

ISSN: 0389-0082

CODEN: HIHODB

p341 k

広島県環境センター研究報告

第 6 号

BULLETIN
OF
HIROSHIMA PREFECTURAL RESEARCH CENTER
FOR
ENVIRONMENTAL SCIENCE

No. 6

1984

広島県環境センター

HIROSHIMA PREFECTURAL RESEARCH CENTER
FOR
ENVIRONMENTAL SCIENCE
HIROSHIMA, JAPAN



目 次

報 文

- クラフトパルプ工場周辺の環境臭気について
—特徴と影響—…………… 松下数男, 伊藤泰治, 伊藤 俊, 兒玉 學 …… 1
- 広島湾の物質循環機構の解明に関する研究 (第4報)
—一次生産量の季節変化と環境因子について—…………… 伊達悦二, 星野 響 …… 13
- 水質, 底質及び魚における塩化ベンザルコニウムの分析法
…………… 野馬幸生, 村上 剛 …… 22

ノ ー ト

- オートアナライザーによる海水中鉄の高感度迅速定量…………… 井澤博文, 清木 徹 …… 29

資 料

- 石油化学コンビナート周辺の大気中有機化合物の調査
—エステル類及びニトリル類の測定—…………… 伊藤 泰治, 松下数男, 兒玉 學 …… 33
- 固定発生源から排出される汚染物質の研究 (第2報)
—金属加熱炉, 金属溶解炉から排出される窒素酸化物—
…………… 伊藤 俊, 伊藤泰治, 松下数男, 兒玉 學 …… 40
- 広島県における酸性雨 (1)
—1980~1982年の pH の地域的差異—…………… 大原真由美 …… 44
- 広島県における酸性雨
—大竹, 広島, 呉地域の1983年調査—
…………… 大原真由美, 伊田泰康, 月野龍治, 正協和則, 野戸義夫 …… 53

河川の自浄作用に関する研究（第8報）	
—河床微生物存在下における生物学的浄化機能の実験的検討—	田口 哲 …… 57
河川の自浄作用に関する研究（第9報）	
—都市小河川における河床沈殿物量とその由来—	田口 哲 …… 61
生活排水に関する研究（第5報）	
—厨房排水の有機汚濁成分とその分解性—	橋本敏子, 田口 哲 …… 65
広島湾の底生動物相調査	榊 美代子 …… 69
広島県における地下水及び河川水中の低分子量ハロゲン化炭化水素の分布	岡本 拓, 野馬幸生, 白根義治 …… 76
産業廃棄物埋立処分地内の浸出水について	
—安浦埋立地の降雨量と蒸発量—	調枝勝幸, 貴田晶子, 野馬幸生, 信宗正男 …… 83
海水による廃棄物の溶出特性	
—振とう溶出試験と長期静置浸出試験との比較—	貴田晶子, 調枝勝幸, 野馬幸生, 信宗正男 …… 90
産業廃棄物中の重金属分析における混酸分解法の比較	貴田晶子, 調枝勝幸, 野馬幸生 …… 96
市街地における道路交通騒音の伝搬とその予測方法について	宇津正樹, 佐々木恭弘 …… 103
道路交通騒音の予測研究	
—単一車両の走行に伴う騒音について—	宇津正樹, 佐々木恭弘 …… 110

CONTENTS

Originals

Odor Intensity Research around a KP Factory

—Characterization and Influence—

..... Kazuo MATSUSHITA, Taiji ITO, Takashi ITOH and Manabu KODAMA 1

Studies on Material Circulation in Hiroshima Bay IV

—Seasonal changes in Primary Productivity and Environmental Factors—

..... Etsuji DATE and Kyo HOSHINO 13

Determination of Benzalkoni Chloride in Water, Sediment and Fish

..... Yukio NOMA and Tsuyoshi MURAKAMI 22

Note

Highly-Sensitive and Rapid Determination of Iron in Sea Water using an

Autoanalyser Hirofumi IZAWA and Tohru SEIKI 29

Reports

Atmospheric Organic Compounds around Petrochemical Factories

—Measurements of Esters and Nitriles—

..... Taiji ITO, Kazuo MATSUSHITA and Manabu KODAMA 33

Studies of Pollutants Emitted from Stationary Emission Sources II

—Nitrogen Oxides Emitted from Furnaces—

..... Takashi ITOH, Taiji ITO, Kazuo MATSUSHITA and Manabu KODAMA 40

Acid Rain in Hiroshima Prefecture (1)

—Differences in the pH of rains collected at 8 stations during July 1980

and March 1983— Mayumi OOHARA 44

Acid Rain in Hiroshima Prefecture

—Rain acidity data at Otake, Hiroshima, Kure during August and

November 1983— Mayumi OOHARA, Hiromichi IDA, Ryuzi TSUKINO,
Kazunori MASAWAKI and Yoshio NOTO 53

Studies on Self-Purification in Fresh Water VIII

—Experimental Studies on Biological Function of Self-Purification in

the Presence of River Bed Microorganisms— Satoshi TAGUCHI 57

Studies on Self-Purification in Fresh Water IX	
—Estimation of Sedimentation fluxes and Origin of River Sediment in a Small Urban River—	Satoshi TAGUCHI 61
Studies on Household Waste Water V	
—Organic Pollutant Elements and Degradation of Kitchen Wastes—	Toshiko HASHIMOTO and Satoshi TAGUCHI 65
Study of Macrobenthic Communities in Hiroshima Bay	Miyoko SAKAKI 69
Distribution of Low-Molecular-Weight Halogenated Hydrocarbons in Ground Water and River Water in Hiroshima Prefecture	Taku OKAMOTO, Yukio NOMA and Yoshiharu SHIRANE 76
Studies on the Amount and the Quality of Leachate from Industrial Waste Landfill	
—Precipitation and Evaporation in Yasuura-Landfill—	Katsuyuki CHOSHI, Akiko KIDA, Yukio NOMA and Masao NOBUSOO 83
Leaching Properties of Industrial and Municipal Wastes in Sea Water	
—Comparison of Leachates between the 30 days Leach Test and the 6-hour Shake Extraction Test—	Akiko KIDA, Katsuyuki CHOSHI, Yukio NOMA and Masao NOBUSOO 90
Comparison of Acid Digestion Methods for the Determination of Metals in Industrial Wastes	Akiko KIDA, Katsuyuki CHOSHI and Yukio NOMA 96
Studies on the Propagation and Prediction of Road Traffic Noise in City Areas	Masaki UZU and Yasuhiro SASAKI 103
A Study on the Prediction of the Road Traffic Noise Level Caused by One Vehicle Passing	Masaki UZU and Yasuhiro SASAKI 110

(報文)

クラフトパルプ工場周辺の環境臭気について

—特徴と影響—

松下 数男, 伊藤 泰治,
伊藤 俊, 兒玉 學*

(1984年7月16日受理)

Odor Intensity Research around a KP Factory

—Characterization and Influence—

KAZUO MATSUSHITA, Taiji ITO,
Takashi ITOH and Manabu KODAMA*

Abstract

Odor intensity research has been conducted around a KP factory using olfactory measurement, GC and GC-MS methods in two areas, A and B, in Hiroshima Prefecture in order to clarify the features of odors in both areas. The results have provided the following information.

1. The odor of KP had an influence on the environment ranging up to 3 km from the source in area A and up to 2.3 km from the source in area B. The odor concentration ranged up to 40–50 in A and up to 30 in B.
2. Odor concentration, concentration of sulfur compounds as odorous components and odor intensity all had similar distributions which showed a maximum value close to the KP factory and about 1–2 km leeward of the source in both areas.
3. H_2S , CH_3SCH_3 , CH_3CHO and so on as malodorous substances showed relatively high concentrations in both areas. In area A hydrocarbon (esters, nitriles, ketones, toluene, xylene, etc.) concentrations showed occasionally high values at sampling stations leeward of the source. But it was pointed out that the contributions of these hydrocarbons to the odor concentration were insignificant.
4. It was explained that, although the contribution of H_2S and CH_3SCH_3 to the odor was not great in area A, both compounds were major components of odors in both areas and that the odor concentration estimated from threshold values and concentrations of odorous components was smaller than that observed in area A.
5. The odor concentration measured with the indirect bag sampling method for 30 seconds and the odor intensity on the spot were occasionally smaller than the actual condition of the odor in area A because the wind direction of the sea breeze was unsettled.

| 緒 言

クラフトパルプ工場からは、硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル及び二硫化メチル等硫黄化合物系悪

物質質を含む特有の臭気が排出され^{1)~10)}、影響範囲の広い事が知られている^{11)~13)}。県内のA地区にはクラフトパルプ工場及び石油化学コンビナート、B地区にはクラフトパルプ工場及びし尿・下水処理場、ごみ焼却場が立

* 広島県環境保健部環境保全課

* Environment Quality Preservation, Hiroshima Prefecture

地し、臭気が著しいためそれぞれ54年度及び57年度から臭気防止対策事業が進められてきた。今回この事業の一環として両地区の臭気の実態と特性を把握するために、クラフトパルプ工場周辺及び環境の臭気について官能試験を含む臭気調査を実施した。

環境臭気の調査は従来から機器分析による臭気成分濃度の測定を主として補足的に官能試験、アンケート調査を併用した例が多かったが^{2)~5)}、臭気実態及び発生源からの臭気排出強度との関係を把握する上で官能試験が有効であり、本調査にあたってはできるだけ臭気濃度及び臭気強度を測定することとし、併せてGC及びGC-MSによる成分分析を行った。更にこれらのデータを基に有臭物質の成分濃度から臭気への寄与を検討した。その結果、両地区のクラフトパルプ工場周辺の環境臭気の特徴と臭気の影響範囲について知見を得たので報告する。

2 調査方法

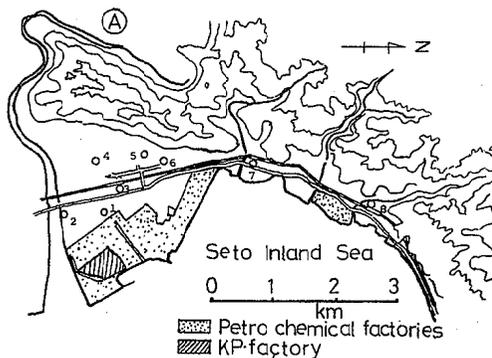
2.1 調査対象地区の概要

Fig. 1 に調査対象地区の略図を示した。

〔A地区〕東側海岸線に沿ってパルプ工場（パルプ生産量 300T/日）及び石油化学コンビナートが立地し、西側2 kmの山麓までと海岸線に沿って住宅街がある。

〔B地区〕北、東、西側の三方を山で囲まれ、南側海岸線にパルプ工場（パルプ生産量 690T/日）、し尿・下水処理場及びごみ焼却場が立地し、工場から山地までの間に住宅街がある。

A、B両地区は、ともに海風時に工場地帯から住宅街に風が吹き、臭気が広い範囲に運ばれ臭気の著しい地区である。



2.2 調査地点

地区全体の環境を代表するように工場・事業場周辺及び市街地にA地区で8地点、B地区で10地点を選定した(Fig. 1)。

2.3 調査期日と気象条件

昭和58年1月から2月の気象条件が安定した時期を選び、A地区では2月16日と2月23日、B地区では1月26日と2月1日のそれぞれ延べ2日間測定した。各測定日の気象条件をTable 1に示す。

2.4 臭気試料採取方法及び分析項目

風が陸風から海風に変り安定した状態であった工場地帯から住宅街に向って風が吹く時刻に、3~5人の2班に分れて、できるだけ調査地点が風下になるような順に移動して臭気試料を採取した。

臭気試料採取方法及び分析項目をTable 2に示した。悪臭物質については環境庁告示(昭和47環告9)に従って分析した。臭気濃度は環境庁報告書¹¹⁾に従って測定した。

なお、A地区では石油化学コンビナートから排出される有臭成分を測定するため、Table 2に示したように同時に炭化水素類も採取し、2種類の充填剤を用いてGCにより分析し、GC-MSにより確認した。GC及びGC-MSの分析条件をTable 3に示した。

また、試料採取時の現場での臭気強度を6段階法で測定し、3~5人の平均値を求めた。なお、臭気強度については官能試験の際に6人のパネルが原臭を嗅ぎ平均値を求めた。

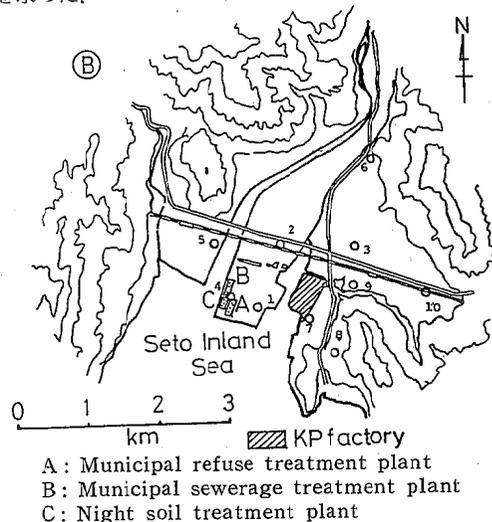


Fig. 1. Map of two areas, A and B, showing the location of sampling stations

Table 1. Weather condition

Area	Date	Weather	Chief direction of the wind	Wind velocity m/s	Atmospheric temperature °C	Humidity %
A	Feb. 16	clear	E(NE~SE)*	1~2.5	9	48
	Feb. 23	cloudy	E	0.2~1	7	49
B	Jan. 26	clear	S	0.5~1.5	9.5	49
	Feb. 1	cloudy	ESE(NE~SE)*	0.6~2.2	9.2	49

* the wind direction changed with time.

Table 2. Sampling technique of odors

Sampling method	Sampling vessel	Analytical items
Direct vacuum sampling method (for 5 minutes)	1L-vacuum bottle	H ₂ S CH ₃ SH CH ₃ SCH ₃ CH ₃ SSCH ₃ CS ₂ Hydrocarbons*
Direct bag sampling method (for 5 minutes)	50L-Tedler bag	CH ₃ CHO
Indirect bag sampling method (with 10L-sampling bottle) (for 30 seconds)	10L-Polyester bag	Odor concentration H ₂ S CH ₃ SH CH ₃ SCH ₃ CH ₃ SSCH ₃ CS ₂
Bubbling method with boric acid soln.** (for 5 minutes)	—	NH ₃
Filter sampling method (sulfuric acid filter) (for 5 minutes)	—	N(CH ₃) ₃

* It was used only in area A.

