

ISSN: 0389-0082

CODEN: HHHODB

o341 k

広島県環境センター研究報告

第 7 号

BULLETIN
OF
HIROSHIMA PREFECTURAL RESEARCH CENTER
FOR
ENVIRONMENTAL SCIENCE

No. 7

1985

広島県環境センター

HIROSHIMA PREFECTURAL RESEARCH CENTER
FOR
ENVIRONMENTAL SCIENCE
HIROSHIMA, JAPAN

目 次

報 文

広島県における大気環境特性について(第1報)

— 頻度解析 —	重光和之, 瀬戸信也	1
----------	------------	---

ノ ー ト

不攪乱柱状採泥器の試作	井澤博文, 清木 徹	7
-------------	------------	---

資 料

大気情報管理システムの整備

	重光和之, 野田昭則, 木村秀樹	11
--	------------------	----

広島市における大気エアロゾル中の硫酸塩濃度の経日変動について

	瀬戸信也, 山重 隆	21
--	------------	----

植物を用いた大気環境評価に関する研究

— 自動車排ガスが樹木葉に及ぼす影響 —	伊藤 俊	26
----------------------	------	----

広島県における酸性雨(2)

— 1980～1982年度のイオン濃度について —

	大原真由美	33
--	-------	----

大竹, 広島, 呉地域での酸性雨調査(2)

	大原真由美, 伊田泰康, 山田則清, 月野龍治 正協和則, 野戸義夫, 宗像順一	41
--	---	----

養豚場の排水水から発散する悪臭物質について

— ヘッドスペース法による測定 —

	松下数男, 伊藤 俊, 伊藤泰治	46
--	------------------	----

し尿処理施設における臭気測定事例

	伊藤 俊, 松下数男, 伊藤泰治	53
--	------------------	----

BOD測定における植種液の検討	橋本敏子	57
-----------------	------	----

栄養塩類測定のための試料の保存(第2報)

— 懸濁態成分分析における試料の保存 —

	星野 響	62
--	------	----

藻類の増殖と環境因子に関する研究(第1報)	
— 藻類の混合培養実験のための大型藻類培養装置 —	星野 響, 伊達悦二 65
広島湾の底泥をめぐる物質の代謝及びその動態的挙動(第3報)	
— 泥温及び酸化還元電位の季節変化 —	清木 徹, 井澤博文 69
水質及び底質中のビス(ヒドロキシエトキシジプロモフェニル)プロパン の微量分析法	
	岡本 拓, 白根義治 75
広島県における産業廃棄物の特性(第1報)	
— 金属含有成分の特性 —	貴田晶子, 調枝勝幸, 野馬幸生, 信宗正男 81
広島県における産業廃棄物の特性(第2報)	
— 溶出特性 —	貴田晶子, 調枝勝幸, 野馬幸生, 信宗正男 89
超音波抽出による産業廃棄物の溶出試験法の検討	
	貴田晶子, 調枝勝幸, 野馬幸生, 信宗正男 101
新幹線鉄道騒音の経年変化について(第1報)	
— 騒音レベル値より —	佐々木恭弘, 宇津正樹 106

CONTENTS

Originals

- Characteristics of Air Quality in Hiroshima I
— Frequency Analysis — Kazuyuki SHIGEMITSU and Sinya SETO 1

Note

- A Simple Corer Design for Undisturbed Sediment Sampling
..... Hirofumi IZAWA and Tohru SEIKI 7

Reports

- A Promotion of Information Management System for Air Pollution
..... Kazuyuki SHIGEMITSU, Akinori NODA and Hideki KIMURA 11

- The Daily Variations of Sulfate Concentrations in Atmospheric Aerosol
at Hiroshima City Sinya SETO and Takashi YAMASHIGE 21

- Studies on Evaluation of Atmospheric Environment by Plants
— The Effect of Traffic Air Pollution on Some Tree Leaves —
..... Takashi ITOH 26

- Acid Rain in Hiroshima Prefecture (2)
— The Ion Concentrations of Rains at 8 Stations during July 1980 and March 1983 —
..... Mayumi OOHARA 33

- Acid Rain at Ootake, Hiroshima and Kure (2)
..... Mayumi OOHARA, Hiromichi IDA, Norikiyo YAMADA, Ryuzi TSUKINO,
Kazunori MASAWAKI, Yoshio NOTO and Jun-ichi MUNAKATA 41

- Studies on Offensive Odor Generated from Wastewater of a Hoggery
— Measurement by Head-Space Method —
..... Kazuo MATSUSHITA, Takashi ITOH and Taiji ITO 46

- Odor Emitted from Night Soil Treatment Plant
..... Takashi ITOH, Kazuo MATSUSHITA and Taiji ITO 53

- Examination of Seed Solutions for BOD Measurement Toshiko HASHIMOTO 57

- Preservation of Water Samples for Determination of Nutrients II
— Preservation of Samples for Analysis of Particulate Matters —
..... Kyo HOSHINO 62

- Effect of Environmental Factors on Algal Growth I
— Large sized Apparatus for Multispecies Culture of Algae —
..... Kyo HOSHINO and Etsuji DATE 65

Metabolism and Dynamic Circulation of Materials around Marine Sediments in Hiroshima Bay III	
—Seasonal Variations of Sediment Temperatures and Oxidation-Reduction Potentials—	Tohru SEIKI and Hirofumi IZAWA.....69
Determination of 2,2-Bis[4-(2-hydroxyethoxy)3,5-dibromophenyl]propan in Environmen- tal Water and Sediment.....	Taku OKAMOTO and Yoshiharu SHIRANE.....75
Properties of Industrial Wastes in Hiroshima Prefecture I	
—Metal Contents—	
.....Akiko KIDA, Katsuyuki CHOSHI, Yukio NOMA and Masao NOBUSOO.....	81
Properties of Industrial Wastes in Hiroshima Prefecture II	
—Properties of Extractable Metals—	
.....Akiko KIDA, Katsuyuki CHOSHI, Yukio NOMA and Masao NOBUSOO.....	89
Extraction Test of Industrial Wastes with Ultrasonic Method	
.....Akiko KIDA, Katsuyuki CHOSHI, Yukio NOMA and Masao NOBUSOO.....	101
A Study on Secular Change of Shinkansen Railway Noise I	
—Change in Sound Level—.....	Yasuhiro SASAKI and Masaki UZU.....106

(報文)

広島県における大気環境特性について (第1報)

— 頻 度 解 析 —

重光 和之, 瀬戸 信也

(1985年7月16日受理)

Characteristics of Air Quality in Hiroshima I

— Frequency Analysis —

Kazuyuki SHIGEMITSU and Sinya SETO

Abstract

There are two methods for investigate complex air pollution phenomena—one is “Source Oriented Model” which simulates phenomena by mathematical model, and the other is “Receptor Oriented Model” which surveys statistical properties of phenomena by statistics. In this paper we investigated the properties of air pollutant concentrations in Hiroshima prefecture by frequency analysis which is one of the latter methods.

We examined characteristics of the distribution of air pollutant concentrations by means of log-normal probability paper, goodness-of-fit test and δ_2 - δ_3 diagram. From these tests, we obtained the fact that the distributions were approximated as follows—

Sulfur dioxide: Lognormal,

Oxidant: Pearson I,

Nitrogen dioxide and Carbon monoxide: Lognormal or Pearson I.

The relationship between arithmetic mean and percentile concentration is theoretically introduced and examined by the observed data. This relation in any distribution is approximated to the relation of lognormal distribution which is expressed as follows

$$x_P = \bar{x}_{am} \exp \{ \sqrt{\ln(1+\delta_2)} Z_P - \ln(1+\delta_2)/2 \},$$

where x_P is percentile concentration, $\bar{x}_{am}$ is arithmetic mean, δ_2 is coefficient of variance, Z_P is number of standard deviations.

1. はじめに

大気汚染現象は、時間的にも空間的にも変動する。このことは、大気汚染現象を支配する種々の要因、特に発生源条件と気象条件の空間分布が時間とともに、規則的に或いは偶然的に変動することに由来している。これらの要因の変動には、種々の時間スケール及び空間スケールを有するものが含まれており、これらが重合して汚染物質濃度を形成していると考えられる。

このように複雑で容易に把握しにくい大気汚染の実態及びその発生機構を解明するにあたっては、二通りの方法が考えられる。その一つは数学モデルにより現象をシミュレートする方法であり、他の一つは確率統計理論を用

いて現象の統計学的性質を調べる方法である。一般に前者は Source Oriented Model, 後者は Receptor Oriented Model と呼ばれている。前者は、硫黄酸化物や窒素酸化物の総量規制など行政面においても広く普及している方法であるが、汚染質の排出量、有効煙突高などの発生源情報及び風、大気安定度などの拡散場の情報が与えられる必要がある。一方後者においては、頻度解析、時系列解析及び多変量解析が代表的な手法である。これらの手法によれば、濃度データのみからその統計的性質を把握し、現象とその要因に関する推測ができるため、濃度の予測・制御などの方面によく用いられている。

本報は、後者の統計的手法のうち頻度解析手法を用いて、広島県の大気汚染濃度を解析した結果を述べるもの

である。

2. 分布形の判定

大気汚染質濃度の分布形を判定する方法としては、① 確率紙による方法、② ピアソン系分布に基づく δ_2 — δ_3 判定法¹⁾、③ 適合度検定による方法がある。これらの各手法を用いて、対数正規分布及びピアソン系分布に対する実測大気汚染質濃度の適合性の判定を行い、汚染質毎の分布特性の把握を行う。解析に用いたデータは、広島県内の大気汚染常時監視測定局における昭和56年度のSO₂(二酸化硫黄)、NO₂(二酸化窒素)、O₃(オキシダント)、CO(一酸化炭素)である²⁾。なお、Dust(浮遊粉じん)の分布形については別に論じている³⁾のでここでは省略する。以下に各方法について述べる。

2.1 確率紙による判定

確率紙を用いた判定方法は、簡易で視覚的にわかり易いので、大気汚染質濃度分布形の判定法として最も広く用いられている。検定に使用する確率紙には、正規確率紙、対数正規確率紙、ワイブル確率紙などがあるが、ここでは大気汚染解析に最も多く用いられている対数正規確率紙を使って、大気汚染質濃度の対数正規分布とピアソン系分布に対する適合性を判定する。ここで、対数正規分布とピアソン系分布の確率密度関数を Table 1 に示す。

大竹市内の栄町測定局におけるSO₂とNO₂の1時間値の分布形を判定した結果を Fig. 1 の対数正規確率紙上に示す。■はSO₂、●はNO₂の実測値の非超過確率を表わし、直線はSO₂の実測値からパラメータ推定を行った対数正規分布の非超過確率、下に凸な曲線はNO₂の実測値からパラメータ推定を行ったピアソンⅠ型の非超過

確率を表わしている。なお、実測データのプロットングは、各階級の上限値の位置にトーマス法によって行った。この図の例では、SO₂、NO₂とも実測値は理論線に沿って分布しており、SO₂は対数正規分布、NO₂はピアソンⅠ型で分布を近似してよいことがわかる。広島県内の他測定局における実測の1時間値を対数正規確率紙上にプロットした結果、SO₂はほとんどの局で概ね直線状になり対数正規分布による近似が妥当なことを得ている。一方、NO₂、O₃については、多くの場合下に凸な曲線状に分布することから、ワイブル分布、ピアソンⅢ型(ガ

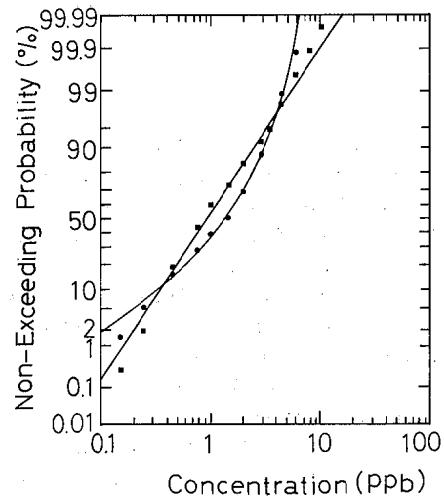


Fig. 1. Inspection of conformity of SO₂(■) and NO₂(●) concentrations at Otake. Line and curve are theoretical cumulative frequencies of lognormal and Pearson I distributions respectively.

Table 1. Probability density functions of lognormal distribution and Pearson distributions and their existing ranges.

Distribution	Probability density function	Existing range
lognormal	$f = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_g x} \exp\left[-\frac{(\ln x - \ln \bar{x}_{gm})^2}{2\sigma_g^2}\right], 0 \leq x$	$\delta_3 = \delta_2(\delta_2 + 3)$
Pearson I	$f = \frac{x^{\alpha-1}}{B(\alpha, \beta)} \frac{(a-x)^{\beta-1}}{a^{\alpha+\beta-1}}, 0 \leq x \leq a$	$\delta_3 = 2 \frac{(\alpha+\beta+1)\delta_2-1}{\alpha+\beta+2}, \alpha+\beta > 0$
Pearson III	$f = \frac{\beta^\nu}{\Gamma(\nu)} \exp(-\beta x) x^{\nu-1}, 0 \leq x$	$\delta_3 = 2\delta_2$
Pearson VI	$f = \frac{1}{B(\alpha, 1-\alpha-\beta)} \frac{x^{\alpha-1}}{a^{\alpha+\beta-1}(a+x)^{1-\beta}}, 0 \leq x$	$\delta_3 = 2 \frac{(\alpha+\beta+1)\delta_2-1}{\alpha+\beta+2}, \alpha+\beta < -2$

Note $B(\cdot, \cdot)$: Beta function, $\Gamma(\cdot)$: Gamma function

ンマ分布), 同 I 型 (ベータ分布) などで近似する必要のあることが示唆される。

対数正規確率紙による判定には, NO_2 の様に曲線状に表現される分布の最適分布の決定に際して, 理論分布の非超過確率も描く必要があること, 及び適合性の判断において判定者の主観が入り易いなどの欠点がある。

2.2 δ_2 - δ_3 判定法

筆者の一人らの提案しているピアソン系分布による分布形の簡易判定法¹⁾は, 分散係数 δ_2 , 歪み係数 δ_3 の値を, δ_2 - δ_3 判定図上にプロットして分布形の判定を行うもので, 簡易でかつ客観的な判定方法である。分散係数 δ_2 , 歪み係数 δ_3 は平均値 μ_1' , 分散 μ_2 , 平均値回りの3次モーメント μ_3 の3統計量を用いて, 式(1)から求めることができる。

$$\left. \begin{aligned} \delta_2 &= \mu_2 / \mu_1'^2 \\ \delta_3 &= \mu_3 / \mu_1' / \mu_2 \end{aligned} \right\} (1)$$

また, δ_2 - δ_3 判定図は, 分散係数を横軸, 歪み係数を縦軸とする平面であり, ピアソン系分布の主要型である I 型 (ベータ分布), III 型 (ガンマ分布), VI 型 (第2ベータ分布) によって区分されている。この判定平面上に対数正規分布の存在領域を描くと Fig. 2 に示すように, VI 型の領域内に放物線として得られる。図から明らかなように, 2パラメータの対数正規分布や III 型は曲線又は直線と表わされるのに対して, 3パラメータの I 型・VI 型は平面領域として与えられている。しかし, I 型・VI 型の場合でもパラメータ $\gamma (= \alpha + \beta)$ を設定すれば, 存在領域は直線として与えられ, 点(δ_2 , δ_3)がこの直線上の点として得られる分布は同一の分布とみなされる。なお, 対数正規分布とピアソン系分布の δ_2 - δ_3 判定図上における存在領域は Table 1 にあわせて示してある。

SO_2 , NO_2 , O_3 , CO の各汚染質について, 1時間値を用いて式(1)から求めた δ_2 , δ_3 を δ_2 - δ_3 判定図上にプロットしたものが, Fig. 2-1~2-4 である。この点(δ_2 , δ_3)のプロット位置から, SO_2 は VI 型, NO_2 ・ CO は I 型と VI 型, O_3 は I 型に概ね分類されるといえる。また, 分散係数 δ_2 の変動幅は, SO_2 と O_3 が大きく, CO が小さくなっている。

2.3 適合度検定

適合度検定法は, 各種の理論分布に対する適合性を客観的に比較検討できる方法である。最適分布を定める適合度検定法の決定にあたっては, 汚染質濃度分布と人体・動植物の影響との関数関係を考慮に入れる必要があるが,

現状ではこの関係は十分には解明されていない。また, よく用いられている χ^2 検定法は, 年間の大気汚染データのように多量のデータに関してはほとんどを棄却し, また両端の影響を過大に評価するので, ここでは相対的な検定法である絶対偏差法⁴⁾を採用する。最適分布は, 式(2)の絶対偏差 A を最小にする分布と定義する。

$$A = \sum_i |f(x_i) - g(x_i)| \cdot n \quad (2)$$

但し, $f(x_i)$, $g(x_i)$ はそれぞれ区間 i の理論分布及び実測データの存在確率, n はデータ数を表す。

測定値の誤差等を考慮に入れて濃度区切りを, SO_2 , NO_2 , O_3 は 5 ppb, CO は 0.5 ppm として, 各汚染質の 1 時間値の最適分布を求めた結果を記号 $\square$, $\blacksquare$, $\triangle$, $\bullet$ で, 前述の Fig. 2-1~2-4 上に示す。記号 $\square$, $\blacksquare$, $\triangle$, $\bullet$ はそれぞれ対数正規分布, ピアソン I 型, 同 III 型, 同 VI 型が最適分布となることを示している。これらの図から, SO_2 は対数正規分布とピアソン VI 型, O_3 はピアソン I 型, CO は対数正規分布とピアソン I 型が最適分布として多く, NO_2 の最適分布はほとんどがピアソン I 型で一部が同 VI 型や対数正規分布となっていることがわかる。

2.4 判定結果の比較

確率紙, δ_2 - δ_3 判定法, 適合度検定の 3 つの方法による判定結果の比較検討を行う。 δ_2 - δ_3 判定図において対数正規分布がピアソン VI 型に含まれるので, SO_2 は 3 方法とも結果が良く一致し, 対数正規分布又はピアソン VI 型で表現するのがよいといえる。ピアソン I 型はパラメータ γ が無限大に近づくとき漸近的にピアソン III 型に移行するので, 対数正規確率紙上で下に凸な曲線を包括的に表現する分布といえる。 O_3 については 3 方法とも結果が一致しているので, ピアソン I 型で表現するのがよいといえる。 NO_2 は一部対数正規分布やピアソン VI 型があるものの多くはピアソン I 型, CO はピアソン I 型又は対数正規分布に分類されるが, δ_2 - δ_3 判定法と適合度検定法とは良く一致している。

最適分布の判定は適合度検定を用いて行うのが, 精度面から望ましいが, 大量のデータの濃度分布形の判定を行い, また分布形の特徴を把握するには, 簡易な判定法である δ_2 - δ_3 判定法を用いるのが実用上は最も適しているといえる。従って分布形を特定できない NO_2 , CO の最適分布形は, δ_2 - δ_3 判定法を用いて判定するのが実用上はよいといえる。

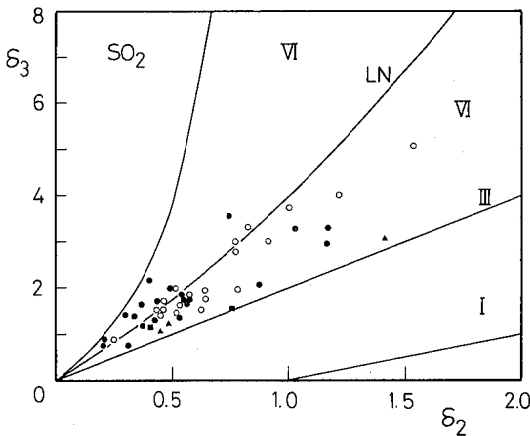


Fig. 2-1. Classification of the distributions on δ_2 - δ_3 diagram by absolute deviations test. $\circ$, $\blacksquare$, $\blacktriangle$ and $\bullet$ indicate lognormal, Pearson I type, III type and VI type is the best candidate model respectively.

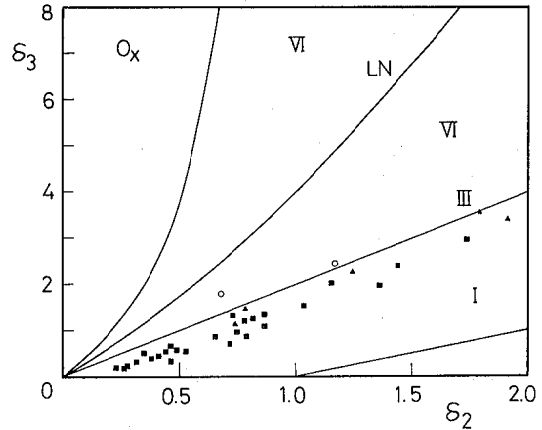


Fig. 2-3. Classification of the distributions on δ_2 - δ_3 diagram by absolute deviations test. $\circ$, $\blacksquare$, $\blacktriangle$ and $\bullet$ indicate lognormal, Pearson I type, III type and VI type is the best candidate model respectively.

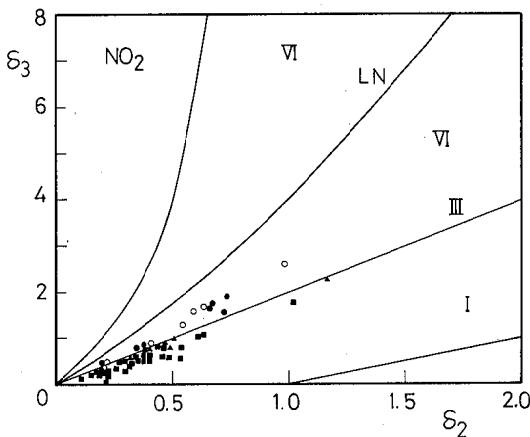


Fig. 2-2. Classification of the distributions on δ_2 - δ_3 diagram by absolute deviations test. $\circ$, $\blacksquare$, $\blacktriangle$ and $\bullet$ indicate lognormal, Pearson I type, III type and VI type is the best candidate model respectively.

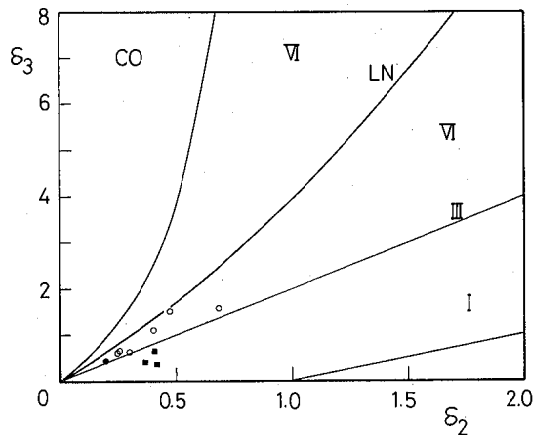


Fig. 2-4. Classification of the distributions on δ_2 - δ_3 diagram by absolute deviations test. $\circ$, $\blacksquare$, $\blacktriangle$ and $\bullet$ indicate lognormal, Pearson I type, III type and VI type is the best candidate model respectively.

3. 超過確率の評価

大気汚染物質濃度の分布形を知ることにより、① 超過確率及びパーセンタイル値、② ドーゼ⁵⁾、③ アローヘッドチャート⁶⁾の評価が可能となる。ここでは、①の超過確率の評価について論じる。パーセンタイル値は、環境基準の設定、大気環境の評価において重要な役割をはたしている。本節では、対数正規分布とピアソン系分布の超過確率を理論的に求め、その結果を用いて日平均値の

98パーセンタイル値と年平均値の関係を論じる。

3.1 対数正規分布とピアソン系分布の超過確率

大気汚染物質濃度の確率密度関数が $f(x)$ で表わされるとき、基準値 x_p を超過する確率の期待値 $E(D_0)$ は

$$E(D_0) = \int_{x_p}^{\infty} f(x) dx \quad (3)$$

と与えられる。算術平均値 $\bar{x}_{am}$ 、分散係数 δ_2 と歪み係数 δ_3 が与えられたとき、対数正規分布とピアソン I・III・

VI型の超過確率の期待値 $E(D_0)$ （以後は超過確率 P と表現する）は、それぞれ次のように求まる。

対数正規分布：

$$P = 1 - \Phi\left\{\frac{\sqrt{\ln(1+\delta_2)}}{2} - \frac{1}{\sqrt{\ln(1+\delta_2)}} \ln \frac{\bar{x}_{am}}{x_P}\right\} \quad (4)$$

$$\text{ピアソン I 型: } P = 1 - I_{x_P/a}(\alpha, \beta) \quad (5)$$

$$\text{ピアソン III 型: } P = 1 - I_{\beta x_P}(\nu) \quad (6)$$

$$\text{ピアソン VI 型: } P = 1 - I_{x_P/a+x_P}(\alpha, 1-\alpha-\beta) \quad (7)$$

ここで、 $\Phi(\cdot)$ は標準正規分布の下側確率、 $I_x(\cdot, \cdot)$ は不完全ベータ関数比、 $I_x(\cdot)$ は不完全ガンマ関数比である。

平均値 $\bar{x}_{am}$ 、基準値 x_P と超過確率 P の関係を調べるために、これらの分布を横軸が平均値と基準値の比 $\bar{x}_{am}/x_P$ 、縦軸が超過確率である対数正規確率紙上に描いた結果が Fig. 3 である。なお、各分布は分散係数 $\delta_2 = 0.4$ として描いてあり、ピアソン I 型は $\gamma = 5$ 、同 VI 型は $\gamma = -5$ の場合を図示している。ここで対数正規分布の超過確率は、対数正規確率紙上で δ_2 をパラメータとする直線群で表現され、 δ_2 が大きくなるにつれて直線の傾きは小さくなる。ピアソン VI 型 ($\gamma = -5$) は対数正規分布を示す直線と類似した曲線で表現されている。一方、ピアソン I 型 ($\gamma = 5$)、同 III 型はこの確率紙上では上に凸な曲線で表わされ、超過確率が 2~80% の範囲内では、対数正規分布を示す直線とはほぼ一致するが、この範囲外ではピアソン I・III 型と対数正規分布の差異は大きくなる。

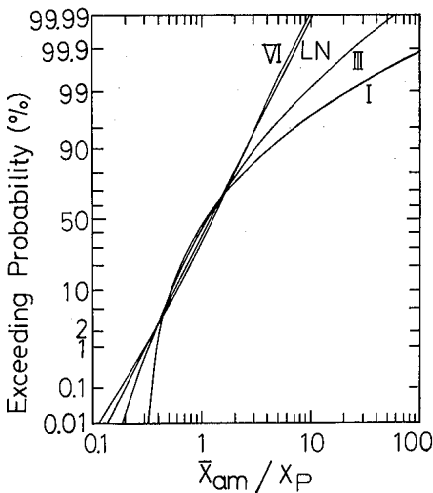


Fig. 3. Relationship between the ratio of mean to specified concentration and exceeding probability of lognormal and Pearson distributions in the case of $\delta_2 = 0.4$.

3.2 パーセンタイル値と年平均値

SO_2 ・ NO_2 の環境基準値が日平均値の98パーセンタイル値（超過確率2%の濃度）で評価されるのに対して、大気シミュレーションや疫学解析が年平均値をベースとして行われているので、年平均値と日平均値の98パーセンタイル値 ($x_{98}/\bar{x}_{am}$) の関係の理論的解明を図ることにする。

対数正規分布の場合は、式(4)を変形して、 $x_P/\bar{x}_{am}$ と δ_2 の関係式が

$$\frac{x_P}{\bar{x}_{am}} = \exp\left\{\sqrt{\ln(1+\delta_2)} Z_P - \frac{\ln(1+\delta_2)}{2}\right\} \quad (8)$$

と得られる。ピアソン系分布については対数正規分布のような関数関係が得られないので、ラグランジェ補間法により $x_P/\bar{x}_{am}$ と δ_2 の関係を求める。

$x_{98}/\bar{x}_{am}$ と δ_2 の関係について、 SO_2 ・ NO_2 の実測値とこれらの理論値を描いた結果を、それぞれ Fig. 4-1, Fig. 4-2 に示す。○, ■, ▲, ● は56年度の広島県内の実測値を示し、それぞれ対数正規分布、ピアソン I 型、同 III 型、同 VI 型が最適分布であることを表わしている。——, ———, — · — · —, …… は、それぞれ対数正規分布、ピアソン I 型 ($\gamma = 5$)、同 III 型、同 VI 型 ($\gamma = -5$) の理論線を示す。なお、対数正規分布の理論線については、標準偏量 $Z_P = 2.054$ として求めた。ピアソン系分布と対数正規分布の $x_{98}/\bar{x}_{am}$ の理論値の差は、ピアソン I 型は約 0.3、同 III 型は約 0.1 となっており、同 VI 型についてはほとんどない。ピアソン I・III 型のこの実測値は理論値と同様に、対数正規分布・ピアソン VI 型に比べてやや小さい傾向はあるものの分布形の違いに

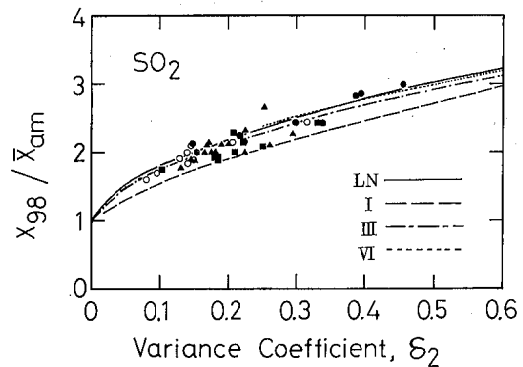


Fig. 4-1. Ratio of daily 98 percentile concentration to annual mean concentration as a function of variance coefficient. ○, ■, ▲ and ● indicate lognormal, Pearson I type, III type and VI type is the best candidate model respectively.

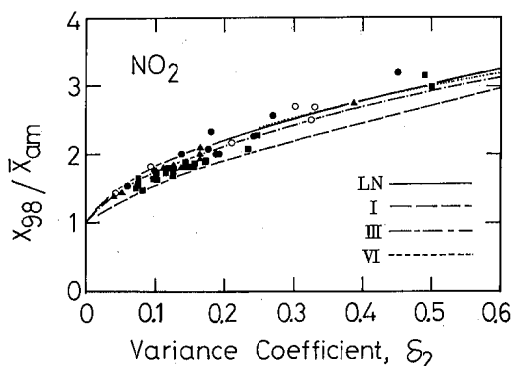


Fig. 4-2. Ratio of daily 98 percentile concentration to annual mean concentration as a function of variance coefficient. $\circ, \square, \triangle$ and $\bullet$ indicate log-normal, Pearson I type, III type and VI type is the best candidate model respectively.

よる差は明確でない。ピアソン系分布のパラメータ γ は式(9)

$$\gamma = 2 \frac{\delta_2 - \delta_3 - 1}{\delta_3 - 2\delta_2} \quad (9)$$

で求められる。実測値の γ をこの式を用いて求めると、約9割は $\gamma = -5$ のピアソンVI型と $\gamma = 5$ のピアソンI型の範囲内に入っている。従って、分布の違いによる $x_{98}/\bar{x}_{am}$ の比の差を最大約0.3 (相対誤差約15%)まで考慮に入れれば、この比と δ_2 の関係は式(8)で近似的に表現してよいといえる。従って、日平均値の98パーセンタイル値と年平均値の関係は、複数データによる最小自乗法⁷⁾によらなくても、当該地点の分散係数が既知であれば式(8)を用いて容易に評価できる。

4. おわりに

広島県内の大気汚染測定局における大気汚染物質濃度データを、対数正規確率紙、絶対偏差検定法及び $\delta_2 - \delta_3$ 判定法により解析した結果、多くの場合、 SO_2 は対数正規分布又はピアソンVI型、 O_3 はピアソンI型、 $\text{NO}_2 \cdot \text{CO}$

はピアソンI型又は対数正規分布・ピアソンVI型で近似できることを得た。

次に、対数正規分布とピアソン系分布の超過確率を理論的に求めた結果、許容誤差範囲内において、ピアソンVI型は対数正規分布で近似できること、及び日平均値の98パーセンタイル値と年平均値の関係は分布形によらず分散係数の関数として表現できることを得た。

本研究に係る今後の課題としては、汚染質や地形・気象の違いによる分布形の相違を物理的に説明できるモデルの開発があげられる。

参 考 文 献

- 1) Tsukatani T. and Shigemitsu K. (1980) Simplified Pearson Distributions Applied to Air Pollutant Concentration, *Atmos. Environ.*, **14**, 245-253.
- 2) 広島県 (1983) 昭和56年度大気汚染調査報告書, 573 pp.
- 3) 瀬戸信也・重光和之 (1985) 大気汚染濃度の統計解析(I) — 浮遊粉じん濃度への逆ガウス型分布の適用 —, 大気汚染学会誌, **20** (5), 363-367.
- 4) Lynn D. A. (1974) Fitting Curves to Urban Suspended Particulate Data, Proceedings of the Symposium on Statistical Aspects of Air Quality Data, EPA-650/4-74-038, 13.1-13.28.
- 5) 重光和之, 塚谷恒雄 (1983) 大気環境の統計的評価手法(I) — ドーゼジモデルの基礎理論 —, 大気汚染学会誌, **18**, 397-406.
- 6) Larsen R. I. (1969) A New Mathematical Model of Air Pollutant Concentration Averaging Time and Frequency, *J. Air Poll. Control Assoc.*, **11**, 71-76.
- 7) 環境庁大気保全局大気規制課 (1975) 総量規制マニュアル, 104-106.

(ノート)

不攪乱柱状採泥器の試作

井澤 博文, 清木 徹

(1985年7月25日受理)

A Simple Corer Design for Undisturbed Sediment Sampling

Hirofumi IZAWA and Tohru SEIKI

Abstract

A simple gravity type corer equipped with piston was designed. The corer, consists of stainless steel construction mainly, and is compact one—the weight of 16 kg, length of 90 cm. The core retainer, attached to the top of sample tube, prevents the sediments to drop out from the tube. This sediment core is capable of collecting sediment free from distortion, disturbance, and compaction.

1. ま え が き

湖沼・海域等における生態環境の歴史や、水—泥界面での物質の相互作用を調べるためには、底質の垂直分布や堆積状況を正確に把握する必要があり、そのためには現場の不攪乱柱状泥を得ることが非常に重要となる。一般に、湖沼等で使用できる採泥器は人力による作業を考慮に入れると、小型軽量のものが望ましく、大型のピストンコアラ等使用困難である。しかし、小型でピストンを伴わない通常の重力型サンプラーは、採泥管と底質との摩擦によりコアの短縮が生じる問題がある。このようなことから、底泥を自然状態のまま採取するには困難が伴い、場合によっては、ダイバー等による大がかりな作業が必要となる。著者らは、従来からこの不攪乱柱状採泥を簡易に行える装置について試作検討を行ってきた。今回の試作では、小型化した装置にピストンを組み込みコアの短縮を防ぐことを基本にしたが、こうして得られたコアは現場の軟泥をそのまま維持しているため、引き上げる際に採泥管下端から脱落漏出することが多い。このため、採泥管先端部に泥漏出防止装置を取り付けこれを防いだ。また、機能的にも装置を底泥上に下ろして引き上げるだけで自動採泥ができ、採泥管の脱着も容易に行えるよう工夫した。試作装置は、室内及び現場での採泥テストから従来の重力型採泥器の欠点を十分に補い、当初の目的をほぼ満足するものであることがわかった。

2. 装置の概略

2.1 構 造

試作装置の概略をFig. 1に示す。総重量は15.5 kgで、外わくはステンレス製、錘(③)は鉛、採泥管(④)はアクリルパイプを用いている。本装置は固定部と可動部からなり、固定部はステンレスパイプによる三本柱(①)を中心に、上部には吊り下げ用ロープとピストン支持棒(⑧)が固定され、下部には着底時にトリガーとして働く台座(⑦)が付いている。途中に錘を受け止めるためのストッパー(⑤)をつけており、この位置を上下することにより採泥量を変えることができ、最大長が35 cmの不攪乱柱状泥を得ることができる。可動部はアクリル採泥管(内径40 mm)を付けた錘の部分からなっている。図のように、この装置は底泥貫入時におけるコア短縮を防ぐため固定ピストン(⑨)を用いており、また、採泥した試料を漏出させずに引き上げるため、採泥管先端部に泥漏出防止装置(⑥)を付けている。その形状をFig. 2に示す。一般に、試料の脱落防止には真空型、下部切断型、下部閉塞型のものがあるが、この装置は最も確実な下部閉塞型に該当しており、また、弁を外側に付けることにより底泥貫入時にコアを乱さないように工夫した。

2.2 泥漏出防止装置の作動機構

Fig. 3に泥漏出防止装置の作動機構を示す。アクリル採泥管が泥に貫入し(Fig. 3a)、錘が下端のストッ

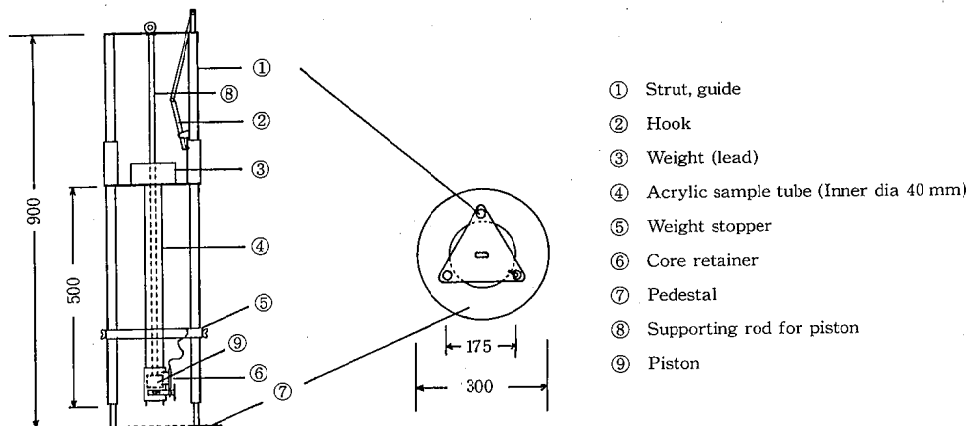


Fig. 1. Sketch of core sampler.

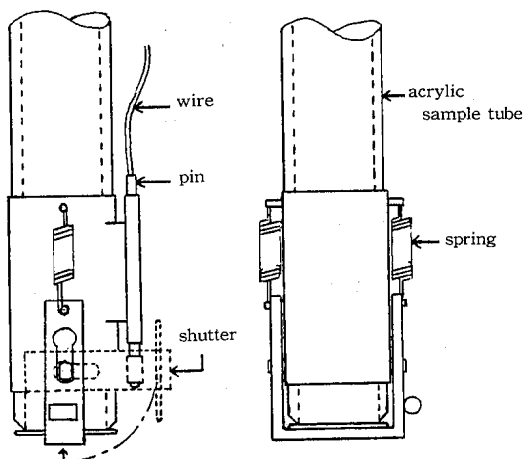


Fig. 2. Equipment of core retainer.

パーに達した時、ストッパーに固定されているワイヤーが張り、弁を解放状態で固定していたピンが引き抜かれる (Fig. 3 b)。これにより、弁は90°回転し上方に引き寄せられてアクリル採泥管口を塞ぐ。このように、弁が閉鎖することで引き上げる際の採泥管からの泥の脱落を防いでいる。

3. 採泥方法

採泥は装置を静かに底泥上に下ろすことにより自動的に行われる (Fig. 4)。採泥機構は Fig. 4 に示すように、まず、着底時 (①) に台座が動き錘を止めているフックが外れ、ピストンが支柱に固定された状態で、採泥管のみ底泥へ貫入する (②)。錘はストッパーによって受けとめられ、同時に泥漏出防止弁が閉まる (③)。そのま

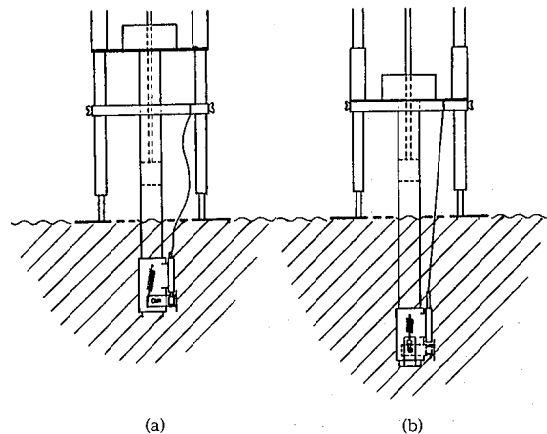


Fig. 3. Working mechanism of core retainer.

(a) Penetration into sediments with the mouth of sample tube open.

(b) As soon as the weight reaches the stopper, pin pulled out, and shutter closes the mouth.

ま船上に引き上げ (④)、アクリル採泥管を取り外すことにより不攪乱柱状泥が得られる。

4. 採泥実験

この試作装置で得られる試料が不攪乱の状態かどうかを確認するため室内及び現場での実験を行った。実験は重力型採泥装置として一般に使われているKK式採泥装置 (採泥管内径40mm) との比較によって行った。

4.1 室内実験

広島湾から採取した底泥に石灰で識別層を入れ実験泥

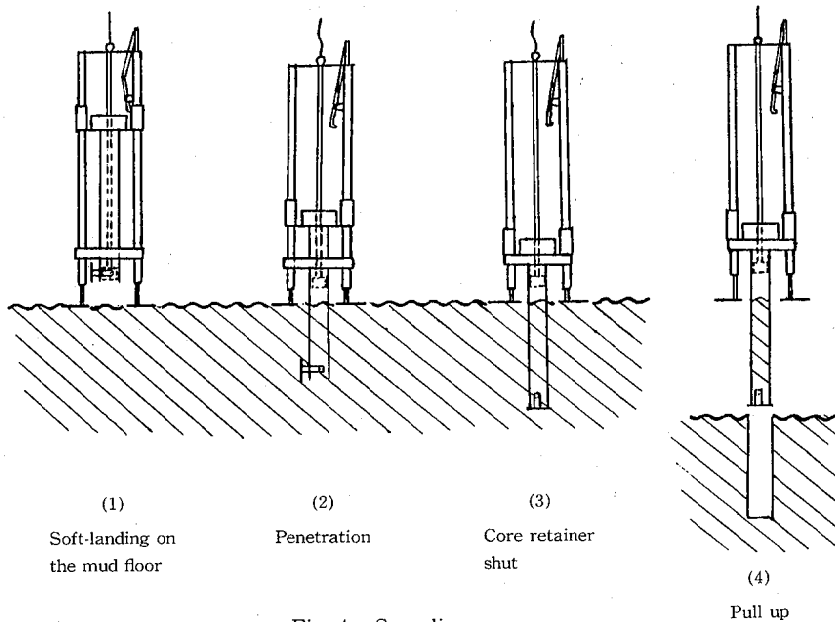
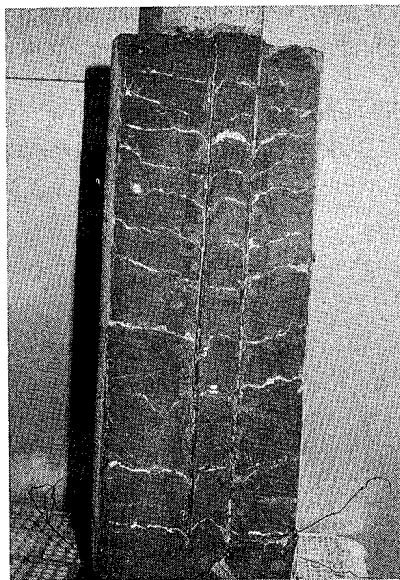
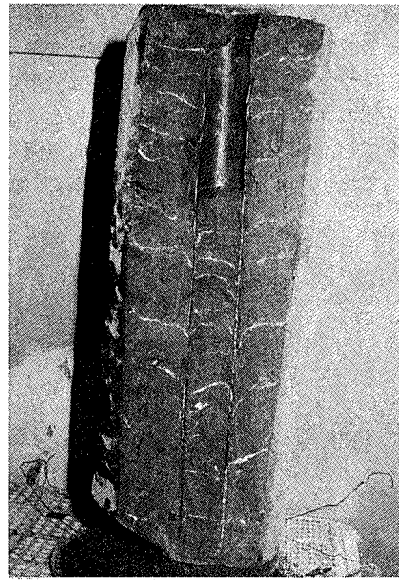


Fig. 4. Sampling process.



New type corer



Gravity type corer

Fig. 5. Vertical section profile of sediment core.

を作った。これに試作装置とKK式装置をそれぞれ常法通り底泥へ貫入させそのまま -20°C で凍結させた。凍結後の縦断面をFig.5に示す、KK装置は管との摩擦によるずれ込みでコアの短縮が起っているが、試作装置では層を乱さず、現状を保って貫入していることがわか

る。

4.2 現場実験

現場採泥による比較実験を広島湾で行った。採泥は、本装置とKK式装置、ダイバーによる採泥(内径200 mm

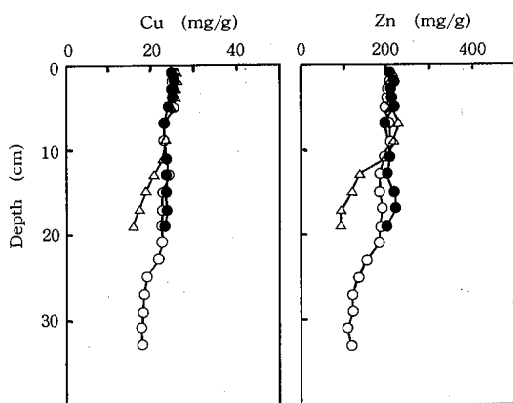


Fig. 6. Difference in vertical distribution of Zinc and Copper based on three sampling method.

○: Diver ●: New type corer △: Gravity type corer

アクリルパイプ)の3方法とし、採泥後コアを1 cm 毎に5 cm まで、以後2 cm 毎に切って窒素、リン、重金属の分析を行った。ここではダイバーによる採泥を基準に検討した。窒素、リン、鉄等については上層から下層に至るまで様な濃度分布であり比較の対照にならなかったが、亜鉛、銅についてはFig. 6 に示すような分布であった。試作装置のコアはダイバー採泥のものとほぼ同じ成績を示しているが、KK式装置では10 cm 以深で既に値が下がっており、現場20 cm 以深の底泥がこの層

に現われていることを示している。また、間隙水についても本装置による値はダイバー採泥による値と同様の傾向を示している。

このように、従来の重力型コアサンプラーでは底泥の短縮を伴い、現場の堆積分布を把握することができないが、この装置では底泥のずれ込みを防ぐことにより、現場環境を忠実に再現できることが明らかとなった。また、湖沼、海域でのテストから底質が砂質であっても約10 cm 位までは採取可能であることがわかった。

5. 試作装置の特徴

この試作装置は従来の重力型採泥器で得られなかった不攪乱柱状泥を得ることができ、現場環境をそのまま再現することができる。また、操作が簡便であり、メッセンジャーも不要で、小型軽量であるため、湖沼等での小型船による採泥も可能である。

参 考 文 献

- 1) 楠田哲也, ほか(1984) 先端閉塞式底泥採取装置の試作, 水質汚濁研究, 7 (8), 517-521.
- 2) 日本鉱業会編(1975) 海底サンプリングハンドブック, 66 pp., ラテイス, 東京.
- 3) 大島和雄, ほか(1974) 汚染底質の調査技術に関する研究, 昭和49年度環境保全研究成果集(I), 48-1-48-14.

