

# 15. 食品汚染物摂取量調査(Ⅳ)

— 1987~1989 —

鈴木 滋	菊地 秀明	佐藤 勤	佐藤真貴子*
百川 和子	勝倉 由美**	佐藤 郁子	庄司 晃子
高月 圭悟	菊池 格		

マーケットバスケット方式により、重金属、有機塩素系化合物、有機リン系農薬等汚染物の日常食からの一日摂取量調査をおこなった。

その結果、重金属は過去と同じレベルで推移していたが、有機物では1987年にDDTが、1988年にはIBP、PAFが高い摂取量となった。

しかし今回対象となった汚染物は、いずれもADIと比較するとかなり低く、健康上問題になるレベルではなかった。

## 1. はじめに

本調査の目的は、我々が 日常の食生活の中で、重金属、農薬、PCB等の汚染物をどの位摂取しているのかを調べることにある。

本目的のため、厚生省では国立衛生試験所が中心となり、地方衛研と協同で汚染物質研究班を作り、マーケットバスケット方式<sup>1)</sup>による汚染物摂取量調査を1977年から継続している。宮城県は東北ブロックの代表として初年度から参加しており、1986年までについては、第3報までに報告しており<sup>1, 2, 3)</sup>、今回は1987年から1989年までの結果について報告する。

また、分析項目についても年々増加する傾向にあり、1985年からはクロルデン類、1987年からはトリクロロエチレン(TCE)、テトラクロロエチレン(PCE)についても調査を開始した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料の調整

試料は前報<sup>1)</sup>同様、国際的に慣用化されている方法の一つであるマーケットバスケット方式によった。すなわち、最新の国民栄養調査結果をもとに、すべての食品を14群に分類し、一日摂取量に応じ分別し、当地で一般的に行われている方法により調理をし、群毎に均一化するもので、1987年から1989年までに用いられた食品は表1に示すとおりである。

### 2.2 分析方法

重金属(Hgを除く)、有機塩素系農薬、有機リン系農薬、クロルデン類については前報<sup>3)</sup>と同様に行った。また1987年から実施したTCB・PCEについては、ED

B測定法<sup>4)</sup>に準じ行った。すなわち、試料30gに水200ml、シリコン樹脂2~3滴を加えDean-Stark装置によりN-ヘキササン10mlにTCE・PCEを補集した。N-ヘキササンにフロリジル1gを添加し、ECD-GC及びGC-MSで定性、定量を行った。

またHgについては1988年までは前報<sup>3)</sup>と同様に行なったが、1989年度は金アマルガム補集法(理学マキュリーSP2型使用)<sup>5)</sup>によりおこなった。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 重 金 属

表2に過去3年間のデータを示した。

重金属ではCd、Zn、Cu、Mnの4金属は摂取量の経年変化が比較的小さいのに対し、Hg、As、Pbは経年変化が大きかった。Hgは1987年10群から12.7μg、Asは1988年8群から115μg、Pbは1987年6群から24.66μgと高い値を示しており、これらが摂取量増加の主要原因であった。Pbについては分析法も困難であり、また食品以外(例えば調理器具等)からのコンタミ等も考えられるため、その実態をより明らかにするためには今後さらに検討を要すると思われる。

これらの摂取量をADIと比較してみると(表4)、As、Pbは、はるかに低レベルであり問題はないが、HgはADI値が小さいため比較的近い値(1/3)になった。

過去のデータ及び全国のデータ<sup>3)</sup>でも、Hgはほぼこのレベルで推移しており、現在までADIを超えた事はないが、今後も監視をしていく必要があると思われる。

### 3.2 有機化合物

表3に3年間の有機汚染物の摂取量を示した。

BHC、DDT、PCB、クロルデン等は10群からの摂取が大部分であり、過去のデータと同じ傾向であった。DDTでは1987年に10群から5.14μgと高い摂取量を示

\* 現 宮城県仙南・仙塩広域水道事務所

\*\* 現 宮城県石巻保健所

したため、その全構成食品を分析し追跡調査をしたところ、きもじから2.08ppmと非常に高いDDTが検出され原因食品であることが判明した。

クロルデンについては年々減少の傾向にあるが、成分ではTrans-ノナクロル、cis-クロルデンが高い濃度で検出され、次いでTrans-クロルデン、cis-ノナクロルであり、オキシクロルデンは検出例が少なかった。

一方、Drinkについては10群からの摂取は殆どなく、その汚染状況が他の塩素系化合物と異なっているのが明らかである。宮城県では過去にきゅうりやメロンによるDrinkの汚染がしばしば認められていたが、1987年から1989年の間では認められず、問題はなかった。

有機リン系農薬については、例年小麦粉由来と考えられるMEP、Malathionが2, 3, 13群から検出されていたが<sup>1), 2), 3)</sup>今回も同じ傾向であった。しかしMEPは年々減少傾向にあり1989年は検出されなかった。また1988年度には7群からIBP, PAPが高い濃度で検出されたため、追跡調査を行ったところ、春菊からIBP 2.08ppm, PAP 0.40ppm 検出され原因食品であることが判明した。

1989年度には新たにTPNを分析項目に加え検討したところ、6群から微量検出された。本物質は初めての検出例であるため追跡調査を行ったところ、グレープフルーツ(0.32ppb) イチゴ(1.0ppb) メロン(1.4ppb)等から低レベルではあるが検出された。

TCE, PCEについては、TCEは全く検出されなかったが、PCEは比較的多くの群から検出されており、その摂取量は3年間の平均では0.229 $\mu\text{g}/\text{day}$ となった。

これらの場合は分析の際のバックグラウンドが高いため検出限界を下げるのが困難である。しかし今後さらに詳細に検討していく場合は検出限界を下げる必要があり、そのためには分析環境をよくクリーンにして他からのコンタミを少なくするような条件を設定しないと難しいと考えられる。

これら有機物の摂取量をADIと比較してみると(表4), Dieldrin以外は、はるかに低レベルであり問題はなかった。Dieldrinについても、過去にはADIに近い値

を示す場合があったが<sup>1), 2), 3)</sup>1987年から1989年の間は低レベルで推移しており、問題はなかった。

表4 一日摂取量の平均値(1987~1989)

	ADI*1	一日摂取量( $\mu\text{g}$ )	
		平均	範囲
As	2500	210	170~261
Hg	33	10.6	8.8~13
Pb	330	24.7	14~39
Cd		35.7	33~38
$\gamma$ -BHC	500	0.71*2	0.48~1.07*2
T-DDT	250	2.60	1.15~5.48
Dieldrin	5*3	0.20	0.11~0.29
PCB	250	1.86	1.21~2.69
クロルデン	50	0.55	0.28~0.76
Mal	1000	0.97	0.66~1.39
MEP	250	0.17	0.00~0.48
PCE	20*4	0.29	0.18~0.29

\*1)  $\mu\text{g}/\text{day}/50\text{kg}$

\*2) Total-BHC

\*3) Dieldrin+Aldrin

\*4) 水質基準 10ppbを2Lし飲むと仮定

#### 追記

菊地秀明氏は平成2年4月8日逝去なされました。

本研究も含め、理化学部の試験検査及び調査研究に多大な貢献をされたことを記し、ご冥福をお祈り申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 佐藤 信俊他:宮城衛研年報, 56,64 (1981)
- 2) 菊地 秀明他:宮城県保健環境センター年報, 2,93 (1984)
- 3) 鈴木 滋他:宮城県保健環境センター年報, 5,80 (1987)
- 4) 関田 寛他:食衛試, 24,57 (1983)
- 5) 佐藤 郁子他:宮城県保健環境センター年報, 8,89 (1990)

表1 食品群分類と一日摂取量

食品群	食品種	1987年		1988年		1989年	
		食品名	一日摂取量	食品名	一日摂取量	食品名	一日摂取量
1 米	穀類	精白米, 赤飯	244.5g	精白米, もち	222.3g	精白米, 赤飯	239.6g
		大麦, 薄力粉, 食心, 丸-めん, しょうゆ, うどん, ゆでそば, 天ぷら, 即席めん, コロ-ア-めん, かつ, さつまいも, じゃがいも, さといも, 長いも, こんにゃく, しらたき 新トチカ	149.8	麦こがし, 薄力粉, 食パン, あんぱん, 中華生そば, ひやむぎ, 即席めん, コロ-ア-めん, かつ, さつまいも, じゃがいも, まいも, こんにゃく, しらたき	157.5	押し麦, 小麦粉, 食心, 丸-めん, ゆでうどん, 天ぷら, 即席めん, コロ-ア-めん, さつまいも, じゃがいも, さといも, はるさめ, 新トチカ	141.5
3 砂糖	菓子類	砂糖, いちご, キヤロ, せんべい, かつ, かつ, まんじゅう, ようかん, フォルト	33.6	砂糖, マ-ワード, フロワ, せんべい, かつ, かつ, もなか, シェ-クル-ド, ドナツ	33.9	砂糖, いちご, キヤロ, せんべい, かつ, かつ, ぱた-ト, だら焼き, かりんとろ, ようかん	27.8
		バター, マ-ガリン, 天ぷら油, サラダ油, ラード, マヨネーズ, ドレッシング	17.8	バター, マ-ガリン, 天ぷら油, 牛脂, マヨネーズ	16.9	バター, マ-ガリン, 天ぷら油, ラード, マヨネーズ	15.0
5 豆	果実類	仙白みそ, とろふ, 油あげ, 納豆, ささげ	85.8	仙白みそ, とろふ, 油あげ, 納豆, いんげん	74.6	みそ, とろふ, がんもどき, 納豆, こし生あん	76.6
		丸-めん, かつ, かつ, さくらんぼ, いちご, かつ, かつ, さくらんぼ, しいたけ, のり, わかめ, ひじき	140.9	丸-めん, りんご, かつ, いちご, かつ, ぶどう, スイカ, みかんジュース	156.8	丸-めん, りんご, かつ, いちご, かつ, さくらんぼ, ぶどう, トマトジュース	139.3
7 緑色野菜類	白色野菜類	にんじん, ほうれん草, ビーマン, トマト, こまつな, たら, セロリ	73.8	にんじん, ほうれん草, ビーマン, トマト, しゅんぎく, プロコリ, かつ, かつ, 大根, たまねぎ, きゃべつ, きゅうり, はくさい, ごぼう, ねぎ, もやし, はくさい, (浸し物), たくあん, 生しいたけ	234.8	にんじん, ほうれん草, ビーマン, トマト, かつ, かつ, こまつな, アスパラ	68.5
		大根, たまねぎ, きゃべつ, きゅうり, はくさい, とろもろこし, ごぼう, たけのこ, ねぎ, なす, 白菜つけ, たくあん, きゅうり漬物, しいたけ, のり, わかめ, ひじき	234.8	大根, たまねぎ, きゃべつ, きゅうり, はくさい, ごぼう, ねぎ, もやし, はくさい, (浸し物), たくあん, しめじ, こんぶ, のり佃煮, わかめ	238.4	大根, たまねぎ, きゃべつ, きゅうり, はくさい, れんこん, ねぎ, なす, はくさい, (浸し物), たくあん, しめじ, こんぶ, のり佃煮, わかめ	220.0
9 し好飲料類	魚貝類	しょうゆ, トカウス, 食塩, 日本酒, ビル, ウィネ, コーヒー, 緑茶	101.6	しょうゆ, ツ-ス, 食塩, 日本酒, ビル, 酒, コーヒー, かつ, 緑茶	112.5	しょうゆ, ツ-ス, 食塩, 日本酒, ビール, かつ, コーヒー, 紅茶, 日本茶	107.9
		まぐら, かつお, かれい, きちじ, さば, さんま, あじ, とびろお, はっけ, はまち, いか, えび, かに, あさり, しじみ, 塩ざけ, たらこ, 干あじ, ぬざし, かつお(缶), ころなご佃煮, ささかま, ぼこ, はんぺん, 魚肉ハム	102.4	まぐら, かつお, かれい, たら, さんま, あじ, 鰯, はまち, うなぎ, はっけ, いか, たこ, しじみ, あさり, 塩ざけ, 塩ます, あざし, かつお, ころなご佃煮, ささかま, さつまたあげ, 魚肉ソーセージ	104.4	まぐら, かつお, まだい, かれい, にんじん, さんま, すずき, はまち, えび, いか, はたて, しじみ, 塩ざけ, 文化ざば, しらすぼし, いわし, 佃煮, ちくわ, ささかま, 魚肉ハム	106.1
11 獣肉, 鶏肉, 卵類	乳類	牛肉, 豚肉, 鶏肉, マトン, ウィンナー, 鶏卵	90.2	牛肉, 豚肉, 鶏肉, 鹹詰, ラムスライス, プレスハム, 鶏卵	101.1	牛肉, 豚肉, 鶏肉, 鹹肉, ラム, ロースハム, 鶏卵	86.9
		市乳, プロセスチーズ, アイスクリーム	111.7	市乳, プロセスチーズ, アイスクリーム	125.3	市乳, チーズ, ヨーグルト	106.3
13 加工食品類	飲料水	ぎょうざ, しゅうまい, コロッケ, サラダ, 酢, カレールー	12.8	エビフライ, かつ, ぎょうざ, コロ-ア-めん, ビーフステーキ, しょうまい, 丸-めん, フルーツ, ミートボール, シカガ, かつ, かき揚げ, かつ, ひじき煮付け, ビヤンパイ	18.2	エビフライ, かつ, ぎょうざ, コロ-ア-めん, シーフ, しゅうまい, 丸-めん, フルーツ, ミートボール, シカガ, かつ, 酢, みりん, かつ, ハンカ	16.8
		水道水	600.0	水道水	600.0	水道水	600.0

表2 食品群別汚染物一日摂取量(重金属)

年度	(単位: $\mu\text{g}$ )										Total														
	I 群	II 群	III 群	IV 群	V 群	VI 群	VII 群	VIII 群	IX 群	X 群		XI 群	XII 群	XIII 群											
Hg	1987	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	13	
	1988	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	8.8
	1989	0.48	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	10
As	1987	17	0.00	0.41	0.00	2.14	0.00	1.15	33	0.00	117	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	170
	1988	10	0.00	0.35	0.00	1.58	0.00	0.62	115	0.00	124	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	261
	1989	16	0.92	0.31	0.00	0.78	0.00	0.38	41	0.00	134	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	200
Pb	1987	1.6	1.5	0.4	0.0	2.2	24.66	1.55	3.3	0.0	2.2	0.25	0.8	0.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	39
	1988	9.7	0.0	0.0	0.0	1.6	0.00	0.62	0.0	0.0	2.3	0.00	0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	14
	1989	0.0	5.5	1.0	0.0	4.7	0.00	0.64	2.3	2.1	3.3	0.00	1.1	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	21
Cd	1987	15.0	2.8	0.32	0.04	0.8	0.56	3.4	9.8	0.2	4.7	0.33	0.00	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	38
	1988	6.3	2.0	0.35	0.00	1.1	0.00	2.3	20.4	0.4	2.8	0.19	0.00	0.42	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	36
	1989	17.3	3.0	0.35	0.00	1.3	0.42	1.3	3.7	1.1	4.0	0.23	0.32	0.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	33
Zn	1987	2,461	757	179	20	925	127	283	725	331	1,340	1,144	391	55	72	8,809									
	1988	2,612	859	140	24	760	141	243	775	297	853	1,574	439	133	42	8,891									
	1989	2,962	596	102	21	694	95	197	475	265	1,119	1,047	366	96	24	8,058									
Cu	1987	449	203	48	1.60	248	72	44	118	53	135	48	6.7	20	0.60	1,447									
	1988	460	172	24	2.03	172	69	96	141	30	131	61	10.0	18	1.80	1,387									
	1989	424	170	20	0.60	175	72	34	91	21	101	41	8.5	17	0.60	1,176									
Mn	1987	1,920	379	102	5.52	691	61	142	305	637	56	18	3.4	44	6.00	4,370									
	1988	1,722	361	68	0.85	627	60	187	476	483	135	17	5.0	44	1.80	4,188									
	1989	1,531	321	71	0.45	493	114	118	577	594	67	17	7.4	36	0.60	3,950									



## 16 金アマルガム法による魚介類中及び食品中の水銀の分析

佐藤 郁子 菊地 秀明 菊池 格

加熱気化一金アマルガム法により、試料中の総水銀の分析を従来より簡便な操作で再現性良く行えるようになった。本法を用いて、魚介類中、食品中の水銀検査を行った。

### 1. はじめに

昭和48年度以来、当理化学部では魚介類中の水銀含有量を検査している<sup>1)</sup>。昭和63年度までは、硫酸・過酸化水素、過マンガン酸カリウムによる湿式分解後、還元気化原子吸光法によって総水銀を定量していた。

平成元年度は、加熱気化一金アマルガム法による水銀測定装置を用いて魚介類中、食品中の水銀検査を行った。本法により、試料の前処理を簡便化し、また、測定を短時間に行えるようになった。

さらに、測定条件の検討、標準試料等の水銀の分析を行い、若干の知見を得たので報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試料

ズキ：宮城県内海で平成元年7月に漁獲された。

かき：平成元年11月に宮城県内で生産された。

汚染物1日摂取量調査<sup>2)</sup>：国民栄養調査に基づき、我々が日常食べている食品を仙台市内のスーパーマーケットで平成元年6月に購入した。食品を13群に分類し、それぞれ1日摂取量に応じて分取し調理後、群ごとに均一化し試料とした。

水産加工品：笹かまぼこ、ちくわ、揚げかまぼこ、はんべんは仙台市内のスーパーマーケットで購入した。

標準試料：環境標準試料(NIES)、池底質(NIES-2)、ムラサキイガイ(NIES-6)、ホンダワラ(NIES-9)、玄米粉末(NIES-10)

米國標準局生物標準試料(NBS)

pine needles(NBS-1575)

#### 2.2 試薬

L-システイン、炭酸ナトリウム：和光純薬工業㈱製、特級。

水酸化カルシウム：半井化学薬品㈱製、特級。

活性アルミナ：Nishio INDUSTRY、触媒用。

0.001% L-システイン溶液：L-システイン10mgを1000mlメスフラスコに秤量し、濃硝酸2ml、水を加えて定容にした

水銀標準溶液：塩化水銀67.7mgを500mlメスフラスコに精秤し、0.001% L-システイン溶液で定容にして100ppm原液とした。これを用時希釈して0.05ppm、0.01ppm

溶液を作り、それぞれの200μl、100μlで検量線を作成する(水銀として10、5、2、1ng)。

添加剤：日本インスツルメンツ㈱製。炭酸ナトリウムと水酸化カルシウムを1：1の割合で混合したもの(添加剤M)と、活性アルミナ(添加剤B)。両方ともあらかじめ800℃で3時間焼いたものを使用した。

#### 2.3 装置

理学マーカーリーSP-3(水銀測定専用装置)：日本インスツルメンツ㈱製。

装置の概要を図1に示す。本装置は試料処理装置と水銀検出装置に分かれており、試料は試料加熱炉で加熱分解され、燃焼ガス中の水銀は金アマルガムとして第1水銀捕集室に捕集される。次に第1水銀捕集室が加熱され捕集された水銀が遊離して第2水銀捕集室で再び捕集される。

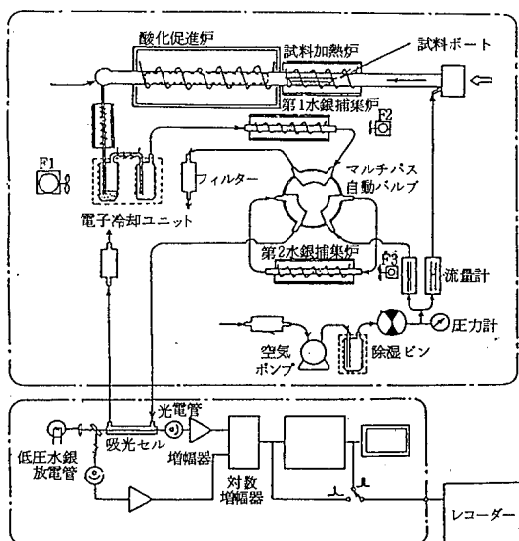


図1 水銀測定装置の原理ブロック図

次に、第2水銀捕集室が加熱され、水銀は再び遊離してキャリアガスとともに吸収セルに入り、253.7nmの波長で冷原子吸光法によって測定される。

#### 2.4 測定条件

##### 2.4.1 添加剤の使用法

試料ポートへの試料及び添加剤の加え方を図2に示す。

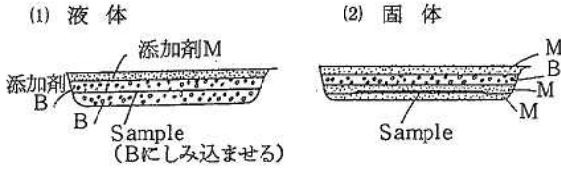


図2 添加剤の加え方

液体の場合は(1)、魚介類等の試料は(2)のように添加剤を加えた。添加剤Mは試料の加熱によって生じる酸性ガスを中和除去する目的で使用し、添加剤Bは試料全体を均一に加熱するために使用する<sup>3)</sup>。

試料ポートは、1日室内に放置したものを蒸留水を試料として測定を行うと1~2ng ブランク値が測定される。このため、蒸留水を試料としてポートを1回加熱した後、添加剤を加えて再度加熱したブランク値が0.2ng程度となったポートを試料測定に用いた。

2.4.2 加熱条件

試料加熱炉は、2段階で加熱されるようになっており Low モードでは第1 Step 約400℃、第2 Step 約700℃、High モードでは第1 Step 約500℃、第2 Step 約900℃に昇温される。

今回の測定はLow モードで行い、検量線の作成は標準液を第1 Step 1分、第2 Step 4分加熱し、実試料の測定は第1 Step 4分、第2 Step 6分加熱した。〔以下(1, 4)及びL(4, 6)〕。

3. 結果及び考察

3.1 検量線

平野ら<sup>4)</sup>によると、検量線作成時に標準液に添加剤を加えると標準液の水銀が添加剤と何らかの化学反応を起こし、装置内の条件では気化しにくくなるためか、検量線の傾きが本来のものより低くなってしまい、と報告している。

そこで、当センターの水銀測定装置での標準液への添加剤の影響を平野らの方法に準じて検討した。標準液は0.05ppm 溶液200μl、水銀として10ng 添加した。

添加剤を加える条件は、添加剤Mのみ、Bのみ、B+M及びそれぞれに水1ml 添加した場合、加熱時間を長くした場合で検討した。

結果を表1に示す。添加剤Mのみ、Bのみを加えた場合はMのみの方が回収率が低かった。添加剤B+Mでは85~88%と若干低くなっており、Mのみの場合と近い値であった。このため、検量線の作成は標準溶液に添加剤を加えないこととし、加熱条件はL(1, 4)とした。

3.2 再現性

標準液と試料(かき、スズキ)を用いて再現性を求めた。標準液は0.2ppm 溶液100μl、水銀として20ng で測定を6回繰り返した結果、平均±S.D.は18.0ng±0.22、C.V.=0.56%であった。試料での再現性を表2に示す。

実試料でも良好な結果が得られた。

表1 標準液の測定条件の検討

	水添加量 (ml)	加熱時間	Hg (ng)	割合
標準液のみ	0	L(1, 4)	10.6	100.0
添加剤M+標準	0	L(1, 4)	8.6	81.1
	0	L(4, 6)	9.5	89.6
	1	L(1, 4)	8.7	82.1
	1	L(4, 6)	9.4	88.7
添加剤B+標準	0	L(1, 4)	10.8	101.9
	0	L(4, 6)	10.0	94.3
	1	L(1, 4)	9.9	93.4
	1	L(4, 6)	10.9	102.8
添加剤B+M+標準	0	L(1, 4)	9.0	84.9
	0	L(4, 6)	9.3	87.7
	1	L(1, 4)	8.6	81.1
	1	L(4, 6)	9.3	87.7

表2 同一試料での繰り返し測定結果

(1) かき

Sample重 (mg)	Hg(ppb)	平均 ± S. D.
116	29.7	29.2 ppb ± 0.44 C. V. = 1.5%
150	28.9	
150	28.9	
200	28.9	
247	29.7	

(2) スズキ

Sample重 (mg)	Hg(ppb)	平均 ± S. D.
104	101	98.6 ppb ± 2.4 C. V. = 2.4%
104	100	
146	100	
119	96	
112	96	

3.3 試料量と水銀量との相関

試料(スズキ)を用いて、試料採取量と水銀量との相関を求めた。結果を表3に示す。試料200mgまでと水銀量との相関は良かった。

表3 試料量と水銀量との相関

	Sample重 (X) (ng)	Hg (Y) (ng)	
50mg	56	5.5	Y = 0.106X - 0.215 r = 0.985
	48	4.4	
100mg	103	10.7	
	103	11.7	
200mg	198	21.5	
	192	18.8	

本装置の場合、魚肉試料は数10～300 mgまでとなっているが、試料が多い時またはボートへの試料のとり方が不均一である場合、加熱が不十分となり、タールが付着して水銀の回収率が落ちる場合がある。このため、実際の試料は100～200 mgを精秤して行った。

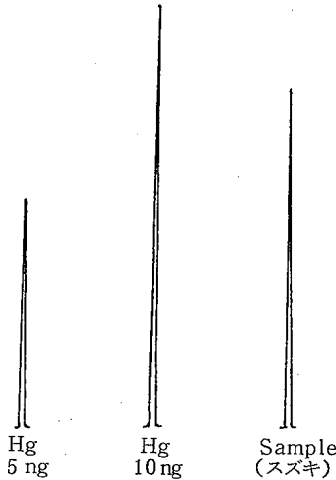


図3. 水銀測定のチャート

3.4 魚介類中の水銀検査（平成元年度）

測定条件は、試料100 mgに添加剤を加え、L(4, 6)の条件で加熱した。測定結果を表4に示す。スズキの総水銀濃度は0.08～0.18 ppmの範囲にあり、基準値（総水銀として0.4 ppm以下）を越えるものはなかった。

表4 魚介類中の水銀検査結果（平成元年度）

No.	魚種	漁獲地	体長 (cm)	体重 (kg)	総水銀濃度 (湿重量 ppm)
1	スズキ	鳴瀬町大浜沖	49	1.01	0.14
2	"	金華山沖	50	1.21	0.10
3	"	七ヶ浜沖	42	0.8	0.08
4	"	"	37	0.59	0.12
5	"	"	35	0.47	0.18

3.5 汚染物1日摂取量調査

3.5.1 群別測定結果

試料200～300 mgに添加剤を加え、L(4, 6)の条件で加熱した。ただし、1群（米類）は500 mg、14群（水）は1 ml使用した。測定結果を表5に示す。検出下限は1 ng/gであった。

3.5.2 湿式法との比較

10群（魚介類）について、湿式法と金アマルガム法との分析値を比較した。結果を表6に示す。両方法での分析値はほぼ一致していた。

表5 汚染物1日摂取量調査での水銀測定結果

単位: ppm

Hg		Hg	
1群	0.001	8群	<0.001
2 "	<0.001	9 "	0.001
3 "	0.001	10 "	0.073
4 "	<0.001	11 "	0.023
5 "	<0.001	12 "	<0.001
6 "	<0.001	13 "	0.002
7 "	<0.001	14 "	<0.0005

表6 10群（魚介類）について湿式法と金アマルガム法との比較

単位: ppm

年度	湿式法	金アマルガム法
61	0.065	0.064
62	0.132	0.123

3.6 標準試料

環境標準試料（NIES）及び米国標準局製生物試料（NBS）の約100 mgを秤量して測定した。結果を表7に示す。ほとんどの試料は分析値または参考値の範囲内であったが、ムラサキガイは低い値を示した。白井<sup>5)</sup>は、乾燥試料で測定値が低下した場合に試料に蒸留水を加えてから測定すると燃焼、灰化が除々に進行して完全燃焼が行われるためか、試料量200 mgまで定量的な値が得られたと報告している。そこで、ムラサキガイの試料に水1 mlを添加して測定したところ、今度は参考値に近い値が得られた。

