

Multivariate Analysis of Groundwater Flow and Behavior of Tetrachloroethylene and Its Degradation Products in Kanazawa

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-04 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/24821

金沢市における地下水流動の多変量解析とそれに基づく テトラクロロエチレン及びその分解物質挙動解析

宮川 みどり*, ***, 小寺 康 丈** 塩 谷 稔 哉*
 木 津 良 一*** 早 川 和 一***

Multivariate Analysis of Groundwater Flow and Behavior of Tetrachloroethylene and Its Degradation Products in Kanazawa

Midori MIYAKAWA*, ***, Yasutake KODERA**, Toshiya SHIOTANI*,
 Ryouichi KIZU*** and Kazuichi HAYAKAWA***

* Environmental Preservation Section, Environmental Affairs Department, Kanazawa City, 3-4-25 Sainen, Kanazawa, Ishikawa 920-0024, Japan

** Water Affairs Section, Technical Department, Utilities Bureau, Kanazawa City, 1-1 Sue-Machi, Kanazawa, Ishikawa 920-1302, Japan

*** Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, 13-1 Takara-Machi, Kanazawa, Ishikawa 920-0934, Japan

Abstract

Volatile chlorinated hydrocarbons, such as tetrachloroethylene (or perchloroethylene, PCE), have been found in many sites and in groundwater, and the pollution by these chemicals has also been observed in Kanazawa city. In this study, field surveys were conducted and the characteristics of groundwater flow in this area were examined using a key diagram of chemical composition of well water samples and multivariate analysis. The groundwater flow was divided into three categories corresponding to the quality of well water samples. Based on the study of groundwater flow, the concentrations of PCE and its degradation products (trichloroethylene (TCE) and cis-1,2-dichloroethylene (cis-DCE)) in well water samples were investigated as a function of distance from the tentative source of contamination. The total concentration of the three compounds and the degradation level which was evaluated from the molar fraction of the products (TCE+cis-DCE), were closely related to the distance from the source of contamination.

Key words: tetrachloroethylene, PCE, groundwater, degradation product, multivariate analysis

1. はじめに

テトラクロロエチレン (PCE) など揮発性有機塩素化合物による土壌・地下水汚染が、全国的な規模で発見されている¹⁾。そして、それに対する取り組みは、従来の汚染地下水のモニタリングから汚染土壌の除去や、汚染地下水の処理等具体的な環境浄化対策に比重が移行しつつある。しかし、このような浄化対策を効率的に実施するためには、まず、当該汚染地域における地下水流動を明らかにし、それに基づいて汚染物質が存在している場所やその程度、広がり等を正確に把握することが必要である。

地下水流動の解析手法としては、水位レベルを用いた

モデルシミュレーションや同位体元素を用いるトレーサー法等がある。これらの手法は地下水の詳細な流動状態を知ることができるが、異なる物理的条件毎に多数のデータを必要とし、調査の長期化と費用の高騰が避けられない。

また、PCEは地中で生物学的あるいは非生物的作用を受け、より塩素数の少ないトリクロロエチレン (TCE)、ジクロロエチレン (DCE) 類等に分解し²⁾、これらが新たな汚染物質となることから、PCEだけでなく分解生成物を含めた調査が必要である。

さて、金沢市では、1982年の地下水汚染調査でPCE汚染が発見されて以来、市内全域の井戸について調査を実施し、数ヶ所の汚染地区を確認している³⁾。特に金沢

* 金沢市環境部環境保全課 〒920-0024 石川県金沢市西念 3-4-25

** 金沢市企業局技術部水管理課 〒920-1302 石川県金沢市末町 1-1

*** 金沢大学大学院自然科学研究科 〒920-0934 石川県金沢市宝町13-1

市中心部に位置するT町地区については、環境基準値を超えるPCE汚染の範囲が南北におよそ3 kmにわたって広がっていることが20年間の調査で判明している(Fig. 1)。しかし当該地区はビルの林立する市街地であり、新たにボーリング調査等を行うことは不可能である。

そこで本研究では、T町とその周辺地区において、既設井戸の一般水質とPCE及びその分解生成物濃度を測定し、これらのキーダイアグラム、及び多変量解析手法を用いた地下水流動解析の結果に基づいて、汚染区域の動態推定を行った。さらにこの地区における汚染物質の分解特性についても明らかにした。

