。しかし，トリハロメタンの害が指摘され，それを防ぐために，最近ではオゾン処理などの高度浄水処理がなされ，塩素消毒剤投入量は以前に比べ減少している。ただ，塩素消毒剤やトリハロメタン等は，加熱により除去できることは明らかにされており（五百井，1991；梶野，1982；鶴崎ら，1998），飲料水の安全性を高めるために，塩素消毒剤は，現状ではまだ不可欠なものである（林，2004）。

なお，塩素消毒剤によって $\text{NO}_3\text{-N}$ は除去できず，家庭等で行われる加熱による飲料水の消毒によっても，水分が蒸発すると $\text{NO}_3\text{-N}$ は濃縮されることになる。

3 研究方法

3-1 実験 1

3-1-1 試料の調整

目視確認による新鮮な市販の生のほうれん草を用いた。2008年3月に小売店（マックスバリュ津北店）で三重県津市産を購入した。

ほうれん草を水道水で洗浄後に純水ですすぎ、包丁で刻んで同量の純水を加え、家庭用ミキサーで粉碎した。コーヒー用フィルターで濾して繊維質を取り除き、さらに濾過粒子7 μm 以下の濾紙で濾過した。純水または水道水を用いて、40倍希釈して作成した野菜ジュースを冷蔵庫（7 $^{\circ}\text{C}$ ）や、恒温室（30 $^{\circ}\text{C}$ ）で最高54時間貯蔵した。貯蔵中は蒸発防止のためラップで試料容器に蓋をし、濁りが生じた場合は、ミョウバンを共沈剤として使用し、色素や濁りを沈殿させ濾液を測定に用いた。

純水は、カートリッジ純水器（オルガノ製：G-1A）で水道水より作成した。純水の電気伝導度は、0.34 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であった。水道水は、実験を行った三重県津市の水道水である。純水試料は、純水を希釈液として使用し、水道水試料は、水道水を希釈液として使用した。

3-1-2 遊離型残留塩素， $\text{NO}_2\text{-N}$ ， $\text{NO}_3\text{-N}$ ， $\text{NH}_4\text{-N}$ ，溶存酸素，酸化還元電位，pHの測定

試料を7 $^{\circ}\text{C}$ と30 $^{\circ}\text{C}$ で貯蔵し、遊離型残留塩素， $\text{NO}_2\text{-N}$ ， $\text{NO}_3\text{-N}$ ， $\text{NH}_4\text{-N}$ ，溶存酸素（DO）を、吸光光度法による簡易水質測定器（共立理化学研究所製：Water Analyzerデジタルパックテスト・マルチ，DPM-MT型）で約24時間おきに測定した。測定は複数回行い、平均値を求めた。

遊離型残留塩素については、試薬としてN,N-ジエチル-p-フェニ

レンジアミン硫酸塩を使用し，測定原理は硫酸N,N-ジエチル-p-フェニレンジアミンアンモニウム（DPD）吸光光度法を用いた．NO₂-Nについては，試薬としてナフチルエチレンジアミンを使用し，測定原理はナフチルエチレンジアミン吸光光度法を用いた．NO₃-Nについては，試薬として亜鉛とナフチルエチレンジアミンを使用し，測定原理は亜鉛還元とナフチルエチレンジアミン吸光光度法を用いた．NH₄-Nについては，試薬として塩素化剤（次亜塩素酸ナトリウム）とサルチル酸塩を使用し，インドフェノール青吸光光度法を用いた．溶存酸素については，試薬として混合液体試薬（インジゴカルミン，フタル酸水素カリウム，ジエチレングリコール，水）を使用し，測定原理は酸性インジゴカルミン吸光光度法を用いた．

酸化還元電位（ORP）はポータブルORP計（東亜ディーケーケー製：PST-2729C）で，pHはポータブルpH計（東亜ディーケーケー製：HP-21P）で測定した．

3-2 実験 2

3-2-1 試料の調整

実験 1 と同じ店，同じ産地で2008年8月に購入した市販の少ししなびたほうれん草を用いた．純水，水道水，中濃度塩素水及び高濃度塩素水の4種類の希釈液を用意した．水道水に市販の次亜塩素酸ナトリウム（商品名：ピューラックス；濃度6%）を加えて，高濃度と中濃度の塩素水を作成した．中濃度塩素水は，野菜ジュース作成直後の遊離型残留塩素濃度が水道水と同程度になるように調整したものであり，高濃度塩素水は，野菜ジュース作成直後の遊離型残留塩素濃度が水道水より高くなるように調整したものである．純水，水道水，中濃度塩素水及び高濃度塩素水の遊離型残留塩素濃度は，

それぞれ0mg/L, 0.17~0.3mg/L, 2.0~8.5mg/L及び15.0~16.0mg/Lである。その他は実験1と同様に試料を調整した。中濃度塩素水試料は、中濃度塩素水を希釈液として使用し、高濃度塩素水試料は、高濃度塩素水を希釈液として使用した。

3-2-2 遊離型残留塩素, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$ の測定

試料を30℃で貯蔵し、約1時間おきに**実験1**と同じ方法で測定した。

3-3 実験3

3-3-1 試料の調整

濃度測定用として吹田市千里丘下の民間の畑で2009年1月に収穫したほうれん草は、畑から収穫当日と、収穫して1, 2, 3, 4日間経過したものを用いた。後者は、実験当日まで新聞紙で包みポリエチレン袋で密封後、7℃または18℃で貯蔵した。貯蔵による質量経時変化を測定するために、ほうれん草は、7℃と20℃で濃度測定と同様に貯蔵した。実験1と同様に試料を作成し、収穫後の日数と貯蔵温度の組み合わせで、9通りの試料を用意した。

3-3-2 $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$, 質量の測定

9種類の試料を**実験1**と同じ方法で、同じ日に測定した。質量は電子天秤で測定した。

3-4 実験4

3-4-1 試料の調整

実験3で18℃にて4日間貯蔵したほうれん草を純水で100倍希釈し

て作成した野菜ジュースと、有機物含有量が野菜ジュースより少なく $\text{NO}_2\text{-N}$ 及び $\text{NH}_4\text{-N}$ の濃度が野菜ジュースと同程度の対照水を用意した。

対照水は、純水12Lに液状混合肥料0.25mlと、硝化促進のため湖沼水200mlを添加したものである。液状混合肥料は、住友化学製の住友尿素複合液肥1号を用いた。湖沼水は、津市栗真町屋町にある三重大学圃場内の池の水で2009年1月に採取したものである。それを23℃の恒温室でポンプで水を循環させて11日目の水を使用した。肥料は葉物用で、N、P、Kの割合が15:6:6、窒素15の内訳は有機態窒素： $\text{NH}_4\text{-N}$ ： $\text{NO}_2\text{-N}$ ： $\text{NO}_3\text{-N}$ の割合が13:2:0:0である。湖沼水の全窒素、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 及び $\text{NH}_4\text{-N}$ の濃度は、それぞれ3.13mg/L、0.022mg/L、3.12mg/L、測定限界（0.20mg/L）未満である。対照水の $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 及び $\text{NH}_4\text{-N}$ の濃度は、それぞれ0.015mg/L、測定限界（0.20mg/L）未満、3.61mg/Lであり、ほうれん草野菜ジュースのそれぞれの濃度は、0.018mg/L、0.92mg/L、3.38mg/Lであった。

3-4-2 遊離型残留塩素、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ の測定

試料と対照水の2種類の試料に、遊離型残留塩素（実験2と同様）の濃度を変えて添加し、実験1と同様に測定した。得られた結果から、遊離型残留塩素による $\text{NO}_2\text{-N}$ 及び $\text{NH}_4\text{-N}$ の除去率を求めた。

4 結果

4-1 遊離型残留塩素

$\text{NO}_3\text{-N}$ ・ $\text{NO}_2\text{-N}$ と遊離型残留塩素の関係を検討する前に、水道水における遊離型残留塩素の濃度変化と環境条件の関係を知るために、 30°C 、 20°C 、 7°C の場合に、水道水の遊離型残留塩素濃度がどのように変化するかを計測した。図-6.1は、（有機物と混合しない）水道水の遊離型残留塩素濃度の経時変化を示した図である。温度が高いほど遊離型残留塩素が早く消費された。

次に、試料中の遊離型残留塩素濃度の経時変化について、実験1、実験2の結果をそれぞれ図-6.2.1、図-6.2.2に示す。

水道水試料について、貯蔵温度条件に関わらず、初期状態で、遊離型残留塩素濃度が測定限界未満（縦軸の値が0.1の位置にプロットされているのは、測定限界未満であることを示す）となった（図-6.2.1 ○，×，図-6.2.2 ○）。それに対し、実験2の高濃度塩素水試料は、希釈後も遊離型残留塩素が 1mg/L 程度存在した（図-6.2.2 △）。また、中濃度塩素水試料も、図-6.2.2の0時間の◇

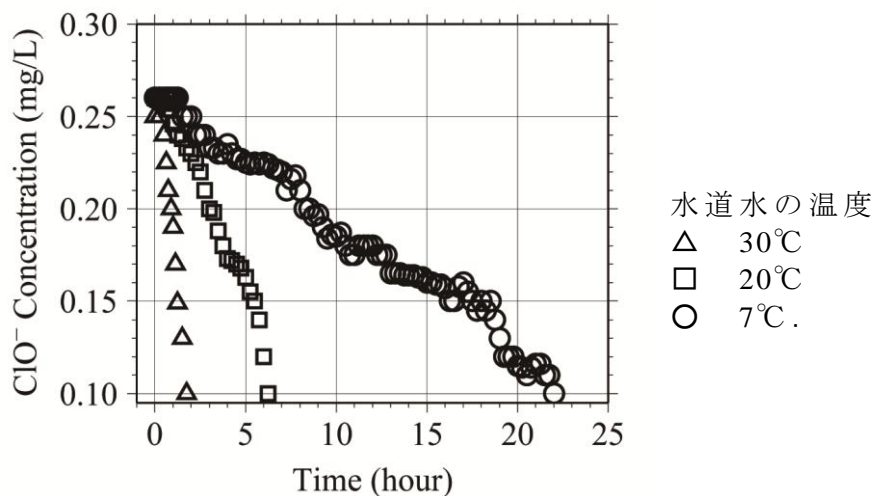


図-6.1 水道水中の遊離型残留塩素の経時変化。

は0.15mg/Lであり，測定限界未満になってはいない。

図-6.2.2によると，高濃度塩素水試料，中濃度塩素水試料についても，実験開始後2時間経過した段階では，遊離型残留塩素濃度が測定限界未満に低下した（図-6.2.2 ◇, △）。

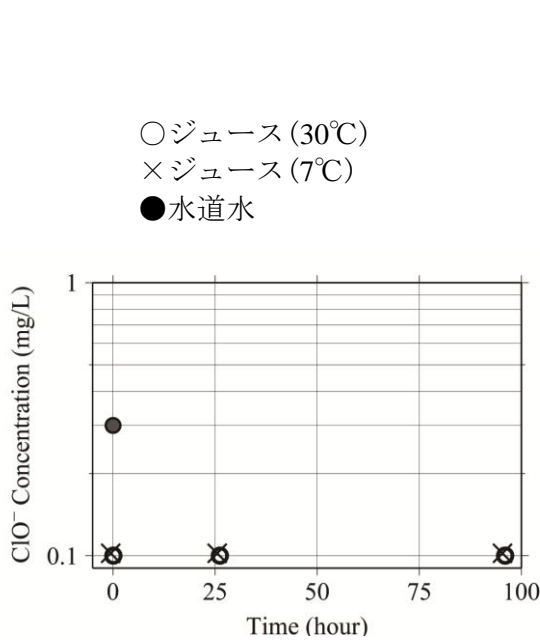


図-6.2.1 新鮮なほうれん草で作成したしたほうれん草ジュースの遊離型残留塩素濃度の経時変化.
ジュースは“市販の新鮮なほうれん草”と水道水で作成した。

○ジュース (30°C)
◇ジュース + 中濃度遊離型残留塩素 (30°C)
△ジュース + 高濃度遊離型残留塩素 (30°C)
●水道水
◆水道水 + 中濃度遊離型残留塩素
▲水道水 + 高濃度遊離型残留塩素

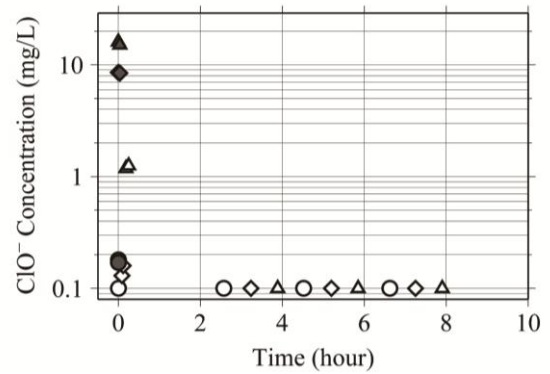


図-6.2.2 しなびたほうれん草で作成したしたほうれん草ジュースの遊離型残留塩素濃度の経時変化.

