

は有機ハロゲン化合物 8 成分とし、また参考として無機陰 7 イオン成分を対象とした。

なお大気と水質に揮発性有機汚染質に関する平衡関係があることは、震生湖の調査において認められており、これが本研究計画の直接の動機となった。この時は同時に北海道など遠隔地の湖沼、河川水を調べて広範囲にわたる環境汚染を確認し、これら従来の知見は今回の調査を補足するものである。

2. 調査の範囲

日本の主な湖沼として面積 2.8 km^2 以上のものが 100 挙げられている。、本調査の対象として可能なものは面積に関してはとくに制限がないので、この数に止まらない。しかし、すべて網羅できないので調査はこれらの一部について行った。すなわち、東京都圏およびその外周地域として富士五湖、群馬県湖沼、千葉県湖沼、関西では大阪から奈良にかけて、および四国の平野部の溜池を主とした湖沼、そして遠隔地として九州南部の山岳地帯の湖沼を選んだ。

試料水の採取期間は 1984 年夏から秋にかけて約半年間であった。この種環境試料の採取はできるだけ短期間に集中して行うのが望ましいが、多くの場合これ

は不可能であり、全く同一条件下で採取できなくともやむをえないと考える。

今回調査した湖沼の範囲は図 1 の地図上に位置を示した。また、各地域別の湖沼水の採取地点はそれぞれの項で示すことにした。

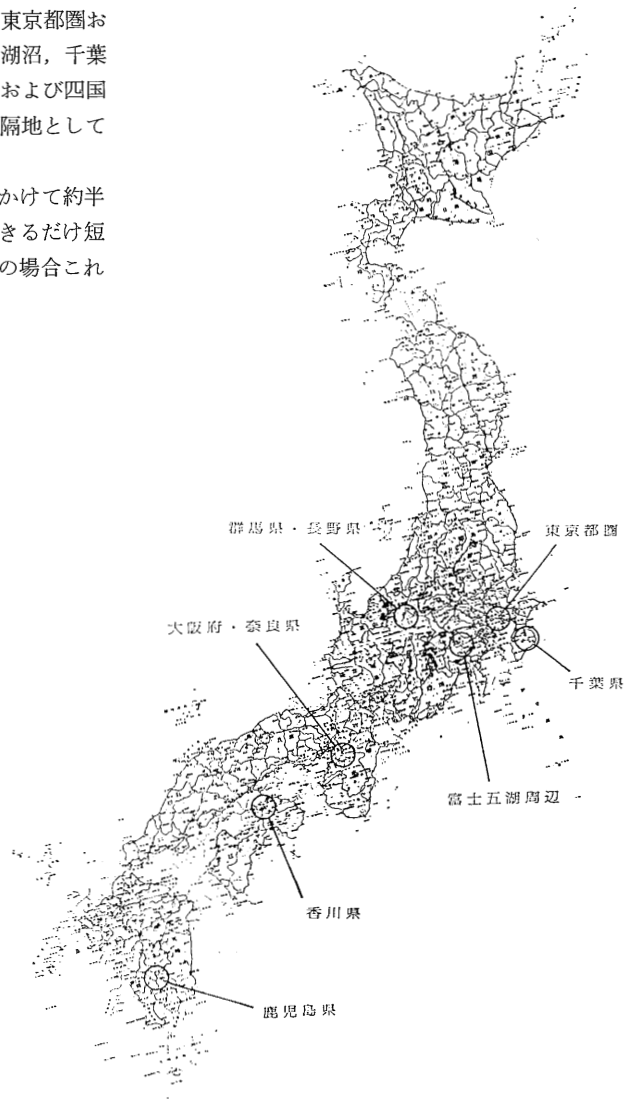


図 1 調査地域の範囲

3. 測定方法

3.1 試料水の採取

試料水は 60 ml Pyrex 硝子瓶と 1 l 褐色硝子瓶の 2 種類を用いて採取した。前者は一般の採取に、後者は鹿児島県のように遠隔地での採取に使用した。遠隔地の場合、大量の試料水を濃縮分析する必要があり、また採取した試料を小包として郵送する便利があるからである。

60 ml の瓶はシリコンゴム栓で密封し、真空状態にして使用できる。すなわち、試料瓶はまず純水で洗滌、約 110°C の乾燥炉で乾燥後、まだ冷却しない前に純窒素をテフロン管で導入換気して冷却する。加熱脱気済みのシリコンゴム栓で密封後、ポンプで真空に排気して現地に持参する。

試料水採取の際は、注射針を通して直接湖沼水を吸引注入するか、清潔な注射筒にとって注入するか、状況に応じて採取した。1 l 瓶に採取する場合は試料水で 5 回洗滌して、ブランクがないように留意した。

3.2 有機ハロゲン化合物の分析法

試料水は 60 ml 硝子瓶にシリコンゴム栓を密封した状態で、その半量 30 ml を純窒素ガスで置換しながら注射筒で抜き取り、残った分をよく振り混ぜて試料水中と窒素ガス中のハロゲン化合物とが平衡になるようにする。ついで、0.25 ml の注射筒で、その気相部分 0.1 ml をとり、GC-ECD (Hewlett-Packard 5840A) に導入分析した。

分析条件はキャピラリーカラム内径 0.31 mm, フィルム厚 1.0 μm , 長さ 50 m, Crosslinked (交鎖型) 5% phenylmethyl silicone で、キャリアーガスは純窒素 (ガス圧は 1.0 kg/cm²) である。温度は入口 150°C, 検出器 260°C, カラムは 40°C から 200°C まで 5°C/min 昇温とした。

ここで昇温プログラムは以下の通りである。まず、キャリアーガスは 25 ml/min を流し、その 22.5 ml/min をカラム直前で分割して 2.5 ml/min がカラムに入る状態とする。試料導入時、電磁弁によりキャリアーガスをバイパスしてインジェクション部分には 2.5 ml/min だけ流し、ここに 0.1 ml 試料ガスを注入すると数秒で全量がカラムに導入される。1 分後キャリアーガスを再び元の状態に戻し、40°C から 2°C/min 昇温し、13 min で 64°C になったら 5°C/min 昇温とし、24 min で 119°C で分析終了となる。ついで 20°C/min 昇温として 24 min で 200°C になったらさらに 7 min 間恒温でカラムのエイジングを行い、分析サイクルを終る。この条件で各被検成分の保持時

間は CHCl_3 7.63 min, CH_2Cl_2 8.73 min, CCl_4 9.46 min, CHClCCl_2 11.19 min, CHCl_2Br 11.56 min, CHClBr_2 16.86 min, CCl_2CCl_2 17.72 min, CHBr_3 21.96 min であった。

本分析における定量標準は上記 8 種のハロゲン化合物 (ガスクロマトグラフ用標準試薬) を、それぞれ ECD の検出感度に応じて、2~10 μl をマイクロシリンジに計り取り、10 ml のアセトンに溶かした溶液 1 μl を 500 ml の純水に注入溶解して作成した。これら標準を前記試料水の場合と同じ操作で、同一室温下で、気水平衡状態を作り、その気相を導入分析してクロマトグラムのピークの面積カウントを求め定量標準とした。標準作成の諸元は表 1 の通りである。

表 1 標準の諸元

化合物	比重	使用量 μl	調製濃度 ppb	検出限界 ppb
CHCl_3	1.489	10	2.98	0.001
CH_2Cl_2	1.311	5	1.31	0.001
CCl_4	1.632	2	0.653	0.001
CHClCCl_2	1.440	5	1.44	0.001
CHBrCl_2	2.006	5	2.01	0.005
CHBr_2Cl	2.445	5	2.45	0.005
CCl_2CCl_2	1.631	2	0.652	0.001
CHBr_3	2.902	5	2.90	0.01