** Sulfuric acid soln. was used in area B.

Table 3. Operation condition for GC and GC-MS

Compound	Sulfer Compounds		Trimethylamine		Acetaldehyde	Hydrocarbons		
GC	Shimadzu 4BM	Shimadzu 7A	Shimadzu 7A	Shimadzu 4BM	Shimadzu 7A	Shimadzu 7AG	Shimadzu 7AG	Shimadzu LKB-9000
Detector	FPD	FPD	FTD	FID	FTD	FID	FID	TIM
Column	3mm i.d. x 3m, glass		3mm i.d. x 3m, glass		3mm i.d. x 3m, glass	3mm i.d. x 3m, glass		
Packing	10%PPE (5rings) on Shimadzu lite TPA (60-80mesh)	25%TCEP on Shimadzu lite WAW DMCS (80-100 mesh)	5% Squalane+2% KOH on Chromosorb 104 (80-100 mesh)	10% Diglycerol+5% TEP+2% NaOH on Chromosorb W AW DMCS (80-100 mesh)	2%Silicon OV-17 on Chromosorb W AW DMCS (80-100 mesh)	25% Ucon Oil 50LB 550X on Chromosorb W AW DMCS (80-100 mesh)	25% Apiezon L on Chromosorb W AW DMCS (80-100 mesh)	25% Ucon Oil 50LB 550 X on Chromosorb W AW DMCS (80-100 mesh)
Column temp.	60°C	70°C	130°C	70°C	240°C	80°C	100°C	80°C
Detector temp.	130°C	130°C	200°C	150°C	280°C	130°C	150°C	Separator temp.220°C Ion source temp.250°C Ionizing energy 70eV
Carrier gas	N ₂ 30ml/min. (1.2 kg/cm ²)	N ₂ 40ml/min. (0.7 kg/cm ²)	He 37ml/min. (1.6 kg/cm ²)	N ₂ 40ml/min.	He 40ml/min (1.9 kg/cm ²)	N ₂ 40ml/min. (0.7 kg/cm ²)	N ₂ 40ml/min. (0.9 kg/cm ²)	Carrier gas He 30ml/min. Trap current 60 A Accelerator 3.5kV
H ₂ gas	40ml/min.	0.6kg/cm ²	0.6kg/cm ²	0.7kg/cm ²	0.5kg/cm ²	0.65kg/cm ²	0.65kg/cm ²	
Air	40ml/min.	1.3kg/cm ²	0.5kg/cm ²	0.9kg/cm ²	0.5kg/cm ²	1.1kg/cm ²	1.0kg/cm ²	

3 結果と考察

3.1 A地区

(1) 臭気の影響範囲

臭気測定結果 (Table 4) によると、2月16日と2月23日の両日とも発生源の風下3 kmまでの臭気試料採取現場でパルプ臭が感知された。この影響範囲については、2月23日の官能試験 (臭気濃度) 結果、硫化水素及び硫化メチル濃度、2月16日の硫化水素濃度によっても確認された。

また、当地区の発生源のOER (臭気排出強度) は10⁷~10⁸レベルであり¹²⁾、重田らによるOERと公害の起り具合の経験例¹³⁾から臭気の最大到達距離は2~4 kmと考えられ、今回の結果とよく一致している。

(2) 臭気濃度と臭気強度

臭気濃度と、発生源から風下距離との関係を Table 4 でみると、臭気濃度は発生源から風下に離れるに従って減少し、2月23日の場合1.4 km付近で最低となり以後増加に転じ、2~3 km付近で40~50 (Table 5¹⁴⁾から臭気強度3.0~3.5に対応) に達した。また、2月16日では、1.9 km地点で再び高濃度 (臭気濃度38, 臭気強度3.0~3.5 に対応) を示した後、急激に減少した。

一方、臭気強度と、発生源からの風下距離との関係を Table 4 でみると、臭気濃度の場合と同様、臭気強度も発生源付近と1.5 km以遠で高くなる傾向があった。

なお、臭気濃度及び臭気強度にみられるこれらの傾向は、主として風向・風速等により影響され易いと考えられた。また、以上のことから、クラフトパルプ工場周辺

では、発生源付近に影響する臭気と、1.5 km以遠に影響する臭気があることが指摘される。

(3) 悪臭物質

硫化水素、硫化メチル及びアセトアルデヒドが比較的高い濃度で検出された (Table 4)。

Table 4 から、硫化水素、硫化メチル濃度と、発生源からの風下距離との関係をみると、臭気濃度の場合と同じ傾向を示した。この傾向は、バック試料 (官能試験用試料)、真空瓶試料ともみられるが、2月16日のバッグ試料で著しい。

アセトアルデヒドについては、石油化学コンビナートの製造工程から発生する場合と、一般の燃焼排ガスに含まれて排出される場合があり、発生源は特定できない。

その他、メチルメルカプタン、二硫化メチル、トリメチルアミンはいずれも検出限界未満であった。

以上の悪臭物質の測定値は、悪臭物質規制基準値 (Table 6, 敷地境界線上臭気強度2.5に対応する値) を、いずれの物質についても下まわった。

(4) その他の臭気成分

エステル類・ニトリル類等炭化水素成分については、本誌別稿で伊藤ら¹⁵⁾が報告するが、それによると、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メチルイソブチルケトン、アクリロニトリル、アセトニトリル等が、発生源と推定される石油化学コンビナートの各種製造工程等の風下地点で検出され、高濃度の場合もあった。

その他、二酸化炭素も低濃度であった。

Table 4. Results of odor intensity research in area A

February 16, 1983

Distance from source No.	(km)	Concentration (ppb)							O.C.	O.I.	Odor classification	Sampling time	
		H ₂ S	CH ₃ SH	CH ₃ SCH ₃	CH ₃ SSCH ₃	CS ₂	CH ₃ CHO	N(CH ₃) ₃ , NH ₃					
leeward													
1	1.0	3.1 (5.8)	<0.5 (<0.5)	0.9 (1.8)	<0.7 (<0.7)	0.4 (<0.3)	<1.0	—	—	27	2.0	A	11:37 (11:55)
2	1.3	3.2	<0.5	<0.4	<0.7	<0.3	—	—	—	—	1.0	A E	12:14
3	1.4	2.9 (2.4)	<0.5 (<0.5)	<0.4 (<0.4)	<0.7 (<0.7)	<0.3 (<0.3)	<1.0	—	—	24	1.3	A	11:11 (11:22)
4	1.9	2.9 (4.5)	<0.5 (<0.5)	<0.4 (1.1)	<0.7 (<0.7)	<0.3 (<0.3)	<1.0	<0.7	—	38	1.3	A	11:18 (11:37)
5	2.0	2.7	<0.5	<0.4	<0.7	<0.3	—	—	—	—	0.7	A G	11:58
6	2.1	2.4 (4.1)	<0.5 (<0.5)	<0.4 (<0.4)	<0.7 (<0.7)	<0.3 (0.6)	2.3	<0.7	—	<10	2.3	A G	12:16 (12:29)
7	3.0	3.1 (2.8)	<0.5 (<0.5)	<0.4 (<0.4)	<0.7 (<0.7)	<0.3 (<0.3)	<1.0	—	—	<10	0.3	A G	12:51 (13:04)
the rest													
8	4.2	3.3	<0.5	<0.4	<0.7	<0.3	—	—	—	—	1.0	E	12:36

February 23, 1983

Distance from source No.	(km)	Concentration (ppb)							O.C.	O.I.	Odor classification	Sampling time	
		H ₂ S	MM	DMS	DMDS	CS ₂	CH ₃ CHO	TMA					NH ₃
leeward													
1	1.0	5.0 (5.8)	<0.5 (<0.5)	1.6 (2.8)	<0.7 (<0.7)	0.7 (0.5)	3.6	—	—	48	0.9	A H	11:12 (11:29)
2	1.3	5.0	<0.5	1.2	<0.7	0.7	—	—	—	—	—	A E	11:48
3	1.4	9.5 (5.0)	<0.5 (<0.5)	2.0 (1.2)	<0.7 (<0.7)	0.7 (0.4)	6.1	—	—	15	0.1	A	10:49 (10:55)
4	1.9	9.4 (5.6)	<0.5 (<0.5)	1.8 (1.2)	<0.7 (<0.7)	0.5 (0.5)	4.9	<0.7	—	38	0.3	A H	10:43 (11:05)
5	2.0	8.0	<0.5	1.3	<0.7	0.4	—	—	—	—	1.3	A	11:16
6	2.1	10 (3.1) a)	<0.5 a) (<0.5) a)	1.3 (1.1) a)	<0.7 a) (<0.7) a)	0.4 (<0.3) a)	<1.0	<0.7	—	<10 a)	1.0	A G	11:30 (11:49) a)
7	3.0	8.6 (3.9)	<0.5 (<0.5)	1.1 (1.4)	<0.7 (<0.7)	0.4 (1.2)	2.0	—	—	46	1.0	A G	12:01 (12:16)
the rest													
8	4.2	6.2	<0.5	0.6	<0.7	0.4	—	—	—	—	—	G	12:19

a) The station was different slightly from down the wind at the sampling time.

The parenthesized values indicate those for bag samples.

Odor classification: A odor of KP, E burnt odor, G odor of chemicals, H odor of food

O.C.: Odor concentration, O.I.: Odor intensity

Table 5. Relationship between between odor concentration and odor intensity¹⁴⁾

Odor intensity	2.5	3.0	3.5
Odor concentration	11	28	66

Table 6. Regulatory standards of offensive odor substances on boundary line

NH ₃	1 ppm	CH ₃ SSCH ₃	0.009 ppm
H ₂ S	0.02 ppm	N(CH ₃) ₃	0.005 ppm
CH ₃ SH	0.002 ppm	CH ₃ CHO	0.05 ppm
CH ₃ SCH ₃	0.01 ppm	⊙—CH=CH ₂	0.4 ppm

3.2 B地区

(1) 臭気の影響範囲

臭気測定結果(Table 7)によると発生源の風下2.3kmに至る地点でパルプ臭が感知された。なお、1月26日の場合はパルプ臭が主であったが、2月1日はごみ・し尿臭も感知された。この影響範囲については、両日の官能試験(臭気濃度)結果、硫化水素及び硫化メチル濃度によっても確認された。

また、当地区の発生源のOERは $10^7 \sim 10^8$ レベルであり¹⁰⁾、A地区と同様臭気の最大到達距離は経験則の範囲内にあると言える。なお、影響範囲については、今後もっと測定範囲を広げた調査を行うことが必要である。

(2) 臭気濃度と臭気強度

A地区と同様に、臭気濃度と風下距離との関係(Table 7)をみると、臭気濃度は、発生源付近で高く、風下に離れるに従って減少するが、1km付近で最低になり以後増加し1~1.5kmで最高値30程度(Table 5から臭気強度3.0に対応)に達し、2.3kmに至るまで大きな減

少を示さない傾向があった。また、主風向の風上で、発生源から0.5km地点で臭気濃度が61(Table 5から臭気強度3.5に対応)に達する場所があった。

一方、臭気強度と風下距離との関係(Table 7)をみると、臭気濃度の場合と同様、臭気強度も発生源付近で高く、0.9km風下で最低となり、以後急増し、1.0km付近で最高を示し2.3kmまで大きく低下しない傾向を示した。なお臭気強度は臭気濃度とよく対応していると言えるが、やや強度が低めに出ており、嗅覚疲労等の影響と考えられた。

これらのことから、クラフトパルプ工場周辺では、工場付近で影響する臭気と、1km以遠に影響する臭気があることが指摘される。なお当地区の両測定日の気象条件は比較的類似し安定していた(Table 1)。

(3) 悪臭物質等

硫化水素・硫化メチル及びアセトアルデヒドの濃度が比較的高く検出された(Table 7)。

Table 7から、硫化水素濃度と発生源からの風下距離との関係をみると臭気濃度の場合と同様、1km付近で増

Table 7. Results of odor intensity research in area B

Distance from source No. (km)	Concentration (ppb)							January 26, February 1, 1983					
	H ₂ S	CH ₃ SH	CH ₃ SCH ₃	CH ₃ SSCH ₃	CS ₂	CH ₃ CHO	N(CH ₃) ₂ , NH ₃	O.C.	O.I.	Odor classification	Sampling time		
leeward													
1	0.6	4.9 (9.2)	<0.5 (<0.5)	1.6 (1.4)	<0.7 (<0.7)	1.2 (1.2)	—	—	—	20	2.0	A	12:18 * (12:34)
2	0.9	5.7 (8.4)	1.2 (<0.5)	2.1 (1.0)	<0.7 (<0.7)	0.3 (0.5)	7.0	<0.4	<100	<10	1.7	A F	11:15** (11:13)
3	1.0	6.7 (12)	<0.5 (<0.5)	3.3 (3.2)	<0.7 (0.7)	<0.3 (0.5)	—	—	—	31	2.7	A	11:45** (12:21)
4	1.1	14 (12)	<0.5 (<0.5)	<0.4 (0.6)	<0.7 (<0.7)	1.0 (1.2)	—	<0.4	<100	15	2.3	A B C	11:14 * (11:45)
5	1.4	11 (11)	<0.5 (<0.5)	<0.4 (<0.4)	<0.7 (<0.7)	1.1 (1.1)	—	—	—	32	1.8	A C	11:45 * (11:45)
6	2.3	16 (13)	5.3 (<0.5)	9.6 (2.1)	0.9 (<0.7)	<0.3 (0.6)	—	—	—	32	2.0	A E	11:38** (11:44)
windward													
7	0.5	11 (6.9)	<0.5 (<0.5)	1.2 (1.2)	<0.7 (<0.7)	0.7 (1.2)	—	—	—	61	2.0	A	11:45 * (12:09)
7	0.5	3.9 (7.7)	<0.5 (<0.5)	<0.4 (<0.4)	<0.7 (<0.7)	<0.3 (0.5)	—	—	—	18	0	—	13:05** (13:19)
the rest													
2	0.9	3.9 (5.4)	<0.5 (<0.5)	<0.4 (<0.4)	<0.7 (<0.7)	0.7 (0.9)	9.0	<0.4	<100	<10	0.5	E	10:42 * (10:39)
3	1.0	3.5 (4.9)	<0.5 (<0.5)	<0.4 (<0.4)	<0.7 (<0.7)	0.8 (1.2)	—	—	—	11	0	—	11:17 * (11:10)
4	1.1	3.9 (7.7)	<0.5 (<0.5)	<0.4 (<0.4)	<0.7 (<0.7)	<0.3 (0.6)	—	<0.4	<100	<10	1.0	C D	13:03** (13:10)

The parenthesized values indicate those for bag samples.

