

# 手賀沼の水質調査とプランクトンの生態と光触媒による浄化

千葉県立柏中央高等学校 化学部

## 1. 序論

本校の近くにある手賀沼は、環境庁（現：環境省）が昭和44年（1969）から全国の湖沼の水質（COD）のデータをまとめるようになってから、ワースト1の記録を更新し続け、夏アオコが発生し、悪臭がして大変だった。下水道の整備などの対策が行われ、特に、利根川の水を注水する北千葉導水事業が平成12年（2000）より本格的運用が開始され、水質が以前より大幅に改善され、ようやく汚名を返上することができた。しかし、県の調査によると、測定地点の手賀沼中央でのCOD平均値は、平成18年度は $7.9\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ （環境省によるとワースト11位）、平成19年度は $8.4\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ （環境省によるとワースト7位）と、まだ生活環境の保全に関する環境基準値（湖沼類型BではCODは $5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下）を上回っている。

そこで、汚濁の状況について、pH、COND、DO、COD、全窒素とアンモニア性窒素、全リンとリン酸態リンなどの水質調査を行ない、水質が抜本的に改善されない原因について調べることにした。

手賀沼に漁業権を持つ漁師の方に、手賀沼全体の様子を知るため聞き取り調査を行った。水質調査と聞き取り調査の結果、手賀沼の東半分では、懸濁物質が多く、透視度が低いなどの問題点があるが、その原因が主に珪藻にあることに気づいた。そこで、プランクトンの生態調査とミジンコによる浄化ができないか、モデル実験を行った。

さらに、リサイクルガラスに担持した酸化チタン光触媒を使って手賀沼の水質を浄化する方法を検討した。

## 2. 水質調査

手賀沼の水質調査を行った。調査地点は図の約17カ所で、調査項目は①pH（pHメーターD-23堀場製作所）、②溶存酸素DO（DOメーターOM-12堀場製作所）、③COND（電導度計 水質チェッカーU-10 堀場製作所）、④透視度（30cmの透視

度計）、⑤化学的酸素要求量COD（酸性過マンガン酸カリウム法、パックテストWAK-COD(D)、WAK-COD共立理化学研究所）、⑥アンモニア性窒素（パックテストWAK-NH<sub>4</sub>）、⑦T-N（全窒素：アルカリ・ペルオキソ二硫酸カリウム・オートクレーブ酸化 紫外線吸収法）、⑧リン酸態リン（パックテストWAK-PO<sub>4</sub>(D)）、⑨T-P（全リン：ペルオキソ二硫酸カリウム・オートクレーブ分解、アスコルビン酸還元、モリブデン青法）を測定した。

流入河川 5カ所

①大堀川、②ふるさと公園都市下水路、④大津川、⑧染井用水路、⑪五本松公園水路

沼水 9カ所（②ふるさと公園 岸、⑤道の駅 岸、⑥蓮の群生地、⑦南岸、⑨曙橋水門、⑩北 岸、⑫ビオトープ遊歩道、⑮親水広場 岸、⑯手賀沼公園 岸）

ビオトープ出入口2カ所（⑬出口、⑭入口）

北千葉導水第二機場 1カ所（③）

2007年度 7月29日曇り、3月22日晴れ

2008年度 6月21日曇り、7月26日曇り、10月12日晴れ、3月21日晴れ

2009年度 4月18日晴れ、5月16日曇り、7月25日曇りのち晴れ（前々日大雨）、9月1日晴れ（前日雨）、11月3日晴れ 1月9日晴れの3年間に12回水質調査を行った。

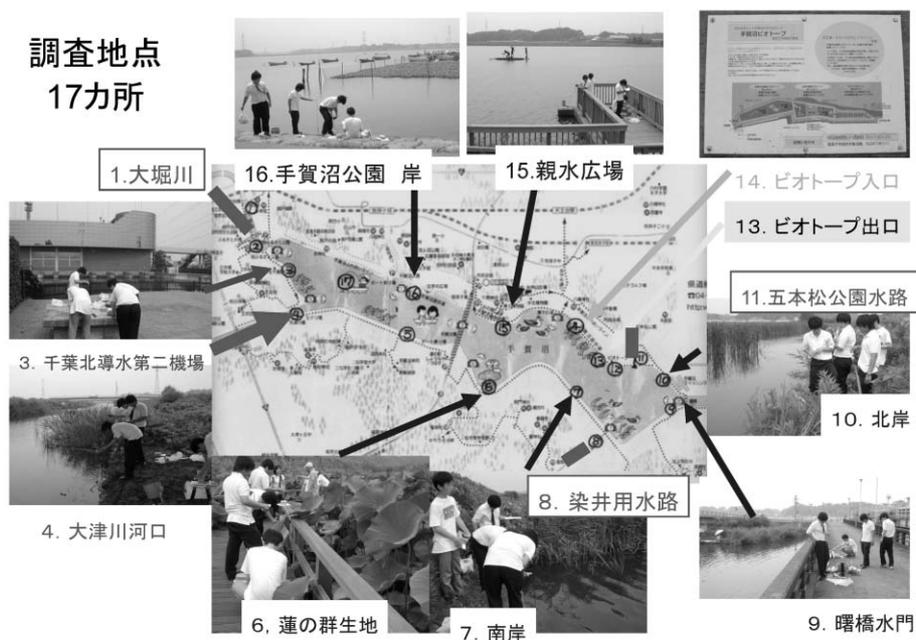
ただし、本校化学部で先輩達が2004年度から行ってきた、過去8回の水質調査結果を参考資料として解析に使用した。

2004年度 3月21日晴れ

2005年度 4月23日晴れ、6月25日晴れ、8月6日晴れ、8月20日晴れ

2006年度 7月29日曇り、10月8日晴れ、3月21日晴れ

## 調査地点 17カ所



17ヶ所 (地図参照)

