

VII 報 文

VIII 調 查 報 告

人工湖の水質汚濁機構解明に関する調査研究（第2報）

—萩形ダム、山瀬ダム—

加藤潤 片野登

1 はじめに

秋田県では人工湖8箇所について、環境基準の類型（AA及びA）指定をしている。しかし、これらの人工湖は、この基準を直ちに達成しなければならないにもかかわらず、萩形ダムを初めとして半数の4箇所において未達成の状態である。

現在、萩形ダムの水の一部は馬場目川に導水されており、八郎湖に流入している。八郎湖は窒素、リンの濃度も高く、富栄養化していることから、八郎湖の水質浄化を考えるうえからも、萩形ダムの水質汚濁機構の解明が急がれるところである。また、平成3年度には新たに山瀬ダムが誕生した。

そこで、人工湖がなぜ環境基準を達成できないか、その原因を解明するために、当センターでは、既存の萩形ダムと新規の山瀬ダムの水質等の変化について、継続的に調査研究を行うことにしている。本報では、平成4～6年度の萩形ダム及び山瀬ダムの水質等の調査結果について報告する。

2 ダムの諸元等

萩形ダムは図1に示したとおり、米代川水系小阿仁川の北秋田郡上小阿仁村小阿仁に、重力式コンクリートダムの県営第1号として、昭和41年に建設された。

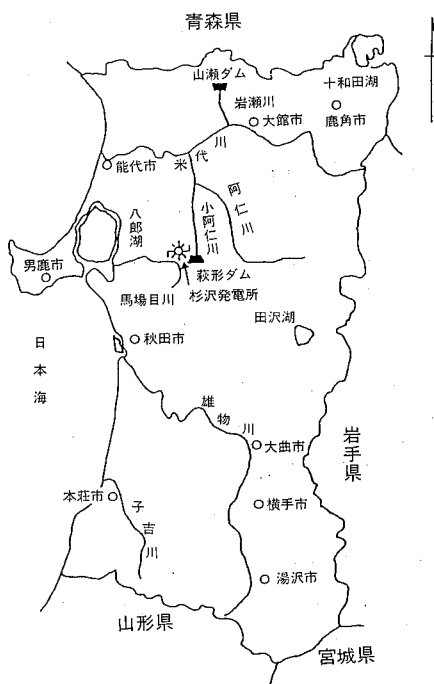


図1 位置図

このダムの流域面積は86.7km²、総貯水量は1,495万m³、堤高61mであり、小阿仁川沿川の洪水被害を防除するとともに、杉沢発電所（馬場目川水系に位置し、最大出力15,500KWの発電所）に発電用水を送水しているダムである。萩形ダムから小阿仁川への放流量は3,700～7,100万m³、杉沢発電所への送水量は15,500～20,700万m³である。¹⁾

萩形ダム流域のほとんどは、適潤性褐色森林土で、残りは乾性褐色森林土で占められているが、土層が薄く²⁾下が花崗岩類等³⁾の岩盤

になっている所が大倉又沢流域で70%、赤沢流域で40%と多くみられる。樹木については、萩形ダム流域全体で、杉を主体とする針葉樹林が20%程度となっており、残りはナラ、イタヤカエデ等の広葉樹林で大部分を占めている。²⁾

一方、山瀬ダムは図1に示したとおり、米代川水系岩瀬川の北秋田郡田代町岩瀬に、中央コア型ロックフィルダムとして、平成3年に建設された。

このダムの流域面積は67.2km²、総貯水量は1,290万m³、堤高62mであり、岩瀬川沿川の洪水被害を防除し、下流既得用水の補給等流水の正常な機能の維持と増進を図り、さらに田代町、能代市に対し水道用水として、かつ工業用水として東北電力㈱能代火力発電所に対して取水を可能にした。また、山瀬発電所を建設し、最大出力2,100KW発電を行うダムである。ダムからの放流量は12,500~16,700万m³（発電10,800~13,600万m³、灌漑その他1,700~3,600万m³）である。⁴⁾

山瀬ダム流域は、85%が褐色森林土で、そのうち適潤性褐色森林土が71%、残りは主に

乾性褐色森林土が占めている（適潤褐色森林土は、岩瀬川流域で68%、繋ノ沢流域で70%、内町沢流域で78%）。⁵⁾これら、森林褐色土の下は、流紋岩、凝灰岩、安山岩等になっている。³⁾樹木については、山瀬ダム流域全体で、杉を主体とする針葉樹林が45%となっており（針葉樹林は、岩瀬川流域で42%、繋ノ沢流域で77%、内町沢流域で21%）、残りはナラ、ブナ等の広葉樹林で占められている。

3 調査方法

3.1 調査期間

平成4~6年の5月、7月、9月、10月
(年4回)

3.2 調査地点 (図2、3に示す。)

萩形ダム 湖内3地点 各3層(表層、中層、下層)

流入河川4地点(小阿仁川、萩形沢、大倉又沢、赤沢)

山瀬ダム 湖内2地点 各3層(表層、中層、下層)

流入河川3地点(岩瀬川、繋ノ沢、内町沢)

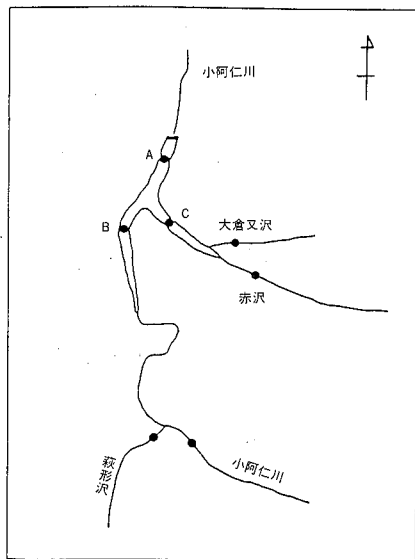


図2 萩形ダム調査地点

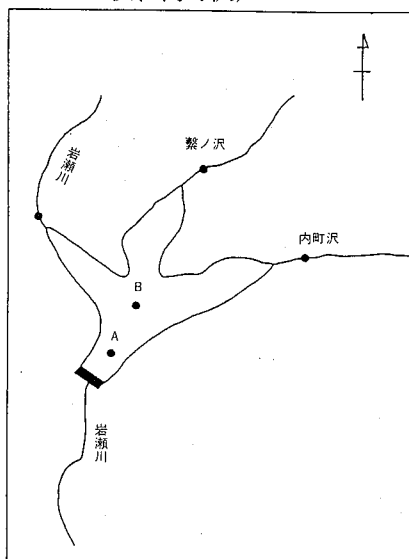


図3 山瀬ダム調査地点

3.3 調査項目及び分析方法

調査項目及び分析方法は表1に示す。

表1 水質の分析方法

項 目	分 析 方 法
透明度	海洋観測指針4.1セッキー版
pH	JIS K0102 12.1
DO	JIS K0102 32.1
COD	JIS K0102 17
T-N	環境庁告示59付表7.1
T-P	環境庁告示59付表8
クロロフィルa	海洋観測指針9.6