Odor classification: A odor of KP, B odor of Night soil, C odor of Municipal refuse, D odor of Municipal sewerage, E burnt odor, F odor of sea, G odor of chemicals, H odor of food

O.C.: Odor concentration, O.I.: Odor intensity

* February 1, 1983 ** January 26, 1983

加する傾向を示した。この傾向はバッグ試料（官能試験用試料）、真空瓶用試料ともみられるが、後者の方で著しい。

また、硫化メチル濃度と発生源からの風下距離との関係を見ると、1月26日は硫化水素濃度に対応しているが、2月1日は工場付近で高く、離れるに従って単調に減少し硫化水素濃度とは異った傾向を示した。しかし、1月26日の2.3km地点の真空瓶のデータを除き硫化メチル濃度は低く、臭気への寄与は小さいと考えられる。

その他、メチルメルカプタン・二硫化メチル・トリメチルアミン・アンモニア及び二硫化炭素等は低濃度又は検出限界未満であったが、1月26日の風下2.3km地点で高濃度のメチルメルカプタンが検出された。この値は5.3ppbであり敷境界線での規制基準値2ppb（臭気強度2.5に対応）を大幅に上回る値である。

なお1月26日の風下2.3km地点で硫化水素・メチルメルカプタン・硫化メチルが著しく高濃度に検出されたことについては、この地点が風下方向のちょうど谷に当り、かつ川風の寄与もあり、臭気が集まりやすい地形にあることに起因すると考えられた。

以上の悪臭物質の測定値は、上記メチルメルカプタンの値を除き、いずれも敷地境界線での規制基準値Table 6)を下まわっていた。

更に、B地区にはパルプ工場以外にも硫化水素等の発生源があり、特に2月1日のデータに関しては、硫化水素濃度に対し、し尿・ごみ臭も関与していると考えられるが、発生源のデータ・風向等からはその割合は小さいと考えられた。

3.3 環境臭気の特徴

3.1及び3.2で述べた両地区の臭気特性の差異を検討するために、官能試験用の10ℓバッグ試料中の硫黄化合物成分濃度とTable 8に示した閾値からC/T（C：物質濃度、T：閾値）を求め、各成分を合計した $\sum_{\text{S}}(\text{C}/\text{T})$ を推定臭気濃度として、実測臭気濃度との関係をFig. 2に示した。

この分布から、B地区では推定値の方が実測値を上回る場合もみられるが、全体として両者がよく対応していることが読み取れる。したがってB地区のクラフトパルプ工場付近及び風下地点は、硫化水素を主成分とする硫黄化合物成分による特有の臭気があると考えられる。また、発生源から0.5km地点の試料は、実測値/推定値=61/19となり、図中B地区を示す黒丸の分布から逸脱している。この地点は主風向からは風上当り、当地点に固有の臭気があったことをうかがわせる。

一方、A地区については、Fig. 2から全般に実測値が推定臭気濃度を上回り、硫黄化合物成分による臭気濃度への寄与は、推定臭気濃度値で20までと考えられる。Fig. 2でA地区を示す白丸は、B地区の黒丸と明かに異なる分布を示し、他の有臭成分による臭気への寄与が示唆される。

そこで、両地区のアセトアルデヒド・トリメチルアミンとA地区については炭化水素類、また、B地区についてはアンモニアのC/Tをそれぞれ算出し、硫黄化合物成分についての $\sum_{\text{S}}(\text{C}/\text{T})$ 、全成分についての $\sum(\text{C}/\text{T})$ 及び臭気濃度と比較検討した（Table 9）。その結果から、両地区とも硫黄化合物成分による寄与が大きく、次いでアセトアルデヒドによるわずかな寄与がみられる。A地区では、炭化水素類による寄与 $\sum_{\text{H}}(\text{C}/\text{T})$ のある場合もあったが、Fig. 2に示した実測臭気濃度と $\sum_{\text{S}}(\text{C}/\text{T})$ のずれを補足するには至らなかった。なお、Table 10に示したように、炭化水素類のうち $\sum_{\text{H}}(\text{C}/\text{T})$ への寄与が大きいのは閾値の低いアクリル酸エチル・アクリル酸メチルであり最高6～4に達した。今回、炭化水素類として検索した物質は、A地区で排出される主な臭気成分を含んでおり¹²⁾、したがって、このような臭気濃度にみられる推定値とのずれに関しては、石油化学コンビナートからの炭化水素類による臭気とパルプ臭とが合わさり、

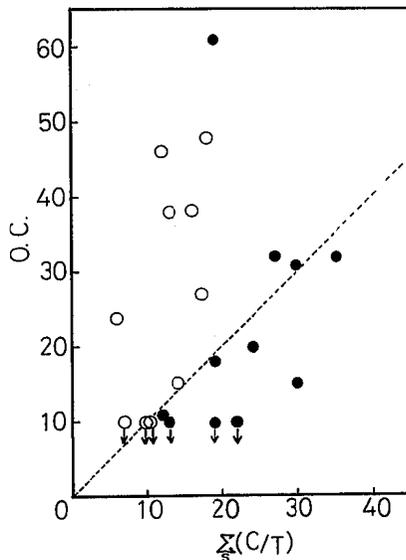


Fig. 2. Relationship of odor concentration and $\sum(\text{C}/\text{T})$ of sulfur compounds
○ : A ● : B
↓ : Mark indicates that O.C. is below 10.

Table 8. Threshold value of odorants

Compound	Threshold value (ppb)	
Hydrogen sulfide	0.41	a)
Methyl mercaptane	0.070	a)
Dimethyl sulfide	0.64	b)
Dimethyl disulfide	2.2	a)
Trimethylamine	0.1	a)
Ammonia	1500	a)
Acetaldehyde	1.5	a)
Carbon disulfide	7600	a)
Ethyl acetate	870	a)
Methyl acrylate	2.3	b)
Ethyl acrylate	0.47	c)
Methyl methacrylate	210	b)
Methyl-i-butylketone	170	a)
Benzene	4700	c)
Toluene	310	a)
o-Xylene	380	a)
m-Xylene	32	a)
p-Xylene	60	a)
Acrylonitrile	24000	b)
Acetonitrile	—	—
Dimethylformamide	1800	b)

- a) Measured with odor bags by Japan Environmental Sanitation Center¹⁹⁾
- b) Measured with odor bags by Hiroshima Prefectural Research Center for Environmental Science²⁰⁾
- c) Measured by Leonardos²¹⁾

Table 9. Relationship of odor concentration to $\sum(C/T)$ (A) February 16, 1983

Distance from source (km)	$\sum_S(C/T)$	$(C/T)_A$	$(C/T)_{TMA}$	$\sum_H(C/T)$	$\sum(C/T)$	Odor concentration
leeward						
1.0	17	—	—	2	19	27
1.4	6	—	—	—	6	24
1.9	13	—	—	—	13	38
2.1	10	2	—	—	12	<10
3.0	7	—	—	—	7	<10

(A) February 23, 1983

Distance from source (km)	$\sum_S(C/T)$	$(C/T)_A$	$(C/T)_{TMA}$	$\sum_H(C/T)$	$\sum(C/T)$	Odor concentration
leeward						
1.0	18	2	—	—	20	48
1.4	14	4	—	—	18	15
1.9	16	3	—	—	19	38
2.1 ^{a)}	10 ^{a)}	— ^{a)}	— ^{a)}	10 ^{a)}	20 ^{a)}	<10 ^{a)}
3.0	12	1	—	—	13	46

- a) The station was different slightly from down the wind at sampling time.

(B) January 26, February 1, 1983

Distance from source (km)	$\sum_S(C/T)$	$(C/T)_A$	$(C/T)_{TMA}$	$(C/T)_{NH_3}$	$\sum(C/T)$	Odor concentration
leeward 0.6*	24	—	—	—	24	20
0.9**	22	5	—	—	27	<10
1.0**	30	—	—	—	30	31
1.1*	30	—	—	—	30	15
1.4*	27	—	—	—	27	32
2.3**	35	—	—	—	35	32
windward 0.5*	19	—	—	—	19	61
0.5**	19	—	—	—	19	18
the rest 0.9*	13	6	—	—	19	<10
1.0*	12	—	—	—	12	11
1.1**	19	—	—	—	19	<10

(C/T) indicates sum of Concentration/Threshold (C/T). * February 1 ** January 26, 1983
 $\sum_S(C/T)$ indicates sum of (C/T) for sulfer compounds.

$(C/T)_A$ indicates (C/T) for Acetaldehyde.
 $(C/T)_{TMA}$ indicates (C/T) for Trimethylamine.
 $\sum_H(C/T)$ was values in Table 10.

$(C/T)_{NH_3}$ indicates (C/T) for Ammonia.
 0.64 ppb was used for Threshold value of Dimethyl sulfide.

Table 10. Concentration of other odorous compounds in area A February 16, 1983

Distance from source (km)	Concentration (ppb)											Sampling time	$\sum_H(C/T)$	
	AcEt	AcrMe	AcrEt	MMA	MIBK	Bz	Tol	m,p-Xy	o-Xyl	AN	AcN			DMF
leeward 1.0	<1 (-)	<4 (-)	<1 (-)	<2 (-)	<1 (-)	2 (-)	<10 (-)	87 (2)	20 (-)	<2 (-)	<4	<2 (-)	11:37	2
1.4	<1 (-)	<4 (-)	<1 (-)	<2 (-)	<1 (-)	1 (-)	<10 (-)	33 (-)	— (-)	40 (-)	<4	<2 (-)	11:11	—
1.9	<1 (-)	<4 (-)	<1 (-)	<2 (-)	<1 (-)	3 (-)	79 (-)	28 (-)	— (-)	<2 (-)	<4	<2 (-)	11:10	—
2.1	<1 (-)	<4 (-)	<1 (-)	6 (-)	<1 (-)	3 (-)	25 (-)	14 (-)	— (-)	39 (-)	<4	<2 (-)	12:12	—
3.0	<1 (-)	<4 (-)	<1 (-)	2 (-)	<1 (-)	2 (-)	37 (-)	16 (-)	— (-)	5 (-)	<4	<2 (-)	12:45	—

February 23, 1983

Distance from source (km)	Concentration (ppb)											Sampling time	$\sum_H(C/T)$	
	AcEt	AcrMe	AcrEt	MMA	MIBK	Bz	Tol	m,p-Xy	o-Xyl	AN	AcN			DMF
leeward 1.0	7 (-)	<4 (-)	<1 (-)	<2 (-)	2 (-)	3 (-)	<10 (-)	3 (-)	— (-)	<2 (-)	<4	<2 (-)	11:20	—
1.4	16 (-)	<4 (-)	<1 (-)	6 (-)	7 (-)	10 (-)	69 (-)	21 (-)	— (-)	<2 (-)	<4	<2 (-)	10:49	—
1.9	<1 (-)	<4 (-)	<1 (-)	<2 (-)	<1 (-)	7 (-)	41 (-)	3 (-)	— (-)	2 (-)	4	<2 (-)	10:47	—
2.1	<1 (-)	9 (4)	3 (6)	9 (-)	<1 (-)	3 (-)	18 (-)	3 (-)	1 (-)	7 (-)	<4	<2 (-)	11:30	10
3.0	<1 (-)	<4 (-)	<1 (-)	5 (-)	<1 (-)	5 (-)	34 (-)	3 (-)	<1 (-)	12 (-)	<4	<2 (-)	12:01	—

AcEt: Ethyl acetate, AcrMe: Methyl acrylate, AcrEt: Ethyl acrylate, MMA: Methyl methacrylate
 MIBK: Methyl-i-butylketone, Bz: Benzene, Tol: Toluene, m,p-Xyl: m,p-Xylene, o-Xyl: o-Xylene
 AN: Acrylonitrile, AcN: Acetonitrile, DMF: Dimethylformamide
 The parenthesized values indicate Concentration/Threshold value.
 $\sum_H(C/T)$ indicates sum of C/T.

複合効果を示したため等と考えられ、これらの究明は、今後の調査の課題である。

なお、A地区の炭化水素類の濃度は1ℓ真空瓶に5分間採取した場合の値を採用したが、10ℓ官能試験用ポリエステルフィル製バッグ試料中の濃度も同程であった。

3.4 臭気の拡散について

3.1及び3.2で指摘した発生源周辺に影響する臭気と1~2km以遠に影響する臭気があることについては、前者が排出口高度の低い臭気、後者はある程度排出口高度の高い臭気と考えられる。

最大着地濃度出現距離 χ_m (m) と有効排出高 H_e (m) の間には

$$\chi_m = 7.36 H_e^{1/4} \dots \dots \dots (1)$$

の式が知られている¹⁷⁾。また、 H_e は次式のように実排出高 H_0 (m) と排出ガス上昇高 ΔH (m) を加算し

$$H_e = H_0 + \Delta H \dots \dots \dots (2)$$

で表わされる¹⁸⁾。 ΔH は、CONCAWE 式により

$$\Delta H = 0.175 \cdot Q_H^{1/2} \cdot U^{-3/4} \dots \dots \dots (3)$$

(Q_H : 排出熱量 cal/sec
 U : 煙源高度での風速 m/sec)

で求められる¹⁸⁾。

本報告では、クラフトパルプ工場の代表的発生源である回収ボイラの排出口を基準に発生源からの距離を算出しており、他の発生源も約200m半径内にある。

A及びB地区の回収ボイラの排出口の高さ H_0 は70~100mであるので、仮に H_0 を90~120として(1)式から χ_m を算出すると、 χ_m は1000(m)~1400(m)となる。又 $H_0=50$ の場合 χ_m は540(m)が対応し、 H_0 が50m以下の場合には敷地境界線からあまり遠くない風下に、 H_0 が100mになると、1~2km風下に最大着地濃度をもつと予想される。

なお、上記計算は理想的な地形でのことであり、また、気象条件の設定もある。両地区は、パルプ工場等工場・事業場が海岸線に立地し、住宅街をはさんですぐ山地が迫る等、特殊な地形であるため、海風時の内部境界層形成・いぶし現象及び川風・山や谷の影響等気象及び地形の及ぼす要素が大きいと考えられる。今後は、これらの要素も考慮した拡散・移流について把握してゆく必要がある。

3.5 臭気測定法の検討

(1) 採取方法

悪臭物質の測定法は、環境庁告示(昭和47環告9)により5分間採取法であり、官能試験法(臭気濃度)は報

告書¹⁴⁾により瞬間(30秒間)採取法に従うため、臭気の評価時間が異なる。そこで、両採取法による差異を調べるため、悪臭物質濃度測定用真空瓶試料と官能試験用バッグ試料中の硫化水素濃度の比較を行った(Fig. 3)。両試料は原則として同時刻に採取することとしたが、官能試験用試料は臭気の最も強い時に合わせるようにしたため、両試料の採取時刻は多くの場合若干ずれた。

Fig. 3から、B地区ではバッグ試料が真空瓶試料と同程度か、高い濃度を示す場合が多く、A地区ではバッグ試料が真空瓶試料と同程度か又は著しく低い濃度を示す場合があった。このことから、B地区では両採取法の評価で大きな差はなく、臭気の強い時に合わせて瞬時に採取することにより臭気の大値をも評価できたと思われる。この理由は主として、海風の安定性によると考えられる。一方、A地区では、臭気の強さにおける変動があり、瞬間採取法では最大値に合わせて採取することが難しい。これは主として、当地区の海風の時間的変動が激しいためと考えられる。したがって、A地区の瞬間採取法(臭気濃度)の評価は、実態と異なる可能性が大きいと考えられ、今後は、採取法及び気象条件の選定等の工夫が必要である。

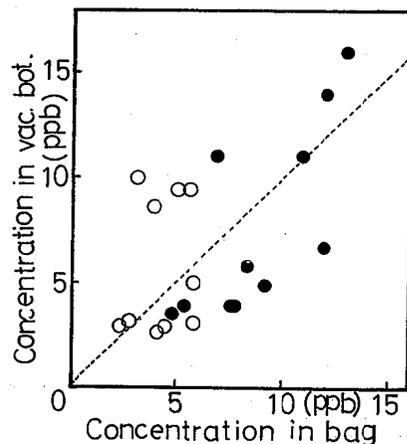


Fig. 3. Comparison of H_2S concentration in the bag sample with that in the vacuum bottle sample
 ○ : A ● : B

