

Ⅲ 調査・研究報告

平成13年度大気汚染常時監視の測定結果について

成田 理・梶谷 明弘*

1. 大気汚染常時監視体制の概要

本県における自動測定機による大気汚染常時監視は、昭和45年10月に秋田市茨島一丁目の秋田県公害技術センター(現秋田県環境センター)に二酸化硫黄の自動測定機を設置して測定したことに始まり、その後、測定局の拡充、再編を行い、平成元年度から現在の15測定局で測定を実施している。また、昭和48年度にはテレメータシステムを導入し、昭和63年度、平成11年度にテレメータシステムを更新し常時監視体制の充実を図っている。

平成14年3月末現在、秋田市を除く8市町に一般環境大気測定局11局と自動車排出ガス測定局4局の計15測定局を設置し、常時監視を行っている。秋田市については、秋田市が一般環境大気測定局11局と自動車排出ガス測定局1局を設置しており、県と秋田市の併せて27測定局でテレメータシステムによる常時監視を行っている。

また、県内の主要発生源工場を対象に公害防止協定に基づき、ばい煙及び排出水についてテレメータシステムによる常時監視を行っている。

2. 測定結果

2.1 一般環境大気測定局

2.1.1 二酸化硫黄

平成13年度は11局で測定しており、全ての測定局が有効測定局(年間測定時間が6,000時間以上の測定局)であった。

各測定局における平成13年度の測定結果は、表1に示すとおりである。環境基準の長期的評価では、日平均値の2%除外値が0.002～0.006 ppmと評価基準の0.04 ppmを大きく下回り、日平均値も0.04 ppmを2日以上連続して超えていないことから、全ての測定局で長期的評価による環境基準を達成している。また、短期的評価でも1時間値及び日平均値の最高が基準(1時間値が0.1 ppm, 日平均値が0.04 ppm)を下回っている。

図1に主要測定局での年平均値の推移、図2に日平均値の2%除外値の推移、図3に月平均値の変化を示した。年平均値及び日平均値の2%除外値は、全ての測定局で横ばいで推移しており、また、月平均値については、月別による大きな変化はみられなかった。

表1 平成13年度の二酸化硫黄測定結果

市町名	測定局	用途 地域	有効 測定 日数 (日)	測定 時間 (時間)	年平 均値 (ppm)	1時間値が0.1 ppmを超えた時 間数とその割 合		日平均値が 0.04ppmを超え た日数とその 割合		1時間 日平均 日平均値が0.04 ppmを超えた日 が2日以上連続した ことの有無 (有×無○)	環境基準の長期的 評価による日平均値 が0.04ppmを超えた 日数(日)		
						(時間)	(%)	(日)	(%)				
大館市	大館	住	361	8661	0.001	0	0	0	0	0.013	0.002	○	0
能代市	能代東	//	363	8717	0.002	0	0	0	0	0.012	0.005	○	0
	能代西	//	364	8721	0.002	0	0	0	0	0.015	0.004	○	0
	檜山	未	360	8672	0.003	0	0	0	0	0.009	0.005	○	0
	浅内	住	363	8716	0.002	0	0	0	0	0.009	0.004	○	0
昭和町	昭和	//	355	8551	0.002	0	0	0	0	0.022	0.004	○	0
男鹿市	船川	//	362	8685	0.001	0	0	0	0	0.092	0.003	○	0
	船越	//	361	8655	0.001	0	0	0	0	0.008	0.002	○	0
本荘市	本荘	//	363	8705	0.002	0	0	0	0	0.019	0.004	○	0
大曲市	大曲	//	323	7790	0.003	0	0	0	0	0.025	0.006	○	0
横手市	横手	商	365	8729	0.002	0	0	0	0	0.028	0.004	○	0

* 現秋田県環境整備課

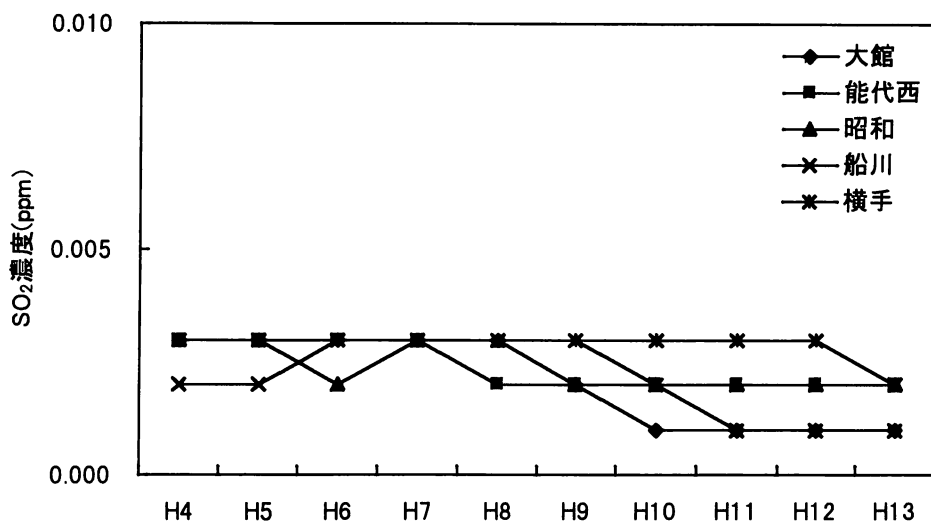


図1 主要測定局の二酸化硫黄年平均値の推移

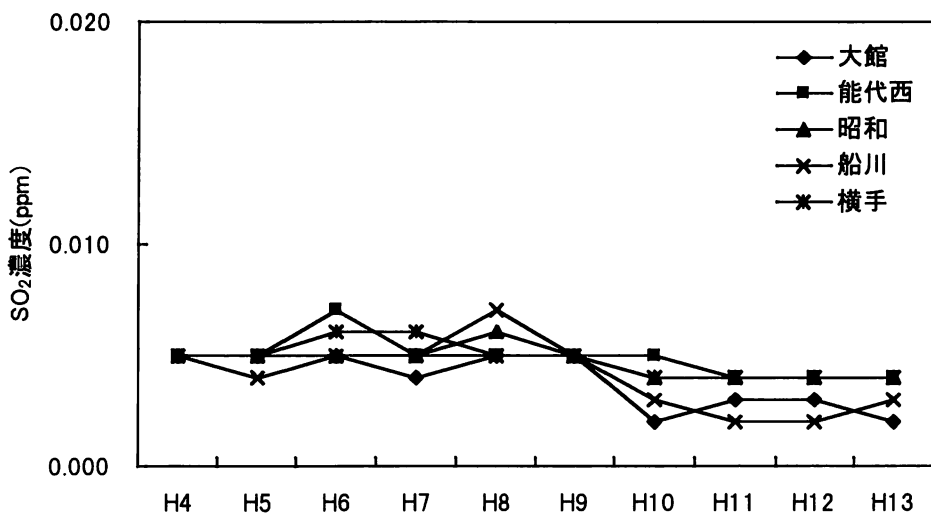


図2 主要測定局の二酸化硫黄日平均値の2%除外値の推移

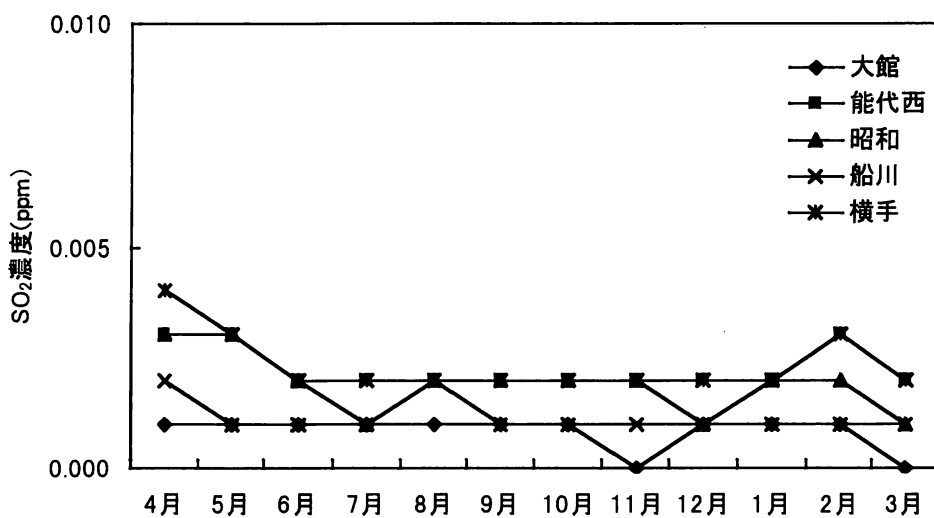


図3 主要測定局の二酸化硫黄月平均値の変化(平成13年度)

2.1.2 窒素酸化物

平成13年度は8局で測定しており、全ての測定局が有効測定局であった。

二酸化窒素及び窒素酸化物の平成13年度の測定結果は、表2及び表3に示すとおりである。二酸化窒素での環境基準の長期的評価では、日平均値の年間98%値が0.003～0.032 ppmと評価基準の0.04 ppm又は0.06 ppmを下回り、全ての測定局で長期的評価による環境基準を達成している。

また、一酸化窒素及び窒素酸化物の年平均値は、

一酸化窒素が0.000～0.009 ppm、窒素酸化物が0.003～0.020 ppmであった。

図4に二酸化窒素の主要測定局での年平均値の推移、図5に日平均値の年間98%値の推移、図6に月平均値の変化を示した。年平均値及び日平均値の年間98%値では、いずれの測定局とも年度による大きな違いはみられなかった。また、月平均値は、いずれの測定局とも月別による大きな変化はなかった。

表2 平成13年度の二酸化窒素測定結果

市町名	測定局	用途 地域	有効 測定 日数 (日)	測定 時間 (時間)	年平 均値 (ppm)	1時間 値の 最高 値 (ppm)	1時間値が0.2 ppmを超えた 時間数とその 割合		1時間値が0.1 ppm以下の時 間数とその割合		日平均値が 0.06ppmを 超えた日数と その割合		日平均値が0.04 ppm以上の日数 とその割合		日平均値の 年間98% 値 (ppm)	98%値評価によ る日平均値が 0.06ppmを超 えた日数(日)
							(時間)	(%)	(時間)	(%)	(日)	(%)	(日)	(%)		
能代市	能代東	住	359	8687	0.006	0.055	0	0	0	0	0	0	0	0	0.013	0
〃	能代西	〃	360	8667	0.004	0.042	0	0	0	0	0	0	0	0	0.011	0
〃	檜山	未	349	8505	0.002	0.022	0	0	0	0	0	0	0	0	0.003	0
〃	浅内	住	353	8385	0.003	0.028	0	0	0	0	0	0	0	0	0.008	0
昭和町	昭和	〃	361	8692	0.005	0.040	0	0	0	0	0	0	0	0	0.013	0
男鹿市	船川	〃	362	8672	0.004	0.117	0	0	1	0.0	0	0	0	0	0.011	0
〃	船越	〃	349	8321	0.005	0.048	0	0	0	0	0	0	0	0	0.014	0
大曲市	大曲	〃	309	7527	0.011	0.110	0	0	1	0.0	0	0	1	0.3	0.032	0

表3 平成13年度の一酸化窒素及び窒素酸化物測定結果

市町名	測定局	用途 地域	一酸化窒素					窒素酸化物					
			有効 測定 日数 (日)	測定 時間 (時間)	年平 均値 (ppm)	1時間 値の最 高値 (ppm)	日平均 値の年 間98% 値 (ppm)	有効 測定 日数 (日)	測定 時間 (時間)	年平 均値 (ppm)	1時間 値の最 高値 (ppm)	日平均 値の年 間98% 値 (ppm)	年平均 値 NO ₂ (NO+NO ₂) (%)
能代市	能代東	住	359	8687	0.003	0.194	0.008	359	8687	0.009	0.244	0.020	66.3
〃	能代西	〃	360	8667	0.001	0.087	0.006	360	8667	0.005	0.126	0.017	71.7
〃	檜山	未	349	8505	0.001	0.022	0.002	349	8505	0.003	0.034	0.005	59.0
〃	浅内	住	353	8385	0.000	0.031	0.001	353	8385	0.004	0.057	0.009	94.3
昭和町	昭和	〃	361	8692	0.003	0.072	0.010	361	8692	0.008	0.104	0.021	64.9
男鹿市	船川	〃	362	8672	0.001	0.200	0.004	362	8672	0.005	0.228	0.013	87.0
〃	船越	〃	349	8321	0.000	0.060	0.004	349	8321	0.006	0.097	0.017	91.9
大曲市	大曲	〃	309	7527	0.009	0.416	0.046	309	7527	0.020	0.526	0.080	54.9

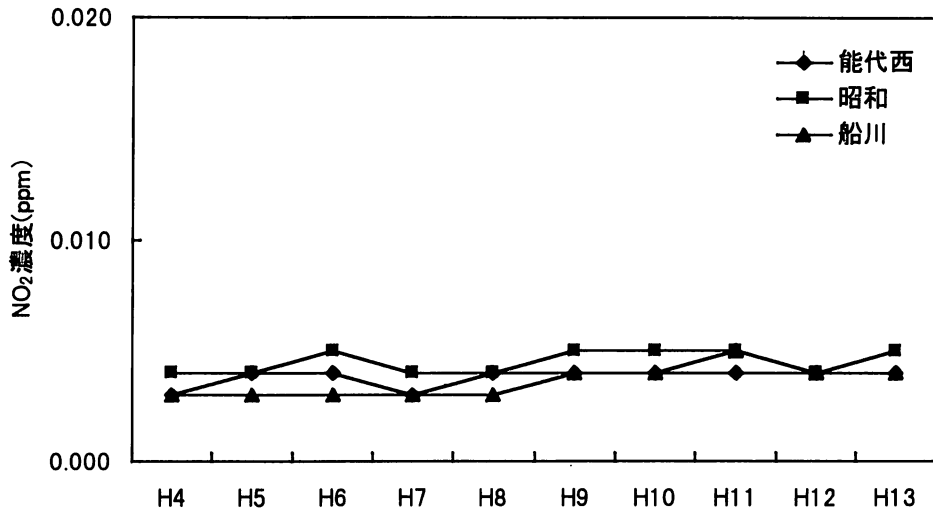


図4 主要測定局の二酸化窒素年平均値の推移

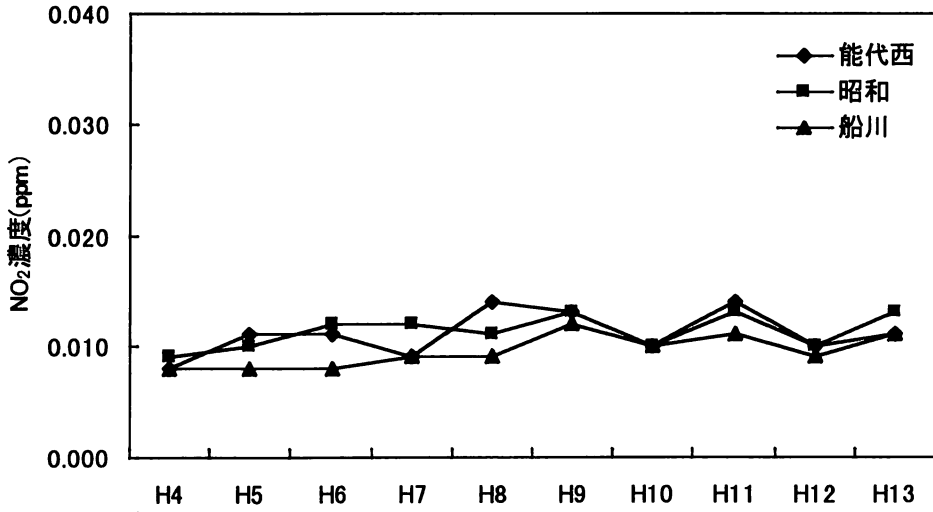


図5 主要測定局の二酸化窒素日平均値の年間98%値の推移

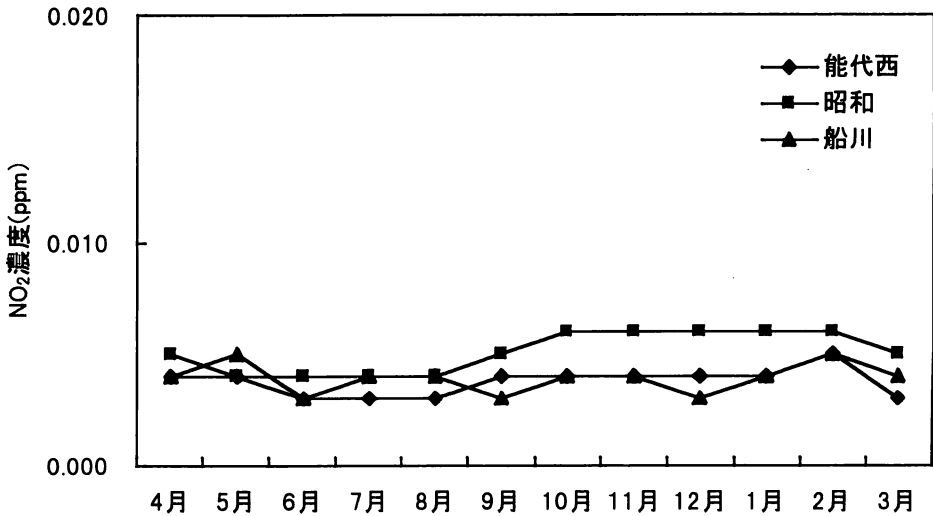


図6 主要測定局の二酸化窒素月平均値の変化(平成13年度)

2.1.3 光化学オキシダント

光化学オキシダントの平成13年度の測定結果は、表4に示すとおりである。環境基準である1時間値0.06 ppmを全ての測定局で超えているが、注意報の発令基準である0.12 ppmを超えている測定局はなかった。

全測定局について1時間値の濃度別割合でみると、0.06 ppm以下の割合は94.4%、0.06 ppmを超え0.12 ppm未満の割合は5.6%となっている。

図7に昼間の1時間値の年平均値の推移、図8に昼間の1時間値の月平均値の変化、図9に昼間の1時間値が0.06 ppmを超えた時間数の推移を示した。年平均値はほぼ横ばいで推移し、月平均値はいずれの測定局とも2～6月に高くなる傾向がみられた。0.06 ppmを超えた時間数では、能代西局で前年度に比べて多く、船川局、船越局で少なくなっている。

表4 平成13年度の光化学オキシダント測定結果

市町名	測定局	用途地域	昼間測定日数(日)	昼間測定時間(時間)	昼間の1時間値の年平均値(ppm)	昼間の1時間値が0.06ppmを超えた		昼間の1時間値が0.12ppm以上の日		昼間の1時間値の最高値(ppm)	昼間の日最高1時間値の年平均値(ppm)
						日数	時間数	日数	時間数		
能代市	能代西	住	362	5337	0.037	38	235	0	0	0.099	0.047
男鹿市	船川	//	365	5440	0.039	52	316	0	0	0.098	0.048
//	船越	//	365	5453	0.038	54	364	0	0	0.095	0.049