2. 調査

2.1 調査地区の概要

対象地域及び地下水を採取した井戸(54井戸)の概況をFig. 1に示す。なお図中の①～⑤は井戸の位置を示すとともに、後に述べるキーダイアグラムによる水質分類を示す。この地域の標高は南東が高く、北西に行くにしたがって低くなり、日本海に至る。金沢市の中心部は犀川、浅野川、両河川に挟まれた地域にあり、T町周辺PCE汚染地区はJR北陸本線を挟んで南北に広がっている。

現在、金沢市内では自家用浅井戸はほとんど使用されておらず、使用中の井戸の多くは、深さ50～200m程度の深井戸である。

地質的には、Fig. 1の南東、丘陵台地部は主として第四期洪積世の卯辰山層と大桑層等で構成されており、これらの砂礫層中の地下水を採水している場合が多い。一方、金沢市南方15 kmにある手取川の扇状地堆積物が市城南西部から北東部の河北潟付近にまで及び、さらにこの上に、犀川、浅野川の扇状地が複合して沖積平野

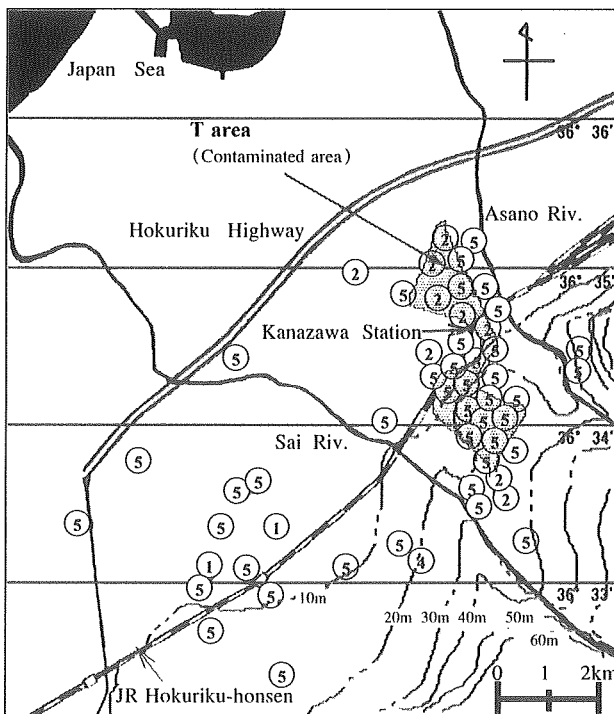


Fig. 1 Sampling locations and their chemical compositions of well water samples classified in ① to ⑤(Fig.2).

Table 1 Analytical methods of water quality

Water quality index	Method ; Apparatus
Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}	Ion chromatography ; Dionex DX-120
Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}	Ion chromatography ; Dionex DX-120
HCO_3^-	Titration method
SiO_2	Absorption spectroscopy ; Hitachi U-2000
Al, Fe, Cu, Mn	Graphite furnace atomic absorption spectrophotometry ; Hitachi Z-8200
Tetrachloroethylene (PCE), Trichloroethylene (TCE), cis-1,2-dichloroethylene (cis-DCE)	Headspace-Gas chromatography / Mass spectrometry ; Hewlett Packard 7694, 5890 II plus, 5972

を形成し、これらの扇状地堆積物層が主要な帯水層となっている。今回調査を行った井戸の多くは複数のストレーナー(取水口)を持ち、それぞれがいくつかある帯水層に配置されている。金沢市域においては深さ200mまでに第1、第2、第3帯水層が存在すると考えられているが、その湧出能力及び平野部に広く分布しているという点から、ほとんどの井戸では第1帯水層の地下水を取水していることになる³⁾。

2.2 調査項目および測定方法

主要無機イオン、溶性ケイ酸、金属類、PCE及びその分解生成物について、Table 1に示す方法(原則としてJISに準拠)で2001年1～2月にかけて採水、分析を実施した。採水は基本的にポンプを用いて行ったが、その際ポンプ起動後に十分時間が経過し水質が安定してから採水するよう留意した。また採水した試料は冷蔵して直ちに実験室に持ち帰り、速やかに分析に供した。

3. 結果と考察

3.1 地下水の流動

3.1.1 水質のキーダイアグラムによる金沢市の地下水流動の解析

54地点の水質分析の結果をTable 2に示した。犀川以北と以南で HCO_3^- 濃度に特に差があることが分かる。

さらにこの結果に基づき陰イオンの総量に対する $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ あるいは HCO_3^- の割合、陽イオンの総量に対する $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ あるいは $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ の割合をプロットしたものがFig. 2に示すキーダイアグラムである。また、それぞれの分類による地下水質分布はFig. 1に示したとおりである。領域は①アルカリ土類炭酸型、②アルカリ土類非炭酸型、③アルカリ炭酸型、④アルカリ非炭酸型、⑤中間型に分類される。調査地点のほとんどの水質がこの中間型であり、他にアルカリ土類炭酸型が2地点、アルカリ土類非炭酸型が9地点、アルカリ非炭酸型が1地点であった。

