

琵琶湖および瀬田川表層水中の 溶存反応性アルミニウム濃度と pH の季節変化

原 博 一・佐々木 邦 彦・高 橋 和 敬

Seasonal variation of pH and dissolved reactive aluminum concentration in the surface water of Lake Biwa and Seta River water

Hirokazu HARA*, Kunihiko SASAKI, Kazuaki TAKAHASHI

Abstract

Relationship between the pH and the dissolved reactive Al concentration in the surface water of Lake Biwa and Seta River was examined and compared with the results of other laboratory. In the surface water of them, the dissolved Al concentration was reported to show the clear seasonal variation, i.e., high in summer and low in winter. In the North Part of Lake Biwa, the pH began to increase from April (or May) and about one month later, the dissolved Al concentration was reported to begin to increase. On the contrary, we reported that, in the Seta River, the increase of pH and dissolved Al concentration occurred in parallel.

We reexamined the data of Seta River and found that the increase in pH occurred sometimes before the increase in dissolved Al concentration. The degree of the difference was changed from year to year. In 2014 (from April 2014 to January 2015), the pH began to increase about one week before the increase of dissolved Al concentration in Seta River water. In the North Part of Lake Biwa, it was failed to determine the time lapse correctly, although it was confirmed that the pH increase occurred before the increase of dissolved Al concentration. It was also discussed how to determine the correct pH in lake or river water.

キーワード：pH、溶存反応性 Al、琵琶湖、瀬田川、季節変化

はじめに

アルミニウムは、地殻中に酸素、ケイ素について多く含まれている元素である。しかし、イオン化傾向が大きいことから、アルミニウムイオン、 Al^{3+} を還元して金属単体を得ることは比較的困難である。従って、金属としての利用が始まったのは 19 世紀の後半であり、人類の歴史の中でも比較的最近のことである。そのため、アルミニウムおよびその化合物との共存の歴史は浅く、体内に取り込まれたアルミニウムの挙動にはまだ不明な点が多い。

アルミニウムは人体にとっての必須元素とは考えられておらず、脳内に蓄積することにより

高齢期にアルツハイマー病を引き起こすと考えられている研究者もいるが、その証明は容易なことではなく、まだ明確な結論が出ているとはいえないようだ [1,2]。

水道水の製造過程で沈殿凝集剤としてアルミニウム化合物が使用されていることもあり、水道水の水質基準項目中にはアルミニウムおよびその化合物の濃度が 0.2mg/L 以下という基準値が設けられている [3]。

アルミニウムは両性元素であり、水中では酸に溶けて 3 価のアルミニウムイオン、 Al^{3+} となり、また塩基に溶けて、テトラヒドロキソアルミン酸イオン、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ となる。中性付近では

不溶性の水酸化アルミニウム, $\text{Al}(\text{OH})_3$ となるため、中性付近の水に対する溶解度はごく低い。

琵琶湖における溶存アルミニウムの環境化学的研究が、京都大学の堀らのグループにより行われてきた [4,5]。琵琶湖北湖および南湖表層水中の溶存反応性アルミニウム (注1) 濃度は、夏季に高く、冬季には低いという明確な季節変化を示し、その変化は pH の上昇から約1ヶ月遅れて生じると報告されており、遅れが生じる原因についても検討されている [5]。

アルミニウムは、pH の上昇によりアルミノケイ酸塩を含む粘土鉱物粒子から溶出するが、その反応過程には相応の時間を要するとのことである。我々も瀬田川水において溶存反応性アルミニウムの濃度変化に関しては同様な結果を得たが、2年間の観測データにより、pH と溶存反応性アルミニウム濃度の上昇はほぼ同時期に起こると報告した [6,7]。その後も瀬田川水における溶存アルミニウムの形態別分析法の研究を続けてきた [8-12] が、今回、過去のデータを見直すとともに、新たなデータの作成を行った。本報においては、その結果を中心に報告する。また過去の研究データには、琵琶湖と瀬田川水について同一年度での溶存反応性アルミニウム濃度の季節変化を調べた例がないことに鑑み、2014年度においては瀬田川水と併せて北湖においても調査を行ったが、その結果についても報告する。

実験

溶存反応性 Al の分析

溶存反応性 Al の分析は、ルモガリオンを用いる蛍光検出フローインジェクション法により行った。使用した試薬と器具は既報 [11,12] と同じである。2014年度以前のデータについても、分析法に大きな変更はない [6,7]。

試水の pH 測定

pH の測定には、指示薬を添加したときの呈色を比色標準列の色と目視で比較する、“比色法”と、pH ガラス電極を用いる“電極法”の二法を用いた。年度により用いた方法が異なるので、それらを一覧表 (表1) にした。2014年度においては、比色法は現場で測定し、電極法は現場で測定した後、実験室に持ち帰った未ろ過試料に対しても測定した。現場で用いた電極、堀場製作所製 9630-10D は低電導度試料の pH 測定用とされているものである。これを、同社製可搬型 pH メータ D-71 と組みあわせて用いた。標準液の pH の変化をできるだけ小さくするため、pH9 緩衝液は 50mL ずつポリスチレン棒瓶に小分けしソーダライムをいれたデシケータ中で保存した。

採水場所

瀬田川の採水は、京阪バス、大津市平津の「滋賀大前」バス停付近 (北緯 $34^{\circ} 57' 4''$ 、東経 $135^{\circ} 54' 37''$) で行った。北湖水の採水は、大津市真野の真野浜の棧橋上 (北緯 $35^{\circ} 7' 59''$ 、東経 $135^{\circ} 55' 33''$) で行った。

表1 pH の測定法

年度	比色法	電極法
2001	共立 pH 比色標準列 (BTB,CR)	行わず
2002	共立 pH 比色標準列 (CR)	岩城硝子 IW051
2012	アドバンテック pH 比色標準列 (BTB,CR)	
2013	アドバンテック pH 比色標準列 (BTB,CR)	
2014	自作 pH 比色標準列 (BTB,CR)	堀場 9630-10D(現場)
	アドバンテック pH 比色標準列 (TB)	堀場 9618-10D(実験室)

注) BTB: Bromothymol blue(変色域:5.8-7.4) CR: Cresol red(変色域:7.2-8.8) TB: Thymol blue (変色域: 8.0-9.8)

採水方法とその後の処理手順

1 L または 500 mL のポリ瓶を試水で共洗いのち、直接、水中にのけることにより瓶の口まで試水を採取した。これを大学に持ち帰りメルクミリボア社製、孔径 0.45 μm のメンブランフィルター (HAWP04700) を装着した、アドバンテック社製ポリスルホン製ろ過器により 250 mL をろ過し測定に供した。原液の残りから 50 mL をポリテトラフルオロエチレン製ビーカーに採取し、堀場製作所製 pH ガラス電極 (9618-10D) により 25°C における pH を測定した。

