

Ⅶ 報 文

秋田県における酸性雨モニタリング調査結果について

——— 秋田・大館・横手における酸性雨の状況 ———

高 嶋 司

秋田県では、酸性雨の状況を把握するため、平成 2 年度から降水の pH についてモニタリング調査を継続して行っているが、秋田、大館、横手の 3 地点については降水のイオン成分の調査も併せて行っている。この 3 地点の降水成分の調査結果をもとに、pH と成分濃度との関係、地域特性等について検討した。

降水の pH は調査対象期間において 3 地点の平均値が 4.8 ～ 5.0 で全国酸性雨対策調査の全国平均値とほぼ同じ値であった。pH の経年変化を調べたところ、横手は横這いの傾向であったが秋田、大館において、わずかに pH の低下傾向が認められた。降水のイオン成分濃度をみると、陰イオンでは、pH が低くなるにつれて nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 濃度が高くなる傾向がみられ、陽イオンでは、pH が高くなると nss-Ca^{2+} の濃度が高くなる傾向がみられた。イオン成分濃度について経年変化を調べたところ、秋田、大館において陰イオンでは NO_3^- がやや増加する傾向にあり、陽イオンでは Ca^{2+} が減少する傾向が認められた。これらの要因が pH の低下傾向に寄与したものと考えられる。

1 はじめに

酸性雨は、地球の温暖化などとともに地球環境問題として大きな関心を集めている。これらは汚染物質等の長距離輸送による広域的な大気汚染を起因とするが、その中でも酸性雨は、地域的な発生源の影響を受けることも大きな特徴である。

秋田県では、酸性雨の状況を把握するため、平成 2 年度から県内 8 保健所に降水採取装置を設置し、降水の pH についてモニタリング調査を実施しているが、秋田、大館、横手の 3 保健所については降水のイオン成分の調査も併せて行っている。

平成 2 年度から 9 年度に得られた 3 地点の降水成分の調査結果をもとに、pH と成分濃度の関係、地域特性等について検討したので報告する。

2 調査方法

2.1 調査地点

表 1 及び図 1 に調査地点を示す。

2.2 調査対象期間

平成 2 ～ 9 年度（平成 2 年 7 月～平成 10 年 3 月）

2.3 採取方法

月曜日から次週月曜日までの 7 日間を 1 検体とした。

降雨期（4 月～ 12 月）は図 2 左のろ過式降水採取器を、降雪期（12 ～ 3 月）は図 2 右の降雪採取器を用いた。降雪期は採取した試料を自然融解し、0.8 μm のメンブレンフィルターでろ過したものを検体とした。

表 1 調査地点の概要

地点名	設 置 場 所
秋田	秋田市中通 4 丁目 秋田保健所屋上（現秋田市保健所） 海岸から約 5km
大館	大館市中道 2 丁目 大館保健所屋上 海岸から約 45km
横手	横手市旭川 1 丁目 横手保健所屋上 海岸から約 50km

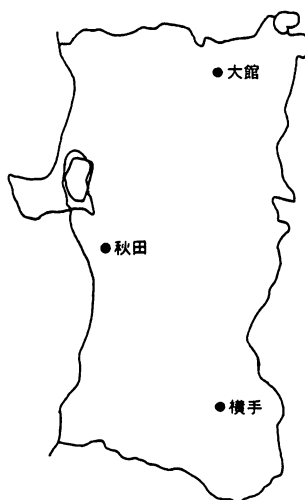


図 1 調査地点の位置

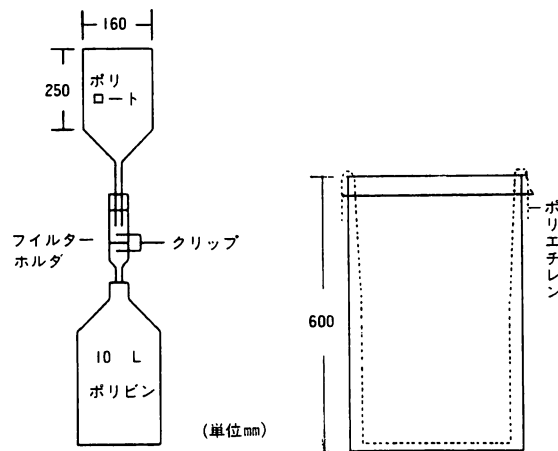


図2 降水採取器及び降雪採取器

2.4 調査項目

降水量, pH, 電気伝導率(EC)及び SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ の8項目のイオン成分を調査した。

2.5 分析方法

分析方法を表2に示す。

表2 分析項目と分析方法

分析項目	分析方法
pH	JIS K 0120.12.1
EC	JIS K 0120.13
SO_4^{2-}	イオンクロマト法
NO_3^-	//
Cl^-	//
Na^+	原子吸光法(H2～3年度) イオンクロマト法(H4年度～)
K^+	//
Ca^{2+}	//
Mg^{2+}	//
NH_4^+	インドフェノール吸光光度法 (H2～3年度) イオンクロマト法(H4年度～)

3. 調査結果及び考察

降水量で重み付けをした平均成分濃度を表3に示した。

3.1 降水量について

平均月間降水量の経年変化を図3に示す。

なお、降水量については、大館・横手については保健所担当者が、秋田については環境技術センター担当者が計測した留水量から算出したものである。

調査対象期間の平均月間降水量は秋田が150mm、横手が149mm、大館が133mmであり、地点別にみると大館が他の地点に比べて少なかった。年毎の変動は各地点とも概ね似通った傾向を示している。

次に調査対象期間の平均月間降水量の月別変化を図4に示す。地点別にみると、大館が8月、秋田が7月、横手が1月に降水量が多く、地域による差があった。降水量の少ない月は3地点とも3月であった。

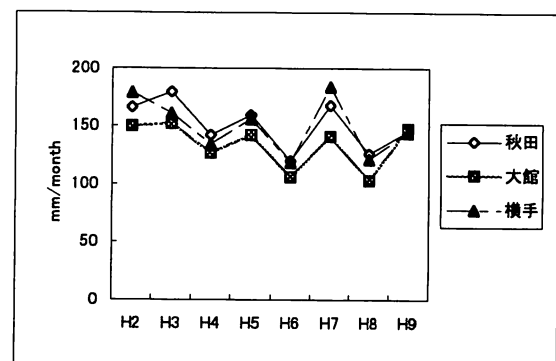


図3 降水量の経年変化

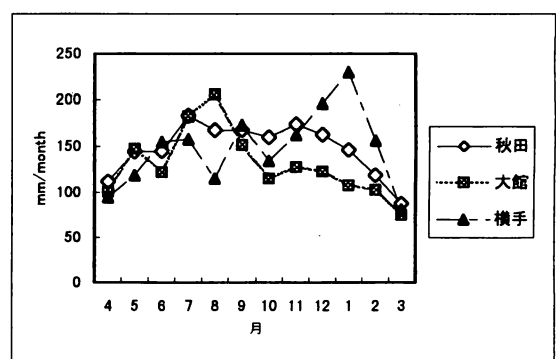


図4 降水量の月別変化

表3 降水の平均成分濃度

秋田	N	降水量	pH	EC	H ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺
H2	35	166	4.93	51.2	11.8	79.5	16.3	244.1	206.2	6.1	54.6	54.7	30.2
H3	49	179	5.07	44.1	8.5	78.2	15.7	178.0	156.6	4.5	42.5	36.9	35.9
H4	47	142	4.74	47.2	18.2	80.5	18.6	205.6	174.2	5.8	29.4	42.8	39.9
H5	50	159	5.01	46.6	9.7	78.1	15.4	244.3	207.6	4.7	32.2	51.3	27.6
H6	47	119	4.76	49.0	17.5	84.4	22.3	217.8	196.8	5.7	36.2	41.5	40.6
H7	51	168	4.75	45.7	17.9	80.9	20.3	263.4	225.3	7.2	26.5	49.5	32.6
H8	48	126	4.67	46.0	21.2	81.1	24.9	230.1	201.6	7.1	29.9	44.9	41.2
H9	48	145	4.79	37.9	16.2	69.1	23.2	195.4	175.3	5.9	22.9	40.8	40.0
平均	375	150	4.83	45.4	14.9	78.4	19.5	220.6	191.5	5.8	33.6	45.0	35.9

大館	N	降水量	pH	EC	H ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺
H2	33	149	5.06	39.7	8.6	67.7	16.1	190.5	159.8	5.3	50.1	43.1	24.6
H3	38	152	4.94	22.9	11.4	55.7	14.4	65.5	56.5	2.6	31.8	14.1	26.8
H4	48	126	4.75	37.5	17.8	79.4	20.9	146.0	128.8	5.3	34.9	27.9	39.7
H5	49	142	4.93	35.3	11.9	63.7	13.9	150.6	130.2	4.6	36.9	31.4	24.9
H6	44	105	4.84	35.3	14.3	67.2	17.5	139.8	121.7	5.1	43.4	26.0	29.6
H7	38	140	4.97	27.6	10.8	55.1	19.0	89.1	73.4	4.1	26.6	16.3	27.5
H8	45	103	4.76	41.2	17.5	79.2	26.2	169.4	140.1	6.5	38.0	32.5	43.8
H9	48	147	4.72	28.9	18.9	56.5	20.5	102.5	88.7	3.9	26.6	22.2	31.9
平均	343	133	4.84	33.2	14.5	65.0	18.4	129.8	111.0	4.6	35.5	26.4	30.9

横手	N	降水量	pH	EC	H ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺
H2	33	179	5.00	33.5	10.0	46.1	12.4	145.5	126.3	5.3	28.6	31.9	18.5
H3	46	161	5.03	33.9	9.4	56.3	13.6	150.0	135.7	4.3	36.9	27.1	20.1
H4	46	134	4.77	39.8	17.0	63.6	17.7	167.5	147.7	5.0	30.1	34.7	29.1
H5	49	156	5.06	14.5	8.7	52.2	13.7	179.6	151.7	4.9	29.7	37.1	19.9
H6	46	118	5.00	35.2	10.0	59.0	18.0	150.2	136.8	4.4	35.2	27.6	25.3
H7	52	184	4.92	43.6	12.1	58.4	17.0	215.4	181.5	5.3	24.9	38.1	24.2
H8	40	121	5.00	29.9	9.9	54.2	23.4	129.1	106.7	4.2	29.5	26.7	30.9
H9	47	144	4.94	29.4	11.4	44.5	17.7	131.2	113.7	4.7	27.2	26.3	26.4
平均	359	149	4.96	32.6	11.1	54.3	16.4	161.7	140.1	4.8	30.1	31.6	24.0

注1) 単位 EC: μ S/cm, H⁺, SO₄²⁻等イオン成分: 当量濃度 μ eq/l
降水量は平均月間降水量(mm/month)を表す。

注2) 本調査は平成2年7月から開始しており、平成2年度については、平成2年7月から平成3年3月までのデータで平均値を算出した。

注3) Nは各年度の検体数である。無降水や降水が少なく測定不能等の場合は欠測として除いている。
なお、Nは平均ではなく総数を表している。

3.2 ECについて

調査対象期間におけるECの年平均値を図5に、月別変化を図6に示す。年平均値は秋田が45.4 μ S/cm、大館が33.2 μ S/cm、横手が32.6 μ S/cmで秋田が最も高い値であった。月別変化をみると、秋田では12月、大館、横手では1月に最も高い値となり、全般的に冬季が高くなる傾向を示した。
このことについては、冬季に北西の風が卓越し、降水中の海塩由来粒子量が増えるためと考えられ、特に海岸に近い秋田が、その影響が大きく受けると考えられ

る。

降水量とECの関係をみると、図7のとおり降水量の少ない年に高いECを、降水量の多い年に低いECを示す傾向にあり、大館においてその特徴が顕著であった。イオン成分は降り始めに比較して、後の降水になるほど濃度が低くなるため、降水中に溶存しているイオン成分の合計量を表すECは降水量が多くなるにつれて小さくなる傾向が豊田¹⁾らにより報告されているが、本調査においても同様な傾向がみられた。

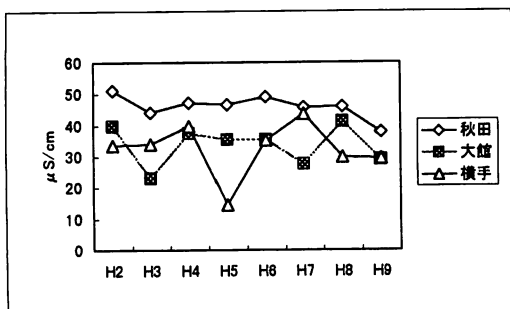


図5 ECの経年変化

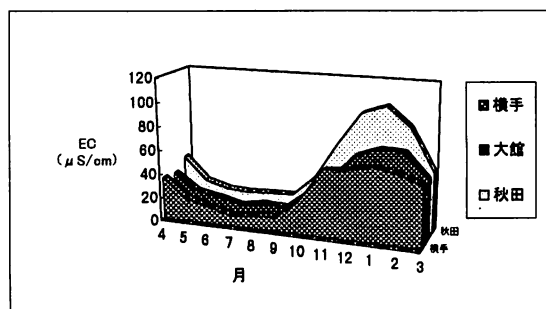


図6 ECの月別変化

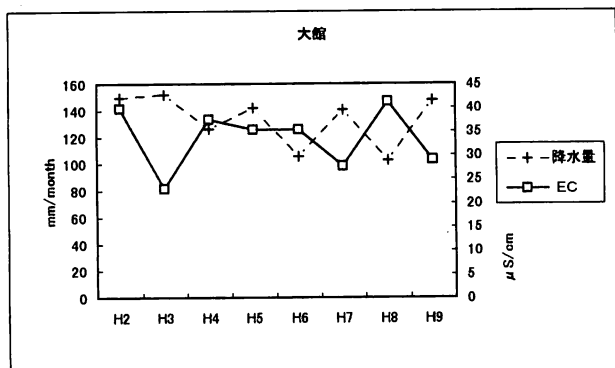


図7 ECと降水量の関係

3.3 pHについて

表3に示すとおり、調査対象期間のpHの平均値は、秋田が4.83、大館が4.84、横手が4.96であり、横手が他の地点に比べやや高い値を示した。平成2年度から平成8年度の全国酸性雨対策調査²⁾における全国平均値は4.79となっており本県の平均値はやや高くなっている。これは全国酸性雨対策調査では捕集装置に降水時開放型を採用しており、本県で使用しているろ過式採取装置を使用すると、降水時開放型よりpHは0.1～0.2高くなるといわれている³⁾。このことを勘案すれば、本県の平均値は全国平均値とほぼ同じレベルであるといえる。

各地点におけるpHの経年変化を図8に示した。各年度の平均値から近似直線を求め、上昇、横這い、下降傾向にあるかを推計した。

これよりpHは秋田と大館においてわずかであるが下降傾向にあり、横手はほぼ横這い傾向にあることがわかった。

ここで、秋田における水素イオン濃度と降水量の関係を図9に示す。このグラフは1週間ごとの水素イオン濃度と降水量をプロットしたものである。水素イオン濃度が高い降水、すなわちpHの低い降水は降水量の少ない時に出現する傾向にあることが推定される。

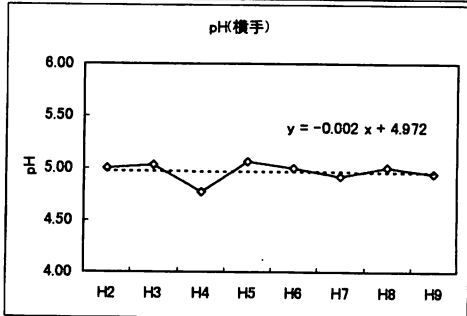
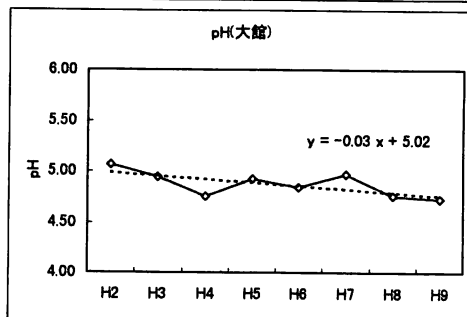
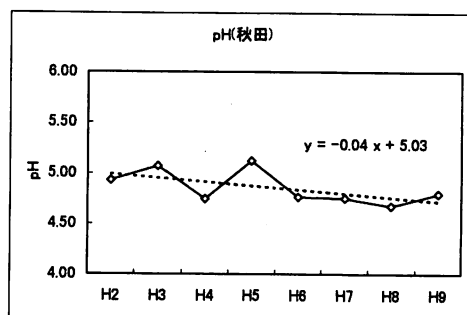


図8 pHの経年変化

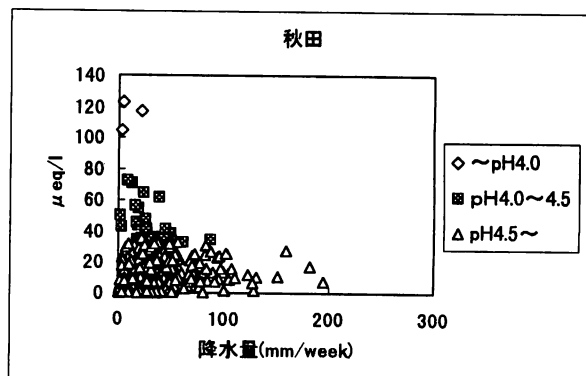


図9 水素イオン濃度と降水量の関係

3.4 イオン成分濃度について

イオン成分の平均濃度をみると、 Na^+ については秋田が $189.5 \mu\text{eq/l}$ 、大館が $113.5 \mu\text{eq/l}$ 、横手が $140.2 \mu\text{eq/l}$ であり、沿岸部の秋田が他の地点より約 1.4 ～ 1.7 倍高かった。 Cl^- や Mg^{2+} についても同様な傾向を示している。

Na^+ 、 Cl^- 、 Mg^{2+} は海水の主要成分であることから、沿岸部ほど海塩粒子の影響が強いことがわかる。

各地点とも海塩の影響が強くでているので、人為的影響をみるため、海塩(sea-salt)と海塩を除いた部分(非海塩, non-sea-salt)に分けて検討した。なお、海塩の指標は Na^+ を用いた。

図 10 に海塩、非海塩に分けた pH の階級別 (4.0 未満, 4.0 ～ 4.5, 4.5 ～ 5.0, 5.0 ～ 6.0, 6.0 以上) による陰イオン、陽イオン成分の平均濃度を示した。

pH が 5.0 ～ 6.0 の階級で総体の陰イオン、陽イオン濃度が各地点とも最も低くなっている。加藤らが実施した横浜市の調査⁴⁾においても同様な結果となったが、

加藤らは、バックグラウンドの降水は成分濃度が極めて低く、この時の降水は CO_2 が溶解しているだけで pH の値が 5.6 付近になることをこの現象が裏付けていると考えている。

陰イオンをみると、pH が低くなるにつれて、 nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 濃度は高くなる傾向がみられ、pH5.0 ～ 6.0 において最も低くなり、pH6.0 以上になると、また濃度はやや高くなる傾向がみられた。特に秋田、大館において NO_3^- が pH4.0 以下で他の階級に比べて濃度が高いことが注目される。

陽イオンでは、pH が低くなると NH_4^+ の濃度が高くなる傾向がみられ、pH6.0 以上になると nss-Ca^{2+} の濃度が NH_4^+ より高くなる傾向がみられた。

これらのことから、 nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- が pH の低下に関与する成分であり、とりわけ NO_3^- が強く関与するものと考えられる。