4 調査結果の概要および考察

4.1 透明度

萩形ダムのダムサイトA地点の透明度の年平均値は、平成5年度が2.7m (2.2~3.2m)と最も高く、平成4年度の2.4m (0.5~3.8m)、平成6年度の2.1m (1.2~3.3m)の順になっている。各地点間における相違はほとんど認められない。

一方、山瀬ダムのダムサイトA地点の透明度の年平均値は、平成4年度が3.7m (1.0~6.5m)、平成5年度が3.6m (3.0~4.5m)、平成6年度が3.0m (2.0~4.5m)と徐々に低下している。各地点間における相違はほとんど認められない。

また、季節別にみると、透明度は、平成4、5年度は春から夏にかけ低下し、秋には上昇する傾向がみられたが、平成6年度は春から秋にかけ透明度が低下した。

平成4年の9月、平成6年9月及び10月には透明度の著しい低下がみられた。これは、台風の通過や長雨による影響（流入河川の濁りは1~2日で回復するが、ダムの濁りの回

復には、降雨量にもよるが、数日を要する¹⁴⁾で浮遊物質（SS）が増加したことによるものと考えられる。

4.2 水温

萩形ダムのダムサイトA地点及び山瀬ダムのダムサイトA地点の表層における水温をみると、図4~11に示したように両ダムとも平成6年度が最も高く、平成4年度、平成5年度の順になっている。他地点においても同様な結果になっている。

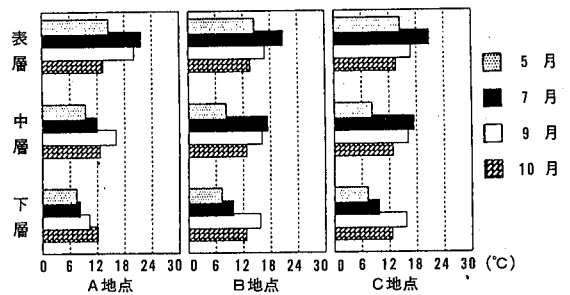


図4 萩形ダムの水温（平成4年）

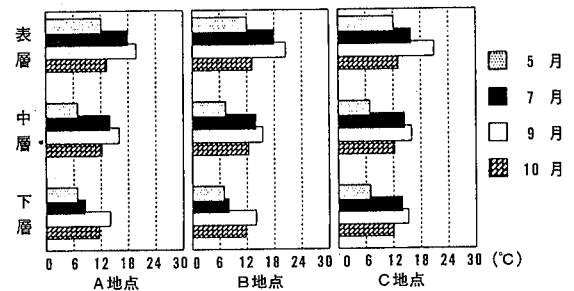


図5 萩形ダムの水温（平成5年）

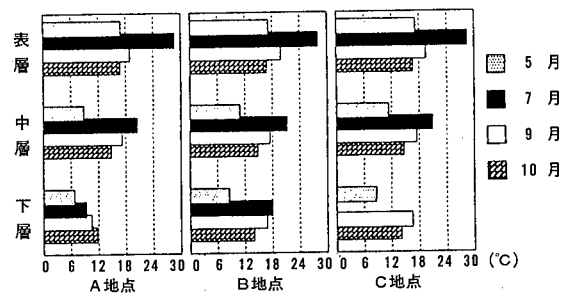


図6 萩形ダムの水温（平成6年）

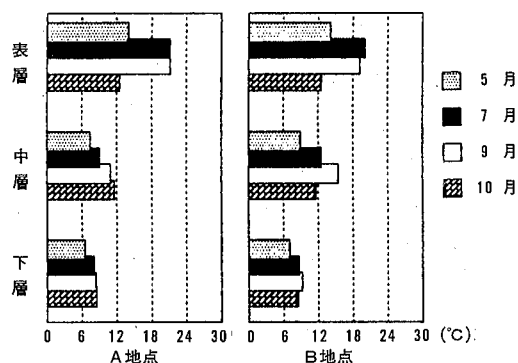


図7 山瀬ダムの水温（平成4年）

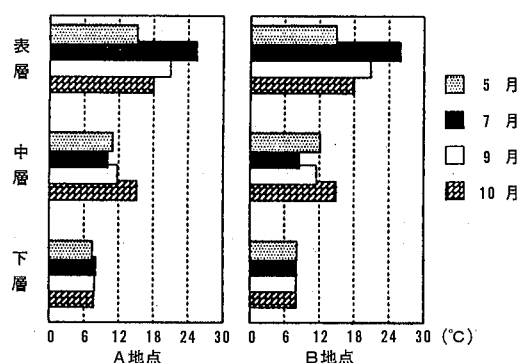


図9 山瀬ダムの水温（平成6年）

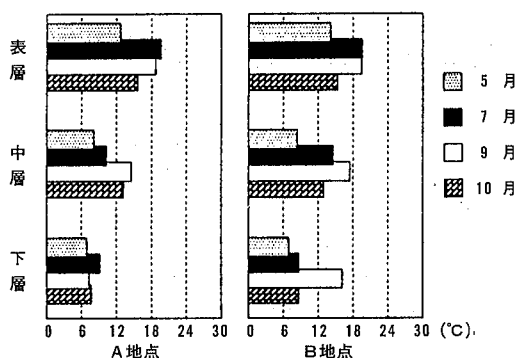


図8 山瀬ダムの水温（平成5年）

また、萩形ダムのダムサイトA地点及び山瀬ダムのダムサイトA地点の表層と下層の水温差をみると、各年度とも夏季に表層と下層の温度差が大きくなる傾向がみられる。この傾向は他地点においても同様な結果となっている。

また、水温の調査結果から萩形ダムB地点に流入する河川である小阿仁川、萩形沢及び山瀬ダムのダムサイトA地点の表層と下層の水温差をみると、各年度とも夏季に表層と下層の温度差が大きくなる傾向がみられる。この傾向は他地点においても同様な結果となっている。

一方、山瀬ダムB地点に流入する河川である岩瀬川、繫ノ沢及び内町沢は、各月とも表層から中層にかけ流入しているものと思われる。

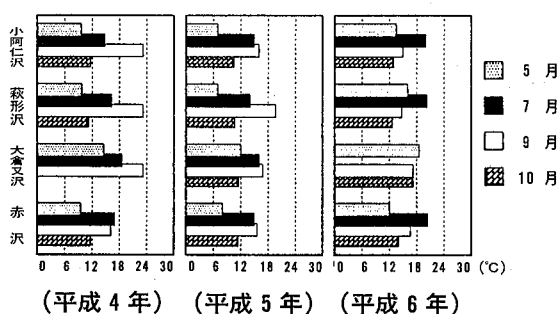


図10 萩形ダム流入河川の水温

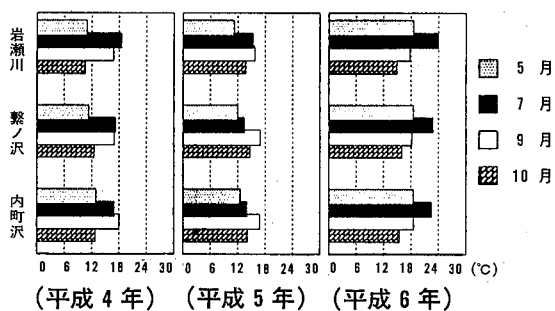


図11 山瀬ダム流入河川の水温

4.3 pH

平成4、5年度に実施した秋田県の公共用水域水質測定データ（以下環境白書）⁶⁾によれば、萩形ダムの湖心（表層及び－5m）におけるpHは、平成4年度で6.9～7.8、平成5年度は6.9～7.4で環境基準を満足している。