名水百選の1つである弘法池の水(石川県石川郡鳥越村釜清水地区)は典型的な手取川扇状地堆積物の地下水であり、その水質はアルカリ土類炭酸型に分類された。

犀川以南においてこの弘法池の水と同じくアルカリ土類炭酸型を示す地点が2地点あり、中間型に分類されるものでもアルカリ土類炭酸型に近い地点が多い。さらに、犀川以北において、JR北陸本線より南部には中間型が多いのに対し、北部には、アルカリ土類非炭酸型が多く出現している。つまり南西から北東、あるいは南から北に向けて水質が少しずつアルカリ土類炭酸型からアルカリ土類非炭酸型に変化している。

一般的には、地下水は長期間地下に滞留するうちに、水中の Ca^{2+} 、 Mg^{2+} と地層中の Na^+ との間にイオン交換が生じ、アルカリ土類炭酸型から還元型であるアルカリ炭酸型へと移行する。しかし、河川から涵養される伏流水等の流入により SO_4^{2-} 、 NO_3^- が増加、 HCO_3^- が減少し、アルカリ土類炭酸型からアルカリ土類非炭酸型へと移行する場合がある¹⁾。つまり本市域において、特にT町周辺汚染地区を含む犀川、浅野川両河川に挟まれた地域では、炭酸の少ない表流水であるこれらの河川からの浸透水が、手取川扇状地堆積物の地下水に流入してい

ると考えられる。

3.1.2 主成分分析によるT町周辺の地下水流動の解析

T町周辺の地下水の流動に関するより詳細な情報を得るために、犀川、浅野川に挟まれた地域からデータ処理ソフトの制限上、無作為に26井戸抽出し、主要無機成分のデータ (Table 2) を用いて主成分分析を行った。なお、主成分の採用にあたっては、固有値が1以上を条件とした¹⁾。

このときの結果を Table 3 に示す。合計13種類の成分のデータに対して第4主成分までで累積寄与率は80%に達しており、犀川・浅野川両河川に挟まれた本地域の地下水質の特性は下記のように少数個の主成分で集約できることが明らかになった。

第1主成分は全ての項目で正の値となっており、特に Cl^- 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、溶性ケイ酸等が高く、土壌からの塩類、ケイ酸の溶出等総合的な地下水質への影響の指標を示すと考えられる。第2主成分では、アルミニウム、銅が正の高い値を示したが、これらは非常に微量で考察

Table 2 Results of well water samples analysis

Unit : $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$

Inorganic Compound	Total		North of Sai Riv.		South of Sai Riv.	
	mean	range	mean	range	mean	range
Cl^-	13.5	7.02 ~ 21.3	13.6	7.02 ~ 21.3	13.3	9.21 ~ 17.4
NO_3^-	1.91	0.104 ~ 3.67	1.83	0.104 ~ 2.73	2.08	0.806 ~ 3.67
SO_4^{2-}	15.7	8.19 ~ 26.5	14.1	8.19 ~ 22.6	19.0	8.85 ~ 26.5
Na^+	14.9	7.52 ~ 22.3	15.3	7.52 ~ 21.6	14.1	9.32 ~ 22.3
K^+	1.85	0.815 ~ 4.85	1.97	0.815 ~ 4.85	1.62	1.01 ~ 2.21
Mg^{2+}	6.88	3.26 ~ 11.5	6.57	3.26 ~ 10.1	7.52	3.67 ~ 11.5
Ca^{2+}	19.0	8.09 ~ 28.8	18.3	9.50 ~ 28.8	20.4	8.09 ~ 27.5
HCO_3^-	24.6	3.52 ~ 64.9	19.1	3.52 ~ 43.3	35.6	11.4 ~ 64.9
SiO_2	28.4	13.0 ~ 58.2	26.6	13.0 ~ 58.2	31.9	22.3 ~ 53.1
Al	0.02	<0.01 ~ 0.28	0.03	<0.01 ~ 0.28	0.01	<0.01 ~ 0.03
Fe	0.32	<0.03 ~ 4.14	0.42	<0.03 ~ 4.14	0.11	<0.03 ~ 1.53
Cu	(0.006) [†]	<0.01 ~ 0.05	0.01	<0.01 ~ 0.05	(0.004) [†]	<0.01 ~ 0.02
Mn	0.017	<0.001 ~ 0.326	0.024	<0.001 ~ 0.326	0.003	<0.001 ~ 0.029