(資料)

大気情報管理システムの整備

重光 和之, 野田 昭則, 木村 秀樹

(1985年7月16日受理)

A Promotion of Information Management System for Air Pollution

Kazuyuki SHIGEMITSU, Akinori NODA and Hideki KIMURA

1. はじめに

従来の個々の事業者に対する規制を中心とした公害行政から、地域全体の良好な環境の保全を図る環境行政に重要性が移行しつつある。開発に伴う公害の未然防止と自然環境の保全を図る施策として、広島県では昭和58年4月1日から環境影響評価制度が要綱¹⁾に基づいて実施されており、計画性・予見性をもった地域環境の保全を推進する施策の実施が望まれるところである。望ましい地域環境のあり方を示し、将来にわたって地域全体の環境を制御し管理する環境管理の重要性が増している。この環境管理を行うシステム全体をここでは環境管理システムと称し、図1に示すシステム構成を考える。環境管理システムのサブシステムの1つである環境情報システムは、環境影響評価制度、環境管理計画を支援するシステムで、環境情報データベースと解析・予測システムから構成される。

ここでは昭和58年度から実施している環境情報システムの整備事業のうち、広島中央圏テクノポリスの指定地域や新広島空港・中核工業団地の建設予定地を含む広島中央圏域についての大気汚染に関するシステム整備の概

要を報告する。このシステムをここでは大気情報管理システムと呼ぶことにする。なお、水質に関する環境情報システムは、水質管理トータルシステムとして既に整備運用されている。

2. 大気情報管理システムの概要

大気汚染常時監視測定局で測定している二酸化硫黄・窒素酸化物・オキシダントなどの大気汚染物質濃度と風向・風速などの気象データについてはデータベース化を行い、解析プログラムも整備しているところである。この環境・気象に関するデータベースと、収集したばい煙発生施設・自動車・民生(家庭)などの発生源に関する情報を、表1に示す環境情報データベースとして蓄積整備するとともに、図2に示す解析・予測プログラムの開発整備を行った。この表1には57年度の広島中央圏域(図3に示す4市17町を対象とする)の他、現在までに収集整備した各種情報の状況もあわせて示してある。図2の解析・予測システムのうち上段の環境・気象データの解析部分は主として大気汚染常時監視データの解析システムを活用したもので、下段の予測プログラムは新たに開発整備したプログラムである。

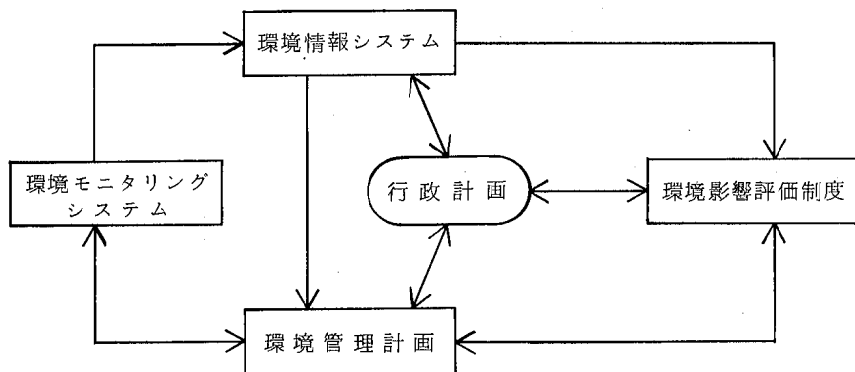


図1 環境管理システムの概念図

表1 大気環境情報の収集状況

項 目	年 度	出 所
気 象	風 向・風 速・日 射 雲 量	大気汚染常時監視測定結果 広島地方気象台
環 境	SO _x ・NO _x 等	大気汚染常時監視測定結果
発 生 源 (ばい煙)	SO _x ・NO _x ・燃 料 煙 突 操 炉 状 況 (時間) 月 別 稼 動 日 数 期・時 別 排 出 量	大気汚染物質 排出量総合調査 ばい煙発生施設 実態調査
発 生 源 (自動車)	車 種 別 走 行 量 時 間 別 走 行 量 期・時 別 排 出 量	道 路 交 通 情 勢 調 査
発 生 源 (民 生)	メッシュ別人口・世帯 メッシュ別 排 出 量	国 勢 調 査

(注1) ○：磁気テープ化 △：未磁気テープ化

(注2) 1：芸南地域のみ 2：福山地域のみ 3：呉地域のみ 4：広島中央圏地域のみ

2.1 環境情報データベース

環境・気象データについては、磁気ディスクに収録してある当該地域の大气汚染常時監視測定結果に雲量データを加えてファイルを作成する。このデータは、大気安定度、風向風速頻度表や累積度数分布の計算、及び年報の処理などに用いられる。

発生源データは、煙源条件と期・時間帯別の負荷量から構成される。このうち負荷量は次のようにして算出する。ばい煙発生施設データについては県で調査を実施しているばい煙発生施設等実態調査結果を用い、自動車データ及び民生データについてはそれぞれ全国道路交通情勢調査結果と国勢調査の世帯数にそれぞれの原単位を掛けて算出する。これらの煙源毎のデータは各々磁気テープに収録し、後続の拡散計算に用いる。これらファイルの仕様を表2に示し、自動車幹線のフォーマットを表3に示す。

2.2 解析・予測プログラム

解析プログラムは、環境データ・気象データを用いて

風配図、時間別或いは風向別平均濃度、累積度数分布、大気安定度や各種相関などを求めて大気環境の現況を解析するもので、拡散計算にあたっての諸条件の設定や拡散計算結果の評価に資するものである。

予測プログラムは大別して拡散計算プログラムとメッシュ化プログラムになる。ここで対象とする広島中央圏域は図3に示すように55×55の3次メッシュ（基準地域メッシュ）で表現されている。

点源・線源・面源の各拡散シミュレーションプログラムは煙源条件と負荷量データを用いて、設定した気象条件の下で拡散計算を実施するもので、環境庁が提示している「窒素酸化物総量規制マニュアル」²⁾に基いて作成している。拡散計算結果は必要に応じて観測地点又はメッシュ毎に算出することができ、前者は計算結果の実測データとの整合性の判定に、後者は地域の大気環境の予測評価に用いる。

メッシュ化プログラムは、各発生源からの硫黄酸化物と窒素酸化物の排出量及び拡散計算結果の分布特性を、既に開発してあるメッシュデータのグラフ化サブルーチン“GRAPH”³⁾を改良した重ね打ち表示(表4)でメッ

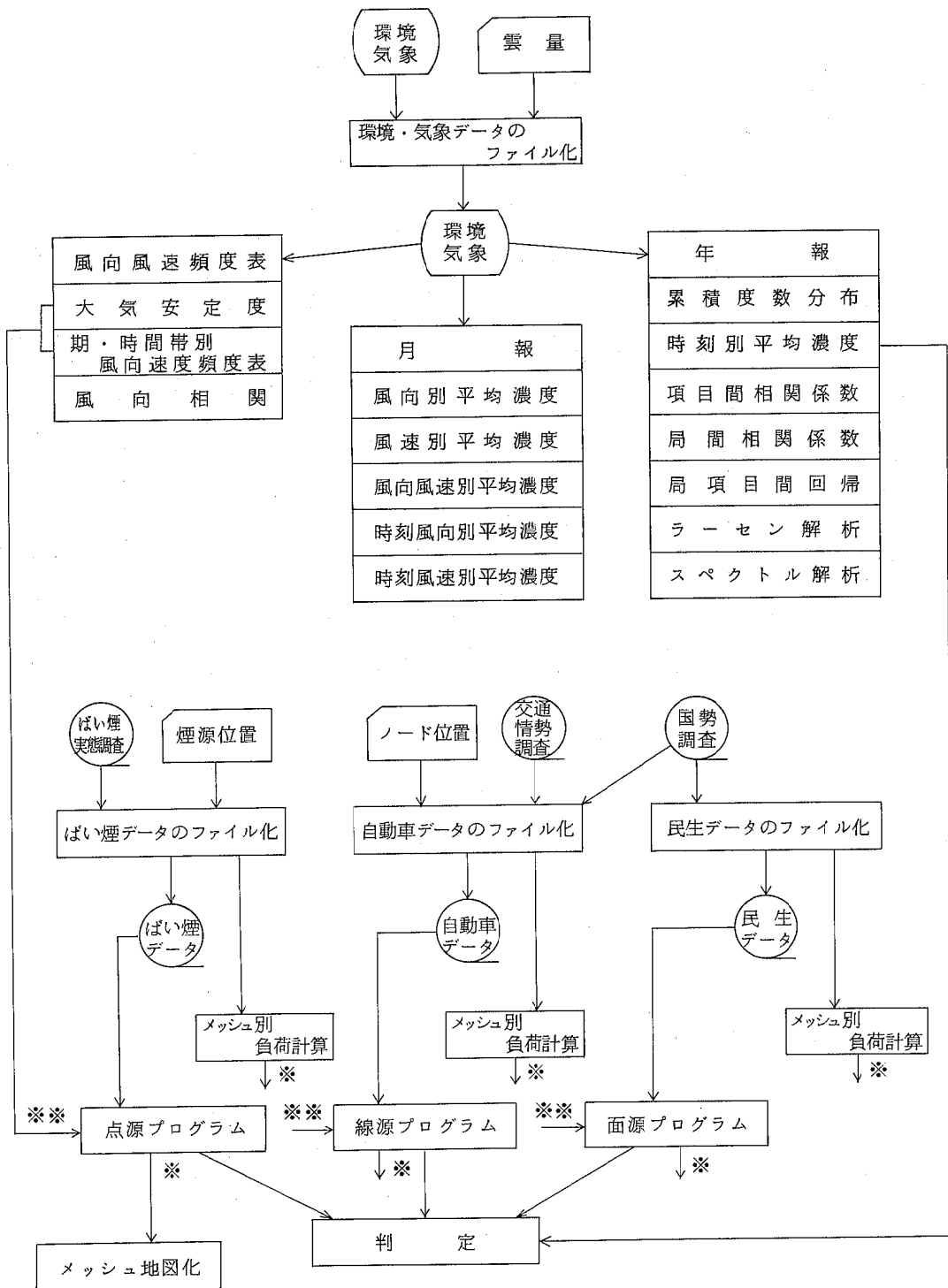


図2 解析予測プログラム

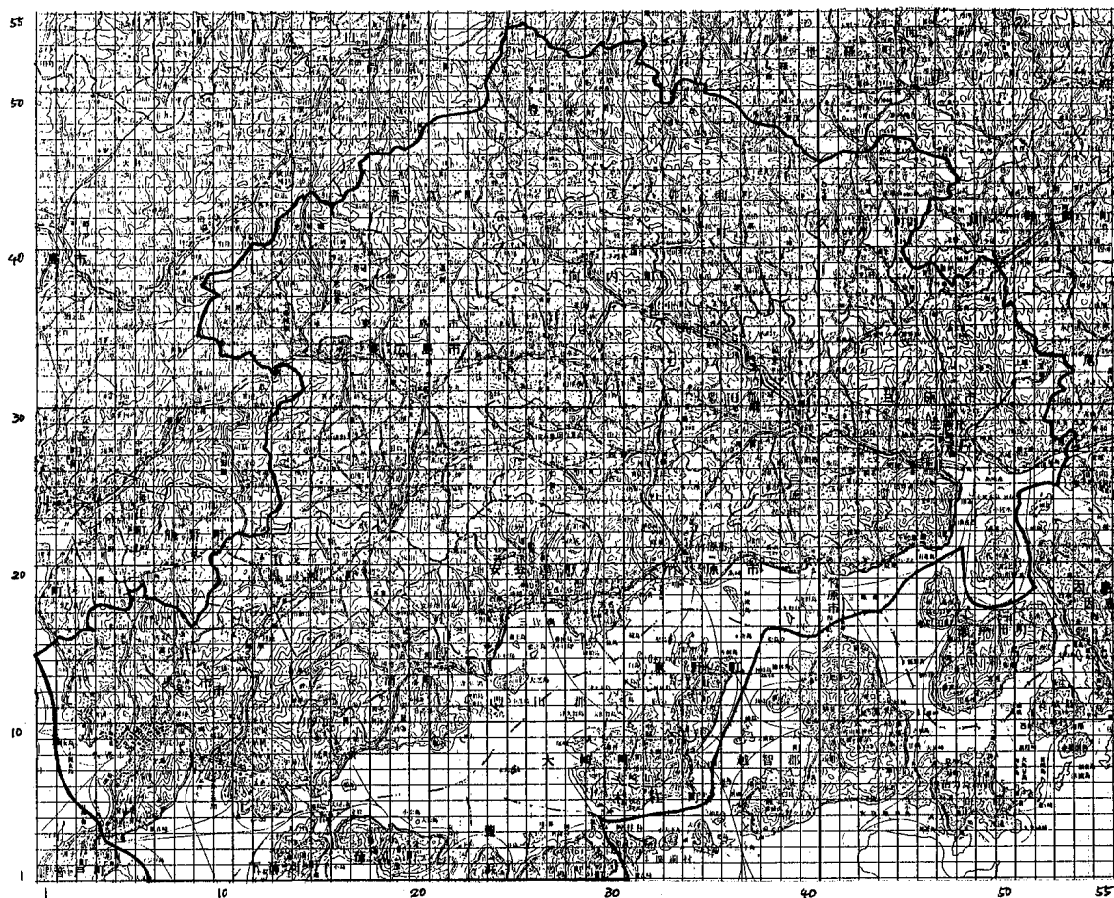


図3 広島中央圏域の対象地域メッシュ図(基準地域メッシュ)

表2 ファイル仕様

項 目	レコード長 (バイト)	ブロック長 (バイト)	内 容
環境・気象	3000	3000	1項目1ヶ月分を1ブロックに格納
ばい煙発生施設	400	4000	煙源位置, 操炉時間, 煙突条件, 月別稼動日数, 排出量
自動車(幹線)	200	2000	ノード, リンク情報, 交通量, 線源長, 排出量
自動車(細街路)	5510	5510	メッシュ, 排出量
民 生	5510	5510	メッシュ, 排出量

表3 自動車幹線のデータフォーマット

510152025					3035404550																																												
ノード 1					ノード 2					リンク NO	道路	交通量 〔台/日〕	距離 〔km〕																																				
NO	MX1	MY1	X1	Y1	NO	MX2	MY2	X2	Y2																																								
55		60		65		70		75		80		85		90		95		100																															
		硫黄酸化物量 〔g/日〕				窒素酸化物量 〔g/日〕				リンク長 〔m〕																																							
105					110					115					120					125					130					135					140					145					150				
硫 黄 酸 化 物 量 〔l/H〕																																																	
午 前					午 後					夜															深 夜					年 間																			
155					160					165					170					175					180					185					190					195					200				
窒 素 酸 化 物 量 〔l/H〕																																																	
午 前					午 後					夜															深 夜					年 間																			

表4 メッシュ地図の表示文字

階級	表示形態	重ね打ち文字の種類
1	・	(.)
2	○	(0)
3	◎	(0)+(.)
4	⊕	(0)+(-)
5	⓪	(0)+(I)
6	ⓧ	(0)+(X)
7	Ⓢ	(0)+(I)+(=)
8	Ⓥ	(0)+(X)+(A)+(V)

メッシュ化表現するものである。

なお、自動車の細街路と民生データはメッシュ毎に格納されているが、ばい煙発生施設データについては3次メッシュで表示されている煙源位置に基いてメッシュ毎の負荷量を積算する。自動車の幹線については各メッシュの負荷を図4に示す手順により求める。

3. 解析結果

前章で述べた大気情報管理システムを用いて広島中央圏域における大気汚染拡散モデルの策定と同地域の大気環境の評価を行った。

まず、拡散モデル策定の概要について述べる。地域を9個の気象ブロックと2個の安定度ブロックに分け、季節別（非暖房期と暖房期の2期）、時間帯別（午前、午後、夜間、深夜の4帯）に設定した安定度条件に基いて求めた各煙源（ばい煙発生施設、自動車など）の拡散計算値を累計することによって各観測局毎の計算濃度を求める。観測局における計算値と実測値が判定条件に適合するまで、拡散計算は安定度条件などを修正して繰り返し実施される。確定したモデルにおける二酸化硫黄と二酸化窒素の年平均値について、計算値と実測値の関係を調べた結果を図5に示す。

次に、この確定したモデルを用いて大気環境を評価した結果を述べる。メッシュ毎に計算した負荷量はメッシュデータのグラフ化プログラムを用いてグラフ表示される。自動車幹線の硫黄酸化物と窒素酸化物の負荷量を図6にグラフ表示する。幹線である国道2号線、31号線の負荷量が多いことが明らかになっている。

点源・線源・面源の各シミュレーションプログラムを用いて、それぞれの煙源毎のメッシュ中心点における寄与濃度を計算した。自動車幹線による二酸化硫黄と二酸化窒素のメッシュ寄与濃度を図7にグラフ表示する。国道2号線沿いと呉市の中心地域に高濃度域が出現しており、汚染負荷の分布と強い関連性がある。また各メッシュ

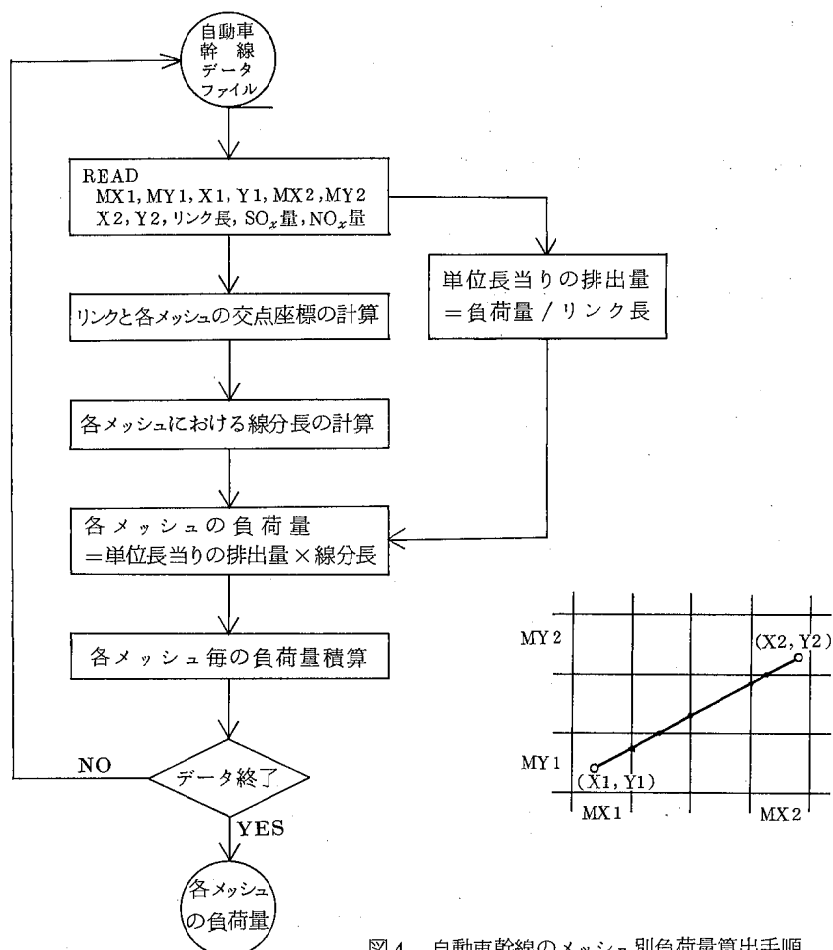
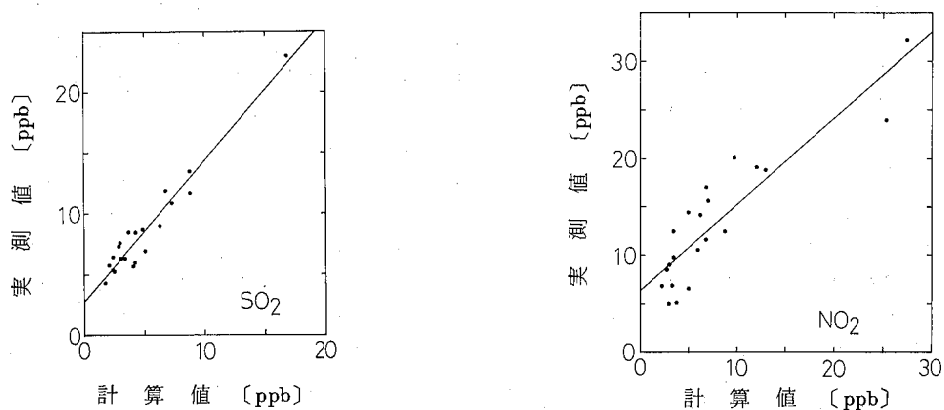


図4 自動車幹線のメッシュ別負荷量算出手順



回帰式 (実測値) = $1.161 \times (\text{計算値}) + 2.7$
 相関係数 $r = 0.967$ (N = 21)

回帰式 (実測値) = $0.885 \times (\text{計算値}) + 6.4$
 相関係数 $r = 0.895$ (N = 21)

図5 拡散計算値と実測値の比較

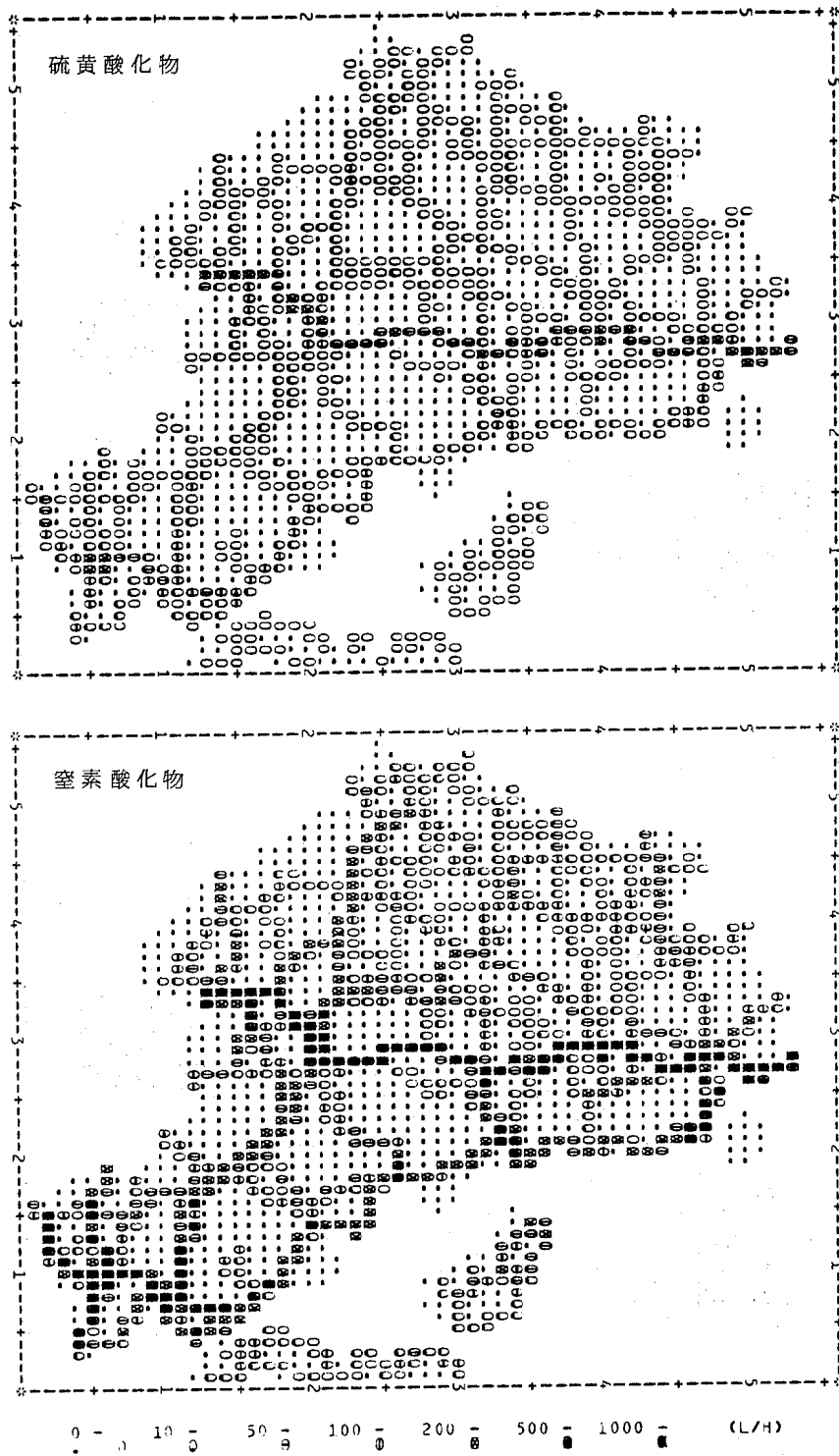


図6 自動車幹線のメッシュ別負荷量

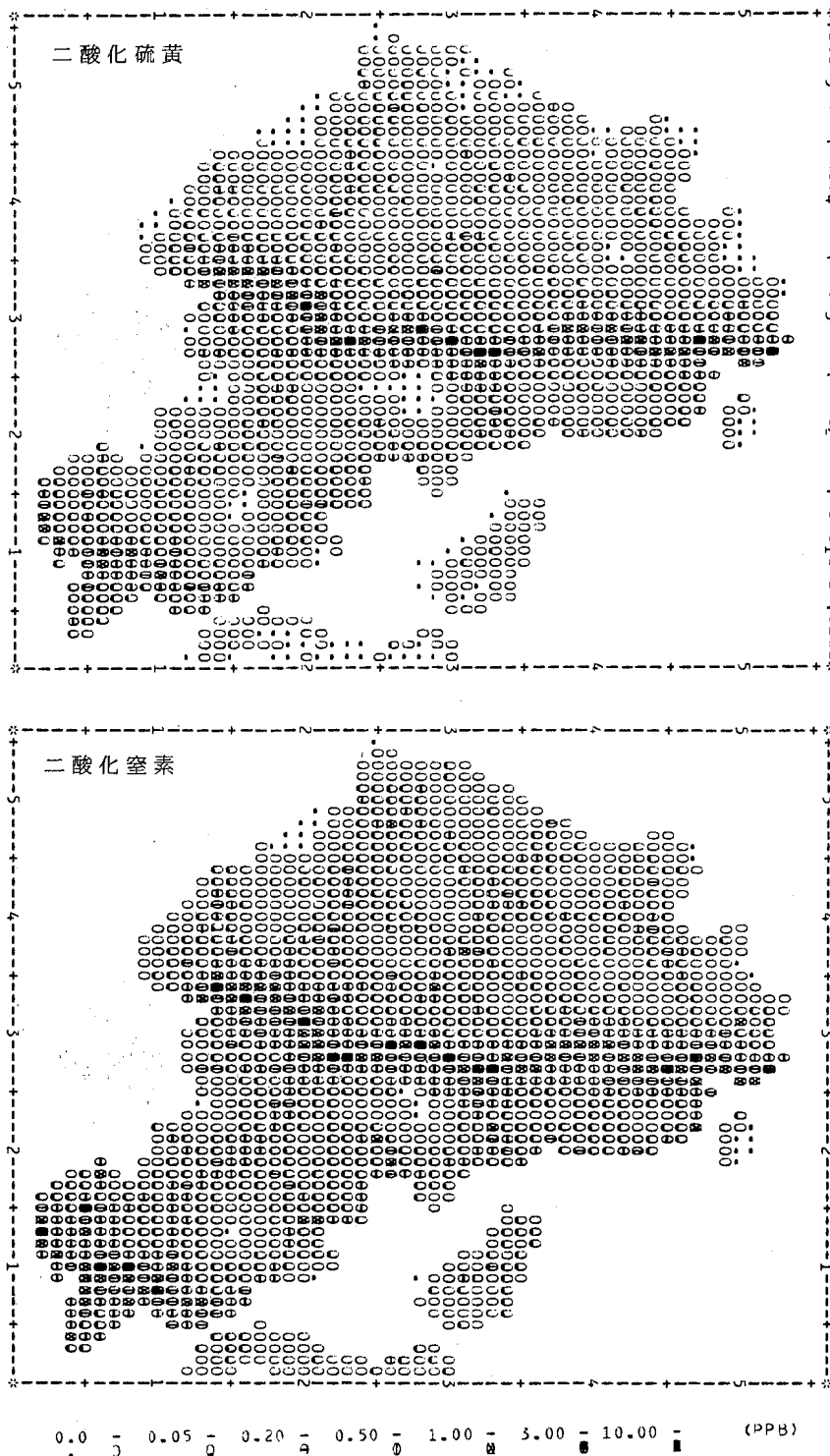


図7 拡散計算結果——自動車幹線によるメッシュ別濃度

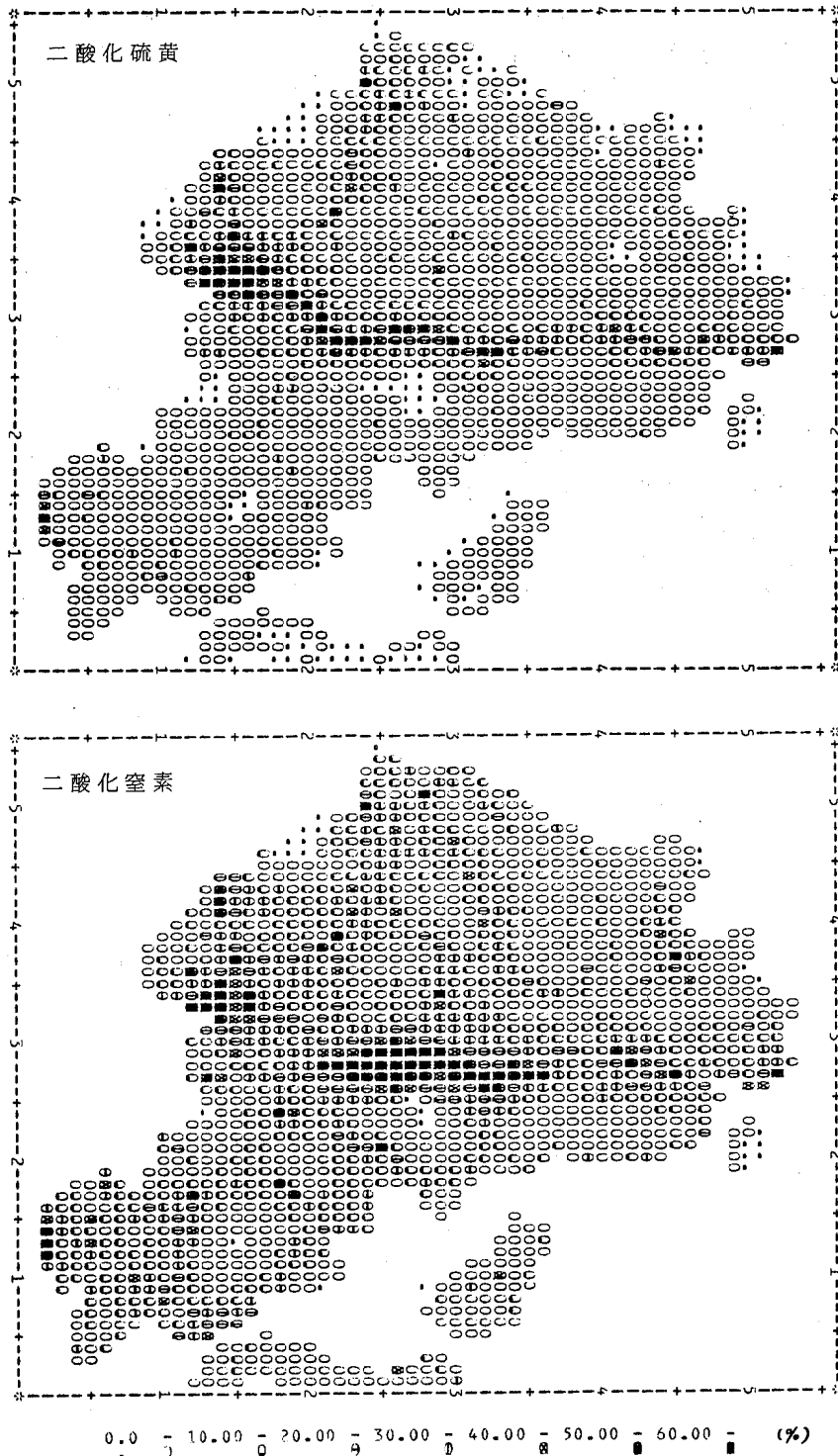


図8 拡散計算結果——自動車幹線寄与濃度の全濃度に対する比率

の二酸化硫黄と二酸化窒素について、自動車幹線寄与濃度の全濃度に対する比率を調べた結果を図8に示す。自動車幹線の寄与は二酸化窒素・二酸化硫黄とも東広島市を中心とする国道2号線で高く、この図は自動車幹線近傍における大気汚染対策としての自動車問題の重要性を示唆している。自動車幹線に自動車細街路を加えて汚染寄与率を評価すると、二酸化硫黄はほとんど変化がないのに対して、二酸化窒素は低濃度である内陸地域の大部分で自動車合計の寄与率が高くなる。これらの結果は汚染質及び地域による汚染構造の違いを示唆している。

4. おわりに

広島中央圏域を対象とした大気情報管理システムの整備概況を紹介するとともに、このシステムを用いた拡散モデルの策定の概況と確定した拡散モデルを用いて調べた大気環境の状況について述べた。

メッシュ計算の実施により、大気汚染常時監視を実施していない地域を含めた地域全体の大気汚染状況の把握

及び特定煙源の汚染寄与率の評価ができるので、本システムは大気環境管理計画の策定に有用な情報を提供するものである。

今後は、広島中央圏域のデータに県内の他地域の各発生源データを加えて環境情報データベースの整備を図るとともに、環境管理計画の策定等に資するように予測・解析プログラムの開発整備を推進する必要があると考える。

参 考 文 献

- 1) 広島県, “広島県環境影響評価の実施に関する指導要綱”, 広島県告示第1353号, 1982.
- 2) 環境庁大気保全局, “窒素酸化物総量規制マニュアル”, 1982.
- 3) 調枝勝幸, “環境情報のメッシュデータ化とその利用について(第2報)―地域メッシュ統計データの利用―”, 広島県環境センター研究報告4, 23-33, 1982.

広島市における大気エアロゾル中の硫酸塩濃度の 経日変動について

瀬戸 信也, 山重 隆

(1985年7月26日受理)

The Daily Variations of Sulfate Concentrations in Atmospheric Aerosol at Hiroshima City

Sinya SETO and Takashi YAMASHIGE

Abstract

Sulfate measurements were carried out at Hiroshima City during the period September-October 1984. The daily variations of sulfate concentrations were analyzed corresponding to that of sulfur dioxide concentrations and meteorological conditions. The pattern of daily variations of sulfate concentrations was similar to that of sulfur dioxide. The mean sulfate concentrations was $10.2 (\mu\text{g}/\text{m}^3)$ under Land/Sea breeze days and was $4.8 (\mu\text{g}/\text{m}^3)$ under No-Land/Sea breeze days. The range of f_s (the ratio of sulfate.S to total.S) was 8.0-28.6%. By using statistical model, the large contributing factors to sulfate concentration were Land/Sea breeze circulation and sulfur dioxide concentration.

1. 緒 言

都市大気中のエアロゾルは、視呈障害の原因となったり¹⁾、人体の呼吸器官に吸入される²⁾等、人の生活に及ぼす影響は大きい。とりわけ硫酸塩は、硝酸塩、アンモニウム塩等と共にエアロゾルの主成分を形成しており、エアロゾルによる汚染機構を解明するためには、硫酸塩の挙動を把握することが重要となる。

硫酸塩に関しては、従来から理論的研究や実験的研究が数多くなされている。これらの研究の多くは、硫酸塩の生成・成長過程を理論的にモデル化するもの³⁾及びこれらの諸過程に関与する環境因子の影響をチャンバー実験により検討するものに大別できる。一方、現実の大気中では発生源条件や気象条件が複雑に変動しているため、理論的研究や室内実験の前提条件が必ずしも満足されない場合が多い。そこで、野外調査の結果に基づいて二酸化硫黄から硫酸塩への変換速度を推定する研究や⁵⁾、硫酸塩の大気輸送シミュレーション⁶⁾等も試みられている。

本研究は、都市域における硫酸塩の挙動を理解するための基礎的データを得ることを目的として、広島市における硫酸塩濃度の経日変動の特性及び二酸化硫黄と気象因子が硫酸塩濃度に及ぼす影響について検討した。

2. サンプリング及び分析

サンプリング地点を Fig. 1 に示す。硫酸塩、二酸化硫黄及び風向風速の測定は広島県環境センターの屋上（地上高：20 m）で行い、気温、相対湿度、日射量及び雨量は広島地方気象台のもの⁷⁾を利用した。環境センターは広島市の南東部に位置し、北側を国道2号線が東西に走っており、広島地方気象台は広島市の南西部の小高い丘陵の上に位置している。広島市内の主要な硫黄化合物の発生源は事業場のボイラーであり、これらは市の中央部を中心として面状に分布している。調査期間は1984年9月26日から10月30日までの35日間である。

硫酸塩の捕集には、ハイボリウム・エアサンプラーを用いた。サンプリング時間は午前9時から翌日の同時刻までの24時間であり、吸引流量は約 $1.3 \text{ m}^3/\text{min}$ である。フィルターの材質には、石英繊維、ガラス繊維及びガラス繊維とテフロンを混合したもの等があるが、硫酸イオンの測定には石英繊維が適するとの報告⁸⁾があり、本調査では Whatman QM-A を使用した。試料の8分の1を切り取り 80°C の温水中で水溶成分を抽出し、硫酸バリウム比濁法⁹⁾を用いて硫酸塩濃度を求めた。

二酸化硫黄濃度の測定には、溶液導電率法が測定原理

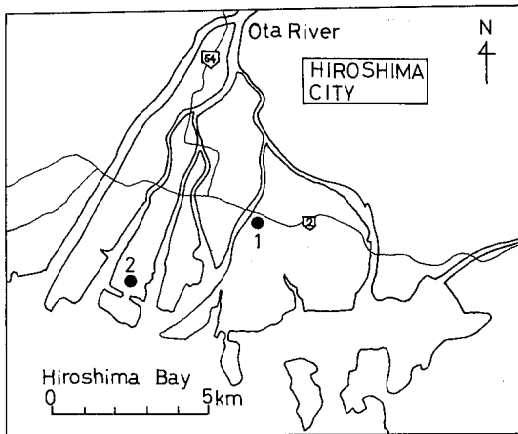


Fig. 1. Schematic diagram of sampling locations.

- 1: Hiroshima Prefectural Research Center for Environmental Science
- 2: Hiroshima Meteorological Observatory

の自動測定機 (KIMOTO MODEL-313) を用いた。二酸化硫黄の日平均濃度は、硫黄塩のサンプリング時間内における二酸化硫黄の1時間濃度を平均したものである。気象因子については、日射量が日総量であり、その他が硫黄塩のサンプリング時間内における個々の測定値を平均したものである。

3. 結 果

硫酸塩濃度と二酸化硫黄濃度の時系列を Fig. 2 に示す。硫酸塩濃度は $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ から $14.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲の中で変動しているが、9月28日、10月1、2日及び10月22日から27日までの期間に顕著に高く、10月3日から21日までの期間に低い。測定期間中の平均濃度は $6.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、この値は昭和54年度の国設大気測定網 (NASN) における年平均値の濃度範囲； $2.8-8.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ のほぼ中間に位置している。二酸化硫黄濃度は9月27日、28日、10月1日から4日までの期間、10月15日及び10月22日から27日までの期間に相対的に高く、最高濃度は10月24日の $40.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ である。一方、10月3日から21日までの濃度は低く、最低濃度は10月13日の $8.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ である。多少の違いはあるものの両汚染物質濃度の変動パターンは比較的よく似ている。

気象条件の時系列を Fig. 3 に示す。上段に地上風系とスカラー日平均風速を、下段に気温、湿度、日射量及び降雨量をそれぞれ示す。風系の分類に海陸風の有無を用いた理由は、瀬戸内沿岸域においては汚染物質濃度の日変化が海陸風の有無に依存することが指摘されている¹¹⁾ ためである。海陸風が吹く日：海陸風日とは、昼間に南

西寄りの風が持続して吹き、さらに夜間に北東寄りの風が持続する、という二つの条件を共に満たす日とし¹²⁾、

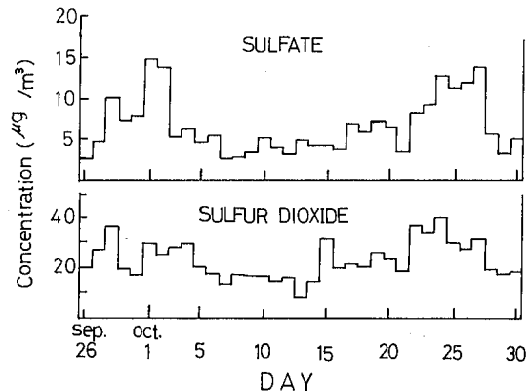


Fig. 2. Daily variations of the sulfate and sulfur dioxide.

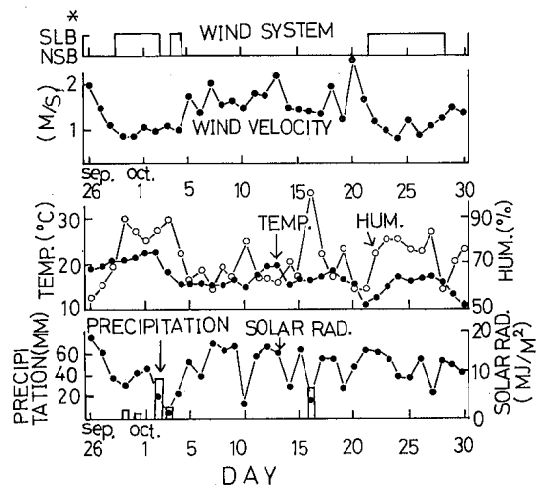


Fig. 3. Daily variations of meteorological factors.

- * SLB: Land/Sea breeze day
- NSB: No-Land/Sea breeze day

その他の日を海陸風が吹かない日：非海陸風日とした。海陸風日は9月29日から10月2日までの期間、10月4日及び10月22日から28日までの期間である。測定期間中の風速の変動範囲は $0.8-2.7 \text{ m/s}$ であるが、海陸風日には 1 m/s 前後の弱風となることが特徴的である。

気温は 11.4°C から 23.5°C の範囲を周期的に変動しながらしだいに低下している。日射量は短い周期で湿度とほぼ逆位相で変動している。日射が強く、かつ気温が高い日に海陸風が吹かない現象がみられるが、この原因は上層の一般風が強いと考えられる。湿度は 50% か

ら 90 % の範囲を変動し、雨は 9 月 29 日、30 日、10 月 2 日、3 日及び 16 日に降っているが、とりわけ 10 月 2 日と 16 日には 30 mm 以上の強い雨を記録している。

4. 考 察

4.1 二酸化硫黄と気象因子が硫酸塩濃度に及ぼす影響

3 節では主として硫酸塩濃度と二酸化硫黄濃度及び気象因子の変動を個別にみてきたが、本節では二酸化硫黄濃度と気象因子が硫酸塩濃度に及ぼす影響について検討する。最初に、硫酸塩濃度と各因子の変動傾向を把握するため、硫酸塩濃度に対する二酸化硫黄濃度と気象因子の相関係数を Table 1 に示す。硫酸塩濃度は、風系、二酸化硫黄濃度、湿度及び気温と正の相関を、風速及び日射量と負の相関をそれぞれ持つ。なお、風系については海陸風日を 1、非海陸風日を 0 として数値化している。

従来の研究では環境大気中の硫酸塩は二酸化硫黄等のガス状物質が酸化されて生成される二次粒子として取り扱われてきたが¹³⁾、近年になってディーゼル車から一次粒子の硫酸塩が環境大気中に排出されることが報告されている¹⁴⁾。しかし、都市大気中の硫酸塩は一次粒子よりも二次粒子が多いと考えられる¹⁵⁾ので、二次粒子と比較して一次粒子を無視し得ると仮定すれば二酸化硫黄から硫酸塩への変換率： f_s は近似的に次式で表現できる。

$$f_s = \frac{\text{SO}_4^{2-}\text{S}}{\text{SO}_4^{2-}\text{S} + \text{SO}_2\text{S}} \times 100 \quad (\%)$$

ここに、 SO_4^{2-}S は硫酸塩中の硫黄濃度、 SO_2S は二酸化硫黄中の硫黄濃度である。

f_s の時系列を Fig. 4 に示す。 f_s の変動範囲は 0.8 – 28.6 %、平均値は 15.7 % である。Fig. 2 の硫酸塩濃度と f_s の変動パターンを比較すると、両者ともに 10 月 1 日、2 日及び 10 月 25 日から 27 日までの期間に高く、10 月 3 日から 12 日までの期間及び 10 月 14 日から 21 日までの期間に低い点では一致している。一方、硫酸塩濃度のみが 9 月 29 日から 30 日にかけて低下していること、 f_s のみが 10 月 13 日に高いこと等、両者の変動傾向が異なる場合もみられ、この現象は硫酸塩濃度の変動が二酸化硫黄濃度の

みでは十分に説明できないことを示している。

他地域における f_s の報告例としては、セントルイスの 7 測定局における年平均値の 19 %¹⁶⁾、イギリスの火力発電所近くの 2 地点とバックランド 1 地点を合わせた年平均値の 12 %¹⁷⁾ 等がある。広島市における f_s の平均値は、これらの地域の年平均値のほぼ中間に位置している。

次に、気象因子と硫酸塩濃度の関係について検討する。硫酸塩濃度を風系別に平均すると海陸風日が $10.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、非海陸風日が $4.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、海陸風日の方が顕著に高い。この現象は、海陸風日には風が弱く、非海陸風日には風が強いことから、風による拡散効果の違いに起因すると推測されるが、循環特性を持つ海陸風が汚染物質を地域内に停滞させる効果にも起因していると考えられる。すなわち、硫酸塩は二酸化硫黄と比較して大気中の滞留時間が長いので、海陸風が吹くような閉鎖的な気象条件のもとではしだいに蓄積されて高濃度が出現するものと推測される。このことは、Fig. 4 に示すように海陸風日が連続すると f_s がしだいに増加する現象からも伺える。

硫酸塩濃度に及ぼす湿度の影響に関しては、チャンバー実験から、湿度が高くなれば硫酸ミストの生成量が増加することを指摘した報告例がある¹⁸⁾。両者の関係を Fig. 2 と Fig. 3 から推察すれば、湿度が高い期間には硫酸塩濃度も高い場合が多く、環境大気中においても湿度は硫酸塩濃度に影響を及ぼす因子の一つと考えられる。

硫酸塩濃度に及ぼす降雨の影響に関しては、降雨日に硫酸塩濃度が顕著に低下する場合とそうでない場合があることが特徴的である。前者には 9 月 29 日と 10 月 3 日の降雨が、後者にはその他の降雨がそれぞれ該当する。この現象の原因は現時点では明らかでないが、一般に硫酸塩の濃度変動は降雨前日の硫酸塩濃度及び降雨強度、継続時間等の降雨の諸過程に依存するものと考えられ、今後より多くのデータを蓄積して検討する必要がある。気温と日射量は、湿度と同様に二酸化硫黄から硫酸塩への変換過程に関与する因子と推測されるが、硫酸塩濃度との相関はさほど大きくない。

Table 1. Correlation coefficients of sulfur dioxide and meteorological factors with sulfate.

SO ₂	Wind velocity	Temperature	Humidity	Solar Rad.	Wind system *
0.669	-0.608	0.345	0.532	-0.368	0.749

* Land/Sea breeze day : 1

No-Land/Sea breeze day : 0

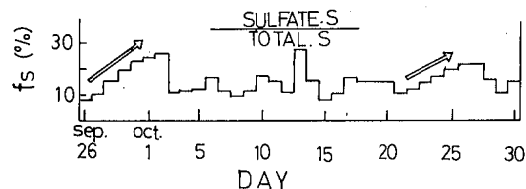


Fig. 4. Daily variation of the f_s .

Total.S = Sulfate.S + Sulfur dioxide.S

Table 2. Results of multiple regression analysis.

Significance level	0.02
Linear regression formula	$\text{SO}_4^{2-} (\mu\text{g.s/m}^3) = 0.116 \text{ SO}_2 (\mu\text{g.s/m}^3) + 1.330 \text{ SLB}^* + 0.408$
Coefficient of determination	0.650
Significance level	0.05
Linear regression formula	$\text{SO}_4^{2-} (\mu\text{g.s/m}^3) = 0.120 \text{ SO}_2 (\mu\text{g.s/m}^3) + 1.204 \text{ SLB}^* + 0.082 \text{ TEMP } (^{\circ}\text{C}) - 1.037$
Coefficient of determination	0.692

* Symbol SLB 0: No-Land/Sea breeze day
1: Land/Sea breeze day

4.2 硫酸塩濃度の統計モデル

硫酸塩濃度に対する二酸化硫黄濃度及び気象因子の関わり方を定量的に表現し、硫酸塩濃度への各因子の寄与を見積ることは、硫酸塩濃度を予測・評価する際に必要となる。以下では硫酸塩濃度の重回帰モデルについて述べる。

硫酸塩濃度と各因子は線形と仮定し、目的変数を硫酸塩濃度、説明変数を各因子とする。ここで硫酸塩濃度と二酸化硫黄濃度は共に硫黄濃度で表わし、海陸風の有無はダミー変数として取り扱う。ステップワイズ回帰により説明変数を選択しモデルを決定した。Table 2に計算結果を示す。モデルに取り込まれた因子は、有意水準が2%の場合、二酸化硫黄濃度と海陸風の有無であり、有意水準が5%の場合、二酸化硫黄濃度、海陸風の有無及び気温である。前者のモデルで硫酸塩濃度の全変動の65%が、後者のモデルで69%が、それぞれ説明できる。この結果から、硫酸塩濃度は主として二酸化硫黄濃度と海陸風の有無から推定できることがわかる。したがって常時監視局のデータのみから硫酸塩濃度が求まることになり、このモデルは実用面においても有用である。なお、湿度と風速は硫酸塩濃度と強い相関を持つが、これらはいずれも海陸風の有無とも相関が強いためモデルに取り込まれなかったものと考えられる。

5. ま と め

広島市内において、1984年9月から10月にかけて大気エアロゾル中の硫酸塩濃度を測定し、二酸化硫黄濃度及び気象因子との関連性を検討した結果、次のことが明らかとなった。

- 1) 硫酸塩濃度の変動範囲は $2.5\text{--}14.7 \mu\text{g/m}^3$ であり、平均濃度は $6.6 \mu\text{g/m}^3$ である。
- 2) 硫酸塩濃度と二酸化硫黄濃度の変動パターンはよく

似ている。また、 f_s の変動範囲は $8.0\text{--}28.6\%$ 、平均値は 15.7% である。

- 3) 硫酸塩濃度は海陸風の有無に依存しており、平均濃度は海陸風日が $10.2 \mu\text{g/m}^3$ 、非海陸風日が $4.8 \mu\text{g/m}^3$ である。
- 4) 硫酸塩濃度の重回帰モデルによると、硫酸塩濃度は主として二酸化硫黄濃度と海陸風の有無から推定できる。

今後の課題は、測定地点を増やして硫酸塩濃度の地域分布を把握すること及びサンプリング時間をより短かくして硫酸塩濃度の日内変動について検討することである。

参 考 文 献

- 1) B. P. Leaderer, T. R. Holford, J. A. Stolwijk (1979) Relationship between sulfate aerosol and visibility, *J. Air Pollut. Control Ass.*, **29** (2), 154-157.
- 2) 高橋幹二 (1982) 基礎エアロゾル工学, 7, 養賢堂, 東京.
- 3) J. G. Calvert, Fu Su, J. W. Bottenheim, O. P. Strausz (1978) Mechanism of the homogeneous oxidation of sulfur dioxide in the troposphere, *Atmos. Environ.*, **12**, 197-228.
- 4) M. Luria, L. Stockburger, K. J. Olszyna, J. F. Meagher (1982) Dynamics of sulfate particle production and growth in smog chamber experiments, *Atmos. Environ.*, **16** (4), 697-708.
- 5) 松田八束, 真室哲雄 (1979) 大気中二酸化硫黄のエアロゾルへの変換, 大気汚染学会誌, **14** (2), 71-78.
- 6) A. Eliassen (1978) The OECD study of long range transport of air pollutants: long range transport modelling, *Atmos. Environ.*, **12**, 479-487.

- 7) 広島地方気象台 (1984) 昭和 59 年 9 月 - 10 月地上気象観測日原簿.
- 8) 久松由東, 森忠司, 松下秀鶴 (1981) 大気粒子状物質中の陰イオン分析値に及ぼす捕集用フィルターの影響, 大気汚染学会誌, **16**(1), 26-34.
- 9) 大喜田敏一 (1974) 環境汚染分析法 6 硫酸酸化物, 105-106, 大日本図書, 東京.
- 10) 日本環境衛生センター (1980) 昭和 54 年度環境庁委託業務結果報告書 (国設大気測定網 (NASN) 浮遊粉じんおよび浮遊粒子状物質分析結果報告書).
- 11) 瀬戸信也, 大原真由美, 宮田賢二 (1982) 広島県沿岸地域の大気汚染と海陸風 - SO_2 , NO_2 , O_3 の日変化について -, 日本気象学会秋季大会講演予稿集, 69, 札幌.
- 12) 大原真由美, 瀬戸信也, 宮田賢二 (1983) 広島県の海陸風 - 広島市とその周辺 -, 広島県環境センター研究報告, **5**, 11-23.
- 13) Paul F. Fennelly (1975) Primary and secondary particulates as pollutants A literature review, *J. Air Pollut. Control Ass.*, **25**(7), 697-704.
- 14) W. R. Pierson, W. W. Brachaczek, D. E. McKee (1979) Sulfate emissions from catalyst-equipped automobiles on the highway, *J. Air Pollut. Control Ass.*, **29**(3), 255-257.
- 15) 大喜田敏一 (1984) 大気汚染物質レビュー エーロゾル, 日本科学技術情報センター, 181.
- 16) A. P. Altshuller (1984) Atmospheric particle sulfur and sulfur dioxide relationships at urban and nonurban locations, *Atmos. Environ.*, **18**(7), 1421-1431.
- 17) A. Martin, F. R. Barber (1985) Particulate sulphate and ozone in rural air: Preliminary results from three sites in central England, *Atmos. Environ.*, **19**(7), 1091-1102.
- 18) 嶋田勇 (1981) 光化学反応による硫酸ミストの生成, 大気汚染学会誌, **16**(1), 12-17.