(2) 臭気強度

臭気採取現場における強度測定は、臭いの質と共に欠かせない重要な項目である。しかし、現場付近にはかなり強度の高い臭気があり、嗅覚が順応するため正確な評価は難しい。

そこで、臭気試料採取時の現場での臭気強度と官能試

験時の試料の臭気強度（6人の平均値）とを比較した（Fig. 4）。

Fig. 4から、現場での強度は0から3まで分布するが、官能試験時には1.5から3までに分布し、全般的に、前者が後者より低いことが指摘できる。この傾向はA地区で著しく、B地区では少ない。

この原因については、主に採取現場での嗅覚疲労が考えられるが、採取バッグの固有臭（バッグ表面からの臭気の溶出）にも起因していると考えられる。また、A地区では、海風が不安定で、臭質及び強度とも変動があり、現場での評価が難しかったと考えられる。今後は、現場での強度測定の際できるだけ無臭と比較する等の工夫が必要がある。

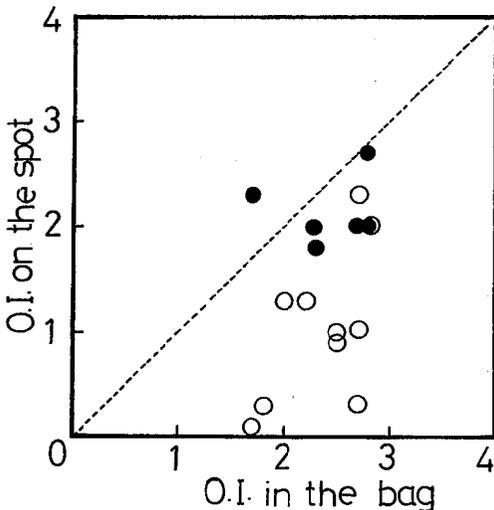


Fig. 4. Comparison of odor intensity on the spot with odor intensity in the bag measured by the panel of triangle odor bag method

○ : A ● : B

4 結 語

クラフトパルプ工場の立地するA及びB地区の臭気について次のことが分かった。

1. A及びB地区のパルプ臭気の影響範囲はそれぞれ3及び2.3kmに及び臭気濃度で40~50、及び30程度であった。
2. 臭気濃度・臭気強度・硫黄化合物成分（硫化水素等）濃度は、A・B両地区とも工場付近と工場の風下1~2km以遠にピークをもつ類似パターンを示した。このことは拡散式から予想される結果と対応する。
3. 両地区の臭気は、硫化水素・硫化メチル及びアセト

アルデヒド等の悪臭物質の濃度が高い。A地区はその他、炭化水素類（エステル・ニトリル・ケトン類・トルエン及びキシレン等）の濃度の高い測定地点もあった。

4. 各成分の閾値からC/Tを算出し、臭気濃度に対する寄与を検討した結果、①B地区では硫化水素及び硫化メチルが主成分である、②A地区では炭化水素成分の濃度が高い割に臭気濃度への寄与は小さく、硫化水素・硫化メチルの寄与がやはり大きいと言えるが、推定臭気濃度と臭気濃度の間の差が大きいという特徴がみられた。

5. 海風時風向の不安定なA地区においては、瞬間採取法による臭気濃度及び採取現場での臭気強度の評価において臭気実態より低い場合があり、今後の課題となった。

本研究にあたり、試料採取等に協力して頂いた環境保全課特殊公害係、保健所公害課及び関係市の公害担当課の職員の方々に感謝します。

文 献

- 1) 環境庁大気保全局特殊公害課（1979）悪臭防止技術マニュアル第2編，144—181。
- 2) 産業公害防止協会（1972）K P工場悪臭防止対策のための基本設計に関する研究，151pp。
- 3) 貞兼康伸，古谷長蔵，田辺泰（1979）クラフトパルプ工場における悪臭の発生状況と環境汚染の実態，悪臭の研究，8（36），38—46。
- 4) 奥野年秀，辻正彦，山崎富夫，勝野聡一郎，笹倉丈夫，芦田明次郎，永良昌三（1980）クラフトパルプ工場の悪臭公害対策と汚染解析，悪臭の研究，8（40），22—35。
- 5) 石塚伸一，中島幸一郎（1979）クラフトパルプ工場から排出される悪臭物質調査，青森県公害センター所報第4号，36—43。
- 6) 佐野樫（1978）混合臭の強度と濃度の間の関連性について，悪臭の研究，7（33），1—4。
- 7) 佐野樫，佐野愛知（1980）混合臭の強度と濃度の間の関連性（第2報），悪臭の研究，9（42），1—6。
- 8) 佐野樫，佐野愛知（1982）混合臭の強度と濃度の間の関連性（第3報），悪臭の研究，10（50），12—21。
- 9) 佐野樫，佐野愛知，坪井勇（1982）混合臭の強度と濃度の間の関連性（第4報），悪臭の研究，10（51），1—5。
- 10) 佐野樫，佐野愛知，坪井勇（1982）混合臭の強度と濃度の間の関連性（第5報），悪臭の研究，11（52），

- 1—10.
- 11) 環境庁大気保全局特殊公害課編(1978)昭和52年度官能試験法調査報告書, 53pp.
 - 12) 重田芳廣(1982) A市公害対策連絡協議会臭気対策専門部会における指導に関する報告書(第3報), 47pp.
 - 13) 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, 神戸.
 - 14) 環境庁大気保全局特殊公害課編(1982)昭和56年度官能試験法調査報告書, 115pp.
 - 15) 伊藤泰治, 松下数男, 兒玉學(1984)石油化学コンビナート周辺の大気中有機化合物の調査, 広島県環境センター研究報告第6号, 33—39.
 - 16) 広島県環境保健部編(1984) B市臭気対策事業報告書(第1報), 24—36.
 - 17) 重田芳廣編著(1976)悪臭公害と処理技術, 546—555.
 - 18) 通商産業省立地公害局編(1981)産業公害総合事前調査におけるSO_x, NO_xに係る環境濃度予測手法マニュアル, 247—248.
 - 19) 永田好男, 竹内教文, 岡安信二, 長谷川隆, 重田芳廣(1979)悪臭物質の強度および閾濃度の測定事例, 第20回大気汚染学会講演要旨集, 153, 神戸.
 - 20) 伊藤泰治, 松下数男, 伊藤俊, 兒玉學(1982)悪臭の官能試験法に関する研究(第4報), 広島県環境センター研究報告第4号, 7—10.
 - 21) G, Leonardos(1969) Odor threshold determinations of 53 odorant chemicals, JAPCA, 19(2), 94—95.

広島湾の物質循環機構の解明に関する研究(第4報)

—一次生産量の季節変化と環境因子について—

伊達 悦二, 星野 馨

(1984年7月14日受理)

Studies on Material Circulation in Hiroshima Bay IV

—Seasonal changes in Primary Productivity and Environmental Factors—

Etsuji DATE and Kyo HOSHINO

Abstract

Seasonal changes in primary productivity and its relation to environmental factors were studied during the period from May 1979 to January 1984 at four stations in Hiroshima Bay.

- 1) Annual means of net productivity (P_N), respiration rate (R) and gross productivity (P_G) per unit area were respectively in the range of 1.2—1.8, 0.8—1.4 and 2.0—3.1 gC/m²/day.
- 2) P_N per unit area in the coastal region (St. 1-3) in spring showed a maximum value about four times as large as that at St. 4. In this coastal area P_N decreased in the order of autumn, winter and summer. In summer the P_N value was small, between 1/3 and 1/4 of the value in spring.
- 3) R showed a high rate between 2.1 and 2.6 gC/m²/day in summer in the coastal area.
- 4) Annual means of compensation depth were about 10m and in the summer in the coastal area it was about 5m. The compensation depth was about twice that for transparency.
- 5) The load amount for converting P_N into chemical oxygen demand (COD) was 316 tons/day and that from inland to the sea was 20.9 tons/day. Thus primary productivity was considerably larger than the load amount from inland.
- 6) From the results of multiple regression analysis of primary productivity and environmental factors, P_N , R , P_G were attributed to irradiance, water temperature and standing crop of phytoplankton respectively. The multiple correlation coefficient of P_G was 0.87 and estimates of P_G corresponded fairly well to observations.

1. はじめに

富栄養化機構について考える場合、植物プランクトンによる有機物の生産量を把握しておくことは不可欠である。筆者ら^{1)~3)}はすでに広島湾北部海域での栄養塩類等の水質環境因子の挙動を調査し、植物プランクトンの増加が透明度の低下などの水質悪化の原因になっていること、懸濁態有機物の大部分が植物プランクトン起源であることを報告している。しかし、植物プランクトンの増加、すなわち一次生産量についてのこの海域での知見は

最近ではほとんど見られない。今回広島湾北部海域において一次生産量の季節変化を追跡し、水温、栄養塩、光等の環境因子との関連について検討した結果、若干の知見を得たので報告する。

2. 調査と方法

2.1 調査地点と期間

調査地点はFig. 1に示す広島湾北部海域の沿岸部2地点(St. 1, St. 2)と沖合2地点(St. 3, St. 4)の4地

点である。期間は St. 1 と St. 3 は1979年5月から1982年2月まで、St. 2 と St. 4 は1979年5月から1984年1月まで年4回行った。平均水深は St. 1~4 でそれぞれ15, 13, 23, 35mである。

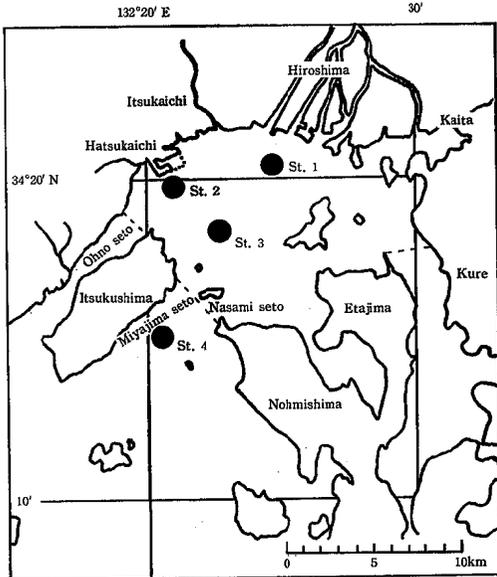


Fig. 1. Map of Hiroshima Bay showing sampling location

2.2 測定方法

一次生産量は1ℓ明暗びんを用いた溶存酸素法により現場で測定した。採水層は水深0, 3, 5, 10mで24時間それぞれの水深に垂下した。

溶存酸素はウィンクラー・アジ化ナトリウム変法, 水温, 塩分はマーティック社水質測定器マークⅢ, クロロフィルはアセトン抽出-吸光度法, 透明度は透明度板, 水中光量子は米國ライカー社デジタル万能光度計LI-188Bを用いた。

3. 結 果

3.1 一次生産の変動特性

一次生産量は光合成商 $PQ=1$ として酸素量から炭素量に変換し, 単位体積当り及び単位面積当り1日の一次生産量を求めた。単位面積当り1日の一次生産量は水深0~10mの垂直分布を水深方向に積算して求めた。なお, 純生産量を P_N , 呼吸量を R , 総生産量を P_G (P_N と R の和) と表わす。

単位体積当り1日の P_N , R , P_G の垂直分布を Fig. 2~5 に, その季節ごとの平均値と年平均値を Table 2 に示し, これらから一次生産量の変動特性について述べる。

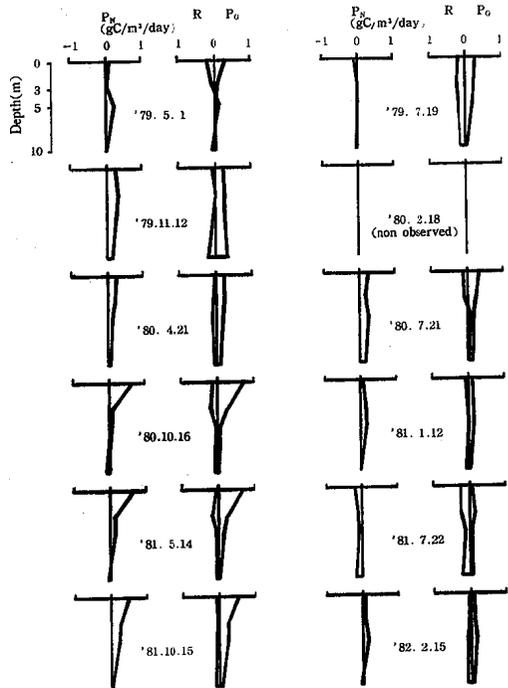


Fig. 2. Seasonal changes in net productivity (P_N), gross productivity (P_G) and respiration rate (R) at St. 1

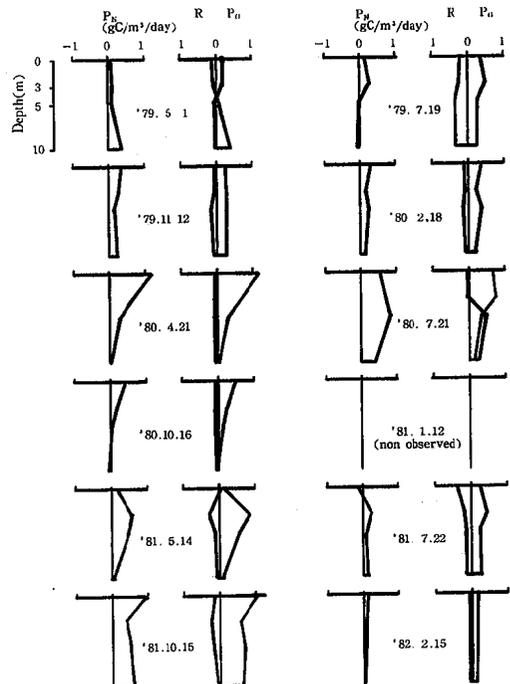


Fig. 3. Seasonal changes in net productivity (P_N), gross productivity (P_G) and respiration rate (R) at St. 3

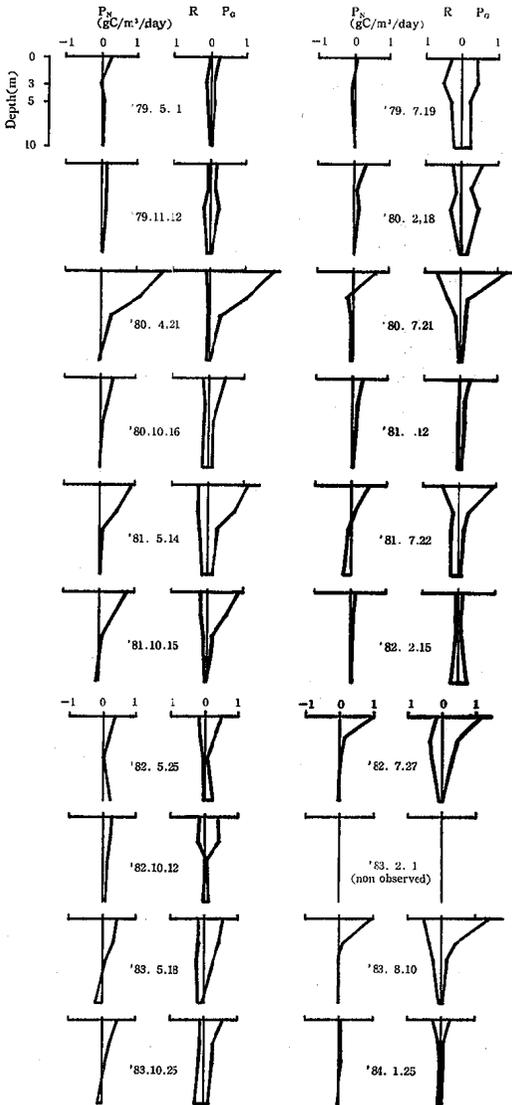


Fig. 4. Seasonal changes in net productivity (P_N), gross productivity (P_G) and respiration rate (R) at St. 2