4-2 ジュース中の $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ （実験 1， 2）

Heisler *et al.* (1974) は、組織を破壊した野菜の貯蔵中の $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度の急増について、破碎したビートを2日間 25°C で貯蔵後、及びきざんだほうれん草を1日室温で貯蔵後、 $\text{NO}_2\text{-N}$ の増大を確認している。Ishiwata (1976) は、コマツナのジュースを 30°C で24時間放置したとき、 $\text{NO}_2\text{-N}$ が増大したとしている。畑 (1979) は、アルコールあるいは酢酸の添加によって、ハクサイやキャベツの漬け材料、漬け汁中の $\text{NO}_2\text{-N}$ の生成が抑制されると報告している。pHの低下、あるいは、アスコルビン酸の添加によって $\text{NO}_2\text{-N}$ の生成が抑制されることは知られている（中村ら，1990）。

図-6.3.1，図-6.3.2は，上から順番に，（a） $\text{NO}_2\text{-N}$ ，（b） $\text{NO}_3\text{-N}$ ，（c） $\text{NH}_4\text{-N}$ の濃度の経時変化を示した図である。図-6.3.1は実験1の結果，図-6.3.2は実験2の結果を示したものである。図-6.3.1と図-6.3.2は縦軸のスケールが異なる。

$\text{NO}_2\text{-N}$ は，市販の新鮮なほうれん草を用いた実験1の冷蔵貯蔵で，希釈水の種類（純水，水道水）に関わらず，ほとんど変化がなかった。図-6.3.1.aの▽と×のマーカで示した値である。

実験1において， 30°C 貯蔵で，純水試料（□），水道水試料（○）ともに， $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度が一旦（実験開始後30時間程度経過時）上昇し，その後，再度，測定限界未満となった（図-6.3.1.a）。ただし，純水試料の方が，ピークにおいて，水道水試料よりやや高濃度になった。その理由は，初期状態の遊離型残留塩素の殺菌効果の有無であると推測されたが，測定間隔が長いため，正確なところが不明である。そのため，追試として実験2を行うこととした。

実験2では，純水試料（□），水道水試料（○）ともに， $\text{NO}_2\text{-N}$ の増加が著しい（図-6.3.2.a □，○）。理由は，市販の鮮度の落ちたほうれん草を使ったためと思われる（それを確認するために実

“市販の新鮮なほうれん草”と“水”で作成されたジュース.

“水”は2種類.

純水

水道水

- 新鮮なほうれん草+純水(30°C)
- 新鮮なほうれん草+水道水(30°C)
- ▽新鮮なほうれん草+純水(7°C)
- ×新鮮なほうれん草+水道水(7°C)

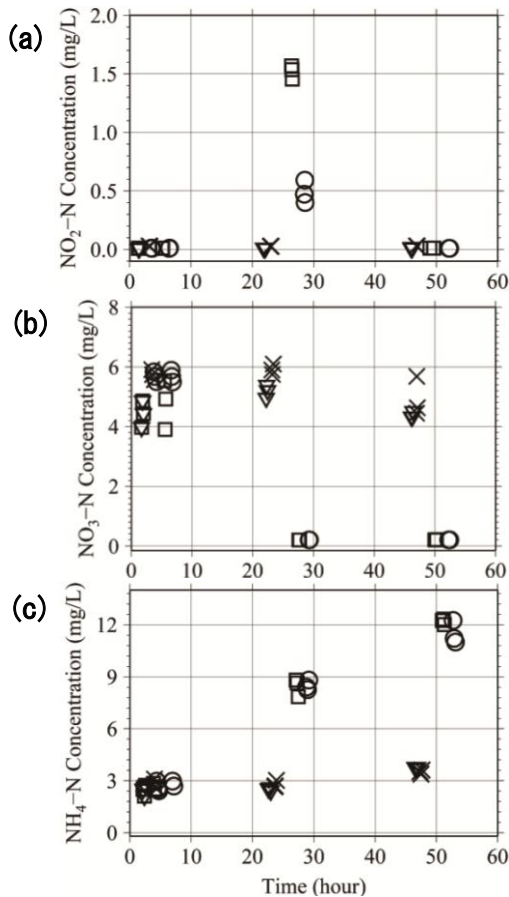


図-6.3.1 新鮮なほうれん草で作られたジュース中の (a) $\text{NO}_2\text{-N}$, (b) $\text{NO}_3\text{-N}$, (c) $\text{NH}_4\text{-N}$ の経時変化 (7, 30°C) .

“市販のしなびたほうれん草”と“水”で作成されたジュース.

“水”は4種類.

純水

水道水

中濃度塩素水 (野菜ジュース作成直後の遊離型残留塩素濃度が水道水と同程度になるように調整したもの)

高濃度塩素水 (野菜ジュース作成直後の遊離型残留塩素濃度が水道水より高くなるように調整したもの)

- しなびたほうれん草+純水
- しなびたほうれん草+水道水
- ◇しなびたほうれん草+中濃度塩素水
- △しなびたほうれん草+高濃度塩素水

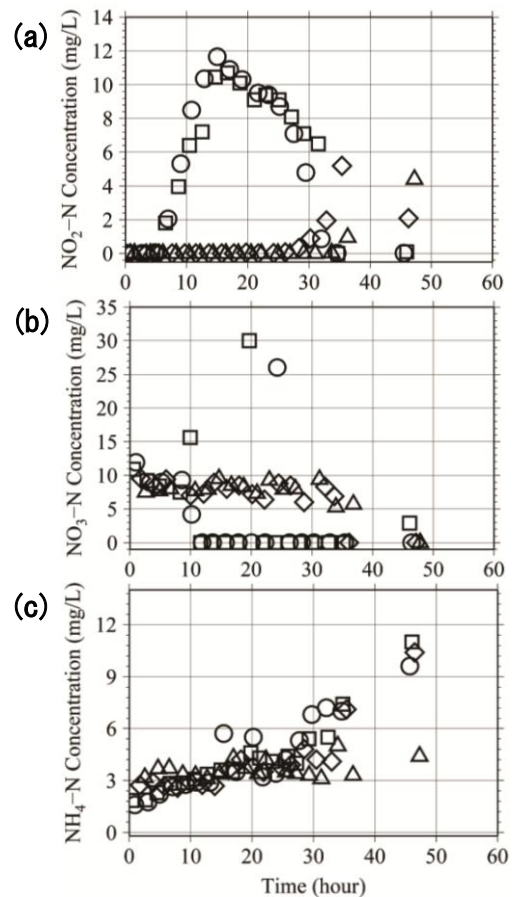


図-6.3.2 しなびたほうれん草で作られたジュース中の (a) $\text{NO}_2\text{-N}$, (b) $\text{NO}_3\text{-N}$, (c) $\text{NH}_4\text{-N}$ の経時変化 (30°C) .

験 3 を行った)。それと比して、希釈時に遊離型残留塩素の存在が確認できた中濃度塩素水試料 (◇)，高濃度塩素水試料 (△) に関しては、NO₂-N の増加を、実験開始後 30 時間程度抑制できた (図-6.3.2.a ◇，△)。

図-6.3.1.a のように、一旦上昇した NO₂-N 濃度がその後減少する傾向は、実験 2 の純水試料 (□)，水道水試料 (○) に関しては、明瞭に現われている。ただし、ここで、純水試料と水道水試料の差はほとんどない。つまり、NO₂-N 生成抑制効果という観点から、実験 2 の高濃度の NO₂-N が生成される条件下では、水道水中の遊離型残留塩素に、NO₂-N 生成に対する抑制効果を期待できない。

NO₃-N については、図-6.3.1.b，図-6.3.2.b が示すように、試料調整直後は水道水試料 (図-6.3.1.b 及び図-6.3.2.b ○，図-6.3.1.b ×) の方が、純水試料 (図-6.3.1.b 及び図-6.3.2.b □，図-6.3.1.b ▽) より濃度が若干高い。これは、もともと水道水に 0.8mg/L 程度の NO₃-N が含まれていたためである。

NO₃-N について、実験 1，2 を比較すると、試料作成方法が同じであるにもかかわらず、作成直後の NO₃-N 濃度が異なっていた。つまり、実験 2 の濃度が 2 倍になった (図-6.3.1.b，図-6.3.2.b)。

硝酸態窒素について、冷蔵貯蔵 (実験 1 のみ) では、ほとんど時間変化がない (図-6.3.1.b ▽，×)。また、30℃ 貯蔵でも、水道水に遊離型残留塩素を添加した中濃度塩素水試料 (図-6.3.2.b ◇)，高濃度塩素水試料 (図-6.3.2.b △) については、顕著な時間変化はない。しかし、30℃ 貯蔵の純水試料と水道水試料については、実験 1 では、約 24 時間後から測定限界未満に低下し (図-6.3.1.b □，○)，実験 2 では、NO₂-N の急増期及びピーク時に、一時的に著しく増加したり減少したりする傾向が見られ、NO₂-N 減少期には測定限界未満まで減少している (図-6.3.2.b □，○)。本報では結果を省略したが、今回の測定方法では、予備実験でも同

じような結果が見られ、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度が減少する前には濃度の増減が見られた。つまりスムーズに減少せず、増減した後に減少する。これについては、次章で考察する。

$\text{NH}_4\text{-N}$ は、実験1の冷蔵貯蔵ではほとんど増加しないが（図-6.3.1.c ▽, ×）、 30°C 貯蔵状態では実験1, 2ともに時間経過に伴い増加している（図-6.3.1.c □, ○, 図-6.3.2.c □, ○, ◇）。ただし、高濃度塩素水試料については、実験期間中には、増加する段階に至っていない（図-6.3.2.c △）。

4-3 溶存酸素，酸化還元電位（実験1）

実験1における試料の溶存酸素濃度を図-6.4.1に、酸化還元電位を図-6.4.2に示した。いずれの試料についても、時間経過に伴い溶存酸素が減少し嫌気状態への方向に遷移している（図-6.4.1）。酸化還元電位も時間経過に伴い低下し、同様に還元状態になっていく様子を示している（図-6.4.2）。

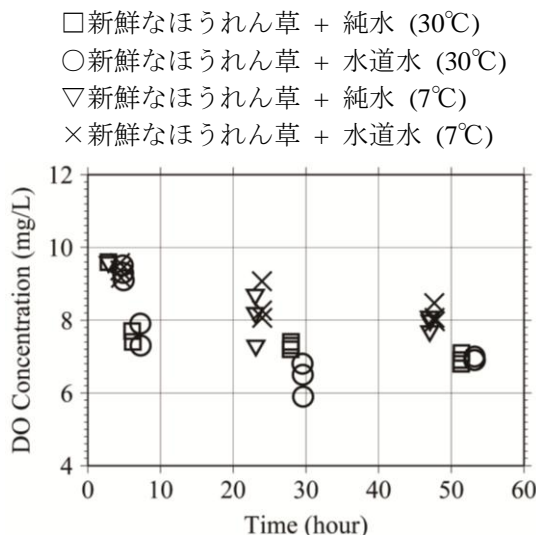


図-6.4.1 ほうれん草ジュースの溶存酸素(DO)濃度の経時変化。実験1の図-6.3.1と同じ試料のデータ。

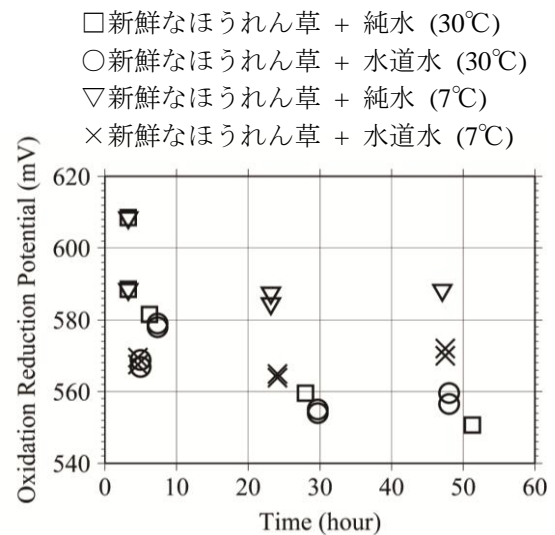


図-6.4.2 ほうれん草ジュースの酸化還元電位(ORP)の経時変化。実験1の図-6.3.1と同じ試料のデータ。

4-4 収穫後の貯蔵温度及び貯蔵時間による窒素類の動態（実験3）

ここでは、貯蔵日数と、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 等の窒素濃度の関係を調べるが、貯蔵日数が大きくなると、供試体であるほうれん草が乾燥し、実験が同一条件下で行われていない可能性がある。つまり、野菜の質量のほとんどは水分（科学技術庁資源調査会 2000）であり、乾燥状態によって、希釈の条件が異なるということである。そこで、本実験の条件下で、貯蔵による乾燥化・質量低下率 R_t （式（6.1））をあらかじめ予備実験で求め、実験結果を補正した。図-6.5に結果を示す。

$$R_t = M_t / M_0 \quad (6.1)$$

ここで M_0 は収穫直後のほうれん草の質量(g)、 M_t は t 時間後の質量(g)である。

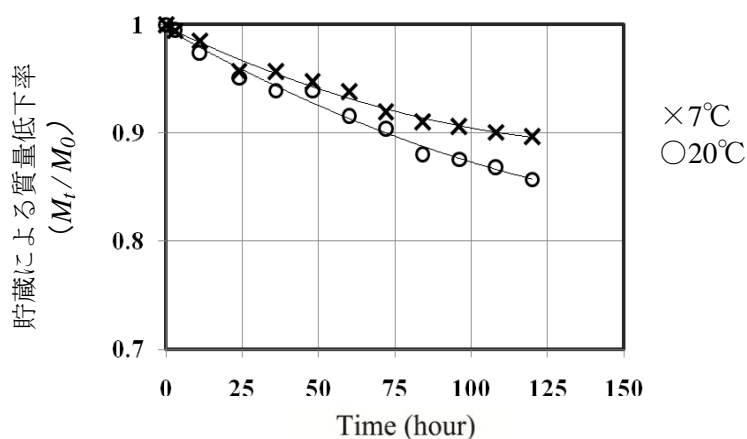


図-6.5 貯蔵による質量低下率 (M_t / M_0) の経時変化.
 M_t / M_0 : t 時間後のほうれん草の / 収穫直後のほうれん草の質量.