[†]†: mean value of well water samples containing $\text{Cu}>0.01\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$

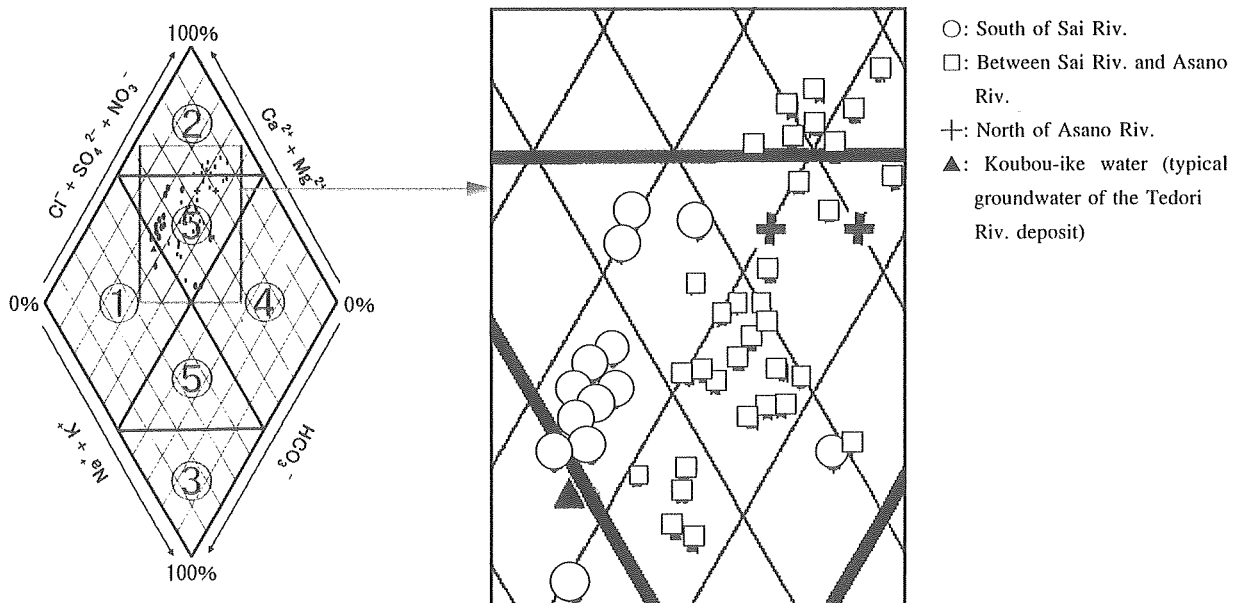


Fig. 2 Chemical compositions and their sampling locations

Table 3 Summary of principal component analysis

Inorganic compound	Order of principal component			
	1st	2nd	3rd	4th
Cl ⁻	0.9165	0.1010	-0.0088	-0.0069
NO ₃ ⁻	0.4049	-0.2367	0.5521	-0.2289
SO ₄ ²⁻	0.4536	-0.7046	0.2410	-0.0407
Na ⁺	0.8976	-0.0470	-0.1321	-0.0204
K ⁺	0.1821	0.1626	0.6714	0.4660
Mg ²⁺	0.7853	-0.4298	-0.3139	-0.0750
Ca ²⁺	0.5913	-0.6003	-0.3972	-0.0479
HCO ₃ ⁻	0.4985	-0.0298	0.6918	-0.2949
SiO ₂	0.8794	0.0812	-0.1482	-0.0283
Al	0.5177	0.7134	-0.3052	-0.0080
Fe	0.4192	-0.1449	-0.0605	0.7909
Cu	0.5522	0.7714	0.0062	-0.1915
Mn	0.7083	0.3343	0.1766	0.1249
Eigen-values	5.2868	2.3806	1.7161	1.0452
Contributory percentage	40.67	18.31	13.20	8.04
Cumulative percentage	40.67	58.98	72.18	80.22

が困難である。負の値を示した SO₄²⁻, NO₃⁻, Ca²⁺, Mg²⁺ は河川から涵養される伏流水などの流入を示す主成分と解釈される。第3主成分は HCO₃⁻ の影響を強く反映している。これは先に述べた手取川扇状地堆積物の地下水を示す指標と考えられる。第4主成分では鉄が正の高い値を示した。しかし、第3主成分までで寄与率は72%以上に達しており、本地域の地下水質は、土壌からの溶出成分、河川からの涵養水、手取川扇状地堆積物