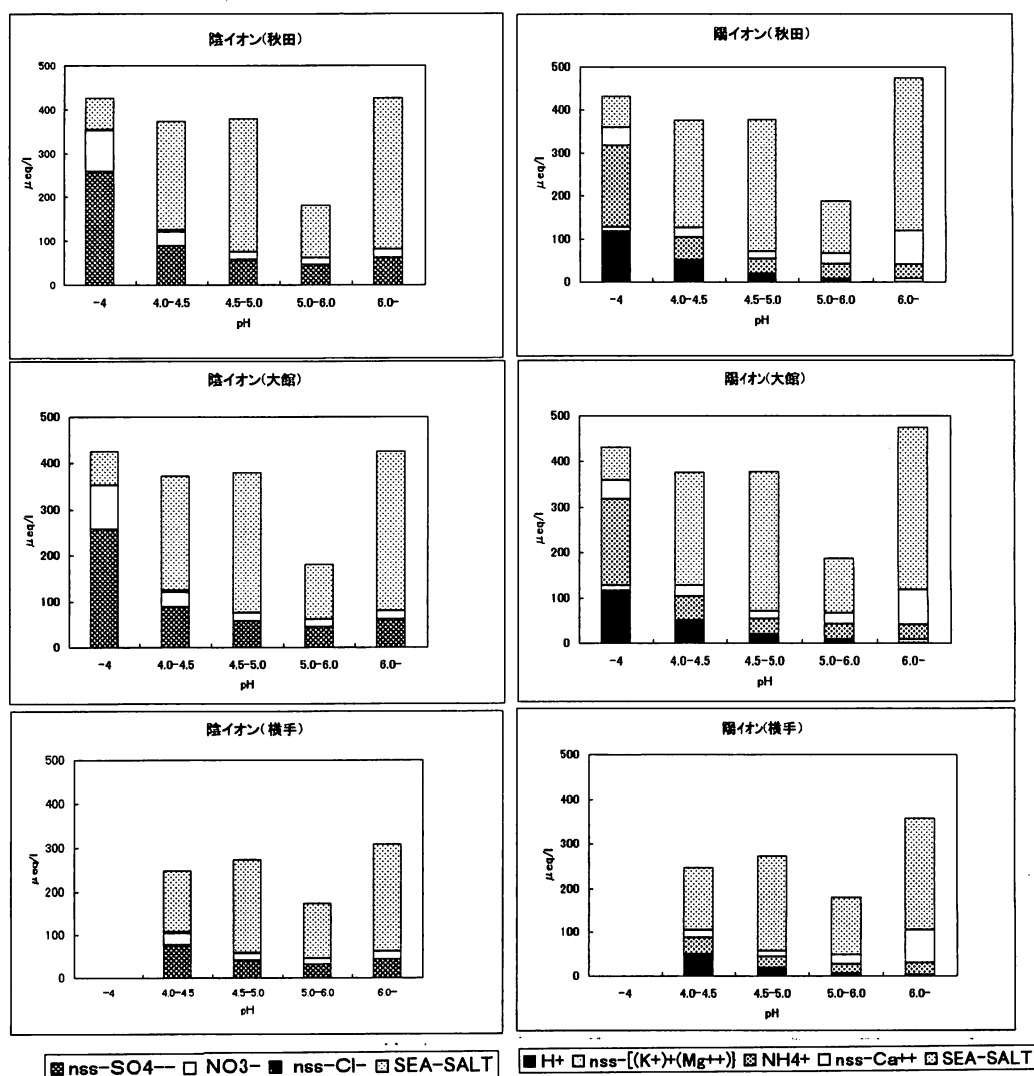


図 10 pH階級別平均濃度

一方、 nss-Ca^{2+} 、 NH_4^+ が pH 低下を抑制する成分であり、特に nss-Ca^{2+} が強く関与していると考えられる。

次に海塩成分による降水の pH への影響であるが、図 10 に示したように、pH が低いとき、海塩濃度が低く、pH が高くなるにつれて海塩濃度の割合が高くなっている。言い換えれば、本県の降水においては、降水中の pH を高める成分として海塩成分が大きく影響を与えていると考えられる。これについては、豊田らが行った川崎市の調査結果においても同様な結果となっている。

nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 nss-Ca^{2+} 、 NH_4^+ について成分濃度の経年変化を図 11 に示した。

nss-SO_4^{2-} については 3 地点ともほぼ横這い、 NO_3^- については 3 地点ともやや上昇傾向であった。

これらの成分の増減理由については、前駆物質である NO_x 、 SO_x について大気中の濃度との関係を検討する必要があると考える。

nss-Ca^{2+} については秋田、大館は下降傾向、横手はほ

ぼ横這い、 NH_4^+ については 3 地点ともやや上昇傾向であった。 nss-Ca^{2+} については平成 3 年からスパイクタイヤが使用禁止となったことによって、雪解けから春にかけて浮遊粉塵が減少したことが秋田、大館で nss-Ca^{2+} 濃度が下降した要因のひとつと思われる。 NH_4^+ については、植物や畜産業、人間活動や土壌微生物の活動などにより大気中の濃度が高くなる^{2) 5)}といわれているが、上昇傾向となる原因については今後の検討課題としたい。

これらのことから、秋田、大館において降水の水素イオン濃度がやや上昇傾向、すなわち pH がやや低下傾向にある原因として、pH を低下させる成分である NO_3^- がやや上昇傾向にあること、pH の低下を抑制する成分である nss-Ca^{2+} が下降傾向にあることが推測される。また、横手については nss-Ca^{2+} が横這いであることが、pH が低下傾向とならなかった原因のひとつと推測される。

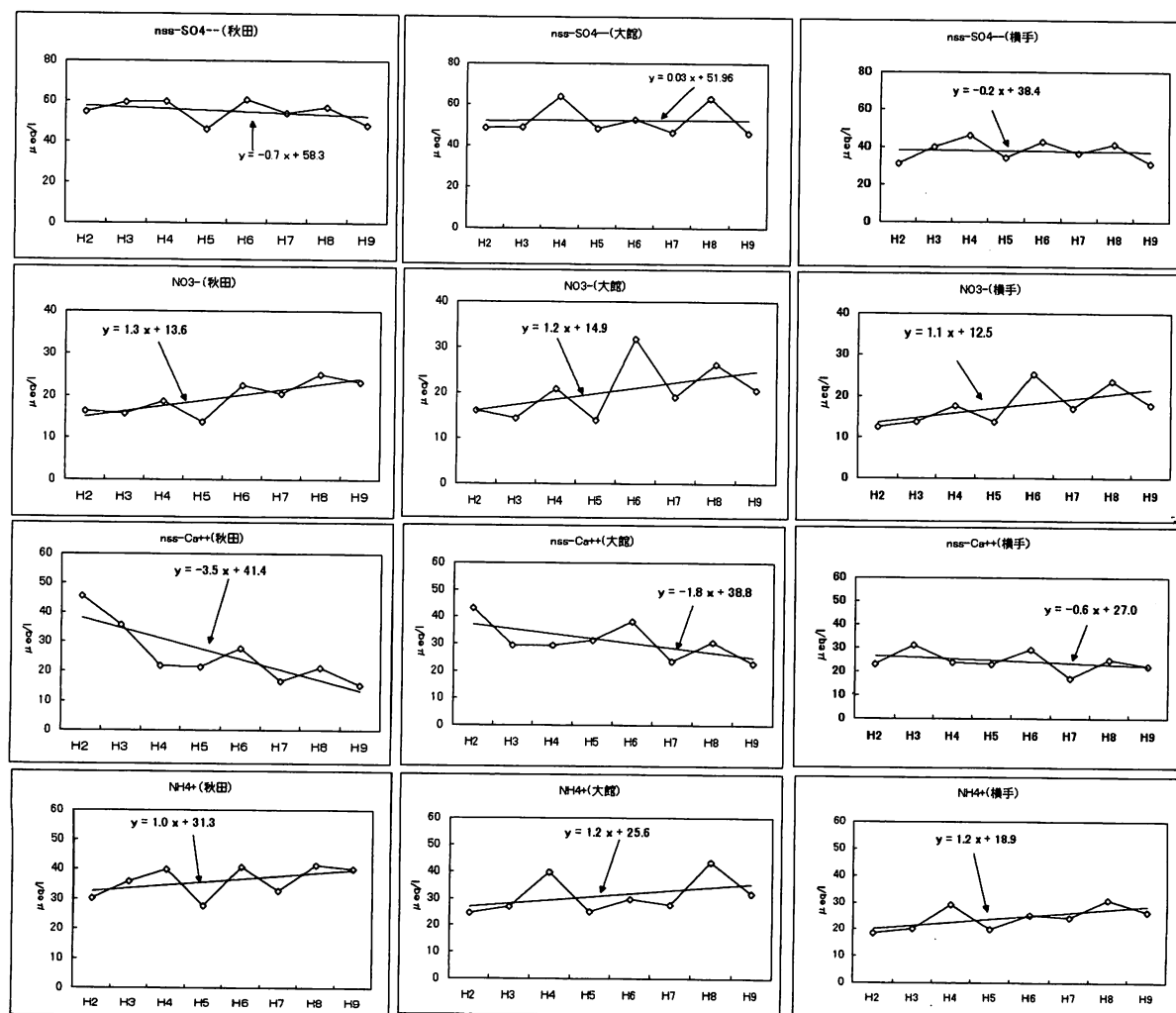


図 11 成分濃度の経年変化

4 まとめ

平成2年度から9年度に得られた調査結果をもとに、3地点の pH と成分濃度との関係、地域特性等について把握した。

- (1) 降水の電気伝導率 (EC) は地点別でみると海岸に近い秋田が最も高く、季節的には3地点とも季節風の影響を強く受ける冬季に高くなる傾向がみられた。
また、降水量の少ない年度に EC が高くなる傾向がみられた。
- (2) 過去8年間の調査結果から推計すると、降水の pH は秋田、大館においてわずかではあるが低下する傾向にあり、横手については横這いであることがわかった。
- (3) 酸性の強い降水は降水量の少ない時に出現する傾向があることがわかった。
- (4) 降水のイオン成分をみると、 nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- は pH が低くなるほど増加していく傾向がみられ、酸性化への寄与が大きいと考えられる。一方、pH が高くなるほど nss-Ca^{2+} の占める割合が高くなることから nss-Ca^{2+} は降水の pH を高めていると考えられる。
- (5) 降水の海塩成分は pH が高くなるほど増加する傾向にあることから、海塩成分は降水の pH を高めるのではないかと考えられる。
- (6) 降水のイオン成分濃度について、過去8年間の経年変化から推計すると、陰イオンでは NO_3^- が3地点ともやや上昇傾向を示し、陽イオンでは nss-Ca^{2+} が秋田、大館で下降傾向、横手はほぼ横這い傾向を示した。
- (7) (6) のことから、秋田、大館においてわずかであるが、pH が年々低下傾向にあるのは降水中の NO_3^- の増加および nss-Ca^{2+} の減少に起因するものと考えられる。

本調査において、各年度に検体を採取した各保健所の担当者、分析を担当した環境技術センターの担当者の皆様に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 豊田恵子, 井上俊明, 大道道孝, 島田ひろ子, 張山嘉道: 川崎市における酸性雨 (第3報) 川崎市公害研究所年報, 24, 5~13 (1998)
- 2) (株)数理計画: 酸性雨実態把握調査報告書 (環境庁委託業務結果報告書), 1, 1998
- 3) 玉置元則, 小山功: 地上から見た日本の酸性雨—酸性雨調査・研究で得られた成果と今後の課題—大気汚染学会誌, 26(1), 1~22 (1991)
- 4) 加藤善徳, 矢本てるみ: 日本各地の降水の pH と酸性能力, 横浜市環境科学研究所報, 17, 27~33 (1993)
- 5) 村野健太郎: 酸性雨と酸性霧, 裳華房, 42, 1993

人工湖(皆瀬ダム・山瀬ダム)の水質汚濁機構解明に関する調査研究

加藤 潤・片野 登・武藤 公二・斎藤 弥・泰良 幸男
渡辺 寿・大畑 博正・高田 熙・藤田 将充*

要旨

秋田県内の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、環境基準が設定されている皆瀬ダムと、環境基準が設定されていない築後まもない、山瀬ダムについて調査を行った。皆瀬ダムは築後35年が経過し、また、流域面積も山瀬ダムの2.5倍の広さがあり、上流には小安温泉郷があることから、山瀬ダムに比べてダムへの汚濁負荷量が多いものと推測される。一方、山瀬ダムは築後6年しか経過しておらず、上流に人為的汚濁源がほとんどない。両ダムとも、夏季に水温躍層が形成されるが、皆瀬ダムでは、下層で溶存酸素量(DO)が著しく減少し、底質からの窒素、リンの溶出の増大により、藻類が増殖し、化学的酸素要求量の濃度を高めている。一方、山瀬ダムでは、築後まもないこともあり、下層におけるDOの著しい減少はみられず、栄養塩の溶出もほとんど認められなかった。しかし、今後年月の経過とともに皆瀬ダム同様に、ダムに堆積する有機物等の増加にともなってダムが富栄養化することが考えられる。そのためには、早めの富栄養化防止対策が望まれる。

1. はじめに

県内には洪水調節、発電、かんがい等を目的に多くのダムが建設されており、水資源の有効利用がなされている。このダムによって形成される人工湖のうち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、皆瀬ダムを初めとして、半数の4箇所において未達成の状態である。ダム周辺の水辺環境の開発、整備を考えると、人工湖の良好な水質保持、保全は大変重要なことであり、また、人工湖の水が流下する各河川においては、多様な利水目的からしても、良好な水質の確保が必要になっている。

そこで、皆瀬ダムと山瀬ダムの水質等の変化及び汚濁原因を解明するための調査を行ったので報告する。

2. ダムの諸元等

皆瀬ダムは図1に示したとおり、雄物川水系皆瀬川の雄勝郡皆瀬村川向字小貝沢に、表面遮水壁型ロックフィルダムとして、昭和38年に建設された。

このダムの流域面積は172.0Km²、総貯水量は3,160万m³、堤高66.5mであり、皆瀬川沿川の洪水被害を防除し、特定かんがい用水として用水を補給している。また、ダム直下の県営皆瀬発電所では、最大出力5,300KWの発電を行っている¹⁾。

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、さらに田代町及び能代市への水道用水として、かつ工業用水として東北電力(株)能代火力発電所への取水を可能にした。また、ダム直下の県営山瀬発電所では、最大出力2,100KWの発電を行っている¹⁾。

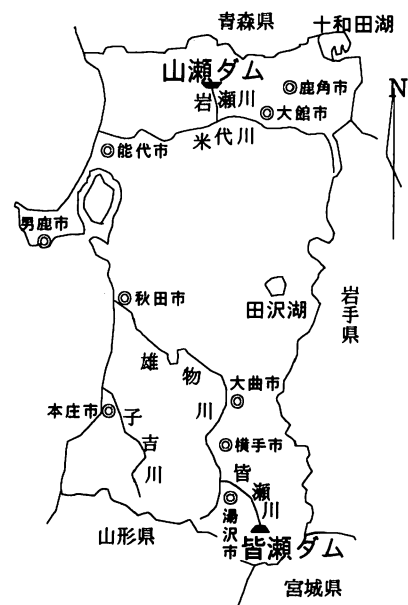


図1 位置図

*現在大館保健所 **現在大曲保健所

3. 調査方法

3.1 調査期間

平成7～9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。)

皆瀬ダム 湖内 3地点 各2～4層

流入河川 5地点(生内沢,大俣沢,皆瀬川上流,皆瀬川下流,寒沢)

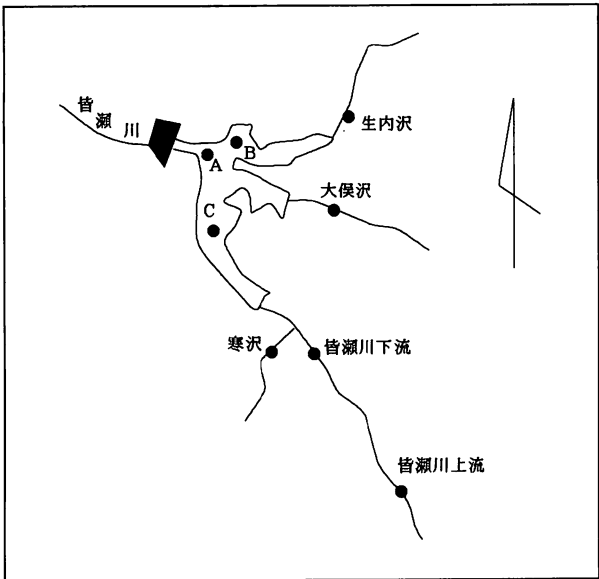


図2 皆瀬ダム調査地点

山瀬ダム 湖内 2地点 各2～4層

流入河川 3地点(岩瀬川,繫ノ沢,内町沢)

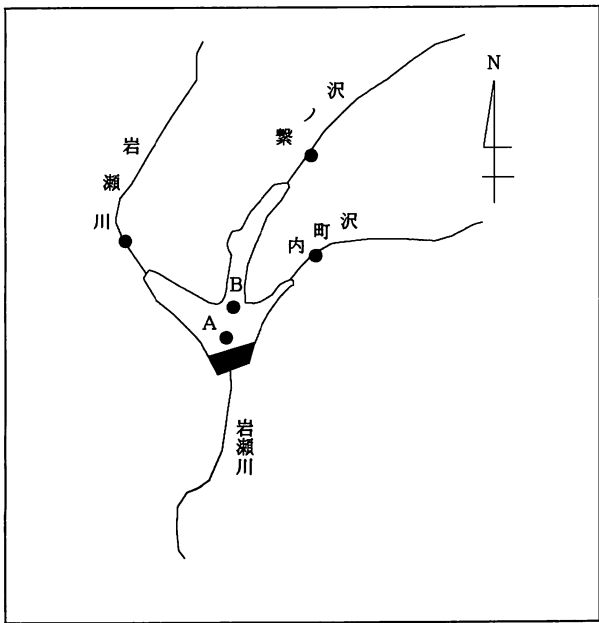


図3 山瀬ダム調査地点

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 ッキ-版
水 温	JIS K0102 7.2
p H	JIS K0102 12.1
D O	JIS K0102 32.1
T - N	JIS K0102 45.2
T - P	JIS K0102 46.3.1
C O D	JIS K0102 17
クロフィルa	海洋観測指針 9.6.2
S S	環境庁告示 付表 9

4. 調査結果の概要および考察

4.1 水温

皆瀬ダム・山瀬ダムのダムサイトA地点の表層における水温は,図4,5に示したように両ダムとも平成7年末から8年始めにかけ降雪量が多く,雪解けが遅く,その影響で平成8年5月に表層部で水温の低下がみられた。

また,皆瀬ダム・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7月から9月にかけて温度差が大きくなる傾向がみられる。この傾向は両ダムの他地点においても同様である。

また,湖沼と河川の水温の調査結果から判断すると,皆瀬ダムB地点に流入する河川の生内沢及び大俣沢は,各月とも表層から中層にかけ流入し,C地点に流入する河川の皆瀬川及び寒沢は,表層に流入していると思われる。

一方,山瀬ダムB地点に流入する河川の岩瀬川,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。

4.2 pH

皆瀬ダムのダムサイトA地点の平成7～9年度のpHは,6.4～8.0(0m年平均7.0～7.6,-10m年平均6.8～6.9,-20m年平均6.6～7.0,-30m年平均6.5～7.0,全層年平均6.7～7.0)の範囲で分布している。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地点の平成7～9年度のpHは,酸性河川である岩瀬川(pH4.4～6.3,年平均5.1～5.4)の影響を受け,pHが5.9～7.2(0m年平均6.3～6.5,-10m年平均6.0～6.3,-20m年平均6.0～6.4,-30m年平均6.1～6.8,全層年平均6.1～6.5)と,やや酸性を呈している。B地点においても,同じような値になっている。

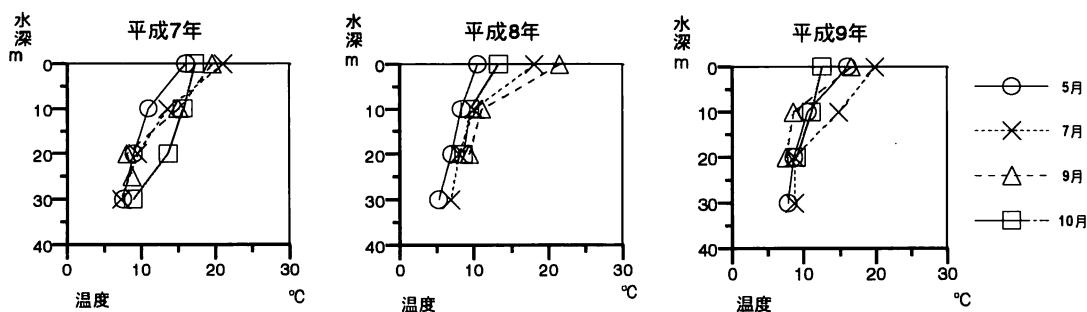


図4 皆瀬ダムA地点の水温

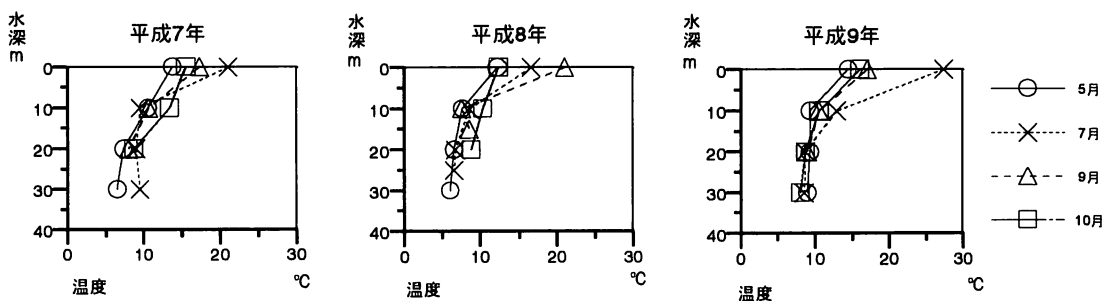


図5 山瀬ダムA地点の水温

4.3 溶存酸素量(DO)