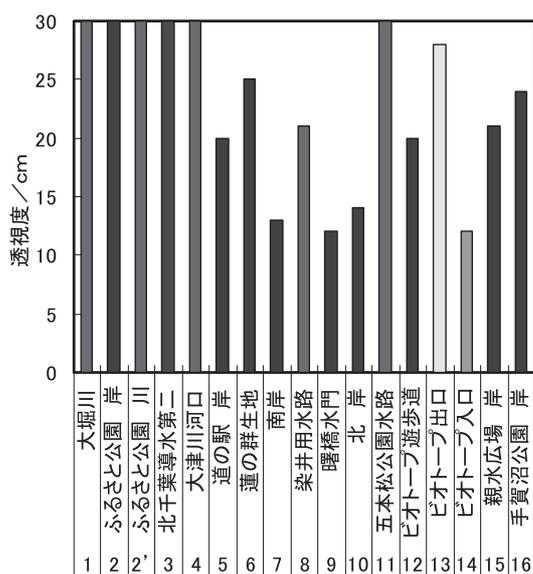
### 3. 手賀沼の水質調査の結果

ここではその一例を示す。

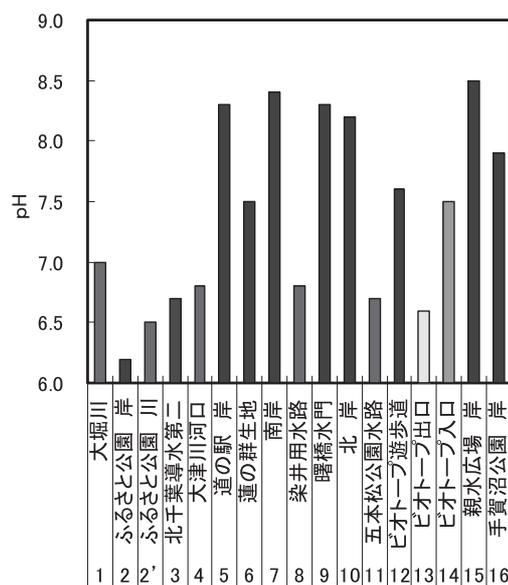
3-4) 2008年7月26日 曇り 手賀沼の水質調査  
結果

地点	水の種類	採水日	時刻	水温	pH
				°C	
1 大堀川	流入水	2008.7.26	6:35	25.7	7.0
2 ふるさと公園 岸	湖水	2008.7.26	6:50	25.8	6.2
2' ふるさと公園 川	流入水	2008.7.26	6:55	25.8	6.5
3 北千葉導水第二機場	流入水	2008.7.26	7:06	28.2	6.7
4 大津川河口	流入水	2008.7.26	7:20	27.6	6.8
5 道の駅 岸	湖水	2008.7.26	7:37	28.5	8.3
6 蓮の群生地	湖水	2008.7.26	7:49	27.2	7.5
7 南岸	湖水	2008.7.26	8:12	27.8	8.4
8 染井用水路	流入水	2008.7.26	8:21	25.2	6.8
9 曙橋水門	湖水	2008.7.26	8:37	29.2	8.3
10 北岸	湖水	2008.7.26	8:58	29.3	8.2
11 五本松公園水路河口	流入水	2008.7.26	9:03	26.4	6.7
12 ビオトープ遊歩道	湖水	2008.7.26	9:22	29.0	7.6
13 ビオトープ出口	浄化施設出口	2008.7.26	9:13	28.6	6.6
14 ビオトープ入口	浄化施設入口	2008.7.26	9:30	28.5	7.5
15 親水広場 岸	湖水	2008.7.26	9:46	28.4	8.5
16 手賀沼公園 岸	湖水	2008.7.26	10:03	28.5	7.9

地点	水の種類	DO	COND	透視度	COD	NH <sub>4</sub> -N	PO <sub>4</sub> -P
		mg・L <sup>-1</sup>	mScm	cm	mg・L <sup>-1</sup>	mg・L <sup>-1</sup>	mg・L <sup>-1</sup>
1 大堀川	流入水	1.0	0.293	30	3.7	0.5	0.20
2 ふるさと公園 岸	湖水	6.3	0.286	30	4.3	0.5	0.20
2' ふるさと公園 川	流入水	7.8	0.295	30	1.8	0.5	0.20
3 北千葉導水第二機場	流入水	9.2	0.213	30	3.3	0.2	0.10
4 大津川河口	流入水	9.8	0.402	30	3.8	0.2	0.10
5 道の駅 岸	湖水	12.0	0.235	20	3.6	0.5	0.05
6 蓮の群生地	湖水	0.7	0.269	25	5.6	0.5	0.05
7 南岸	湖水	8.7	0.244	13	6.0	0.5	0.02
8 染井用水路	流入水	11.0	0.364	21	5.3	0.5	0.02
9 曙橋水門	湖水	14.1	0.216	12	5.9	0.5	0.05
10 北 岸	湖水	9.4	0.212	14	6.4	0.5	0.15
11 五本松公園水路河口	流入水	10.8	0.265	30	5.0	0.5	0.10
12 ビオトープ遊歩道	湖水	10.8	0.234	20	6.2	0.5	0.10
13 ビオトープ出口	浄化施設出口	9.6	0.230	28	4.7	0.5	0.10
14 ビオトープ入口	浄化施設入口	8.0	0.232	12	4.6	0.2	0.07
15 親水広場 岸	湖水	9.8	0.210	21	4.2	0.5	0.10
16 手賀沼公園 岸	湖水	10.4	0.209	24	3.4	0.5	0.10

