

B. 調 查 研 究

I 論 文

1. 二酸化炭素排出量算定手法の検討

高橋 正人 宗久 和義 山本 仁
 加賀谷秀樹*¹ 吉田 德行*² 佐藤 信俊

キーワード：CO₂排出量、マクロ的算定法、ミクロ的算定法

二酸化炭素排出量の算定について、全県の燃料消費量などから求める一般的な手法の他に、1 km²毎に整備されたデータを用いて、各市町村毎に集計する手法を同時に試みたところ、運輸部門の推計方法に検討課題を残したものの、ほぼ良好な結果が得られた。

1. はじめに

温室効果ガスがもたらす地球温暖化は、地球環境問題の中でも具体的対応が急がれており、我が国では1990年10月に「地球温暖化防止行動計画」が閣議決定され、西暦2000年以降の一人当たりCO₂排出量を1990年レベルで抑えることが目標とされた。国際的には、1992年5月に採択された「気候変動に関する国際連合枠組条約」が1994年3月に発効し、先進国がCO₂を始めとする温室効果ガスの排出量を2000年までに1990年レベルまで戻すための政策及び措置をとることとされている。

将来予測値の算出や削減目標の設定に当たっての基礎資料とするため、本県におけるCO₂排出量の算定を行った。

2. 方法

CO₂の大気中への放出は大部分が化石燃料の燃焼由来しているため、表1に例示する排出係数を用いて排出

量を求めることができる。一般的には排出源を産業、民生、運輸などいくつかの部門に分け、各部門での燃料消費量から排出量を求める方法が用いられているが、これをさらに市町村毎に細分化して算出することは、煩雑な作業を必要とするためあまり試みられていない。しかし、部門によっては市町村間に大きな較差があるものと予想されるため、ここでは、燃料消費量から全県一括で排出量を求める方法（以下マクロ的算定法と呼ぶ）と並行して、1 km²メッシュ毎に整備されているデータを使用して市町村毎の排出量を求める方法（以下ミクロ的算定法と呼ぶ）を試みた。いずれの方法においてもデータの年次は可能な限り、基準年である1990年または近接年のものを使用することとした。

2.1 マクロ的算定法

宮城県内における燃料の消費量からCO₂排出量を割り出すもので、対象とした燃料、データの出典等を表2に示す。

表1 二酸化炭素排出係数

燃料	単位	排出係数 (kg-C/kg, ℓ, m ³)
石炭	kg	0.7046
原油	ℓ	0.7225
灯油	ℓ	0.6896
軽油	ℓ	0.7212
ジェット燃料	ℓ	0.6669
A重油	ℓ	0.7357
B重油	ℓ	0.7725
C重油	ℓ	0.8016
パルプ黒液	kg	0.3225
都市ガス	m ³	0.5839
L P G	kg	0.82
一般廃棄物	kg	0.2392

(二酸化炭素排出量調査報告書 環境庁 1992)

表2 宮城県における二酸化炭素排出量（マクロ的算定法）

燃料種別	販売実績等	二酸化炭素排出量 (t-c)	出典
A重油	840,322k ℓ	618,225	石油情報センターレポート (平成4年度)
B重油	126k ℓ	97	
C重油	781,174k ℓ	626,189	
軽油	994,897k ℓ	717,520	
灯油	784,117k ℓ	540,727	
ジェット燃料	95,460k ℓ	63,662	
揮発油	1,012,774k ℓ	651,518	
石炭	1,461,835kt	1,030,009	環境対策課資料 (平成4年度)
L P G	212,548kt	174,289	L P Gガス資料年報 (平成3年度)
ブタン	207,050 10 ³ m ³	169,781	環境対策課資料 (平成4年度)
パルプ黒液	1,140,458 t	367,798	環境対策課資料 (平成4年度)
一般廃棄物	652,163 t	155,997	廃棄物対策課資料 (平成4年度)
産業廃棄物	18,556 t	9,131	
合計		5,124,943	

* 1 現宮城県環境生活部原子力安全対策室

* 2 現宮城県総務部消防防災課

2.2 ミクロ的算定法

経緯度線に基づいた標準地域メッシュシステムによって区画される第3次メッシュは、宮城県を横切る北緯38度線上では、約1km²の範囲をカバーしている。国勢調査などは第3次メッシュ毎にデータが整備された磁気テープが入手できるため、まずメッシュ毎に排出量を算出し、次に市町村毎に集計を行い、最後にそれを合計して全県の排出量とすることができる。これは排出源の種類に応じて5部門に分けて集計を行った。部門毎の算出方法を以下に示す。対象とした燃料及びデータの出典を表3に示す。

なお、集計に当たってはリレーショナルデータベースソフトdBASE V for Windowsを使用した。

2.2.1 産業部門

工場・事業場に設置されているばい煙発生施設（大気汚染防止法に基づく届出がされているもの）からの排出について、大気汚染物質排出量総合調査にまとめられている燃料消費量から施設毎の排出量を算出し、各メッシュの排出量を集計した。

2.2.2 民生（家庭）部門

家庭での灯油、ガス使用による排出について1世帯当たりの消費原単位を設定し、各メッシュの世帯数から排出量を求めた。

2.2.3 民生（業務）部門

小売業など第三次産業での重油、灯油、ガス使用による排出について、業種毎に1事業所当たりの消費原単位を設定し、各メッシュの事業所数から排出量を求めた。

2.2.4 自動車部門

自動車交通量が測定されている主要道について、ある

観測点で計数された走行台数が、観測点付近の路線を一定速度で走行するものと仮定し、次式により排出量を求めた。

$$\begin{aligned} \text{CO}_2 \text{ 排出量 (t-C/年)} = & \\ & \text{走行台数 (台/年)} \\ & \quad \times \text{単位距離当り燃費 (l/km・台)} \\ & \quad \times \text{メッシュ内道路延長 (km)} \\ & \quad \times \text{排出係数 (t-C/l)} \end{aligned}$$

2.2.5 エネルギー転換部門

火力発電所、ガス事業所での燃料使用に伴う排出について、燃料消費量を元に排出量を求めた。

3. 結 果

マクロ的算定法では表2に示すとおり炭素量に換算して5.12Mt-C (megaton-carbon)、ミクロ的算定法では表4に示すとおり4.67Mt-Cと排出量が算定された。なお、国立環境研究所森口による推計値は5.15Mt-C、九州大学井村による推計値は5.13Mt-Cと報告されている。

また、環境庁の推計によると全国の排出量は318Mt-Cとされ、本県での排出量はマクロ的算定法による値を採用すると、全国の排出量の約1.6%を占めるものと思われる。

4. 考 察

ミクロ的算定法による推計値はマクロ的算定法に比べ、約0.45Mt-C小さい値となったが、これは自動車部門において、①細街路からの排出がデータ不足のため計数されていない②ミクロ的に算定することが困難という理

表3 ミクロ的算定法での二酸化炭素発生源の区分

部 門	業 種	燃 料	燃料使用量の算出に使用したデータ
1 産 業	農業、漁業、鉱業、建築業、製造業、運輸・通信業	重油、軽油、LPG、廃棄物等28種	平成2年度大気汚染物質排出量総合調査MT (平成元年度実績)
2 民 生 (家 庭)	—————	灯油、都市ガス、LPG	世帯当たり原単位：総務庁統計局「家計調査年報」、通産省「ガス事業年報」(平成2年度実績) メッシュ当たり世帯数：平成2年国勢調査MT
3 民 生 (業 務)	第三次産業	重油、灯油、都市ガス、LPG	事業所当たり原単位：仙台市地球温暖化対策推進計画策定基礎調査報告書(1990年推定値) メッシュ当たり事業所数：平成3年度事業所統計調査MT
4 自 動 車	—————	ガソリン、軽油	道路交通情勢調査(昭和60年度実績)
5 エネルギー転換	電気・ガス事業	重油、原油、石炭、LPG等	平成2年度大気汚染物質排出量総合調査MT (平成元年度実績)、測定結果報告書(平成2年度実績)

表4 宮城県における二酸化炭素排出量(ミクロ的算定法)

(単位: t-C)

市町村名	産 業	民生(家庭)	民生(業務)	自 動 車	エネルギー転換	合 計
仙台市	282,107.4	227,971.2	94,100.8	175,129.3	622,067.3	1,401,376.0
石巻市	966,513.4	25,600.5	15,991.6	19,512.0	801.8	1,028,419.3
塩竈市	3,694.1	13,417.5	9,274.8	9,157.7	436.2	35,980.3
古川市	8,327.5	12,657.0	7,499.1	31,056.7	0.0	59,540.3
気仙沼市	11,453.3	13,016.5	9,767.3	15,111.0	1,163.6	50,511.7
白石市	8,416.4	8,042.9	4,270.8	28,337.8	0.0	49,067.9
名取市	12,286.4	10,667.6	4,610.0	30,610.9	0.0	58,174.9
角田市	5,419.0	6,572.0	2,892.6	11,320.2	0.0	26,203.8
多賀城市	15,022.7	10,451.2	4,440.2	7,770.3	14,768.2	52,452.6
岩沼市	389,558.7	6,548.4	3,132.6	12,465.3	0.0	411,705.0
蔵王町	3,598.9	2,317.3	2,152.0	14,324.2	0.0	22,392.4
七ヶ宿町	0.0	461.6	368.0	2,065.5	0.0	2,895.1
大河原町	6,961.1	3,705.7	2,293.7	5,337.3	0.0	18,297.8
村田町	9,886.9	2,518.3	1,159.7	9,292.9	0.0	22,857.8
柴田町	3,457.8	7,747.6	3,147.4	10,197.9	0.0	24,550.7
川崎町	188.3	1,793.2	1,135.5	10,426.9	0.0	13,543.9
丸森町	980.0	3,327.9	1,358.9	5,825.1	0.0	11,491.9
亘理町	2,135.7	5,127.4	2,113.5	9,751.3	0.0	19,127.9
山元町	909.1	3,079.8	1,216.9	6,240.5	0.0	11,446.3
弘島町	808.5	3,413.2	1,708.5	13,604.2	0.0	19,534.4
七ヶ浜町	154.5	3,639.5	1,142.5	1,479.3	769,441.9	775,857.7
利府町	20,581.0	3,352.1	1,133.3	12,129.0	0.0	37,195.4
大和町	2,533.5	2,982.7	1,603.8	15,860.6	0.0	22,980.6
大郷町	3,415.1	1,554.8	783.5	3,931.8	0.0	9,685.2
富谷町	2,161.1	4,556.1	1,566.2	14,433.9	0.0	22,717.3
大衡村	4,205.4	1,216.5	700.0	10,570.0	0.0	16,691.9
中新田町	4,061.5	2,515.5	1,633.4	2,982.6	0.0	11,193.0
小野田町	243.5	1,342.7	639.9	3,623.6	0.0	5,849.7
小宮崎町	1,147.8	1,242.9	419.4	1,637.4	0.0	4,447.5
色麻町	141.4	1,222.1	527.1	2,566.8	0.0	4,457.4
松山町	1,444.9	1,217.9	521.2	3,019.6	0.0	6,203.6
三本木町	6,715.7	1,457.8	635.9	10,871.1	0.0	19,680.5
鹿島台町	2,299.3	2,530.8	1,059.6	4,234.1	0.0	10,123.8
岩出山町	6,061.3	2,916.9	1,208.6	7,833.2	0.0	18,020.0
鳴子町	0.0	2,403.2	2,693.4	7,236.3	0.0	12,332.9
涌谷町	728.1	3,762.6	1,681.8	6,173.1	0.0	12,345.6
涌田尻町	3,043.0	2,399.1	1,043.5	3,420.2	0.0	9,905.8
小牛田町	2,960.6	3,665.5	1,506.5	6,080.2	0.0	14,212.8
南郷町	290.5	1,089.0	449.2	2,823.3	0.0	4,652.0
築館町	895.2	3,312.7	2,030.2	12,102.4	0.0	18,340.5
若柳町	1,383.5	2,905.1	1,652.5	5,475.1	0.0	11,416.2
栗駒町	288.4	2,757.4	1,461.4	4,026.2	0.0	8,533.4
高清水町	1,603.8	842.9	423.9	6,193.1	0.0	9,063.7
一迫町	3,831.0	1,775.2	767.8	4,157.9	0.0	10,531.9
瀬峰町	1,372.8	1,064.0	545.4	1,815.2	0.0	4,797.4
鷲沢町	42,229.7	712.6	335.7	1,229.4	0.0	44,507.4
金成町	1,129.5	1,387.0	733.2	10,890.4	0.0	14,145.1
志波姫町	107.1	1,135.4	529.8	4,295.1	0.0	6,067.4
花山村	0.0	347.3	259.7	1,059.1	0.0	1,666.1
迫町	1,148.2	4,034.3	3,125.5	6,325.3	0.0	14,634.3
登米町	237.6	1,208.2	645.8	2,026.0	0.0	4,117.6
東和町	3,272.9	1,658.8	688.7	4,867.1	0.0	10,487.5
中田町	748.8	2,930.1	1,305.2	5,927.7	0.0	10,911.8
豊里町	2,809.4	1,297.6	653.6	1,465.1	0.0	6,225.7
米山町	269.3	1,843.8	735.0	4,326.3	0.0	7,174.4
石越町	0.0	906.0	409.5	723.0	0.0	2,038.5
南方町	671.7	1,343.4	574.6	2,112.9	0.0	4,702.6
河北町	728.6	2,492.7	1,348.2	7,304.6	0.0	11,874.1
矢本町	3,276.3	5,358.2	2,643.3	7,087.6	0.0	18,365.4
雄勝町	651.5	1,265.0	800.6	1,007.8	0.0	3,724.9
河内町	1,406.6	2,907.2	1,303.7	6,573.6	0.0	12,191.1
桃生町	1,013.2	1,392.6	745.5	2,176.9	0.0	5,328.2
鳴瀬町	48.5	2,048.3	1,804.6	7,213.4	0.0	11,114.8
北上町	0.0	785.4	609.1	1,813.1	0.0	3,207.6
女川町	4,266.3	2,985.5	2,336.3	3,656.6	0.0	13,244.7
牡鹿町	1,048.9	1,486.9	1,271.1	1,615.4	0.0	5,422.3
志津川町	1,192.9	2,735.3	1,501.5	5,074.5	0.0	10,504.2
津山町	1,346.4	827.6	522.6	3,045.6	0.0	5,742.2
吉岡町	558.0	2,160.6	1,121.2	6,075.5	0.0	9,915.3
唐桑町	257.1	1,549.2	756.2	3,453.3	0.0	6,015.8
歌津町	0.0	949.0	486.9	2,218.2	0.0	3,654.1
合 計	1,871,706.6	473,909.8	227,717.0	685,776.5	1,408,679.0	4,667,788.9

由で自動車以外の運輸事業(航空、船舶、鉄道)による排出を除外した③最新年次のデータが使用できなかったといった理由によるものと考えられる。

策定ガイドライン(資料編)(1993)

- 2) 株式会社富士総合研究所:「地球温暖化対策地域推進モデル計画集約等調査報告書~地球温暖化対策地域推進計画の策定手法~(中間報告)(1992)

参考文献

- 1) 環境庁地球環境部:「地球温暖化対策地域推進計画

2. A型肝炎ウイルスの抗体保有状況

— 宮城県における11年間の疫学調査 —

白石 広行 秋山 和夫 荒井 富雄

キーワード：ウイルス、A型肝炎、疫学調査

The antibody to hepatitis A virus(HAV) was examined about 3,461 persons of 33 cities and towns in Miyagi prefecture from 1983 to 1993. The rates of anti-HAV detection were the almost same levels as between men and women, and between coast area and other area. But the rates decreased below 5% on 30 years old age and 43% on 40 years old. This shows that there is the possibility of the prevalence in the area, if the invasion of HAV happen.

1. はじめに

わが国においては、都市部はもちろん他の地域においても下水道などの衛生環境の改善が進み飲料水に起因する感染症は減少している。A型肝炎¹⁾についてもその例外ではなく抗体保有率も年々低下し10代においてはほとんどA型肝炎ウイルス抗体を保有しない状況である。一方、交通網の発達によって海外の流行地からいつ直接病原体が持ち込まれてもおかしくない状況で、抗体保有率の低下に伴い地域におけるA型肝炎の流行が懸念されている。最近も、千葉県において感染ルートが不明のA型肝炎流行が報告され平常時の監視体制が重要となってきている。²⁾

宮城県においては昭和58年(1983年)春に北部海岸地域におけるA型肝炎の流行を機会に³⁾、県内の肝炎流行の実態を把握するために、その年から県独自にA型肝炎流行予測事業を開始した。今回は平成5年までの11年間の結果を報告する。

2. 材料と方法

2.1 検体

毎年度当初に公衆衛生課(現在:健康対策課)、保健所と協議しながら宮城県内の三つの市町を選び10代、20代、30代、40代、50代(各々20名)の計100名(三市町で計300名)から採血した。対象の市、町を選ぶにあたっては海岸部と内陸部を少なくとも1ヶ所は選ぶようにし、また県の一部に片寄らないように配慮した。

2.2 A型肝炎ウイルスIgG抗体測定

血清中のHAV抗体(IgG抗体)の測定にはハバブEIA(ダイナボット社製)を使用し、常法に従って実施した。

3. 結果

3.1 年度別、各市町の抗体保有状況

昭和58年度から平成5年度まで延べ33市町、合計

3,461名から採血した。実施市町名と検体数、抗体保有率を表1、採血市町の分布図を図1に示した。11年間に7市町については二度、また2市については三度採血する機会があった。採血対象者は原則として各年代20名としたが目標に達しない場合もあり(例えばH2歌津町で

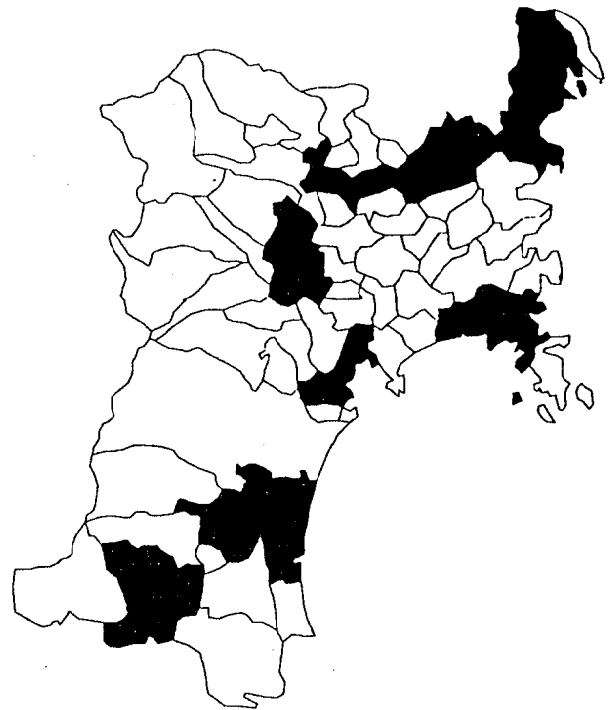


図1 採血市町所在地

は10代はゼロ、20代は8名)年によっては抗体保有率を比較する際には注意しなければならないが、各年度の保有率を3市町平均して11年間の推移をみると明らかに低下の傾向が認められた(図2)。今回の抗体保有状況調査では流行が観察された開始時には海岸部で保有率が高いという傾向があったがその後は地域による明確な違い

表1 年度毎検査対象市町村名、検体数、抗体保有率

年度	市町名	検体数	抗体保有率	市町名	検体数	抗体保有率	市町名	検体数	抗体保有率	各年度総数
昭和58年	泉市	100	45.0%	気仙沼市	96	43.8%	白石市	112	42.9	308件
昭和59年	東和町	103	37.9	名取市	113	52.2	松島町	102	50.0	318
昭和60年	女川町	102	53.9	築館町	99	36.4	古川市	110	45.5	311
昭和61年	石巻町	119	32.5	気仙沼市	100	42.0	迫町	110	45.5	329
昭和62年	名取市	110	40.9	古川市	116	44.0	村田町	93	40.9	319
昭和63年	石巻市	105	41.9	気仙沼市	105	39.0	築館町	112	43.8	322
平成元年	塩竈市	118	33.1	古川市	112	38.4	本吉町	103	27.2	333
平成2年	岩沼市	95	33.7	歌津町	*59	57.6	白石市	100	31.0	254
平成3年	石巻市	123	38.2	柴田町	97	41.2	利府町	123	23.6	343
平成4年	築館町	117	34.2	松島町	108	38.9	亘理町	91	31.9	316
平成5年	三本木町	95	28.4	中田町	105	22.9	本吉町	108	30.6	308

総検体数：3,461件各年度の市、町は「あいうえお」順
 *10才台はゼロ、その他の年齢でもの採血数が少なかった

は得られなかった。また平成元年以降内陸部の利府町(H3)、中田町(H5)また本吉町(H元)等でも抗体保有率の著しい低下が認められるようになった(表1)。

3.2 男女の抗体保有率

平成2年から平成5年の4年間に於ける12市町の各年代毎の男性、女性の抗体保有率を表2に示した。一般的に女性の対象者は少なく母集団は異なっているが抗体保有率で見ると男性、女性で差はほとんど認められなかった。

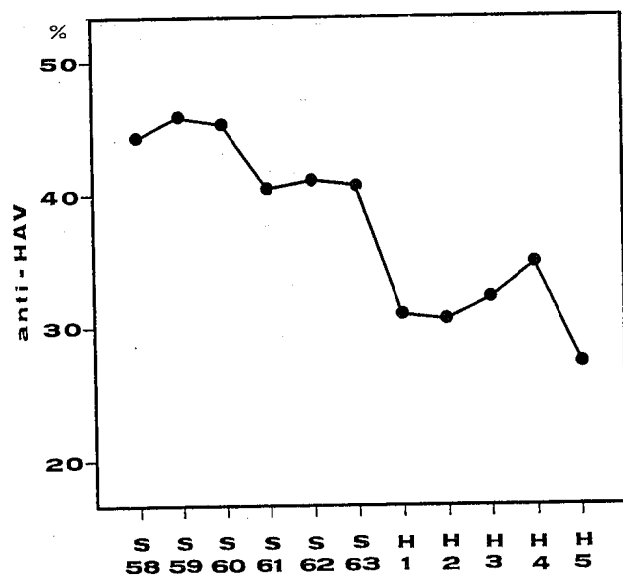


図2 抗体保有率の推移

3.3 各年度、年齢毎の抗体保有状況

男女間における保有率に差が認められず、また検体数も必ずしも充分でないので各年度の男女合わせた年齢毎の保有率を表3に示した。各年代の推移を見ると特に20代、30代、40代の抗体保有者が減少していることが明らかであった。20代は大部分の地域において昭和62年から保有率が0%になった。しかし10代の昭和63年、20代の平成3年、平成5年の陽性者が特定の町に集中しており小流行の存在を示唆している。また30代においては平成元年から2年の間に保有率に多少の変化があり、最終的には11年で昭和58年の39.2%から平成5年5.48%と著しく減少した。この状況が続けばここ数年のうちにはほとんど抗体保有率が0になると予想される。また40才代においては昭和58年の74.1%から平成5年には43.8%まで低下した。更に、50代においても88.5%まで減少した。

表2 男性、女性の抗体保有状況(平成2年~平成5年)

年齢	男性	女性
10	0% (0/106)	0% (0/125)
20	1.24% (2/161)	2.56% (2/78)
30	14.8% (27/183)	13.7% (10/73)
40	60.8% (107/176)	61.3% (46/75)
50	93.1% (135/145)	92.6% (79/85)

12市町の合計(抗体陽性者数/検査総数)

3.4 同一市町における抗体保有率の動向

今回11年間で延べ33市町で検査を実施したが、この間同一市町の住民を対象として検査する機会があった（検査対象は異なっている）のでその市町の抗体保有率の変化を比較した。内陸部、仙台近郊部、沿岸部の代表をそれぞれ表4に示した。特に、表3でも述べたように20代では昭和60年代に入るとほとんど抗体保有者は認められなかった。更に、30代においては内陸部（F市）では4年間で44.4%から13.0%に、仙台近郊部（N市）では3年間で57.7%から16.7%へ急激に変化し、海岸部（I市）の変動に比べ（5年間17.3%）大きな変化が認められた。同じ海岸部（K市）でも異なった抗体保有率の変動を示したところは一部で流行があったのではないかと考えられる。

更に、表4からも明らかなように30代と40代の間において抗体保有率に大きな変動が認められた。即ち、F市（平元）では13.0%から86.4%、N市（昭62）では16.7%から91.3%、I市（平3）では16.0%から84.0%、またここに示しては無いが他の市町においても同様で、多くの人々がこの40代においてA型肝炎ウイルスに感染する機会があったことを示している。

4. 考 察

わが国における最近のA型肝炎発生状況は、感染症サーベイランス事業年報によれば1990年をピークに減少

しつつあり、患者発生数の年間のピークは3月から4月へ移動し、また地域別では東海・東京・福井・山陰等に多く、最近東北では特に目立った変化はみられていない⁴⁾。

この流行予測調査が開始された当時A型肝炎発生の高頻度地区（海岸部）と低頻度地区（山間部）間において抗体保有率に差が認められ、その後も表4で示したように特に30代の抗体保有率の低下には地域による違いが認められた。しかし、最近の抗体保有状況を見るとA型肝炎の流行が少なくなったことももちろんであるが、車社会における人の移動が多く地域による違いが認められなかったため、今回の当県の11年間における結果もこれらの生活環境の変化を示しているものと思われる。

一方、年代毎に見てみると抗体保有率の変化は、特に20代、30代のほとんどが抗体を持たず、40代でも50%以下で、50代でさえ80%台まで減少して今後この傾向は一層進むものと思われる。それ故、海外のA型肝炎ウイルス感染流行地域への旅行者には、現地での食べ物に対する注意、また長期に滞在する場合は最近使用可能になったワクチンを利用する等の指導が望まれる⁵⁾。

A型肝炎ウイルスの主な感染経路は経口感染でいわゆる感染媒体は汚染された水及び食べ物と言われている。現在宮城県における水道の普及率は97%を越えその生活環境は著しく改善されているので、いわゆる「飲み水」からのA型肝炎の流行は非常に少ないと考えられる。それ故、現在の感染源としては輸入も含めた海産物等の食

表3 各年度、年令毎の抗体保有状況

(単位：%)

	10代	20代	30代	41代	50代
昭和58年	1.56	10.9	39.2	74.1	93.5
昭和59年	1.72	6.06	48.6	79.4	98.4
昭和60年	0	3.33	44.9	86.9	91.7
昭和61年	0	1.54	32.0	86.0	93.8
昭和62年	0	0	25.8	86.4	95.7
昭和63年	3.17	0	32.8	71.9	97.0
平成元年	0	0	20.6	78.3	96.1
平成2年	0	0	14.3	61.2	95.2
平成3年	0	2.86	18.5	81.0	92.3
平成4年	0	0	16.7	60.6	95.3
平成5年	0	1.52	5.48	43.8	88.5

表4 同一市町における抗体保有率の動向

1. 内陸部 (F市)

	昭和60年	平成元年
10 代	0%	0%
20 代	0	0
30 代	44.4	13.0
40 代	87.0	86.4
50 代	90.0	95.5

2. 仙台近郊部 (N市)

	昭和59年	昭和62年
10 代	0%	0%
20 代	14.3	4.5
30 代	57.7	16.7
40 代	82.6	91.3
50 代	100	95.0

3. 海岸部 (I市)

	昭和61年	昭和63年	平成3年
10 代	0%	0%	0%
20 代	0	0	0
30 代	33.3	28.6	16.0
40 代	77.8	80.6	84.0
50 代	89.5	95.5	88.0

4. 海岸部 (K市)

	昭和61年	昭和63年	平成3年
10 代	0%	0%	0%
20 代	22.7	0	0
30 代	35.0	23.0	43.5
40 代	77.8	85.0	50.0
50 代	94.1	100	100

品か、あるいは海外流行地からのウイルスの持ち込みが主な原因で、抗体保有者が少ないため家族、地域等に一時に広まることが危惧される。平成5年6月千葉県野田市の151名に及ぶ集団発生は寿司店²⁾、また平成7年4月埼玉県岩槻市の40名以上に肝炎集団発生はレストランとそれぞれ食事が原因と思われ、この流行などは今後起こりうる典型的な発生例とみなすことが出来る。

今回の平常時における監視業務は単年度等の検査で変化が判定出来るものではなく5年、10年の積み重ねで初めてその価値が生じるものであり、今後も抗体保有者の動向を見守ることはA型肝炎流行を把握するうえで極めて重要である。

最後に、この事業の実施にあたり御協力いただきました各保健所、健康対策課、また微生物部員の方々に心から感謝いたします。

参考文献

- 1) Feinstone S. et al: Science 182: 1026-1028 (1973)
- 2) 病原微生物検出情報 15(5): 6~7, 1994
- 3) 白地良一、秋山和夫、新妻沢夫: 宮城県における最近のA型肝炎-流行実態と血清疫学。臨床とウイルス 14: 331-335, 1986
- 4) 厚生省保健医療局エイズ結核感染症課: 平成4年度感染症サーベイランス事業年報。118-130、平成7年3月
- 5) 飯野四郎: A型肝炎ワクチン-間近になった実用化。医学のあゆみ 171: 630-631, 1994

3. 殻付きかきの人工浄化試験

秋山 和夫 上村 弘 荒井 富夫
白地 良一* 白石 廣行

キーワード：殻付きかき、大腸菌、人工汚染、人工浄化

かきの安全性を確保するための基礎的な資料を得る目的で大腸菌（0157）を用いて「海水中における大腸菌の消長」を調べ、これをもとにかきの「人工汚染試験」、「人工浄化試験」を実施した結果、下記の知見が得られた。

- 1) かきは大腸菌数 10^2 個/ml、3時間で十分に汚染された。
- 2) この条件で汚染したかきを浄化海水で人工浄化を行ったところ、食品衛生法の基準値に浄化された。

1. はじめに

近年、かきが原因と推定される有症苦情や食中毒事例が頻繁に報告されている。この原因の一つとしてかきの養殖海域の水質悪化が挙げられている。即ち水質悪化がかきの微生物汚染を助長し、さらに病原菌の混入も容易にしていると考えられる。

病原菌の混入を防止し安全なかきを供給するための根本的な対策として養殖海域の水質浄化がある。しかし、膨大な資金と年月を必要とし実行が困難である。これに変わる方法としては、養殖殻付きかきを人工浄化することである。県内において、この方法は既に取り入れている業者もあるが、その効果については尚検討する余地がある。

今回、我々は殻付きかきの人工浄化が有効な浄化方策であるか否かを宮城県内外で実施されている浄化方法を参考に、基礎的な実験資料を得るため大腸菌を指標とし、①一定条件（汚染菌数および時間）のもとで汚染させること。②大腸菌で十分に汚染したかきを浄化すること。③浄化したかきが本当に浄化されたか否かを評価すること。の3点について、いろいろな浄化条件を設定して検討した。

2. 材 料

2.1 殻付きかきおよび海水

県内のS海域で養殖した殻付きかきを養殖業者の水槽で泥や付着物を殻から除去後、水産研究開発センター内の飼育水槽で4日間飼育し試験材料とした。かきは100gを1検体とし、3検体を1回の検査に用いた。

かきの飼育、大腸菌の希釈および人工浄化には砂ろ過海水（以下浄化海水）を使用した。なお、浄化海水はpH 7.0、残留塩素0 ppm、一般細菌数1~2個/ml、Coliform MPN1.8未満であった。飼育水、菌浮遊液お

よび浄化海水は200mlを検体とした。

2.2 指標大腸菌

人工汚染に使用した大腸菌は血清型0157をBHI培地で37°C、24時間培養し用いた。

3. 方 法

人工汚染試験および浄化試験は宮城県水産研究開発センター飼育実験室で実施した。

3.1 海水中における大腸菌の消長

ミリポアフィルターでろ過した海水で大腸菌を希釈し、 1×10^6 個/ml（以下高濃度菌液）、 1×10^4 個/ml（中濃度菌液）、 1×10^2 個/ml（低濃度菌液）の3段階濃度菌浮遊液を作成した。各菌浮遊液をガラスボトルに900mlずつ分注し15°Cでエアレーションしながら、人工汚染および人工浄化試験とほぼ同じ条件で24時間と48時間培養し、大腸菌数の推移を調べた。

3.2 かきの汚染試験

殻付きかき約500個を水産研究開発センター内の飼育水槽（1t）に800ℓの浄化海水を環流し4日間飼育した。まず対照として大腸菌汚染前のかきを採取した。

汚染用の大腸菌液水槽は飼育用浄化海水で大腸菌の培養原液を希釈し、最終菌濃度が 10^6 個/ml（高濃度菌液）、 10^4 個/ml（中濃度菌液）、 10^2 個/ml（低濃度菌液）になるように調整し、それぞれを500ℓずつ作製した。

次に、飼育したかきを1水槽当たり150個入れ汚染を開始した。汚染を開始してから3時間後、24時間後、48時間後に各水槽よりかきと海水を採取した。

3.3 人工浄化試験

飼育水槽に最終菌濃度を 10^2 個/ml（低濃度菌液）に調整した浄化海水を500ℓ作成した。これに殻付きかきを125個入れ3時間汚染し人工浄化試験材料とした。3時間汚染したかきを採取して、以後の人工浄化試験の対照とした。

* 宮城県公衆衛生協会

次に、残り（85個）を別の水槽に移し浄化海水で900 ml/分の流量で栽培かきの人工浄化を開始し、22時間後と44時間後にかきと海水を採取した。

3.4 指標大腸菌のかき体内分布検査

加熱処理した大腸菌0157の菌量を 1.2×10^9 個/mlに調整し、その0.5mlをウサギの静脈に4回接種し、大腸菌0157に対する免疫血清を作製した。

中濃度菌液で汚染したかきの体表、エラおよび中腸腺の組織片をスライドガラス上にのせ20分放置した。その後、組織片を取り除き乾燥・アセトン固定した標本（以下スタンプ標本）について、間接免疫ペルオキシダーゼ法を応用して指標大腸菌のかき体内分布を検索した。

さらに、かきの体表を100mlのPBSで洗い、その洗浄液を塩素殺菌処理前の検体として大腸菌数を測定した。次に、PBSで洗浄後のかきを3mm塩素加PBS中に3分間投入し（2回）殺菌した。チオ硫酸ナトリウムで塩素を中和し塩素処理後の検体とし、かき体内に取り込まれた大腸菌の測定を試みた。

3.5 一般細菌数およびMPNの測定

各試験で採取したかきおよび海水の一般細菌数は標準寒天培地を用い測定した。また、かきのE.coliMPNはEC培地、海水のColiformMPNはBGLB培地を用い測定した。これらの検査は食品衛生法¹⁾に準じて行った。

なお、かきの一般細菌数およびMPNの結果は3検体の平均値で表した。

4. 結 果

4.1 海水中における大腸菌の消長

高濃度菌液（ 10^6 個/ml）として調整した希釈直後の菌浮遊液は 6.8×10^5 個/mlであったが24時間後は 6.9×10^5 個/ml、48時間後で 5.7×10^5 個/mlと経時的に僅かに減少するが大きな変化は認められなかった。

表1 海水中における大腸菌の消長

理論的 大腸菌濃度	大腸菌数（個 / ml）		
	調整直後	24時間後	48時間後
高濃度菌液 ¹⁾	6.8×10^5	6.9×10^5	5.7×10^5
中濃度菌液 ²⁾	7.8×10^3	5.9×10^3	1.9×10^3
低濃度菌液 ³⁾	9.2×10	6.6×10	2.5×10

1) 1×10^6 個/ml 2) 1×10^4 個/ml 3) 1×10^2 個/ml

しかし、中濃度菌液（ 10^4 個/ml）および低濃度菌液（ 10^2 個/ml）では高濃度菌液に比較し、死滅・減少する傾向が認められた。特に低濃度菌液では48時間後、調整時の約1/3～1/4の菌数に減少した（表1）。

4.2 人工汚染試験

養殖業者から搬入した直後のかきは一般細菌数 6.8×10^2 個/ml、E.coliMPN約 3.1×10^4 で食品衛生法の生食用かき成分規格基準を満たしていた。これらのかきを実験水槽で浄化海水を使用し4日間飼育した後は細菌数が 1.0×10^2 個/ml未満に減少し、E.coliMPNは 2.3×10 以下となった。しかもかきの生育状態はエラの環流状況からして良好であった。

かきの汚染試験を開始してから3時間後の各水槽の大腸菌数は、開始直後よりやや減少したが、24時間後は各水槽とも開始直後に比較し約1/3～1/4の菌数になり、海水のみの結果よりも減少率は増大する傾向を示した。また、48時間後の大腸菌数を見ると24時間後とほとんど変化はなかった（表2）。

ColiformMPNは各水槽で異なり高濃度菌液水槽では48時間後も変動は認められず、中濃度菌液水槽と低濃度菌液水槽では24時間後、僅かに減少したがそれ以後は全く変動は認められなかった。

表2 人工汚染試験結果

検 体	検査項目 理論的 大腸菌濃度	細菌数 ¹⁾			M P N ²⁾			
		実質大腸菌 濃度	汚染後の時間			汚染後の時間		
			3	24	48	3	24	48
海 水	高濃度菌液	9.0×10^5	7.8×10^5	3.6×10^5	3.5×10^5	5.4×10^7	5.4×10^7	5.4×10^7
	中濃度菌液	8.2×10^3	7.3×10^3	2.8×10^3	2.0×10^3	5.4×10^5	3.5×10^5	3.5×10^5
	低濃度菌液	9.3×10	7.1×10	2.3×10	1.7×10	5.4×10^3	2.4×10^3	2.4×10^3
か き	高濃度菌液		6.6×10^5	6.7×10^5	3.5×10^5	$\geq 2.4 \times 10^4$	$\geq 2.4 \times 10^4$	2.3×10^7
	中濃度菌液		2.2×10^4	3.3×10^3	4.5×10^2	1.3×10^6	1.3×10^5	3.1×10^4
	低濃度菌液		8.0×10^2	8.0×10	5.0×10	7.3×10^4	5.6×10^3	1.9×10^3

1) 海水：個/ml、かき：個/g

2) 海水：ColiformMPN（/100ml）かき：E.coliMPN（/100g）

表3 人工浄化試験結果 (10²個/ml菌浮遊液で3時間汚染)

検査項目 検 体	細菌数 ¹⁾			M	P	N ²⁾
	浄化後の時間			浄化後の時間		
	0 ³⁾	22	44	0	22	44
浄化海水	5.7×10	0	0	1.3×10 ⁴	<1.8	<1.8
かき	3.2×10 ²	<1×10 ²	<1×10 ²	9.5×10 ³	2.3×10 ²	2.3×10 ²

1)海水：個/ml、かき：個/g

2)海水：CoiformMPN (/100ml) かき：E.coliMPN (/100g)

3)汚染3時間後を0とした。

一方、汚染後のかきは各水槽とも、汚染度は汚染3時間後が最大値を示し以後汚染時間を長くしても、それ以上の増大は認められず、むしろ時間の経過とともに減少する傾向が認められた。E.coliMPNにおいても高濃度菌液水槽を除き、同様に減少する傾向が認められた。

4.3 人工浄化試験

汚染試験の結果から、低濃度菌液 (10²個/ml) 水槽中に3時間飼育すると大腸菌汚染かきは得られることが明らかになったので、この条件で汚染したかきを用い人工浄化試験を実施した。

低濃度菌液水槽は調整直後6.0×10⁶個/mlの菌数となり、ColiformMPNは1.3×10⁴であった。

殻付きかきを入れて汚染した3時間後(浄化0時間)における大腸菌液水槽の菌数は5.7×10⁶個/ml、ColiformMPNが1.3×10⁴といずれも調整直後とほぼ同様であった(表3)。これに対してかきは細菌数が3.2×10²個/ml、特にE.coliMPNは食品衛生法の成分規格基準を大幅に上回り9.5×10³と汚染前のかきに比較し濃厚に汚染された。

人工浄化を開始してから22時間後、44時間後の浄化水槽中の浄化海水からは細菌は検出されず、ColiformMPNも1.8未満となった。かきは1×10²個/ml未満、E.coliMPN2.3×10となり、大腸菌数は汚染前の数値となった。

4.4 指標大腸菌のかき体内分布検査

中濃度菌液で汚染したかきの体表面を殺菌する目的で塩素溶液に短時間浸漬し、その前後の細菌数の変動を見

表4 かきの体表および体内細菌数の比較
(汚染菌数：1×10⁴個/ml)

汚染時間 検 体	3 時間	24 時間
体表の細菌数 ¹⁾	1.9×10 ³	1.0×10 ²
体内の細菌数 ²⁾	9.1×10 ⁴	5.8×10 ³

1)個/ml、 2)個/g

た(表4)。汚染3時間後、24時間後のかきの体表を洗浄したPBS液中の細菌数は1.9×10³個/ml、1.0×10²個/mlであったのに対し、かきの体表面を塩素処理した後のかきをホモジネートして、体内に取り込まれた大腸菌数を測定した結果は、それぞれ9.1×10⁴、5.8×10³と塩素処理前の約50倍の菌数であった。

次に、間接免疫ペルオキシダーゼ法により汚染かきの体表面、中腸腺とエラのスタンプ標本を作り、大腸菌の存在を検索したが、これらの標本からは特異的に抗0157血清に反応する部位は検出できなかった。

5. 考 察

広島県では条件付指定海域で養殖された生食用かき原料について「生かきの取扱に関する指導要領」により、また殻付きかきについては「特別処理かき表示要綱」により、食品衛生法の生食用かきの成分規格を満たすため人工浄化を義務づけている。

宮城県でも「殻付きかきの指導に関する指導方針」で殻付きかきについては人工浄化を実施している。さらに「かきの処理に関する取締条例」にもとづき、安全なかきを供給するため指導がなされている。しかしながら、「生食用かき」の不良食品通報や「生食用かき」が原因と推定される有症苦情や食中毒事例が数多く報告されている。そこで、現行の人工浄化方法が最適な条件であるか否か検討を加え、より効果のある方法を検索するために、大腸菌で汚染させたかきについて人工浄化試験を行った。

予備試験として3段階の菌濃度と汚染時間を決め、この条件下でかきがどの程度汚染されるか、また菌数がどの様に変化するか検討した。その結果、かきはどの菌濃度においても、3時間菌浮遊液中に浸すことにより十分汚染されることが判明した。しかし汚染菌量が少ない場合、汚染3時間後で最高の汚染状態になるが、それ以上時間が経過すると減少する傾向を示した。

一方、菌浮遊液も汚染3時間後まで菌数は調整直後と

ほとんど変動しなかったが、それ以後は減少傾向を示した。この成績はかきを入れないで行った海水中での菌推移が48時間で減少し始めるのとは差が認められ、24時間以内にかきが細菌を付着または体内に取り込んだと推測できた。

さらに汚染3時間後の菌浮遊液とかきの細菌数を比較すると、かきは低濃度菌液 (10^2 個/ml) 水槽で10倍菌数が多いことが確認された。以上から清浄なかきを 10^2 個/mlの菌浮遊液中で3時間汚染することにより、人工浄化試験は実施できると判断した。

この条件の下で人工浄化用に汚染したかきは汚染前のかきに比較し3時間後に約3倍の菌数となり、さらに E. coli MPN も約40倍以上の高い汚染濃度になった。この汚染かきを浄化海水で22時間浄化すると、汚染前の基準値以内に低下した。即ち、今回の浄化条件で十分に食品衛生法の成分規格基準を満たす結果が得られ、人工浄化は明らかに細菌の除去には効果があることが明確になった。

次に、汚染に使用した大腸菌がかきの体内に蓄積するかどうか、また体内での分布状態を知るための実験を行った。その結果はまだ十分検討されていないが、かきの体表の細菌数と体内の細菌数では大きな差が認められ、体内への取り込みが示唆された。しかし、体内のどの部位に細菌が分布しているかについては十分な答えが得られなかった。

各試験中に採取した材料から検出された細菌について汚染に使用した大腸菌かどうか確認したところ、浄化22時間、44時間のかきから検出されたコロニー以外は全て生化学性状および血清学的に0157であることが証明された。即ち、汚染に使用した大腸菌は完全に浄化されたことが明らかであった。

今後の人工浄化試験では、第一に食品衛生法の規格基準を越える高濃度の菌数で汚染された場合はどの様になるのか。第二に汚染かき個体数が浄化水槽の容積に比較し少なく、実際に行われている人工浄化のかき個体数と

異なっていたので、この点を考慮に入れる必要がある。また、養殖中のかきは細菌汚染以外にエンテロウイルスや下痢症ウイルス（特に小型球形ウイルス：SRSV）などによる汚染が示唆される報告^{2, 3)}もあり、これらのヒトに病原性を有する病原体の除去が今回の条件で完全に人工浄化出来るか否か残された課題である。さらに、汚染水槽中には大腸菌が検出されているにも拘らず、かき自体の細菌数は3時間後をピークに、それ以降は増加することなく、むしろ減少している傾向を示している。即ち、かきは今回使用した低濃度菌液、中濃度菌液の条件においてある汚染濃度に達すると、それ以上菌の体内への取り込みは行わず、逆にかき自身の排泄作用によって浄化が進行するのか。今後、その実態についても解明する必要がある。

6. ま と め

海水中の大腸菌の消長は24時間まで菌数を維持していたが、汚染試験では24時間後には減少し、大腸菌がかきに付着または体内に取り込まれた可能性が示唆された。

次に、かきを低濃度の大腸菌で3時間汚染後、人工浄化試験を実施したところ、22時間で完全に使用した大腸菌は浄化されることが判明した。

今後は、かきが高濃度で汚染された場合あるいは低濃度での汚染が持続した場合に現在の浄化条件で十分かどうか検討する必要がある。

謝 辞

本試験を実施するにあたり、飼育法の助言や施設を提供していただいた宮城県水産研究開発センター職員の皆様に厚く御礼を申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 食品衛生法
- 2) 春木孝祐他：臨床とウイルス16、1、59 (1983)
- 3) 杉枝正明他：臨床とウイルス23、2、45 (1995)

4. 原因不明食中毒の病因微生物の検索

植木 洋*¹ 菊地奈穂子 上村 弘
 菅原 優子 荒井 富雄 秋山 和夫
 白石 広行 白地 良一*²

キーワード：非細菌性胃腸炎、SRSV、RT-PCR、カキ

生カキが原因と推定された非細菌性胃腸炎の食中毒事例で患者の臨床症状また免疫電顕からSRSVが病原因子であることが示唆された。更に、SRSVのプロトタイプと言われているNorwalk virusのRT-PCR用プライマーを使用し、このウイルスに特異的な158bp遺伝子の増幅に成功した。

1. はじめに

1978年オーストラリア¹⁾、1983年イギリス²⁾において集団発生した非細菌性胃腸炎が、生カキを原因食品とした小型球形ウイルス (Small Round Structured Virus、以下SRSVと略) によることが明らかにされ、それ以来このウイルスのプロトタイプと言われているNorwalk virusについて多くの研究が進められて来た。その結果、これまで原因不明として処理されていた多くの食中毒事件がこのウイルスによることが明らかになり、わが国でも1982年に愛媛県で報告されて以来各地で電子顕微鏡を用いて確認されている³⁾。宮城県でも1976年に村田町の小学校で原因不明の食中毒事件が発生したのをはじめとして、下痢症患者からSRSV様ウイルスが分離されているが、カキからの経口感染はまだ確認されていない。カキの生産県としての食中毒の検査体制はもちろんのこと、出荷前のカキのSRSVの検査の必要性が唱えられている。

今回、1993年3月に県内Y町で集団発生した、生カキが原因と推定される食中毒事件において、細菌学的検索を実施したが原因菌は検出されなかった。この原因不明として処理されていた事例について主としてSRSV検査をRT-PCR法で実施し、その原因ウイルスが検出されたので報告する。

2. 材料と方法

2.1 検体の前処理

検査対象は1993年にY町で発生した食中毒事件で採取した患者便および血清を用いた。今回は採便量の多い7件とその血清を検査材料とした。ウイルスの部分精製は便をミリポア水で10%乳剤とし3,000回転、30分遠心後、上清を等量のダイフロンを用いてポッターでホモジナイズし3,000回転、20分遠心後、その上清の一部をRT-

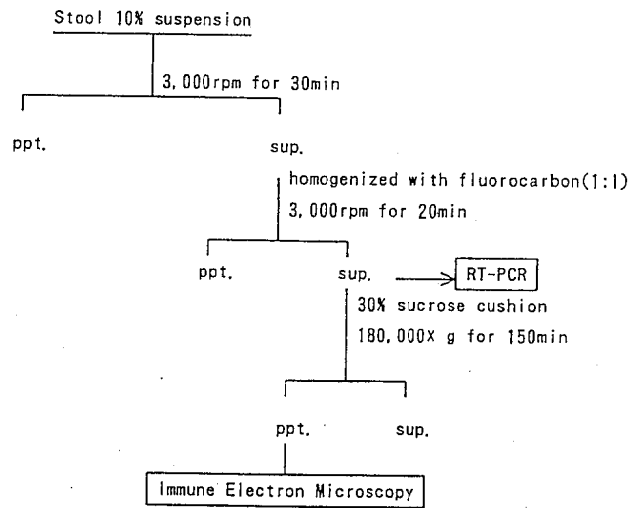


図1 ウイルスの部分精製法

PCR検体とした(図1)。残りの上清を30%蔗糖に重層し18,000×g、150分遠心後、得られた沈渣をミリポア水100μlで再浮遊し免疫電顕(IEM)用抗原とした。患者血清を56°C、30分間非働化し、PBSで40倍に希釈した。40,000回転、1時間遠心後、上清と抗原液を等量混合し、室温1時間、4°Cに一夜放置後、2%リンタングステン酸で染色し電顕で観察した。

2.2 RT-PCRによるSRSVの検出

RNAの抽出はグアニジンチオシアナート(GTC)とガラスパウダーを用いる牛島らの方法に準じて次のように行った。PCR検体と6M GTCの各200μlを1.5mlのチューブに入れ転倒混和後、RNaid(6μl)を加え激しく10分間攪拌し、10,000回転、5分遠心した。沈渣をキットに添付してある緩衝液で洗浄後、1,000回転、1分遠心し(この操作を2回繰り返す)、沈渣に冷エタノール600μlを加え十分混和し10,000回転、6分遠心した。沈

*1 宮城県仙南・仙塩広域水道事務所

*2 宮城県公衆衛生協会

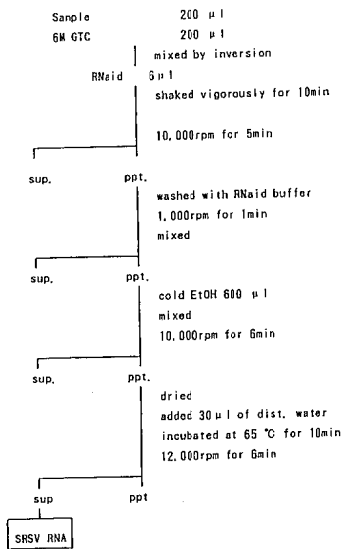


図2 ウィルスRNAの抽出法

渣を減圧乾固し30µlの純水に懸濁後、65°C、10分インキュベートし12,000回転、6分遠心し上清をウィルスRNA液とした(図2)。

使用したプライマー合成は外部に委託し、その他の試薬は市販品を使用した。PCR法はASTEC-PC700を用い、1st、2ndとも94°C、1分:45°C、2分:72°C、3分で35サイクル増幅した。生成物の確認にはNuSieveGTGを用いた。

3. 結 果

3.1 疫学調査

原因食品を追及するために宴会参加者63名を対象に喫食調査を実施した結果を表1に示した。発症者中カキ接食者は19名であった。食品毎に食べた人と食べなかった人の間で発症率に差があるかどうかを調べるために χ^2 検定を行った結果、生カキを食べた人と食べない人の間で $\chi^2=21.97$ と他の食品に比べて高い値を示した。この場合自由度1で0.1%未満の危険率で両者間に有意な差

が認められ生カキが原因食品と推定された。その他の食品については有意な差は認められなかった。

患者の主症状は下痢(1~7回):90%、発熱(37.3~38.7°C):75%、吐き気:60%、腹痛:60%、悪寒45%、その他に嘔吐、脱力感、戦慄、頭痛、倦怠感等が認められた(図3)。潜伏期間は最も短い人で9時間、長い人で69時間と幅広く分布し、平均潜伏時間は40時間であった。

3.2 電顕によるSRSVの検出

7名の患者便を処理して得られたフラクションに表面に突起状構造物を有するSRSV様粒子が観察された。また本人の回復期血清でIEMを試みたところ抗原抗体凝集物が認められた。ウィルスの直径は約30nmであった(図4)。

3.3 RT-PCR法によるウィルス検出

数種のプライマーで試みた結果、MoeらがNorwalk virusの検出に用いているウィルス遺伝子ORF1のポリメラーゼ領域(4475-4944)においてRT-PCRを実施した(図5)⁴⁾。1stPCRではp36(-)(ATAAAAGTTGGCATGAACA)、p35(+)(CTTGTTGGTTTAGGCCATAT)を用いて470bpを、2ndPCRではp69(+)(GGCCTGCCATCTGGATTGCC)、p39(-)(GTTGACACAATCTCATCATC)を用いて158bpを増幅した。検体1~7の2ndPCRで得られた158bpの生成物をアガロース電気泳動で確認した(図6)。バンドは薄いながらも確認でき全て陽性で、今回の事例がSRSVによる胃腸炎であることが証明出来た。