結果と考察

1：瀬田川水

2001 年度の紀要で、瀬田川表層水において溶存反応性アルミニウム濃度に明確な季節変化があることを初めて報告した [6]。この論文には、溶存反応性アルミニウム濃度の経時変化のグラフと、測定時の現場 pH (比色法) と、実験室での pH (電極法) の値の表が掲載されている。これらのデータを一つのグラフに入れたものを図 1 に示した。図中、実験室で pH ガラス電極を用いて測定した値のほうが正確ではあ

るが、現場で比色法により測定された値と比較すると、pH が高いときには低く、低いときには逆に高くなる傾向があった。そのため、現場 pH の変化から判断すると、溶存反応性アルミニウム濃度の上昇に対して、3 週間から 4 週間先行していたことがわかった。

2002 年度の紀要 [7] において、溶存反応性アルミニウム濃度の季節変化には再現性があることを確認した (図 2)。このとき、現場 pH を比色法と電極法の両方で測定したところ、両者の対応関係は比較的良好であった。また、pH の上昇と溶存反応性アルミニウム濃度の上昇とは平行して起こっており、遅れは見られない。とはいえ、測定の間隔が 1 ヶ月ごとと大きいので、遅れが見られないと結論したことには問題があったかもしれない。

2012 年度の紀要 [11] においては、溶存反応性アルミニウムおよび溶存非反応性アルミニウム濃度の経時変化のグラフにより、溶存反応性アルミニウム濃度のみが季節変化を示すことを明らかにした。新たに pH との関係調べたグラフを作成し、図 3 に示した。pH の上昇から約 1 ヶ月遅れで、溶存反応性アルミニウム濃度が上昇していることがわかった。

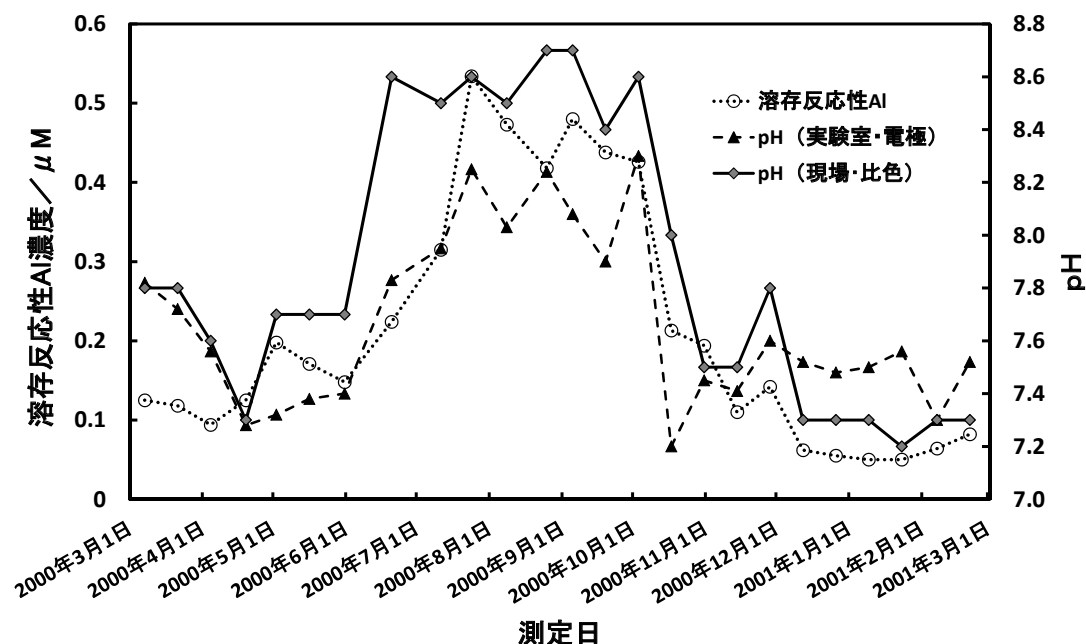


図1 瀬田川水の pH (現場・実験室) と溶存反応性 Al 濃度との関係 (2000 年度)

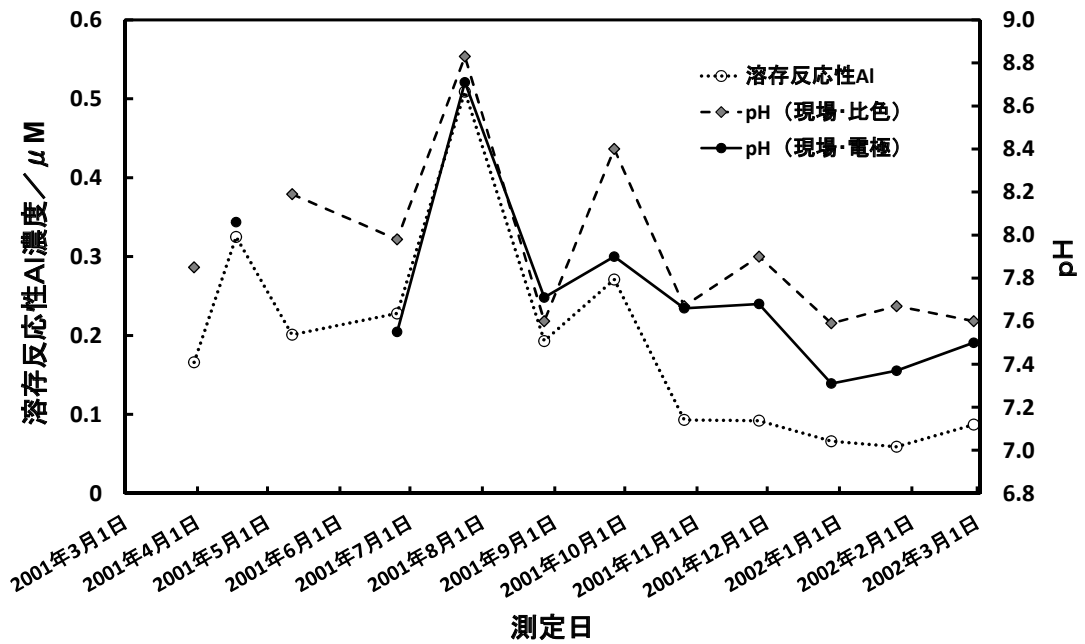


図2 瀬田川水のpHと溶存反応性Al濃度との関係(2001年度)