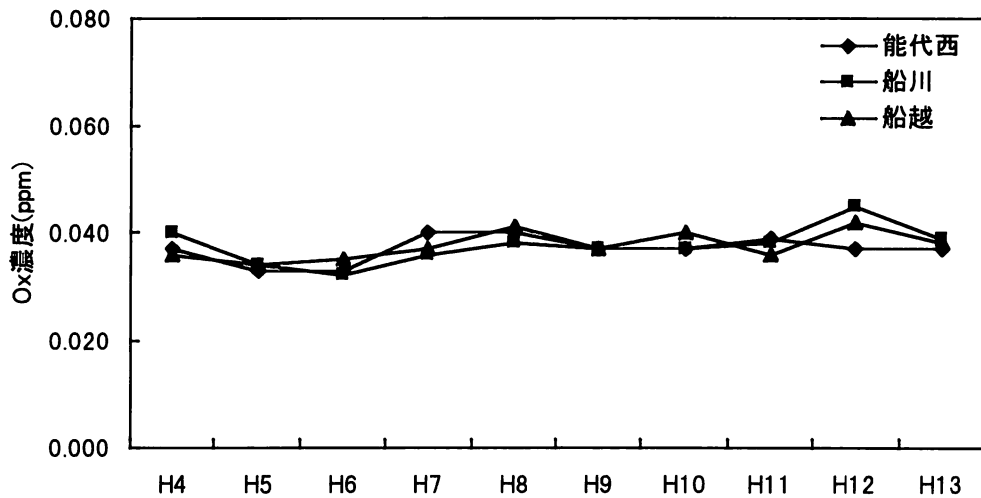


図7 光化学オキシダント昼間の1時間値の年平均値の推移

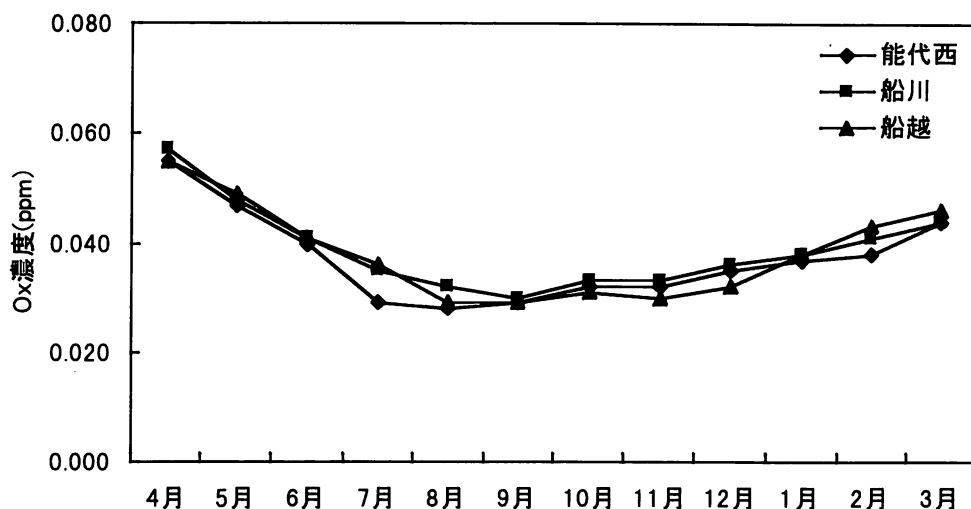


図8 光化学オキシダント昼間の1時間値の月平均値の変化(平成13年度)

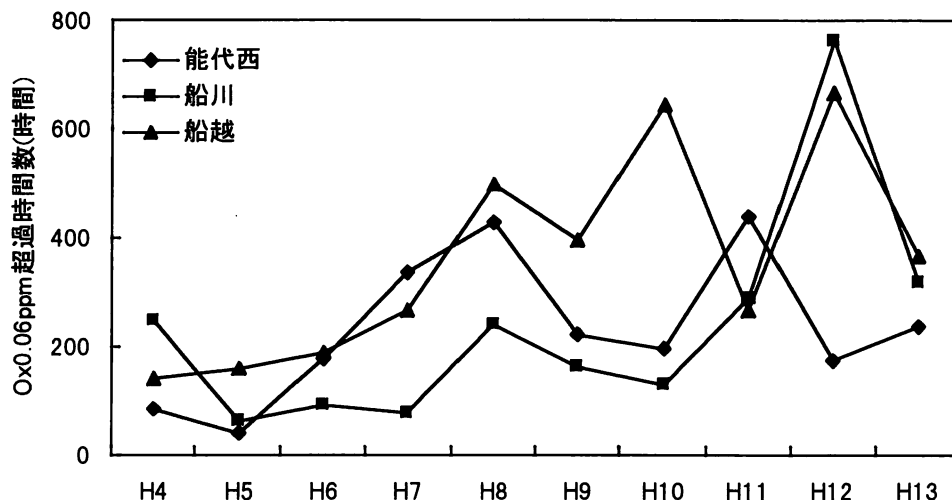


図9 光化学オキシダント昼間の1時間値が0.06ppmを超えた時間数の推移

2.1.4 炭化水素

非メタン炭化水素及びメタンの平成13年度の測定結果は、表5及び表6に示すとおりである。非メタン炭化水素については、光化学オキシダントの生成防止のための指針値(6～9時までの3時間平均値が

0.20～0.31 ppmC)が示されており、船川局では6～9時までの3時間平均値が0.20 ppmCを3日超えているが、0.31 ppmCは超えていない。

表5 平成13年度の非メタン炭化水素測定結果

市町名	測定局	用途 地域	測定 時間	年平 均値 (時間)(ppmC)	6～9時に おける年 平均値 (ppmC)	6～9時に おける測 定日数 (日)	6～9時3時間 平均値		6～9時3時間平均 値が0.20ppmCを 超えた日数とその 割合		6～9時3時間平均 値が0.31ppmCを 超えた日数とその 割合	
							最高値 (ppmC)	最低値 (ppmC)	(日)	(%)	(日)	(%)
男鹿市	船川	住	8590	0.04	0.05	362	0.26	0.01	3	0.8	0	0

表6 平成13年度のメタン及び全炭化水素測定結果

市町名	測定局	用途	メタン					全炭化水素						
			地域	測定時間	年平均	6～9時に おける年 平均値 (ppmC)	6～9時に おける測 定日数 (日)	6～9時3時間 平均値 最高値 (ppmC)	6～9時3時間 最低値 (ppmC)	測定時間	年平均	6～9時に おける年 平均値 (ppmC)	6～9時に おける測 定日数 (日)	6～9時3時間 平均値 最高値 (ppmC)
男鹿市	船川	住	8590	1.85	1.86	362	2.29	1.75	8590	1.89	1.91	362	2.35	1.78

2.1.5 浮遊粒子状物質

平成13年度は11局で測定しており、全ての測定局が有効測定局であった。

各測定局における平成13年度の測定結果は、表7に示すとおりである。環境基準の長期的評価では、日平均値の2%除外値が0.038～0.056 mg/m³と評価基準の0.10 mg/m³を下回り、日平均値も0.10 mg/m³を2日以上連続して超えていないことから、全ての測定局で長期的評価による環境基準を達成している。

短期的評価では、平成14年3月に発生した黄砂の影響で、全ての測定局で1時間値が0.20 mg/m³を、日平均値が0.10 mg/m³を超えていた。

図10に主要測定局での年平均値の推移、図11に日平均値の2%除外値の推移、図12に月平均値の変化を示した。年平均値及び日平均値の2%除外値では、年度による大きな違いはなかったが、月平均値の変化は、春先に濃度が高くなっていた。

表7 平成13年度の浮遊粒子状物質測定結果

市町名	測定局	用途	有効測定日数(日)	測定時間(時間)	年平均値(mg/m ³)	1時間値が0.20 mg/m ³ を超えた割合		日平均値が0.10mg/m ³ を超えた日数とその割合		1時間値の最高値(mg/m ³)	日平均値の2%除外値(mg/m ³)	日平均値が0.10mg/m ³ を超えた日数が2日以上連続したことの有無(有×・無○)	環境基準の長期評価による日平均値が0.10mg/m ³ を超えた日数(日)
						(時間)	(%)	(日)	(%)				
大館市	大館	住	364	8719	0.014	10	0.1	1	0.3	0.509	0.040	○	0
能代市	能代東	//	363	8725	0.019	10	0.1	1	0.3	0.413	0.038	○	0
	能代西	//	365	8737	0.023	12	0.1	1	0.3	0.432	0.056	○	0
	檜山	未	364	8714	0.019	9	0.1	1	0.3	0.373	0.038	○	0
	浅内	住	364	8726	0.015	9	0.1	1	0.3	0.462	0.044	○	0
昭和町	昭和	//	355	8536	0.016	6	0.1	1	0.3	0.317	0.054	○	0
男鹿市	船川	//	359	8688	0.015	10	0.1	2	0.6	0.409	0.056	○	0
	船越	//	363	8717	0.014	12	0.1	1	0.3	0.720	0.045	○	0
本荘市	本荘	//	363	8714	0.014	7	0.1	1	0.3	0.341	0.038	○	0
大曲市	大曲	//	323	7777	0.017	7	0.1	1	0.3	0.261	0.042	○	0
横手市	横手	商	365	8738	0.014	8	0.1	1	0.3	0.267	0.038	○	0

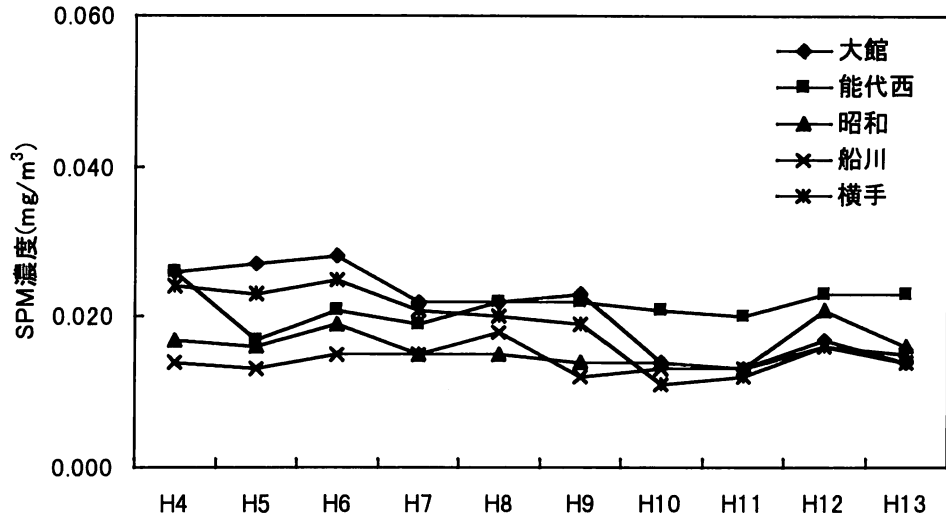


図10 主要測定局での浮遊粒子状物質年平均値の推移

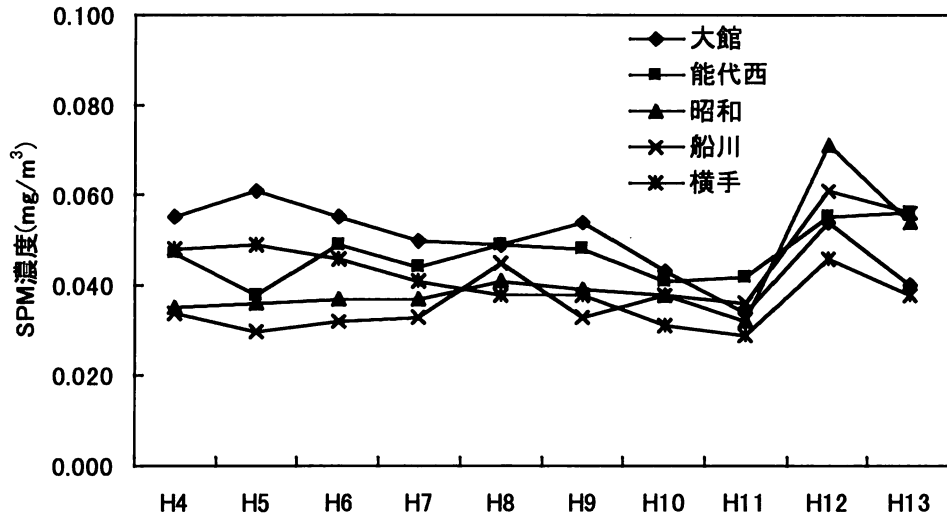


図11 主要測定局での浮遊粒子状物質日平均値の2%除外値の推移

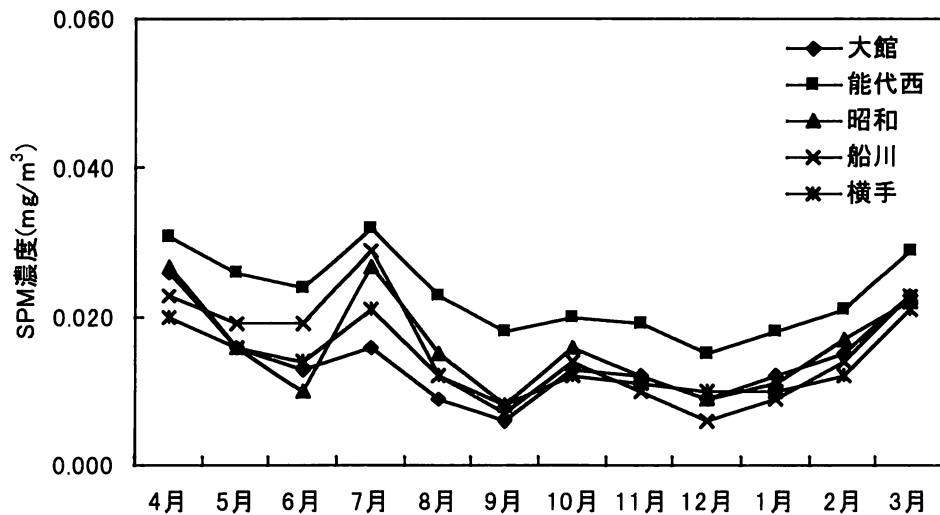


図12 主要測定局での浮遊粒子状物質月平均値の変化(平成13年度)

2.2 自動車排出ガス測定局

2.2.1 窒素酸化物

平成13年度は4局で測定しており、全ての測定局が有効測定局であった。

二酸化窒素及び窒素酸化物の平成13年度の測定結果は、表8及び表9に示すとおりである。二酸化窒素での環境基準の長期的評価では、日平均値の年間98%値が0.022～0.037 ppmと評価基準の0.04 ppm又は0.06 ppmを下回り、全ての測定局で長期的評価による環境基準を達成している。

また、一酸化窒素及び窒素酸化物の年平均値は、

一酸化窒素が0.004～0.024 ppm、窒素酸化物が0.017～0.042 ppmであった。

図13に二酸化窒素の年平均値の推移、図14に日平均値の年間98%値の推移、図15に月平均値の変化を示した。年平均値及び日平均値の年間98%値では、いずれの測定局とも年度による大きな違いはみられなかった。月平均値では、能代自排局を除き冬季に濃度が高くなる傾向がみられた。

表8 平成13年度の二酸化窒素測定結果

市町名	測定局	用途	有効測定日数(日)	測定時間(時間)	年平均値(ppm)	1時間値の最高値(ppm)	1時間値が0.2 ppmを超えた時間数とその割合		1時間値が0.1 ppm以上の時間数とその割合		日平均値が0.06 ppmを超えた日数とその割合		日平均値が0.04 ppm以上の日数とその割合		日平均値の年間98%値(ppm)	98%値評価による日平均値が0.06 ppmを超えた日数(日)
							(時間)	(%)	(時間)	(%)	(日)	(%)	(日)	(%)		
鹿角市	鹿角自排	準工	363	8668	0.017	0.151	0	0	1	0.0	0	0	0	0	0.030	0
大館市	大館自排	商	361	8676	0.018	0.090	0	0	0	0	0	0	1	0.3	0.036	0
能代市	能代自排	//	342	8197	0.013	0.089	0	0	0	0	0	0	0	0	0.022	0
横手市	横手自排	準工	355	8396	0.019	0.078	0	0	0	0	0	0	3	0.8	0.037	0

表9 平成13年度の一酸化窒素及び窒素酸化物測定結果

市町名	測定局	用途	一酸化窒素(NO)					窒素酸化物(NOx)					
			有効測定日数(日)	測定時間(時間)	年平均値(ppm)	1時間値の最高値(ppm)	日平均値の年間98%値(ppm)	有効測定日数(日)	測定時間(時間)	年平均値(ppm)	1時間値の最高値(ppm)	日平均値の年間98%値(ppm)	年平均値(NO ₂)(NO+NO ₂)(%)
鹿角市	鹿角自排	準工	363	8668	0.014	0.244	0.045	363	8668	0.031	0.395	0.069	54.9
大館市	大館自排	商	361	8676	0.024	0.248	0.068	361	8676	0.042	0.310	0.100	42.3
能代市	能代自排	//	342	8197	0.004	0.136	0.013	342	8197	0.017	0.190	0.031	76.0
横手市	横手自排	準工	355	8396	0.012	0.263	0.045	355	8396	0.031	0.322	0.076	60.5