貯蔵時間数が増加するとほうれん草質量が減少した。また，貯蔵温度の低いほうが，質量減少率がやや小さかった。ここで，質量減少は主に水分が蒸発したと考えた。貯蔵によって，大きな質量変化はなかったが，その原因は，新聞紙がほうれん草の水分を吸収し，新聞紙からの水分蒸発によりポリエチレン袋で密閉されている空間が水分飽和状態にあったためと考えられる。

図-6.5の結果より得られた多項式近似曲線から， t 時間後の濃度を求めるのに必要な補正係数 R_t を得る式(6.2)，(6.3)を得た。

$$R_{t(7^{\circ}\text{C})} = 4 \times 10^{-6}t^2 - 0.0014t + 0.998 \quad (6.2)$$

$$R_{t(20^{\circ}\text{C})} = 4 \times 10^{-6}t^2 - 0.0016t + 0.996 \quad (6.3)$$

ここで， $R_{t(7^{\circ}\text{C})}$ は 7°C のときの， $R_{t(20^{\circ}\text{C})}$ は 20°C のときの R_t である。

質量減少補正後の濃度 C_t は，水分減少補正前の濃度 C_0 と補正係数 R_t より以下の式(6.4)で求めた。

$$C_t = C_0 \times R_t \quad (6.4)$$

今回使った試料の実験条件は，貯蔵温度と貯蔵日数を変えており， $\text{NO}_2\text{-N}$ ， $\text{NO}_3\text{-N}$ ，及び $\text{NH}_4\text{-N}$ の植物中の生成量について実験条件による違いを調べた。図-6.6に，ほうれん草の収穫後の貯蔵温度別に，貯蔵時間と（a） $\text{NO}_2\text{-N}$ ，（b） $\text{NO}_3\text{-N}$ 及び（c） $\text{NH}_4\text{-N}$ の濃度の関係を示した。ここで，貯蔵時間は，収穫時を0とし，収穫後から測定するまでの時間である。図中の◇は，貯蔵温度が 7°C ，○は 18°C であることを示し，また，各条件とも複数個のサンプルの測定結果をプロットしている。点線は 7°C の平均値，破線は 18°C の平均値を示している。

畑（1979），畑ら（1979），王子ら（1984），酒向ら（1998）の

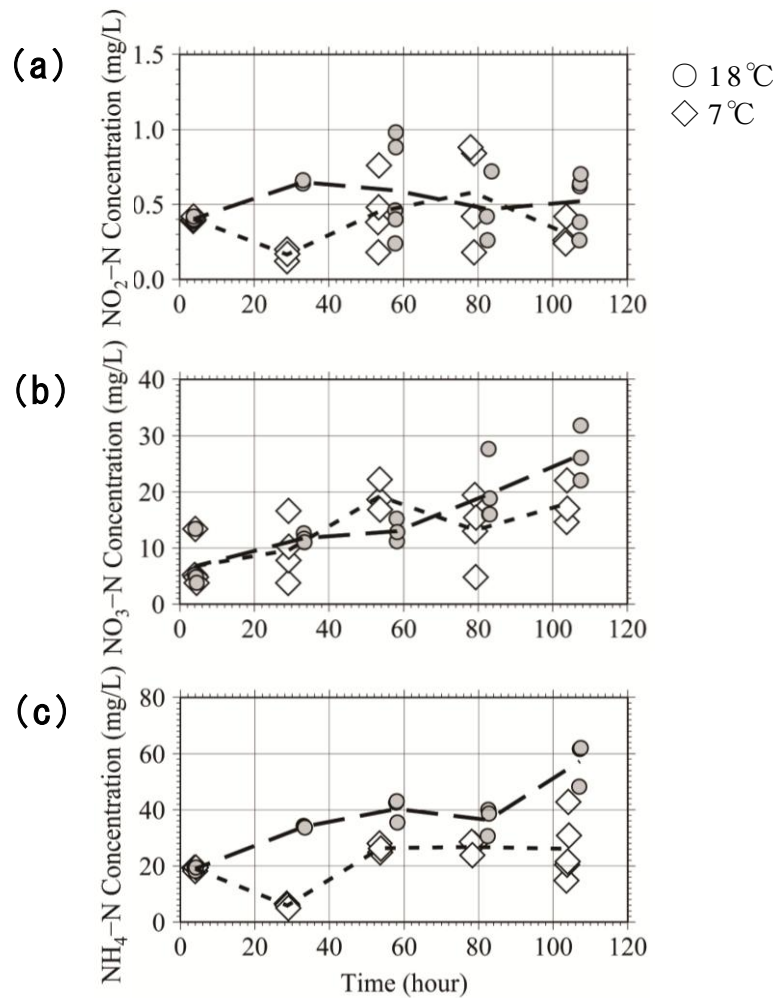


図-6.6 ほうれん草中の (a) NO₂-N, (b) NO₃-N, (c) (NH₄-N)濃度の経時変化.

報告では、ほうれん草やタアサイなどの葉菜類の貯蔵中の NO₃-N 含有量がほとんど変化を示さないとしている。王子ら (1984)、酒向ら (1998) は、NO₂-N が貯蔵中に検出されなかったと述べている。

図-6.6より、以下のようなことがわかる。

各条件ともサンプルの濃度のばらつきが大きい。

NO₃-N 及び NH₄-N については、平均的な挙動として、貯蔵時間の増加とともに濃度が増加する (図-6.6. b, c)。これらは、予想される挙動である野菜の鮮度低下 (西, 1988; 下村・橋本, 1993; 高

宮，1993) 傾向と一致している。

NO₂-Nについては，平均的な挙動としても，貯蔵時間の増加とともに濃度が増加する傾向は見られなかった (図-6.6.a)。

また，貯蔵条件が良い低温貯蔵 (◇) のほうが，平均的挙動として，NO₂-N，NO₃-N及びNH₄-Nの濃度が低くなる。これも予想される挙動である野菜の鮮度低下傾向と一致している。

4-5 遊離型残留塩素によるNO₂-N・NH₄-N除去 (実験4)

ここでは，一度発生してしまったNO₂-NとNH₄-Nを，遊離型残留塩素で除去する際に，有機物が与える影響について，検討した。実験4のNO₂-Nの除去率を図-6.7.1に，NH₄-Nの除去率を図-6.7.2に示す。両図とも，横軸は推定初期遊離型残留塩素濃度を示している。今回の濃度の遊離型残留塩素は添加後すべて消費された。つまり，添加後に速やかに遊離型残留塩素の濃度が測定限界 (0.1mg/L) 未満になり測定不可能である。それ故，推定初期遊離型残留塩素濃度 C_{ClO^-} (mg/L) を，遊離型残留塩素水中の遊離型残留塩素の質量 M_{ClO^-} (mg)，試料の体積 V_S (L) 及び遊離型残留塩素水の体積 V_C (L) より以下の式(6.5)で求めた。

$$C_{ClO^-} = M_{ClO^-} / (V_S + V_C) \quad (6.5)$$

除去率 R_r (%) は，遊離型残留塩素添加前の各窒素の濃度 C_{befor} (mg/L)，遊離型残留塩素添加後の各窒素の濃度 C_{after} (mg/L) より，以下の式 (6.6) で求めた。

$$R_r = (C_{befor} - C_{after}) / C_{befor} \times 100 \quad (6.6)$$

ここで、 C_{befor} は、各窒素の質量 M_N (mg) , 試料体積 V_1 (L) 及び遊離型残留塩素水の体積 V_2 (L) より、以下の (6.7)で求めた.

$$C_{befor} = M_N / (V_1 + V_2) \quad (6.7)$$

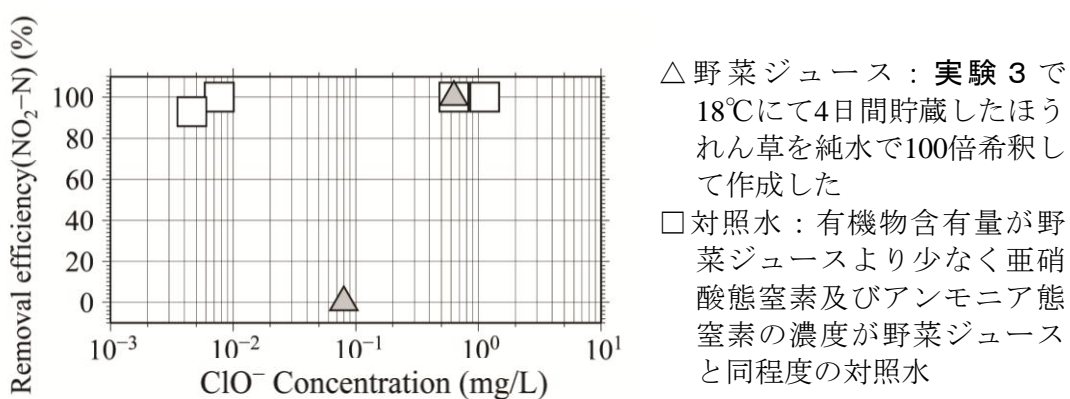


図-6.7.1 遊離型残留塩素によるNO₂-Nの除去率.

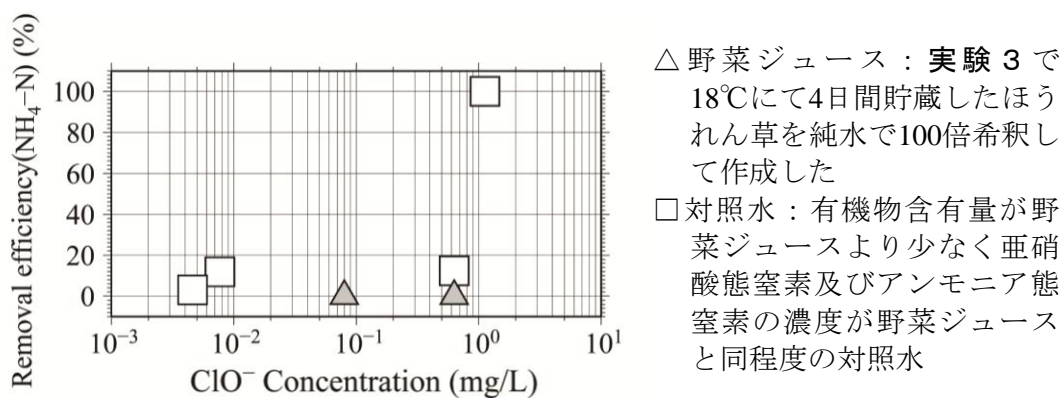


図-6.7.2 遊離型残留塩素によるNH₄-Nの除去率.

実験結果（**図-6.7.1**，**図-6.7.2**）から下記のことがわかる。

対照水（□）については， $\text{NO}_2\text{-N}$ は，“遊離型残留塩素濃度が 0.1mg/L 以上の水道水程度”よりかなり少ない遊離型残留塩素 0.01mg/L の量で完全に除去され（**図-6.7.1** □）， $\text{NH}_4\text{-N}$ は遊離型残留塩素濃度が 1mg/L 程度で除去された（**図-6.7.2** □）。なお， $\text{NH}_4\text{-N}$ に関しては，遊離型残留塩素濃度が 1mg/L より少ない状態では，除去率がかなり低かった。

野菜ジュース（△）では， $\text{NO}_2\text{-N}$ が 1mg/L 弱で除去されたが，遊離型残留塩素濃度が 0.1mg/L 程度では除去率が極めて低かった（**図-6.7.1** △）。この点が対照水（□）の場合と大きく異なる。また， $\text{NH}_4\text{-N}$ は，遊離型残留塩素濃度が 1mg/L 程度でも除去されていなかった（**図-6.7.2** △）。

5 実験のまとめと考察

5-1 野菜ジュースの窒素類の動態

野菜の調理操作と $\text{NO}_3\text{-N}$ 含有量削減について，池田ら（1997）や寺沢・北（2009）の研究では，市販野菜中の $\text{NO}_3\text{-N}$ はゆで時間を長くすることにより削減するとしている。渡辺ら（2003）は，ゆでる，及び漬ける調理操作後に，水冷と手搾りすることにより，野菜中の $\text{NO}_3\text{-N}$ を約半分に削減させることができると報告している。市販の野菜汁・飲料水等の研究では，青汁等一部の野菜ジュースの $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度が高いことが報告されており，乳幼児に飲ませることは注意が必要である（関本ら，2000；寺沢・北，2009）。

既往研究では，食材や食品の $\text{NO}_2\text{-N}$ 及び $\text{NO}_3\text{-N}$ 含有量と，調理操作や保存との関係について報告があるが，必ずしも見解は一致しな

い。ここでは、まず野菜ジュース保存中の窒素類の動態について、報告されていない $\text{NH}_4\text{-N}$ も含め窒素類の動態について考察する。

図-6.3.1.cの結果から、冷蔵貯蔵よりも 30°C 貯蔵状態で $\text{NH}_4\text{-N}$ の増加傾向がはっきりしているのは、 30°C 貯蔵状態で微生物の繁殖が多いためである。

図-6.3.1.b及び図-6.3.2.bの結果を比べると、鮮度が悪い市販のほうれん草は、元来含まれていた $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度が高かった。