植物を用いた大気環境評価に関する研究

—自動車排ガスが樹木葉に及ぼす影響—

伊 藤 俊

(1985年8月10日受理)

Studies on Evaluation of Atmospheric Environment by Plants

— The Effect of Traffic Air Pollution on Some Tree Leaves —

Takashi ITOH

1. 緒 言

大気環境中における汚染質の状況は、測定体制の整備拡充等により、数値的には明確になり種々の知見も得られてきた。過去に問題となった、工業化・都市化によってもたらされた環境汚染は、個々の汚染質でみる限り、種々の規制により数値で示される濃度としては低下してきているものが多い。しかし、汚染質が人間や他の生物に及ぼす影響については解明されていないことが多い。生物がその生息する環境質からどのような影響を受けているかを知ることは、環境を評価する上で理化学的な汚染質濃度測定値を得ることとは別の重要な要素であると考えられる。このような観点から、生物を通して環境の状態を把握しようとする試みがなされてきつつある¹⁾。

生物に対する影響の調査は、種々の材料・方法で実施されているが、大気汚染との関連を調べる上では植物が多用されている。植物に対する影響を調べるには、汚染質から受ける障害の度合いを測る方法が用いられている^{2), 3), 4)}。

ここでは、簡易光合成測定装置を用いて樹木葉の光合成速度を測り、大気汚染の目安としての葉面付着物との関係を調べた。その結果、葉面付着物成分の付着量と光合成速度の減少には相関のあることがわかり、樹木葉が自動車排ガスから受ける影響についての知見が得られたので報告する。

2. 調 査

2.1 調査の概要

調査にあたって対象樹木を選定するための予備調査⁵⁾を実施し、次の条件を満たすものの中からクスノキとヒイラギモクセイを選定した。

① 年間を通して調査できる。

② 調査しようとする地域の多くの地点で普遍的に植栽されている。

③ 調査するのに適当な大きさと形状の葉を持つ。

葉の採取は、調査対象樹種ごとに樹高・幹の太さが同程度のものについて行った。採取位置は、地上高1~2 mで日当りの良い枝の先端に近いところである。採取した葉はポリエチレン製の容器又は袋に入れて実験室に持ち帰り、各種の測定に供した。

調査地点は広島市内の図1に示す3地点である。これらの調査地点は、根平らが着生植物の生息状況を基に区分した環境帯⁶⁾によると、A地点が都市化の進行した地域である環境帯Ⅱ、B・C地点が比較的清浄な地域である環境帯Ⅰに属している。調査地点の実際の状況は、A地点は交通量の多い幹線道路に面し、自動車排ガスの影響を受ける典型的な地点であり、B・C地点は都心の大規模な緑地帯で、汚染の影響は比較的少いと考えられる地点である。

調査は1983年10月から11月にかけて、各調査地点で1回ずつ葉を採取することにより実施した。

2.2 測定方法

(1) 葉面付着物

採取した葉をポリエチレン製の容器に入れ、蒸留水を加えて超音波洗浄を行って洗浄液を得た。この洗浄液を孔径0.5 μm の石英繊維製ろ紙(Wattman QMA)で吸引ろ過した後、残渣とろ液について図2の操作⁷⁾を行い、葉面付着物の各成分を定量した。

(2) 光合成速度

図3の装置⁸⁾を用いて光合成速度を測定した。光合成測定用試料には、採取した葉を直径1 cmのリーフポンチで打ち抜いた葉ディスクを用いた。測定装置の反応容器の下部に1M $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-KHCO}_3$ 混合溶液を入れて、反応容器中の CO_2 濃度が常に一定となるようにし^{8), 9)}、反応容

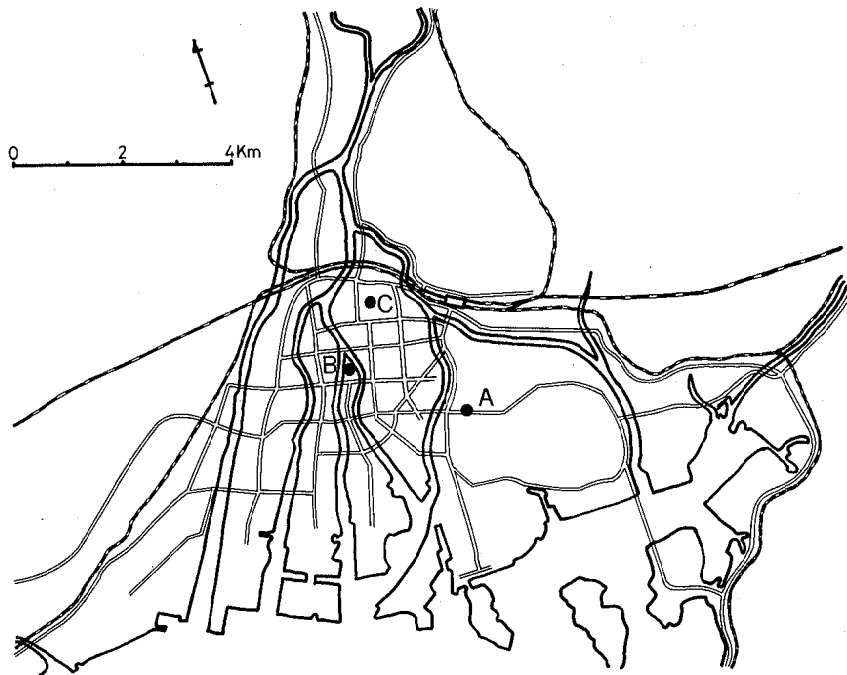


図1 調査地点

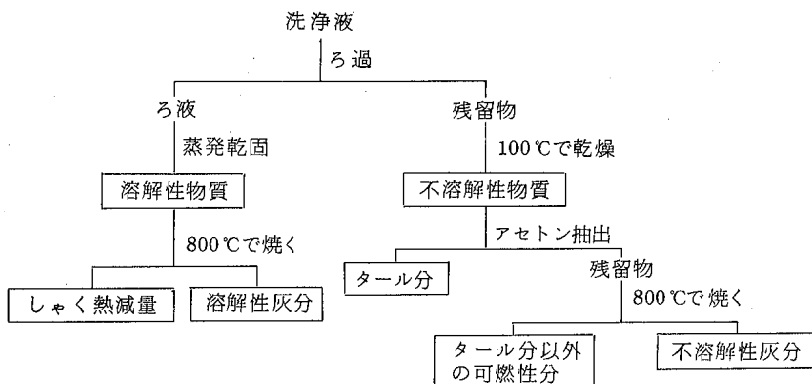


図2 葉面付着物成分の分析

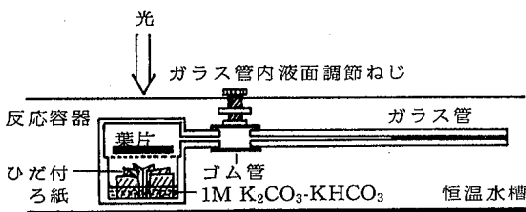


図3 光合成測定装置

恒温水槽に入れた。反応容器中の温度が安定した後、光を照射して、光合成によって発生した O_2 量をガラス管の検容計で読みとった。光源はレフランプを用い、反応容器内の照度は光源との間隔を変えることにより調節した。

光合成速度は、 CO_2 濃度0.1～0.15%、温度25～35℃で最大となるとされている¹⁰⁾ので、この調査における測定では CO_2 濃度0.1%、温度30℃とした。

(3) 葉面積と乾葉重量

葉の構造を示す指標として、葉面積と乾葉重量を常法により測定した。

器の上部に葉ディスクを4枚入れた後、装置を30℃の

3. 結果と考察

3.1 葉面付着物からみた樹木周囲の大気環境

3.1.1 葉面付着物測定結果

単位葉面積あたりの付着物総量及び各付着物成分量を表1に示す。付着物総量は、A地点のクスノキ・ヒイラギモクセイ及びB地点のクスノキが他に比べて多かった。従って、これらの樹木周辺が他に比べて汚染の程度が高いといえる。しかし、各付着物成分についてみると、その分布傾向が調査地点や調査対象樹種でそれぞれ違うため、汚染の原因が個々に異なっていると考えられる。

3.1.2 付着物成分相互の関係

(1) 無機性付着物と有機性付着物

表1 葉面付着物分析結果

調 査 樹 種 調 査 地 点	ヒイラギモクセイ			ク ス ノ キ		
	A	B	C	A	B	C
葉 面 付 着 物 総 量	355.5	32.8	69.5	156.6	113.5	48.7
溶 解 性 付 着 物 量	88.9	10.2	11.8	82.8	34.4	9.5
└ シャク熱減量	53.5	7.9	6.8	70.0	24.2	6.0
└ 溶 解 性 灰 分	35.4	2.3	5.0	12.8	10.2	3.5
不 溶 解 性 付 着 物 量	266.6	22.6	57.7	73.8	79.1	39.2
└ タ ー ル 分	26.2	5.1	4.8	16.7	7.8	4.8
└ タール分以外の可燃性分	98.0	16.9	43.5	28.5	25.2	24.0
└ 不 溶 解 性 灰 分	142.4	0.6	9.4	28.6	46.1	10.4

(単位 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

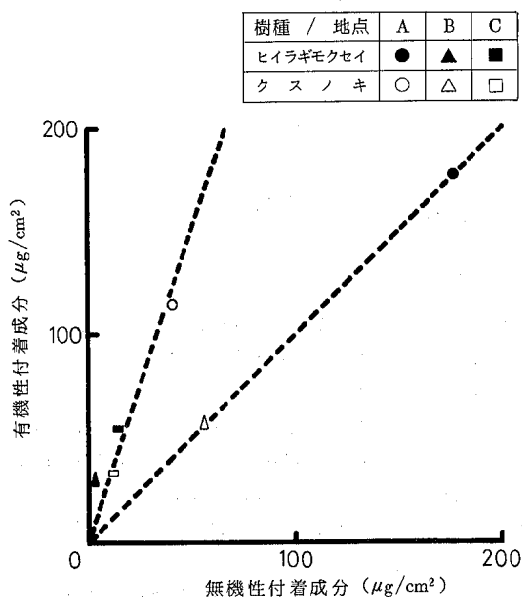


図4 無機性付着成分と有機性付着成分の関係

付着物成分を無機性成分(溶解性灰分, 不溶解性灰分)と有機性成分(灼熱減量, タール分, タール分以外の可燃性分)に分類したところ、これらの関係は図4のようになった。A地点のヒイラギモクセイとB地点のクスノキでは両者の割合がほぼ等しかったが、その他は有機性成分の割合が高く、無機性成分の3~10倍程度であった。この理由としては、無機性成分が比較的容易に脱離することが考えられる。

(2) タール分とタール分以外の可燃性分

タール分とタール分以外の可燃性分の関係は図5のようになった。両樹種ともA地点を除いてタール分は同程度の値を示し、さらにクスノキにおいては全調査地点でタール分以外の可燃性分が等しかった。これらのことは、

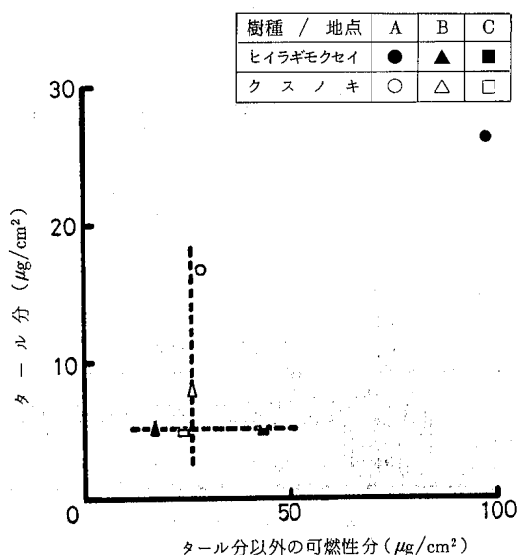


図5 タール分とタール分以外の可燃性分の関係

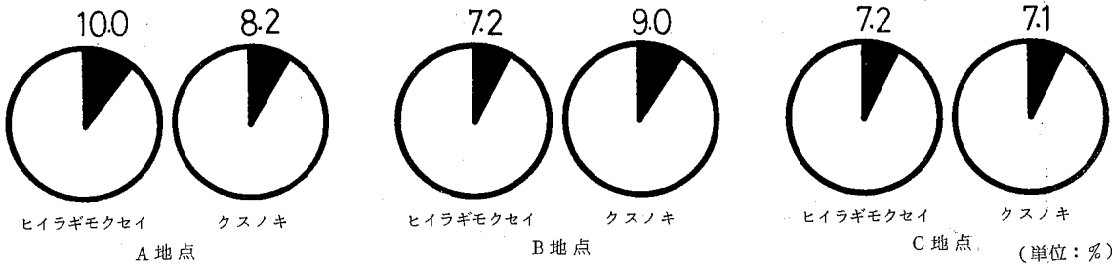


図 6-1 葉面付着物中の溶解性灰分の割合

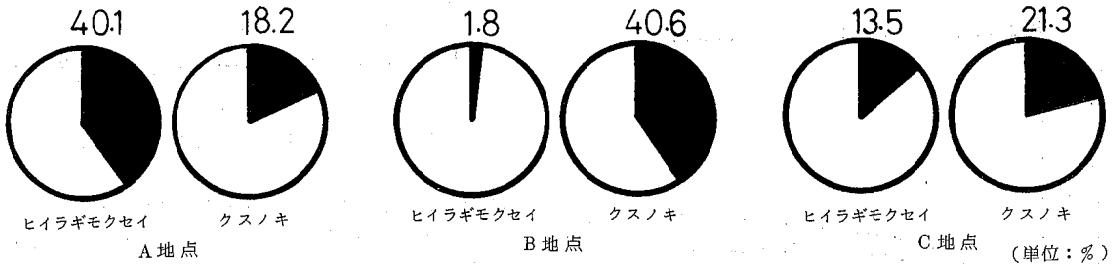


図 6-2 葉面付着物中の不溶性灰分の割合

市街地においては葉面付着物成分のうちタール分量が自動車走行による影響度合いを示すものと考えられる。

(3) 溶解性灰分と不溶性灰分

溶解性灰分と不溶性灰分がそれぞれ葉面付着物成分中に占める割合を図 6-1 と図 6-2 に示す。溶解性灰分の割合は調査地点・調査樹種にかかわらずほぼ等しかったのに対し、不溶性灰分の割合はばらつきが多かった。これらのことは、塩類の影響と考えられる溶解性灰分が一定の割合で普遍的に存在すること、不溶性灰分は局部的で人為的な影響によることを示すものと考えられる。

3.1.3 調査地点における汚染の特徴

葉面付着物成分の溶解性灰分・タール分・タール分以外の可燃性分・不溶性灰分は、それぞれ塩類・自動車走行に由来する不揮発性有機化合物・燃焼に由来する遊離炭素等の可燃物・岩石成分と考えられる。葉面付着物測定結果から、各調査地点における汚染の状況は次のように推察される。

① A 地点では道路に面しているため、自動車走行による砂じんと道路構築材料の研削・巻き上げ、排ガスにより、他の地点に比べて各付着物成分が多くっていると考えられる。ここでの両樹種の植栽状況は、ヒイラギモクセイが車道と歩道の分離帯として植栽されているのに対し、クスノキは幅 4 m の歩道と道路外用地の境界に植栽されている。また、葉の採取位置も樹高が低いためにヒイラギモクセイの方が低い。このような植栽位置と葉の採取位置が両樹種における各付着

物成分量の相異となってあらわれたと考えられるが、これを汚染質発生源からの距離による減衰とすれば、この度合いはタール分以外の可燃性分と不溶性灰分が大きいのに対し、タール分では小さい。

② B 地点及び C 地点は樹木の多い公園の中心部であるため自動車走行の影響は少く、各付着物成分も A 地点より少く、特にタール分は両地点ともいずれの樹種もほぼ等しく、市街地におけるバックグラウンド的な値と考えられる。このことと、周囲に障害物のない A 地点でタール分の距離減衰が他の付着物成分に比べて小さいことを考え併せると、タール分は自動車走行による影響のなかでも排ガスが及ぼす影響の指標であると考えられる。

3.2 光合成速度

光合成速度と照度の関係を図 7 に示す。各調査地点において、いずれの調査樹種も光合成速度は照度とともに増加するが、20 klux 以上では増加率が低下しほぼ一定値を示す傾向にあったので、照度 20 klux における値を光合成速度値とした。図 7 において、照度の増加に伴う光合成速度の増加は A 地点を除いてクスノキよりヒイラギモクセイの方が大きく、また、ヒイラギモクセイでは調査地点による差も大きかった。このことは、ヒイラギモクセイがクスノキより周囲の環境に鋭敏に反応することを示していると考えられる。

光合成速度値と葉面付着物成分の関係をみると、図 8

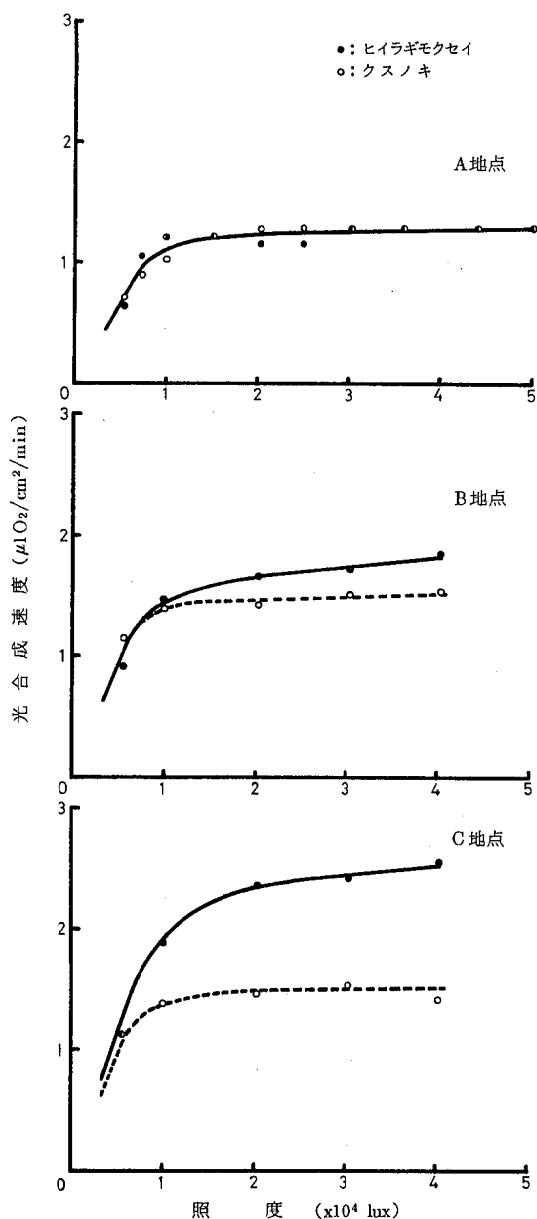


図7 照度と光合成速度の関係

に示すようにタール分との間でその付着量の増加に伴い光合成速度値が減少する傾向がみられた。このことは、葉面付着物成分のなかではタール分が光合成能力に影響を及ぼす因子であることを示していると思われる。従来から、道路沿に植栽された樹木葉における光合成能力低下の原因としては、自動車排ガス中のタール分が葉面の気孔をふさぎガス交換を阻害するためであるといわれてきた¹¹⁾。樹木葉の光合成速度を、筆を用いて葉面を洗浄

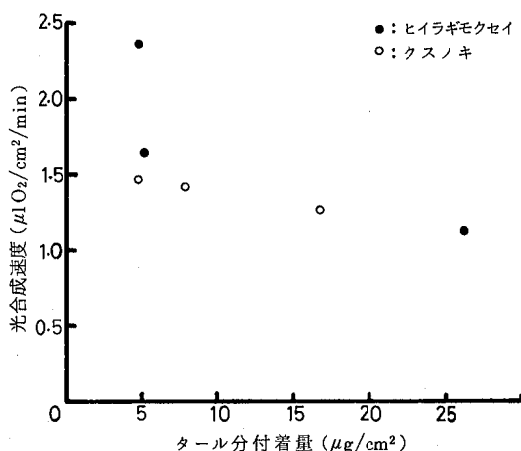


図8 タール分付着量と光合成速度の関係

したものと同洗浄のもので比較した調査によれば、交通量の多い交差点では両者に差はなく、その他の地点では洗浄葉の光合成速度が増大したという¹¹⁾。すなわち、自動車排ガスによる汚染は除去されにくく、汚染により光合成能力が低下しているとされているが、先の測定結果はこのことを裏付けているようにも思われる。

しかし、光合成速度について今回筆者が測定した方法では、リーフポンチで打ち抜いた葉ディスクを用いているため、葉面の気孔を通してのガス交換よりも葉の切り口を通してのガス交換の割合が高い⁸⁾ので、従来の説では光合成能力の低下を説明できない。今回の測定結果からは、自動車排ガス全体が樹木葉の内部構造に影響を及ぼしてその機能を阻害し、その結果として光合成能力の低下がみられ、葉面付着物成分のなかのタール分は自動車排ガス曝露の度合いを示す一つの指標であると考えた方が合理的であるように思われる。

3.3 葉面積比と汚染の状況

葉面積と乾葉重量の関係は図9のとおりで、それぞれの値が樹種ごとに固有の範囲内にあることがわかった。しかし、ヒイラギモクセイにおいては、A地点が他の2調査地点に比べ、葉面積・乾葉重量とも特異的に小さいことから、この周囲の環境が他と大きく異なっていることがわかる。

葉面積を乾葉重量で除して葉面積比を求めた。葉面積比は葉の厚さを表す指標で、汚染を受けた葉は葉面積比が増大し、葉厚は薄くなるとされている¹²⁾。各調査地点における調査対象樹木の葉面積比は図10のとおりであった。いずれの調査対象樹種ともA地点で葉面積比は最大であった。また、ヒイラギモクセイに対するクスノキ

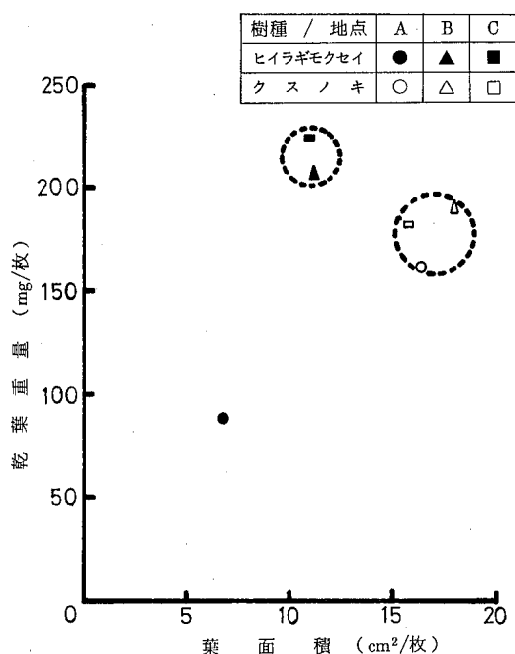


図9 葉面積と乾葉重量の関係

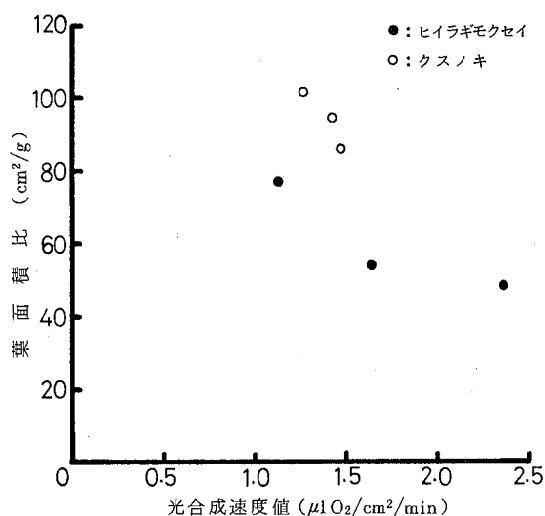


図11 光合成速度値と葉面積比の関係

モクセイが受ける汚染の程度はほぼ等しいのに対し、A地点ではクスノキよりヒイラギモクセイの方が汚染を受けている程度が高いことを示しており、葉面付着物測定結果からわかった汚染の状況を裏付けているものと考えられる。また、A地点における結果は、道路近傍における汚染の直接的な影響は、あまり遠くまでは及ばないことを示唆していると考えられる。

光合成速度と葉面積比の関係は図11のとおりで、いずれの調査対象樹種も光合成速度が小さいものは葉面積比が大きくなっている。このことは、汚染の影響によって光合成速度が低下することにより葉が薄くなっていることを示している。すなわち、汚染により樹木葉の成長、ひいては樹木の成長に大きな影響を与えることを推察させる。

4. 結 言

広島市内の街路・公園に植栽されている樹木の葉を用いて、周囲の大気環境から受ける影響を調べたところ、次のようなことがわかった。

- ① 葉面付着物の構成成分とその量は、樹木周囲の大気汚染状況をよくあらわしている。特に自動車による汚染状況について明瞭であった。
- ② 自動車排ガスは樹木葉の光合成能力を阻害しており、葉面付着物成分のなかでタール分が自動車排ガス曝露の度合いを示す指標となる。
- ③ 自動車排ガスの影響により樹木の成長は抑制されているが、直接的な影響は道路周辺のごく狭い範囲にしか及んでいない。

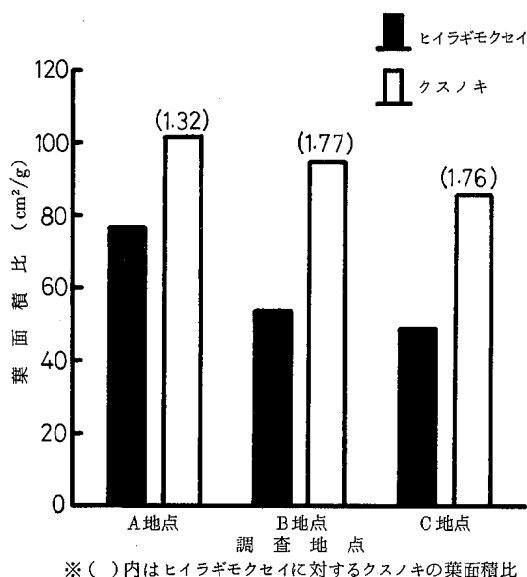


図10 葉面積比

の葉面積比の割合は、B・C地点ではほぼ等しかったのに対し、A地点ではこれより高かった。これらのことから3つの調査地点の中ではA地点が最も汚染の度合いが高いことがわかる。しかも、B・C地点においては、それぞれの調査地点でクスノキが受ける汚染の程度とヒイラギ

参 考 文 献

- 1) 高原栄重 (1974) 環境緑地 1—都市緑地の計画, 108-122, 東京, 鹿島出版会.
- 2) 松中昭一編 (1979) 図説環境汚染と指標生物, 2-41, 60-141, 東京, 朝倉書店.
- 3) 野内勇, 大平俊男 (1974) 東京都公害研究所年報, 5, 56-61.
- 4) 平井篤造 (1981) 近畿大学公害研究所研究報告10周年記念号, 65-80.
- 5) 伊藤俊, 広島市内における指標植物選定調査, 未発表.
- 6) 根平邦人, 畦浩二 (1981) ヒコビア 1, 425-429.
- 7) 大気汚染研究全国協議会編 (1969) 大気汚染ハンドブック(1)測定編, 37, 東京, コロナ社.
- 8) 高沖武 (1980) 遺伝, 34(2), 37-42.
- 9) 日本化学会編 (1958) 実験化学講座 24 生物化学Ⅱ, 85-137, 東京, 丸善.
- 10) 田崎忠良編 (1978) 環境植物学, 88-118, 東京, 朝倉書店.
- 11) 日本生態学会環境問題専門委員会編 (1975) 環境と生物指標 1—陸上編一, 23-39, 東京, 共立出版.
- 12) 日本生態学会環境問題専門委員会編 (1975) 環境と生物指標 1—陸上編一, 8-12, 東京, 共立出版.

広島県における酸性雨 (2)

—1980～1982年度のイオン濃度について—

大原 真由美

(1985年9月10日受理)

Acid Rain in Hiroshima Prefecture (2)

—The Ion Concentrations of Rains at 8 Stations
during July 1980 and March 1983—

Mayumi OOHARA

1. はじめに

酸性雨問題は、北欧、北米のここ30年間に於ける雨水の酸性化による生態破壊を機に、研究熱が一段と高まり、我が国でも1983年から環境庁委託により全国規模での実態把握と発生機構 (wash out と rain out) 及び生態系への影響調査・研究が始められたところである。

広島県では1980～1982年において、関東に端を発した初期降水分取法 (5 mm 降水を1 mm 毎に分取する) で、県内8地域で調査をした。その結果、既報¹⁾で示したように、その年の気象の特徴を受け pH 値が変化すること、初期降水5 mm までの雨は pH 4.0～5.0 が70% を占めること、他の大気汚染質 (NO_x , SO_x など) が低濃度である内陸部の庄原 (中国山地沿) で pH が最も低く、沿岸域では西部程低く、東部程高いことなどが明らかになった。

本報告では、1980年～1982年度の調査結果を、pH のみでなく、EC, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ に関して、降雨段階別のイオン濃度の変化、陰イオンの月変動、イオンの年変化、1980～1982年度までの3年間のイオンの最大、最小、平均値と地域差について述べる。

酸性雨調査は、調査する時期、採取法 (1 mm 分取、全降雨、ろ過式等) により測定値が変動する。そのため全国的比較を行う際、採取法の違い、採取時期の違いから単純に比較ができないが、できる限り、他地域との比較を混じえながら考察を試みた。

2. 調査方法

2.1 調査地域

調査は Fig. 1 に示す8地域で行った。既報¹⁾でも示したが、県内の主要沿岸工業地域である大竹、呉、竹原、

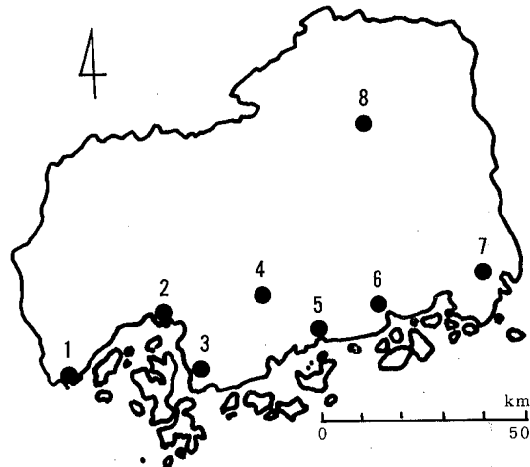


Fig. 1. Sketch map of sampling stations.

1. Ootake 2. Hiroshima 3. Kure
4. Higashi-hiroshima 5. Takehara
6. Mihara 7. Fukuyama 8. Shōbara

三原、福山と、都市域である広島と、沿岸から15 km 離れた学園都市の東広島、及び、海岸線から50 km 内陸に入った中国山地沿いに位置する農業地域の庄原である。

2.2 調査期間

1980年7月、10月、1981年3月、5月、8月、11月、1982年3月、5月、8月、11月、1983年3月を調査月と定め、その間に降った雨を対象とした。なお、大竹、呉は1980年度は実施していない。

2.3 雨水採取方法

既報¹⁾で示したように感雨計と雨水採取器 (小笠原計

器製作所製, R-100 型) を連動させ採取した。

2.4 分析項目及び分析法

pHはイオン電極法(東亜電波製 Model HM-20B)で、導電率(以後ECと言う)は導電率計(東亜電波製 Model CM-5B)で、 F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ はイオンクロマトグラフィー(Dionex社製, System 10)で分析した。

2.5 解析方法

1 mm 毎の降雨を1検体とし、降雨段階別雨水成分濃度は、降雨段階毎(1 mm 目, 2 mm 目, —, 5 mm 目)の成分濃度の平均から、月平均値は、その月に得られた検体すべての平均から、年平均値は、その年に得られた検体すべての平均から求めた。なお、EC, イオンについては算術平均を、pHについては幾何平均を用いた。

3. 結果及び考察

3.1 降雨段階別雨水成分の変化

降雨段階別の pH 及び EC の平均値を Fig. 2 に地域別に示す。

pH は、三原を除き、1 mm 目が最も低く、降雨の進行に伴い順次上がっていく。1 mm 目の pH は、庄原を除き西部程低く、東部程高い傾向がみられる。庄原は最も低く、1 mm 目で 4.0、5 mm 目でも 4.2 であった。1 mm 目と 5 mm 目の差は、三原、福山で 0.1 と小さく、差の大きい東広島で 0.4 である。個々の雨での pH は、1~5 mm まで連続的に上がるのではなく、約半数の雨で途中一旦下がり再び上がるか、次第に下がる等の変動をし、平均的にも、広島、呉、三原では 3~4 mm 目で下がっている。

EC は全域で降雨経過に伴い下降線をたどる。1 mm 目の EC は、最高は広島、呉で $54 \mu S/cm$ 、最低は庄原で $42 \mu S/cm$ で、5 mm 目では最高の大竹で $26 \mu S/cm$ 、最

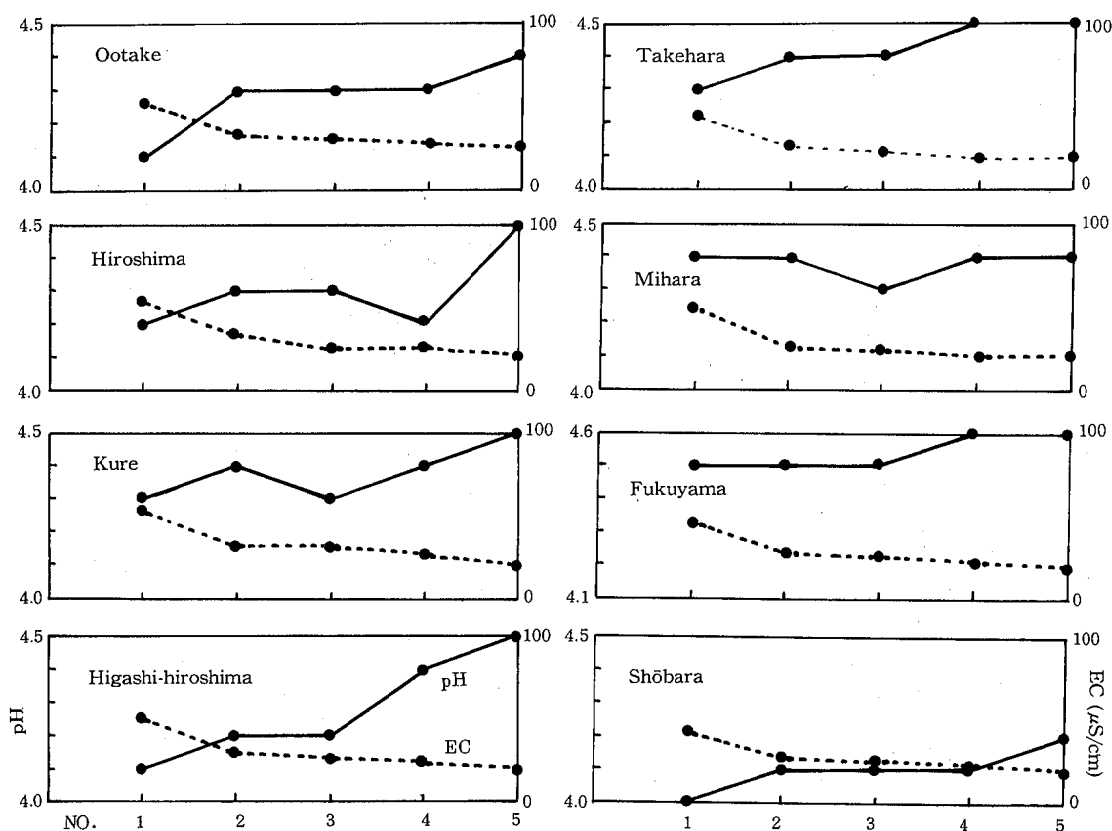


Fig. 2. Average pH and EC in 1-5 mm precipitation each during May 1981 and March 1983.

No. 1: 0-1 mm rain, No. 2: 1-2 mm rain, etc..

低の福山で $18 \mu\text{S}/\text{cm}$ で、5 mm 目の EC は 1 mm 目に比し、ほぼ半減している。

Fig. 3 には各イオンの当量濃度を降雨段階別に平均示した。($[\text{H}^+] + [\text{F}^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NH}_4^+]$) eq の総量の地域差はほとんどない。1 mm 目と 2 mm 目のイオン総量の差は大きく、2 mm 目は 1 mm 目の約 1/2 である。そして、2 mm 目以降は、わずかに減少していない。

酸性雨調査は全国の多くの自治体で行われているが、採取方法、調査時期の違いから直接比較できる論文が少ないが、そのうちのいくつかの論文から広島県の雨を評価してみる。

水上の 1975～1980 年の調査⁴⁾ (埼玉県) によると、pH の 1～3 mm 目の年変化は、1975 年には 1 mm 目から 3 mm 目まで順次 pH が高くなっていたのが、1980 年には 1 mm 目が高く、3 mm 目が一番低い値を示すという。古明地らの 1973～1980 年の調査⁵⁾ (東京都) では、1 mm 目の pH は、都心で 4.8 程度、山間地で 4.2～4.5 と、山間地で pH が低下する傾向がある。都心での pH は 1 mm 目で高く、2～5 mm 目で低下し、再び上昇する。EC については、東京都の山地に近い地点で 1 mm 目の EC が $50 \mu\text{S}/\text{cm}$ 程度、山間地で $35 \mu\text{S}/\text{cm}$ であったと報告されている。牧野らは、1981、1982 年の夏期 (6～7 月)

を中心にした調査⁶⁾ (神奈川県) で、1 mm 目の平均 pH が 3.8～4.7 で、EC は $86 \sim 210 \mu\text{S}/\text{cm}$ であったと報告している。松本らの 1982 年 10 月、11 月の調査⁷⁾ (奈良) では、pH は 1 mm 目が最も高く、その後降雨の進行に伴い漸減するが、初期降雨 1 mm 目に対する減少率は 10% 以内であると報告されている。

これらの報告から、広島県では、東京都心や埼玉のような 1 mm 目がむしろ高い値を示す pH の変化はみられず、奈良のように pH 変化のない地域でもなく、降雨経過に伴い漸次 pH は上昇した。その値は東京都の山間地や、神奈川の大气汚染の中程度の地域と同程度である。EC は、降雨経過に伴う減少傾向は各地でみられているのと同様で、その値は、東京都の山地に近い地点と類似している。また神奈川の大气汚染の比較的軽度な横浜 ($80 \sim 100 \mu\text{S}/\text{cm}$) と比較すると、広島県の各地域は、その約 1/2 程度である。

3.2 陰イオンの月平均値の変動

F^- は $0.01 \mu\text{eq}/\text{ml}$ 程度で陰イオン (F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) 中では 3% 以下なので、 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} についての月変化を述べる。

Fig. 4, 5, 6 に月別の当量イオン濃度と割合を示した。'80 年度は、'81, '82 年度と調査月が異なっているので比

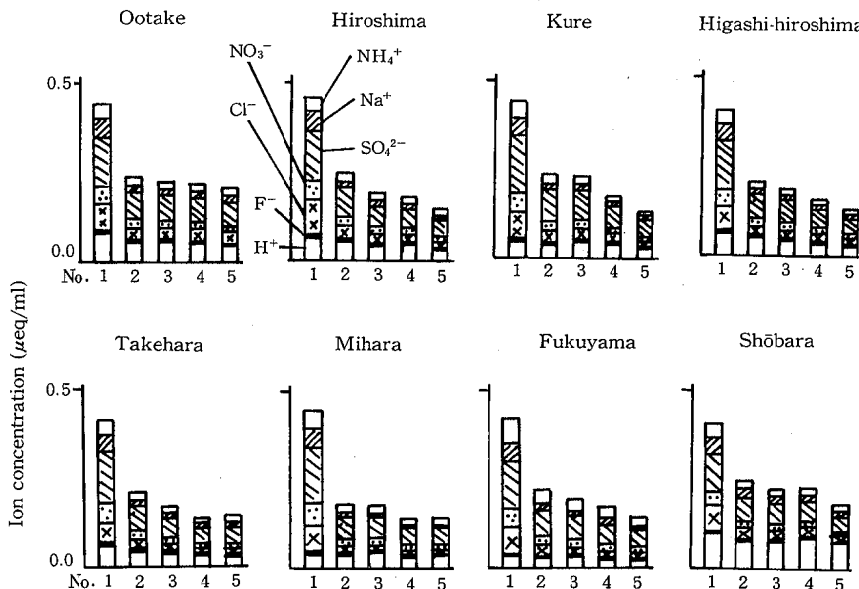


Fig. 3. Average ion concentrations (H^+ , F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+) in 1-5 mm precipitations each during May 1981 and March 1983.

No. 1: 0-1 mm rain, No. 2: 1-2 mm rain, etc..

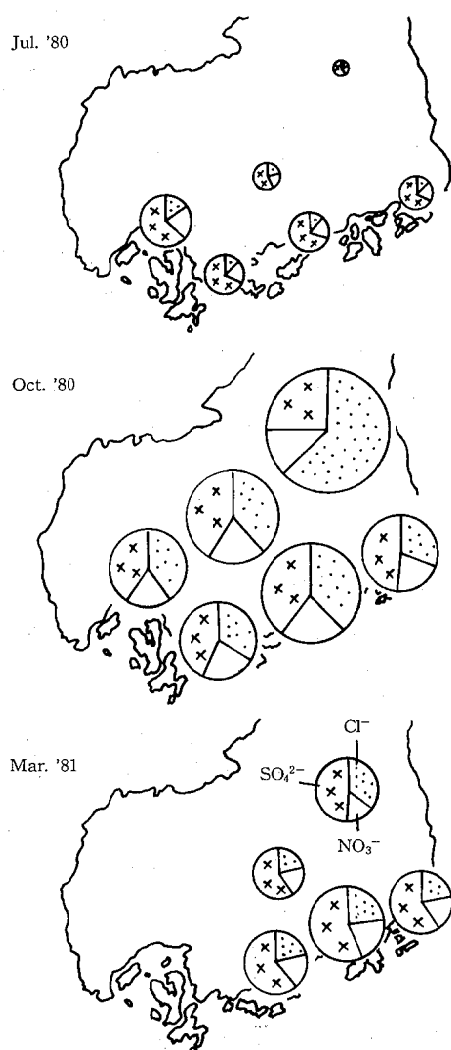


Fig. 4. Monthly average ion concentrations (equivalent) at 6 stations during July 1980 and March 1981.

較が困難であるが、'81、'82年度をみる限りでは、8月にイオン量が多く、11月に少ない傾向がある。沿岸域では、一般に西部程多く、東部程少ない。その中で、'80年10月、'81年8月、'82年5月、'83年3月のように、内陸の庄原で、沿岸西部と同程度、もしくは、それ以上の高濃度になる月がある。

イオン組成は全平均では SO_4^{2-} が60%、 NO_3^- 、 Cl^- が20%前後である。内陸の庄原は Cl^- が多く、特に'80年10月は60%強となった。

玉置らの1976年の夏(7~9月)、秋(10月)、冬(12~3月)の調査⁸⁾では、夏の低pHは主に陰イオン中の

NO_3^- 濃度に支配されると報告されている。広島県でもpHは夏に低かったが、特に陰イオン中の NO_3^- が高いという傾向はなかった。

3.3 イオンの年平均値の傾向

Fig. 7には H^+ 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ の年変化を示す。

H^+ 、 SO_4^{2-} が多く、 NO_3^- 、 NH_4^+ はやや少ない。総モル数($[\text{H}^+] + [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NH}_4^+]$)は、西部程多く東部程少なく、庄原は常に最多であった。

H^+ が毎年最高値を示す庄原は、県内の最低を示す福山に比べ2~3倍である。

Cl^- は1980年の庄原を除き $0.03 \sim 0.04 \mu\text{mol/ml}$ で、大きな差はない。

NO_3^- は、東広島、庄原が低濃度で $0.02 \mu\text{mol/ml}$ 、他地域で $0.03 \sim 0.04 \mu\text{mol/ml}$ である。

SO_4^{2-} は、'81、'82年度には呉でやや高く、庄原でやや低いが、全域で $0.03 \sim 0.05 \mu\text{mol/ml}$ である。

NH_4^+ は、福山で高く、東広島で低く、 $0.02 \sim 0.05 \mu\text{mol/ml}$ であった。

3.4 3年間のpH、EC、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ の最高、最低、平均値

Table 1に、これらの値を示す。

全域を合わせて最低、最高をみると、以下のようになる。

pH:	3.1 (庄原) ~ 8.1 (大竹)
EC:	2.6 (広島) ~ 263 $\mu\text{S/cm}$ (庄原)
Cl^- :	0.01 (竹原) ~ 72 $\mu\text{g/ml}$ (庄原)
NO_3^- :	0.1 (呉以外の全域) ~ 11.8 $\mu\text{g/ml}$ (竹原)
SO_4^{2-} :	0.1 (庄原) ~ 22.4 $\mu\text{g/ml}$ (福山)
NH_4^+ :	0.02 (広島、呉、東広島、竹原、庄原) ~ 4.35 $\mu\text{g/ml}$ (福山)

3.5 3年間の雨水成分別平均値の地域比較

Fig. 8にpH、EC、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- の3年間の平均値を示す。

pHは、大竹~福山の沿岸域で西部程低く、東部程高く、内陸の庄原が最低で4.1であった。¹⁾ その差はpH値で0.4で $[\text{H}^+]$ では約2.5倍となる。

ECは、全平均では、西部がやや高い傾向があるが、大きな差はない。

古明地ら⁵⁾ (東京都) の5mmまでの平均pHは、都心で4.4~4.9、山間地で4.3~4.5、山地に近いところで4.2~4.8であり、ECは、都心で39~69、山地に近い

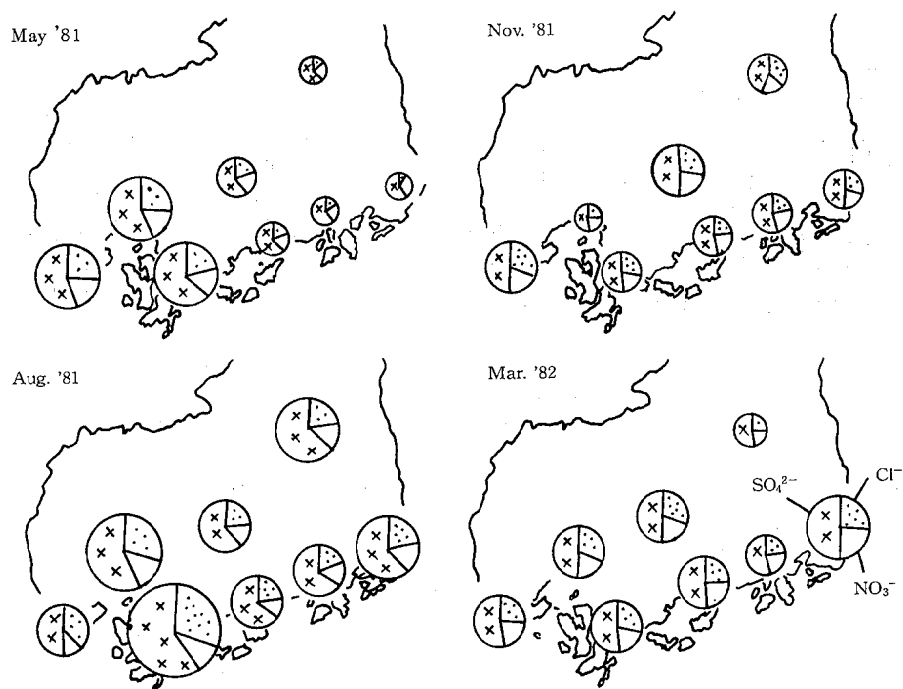


Fig. 5. Monthly average ion concentrations (equivalent) at 8 stations during May 1981 and March 1982.

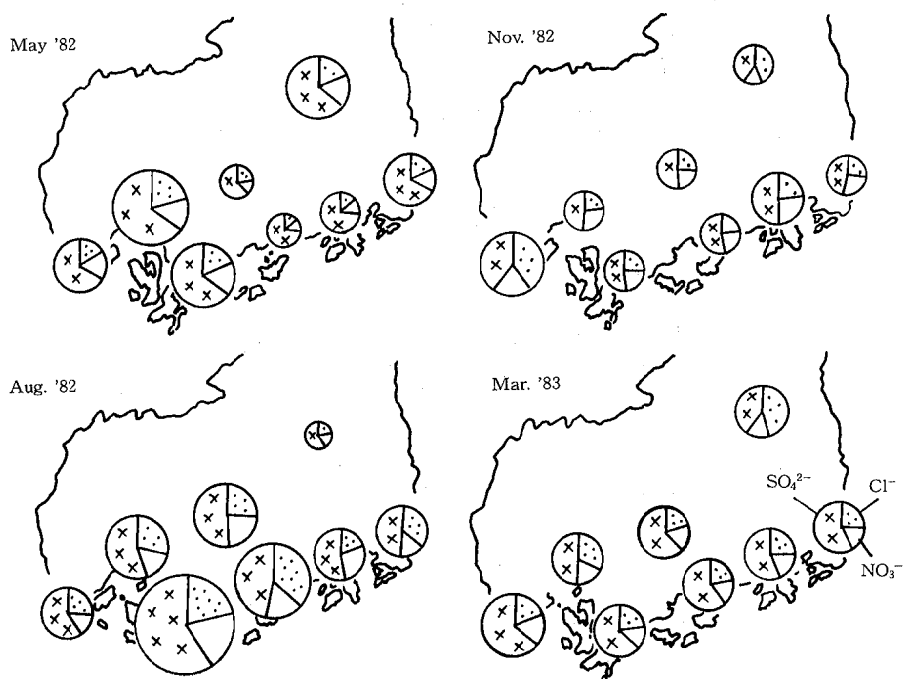


Fig. 6. Monthly average ion concentrations (equivalent) at 8 stations during May 1982 and March 1983.

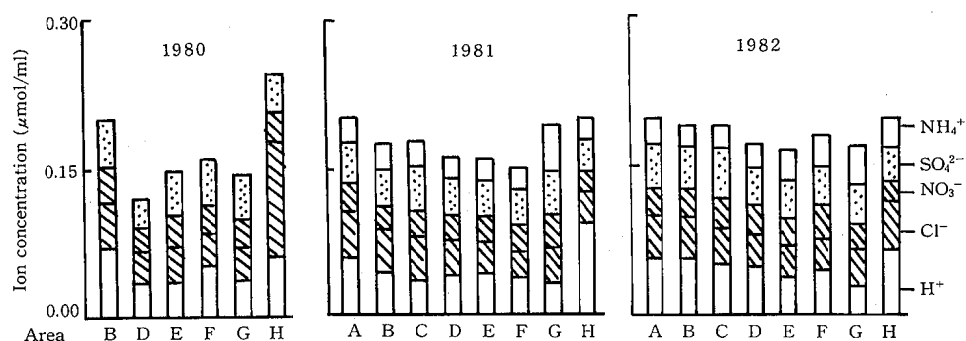


Fig. 7. Average molar ion concentrations at 8 stations.

(Ammonium ion was not analyzed in 1980.)

A: Ootake B: Hiroshima C: Kure D: Higashi-hiroshima

E: Takehara F: Mihara G: Fukuyama H: Shōbara

Table 1. Max, Min and Mean of ion concentrations in precipitation 5 mm during 1980 and 1982.

Area		pH	EC μS/cm	Cl ⁻ μg/ml	NO ₃ ⁻ μg/ml	SO ₄ ²⁻ μg/ml	NH ₄ ⁺ μg/ml
Ootake	n	182	182	171	180	182	182
	max	8.1	155.0	16.00	8.0	17.9	2.20
	min	3.5	3.2	0.03	0.1	0.3	0.05
	mean	4.2	35.1	1.48	1.6	4.0	0.45
Hiroshima	n	263	263	265	267	263	224
	max	7.5	160.0	20.00	9.6	18.5	2.20
	min	3.4	2.6	0.02	0.1	0.2	0.02
	mean	4.3	33.0	1.35	1.6	3.6	0.43
Kure	n	140	139	139	135	139	139
	max	7.3	133.0	5.50	8.6	18.0	3.00
	min	3.6	5.2	0.07	0.2	0.7	0.02
	mean	4.4	34.8	1.32	1.7	4.4	0.46
Higashi-hiroshima	n	194	193	188	188	188	139
	max	7.0	105.0	7.60	6.2	14.7	1.48
	min	3.6	4.7	0.05	0.1	0.4	0.02
	mean	4.4	29.6	1.07	1.5	3.3	0.40
Takehara	n	186	185	186	182	186	142
	max	6.9	99.0	6.00	11.8	19.0	1.31
	min	3.7	4.2	0.01	0.1	0.4	0.02
	mean	4.4	28.8	1.02	1.6	3.7	0.46
Mihara	n	211	211	211	209	211	164
	max	7.0	99.0	8.65	10.9	13.6	2.22
	min	3.6	4.2	0.02	0.1	0.5	0.05
	mean	4.3	30.1	0.96	1.8	3.8	0.48
Fukuyama	n	204	203	199	195	199	142
	max	7.2	129.0	11.50	11.2	22.4	4.35
	min	3.8	3.0	0.02	0.1	0.2	0.09
	mean	4.5	30.0	1.21	1.7	3.9	0.75
Shōbara	n	240	245	239	245	245	179
	max	6.9	263.0	72.00	10.0	22.0	1.80
	min	3.1	3.0	0.02	0.1	0.1	0.02
	mean	4.1	32.0	2.14	1.4	3.3	0.44

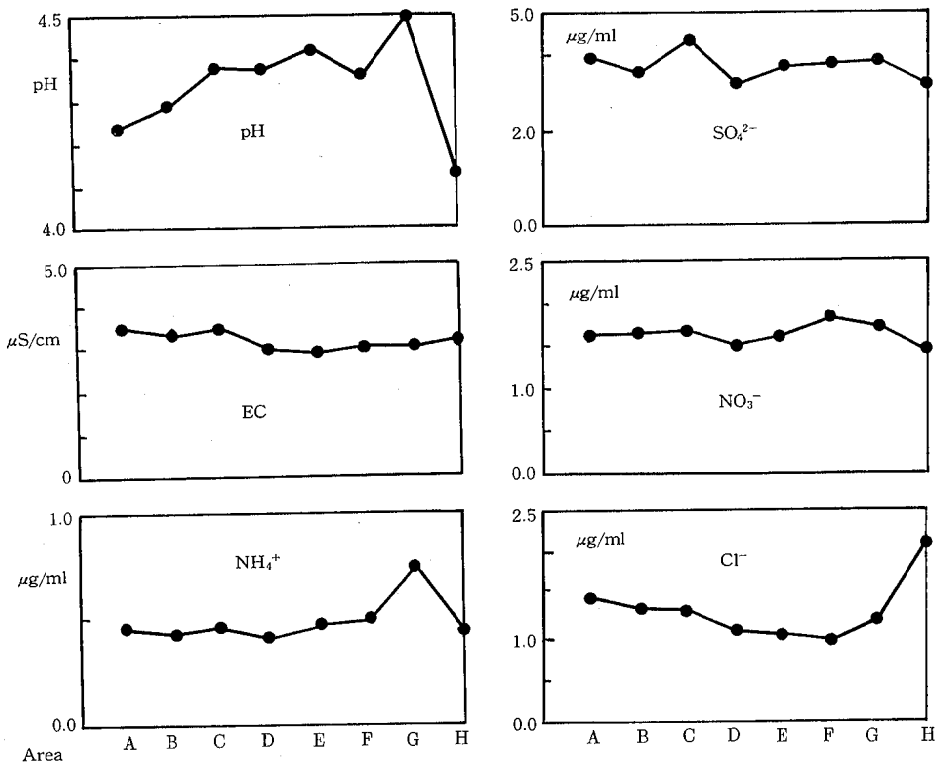


Fig. 8. Average pH, EC, NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , and Cl^- in precipitation 5 mm during July 1980 and March 1983.

A: Ootake B: Hiroshima C: Kure D: Higashi-hiroshima
E: Takehara F: Mihara G: Fukuyama H: Shōbara

ところで 30~51, 山間地で 22~25 $\mu\text{S/cm}$ であるから, pH, EC の 5 mm までの平均からすると, 広島県の各地域は, 東京都の山地に近い数値を示している。

NH_4^+ は, 福山の 0.75 $\mu\text{g/ml}$ を除くと, 0.40 (東広島) ~ 0.48 $\mu\text{g/ml}$ (三原) で, ほとんど差がない。

SO_4^{2-} は, 最高は呉で 4.4 $\mu\text{g/ml}$ で, 最低は庄原で 3.3 $\mu\text{g/ml}$ であった。

NO_3^- は, 最高は三原で 1.8 $\mu\text{g/ml}$, 最低の庄原で 1.4 $\mu\text{g/ml}$ 。

Cl^- は, H^+ と同様に, 西部から東部にかけて次第に低くなり, 内陸の庄原で最高という結果になった。最高の庄原は最低の三原の 2 倍の濃度を示している。

4. ま と め

1980年7月, 10月, 1981年3月, 5月, 8月, 11月, 1982年3月, 5月, 8月, 11月, 1983年3月の11か月間, 県内8地域で初期降雨5 mm までの分取による酸性雨の調査で次のことが明らかになった。

① 降雨進行に伴い pH は漸次上がり, 1 mm 目と 5 mm 目の差は地域により異なり, 0.1 (三原, 福山) ~ 0.4 (東広島) であった。これは東京都心や埼玉県などの 2, 3 mm 目の方が低 pH を示す傾向とは異なった。EC は, 全国各地でみられるのと同じく降雨経過と共に減少した。その値は, 東京都の山地における地点と同程度であり, 横浜の 1/2 程度であった。

② 陰イオン組成は, 全平均では SO_4^{2-} が 60%, NO_3^- , Cl^- が各 20% 前後である。他都市でみられるような夏に NO_3^- が特に高い傾向は認められなかった。

③ イオン濃度の年平均値 ($[\text{H}^+] + [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NH}_4^+]$) mol は, 西部程高く, 東部程低く, 内陸の庄原は最高であった。

④ 3 年間の平均 pH は, 沿岸域で西部程低く, 東部程高く, 内陸の庄原が最低で 4.1 であった。

EC は西部がやや低いとが差は小さく, 東京都の山地に近いところと同程度であった。

NH_4^+ は 0.40 (東広島) ~ 0.75 $\mu\text{g/ml}$ (福山) であった。

SO_4^{2-} は 3.3 (庄原) ~ 0.44 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (呉) であった。
 NO_3^- は 1.4 (庄原) ~ 1.8 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (三原) であった。
 Cl^- は 1.02 (竹原) ~ 2.14 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (庄原) であった。

5. おわりに

広島県内における酸性雨の調査をした結果、広域現象と言われている酸性雨現象も、地域により pH 及びイオン組成は異なることがわかった。しかし、一方では、酸性雨現象は広域的現象で、今や、大陸との関わりや、地球規模での汚染としてとらえられつつある。県内の調査で得られたこれらの結果が、隣接県なども含む一連の沿岸域でも同様な傾向がみられるのか、また風系的には、海陸風系が日本海側と瀬戸内側で分かれる中国山地沿の一日中弱い庄原での結果は、他の中国山地沿の地域と同様な傾向を示すのか等、今後、早急に解明する必要があると考える。

最後に、雨水採取と pH 測定にたずさわられた県庁環境保全課、各保健所、呉市、大竹市の担当各位に謝意を表します。

引用文献

- 1) 大原真由美(1984) 広島県における酸性雨(1)
— 1980~1982年のpHの地域的差異 —, 広島県環境センター研究報告 第6号, 44-52.
- 2) 大原真由美, 野田昭則(1983) 雨水中汚染質の降雨経過に伴う変動, 第24回大気汚染学会講演要旨集, 543.
- 3) 大原真由美(1984) 酸性雨—多段採取によるpH変動, 第25回大気汚染学会講演要旨集, 305.
- 4) 水上和子(1981) III 雨水成分調査について(第4報), 埼玉県公害センター8号, 60-66.
- 5) 古明地哲人, 小山功, 石黒辰吉, 門井守夫(1983) 降水成分調査について, 東京都公害研究所年報1983, 106-113.
- 6) 牧野宏, 金子幹宏, 小山恒人, 才木義夫, 三村春雄, 篠崎光夫(1983) 酸性雨に関する調査研究(第1報)
— 神奈川県における酸性雨成分の実態について — 神奈川県公害センター研究報告第5号, 27-38.
- 7) 松本光弘, 板野龍光(1983) 都市部の後背地にあたる田園地域における雨水中のイオン成分, 大気汚染学会誌, 18(6), 595-605.
- 8) 玉置元則, 平木降年(1981) 神戸地域における雨水中の陽イオンと陰イオンとの関係, 日本化学会誌, 1981(2), 300-306.