皆瀬ダムのダムサイトA地点の平成7～9年度のD0は、0.4～12mg/l(0m年平均9.2～9.8mg/l, -10m年平均5.5～8.4mg/l, -20m年平均5.8～6.8mg/l, -30m年平均3.4～10mg/l, 全層年平均7.0～7.3mg/l)の範囲で分布している。B,C地点においては、A地点に比較してD0が若干高くなっている。

一方、山瀬ダムのダムサイトA地点の平成7～9年度のD0は4.7～11mg/l(0m年平均9.4～9.7mg/l, -10m年平均8.8～10mg/l, -20m年平均8.2～8.7mg/l, -30m年平均8.0～10mg/l, 全層年平均8.7～9.3mg/l)の範囲で分布している。

図6,7からもあきらかなように、皆瀬ダムでは平成8年7月を除き、7月から10月にかけて下層でD0が著しく減少している。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、D0が減少したものと推測される。平成8年7月の下層でD0が減少しなかった原因については明らかでないが、雪解けが遅く、冷たい水の流入が影響していることも考えられる。山瀬ダムにおいても、この時期に水温躍層は形成されるものの、ダムが稼働して日も浅いことから、堆積している有機物が少なく、下層におけるD0の著しい減少がみられないものと考えられる。

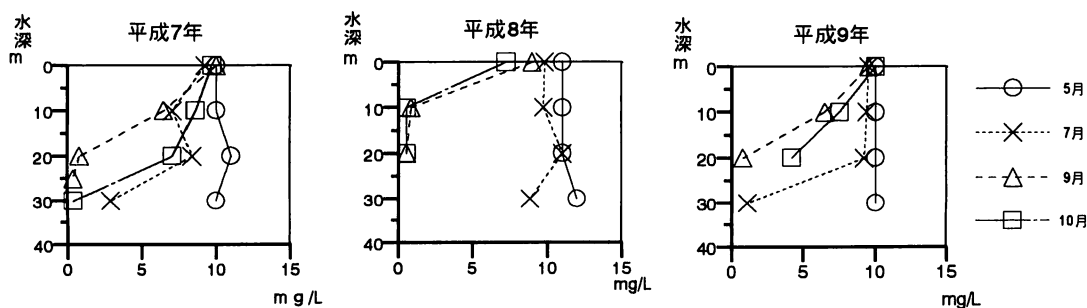


図6 皆瀬ダムA地点のD0

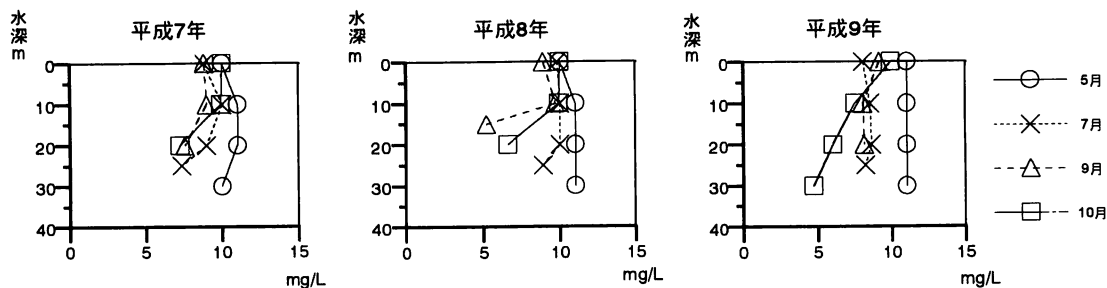


図7 山瀬ダムA地点のDO

4.4 全窒素(T-N),全りん(T-P)

皆瀬ダムのダムサイトA地点での表層のT-N,T-Pの年平均値は,それぞれ平成7年度がT-Nで0.19mg/l,T-Pで0.010mg/l,平成8年度がT-Nで0.25mg/l,T-Pで0.013mg/l,平成9年度がT-Nで0.42mg/l,T-Pで0.013mg/lとなっており,湖沼内の地点間の相違はほとんど認められ

ない。また,図8,9に示したとおり,皆瀬ダムでは,夏から秋にかけて下層で,T-N,T-P濃度の上昇がみられる。これは,前に記述したように,この時期に下層のDOが著しく減少し,底質からの栄養塩の溶出を誘発した結果,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。

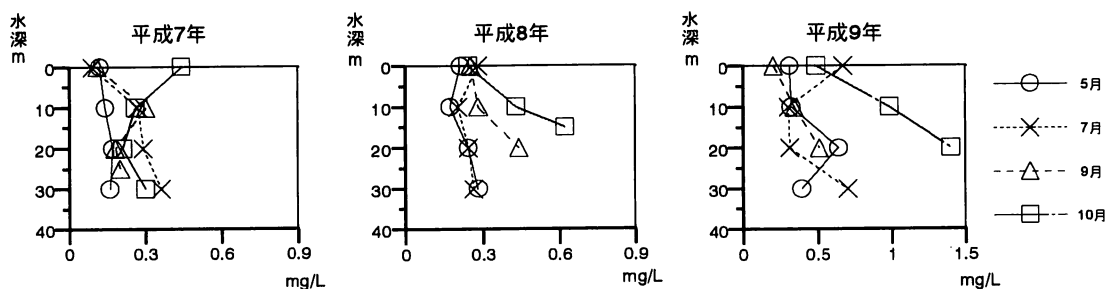


図8 皆瀬ダムA地点のT-N

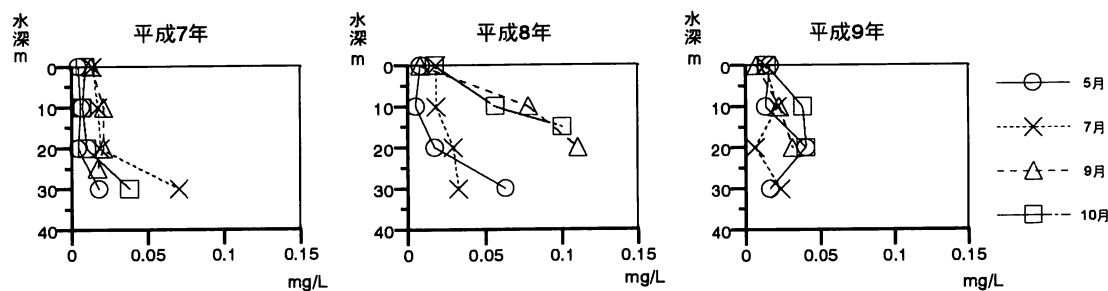


図9 皆瀬ダムA地点のT-P

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)に基づいて分類すると,皆瀬ダムは窒素でⅡ～Ⅳ類型に分類され,りんでⅡ～Ⅲ類型に分類される。

皆瀬ダムはN/P比が17²⁾でNとPの両方またはNかPのどちらか一方が制限的な栄養塩となっている湖沼であり,平成10年6月の環境庁告示改正により,りん含有量についての排水基準に係る湖沼から窒素含有量及びりん含有量についての排水基準に係る湖沼になった。

湖沼の富栄養化の現象を透明度,T-P,クロロフィルaを基準とした多変数富栄養化指数³⁾(MTSI:Multiparameter trophic state indices)で分類すると,MTSI値は3.7²⁾で貧栄養湖～中栄養湖に分類される。

流入河川についてみると,B地点に流入する生内沢及び大俣沢のT-Nの年平均値は,それぞれ平成7年度が0.22,0.12mg/l,平成8年度が0.17,0.16mg/l,平成9年度が0.39,0.23mg/l,T-Pの年平均値は,それぞれ平成7年度が0.011,0.012mg/l,平成8年度が0.012,0.013mg/l,平成9年度が0.027,0.012mg/lであり,C地点に流入する皆瀬川及び寒沢のT-Nの年平均値は,それぞれ平成7年度が0.45,0.15mg/l,平成8年度が0.20,0.16mg/l,平成9年度が0.22,0.22mg/l,T-Pの年平均値は,それぞれ平成7年度が0.045,0.013mg/l,平成8年度が0.026,

0.014mg/l,平成9年度が0.019,0.012mg/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,平成7年度は皆瀬川のT-Nがダムの濃度の2倍,T-Pが4倍になっているが,他の3河川はダムと同レベルになっている。平成8年度は皆瀬川のT-Pがダムの濃度の2倍になっているが,他の3河川はダムと同レベルになっている。平成9年度は生内沢のT-Nがダムの濃度と同レベルで,T-Pがダムの2倍になっており,他の3河川はT-Nでダムの濃度の約半分,T-Pはダムと同レベルになっている。皆瀬川と生内沢のT-N,T-Pが高くなっているのは,皆瀬川上流には小安温泉郷,生内沢上流には集落があり,人為的な汚濁が影響しているものと思われる。

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7年度がT-Nで0.14mg/l,T-Pで0.005mg/l,平成8年度がT-Nで0.20mg/l,T-Pで0.006mg/l,平成9年度がT-Nで0.37mg/l,T-Pで0.015mg/lとなっており,湖沼内の地点間の相違はほとんど認められない。また,図10,11に示したとおり,山瀬ダムでは下層において,平成9年度(100mm前後の大雨の影響で浮遊物質量が増大し,T-N,T-Pが増加したものと思われる)を除いてT-N,T-Pの著しい濃度変化は認められない。

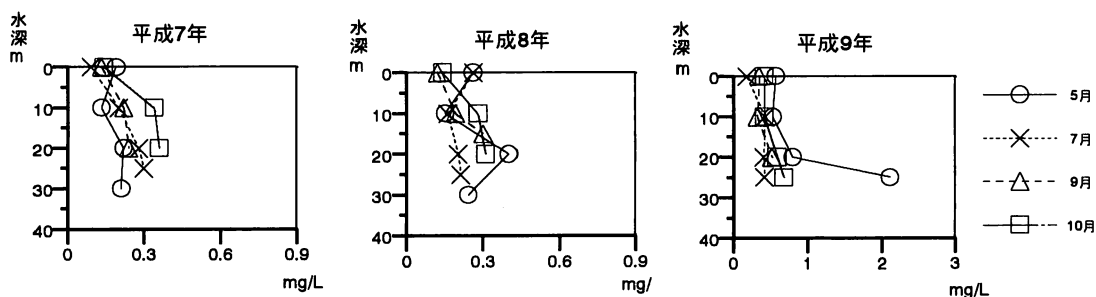


図10 山瀬ダムA地点のT-N

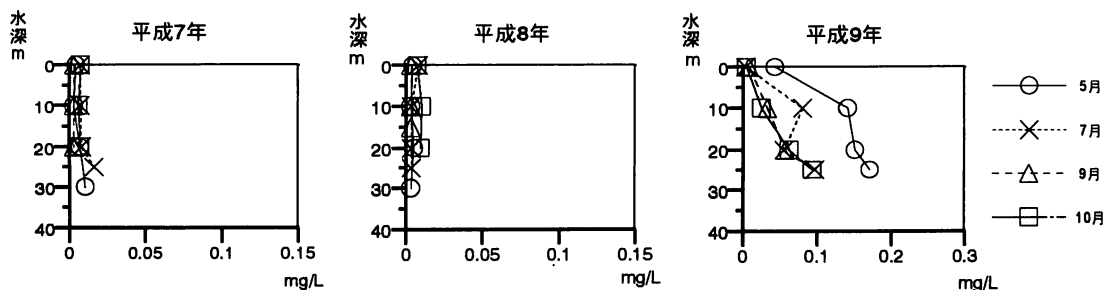


図11 山瀬ダムA地点のT-P

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)に基づいて分類すると,山瀬ダムは窒素でII~III類型,りんはI~III類型に分類される。

山瀬ダムはN/P比が57²⁾でPが制限的な栄養塩となっている湖沼であり,平成10年6月の環境庁告示改正により,りん含有量についての排水基準に係る湖沼になった。

湖沼の富栄養化の指数であるMTSI値は1.8²⁾で山瀬ダムは貧栄養湖~中栄養湖に分類される。

流入河川についてみると,B地点に流入する岩瀬川,繫ノ沢及び内町沢のT-Nの年平均値は,それぞれ平成7年度が0.09,0.09,0.10mg/l,平成8年度が0.09,0.09,0.12mg/l,平成9年度が0.27,0.17,0.20mg/l,T-Pの年平均値は,それぞれ平成7年度が0.005,0.004,0.008mg/l,平成8年度が0.008,0.007,0.009mg/l,平成9年度が0.008,0.006,0.006mg/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,平成7年度はT-Nがダムの濃度よりやや低く,T-Pはダムと

同レベルになっている。平成8年度はT-Nがダムの濃度の約半分,T-Pはダムと同レベルになっている。平成9年度はT-N,T-Pともダムの濃度の約半分になっている。

4.5 化学的酸素要求量(COD)

環境白書⁴⁾によれば,皆瀬ダムの湖心(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7年度で2.4mg/l,平成8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。

我々が調査した皆瀬ダムの各地点の全層におけるCODの年平均値(平成7,8,9年度)をみると,A地点で2.7,3.8,3.6mg/l,B地点で2.6,3.6,3.8mg/l,C地点で2.3,3.1,4.1mg/lと高い濃度となっている。

また,季節別にみると,図12に示したように夏から秋にかけてCODの上昇がみられる。特に平成8年9,10月が顕著であるが,同時期は,下層部でD0が著しく減少し,底質からの窒素,りんの溶出を誘発し,藻類が増殖して,CODの濃度を高めているものと考えられる。

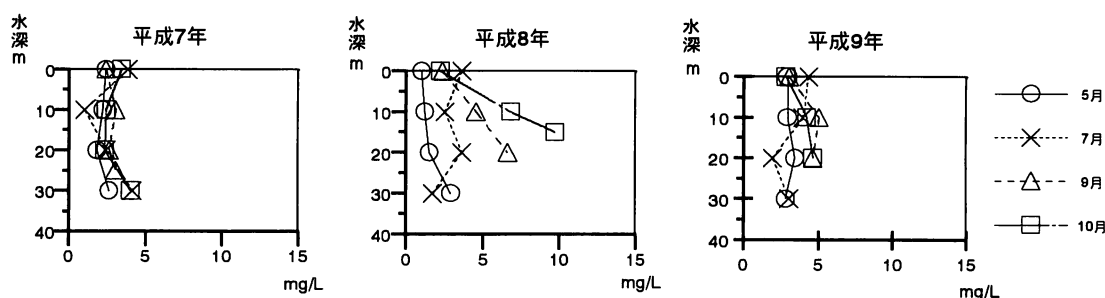


図12 皆瀬ダムA地点のCOD

流入河川についてみると,B地点に流入する生内沢及び大俣沢のCODの年平均値(平成7,8,9年度)は,それぞれ1.8,1.4,2.3mg/l,1.6,1.3,1.8mg/lであり,C地点に流入する皆瀬川及び寒沢のCODの年平均値(平成7,8,9年度)は,それぞれ2.1,1.7,2.6mg/l,2.5,2.9,2.6mg/lとなっている。これら流入河川のCODは,ダムの濃

度と比較すると,全般的に低くなっている。

一方,山瀬ダムの各地点の全層におけるCODの年平均値(平成7,8,9年度)は,A地点で1.5,1.4,3.8mg/l,B地点で1.2,1.6,3.5mg/lとなっており,図13に示したように平成9年度は5,9,10月の大雨の影響で浮遊物質が急増し,CODの濃度を大幅に上昇させている。

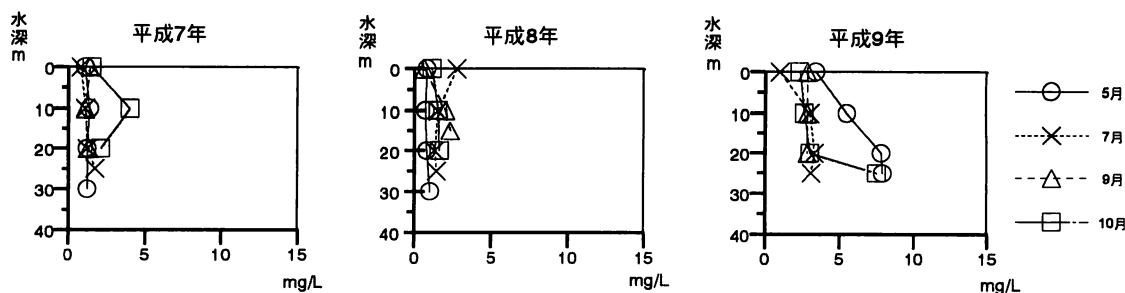


図13 山瀬ダムA地点のCOD

流入河川についてみると、B地点に流入する岩瀬川、繫ノ沢及び内町沢のCODの年平均値(平成7,8,9年度)は、それぞれ1.5,1.2,1.5mg/l,0.9,1.0,1.1mg/l,1.7,1.6,1.6mg/lである。これら流入河川のCODは、ダムとの濃度と比較すると、ダムと同レベルかそれ以下になっている。

4.6 クロロフィルa(Chl.a)

皆瀬ダムのChl.aの表層の平均値(平成7~9年度)は、A地点で4.6 μ g/l, B地点で4.8 μ g/l, C地点で5.1 μ g/lになっており、図14に示したとおり平成8年度の9,10月を除き全般的に表層で高い濃度になっている。

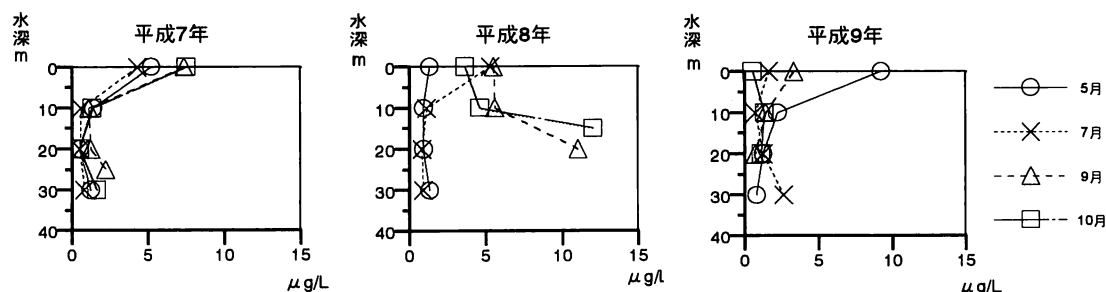


図14 皆瀬ダムA地点のchl.a

一方、山瀬ダムのChl.aの表層の平均値(平成7~9年度)は、A地点で1.1 μ g/l, B地点で1.2 μ g/lになっており、図15に示したとおり平成7年度は表層から下層まで