4. 考 察

今回の事例は疫学的にカキを原因食品とする集団食中毒とみなされていたが、その病因については不明のまま処理されていた。潜伏期間が40時間であることから過去においてSRSVが原因とされた胃腸炎の平均潜伏時間の24~48時間と一致したこと、臨床症状が比較的軽いこと、

表1 喫食状況調査

対象者 食品名	食 べ た 人				食 べ な い 人				χ^2
	有症者	無症者	計	発症率	有症者	無症者	計	発症率	
生カキ	19	12	31	61.3%	1	31	32	3.1%	21.97
カニ	15	23	38	39.5	5	20	25	20.0	2.64
生エビ	12	16	28	42.9	8	27	35	22.9	2.61
イカ	8	10	18	44.4	12	33	45	26.7	1.88
ハマチ	13	20	33	39.4	7	23	30	23.3	1.87
タイ	4	9	13	30.8	16	34	50	32.0	0.18
マグロ	12	25	37	32.4	8	18	26	30.8	0.02
アマエビ	9	20	29	31.3	11	23	34	32.4	0.01
鳥 肉	10	22	32	31.1	10	21	31	32.3	0.01

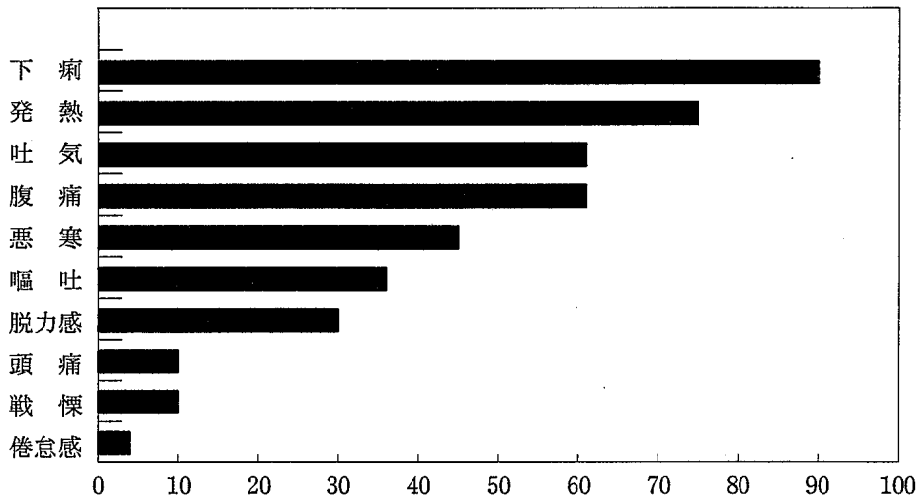


図3 諸症状の発現率 (%)

またIEMでSRSV様粒子の凝集物が得られたことからこのウイルスが原因である可能性が示唆された。一方、このウイルスは培養方法が未だ確立されていないので従来の免疫学的検査法ではウイルス検出が困難であった。そこで今回我々はウイルスの新しい検査法として注目されているRT-PCR法、即ちウイルスを培養しないで遺伝子を直接増幅して同定する方法を用いて病因ウイルスの同定に成功した。

SRSVとして分類されているグループではアストロウイルス、カリシウイルス等が知られ、更にこのカリシウイルスにもNorwalk virusを始め多くの変異株が発見され遺伝子上の違いが議論されている。それ故、RT-

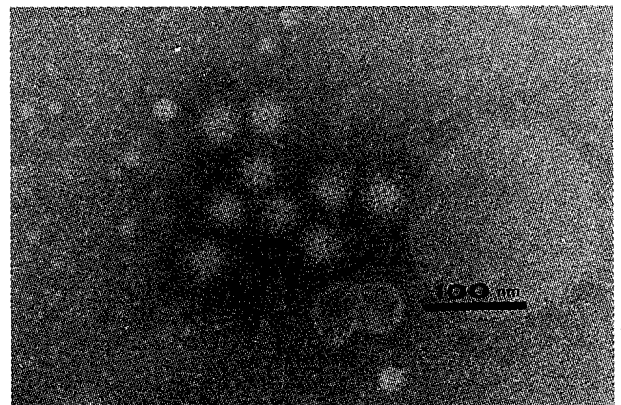


図4 ウイルスの電子顕微鏡写真

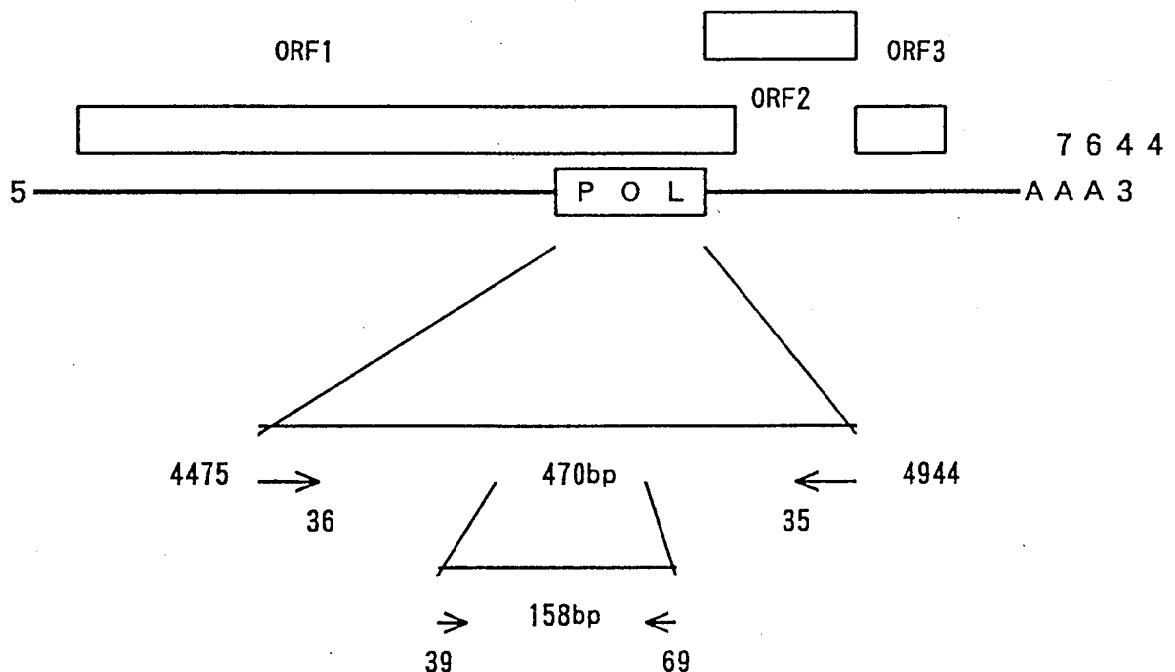


図5 Norwalk virus遺伝子とプライマーの位置

PCR法を試みる場合でもプライマーの選択によっては検出出来ないこともありうるので、今後多くの株に共通な遺伝子を選ぶことが検出率を上げるためにも必要である⁵⁾。また現在便から微量なウイルスRNAを抽出する条件の確立と、RT-PCRの検出感度を上げることによってカキから直接SRSVを同定する条件を検討中である。

PCR用のプライマー、陽性コントロールを分与していただきました国立公衆衛生院の牛島博士、陽性便を分与していただきました岩手衛研の斉藤博士、疫学資料を提供していただきました石巻保健所食品薬事課の方々に感謝いたします。

参考文献

- 1) Murphy, A.M. et al: Med. J. Aust. 6:329 (1979)
- 2) Gill, O.N. et al: Br. Med. J. 287: 1532 (1983)
- 3) 安東民衛他: 食品と微生物 4: 93-102 (1987)
- 4) Moe, C.L. et al: J. Clin. Microbiol. 32: 642 (1994)
- 5) Ando, T. et al: J. Clin. Microbiol. 33: 64 (1995)

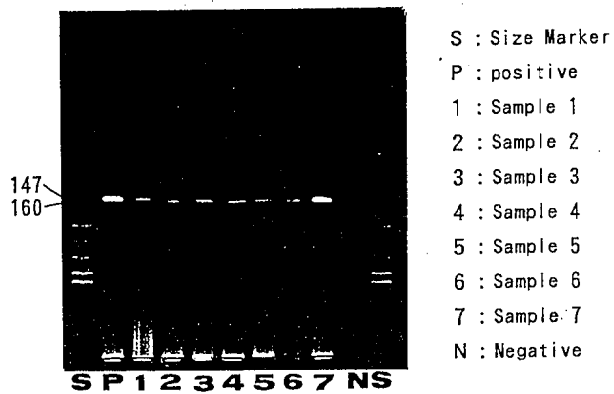


図6 RT-PCR (2nd) の結果

5. 酢酸エチル抽出による農産物中の残留農薬分析法の検討

大槻 良子 須藤由希子 三浦 正隆

キーワード：農産物、農薬、一斉分析、酢酸エチル、キャピラリーガスクロマトグラフィー

農産物中の残留有機リン系農薬、有機塩素系農薬、ピレスロイド系農薬の35種について、キャピラリーガスクロマトグラフィーを使った一斉分析の方法を検討した。酢酸エチル抽出、フロリジルカラム精製を行うことにより分析操作を簡易にし、極性の異なる2種のキャピラリーカラムを用い、対象農薬を分離確認した。

1. はじめに

輸入農産物の増加や新たな農薬の開発等に対応し、食品の安全性を確保するため、厚生省では農産物中に残留する農薬の基準を順次設定している。従来の食品衛生法に残留基準が設定されていた農薬は26項目であったが、平成4年10月に34農薬の残留基準が告示されて以来、平成6年6月までに計103農薬の残留基準が告示された。今後も基準設定は順次行われ、200項目に及ぶ農薬について残留基準が設定される予定といわれている。

一方、残留農薬分析法¹⁾に関しては、現在のところ検査対象となる農薬とほぼ同数の分析法、つまり個別試験法が公定法として示されている。これらを個々に分析することは、多大な時間と労力を必要とし、實際上困難である。そこで農産物中の残留農薬のスクリーニング法として、多種類の農薬を同時に分析できる多成分一斉分析法の必要性が高まり、種々の一斉分析法が試みられている。

本報では、抽出溶媒に酢酸エチルを用い²⁾³⁾、精製過程にはフロリジルを使用することにより分析操作の簡易化を図り、有機塩素系、有機リン系農薬及びピレスロイド系農薬を同時に分析する方法について検討した。

2. 方法

2.1 試料

市販のばれいしょ、トマト、バナナを試料とした。

2.2 対象農薬及び試薬

有機リン系農薬：EPN、クロルピリホス、ダイアジノン、パラチオン、パラチオンメチル、フェントロチオン、フェントエート、マラチオン、サリチオン（和光純薬工業(株)製）、エトリムホス、エトプロホス、キナルホス、エディフェンホス、フェンスルホチオン（林純薬工業(株)製）フェンチオン（西尾工業(株)製）

有機塩素系農薬：BHC(α-, β-, γ-, δ-体)、ヘプタクロル、ヘプタクロルエポキシド、pp'-DDD、pp'-DDE（和光純薬工業(株)製）、op'-DDT、pp'-DDT、アルドリン、ディルドリン、エンドリン（ジーエルサイ

エンス(株)製）

ピレスロイド系農薬：シハロトリン、シフルトリン、フェンバレレート（和光純薬工業(株)製）、ペルメトリン、シペルメトリン、デルタメトリン（Riedel-De Haen製）

酢酸エチル、n-ヘキサン、無水硫酸ナトリウム
残留農薬試験用（和光純薬工業(株)製）

フロリジルPR：和光純薬工業(株)製、130°Cで一晩乾燥させたもの

2.3 装置

ガスクロマトグラフ：ヒューレットパッカード社製
5890シリーズII

FPD(P)検出器：有機リン系農薬

ECD検出器：有機塩素系農薬、ピレスロイド系農薬

インテグレータ：ヒューレットパッカード社製3396

水素発生器：ジーエルサイエンス(株)製HG-2500

2.4 試料からの抽出

粉碎し、均一化した試料20gに酢酸エチル50mlを加え、5分間振とうした後遠心分離を行い、上澄液を分取した。残留物に酢酸エチル40mlを加え同様に操作し、合わせた抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水した後、ガラスフィルターでろ過した。これを減圧下で溶媒除去し、n-ヘキサン2mlとし、そのうちの1mlを有機リン系農薬分析のためのFPD-GC試験液とした。残りの1mlは、カラム精製の試料液とした。

2.5 カラム精製

精製のカラムは、フロリジルPR 5gに無水硫酸ナトリウム3gを積層したガラスカラムを用いた。このカラムに前述の試料液を負荷し、2%酢酸エチル/n-ヘキサン100mlで溶出した。溶出液を集めKD濃縮し、n-ヘキサンで1mlとしたものを、有機塩素系農薬及びピレスロイド系農薬分析のためのECD-GC試験液とした。

(図1)

図1 試験液の調整法

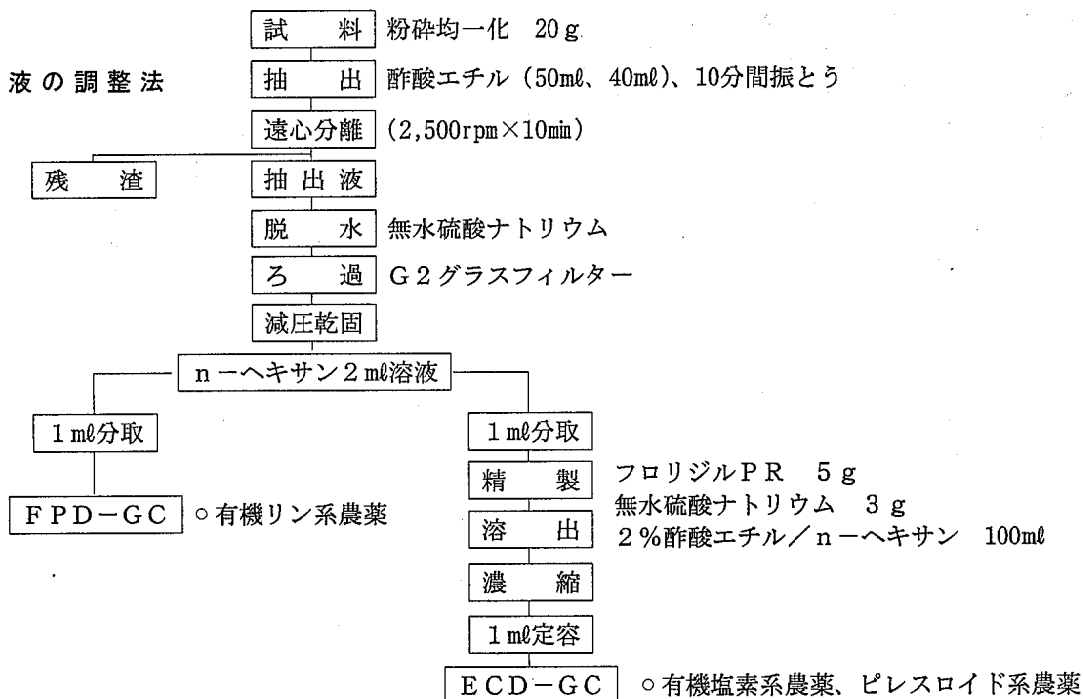


表1 GC分析条件

分析項目	検出器	使用カラム	G C 条件
有機リン系農薬	FPD (P-Mode)	ULTRA-II (30m×0.25mm, 0.25μm)	注入口温度 250°C 検出器温度 280°C カラム温度 60°C (2 min) → 20°C/min → 160°C → 3°C/min → 210°C → 10°C/min → 270°C (8 min) キャリアーガス ヘリウム カラムヘッド圧 140Kpa
		DB-210 (30m×0.25mm, 0.25μm)	注入口温度 240°C 検出器温度 240°C カラム温度 60°C (2 min) → 15°C/min → 150°C → 5°C/min → 230°C キャリアーガス ヘリウム カラムヘッド圧 150Kpa
有機塩素系農薬 ピレスロイド系農薬	ECD	DB-5 (30m×0.25mm, 0.25μm)	注入口温度 200°C 検出器温度 300°C カラム温度 60°C (2 min) → 30°C/min → 200°C → 5°C/min → 260°C キャリアーガス 窒素 カラムヘッド圧 140Kpa
		DB-17 (30m×0.25mm, 0.25μm)	注入口温度 200°C 検出器温度 300°C カラム温度 100°C (2 min) → 8°C/min → 260°C (3 min) → 10°C/min → 280°C キャリアーガス 窒素 カラムヘッド圧 150Kpa

3. 結果及び考察

3.1 抽出に用いた酢酸エチルとフロリジルによるカラム精製

抽出に用いた酢酸エチルは、ジクロロメタンに比べ、環境汚染への影響も少なく、取り扱いに際しても比較的容易な溶媒である。また、目的物質の抽出効果が高く、抽出後は、遠心分離操作を行うだけで水分や試料と容易に分離できる利点がある。

カラムクリーンアップについては、充填するフロリジルの量を3g、5g、10gと変えて検討した。また、溶出溶媒に含まれる酢酸エチルの割合を2%、10%、30%

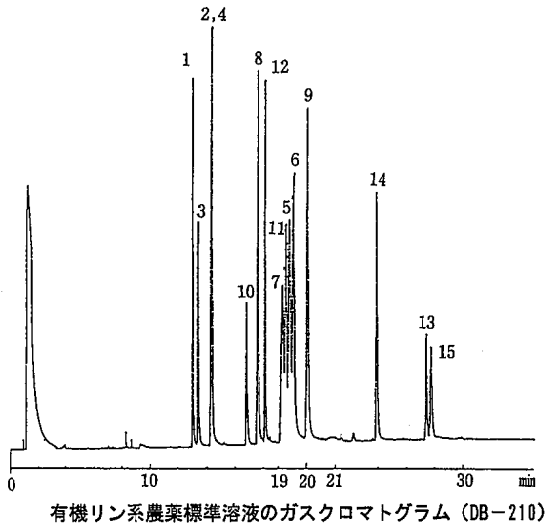
と変えて検討したところ、最も回収が良く、かつサンプル由来の妨害ピークも少ない、5gのフロリジルカラム、2%酢酸エチル/n-ヘキサンのクリーンアップを行った。

3.2 有機リン系農薬のGC分析条件

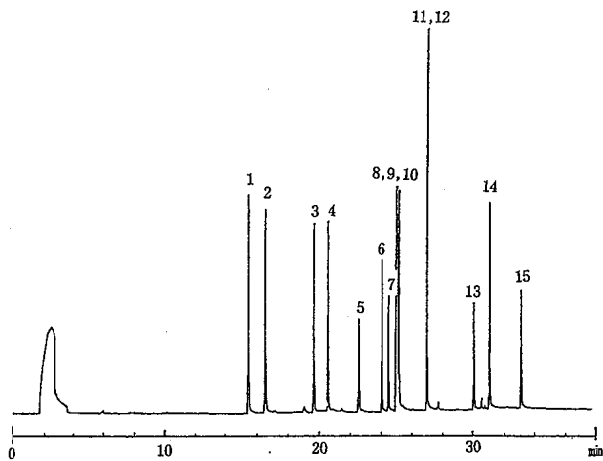
有機リン系農薬15種について、ULTRA-IIとDB-210の2本のキャピラリーカラムを用いて各々の分離条件を検討した。(表1)

まず、ULTRA-IIのカラムを用いた場合、13種の農薬までは分離可能であったが、フェントエート、キナルホスが重なったピークで検出された。そこでDB-210の

カラムで分析を行ったところ、前述の2農薬は分離されたが、サリチオン、エトリンホスのピークが重なった。今回対象とした15農薬の分離確認には、この2本のカラムの両方を用いることとした。(図2)



有機リン系農薬標準溶液のガスクロマトグラム (DB-210)



有機リン系農薬標準溶液のガスクロマトグラム (ULTRA-II)

- 1.エトプロホス 2.サリチオン 3.ダイアジノン 4.エトリンホス
- 5.パラチオンメチル 6.フェントロチオン 7.マラチオン
- 8.フェンチオン 9.パラチオン 10.クロルピリホス 11.フェントエート
- 12.キナルホス 13.フェンスルホチオン 14.エディフェンホス 15. EPN

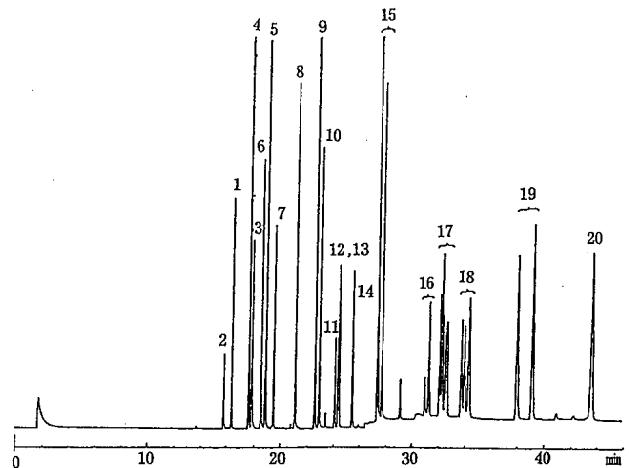
図2 有機リン系農薬15種標準溶液のガスクロマトグラム

3.3 有機塩素系、ピレスロイド系農薬のGC分析条件

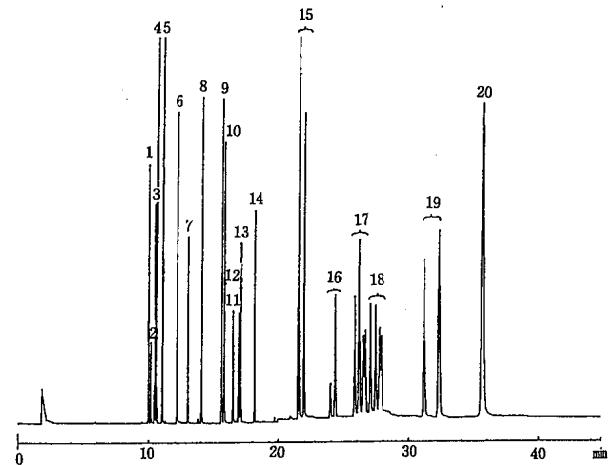
はじめに、DB-5のキャピラリーカラムを使って各農薬の分離条件を検討し、表-1のような条件で、有機塩素系及びピレスロイド系農薬の20農薬すべてを分離することができた。

また、DB-17のキャピラリーカラムでも同様の結果を得ることができた。(図3)

なお、ピレスロイド系農薬については、1物質が複数のピークに分かれて検出されるので、定量の際は、それ



有機塩素系農薬、ピレスロイド系農薬標準溶液のガスクロマトグラム(DB-17)



有機塩素系農薬、ピレスロイド系農薬標準溶液のガスクロマトグラム(DB-5)

1. α -BHC 2. HCB 3. β -BHC 4. γ -BHC 5. δ -BHC
6. ヘプタクロル 7. アルドリノ 8. ヘプタクロルエポキシド 9. pp'-DDE
10. ディルドリン 11. エンドリン 12. pp'-DDD 13. op'-DDT
14. pp'-DDT 15. シハロトリン 16. ベルメトリン 17. シフルトリン
18. シベルメトリン 19. フェンバレート 20. デルタメトリン

図3 有機塩素系農薬14種、ピレスロイド系農薬6種の標準溶液のガスクロマトグラム

ぞれのピーク高さを合計した値をもって定量した。

3.4 添加回収実験

本法を市販のトマト、ばれいしょ、バナナの各試料に適用した。有機リン系農薬分析の場合、ULTRA-II、DB-210の両カラムともに、ガスクロマトグラム上に妨害となるサンプル由来のピークは認められなかった。そこで、試料20gに対し、有機リン系農薬15種を各0.5 μ g添加し、回収率を調べた。(表2)

3試料ともおおむね良好な回収率が得られたが、ばれいしょに添加したフェンチオンと、トマトに添加したフェンスルホチオンの回収率がいずれのカラムでも低くなった。また、カラム別に比較すると、ULTRA-IIカラムで分離できなかったフェントエートとキナルホスをDB-210で分析したとき、キナルホスの回収率が150%

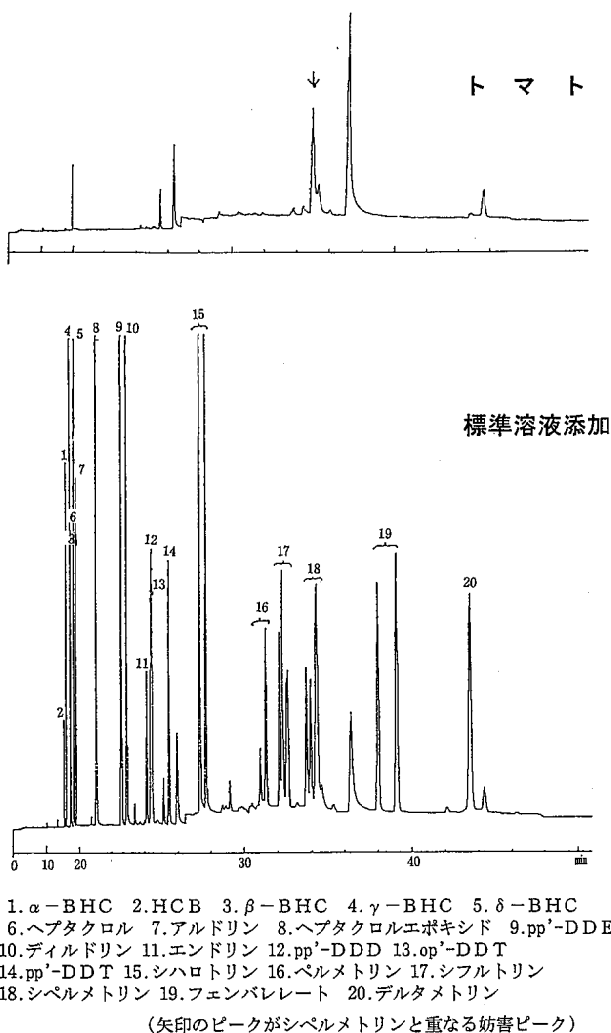
表2 有機リン系農薬の添加回収

(単位：%)

	ULTRA-II				DB-210			
	*Std.	馬鈴薯	トマト	バナナ	*Std.	馬鈴薯	トマト	バナナ
エトプロホス	89	86	84	88	99	89	81	89
サリチオン	84	98	93	96	73	62	72	70
ダイアジノン	87	87	88	78	94	87	77	72
エトリムホス	75	86	93	89	(73)	(62)	(72)	(70)
パラチオンメチル	80	122	97	126	105	80	83	79
フェニトロチオン	89	109	110	112	106	81	82	81
馬拉チオン	92	92	95	99	99	88	93	81
フェンチオン	90	26	89	86	38	27	64	74
パラチオン	80	86	88	100	109	89	90	88
クロルピリホス	84	91	86	81	103	82	86	98
フェントエート	88	72	84	88	108	82	81	83
キナルホス	(88)	(72)	(84)	(88)	156	144	140	157
フェンスルホチオン	60	70	60	112	56	23	53	91
エディフェンホス	112	99	90	118	107	68	68	82
EPN	94	89	81	91	160	113	81	91

農薬標準、各0.5μgを試料20gに添加（試料換算で0.05ppm）

*Std.欄は同濃度の標準溶液を図1に従って調整したものの回収率を示した。



- 1. α-BHC 2. HCB 3. β-BHC 4. γ-BHC 5. δ-BHC
 - 6. ヘプタクロル 7. アルドリン 8. ヘプタクロルエポキシド 9. pp'-DDE
 - 10. ディルドリン 11. エンドリン 12. pp'-DDD 13. op'-DDT
 - 14. pp'-DDT 15. シハロトリン 16. ベルメトリン 17. シフルトリン
 - 18. シベルメトリン 19. フェンバレレート 20. デルタメトリン
- (矢印のピークがシベルメトリンと重なる妨害ピーク)

図4 トマトの有機塩素系農薬、ピレスロイド系農薬添加回収のガスクロマトグラム (DB-17)

前後となり、高めに出る傾向がみられた。

次に、有機塩素系、ピレスロイド系農薬分析については、DB-17を用いたときのトマトのガスクロマトグラムで、シベルメトリンの検出される部分（リテンションタイム34分付近）にサンプル由来の妨害ピークが認められた。（図4）この妨害ピークについては、カラムをDB-5にかえることで分離され、トマトに関して、シベルメトリンの定量はDB-5のカラムで行った方がよいことがわかった。ばれいしょ、バナナについてはこのような妨害となるピークはなかった。

添加回収率を調べるため、各試料20gに対し、有機塩素系農薬14種を各0.5μg、ピレスロイド系農薬5種を各1μg添加した。

その結果、有機塩素系農薬が63%~103%、ピレスロイド系農薬が66%~98%の回収率となり、これらの農薬のスクリーニング法としては、本法は充分対応できるものと考えられた。（表3）

特にBHC、HCBのように、保持時間が比較的短く、サンプルからの妨害物質の影響を受けやすい農薬や、反対にカラム吸着をおこしやすいピレスロイド系農薬についてもほぼ満足できる回収率が得られ、カラム精製の効果が高いことがわかった。

4. ま と め

有機リン系農薬、有機塩素系農薬、ピレスロイド系農薬の合計35農薬について一斉スクリーニング法を検討した結果、前処理の段階では、酢酸エチルを抽出溶媒に用いたことにより再抽出や塩析等の脱水操作を省略することができた。また、フロリジルカラムを用いることによ

表3 有機塩素系農薬、ピレスロイド系農薬の添加回収

(単位：%)

	DB-5				DB-17			
	*Std.	馬鈴薯	トマト	バナナ	*Std.	馬鈴薯	トマト	バナナ
α-BHC	85	82	77	85	98	71	81	83
HCB	72	73	75	85	83	63	72	73
β-BHC	86	77	77	86	99	69	82	83
γ-BHC	87	87	77	86	100	74	85	83
δ-BHC	87	78	75	82	96	71	83	82
ヘプタクロル	90	82	79	85	99	65	93	98
アルドリン	83	87	78	85	99	82	84	80
ヘプタクロルエポキシド	88	91	78	87	101	84	87	86
pp'-DDE	85	93	80	84	103	92	82	82
ディルドリン	89	94	76	85	94	74	85	85
エンドリン	88	94	80	84	98	79	93	90
pp'-DDD	84	86	74	86	92	71	82	65
op'-DDT	90	91	78	81	100	74	93	90
pp'-DDT	88	92	80	82	103	76	91	90
シハロトリン	89	78	72	90	77	50	95	98
ペルメトリン	91	84	75	83	97	72	87	87
シフルトリン	85	76	70	81	63	53	87	80
シペルメトリン	88	76	66	79	78	55	94	84
フェンバレレート	89	73	73	81	77	55	88	73
デルタメトリン	84	73	74	81	73	52	81	58

有機塩素系農薬標準各0.5μgを試料20gに添加(試料換算で0.025μm)

ピレスロイド系農薬標準各1μgを試料20gに添加(試料換算で0.05μm)

*Std. 欄は同濃度の標準溶液を図1に従って調整したものの回収率を示した。

り有機塩素系、ピレスロイド系農薬の精製過程を統一し、溶出過程においても2%酢酸エチル/n-ヘキサンの一画分だけで対象農薬すべてを溶出することができた。

さらに、GCによる一斉分析のための分析条件を検討した結果、極性の異なる2種のキャピラリーカラムについてそれぞれ良好な条件を見いだした。

添加回収実験では、2、3の有機リン系農薬の回収率にばらつきや低下がみられたものの、その他の農薬については満足できる値が得られた。

分析操作を簡易にし、分析時間を短縮できたことから、本法は有効なスクリーニング法といえる。

参 考 文 献

- 1) 厚生省生活衛生局食品化学課監修：残留農薬分析法 Draft (1985)
- 2) MINISTRY OF WELFARE, HEALTH AND CULTURAL AFFAIRS, RIJSWIJK NETHERLANDS : Analytical Methods for Residues of Pesticides 5th edition (1988)
- 3) 荒井香陽子ほか：第29回全国衛生化学技術協議会年会 (1992)

6. 平成6年度食品残留農薬実態調査

佐藤 勤 大槻 良子 三浦 正隆

キーワード：未規制残留農薬、アトラジン、ホルペット、プロモプロピレート

平成6年度食品残留農薬実態調査事業の委託を受け、3種の未規制農薬（アトラジン、ホルペット、プロモプロピレート）について分析法を検討し、18種の農産物の残留実態を調査した。分析結果は、112件すべてが検出限界未満であった。

1. はじめに

新しく開発された農薬の増加、農産物の輸入増加にともない、食品中に残留する農薬の安全対策が重要な課題になっている。厚生省では、残留農薬基準設定のため、昭和60年度から計画的に農産物中の未規制農薬の残留実態調査を実施してきている。平成6年度は17農薬の残留実態調査が行われたが、本県はそのうち3農薬を担当し、18種の農産物112件について残留農薬の分析を実施した。

2. 方法

2.1 調査対象農薬及び農産物

アトラジン：〔輸入農産物〕小麦（4件）

ホルペット：〔輸入農産物〕レタス、にんじん、セロリ、レモン、オレンジ、グレープフルーツ、いちご、アボガド（各4件）、かぼちゃ（1件）、ぶどう（2件）

〔国産農産物〕たまねぎ（4件）、かぼちゃ（3件）、ぶどう（2件）

プロモプロピレート：〔輸入農産物〕ブロッコリー、レタス、にんじん、セロリ、ピーマン、レモン、オレンジ、グレープフルーツ、りんご、いちご、バナナ、茶（各4件）、かぼちゃ（1件）、ぶどう（2件）

〔国産農産物〕キャベツ、たまねぎ（各4件）、かぼちゃ（3件）、ぶどう（2件）

2.2 試薬及び標準品

アトラジン、ホルペット、プロモプロピレート：林純薬製残留農薬試験用標準品

アセトン、酢酸エチル、無水硫酸ナトリウム、n-ヘキサン、アセトニトリル、ジエチルエーテル：和光純薬工業(株)製残留農薬試験用

塩化ナトリウム、リン酸、酢酸鉛：和光純薬工業(株)製特級

Sep-Pak Plus フロリジル：ウォーターズ社製

2.3 装置

ガスクロマトグラフ：ヒューレットパッカード社製 5890シリーズII

NPD：アトラジン

ECD：ホルペット、プロモプロピレート

インテグレーター：ヒューレットパッカード社製3396

水素発生器：ジーエルサイエンス(株)製HG-2500

2.4 試料の調整

2.4.1 アトラジン

含窒素農薬分析法（告示法）を参考にした。

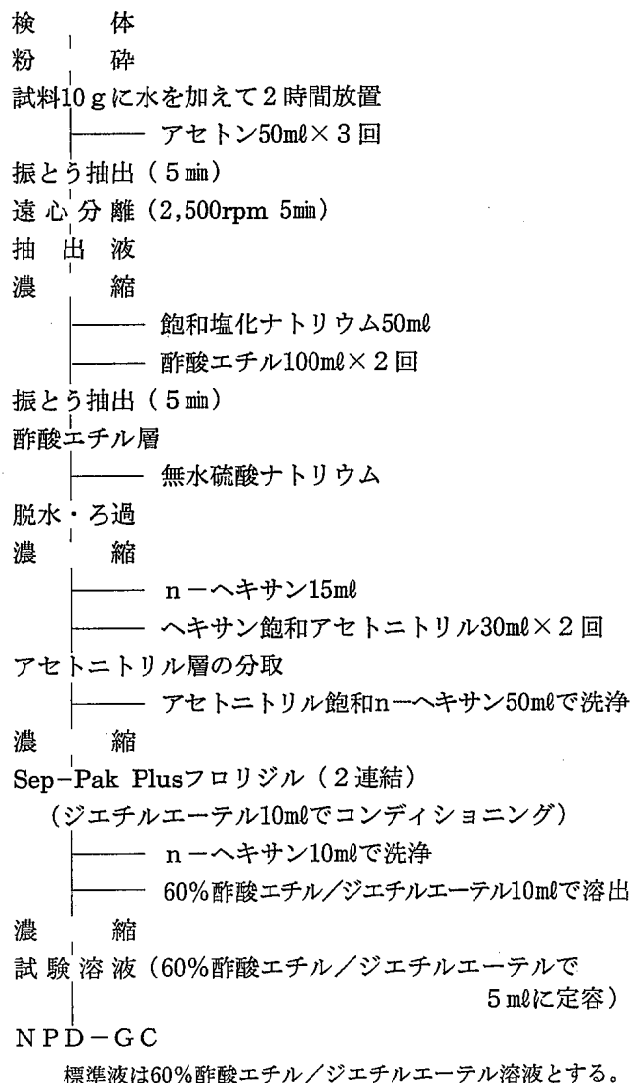


図1 アトラジンの分析法

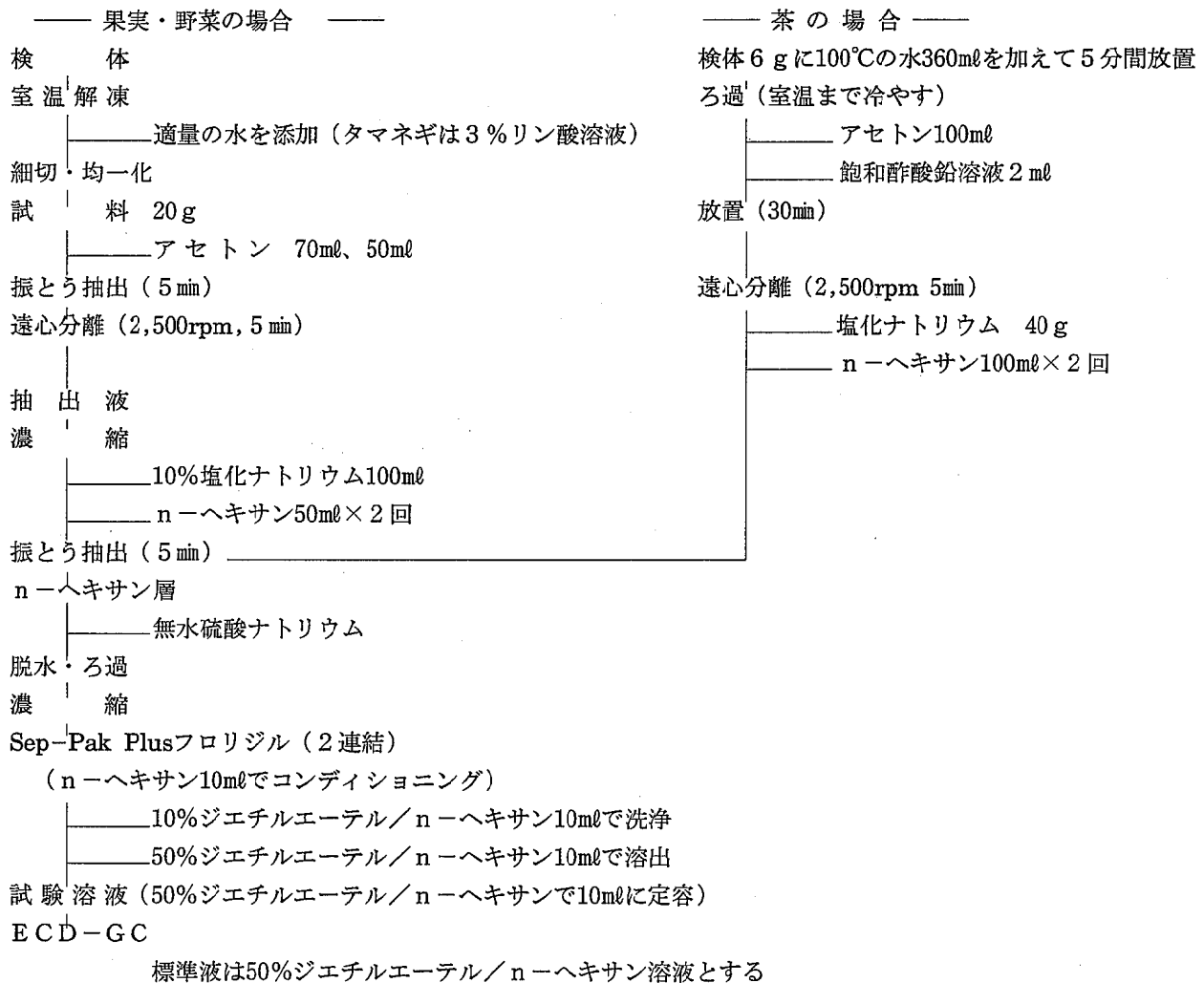


図 2 ホルペット・プロモプロピレート分析法

調製法を図 1 に示した。

2.4.2 ホルペット、プロモプロピレート

ホルペットはキャプタン・カプタホール・トラメロメトリン分析法¹⁾を、また、プロモプロピレートは塩素剤・ピレスロイド分析法¹⁾を参考にした。調製法を図 2 に示した。

2.5 ガスクロマトグラフ分析条件

2.5.1 アトラジン

カラム：DB-5

(J & W 社 製、30m × 0.25mm、0.25μm)

カラム温度：60℃ (2 min) - 15℃ / min - 260℃ (5 min)

注入口温度：250℃

検出器温度：240℃

スプリットレス注入

2.5.2 ホルペット、プロモプロピレート

(1) カラム：DB-5

(J & W 社 製、30m × 0.25mm、0.25μm)

カラム温度：60℃ (2 min) - 25℃ / min - 250℃ (10min)

注入口温度：250℃

検出器温度：270℃

スプリットレス注入

(2) カラム：DB-17

(J & W 社 製、30m × 0.25mm、0.25μm)

カラム温度：60℃ (2 min) - 25℃ / min - 250℃ (16min)

注入口温度：180℃

検出器温度：270℃

スプリットレス注入

3. 結果及び考察

ホルペットは、試料を均一化すると植物成分によって分解されるので均一化の際、酸を加え pH を 1 ~ 2 とし、一方、プロモプロピレートは酸、アルカリで加水分解を受けやすい旨指摘されているため、リン酸添加と無添加で検討した結果、回収率はいずれも無添加の方が良好で、同時分析が可能であると判断した。

精製法は、フロリジルカラムが示されているが、溶出液にエーテルを使用すると、充填したフロリジル層に亀裂が生じて再現性が悪くなるため、固相カートリッジについて検討した。アトラジンは野沢等²⁾の方法を用いた

が50%酢酸エチル/ヘキサンで回収率が低かったので60%酢酸エチル/ヘキサンに変更した。また、ホルペット、プロモプロピレートは、アセトン/ヘキサン及び酢酸エチル/ヘキサンで、いずれも低濃度で溶出し不適であったが、エーテル/ヘキサンで良好な結果が得られた。充填剤量についても500mgや900mgでは農産物の多くの種類において妨害ピーク成分を保持できなかったため、Sep-pak Plus (充填剤量-910mg) を2本接続し、10%エーテル/ヘキサン (10ml) で洗浄後50%エーテル/ヘキサン (10ml) で溶出して妨害ピークを除去することができた。図3にアトラジン、図4、図5にホルペット、プロモプロピレートを分析したガスクロマトグラムを示した。キャピラリーカラムDB-5では、農産物の種類によってホルペット付近に妨害ピークが重なったが、キャピラリーカラムDB-17により分離することができた。表1に添加回収試験の結果を示した。レモンでプロモプロピレートの回収率が低い、他の農産物ではほぼ良好な結果が得られた。各農薬の検出限界は、アトラジンが0.005ppm、ホルペット、プロモプロピレートが茶で0.002ppm、他の農産物で0.0005ppmだった。

輸入及び国産農産物18種、112件について分析した結果、すべて検出されなかった。

また、従来、オープンガラスカラムを使用する試料の精製法に固相カートリッジを用いることで、使用溶媒量の削減と分析時間の短縮が図られた。

参考文献

- 1) 平成6年度残留農薬実態調査文献資料
- 2) 野沢 倫等：新潟県衛生公害研究所年報、475-80 (1988)

表1 アトラジン・ホルペット・プロモプロピレートの添加回収率 (%)

試料名	カラム (DB-5)			カラム (DB-17)		
	アトラジン	ホルペット	プロモプロピレート	アトラジン	ホルペット	プロモプロピレート
小麦	99					
キャベツ		69	86			
ブロッコリー		64	80		101	96
レタス		93	90			
たまねぎ		111	95			
にんじん			87		73	89
セロリ		91	97			
ピーマン					92	75
かぼちゃ		77	79		84	72
レモン		69	48		87	56
オレンジ		88	100			
グレープフルーツ		83	91		76	97
りんご		95	101			
いちご		72	68		73	71
ぶどう		99	87		73	82
バナナ		104	108			
アボガド		71	89		85	80
茶		68	67		86	78

※アトラジンは0.1μg添加
ホルペット・プロモプロピレートは各々0.05μg添加

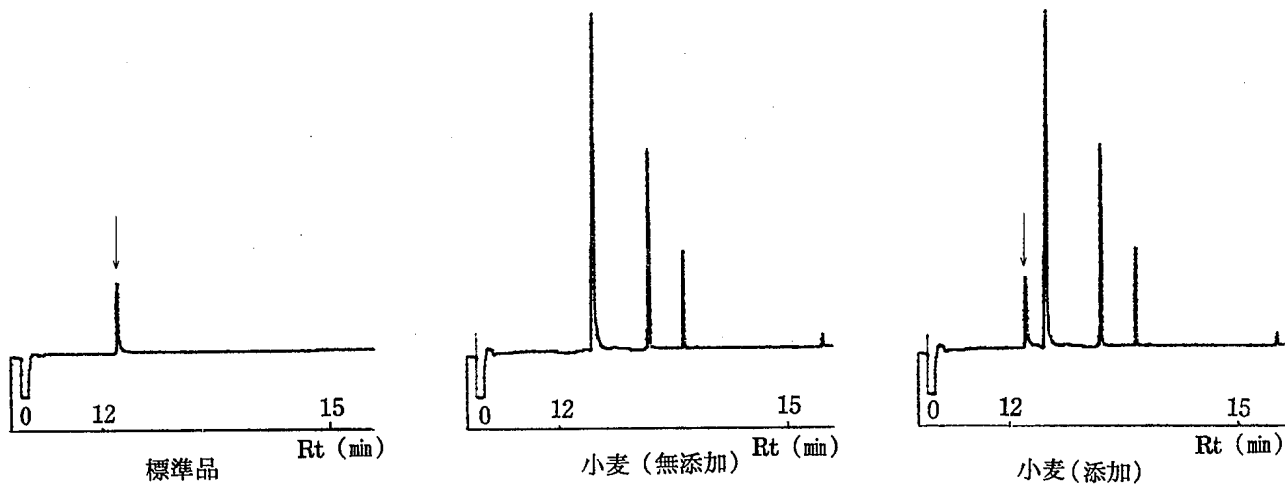


図3 アトラジン添加及び無添加のガスクロマトグラム (DB-5)

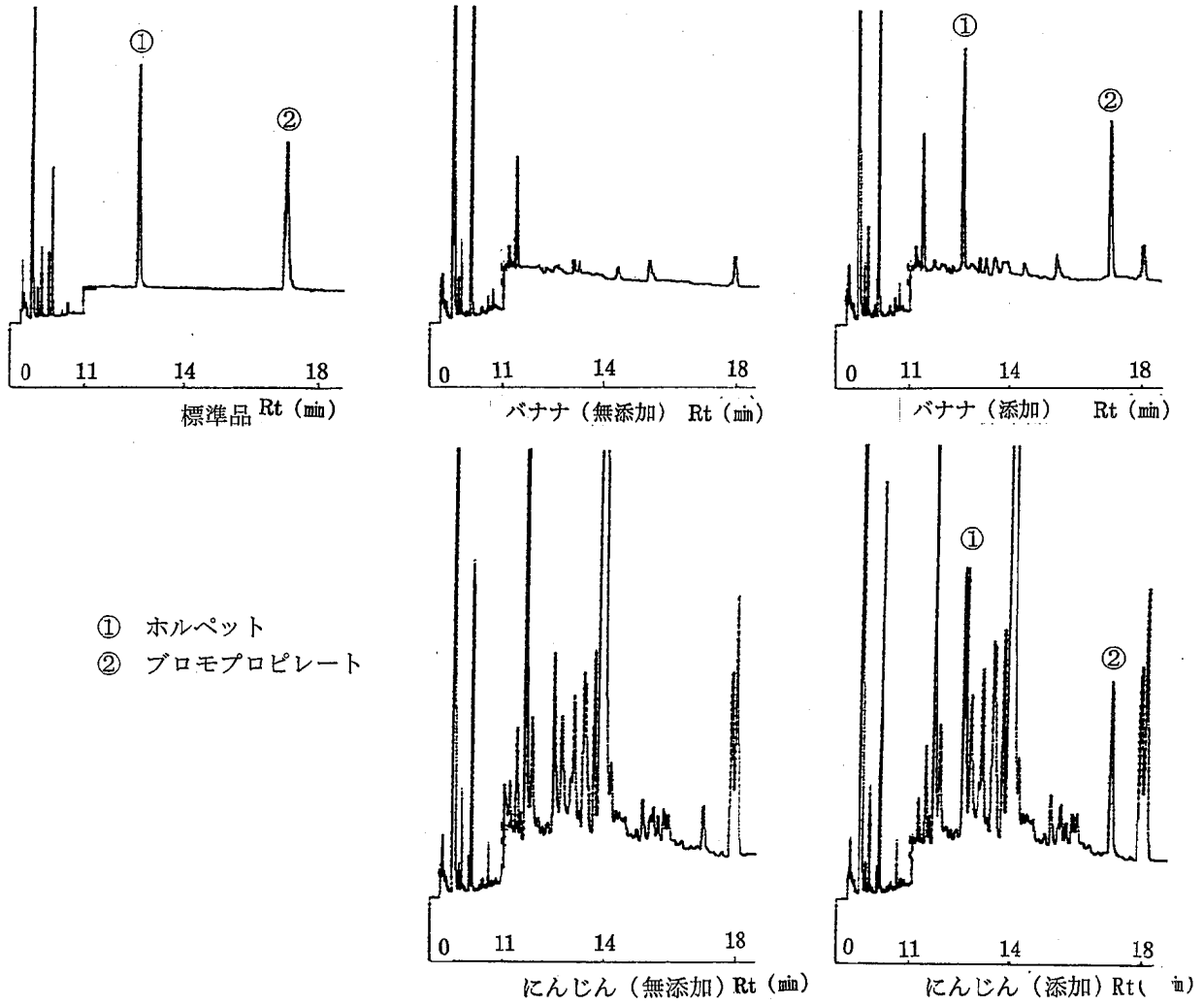


図4 ホルペット、ブロモプロピレート添加及び無添加のガスクロマトグラム (DB-5)

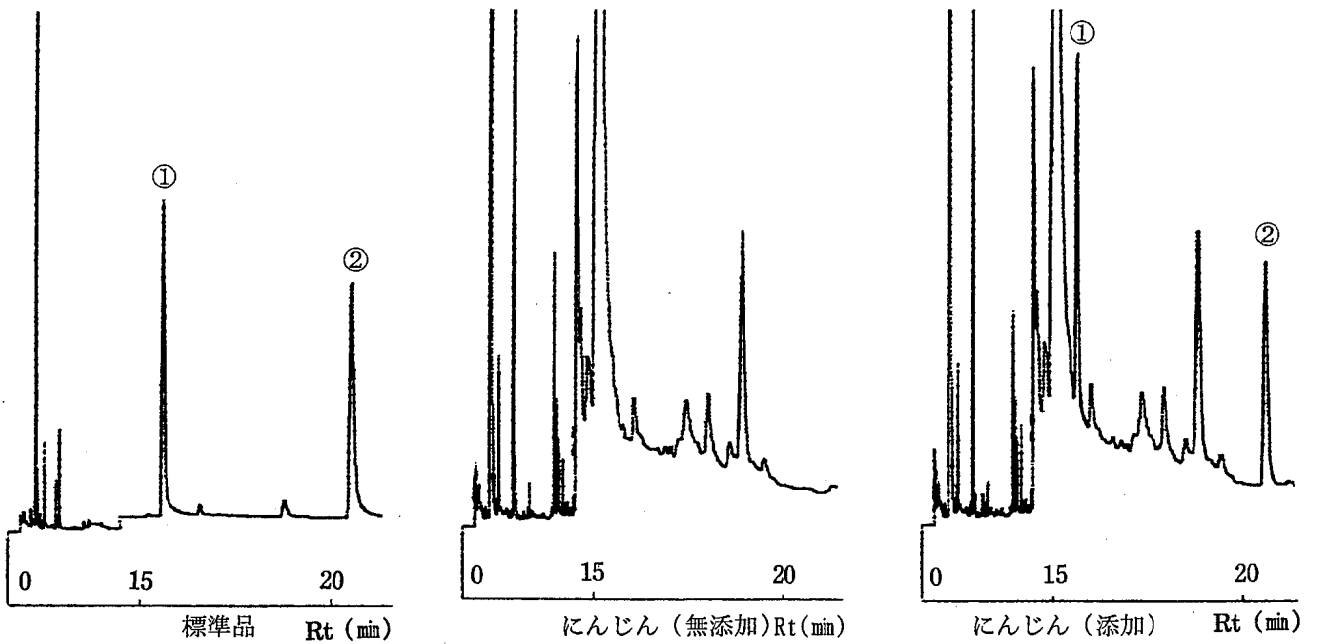


図5 ホルペット、ブロモプロピレート添加及び無添加のガスクロマトグラム (DB-17)