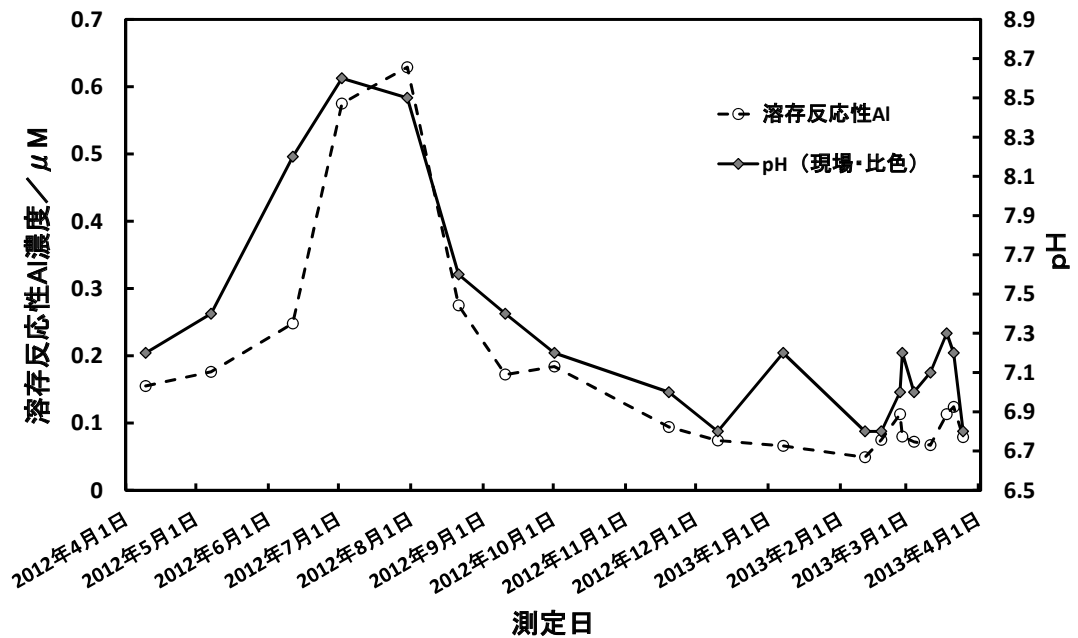


図3 瀬田川水のpHと溶存反応性Al濃度との関係(2012年度)

2013 年度は、ろ過する際のメンブランフィルターの孔径を変えたときの溶存反応性アルミニウム濃度の違いについて調べ、孔径を 0.45 μm から 8 μm まで広げても、それほど濃度は増加しないことを明らかにした [12]。月あたりの測定回数を増やし、pH との関係をより詳しく調べたグラフを作成し、図 4 に示した。意外なことに pH および溶存反応性アルミニウム濃度の変動が大きく、全体的には夏季に高くなっているが、両者の時間的ずれについて明確な結論は得られなかった。こうなった原因について、改めてデータを調べてみると採水時刻がばらばらであり、pH の低いデータは早朝に採水されたものであることに気づいた。そこで、朝 10 時以前のデータを除いたグラフを作成し、図 5 に示した。採水時刻は朝 10 時以降 12 時 40 分まで、平均は 11 時 9 分である。図 5 では、pH と溶存反応性アルミニウム濃度との対応関係は図 4 よりはっきりした。8 月 17 日と 20 日に pH と溶存反応性アルミニウムがともにピークを迎えており、両者の間の時間的なずれは確認できなかった。一方、8 月だけでなく、9 月にも溶存反応性アルミニウム濃度のピークが見られるのに対して、pH は 7.2 で一定となってい

る。これはおそらく比色法による測定がうまくいかなかったためではないかと推測している。

2014 年度においては、前年の反省を踏まえ pH については現場で pH ガラス電極により測定することにした。また採水時刻も午前 11 時を基本とし、その前後 10 分以内とするように努めた。瀬田川水の日中の pH 変化を調べたところ、図 6 のように朝には低く昼には高く、夕方には再び低くなることが確認できた。また 11 時から 15 時までにはほぼ一定であることもわかった。17 時と 19 時の pH 値がほぼ同じであったことから、夜間においてもこの pH のままではないかと推測される。(採水当日の天候は 9 時ころには薄日が見られたがそれ以降は曇り、午後 7 時には小雨が降り出した。晴天であれば正午から昼過ぎの pH 値はさらに上昇したと考えられる。)

図 7 に、得られた結果を示した。現場で pH ガラス電極により測定された pH 値の急激な上昇後、約 1 週間において溶存反応性アルミニウム濃度の上昇が見られた。図では、実験室に戻ってからの pH 値も併せて記入した。2000 年度において得られた知見、すなわち現場での pH 値が高いときには低く、低いときには高くなると

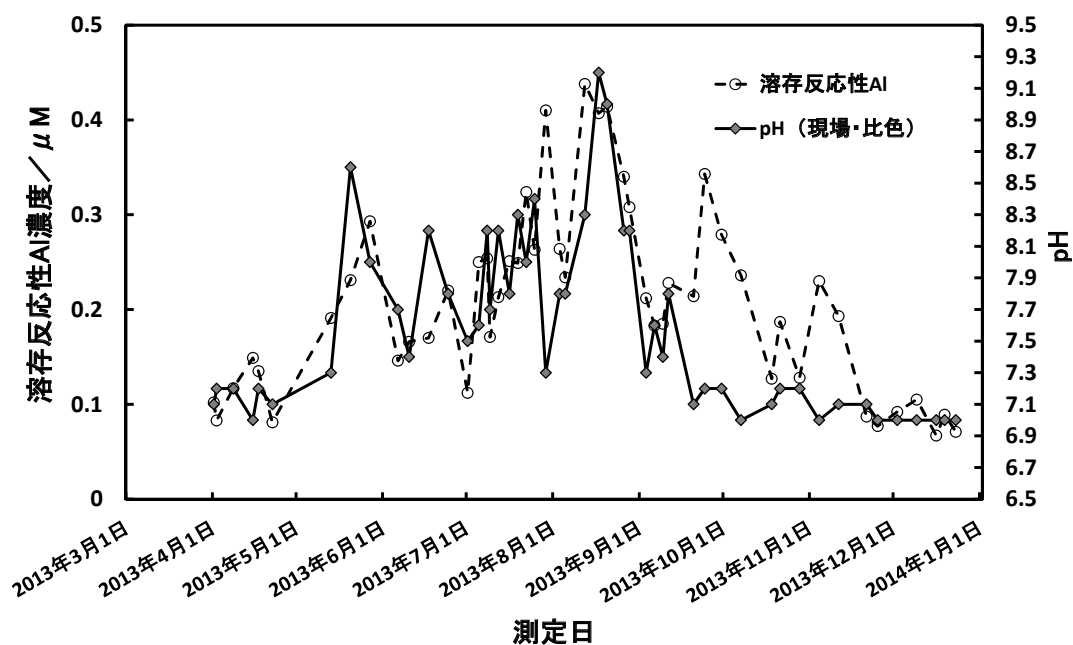


図 4 瀬田川水の pH と溶存反応性 Al 濃度との関係 (2013 年度)