ほとんど変化がないが、平成8年度の8月には表層,9月には中,下層の濃度が高くなり、平成9年度には中,下層の濃度が高くなっている。

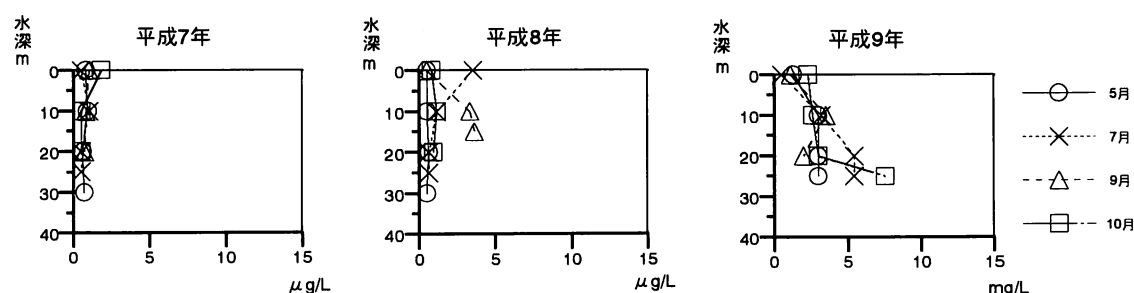


図15 山瀬ダムA地点のchl.a

5. まとめ

人工湖(皆瀬ダム・山瀬ダム)の水質汚濁機構解明調査を行った結果、人工湖は年数の経過とともに、その流域からの有機物の堆積が多くなり、湖の富栄養化の要因である、窒素、りんを底質から溶出させ、藻類の増殖を促し、CODの濃度を高めている。

人工湖の富栄養化を防止するためには、流域からの有機物の流入を出来るだけ削減する必要がある。

また、人工湖への汚濁負荷量としては、自然的な汚濁と人為的な汚濁があり、対策が取りやすい人為的な汚濁を出来るだけ少なくする必要がある。

我々が調査した皆瀬ダムでは、窒素及びりん、山瀬ダムではりんが富栄養化の制限的な栄養塩となっており、その防止対策としては、水温躍層をなくし、湖内の下層

まで十分なD0を供給するための湖水の人工的なばっき等、また、ダムに堆積した有機物等を除去するための浚渫が考えられる。

参考文献

- 1)秋田県のダム 秋田県
- 2)秋田県内における湖沼の富栄養化について(第2報), 秋田県環境技術センター年報No.25,(1997)
- 3)Hiroshi Yoshimi(1987):Simultaneous construction of single parameter and multiparameter trophic state indices.Wat.Res,Vol.21.No.12,1505-1511
- 4)秋田県環境白書 平成8,9年版

秋田県内における湖沼の富栄養化について(第2報) 一窒素含有量又は燐含有量についての排水基準に係る湖沼の水質一

加藤 潤・片野 登

要旨

秋田県内の富栄養化しやすい38湖沼について、調査を行った。その結果、CODの類型指定されている12湖沼の環境基準達成率は33.3%であった。残り26湖沼については類型指定していないが、この基準を基に分類すると、A及びB類型に分類される湖沼が最も多く、それぞれ38.5%となっている。また、類型指定していない湖沼を種類別で分類すると、ダム湖はAA～B類型で94.4%を占めるのに対し、ため池はC類型以上で50%を占めており、T-N、T-Pについても、天然湖沼及びダム湖に比べて、ため池の汚濁が著しい状況にある。多変数富栄養化指数¹⁾によって県内の湖沼を分類すると、71.1%の湖沼が貧栄養湖～中栄養湖に、28.9%の湖沼が中栄養湖～富栄養湖に分類される。

1. はじめに

環境庁は昭和60年5月に富栄養化しやすい湖沼(窒素又は燐が流入した場合に藻類等が増殖しやすい湖沼)として全国で1,022湖沼を告示した。本県では38湖沼が告示を受け、その後平成10年6月に一部改正があり、窒素含有量及び燐含有量についての排水基準に係る湖沼としては八郎湖に岩見ダム、皆瀬ダムの2湖沼が追加され、また、燐含有量についての排水基準に係る湖沼としては山瀬ダム、玉川ダム等4湖沼が追加され、あわせて42湖沼が指定された。

環境基準の類型指定されている八郎湖、田沢湖等12湖沼では常時水質監視が行われているが、その他の湖沼ではほとんど水質調査が行われていない。そこで平成3年から平成8年までの6年間、県で調査した38湖沼(天然湖沼5、ダム湖24、ため池9)について考察を加え、若干の知見が得られたので報告する。

2. 調査方法

調査対象湖沼は図1に示したとおりである。今回の解析に用いた項目は、化学的酸素要求量(COD)、全窒素(T-N)、全燐(T-P)、透明度、クロロフィルa(Chl.a)の5項目で、湖心の表層の水質分析結果の平均値を用いた。

3. 調査結果及び考察

調査対象湖沼の湖面積及び水質調査結果等は表1に示したとおりである。

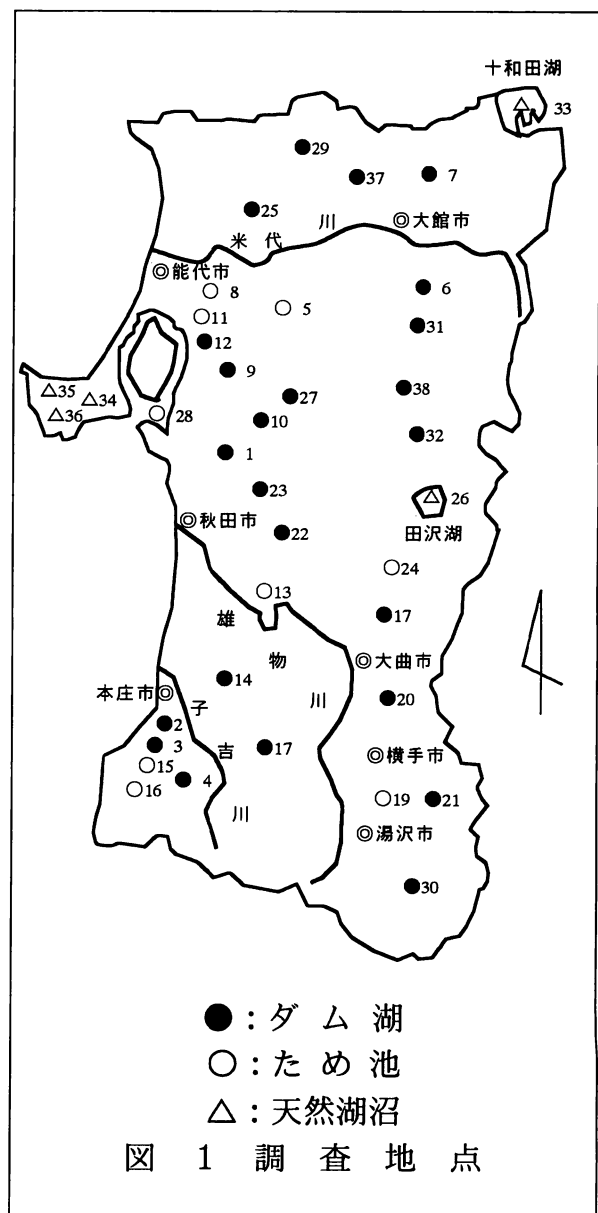


表 1 調査結果

No	調 査 地 点 名	年度	市町村名	種類	湖面積 K m ²	COD mg / l	T-N mg / l	T-P mg / l	N/P 比	T-N、T-P の類型	Chl.a μg/l	透明 度 m	MTSI	備考
1	井 河 ダム	3	井 川 町	ダム湖	0.05	2.9	0.48	0.041	12	Ⅳ	8.5	1.2	4.7	水道水源
2	黒森川第一ダム	4	由 利 町	ダム湖	0.18	3.4	0.72	0.014	51	V	5.2	1.4	3.8	水道水源
3	黒森川第二ダム	4	由 利 町	ダム湖	0.21	4.3	0.72	0.021	34	V	4.4	1.5	3.9	水道水源
4	花 立 ダム	4	矢 島 町	ダム湖	0.01	2.7	0.21	0.004	53	Ⅲ	2.3	2.5	2.4	水道水源
5	三 木 田 た め 池	5	合 川 町	ため池	0.12	7.9	0.73	0.084	8.7	V	75	1.9	5.7	
6	八 面 沢 ダム	5	比 内 町	ダム湖	0.10	2.1	0.30	0.004	75	Ⅲ	2.6	5.3	1.9	
7	駅 沓 池 ダム	5	大 館 市	ダム湖	0.29	6.4	1.0	0.17	5.9	V 越える	62	2.5	5.8	
8	小 友 沼	5	能 代 市	ため池	0.47	7.6	0.74	0.060	12	V	25	0.8	5.7	
9	大 由 沢 ダム	6	五 城 目 町	ダム湖	0.14	3.1	0.21	0.007	30	Ⅲ	3.6	2.8	2.8	
10	桧 ケ 沢 ダム	6	五 城 目 町	ダム湖	0.12	3.2	0.25	0.007	36	Ⅲ	2.1	4.5	2.2	
11	角 助 堤	6	山 本 町	ため池	0.50	11	0.65	0.032	20	V	22	0.6	5.5	
12	鹿 渡 ダム	6	琴 丘 町	ダム湖	0.14	3.6	0.26	0.010	26	Ⅲ	4.4	2.2	3.2	
13	泉 沢 た め 池	7	協 和 町	ため池	0.60	4.7	0.91	0.031	29	V	14	1.3	4.7	
14	六 ケ 村 ダム	7	本 荘 市	ダム湖	0.24	4.9	0.93	0.056	17	V	16	2.4	4.7	
15	大 谷 地 池	7	由 利 町	ため池	0.65	3.1	0.41	0.010	41	Ⅳ	2.0	3.0	2.7	
16	大 湯 た め 池	7	仁 賀 保 町	ため池	0.10	1.2	0.30	0.006	50	Ⅲ	6.3	2.3	3.0	
17	一 丈 木 ダム	8	千 畑 町	ダム湖	0.11	3.0	0.64	0.026	25	V	10	1.3	4.5	
18	葛 ケ 沢 ダム	8	大 森 町	ダム湖	0.10	2.7	0.34	0.005	68	Ⅲ	3.9	2.8	2.6	
19	楷 沢 沼	8	横 手 市	ため池	0.24	4.8	0.74	0.020	37	V	12	2.1	4.0	
20	明 永 ダム	8	横 手 市	ダム湖	0.15	3.5	0.29	0.005	58	Ⅲ	4.9	3.5	2.6	
21	相 野 ヶ ダム	3	山 内 村	ダム湖	0.30	2.2	0.22	0.008	28	Ⅲ	3.1	3.5	2.6	
22	岩 見 ダム	5	河 辺 町	ダム湖	0.95	1.4	0.24	0.012	20	Ⅲ	7.1	2.4	3.4	A 類 型
23	大 滝 沢 ダム	3	秋 田 市	ダム湖	0.19	2.8	0.37	0.008	46	Ⅲ	4.3	2.4	3.0	
24	大 沼	3	田 沢 湖 町	ため池	0.13	7.1	0.58	0.027	22	Ⅳ	8.6	1.0	4.6	
25	素 波 里 ダム	5	藤 里 町	ダム湖	1.90	1.5	0.18	0.006	30	Ⅱ	3.7	3.3	2.6	A A 類 型
26	田 沢 湖	5	田 沢 湖 町	天然湖沼	25	0.5	0.14	0.005	28	Ⅱ	0.7	7.1	1.4	A A 類 型
27	箴 形 ダム	5	上 小 阿 仁 村	ダム湖	1.0	2.5	0.22	0.011	20	Ⅲ	3.3	2.8	3.0	A A 類 型
28	八 郎 湖	5	大 湯 村 他	ため池	45	5.5	0.53	0.057	9.3	V	23	1.0	5.5	A 類 型
29	早 口 ダム	4	田 代 町	ダム湖	0.33	1.4	0.17	0.014	12	Ⅲ	7.0	2.8	3.4	
30	皆 瀬 ダム	5	皆 瀬 村	ダム湖	1.5	2.7	0.33	0.019	17	Ⅲ	3.4	1.3	3.8	A A 類 型
31	森 吉 ダム	5	森 吉 町	ダム湖	1.5	3.1	0.25	0.009	28	Ⅲ	2.8	3.6	2.6	A A 類 型
32	鐘 畑 ダム	5	田 沢 湖 町	ダム湖	2.5	1.2	0.15	0.006	25	Ⅱ	3.9	3.7	2.5	A A 類 型
33	十 和 田 湖	5	小 坂 町 他	天然湖沼	61	1.3	0.10	0.005	20	I	1.1	7.8	1.5	A A 類 型
34	一 の 目 湖	5	男 鹿 市	天然湖沼	0.26	2.6	0.32	0.014	23	Ⅲ	5.3	2.5	3.4	A 類 型
35	二 の 目 湖	5	男 鹿 市	天然湖沼	0.08	3.1	0.36	0.017	21	Ⅲ	4.7	3.1	3.3	A 類 型
36	三 の 目 湖	5	男 鹿 市	天然湖沼	0.11	2.4	0.25	0.008	31	Ⅲ	1.7	5.8	2.0	A 類 型
37	山 瀬 ダム	5	田 代 町	ダム湖	0.94	1.2	0.17	0.003	57	Ⅱ	1.1	3.6	1.8	
38	玉 川 ダム	6	田 沢 湖 町	ダム湖	8.3	1.0	0.17	0.003	57	Ⅱ	0.9	4.1	1.6	

※No.を○で囲っているものは、秋田県環境白書(平成6年版)による調査結果

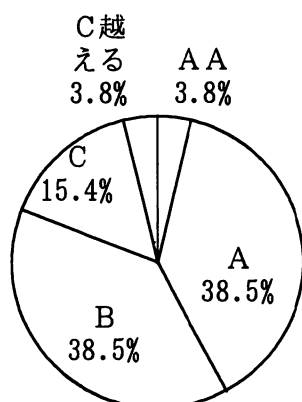
※T-N、T-Pの類型：秋田県では類型あてはめをしていないが、環境基準をもとに分類した結果

湖沼の代表的な有機物汚濁指標であるCODで、類型指定されている12湖沼についてみると、AA類型(COD:1mg/l以下)7湖沼のうちで、環境基準値を達成しているのは田沢湖のみである。また、A類型(COD:3mg/l以下)は5湖沼あり、環境基準値を達成しているのは岩見ダム、一の目潟、三の目潟の3湖沼である。

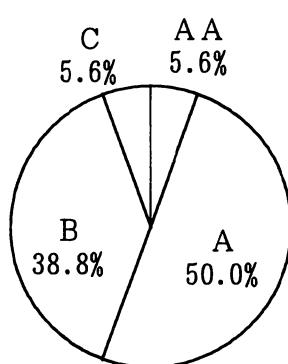
残りの26湖沼については類型指定していないが、この基準をもとに分類すると、図2に示したとおりA及び

B類型(COD5mg/l以下)に分類される湖沼がそれぞれ38.5%と最も多く、ついでC類型(COD8mg/l以下)の15.4%となっている。また、湖沼の種類別で分類すると、ダム湖はAA類型5.6%,A類型50%,B類型38.8%を合わせると94.4%を占めている反面、ため池ではC類型が37.5%を占め、C類型を超えるものを合わせると50%と、ため池の汚濁の進行が著しい。

湖沼全体 (26湖沼)



ダム湖 (18湖沼)



ため池 (8湖沼)

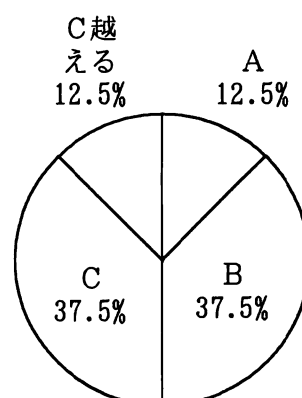


図2 CODの類型指定していない湖沼の分類

窒素, 磷は湖沼の生物生産にとって必要不可欠な栄養物質であり、また富栄養化の指標でもある。本県では湖沼への窒素, 磷の環境基準の類型あてはめをしていないが、各湖沼をこれに基づいて分類すると、表1に示したとおり、I 類型(T-N:0.1mg/l以下, T-P:0.005mg/l以下)には天然湖沼の十和田湖, II 類型(T-N:0.2mg/l以下, T-P:0.01mg/l以下)には田沢湖をはじめとする5湖沼(天然湖沼1, ダム湖4), III 類型(T-N:0.4mg/l以下, T-P:0.03mg/l以下)には岩見ダム, 皆瀬ダム, 大潟ため池をはじめとする18湖沼(天然湖沼3, ダム湖14, ため池1), IV 類型(T-N:0.6mg/l以下, T-P:0.05mg/l以下)には大谷地池をはじめとする3湖沼(ダム湖1, ため池2), V 類型(T-N:1mg/l以下, T-P:0.1mg/l以下)には黒森川第一ダム, 八郎湖, 三木田ため池をはじめとする10湖沼(ダム湖4, ため池6)が該当し、V 類型を超えるのは釈迦池ダムとなっている。天然湖沼は I ~ III 類型に分類されるのに対して、ダム湖は III 類型がダム湖全体の58.3%で最も多く、ため池は V 類型がため池全体の66.7%

で最も多く、ため池のT-N, T-Pの濃度が高いことがわかる。

一方、植物プランクトンが正常な増殖を示すためには、その体組織に近い比でNとPが体内にとりこまれるが、同比は約10:1~25:1の範囲にある。したがってN/P比が10以下の、クロロフィルaが多く、植物プランクトン生産の大きい水域では、その生産にNが不足であり、逆にN/P比が20~25以上のクロロフィルaの少ない貧栄養水域ではPが制限的になっている²⁾。このことを今回調査した38湖沼にあてはめてみると、N/P比が10未満でNが制限的な栄養塩であると考えられる湖沼は八郎湖, 三木田ため池, 釈迦池ダムの3湖沼になっている。なお、片野ら³⁾は八郎湖は6~10月にNが制限因子になり、11~5月ではPが制限因子になると報告している。N/P比が10~25の範囲にありNとPの両方が制限的な栄養塩となつていると考えられる湖沼、またはNかPのどちらか一方が制限的な栄養塩となつていると考えられる湖沼は十和田湖, 岩見ダム, 皆瀬ダム等 14湖沼

となっている。また、N/P比が25を超えPが制限的な栄養塩となつていると考えられる湖沼は田沢湖、山瀬ダム、玉川ダム等21湖沼となっている。

湖沼の富栄養化の現象を透明度、T-P、Chl.aを基準とした多変数富栄養化指数(MTSI:Multiparameter trophic state indices)で分類した結果を表1に示した。MTSIによる各湖沼の富栄養化をみると、MTSI値が1~3の貧栄養湖~中栄養湖に分類されるのは田沢湖、森吉ダム、大谷地池をはじめとして27湖沼(天然湖沼5、ダム湖20、ため池2)であり、全体の71.1%になっている。MTSI値が4~5の中栄養湖~富栄養湖に分類されるのは井河ダム、八郎湖、泉沢ため池をはじめとする11湖沼(ダム湖4、ため池7)であり、全体の28.9%になっている。

4. まとめ

秋田県の富栄養化しやすい38湖沼を調査したところ以下の知見が得られた。

1)CODの類型指定されている湖沼12箇所のうち、環境基準を達成したのは4湖沼で達成率は33.3%であった。

CODの類型指定していない残りの26湖沼について、環境基準を基にして分類してみると、A及びB類型に分類される湖沼が最も多くそれぞれ38.5%であった。湖沼を種類別で分類すると、ダム湖はAA~B類型で全ダム湖の94.4%を占めているが、ため池はC類型以上で50%を

占めており、ため池の汚濁の進行が著しい。

2)T-N、T-Pについて秋田県では類型あてはめをしていないが、環境基準をもとに各湖沼を分類すると、Ⅲ類型の湖沼が最も多くなっている。また、湖沼の種類別では、天然湖沼はⅠ~Ⅲ類型に分類されるのに対し、ダム湖はⅢ類型が全ダム湖の58.3%と最も多く、ため池はⅤ類型が全ため池の66.7%と最も多く、ため池のT-N、T-Pは、天然湖沼及びダム湖に比べて、高い値を示している。

3)県内の湖沼はPが制限的な栄養塩となっているところが多い。

4)多変数富栄養化指数(MTSI)から71.1%の湖沼が貧栄養湖~中栄養湖(MTSI値1~3)に属しており、中栄養湖~富栄養湖(MTSI値4~5)は28.9%であった。

参考文献

- 1)Hiroshi Yoshimi(1987):Simultaneous construction of single parameter and multiparameter trophic state indices.Wat.Res.,Vol.21.No.12,1505-1511
- 2)日本水質汚濁研究協会編「湖沼環境調査指針」,p.226-228,公害対策技術同友会,東京,1982
- 3)片野 登ほか:八郎湖の富栄養化に関する一考察,秋田県環境技術センター年報No.17,99(1989)