大竹, 広島, 呉地域での酸性雨調査 (2)

大原真由美, 伊田泰康, 山田則清*¹, 月野龍治*²,
正脇和則*³, 野戸義夫*⁴, 宗像順一*⁵

(1985年9月10日受理)

Acid Rain at Ootake, Hiroshima and Kure (2)

Mayumi OOHARA, Hiromichi IDA, Norikiyo YAMADA*¹, Ryuzi TSUKINO*²,
Kazunori MASAWAKI*³, Yoshio NOTO*⁴, Jun-ichi MUNAKATA*⁵

1. はじめに

酸性雨現象は広域的現象で、今や、大陸との関わりや地球規模での汚染としてとらえられつつあり、大きな問題になっている。欧米では、ここ30年間の雨水の酸性化が森林・湖沼の破壊をもたらした大きな損失を受けている。

広島県でも1980～1982年に県下8地域で雨水成分調査を行い、この間の雨水の性状は概略把握できた^{1), 2)}。しかしこの3年間のみの調査においても、年毎の気象学的特徴から、データにばらつきが大きく現れ、長期の監視体制の必要性が認められた。そこで1983年から、大竹市、呉市、廿日市保健所と共に、雨水の性状の変遷を調査し、将来の生態破壊の存否の予測などに役立てることになった。本報告は、昨年に引き続くもので1984年の調査結果をまとめ、同時に1980年からの結果と比較した。

2. 調査方法

2.1 調査地域

既報³⁾でも示したがFig. 1に示す大竹、広島、呉の3地域で調査した。大竹、呉は沿岸工業地域で、広島は都市域である。

2.2 調査時期

1984年8月及び11月を調査月と決め、その月に降った雨を対象とした。

2.3 雨水採取法

既報³⁾と同じく、感雨計と雨水採取器(小笠原計器製

作所, R-100型)を連動させ、初期降雨5mmまでを1mm毎に分取し、その後は一括採取した。

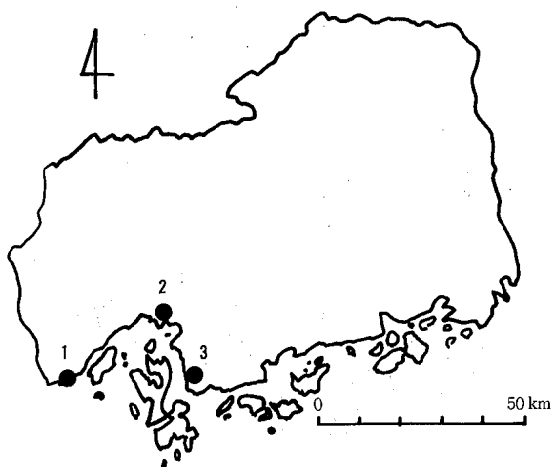


Fig. 1. Sketch map of sampling stations.

1. Ootake 2. Hiroshima 3. Kure

2.4 分析項目及び分析法

分析項目及び分析方法是以下のとおりである。

pH: ガラス電極法(東亜電波製HM-20B)

導電率: 導電率計(東亜電波製CM-5B)

SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺: イオンクロマトグラフィー(Dionex社製, System 10)

Ca²⁺, Mg²⁺: 原子吸光法(Jallel-Ash社製, AA-781)

* Ca²⁺はLaCl₃添加法

K⁺, Na⁺: 炎光法(Jallel-Ash社製, AA-781)

* 1 県庁環境保全課

* 2 大竹市環境保全課

* 3 呉市公害対策課

* 4 呉市衛生試験センター

* 5 廿日市保健所

* 1 Hiroshima Prefectural Government

* 2 Ootake City

* 3, 4 Kure City

* 5 Hatsukaichi Health Center

3. 調査時期の気象概要

Table 1 に1984年8月の調査地域での降雨日とその日の雨量を、Fig. 2 に広島県における月降水量の分布図を示す。

1984年8月は、太平洋高気圧におおわれて夏型の天気が続き、気圧の谷が通過した15日と、台風が通過した21～22日の2度、雨が降ったのみであった。しかし、降水量は比較的多く、月降水量は平年並であった。

1984年11月も帯状の高気圧におおわれて晴れの日が多く、7日、10～11日及び15日に低気圧が通って雨が降ったが、月降水量は平年よりやや少なかった。

4. 結 果

Fig. 3～Fig. 6 に結果を示す。

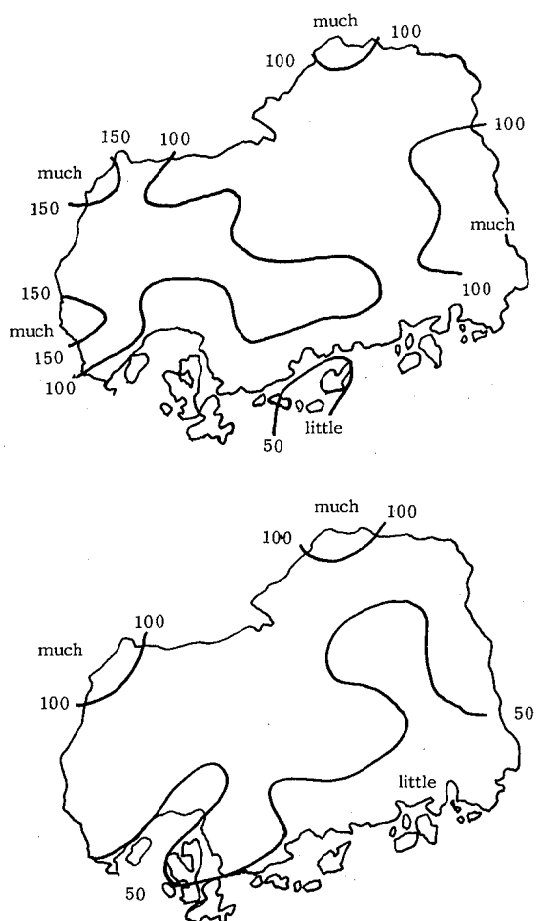


Fig. 2. Monthly rainfall amount (mm).
(Hiroshima-Ken Kisho Geppō, 1984 (8, 11))

Table 1. Daily rainfall amount (mm) during August and November 1984.

Month	Day	Area	Ootake	Hiroshima	Kure
August	15		27	39	58
	21～22		47	32	23
November	7		<1	<2	<1
	10～11		10	11	10
	15		36	34	49

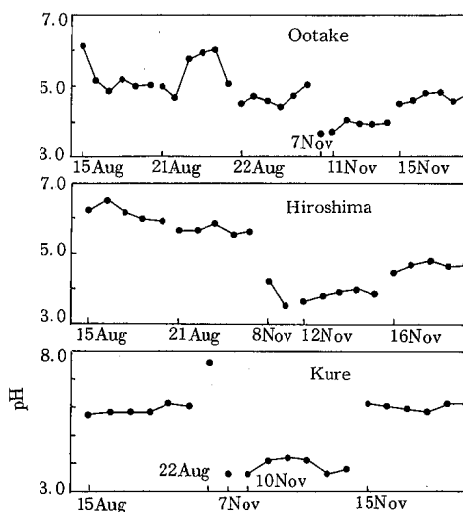


Fig. 3. PH variations in each mm of rain collected during August and November 1984.

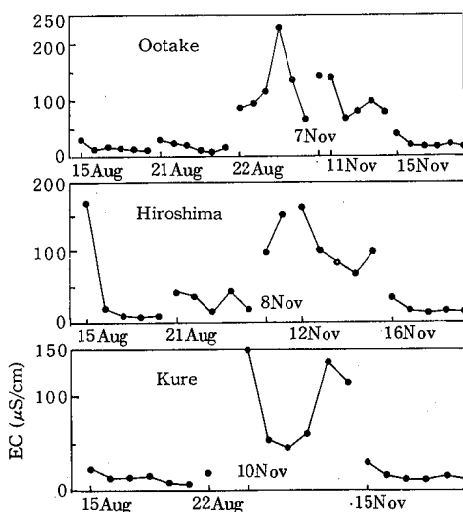


Fig. 4. Electric conductivity variations during August and November 1984.

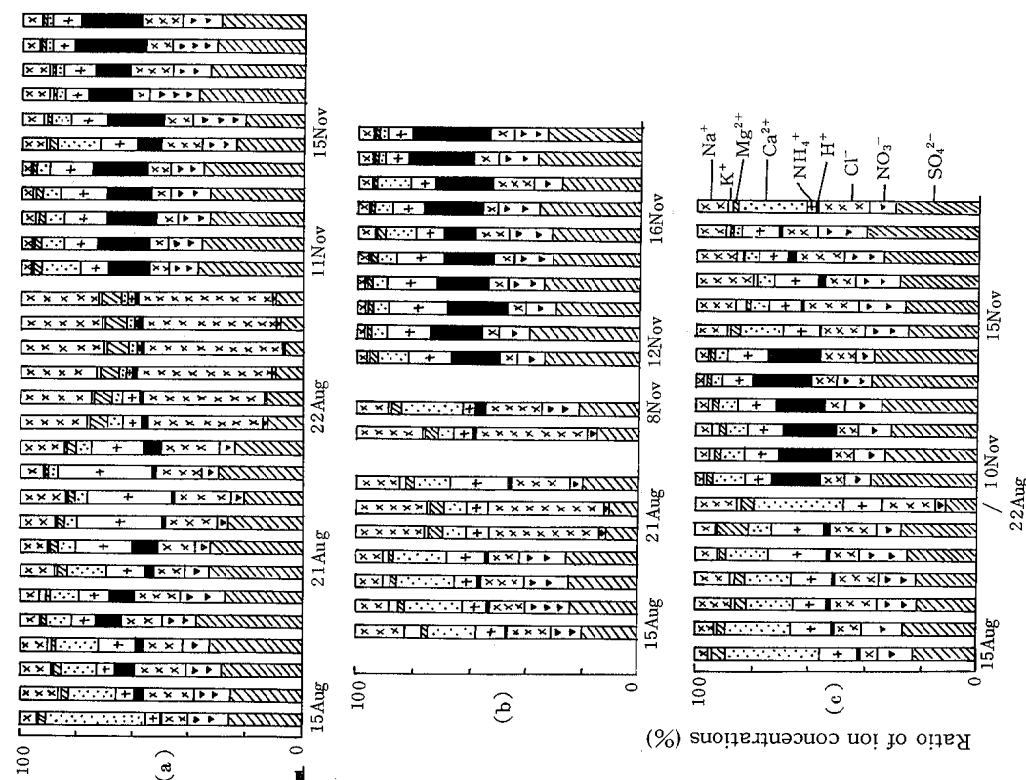


Fig. 5. Variation of ion concentrations in precipitation 1-6 mm during August and November 1984.
(a) Ootake (b) Hiroshima (c) Kure

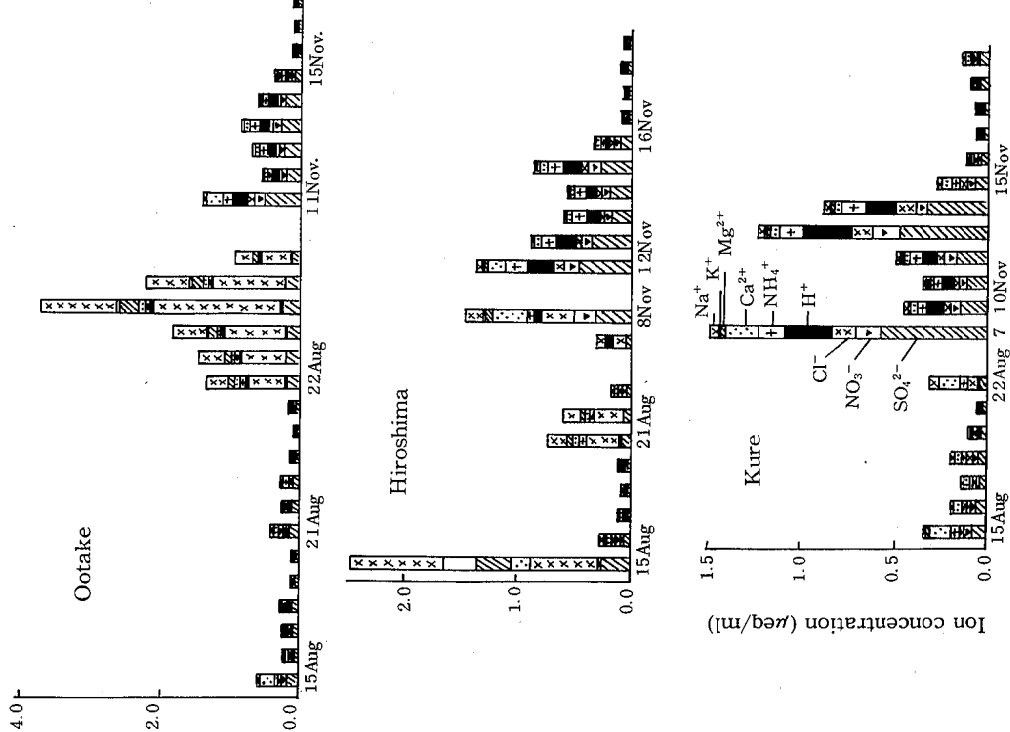


Fig. 6. Ratio of ion concentrations in precipitation 1-6 mm during August and November 1984.
(a) Ootake (b) Hiroshima (c) Kure

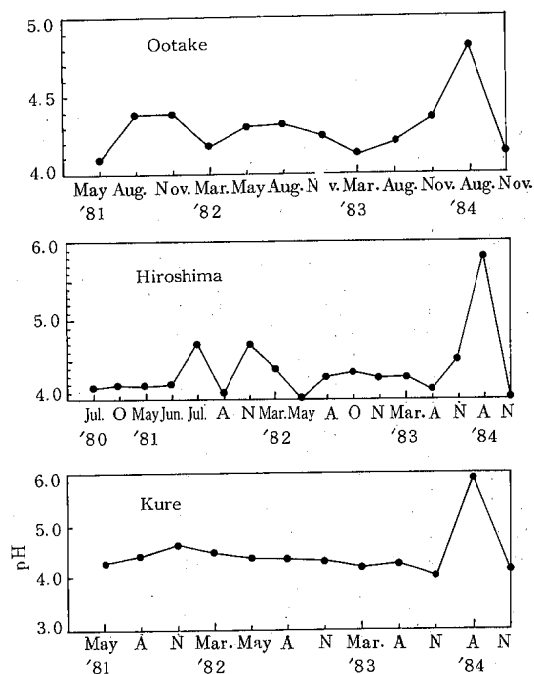


Fig. 7. Comparison of monthly average pH in precipitation 5 mm 1984 with past 4 years.

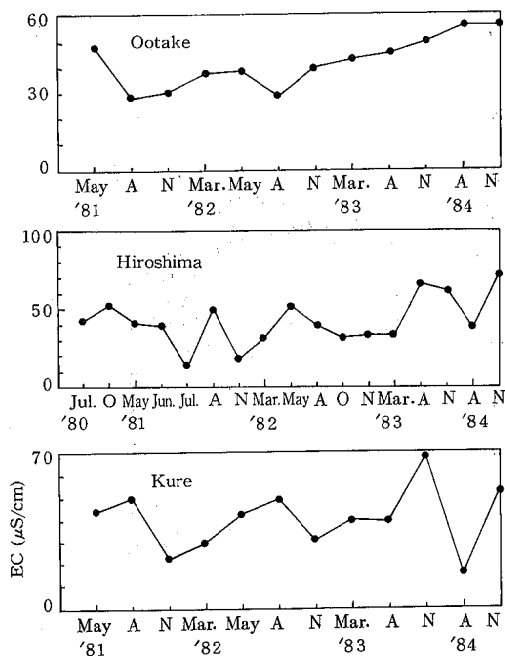


Fig. 8. Comparison of monthly average conductivity in 1984 with past 4 years.

8月15, 21~22日共にpHは高かった。8月21~22日は台風接近による雨であるが、大竹の雨は、非常に多量の Na^+ , Cl^- を含んでいる。

11月7日, 10~11日の雨降日共pHの低い雨であったが、組成は異なり11月10~11日の方が、 SO_4^{2-} が多く Cl^- の少ない雨であった。11月15日の雨はpHがそれ程低くなく、平均的によくみられる東高西低型の雨(県東部程pHが高く、西部程低い)¹⁾であった。

Fig. 7~9に今年の調査結果と過去の結果を比較し、示す。

気象のところで述べたように8月は例年でない気象のため、結果的に高いpHとなった。11月は例年並か、広島のように低いpHを示す結果になった。 SO_4^{2-} , NO_3^- の濃度も8月に低く、11月に高いという、例年と逆な結果になった。

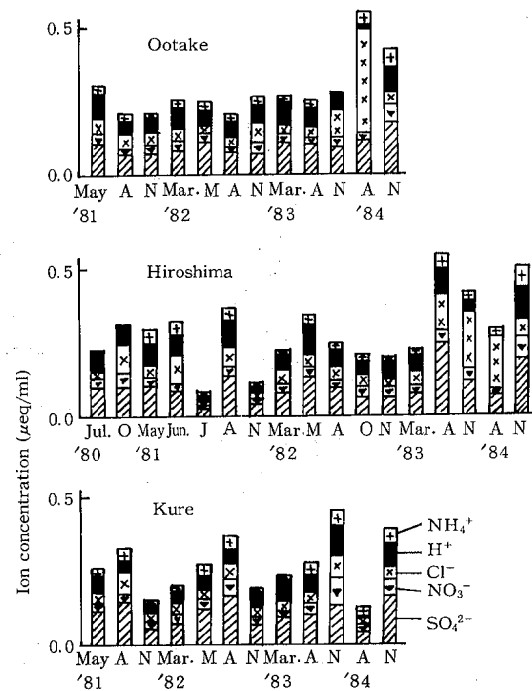


Fig. 9. Comparison of monthly average ion concentrations in precipitation 5 mm 1984 with past 4 years.

5. おわりに

1984年の8月は例年になく雨が少なく、台風接近による雨のためとで、1980年～1983年に比べ月平均pHは高かった。11月も雨が少なかったが、この月は1980～1983年に比べ低い結果となった。そして、EC、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 濃度も1980～1983年に比べ組成及び濃度が大きく異なった。このように、年により月平均の雨水成分濃度は大きく異なることがわかった。このような変動の原因については、雨の降る気象要因と関係があると思われ、今後さらに気象との関連などの検討が必要である。

欧米のここ30年間における雨水の酸性化と生態系の破壊を考えると、森林・土壌など環境の酸性雨による負荷の耐性の程度が明確でない現在、このような実態調査を今後とも長く続ける必要がある。

引用文献

- 1) 大原真由美(1984) 広島県における酸性雨(1)
— 1980～1982年のpHの地域的差異 —, 広島県環境センター研究報告第6号, 44-52.
- 2) 大原真由美(1985) 広島県における酸性雨(2)
— 1980～1982年のイオン濃度について, 広島県環境センター研究報告第7号, 33-40.
- 3) 大原真由美, 伊田泰康, 月野竜治, 正協和則, 野戸義夫(1984) 広島県における酸性雨—大竹, 広島, 呉地域での1983年調査—, 広島県環境センター研究報告第6号, 53-56.

養豚場の排出水から発散する悪臭物質について

—ヘッドスペース法による測定—

松下 数男, 伊藤 俊, 伊藤 泰治

(1985年8月26日受理)

Studies on Offensive Odor Generated from Wastewater of a Hogger

— Measurement by Head-Space Method —

Kazuo MATSUSHITA, Takashi ITOH and Taiji ITO

1. 緒 言

工場・事業場の排出水中に含まれる悪臭物質の規制（悪臭防止法第4条第3号）基準は、水中の悪臭物質が空气中に蒸散し、拡散する機構等に未解明な点が多く現在まで設定されていない。

本研究は、これらを解明する目的で計画された基礎調査の一環として、養豚場の排出水から発散する悪臭物質濃度及び排出水中の悪臭物質濃度を把握するために、当

センターで実施したものである。調査内容は、養豚場排水路付近の大気中の揮散悪臭物質濃度、排出水中の溶存悪臭物質濃度（ヘッドスペース法による）及び排出水中のアンモニウムイオン・硫化物イオン濃度等である。本調査の結果から、排出水中の悪臭物質が蒸散・拡散する過程について知見を得たので報告する。

2. 調査対象施設

県内の代表的な養豚場で、敷地外に専用排水路をもち、

表1 養豚場の施設概要

項 目	施 設	A	B
飼 育 規 模	繁 殖 用	成豚 330頭 子豚 30頭 肥 育 豚 3,200頭	繁 殖 豚 成豚 740頭 肥 育 豚 4,000頭
出 荷 量	子 豚	1,900頭/年	子 豚 13,000頭/年
	肥 育 豚	2,900頭/年	肥 育 豚 9,600頭/年
原 料 使 用 量	配 合 飼 料	5.1 t/日	配 合 飼 料 13 t/日
飼養作業フローシート			
<pre> graph LR A[繁殖豚] --> B[子豚] A --> C[育成豚] B --> D[出荷] C --> D E[豚舎] --> F[ボロ出し] E --> G[尿溜め] F --> H[堆肥化] G --> I[排水処理] I --> J[放流] </pre>			
排水処理フローシート			
<pre> graph LR K[豚舎] --> L[調整槽] M[希釈水] --> L L --> N[スクリーン] N --> O[ばっ気槽] O --> P[沈澱槽] P --> Q[汚泥分離槽] Q --> R[消毒] R --> S[排水路] S --> T[放流] </pre>			

排水路付近において他の発生源からの臭気の影響の少ないこと等本調査に適した2事業場を選定した。概要を表1に示す。

両施設とも排水は活性汚泥処理しており、排水水の調査は敷地境界外の専用排水路付近で実施した。

3. 調査方法

3.1 排水路付近の大気中悪臭物質濃度の測定

(1) 試料採取地点

① 水面直上(5 cm 高点), ② ①地点に直近の排水路端1.5 m 高点, ③ 排水路付近1.5 m 高点(A施設では②地点から3 m, B施設では②地点から12 m 風下地点), ④ 排水路から離れた1.5 m 高点(A施設では②地点から10 m, B施設では②地点から16 m 離れた地点)。図1及び2に排水路と採取地点を示した。

(2) 測定物質及び方法

測定物質は、アンモニア、メチルメルカプタン、硫化水素、硫化メチル、トリメチルアミンの5悪臭物質とし、アンモニアはほう酸溶液吸収ーインドフェノール法(JIS K 0099の吸光光度法に準ずる)、後4者は環境庁告示

第9号によりGC分析(トリメチルアミンはFTD-GC)を行った。なお、硫黄化合物の採取は20 l ポリエステルフィルム製バッグを用い5分間で行い、検量線の作製はパーミュエーションチューブ法によった。

GC分析条件を表2に示した。

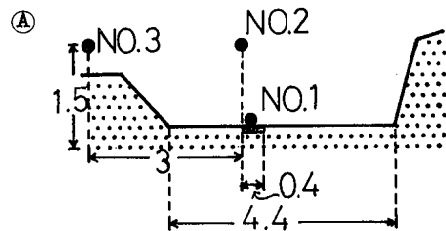
(3) 試料数

各採取地点で1回に連続2試料を採取し、2時間後更に2試料を採取した。

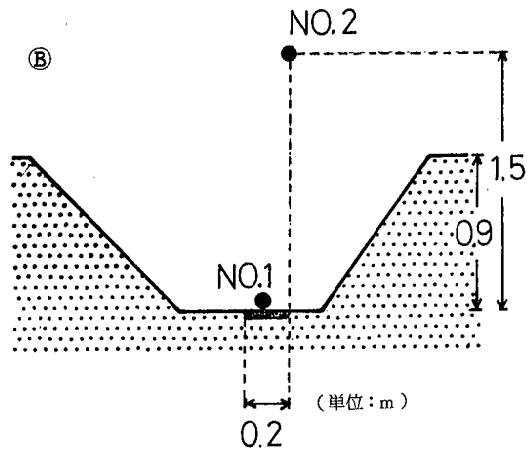
3.2 ヘッドスペース法¹⁾による排水水中の悪臭物質の測定

(1) 試料採取

3.1のNO.1地点直下において3.1と同時刻に10 l 採水した。なお、採水についてはJIS KO102の3-1に準じた。直ちに可搬型クーラに入れ氷冷した。試料は、3.1の試料にあわせ、1回に連続して2試料、2時間間隔で合計4試料採水した。



NO.1. 水面直上(5 cm 高点)
NO.2. NO.1に直近の排水路端(1.5 m 高点)
NO.3. NO.2の風下3 m 地点(1.5 m 高点)



NO.1. 水面直上(5 cm 高点)
NO.2. NO.1に直近の排水路端(1.5 m 高点)

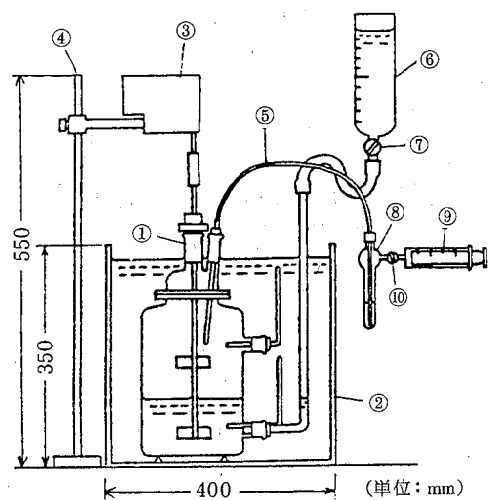
(注) A. Bとも断面図は上流に向っての図である。

図1 排水路の位置と試料採取地点

図2 排水路断面図と試料採取位置

表2 GC分析条件

濃縮法	硫 黄 化 合 物		トリメチルアミン
	低 温	濃 縮	低 温 濃 縮
機 種	島津GC-4 BM	島津GC-7A	島津GC-7A
検 出 器	FPD-GC	FPD-GC	FTD-GC
カ ラ ム	ガラス $\phi 3\text{mm} \times 3\text{m}$	ガラス $\phi 3\text{mm} \times 3\text{m}$	ガラス $\phi 3\text{mm} \times 3\text{m}$
	25% TCFP Shimalite AW-DMCS (201D) 80~100 mesh	10% PPE (5 rings) Shimalite TPA 80~100 mesh	5% スクワラン + 2% KOH Chromosorb 104 80~100 mesh
温 度 カ ラ ム	70 C°	60 C°	130 C°
検 出 器	130 C°	130 C°	200 C°
キャリヤガス	N ₂ 40ml/分 (1.5 kg/cm ²)	N ₂ 40ml/分 (1.1 kg/cm ²)	He 3.7 ml/分 (1.6 kg/cm ²)
水 素 ガ ス	40ml/分	1.4 kg/cm ²	0.6 kg/cm ²
空 気	40ml/分	0.6 kg/cm ²	0.5 kg/cm ²



- ① 試料ビン ⑥ 内容1ℓ 試料注入受器
 ② 恒温水槽 (40℃) ⑦ コック
 ③ かくはんモーター ⑧ 吸収管
 ④ かくはんモーター用スタンド ⑨ 採取用注射筒
 ⑤ 試料ガス採取管 ⑩ コック

図3 ヘッドスペース法の測定装置と
試料ガス採取方式¹⁾

- (2) ヘッドスペース (気相空間) 中の悪臭物質濃度
 C_h (ppm)

ヘッドスペース法による分析試料の調整は図3に示す装置によった。まず5 lの試料ビンに排水2 lを注入し、恒温水槽中で40℃に保ち、表3に示す安定時間攪拌した (毎分150回転) 後、試料注入受器から40℃の排水を必要量注入し、それに対応した量のヘッドスペースガ

表3 ヘッドスペース法¹⁾による各定数と
安定時間

物 質 名	温 度 (C°)	K	m	安定時間 (分)
硫 化 水 素	20	260	1.04	60~80
	40	400	1.02	60~80
メチルメルカプタン	20	83	1.03	60~80
	40	145	0.98	60~80
硫 化 メ メ ル	20	27	0.98	60~80
	40	58	1.03	60~80
トリメチルアミン	20	0.108	1.38	20~30
	40	0.87	1.31	20~30
ア ン モ ニ ア	20	2.2	0.82	15~20
	40	2.1	0.94	15~20

スを試料ガス採取管を通して分析試料として採取した。

なお、ヘッドスペース中の悪臭物質のうち硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチルは、ガスタイトシリンジで捕集したのちGC分析により、アンモニアおよびトリメチルアミンは一たん吸収液に吸収させた後、前者はインドフェノール法で比色、後者はGC分析によってそれぞれ濃度 C_h を求めた。GCの測定条件は3.1.(2)に従った。

- (3) 排水水中の悪臭物質濃度 C_L (mg/l) の算出方法

3.2.(2)で得た C_h から次式によって C_L を求めた。なお m , K の定数は表3の値を用いた。

$$C_L^m = \frac{C_h}{K} \dots\dots\dots (1)$$

K : 平衡定数, m : 定数

4. 結果と考察

3.3 排水水中のアンモニウムイオン及び硫化物イオン濃度

3.2.の(1)の試料の一部を採取後硫酸固定しアンモニウムイオン濃度分析用試料に、また 3.2.の(1)の試料の一部を BOD 用 ガラスびんに採取しアルカリ固定して硫化物イオン濃度分析用試料とし JIS K 0102 の 42. アンモニウムイオン及び 39.硫化物イオンの定量法により求めた。

3.4 排水水の性状

排水水の水温、3.2.の(1)の試料 pH、TO（臭気の希釈倍数値：JIS K 0102 の 10）及び導電率を測定した。なお pH 測定はセントラル科学(株)製デジタル pH メータを、導電率測定には東亜製導電率計 Model CM-5B を用いた。

3.5 試料採取時の気象状況

A 施設の NO.3 地点、B 施設の NO.4 地点の北西約 10 m に可搬型微風向風速計を設置し、試料採取時の 5 分間の平均風速と主風向を求めた。又、同時に気温・湿度の測定も行った。

4.1 排水路付近における大気中の悪臭物質濃度 (C)

表 4 に測定結果をまとめた。A・B 施設とも、排水路水面直上でアンモニア (0.66~2.9 ppm)・硫化水素 (0.0014~0.0018 ppm)・硫化メチル (0.0009~0.0012 ppm) が検出された。特にアンモニアが高濃度であることがわかる。メチルメルカプタン・トリメチルアミンは検出されなかった。

今回測定した養豚場排水路周辺の臭気成分は、水面直上からの高度及び距離が増加するとその濃度が当然のことながら減少した。この傾向は、高濃度を示したアンモニア濃度の推移に明瞭に表われており、水面直上で最高濃度を示したが 1.5 m の高度では水面直上の約 1/10 に減少、更に距離の増加に伴いゆるやかに濃度の減少を示している。

測定当日の気象条件は表 5 に示すとおりである。両日とも無風に近い状態であったことがわかる。

また、排水路端 1.5 m 高点 (NO. 2) での各成分濃度はいずれも敷地境界での規制基準 (アンモニア 1, メチルメルカプタン 0.002, 硫化水素 0.02, 硫化メチル 0.01, トリメチルアミン 0.005, 単位: ppm) を下回っていた。

表 4 養豚場の排水路付近の大気中悪臭物質濃度

試料採取地点		採取時刻 ¹⁾	アンモニア	メチルメル カプタン	硫化水素	硫 化 メ チ ル	トリメチル ア ミ ン	臭気強度 ²⁾
A 養 豚 場	水 面 直 上 (NO.1)	8 : 46	1.5	<0.0005	0.0018	0.0012	<0.0004	3
		10 : 38	2.9	<0.0005	0.0014	0.0009	0.0004	3
	排水路端 1.5 m 高点 (NO.2)	8 : 46	0.18	<0.0005	0.0015	<0.0004	<0.0004	3
		10 : 38	0.22	<0.0005	0.0011	<0.0004	<0.0004	3
	排水路端から 3 m で 1.5 m 高点 (NO.3)	8 : 46	0.10	<0.0005	0.0034	<0.0004	<0.0004	3
		10 : 38	0.14	<0.0005	0.0029	<0.0004	<0.0004	3
	排水路端から 10 m で 1.5 m 高点 (NO.4)	8 : 46	0.08	<0.0005	0.20	0.0019	<0.0004	4
		10 : 38	0.09	<0.0005	0.030	0.0006	<0.0004	3
B 養 豚 場	水 面 直 上 (NO.1)	8 : 24	0.66	<0.0005	0.016	0.0012	<0.0004	3
		10 : 39	0.68	<0.0005	0.014	0.0012	<0.0004	2
	排水路端 1.5 m 高点 (NO.2)	8 : 24	0.06	<0.0005	0.013	0.0010	<0.0004	2
		10 : 39	0.08	<0.0005	0.0009	<0.0004	<0.0004	2
	排水路端から 12 m 距離 1.5 m 高点 (NO.3)	8 : 24	0.06	<0.0005	0.0009	<0.0004	<0.0004	2
		10 : 39	0.06	<0.0005	<0.0007	<0.0004	<0.0004	2
	排水路端から 16 m 距離 1.5 m 高点 (NO.4)	8 : 24	0.07	<0.0005	0.0008	<0.0004	<0.0004	2
		10 : 39	0.06	<0.0005	<0.0007	<0.0004	<0.0004	2

注 1) A, B 養豚場はそれぞれ 1983 年 10 月 4 日及び 10 月 12 日に試料を採取した。

2) 臭気採取現場での強度。

表5 臭気調査時の気象観測結果

養豚場	日 時	風 向	風 速 m/s	気 温 °C	湿 度 %	天 候
10月 4日						
A	8 : 46	NE	<0.5	24.0	85	晴
	10 : 38	NNW	<0.5	25.5	76	曇
10月12日						
B	8 : 24	E	0.7	10.0	83	晴
	10 : 39	WSW	0.5	15.0	78	晴

また、臭気強度も NO.2 地点と NO.4 地点で変わらず (A 施設で 3, B 施設で 2) 排水路から発散する臭気の影響は養豚場からの臭気に比べて小さいと考えられる。なお、A 施設 NO.4 地点で硫化水素が高濃度で検出されたが、これは排水水によるものではなく豚舎又は排出処理施設等の影響と考えられる。

4.2 排水水中の悪臭物質濃度

3.2(2)で得たヘッドスペース中の悪臭物質濃度 C_h (ppm) を表6に、3.2(3)で得た水中悪臭物質濃度 C_L (mg/l) を表7に示した。

表6からヘッドスペース中の悪臭物質濃度はアンモニアが最も高く (51~130 ppm)、次いでメチルメルカプタン (B 施設のみ、0.20~0.54 ppm)、硫化メチル (0.045~0.26 ppm)、トリメチルアミン (0.003~0.0095 ppm) の順に検出濃度が低下することがわかる。なお、硫化水素は検出されなかった。

NO.1 地点における水面直上での大気中悪臭物質濃度

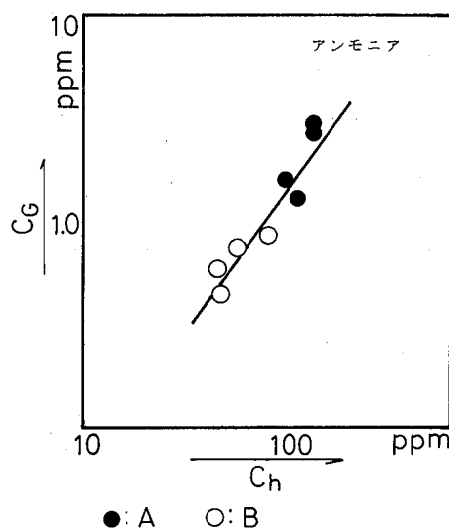
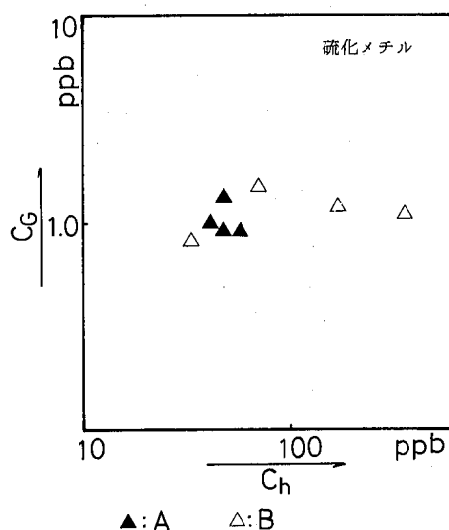


図4 ヘッドスペース中濃度 (40°C) C_h と水面直上大気中濃度 C_G との関係

C_G と、この地点の排水水中の C_h 値とを比較すると C_G 及び C_h 共にアンモニア、硫化メチルが高い点で一致しているが、硫化水素では C_h で、メチルメルカプタン・トリメチルアミンでは C_G で検出されないこと等、ヘッドスペース中の悪臭物質濃度 (C_h) と採水点直上大気中の悪臭物質濃度 (C_G) との間に相異がみられる。

C_h と C_G が共通して得られたアンモニアと硫化メチルについて両者の相関をみたものが図4である。アンモニアでは両者の間に明らかな対応がみられるが、硫化メチルではこのような関係はみられないことがわかる。

表6 ヘッドスペース中の悪臭物質濃度 C_h (ppm)

養豚場	採取時刻	アンモニア	メチルメルカプタン	硫化水素	硫化メチル	トリメチルアミン
A	8 : 46	100	<0.013	<0.007	0.045	0.0073
	10 : 38	130	<0.065	<0.007	0.053	0.0030
B	8 : 24	64	0.54	<0.007	0.26	0.0095
	10 : 39	51	0.20	<0.007	0.052	0.0032

表7 排水水中の悪臭物質濃度 C_L (mg/l)

養豚場	採取時刻	アンモニア	メチルメルカプタン	硫化水素	硫化メチル	トリメチルアミン
A	8 : 46	49	<0.00009	<0.00002	0.00077	0.026
	10 : 38	62	0.00045	<0.00002	0.00091	0.013
B	8 : 24	30	0.0037	<0.00002	0.0045	0.031
	10 : 39	24	0.0014	<0.00002	0.00089	0.014

また、排水水中の悪臭物質濃度 (C_L) は表 7 から、アンモニアが最も高く (24~62 mg/l)、次いでトリメチルアミン (0.013~0.031 mg/l)、硫化メチル (0.00077~0.0045 mg/l)、メチルメルカプタン (~0.0037 mg/l) の順であり、硫化水素は濃度が低いと推定された。

これらの値は、A・B 両施設とも同程度であることから、養豚場の排水水に特有な組成と考えられる。なお、 C_h が pH 等排水水の性状による影響を受けるので、 C_h から算出する C_L も排水水の性状により影響されていると考えられる。

4.3 排水水中のアンモニウムイオン及び硫化物イオン濃度

表 8 に両イオン濃度とアンモニア、硫化水素の換算値をまとめたが、換算値は C_L に比べ大きい値を示した。アンモニア及び硫化水素の水中からの発散は pH によって大きく変動する^{1~4)} 事が知られており、本調査の排水の pH が 8.3 及び 8.6 とややアルカリ側である事と関係があると考えられる。

4.4 排水水の性状等

表 9 に排水水の性状をまとめた。pH が 8.3~8.6 とややアルカリ側である事と TO (臭気の希釈倍数値) が A 施設で 1,200、B 施設で 180~320 と高い事が特徴的であった。

A・B 施設を比較すると、 C_L ・C 及び TO で A が大き

表 8 排水水中のアンモニウム、硫化物イオン測定結果

養豚場	採取時刻	アンモニア		硫化物	
		アンモニウムイオン mg NH ₄ ⁺ /l	アンモニア (換算) mg/l	硫化物イオン mg S ²⁻ /l	硫化水素 (換算) mg/l
A	8:46	650	610	0.13	0.14
	10:38	750	710	0.25	0.27
B	8:24	340	330	<0.09	<0.1
	10:39	380	360	<0.09	<0.1

表 9 排水水の性状

養豚場	採取時刻	水温 (°C)	pH	導電率 (μs/cm)	TO
A	8:46	24	8.3	4,600	1,200
	10:38	24	8.3	5,100	1,200
B	8:24	15	8.6	2,700	320
	10:39	18	8.6	3,000	180

い値を示した。ただし、排水路の水については、A は排水水であり、B は排水水が谷水により希釈 (排水水量/谷水量 = 1/0.7) されている事を考慮すると、TO では依然 A が大きい、その他では大きな差はなく同程度と考えられる。更に、出荷量・原料使用量では B が大きく上回り、排水量では B が少ない事、又 B は散水床が故障中である事等を考え合せると通常では、排水水から発散する臭気は B の方が少ないと考えられる。

5. 結 語

養豚場の排水水に含まれる悪臭物質 (アンモニア、メチルメルカプタン、硫化水素、硫化メチル、トリメチルアミン) についてヘッドスペース法を用いて調査した結果次のことがわかった。

- 1) 排水路付近の大気中にはアンモニアが高濃度であり、硫化水素・硫化メチルも検出された。しかし、排水路端 1.5 m 高度の悪臭物質濃度はいずれも敷地境界線上の基準 (臭気強度で 2.5 に対応) を下回った。
- 2) アンモニアは排水路の水面直上で 0.7~3 ppm、1.5 m 高点では約 1/10 の濃度に低下し、排水路から遠ざかると徐々に減少を示した。
- 3) ヘッドスペース中 (40°C) の悪臭物質濃度 C_h はアンモニア>メチルメルカプタン、硫化メチル>トリメチルアミンの順であった。また、アンモニアについては C_h と水面直上気中濃度 C_0 はよい対応を示した。
- 4) C_h から算出される排出中の悪臭物質濃度 C_L はアンモニア>トリメチルアミン>硫化メチル>メチルメルカプタンの順であった。
- 5) 排水水中のアンモニウムイオン及び硫化物イオン濃度は、 C_L より大きく、排水水の性状 (pH 等) により C_L が影響される為と考えられる。
- 6) 排水路付近の大気中悪臭物質濃度 C、 C_L 及び排水水の性状等は A・B 施設ではほぼ同様の値を示した。なお、TO や、臭気を含む排水水の量には違いがみられ B の方が良好であった。

本報告は、58 年度環境庁委託調査「排水水に含まれる悪臭物質の規制基準設定調査」の一部をまとめたものである。

本調査にあたり協力いただいた環境保全課、保健所及び家畜保健衛生所の方々に感謝します。

6. 文 献

- 1) 日本環境衛生センター (1980) 悪臭物質の測定に関する研究、昭和 54 年度環境庁委託研究報告書、313

-374.

- 2) 武藤暢夫, 岡田誠之(1985) ヘッドスペース法を用いた測定方法の応用に関する研究(その1), 悪臭の研究, 13(62), 41-47.
- 3) 辻正彦, 山崎富夫, 奥野年秀, 新谷幸三, 渡辺弘(1982) 水中から大気中に放出される悪臭成分の分析, 第23回大気汚染学会講演要旨集, 235, 宮崎.
- 4) 辻正彦, 山崎富夫, 奥野年秀, 新谷幸三, 渡辺弘(1983) 水中から大気中に放出される悪臭成分(II) 第24回大気汚染学会講演要旨集, 502, 四日市.

し尿処理施設における臭気測定事例

伊藤 俊, 松下 数男, 伊藤 泰治

(1985年7月12日受理)

Odor Emitted from Night Soil Treatment Plant

Takashi ITOH, Kazuo MATSUSHITA and Taiji ITO

1. 緒 言

生活廃棄物であるごみ・下水・し尿の処理量は年々増加しており、その処理方法については各自治体で様々な工夫・努力がなされてきた。しかし、これらの処理施設の周囲では環境汚染に対する不安があり、苦情事案も少なくない。多くの公害苦情のなかで臭気に対するものは他に比べて解決率が低い¹⁾ため、より効果的な対策が望まれている。

悪臭対策の基本は、臭気の正しい評価とそれに基づいた脱臭・防臭方法を確立することと言われている。臭気低減化の対策を立てるうえで、発生源から排出されている臭気の実態を把握し脱臭装置の効果を調べることは重要であると考えられる。このような観点から、苦情事案に係るし尿処理施設の臭気を調査したところ、施設の稼働状況と臭気排出実態の関係及び脱臭装置の性能について知見が得られたので報告する。

2. 調 査

2.1 調査施設の概要

調査した施設は、し尿の処理能力 300 kl/日で処理過程は図1に示すとおりである。臭気排出系統は図2に示すように、A・B二つの系統に分かれている。A系統の臭気は、し尿受入槽・汚泥貯留槽・し尿固液分離機から発生するもので、B系統の臭気は汚泥脱水機・ばっき槽・建屋内から発生するものである。

脱臭装置における臭気ガス処理方法は、A系統がし渣・汚泥焼却炉での燃焼法で、B系統が脱臭塔での酸・アルカリ薬液による洗浄法である。脱臭過程において、A系統の臭気は、し渣・汚泥の焼却が終了し焼却炉が埋火した後はB系統の脱臭塔に送入されている。焼却炉の稼働時間は1日に4～6時間である。

悪臭に対する苦情は、焼却炉埋火後の時間帯に起きることが多いとの報告²⁾があった。

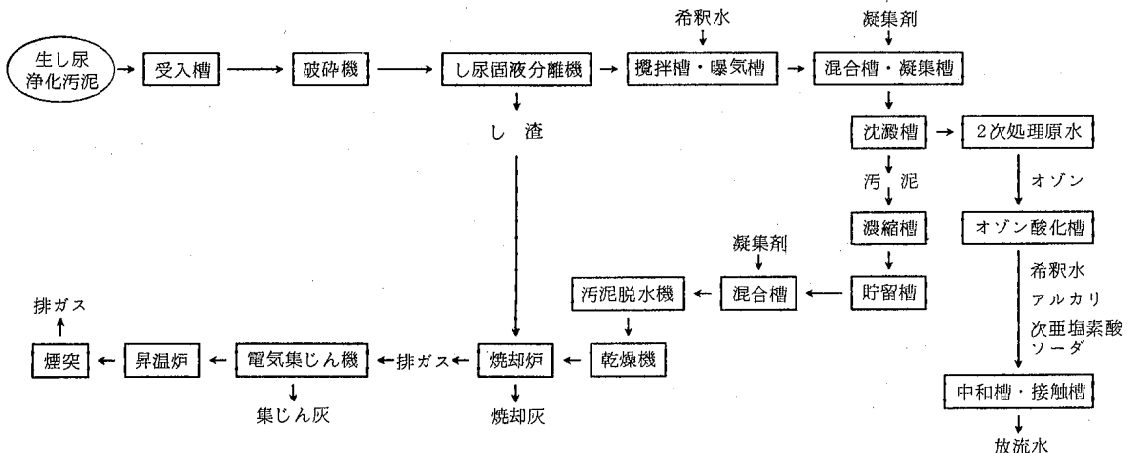


図1 し尿処理過程

2.2 調査方法

(1) 臭気の採取方法

臭気試料を二つの臭気排出系統において、脱臭装置の前後で採取した。このうち、臭気濃度測定用試料及び硫黄化合物分析用試料は、20 lのマイラーバッグに採取し、低級脂肪酸分析用試料は、アルカリビーズを充填した常温吸着管に臭気ガスを10～20 l通して得た。マイラー

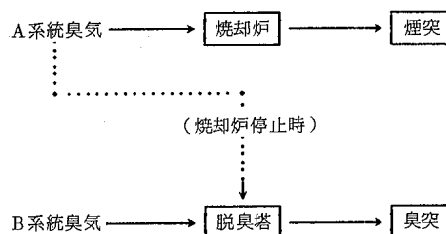


図2 臭気排出系統

表1 ガスクロマトグラフ分析条件

機 種	硫 黄 化 合 物		低 級 脂 肪 酸
	島 津 GC-4BM	島 津 GC-7A	島 津 GC-6A
検 出 器	FPD	FPD	FID
分 離 カ ラ ム			
材 質	ガ ラ ス	ガ ラ ス	ガ ラ ス
長 さ ・ 内 径	3 m × 3 mm	3 m × 3 mm	3 m × 3 mm
充 填 剤	10 % TCEP on Shimalite WAW DMCS 80-100 mesh	10 % PPE (5 rings) on Shimalite TPA 60-80 mesh	2 % りん酸 on Chromosorb 101 60-80 mesh
キャリヤーガス (流 量)	N ₂ (40 ml/min)	N ₂ (30 ml/min)	N ₂ (60 ml/min)
カ ラ ム 温 度	70 °C	60 °C	70 → 200 °C (8 °C/min)
検 出 器 温 度	130 °C	130 °C	250 °C

バッグへの採取及びアルカリビーズへの通気は、同じ位置で同時に実施した。

(2) 臭気濃度の測定

三点比較式臭袋法による官能試験³⁾により測定した。

(3) 臭気物質の分析

し尿処理施設から排出される臭気の主成分⁴⁾とされる硫黄化合物と低級脂肪酸を分析した。

硫黄化合物の分析は、試料ガス1～20 mlをガスタイトシリンジで低温濃縮管に注入して濃縮した後、濃縮管を加熱して試料をガスクロマトグラフに導入して行った。低級脂肪酸の分析は、試料を採取した常温吸着管を加熱し低級脂肪酸成分を脱着させ、ガスクロマトグラフに導入して行った。それぞれのガスクロマトグラフ分析条件を表1に示す。

(4) 臭気排出強度(OER)

臭気濃度と排出ガス量から各臭気排出系統におけるOERを求め、調査施設全体の臭気に対する寄与及び脱臭装置の効果を調べた。

排出ガス量は、排風機の能力と事業場側の実測データから求めた。

3. 結果と考察

3.1 臭気排出の実態

臭気測定結果を表2に示す。調査施設の Total-OER は、焼却炉稼動時に $7.1 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{min}$ 、焼却炉停止時に $1.9 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{min}$ となり、焼却炉停止時が若干増大していた。このことは、悪臭苦情に関するさきの報告²⁾と符合するように思われる。これらの値は、現に悪臭公害の発生しているし尿処理施設での値とされている $10^7 \sim 10^8 \text{ m}^3/\text{min}$ ⁵⁾ に比べて小さいものの、一般的に悪臭に対する苦情の出ない値とされている $10^4 \text{ m}^3/\text{min}$ 以下⁵⁾ よりは大きいため、苦情を解決するという観点からは、Total-OERを1/10～1/100程度に下げようという対策をとる必要があると考えられる。

焼却炉稼動時において、調査施設全体の臭気に対する各臭気排出系統の寄与をOERでみると、A系統の焼却炉出口(煙突)で43.7%、B系統の脱臭塔出口で56.3%であった。このことから、焼却炉停止時にはすべての臭気がB系統の脱臭塔を通して排出されることも考え併せると、臭気排出における寄与の大きなB系統の脱臭塔出

表2 測定結果

		A 系 統		B 系 統			
		焼却炉入口 煙 突		焼却炉稼働時		焼却炉停止時	
臭 気 濃 度		230,000	1,300	脱臭塔入口	脱臭塔出口	脱臭塔入口	脱臭塔出口
硫黄化合物	硫 化 水 素	110	< 0.07	6.3	1.2	9.2	1.7
	メチルメルカプタン	5.6	< 0.05	0.14	0.07	0.22	0.09
	硫 化 メ チ ル	7.4	< 0.04	0.20	0.11	0.06	0.05
	二 硫 化 メ チ ル	< 0.7	< 0.07	< 0.07	< 0.04	< 0.18	< 0.04
低級脂肪酸	酢 酸	56	< 5	< 5	< 5	18	< 5
	プ ロ ピ オ ン 酸	1.6	< 1.0	0.8	1.7	1.7	1.2
	n-酪 酸	4.3	< 0.5	0.7	1.3	1.0	0.9
	n-吉 草 酸	—	< 0.5	< 0.5	0.8	< 0.5	< 0.5
	i-吉 草 酸	—	< 0.5	< 0.5	0.6	< 0.5	< 0.5
臭 気 排 出 強 度		1.8×10^7	3.1×10^5	1.7×10^6	4.0×10^5	2.5×10^6	1.9×10^6

(単位：硫黄化合物；ppm，低級脂肪酸；ppb，臭気排出強度； m^3/min)

口において臭気排出量を低減化することにより、施設全体の臭気削減を図る必要がある。

3.2 脱臭装置の効率

暖臭装置前後の臭気濃度で脱臭装置の効率をみると、A系統の焼却炉は99.4%，B系統の脱臭塔は、焼却炉稼働時が76.5%，焼却炉停止時が24.4%であった。このことは、使用されている脱臭塔の処理能力が焼却炉より低く、焼却炉停止後のOERの増大に対応しきれないことを示している。

臭気物質ごとの除去効果をみると、焼却炉では硫黄化合物・低級脂肪酸とも定量下限未満にまで除去されているのに対し、脱臭塔では硫黄化合物のうち硫化水素は1/6程度に、メチルメルカプタンと硫化メチルは1/2程度に除去されるにとどまり、低級脂肪酸はほとんど変化がなかった。これらのことから、脱臭塔の処理効果が一部の臭気物質にかたよっていると考えられ、薬液の種類選

定や使用量及び臭気ガスとの接触時間など装置の設計や運転管理において改善すべき点があると思われる。

3.3 臭気濃度に対する臭気物質の寄与

分析された臭気物質のなかで、閾値の低い硫黄化合物について個々の推定臭気濃度を求め、全体の推定臭気濃度に対する寄与率を調べたところ表3のようになった。脱臭塔の出口においては、硫化水素の寄与率が入口と同様に他の硫黄化合物より高いものの、寄与率そのものは減少した。これに対し、メチルメルカプタン、硫化メチルは入口よりも寄与率が増大した。このことは、脱臭塔においてメチルメルカプタン・硫化メチルの除去が不十分なため、脱臭塔出口においては、相対的にこれらの寄与率が大きくなっていることを示している。従って、臭気の低減化を図るためには、メチルメルカプタン・硫化メチルの除去を効果的に行う必要がある。これらの除去には、アルカリ洗浄の後に次亜塩素酸ナトリウム溶液で

表3 硫黄化合物の臭気濃度に対する寄与率

		A 系 統		B 系 統			
		焼却炉入口 煙 突		焼却炉稼働時		焼却炉停止時	
		脱臭塔入口	脱臭塔出口	脱臭塔入口	脱臭塔出口	脱臭塔入口	脱臭塔出口
硫 化 水 素		62.9	—	78.7	57.1	86.8	70.8
メチルメルカプタン		16.0	—	8.8	16.7	10.4	18.8
硫 化 メ チ ル		21.1	—	12.5	26.2	2.8	10.4
二 硫 化 メ チ ル		—	—	—	—	—	—

(単位：%)

の洗浄が有効であるとされており⁶⁾、このような酸化剤による脱臭過程を付け加える必要があると考えられる。

また、前述したように、施設全体の臭気に対する各臭気排出系統の寄与として、A系統の焼却炉出口は43.7%の割合を占める。この臭気ガス中には、表3の分析結果に示す臭気物質はいずれも検出されていないが、これ以外の臭気物質として、二酸化硫黄・硫化カルボニルが検出され、焼却炉の燃焼排ガスであるから窒素酸化物も含まれている。これらの臭気物質について、重田による閾値測定データ⁷⁾を用いて計算した臭気濃度から焼却炉出口の臭気濃度に対する寄与率を求めると、窒素酸化物が62.6%、硫黄酸化物が37.4%であった。脱臭塔での臭気が低減された場合、焼却炉稼動時における施設全体の臭気削減には、焼却炉の燃焼排ガスの処理も必要になってくると考えられる。

4. 結 語

苦情事案に係るし尿処理施設から排出される臭気を調査したところ、次のことがわかった。

- ① Total-OERの値は悪臭公害の可能性を内在する値であった。
- ② 臭気排出系統は二系統あり、それぞれの脱臭装置は焼却炉と薬液洗浄法による脱臭塔であるが、脱臭塔出口の臭気が施設全体の臭気排出に占める割合が高かった。

③ 脱臭塔における臭気物質の除去率は物質によってむらがあり、特にメチルメルカプタン・硫化メチルの除去が不十分であった。

④ 脱臭塔の処理能力がOERの増大に対応しきれない状態であった。

この調査にあたり御協力いただいた海田保健所の関係各位に深謝します。

参 考 文 献

- 1) 広島県環境保健部(1984) 広島県環境白書(昭和59年版), 122.
- 2) 広島県海田保健所, 私信.
- 3) 環境庁大気保全局特殊公害課(1982) 昭和56年度官能試験法調査報告書(昭和57年3月), 115 pp.
- 4) 桧山和成(1985) し尿処理場の脱臭, PPM, 16(2), 25-36.
- 5) 重田芳廣, 森口実, 佐野雅之(1979) 悪臭アセスメントの適用への考え方(その1), 第20回大気汚染学会講演要旨集, 152.
- 6) 小松繁(1981) 洗浄法による脱臭システム, 産業と環境, 10(8), 106-109.
- 7) 重田芳廣, 私信.