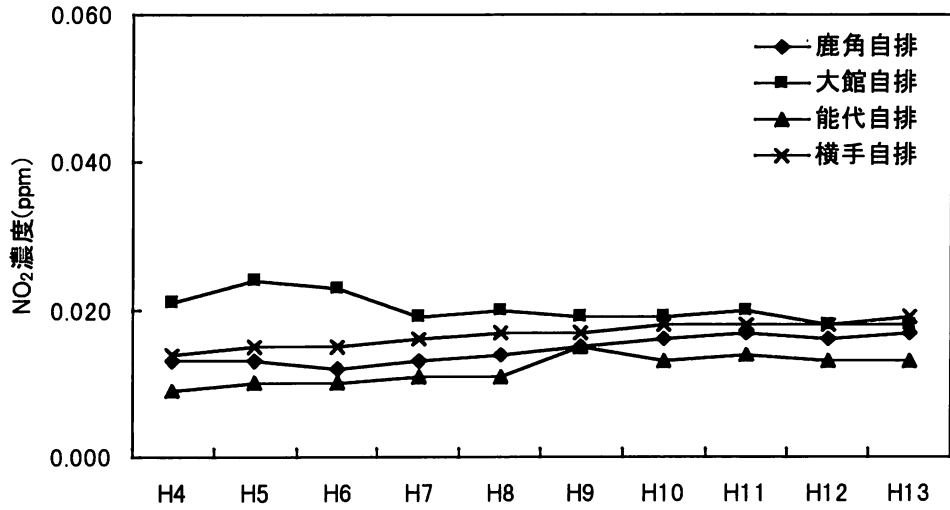


図13 二酸化窒素年平均値の推移

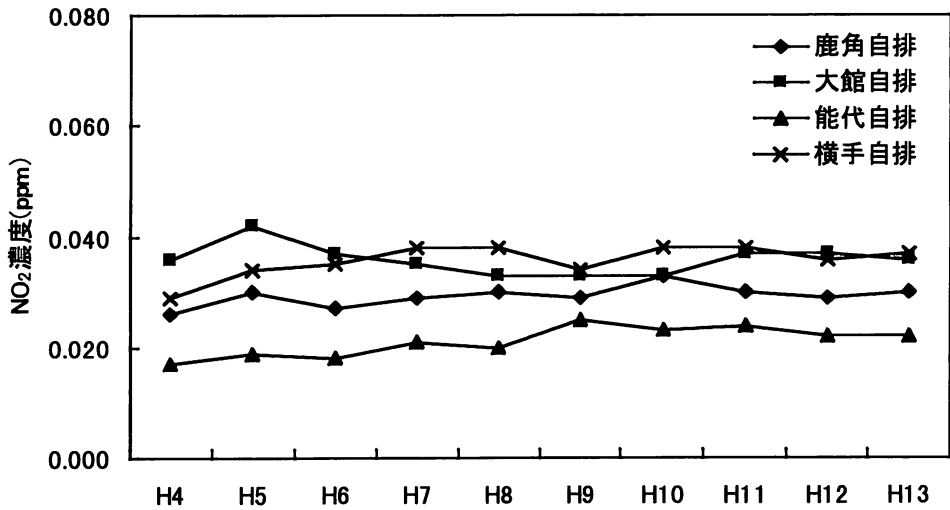


図14 二酸化窒素日平均値の年間98%値の推移

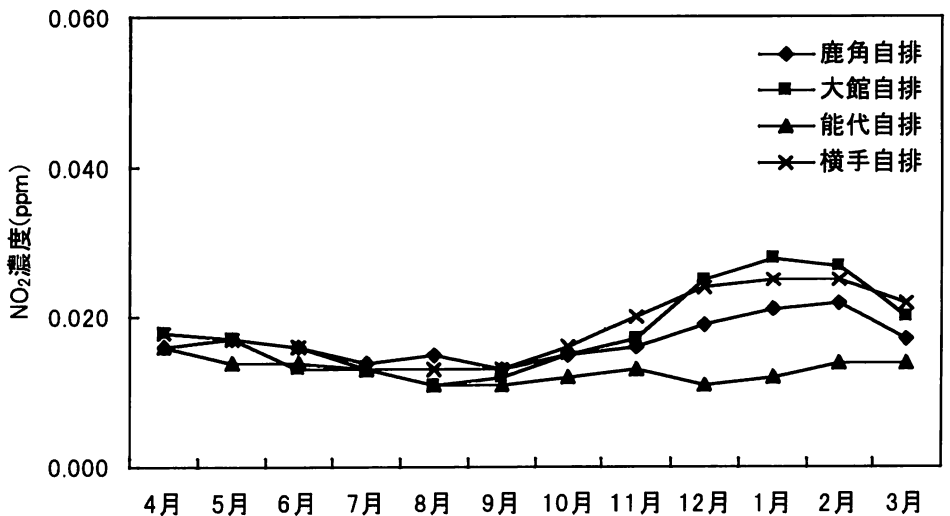


図15 二酸化窒素月平均値の変化(平成13年度)

2.2.2 一酸化炭素

平成13年度は4局で測定しており、全ての測定局が有効測定局であった。

各測定局における平成13年度の測定結果は、表10に示すとおりである。環境基準の長期的評価では、日平均値の2%除外値が1.0～1.2 ppmと評価基準の10 ppmを大きく下回り、日平均値が10 ppmを2日以上連続して超えなかったことから、全ての測定局で長期的評価による環境基準を達成している。

また、短期的評価でも、全ての測定局が日平均値10 ppmと1時間値の8時間平均値20 ppmを超えていない。

図16に年平均値の推移、図17に月平均値の変化を示している。年平均値は年度による違いはほとんどなく、月平均値では冬季間に濃度が多少高くなる傾向がみられた。

表10 平成13年度の一酸化炭素測定結果

市町名	測定局	用途 地域	有効 測定 日数 (日)	測定 時間 (時間)	年平 均値 (ppm)	8時間値が 20ppmを超 えた回数と その割合		日平均値が 10ppmを超 えた日数と その割合		1時間値が 30ppm以上 となったこと がある日数 とその割合		1時間値 の最高 値(ppm)	日平均 値の2% 除外値 (ppm)	日平均値が10 ppmを超えた日 が2日以上連続 したことの有無 (有×・無○)	環境基準の長 期的評価によ る日平均値が 10ppmを超え た日数(日)
						(回)	(%)	(日)	(%)	(日)	(%)				
鹿角市	鹿角自排	準工	365	8694	0.5	0	0	0	0	0	0	5.0	1.0	○	0
大館市	大館自排	商	339	8142	0.7	0	0	0	0	0	0	3.7	1.2	○	0
能代市	能代自排	//	354	8471	0.5	0	0	0	0	0	0	5.0	1.0	○	0
横手市	横手自排	準工	362	8652	0.5	0	0	0	0	0	0	4.5	1.0	○	0

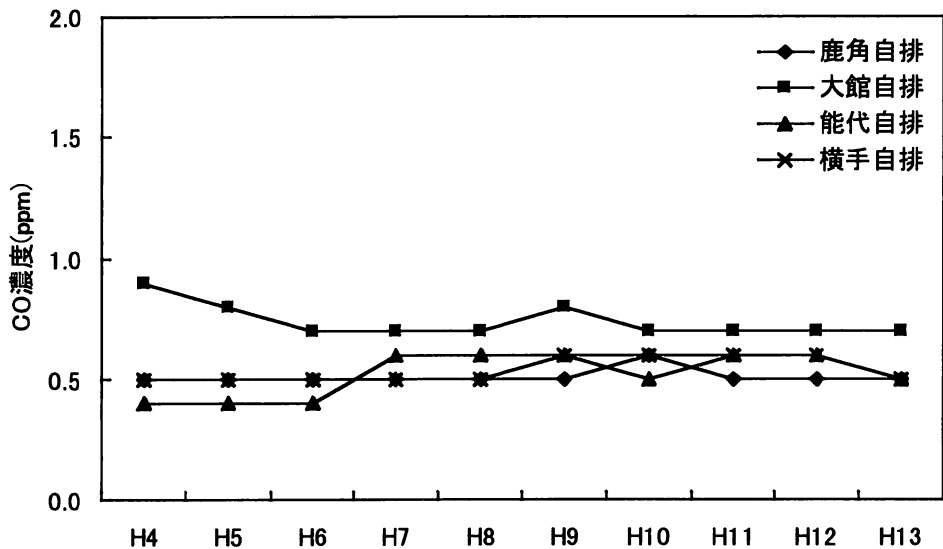


図16 一酸化炭素年平均値の推移

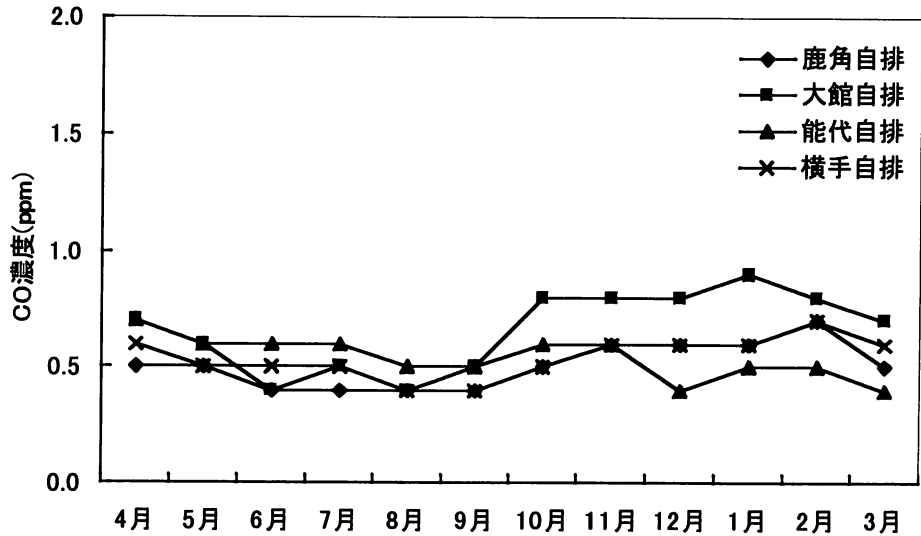


図17 一酸化炭素月平均値の変化(平成13年度)

2.2.3 浮遊粒子状物質

自動車排出ガス測定局の浮遊粒子状物質の測定は、能代自排局で平成9年4月、横手自排局で平成11年2月、鹿角自排局で平成12年2月から開始し、平成13年度は3局とも有効測定局であった。

平成13年度の測定結果は表11に示すとおりである。環境基準の長期的評価では、日平均値の2%除外値が0.045～0.053 mg/m³と評価基準の0.10 mg/m³を下回り、日平均値も0.10 mg/m³を2日以上連続し

て超えていないことから、全ての測定局で長期的評価による環境基準を達成している。短期的評価では、平成14年3月に発生した黄砂の影響で、全ての測定局で1時間値が0.20 mg/m³を、日平均値が0.10 mg/m³を超えている。

図18に鹿角自排局、能代自排局と横手自排局における月平均値の変化を示したが、春先に濃度が高くなっていった。

表11 平成13年度の浮遊粒子状物質測定結果

市町名	測定局	用途	有効測定日数(日)	測定時間(時間)	年平均値(mg/m ³)	1時間値が0.20 mg/m ³ を超えた時間数とその割合(時間)(%)	日平均値が0.10 mg/m ³ を超えた日数とその割合(日)(%)	1時間値の最高値(mg/m ³)	日平均値の2%除外値(mg/m ³)	日平均値が0.10 mg/m ³ を超えた日数が2日以上連続したことの有無(有×無○)	環境基準の長期的評価による日平均値が0.10mg/m ³ を超えた日数(日)
鹿角市	鹿角自排	準工	362	8707	0.021	11 0.1	1 0.3	0.533	0.052	○	0
能代市	能代自排	商	364	8726	0.015	12 0.1	1 0.3	0.437	0.045	○	0
横手市	横手自排	準工	361	8664	0.018	10 0.1	1 0.3	0.380	0.053	○	0

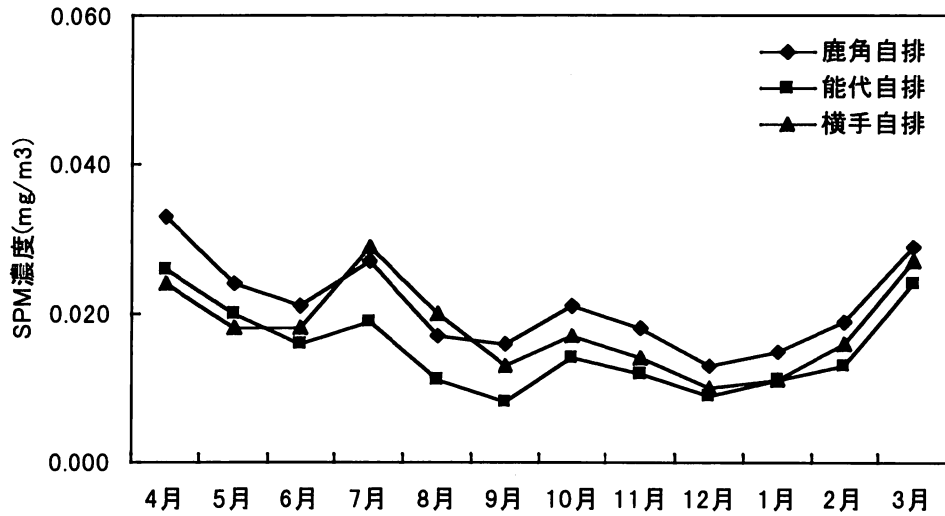


図18 浮遊粒子状物質月平均値の変化(平成13年度)

2.3 風配図

風向風速を測定している一般環境大気測定局のうち、主要な測定局の平成13年度における風配図は図19のとおりであった。

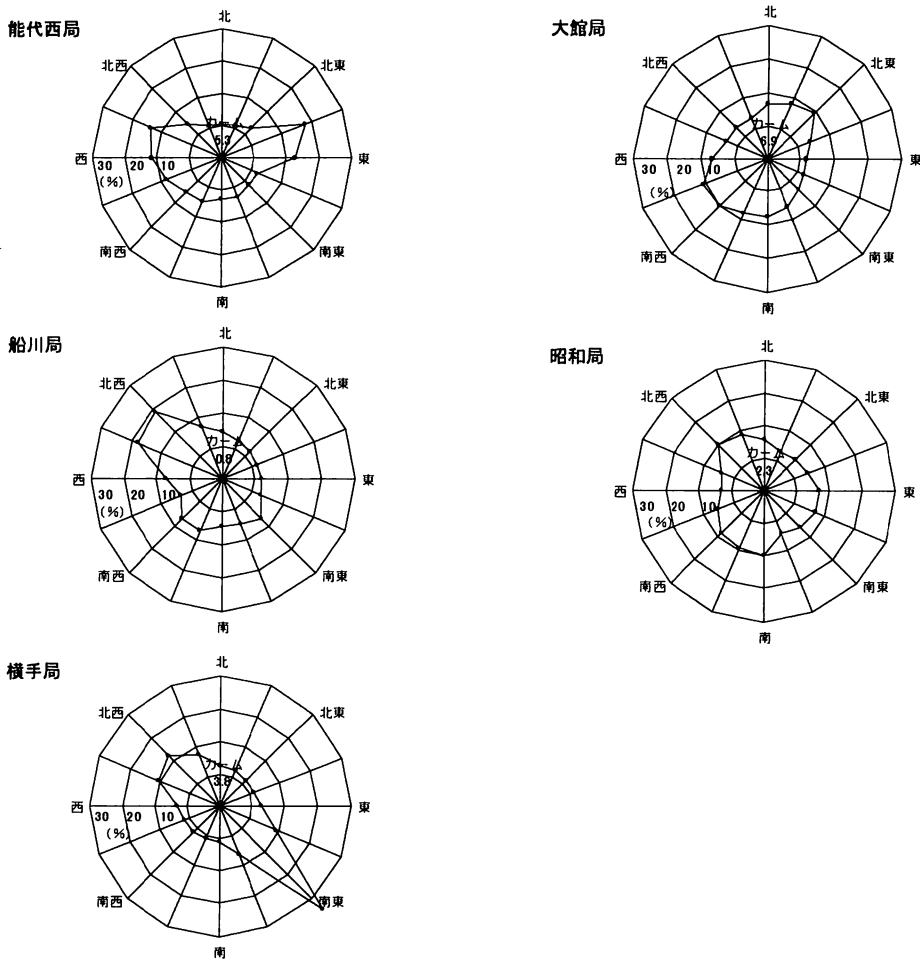


図19 主要測定局における風配図

水および底質中におけるポリ塩化ビフェニル(PCBs)の GC-ECD 法による定量値の精度確認

藤井 雅行・木口 倫・和田 佳久・斉藤 勝美

要 旨

GC-ECD 法でポリ塩化ビフェニル (PCBs) の定量を行うに当たり、分析技術と精度を確立するために、精製水、河川水および底質を対象とした添加回収試験を行った。精製水の試験では、0.25 $\mu\text{g/L}$ を添加した場合で 124~128% (変動係数, CV: 1.6%), 0.50 $\mu\text{g/L}$ を添加した場合で 90~98% (CV: 4.3%), 2.0 $\mu\text{g/L}$ を添加した場合で 80~85% (CV: 1.0%) の回収率が得られた。河川水の試験では、0.50 $\mu\text{g/L}$ を添加し、回収率は 88~92% (CV: 2.8%) だった。底質の試験では、0.28 mg/kg の添加 (乾重量当たり, 以下同様) で 71~78% (CV: 5.1%), 1.2 mg/kg の添加で 83~91% (CV: 3.0%), 2.5 mg/kg の添加で 88~96% (CV: 3.1%) の回収率が得られた。また NIST の底質標準物質を用いて PCBs の含有量分析を行い、定量値を NIST が示す値と比較したところ、良好な結果が得られた。

1. はじめに

ポリ塩化ビフェニル (PCBs) の国内における製造・販売・使用が全面的に禁止されてから 30 年近くが経とうとしているが、PCBs は化学的に非常に安定な化合物であるために、環境中あるいは生態系に蓄積しており、今なお汚染が続いている^{1,2)}。それゆえ、PCBs の環境中あるいは生態系の汚染レベルの把握や、発生源に関する調査研究^{3,4)}が行われているほか、すでに製造・使用されていた製品の回収・保管・無害化処理などに関する取り組みが全国各地で行われている⁵⁾。本県においても昭和 47 年度から、公共用水域、廃棄物処理場の汚泥や放流水、魚介類などを対象とした汚染実態調査を行っているが、幸いにして基準値を超えるような結果は出ていない^{6,7)}。

これまで、廃棄物処理場の汚泥や放流水を対象とした PCBs の汚染実態調査は、秋田県衛生科学研究所が行っていたが、平成 13 年 1 月の省庁再編による所管替えに伴い、平成 13 年度からは当センターが担当することとなった。このため、分析技術の確立と分析値の信頼性を確保するために、実試料の分析に先立ち、水・底質それぞれの媒体を対象とした添加回収試験を行った。また、底質の標準物質中の PCBs 含有量を分析し、アルカリ分解-ヘキサン抽出-GC-ECD 法の精度確認を行ったので、それらの結果について報告する。

2. 検討方法

2.1 試薬

PCBs の標準品: KC-300, KC-400, KC-500, KC-600 は、GL サイエンス製を用いた。底質の標準物質としては、National Institute of Standards & Technology (NIST) の Standard Reference Material (SRM) 1939a: Polychlorinated Biphenyls (Congeners) in River Sediment A を用いた。ヘキサンおよび無水硫酸ナトリウムは関東化学の PCBs 分析用、アセトンおよびエタノールは関東化学の残留農薬・PCBs 分析用 (3000 倍濃縮検定品)、水酸化カリウムは関東化学の試薬特級を使用した。