表7 標準試料での分析

単位: ug/g

標準試料	保証値 (参考値)	分析値	水1ml添加
リョウブ (NIES-1)	(0.056)	0.056	
pine needles (NBS-1575)	0.15	0.147	0.147
ムラサキガイ (NIES-6)	(0.05)	0.001	0.059
ホンダワラ (NIES-9)	(0.04)	0.036	
玄米粉末 (NIES-10)	(0.005)	0.003	
池底質 (NIES-2)	1.3	1.1	

3.7 水産加工品

表8に水産練製品の分析値を示した。最も高い値になったのははんぺんで0.235 ppm、0.170 ppmであった。これらの原料にはさめ、たら等が使用されている。東京都衛研の報告<sup>6-9)</sup>でもはんぺん及びその原料であるサメ類の水銀濃度が高いとされており、宮城県でも同様の結果が



出たものと考えられた。

表8 水産加工品の水銀測定結果 単位: ppm

No.	笹かまぼこ	竹 輪	揚げかまぼこ	はんぺん
1	0.011	0.018	0.009	0.235
2	0.024	0.026	0.011	0.170
3	0.030	0.029	0.015	
4	0.031	0.030	0.020	
5		0.089 *	0.020	
6			0.021	
平均	0.024	* (n=5 0.038)	0.016	0.203

### 3.8 加熱による水銀含有量の変化

まぐろ、はんぺんについて加熱調理による水銀含有量の変化の有無について検討した。調理条件はまぐろ、はんぺん共に約1gをアルミホイルの容器に入れて2分間焼いた。分析結果を表9に示した。加熱前後では、はんぺんでわずかに濃度が減少したが、大きな変化は見られなかった。

表9 魚肉の加熱調理による水銀含有量の変化 単位: ng

Sample(採取量)	加熱前	加熱後	割合(%)
まぐろ(1g)	567	573	101
はんぺん(1g)	170	157	92.4

## 4. ま と め

魚介類、食品中の水銀測定について金アマルガム-冷原子吸光法を用いて測定した。

本法は試料の前処理が簡単であり、測定時間も短時間で済むため、水銀測定において簡便で有効な方法であると考えられた。

## 参 考 文 献

- 1) 昭和48年7月23日, 厚生省告示環乳第99号 魚介類の暫定的規約値について
- 2) 佐藤信俊他: 宮城衛研年報 56, 64 (1981)
- 3) 山野辺秀夫他: 東京衛研年報 36, 151 (1985)
- 4) 平野 譲: 新潟公害研報告 6, 22 (1981)
- 5) 白井文雄他: 食品衛生学雑誌 24, No.1, 52 (1983)
- 6) 雨宮 敬他: 東京衛研年報 26-1, 129 (1975)
- 7) 雨宮 敬他: 東京衛研年報 31-1, 153 (1980)
- 8) 山野辺秀夫他: 東京衛研年報 33, 179 (1982)
- 9) 山野辺秀夫他: 東京衛研年報 35, 184 (1984)

# 17 宮城県の水道水質 (第三報)

平 富貴 白鳥 徳男\*

県内の水道水質の状況を把握するために水道法全項目検査データの収集作業を続けてきたが、今回で収集は終了した。今年度分のデータについては、前回までと同様の手法を用いて評価を試みた。

収集した県内の水質データの総計は水道原水 222 件、浄水 225 件であり、原水および浄水に係わる水質概要並びに水源別による表流水、地下水、伏流水等の水質概要を把握した。

また、全原水に適用されている浄水処理方式は、「消毒のみ」39.2%、緩速ろ過27.9%、急速ろ過32.9%で、消毒のみと緩速ろ過で67.1%を占めた。この両者は浄水処理可能な原水の水質標準等のおおかたを満足するところから、本県においては清浄な水道水源が確保されていると考えられる。

## 1. はじめに

県下一円の水道水質の状況を把握するため、県内を任意に3ブロックに分け、水道水質データの収集作業を行ってきたが今回は最終回である。今回の対象は仙台市及び岩沼、宮黒、大崎、栗原各保健所管内の市町村である。

前回までの仙南11市町及び沿岸部29市町に係わる水質等の結果は既に報告<sup>1),2)</sup>しているところであるが、今回も前回までと同様の手法を用い、水質内容等について比較検討し、若干の評価を試みた。

## 2. 調査方法

### 2.1 水質データの集計および解析

平成元年度は仙台市および岩沼、宮黒、大崎、栗原各保健所管内30市町村に係わる水道原水と浄水の水道法全項目検査データを対象に集計、解析した。用いたデータは昭和58年度から昭和62年度までの5年間のものである。対象とした水道水源の分布を図1に示した。

### 2.2 調査対象項目

調査対象とした水質項目は、pH、色度、濁度、硝酸性窒素・亜硝酸性窒素、アンモニア性窒素、塩素イオン、有機物等(過マンガン酸カリウム消費量)、カルシウム・マグネシウムイオン(硬度)、蒸発残留物、フッ素、鉄、マンガン、銅、亜鉛、ひ素、水銀、六価クロム、カドミウム、鉛、シアンイオン、有機リン化合物、フェノール類、陰イオン界面活性剤、一般細菌、大腸菌群の25項目である。

## 3. 結果および考察

### 3.1 水道原水の状況

水道原水の数は87件で、そのうち46件が上水道、41件が簡易水道のものであった。

これらによる給水人口はおおよそ120万人、うち上水道によるもの117万人、簡易水道によるもの3万人である。

水道原水を水源の種類別に分類すると図2のとおりになる。

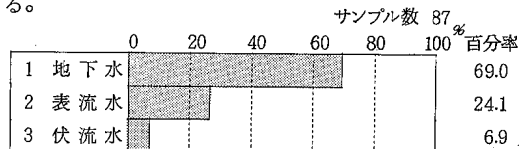


図2 原水の水源別状況

地下水69.0%、表流水24.1%、伏流水6.9%で地下水を水源としているものが多かった。

また、原水の浄水処理方式の適用状況は図3のとおりである。

「消毒のみ」の処理52.9%、急速ろ過42.5%、緩速ろ過4.6%であった。

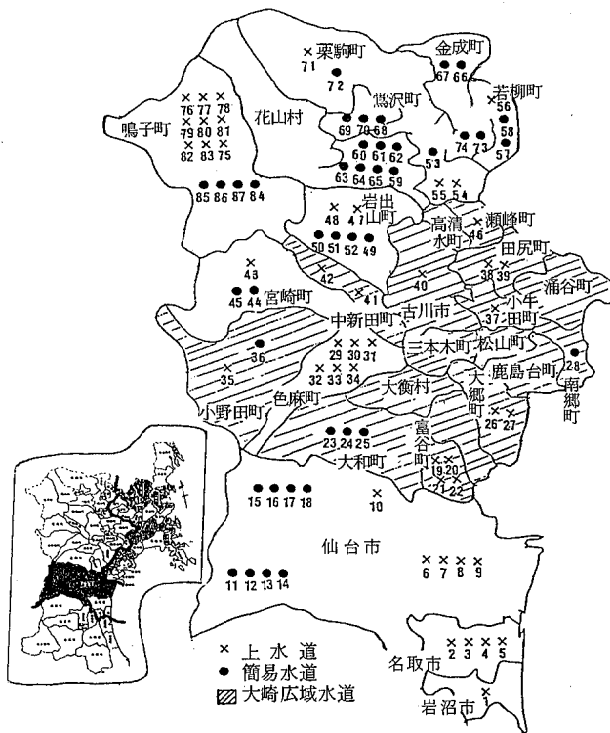


図1 水道水源の分布

\*現宮城県薬務課

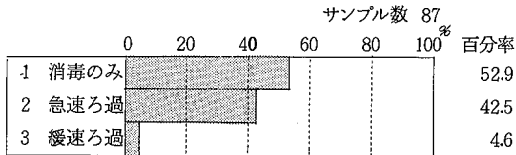


図3 原水の浄水方式別適用状況

「消毒のみ」の処理原水は地下水に多く、全地下水(60件)の73.3%を占め、水道種類別では上水道の47.8%、簡易水道の58.5%を占めた。

一方、急速ろ過処理は表流水に多く、全表流水の90.5%を占めた。

### 3.2 水道原水と水道浄水の水質結果

水道法全項目検査データを個々の原水、原水全試料(以下全原水と記す)、水源の種類別、浄水処理方式適用別

表1 水道原水の平均的水質結果(化学検査項目)

— 水源種類別, 浄水処理方式別 —

項目	pH	色度(度)	濁度(度)	NH <sub>4</sub> -N (mg/L)	NO <sub>2</sub> -N (mg/L)	NO <sub>3</sub> -N (mg/L)	有機物等 (mg/L)	Cl (mg/L)	硬度 (mg/L)	蒸発残留物 (mg/L)	F (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)	Zn (mg/L)	As (mg/L)
全原水	7.0	7.3	2.5	0.1	0.43	2.7	9.6	36.4	137.6	0.15	0.38	0.11	0.01	0.029	0.0027	
水源の種類	表流水	7.2	14.0	5.4	0.1	0.29	5.2	6.6	28.0	90.2	0.15	0.30	0.05	0.01	0.027	0.0025
	伏流水	6.8	5.5	1.6	0.1	0.34	3.6	8.9	35.3	109.2	0.15	0.47	0.22	0.01	0.016	0.0025
	地下水	7.0	5.1	1.6	0.1	0.49	1.8	10.7	39.3	156.7	0.15	0.39	0.11	0.01	0.030	0.0028
浄水処理方式	消毒のみ	6.8	3.1	1.0	0.1	0.61	1.8	10.7	37.8	139.6	0.15	0.28	0.11	0.01	0.027	0.0028
	緩速ろ過	7.3	8.8	1.1	0.1	0.10	4.8	3.7	16.5	61.3	0.15	0.08	0.03	0.01	0.062	0.0025
	急速ろ過	7.2	12.4	4.6	0.1	0.25	3.7	8.8	36.7	143.4	0.15	0.53	0.10	0.01	0.027	0.0026

1) ABS, 有機リン化合物, フェノール類, CN, Pb, Cd, Cr, Hg の計8項目はすべて定量限界値であったので, 表から除外した。

なお, これらの項目の定量限界値は次のとおりとした。

ABS (mg/L)	有機リン化合物 (mg/L)	フェノール類 (mg/L)	CN (mg/L)	Pb (mg/L)	Cd (mg/L)	Cr(六価) (mg/L)	Hg (mg/L)
0.2	0.1	0.005	0.01	0.01	0.005	0.02	0.0005

### 3.3 水道原水の水質評価

#### 3.3.1 「水道水源の水質環境基準」等への適合

水道原水の水質結果(平均値)を評価するために、「水道水源の水質環境基準」(「生活審議会水質に係わる環境基準専門委員会」と「水道用原水の水質標準」(衛生工学ハンドブック収載)の二つから主な項目を抽出し, その値に浄水方式適用別に分類して得られた水質結果を適合させた。円周上に水質環境基準と水質標準の上限値をあらわし, 各項目の水質結果を放射状にプロットし, 星形グラフを作成し照合した。(図4)

その結果, 緩速ろ過処理適用の原水は値を十分に満足した。「消毒のみ」の処理原水はマンガンが, 急速ろ過処理の原水は色度, 鉄, マンガンが上限値を超えるもの

に分類し, 各々2.2に示した水質25項目の最大値, 最小値, 平均値等を求めた。また, 浄水についても同様である。

なお, 原水, 浄水ともにシアニオン, 水銀, 有機リン化合物, 鉛, カドミウム, 六価クロム, フェノール類陰イオン界面活性剤の8項目は定量限界値だったので検討対象から除外した。

ひ素は5原水(地下水)から定量限界(0.005mg/L)を超える値が検出された。

原水の最高値は0.0084mg/L, 浄水の最高値は0.0059mg/Lであった。

表1に全原水と水源の種類別, 浄水処理方式適用別に区分した場合の原水の水質項目の平均値(化学項目のみ)を示した。

であった。

マンガンは水道水質基準では0.3mg/L以下であるが, 水道水源の環境基準・水質標準は水道水質の指導基準値「0.05mg/L以下」と同じ値を用いているので, 今回の「消毒のみ」と急速ろ過処理の原水はこの値は満足できなかった。

前回までの結果では, 「消毒のみ」の処理原水のマンガンが0.02mg/L(仙南11市町の場合), 0.01mg/L(沿岸部25市町の場合)で0.05mg/L以下を十分に満足していた。

今回は「消毒のみ」の処理原水が地下水(60件), なかでも深井戸(33件)(平均値, 鉄0.66mg/L, マンガン0.2mg/L)の割合が多かったことにより0.05mg/L以下を満足できない値になっていると考えられる。

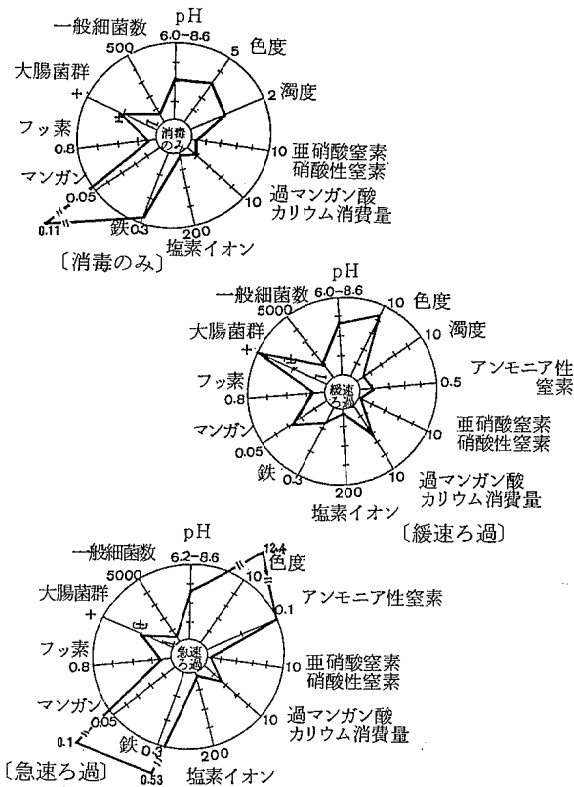


図4 処理方式別原水の水質

(水道用原水の水質基準・水道水源の水質環境基準に適合させた場合)

3.3.2 「水道水質基準」への適合

原水の水源別水質結果を水道浄水に適用される「水道水質基準」(厚生省令)の中から10項目を抽出し適合させた。

円周上に水道水質基準の上限値をあらわし各項目の水質結果を放射状にプロットして星形グラフを作成し照合した。(図5)

その結果、表流水は色度・濁度が、伏流水と地下水は色度と鉄が基準値を超えるものであった。これらを前回までの結果と比較すると、表流水はほぼ同じような傾向を示した。

地下水は3ブロックともに濁度、鉄、マンガンの値に高低がみられるが、これは地下水のうちの湧水、深井戸、浅井戸の占める割合によると考えられる。

又、原水のままで水道水質基準を満足するものは14件、16.1%あった。これを水源別でみると地下水13件、伏流水1件であり、表流水はなかった。処理方式別では「消毒のみ」13件、急速ろ過1件であった。

前回の適合率は10.6%であり、今回の方が適合率が高かった。

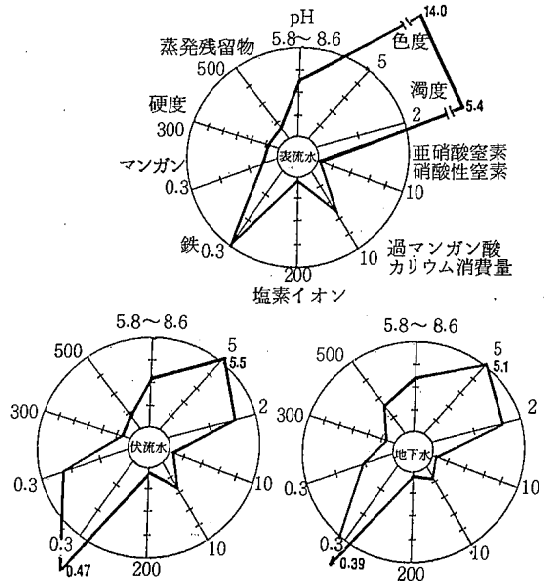


図5 水源別原水の水質 (水道水の水質基準に適合させた場合)

3.4 水道原水の水質基準不適合率

水道原水に浄水の水質基準を適合させた場合の不適合項目と基準超過率を表2に示した。

表2 原水の水質基準超過率 一項目別一 (%)

項目	色度	濁度	Fe	Mn	pH	一般細菌	大腸菌群
全原水	31.3	19.7	19.9	6.7	2.2	16.4	40.6
浄水処理方式	消毒のみ	5.0	2.4	5.0	2.8	0.2	14.2
	緩速ろ過	3.8	0.5	0	0	1.1	3.9
	急速ろ過	22.5	16.8	14.9	3.9	2.0	22.5

不適合項目は7項目で細菌類による超過率が一番高かった。

このことは前回と比較すると項目では2項目少ないものの超過率は同じ様な傾向であった。

また、浄水処理方式別による原水の不適合率は急速ろ過において高く、次いで「消毒のみ」、緩速ろ過の順であった。

3.5 水道原水と浄水の水質の比較

水道原水と浄水の水質を全原水と全浄水の平均値と比較した。

全原水と全浄水の10項目の水質結果を星形グラフに示した。円周上は水道水質基準の上限値である。(図6)

その結果、水道浄水は水道水質基準を十分に満足するものであった。

原水から浄水への項目ごとの減少率は色度、濁度、鉄、マンガンで80~90%、有機物等で40%であった。又、pH、塩素イオン、硝酸性・亜硝酸性窒素、硬度、蒸発残

留物はあまり変化しない水質成分であった。このことは前回の結果でも同様であった。

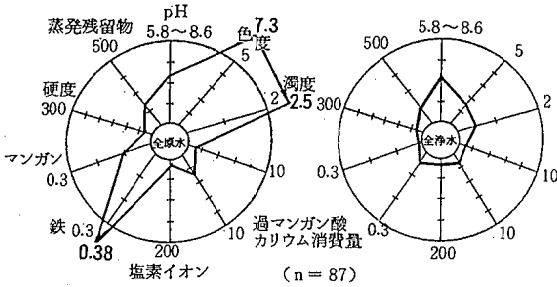


図6 原水と浄水の水質  
(水道水の水質基準に適合させた場合)

### 3.6 水道浄水の水質基準不適合率

水道浄水の水質基準不適合率を表3に示した。

表3 水道浄水の水質基準不適合率  
— 水道種類別，浄水処理方式別 — (%)

水道の種類	浄水処理方式	不適合率 (%)
上水道	消毒のみ	0.2
	簡易水道	2.0
浄水処理方式	消毒のみ	1.1
	緩速ろ過	0
	急速ろ過	1.1

不適合率は全浄水の2.2%であり，水道種類別では簡易水道において高く，浄水処理方式別では「消毒のみ」と急速ろ過が同じ割合を占めた。

不適合項目は「消毒のみ」の処理においては色度，濁度，一般細菌，大腸菌群であり，急速ろ過処理においては色度と蒸発残留物であった。

ここで「消毒のみ」の処理では色度，濁度の除去は不可能であるところから他の浄水処理方法と組み合わせるか，場合によっては浄水処理方式の変更が求められることになる。

不適合率を前回の場合の2.5%と比較するとほぼ同じような結果であった。

### 3.7 「おいしい水」水質要件への適合

今回も前回と同様に「おいしい水研究会」(厚生省)の「おいしい水」水質要件(表4)7項目のうち，全項目検査データから得られる表4の1, 2, 3, 4の4項目を用いて適合させ，おいしい水の評価を試みた。

表4 “おいしい水”の水質要件  
(厚生省，おいしい水研究会)

1. 蒸発残留物	30~200 mg/l
2. 硬度	10~100 mg/l
3. 有機物等	3 mg/l 以下
4. 残留塩素	0.4 mg/l 以下
5. 臭気度 (TON)	3 以下
6. 遊離炭酸	3~30 mg/l
7. 水温	最高 20℃ 以下

その結果，全浄水90件のうち33%(30件)が水質要件を満足した。おいしい水の給水人口はおおよそ5.7万人で，今回の対象給水人口の4.2%にあたる。

水質要件に適合した浄水は水源別では地下水26件，表流水3件，伏流水1件で地下水が約90%を占めた。また，全地下水(60件)の43%は「おいしい水」水質要件を満足している。

浄水処理方式別では「消毒のみ」25件，急速ろ過5件で「消毒のみ」が83%を占めた。

水道の種類別では上水道47%(14件)，簡易水道53%(16件)であった。

一方，「おいしい水」水質要件に適合できなかった60件の浄水の不適合項目と件数は硬度(7件)，蒸発残留物(17件)，過マンガン酸カリウム消費量(10件)，残留塩素(48件)であり，残留塩素が一番多く，次いで蒸発残留物，過マンガン酸カリウム消費量，硬度の順であった。

また，「おいしい水」水質要件中残留塩素濃度(0.4 mg/l以下)のみを満足できず「おいしい水」になり得なかった浄水が36件，全浄水の40%もあった。

このことから塩素が適正な濃度に管理されれば「おいしい水」評価を得る水が66件(73%)にのぼることになる。

### 3.8 浄水における残留塩素

浄水における種類別の残留塩素濃度(平均値)を表5に示した。

表5 種類別残留塩素濃度 (mg/l)

水道の種類	水源の種類	浄水方式別	
上水道	地下水	0.41	
	表流水	0.41	
簡易水道	地下水	0.41	
	表流水	0.68	
伏流水	地下水	0.51	
	表流水	0.51	
		浄水方式別	
		消毒のみ	0.40
		緩速ろ過	0.56
		急速ろ過	0.59

残留塩素は上水道において，表流水において，そして急速ろ過処理において高濃度であった。この結果は前回の場合と全く同様であった。

残留塩素は飲料水の安全・衛生を確保するために欠くことのできないものであるが，水のおいしさからは味を損う大きな要素となるものである。ゆえに，水の安全・衛生の確保と併せておいしい水供給につながる濃度管理が求められることになる。

## 4. ま と め

- 今回で県下一円に係る水道水質の概要が把握できた。また，原水の水源別による表流水，地下水，伏流水の水質概要も把握できた。
- 全原水(222件)に適用されている浄水処理方式は，「消毒のみ」39.2%(87件)，緩速ろ過27.9%(62件)，急速ろ過32.9%(73件)であった。消毒のみと緩速ろ過処理で67.1%を占め，なおかつ，両者は浄水

処理可能な水質基準のおおかたを満足するところから本県においては清浄な水道水源が確保されていると考える。

- (3) 原水のままで水道水質基準に適合するものが全原水 222 件のうち 47 件 (21.2%) あった。内容は地下水 35 件 (76.6%), 表流水 6 件 (12.8%), 伏流水 5 件 (10.6%) であった。
- また、地下水は全地下水 (115 件) の 31.3% が適合した。
- (4) 水道水質基準不適合の浄水が全浄水 225 件中 8 件 (3.6%) あった。本県の不適合率は他の報告例と比較すると低いものであるが、安全性は水道の基本であり、100% 適合が要求される。
- (5) おいしい水水質要件適合の水は全浄水 225 件中 82 件 (36.4%) あった。
- また、おいしい水給水人口はおおよそ 22.3 万人で総給水人口おおよそ 210 万人の 10.6% であった。
- (6) おいしい水水質要件中、残留塩素濃度が高くて、おいしい水を満足しなかった浄水が全浄水 225 件中 92 件 (40.9%) あった。

その内容は水道の種類別では上水道 56, 簡易水道 36 件, 浄水処理方式別では急速ろ過 40 件, 緩速ろ過 28 件, 消毒のみ 24 件であり, 残留塩素濃度は上水道において, また, 急速ろ過処理において高かった。

一般に塩素消費量は水源の汚濁と密接に関係するところから“おいしい水”は有機物等による汚濁を受けない清浄な水源であることが基本要件と考える。また, トリハロメタン系有機塩素化合物等の安全性の問題についても全く同様のことがいえる。

#### 参 考 文 献

- 1) 平 富貴他：宮城県保健環境センター年報 第 6 号 1988
- 2) 平 富貴他：宮城県保健環境センター年報 第 7 号 1989
- 3) 岡沢和好：おいしい水の要件, 用水と廃水 27(8) 3 1985
- 4) 宮城県保健環境部環境衛生課：宮城の水道 58, 59, 60, 61, 62 年度

# 18. 水道水の異臭味に関する研究 — 分析法の検討 —

木戸 一博 小野 研一 高橋紀世子  
白鳥 徳男\*

水道水中の異臭味原因物質の分離濃縮法には幾つかの方法があるが、操作の簡便なジクロロメタンによる溶媒抽出法の検討を行った。

検水 9 l に対しジクロロメタン 0.45 l (抽出比 20 : 1) で抽出した後、濃縮し、内部標準を加えて、キャピラリー F I D・G C により分析した。

異臭味標準物質 20 種の添加回収実験 (添加濃度 222 ng/l) では、平均回収率は 84% であった。また、キャピラリー F I D・G C の定量限は 1 mg/l であり、濃縮率より試料換算での検出限界は 0.055 μg/l となった。

## 1. はじめに

昭和 60 年度より当部において、県内主要水道水源における異臭味の発生状況調査を行ってきた<sup>1)~4)</sup>。その結果、水道水源における異臭味は、かび臭よりもむしろ、かび臭以外の異臭味物質 (藻臭、青草臭、泥臭等) による場合の方が臭気強度 (TON) は高く、その発生期間も長期にわたること。また、これらは通常の浄水処理では除去できないため、活性炭処理を行なわざるを得ない状況にあること等がわかった。

水道で問題となる異臭味は、放線菌や藻類が産生するものとされているが、その原因物質については、かび臭原因物質である。ジオスミン、2-メチルイソボルネオール (2 M I B) などごく一部を除いてはほとんど明らかとなっていない。

そこで、これら異臭味原因物質を明らかにするための分析法について、これまでに報告のあった<sup>5)~9)</sup> 20 種類の異臭味原因物質 (表 1) をモデル物質として、検水よりの分離濃縮法、キャピラリー G C による分析条件等の基礎的検討を行った。

## 2. 調査方法

### 2.1 試 薬

メタール・ジクロロメタン—残留農薬分析用 (和光純薬)

硫化エチル・N-オクタン・フルフラール・N-ヘキシルアルコール・5-メチル-3-ヘプタノン・メンチレン・1-ヘプタノール・サリチルアルデヒド・β-フェニチルアルコール・2 M I B・インドール・2-メチルインドール・3-メチルインドール・ビフェニル・ジオスミン (和光純薬)

2-イソブチル-3-メトキシピラジン・P-メチルアセトフェノン・2-4-6-トリクロロアニソール

(東京化成)

3-オクタノン・2-イソプロピル-3-メトキシピラジン (アルドリッチ社製)

N-オクチルクロライド (C<sub>8</sub>Cl), N-ドデシルクロライド (C<sub>10</sub>Cl), 1-クロロドデカン (C<sub>12</sub>Cl) (東京化成)

### 2.2 装 置

ガスクロマトグラフ用カラム : DB-1 (0.25mm × 30m・膜厚 0.25 μm) DB-5 (0.25mm × 30m, 膜厚 0.25 μm) (J & W社)

ガスクロマトグラフ : HP, 5890A F I D付 (ヒューレットパッカー社)

### 2.3 抽出方法

試料 (9 l) を 4.5 l づつ分け、5 l の内ブタ付ガラス保存ビンにとり、ジクロロメタンを各々 0.255 l づつ加える。(抽出比 20 : 1)