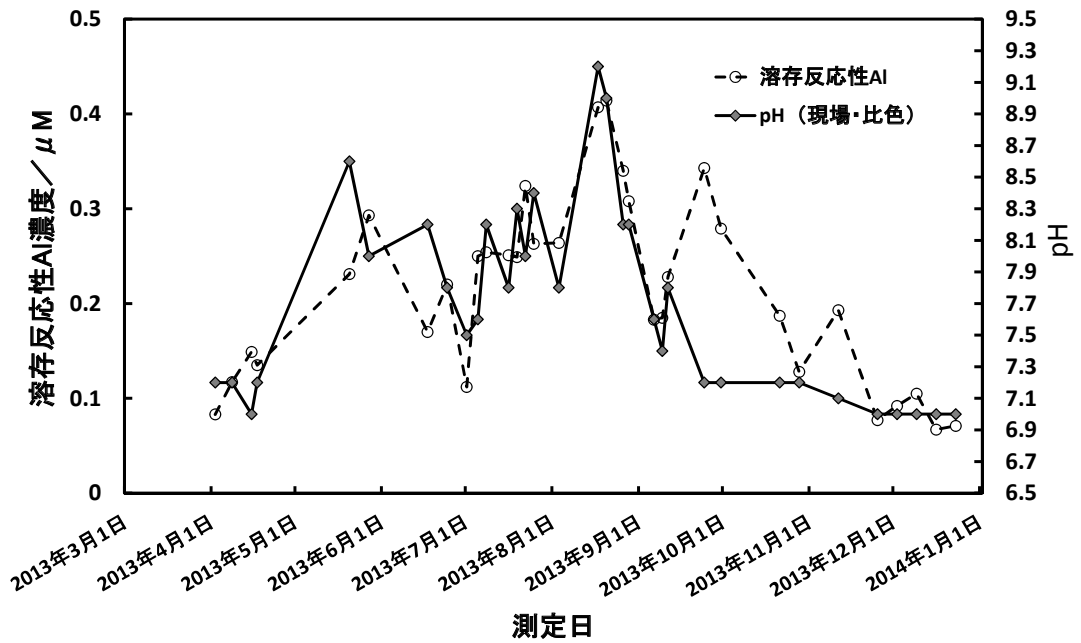


図5 瀬田川水のpHと溶存反応性Al濃度との関係（午前10時以前のデータを除く）（2013年度）

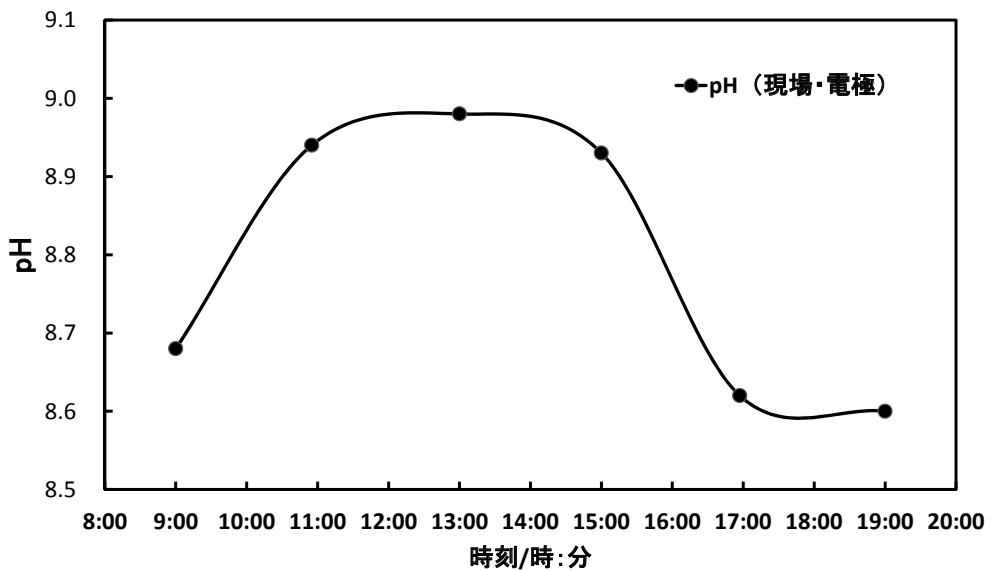


図6 瀬田川水における日中のpH変化(2014年6月4日測定)

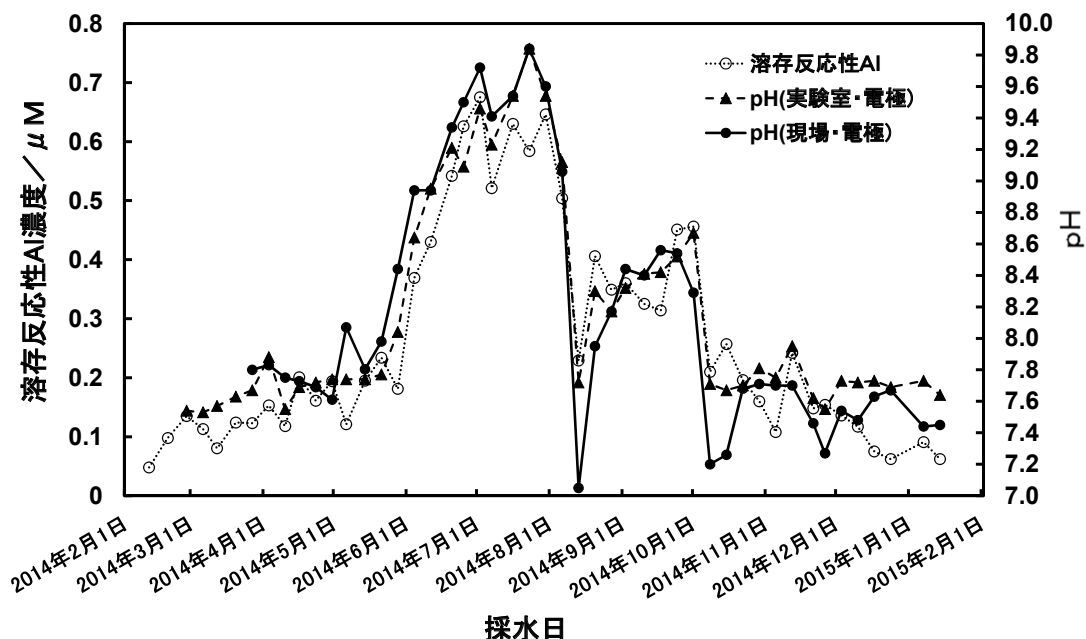


図7 瀬田川水中のpHと溶存反応性Al濃度との関係(2014年度)