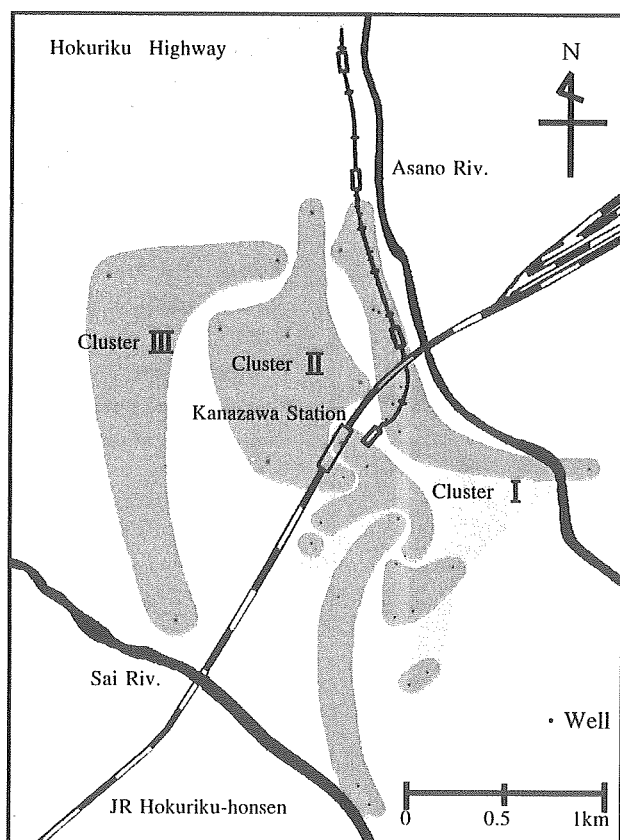


Fig. 3 Cluster analysis of groundwater

由来の地下水でその概略が説明できると考えられる。

さらに、主成分のスコアを用いたクラスター分析により、この両河川に挟まれたT町周辺汚染地区を中心とする地域の水系を区分した。非類似度を示すデータ間の距離の計算には標準化ユークリッド平方距離を用い、クラスター間の結合にはウォード法を使用した¹⁾。類似度が高いクラスターを結合させていった結果、最終的には南北間に連続した異なる3つの水系に分類された。Iの水系は浅野川にそって分布し、IIの水系は浅野川と犀川の間にはさまれ、IIIの水系はIIのさらに西に位置している (Fig. 3)。これらの水系では南から北に向かって地下水が流れていると解釈できる。

また、キーダイアグラムの結果と合わせると、北に向けて地下水が流れ進むうちに、I, II, IIIの各水系の地下水が相互に混ざり合っていると推測される。

3.2 PCE及びその分解生成物挙動

3.2.1 PCE及びその分解生成物濃度

PCEは生物学的あるいは非生物的作用を受け、還元的脱塩素反応により、TCE, DCE類 (主としてcis-DCE⁵⁻¹⁰⁾、塩化ビニル (VC) を経て、エチレン、エタン、二酸化炭素等に分解される。しかし、土着微生物がエチレン等までの分解能を有するという報告はほとんどなく、人工的に培養されたcis-DCE分解微生物の導入や、分解を促進させるような有機物の添加がない場合、この分解反応は難分解性のcis-DCEで停止する^{7,10-12)}。したがってTCE及びcis-DCEの供給がPCEの分解以外にない場合、PCE, TCE及びcis-DCEのモル濃度之和は分解反応の全期間を通して一定と考えられる¹⁰⁾。

金沢市のTCE使用量は非常に少なく、今回の解析対象地区としたT町周辺からも過去に高濃度のTCEが検出されたことはない。cis-DCEについては、過去の測定データはないものの、市内の事業所等での使用はない。従って、当該汚染区域で測定されたTCE及びcis-DCEはすべてPCEの分解生成物として取り扱い可能と考えた。解析対象地点は、クラスター分析によって区分された水系のうち、T町周辺汚染地区とその下流域が属している水系I~IIに沿って計20地点の井戸 (Fig. 4) を選定し、2001年1~2月の調査結果に加えて、1999年6月に同地区で調査した結果も使用した。

PCEは地下水流により移流分散しその汚染範囲が拡大していくとともに、地下水中で分解されてTCEやcis-DCEが生成される。したがって、地下水中のPCE濃度の減少が認められる場合、その原因が分解によるのか、希釈によるのか、あるいはその両方によるのか判断しなければ、汚染物質の広がりやの推移を把握することはできない。先述したPCE, TCE及びcis-DCEのモル濃度之和は、PCEの汚染当初のモル濃度に相当すると考えられる。そこで、これらのモル濃度之和を用いることにより、濃度の減少の原因を、分解以外、つまり地下水流による移流分散として、汚染源からの距離との関係を推定した。