図-6.3.1.a,b及び図-6.3.2.a,bの結果から、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の時間変化は、連動している。それは、それほど劣悪でない条件下でわかりやすい。実験1の 7°C 貯蔵では $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度の増減も $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の増減もない（図-6.3.1.a,b ∇ , \times ）。実験1（図-6.3.1.a,b）の 30°C 貯蔵の純水試料（ \square ）、水道水試料（ \circ ）、実験2（図-6.3.2.a,b）の高濃度（ \triangle ）、中濃度塩素水試料（ \diamond ）については、 $\text{NO}_3\text{-N}$ が減少する時に、 $\text{NO}_2\text{-N}$ が増加する。つまり、 $\text{NO}_2\text{-N}$ から $\text{NO}_3\text{-N}$ への還元が卓越していることを示す。しかし、きわめて劣悪な状態である実験2（図-6.3.2.a,b）の純水試料（ \square ）、水道水試料（ \circ ）については、連動の様子はそれほど明確ではない。ただし、好気状態では、「 $\text{NH}_4\text{-N} \rightarrow \text{NO}_2\text{-N}$ 」より「 $\text{NO}_2\text{-N} \rightarrow \text{NO}_3\text{-N}$ 」の反応速度が大きく、 $\text{NO}_2\text{-N}$ が蓄積しない。つまり、ここでは、嫌気的な条件下にあり、普通はあまり存在しない亜硝酸態窒素が多く存在するということだけは明確である。嫌気状態で還元反応が起こっているのは、溶存酸素減少（図-6.4.1）や酸化還元電位の減少（図-6.4.2）からも説明できる。

原田（1980）や原田ら（1972）の研究によると、 $\text{NO}_2\text{-N}$ は、自然界に多量に存在する $\text{NO}_3\text{-N}$ が還元されて生成し、経時的に増加、消失が行われる。今回の実験では、貯蔵温度やほうれん草の鮮度により $\text{NO}_2\text{-N}$ の貯蔵中の経時変化は異なる。冷蔵では増加は見られなかったが、 30°C では増加しその後減少し、鮮度が悪い方が著しく増

加した。増加速度は減少速度より極めて大きく、ジュース作成数時間経過後からジュースの $\text{NO}_2\text{-N}$ の危険性が、数分単位で高まる結果を得られた（**図-6.3.1.a**，**図-6.3.2.a**）。

$\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度が増加から減少に転じた時は、 $\text{NO}_2\text{-N}$ が窒素ガス等に変化する脱窒現象が起こっていると推測できる（石田ら，2006；栗田工業（株），2006；浦野，2010；鷲谷ら，2009）。 $\text{NO}_2\text{-N}$ 生成微生物は増殖し続けた後、ある程度の量になると微生物自身が生成する $\text{NO}_2\text{-N}$ や有害代謝物で自ら死滅するなどし、生成スピードが遅くなる。そのため、次に $\text{NO}_2\text{-N}$ から窒素ガスを生成する脱窒微生物が増殖し、窒素循環に係る微生物生息環境が刻々と変化する（相磯，1976；原田，1980；森下・大森，1987）。

5-2 ほうれん草（食材）の窒素類の動態，ジュース（調理加工品）との比較

図-6.6の結果から、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 及び $\text{NH}_4\text{-N}$ は貯蔵時間数の増加とともに濃度が増加した。 $\text{NH}_4\text{-N}$ の貯蔵による増加は、ジュースと同様の結果であり、食材での貯蔵と加工した食品（ジュース）の貯蔵について比較検討すると、同じ傾向が見られ、食材も加工食品もなるべく早く使うほうが良いという食品衛生上のルールに沿っている。ほうれん草の $\text{NO}_3\text{-N}$ はジュースと異なり貯蔵中 7°C ， 18°C とも経時的に増加した。数日間貯蔵では、貯蔵中にほうれん草中の有機物が $\text{NH}_4\text{-N}$ に分解され、空気中の酸素が豊富にある状態では、容易に酸化方向の反応が進み、酸化反応（ $\text{NH}_4\text{-N} \rightarrow \text{NO}_2\text{-N} \rightarrow \text{NO}_3\text{-N}$ ）の最終生成物としての $\text{NO}_3\text{-N}$ 生成が行われている（石田ら，2006）ことを示している。

井上（1972）¹⁾によるとほうれん草を常温貯蔵した場合、乾燥による濃縮を考慮しても無包装では $\text{NO}_2\text{-N}$ の増加が見られ、ポリエチ

レン袋包装でやや増加が見られた。今回の実験では新聞紙で包装しさらに上からポリエチレン袋で保存したので、7℃も18℃も貯蔵時間数の増加とともにNO₂-Nの増加傾向が見られなかった。これは以下の理由が考えられる。

- 1) NO₂-N自体が不安定である。
- 2) 新聞紙とポリエチレン袋で包装することにより18℃でも鮮度を保つことができた。
- 3) ジュースでは細胞が破壊されたためNO₂-N生成が起きやすいが、食材のままの貯蔵ではNO₂-N生成が起きにくい可能性がある。Heisler *et al.* (1974) も、調理操作により組織を破壊した赤カブやほうれん草のほうが、組織を破壊しない野菜と比して貯蔵中のNO₂-N濃度が顕著に増加したことを確認している。
- 4) 今回の収穫後数日間の実験条件下では増加しない。

5-3 冷蔵の効果・試料の鮮度

図-6.3.1の結果から、市販の新鮮なほうれん草で作成した試料の冷蔵貯蔵でNO₂-N生成抑制効果が見られたのは、冷蔵貯蔵がNO₂-N生成に作用する微生物増殖抑制に効果的に働いたからと思われる。冷蔵貯蔵でも増殖可能な微生物は存在するが、この実験期間中にNO₂-N生成に係る微生物は増殖しなかったと推測される。

5-4 遊離型残留塩素の抑止効果

図-6.2.1, 図-6.2.2において水道水試料(○, ×)希釈時に、遊離型残留塩素が瞬間的に測定限界値未満になったのは、遊離型残留

塩素とほうれん草に含まれる有機物との結合（酸化）と、微生物を消毒することによる消費のためである。ただし、遊離型残留塩素は、まず有機物の酸化に用いられ、次に殺菌作用に用いられる（福崎，2005，2006，2007；柴崎，1983；（社）日本水道協会，2008；森田ら，1974a，1974b；高橋ら，1977，1978；山本ら，1981）。**実験 2**の中濃度塩素水試料（◇）や高濃度塩素水試料（△）で、希釈時に遊離型残留塩素の存在が確認されたということは、殺菌を十分に行えるほどの遊離型残留塩素が試料中に存在していたことを示す。つまり、中濃度塩素水試料，高濃度塩素水試料だけは、初期に、殺菌状態であったと推測される。これが、30℃貯蔵であっても、中濃度塩素水試料と高濃度塩素水試料については、長時間、NO₃-NやNH₄-Nが増減しなかった理由である。NO₃-N発生の原因の微生物が存在しなかったからと思われる。

もちろん、遊離型残留塩素のNO₂-N生成抑止効果は、初期に殺菌するだけではない。そのため、高濃度塩素水試料の方が、中濃度塩素水試料より、抑止効果が長時間継続した。ただし、時間経過に伴い、微生物が自然に混入するなど、環境条件は徐々に悪化し、試料中の遊離型残留塩素がそれを抑止していることは明確であるが、それが遊離型残留塩素の濃度に反映しているかどうかは、この実験では不明である。**図-6.2.2**では、高濃度塩素水（△）・中濃度塩素水（◇）試料とも、2時間以上経過すると遊離型残留塩素濃度が測定限界未満を示している。しかし、有機物等と結合した結合型残留塩素は、殺菌力は弱いが持続効果が認められており、それが微生物増殖をある程度抑制したと考えられる。

実験 1（**図-6.3.1.a**）において、純水試料（□）のNO₂-N濃度のピークの方が、水道水試料のそれより大きかった。つまり、それほど劣悪でない状態での水道水中の遊離型残留塩素の抑止効果を示している。

5-5 遊離型残留塩素の除去効果

図-6.7.1, 図-6.7.2において, 野菜ジュースの場合には, 対照水と比較して遊離型残留塩素添加の効果がかなり限定されていた。これは前者の有機物の含有量が多いことが理由と考えられる。つまり, この条件では, $\text{NO}_2\text{-N}$ は極めて不安定な存在であるにもかかわらず, $\text{NO}_2\text{-N}$ 除去のためには, 対照水よりジュースにおいて遊離型残留塩素が多く必要となった。また, 遊離型残留塩素が $\text{NH}_4\text{-N}$ 除去よりもジュース中の有機物との結合に優先的に反応(福崎, 2005, 2006, 2007; 柴崎, 1983; (社)日本水道協会, 2008; 森田ら, 1974a; 高橋ら, 1977, 1978; 山本ら, 1981)したため, ジュース中の $\text{NH}_4\text{-N}$ の除去が不可能であったと思われる。

6 結論

- 1) 発ガン性の可能性があるとしてされている $\text{NO}_2\text{-N}$ 生成という観点から, $\text{NO}_3\text{-N}$ の含有量の多い野菜類については, 新鮮であれば安全であること, 保存する場合は冷蔵すれば安全であること(常温での保存は窒素汚染の点では危険), を示した。
- 2) $\text{NO}_2\text{-N}$ 生成に対する抑止効果という観点から, 冷蔵貯蔵とともに, 次亜塩素酸ナトリウムの遊離型残留塩素は極めて効果的であることを示した。
- 3) メトヘモグロビン血症の外因説(窒素汚染)を再確認し, その動態を定量的に示し, それを遊離型残留塩素で抑止できる可能性を示した。
- 4) 収穫後の貯蔵温度が低い方が貯蔵時間数の増加とともにほうれん草の $\text{NO}_3\text{-N}$ 及び $\text{NH}_4\text{-N}$ の増加(窒素汚染)が抑制されることを

確認した。

5) 遊離型残留塩素による $\text{NO}_2\text{-N}$ の除去効果を確認した。

第 7 章

結 論

この章では，本論文の主結果と今後の検討課題について述べる．

1 本論文の主結果

水は人間にとって生活する上で必要で，重要な資源である．健全な水環境・飲料水に至る水の安全を目指すうえで， $\text{NO}_3\text{-N}$ （硝酸態窒素）等の窒素の移動を解明することが極めて重要である．環境負荷の原因を探り，水の安全に役立つ環境負荷削減や窒素除去について研究することは意義がある．本論文では，降水から水域環境水を経て飲料水に至る水の安全に着目し，1）降水中の各イオン成分と微量金属の動態，2）日本の河川水中の窒素動態（琵琶湖・淀川流域における硝酸態窒素移動の解析），3）海外の環境水と水道水（雨季のミャンマーの南デルタ地帯の水環境），4）飲料水の安全と塩素消毒（有機物が含まれる水の窒素汚染と塩素消毒との関係について研究を行ったものである）．

1）降水中の各イオン成分と微量金属の動態

大気汚染，降水汚濁の特徴，汚染源の起源，黄砂の降水への影響を解明するために，津市の三重大学において降水中のイオン成

分や金属濃度の時間的変化や、Pb/Znの濃度比とバックトラジェクトリ解析から検討した。(1)相関係数・主成分分析の結果より、降水中のイオンや微量金属を、SSIグループ（海塩が主な発生源のイオン： Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 ss-SO_4^{2-} ）、ASIグループ（人為的汚染や土壌が主な発生源のイオン： F^- 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 nss-SO_4^{2-} 、 nss-Ca^{2+} ）、ASMグループ（人為的汚染や土壌が主な発生源の微量金属：Al、Fe、Mn、Pb、Zn）の3つに分類した。(2)風速が大きいほど、SSIグループの濃度が高くなる傾向であり、風速が大きいと“海水が大気中に飛散しやすくなること”と、“海塩イオンが輸送され降水中で増加すること”が示唆された。(3)降水のイオン成分と微量金属の濃度は、一般的に時間経過とともに減少し、大気中の汚染物質は、降水イベントの初期に取り除かれた。降水中のPb/Znの濃度比は、雨雲が日本列島を通過した時の報告値とほぼ同じであることを確認した。一日だけ汚染物質の高い事例があり、これは“黄砂”ではなく、“津市の北・東の工業地帯”の影響と推定された。

2) 日本の河川水中の窒素動態—琵琶湖・淀川流域における硝酸態窒素移動の解析—

淀川の $\text{NO}_3\text{-N}$ の濃度の代替として水道水中の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度を測定し、官公庁から得られたデータと合わせ、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の変動特性について検討した。(1)淀川での $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は瀬田堰の流量に依存する。すなわち、瀬田堰の流量が増加した時、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は減少する。 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度が比較的低い琵琶湖の水が、淀川の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の減少に寄与している。(2)一方、流量が増加すると、淀川における $\text{NO}_3\text{-N}$ の負荷量は多くの場合増加する。多量の流量増加は、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の負荷量の増加に寄与する。(3)水道水の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度、すなわち淀川の濃度は、温度が比較的高い場合に減少する。考えられ

る要因として、温度が高い場合には植物および脱窒菌が活性化することが挙げられる。

3) 海外の環境水と水道水—雨季のミャンマーの南デルタ地帯の水環境—

海外の環境水と filtered water (水道水) について、雨季のミャンマーのデルタ地帯の水環境での安全な水供給のために、特に化学成分の健康への危険性に注目して、試料水を水質のタイプに分類し、その汚染物質と汚染起源を検討した。(1)一部の tube well water・dug well water・filtered waterは、汚染されており、飲用・生活用水に適さない。(2)標高約10メートル未満にある水は、汚染されている可能性が高かった。(3)健康のためのWHOの飲用水ガイドライン値を超えた成分は、 NO_2^- 、 NO_3^- 、Pb、Mnであった。(4)ポンプ場から遠く標高が低い地点での filtered waterは、その蛇口に地理的に近い tube well waterが浸入している事例がいくつかあった。そこで、水供給システムの望ましい改善を提案した。最も可能性の高い改善策は、低汚染源の水を用いた汚染水の希釈である。また、他の改善策として、「配管経路の衛生的な維持・管理」、 「tube wellへの汚染物質の侵入防止」が挙げられる。