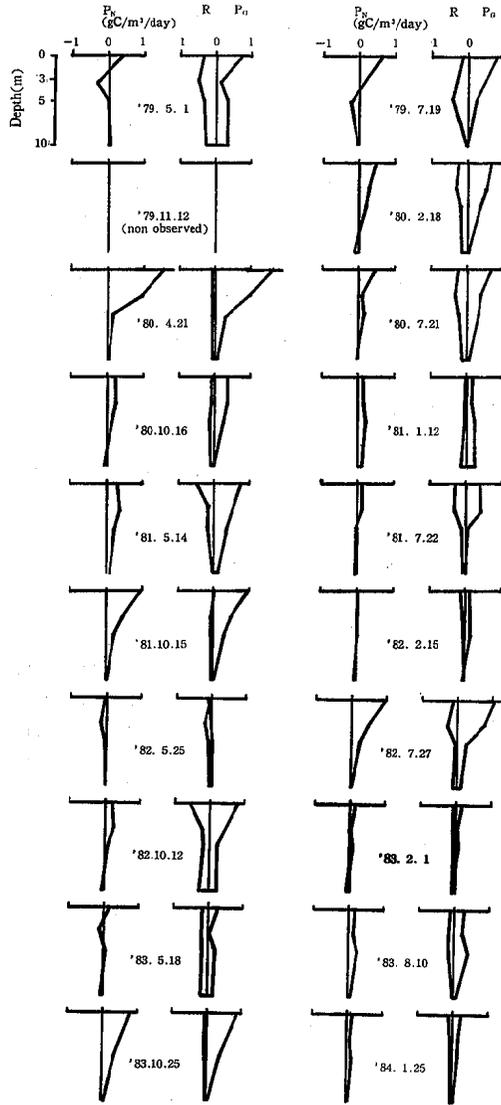


Fig. 5. Seasonal changes in net productivity (P_N), gross productivity (P_G) and respiration rate (R) at St. 4

3.1.1 純生産量 (P_N)

Fig. 2～5から単位体積当りの P_N の最大値は St. 2の表層で $1.71\text{gC/m}^3/\text{day}$ ('80年4月)を示すが、表層の年平均値は Table 1から $0.25\sim 0.49\text{gC/m}^3/\text{day}$ となっている。地点間の違いでは沿岸部で高く、沖合で低い。垂直分布は Fig. 2～5からおおむね表層が高く、下層にかけて減少する傾向を示している。この垂直分布の特徴を Table 1の年平均値で見ると、St. 3を除いて10

m 層でほぼ0となり、年平均的には水深約10mが補償深度とみなせる。St. 3では'80年7月と'81年10月 (Fig. 3)の異常値を除いても10m層で $0.09\text{gC/m}^3/\text{day}$ と他の3地点に比べてやや高い値を示した。しかし、夏場沿岸部では補償深度は5m層付近となっており、他の季節に比べて生産層が浅程度浅くなっている。垂直分布の季節的な変化は上下層間の差が春から秋は大きい、冬はその差が小さいのが特徴である。

表層についての季節変化を Table 1から見ると、沿岸

Table 1. Seasonal changes in primary productivity in Hiroshima Bay

Dep	st. 1					st. 2					st. 3					st. 4					
	Spr	Sum	Aut	Win	ave.	Spr	Sum	Aut	Win	ave.	Spr	Sum	Aut	Win	ave.	Spr	Sum	Aut	Win	ave.	
P _N	0	0.74	0.39	0.61	0.20	0.49	0.72	0.61	0.39	0.17	0.47	0.47	0.23	0.55	0.19	0.36	0.21	0.24	0.47	0.09	0.25
	3	-0.03	0.13	0.36	0.16	0.16	0.41	0	0.22	0.07	0.18	0.43	0.42	0.27	0.11	0.31	0.01	0.13	0.30	0.07	0.13
	5	0.12	-0.03	0.17	0.15	0.10	0.11	-0.02	0.07	0	0.04	0.29	0.28 (0.02)	0.25	0.18	0.25	0.11	0.14	0.20	0.12	0.14
	10	0.07	-0.03	-0.01	-0.01	0.01	0.01	-0.03	0	-0.10	-0.03	0.16	0.16 (0.02)	0.27 (0.09)	0.08	0.17 (0.05)	0.01	0.01	0.04	-0.02	0.01
R	0	0.29	0.24	0.03	0.11	0.17	0.12	0.43	0.12	0.10	0.19	0.06	0.20	0.08	0.07	0.10	0.08	0.15	0.15	0.05	0.11
	3	0.20	0.30	0.05	0.10	0.16	0.12	0.34	0.12	0.05	0.16	0.18	0.14	0.12	0.06	0.13	0.12	0.20	0.07	0.03	0.11
	5	0.17	0.23	0.08	0.08	0.14	0.11	0.21	0.09	0.09	0.13	0.02	0 (0.24)	0.12	0.08	0.06	0.02	0.06	0.04	0.02	0.04
	10	0.09	0.06	0.02	0.08	0.06	0.07	0.11	0.06	0.09	0.08	0.02	0.05 (0.22)	0.04 (0.05)	0.07	0.05 (0.09)	0.05	0.07	0.10	0.05	0.07
P _G	0	1.03	0.63	0.64	0.31	0.65	0.84	1.04	0.51	0.27	0.56	0.53	0.43	0.63	0.26	0.46	0.29	0.39	0.62	0.14	0.36
	3	0.17	0.43	0.41	0.26	0.32	0.53	0.34	0.34	0.12	0.33	0.61	0.56	0.39	0.17	0.43	0.13	0.33	0.37	0.10	0.23
	5	0.29	0.20	0.25	0.23	0.24	0.22	0.19	0.16	0.09	0.17	0.31	0.28 (0.26)	0.37	0.26	0.31	0.13	0.20	0.24	0.14	0.18
	10	0.16	0.03	0.01	0.07	0.07	0.08	0.08	0.06	0.07	0.07	0.18	0.21 (0.24)	0.31 (0.14)	0.15	0.22 (0.18)	0.06	0.08	0.14	0.03	0.08

Figures in () show the data except for July 1980 and October 1981

unit: gC/m³/day

Table 2. Primary productivity per unit area at St. 1—St. 4

	St. 1					St. 2					St. 3					St. 4				
	Spr	Sum	Aut	Win	ave.	Spr	Sum	Aut	Win	ave.	Spr	Sum	Aut	Win	ave.	Spr	Sum	Aut	Win	ave.
P _N	2.7	0.8	2.5	1.2	1.8	2.6	0.7	1.5	1.0	1.5	3.2	0.9	1.6	1.4	1.8	0.7	1.2	2.2	0.8	1.2
R	1.7	2.1	0.5	0.9	1.3	0.9	2.6	0.9	1.0	1.4	0.7	2.3	1.0	0.8	1.2	0.6	1.3	0.8	0.3	0.8
P _G	4.3	2.9	3.0	2.1	3.1	3.5	3.3	2.4	2.0	2.9	3.9	3.3	2.6	2.2	3.0	1.3	2.5	3.0	1.1	2.0

unit: gC/m²/day

部では春、沖合では秋に生産量が最大となり、季節的な差異が認められる。しかし、冬は各地点とも最低を示す。

次に単位面積当りの P_N の変動特性を Table 2 から見ると、年平均値で 1.2~1.8gC/m²/day の範囲にあり、沿岸部と St. 3 で高く、最も沖合の St. 4 で低くなっている。単位体積当りで見ると St. 3 の表層の年平均値は沿岸部と St. 4 の中間的な値を示したが、単位面積当りでは St. 3 は沿岸部と同様の高い値を示している。

季節変化は沿岸部と St. 3 では春に最も高く、ついで秋、冬、夏の順となり、夏は春の 1/4 程度にまで減少する。St. 4 では秋にピークに達し、春、冬に低い傾向を示し、季節変化のパターンが少し異なる。しかし、各地点とも秋にもかなりの純生産量があり、冬は低値を示す共通点をもつ。また、St. 1~3 では単位体積当りの表層の P_N と単位面積当りのものとの大きな相異点として、後者が夏場に最も低くなることがあげられる。

3.1.2 呼吸量 (R)

Fig. 2~5 から単位体積当りの R の最大値は St. 2 の表層の 0.64gC/m³/day ('80年7月) で、表層の年平均値は Table 1 から 0.10~0.19 gC/m³/day の範囲を示す。

す。垂直分布のパターンは P_N と同様に下層に向けて減少する傾向を示すが、上下層間の差は P_N に比べて小さく、10m層では地点間の差も見られない。季節変化を Table 1 から見ると、表層は各地点とも夏場に高く、特に沿岸部では表層から 5 m層にかけて高い値を示している。

単位面積当りの R は 0.8~1.4 gC/m²/day で沿岸部は沖合に比べ 2 倍程度高い値を示す。季節変化は単位体積当りと同様に夏に高く、St. 1~3 では 2.1~2.6gC/m²/day の高値を示し、P_G の 7~8 割を占めている。

3.1.3 総生産量 (P_G)

Fig. 2~5 から単位体積当りの P_G の最大値は St. 2 の表層で 1.79gC/m³/day ('80年4月) で年平均値の範囲は 0.36~0.65gC/m³/day である。

単位面積当りの年平均値は 2.0~3.1gC/m²/day で St. 1~3 では春から秋にかけて高く冬低い。St. 4 は夏から秋に高く、春、冬は低い傾向を示し、季節変化のパターンが少し異なる。

3.2 生産層内における光合成活性

Table 3 に生産層内における単位面積当りの純生産量, 単位面積当りのクロロフィル a (Chl-a) 量及び Chl-a 量当りの純生産量として求めた光合成活性を示す。また, 生産層は実測した純生産量の垂直分布から求めた。すなわち, 表層から10m層の間に補償深度が存在する場合は補償深度以浅を生産層とし, それ以外は表層

から10m層までを生産層とした。

Table 3 から各地点の最大光合成活性は3.3~8.3 mg C/mg Chl-a/hr, 年平均値は1.8~2.7 mgC/mg Chl-a/hr を示す。半田ら³⁾は三河湾において4~7月に3~5 mgC/mg Chl-a/hr の値を報告している。

各地点とも季節的な特徴は見られないが, 生産層内で高い純生産量を示すときは光合成活性も高く, 植物プランクトンの活発な増殖期であることを示している。

Table 3. Net productivity (P_N), chlorophyll a (Chl-a) content and photosynthetic rate (Photosyn.) in euphotic zone.

	P_N ($gC/m^2/day$)	Chl-a (mg/m^2)	Photosyn. (mgC/mg Chl-a/hr)		P_N ($gC/m^2/day$)	Chl-a (mg/m^2)	Photosyn. (mgC/mg Chl-a/hr)		
St. 1	'79. 7	1.28	33.9	1.6	'79. 7	0.84	18.7	1.9	
	11	—	—	—	11	2.17	23.1	3.9	
	'80. 2	1.76	73.8	1.0	'80. 2	1.90	60.7	1.9	
	4	5.19	59.5	3.6	St. 3	4	4.14	45.2	3.8
	7	1.30	64.1	0.8		7	6.57	65.8	4.1
	10	1.39	61.4	0.9		10	1.12	85.6	0.5
	'81. 1	1.80	23.2	3.2	'81. 1	—	—	—	
	ave.	2.12	52.7	1.9	ave.	2.79	49.9	2.7	
	St. 2	'79. 7	0	75.0	0	'79. 7	0.12	7.36	0.7
		11	1.00	9.7	4.3	11	2.63	13.2	8.3
'80. 2		1.26	66.0	0.8	'80. 2	—	—	—	
4		5.93	72.5	3.4	4	1.45	28.6	2.1	
7		0.60	119	0.2	7	2.05	37.5	2.3	
10		1.11	113	0.4	St. 4	10	1.28	45.0	1.2
'81. 1		1.18	29.2	1.7		'81. 1	1.03	35.4	1.2
'83. 5		1.68	43.6	1.6		'83. 5	0.10	19.5	0.2
8		1.59	43.5	3.1		8	1.76	28.2	2.6
10		1.36	77.0	0.7	10	3.90	49.0	3.3	
'84. 1	0.42	8.9	2.0	'84. 1	0.81	11.1	3.0		
ave.	1.61	58.3	1.8	ave.	1.51	27.4	2.5		

4. 考 察

4.1 広島湾における一次生産量

広島湾北部海域の4地点で一次生産量を調査した結果, 単位面積当りの純生産量 (P_N) は年平均で1.2~1.8 $gC/m^2/day$ を示した。この海域の測定例は最近ではほとんど見当たらない。1966年から1967年にかけて五日市町沖で測定された結果から純生産量は年平均で0.53 $gC/m^2/day$ ⁵⁾ となっており, この地点とほぼ同位置の St. 2 での値と比べると15年間に約3倍となっている。同様に

総生産量, 呼吸量はともに約2.5倍を示す。

遠藤⁶⁾は1963年から1966年の調査で瀬戸内海の一次生産量の年平均として0.33 $gC/m^2/day$ を報告しており, これらの値と比べても本調査海域での一次生産量は高いことが認められる。富栄養化が進んでいる伊勢湾, 三河湾の純生産量は1.36, 1.45 $gC/m^2/day$ (いずれも1972年8月~1973年4月までの平均値)⁷⁾ で今回の調査と同程度の値となっており, これらのことから広島湾北部海域での富栄養化がかなり進行していることは明らかである。

ここで, 広島湾における一次生産起源のCOD負荷量

の推定を行ってみる。推定の対象とした広島湾は広島市、厳島、能美島、江田島で囲まれた(Fig. 1の点線) St. 1, 2, 3を包含する海域(面積 160km^2)⁸⁾である。Table 2から St. 1, 2, 3の純生産量の年平均値は、 $1.7\text{gC}/\text{m}^2/\text{day}$ であることから、広島湾における純生産量は $272\text{tonC}/\text{day}$ と推定される。この値を $\text{TOC}/\text{COD}=0.86$ ⁹⁾としてCODに換算すると、 $316\text{ton}/\text{day}$ となる。一方、広島湾に流入するCOD負荷量は産業排水、生活排水合せて $20.9\text{ton}/\text{day}$ ¹⁰⁾であり、一次生産による有機物負荷は陸上からの流入負荷に比べて1オーダー以上大きいことが認められる。

4.2 一次生産量の季節変化と環境因子

単位体積当りの一次生産量の季節変化(Table 1)から表層での純生産量の最高値は沿岸部では春、沖合では秋と季節的な違いが見られること、各地点の共通点として冬は最低となり、St. 2を除けば夏も冬について低いという特徴を示した。単位面積当りの純生産量の季節変化(Table 2)では St. 1~3の沿岸寄りでは春に最高、夏に最低となり、St. 4では秋に最高、春、冬に低いなど海域による季節変化の違いが認められた。この季節変化を海洋環境の変化と比較しながら述べる。