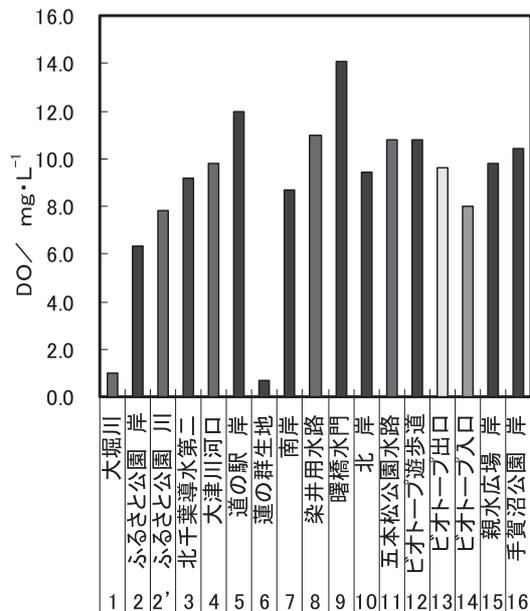


透視度(2008年7月26日) 測定地点

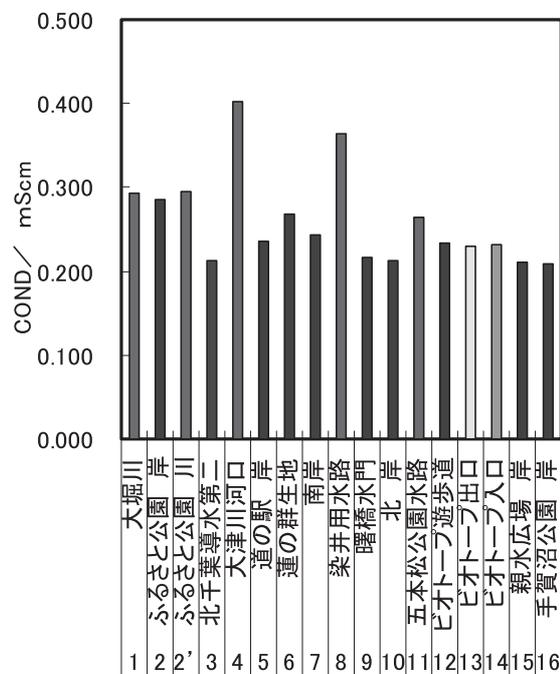


pH(2008年7月26日) 測定地点

手賀沼の東半分の湖水（グラフの濃色）で透視度が特に低かった。

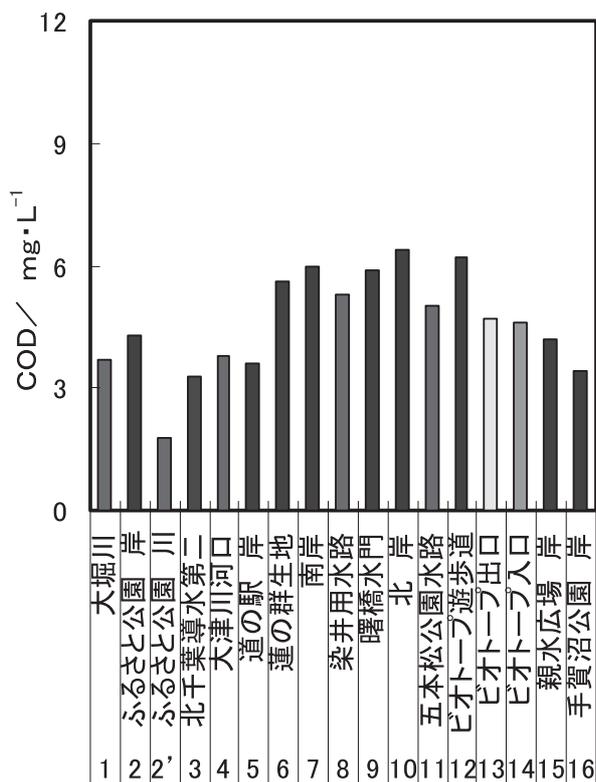


DO (2008年7月26日) 測定地点



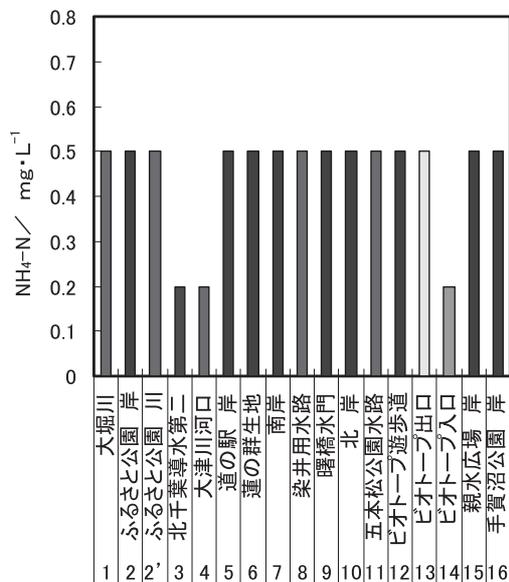
COND (2008年7月26日) 測定地点

DOは大堀川と蓮の群生地で特に低かった。  
CONDは大津川と染井用水路で特に高かった。

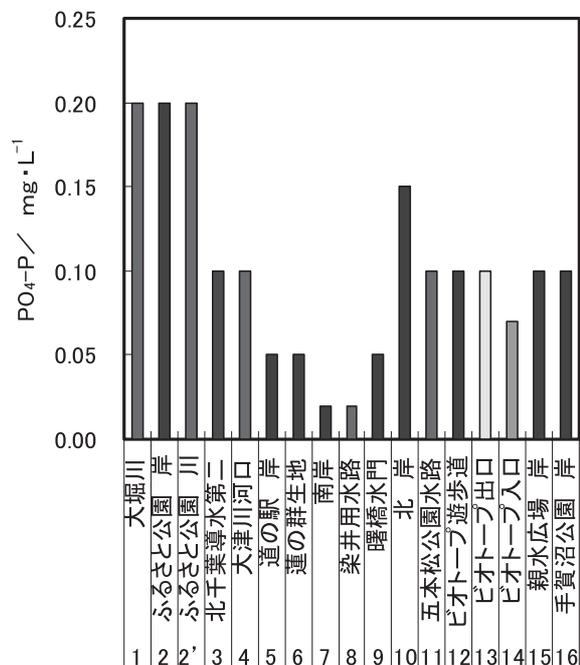


COD (2008年7月26日) 測定地点

CODは湖水の中で、東半分側が高い傾向にあった。



NH<sub>4</sub>-N(2008年7月26日) 測定地点



PO<sub>4</sub>-P(2008年7月26日) 測定地点

リンは大堀川で特に高かった。

### 3-2). 手賀沼の水質調査の結果

(調査項目別のグラフ)

2007年度からの12回の調査結果と、2004年度からの先輩の化学部員の8回の調査結果を、調査項目別にグラフにした。17地点を表現するのに、沼の北西部を■と□(1,2,2',5地点)、南西部を●と○(4,7,8,9地点)、南東部を◆と◇(10,11,12地点)、北東部を▲と△(15,16地点)に分け、流入水を波線(…)、沼水を実線(-)にした。北千葉導水第二機場(3地点)を×、蓮の群生地(6地点)を米、ピオトープ出口(13地点)を…+…、ピオトープ入口(14地点)を-+-で示した。

ここでは、調査項目別のグラフは透視度のみを示す。

#### a) pH

手賀沼への流入水(波線)では、ほぼ中性の7から8に近かった。沼水(実線)では、弱アルカリ性で、ほぼ8~10であった。

#### b) 溶存酸素(DO)

沼水で、晴天時に14mg·L<sup>-1</sup>を超えているのはプランクトンなどによる光合成によって酸素が作り出されたためと考えられる。

DOは、河川(実線)と沼水(波線)を比べると河川の水が低い傾向にあり、汚れである有機物分解に溶存酸素が消費されて低くなったと考えられる。地点によっては14mg·L<sup>-1</sup>を超えているのはプランクトンなどによる光合成によって酸素が作り出されたためと考えられる。

蓮の群生地(6番地点)では、水深がほとんどなく、溜まり水の状態になっていて、夏に特に低くなっている。ふるさと公園の都市下水路(2'地点)も低いことが多く、家庭の下水が流れているためと考えられる。