我々が調査した平成4～6年度における、萩形ダムのダムサイトA地点のpHは、6.3

～7.9 (表層年平均7.1～7.2、中層年平均6.7～6.9、下層年平均6.5～6.6、全層年平均6.7～6.9)の範囲で分布しており、中層及び下層で若干環境基準から外れる値を示すことがある。なお、地点間による相違はほとんどみられない。

一方、山瀬ダムのダムサイトA地点においては、酸性河川である岩瀬川(pH4.4～6.5、年平均5.1～5.6)の流入により、pHが5.8～7.0 (表層年平均6.3～6.7、中層年平均6.2～6.5、下層年平均6.4～6.5、全層年平均6.4～6.5)と、やや酸性側に片寄っている。B地点においても、同じような値になっている。

4.4 溶存酸素量 (DO)

環境白書によれば、萩形ダムの湖心 (表層及びー5 mにおけるDOは、平成4年度で8.4～11mg/l、平成5年度は8.2～10mg/lで環境基準を満足している。

我々が調査した、萩形ダム及び山瀬ダムのDOの経月変化を図12～17に示す。

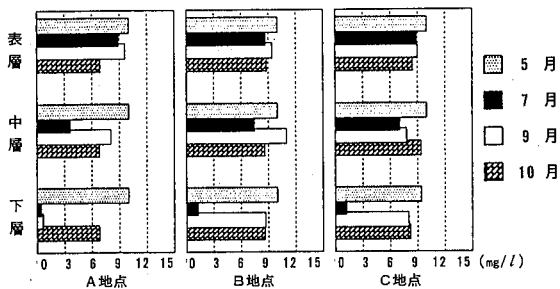


図12 萩形ダムの溶存酸素量 (平成4年)

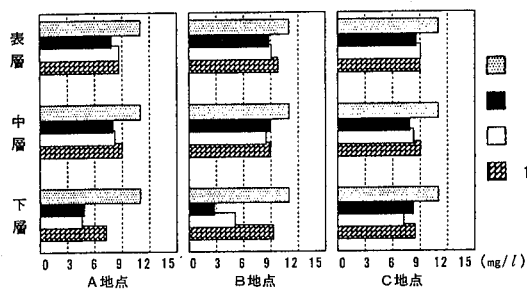


図13 萩形ダムの溶存酸素量 (平成5年)

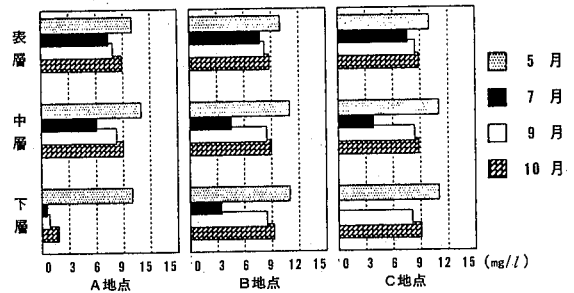


図14 萩形ダムの溶存酸素量 (平成6年)

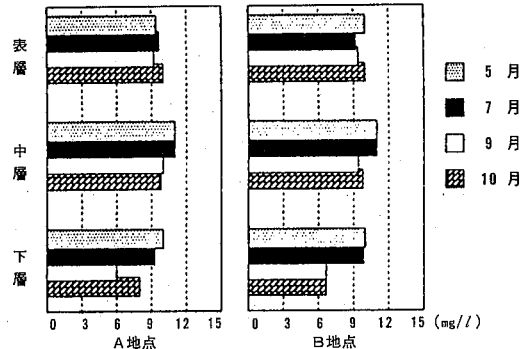


図15 山瀬ダムの溶存酸素量 (平成4年)

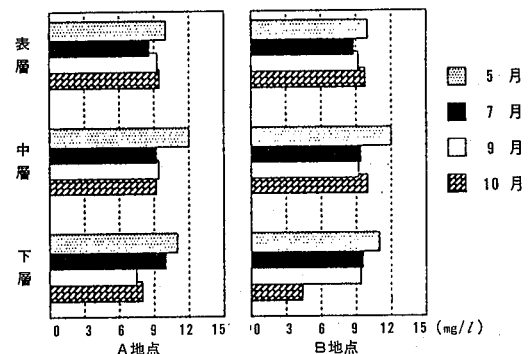


図16 山瀬ダムの溶存酸素量 (平成5年)

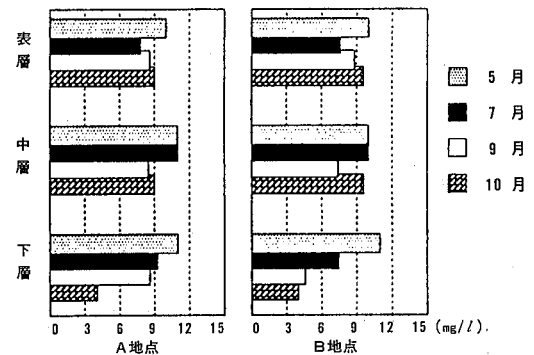


図17 山瀬ダムの溶存酸素量 (平成6年)

これによると、萩形ダムのダムサイトA地点の3年間のDOは、0.5~11mg/l(表層年平均8.6~9.3mg/l、中層年平均7.3~9.1mg/l、下層年平均3.4~7.0mg/l、全層年平均6.8~8.4mg/l)の範囲で分布している。B、C地点においては、中、下層において、A地点に比較してDOが若干高くなっている。図からもあきらかなように、平成4年7月の全地点の下層(A地点のDO飽和度4.4%、B地点のDO飽和度11.9%、C地点のDO飽和度11.7%)、9月のA地点の下層(DO飽和度6.5%)、平成5年7月のB地点の下層(DO飽和度24.4%)、平成6年のA地点の下層(7月のDO飽和度5.4%、9月のDO飽和度8.3%、10月のDO飽和度18.1%)でDOの著しい減少がみられた。

一方、山瀬ダムのダムサイトA地点の3年間のDOは4.1~12mg/l(表層年平均8.9~9.6mg/l、中層年平均9.9~10mg/l、下層年平均8.3~9.1mg/l、全層年平均9.0~9.5mg/l)の範囲で分布している。