いう傾向が確認できた。

このように、瀬田川水においては、溶存反応性アルミニウム濃度はpHの上昇から0から4週間程度遅れるが、どれくらい遅れるのかは年によって異なるという結果となった。

2：琵琶湖水

金尾・越川らの結果について

琵琶湖水の溶存アルミニウムの挙動については主として京都大学の堀らのグループによる報告がある。彼らは1998年から3年にわたり、月に一回、北湖Ie-1地点(北緯35°12′58″、東経135°59′55″)および南湖Nb-5地点(北緯35°04′02″、東経135°54′27″)を中心に採水を行い、試料中の全アルミニウム濃度、溶存全アルミニウム濃度および溶存反応性アルミニウム濃度を資料の形で報告している[4]。その後、これらのデータにpHデータ[13,14]も併せて解析されている。図8は、論文中の図に、1992年5月と6月のpHデータ[14]を書き加えた(注2)のものであり、pHの上昇が溶存反応性アルミニウム濃度(Al(F))の上昇に先行して起きていることが見て取れる。この時間間隔について著者らは約1ヶ月としているが、pHのピークは7月であるのに対して、溶存反応性ア

ルミニウム濃度のピークは、9月または10月であるため、1992年および1993年においては2ヶ月の遅れ、1994年においては3ヶ月の遅れとするほうがより適切と思われる。瀬田川水においては、溶存反応性アルミニウム濃度のピークは7月または8月であり、それより遅くなった事がない。

図9は、文献4より北湖Ie-1と南湖Nb-5地点での溶存反応性アルミニウム濃度(Al(F))をとりだし、それらの季節変化を比較したものである。図から3年とも南湖のほうが約1ヶ月程度早くピークを迎えているように見える。溶存反応性アルミニウム濃度の上昇の前にpH値の上昇が起きるとすると、南湖のほうが北湖よりもpHの上昇が早く起きるのであろうか。

滋賀県では、琵琶湖の50カ所以上の地点において毎月採水を行いその分析データを、「環境白書:滋賀の環境」として公表している[15]。そこで、このデータのうちから、Ie-1地点からは遠いが、月に二回のデータがある今津沖中央と、Nb-5地点に近い唐崎沖中央の2点を選び、2006年度から2012年度までの7年間における、この2地点でのpH変化をグラフにしてみた(図10)。両者の採水日は同日あるいは唐崎沖中央が1日遅れていることが多い。また採水時刻は、

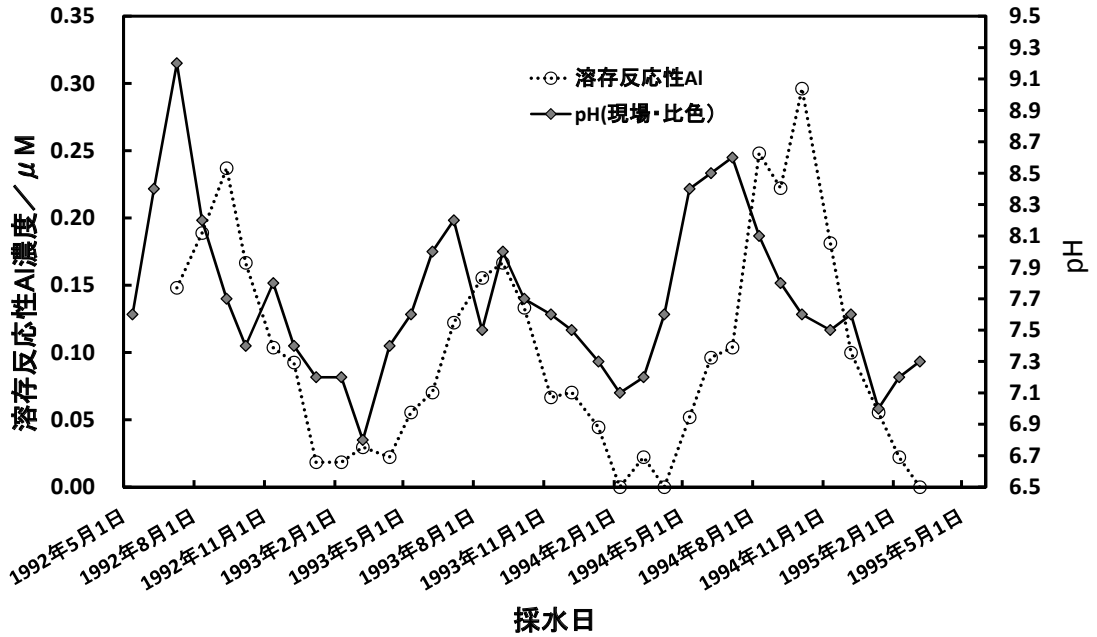


図8 琵琶湖北湖 Ie-1 地点での Al(F) 濃度と pH との関係 (金尾・越川ら、Limnology, 2002, 3, 1-9、図 4B を一部改変の上、日本陸水学会の許可を得て転載)