BOD測定における植種液の検討

橋 本 敏 子

(1985年7月25日受理)

Examination of Seed Solutions for BOD Measurement

Toshiko HASHIMOTO

1. はじめに

生物化学的酸素要求量(BOD)は、すべての有機物質を把握していないこと、測定に要する日数が長いこと、値のバラツキが大きいこと等、種々の問題をかかえているものの、水域の自浄作用を考慮した上での有機物濃度の把握に主眼をおく環境行政においては、意義のある測定項目といえる。BODは、現在、「工場排水試験方法 JIS K 0102¹⁾」(以下、「規格」という。)に従って測定されているが、生物の水中溶存酸素(DO)消費にもとづく試験法であるため、希釈水の純度、希釈倍率、植種液の種類等の条件によりその結果が異なりやすいので、検査者にとっては大変困難な測定方法の1つである。

BODの測定方法については、今まで種々の検討が行なわれてきている。例えば、検水量や植種の影響²⁾、毒物混入の際のBOD測定³⁾、硝化反応を伴った場合のBOD測定^{4~5)}、希釈水の比較検討⁶⁾、海水を含む試料のBOD測定^{7~8)}、短時間におけるBOD測定方法^{9~11)}等々である。今回はこれらのうち、BOD測定結果のバラツキの一因と考えられる植種液について若干の検討を行った。

BODの測定方法において、細菌等が豊富な試料については、希釈だけで検査を行うことができる。しかし、塩素滅菌後の試料や、pHが細菌等にとって至適でない試料については、それぞれの前処理を行った後に、植種操作を行う。規格¹⁾では植種液として、下水の上澄み液、河川水、土壌抽出液等を用いるようになっているが、検査者としてはどの植種液を使用すれば良いのか、論議が分かれるところである。静岡県環境保全水質研究会¹²⁾が63機関について行ったアンケート調査では、植種液として活性汚泥法放流水を用いている機関が21機関(33%)と最も多く、次いでし尿処理場ばっ気槽液が19機関(30%)、沈殿新鮮下水6機関(10%)、河川水及び散水ろ床法放流水がそれぞれ5機関(8%)、その他7

機関(11%)の結果となっている。このように、一般には各種処理施設の処理水や生下水が多く用いられていることが伺えるが、検査者としては手軽に入手できる植種液であることが好ましいのは言うまでもない。そこで今回は、一般によく用いられているものの中から、下水処理場原水(以下、原水という。)と同下水処理場処理水(以下、処理水という。処理方法は活性汚泥法)を選び、また入手し易いものとして家庭下水(一般家庭の厨房排水及び洗たく排水が混合して流れ込んでいるためまずから上澄み液を採取)、土壌抽出液の計4種類を選び、最適なBOD濃度を示す植種液の種類及び添加量について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 第1実験

今回選択した4種類のものが植種液として適当であるかどうかの検討を行った。実験は標準液に各植種液を2~3段階の濃度となるように添加し標準液のBOD₅を測定することにより行った。その際1, 2, 5日目のDO消費量も測定し、一般細菌数の増減についても把握した。標準液としては、グルコース・グルタミン酸混合標準液¹⁾(グルコース及びL・グルタミン酸を各々150mg/lとなるように蒸留水に溶解、BOD₅濃度は220±10mg/l)を用い、実際にBODを測定するときは、50倍に希釈して使用した。この実験で用いた植種液のBOD₅は、原水: 130mg/l、処理水: 15mg/l、家庭下水: 160mg/l、土壌抽出液: 2.1mg/lであり、植種液の添加量に応じて試料番号を表1のとおりに定めた。ただし、表中の「植種液の最終BOD濃度」(以下、「Se-BOD₅」という。)とは、植種液のBOD₅と希釈倍率から算出した各ふらん瓶における植種液分のBOD₅を示す。植種液の作成方法は、規格¹⁾に従い原水、処理水、家庭下水は室温

表1 実験における試料番号の設定

実験名	植種液の種類	試料番号	植種液の最終 BOD 濃度 (mg/l)	実験名	植種液の種類	試料番号	植種液の最終 BOD 濃度 (mg/l)
第 1 実験	下水処理場	A-1	0.62	第 2 実験	家庭下水	E-1	0
	原水	A-2	1.2			E-2	0.0067
		A-3	2.5			E-3	0.067
	下水処理場	B-1	0.15			E-4	0.13
	処理水	B-2	0.74			E-5	0.34
		B-3	2.9			E-6	0.54
	家庭下水	C-1	0.72			E-7	0.67
		C-2	1.4			E-8	1.0
		C-3	2.9			E-9	1.3
	土壌抽出水	D-1	0.02				
		D-2	0.10				

で1日放置後の上澄液を用い、土壌抽出液は土壌200gに2.1の蒸留水を加え、よくかく拌した後上澄液を使用した。

2.2 第2実験

第1実験で行った植種液の添加量は各々2～3段階であるため、最適添加量の範囲を推定することはできない。そこで、全く植種をしない場合も含めて植種液の添加量をSe-BOD₅が0から1.3mg/lの間で9段階となるように変化させて標準液のBOD₅を測定し、最適添加量の範囲を検討した。この際、原水、処理水等は下水処理場がない地域もあり、分析機関によっては採取不能の機関もあるため、どこでも採取可能である家庭下水を植種液として用いた。この場合1,2日目のBODは1回ずつしか測定しなかったが、5日目のBODについては、ばらつきの程度を把握するために同一試料について3回の平行測定を行った。このとき使用した植種液のBOD₅は67mg/lであった。また、標準液の作成は2.1と同じ方法で行い、試料番号については2.1と同様に表1に示した。

なお、BODの測定方法は規格¹⁾21.に、また一般細菌数の測定方法は同じく72.2に従った。

3. 結果と考察

3.1 第1実験

4種類の植種液を標準液に添加し、標準液のBOD₅を測定した結果を図1に示す。これによると、処理水及び土壌抽出液は、共に試料のBOD₅が規格¹⁾に示されて

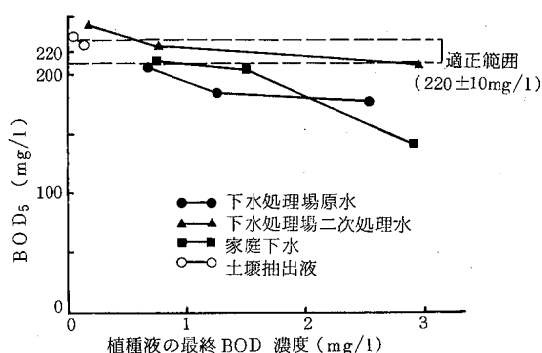


図1 植種液の種類と量の違いによる標準液のBOD₅濃度の相違

いる220 ± 10 mg/lの適正範囲にはほぼ入っており、植種液として良好な結果を示した。家庭下水はC-1とC-2とはそれぞれ試料のBOD₅が212mg/l、204mg/lと、ほぼ良好な結果を示したものの、C-3は130mg/lとかなり低い数値を示した。また、原水のA-1は208mg/lと、ほぼ良好な結果を示したが、A-2とA-3はそれぞれ186mg/l、178mg/lで適正範囲を大きくはずれて低い値を示した。

これらの結果の原因を考えるために分析過程におけるDO消費と一般細菌数の経時変化について調べ、植種液の種類と添加量について比較したものが図2及び図3である。図2によると、土壌抽出液のD-1がDO消費において若干lag(遅れ)を見せたものの、他の10種類は順調なDO消費を示していた。また、図3については原水、処理水、家庭下水のいずれも0日目はそれぞれ植種液の添加量に応じて一般細菌数が異なるが、1日目には10⁶

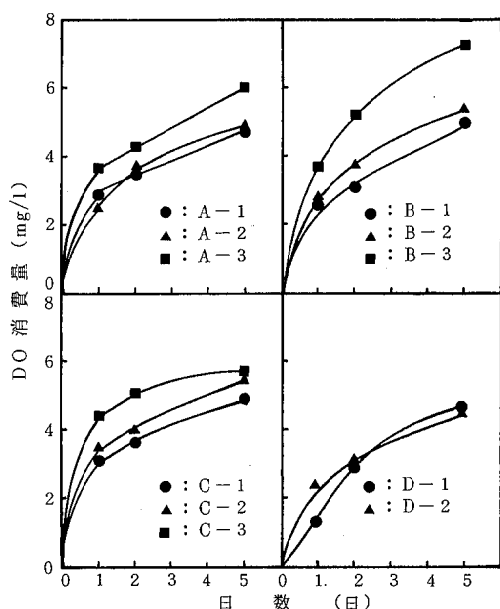


図2 植種液の種類と量の違いによる
DO消費量の経時変化の相違

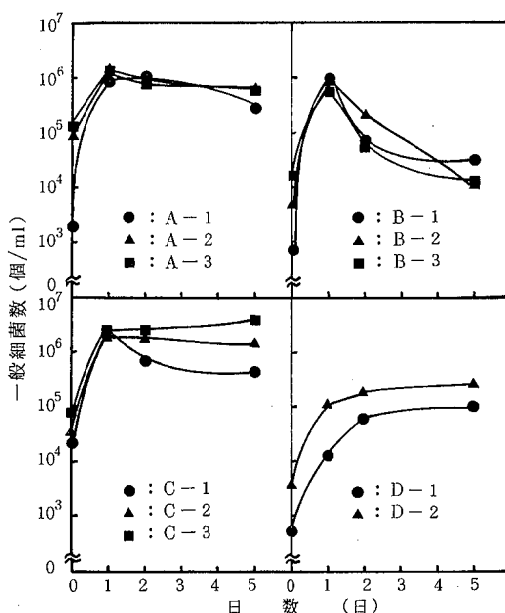


図3 植種液の種類と量の違いによる
一般細菌数の経時変化の相違

個/mlの値を示している。しかし、2日目以降の一般細菌数は、処理水にあっては $10^4 \sim 10^5$ 個/mlに減少したのに対して、原水はほとんど変化していない。また、家庭下水のC-1は若干数が減少したが、C-2とC-3は1日目以降、数の変化が見られなかった。

須藤¹³⁾は、細菌だけの場合と、細菌と原生動物を同時に接種した場合の標準液のBOD₅を測定した結果から、2日目までは細菌、3日目からは原生動物によるDO消費であり、正確なBOD₅の値を得るためには細菌と原生動物両者の存在が必要であることを報告している。このことから、今回の実験における処理水及び家庭下水のC-1の一般細菌数の減少は、原生動物による細菌の捕食を示唆し、それに伴って正常なBOD₅の値を示したことが考えられる。原水及び家庭下水のC-2、C-3については、1日目以降の一般細菌数の変化は見られなかった。このことは、正常なBOD₅がC-2を除く、これらの植種液を用いた試験では数値が不正確であることを裏づけていると思われる。次に、土壌抽出液については、0日目の一般細菌数は他の植種液に比べて決して少ない数ではなかったにもかかわらず、1日目の一般細菌数が $10^4 \sim 10^5$ 個/mlと、他の植種液に比べてあまり増加していなかった。また2日目以降の一般細菌数の減少もないことから、原生動物による細菌の捕食は考えられない。しかも、4種の植種液のうち、この土壌抽出液だけが、

BOD₅濃度に影響しない程度ではあったが硝化反応を示した。このような状況にもかかわらず、図1の土壌抽出液を植種液として添加した場合の標準液のBOD₅はD-1は234mg/l、D-2は225mg/lと良好な結果を示している。これは、土壌が有機物分解に適した細菌等を豊富に含むためと思われる。

以上のことから、今回実験に供した4種の植種液のうち、処理水が最も安定したBOD₅値を与えることがわかった。しかし、処理が高度に行なわれた処理水(BOD₅: 5mg/l以下)を植種液として使用した場合、硝化作用によってBOD₅値が異常に高値となることを別の実験で経験しており、今回実験に供した程度(BOD₅: 15mg/l)の処理水が、BOD測定用の植種液として適格性を有するものとする。

3.2 第2実験

一般的に最も採取しやすい家庭下水でも濃度によっては植種液として使用可能であることが3.1の結果から伺えるので、その最適添加量の範囲を検討した。最適添加量の上限は図1からSe-BOD₅が1.5mg/l付近と考えられるので、この数値以下の領域で実験を行った。植種液添加量を9段階とし、各段階における標準BOD₅を測定した結果を図4に示す。これによると、E-5からE-9まではほぼ安定した値を示しており、それぞれの段階

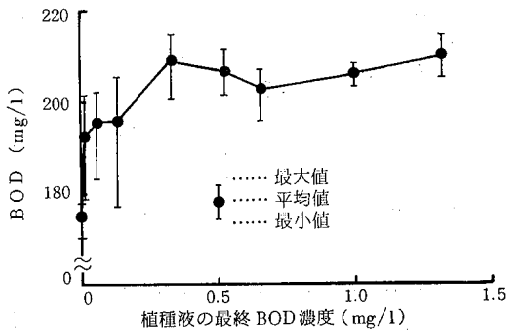


図4 植種液の添加量を変化させた場合の標準液のBOD₅濃度の変化 (家庭下水の場合, N = 3)

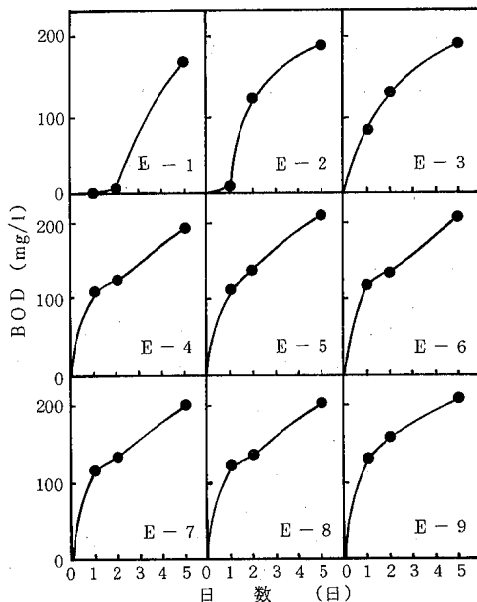


図5 植種液の各濃度別における標準液のBODの経時変化

における平均値は 203 ~ 210 mg/l と適正範囲に近い値を示している。しかし、E-1 から E-4 は各段階の平均値が 175 ~ 196 mg/l と低く、ばらつきも E-1 を除いて高くなっている。次に、これら各段階における数値の経時変化を見るため 1, 2, 5 日目の BOD 測定結果を図 5 に示す。これによると、E-1 から E-3 は初期の BOD 値が低く、また 5 日目の BOD の数値も低くなっている。特に E-1 及び E-2 は、BOD の値に lag が見られ立ち上がりが遅れている。E-4 から E-9 はほぼ類似した増加傾向を示しているが、E-4 は図 4 に示すように 5 日目の値が 196 mg/l と若干低い値を示した。

このように、植種液添加量が少ない場合、初期 BOD 値が低くなり、ひいては BOD₅ の値を下げる結果となっている。これは細菌等の数が少ないことに起因しており、一定量以上の植種がないと正確な値が得られないことを示している。つまり E-5 が最適添加量の下限と考えられる。以上のことから、家庭下水を植種液とした場合の最適添加量の範囲は Se-BOD₅ として 0.3 ~ 1.5 mg/l であると結論できる。

4. 要 約

4 種の植種液を用いて、標準液の BOD₅ を測定し、植種液としての最適種と最適量を検討し、次の結果を得た。

- 1) 下水処理場原水、下水処理場二次処理水、家庭下水、土壌抽出液のうち、最も植種液として適しているのは下水処理場二次処理水であった。土壌抽出液は結果的には良い数値を示したものの、実験途中における一般細菌数が他の植種液に比較して少なく、また、硝化反応がおこる可能性を伺わせた。また、下水処理場原水、家庭下水については、植種液の最終 BOD 濃度が高いと、標準液の BOD₅ の数値が低くなり正常値を示さなかった。
- 2) 家庭下水を植種液とした場合に、植種液の最終 BOD 濃度が 0.3 ~ 1.5 mg/l の範囲のものが良い数値を得ていることがわかった。

参 考 文 献

- 1) 日本規格協会 (1981), 工場排水試験方法 JIS K 0102. 236 pp.
- 2) 田中 稔, 奈良忠明, 小山田久美子 (1981), BOD の測定に関する二, 三の検討, 青森県公害センター所報, 5, 103-105.
- 3) 笹野英雄 (1971), BOD 試験を妨害する物質およびその除去法について, 水処理技術, 12 (6), 7-16.
- 4) 大川和伸, 田中秀穂, 中本雅雄 (1984), BOD の硝化抑制剤としての ATU, 用水と廃水, 26, 147-154.
- 5) 高橋正弘, 大庭和彦, 高橋紀世子, 宮崎栄一郎, 佐藤春雄 (1980), BOD 測定におよぼす硝化作用の影響 — とくに Nitrobacter について —, 宮城県公害技術センター報告, 9, 93-101.
- 6) 三沢静雄, 加藤繁雄 (1981), BOD 測定法の検討 — 希釈水の前処理に関する研究 —, 環境技術, 10, 143-148.
- 7) 竹本修明, 三谷悦朗, 松下千明, 田吹伸朗, 久下芳

- 生, 浅田真吾(1978), 海水を含む工場排水のBODについて, 公害と対策, 14, 1013-1021.
- 8) 竹本修明, 久下芳生, 中本雅雄(1981), 海水のBOD測定, 水質汚濁研究, 4, 80-90.
- 9) 萩原耕一(1976), 短時間BODに関する研究(第1報), 用水と廃水, 18, 585-591.
- 10) 萩原耕一, 岡本宗久, 増山 亭, 吉田則雄(1976), 短時間BODに関する研究(第2報), 用水と廃水, 18, 1249-1253.
- 11) 萩原耕一, 加藤秀夫, 増山 亭, 岡本宗久(1978), 短時間BODに関する研究(第3報), 用水と廃水, 20, 908-911.
- 12) 静岡県環境保全協会水質研究委員会(1977), BOD測定標準マニュアル, 公害と対策, 13, 1252-1258.
- 13) 須藤隆一, 矢木修身(1978), 廃水中に含有する有機物の生分解性について, 季刊環境研究, 22, 19-28.

栄養塩類測定のための試料の保存(第2報)

—懸濁態成分分析における試料の保存—

星 野 響

(1985年10月22日受理)

Preservation of Water Samples for Determination of Nutrients 2

—Preservation of Samples for Analysis of Particulate Matters—

Kyo HOSHINO

1. はじめに

海域の富栄養化現象を定量的に明らかにするために、海水中の栄養塩類と関連有機物質あるいは植物プランクトン色素の分析が行われている。中でも懸濁物のC, N, PやChl-aはプランクトンの増殖による生産、分解、沈降といった物質循環過程を把握する上で必要な測定項目である。これらの測定には前処理としてろ過を行い、海水から懸濁物を分離する必要がある。この処理は試料採取後直ちに行うことが望ましく、試料採取からろ過処理までの時間が長くなるほど、試料中の微小生物の増殖あるいは死滅などによって、試料は現場の状態とは異なってくる。そこで、現場で試料採取後、直ちにろ過処理を行ったものと、未ろ過のまま実験室へ持ち帰り翌日ろ過処理を行った場合とに分け、それぞれの試料群を温度条件の異なる三つの方法で保存し、どの程度懸濁態成分の分析値に差がみられるかを検討した。

2. 試料及び方法

2.1 試料及び実験方法

実験に供した海水は、広島湾奥部で夏季には水質の悪

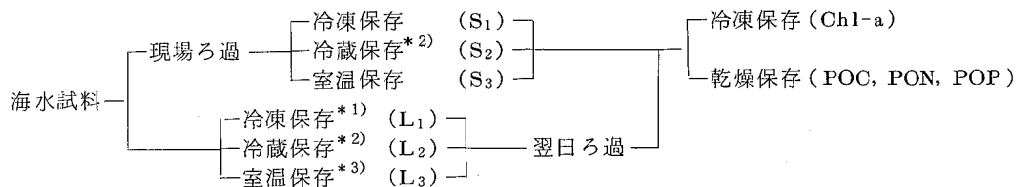
化が顕著に認められる廿日市地先において、1982年8月30日に表層水を約200l採水し、船上において十分に攪拌した。

試料は現場で直ちにGF/C Filter (Whatman) を用いてろ過し、懸濁物を分離するもの(S群)と、未ろ過のまま保存して持ち帰り翌日ろ過をして懸濁物を分離するもの(L群)とに分け、それぞれ異なる温度条件で保存しこれらの違いによる分析値への影響について検討した。

保存条件は冷凍(-20℃)、冷蔵(4℃)、室温(直射日光の当たらない場所)の3条件としたが、現場から持ち帰る間と、その後の実験室保存では検体によって一部保存条件が異なるので、図1をもとにそれらの保存条件について述べる。

現場でろ過をしてFilter上に捕集した懸濁物試料はシャーレに入れ、船上では冷凍(S₁)、冷蔵(S₂)、室温(S₃)の条件で保存した。持ち帰った後、クロロフィルa分析用の試料は分析まですべて冷凍して保存し、懸濁態有機炭素、窒素、リン分析用は100℃で2時間乾燥し分析までデシケーター中で保存した。

未ろ過のまま持ち帰る試料はポリ容器に入れて、保存条件は冷凍(L₁)、冷蔵(L₂)、室温(L₃)としたが、L₁、L₂については実験室へ持ち帰るまではアイスボックス



冷凍保存*1) : 持ち帰るまではアイスボックスで保管

冷蔵保存*2) : 持ち帰るまではアイスボックスで保管

室温保存*3) : 持ち帰った後は冷蔵保存

図1 実験条件

に保存し、またL₃については持ち帰った後は翌日ろ過を行うまで冷蔵して保存した。これらは翌日ろ過を行い、分離後の試料は分析まで現場ろ過の場合と同様にして保存した。なお、室温保存の検体は15 lのポリ容器を用いたが、冷凍、冷蔵保存の検体についてはアイスボックスを使用するため、クロロフィルa、懸濁態有機炭素・窒素、懸濁態有機リンの三つの項目ごとにそれぞれ5 lのポリ容器に入れて保存した。

試料採取から実験室へ持ち帰るまで約4時間を要した。

2.2 分析項目及び分析方法

分析項目及び分析方法は以下のとおりである。

- ・クロロフィルa (Chl-a)、フェオフィチン (Phaeo.) ; 90%アセトンで抽出し吸光度法¹⁾で測定。
- ・懸濁態有機炭素(POC)、懸濁態有機窒素(PON) ; CHNコーダー(柳本MT-2型)で測定。
- ・懸濁態有機リン(POP) ; 酸性K₂S₂O₈加熱分解後、リン酸態リンとしてオートアナライザー(テクニコンAA-Ⅱ型)で測定。

なお、これらの分析については試料をすべて1 lろ過したものを用いた。また、POC、PON用のGF/C Filterはあらかじめ450℃で1時間空焼きしたものを使用した。

3. 結果と考察

結果を図2～3に示した。なお各値は5試料の平均値と範囲で示した。

3.1 植物色素

植物プランクトン量の指標とされているChl-aは図2

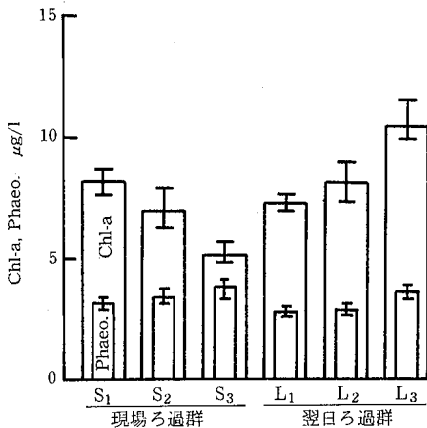


図2 Chl-a、フェオフィチンの変化
1は冷凍、2は冷蔵、3は室温保存を示す。

に示すように、現場ろ過の場合と比較すると、冷凍及び冷蔵保存のS₁、S₂の値にはほとんど差はないと考えられるが、室温保存のS₃は値が低く、S₁、S₂の結果の約68%であった。また、S₃はChl-aの初期分解物であるフェオフィチンの量がS₁、S₂よりも高くなっていることから、Chl-aはろ過をした試料をそのまま室温において

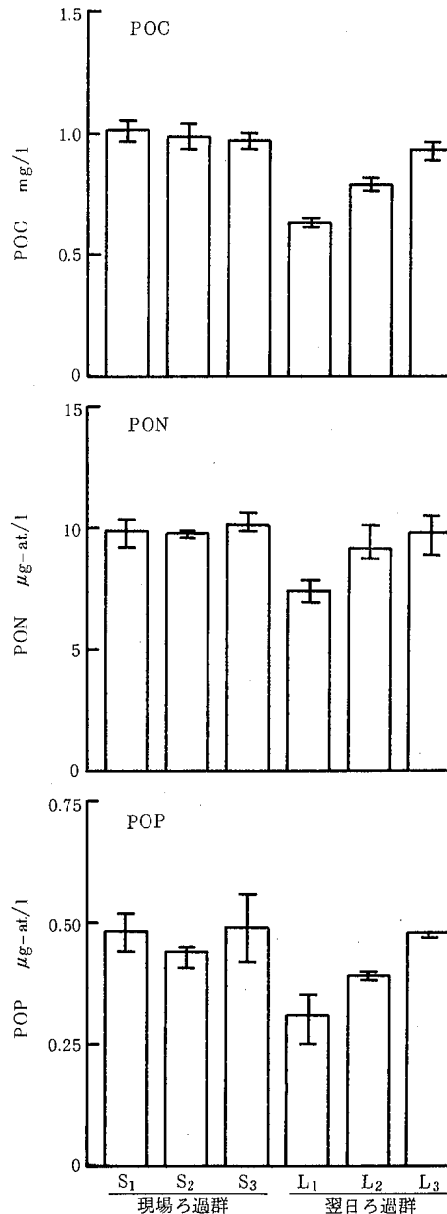


図3 POC、PON、POPの変化
1は冷凍、2は冷蔵、3は室温保存を示す。

おくと短時間のうちに分解されるものと考えられる。

翌日ろ過群では、冷凍あるいは冷蔵したL₁、L₂の値は現場ろ過のS₁、S₂の値とほとんど差は認められなかったが、室温保存したL₃のChl-aは高く、L₁、L₂の結果の約136%を示した。これは採水後の試料を室温に放置していた間にChl-aの増加があったと思われる。本城ら²⁾や宇野³⁾は植物プランクトン細胞中のChl-a量に日内変動があることを報告していることから、この増加の原因は室温保存の間に試料中の植物プランクトンの活性が続き、細胞中のChl-a含量が変化したためではないかと考えられる。

3.2 懸濁態有機炭素、窒素、リン

POC, PON, POPは図3からわかるように、現場ろ過群(S群)については保存法の違いによる差はいずれも認められなかった。翌日ろ過群では、室温保存のL₃は各項目とも現場ろ過群との差は見られなかったが、冷凍したL₁ではいずれの成分も値が低くなっている。この原因はろ過処理までの期間に試料を凍結、解凍することで試料中のプランクトン細胞が破壊され、細胞内成分が溶存化したためであると考えられる。特に、この時期では懸濁物のほとんどが植物プランクトンであることから、試料凍結による分析値への影響が顕著であると推察される。また、POC, POPでは冷蔵保存のL₂の値が冷凍保存ほどではないが低くなっている。植物プランクトンの中でも無殻の鞭毛藻類は比較的低温に弱いと言われていることから、これらの死滅による影響とも考えられるが、値の低下が見られなかった室温保存の試料についても、持ち帰った後は翌日まで冷蔵保存しており、今回の結果からPOC, POP値の低下を冷蔵保存に求めることには無理があると考えられる。

以上のように懸濁態成分を測定するためには、現場で採水後直ちに懸濁物を分離し、冷凍あるいは冷蔵して持ち帰り分析に供する方法が最も良いと考えられる。しかし、船上でのろ過処理は設備あるいは時間等の制約を受けることもあり、やむを得ず実験室へ持ち帰った後にろ過しなければならない場合も考えられる。本実験の結果からみるとChl-a分析の試料は冷蔵し、POC, PON, POPについては室温のまま持ち帰るのが良いと思われる。しかし、今回は検討しなかった溶存態の栄養塩類な

ども一般に同時に分析を行い、これらは微生物による分解を避けるため、冷蔵保存の方が良いと考えられることから、本実験での冷蔵保存によるPOC, POPの低下がプランクトンの死滅による現象か、あるいは冷蔵保存して持ち帰った直後にろ過を行えば影響がないものかどうかは更に検討する必要がある。

4. 要 約

海水中の懸濁態成分の分析において、試料採取後直ちにろ過をして懸濁物を分離した場合と、未ろ過のまま翌日まで保存しておき、その後ろ過をして懸濁物を分離した場合と、その間の保存条件の違いによる分析値への影響を検討した。

- 1) 現場で直ちにろ過して懸濁物を分離した場合、POC, PON, POPの値は実験室へ持ち帰る間の冷凍、冷蔵、室温保存のいずれの条件でもほとんど変化しなかったが、Chl-a値は室温保存で低下が認められ、冷凍あるいは冷蔵保存する必要があった。
- 2) 未ろ過のまま持ち帰り、翌日ろ過を行った場合、室温保存ではPOC, PON, POPの値は現場ろ過のものと差は認められなかったが、冷凍保存ではこれらの値が著しく低下することが認められた。また、Chl-aは未ろ過のままでは値が変化しやすく、冷蔵保存する必要があった。なお、この冷蔵保存ではPOC, POPの値が低下する傾向が認められたが、この点については原因を明らかにできず今後の課題としたい。

引用文献

- 1) 西条八束(1975) 陸水学シリーズ1 ククロフィルの測定法一、陸水学雑誌, 36 (3), 103-109.
- 2) 本城凡夫, 花岡資(1969) 海産植物プランクトンにおける光合成速度と色素量の日変化、日本海洋学会誌, 25 (4), 182-190.
- 3) Uno, S. and S. Ueno (1981) Diurnal Periodicity of the Marine Diatom *Chaetoceros Debilis* in Turbidometric Continuous Culture. II. Chlorophyll a, Carbon, and Adenosine Triphosphate in the Cell. *Bull. Plankton Soc. Japan*, 28 (2), 103-109.

藻類の増殖と環境因子に関する研究 (第1報)

— 藻類の混合培養実験のための大型藻類培養装置 —

星野 響, 伊達 悦二

(1985年8月31日受理)

Effect of Environmental Factors on Algal Growth 1

— Large sized Apparatus for Multispecies Culture of Algae —

Kyo HOSHINO and Etsuji DATE

1. はじめに

閉鎖性海域では富栄養化が進行し植物プランクトンによって内部生産された有機物が水質悪化の一因とされている。広島湾北部海域においても懸濁態有機物のほとんどが植物プランクトン起源であり、植物プランクトンの増殖が透明度や濁度（光透過率）の低下などの原因であることが認められた^{1, 2, 3)}。このような海域における富栄養化機構を明らかにし、将来の水質管理を適切に行っていくためには、窒素やリンなどの流入負荷量や底泥への沈降、堆積量、底泥からの溶出量等の循環量を把握するほか、植物プランクトンの増殖と、その増殖に影響を与えると考えられる光や水温、栄養塩濃度等の環境因子との関係について明らかにし、生態系を含めた物質循環機構の解析が必要である。

藻類の増殖や生理特性に関する研究の多くは室内培養実験によって行われており、これらは無菌である単一種の藻類を環境条件を一定にして培養し、培地の栄養源等は自然水域に比べると高濃度である。しかし、現場海域は複数種の藻類が混在し、栄養塩濃度も極めて低く、また環境条件も複雑であることから、これらの室内実験で得られている藻類の増殖率等を現場海域に直接適用することは難しいと言われている⁴⁾。

一方、現場の環境により近づける意味から海水をそのままの状態で培養することが考えられる。この方法で藻類の動態を把握するには、時期による藻類の組成の違い、藻類と細菌との関係、あるいは藻類間の競合など複雑な生物反応を考慮に入れておく必要がある。

今回、著者らは海域の内部生産過程における藻類の増殖と環境因子との関係を検討する手がかりを得る目的で、現場海水による培養法を用いることとし、このための大型藻類培養装置を試作した。本装置の実用性につき検討

を行ったところ、若干の知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 藻類培養装置

図1に藻類培養装置の概略を示す。

培養水槽は5mm板厚の塩ビ樹脂を用いて二重の円筒形的水槽を作成した。培養水が入る内槽部分は、内径45cm、深さ60cmで容積96lであり、内槽の温度を一定に保つための外槽は5cm幅で内槽を囲み、この部分に温度調節用の外部循環型の恒温装置を接続した。また、水槽の上部はほこりが入らないようにガラス板で蓋をする

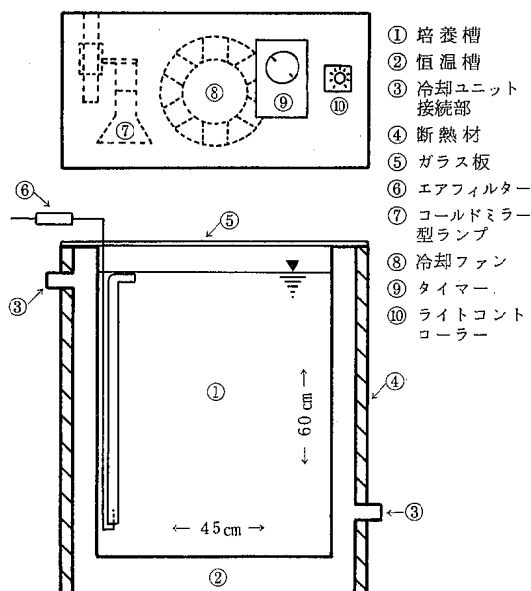


図1 藻類培養装置

ようにした。

このような大型の水槽を作成した目的は、培養液のクロロフィルaや栄養塩類等を経時的に分析するためには、かなりのサンプル量を必要とすること及び採水による培養液の減少が急激にならないようにするためである。また、マイクロコズム(大型の水槽を用いて水界生態系を再現するシステム)等もそのサイズが大型であるほど、それに含まれる生物の種類や生物量がより自然に近くなると言われており⁵⁾、この点も考慮して水槽の大型化を図った。

恒温装置は市販冷却ユニット(冷凍機300W, ヒーター1.3kW, 大洋科学OL-30型)を使用し、低温条件あるいは高照度条件による周囲からの熱量を考慮し一槽については大型冷却ユニット(冷凍機600W, ヒーター2kW, 大洋科学CML-Ⅲ型)を使用した。

照明装置は照度可変と高照度を得る目的でタングステンランプ(コールドミラー付きハイビーム電球, 松下電器)150W, 8灯を使用し、照度調節用に電圧可変によるライトコントローラーと、明暗周期を設定するための24時間タイマーを備えた。また、フードには放熱用の冷却ファンを設けた。この装置による最大照度は装置直下40cmの所で30kluxである。

2.2 再現性確認のための培養方法

この実験では、実験条件の設定と、培養の再現性を確かめる目的で2台の水槽を同じ条件下において、両水槽での培養状態の比較を行った。

実験に使用する海水は、昭和56年7月に広島湾廿日市地先において、表層水を200l採水した。実験室に持ち帰った後、100 μ mのプランクトンネットで海水をろ過し大型の動物プランクトンやゴミを取り除いた。このろ過海水を培養水槽に85l入れ、藻類の増殖を促すため栄養塩のリン(K_2HPO_4 をリンとして3 μ g-at/l)と窒素($NaNO_3$ を窒素として50 μ g-at/l)を加えた。

水温は25℃とし、照度は海水表面で8,000luxで12時間間隔の明暗周期とした。また、照明からの熱による海水表面の温度上昇と藻類が沈殿するのを防ぐため、滅菌フィルターを通した空気海水を常時攪拌した。

培養は21日間行い、その間、経時的に培養水を採水してクロロフィルa及び栄養塩類の分析に供した。なお、クロロフィルa(Chl-a)の分析は90%アセトン抽出後、吸光度法⁶⁾、リン酸態リン(PO_4-P)、硝酸態窒素(NO_3-N)、アンモニア態窒素(NH_4-N)はオートアナライザー(テクニコン社)で分析した。

3. 結果と考察

3.1 培養結果

両水槽における培養期間中のChl-a及び無機栄養塩類の変化を図2に示した。

両水槽とも培養開始後3~4日目にかけて藻類の増殖ピークが認められ、Chl-a量は培養開始時の約10倍を示した。また、添加した NO_3-N 、 PO_4-P はこの時期にはほとんど消失していた。その後Chl-aは減少し、10日目には藻類が分解して生じたと思われる NH_4-N と PO_4-P の増加が見られた。一旦減少したChl-aは15日目に再び小さなピークを示したが、その濃度は一回目のピークの1/5程度であった。なお、増殖したプランクトンは一回目のピークは*Heterosigma*が⁷⁾、二回目は微細鞭毛藻がほとんどを占めていた。

これらの結果から両水槽でのChl-a及び栄養塩類の変動のパターンはほぼ一致し、同一培養条件では、水槽間での藻類増殖に差はないと考えられる。

また、藻類の培養期間を考えてみた場合、一回目の増殖ピークは、現場の藻類の増殖特性を示していると思われるが、本実験が閉鎖系の培養であることから、今回のような3週間にわたる培養環境は、藻類の排泄物や分解物などが培養液中に蓄積され現場環境とはかなり異なってくる。そのため、今後の藻類の培養実験については培養期間を1週間程度とし、その間のサンプリング回数を増やすなどして藻類の増殖と環境因子との関係を明らかにしていく方が良いと考えられる。

3.2 培養装置の問題点

培養装置の作動状況については、照明点灯時に培養水の温度が約2℃上昇する傾向が見られた。これは冷却ユニットの温度調節を冷却循環水で行っていたので、培養水の温度変化をすぐには感知できないためと考えられる。今回は照明点灯時に冷却ユニットの設定温度を下げることで培養水の温度を一定に保ったが、今後は冷却ユニットの温度センサーを直接培養水に入れ水温調節を行うことにした。なお、センサーは海水による腐食を避けるためテフロンでコーティングした。この方法によれば照明の熱による影響は見られず、設定温度を一定にすることが可能となった。しかし、培養水で直接温度調節を行う方法では、例えば設定温度を10℃にすると、冷却水温度は一時的に5℃以下になる場合があり、冷却ユニットの冷却器部分の凍結に注意する必要がある。

照明装置は特に問題はなかったが、照度や光量子で表される光の量的な関係はよく理解しておく必要がある。

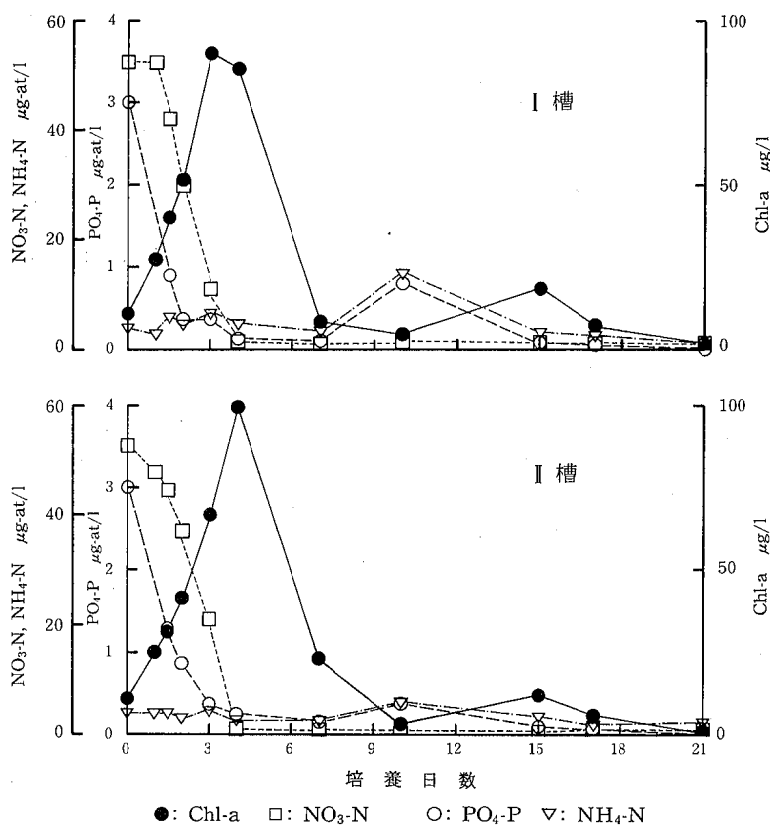


図2 両水槽におけるChl-a及び栄養塩類の変化

照度はルクス (lux) やフットキャンドル (ft·cd) を用いて明るさを表現するのに対し、光子数は光の保有エネルギーを示し、単位はアインシュタイン (E) が用いられる。また、光の波長によって1光子の保有エネルギーは異なることから、蛍光灯とタングステンランプが同照度を示してもその光源の色の違いでわかるように、発生波長スペクトルが異なるため可視域の全光子数は等しくならない。図3はデジタル万能光度計 (LI-188 B, LI-COR社) を用いて蛍光灯とタングステンランプの照度と光子数との関係を見たものであるが、タングステンランプの方が高い光子数を示す。光合成の光化学反応は可視光線の 400 ~ 700 nm の範囲の光子エネルギーを利用している⁷⁾とされ、今後、藻類の増殖と光との関係を明らかにする上で、人工照明あるいは自然光など異なる光源下で行われた実験値の比較には、以上の事を考慮しておく必要があろう。

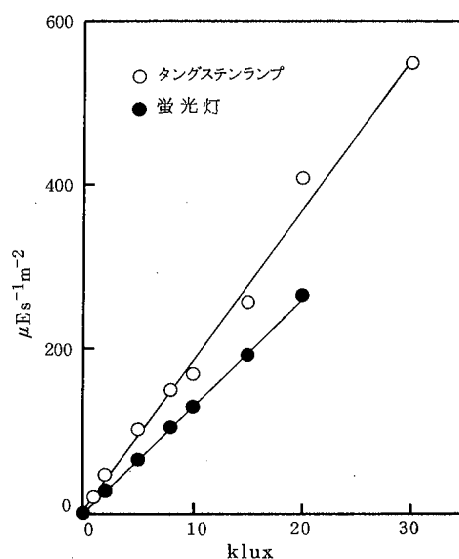


図3 照度と光子数との関係

4. ま と め

現場海水を利用した混合培養によって、藻類の増殖と環境因子との関係を明らかにするため、大型藻類培養装置を製作した。そして、2基の水槽を同じ条件下において藻類の増殖を観察した。この結果、ほぼ同じパターンで増殖することがわかり、また、培養装置は温度制御を一部改める必要があったが、今後の培養実験に十分使用できるものとなった。

引 用 文 献

- 1) 伊達悦二, 星野 響 (1982) 広島湾の物質循環機構の解明に関する研究 (第1報) — 水質環境因子 (栄養塩類を除く) 垂直分布の季節変化について —, 広島県環境センター研究報告, 3, 66-71.
- 2) 伊達悦二, 星野 響 (1982) 広島湾の物質循環機構の解明に関する研究 (第2報) — 栄養塩類の季節変化について —, 広島県環境センター研究報告, 3, 72-81.
- 3) 伊達悦二 (1983) 広島湾の物質循環機構の解明に関する研究 (第3報) — 懸濁物の化学組成について —, 広島県環境センター研究報告, 5, 67-71.
- 4) 吉田陽一 (1976) 微生物の生態 (3) — 増殖をめぐる (微生物生態研究会編), 44 pp., 学会出版センター, 東京.
- 5) 高橋正征 (1979) 水質汚濁研究におけるマイクロコズムの利用, 水質汚濁研究, 2 (1), 12-19.
- 6) 西条八束 (1975) 陸水学実験法シリーズ1 — クロフィルの測定法 —, 陸水学雑誌, 36 (3), 103-109.
- 7) 宮地重遠, 村田吉男編 (1980) 光合成と物質生産, 334 pp., 工学社, 東京.