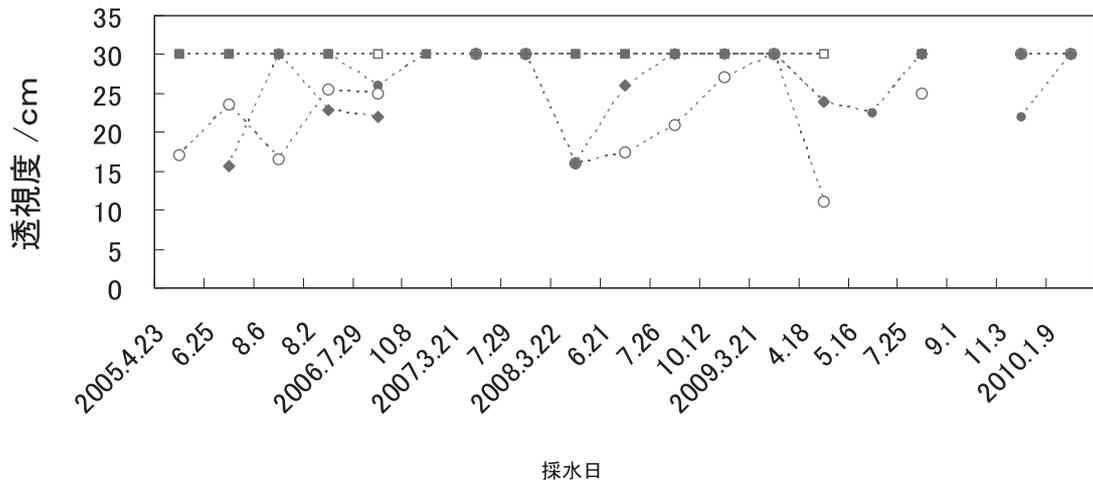
#### c) 電気伝導度(COND)

CONDは流入水(波線)で高い傾向にあった。

沼の水はほぼ0.2~0.3mS·cmで、流入水にイオンが沢山溶けていることがわかる。北千葉導水第二機場から注入される水は利根川の水で、CONDが一番低いことが多かった。

d) 透視度

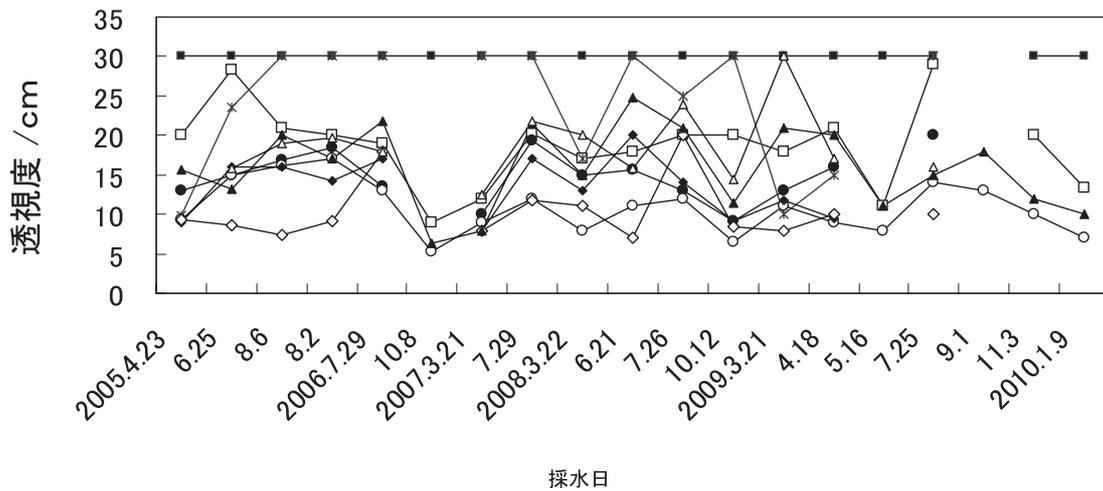
流入水



採水地点別の透視度

- 1 大堀川
- 2' ふるさと公園 都市下水路
- 4 大津川河口
- 8 染井用水路
- ◆--- 11 五本松公園水路河口

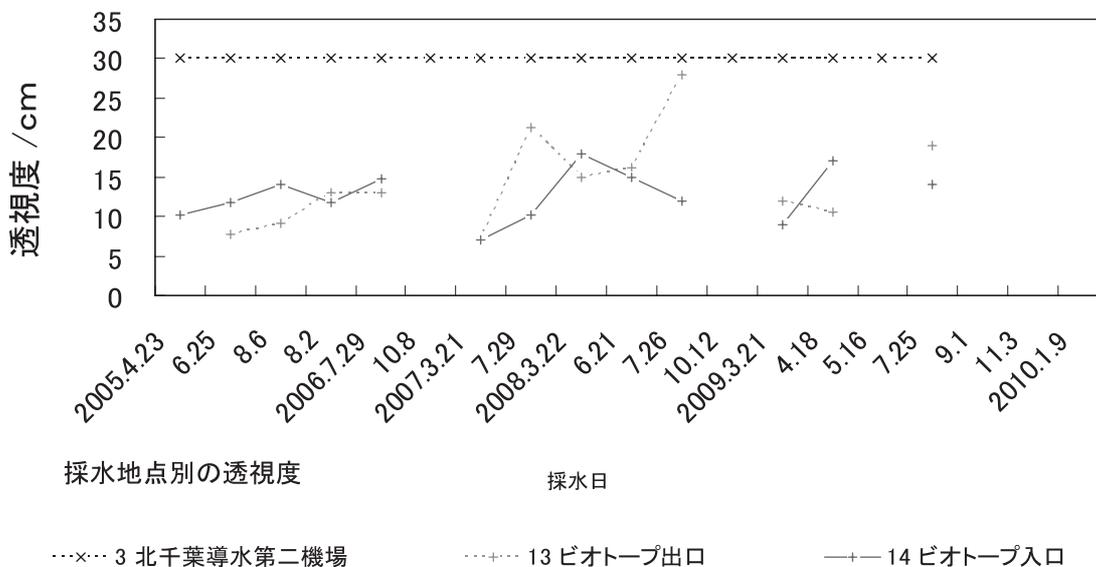
沼水



採水地点別の透視度

- 2 ふるさと公園 岸
- 5 道の駅 岸
- \*— 6 蓮の群生地
- 7 南岸
- 9 曙橋水門
- ◆— 10 北岸
- ◇— 12 ビオトープ遊歩道
- ▲— 15 親水広場 岸
- △— 16 手賀沼公園 岸

北千葉導水第二機場とピオトープ出入り口



透視度計が30cm以上は測定できないため、30cm以上は30cmにプロットしている。

北千葉導水第二機場で毎秒約10m<sup>3</sup>程度注水している影響で西側3分の1があまり濁っていないが、手賀沼の東側の3分の2 (5,7,9,10,12,15,16) では透視度が低くなっている傾向にあった。地点9の曙橋水門と地点10の北岸で特に低く、採水したときに感じた「濁っている」という印象と一致した。

e) COD

CODは、県の調査地点 (手賀中央) に近い9地点の曙橋水門で約10mg・L<sup>-1</sup>と高い傾向にある。

導水事業の流入水 (3地点) のCODは5mg・L<sup>-1</sup>以下の場合が多い。

沼の環境基準の5mg・L<sup>-1</sup>を超えている値が多い。

ピオトープの入口と出口での水質は、ほとんど変わらず、ピオトープの施設の設置目的の一つと考えられる水の浄化には、あまり役に立っていないことがわかる。

f) アンモニア性窒素

アンモニア性窒素は河川 (波線) で高い傾向にあった。

特に、大津川の測定地点 (4地点) で、他の地点と比べて、比較的高い値を示した。大津側の上流では浄化施設が設置されているが、家庭排水等の影響で、現在でも汚染源になっていることがわかった。大堀川もやや高い。

g) 全窒素

全窒素の分析結果は、アンモニア性窒素と同じよ

うに、河川 (波線) で高い傾向にある。

特に4地点の大津川で顕著に高い値が出た。2009年7月25日は前日雨の影響で、4月18日の結果より低い値になっている。

手賀沼に流入する、大堀川 (1地点)、ふるさと公園横の都市下水路 (2'地点)、染井用水路 (8地点)、五本松公園水路 (11地点) でも沼水 (実線) と比べて高い。