2.2 標準液の調製

KC-300, KC-400, KC-500, KC-600 をそれぞれヘキサンに溶解し、1000 mg/L 溶液 (以下、標準原液とする。) を調製した。標準原液を同量混合して混合標準原液とし、これを適宜ヘキサンの希釈することにより、KC-300, KC-400, KC-500 および KC-600 のトータル PCBs 濃度を 0.03, 0.04, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 10, 20 mg/L に調製した。

2.3 測定装置および器具

GC-ECD 装置は島津製作所製 GC-15A を用い、表 1 に示す条件で測定を行った。クリーンアップ用のシリカゲルカートリッジは、Waters 社製の Sep-Pak Plus Silica を用いた。

表1 GC-ECD測定条件

装置	GC-15A (島津製作所)
カラム	5% OV-1, 2.1m
カラム温度	200 °C
注入口温度	200 °C
検出器	⁶³ Ni-ECD
検出器温度	220 °C
キャリアーガス	N ₂ , 40 mL/min
インジェクション量	5 μL

2.4 検量線の作成および定量計算

標準液のGC-ECD測定によって得られたクロマトグラムを例を図1に示す。図1中に番号で示した各クロマトピークについて、ファクター (F: F=標準液の濃度 (mg/L) / 強度 (mV)) を算出した。Fの

変動係数 (CV) が20% 以内にある領域を検量線の直線性が成り立つ範囲と定義し、すべてのピークについてこの定義が成り立つトータル PCBs 濃度の範囲 (0.04~1.0 mg/L) を定量範囲とした。

定量範囲内の F の平均値 (F_{avg}) を用いて、次式により各クロマトピークについて相当する PCBs 異性体濃度を求め、それらをすべて足し合わせてトータル PCBs 濃度とした。なお、CB% は標準液中の各クロマトピークの成分割合で、この割合には係数法⁸⁾によりトータル PCBs 濃度を定量する際に用いる値を使用した。

$$\text{トータルPCBs濃度} = \frac{\text{強度} \times F_{\text{avg}} \times \text{CB}\%}{99.11 \times 1000 \times \text{濃縮倍率}}$$

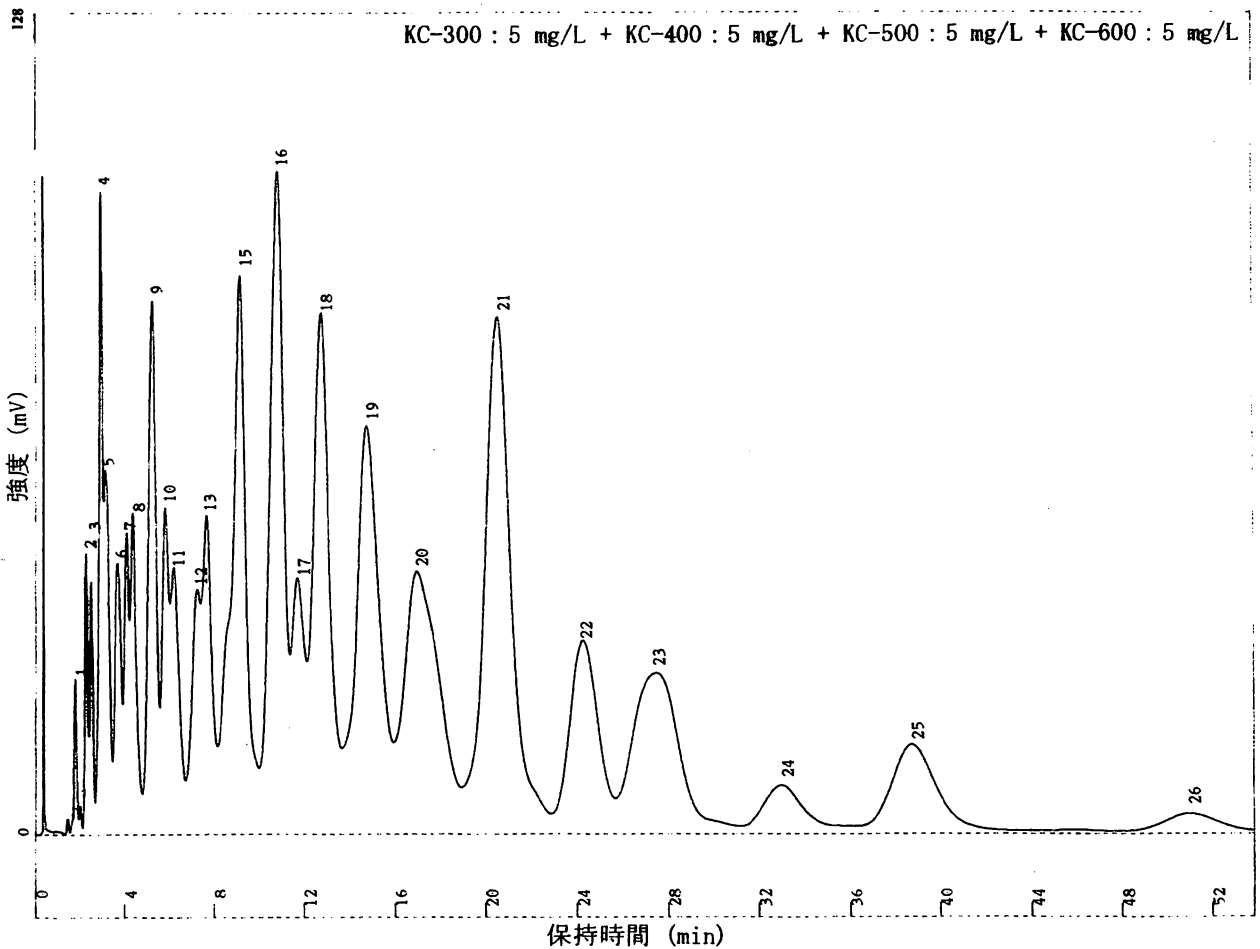


図1 PCBsのGC-ECDクロマトグラム

2.5 シリカゲルカートリッジの溶出条件の検討

KC-300 と KC-600 の標準原液をヘキサンで 10 mg/L まで希釈し、KC-300 : KC-600 = 2 : 1 (容量比) の割合で混合したものを、溶出試験用標準液とした。シリカゲルカートリッジはあらかじめ 10 mL のヘキ

サンで洗浄し、さらに使用直前に注射器を空打ちして内部に残ったヘキサンを十分に落としてから使用した。注射器の先にカートリッジを2個連結して装着し、溶出試験用標準液 1 mL を、ホールピペットを用いて注射器に注入し、注射器内の液が完全にカ

ートリッジに吸い込まれるまでピストンで加圧して、1滴/秒の速度で溶出させた。いったんカートリッジをはずしてピストンを持ち上げ、ヘキサン 2~3 mL を注射器の内壁を洗うようにして添加し、再びピストンで加圧して溶出させた。以上の操作を数回繰り返し、この間、溶出液を 1 mL ずつ試験管に採取した。各溶出液のうちの 5 μ L を GC-ECD 装置に注入してトータル PCBs 濃度を測定し、得られた定量結果から PCBs の回収率を求めてクリーンアップの溶出量を決定した。

2.6 精製水および河川水の添加回収試験

混合標準原液をアセトンで希釈して、トータル PCBs 濃度が 100 mg/L および 200 mg/L になるように水試料添加回収試験用標準液を調製した。精製水には、MILLIPORE 社製の超純水製造装置 Milli-Q Labo で製造した精製水 (18.3 M Ω -cm) を使用した。PCBs の添加量は、トータル PCBs 濃度で 0.25, 0.5, 2.0 μ g/L とした。河川水としては、秋田市内を流れる川の水を使用した。PCBs の添加量は、トータル PCBs 濃度で 0.5 μ g/L とした。

PCBs を添加した精製水と河川水の 3 L を、1 L ごとに 50 mL のヘキサンで 2 回抽出し、抽出液をすべてあわせて約 5 mL まで濃縮した。濃縮液を 1 N-KOH エタノール溶液 50 mL で 200 mL のナスフラスコに洗い込み、還流冷却管をつけて水浴上 (80 $^{\circ}$ C) で 1 時間加熱し、アルカリ分解を行った。水浴の温度を 50 $^{\circ}$ C 付近まで冷却し、還流冷却管を外してヘキサンを 50 mL 加えて振り混ぜ、静置して室温まで放冷した。これを 300 mL の分液ろう斗に移し入れ、ナスフラスコは 20 mL のヘキサン-エタノール (50:50) 混液で洗浄し、洗液も分液ろう斗に合わせた。ヘキサン洗浄水 (精製水 1 L をヘキサン 50 mL で 2 回抽出したもの) 25 mL を加えて軽く振とうして水相とヘキサン相に分け、水相はヘキサン 50 mL で再抽出した。二つのヘキサン相を合わせ、ヘキサン洗浄水 100 mL ずつで 3 回洗浄した。ろう斗に無水硫酸ナトリウム約 5 g を敷き、ヘキサン相をろ過して脱水し、ろ液を約 5 mL まで濃縮した。濃縮液をシリカゲルカートリッジに通液してクリーンアップを行い、約 1 mL に濃縮し、試験管に移して 5 mL にメスアップした。5 μ L を GC-ECD 装置に注入してトータル PCBs 濃度を測定した。

2.7 底質添加回収試験

混合標準原液をアセトンで希釈して、トータル PCBs 濃度が 2 mg/L および 4 mg/L になるように底質添加回収試験用標準液を調製した。底質試料には、2ヶ所の農業用ため池から採取したものをを用いた。

二つの底質を有姿のまま混合・遠心脱水 (3000 rpm, 15 分) し、20 g ずつに分けてビーカーに入れ、乾重量当たり 0.28, 1.2, 2.5 mg/kg になるように、底質添加回収試験用標準液を添加した。ステンレス製のスパチュラでよく混ぜ、アルミ箔でフタをして冷蔵庫 (4 $^{\circ}$ C) に一晚保存した。200 mL のナスフラスコに移し、1 N-KOH エタノール溶液を 50 mL 加え、還流冷却管をつけて水浴上 (80 $^{\circ}$ C) で 1 時間加熱し、アルカリ分解を行った。水浴の温度を 50 $^{\circ}$ C 付近まで冷却し、還流冷却管を外してヘキサンを 50 mL 加えて振り混ぜ、静置して室温まで放冷した。ナスフラスコ内の液を、ガラスウールを詰めたろう斗でろ過して 300 mL の分液ろう斗に移し入れ、ナスフラスコはヘキサン 20 mL で洗浄し、洗液も分液ろう斗に移した。試料中の水分も考慮して、分液ろう斗内の水の合計量が 25 mL になるようにヘキサン洗浄水を加えて軽く振とうし、水相とヘキサン相に分けた。水相はヘキサン 50 mL で再抽出した。二つのヘキサン相を合わせ、ヘキサン洗浄水 100 mL ずつで 3 回洗浄した。ろう斗に無水硫酸ナトリウム約 5 g を敷き、ヘキサン相をろ過して脱水し、ろ液を約 5 mL まで濃縮した。濃縮液をシリカゲルカートリッジに通液してクリーンアップを行い、約 1 mL に濃縮し、試験管に移して 5 mL にメスアップした。5 μ L を GC-ECD 装置に注入してトータル PCBs 濃度を測定した。なお、試料の含水率は、ガラスシャーレに入れた試料を 105 $^{\circ}$ C で 2 時間乾燥させた際の、前後の重量差から求めた。

2.8 底質標準物質の分析

NIST の底質標準物質 SRM 1939a を 5 g ずつ 200 mL ナスフラスコに入れ、アルカリ分解以降の操作を、底質添加回収試験の項で述べた手法に従って、PCBs 含有量を分析した。

3. 結果及び考察

3.1 シリカゲルカートリッジの溶出条件の検討結果

溶出液を GC-ECD 測定した結果、図 2 に示すよう

な結果が得られたので、クリーンアップの溶出は、ヘキサン 15 mL で行うこととした。なお、PCBs の回収率は、溶出量 7 mL 以上ではほぼ 100% に達している。

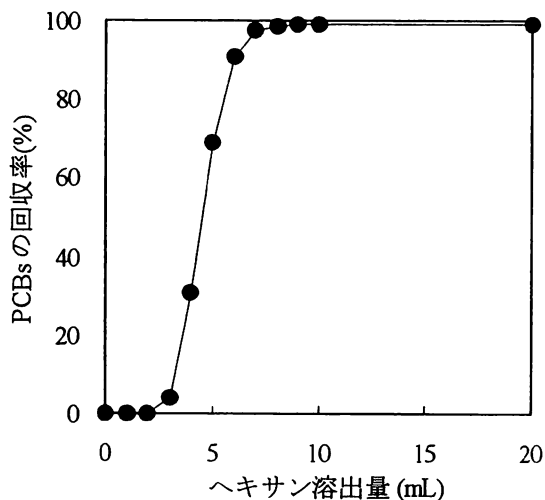


図2 シリカゲルカートリッジの溶出試験結果

3.2 精製水および河川水添加回収試験結果

精製水における試験結果を表 2、河川水における試験結果を表 3 に示す。なお、それぞれの媒体について n=3 でブランク試験を行った結果、すべて検出下限値 (0.1 μg/L) 未満だった。精製水の試験における回収率は 80~128% (CV: 1.0~4.3%)、河川水の試験における回収率は 88~92% (CV: 2.8%) で、いずれも良好な結果が得られた。

3.3 底質添加回収試験結果

底質における試験結果を表 4 に示す。なお、ブランク試験の結果は、検出下限値 (0.01 mg/kg) 未満だった。回収率は 71~96% (CV: 3.0~5.1%) と概ね良好であった。ただ、0.28 mg/kg を添加した試験での No.1 ~ 3 のピークと、1.2 mg/kg を添加した試験での No.1 のピークが、ベースラインの乱れの中に隠れてしまい、同定できなかった。底質のように夾雑物の多いことが予想される試料を分析する際には、シリカゲルカートリッジによるクリーンアップだけでは不十分であったと考えられる。

表2 精製水の添加回収試験結果

添加量 (μg/L)	定量値 (μg/L)			回収率 (%)			CV (%)
	Run 1	Run 2	Run 3	Run 1	Run 2	Run 3	
0.25	0.31	0.32	0.32	124	128	128	1.6
0.50	0.46	0.45	0.49	92	90	98	4.3
2.0	1.7	1.6	1.6	85	80	80	1.0

表3 河川水の添加回収試験結果

添加量 (μg/L)	定量値 (μg/L)			回収率 (%)			CV (%)
	Run 1	Run 2	Run 3	Run 1	Run 2	Run 3	
0.50	0.46	0.44	0.45	92	88	90	2.8

表4 底質の添加回収試験結果

添加量 (mg/kg)	定量値 (mg/kg)			回収率 (%)			CV (%)
	Run 1	Run 2	Run 3	Run 1	Run 2	Run 3	
0.28	0.20	0.22	0.21	71	78	75	5.1
1.2	1.0	1.0	1.1	83	83	91	3.0
2.5	2.2	2.4	2.3	88	96	92	3.1

3.4 標準物質分析結果

NIST の SRM 1939a 中に含まれる PCBs 濃度を分析して得られたクロマトグラムを図 3 に示す。なお、

図には、標準液測定時の保持時間を基にして、PCBs 異性体由来として同定したピークに、そのピーク番号を付してある。NIST が示す PCBs 異性体濃度とそ

これらの定量誤差をすべて足し合わせた値と、表5に示す定量結果を比較すると、定量結果はNISTの示

す誤差範囲内に収まっている。

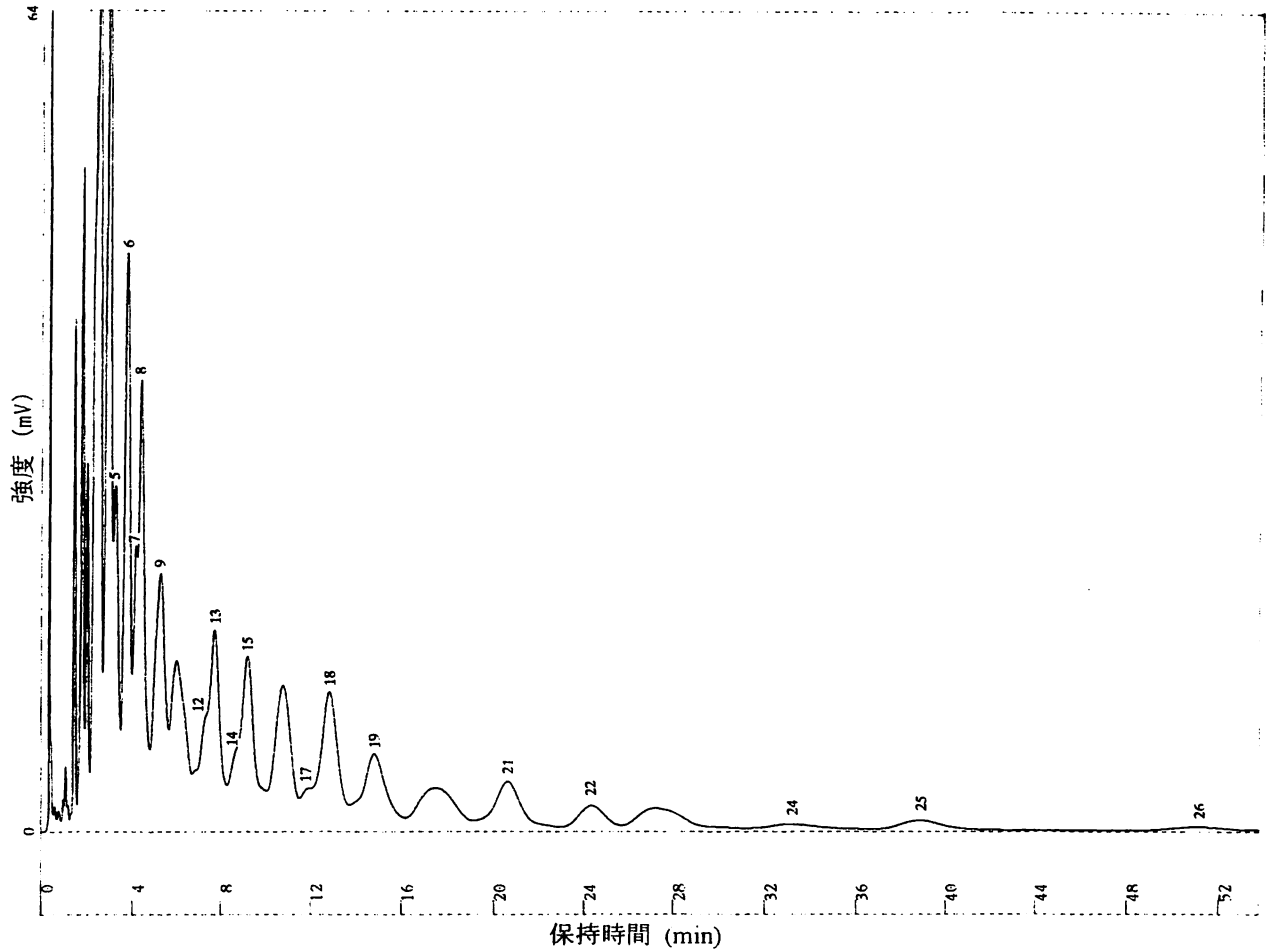


図3 底質標準物質のGC-ECDクロマトグラム

表5 底質標準物質の分析結果

定量値 (μg/kg)					CV (%)	NIST保証値 (μg/kg)
Run1	Run2	Run3	Run4	Run5		
27,000	26,000	25,000	26,000	28,000	3.9	27,242.6 ± 2,952.2