広島湾の底泥をめぐる物質の代謝及びその動態的挙動 (第3報)

— 泥温及び酸化還元電位の季節変化 —

清木 徹, 井澤 博文

(1985年7月20日受理)

Metabolism and Dynamic Circulation of Materials around Marine Sediments in Hiroshima Bay 3

— Seasonal Variations of Sediment Temperatures and Oxidation-Reduction Potentials —

Tohru SEIKI and Hirofumi IZAWA

1 緒 言

水域の汚濁問題を取扱う上において水と底泥との相互作用は重要である。水中の懸濁物は沈降して底泥表層に蓄積されるが、夏期に水の鉛直混合が停止し成層が形成されると酸素の供給が制限され、それらの堆積物の分解や泥温の上昇と相まって嫌気状態となり栄養塩類(窒素、リン)や重金属類の溶出が促進されることは良く知られている¹⁻⁴⁾。特に底泥のリンやマンガン等は最表層部で常に濃度が高く、下層になるにつれて低下する。これは表層に酸化層が存在し下の還元層の間隙水中から溶出してきたイオンが酸化層で吸着を受けるため^{5,6)}、その結果間隙水中のイオン濃度は酸化-還元層の境界域で急激に変化し、酸化層の直下で極大となることが知られている^{5,7)}。

この様に底泥の酸化還元電位(ORP)と物質の挙動とは関連性が強く、金属及び栄養塩類^{2,4,8-13)}や硫化物の生成¹⁴⁻¹⁷⁾、底泥の酸素消費量^{18,19)}等を調べる上でORPの測定は必要不可欠なものである。

ここでは底泥からの栄養塩溶出に関する基礎資料とする目的で広島湾において採取した柱状泥の温度やORPの季節変化につい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

採泥地点を図1に示す。採泥方法は前報⁷⁾のとおりで、調査を行った項目は泥温、ORP、硫化物(TS)である。

泥温は底泥を採取後船上で直ちに測定した。ORPは柱状泥を実験室に持ち帰り、2~4℃の低温室に入れて測定を行った。使用した電極は10mm径のガラス管に幅2mmの白金板を15層取り付け付けたもので、比較電極はス

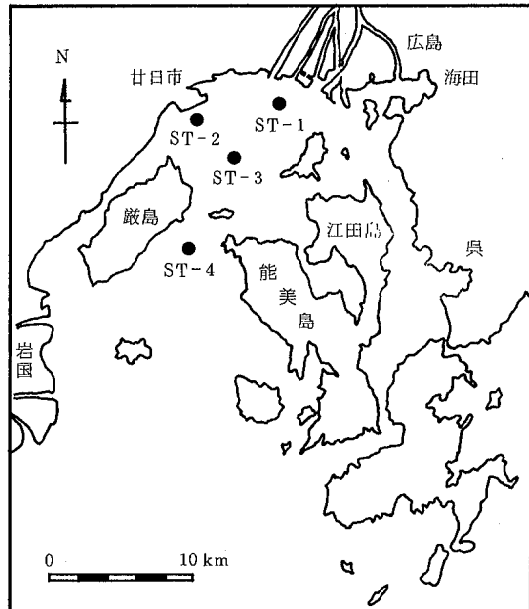


図1 調査地点

リープ型の飽和塩化銀電極(東亜電波製HS-205S)を用いた。

TSは柱状泥を任意の深度で5mmから5cm間隔でスライスして分取し、山根らの方法²⁰⁾に準じて測定した。

3 結果及び考察

3.1 泥 温

図2に各地点の泥温の季節的な垂直分布の変化を示す。沿岸域のSt. 1, 2と沖合のSt. 4とでは水深が約20m

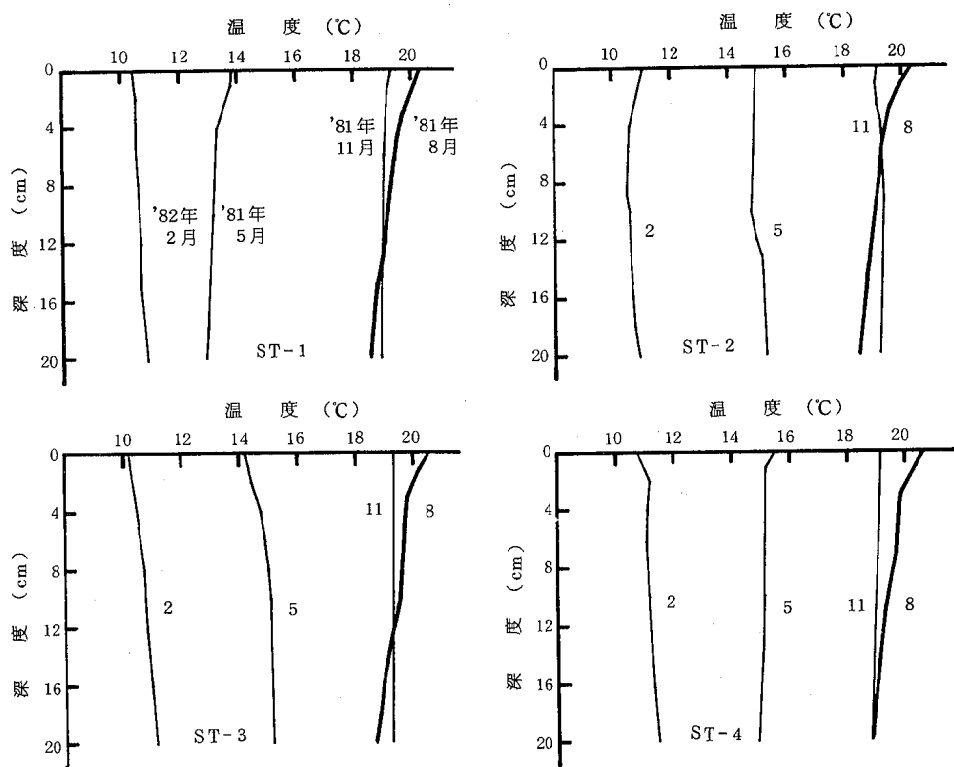


図2 泥温の垂直分布及び季節変化

異なるが、地点間による泥温の違いはあまり認められない。

一方、夏期と冬期とを比べると各地点とも約10℃の違いがみられ、特に11月から2月の間の泥温変化が著しい。

垂直分布をみると夏期に下層で減少し、逆に冬期では増加を示すがその他の季節ではそれほど変化がみられず、季節変化に比べると垂直方向の変化は少ないことが認められた。

3.2 ORP

3.2.1 ORPの経時変化

ORPの測定において問題となるのは電極挿入後測定までの時間で、挿入後平衡に達するまで電位が変化する。

一般的に急激な変化を示すのは挿入後1～2時間²¹⁾で、24時間以内に平衡に達するとされている。一方測定に時間をかけすぎると硫酸還元菌等の影響で電位(Eh)が変化してくる可能性がある。そこで2～4℃の低温室で微生物の活性を抑えた状態でEhの経時変化を調べてみた。その結果が図3である。

電極挿入後にEhがかなり変化するが1日後にはほぼ

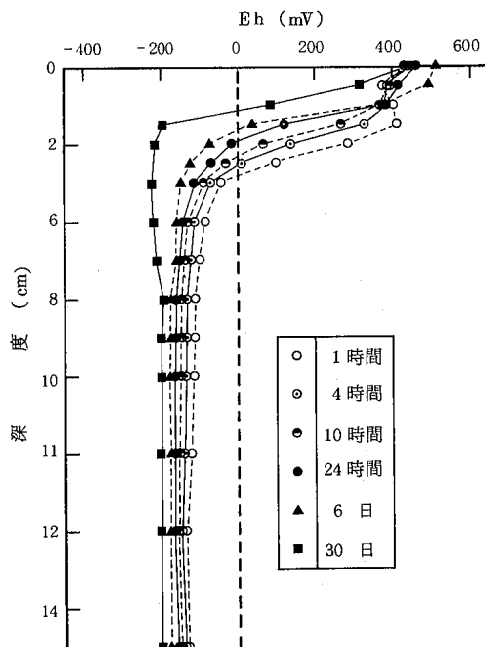


図3 ORPの経時変化

平衡に達し、以後3日目まではほとんど変化を示さず6日経過してもそれほど大差はみられない。しかし30日目には、1.5 cm層まで -200 mV以下となり硫酸還元が除々に進行していることがわかる。この結果から ORP の測定は持ち帰った柱状泥をすぐ低温室に移し1~2日目の間に測定を行うことにした。

3.2.2 ORP の季節変化

各地点の ORP の垂直分布及び季節的变化を図4に示す。

ORP の垂直分布は酸化層の下層で大きく変化するが還元層に移行すると勾配がゆるやかとなり下層ではほぼ一定値 ($-100 \sim -150$ mV) を示す。

季節的には酸化層の厚みにかなりの変化がみられるが Eh の最大及び最小値はほぼ一定である。またこの図から全地点で夏期でも常に酸化層が存在していることがわ

かる。

現場で柱状採泥を行った時、表層部によく黄褐色の薄い層が存在しているのがみかけられそれ以下の層とは明らかに色調も異っている。その傾向は夏期に比べて冬期の方が色も濃く顕著である。しかしこの層厚は冬期の多い時期でもせいぜい2~3 mm前後であり外観からはこの層のみを酸化層と見誤りやすいが、この層は図4の分布から400~500 mV の極めて酸化状態の強い層であるものと考えられる。

次に各季節ごとの等電位の深度を結んでその季節変化をみたものが図5である。

酸化層の厚みは約1~7 cmの深度で変化し、各電位とも季節的に類似の挙動を示す。

夏期には泥温が上昇し底泥中の有機物の分解が活発となることや、水温躍層の形成により酸素の供給が制限さ

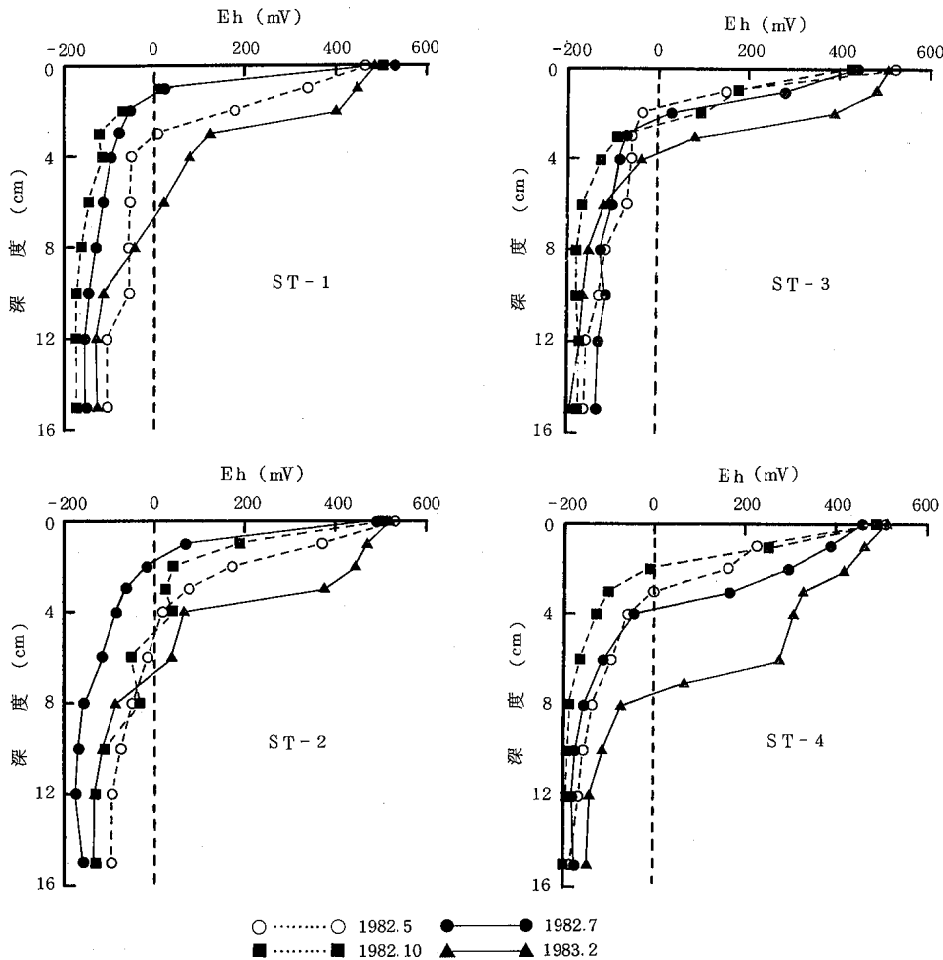


図4 ORP の垂直分布及び季節変化

れるため酸化層は減少するが、秋から冬にかけては海水の鉛直混合により底層に酸素が供給されるようになるため酸化層が増大することが考えられる。図5からそれに対応する季節変化が読み取れるが、最も嫌氣的となる時期が沖合のSt. 4のみ少し遅れて秋期にみられる。また間隙水中の栄養塩濃度の変化もORPの変化に対応しSt. 4では秋期に最も増大することが確認されている。この様な沖合における時期的なズレは水深の違いに起因しているものと考えられるが、泥温では地点間におけるこの様な違いはみられないことから、ORPの変化は時間を要し少し遅れて表われるものと推察される。またSt. 4のみ下層で夏～秋期にかけて-200 mV以下の値がみら

れ下層が他の地点に比べてより嫌氣的な状態になっている。

嫌氣的な条件下ではメタン発酵や硫酸還元が生じるが海域の底泥では後者が支配的となる。そこでORPの変化と比較するために硫化物を測定しその季節変化を調べたものが図6である。硫化物は嫌気層で生成するが、生成した H_2S が間隙水を通して酸化層へ移行したり、嫌気層上部でTS濃度が最大となり下層では減少することなど、ORPの垂直分布とは異ったパターンを示すことから両者の相関を求めることは理論的には不可能であるが、底泥表層部付近における両者の大まかな関係を調べるために図5, 6を比較してみるとTS=0.05, 0.1, 0.2mg/g

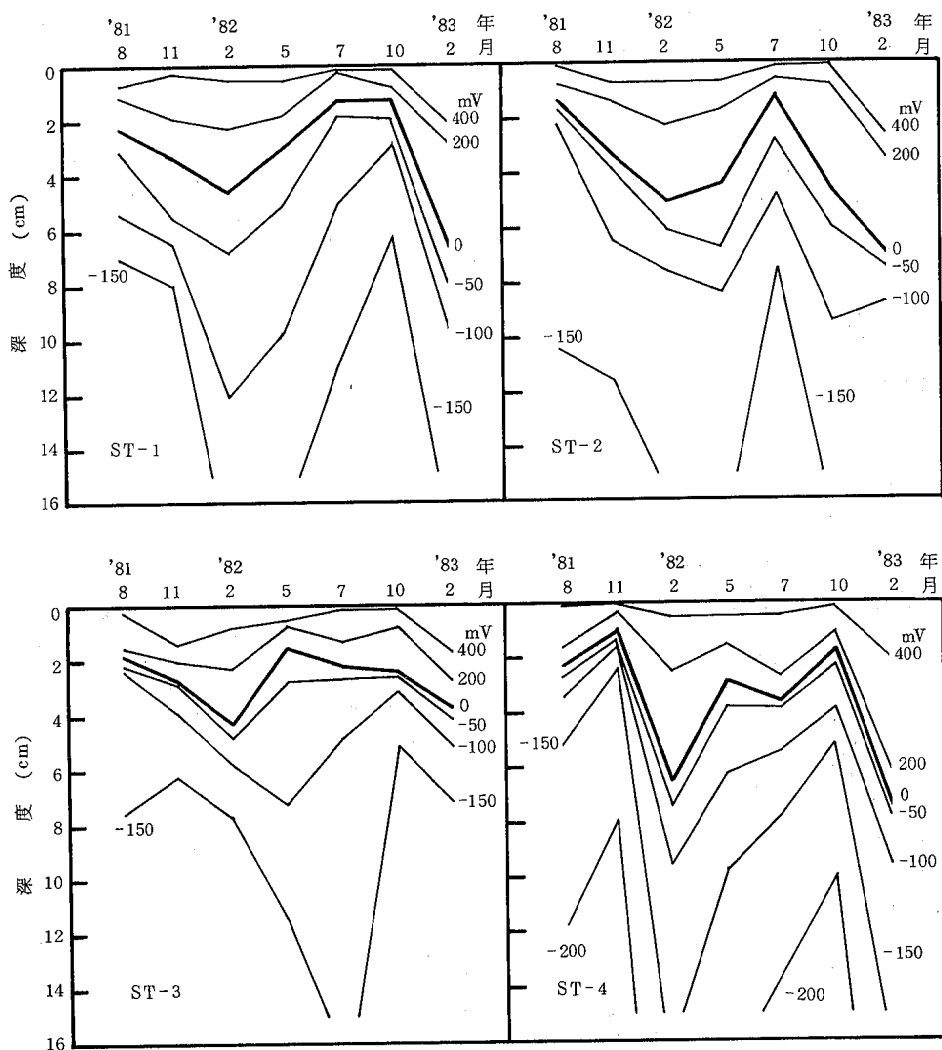


図5 ORPの季節変化

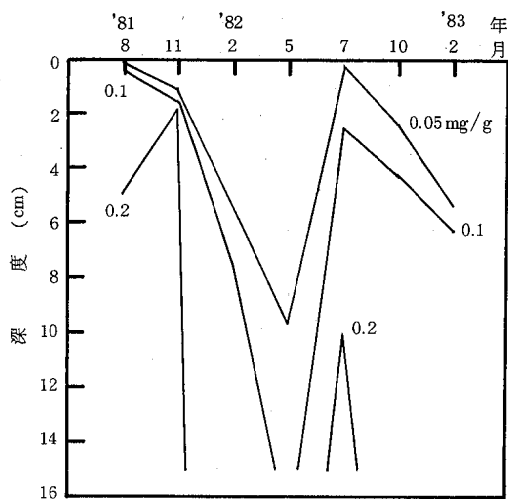


図6 TSの季節変化 (ST-2)

がそれぞれ $E_h = 0, -100, -150 \text{ mV}$ にはほぼ対応しているものと考えられる。

4 ま と め

広島湾内の4地点で柱状採泥を行い泥温及びORPの季節変化を調べた結果以下のことが明らかとなった。

- 1) 泥温は年間を通じて約 $10 \sim 20^\circ\text{C}$ の間で変化しており、垂直分布は夏期と冬期で温度勾配がみられるがその他の時期はほぼ一定である。
- 2) ORPは電極挿入後にかなり変化し24時間では平衡に達すると思うので低温状態で1～2日かけて測定することが好ましい。
- 3) 底泥のORPは季節的にかなり変化し夏期に酸化層厚が減少し冬期に増加を示す。酸化層は全地点とも常に存在しており、多い時期は6～7 cm 達し少ない時は1～2 cm に減少する。
- 4) 底泥中の硫化物とORPとの比較から $TS = 0.05, 0.1, 0.2 \text{ mg/g}$ に対応するORPはそれぞれ $E_h = 0, -100, -150 \text{ mV}$ であった。

参 考 文 献

- 1) Bengtsson, L. (1975) Phosphorus release from a highly eutrophic lake sediment. *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, **19**, 1107-1116.
- 2) Fillos, J. and W. R. Swanson (1975) The release rate of nutrients from river and lake sediments. *J. Water Poll. Control Fed.*, **47**, 1032-1042.
- 3) Fillos, J. and H. Biswas (1976) Phosphate release and sorption by Lake Mohegan sediments. *J. Environ. Eng. Div.*, **102**, 239-249.
- 4) Khalid, R. A., W. H. Patrick, Jr. and R. P. Gambrell (1978) Effect of dissolved oxygen on chemical transformations of heavy metals, phosphorus, and nitrogen in an estuarine sediment. *Estu. Coastal Mar. Sci.*, **6**, 21-35.
- 5) Carignan, R. and R. J. Flett (1981) Postdepositional mobility of phosphorus in lake sediments. *Limnol. Oceanogr.*, **26**, 361-366.
- 6) Frevert, T. (1979) Phosphorus and iron concentrations in the interstitial water and dry substance of sediments of Lake Constance (Oversee). *Arch. Hydrobiol.*, **55**, 298-323.
- 7) 清木 徹, 井澤博文 (1982) 広島湾の底泥をめぐる物質の代謝及びその動態的挙動 (第1報) —底泥中の有機物, 栄養塩類の垂直分布及び季節変化について—, 広島県環境センター研究報告, **3**, 7-18.
- 8) Hambrick, G. A. III, R. D. Delaune and W. H. Patrick, Jr. (1980) Effect of estuarine sediment PH and oxidation-reduction potential on microbial hydrocarbon degradation, *Appl. Microbiol.*, **40**, 365-369.
- 9) Delaune, R. D., C. N. Reddy and W. H. Patrick, Jr. (1981) Effect of PH and redox potential on concentration of dissolved nutrients in estuarine sediment. *J. Environ. Qual.*, **10**, 276-279.
- 10) Davis, R. B., D. L. Thurlow and F. E. Brewster (1975) Effect of burrowing turbidicid worms on the exchange of phosphorus between lake sediment and overlying water. *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, **19**, 382-384.
- 11) Mortimer, C. M. (1971) Chemical exchange between sediment and water in the Great Lakes—speculations on probable regulatory mechanisms. *Limnol. Oceanogr.*, **16**, 387-404.
- 12) 河合崇欣, 大規 晃, 相崎守弘, 細見正明, 西川雅高 (1982) 底泥からの栄養塩類の回帰—霞ヶ浦高浜入におけるリンの物理化学的溶出について—国立公害研究所調査報告, **22**, 59-67.
- 13) 村上 健, (1975) 底泥中の有機物質と水質汚濁, 公害と対策, **11**, 623-629.
- 14) Jørgensen, B. B. (1977) The sulfur cycle of a coastal marine sediment (Limfjorden, Den-

- mark), *Limnol. Oceanogr.*, **22**, 814-832.
- 15) Jørgensen, B. B. and T. Fenchel (1974) The sulfur cycle of a marine sediment model system. *Mar. Biol.* **24**, 189-201.
- 16) Hansen, M. M., K. Igvorsen and B. B. Jørgensen (1978) Mechanisms of hydrogen sulfide release from coastal marine sediments to atmosphere. *Limnol. Oceanogr.* **23**, 68-76.
- 17) 藤田雄二, 谷口忠敬, 飯塚昭二, 銭谷武平 (1967) 浅海域の微生物学的研究 (Ⅳ) 一底質中の硫化物の挙動ならびに底層無酸素化との関係一, 長崎大学水産学部研究報告, **24**, 79-88.
- 18) Revsbech, N. P., J. Sørensen and T. H. Blackburn (1980) Distribution of oxygen in marine sediments measured with microelectrodes, *Limnol. Oceanogr.* **25**, 403-411.
- 19) Hargrave, B. T. (1972) Oxidation-reduction potentials, oxygen concentration and oxygen uptake of profundal sediments in a eutrophic lake. *OIKOS*, **23**, 167-177.
- 20) 山根靖弘, 川畑利明 (1976) 底質中の硫化物の測定法, 衛生化学, **22**, 312-315.
- 21) 土壌養分測定法委員会 (1978) 土壌養分分析法, 53-69. 養賢堂, 東京.

水質及び底質中のビス〔ヒドロキシエトキシジプロモフェニル〕プロパンの微量分析法

岡本 拓, 白根 義治

(1985年7月20日受理)

Determination of 2,2-Bis[4-(2-hydroxyethoxy) 3,5-dibromophenyl]propan in Environmental Water and Sediment

Taku OKAMOTO and Yoshiharu SHIRANE

1. はじめに

難燃剤はプラスチックの添加剤としては、可塑剤について使用量が多い物質群である。これは、従来、集会場のカーテン、暗幕、劇場のどん帳等に使用用途が限られていたが、幼児、児童のパジャマの難燃化が義務づけられるなど、紡織類に対する難燃化が進められ、このために使われる化学物質にも、リン酸、アンモニウム塩などの無機塩類から、合成繊維に相溶性の高いハロゲン、リンを含む有機系難燃剤へと移行した。これらの化合物の中には、環境汚染で問題となった、有機塩素及び有機リン系農薬と化学構造がよく似ているものもある。すでに、TRIS (Tris (2,3-dibromopropyl) phosphate) のように発癌性及び突然変異源性が明らかにされたためや、APO (Tris (adenedinyl) phosphinoxide) のように男性の生殖機能障害及び血液障害を引き起こすため使用が禁止されたものもあるなど、その毒性が注目されている。また、このような有害な化学物質が広範囲に生活に浸透することによって、生活環境の汚染が危惧されるところであり、環境中でのこれら化学物質の消長の把握が環境保全上重要な課題となっている。そのためには対象となっている化学物質の分析手法が確立されなければならない。この意味から、今回、有機難燃剤の一つ、2,2-ビス〔4-(ヒドロキシエトキシ) 3,5-ジプロモフェニル〕プロパン (BHEBPP) を対象として、環境試料 (水質及び底質) からの微量分析法について検討を行ったところ、ほぼ満足できる結果を得たので報告する。

2. BHEBPP

BHEBPPはFig. 1に示すように臭素原子4個を含む分子量632の白色粉末で水への溶解度は1.4 µg/l (実測25°C)と小さく、ほとんど水に溶けない。生産量は年間

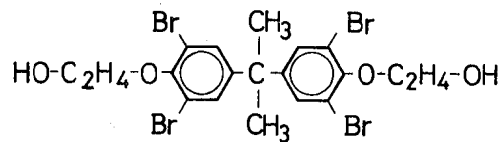


Fig. 1. Chemical Structure of BHEBPP.

963トン (昭和50年) 程度である。

3. 実験方法

本研究で良好な分析結果を得られることが確認された分析方法を示す。

3.1. 試薬及び装置・器具

3.1.1 試薬

2,2-ビス〔4-(ヒドロキシエトキシ) 3,5-ジプロモフェニル〕プロパン (BHEBPP): Aldrich 社製

ジクロロメタン, メタノール: 和光純薬工業(株)製, 残留農薬試験用。

N, N-ジメチルホルムアミド (DMF): Pierce 社製, シリル化用。

N, O-ビストリメチルシリルトリフルオロアセトアミド (BSTFA): 同上。

無水硫酸ナトリウム: 和光純薬工業製, PCBフタル酸エステル分析用。

フロリジル: 130°Cで16時間活性化したものをデシケータ中で30分間放冷したもの。

精製水: イオン交換水を全ガラス製蒸留器で蒸留したもの。

3.1.2 装置・器具

フロリジルカラム: 内径10 mm × 長さ30 cmのガラスカラムにフロリジルを3 g, ジクロロメタンで湿式充てんしたもの。

分液ロート、遠心分離管、常圧KD濃縮装置、カラム管、その他のガラス器具は使用前にジクロロメタンで洗浄した後、ドライヤーで乾燥して用いた。

ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) : 島津製作所 (株) 製, LKB-9000 型。

多重イオン検出器: 島津製作所 (株) 製, MID-PM 9060 S 型。

ドライサーモユニット: 大洋科学工業 (株), TA 2H 型, エバポレーションヘッド付。

3.2. 測定試料液の調整

分析手順の概要を Fig. 2 に示した。

3.2.1 水質試料

試料 1 l を分液ロートにとり、ジクロロメタン 100 ml を加え、10 分間振とうする。静置後水層を捨て、精製水 50 ml でジクロロメタン層を 2 回洗った後、あらかじめ無水硫酸ナトリウムを敷いたロートを通してジクロロメタンを脱水し、常圧 KD 濃縮器に受ける。沸石を加え 3 ~ 5 ml になるまで濃縮し、試料処理液とし、次にこれを

あらかじめ用意したフロリジルカラムクロマト管に静かに入れる。受器は約 1 ml のジクロロメタンで 2 回洗い、洗液をカラムクロマト管に加える。下方のコックを調節して液面をカラムベッドまで流下させる。液面が下がった後カラムのガラス壁をジクロロメタン約 1 ml で洗い、液面をカラムベッドまで下げる。この壁面洗浄操作を 2 回くり返し、最後にカラムの 3 ~ 5 cm の高さにジクロロメタンを加え、カラムに 50 ml のジクロロメタンの入った分液ロートを付し、1 秒 1 滴の流速で展開する。ジクロロメタンが流出し終ると、続いてアセトンを 2% 含有するジクロロメタン 80 ml を分液ロートに加え、1 秒 1 滴の流速で流下させる。この画分中に BHEBPP が溶出しているので、KD 濃縮フラスコに受け、5 ml 以下まで濃縮する。

次にドライサーモユニットにて KD 濃縮管を 50°C に加熱し、窒素ガスを吹きつけてジクロロメタンを揮発させた後、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) を 200 μ l を加えて残渣を溶解し、さらに N, N-ビストリメチルシリルトリフルオロアセトアミド (BSTFA) 200 μ l を加

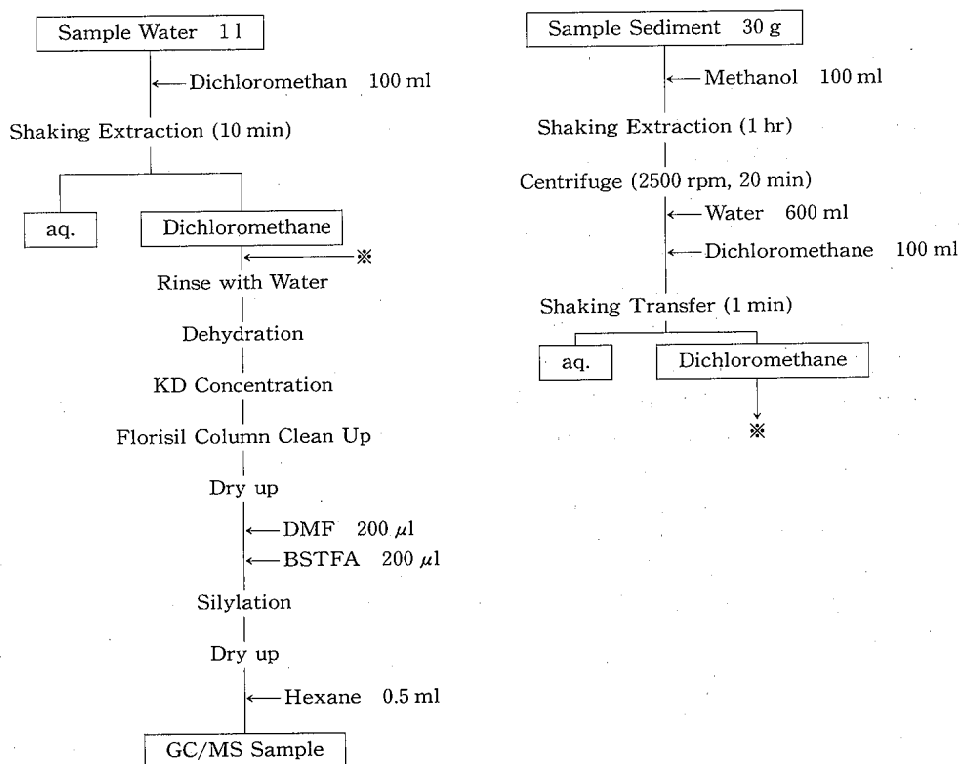


Fig. 2. Schema Chart of Analytical Method for BHEBPP.

てよく混合し、50℃に設定したドライサーモユニットに入れ、トリメチルシリルエーテル誘導体(TMS)化する。ついで窒素気流により、過剰のBSTFAとDMFを揮発させ、直ちにヘキサン0.5mlを加えてTMS化物を溶解させ、GC/MS測定用試料液とする。

3.2.2 底質試料

試料30g程度(湿重量)を100ml容の栓付ガラス製遠心分離管に正確にはかり取り、メタノール100mlを加えて1時間振とう抽出する。2500rpmで20分間遠心分離を行った後、100mlのメスシリンダーに上澄みを移し込み、回収メタノール+水の量をはかる。続いて、あらかじめ精製水600ml、ジクロロメタン100mlを入れた1l容の分液ロートに回収したメタノールを移し、1分間激しく振とうしてBHEBPPをジクロロメタン層に転溶させる。静置後水層をすて、以下水質試料と同様に、ジクロロメタン層を水洗後、脱水、濃縮を行い、これを試料処理液とする。続いて水質試料と同様にフロリジルカラムクリーンアップ後TMS誘導体化し、GC/MS用の試料液を得る。

3.3 定量操作

3.3.1 標準溶液の調製

BHEBPPの50mgを正確にはかり、メタノールを加えて正確に50mlとし、標準溶液を作成する(約1000μg/ml)。この標準原液をメタノールで順次希釈して段階的に0.1~1μg/mlの溶液を作成する。

3.3.2 測定

マスフラグメントグラフィーにより定量する。あらかじめ試料と同様にTMS化した標準液をGC/MSに注入し、そのピーク高さにより検量線を作成しておき、試料液5μlをGC/MSに注入し、得られたピークの高さから絶対検量線法により定量する。

水質試料の場合は(1)より、底質試料の場合は(2)によって計算する。

$$\text{濃度}(\mu\text{g/ml}) = \text{検出量}(\text{ng}) \times \frac{\text{最終試料液量}(\text{ml})}{\text{GC/MS注入量}(\mu\text{l})} \times \frac{1}{\text{試料量}(\text{ml})} \quad (1)$$

$$\text{濃度}(\mu\text{g/g}) = \text{検出量}(\text{ng}) \times \frac{\text{最終試料液量}(\text{ml})}{\text{GC/MS注入量}(\mu\text{l})} \times \frac{1}{\text{試料量}(\text{g})} \times \frac{\text{回収メタノール量}(\text{ml}) \times 100}{100 + \text{試料量}(\text{g}) \times \text{水分含量}(\%)} \quad (2)$$

3.3.3 GC/MS条件

カラム：(2-3)mmφ×1m、ガラス製で事前に内部をDMCSまたはHMDS処理を行ったもの。

充てん剤：Uniport HPS(80-100)メッシュに2%のDexsil-410をコーティングしたもの。

カラム温度：280℃

注入口温共：300℃

イオン源温度：330℃

セパレータ温度：300℃

イオン化エネルギー：20eV

キャリアガス：He 30ml/min

リテンションタイム：9.4min

キーフラグメント：m/z 117, 776

3.3.4 定量下限

水質1l、底質30gを用い、試料液0.5mlに濃縮し、その5μlをGC/MSに注入した時の定量下限をTable 1に示す。

4. 基礎的研究

4.1 分解性スクリーニング

BHEBPPは通商産業省の分解性試験では分解は小さいとされている¹⁾が、この試験法はBODの変化でチェックするため化学構造が変化していても検出できない。そこで、分析法の開発に先だち、想定される環境条件を設定して分解性スクリーニングを行った。精製水をpH5, 7, 9にそれぞれ調整し、1μg/mlになるようにBHEBPPを添加し、1時間後、5日後の水中BHEBPP濃度を高速液体クロマトグラフで測定した。放置期間中の温度は

Table 1. Lower Limit of Detection.

	Lower Limit
Water	0.02 μg/l
Sediment	0.006 μg/g (wet)

Table 2. Decomposition of BHEBPP in Water.

pH	After 1 hr	After 5 days	
		Dark	Light
5	116	112	—
7	99	99	93
8	104	99	—

25℃前後、明条件は直射日光の当たらない室内とした。スクリーニングの結果は Table 2 に示すようにいずれも分解は見られなかった。

4.2 抽出条件の検討

ジエチルエーテル、ベンゼン、ジクロロメタン、酢酸エチル、ヘキサンについて、1 ppm水溶液50 mlを5 mlの各溶媒で抽出したところ、それぞれ81, 79, 100, 98, 52%とジクロロメタン及び酢酸エチルが高い回収率を示した。そこで、溶媒の水に対する溶解度が小さいこと及び沸点が低いため濃縮操作が容易なことから、本分析法ではジクロロメタンを用いることにした。

4.3 TMS化の検討

BHEBPPは分子量が632と大きいので沸点が高く、さらに、分子構造の両端にアルコール性の水酸基を持つため極性も大きく、そのままではガスクロマトグラフ(GC)による分析が困難である。そこで、水酸基をトリメチルシリル化(TMS化)し、極性を下げ、揮発性を高めることを試みた。シリル化剤としてはBSTFAを使い、立川らがスタノールのTMS化を用いた方法²⁾に準じて行ったところ、BHEBPPのTMS化にも十分用いることを確認した。3.2で述べたようにTMS化は50℃で行うが、反応時間は30分以内でよい。

TMS化反応後、過剰のBSTFA及びDMSを揮発させるが、これはGC/MSの保護のためである。しかしこの際、70℃以上に長時間維持するとFig.3に示すよう

に収率が低下してくるので、揮散はドライサーモユニットを50℃に設定し、窒素ガスを吹きつけながら行う。

4.4 メチル誘導体化の検討

TMS化と同様にメチル化してGC分析する方法についても検討した。トリメチルアニリニウムヒドロキシド(TMAH)を使用したとき、定量的にメチル化することが可能であり、GCのテンションタイムもTMS化物に比べ短くてすむ利点がある。しかし、マスフラグメントグラフィーの際のキーフラグメントとしてはベースピークのm/z 59はバックグラウンドレベルが高く、親イオンのm/z 660は相対強度が小さく、他に適当なフラグメントがないこと、及び、カラムへの吸着のためか

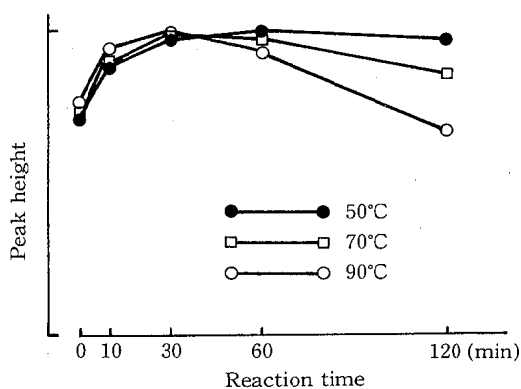


Fig. 3. Effect of Reaction Temperature and Reaction Time on Silylation of BHEBPP.

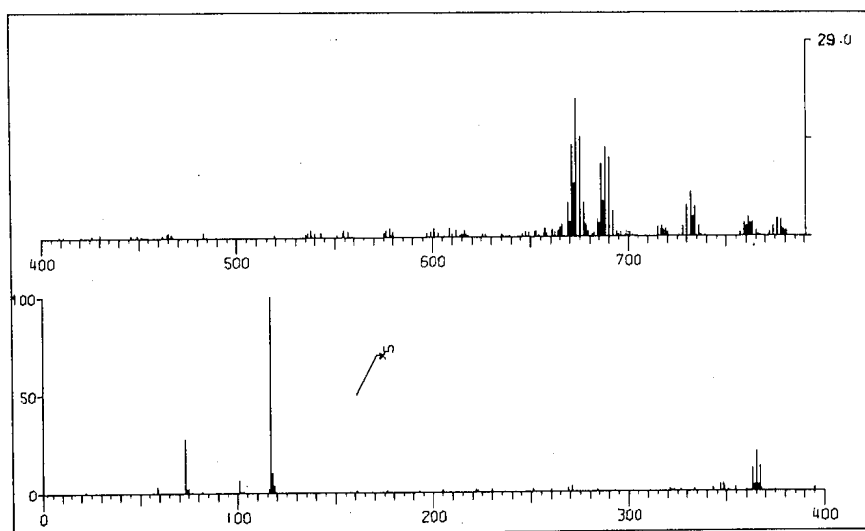


Fig. 4. Mass Spectrum of BHEBPP-TMS Compound.

低濃度で急に検出できなくなる傾向が認められたことから、メチル誘導体化は断念した。

4.5 GC/MS条件の検討

BHEBPPのTMS化物の分子量は776と大きくなるため、GCの固定相液体はできるだけ高温での使用に耐えるものを使用する。検討の結果 Dexsil-410 を用いたところ、1m, 280°Cの条件でRt 9.4 minで溶出し、バックグラウンドレベルも低く良好な結果を示した。

Fig. 4にBHEBPP-TMS化物のマススペクトルを示す。親ピークであるm/z 776の相対強度は1.8%程度である。ベースピークはトリメチルシリルエチルエーテルのm/z 117であり、これをマスフラグメントグラフィーのキーフラグメントに用いる。BHEBPPらしいピークが検出された場合はm/z 776の親イオンピークで確認を試みる。

標準溶液を注入したときのBHEBPP-TMS化物のマスフラグメントグラムをFig.5に示す。

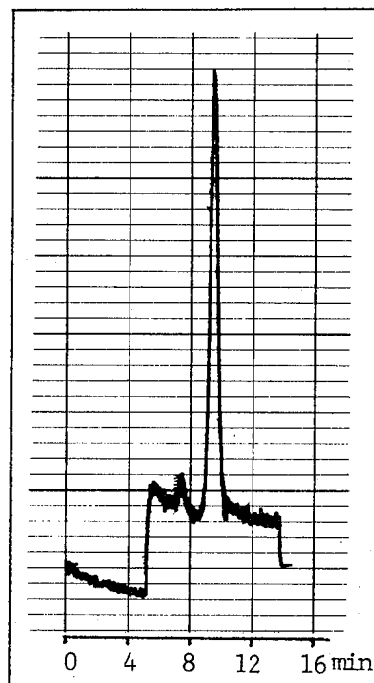


Fig. 5. Mass Fragmentgram of BHEBPP-TMS compound.

4.6 高速液体クロマトグラフィーによる分析

高速液体クロマトグラフィーによるとTMS誘導体化しなくても分析可能である。ODS系のRadial-Pak Aカラムを用い、10%含水メタノールを溶離液として1 ml/minで展開させると、約5分で溶出し、UV検出器(波長210 nm)で5 ng程度までは検出できる。しかし、UV検出器では物質に対する特異性に乏しく、また、分子が平面構造でなく、さらに臭素原子が4個も置換しているため蛍光ラベル化による同定精度及び感度の向上もあまり期待できないことから採用しなかった。

4.7 夾雑物の除去の検討

4.7.1 フロリジルカラムクリーンアップ

底質試料や汚染のひどい水質試料ではガスクロマトグラム上に妨害ピークがあるためクリーンアップが必要である。130°Cで16時間活性化したフロリジル3gを用いたところ、Fig. 6に示したように、最初のジクロロメタン50 mlで無極性及び微極性物質が流出し、ついで2%アセトン-ジクロロメタンでBHEBPPが回収される。この条件では、底質の試料の場合、色素が若干流出してくる。測定の際、妨害が生じるようなフロリジルカラムのスケールを大きくするか次のアルカリ分解を併用する。

4.7.2 アルカリ分解

妨害が著しい場合、フロリジルカラムクリーンアップの前にアルカリ分解を行うと良い。BHEBPP 1 µgに

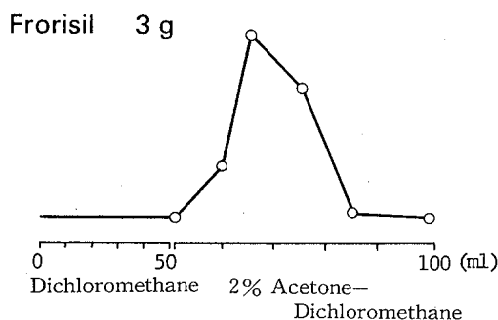


Fig. 6. Elution of BHEBPP on Florisil Column Chromatography.

0.5 N KOH-EtOH 100 ml/lを加えて、湯せん上で加熱還流したときの安定性を調べたところFig. 7に示すように60分で81%、120分で70%程度であり、妨害物質は60分程度ではほぼ除去された。

4.8 添加回収実験

水質試料1 l, 底質試料30 g (wet)にBHEBPPをメタノール溶液としてそれぞれ0.2 µg及び1.4 µg添加して、3.3標準操作及び3.4定量操作に従って回収率を求

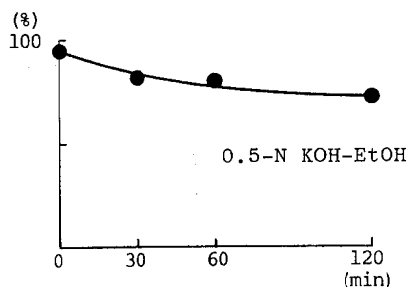


Fig. 7. Stability of BHEBPP in Alkaline Digestion.

Table 3. Result of Recovery Test.

Sample	Added	Recovery (%)	CV (%)
Purified Water	0.2 μ g	96	3.0
River Water	0.2 μ g	92	1.2
Sea Water	0.2 μ g	95	0.7
Sea Sediment	0.4 μ g	89	1.5

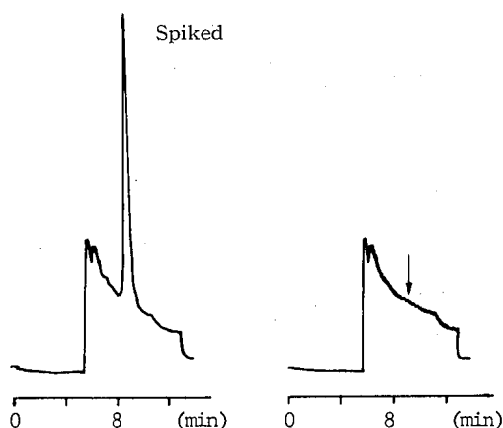


Fig. 8. Mass Fragmentgram of Sediment Sample.

めた。結果は Table 3 に示すように水質、底質とも良好な値を得た。

5. 分析例

広島県内の河川水、海水及び底質について本分析法を適用したところ、いずれの検体においても BHEBPP は検出されなかった。Fig. 8 に底質に BHEBPP を添加したものと及び底質のマスフラグメントグラムを示した。

6. 要 約

有機難燃剤の一つであるビス〔ヒドロキシエトキシジプロモフェニル〕プロパン (BHEBPP) の環境中における残留調査を実施するための分析方法を検討した。その結果、水試料についてはジクロロメタン、底質についてはメタノールで抽出した後、ジクロロメタンに転溶し、フロリジルカラムクロマトグラフィーによるクリーンアップ後、BSTFA で TMS 誘導体化し、GC/MS (MF) によって定量する方法により、環境中に水試料では 0.02 μ g/l 以上、底質試料では 6 μ g/kg 以上存在する BHEBPP の定量が可能となった。

なお、本研究の一部は環境庁委託研究費によって行われた。

参 考 文 献

- 1) 環境庁環境保健部保健調査室、物質選定カード、ビス〔ヒドロキシエトキシジプロモフェニル〕プロパン。
- 2) 立川涼、伊藤治郎、脇本忠明(1977) 水中コブロスタノール及びコレステロールの多重イオン検出器を備えたガスクロマトグラフ質量分析計(DC-MS-MID)による定量法、農化、51, 315-320。

広島県における産業廃棄物の特性 (第1報)

— 金属含有成分の特性 —

貴田晶子, 調枝勝幸, 野馬幸生, 信宗正男

(1985年8月12日受理)

Properties of Industrial Wastes in Hiroshima Prefecture I

— Metal Contents —

Akiko KIDA, Katsuyuki CHOSHI, Yukio NOMA and Masao NOBUSOO

1. はじめに

広島県内には産業廃棄物を排出する事業所が約4万事業所あり、そのうち製造業は1万7千事業所ある。県内の産業廃棄物の発生量は全体で約100 t/月と推定されているが、そのうち製造業が64%を占めている¹⁾。最終処分されるのは8万6千t/月でそのうち70%は事業者による埋立、17%が産業廃棄物処理業者による埋立である。有機性廃棄物は減量したり悪臭等の発生を防止するために多くの場合焼却による中間処理が行われており、そのため埋立処分の対象としては無機性廃棄物が多くなっている。しかし法的に同一種類の(例えば汚泥、燃えがら等)廃棄物であっても発生過程によって個々に異なり、その化学的組成に大きな差がある。増大する廃棄物の埋立等による環境汚染を未然に防ぐことを考える際、これら個々に異なる廃棄物の化学的組成を把握することが必要と考えられる。また構成元素の量的把握、更には化学形態まで知ることができればより環境での挙動を推測することが可能と考えられる。

このような目的で産業廃棄物を取り扱った報告としては、本多らによる業種ごとの無機性廃棄物の特徴づけ²⁾、長野県における実態調査³⁾など業種全体を一括して取り扱ったものや、メツキスラッジ⁴⁾や窯業廃棄物⁵⁾など個別の業種の廃棄物を対象としたものがある。今回廃棄物中の各成分の環境中での挙動を知る前段階として、広島県内の事業所から排出された産業廃棄物及び産業廃棄物処理業者が取り扱っている廃棄物168試料について10種類の金属の組成を調べ、それらの廃棄物を、鉱さい、ダスト、燃えがら、汚泥の4種類に区分して、含有金属組成の特徴づけを行ったので報告する。

2. 試料

対象とした試料は次のとおりである。

廃棄物の種類	試料数	具体的な廃棄物名
鉱さい	32	鋳物砂, ノロ, カラミ, ショット プラスト
ダスト	12	石油ボイラーダスト, 鋳物関係のダ スト, 廃棄物焼却炉ダスト, キュボ ラのダスト
燃えがら	47	焼却灰
汚泥	77	種々の排水処理汚泥(金属表面処 理, メッキ, 下水等)
計	168	

試料は20℃で3日間風乾した後200mesh以下に粉砕し、分析試料とした。

3. 分析元素及び分析方法

分析元素：水銀、カドミウム、鉛、クロム、ヒ素、銅、亜鉛、ニッケル、鉄、マンガンの10元素

分析方法：酸による前処理としては、著者らの検討による方法⁶⁾をふまえ、クロム、ヒ素については硫酸-硝酸分解法を、水銀は硫酸-硝酸-過マンガン酸分解法を、またその他7元素については硝酸-塩酸分解法を採用した。それぞれの元素の測定はヒ素、水銀については還元気化法(水素化ホウ素)、(塩化第一スズ)を、またその他の元素についてはフレイム原子吸光法(D_2 によるバックグラウンド補正)によった。

4. 結果

今回分析に供した廃棄物の分析結果を、鉱さい、ダスト、燃えがら、汚泥の4つに分類して含有金属濃度区分ごとにその試料数をヒストグラムに示した。これをもと

にして結果をまとめ以下元素ごとに示す。

4.1 水 銀

図1に水銀についての濃度別試料数を示した。鉱さいについては、鋳物砂すべてが $0.1 \mu\text{g/g}$ 以下であり、最高でも $0.24 \mu\text{g/g}$ と一般に低濃度であった。ダストについては廃プラスチック焼却炉のダストでppmオーダーの試料があったが、キュボラ、重油ボイラー等多くのダスト類は低濃度($0.3 \mu\text{g/g}$ 以下)であった。燃えがらのうちで $1-5 \mu\text{g/g}$ と比較的高いのは産業廃棄物処理業(以下処理業と略す)のうち焼却による中間処理を業としている事業所の廃棄物が3試料、硫化ソーダやチオ硫酸ソーダを製造している無機薬品製造業のものが1試料であった。汚泥で $100 \mu\text{g/g}$ の高濃度を示した試料は石油化学工業の濾過汚泥であった。これはアクリロニトリル製造過程で生じる余分なアンモニアを硫酸処理し硫酸安として回収する際の汚泥であった。その他 $1-5 \mu\text{g/g}$ の水銀を含む汚泥としては、処理業、電気メッキ業、ゴム製品製造業から排出されるものであった。

調査した168試料の70%弱が水銀含有量 $0.1 \mu\text{g/g}$ 以下のものであった。このことは今回対象とした試料が、水銀を原料とするものではなく、製造工程、排水処理等に無機薬品を多量に使用する工程から排出されたと考えられ、これら薬品類に含まれる不純物としての水銀が検出されたものと推察される。なお水銀の含有量と他の元素の含有量との間には相関が認められなかった。

4.2 カドミウム

鉱さいでカドミウム含有量が非常に高いのは、非鉄金属精練業(亜鉛)のカラミとショットブラスト(合金を使用している)であり、いずれも亜鉛と鉄とが高濃度の試料ではカドミウムが高かった。

次にダストのうちで高濃度を示した試料は、廃プラスチック焼却炉、ゴム製造業キュボラ等のダストであった。

燃えがらでは廃タイヤやタンカー汚泥の焼却灰など処理業の試料が高濃度であった。低濃度の試料は石炭灰、木工関係の焼却灰、製鉄業の試料等であった。

汚泥では亜鉛メッキの排水処理汚泥で高濃度を示した。ゴム製品製造業、電力業の汚泥も高かった。一般に排水処理汚泥は $1 \mu\text{g/g}$ 程度のものであった。

4.3 鉛

鉱さいで鉛の濃度が高い試料は、非鉄金属精練業のカラミ、合金鋳物業の鋳物砂、ノロ、ショットブラストであった。鋳鉄製品製造業の鋳物砂は濃度が低かった。

ダストでは、キュボラや化学繊維製造業等で高く、鋳物砂や、木くず等ボイラーのダストでは低かった。

燃えがらで $500 \mu\text{g/g}$ 以上の高濃度であった17試料のうち、約半数の9試料が処理業の試料であった。道路の線引きに使用される黄色顔料クロム酸鉛を使用している事業所の燃えがらは当然高濃度であるが、一般に処理業が高濃度である理由は明らかでない。含有量が低い

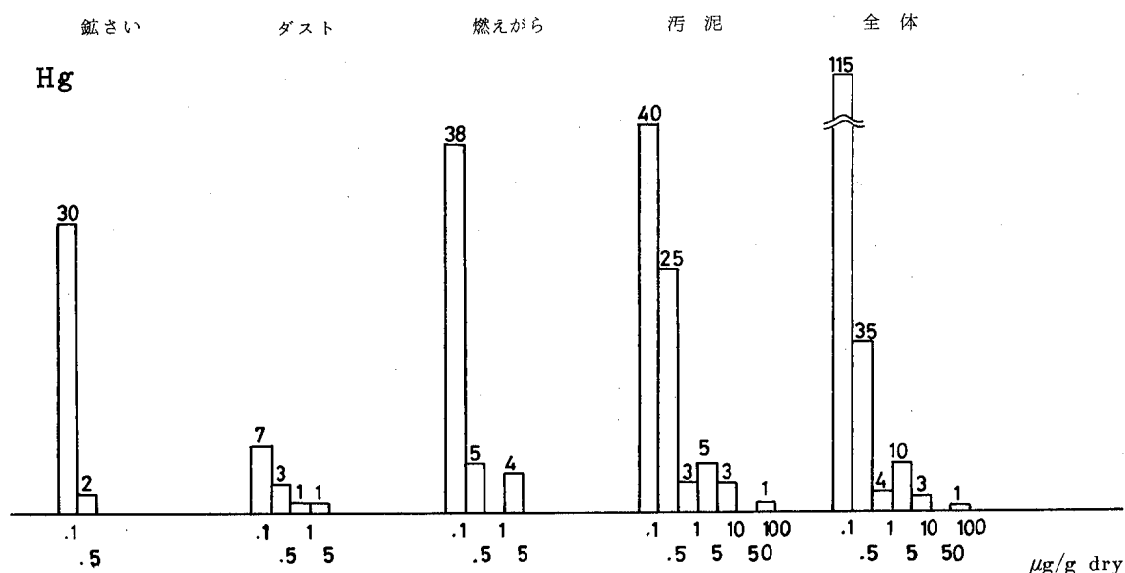


図1. 水銀の濃度別試料数

は石炭灰、石油化学工業の汚泥焼却灰、パルプ製造業の焼却灰等であった。

汚泥では、 $1,000 \mu\text{g/g}$ を超える高濃度試料はなかった。 $500 \mu\text{g/g}$ を超える試料は全体の6%と少なく100–500 $\mu\text{g/g}$ の試料が多かった。染色汚泥、無機薬品製造業の汚泥、コンクリート汚泥、下水汚泥等の多くは低濃度であった。

4.4 クロム

鉍さいは一般に低濃度で最高でも700 $\mu\text{g/g}$ であった。ダストについては化学繊維業で8,300 $\mu\text{g/g}$ と高濃度の試料があったが、それ以外のダストは一般に低濃度であった。燃えがらは高濃度試料が多かった。木材防腐業の燃えがらは、クロム、銅、ヒ素を含む薬液に木材を浸漬した後の木材くずの焼却灰で6.8% (68,000 $\mu\text{g/g}$)と非常

に高かった。道路塗料用のクロム酸鉛を使用している事業所の燃えがら(塗料カス)は当然のことながら高かった。その他メッキ事業所、木工関係(クロムめしされた皮革製品を使用しているためと思われる)、廃油と塗料カスを扱っている処理業の燃えがらも高濃度であった。しかし石油化学工業、化学繊維製造業の廃プラスチック焼却灰や石炭灰は50 $\mu\text{g/g}$ と非常に低濃度であった。

汚泥の濃度分布は非常に広い。クロム酸塩を使用しているメッキ業の汚泥、化学分析を行っている試験機関の汚泥は非常に高く10% ($1,000 \times 10^2 \mu\text{g/g}$)程度であった。また染色汚泥、メッキ汚泥は多数の試料が1–5%の範囲にあり高濃度であった。低濃度の試料は、上水汚泥、無機薬品製造業の汚泥、ニッケルメッキだけのメッキ汚泥等であった。

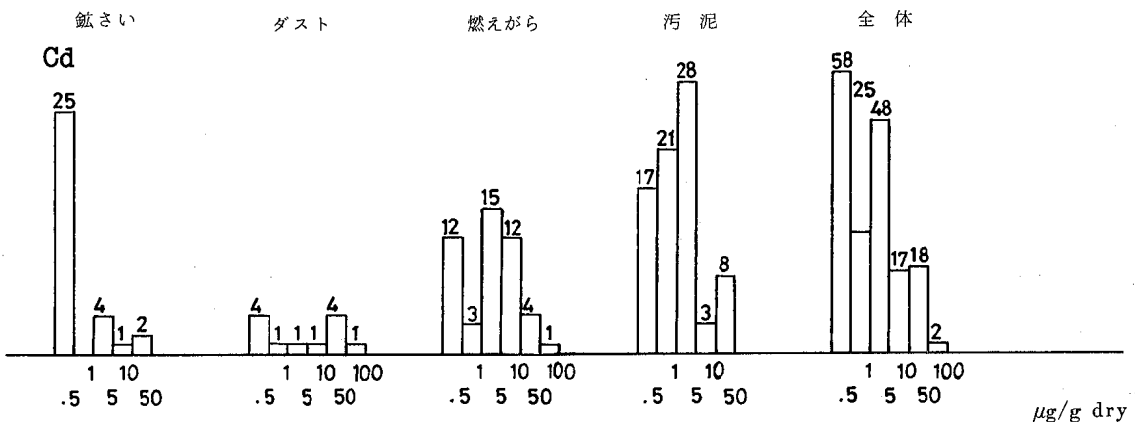


図2 カドミウムの濃度別試料数

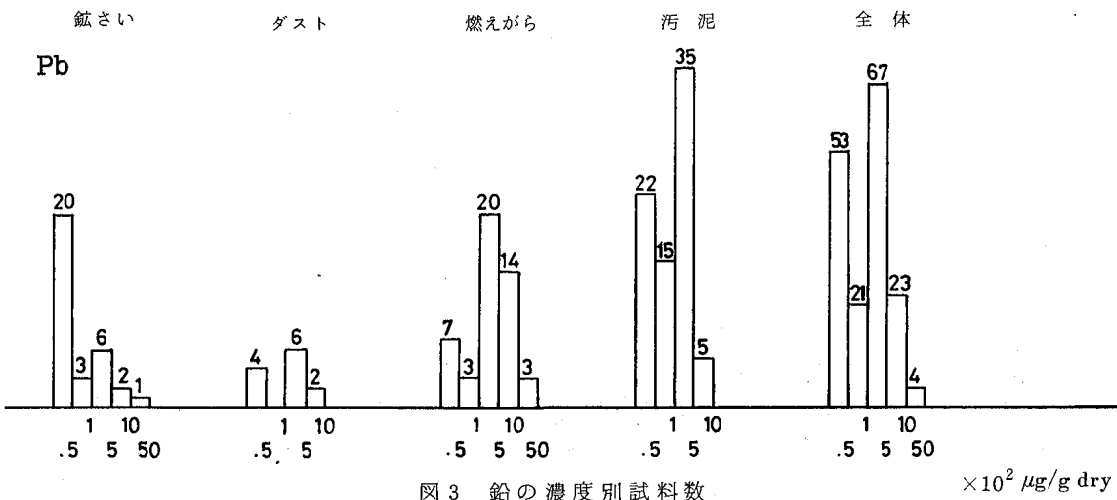


図3 鉛の濃度別試料数

$\times 10^2 \mu\text{g/g dry}$

4.5 ヒ素

ヒ素は一般に低濃度であり、 $10 \mu\text{g/g}$ を超える試料は約20%、 $50 \mu\text{g/g}$ を超えるのは7試料(40%)と非常に少なかった。特にダストは低濃度であった。 $50 \mu\text{g/g}$ を超えるのは、非鉄金属精練業のカラミ、ショットブラスト(銅合金製品であるが銅中の不純物と思われる)等の鉱さいや、木材防腐業、農薬製造業、処理業の燃えがら、また銅虫製造業及び電力業の汚泥であった。