3.3 無機イオンの分析法

一部試料について実施した無機イオンの測定はイオンクロマトグラフ法によって行った。対象イオンは F^- , Cl^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} の 7 種の陰イオンである。イオンクロマトグラフ装置はイオンクロマトアナライザ Model IC 100 (横河電機) で、分析条件は以下の通りである。カラムは、プレカラム AX1 (4.6 mm ϕ × 50 mm), セパレータ AX1 (4.6 mm ϕ × 250 mm)。サプレッサ CX1 (陽イオン交換膜チューブ型), 恒温槽温度は 40°C, 除去液 0.05 M DBS 2 ml/min, 溶離液 0.004 M Na_2CO_3 /0.004 M NaHCO_3 2 ml/min とした。試料水は計量管で 100 μl 注入, 定量感度は 0.01 ppm である。

4. 調査結果

4.1 東京都圏内および周辺地域の湖沼

この地域の湖沼の試料採取地点は図 3 の地図上にプロットした。

更にこの地域を区分すると、東京圏、千葉県、富士五湖周辺、群馬・長野県に分けられるので、各地区別に測定地点と測定値を表 2~表 5 に示し、分析チャートは数例を図 3 に示すに止めた。又、検体毎のハロゲン化合物の成分濃度比率を図 4~図 7 に示した。