テフロンシート (0.05 mm 厚) でビンの口をおおった後内ブタをして密栓し、マグネチックスターラーを用いて 2 時間激しく攪拌する。

攪拌後、一夜、冷暗所に放置して溶媒層を分離する。

分離した溶媒層を合し、-30℃で溶媒層中の水分を凍結した後、溶媒層を取り出すという方法で脱水する。

### 2.4 濃縮方法

脱水した溶媒層を K D 濃縮器を用い、常圧 50℃ で約 5 ml まで濃縮する。

濃縮した溶媒層に内部標準液 (C<sub>8</sub>-Cl, C<sub>10</sub>-Cl, C<sub>12</sub>-Cl をジクロロメタンに溶解し、1000 mg/l の濃度に調整後 4 mg/l に希釈したもの) を 0.5 ml 加え、氷冷しながら窒素気流中で 0.5 ml まで濃縮し、キャピラリー・F I D・G C 用試料とする。

### 2.5 添加回収実験

20 種類の異臭味物質を含むメタノール標準溶媒 (各濃度が 2 mg/l となる様調整) を予め用意した。

メタノール標準溶液 1 ml を蒸留水 9 l に添加し、2・3 2・4 の操作を行ない、キャピラリー・E I D・G C

\* 現 宮城県業務課

表1 異臭物質

	物質名	化学式	分子量	沸点	原因生物	臭気
1	硫化エチル	$(C_2H_5)_2S$	90.19	92		腐敗臭
2	N-オクタン	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	114.23	125.6		
3	フルフラール	$OCH:CHCH:CCHO$	96.09	162	放線菌	腐敗臭
4	N-ヘキシルアルコール	$CH_3(CH_2)_5OH$	102.18	157	<i>synedra rumpens</i>	生ぐさ臭
5	5-メチル-3-ヘプタノン	$CH_3CH_2CH(CH_2)CH_2COCH_2CH_3$	128.21		放線菌	甘味臭
6	メンチレン	$C_6H_3(CH_3)_3$	120.20	164.7		
7	1-ヘプタノール	$C_6H_3(CH_2)_5CH_2$	116.20	175.8	<i>synedra rumpens</i>	生ぐさ臭
8	3-オクタノン	$CH_3(CH_2)_4COC_2H_5$	128.21	165	放線菌	
9	サリチルアルデヒド	$CH_3CH_2COCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	122.12	195	放線菌	
10	2-イソプロピル-3-メトキシピラジン	$C_8H_{12}OH_2$	152		放線菌	土臭 かび臭
11	$\beta$ -フェニチルアルコール	$C_6H_5CH_2CH_2OH$	122	218.9	真菌	バラ臭
12	2-イソブチル-3-メトキシピラジン	$(CH_2)_2CHCH_2 \cdot C_4H_2N_2-OCH_3$	166.2			かび臭
13	2-メチルイソボルネオール	$CH_{11}H_{20}O$	168		藍藻類 放線菌	かび臭
14	P-メチルアセトフェノン	$CH_3C_6H_4COCH_3$	134	225		セッケン臭
15	インドール	$C_6H_4NHCH:CH$	117.14	253	藍藻類	糞便臭
16	2-3-6-トリクロロアニソール	$C_13C_6H_2OCH_3$	212			かび臭
17	ビフェニル	$C_6H_5C_6H_5$	154.21	265.3		
18	2-メチルインドール	$C_6H_4NHCH:CH$	131.18	272	藍藻類	糞便臭
19	3-メチルインドール	$C_6H_4NHCH:CH$	131.18	265	藍藻類	糞便臭
20	ジェオスミン	$C_{12}H_{22}O$	182		藍藻類 放線菌	かび臭

表2 GC(FID)の条件

カラム	DB-5 (0.25mm id., ×30m)
カラム温度	40℃, 5分・40→230℃, 5℃/分 230℃, 10分
インジェクター温度	230℃
検出器(FID)温度	250℃
キャリアーガス(He)	トータルフロー 60ml/分 セブタムパージフロー 2ml/分 カラムヘッド圧 12psi
メイクアップガス(N <sub>2</sub> )	30ml/分
試料注入方式	スプリットレス(パージ 1分)

により分析を行ない、得られたピーク面積を内部標準により補正した。

別に20種類の異臭物質を含むジクロロメタン標準溶液(各濃度が4mg/lとなる様に調整)に内部標準溶液を加え、キャピラリーGCにより分析を行ない得られたピーク面積と、蒸留水に添加して得られたピーク面積を比較して添加回収実験を行った。

### 3. 結果と考察

#### (1) キャピラリーFID・GCによる一斉分析

今回、我々は20種類のモデル物質を一斉に分析することを目的として、キャピラリー・FID・GCを用いて分析を行った。分離カラムとして、DB-1, DB-5を用いて分離能について検討したところ、両方ともに分

離は等しいが、DB-1はDB-5に比べ、*n*-オクタノールやフルフラールなどの分離の比較的早いピークが、ブロードになる傾向がみられたので、DB-5を分離カラムとして用いることとした。図1に異臭物質と内部標準のガスクロマトグラムを示した。硫化エチルは溶媒ピークと重なるため分離できない。また、1-ヘプタノールとメンチレンのピークはやや重なる場合があり、P-メチルアセトフェノンと2-MIB, 2-メチルインドールと3-メチルインドールは完全に重なり分離できない。また、1mg/lとなる様に調整した標準液で5回平行測定を行ないピーク高の再現性を求めた。

変動係数は1mg/lの濃度では、*n*オクタン、フルフラール、サリチルアルデヒドを除き、4~11%であった。また、0.1mg/lではフルフラール、サリチルアルデヒド、2メチルインドール、3メチルインドールを除き8~43%であった。

これらの結果より、異臭物質のキャピラリー・FID・GCでの定量限界は1mg/lであり、サリチルアルデヒド・フルフラールはその2~3倍であると考えられる。

#### (2) 回収実験結果

ジクロロメタン溶媒抽出法による各標準物質の回収率を表4に示した。

結果は、ほとんどが80%以上の良好な回収率を得たが、 $\beta$ -フェニチルアルコール、フルフラールは40%の低い回収率であった。

ジクロロメタン溶媒抽出法による濃縮率は18,000倍となり、前述のキャピラリーFID・GCの検出限界を



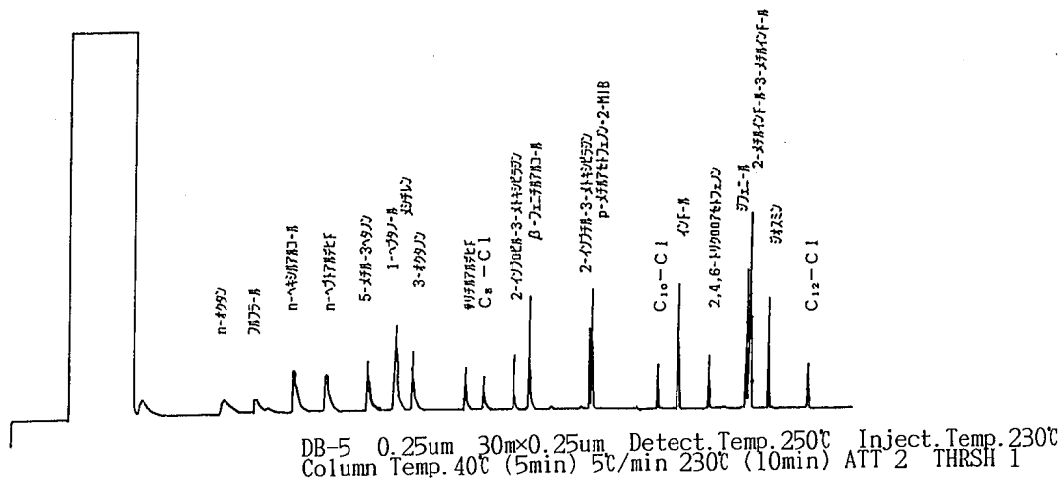


図1 異臭味標準物質と内標準物質のキャピラリーGCクロマトグラム

表3 異臭味標準物質と内標準との R T比と変動係数

	R. T (min)	R. T比	*変動係数%	
			1 mg/l	0.1 mg/l
n-オクタン	8.153	0.4486	54	28
フルフラート	9.365	0.5152	—	—
n-ヘキシルアルコール	10.869	0.5980	5.7	8.5
n-ヘプトアルデヒド	12.108	0.6662	14	32
5-メチル-3-ヘプタノン	13.710	0.7544	5.3	42
1-ヘプタノール	14.785	0.8135	5.3	12
メンチレン	14.793	0.8140	6.1	19
3-オクタノン	15.425	0.8487	5.2	43
サリチルアルデヒド	17.440	0.9596	—	—
C8-C I	18.173	1	4.6	7.8
	19.330	0.7766	6.0	12
$\beta$ -フェニチルアルコール	19.930	0.8007	6.8	36
	22.224	0.8929	5.8	26
	22.347	0.8978	8.5	27
C10-C I	24.889	1	5.0	14
インドール	25.707	0.8368	11	30
	26.881	0.8750	7.9	10
ジフェニール	28.322	0.9220	8.5	13
	28.447	0.9260	8.6	—
ジオスミン	29.185	0.9500	8.8	13
C12-C I	30.718	1	7.7	13

\* 1 mg/lではATT 2, THRSH 1, AR REJ 100に固定し, 0.1 mg/lではATT -1, THRSH -3, AR REJ 100に固定した。

表4 標準物質の回収率

No.	物質名	回収率(%)
1	n-オクタン	—
2	フルフラール	52
3	n-ヘキシルアルコール	92
4	5-メチル-3-ヘプタノン	92
5	1-ヘプタノール	64
6	メンチレン	81
7	3-オクタノン	94
8	サリチルアルデヒド	95
9	C8-C I	
10	2-イソプロピル-3-メトキシピラジン	
11	$\beta$ -フェニチルアルコール	40
12	2-イソブチル-3-メトキシピラジン	88
13	P-メチルアセトフェノン	
14	2-メチルイソボルネオール	88
15	C10-C I	
16	インドール	89
17	2・4・6-トリクロロアニゾール	83
18	ジフェニール	86
19	2-メチルインドール	
20	3-メチルインドール	87
21	ジオスミン	
22	C12-C I	93

1 mg/lとすると定量下限は試料換算では1 mg/l  $\div$  18,000 = 55 ng/lとなる。

人の感覚は不快な臭いに極めて敏感であり水中に含まれる多くの異臭味物質の閾値は, かなり低いところにあると思われる。例えば我々の行った調査<sup>10)</sup>では, かび臭の原因物質である2 MBは1 ng/lでも感知される。こ

これらの極微量の物質を直接分析することは困難であり濃縮を行なう必要がある。

濃縮法としては、樹脂吸着法、ストリップング法・液々抽出法が一般的に用いられる。

XAD樹脂等による樹脂吸着体のブランク<sup>11)</sup>や吸着後の溶離液の選択の問題がある。

又、closed or open striping 法は、 $1 \text{ ng}/\ell$ <sup>12)</sup>の高感度分析が可能であるが、特別な器具を必要とする。

今日、我々が用いたジクロロメタン等による溶媒抽出法は、抽出時に大量の溶媒を必要とするために濃縮操作が必要となり、この時の揮発性物質のロスが問題となるが異臭味モデル物質による添加回収率は、ほぼ80%以上の良好な回収率が得られ問題はないと思われた。

### 参 考 文 献

- 1) 菅原隆一他：宮城県保健環境センター年報 4, 89 (1986)
- 2) 菅原隆一他：宮城県保健環境センター年報 5, 93 (1987)
- 3) 菅原隆一他：宮城県保健環境センター年報 6, 79 (1989)
- 4) 菅原隆一他：宮城県保健環境センター年報 7, 108 (1989)
- 5) 菊池 徹他：Chem. Pharm. Bull. 21.10.2339 (1973)
- 6) 土屋悦輝他：衛生化学 25, 216 (1979)
- 7) Gerber NN et.al: Wat. Sci, Tech. 15, 115 (1983)
- 8) Shala Lalezary et.al: J. AWWA. 3, 62 (1986)
- 9) S. wood et.al: Bull. ISSN, 0020-6169, 19 (314) 83 (1983)
- 10) 高橋紀世子他：宮城県保健環境センター年報 6, 74 (1988)
- 11) Hang. C. J. et.al: Environ. Sci. Teck 18, 535 (1984)
- 12) BIok, V. C. et.al: Wato sci. Tech 15, 149 (1983)

## 19. 酸性雨自動測定結果について (昭和63年度)

百川 和子 小島 秀行 仁平 明  
齋藤 達夫

酸性雨の長期モニタリングを目的として昭和63年度から国設仙台、箕岳大気測定所において酸性雨自動分析装置による測定を開始した。昭和63年度のpHの平均(最小~最大)は、国設仙台局では4.8(3.7~8.1)、国設箕岳局では4.8(3.5~6.8)で、pH4.9以下の雨の出現率は各々45%、38%であった。また、pH4.4以下の雨の出現は国設仙台局では7~9、1月に、国設箕岳局では5~7月に多かった。

ECは、国設仙台、箕岳両局とも90%以上が50 $\mu$ S/cm以下の雨であったが、国設仙台局の方が高ECの雨の出現が多く、都市部の大気汚染の影響が示唆された。

### 1. はじめに

酸性雨は、北欧及び北米において湖沼や森林等の生態系に深刻な影響を与え、国際的な問題となっている。このため、環境庁では昭和58年度から5カ年計画で、第1次酸性雨対策調査として、成分分析調査及び酸性雨による湖沼、土壌等への影響を把握するための調査を実施した。さらに、昭和63年度から第2次調査を実施しておりその一環として、全国23カ所の国設大気測定所において長期的な酸性降下物の観測体制の確立を目的とした自動採取分析装置による酸性雨のモニタリングを行っている。宮城県内の仙台、箕岳の2カ所の国設大気測定所にも、昭和63年3月、酸性雨自動採取分析装置(以下酸性雨計)が整備され測定を開始した。今回、昭和63年度の結果を取りまとめ検討を加えたので報告する。

### 2. 調査方法

#### 2.1 調査地点

国設仙台大気汚染測定所(以下国設仙台局): 県庁北庁舎屋上(仙台市青葉区本町三丁目8-1)

国設箕岳環境大気測定所(以下国設箕岳局): 測定所屋上(涌谷町小塚字桜清水2-1-5)

#### 2.2 測定機器及び測定項目

国設仙台局: 電気化学計器製DRM-200E(S)型、0.5mm降雨毎にpH(ガラス電極法)導電率(以下EC;交流2極電極方式)測定

国設箕岳局: 紀本電子工業製AR-102SNA型、0.5mm降雨毎にpH(同上)、EC(同上)測定後、1.0mm降雨毎にSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(BaCl<sub>2</sub>比濁法)、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(紫外外部吸光度法)測定

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 測定結果の概要

昭和63年度は、夏は低温長雨で日照少なく、冬は暖冬といった異常気象であり、降水量は6~9月に多く11~

12月に少なかった。

表1-1~2に国設仙台、箕岳局の酸性雨計による測定結果を月間総括表で示した。

pHの年平均値は、国設仙台局では4.7、国設箕岳局では4.8であり、昭和59~62年度の第1次酸性雨対策調査の結果<sup>1)</sup>とはほぼ同じレベルであった。

#### 3.2 降水量比較

酸性雨計で測定した降水量を気象計による降水量と比較するため、国設仙台局については約2.5km離れた仙台管区気象台<sup>2)</sup>、国設箕岳局は同局設置の気象計で測定した月間降水量を表2-1に示した。また、両者間の差が大きかった例として7月27~28日の時間降水量を比較したものを表2-2に示す。7月27~28日は仙台、箕岳とも80~100mmの大雨であった。27日夜半は時間10mm以上の降雨であったが、この時に国設仙台、箕岳局の酸性雨計では雨を全く検出していない。

国設箕岳局の酸性雨計では、分析時間を確保するためpH、ECの分析中に次の降雨があった場合はオーバーフローさせる設計である。したがって、降雨強度の強い時に多少の差が生じるのはやむをえないが、全く検出していないこと、また弱い雨の時にも差が生じることがある等、雨の捕集効率についての検討が必要であると思われる。さらに、国設箕岳局では降雪時の降水量に差が生じた例もあり、雪に対する感雨装置の応答性にも問題があるようである。

#### 3.3 pH

##### 3.3.1 pHの出現率

pHの度数分布を図1に示したが、国設仙台局ではpH4.5~5.4、国設箕岳局ではpH5.0~5.4の雨(0.5mm降雨毎:以下同様)が多かった。大気中の炭酸ガスで飽和した雨はpH5.6を示すことから酸性雨とはそれ以下のpHを示す雨を言うが、pH4.9以下についてみると、国設仙台局では45%、国設箕岳局では38%出現した。

表1-1 月間値総括表 (国設仙台局)

年月	降雨数	降水量 (mm)	pH			H <sup>+</sup> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{月}$ )	EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	
			最小	最大	平均		最大	平均
S 63. 4	8	95.5	4.5	8.1	5.3	508.8	160	23
3. 5	14	78.5	4.2	7.1	5.0	787.5	105	21
6	11	163.0	4.0	6.5	5.0	1653.1	130	13
7	18	153.5	3.8	6.4	4.7	3294.5	168	21
8	22	250.0	3.8	6.2	4.8	3978.2	80	10
9	14	270.5	3.7	6.4	4.5	9157.6	132	13
10	8	88.0	4.2	6.5	5.0	927.9	152	16
H 1. 11	11	16.0	4.3	6.5	5.2	111.1	138	33
12	1	1.0	5.5	5.8	5.6	2.4	17	17
1	7	64.5	3.7	6.4	4.3	2931.8	214	34
2	6	60.0	3.9	6.7	4.7	1072.3	185	16
3	8	28.0	4.4	6.5	4.8	399.2	151	28
最大	22	270.5		8.1	5.6	9157.6	214	34.0
最小	1	1.0	3.7		4.3	2.4		10.0
平均		105.7			4.7	2068.7		17
計	128	1268.5			(N=2537)	24824.4		(N=2537)

表1-2 月間値総括表 (国設箕岳局)

年月	降雨数	降水量 (mm)	pH			H <sup>+</sup> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{月}$ )	EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	
			最小	最大	平均		最大	平均	最大	平均	最大	平均
S 63. 4	8	119.0	3.9	6.7	4.8	1807.4	109	13	7.37	3.04	9.97	1.10
5	8	75.0	3.7	5.4	4.7	1629.0	83	9	8.94	0.87	5.95	0.76
6	13	109.0	3.6	6.4	4.6	2622.1	124	12	10.74	0.85	6.03	0.62
7	15	132.0	3.5	6.3	4.4	4951.9	141	16	8.53	1.19	8.07	0.95
8	15	188.0	4.3	6.7	5.1	1518.4	33	7	3.80	0.28	1.85	0.14
9	10	145.0	3.8	6.3	5.0	1321.4	390	6	3.30	0.20	3.30	0.27
10	8	48.0	4.4	6.1	5.2	322.0	66	5	6.40	0.66	3.49	0.50
11	8	11.5	4.4	6.0	4.9	149.9	95	15	3.10	1.12	2.57	1.26
12	3	3.0	5.2	6.8	5.9	4.1	7	3	0.24	0.12	0.54	0.47
H 1. 1	7	54.5	4.2	6.3	4.9	756.8	92	8	3.81	0.13	3.92	0.85
2	8	26.0	4.3	6.3	4.8	454.3	42	12	0.15	0.03	3.59	1.28
3	9	19.5	4.3	5.8	4.7	366.4	54	10	2.78	0.21	8.27	1.40
最大	15	188.0		6.8	5.9	4951.9	390	16	10.74	3.04	9.97	1.40
最小	3	3.0	3.5		4.4	4.1		3		0.03		0.14
平均		77.5			4.8	1325.3		10		0.58		0.64
計	112	930.5			(N=1848)	15903.7		(N=1860)		(N=1512)		(N=1793)

pHの最小は国設仙台局では3.7、国設箕岳局では3.5であった。

また、大気中には、NH<sub>3</sub>やCa<sup>2+</sup>のような酸性化された雨水を中和する物質が存在するため、雨水中のpHは5.6より高くなる場合がある。pH 6.0以上をみると国設仙台では6.8%、国設箕岳では6.2%出現し、さらにpH 7.0以上は国設箕岳では出現しなかったのに対し国設仙台では0.8% (21サンプル) 出現した。

pHの最大は国設箕岳局では6.8、国設仙台局では8.1であった。

### 3.3.2 pHの出現率の推移

pHの出現率の推移を図2に示した。pH 4.4以下の出現率は、国設仙台局で7~9月に、国設箕岳局で5~7月に最高に達し、その後は10~12月に年間で最も低くなり1~2月に増える変化を示した。国設仙台局では1月に年間最高の53%出現したのが特異的である。

また、pH 6.5以上の出現率は、国設仙台局では4月に15%示した他は0~3%で推移した。国設箕岳局では12月に降水量が少なかったため出現率としては最高の67% (4サンプル) 示したのを除いては、4月に3% (7サンプル)、8月に1% (3サンプル) 出現したのみであった。

表2-1 降水量の比較 (単位: mm)

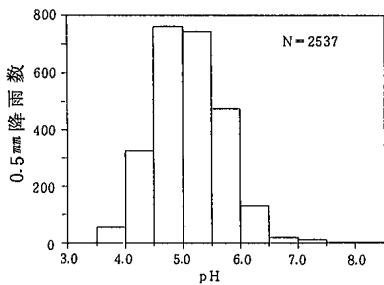
国設仙台			国設箕岳		
年月	酸性雨計	気象台	年月	酸性雨計	気象計
S63.4	95.5	101.5	S63.4	( 119.0 122.0 )	120.0
5	78.5	90.5	5	( 175.0 73.0 )	68.5
6	163.0	183.5	6	( 109.0 117.5 )	116.0
7	153.5	237.5	7	( 132.0 199.5 )	194.0
8	250.0	280.5	8	( 188.0 258.0 )	251.0
9	270.5	284.0	9	( 145.0 146.5 )	143.0
10	88.0	80.5	10	( 48.0 50.5 )	49.0
11	16.0	17.0	11	( 11.5 10.5 )	9.5
12	1.0	3.0	12	( 3.0 2.0 )	2.0
H 1.1	64.5	67.5	H 1.1	( 54.5 52.0 )	52.5
2	60.0	56.0	2	( 26.0 38.0 )	48.0
3	28.0	33.0	3	( 19.5 20.0 )	16.5
計	1268.5	1434.5	計	( 930.5 1089.5 )	1070.0

※ 国設箕岳 ( ) は酸性雨計付属雨量計の降水量

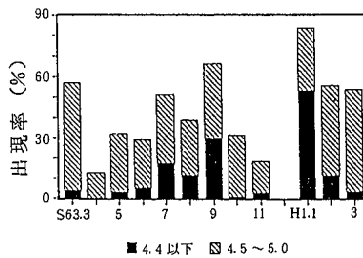
表2-2 時間降水量比較 (単位: mm)

日時	国設仙台		国設箕岳	
	酸性雨計	気象台	酸性雨計	気象計
7月27日16時	4.0	3.0	0.5	-
17	1.0	2.0	0.5	-
18	2.5	3.0	0.5	1.0
19	3.5	3.0	1.5	1.5
20	13.5	13.0	5.0	5.5
21	1.5	4.0	5.5	14.0
22	5.5	10.0	3.0	18.0
23	-	15.0	-	11.0
24	-	10.0	-	7.0
7月28日1時	-	6.0	-	4.0
2	-	5.0	-	4.0
3	-	2.0	-	2.5
4	-	5.0	-	3.5
5	-	2.0	-	2.5
6	-	3.0	1.5	2.0
7	-	5.0	0.5	3.5
8	-	2.0	1.0	2.5
計	31.5	93.0	19.5	82.5

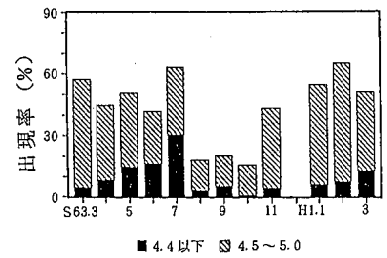
※ 国設仙台はアメダス気象台データと比較



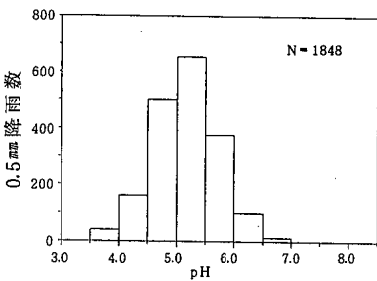
国設仙台局



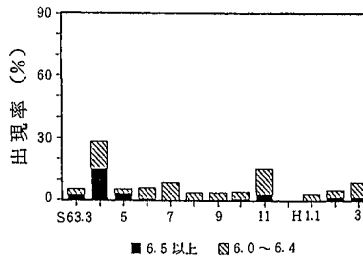
■ 4.4以下 □ 4.5~5.0



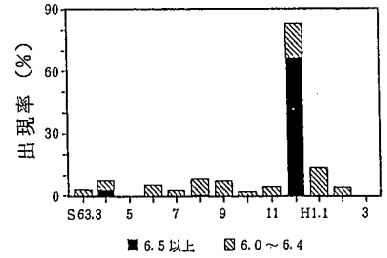
■ 4.4以下 □ 4.5~5.0



国設箕岳局



■ 6.5以上 □ 6.0~6.4



■ 6.5以上 □ 6.0~6.4

図1 pH度数分布 (昭和63年度)

図2 pHの出現率の推移 (昭和63年度)

3.3 EC(導伝率)

雨水のpHは陰イオン及び陽イオンの溶存物質のバランスにより決定される。pH支配因子に関する物質として、陰イオンとしてはNO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>、陽イオンとしてはCa<sup>2+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>が主たるものであるといわれている<sup>3)</sup>。酸性雨の測定においてECはそれらの溶存物質の総量の指標としてpHとともに測定が行われている。

ECの最大値は、国設仙台局が214 μS/cm、国設箕岳局は390 μS/cmであり、表3にその出現状況を示した。

ECの度数分布を図3に示したが、国設仙台、箕岳の両局ともEC10以下が圧倒的に多く、ECの増大とともにその出現は指数的に減少している。ECが50 μS/cm以下の雨は国設仙台局では93%、国設箕岳局では97%であったが、国設仙台の方が、EC 50 μS/cmを越える雨の出現が多く、都市部の大気汚染の影響が示唆された。

表3 各測定項目の最大、最小出現状況 (昭和63年度)

測定局	出現日 月/日	出現時刻	降雨順 (mm)	pH	EC (μS/cm)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (μg/ml)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (μg/ml)
国設仙台	4/21	21:18~ 22:10	1.5~3.0	8.1	141~47		
	9/11	3:14	2.0	3.7	77		
	1/10	4:50	3.0	3.7	214		
国設箕岳	4/21	21:7	1.0	6.6	104;74	-	9.97
	6/18	14:33~ 14:40	1.0~2.0	3.7~3.9	109~96	10.74	4.39
	7/8	0:2	21.5	3.5	141	-	-
	9/11	4:20	0.5	4.7	390	3.30	3.30
	12/16	6:34	0.5	6.8	5	0.24	0.54

\* pH, ECは0.5mm毎, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は1.0mm毎の測定のため出現降雨を含む分析値を示す。

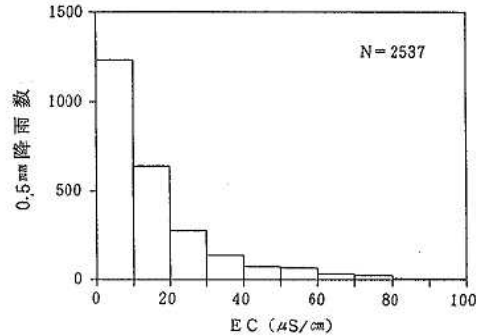
3.4 H<sup>+</sup>, ECとSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の関係

国設箕岳局では、pH, ECの測定後0.5mm降雨2回分の試料をまとめてSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の濃度を測定している。国設箕岳局でのH<sup>+</sup>, EC, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>及びNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の相互関係を図4~6に示した。