7. 浄水処理工程での消毒副生成物

— 生成能と給水栓水での低減化の検討 —

氏家 愛子*¹ 高橋紀世子*² 大金 仁一
葛岡 勝悦 阿部 時男 遠藤 哲男

キーワード：消毒副生成物、トリハロメタン、生成能

近年、水道原水に含まれるフミン質と塩素との反応から、トリハロメタン、ハロ酢酸、ハロアセトニトリル、抱水クロラール等の消毒副生成物生成が浄水処理上の問題となっている。浄水処理工程における前駆物質の除去効果について消毒副生成物生成能の比較により評価したところ、現在浄水処理に多く使用されている急速ろ過方式は、緩速ろ過方式に比べ前駆物質の除去効果が低いことが明らかとなった。また、急速ろ過方式における給水栓水中の消毒副生成物の低減化の方法として、「前塩素、中塩素、後塩素注入」から「中塩素、後塩素、各町配水池での塩素注入」に変更した場合、浄水場から給水栓水までの到達日数が1週間以内の地域については消毒生成物の低減化が期待できるものと考えられた。

1. はじめに

産業の発達や生活様式が多様化により、河川、湖沼等の水質汚濁が進行しているが、全国の水道原水について見ると、ほぼ70%（上水道事業全国平均）の水道事業体で河川水またはダム水を原水としており¹⁾、これらは急速ろ過方式または緩速ろ過方式による浄水処理システムで処理されている。

水道水は衛生上の措置として、水道法施行規則において塩素消毒が義務づけられているが、塩素剤による消毒においては、水道原水に含まれるフミン質と塩素との反応によってトリハロメタン、ハロ酢酸、ハロアセトニトリル等の消毒副生成物が生成することが浄水処理上の問題となっている。

当県においても、給水栓水中のトリハロメタン等の濃度が水道水質基準を超過する浄水場があることから、現行の浄化処理工程における消毒副生成物の除去効果調査及び水道栓水中の消毒副生成物低減化の検討を行ったので報告する。

2. 調査内容

2.1 調査対象事業所

(1) S 浄水場

処理方式：前塩素+凝集沈殿+中塩素+急速ろ過+後塩素、日平均浄水量 16,000m³/days

採水地点：着水井、フロック形成池、凝集沈殿池、急速ろ過池、浄水池、給水末端（N町）

(2) O 浄水場

処理方式：凝集沈殿+緩速ろ過+後塩素、日平均浄水量 9,600m³/days

採水地点：着水井、フロック形成池、凝集沈殿池、緩速ろ過池、浄水池、給水末端（I市）

2.2 調査方法

2.2.1 浄水処理による消毒副生成物前駆物質の除去効果

浄水処理による前駆物質の除去効果については、塩素との反応によって生じるトリハロメタン（以下THMと略記）とTHMを除く消毒副生成物（以下DBPと略記）の生成能で評価することとした。THM等の生成量は、従来から報告^{2) 3)}されているように、温度、pH、塩素濃度が高い程、塩素との反応時間が長い程大きくなる。この調査では、平成2年度から実施している調査²⁾との整合性をとるため、温度20℃、pH7.0、塩素濃度50mg/ℓの反応条件下で、塩素添加後7日目、14日目、20日目に生成したTHM濃度およびDBP濃度の分析を行った。なお、フロック形成池水、凝集沈殿池出口水は、SS除去のためガラスフィルターGS-25で吸引ろ過後、試験水とした。

2.2.2 給水栓水中の消毒副生成物低減化

低減化の方法としては、①栓水蛇口に活性炭等による浄水器をつけることや、水道水を煮沸使用する等、栓水中のTHM、DBPを直接除去する方法、②現行の浄水処理に活性炭槽や生物活性炭槽等の高度処理を組み合わせたシステムの導入^{4) 5)}等、浄水処理工程における前駆物質の除去率を高める方法、③現行の処理施設において、前塩素から中塩素への変更をする等、注入塩素量の削減または塩素との接触時間を短縮する方法等が考えられる。

*¹ 現宮城県塩釜保健所 *² 現宮城県大崎保健所

③については、TMH濃度が10%~30%低減したという報告⁶⁾⁷⁾があるが、沈殿池でのケイ藻類の発生等管理上の問題が残る、高度浄水処理に移る過渡的手段とみなしている現状である。

今回調査対象となったS浄水場では、浄水場から給水末端までの到達日数が数日の地域から20日程度かかる地域までであるため、栓水中THM濃度が高い原因として、浄水場出口での塩素濃度が比較的高いこと、水道配管中での塩素との接触時間が長いこと、浄水処理で前塩素注入を行っていることが考えられた。そこで、前塩素処理を止め、更に浄水場出口での残留塩素濃度を低く抑えて各町の配水池出口で追加塩素注入をすることにした場合、栓水中THM濃度、DBP濃度の低減化が可能かどうかを

検討した。

図1に示した方法により、前塩素注入なしの凝集沈澱池水を試験水としてTHMとDBPの生成量を調査した。ただし、前塩素注入をしない凝集沈澱池処理水として、本来であればS浄水場のものを使用すべきであるが、現在稼働しているシステムを変更できないため、取水口を同じくO浄水場(図2)の沈澱池出口水を使用した。また、S浄水場の浄水池前後塩素処理後、町の配水池まで約1日かかることを考慮して、最初の塩素添加から1日後に残留塩素を調べ、追加塩素直後の濃度が合計で1.5mg/lになるように追加した。これらの試料をそれぞれ120ml容量のバイアルびんに封入し、20°CでのTHMおよびDBPの瞬時(塩素添加後2Hr後)、2日目、7日目、14日目、20日目の濃度について分析を行った。pHは栓水で若干高くなることから、一律に8.0に調整した。

また、対照として、S浄水場の現行の処理による浄水池出口水をそれぞれ120ml容量のバイアルびんに封入し、20°CでのTHMおよびDBPの2日目、7日目、14日目、20日目の濃度について分析を行った。

2.3 調査月日

平成6年7月26日

長期間の少雨のため、7月下旬から河川の濁水注意報が出され、水質が悪化していた。

2.4 分析項目および分析方法

2.4.1 分析項目

水温、pH、残留塩素、色度、濁度、クロロホルム、ブロモジクロロメタン、ジブロモクロロメタン、ブロモホルム、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、抱水クロラール、ジクロロアセトニトリル、トリクロロアセトニトリル、ジブromoアセトニトリル

2.4.2 分析方法

バイアルびんを20°C恒温槽から取りだし、直ちに残留塩素濃度を測定し、アスコルビン酸ナトリウムを添加する。これを検液として、直ちにTHM、DBPの分析用に分取し、抽出操作を行った。分析方法は、厚生省令に定める方法の「溶媒抽出-ガスクロマトグラフ」法に準じた。

3. 調査結果および考察

3.1 採水時のTHMおよびDBP濃度

S浄水場及びO浄水場の原水、処理水の採水瞬時のTHM濃度およびDBP濃度を図3に示した。

S浄水場の総THM(以下TTHMと略記)濃度は、浄水工程を経る毎に増加傾向が認められ、浄水池出口水で64μg/l、給水栓水で98μg/lであり、水質基準値の100μg/lとほぼ同程度の濃度まで増加した。なかでも、クロロホルム濃度は栓水において基準値の60μg/lを超過しており、水質が悪化した平成6年夏期には、同様な状態が続いたものと推測された。また、総DBP(以下

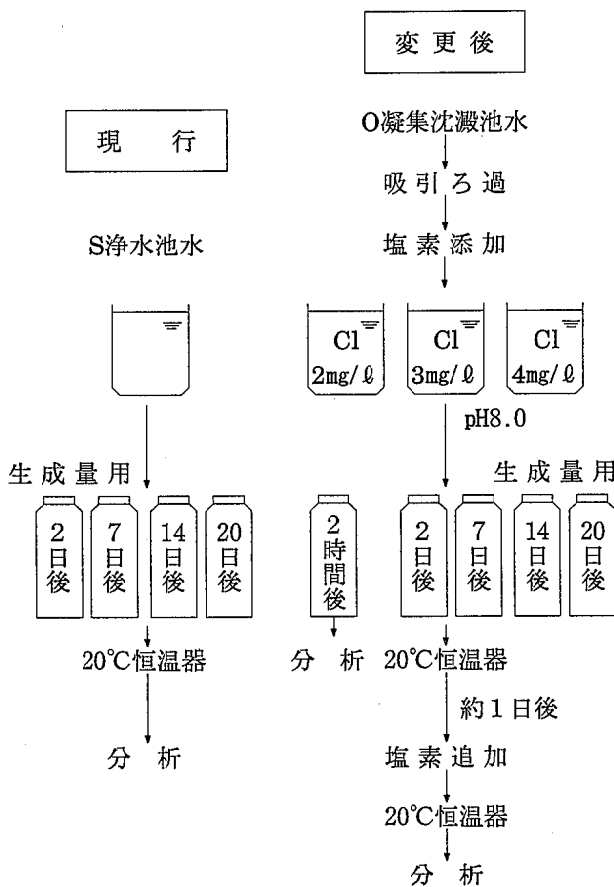


図1 塩素注入点変更試験フローシート

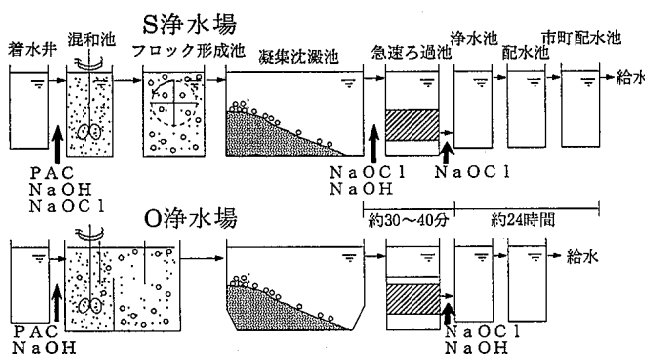


図2 浄水処理工程

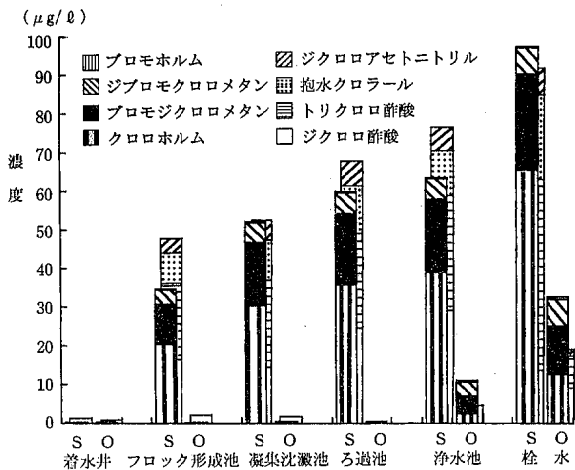


図3 浄水工程毎処理水のTHM濃度及びDBP濃度

TDBPと略記)についてみると、TTHMと同様に、浄水池出口水で78 $\mu\text{g/l}$ 、栓水で93 $\mu\text{g/l}$ と増加傾向が認められた。なかでも監視項目の1つである抱水クロラールは、指針値(30 $\mu\text{g/l}$)の70%を超過する値であった。

O浄水場では後塩素処理による消毒のみのため、TTHM濃度は、塩素注入後の浄水池出口水でS浄水場の6分の1(11 $\mu\text{g/l}$)、栓水で3分の1(33 $\mu\text{g/l}$)であった。

3.2 急速ろ過及び緩速ろ過法による浄水処理工程毎の生成能と前駆物質除去効率

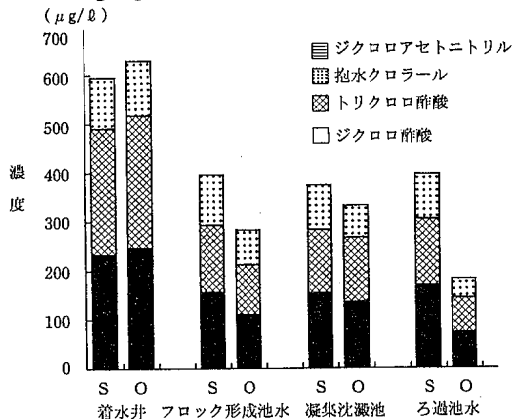
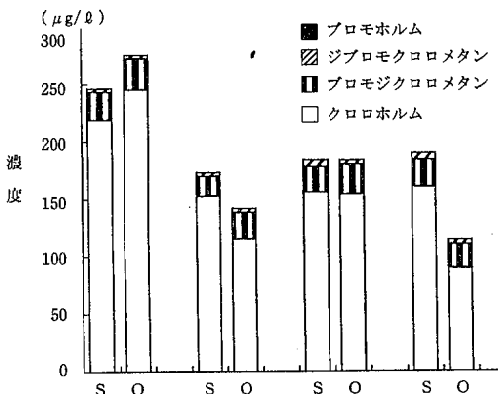


図4 THM及びDBPの限界生成能

フミン質等前駆物質は、塩素と反応してTHMやハロ酢酸、ハロアセトニトリル、抱水クロラール等の消毒副生成物を生成することは周知のことであるが、浄水処理水が保有するこれらの生成能を調べるためには、給水末端までの最長到達日数を考慮して行うことが望ましいと考えられた。S浄水場では、最長到達日数が20日程度あるため、今回の調査では、塩素添加後7日目、14日目、20日目の生成量の分析を行い、20日目の結果について図4に示した。ここで、20日目の生成能を限界生成能と定義することとし、水道原水の持つ限界生成能に対する各浄水工程での限界生成能の比により、浄水工程での前駆物質除去率を求めることとした。

S、O両浄水場の水道原水の持つTTHM限界生成能及びTDBP限界生成能は、取水口を同じくしているため、S浄水場のTTHMが250 $\mu\text{g/l}$ 、TDBPが595 $\mu\text{g/l}$ 、O浄水場のTTHMが270 $\mu\text{g/l}$ 、TDBPが629 $\mu\text{g/l}$ とほぼ同程度であり、フミン質等の前駆物質濃度がほぼ同じであることが確認された。また、TTHM限界生成能に対するクロロホルムの割合は90%を占めており、TDBP限界生成能に対する各DBPの割合は、ジクロロ酢酸39%、トリクロロ酢酸43%、抱水クロラール17%で2浄水場とも同じ値であった。

工程毎の限界生成能は、凝集沈澱・急速ろ過方式を採用しているS浄水場では、凝集沈澱処理水(GS-25でろ過したもの)と急速ろ過処理水がほぼ同じであり、凝集沈澱+急速ろ過による前駆物質の除去率は、水道原水に対してTTHMが25%、TDBPが33%であった。このTTHMの結果は平成3、4年度の調査結果²⁾とほぼ同じであった。また、凝集沈澱・緩速ろ過方式を採用しているO浄水場では、前塩素注入なしの凝集沈澱処理後(GS-25でろ過したもの)の前駆物質除去率は水道原水に対してTTHMが32%、TDBPが47%、緩速ろ過処理後の除去率はTTHMが58%、TDBPが71%で、急速ろ過に比べ前駆物質の除去効果が高いことがわかった。また、2浄水場ともDBP除去率の方が、THM除去率に比べ高くなっている。

フロック形成池および凝集沈澱池出口水は、前述のとおり、いずれも孔径1 μm のガラスフィルターでろ過後試験水としているが、O浄水場がS浄水場に比べTHM、DBPの除去率が若干高い結果となっている。この要因としては、①フロック形成において、S浄水場では前塩素注入をしているために、前駆物質が塩素によって低分子側に切断されること、②凝集沈澱池に滞留する時間がO浄水場の方がS浄水場より十分に長いこと等が考えられた。

以上のことから、緩速ろ過方式による浄水処理(O浄水場)は、急速ろ過方式による浄水処理(S浄水場)に比べ前駆物質の除去効果が高く、塩素剤との反応による消毒副生成物生成量は少ないことが明らかであり、広大

な敷地等様々な条件がクリアできれば、当県の原水水質では緩速ろ過方式の方が浄水処理として望ましいと考えられる。

3.3 THMおよびDBPの生成機構

2 浄水場の給水栓水中のTHMおよびDBPの構成割合を図5-1に示した。

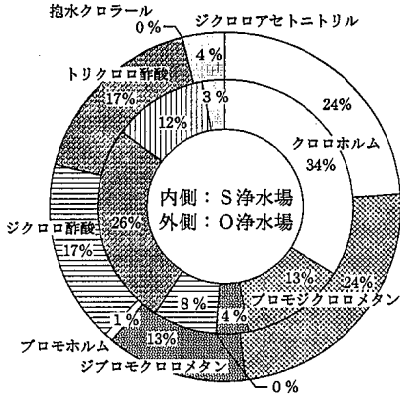


図5-1 給水栓での各物質の割合

給水のTTHM :TDBPは、S 浄水場でほぼ1 : 1、O 浄水場で3 : 2であり、この相違は、O 浄水場の浄水処理工程で注入する全塩素量(1.8 mg/l)がS 浄水場(6 mg/l)に比較し低い

ため、臭素化THMの生成率が高く全消毒副生成物の38%を占めていることによるものであった。

また、塩素が過剰に存在する限界生成能試験(試験水:ろ過池出口水)のTHMおよびDBPの構成割合を図5-2に示した。TTHM :TDBPは、S、O 浄水場共に約1 : 2であり、TDBPがTTHMの約2倍の濃度で生成している。

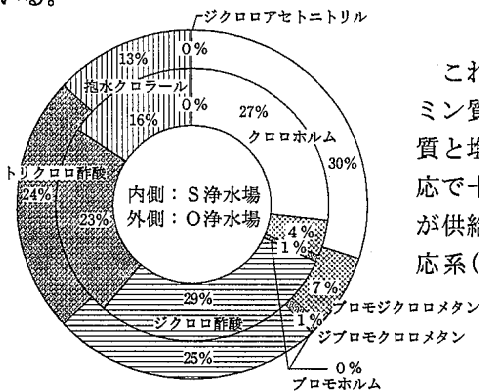


図5-2 限界生成能試験での各物質の割合

これらは、フミン質等前駆物質と塩素との反応で十分に塩素が供給される反応系(限界生成

能試験)のもとでは加水分解とともに塩素化が進み、レゾルシノール残基やβ-ジケトンと塩素の反応で代表されるように、クロロホルム、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、抱水クロラールがともに増加する方向に反応が進むが、一方、前駆物質量に対し少ない塩素の存在下の反応系(栓水)では、塩素化した中間体の加水分解によってクロロホルムが増加する方向に反応が進むためと考えられた。

このことはまた、各浄水処理工程水毎に経時的に調査した全データを対象として求めたクロロホルムと各

表1 クロロホルムとの関係

(μmol/l)

物質名	塩素濃度 2~6 mg/l (n=13)			塩素濃度 50 mg/l (n=36)		
	a	b	r	a	b	r
プロモジクロロメタン	0.22	0.02	0.89	0.06	0.05	0.81
ジクロロ酢酸	0.33	0.05	0.72	0.91	-0.05	0.95
トリクロロ酢酸	0.55	0	0.99	0.77	-0.05	0.91
抱水クロラール	0.25	-0.01	0.95	0.35	-0.02	0.90
ジクロロアセトニトリル	0.11	0.01	0.91	0.004	0	0.32
総消毒副生成物	1.24	0.05	0.96	2.03	-0.12	0.96

Y = aX + b X: クロロホルム濃度、Y: 各物質の濃度

DBPのモル濃度の関係にも表れている。表1に浄水処理工程毎に採取した処理水の瞬時の濃度(工程での塩素注入量1.8mg/l~6 mg/l)と、生成能試験(塩素注入量50mg/l)での濃度について、クロロホルムとの関係を示した。aの値は、クロロホルム濃度に対する各DBP濃度の比率を表している。採水瞬時の工程毎の処理水におけるクロロホルムとDBPの比率は、クロロホルム : ジクロロ酢酸 : トリクロロ酢酸 : 抱水クロラール = 1 : 0.33 : 0.55 : 0.25、生成能試験においては、クロロホルム : ジクロロ酢酸 : トリクロロ酢酸 : 抱水クロラール = 1 : 0.91 : 0.77 : 0.35であり、塩素濃度が高い生成能試験におけるハロ酢酸、抱水クロラールの比率が高くなっている。また、レゾルシノール反応でジクロロ酢酸とともに生成されるはずのジクロロメタンは、揮発性のためか中間物として反応するためか理由は不明であるが、パージ&トラップ/GC-MS法による分析では1 μg/l未満であった。

ハロアセトニトリルは、含窒素有機化合物と塩素との反応で生成し、また、アミノ基の塩素化は容易に進むと

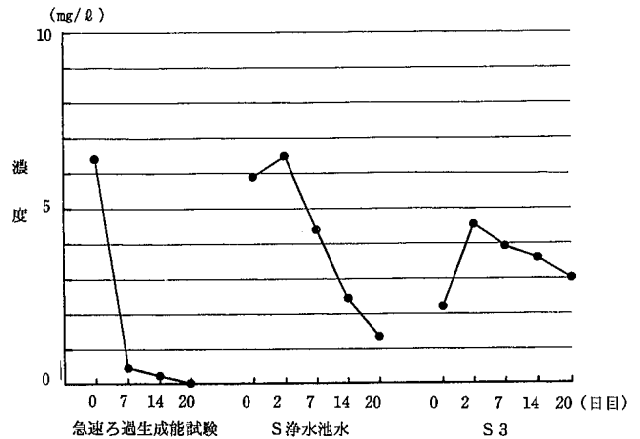


図6 ジクロロアセトニトリルの経時変化

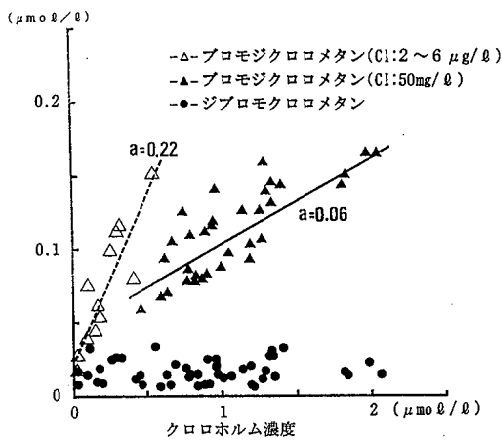


図7 クロロホルム濃度と臭素化THMとの関係

いわれている。表1のジクロロアセトニトリルについてみると、工程毎の採水瞬時にはクロロホルムと相関係数0.91で正の相関 ($a=0.11$) があるが、生成能試験においては相関関係が認められず、ハロ酢酸や抱水クロラールと挙動を異にしている。図6に生成能試験でのジクロロアセトニトリルの濃度変化を示した。ジクロロアセトニトリルは、塩素注入後速やかに生成されるが、時間を経るに従い分解して減少していく傾向が認められる。この現象は、浄水出口水の経時変化においても同様であったが、塩素が過剰に存在する生成能試験の場合に特に顕著であった。

次に、臭素化THM（プロモジクロロメタン+ジブロモクロロメタン）が全消毒副生成物に占める割合について図5をみると、給水栓水ではS浄水場が17%、O浄水場が38%であり、塩素が過剰に存在する生成能試験では、S浄水場が5%、O浄水場が8%であった。また、生成能試験等で経時的に調査した全データをもとに、クロロホルム濃度と臭素化THM濃度との関係を図7に示したが、プロモジクロロメタンの比率についてみると各浄水処理工程水の採水瞬時の方が生成能試験と比べ高い結果となっている。フミン質と塩素との速い反応段階においては、塩素量にかかわらず初期の臭素量に見合った臭素化THMが生成し、フミン質の臭素と塩素が競合する活性部位では、臭素と塩素の存在比によって臭素と塩素の置換が起きるといわれており、前述のことはこのことから説明することができると考えられる。

3.4 栓水中のTHMおよびDBP濃度低減化の検討

図1のフローシートに従い1回目の塩素水は、それぞれ塩素濃度2 mg/l、3 mg/l、4 mg/l（以下S1、S2、S3と略す）の3段階に添加した。S浄水場では、中塩素注入と後塩素注入の時間間隔が30~40分であるため、室内実験においては、中塩素、後塩素添加の工程を1回に簡略化した。追加塩素注入直前での残留塩素濃度は、S1が0.08mg/l、S2が0.5mg/l、S3が1.25mg/lであり、追加塩素直後の塩素濃度を1.5mg/lに調整した時の合計

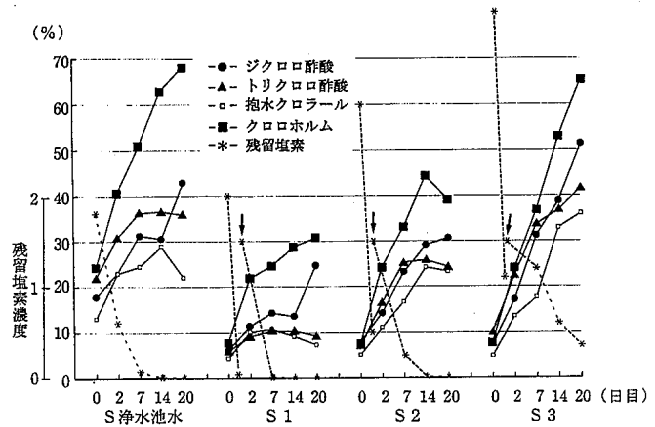


図8 濃度/限界生成能の経時変化

塩素添加量は、S1が3.42mg/l、S2が4 mg/l、S3が4.27mg/lであった。また、S浄水場の当日の浄水は、前塩素、中塩素、後塩素の合計で6 mg/lであり、塩素添加後20日目の残留塩素濃度が0.35mg/lであったS3では、現行の合計塩素注入量より1.7mg/l低い注入量となっている。この残留塩素測定用には、別途80mlのバイアルびんに調整試験水を封入しておいたものを使用した。

図1に示したように塩素注入点の変更をした場合の消毒副生成物生成量の低減程度を客観的に評価するため、対照としたS浄水場の浄水については、S浄水場の急速ろ過池出口水の限界生成能で試験水の経時生成量を除し、S1、S2、S3の試験水についてはO浄水場の凝集沈澱池出口水の限界生成能で試験水の経時生成量を除した値により比較することとし、その値の経時変化を図8に示した。

S1、S2、S3の試験水では、塩素添加2時間後には、限界生成能の約8%のクロロホルムが生成しており、また、図中に示してはいないがプロモジクロロメタンが限界生成能の35%~36%、ジブロモクロロメタンが限界生成能のほぼ100%生成していた。ハロ酢酸、抱水クロラールについてみると、塩素添加2時間後にはS1では限界生成能の6.3%、S2では7.7%、S3では8.7%が速やかに生成し、その後の経時変化では、塩素注入量が多い試験水ほど生成量が多くなっている。

DBPの生成は、反応可能な塩素が残っている場合増加していく傾向が認められたが、残留塩素濃度が低くなるにつれて、トリクロロ酢酸や抱水クロラールの加水分解が起こり、ジクロロ酢酸やクロロホルムが増加する現象が認められたため、ここではジクロロ酢酸およびクロロホルムの経時生成量により低減の検討を行うこととした。対照としたS浄水場処理水とS3（給水末端栓水中の残塩濃度0.1mg/l以上あることが前提）についてクロロホルムの生成量を比較すると、S3は現行の処理水に比べ2日後に16%、7日後に14%、14日後に10%程度低い生成量となったが、20日後の生成量は両者ともほぼ同程度となった。また、ジクロロ酢酸の生成量を比較する

と、S3は現行の処理水に比べ2日後に約5%低い生成量となったが、7日後にはほぼ同程度となり、14日後、20日後の生成量は逆にS3の方が現行の処理水より7%~8%高い生成量となった。

この結果、塩素注入点を変更することによって、注入する塩素総量を削減することができ、S浄水場からの到達日数が数日から1週間程度の地域においては、クロロホルム及びジクロロ酢酸の低減化が期待できると考えられたが、到達日数が1週間以上の地域に安全な水を供給するためには、高度浄水処理の導入等による抜本的な前駆物質除去対策が必要と考えられた。

4. ま と め

(1) 凝集沈澱・急速ろ過方式による前駆物質の除去率は、水道原水に対してTTHMが25%、TDBPが33%であった。凝集沈澱・緩速ろ過方式による除去率はTTHMが58%、TDBPが71%で、急速ろ過方式に比べ前駆物質の除去効果が高かった。また、前塩素注入なしの凝集沈澱処理単独の除去率は水道原水に対してTTHMが32%、TDBPが47%であった。

(2) 採水瞬時の工程毎の浄水においては、クロロホルム濃度に対するDBP濃度の比率は、クロロホルム：ジクロロ酢酸：トリクロロ酢酸：抱水クロラール=1：0.33：0.55：0.25、生成能試験においては、クロロホルム：ジクロロ酢酸：トリクロロ酢酸：抱水クロラール=1：0.91：0.77：0.35であり、塩素濃度が高い生成能試験水のハロ酢酸、抱水クロラールの生成比率が高かった。

(3) ジクロロアセトニトリルは、塩素注入後速やかに

生成されるが、時間が経るに従い分解して減少していく傾向が認められた。この現象は、塩素が過剰に存在する生成能試験の場合に特に顕著であった。

(4) 浄水工程における塩素注入点を、「前塩素、中塩素、後塩素」から「中塩素、後塩素、各町配水池での塩素注入」に変更することによって、注入する塩素総量を削減することができ、浄水場からの到達日数が数日から1週間程度の地域においては、クロロホルム及びジクロロ酢酸の低減化が期待できると考えられた。しかし、到達日数が1週間以上の地域に安全な水を供給するためには、高度浄水処理の導入等による抜本的な前駆物質除去対策が必要と考えられる。

参 考 文 献

- 1) 厚生省水道環境部水道整備課、日本水道協会水道統計編纂専門委員会；水道の経年分析、63、No.8（1994）
- 2) 宮城県保健環境センター環境衛生部；平成2年度～平成5年度水道水源保全対策調査事業報告書
- 3) 米国環境保護庁編、真柄泰基監訳；飲料水とトリハロメタン制御、公害対策技術同友会（1985）
- 4) 一田謙一；第41回全国水道研究発表会講演集、P242-247（1990）
- 5) 竹本裕他；第41回全国水道研究発表会講演集、P248-253（1990）
- 6) 三宅伸治他；第41回全国水道研究発表会講演集、P164-169（1990）
- 7) 工藤幸生他；第42回全国水道研究発表会講演集、P659-661（1991）

8. 水道水及び原水中の揮発性有機化合物の検索

大金 仁一 高橋紀世子*¹ 氏家 愛子*²
 葛岡 勝悦 阿部 時男 遠藤 哲男
 鈴木 康民*²

キーワード：揮発性有機化合物、浄水処理、緩速ろ過、急速ろ過

パージトラップガスマス法（P&T-GC-MS法）の手法を用い、北上川、阿武隈川を水源とする浄水場において原水および浄水中の揮発性有機化合物54物質について調査を実施した。その結果、それぞれの浄水場において消毒副生成物を含む数種の有機化合物が確認された。

1. はじめに

平成4年12月21日に、水道法の「水質基準に関する省令」が公布され、平成5年12月から施行されている。これにより水道水の水質基準が大幅に改正され、多くの化学物質が新たに水質基準に盛り込まれた。今回は基準改正により新たに導入された手法であるP&T-GC-MS法を用いて、水道水並びにその原水である河川水中の揮発性有機化合物54物質について、平成5年度から平成6年度にかけて調査を行ったのでその結果について報告する。

2. 調査方法

2.1 調査の概要

平成5年度は北上川の同一地点から取水しているが、異なるろ過方式を採用している石巻地方広域水道企業団の須江山浄水場（急速ろ過方式）と大街道浄水場（緩速ろ過方式）を対象とし、ろ過方式の違いによって揮発性有機物の検出状況に差があるかを調査した。採水地点は図1に示す浄水処理工程のうち、それぞれ着水井、浄水池、栓水の3地点である。

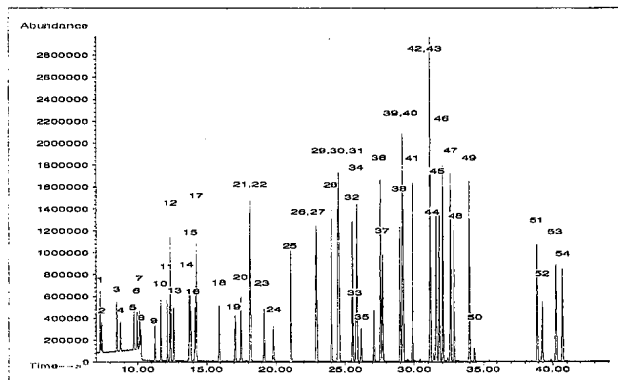
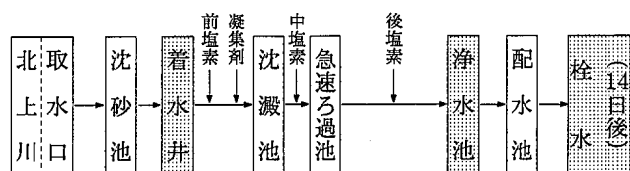


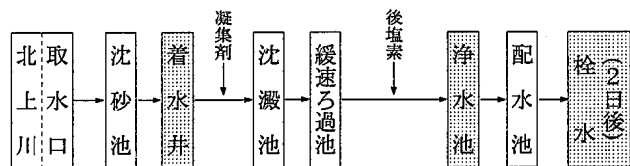
図2 揮発性有機化合物54物質のトータルイオンクロマトグラフ（SCANモード）

平成6年度は、阿武隈川から取水し、異臭味対策と水質改善のため急速ろ過後に粒状活性炭処理を実施している岩沼市の玉崎浄水場において、浄水処理工程ごとに調査を行った。また平成6年の9月には岩沼市他一市三町水道水質検査協議会の水源地調査に同行し、湯水期の阿武隈川と白石川において揮発性有機化合物54物質の調査を実施した。注）各浄水場の浄水処理工程を図1に示す。

須江山浄水場



大街道浄水場



玉崎浄水場

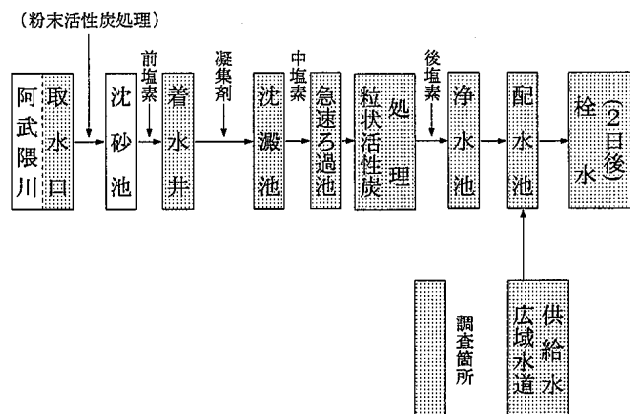


図1 各浄水場の浄水処理工程

* 1 現宮城県大崎保健所
 * 2 現宮城県塩釜保健所

2.2 調査年月日

2.2.1 平成5年度（北上川関係）

平成5年8月24日（第1回調査）
 平成5年11月8日（第2回調査）
 平成6年1月24日（第3回調査）

2.2.2 平成6年度（阿武隈川関係）

平成6年7月4日（第1回調査）
 平成6年9月5日（水源調査）
 平成6年9月12日（第2回調査）
 平成6年12月19日（第3回調査）

2.3 調査項目

1 1,1-ジクロロエチレン	15 1,2-ジクロロプロパン	29 p-キシレン	42 tert-ブチルベンゼン
2 ジクロロメタン	16 ブロモジクロロメタン	30 m-キシレン	43 1,2,4-トリメチルベンゼン
3 tr-1,2-ジクロロエチレン	17 トリクロロエチレン	31 ブロモホルム	44 1,3-ジクロロベンゼン
4 1,1-ジクロロエタン	18 cis-1,3-ジクロロプロペン	32 スチレン	45 1,4-ジクロロベンゼン
5 cis-1,2-ジクロロエチレン	19 tr-1,3-ジクロロプロペン	33 1,1,2,2-テトラクロロエタン	46 sec-ブチルベンゼン
6 ブロモクロロメタン	20 1,1,2-トリクロロエタン	34 o-キシレン	47 イソプロピルトルエン
7 クロロホルム	21 トルエン	35 1,2,3-トリクロロプロパン	48 1,2-ジクロロベンゼン
8 2,2-ジクロロプロパン	22 1,3-ジクロロプロパン	36 イソプロピルベンゼン	49 n-ブチルベンゼン
9 1,2-ジクロロエタン	23 ジブロモクロロメタン	37 ブロモベンゼン	50 1,2-ジブロモ-3-クロロプロパン
10 1,1,1-トリクロロエタン	24 1,2-ジブロモエタン	38 o-クロロトルエン	51 1,2,4-トリクロロベンゼン
11 1,1-ジクロロプロペン	25 テトラクロロエチレン	39 n-プロピルベンゼン	52 ナフタレン
12 ベンゼン	26 1,1,1,2-テトラクロロエタン	40 p-クロロトルエン	53 1,2,3-トリクロロベンゼン
13 四塩化炭素	27 クロロベンゼン	41 1,3,5-トリメチルベンゼン	54 ヘキサクロロブタジエン
14 ジブロモメタン	28 エチルベンゼン		

※トータルイオンクロマトを図2に示す。

2.4 その他の測定項目

pH、KMnO₄消費量、色度、濁度、残留塩素

3. 分析方法

分析については、加藤¹⁾らの検討結果を参考にして下記の条件で行った。

3.1 測定機器及び装置

3.1.1 P&T（ページトラップ）

Tekmar LSC2000、AQUATEk50

3.1.2 ガスクロマトグラフ

ヒュレットパッカー社製5890 SERIES II
 質量分析計

ヒュレットパッカー社製5971 SERIES

3.2 測定条件

3.2.1 P&T（クライオフォーカス付き）

トラップ管	Tenax/シリカゲル/活性炭
サンプル量	5ml
ページ流量	40ml/min (He)
ページタイム	4.5min
ドライページ時間	3min
トラップカラム温度	30°C
イオントラップ温度	-150°C
デソーププレヒート温度	0°C
デソープ温度	180°C
デソープ時間	5min
注入口温度	200°C
注入時間	4min
バイク温度	230°C
バイク時間	40min

3.2.2 ガスクロマトグラフ質量分析計

カラム AQUATIC 60m* 0.25mm
 I.D 1.0μm

カラム流量 1ml/min

オープン温度 40°C (1min) -3°C/min -100°C (0min)
 -5°C/min -220°C (10min)

インターフェース温度 280°C

E M 電圧 オートチューン設定値

測定モード SIM、SCAN

4. 調査結果及び考察

4.1 北上川関係（平成5年度）

揮発性有機化合物54物質のうち須江山、大街道の両浄水場において検出された物質を表1、表2に示す。表からも判るように検出物質の半数がトリハロメタンに代表される消毒副生成物である。その値を両浄水場の浄水池、栓水において調査時期ごとに見てみると両浄水場とも水質の悪化する8月の値が高く11月、1月と徐々に低下し、前駆物質の一つの指標である過マンガン酸カリウム消費量の値が高く、水温が高いほど測定値が高い傾向を示した。また浄水場間で比較すると、緩速ろ過方式を採用している大街道浄水場のクロロホルム、ブロモジクロロメタンの値が急速ろ過方式を採用している須江山浄水場の数分の一であることが判る。両浄水場は前述のように北上川の同一地点から取水しておりそれぞれの着水井までの導水管の距離に若干の差はあるものの着水井における水質はほぼ同一と考えられ、この結果は水源の状況によってはトリハロメタン対策に緩速ろ過方式が有効であることを示唆している。

一方、消毒副生成物以外ではガソリン含有物質と思わ

表1 須江山浄水場関係の検出物質

($\mu\text{g/L}$)

採水地点 項目	着水井			浄水池			栓水(給水末端)		
	8月	11月	1月	8月	11月	1月	8月	11月	1月
クロロホルム		0.1	0.2	29	14	3.5	57	50	16
プロモジクロロメタン				6.3	4.4	2.1	10	10	7.3
ジプロモクロロメタン				1.0	1.8	1.4	2.2	3.1	4.8
プロモホルム						0.1		0.1未満	0.4
ジクロロメタン							0.1	0.2	0.4
プロモクロロメタン									
トルエン		0.1未満		0.1未満	0.1未満		2.0	0.7	0.3
エチルベンゼン				0.1未満	0.1未満		0.2	0.1未満	
p-m-キシレン				0.2	0.1未満		0.3	0.1未満	0.1
o-キシレン				0.1未満	0.1未満		0.1未満	0.1未満	
水温(°C)	21.0	11.7	3.0	22.6	11.9	2.3	19.8	16.8	7.0
pH	6.6	7.2	7.3	7.0	7.3	7.3	7.3	7.5	7.6
KMnO ₄ 消費量(度)	15	5.2	5.0	4.0	1.8	2.8	4.1	2.2	3.1
色度(度)	40	14	17	1未満	1未満	1	1	1未満	1
濁度(度)	18	3	3	0.5未満	0.5未満	0.5未満	0.5未満	0.5未満	0.5未満

注)0.1未満の表示は定量下限値未満ではあるが、確認できたもの。

表2 大街道浄水場関係の検出物質

($\mu\text{g/L}$)

採水地点 項目	着水井			浄水池			栓水(給水末端)		
	8月	11月	1月	8月	11月	1月	8月	11月	1月
クロロホルム		0.1	0.2	3.4	0.9	0.4	13	5.1	2.0
プロモジクロロメタン				1.9	1.1	0.5	4.7	3.7	1.6
ジプロモクロロメタン				1.2	1.4	0.8	1.8	2.9	3.4
プロモホルム				0.1未満	0.1	0.1	0.1未満	0.2	0.4
ジクロロメタン		0.1			0.1	0.2	0.3		0.2
プロモクロロメタン							0.7		
トルエン		0.1未満	0.1未満		0.1未満		0.1未満	0.1未満	
エチルベンゼン							0.1未満	0.1未満	
p-m-キシレン							0.2	0.1未満	
o-キシレン							0.1未満	0.1未満	
水温(°C)	22.5	11.7	2.8	23.1	12.7	1.5	21.3	15.3	5.6
pH	7.3	7.5	7.5	7.1	7.4	7.4	7.1	7.4	7.4
KMnO ₄ 消費量(度)	14	5.0	2.2	2.5	1.4	5.3	2.0	1.6	2.6
色度(度)	35	16	19	3	1未満	1未満	1未満	1	1未満
濁度(度)	18	3	3	0.5未満	0.5未満	0.5未満	0.5未満	0.5未満	0.5未満

注)0.1未満の表示は定量下限値未満ではあるが、確認できたもの。

表3 岩沼市玉崎浄水場関係の検出物質

($\mu\text{g/L}$)

採水地点 項目	着水井			沈澱水			急速ろ過水			活性炭処理水			浄水池			広域水道供給水			配水池			栓水(2日後)		
	7月	9月	12月	7月	9月	12月	7月	9月	12月	7月	9月	12月	7月	9月	12月	7月	9月	12月	7月	9月	12月	7月	9月	12月
クロロホルム	17	7.9	0.9	17	15	2.2	22	13	2.8	16	12	2.8	26	19	3.4	6.2	7.7	7.1	20	17	7.8	22	16	5.8
プロモジクロロメタン	5.7	3.4	0.6	7.2	6.7	1.3	9.4	6.8	2.0	5.1	5.7	2.2	8.5	8.4	2.7	3.8	3.7	3.9	8.8	8.4	5.6	9.0	8.2	4.1
ジプロモクロロメタン	1.4	0.9	0.2	1.8	1.7	0.4	2.3	1.9	0.7	0.8	1.4	0.7	2.3	2.6	1.0	1.2	1.1	1.1	3.4	3.2	2.4	3.3	2.9	1.7
プロモホルム							0.1	0.1					0.2	0.2		0.1	0.1	0.1	0.4	0.3	0.2	0.4	0.3	0.2
四塩化炭素		0.2			0.2			0.1																
トルエン	0.1未満			0.1未満			0.1未満									0.5	0.5	0.3	0.2	0.3	0.1	0.3	0.3	0.1
エチルベンゼン																0.1	0.1							
p-m-キシレン																0.3	0.3	0.2		0.2			0.2	
水温(°C)	24.7	26.7	3.0	24.3	25.6	4.0	24.2	26.0	3.0	24.3	25.6	4.0	24.6	25.9	3.0	13.7	16.0	9.0	21.6	23.3	6.0	20.7	22.5	6.0
pH	7.2	6.9	7.0	7.3	6.8	6.9	7.3	6.8	7.0	7.3	7.0	7.0	7.9	7.5	7.4	7.5	7.4	7.3	7.8	7.4	7.5	7.8	7.5	7.5
KMnO ₄ 消費量(度)	6.8	16.9	4.0		3.4		4.7	2.4	1.7	3.2	2.9	1.6		1.8		1.7			1.6				1.8	
色度(度)	10	10	4	4	3	5	1未満	1未満	2	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満
濁度(度)	12	10	4	2	2	0.5	0.5未満	0.5未満	0.5未満	0.5未満	0.5未満	0.5未満	0.5未満	0.5未満	0.5未満	0.5未満	0.5未満	0.5未満	0.5未満	0.5未満	0.5未満	0.5未満	0.5未満	0.5未満
残留塩素	0.6	2.0	0.1未満	0.2	0.5	0.4	0.4	0.8	1.0				0.8	1.1	1.0	0.4	0.5	0.6	0.3	0.4	0.9	0.4	0.7	0.9

注)0.1未満の表示は定量下限値未満ではあるが、確認できたもの。

れる極微量のトルエン、エチルベンゼン、キシレンが両浄水場の浄水(浄水池、栓水)で検出された。なかでも須江山浄水場においては、着水井よりも浄水池のほうが検出された物質の種類も多く、その値については栓水

(給水末端)のほうが高い傾向を示した。原因は不明であるが浄水処理工程ならびに配水経路等による汚染と、サンプリングの時差などが考えられる。

両浄水場の原水となる着水井においては極微量のクロ

ロホルム、トルエン、ジクロロメタンが検出された。大街道浄水場でのみ検出されたジクロロメタンは作業返水の影響による消毒副生成物とも考えられるが、クロロホルムについては両浄水場において同時にほぼ同濃度検出されておりトルエンと同様に原水によるものと考えられる。

4.2 阿武隈川関係（平成6年度）

岩沼市の玉崎浄水場は一年を通じての粒状活性炭処理と併せて、初夏から秋にかけての異臭味障害発生期間においては、沈砂池直前において粉末活性炭処理も実施しており、また沈砂池直後において前塩素処理を行っている。また浄水は図1に示したとおり配水池において広域水道からの供給水と混合され、各家庭等の使用者に給水されている。玉崎浄水場で検出された物質を浄水処理工程ごとに表3に示す。検出された物質は前述の須江山、大街道浄水場と同様に消毒副生成物のトリハロメタンとガソリン含有物のトルエン、エチルベンゼン、キシレン、それに四塩化炭素であった。

このうちトリハロメタンについて浄水処理工程ごとの測定値を図3に示す。調査時期ごとに各調査地点の総トリハロメタンの値を見てみると広域水道の供給水を除き、梅雨期の7月、異常渇水直後の9月、初冬の12月と徐々に低下する傾向を示した。広域水道の供給水の総トリハロメタン濃度は $12\mu\text{g/L}$ 程度の比較的低い値で安定している。この要因としては広域水道の水源がダム湖でありかつまた選択取水が可能な施設を有しているため、安定した水質の原水を得ることが可能なためと思われる。

総トリハロメタン（図3）の粒状活性炭による処理状況を急速ろ過水と活性炭処理水の比較でみると、7月において急速ろ過水の値は約 $34\mu\text{g/L}$ であったが粒状活性炭処理により約35%低下し $22\mu\text{g/L}$ 程度となっている。しかしその後は9月において若干の処理効果は認められるものの、12月は殆ど処理効果は認められなかった。

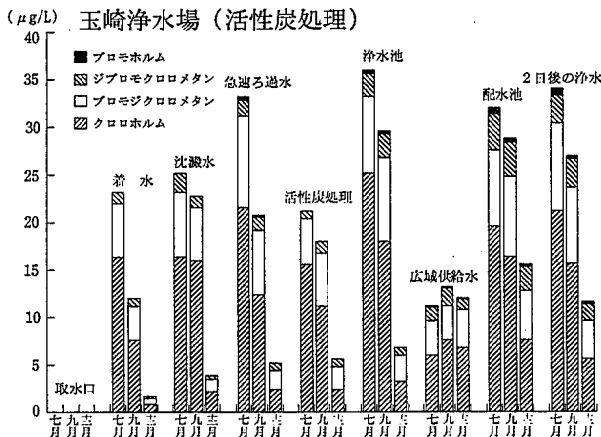


図3 浄水処理工程ごとのトリハロメタン濃度

次に項目別の除去率を図4に示す。この図よりプロモホルムを除き、クロロホルム、プロモジクロロメタン、ジブロモクロロメタンともに7月から9月、12月と低下

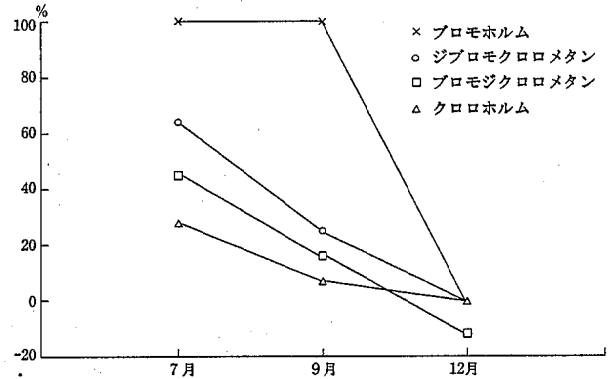


図4 粒状活性炭処理によるTHM除去率の推移

していることが判る。特に12月においては3項目の除去率が0%であり、プロモジクロロメタンにあっては活性炭の破過によると思われる吸着能力低下のため、マイナスの値を示している。浄水場の説明によれば、粒状活性炭の再生処理は3月に実施しているとのことであるが、有機塩素化合物の中でも、水に対する溶解度が比較的大きいクロロホルム等は活性炭に対する吸着力が弱いと言われ²⁾、また前塩素処理により生成したトリハロメタンを除去する場合の有効期間はほぼ一ヶ月ともいわれるため³⁾、トリハロメタンの削減を含めて水質改善を図るのであれば、活性炭の再生時期を水質悪化が始まる梅雨期前後に移行させることも必要と思われる。なお7月、9月のプロモホルムの除去率が100%となっているが、元々の濃度が $0.1\mu\text{g/L}$ と極微量のため吸着処理されたものと思われる。

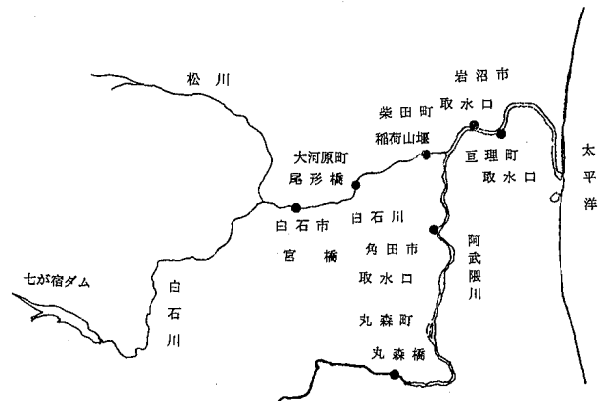


図5 阿武隈川及び白石川の採水地点

トリハロメタン以外の検出物質としては着水、沈澱水、急速ろ過水において、7月はトルエン、9月は四塩化炭素が極微量であるが検出された。しかしながら、活性炭処理水ではいずれも検出されておらず、吸着処理された

ものと思われる。揮発性有機塩素化合物に対する活性炭処理は物質によっては長期間の処理が可能と言われており⁴⁾、有機化合物の前駆物質、中間生成物を除去するのに有効な処理方法と思われる。一方、広域水道の供給水において極微量ではあるがトルエン、エチルベンゼン、キシレンが検出され、表3には記載していないが7月の調査の際に沈澱水、急速ろ過水において消毒副生成物であるジクロロアセトニトリルを検出している。

4.3 阿武隈川、白石川の水源調査

平成6年は記録的な猛暑が続いた夏で、降雨量においても平年の半分程度であった。このため阿武隈川においても河川水量の減少に伴い7月から8月にかけて水質警報が出されている。8月末に降雨があったもののその後も天候が良く、降雨が殆どない状況の9月5日に調査を実施した。調査地点ならびに調査結果を図5、表4に示す。表からも判るように阿武隈川関係では丸森町の丸森橋においてクロロホルム、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼンが、白石川関係ではトルエンが検出された。クロロホルムを除く3物質はガソリン含有成分と考えられ、またいずれも極微量であることより水道施設への影響はないものと思われた。