ただし、県の調査地点 (手賀中央) に近い9地点の曙橋水門では、比較的低い値になっている。

h) リン酸態リン

リン酸態リンは、アンモニア性窒素と違い、河川の方が高いとは必ずしも言えない。

第4地点の大津川が高い傾向にあるが、2009年7月25日は蓮の群生地が一番高い。リンは植物の細胞の中にも存在するので、植物の腐敗からも供給されると考えられる。第10地点の北岸付近にも植物が多いので、やや高い傾向にある。

i) 全リン

全リンは2009年4月18日と7月25日、第10地点の北岸で最も高かった。第10地点の北岸は植物が生い茂っている場所で、切った植物がそのまま沼の中に放置されていた。植物由来のリンだと考えられる。

j) 濁りをろ過した場合の全リンの比較

手賀沼の水質調査を長年行った経験から、沼の東側3分の2が、年間を通して濁っていて透視度が低い事が気になった。濁りがなければ、水質がよくなるのではと考え、ろ過した後と前で、2009年7

月25日に採水した水で全リンの違いを調べることにした。

ろ過後の全リンと、ろ過前の全リンを比較すると、流入水と沼水で違う傾向にある。

流入河川					
測定地点	1	2'	4	8	11
ろ過後の全リンの%	69	66	48	52	35

沼水									
測定地点	2	5	6	7	9	10	12	15	16
ろ過後の全リンの%	78	45	60	25	31	31	43	29	60

7地点から15地点の沼水の東側でリンの除去率が高いことがわかる。リンの除去率が高いことは、濁りが生物由来であることが考えられる。

#### 4. 漁業権を持つ漁師の方への聞き取り調査結果

- 1) 手賀沼漁業協同組合 組合員 深山さん
  - ・茶色く濁っている印象（藍藻）。春と冬は変わる。真夏は水が澄む。
  - ・真ん中の橋の下はとても浅い。表面だけしか水がながれない。蓮がだんだん広がっている。
  - ・ヘドロの浚渫を以前はやっていたが、県予算の関係で、最近やっているのはパワーショベルでとって船で運んでいる。
  - ・前は上流が汚かった（特に大堀川 前はアオコの臭いがした）。
  - ・今は上流はきれい。昭和40～50 汚れはじめ。昭和60年 汚れた。
  - ・水量、水位とも関係する。9月始めに田んぼの稲に水が必要なくなり、稲刈り出来ないので、50～70cm下げる。毎年4月1日に水位を上げる。
  - ・第二機場の前、昔あった水生植物（ガシャモク等）が今の水で復活出来るのか調査している。手賀沼の水は濁っていて太陽光が届かない。
  - ・漁業権を持っているのは235人もいても、漁をしている人は何人もいない。半農半漁。
  - ・ヘラブナ、ワカサギは卵で放流。雑魚、ウナギ、今年は獲れないが去年はまあまあとれた。今は朝早く起きてマスを獲っている。

・第二機場前では利根川の魚が多い。利根川から水を入れることで手賀沼の水が温まらない。特に5月の水が冷たい。（導水事業の水が冷たい）5月はモッコミ（ヘラブナ）の産卵時期。昔は何十匹も魚が釣れた。

・昔はモエビ（さくらエビ）を夜に獲った。干拓以前は藻があればカモ漁をしていた。

・藻が必要。光が通るようにする。濁りが邪魔をしている。

2) 我孫子手賀沼漁業協同組合 事務担当 高木さん

・水深 平均80cmで 深いところは5m。

・国の導水事業で毎秒約8トンの水を利根川から引いている。

・年中茶色。遊覧船が走っていて、船の上から観察できる。透明度の検査をしているが湖はだんだん透明になっている。

・トライアスロン←泳げる。ボートに乗って上から見ると中は澄んでいる。

・2年ほどアオコはほとんど発生していない。船でアオコの排除をしていたが、今はきれいなのでしていない。

・蓮の群生地。茎や葉が腐ってリンに影響か。刈り取った蓮を上げる。

・蓮の群生地が広がっている←多少なら良いがあまりに増えすぎると駄目。

・ブラックバスやブルーギル、アメリカナマズなども湖に入ってきた。

・湖にはタナゴ、エビ、雑魚などがいる。補助金でワカサギの卵やウナギを放流している。

#### 5. プランクトンの生態調査結果査

2009年9月と2010年1月に、第9地点と第15地点で、目合40 $\mu$ mと71 $\mu$ mの2つの簡易プランクトンネットを使って採取し、顕微鏡で観察した。

主に、珪藻を多く観察することができ、濁りの主因は珪藻であることがわかった。

1月は、オビケイソウがとても多く、ワムシ、ヒルガタワムシがとても多い。緑藻はミカズキモのみ。

c) プランクトン計数

1月9日に採水した手賀沼の水（9番 曙橋水門）100mLを、蒸留水にて10倍に希釈し、計数しやすい状態にした。プランクトン計数板に0.1mL入れ、顕微鏡にセットし、モニター画面にうつしだして、

褐色の濁りの正体（顕微鏡観察）

9月			曙橋水門 第9地点		曙橋水門 第9地点		親水広場岸 第15地点		親水広場岸 第15地点	
	プランクトンネットの目合		40μm		71μm		40μm		71μm	
観察			1日後	8日後	1日後	8日後	8日後	8日後		
珪藻	メロシラ		◎	◎	◎	△↓	◎	◎		
	アウラコセイラ		◎	◎	◎	△↓	◎	◎		
	スケルトネマ	らせん状	◎							
	フナガタケイソウ				△	○	△	△		
	ハリケイソウ			△	△	◎↑	△	×		
緑藻	クンショウモ		○			○	△			
	ヒトツノクンショウモ				△					
	フタツノクンショウモ			◎						
	セネデスムス	イカダモ	△	○		○	△	○		
	エラカトスリックス	ササの葉形				◎				
	スタウラストルム						△			
藍藻	ユレモ	アオコ		△		◎	△	○		
	スピルリナ						△			
動物性 プラン クトン	ワムシ	珪藻を食べている	△		○					
	ヒルガタワムシ				△					
	小型繊毛虫			○			○			
	タマミジンコ						全滅			
	ケンミジンコ						少し残る			
	バクテリア		◎							