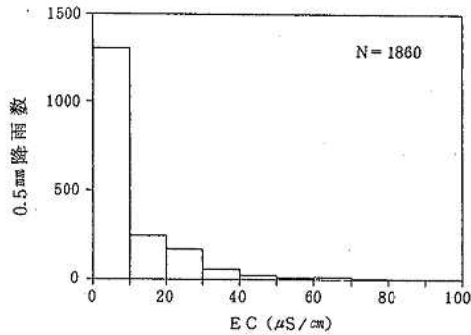
第一次酸性雨報告書<sup>1)</sup>によれば、酸性雨の生成に関与してくる酸は、主に硝酸と硫酸の二種類であり、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の濃度を当量濃度で比べることにより酸性雨生成機構の定性的なアウトラインが推察可能であるとしている。

国設箕岳局では、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>ともに測定されたサンプルにおいては、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>よりSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の方が多くNO<sub>3</sub><sup>-</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の平均当量濃度比は0.77であった。

酸性雨計は0.5mm降雨毎の雨水を一定比率で自動測定



国設仙台局



国設箕岳局

図3 EC度数分布(昭和63年度)

用と手分析用に分別し、タンクに保存した2週間分の全降水は、手分析により各種イオン成分の分析が行えるようになっている。手分析は昭和63年8月より実施しており、自動測定と手分析との結果を濃度で比較するとNO<sub>3</sub><sup>-</sup>は一致していたがSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>はかなり低値で、酸性雨計のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の測定法に問題があると思われる。

ECとSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の和の関係は、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の和が高い時にECが高かった。

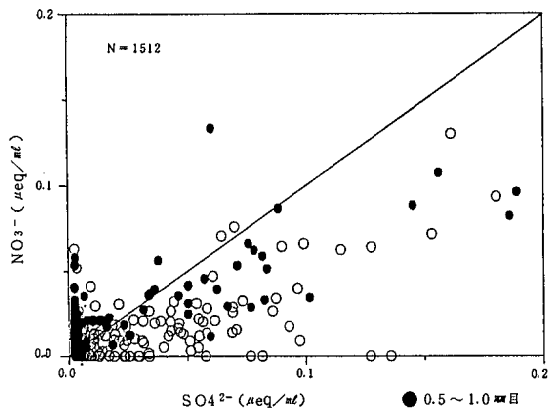
H<sup>+</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の関係では、H<sup>+</sup>に対してSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の和の方が多く、H<sup>+</sup>の他の陽イオンの存在が示唆された。

3.5 pHとECの関係

3.5.1 pH-EC相関図

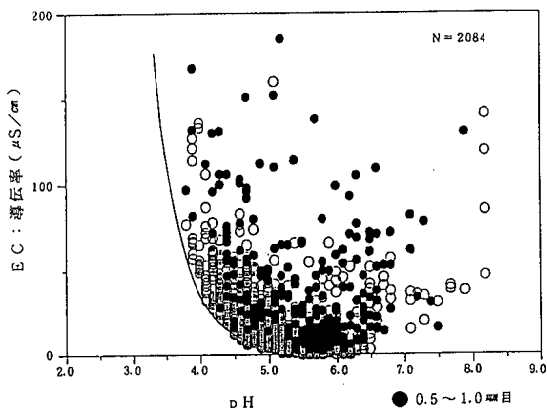
pH-EC相関図を図7-1~2に示したが、国設仙台、国設箕岳両局ともpH 5.6付近でECが最小、その前後でECが増加する散布をしていた。H<sup>+</sup>の極限当量導伝率曲線を図示したが、国設箕岳局で低pHでのECに若干のバラツキがあるものの、国設仙台、箕岳の両局ともこの曲線の内側に散布していた。

降水のpHは陰イオン及び陽イオンの溶存物質のバランスにより決定される。酸性雨の原因となりうるNO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等の陰イオンが同じ量だけ溶解していても、



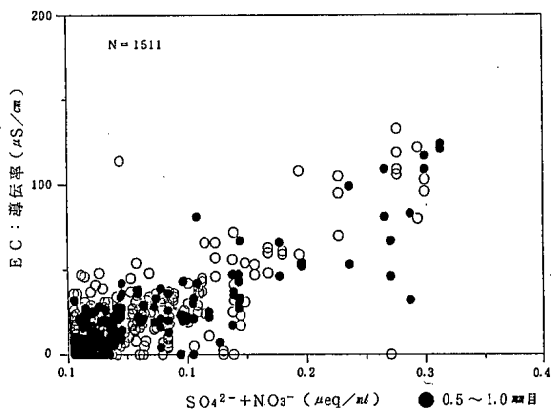
国設箕岳局

図4 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の関係(昭和63年度)



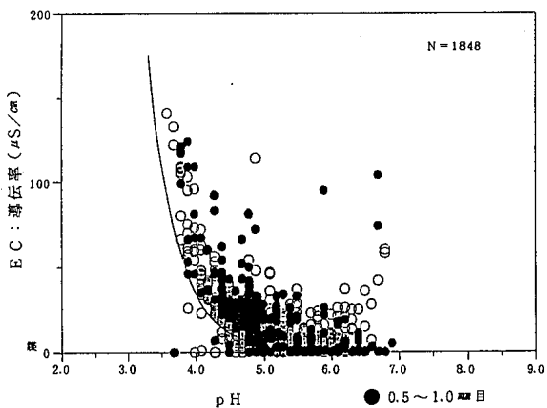
国設仙台局

図7-1 pH-EC相関図(昭和63年度)



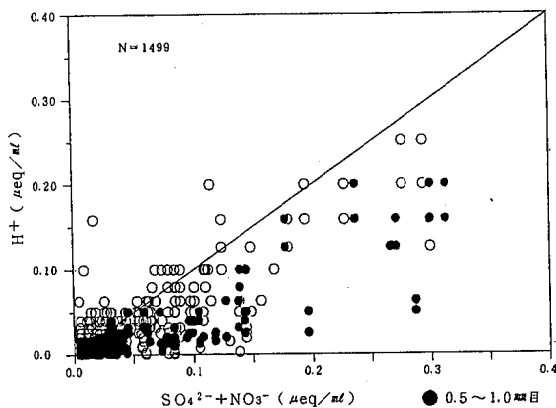
国設箕岳局

図5 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>とECの関係(昭和63年度)



国設箕岳局

図7-2 pH-EC相関図(昭和63年度)



国設箕岳局

図6 H<sup>+</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の関係(昭和63年度)

Ca<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>等の陽イオンが全く取込まれていない時にはpHは低く、陽イオンを多く含む時にはpHは中和され、ECが高くなる。同一のpHを示す降水であってもイオン成分が多量に含まれる汚染された降水の場合、H<sup>+</sup>の極限当量導伝率曲線からの偏差が大きくなる。

各降雨の初期降雨(0.5~1.0mm目)は同じpHの他の降雨よりECが高く、この曲線からの偏差が大きい傾向が認められ、国設仙台でより顕著であった。降雨の初期には、大気中の汚染物質を取込むためECは高くなるものと思われた。

### 3.5.2 一降雨のpH-ECの経時変化

酸性雨計による自動測定は一定期間の試料を扱う手分析法と異なり、一降雨のpH、ECの時間的変化をみる事ができる。国設仙台、箕岳両局とも数mm以上の降雨が継続する場合、ECは降雨初期に高くその後降雨とともに減少する変化を示した。

pHは、降雨初期に低くその後降雨とともにpH 5.6付近に収束する時、あるいは、降雨初期にpHが高く降雨とともに一旦低下した後pH 5.6付近に収束する時等の変化を示した。

また、降雨中であっても降雨強度が弱い時にはpHが

低下し、それと対応してECが上昇することがあった。

国設箕岳では低pH時、あるいは高EC時には $\text{NO}_3^-$   $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度が高く、対応した変化を示していた。代表的な経時変化の事例を図8-1~2に示した。

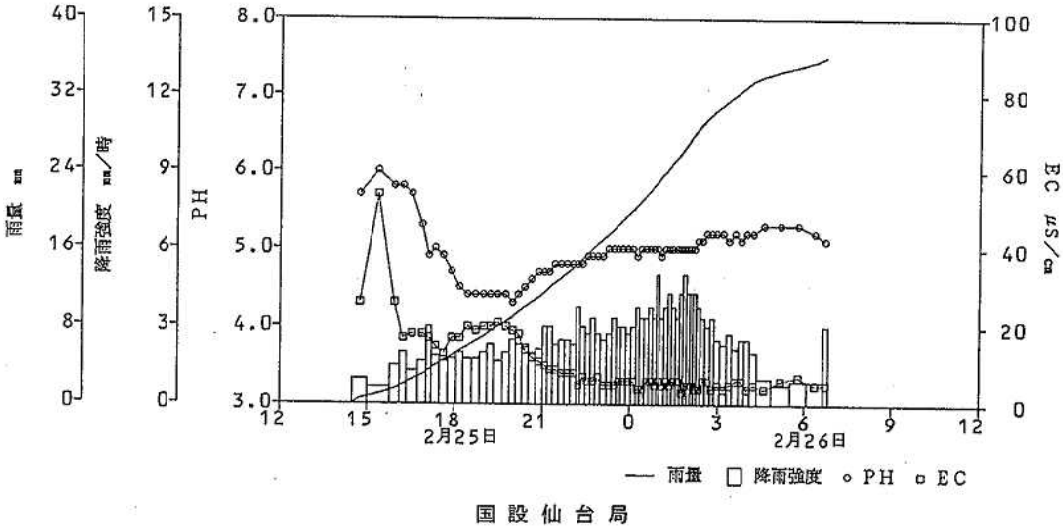


図8-1 一降雨の経時変化(昭和63年度)

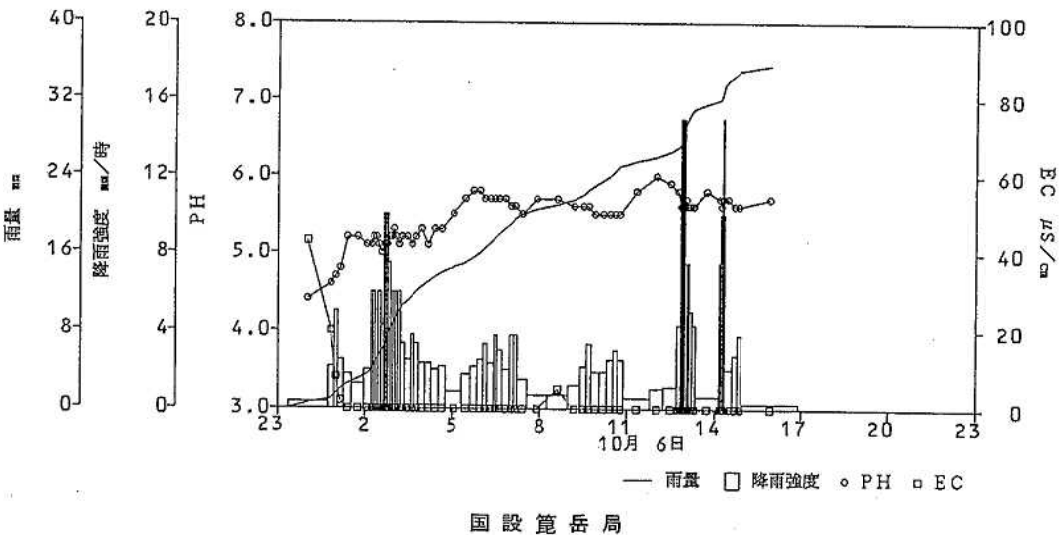


図8-2 一降雨の経時変化(昭和63年度)

### 3.6 降雨強度とpH, EC

降雨強度とpH, ECの関係を図9-1~2及び図10-1~2に示した。

国設仙台, 箕岳の両局ともpH 4.0以下, pH 6.5以上の雨は降雨強度の弱い時に出現した。国設仙台局では

pH 7.0以上の雨はすべて降雨強度5mm/時以下で出現していた。

また、国設仙台, 箕岳両局ともECの高いサンプルは降雨強度の小さい時に出現しており、各降雨の初期降雨(0.5~1.0mm目)は降雨強度の小さいサンプルが多かった。



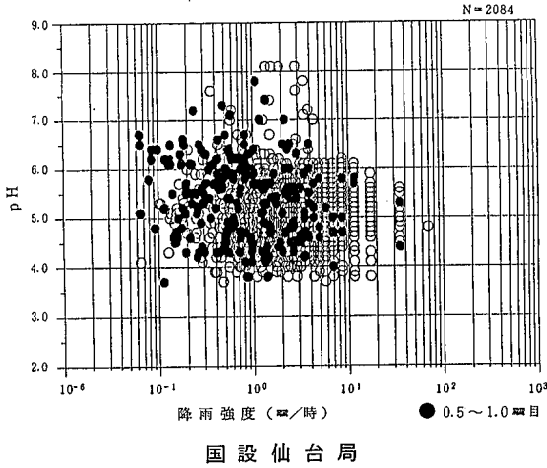


図9-1 降雨強度とpHの関係(昭和63年度)

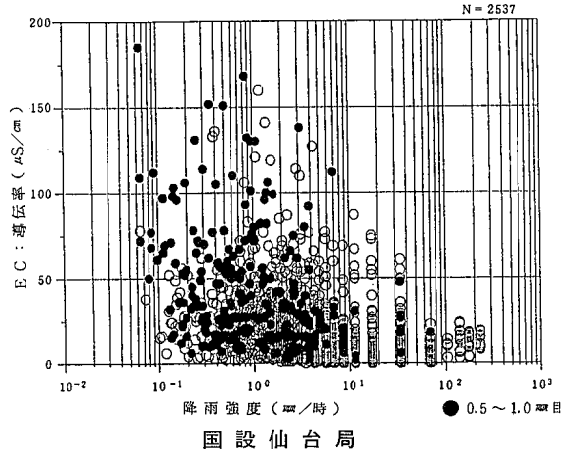


図10-1 降雨強度とECの関係(昭和63年度)

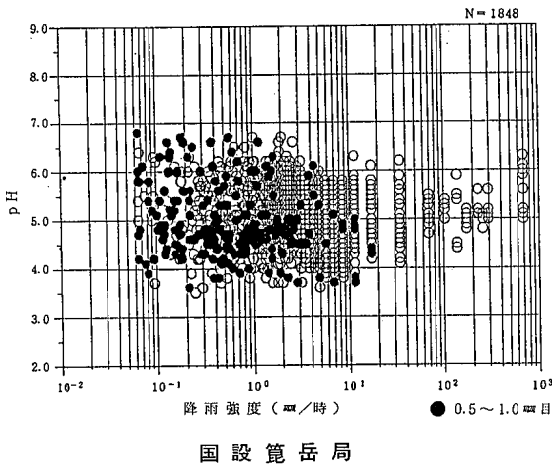


図9-2 降雨強度とpHの関係(昭和63年度)

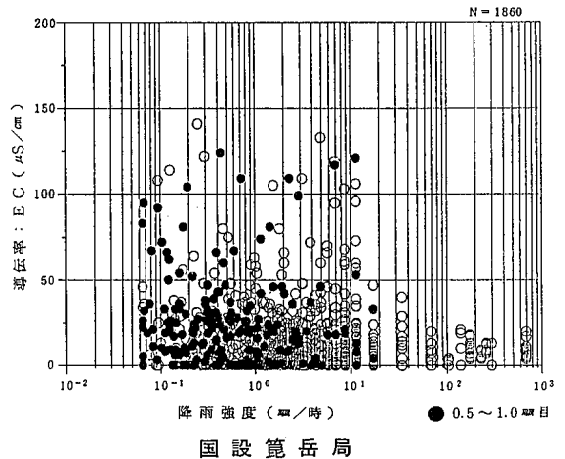


図10-2 降雨強度とECの関係(昭和63年度)

#### 4. まとめ

昭和63年度の国設仙台、箕岳局の酸性雨自動測定の結果は、pHの平均(最小~最大)は、国設仙台局では4.8(3.7~8.1)、国設箕岳局で4.8(3.5~6.8)で、第一次酸性雨対策調査の結果とはほぼ同じレベルであった。pH 4.9以下の酸性雨の出現率は国設仙台、箕岳局で45%、38%であり、月別では各々、7~9及び1月、5~7月に出現が多かった。また、ECは国設仙台、箕岳両局とも90%以上が50 $\mu$ S/cm以下であったが、国設仙台局の方が高ECの雨の出現が多く、都市部の大気汚染の影響が示唆された。

国設仙台局は、仙台市の中央に位置し、酸性雨測定において都市部の汚染状況を把握する上でも重要な測定局である。雨水中のpHは汚染物質中の陽イオンによって中和されてしまうことから、単にpHのみで酸性雨を議論するばかりではなく、pH、ECの他に少なくとも

$\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ も測定し、総合的に酸性雨の評価をする必要があると思われる。

昭和63年度の測定において国設仙台、箕岳両局でpH 3台の雨が観測され自然への影響が懸念される現状で、酸性雨調査の必要性は増している。自動分析装置による酸性雨の観測は世界的にも初めての試みで装置自体改良すべき点もあるが、酸性雨の長期モニタリングにおいては有効な手段であると思われる。

#### 参考文献

- 1) 酸性雨対策検討会大気分科会編「酸性雨対策調査報告書」(平成2年1月)
- 2) 日本気象協会東北支部編「気象月報」(昭和63年4月~平成元年3月)
- 3) 環境庁大気保全局編「酸性雨等調査マニュアル(改定版)」(平成2年3月)

## 20. 台風通過による大気質の変化について

小島 秀行 百川 和子 仁平 明  
齋藤 達夫

### 1. はじめに

大気汚染は、固定発生源及び移動発生源からの汚染物質の排出に起因し、これに地形や気象などの自然条件が加わり複雑に影響している。県内の環境汚染状況を把握するため、各地域に大気汚染自動測定装置を設置し、テレメータシステムや有線回線による大気の常時監視を行っているところである。

平成元年は、例年になく当地方に影響を及ぼす台風が多かった。また、台風等が接近した時期に県内の環境大気中濃度、特にメタンやオキシダント等に通常と異なる濃度変化が見られたため、両者の関連について検討を行った。

### 2. データ処理

大気常時監視データファイルで大気汚染データ解析ファイルに変換し、時系列図を出力した。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 CH<sub>4</sub> 日最低濃度変化

平成元年4月から10月におけるCH<sub>4</sub>日最低濃度変化を図1に示す。

CH<sub>4</sub>は大気中に含まれる成分であり、清浄空気中の濃度は1.5ppm程度と報告されている<sup>1)</sup>。県内では通常1.75～1.8ppm程度の濃度であるが、7月下旬から8月上旬には長期間、また、8月下旬と9月上旬には一時的に通常の最低濃度値を下回る濃度低下が見られた。

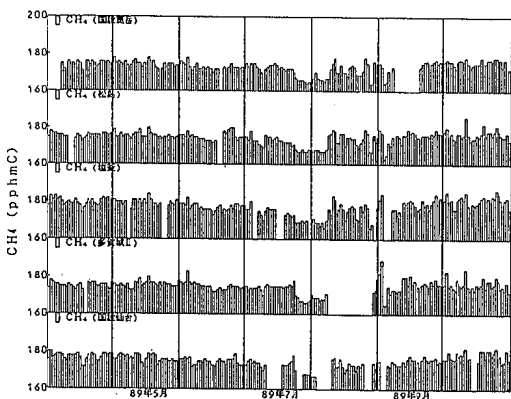


図1 CH<sub>4</sub>日最低濃度変化  
(1989年4月1日～1989年10月31日)

#### 3.2 O<sub>x</sub>日最高濃度変化

県内におけるO<sub>x</sub>の通常濃度は4月から5月に50ppb前後で推移し、7月、8月の夏期には30～40ppbの濃度となっている。しかし、7月下旬から8月上旬には長期間、8月下旬と9月上旬には一時的に通常の濃度値よりも低くなり、しかも、この濃度低下はCH<sub>4</sub>濃度低下と同時に現われた。

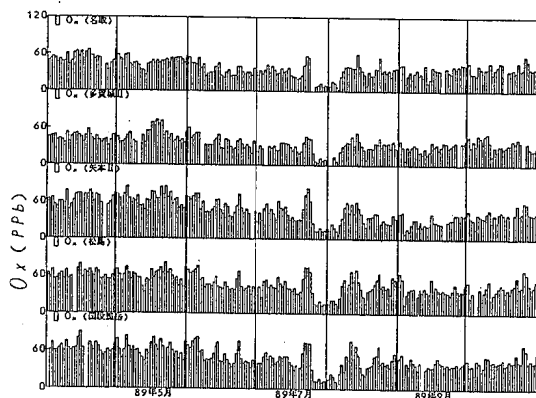


図2 O<sub>x</sub>日最高濃度変化  
(1989年4月1日～1989年10月31日)

#### 3.3 天気概況

濃度低下時の天気状況は、優勢な太平洋高気圧がやや北に位置し宮城県はこの高気圧の縁辺部にあたるが多く、しかも、台風が南海上から北上しているため、南寄りの風が吹き込みやすい状態であった。

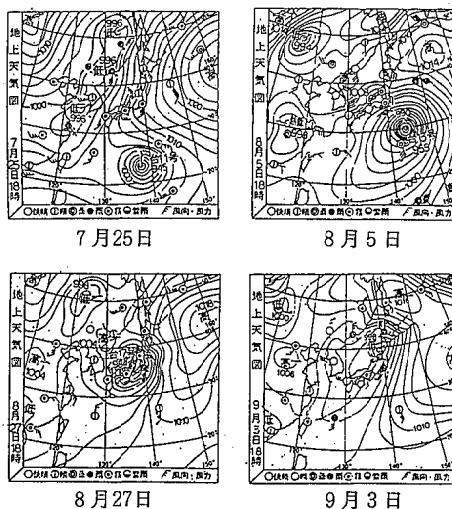


図3 地上天気図

### 3.4 大気汚染質濃度変化

7月21日から8月10日までのCH<sub>4</sub>、O<sub>x</sub>、Dustの時間濃度変化と風速及び雨量の変化を図4に示す。

7月21日に梅雨明けして晴天となり、CH<sub>4</sub>は1.8ppm前後の濃度で推移していたが、25日午後からは1.65～1.67ppmと異常な濃度低下が31日まで長期間続き、また、8月5日から7日にも濃度低下が見られた。

O<sub>x</sub>も日中の濃度増加が見られずに10ppb前後と低い濃度変化となった。これら濃度低下時の風速等は、25日午後から南寄りの風が強まり、また、台風11号の影響もあって25日の20時には新火力局160m高度で20.9m/sの強風を記録した。8月6日にも台風13号の影響で27.4m/sの強風となった。

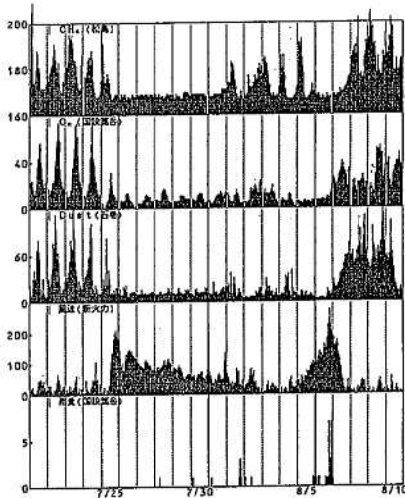


図4 大気汚染質濃度変化  
(89年7月21日～89年8月10日)

次に、8月25日から9月5日までの濃度変化等を図5に示す。8月27～28日にかけてと9月3～4日に台風等の影響で一時的に通常値を下回る濃度低下が見られた。

### 3.5 国設環境大気測定所の濃度変化

国設環境大気測定局のO<sub>x</sub>及びCH<sub>4</sub>濃度変化を図6に示す。

O<sub>x</sub>濃度は沖縄・九州地方と東北・北海道地方では特に夏期において濃度低下が見られ、逆に大気汚染の進んでいる関東から瀬戸内海地方では高くなる傾向が見られる。

沖縄県のO<sub>x</sub>濃度の年平均値は20ppbであり、特に6月から8月には日最高値の月平均値が10ppbと低く、また、CH<sub>4</sub>濃度も1.6ppmに低下している。海洋性熱帯気団のO<sub>x</sub>濃度は20ppb程度といわれており<sup>2)</sup>、沖縄県のO<sub>x</sub>濃度はこれに近い。また、CH<sub>4</sub>は前述の清浄空気の濃度に近い値であり、南方地方特有の大気質があるも

のと思われる。

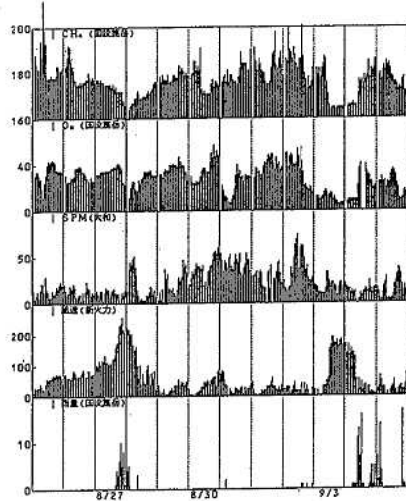


図5 大気汚染質濃度変化  
(89年8月25日～89年9月5日)

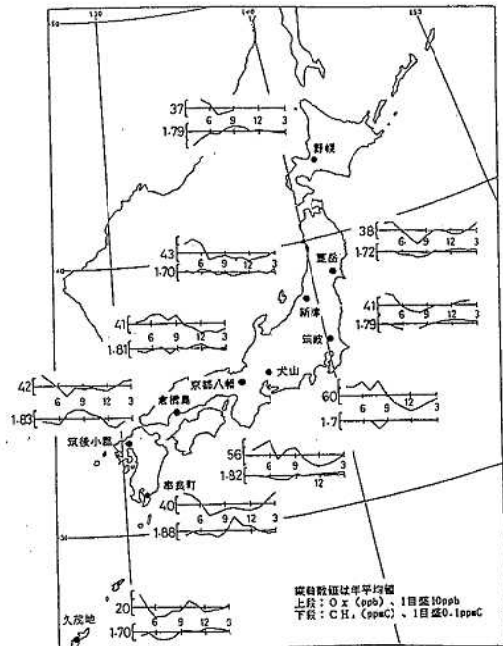


図6 国設環境大気測定所のO<sub>x</sub>、CH<sub>4</sub>年変化

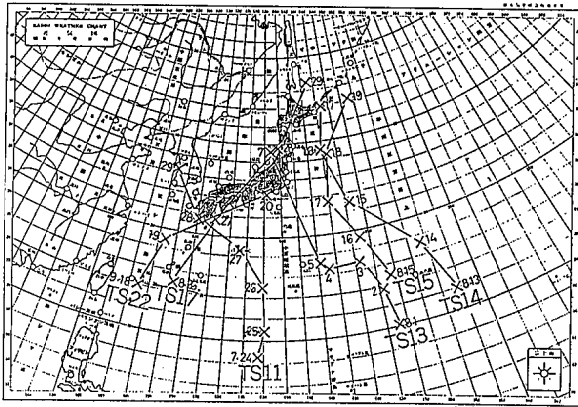
ただし、串良町は鹿児島県設、久茂地は沖縄県設(昭和61年度)

### 3.6 台風の進路

平成元年7月から9月までの台風の進路を図7に示す。通常の7・8月の進路は、大平洋高気圧が日本に大きく張り出しているため、九州を迂回して日本海に至るコ

ースとなり、9月には太平洋高気圧が弱まるため、今回の台風17号の進路と同様の進路となる<sup>3)</sup>。しかし、今年(1989年)は図7に示した様に県内に影響を及ぼすコースが多かったため、南海上の大気が入り込みやすい状況であった。

以上のことから、平成元年夏期に現われたCH<sub>4</sub>、O<sub>x</sub>の濃度低下は、沖縄県等の夏期の大気に相当する大気が台風等の南寄りの風によって、県内に流れ込んだために生じたものと思われる。



数字は日付、×印は午前3時の台風位置

図7 台風進路(1989年)