4.6 銅

鉱さいでは、銅合金鑄造業の鑄物砂、ショットブラストが高濃度で、鑄鉄製品製造業の鑄物砂やノロは低濃度であった。

ダストは最高で $300 \mu\text{g/g}$ であり全体的に低濃度であ

った。

燃えがらでは $1,000 \mu\text{g/g}$ を超える試料数は47のうち21あり、そのうち11試料は処理業であり、木材防腐業、鉄鋼業、化学繊維製造業等も高濃度であった。

汚泥では銅製品製造業、メッキ業、写真製版業の試料で10%($1,000 \times 10^2 \mu\text{g/g}$)を超える濃度であり、種々のメッキ業や銅を触媒として用いている事業所の汚泥はパーセント($100 \times 10^2 \mu\text{g/g}$)のオーダーの試料が多く高濃度であった。

4.7 亜鉛

亜鉛は最も分布のばらついている元素で、すべての種類について同様である。

鉱さいで1%($10 \times 10^3 \mu\text{g/g}$)以上の高濃度試料は非鉄金属精練業のカラミ、鉍金(銅、スズ、亜鉛合金)鑄

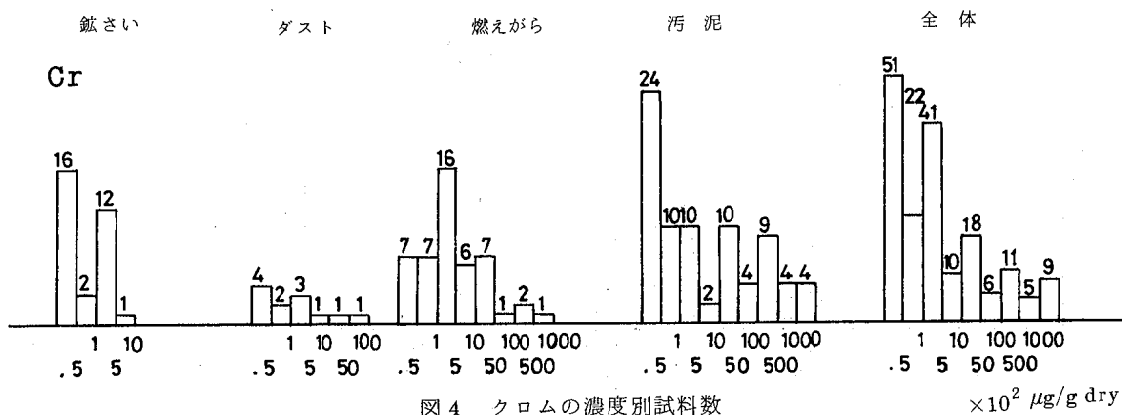


図4 クロムの濃度別試料数

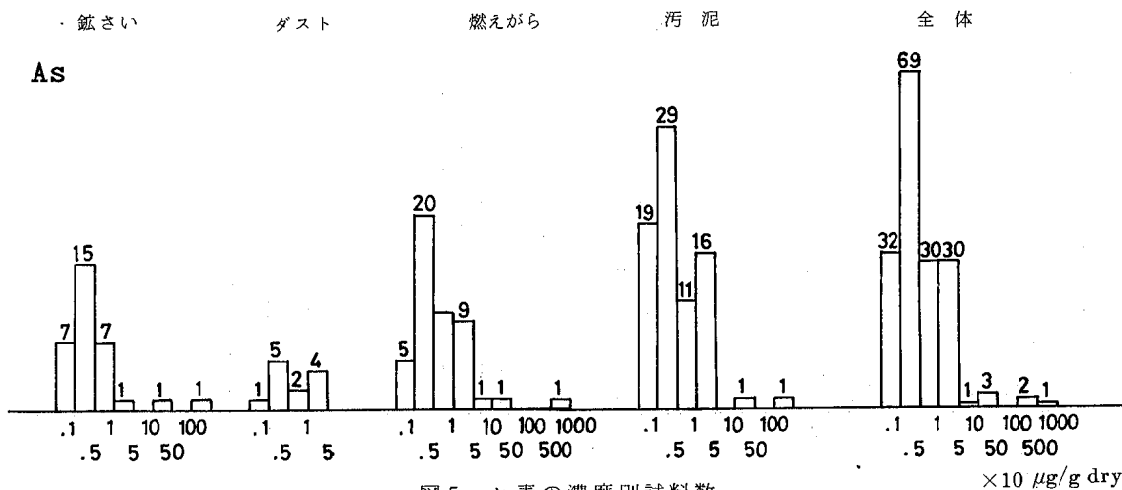


図5 ヒ素の濃度別試料数

造業のノロと鑄物砂、ショットブラストであり、低濃度の試料は、鑄鉄製品製造業のノロ、スラグ、鑄物砂等であった。

ダストでは、亜鉛を加硫促進剤として使用しているゴム製品製造業、キュポラ、化学繊維製造業の試料が高濃度であり、重油ボイラーのダストは低濃度であった。

燃えがらで1% ($10 \times 10^3 \mu\text{g/g}$) 以上の高濃度を示し

た試料数は14で、そのうち12試料は処理業であり、中でも廃タイヤ焼却灰は10%を超えて最も高かった。またゴム製品製造業の燃えがらも高濃度であった。石炭灰や石油化学工業の廃プラスチック焼却灰は濃度が低かった。

汚泥ではメッキ業のほとんどが高濃度であり、その範囲は0.1-50% ($1-500 \times 10^3 \mu\text{g/g}$) と巾広かった。その他、写真製版業、無機薬品製造業、ゴム製品製造業の

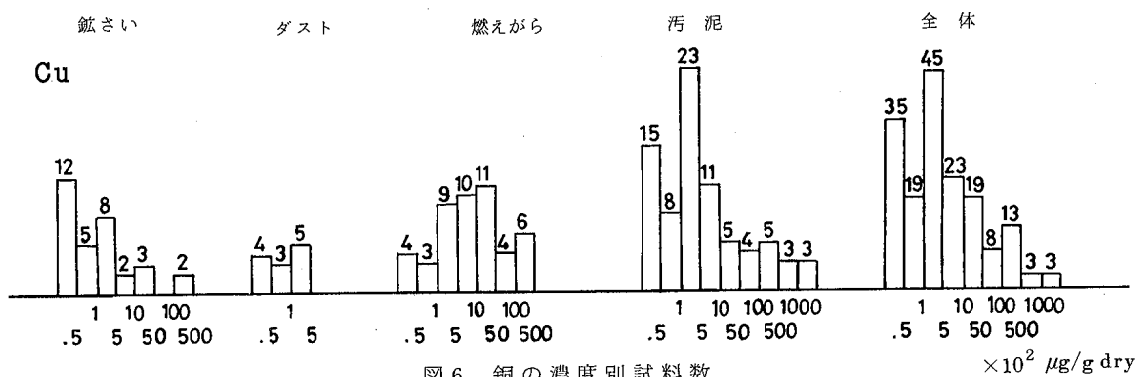


図6 銅の濃度別試料数

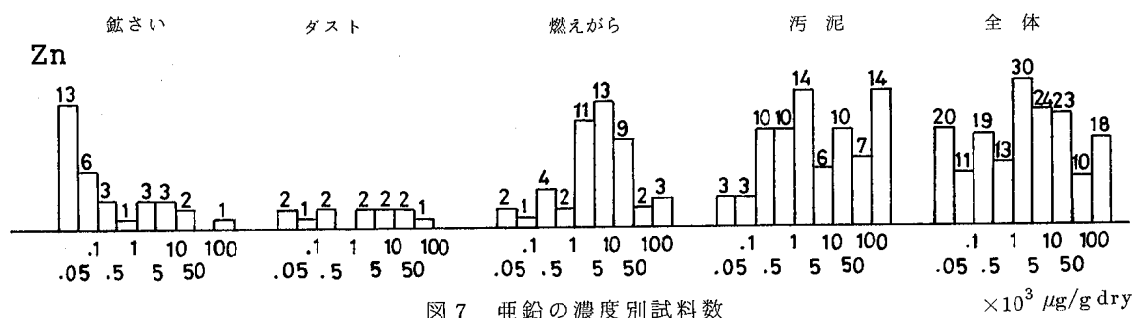


図7 亜鉛の濃度別試料数

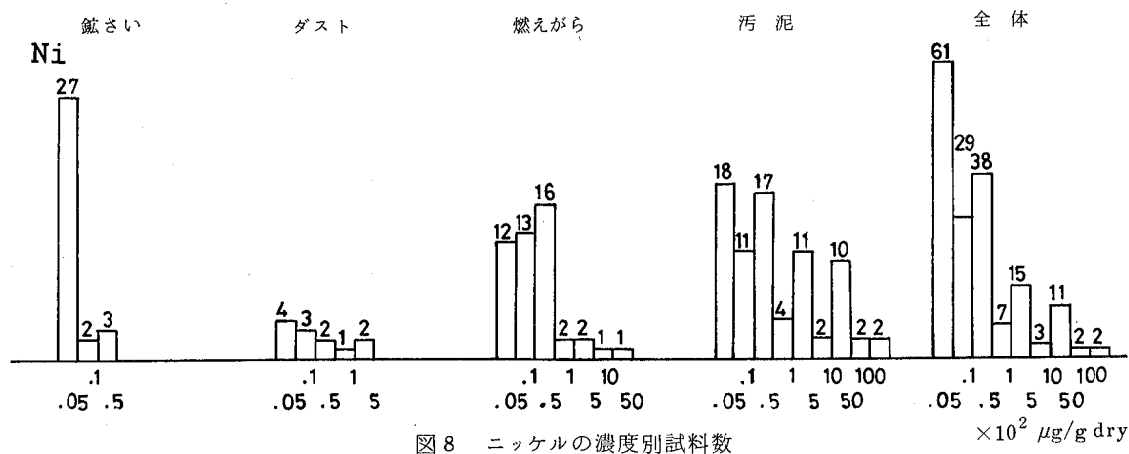


図8 ニッケルの濃度別試料数

汚泥, 更に処理業の汚泥でも $1,000 \mu\text{g/g}$ のオーダーで高かった。

4.8 ニッケル

汚泥を除けば濃度分布は比較的狭い。全体的に $50 \mu\text{g/g}$ 以下の低濃度試料が約4割あり、濃度分布は低濃度側に偏っている。

鉱さいは最高で $160 \mu\text{g/g}$ であり殆どが $50 \mu\text{g/g}$ 以下であった。ダストでは重油ボイラーのダスト2試料が $1,000 \mu\text{g/g}$ を超え高濃度であった。

燃えがらではニッケルメッキ業、化学繊維、アルミ製品製造業の3試料に加えて処理業の4試料が $1,000 \mu\text{g/g}$ を超えていた。

汚泥ではニッケルメッキを行っている事業所、電力業(石油火力)で 1% ($10 \times 10^3 \mu\text{g/g}$) を超えていた。メッキ業の汚泥は $0.1-1\%$ ($1-10 \times 10^3 \mu\text{g/g}$) のものが多かった。なおクロムメッキのみのメッキ業では $100 \mu\text{g/g}$

4.9 鉄

鉄は $1,000 \mu\text{g/g}$ 以下が汚泥で2試料あるが、その他は $1-5 \times 10^4$ 及び $10-50 \times 10^4 \mu\text{g/g}$ に二つのピークをもつ分布となっている。土壌等でも数パーセント含まれており、高濃度試料として 10% ($10 \times 10^4 \mu\text{g/g}$) 以上のものをみると、鉱さいではショットブラスト、自動車製造業の鋳物砂、非鉄金属精練業、鉄製品製造業の試料、ダストでは、化学繊維製造業、キュボラのもので、燃えがらでは化学繊維製造業、及び処理業でタンカーの汚泥を主として焼却したものや、廃タイヤあるいは塗料カス等を焼却した試料であり、汚泥では鉄製品を表面処理した後の排水処理汚泥、あるいは鉄を凝沈剤として加えた排水処理汚泥等であった。

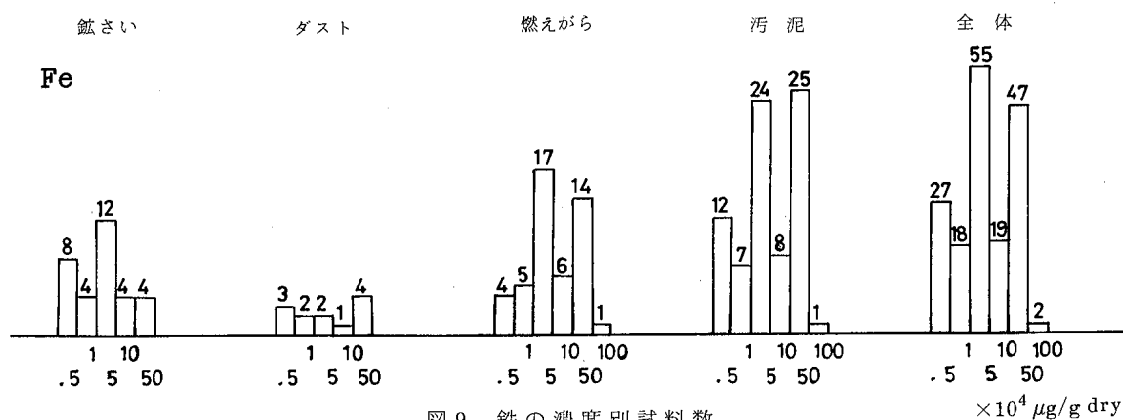


図9 鉄の濃度別試料数

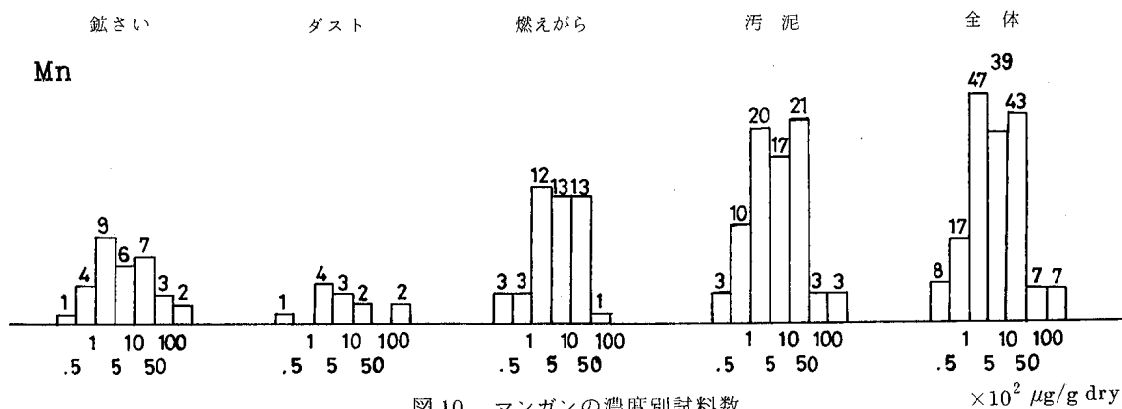


図10 マンガンの濃度別試料数

4.10 マンガン

マンガンも鉄と同様濃度分布はあまり広くない。

鉱さいで1,000 $\mu\text{g/g}$ を超えるものは、鑄鉄鑄物製造業や鉄鋼業のノロや鑄物砂、非鉄金属製練業のカラミ、キューボラのノロ等である。

キューボラのダスト2試料には2% (20,000 $\mu\text{g/g}$)含まれており高濃度であった。重油ボイラーのダストは100 $\mu\text{g/g}$ 以下で低濃度であった。

燃えがらでは100-5,000 $\mu\text{g/g}$ の試料が多く濃度分布は狭い。最高濃度は6,200 $\mu\text{g/g}$ であった。

汚泥も100-5,000 $\mu\text{g/g}$ の試料が多く、業種を特定できないが、1%以上の高濃度試料は、処理業の塗装カス

と下水汚泥、硬貨製造業の排水処理汚泥であった。

5. 考 察

5.1 元素ごとの特徴

各々の元素を高濃度に含有する廃棄物についてはその原因がいくつか考えられる。第一の原因は、原料として、あるいは排ガス・排水等の処理工程でそれぞれの金属（または化合物）を用いている場合であり、第二は大量に使用している物質の不純物として含まれている場合である。そのような原因ごとに各元素について高濃度に含有している廃棄物の種類をまとめたものを表1に示す。この表では理由が明らかにならなかった廃棄物の種類は

表1 各元素の高濃度含有廃棄物の種類とその原因

	原因	鉱さい	ダスト	燃えがら	汚泥
Hg	不純物				無機化学工業 石油化学工業
Cd	顔料・塗料			処理業（塗料カス）	
	不純物		廃プラスチック焼却炉 ゴム製品製造業 キューボラ	処理業（廃タイヤ、タンカー汚泥）	亜鉛メッキ汚泥 ゴム製品製造業
Pb	原料	非鉄金属精練業 合金鑄造業 ショットブラスト	キューボラ		
	顔料・塗料			処理業（塗料カス）	
Cr	原料 試験 （実験室的）			木材防腐処理業 処理業 木製品製造業	クロムメッキ汚泥 繊維製品製造業（染色） 理化学試験を行う施設
As	原料 不純物	ショットブラスト		木材防腐処理業	銅製品製造業
Zn	原料	非鉄金属精練業 砲金(Cu, Zn, Sn)製造業 ショットブラスト	ゴム製品製造業 キューボラ	処理業（廃タイヤ）	写真製版業 ゴム製品製造業
Cu	原料	銅合金鑄造業		化学繊維製造業（触媒）	メッキ業 銅製品製造業 写真製版業 種々の排水処理汚泥（銅を触媒として使用している）
Ni	原料 不純物		重油ボイラー		ニッケルメッキ汚泥 電力業（石油火力）
Fe	原料	ショットブラスト 自動車製造業 非鉄金属精練業（カラミ） 鉄製品製造業	キューボラ		排水処理汚泥（鉄製品表面処理または鉄を凝沈剤に使用したもの）
Mn	原料		キューボラ		

記していないので、個々の元素の詳細については4節の結果をみる必要がある。第一原因のものとしては、鉛精練業のカラミヤクロム・ヒ素・銅を含む木材防腐液に浸透させた木くずの焼却灰、加硫促進剤の亜鉛を含むゴム製品製造業の種々の廃棄物、クロムやニッケルメッキ汚泥等があり、原料等として各金属を使用している。第二原因の、不純物として含まれる場合もいくつかあり、亜鉛中のカドミウム及び銅中のヒ素、重油中のニッケル等がそうである。

5.2 廃棄物の種類ごとの特徴

表1にも一部示しているが、廃棄物の種類ごとに特徴を示すと次のようになる。

銍さいは一般に重金属含有量が少ない。特に鋳物砂は低含有量試料といえる。しかし、非鉄金属精練業や合金鋳造業の銍さいは使用している金属についてはその含有濃度が高かった。

ダストも比較的低含有量試料が多いが、ゴム製品製造業の亜鉛、重油ボイラーダストのニッケル、キュポラダストのマンガン等を除き低含有量であった。

燃えがらは焼却するものによっても異なるが、焼却によって量が減り濃縮されるために比較的高濃度の試料が多かった。石炭灰や石油化学工業の廃プラスチック焼却灰等は単一廃棄物の焼却灰で低濃度であるが、焼却による中間処理を業としている産業廃棄物処理業のものはいずれも、多くの重金属を含んでいた。木材防腐業の燃えがら中のクロム、ヒ素、銅、塗料カス焼却灰中のクロム、ゴム製品製造業の亜鉛等は原料として使用しているため高濃度に含有していた。

汚泥で高濃度に含有しているものは、原料や製造工程で使用している場合が殆どであるが、薬品の不純物が排水処理過程で濃縮されている場合もある。前者は例えば、

染色汚泥のクロム、写真製版業の銅、メッキ汚泥のクロム、銅、ニッケル等、ゴム製品製造業の汚泥中の亜鉛、鉄を凝沈剤として加えた排水処理汚泥中の鉄等であり、後者は、石油化学工業の硫安回収口過汚泥や無機薬品製造業の汚泥中の水銀やメッキ汚泥中のカドミウム等であった。

参 考 文 献

- 1) 広島県環境保険部環境管理課，広島県産業廃棄物実態調査報告書。昭和57年3月。
- 2) 本多淳裕，石井宣次，伊藤尚夫，井上善介，豊田順三(1977)無機性廃棄物の組成とその回収・処分方法の検討，用水と廃水，19(6)，715-735。
- 3) 丸山正人，赤岡輝，柳町幸孝(1979)産業廃棄物に含まれる有害物について—長野県の実態調査—，長野県衛生公害研究報告，1，42-47。
- 4) 別所ふみ，伴野勝也，松井義雄，安藤良(1975)有害物を含む排出汚泥の処理・処分の研究(第2報)鍍金スラッジ中の有害物質について，名古屋市公害研究所報，No. 4，61-64。
- 5) 大野勝弘，藤吉加一，形見武男，早川友那，(1976)窯業排出源における重金属類に関する調査，岐阜県公害研究所年報，No. 5，21-24。
- 6) 貴田晶子，調枝勝幸，野間幸生(1984)産業廃棄物中の重金属分析における混酸分解法の比較，広島県環境センター研究報告，No. 6，96-102。
- 7) 産業廃棄物に含まれる有害物質の検定方法，昭和48年2月17日，環境庁告示第13号
- 8) 半谷高久監修，大竹千代子編(1978)日本環境図譜，pp: 86-87 & 111，共立出版，東京

広島県における産業廃棄物の特性(第2報)

— 溶 出 特 性 —

貴田晶子, 調枝勝幸, 野馬幸生, 信宗正男

(1985年8月12日受理)

Properties of Industrial Wastes in Hiroshima Prefecture 2

— Properties of Extractable Metals —

Akiko KIDA, Katsuyuki CHOSHI, Yukio NOMA and Masao NOBUSOO

1. はじめに

前報¹⁾において広島県内で発生する産業廃棄物を種類別に鉱さい, ダスト, 燃えがら, 及び汚泥の4つに区分し, また排出事業所の業種別に金属含有量の特徴を調べ報告した。これら廃棄物中に含まれる金属が埋立等の処分地周辺環境に浸出拡散することが危惧される。この為有害物質を含む廃棄物の水に対する溶出特性を調べることは重要なことである。この溶出特性に関与する要因としては2つ考えられる。第1は廃棄物自身のもっている性質に関するもので, 含有している金属の化合形態であり, 第2は廃棄物と接触する水の性質である。雨水や海水等の環境水あるいは種々のpH調整水によって溶出量が変わることは今までに報告されているが²⁻⁶⁾, 決定因子として大きいのはpHであるといわれている。法的に定められている溶出試験⁷⁾は, pH6又は8のpH調整水抽出によるものであるが, 他に水による長期浸出法, pH5.0の酢酸抽出法等もよく用いられており, アメリカでは酢酸抽出法が法的にも採用されている⁸⁾。これまでに廃棄物の溶出特性を取扱った報告のうち多くは都市ごみ焼却灰や石炭灰に関するものである^{8,9)}。種々の産業廃棄物を取扱った例としては田中らの報告¹⁰⁾がある。彼らは87試料の産業廃棄物について溶出量とpHとの関係を調べた結果, 一定以上の溶出率を示す試料の割合とpHとの間に関係がみられ, それが元素によって特徴づけられることを報告している。廃棄物が埋立処分等により環境中に排出されるとき汚染量を推定することを目的に, 広島県内で発生した産業廃棄物168試料について廃棄物中の水溶性金属量を定量し, 含有金属量とpHとの関係を調べ若干の知見が得られたので報告する。

2. 試料及び分析方法

試料は前報¹⁾と同じく, 鉱さい32, ダスト12, 燃えがら47, 汚泥77の計168試料を用いた。

含有量試験方法は前報に記した通りである。溶出試験は環境庁告示法⁷⁾により行った。ただし振とうさせた混合液はすべて遠心分離(3000回転/分, 20分間), 上澄液を1 μ mのグラスファイバーフィルターで濾過したものを分析試料とした。分析項目は, pH, 水銀, カドミウム, 鉛, 六価クロム, 全クロム, ヒ素, 銅, 亜鉛, ニッケル, 鉄, マンガンである。水銀は還元気化法, カドミウム, 鉛, ヒ素, 全クロムはフレイムレス原子吸光法, 六価クロムは比色法又は溶媒抽出-原子吸光法, その他は直接フレイム原子吸光法で分析した。

3. 結果及び考察

まず全体的な考察として, 溶出試験で得た試験液(以下溶出液という)の廃棄物種類別のpHの分布, 廃棄物の金属含有量とその溶出率との関係, 元素別溶出率の特徴, pHと溶出率との関係を考察し, 最後に詳細な溶出傾向を元素ごとに考察した。

3.1 溶出液のpHの分布

168試料の廃棄物を種類別に鉱さい, ダスト, 燃えがら, 汚泥に区分して, それぞれの溶出液のpHの分布を図1に示した。今回の実験に供した168試料からの溶出液のpHは総括的にみてpH5以下の試料は5%, pH6-8の中性付近の試料は25%, pH8以上の試料は70%であり, アルカリ性を示すものが多いことがわかる。

これらの廃棄物を種類別に, また排出業種別に検討すると図1から鉱さいは1試料を除いてすべてアルカリ性であることがわかる。酸性を示した唯一の試料はフラン

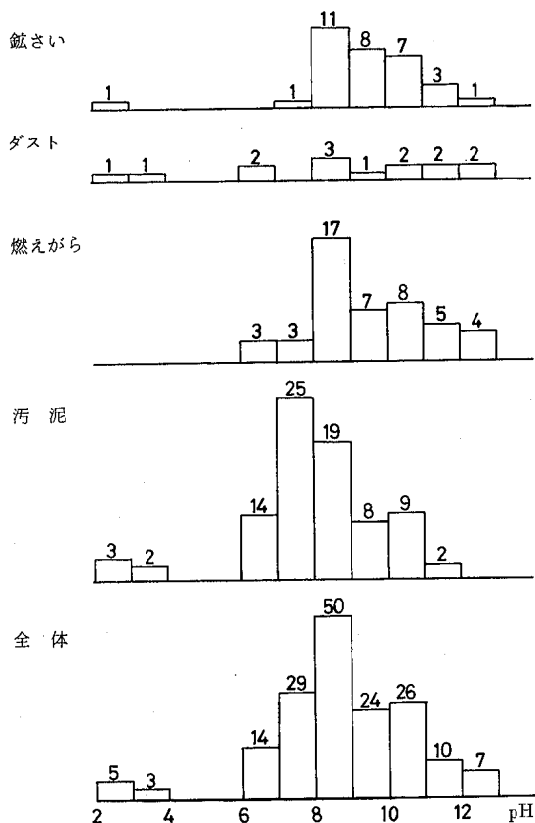


図1 pH別の度数分布

系樹脂の鋳物砂で、硬化剤として有機酸を使用していることによると考えられる。排出業種ごとに溶出液のpHの特徴をみると鋳鉄製造業の鉋さいはpH 8-10、合金鋳造業の鋳物砂はpH 10-11、キューボラのノロ又は高炉スラグは石灰が主成分であるため高くpH 11-12を示した。焼却等の中間処理又は埋立処分を業とする産業廃棄物処理業(以下処理業と略す)の取扱っている試料でpH 12.6と高いものがあつたが排出源は明らかではない。

ダストの溶出液にpHが非常に低いものがあつたがこれは重油ボイラーから排出されたもので硫酸化物が吸着されたためと考えられる。鋳物砂の微細な粒子を集じ込んだダストは当然鋳物砂同様溶出液はアルカリ性を示した。キューボラから排出されるダストの溶出液はpH 10.6とpH 6.3とを示すものがあつたが、通常はキューボラで金属を溶解する際石灰を加える工程があるためアルカリ性を示すと考えられている。木くずボイラーとゴム製品製造業のダストの溶出液はpH 12-13と非常に高い値を示した。

燃えがらの溶出液のpHはほとんどがpH 8-10を示し、

低いものでpH 6.3であつた。硫化ソーダやチオ硫酸ソーダを製造している無機薬品製造業、アルミダイカスト製品製造業、及びゴム製品製造業から排出される燃えがらの溶出液のpHは一般に高くpH 12を超えていた。

汚泥からの溶出液のうちpH 2-3と低い値を示したものは、染色汚泥、どぶ漬メッキ浴槽内の汚泥、そしてボンデ処理汚泥等であつた。多くの排出処理汚泥の溶出液のpHは業種を問わずpH 6-9の値にあつた。コンクリート汚泥やアルサイトセメントを混合させた下水汚泥の溶出液のpHは12以上で非常に高い値を示した。

3.2 廃棄物の金属含有量とその溶出量

溶出試験では廃棄物の試料量は溶出液量の10W/V%であり、溶出率は次のように表わされる。

$$\text{溶出率}(\%) = 100 \times \frac{\text{溶出液中の金属濃度}(\mu\text{g/ml}) \times 10}{\text{含有金属濃度}}$$

廃棄物中の含有金属濃度と溶出液中の金属濃度(以下含有濃度、溶出濃度という)の定量下限値、及び溶出濃度が定量限界以下の場合の溶出率の最大値を表1に示した。溶出率についての考察は、今回検討した試料のうち、含有濃度が定量下限値以下のものは除外して行った。また各元素により定量下限値が異なること、及び含有濃度と溶出濃度の組み合わせによって溶出率が異なり、特に溶出濃度が定量限界近辺では各元素相互の比較が困難であるため溶出率の検討は溶出濃度が定量下限以上のものについて

表1 各試験法の定量下限

元 素	定 量 下 限		溶出率の* 最大値
	含有濃度 ($\mu\text{g/g}$)	溶出濃度 ($\mu\text{g/ml}$)	
Hg	0.02	0.0005	25 %
Cd	0.1	0.002	20 %
Pb	5	0.01	2 %
Cr ⁶⁺	5	0.05	10 %
T-Cr	5	0.01	2 %
As	0.2	0.01	50 %
Cu	10	0.1	10 %
Zn	10	0.1	10 %
Ni	10	0.1	10 %
Fe	10	0.1	10 %
Mn	10	0.1	10 %

*例えばHgの場合溶出濃度が定量下限以下($<0.0005 \mu\text{g/ml}$)で含有濃度が定量下限以上($>0.02 \mu\text{g/g}$)であるとき、溶出率の最大値は25%以下($\frac{<0.0005 \times 10}{>0.02} = <0.25$)であることを意味する。

のみ取扱うこととした。廃棄物の金属含有量とその溶出状況を調べ、各金属について溶出率を5段階（溶出濃度が定量下限未満、定量下限以上で溶出率0.1%未満、0.1-1.0%, 1.0-10%, 10%以上）に区分し試料数の分布とヒストグラムとして示したものが図2-1～図2-3である。この図からわかるように廃棄物の金属含有量と溶出金属量との間に相関はみられなかった。また鉍さい、ダスト中の水銀や六価クロムのように、金属含有量の低いこともあるがほとんど溶出しない元素もみられた。このことは廃棄物中の金属の溶出が、廃棄物に含まれる金属の量によるのではなく廃棄物個々の物理的・化学的性質によっていることを示唆するものと考えられる。各元素について考察する前に、溶出率からみた金属元素の特徴をまとめて次節で考察する。

3.3 金属元素と溶出率

溶出率区分のうち溶出濃度が定量下限以下のものを除き、4段階の溶出率と、それぞれに区分される試料割合の関係を各元素ごとに表2に示した。基となる全試料数は168試料ではなく含有濃度が定量下限以上の試料数とした。溶出率0.1%以上の累積試料割合が高い順に元素を並べると次のようになる。

Mn>Ni>Zn>Pb>Fe>T-Cr>Cu>As>Cd>Cr⁶⁺>Hg
 (3割以上) 2-3割 1-2割 1割以下

溶出率0.1%以上の累積試料割合が多いことは必ずしも溶出しやすい元素であるとはいえないが、全体の試料数

表2 溶出率区分ごとの試料割合

	全試料数*	溶出率区分別試料割合(%)				0.1%以上の累積試料の割合(A+B+C)
		10%以上(A)	1.0-10%(B)	0.1-1.0%(C)	0.1%以下** (D)	
Hg	118	0.8	0.8	2.5	0.0	4.2
Cd	139	<u>7.2</u>	3.6	1.4	0.0	12.2
Pb	152	3.3	<u>13.8</u>	<u>9.2</u>	3.9	26.3
Cr ⁶⁺	163	1.2	<u>5.5</u>	1.8	4.3	7.4
T-Cr	163	0.6	<u>9.8</u>	<u>9.8</u>	<u>11.7</u>	20.2
As	163	<u>6.7</u>	4.9	0.6	0.0	12.3
Cu	153	<u>5.3</u>	<u>6.5</u>	<u>7.2</u>	<u>6.5</u>	19.0
Zn	164	<u>6.7</u>	<u>12.8</u>	<u>9.1</u>	<u>13.4</u>	29.3
Ni	150	<u>10.0</u>	<u>11.3</u>	<u>11.3</u>	4.7	32.7
Fe	168	4.2	<u>6.0</u>	<u>11.3</u>	<u>20.8</u>	21.4
Mn	167	<u>9.6</u>	<u>13.8</u>	<u>14.3</u>	0.6	37.7

* 含有濃度が定量下限以上の試料数

** 0.1%以下（溶出濃度が定量下限以上のもの）

数値の下の一：割合が5%以上であるもの。

数値の下の一：割合が10%以上であるもの。

が多いことを考慮すると、概括的には例えばマンガンやニッケルは溶出しやすく水銀や六価クロムは溶出しにくいことが示唆されていると思われる。なお亜鉛や鉄については溶出率が0.1%以下の試料割合が多いがこれは含有濃度が非常に高い試料が多いためであり、溶出率が低くても溶出量の絶対量は多いので環境へのインパクトを考える際には注意しておく必要があると思われる。

3.4 溶出液のpHと溶出率

図3に溶出液のpHと溶出率の関係を元素別に示した。10元素のうちで、カドミウム、鉛、銅、亜鉛、マンガンの5元素については、溶出率が高い試料の多いのは酸性側であり、pHの上昇と共に溶出率は低くなっており、グラフは右下りの図になっていることがわかる。ニッケルと鉄とは酸性側のみならずアルカリ性側でも溶出率の高い試料がかなりある。六価クロムはクロム酸の陰イオンの形で溶出すると考えられており、この図からもアルカリ側で高い溶出率を示す試料が多く右上りの図になっている。全クロムについては、それが三価クロムと六価クロムの和であると考え、三価クロムは図には示していないがカドミウム等と同様に酸性側で溶出率の高いものが多い傾向にあるといえる。残りの水銀とヒ素とは大部分の試料で検出されなかったが、検出された試料のほとんどがアルカリ側で溶出していた。

田中ら¹⁰⁾は産業廃棄物87試料の溶出試験結果から、pHと、一定以上の溶出率を示す試料割合とを図示し元

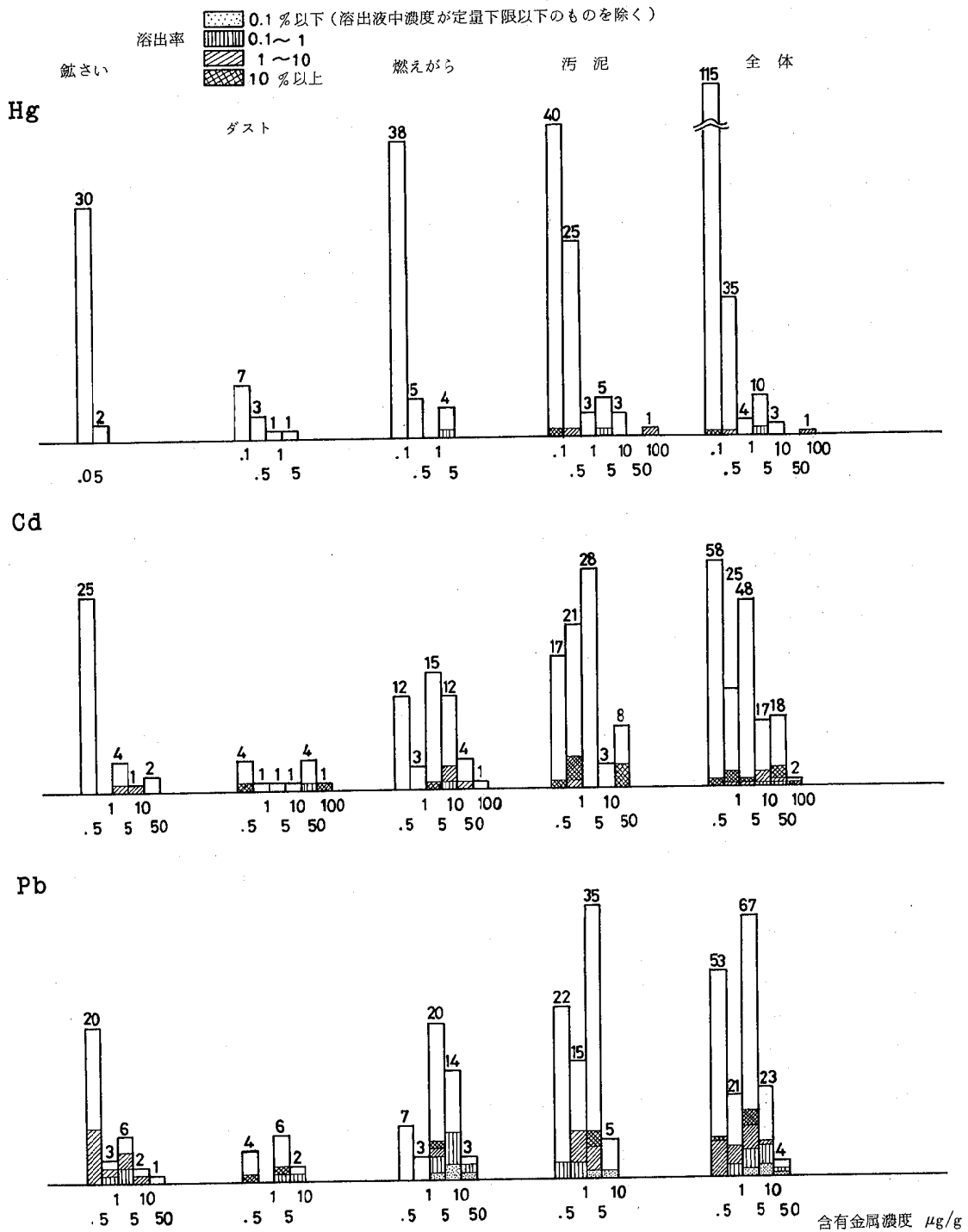


図2-1 含有金属濃度別にみた溶出率別の度数分布

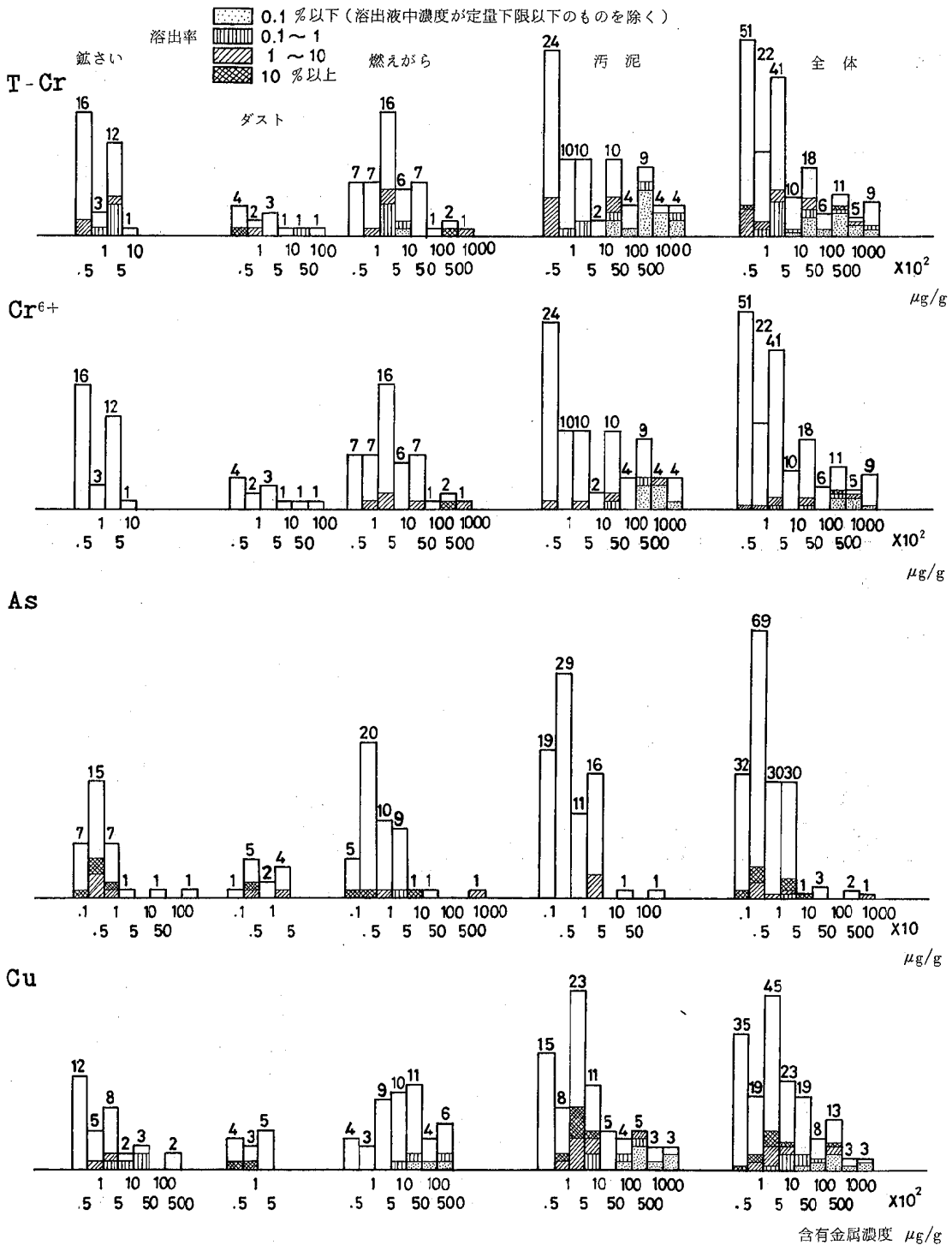


図 2-2 含有金属濃度別にみた溶出率別の度数分布

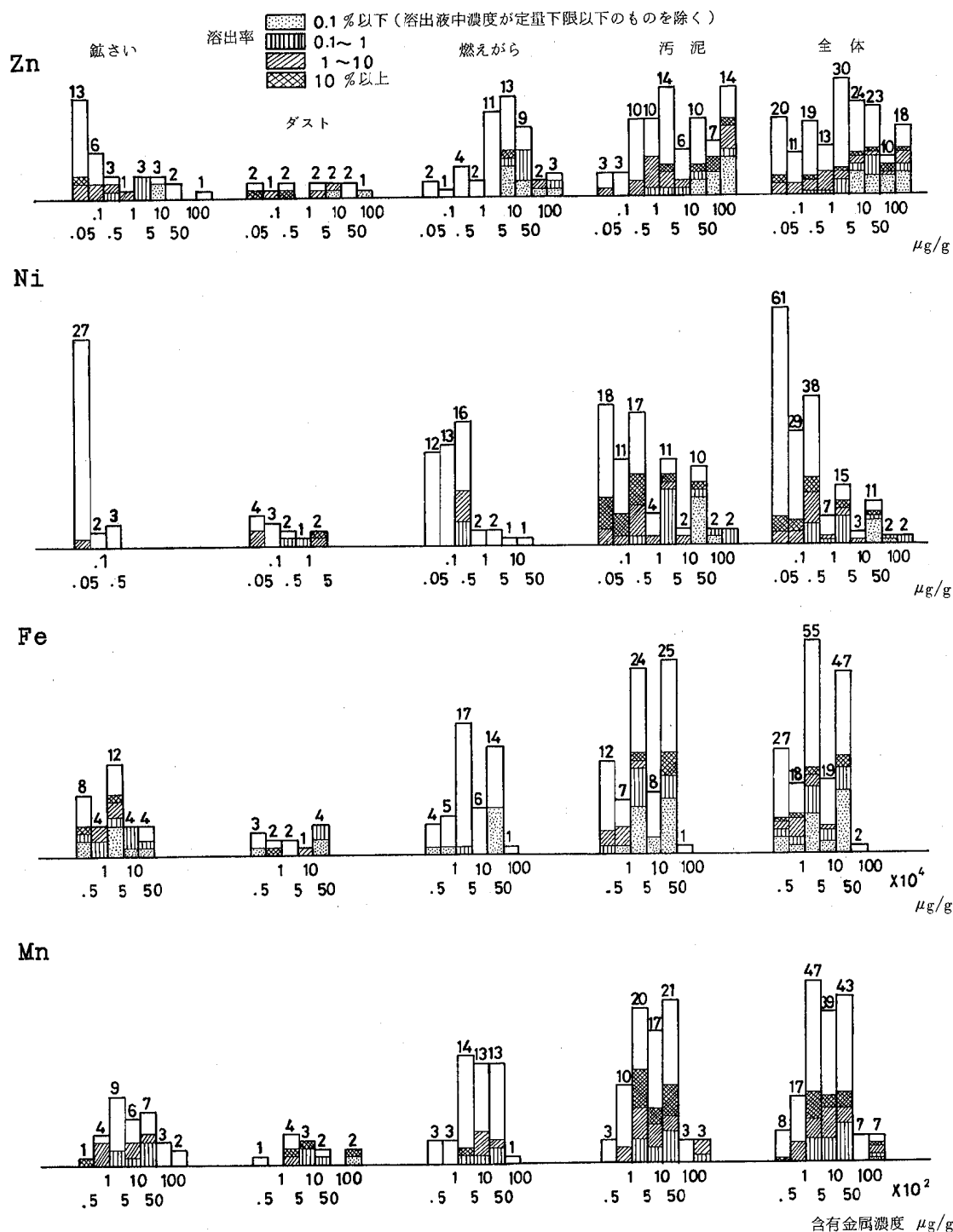


図2-3 含有金属濃度別にみた溶出率別の度数分布

素の特徴づけを行っており、我々も同様にして関係をみた。図4に、全試料のpHの分布をヒストグラムに重ねて溶出率0.1%以上の試料割合を折線で示した。田中らはこの図の折線の形からL字型及びU字元素に分け、酸性側で溶出率の高い試料が多く、アルカリ側では少ない

L字型元素には銅、亜鉛、鉄、ニッケル、マンガンが属しており、中性では溶出率の高い試料が少ないが酸性でもアルカリ性でも多くなるU字型元素には水銀、カドミウム、鉛、六価クロム、全クロムが属していると報告している。今回168試料について調べた結果、図4からは

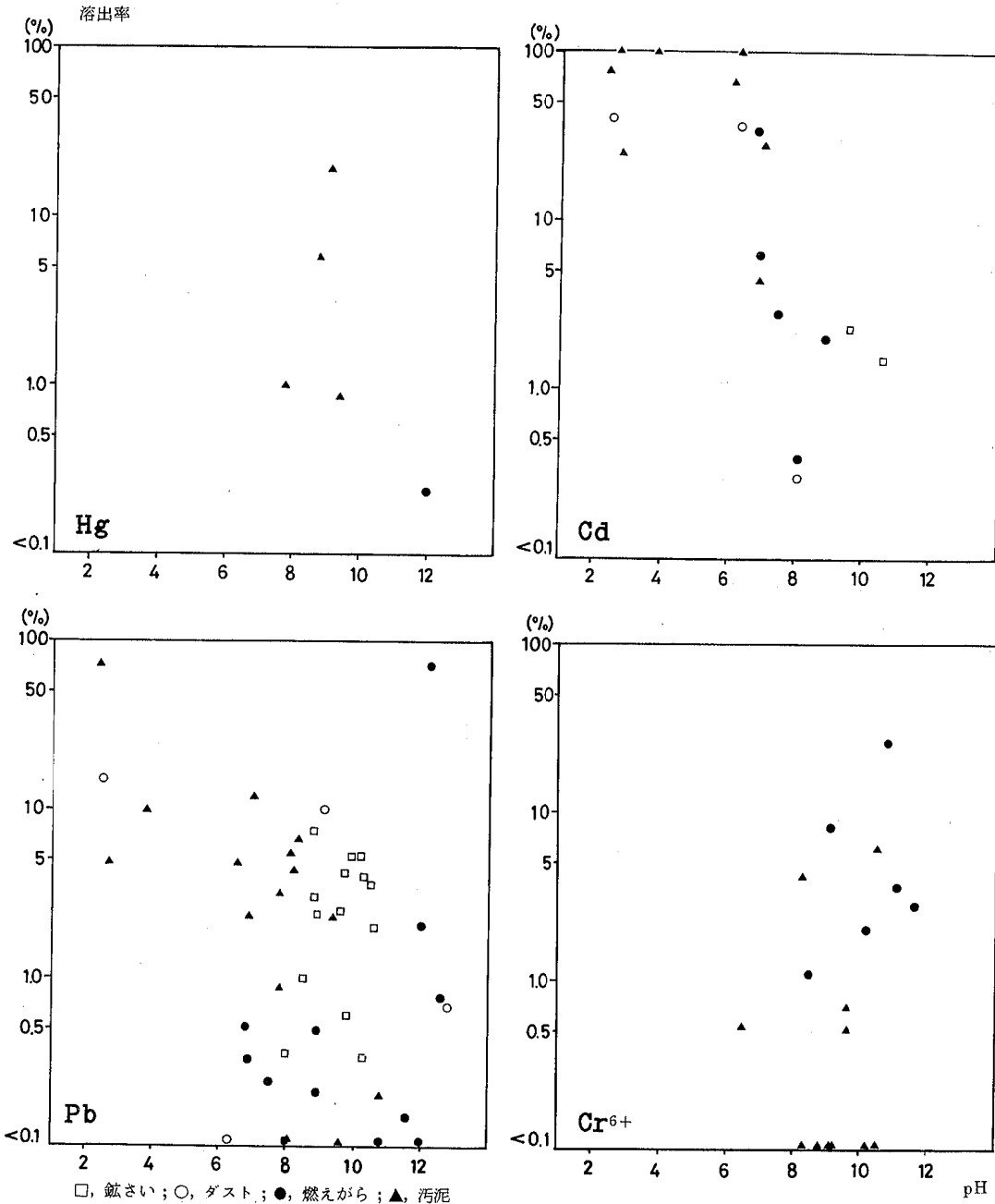


図3-1 pHと溶出率との関係

L字型とU字型元素を明瞭に区別できなかった。例えば鉄ではpH9-11で、また亜鉛やニッケルではpH12で溶出率0.1%以上の試料割合が若干増加しているがU字型という程典型的ではない。この図からみられる傾向は図3で元素別に考察した傾向とはほぼ同じであると考えられる。

3.5 廃棄物の種類及び業種別にみた各元素の溶出特性

3.5.1 水 銀 (図2-1, 図3-1)