春の沿岸部表層での純生産量の高値は秋の循環期以降の栄養塩の豊富な存在²⁾と陸上からの負荷に加え、水温が上昇するなど植物プランクトンが活発に増殖する環境条件が整ったことによるものと考えられる。単位面積当りで見ると、この季節は St. 3を境にして St. 1~3では St. 4の約4倍もの純生産量を示す。この違いを海況から説明すると、恒流は宮島瀬戸、那沙美瀬戸を境に St. 1~3の北部海域では $5\text{cm}/\text{sec}$ 、St. 4付近では $10\text{cm}/\text{sec}$ で流向は南西となっている¹¹⁾。したがって、St. 4での純生産量の低値は流速が速いこと、栄養塩濃度が沿岸部に比べて低いことなどにより植物プランクトンの現存量が少ないために生じるものと考えられる。

夏には春の植物プランクトンの増殖により栄養塩は消費され、特にリン酸態リンは枯渇状態²⁾となる。このため海域への栄養塩の供給は降雨時の陸上からの流入に負うところが大きく、その栄養塩も急速に植物プランクトンに摂取されて消失すれば、新たな供給がない限り純生産量は低くなるものと考えられる。単位面積当りの純生産量が St. 3以北の沿岸寄りで最低を示すが、これは成層期に当る夏場の表層において、春以降に生産された懸濁態有機物が滞留するため透明度は低下し、光量が下層まで充分届かない結果、生産層の深さが浅くなるためと推測される。

秋は循環期に当り、夏場底層で蓄積された高濃度栄養塩が上層に供給され、表層ではこの豊富な栄養塩が冬にかけて長期的に存在する²⁾。また、透明度も夏に比べて高く生産層も深い。このため単位面積当りの純生産量は沿岸から沖合まで高い。

冬は栄養塩が豊富にもかかわらず水温が低いため植物プランクトンの活動は弱く、現存量も少ないため純生産量は低い。

次に単位面積当りの呼吸量の季節の特徴をみると夏場沿岸部で著しく高く、総生産量の7~8割を占めていた。呼吸量には植物プランクトンのほかに動物プランクトンによる呼吸作用や細菌類による有機分解に伴う酸素消費も関与しており、岩熊ら¹²⁾が指摘しているように一次生産のうち総生産量が過大評価される可能性がある。

4.3 透明度、光量と補償深度の関係

一次生産に影響を与える因子としては上述の栄養塩のほかに光因子があげられる。そこでまず透明度と補償深度との関連について検討する。一般に湖沼及び海域の補償深度は透明度の2~3倍であるといわれている^{13),14)}。本調査における透明度と純生産量の垂直分布(Fig. 2~5)から求めた季節ごとの補償深度の平均値をTable 4に示す。

Table 4から各地点の透明度は $4.0\sim 5.6\text{m}$ (平均 4.7m)、補償深度は $8.3\sim 11.9\text{m}$ (平均 10m)となり、北部海域では補償深度 $=2.1\times$ 透明度の関係式が得られた。St. 1付近ではほぼ同時期に測定を行った向井ら¹⁵⁾の報告によると、補償深度 $=2.6\times$ 透明度という関係式が得られており、今回の調査の St. 1と比べると若干異なるが、これは測定日の気象、海況条件などの違いによるものと考えられる。また、St. 4の冬では補償深度 $=1.5\times$ 透明度となり、透明度が高いにもかかわらず補償深度が浅くなっている。これは冬場の植物プランクトンの現存量が他の3地点に比べて少ない²⁾ことによるものと考えられる。

次に光量と補償深度との関連について検討した。Fig. 6に St. 2と St. 4で秋、冬に測定した相対光子数(海面上の光子数を100%とする)の垂直分布を示す。光合成反応に利用される波長は $400\sim 700\text{nm}$ とされているので、水中照度については $400\sim 700\text{nm}$ の光子エネルギーを測定した。Fig. 6において純生産量が0になる深度の相対光子数を矢印で示すと、その範囲は'80年10月のデータを除くと7.0~17%(平均12%)であった。通常、補償深度は海面照度の1%になる深度といわれており、この結果と若干異なる。このことは同海域で測定した向井

Table 4. Seasonal change in transparency (Tr.) and compensation depth (Comp.) at St. 1—St. 4

	St. 1			St. 2			St. 3			St. 4		
	Tr. (A)	Comp. (B)	B/A	Tr. (A)	Comp. (B)	B/A	Tr. (A)	Comp. (B)	B/A	Tr. (A)	Comp. (B)	B/A
Spr	3.9	7.9	2.0	3.7	7.9	2.1	5.0	10.9	2.2	5.2	11.7	2.3
Sum	2.6	5.9	2.3	2.7	5.2	1.9	3.9	9.9	2.5	5.6	10.8	1.9
Aut	3.8	9.7	2.6	3.8	9.7	2.6	4.9	12.6	2.6	4.9	11.1	2.3
Win	6.1	12.1	2.0	5.7	10.5	1.8	6.5	14.0	2.1	6.7	9.8	1.5
ave.	4.1	8.9	2.2	4.0	8.3	2.1	5.1	11.9	2.3	5.6	10.9	1.9

unit : m

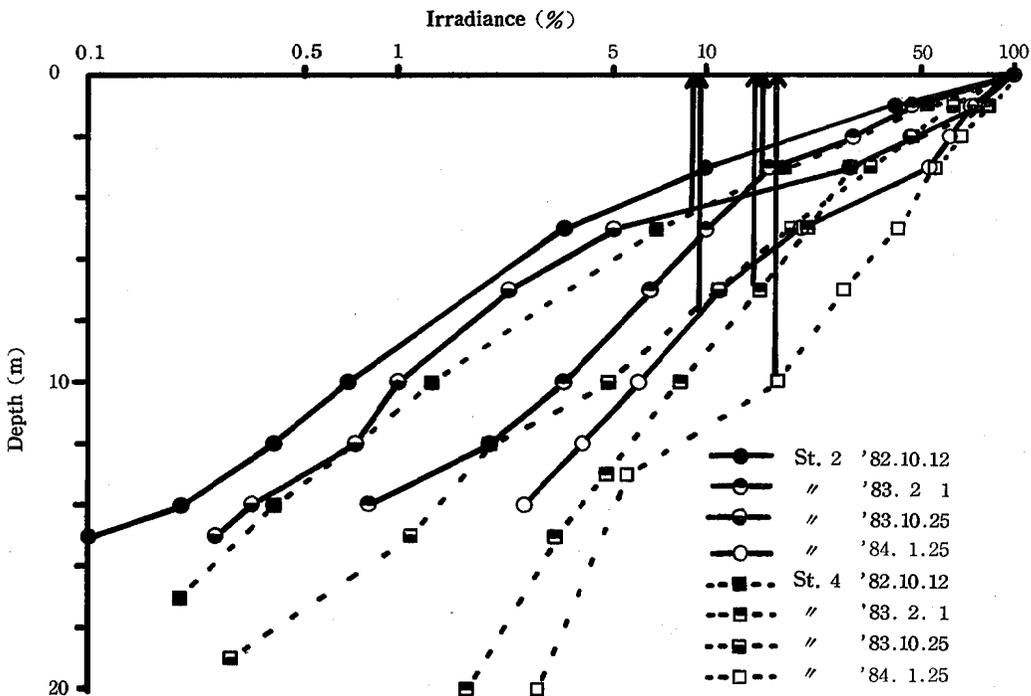


Fig. 6. Vertical distribution of irradiance at St. 1 and St. 4. An arrow shows the relative irradiance in compensation depth.

ら¹⁵⁾も指摘しているが、その原因は明かでないため今後更に調査する必要がある。

4.4 重回帰分析

一次生産量と環境因子との関連を見るために、純生産量 (P_N), 呼吸量 (R), 総生産量 (P_G) とそれらに影響を与えると考えられる因子として、植物プランクトン現存量 ($Chl-a$), 溶存無機態窒素 (DIN), 溶存無機態リン (DIP), 水温 (WT), 塩分 ($Sali.$), 透明度 ($Tr.$),

日射量 (I) との関連を検討するため、これらのデータを用いて重回帰分析を行った。データは '79年7月から '81年1月までの全地点のものを用い、 P_N , R , P_G , $Chl-a$, DIN , DIP は生産層における単位面積当りの存在量とし、日射量 (単位は MJ/m^2) は広島県気象台の気象月報から採水当日の全天日射量の1日合計値を用いた。また、各変数は規準化したものを用いた。

各目的変数に対する重回帰式及び寄与率 (r^2) は次のとおりである。

$$\begin{aligned}
 P_N &= 0.31\text{Chl-a} - 0.25\text{DIN} + 0.34\text{DIP} - 0.98\text{WT} \\
 &\quad - 0.26\text{Sali.} - 0.07\text{Tr.} + 0.92\text{I} \quad r^2 = 0.64 \\
 R &= 0.35\text{Chl-a} + 0.39\text{DIN} - 0.49\text{DIP} + 0.84\text{WT} \\
 &\quad + 0.71\text{Sali.} - 0.55\text{Tr.} - 0.61\text{I} \quad r^2 = 0.41 \\
 P_G &= 0.65\text{Chl-a} - 0.02\text{DIN} + 0.07\text{DIP} - 0.63\text{WT} \\
 &\quad + 0.20\text{Sali.} - 0.50\text{Tr.} + 0.71\text{I} \quad r^2 = 0.87
 \end{aligned}$$

P_N に関する重回帰式は寄与率 $r^2=0.64$ で日射量が正で最も大きな係数を持ち、純生産量に大きく寄与している。一方、水温は負の大きな係数となっているが、これは水温の高い夏場での単位面積当りの純生産量が低いとためと考えられる。水温と純生産量との関連については他の環境因子を含めて検討する必要がある。

R については寄与率 $r^2=0.41$ とあまり大きくないが、水温の寄与が最も大きいことを示し、夏場における呼吸量の増大が水温の上昇による生物群集の活発な動きによるものと推測できる。

P_G については寄与率 $r^2=0.87$ と高く、植物プランクトン現存量と日射量が大きく寄与している。

重回帰分析から求めた P_G の推定値と実測値の関係をFig.7に示すが、両者はよく対応しており、生産量の推定にある程度利用されるものと考えられる。しかし、目的変数と栄養塩との関連を見ると、係数の値は低く、かつ DIN と DIP とで符号が異なるなど各目的変数と栄養塩との関連づけは困難である。これは植物プランクトンの増殖・分解過程と栄養塩濃度が互いに原因と結果の関係にあること、現場ではこれらの関係が経時的に変化

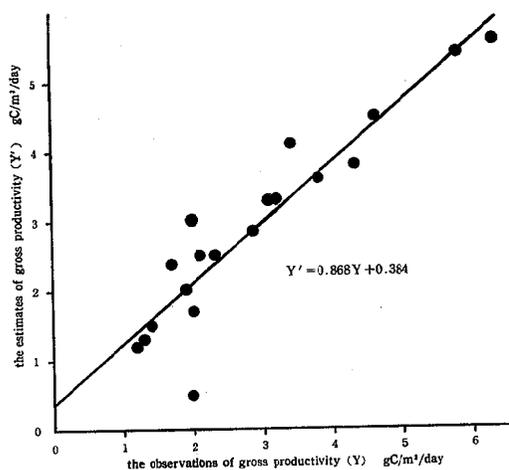


Fig. 7. Relationship between the estimates and observations of gross productivity in Hiroshima Bay.

しながら進行していることなどから、現場データを用いたこのような解析では一定の傾向が見出せないという根本的な限界も指摘される。

一次生産量の測定は海域及び湖沼などの物質収支把握の基礎をなすもので、富栄養化機構解明のためにも不可欠である。しかし、測定された一次生産量の評価は水温、光、風、潮流等の物理的因子、塩分、栄養塩などの化学的因子、植物プランクトンの現存量や生理活性などの生物学的因子が複雑に絡みあって困難なものとなる。今回の調査からは一次生産量と栄養塩、光因子、植物プランクトン等の環境因子についての定量的な把握はされておらず、今後の検討課題である。

5. ま と め

広島湾北部海域における一次生産量の測定を1979年5月から1984年1月にかけて行い、その季節変化を見ると共に環境因子との関連について検討を行った。

- 1) 単位体積当たり1日の表層における純生産量(P_N)、呼吸量(R)、総生産量(P_G)の4地点の年平均値はそれぞれ0.25~0.49, 0.10~0.19, 0.36~0.65 gC/m³/dayであった。また、単位面積当りではそれぞれ1.2~1.8, 0.8~1.4, 2.0~3.1 gC/m²/dayであった。
- 2) 単位面積当りの P_N の季節変化はSt.3以北の沿岸寄りでは春に最高となり、St.4の約4倍の生産量を示した。ついで秋、冬の順となり、夏は春の1/2~1/4の低値となった。St.4では秋に最高となり、春、冬に低い生産性を示した。
- 3) R は夏に高く、特に沿岸部では2.1~2.6 gC/m²/dayの高値を示した。
- 4) 補償深度は透明度の約2倍の深さにあたり、夏場沿岸部では約5 m、北部海域では年平均的に約10 mであった。また、海面光量に対する補償照度は7.0~17% (平均12%)の範囲であった。
- 5) P_N から変換した一次生産起源のCOD負荷量は316 ton/dayで陸上からのCOD流入負荷量20.9 ton/dayに比べて1オーダー大きい値を示した。
- 6) 生産層内における各地点の最大光合成活性は3.3~8.3 mgC/mg Chl-a/hrの範囲にあり、年平均値は1.8~2.7 mgC/mg Chl-a/hrであった。
- 7) 一次生産量と環境因子に関する重回帰分析を行った結果、 P_N に対しては日射量、 R に対しては水温、 P_G に対しては植物プランクトン現存量と日射量が大きな寄与を示した。また、 P_G に関する重回帰分析で

は重相関係数は0.87と高く、回帰式から求めた P_G の推定値は実測値とよく対応した。

参 考 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) 半田暢彦, 松永捷司, 柳 勝美, 佐藤 修 (1974) 三河湾における光合成量の季節変動. 文部省特定研究, 人間生存と自然環境, 水域の富栄養化における有機物の役割に関する基礎的研究・研究業績報告, 45—48.
- 5) 木村知博, 橋本俊将 (1968) 広島湾のカキ養殖場水域における基礎生産について, 水産増殖, 16(1), 1—14.
- 6) 遠藤拓郎 (1970) 瀬戸内海の一次生産に関する研究, 広島大学水畜産学部紀要, 9(2), 177—221.
- 7) 西条八東, 八木明彦, 三田村緒佐武 (1978) 伊勢湾・三河湾の水質と基礎生産, 沿岸海洋研究ノート, 16, 57—64.
- 8) 広島水産研究会 (1978) 広島市の水産振興に関する調査分析報告書, 21pp.
- 9) 浮田正夫 (1982) わが国における窒素・リンの発生源構造と富栄養化の機構に関する基礎的研究, 152p.
- 10) 広島県 (1983) 広島県環境白書, 37—38pp.
- 11) 水産庁 (1981) 昭和55年度赤潮対策技術開発試験 (潮流解析) 報告書(1) 広島湾 流況図 流程図, 6p.
- 12) 岩熊敏夫, 安野正之 (1981) 霞ヶ浦の一次生産特性, 国立公害研究所研究報告, 22, 99—122.
- 13) 西条八東, 宇野木早苗 (1979) 環境科学としての海洋学3 (堀部純男編), 110pp., 東京大学出版会, 東京.
- 14) 西条八東 (1964) 湖沼調査法, 207pp., 古今書院, 東京.
- 15) 向井徹雄, 滝本和人, 柴田輝一, 小林 馨, 阿部弘幸 (1984) 沿岸海域における海水の光学的性質およびそれらの季節変動, 水質汚濁研究, 7(1), 11—19.