4) 飲料水の安全と塩素消毒—有機物が含まれる水の窒素汚染と塩素消毒との関係—

有機物が含まれる水の窒素汚染と塩素消毒との関係を検討するため、窒素含有量の多いほうれん草を取り上げ、そのジュースの貯蔵中の窒素 ($\text{NO}_2\text{-N}$ (亜硝酸態窒素) , $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$ (アンモニア態窒素)) 汚染と次亜塩素酸ナトリウムの遊離型残留塩素の関係、収穫後の貯蔵条件と野菜中の $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$ 生成の関係を検討した。(1) $\text{NO}_2\text{-N}$ 生成の観点から、 $\text{NO}_3\text{-N}$ が多い野

菜類は，“新鮮なものの選択”や“冷蔵保存”すると安全である．
(2)NO₂-N生成に対する抑止効果として，冷蔵貯蔵とともに，次亜塩素酸ナトリウムの遊離型残留塩素は極めて効果的である．(3)メトヘモグロビン血症の外因説（窒素汚染）を再確認し，その動態を定量的に示し，それを遊離型残留塩素で抑止できる可能性を示した．(4)収穫後の貯蔵温度が低い方がほうれん草の窒素汚染が抑制された．(5)遊離型残留塩素によるNO₂-Nの除去効果を確認した．

本研究の成果は，降水から水域環境水を経て飲料水の安全に関して明らかにした．健全な水環境・水の安全を目指すことに貢献している．

2 今後の課題

降水中の各イオン成分と微量金属の動態の研究に関しては、津市以外の観測地域を増やすことや、観測回数を増やすことが重要である。1年間分の津市および他市の降水のデータをまとめ、本研究の結果と比較検討する必要がある。また、海水温・大気温・伊勢湾の気流の流れの影響も検討することは有意義である。

日本の河川水中の窒素動態—琵琶湖・淀川流域における硝酸態窒素移動の解析—の研究に関しては、現在も水道水のデータ取得は継続中であり、長期間の観測による新たな知見を得ることが重要である。また、河川水水質状況と水道水水質状況の時間差の考慮も必要である。

海外の環境水と水道水—雨季のミャンマーの南デルタ地帯の水環境—の研究に関しては、雨季以外の水環境の調査も必要である。また、ミャンマーの社会状況が本調査時期と異なり改善しつつあるため、最新の水環境の把握が必要である。

飲料水の安全と塩素消毒—有機物が含まれる水の窒素汚染と塩素消毒との関係—の研究に関しては、飲料水の安全のために塩素消毒以外の $\text{NO}_2\text{-N}$ 生成の抑制条件を検討する必要がある。また、滅菌後のジュースの窒素動態の把握、残留塩素は遊離型だけでなく結合型の濃度測定、試料のpHの変動把握も必要である。

さらに、都市型水災害抑止効果と水資源としての有効利用の観点から、降水の貯留水に着目した研究も望まれる。

謝辞

本論文執筆にあたり，三重大学大学院生物資源学研究科葛葉泰久教授には，研究生としてお世話になり，その後も共同研究者としても暖かいご指導ご鞭撻を賜りましたことに深謝致します．審査時に有意義なコメントを賜り，大変お世話になった立花義裕教授，松村直人教授，福崎智司教授，松尾奈緒子講師に深謝致します．

水域環境学研究室の清澤秀樹准教授，伊藤良栄助教にお世話になりました．厚くお礼を申し上げます．また，ICP測定に際し三重大学伊賀拠点の加藤進教授，紀平征希博士にお世話になりました．深謝致します．

ミャンマーの研究では，三重大学大学院生物資源学研究科 春山成子教授，三重大学教育学部 宮岡邦任教授，ヤンゴン大学 Kay Thwe Hlaing 講師にお世話になりました．深謝致します．

ミャンマーの研究では，科学研究費補助金(No. 21401003)および三重大学の研究費から援助を受けました．降水の研究・日本の河川水中の窒素動態の研究・飲料水の安全と塩素消毒の研究では，三重大学の研究費から援助を頂きました．深謝致します．

国土交通省淀川河川事務所，琵琶湖河川事務所，三重河川国道事務所，大阪府営水道，吹田市水道部，京都上下水道局に，データ等を提供して頂き深謝致します．

さらに，共同研究者でもある三重大学水域環境学研究室卒業生の六鹿章太氏，浦野唯氏，杉山福来氏，高木奈緒子氏，西正氏に感謝致します．また，三重大学水域環境学研究室の他の学生の皆様にお世話になりました．お礼を申し上げます．

最後に研究活動を支えてくれた家族に感謝致します．

引用文献

- 安部吉伸 2012. “雨期に流行る病気”，在ミャンマー日本国大使館HP / 領事情報 / 医療コラム，http://www.mm.emb-japan.go.jp/profile/japanese/pdf/Padauk_Uki.pdf. (参照：2012/10/10).
- 愛知県 2009. 第2次愛知県ごみ焼却施設広域化計画（平成20年度～29年度）；6.
- 相磯和嘉 1976. 食品微生物学. 医歯薬出版；63-79, 183-188, 207-243.
- 赤石布美子・佐竹元吉・大瀧雅寛 2004. ミャンマーの水利用. 生活工学研究 6(2): 212-215.
- 赤石布美子・大瀧雅寛・富永典子・佐竹元吉 2005. ミャンマー山岳部カチン州における河川水の水質と利用状況. 生活工学研究 7(1): 96-99.
- Akaishi F, Satake M, Otaki M, Tominaga N. 2006. Surface water quality and information about the environment surrounding Inle Lake in Myanmar. *Limnology* 7(1): 57-62.
DOI:10.1007/s10201-006-0165-1.
- 天野邦彦・中西哲 2008. 富栄養化の進んだ湖沼における導水などによる水質改善に関する考察—印旛沼を事例にして—. 水工学論文集 52: 1267-1272.
DOI: <http://dx.doi.org/10.2208/prohe.52.1267>.
- Back W. 1966. Hydrochemical facies and ground-water flow patterns in northern part of Atlantic Coastal Plain. U.S. Geological Survey Professional Paper 498-A. United States Government Printing Office, Washington D.C., : 42.
- Baron J, Denning AS. 1993. The influence of mountain meteorology on

- precipitation chemistry at low and high elevations of the Colorado Front Range, U.S.A. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 27(15): 2337-2349. DOI:10.1016/0960-1686(93)90402-K.
- Board RG. (相田浩・扇元敬司・末柄信夫訳) 1991. 基礎微生物学 8 食品微生物学入門. 培風館 ; 127-141.
- Charron A, Harrison RM. 2003. Primary particle formation from vehicle emission during exhaust dilution in the roadside atmosphere. *Atmospheric Environment* 37: 4109-4119. DOI:10.1016/S1352-2310(03)00510-7.
- 中部電力株式会社 2013. Annual Report 2013: 3.
- Comly HH. 1945. Cyanosis in infants caused by nitrates in well water. *Journal of the American Medical Association* 129: 112-116. DOI:10.1001/jama.1945.0286036 0014004.
- Department of Meteorology and Hydrology, Yangon, Myanmar 2013. <http://www.dmh.gov.mm/>, Last access January 10, 2013 (In Myanmar and English).
- 独立行政法人環境再生保全機構 2012. 大気を考える本 大気環境のためにできること. 独立行政法人環境再生保全機構 ; 4.
- 独立行政法人 国立環境研究所 地球環境研究センター 2014. トラジェクトリ (流跡線) 解析ソフト METEX (Meteorological Data Explorer). <http://db.cger.nies.go.jp/metex/index.jp.html> (参照 : 2014/9/28) .
- Durana N, Casado H, Ezcurra A, Garcia C, Lacaux JP, Van Dinh P. 1992. Experimental study of the scavenging process by means of a sequential precipitation collector, preliminary results. *Atmospheric Environment Part A. General Topics* 26(13): 2437-2443. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0960-1686\(92\)90373-S](http://dx.doi.org/10.1016/0960-1686(92)90373-S).

- Ezcurra A, Cassado H, Lacaux JP, Garcia C. 1988: Relationships between meteorological situation and acid rain in Spanish Basque country. *Atmospheric Environment* 22(12): 2779-2786.
DOI: 10.1016/0004-6981(88)90445-3.
- FAO/WHO 2011. Evaluation of certain food additives and contaminants. WHO. Lead in drinking-water: 1-19.
http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/lead.pdf (参照 : 2012/12/10) .
- Food and Agriculture Organization of the United Nations 2012. FAO/NRL from Harmonized World Soil Database (HWSD) – FAO, Geographical distribution of 10 dominant soil types in Myanmar. http://www.fao.org/nr/myanmar/SoilMap_Myanmar_300dpi.jpg
(参照 : 2012/12/10) .
- 福崎智司 2005. 次亜塩素酸を基盤とする洗浄・殺菌の理論. *New Food Industry* 47(6): 9-22.
- 福崎智司 2006. 次亜塩素酸ナトリウムの特性と洗浄・殺菌への効果的な利用 (特集:殺菌・滅菌・洗浄) . *食品工業* 49(16): 36-43.
- 福崎智司 2007. 食品の微生物汚染とその対策. (株)技術情報協会 : 393-419.
- 古川政行・金木亮一 2001. 地域用水の水質と利用状況の関係. *農業土木学会論文集* 2001(214): 515-522, a3. DOI: <http://dx.doi.org/10.11408/jsidre1965.2001.515>.
- Furuta N, Iijima A, Kambe A, Sakai K, Sato K. 2005. Concentrations, enrichment and predominant sources of Sb and other trace elements in size classified airborne particulate matter collected in Tokyo from 1995 to 2004. *Journal of Environmental Monitoring* 7: 1155-1161.

DOI: 10.1039/B513988K.

外務省 2013. “ミャンマー”, 外務省HP, 渡航関連情報 / 在外公館医務官情報.

<http://www.mofa.go.jp/mofaj/toko/medi/asia/myanmar.html>.

(参照 : 2013/2/9)

Garmin 2007. GPSMAP60CSx owner's manual ; 91.

Gmati S, Tase N, Tsujimura M, Tosaki Y. 2011. Aquifers interaction in the southwestern foot Mt. Fuji, Japan, examined through hydrochemistry and statistical analyses. *Hydrological Research Letters* 5: 58-63. DOI:10.3178/HRL.5.58.

濱田洋平 2013. トリリニアダイアグラム (パイパープロット) 自動作成 Excelブック Ver. 1.0

<http://homepage3.nifty.com/catchmyearth/jp/download.html>. (参照 : 2013/2/9) .

原田基夫 1980. 食品中における亜硝酸塩・硝酸塩. 変異原と毒性. (株). フジ・テクノシステム. 11 ; 47-57.

原田基夫・中村洋子・谷村顕雄 1972. 食品中のニトロソアミンに関する研究 (第9報) 食品中の亜硝酸塩の分布. 食品衛生学雑誌 13(1): 36-40.

DOI: <http://dx.doi.org/10.3358/shokueishi.13.36>.

Harris RH, Brecher EH. 1974. Is the water safe to drink? *Consumer Report* 39: 436-443.

畑明美 1979. 園芸食品の硝酸・亜硝酸塩に関する研究. 日本食品工業学会誌 26(9): 403-415.

DOI: http://dx.doi.org/10.3136/nskkk1962.26.9_403.

畑明美・茶珍和雄・緒方邦安 1979. 野菜の貯蔵中の硝酸塩含量の消長と生体内の代謝活性との関係. 日本食品工業学会誌 26(4): 180-188.

DOI: http://dx.doi.org/10.3136/nskkk1962.26.4_180

早瀬吉雄・瀧本裕士 2013. 黒部川流域の水循環に伴う窒素循環の機能解明. 水文・水資源学会誌 26(6): 285-294.

DOI: <http://dx.doi.org/10.3178/jjshwr.26.285>.

林俊郎 2004. 水と健康. 日本評論社 ; 206.

Heisler EG, Siciliano J, Krulick S, Feinberg J, Schwartz JH. 1974. Changes in nitrate and nitrite content and search for nitrosoamines in storage - abused spinach and beets. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 22(6): 1029-1032.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jf60196a012>

日高伸 1998. 農業サイドにおける硝酸問題への対応, 公開シンポジウム 土と水と食品の中の硝酸 (NO₃)をめぐる諸問題. 日本学術会議 土壌・肥料・植物栄養学研究連絡委員会・日本土壌肥料学会編 ; 63-75.

日置正・中西貞博・向井人史・村野健太郎 2008. 降水中微量金属元素濃度比と鉛同位体比による長距離輸送と地域汚染の解析. 大気環境学会誌 43(2): 100-111.

DOI: <http://dx.doi.org/10.11298/taiki1995.43.100>.

日置正・松本岳志・長谷川就一・向井人史・大原利眞・若松伸司 2009. 松山, 大阪, つくばで観測した浮遊粉じん中金属元素濃度比による長距離輸送と地域汚染特性の解析. 大気環境学会誌 44(2): 91 - 101.

DOI: <http://dx.doi.org/10.11298/taiki.44.91>.