### 3.7 CH<sub>4</sub>・O<sub>x</sub>濃度の経年変化

1984年度から1988年度の過去5ケ年間の塩釜局におけるCH<sub>4</sub>日最低濃度変化を図8に示したが、1984年7月中旬から下旬、1986年8月上旬から中旬及び1988年8月中旬に今回と同じ様な通常の最低濃度値を下回る濃度低下が見られる。

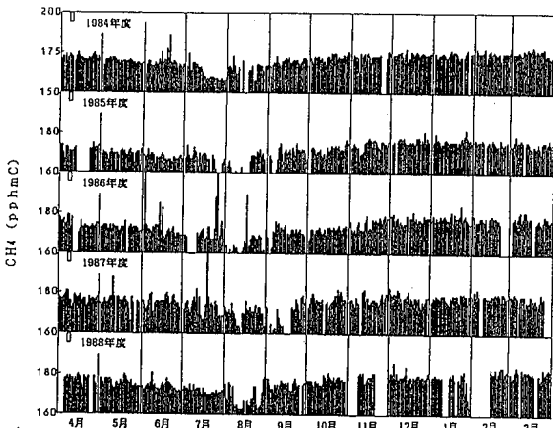


図8 CH<sub>4</sub>日最低値変化  
(塩釜, 1984~1988年度)

また、図9には1984年度から1988年度の国設釜岳局におけるO<sub>x</sub>日最高濃度変化を示した。O<sub>x</sub>も1984年7月中旬から下旬、1986年8月上旬、1987年7月下旬から8月上旬、1988年8月中旬から下旬に濃度の異常低下が見られたが、しかし、今回と同じ要因であったか検討が必要である。

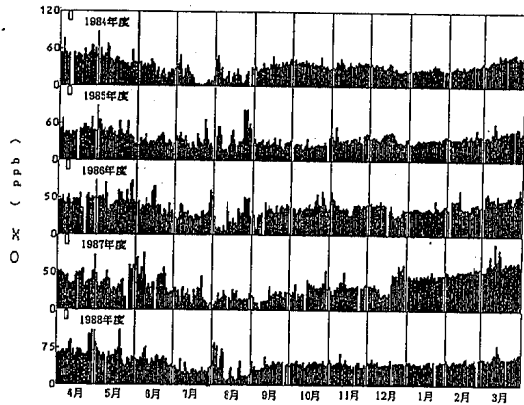


図9 O<sub>x</sub>日最高値変化  
(国設釜岳, 1984~1988年度)

## 4. まとめ

平成元年夏期にCH<sub>4</sub>濃度やO<sub>x</sub>濃度が通常の値を下回り異常に低下した。この時の気象状況は、台風が当地方に影響を及ぼすことが多いなど強い南寄りの風が流れ込みやすい状態にあった。また、異常低下したCH<sub>4</sub>、O<sub>x</sub>濃度値は沖縄県の夏期の濃度に相当していた。

これらのことから、南海上の清浄な海洋性大気が流入し、そのためにCH<sub>4</sub>やO<sub>x</sub>濃度が通常値より低下したと思われる。

## 参考文献

- 1) 鈴木武夫：大気汚染の機構と解析，P 4，産業図書（1980）
- 2) 鶴田治雄他：第28回大気汚染学会講演要旨集，P 390（1987）
- 3) 能沢源右衛門：天気と気象，P 122，成山堂書店（1958）

## 21. 石巻市内幹線道路沿線のNOx濃度調査

氏家 愛子 大金 仁一\* 佐藤 博明  
浦山 清\*\* 小島 秀行 斎藤 達夫

石巻市内の主要幹線道路沿線のNOx濃度について、分子拡散型簡易サンプラー<sup>1)</sup>による面的な調査を行った結果、沿道のNOx濃度は、交通量だけではなく、道路周辺の状況に大きく影響を受け、特に、信号、上り坂の風下、アーケードなどで高くなることが確認された。また、トンネル内での調査の結果、自動車排ガスから排出されるNO<sub>2</sub>濃度は、NOx濃度の約10%程度と推定された。また、沿道の高濃度地点では、NO<sub>2</sub>/NOx値が自動車排ガスの比に近く、NOからNO<sub>2</sub>への酸化があまり進んでいないことが確認された。

### 1. はじめに

沿道の大气汚染を常時監視するために設置されている自動車排ガス局は、発生源に非常に近いため、設置場所の周辺環境による影響が大きく、“点”としての測定とならざるを得ない。そこで、元年度は、自動測定局だけでは把握が困難な、市街地の“面”的な沿道大气汚染の状況を把握するため、分子拡散型NO、NO<sub>2</sub>簡易サンプラーを用いて調査を行い、結果をまとめたので概要を報告する。

### 2. 調査方法

- (1) 調査方法 石巻市内主要幹線道路近傍及び住居地域 (図1)

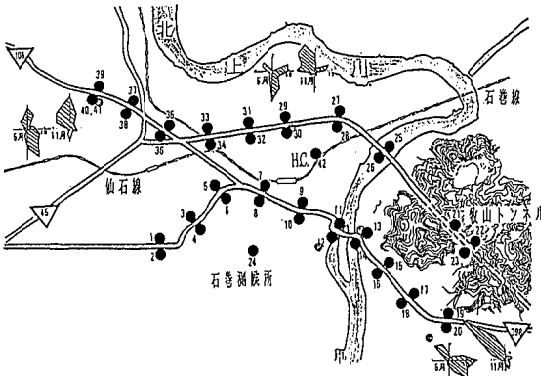


図1 調査地点

- a) 沿道：幹線道路約400~500m毎の道路両側  
イ 国道398号線(12時間交通量20,000台,大型車混入率2.6~5.7%,No.1~20)  
ロ 国道108号線(12時間交通量11,500台,大型車混入率7.4%,No.35~40)

- ハ 石巻市道(12時間交通量24,000台,大型車混入率7.1%,No.25~34)

- b) トンネル：牧山東トンネルの料金所約600m地点 (No.21)及び東西トンネル中間の開口部 (No.22,23)  
c) 一般環境：石巻市泉町 (No.24), 蛇田 (No.41), 東中里 (No.42)

#### (2) 測定項目

- a) 簡易サンプラーによるNO、NO<sub>2</sub>日平均濃度  
b) 移動観測車によるNOx、CO、炭化水素濃度等の1時間値

#### (3) 調査期間

- a) 簡易サンプラー：5月22~29日及び11月20~27日 (2日, 2日, 3日間ずつ各3回採取)  
b) 移動観測車：5月1~31日及び11月1~30日

### 3. 調査結果

#### 3.1 簡易サンプラーによるNOx濃度

簡易サンプラーによるNOx濃度は、調査地点の近くに設置されている自動測定局の温度と湿度のデータを用いて、NO、NO<sub>2</sub>の濃度換算係数を計算し<sup>2)</sup>、濃度をもとめた。ここではさらに、簡易サンプラー法とザルツマン法との並行測定による関係(図2)から、ザルツマン法に換算した濃度を使用した。

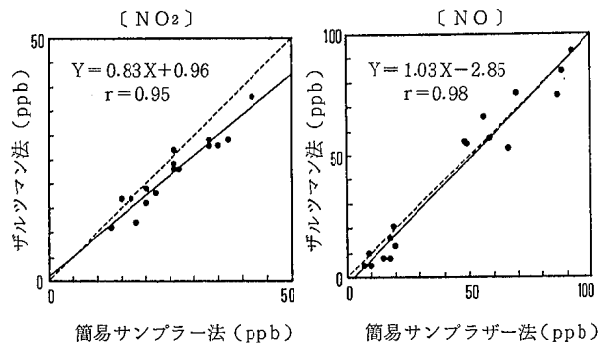


図2 簡易サンプラー法とザルツマン法との関係

\* 現 宮城県石巻保健所

\*\* 現 環境庁水質保全局

地点別NO, NO<sub>2</sub>濃度を図3-1, 3-2に示した。

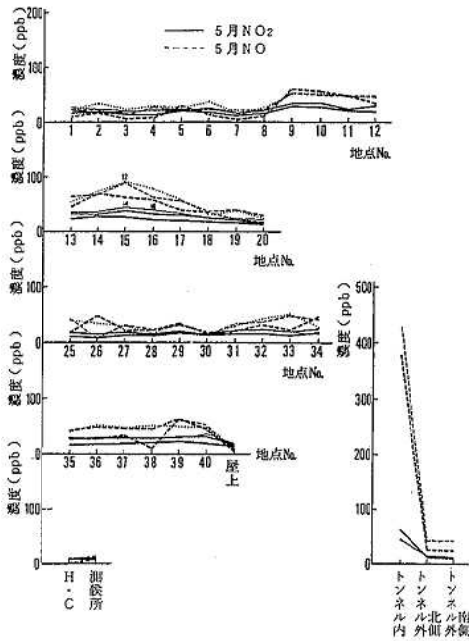


図3-1 地点別NO, NO<sub>2</sub>濃度(5月)

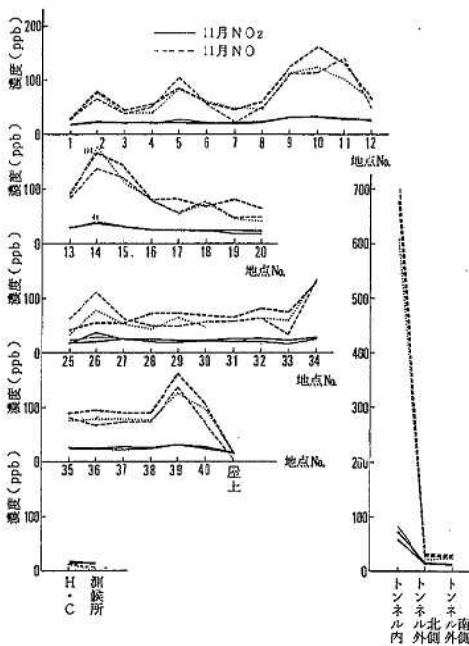


図3-2 地点別NO, NO<sub>2</sub>濃度(11月)

降雨のあった5月3回目の濃度低下のような日間変動があるものの、調査地点間の変動は3回ともほぼ同じであった。NO<sub>2</sub>濃度が高濃度を示した地点は、5月1回目

のNo.15(44ppb), No.16(40ppb), 11月1回目のNo.14(41ppb)であり、環境基準に照し合せると、いずれも0.04-0.06ppmのゾーン内にあった。また、八幡自排局(No.13)でも、1時間値の日平均値が0.04-0.06ppmのゾーン内にあった日が5月に2日あった。

道路沿線の36地点の濃度は、測定期間中(1週間)の平均値で見ると、5月には、NO<sub>2</sub>濃度が12~35ppb(全地点平均22ppb), NO濃度が13~79ppb(全地点平均37ppb)であった。また、11月には、NO<sub>2</sub>濃度が19~38ppb(全地点平均25ppb), NO濃度が31~162ppb(全地点平均79ppb)であった。これらの濃度幅から明らかのように、道路沿線の地点でも面的に調査すると、地点間濃度差がかなり大きく、特に、大気の安定する11月にNO濃度で顕著になることが確認された。

この地点間濃度差を明解するために、測定期間中の平均値について、全地点平均濃度と地点濃度の差を図4-1, 4-2に示した。この結果をみると、12時間交通量が24,000台の石巻市道沿線の殆どの地点で、全地点平均濃度より濃度が低く、市道より交通量の少ない国道398号線(20,000台), 108号線(12,000台)沿線

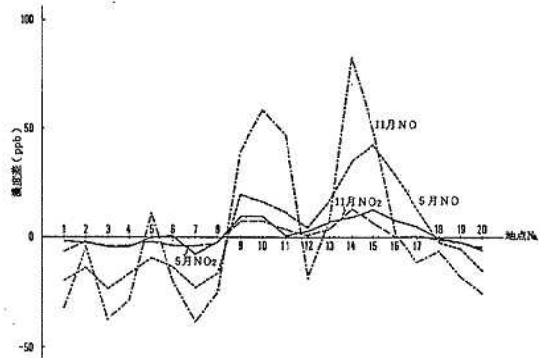


図4-1 全地点平均濃度との差

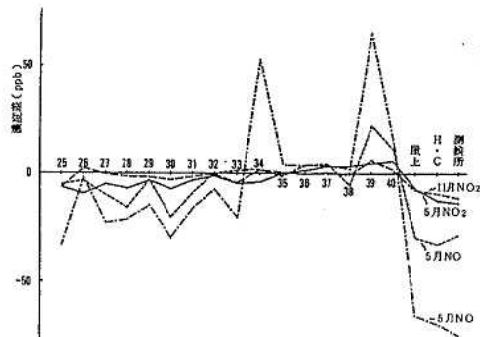


図4-2 全地点平均濃度との差

で、全地点平均濃度より高い地点が多かった。この原因として、石巻市道は車道幅員、歩道幅が広く、国道398, 108号線のように車道端そばに建物がないので、

汚染物質がスムーズに拡散することが考えられた。また、信号附近のNo.11, 14, 15, 39, アーケード街のNo.9, 10, 上り坂の風下にあるNo.34の地点は、当然ながら、NO<sub>x</sub>濃度が高く、NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>値(図5の実線で囲んだ部分)も11月には0.17~0.19と低い値を示した。

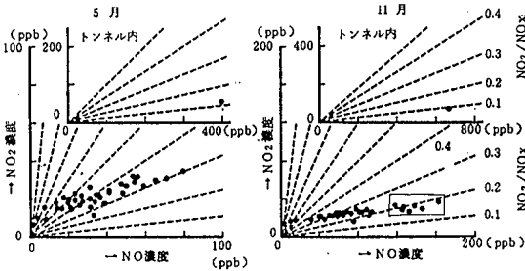


図5 各地点のNO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>

### 3.2 牧山トンネル内でのNO<sub>x</sub>濃度

自動車交通だけをNO<sub>x</sub>の発生源とするトンネル内の地上約1.5mに、簡易サンプラーを3個設置し、その平均値を使用した。牧山トンネルは、石巻大橋から魚町方面を直線で結ぶトンネルで、調査期間中の日平均交通量は、元年5月に4,200台、11月に5,200台であった。

トンネル内の濃度は、図3に示したように、5月にNO<sub>2</sub>濃度が44~63ppb(平均55ppb)、NO濃度が378~429ppb(平均398ppb)、11月にNO<sub>2</sub>濃度が58~82ppb(平均70ppb)、NO濃度が608~702ppb(平均665ppb)であった。この値から、NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>値を求めると、5月に0.12、11月に0.10であり、自動車から排出されるNO<sub>2</sub>濃度は、NO<sub>x</sub>濃度約10%程度と推定された。秋田県のトンネル内でのNO<sub>x</sub>調査結果<sup>3)</sup>でも、自動車から排出されるNO<sub>2</sub>濃度は、NO<sub>x</sub>濃度の約13%程度と推定しているの、今回の結果は、妥当な値と考えられた。

また、東南トンネルの中間の開口部では、5月には、NO<sub>2</sub>濃度が10~16ppb(平均13ppb)、NO濃度が24~48ppb(平均33ppb)、11月には、NO<sub>2</sub>濃度が12~13ppb(平均13ppb)、NO濃度が20~34ppb(平均26ppb)であり、5月、11月ともほぼ同程度の値であった。

### 3.3 一般環境大気中のNO<sub>x</sub>濃度

石巻市蛇田、東中里、泉町の住居地域3ヶ所に、沿道地点の対照としてサンプラーを設置した。これらの地点では、5月にNO<sub>2</sub>濃度が7~19ppb(3地点平均11ppb)、NO濃度が0~14ppb(3地点平均6ppb)、11月には、NO<sub>2</sub>濃度が13~18ppb(3地点平均16ppb)、NO濃度が2~17ppb(3地点平均9ppb)であった。3地点の濃度レベルは、石巻市内の自動測定による環境局3局とはほぼ同程度であった。

### 3.4 移動観測車による自動車排ガス関連物質濃度

自動車から排出されるNO<sub>x</sub>の排出係数は、60kmの定速走行で、バス、貨物車、特殊車が乗用車より数倍大きい<sup>4)</sup>とされている。そこで、交通量の構成車種の違いによる沿道大気質の違いを、1987年10月に実施した国道4号線沿線の岩沼市(12時間交通量約35,000台、大型車混入率22.5%)の調査結果<sup>5)</sup>と比較してみた。沿道でのCO及びn-MHCは、NO<sub>x</sub>同様自動車から排出されると考えられるが、CO濃度は、岩沼市で0.1~4.9ppm(平均1.3ppm)、石巻市(11月)で0.1~5.3ppm(平均1.2ppm)、n-MHC濃度は、岩沼市で0.11~1.13ppmC(平均0.42ppmC)、石巻市(11月)で0.12~1.53ppmC(0.42ppmC)であり、ほぼ同程度の濃度であった。NO<sub>x</sub>濃度及びn-MHC濃度の1時間値の関係(図6)をみると、NO<sub>x</sub>濃度に対するCO濃度及びn-MHC濃度の傾きが、石巻市が岩沼市の倍以上であり、前述のNO<sub>x</sub>の排出係数で説明できる大気質の違いが確認された。

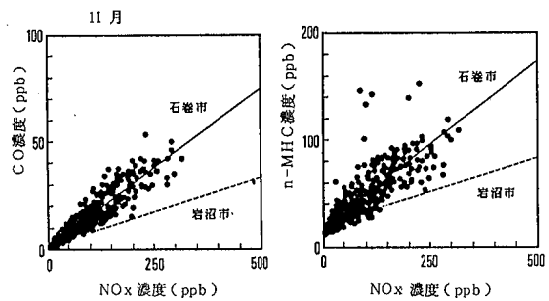


図6 自動車排ガス関連物質間の関係

## 4. まとめ

幹線道路沿線のNO<sub>x</sub>濃度は、交通量の多少によるだけでなく、道路周辺の状況に大きく影響を受け、特に、信号上り坂の風下、アーケードなどで高くなることが確認された。従って、今後自排局を設置する場合には、事前調査により適切な場所を選定することが重要である。

また、牧山トンネル内での調査の結果、自動車排ガスから排出されるNO<sub>2</sub>濃度は、NO<sub>x</sub>濃度の約10%程度と推定された。沿道の高濃度地点では、NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>値が自動車排ガスの比に近く、NOからNO<sub>2</sub>への酸化があまり進んでいないことが確認された。

また、自動車のNO<sub>x</sub>排出係数から推定されるように大型車の混入率の高低によって、沿道大気質が異なることが確認された。

### 参 考 文 献

- 1) 平野耕一郎他：環境と測定技術，12（12），  
32，（1985）
- 2) 平野耕一郎他：横浜市公害研究所報，8，13，  
（1983）
- 3) 佐々木誠：第15回北海道・東北ブロック公害研研究  
連絡会議発表抄録，P12
- 4) 神成陽谷他：第29回大気汚染学会講演要旨集，  
P 516.
- 5) 宮城県公害資料（大気編），昭和62年度



## 22. ダム流域の土壌特性と流入河川水質の 関係について(第2報)

大庭 和彦 佐々木久雄 伏谷 均  
安斎 文雄\* 八木 純 鈴木 弘一\*\*

### 1. はじめに

県内のダム湖は山間部に位置し、その流入河川の流域は大部分自然植生か2次林であることから、河川を經由してダム湖に流入するリンは、集水域の土壌・植生、雨水に由来すると考えられる。昭和63年度は5つのダムの上流の土壌中のリンの存在量、存在形態及び溶出濃度の関係、土壌の特性と河川の全リン濃度との関係について検討した。その結果、リン酸態リンの存在量及び存在割合は、山林と農用地の間で明確な差が認められた。また流域の土壌中のA I型リン酸、P e型リン酸の存在割合が高いほど河川水中の全リン濃度が高い。今年度はこれらの結果をもとに、土壌溶出液を用いてAGP試験(緑藻の最大増殖量)を行った。N、P等の栄養塩濃度、N/P比、増殖量とCOD増加との関係等を求めるとともに、過去5年間の公共用水域測定データの解析に役立てた。特に、流域に人為的汚濁発生源が少なく土壌や植生の影響が解析し易いと思われる。栗駒・花山・漆沢・七北田ダムについて植生・土壌等の特性と現状水質の関連を検討した。また、雨水-自然植生-土壌-河川-ダム湖の間のN・Pの流れ等についての文献値を参照し試算を行った。その結果、流域に人為的汚濁源の全くない人造湖でも、湖沼のAA類型(COD1 $\mu$ )を達成することは不可能なこと、植生・土壌は汚濁源ではなく雨水中の栄養塩の浄化・ストック機能を果していること等が改めて明らかになった。更に、各県のダム湖の類型指定の状況・湖沼諸元等を調査し、宮城県の類型指定の特異性を明らかにした。

### 2. 調査・分析方法

#### 2.1 試料(土壌溶出液)

栗駒・花山・漆沢・七北田・釜房各ダム流域で昭和63年度に採取・風乾した28地点50検体のうち32検体(主に表層土)用いた(地点図は文献3)参照)。風乾土壌6gを600mlの水に入れ2時間振とうした後のガラスろ紙ろ液を検水とした。一般に土壌から栄養塩を溶出させる場合、全水量一時に混合後振とう溶出させるよりもカラムによる間断溶出のほうが総溶出量が多い<sup>1)2)</sup>。カラムによる間断溶出は、降雨による間欠的溶脱という現場の自

然条件に近いと思われるが、S63年度と同じ100倍量の水による1回溶出の条件で行った<sup>3)</sup>。

#### 2.2 AGP試験方法及び水質等分析方法

AGP試験は1985年版上水試験方法(L字培養管に300mlの土壌溶出液を分注後滅菌、接種緑藻は国公研内環境科学研究協議会から分与を受けたSelenastum capricornatumを約500個/ml植種、培養条件は5000Lux, 14L10D, 振蕩30min/day)。分析方法は、PH, DO, BOD, COD, SS, NH<sub>4</sub>, PO<sub>4</sub>(JISK 0102), NO<sub>2</sub>(スルファミン・ナフチルエチレンジアミン法・衛生試験法注解), NO<sub>3</sub>(Cdカラム還元法・海洋観測指針), T-N・T-P(環境庁告示法・アルカリ性ペルオキシ2硫酸カリウム分解), クロロフィル-*a*(蛍光光度法・海洋観測指針), 導電率(導電率計)。NH<sub>4</sub>・NO<sub>2</sub>・NO<sub>3</sub>・PO<sub>4</sub>・T-N・T-Pの吸光度の測定はオートアナライザーによった。

#### 2.3 公共用水域測定データの取扱

栗駒・花山・漆沢・七北田4ダムの5年間(S59~63)の測定結果を解析した。検出限界値以下の場合、統計処理の都合上、次のように扱った。BOD, COD(0.5mg/l以下→0.3), SS(1mg/l以下→0.5), NH<sub>4</sub>-N(0.05mg/l以下→0.03), PO<sub>4</sub>(0.02mg/l以下→0.01), PO<sub>4</sub>-P(PO<sub>4</sub>として0.02mg/l以下→0.002), T-P(0.003mg/l以下→0.002)。また、平水時と濁水時の区分はBOD, COD, SSが2桁を超えた場合、透視度が30cmを下回る場合、流量測定不能の場合とした。

### 3. 上流域の土質及び植生

土質は、標高500mまでは黒ボク土、7~800mまでは褐色森林土、1000mまでは乾性ポドゾル化土又は褐色森林土、それ以上では湿性ポドゾル化土となっている。植生は、ダム直接流入部やダム周辺ではコナラ・クリ等の2次林又はスギ・マツ等の人工林、5~700mのブナ林一部スギ・ヒノキ人工林、700~1000mのブナ・ミヤマナラ・ミズナラ2次林、それ以上の亜高山帯はウラジロヨウラク・ミヤマナラ群団等となっている。各土質区分、植生区分毎の面積構成比は次表のようになっている<sup>1)4)5)</sup>。

\* 現 宮城県大崎保健所

\*\* 現 宮城県原子力安全対策室

土 質	栗駒	花山	漆沢	七北田
ポドゾル土	18%	8	30	7
褐色森林土	50	70	62	33
黒ボク土	22	12	0	60
岩石地	10	10	8	0

植 生	栗駒	花山	漆沢	七北田
ウラジロヨウラク ミヤマナラ群団	8%	4	2	火山荒原植物 群落 1
チシマザサ 群団	25	48	81	ミズナラ2次林 4
クリーミズナラ 群落	20	7	10	コナラ・クリ林 67
コナラ群落	10	7		スギ植林 4
スギ植林	25	30	6	アカマツ植林 2
アカマツ植林	4	2	0	果樹園 6
農耕地・草地 (水田)	7.6 (0)	2 (0.7)	1 (0)	蔬菜畑 0.4 水田 3
(畑)	(7.6)	(1.2)	(0)	ススキ草原 11

漆沢ダム上流域は標高が高く、黒ボク土がなくポドゾル・褐色森林土の割合が高い。七北田ダム集水域は狭く黒ボク土が多い。植生を見ると、漆沢で8割、花山で5割がブナ林、栗駒はブナ・ミズナラ・コナラ・スギ・アカマツがそれぞれ1/4位を占める。七北田にブナ林はない。なお、参照した植生図は古く、ブナの伐採は更に進んでいる。また、集水域の地形を概観するため流域最高標高と各ダムの常時満水位は、栗駒(1627m栗駒山-190m)花山(虚空蔵山1404m-120m)漆沢(船形山1500m-270.50m)七北田(泉ヶ岳1172m-243.00m)となっている。

#### 4. AGP試験結果等

##### 4.1 土壌溶出液と河川水質の比較

表1に示した土壌溶出液の水質はダム湖流入河川水に比べてCODで3~20倍、 $PO_4-P$ で1/10~20倍、無機態窒素1~17倍、電気伝導度1/2~1/4等となり、各水質項目の相対的大きさを再現できない。河川水は多くの支流沢水の平均水質であり、雨水が植生や土壌を経由して成分変化を受けながらほぼ一定の水質となるもので今回の実験条件では河川水質を再現できなかった。溶出液に雨水・河川水を用いたら各水質項目のバランスが取れたかもしれない。七北田ダムの5年継続調査の中で行なったカラム溶出試験(6件の土壌は表1と同じ)の結果、最

初の100ml(フラクション1)にのみ溶出しフラクション2以降は流した河川水と同レベルの一定値となった(T-N, COD, TOC)。ただし、T-Pでは土壌に吸着され低レベルとなった。また、N-3(リンゴ畑黒ボク)では河川水の3~4倍のPがフラクション10まで連続溶出した。

##### 4.2 栄養塩濃度と緑藻の増殖量

試験結果は表1に示した。図1-1~1-3に示したとおり土壌溶出液中の栄養塩濃度にほぼ比例して緑藻は増殖した。「初期無機栄養塩」はPが十分存在するN/P<12.7の場合N濃度、P制限の場合P×12.7として求めたN濃度を示す。(特にNo.30, 31は例外的にNに比べPの割合が多く、漆沢ダムが県内でも珍しいN制限型の湖沼である原因となっている<sup>1)</sup>)。しかし、細菌等の微生物がコンタミした場合等(No.35, 44, 48)、pH等が緑藻の最適生育条件から外れているか阻害物質が含有するか微量元素が欠乏していると思われる検体(No.11, 20, 30)については、N, P等の栄養塩類が充分存在しても生育は押えられた。Pが5ppb未満の検体は緑藻の増殖がほとんど見られない。NH<sub>4</sub>かNO<sub>3</sub>の選択的な吸収も見られなかった。10,000個以上増殖した検体についてN, Pの吸収量と藻体量の関係はN:P:COD=12.7:1:118であった。