水質、底質及び魚における 塩化ベンザルコニウムの分析法

野馬 幸生, 村上 剛*

(1984年7月2日受理)

Determination of Benzalkonium Chloride in Water, Sediment and Fish

Yukio NOMA and Tsuyoshi MURAKAMI*

Abstract

In this paper, an analytical method for the determination of benzalkonium chloride in environmental samples is described. Benzalkonium chloride used as a disinfectant and detergent is reduced to its alkyldimethylamine with LiAlH_4 and analyzed by GC-FTID or GC/MS. Benzalkonium chloride was extracted by chloroform as a complex with orange II and the extract was evaporated to dryness. THF and LiAlH_4 were added to the residue and the solution was refluxed over a water bath for the reduction. Alkyldimethylamines as the reductive products were then extracted with pentane and analyzed by GC-FTID or GC/MS. However, before analysis, steam distillation was necessary for cleaning up in the sediment and fish. The recoveries by this method were 81% for sea water, 60% for sediment and 55% for fish respectively, while the minimum detectable amounts of benzalkonium chloride were 0.003 $\mu\text{g}/\text{ml}$ in water, 0.2 $\mu\text{g}/\text{g}$ in sediment and 0.3 $\mu\text{g}/\text{g}$ in fish respectively. Benzalkonium chloride could not be detected in any of 126 samples of sea water and 123 samples of fish, but was detected in 30 out of 126 samples of sea sediment. Concentration of benzalkonium chloride in sediment was 0.2–5.2 $\mu\text{g}/\text{g}/\text{dry}$.

1. 緒 言

近年、陰イオン界面活性剤についての研究は数多く行われているが、陽イオン界面活性剤についての研究例は少く、環境試料を分析した報告例は見当たらない。陽イオン界面活性剤は直接染料の固着剤、繊維の柔軟剤、金属の防食剤、化粧品のリンス、トリートメント用毛髪柔軟剤、医療用消毒殺菌剤などに広く利用されており、昭和58年の生産量は約48000トンである。陽イオン界面活性剤には用途に応じていろいろな構造のものがあるが、最も多量に用いられているものは第四級アンモニウム塩である。そのうち消毒、殺菌等の用途に使用されている塩化ベンザルコニウムについて、環境中の水質、底質及び魚における存在量の把握を目的に分析法を検討した。

その結果、環境試料に適用できる分析法を確立したので報告する。

2. 塩化ベンザルコニウム

この物質はFig. 1に示されるようにアルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライドである。長鎖アルキル基は $\text{C}_8\text{H}_{17}\sim\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ であるが、一般に使用されているのは $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ 、 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ が大部分を占めており、本報ではこの3物質を対象とした。塩化ベンザルコニウムはTable 1に示すような物性を持ち、無色ないし淡黄色粉末で水、エタノールに易溶、エーテルに不溶である。用途は殺菌剤、消毒剤、防腐剤、創傷洗浄剤、ヘアリンス基剤などがある。

* 広島県環境保健部

* Environmental Health Department, Hiroshima Prefecture

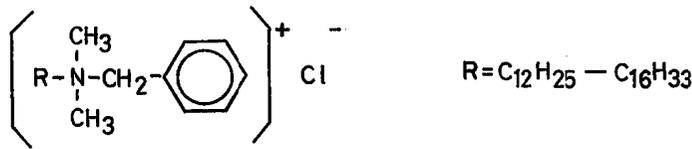


Fig. 1. Chemical Structure of Benzalkonim Chloride

Table 1. Physical Properties of Benzalkonim Chloride

R	Formula	M.W.	M.p.	Solubility (% , water)
C ₁₂ H ₂₅	C ₂₁ H ₃₉ NCl	339	44.9—46.8	50—75
C ₁₄ H ₂₉	C ₂₃ H ₄₂ NCl	367	50.5—52.5	26.7
C ₁₆ H ₃₃	C ₂₅ H ₄₆ NCl	395	54.0—56.8	0.85

3. 実験方法

3.1 試薬

エタノール、ヘキサン、酢酸エチル、メタノール：和光純薬工業株式会社製，残留農薬試験用。

クロロホルム、ペンタン：和光純薬工業株式会社製，試薬特級を蒸留したもの。

無水テトラヒドロフラン：和光純薬工業株式会社製，試薬特級を使用時常法¹⁾に従って蒸留したもの。

塩化ナトリウム：和光純薬工業株式会社製，試薬特級を 500 °C で15時間加熱したのち、デシケーター中で放冷したもの。

オレンジ II：和光純薬工業株式会社製，試薬 1 級。

水素化アルミニウムリチウム：和光純薬工業株式会社製，試薬 1 級。

N, N-ジメチルドデシルアミン，N, N-ジメチル

ヘキサデシルアミン：東京化成工業株式会社製。

N, N-ジメチルテトラデシルアミン：ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウムクロライドを水素化アルミニウムリチウムで還元したのち蒸留したもの (b.p. 162—172°C/31 mmHg)。

ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウムクロライド，ベンジルジメチルヘキサデシルアンモニウムクロライド：東京化成工業株式会社製，エーテルとエタノールの混合溶媒で 2 回再結晶し，真空乾燥したもの。

3.2 器具及び装置

ロータリーエバポレータ：東京理化学工業株式会社製 N-2 型。

クデルナダニッシュ (KD) 濃縮器：常圧濃縮用。

循環式水蒸気蒸留装置：抽出管を Fig. 2 に示す。上部に蛇管冷却管，下部に 500ml のナスフラスコをつける。

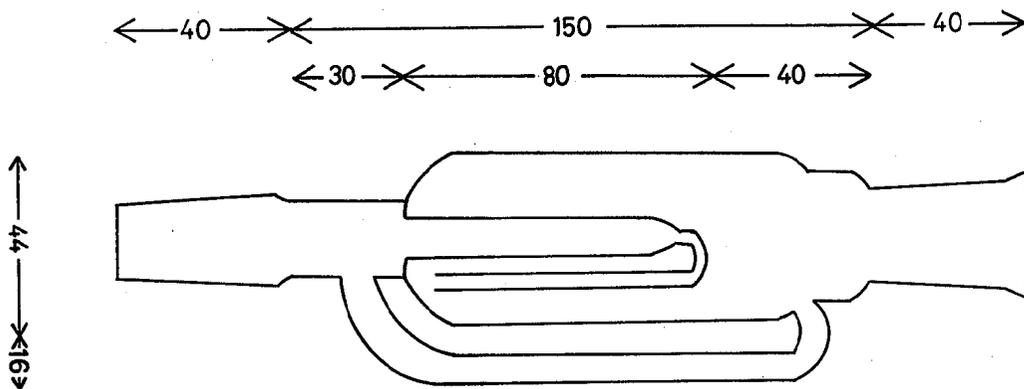


Fig. 2. Extractor of Steam Distillation

オイルバス：東洋科学産業特製OB-16S。

ガスクロマトグラフ：島津製作所特製GC-7AG。

アルカリ熱イオン化検出器(FTID)：島津製作所特製FTD-8。

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

多重イオン検出器：島津製作所特製MID-PM9060S。

3.3 標準操作

3.3.1 水試料

試料1ℓを2ℓの分液ロートにとり、塩化ナトリウム30g、ヘキサン100mlを加え10分間振とうする。静置して水層を分取したのち、水層に再びヘキサン100mlを加え同様に操作する。静置して水層を分取し、水層に1%オレンジII溶液5ml、クロロホルム100mlを加え10分間振とう抽出する。静置してクロロホルム層を分取したのち、水層に再びクロロホルム100mlを加え同様に操作し、先のクロロホルムと合わせる。これを40°C以下の水浴中でロータリーエバポレータにより減圧濃縮したのち、窒素ガスを吹きつけて乾固させる。残渣を無水テトラヒドロフラン10mlにとかし、水素化アルミニウムリチウム10mgをオブラートへかき包んで加え、還流冷却器をつけ75°Cの湯浴上1時間加熱する。これを分液ロートに移し、ペンタン50mlを加えたのち酢酸エチル2mlを注意深く滴下し、余剰の水素化アルミニウムリチウムを分解する。さらに水1mlを滴下し、しばらく放置したのち振りまぜ、少量の石英綿でろ過しろ液をKD濃縮フラスコにとり、60°Cで濃縮後エタノールで5mlの定容とし、試料液とする。

3.3.2 底質試料

試料50gを200mlのナスフラスコにとり、1N水酸化ナトリウム-エタノール溶液100mlを加え、2時間加熱還流したのちろ紙5Aでろ過し、ろ液を2ℓの分液ロートにとり、これに水500mlを加え、1N塩酸でpH1に調整、以下水試料と同様に操作する。無水テトラヒドロフラン及び水素化アルミニウムリチウムの添加量はそれぞれ15ml及び200mgとする。KD濃縮後の液をメタノール約10mlを用いて、500mlのナスフラスコに移し水200mlを加える。抽出管にはヘキサン5mlを入れ150°Cのオイルバス中、1.5時間循環式水蒸気蒸留を行う。ヘキサンを分取しエタノールで5mlの定容とし、試料液とする。

3.3.3 魚試料

試料(可食部をホモゲナイズしたもの)10gを200ml

のナスフラスコにとり底質試料と同様に操作する。無水テトラヒドロフラン及び水素化アルミニウムリチウムの添加量は、それぞれ20ml及び300mgとする。

3.4 定量操作

3.4.1 標準液の調製

N, N-ジメチルドデシルアミン, N, N-ジメチルテトラデシルアミン及びN, N-ジメチルヘキサデシルアミンの各々50mgを正確にはかりとり、それぞれにエタノールを加えて正確に50mlとし1000µg/mlの標準原液とする。これをエタノールで適宜希釈して0.4~4µg/mlの標準溶液を作製する。

3.4.2 測定

標準溶液5µlをGC-FTIDまたはGC/MSに注入し、そのピーク高により検量線を作成する。試料液5µlをGC-FTIDまたはGC/MSに注入し、そのピーク高を検量線と比較してGC検出量を求め下記計算式により定量値を求める。

$$\text{定量値} \left(\frac{\mu\text{g}/\text{ml}}{\mu\text{g}/\text{g}} \right) = \text{GC検出量}(\text{ng}) \times \frac{\text{最終液量}(\text{ml})}{\text{GC注入量}(\mu\text{l})} \times \frac{1}{\text{試料量}(\text{mlまたはg})} \times \frac{M}{M-126}$$

$$\begin{cases} (R=C_{12}H_{25} \text{の時} & M=339) \\ (R=C_{14}H_{29} \text{の時} & M=367) \\ (R=C_{16}H_{33} \text{の時} & M=395) \end{cases}$$

底質試料は水分を補正し、乾燥試料当りに換算する。

3.4.3 GC-FTID条件

カラム：ガラスカラム(3mmφ×1m)

充てん剤：担体(Uniport R 60/80)

液相(10%PEG6000)

カラム温度：130°C(4分保持) → 190°C(8分保持)

注入口温度：190°C

キャリアガス：ヘリウム 30ml/分

水素：3ml/分

空気：150ml/分

3.4.4 GC/MS条件

カラム：ガラスカラム(3mmφ×1m)

充てん剤：担体(Uniport R 60/80)

液相(10%PEG6000)

温度：注入口 210°C, セパレータ 275°C, イオン源 290°C

加速電圧：3500V

イオン化電圧：20eV

トラップ電流：60µA

キャリアガス：ヘリウム 30ml/分

カラム温度及びキークフラグメント

	カラム温度	m/z
$C_{12}H_{25}N(CH_3)_2$	125°C	213
$C_{14}H_{29}N(CH_3)_2$	145°C	241
$C_{16}H_{33}N(CH_3)_2$	165°C	269

3.4.5 定量下限

水質 1 l, 底質 15 g (乾泥), 魚 10 g を用い, 試料液を 5 ml に濃縮し, その 5 μl を GC-FTID または GC/MS に注入した時の定量下限を Table 2 に示す.

Table 2. Lower Limit of Detection

	Lower Limit
Water	0.003 μg/ml
Sediment	0.2 μg/g
Fish	0.3 μg/g

4. 結果と考察

4.1 抽出条件の検討

塩化ベンザルコニウムは酸性色素と錯体を形成し, 容易に有機溶媒に移行するようになる. 溶媒はクロロホルムが最も適しており, ヘキサンではまったく抽出されな

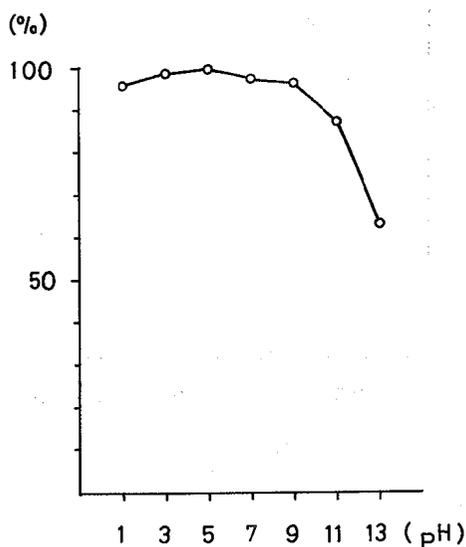


Fig. 3. Effect of pH on Extraction of Benzalkonium-Orange II Complex

かった. そこでオレンジ II との錯体をクロロホルム抽出する方法²⁾を検討したところ, Fig. 3 に示すように pH が 9 以下で良好であった.

4.2 濃縮法の検討

4.2.1 KD濃縮器による濃縮法

塩化ベンザルコニウムとオレンジ II との錯体のクロロホルム抽出液を KD 濃縮する方法を検討した. 75°C の湯浴中で常在濃縮を行い, 放冷後, 窒素ガスを吹きつけて乾固したところ, Table 3 に示すように回収率はほぼ 100% であった.