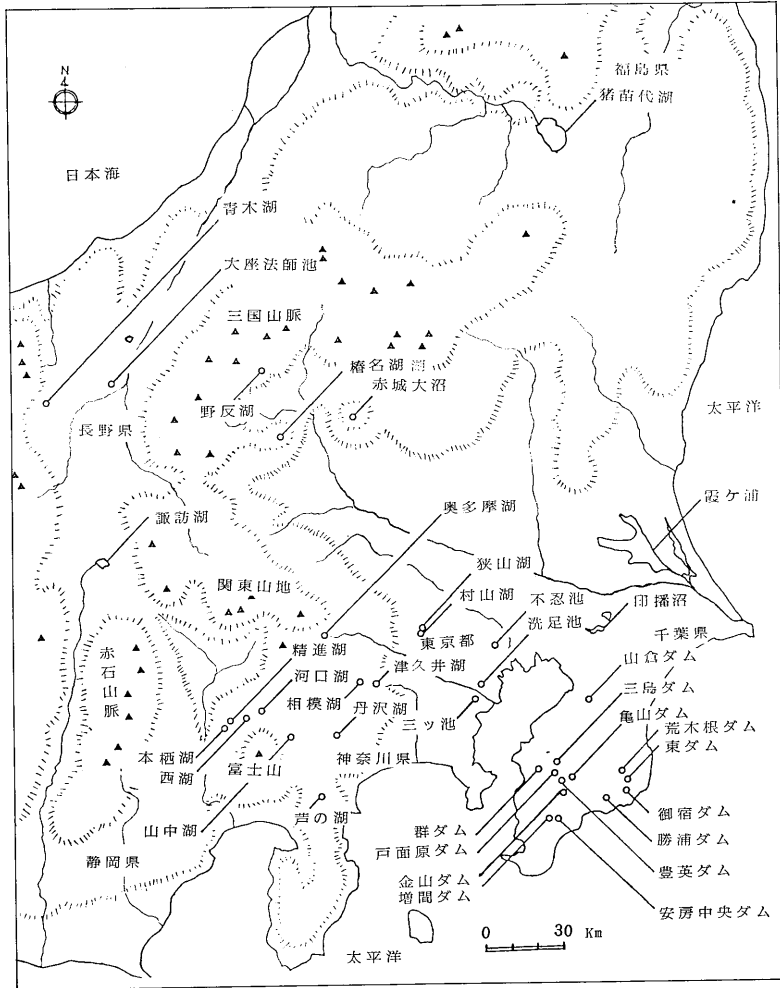


図 2 東京都圏及び周辺地域の湖沼の位置

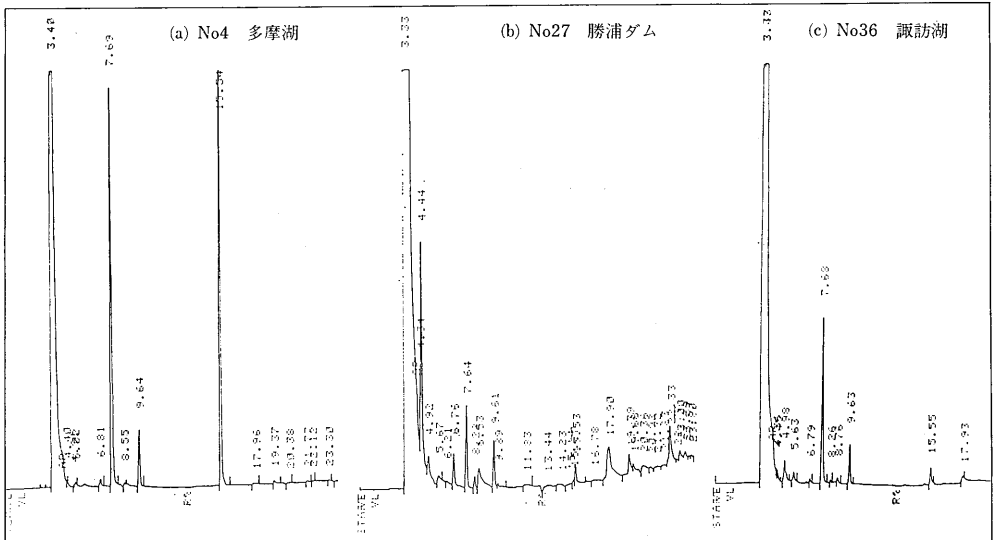


図 3 試料水の分析チャート例

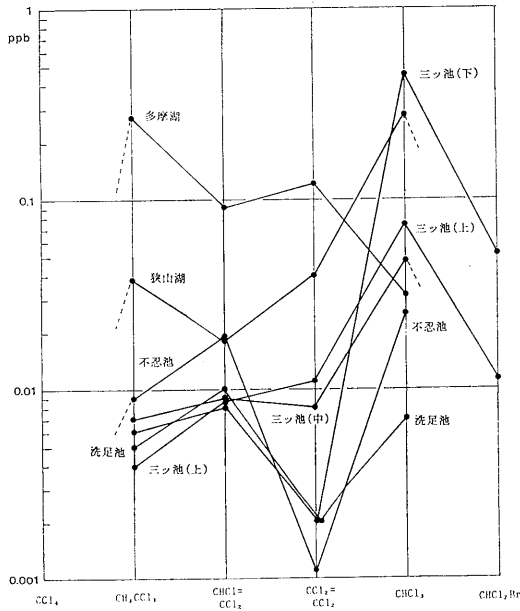


図 4 東京都圏の湖沼の成分比率

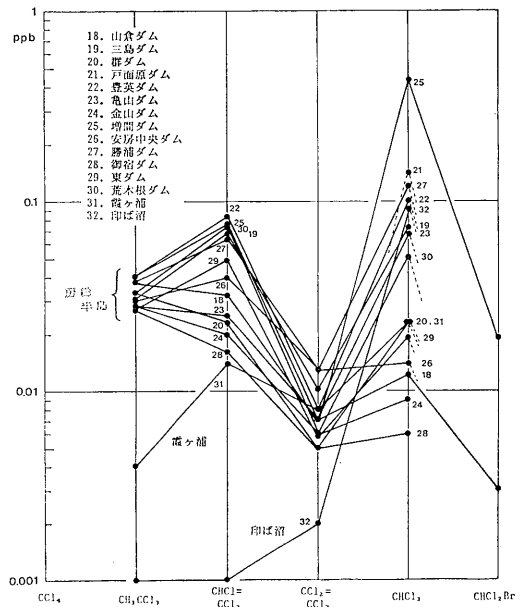


図 5 千葉県湖沼の成分比率

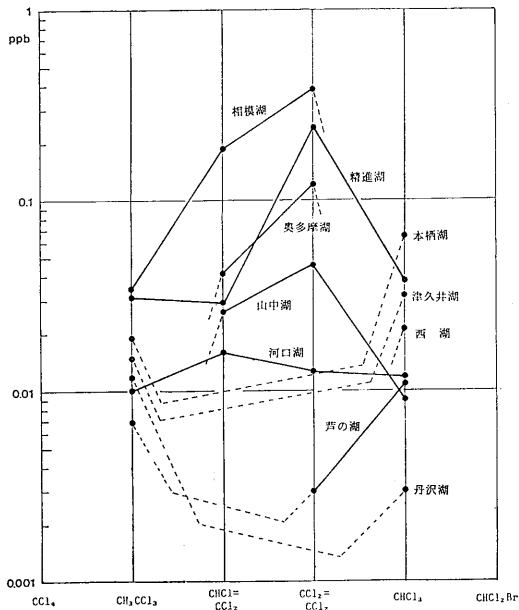


図 6 富士五湖周辺の湖沼の成分比率

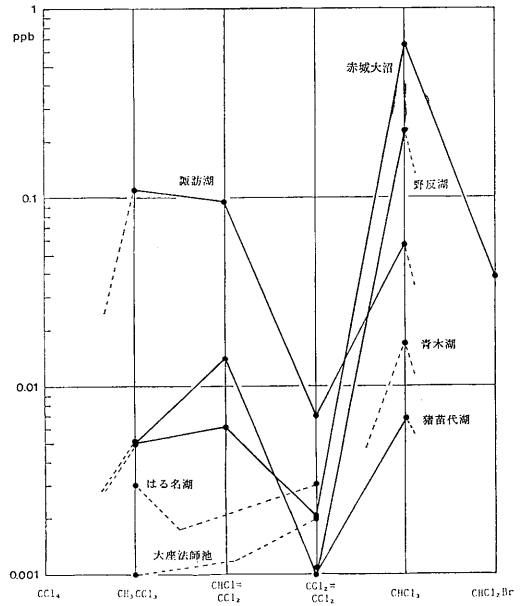


図 7 群馬県・長野県の湖沼の成分比率

この図は成分濃度を対数表示の折線グラフで画いたもので、このように表わせれば汚染内容が同一の試料は濃度水準にかかわらず同じ図形で読み取れる利点がある。ただし、低濃度では、僅かの差が拡大表示されるから、検出限度近くでは厳密な比較は無理である。まず、図4の東京圏を見ると、不忍池と洗足池は明

治以前から存在する都会の中の池で現在では公園になっているが、有機ハロゲン化合物の汚染は低いことが分かる。とくにクロロホルムは東京都内水道水中濃度が 10 ppb 以上の水準にあることから考えると、その 1/1000 となっていて、都会地のさして大きくない池の水質が意外と清浄であることが注目された。多摩

湖と狭山湖は東京都西郊の上水用貯水池である。しかし、他検体と比較して見ると、1,1,1-トリクロロエタンが高いことが認められる。これらは大気から溶け込んだとしては説明がつかない。実際この両貯水池は多摩川と一部利根川の河川水を導水して貯水している、既にこれら河川は汚染を受けているために、ハロゲン化合物の濃度が高いと考えられる。現に東京都の水道水中のこれら溶剤類の水準は 0.1~1 ppb が常態となっており、汚染された河川水を使用する点で共通の現象が示されている。三ツ池は川崎市内緑地にある池で3ヶ所あるので上中下と表示した。ここは下だけクロホルムが高く、恐らく水道水の流入経路があるからと推定される。都会地で溶剤類が 0.01 ppb の水準となっているのは、あるいは大気平衡に原因するのかもしれない。

富士五湖および神奈川県山地の湖沼は一括して見ると、大部分が山間地の観光開発された湖沼という特徴

がある。中でも相模湖は周辺が市街密集地となっていてクリーニング用溶剤等の流入による汚染が考えられる。富士五湖では観光地化が著しい上、流出のない盆地性の地形のため人為汚染が相当進んでいるように看取されたが、ハロゲン化合物はややまちまちの値であった。精進湖で高い値が認められるが、この湖は極めて小さく、附近に旅館等あるためと思われる。山中湖（面積 6.4 km²、水深 13.3 m）と河口湖（5.6 km²、14.6 m）は同程度の汚染環境にあり、大体近い水準がえられた。ただ、前者が人家集落地点で、後者が樹林のある地点で採水しているため、このような周辺が市街化した湖沼では近接汚染の影響が大きく、採水地点の代表性に問題が残る。本栖湖（5.1 km²、121.6 m）は水深が深く、景観も清浄でパークレン、トリクレンは不検出であったが、クロホルムが少しあって水道水の流入が考えられる。西湖も同様低い汚染水準であった。前記相模湖に対して芦の湖（6.8 km²、40.6 m）

表 2 東京都圏の湖沼の分析結果

単位 ppb

	CHCl ₃	CHCl ₂ Br	CHClBr ₂	CHBr ₃	CH ₃ CCl ₃	CHCl=CCl ₂	CCl ₂ =CCl ₂	CCl ₄
1. 不忍池	0.025	nd	nd	nd	0.009	0.019	0.001	nd
2. 洗足池	0.007	nd	nd	nd	0.005	0.010	0.002	nd
3. 狭山湖	0.272	nd	nd	nd	0.038	0.018	0.030	nd
4. 多摩湖	0.031	nd	nd	nd	0.273	0.092	0.121	nd
5. 三ツ池（上）	0.073	0.011	nd	nd	0.004	0.008	0.011	nd
6. 三ツ池（中）	0.048	nd	nd	nd	0.007	0.009	0.008	nd
7. 三ツ池（下）	0.450	0.051	0.026	nd	0.006	0.008	0.002	nd

表 3 富士五湖周辺の湖沼の分析結果

単位 ppb

	CHCl ₃	CHCl ₂ Br	CHClBr ₂	CHBr ₃	CH ₃ CCl ₃	CHCl=CCl ₂	CCl ₂ =CCl ₂	CCl ₄
8. 山中湖	0.009	nd	nd	nd	nd	0.026	0.046	nd
9. 河口湖	0.018	nd	nd	nd	0.010	0.016	0.028	nd
10. 精進湖	0.037	nd	nd	nd	0.031	0.029	0.241	nd
11. 西湖	0.021	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
12. 本栖湖	0.066	nd	nd	nd	0.019	nd	nd	nd
13. 芦の湖	0.011	nd	nd	nd	0.007	nd	0.003	nd
14. 相模湖	nd	nd	nd	nd	0.035	0.187	0.384	nd
15. 津久井湖	0.031	nd	nd	nd	0.015	nd	nd	nd
16. 丹沢湖	0.003	nd	nd	nd	0.012	nd	nd	nd
17. 奥多摩湖	nd	nd	nd	nd	nd	0.042	0.123	nd

は観光地の中心となっている状況は同じであるが、全体として低い汚染水準を保っている。これは湖の面積が広く、深いことの外に、国立公園の一環として環境が良く管理されている点も条件として挙げられる。丹沢湖、津久井湖は水源ダム湖で共にパークレン、トリクレンの溶剤不検出は好ましい結果であるが、奥多摩湖に汚染が認められる。この湖は山間に位置しているが、青梅街道に沿って上流に3700人定住し、年間150万人の観光客があり、酒屋、養魚場等100件近い排水設備を有している。

千葉県地域は房総半島のかなり広い地域にわたって、飲料水、用水のダム湖が分布している。これらは

大抵が丘陵森林地域にあって、近接汚染の影響を受けていない。また、同時期千葉県水道水中のクロロホルムは100 ppbを超える高水準であって、その状況と対比して見ると直接排水等の流入は考えられない。更にこれら多数のダム湖が比較的似た汚染構成を示していることは、広範囲の遠隔発生源に原因があると推定され、東京湾岸大工業地帯からの広域大気汚染による影響を考慮しなければならない。霞ヶ浦（面積167.7 km²、水深7.3 m）と印旛沼（10.4 km²、30.5 m）は山間ダム湖とは条件が異なる。霞ヶ浦は日本第2の面積を有する塩水湖であったが、無謀な堰止め淡水化政策によって、今や全面アオコ（ドブに生息する緑藻の一種）