このように、萩形ダムにおいて、特に夏季の下層でDOが著しく減少したことは、この時期に水温躍層が形成され、上層と下層における水の循環が行われず、また、下層においては微生物が堆積した有機物の分解を行った結果と推測される。山瀬ダムにおいては、水温躍層は形成されるものの、ダムが稼動して日も浅いことから、堆積している有機物が少なく、夏季の下層において、DOの著しい減少がみられないものと考えられる。

4.5 窒素、りん

萩形ダムのダムサイトA地点における表層の全窒素(T-N)、全りん(T-P)の年平均値は、それぞれ平成4年度がT-Nで0.31mg/l、T-Pで0.017mg/l、平成5年度がT-Nで0.22mg/l、T-Pで0.011mg/l、平成6年度

がT-Nで0.25mg/l、T-Pで0.014mg/lとなっている。また、B地点の表層のT-N、T-Pの年平均値は、それぞれ0.23~0.28mg/l、0.011~0.016mg/l、C地点の表層のT-N、T-Pの年平均値は、それぞれ0.22~0.27mg/l、0.011~0.015mg/lとなっており、地点間の相違はほとんど認められない。

これら表層におけるT-N、T-Pの年平均値を環境基準(本県では湖沼への窒素、りんの種類あてはめをしていないが)に基づいて区分すると、萩形ダムは窒素、りんともⅢ類型に区分され、多変数富栄養化指数(MTSI: Multiparameter trophic state indices)⁷⁾により分類するとダムサイトでのMTSI値の年平均値は3.1~3.4で貧~中栄養湖に分類される。

また、図18~23に示したとおり、萩形ダムにおいては、夏季の下層で、T-N、T-P濃度に著しい上昇がみられる。そのなかでも、平成4年の7月の全地点の下層(T-Nが0.55~0.88mg/l、T-Pが0.043~0.058mg/l)、9月のA地点の下層(T-Nが0.66mg/l、T-Pが0.055mg/l)、平成5年のB地点の下層(T-Nが0.62mg/l、T-Pが0.047mg/l)、平成6年のA地点の下層(T-Nが0.47~0.95mg/l)で特に濃度が高くなっている。これは、前に記述したように、これらの地点でDOが著しい減少した時期と一致しておりDOの減少にともなって底質からの栄養塩の溶出を誘発し、その結果下層におけるT-N、T-Pの濃度を大幅に上昇させたものと考えられる。

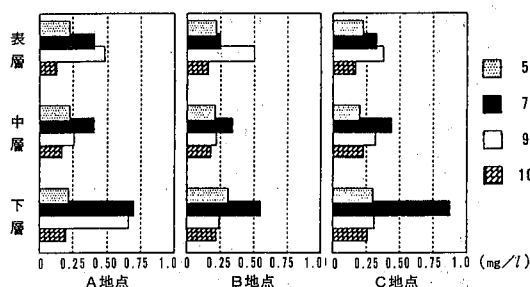


図18 萩形ダムの全窒素濃度 (平成4年)

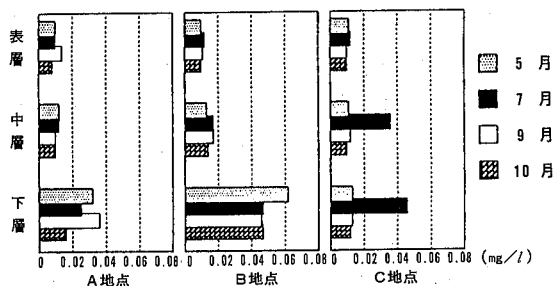


図22 萩形ダムの全りん濃度 (平成5年)

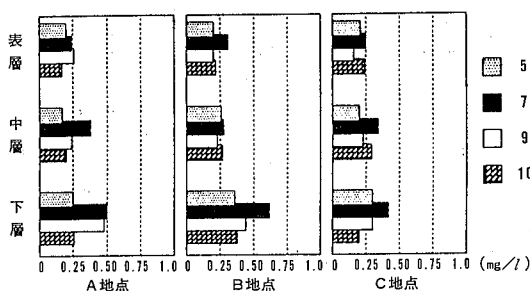


図19 萩形ダムの全窒素濃度 (平成5年)

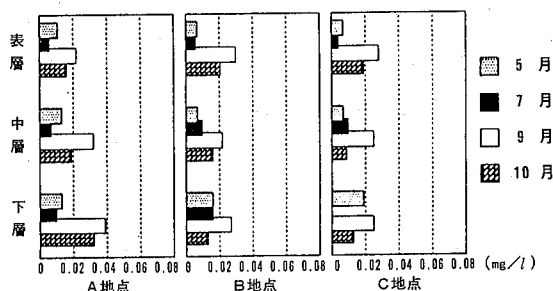


図23 萩形ダムの全りん濃度 (平成6年)

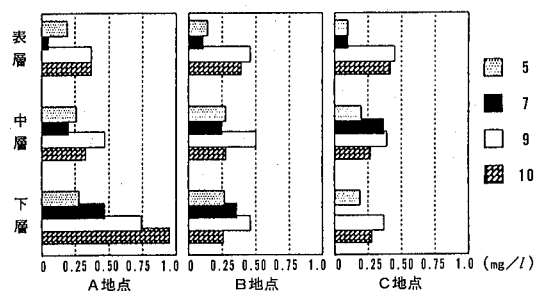


図20 萩形ダムの全窒素濃度 (平成6年)

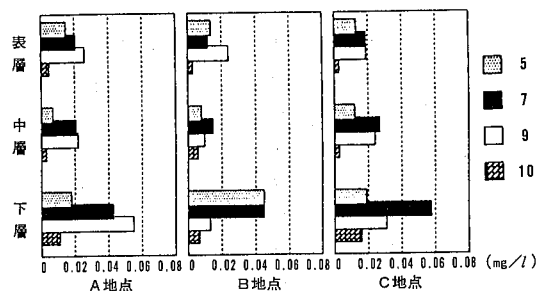


図21 萩形ダムの全りん濃度 (平成4年)

流入河川についてみると、B地点に流入する小阿仁川及び萩形沢のT-Nの年平均値は、それぞれ0.11~0.13mg/l、0.13~0.17mg/l、T-Pの年平均値は、それぞれ0.007~0.008mg/l、0.015~0.019mg/lであり、C地点に流入する大倉又沢及び赤沢のT-Nの年平均値は、それぞれ0.28~0.32mg/l、0.17~0.24mg/l、T-Pの年平均値は、それぞれ0.008~0.018mg/l、0.003~0.010mg/lとなっている。これら流入河川のT-N、T-P濃度をダムの濃度と比較すると、大倉又沢のT-N、T-P、赤沢のT-N、萩形沢のT-Pがダムと同レベルである。

一方、山瀬ダムのダムサイトA地点の表層のT-N、T-Pの年平均値は、それぞれ平成4年度がT-Nで0.23mg/l、T-Pで0.010mg/l、平成5年度がT-Nで0.17mg/l、