Fig. 5に、2回の調査結果のうち主な地点別にTCE, cis-DCEのモル濃度之和として表したものを示す。地点番号は、Fig. 4の地下水流の上流から順に付した。地下水中の汚染物質が高濃度の地点ではその濃度はばらつき

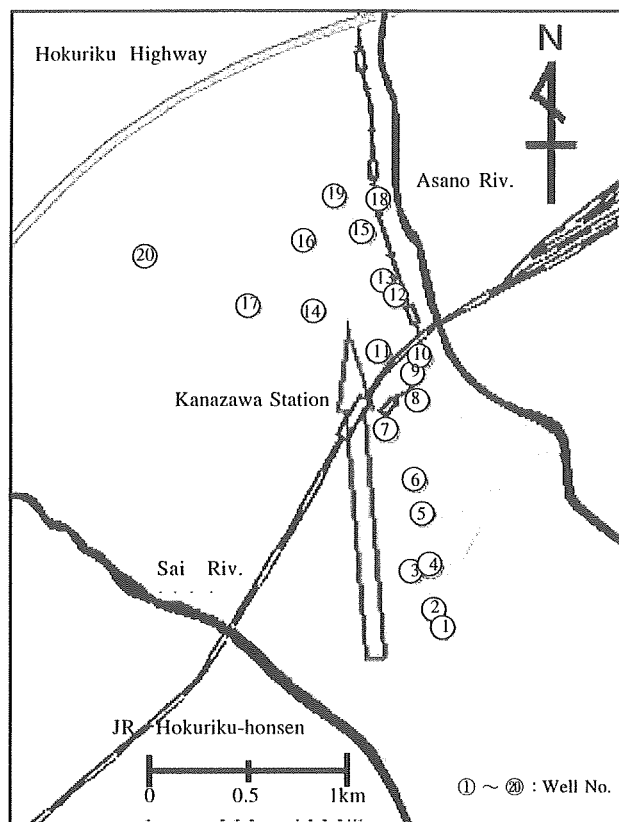


Fig. 4 Sampling locations for the analysis of degradation products

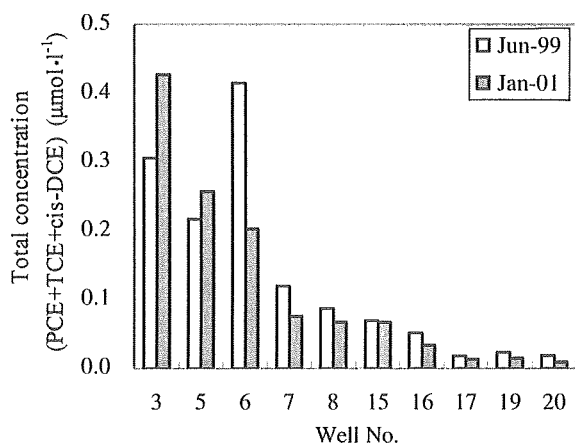


Fig. 5 Total molarity concentration of PCE, TCE, cis-DCE

が見られるが、全体としては顕著な増加や減少は見られない。

次に、距離との関係を検討するために、2001年1~2月の調査結果について、これまでに最も高濃度を記録したT町の井戸(①)を仮汚染源とし、そこを基点として、各地点までの水系に沿った距離とPCE濃度との関係、同様にPCE, TCE, cis-DCEのモル濃度との関係を調べたところ両者とも距離に対して指数関数的に減少していた(Fig. 6, Fig. 7)。また、距離に対する相関係数はPCE濃度では-0.7868, PCE, TCE, そしてcis-DCEのモル濃度では-0.8512であった。後者の数値から、PCEのみより、PCEと分解物のモル濃度を用いて評価の方が、距離との間に強い負の相関関係があり、地下水の挙動をより正確に推定できることが

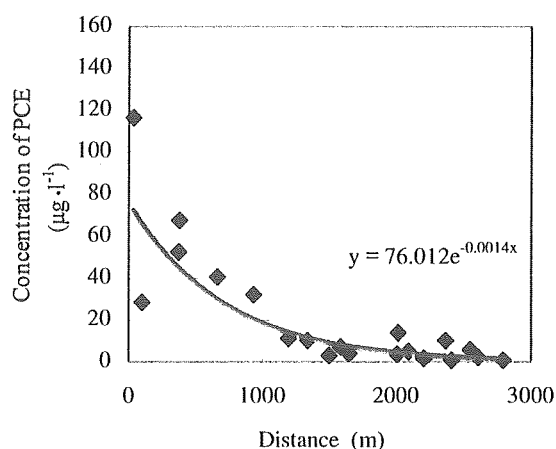


Fig. 6 Relationship between PCE concentration and distance from the tentative contamination source