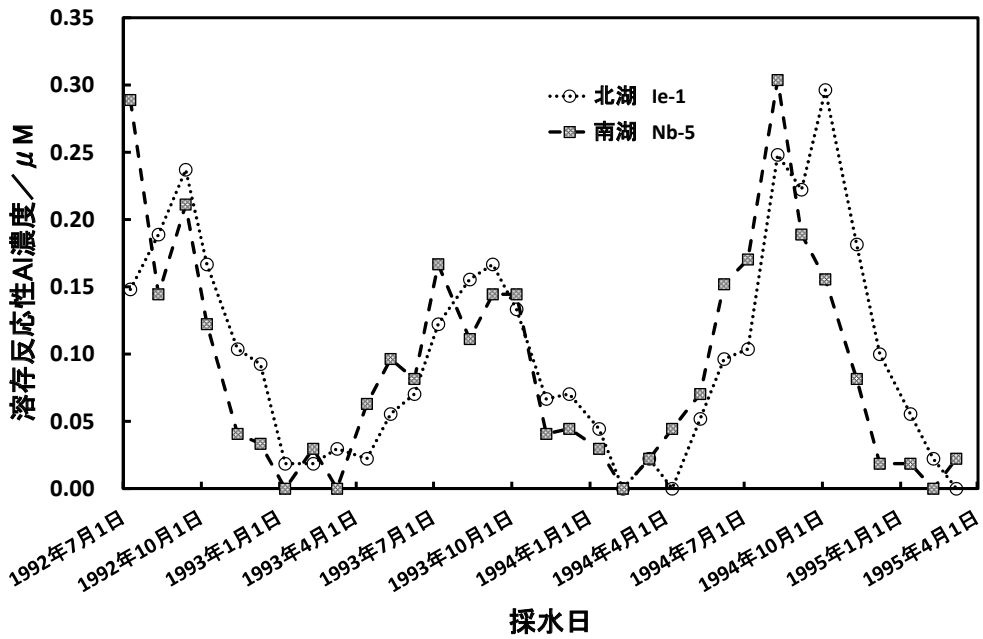


図9 琵琶湖北湖 Ie-1 と南湖 Nb-5 地点での Al(F) 濃度 (堀ら、陸水学雑誌、1996, 57,183-192、に掲載されたデータを用いて作成)

今津沖中央がほぼ11時台であるのに対して、唐崎沖中央では、10時頃と15時頃が多い。両地点とも、年度ごとにpHが周期的に変動しているが、採水日ごとの比較では全体的に唐崎沖中央のほうがpH値が高いことが多かった（168データのうち102データ）。pHのピークになる時期については、2007年度を除き両地点で大きな差はみられなかった。pHの上昇する時期については、2007年および2009年から2011年のように南湖では4月からpHの上昇が見られ、同時期の北湖よりもpHの上昇が早い年があったことがわかった。pHの上昇から、溶存反応性アルミニウム濃度の増加までの経過時間が北湖、南湖ともにそれほど差がないと仮定すると、図9に示した3年間も南湖のほうが早くからpHの上昇が起きていたとして説明できるように思われる。

北湖（真野）での結果について

図11に北湖（真野）における測定結果を示した。5月2日に早くも溶存反応性アルミニウム濃度のピークがみられた。pHのほうでこれに対応するピークは5月9日のものであり、こ

の期間だけをみるとpHより溶存反応性アルミニウム濃度のほうが先行して上昇しているように見える。また7月12日には $0.594 \mu\text{M}$ と溶存反応性アルミニウムが高濃度になったのに対して、夏季のpHの上昇は見られず、5月30日以降全体としてpHは右肩下がりになっている。これはpH測定を行った時刻が早朝8時30分頃であり、夏季にはまだ十分pHが上昇していなかったためであろう。（実際、8月26日に、午前8時30分と、11時および13時30分の採水現場におけるpH値を調べてみると、それぞれ7.54、8.22、8.52であった。）5月にpHの上昇が見られたため、夏季には、採水時刻が8時30分でも、それ以上のpHになるものと考えていたがそうではなかった。

このデータからだけでは、pHの上昇は溶存反応性アルミニウム濃度の上昇に先行していることはいえそうだが、その期間については、明確な結論を得ることはできなかった。試水のpHは、調査当日の天候や採水時刻だけでなく、採水日以前の降水等、様々な条件により影響を受けるので、単に採水時刻を一定にすればよいというものではないことがわかった。

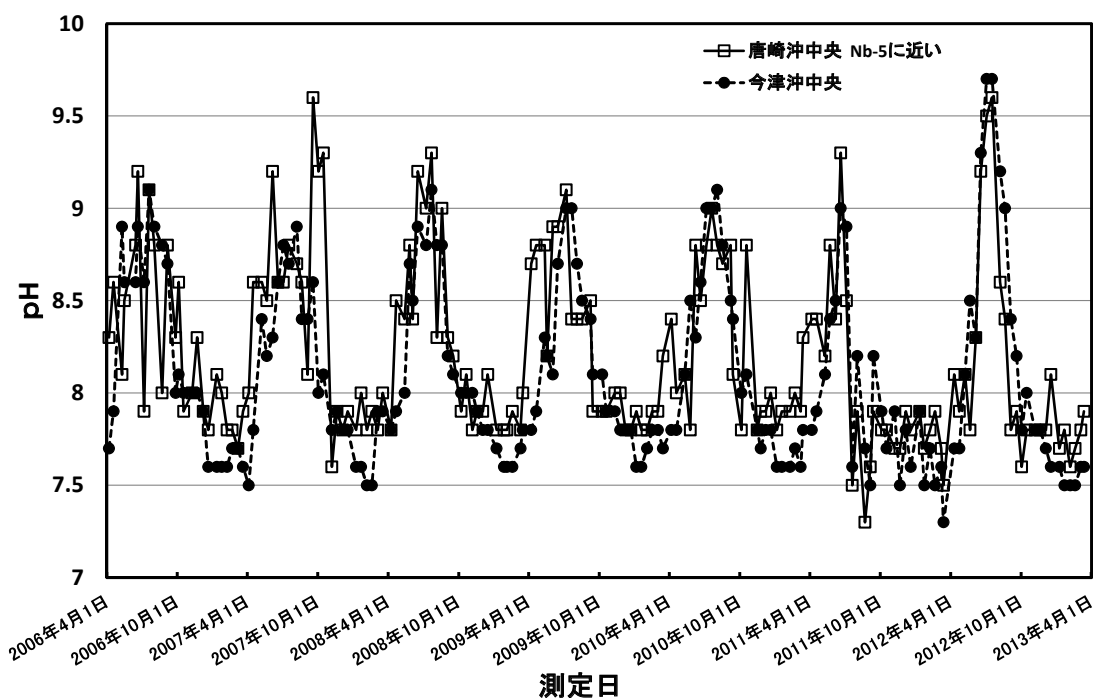


図10 琵琶湖水のpHの季節変化 1：南湖（□） 2：北湖（●）（滋賀県、「環境白書」より）

最後に、北湖と瀬田川の両地点での溶存反応性アルミニウム濃度の季節変化を比較してみた(図12)。北湖における溶存反応性アルミニウム濃度の立ち上がりは、瀬田川の場合に比べて3～4週間遅れていることがわかった。北湖は、

南湖や瀬田川と比べて深く広いので、濃度の上昇には時間がかかるのかもしれない。(夏季には北湖に水温躍層が生じるが、それを考慮してもなお南湖より深い。)