4. まとめ

アルカリ分解-ヘキサン抽出-GC-ECD法により、精製水・河川水・底質を対象としたPCBsの添加回収試験を行った。回収率は、精製水における試験では80~128% (CV: 1.0~4.3%)、河川水における試験では88~92% (CV: 2.8%)、底質における試験では71~96% (CV: 3.0~5.1%)だった。底質の場合、低添加量では、ベースラインの乱れのためにGCの保持時間の早いピークの同定が不可能で、底質のように夾雑物が多い試料を分析する場合は、シリカゲ

ルカートリッジだけのクリーンアップでは不十分であると考えられた。また、NISTの底質標準物質中PCBs含有量を分析し、NISTが示す値と比較したところ、良好な結果が得られた。

参考文献

- 1) 植田忠彦：キャピラリーGC/MS-Selected Ion Monitoring法による魚介類中のNon-ortho-Chlorine Substituted PCBの定量、環境と環境技術, 19, No.10,

- 14-20, 1992.
- 2) 茶谷裕行, 小川隆男, 北野隆一, 大藤升美, 竹前道夫: 魚介類中の外因性内分泌攪乱化学物質に関する調査—PCB, 有機塩素系農薬, ビスフェノール A, 有機スズ—, 京都府保環研年報, **46**, 14-18, 2001.
 - 3) 中田晴彦, 宮脇崇, 境泰史: 有明海の干潟底質における PCBs 濃度及び異性体組成とその発現起源ならびに分布挙動の推定, 環境化学, **12**, 127-134, 2002.
 - 4) 早川健一, 谷治毅, 高月紘, 酒井伸一: 異性体分布からみたポリ塩化ビフェニル (PCBs) の発生源に関する考察—主成分分析および重回帰分析を用いて—, 環境化学, **12**, 79-88, 2002.
 - 5) 平岡正勝: 我が国における PCB 問題の所在と方向, 環境管理, **38**, 201-211, 2002.
 - 6) 例えば, 秋田県: 秋田県の公害 昭和 48 年度版, p.238-242, 1974.
 - 7) 例えば, 秋田県衛生科学研究所: 秋田県衛生科学研究所報, **34**, 12-15, 1990.
 - 8) (財) 日本分析化学研究所編集: PCB の分析方法と解説, p. 101-113, 科学新聞社 (東京), 1973.

森林地帯における酸性成分の乾性沈着に関する調査研究（平成13年度）

児玉 仁・大畑 博正・高嶋 司*

要 旨

世界遺産として登録されている白神山地の環境保全を目的とし、生態系に悪影響を及ぼすと考えられている大気中の乾性沈着物質をフィルターパック（4段ろ紙）法により採取し、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ の8イオン種についてイオンクロマトグラフで定量した。この結果、乾性沈着成分総量の期間平均値は、白神山地の山麓に位置する八森町が 179 n-mol/m^3 であった。これは、市街地である秋田市の 471 n-mol/m^3 に対し半分以下の濃度であった。各イオン種濃度を粒子状、ガス状の捕集形態別に比較した場合についても、八森町は秋田市の概ね半分以下の濃度であった。

1. はじめに

森林の枯死や湖沼の酸性化あるいは建造物の腐食等、酸性雨による環境破壊は、その現象が確認されてからでは、その回復が困難であるといわれている。世界遺産条約で自然遺産に登録された白神山地をはじめ広大な森林地帯を有する本県は、地理的に大陸気団の影響を受けやすいと思われ、酸性雨による森林生態系への影響が懸念される。

大気中の乾性成分（粒子、エアロゾル、ガス）はウォッシュアウトにより降水中に取り込まれ、酸性雨として影響を与えるだけでなく、森林地帯では直接樹木や地表面に付着・吸着することによって生態系に悪影響を及ぼすことも懸念される。これを受け、森林地帯における乾性成分の実態を明らかにするために4段ろ紙法による乾性成分調査を実施した。本調査では、市街地での乾性沈着成分の通年データも収集し、森林地帯との比較評価を行った。

なお、4段ろ紙法は、アーティファクト（一旦捕集された粒子状物質が、そこを通過するガス状物質と反応し、ガス体として2次捕集される）が避けられないなどの幾つかの問題を抱えているが、これを踏まえた上で解析を試みた。本報告は、平成13年度結果について取りまとめたものである。

2. 調査方法

2.1 調査地点

調査地点は、森林地帯として八森ぶなっこランド敷地内（八森町）、比較対照地点として秋田県環境センター八橋分室敷地内（秋田市）とした。八森ぶなっこランドは白神山地の山麓にあり、海岸からの距離

が約3 kmの公園内にある。その周囲は農地が大部分で民家・工場は無く、西側約2 km離れたところに国道101号線（交通量：約3,337台/日）¹⁾がある。一方、秋田県環境センター八橋分室は、海岸からの距離が約5 kmの所に位置し、周囲には工場事業所が多く、住宅地も隣接している。当センター敷地は臨海バイパス（交通量：約44,870台/日）²⁾に面している。

2.2 調査期間および試料の採取頻度

八森町では、平成13年6月、8月、11月および平成14年2月の各1ヶ月間を通じて試料を採取した。また、秋田市では、平成13年4月～平成14年3月で、1ヶ月間を区切りとし、通年の試料を採取した。乾性成分の捕集サイクルは2週間単位（1ヶ月が5週の場合は最終週を1週間）を基本とした。

2.3 採取方法

図1に乾性成分の捕集装置を示した。NILU社製

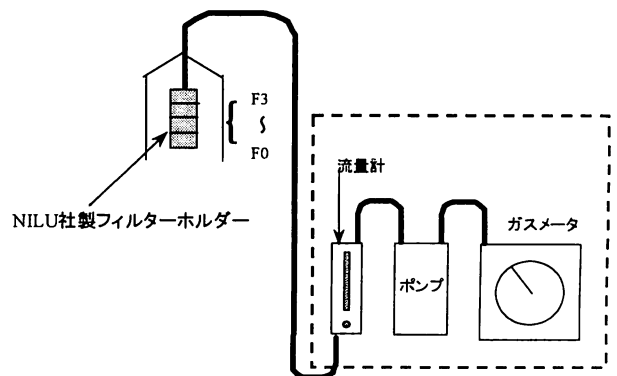


図1 捕集装置

*現秋田県秋田中央健康福祉センター

表1 NILU フィルターホルダーの構成等

ステージ	ろ紙の種類	吸収液	捕集物性状	捕集対象化合物	測定項目
F0	PTFE : (ADVANTEC 社製, 孔径 0.8 μm, 47 Φ)	—	粒子状	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , NH ₄ ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , NH ₄ ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺
F1	ポリアミド : (PALL社製 ULTIPOR N66, 孔径0.45 μm, 47 Φ)	—	ガス状 (ミストを含む)	SO ₂ , HNO ₃ , HCl, NH ₃	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , NH ₄ ⁺
F2	セルロース : (ADVANTEC社, No.51A, 47 Φ)	6%-K ₂ CO ₃ +2%グリセリン水溶液	ガス状	SO ₂ , NO _x , HCl	SO ₄ ²⁻ , (NO ₃) ⁻ , Cl ⁻
F3	〃	5%-りん酸 +2%グリセリン水溶液	〃	NH ₃	NH ₄ ⁺

フィルターホルダー（上段より F0, F1, F2, F3）は捕集材としてろ紙を装着する。表 1 に NILU 社製フィルターホルダーの構成等について示した。F2 および F3 のろ紙は吸収液を含浸させてある。

2.4 分析方法

試料採取後のろ紙を 4 つに切り、内容量 50 mL のキャップ付きポリプロピレン容器に入れ、抽出溶媒 20 mL (F0, F1, F3 は水, F2 は 0.3%-H₂O₂ 水溶液) で抽出した。F0, F2, F3 の各抽出液は孔径 0.45 μm メンブランフィルターでろ過後のろ液を試料とした。F1 は抽出液をそのまま試料に供した。各抽出液は、イオンクロマトグラフ (DIONEX 社製 IC-100) により表 1 に示す 8 イオン種について定量を行った。

2.5 濃度の算出

大気吸引量は捕集期間の平均気温²⁾により 20 °C に換算した。成分濃度は、各ステージにおける成分量(n-mol)を大気吸引量(at 20 °C)で除して算出、粒子状成分 (SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) は F0 からの値を、ガス状成分 (SO₂, HCl, HNO₃, NH₃) は、SO₂ および HCl については F1 と F2 の合計量を、HNO₃ は F1 の量を、また NH₃ は F1 と F3 の合計量を各々の大気中濃度(n-mol/m³)とした。F2 における NO₃⁻は NO_x に由来するが、炭酸カリウム含浸ろ紙では NO₂ の一部しか捕捉されず、定量性がないことが指摘されている³⁾ため、() 付きとし、特に断りのない限り成分量に含めないことにした。また、粒子状成分およびガス状成分についてもイオンクロマトグラフでの定量形態であるイオン種 (SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺) として表記する。

表2 乾性成分調査結果

単位 : n-mol/m³

調査地点	観測月	粒子状 (F0)								ガス状 (F1~F3)				合計 (F0~F3)								総量	
		SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺		
秋田市	4月	62	38	42	72	72	8.2	18	9.9	79	16	42	188	141	54	84	261	72	8.2	18	9.9	649	
	5月	57	26	13	70	38	4.9	15	6.2	53	14	29	227	110	40	43	296	38	4.9	15	6.2	553	
	6月	45	19	11	59	43	5.9	4.6	4.3	36	14	46	202	81	33	57	261	43	5.9	4.6	4.3	490	
	7月	57	13	6.5	66	34	3.7	8.3	4.1	44	16	42	191	101	29	49	256	34	3.7	8.3	4.1	486	
	8月	36	8.1	4.6	43	24	5.2	4.7	2.8	18	12	24	204	53	20	28	247	24	5.2	4.7	2.8	385	
	9月	18	8.8	12	22	26	3.3	4.1	2.5	16	5.5	17	167	34	14	29	190	26	3.3	4.1	2.5	303	
	10月	29	15	42	33	51	5.3	4.6	5.0	24	5.6	19	153	53	21	61	186	51	5.3	4.6	5.0	386	
	11月	27	17	43	38	46	5.1	4.1	4.5	29	5.7	14	138	56	23	57	176	46	5.1	4.1	4.5	371	
	12月	27	13	77	39	86	3.9	8.3	7.8	44	2.0	7.1	62	70	15	84	101	86	3.9	8.3	7.8	375	
	1月	36	17	104	61	102	5.6	5.4	9.6	56	2.3	5.7	108	92	19	110	170	102	5.6	5.4	9.6	513	
	2月	46	32	75	65	76	5.7	10	8.0	60	4.4	13	139	106	36	88	204	76	5.7	10	8.0	534	
	3月	48	34	94	62	92	7.6	26	11	59	4.0	12	161	107	38	105	223	92	7.6	26	11	610	
	八森町	4月																					
5月																							
6月		32	11	4.5	51	16	3.5	1.5	2.0	2.7	7.7	23	54	35	19	28	105	16	3.5	1.5	2.0	209	
7月																							
8月		27	1.9	2.4	36	9.7	2.4	2.5	1.1	4.6	7.2	11	49	31	9.1	13	85	10	2.4	2.5	1.1	155	
9月																							
10月																							
11月		21	7.3	23	29	29	3.3	1.9	2.7	5.5	3.1	7.5	21	26	10	31	50	29	3.3	1.9	2.7	155	
12月																							
1月																							
2月	33	7.6	22	40	38	3.5	1.6	3.5	10	4.0	16	16	43	12	38	56	38	3.5	1.6	3.5	196		
3月																							

3. 調査結果および考察

3.1 大気中の乾性成分濃度

3.1.1 乾性成分の総量

各成分について粒子状成分濃度(n-mol/m³)とガス状成分濃度(n-mol/m³)の和を「合計」とし、さらに、全成分についての和は「総量」として、表2に乾性成分濃度を示した。秋田市では、総量の最高は4月の649、最低は9月の303、12ヶ月の平均は471だった。八森町では、6月209、8月155、11月155、2月196で、秋田市の同月と比較して4割程度の濃度であった。また、八森町の4ヶ月間の平均は179であった。

3.1.2 乾性成分のイオン種別濃度

表3に乾性成分濃度の平均(秋田市12ヶ月、八森町4ヶ月平均)を示した。

表3 乾性成分濃度の平均 単位:n-mol/m³

		SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
粒子状 (F0)	秋田市	41	20	44	53	57	5.4	10	6.3
	八森町	28	7.0	13	39	23	3.2	1.9	2.3
ガス状 (F1~F3)	秋田市	43	8.6(27)	23	162	-	-	-	-
	八森町	5.7	5.5(9.3)	14	35	-	-	-	-
合計 (F0~F3)	秋田市	84	29(47)	66	214	57	5.4	10	6.3
	八森町	34	12(16)	28	74	23	3.2	1.9	2.3

() 内の値はF2で定量されたNO₃⁻を含めた場合

SO₄²⁻は、八森町では主に粒子状で、秋田市では粒子状とガス状が同程度で捕集された。NH₄⁺は秋田市ではガス状で捕集される量が多く、八森町では粒子状とガス状が同程度であった。Cl⁻は、秋田市では粒子状のものが多く、八森町では粒子状とガス状が同程度であった。NO₃⁻については、前述したようにNO_xはF2ろ紙では定量性がないとされているが少

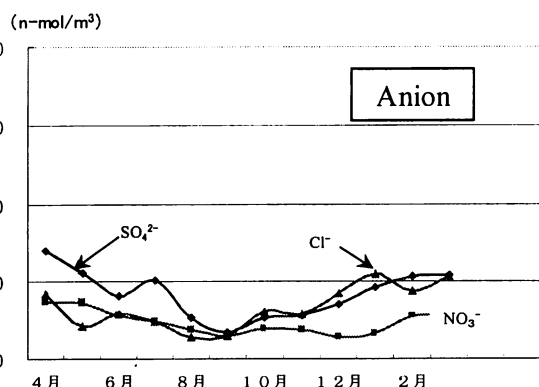


図2 秋田市の乾性成分濃度 (アニオン)

なくとも、これ以上の量が窒素酸化物として大気中に存在していると考えられるので、F2ろ紙からのNO₃量を含めた場合の値を参考値として()付きで表記してある。NO₃に関しては、秋田市では硝酸体としては、ガス状より粒子状で捕集される割合が大きい。しかし、F2ろ紙に捕集された分を含め硝酸体の前駆物質、すなわち窒素酸化物としてみればガス状で存在している割合が大きいと考えられる。八森町でも秋田市と同様にNO₃はガス状より粒子状で捕集される割合が大きい、F2ろ紙の分を含めた窒素酸化物濃度は9.3 n-mol/m³と粒子状として捕集された量とほぼ同程度であることから、NO_xによる影響は秋田市ほど大きくないと考えられる。NO_xの扱いについては今後の課題である。

表4に乾性成分量に対する各成分の比率を示した。全ての成分で八森町が秋田市よりも低く秋田市のほぼ半分またはそれ以下であった。

NH₄⁺は両地点で最も比率が高く約40~50%、ついでSO₄²⁻が約20%であった。両地点ともSO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、NH₄⁺、Na⁺の5イオン種で95%以上を占めるな

表4 乾性成分総量および組成比率

		SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
秋田市	濃度(n-mol/m ³)	84	29	66	214	57	5.4	10	6.3
	比率(%)	18	6.1	14	45	12	1.1	2.0	1.3
八森町	濃度(n-mol/m ³)	34	12	28	74	23	3.2	1.9	2.3
	比率(%)	19	7.0	15	42	13	1.8	1.1	1.3

(秋田市12ヶ月、八森町4ヶ月平均)

ど、組成比率に大きな相違は無いが、秋田市のNH₄⁺が占める割合は八森町に比べ幾分か大きかった。

秋田市のイオン種ごとの総量の推移を図2(アニオン)および図3(カチオン)に示した。特にNH₄⁺は濃度変化が大きく、春期~夏期に高い傾向を示したほか、冬期間の1~3月にも上昇傾向が見られた。

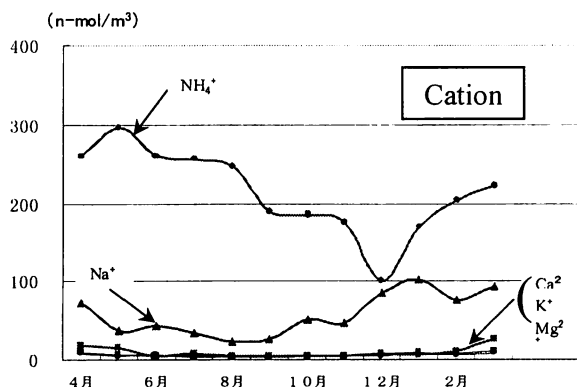


図3 秋田市の乾性成分濃度 (カチオン)

SO₄²⁻はNH₄⁺と類似の傾向が見られ、春期～夏期に比較的濃度が高く、冬期間に上昇傾向が見られた。Na⁺とCl⁻は推移が類似し、濃度もほぼ当量であることから海塩による粒子状成分によるものと推測される。このように総量としてCl⁻とNa⁺を比較すれば海塩粒子由来として捉えることができるが、Cl⁻を粒子状、ガス状として区別すると必ずしも説明できない。これは、夏期にF0に捕集されるNa⁺量に対しCl⁻量が過小となる事を考えると、Cl⁻は気温などの何らかの要因によって後段のF1～F2に移行してしまう為と考えられる。NO₃⁻、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺は月毎の変動が上述の成分ほど大きくなく、特にCa²⁺、K⁺、Mg²⁺は低濃度で推移した。

表2に示すように、八森町のNH₄⁺は6月に105 n-mol/m³と最大を示し、秋田市の場合と同様に春期～夏期に高濃度となる傾向があった。SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺は秋田市では概ね3～4倍の濃度範囲で推移していたが、八森町では2倍程度の濃度範囲で推移し、また、Ca²⁺、K⁺、Mg²⁺は両地点とも低濃度で推移していた。