表4 阿武隈川及び白石川における検出物質

調査年月日 平成6年9月5日
($\mu\text{g/L}$)

項目	阿武隈川				白石川		
	丸森町 丸森橋	角田市 取水口	岩沼市 取水口	亶理町 取水口	白石市 宮橋	大河原町 尾形橋	柴田町 篠荷山堰
クロロホルム	0.2	0.1					
ベンゼン	0.1 未満			0.1 未満			
トルエン	0.2		0.1 未満		0.1	0.1 未満	
エチルベンゼン	0.1 未満						

注 0.1未満の表示は定量下限未満ではあるが、確認できたもの。

5. ま と め

(1) 原水が同じ北上川でろ過方式が異なる須江山、大

街道浄水場関係で検出された揮発性有機化合物は両浄水場ともクロロホルム、ブロモジクロロメタン等の消毒副生成物と、ガソリン含有成分と思われるトルエン、エチルベンゼン、キシレンであった。阿武隈川を水源とする玉崎浄水場関係で検出された物質もほぼ同様であった。

(2) ろ過方式の比較では、水源の状況によっては緩速ろ過方式がトリハロメタン対策に有効であることがわかった。

(3) トリハロメタンの除去率を指標として粒状活性炭の吸着処理能力を見てみると、活性炭再生後、時間を経るごと(使用期間が長くなるごと)に除去率が低下しており、トリハロメタンの削減を含めた水質改善を計るのであれば、活性炭の再生時期等を再考する必要があるものと思われる。

(4) 玉崎浄水場の着水、沈澱水、急速ろ過水において極微量のトルエン、四塩化炭素が検出されたが、活性炭処理以降は検出されておらず、活性炭により吸着処理されたものと思われる。

(5) 水源調査の結果、阿武隈川ではクロロホルム、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼンが、白石川ではトルエンが検出されたが、極微量であり水道施設への影響はないものと思われた。

最後に、本調査を実施するにあたり協力を頂いた石巻広域水道企業団須江山浄水場、大街道浄水場、岩沼市玉崎浄水場、岩沼市他一市三町水道水質検査協議会の皆様にご感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 加藤寛久他6名：ページ・トラップ/ガスクロマトグラフ/質量分析計(GC/MS)法による揮発性有機化合物の多成分一斉分析法の検討、水道協会誌、62、9(1993)
- 2) 昭和57年度環境庁委託業務結果報告書 有害物質による地下水汚染実態調査
- 3) 水道水質保全対策検討会 平成7年1月 水道水質保全対策ガイドライン
- 4) 浦野紘平、和田 洋：水中のトリハロメタン、水処理技術、22、947(1981)

9. 酸性雨環境モニタリング調査

— 宮城県における酸性雨の陸水に与える影響について —

齋藤 善則 大倉 靖 鈴木 壽雄
 星川 大介 庄司 幸雄*¹ 佐藤 博明*²
 高橋 克壽

キーワード：酸性雨、湖沼水、土壌、陽イオン、陰イオン、アルカリ度

酸性雨環境モニタリング調査を平成3年度から5年間の計画で実施しているが、平成3～5年度までの3か年の県内3地点4湖沼の陸水調査データを中間的にまとめたので報告する。

酸性雨による環境影響の主なものには陸水と土壌の酸性化がある。県内でもpHの低い雨が観測されていることから、これらの悪影響が顕在化していないかイオン成分濃度から解析を行ったところ、湖沼水、土壌共に、酸性化が進行したところ、あるいは酸性化に極端に弱いところは見られなかった。

1. はじめに

酸性雨による環境影響の主なものには陸水と土壌の酸性化がある。酸性雨が長期間降り注ぐと湖沼等の陸水は徐々に酸性化し、そこにすむ動植物に被害を及ぼす。また、土壌が酸性化すると、Ca²⁺等の植物養分の溶脱、Al³⁺、重金属の可溶化等が促進され、土壌の肥沃度が低下し、生産性の低下等土壌生態系が変化する。

まだ日本では、欧米のような被害は報告されていないが、宮城県でも同程度の酸性雨が観測されていることから、いつ被害が顕在化しても不思議ではない状況にある。

このような現状をふまえて、酸性雨環境モニタリング調査を平成3年度から実施しているが、今回平成5年度までの3か年のデータがまとまったので解析を行った。

2. 調査方法

2.1 調査地点

調査湖沼及び降水採取地点は表1、図1のとおりである。

表1 降水および湖沼の調査地点

降 水	湖 沼
泉が岳青年の家	桑 沼 ハナス沼
小野田牧場 冬期：12～4月 大崎広域水道事務所	田谷地沼
耕英開拓地 冬期：12～4月 栗駒ダム管理事務所	世界谷地

* 1 現宮城県気仙沼保健所

* 2 現宮城県岩沼保健所

桑沼は標高785m、面積0.03km²、水深8m、湖岸延長1.1kmで泉ヶ岳火山の火口原の一部が北泉ヶ岳からの崩壊流によってせき止められてできた沼である。流出入河川は無く沼底から浸出する。沼周辺はブナ林に囲まれている。

ハナス沼は湖岸延長0.1kmの桑沼のごく近くにある小さな沼で、桑沼の浸出水と沢水が水源となっている沼である。春先等は満水となり表流水で流出することもあるが、夏に向かって水位は低下し、少雨の時には完全に干上がることもある。透明度は非常に良い。沼周辺はカラマツ、広葉樹林に囲まれている。

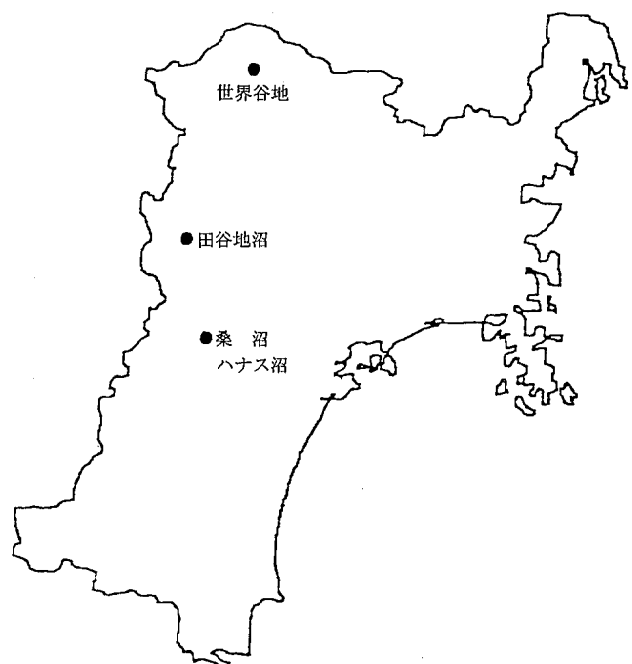


図1 調査地点

田谷地沼は標高294m、面積0.01km²、湖岸延長0.6kmで、田谷地を人工的にせき止めて造ったスゲ沼巨大地滑り地で最大の沼である。上流側の湿地には厚さ1mに達する泥炭が認められ、泥炭の下にも湿地もしくは湖沼性と思われる粘土や砂質の堆積物が存在している。沼周辺はヨシ群落で、上流部も湿地性植物、特にミズバショウとハンノキ林である。沼周辺の樹木はコナラ、杉、赤松である。

世界谷地は栗駒山の南斜面、耕英開拓地の西方において、大地森と揚石山との山すその鞍部にある標高669~708m、面積0.05km²の湿原であり、その中の第一湿原端の沢水を採用した。この沢水は周辺の山からの湧水に湿原からの流出水が混じったものである。湿原周辺はブナ、ミズナラ林に囲まれている。

2.2 調査期間

陸水調査は雪解け後の4月から降雪前の11月まで行った。なお、降水調査は通常ろ過式採取法を用い、降雪期には雪採取容器を用い、通年採取した。

2.3 調査項目

2.3.1 降水調査

降水をろ過した後にはpH、EC、Na⁺、K⁺、NH₄⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻を酸性雨等調査マニュアル(改

訂版)に準じて測定した。

2.3.2 水質調査

気温、水温、透明度、色相、臭気、にごり、pH、EC、流量は現場で測定し、各イオン成分は降水と同様、陽イオンとしてNa⁺、K⁺、NH₄⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、陰イオンとしてCl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻を、さらにCOD、アルカリ度も測定した。

2.3.3 土壌調査

気温、泥温、泥色、泥臭、泥質、pH(H₂O)、pH(KCl)、水分、強熱減量の測定を行った。なお、pH(H₂O)は土壌中の水素イオン濃度を表し、pH(KCl)は土壌中の水素イオン濃度と土粒子表面に吸着している水素イオン濃度の合計を表すものである。

3. 結果及び考察

表2のとおり降水のイオン濃度はその年の降水量等により変動が大きく、特にpHは陸水に比べかなり低い値を示した。また、表3に示すように陸水の年平均値はpHがほぼ中性で、いずれのイオン成分でも濃度に大きな年変化は見られなかった。

このことは降水がそのまま陸水に直接影響を与えるのではなく、降水後の土壌との接触すなわち、その流域の

表2 降水のイオン成分濃度

単位：降水量 mmEC μS/cm イオン成分 mg/ℓ

		降水量	EC	pH	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	nss-so ₄	nss-Ca
泉ヶ岳	H, 3年度	1659.8	13.1	4.92	0.41	0.26	0.04	0.26	0.05	0.84	0.76	1.19	1.09	0.24
	H, 4年度	1588.7	21.6	4.74	0.82	0.41	0.08	0.33	0.11	1.73	1.21	1.94	1.73	0.30
	H, 5年度	2249.0	18.0	4.89	0.65	0.59	0.06	0.24	0.10	1.41	0.86	1.39	1.23	0.22
	平均	1832.5	17.6	4.85	0.63	0.44	0.06	0.27	0.08	1.33	0.93	1.49	1.33	0.25
小野田	H, 3年度	1233.5	16.1	5.19	0.96	0.60	0.07	0.24	0.11	1.64	0.82	1.36	1.12	0.21
	H, 4年度	1285.4	25.3	4.89	1.41	0.72	0.11	0.33	0.19	2.80	1.39	2.30	1.95	0.28
	H, 5年度	1814.6	19.9	5.18	1.13	0.74	0.10	0.22	0.16	2.25	0.95	1.55	1.27	0.18
	平均	1444.5	20.4	5.08	1.18	0.69	0.09	0.26	0.15	2.24	1.04	1.72	1.43	0.22
栗駒	H, 3年度	1452.9	11.5	5.08	0.51	0.25	0.07	0.25	0.06	0.89	0.67	1.06	0.93	0.23
	H, 4年度	1666.9	20.0	4.76	0.82	0.33	0.10	0.31	0.12	1.61	1.06	1.73	1.52	0.28
	H, 5年度	2138.2	13.8	5.05	0.50	0.25	0.04	0.54	0.08	1.00	0.74	1.07	0.94	0.52
	平均	1752.7	15.1	4.94	0.60	0.28	0.07	0.39	0.09	1.16	0.82	1.28	1.12	0.36

表3 湖沼の水質分析結果

単位：EC μS/cm イオン成分 mg/ℓ

		EC	pH	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	COD	アルカリ度
桑沼	H3	66.7	6.95	3.09	0.05	0.31	7.71	1.22	1.81	0.18	11.87	2.0	15.5
	H4	71.4	7.35	3.19	0.06	0.35	7.88	1.44	1.87	0.14	13.41	2.7	15.7
	H5	69.5	7.25	2.98	0.05	0.32	6.86	0.98	1.83	0.36	12.21	1.9	15.1
	av	69.2	7.15	3.09	0.05	0.33	7.48	1.21	1.84	0.23	12.50	2.2	15.4
ハナス沼	H3	63.1	6.85	3.15	<0.02	0.32	7.17	1.14	1.90	0.50	9.64	0.3	15.8
	H4	66.2	7.04	3.09	0.02	0.33	7.06	1.27	1.92	0.59	10.39	0.4	15.9
	H5	65.4	6.68	3.02	<0.02	0.31	6.34	0.89	1.91	0.57	10.18	0.5	15.0
	av	64.9	6.84	3.09	<0.02	0.32	6.86	1.10	1.91	0.55	10.07	0.4	15.6
田谷地沼流入部	H3	79.7	6.93	5.37	<0.02	1.06	7.57	1.27	5.90	0.54	7.39	3.9	19.9
	H4	76.3	6.98	5.29	<0.02	0.99	5.97	1.40	5.66	0.51	5.28	3.3	20.5
	H5	70.5	6.95	4.77	<0.02	0.78	5.78	0.85	5.16	0.48	5.63	3.8	18.2
	av	75.5	6.95	5.14	<0.02	0.94	6.44	1.17	5.57	0.51	6.10	3.7	19.5
田谷地沼流出部	H3	60.8	6.77	4.44	0.04	0.79	5.41	1.07	4.59	0.40	4.08	5.5	16.0
	H4	65.9	6.85	4.78	0.05	0.79	5.27	1.31	5.24	0.22	3.71	6.3	18.8
	H5	60.4	6.58	4.20	0.03	0.63	4.83	0.82	4.62	0.18	3.81	5.3	16.1
	av	62.4	6.72	4.47	0.04	0.74	5.17	1.07	4.82	0.27	3.87	5.7	17.0
世界谷地	H3	32.1	6.39	2.19	<0.02	0.19	2.73	0.83	2.60	0.28	0.97	9.7	9.9
	H4	36.7	6.81	2.69	0.03	0.26	2.77	1.02	2.85	0.11	1.00	7.0	12.1
	H5	36.6	6.37	2.50	<0.02	0.22	2.60	0.69	2.67	0.18	1.01	5.1	11.6
	av	35.1	6.48	2.46	0.02	0.23	2.70	0.85	2.71	0.19	0.99	7.3	11.2

表4 主要イオンの当量濃度および比

		Ca ²⁺	Ca ²⁺ +Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	陽イオン	陰イオン	アルカリ度	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	アルカリ度
		μeq/ℓ	μeq/ℓ	μeq/ℓ	μeq/ℓ	μeq/ℓ	μeq/ℓ	陽イオン	Ca ²⁺ +Mg ²⁺	アルカリ度+陰イオン
桑沼	H3	384.5	484.9	247.0	629.8	300.9	77.5	0.61	0.51	0.20
	H4	393.0	511.5	279.1	662.5	334.1	78.5	0.59	0.55	0.19
	H5	342.1	422.8	254.1	563.4	311.4	75.5	0.61	0.60	0.20
	av	373.2	473.1	260.1	618.6	315.5	77.2	0.60	0.55	0.20
ハナス沼	H3	357.6	451.4	200.6	596.6	262.2	79.0	0.60	0.44	0.23
	H4	352.1	456.6	216.2	600.4	279.8	79.5	0.59	0.47	0.22
	H5	316.2	389.5	211.9	528.7	275.7	75.0	0.60	0.54	0.21
	av	342.0	432.5	209.6	575.2	272.6	77.8	0.60	0.48	0.22
田谷地沼流入部	H3	377.6	482.1	153.8	742.6	328.7	99.5	0.51	0.32	0.23
	H4	297.8	413.0	109.9	668.3	195.1	102.5	0.45	0.27	0.34
	H5	288.3	358.3	117.2	585.6	270.3	91.0	0.49	0.33	0.25
	av	321.2	417.8	127.0	665.5	264.7	97.7	0.48	0.31	0.27
田谷地沼流出部	H3	269.8	357.9	84.9	573.3	220.7	80.0	0.47	0.24	0.27
	H4	262.8	370.8	77.2	601.4	228.3	94.0	0.44	0.21	0.29
	H5	240.9	308.4	79.3	508.8	212.3	80.5	0.51	0.26	0.27
	av	257.8	345.7	80.5	561.2	220.4	84.8	0.46	0.24	0.28
世界谷地	H3	136.2	206.2	20.2	306.3	97.9	49.5	0.44	0.10	0.34
	H4	138.2	222.2	20.8	347.5	102.9	60.5	0.40	0.09	0.37
	H5	129.7	186.5	21.0	300.8	99.1	58.0	0.43	0.11	0.37
	av	134.7	205.0	20.7	318.2	100.0	56.0	0.42	0.10	0.36

緩衝能により種々のイオン交換が行われて沢水や湖沼水に至ることを意味するものと思われる。

以下に各項目毎の結果を示す。

3.1 pH

降水の年平均は4.94 (4.74~5.19) であるが、湖沼水では6.83 (6.37~7.35) であり、地域による差が大きい。高い順から桑沼 (7.15)、田谷地沼流入部 (6.95)、ハナス沼 (6.84)、田谷地沼流出部 (6.72)、世界谷地 (6.48) であった。また、年によってほとんど順位の変動はなかった。

3.2 陽イオン

湖沼水のNH₄⁺はほとんど検出下限値かそれに近かったが、他の陽イオンは降水に比べ10倍近い高い値を示した。Na⁺、K⁺は田谷地沼流入部、流出部で高く、次いで桑沼、ハナス沼、低いのは世界谷地であった。Ca²⁺は桑沼、ハナス沼で高く、次いで田谷地沼流入部、流出部、低いのは世界谷地であった。Mg²⁺は桑沼、ハナス沼、田谷地沼流入部、流出部で高く、世界谷地で最も低かった。これは集水域の土質の特徴と思われる。

3.3 陰イオン

湖沼水のNO₃⁻は降水に比べ、低い値を示したが、Cl⁻、SO₄²⁻は降水と同程度か高い値でばらついた。Cl⁻は田谷沼流入部、流出部で高く、次いで世界谷地、低いのは桑沼、ハナス沼であった。SO₄²⁻は桑沼、ハナス沼で高く、次いで田谷地沼流入部、流出部、世界谷地では降水よりも低い値を示した。陽イオン同様、集水域の特徴が見られた。

3.4 アルカリ度

アルカリ度は湖沼水の酸中和能力を示し、これが低い湖沼は酸性雨により酸性化しやすく、酸性化により、さらにはアルカリ度が低下するといわれている。アルカリ度の当量濃度を表4に示した。

田谷地沼流入部、流出部で高く、次いで桑沼、ハナス沼、世界谷地で最も低かった。第1次酸性雨調査(環境

庁)では50 μeq/ℓ以下の湖沼を要注意湖沼としている。月毎のデータで50 μeq/ℓを下まわったのは、世界谷地だけであり、春先には20 μeq/ℓより低い値を示した。また、湿原の水を測定したところ、pH5.5、アルカリ度7.5 μeq/ℓと低pH、低アルカリ度であった。これは、NO₃⁻、SO₄²⁻濃度が非常に低く、腐植性の酸によるものと思われた。世界谷地の採取地点は湿原端を流れている沢水であり、湿原への流入水量により、この沢への流出割合が変化することは十分考えられ、湿原からの流出割合が多い春先に低アルカリ度を示すものと思われる。

いずれの地点でも100 μeq/ℓを割り込み、アルカリ度は全国平均に比べ低かった。これは東北地方の地質が影響しているという考え方がある。

3.5 アルカリ度/(アルカリ度+T-ANION)

アルカリ度/(アルカリ度+T-ANION)は地球環境研究総合推進費平成4年度終了研究成果報告書(Ⅲ)によれば、全国平均53%、東北地方37%であったが、石灰岩地帯では68%と高い値を示した。表4に示すとおり、当調査では桑沼20%、ハナス沼22%、田谷地沼流入部27%、流出部28%、世界谷地36%と低かった。しかし同一地域では同程度の値であり、地域の特徴を示していた。

3.6 SO₄²⁻/(Ca²⁺+Mg²⁺)

酸性化原因物質のSO₄²⁻と中和物質のCa²⁺+Mg²⁺の比であるSO₄²⁻/(Ca²⁺+Mg²⁺)は表4に示すとおり、桑沼55%、ハナス沼48%、田谷地沼流入部31%、流出部24%、世界谷地10%であり、地域差が大きかった。ちなみに、欧米の酸性化の進んだ湖沼では、これが100%を越えている。

3.7 Ca²⁺/T-CATION

Ca²⁺/T-CATIONは同成果報告書によれば、全国平均59%、東北地方50%であったが、石灰岩地帯では73%と高い値を示した。表4に示すとおり、当調査では桑沼60%、ハナス沼59%、田谷地沼流入部48%、流出部46%、

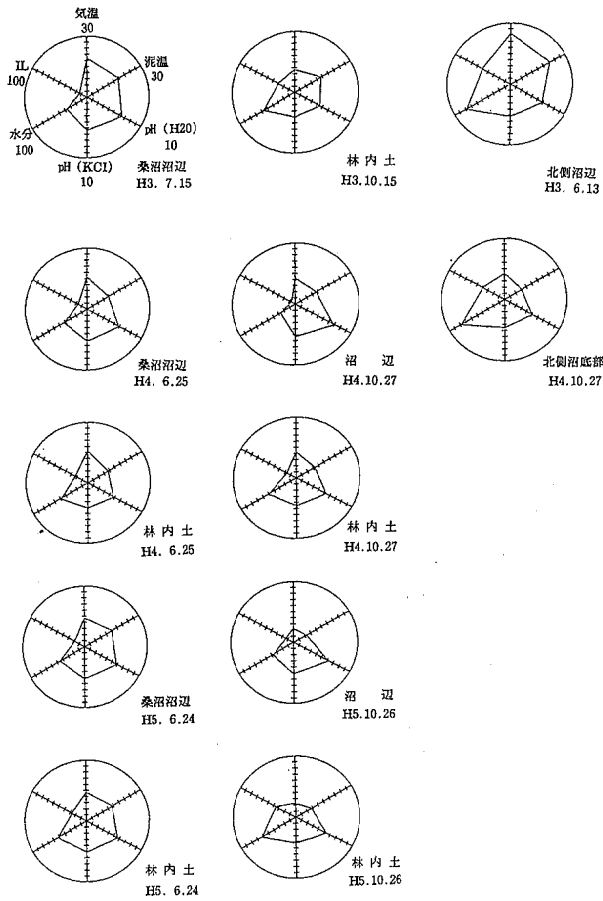


図2 桑沼土壌のレーダーチャート

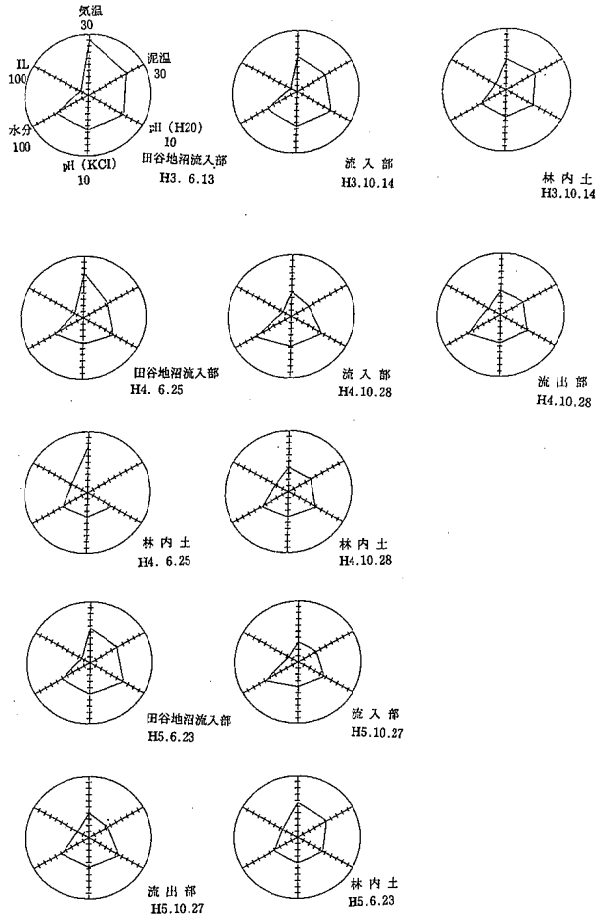


図4 田沼地沼土壌のレーダーチャート

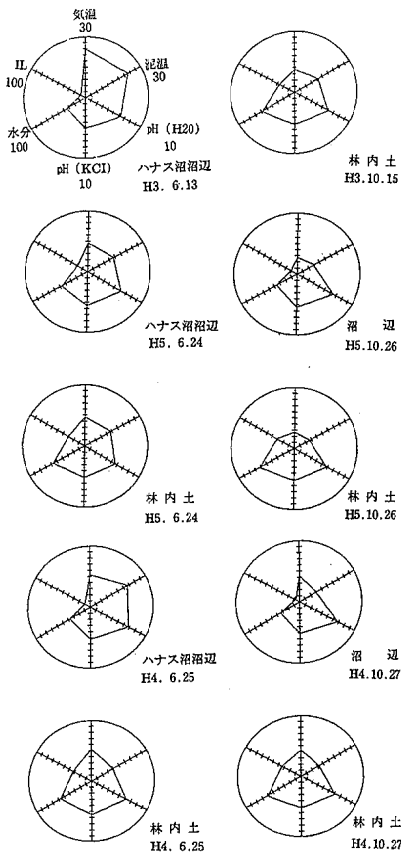


図3 ハナス沼土壌のレーダーチャート

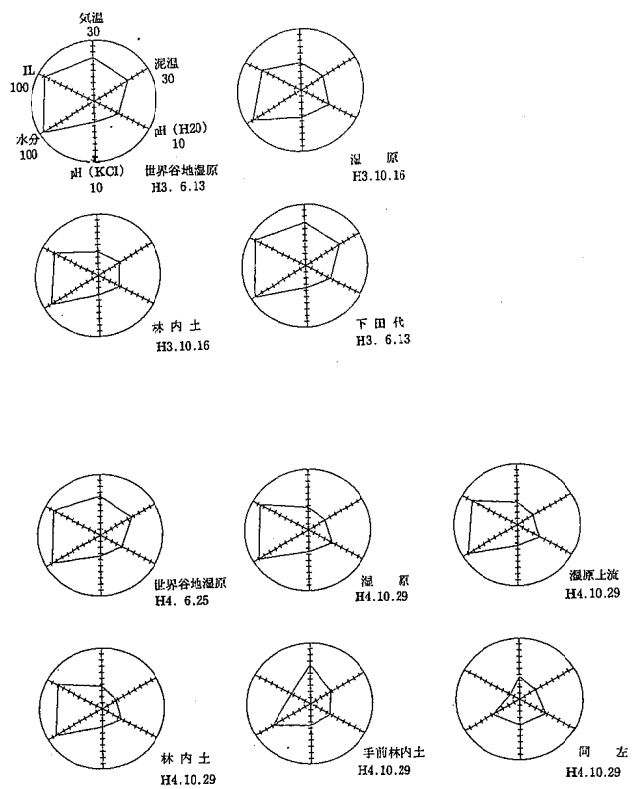


図5 世界谷地土壌のレーダーチャート (H3、H4)

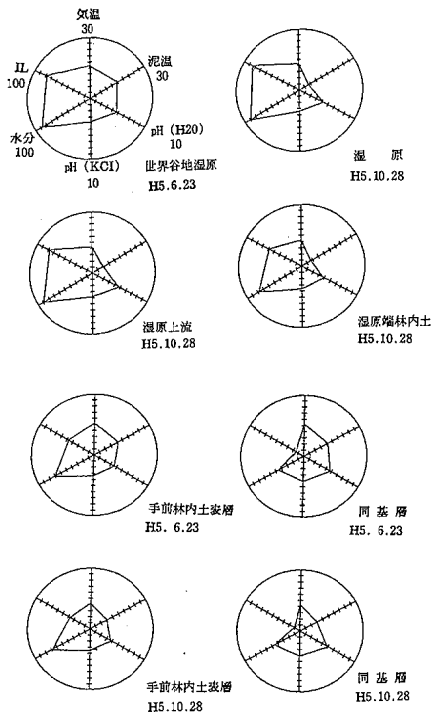


図6 世界谷地土壌のレーダーチャート (H5)

世界谷地42%であり、地域差が大きかった。これは $SO_4^{2-} / (Ca^{2+} + Mg^{2+})$ と同様の傾向を示した。

3.8 土壌のpH (H₂O)

土壌の結果は図2～6のレーダーチャートに示した。林野庁の全国調査では平均5.07、約半数が5.0以下で、最低が3.50であり、また、宮城県内は5～6であった。当調査ではハナス沼沼辺で6.59 (6.33～6.83)、林内土で6.00 (5.66～6.22)、桑沼沼辺で6.37 (5.99～6.94)、林内土で5.02 (4.56～5.66)、田谷地沼流入部で5.86 (4.80～6.53)、流出部で5.30 (5.01～5.59)、林内土で4.76 (4.52～5.03)、世界谷地の湿原土壌で4.80 (4.07～5.20)、林内土基層で4.86 (4.67～5.06)、林内土の表層で最も低く3.74 (3.53～3.96) であり、地域差は大きかった。世界谷地で降水より低いpHを示しているが、これは腐植性の酸によるものと思われる。

3.9 土壌のpH (KCl)

同全国調査の平均は4.10で、最低は2.97であった。当調査ではハナス沼沼辺で5.30 (5.07～5.64)、林内土で5.33 (5.12～5.59)、桑沼沼辺で5.28 (5.18～5.39)、林内土で4.45 (4.06～5.12)、田谷地沼流入部で4.97 (4.05～5.75)、流出部で4.68 (4.56～4.80)、林内土で4.19 (3.99～4.43)、世界谷地の湿原土壌で3.68 (3.44～4.37)、林内土基層で4.20 (4.16～4.23)、林内土の表層で最も低く3.40 (3.05～3.73) であり、世界谷地の湿原土壌、林内土の表層を除けば全国平均より高かった。

3.10 土壌の水分

桑沼沼辺で38% (27～46%)、林内土で55% (50～63%)、ハナス沼沼辺で38% (34～47%)、林内土で57% (27～63%)、田谷地沼流入部、流出部で56% (50～65%)、林内土で44% (42～47%)、世界谷地の湿原土壌で約90%、林内土の表層で77% (68～88%)、林内土基層で約46%であった。なお、水分は採取時の天候、および採取場所によって変動が大きくなる測定項目ではあるが、土壌の特性の一つである保水性を知ることができる。

3.11 土壌の強熱減量

桑沼沼辺で14% (7～19%)、林内土で27% (17～36%)、ハナス沼沼辺で11% (8～19%)、林内土で31% (27～35%)、田谷地沼流入部、流出部で16% (11～22%)、林内土で24% (19～29%)、世界谷地の湿原土壌は有機物の腐植質であるため、平均83%でほとんど80%以上であった。湿原すぐ脇の林内土も同様約80%近くで、林内土表層で40% (34～48%)、林内土基層で14% (12～16%) であった。

すなわち、有機物の乏しい沼辺の土壌で20%以下、林内土壌で30%前後、腐植質で80%以上であった。

4. ま と め

地上に降った雨には地表の腐植土壌から供給される炭酸ガスが溶解込み、土壌鉱物の溶解を促進する。このため樹木に覆われ、土壌層が保持されているところではアルカリ度が付加される。

すなわち、土壌のpH (H₂O) が高く、保水性が良く、地表が腐植土壌に覆われているところは酸の中和には有利である。

湖沼水質および土質から今回の調査地点を考察すると、

(1) 湖沼水質では、桑沼、ハナス沼は陽イオンに占める Ca^{2+} 濃度比および $SO_4^{2-} / (Ca^{2+} + Mg^{2+})$ 比が高く、陰イオンに占めるアルカリ度濃度比は低かった。また、田谷地沼は陽イオンに占める Ca^{2+} 濃度比は東北地方の平均値と同程度であり、 $SO_4^{2-} / (Ca^{2+} + Mg^{2+})$ 比、および陰イオンに占めるアルカリ度濃度比は調査湖沼では中位の値であった。世界谷地は陽イオンに占める Ca^{2+} 濃度比および $SO_4^{2-} / (Ca^{2+} + Mg^{2+})$ 比が低く、陰イオンに占めるアルカリ度濃度比は高く、桑沼、ハナス沼と逆の傾向を示した。

陽イオンに占める Ca^{2+} 濃度比、および陰イオンに占めるアルカリ度濃度比は高い方が、また、 $SO_4^{2-} / (Ca^{2+} + Mg^{2+})$ 比は低い方が酸性化に対する耐性が強いと言われており、今回の調査では、湖沼毎に特性はそれぞれ異なるものの、酸性化に極端に弱い湖沼は見あたらなかった。

(2) 土壌の測定結果では、桑沼、ハナス沼、および田谷地沼でpH (H₂O)、pH (KCl) は全国平均より高かったが、世界谷地でpH (H₂O)、pH (KCl) が低かったも

のの、これは腐植性の酸による影響と考えられ、 SO_4^{2-} 濃度に比べ陽イオン濃度も十分にあり、酸性化が近い将来起こる心配はあまり無い。

参考文献

- 1) 坂本 充：酸性雨と水環境 水質汚濁研究 Vol 14 No.9 p15~22 1991
- 2) 環境庁企画調整局：地球環境研究総合推進費平成4年度終了研究成果報告書(Ⅲ) 1993
- 3) 酸性雨等森林被害モニタリング事業中間取りまとめ 林野庁 1994
- 4) 加藤多喜雄、加藤陸奥雄：ふるさとみやぎの自然 1987
- 5) 葉菜山・田谷地湖沼群地域学術調査報告書 宮城県 小野田町 1989
- 6) 第2回自然環境保全基礎調査湖沼調査報告書 宮城県 1979
- 7) ふるさとの自然 3号、7号 宮城県 1981、1985

10. 宮城県における酸性雨実態調査について（第1報）

大倉 靖 齋藤 善則 鈴木 壽雄
 星川 大介 佐藤 博明*¹ 庄司 幸雄*²
 高橋 克壽

キーワード：酸性雨、ろ過式採取装置、pH、EC

昭和59年度から平成5年度までの仙台、大河原2地点におけるpHの年平均値は、この期間特に大きな変動はなく、ここ数年はやや上昇気味に推移している。また、平成3年度から3年間の県内各地のpHを比較したところ、地点毎のpHの順位は3ケ年とも同様であった。一方、都市部と山間部を比較すると山間部のpHは都市部より低い傾向にあり、特に泉ヶ岳、栗駒で低かった。pH5.6以下のいわゆる酸性雨の出現率は石巻を除き各地点で5割以上の出現率を記録したが、特に山間部と仙台で高い出現率を示した。

1. はじめに

本県においては酸性雨自動測定装置による常時監視システムその他、昭和58年度からろ過式採取装置による調査を行ってきたが、これまでの調査をさらに充実し、また、より全県的な状況を把握するため、平成3年度から5ケ年計画で山間部を含む8地点で調査を実施している。

今回は主に平成3年度から平成5年度までの3年間のデータについて酸性雨の傾向、降水の地域性、季節変動等に関する解析を行ったので報告する。

2. 調査方法

2.1 調査地点

図-1に示す以下の8地点

・都市部（5地点）

- (1) 大河原（仙南保健所屋上）
- (2) 仙台（保健環境センター中庭）
- (3) 塩釜（塩釜保健所屋上）
- (4) 石巻（石巻合同庁舎屋上）
- (5) 築館（築館合同庁舎屋上）

・山間部（3地点）

- (6) 泉ヶ岳（泉ヶ岳青年の家、敷地内）
ただし冬期間は大崎広域水道事務所前庭
- (7) 小野田（小野田牧場跡地）
ただし冬期間は大崎広域水道事務所前庭
- (8) 栗駒（耕英地区佐々木宅前庭）
ただし冬期間は栗駒ダムダムサイト

2.2 調査期間

平成3年4月から平成6年3月までの3ケ年（ただし山間部は平成4年4月から平成6年3月までの2ケ年）

2.3 採取方法

図-2に示すろ過式採取装置（ADVANTEC社製雨

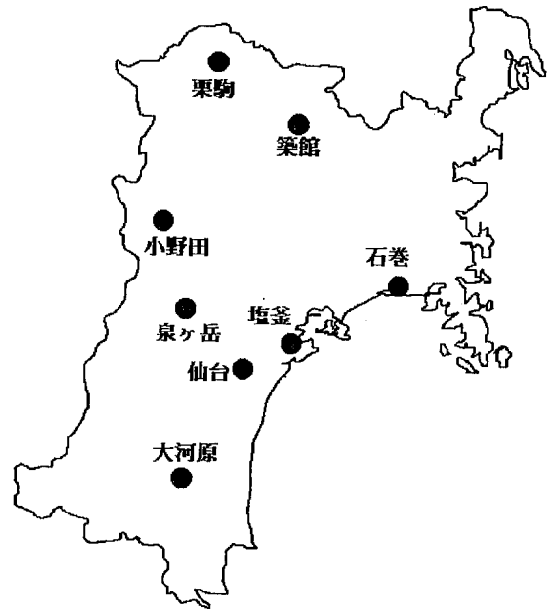


図-1 調査地点

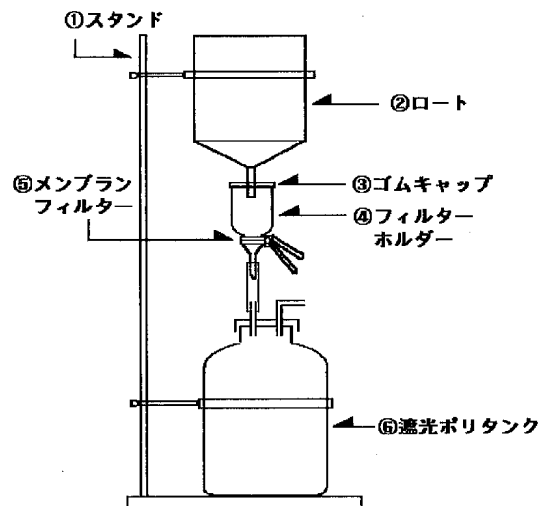


図-2 ろ過式採取装置

* 1 現宮城県岩沼保健所

* 2 現宮城県気仙沼保健所

水採取装置：直径200mm、採取面積314cm²）を用いて、都市部では半月毎に山間部では1月毎に採取した。

採取は地上あるいは屋上より1.5mの高さで行った。

なお、冬期間（12月から3月）は降雪や凍結に対処するため円筒形ポリ容器（直径285mm、採取面積638cm²）に採取し、その後ろ過して試料とした。

2.4 測定項目及び測定方法

水溶性成分のみを対象とし、環境庁大気保全局編「酸

性雨調査等マニュアル」¹⁾に準じて行った。

測定項目、測定方法及び検出限界値については、表-1のとおりである。

3. 結果及び考察

3.1 pHの経年変化

環境庁の委託事業^{2) 3)}等で実施した仙台及び大河原におけるろ過式採取装置による酸性雨測定結果に基づき、pHの経年変化を追ってみた。（図-3）

ここに示すpHの平均値はpHを一旦H⁺濃度に変換した後、降水量により重み付けして加重平均し、その後再度pHに変換することにより求めた。⁴⁾（以下、pHの平均値はこの方法により求めている）

仙台、大河原2地点のpHの年平均値は仙台で4.59~4.85、大河原で4.67~5.03の間で推移し、特に大きな変動はみられなかったが、ここ数年はやや上昇気味である。

この数値は環境庁の昭和61~62年度のろ過式採取装置による全国調査の結果⁵⁾（各地のpHが4.5~5.2の範囲にあり、全国の平均が4.7）と比較してもほぼ平均的なものと言える。

3.2 各地のpH

県内8地点のpHの平均値と一般に酸性雨と呼ばれるpH 5.6以下の雨の出現率を表-2に示す。

pHについて見ると、都市部では低い順に仙台、大河原、塩釜、築館、石巻であり、山間部では同じく泉ヶ岳、栗駒、小野田の順で3ヶ年とも同じ傾向であった。一方都市部と山間部を比較すると山間部3地点はいずれの年も仙台-石巻間の変動の範囲内にあったが、総じて都市部より低い傾向にあり、特に泉ヶ岳、栗駒のpHは仙台に次いで低いものであった。

各地点の酸性雨の出現率をグラフにしたのが図-4である。

石巻を除き各地点で5割以上の出現率を記録したが、特に山間部と仙台で高い出現率を示した。

3.3 降水量、pH、ECの月変動

各地点における降水量、pH、ECの月変動を図-5(1)~(8)（次ページ以降）に示す。

表-1 測定項目、測定方法及び検出限界値

測定項目	測定方法	検出限界値
pH	ガラス電極法	0.1
導電率 (EC)	導電率計	0.1 μS/cm

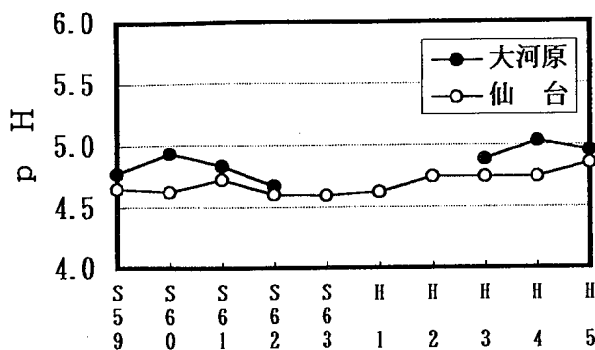


図-3 pHの経年変化

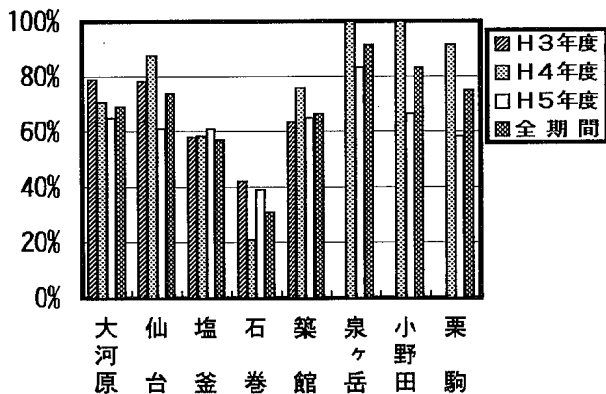


図-4 各地点の酸性雨の出現率

表-2 各地点のpHと酸性雨の出現率

	大河原	仙台	塩釜	石巻	築館	泉ヶ岳	小野田	栗駒
H3年度	平均値 4.88 試料数 19 <5.6 15 (79%)	4.74 23 18 (78%)	5.01 19 11 (58%)	5.39 19 8 (42%)	5.14 22 14 (64%)	4.92	5.19	5.08
H4年度	平均値 2.03 試料数 24 <5.6 17 (71%)	4.74 24 21 (88%)	5.05 24 14 (58%)	5.58 24 5 (21%)	5.05 25 19 (76%)	4.74 12 12 (100%)	4.89 12 12 (100%)	4.76 12 11 (92%)
H5年度	平均値 4.95 試料数 23 <5.6 15 (65%)	4.85 23 14 (61%)	4.97 23 14 (58%)	5.36 23 9 (39%)	5.34 23 15 (65%)	4.89 12 10 (83%)	5.18 12 8 (67%)	5.05 12 7 (58%)
全期間	平均値 4.94 試料数 65 <5.6 45 (69%)	4.77 69 51 (74%)	5.01 65 37 (57%)	5.43 65 20 (31%)	5.17 69 46 (67%)	4.85 24 22 (92%)	5.08 24 20 (83%)	4.92 24 18 (75%)

*山間地におけるH3年度のデータはH3年度保健環境センター調査研究による。

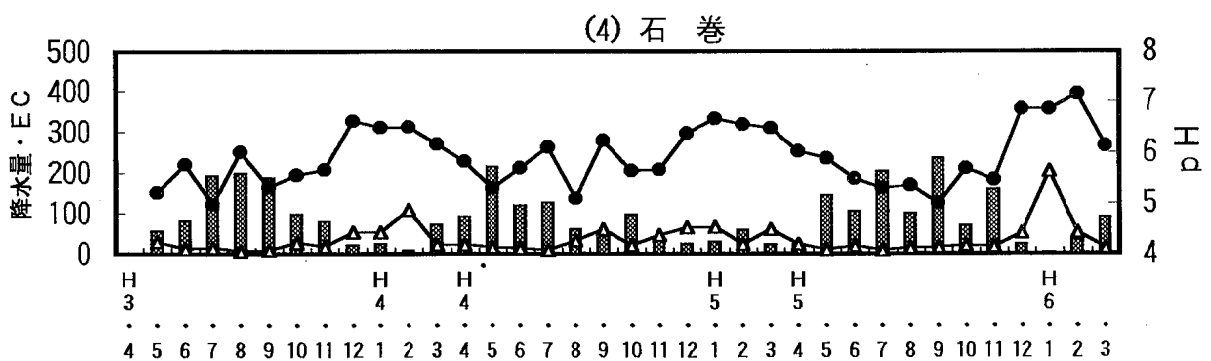
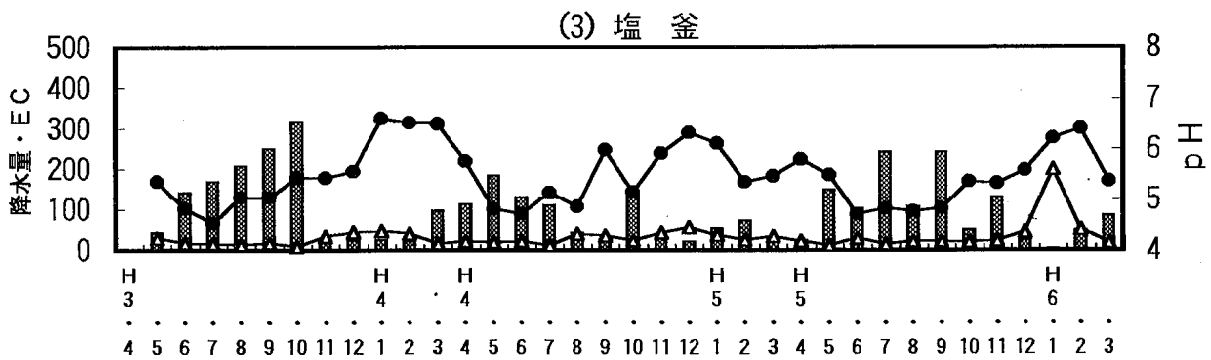
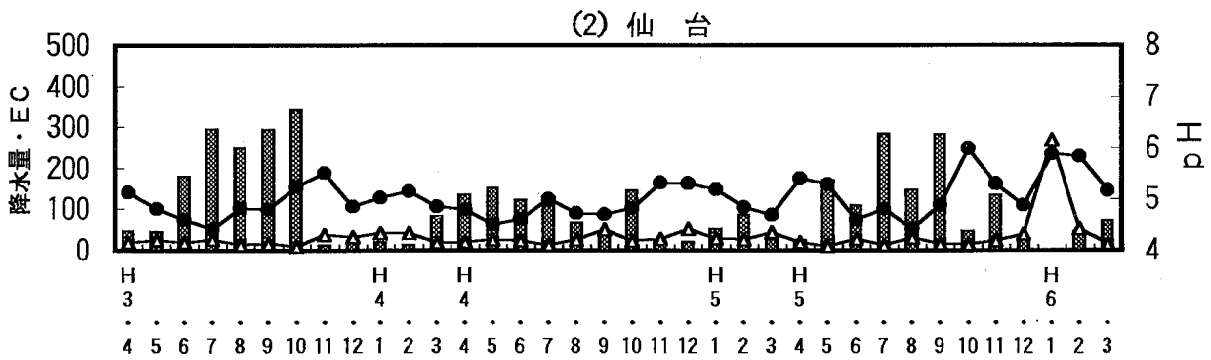
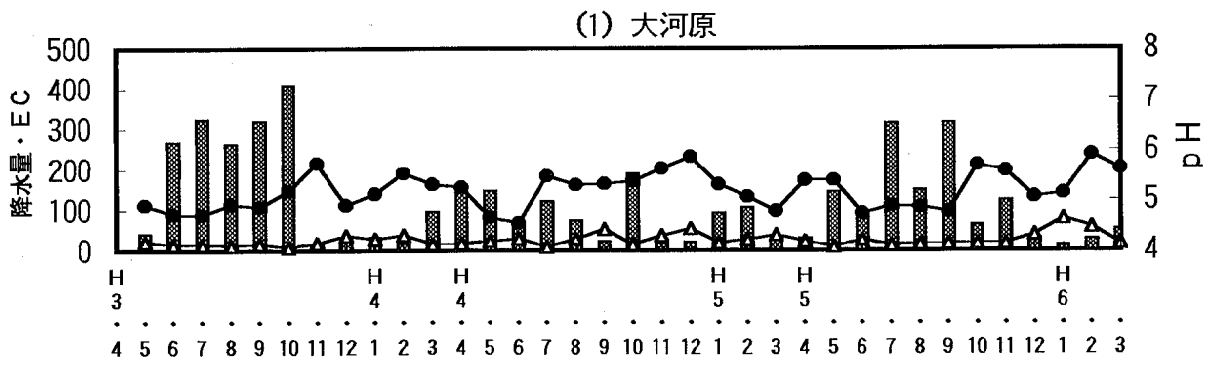


図-5(1)~(4) 降水量・pH・ECの月変動

* 降水量：棒線（単位：mm）、pH：●印、EC：△印（単位 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）

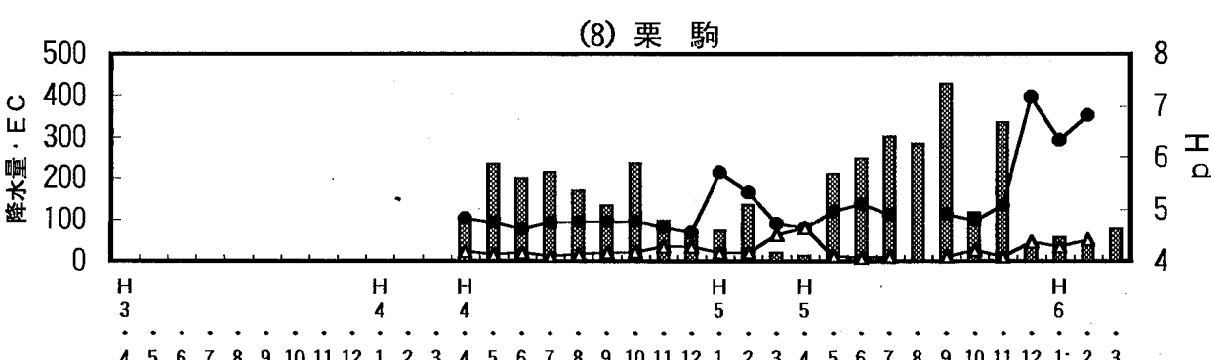
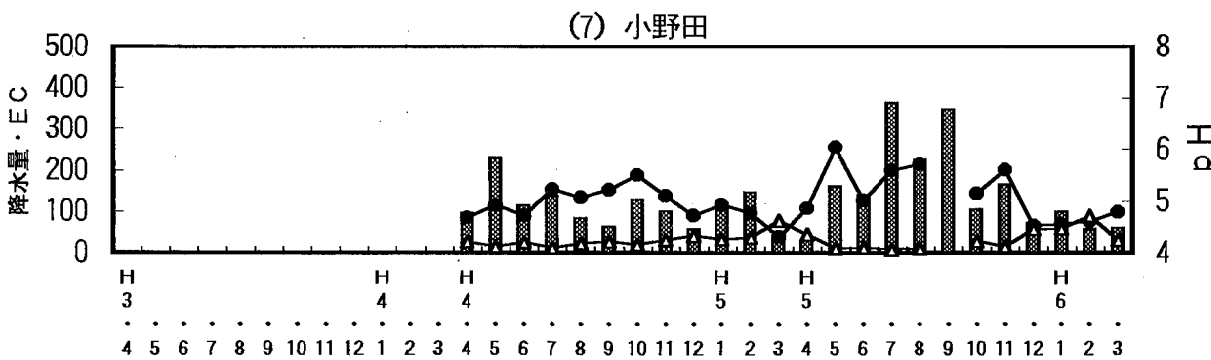
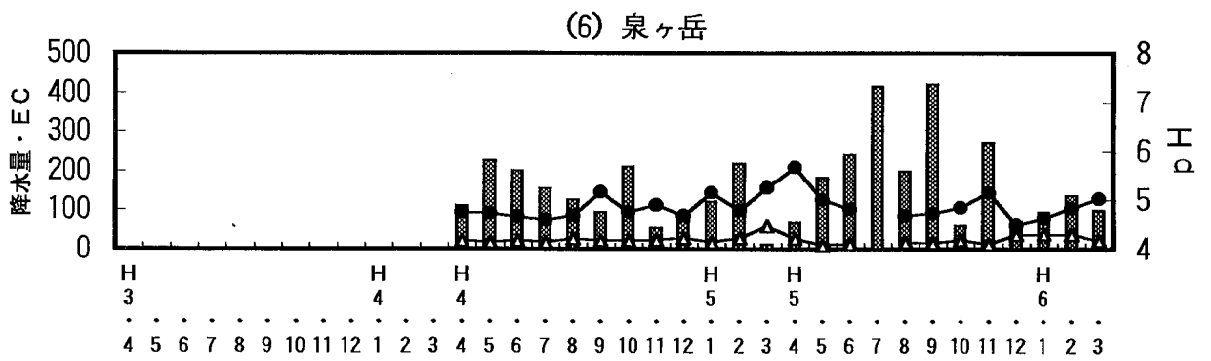
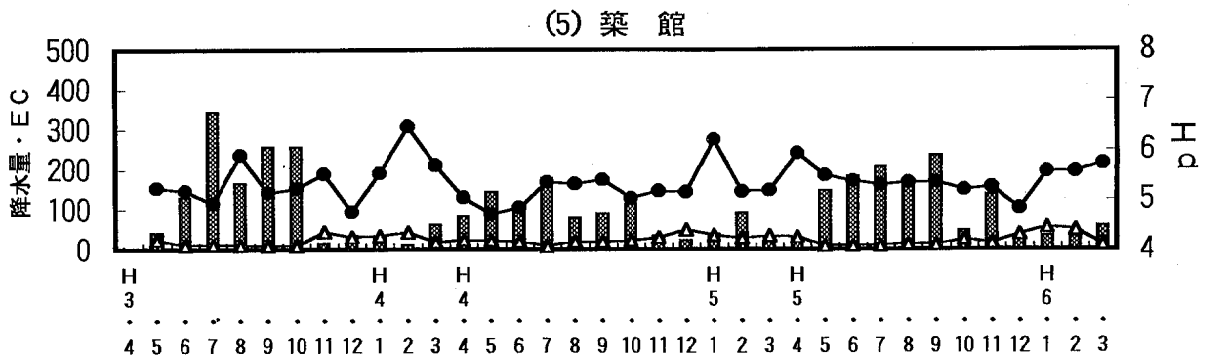