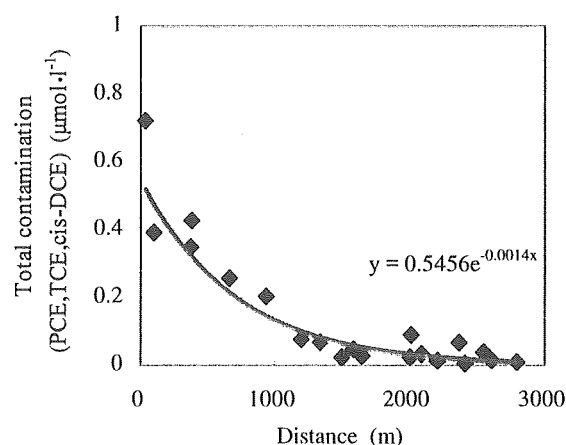


Fig. 7 Relationship between the total PCEs concentration and distance from the tentative contamination source

明らかになった。

3.2.2 T町周辺汚染地区のPCE分解度

地下水のPCE分解度をPCE, TCE, cis-DCEのモル濃度に対するPCE分解生成物モル濃度(TCEとcis-DCEのモル濃度)の割合(%)から求めた。同一地点では1999年と2001年で分解度に大きな変動はない(Fig. 8)。また、先に示したFig. 5で高濃度の地点では、比較的分解度が低く、低濃度の地点で分解度が高い傾向がある。原液状のPCEは地下水に溶けだし、濃度が低くなってから微生物等による分解を受けると考えられる。すなわち、この分解度の差は、単純に地下に存在していた時間ではなく、分解が開始されてからの時間(=原液PCEが地下水に溶けだしてからの時間)に依存する。T町周辺地区のPCE汚染は1960年代に端を発していると考えられるが、1982年の汚染発見時には既に同地区にPCE使用事業所は存在していない。しかし、分解度が低い高濃度地点の地下水は分解が開始されてからの時間が短い、つまり汚染されてからあまり時間がたっていないと考えられる。このことから、この上流に位置する汚染源では、土壌あるいは帯水層の底に残っている原液状のPCEが少しずつ地下水に溶けだし、現在もなお、新たなPCE汚染地下水を生み出していると考えられる。

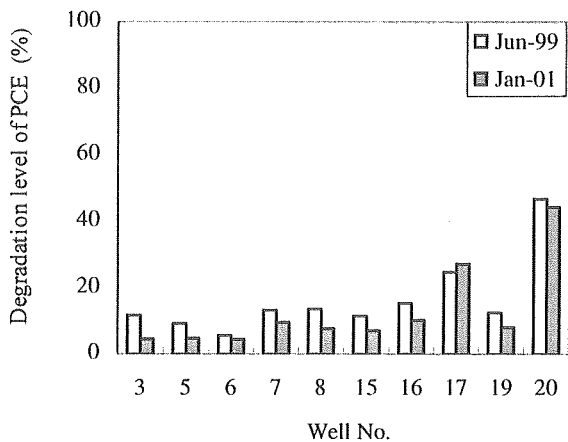


Fig. 8 Degradation of PCE

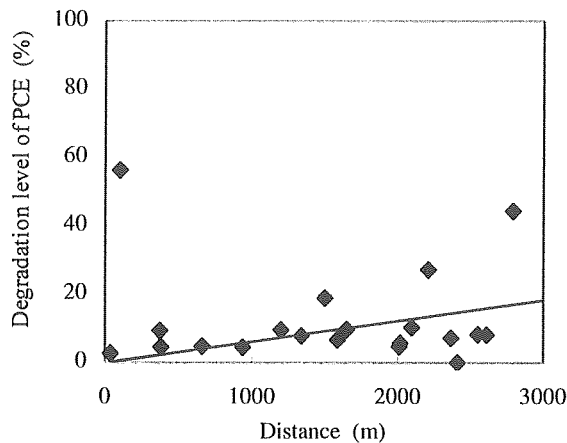


Fig. 9 Relationship between the degradation level of PCE and distance from the source of contamination