田沢湖の水質等に関する調査研究（第3報）

－玉川酸性水中和処理施設稼働後の水質等（2）－

片野 登 加藤 潤 組谷 均*¹⁾ 武藤公二 斎藤 弥 泰良幸男
渡辺 寿 大畑博正 高田 熙*²⁾ 神馬 諭*³⁾ 山田雅春*⁴⁾ 藤田将充*⁵⁾

要 旨

玉川ダム建設事業の一環として玉川上流部に玉川酸性水中和処理施設が建設され、1989年10月に試運転を、1991年4月から本運転を開始した。これにより、玉川水系の水質が改善され、田沢湖の水質回復も進むこととなった。当センターでは、1988年から1997年までの10年間の田沢湖の水質の変化について調査を行ってきた。得られた結果は、次の通りである。

- 1) 玉川酸性水の流入で酸性化した田沢湖のpHは、玉川酸性水中和処理施設の運転により徐々に上昇を続けている。また、8.4酸度は年々低下傾向を示し、その変動はpHと同様に表層部で大きく、下層部で小さくなっている。
- 2) 田沢湖のCl⁻およびSO₄²⁻とともに経年的に低下しており、中和の進行を示した。
- 3) pHの回復に伴い、Al³⁺濃度の大幅な低下がみられた。垂直分布をみると、濃度の減少は表層部で著しく、pHの回復が進んでいない深層部においては小さい。
Ca²⁺濃度もやや上昇する傾向にあるが、今後大幅な濃度の上昇はないものと思われる。
Al³⁺およびCa²⁺以外の陽イオンについては、大きな変化は見られなかった。
- 4) 電気伝導度（導電率）は1990年以降やや低下傾向を示して推移しており、イオンが減少していることを示した。今後さらに低下するものと思われる。
- 5) 田沢湖の全窒素および全リンともに極めて低いレベルにあり、田沢湖は栄養塩的には貧栄養湖に該当する。今後田沢湖の全窒素濃度は、若干増加する可能性がある。また、玉川導水路および先達川導水路の硝酸態窒素濃度が近年上昇傾向を示しているため、その動向に注意を要する。
田沢湖の全リン濃度については、低い状態で推移するものと思われる。
- 6) 田沢湖のクロロフィルaの濃度レベルは極めて低い状態にあるが、今後pHの回復にともなって植物プランクトンが増加してくれば、クロロフィルaおよびCOD濃度の上昇も考えられる。
- 7) 田沢湖の透明度は、最近では年平均値で10mを越えることがなくなり低下してきているものの、年間の値の差も大きい。

1. はじめに

田沢湖は秋田県の中央部仙北郡田沢湖町と西木村にまたがる東西約6*₀、南北約5.8*₀でほぼ円形で、周囲20*₀、面積25.5平方*₀、最大深度425.5mの日本で最も深い湖¹⁾である。田沢湖の標高は249m²⁾で湖底は海面下176.5mに位置しており、この現象は潜窪（せんわ）といわれる。この湖の地学的成因はまだよく分かっていないが、火山性カルデラ湖とも、あるいは陥没湖ともいわれている³⁾。

玉川毒水が流入する前の田沢湖はpHが6.3～6.7の貧栄養湖⁴⁾で、特産のクニマスをはじめ、ヒメマス、イワナ、コイ、ウナギ、ウグイなど20種近くの魚が生息し、沿岸漁民65戸がその漁獲で生計を立てていた。1940年（昭和15）、電源開発と農地開拓を目的とした国策で玉川の毒水（酸性水）が導入されたことにより、湖水は酸性化し、魚類はまたたく間に死滅してしまった。

*¹⁾現鷹巣保健所 *²⁾現大館保健所 *³⁾現環境保全課 *⁴⁾現中央流域下水道事務所
*⁵⁾現本荘保健所

玉川の毒水対策として1972年（昭和47）から県が東北電力の協力を得て野積みの石灰石に毒水を散水、中和させる簡易石灰中和法を実施し、それなりの成果を上げているものの十分ではなかった。

1988年5月、玉川ダム建設事業の一環として、『玉川酸性水中和処理施設』（以下、中和処理施設とする）が玉川ダム本体の上流約20km、玉川温泉の下流約2kmの地点に建設着工された（図1）。

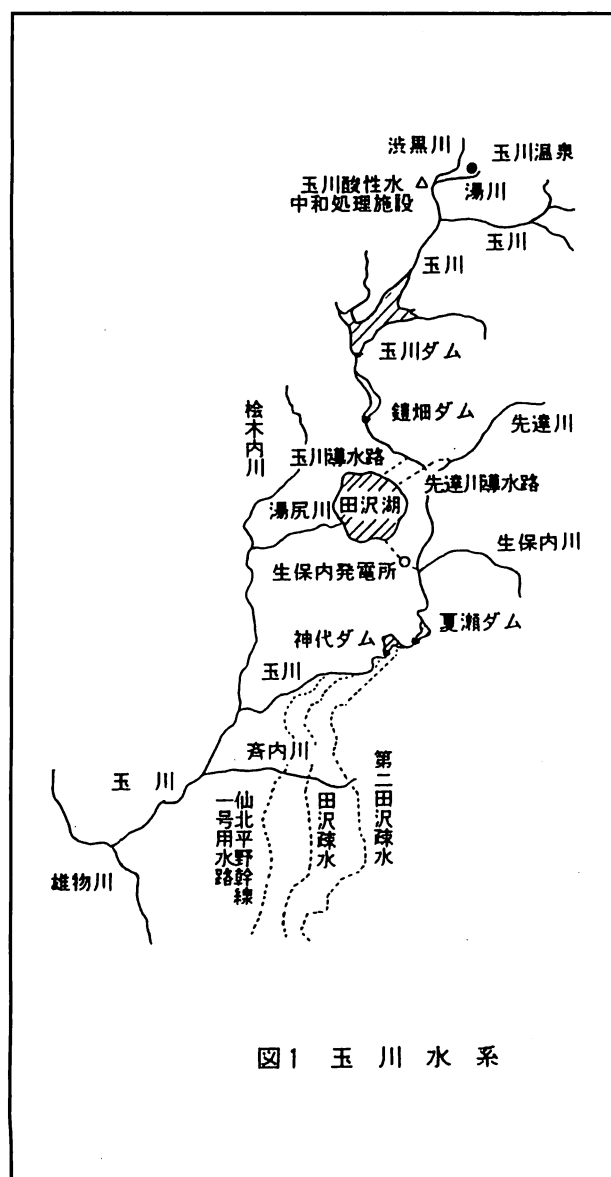


図1 玉川水系

これは、玉川の水質改善と田沢湖の水質の回復、かんがい用水の水質改善および玉川水系の発電所の酸害を軽減すること等を目的として、玉川温泉から導いた湧出水を石灰石と接触反応させる粒状石灰中和法で水質の改善を図るものである。施設は、1989年10月に試運転を、1991年4月には本運転を開始した。秋田県環境保全課によれば、中和処理に必要な石灰石の量は年間約1万トンのことであった。

当センターでは、中和処理施設の稼働により水質の回復が期待される田沢湖について、その経年的および垂直的な水質変動を把握するため1988年5月より表層から水深400mまでの水質調査を継続的に行ってきた。中和処理を行う前の田沢湖の水質については第1報⁵⁾で、中和処理後の水質の年変動については第2報⁶⁾で報告した。本報では1988年から1997年までの経年的な水質の変化について報告する。なお、表層部におけるpH、透明度、COD、全窒素、全リンおよびクロロフィルaの経年変化については、公共用水域水質測定計画に基づく調査結果を使用した。

2. 調査方法

2.1 調査期間および調査地点

調査は1988年～1997年の5、7、9、10月に計40回行った。調査地点は湖内については湖心、濁尻(1988, 1989年)、田子ノ木(1988, 1989年)、発電所前(1989年～)、生保内発電所取水口(1990年～)の5カ所と2つの導水路、すなわち玉川導水路(1990年～)と先達川導水路(1990年～)である（図2）。

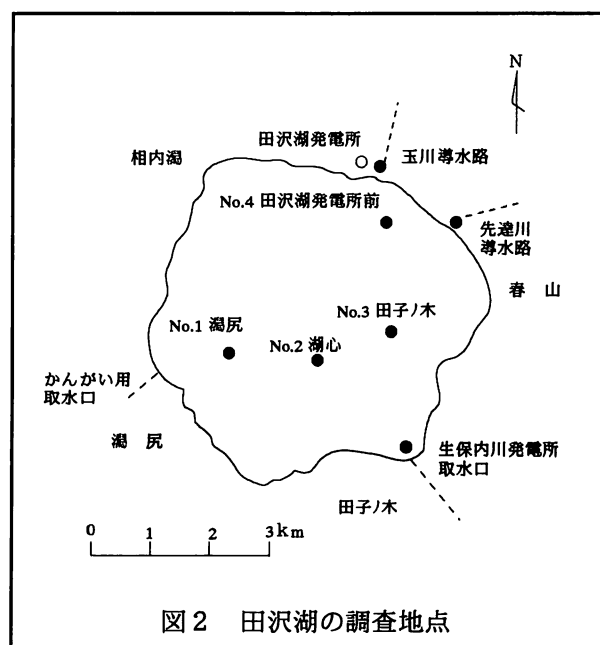


図2 田沢湖の調査地点

2. 2 調査方法

採水は、船上から採水器（G0-GL0ニスキン採水器、バンドーン採水器）を目的の水深まで垂下して行った。採水器の引き上げは、自家製の引き上げ機を使用した。試水はポリ瓶に入れて実験室に持ち帰り、分析した。分析方法は、前報に掲げたとおりである。

3. 結果および考察

3. 1 pH, 8.4酸度

田沢湖（湖心、表層）および田沢湖に流入する2つの大きな導水路、玉川導水路と先達川導水路におけるpHの平均値の経年変化を図3に示した。

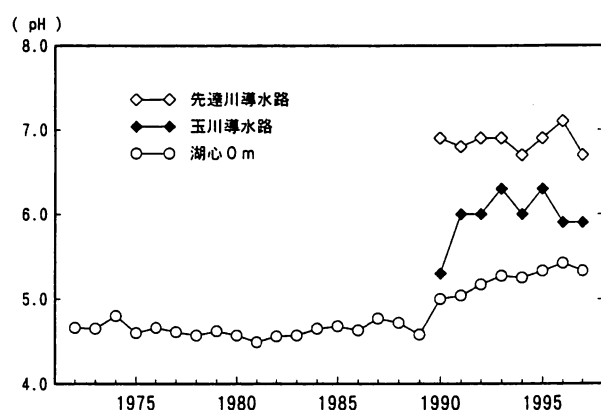


図3 田沢湖のpHの経年変化（1972-1997）

田沢湖のpHは中和処理施設の処理水が流入する前の1989年までは4.7前後で推移していたが、処理水が流入した1990年には平均値が5.0となり、急激に上昇した。その後pHは徐々に上昇を続け、1996年には平均値5.4を記録したが1997年は平均値5.3とやや下降した。

玉川の水は、玉川導水路を経て田沢湖に流入する。玉川導水路のpHの平均値は1991～1997年に5.9から6.3の範囲で推移した。真水である先達川導水路の同期間の平均値は6.7から7.1の範囲にあり、玉川導水路に比較してやや高い。後藤は田沢湖に流入する水量を、玉川から毎秒21.4m³、先達川から毎秒8.6m³および沢水として毎秒1.2m³としている⁷⁾が、田沢湖が酸性化した経緯から考えても玉川導水路から入る玉川の水質が田沢湖の水質に及ぼす影響は大きいと思われる。従って中和処理施設の稼働により今後とも田沢湖のpHは上昇を続け、最終的には玉川導水路の平均値の5.9～6.3付近に落ち着くものと思われる。また、その時点で田沢湖の水質改善の目標値である

pH6.0も達成されるものとする。後藤は、田沢湖の平均pHが6.0となる日を2003年の7月頃と予測している⁸⁾。

田沢湖におけるpHの垂直分布を図4に示した。

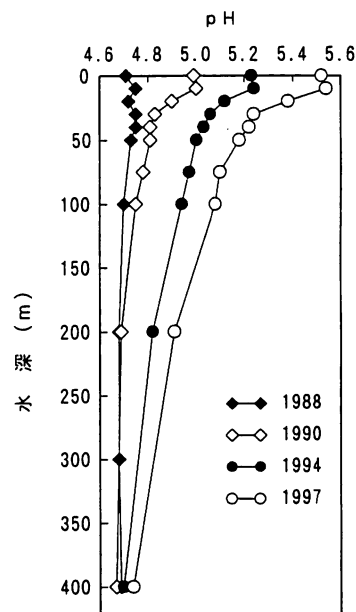


図4 田沢湖のpHの垂直分布

中和処理水流入前の1988年の平均pHは、表層から400m層の間で4.6～4.7であり表層と深層部の間に大きな差はみられなかったが、時間の経過と共に表層部からpHの上昇が進行し、1997年には表層および10m層で平均pHが5.5となり、水質の著しい回復が見られた。また、100m層でもpH5.1と水質の回復が進行していることが示されたが、400m層ではpH4.7と回復がはかばかしくなかった。これは前報⁶⁾で報告したように、深層部の水温が約4℃であり、比重が高いことから水の循環混合が起こりにくい状態にあることに起因していると思われるが、水深200mにおいてもpH4.9と回復が進行していることは、全層の水質回復にとって明るい兆しと言える。

8.4酸度の経年変化を図5に、垂直分布を図6に示した。田沢湖の8.4酸度の平均値は中和処理により1989年の13.3mgCaCO₃L⁻¹から1990年の7.88mgCaCO₃L⁻¹に大幅に低下し、以降低下傾向が続いている。玉川導水路および先達川導水路の平均値はともに田沢湖の平均値を下回って推移していることから、田沢湖の8.4酸度はさらに低下するものと思われる。

垂直分布をみると、1988年と1997年の平均値は表層部でそれぞれ12.6と3.35mgCaCO₃L⁻¹であるのに対して400m層ではそれぞれ15.6と11.5mgCaCO₃L⁻¹であり、

pHと同様に表層部での変化が大きく深層部での変化が小さい。pHの上昇とともに8.4酸度が低下しており、中和の進行を裏付けている。

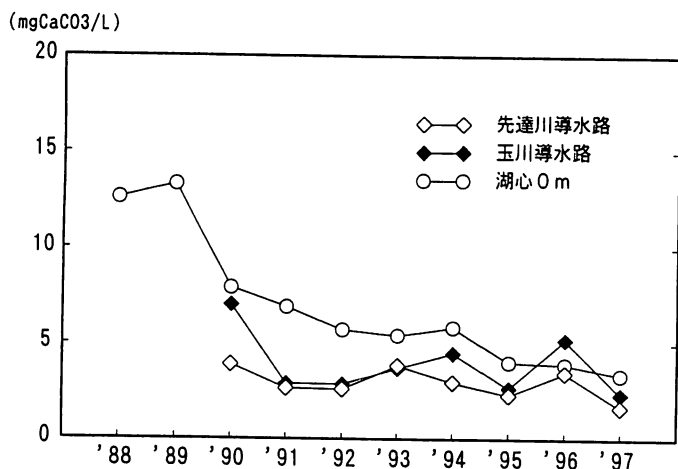


図5 田沢湖の8.4酸度の経年変化(1988-1997)

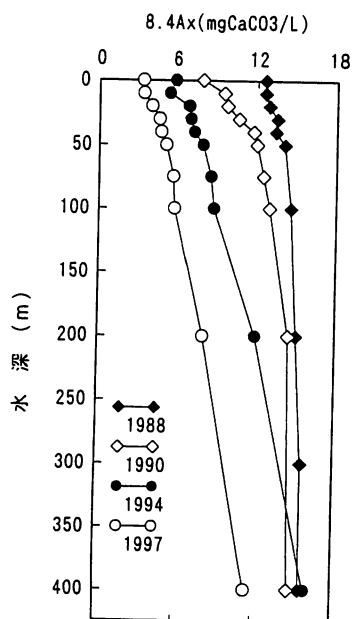


図6 田沢湖の8.4 A x の垂直分布

3. 2 陰イオン

塩化物イオン(Cl^-) および硫酸イオン(SO_4^{2-}) は玉川に流入する玉川温泉の主要成分⁹⁾である。玉川温泉(大噴)における両イオン濃度の変動についてみると、両イオン濃度とも1978年に極大値を示した後1991年にかけて低下傾向を示し、1992年以降再び上昇傾向に転じている(図7)¹⁰⁾。

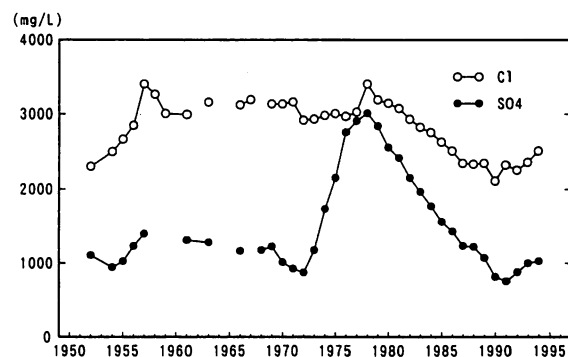


図7 玉川温泉(大噴)のイオン濃度(武藤ら,1992 を改変)

田沢湖における Cl^- および SO_4^{2-} 濃度の経年変化と垂直分布を図8～11に示した。玉川温泉の両イオンが増加傾向を示す中で、田沢湖の Cl^- および SO_4^{2-} はともに経年的に低下している。 Cl^- の平均濃度は1988年に 17.8mgL^{-1} であったものが1997年には 11.8mgL^{-1} と約3分の2に減少し、この間はほぼ直線的に低下した。玉川導水路および先達導水路の濃度も田沢湖とほぼ同程度の濃度で推移していることから、田沢湖の濃度は今後とも 12mgL^{-1} 前後で推移するものと思われる。

垂直分布をみても、1997年の濃度を1988年と比較すると200m層で23.3%減、400m層で20%減となっており、深層部にわたって濃度の低下傾向がみられた。

SO_4^{2-} の平均濃度も1988～1997年の間に 25.7mgL^{-1} から 16.3mgL^{-1} へほぼ直線的に低下している。玉川導水路の濃度は田沢湖の濃度よりやや低めに推移しており、このことから田沢湖の濃度も低下するものと考えられるが、先達川導水路の SO_4^{2-} 濃度は乳頭温泉群の影響を受け¹¹⁾、年変動が大きいものの田沢湖や玉川導水路の2倍以上の濃度で推移していることから、田沢湖の SO_4^{2-} 濃度は先達川導水路の影響を受けながら玉川導水路の濃度をやや上回って推移する可能性がある。垂直分布をみても深層部にわたって濃度の経年的な低下傾向がみられた。

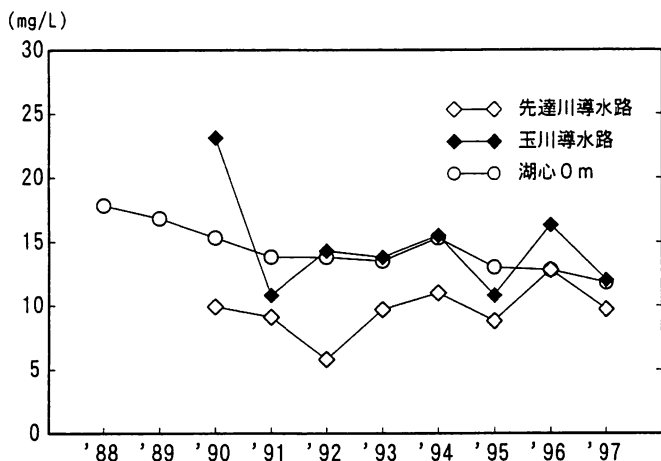


図8 田沢湖の塩化物イオンの経年変化 (1988-1997)

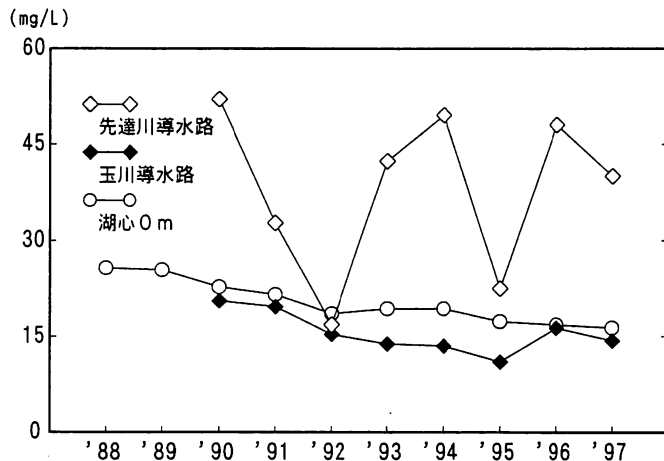


図10 田沢湖の硫酸イオンの経年変化 (1988-1997)