##### 4.3 緑藻の増殖量とCOD

緑藻の増殖量をCODに換算する式は、須藤らによって示されている<sup>6)</sup>(COD=0.4AGPM, AGPは $\mu g/l$ , Mは混合種接種の意)。また、長淵らは各種の藻類の文献値を集めT-COD/SS=0.5(SSはAGPを乾重で表示)と推定している<sup>10)</sup>。県内でも、漆沢ダム湖水・阿武隈川河川水等でAGP試験が行われた(AGP=3×COD(クロレラ), AGP=1.85×COD(ゼネデスマス), COD/AGP=0.34<sup>7)</sup>)。今回の結果では細胞10万個がCOD1 $\mu g/l$ にほぼ対応していた(増殖量が少ない場合は4.5で示したように藻体量が5倍まで大きくなりこの関係は成立しない)。土壌溶出液のように初期CODが高い場合、2~3週間の培養期間中にCODが低下するケースも見られた(No.35, 44, 48)。従って培養前後のCODの変化が緑藻の増殖とCOD成分の低下との差引であったことも考えられ、AGPはSSの増加で捉える必要があった。

##### 4.4 土質又は植生と栄養塩濃度

土質区分又は植生区分毎に検討したが、溶出栄養塩濃度に明確な傾向は見られなかった。農耕地草地はN, Pの溶出濃度が高く特に $PO_4$ に富むためN/P比が小さい(No.5, No.44)。又、相対的に植物遺体が多く有機物量の多い腐植層は比重が軽いので、乾重当りで水と混合させれば当然有機物量の少ない土壌より濃度、量とも大きくなる(No.29, No.49)。風乾土中の $PO_4$ の存在量に対する溶出したPの割合(溶出率)は小さく1%以下で

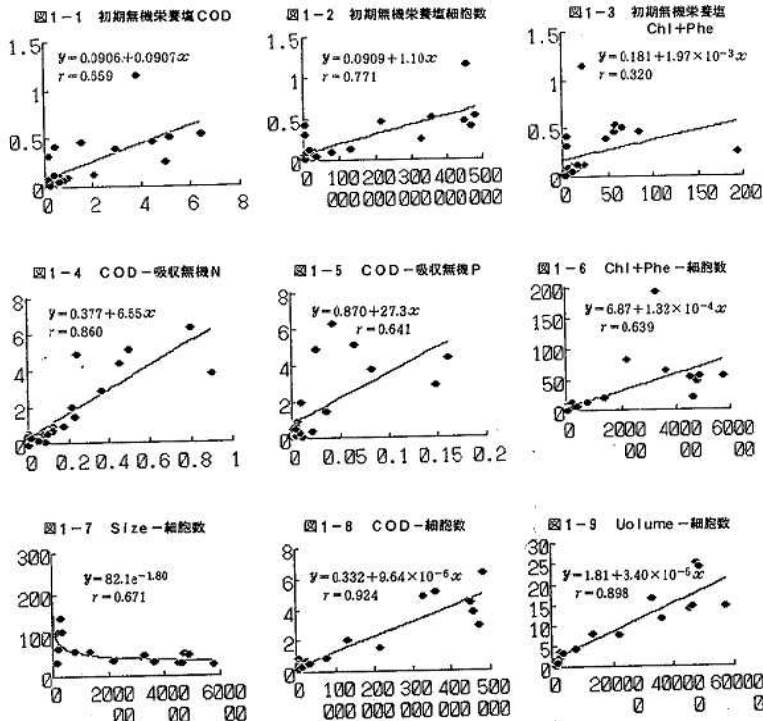


図1 A G P 試験における各水質項目間の関係

あり、風乾後溶出という好気的条件下では大部分土壤に保持されている。自然植生の下にある層構造を持った“活きた”土壤では、雨水・植物遺体からのPの供給・吸着と、雨水による溶脱が平衡し河川水中のP濃度をほぼ一定に保っていると考えられる。土壤中に保持されたPが急速に溶出するのは土壤自身が浸食・流出し、ダム湖に貯り底泥から嫌気的条件下で起る場合のみで<sup>8)</sup>、むしろ土壤・植生はPの貯蔵庫の機能を果している。つまり、自然条件下では今回の実験条件よりマイルドであり、植生のPの貯蔵庫としての機能はより高いと考えられる。

4.5 緑藻のサイズと増殖密度

培養条件下のような単純な条件に限らず、自然条件下でも富栄養化するに従い細胞数は増加するがサイズが小さくなり種類組成も単純化することは良く知られている<sup>9)</sup>。今回の土壤溶出液のAGP試験の結果でも、N、P濃度が高く増殖量が多い場合、逆に緑藻のサイズは小さくなる現象が見られた(図1-7)。従って、増殖量を細胞数、濁度で捉えSS、COD、Chl-a量等との相関を見る場合の評価に注意が必要である。

5. 公共用水域測定データの解析

5.1 経月的変動及びダム湖の富栄養化レベル

図2に解析結果を示した。七北田と漆沢ではダム・流入河川とも冬期間積雪のためデータがないが、栗駒・花山ダム及び流入河川では明らかに水質が向上する。内部

生産(藻類の増殖)がないこと、降水の栄養塩濃度が低く直ちに河川に流出しないこと。植物遺体や土壌表面が積雪に覆われていること等による。また、クロロフィルaによるTSI指数から平均的な富栄養化レベルを求めると、栗駒は36.2で貧~中栄養湖、花山49.7、漆沢47.5、七北田50.5で中栄養湖であった。

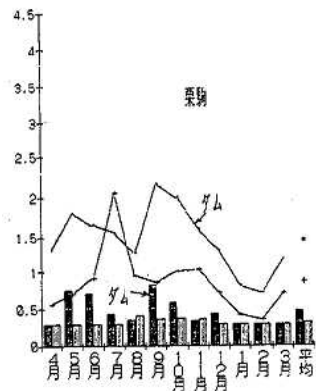
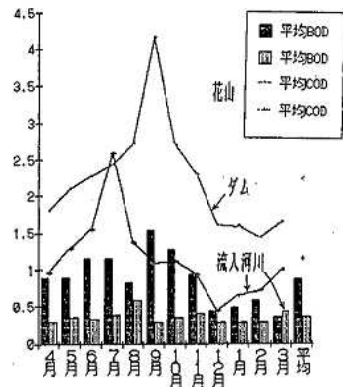


図2 ダムと流入河川の平均水質の経月変化(S 59 ~ 63 平水時)

5.2 採水方法等の問題点

環境基準に適合しているかどうかの判定は75%値で行うことが定められている。県内のダムの場合、国管理の鳴子・釜房ダムで、ダムサイト月2回層別に採水検査が行われている。一方、それ以外のダムでは月1回表層のみの採水検査を行っている。環境庁の「水質調査方法」(S 46.9.30 環水管30)によれば湖沼に成層が発達する時期には層別に採水することを指示している。層別に水質が異なることは当然予想されるから、環境基準の判定にも差が出ることが考えられる。鳴子・七北田・釜房ダムについて、表層のみの採水は層別の場合より高めに

なりダム湖全体の評価としては問題があると思われる。中下層の湖水の利用目的がある場合は特に層別採水で評価すべきであろう。また、湖内に数地点採取できなければダムサイト1地点<sup>10)</sup>湖の形状・深さ等によっては湖心部が代表値として適当な場合もある<sup>11)</sup>。

2によれば、測定は公共用水域が通常の場合（河川では低水量以上の流量、湖沼では低水位以上の水位）の下にある場合に行うものとされている。異常濁水時、大增水時には避けるべきだが日程の都合上流量測定不能の時にも採水されている。従って、2.3の方法で平水時と濁水時に測定データを分けることは平水時の年平均値を推定する上で意味がある。図3,表2のとおり河川の濁水時にはCODで平水時の3～10倍、SSで30～90倍（BODは1.3～2倍）の負荷がある。一方、濁水の中層への潜り込みやSSの沈降のため、ダムサイト表層では濁水の影響が緩和されCODで1.2～1.4倍、SSで3～12倍程度に低下する。表層の水質に関しては、S 61.8.5の記録的豪雨の影響は8月の調査日（栗駒・花山・漆沢8/16、七北田8/26）までは残っていなかった。最近ではH 1年8月の2回の台風で濁水が長期間流出し問題化した。

5.3 平水時と増水時の水質特性

平水時と増水時、水質は極端に異なる。漆沢ダムで59年9月に実測し年間負荷を試算したところ、全流入負荷の75～85%は濁水時が占めていた<sup>1)</sup>。環境基準の告示第

	鳴子 (S60~62) 75%値の3年平均	釜野 (S50~62) 75%の3年平均	七北田 (S60~H1) 75%値の5年平均
表層	1.8 (1.4/1.8/2.1) (全平均1.6)	2.8 (2.5/3.1/2.7) (全平均2.3)	3.5 (4.1/3.2/4.0/3.3/3.1) (全平均3.0)
全層	1.5 (1.47/1.57/1.47) (全平均1.3)	2.4 (2.10/2.73/2.50) (全平均2.1)	3.4 (3.77/3.73/3.97/2.90/2.97) (全平均3.2)

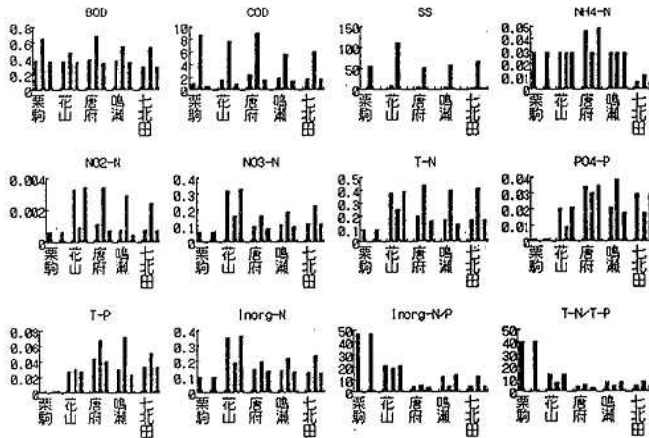


図3-1 流入河川の平均水質 (全平均—濁水時—平水時)

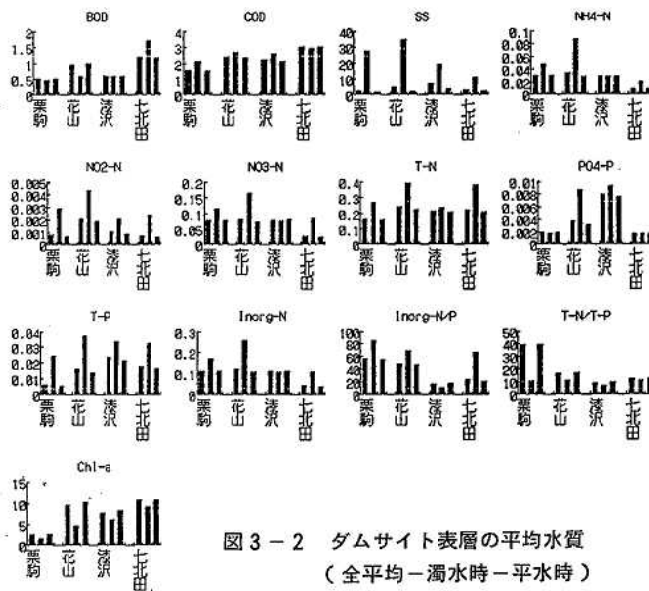


図3-2 ダムサイト表層の平均水質 (全平均—濁水時—平水時)

### 5.4 外部流入CODと内部生産COD

今回のAGP試験では、ダム湖のような低栄養レベルでの信頼できるAGPとCODの相関を出せなかった。このため、千葉県水質保全研究所<sup>12)</sup>及び福島他<sup>13)</sup>の方法により、外部流入COD(COD out)(1次汚濁成分)と内部生産COD( $\Delta$ COD)(2次汚濁成分)を推定した(表3)。平水時、流入河川のCODの1.5~2倍がダム湖のCODとなる。つまりダム湖水の全COD(T-COD)のうち $\Delta$ CODの割合は $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{3}$ 程度と推定される。しかし、藻類が栄養塩を最も吸収しているはずのダムサイト表層水でも更にAGPがCOD換算で0.6~1mg/1程度あり、栄養塩が全て藻類に転換すれば20~30%位CODが増加する可能性を残している。また、平水時のCOD outは殆ど腐植酸・フルボ酸でBOD成分とはならないがCOD成分となることがゲル分画法で示されている<sup>1)</sup>。富栄養化の進んでいる手賀沼印旛沼では $\Delta$ COD/T-CODは0.3~0.6(COD out/T-CODは0.7~0.4)と推定している。濁水時は逆に、SS(P-COD)の沈降除去効果(自浄作用)があって流入河川のCODの $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{4}$ がダム湖のCODとなる。性状別に分けると、湖水中のCOD成分は、SS成分(非溶解性・懸濁態、P-COD)としてプランクトンと流入土壌粒子等、溶解性成分(D-COD)としてプランクトンの代謝生成物(内部生産の一部)・河川水由来の腐植成分から成っている。貧栄養湖の $\Delta$ CODの内、D-CODは10%程度と見られているが、富栄養湖では50%となる<sup>10)</sup>。一方で、湖沼の持つ自浄作用(生物化学的分解・SSの沈降等)も無視できない。里内らは琵琶湖近くの曽根沼、諏訪湖で自浄率を計算し、曽根沼(COD-10%, N57%, P53%)諏訪湖(COD45%, N75%, P53%)諏訪湖(COD45%, N75% P95%)の数字を出している<sup>14)</sup>。現実のダム湖では内部

生と外部流入COD成分が増加要因、自浄作用が減少要因となり、3者の平衡の結果が実測されるCODとなる。

### 5.5 雨水-植生-土壌-河川水-ダム湖水をめぐる窒素及びりんの流れ

各ダム湖と流入河川水質と降水の平均水質レベルを図4に示した。降水については、都市部でなく山間地に降る雨や雪に含まれるN, Pの実測値は少ない。

S54年6~11月大倉ダム<sup>15)</sup>、S56年~59年漆沢ダム<sup>1)</sup>、S60年釜房ダム<sup>19)</sup>で実測されたデータ、田淵<sup>16)</sup>がまとめたデータの内、山間部と思われるものを拾ったのが次表である。流入河川水の供給元である降水はPで河川水と同レベル、Nではむしろ高く、自然植生が浄化ストック機能を持っていることが分る。河川のNは栗駒<唐府=鳴瀬=七北田<花山の順に高く、Pは栗駒<花山=鳴瀬=七北田<唐府の順に高くなる。この水質レベルは国松らが滋賀県下の山間部で測定した値と同範囲であり、河川最上流部の水質と考えられる<sup>13)</sup>。特に栗駒ダム流入河川のN, Pは際立って低く、3で示した標高・植生・土壌特性の他、流域人口・集水面積の小ささが反映している。ダムではNで栗駒<七北田=漆沢=花山、Pで栗駒<花山=七北田<漆沢の順に高い。Pは降水よりも河川水中濃度が高いが、カラム溶出試験で吸着・低下することと一見矛盾する。土壌浸透分はPの吸着があっても、植生や植物遺体からの溶出し土中まで浸透せず流出する雨水もあると思われる。花山では農耕地生活系の負荷、漆沢では地質的な負荷が影響している。Nは降水中で無機Nの%を占めるNH<sub>4</sub>が吸着又は硝化され河川では殆どNO<sub>3</sub>となる(七北田以外のNH<sub>4</sub>濃度は検出限界の関係で高目に推定)。

森林での物質収支について田淵<sup>15)</sup>國松他<sup>20)</sup>、尾崎<sup>21)</sup>の報告がある。無機窒素については降水より明らかに低下、りんについては同レベルかやや低下して林外流出する。

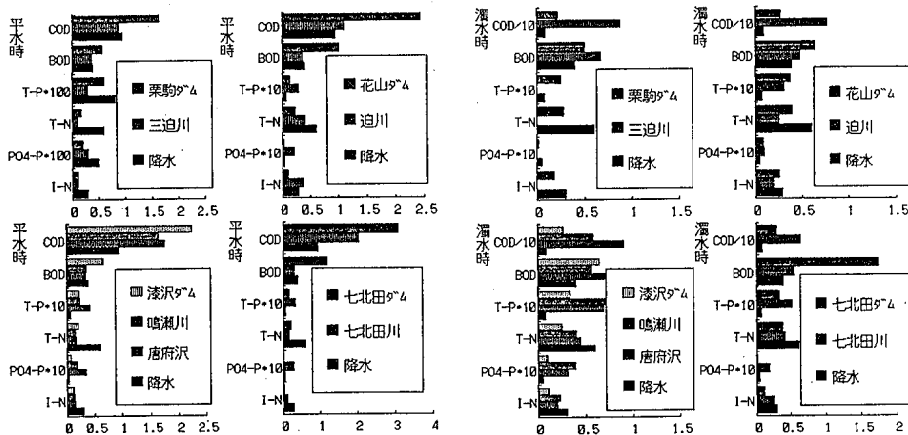


図4 ダム-流入河川-降水の水質レベル

雨水の水質	NH <sub>4</sub> -N NO <sub>3</sub> -N I <sub>inorg</sub> -N T-N PO <sub>4</sub> -P T-P COD						
大倉ダム	0.27	0.17	0.44	0.59	0.009	0.014	2.6
漆沢ダム	0.40	0.19	0.60	0.65	-	0.006	1.2
釜房ダム				0.88		0.010	2.7
田淵(雪)	0.12	0.06	0.19		0.00		
国松他 <sup>20)</sup>	0.10	0.15	0.25			0.01	

6. 類型指定の問題点及び他県の状況

湖沼マップ調査<sup>17)</sup>、全国公共用水域水質測定点地図(国公研)及び各県の公共用水域測定結果報告書等を参考に、県内及び他県の主要ダムの概況・類型指定の状況等を次表に示す。

濃境基準の告示はS 46. 12. 28 環告第59号(S 45. 4. 21 閣議決定後2回改正)、関連通知はS 45. 7. 23 経企水公第77号(S 46. 6. 1/S 47. 3. 10/S 60. 6. 12改正)で行われている。類型指定のための水質調査はS 46. 9. 30 環水管第30号「水質調査方法について」により最低1年行わなければならない。

調査後、利用目的に応じて類型をあてはめ、達成目標時

期(イ、ロ、ハ)を定める。県内の指定された7ダムの場合、樽水のA・大倉のロ以外、AAイであるから指定当時は基準を満足していたことになる。当時の資料が散逸していて不明だが7ダムとも年間評価でCOD 1 PPMを達成していたかは疑わしい。S 47年の通知後、CODが年間で最低を示す冬期間にのみ類型指定のための水質調査が行われたのかもしれない。また、漆沢ダムについては完成より8年も前に指定されていること、樽水ダムは1000万t未満なのに指定されている等、疑問点がある。他県の場合、国が直接指定した天然湖沼を除き、概ねS 47.3.10 環境庁通知の1年後以降に指定され達成期間も一律イ(直ちに達成)とはなっていない。これらの点を考えると、指定当時以降、CODが悪化したという傾向のない県内の多くのダムは利用目的から云ってもA類型イ又は、湖沼として無指定(河川のAA類型適用)が適当と思われる。なお、AA類型の利用目的の内、「自然環境保全」とは天然湖沼にふさわしいもので、人造湖は山間部にあろうが「自然」物でないことは明確である(ダム集水域に国定公園・県立自然公園を含んだりダム湖一帯が自然環境保全地域に後年指定されたことは無関係)。

	貯水量 万t	完成	指定	類型	流域 人口	集水(湖) 面積 Kd	水深 m	滞留 日数	COD	T-N	T-P
宮城県											
栗駒	1370(1272)	S 37.3	S 47.4	湖AAイ	165	53.0(0.83)	27	42.6	1.6	.18	.007
花山	3660(3000)	S 33.1	S 47.4	湖AAイ	1342	126.9(2.4)	47	40.8	2.4	.22	.013
鳴子	5000(3500)	S 32.	S 47.4	湖AAイ	1848	210.1(2.1)	89	29.7	1.3	.27	.021
漆沢	1800(1600)	S 55.4	S 47.4	湖AAイ	0	58.9(0.83)	76	38.1	2.6	.21	.024
南川	1000(920)	S 62.4			250?	22.5(0.9)	17	95.1			
七北田	920(850)	S 60.4			92	20.0(0.5)					
大倉	2800(2500)	S 36.	S 48.5	湖AAロ	604	88.5(1.6)	80	62.6	2.0	.22	.013
樽水	470(420)	S 51	S 47.4	湖Aイ	66	9.7(0.41)	40	194	3.4	.35	.013
釜房	4530(3930)	S 45	S 47.4	湖AAイ	11182	196.3(3.9)	43	55.8	1.9	.57	.014
七ヶ宿	10900(995)	H 2.4				236.6					
岩手県											
田淵	14650(12010)	S 19.28	S 50.3	湖Aイ	33600	740(6)	76	53.3	2.8	.55	.014
石瀨	1615(1196)	S 28	S 50.3	湖AAイ	0	154(1.07)	48	9.4	1.8	.18	.015
湯田	11400(9371)	S 39	S 48.7	湖Aイ	10000	583(6.3)	87	16.4	3.2	.34	.024
御所	6500(4500)	S 56		河Aイ	25000	635(6.4)	48	8.5	1.7	.98	.013
四十四田	4710(3550)	S 43		河Aイ	68000	1196(3.9)	47	7.4	1.7	.98	.013
岩洞	6560(4630)		S 50.3	湖Aイ	350	220(6.2)	35	88	2.1	.19	.013
豊沢	2330(2300)		S 50.3	湖Aイ	0	60(1.36)	59	64.1	2.3	.30	.031
網取	1500(1330)			湖Aイ	503	83(0.79)	48	29.3	1.5	.34	.033
秋田県											
岩見	1930(1600)			河A		73(0.95)	26	30.4	2.1	.22	.016
素波里	4250(3950)			河AA		100(1.92)	41	52.1	1.4	.10	.010
秋形	1495(1165)			河AA		86(1.0)	21	22.8	3.2	.11	.010
皆瀬	3160(2630)	S 38		河AA		172(1.5)	28	33.2	2.2	.20	.007
森吉	3720(2690)			河AA		139(1.56)	32	45.6	2.6	.22	.005
鎧畑	5100(4300)	S 32		河AA		320(2.5)	28	24.3	1.1	.08	.004

福島県											
田子倉	49200(3690)	S 49.3	湖Aイ	150	850 (8.7)	122	55.3	1.7	.19	.007	
奥只見	58900(45290)	S 51.3	湖Aイ	150	595 (11.5)	146	117	1.2	.18	.006	
新潟県											
奥只見	60100(45800)	S 51.4	湖Aイ	50	595 (11.5)	146	182	1.5	.10	.006	
三面	4780(3294)		河A	150	306 (1.89)	68	14.6	2.9	.18	.005	
兵庫県	千刈ダム(湖AイS 53.3.24)										
奈良県	室生ダム(湖AイS 52.2.1) 猿谷ダム(湖AロS 5.12.6) 風谷ダム(湖AロS 52.12.6)										
	池原ダム(湖AロS 52.12.6) 阪本ダム(湖AロS 52.12.6)										
愛媛県	狩野川ダム(湖BイS 50.5.23) 野瀬ダム(湖AイS 51.6.25) 柳瀬ダム(湖AイS 52.9.20)										
	神宮ダム(湖AイS 52.9.20) 面河ダム(湖AイS 52.9.20)										
福岡県	日向神ダム(湖AイS 47.4)										
北海道*	支笏湖(湖AAイS 47.4.1) 洞爺湖(湖AAハS 47.4.1) 大沼(湖AイS 47.4.1) 阿寒湖(湖AAイS 47.4.1) サロマ湖(海AイS 48.3.15) 能取湖(海BイS 48.3.15) 厚岸湖(海BイS 48.3.15) 屈斜路湖(湖AAイS 48.3.15) 風蓮湖(海AイS 50.3.15) 網走湖(湖AイS 46.5.25 匡)										
青森県*	小川原湖(湖AロS 55.3.25) 十和田湖(湖AAイS 46.5.25 匡)										
秋田県*	十和田湖(湖AAイS 46.5.25 匡) 田沢湖(湖AAイS 47.4) 八郎潟(湖AイS 47.4)										
宮城県	(人造湖は上記) 伊豆沼(湖BイS 48.5.29) 長沼(湖BイS 48.5.29)										
福島県	(人造湖は上記) 尾瀬(湖AイS 53.4.10) 沼沢沼(湖AイS 53.4.7) 猪苗代湖(湖AイS 49.3.26) 松原湖(湖AロS 49.3.26) 小野川湖(湖AロS 49.3.26) 秋元湖(湖AロS 49.3.26) 曾原湖(湖AロS 49.3.26) 雄国沼(湖AロS 49.3.26) 毘沙門沼(湖AロS 49.3.26) 羽鳥湖(湖AロS 49.3.26)										
群馬県*	赤城大沼(湖AロS 48.9.11) 榛名湖(湖AイS 48.9.11) 尾瀬沼(湖AイS 56.4.10)										
栃木県*	湯ノ湖(湖AイS 60.4.5) 中禅寺湖(湖AAイS 60.4.5)										
千葉県*	印旛沼(湖AロS 45.9.1 匡) 手賀沼(湖BハS 45.9.1 匡) 「沼沼(湖BハS 49.3.15)」										
茨城県*	北浦(湖AハS 47.11.6 匡) 霞ヶ浦(湖AハS 47.11.6 匡) 常陸利根川(湖AハS 47.11.6 匡)										
神奈川県*	芦ノ湖(湖AAハS 48.3.30) 丹沢湖(湖AイS 55.3)										
長野県*	諏訪湖(湖AハS 46.5.25 匡) 白樺湖(湖AロS 46.5.25 匡) 蓼科湖(湖AロS 46.5.25 匡) 猪名湖(湖AイS 51.5.4) 女神湖(湖AイS 51.5.4) みどり湖(湖AイS 51.5.4) 美鈴湖(湖AイS 51.5.4) 美鈴湖(湖AイS 51.5.4) 青木湖(湖AAイS 51.5.4) 中綱湖(湖AAロS 51.5.4) 木崎湖(湖AAロS 51.5.4) 大座法師池(湖AイS 51.5.4) 野尻湖(湖AAハS 51.5.4)										
滋賀県	琵琶湖(北)(湖AAイS 47.4.6 匡) 琵琶湖(南)(湖AAハS 47.4.6 匡)										

\* 印の県と山形、石川、福井、山梨、静岡、愛知、鳥取、島根、岡山、山口、鹿児島は天然湖沼のみ指定(ダム湖は河川の類型に該当)、残りの都府県は湖沼の指定なし。

## 7. まとめ

① 栗駒・花山・漆沢・七北田・釜房各ダム上流域の代表的土壌の溶出液でAGP試験を行なった。土質、植生等により栄養塩の溶出量に一定の傾向は認められなかった。土壌溶出液はダム流入河川水に比べCOD<sub>3</sub>~20倍、PO<sub>4</sub> 1/10~20倍、無機態N<sub>1</sub>~17倍、電気伝導度1/2~1/4等となり、今回の溶出条件では河川水質の項目間バランスを再現できなかった。溶出したN、Pの濃度にはほぼ比例して緑藻は増殖した。AGP試験及び文献値より藻類のN:P:COD:SS比は12.7:1:118:236であった。

② 釜房を除く4ダムの流入河川とダムサイトの過去5年間の水質測定データを解析した。季節的変動を見ると、冬期間は明らかに水質が向上する。また、基準点と

してダムサイト表層1ヶ所で環境基準の適否を判断することの是非についても検討した。中下層水も含めて75%値評価すると表層だけより高めに出る可能性を指摘した。

③ 河川の濁水時にはCOD<sub>3</sub>~10倍、SS<sub>30</sub>~90倍(BODは1.3~2倍)の負荷がある。一方、濁水の中層への潜り込みやSSの沈降のため、ダムナイト表層では濁水の影響が緩和されCOD<sub>1.2</sub>~1.4倍、SS<sub>3</sub>~12倍程度に低下する。

④ ダム湖表層水の全CODのうち内部生産CODの割合は1/2~1/3程度と推定される。しかも、栄養塩が全て藻類に転換すれば20~30%位のCODが増加する可能性を残している。また、平時時の外部流入CODは殆ど腐植系のものとされている。濁水時は逆に、SS(懸濁態COD)の沈降除去効果(自浄作用)があって流入河川のCODの1/2~1/4がダム湖のCODとなる。