◎：非常に多い ○：多い △：少ない ×：なし  
 円心類が優占 緑藻は目立たない

各種プランクトンを計数した。

計数に当たっては、試料を充分に攪拌し、沈殿物を採取しないように工夫した。数値は10回の平均値である。

プランクトンの数は手賀沼の水1mL当たりの数である。

計数値を見ると、珪藻の1種のニッチア（ササノハケイソウ）が圧倒的に多く、優占しているように見えるが、実際には、外殻のみで生存しているものはほとんどない。他のプランクトンもほとんどが珪藻であり、外殻のみのものが多い。

なお、この冬期にも活発に生存し、活動していたのはエスガタケイソウであった。秋に、極度に増

加したメロシラの仲間は、冬期にはほとんど消滅している。緑藻も少ない。

## 6. ミジンコによる珪藻の浄化に関するモデル実験

珪藻を除去できれば、手賀沼のCODを環境基準の5mg・L<sup>-1</sup>以下にすることができると考えられる。そこで、ミジンコを使えないかと考え、モデル実験を行った。ミジンコは最初に手賀沼に生息するタマミジンコを使った。

### 6-1) タマミジンコにより浄化できるか

350mLポリ瓶に手賀沼の土を容積で50mLを入れ、手賀沼の水250mLを入れた。10本の瓶を使った。

珪藻	メロシラ		180
	オビケイソウ		20
	フナガタケイソウ	エスガタケイソウ	440
	ハネケイソウ		30
	ハリケイソウ		20
	クチビルケイソウ		40
	ササノハケイソウ	ニッチア	1200
	コバンケイソウ		170
緑藻	ミカズキモ		20

- ①②何もしない、③④+タマミジンコ10匹
- ⑤+ハイポネックス0.1%液
- ⑥+ハイポネックス0.1%液 + (ミジンコ予定)
- ⑦⑧+6/2ハイポ培養液数滴 + (ミジンコ予定)
- ⑨⑩+6/2ハイポ培養液数滴

a) タマミジンコが珪藻を食べるか (①②と③④の比較のまとめ)

(1) タマミジンコを入れると、珪藻を食べて2日後には倍に増えるが、その後食べ物がなくなって減少する。

(2) タマミジンコが多いと水が濁っている。

→液がかき回されているから

タマミジンコが少なくなると水が澄む。

- ・8月末に①~⑩全てにアオコが現れ、ミジンコを加えた全てのボトルでタマミジンコは死んでいた。
- ・ボトル①~⑩に共通するのは、9月に入って全く珪藻が見当たらないこと。

タマミジンコは (下に付着している) 珪藻も藍藻も食べられないようだ。

夏は珪藻 (付着していなく、軽い) は過ごせない。

タマミジンコの消化管には茶色いへドロ状のものしかなく、アオコや珪藻を食べた形跡はなかった。

b) 富栄養化させて (⑤+以降)、緑藻を増やし、タマミジンコを増えやすくした富栄養化のシミュレーションのモデル実験 (手賀沼のアオコについて) 結果。

増えたタマミジンコが浄化できるか (⑤と⑥の比較) (⑦⑧と⑨⑩の比較)

- ・0.1%濃度になるように植物用液体肥料ハイポネックスを加えたボトル⑥ (富栄養化のシミュレーション) の液面に、8月4日 (13日後) になって青いフィルム状のものが多数浮かんでいた。400倍の顕微鏡にてその青いフィルム状のものを撮影した。この青いフィルム状の浮遊物は、通称アオコといわれ、猛烈に繁殖した藍藻のかたまりである。

・今回のアオコは藍藻類のエレモが主体で、大量のフナガタケイソウ (珪藻) がもぐりこんでいる。

・珪藻は、自らの力で遊泳できるので、光を求めて水面に上昇する日周運動の結果アオコにからめとられた。大量の珪藻はアオコのいない水面には見られないので両者の間には相互関係がある。

・クロロコックム (緑藻) もアオコのかたまりのなかにいる。アオコと緑藻が共存できる。

・アオコの発生したボトルのpHは6.86であり、アオコが液面に浮遊していないボトルのpHが8.8~9.2である。アオコが水質に影響を与えると考えられる。

## 6-2) 大型ミジンコ (ダフニア) による珪藻の浄化に関するモデル実験

次に、大型ミジンコのダフニアが珪藻を食べるか、モデル実験を行った。耐久卵を山口県下関市の船橋氏より入手し、蒸留水、水道水、川の水、手賀沼の水に入れて孵化を試みたが、いっこうに成功しなかった。そこで、ダフニアを10Lの水と一緒に送ってもらい、実験に使うことができた。

350mLのポリ瓶に、送ってもらったダフニア30匹を250mLの水と一緒に入れ、珪藻が多いプランクtonネットで採取したものを入れた。

実験開始後5日後には珪藻が少なくなった。ダフニアの消化器官に茶色の物質があることが、顕微鏡で観察できた。大型ミジンコのダフニアが珪藻を食べることがわかった。

## 7. 水質を光触媒担持のリサイクルガラスで浄化する研究

### 7-1) 市販のリサイクルガラスへの酸化チタンの担持

市販の軽量リサイクルガラス (アイリスオーヤマKK) は、発泡しているので水に浮く。大ききで3つ (粒径 大20-50mm、中10-20mm、小3-15mm) に分けて実験することにした。はさみで切れるので、小さいサイズにしたものを作った。

酸化チタンのゾル液 (石原産業STS-01) を吸収させて、電気炉 (HPM-2X、日陶科学KK) で400℃で4時間で焼いた。

次に、リサイクルガラス以外に水に浮くものがないか、ホームセンターで探した。その結果、土壌の水はけをよくするために販売されている、パーミキュライトとパーライトを見つけた。

パーミキュライト、パーライトを300mLとり、パーミキュライトは35.1g、パーライトは22.0gであった。同様に酸化チタンのゾル液 (STS-01) を吸収させた。パーミキュライトはゾル液を14.4g吸収し、パーライトは13.5g吸収した。電気炉 (HPM-

2X、日陶科学KK) で400℃で4時間、焼いた。

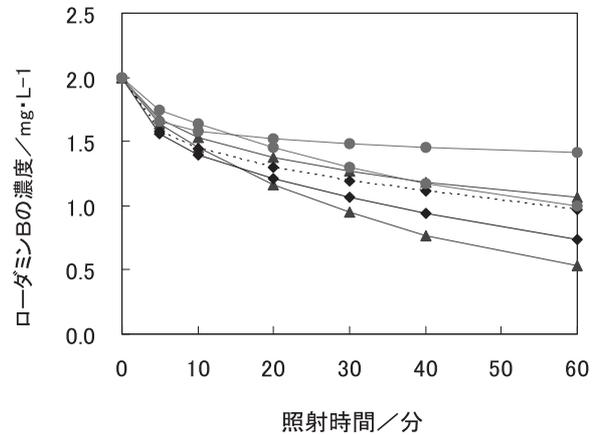
### 7-2) 分解実験

酸化チタンを付けたリサイクルガラス、パーミキュライト、パーライト300mLを600mLパット(155×100×40mm)に入れ、 $2.0\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ のローダミンBの水溶液を400mL入れた。15WのブラックライトBL2本を照射し、送液ポンプ(Masterflex L/S 7554-90)で200mL/分の速さで水溶液を循環させた。紫外線の照射強度は液面で $0.5\text{mW}/\text{cm}^2$ であった。5分、10分、20分、30分、40分、60分照射後の水溶液について、550nmの吸光度を測定し、吸光度よりローダミンBの濃度が減少する様子を測定した。吸着の影響があるので、光触媒作用を確認するため、光照射しない暗状態と光照射した状態を比較した。