図-5(5)~(8) 降水量・pH・ECの月変動

* 降水量：棒線（単位：mm）、pH：●印、EC：△印（単位 μS/cm）

降水量はいずれの地点においても太平洋岸気候特有の夏多雨冬少雨の傾向を示したが、冬期間山間部では都市部ほど降水量は減少しなかった。

また年度間の比較をすると、平成3年度は降水量が多かったのに対し、平成4年度は反対に降水量が少なく、特に夏期から秋期に雨量が少なかった。

pHは都市部において石巻が高めに推移したのに対し、仙台では低めに推移した。

また各地点とも季節的な変動があり、都市部においては冬期に高くなる傾向が認められた。

一方、山間部においては3地点に共通する傾向は認められなかった。

ECはしばしば50 μ S/cmを超える月があったが、いずれも少雨の時に見られる傾向であり、少ない降水中に多くのイオンが溶け込んだことによるものである。

特に平成6年1月のECは仙台、塩釜、石巻で異常に高い値を示したが、これは大気中の汚染物質等イオン成分が雨滴に取り込まれるいわゆるウォッシュアウト現象が効果的に起こったこと、冬期用のポリ容器を用いたことにより、降水を回収してろ過するまでの間に乾性降下物が降水試料中により多く溶存したことによるものと考えられる。

3.4 pHの季節変動

都市部における3年間、山間部における2年間のpHを

季節毎にプロットしたのが図-6(1)~(8)である。

都市部では築館を除き、春期から夏期特に夏期にpHが低くなり、秋期から冬期特に冬期にpHが上昇する傾向を示した。

この傾向は沿岸部の塩釜、石巻で顕著であった。

山間部では小野田で冬期にpHが低かったのに対し、栗駒では逆に冬期にpHが高かった。

また泉ヶ岳は全地点の中で最も季節変動が少なかった。

3.5 降水量とpH、ECの相関

図-7(1)~(3)に降水量とpHの関係を全地点、都市部、山間部に分けて示す。

都市部、山間部とも降水量が少ない場合にはpHの出現範囲が広いが、降水量が多くなるに従い、いずれもpH5.0付近に収束した。

一般に降水量が多いとほぼ一定の値(pH4.5付近)に収束すると言われており⁵⁾、この結果は同様の傾向を示したものである。

降水量とECの関係を示したのが図-8(1)~(3)である。

一般的に初期降雨のECはウォッシュアウトにより大きな値を示すが、降水量が多くなるほど希釈され、徐々に小さい値になると言われており^{7) 8)}、都市部、山間部

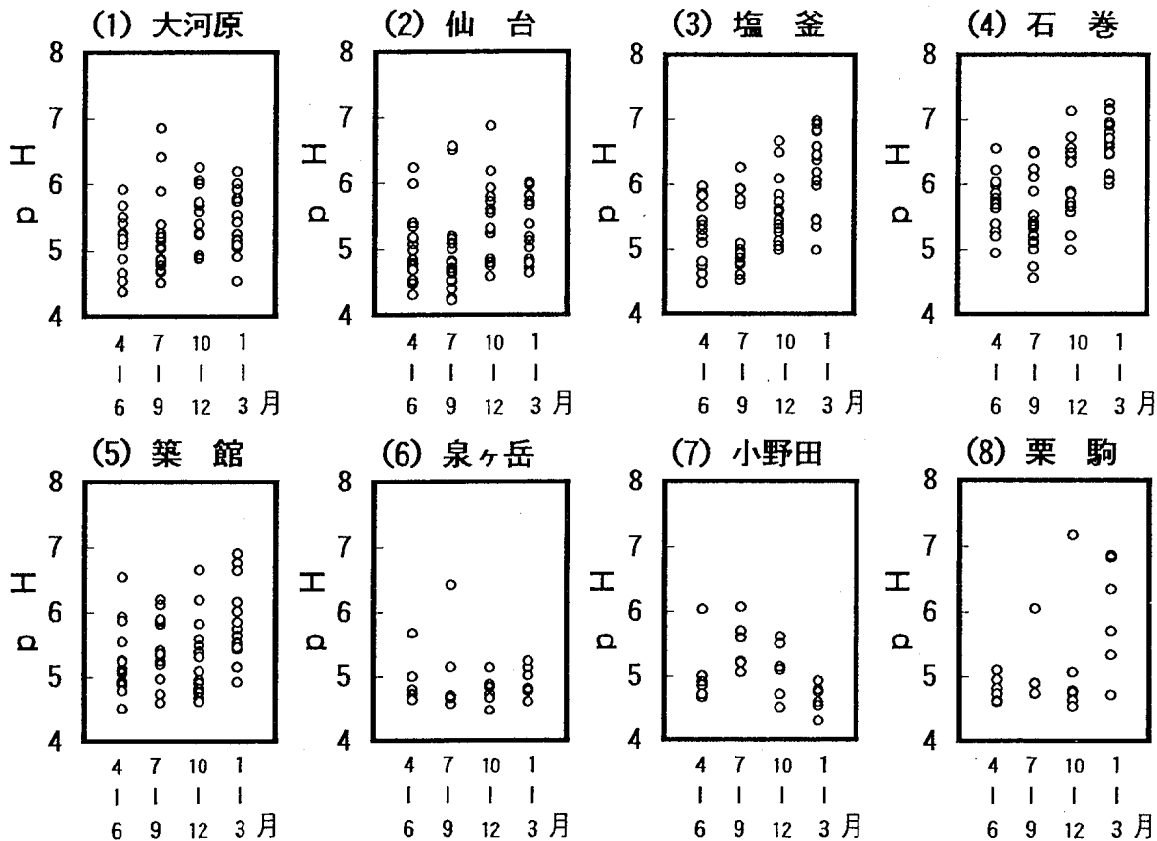


図-6(1)~(8) pHの季節変動

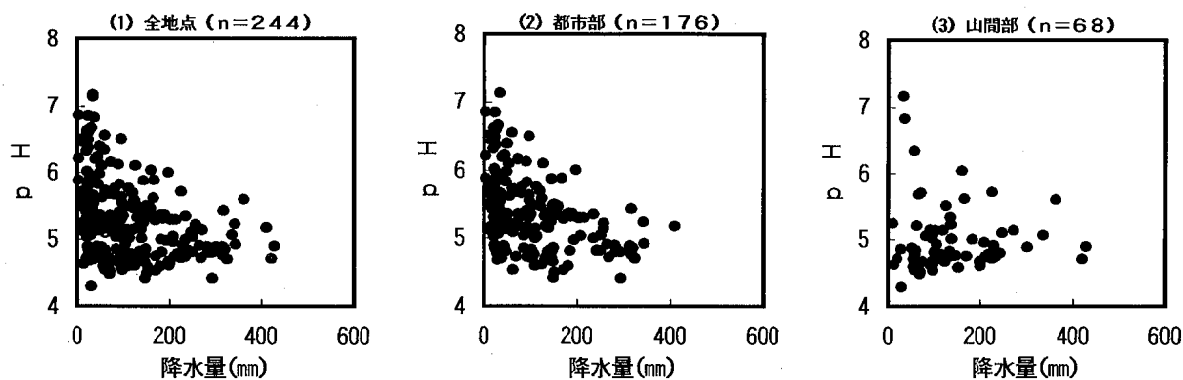


図-7 (1)~(3) 降水量と pH の 関係

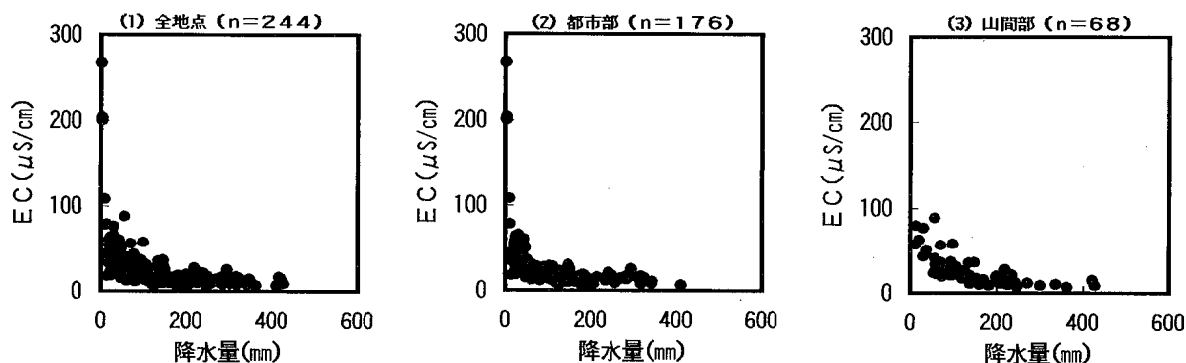


図-8 (1)~(3) 降水量と EC の 関係

いずれについても降水量が多くなるほどECが小さくなる傾向が認められた。

4. ま と め

- (1) 昭和59年度から平成5年度までの仙台、大河原2地点におけるpHの年平均値を追ったところ、pH値に特に大きな変動はなく、ここ数年はやや上昇気味である。
- (2) 平成3年度からの各地のpHを比較したところ、地点毎のpHの順位は3ヶ年とも同様であった。
一方、都市部と山間部を比較すると山間部のpHは都市部より低い傾向にあり、特に泉ヶ岳、栗駒では仙台に次いで低いものであった。
また、pH5.6以下のいわゆる酸性雨の出現率は石巻を除き各地点で5割以上の出現率を記録したが、特に山間部と仙台で高い出現率を示した。
- (3) pHは各地点において季節的な変動があり、都市部では冬期に高くなる傾向がみられたのに対し、山間部においては3地点に共通する傾向は認められなかった。
- (4) 降水量はいずれの地点においても太平洋岸気候特有の夏多雨冬少雨の傾向を示したが、冬期間山間部では都市部ほど降水量は減少しなかった。また年度間の比較をすると、平成3年度は降水量が多かったのに対し、平成4年度は反対に降水量が少なく、特に夏期から秋期に雨量が少なかった。
- (5) 都市部、山間部とも降水量が少ない場合にはpHの

出現範囲が広がったが、降水量が多くなるに従い、いずれもpH5.0付近に収束した。一般的に降水量が多いとほぼ一定の値(pH4.5付近)に収束すると言われており、この結果は同様の傾向を示したものである。

- (6) 一般的に初期降雨のECはウオッシュアウトにより大きな値を示すが、降水量が多くなるほど希釈され、徐々に小さい値になると言われているが、都市部、山間部いずれにおいても降水量が多くなるほどECが小さくなる傾向が認められた。

参 考 文 献

- 1) 環境庁大気保全局：酸性雨等調査マニュアル(改訂版)、(1990)
- 2) 宮城県保健環境センター：環境庁委託業務結果報告書(昭和59年度)、(1985)
- 3) 宮城県保健環境センター：環境庁委託業務結果報告書(昭和60年度)、(1986)
- 4) 玉置元則、平木隆年：環境技術、15、188、(1986)
- 5) 酸性雨対策検討会大気分科会：酸性雨対策調査報告書、(1990)
- 6) 玉置元則、平賀 充、平木隆年：日本化学会誌、1991、932、(1991)
- 7) 古明地哲人、小山 功、石黒辰吉、門井守夫：東京都公害研究所年報、106、(1983)
- 8) 百川和子、小島秀行、仁平 明、斎藤達夫：宮城県保健環境センター年報、8、102、(1990)

11. 宮城県における酸性雨実態調査について（第2報）

大倉 靖 齋藤 善則 鈴木 壽雄
 星川 大介 佐藤 博明*¹ 庄司 幸雄*²
 高橋 克壽

キーワード：酸性雨、イオンバランス、イオン成分、海塩起源成分

県内8地点におけるろ過式採取装置による降水試料のイオン成分を解析したところ、成分によっては季節変動が認められたが、その主要な因子は北西季節風に伴う海塩粒子の混入であった。また、この影響の大きさは山間部や内陸部ほど大きかった。

1. はじめに

第1報において県内の酸性雨の傾向、地域性、季節変動等について報告した。本報においては降水試料のイオン成分について解析を行い、季節性、地域性等について若干の知見を得たので報告する。

2. 調査方法

調査地点、調査期間、採取方法については前報と同じ。測定項目、測定方法及びそれらの検出限界値については、表-1のとおりである。

3. 結果及び考察

3.1 イオンバランスとEC検定

降水のイオン濃度を測定し、月平均のイオン当量濃度(μeq/l)を求めた。

分析したデータについてその精度を評価するため、陰イオンの当量濃度の合計と陽イオンの当量濃度の合計の比を求める方法及びECを濃度から算出して求めた値と実測したECの値との比を求める方法により検定を行った。¹⁾

T-cation/T-anion、EC_o/EC_cは大半が0.8~1.2の間にあったが、泉ヶ岳におけるH5.7月、小野田におけるH5.9月、栗駒におけるH5.8月及びH6.3月の4データについてはイオンバランスが1.5を越えたので異常値と判定し、当該試料に係るデータについては降水量を除き除外することとした。

上記4試料が異常値を示した理由は、夏期の試料については陽イオン中のNH₄⁺の割合が極端に高かったことから鳥の糞の混入が考えられた。

また、冬期における栗駒の1検体はCa²⁺濃度が極端に高かったことから土壌、岩石あるいはコンクリート粒

表-1 測定項目、測定方法及び検出限界値

測定項目	測定方法	検出限界値
SO ₄ ²⁻	イオンクロマト法	0.06mg/l
NO ₃ ⁻	イオンクロマト法	0.05mg/l
Cl ⁻	イオンクロマト法	0.01mg/l
Na ⁺	原子吸光法	0.01mg/l
K ⁺	原子吸光法	0.01mg/l
Ca ²⁺	原子吸光法	0.01mg/l
Mg ²⁺	原子吸光法	0.005mg/l
NH ₄ ⁺	インドフェノール法	0.02mg/l

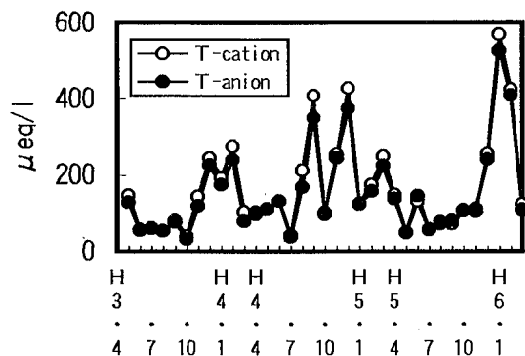


図-1 陽イオンと陰イオンの変動（大河原）

子の混入が思量された。

3.2 イオン成分の変動

降水のイオン成分が季節により、また地域によりどのような挙動を示すのか調べるためにイオン成分の変動等をグラフ化した。

図-1は大河原における全陽イオン当量濃度(T-cation)と全陰イオン当量濃度(T-anion)の変動を示したものである。

*1 現宮城県岩沼保健所

*2 現宮城県気仙沼保健所

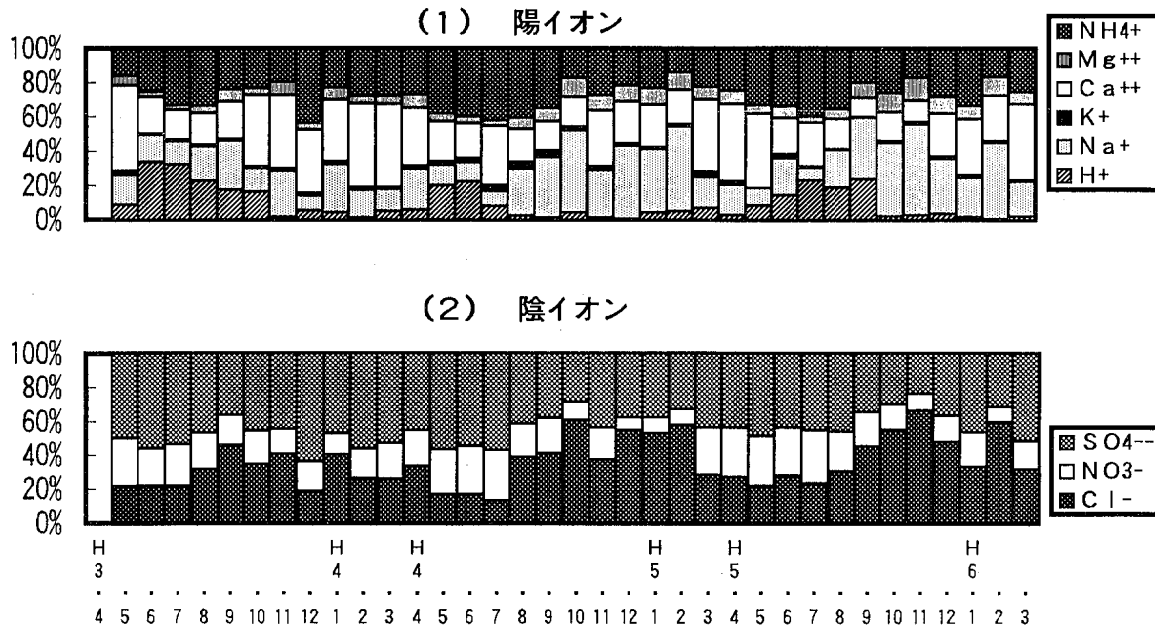


図-2(1)(2) イオン当量濃度組成比の変動(大河原)

T-cation、T-anionはいずれもほぼ同様に推移し、このグラフからもイオンバランスがとれていることが確認されたが、挙動は年度により異なり、季節的な変動は認められなかった。

図-2は大河原における陽イオン当量濃度組成比の変動(図-2(1))と陰イオン当量濃度組成比の変動(図-2(2))を示したものである。

イオン組成比はイオンによっては季節的な変動が示唆されたので、季節変動、地域性等を見るため、各地域における組成比を各イオン成分毎に都市部と山間部に分けて整理したがの図-3～図-11である。

これらのグラフから以下に示す傾向が明らかになった。

図-3: H^+
 春期から夏期に高く、秋期から冬期に比率が低下した。この傾向はほとんどの地点にあてはまったが、小野田では異なった傾向を示した。

図-4: Na^+
 H^+ と反対に、春期から夏期に低く、秋期から冬期に比率が高くなる傾向を示した。

図-5: K^+
 年度により挙動が異なり、周期的な季節変動は認められなかった。

また、地点間の違いはあまり認められなかった。

図-6: Ca^{2+}
 年度により挙動がやや異なるが、夏期を中心とした時期に低下し、冬期あるいは春期に比率が上昇した。

図-7: Mg^{2+}
 都市部では年度により挙動が異なったが、春期から夏期に低く、秋期から冬期に比率が高くなる傾向があった。この傾向は山間部で明確であった。また、地点間の違

いはほとんど見られなかった。

図-8: NH_4^+
 春期から夏期に高く、秋期から冬期に比率が低下する傾向がある。

図-9: Cl^-
 Na^+ の挙動に極めてよく似ている。すなわち春期から夏期に低く、秋期から冬期に比率が高くなる傾向を示した。

図-10: NO_3^-
 Cl^- と反対に春期から夏期に高く、秋期から冬期に比率が低くなる傾向がある。

図-11: SO_4^{2-}
 都市部では年度により挙動が異なり、周期的な変動は認められなかったが、山間部では春期から夏期に高く、秋期から冬期に比率が低下する傾向が認められた。

以上の傾向をまとめると、春期から夏期のいわゆる暖候期(4～9月と定義する)に上昇し、秋期から冬期の寒候期(10月から3月と定義する)に下降するイオン成分と、その反対に暖候期に下降し、寒候期に上昇するイオン成分、さらにそのどちらにも該当しない成分に分類することができた。

- 1) 暖高寒低型: H^+ (小野田を除く)、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} (山間部)
- 2) 暖低寒高型: Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^-
- 3) その他: K^+ 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} (都市部)

その他に分類した Ca^{2+} はあえて分類すれば2)の暖低寒高型であるが、組成比の上昇は降水の少ない冬期から春期にかけての乾燥期に顕著であり、強風に伴う土壌等の混入が Ca^{2+} 濃度を上昇させる大きな要因と考えられた。

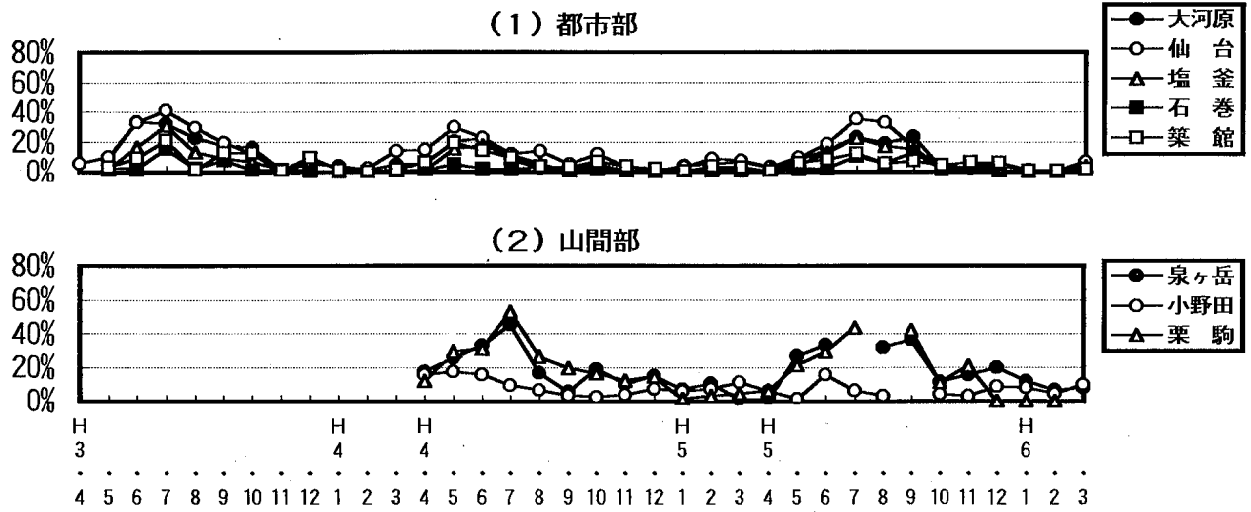


図-3(1)(2) 各地点における H^+ 当量濃度組成比の変動

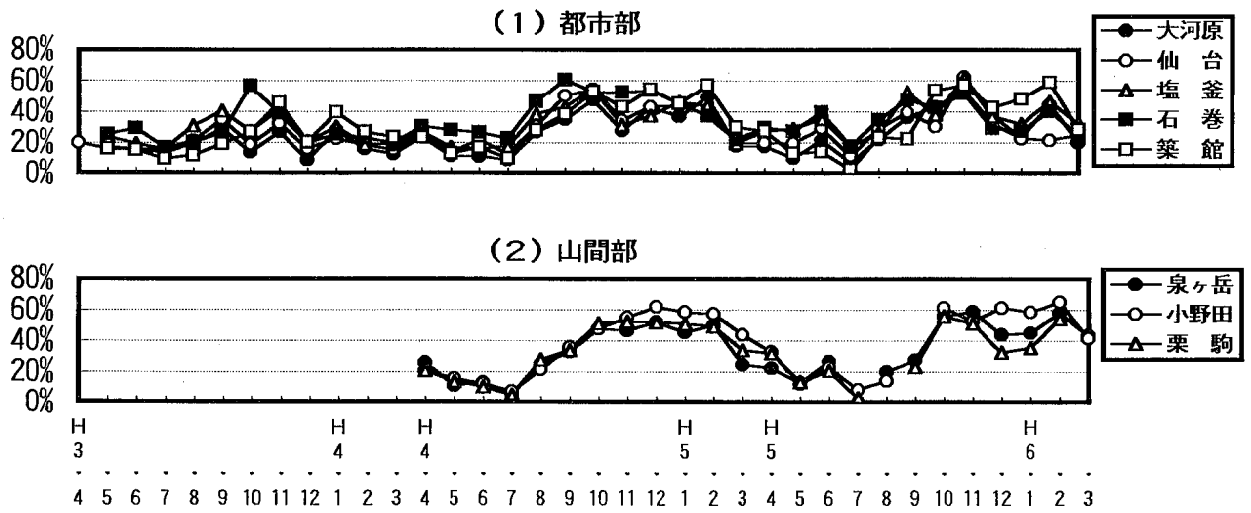


図-4(1)(2) 各地点における Na^+ 当量濃度組成比の変動

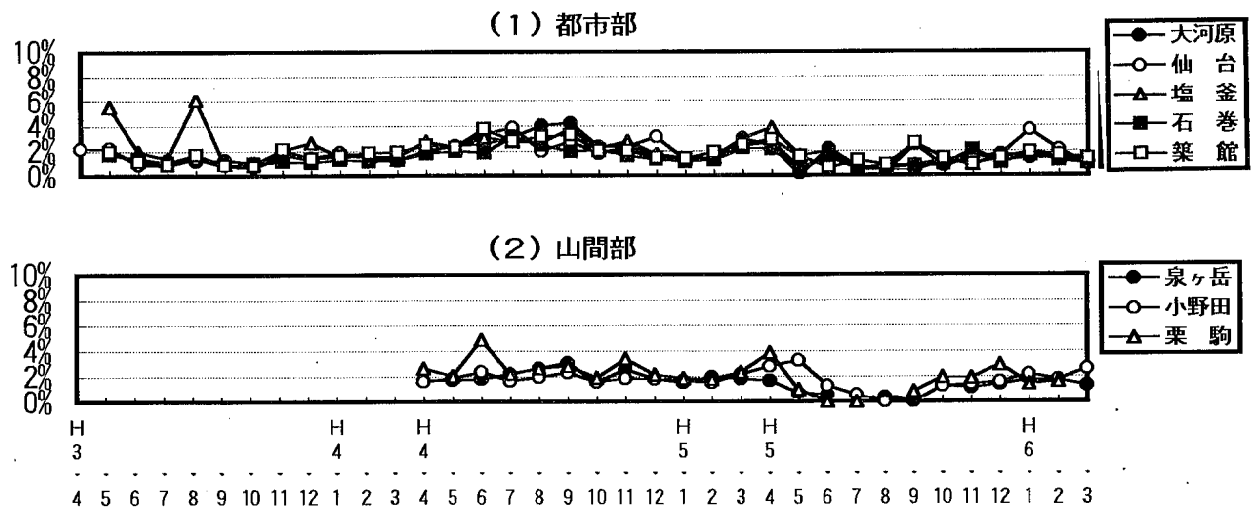


図5-(1)(2) 各地点における K^+ 当量濃度組成比の変動

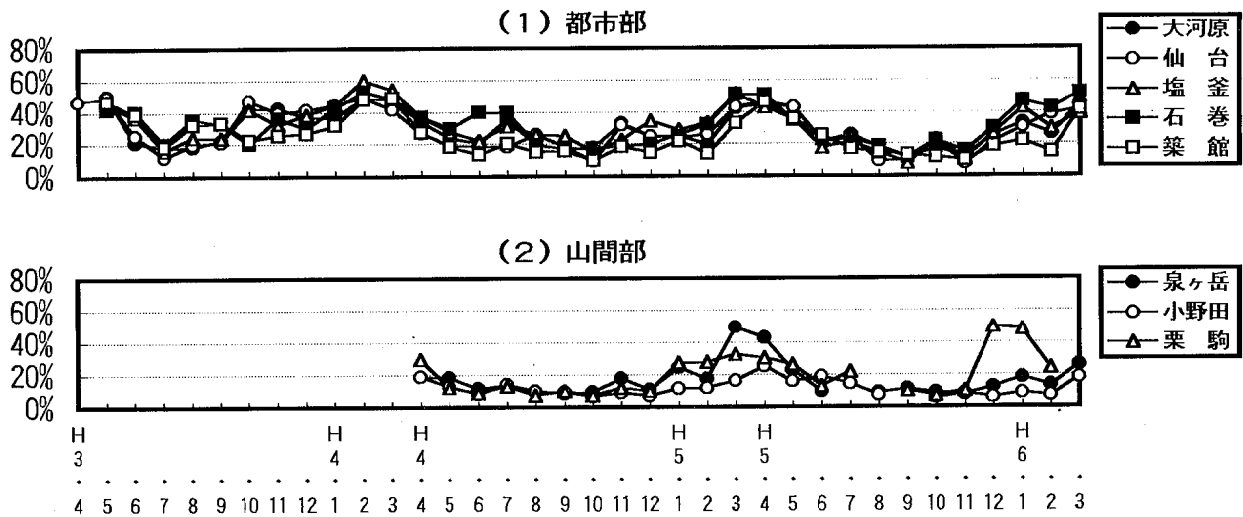


図-6(1)(2) 各地点におけるCa²⁺当量濃度組成比の変動

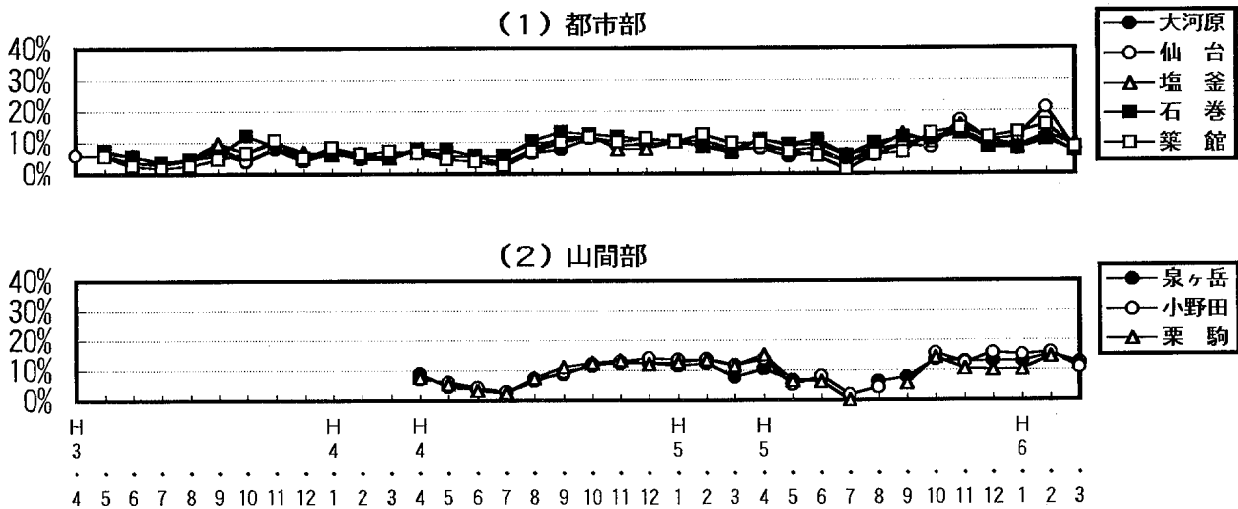


図-7(1)(2) 各地点におけるMg²⁺当量濃度組成比の変動

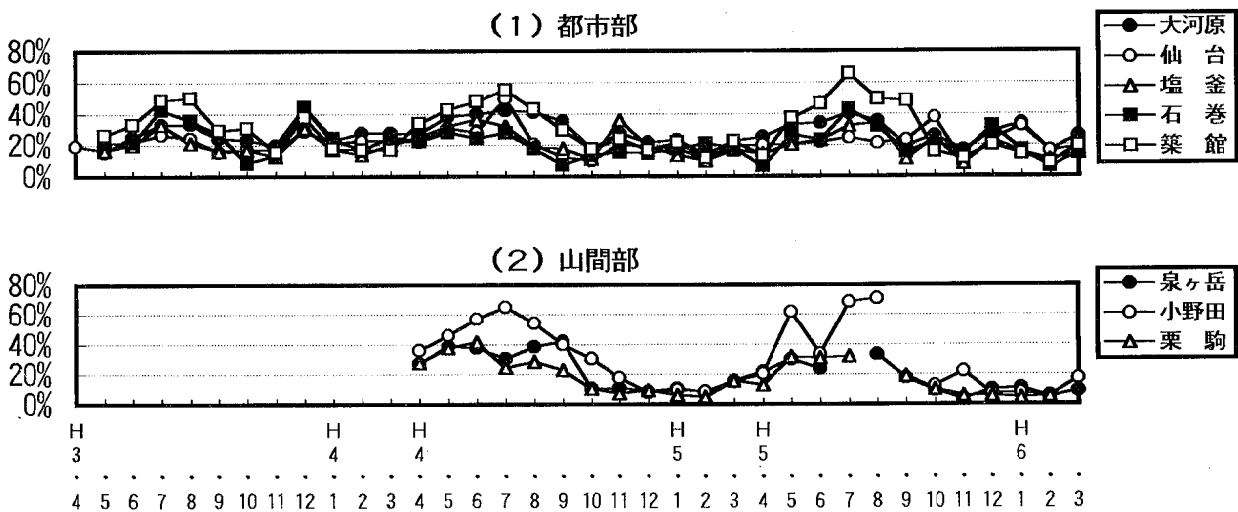


図8-(1)(2) 各地点におけるNH₄⁺当量濃度組成比の変動

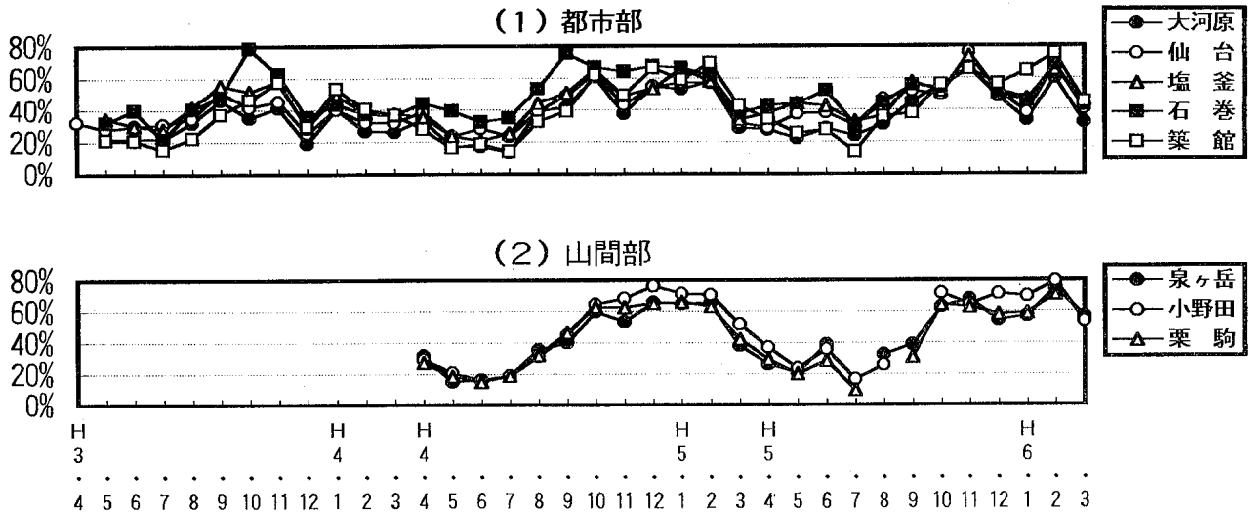


図-9(1)(2) 各地点におけるCl⁻当量濃度組成比の変動

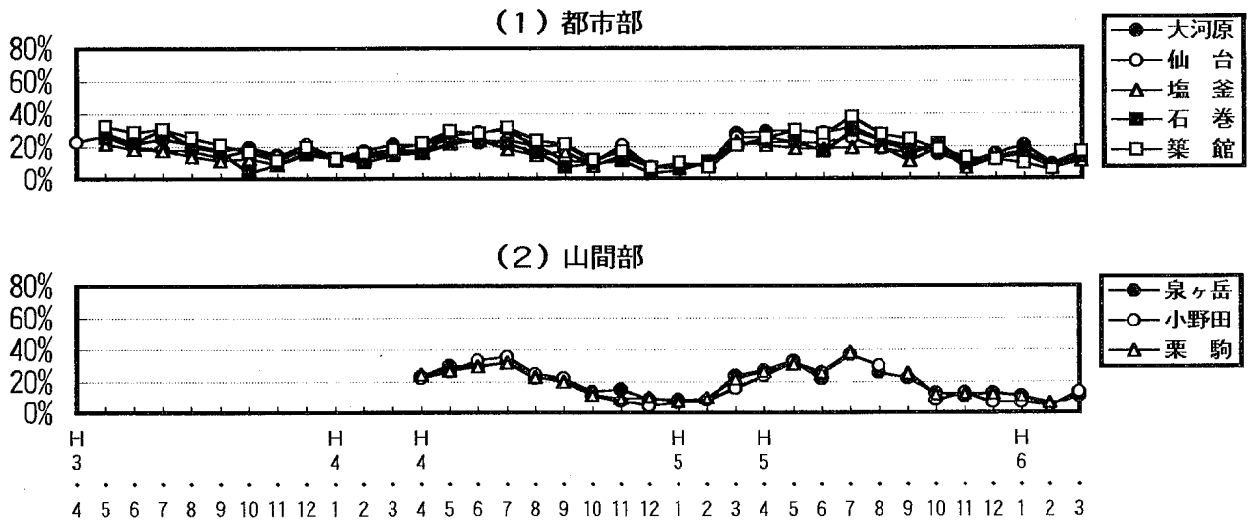


図-10(1)(2) 各地点におけるNO₃⁻当量濃度組成比の変動

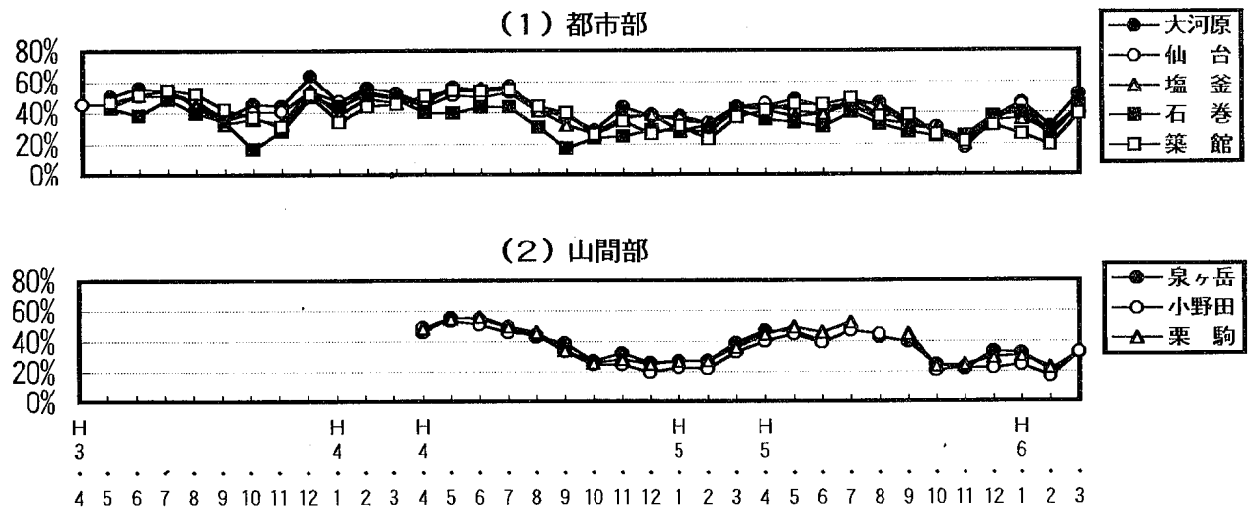


図-11(1)(2) 各地点におけるSO₄²⁻当量濃度組成比の変動

3.3 海塩起源成分の変動

日本は周囲を海に囲まれているため、海塩に由来する物質が降水中に多く溶け込んでいる。

Na⁺、K⁺、Mg²⁺、ss-Ca²⁺ (ss- : sea saltの略、海塩由来を示し、Na⁺濃度より求めた。以下同じ)、Cl⁻、

ss-SO₄²⁻は海塩起源の成分とされるが、これらのうち陽イオンの総量を求め、測定対象の陽イオン総量に占める割合を求めた。陰イオンについても同様の方法で割合を求め、これらの変動を地点ごとに示したのが図-12(1)~(8)である。

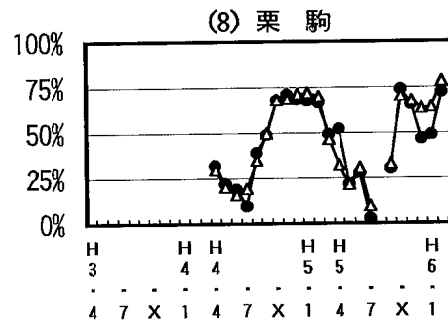
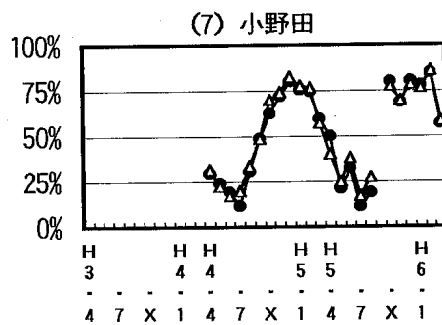
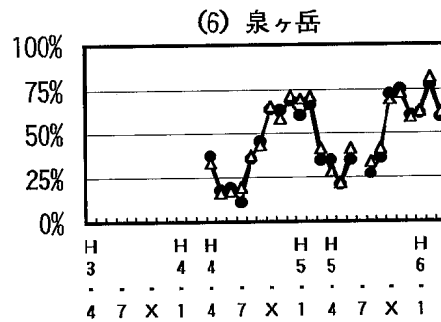
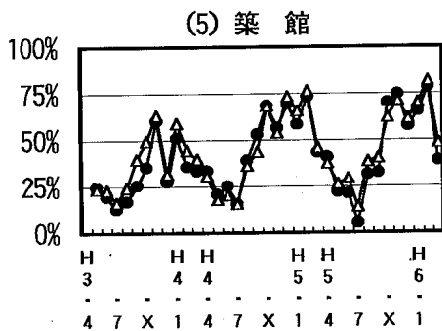
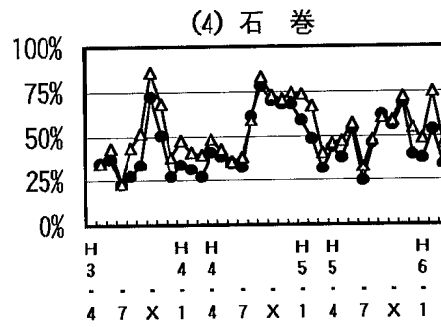
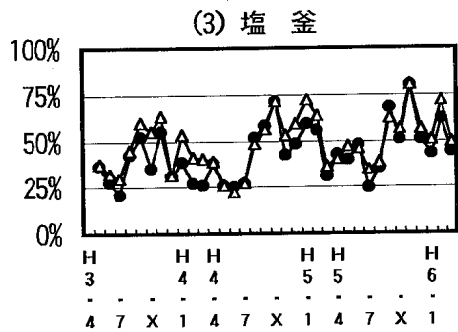
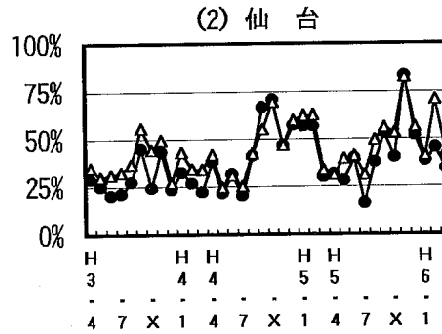
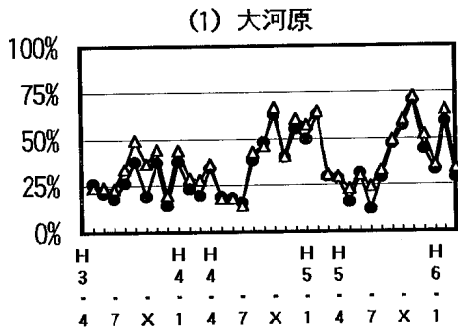


図-12 (1)~(8) 海塩起源成分の変動

(●印：海塩起源陽イオン、△印：海塩起源陰イオン)

いずれの地点においても陽イオン、陰イオンの比率がほぼ同様に推移したことは間接的にイオンバランスがとれている証明となった。

変動は年度により異なるものの、比率は暖候期に低く、寒候期に高くなる傾向があった。

この傾向は山間部ほど顕著で、低いときは20%以下であった比率が、ピーク時には70~80%に上昇している。

内陸部の築館も同じ傾向であったが、沿岸部ほどこの傾向が弱まった。

全国公害研協議会北海道・東北ブロックの酸性雨合同調査²⁾によると、降雪期には日本海側で北西季節風の影響を強く受け海塩成分の濃度が高くなるのに対し、内陸部や太平洋側ではこの影響が小さいとしているが、この傾向を本県の場合に当てはめると、「寒候期（特に降雪期）に降水は日本海側に近い山間部や内陸部ほど北西季節風の影響を強く受けて海塩成分の割合が高くなる。」とすることができる。

3.4 降水成分による季節の分類

酸性雨の季節変動を四季すなわち春期、夏期、秋期、冬期に分類し、季節ごとの解析を行っている文献^{3) 4)}が多い。

しかしながらこの分類では、例えば比較的pHの低い雨が降り易い梅雨期にかかる6月を春期と捉えるか、暦どおり夏期と捉えるかによっても、また梅雨入りの時期によっても解析に大きな影響を及ぼす可能性がある。

降水成分の質的变化をもたらすものとしては、人為汚染に係るものと自然由来のものあるいは海塩由来のものと非海塩性のものに分けられる。

降水成分の組成により季節を分類するには、人為活動に影響されず、季節変動が明確であり、かつ降水の性質に大きな影響を与える因子により行うのが適当である。

前項で示した海塩成分の比率はこの条件を満たすものであり、これにより季節を分類すると、海塩粒子の影響

が小さい暖候期（4~9月）と影響が大きい寒候期（10月~3月）に分けることができる。

4. ま と め

- (1) イオン成分の濃度組成の変動から、暖候期に上昇し、寒候期に下降するイオン成分と、その反対に暖候期に下降し、寒候期に上昇するイオン成分、さらにそのどちらにも該当しない成分に分類することができた。
- (2) Ca^{2+} の組成比の上昇は降水の少ない乾燥期に顕著であり、強風に伴う土壌等の混入が Ca^{2+} 濃度を上昇させる大きな要因と考えられた。
- (3) 海塩起源成分の変動は年度により異なるものの、比率は暖候期に低く、寒候期に高くなる傾向があった。この傾向は山間部ほど顕著であり、内陸部の築館も同じ傾向であるが、沿岸部ほどこの傾向が弱まった。これは寒候期には日本海側に近い山間部や内陸部ほど北西季節風の影響を強く受けて海塩成分の割合が高くなるのに対し、太平洋側沿岸部ではこの傾向が弱まることによるものと考えられた。
- (4) 海塩成分の比率による季節を分類すると、海塩粒子の影響が小さい暖候期（4~9月）と影響が大きい寒候期（10月~3月）に分けることができた。

参 考 文 献

- 1) 原 宏：大気汚染学会誌、26、A51、(1991)
- 2) 全国公害研協議会北海道・東北支部酸性雨調査部会：北海道・東北ブロック酸性雨合同調査解析報告書(1993)
- 3) 大西こずえ他：愛媛県公害技術センター所報、13、1、(1993)
- 4) 佐藤慎二他：仙台市衛生研究所報、23、169、(1993)

12. 宮城県における酸性雨実態調査について (第3報)

大倉 靖 佐藤 信俊 斎藤 善則
 鈴木 壽雄 星川 大介 佐藤 博明*¹
 庄司 幸雄*² 高橋 克壽

キーワード：酸性雨、相関分析、主成分分析、N/S比

降水のイオン成分についての相関分析、主成分分析の結果は海塩成分や人為汚染に関係するイオン群の存在を示唆するものであった。また、降水のpHに影響するイオンの分布は県内の酸性雨の特徴を示すものであった。

1. はじめに

第1報、第2報では県内8地点における降水のpHやイオン成分の分析により酸性雨の傾向、降水の地域性、季節変動等に関する解析を行った。本報においてはこれらのデータについてさらに統計的な解析を行うとともに各種指標による検討を行い、若干の知見が得られたので報告する。

表-1(1) イオン成分間等の相関係数 (都市部)

	降水量	EC	pH	H ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	nss-Ca ²⁺	nss-Cl ⁻	nss-SO ₄ ²⁻
降水量		-0.451	-0.432	0.367	-0.483	-0.360	-0.435	-0.423	-0.360	-0.462	-0.386	-0.427	-0.430	-0.124	-0.410
EC	**		0.368	-0.185	0.907	0.885	0.937	0.955	0.890	0.937	0.925	0.974	0.932	0.583	0.959
pH	**	**		-0.819	0.467	0.256	0.474	0.387	0.281	0.453	0.220	0.315	0.471	0.151	0.289
H ⁺	**	*	**		-0.322	-0.184	-0.287	-0.272	-0.172	-0.309	-0.113	-0.170	-0.284	-0.085	-0.149
Na ⁺	**	**	**	**		0.757	0.799	0.921	0.715	0.983	0.747	0.818	0.786	0.390	0.777
K ⁺	**	**	**	*	**		0.790	0.922	0.938	0.781	0.889	0.910	0.785	0.483	0.907
Ca ²⁺	**	**	**	**	**	**		0.840	0.802	0.838	0.896	0.943	1.000	0.575	0.937
Mg ²⁺	**	**	**	**	**	**	*		0.881	0.947	0.863	0.916	0.831	0.567	0.893
NH ₄ ⁺	**	**	**	*	**	**	**	**		0.745	0.892	0.932	0.799	0.492	0.936
Cl ⁻	**	**	**	**	**	**	**	**	**		0.789	0.853	0.826	0.553	0.817
NO ₃ ⁻	**	**	**	**	**	**	**	**	**	*		0.950	0.895	0.567	0.951
SO ₄ ²⁻	**	**	**	*	**	**	**	**	**	**	*		0.940	0.562	0.998
nss-Ca ²⁺	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	*		0.577	0.936
nss-Cl ⁻		**	*		**	**	**	**	**	**	**	*	*		0.568
nss-SO ₄ ²⁻	**	**	**	*	**	**	**	**	**	**	**	*	*	*	

データ数：176 有意水準 (1%:**, 5%:*)

表-1(2) イオン成分間等の相関係数 (山間部)

	降水量	EC	pH	H ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	nss-Ca ²⁺	nss-Cl ⁻	nss-SO ₄ ²⁻
降水量		-0.653	-0.091	-0.119	-0.570	-0.669	-0.518	-0.627	-0.439	-0.556	-0.510	-0.663	-0.494	-0.078	-0.604
EC	**		-0.112	0.443	0.890	0.917	0.608	0.953	0.391	0.866	0.648	0.883	0.565	0.108	0.771
pH				-0.797	0.011	0.062	0.419	0.030	-0.024	0.009	-0.060	-0.060	0.429	-0.008	-0.070
H ⁺		**	**		0.282	0.271	-0.140	0.276	0.080	0.257	0.190	0.302	-0.163	-0.122	0.270
Na ⁺	**	**		*		0.743	0.432	0.972	0.135	0.994	0.278	0.610	0.376	0.300	0.430
K ⁺	**	**		*	**		0.725	0.849	0.453	0.712	0.744	0.905	0.695	-0.012	0.835
Ca ²⁺	**	**	**		**	**		0.553	0.356	0.414	0.705	0.753	0.998	-0.007	0.743
Mg ²⁺	**	**		*	**	**	**		0.222	0.956	0.464	0.754	0.503	0.204	0.602
NH ₄ ⁺	**	**				**	**			0.112	0.711	0.617	0.357	-0.155	0.667
Cl ⁻	**	**		*	**	**	**	**			0.239	0.574	0.358	0.402	0.392
NO ₃ ⁻	**	**			*	**	**	**	*	*		0.915	0.705	-0.245	0.968
SO ₄ ²⁻	**	**		*	**	**	**	**	**	**	*		0.732	-0.096	0.978
nss-Ca ²⁺	**	**	**		**	**	**	**	**	**	**	*		-0.027	0.734
nss-Cl ⁻					*					**	*				-0.189
nss-SO ₄ ²⁻	**	**		*	**	**	**	**	**	**	**	*	*	*	

データ数：68 有意水準 (1%:**, 5%:*)