広城吉成・横山拓史・神野健二・和田信一郎・糸井龍一・山崎惟義・市川勉・細川土佐男 1992. 農耕地における地下水水質の変動特性 特に陰イオン濃度の変動について. 水工学論文集 36: 403 - 408.

DOI: <http://dx.doi.org/10.2208/prohe.36.403>.

- 星旦二（代表著者）・他 19 名 2012. 系統看護学講座 公衆衛生健康支援と社会保障制度. 医学書院 ; 270.
- Hussein T, Puustinen A, Aalto PP, Makela JM, Hameri K, Kulmala M. 2004. Urban aerosol number size distributions. *Atmospheric Chemistry and Physics* 4: 391-411.
DOI: 10.5194/acp-4-391-2004.
- Hussein T, Karpponen A, Kukkonen J, Aalto PP, Hameri K, Kerminen VM, Kulmala M. 2006. Meteorological dependence of size-fractionated number concentrations of urban aerosol particles. *Atmospheric Environment* 40(8): 1427-1440.
DOI: 10.1016/j.atmosenv.2005.10.061.
- IARC (International Agency for Research on Cancer (国際ガン研究機関)) 2014. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans.
<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ClassificationsGroupOrder.pdf> (参照 : 2014/12/9) .
- ICAIR Life Systems, Inc. 1987. Drinking water criteria document on nitrate/nitrite. Washington, DC, United States Environmental Protection Agency, Office of Drinking Water.
- Ihaka R, Gentleman R. 1996. R: A language for data analysis and graphics. *Journal of Computational and Graphical Statistics* 5(3): 299-314.
<http://www.R-project.org>.
DOI:10.1080/10618600.1996.10474713.
- 池田多佳子・東野哲三・小池恵美・谷山仁子・笹野知津子・大津留郁代・福元裕二 1997. 市販野菜中の硝酸塩, 亜硝酸塩の熱湯処理による除去. 西九州大学・佐賀短期大学紀要 28: 13-18.
- 今井弘・中林安雄・今井了一 1999. 産業地帯と住宅地帯の後背地

にあたる吹田地域の酸性雨調査. 大気環境学会誌 34(1): 25-34.

DOI: <http://dx.doi.org/10.11298/taiki1995.34.25>.

井上千晶・小倉紀雄 2000. 大規模農業地域における土地利用と地下水水質の関係—長野県野辺山原を研究地域として—. 日本水文学会誌 30(4): 149-162.

DOI: <http://dx.doi.org/10.4145/jahs.30.149>.

井上克弘・張一飛・板井一好・角田文男・趙静 1995. エアロゾル中のフッ素濃度に及ぼすアジア大陸起源広域風成塵の影響. 日本土壌肥料学雑誌 66(3): 223-232.

井上克弘・濱浦尚生・平舘俊太郎・葛西攻 1998a. 東北日本の雨水中の硫酸イオンとカルシウムイオン濃度の季節変動, 起源および広域風成塵降水量との関係. 日本土壌肥料学雑誌 69(5): 445-456.

井上克弘・濱浦尚生・謝小毛・板井一好・角田文男 1998b. 雨水の風成塵起源フッ化物イオン濃度と非海塩性硫酸およびカルシウムイオン濃度の関係. 日本土壌肥料学雑誌 69(5): 457-462.

井上良則 1972. 食品中の硝酸塩, 亜硝酸塩に関する衛生学的研究第1報 ハム, ソーセージ及びハウレン草の硝酸塩, 亜硝酸塩の含有量について. 広島大学医学雑誌 20(10.11.12): 341-346.

五百井正樹 1991. 水汚染の構造. 北斗出版; 205.

一般社団法人日本自動車工業会 2013. The Motor Industry of Japan, Locations of Auto Manufacturing Plants; 65.

一般社団法人 日本鉄鋼連盟鉄鋼統計専門委員会 2013. 鉄鋼統計要覧 2013年版. 一般社団法人日本鉄鋼連盟; 304.

一般財団法人 日本環境衛生センター アジア大気汚染研究センター 2014. “酸性雨について<雨を集めるときの注意>”. <http://www.acap.asia/acapjp/acidrain/acid04.html> (参照:

2014/9/28) .

IPCS 1999. Manganese and its compounds. Geneva, WHO, International Programme on Chemical Safety (Concise International Chemical Assessment Document 12). <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/who/ipcs.pdf>. (参 照 : 2013/1/10) .

Irrigation Department, Ministry of Agriculture and Irrigation, Myanmar 2013. <http://id.moai.gov.mm/> (参 照 : 2013/1/10) .

石田昭夫・永田進一・大島朗伸・新谷良雄・佐々木秀明 2006. 細菌の栄養学—環境適応の戦略—. 共立出版; 20-22.

Ishiwata H. 1976. Studies on In Vivo Formation of Nitroso Compounds (VIII), In Vitro and In Vivo Formation of Dimethylnitrosamine by the Mixing of Different Kinds of Foods. Food Hygiene and Safety Science (Shokuhin Eiseigaku Zasshi)17: 423-427.

DOI: <http://dx.doi.org/10.3358/shokueishi.17.423>.

石綿肇・谷村顕雄 1980. 生体内における亜硝酸塩および硝酸塩. 変異原と毒性. (株). フジ・テクノシステム 11: 58-71.

蛇拔信雄 2005. 平成16年度経済産業省産業技術環境局リサイクル推進課委託事業

「循環ビジネス人材教育・循環ビジネスアドバイザー派遣事業」研修用テキスト 環境経営実務コース I 環境リスク管理コース 補遺 —海外における環境リスク事例と有害化学物質規制の動向—. 社団法人産業環境管理協会 ; 81.

http://www.meti.go.jp/policy/recycle/main/3r_policy/policy/pdf/text_2_1_ap.pdf. (参 照 : 2014/9/28) .

科学技術庁資源調査会 2000. 五訂日本食品標準成分表

梶野勝司 1982. 水道における有機塩素化合物の生成過程とその制御に関する研究. 北海道大学大学院工学研究科博士論文.

金木亮一・中村正久・泉峰一・姫野靖彦 2003. 内湖と循環灌漑による水質浄化. 農業土木学会誌 71(9): 829-834, a2. DOI: http://dx.doi.org/10.11408/jjsidre1965.71.9_829.

環境庁地球環境部 1997. 酸性雨, 地球環境の行方. 中央法規出版; 1-252.

環境庁水質保全局企画課地下水・地盤環境室 水質管理課 水質規制課 1999. 硝酸性窒素等に係る水質保全対策に向けて. 資源環境対策 35(8): 745-750.

環境省・国土交通省 2002. 自動車NO_x・PM法の手引き. 環境省; 28.

環境省編 2014. 平成26年版 環境・循環型社会・生物多様性白書. 日経印刷; 473.

鹿角孝男・薩摩林光・佐々木一敏・鹿野正明・太田宗康・畠山史郎・村野健太郎 1996. 八方尾根および長野市における浮遊粒子状物質と酸性降下物の特性. 大気環境学会誌 31(6): 282-291.

DOI: http://dx.doi.org/10.11298/taiki1995.31.6_282.

川村武 1987. 大気環境論 (気候と人間シリーズ5). 朝倉書店; 138.

川村知裕・原宏 2006. 日本の降水化学に対する黄砂の影響. 大気環境学会誌 41(6): 335-346.

DOI: http://dx.doi.org/10.11298/taiki1995.41.6_335.

気象庁 1978: 海洋観測指針; 145.

気象庁 1999. 海洋観測指針. 気象庁; 200.

気象庁 2013. “大気汚染に関する用語”, 大気汚染.

http://www.jma.go.jp/jma/kishou/knownow/yougo_hp/osen.html. (参照: 2013/5/25).

気象庁 AMeDAS (Automated Meteorological Data Acquisition

- System). 過去の気象データ検索.
<http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php>. (参照 : 2014/12/30) .
- 小林幹生・村上和見 2004. 北東アジアの石油エネルギー需給並びに中国の環境政策と品質改善に関する調査 中国を中心とする北東アジアにおける石油需給に関する調査. 一般財団法人石油エネルギー技術センター平成15年度 調査事業成果発表会.
http://www.pecj.or.jp/japanese/report/research/report-pdf/H16_2004/04cho2-2.pdf. (参照 : 2014/12/30) .
- 講談社出版研究所編 1977. 世界科学大事典 ; 324-326.
- 国土交通省 2009. 国土交通省水文・水質データベース.
<http://www1.river.go.jp/> (参照 : 2009/5/5)
- 国包章一 2002. 硝酸・亜硝酸性窒素による水道水源汚染と健康影響. 日本水環境学会セミナー 44: 12-17.
- 國松孝男・須戸幹 1993. 山地河川の窒素・リン・CODの濃度とその変動特性 森林(油日岳実験流域)からの汚濁負荷流出機構(I). 農業土木学会論文集 1993(166): 35-44, a1.
DOI: http://dx.doi.org/10.11408/jsidre1965.1993.166_35.
- 倉橋佳伸・川村隆一・谷口真人・河村武 1990. つくばでのひと雨における化学成分の時間変化について. 筑波大学水理実験センター報告 14: 37-48.
- 栗田工業(株) 2006. よくわかる水処理技術. 日本実業出版社 ; 114-115.
- 京都府 2012. 平成24年度一般廃棄物処理データ(平成24年度一般廃棄物処理事業実態調査), 施設編, ごみ焼却施設整備状況 ; 49.
- 京都市上下水道局 2010. <http://www.city.kyoto.lg.jp/suido/> (参照 : 2010/11/6) .

- Lacaux JP, Loemba-Ndembi J, Lefeuvre B, Cros B, Delmas R. 1992. Biogenic emissions and biomass burning influences on the chemistry of the fogwater and stratiform precipitations in the African equatorial forest. *Atmospheric Environment, Part A. General Topics* 26(4): 541-551. DOI: 10.1016/0960-1686(92)90167-J.
- Lesser M. (金子雅俊：監修；大沢博：訳) 1992. 脂肪と成人病—栄養療法が現代人を救う—. ブレーン出版；1-252.
- L'hirondel J, L'hirondel JL. (越野正義：訳) 2006. 硝酸塩は本当に危険か 崩れた有害仮説と真実. 農村漁村文化協会；1-256.
- Likens GE, Butler TJ. 1981. Recent acidification of precipitation in North America, *Atmospheric Environment* 15(7): 1103-1109. DOI: 10.1016/0004-6981(81)90300-0.
- 丸本幸治・坂田昌弘・吉村友宏・奥村稔 2001. 大気・降水中的の水銀の発生源評価—日本海側におけるアジア大陸からの長距離輸送—. 電力中央研究所 研究報告書（電力中央研究所報告）, T00024：15.
- 松本利恵・米持真一・丸山由喜雄・小久保明子・坂本和彦 2006. 非海塩由来塩化物イオン沈着物に対する廃棄物焼却施設の影響. 大気環境学会誌 41(3): 135-143.
DOI: http://dx.doi.org/10.11298/taiki1995.41.3_135.
- 三重県 2007. 平成19年度一般廃棄物処理事業のまとめ, 一般廃棄物処理施設一覧表：179.
- 三重県環境生活部 2014. 三重の環境 地球環境と生活環境 平成24年度大気環境測定データ.
- Ministry of Health, Myanmar 2013. <http://www.moh.gov.mm/>. (参照：2013/1/9).
- 三浦保 2005. 野菜中の硝酸塩に関する情報について. 野菜情報

16: 22-27.

宮原裕一 2005. 諏訪湖水質の季節変動調査結果詳細（2004～2005年）. 信州大学山地水環境教育研究センター研究報告 4: 25-28.

三宅泰雄 1939. 雨水の化学. 気象集誌II 17: 20-37.

宮崎昭 1977. 食品中の硝酸塩についての諸問題. 食品衛生研究 27: 645-658.

溝畑朗・真室哲雄 1980. 堺における大気浮遊粒子状物質中の諸元素の発生源同定(I). 大気汚染学会誌 15(5): 198-206.

DOI: <http://dx.doi.org/10.11298/taiki1978.15.198>.

森下芳行・大森俊雄 1987. 現代人の栄養学14 食品衛生学・微生物学. 朝倉書店; 60-65.

森田昌敏, 中村弘, 三村秀一. 河川水および井戸水中の有機物の分析法ならびにその含有量に関する研究（第2報）GC-MS法による水道水中の有機物の同定. 東京都立衛生研究所研究年報. 1974a, vol.25, p.393-397

森田昌敏・中村弘・三村秀一 1974b. 河川および井戸水の有機物分析法ならびにその含有量に関する研究（第3報）. 東京都衛生研究所年報 25: 399-403.

森山克美・田村信義・古賀憲一 2003. 遠賀川流域における非特定汚染源からの栄養塩流出. 環境システム研究論文集 31: 439-445.

DOI: <http://dx.doi.org/10.2208/proer.31.439>.

Mukai H, Ambe Y, Shibata K, Muku T, Takeshita K, Fukuma T, Takahashi J, Mizota S. 1990. Long-term variations of chemical composition of atmospheric aerosol on the Oki Islands in the Sea of Japan. *Atmospheric Environment Part A General Topics* 24(6): 1379-1390.

DOI: 10.1016/0960-1686(90)90044-N.

Mukai H, Tanaka A, Fujii T, Nakao M. 1994. Lead isotope ratios of airborne particulate matter as tracers of long-range transport of air pollutants around Japan, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 99: 3717- 3726.

DOI: 10.1029/93JD02917.

向井人史・田中敦・藤井敏博 1999. 降雪中の鉛同位体比と汚染の長距離輸送との関係. 大気環境学会誌 34(2): 86-102.

DOI: http://dx.doi.org/10.11298/taiki1995.34.2_86.