T-Pで0.003mg/l、平成6年度がT-Nで0.25mg/l、T-Pで0.004mg/lとなっている。

また、B地点の表層のT-N、T-Pの年平均値は、それぞれ0.22~0.26mg/l、0.003~0.006mg/lとなっており、地点間の相違はほとんど認められない。

これら表層におけるT-N、T-Pの年平均値を環境基準（本県では湖沼への窒素、リンの類型あてはめをしていないが）に基づいて区分すると、山瀬ダムは窒素でII~III類型、リンはI~II類型に区分され、ダムサイトでのMTSI値の年平均値は1.8~2.2で貧~中栄養湖に分類される。

また、図24~29に示したとおり、山瀬ダムでは下層において、T-N、T-Pの著しい濃度変化は認められない。

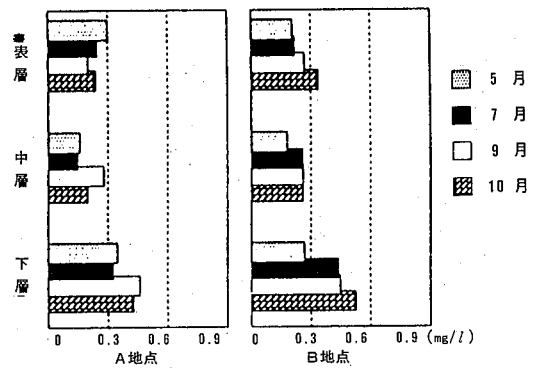


図26 山瀬ダムの全窒素濃度（平成6年）

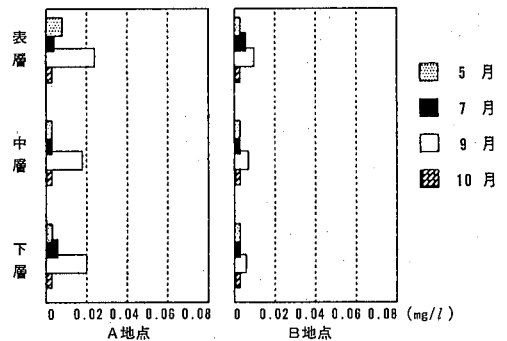


図27 山瀬ダムの全りん濃度（平成4年）

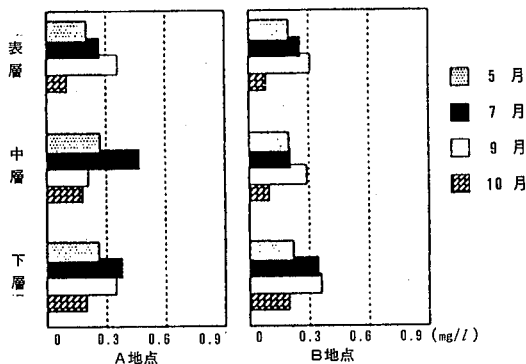


図24 山瀬ダムの全窒素濃度（平成4年）

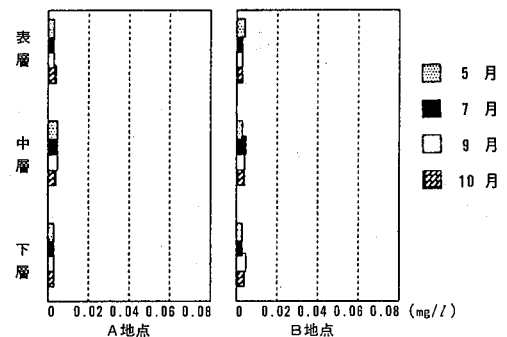


図28 山瀬ダムの全りん濃度（平成5年）

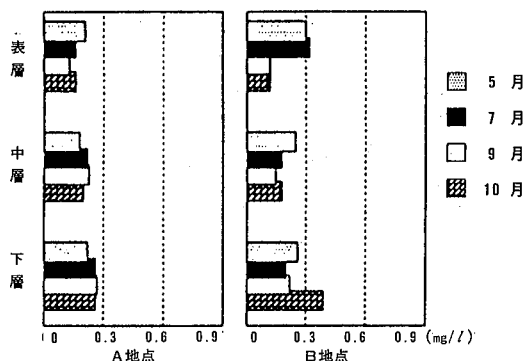


図25 山瀬ダムの全窒素濃度（平成5年）

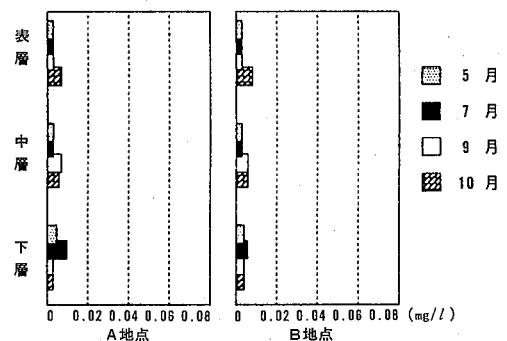


図29 山瀬ダムの全りん濃度（平成6年）

流入河川についてみると、B地点に流入する岩瀬川、繋ノ沢及び内町沢のT-Nの年平均値は、それぞれ0.19~0.21mg/l、0.006~0.15mg/l、0.08~0.17mg/l、T-Pの年平均値は、それぞれ0.004~0.005mg/l、<0.003mg/l、<0.003~0.006mg/lとなっている。これら流入河川のT-N、T-P濃度をダムの濃度と比較すると、岩瀬川のT-N、T-P、内町沢のT-Pがダムと同レベルである。

4.6 化学的酸素要求量 (COD)

環境白書によれば、萩形ダムの湖心（表層及び-5m）の全層における日間平均値のCODの75%値は、平成4年度で3.1mg/l、平成5年度で2.5mg/lであり、環境基準の1mg/l以下を大きく上回っている。

我々が調査した萩形ダムの各地点の全層におけるCODの年平均値（平成4~6年度）をみても、A地点で3.0~3.6mg/l、B地点で2.9~3.7mg/l、C地点で3.4~3.7mg/lと高い濃度となっている。

また、季節別にみると、春から夏にかけてCODの上昇がみられる。

流入河川についてみると、B地点に流入する小阿仁川及び萩形沢のCODの年平均値（平成4~6年度）は、それぞれ1.3~1.8mg/l、1.2~3.3mg/lであり、C地点に流入する大倉又沢及び赤沢のCODの年平均値は、それぞれ4.6~6.5mg/l、1.9~3.2mg/lであり、特に大倉又沢のCODが高い値を示している。

一方、山瀬ダムの各地点の全層におけるCODの年平均値（平成4~6年度）は、A地点で1.1~1.4mg/l、B地点で1.2~1.5mg/lとなっている。

また、季節別にみると、春から夏にかけてCODの上昇がみられる。

流入河川についてみると、B地点に流入する岩瀬川、繋ノ沢及び内町沢のCODの年平均値（平成4~6年度）は、それぞれ1.3~1.7mg/l、0.7~1.2mg/l、1.1~2.1mg/lである。