溶出液中に水銀が検出されたのは168試料中5試料と非常に少なく、しかも1試料を除き溶出量も低かった。

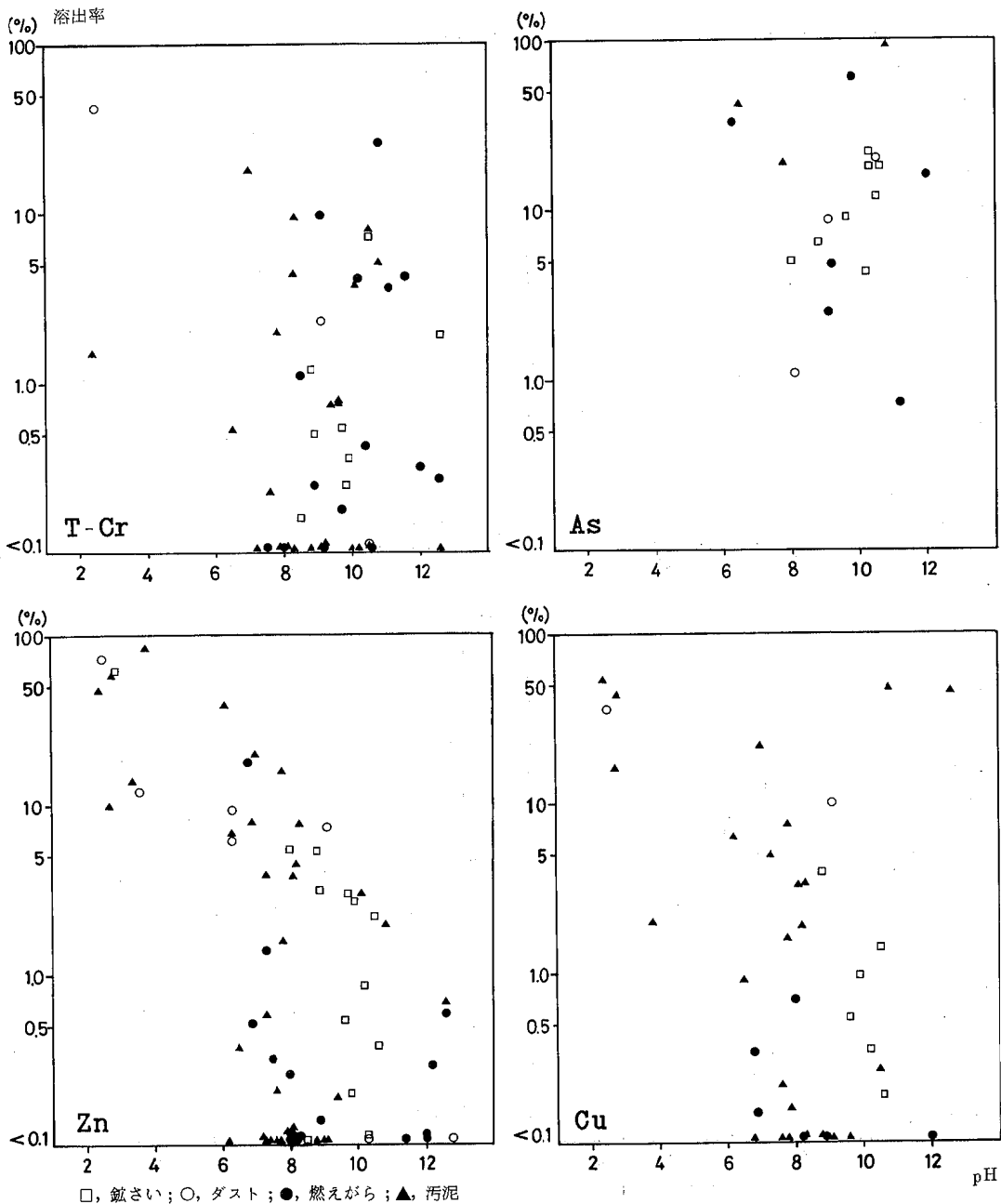


図3-2 pHと溶出率との関係

溶出量の多かった試料は、含有量 $100 \mu\text{g/g}$ 、溶出率 1.0 % の、アクリロニトリル製造（アクリル繊維原料）事業所の汚泥であった。これは、プロピレンとアンモニアを原料とし触媒でアクリロニトリルを製造する際、余分なアンモニアを硫酸として回収する工程で生じる汚過汚泥

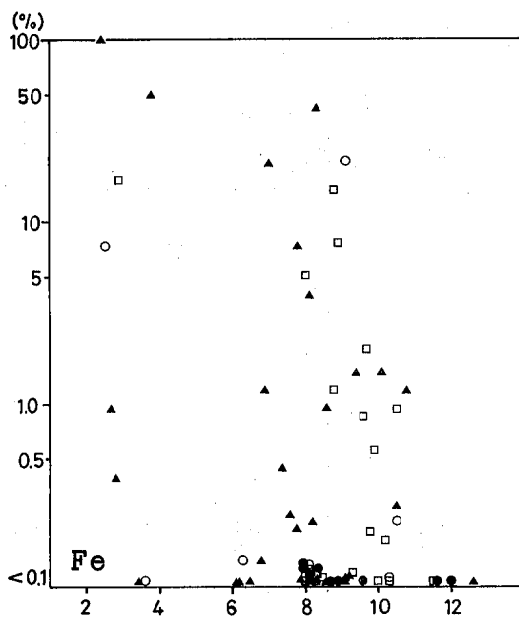
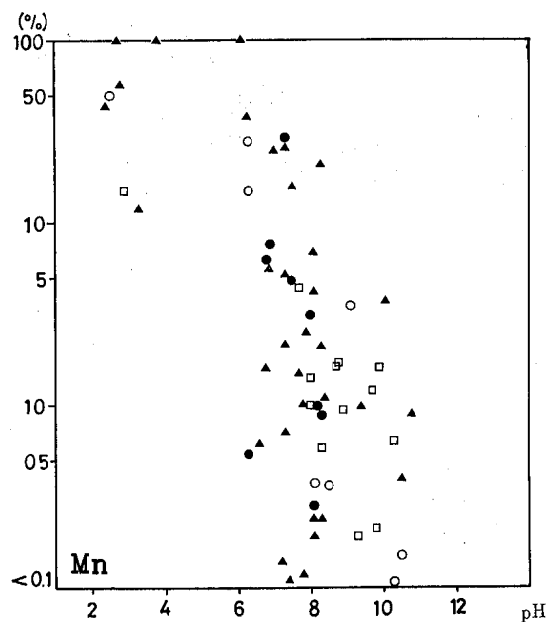
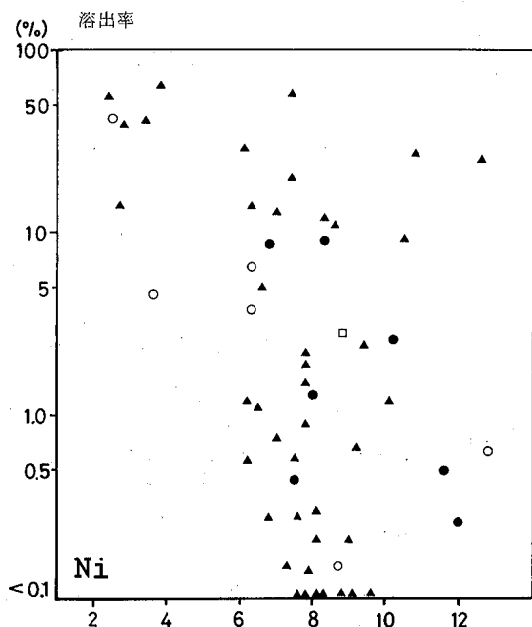
であった。水銀は硫酸や銅触媒中に不純物として含まれたものが一部水溶性成分として溶出したものと思われる。ほとんどの事業所で水銀は使用していないことから、多量の無機薬品の中の不純物が濃縮されて含まれるような廃棄物を除いて、水銀は含有量も溶出量も微量である。

3.5.2 カドミウム（図 2-1、図 3-1）

合金鑄造業の鉍さい 2 試料、化学繊維製造業の焼却炉ダスト、石油化学工業の重油ボイラーダスト（pH 2.5）、廃棄物の焼却を業としている産業廃棄物処理業の燃えがら 4 試料、メッキ等の表面処理汚泥 3 試料、染色汚泥（pH 2-3）2 試料、金属製品製造業の汚泥 3 試料からの溶出がみられた。燃えがらやメッキ汚泥は含有金属量も多く溶出量も多いが、染色汚泥や重油ボイラーダストは含有量は少ないが溶出量が多かった。これらは pH が低い

3.5.3 鉛（図 2-1、図 3-1）

3.3 で述べたように鉛は溶出率が数%の試料が多いのが特徴である。鉍さいは他の種類の試料に比べ鉛の溶出する試料が非常に多く、特に合金鑄造業の鑄物砂はほとんどで鉛の溶出がみられた。ダストでは化学繊維製造業、重油ボイラー、ゴム製品製造業、鑄鉄製品製造業のものからの溶出がみられる。燃えがらでは含有量の高い試料から溶出しやすい傾向がみられた。ゴム製品製造業の燃えがらから 73 % と高い溶出率で鉛が溶出していたが、こ



□, 鉍さい; ○, ダスト; ●, 燃えがら; ▲, 汚泥

図 3-3 pH と溶出率との関係

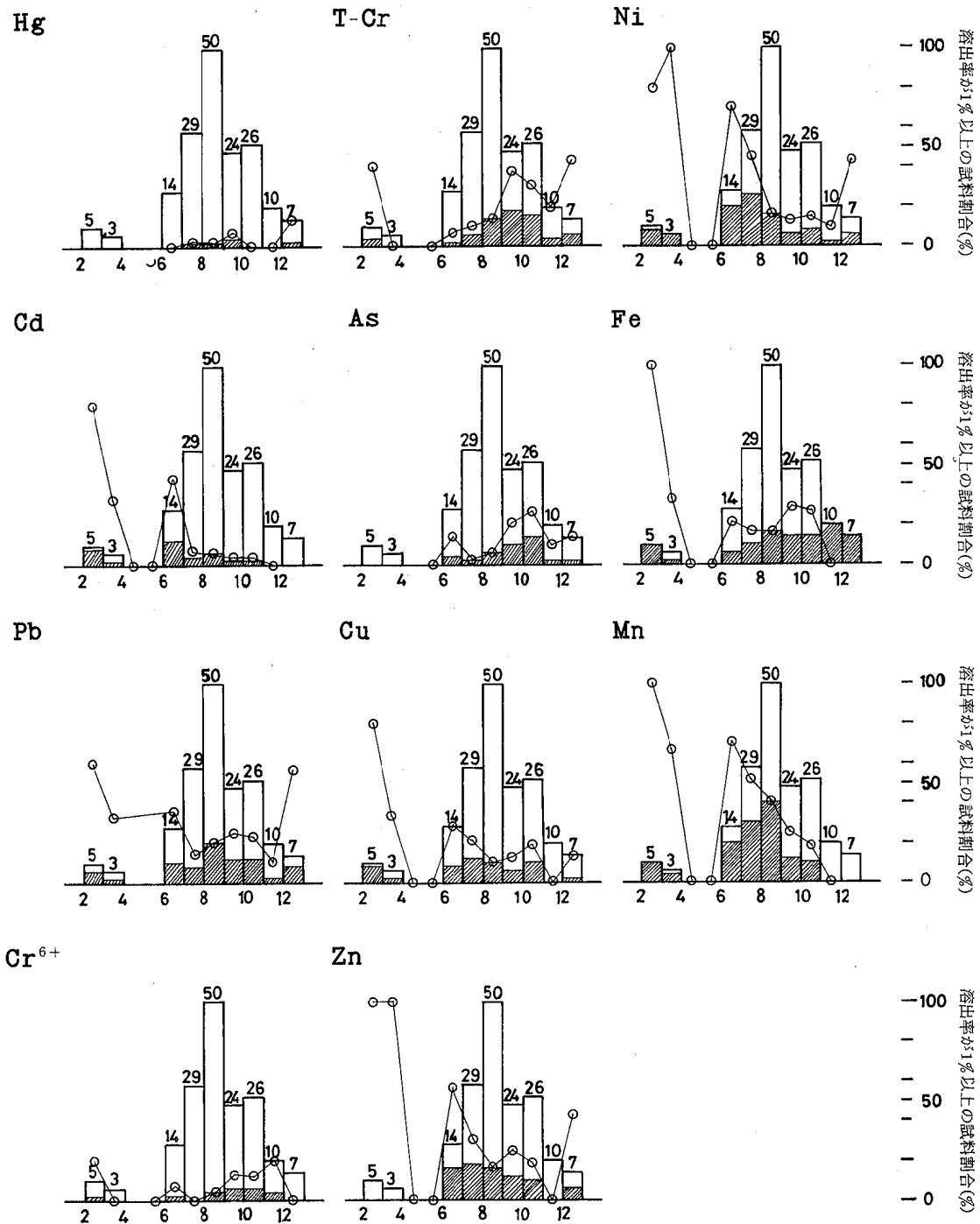


図4 溶出率の0.1%以上の試料数とpHとの関係

の原因は、圧延ゴムロールの加硫促進剤として使用されたリサージ(PbO)を含むゴムくずの混入によるものと推測された。この試料の溶出液のpHは12.2と非常に高く、本多ら⁴⁾の報告したPbOの溶出率が中性及びアルカリ性の場合0.01%以下であることを考慮すると、この試料からの鉛の溶出は単純にpHによるものではないと思われる。汚泥は他の種類の廃棄物に比べて鉛の溶出する試料割合は少なく、また溶出しやすい業種を特定することはできなかった。

3.5.4 六価クロム(図2-2, 図3-1)

鉍さいとダストの試料から六価クロムが溶出するものは全くなかった。燃えがらのうち溶出量が非常に多かったのは、木材防腐業(ヒ素、クロム、銅の混合液を使用)、道路安全器具材料製造業(クロム酸鉛を顔料として使用)、木製品製造業(クロムなめしされた皮革製品を使用した可能性がある)の試料であり、いずれも原因が明らかであった。石炭灰や生コン汚泥は含有量が少ないにも拘らず溶出がみられた。クロムメッキ業の汚泥からの溶出もみられるが含有量が非常に多いため溶出率としては低い値であった。

3.5.5 全クロム(図2-2, 図3-2)

全クロムだけでなく六価クロムも検出されている場合の多くは両濃度はほぼ等しい。全クロムのみ(即ち三価クロムのみ)が検出された試料についてみると、溶出率としては低い試料が多く、また溶出しやすい廃棄物の業種を特定することは難しい。

3.5.6 ヒ素(図2-2, 図3-2)

鉍さいでは他の種類の廃棄物に比べ、比較的含有量が少なくても溶出がみられる試料が多い。ヒ素は鉄や銅中に不純物として含まれていることもあり、鑄鉄製品製造業や合金鑄造業の試料からの溶出がみられた。ヒ素を高濃度で含有している試料についてみると、木材防腐業の燃えがらからの溶出はみられたが、銅製品製造業の汚泥では溶出がみられなかった。

3.5.7 銅(図2-2, 図3-2)

汚泥は他の種類の廃棄物に比べ銅が溶出する試料割合が高かった。メッキ業等銅を使用している事業所をはじめ、種々の事業所の汚泥からの溶出がみられ、下水汚泥等含有量が少なくても溶出のみられるものもあった。その他合金鑄造業の多くの鑄物砂や種々の廃棄物の焼却灰等からの銅の溶出がみられた。

3.5.8 亜鉛(図2-3, 図3-2)

亜鉛は含有濃度の高い試料が多いため溶出液中に検出された試料は廃棄物の種類を問わず40%と多かった。種類別にみると鉍さいのうち合金鑄造業の鑄物砂のほとん

どで、数 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の溶出量があり、鑄鉄製品製造業の試料からも溶出がみられるのに対し、非鉄金属精練業のカラミ、キューボラのノロ、ショットブラストなどは亜鉛含有量が多いにも拘らず溶出がみられなかった。ダストではpHの低い重油ボイラーの試料以外に、含有量の多い試料から溶出がみられた。燃えがらでは、酸化亜鉛を加硫促進剤として使用しているゴム製品製造業の試料及び種々の廃棄物焼却灰で亜鉛の溶出量が多かった。汚泥では金属表面処理(メッキを含む)汚泥で含有量も溶出量も多い傾向がみられたが、下水汚泥のように含有量は比較的少なくても溶出するものもあった。

3.5.9 ニッケル(図2-3, 図3-3)

廃棄物の種類別にみるとダストと汚泥で溶出のみられる試料が多い。ダストではpHの低い重油ボイラーの試料はもちろん、他に化学繊維製造業、ゴム製品製造業、キューボラのダスト等からの溶出がみられた。汚泥では50%以上の試料で溶出がみられたが、多くはニッケルメッキ業の排出処理汚泥であった。また100 $\mu\text{g}/\text{g}$ 以下と含有量の少ない試料でも溶出がみられた。図3からもわかるようにニッケルは溶出しやすい元素の一つであるといえる。

3.5.10 鉄(図2-3, 図3-3)

鉄は高い含有濃度の試料が多いこともあり、溶液中に検出された試料は73(44%)と非常に多いが、そのうち半数以上の試料で溶出率は0.1%以下であった。廃棄物の種類別にみると鉍さいで70%、汚泥で45%の試料から溶出がみられるのに対し、無機物(主に酸化物)が主体である燃えがらでは2割の試料からしか溶出がみられずしかもいずれも溶出率は0.1%以下であった。pHを考慮すると鉄は3価の状態ではなく1 μm 以下の微粒子に起因した状態で溶出したのではないかと思われる。溶出率が10%を超える試料としてはpHが低いものを除くと、メッキ汚泥、鑄鉄製品製造業の鑄物砂及びダストがある。

3.5.11 マンガン(図2-3, 図3-3)

3.3節で考察したようにマンガンはここで対象とした廃棄物についていえば最も溶出しやすい元素といえる。廃棄物の種類別にみると、鉍さいや汚泥で40%強の試料で溶出がみられるのに対し、鉄と同様燃えがらでは20%弱と溶出する試料割合は低い。嫌気的狀態で2価のマンガンが溶出するのは周知のことであるが、ここで行った溶出試験は6時間も振とうさせてバツ気狀態の溶出を行っているので、単純なイオンの溶出ではないと考えられる。鉄と同様で無機性廃棄物からの溶出が少ないことから、1 μm 以下の粒子としてあるいは有機態の形で溶出

しているのではないかとと思われる。

4. ま と め

広島県内で発生した産業廃棄物168 試料について溶出試験を行い、溶出液の pH や含有金属量との関係から各金属量の溶出傾向を調べた結果を得た。

1. 溶出液の pH については、酸性と燃えがらはほとんどアルカリ性であり、汚泥は中性付近のものが多かった。pH 4 以下の試料は8 試料あり、重油ボイラーのダスト、染色汚泥、ボンデ処理汚泥及びどぶ漬メッキ浴槽内の汚泥に限定されていた。
2. 金属含有量と溶出量との間に相関関係はみられなかった。
3. 元素別にみると、溶出率 0.1 % 以上の試料割合が高く、一般的に溶出しやすい元素はマンガン、ニッケル、亜鉛で、溶出しにくい元素は水銀と六価クロムであった。
4. pH と溶出率の関係をみると、酸性側で溶出率が高い元素はカドミウム、鉛、銅、鉄、マンガンであり、アルカリ側で高いのは六価クロムであった。ヒ素と水銀は溶出した試料数が少ないが、アルカリ側で溶出しやすい傾向がみられた。

参 考 文 献

- 1) 貫田晶子, 調枝勝幸, 野馬幸生, 信宗正男 (1985) 広島県における産業廃棄物の特性 (第1報) 金属含有成分の特性, 広島県環境センター研究報告, 第7号, 81-88.
- 2) 土屋恭一, 福井博, 渡辺一法, 高橋一三 (1975) 産業廃棄物の性状調査と分析法に関する検討, 用水と廃水, 17 (10), 1293-1300.
- 3) 本多淳裕, 石井宮次, 伊藤尚夫, 井上善介, 豊田順三 (1977) 無機性産業廃棄物の組成とその回収・処分方法の検討, 用水と廃水, 19 (6), 715-735.
- 4) 石井宮次, 井上善介, 本多淳裕 (1976) 産業廃棄物試験法の検討, 水処理技術, 17 (3), 201-212.
- 5) 村上剛, 中井美代子, 貴田晶子, 松永昭二 (1974) 産業廃棄物からの金属溶出, 水処理技術, 15 (6), 575-580.
- 6) 村上剛, 貴田晶子, 中井美代子, 岡佐古義高 (1976) 産業廃棄物からの金属溶出, 広島県衛生研究所・公害研究所研究報告, No. 23, 60-66.
- 7) 産業廃棄物に含まれる有害物質の検定方法, 昭和48年2月17日, 環境庁告示第13号.
- 8) T. L. Theis, L. E. Padgett (1983) Factors affecting the release of trace metals from municipal sludge ashes, *J. Water Pollut. Control Fed.*, 55 (10) 1271-1279.
- 9) 渡辺征夫, 田辺潔, 久松由東, 松下秀鶴, 石炭燃焼フライアッシュから浸出する元素及び陰イオンの特性, 第6回全国都市清掃研究発表会講演論文集, pp. 86-89 (1985).
- 10) 田中信寿, 八島哲, 米谷武士 (1977) 産業廃棄物試験における溶出量と pH の関係, 京都府衛生公害研究所年報, 第22号, 57-62.

超音波抽出による産業廃棄物の溶出試験法の検討

貴田晶子, 調枝勝幸, 野馬幸生, 信宗正男

(1985年8月12日受理)

Extraction Test of Industrial Wastes with Ultrasonic Method

Akiko KIDA, Katsuyuki CHOSHI, Yukio NOMA and Masao NOBUSOO

1. はじめに

産業廃棄物の溶出試験¹⁾は pH 調整水を試料と混合させ6時間振とう後、水に溶け出した有害物質の量を測定する試験法である。この方法にはいくつかの問題が指摘されているが²⁾、溶出操作に長時間を要することが欠点の一つとされている。田中ら³⁾は最終処分場における事前チェックシステムの一貫として、現場で行える簡易溶出試験の開発を行っている。産業廃棄物の処分に際して、その排出業者は処理業者に対し契約時に処分する廃棄物の溶出試験成績を添付することが義務づけられている。しかし、その後に処分される廃棄物についてのチェックは義務づけられていない。このため行政的に採取等によ

るチェックが必要とされるが、このようなチェックには適格で迅速な前処理が望まれ、田中らによる簡易試験法の検討は注目される場所である。田中らの検討はミキサーの応用によって現場ニーズに合った試験法の開発を主としている。我々は鉱さい等のように非常に硬い試料を取扱うことも考え、超音波による溶出液調整の検討を行った。今回燃えがら及びダストについて公定法と比較したところ、超音波による溶出で簡易試験法としてほぼ満足いく結果が得られたので報告する。

2. 試料

溶出実験に供した試料は、ダスト4、燃えがら8の計12試料である。それぞれの試料の性状を表1に示した。

表1 用いた試料の性質

No.	業 種	性 状	外 観	水と混合したときの状態	水 分 (%)	IL (%)
D-1	石油化学工業	ダスト(重油ボイラー)	黒色、微粒子	均一混合	64.1	88.6
2	自動車製造	“(キュボラ、湿式)	茶褐色、泥状	ほぼ均一混合	54.8	10.3
3	ゴム製品製造	“(ゴムくず焼却炉)	灰色、微粒子	“	0.3	7.0
4	合成繊維製造	“(繊維くず焼却炉)	黒褐色、微粒子	“	40.3	29.2
R-1	ゴム製品製造	燃えがら(ゴムくず)	灰色、粗粒子	均一混合	40.5	29.2
2	農薬製造	“(原料袋)	粗い黒色未燃物と細かい灰色粒子の混合物	半ば浮遊	0.8	4.3
3	道路安全器具製造	“(塗料カス)	薄茶色微粒子と含泡状粗粒子の混合物	ほぼ均一混合、下に溜る	0.0	0.4
4	木製品製造	“(木くず等)	茶灰色、細かくはない	“ , “	20.9	3.3
5	産業廃棄物処理業	“(廃タイヤ)	灰色、粗粒子、金属くず混入	完全に浮遊	1.6	23.1
6	“	“(廃塗料&汚泥)	茶褐色、かなり大きい粒子混合、金属臭	ほぼ均一混合	6.9	15.1
7	“	“(木くず、紙くず)	黒色、微粒子	“	20.9	3.3
8	“	“(多種の廃棄物)	黒色、炭様の粗大粒子がかなり混入	粗い粒子は浮遊	18.5	83.0

外観からダストには微粒子が多く、燃えがらについてはかなり粗い粒子が含まれている試料が多かった。廃棄物の溶出試験¹⁾では、燃えがらや汚泥については有姿のまま分析試料とすることになっているので、それぞれ有姿のまま実験に供した。

3. 機 器

溶出： 超音波発生器（ブランソン社製 B-52型、出力 45 KHz, 248 W）

金属の定量： 原子吸光光度計（日本ジャーレルアッシュ社製 AA-781型（フレイム法）及び日立製作所製 170-70型（フレイムレス法））

4. 実験方法

4.1 超音波による金属溶出と処理時間

試料D-4, R-1, R-5, R-6を用いて超音波による金属の溶出に及ぼす時間的効果を検討するため、蒸留水 300 ml を入れたポリエチレン製遠心管に同一試料 30 g を採取したもの 4 本計 16 本を準備し、これを超音波発生装置に設置して超音波による溶出を行った。溶出時間は 10, 30, 60, 120 分の 4 段階とし、時間経過後、3000 RPM で 20 分間遠心分離したものを 1 μ のグラスファイ

バー用紙でろ過し試料液とした。

4.2 供試試料量の溶出試験結果への影響

超音波による金属の溶出が供試試料量によってどのような影響を受けるかを検討するため、同一試料について 30g/300ml（水）、5g/50ml（水）のものを調整し 10 分間の超音波処理によって溶出操作を行った。この実験に供した試料は R-1 を除く 11 試料である。別にこの 11 試料を用いて公定法による 6 時間振とう溶出を行い、それぞれの溶出操作で得た試料液を 4.1 に順じて処理し金属の分析に供した。

5. 結果及び考察

5.1 超音波による金属溶出と処理時間

4.1 で得た実験結果を表 2 に示した。

表 2 から pH をみると試料によって溶出液の pH は異なった値を示すが、いずれも超音波で処理した時間に関係なく一定値を示すことがわかる。このことは溶出液の pH を決定するイオン類が短時間のうちに溶出することを示唆している。各金属濃度の時間的推移をみると、D-4, R-5 では金属濃度の時間的変動はほとんど認められないことがわかる。また、R-1 については時間の経過

表 2 金属溶出濃度に及ぼす超音波処理時間の影響

Sample No.	Time	pH	Metal concentration (mg/l)					
			Cd	Pb	Cu	Zn	Mn	Ni
D-4	10	5.5	-	2.3	5.2	700	-	19
	30	5.5	-	2.8	5.3	730	-	20
	60	5.6	-	2.6	5.3	700	-	19
	120	5.4	-	2.4	5.7	720	-	19
R-1	10	11.7	-	1.8	-	-	-	-
	30	11.5	-	1.3	-	-	-	-
	60	11.5	-	1.4	-	-	-	-
	120	11.6	-	2.5	-	-	-	-
R-5	10	7.3	-	-	-	100	1.4	-
	30	7.2	-	-	-	130	1.3	-
	60	7.2	-	-	-	140	1.9	-
	120	7.3	-	-	-	120	1.5	-
R-6	10	5.5	4.3	-	100	110	2.1	0.57
	30	5.4	4.5	-	27	150	3.0	0.67
	60	5.7	4.4	-	32	120	2.7	0.65
	120	5.7	4.5	-	29	150	3.5	0.89

Sample 30g/ water 300ml

と金属濃度にばらつきがみられ超音波処理時間による金属溶出量の変化というより、試料の不均一性にその因があるのではないかとと思われる。これらのことから実験に供した4試料のうち3試料までは超音波処理時間の影響を殆ど受けないことが推察され、10分間の処理時間で溶出がほぼ安定すると考えられる。試料R-6についてもほぼ同様な傾向が認められるが、マンガン、ニッケルについては、やや処理時間に順じ溶出濃度の増加傾向がうかがえた。いずれにしても超音波処理による溶出は、強い試料の分散効果と水の攪拌効果により試料を溶出水との間に比較的早い溶出平衡が生じるものと考えられる。ただし、R-6の銅の溶出については、他の試料の金属溶出挙動とは異なった傾向を示すことがわかる。村上⁴⁾は鉍滓を充填したカラムに金属を含む溶液を通し金属の溶出挙動を調べて、銅イオンがカラム内に取り込まれることを報告している。このことから、R-6による銅の溶出挙動を考えると、R-6の中に含まれる可溶性の銅が超音波溶出の初期に溶出し、その後R-6を構成する固体に吸着又はイオン交換等によって取込まれたのでは

ないかと推察される。広島県内で発生する産業廃棄物の溶出試験結果⁵⁾からも銅は他の元素に比べ、比較的溶出しにくい元素であることがうかがえる。

5.2 供試試料量による超音波溶出試験成績への影響

同一試料につきそれぞれ5g及び30gをとり超音波による金属溶出を10分間行った。この実験を3回くり返して得られた金属濃度の平均値(A, B)とその比(A/B)、及び変動係数($\delta, \%$)を表3に示した。

多項目分析した5試料(D-4, R-5, 6, 7, 8)についてみると、元素によってばらつきの大きさはA/Bの比も変わらずほぼ同程度であることがわかる。しかし供試試料量が5gと30gとではばらつきの大きさやそれぞれの溶出金属濃度に差があるものがある。全試料をみると、試料量を5gと30gとではばらつきが小さく、また、溶出濃度に差がないのはD-1, D-4, R-7の3試料であり、これらは表1の性状で示されているように微粒子で、水中において均一に分散する試料である。粗い粒子が多い場合はばらつきが大きくなることは当然のことで、R-5

表3 超音波処理による金属溶出に及ぼす供試試料量の影響

Sample No.		Cd	Pb	Cr ⁶⁺	As	Cu	Zn	Fe	Mn	Ni
D-1	A*									6.3(4.6)
	B	-	-	-	-	-	-	-	-	6.5(2.3)
	A/B	-	-	-	-	-	-	-	-	0.97
D-2	A						0.87(23)		39(13)	
	B	-	-	-	-	-	0.72(7.9)	-	42(6.0)	-
	A/B	-	-	-	-	-	1.21	-	0.93	-
D-3	A						3.8(14)			
	B	-	-	-	-	-	6.5(10)	-	-	-
	A/B	-	-	-	-	-	0.58	-	-	-
D-4	A	4.3(4.7)	2.0(7.8)			5.6(3.7)	1400(4.0)		20(5.0)	
	B	4.4(4.6)	2.1(2.7)	-	-	6.0(5.1)	1400(0.0)	-	21(4.8)	-
	A/B	0.98	0.95	-	-	0.93	1.00	-	0.95	-
R-2	A				0.78(21)					
	B	-	-	-	1.0(14)	-	-	-	-	-
	A/B	-	-	-	0.78	-	-	-	-	-
R-3	A			43(9.3)						
	B	-	-	82(30)	-	-	-	-	-	-
	A/B	-	-	0.52	-	-	-	-	-	-
R-4	A			1.0(9.3)						
	B	-	-	1.1(24)	-	-	-	-	-	-
	A/B	-	-	0.91	-	-	-	-	-	-
R-5	A						160(15)		1.6(33)	
	B	-	-	-	-	-	200(2.9)	-	2.0(2.8)	-
	A/B	-	-	-	-	-	0.80	-	-	-
R-6	A					230(19)	220(4.5)		4.8(26)	1.1(12)
	B	-	-	-	-	170(8.2)	200(19)	-	3.9(3.9)	0.81(19)
	A/B	-	-	-	-	1.35	1.10	-	1.23	1.36
R-7	A					3.0(5.8)	14(4.2)	1300(4.6)	17(5.9)	96(2.2)
	B	-	-	-	-	3.1(8.2)	14(7.1)	1300(11)	17(5.9)	100(8.5)
	A/B	-	-	-	-	1.00	1.00	1.00	1.00	0.96
R-8	A						47(19)		2.0(11)	
	B	-	-	-	-	-	74(24)	-	2.6(14)	-
	A/B	-	-	-	-	-	0.64	-	0.77	-
	A	(4.7)	(7.8)	(9.3)	(21)	(18)	(11)	(4.6)	(16)	(9.9)
	B	(4.6)	(2.7)	(27)	(14)	(9.5)	(11)	(11)	(6.2)	(6.3)
										(11)

*A, Average concentration (mg/l) of leached metal using (5g sample/ 50ml water) extraction system. Coefficient of variation is parenthesized.

B, Average concentration of leached metal using (30g sample/ 300ml water) extraction system.

では試料量が少ない(5g)場合にばらつきが大きく、D-3, R-2, R-6, R-8では5gと30gのどちらでもばらつきが大きい。R-3とR-4とは逆に試料量の多い30gではばらつきが大きい、これは比重が大きくて分散し難いことが原因となったものと推察される。なお3回の平行実験でのばらつきの平均は約10%($\sigma=0.1$)であった。ばらつきの大きさを考慮しながらA/Bの比をみると、比が大きいのはD-3, R-8の亜鉛、R-3の6価クロム、R-6の銅とニッケルであるが、それらはいずれも、AかBかいずれかの値のばらつきが大きいため、試料量の差を反映しているかどうかは明らかではない。これら数点を除いて、分析を行ったうちの80%については供試試料量5g, 30g共に溶出金属濃度にはほとんど差

がないことがわかった。以上のことから、処分地現場で卓上型の遠心機を利用することを考えると、5gの試料量でもかなり満足できる値は得られるものと思われる。

5.3 6時間振とう溶出試験と超音波溶出試験との比較

5.2で得られた超音波による溶出金属濃度(A, B)を、公定法(6時間振とう溶出試験法)で得られた濃度(C)で除した比(A/C, B/C)を表4に示した。

供試試料の全金属検出件数25のうちA/C, B/Cの比がほぼ1に近い値を示すものは16件数(64%)ある。残る9件のうちR-6の銅(A/C, B/C: 17.7, 13.0), R-5の亜鉛(A/C, B/C: 2.13, 2.67)を除くと0.5-2.0の範囲内に入っている。R-6の銅は5.1で考察したよう

表4 6時間振とう溶出試験法と超音波溶出試験法との比較

Sample No.		Cd	Pb	Cr ⁶⁺	As	Cu	Zn	Fe	Mn	Ni
D-1	A/C*	-	-	-	-	-	-	-	-	0.88
	B/C	-	-	-	-	-	-	-	-	0.90
D-2	A/C	-	-	-	-	-	0.67	-	0.54	-
	B/C	-	-	-	-	-	0.55	-	0.58	-
D-3	A/C	-	-	-	-	-	0.62	-	-	-
	B/C	-	-	-	-	-	1.07	-	-	-
D-4	A/C	0.90	1.53	-	-	0.89	1.79	-	0.91	-
	B/C	0.92	1.62	-	-	0.95	1.78	-	0.95	-
R-2	A/C	-	-	-	0.49	-	-	-	-	-
	B/C	-	-	-	0.63	-	-	-	-	-
R-3	A/C	-	-	0.15	-	-	-	-	-	-
	B/C	-	-	0.28	-	-	-	-	-	-
R-4	A/C	-	-	1.04	-	-	-	-	-	-
	B/C	-	-	1.15	-	-	-	-	-	-
R-5	A/C	-	-	-	-	-	2.13	-	0.80	-
	B/C	-	-	-	-	-	2.67	-	1.00	-
R-6	A/C	-	-	-	-	17.7	1.16	-	0.96	0.92
	B/C	-	-	-	-	13.0	1.05	-	0.78	0.68
R-7	A/C	-	-	-	-	0.88	1.00	0.93	1.00	0.87
	B/C	-	-	-	-	0.91	1.00	0.93	1.00	0.91
R-8	A/C	-	-	-	-	-	0.43	-	0.69	-
	B/C	-	-	-	-	-	0.67	-	0.90	-

*A, Ultrasonic extraction method (sample 5g);

B, Ultrasonic extraction method (sample 30g);

C, 6-hour shake extraction method (sample 30g).

に特異な挙動と考えられ、これを考慮すると、今回の実験から得られた結果は、多量の試料を迅速に選別する場合のスクリーニングとしての利用価値が充分あることを示唆するものと考えられる。ただし、細かくみれば、試料によって超音波抽出の方が溶出量が多かったり (A/C , $B/C > 1.0$) 少なかったり (A/C , $B/C < 1.0$) しており、このことは産業廃棄物自身の内部的要因の違いによることが考えられ、発生過程によって複雑多岐にわたる産業廃棄物の溶出特性を評価することは簡単ではないことも示唆している。

6. ま と め

産業廃棄物の溶出試験で迅速に行える簡易分析法として、超音波処理による溶出試験をダストと燃えがらについて検討し次の結果を得た。

1. 超音波処理による溶出方法は強い試料分散効果があり、比較的早く溶出平衡に達する。特に pH を決定する主成分イオン類は速やかで、超音波による処理時間は 10 分で十分といえる。
2. ほとんどの試料については、超音波処理による溶出金属濃度は処理時間により変化しないか若干上昇する程度であった。しかし、燃えがらの一試料の Cu で極端に減少する特異な現象がみられた。一度溶出した銅イオンがイオン交換か再吸着により固体にとり込まれたものと考えられる。
3. 供試試料量 (試料量/水) を 5 g/50 ml, 30 g/300 ml と変えた場合、いずれも 3 回平行試験での平均値のば

らつきは変動係数で約 10 % であり、溶出金属濃度は供試試料量の多少には影響を受けなかった。

4. 公定法の 6 時間振とうと超音波処理による溶出濃度を比較すると、両方法の比は 0.5 - 2.0 の範囲内にあり、スクリーニング的な簡易溶出試験として利用しうると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 産業廃棄物に含まれる有害物質の検定方法, 昭和 48 年 2 月 17 日, 環境庁告示第 13 号。
- 2) 市川省吾, 山本弘捷, 大西昇, 畑宏 (1978) 廃棄物に関する研究, 岡山県環境保健センター年報, No. 2, 146-149; 石井常次, 井上善介, 本多淳裕 (1976) 産業廃棄物溶出試験法の検討, 水処理技術, 17 (3), 201-212.
物溶出試験法の検討, 水処理技術, 17 (3), 201-212.
- 3) 田中勝, 岩崎一夫 (1985) 都市ゴミ焼却フライアッシュのミキサーを用いた迅速溶出試験, 第 6 回全国都市清掃研究発表会講演論文集, 77, 東京。
- 4) 村上剛, 中井美代子, 貴田晶子, 松永昭二 (1974) 産業廃棄物からの金属溶出, 水処理技術, 15 (6), 575-580。
- 5) 貴田晶子, 調枝勝幸, 野馬幸生, 信宗正男 (1986) 広島県における産業廃棄物の特性 II, 溶出特性, 広島県環境センター研究報告, 第 7 号。

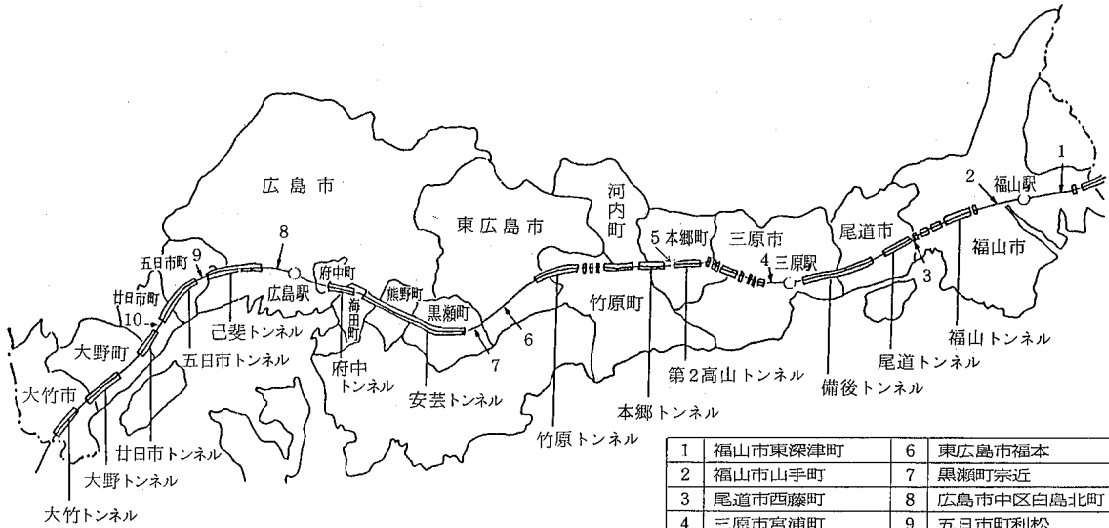


図2 新幹線鉄道騒音観測地点配置図

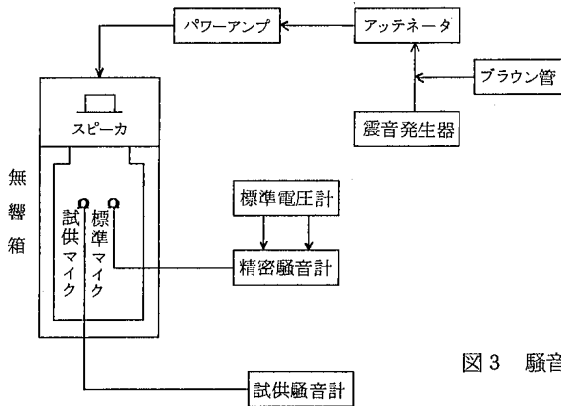


図3 騒音校正装置ブロックタイヤグラム

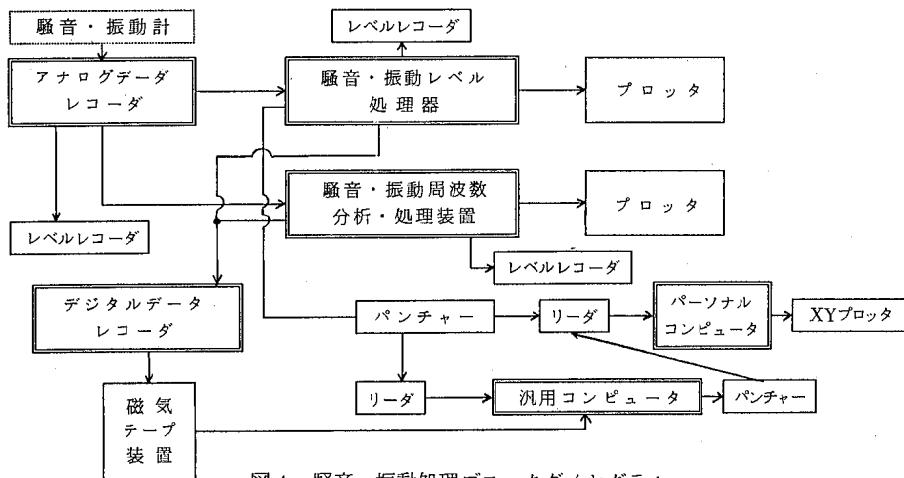


図4 騒音・振動処理ブロックダイヤグラム

3. 調査結果と考察

表1は各観測地点における新幹線鉄道騒音の観測年度

別平均値を示したものである。表1から各観測地点における経年的騒音レベルの推移に着目して、概括的に整理すると表2に示すとおり騒音レベルが経年的に増加又は

表1 新幹線騒音レベル経年的変化

		距離										dB(A)									
地点	測定列車年度	25 m					50 m					100 m					200 (150) m				
		52	53	54	55	56	52	53	54	55	56	52	53	54	55	56	52	53	54	55	56
1	上り 測定側		74	73	74	76		72	72	72	74		68	69	69	72		(64)	(65)	(67)	(69)
	下り 反対側	69	70	70	69	71	71	71	72	71	72	70	70	70	69	72	67	(65)	(67)	(67)	(69)
2	上り 反対側		72	75	76	77		74	74	77	78		74	74	73	74		67	67	72	71
	下り 測定側		67	70	70	72		66	69	71	72		69	69	70	72		63	64	70	70
3	上り 反対側	78	78	78	79		76	78	77	77		69	71	70	71		(61)	64	65	65	
	下り 測定側	79	80	80	81		78	79	78	78		70	72	71	71		(61)	64	65	67	
4	上り 測定側	74	73	73	74	74	73	72	72	73	72	71	70	69	71	71	65	62	63	63	65
	下り 反対側	68	68	70	69	70	71	69	71	71	73	70	69	70	69	71	64	60	64	63	64
5	上り 測定側	76	76	75	76	76	72	74	72	73	75	69	68	70	70	71	64	66	61	(65)	(66)
	下り 反対側	72	73	72	73	73	73	73	74	75	77	68	69	70	71	73	65	65	63	(67)	(68)
6	上り 反対側	62	62	60	63	64	57	58	57	59	59	54	54	53	55	53					
	下り 測定側	64	63	63	66	65	61	60	60	63	61	57	56	57	59	57					
7	上り 反対側	60	60	60	61		64	65	64	64		63	64	62	63		60	61	59	60	
	下り 測定側	65	65	66	68		70	70	70	70		70	70	70	70		67	67	66	66	
8	上り 測定側	74	73	74	74	75	73	71	73	71	73	66	66	67	66	67	(63)	(64)	(63)	(63)	(62)
	下り 反対側	69	73	75	76	77	68	71	74	74	75	63	66	69	69	69	(61)	(63)	(65)	(66)	(67)
9	上り 測定側	78	77	77	78		76	75	75	76		72	71	72	73		63	66	65	64	
	下り 反対側	76	75	77	79		75	75	76	78		71	73	75	76		64	67	69	70	
10	上り 測定側	76			76		71			70											
	下り 反対側	74			77		70			72											

* 騒音レベルは各年度の同一速度の算術平均値

() の中 150 m の値

表2 新幹線騒音経年変化の要因

No.	構 造 物 の 状 況				測 定 年 度	測 定 側 上 下 走 行 別 別	列車速度 (km/h)	上 下 軌 道 中 心 か ら の 距 離												
	構 造 物	軌 道 種 別	防 有	振 無				防 音 壁	0 m		12.5 m		25 m		50 m		100 m		200 m	
									測 定	反 対	測 定	反 対	測 定	反 対	測 定	反 対	測 定	反 対	測 定	反 対
1	高 架 (12m)	バラスト	マット有	有 直型	52~56	上り 加速	190 190					△ △	△ △	△ △	△ △	△ △	△ △			
2	高架、橋梁 (12m)	ス ラ ブ	マット有	有 直型	53~56	上り 減速	200 200					○ ○	○ ○	△ △	○ △	○ △				
3	高架、橋梁 (10m)	ス ラ ブ	マット無	有 逆L	52~55	下り 定速	200 200					△ ×	× ×	× ×	△ △	△ △				
4	高 架 (15m)	バラスト	マット有	有 直型	52~56	上り 減速	190 200				× △	× △	× △	× ×	× ×	× ×				
5	盛 土 (8m)	バラスト	マット無	有 直型	52~56	上り 減速	206 200					× △	× ○	× ○	× △	× △				
6	切 土 (-8m)	バラスト	マット無	無	50~56	下り 定速	160 150					△ ×	× ×	× ×	× ×					
7	盛 土 (9m)	バラスト	マット無	無	50~56	下り 定速	150 150					× ×	× ×	× ×	× ×	× ×				
8	高架、橋梁 (15m)	バラスト	マット有	有 逆L	49~56	上り 減速	100 90	× ○	× ○	× ○	× ○	× ○	× ○	× ○	× ○	× ○				
9	高 架 (10m)	ス ラ ブ	マット有	有 逆L	52~55	上り 減速	200 206	× ○	× ○	× ○	× ○	× ○	× ○	× ○	× ○	× ○				
10	高 架 (12m)	ス ラ ブ	マット有	有 逆L	52~55	上り 減速	206 200					× ○	× ○							

騒音レベル 明らかに増大○ 増加微少△ ほとんど変化なし×

微増傾向を示す観測地点は、全て列車が加速状態にあることがわかる。逆に、騒音レベルが経年的にほとんど変化をみせない観測地点の列車走行が定速走行されていることがわかった。

騒音レベルが経年的にほとんど変化をみせないNo. 3, 6, 7 地点ではいずれも駅と駅の間付近にあり、列車の走行が定速になっているが、その他の観測地点は全て駅との関連があるわけではないかと考えられる。すなわち、No. 1, 2 は福山駅、No. 4, 5 は三原駅、No. 8, 9, 10 は広島駅である。これらについて、列車の通過、停車状態を考えてみると、それぞれ異った状況にあることがわかる。広島駅では全ての列車が停車するが福山駅では約70%が、三原駅では43%が停車しているにすぎない。このことから広島駅、三原駅、福山駅、それぞれの影響下にある観測点群にうかがえる騒音レベルの経年的変化の程度の差が列車の走行状況を反映しているのではないかと推察される。

以上の考察から観測地点によって騒音レベルに経年的

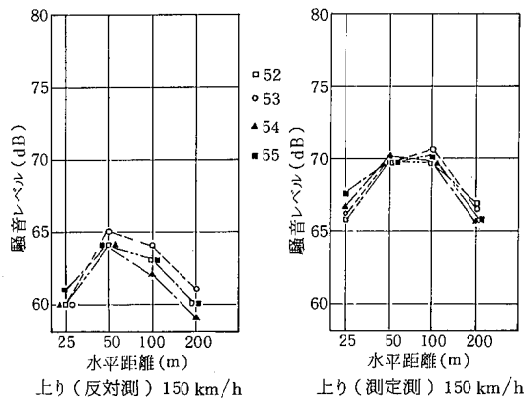


図5 新幹線鉄道騒音レベルの経年的変化(No. 7 盛土)

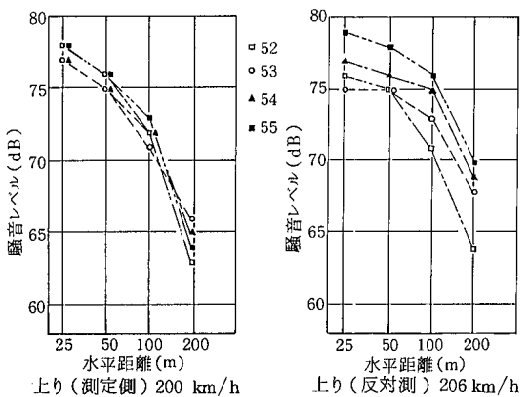


図6 新幹線鉄道騒音レベルの経年的変化(No. 9 高架)

増加傾向があるものと、ほとんどその傾向がみられないものがあり、同時に同一観測地点においても、上り、下りによってこの傾向のみられるもの、そうでないものがあることがうかがえた。そこで、これらのことについて明らかな特徴を示した代表的な2観測地点につき若干の考察を試みることにする。

図5は、騒音レベルに経年的変化がほとんどみられないNo. 7 地点のものである。この地点は表2に示したように構造は盛土で、軌道にはバラストが敷かれ、防音壁、防振マットは設置されていなかった。列車の走行状況は定速走行、速度は150 Km/hである。図5に示すとおり測定側、反対側で騒音レベルに差があるものの経年的にはほとんど変化がみられていない。

一方、図6に示した騒音レベルに経年的変化のみられるNo. 9 地点については、構造が高架で、軌道はスラブとなっており、逆L型防音壁、防振マットが設置されている。列車の走行状況は上り測定側は減速、下り側が加速走行されている。図6で示すとおり測定側では騒音レベルの経年的変化はないが、反対側では経年的に増加の傾向がみられる。通常、騒音レベルは、測定側が大きいとされているが、この観測地点はNo. 7とは逆に反対側が5～8 dB 高くなっていることがわかる。このことは、反対側の下り線が加速走行されており、軌道に加わるエネルギーが大きいことが推察されるとともに、防音壁による回折減衰が、測定側は大きく、反対側が小さいことも要因の一つとなっていると考えられる。

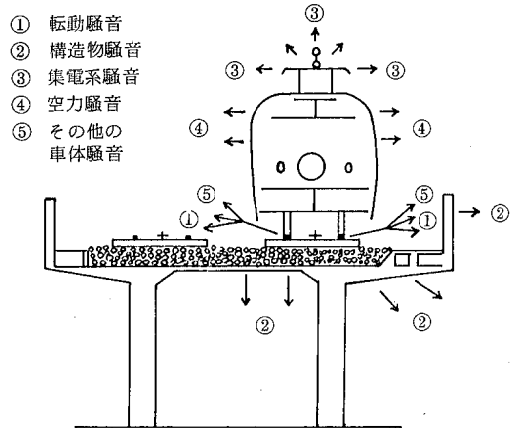


図7 新幹線騒音の音源

新幹線鉄道騒音の発生源としては図7に示したような転動騒音、構造物騒音、集電系騒音等が主なものとして考えられる³⁾。この中で、車輪とレールの間から発生する転動騒音のパワーが最も大きいとされている³⁾。今回の新

幹線鉄道騒音の経年的変化の考察でうかがえる騒音レベルの増加傾向が何に原因するかは、別の詳細な調査や研究にまたねばならないが、軌道を含む構造物や車両、架線等の経年的変化も大きな要因をなしているのではないかと思慮される。

4. ま と め

新幹線鉄道騒音の経年的変化の原因として、列車速度の変化、構造物の経年変化等音源の側の変化以外にも、騒音計の誤差、気象等の要因も考えられる。しかしながら、今回の観測データは反対側のみの騒音レベルが増加している観測地点が多いことから、騒音計の誤差、気象等の要因の影響は除かれ、今回の観測結果から次のことが明らかになった。

1) 新幹線鉄道騒音を測定側、反対側に分けて、各観測地点の列車速度を一定にして整理し、経年的変化をみると、多少の差はあるが、騒音レベルが増加傾向を示している観測地点が認められた。

2) 反対側の列車が加速走行を行っている観測地点において、反対側列車の騒音レベルに明らかに増大傾向がう

かがえ、減速走行の測定側列車の騒音レベルと、定速走行の観測地点の騒音レベルにはほとんど変化がなかった。

3) 通常、新幹線鉄道騒音は測定側列車騒音レベルが大きいが、反対側の騒音レベルの増大により逆の現象があらわれる観測地点が認められた。

本報告は主として、地上1.2 mの騒音データを用いて、騒音レベル値より経年的変化の解析を行って、幾つかの事実を明らかにすることができたが、経年的変化の原因究明等詳細に検討を行うには、音源に近い測定点で測定し、周波数分析等を行う方法が良いと思われ、今後さらに立体的な測定が望まれる。

参 考 文 献

- 1) 菅野菊江(1981) 東京都内の東海道新幹線鉄道騒音・振動について、騒音抑制 5, (1) 44-47.
- 2) 広島県環境保健部, 騒音・振動実態調査報告書, 52-56.
- 3) 大橋淳(1982) 新幹線鉄道の軽減対策, 公害と対策, 18 (17).

編集委員会

委員長

伊 田 泰 康

委 員

伊 藤 俊 井 澤 博 文

宇 津 正 樹 中 森 信 夫

村 上 行 雄

広島県環境センター研究報告

第 7 号

発行日 昭和60年12月1日

発行者 広 島 県 環 境 セ ン タ ー

〒734 広島市南区皆実町一丁目6-29

☎ (082) 255-7131

印刷所 電 子 印 刷 株 式 会 社

〒730 広島市中区堺町一丁目1-5

☎ (082) 232-3770