永田親義 2007. がんはなぜ生じるか. 講談社 ; 1-263.

中口譲・山口善敬・西村崇・秦野善行・今中麻幸代・有井康博 2005. 淀川水系における富栄養化関連物質の挙動とその季節変化. 地球化学 39: 173-182.

中村磐男 1990. 飲み水の硝酸塩汚染. 聖マリアンナ医科大学雑誌 18: 413-421.

中村磐男 1999. 水質汚染と周産期—水道水と流産・先天異常/硝酸塩と乳児メトヘモグロビン血症. 周産期医学 29: 457-461.

中村圭三・三谷雅肆 2012. 房総半島下総地方における酸性雨について : 沈着の物理的, 化学的過程, ならびに気象条件からの考察. 天気 59(12): 1053-1063.

中村良・川岸舜朗・渡邊乾二・大沢俊彦 1990. 亜硝酸との反応による変異原の生成と抑制, 食品・生体防御系微生物と機能. 食品機能化学. 三共出版; 104-111, 167-223.

中曾根英雄・黒田久雄・渡辺政子・田淵俊雄 1998. ため池の窒素・リン濃度と集水域の土地利用. 水環境学会誌 21(2): 83-87.

DOI: <http://dx.doi.org/10.2965/jswe.21.83>.

奈良県 2013. 奈良県の一般廃棄物処理事業の概要, 資料編 : 56-58.

- 日本学術会議 農学委員会 風送大気物質問題分科会 2010. 報告
黄砂・越境大気汚染物質の地球規模循環の解明とその影響対
策 ; 30.
- 日本環境衛生センター 1996. 平成 7 年度 国設大気測定網
(NASN) 浮遊ふんじんおよび浮遊粒子状物質分析結果報告
書 ; 254.
- 西貞夫 1988. 野菜のはなし I . 技報堂出版 ; 157-163.
- 西山亨・佐来栄治・塚田進・川上正純 2003. 四日市地域における
酸性雨の状況について (平成 14 年度調査) . 三重県科学技術
振興センター 保健環境研究部年報 5: 116-125.
- 新田裕史 2001. SPM, PM2.5, PM10, …, さまざまな粒子状物質.
国立環境研究所ニュース 20(5): 8-9.
- 農林水産省 2009. “食生活指針” (文部省, 厚生省, 農林水産省
決定 2000) .
http://www.maff.go.jp/sogo_shokuryo/syokuseikatu-hp/sisin1.htm
(参照 : 2009/9/9)
- 王子善清・高祖明・脇内成昭・岡本三郎・河本正彦 1984. 野菜中
での硝酸塩及び亜硝酸塩の集積と亜硝酸塩の毒性. 神戸大学農
学部研究報告 16: 291-296.
- Okuda T, Kato J, Mori J, Tenmoku M, Suda Y, Tanaka S, He K, Ma Y,
Yang F, Yu X, Duan F, Lei Y. 2004. Daily concentrations of trace
metals in aerosols in Beijing, China, determined by using
inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with laser
ablation analysis, and source identification of aerosols. *Science of
the Total Environment* 330: 145-158.
DOI: 10.1016/j.scitotenv.2004.04.010
- Okuda T, Tenmoku M, Kato J, Mori J, Sato T, Yokochi R, Tanaka S.
2006. Long-term observation of trace metal concentration in

aerosols at a remote island Rishiri, Japan by using inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with laser ablation. *Water, Air, and Soil Pollution* 174: 3-17.

DOI: 10.1007/s11270-005-9000-2.

大野佳美・富安郁子・和辻敏子 1995. 調理学. 理工学社 ; 144, 1995.

大阪府 2010. “平成 19 年度原水及び浄水の水質, 三島浄水場”
<http://www.pref.osaka.jp/kankyoeisei/suido/genkyo-19.html>. (参照 : 2010/5/20) .

小笹泰 2004. 特集 くらしと淀川 淀川と水道. 生活衛生 48(6): 324-328.

尾関徹・井原聡博・岡田年史・菊池良栄・小川信明 2004. 降水中の汚染物質の越境汚染に関する日本海側広域調査 (2000~2001) と主成分分析によるイオン種の分類. 分析化学 53(12): 1427-1434.

DOI: <http://dx.doi.org/10.2116/bunsekikagaku.53.1427>.

Phillip M. 1991. Geochemistry, *Geo-Heat Center Bulletin* 13(1): 8-12.

Piper AM. 1944. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. *Transactions, American Geophysical Union* 24(6): 914-923.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1029/TR025i006p00914>

Piper AM. 1953. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. *United States Geological Survey Groundwater Note* 12.

Ramkumar T, Venkatramanan S, Mary IA, Tamilselvi M, Ramesh G. 2010. Hydrogeochemical quality of ground-water in Vedraniyam town, Tamil Nadu, India, *Research Journal of Environmental and Earth Sciences* 2(1): 44-48.

Ridder WE, Oehme FW. 1974. Nitrates as an environmental, animal, and human hazard. *Clinical Toxicology* 7: 145-159.

DOI: 10.3109/15563657408987991.

Rook JJ. 1972. Production of potable water from a highly polluted river. *Water Treatment and Examination* 21(3): 259-274.

Rudnick RL, Gao S. 2003. Composition of the continental crust, In *The Crust* (ed. Rudnick RL.) *Treatise on Geochemistry* (eds. Holland HD, Turekion KK.). Vol.3 Elsevier Pergamon, Oxford; 1-64.

佐原雄二・細見正明 2003. メダカとヨシ. 岩波書店; 135 - 164.

坂田昌弘・丸本幸治 2004. 首都圏西部における微量金属の湿性沈着量の経年変化と水銀の降水への取り込み. *環境化学* 14(3): 555-565.

DOI: <http://dx.doi.org/10.5985/jec.14.555>.

坂本和彦・王青躍・水野建樹・吉門洋・兼保直樹 1998. 南関東平野における初冬季の大気粒子状物質中の塩化物の挙動と起源. *エアロゾル研究* 13(3): 216-22.

DOI:<http://dx.doi.org/10.11203/jar.13.216>.

酒向史代・森悦子・渡部博之 1998. 市販中国野菜の硝酸, 亜硝酸の保存及び加熱調理による変化. *日本調理科学会誌* 31(1): 46-50.

DOI: http://dx.doi.org/10.11402/cookeryscience1995.31.1_46.

孫 (Sang) 尚穆・米山忠克 1996. 野菜の硝酸: 作物体の硝酸の生理, 集積, 人の摂取. *農業および園芸* 71: 1179-1182.

Schreurs MA, Welch P, Koda A. 1995. Japan: Elite newspaper reporting of the acid rain issue from 1972 to 1992, The press and global environmental change: An international comparison of elite newspaper reporting on the acid rain issue from 1972 to 1992, *CSIA (the Center for Science and International Affairs)*

Discussion Paper 95-12: G1-G36.

- 清掃工場検索地図 2014. <http://gomi-map.crap.jp/>. (参照 : 2014/11/5) .
- 関本均・児玉いち子・小松孝行 2000. 野菜汁飲料中の硝酸濃度の調査とその摂取量に関する一考察. 日本土壌肥科学雑誌 71(5): 700-702.
- 石油化学工業協会 2014. 石油化学コンビナート/コンビナート所在地及びエチレンプラント生産能力. <http://www.jpca.or.jp/62ability/0plant.htm>. (参照 : 2014/11/5) .
- 千田眞喜子・六鹿章太・葛葉泰久 2010. 淀川流域の窒素動態解析. 土木学会関西支部 2010 年度年次学術講演会講演概要集: VII-8.
- 千田眞喜子・六鹿章太・葛葉泰久 2011a. 琵琶湖・淀川流域における硝酸態窒素移動の解析. 土木学会論文集 B1 (水工学) 67(4):I_1483-I_1488.
DOI: http://dx.doi.org/10.2208/jscejhe.67.I_1483.
- 千田眞喜子・葛葉泰久・Kay Thwe Hlaing・宮岡邦任・春山成子 2011b. ミャンマーの水域環境の調査研究. 土木学会第 66 回年次学術講演会講演概要集: VII-20, VII39-40.
- 千田眞喜子・葛葉泰久 2011c. 野菜ジュースの窒素汚染と次亜塩素酸ナトリウムによる除去について. 日本家政学会誌 62(3): 153-164.
DOI: <http://dx.doi.org/10.11428/jhej.62.153>.
- 千田眞喜子 2013. 降水の成分と災害時における降水の利用. 水環境学会中部支部講演: 1-2.
- 千田眞喜子・中村望美・下村優依・西正・荒木大輔・葛葉泰久 2014a. 環境保全に資する家庭用降水貯留水の水質の変化の要因. 環境経営学会 2014 年度秋季研究報告大会報告論文 (要

- 旨) 集 : 11-18.
- Senda M, Nishi T, Takagi N, Sugiyama F, Kuzuha Y. 2014b. Fluctuation of Ion Components, Trace Metals, and Pb/Zn Ratio in Precipitation at Tsu City. *Journal of JSCE* 2: 249-268.
DOI: http://dx.doi.org/10.2208/journalofjsce.2.1_249.
- Senda M, Hlaing KT, Miyaoka K, Haruyama S, Kuzuha Y. 2014c. Water environments in the southern delta of Myanmar during the rainy season. *Journal of JSCE* 2: 299-309.
DOI: http://dx.doi.org/10.2208/journalofjsce.2.1_299.
- 柴崎 勲 1983. 新・食品殺菌工学. 株式会社光琳. 東京 ; 1-451.
- 滋賀県 2011. 第三次滋賀県廃棄物処理計画参考資料 : 7.
- 島田友梨・中島亜矢子・山崎誠・池田嘉子 2008. 福岡市における初期降雨中のイオン成分と微量金属元素による大気汚染物質の長距離輸送の評価. 平成 20 年度 福岡市保健環境研究所報 34: 39-46.
- 下村道子・橋本慶子 1993. 調理科学講座 4 植物性食品Ⅱ. 朝倉書店. 東京 ; 72-75.
- 篠宮佳樹・稲垣義之・鳥居厚志・山田毅 2006. 四万十川源流部の森林流域における NO₃-N 負荷の季節変動特性. 水文・水資源学会研究発表要旨集 19: 113-114.
- Shinya M, Tsuchinaga T, Kitano M, Yamada Y, Ishikawa M. 2000. Characterization of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban highway runoff. *Water Science and Technology* 42(7-8): 201-208.
- Shinya M, Tsuruho K, Konishi T, Ishikawa M. 2003. Evaluation of factors influencing diffusion of pollutant loads in urban highway runoff. *Water Science and Technology* 47(7-8): 227-232.
- 新矢将尚・山口之彦・森脇洋 2004. 特集 くらしと淀川 淀川の

- 水質．生活衛生 48(6): 319-323.
- Speijers GJA. 1998. “ Nitrate and nitrite ” , In Guidelines for Drinking-water Quality.2nd ed. Addendum to 2. WHO: 63-80.
- 水道産業新聞社編 2012. 平成 24 年度版水道年鑑 第 1 部水道事業の概要編「世界の水道事情」．水道産業新聞社．東京； 162-163.
- (社) 日本水道協会 2008. 水道用次亜塩素酸ナトリウムの取り扱い等の手引き (Q&A) : 1-13.
- 周勝・高田誠・中井智司・細見正明 2005. 飼料イネを用いた窒素除去とバイオマス生産．水環境学会誌 28(11): 697-703.
- DOI: <http://dx.doi.org/10.2965/jswe.28.697>.
- 橘治国 1993. 洪水時における水質と水質成分の流出特性—石狩川 1975 年 8 月洪水について—．水文・水資源学会誌 6(3): 254-267.
- DOI: http://dx.doi.org/10.3178/jjshwr.6.3_254.
- 橘治国・那須義和 1977. 河川における汚濁物質の流出機構 (増水時についての考察)．第 11 回水質汚濁研究に関するシンポジウム講演集 : 37-42.
- 高木奈緒子・千田眞喜子・葛葉泰久 2012. 降水に含まれる微量金属に関する観測的研究．水文・水資源学会 2012 年度研究発表会要旨集 : 150-151.
- 高橋健二 2012. “海外生活と水” , 海外医療事情レポート 2 1 ミャンマー, 一般財団法人 海外邦人医療基金 H P .
http://www.jomf.or.jp/include/disp_text.php?type=n200&file=1999020110. (参照 : 2012/10/20) .
- 高橋泰二 1990. 簡約 食品衛生学．理工学社 ; 173.
- 高橋保雄・森田昌敏・三村秀一 1977. 飲料水の安全性に関する研究 (第 2 報) 水道水中の中性有機物質．東京都立衛生研究所

- 研究年報 28(1): 241-244.
- 高橋保雄・森田昌敏・三村秀一 1978. 飲料水の安全性に関する研究 (第5報) 水道水中の酸性物質. 東京都立衛生研究所研究年報 29(1): 353-355.
- 高宮和彦 1993. シリーズ<食品の科学>野菜の科学. 朝倉書店. 東京; 139-155.
- 玉置元則・平木隆年 1980. 神戸地域における雨水中の硝酸イオンと亜硝酸イオンの挙動. 日本化学会誌 1980(7): 1169-1177.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1246/nikkashi.1980.1169>.
- 玉置元則・平木隆年・渡辺弘 1985. 大気中の窒素酸化物による雨水の質的変化-大気の浄化と雨水の酸性化-. 大気汚染学会誌 20(2): 71-81.
DOI: <http://dx.doi.org/10.11298/taiki1978.20.71>.
- 田中章男 1998. 食品中の硝酸レベルと健康問題, 公開シンポジウム 土と水と食品の中の硝酸 (NO₃)をめぐる諸問題. 日本学術会議 土壌・肥料・植物栄養学研究連絡委員会・日本土壌肥料学会編: 44-52.
- Tang A, Zhuang G, Wang Y, Yuan H, Sun Y. 2005. The chemistry of precipitation and its relation to aerosol in Beijing. *Atmospheric Environment* 39: 3397-3406.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.02.001>.
- 谷口正伸・井伊博行・平田健正・石塚正秀 2004. 大和川の生活排水起源物質の河川内での変化. 水工学論文集 48: 1465-1470.
DOI: <http://dx.doi.org/10.2208/prohe.48.1465>
- 寺沢なお子, 北優貴 2009. 緑葉野菜および緑葉野菜を利用した加工食品の硝酸含有量. 金沢大学人間科学系紀要 1: 1-14.
- 津金昌一郎 2004. がんになる人 ならない人. 講談社; 276.
- Union of Myanmar (Department of Meteorology and Hydrology, Forest

Department, Relief and Resettlement De-partment, Irrigation Department and Fire Services Depart-ment), Myanmar Engineering Society, Myanmar Geosciences Society, Myanmar Information Management Unit and Asian Disaster Preparedness Center 2009. Hazard profile of Myanmar; 48-55.