4.7 クロロフィルa (Chl.a)

萩形ダムのChl.aは全般的に表層が高く、中層及び下層が低くなっている。また、年度別では平成4年度が低い値を示し、中、下層ではほとんど<0.5μg/lである。各地点における表層の年平均値は、A地点で3.2~4.7μg/l、B地点で2.3~4.7μg/l、C地点で2.4~5.3μg/lとなっている。

一方、山瀬ダムのChl.aは全般的に表層が高く、中層及び下層が低くなっている。また、年度別では平成4年度が低い値を示し、中、下層ではほとんど<0.5μg/lである。各地点における表層の年平均値は、A地点で0.7~1.1μg/l、B地点で0.6~1.4μg/lとなっている。

4.8 底質

萩形ダムの底質のCODは20~31mg/g、T-Nは0.92~2.9mg/g、T-Pは0.58~0.90mg/gとなっている。

一方、山瀬ダムの底質のCODは22~25mg/g、T-Nは0.13~1.1mg/g、T-Pは0.27~0.67mg/gとなっており、CODは同レベルであるが、T-N、T-Pは萩形ダムに比較して低い濃度となっている。

5 まとめ

人工湖（萩形ダム、山瀬ダム）の水質汚濁機構解明調査を行った結果以下の知見が得られた。

- (1) 萩形ダムのダムサイトA地点の透明度の年平均値は、平成5年度が2.7mと最も

高く、4年度の2.4m、6年度の2.1mの順となっている。

一方、山瀬ダムのダムサイトA地点の透明度の年平均値は、平成4年度が3.7m、5年度が3.6m、6年度が3.0mと徐々に低下している。

また、季節別にみると、透明度は、平成4、5年度は春から夏にかけ低下し、秋には上昇する傾向がみられたが、平成6年度は春から秋にかけ透明度が低下した。

(2) 萩形ダム、山瀬ダムとも、夏季に表層と下層の水温差が大きくなる傾向がみられる。

(3) 萩形ダムのpHはほぼ中性であるが、山瀬ダムのpHは酸性河川である岩瀬川の流入により、やや酸性側に片寄っている。

(4) 萩形ダムのダムサイトA地点のDOは0.5~11mg/lの範囲で分布しており、夏季の下層でDOの著しい減少がみられた。

一方、山瀬ダムのダムサイトA地点のDOは4.1~12mg/lの範囲で分布しており、山瀬ダムにおいては、下層のDOの減少はそれほどでもない。

(5) 萩形ダムの表層のT-N、T-Pの年平均値は、それぞれ平成4年度がT-Nで0.29mg/l前後、T-Pが0.014mg/l前後、平成5、6年度はT-Nで0.25mg/l前後、T-Pで0.013mg/l前後となっている。

一方、山瀬ダムにおいてはT-Nが0.21mg/l前後、T-Pは平成4年度が0.007mg/l前後、平成5、6年度が0.004mg/l前後となっている。これら表層におけるT-N、T-Pの平均値を環境基準（本県では湖沼への窒素、リンの類型あ

てはめをしていないが）に基づいて区分すると、萩形ダムは窒素、リンともⅢ類型に区分され、山瀬ダムは窒素でⅡ~Ⅲ類型、リンはⅠ~Ⅱ類型に区分される。

一方、MTSIにより分類すると両ダムとも貧~中栄養湖に分類される。

また、萩形ダムにおいて、夏季に下層のDOが著しく減少し、それにとまって底質からの栄養塩の溶出を誘発し、その結果下層におけるT-N、T-Pの濃度を大幅に上昇させている。

(6) 萩形ダムの各地点の全層におけるCODの年平均値は、A地点で3.0~3.6mg/l、B地点で2.9~3.7mg/l、C地点で3.4~3.7mg/lと高い濃度となっている。

一方、山瀬ダムの各地点の全層におけるCODの年平均値は、A地点で1.1~1.4mg/l、B地点で1.2~1.5mg/lとなっている。

季節別にみると、萩形ダム、山瀬ダムとも春から夏にかけ濃度の上昇がみられる。

(7) 萩形ダム及び山瀬ダムのChl.aの濃度は、全般的に表層が高く、中層及び下層が低くなっている。また、年度別では平成4年度が低い値を示し、中、下層はほとんど<0.5μg/lである。

萩形ダムの表層のChl.aの年平均値は2.3~5.3μg/l、山瀬ダムの表層のChl.aの年平均値は0.6~1.4μg/lと表層部で萩形ダムが山瀬ダムの約3倍の濃度となっている。

以上のように、萩形ダムは人為的汚濁がほとんど無いにもかかわらず、水質の悪化が著しい。今後、このような状況を踏まえて水質保全を考えていかなければ

ならない。

そのためには、COD濃度の上昇要因である表層部の植物プランクトンの増殖、下層部の底質からの栄養塩類の溶出を抑制する必要があり、その対策として殺藻剤による処理、湖水の人工的なばっき・循環等が必要と考えられる。

参 考 文 献

- 1) 萩形・森吉ダム管理事務所聞き取り
- 2) 上小阿仁営林署聞き取り
- 3) 東北土地地質図 建設省東北地方建設局
- 4) 山瀬ダム管理事務所聞き取り
- 5) 秋田営林局、早口営林署聞き取り
- 6) 秋田県環境白書 平成5、6年版
- 7) Hiroshi Yohimi (1987) : Simultaneous construction of singl parameter and multiparameter trophic state indices. Wat.Res, vol.21. No.12, 1505-1511.

VIII 調 査 報 告

港湾地域における有機スズ化合物のモニタリング調査

鈴木雄二

(要旨)

平成4年から6年度にかけて、秋田県内の港湾域との地先海域において、水質や底質のTBT化合物、TPT化合物による汚染状況について調査を行った。調査の結果、TPT化合物は各調査地点の水質から検出されなかった。TBT化合物は、平成4年度に港湾域やその地先海域の水質から $<0.003\sim0.031\mu\text{g}$ の範囲で検出されたが濃度レベルは年々低下し、水質は改善されてきている。主要港湾の水質や底質からMBT、DBT化合物が検出されTBT化合物の分解もみられるが、底質には、まだ高い濃度でTBT化合物が残留している。

1 はじめに

トリブチルスズ化合物(TBT化合物)やトリフェルスズ化合物(TPT化合物)は、防汚、殺菌等の作用を有することから、船底塗料、漁網防汚剤等に使用されてきた。しかし、TBT化合物、TPT化合物は、難分解性であることから、これら化合物による海洋汚染が全国的に問題となり、船底塗料や漁網防汚剤への使用禁止等の措置がとられている。

TBT化合物、TPT化合物は、平成2年に化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律の特定物質に指定されて、平成3年に水質評価の目安値が設定されている。秋田県では、