*1 現宮城県岩沼保健所
 *2 現宮城県気仙沼保健所

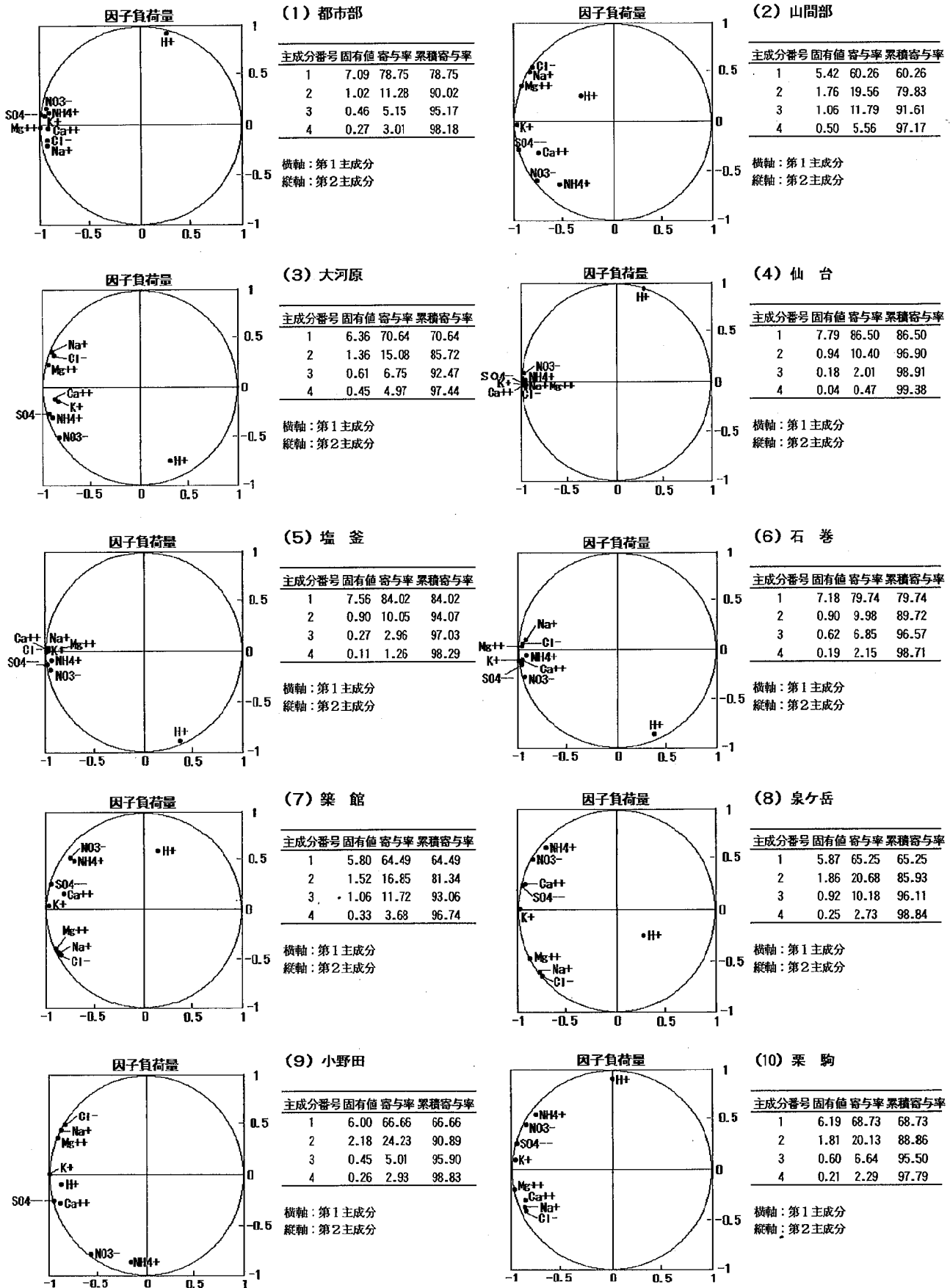


図-1 (1)~(10) 主成分分析

を示した。

図-1 (8)~(10) : 山間部3地点

山間部3地点のうち泉ヶ岳と栗駒は、 H^+ が第2主成分軸上で逆の位置関係になっていることを除き比較的似た傾向を示したのに対し、小野田は都市部も含めた他の7地点と異なり、 H^+ が第1主成分とのみ強い相関を示したこと、 NH_4^+ が第2主成分と強い相関を示したことなど特異的な傾向を示した。

百川らが行った酸性雨自動測定によると、第1主成分は H^+ 以外の物質による雨水の汚染度を表す指標であり、第2主成分はpHで表される酸性度であるとしている¹⁾。

一方、北村らは第2主成分方向で人為汚染の NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ と海塩粒子の影響が大きい Na^+ 、 Cl^- 、 Mg^{2+} が分離されたことにより、第2主成分は発生源寄与を示す因子と解釈している。^{2) 3)}

今回の調査結果から各主成分を決定するには到らなかったが、人為的汚染の影響が強と思われる仙台、塩釜、石巻で汚染に関係する指標である第1主成分の寄与率が高かったこと、内陸や山間部では第1主成分の寄与率が低下し、海塩成分と人為汚染成分が第2主成分軸上で逆の相関を示すこと、また小野田が特異的な傾向を示すことが明らかになった。

3.3 降水を酸性化させる因子

降水を酸性化させる主な原因物質は NO_3^- と非海塩性の SO_4^{2-} ($nss-SO_4^{2-}$)と言われている。

これらの成分について期間内の月平均濃度(降水量で重み付けした加重平均濃度:以下同じ)を図-2、図-3に、またこれらの当量濃度比(N/S比)を図-4に暖候期、寒候期、全期間に分けて示した。(ここでいう暖候期とは第2報に示したように4月から9月までとし、寒候期とは10月から3月までとする。以下同じ。)

NO_3^- 濃度は栗駒や泉ヶ岳でやや低いほかはほとんど地域差がないのに対し、 $nss-SO_4^{2-}$ 濃度は地域差が大きく、塩釜や仙台的濃度は最も低い栗駒の1.5倍近くあった。

またN/S比は山間部や築館、石巻で0.5を超え NO_3^- のほうが $nss-SO_4^{2-}$ より酸性化に大きな役割を果たしたのに対し、仙台や塩釜では0.5を下回り、 $nss-SO_4^{2-}$ の影響が大きかった。

季節的には寒候期に $nss-SO_4^{2-}$ 濃度が上昇したのに伴い、N/S比が相対的に小さくなった地点が多かった。

酸性雨の原因物質である $nss-SO_4^{2-}$ は硫酸化物(SO_x)起源であり、発電所や大型貨物車などの寄与が大きい。また、もう一方の原因物質である NO_3^- は窒素酸化物(NO_x)起源であり、ガソリン車を含む自動車や発電所の寄与が大きいと言われている。⁴⁾

NO_3^- に関しては特に自動車によるところが大きく、排出量が多い都市部近郊で高い値を示すため、N/S比が大きいほど都市型であるとされている。⁴⁾

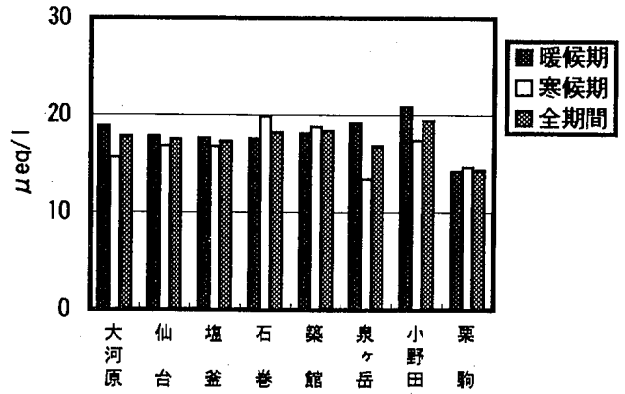


図-2 各地の NO_3^- 当量濃度

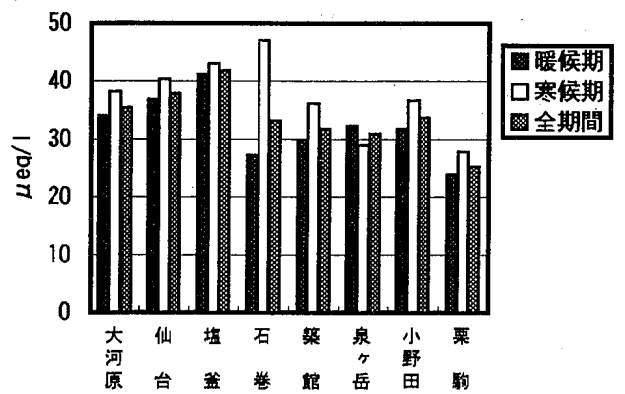


図-3 各地の $nss-SO_4^{2-}$ 当量濃度

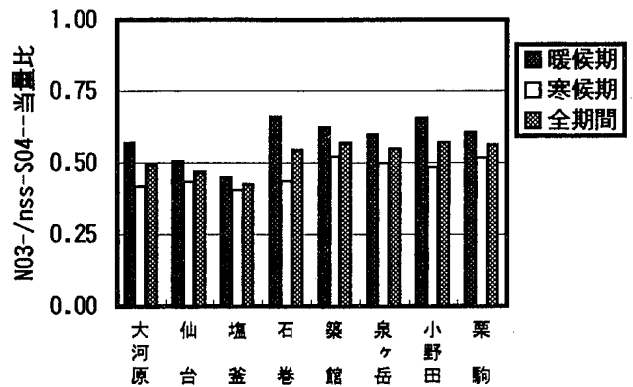


図-4 各地のN/S比

昭和61年~62年度の環境庁の全国調査⁵⁾によると、N/S比は測定されたほとんどの地点で0.2~0.5(仙台は0.52、大河原は0.49)であり、全国平均が0.35であったことから、本県の酸性雨はN/S比に関する限り全般的に都市型であると言える。

しかしながら大都市仙台及び仙台圏に属する塩釜よりも山間部や築館、石巻等仙台圏より離れた地点でN/S比が高かったことは、 NO_3^- 濃度がほとんど地域差がないのに対し、 $nss-SO_4^{2-}$ 濃度が塩釜や仙台で特に高かったことによるものであり、これらの濃度分析が NO_x や

SO_xによる大気汚染の広がりを直接反映しているものなのか、NO_xあるいはSO_xがNO₃⁻あるいはSO₄²⁻に到る反応速度の違い、降雨による取り込みの違いによるものなのかさらにデータを積み重ね、検討していきたい。

3.4 降水を中和させる因子

降水を中和させる因子としては、NH₄⁺とnss-Ca²⁺が挙げられる。

NH₄⁺の平均濃度を図-5に、nss-Ca²⁺の平均濃度を図-6に示す。

またこれらのうちどちらがより中和に寄与しているかを示す指標であるNH₄⁺/nss-Ca²⁺の比(当量濃度比)を図-7に示す。

NH₄⁺濃度は小野田、築館で高く、栗駒、泉ヶ岳で低かった。

季節的には築館を除く都市部では暖候期より寒候期に高かったのに対し、山間部では反対に寒候期より暖候期に高かった。

nss-Ca²⁺濃度は石巻、塩釜で高く、山間部で低かった。また、季節的にはいずれの地点においても寒候期に高く、暖候期に低かった。

これらの比は地点により大きく異なり、山間部や内陸部では大きく、沿岸部では小さかった。

季節的にはいずれの地点においても暖候期に高く、寒候期に低かった。

以上のことから、暖候期においては降水の中和は主にNH₄⁺が大きな役割を担い、反対に寒候期にはnss-Ca²⁺の役割が増加すること。また、NH₄⁺は山間部や内陸部で中和に大きく貢献していることが明らかになった。

3.5 pHを決定する指標

図-8(1)~(8)は降水を中和させる因子と考えられるNH₄⁺とnss-Ca²⁺の当量濃度の和と降水を酸性化する因子と考えられるNO₃⁻とnss-SO₄²⁻の当量濃度の和との比とpHの関係を示したものである。

この比が大きくなると酸を中和しpHが高くなり、小さくなるとpHが低下するはずである。

結果は各地点において非常によく相関を示し、pHが主にこの4成分で決定されることを示唆した。

しかし仙台では全般にこの比より実際のpHが低い傾向が見られ、また大河原、築館、山間部の小野田でも同様の傾向がみられた。

このことは酸性化に働く因子が他に存在することを意味しており、非海塩性のCl⁻(nss-Cl⁻)あるいは未測定重炭酸イオン等アニオンの影響が示唆された。⁶⁾

4. まとめ

(1) 相関分析の結果、海塩由来のイオン間で特に相関の高いものがあつた。

また、都市部においてNO₃⁻とnss-SO₄²⁻の相関が高かったことは、汚染源との関わりを示唆するもの

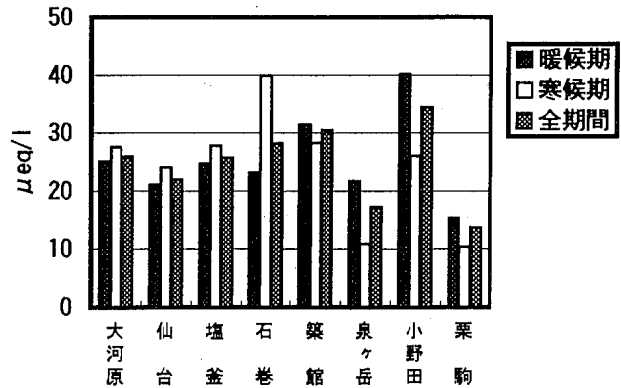


図-5 各地のNH₄⁺当量濃度

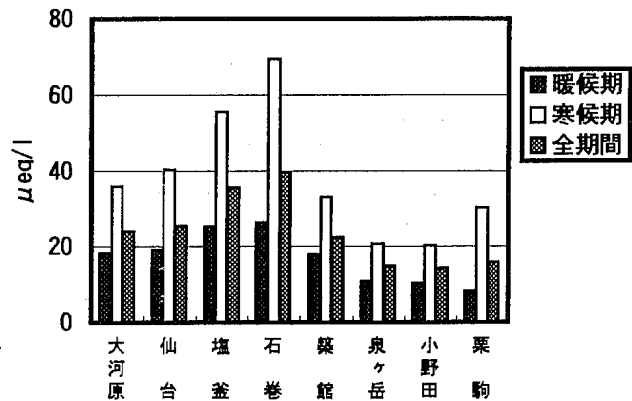


図-6 各地のnss-Ca²⁺当量濃度

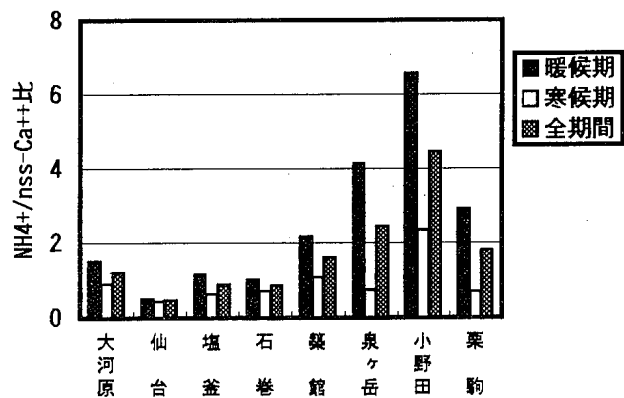


図-7 各地のNH₄⁺/nss-Ca²⁺比

であつた。

(2) 主成分分析の結果人為的汚染の影響が強いと思われる仙台、塩釜、石巻で汚染に関する指標である第1主成分の寄与率が高かつたこと、内陸や山間部では第1主成分の寄与率が低下し、海塩成分と人為汚染成分が第2主成分軸上で逆の相関を示すこと、また小野田が特異的な傾向を示すことが明らかになった。

(3) 県内において降水のNO₃⁻濃度は栗駒や泉ヶ岳でやや低い他はほとんど地域差がないのに対し、nss-SO₄²⁻濃度は地域差が大きく、塩釜や仙台の濃度は

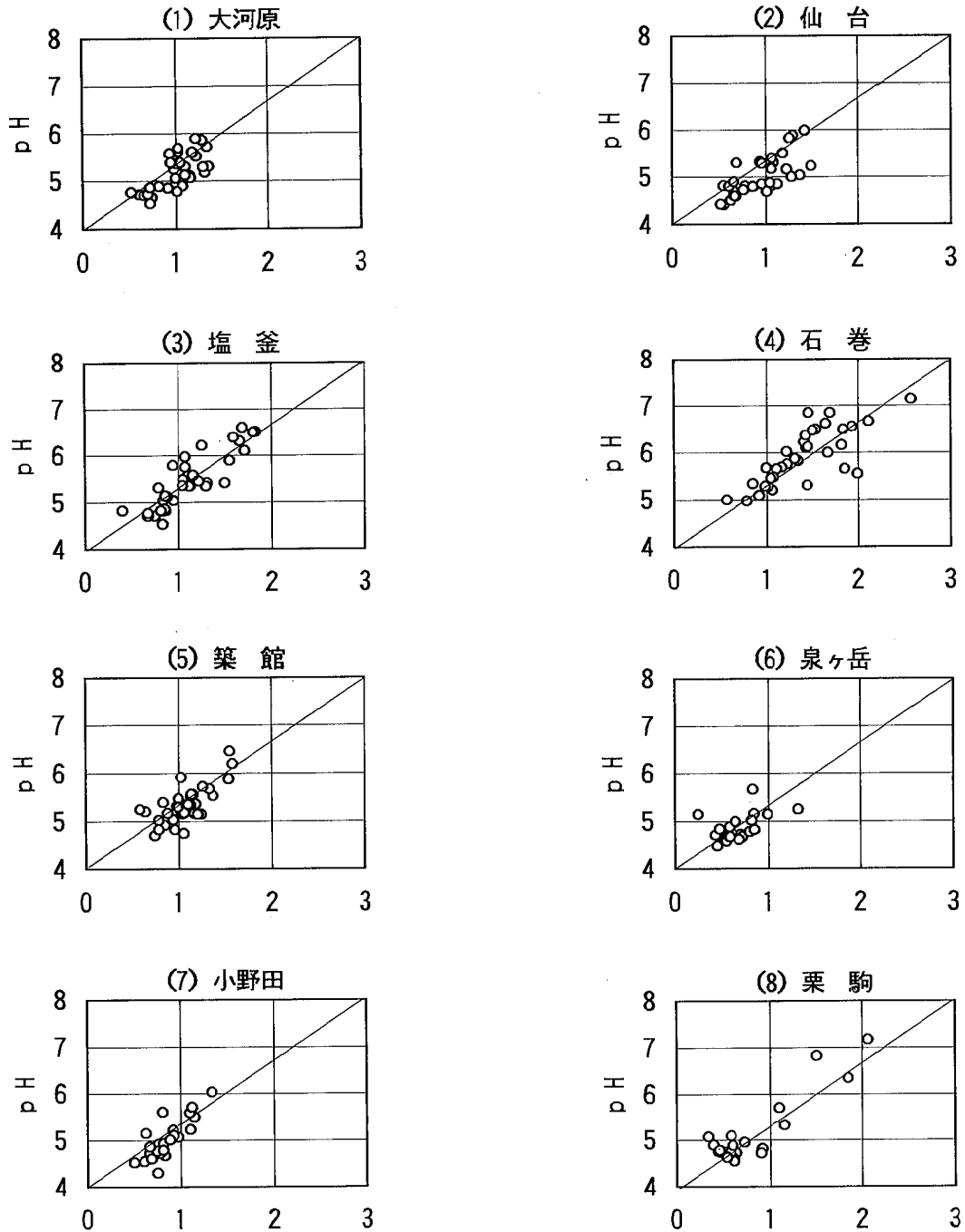


図-8 $(\text{NH}_4^+ + \text{nss-Ca}^{2+}) / (\text{NO}_3^- + \text{nss-SO}_4^{2-})$ 比とpHの相関

最も低い栗駒の1.5倍近くあった。

- (4) 都市型の酸性雨の指標であるN/S比は、仙台圏よりも山間部や築館、石巻等仙台圏より離れた地点で高かったが、いずれの地点においても全国平均0.35より高く、本県の酸性雨はN/S比に関する限り全般的に都市型であると言える。
- (5) 暖候期においては降水の中和は主に NH_4^+ が大きな役割を担い、反対に寒候期には nss-Ca^{2+} の役割

が増加すること。また、 NH_4^+ は山間部や内陸部で中和に大きく貢献していることが明らかとなった。

- (6) 降水を中和させる成分である NH_4^+ と nss-Ca^{2+} の当量濃度の和と降水を酸性化させる成分である NO_3^- と nss-SO_4^{2-} の当量濃度の和との比とpHの関係では各地点において非常によい相関があり、pHが主にこの4成分で決定されることを示唆した。

参考文献

- 1) 百川和子、小島秀行、仁平 明、氏家愛子、齋藤達夫：宮城県保健環境センター年報、9、81、(1991)
- 2) 北村洋子、小泉俊一、加藤愛子、安部睦夫、森泰明、幕田豊二郎：宮城県公害技術センター報告、8、40、(1979)
- 3) 松本光宏、坂野龍光：大気汚染学会誌、20(1)、12、(1985)
- 4) 村野健太郎：「酸性雨と酸性霧」、7、裳華房、(1993)
- 5) 酸性雨対策検討会大気分科会：酸性雨対策調査報告書、(1990)
- 6) 全国公害研協議会北海道・東北支部酸性雨調査部会：北海道・東北ブロック酸性雨合同調査解析報告書、(1993)

13. 除草剤シマジンのゴルフ場における挙動について

高橋 正弘 柳 茂 野村 保*¹
 佐藤真貴子 粟野 健 小笠原久夫*²
 高橋 富基

キーワード：ゴルフ場農薬、分解性試験、シマジン

ゴルフ場に散布された農薬の環境中への流出状況を把握するために、除草剤シマジンの散布後、ゴルフ場の終末排水に自動採水器を設置して一定時間毎に17日間にわたり採水し、シマジン濃度等について調査した。

その結果、ゴルフ場から公共用水域へのシマジンの流出過程、流出率、土壌残留性、分解性等についての知見を得た。

1. はじめに

ゴルフ場農薬については、平成2年5月に環境庁が定めた「ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係る暫定指導指針」に基づき、現在、県内の31ヶ所のゴルフ場を対象に指針値が示されている30種類の農薬について年2回（春、秋）、排水の農薬検査を実施している。

今回、農薬がゴルフ場に散布された後の公共用水域等への影響を把握するために、モデルゴルフ場を選定し、除草剤シマジン散布後に下記の調査を実施した。

- ① ゴルフ場から公共用水域への流出量調査
- ② 降雨後の下流河川の濃度レベル調査
- ③ 土壌中の残留量調査
- ④ 環境水中における分解性試験

2. 調査方法

2.1 調査地域

調査地域については、図1に示す。

また、ゴルフ場の詳細図については図2に示す。

2.2 ゴルフ場から公共用水域への農薬流出量調査

シマジン散布後のゴルフ場の終末排水2ヶ所に自動採水装置を設置して、17日間に渡り連続採水調査した。

- (1) 自動採水装置（イスコMODEL-2100）
- (2) 設置地点 図2参照
 - A終末排水（N09調整池排出口）
 - B終末排水（NO13ホール北側排出口）
- (3) 調査期日、採水回数
 - 平成6年6月1～17日
 - 4～10時間毎に自動採水（採水回数60回）
- (4) 調査項目 シマジン濃度、pH、SS、流量

(5) シマジン散布状況

- ① 散布日 平成6年6月1～4日
- ② 散布目的 除草剤（ヒメクグ、ハマスゲ防除）
- ③ 散布面積 アプローチ 2.7ha
 フェアウェイ 10.3ha
 ラフ 27.0ha
 計 40.0ha
- ④ 散布方法 シマジン水和剤をアプローチには0.2g/m²、フェアウェイ、ラフには0.3g/m²

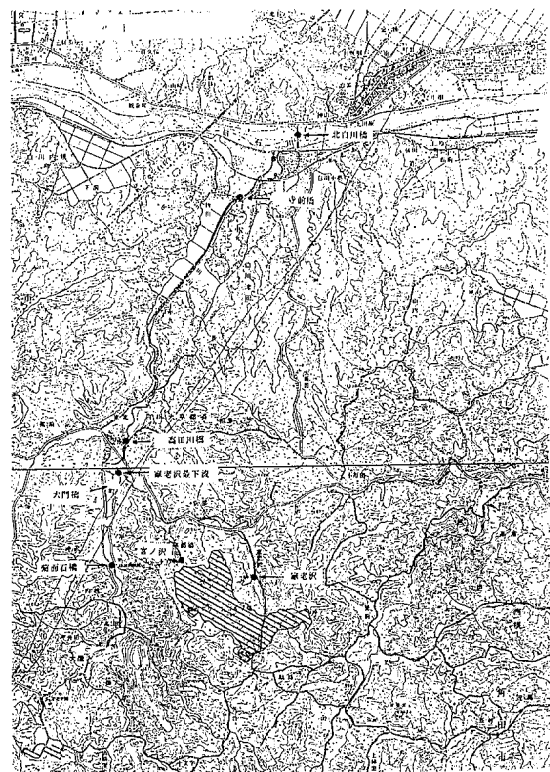


図1 調査地域

* 1 現宮城県環境生活部環境政策課

* 2 現宮城県環境生活部生活衛生課

の割合で噴霧

⑤ 散布量	アプローチ	5.4kg
	フェアウェイ	30.9kg
	ラフ	81.0kg
	計	117.3kg

有効成分42%であるため、シマジンとしては49.2kg

2.3 降雨後の下流河川の濃度レベル調査

散布後の1回目と2回目の降雨直後にゴルフ場の調整池、終末排水及び下流水系の濃度レベル調査を実施した。

(1) 調査期日

- 1回目 平成6年6月8日
(7~8日 降水量計10mm 最大降雨4mm/時)
- 2回目 平成6年6月14日
(13~14日 降水量計27mm 最大降雨9mm/時)

(2) 調査地点

調査地点は図1、2に示す次の地点である。
 ゴルフ場調整池(4ヶ所) a、b、c、d調整池
 ゴルフ場終末排水 A終末排水口、B終末排水口
 井戸 1地点
 ゴルフ場支流 家老沢、宮ノ沢
 河川 家老沢最下流、菊面石橋、高田川橋、寺前橋、北白川橋

(3) 調査項目 pH、SS、シマジン、流量

2.4 土壌中の農薬残留量調査

シマジン散布後の土壌中の残留性をみるため、層別(0~5cm、5~10cm)に土壌を採取して分析した。

(1) 土壌採取方法

検土杖をゴルフ場のラフに突き刺して層別に採取した。これを数回繰り返して混合して試料とした。

(2) 調査地点

No16グリーン横フェアウェイ(1地点)

(3) 調査回数

シマジン散布直後、7日後、22日後の計3回採取した。

2.5 環境水中における農薬の分解性試験(室内実験)

環境水中におけるシマジン、ベンチオカーブ、チウラムの分解性について検討するために、環境水にそれぞれの農薬標準品を添加して、残留する農薬の濃度の経日変化を下記へ条件下で90日にわたり調査した。

(1) 試験条件

① 試料水

試料水として、河川水及びゴルフ場調整池終末排水の2種類をろ紙(GS-25)でろ過した水を用いた。試料水のpH、BODは下記のとおりである。

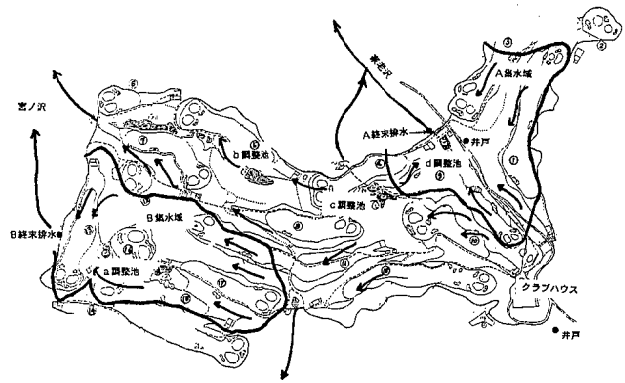


図2 ゴルフ場流況図

	pH	BOD
河川水 高田川橋	7.0	0.2mg/l
ゴルフ場調整池水	7.1	2.2mg/l
② 温度等条件	20℃	光照射
③ 初期濃度		
シマジン	3ppb	30ppb
ベンチオカーブ	20ppb	200ppb
チウラム	1ppm	10ppm

3. 調査結果

3.1 ゴルフ場から公共用水域への農薬流出量調査結果

(1) シマジンの濃度の経日変化

① A終末排水

図2に示すように、A終末排水にはNo.1、No.9ホールの全流出水、No.3、No.4ホールの一部流出水がd調整池を経由してから流入する。

A終末排水における調査結果を図3に示す。

シマジンの濃度の経日変化をみると、散布後、6月7日までは降雨はなく、シマジン濃度は0.3~0.7ppbと低レベルで検出されたが、これは、散布後の飛散等によるものと考えられる。散布後1回目の降雨は7~8日に計9mmの降水量があり、シマジン濃度は、8日の8時採水分から3.6~4.4ppbと高くなった。2回目の降雨は13~14日にかけて計27mmの降水量があり、シマジン濃度も14日2時から7.2~8.1ppbと高くなった。その後、17日まで4.4~6.8ppbの濃度で推移し、6月23日の調査では7.1ppbであった。

このことから、調整池に1回貯留すると、なかなか濃度は低下しないで3週間以上にわたり一定濃度で調整池から流出するものと思われる。

ゴルフ場排水のシマジンの暫定指導指針値30ppbと比

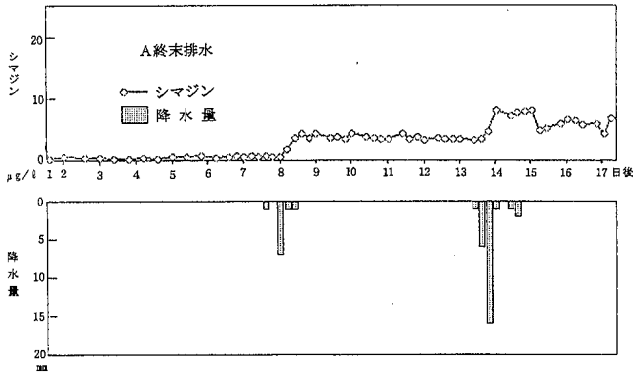


図3 シマジン散布後の経日変化

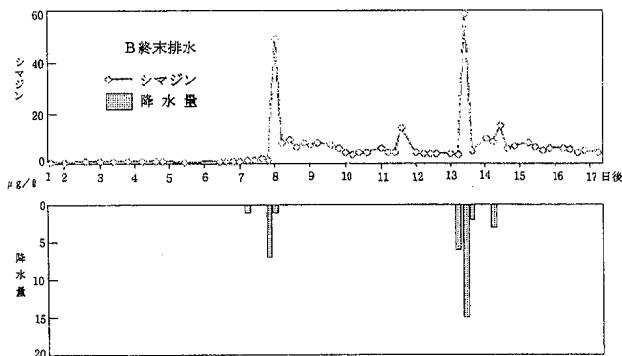


図4 シマジン散布後の経日変化

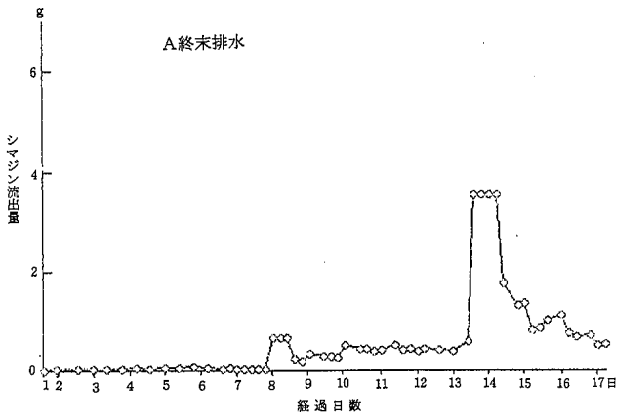


図5 散布後のシマジン流出量

較すると、A終末排水においては超過していなかった。

② B終末排水

図2に示すようにB終末排水には、No.11、No.15、No.16、No.17ホールの流出水がa調整池を経由して、またNo.11の一部とNo.13ホールの全流出水が直接排水される。

B終末排水における調査結果を図4に示す。

散布後、6月7日まではシマジン濃度は0.6~1.5ppbで、1回目の降雨時の7日23時には49ppbと一時的には暫定指導指針値30ppbを超過する高い値を示した。その

後、3.7~14ppbで経過した。また、2回目の降雨時の、13日13時には58ppbと再び高い値を示した。その後、17日までは4.3~15ppbで経過した。

なお、A終末排水が、コースからの流出水がすべて調整池に集まり水質が平均化されてから排出されるのに対して、B終末排水は一部コースからの流出水が直接入るため一時的に高い濃度で検出されるものと思われる。

③ シマジン流出量の算定

A終末排水のシマジン濃度と流量の調査結果から、シマジン負荷量を計算すると図5に示したようになり、シマジン流出量は17日間で約37gとなる。A終末排水の集水域に散布されたシマジン量は9.5kgであるから、シマジン流出率は約0.4%となった。

$$\begin{aligned} \text{シマジン流出率 (17日間)} &= 37 \text{ g} \div 9,500 \text{ g} \\ &= 0.004 \end{aligned}$$

3.2 降雨後の下流河川の濃度レベル調査結果

(1) 降雨後の水系の濃度レベル

調査結果については表1、2、図6に示す。

ゴルフ場の調整池4ヶ所のシマジン濃度は1回目降雨後が0.5~3.9ppbで、2回目降雨後が0.8~10ppbで2回目の方が2~3倍高い値となった。これは2回目の方が降水量が多かったためと思われる。

従って、A、B終末排水の濃度も1回目3.6ppb (A)、6.7ppb (B)、2回目7.8ppb (A)、15ppbとなった。

また、下流河川では、1回目降雨後で、高田川上流部の菊面石橋では0.6ppb、家老沢最下流で2.1ppb、合流後の高田川橋では0.6ppb、3.7km下流の寺前橋、白石川合流後の北白川橋では検出限界以下であった。これは、高田川橋下流で堰が設置され、農業用水域が取水されていたため流れが変わり、寺前橋では検出されなかったものと思われる。2回目降雨後は、菊面石橋で0.4ppb、家老沢最下流で0.2ppb、高田川橋で0.6ppb、寺前橋では0.4ppb、北白川橋では検出限界以下であった。

なお、終末排水の濃度が1回目よりも2回目の方が2倍以上高いのとは逆に、河川中の濃度が2回目の方が低くなったのは、流量が2回目の方が、3~7倍多くなったため、希釈されたものと思われる。

(2) 下流河川のシマジン負荷量

また、排水や河川の流量から時間当たりのシマジン負荷量を算出すると、図7のようになる。1回目と2回目の負荷量を比較するとすべての地点で2回目の方が多くなっている。なお、菊面石橋の2回目は流量が測定出来なかったため算出出来なかった。

負荷量の収支をみると、1回目では、家老沢最下流0.098g/hと菊面石橋0.15g/h、合計は0.25g/hであり、合流後の高田川橋の実測値0.28g/hとほぼ合致する。

2回目では、家老沢最下流で、0.4g/h、高田川橋

表1 降雨後の調査(1回目) 調査日H6. 6. 8

調査地点	a調整池	b調整池	d調整池	c調整池	c 沢	井戸水
採水時刻	13:06	13:48	14:29	14:03	10:40	14:20
気温(°C)	24.8	24.5	26.0	23.5	20.1	26.1
水温(°C)	22.7	21.5	23.0	23.5	12.5	15.5
透視度	>50	>50	20	14	>50	>50
色相	微黄色	微黄色	褐色	褐色	なし	なし
濁り	なし	なし	あり	あり	なし	なし
臭気	なし	なし	土臭	土臭	なし	なし
流量(m³/S)	-	-	-	-	0.0006	-
pH	7.7	7.5	7.5	7.6	7.3	6.8
SS(mg/l)	2	1	13	43	5	14
シマジン(μg/l)	3.5	0.5	3.9	2.5	<0.3	0.5

調査地点	菊面石橋	家老沢最下流	高田川橋	寺前橋	北白川橋
採水時刻	10:52	11:05	11:15	11:32	11:53
気温(°C)	19.5	20.2	21.0	23.0	23.0
水温(°C)	16.5	15.8	17.6	19.0	17.4
透視度	28	>50	36	30	28
色相	微褐色	なし	微灰褐色	微褐色	微褐色
濁り	ややあり	なし	ややあり	ややあり	ややあり
臭気	なし	なし	微土臭	微土臭	微土臭
流量(m³/S)	0.07	0.013	0.13	0.16	-
pH	7.1	7.6	7.7	7.7	7.5
SS(mg/l)	6	1	6	11	14
シマジン(μg/l)	0.6	2.1	0.8	<0.3	<0.3

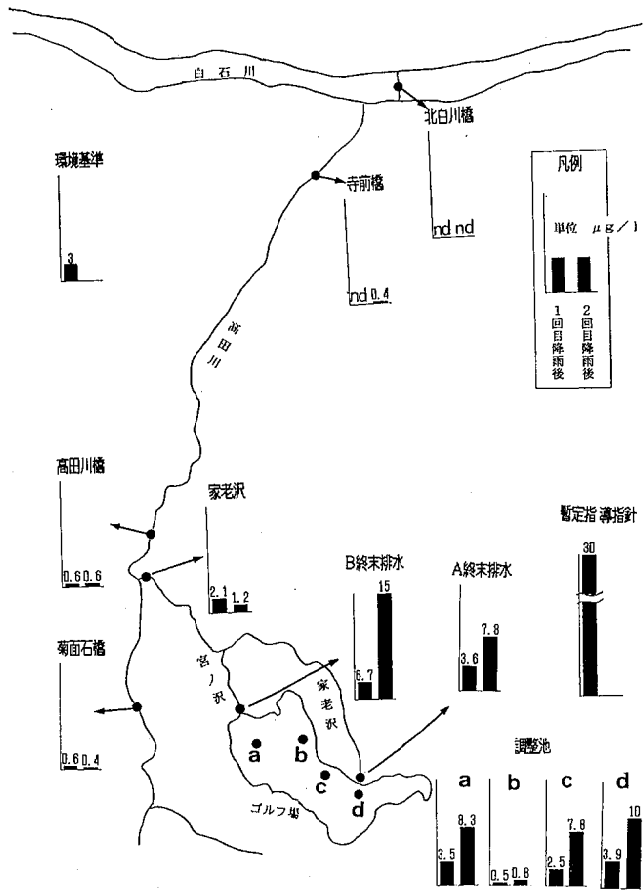


図6 降雨後における水系のシマジン濃度

表2 降雨後の調査(2回目) 調査日H6. 6. 14

調査地点	a調整池	b調整池	d調整池	c調整池	c 沢	井戸水
採水時刻		11:11	11:25	11:15	11:58	
気温(°C)						
水温(°C)						
透視度						
色相		微黄色	褐色	褐色	なし	
濁り		なし	あり	あり	なし	
臭気		なし	土臭	微土臭	なし	
流量(m³/S)	-	-	-	-	0.0075	-
pH	7.6	8.2	7.1	7.0	7.3	6.6
SS(mg/l)	1	2	13	38	5	6
シマジン(μg/l)	8.3	0.86	10.4	7.8	<0.3	0.4

調査地点	菊面石橋	家老沢最下流	高田川橋	寺前橋	北白川橋
採水時刻	12:05	12:21	12:35	12:46	13:05
気温(°C)					
水温(°C)					
透視度					
色相	微黄色	なし	なし		
濁り	ややあり	なし	なし		
臭気	なし	なし	なし		
流量(m³/S)	0.63	0.094	0.37	0.59	-
pH	7.3	7.7	7.7	7.7	7.6
SS(mg/l)	9	5	4	8	9
シマジン(μg/l)	0.4	1.2	0.6	0.4	<0.3

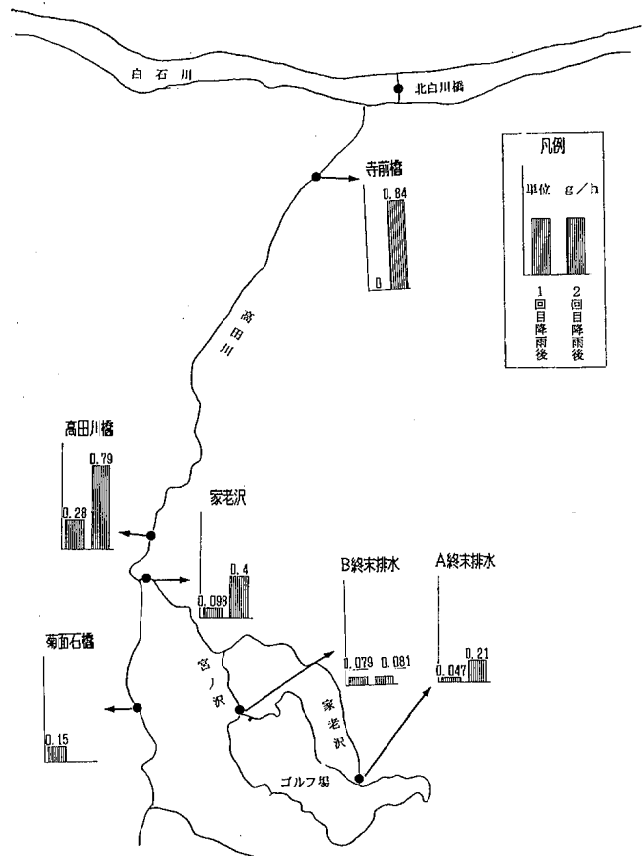


図7 降雨後における水系のシマジン負荷量

では0.79 g/hで高田川本流からも同量程度の負荷があったと思われる。また、下流の寺前橋では0.84 g/hで負荷量は減少していない。

ゴルフ場からのシマジン流出量については、A終末排水での連続測定結果から約0.4%（17日間）と算出されたが、この結果と高田川橋（ゴルフ場全体からの排水が集まる）での負荷量の結果からゴルフ場全体の流出量を推定する。

図7からA終末排水と高田川橋の負荷量の比は1回目が5.9倍、2回目が3.7倍（平均4.8倍）となる。一方、A終末排水の集水域に散布されたシマジン量は9.5kgでゴルフ場全体では49.2kgで約5倍となり、ほぼ、A終末排水と高田川橋の負荷量の比とほぼ一致する。従って、ゴルフ場全体についても17日間ではほぼ0.4%程度の流出率であったと思われる。

表3 土壤中のシマジン濃度

調査場所 NO16フェアウエイ
シマジン散布日 H6. 6. 1

採取年月日	6.6.1	6.6.1	6.6.8	6.6.8	6.6.23	6.6.23
採取時刻	12:00		10:00		14:00	
採取深さ cm	0-5	5-10	0-5	5-10	0-5	5-10
色 相	褐色	褐色	褐色	褐色	褐色	褐色
含水率 %	25.7	28.6	28.6	28.9	26.2	27.0
シマジン μg/g乾	0.48	0.14	0.30	0.10	0.30	0.07

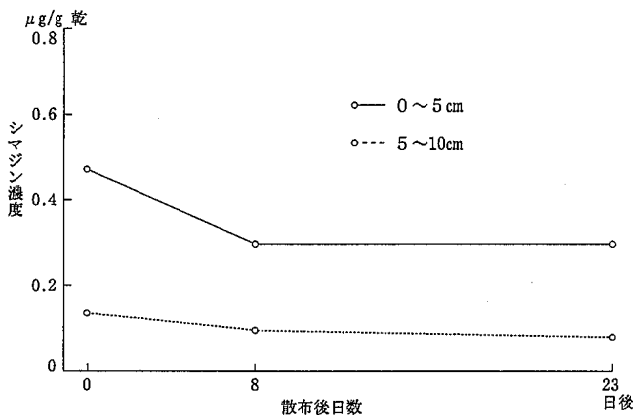


図8 土壤中のシマジン残留量

また、ゴルフ場内の井戸水については調査期間を通じて検出されなかった。

3.3 土壤中の農業残留量調査

層別（0-5 cm、5-10cm）の分析結果を表3、図8に示す。

散布直後の土壤中のシマジン濃度は、0-5 cm層は0.48 μg/g乾、5-10cm層は0.14 μg/g乾で7日後には少し低くなり、22日間で1/3程度に減少した。ま

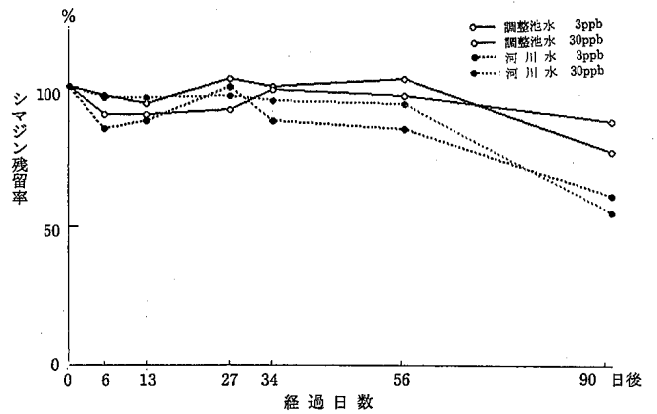


図9 シマジンの分解性試験結果（20°C）

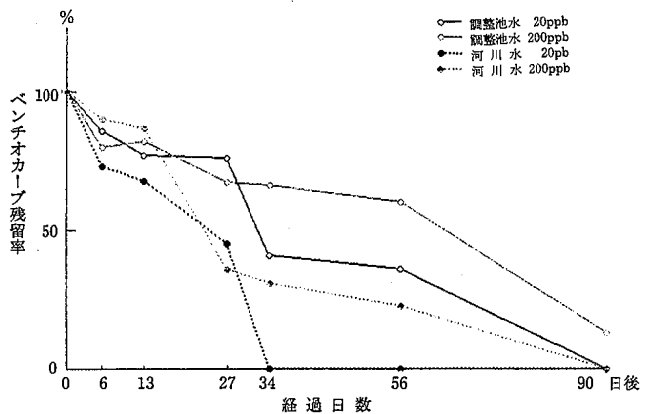


図10 ベンチオカーブの分解性試験（20°C）

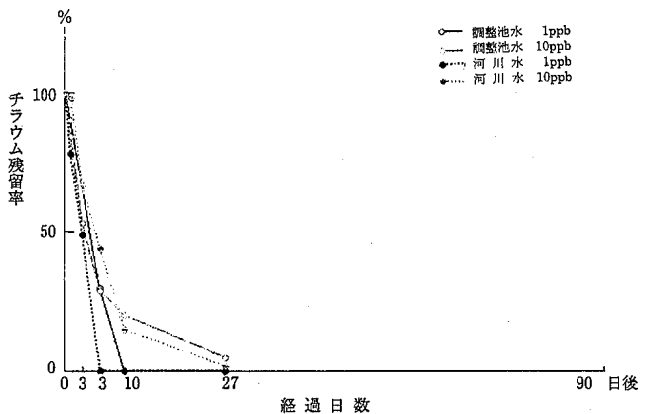


図11 チラウムの分解性試験（20°C）

た、0-5 cm層に比較して、5-10cm層は1/3程度の値であった。

3.4 環境水中における農薬の分解性試験結果

(1) シマジン

試験結果を図9に示す。

20°C保存で56日までは、河川水、調整池水とも殆ど分解されず、90日目になると若干分解され残存率は88~55%となった。

また、河川水の方が調整池水よりも若干残存率が低くなる傾向であった。

(2) ベンチオカーブ

試験結果を図10に示す。

20°C保存で6日目に残存率が73~90%で、河川水(初期濃度20ppb)では、34日目に、調整池水(初期濃度20ppb)では90日目に0ppbとなった。

河川水の方が調整池水よりも残存率が低くなる傾向であった。

また、初期濃度が低い方が早く分解される傾向にある。

(3) チウラム

試験結果を図11に示す。

分解が早く20°C保存では1日目から分解が始まり、河川水(初期濃度1 μm)では3日目に、調整池水(初期濃度1 μm)では、10日目に0 μm となった。また、4°C保存でも分解され、10日目で61~93%の残存率であった。河川水の方が調整池水よりも分解が早い傾向にあり、初期濃度が低い方が早く分解される傾向にあった。

4. ま と め

(1) ゴルフ場に散布されたシマジンは降雨時に表面流出として流出する。

調整池を経由しないでゴルフ場のコースから直接流出した流出水は、降雨直後、一時的に58ppbと高い濃度で検出され暫定指導指針値(30ppb)を超過した。また、調整池を経由した流出水は、水質が平均化され数ppbレベルで3週間以上にわたり流出した。

(2) A集水域で調査したシマジン流出率は17日間で約0.4%であった。これをゴルフ場全体にあてはめると、散布量49.2kgに対して約200g程度が17日間で流出したと思われる。(調査期間中降水量計37mm)

また、他機関で調査した農薬の流出率としては、0.2~2%程度と報告されている。

(3) 降雨直後の公共用水域の河川中の濃度は2.1ppb~NDで環境基準を超過したものはなかった。

(4) 散布後の土壤中のシマジン濃度は0~5cm層が0.48 $\mu\text{g/g}$ 乾、5~10cm層が0.14 $\mu\text{g/g}$ 乾で22日後は約1/3程度に減少した。

(5) ゴルフ場内の井戸水からは、シマジンは検出されなかった。シマジンは土壌吸着性が強く、地下水中にはほとんど移行しないものと思われる。

(6) シマジン、ベンチオカーブ、チウラムの環境水中における分解性試験(20°C)の結果では、シマジンは56日までは殆ど分解されず、かなり難分解性であることが分かった。ベンチオカーブは、河川水で34日に、調整池水では90日目に水中残留率が0%になった。

チウラムは、河川水中では3日目に、調整池水では10日目に0 μm になり、分解がかなり早いことが分かった。

参 考 文 献

- 1) 加藤充哉他：日本水環境学会年会講演集 第26回 P502-503
- 2) 寺沢潤一他：日本水環境学会年会講演集 第27回 P462-463
- 3) 家合浩明他：日本水環境学会年会講演集 第28回 P362-363
- 4) 石黒靖尚他：全国公害研誌 1990 VOL15, No.4, P11-14
- 5) 長野県：環境影響評価フォロー調査報告書 H2
- 6) 金沢 純：農薬の環境科学
- 7) 高橋正弘他：宮城県保健環境センター年報 H5 P102-106

14. 畑地に散布された殺虫剤フェニトロチオンの環境中における挙動について

柳 茂 高橋 正弘 野村 保*¹
 佐藤真貴子 小笠原久夫*²

キーワード：フェニトロチオン、農薬、水質汚濁、土壌残留性

暗渠の整備された大豆転換畑（休耕田）に散布された殺虫剤フェニトロチオンの環境中における挙動について調査を行った。その結果、表層の土壌中での残留性は少なく、半減期は8日であった。48mmの降雨時には、表流水の発生は無かったが、少なくとも16時間に渡り排水路下流において検出され、流出率は0.078%であった。また、傾斜角度5°のモデル圃場を作り、180mm/hの強い人工降水により表流水を発生させたところ、わずか4分間で流出率は0.10%に達した。一方、浸透水（暗渠）からの流出率は0.0014%程度と極めてわずかであり、カラムを使用したモデル試験でもほぼ同様の結果が得られた。

1. はじめに

本報告は平成6年度環境庁委託事業で実施した残留農薬実態調査結果を取りまとめたものである。昨年度のシマジンに引き続き、今年度は要監視項目に指定されているフェニトロチオンについて調査を実施したので報告する。調査は公共用水域への流出状況とその諸要因を把握することを目的とし、土壌中の残留性と降雨時の流出状況把握のためのモニタリング調査、表流水の要因把握のためのモデル圃場調査及び浸透水の要因把握のためのモデル浸透水調査の3調査を実施した。

2. 調査方法

2.1 モニタリング調査

2.1.1 調査地域の概要

(1) 位置及び地形

調査地域は宮城県の北東部に位置する石巻市真野地区である。山地に囲まれた平野部水田地帯の最奥部にあり、水沼川と真野川に挟まれた合流地点に位置し減反のため転換畑となる地域である。又、畑の勾配はなく、ほぼ平坦な土地となっている。

(2) 水系の状況

畑の排水は真野川に流入し、真野川は、水沼川、日向川と合流後、約4km下流で旧北上川に流入している。水田耕作期間中には真野川下流部にある水門が塩水防止のため閉鎖されており用水の循環利用が行われている。また、付近にはゴルフ場があるが、排水は調査地域とは別系統で真野川下流部に流入し、調査地域への影響はない。降雨量は石巻測候所の観測データでは年間1,095mmである。