4. まとめ

大気中の乾性沈着成分総量は、八森町で平均 179

n-mol/m³と秋田市 471 n-mol/m³の1/2以下の濃度であった。各成分については、ガス状で捕集される量と粒子状で捕集される量には両地点間に相違はあったが、全成分量に対する組成比は類似していた。両地点ともSO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、NH₄⁺、Na⁺の5イオン種で全体の95%以上を占め、SO₄²⁻は八森町では粒子状で捕集される量が多く、秋田市では粒子状とガス状がほぼ同程度で捕集された。また、NH₄⁺は秋田市ではガス状で捕集される量が多かったが、八森町では粒子状とガス状がほぼ同程度で捕集され、両地点とも春期～夏期に高濃度になる傾向が顕著であった。

参考文献

- 1) 秋田県建設交通部道路建設課：平成11年度全国道路交通情勢調査（道路交通センサス）一般交通量調査表。
- 2) 気象庁：平成13年気象庁月報（CD-ROM版）。
- 3) 玉置元則，平木隆年，藍川昌秀，西川嘉範，田口圭介，松本光弘：乾性沈着モニタリングにおける4段ろ紙法の技術的評価，大気環境学会誌，36(5)，308-317，2001。

八郎潟調整池におけるアオコ発生機構解明調査（中間報告）

藤田 賢一・佐藤 信也・珍田 尚俊

要 旨

八郎潟調整池におけるアオコ発生機構の解明を目的として平成13年度～15年度に計画した調査の初年度の結果を報告する。夏季の約3ヶ月間、調整池の9地点でアオコの発生状況を観察し、うち2地点で水質調査を行った。調査期間中にアオコは認められたが、発生量は少なかった。アオコの増減と日照時間及び水温の変化との間に関連が認められたが、クロロフィルa濃度との間に明確な関係は認められなかった。各水深におけるT-N、T-P及びクロロフィルaの濃度変化は、ほぼ同時であったが若干のずれも認められた。アオコ毒素のマイクロシスチン(-RR, -YR, -LR)濃度は、定量下限値未満であった。

1. はじめに

富栄養化の進んでいる八郎潟調整池（以下「調整池」という。）では、平成11年及び12年の夏季に大量のアオコが発生し、ワカサギ漁への影響が出るなど大きな問題となった。アオコの大量発生は、水面に浮上して景観を損なうだけでなく、水中の有機物濃度を高め、水利用障害や水産物の価値低下などのほか、マイクロシスチン等のアオコ毒素を産生するといった問題を引き起こし、その影響はきわめて大きい。

当センターは、アオコ形成藻類の増殖と気象・水質条件との関連性を解析することによりアオコの発生機構を解明し、あわせてマイクロシスチン濃度動態を把握するための調査を平成13年度～15年度に計画した。

ここでは、初年度にあたる平成13年度の結果の概要について、アオコが特に大量に発生した平成11年度とも比較しながら報告する。

2. 方法

2.1 調査地点

調査対象水域は、平成11年及び平成12年に特にアオコの大量発生が確認された調整池の東部から湖心の領域とし、アオコの分布状況を把握するため9地点を目視観測地点とした。このうち、東部（0 m層、1 m層、2 m層）及び湖心（0 m層、1 m層、2 m層、5 m層）の2地点を採水地点とした。（図2のとおり。以下、採水地点を単に「東部」または「湖心」という。）



図1 八郎湖全体図

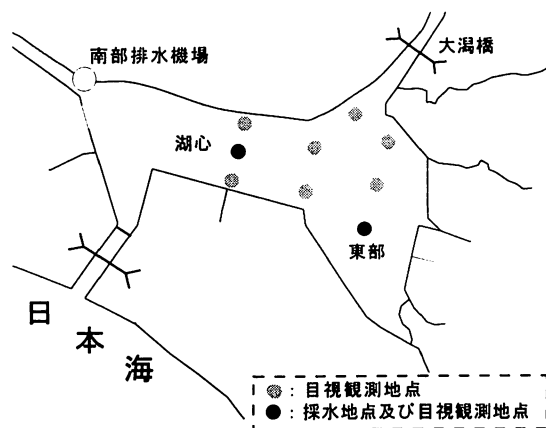


図2 調査地点

2.2 調査期間

調査期間は、平成13年7月2日から10月10日までの約3ヶ月間とし、期間内に11回（7月2日、8月1日、6日、10日、16日、21日、27日、9月6日、19日、10月4日、10日）調査を実施した。

ただし、8月21日は目視観察と水温測定のみを行った。

2.3 調査項目及び調査方法

2.3.1 アオコ発生状況及び優占プランクトン

アオコの発生状況は、船上から湖水面を透視し、さらに採取した水でアオコの有無を確認するとともに、これを持ち帰って生物顕微鏡で確認する方法で行った。アオコの発生状況を数値で表すために、目視観察の結果を次のように5段階の数値で表わし、この値を「アオコ発生量レベル値」とした。

分類方法	レベル値0	目視で確認できず
	レベル値1	わずかに確認できる
	レベル値2	少し確認できる
	レベル値3	水面に浮上している
	レベル値4	水面に厚く浮上している

また、アオコが存在する場合には、アオコを形成する植物プランクトンの優占種の属を判定した。

2.3.2 気温、日照時間及び降水量

気温、日照時間及び降水量は、平成13年度気象庁月報¹⁾の大潟村のデータを使用した。

2.3.3 水質項目

気温、水温、pH、EC、DO、SS、COD、dCOD、T-N、dT-N、NH₄-N、NO₂-N、NO₃-N、T-P、dT-P、PO₄-P、クロロフィルa、TOC、dTOC

水質項目の分析は、工場排水試験方法²⁾及び海洋観測指針³⁾に準じて行った。

2.3.4 ミクロシスチン(-RR, -YR, -LR)濃度

ミクロシスチンの異性体の分析は、HPLCにより行った。HPLC用の試験溶液は、平成10年度～12年度環境省委託調査「八郎湖のアオコ毒素等水質動態調査」⁴⁾での指定方法で濃縮し、土屋らの方法⁵⁾でクリーンアップを行い、調製した。以下に、その手順を示す。

試料を1Lのポリ容器のまま3分間超音波にかけ、

混和して50mLを遠沈管に分取した。これに2.5mLの酢酸を加えて10分間超音波処理後、2500rpmで20分間遠心分離した。上澄み42.5mLを他の容器に分取した残液に、10mLのメタノールを加えて前回と同様に超音波処理し遠心分離した。上澄みをできる限り分取し、先の上澄みと合わせ、あらかじめメタノール10mL、水20mLでコンディショニングしておいたODSカートリッジ(Waters製 Sep-Pak C18 Plus)に通した。このカートリッジを蒸留水20mL、25%メタノール20mLで洗浄後、4mLの80%メタノールを通して目的物を溶出させた。この溶出液に窒素ガスを吹き付けて乾固した後、メタノール1mLで再溶解し、あらかじめメタノール10mLでコンディショニングしておいたシリカゲルカラム(Waters製 Sep-Pak Silika 2個連結)を通し、メタノール10mLで洗浄した後、0.2%トリフルオロ酢酸・10%水・メタノール液6mLで目的物を溶出した。これを1mLまで濃縮してHPLC分析の試験溶液とした。HPLCの分析条件は表1のとおりで、定量下限値は4μg/Lであった。

表1 HPLC条件

分析装置	島津製作所製 LC-3A
カラム	Mightysil RP-18 関東化学製 粒径5μm、内径4.6mm、 長さ150mm
カラム温度	40℃
溶離液	メタノール：50mMリン酸緩衝液 = 60：40 (pH 3.0)
溶離液流量	1.0 mL/min
検出波長	UV 239 nm
試料注入量	20 μL

3. 結果

3.1 アオコの発生状況及び優先プランクトンの種類

各調査日におけるアオコ発生量のレベル値の和を表2に示した。

アオコの発生が肉眼で観察されたのは、8月に入ってからで、特に6日と16日には広範囲に観察された。8月におけるアオコ形成プランクトンの優占種は、上旬は藍藻類のアナベナ属で、中旬以降はミクロキスティス属であった。

表2 アオコ発生量レベル値 (8月観測結果)

	東部と湖心の レベル値の和	全観測地点の レベル値の和
8月1日	2	7
8月6日	2	16
8月10日	1	8
8月16日	4	15
8月21日	3	13
8月27日	0	0

3.2 気温、水温、日照時間及び降水量

調査期間中の状況は次のとおりであった。

最高気温は、8月21日の30.1℃で、アオコの発生が肉眼で観察された8月の平均気温は22.9℃であった。最高水温は、8月16日の湖心0 m層での29.9℃、東部0 m層での29.4℃であった。

8月中の日照時間の最高は、8月20日の12.8時間、最低は0時間、平均は6.8時間であった。

10 mm以上の降水量が観測されたのは、7月31日の52 mm、8月10日の15 mm、8月22日の24 mmであった。

3.3 水質項目

詳細は、別表に示したが、主な項目については、次のとおりである。

pHは、各地点、各層で7.4～9.1の範囲であった。湖心の5 m層を除く各地点、各層で、アオコが広範囲に観察された8月6日、16日に極大が認められた。湖心5 m層の極大は、8月6日及び8月27日であった。

ECは、各地点、各層で205～445 μ S/cmの範囲であった。湖心では、各層に共通する極大はなく、極小は8月1日(層によっては8月6日)で、期間の終期に向かって緩やかに増加した。東部では、各層に共通するのは、8月1日の極小及び10月4日の極大であった。

DOは、湖心の5 m層を除く各地点、各層で6.4～11.5 mg/Lの範囲で、アオコが広範囲に観察された8月6日、16日及び10月4日に極大が認められた。湖心5 m層では、4.5～8.9 mg/Lの範囲で、期間中に極大は認められず、8月16日が極小であった。

SSは、各地点、各層で5～13 mg/Lの範囲であった。

CODは、各地点、各層で5.6～8.6 mg/Lの範囲にあり、湖心では、各層に共通する極大は8月6日(層によっては6日ではなく10日)及び9月19日であったが、東部では、各層に共通するのは8月16日の極大のみであった。

T-Nは、各地点、各層で0.55～0.85 mg/Lの範囲で、湖心では、各層で8月6日及び9月19日に極大となったが、東部では、各層に共通する極大は8月6日であった。

T-Pは、0.036～0.078 mg/Lの範囲で、各地点、各層に共通する極大は10月4日であった。

クロロフィルaは、各地点、各層で3～52 μ g/Lの範囲で、各地点、各層に共通する極大は、8月10日及び8月27日であった。

TOCは、各地点、各層で3.0～6.9 mg/Lの範囲で、湖心で各層に共通する極大は、8月6日、8月16日及び9月6日(層によっては19日)であった。東部の各層に共通する極大は、8月6日及び8月16日であった。

3.4 ミクロシスチン濃度

ミクロシスチンの各異性体(-RR, -YR, -LR)濃度は、すべての検体で定量下限値未満であった。

4. 考察

気温、水温の上昇とともにアオコが肉眼で観察された8月のアオコ発生量レベル値(観測9地点のレベル値の和)と気象状態の変化を図3に示した。

8月1日から8月6日に向かって日照時間、水温、アオコ発生量レベル値が増加していたが、8月10日には15 mmの降雨があり、日照時間及び水温の低下とともにアオコも減少した。その後、日照時間の増加や水温の上昇とともに、8月16日には再びアオコ発生量レベル値が2度目のピークを迎え、その後は水温の低下とともに減少した。このように、水温及び日照時間とアオコの増減の間に関係が認められた。

アオコを含む植物プランクトンとその栄養源とされる窒素及びリンとの関係を見るために、T-N、T-P及び植物プランクトンの指標であるクロロフィルaについて、調査期間内の水深毎の濃度変化を図4に示した。

T-Nは8月6日に湖心の1～2 m層及び東部の1 m層で濃度が高まったが、降雨のあった8月10日

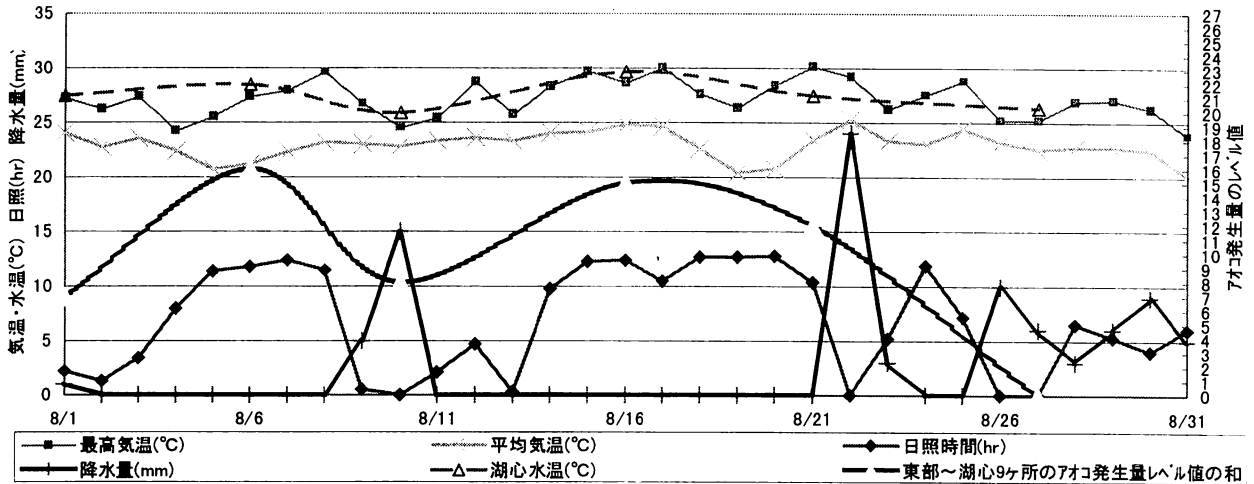


図3 八郎瀉調整池におけるアオコ発生量レベル値の和と気象状況との関連

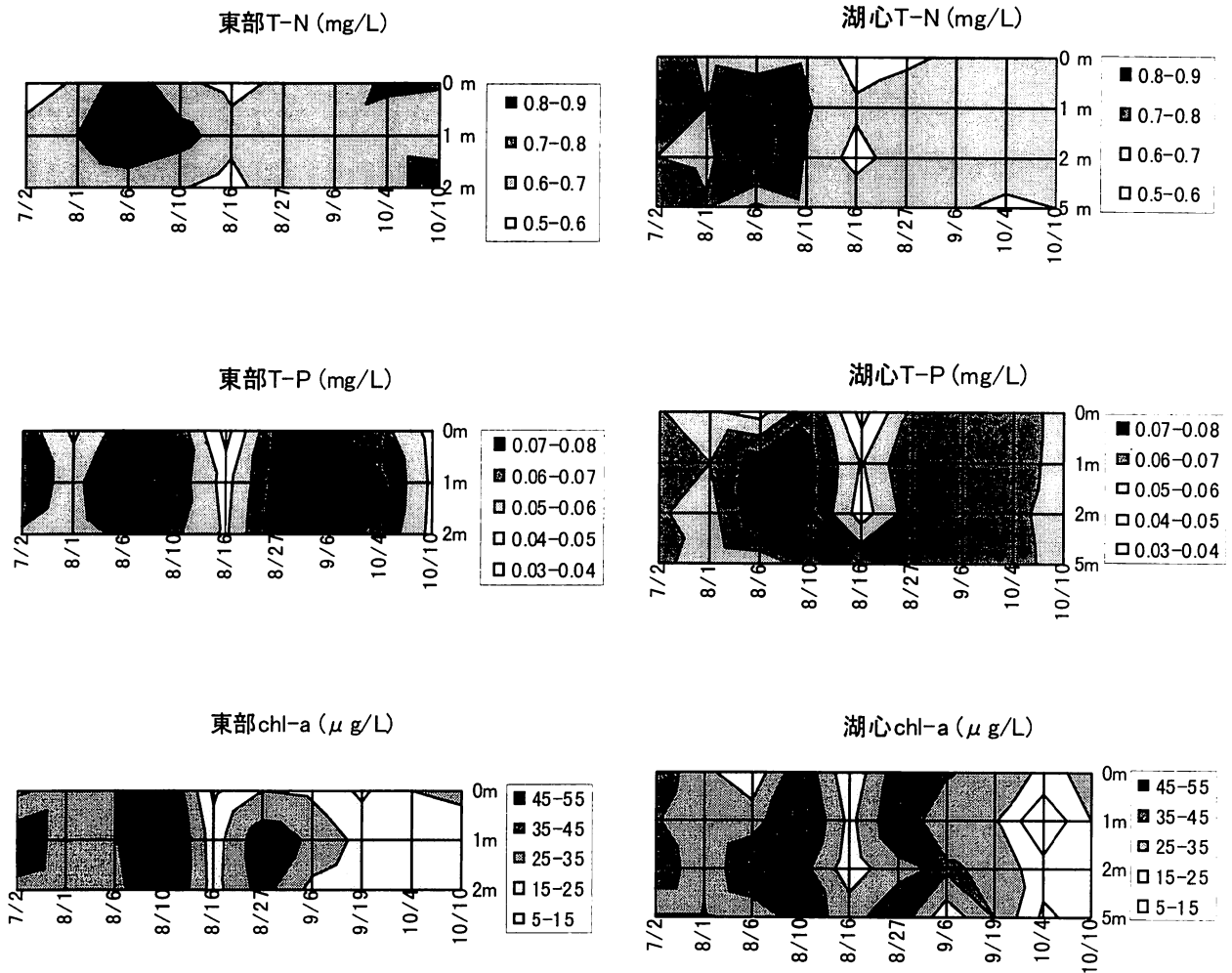


図4 八郎瀉調整池の東部と湖心の T-N, T-P, クロロフィル a の濃度変化 (グラフの縦軸は水深 (m), 横軸は調査月日である。)

頃から全層で濃度が減少し始め、8月16日に最も低い濃度になった。この濃度減少は、特に表層で顕著であった。その後、濃度は増加したが8月6日の濃度レベルには至らなかった。T-Pは8月6日に、T-Nと同様に湖心の1～2 m層で濃度が高まり、8月16日には急激に減少した。その後、濃度は再び上昇し、特に東部では8月27日には8月6日の濃度レベルまで増加し、10月4日以降は減少した。クロロフィルaはT-N及びT-Pの増減と同時か或いは若干遅れて変化する傾向が認められた。

アオコ発生量レベル値とクロロフィルaとの関係は、次のとおりであった。

クロロフィルaの変化を図4で見ると、アオコ発生量レベル値が増加した8月6日にはクロロフィルaは増加途中であり、同レベル値が低下した8月10日にクロロフィルaは全層で高くなり、さらに、同レベル値が再び増加した8月16日にはクロロフィルaが全層で最低濃度まで低下した。また、アオコが全く観察されなかった8月27日のクロロフィルaは、東部では1 m層より深いところで増加し、湖心ではほぼ全層で増加するなど、アオコ発生量レベル値とクロロフィルaの間には明確な関係が認められなかった。