表4 千葉県の湖沼の分析結果

単位 ppb

	CHCl ₃	CHCl ₂ Br	CHClBr ₂	CHBr ₃	CH ₂ CCl ₃	CHCl=CCl ₂	CCl ₂ =CCl ₂	CCl ₄
18. 山倉ダム	0.012	0.003	nd	tr	0.037	0.032	0.007	nd
19. 三島ダム	0.072	nd	nd	tr	0.031	0.069	0.010	nd
20. 群ダム	0.023	nd	nd	nd	0.033	0.023	0.005	nd
21. 戸面原ダム	0.14	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
22. 豊英ダム	0.010	nd	nd	nd	0.041	0.083	0.008	nd
23. 亀山ダム	0.067	nd	nd	nd	0.038	0.025	0.007	nd
24. 金山ダム	0.009	nd	nd	nd	0.028	0.020	0.006	nd
25. 増間ダム	0.44	0.019	nd	nd	0.040	0.077	0.007	nd
26. 安房中央ダム	0.014	nd	nd	nd	0.030	0.040	0.013	nd
27. 勝浦ダム	0.12	nd	nd	nd	0.038	0.063	0.013	nd
28. 御宿ダム	0.006	nd	nd	tr	0.027	0.016	0.005	nd
29. 東ダム	0.019	nd	nd	tr	0.027	0.049	0.006	nd
30. 荒木根ダム	0.050	nd	nd	tr	0.033	0.074	0.006	nd
31. 霞ヶ浦	0.023	nd	nd	0.081	0.004	0.014	0.008	tr
32. 印旛沼	0.091	nd	nd	nd	0.001	0.001	0.002	nd

表5 群馬県・長野県の湖沼の分析結果

単位 ppb

	CHCl ₃	CHCl ₂ Br	CHClBr ₂	CHBr ₃	CH ₂ CCl ₂	CHCl=CCl ₂	CCl ₂ =CCl ₂	CCl ₄
33. 赤城大沼	0.643	0.038	0.031	nd	0.005	0.006	0.002	nd
34. はる名湖	nd	nd	nd	nd	0.003	nd	0.003	nd
35. 野反湖	0.232	nd	nd	nd	nd	nd	0.001	nd
36. 諏訪湖	0.056	nd	nd	nd	0.113	0.096	0.007	nd
37. 青木湖	0.017	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
38. 大座法師池	nd	nd	nd	nd	0.001	nd	0.002	nd
39. 猪苗代湖	0.007	nd	nd	nd	0.005	0.014	0.001	nd

が大発生して、悪臭腐敗湖と化して、富栄養化汚濁は既にその頂点の状態にある。しかし、本調査で扱った揮発性ハロゲン化合物は、これら富栄養化による汚濁とは無関係であることが分った。霞ヶ浦や印旛沼は広大な田園地区にあって、元来都会や化学工場の影響は受けていない。このような環境条件下にあって、霞ヶ浦の回復不能な汚濁は畜産業排水規制の不備と大型水利土建の乱用に責任が問われよう。

群馬県と長野県等東京圏北部に位置する湖沼については、その多くが自然環境の良好な地域にある。しかし、赤城山大沼は観光旅館があり、クロロホルムの高濃度によって明らかに水道排水の影響が認められる。野反湖も同じく水道水流入がある。しかし、溶剤類は低い水準であった。諏訪湖（面積 141.1 km²、水深 7.6 m）は諏訪湖盆地の中心にある大きな湖で、昭和30年代から各種工場の進出が著しく、かつて神が住むと伝えられた神聖な湖は現在では排水によってすっかり汚濁してしまっている。ハロゲン化合物では 1,1,1-トリクロロエタン、トリクレンの高濃度が記録された。一方クロロホルムは相対的に低値で、これらの点で赤城山大沼や野反湖とは対照的な様相を示すものである。青木湖、榛名湖、長野大座法師池はいずれも清澄な状態にあると見なしてよい。猪苗代湖（103.9 km²、93.5 m）は福島県に位置する日本第3の大型湖で、山岳に囲まれた美しい景観を呈しており、夏は水泳も行われる位良好な水質が保持されている。しかし、周辺に

は集落もあり、一部観光地となっていて、ハロゲン化合物が検知された。

4.2. 大阪府・奈良県の湖沼

この地域の湖沼の試料採取地点は図8にプロットした。又測定値は表6に、検体毎のハロゲン化合物の成分比率は図9に示した。

大阪、奈良の湖沼は、大阪は大阪湾岸が大工業地帯となっており、奈良は工場が少く、かつ西の風向が卓越して、大阪から奈良へと大気の流れる傾向を考えて調査を計画した。青蓮寺湖と室生ダムは三重県と奈良県の境にあるダム湖であり、奈良県内の池は多くが古代から利用されて来た灌漑用溜池である。又大阪府は市街化が進んで適当な池が少く、立ち入りが禁止されて保護されている古代天皇陵の堀から採水した。他の1点は大阪城の内堀である。これらの試料は大部分が類似した成分構成を示した。若干特異な点を挙げると、ウワナベ池と法隆寺池はクロロホルムが突出して水道水の流入がある。法隆寺池は寺境内の小さな池であるが、手洗い場の水道水が直接流れ落ちていた。履中天皇陵でトリクレンが高濃度であるが、これは近くに発生源があるのか、あるいは地下水によるものか確認できなかった。猿沢池と垂仁天皇陵は分析不調のため正確なデータがえられなかった。