平成4年度から、これら化合物による公共用水域(海域)の汚染状況を把握するため、県内の主要港湾とその地先海域の水質について調査を行ってきた。

本報告では、平成4年から6年度にかけて実施した水質のTBT化合物、TPT化合物のモニタリング調査結果と平成6年度に実施した秋田港における水質や底質のTBT化合物とその関連物質の調査結果について報告する。

2 調査方法

2.1 試料の採取

調査地点の位置とその概略図は図1のとおりである。水質モニタリング調査の調査地点は、平成4年度に主要港湾である秋田港、船川港、能代港及びレジャー船舶停泊地である本荘港と秋田港、八森漁港、象潟漁港の地先海域の7地点とし、平成5年度と6年度は、秋田港、船川港及びその地先海域の4地点に限定した。

調査は、各年度とも、天候の安定している9月から10月にかけて行い、調査地点の表層水を採取して水質試料とした。

また、底質試料は、エックマンバージ採泥器を用い、平成6年度に秋田港で採取した。

2.2 分析方法

水質モニタリングの調査では、TBT化合物及びTPT化合物の分析には、平成3年11月17

No.	調査地点名	調 査 位 置	
1	八森沖 2 km	北緯40°22'00"	東経139°59'40"
2	能代港内	北緯40°12'38"	東経139°59'45"
3	船川港内	北緯39°52'20"	東経139°51'50"
4	船川沖 2 km	北緯39°51'11"	東経139°52'10"
5	秋田港	北緯39°45'24"	東経140°03'03"
6	秋田港西 2 km	北緯39°45'15"	東経140°01'38"
7	本荘港内	北緯39°23'17"	東経140°00'55"
8	象潟大間沖 2 km	北緯39°12'05"	東経139°52'23"

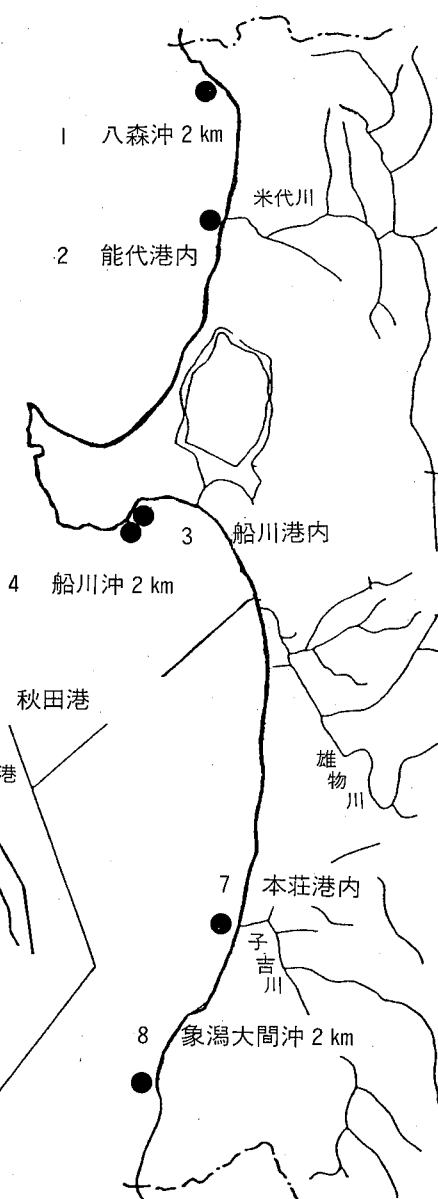
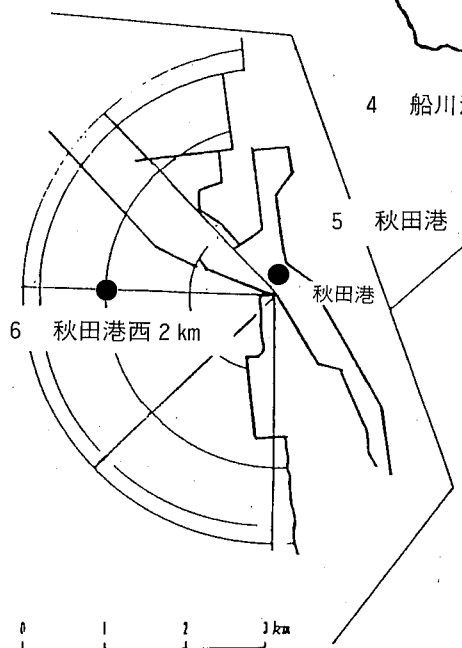


図1 調査地点の概要

日付け環境庁水質保全局長通知りに基づき行った。

すなわち、試料1 l に内部標準物質を添加後塩酸酸性にして、ヘキサンにより抽出を行

い、脱水後濃縮してn-プロピルマグネシウムブロミドによりプロピル化の後、セップパックフロリジルカートリジで精製してGC/FPDにより測定し、測定結果を塩化物濃度で

示した。

平成6年度の秋田港におけるTBT化合物とその関連物質の調査では、水質及び底質のモノブチルスズ化合物（MBT化合物）、ジブチルスズ化合物（DBT化合物）、TBT化合物の分析は、環境庁の平成元年度化学物質環境調査分析法開発法調査報告書²⁾に準じて行った。

すなわち、水質試料については、試料1 lに塩化ナトリウムを加え、1 N塩酸酸性下、0.1%トロポロン含有ベンゼンで抽出した。抽出液を濃縮後、n-プロピルマグネシウムブロミドによりプロピル化を行い、セップバックフロリジルカートリッジで精製してGC/FPDにより測定した。測定結果は塩化物濃度

で示した。

底質試料は、試料10 gを1 N塩酸メタノール/0.1%トロポロン含有ベンゼン（1/1）で抽出し、有機層に30%塩化ナトリウム水溶液を加えて、0.1%トロポロンベンゼンに転溶する。ベンゼン抽出液を硫酸水素テトラブチルアンモニウム、亜硫酸ナトリウムにより脱硫黄処理し、水質試料と同様にプロピル化、フロリジルクリーンアップの操作を行いGC/FPDで測定した。測定結果は塩化物濃度で示した。

測定装置及び条件は表1のとおりである。

3 結果及び考察

3.1 添加回収試験

水質試料のTBT・TPT化合物の添加回収試験結果を表2に示した。蒸留水1000mlにエタノール溶液にした塩化トリブチルスズ、塩化トリフェニルスズを添加して、添加回収試験を行ったところ、TBT化合物の回収率は、97～98%、TPT化合物の回収率は110～111%で変動も少なく良好な結果がえられた。

平成6年度の秋田港の調査では、TBT化合

表1 装置及び測定条件

装置	Hewlett Packard 社製 HP5890A
カラム	DB-1 (30m×0.32mmID, O.25μm)
カラム温度	80℃ (1分) - 8℃/分 - 290℃ (10分)
注入法	スプリットレス方式
注入口温度	290℃
検出器	FPD (スズ用フィルター付き)
検出器温度	300℃