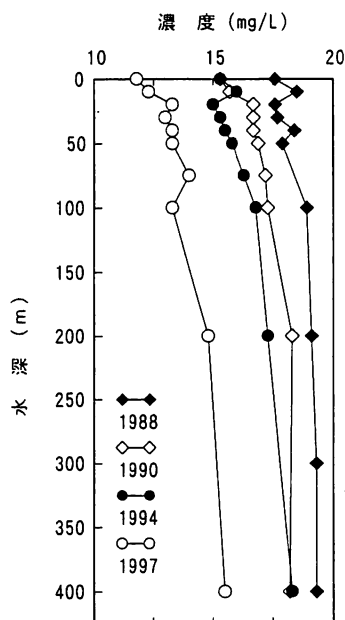


図9 田沢湖の塩化物イオンの垂直分布

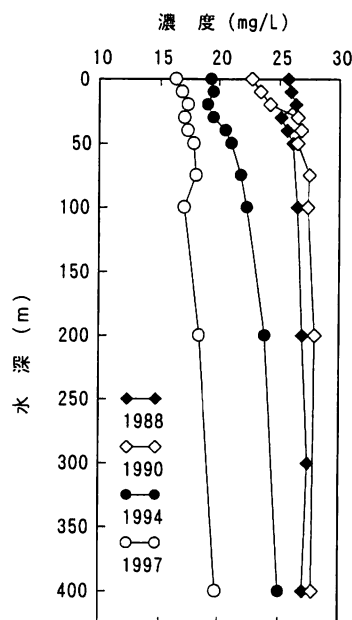


図11 田沢湖の硫酸イオンの垂直分布

3.3 陽イオン

アルミニウムイオン(Al^{3+}) 濃度の変化を図12, 13 に示した。酸性雨に関する議論の中で、土壌においてはpH5.0以下になると Al^{3+} が生成されると指摘されている¹²⁾が、田沢湖においても1989年から1990年にかけてpHの平均値が4.7から5.0に上昇した際に、 Al^{3+} 濃度も 1.60mgL^{-1} から 0.82mgL^{-1} へと大幅に低下した。 Al^{3+} 濃度はその後も低下を続け、1997年の平均値は 0.28mgL^{-1} となり、1988年の平均濃度 1.44mgL^{-1} の約5

分の1に低下した。一方、玉川導水路の平均濃度は1992年に田沢湖よりも低い 0.20mgL^{-1} を記録したが、その後は再び上昇傾向にあり、1997年には 0.45mgL^{-1} になっている。先達川導水路の Al^{3+} 濃度は乳頭温泉群の影響を受けて比較的高く¹¹⁾近年は $0.45\sim 0.9\text{mgL}^{-1}$ の間にあることから、田沢湖の Al^{3+} 濃度は今後やや上昇する可能性があると考ええる。

垂直分布をみると、田沢湖の Al^{3+} 濃度は $0.28\sim 2.0\text{mgL}^{-1}$ の範囲にあり、pHの上昇にともなって濃度の大幅

な低下がみられ、その傾向は表層部で著しい。1988年と1997年の平均濃度を比較すると、表層部では上記のように約5分の1にまで低下したが、400m層では、 1.76mgL^{-1} から 1.43mgL^{-1} に変化し約20%の低下にとどまっている。

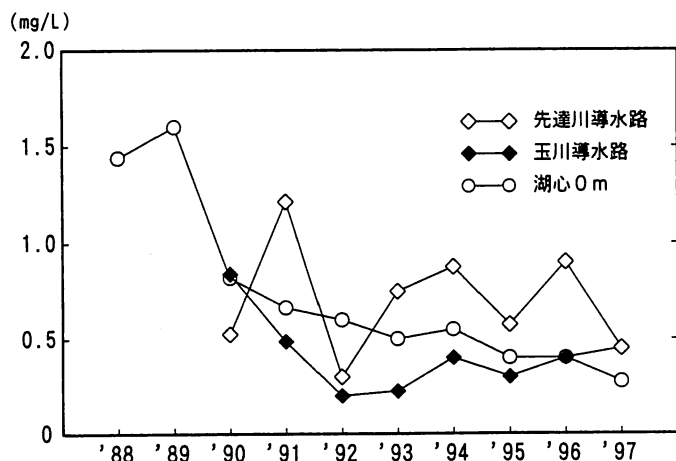


図12 田沢湖のアルミニウムイオンの経年変化 (1988-1997)

と考えられるが、今後 Al^{3+} 濃度がさらに低下することによって他の魚種も増えることが期待される。

カルシウムイオン (Ca^{2+}) 濃度の変化を図14, 15に示した。

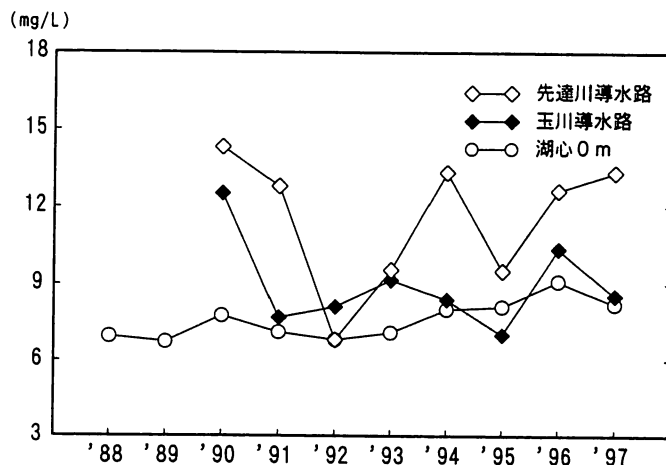


図14 田沢湖のカルシウムイオンの経年変化 (1988-1997)

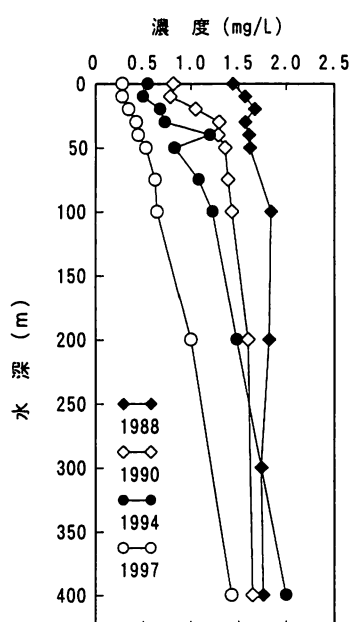


図13 田沢湖のアルミニウムイオンの垂直分布

アルミニウムの水産用水基準は淡水域で 0.002mgL^{-1} となっており¹³⁾、アルミニウムが魚類にとって極めて有害であることを示している。1966年にウグイ20万尾が、青森県の酸性湖であった宇曽利山湖($\text{pH}3.5$)から田沢湖に移入された。1991年8月には、田沢湖西岸の濁尻付近でウグイの群れが確認されている。比較的酸性に強い群が水質の回復に伴い増殖したもの

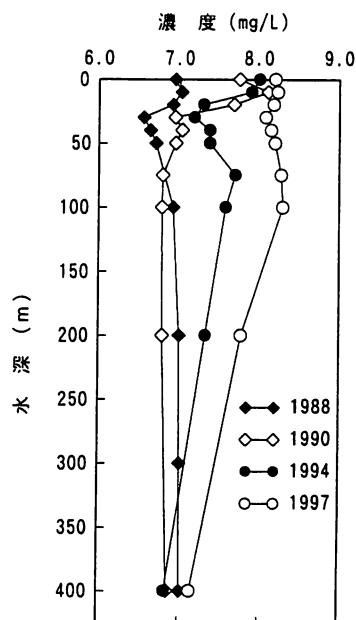


図15 田沢湖のカルシウムイオンの垂直分布

田沢湖の平均濃度は $6.72\sim 9.10\text{mgL}^{-1}$ の範囲にあって、やや上昇傾向がみられた。これは玉川導水路の濃度が田沢湖の濃度をやや上回って推移していることによるものと思われるが、1997年の平均濃度は田沢湖が 8.20mgL^{-1} に対して玉川導水路が 8.53mgL^{-1} とほぼ同様の濃度になってきていることから、田沢湖の濃度は 8.5mgL^{-1} 前後で落ち着くものと思われる。垂直

分布をみると、 Ca^{2+} 濃度は $6.55\sim 8.30\text{mgL}^{-1}$ の範囲にあり、年々増加する傾向にある。1990年は表層から20m層までの間で濃度の上昇が著しかったが、1997年には表層から100m層までの間でほぼ 8.2mgL^{-1} 前後にまで上昇してきている。

上記以外の陽イオンについては、経年の濃度に大きな変化は見られず、ナトリウムイオンが深層部に比較して表層部の濃度がやや低くなる以外はほとんど上下層の濃度に大きな変化が見られなかった。平均濃度についてみるとナトリウムイオン (Na^+) は $4.35\sim 5.18\text{mgL}^{-1}$ 、カリウムイオン (K^+) は $0.68\sim 0.85\text{mgL}^{-1}$ 、マグネシウムイオン (Mg^{2+}) は $1.33\sim 1.70\text{mgL}^{-1}$ 、マンガンイオン (Mn^{2+}) は $0.035\sim 0.073\text{mgL}^{-1}$ の範囲にあった。

3. 4 電気伝導率 (導電率)

導電率の変化を図16, 17に示した。田沢湖の平均値は $96.0\sim 122\mu\text{Scm}^{-1}$ の範囲にあり、中和処理水が流入する前の1989年まではほぼ横這いで推移したが、流入後の1990以降はやや低下傾向を示して推移しており、イオンが減少していることを示した。玉川導水路の導電率は1991年以降田沢湖よりやや低い値で推移していることから、田沢湖の導電率も今後更に低下するものと思われる。先達川導水路の導電率の平均値は $88.3\sim 177\mu\text{Scm}^{-1}$ の範囲にあり、年による変動が大きい。

垂直分布をみると、中和処理水が流入する前の1988年の平均導電率は表層から400m層まで $115\sim 125\mu\text{S/cm}$ の範囲にあったが、中和処理水の流入と共に年々導電率は低下し、1997年には $98.0\sim 114\mu\text{Scm}^{-1}$ の範囲で表層に向かって値が低くなっている。特に50m以浅での低下傾向が大きい。

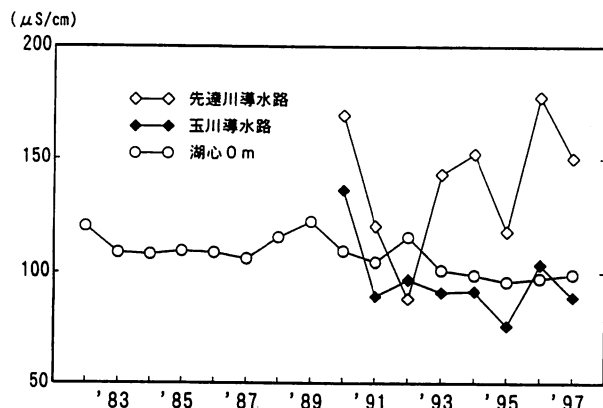


図16 田沢湖の導電率の経年変化 (1982-1997)

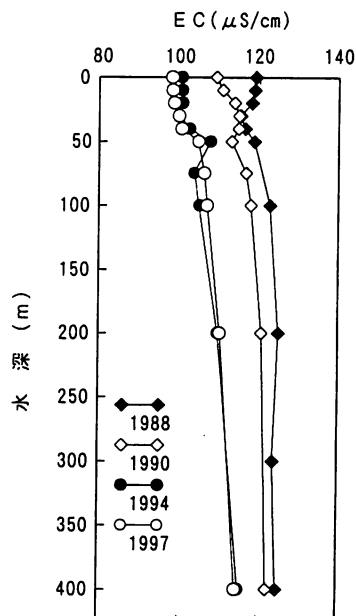


図17 田沢湖の導電率の垂直分布

3. 5 窒素・リン

全窒素濃度の変化を図18, 19に示した。田沢湖の平均濃度は $0.045\sim 0.20\text{mgL}^{-1}$ の範囲にあり、濃度レベルは低く湖沼分類では貧栄養湖¹⁴⁾に区分される。1978年から1981年にかけて一時的に濃度が上昇し1981年の平均濃度は 0.175mgL^{-1} を記録したが、その後は 0.09mgL^{-1} 前後で推移し、1988年に 0.148mgL^{-1} となっからはやや上昇傾向で推移して、1994年には 0.196mgL^{-1} を記録している。玉川導水路および先達川導水路の平均濃度はそれぞれ $0.13\sim 0.22\text{mgL}^{-1}$ と $0.21\sim 0.39\text{mgL}^{-1}$ の範囲にあり、先達川導水路の濃度がやや高い。

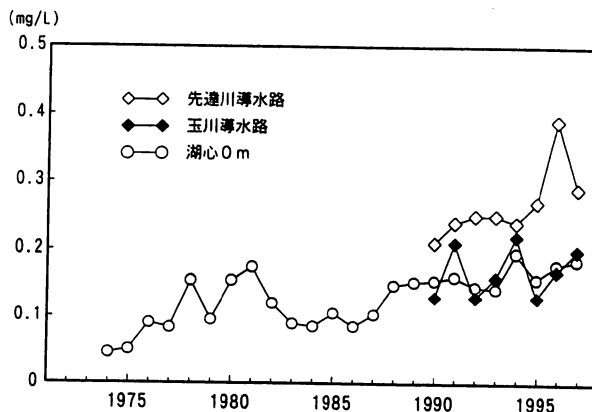


図18 田沢湖の全窒素の経年変化 (1974-1997)

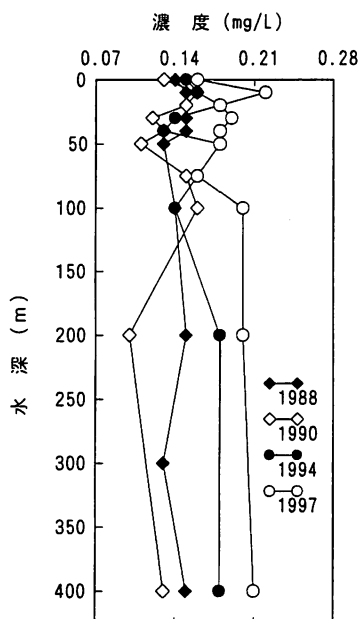


図19 田沢湖の全窒素の垂直分布

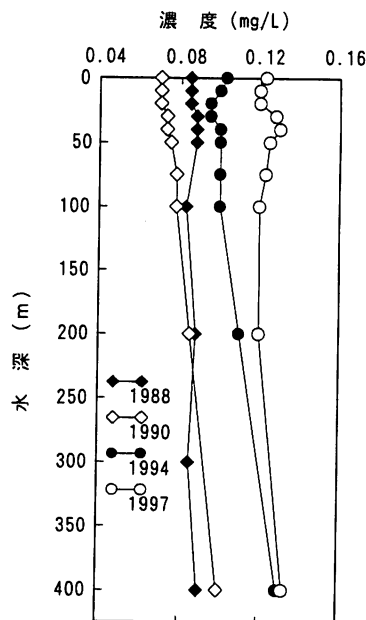


図21 田沢湖の硝酸態窒素の垂直分布

全窒素の垂直分布をみると、平均濃度は $0.10 \sim 0.2 \text{ mg/L}$ の範囲にあり、深度間で濃度の変動が大きい。この要因の1つとして、プランクトンの分布の影響が考えられ、今後さらに検討する必要がある。

硝酸態窒素濃度を図20, 21に示した。田沢湖、玉川導水路および先達川導水路の平均濃度はそれぞれ $0.070 \sim 0.123 \text{ mg/L}$ 、 $0.05 \sim 0.125 \text{ mg/L}$ および $0.135 \sim 0.223 \text{ mg/L}$ の範囲にあり、いずれも1990年以降上昇傾向を示している。特に先達川導水路の濃度は高く、田沢湖の富栄養化を懸念する意味からも、今後とも継続して調査を行なう必要があるし、更に濃度が上昇する場合には対策を検討することも必要と考えられる。

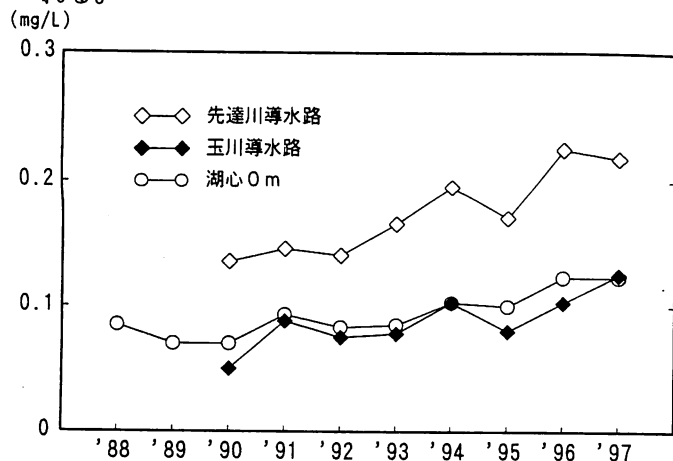


図20 田沢湖の硝酸態窒素の経年変化 (1988-1997)

垂直分布をみると、前報⁶⁾で報告したように水深が深くなるに従って濃度が上昇する傾向が見られ、また経年的にも濃度が上昇している傾向が見られた。

全リン濃度の経年変化を図22に示した。

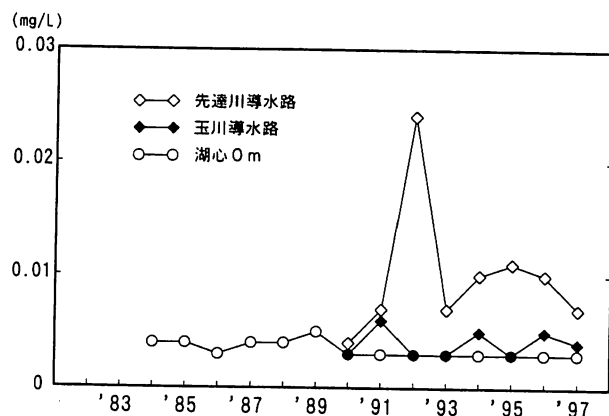


図22 田沢湖の全リンの経年変化 (1984-1997)

田沢湖の全リンの平均濃度は $0.003 \sim 0.005 \text{ mg/L}$ の範囲にあり、極めて低いレベルで湖沼分類では窒素の場合と同様に貧栄養湖¹⁴⁾に区分される。玉川導水路の全リンの平均濃度も $0.003 \sim 0.006 \text{ mg/L}$ と極めて低く、先達川導水路の濃度が $0.004 \sim 0.024 \text{ mg/L}$ とやや高い。

垂直分布でも、表層から400m層までの濃度は $0.003 \sim 0.005 \text{ mg/L}$ の範囲にあり、極めて低い状態にある。

田沢湖を生活排水による汚濁から守るため、田沢湖町が1980年（昭和55）から春山の湖畔地区で建設を進めてきた田沢湖町特定環境保全公共下水道事業が1992年（平成4）4月に完成した。事業費は8億円で、処理区域は30ha、1日当たり1,600m³の生活排水を処理し、これにより区域内の住民116人の他、最大時には日帰り客を含む約2万人の観光客が出す生活排水の処理が可能になった。田沢湖の富栄養化にとって大きな防波堤となることが期待される。

3. 6 クロロフィルa（葉緑素a）、化学的酸素要求量（COD）

田沢湖におけるクロロフィルa濃度の経年変化を図23に示した。図23では $<0.5\mu\text{g/L}$ を $0.5\mu\text{g/L}$ として表示している。