大阪から奈良、三重へ向かって大工業地帯から順次遠ざかる位置関係にあるので、最も一般に使用される溶剤の1,1,1-トリクロロエタン、トリクレン、パークレ

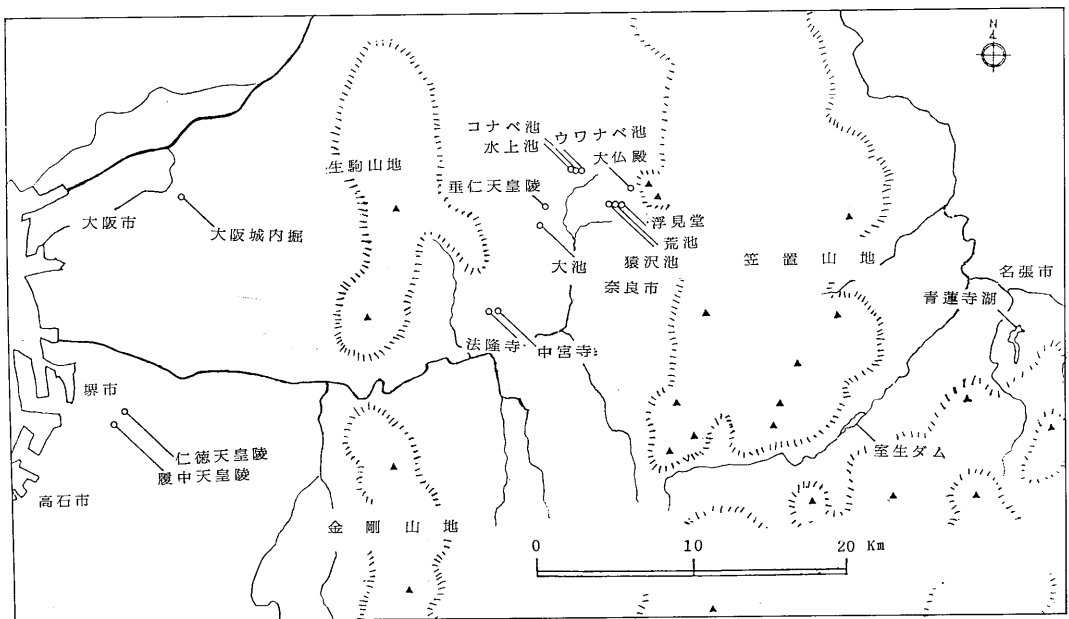


図8 大阪府・奈良県の湖沼の位置

表 6 大阪府・奈良県の湖沼の分析結果

単位 ppb

	CHCl ₃	CHCl ₂ Br	CHClBr ₂	CHBr ₃	CH ₃ CCl ₃	CHCl=CCl ₂	CCl ₂ =CCl ₂	CCl ₄
40. 青蓮寺湖	0.062	nd	nd	nd	0.063	0.11	0.13	0.005
41. 室生ダム	0.020	nd	nd	nd	0.055	0.010	0.093	nd
42. 猿沢池
43. 荒池	0.072	nd	nd	nd	0.018	0.012	0.073	nd
44. 浮見堂池	0.066	nd	nd	tr	0.021	0.020	0.11	nd
45. 大仏殿前池	0.24	nd	nd	nd	0.056	0.043	0.28	0.005
46. ウワナベ池	0.46	0.015	nd	nd	0.017	0.011	0.15	nd
47. コナベ池	0.052	nd	nd	nd	0.035	0.016	0.11	nd
48. 水上池	0.018	nd	nd	nd	0.026	0.017	0.10	nd
49. 大池	0.20	0.006	nd	nd	0.029	0.006	0.21	0.004
50. 垂仁天皇陵
51. 法隆寺池	0.28	0.038	tr	nd	0.072	0.085	0.53	0.003
52. 中宮寺池	0.039	nd	nd	nd	0.052	0.034	0.63	tr
53. 仁徳天皇陵	0.30	nd	tr	nd	0.059	0.059	0.79	0.006
54. 履中天皇陵	0.036	nd	nd	nd	0.018	1.1	0.10	nd
55. 大阪城内堀	0.045	0.008	nd	tr	0.26	0.049	0.27	0.007

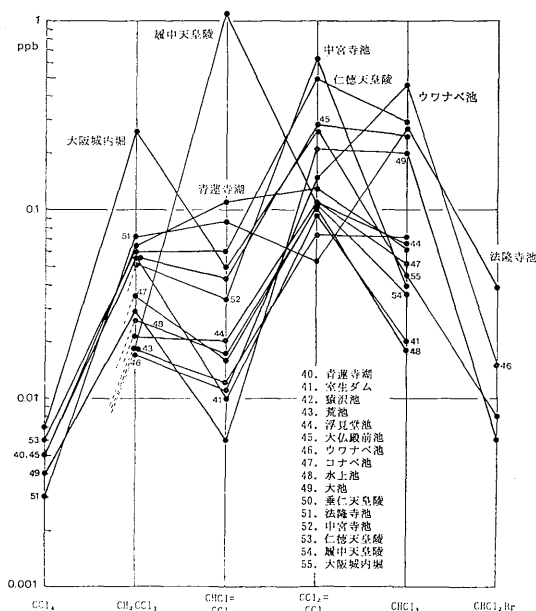


図 9 大阪府・奈良県の湖沼の成分比率

ンの合計を地図上にプロットして図 10 に示して見た。

これによると大阪から奈良へ濃度が減少する傾向にある。大阪、奈良間には南北に生駒山地と金剛山地が連なり、その中間を大和川が貫通しており、そこ

が切れた地形となっている。従って、大阪市、堺市、高石市にわたって湾岸に密集する工業地帯の空気はこの地峡を通して奈良県側へ流入し、拡散すると推定される。法隆寺池と中宮寺池の値が、奈良市街にある池の値よりも高いのは、前者がこの地峡を出た地点にあって、大阪からの汚染大気の影響をより受けやすいためであろう。室生ダムは工場のない山間の湖であって、附近に直接影響を与えるような発生源はない。また、青蓮寺湖は更に遠隔地となっているが、ここは人口 5 万 3 千の名張市の小盆地であって、工場団地など地場産業があるので、やや高い値となっているのは、そちらの影響と考えられる。

このように、揮発性ハロゲン化合物とくに溶剤類に関しては、大気汚染によって運ばれて独立水系の湖沼水中濃度が形成されるとする推定が成り立つように思われる。ただし、今回の検体数では僅少過ぎ、又検体採集条件もこの現象を確認するのに不十分である。今後、更にデータの集積によって解明して行くことが必要である。

なお、今仮りにある地域の湖沼水中濃度水準が十分な精度で計測されたとすれば、気水平衡に基づいてその地域での大気平均濃度を算出するという作業仮説を立てることが可能である。例えば、トリクロレンについ

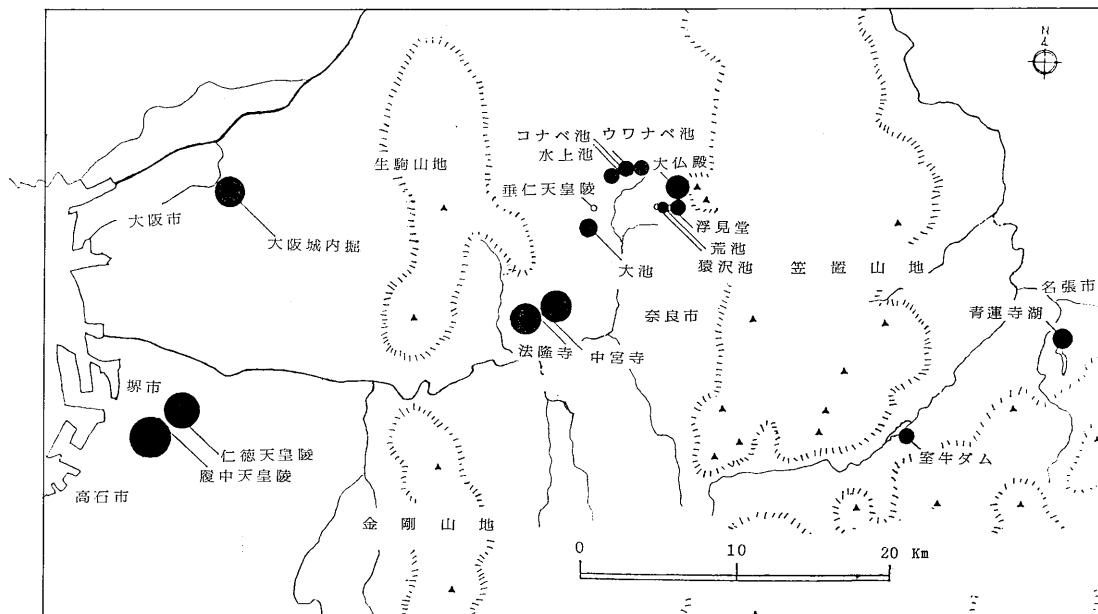


図 10 溶剤類 ($\text{CH}_3\text{CCl}_3 + \text{CHClCCl}_2 + \text{CCl}_2\text{CCl}_2$) の総和

て奈良市内が 0.016 ppb, 斑鳩町 (法隆寺附近) 0.06 ppb, 大阪市内 0.38 ppb の湖沼濃度であった場合, 大気濃度にこれにトリクレンの平衡定数 (気相濃度/液相濃度, 20°C) = 38.8 の実験値¹⁾をそれぞれ掛けて, 奈良市内 0.62 ppb, 斑鳩町 2.33 ppb, 大阪市内 14.7 ppb という具合である。このような環境解析手法がどこまで有効性を持つかどうかは, これも今後の課題である。

4.3 香川県の湖沼

この地域の湖沼の試料採取地点は図 11 にプロットした。また, 測定値は表 7 に, 検体毎のハロゲン化合物の成分比率は図 12 に示した。

香川県は四国の瀬戸内海沿岸に位置し, 奈良県と同様に古代農業先進地域で, 灌漑用溜池の多い所である。例えば, 満濃池は千数百年前弘法大師が作った人工湖で現在も満々と水を湛えて潤れることがない。これら