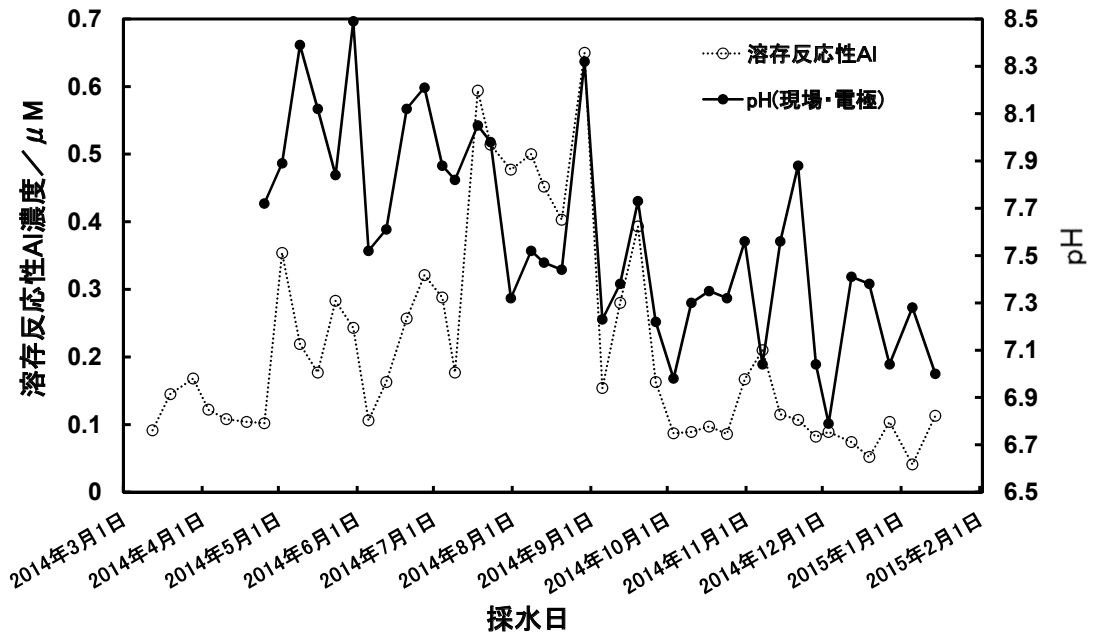


図11 琵琶湖水（北湖：真野）のpHと溶存反応性Al濃度との関係（2014年度）

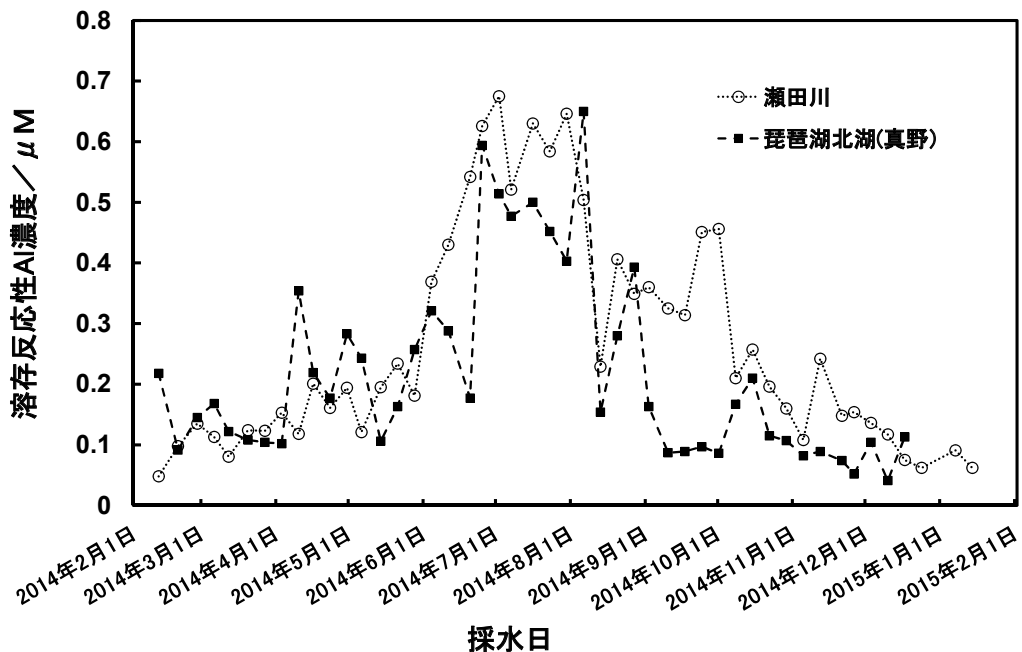


図12 瀬田川水および琵琶湖北湖（真野）表層水中の溶存反応性Al濃度の季節変化

pH の測定について

pH の正確な測定法に関しては、pH ガラス電極を用いる測定法が JIS により定められている [16]。通常の測定については問題がないが、雨水や湖水のようなイオン強度の低い水の pH を正確に測定する場合、pH ガラス電極を用いるとその応答は遅く平衡に達したときの値を知ることが困難で、かつ知れたとしてもその再現性についてはよいとはいえないという状態であった。そこで、このような水の pH を知るために pH 指示薬を用いる比色法が用いられてきた。当研究室においても、共立理化学研究所製の pH 標準列および試薬を用いて測定を行った。それらが退色により使用が困難となったが同所からは発売中止となっていたため、アドバンテック社（当時は株式会社 東洋製作所）の製品（Thymol blue(TB:pH8.0-9.8) 2000 年 3 月、Cresol red(CR:pH7.2-8.8) ,Bromothymol blue(BTB:pH5.8-7.4) 2001 年 11 月購入）に変更した。瀬田川水の pH 測定にはこの 3 種類で十分であるがこれらも最近では製造中止となっている。これらの製品は比色管中の指示薬濃度が濃いため色の識別は容易だが、試薬を試水 5mL に対して 0.25mL 加えることが推奨されていたため、試薬の添加により試水の pH を変えてしまう可能性が高かった。そのため試薬は 2-3 滴加えるにとどめたが、今度は色の濃さが標準列に比べて薄くなり正確な比色が困難となった。そのうえ、BTB については試薬溶液が酸性であり、試水 5mL に対して 0.1mL 程度の添加によっても pH が低下してしまっていたようである。このような事情から、本論文で示した 2013 年度以前の比色法による pH 値は真の値から 0.2 単位以上低く測定されていた可能性が高い。幸い、pH の季節変化は pH 値で 2 単位以上あることが多く、溶存反応性アルミニウム濃度の変化との時間的ずれを知る目的に関しては、大きな問題はなかったと考えている。