Union of Myanmar (Department of Meteorology and Hy-drology, Forest Department, Relief and Resettlement De-partment, Irrigation Department and Fire Services Depart-ment), Myanmar Engineering Society, Myanmar Geosciences Society, Myanmar Information Management Unit and Asian Disaster Preparedness Center : Hazard profile of Myanmar, pp. 48-55, 2009.

浦野唯 2010. 食品中の窒素定量に関する基礎的研究. 2009 年度三重大学生物資源学部卒業論文: 67.

鵜崎実・古庄志真子・嶋津暉之 1998. 水道水中のトリハロメタンの煮沸除去に関する研究. 美作女子大学・美作女子大学短期大学部紀要 43: 65-71.

Vautz W, Schilling M, Goncalves FLT, Solci MC, Massambani O, Klockow D. 1995. Preliminary analysis of atmospheric scavenging processes in the industrial region of Cubatao, southeastern Brazil. *Water, Air, and Soil Pollution* 85(4): 1973-1978.

DOI: 10.1007/BF01186123.

Vautz W, Busch AU, Urfer W, Klockow D. 2003. A statistical approach to estimate spatial distributions of wet deposition in Germany, *Water Air and Soil Pollution* 145(1): 215-238.

DOI: 10.1023/A:1023676011565.

鷺谷亜希子・平井俊朗・林剛 2009. 脱窒菌のコロイド化学的性質. 帝京科学大学紀要 5: 17-27.

渡邊智子・鈴木亜夕帆・熊谷昌士・見目明継・竹内昌昭・西牟田守,

- 萩原清和 2003. 五訂日本成分表収載食品の調理による成分変化率表. 栄養学雑誌 61(4): 251-262.
- WHO 1998. “Nitrate and nitrite”, In Guidelines for Drinking-water Quality. 2nd ed., Addendum to 1, Recommendations. WHO; 8-10.
- WHO 2003a. Chloride in drinking-water: 1-4.
http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chloride.pdf.
(参照 : 2012/11/9) .
- WHO 2003b. Ammonia in drinking-water: 1-4.
http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/ammonia.pdf.
(参照 : 2012/11/9) .
- WHO 2003c. Iron in drinking-water: 1-4.
http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/iron.pdf. (参照 : 2012/11/9) .
- WHO 2011a. Guidelines for drinking-water quality, fourth edition: 1-541.
http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf. (参照 : 2012/11/9) .
- WHO 2011b. Manganese in drinking-water: 1-21.
http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/manganese.pdf. (参照 : 2012/11/9) .
- WHO 2012a. Burden of disease and cost-effectiveness estimates, 2004.
http://www.who.int/water_sanitation_health/diseases/burden/en/index.html. (参照 : 2012/11/9) .
- WHO 2012b. Children: environmental health: Water, sanitation and hygiene Data by country.
<http://apps.who.int/gho/data/view.main.36200>. (参照 : 2012/11/9) .
- Xia L, Gao Y. 2011. Characterization of trace elements in PM2.5

- aerosols in the vicinity of highways in northeast New Jersey in the U.S. east coast. *Atmospheric Pollution Research* 2: 34-44. DOI: 10.5094/APR.2011.005.
- Winton EF, Tardiff RG, McCabe LJ. 1971. Nitrate in drinking water. *Journal - American Water Works Association* 63: 95-98.
- 安田環 2004. 野菜の硝酸濃度とその低減対策. 農業および園芸 79(6): 647-651.
- 山本耕司・鶴保謙四郎・細川守 1981. 飲料水の衛生学的研究 (第1報) 水道水中の残留塩素におよぼす貯水の影響. 衛生化学 27(1): 23-39. DOI: <http://dx.doi.org/10.1248/jhs1956.27.23>.
- 山本富久・中曾根英雄・黒田久雄・加藤亮 2006. 降雨時における集団茶園流域の河川水質と流出負荷特性. 水環境学会誌 29(7): 415-421. DOI: <http://dx.doi.org/10.2965/jswe.29.415>.
- 山下市二 2002. 野菜の硝酸. 食品衛生学雑誌 43(1): J-12-J-15.
- 山崎秀太郎・中山大地・松山洋 2001. 施肥に伴う硝酸態窒素の河川流出に関する実証的研究—狭山茶園地帯を対象に—. 水文・水資源学会誌 24(4): 202-215. DOI: <http://dx.doi.org/10.3178/jjshwr.24.202>.
- Yangon City Development Committee (YCDC) 2013. <http://www.yangoncity.com.mm/> (参照: 2013/1/9) .
- 吉永育生・白谷栄作・長谷部均・馮延文・人見忠良 2004. 農業用調整池のクロロフィルa, COD, Mn及び栄養塩類濃度の季節変動特性. 水環境学会誌 27(2): 137-142. DOI: <http://dx.doi.org/10.2965/jswe.27.137>.
- 寄藤俊明・新畑雅企・山村香織・大津知子・井口潤・平松絹子・鈴木千恵・生本俊明・宮武信・佐藤耕一・西山武夫・鈴木忠直

2005. 市販の国産野菜に含まれている硝酸濃度の実態調査. 日本食品科学工学会誌 52(12): 605-609.

DOI: <http://dx.doi.org/10.3136/nskkk.52.605>.

(財)健康・体力づくり事業財団 2008. “1. 栄養・食生活”. 健康日本21改訂(2008) HP.

<http://www.kenkounippon21.gr.jp/kenkounippon21/about/kakuron/index.html> (参照: 2009/9/9).

全国環境研協議会酸性雨調査研究部会 2005. 第4次酸性雨全国調査報告書(平成15年度). 全国環境研会誌 30(2): 58-135.

刊行文献

千田眞喜子・六鹿章太・葛葉泰久 2011. 琵琶湖・淀川流域における硝酸態窒素移動の解析. 土木学会論文集 B1 (水工学) 67(4):I_1483-I_1488.

DOI: http://dx.doi.org/10.2208/jscejhe.67.I_1483.

千田眞喜子・葛葉泰久 2011. 野菜ジュースの窒素汚染と次亜塩素酸ナトリウムによる除去について. 日本家政学会誌 62(3): 153-164.

DOI: <http://dx.doi.org/10.11428/jhej.62.153>.

Makiko Senda, Tadashi Nishi, Naoko Takagi, Fuki Sugiyama and Yasuhisa Kuzuha 2014. Fluctuation of Ion Components, Trace Metals, and Pb/Zn Ratio in Precipitation at Tsu City. Journal of JSCE 2: 249-268.

DOI: http://dx.doi.org/10.2208/journalofjsce.2.1_249 .

Makiko Senda, Kay Thwe Hlaing, Kunihide Miyaoka, Shigeko Haruyama and Yasuhisa Kuzuha 2014. Water environments in the southern delta of Myanmar during the rainy season. Journal of JSCE 2: 299-309.

DOI: http://dx.doi.org/10.2208/journalofjsce.2.1_299.

学会での発表リスト

- 千田眞喜子・葛葉泰久 2008. 野菜ジュースによる亜硝酸の毒性と塩素の消毒作用に関する基礎的研究. 日本家政学会第60回大会研究発表要旨集: 171.
- 千田眞喜子・葛葉泰久 2008. 野菜ジュースを用いた塩素の亜硝酸生成抑制効果に関する実験的研究. 水文・水資源学会2008年度研究発表会要旨集: 192-193.
- 千田眞喜子・浦野唯・葛葉泰久 2008. 野菜ジュースの硝酸性物質による汚染と塩素の抑制効果. 家政学会関西支部第30回(通算86回)研究発表会講演要旨集2008年(平成20年)度: 16.
- 千田眞喜子・葛葉泰久 2009. 野菜の保存状態と硝酸性物質生成量の関係及び塩素による除去に関する実験的研究. 水文・水資源学会2009年度研究発表会要旨集: 276-277.
- 千田眞喜子・葛葉泰久 2009. 収穫後の保存による野菜中の硝酸性物質生成と塩素による除去に関する実験的研究. 日本家政学会第61回大会研究発表要旨集: 126.
- 千田眞喜子・葛葉泰久・井手健太 2009. 琵琶湖・淀川流域内の硝酸態窒素輸送メカニズム解明に関する研究. 土木学会第64回年次学術講演会講演概要集 CD部門VII-140, VII279-280.
- 千田眞喜子・葛葉泰久 2009. 水道水の窒素汚染についての基礎的研究. 家政学会関西支部第31回(通算87回)研究発表会講演要旨集2009年(平成21年)度: 32.
- 千田眞喜子・六鹿章太・葛葉泰久 2010. 淀川流域の窒素動態解析. 土木学会関西支部 2010年度年次学術講演会講演概要集. CD: VII-8.
- 千田眞喜子・葛葉泰久 2010. 淀川流域の飲料水の水質一窒素汚染について一. 日本家政学会第62回大会研究発表要旨集: 136.

- 千田眞喜子・六鹿章太・葛葉泰久 2010. 淀川流域における窒素移動に関する研究. 土木学会第 65 回年次学術講演会講演概要集. DVD 部門 VII-005: VII 9-10.
- 千田眞喜子・六鹿章太・葛葉泰久 2010. 淀川流域における硝酸態窒素負荷量の年内変動. 水文・水資源学会 2010 年度研究発表会要旨集: 182-183.
- 千田眞喜子・六鹿章太・葛葉泰久 2011. 琵琶湖・淀川流域における硝酸態窒素移動の解析. 第 55 回水工学講演会 CD 55: S1483-S1488.
- 千田眞喜子・葛葉泰久 2011. 淀川流域の水道水・降水量・河川流量の解析. 土木学会関西支部 2011 年度年次学術講演会講演概要集 CD: VII-12.
- 杉山福来・千田眞喜子・葛葉泰久 2011. 三重県津市における湿性降水物の研究. 水文・水資源学会 2011 年度研究発表会要旨集: 188-189.
- 千田眞喜子・葛葉泰久・Kay Thwe Hlaing・宮岡邦任・春山成子 2011. ミャンマーの水域環境の調査研究. 土木学会第 66 回年次学術講演会講演概要集 DVD: 部門 VII-020: VII39-40.
- 千田眞喜子・葛葉泰久・Kay Thwe Hlaing・宮岡邦任・春山成子 2012. ミャンマーの水環境解析 (2010 年 9 月, 2011 年 9 月の調査結果). 土木学会関西支部 2012 年度年次学術講演会講演概要集 CD: II-44.
- 千田眞喜子・葛葉泰久・Kay Thwe Hlaing・宮岡邦任・春山成子 2012. ミャンマーの井戸水, 水道水の調査研究. 土木学会第 67 回年次学術講演会講演概要集 DVD: 部門 VII-006.
- 高木奈緒子・千田眞喜子・葛葉泰久 2012. 降水に含まれる微量金属に関する観測的研究. 水文・水資源学会 2012 年度研究発表会要旨集: 150-151.

- 西正・千田眞喜子・葛葉泰久 2012. 三重大学における降水中に含まれるイオン濃度の月変化に関する研究. 平成 24 年度日本気象学会中部支部研究会講演要旨集 : 15-16.
- 千田眞喜子・葛葉泰久・Kay Thwe Hlaing・宮岡邦任・春山成子 2013. ミャンマーのデルタ地帯の水環境. 土木学会第 68 回年次学術講演会講演概要集 DVD : 部門 VII-022.
- 千田眞喜子・西正・高木奈緒子・杉山福来・葛葉泰久 2013. 津市における降水中のイオン成分, 微量金属, Pb/Zn 比について. 水文・水資源学会 2013 年度研究発表会要旨集 : 130-131.
- 千田眞喜子・中村望美・西正・葛葉泰久 2014. 降水中成分への気象条件の影響に関する統計的解析手法による検討. 土木学会関西支部 2014 年度年次学術講演会講演概要集 CD : VII-25.

セミナー・招待講演会での発表

- 千田眞喜子 2011. 窒素循環と水の安全に関する研究 : 「琵琶湖・淀川流域における硝酸態窒素移動の解析」 / 「野菜ジュースの窒素汚染と次亜塩素酸ナトリウムによる除去について」
三重大学, 緑環境・水域環境, 合同窒素セミナー.
- 千田眞喜子 2013. 降水の成分と災害時における降水の利用水環境学会中部支部講演会 : 1-2.