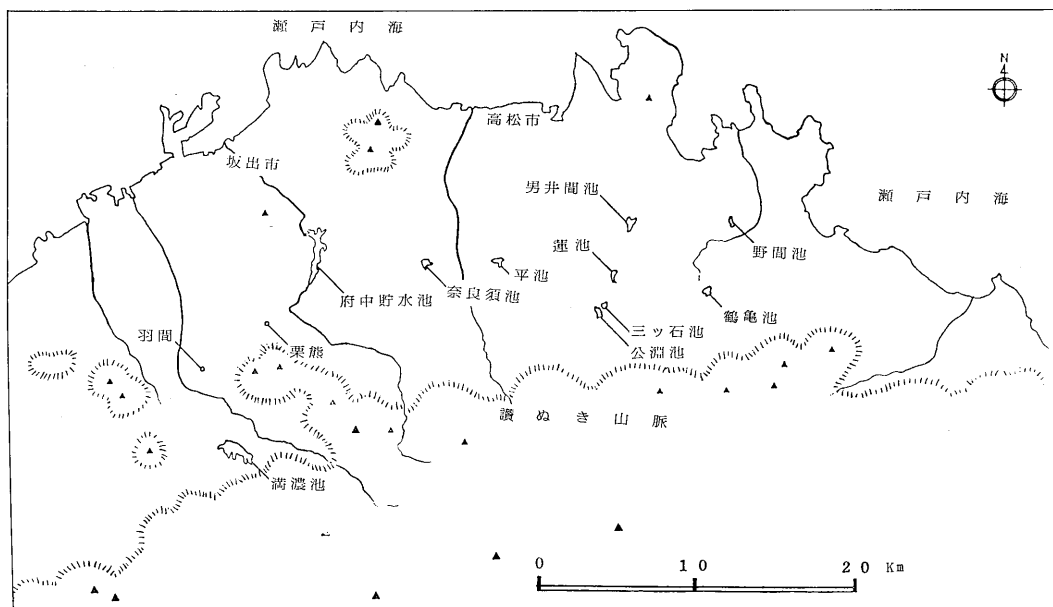


図 11 香川県の湖沼の位置

表 7 香川県の湖沼の分析結果

単位 ppb

	CHCl ₃	CHCl ₂ Br	CHClBr ₂	CHBr ₃	CH ₃ CCl ₃	CHCl=CCl ₂	CCl ₃ =CCl ₃	CCl ₄
56. 満濃池	0.020	nd	nd	nd	0.008	0.024	0.003	nd
57. 羽間	0.012	nd	nd	nd	0.008	0.014	0.003	nd
58. 栗熊	0.036	nd	nd	nd	0.010	0.024	0.004	nd
59. 府中貯水池	nd	nd	nd	nd	...	0.015	0.002	nd
60. 奈良須池	0.019	nd	nd	nd	0.001	0.021	0.005	nd
61. 平池	0.13	nd	nd	nd	0.020	0.017	0.007	nd
62. 公淵池	nd	nd	nd	nd	0.004	0.028	0.002	nd
63. 三ツ子石池	nd	nd	nd	nd	0.006	0.017	0.003	nd
64. 蓮池	0.017	nd	nd	nd	0.010	0.031	0.004	nd
65. 男井間池	0.15	nd	nd	nd	nd	0.020	0.003	nd
66. 宮池	0.016	nd	nd	nd	0.002	0.022	0.009	nd
67. 亀鶴池	0.012	nd	nd	nd	0.008	0.014	0.004	nd
68. 野間池	nd	nd	nd	nd	0.007	0.015	0.003	nd

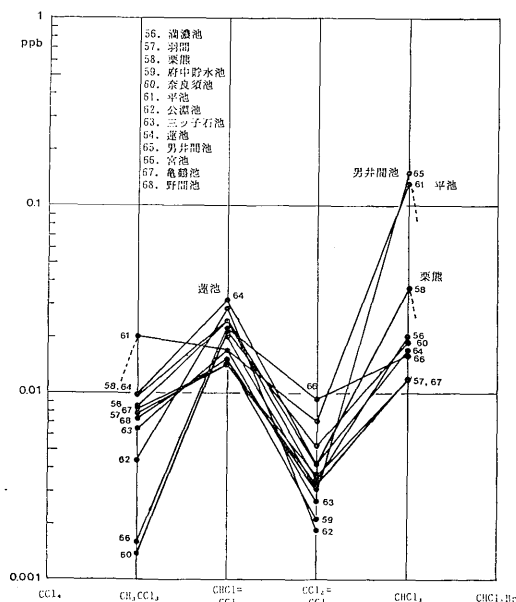


図 12 香川県の湖沼の成分比率】

溜池は農村に均等に分布しているので水圏への汚染の拡散を調べるのに都合がよい。分析結果は 30 km にわたって散在しているほとんどの検体が非常に類似した汚染構成であった。1, 2 検体でクロロホルムが突出しているものは家庭排水等の流入が考えられる。また、今までのデータと比較すると、千葉県のだま湖の汚染構成と似ていて、それより少し濃度水準が低いこ

とが分かる。とくに、トリクレン ≧ 1, 1, 1-トリクロロエタン ≧ パークレンの傾向は 1 つの典型的のパターンのようであり、大阪府・奈良県でのパークレン ≧ 1, 1, 1-トリクロロエタン = トリクレンのパターンと対照をなしている。

4.4 鹿児島県の湖沼

鹿児島県から宮崎県にかけて山間地域での試料採取地点は図 13 にプロットした。また、ハロゲン化合物の測定値は表 8 に、検体毎の成分比率は図 14 に示した。

この地域で調査対象とした湖沼はすべて火山性の山岳湖で、都市域からは遠く離れた地域に位置している。分析結果はいずれも 0.01 ppb を超える検体はなく、全体に清浄な状態が保存されていることが確かめられた。とくに大浪池は標高 1239 m、直径 630 m、深度 10m の山頂火口湖で、周囲数 km は大森林で人煙隔絶した地にある。その測定チャートの一つを図 15 にブランク試験と対比して示す。

実験室は都市の汚染された大気環境中にあるため、ブランク値を完全に 0 にすることは困難であり、また採取試料も長時間置けば汚染質の混入も避けられない。従って、今回の調査では ppt (0.001 ppb) のオーダが検出限界であって、大浪池試料なども分析誤差が ppt オーダにあるとした上で、ハロゲン化合物不検出ということである。御池は樹林中に位置するが、湖岸には数軒の茶店があり、ボートも置いてあった。白紫