パーミキュライトは水分を吸ってバラバラになりやすく、何回も使用するとデータが安定しない。そこで、光触媒担持後、1回のみを使用にし、その都度新しいものを使用した。

光照射しない、暗状態(グラフの点線)で溶液の色素濃度が減少することから、吸着していることが確かめられ、特に初期に吸着が大きかった。光照射(グラフの実線)すると、さらに色素濃度が減少することから、光触媒作用も確認できた。

パーミキュライトは水分を吸ってバラバラになりやすく、実験に向かないことがわかった。またパーライトはもろく、取り扱いにくいので、リサイクルガラスを使うことにした。



酸化チタン光触媒による水処理

▲ リサイクルガラス 暗      ▲ リサイクルガラス 光照射  
 ● パーミキュライト 暗      ● パーミキュライト 光照射  
 ○ パーライト 暗              ○ パーライト 光照射

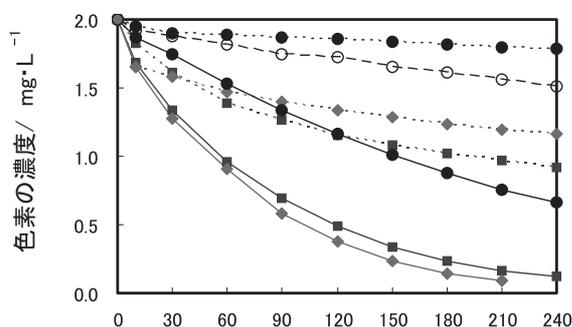
### 7-3) リサイクルガラスのサイズについて

3つのサイズで実験した。

酸化チタンを付けたリサイクルガラスを3.7Lパット(320×230×50mm)に600mL入れ、 $2.0\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ のローダミンBの水溶液を1.5L入れた。15WのブラックライトBL4本を照射し、送液ポンプで400mL/分の速さで水溶液を循環させた。紫外線の照射強度は液面で $0.5\text{mW}/\text{cm}^2$ であった。照射後の水溶液について、550nmの吸光度を測定し、吸光度よりローダミンBの濃度が減少する様子を測定した。

吸着の影響があるので、光触媒作用を確認するため、光照射しない暗状態と光照射した状態を比較した。また、ローダミンBは紫外線のみでも分解するので、その様子も調べた。紫外線により色素が少し分解した。

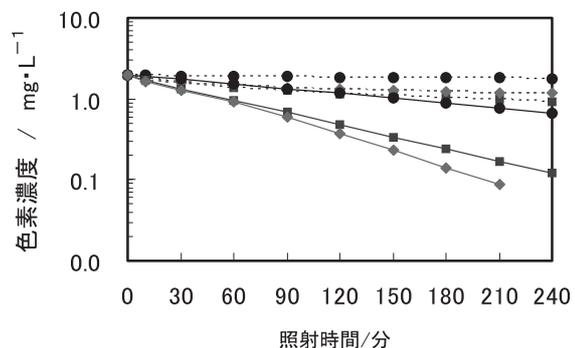
暗状態(グラフの点線)で、吸着の影響がみられた。光照射(グラフの実線)により、光触媒作用を確認できた。



リサイクルガラス 中

照射時間/分

● 大 暗      ● 中 暗      ● 小 暗  
 ● 大 光照射      ● 中 光照射      ● 小 光照射  
 ○ 色素のみ



リサイクルガラス 大

● 大 暗      ● 中 暗      ● 小 暗  
 ● 大 光照射      ● 中 光照射      ● 小 光照射

体積当たりの酸化チタンのついた量が、小サイズの方が大きいので、小サイズの方が速く濃度が減少していると考えられる。ただし、小サイズは密集しているため、光が十分当たらない部分があると考えられる。

また、濃度の対数を縦軸に、横軸を照射時間にしたグラフにすると、ほぼ直線関係が得られることから、光触媒による分解反応が一次反応であることがわかった。

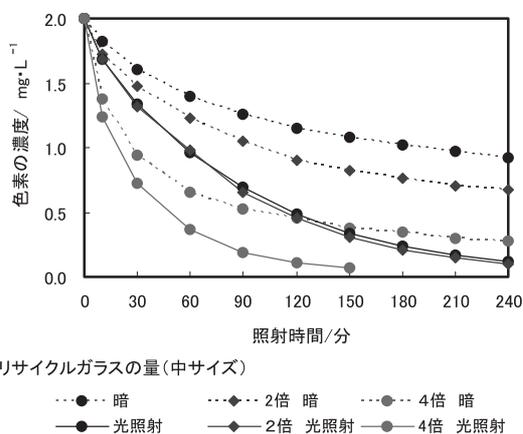
#### 7-4) リサイクルガラスの量について

酸化チタンを付けたリサイクルガラスを3.7Lパック (320×230×50mm) に600mL、1.2L、2.4L入れ、2.0mg・L<sup>-1</sup>のローダミンBの水溶液を1.5L入れた。15WのブラックライトBL4本を照射し、送液ポンプで200mL/分の速さで水溶液を循環させた。紫外線の照射強度は液面で0.5mW/cm<sup>2</sup>であった。照射後の水溶液について、550nmの吸光度を測定し、吸光度よりローダミンBの濃度が減少する様子を測定した。

吸着の影響があるので、光触媒作用を確認するため、光照射しない暗状態と光照射した状態を比較した。

光照射しない暗状態で、吸着の影響が、2倍、4倍で大きくなった。

光照射した場合の方が、早く溶液の色素濃度が減少する。濃度の対数を縦軸に、横軸を照射時間にしたグラフはほぼ直線になっていて、傾きが分解速度に関係している。2倍、4倍にした場合に分解速度が2倍、4倍にならないのは、リサイクルガラスが密集すると、光が十分に当たらなくなったためと考えられる。