地点名 No. (節)	土 壤 發 出 液 (培 養 後)												Chl +Phe	Chl -a	吸取 -P	吸取 -N	吸取 -N/P	吸取 -C/P	Size μ3	Volume mm3/ml					
	T-N	T-P	T-N	T-P	有機 -P	有機 -N	有機 -P	有機 -N	無機 -P	無機 -N	無機 -P	無機 -N									增加 COD	BOD	COD	Cells /ml	
七	.60	.014	.42	.21	.004	.010	.038	.005	.341	8.97	.384	38.4	7.73	0.57	10.7	0.72	28400	5.1	2.7	7.8	-.001	0.071	0.31	112	2.84
2 N1A-B	.17	.005	.35	.096	.00	.006	.051	.005	.024	.47	.080	13.3	5.21	0.22			2160	0.6	0.6	1.3	-.002	0.032			
3 N2A	.20	.010	.20	.10	.005	.005	.069	.004	.023	.33	.086	19.2	6.33	0.12			1240	0.4	1.2	1.7	-.001	0.038			
15 N3-1	.91	.234	3.9	.90	.207	.027	.010	.002	.003	.30	.015	0.6	20.2	4.4			449000	25	29	54	0.16	0.446	2.7	27.5	30.8
11 N4-1	1.5	.061	.25	1.2	.046	.015	.245	.004	.054	.22	.303	20.2	18.7	0.1			1620	1.1	1.3	2	0.01	0.075	7.5	10.0	
13 N4-3	.78	.039	.20	.68	.035	.004	.042	.005	.054	1.29	.101	25.3	15.8	0.9			2640	8.4	6.0	12	0.003	0.167	55.6	300.0	
15 N5-1	1.7	.037	.45	1.1	.035	.002	.088	.007	.449	5.10	.544	272	19.3	2			130000	12	9.1	21	0.001	0.212	26.5	250.0	60.4
16 N5-3	.66	.016	.41	.32	.012	.004	.206	.003	.128	.62	.337	84.3	11.6	0.57	12.9	0.90	2360	0.6	0.8	1.4	-.001	0	4.0		7.85
18 N6-1	.27	.010	.47	.11	.006	.004	.092	.004	.064	.70	.160	40.0	6.51	0.15	9.	0.65	950	0.07	0.3	0.4	0.001	0.032	32.0	150.0	
20 H1-1	1.5	.090	.16	.061	.077	.013	1.37	.005	.063	.05	1.44	111	26.4	0.4			3200	1.4	1.4	2.9	0.02	-0.11		20.0	
22 H1-1	2.7	.196	.13	2.2	.185	.011	.203	.012	.192	.95	.487	37.0	34.8	3.8			456000	16	5.2	21	0.08	0.891	11.1	47.5	31.5
23 H2-1	.79	.090	.8	.77	.087	.003	.012	.001	.003	.25	.016	5.3	19	4.9			324000	120	71	190	0.024	0.236	9.8	204.2	51
26 H3-1	.20	.010	.20	.08	.009	.001	.088	.003	.031	.35	.122	122	5.18	0.34	9.1	0.56	1100	0.4	0	1.3	0.002	0.006	3.0	170.0	
27 U1	.82	.030	.27	.52	.028	.002	.200	.004	.101	.51	.305	153	14.3	0.4	14.8	0.97	2000	0.7	1.0	1.7	0.003	-0.11		133.3	
28 U2(德府)	.37	.035	.10	.36	.031	.004	.005	.004	.003	.60	.012	3.0	9.55	0.92	11.4	0.83	73500	6.2	7.6	13	0.004	0.113	23.2	230.0	59.2
29 U3	.25	.006	.42	.061	.006	.001	.106	.003	.084	.79	.183	193	5.44	0.17	6.5	0.84	2100	0.6	1.0	1.6	0.001	0	0.0	170.0	
30 U4	2.4	.704	3.5	1.3	.300	.404	.468	.008	.641	1.40	1.11	2.7	23.5	-0.3			2480	1.1	1.3	2.4	0.028	-0.06		19.7	53.8
31 U5(德府)	1.7	.238	7.1	1.6	.232	.006	.027	.002	.003	.11	.032	5.3	33.7	2.9			469000	34	11	46	0.147	0.359	2.4	19.7	53.8
32 Ka-	.51	.021	.24	.31	.019	.002	.175	.002	.026	.15	.203	102	8.86	0			1320	0.8	0.7	1.6	0.002	0		81.0	32.8
33 Ka-	.78	.027	.29	.49	.024	.003	.027	.006	.261	9.67	.294	98.0	10.7	0.74			24400	7.4	3.5	10	0.002	0.115	57.5	370.0	142
35 Ka-	.22	.032	7.2	1.7	.019	.013	.003	.009	.040	13.3	.052	4.0	3.46	-3.5	7.7	0.44	330	0.4	0.4	0	0.026	0.184	7.0		
37 Ka-	.39	.026	15	.29	.021	.005	.071	.005	.018	.25	.094	18.0	7.53	0.15	9.5	0.79	4100	2.8	1.5	4.3	0.003	0.044	14.6	50.0	
38 Ka-	1.1	.094	12	.71	.092	.002	.005	.018	.417	83.4	.440	220	12	1.48			213000	49	33	83	0.034	0.224	6.5	43.5	35.1
39 Ka-	1.3	.086	15	1.1	.084	.002	.003	.032	.143	47.7	.178	89.0	16.3	6.36	13.2	1.24	490000	42	13	55	0.04	0.791	19.7	159.0	50
40 K1-1	1.4	.130	11	1.4	.129	.001	.011	.002	.003	.27	.016	16.0	25.9	5.1			357000	48	15	63	0.063	0.49	7.7	81.0	32.8
44 K3	.62	.064	9.8	.45	.058	.006	.008	.013	.147	18.4	.168	28.0	5.18	-3.9	9	0.58	21000	5.6	2.6	8.2	0.055	0.337	6.1	109	2.29
44 K3	.76	.082	9.3	.52	.076	.006	.009	.004	.225	25.0	.238	39.7	5.21	-3.9			10000	4.7	2.3	7.1	0.056	0.308	5.5	34.5	0.35
44 K4	1.1	.028	42	.29	.025	.003	.155	.006	.721	4.65	.882	294	8.58	0.32	8.7	0.98	13000	9.5	5.3	15	0.007	0.01	1.4	45.7	66.7
46 K5	.25	.011	.23	.07	.009	.002	.100	.005	.080	.80	.185	92.5	5.56	-0.1			3600	1.7	1.4	3.2	0.001	0.023	23.0		
47 K6-2	.25	.014	18	.19	.013	.001	.010	.006	.045	4.50	.061	61.0	6.84	0.57	9.3	0.73	31000	5.3	2.9	8.2	0.003	0.089	29.6	190.0	108
48 K6-1	.77	.032	24	.63	.030	.002	.082	.006	.050	.61	.138	69.0	8.1	-6.6			100	0.2	0.6	0.8	0.006	0.197	32.8		
49 K7-1	2.5	.232	11	2.0	.221	.011	.023	.066	.459	20.0	.548	49.8	20.6	-0.2			570000	46	8.5	55	0.106	1.22	11.5	25.8	14.7
Max	2.7	.704	45	2.2	.300	.404	1.37	.066	.721	83.4	1.44	294	34.8	6.36	14.8	1.2	570000	120	72	190	0.160	1.220	57.	370.0	142
Min	.17	.005	3.5	.061	.00	.001	.003	.001	.003	.05	.012	0.56	3.46	-6.6	6.51	0.44	100	.07	.39	.46	-.002	-0.11	0.0	0	25.8
Ave	.938	.085	20.9	.652	.066	.018	.125	.008	.153	7.86	.286	72.7	13.4	0.61	10.2	0.79	114925	14.4	7.71	22.1	0.028	0.204	15.65	133.6	62.7

表2-1 平水時と濁水時の水質特性(ダム湖)

	栗 駒			花 山			漆 沢			七 北 田		
	全平均	濁水時 平均	平水時 平均	全平均	濁水時 平均	平水時 平均	全平均	濁水時 平均	平水時 平均	全平均	濁水時 平均	平水時 平均
BOD	0.55	0.50	0.56	0.98	0.64	1.02	0.64	0.64	0.65	1.23	1.75	1.20
COD	1.64	2.20	1.62	2.47	2.76	2.44	2.32	2.66	2.23	3.09	3.0	3.0
SS	3.1	28.5	2.41	5.7	35.6	2.8	7.72	20.2	4.6	4.00	1.0	3.5
NH4-N	0.032	0.050	0.032	0.036	0.088	0.031	0.030	0.030	0.030	0.012	0.022	0.011
NO2-N	0.001	0.003	0.001	0.002	0.004	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.003	0.001
NO3-N	0.083	0.120	0.083	0.086	0.170	0.078	0.084	0.081	0.085	0.032	0.088	0.028
T-N	0.170	0.275	0.168	0.247	0.398	0.232	0.223	0.246	0.217	0.225	0.385	0.216
PO4	0.010	0.015	0.010	0.015	0.028	0.013	0.026	0.029	0.025	0.002	0.002	0.002
PO4-P	0.002	0.002	0.002	0.004	0.009	0.003	0.008	0.010	0.008	0.002	0.002	0.002
T-P	0.007	0.025	0.006	0.017	0.038	0.015	0.024	0.034	0.022	0.018	0.033	0.017
Inorg-N	0.116	0.173	0.116	0.124	0.262	0.111	0.116	0.113	0.116	0.044	0.112	0.040
Inorg-N/P	57	86	57	49	71	47	17	12	19	24	67	22
T-N/T-P	39	11	40	17	11	17	9.7	7.4	10	13	11	13
Chl-a	2.9	2.0	2.9	10	5	10	8.2	6.4	8.6	10	9.5	10
TSI*	36.2			49.7			47.5		50.5	50.5		
伝導度										63	53	63
データ数	54	2	52	57	5	52	50	10	40	35	2	33

\*(10×(2.46+In(Chl-a)/In2.5))

表2-2 平水時と濁水時の水質特性(ダム流入河川)

	栗 駒			花 山			唐 府 沢			鳴 瀬 川			七 北 田 川		
	全平均	濁水時 平均	平水時 平均	全平均	濁水時 平均	平水時 平均	全平均	濁水時 平均	平水時 平均	全平均	濁水時 平均	平水時 平均	全平均	濁水時 平均	平水時 平均
流量	3.87	21.1	2.93	7.92	23.6	6.17	1.02		1.02	1.95			0.54	0.90	0.54
BOD	0.39	0.66	0.37	0.38	0.48	0.37	0.39	0.70	0.35	0.38	0.56	0.36	0.30	0.55	0.30
COD	1.29	8.83	0.88	1.78	7.86	1.10	2.69	9.14	1.76	2.15	5.80	1.63	2.03	6.27	2.03
SS	4.28	57.6	1.37	12	115	1.2	8.0	53.8	1.5	9.6	61.4	2.300	6.03	69.6	6.03
NH4-N	0.030		0.030	0.030	0.030	0.030	0.047	0.030	0.050	0.030	0.030	0.030	0.007	0.013	0.007
NO2-N	0.001		0.001	0.003	0.001	0.004	0.001	0.004	0.001	0.001	0.003	0.001	0.001	0.003	0.001
NO3-N	0.074		0.074	0.324	0.170	0.335	0.005	0.170	0.095	0.120	0.195	0.108	0.125	0.231	0.125
T-N	0.103		0.103	0.391	0.260	0.400	0.209	0.450	0.172	0.181	0.405	0.146	0.179	0.420	0.179
PO4	0.011		0.011	0.064	0.030	0.066	0.106	0.095	0.108	0.066	0.120	0.058			
PO4-P	0.003		0.003	0.021	0.010	0.022	0.035	0.031	0.035	0.021	0.039	0.019	0.030	0.019	0.030
T-P	0.003		0.003	0.029	0.032	0.029	0.045	0.069	0.042	0.031	0.073	0.025	0.034	0.052	0.034
Inorg-N	0.104		0.104	0.357	0.201	0.369	0.154	0.204	0.146	0.150	0.228	0.138	0.133	0.246	0.133
Inorg N/P	47		47	22	20	22	4.9	6.5	4.6	13	5.9	14	5.6	12	5.6
T-N/T-P	40		40	14	8	14	4.7	6.3	4.4	8.2	5.6	8.6	5.9	8.9	5.9
伝導度													61	62	61
データ数(N,P)	58(15)	3	55(15)	60	66(1)	54(13)	40	5(2)	35(13)	40	5(2)	35(13)	33	2(2)	31(31)

表3 外部流入CODと内部生産CODの試算

	① Nu	② Chl-a	③ COD	④ CODmin	⑤河川 COD	⑥		⑦		⑧=③-④		⑨=③-⑤		
						ΔCOD	CODout	ΔCOD2	CODout	CODout	CODout			
栗 駒	全期間	0.007	2.94	1.64	0.53	1.3	0.54	1.10	0.50	1.14	1.11	0.53	0.34	1.30
	濁水時	0.025	2	2.2	0.53	8.83	0.43	1.77	1.17	1.03				
	平水時	0.006	2.98	1.62	0.53	0.89	0.55	1.07	0.45	1.17	1.09	0.53	0.73	0.89
花 山	全期間	0.017	10.1	2.47	1.1	1.78	1.13	1.34	0.90	1.57	1.37	1.10	0.69	1.78
	濁水時	0.038	5	2.78	1.1	7.87	0.74	2.02	1.54	1.22				
	平水時	0.015	10.5	2.44	1.1	1.11	1.15	1.29	0.83	1.61	1.34	1.10	1.33	1.11
漆 沢	全期間	0.02	8.2	2.32	1	2.42	1.00	1.32	1.00	1.32	1.32	1.00	-0.10	2.42
	濁水時	0.022	6.4	2.66	1	7.47	0.86	1.80	1.07	1.59				
	平水時	0.019	8.65	2.24	1	1.7	1.03	1.21	0.97	1.27	1.24	1.00	0.54	1.70
七北田	全期間	0.018	11	3.09	2.3	2.03	1.19	1.90	0.94	2.15	0.79	2.30	1.06	2.03
	濁水時	0.033	10	3	2.3	6.27	1.12	1.88	1.40	1.60				
	平水時	0.017	11	3.1	2.3	2.03	1.19	1.91	0.90	2.20	0.80	2.30	1.07	2.03

① Nu: 制限栄養塩濃度 N/P≥11の時Nu=P, N/P<11の時Nu=N/11

② CODの平均値

③ CODmin: CODの5%除外データの平均

⑥ ΔCOD1=0.288chl-a<sup>0.59</sup>

⑦ ΔCOD2=13.8Nu<sup>0.67</sup>

⑧⑨欄の左が内部生産COD, 右が外部流入COD

⑤ 降水は流入河川水と比べNでは高く、Pで同レベル又は若干低く、自然植生が浄化ストック機能を持っていることが分る。特に栗駒ダム流域のN、Pは際立って低い。栗駒以外で、Pは降水よりも河川水中濃度が高いが、流域の農耕地・生活廃水・地質からの負荷と考えられる。Nは降水中で無機Nの%程度を占めるNH<sub>4</sub>が吸着硝化され河川では殆どNO<sub>3</sub>となる。

⑥ 指定当時以降、CODが悪化したという傾向のない県内の多くのダムは利用目的から云ってもA類型イ又は、湖沼として無指定(河川のAA類型適用)が適当と思われる。

### 参 考 文 献

- 1) 宮城県保健環境部、保健環境センター：人造湖(漆沢ダム)の水質汚濁調査報告書(S 60.12)  
宮城県保健環境部：人造湖(漆沢ダム)の水質汚濁調査中間報告書(S 58.3)
- 2) 渡辺紀元：用水と廃水 20(4), 455 (1978)
- 3) 安斎文雄他：宮城県保健環境センター年報 7, 158 (S 63)
- 4) 経済企画庁総合開発局：土地分類図(宮城県)(土壌図)(S 47)
- 5) 環境庁：宮城県現存植生図(1981)
- 6) 須藤隆一他：国立公害研究所報告 26 (1981)
- 7) 大庭和彦他：宮城県公害技術センター報告 6, 40 (1977)
- 8) 細見正明他：水質汚濁研究 2 (3), 157 (1979)
- 9) 森下郁子：用水と廃水 17(7), 867 (1975)
- 10) 永淵修也：水質汚濁研究 11(12), 707 (1989)
- 11) 岡田光正他：用水と廃水 26(10) (1984)
- 12) 千葉県水質保全研究所：内部生産からみた印旛沼手賀沼のCOD, N, Pの水質特性(1989.1)
- 13) 福島武彦他：水質汚濁研究 9 (12), 775 (1986)
- 14) 里内勝他：用水と廃水 25 (12), 1236 (1983)
- 15) 人造湖(大倉ダム)の水質汚濁調査中間報告書(S 54) 宮城県生活環境部
- 16) 田淵俊雄：水質汚濁研究 8 (8), 486 (1985)
- 17) 東北北海道公害研協議会：湖沼マップ調査環境庁：湖沼の諸元に関する調査(1985), 湖沼の富栄養化対策調査(1983)
- 18) 国松孝男他：月刊「水」 32(4), 18 (1990)
- 19) 宮城県, 日本コン：釜房ダム貯水池水質汚濁シミュレーション(S 62.3)
- 20) 国松孝男他：水処理技術 27 (10), 721 (1986)
- 21) 尾崎賢一：降雨時の森林からの負荷量算定に関する基礎的研究(東北大工修論文)(1990.2)

## 23. 七北田ダム貯水池の水質特性

佐々木久雄 伏谷 均 大庭 和彦  
安斎 文雄\* 藤原 秀一\*\* 八木 純

昭和60年に湛水が開始された七北田ダム貯水池について、湛水開始直後からの水質などの変遷やその水質特性について調査した結果次のような知見が得られた。七北田ダムは年間を通じて水位変化の小さいダムで、水質的には安定度の高いダムである。しかし、人為的汚濁の少ない水域としては、CODが3mg/l程度と比較的高い値を示しており、湖沼のA類型に当たる水質を保持している。さらに、水位変動が小さいという同じ理由で、水温躍層が形成されやすく例年4月から10月末までの長期にわたって強い水温躍層が認められる。流入する河川の水質は、降雨時の濁水発生により負荷量が増大し、平常時の10倍から40倍にも達することがある。

### 1. はじめに

七北田ダムは昭和60年に湛水が開始された洪水調節、農業用水、上水道水源確保などを目的とした多目的ダムである。我々は、湛水が開始された直後の昭和60年から5ヶ年計画で、その水質特性や水質の変遷などについて調査を実施し、環境基準の類型当てはめのための基礎データや本ダム特有の水質特性などについて知見を得た。調査の詳細については現在報告書を取りまとめ中であるが、今回、その特徴的な事象について取りまとめたので報告する。

間、おおむね4月から11月までの間毎年7回ずつサンプリングを実施した。ダム貯水池内においては、同時に水温、溶存酸素の垂直分布も測定した。濁水時の流入河川の調査は、流入河川中最大の負荷量を持つ七北田川本線の、ダム流入部において自動サンプリング装置を用いて実施した。また、降雨量、ダム放流量等のデータは七北田川ダム管理事務所の資料を使用した。

### 2.3 分析方法

表1に示す通りである。

表1 水質分析法

項目	分析方法	備考
pH	ガラス電極法	JIS K0102
DO	ウィンクラーアジ化ナトリウム変法	"
BOD		"
COD	100℃における酸性過マンガン酸カリウム法	"
SS	GFPろ過性	"
Cl <sup>-</sup>	硝酸銀二水銀法・モール法	"
NH <sub>4</sub> -N	インドフェノール法	" *オートアナライザー分析
NO <sub>2</sub> -N	スミファミン・ナフタルエチレンジアミン法	衛生試験法注解*
NO <sub>3</sub> -N	Cu-Cd還元法	衛生試験法注解*
T-N	倍示法(Cu-Cd還元法)	分解 アルカリ性ペルオキシ二硫酸カルウム*
PO <sub>4</sub> -P	アスコルビン酸還元法	"
T-N	倍示法(Cu-Cd還元法)	分解 ペルオキシ二硫酸カルウム *
クロロフィルa	蛍光光度法・分光光度法	衛生試験法注解*
TOC		機※ TOC-1LWA (酸性N <sub>2</sub> バブリング)
電 圧		東亜 CM-6A
紫外線吸収度		日立 124 紫外分光光度計 (ろ液を測定)

### 2. 調査方法

#### 2.1 調査地点

図1に調査地点の概要を示した通り、ダム貯水池内3地点、流入河川3地点を定点として選定した。



図1 七北田ダム調査地点略図

#### 2.2 調査内容

定点において、昭和60年から平成元年までの5ヶ年

### 2.4 ダムの概況

流域面積 15.5 Km<sup>2</sup>

有効貯水量 850万m<sup>3</sup>

#### 流域の土地利用

田畑、果樹園 15.2%

森林 84.8%

#### 流域の植生

ウラボシ科ヨウライクミヤマナラ群落 0.9%

チシマザササナ群落 2.5%

クレーミズナラ群落 16.1%

カラマツ植林 12.9%

スギ・ヒノキ植林 23.4%

\* 現 宮城県大崎保健所

\*\* 現 宮城県環境管理課

ススキ群落	8.4%
コナラ群落	19.9%
その他(田畑, 果樹園)	15.2%
流域土壌特性	
褐色森林土壌	60%
湿性ポドゾル土壌	10%
乾性ポドゾル土壌	20%
黒ボク土壌	10%

### 3. 結果ならびに考察

#### 3.1 水質変遷

5ヶ年間の水質の変動を図2に示した。BOD, T-N, T-Pは5ヶ年間を通じて、それぞれ1.4, 0.23,

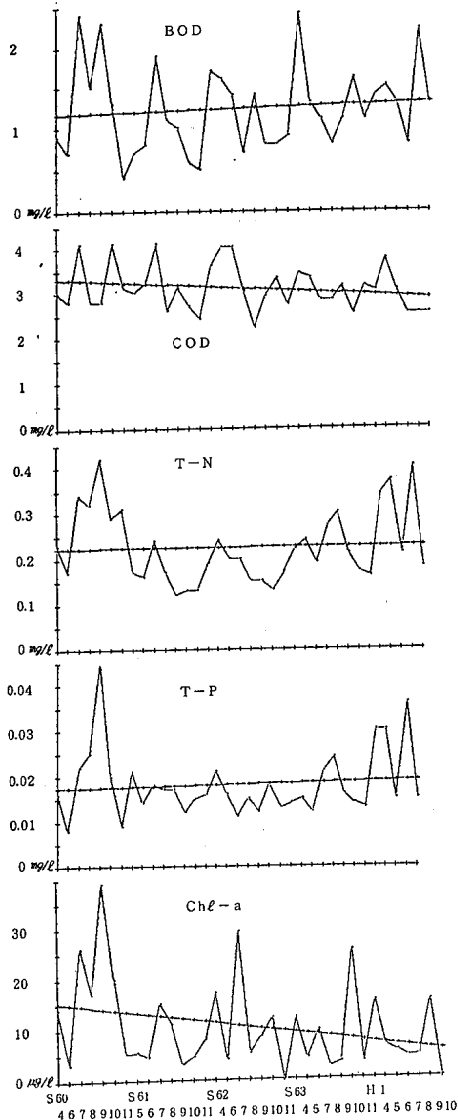


図2 5ヶ年間の水質の変遷

0.02 mg/l と多少の変動を示しながらも湛水開始当時と同じ程度の値を示している。しかし、CODとChl-aについては湛水直後よりは低い値を示す傾向がある。これは湛水直後の昭和60年には、ダム建設以前に存在した古いため池に生息していたと考えられる鞭毛藻類のプランクトンが優先していたことと、水管理上の特異的な現象であると考えられる。図3に湛水を開始した昭和60年の年間貯水位曲線を示した。これによると、昭和60年4月末に225 m, E1まで下げていた水位を、243 m, E1まで上げ、8月末にはふたたび225 m, E1まで下げている。そしてさらに、12月には243 m, E1まで水位を戻し、年間の水位変動は18 mにもなっている。これらの水位変動は、貯水効率や水管理上の各種機器類の試験、点検のため実施されたものであるが、ダム壁面土砂の流出などの影響が強く出て、CODを高めたものと考えられる。図4には昭和61年の年間貯水位曲線を示したが、この年以降は急激な水位変動はなく、年間水位差は7~8 m程度と小さく、COD値も降雨時など以外は比較的安定した値を示している。漆沢ダムでも春先の融雪時には短期間に20 m近い水位の上昇が見られ、上流部からの汚濁負荷と共に、ダム湖内の洗屈土砂や壁面土砂の影響が憂慮されていた。湖沼など閉鎖的な水位の汚濁機構の解明には、これまで流入する負荷量や内部生産など化学的な面や生物学的な面からの論議がなされてきたが、今後は水位の調整などダム管理の面からも検討する必要があるものと思われる。

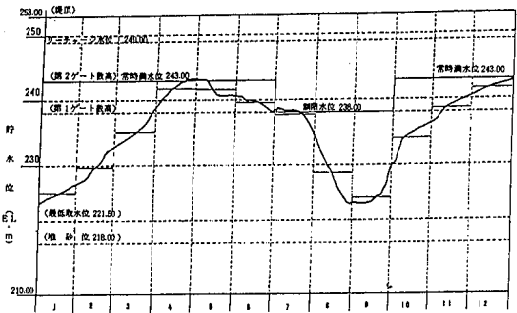


図3 S60七北田ダム年間貯水位曲線

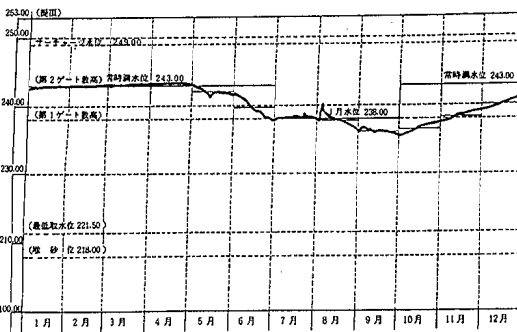


図4 S60七北田ダム貯水位曲線

### 3.2 水質特性

七北田ダムの水質は、CODが3mg/lであること、N/P比が10~20であり、生物生産は窒素の濃度によって制限されることが多いことなどのほかに、漆沢ダムなどと比較して、その温度、溶存酸素の垂直分布に特徴的な現象が見られる。図5に昭和63年のダム流出部における水温の垂直分布を示した。この図は4月にはすでに水

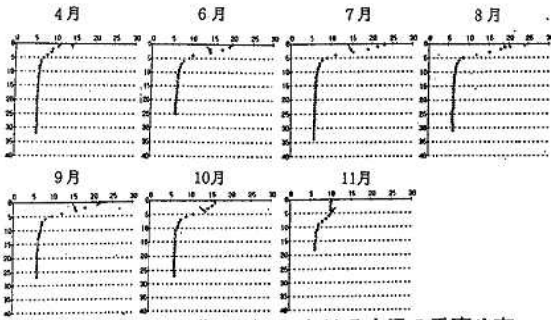


図5 S63七北田ダムにおける水温の垂直分布

温躍層が形成され、11月になってもその躍層は破壊されず存在していることを示している。図6には昭和59年の漆沢ダムの水温の垂直分布を示した。

図6には昭和59年の漆沢ダムの水温の垂直分布を示した。漆沢ダムでは、5月に形成された躍層は11月には完全に消滅しており、躍層が形成されている期間

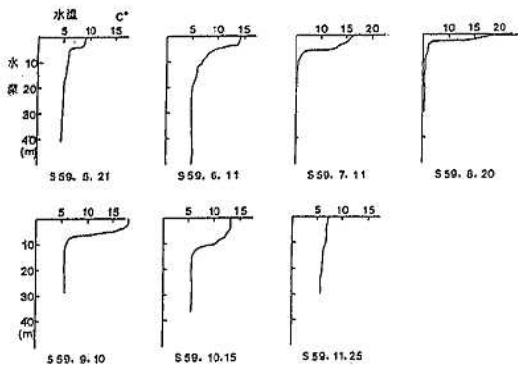


図6 S59漆沢ダムにおける水温の垂直分布

は約6ヶ月であるのに対し、七北田ダムでは8ヶ月以上続いていることがわかる。溶存酸素の垂直分布はさらに特徴的である。図7には同じ年の七北田ダムの溶存酸素の垂直分布を示した。4月にはすでに底層での酸素が消費され始め、6月には無酸素の状態になる。この状態は10月まで続き、11月になってやっと底層での無酸素の層は消滅するが、以然として溶存酸素の低い状態が続き、強い溶存酸素の躍層が形成されている。漆沢ダムでも底層の無酸素層は認められたが、それは水温躍層が形成された後3ヶ月程過ぎた8月に始まり、水温躍層の消滅する11月には同時に消滅するものであった。これは漆沢ダムに比べて七北田ダムのほうがCODなどの有機成分が