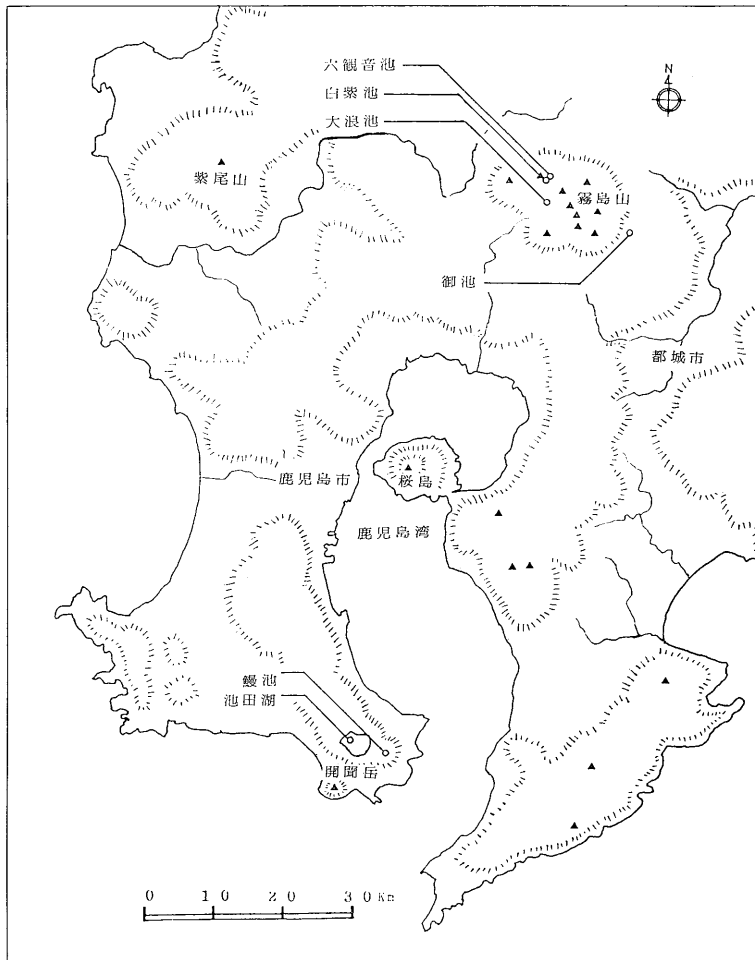


図 13 鹿児島県の湖沼の位置

表 8 鹿児島県の湖沼の分析結果

単位 ppb

	CHCl_3	CHCl_2Br	CHClBr_2	CHBr_3	CH_3CCl_3	$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	CCl_4
69. 御池	nd	nd	nd	nd	0.003	0.002	nd	nd
70. 大浪池	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
71. 六観音池	nd	nd	nd	nd	0.002	nd	0.004	nd
72. 白紫池	0.006	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
73. 池田湖	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
74. 鱧池	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

池と六観音池はえびの高原温泉地の近くにあつて、お池めぐりの対象となつている。白紫池は径 250 m、深度 50 cm で厳冬期には天然スケート場となる。六観音池は径 440 m、深度 14 m の林間の幽邃な湖である。非汚染といつても差しかえないし、あるいは大

観光地に近いので微量の混入があるかも知れない。いずれにしてもこの低濃度では誤差が大きくて確定はできない。池田湖は九州最南端に位置し、面積 11.1 km²、深度 233 m の日本で 29 番目の火山性の湖である。湖岸の一部に建物があるが、なお非常に清澄な水質を

保っている。鰻池は池田湖から山を一つ越えた地点にあり、湖岸に温泉が湧いている。しかし、俗化していない素朴な集落であって、測定結果はハロゲン化合物不検出であった。

以上、鹿児島県の湖沼は検出限界附近で、他の地域と比較した場合きわめて清浄であり、ハロゲン化合物

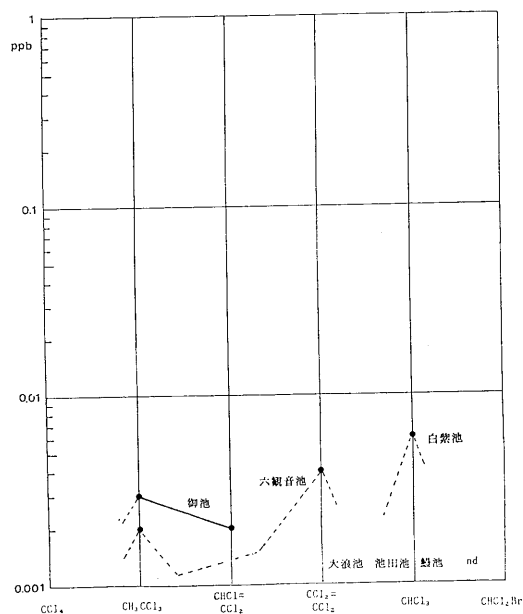


図 14 鹿児島県の湖沼の成分比率

の影響が非常に少いということが明らかになった。

5. イオンクロマトグラフによる水質判定

富士五湖周辺と大阪府・奈良県の湖沼については陰イオンを測定した。その結果を表9、表10に示す。

また分析チャートの例を図16に示す。

陰イオンの測定によって別の観点から人為汚染流入の程度が分かり、ハロゲン化合物の汚染経路を推定するための補足データとすることができる。その一つとして、 Cl^- と SO_4^{2-} についての検討結果を述べる。日本の河川、湖沼の水質に関しては、1950年代小林純によって一連の調査が実施されており²⁾、その後水質汚濁が全国規模で進行したため、この当時のデータが自然状態を記録したものとして利用されることが多い。今その中で Cl^- と SO_4^{2-} に注目すると、平均して $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ は約3となっている。(利根川、石狩川、信濃川、米代川、那珂川、筑後川、紀ノ川、吉井川、山中湖の平均、ただし山陰地方の川、琵琶湖等 SO_4^{2-} の方が多く、地方によって相異はある。) それ故、対数表示でこの傾向を比較すると、 $\ln 3 = +1.1$ と同じ傾きであれば、普通の水質で、この傾きより大きく異れば人為その他何らかの原因があると考えて見る。そこで、今各検体の $\ln \text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ を算出して表9、表10の最後の欄に書き加えると、富士五湖周辺では1前後の値が多く、大阪府・奈良県では低い値でかつマイナスが多いことが判る。しかも、高い値の丹沢

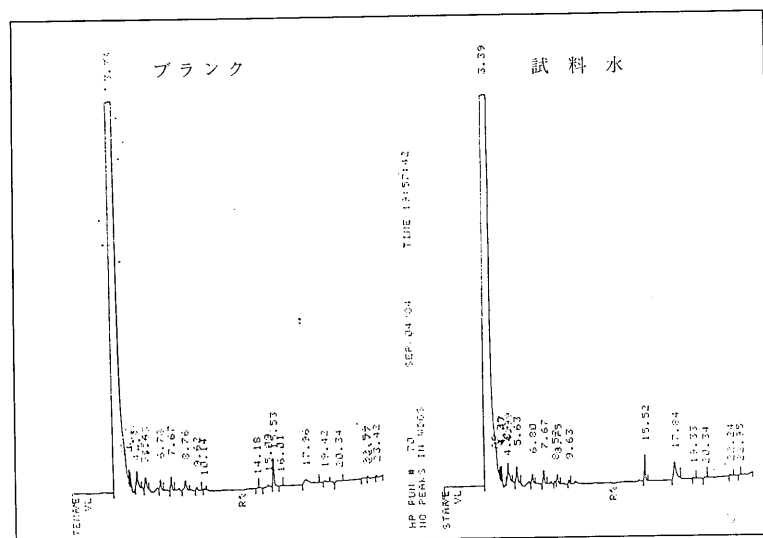


図 15 清浄な大浪池の分析チャート

湖、奥多摩湖は最も新しくできたダム湖で相模湖がそれに次ぎ、反対に芦の湖は数千年前の時代に形成された自然堰止め湖である。参考に琵琶湖は -0.14 で大古の形成である。この事実から、日本の湖沼の水質

は、形成年代が新しいうちは SO_4^{2-} の割合が高く、古くなると Cl^- の割合が高くなる傾向が考えられる。ちなみに、日本の雨水は海水塩を含み、 Cl^- が SO_4^{2-} に対し海岸近くで約 10 倍から内陸で約 1 倍まで変化

表 9 富士五湖周辺の湖沼の陰イオン分析結果

単位 ppm

	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	PO ₄ ³⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	$\ln \frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{Cl}^-}$
8. 山中湖	0.01	1.8	nd	0.01	0.01	0.5	3.0	0.51
9. 河口湖	nd	3.8	0.28	0.11	0.01	0.5	10.5	1.02
10. 精進湖	nd	1.9	nd	0.01	0.01	0.8	4.9	0.95
11. 西湖	nd	1.5	nd	0.02	0.01	0.8	4.0	0.98
12. 本栖湖	nd	1.1	0.03	nd	nd	0.3	3.8	1.24
13. 芦の湖	nd	4.0	nd	0.09	0.01	1.3	8.0	0.69
14. 相模湖	0.04	4.3	nd	0.01	0.01	4.2	13.9	1.17
15. 津久井湖	0.04	5.3	nd	0.06	0.01	5.0	13.5	0.93
16. 丹沢湖	nd	2.0	0.37	nd	nd	2.4	12.8	1.86
17. 奥多摩湖	nd	1.1	nd	0.01	0.01	0.9	6.3	1.75