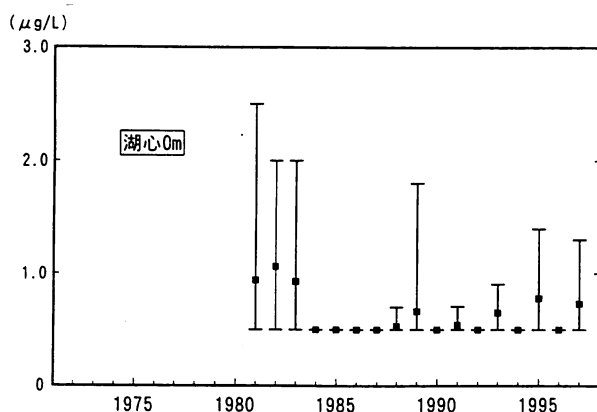


図23 田沢湖のクロロフィルaの変化（1981-1997）

クロロフィルaの濃度レベルは極めて低く、植物プランクトンの現存量が少ないことを示している。しかし、pHの回復にともなって、栄養塩の供給があれば植物プランクトンが十分増殖が可能な状態になってきている。リンについては今後大きな変化はないと思われるが、窒素については硝酸態窒素が増加傾向を示していることからpHの回復とともに植物プランクトン量が増加し、クロロフィルa濃度が増加することは考えられる。

COD濃度の変化を図24、25に示した。図24においても $<0.5\text{mg/L}$ を 0.5mg/L として表示している。田沢湖の経年変化をみると、1980年代は低かったCOD濃度が1992年以降は 0.5mg/L を越えるようになり、年々大きくなる傾向を示している。この原因の1つとして、表層部のpHの回復によるプランクトンの増加が考えられる。今後pHの回復がさらに進めば、低い栄養塩の状態ではあるが、プランクトンも若干増加するこ

とは十分に考えられることから、COD濃度についてもさらに若干の上昇が予想され、注意深い調査が必要である。

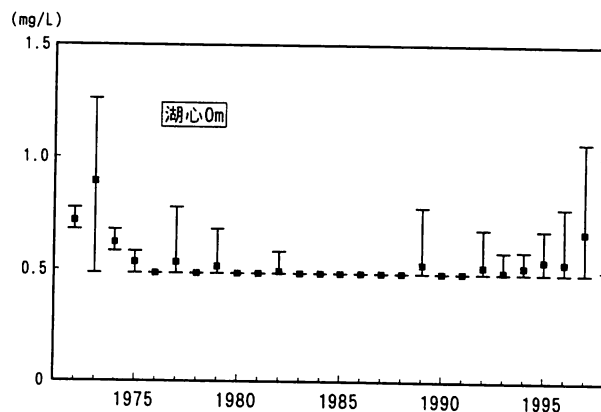


図24 田沢湖のCODの変化（1972-1997）

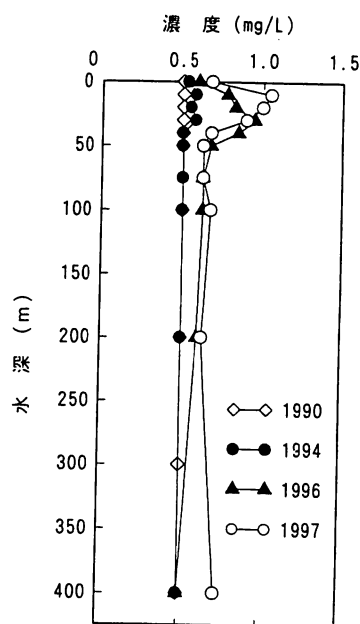


図25 田沢湖のCODの垂直分布

垂直分布をみると、1988～1993年は表層から400m層までの間でCODの濃度は $<0.5\text{mg/L}$ で、有機物が極めて少ないことを示したが、1994年以降は上層部で濃度が年々上昇する傾向がみられ、その傾向は10～30m層で顕著であった。この原因はプランクトンによるものと考えられ、今後とも注意深い調査が必要である。

3. 7 透明度

透明度の平均値、最大値および最小値の経年変化を図26に示した。田沢湖では1925年（大正15）3月に30mの透明度を記録したが、1938年（昭和13）10月には13m、翌1939年（昭和14）6月には18mに低下した。過去24年の透明度は、年平均値で10mを越えることが無く、最大値も1985年の17mにとどまっている。年によって最大値と最小値の間かなりのへだたりがみられ、この原因を明らかにする上からも今後とも調査を継続する必要がある。

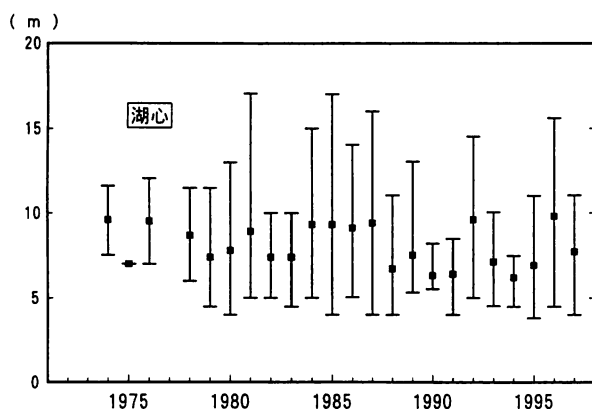


図26 田沢湖の透明度の変化（1974-1997）

4. まとめ

玉川ダム建設事業の一環として玉川上流部に玉川酸性水中和処理施設が建設され、1989年10月に試運転を、1991年4月から本運転を開始した。これにより、玉川水系の水質が改善され、田沢湖の水質回復も進むこととなった。当センターでは、1988年から1997年までの10年間の田沢湖の水質の変化について調査を行ってきた。この間の水質の変化について、報告する。

1) pH, 8.4酸度

玉川酸性水の流入で酸性化した田沢湖のpHは1989年まで4.7前後で推移してきたが、玉川酸性水中和処理施設の運転によりpHは上昇し、1990年には表層の平均値が5.0となった。以降pHは徐々に上昇を続け、1996年には平均値5.4を記録したが、1997年度はやや下降して5.3となっている。垂直分布をみると、回復状況は表層部で大きく、深層部で小さい。

8.4酸度は年々低下傾向を示し、その変動はpHと同様に表層部で大きく、下層部で小さくなっている。

2) 陰イオン

田沢湖のCl⁻およびSO₄²⁻ともに経年的に低下しており、中和の進行を示している。

3) 陽イオン

土壌中においてはpHが5.0以下になるとAl³⁺が生成されると指摘されているが、田沢湖においては、pHが約4.7から平均5.0になった時点でAl³⁺濃度の大幅な低下がみられた。垂直分布をみると、表層部では著しい濃度の低下がみられたが、pHの回復が進んでいない深層部においては、濃度の低下は小さかった。

Ca²⁺濃度もやや上昇する傾向にあるが、田沢湖のCa²⁺濃度が玉川導水路の濃度に近づいてきていることから、今後大幅な濃度の上昇はないものと思われる。

Al³⁺およびCa²⁺以外の陽イオンについては、大きな変化は見られなかった。

4) 電気伝導度（導電率）

1990年以降やや低下傾向を示して推移しており、イオンが減少していることを示している。玉川導水路の導電率は、田沢湖表層よりやや低い値で推移していることから、田沢湖表層の導電率は今後さらに低下するものと思われる。

5) 窒素・リン

田沢湖の全窒素および全リンともに極めて低いレベルにあり、田沢湖は栄養塩的には貧栄養湖に該当する。玉川導水路の全窒素濃度は田沢湖表層に比較してやや高いことから、今後田沢湖の全窒素濃度は若干増加する可能性がある。

玉川導水路および先達川導水路の硝酸態窒素濃度が近年上昇傾向を示していることから、今後とも注意深い調査が必要である。

田沢湖の全リン濃度については、低い状態で推移するものと思われる。

6) クロロフィルaおよびCOD

田沢湖のクロロフィルaの濃度レベルは極めて低い状態にあるが、今後pHの回復にともなって植物プランクトンが増加してくれば、クロロフィルaおよびCOD濃度の上昇も考えられ、今後とも注意深い調査が必要である。

7) 透明度

田沢湖の透明度は、最近では年平均値で10mを越えることがなくなり低下してきているものの、年間の値の差も大きく、透明度を左右する因子について今後とも継続して調査する必要がある。

参 考 文 献

- 1) 藤岡一男, 秋田大百科事典 (秋田魁新報社), p. 522 (1981)
- 2) 日本の湖沼環境II, 環境庁自然保護局, p.131 (1995)
- 3) 加納 博, 秋田魁新報1989年9月5日号
- 4) 後藤達夫, 田沢湖の水質改善化について(1), 水, Vol.40-8, p.31 (1998)
- 5) 組谷均, 小林裕, 片野登, 泉博克, 高橋浩, 小玉幹生, 神馬諭, 菅雅春, 山田雅春: 田沢湖の水質等に関する調査研究 (第1報) - 玉川酸性水中和処理施設稼働以前の水質等 -, 秋田県環境技術センター年報, 第17号, p.120-129 (1989)
- 6) 加藤潤, 組谷均, 久米均, 片野登: 田沢湖の水質等に関する調査研究 (第2報) - 玉川酸性水中和処理施設稼働後の水質等 -, 秋田県環境技術センター年報, 第19号, p.93-102 (1991)
- 7) 後藤達夫, 田沢湖の水質改善化について(4), 水, Vol.40-13, p.79-80 (1998)
- 8) 後藤達夫, 田沢湖の水質改善化について(5), 水, Vol.41-3, p.37 (1999)
- 9) 武藤倫子・松葉谷治: 玉川温泉の最近の泉質変動について, 日本地球化学会年会講演要旨集, p.163 (1992)
- 10) 武藤倫子・松葉谷治: 温泉の泉質, 泉温変動についての地球化学的考察 - 秋田県八幡平地区の温泉について -, 第32回全国衛生化学技術協議会年会講演集, p.162-163 (1995)
- 11) 後藤達夫, 田沢湖の水質改善化について(4), 水, Vol.40-13, p.80 (1998)
- 12) 八木久義・丹下 健・相沢州平: 酸性雨によるスギの成長および森林土壌に及ぼす影響, 資源環境対策, Vol.29, No.2, p.37 (1993)
- 13) 水産用水基準1995年版, (社) 日本水資源保護協会, p.7 (1995)
- 14) 須藤隆一, 環境保全と微生物, 環境と微生物 (共立出版 (株)), p.78 (1979)

揮発性有機塩素化合物測定用検知管の有用性の検討

和田 佳久・児玉 仁*・木口 倫・鈴木 雄二**・斉藤 勝美

要 旨

揮発性有機塩素化合物の単体及び混合標準ガスを用いて検知管法の測定精度及び共存物質の影響について検討を行い、検知管法の有用性を評価した。トリクロロエチレン(TCE)、テトラクロロエチレン(PCE)、1,1,1-トリクロロエタン(MC)及び四塩化炭素の単体標準ガスのヘキサンを含むものと含まないものを用いて、検知管法と活性炭吸着－GC法の測定値を比較した結果、TCE 検知管と活性炭吸着－GC法との測定誤差は1割程度、PCE 検知管と活性炭吸着－GC法との測定誤差は3割程度であり、両検知管ともヘキサンの影響を受けず、現場でのスクリーニングに十分活用できるものと考えられた。MC 検知管はヘキサンを含まない単体ガスでは活性炭吸着－GC法との測定誤差が1割程度と良好な測定精度を示したが、ヘキサンを含む場合は指示値に影響を受けた。四塩化炭素検知管は、ヘキサンを含む場合に指示値の読みとりが阻害され、ヘキサンを含まない場合でも活性炭吸着－GC法との測定誤差が6割程度と比較的大きかったことから、ヘキサン以外の何らかの要因が検知管の測定精度に影響を与えている可能性も考えられた。また、4物質及び2物質混合標準ガスを用いて、共存する揮発性有機塩素化合物が検知管指示値に与える影響について検討を行った結果、TCE、PCE及びMCの検知管は、試料ガスにTCEまたはPCEが共存している場合に検知管指示値を上積みさせるので注意する必要があることがわかった。また、その上積みの割合が一定であることを利用して、違った種類の検知管で測定することで、共存物質のおおよその濃度を推定できる可能性があると考えられた。

1. はじめに

揮発性有機塩素化合物の測定には、GCやGC/MSを用いる機器分析法¹⁾のほかに、検知管を用いる検知管法²⁾がある。検知管法は、機器分析法と比べると測定コストが安く、操作も簡便でしかも現場で直ちに測定結果がわかるため、スクリーニング手法として大きな利点はある^{3)～6)}が、測定ガス中の共存物質によっては検知管の指示値に誤差を生じさせる場合がある⁶⁾。実際に、検知管を行政指導や発生源での自主管理に有効に活用するためには、検知管がどのような場合に使用可能なのか、また、使用できないのかということを具体的に評価しておくことが重要と考えられる。そこで、我々は、県内で使用事例の多い揮発性有機塩素化合物のトリクロロエチレン(TCE)、テトラクロロエチレン(PCE)、1,1,1-トリクロロエタン(MC)及び四塩化炭素について、それらの単体標準ガス及び混合標準ガスを用いて、検知管法

と活性炭吸着－GC法の測定値を比較し、検知管法の測定精度及び共存する揮発性有機塩素化合物やヘキサンが検知管指示値に与える影響について検討し、検知管の有用性を評価した。その結果、検知管の利用にあたって注意すべき点や、簡易測定法としての検知管の有用性に関して若干の知見が得られたので報告する。

2. 実験方法

2.1 試薬及び器具

TCE、PCE、MC及び四塩化炭素それぞれの単体標準ガス調製には、和光純薬工業(株)製の水質試験用標準液(各物質1mg/mL:ヘキサン溶液ベース)を用いた。また、ヘキサンを含まない単体標準原ガスの調製には、和光純薬工業(株)製のTCE、PCE、MC及び四塩化炭素の各特級試薬を用いた。4物質混合標準ガス(TCE、PCE、MC及び四塩化炭素の混合)

*現秋田県北部流域下水道事務所

**現秋田県大館保健所

の調製及び GC の検量線作成には、和光純薬工業(株)製水質試験用有機ハロゲン化物混合標準液 (TCE 15mg/mL, PCE 4mg/mL, MC 4mg/mL, 四塩化炭素 1mg/mL: ヘキサン溶液ベース) を用いた。活性炭の抽出には、関東化学(株)製の残留農薬試験用のトルエンを用いた。標準ガス希釈用の純窒素は、(株)川崎総合ガスセンター製の純窒素 B (純度 99.9995 %

以上) を用いた。

標準ガス調製の際の容器は、ジーエルサイエンス(株)製テドラーバッグ AAK-5 (5L) を用いた。活性炭吸着管はスベルコ社製 Carbosieve G を用いた。検知管は光明理化学工業(株)製の表 1 に示した仕様^{a)}のものを用い、ガス採取には光明理化学工業(株)製のガス採取器を用いた。

表 1 検知管の仕様^{a)}

検知管種類 (型式)	測定範囲 [ppmv]	反応原理
TCE (134SA)	5 ~ 150 ^{*1} 10 ~ 300 ^{*2}	TCE を酸化剤 (PbO ₂) で酸化して発生する HCl を指示薬で検知する
PCE (135SA)	5 ~ 150 ^{*1} 10 ~ 300 ^{*2}	PCE を酸化剤 (PbO ₂) で酸化して発生する HCl を指示薬で検知する
MC (160S)	30 ~ 400 ^{*1} 15 ~ 30 ^{*3}	MC を酸化剤 (CrO ₃) で酸化して発生する Cl ₂ を指示薬で検知する
四塩化炭素 (147S)	1 ~ 60 ^{*1} 0.5 ~ 1 ^{*3}	四塩化炭素を酸化剤 (I ₂ O ₅) で酸化して発生するホスゲン (COCl ₂) を指示薬で検知する

^{*1} 試料ガスを 100 mL (標準量) 採取したときの測定範囲

^{*2} 試料ガスを 50 mL 採取したときの測定範囲

^{*3} 試料ガスを 200 mL 採取したときの測定範囲

2.2 標準ガスの調製方法

2.2.1 単体標準ガスの調製方法

単体標準ガスは、各測定対象物質に対してヘキサン溶液ベースの標準液とヘキサン溶液を含まない原液を用いたものの二とおりについて調製した。これは、ヘキサンを含む単体標準ガスとヘキサンを含まないものとを比較することにより、ヘキサンが検知管指示値に与える影響を検討するためである。また、標準ガスの濃度は、各検知管の測定範囲 (100mL 試料採取時) の低濃度域、中濃度域及び高濃度域となるように設定した。

測定対象物質のヘキサン溶液ベースの標準液を用いての単体標準ガスは、室温 20 °C の実験室で、純窒素ガス 1L を封入したテドラーバッグにマイクロシリンジを用いて標準液を注入し、24 時間放置して調製した。標準液の注入量は、TCE は 60, 300, 600μL, PCE は 40, 200, 600μL, MC は 100, 200, 600μL, 四塩化炭素は 50, 200, 350μL の各物質 3 段階ずつとした。

測定対象物質の原液を用いての単体標準ガスは、室温 20 °C の実験室で、まず純窒素ガス 4L を封入し

たテドラーバッグに、TCE 15μL, PCE 17μL, MC 17μL, 四塩化炭素 16μL を別々にマイクロシリンジで注入し、24 時間放置させて各 1,000ppmv の標準原ガスを調製し、次に純窒素ガス 2L を封入したテドラーバッグにガラス製注射器を用いてこれらの標準原ガスの一定量を注入して調製した。標準原ガスの注入量は、TCE は 20, 105, 222mL, PCE は 20, 105, 222mL, MC は 105, 352, 663mL, 四塩化炭素は 20, 62, 105mL の各物質 3 段階ずつとした。

2.2.2 4物質混合標準ガスの調製方法

4 物質混合標準ガスの調製は、室温 20 °C の実験室で、純窒素ガス 2.5L を封入したテドラーバッグにマイクロシリンジを用いて 4 物質混合標準液 (ヘキサン溶液ベース) を注入して行った。4 物質混合標準液の注入量は、単体標準ガスの調製と同じく、4 物質混合標準ガスの濃度が各検知管の測定範囲 (100mL 試料採取時) の低濃度域、中濃度域及び高濃度域となるように、TCE 測定用については 4, 28, 40μL, PCE 測定用は 8, 160, 240μL, MC 測定用は 80, 240, 400μL, 四塩化炭素測定用は 80, 240, 400μL の各物質 3 段階ずつとした。

2.2.3 2物質混合標準ガスの調製方法

2.2.2 で調製した 4 物質混合標準ガスとは別に、ヘキサンを含まない状態で個々の揮発性有機塩素化合物による影響をみるために、2 物質混合標準ガスを調製した。調製は、室温 20 °Cの実験室で、純窒素、測定対象物質の標準原ガス、混合する物質の標準原ガスの順に、ガラス製注射器で空のテドラーバッグに注入して行った。純窒素の注入量は、測定対象物質及び混合する物質の標準原ガスの体積と合わせて 1000mL となるように量りとした。測定対象物質の標準原ガスの注入量は、TCE 及び PCE については 0, 10, 50, 100mL, MC については 0, 50, 150, 250mL の 4 段階とし、これに混合させる物質の標準原ガスの注入量は 0, 50, 100mL の 3 段階とした。混合させる物質は、TCE, PCE 及び MC の 3 物質のうちの 2 物質とした。なお、四塩化炭素については県内の工場・事業所で使用されていない⁷⁾ことから省略した。

2.2.4 活性炭吸着-GC法による標準ガス濃度の確認方法

2.2.1 ~ 2.2.4 で調製した単体及び混合標準ガスの濃度の確認は、活性炭吸着-GC 法によって次のとおり行った。まず、標準ガスが入ったテドラーバッグに Carbosieve G とガラス製注射器をシリコンチューブで直列につなぎ、注射器をゆっくり引いてテドラーバッグ内の標準ガス 100mL を Carbosieve G に通気させた。次に、この Carbosieve G から活性炭を取り出し、トルエン 10mL の入った 10mL の遠心沈殿管に入れ、2 時間放置して抽出後、この抽出液 1μL を GC に注入して測定し、あらかじめ標準液を用いて作成した検量線によって抽出液中の各測定対象物質の濃度を求めた。GC の測定条件は表 2 のとおりである。検量線作成に用いた標準液の濃度は、TCE については 150, 1500, 15000 ng/mL の 3 点、PCE 及び MC については 40, 400, 4000, 20000 ng/mL の 4 点、四塩化炭素については 10, 100, 1000, 5000 ng/mL の 4 点とした。抽出液中の各測定対象物質の濃度から標準ガス中の各測定対象物質の濃度を求めるには、次式の計算によった。

$$C = \frac{E \times V_e \times 22.4 \times (273+T)}{M \times V \times 273}$$

C: 標準ガス中の測定対象物質の濃度 [ppmv]