2.1.2 調査畑の概要（図1、2参照）

(1) 選定理由

畑からの農薬の流出量を把握するため、排水路の整備された水田転換畑とした。

(2) 地目及び面積：水田転換畑 5.32ha

(3) 土壌の特性

分類：黒ぼく土（造成低地土）

pH（H₂O）：5.2

土壌の性質：表1に示した。

(4) 耕種作目等

（作目）大豆 品種：タンレイ

畑5.3haは、12枚に畦立てが行われており、各畑には暗渠排水設備が整備されている。平成5年秋の米収穫後、大麦を作付けし、平成6年6月から大豆を栽培している。

表1 土壌の性質

	表層 (0~20cm)	次層 (20cm~)	備考
土性	埴壤土	軽埴土	
T-C	1.69%	1.89%	
T-N	0.14%	0.15%	
リン酸吸収係数	700	710	P ₂ O ₅ mg/100g土
陽イオン交換容量	17.1	16.2	me/100g土
Ex-CaO	264	273	mg/100g土
Ex-MgO	75.2	73.7	mg/100g土
Ex-K ₂ O	13.6	10.3	mg/100g土

土性	粘土%	シルト%	砂%
埴壤土	15~25	20~45	30~65
軽埴土	25~45	0~45	10~55

*1 現宮城県環境生活部環境政策課

*2 現宮城県環境生活部生活衛生課

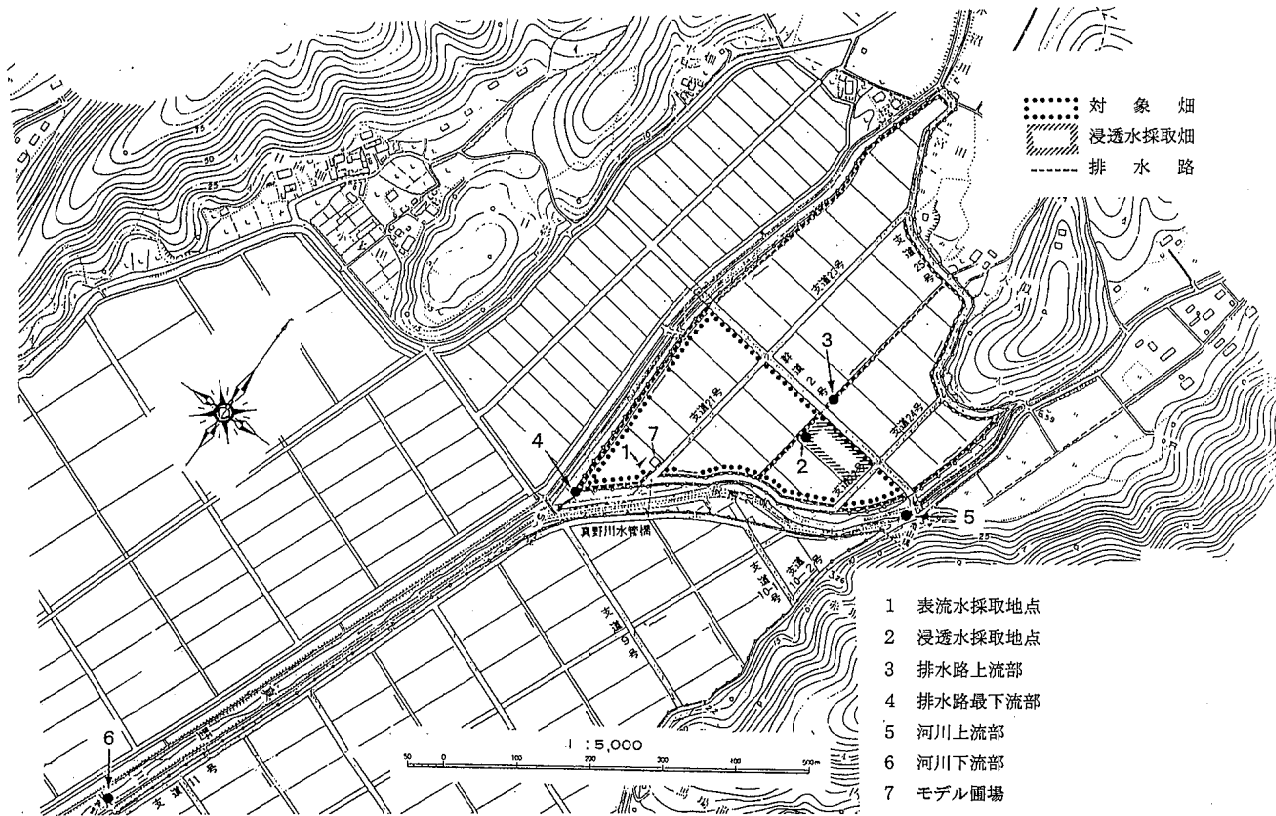
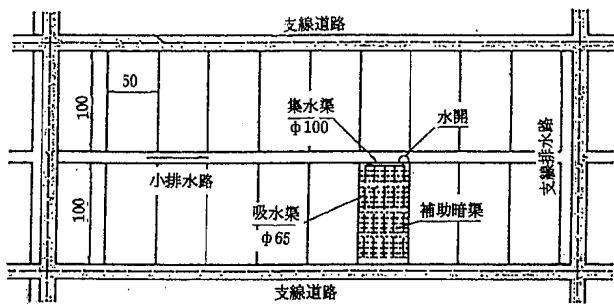


図1 調査地点図



補助暗渠
(弾丸暗渠)

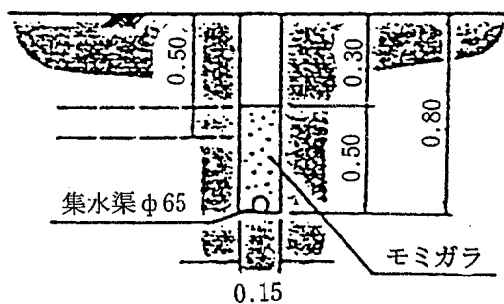


図2 畑の標準構造図

路を使用しており、排水路下流部では水田の排水も集水されている。また、その他には外部から調査畑排水路への流入はない。

2.1.3 調査対象農薬

- (1) 農薬名：フェニトロチオン
- (2) 剤型：乳剤
- (3) 成分含有率：50.0%
- (4) 農薬の処理量：7,200ml (3.6kg) 散布
- (5) 処理方法：

8倍希釈液をラジコンヘリにより空中散布

- (6) 処理回数と月日：1回散布、平成6年8月18日
- (7) 対象地区の使用量：調査畑以外に使用なし
- (8) 対象農薬以外の農薬使用量：なし

2.1.4 試料の採取方法

- (1) 採取地点：図1に示した。
- (2) 採取時期

降雨時採水は平成6年8月20日から8月30日、土壌採取は平成6年8月12日から11月17日まで実施した。

(3) 採取方法

畑土壌：4ヶ所の地点から1cmの深さで採取し均一に混合したうえ、1mmメッシュふるいを通じたものを試料とした。

畑表流水：降雨時に流出水が発生しなかったため、表面のたまり水を採取した。

河川水、排水路水：表層水を採取した。

暗渠排水：排水口にて採取した。

(5) 水系との関係

2.1.1(2)に記載

なお、調査畑の上流部にある水田8.13haは同一排水

表2 気象状況

(石巻測候所調べ、ただし水分蒸発量は宮古測候所調べ)

月日	天候	気温 (°C)	雨量			水分蒸発量 9h-9h (mm)	備考
			日合計	1時間	10分		
8 1	曇時々晴	27.7	0.0	0.0	0.0	8.6	
2	曇	27.7	0.0	0.0	0.0	*	
3	晴一時曇	29.2	-	-	-	*	
4	晴	28.4	-	-	-	3.5	
5	曇一時晴	27.4	0.0	0.0	0.0	2.9	
6	晴一時曇	25.6	-	-	-	3.4	
7	晴一時霧	27.2	-	-	-	4.3	
8	晴一時霧	27.5	-	-	-	4.2	
9	晴のち曇	26.5	-	-	-	3.6	
10	晴一時曇	26.4	-	-	-	2.7	
11	薄曇	26.4	-	-	-	3.5	
12	薄曇/晴	26.2	-	-	-	4.2	
13	晴後薄曇	25.8	-	-	-	2.9	
14	薄曇/晴	26.1	-	-	-	3.3	
15	晴一時曇	27.2	-	-	-	1.8	
16	晴	26.9	-	-	-	*	
17	晴時々曇	25.6	0.0	0.0	0.0	2.3	
18	晴	26.0	-	-	-	2.2	農薬散布
19	晴のち曇	24.9	0.0	0.0	0.0	2.5	
20	曇	23.1	0.0	0.0	0.0	*	
21	大雨	21.0	48.0	11.5	3.0	0.6	1回目調査
22	雨時々曇	21.2	1.5	1.0	1.0	2.2	
23	曇一時雨	22.5	0.0	0.0	0.0	2.7	2回目調査
24	晴	22.2	-	-	-	2.2	
25	曇一時晴	23.7	-	-	-	2.7	
26	晴	25.3	-	-	-	2.3	
27	晴	25.6	-	-	-	2.9	
28	曇時々晴	26.0	-	-	-	2.6	
29	晴	25.5	-	-	-	2.5	
30	曇一時雨	25.8	0.0	0.0	0.0	1.3	
31	曇一時雨	25.6	16.0	9.5	5.0	0.1	

2.1.5 試料の調査項目

(1) 水質試料

フェニトロチオン、SS

(2) 土壌試料

種類、土性、含水率、フェニトロチオン、溶出試験

2.1.6 気象状況

表2に示した。

2.2 モデル圃場表流水調査

2.2.1 モデル圃場の位置及び構造

(1) モニタリング調査対象畑に特設(図1参照)

(2) 構造規模(図3参照)

(縦×横:面積) 1.7m×2.0m:3.4㎡

傾斜角度:約5°

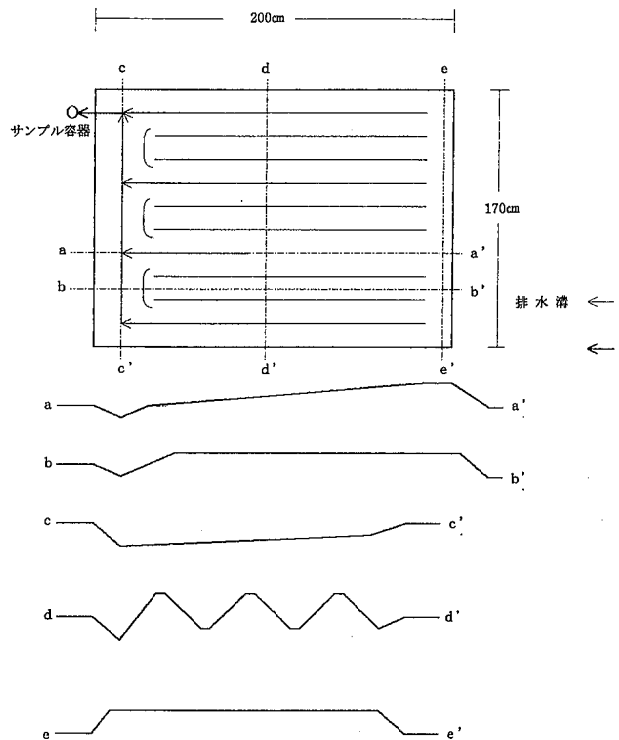


図3 モデル圃場の構造概要

周囲の処理の方法:畦立の素掘側溝

モデル圃場は7月18日に造成した。その際に、3列の畝(長さ1.7m程度)にそれぞれ5~6本の大豆を移植した。

2.2.2 農薬処理・灌水日

農薬はモニタリング調査と同様に処理(10a当たり67g散布)

灌水日:平成6年8月18日(農薬処理直後)

2.2.3 灌水方法及び試料採取方法

ジョウロを使用し、蒸留水50ℓにて灌水を行い、流出水を500ml毎に次々に採取した。

2.2.4 試料の調査項目

フェニトロチオン、SS

2.2.5 気象及び灌水経過

(1) 天候:日照り続きで、当日も終日晴天であった。

(2) 気温:28.9°C

(3) 灌水経過:図4に示した。

(灌水時間8分5秒)(表流水発生量3.6ℓ)

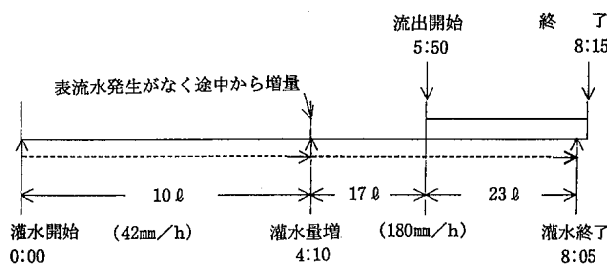


図4 灌水経過

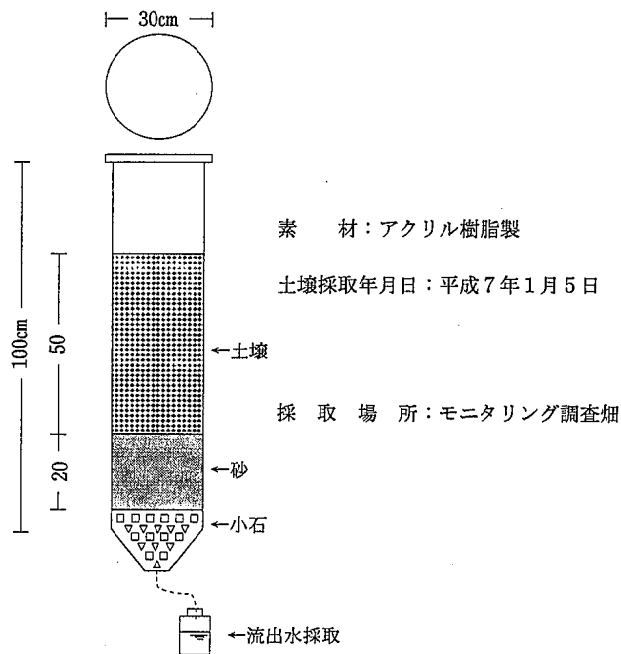


図5 モデル試験装置

2.3 モデル浸透水調査

2.3.1 調査実施場所

保健環境センター（気温20～25℃の恒温暗室）

2.3.2 カラムの構造等

図5に示した。

2.3.3 灌水方法

- (1) 給水源：蒸留水
- (2) 灌水量

1週間の降水量48mm相当の3.4ℓ/週とした。1回目はモニタリング調査時の降水量に合わせ、3.4ℓを1回で灌水し、2回目以降は1.7ℓ×2回/週（3日間と4日間）を灌水した。

(3) 使用器具

分液ロートの尖にシャワーノズルを付けたものを使用した。

2.3.4 農薬処理・灌水及び試料採取日

- (1) 農薬処理日：平成7年1月11日
- (2) 灌水期間：平成7年1月11日～2月9日
- (3) 試料採取期間：平成7年1月11日～2月13日
- (4) 農薬の処理量

カラムに5mg添加（10a当たり70g散布）

(5) 処理方法

1,000倍液を10ml散布した。（ピペット使用）

2.3.5 試料採取の方法

サンプリングは採取位置（図5に示した）で、極力500ml以上にして採取した。

2.3.6 試料の調査項目

フェニトロチオン

3. 分析方法

3.1 フェニトロチオンの分析方法

(1) 分析操作

水質試料：水質汚濁に係わる要監視項目測定方法の固相抽出法に準拠した。

固相カラム（Sep Pak plus PS-2）使用、アセトン抽出、GC（NPD）で定量

土壌試料：化学物質分析法開発調査報告書（環境庁環境保健部保健調査室平成2年度）のシマジン等の分析法（愛知県）に準拠した。

アセトン抽出、ジクロロメタン転溶、無水硫酸ナトリウム脱水後、ヘキサン転溶、フロリジルカラム（Sep Pak florijeal）でクリーンアップ、GC（NPD）で定量

(2) 回収率

水質試料	0.1 μg/ml	1mlを添加回収	103%(3)
土壌試料	0.2 μg/ml	1mlを添加回収	98%(3)

3.2 その他の項目の分析法

水質試料のSSについてはJISK0102を拠った。

土壌の種類、土性、含水率については、農耕地土壌の分類（1983農水省農業技術研究所）及び化学物質調査法（環境庁環境保健部保健調査室）に準拠した。土壌の溶出試験については、「土壌の汚染に係わる環境基準について」に準じた。

溶出試験法

1ℓポリ容器に土壌試料50gを採取し、pH5.8～6.3に調製した蒸留水500mlを加え、振とう回数200回/分、振幅幅4～5cmで6時間振とうする。1 μmガラスフィルターでろ過後、ろ液を3,000rpm、20分間遠心分離し、その上澄水について分析を行った。

3.3 検討事項

表流水の処理法について

遠心分離（2,000rpm、10min）により分画を行った。分析は遠心分離した試料の上澄水は水質試料の分析法で、沈殿物は土壌試料の分析法で行うこととした。

4. 分析結果及び考察

4.1 モニタリング調査

4.1.1 畑土壌

表層土壌の分析結果を、表3に示した。

散布当日は1.5mg/kg（dry）であったものが、12日後には35%になり、91日後には0.7%まで減少した。散

表3 表層土壌中のフェニトロチオン

採取日	区分	経過日数 (日)	フェニトロチオン濃度 (mg/kg dry)	含水率 (%)
H6. 8.12	散布直前	-6	< 0.004	2.3
H6. 8.18	散布当日	0	1.500	25.1
H6. 8.30	10日後	12	0.540	26.4
H6. 9.19	1ヶ月後	32	0.081	26.8
H6.10.21	2ヶ月後	64	0.046	24.8
H6.11.17	3ヶ月後	91	0.011	24.4

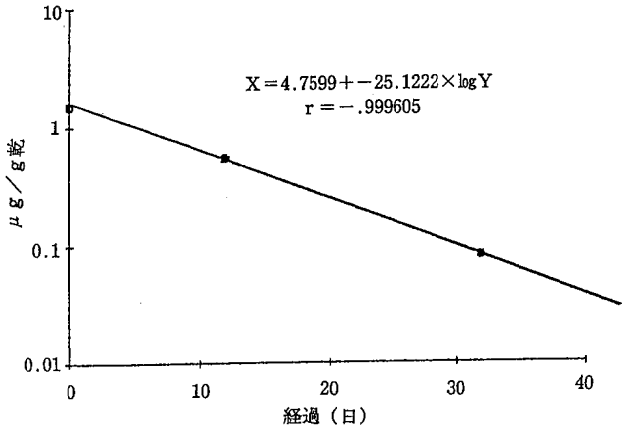


図6 土壌中フェニトロチオン半減期

表4 表層土壌の溶出試験

採取日	区分	経過日数 (日)	フェニトロチオン濃度 (μg/ℓ)	含水率 (%)
H6. 8.12	散布直前	-6	<0.1	2.3
H6. 8.18	散布当日	0	2.20	25.1
H6. 8.30	10日後	12	0.36	26.4
H6. 9.19	1ヶ月後	32	0.30	26.8
H6.10.21	2ヶ月後	64	0.21	24.8
H6.11.17	3ヶ月後	91	0.12	24.4

布後32日までは、ほぼ直線的に減少しており、濃度を対数とし、その相関を求めた。(図6)

表層土中のフェニトロチオンの半減期は約8日と試算された。

表層土壌の溶出試験結果を、表4に示した。

散布当日は2.2 μg/ℓであったものが、12日後には16%に激減して、91日後には5.5%に減少した。また、溶出率は1~10%であり、日数の経過と共に、やや上昇する傾向がみられた。

4.1.2 降雨時のフェニトロチオンの流出について
降雨状況を図7に示した。

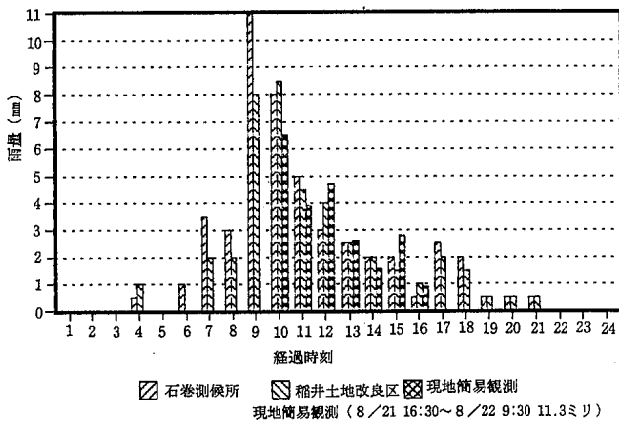


図7 8月21日の降雨状況 (大雨48mm)

(1) 畑表流水

前述のとおり、降雨時に流出水が発生しなかったため、

溜まり水を採水し分析した。

なお、試料は同一地点で経時的に採取した。(試料採取後、溜まり水を下流側に導水し、一旦空にしておいて、再度溜まった水を採取する方法で実施した。)

その結果を表5に示した。沈殿物に吸着している量は全体の35.0~82.3%を占めている。当然のことながらSSの増加に伴い沈殿物吸着量も多くなる傾向がある。一方上澄水はSSとは関係なく、経時的に減少している。

表5 畑の表流水 (降雨時)

検体名	採取時刻	SS (g/ℓ)	フェニトロチオン (μg/ℓ)			
			上澄水 (A)	沈殿物 (B)	合計 (C)	(B)/(C) (%)
1	9:40	1.7	2.6	1.4	4.0	35.0
2	10:30	9.4	1.1	5.1	6.2	82.3
3	12:55	3.0	0.8	0.9	1.7	52.9

また、SS 1g当たりのフェニトロチオンの吸着量を図8に示した。経過と共に減少しており、降雨によりフェニトロチオンが土壌から脱着しているものと考えられる。

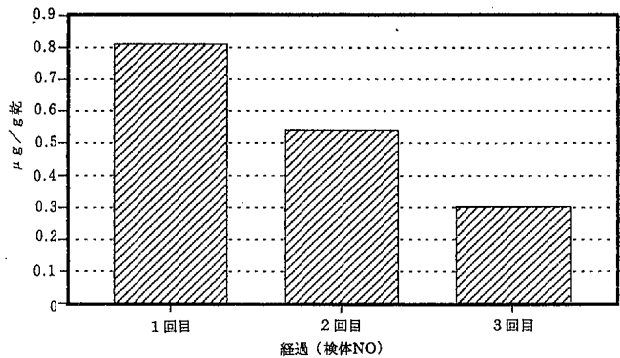


図8 表流水SS 1g当たりのフェニトロチオン吸着量

(2) 排水路上流部

分析結果を図9に示した。大雨の前日には、<0.1 μg/ℓであったが、降雨初期(8/21 8:40)において1 μg/ℓと高めの値を示した。その後は0.1~0.2 μg/ℓで推移した。農薬が検出された理由としては、採水地点が対象とする畑に約5mと接近し過ぎていたため、空中散布の際に農薬が水田側の採水地点まで飛散したことが考えられる。上流部からの流入はなく、全て排水路下流部でおさえることができるため流出負算出には支障ないものと考えた。

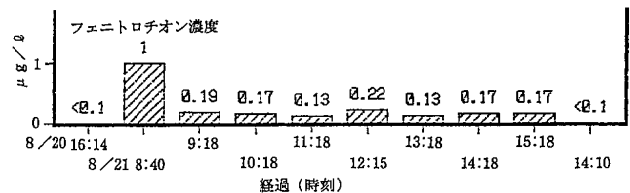


図9 排水路上流部の経時変化

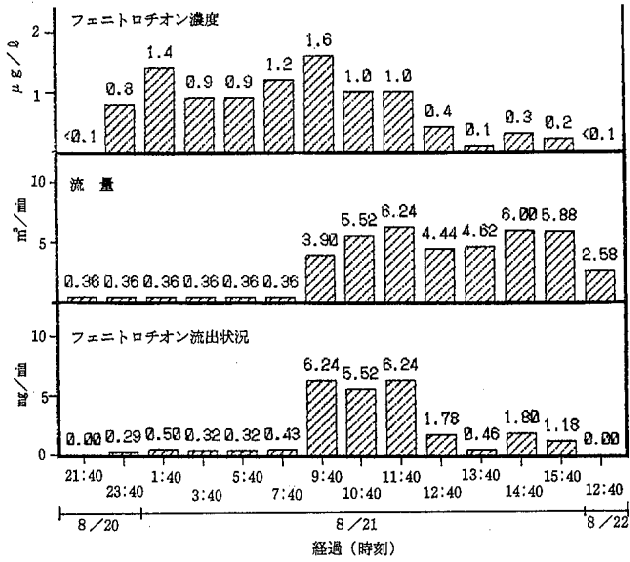


図10 排水路下流部の経時変化

(3) 排水路下流部

流量、フェニトロチオン濃度の経時変化について図10に示した。8月20日23時半からフェニトロチオンが検出され始めたが、流量データがないため、初期の流量は、ほぼ通常に達した8月30日のデータを採用した。

フェニトロチオン流出量を台形面積法で試算した結果、流出量は2.82gとなり、散布量3,600gに対し、流出率は0.078%であった。

(4) 河川上流部

8月21日8時40分に0.3μg/lを示したが、その後は検出されなかった。原因は排水路上流部と同じで、採水地点が畑に近過ぎたためと考えられる。散布面積全体と比較してわずかの面積であり無視できるものと考えられる。

(5) 河川下流部

全て<0.1μg/lであった。

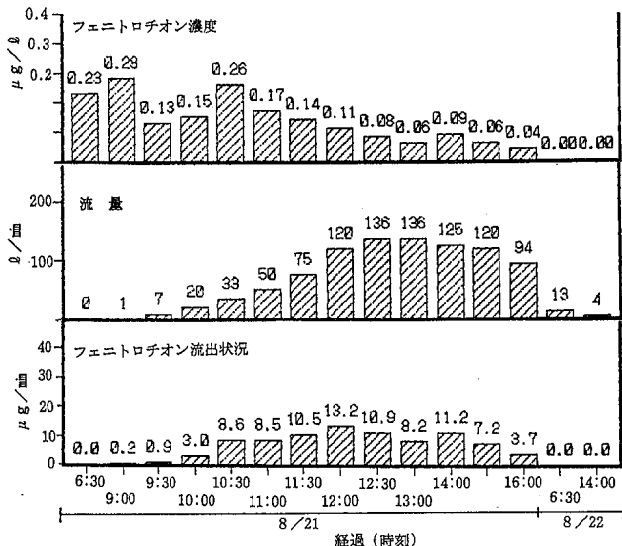


図11 浸透水の経時変化

(6) 畑浸透水(暗渠排水)

流量、フェニトロチオン濃度の経時変化について図11に示した。対象畑50aからのフェニトロチオン流出量を台形面積法で試算した結果、流出量は4.89mgとなり、散布量338.3gに対し、流出率は0.0014%であった。また、暗渠排水が畑全体で全て同様であると仮定した場合には、全体の暗渠排水の負荷は52mgとなり、排水路下流部における流出量2.82gに対し、1.8%の割合となった。

4.2 モデル圃場表流水調査

4.2.1 表流水検体の状態と処理法

採取された表流水は、粘土の塊を含んだ泥水であり、試料採取の際には容器を激しく揺すり直ちに採取した。底に沈む塊は採取しなかった。

4.2.2 実施経過及び分析結果

実施経過を表6に示した。

表6 人工降水による表流水

検体名	流出積算水量 (ml)	SS (g/l)	フェニトロチオン (μg/l)			(B)/(C) (%)
			上澄水 (A)	沈殿物 (B)	合計 (C)	
1	0~500	7.3	45.0	44.2	89.2	49.6
2	500~1000	6.5	43.3	24.3	67.6	35.9
3	1000~1500	4.9	41.6	20.0	61.6	32.5
4	1500~2000	9.4	44.3	36.0	80.3	44.8
5	2000~2500	7.8	39.8	17.6	57.4	30.7
6	2500~3000	5.3	45.0	13.2	58.2	22.7
	余水約600	6.8	43.2	25.9	69.1	37.5
合計	3600	AVE 6.8	-	-	-	-

(注) 余水は濡れて採取できなかった表流水(推定量)
フェニトロチオン濃度は検体1~6の平均値とした

表流水を発生させるための清水水源がなく、限られた水量で試験を実施したため非現実的な多降水量での試験となってしまった。

(1) SSの影響について

SSと沈殿物のフェニトロチオン含有量が概ね比例している。

(2) 上澄水のフェニトロチオンについて

沈殿物のフェニトロチオン含有量がSSの量に左右され変動するのに対し、上澄水の含有量は変動が少ない。これは、灌水強度がほぼ一定であったため、フェニトロチオンの溶出も一定であったためと考えられ、SSの混入はあまり上澄水に影響していない。

(3) SSへの吸着量について

SS1g当たりのフェニトロチオンの吸着量をみてみると図12のとおりとなり、時間経過と共にやや減少する傾

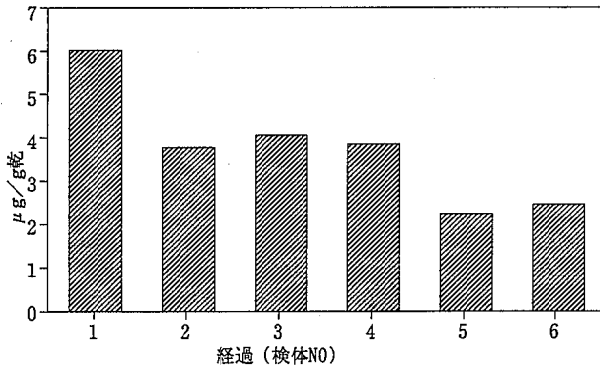


図12 表流水SS 1g当たりのフェニトロチオン吸着量

向にあり、灌水によりSSからフェニトロチオンが脱着するものと考えられる。

(4) モデル圃場からの総流出量及び流出率

フェニトロチオン総流出量は248 μgとなり、散布量228mgに対し、流出率は0.10%であった。

4.3 モデル浸透水調査

4.3.1 分析について

流出水（浸透水）は濃度が極めて低いため、当初の分析法では全て<0.1 μg/lとなり数値化できないので、濃縮度を上げて出来るだけ数値化した。また、土壌からは微量分析の妨害となる多くの成分も流出してきたが、スタンダードを添加するなどして極力ピークを確認しながら分析を実施した。

表7 浸透水調査結果

実施経過 年月日 時刻	散水量 (ml)	検体記号 (回数・連番)	浸透水量 (ml)	濃度 (μg/l)	備考
H7.1.5 16:10	3400				
H7.1.9 16:30	500				
	10:20	MEP5mg散布			
	10:30	① 3400			
H7.1.11	12:00	1-1	1110	0.024	
	13:00	1-2	665	0.028	
	18:00	1-3	420	0.042	
H7.1.13	9:30	1-4	670	0.016	
H7.1.19	9:35	② 1700	1-5	665	0.011
	13:35		2-1	535	0.022
H7.1.23	9:10	③ 1700	2-2	935	0.005
	12:10		3-1	660	0.029
H7.1.24	8:30		3-2	500	0.007
	9:30	④ 1700	3-3	470	0.006
H7.1.26	12:15		4-1	645	0.029
H7.1.27	9:00		4-2	545	0.018
					散水前水分18.7%
H7.1.30	9:20	⑤ 1700	4-3	435	0.013
H7.2.2	9:40	⑥ 1700	5	785	0.008
H7.2.3	9:00		6-1	535	0.011
H7.2.6	9:30	⑦ 1700	6-2	365	0.006
H7.2.7	9:30		7-1	650	0.010
H7.2.9	9:40	⑧ 1700	7-2	320	0.011
	11:40		8-1	625	0.033
H7.2.10	9:00		8-2	520	0.017
H7.2.13	9:40		8-3	405	0.011
合計		15300	12460		

4.3.2 実施経過及び分析結果

表7に示した。

(1) 水収支について

試験開始時は流出率が100%を超過していた。これは恒温室の風量制御が効かないので乾燥を防止するため、ビニールシートで上部を覆っていたことで、水分蒸発があまりなかったためと考えられる。4回目の散水後、一旦シートを外し土壌を乾燥（水分蒸発量3.5mm/日）させた。その結果5回目は流出率が45%と急激に減少（表層土壌水分18.7%）した。その後徐々に水分蒸発量を抑えて試験を継続した。水分蒸発量と水流出量の合計は概ね灌水量と一致した。

(2) フェニトロチオンの流出について

試験期間中の各検体のフェニトロチオン濃度と流出速度を図13に示した。フェニトロチオン散布直後の1回目を除き、同じ水量を灌水した場合には流速の早い時は濃度も高くなっており、灌水直後の検体については良い相関が認められた。

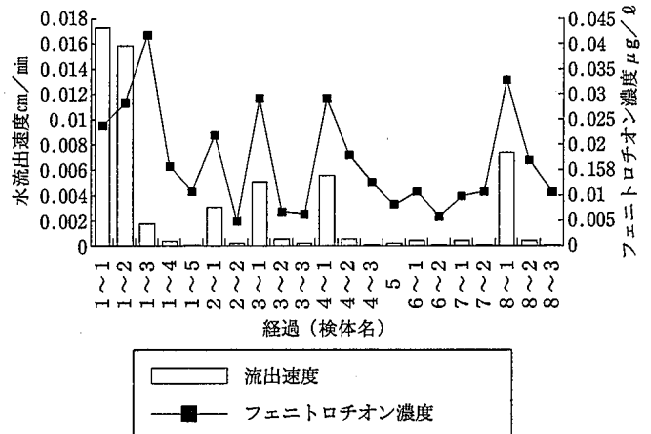


図13 水流出速度とフェニトロチオン濃度

一方、フェニトロチオンの流出量は表8のとおりである。1回目はモニタリング調査時と同じ48mmの灌水を行ったところ、流出率は0.0016%で、モニタリング調査時の0.0014%とほぼ同じ結果となり、環境に流出する程度

表8 フェニトロチオン流出量

散水番号 散水量ml	流出水量 ml	フェニトロチオン 流出量 ng	フェニトロチオン 流出率 %
① 3400	3530	81	0.0016
② 1700	1470	16	0.0003
③ 1700	1630	25	0.0005
④ 1700	1625	34	0.0007
⑤ 1700	785	6	0.0001
⑥ 1700	900	8	0.0002
⑦ 1700	970	10	0.0002
⑧ 1700	1550	29	0.0006

は極めてわずかであることが確認された。

なお、灌水毎の流出水量とフェニトロチオン流出量との間には良い相関が認められた。このことから、(1)水収支結果と考え合わせると、土壌水分が多い程流出水量が多くなり、フェニトロチオンの流出量も多くなるものと考えられる。

5. ま と め

(1) 土壌残留性について

フェニトロチオンの表層土壌中における半減期は約8日間であり残留性は比較的低いものと考えられる。

(2) 畑からのフェニトロチオン流出状況について

本調査におけるフェニトロチオンの流出は、暗渠排水への負荷は極めてわずかであり、表流水の流出もみられなかったことから、排水路や法面、畔、草木等に落下したフェニトロチオンが降水により徐々に溶出してくることによるものと考えられる。

(3) 表流水の負荷

モデル圃場表流水調査の結果をみると、上澄水で $39.8 \sim 45.0 \mu\text{g}/\text{l}$ と指針値 ($3 \mu\text{g}/\text{l}$) の10倍以上の濃度になりSSにも上澄水とほぼ同量のフェニトロチオンが吸着して、表流水全体としては最大 $89.2 \mu\text{g}/\text{l}$ の値

を示していることから、表流水流出の恐れのある傾斜地等における表流水の発生要因及びその性状については、さらに詳細な調査検討が必要であると考えられる。

(4) 浸透水の負荷

大部分のフェニトロチオンが土壌に吸着し止まり、灌水のたびに低濃度でわずかずつ溶出してくることが確認された。

なお、本報告内容は、環境庁として取りまとめたものでなく、執筆者の責任において取りまとめたものであることを付記する。

6. 謝 辞

土壌特性について、分析をお願いした宮城県農業センター土壌肥料部公害科の皆様には感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 環境庁環境保健部保健調査室：平成2年度化学物質分析法開発調査報告書
- 2) 環境庁環境保健部保健調査室：平成4年度化学物質分析法開発調査報告書
- 3) 日本植物防疫協会：農薬ハンドブック (1992)
- 4) 金澤 純：農薬の環境科学

15. 平成5・6年度に見られた異常気象における河川水質特性

— 水質自動測定局河川3局モニター値と渇水期の水質調査結果 —

清野 茂 粟野 健 富塚 和衛*¹
 濱名 徹 野村 保*² 柳 茂
 佐藤真貴子 高橋 正弘 小笠原久夫*³

キーワード：異常気象、河川水質特性、水質自動測定局モニター値、水質調査

平成5年度は記録的な冷夏・長雨であり、平成6年度は逆に記録づくめの酷暑・少雨であった。この2ヶ年にわたる異常気象が県内の河川水質にどのような影響を与えたかを把握するために、平成5・6年度の夏季（7・8・9月）について、過去10年間の河川3局の水質自動測定局モニター値を解析するとともに、平成6年の渇水期に水質調査を実施した。

1. はじめに

近年、地球環境問題が注目されているなかで、平成5・6年度は全国的な異常気象であった。宮城県においても、平成5年度は記録的な冷夏・長雨であり、平成6年度は逆に記録づくめの酷暑・少雨であった。この2ヶ年にわたる極端な異常気象が、県内の河川水質にどのような影響を与えたかについて把握しておく必要がある。

本県では、3河川に水質自動測定局を設置しており、水質の連続測定による水質自動常時監視を行っている。そこで、この河川3局の水質自動測定局モニター値から、平成5・6年度の夏季（7・8・9月）の異常気象下の河川水質特性を検討し、併せて、平成6年度夏季において渇水期の河川水質調査を実施したので報告する。

2. 方法と対象

県内3河川（阿武隈川・白石川・迫川）に江尻局、船岡局、若柳局を設置している。この河川3局の位置を図1、その概要を表1に示す。解析に使用したモニター項目は、水温・pH・DO・CODの4項目で、平成5・6年度の7月から9月までのモニター値である。同期間における気象に関する資料は、（財）日本気象協会東北支部の気象月報¹⁾を用いた。

平成6年度夏季において渇水期の水質調査を実施した河川は、白石川、阿武隈川、北上川、旧北上川、鳴瀬川の5河川で、白石川では4回（平成6年8月1、5、11、19日）、阿武隈川では9回（同年7月27、28日、8月1、3、5、10、11、17、19日）そして北上川、鳴瀬川、旧北上川では5回（7月29日、8月3、10、17、24日）実

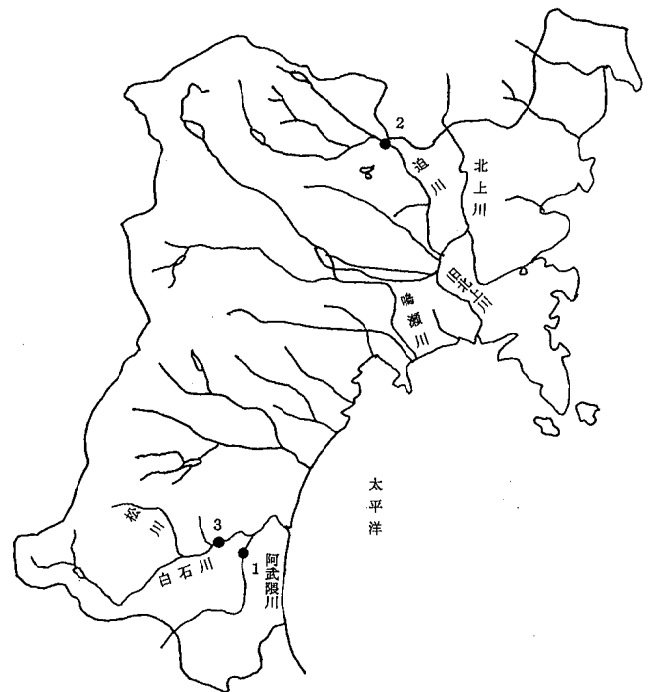


図1 水質自動測定局河川3局の位置図

表1 水質自動測定局河川3局の概要

No.	測定局名	測定開始年月	測定項目	河川類型
1	阿武隈川 江尻局	昭和 47.6	水温 pH DO COND 濁度 C _l (滴定法) COD (UV法)	A
2	迫川 若柳局	昭和 49.5	水温 pH DO COND 濁度 C _l (電極法) COD (滴定法)	A
3	白石川 船岡局	昭和 50.3	水温 pH DO COND 濁度 C _l (滴定法) COD (滴定法)	A

*1 現宮城県環境生活部環境対策課
 *2 現宮城県環境生活部環境政策課
 *3 現宮城県環境生活部生活衛生課

施した。調査項目は、水温、pH、BOD、COD、COND、DO、Chl-aの5～7項目である。

3. 結果と考察

3.1 気象状況

平成5・6年度の夏季(7・8・9月)における仙台の気象経過図を図2、3に、異常気象記録を表2、極値更新記録を表3に示す。

平成5年度の夏は日照不足、低温そして長雨、平成6年度の夏は異常高温と少雨であったことが分かる。

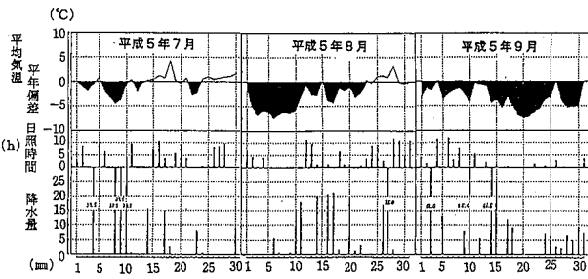


図2 仙台の気象経過図(平成5年度)

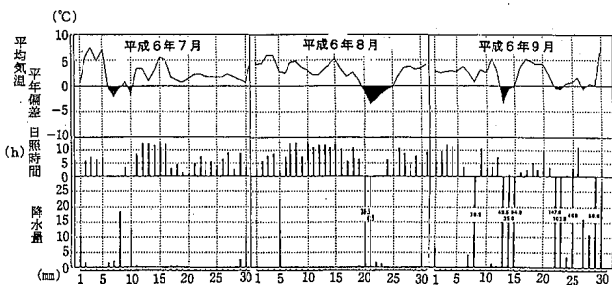


図3 仙台の気象経過図(平成6年度)

表2 平成5・6年度の異常気象記録

年度	期日・期間	異常気象名	発生地域
平成5年	6月1日～7月31日	長雨・寡照(長雨)	県内全域
	8月26日～8月28日	強雨・大雨	県内全域
	9月4日	大雨・強雨	県内全域
平成6年	7月1日～8月31日	高温(長期)	県内全域
	9月8日	強雨	県内全域
	9月22日～9月23日	大雨・強雨・雷	県内全域
	9月13日～9月15日	大雨	県内全域
	9月28日～9月30日	強雨・大雨	県内全域

3.2 水質注意報発令

平成6年度の夏季には、北上川、阿武隈川などについて、東北地方建設局から「水質注意報」が発令された。発令期間は、北上川が7月28日から9月9日までの44日間、阿武隈川が7月27日から8月23日までの28日間であ

表3 平成5・6年度の極値更新記録

年月	観測種目	地点	観測値	観測日	従来の極値	統計開始年
平成5年7月	月平均気温低い値	仙台	18.5℃	7月	18.5℃(1945年)	1926年
平成6年7月	無降水継続日数	仙台	18日 第2位	7月11日 ～28日	15日(1975年) 7月22日～8月5日	1968年
	真夏日の出現日数	仙台	12日 第2位		15日(1970年) 7月	1927年
	梅雨期間の短い順	東 北 南 部	23日 第2位	6月19日 ～7月12日	23日(1995年) 6月15日～7月8日	1946年
	梅雨明けの早い順	東 北 南 部	7月12日 第3位		1973年7月3日	1946年
	梅雨期間の降水量の少ない順	仙台	114.5mm 第3位	6月19日 ～7月12日	120.6mm(1960年) 6月21日～7月17日	1946年
	日最高気温の高い順	仙台	35.9℃ 第2位	8月4日	35.9℃ 1973年8月19日	1926年
平成6年8月	日最低気温の高い順	仙台	26.5℃ 第1位	8月3日	26.5℃ 1962年8月4日	1926年
		仙台	25.7℃ 第4位	8月4日	25.4℃ 1985年8月6日	
		仙台	25.7℃ 第5位	8月1日	25.4℃ 1990年8月6日	
	旬平均気温の高い順	仙台	28.7℃ 第1位	8月上旬	27.8℃ 1960年8月上旬	1926年
		仙台	26.8℃ 第3位	8月中旬	26.4℃ 1973年8月中旬	
	月平均気温の高い順	仙台	26.6℃ 第1位	8月	26.4℃ 1973年8月	1926年
月合計日照時間の多い順	仙台	226.8時間 第5位	8月	226.8時間 1994年8月	1926年	
真夏日の継続日数	仙台	17日間 第1位	7月31日 ～8月16日	15日間(1973年) 8月6日～8月20日	1926年	
平成6年9月	日最低気温の高い順	仙台	23.7℃ 第5位	9月17日	23.6℃ 1991年9月6日	1926年
		仙台	24.6℃ 第3位	9月上旬	24.3℃ 1928年9月上旬	
	旬平均気温の高い順	仙台	22.7℃ 第4位	9月中旬	22.4℃ 1962年9月下旬	1926年
	月平均気温の高い順	仙台	22.2℃ 第2位	9月	22.1℃ 1990年9月	
	24時間降水量最大の順	仙台	248.0mm 第1位	9月22日12時 ～23日12時	180.0mm 1990年9月19日	1971年
	月降水量の多い順	仙台	638.5mm 第1位	9月	480.9mm 1948年9月	1926年

った。水質注意報の発令は、昭和60年8月29日(阿武隈川)以来9年ぶりであった。これまでの水質注意報等の発令状況を表4でみると、今回の発令は、北上川では9年ぶり、発令期間が最も長く、阿武隈川では2番目に長い発令期間であった。

表4 これまでの水質注意報等発令の状況

年度	発令内容	発令期間			河川名
		発令月日	解除月日	期間(日)	
昭和48度(1973)	水質注意報	7.18	8.25	39	阿武隈川
50(1975)	水質注意報	8.4	8.7	4	阿武隈川・北上川
59(1984)	渇水情報	8.8	8.24	17	阿武隈川
	水質注意報	8.9	8.28	20	北上川
60(1985)	渇水情報	8.12	9.2	22	北上川
	水質注意報	8.29	9.2	5	阿武隈川
62(1987)	渇水情報	5.7	5.26	20	阿武隈川
平成6年(1994)	水質注意報	7.27	8.23	28	阿武隈川
		7.28	9.9	44	北上川

3.3 水質自動測定局モニター値の解析

3.3.1 時間変動

平成5、6年度別に7月から9月までの河川局別の時間変動図を図4～9に示す。

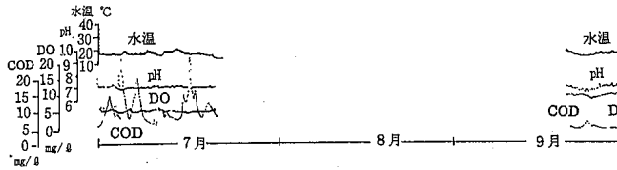


図4 阿武隈川江尻局の時間変動図 (平成5年度)

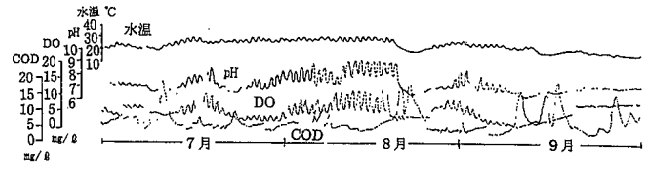


図7 阿武隈川江尻局の時間変動図 (平成6年度) (速報値)

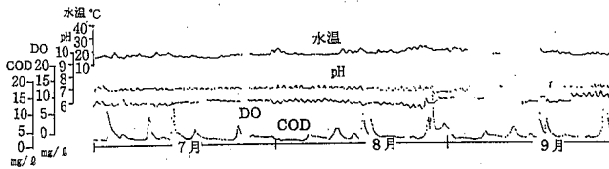


図5 白石川船岡局の時間変動図 (平成5年度)

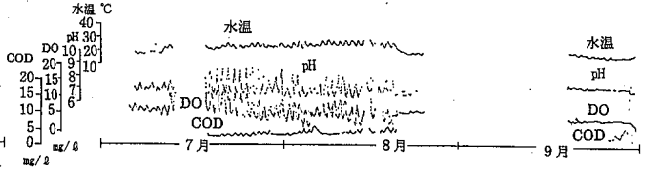


図8 白石川船岡局の時間変動図 (平成6年度) (速報値)

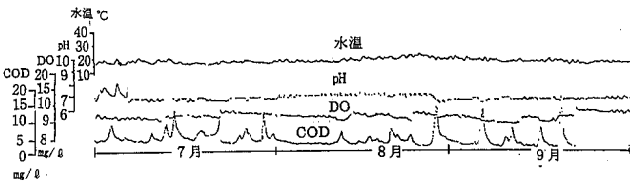


図6 迫川若柳局の時間変動図 (平成5年度)

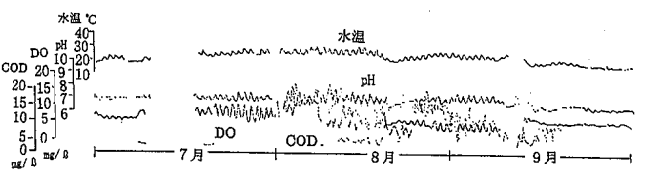


図9 迫川若柳局の時間変動図 (平成6年度) (速報値)

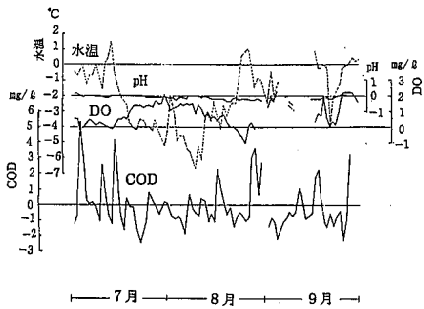


図10 白石川船岡局の日間偏差変動図 (平成5年度)

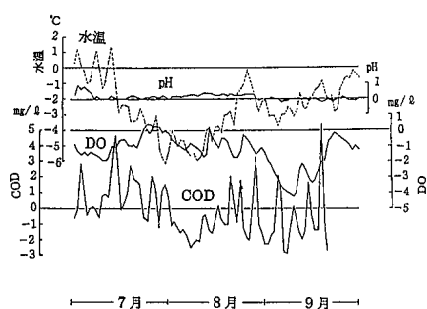


図11 迫川若柳局の日間偏差変動図 (平成5年度)

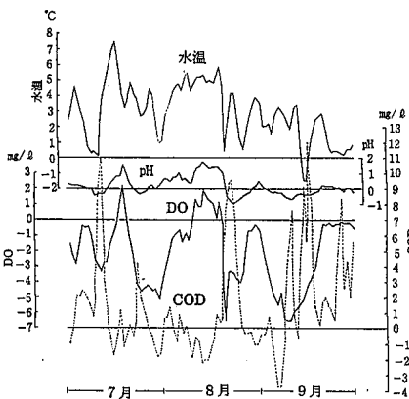


図12 阿武隈川江尻局の日間偏差変動図 (平成6年度) (速報値)

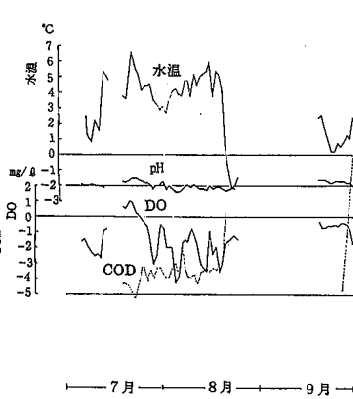


図13 白石川船岡局の日間偏差変動図 (平成6年度) (速報値)

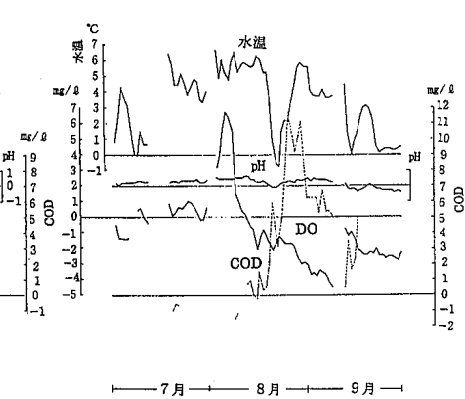


図14 迫川若柳局の日間偏差変動図 (平成6年度) (速報値)

平成5年度の冷夏においては、各局ともに水温・pH・DOの日間変動が小さく、長雨によってCODが大きな変動を示している。一方、平成6年度の酷暑においては、各局ともに水温・pH・DOの日間変動が大きく、特にpHとDOが顕著に大きな日間変動を示しており、CODは少雨にもかかわらず上昇傾向を示していた。

平成6年度夏季のpHとDOの日間変動の要因は、河床付着物の活動に由来するものと考えられ、同様な結果が報告^{2) 3)}されている。平成6年7月中旬から8月下旬にかけて、各河川ともに少雨のため、流量と水位が低下し、高温と日照過多により付着生物の呼吸作用と光合成作用が活発であったものと考えられる。

3.3.2 日間偏差変動と月間偏差変動

昭和58年度から平成4年度までの過去10年間について、1日の日間変動中及び1ヶ月の月間変動中をそれぞれ日間偏差及び月間偏差として算出し、単純平均した値を平年値として、平成5・6年度の日間偏差変動及び月間偏差変動を求めた。日間偏差変動図を図10~14、月間偏差変動図を図15に示した。