とはいえ、2014 年度においては、より正確な比色 pH を求めることができるように、試薬および標準列を作り直すことにした。本論文の主旨と相違するので詳細は省略するが、おおよその検討内容と結果を以下に記す。まず分かったことは、試薬を少量添加したときの色を標準

列の色と比較すると、両者のイオン強度に大きな差がある場合には正確な値を得ることはできないということである。使用した pH 標準列内の溶液には緩衝液が使われているがその種類や濃度については情報がなく知ることはできなかった。そこで、イオン強度が 0.02 となるように緩衝液を作り、瀬田川水（イオン強度約 0.002）と緩衝液に pH 指示薬 CR を添加した後、少量の NaOH または HCl によりそれらがほぼ同一の pH 値を示すように調整を行いそれらの発色を比較したところ、瀬田川水の色は、調整した pH 値における標準列の色ではなく、約 0.2 単位低い pH の標準列であるかのように見えた。これは共存塩の種類と濃度が指示薬の発色に対して影響を与えているということを示す。そこで、緩衝液のイオン強度を 0.022 とし、試薬添加により、試料のイオン強度もほぼ同じ値となるように、試薬中に塩化ナトリウムを加えてみた。さらに試薬添加による pH 値の変化ができるだけ小さくなるように添加する試薬の体積を、試料 50mL に対してわずか 0.25mL とした。これらの改良の結果、色の違いは少なくなったが、それでも試薬添加による試料の pH 値への影響を完全になくすことはできなかった。

電極法での測定においては、pH7 および pH9 の標準溶液で校正を行ってから試料を測定した。標準溶液での応答は 1 分以内に完全に安定するのにに対して、試料では 5 分以上かかることも多かった。使用説明書にあるとおり、フッ化水素アンモニウム溶液と塩酸に浸す処理を行えば応答速度は改善されるが、それでも小数点以下 2 桁目の数字が、約 30 秒変化しないようになるには、5 分程度は必要であった。また屋外での測定であるため、電極に直射日光が当たると pH 値が多少低くなる現象も見られた。

このように、pH 測定に関しても、現場にて、迅速・簡便かつ正確な測定ができるまで、さらに検討が必要である。

結論

瀬田川水においては、溶存反応性アルミニウム濃度の季節変化は pH の変化にほぼ対応し、遅れはないとしてきたが、これは誤りであるこ

とがわかった。実際には0から4週間程度の遅れが発生したことがあり、この遅れは年によって異なった。また、降水時にはpHが低下し、溶存反応性アルミニウム濃度もpHの低下とともに低下するが、この場合には時間的な遅れは生じなかった。いったん低下した後の濃度の回復期には、この両者に時間的な差があるのかどうかについては、データが少なくはっきりしたことはいえなかった。

北湖については従来、pHの上昇から約1ヶ月遅れて溶存反応性アルミニウム濃度の上昇が見られるとされてきたが、データを再検討したところ2-3ヶ月遅れているとするほうがよいと思われた。同時期の南湖のデータと比べても北湖の溶存反応性アルミニウム濃度の上昇時期が遅かった。この現象の再現性についてはデータがなく、今後の検討課題の一つかも知れない。なお滋賀県のデータによれば、北湖と南湖におけるpHの上昇時期については年により異なり、南湖のほうが早いこともあるようだ。pHがいくらか以上になればアルミニウムの溶出が始まるのか、北湖と南湖あるいは、南湖と瀬田川ではpHや溶存反応性アルミニウム濃度の季節変化に差があるのか、など、いろいろな疑問が生じるがそれらについては今後の研究を待ちたい。

謝辞

本研究には、小林陽子、上野愛、藤原幸、西川尚享、山本悠人、富永沙葉ら、当研究室の卒論生各氏のデータを使用しました。記して感謝の意を表します。またデータの転載を許可していただいた日本陸水学会および、当該論文の筆頭著者の越川氏にお礼を申し上げます。

注1：アルミニウムの定量は、蛍光試薬であるルモガリオンを用いて行われた。ルモガリオンと所定の時間内に反応するアルミニウムを溶存反応性アルミニウムという。

注2：データの利用に関しては、京都大学生態学研究センターの許可を得た。

参考文献

- 1) “Research issues in aluminum toxicity”, R. A. Yokel and M. S. Golub, Ed., Taylor &

Francis, PA, USA, (1996).

- 2) “Aluminum and Alzheimer’s disease” – The science that describes the link-, C. Exley, Ed., Elsevier, The Netherlands (2001).
- 3) 厚生労働省令第101号、平成15年5月30日
- 4) T. Hori, Y. Sugiyama, M. Kanao, M. Nagai, N. Taniguchi, M. Sugiyama, T. Fujinaga, 陸水学雑誌 (Jpn. J. Limnol.) , **57**, 183-192 (1996).
- 5) M. Kanao-Koshikawa, M. Sugiyama, T. Hori, Limnology, **3**, 1-9 (2002).
- 6) H. Hara, Y. Kobayashi, A. Ueno, Mem. Fac. Educ. Shiga Univ., Natural Sci., **51**, 15-22 (2001).
- 7) H. Hara, M. Fujiwara, H. Kamiyama, E. Yoneda, Mem. Fac. Educ. Shiga Univ., Natural Sci., **52**, 1-8 (2002).
- 8) H. Hara, M. Fujiwara, H. Kamiyama, Bull. Chem. Soc. Jpn., **77**, 133-138 (2004).
- 9) H. Hara, M. Wada, Mem. Fac. Educ. Shiga Univ., Natural Sci., **56**, 25-34 (2006).
- 10) H. Hara, K. Minami, H. Okuda, Mem. Fac. Educ. Shiga Univ., Natural Sci., **62**, 39-45 (2012).
- 11) H. Hara, S. Okuni, Y. Koebisu, N. Nishikawa, Mem. Fac. Educ. Shiga Univ., Human Sci., Social Sci., and Natural Sci., **62**, 67-76 (2012).
- 12) H. Hara, Y. Yamamoto, S. Tominaga, Mem. Fac. Educ. Shiga Univ., **64**, 121-129 (2014).
- 13) 琵琶湖調査のホームページ、京都大学生態学研究センター
<http://www.ecology.kyoto-u.ac.jp/biwako/biwako.html>
- 14) 琵琶湖定期観測データ (1965～現在)、京都大学生態学研究センター
<http://www.ecology.kyoto-u.ac.jp/biwako/Routine.html>
- 15) 滋賀の環境、滋賀県のHP中、環境白書のページ
<http://www.pref.shiga.lg.jp/biwako/koai/hakusyo/index.html>
- 16) JIS Z 8802「pH測定方法」(2011).