E: GC による測定対象物質の濃度 [ng/mL]

M: 測定対象物質の分子量

V: 採取ガス量 [mL]

V_e: 抽出溶媒量 [mL]

T: 室温 [°C]

表2 GCの測定条件

GC: 島津 GC-15A

検出器: ECD (電子捕獲型検出器)

カラム: 20 % DC-550, 3 m×3 mm φ

検出器温度: 180 °C

カラム温度: 80 °C

試料注入部温度: 180 °C

キャリアーガス: 純窒素ガス (50 mL/min)

2.2.5 単体標準ガスによる検知管の測定精度の検討

単体標準ガスによる検知管の測定精度の検討は、温度を 20 °Cに保った実験室内で単体標準ガスを検知管で 3 回ずつ測定した平均値と、活性炭吸着-GC 法での測定値とを比較することによって行った。検討に用いた単体標準ガスは、標準液から調製したヘキサンを含むものと原液から調製したヘキサンを含まないものの両方とし、ヘキサンの影響についても検討した。

2.2.6 4物質混合標準ガスによる検知管の測定精度の検討

4 物質混合標準液 (ヘキサン溶液ベース) を用いて調製した 4 物質混合標準ガスを 2.2.5 と同様の条件で測定して、4 種の揮発性有機塩素化合物及びヘキサンが共存する場合の検知管指示値に与える影響について検討した。

2.2.7 2物質混合標準ガスによる共存物質(TCE,PCE,MC)が検知管指示値に与える影響の検討

TCE, PCE 及び MC の 3 物質のうちの 2 物質混合の標準ガス (ヘキサン含まず) を 2.2.5 と同様の条件で測定して、共存する揮発性有機塩素化合物が検知管指示値に与える影響について検討した。

3. 実験結果及び考察

3.1 活性炭吸着-GC法による標準ガス濃度の確認

2.2.1 ~ 2.2.4 で調製した単体及び混合標準ガス

の濃度を活性炭吸着－GC法で測定した結果、ヘキサンを含む単体標準ガス及び4物質混合ガスの測定値は設定した濃度に対して誤差±10%の範囲にあり、また、ヘキサンを含まない単体標準ガス及び2物質混合ガスの測定値は設定した濃度に対して誤差±20%の範囲にあったことから、これらの標準ガスはほぼ設定濃度で調製されたと考えられる。なお、活性炭吸着－GC法での測定結果は、3回繰り返し測定で変動係数10%以内というばらつきの少ないものであった。

3.2 単体標準ガスによる検知管の測定精度の検討

ヘキサンを含む単体標準ガスでの検討結果を表3に、ヘキサンを含まない単体標準ガスでの検討結果を表4に示した。

ヘキサンを含む単体標準ガスでの活性炭吸着－GC法の測定値に対する検知管測定値の誤差は、TCE検知管では-10～6%、PCE検知管では-10～31%であったが、MC検知管では指示値がゼロとなり、四塩化炭素検知管では変色域がにじんで指示値読みとり不能となった。また、ヘキサンを含まない単体標準ガスでの活性炭吸着－GC法の測定値に対する検知管測定値の誤差は、TCE検知管では-9～1%、PCE検知管では10～28%、MC検知管では-9～1%と活性炭吸着－GC法の測定結果と良く一致したが、四塩化炭素検知管では-58～-30%の誤差が認められた。

以上の結果から、TCE検知管及びPCE検知管に

ついてはヘキサンの影響をほとんど受けず、測定誤差はTCE検知管が1割程度、PCE検知管は3割程度ということがわかったので、現場でのスクリーニングに十分に活用できるものと考えられる。MC検知管については、ヘキサンを含まない単体ガスを測定する場合には1割程度の測定誤差であったが、ヘキサンを含む場合は指示値に影響を受けるので、現場での測定の際にはヘキサンが混入していないことを確認する必要があると考えられる。四塩化炭素検知管については、ヘキサンが指示値の読みとりを阻害することがわかったが、ヘキサンを含まない場合でも誤差が6割程度と比較的大きかったことから、ヘキサン以外の何らかの要因が検知管の測定精度に影響を与えている可能性も考えられる。

3.3 4物質混合標準ガスによる検知管の測定精度の検討

ヘキサンを含む4物質混合の標準ガスを用いて検知管の測定精度を検討した結果、表5に示すように、TCE及びPCEの検知管では指示値が大幅に高い値を示し、MC及び四塩化炭素の検知管では3.1のヘキサンを含む単体標準ガスを用いての実験と同様に、指示値ゼロもしくは読みとり不能となった。これらの結果から、TCE及びPCEの検知管では4物質混合標準ガス中のいずれかの物質が影響していることが考えられる。また、MC及び四塩化炭素の検知管ではヘキサン以外の物質による影響は確認できなかった。

表3 ヘキサンを含む単体標準ガスでの検知管の測定精度

TCE	標準ガス濃度 [ppmv] ^a	10	54	97
	検知管測定値 [ppmv] ^b	9	49	103
	aに対するbの誤差	-10 %	-9 %	6 %
PCE	標準ガス濃度 [ppmv] ^a	6.1	28	81
	検知管測定値 [ppmv] ^b	8	30	73
	aに対するbの誤差	31 %	7 %	-10 %
MC	標準ガス濃度 [ppmv] ^a	18	38	92
	検知管測定値 [ppmv] ^b	<0	<0	<0
	aに対するbの誤差	—	—	—
四塩化炭素	標準ガス濃度 [ppmv] ^a	8.3	34	52
	検知管測定値 [ppmv] ^b	指示値読みとり不能		
	aに対するbの誤差	—	—	—

a: 活性炭吸着－GC法による測定値
b: 3回測定の平均値

表4 ヘキサンを含まない単体標準ガスでの検知管の測定精度

TCE	標準ガス濃度 [ppmv] ^a	11	44	86
	検知管測定値 [ppmv] ^b	10	43	87
	aに対するbの誤差	-9 %	-2 %	1 %
PCE	標準ガス濃度 [ppmv] ^a	7.8	35	71
	検知管測定値 [ppmv] ^b	10	41	78
	aに対するbの誤差	28 %	17 %	10 %
MC	標準ガス濃度 [ppmv] ^a	37	119	166
	検知管測定値 [ppmv] ^b	36	108	168
	aに対するbの誤差	-3%	-9 %	1 %
四塩化炭素	標準ガス濃度 [ppmv] ^a	7.1	20	40
	検知管測定値 [ppmv] ^b	5	9	17
	aに対するbの誤差	-30 %	-55 %	-58 %

a: 活性炭吸着-GC法による測定値

b: 3回測定の平均値

表5 ヘキサンを含む4物質混合標準ガスでの検知管の測定精度

TCE	標準ガス濃度 [ppmv] ^a	12	84	113
	検知管測定値 [ppmv] ^b	18	135	>150
	aに対するbの誤差	50 %	61 %	—
PCE	標準ガス濃度 [ppmv] ^a	5.2	104	125
	検知管測定値 [ppmv] ^b	22	>150	>150
	aに対するbの誤差	323 %	—	—
MC	標準ガス濃度 [ppmv] ^a	64	182	266
	検知管測定値 [ppmv] ^b	<0	<0	<0
	aに対するbの誤差	—	—	—
四塩化炭素	標準ガス濃度 [ppmv] ^a	13	36	58
	検知管測定値 [ppmv] ^b	指示値読みとり不能		
	aに対するbの誤差	—	—	—

a: 活性炭吸着-GC法による測定値

b: 3回測定 of 平均値

3.4 2物質混合標準ガスによる共存物質(TCE,PCE, MC) が検知管指示値に与える影響の検討

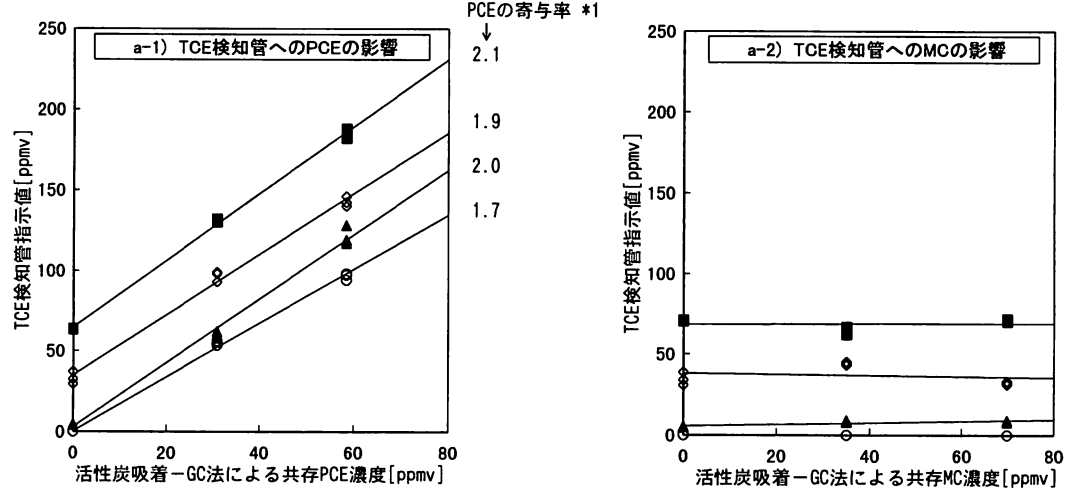
2物質混合標準ガスを用いて、共存する物質(TCE, PCE, MC) が検知管指示値に与える影響について実験した結果を、図1及び表6に示した。

TCE 検知管では、PCE が共存する場合に PCE 濃度の 1.7 ～ 2.1 (平均 1.9) 倍の値が指示値に上積みされ、PCE 検知管では、TCE が共存する場合に TCE 濃度の 0.5 ～ 0.7 (平均 0.6) 倍の値が指示値に上積みされたが、MC が共存する場合には TCE 及び PCE 検知管とも指示値への MC の影響はなかった。一方、MC 検知管では、TCE が共存する場合に TCE 濃度

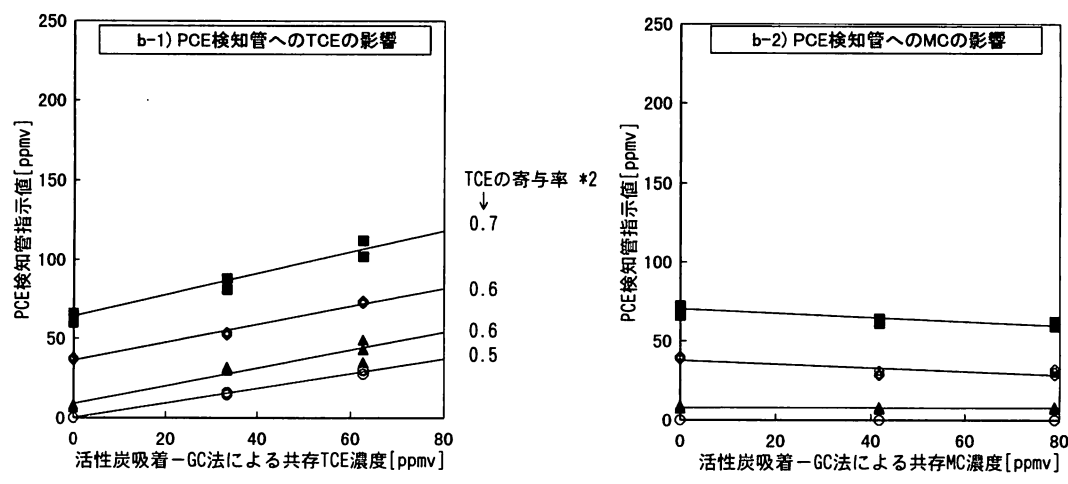
の 1.0 ～ 1.7 倍の値が指示値に上積みされ、PCE が共存する場合に PCE 濃度の 0.2 ～ 0.7 倍の値が指示値に上積みされた。3 種の検知管とも TCE または PCE が共存する場合には、それらによって検知管の指示値にほぼ一定の割合で正の誤差が生じるが、MC は共存しても、TCE 及び PCE の検知管指示値に影響を与えないことがわかった。MC が TCE 及び PCE 検知管の指示値に影響を与えないのは、TCE 及び PCE 検知管に使われている酸化剤 (PbO₂) が MC 検知管に使われている酸化剤 (CrO₃) に比べて酸化力が弱く、MC を分解できないためと考えられる⁹⁾。

このように、TCE または PCE が共存する試料ガ

a) TCE検知管



b) PCE検知管



c) MC 検知管

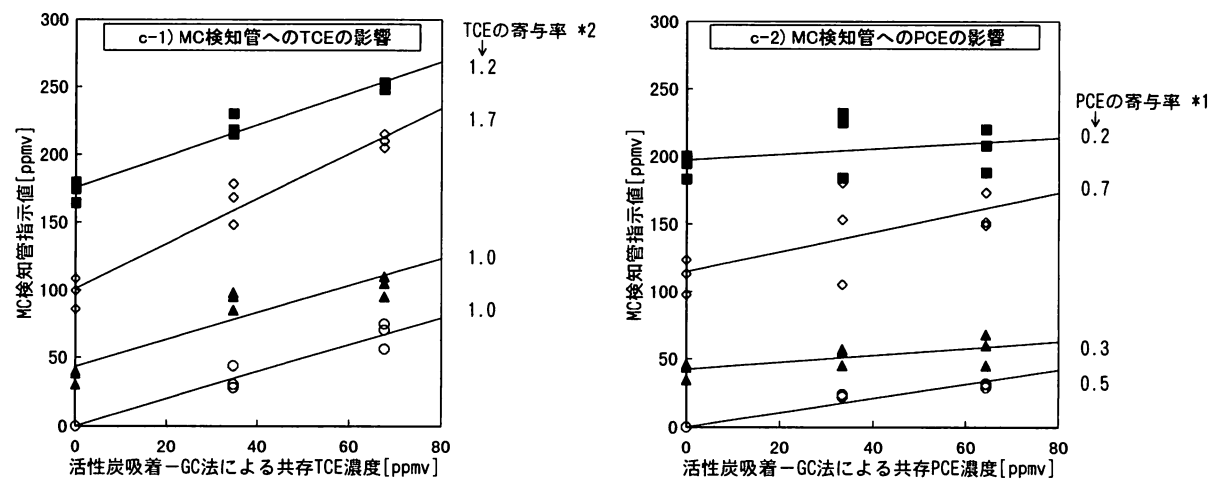


図1 共存物質が検知管指示値に与える影響

*1 上積みされた検知管指示値[ppmv]／共存するPCEの濃度[ppmv]
*2 上積みされた検知管指示値[ppmv]／共存するTCEの濃度[ppmv]

表6 共存物質が検知管指示値に与える影響

検知管種類	共存物質		
	TCE	PCE	MC
TCE	——	共存するPCE濃度の 1.7 ～ 2.1 倍の値が 指示値に上積みされる	影響なし
PCE	共存するTCE濃度の 0.5 ～ 0.7 倍の値が 指示値に上積みされる	——	影響なし
MC	共存するTCE濃度の 1.0 ～ 1.7 倍の値が 指示値に上積みされる	共存するPCE濃度の 0.2 ～ 0.7 倍の値が 指示値に上積みされる	——

スを測定する際には、その共存による検知管指示値の上積みに注意する必要があるが、今回、その上積みの割合が明らかになったことから、TCE 検知管及び PCE 検知管の両方で測定することによって、おおよその TCE 及び PCE 濃度を推定することもできると考えられる。すなわち、試料ガスの TCE 濃度を T [ppmv]、PCE 濃度を P [ppmv]とすると、実験の結果から、TCE 検知管の指示値 It [ppmv]及び PCE 検知管の指示値 Ip [ppmv]は次のようになる。

$$It \div T + 1.9 P$$

$$Ip \div 0.6 T + P$$

これを T 及び P について解くと、

$$P \text{ [ppmv]} \div (0.6 It - Ip) \div 0.14$$

$$T \text{ [ppmv]} \div (1.9 Ip - It) \div 0.14$$

となる。測定した It 及び Ip の値 [ppmv]をこの式に入れることにより、おおよその TCE 及び PCE 濃度が求まるので、より効果的に検知管を活用できる可能性があると考えられる。また、MC に TCE (または PCE) が共存している場合には、TCE (または PCE) 検知管でも測定を行って、共存する TCE (または PCE) の濃度を求めることにより、MC 検知管指示値に含まれる TCE (または PCE) による上積み分を大まかに推定できるのではないかと考えられる。ただし、このように複合的に検知管を利用する手法では、誤差が拡大して大きな見込み違いを生ずる場合もあると考えられるので、注意する必要があると考えられる。

実際の試料ガスを検知管で測定し、評価する際には、使用されている溶剤の種類や量をよく調べ、共存物質の影響の有無について注意する必要がある。当センターが行った県内の揮発性有機塩素化合物の使用工場・事業所についての調査⁷⁾によれば、19 工

場・事業所のうち 1 工場のみが TCE 及び PCE の併用で、他はいずれか 1 種類の揮発性有機塩素化合物しか使用していなかった。また、これらの工場・事業所の排出口の濃度測定(活性炭吸着－GC 法)を行った結果でも、主たる揮発性有機塩素化合物 1 種類のみが高濃度で検出されている例がほとんどであった。このことから、県内の工場・事業所の排出口において検知管測定をする際に、共存物質の影響を受けるものは少ないと予想されるので、実際には、違った種類の検知管で測定して共存物質のおおよその濃度を推定するような事例は今のところあまりないと考えられる。

4. まとめ

揮発性有機塩素化合物の単体及び混合標準ガスについて検知管法と活性炭吸着－GC 法の測定値を比較し、検知管法の測定精度及び共存物質の影響について検討し、検知管法の有用性を評価した。

単体標準ガスでの TCE 検知管と活性炭吸着－GC 法との測定誤差は 1 割程度、PCE 検知管と活性炭吸着－GC 法との測定誤差は 3 割程度であり、両検知管ともヘキサンの影響を受けず、現場でのスクリーニングに十分活用できるものと考えられた。MC 検知管はヘキサンを含まない単体ガスでは活性炭吸着－GC 法との測定誤差が 1 割程度と良好な測定精度を示したが、ヘキサンを含む場合は指示値に影響を受けた。四塩化炭素検知管は、ヘキサンを含む場合に指示値の読みとりが阻害され、ヘキサンを含まない場合でも活性炭吸着－GC 法との測定誤差が 6 割程度と比較的大きかったことから、ヘキサン以外の何らかの要因が検知管の測定精度に影響を与えている可能性も考えられた。

TCE, PCE 及び MC の検知管測定において、試料ガスに TCE または PCE が共存している場合には、検知管指示値を上積みさせるので注意する必要がある。また、今回、その上積みの割合が明らかになったことから、違った種類の検知管で測定することで、共存物質のおおよその濃度を推定できる可能性があると考えられた。

文 献

- 1) 有機塩素化合物対策検討会（環境庁大気保全局）：
有機塩素化合物による大気汚染について，1993.
- 2) JIS K 0804：検知管式ガス測定器，1992.
- 3) 竹田一郎：検知管による水中の微量テトラクロロエチレンの簡易定量法，分析化学，34，203－204，1985.
- 4) 竹田一郎：検知管による水中の極微量テトラクロロエチレンの簡易定量法，分析化学，34，808－809，1985.
- 5) 山田健二郎・吉川サナエ・鈴木勲・山田茂・永田正信：検知管による工場排水中のトリクロロエチレン，テトラクロロエチレン及び 1,1,1-トリクロロエタンの簡易試験法についての検討，川崎市公害研究所年報，14，72－85，1987.
- 6) 川田邦明・森山登・笠原貢・鈴木典子・漆山佳雄：排ガス中のトリクロロエチレンとテトラクロロエチレン濃度の測定法－ガスクロマトグラフ法と検知管法との比較－，新潟県衛生公害研究所年報，5，99－102，1989.
- 7) 秋田県環境技術センター：大気中における低沸点有機塩素化合物に関する調査・研究報告書，1996.
- 8) 光明理化学工業（株）：有害ガス測定ハンドブック，北川式検知器活用のための手引.