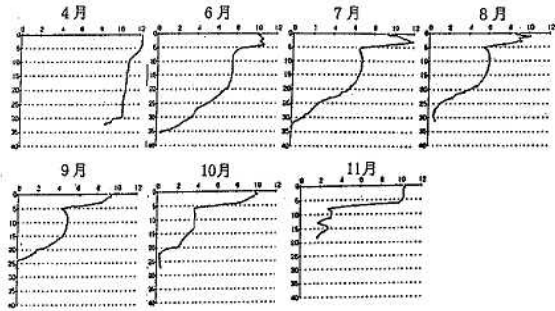


図7 S63七北田ダムにおけるDOの垂直分布

高いこと、水位の変動が小さく湖内の水位が安定していることによるものと考えられる。長期にわたる無酸素層の存在は、底質からの栄養塩類の溶出を促進するものと考えられ、七北田ダムの富栄養化については今後さらに注意を要するものと思われる。図8に昭和63年7月のダム流出部の水温と溶存酸素の垂直分布を示した。水温の垂直分布はきれいに表層から温度が下がって行く躍層を形成しているのに対し、溶存酸素の分布は水温躍層付近でいったん急激な上昇を示している。これは、Phormidiumなど弱い光を好むプランクトンが増殖しているときに見られる現象で、大倉ダムや漆沢ダムなどでは認められなかったが、釜房ダムでは同様の現象が報告されている。七北田ダムに増殖するPhormidiumは径が1~2ミクロン、長さが20ミクロン程度の非常に小型のもので、現在まで異臭味を発生したという報告はないが、栄養塩濃度のレベルから見ても異臭味の発生については今後十分に注意する必要があると思われる。

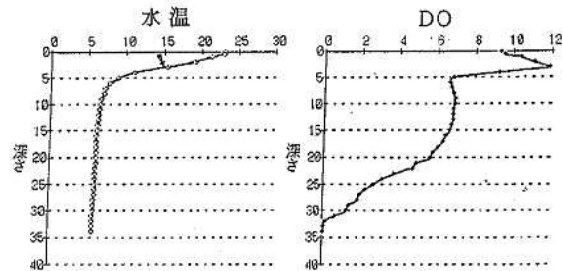


図8 昭和63年7月の水温、DOの垂直分布

### 3.3 濁水流入時の河川水質特性

濁水発生時の調査は、昭和62年7月31日から8月1日にかけて実施した。このときの総雨量は64ミリであった。図9には時間降雨量、河川流量、総窒素の濃度を示した。これ以前の先行降雨は1週間前まで無く、3~4ミリ程度の雨が5時間続いても流量、水質共に変化は見られず時間当たり10ミリを越す降雨ではじめて変化が現れている。COD、総リンの変化も同様であり、その負荷量は平常時の10~40倍もの大きさである。東北大学工学部、



水道工学研究室では七北田ダムと垂水ダムを対象に降雨による流出率を検討している。それによると流出率は七北田ダム上流で7%、垂水ダムで88%であり、保水能力を比べると七北田ダムが非常に大きいとしている。これは土壌、地質、植生の違いによるものとされているが、傾斜勾配の大きい七北田ダムが、保水力が大きいということは興味深く、今後さらに検討する必要がある。

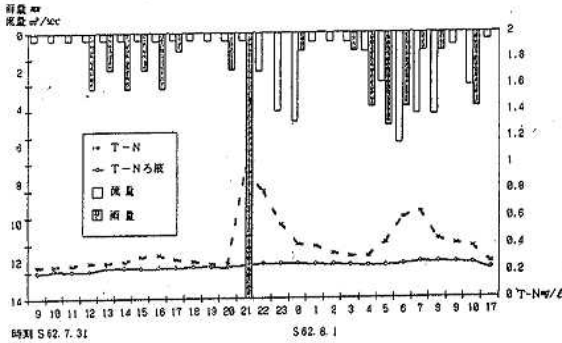


図9 濁水時の流入河川調査結果

#### 4. おわりに

今回の一連の調査結果について検討した結果、次のようなことが判明した。

- (1) 七北田ダムはCODが3mg/l程度であり、湖沼環境基準類型に当てはめるとB類型に該当すること。
- (2) 七北田ダムは水位変化が小さく、壁面土砂などの影響は小さいものと考えられること。
- (3) 同じ理由で水温や溶存酸素の躍層ができやすく、底質からの栄養塩類の溶出やプランクトンの増殖など富栄養化の進行が懸念される。
- (4) 濁水発生時の汚濁負荷量は平常時の10倍以上になるが、上流域の保水能力は垂水ダムなどに比べて比較的大きいものと考えられること。

このような状況を踏まえて今後の水質保全を考えて行かなければならないが、富栄養化の進行しやすいダムであることを考えれば、汚濁負荷量を増加させるような開発や土地利用は差控えるべきであると考えられる。

最後に、本調査を実施するに当たり全面的なご協力、ご支援をいただいた七北田ダム管理事務所の皆さまに感謝申し上げます。

## 2.4. 県内環境測定分析統一精度管理調査結果

### 一 全窒素の昭和61～63年度3ケ年度間のまとめ一

清野 茂 藤原 秀一\* 藤原 成明\*\*  
斎藤 善則\*\*\* 伊藤 孝一\*\*\*\*

県内の環境測定分析機関（民間を含む）が参加して、全窒素を分析項目として、昭和61年度から63年度までの3ケ年にわたり精度管理調査を実施した。1), 2), 3) 標準試料・実試料を用いて、測定下限度・日常の濃度等での指定法（銅・カドミウム還元法）およびUV法の精度を知ることができた。

#### 1. はじめに

宮城県では、県内環境分析統一精度管理調査を昭和54年度から実施している。本調査の目的は、県内の環境測定分析機関（民間を含む）が共通の試料を分析して得られた結果から、環境測定分析に関する信頼性の確保と精度の向上に資することにある。全窒素は、57年度に湖沼の環境基準、60年度には排水基準に設定された。全窒素は環境庁の数年にわたる分析方法の検討の後に決定された方法であるが、県内の環境測定分析機関において従来の分析項目に比べ十分に習熟している項目とは言い難く、また、その分析方法は他の項目に比べても困難なものの一つである。そこで、全窒素を分析項目に選定し、61年度から63年度までの3ケ年間にわたり精度管理を実施した。

の共通試料についての調整濃度・配布量等を表2に示した。

表2 共通試料

年度	試料	濃度	調整濃度	配布量	調整機関	備考
61	標準	低	0.3 <sup>mg/l</sup>	1 l	保健環境センター	尿素
		高	5.0	0.5		河川水
	実	低	0.05	1		湖沼水
		高	2.0	0.5		
62	標準	低	0.05	1	仙台市衛生試験所	レーグルタミン酸
		高	0.1	1		
63	実	低	0.8	1	保健環境センター	河川水
		高	12	1		工場排水

#### 2. 調査方法

##### 2.1 試料配布日・分析日等

試料は指定された日に参加機関が配布場所で受領した。分析日はあらかじめ指定された日に実施することとした。試料配布日・配布場所・分析日について表1に示した。

表1 試料配布日・分析日等

年度	配布日	配布場所	分析日
61	61. 11. 5	保健環境センター	61.11. 6～7
62	62. 10. 27	仙台市衛生試験所	62.10.28～29
63	63. 11. 28	保健環境センター	63.11.29～12.1

##### 2.2 共通試料

共通試料は当センターと仙台市衛生試験所（現仙台市衛生研究所）が隔年ごとに調整したものである。各年度

##### 2.3 分析方法

分析方法は表3に示した。指定法は環境庁告示およびJIS K 0102に準じ、アルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウムによる酸化処理により試料中の各形態の窒素化合物を硝酸イオンに変える前処理を行った後、測定は銅・カドミウム還元法とした。

任意法は指定法と同様の前処理後、測定方法として紫外線吸光度法（以後、UV法と呼ぶ）、自動分析法、下水道試験法そして熱分解法（1986年にJIS K 0102に追加）に準拠したものである。

表3 分析方法

分析方法	測定方法	備考
指定法	銅・カドミウム還元法	環境庁告示 JIS K 0102 45. 4
	紫外線吸光度法 (UV法)	環境庁告示 JIS K 0102 45. 2
	熱分解法	JIS K 0102 45. 5
任意法	自動分析法	
	銅・カドミウム還元法	上水試験法
	デバルダ合金還元法	下水試験法

\* 現 宮城県保健環境部環境管理課  
\*\* 現 財 宮城県下水道公社  
\*\*\* 現 宮城県仙南保健所  
\*\*\*\* 現 宮城県保健環境部原子力安全対策室



### 3. 結果

#### 3.1 参加機関

調査に参加した機関は、県内の国県市および民間の環境測定分析機関であり、各年度についての参加機関の状況を図1に示した。61年度は22機関、62年度は25機関そして63年度は30機関に増加した。

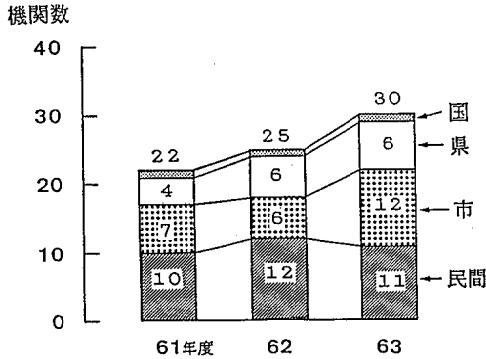


図1 参加機関

#### 3.2 分析方法別の回答数

参加機関の全回答数の内訳を分析方法別に図2に示した。回答数は複数回答した機関があることから、61年度は28、62年度は33であり、63年度は36に増加した。分析方法別にみると、61、62年度は指定法が任意法よりも多かったものの、63年度は指定法は任意法を下回った。これは任意法のうちUV法が多くなったためである。

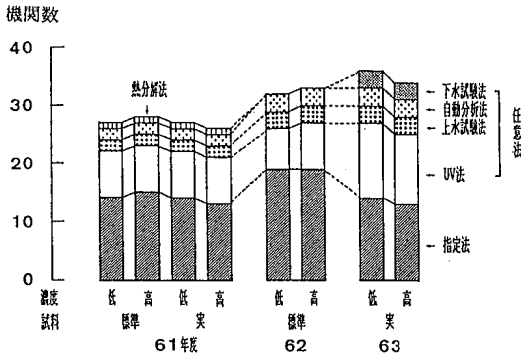


図2 分析方法別回答数

#### 3.3 分析結果

指定法および任意法によって分析されたすべての分析結果の平均値を用いて、ヒストグラムを作成した結果を図3に示した。61年度の低濃度実試料を除き、その他の試料では正規分布に近かった。61年度の低濃度実試料の濃度は0.05 mg/lで、全要素の分析方法の定量下限値ぎりぎりの値であったためと思われる。

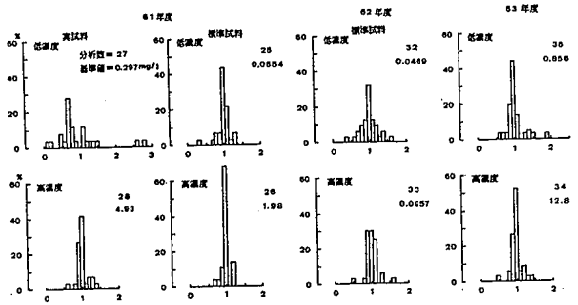


図3 分析結果のヒストグラム(棄却前)

#### 3.4 異常値の検定

指定法および任意法の分析方法すべての分析結果のうち、表4の項目に該当するものを異常値として棄却することとした。その結果を表5に示した。

表4 異常値の検定

- (イ) 明かに誤りと判断されるもの
  - (ロ) 5回の平行測定を行っていないもの
  - (ハ) 結果が「N.D.」「0.05 mg/l未満」等で示されているもの
- 以上(イ), (ロ), (ハ)について該当するものを除いた後に、
- (ニ) 範囲RがD<sub>4</sub>Rを超えるもの
  - (ホ) 平均値 $\bar{X}$ がGrubbsの方法により、両側確率5%で棄却されるもの

### 4. 考察

#### 4.1 分析方法について

分析方法に関する解析は、統計的異常値の棄却前後の結果について、分析方法すべて分散分析を行った。

分析方法のうち指定法とUV法の異常値棄却後の平均値と精度(室間精度・室内平行精度)を図4に示した。また、両者の棄却後のヒストグラムを図5、図6に示した。

異常値棄却後の平均値と精度は、まず、平均値はUV法の方が指定法よりも高い傾向を示したものの、いずれの年度においても有意な差は認められなかった。両分析法の間の差は年々改善された。次に、精度は室間精度(CV%)では61年度の高濃度標準試料と63年度の低濃度実試料において、両者間に有意な差が認められた( $\alpha = 0.05$ )。ヒストグラムをみると、いずれもUV法のばらつきが大きい。室内平行精度(CV%)では61年度と63年度の低濃度実試料に両者間に有意な差が認められた( $\alpha = 0.05$ )。室間精度および室内平行精度ともに、年々改善されて、61年度での20%台から63年度の10%以下となった。

表5 統計的異常値の棄却率

年	試料	濃度	指定法			任意法														
			銅カドミル還元法	分析数	棄却数	UV法			上水試験法			自動分析法			下水試験法			熱分解法		
						分析数	棄却数	棄却率	分析数	棄却数	棄却率	分析数	棄却数	棄却率	分析数	棄却数	棄却率	分析数	棄却数	棄却率
61	標準	低	13	3	23.1	8	0	0	2	0	0	2	0	0	-	-	-	1	0	0
		高	15	2	13.3	8	1	12.5	2	0	0	2	0	0	-	-	-	1	0	0
	実	低	13	3	23.1	5	0	0	2	0	0	2	0	0	-	-	-	1	0	0
		高	13	0	0	8	1	12.5	2	0	0	2	0	0	-	-	-	1	0	0
62	標準	低	19	1	5.3	7	0	0	3	0	0	2	0	0	-	-	-	-	-	-
	高	19	2	10.5	8	1	12.5	3	0	0	2	0	0	-	-	-	-	-	-	
63	実	低	14	3	21.4	13	2	15.3	3	0	0	3	0	0	3	1	33.3	-	-	-
		高	13	2	15.3	13	3	15.0	3	0	0	3	0	0	3	0	0	-	-	-

棄却率(%) = (棄却数 / 分析数) × 100

UV法以外のその他の任意法は、その分析データ数が1~3と少なく比較は難しいが、61年度における熱分解法はいずれの試料においても低い値を示し、63年度における下水道試験法のデバルダ合金還元法は高い値を示していた。

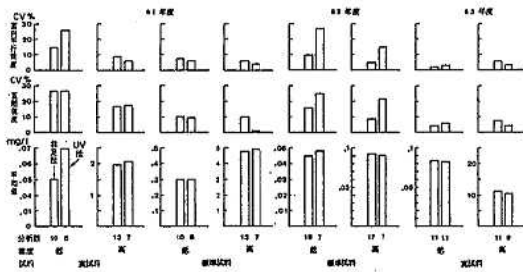


図4 分析方法 - 指定法とUV法 -

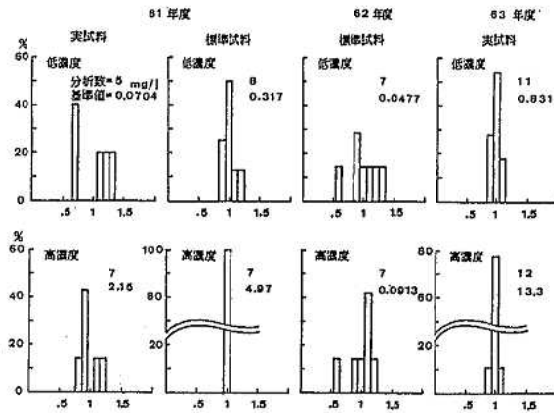


図6 分析方法 - UV法 - (棄却後)

4.2 空試験

指定法とUV法の空試験の異常値棄却前後のヒストグラムを図7、図8に示した。両法ともに棄却前のばらつきは大きい。

異常値棄却前後の平均値を図9、精度を図10に示した。異常値棄却後の指定法とUV法では、平均値および各精度において、3ヶ年度いづれも有意な差が認められた ( $\alpha = 0.05$ )。平均値はUV法/指定法を比較すると、61年度6.9、62年3.6そして63年度2.4と年々改善された。両者の方法間で、前処理が全く同じでこれだけの差が生じる要因としては、分解試薬、pH調整等の妨害がUV法に強く表われるためと考えられる。

そこで、同一機関において、指定法とUV法による空試験(オートスチール水)を実施したところ、UV法/指定法は約5であった。また、空試験に使用される各種の水(超純水、ミリQ水、オートスチール水、蒸留水、

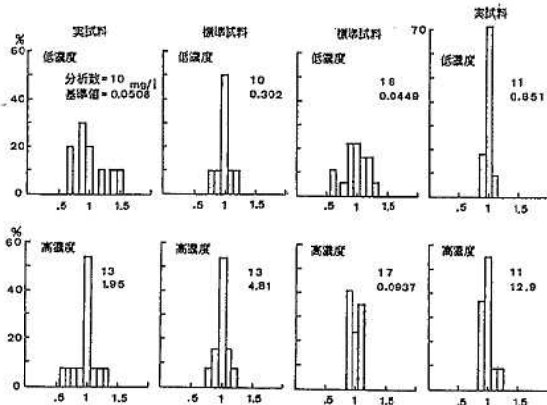


図5 分析方法 - 指定法 - (棄却後)

イオン交換水) について測定したところ, 0.026~0.052 mg/l の範囲にあり, 水の取扱いに注意を要することがわかった。

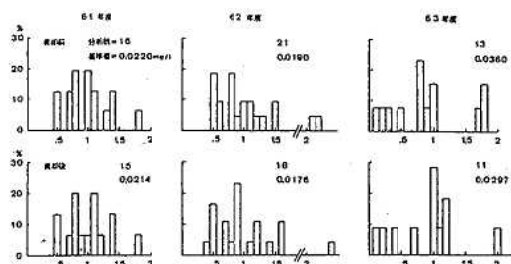


図7 空試験のヒストグラム(指定法)

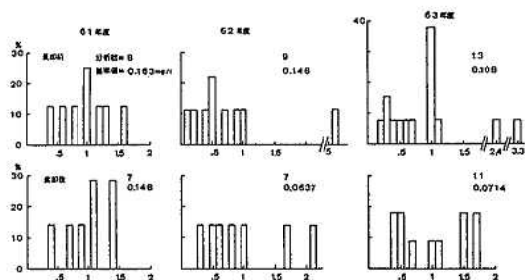


図8 空試験のヒストグラム(UV法)

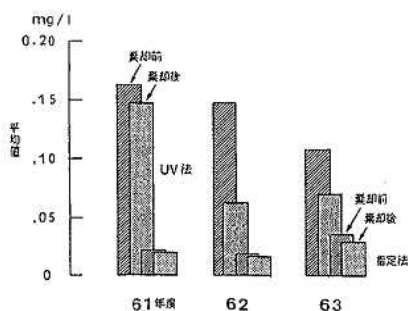


図9 空試験(平均値)

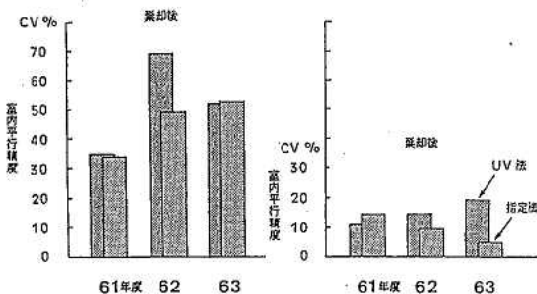


図10 空試験(精度)

### 4.3 カラム作製法

試料中の窒素化合物を硝酸イオンに変えた後の還元操作は, 指定法の分析誤差の要因の一つと考えられる。各機関でもその作製法や操作には差があると推定されることから, カラム充填剤の自製と既製の差について比較した。自製とは銅コーティングしていない粒状金属カドミウムを硫酸銅を含む活性化液で金属銅の被膜を形成させて使用したものをいい, 既製とは銅コーティング済の市販の銅・カドミウムカラム充填剤を使用したものをいう。

指定法のカラム作製法による異常値棄却後の平均値と精度を図11に示した。

平均値は自製カラムが既製カラムよりも高い傾向を示すものの, 有意な差が認められなかった。精度は室間精度および室内平行精度ともに自製が既製よりも良い値を示す傾向があるものの, 有意な差は認められない。これは, 各機関が還元率の測定を行い, カラムの還元能力を把握して分析しているものと考えられる。

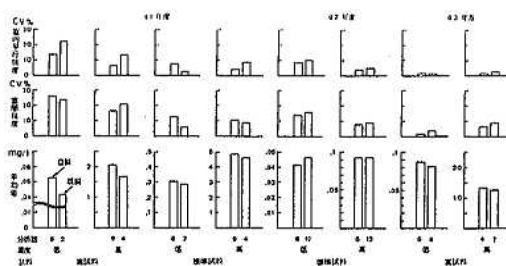


図11 カラム作成法

### 4.4 分解瓶

ガラス瓶によるカラム還元の際に目づまりを起こしたり, ガラス素材のシリカが溶出し吸光度法の妨害になる等の問題があることから, 分解瓶の材質による誤差の要因も無視できないと思われる。そこで, 指定法とUV法において, 異常値棄却後の平均値と精度を図12に示した。

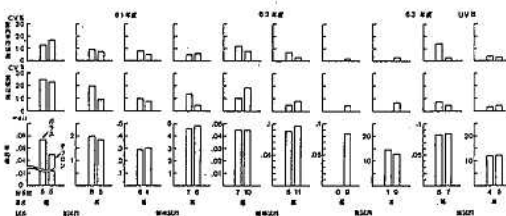


図12 分解瓶

平均値は, 61年度の実試料において, テフロン製の方がガラス製よりも低いものの, 標準試料では高い。62年度の標準試料において, ガラス製の方が低く, 特に高濃

度標準試料で両者間に有意な差が認められた ( $\alpha=0.05$ )。精度は、空間精度が61年度においてテフロン製が良く、62年度はガラス製が良い。室内平行精度は62年度でテフロン製が良い。しかしながら、いずれも有意な差は認められなかった。

61年度において、ガラス製を使用した機関で、カラム目づまりにより5回の平行測定ができなかったり、一部試料を測定できなかった等のトラブルが報告されたことから、ガラス瓶とテフロン瓶の比較検討(ブランク値、海水試料)および分解瓶の材質の組合せの検討(容器:ガラス製/テフロン製, 蓋:フェノール樹脂製/テフロン製, パッキング:ゴム製/テフロン製シート)を実施した。その結果、いずれもテフロン製が優れていた。これ等の結果について、精度管理調査結果報告会を開催し各機関に説明した。各機関が配慮したためか、指定法におけるガラス瓶の使用は激減した。63年度の低濃度実試料において1機関もなく、高濃度実試料においてわずか1機関のみであった。

なお、参考までに、63年度のUV法の両者の平均値と精度を図12中に示した。平均値では両者間で有意な差は認められないものの、室内平行精度では、低濃度実試料において、テフロン製の方が良い傾向を示していた。

#### 4.5 分析月日

分析日はあらかじめ指定日としたものの、指定法において、指定された日以外に分析を実施した機関があった。そこで、指定日の分析値と指定日外の分析値を比較した結果を図13に示した。

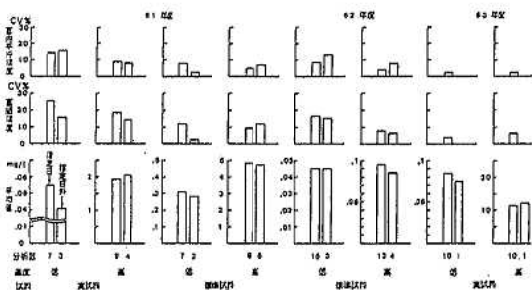


図13 分析日

平均値は、指定日外の方が指定日より低い傾向にあるものの、有意な差は認められなかった。精度は、空間精度では指定日外の方が良い傾向を示したものの、室内平行精度では試料間でばらついていたものの、いずれも有意な差は認められなかった。

#### 4.6 器具洗浄方法等

器具の洗浄は空試験値に対して影響があると考えられる。特に、分解瓶の洗浄は低濃度試料を扱う場合に注意が必要である。しかしながら、本調査において、分解瓶の洗浄の際に分解液を加えた後のオーグレーション加熱後の洗

浄を省略したり、洗剤洗浄あるいは酸洗いまでに留めた機関があった。これらの空試験値は高い傾向を示し、異常値として棄却された。

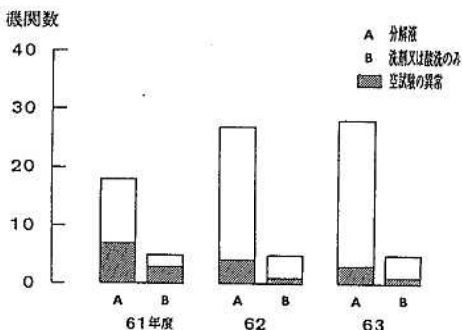


図14 器具の洗浄

また、分析に用いる水に市販水を使用した機関において、空試験値が高値であった。本調査では、試験水について、UV法による空試験値を検討した結果、ミリQ、超純水、蒸留水、オートスチール水そしてイオン交換水の順で空試験が低いことがわかった。また、脱イオン水やオートスチール水はできるだけ製造直後のものとし、放置したものは使用しないことを確認した。

### 5. まとめ

(1) 本調査への参加機関は、61年度22機関、62年度25機関そして63年度30機関に増加した。このことは、参加機関が本調査の主旨を理解し、全窒素分析の信頼性の確保と精度の向上を高める要因となった。

(2) 全窒素を分析項目として、3ヶ年間にわたり、測定下限値や日常濃度の実試料(河川水、工場排水)そして標準試料(低濃度・高濃度)における精度を把握することができた意義は大きく、指定法および任意法(UV法他4法)ではほぼ満足できる精度が得られた。

(3) 分析方法は、指定法が安定した値を示した一方で、UV法は年々室内平行精度が向上し、指定法と遜色のない分析方法となった。

(4) 指定法における銅・カドミカラムは、自製・既製ともに平均値および精度に差はみられなかった。

(5) 分解瓶の材質は、ガラス製が減り、テフロン製が増加した。これは本調査の結果から得られた知見が有効に活用されたものと考えられる。

(6) 全窒素の分析に関する調査は、昭和61年度から引き続き3回連続して実施した。このことにより、技術者の意識の向上や相互の疎通が十二分にはかれ、それに伴い技術の向上があったと考える。

### 参 考 文 献

- 1) 宮城県環境測定分析統一精度管理委員会：昭和61年度宮城県内環境測定分析統一精度管理調査結果報告書
- 2) 宮城県環境測定分析統一精度管理委員会：昭和62年度宮城県内環境測定分析統一精度管理調査結果報告書
- 3) 宮城県環境測定分析統一精度管理委員会：昭和63年度宮城県内環境測定分析統一精度管理調査結果報告書