表3は、アオコが大量発生した平成11年度の気象状況や水質との違いを見るため、湖心0 m層における8月の測定結果(平均値)を比較したものである。平成13年度は、平成11年度と比較すると、平均気温で3.6℃、平均水温で1.6℃低く、また植物プランクトンの栄養源及び藻体量の指標としてのT-N、T-P及びクロロフィルaは、いずれも約1/2の濃度であり、アオコの大量増殖に必要な条件下にはなかったと考えられる。

表3 平成11年度との比較(湖心0 m層8月平均)

	平成13年度	平成11年度
調査期間	8/1～27	8/2～30
調査日数	5	5
気温	26.8℃	30.4℃
水温	27.8℃	29.4℃
pH	8.5	9.4
DO	9.1 mg/L	10.7 mg/L
T-N	0.60 mg/L	1.24 mg/L
T-P	0.052 mg/L	0.14 mg/L
PO ₄ -P	0.007 mg/L	0.067 mg/L
クロロフィルa	29 μg/L	64 μg/L

5. まとめ

平成13年度は、アオコの発生が少なかったが、アオコの増減と日照時間及び水温の変化との間には関連が認められた。

植物プランクトンの指標であるクロロフィルaは、T-N及びT-Pの増減とほぼ同時に変化した。若干のずれも認められた。

アオコの増減とクロロフィルaとの間に明確な関係は認められなかった。

アオコ毒素のマイクロシスチン(-RR, -YR, -LR)濃度は、定量下限値未満であった。

アオコが大発生した平成11年度と比較すると、平均気温、平均水温とも低く、栄養源などの指標としてのT-N、T-P及びクロロフィルaは約1/2の濃度であった。

アオコの増減には、気象や水質などの環境要因の変化が複雑に係わっており、八郎潟調整池におけるアオコの大量発生の機構解明には、今後さらに夏季の現地調査を継続して、できる限り多くのデータを収集し、解析を行う必要がある。また、アオコの増殖条件を把握するためには、条件を制御できる実験室で、対象とする水に標準藻類を添加し、一定の条件下で培養する藻類生産力(AGP: Algal Growth Potential)を調べる試験も行う必要がある。今回の調査では、T-N、T-Pの濃度が調整池の特定の層で増加する現象が認められたので、今後の調査においては、降雨による流入河川の影響や底質からの栄養塩の溶出なども含めて解析を行う必要がある。

参考文献

- 1) 気象庁：平成13年気象庁月報(CD-ROM版)。
- 2) 日本規格協会：工場排水試験方法(JIS K 0102), 1998。
- 3) 日本気象協会：海洋観測指針, 気象庁編, 1990。
- 4) 吉田 昇, 加藤 潤, 渡部 寿：八郎湖のアオコ毒素等水質動態調査(平成10～12年度環境省委託調査), 秋田県環境センター年報, 28, 73-78, 2000。
- 5) 土屋 悦輝, 渡辺 真利代：環境中のマイクロシスチンのディスク型固相による抽出, 衛生化学, 43(3), 190-196, 1997。

別表 平成13年度の東部及び湖心の水質調査結果

(東部 0 m 層)

採取 月日	気温 (°C)	水温 (°C)	pH	EC (μ S/cm)	DO (mg/L)	SS (mg/L)	COD (mg/L)	dCOD (mg/L)	T-N (mg/L)	dT-N (mg/L)	NH ₄ -N (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	NO ₃ -N (mg/L)	T-P (mg/L)	dT-P (mg/L)	PO ₄ -P (mg/L)	Chl.a (μ g/L)	TOC (mg/L)	dTOC (mg/L)
7/2	23.0	22.0	8.5	338	10.2	10	7.2	5.3	0.53	0.27	<0.05	<0.01	<0.05	0.066	0.016	0.014	23	6.5	4.2
8/1	26.7	27.2	8.4	205	8.7	5	8.0	5.7	0.62	0.28	<0.05	<0.01	<0.05	0.048	0.010	<0.003	30	5.4	4.1
8/6	26.0	27.5	9.0	222	11.5	9	8.0	5.8	0.77	0.29	<0.05	<0.01	<0.05	0.066	0.013	0.006	34	5.5	4.8
8/10	25.0	25.9	8.2	212	8.2	10	7.6	5.3	0.62	0.33	<0.05	<0.01	<0.05	0.068	0.018	0.011	49	3.4	2.8
8/16	30.0	29.4	9.0	230	9.8	5	7.8	5.5	0.57	0.32	<0.05	<0.01	<0.05	0.036	0.014	0.008	13	5.7	3.9
8/27	24.7	26.4	7.9	255	7.6	10	6.3	5.3	0.62	0.32	<0.05	<0.01	<0.05	0.072	0.022	0.017	25	4.8	4.0
9/6	20.5	24.6	7.6	250	7.2	7	6.9	5.7	0.64	0.26	<0.05	<0.01	<0.05	0.072	0.031	0.021	23	5.7	4.4
9/19	24.2	23.2	7.6	266	8.6	7	7.0	5.2	0.64	0.33	<0.05	<0.01	<0.05	0.056	0.022	0.017	13	6.6	5.1
10/4	18.1	18.4	8.0	370	9.9	10	6.3	5.2	0.72	0.37	<0.05	<0.01	<0.05	0.064	0.033	0.018	25	4.2	3.6
10/10	14.3	16.9	7.7	280	9.7	10	6.4	5.1	0.71	0.36	<0.05	<0.01	0.06	0.046	0.012	0.007	27	3.5	3.4

(東部 1 m 層)

採取 月日	気温 (°C)	水温 (°C)	pH	EC (μ S/cm)	DO (mg/L)	SS (mg/L)	COD (mg/L)	dCOD (mg/L)	T-N (mg/L)	dT-N (mg/L)	NH ₄ -N (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	NO ₃ -N (mg/L)	T-P (mg/L)	dT-P (mg/L)	PO ₄ -P (mg/L)	Chl.a (μ g/L)	TOC (mg/L)	dTOC (mg/L)
7/2	23.0	22.0	8.4	336	10.2	9	7.7	5.9	0.65	0.28	<0.05	<0.01	<0.05	0.066	0.016	0.015	43	5.4	3.9
8/1	26.7	27.0	8.4	206	8.7	7	7.2	5.3	0.70	0.32	<0.05	<0.01	<0.05	0.056	0.014	<0.003	30	4.8	4.1
8/6	26.0	27.4	8.8	225	10.3	11	8.1	6.1	0.78	0.33	<0.05	<0.01	<0.05	0.075	0.016	0.008	34	6.3	4.9
8/10	25.0	25.9	8.2	213	8.1	11	8.1	5.3	0.74	0.36	<0.05	<0.01	<0.05	0.066	0.019	0.008	52	3.8	3.1
8/16	30.0	29.1	9.0	234	10.0	7	8.5	5.6	0.64	0.34	<0.05	<0.01	<0.05	0.046	0.018	0.007	20	6.0	3.9
8/27	24.7	26.3	7.9	253	7.8	9	7.4	4.9	0.67	0.36	<0.05	<0.01	<0.05	0.074	0.024	0.015	42	4.6	4.2
9/6	20.5	24.6	7.6	250	7.1	6	7.1	5.5	0.67	0.27	<0.05	<0.01	<0.05	0.076	0.031	0.021	33	6.9	4.2
9/19	24.2	23.3	7.5	269	8.4	7	6.8	5.1	0.70	0.35	0.05	<0.01	<0.05	0.060	0.021	0.017	22	6.0	4.8
10/4	18.1	18.1	8.0	369	9.9	11	6.3	5.1	0.64	0.35	<0.05	<0.01	<0.05	0.072	0.027	0.016	17	4.2	3.7
10/10	14.3	16.7	7.8	283	9.6	9	6.8	4.8	0.62	0.36	<0.05	<0.01	0.07	0.048	0.012	0.006	20	4.3	3.2

(東部 2 m 層)

採取 月日	気温 (°C)	水温 (°C)	pH	EC (μ S/cm)	DO (mg/L)	SS (mg/L)	COD (mg/L)	dCOD (mg/L)	T-N (mg/L)	dT-N (mg/L)	NH ₄ -N (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	NO ₃ -N (mg/L)	T-P (mg/L)	dT-P (mg/L)	PO ₄ -P (mg/L)	Chl.a (μ g/L)	TOC (mg/L)	dTOC (mg/L)
7/2	23.0	21.5	8.1	316	9.1	9	7.1	5.3	0.62	0.33	<0.05	<0.01	0.05	0.059	0.014	0.013	32	4.8	3.9
8/1	26.7	26.8	8.2	206	8.2	8	7.4	5.4	0.63	0.30	<0.05	<0.01	<0.05	0.054	0.015	0.003	29	5.2	4.2
8/6	26.0	26.5	8.5	227	9.0	10	7.6	5.8	0.65	0.32	<0.05	<0.01	<0.05	0.063	0.018	0.009	30	6.6	4.7
8/10	25.0	25.8	8.0	212	7.9	11	7.7	5.6	0.61	0.35	<0.05	<0.01	<0.05	0.062	0.018	0.008	50	3.1	2.9
8/16	30.0	28.4	9.0	236	9.8	9	8.2	5.2	0.55	0.33	<0.05	<0.01	<0.05	0.048	0.016	0.007	21	5.4	4.0
8/27	24.7	26.4	7.9	254	7.7	9	7.0	5.0	0.70	0.35	<0.05	<0.01	<0.05	0.077	0.024	0.017	39	5.1	4.2
9/6	20.5	24.6	7.6	251	6.9	6	7.3	5.3	0.60	0.26	<0.05	<0.01	<0.05	0.074	0.031	0.024	22	6.9	4.4
9/19	24.2	23.2	7.6	267	8.0	7	6.6	5.5	0.69	0.34	0.06	<0.01	<0.05	0.058	0.021	0.016	17	6.0	4.6
10/4	18.1	18.0	7.9	375	9.6	10	6.3	5.5	0.64	0.35	<0.05	<0.01	<0.05	0.068	0.028	0.017	21	3.7	2.6
10/10	14.3	16.7	7.8	285	9.5	10	7.0	5.2	0.79	0.36	<0.05	<0.01	0.07	0.047	0.013	0.008	17	4.3	3.6

別表のつづき

(湖心 0 m 層)

採取 月日	気温 (°C)	水温 (°C)	pH	EC (µS/cm)	DO (mg/L)	SS (mg/L)	COD (mg/L)	dCOD (mg/L)	T-N (mg/L)	dT-N (mg/L)	NH ₄ -N (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	NO ₃ -N (mg/L)	T-P (mg/L)	dT-P (mg/L)	PO ₄ -P (mg/L)	Chl.a (µg/L)	TOC (mg/L)	dTOC (mg/L)
7/2	24.0	22.0	8.3	350	9.9	9	8.2	6.3	0.79	0.40	<0.05	<0.01	0.06	0.061	0.014	0.011	42	6.0	4.7
8/1	26.7	27.7	8.7	210	9.3	8	7.2	5.2	0.67	0.27	<0.05	<0.01	<0.05	0.051	0.010	0.005	27	4.8	4.0
8/6	26.0	29.4	8.8	221	9.9	5	7.0	5.7	0.63	0.30	<0.05	<0.01	<0.05	0.046	0.015	0.006	18	5.3	4.8
8/10	24.7	25.8	8.2	231	8.0	8	7.6	5.3	0.68	0.33	<0.05	<0.01	<0.05	0.068	0.020	0.006	43	3.8	2.5
8/16	32.0	29.9	9.0	250	10.3	4	7.4	5.3	0.55	0.33	<0.05	<0.01	<0.05	0.036	0.016	0.006	17	5.4	4.0
8/27	24.7	26.2	8.0	255	8.2	5	6.3	4.6	0.58	0.27	<0.05	<0.01	<0.05	0.063	0.021	0.014	41	4.5	3.8
9/6	21.3	25.4	7.6	258	6.4	7	6.7	5.0	0.62	0.25	<0.05	<0.01	<0.05	0.063	0.022	0.017	36	6.1	4.3
9/19	23.7	23.6	7.7	288	8.7	8	7.3	5.2	0.71	0.30	<0.05	<0.01	<0.05	0.063	0.016	0.016	31	6.4	4.8
10/4	18.1	18.3	7.9	382	9.6	9	6.2	5.2	0.63	0.35	<0.05	<0.01	<0.05	0.068	0.030	0.017	23	4.2	3.5
10/10	15.2	17.4	7.7	389	9.0	9	6.3	5.7	0.63	0.32	<0.05	<0.01	<0.05	0.054	0.014	0.009	27	4.2	3.5

(湖心 1 m 層)

採取 月日	気温 (°C)	水温 (°C)	pH	EC (µS/cm)	DO (mg/L)	SS (mg/L)	COD (mg/L)	dCOD (mg/L)	T-N (mg/L)	dT-N (mg/L)	NH ₄ -N (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	NO ₃ -N (mg/L)	T-P (mg/L)	dT-P (mg/L)	PO ₄ -P (mg/L)	Chl.a (µg/L)	TOC (mg/L)	dTOC (mg/L)
7/2	24.0	22.0	8.3	347	10.2	10	8.6	6.3	0.72	0.42	<0.05	<0.01	0.07	0.061	0.014	0.012	36	6.7	4.8
8/1	26.7	26.9	8.6	211	8.7	8	7.4	5.1	0.70	0.29	<0.05	<0.01	<0.05	0.060	0.010	0.005	25	6.0	4.3
8/6	26.0	27.5	8.9	223	10.6	11	8.1	6.3	0.83	0.34	<0.05	<0.01	<0.05	0.076	0.016	0.005	30	6.2	4.8
8/10	24.7	25.7	8.2	231	7.9	8	7.8	5.4	0.71	0.34	<0.05	<0.01	<0.05	0.072	0.019	0.011	48	3.2	2.7
8/16	32.0	28.5	9.1	245	11.2	8	7.7	5.5	0.62	0.32	<0.05	<0.01	<0.05	0.049	0.016	0.007	22	5.5	4.2
8/27	24.7	26.2	8.1	254	8.2	6	7.0	4.8	0.66	0.30	<0.05	<0.01	<0.05	0.070	0.027	0.021	44	4.8	4.0
9/6	21.3	25.4	7.7	260	6.4	8	6.9	4.9	0.67	0.25	<0.05	<0.01	<0.05	0.069	0.022	0.014	26	6.7	4.5
9/19	23.7	23.3	7.7	287	8.8	8	7.3	5.3	0.75	0.32	<0.05	<0.01	<0.05	0.062	0.016	0.014	26	6.2	4.8
10/4	18.1	18.2	7.9	379	9.7	10	5.9	5.3	0.66	0.35	0.05	<0.01	<0.05	0.068	0.027	0.016	3	4.5	3.7
10/10	15.2	17.4	7.7	388	9.0	9	6.7	5.3	0.69	0.35	<0.05	<0.01	<0.05	0.053	0.015	0.010	25	4.1	2.9

(湖心 2 m 層)

採取 月日	気温 (°C)	水温 (°C)	pH	EC (µS/cm)	DO (mg/L)	SS (mg/L)	COD (mg/L)	dCOD (mg/L)	T-N (mg/L)	dT-N (mg/L)	NH ₄ -N (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	NO ₃ -N (mg/L)	T-P (mg/L)	dT-P (mg/L)	PO ₄ -P (mg/L)	Chl.a (µg/L)	TOC (mg/L)	dTOC (mg/L)
7/2	24.0	21.9	8.3	345	9.9	10	8.4	6.4	0.70	0.42	<0.05	<0.01	0.09	0.061	0.015	0.014	43	6.7	4.6
8/1	26.7	26.8	8.2	211	6.6	9	6.7	5.2	0.67	0.30	<0.05	<0.01	<0.05	0.056	0.014	0.008	27	5.5	4.2
8/6	26.0	26.7	8.7	221	9.3	10	7.6	5.6	0.85	0.34	<0.05	<0.01	<0.05	0.078	0.019	0.005	45	6.3	4.9
8/10	24.7	25.6	8.2	230	7.8	8	7.6	5.4	0.69	0.34	<0.05	<0.01	<0.05	0.071	0.020	0.013	39	3.2	2.7
8/16	32.0	28.6	9.1	245	10.9	7	7.4	5.1	0.56	0.33	<0.05	<0.01	<0.05	0.045	0.016	0.006	19	5.9	3.8
8/27	24.7	26.2	8.0	255	8.1	6	6.5	4.3	0.66	0.31	<0.05	<0.01	<0.05	0.066	0.022	0.016	32	4.5	4.2
9/6	21.3	25.2	7.7	257	6.8	8	6.6	4.9	0.67	0.25	<0.05	<0.01	<0.05	0.069	0.022	0.015	37	6.1	4.5
9/19	23.7	23.2	7.7	285	8.6	8	7.1	5.0	*1	0.34	<0.05	<0.01	<0.05	*1	0.015	0.008	32	6.4	4.9
10/4	18.1	18.1	7.8	388	9.4	10	6.1	5.0	0.65	0.36	0.06	<0.01	<0.05	0.064	0.028	0.017	19	4.4	3.8
10/10	15.2	17.3	7.7	388	9.0	9	6.7	5.3	0.62	0.36	<0.05	<0.01	<0.05	0.052	0.015	0.009	23	4.0	3.3

(湖心 5 m 層)

採取 月日	気温 (°C)	水温 (°C)	pH	EC (µS/cm)	DO (mg/L)	SS (mg/L)	COD (mg/L)	dCOD (mg/L)	T-N (mg/L)	dT-N (mg/L)	NH ₄ -N (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	NO ₃ -N (mg/L)	T-P (mg/L)	dT-P (mg/L)	PO ₄ -P (mg/L)	Chl.a (µg/L)	TOC (mg/L)	dTOC (mg/L)
7/2	24.0	21.4	7.9	338	8.4	13	7.5	6.9	0.80	0.58	<0.05	<0.01	0.22	0.064	0.018	0.021	24	6.2	4.9
8/1	26.7	26.2	7.7	208	8.3	10	6.3	4.4	0.71	0.34	0.05	<0.01	<0.05	0.052	0.019	0.013	24	4.7	3.9
8/6	26.0	25.8	8.1	207	8.1	9	6.7	5.6	0.58	0.31	<0.05	<0.01	<0.05	0.054	0.014	0.003	28	5.9	4.3
8/10	24.7	25.5	7.7	222	6.8	9	7.6	5.3	0.67	0.38	<0.05	<0.01	<0.05	0.064	0.018	0.013	40	3.0	2.4
8/16	32.0	26.4	7.4	241	4.5	9	6.6	4.9	0.68	0.45	0.09	0.01	<0.05	0.070	0.031	0.026	31	4.8	3.6
8/27	24.7	26.2	7.8	258	7.0	5	6.3	4.4	0.66	0.31	<0.05	<0.01	<0.05	0.066	0.026	0.019	42	4.9	3.9
9/6	21.3	25.2	7.7	256	7.3	9	7.1	4.9	0.61	0.26	<0.05	<0.01	<0.05	0.069	0.022	0.015	18	6.1	4.7
9/19	23.7	23.0	7.7	288	8.0	9	7.1	5.0	*1	0.34	<0.05	<0.01	<0.05	*1	0.014	0.013	35	6.3	4.5
10/4	18.1	18.0	7.7	445	8.6	11	5.6	5.0	0.58	0.38	0.06	<0.01	<0.05	0.066	0.031	0.020	13	4.0	3.6
10/10	15.2	17.2	7.7	392	8.9	10	6.6	5.0	0.60	0.36	<0.05	<0.01	<0.05	0.053	0.018	0.012	19	3.7	2.8