表2 水質のTBT・TPT化合物の添加回収試験結果

	T B T 化合物		T P T 化合物	
添加量 ng	8	40	24	120
回収率 %	98	97	110	111
変動係数 %	2.8	3.8	2.8	3.4

n : 4

表3 ブチルスズ化合物の添加回収試験結果

物質名	M B T 化合物		D B T 化合物		T B T 化合物	
対象	水質	底質	水質	底質	水質	底質
添加量 μg	0.2	2	0.2	2	0.2	2
回収率 %	85	68	78	96	79	85

物とその関連物質であるMBT化合物、DBT化合物も調査対象としたため、環境庁通知による方法では溶媒に対する溶解度が異なることから、これら化合物を同時分析することができず、操作も煩雑となる。また、底質試料も調査対象にすることから、環境庁の平成元年度化学物質環境調査分析法開発法調査報告書に準じた分析方法を採用した。添加回収試験は、蒸留水1000ml及び底質10gにエタノール溶液にした三塩化ブチルスズ、二塩化ジブチルスズ及び塩化トリブチルスズを添加して行った。水質と底質の添加回収試験結果は表3のとおりである。水質試料で78～85%と各物質ともほぼ良好な結果が得られた。底質試料では、MBT化合物が68%と回収率が低かったが、DBT化合物、TBT化合物は85～96%

と良好な回収率が得られた。

3.2 調査結果

平成4年から6年度までのTBT化合物、TPT化合物の調査結果は表4のとおりである。TPT化合物は、平成4年から6年度の調査では各調査地点で検出されなかった。

TBT化合物は、平成4年の調査で、能代港では検出されなかったが、秋田港で0.031mg/l、船川港で0.015mg/l、本荘港で0.004mg/lと調査した他の港湾で検出されており、船舶の航行量が多い秋田港や船川港で濃度が高い傾向を示した。また、八森港や象潟港の地先海域では検出されなかったが、港内で濃度が高かった秋田港の地先海域では0.008mg/l 検出された。平成5年度には、秋田港で0.011mg/l とまだ検出されているが、船川港や秋田港と

表4 水質中のTBT化合物、TPT化合物濃度

単位：μg/l

No.	調査地点名	調査年月日	T B T化合物	T P T化合物
1	八森沖 2 km	H04. 09. 01	<0.003	<0.008
2	能代港内	H04. 09. 01	<0.003	<0.008
3	船川港内	H04. 10. 02	0.015	<0.008
		H05. 10. 28	<0.003	<0.005
		H06. 10. 18	0.003	<0.005
4	船川沖 2 km	H05. 10. 28	<0.003	<0.005
		H06. 10. 18	<0.003	<0.005
5	秋田港内	H04. 10. 02	0.031	<0.008
		H05. 10. 28	0.011	<0.005
		H06. 10. 18	<0.003	<0.005
6	秋田港西 2 km	H04. 10. 02	0.008	<0.008
		H05. 10. 28	<0.003	<0.005
		H06. 10. 18	<0.003	<0.005
7	本荘港内	H04. 09. 08	0.004	<0.008
8	象潟大間沖 2 km	H04. 09. 04	<0.003	<0.008

表 5 秋田港のブチルスズ化合物濃度

単位：水質 $\mu\text{g}/\text{l}$ 単位：底質 $\mu\text{g}/\text{g}$

No.	調査地点名	調査対象	調査年月日	MBT化合物	DBT化合物	TBT化合物
5	秋田港	水質	H06. 10. 18	0.005	0.014	<0.003
		底質	H06. 10. 18	0.014	0.020	0.051

船川港の地先海域からは検出されず、TBT化合物の濃度は、平成4年に比較し低下した。平成6年には、これまで濃度が高かった秋田港でTBT化合物が検出されなくなったが、船川港では $0.003\text{mg}/\text{l}$ と微量ながら検出されている。

TBT化合物に係る水質評価基準は、発生源から100m以内の水域で $0.1\mu\text{g}/\text{l}$ 、その以外の水域では $0.010\mu\text{g}/\text{l}$ としている。調査した各港湾やその地先海域では、この水質評価基準を満足している。しかし、平成4年、5年度の秋田港における水質のTBT濃度は、環境庁環境安全課で実施した全国調査³⁾の主要港湾の水質と比べると比較的高い濃度レベルにあると考えられる。

これまで水質からTBT化合物が検出されていた秋田港における平成6年度の水質及び底質のTBT化合物とその関連物質の濃度を表5に示した。TBT化合物は、水質試料からは検出されなかったが、底質試料から $0.051\mu\text{g}/\text{g}$ と検出され、これまで船舶等から海水中に溶出したTBT化合物が、底質にまだ残留している。

秋田港の底質の濃度レベルは、平成4年、5年の全国調査³⁾と比較すると大阪港や横浜港より濃度は低い、小名浜港や名古屋港とほぼ同じ濃度レベルにある。

一般にTBT化合物は、海水中や底質中で光や微生物等により分解を受け、脱アルキル化が起り、無機化するとされている。秋田

港の水質や底質でもDBT化合物、MBT化合物が検出され、TBT化合物の分解がみられる。水質と底質の各ブチルスズ化合物の存在比は、水質では $\text{DBT} > \text{MBT} > \text{TBT}$ の順に濃度が高く、底質では $\text{TBT} > \text{DBT} > \text{MBT}$ の順に高くなっている。張野等^{4,5)}や巴岡等⁶⁾の報告したブチルスズ化合物の存在比と比較すると、秋田港はDBT化合物の割合が多い傾向にある。DBT化合物は、TBT化合物の分解由来のほか、ポリ塩化ビニール安定剤として広範囲に使用されており、この影響も考えられる。今後、有機スズ化合物のモニタリング調査の実施にあたっては、底質に残留しているTBT化合物のほかDBT化合物やMBT化合物についても留意する必要がある。

4 まとめ

主要港湾とその地先海域の水質試料からはこれまでTPT化合物は検出されなかった。

TBT化合物は、平成4年度に港湾域やその地先海域の水質から $<0.003 \sim 0.031\mu\text{g}$ の範囲で検出されたが、水質評価基準を超える地点はなかった。濃度は、船舶行量の多い秋田港や船川港で高い傾向を示したが、濃度レベルは年々低下し、水質は改善されてきている。主要港湾の水質や底質からMBT、DBT化合物が検出されTBT化合物の分解もみられるが、底質にはTBT化合物がまだ高い濃度で残留している。このため、今後も底質試料を中心にブチルスズ化合物のモニタリングを行う

必要がある。

5 参考文献

- 1) 環境庁水質保全局長通知：環水管第155号
環水規322号平成3年11月18日
- 2) 環境庁環境保健部保健調査室：平成元年度化学物質分析法開発調査報告書，
(1990)
- 3) 環境庁環境保健部環境安全課：化学物質と環境，(1994)
- 4) 張野宏也ほか：第24回水質汚濁学会講演要旨集，195—196，(1990)
- 5) 張野宏也ほか：大阪市立環境科学研究所報告第53集，20—25，(1990)
- 6) 巴岡和昭ほか：高知県公害防止センター所報8，53—56，(1991)