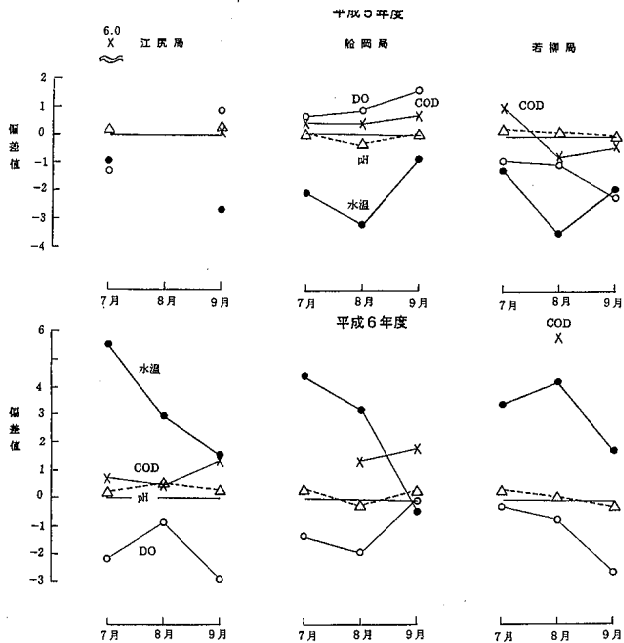


図15 月間偏差変動図

まず、日間偏差変動をみると、平成5年度の冷夏では、船岡・若柳両局ともに水温が7月中旬から8月下旬まで平年値を大幅に下回る日が多く、pHは平均値と同レベルで推移し、CODは長雨と降雨により平年値を上回る日が多かった。DOは、若柳局で平年値を下回る日が多かったものの、船岡局では逆に平年値を上回る日が多い傾向にあった。両局の差異は水位にあり、若柳局が低水位、一方船岡局が豊水位であったためと推定される。平成6年度の酷暑の夏は、3局ともに水温が平年値よりもかなり高い日が多く、CODも平年値を上回る日が多かった。

pHは江尻・若柳両局では平年値を上回る日が多かったものの、船岡局では平年値レベルで推移していた。DOは江尻、船岡局で平年値を下回る日が多く、逆に若柳局は上回る日が多い傾向にあった。DOの日間偏差変動の局差は、河床付着生物にとって、その生育環境が最適か劣悪かの差異によるものと考えられる。例えば、30℃以上の高水温や日射時間の多さなどの気象要因、濁水による異常低水位、河床の露出などの河川特性要因である。今後の検討課題といえる。

次に、月間偏差変動をみると、平成5年度の冷夏では水温が3局ともに1~3℃低く、pHは平年値を示し、DOは前述の日間偏差変動を反映し、船岡局はやや高く、若柳局は低い。CODは平年値付近の変動となっていた。平成6年度の酷暑の夏は、3局ともに平年値よりも3℃以上高く、pHは平年値レベルで、DOは江尻・船岡局で低く、若柳局は平年値を示していた。

過去10年間のモニター値の解析によって、平成5年度の冷夏・長雨と平成6年の酷暑・少雨の異常気象が河川水質に与えた影響は大きいことが分かった。

3.3.3 流量とDO変動中の関係

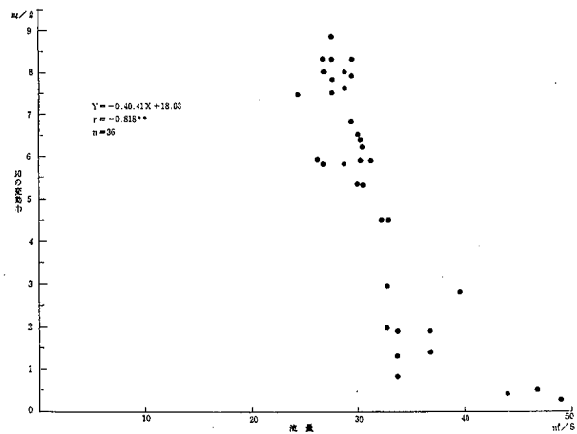


図16 流量とDO変動中の関係 (白石川船岡局、H6. 7. 1~9. 30)

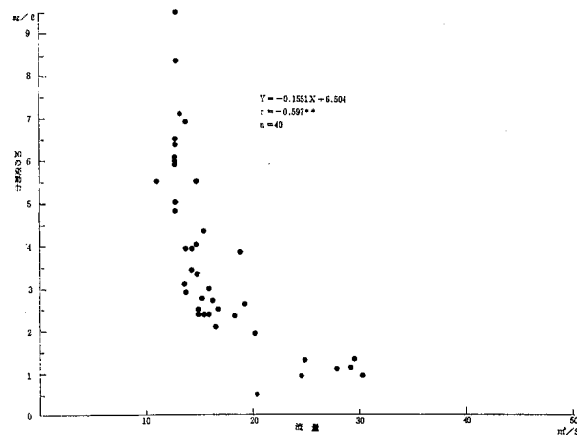


図17 流量とDO変動中の関係 (迫川若柳局、H6. 7. 1~9. 30)

平成6年度の夏季の流量が得られた船岡局と若柳局について、DOの日間変動巾と流量の関係を調べた。両局上流での流量がそれぞれ50m³/s以下、30m³/s以下の流量³⁾とその日のDO変動巾の間には、負の相関が認められた(図16、17)。同様の報告は、湧水期における江尻局について藤原ら(1989)⁴⁾によってもなされている。

3.4 白石川船岡局周辺水質調査

平成6年の夏の酷暑、少雨により、白石川の水位が低下した。このため、船岡局が揚水している白石川・川端取水口の水位が低下し、約30m下流に位置する鷺沼排水路の排水が逆流しているとの指摘が、管理者の柴田町水道事業所長からあり、同年8月中4回(1、5、11、19日)にわたり、船岡局周辺の水質調査を行った。その結果を図18に示す。船岡局水質と白石川水質(導水路側)

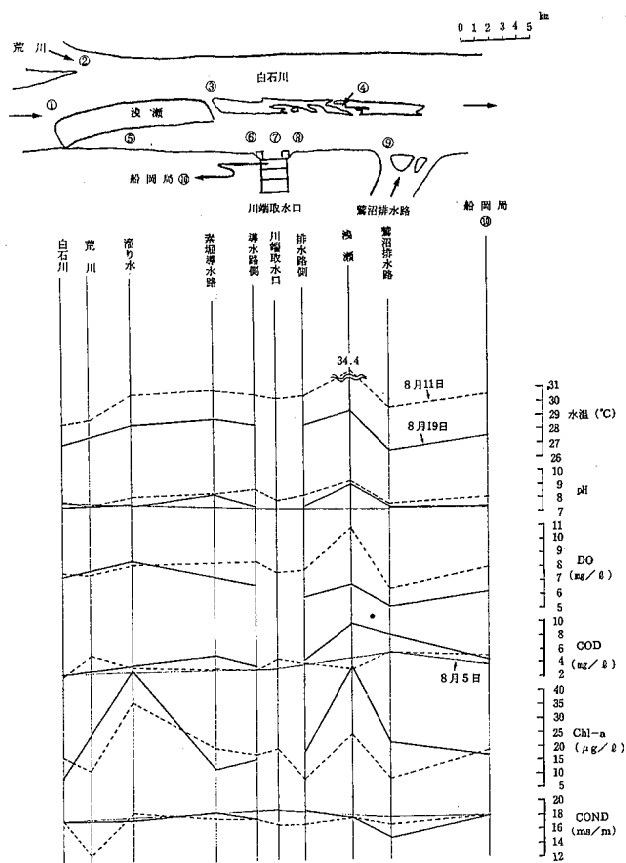


図18 白石川船岡局周辺の水質調査結果

とは異なるものであることが分かった。また、川端取水口内の揚水ポンプ稼働時間帯における船岡局モニター値の関係(図19)でみると、稼働時間帯におけるモニター値の上昇が生じている。このことから、船岡局水質モニター値は、鷺沼排水の影響を受け、白石川水質を連続測定していないことが判明した。今後、モニター値の統計処理するにあたり、検討する必要があるものとする。

3.5 河川水質調査

平成6年度夏季の「水質注意報」発令期間中、白石川、

阿武隈川、北上川、旧北上川そして鳴瀬川において、宮城県水質汚濁緊急時対策要綱(昭和49年1月22日施行)に基づき水質を実施した。その結果を図20、表5、6に示す。

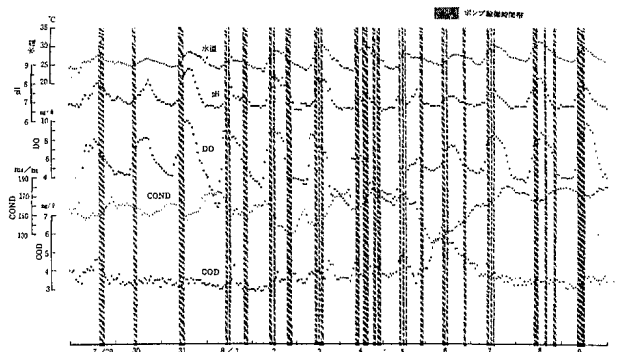


図19 川端取水ポンプ稼働時間帯における水質モニター値の変動

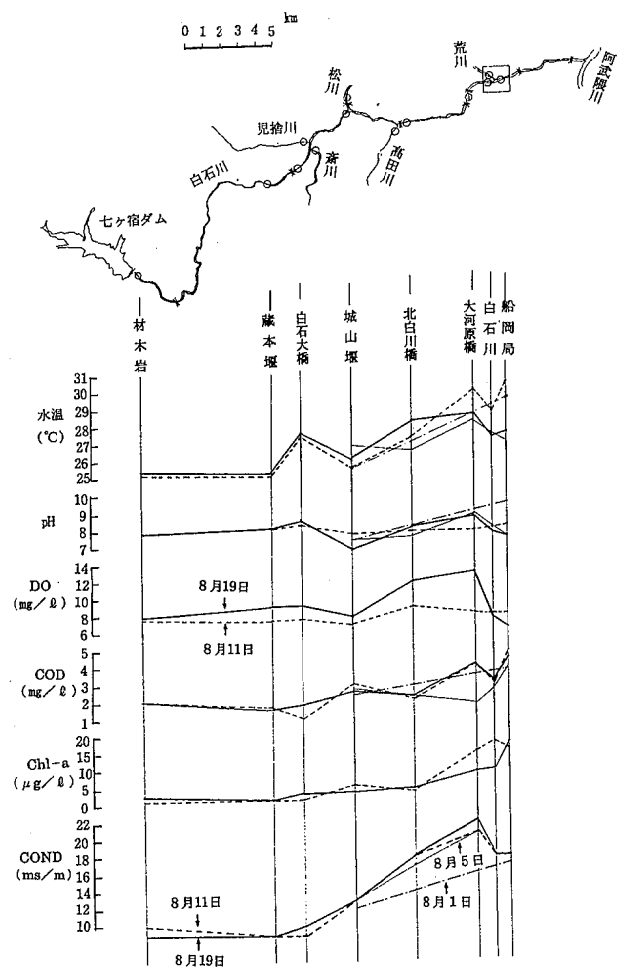


図20 白石川水質調査結果

3.5.1 白石川

林木岩から船岡局までの約30kmの区間8地点でみると、蔵本堰下流から、各項目の濃度が上昇し、大河原橋また

は船岡局で最大値を示していた。

表5 阿武隈川の水質調査結果
-玉崎浄水場400m上流-

年度	平成7年								
水質注意報発令期間	7.27~8.23(28日間)								
採水年月日	7.27	7.28	8.1	8.3	8.5	8.10	8.11	8.17	8.19
採水時刻	12:22	12:00	15:42	11:20	15:50	11:30	9:12	11:30	15:45
流量 m ³ /s	33.6	35.4		52.1	44.4	37.0	37.0		
降水状況	×××	×××	×××	×××	×××	×××	×××	×××	×××
気温 °C	32.0	32.4	28.6	36.9	26.4	30.0	34.4	30.5	24.6
水温 °C	29.5	29.0	29.3	29.2	29.4	29.7	29.8	30.0	29.5
色相	緑褐色	微褐色		黄褐色	黄褐色	緑褐色	黄褐色	緑褐色	黄褐色
臭気	なし	カビ臭		カビ臭	カビ臭	なし	なし	カビ臭	カビ臭
濁度	なし	ややあり		ややあり	ややあり	ややあり	ややあり	ややあり	ややあり
透視度	21.0	23.5		31.0		21.0	14.0	25.0	17.0
pH	9.5	9.2	9.1	8.8	9.2	9.5	9.0	9.6	9.2
BODmg/ℓ	6.7	7.0		4.6	7.0	5.6		7.1	6.4
CODmg/ℓ	8.6	7.9	8.3	7.6	7.9	7.7	10.4		8.0
電気導度 mS/m	22.6	23.0	25.3	23.4	22.2	21.8	21.9	25.1	27.1

表6 北上川・旧北上川・鳴瀬川の水質調査結果

河川名	北上川					旧北上川					鳴瀬川				
	北上大橋					天王橋					盛恩橋				
調査地点	北上大橋					天王橋					盛恩橋				
採水年月日	7.29	8.3	8.10	8.17	8.24	7.29	8.3	8.10	8.17	8.24	7.29	8.3	8.10	8.17	8.24
採水時刻	11:40	11:28	12:16	12:00	11:45	12:15	11:45	11:56	11:45	12:00	11:00	12:24	13:02	11:10	11:47
流量 m ³ /s	40.0	44.8	40.0	42.3		49.6	48.1	56.3	44.6		2.1	4.0	4.0	0.3	
降水状況	×××	×××	×××	×××	○××	×××	×××	×××	×××	○××	×××	×××	×××	×××	○××
気温 °C	25.4	34.0	31.5	34.0	25.0		32.5	33.3	32.0	25.0	27.3	33.5	29.0	30.5	27.6
水温 °C	28.2	29.6	29.4	29.8	24.6	27.5	28.7	29.6	29.1	23.7	31.0	30.5	32.5	29.9	23.5
色相	黄	なし	黄	微褐	微褐	微褐	黄	黄	黄	微褐	微褐	黄	黄	黄	微褐
臭気	微	微	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
濁り	ややあり	なし	なし	なし	なし	ややあり	ややあり	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	ややあり
透視度	26	39	29.5	43	45	22	21	22	24.5	41	>50	>50	>50	>50	21.5
pH	9.1	9.0	9.3	9.5	7.8	8.8	9.0	9.5	8.8	7.6	8.3	7.9	7.9	7.7	7.4
BODmg/ℓ	3.7	2.6	4.1	3.4	1.6	4.4	5.0	5.4	4.1	1.2	2.1	1.5	1.6	2.1	1.1
CODmg/ℓ		8.0	7.0				8.0	8.8				5.4			
CONDms/m	14.4	16.4	19.0	18.1	17.2	19.7	27.6	15.5	23.7	16.9	19.1	17.2	21.2	25.7	9.73

3.5.2 阿武隈川

pH及びBODは環境基準値(pH:5.8~8.6、BOD 2mg/ℓ)を超えていた。同地点における昭和48、60年度の水質調査結果(表7)と比べると、平成6年度の水

表7 過去の水質注意報発令時における水質調査結果
-阿武隈大橋-

年度	昭和48年						昭和60年	
水質注意報発令期間	7.18-8.25(39日間)						8.29-9.2(5日間)	
採水年月日	7.31	8.3	8.3	8.15	8.23	8.30	8.30	9.2
採水時刻	11:00	11:00	16:24	12:00	14:50	11:30	15:45	15:54
流量 m ³ /s	19.9	63.0	63.0	23.2	36.9	37.0	37.5	109.0
降水状況	×××	○××	×××	×××	×××	×××	×××	○××
気温 °C		33.0	33.4	30.0	30.4	30.0	28.5	28.0
水温 °C		29.0	30.9	30.8	30.4	29.7	29.5	29.0
色相		微褐色	微黄色	黄色	黄緑色	微褐色	微黄色	微黄色
臭気		泥臭	泥臭	藻臭	金気臭	なし	微泥臭	微泥臭
濁度		あり	あり	なし	あり	ややあり		ややあり
透視度		21.0	20.0	26.0	18.6	21.0		34.0
pH		9.2	9.3	8.9	9.0	9.5	9.5	7.9
BODmg/ℓ		4.1	5.0	5.8	5.7	9.2	5.6	1.7
CODmg/ℓ		9.4	11.5	9.9	7.9	10.3	7.7	6.9

質は昭和48年度と同レベルであることが分かる。

3.5.3 北上川、旧北上川、鳴瀬川

3河川ともに、水質注意報発令後にpH・BODの上昇があり、環境基準値を超えていたが、降雨により水質が改善された。

3.6 水質注意報発令下のBOD値とCOD値の関係

阿武隈川において、これまでの水質注意報発令下の水質調査結果によるBOD値とCOD値の関係を図21に示す。両者の間には相関は認められなかった。しかしながら、江尻局について、昭和60年度から平成2年度までの過去6ヶ年度58回の保守管理時におけるBOD手分析値とCOD手分析値の間には、相関係数0.515で、高度に有意(P=0.01)な相関関係を得ている(図22)。今後は、渇水期におけるBOD値とCOD値の相関を検討することをより、水質自動測定局モニター底からの「水質注意報」などの発令に関する有効な判定資料を提供できるものと考えられる。

4. おわりに

水質の汚濁の状況は、定点観測による環境基準監視を実施し、公共用水域の水質保全を図っている。一方、水質自動測定局を設定して、水質の連続自動常時監視を行っている。

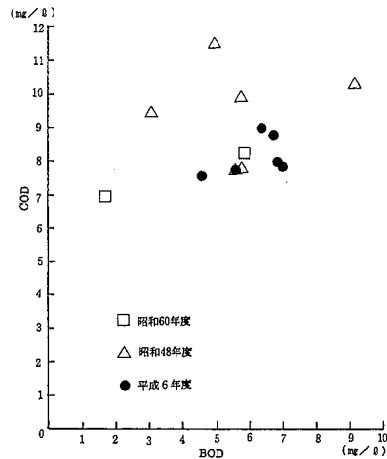


図21 水質注意報発令下のBODとCODの関係

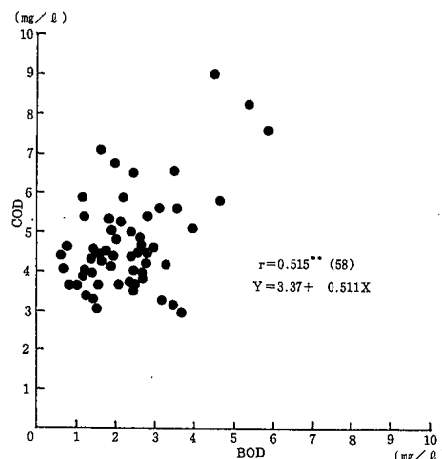


図22 BODとCODの関係(昭和60年度~平成2年度)

水質自動測定局モニター値は、異常気象や異常水質に対して、適切な評価を行うためには有効であると考える。

本稿を終えるにあたり、資料を提供していただいた宮城県環境生活部環境対策課水質係、土木部河川課、柴田町水道事業所そして水質自動測定局河川3局を定期的に点検していただいている仙南・栗原保健所の方々に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) (財)日本気象協会東北本部:宮城県気象月報(1993, 7~9)(1994, 7~9)
- 2) 大庭和彦他:宮城県公害技術センター報告 8 79 (1979)
- 3) 富塚和衛他:宮城県保健環境センター年報 10 96 (1992)
- 4) 宮城県土木部河川課:河川水位月報(1994, 7~9)
- 5) 藤原成明他:宮城県保健環境センター年報 7 174 (1989)
- 6) 宮城県公害技術センター:昭和48年度海域及び河川の水質自動測定結果(1974)
- 7) 宮城県保健環境部:公害行政10年の歩み(1981)
- 8) 水質部:宮城県保健環境センター年報 3 193 (1985)
- 9) 「水質自動モニター高度利用検討会」配布資料(1988, 8, 26)
- 10) 第8回水質自動計測器高度利用事例発表会要旨集(1994, 9, 21)

16. 宮城県の湖沼（第1報）

— 潟沼とお釜 —

清野 茂 栗野 健 濱名 徹
 富塚 和衛*¹ 佐藤 勤 佐々木久雄*²
 大庭 和彦*³ 小笠原久夫*⁴

キーワード：酸性湖、潟沼、お釜、水質

宮城県の代表的な酸性湖である潟沼とお釜について、水質調査と文献調査を行った。この結果、潟沼のpHは2.1～2.2、お釜のpHは3.1～3.2で共にここ10年間一定であるものの、潟沼の SO_4^{2-} は1934年から1994年の60年間に約1/3、お釜のFeは活動期の1933年から1994年の約60年間に約1/70にそれぞれ減少していることが分かった。

1. はじめに

宮城県における湖沼のうち、酸性湖として代表的なものとしては潟沼とお釜がある。潟沼については、田中(1918)が1915年に調査¹⁾した後、吉村(1932)の調査²⁾によりpH1.4の強酸性を観測し、それ以降数多くの調査^{3) 4) 5) 6) 7) 8) 9) 10) 11) 12) 13)}が行われた。また、お釜については、安齋が1927年から20数年間の長期間にわたる連続観測^{14) 15) 16)}を行って以来、数多くの調査^{17) 18) 19) 20) 21) 22) 23) 24) 25) 26) 27) 28) 29) 30) 31)}がある。しかし、1990年代における潟沼とお釜に関する調査は多くはない^{11) 12) 13) 14)}。

宮城県では、潟沼に関する調査は環境庁による酸性雨調査研究の陸水生態系影響調査の委託を受けて平成4年(1993年)から行っており、お釜に関する調査は平成3年(1992年)から仙南保健所が蔵王火山活動環境影響調査の一環として観測を開始し、現在当センターとの共同調査を実施している。

そこで、これらの調査の中間報告を行うとともに、既在資料を収集し、とりまとめたので報告する。

2. 調査方法

2.1 調査対象

潟沼は鳴子火山の火口湖で、その周囲を胡桃ヶ岳(461.4m)、尾ヶ岳(462m)、松ヶ峰(370m)、烏谷ヶ森(396m)に囲まれ、837年に烏谷ヶ森の噴火により形成され³²⁾、 $38^{\circ} 44' \text{ N} \cdot 140^{\circ} 43' \text{ E}$ に位置し、湖面標高は308mである。

お釜は蔵王火山の火口湖で、熊野岳(1,840m)と刈田岳(1,758m)を結ぶ山稜「馬ノ背」の東側にある五色岳(1,674m)の西斜面にあり、有史以来の蔵王火山の記録³³⁾をみると、お釜に水が溜りはじめたのは約200年前の1,800年代と推定される。 $38^{\circ} 08' \text{ N} \cdot 140^{\circ} 27' \text{ E}$ に位置し、湖西標高1,550mである。

潟沼とお釜の位置を図1、湖盆形態を表1、そして周辺地形図を図2、3に示す。

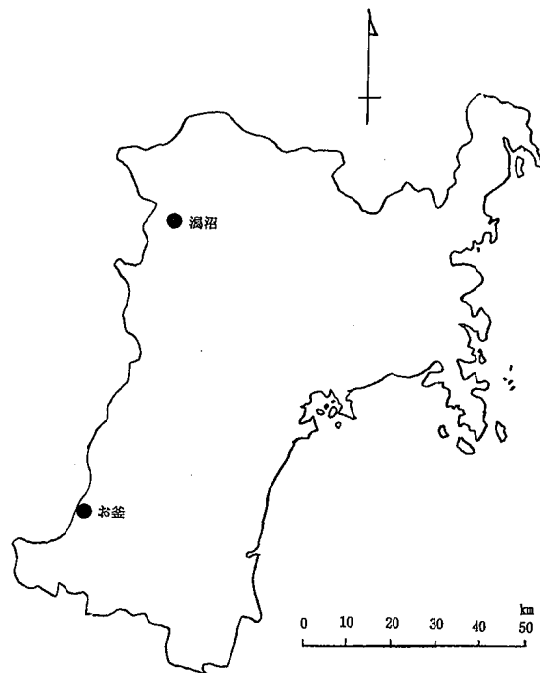


図1 潟沼とお釜の位置図

* 1 現宮城県環境生活部環境対策課
 * 2 現宮城県下水道公社吉田処理場
 * 3 宮城県仙南保健所
 * 4 現宮城県環境生活部生活衛生課

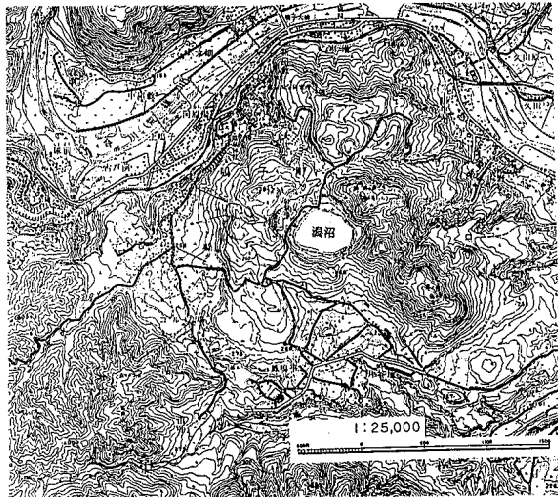


図2 濁沼周辺地形図

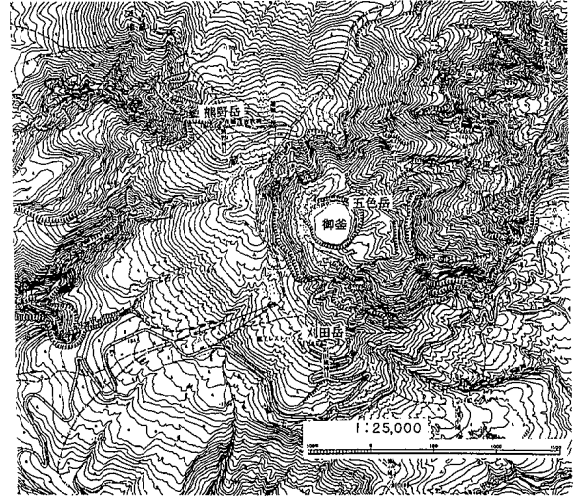


図3 お釜周辺地形図

表1 濁沼とお釜の湖盆形態

	濁沼	お釜
所在地	鳴子町	川崎町
緯度	38° 44'	38° 08'
経度	140° 43'	140° 27'
成因	火山	火山
原形	火口湖	火口湖
湖沼型	貧・酸	貧・酸
海拔(m)	308	1575
調査年	1973	1983
調査者	田中	佐藤
最大幅(km)	0.3	0.35
湖岸線長(km)	1.2	1.11
面積(km ²)	0.11	0.088
容積(km ³)	0.0003	0.0014
最大深度(m)	16.2	26.8
平均深度(m)	3.0	16.8
肢節量	1.02	1.05
流入河川	0	1
流出河川	0	0
結氷の有無	一部	有
公園の指定	栗駒国定公園	蔵王国定公園

2.2 調査期間及び調査項目

調査期間及び調査地点は、濁沼については平成5年(1993年)8月5日、10月4日、平成6年(1994年)6月20日、8月29日、11月9日の5回湖心部で、お釜については平成6年(1994年)6月30日、11月29日の2回西岸で採水した。濁沼においては、平成6年11月9日に垂直分布調査を行った。

調査項目及び分析方法は表2に示す。

3. 結果と考察

3.1 湖盆形態

濁沼の湖岸には2段の湖岸段丘がみられる。西岸からは温泉蒸気冷却水の流入水があるものの、その流入量は少ない。流出水はなく、地下水となって東鳴子の温泉源となっているものと考えられている^{3,4)}。

お釜の湖岸は火口壁断崖に囲まれているが、湖岸段丘がみられ、北西岸が開口し、五色川と呼ばれる流入河川があり、三角洲を形成している。流出河川はなく、五色

岳断崖や濁川火口瀬側からの浸透が考えられる。

これまでの湖盆計測の結果を図4、5に示す。濁沼についてみると、昭和26年(1951年)から鳴子硫黄燐による湖底及び周辺での硫黄採掘が行われ、昭和33年(1958年)に閉鎖されたが、最大月産量が800t出荷したこともあった。昭和34年(1959年)には鳴子鉱業燐による硫黄採取が再開され、月産120tの生産があったものの、昭和43年(1968年)に生産を中止した^{3,1)}。このため、湖盆

表2 調査項目及び分析方法

調査項目	分析方法
気温・水温	サーミスターによる
透視度	JIS K 0102 (1993) 9
pH	JIS K 0102 (1993) 12.1
SS	JIS K 0102 (1993) 14
COND	電気電導度計による
ORP	酸化還元電位計による
DO	ウインクラール・アジ化ナトリウム法
Na ⁺	フレイム原子吸光法
Ka ⁺	フレイム原子吸光法
Ca ²⁺	フレイム原子吸光法
Mg ²⁺	フレイム原子吸光法
総硬度	上水試験方法(1993) 15.2.1
Fe	フレイム原子吸光法
Mn ²⁺	フレイム原子吸光法
Al ³⁺	フレイムレス原子吸光法
SiO ₂	上水試験方法(1993) 14.2
Cl ⁻	イオンクロマトグラフ法
SO ₄ ²⁻	イオンクロマトグラフ法
NO ₃ ⁻	イオンクロマトグラフ法
T-N	JIS K 0102 (1993) 45.4
T-P	JIS K 0102 (1993) 46.3.1
NH ₃ -N	JIS K 0102 (1993) 42.2
NO ₂ -N	JIS K 0102 (1993) 43.3.1
NO ₃ -N	JIS K 0102 (1993) 43.2.3
PO ₄ -P	JIS K 0120 (1993) 46.1.2
COD	JIS K 0120 (1993) 17
Chl-a	LORENZENの方法
植物性プランクトン	自然沈澱濃縮法(グルタルアルデヒド固定)
濁度	上水試験方法(1993) 3.31

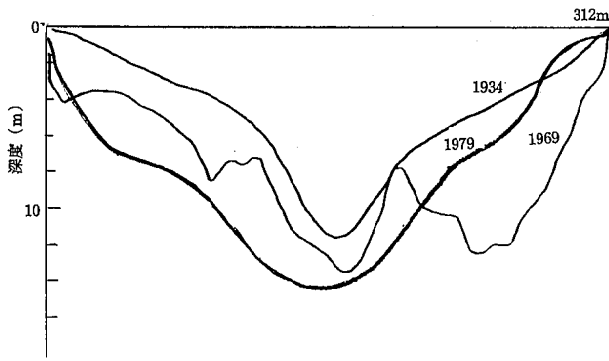


図4 濁沼の湖盆形態の変化

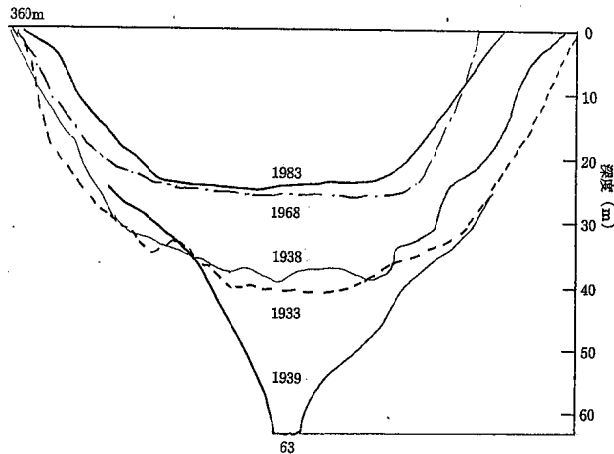


図5 お釜の湖盆形態の変化

の著しい変化が認められる。硫黄採取後の1969年の調査⁷⁾から10年後の1979年の調査⁹⁾を比較すると、湖盆形態は採取前の1934年²⁾の状況に回復する傾向があり、佐藤(1987)⁹⁾による1986年7月30日の調査では最大水深21.3mを計測し、吉村(1934)²⁾による1932年7月の最大水深22mとほぼ同値となっている。お釜についてみると、昭和8年(1933年)の活動期¹⁵⁾以降に湖盆埋没が急激に進んだことが分かる。昭和43年(1968年)²⁸⁾から昭和58年(1983年)³⁰⁾の15年間はほとんど変化していない。お釜の活動は休止しているといえる。

3.2 水質特性

濁沼の5回の調査及びお釜の2回の調査結果を表3に示す。

濁沼のpHは2.1~2.2で、群馬県草津温泉白根山頂の火口湖「湯釜」のpH1.2(1979. 6. 24)⁹⁾に次いで、我が国2番目の強酸性湖である。濁沼の酸性の原因は、湖底から湧出する火山性の酸性水と推定され、そのために湖水の表面水のCODは2.0~4.6mg/ℓ、COND260~280mS/mと高い値を示している。湖水の溶存成分は、代表的なものとして、SO₄²⁻が360~400mg/ℓ、次いでAl³⁺が8~12mg/ℓで、その当量%をみると、カチオン中H⁺が約77%、アニオン中SO₄²⁻が約97%を占めることから、硫酸湖である。

お釜のpHは3.1~3.2、COD0.6mg/ℓで、その溶存成

分はSO₄²⁻が290mg/ℓ、Ca²⁺73.2mg/ℓ、Al³⁺15.9mg/ℓで、その当量%をみると、カチオン中Ca²⁺が約51%、アニオン中SO₄²⁻が約97%を占めることから、お釜の湖水の溶存主成分はCaSO₄である。

濁沼もお釜も、窒素・リンが低く、無機酸による酸性を呈していることから、湖沼型としては「酸・貧栄養型」に分類される。

表3 濁沼及びお釜の水質

調査年月日	濁 沼					お 釜	
	1993年		1994年			1994年	
調査項目	8.5	10.4	6.20	8.29	11.9	6.30	11.2
気温(°C)	22.0	17.5	16.0	34.6	15.3	21.0	4.5
水温(°C)	21.0	18.6	20.0	29.0	13.0	16.8	7.7
透視度	-	-	>50	>50	49.0	-	>50
pH	2.2	2.2	2.2	2.1	2.2	3.1	3.2
SS(mg/ℓ)	-	-	2.6	1.2	4.4	-	-
COND(mS/m)	-	-	265	266	283	76.9	78.5
ORP(mV)	-	-	-	489	526	-	526
DO(mg/ℓ)	-	-	-	<0.5	5.0	-	-
Na ⁻ (mg/ℓ)	-	-	-	6.9	4.8	-	7.9
Ka ⁻ (mg/ℓ)	-	-	-	1.9	1.7	-	1.6
Ca ²⁺ (mg/ℓ)	-	-	-	0.8	0.8	-	73.2
Mg ²⁺ (mg/ℓ)	-	-	-	0.9	0.8	-	3.4
総硬度(mg/ℓ)	-	-	-	10.4	11.2	-	196.0
Fe(mg/ℓ)	-	-	-	2.2	2.2	-	5.1
Mn ²⁺ (mg/ℓ)	-	-	-	<0.5	<0.5	-	<0.5
Al ³⁺ (mg/ℓ)	-	-	-	8.9	12.1	-	15.9
SiO ₂ (mg/ℓ)	-	-	-	7.4	7.0	-	11.3
Cl ⁻ (mg/ℓ)	4.6	4.7	5.5	5.2	4.6	8.2	3.5
SO ₄ ²⁻ (mg/ℓ)	360	360	400	390	370	-	290
NO ₃ ⁻ (mg/ℓ)	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	-	<0.003
T-N(mg/ℓ)	-	-	0.144	0.080	0.311	0.080	-
T-P(mg/ℓ)	-	-	0.012	0.009	0.016	<0.03	-
NH ₄ -N(mg/ℓ)	-	-	<0.005	0.007	<0.005	0.013	-
NO ₂ -N(mg/ℓ)	-	-	0.001	<0.001	<0.001	0.001	-
NO ₃ -N(mg/ℓ)	-	-	0.005	<0.005	<0.005	0.007	-
PO ₄ -P(mg/ℓ)	-	-	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	-
濁度(mg/ℓ)	-	-	-	-	4.8	-	-
GOD(mg/ℓ)	-	-	3.2	2.0	4.6	-	0.6
Chl-a(μg/ℓ)	<0.1	14.5	4.3	<0.1	14.5	-	-
植物プランクトン							
Chlamydomonas nimalis(細胞/ml)	31	8,200	3,400	0	14,200	-	-
Achnanthes lanceolata(細胞/ml)	6	390	13	1	460	-	-
Ciliata sp.(細胞/ml)	0	0	3	0	0	-	-

3.3 濁沼の水質の垂直分布(図6)

3.3.1 水 温

3回調査(1994. 6. 20, 8. 29, 11. 9)の湖水温からみると、季節により表面水温及び底層水温は変化しているものの、その差は1.0°C以内の等温分布となっている。

3.3.2 pH

2回(1994. 8. 29, 11. 9)の調査からみると、全層等値で、湖水が常に循環しているものと考えられる。

3.3.3 1994年11月9日調査

水深と関係なく、ほぼ等分布を示す項目は水温、pH、COND、ORP、SO₄²⁻、NO₃⁻、NO₂-N、NO₃-N、PO₄-Pの9項目である。(NO₃⁻、NO₃-N、PO₄-Nは全層検

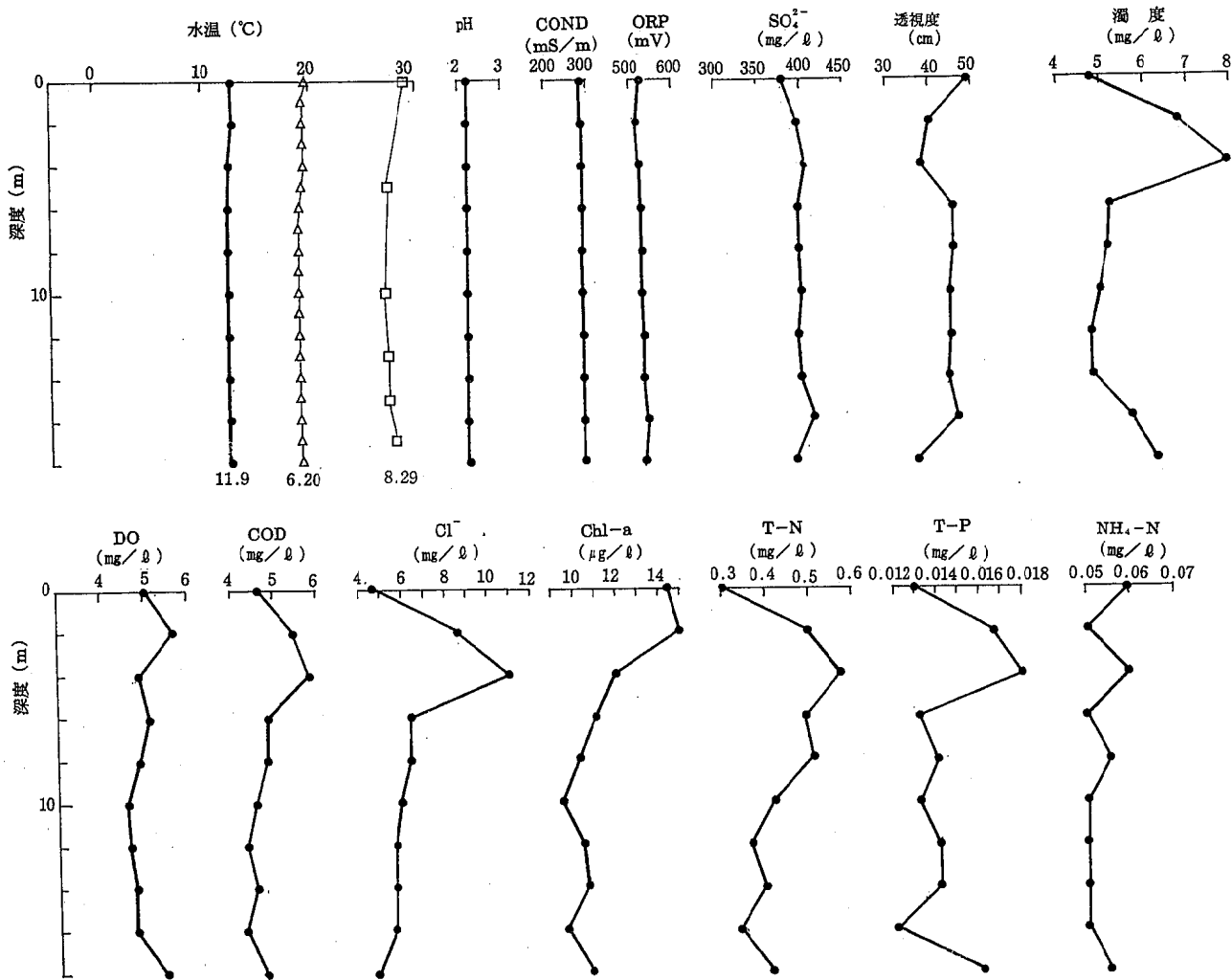


図6 潟沼の水質の垂直分布

出限

界以下)。一方、水深2~4m付近で変水層が認められた。この変水層では透視度の低下があり、濁度、Cl⁻、T-N、T-P、COD、DO、Chl-aの項目が上昇している。この原因としては2つ考えられる。1つは西岸の温泉蒸気冷却水の流入、もう1つは植物プランクトンの増殖である。前者については、温泉蒸気冷却水成分と湖水成分とが化学変化した結果、CODや濁度などの上昇となっているものと推定される。後者については、植物プランクトンの発生条件がそろったことにより、個体数が増加し、Chl-a、DOの上昇、透視度の低下となったものと推定される。

3.3.4 潟沼の植物プランクトン及び水生昆虫

潟沼の湖水のpHが2.1~2.2の強酸性下で、植物プランクトンが生棲している。その種類は単純で、緑色鞭毛藻コナヒゲムシ *Chlamydomonas nivalis* と珪藻 *Achnanthes lanceolata*、繊毛虫類 *Ciliata* sp. である。コナヒゲムシは、秋季に極めて多く、湖水面が一面緑のじゅうたんを敷いた状況を呈することを観察した(1993. 10. 4及び1994. 11. 9)。

水生昆虫としては、セスユスリカ *Chironomus clorsalis*

*Meigen*の成虫が春季に発生し、水面の群飛を観察した(1994. 6. 20)。

3.4 水質の経年変化

潟沼とお釜の水質調査に関する既存資料から、1930年から1994年までの約60年間の水質変化を図7、図8・a、8・bに示す。

潟沼の水質全般に関する調査は多くはないが、pHに関する報告は多い。1932年²¹⁾から1970年までは1.4~1.9を示し、1980年代から現在(1994年)までは2.0~2.2で、ここ10年間は2.1~2.2で一定している。溶存成分をみると、約60年間にほとんどの項目に変化がないものの、SO₄²⁻のみが激減している。1934年の1,040~1,350mg/l(2)から1958年の396mg/l⁶¹⁾へと約1/3にまで低下し、その後約30年間はほぼ安定で、筆者らの調査では360~400mg/lとなっている。1934年から1958年のSO₄²⁻の激減の原因は前述の3.1で述べた潟沼湖底及び周囲での硫黄採掘によるものと考えられる。

お釜の水質の経年変化をみると、お釜の活動に影響されていることが分かる。その項目としては、pHとFeに顕著に認められる。活動期(1933年)にはpH1.9、Fe

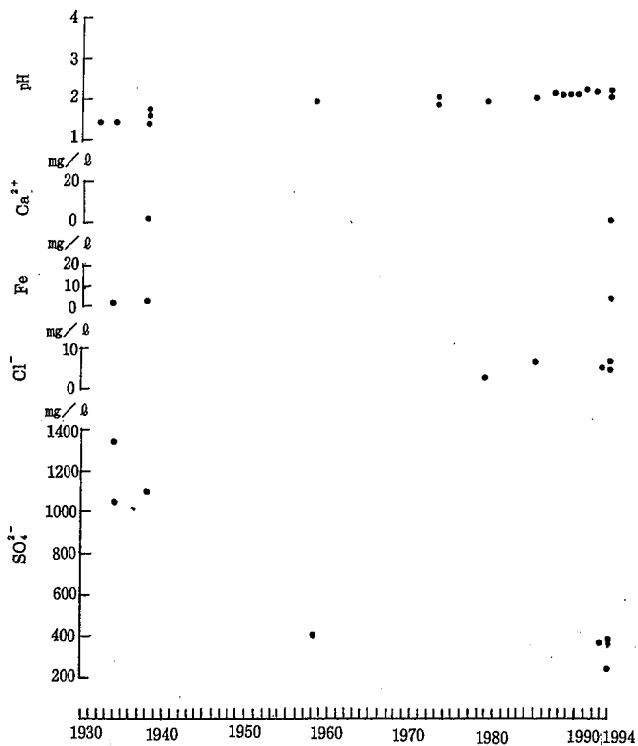


図7 瀧沼の水質の経年変化

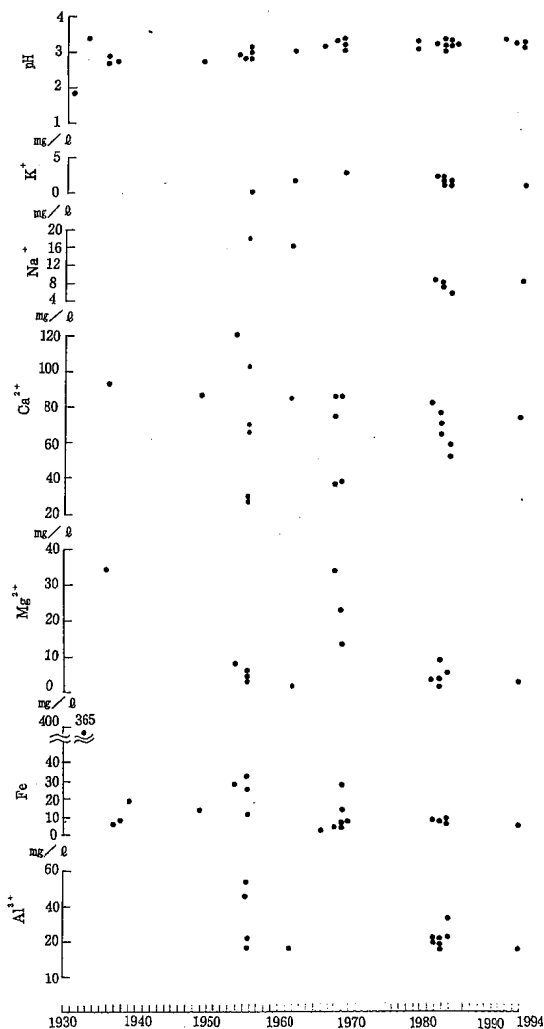


図8・a お釜の水質の変化

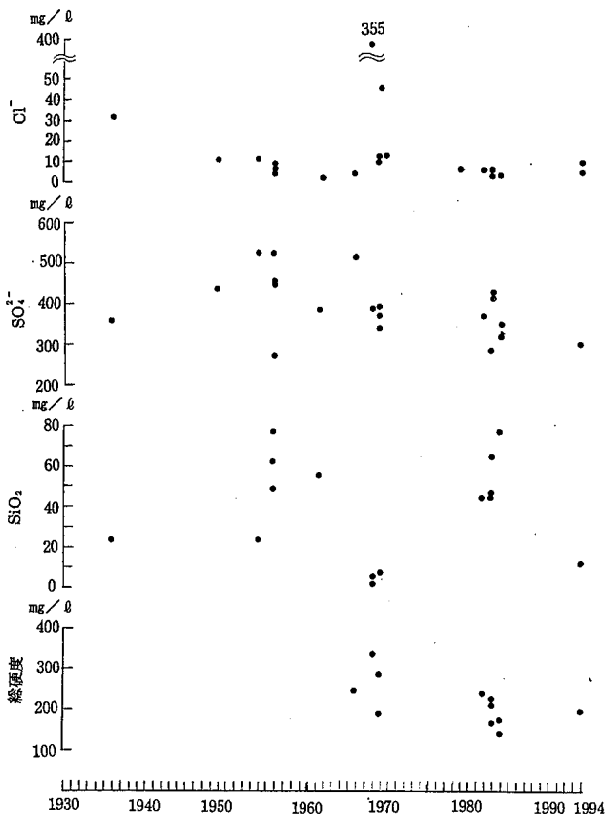


図8・b お釜の水質変化

4. おわりに

近年の酸性雨による湖沼の酸性化が懸念されている現在、酸性湖の瀧沼やお釜の水質や生物相の調査は、その解明に有効に役立つものと考えられる。

一方、宮城県内には、数多くの湖沼があるものの、その湖盆形態や水質・生物相の調査が行われたこともないものも少なくない現状にある。これらの湖沼の水質や生物の現状を調査し、今後の湖沼保全の資料とするとともに、引き続き瀧沼とお釜の調査を継続し、来たる21世紀に宮城のすぐれた自然のひとつとして引き継ぎたいと考える。

5. 謝 辞

本稿を執筆するにあたり、調査に協力いただいた大崎保健所・仙南保健所の環境公害課の職員の方々、また貴重な資料を心よく提供していただいた仙台管区気象台技術部観測課安部豊主査技術専門官、郷土史家高橋忠治氏、山形中央高校教諭佐藤五郎先生、宮城県立白石高校図書館、(財)斎藤報恩会斎藤温次郎専門理事、宮城県農業

365mg/l¹⁵⁾、活動休止後(1954年)pH2.9、Fe27mg/l²⁸⁾、そして1983年のpH3.0~3.2、Fe約7mg/l³¹⁾、筆者らの調査では1994年はpH3.1~3.2、Fe約5mg/lとなっている。

短期大学小関恭教授、宮城県総務部消防防災課・環境生活部環境保全課・保健福祉部薬務課そして資料収集に協力をいただいた東北大学工学部千葉信男技官に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 田中阿歌磨：湖沼めぐり 実業之日本社 (1918)
- 2) 吉村信吉：科学 4 12 498 (1934)
- 3) 根本健一郎：植物及び動物 6 81 (1938)
- 4) 渡辺正三郎：地質学雑誌 45 508 (1938)
- 5) 吉村信吉：地理学評論 15 466 (1939)
- 6) 鈴木静夫：陸水学雑誌 41 1 (1961)
- 7) 佐竹研一：陸水学雑誌 36 1 (1975)
- 8) 津田松苗：日本湖沼の診断 共立出版株式会社 (1975)
- 9) 環境庁：第2回自然環境保全基礎調査湖沼調査報告書 (1979)
- 10) 佐藤五郎：東北地理 39-3 3 (1987)
- 11) 佐藤五郎：東北地理 42-3 195 (1991)
- 12) 環境庁：第4回自然環境保全基礎調査湖沼調査報告書 (1993)
- 13) 宮城県総務部消防防災課：県内の火山調査結果 (未発表)
- 14) 安齋 徹：神秘の火口湖蔵王の御釜 山形地質学研究所 (1961)
- 15) 安齋 徹：斎藤報恩会時報 85 1 (1934)、155 1 (1939)、170 1 (1941)、171 1 (1941)
- 16) 安齋 徹：陸水学雑誌 8 264 (1938)
- 17) 今野義信：陸水学雑誌 6 21 (1939)
- 18) 虎石成美：科学 10 3、123、194、234、461 (1940)
- 19) 加藤愛雄：斎藤報恩会時報 157 1 (1940)
- 20) 山懸 登：陸水学雑誌 16 55 (1952)
- 21) 加藤武雄：陸水学雑誌 21 1 (1960)
- 22) 佐藤新作他：宮城県衛生研究所報告 44 77 (1964)、47 88 (1972)
- 23) 仙台管区気象台：蔵王火山の観測について (1967)
- 24) 志田 勇他：東北地域災害科学研究報告 (昭和43年度) 5 99 (1969)、8 199 (1972)
- 25) 仙台管区気象台：東北地域火山機動観測実施報告 1 (1968)、7 (1978)、10 (1990)、13 (1992)、16 (1994)
- 26) 宮城県農業短期大学：振子沢地区鉍毒調査成績報告書 (1970)
- 27) 加藤武雄：山形大学紀要 (自然科学) 7 205 (1970)
- 28) 横山義秀他：宮城県農業短期大学学術報告 17 37 (1970)
- 29) 加藤武雄：東北学院大学東北文化研究所紀要 7 193 (1972)
- 30) 前田信寿：蔵王松川物語 郵辯社 (1979)
- 31) 佐藤五郎：東北地理 36-3 199 (1984)
- 32) 山形県総合学術調査会：蔵王連峰総合学術調査報告 (1985)
- 33) 鳴子町史編纂委員会：鳴子町史上巻・下巻 (1978)
- 34) 清野 茂：宮城県保健環境センター年報 13 (1995)
- 35) 宮城県衛生部：宮城県の温泉 (1972)
- 36) 吉村信吉：湖沼学 生産技術センター新社 (1976)
- 37) 佐竹研一：陸水学雑誌 41 1 (1980)
- 38) (社)日本汚濁研究協会：昭和58年度陸水の酸性化による影響及び機構解明調査 (文献調査) (1984)
- 39) 田中正明：日本湖沼誌 名古屋大学出版会 (1992)
- 40) 宮城県高等学校理科研究会地学部会：宮城県の地質案内 (榊宝文堂 (1975))
- 41) みやぎの自然編集委員会：みやぎの自然 (榊宝文堂 (1987))
- 42) 宮城県高等学校理科研究会地学部会編：宮城の地学ガイド (榊宝文堂 (1981))
- 43) 竹内貞子編：宮城の自然をたずねて 築地書館 (1991)