#### 7-5) 光触媒担持リサイクルガラスを使った手賀沼の水の浄化実験

##### a) ブラックライトを使った実験

12L水槽 (W300×D170×H230mm) 2個にそれぞれ、手賀沼の濁った水10Lを入れた。そのままの状態では濁りが沈殿してしまうので、ポンプで空気を入れて自然に対流するようにした。水深は20cmであった。片方の水槽 (A) に、光触媒を担持した中サイズのリサイクルガラスを容積にして800mL入れ、15Wブラックライト3本を照射した。光触媒を入れない水槽 (B) で対照実験を行った。

実験開始後、2日後には差が現れた。光触媒担持リサイクルガラスを入れた方が、横から見て濁りがわずかに少なくなった。リサイクルガラスをよく観察すると、発泡した凹凸部分に、濁りである浮遊物が付着していた。浮遊物がリサイクルガラスで除去されたため、濁りが減ったことがわかった。

実験開始後、4日後に透視度とCODを測定した。その結果、光触媒を入れた水槽 (A) の方は、対照水槽 (B) と比べて、透視度が大きくなり、少し濁りが少なくなったのが確認できた。また、CODが低くなった。Bの水槽の濁った水をろ紙でろ過した後の水のCODは5.0mg・L<sup>-1</sup>であった。発泡したりサイクルガラスで濁りが少し除去され、さらに光触媒作用により有機物が分解されたことがわかった。

4日後	透視度	COD
	cm	mg・L <sup>-1</sup>
対照水槽 B	21	13.5
光触媒水槽A	23	10.6

##### b) 太陽光による実験

53Lの大型水槽 (W580×D270×H340mm) 2個にそれぞれ、手賀沼の水30Lを入れ、水深が20cmになった。片方の水槽 (C) に光触媒を付けた中サイズのリサイクルガラスを1.600mL入れた。屋上に設置し、太陽光が当たるようにした。濁りが沈殿しないように、ポンプで空気を入れて自然に対流するようにした。さらにマグネチックスターラーで沈殿しないように攪拌した。光触媒を入れない水槽 (D) で対照実験を行った。

実験開始後と6日後と10日後に、それぞれCODを測定した。

COD	実験開始	6日目	10日目
	mg・L <sup>-1</sup>	mg・L <sup>-1</sup>	mg・L <sup>-1</sup>
対照水槽 D	6.9	6.5	5.0
光触媒水槽C	6.9	5.1	3.8

対照の水槽のCODは少しずつ減少した。これは、やはり浮遊物が沈殿したためである。光触媒を入れた方の水槽のCODは、対照と比較してさらに減少していた。光触媒の効果が確かめられた。

水槽に浮かせているだけで、触媒作用で水が浄化できそうである。ただし、実際に水処理につかえるかどうか、長期間の実験をする必要がある。

## 8. 結論

手賀沼の水質調査を通じて、手賀沼の水質に関する問題点を把握することができた。なぜ、利根川の水を導水した事業を実施しているにも関わらず、環境基準のCODが5mg・L<sup>-1</sup>を達成できないのか。大津川から富栄養化の原因になる窒素分が少し高い値で流入し、CONDの値もいつもかなり高い。しかし、それが手賀沼の水質汚染の主原因とは言い難い。主な原因は、透視度が低い原因にもなっている珪藻の存在であることが、今回の調査で明確になった。

プランクトンネットを用いて採取し、顕微鏡観察の結果、濁りの原因は珪藻にあることがわかった。手賀沼の水深は浅く、底に珪藻が沈殿し、ヘドロとなっていると考えられる。水面が風で波打ち、ヘドロが巻き上げられて、濁っている。ミジンコを使った手賀沼を再現したモデル実験の結果、タマミジンコでは、不十分であるが、大型ミジンコのダフニアは珪藻を食べることがモデル実験でわかった。今後、ダフニアを利用することにより、手賀沼の珪藻による濁りを駆逐できるようになると考えられる。

今後、珪藻による濁りを克服できれば、環境基準のCOD5mg・L<sup>-1</sup>以下が達成でき、光が沼底まで届くようになれば、ガシャモクなどの水生植物が復活し、放流しているヘラブナ、ウワカサギ、サクラエビが産卵に利用し、魚が豊富になれば、カモ漁もできるような、以前の手賀沼を取り戻せると考えられる。

光触媒を担持したリサイクルガラスを使った水の浄化の研究は、手賀沼の水を水槽に入れ、光触媒をつけたリサイクルガラスを浮かして、太陽光に

より、濁りがある程度消えることがわかった。

今後、実際に使えるかどうか、長期試験を行う予定である。手賀沼漁業共同組合、美しい手賀沼を愛する市民の連合会など地元の地域活動と協力して、手賀沼を浄化し、水生植物、魚や鳥が豊富な以前の豊かな手賀沼を復活させたい。

## 9. 謝辞

水質調査と分析は3人以外に、本校の化学部員の3年生張ヶ谷君、2年生の堤君、保坂君、坂本君、井田君、山本君、1年生の宮原君、任君に手伝っていただいた。2004年度から2006年度までの水質は、本校化学部員で、2009年3月に卒業した高城君、2008年3月に卒業した齋藤さん、土田君、杉浦君、中川さん、長谷川さん、佐藤君、2007年3月に卒業した多田さん、高橋さん、河野さんによる貴重な調査結果である。ここで使わせていただくことを感謝申し上げる。

プランクトンに関するモデル実験では、プランクトンネットを特別の目合で作製していただいた長崎天幕株式会社の平湯氏に、ダフニアを生きのまま送っていただいた山口県下関市の船橋氏に、アドバイスをいただいた千葉県手賀沼親水広場の須藤雅彦所長に、光触媒の研究について、ご指導とご助言をいただいた神奈川科学技術アカデミー理事長の藤嶋 昭先生に感謝申し上げます。

この研究では、財団法人 河川環境管理財団より平成20年度と平成21年度の2回にわたり、研究助成（助成番号20-3111-15、21-3111-020）をいただいた。また、財団法人 東京応化科学技術振興財団より、科学教育の普及・啓発部門で助成いただき、研究できたことを感謝している。

## 参考文献

- (1) 日本分析化学北海道支部、水の分析、化学同人2005
- (2) 千葉県水質保全課ホームページ：公共用水域地点別水質測定結果（速報値）[http://www.pref.chiba.lg.jp/syozoku/e\\_suiho/3\\_kansi/latest\\_data/lake/teganumachuo.html](http://www.pref.chiba.lg.jp/syozoku/e_suiho/3_kansi/latest_data/lake/teganumachuo.html)
- (3) 手賀沼親水広場内の「水の館」（我孫子市高野山新田193）の展示
- (4) 藤嶋昭、渡部俊也、橋本和仁、「光触媒のしくみ」（入門ビジュアルサイエンス）、日本実業出版社 2000
- (5) 橋本和仁、大谷文章、工藤昭彦編集「光触媒 基礎・材料開発・応用」エヌ・ティー・エス2005
- (6) 花里孝幸、「ミジンコはすごい！」岩波ジュニア文庫 2006.

小幡 一樹、石井 健治、細貝 史弥