さらに、Fig. 6、Fig. 7と同様に仮汚染源からの距離とPCE分解度との関係(Fig. 9)を見ると、距離100m付近に顕著に分解度の高い井戸が存在するものの、全体としては距離が増えるにしたがって分解度が高くなっていることから上述の考察は妥当と考えられる。なお、前述の高分解度の井戸については、その周りの井戸の分解度が低いことから、分解を進ませた理由が土壌、地下水にあるとは考えにくく、採取したその井戸自体にある可能性が高い。

4. まとめ

金沢市におけるPCE汚染地域で、既設井戸の主要無機イオン、溶性ケイ酸、金属類、及びPCEとその分解生成物の調査を行い、これらのデータを統計解析することによって、対象地域の地下水流動を推定した。さらにこの結果に基づいて、PCEとその分解生成物であるTCEやcis-DCEについて、化学量論的解析を加え以下の結果を得た。

1) 主要無機成分のキーダイヤグラム解析の結果、南西から北東に向かって、アルカリ土類炭酸型の手取川扇状地堆積物水系の地下水に、炭酸含有量が少ない犀川、浅野川小扇状地堆積物水系の地下水が流入している。

2) T町周辺汚染地区の主要無機成分の主成分分析の

結果、炭酸の影響が抽出された。この主成分のスコアを用いたクラスター分析の結果、対象地域はそれぞれが南北にのびた3つの水系に分類され、南から北への地下水流動に伴って、各水系の水が相互に混ざりあっている。

3) T町周辺汚染地区ではPCE、TCE、cis-DCEのモル濃度和と汚染源からの距離の間には負の相関関係があった。

4) PCE分解度(PCE、TCE、cis-DCEのモル濃度和に占める分解生成物モル濃度の割合)は汚染源からの距離に応じて高くなった。T町周辺地区における高濃度地点の地下水は汚染されてからの時間が短く、汚染源では原液状のPCEが残っている可能性がある。

本調査は最近2年間のデータを用い解析したものであるが、さらに現在、本地域における過去20年のデータを加えて、化学量論的關係からテトラクロロエチレン汚染の長期経過と将来予測を進めている。

謝辞

本論文をまとめるにあたり、ご助言をいただきました東京大学大学院矢木修身教授に深く感謝いたします。

(原稿受付 2002年8月8日)

(原稿受理 2003年4月23日)

参考文献

- 1) 環境庁水質保全局水質管理課・土壌農薬課(1996) 土壌地下水汚染と対策, 日本環境測定分析協会.
- 2) 矢木修身, 内山裕夫(1989) 揮発性塩素化脂肪族炭化水素の微生物分解, 微生物, 5, 535-544.
- 3) 金沢市環境保全課(2000) 土壌・地下水汚染対策研究会報告書.
- 4) 田中豊, 垂水共之, 脇本和昌(1984) パソコン統計解析ハンドブックII 多変量解析編, 共立出版.
- 5) Volk, R. M., Nerger, M. and Schule, J. (1988) A contribution to the biodegradation of volatile chlorinated hydrocarbons in groundwater and sewage, *Contaminated Soil*, 2, 1159-1162.
- 6) 環境庁水質保全局(1989) 昭和63年度地下水汚染実態調査結果(ジクロロエチレンの地下水汚染状況について)
- 7) 矢口久美子, 渡辺学, 平田一郎, 伊藤武, 濱田明(1991) 嫌気性土壌細菌によるテトラクロロエチレンの生分解に関する研究, 水質汚濁研究, 14, 479-486.
- 8) 二宮勝幸, 大場栄次, 酒井学, 山口敏義(1991) 揮発性有機塩素化合物による地下水汚染(第1報) - 汚染原因物質と分解生成物との関係 -, 横浜市公害研究所報, 15, 143-149.
- 9) 吉川サナエ, 林久緒, 山本順昭, 大島道孝, 横田寛(1992) 川崎市における地下水中のトリクロロエチレン, ジクロロエチレンの低沸点有機塩素化合物の調査結果, 水環境学会誌, 15, 762-767.
- 10) 二宮勝幸, 酒井学, 柏木宣久(1992) テトラクロロエチレン分解反応モデルを用いた地下水汚染解析方法, 水環境学会誌, 15, 822-827.
- 11) 森山登, 寺尾道徳, 川田邦明, 植村達夫, 白井文雄(1988) トリクロロエチレンの土壌微生物による分解, 衛生化学, 34, 360-370.
- 12) 小松俊哉, 島崎晴一, 桃井清至, 原田秀樹(1996) テトラクロロエチレンの分解除去を目的とした嫌気性濾床スタートアップと処理特性, 水環境学会誌, 19, 465-472.