*1: 9/19の湖心2m及び5mのT-N及びT-Pは欠測

特定水域水質調査（平成13年度）

珍田 尚俊

1. はじめに

秋田県内には数多くの休廃止鉱山及び温泉等が存在し、重金属を含む坑廃水又は SO_4^{2-} 、 Cl^- によって酸性化した水が、河川に流入することによって水道水源及び農作物等に対する影響が懸念されている¹⁾。このような影響を受ける又は受ける可能性のある河川としては、鉱山排水が流入する小坂川及び阿仁川、硫黄鉱床又は褐鉄鉱床の影響を受けた酸性水の流入する白雪川及び朱ノ又川、強酸性温泉の湧出水が流入する高松川及び成瀬川がある。これらの河川を「特定水域」と称して、当センターで継続的又は断続的に水質調査を実施している。図1には、特定水域の位置を示した。

この調査は、河川水質に対する鉱山排水及び酸性水の影響を経時的に把握し、鉱山排水及び酸性水の汚染源の状態変化や鉱山排水の処理効果を見定めることを目的としている。

ここでは、平成13年度に水質調査を行った小坂川及び白雪川の2河川について、その結果の概要を述べる。

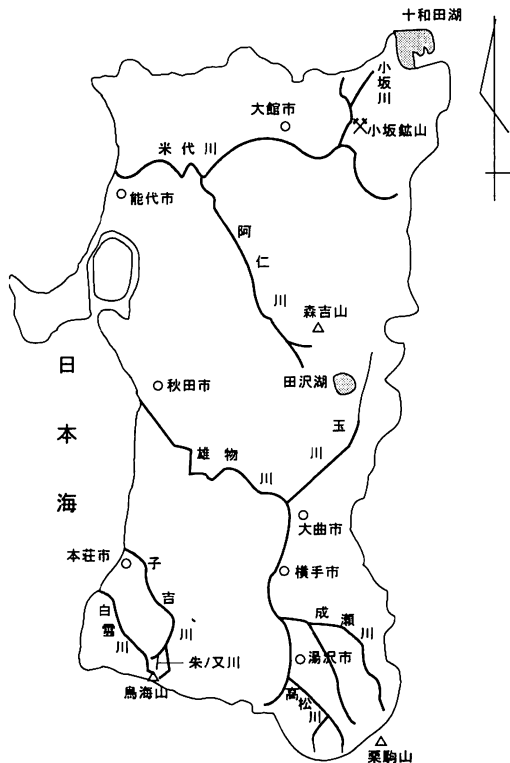


図1 特定水域河川の位置図

2. 小坂川流域

2.1 調査概要

小坂川は米代川の支流の一つであり、秋田県北部に位置する流路延長約19 kmの河川²⁾である。また、小坂川の支流である古遠部川には、さらにその支流である相内川が流入している。その相内川の近くには相内鉱山跡地があり、そこから流出する坑内水が沈殿処理されてから相内川及び古遠部川を経て小坂川へ流入している。また、小坂川中流部付近には小坂鉱山が存在し、鉱山の処理排水等が小坂川へ流入している。

小坂川については、鉱山排水の影響をみるために、重金属類を中心に分析している。対象としている分析項目は、pH、導電率、Cu、Pb、Cd、Zn、Fe、Mn、T-Hg、As、Se及びSbの12項目で、これらはJIS K 0102³⁾に準じて分析した。

採水地点は図2のとおりで、4月20日に18カ所、10月17日に14カ所で採水した。

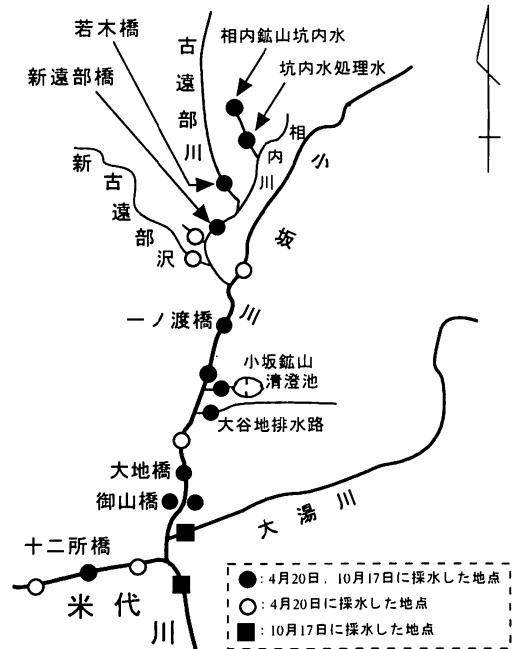


図2 小坂川の概略と採水地点

2.2 調査結果及び考察

相内鉱山坑内水及び処理水の主要重金属濃度及び処理効果の状況を表1に示した。相内鉱山坑内水と

その処理水を比較すると、最も処理効果の大きかった重金属類は Fe で 81 ~ 85%除去されていた。また、Cu を除く他の重金属類の濃度は報告下限値未満 (Pb <0.005 mg/L, Cd <0.001 mg/L, Se <0.002 mg/L, T-Hg <0.0005 mg/L) であった。処理水合流後における古遠部川 (新遠部橋) での重金属類の影響をみるために、相内川合流前及び合流後の古遠部川の重金属類の濃度変化を表 2 に示した。Zn, Fe 及び Mn の濃度差が若干みられるが大きな変化はなかった。また、処理水と合流後の新遠部橋での値を比較すると、Zn, Fe 及び Mn の濃度が約 1/5 ~ 1/20 になっている。

小坂川中流部以降での重金属類の濃度変化を表 3 に示した。小坂山の影響を受けている大谷地排水

路では、Cu, Pb, Cd, Zn, As, Se, Sb 等の重金属が検出された。その排水等が小坂川へ合流するが、この合流地点から約 2 km 下流の環境基準点である大地橋では、Pb, Cd, As 及び Se 濃度がいずれも報告下限値未満で環境基準を下回っており、Cu 及び Zn も低い濃度であった。Sb については、大地橋やさらに下流の御山橋でも検出されており、小坂川が大湯川を経て米代川へ合流した後の十二所橋でも、ごく微量ではあるが御山橋の約 1/10 程度検出された。これは、小坂川合流前の大湯川及び米代川では Sb が検出されないため、小坂川由来の Sb であると考えられる。

表1 相内鉱山坑内水及び処理水の重金属濃度と重金属の処理効果 (単位: mg/L)

調査地点	Cu		Zn ^{*1}		Fe ^{*1}		Mn ^{*1}		As ^{*1}
相内鉱山坑内水	<0.01		0.49	0.53	12	15	1.2	1.0	0.006
相内鉱山坑内水処理水	0.01		0.24	0.28	1.8	2.9	1.0	0.70	0.002
処理効果 (%)	-		51	47	85	81	17	30	67

*1: 4/20 及び 10/17 の濃度・処理効果が異なる場合には、左側に 4/20、右側に 10/17 の値を記載

表2 相内鉱山坑内水処理水による古遠部川での重金属の濃度変化 (単位: mg/L)

調査地点	Cu		Zn ^{*1}		Fe ^{*1}		Mn ^{*1}		As ^{*1}
古遠部川 (若木橋) - 相内川合流前	<0.01		0.02	0.01	0.1	<0.1	<0.05		<0.001
古遠部川 (新遠部橋) - 相内川合流後	<0.01		0.05	0.04	0.3	0.2	0.06	<0.05	<0.001

*1: 4/20 及び 10/17 の濃度が異なる場合には、左側に 4/20、右側に 10/17 の濃度を記載

表3 小坂川流域中流部以降での重金属類の濃度変化 (単位: mg/L)

調査地点	Cu ^{*1}		Pb ^{*1}		Cd ^{*1}		Zn ^{*1}		As ^{*1}		Se ^{*1}		Sb ^{*1}		T-Hg
小坂川 (一ノ渡橋)	<0.01		<0.005		<0.001		0.01	<0.01	<0.005		<0.002		<0.0002	<0.0005	
大谷地排水路	0.19	0.06	0.143	0.028	0.010	0.007	0.92	0.57	0.013	<0.005	0.002	<0.002	0.016	0.012	<0.0005
小坂川 (大地橋)	<0.01		<0.005		<0.001		0.04		<0.005		<0.002		0.010	0.023	<0.0005
小坂川 (御山橋 ^{*2})	<0.01		<0.005		<0.001		0.03	0.04	<0.005		<0.002		0.0085	0.018	<0.0005
米代川 (十二所橋)	<0.01		<0.005		<0.001		0.01		<0.005		<0.002		0.0009	0.0029	<0.0005
環境基準値	-		0.01		0.01		-		0.01		0.01		-		0.0005

*1: 4/20 及び 10/17 の濃度が異なる場合には、左側に 4/20、右側に 10/17 の濃度を記載

*2: 御山橋右岸及び左岸の平均値

3. 白雪川流域

3.1 調査概要

白雪川は秋田県及び山形県の県境に位置する鳥海山を源に流れている、流路延長約 20 km の河川^{*)}である。その白雪川の上流にはヘナソ川が合流しており、合流地点から約 1 km 下流には赤川が、さらに約 9 km 下流には鳥越川がそれぞれ白雪川に合流している。赤川の支流として涸沢があり、涸沢が赤川

に合流してから約 1.4 km 下流ではその河川水の一部が赤川導水路を経てヘナソ川に合流している。そのヘナソ川が白雪川に合流した後の河川水の一部は、大湯ため池に導水されており、発電及び農業用水として利用されている。鳥越川の支流として岩股川があり、その河川水のほとんどが岩股導水路を経て鳥越川に流入し、その合流水の一部が横岡第 1 及び第 2 発電所に利用された後、鳥越川下流に放流される。

岩股川が鳥越川に合流した後、その一部の河川水が温水路と称する農業用水路に導水され、農業用水として利用された後、赤石川等に流入している。

白雪川が酸性化したのは、昭和49年3月の鳥海山噴火から2～3年経過した後であり、白雪川水系において昭和51年9月に養殖鯉がへい死する事故が発生し、また、象潟町及び金浦町の上水道水源のpHが低下した^{5,6)}ことで問題となった。これは、鳥越川支流の岩股川上流にある獅子ヶ鼻地区及び赤川支流の涸沢付近から流出する酸性湧水が原因であり^{5,6)}、それから20数年経過した現在でも白雪川ではその影響を受けている。

白雪川については、酸性水の影響をみるために、pH, EC, SO₄²⁻, Cl⁻, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Fe, Mn及びAlの11項目を分析し、その分析方法はJIS K 0102³⁾に準じた。

採水地点は図3のとおりで、6月26日に16カ所、6月26日又は27日に20カ所で採水した。

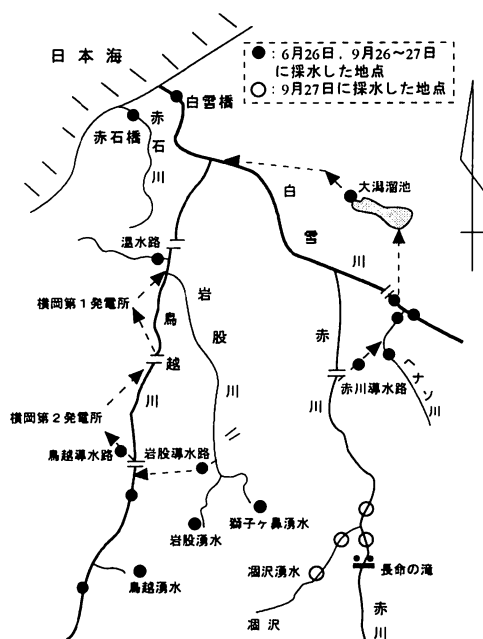


図3 白雪川の概要と採水地点

3.2 調査結果及び考察

涸沢湧水から大潟ため池までのpH, Al濃度, Cl濃度及びSO₄²⁻濃度の変化を図4に示した。涸沢湧水のpHは4.8で、例年と比べてほとんど変化がみられなかった。湧水合流後の涸沢末端のpHは4.8, 赤川本流に合流した後のpHは5.0で、合流後もほとんど変化がみられなかった。その河川水が、pH 7.1のへナソ川へ合流した後はpHが5.5となり、pH 7.3

～7.5である白雪川に合流した後はpHが7.1で中性であった。また、その一部は大潟ため池に導水されるが、ため池のpHは6.6～7.1のほぼ中性となっており、酸性水の影響はほとんどみられなかった。これは、涸沢湧水及び酸性化した赤川の水量と比べて、白雪川の水量が非常に多いため、pHの変動が少なかったものと推察される。

涸沢湧水のAl, Cl及びSO₄²⁻濃度はそれぞれ1.9, 19及び42 mg/Lであり、下流に行くに従って濃度が低下し、へナソ川合流直後の白雪川ではそれぞれ0.1～0.2, 6.8～9.5及び11～17 mg/L, 大潟ため池では0.1, 6.5及び9.5 mg/Lであった。また、へナソ川合流前の白雪川のAl, Cl及びSO₄²⁻濃度はそれぞれ0.1, 6.5～8.9及び4.5～13 mg/Lで、へナソ川合流後と比較しても大きな変化はみられなかった。

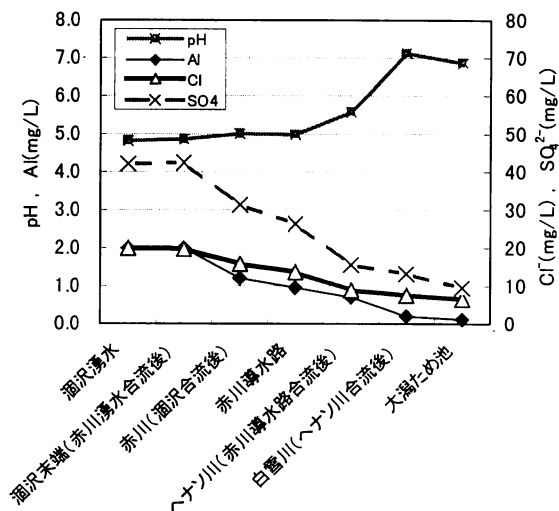


図4 赤川・白雪川水系の水質変化(平均値)

獅子ヶ鼻湧水, 岩股湧水, 鳥越湧水及びその下流でのpH, Al濃度, Cl濃度及びSO₄²⁻濃度の変化を図5に示した。獅子ヶ鼻湧水, 岩股湧水及び鳥越湧水のpHはそれぞれ4.4～4.5, 4.5～4.6及び4.7で、例年と比べてほとんど変化がみられなかった。鳥越湧水はpH 6.4～7.0である鳥越川に直接合流し、合流後の鳥越川のpHは5.3～5.7で、合流前よりもpHが低下した。また、獅子ヶ鼻湧水及び岩股湧水合流後の岩股導水路のpHは4.5～4.6, 岩股導水路が合流した後の鳥越川のpHは4.6～4.8で、鳥越川の酸性化に大きな影響を与えていた。その後、酸性化した鳥越川河川水が白雪川に合流し、白雪川末端の白雪橋でのpHは6.3～6.9で、下流でも酸性水の影響がみられた。

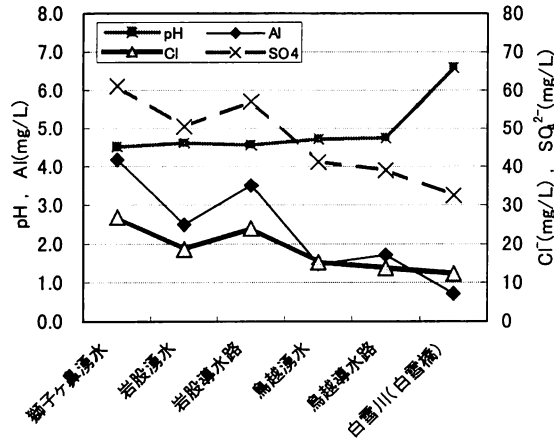


図5 岩股・鳥越・白雪川水系の水質変化（平均値）

獅子ヶ鼻湧水、岩股湧水及び鳥越湧水の Al、Cl 及び SO_4 濃度を比較すると、3 湧水の中では獅子ヶ鼻湧水が最も高く（それぞれ 4.0 ～ 4.2、26 ～ 27 及び 58 ～ 63 mg/L）で、鳥越湧水が最も低い濃度（それぞれ 1.4 ～ 1.5、15 及び 39 ～ 42 mg/L）であった。また、これらの湧水が鳥越川に合流した後の鳥越導水路では、それぞれ 1.1 ～ 2.2、8.6 ～ 18 及び 25 ～ 52 mg/L、白雪川末端の白雪橋ではそれぞれ 0.2 ～ 1.1、10 ～

13 及び 29 ～ 35 mg/L であり、下流に行くにつれて特に Al 濃度が減少していた。

酸性湧水合流前と合流後の白雪川の水質変化をみると、pH の低下と Al、Cl 及び SO_4 濃度の上昇がみられた。これは、岩股川上流部の獅子ヶ鼻湿原で大量に流出している獅子ヶ鼻湧水、岩股湧水及び鳥越湧水が大きく関与していると推察される。

参考文献

- 1) 秋田県生活環境部編：昭和 55 年度版 環境白書，pp.137-147，1980.
- 2) 秋田県：河川・海岸調書，p.35，1991.
- 3) 日本規格協会：工場排水試験方法（JIS K 0102），1998.
- 4) 秋田県：河川・海岸調書，p.58，1991.
- 5) 菅雅春，鈴木雄二，組谷均，武藤公二：酸性河川調査－白雪・子吉川水系－，秋田県環境技術センター年報，15，89-112，1987.
- 6) 山田雅春，高橋佐紀子：秋田県の酸性河川に関する調査－白雪川水系－，秋田県環境技術センター年報，20，110-122，1992.