表 10 大阪府・奈良県の湖沼の陰イオン分析結果

単位 ppm

	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	PO ₄ ³⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	$\ln \frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{Cl}^-}$
40. 青蓮寺湖	0.04	4.5	nd	nd	nd	nd	4.5	0
41. 室生ダム	0.03	6.6	nd	0.02	0.02	nd	10.3	0.45
42. 猿沢池	nd	8.3	nd	nd	nd	2.8	11.9	0.36
43. 荒池	0.02	11.3	nd	nd	0.02	nd	9.7	-0.15
44. 浮見堂池	0.03	15.2	nd	nd	0.04	3.2	10.0	-0.42
45. 大仏殿前池	nd	0.3	nd	nd	nd	0.03	0.2	-0.41
46. ウワナベ池	0.03	16.6	nd	nd	0.01	nd	7.6	-0.78
47. コナベ池	0.04	8.8	nd	nd	nd	0.06	9.4	0.07
48. 水上池	0.12	15.4	0.03	nd	0.02	nd	12.8	-0.18
49. 大池	0.03	24.9	nd	1.31	0.04	0.06	44.8	0.59
50. 垂仁天皇陵	0.08	21.8	0.03	0.57	0.04	0.06	15.6	-0.33
51. 法隆寺池	0.03	6.6	nd	nd	0.01	nd	7.6	0.14
52. 中宮寺池	0.14	12.8	nd	nd	nd	nd	18.2	0.35
53. 仁徳天皇陵	nd	0.1	nd	nd	nd	0.02	0.2	0.69
54. 履中天皇陵	0.08	21.8	nd	2.47	nd	nd	9.1	-0.87
55. 大阪城内堀	0.13	27.5	nd	nd	nd	nd	18.9	-0.38

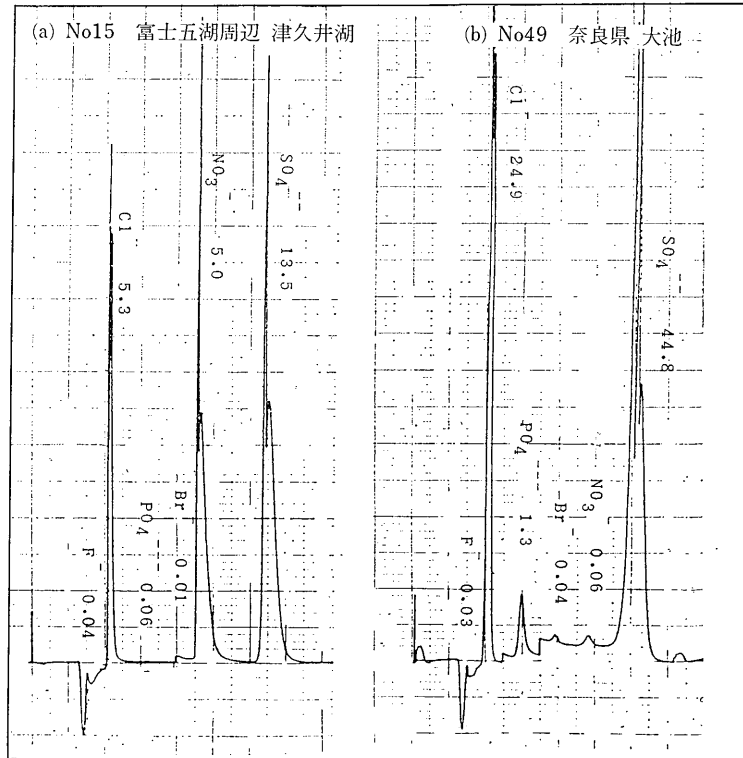


図 16 イオンクロマトグラフ分析例

しているが³⁾、これを $\ln \text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ で表わすと $-0.23 \sim 0$ と全体マイナスである。従って、上記傾向は SO_4^{2-} 分の多い土壌が Cl^- の多い雨水によって洗われて来た結果として説明される。

次に大阪府・奈良県の場合を見ると、全体として $\ln \text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ は低くなっているが、中でも履中天皇陵、ウワナベ池、浮見堂池が低い値である。これらは都市用廃水の流入があると考えられる汚れた池である。この場合、人為汚染の影響は食塩 NaCl の流入として認められる訳で、地質上条件が等しい近隣地域にあって $\ln \text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ 値が低い程汚染を受けていると判断される。ただ、仁徳天皇陵と大仏池はイオン濃度が低くすぎて測定上ミスがあるようで評価できない。

以上、 SO_4^{2-} と Cl^- に関する2つの要素を考えに入れて考察すると、大阪府・奈良県の湖沼は、都市域に近接しているため、富士五湖周辺の湖沼より、人為影響を受けやすい環境にあったといえる。

6. 結 語

日本各地の湖沼を対象として、揮発性有機ハロゲン化合物の水圏への拡散を調べた結果、以下の知見が明らかになった。(1) 湖沼水中の濃度を全体的に区分し

て見ると、 $0.1 \sim 1$ ppb は汚染度の高い場合、 $0.01 \sim 0.1$ ppb が普通の水質、 0.01 ppb 以下が清浄な状態と判断される。(2) 東京圏、大阪府・奈良県の汚染地域は濃度が高く、鹿児島県の非汚染地域は非常に低いことが確認された。(3) 大阪府・奈良県について見ると、大気汚染の程度と水中濃度は相対対応しているように見える。(4) 千葉県と香川県は類似した成分構成を示し、地方の汚染の一典型が認められる。(5) クロロホルムが突出する検体が時々現われるが、これは水道水の特徴で一部の湖沼で水道水排水の流入が汚染の原因となっていることが分かる。(6) ハロゲン化合物の濃度水準は富栄養化で判定される一般の水質汚濁とは経路を異にしており、直接の関係は薄い。

以上総合すると、有機ハロゲン化合物の汚染は、多い少いの相異があり、且つ現在は ppb 以下の低濃度であっても、日本全土の水圏(恐らくまた気圏、土壌圏にも)に拡散、分布している事実が確認された。不検出であった地域は遠隔山岳地帯の僅かな例に止まった。ハロゲン化合物の汚染は地球上確実に拡がっており、この調査は日本におけるその一断面を示したに過ぎない。本研究は難分解性人為化合物の環境汚染の進行状況の把握を意図したものであるから、今個々成分

の直接の人体毒性やそれに対して多いということは議論の対象とならない。問題はハロゲン化合物の拡散が広範囲に急速に進んでいる事実に注目すべきであろう。化学物質はその収集固定には多大の仕事が必要とするが、拡散するのは自然の性質で押し止めようがない。既に、この地球生態系の隅々まで化学汚染に覆われつつあることは疑いの余地のない現実であり、従来地球生態系に存在しなかった化学物質の生産、消費を人類がコントロールできるかどうか、人類の将来を左右する重要問題として問われていると考えられる。本調査の結果、ハロゲン化合物の環境中拡散を正確に追

跡し、その防止対策を立てることが緊急な課題であると改めて痛感する次第である。

文 献

- 1) 加藤龍夫・秋山賢一・河野妙子：震生湖における有機汚染質の起源，横浜国大環境研紀要，6，11（1980）
- 2) 理科年表：日本の河川・湖沼水の化学成分，648頁，丸善
- 3) 加藤龍夫・花井義道：イオンクロマトグラフ法による積雪含有成分の調査研究，横浜国大環境研紀要，10，3（1983）