Table 3. Result of Recovery Test by K.D. Concentration

Sample	Added(μg)	Recovery(%)	CV(%)
Distilled water	100	99	1.6

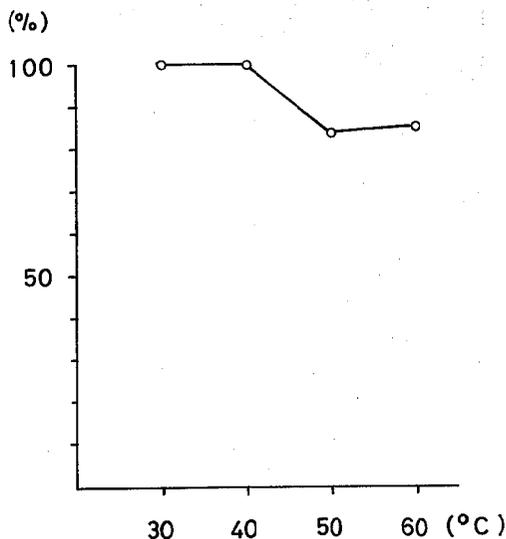


Fig. 4. Influence of Water-Temperature for Concentration by Rotary Evaporator

4.2.2 ロータリーエバポレータによる濃縮

Fig. 4 に示すように水温 40°C 以下では十分な回収率が得られた. ロータリーエバポレータで乾固させると回収率が減少することがあるため, 乾固は窒素ガスを吹きつけて行うこととした.

以上のように KD 濃縮器及びロータリーエバポレータで差はなかったが, 本法では手軽さの点からロータリーエバポレータによる濃縮方法を採用した.

4.3 分解方法の検討

4.3.1 熱分解法

第4級アンモニウム塩の熱分解性を利用し、ガスクロマトグラフの試料室で熱分解させ^{3),4)}、生成物をGC-FTIDまたはGC/MSで測定する。生成物はFig. 5に示すようにアルキルジメチルアミンと塩化ベンジルであり、前者をGC-FTIDまたはGC/MS、後者を

GC/MSで測定する方法である。再現性、検出下限等に問題があり実用に至らなかった。

4.3.2 還元分解法

塩化ベンザルコニウムの還元分解反応をFig. 6に示す。還元剤として水素化ホウ素ナトリウム及び水素化アルミニウムリチウムを検討した。

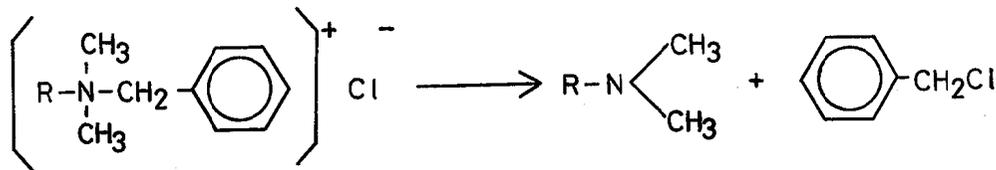


Fig. 5. Pyrolysis of Benzalkonium Chloride

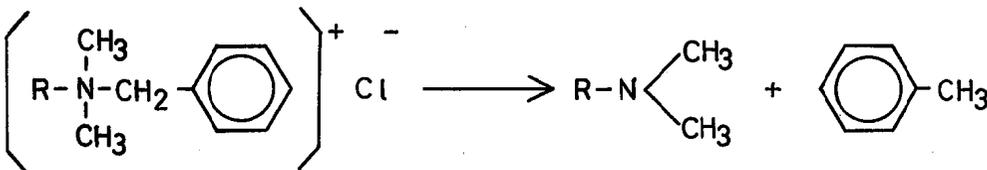


Fig. 6. Reductive Decomposition of Benzalkonium Chloride

4.3.2.1 水素化ホウ素ナトリウムによる還元

河瀬ら⁵⁾の方法を検討し、塩化ベンザルコニウムとオレンジIIとの錯体の還元に適するよう若干の改良を試みたところ、メタノール3ml, 0.1N塩酸1ml, 0.02M塩化ニッケル0.5ml, 2.6M水素化ホウ素ナトリウム0.5mlの組合せが最も良く、回収率99%, 変動係数0.3%であった。しかし、この条件では魚試料の場合、回収率が8%と非常に低く、水素化ホウ素ナトリウムの量を変えて検討しても回収率35%にとどまり、実用には至らなかった。

4.3.2.2 水素化アルミニウムリチウムによる還元⁶⁾

塩化ベンザルコニウムとオレンジIIの錯体を、水試料では、無水テトラヒドロフラン10mlにとかし、水素化アルミニウムリチウムを100mg添加すればよく、Fig. 7に示すように75°Cの湯浴中1時間加熱還流すれば充分である。また、底質試料及び魚試料では、無水テトラヒドロフランをそれぞれ15ml及び20ml, 水素化アルミニウムリチウムを200mg及び300mgにする必要があった。

回収率の点から塩化ベンザルコニウムの還元には水素化アルミニウムリチウムを用いる方法を採用することとした。

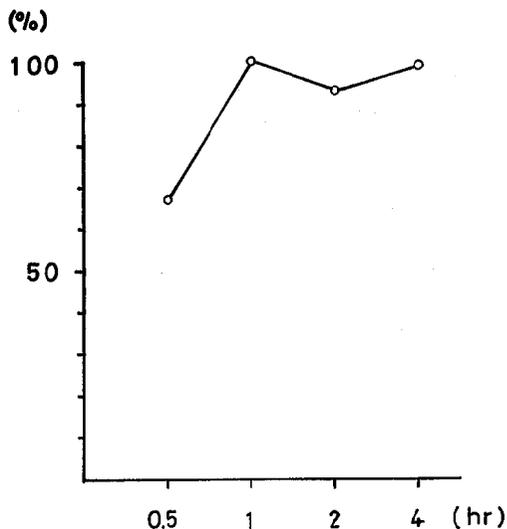


Fig. 7. Reflux Time for Decomposition with LiAlH₄

4.4 還元生成物の抽出条件の検討

還元生成物であるN,N-ジメチルヘキサデシルアミンをペンタンで抽出する方法を検討したところ、Fig. 8

に示すように pH が 5 以上で良好であった。

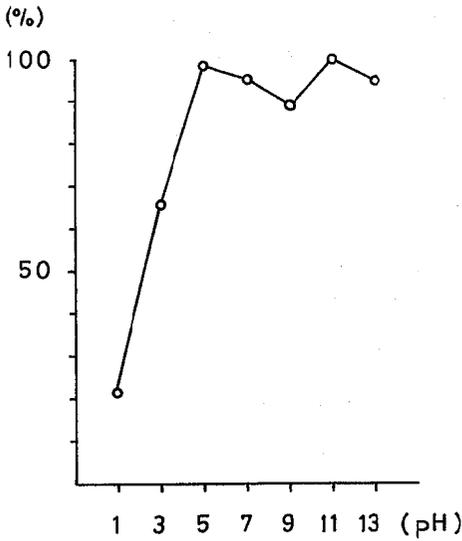


Fig. 8. Effect of pH on Extraction of C₁₆H₃₃N(CH₃)₂

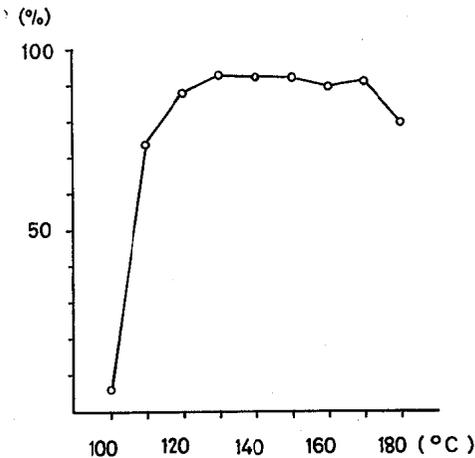


Fig. 9. Influence of Oil-Temperature for Steam Distillation

4.5 夾雑物質の除去

底質試料及び魚試料では、ガスクロマトグラム上妨害ピークがあるためクリーンアップが必要である。6 N 塩酸による逆抽出では着色は取れるものの妨害ピークは除去できなかったが、循環式水蒸気蒸留によれば妨害ピークは生じなかった。蒸留は Fig. 9 に示すとおり 130~170 °C で 1.5 時間で充分であった。

4.6 添加回収実験

水試料 1 l, 底質試料 50 g 及び魚試料 10 g にそれぞれ 100 µg のベンジルジメチルヘキサデシルアンモニウムクロライドを水溶液として添加し、3.3 標準操作及び 3.4 定量操作に従って回収率を求めた。GC-F T I D または GC/MS の標準には、13.6 µg/ml の N, N-ジメチルヘキサデシルアミン (ベンジルジメチルヘキサデシルアンモニウムクロライドの 100 µg 添加に相当) を用いた。結果は Table 4 に示すように水試料では回収率 80% 以上、変動係数も 1.0 以下と良好な値を示した。底質試料及び魚試料では 60% 及び 55% と回収率が少し下がったが変動係数が 2.7% 以下と小さく環境へも充分適用できる。

Table 4. Results of Recovery Test

Sample	Added(µg)	Recovery(%)	CV(%)
Distilled water	100	84	0.5
River water	100	80	1.0
Sea water	100	81	0.9
Sea sediment	100	60	0.8
Fish	100	55	2.7

5. 分 析 例

広島県内の河川水、海水、海域底質及び魚について分析を行ったところ、水試料及び魚試料はいずれの試料からも検出されなかったが、底質試料からは 0.2~0.5 µg/g 検出された。標準品のガスクロマトグラムを Fig. 10 に、また底質試料のガスクロマトグラム及びマスフラグメントグラムを Fig. 11 及び Fig. 12 に示した。

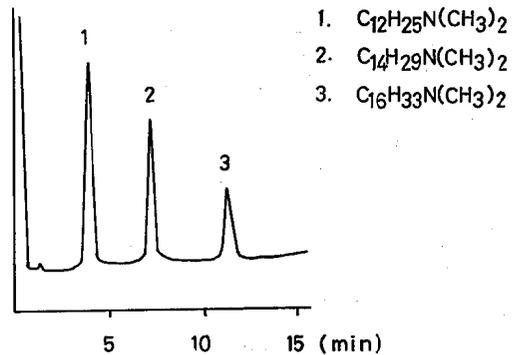


Fig. 10. Gas Chromatogram of Alkyldimethylamine

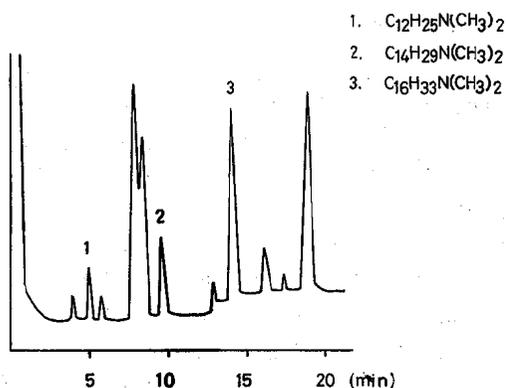
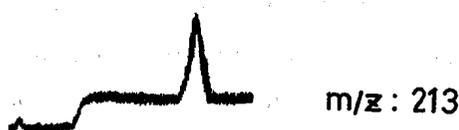


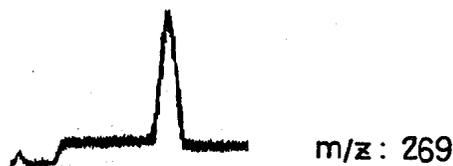
Fig. 11. Gas Chromatogram of Sediment Sample



m/z : 213



m/z : 241



m/z : 269

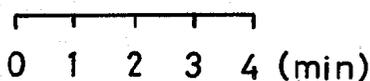


Fig. 12. Mass Fragmentogram of Sediment Sample

本分析法を用いて、昭和58年度に環境庁が実施した全国レベルでの調査によれば、水試料及び魚試料はいずれの試料からも検出されなかったが、底質試料からは126検体中30検体が検出され、最高5.2 $\mu\text{g/g}$ であった。

6. 結 語

陽イオン界面活性剤である塩化ベンザルコニウムの環境中における実態調査を行うための分析方法を検討した。その結果、オレンジⅡとの錯体をクロホルムで抽出後、乾固し、テトラヒドロフラン中で水素化アルミニウムリチウムにより還元し、生成したアルキルジメチルアミンをペンタンで抽出、GC-FTIDまたはGC/MSで測定する方法により、環境中に、水試料では3 ppb以上、底質試料及び魚試料では0.2 ppm及び0.3 ppm以上存在する塩化ベンザルコニウムの定量が可能となった。また、実態調査を行ったところ水試料及び魚試料はいずれの試料からも検出されなかったが、底質試料からは5.2 $\mu\text{g/g}$ 検出されたものもあった。

本法は環境試料中に ppbレベルで存在するベンザルコニウム塩の定量に有効である。ただし、本法ではアルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩等、分解してアルキルジメチルアミンとなる物も同時定量することとなり、ベンザルコニウム塩単独分離定量には及ばなかった。しかし、逆に、主な第4級アンモニウム塩一括定量には、特に有効と考えられる。

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。

文 献

- 1) 日本化学会編 (1975) 新実験化学講座 1巻, 450pp., 丸善, 東京.
- 2) George V. Scott (1968) Spectrophotometric Determination of Cationic Surfactants with Orange II, *Anal. Chem.*, **40**, 768-773.
- 3) 宇野豊三, 宮嶋孝一郎, 中川照真 (1966) ベンザルコニウム塩の熱分解ガスクロマトグラフィー, *分析化学*, **15**, 584-588.
- 4) 大野幸雄, 葉山良子, 田中誠之 (1976) 熱分解ガスクロマトグラフィー及び熱分解GC-M S法による第4級アンモニウム塩の分析, *分析化学*, **25**, 736-742.
- 5) 河瀬章司, 鶴飼茂夫 (1981) 塩化ベンザルコニウムのガスクロマトグラフィーによる分析, *分析化学*, **27**, 296-302.
- 6) 小島次雄, 岡恒 (1968) 第4アンモニウム塩型陽イオン界面活性剤のガスクロマトグラフィー, *工業化学雑誌*, **71**, 1844-1847.

(ノート)

オートアナライザーによる 海水中鉄の高感度迅速定量

井澤 博文, 清木 徹

(1984年7月14日受理)

Highly-Sensitive and Rapid Determination of Iron in Sea Water using an Autoanalyser

Hirofumi IZAWA and Tohru SEIKI

Abstract

A simple method is described for automatic determination of iron in sea water using the chromogen Ferrozine. The method is capable of analysing samples with iron concentrations ranging from less than $5\mu\text{g/l}$ to $100\mu\text{g/l}$ routinely. L-ascorbic acid is used as the agent for reducing Fe^{3+} to Fe^{2+} iron. Trace amounts of nitrite in sea water samples did not interfere with the determination of iron.

1. はじめに

海水中の鉄は、河川水中のそれに比べ、極めて微量であるうえに高い塩濃度のため直接定量が困難である。一般には、イオン交換法、溶媒抽出法、共沈法等の濃縮操作を行った後、比色又は原子吸光による測定方法がとられている¹⁾。しかし、この方法は大量の試料を必要とし、操作も煩雑である。一方、炭素炉原子吸光法は感度が良く少量の試料で済むものの共存する塩の干渉を除くことが困難である。

近年、Triazine 誘導体の 3-(2-Pyridyl)-5,6-bis(4-phenyl sulfonic acid)-1,2,4-Triazine (フェロジン) を用いた金属の定量法が多く報告されている^{2)~5)}。

Gibbs はフェロジンとオートアナライザーの併用で湖水中の微量の鉄イオン濃度を測定している⁶⁾。フェロジンは鉄の高感度比色試薬として一般に知られているバゾフェナントロリンと異なり、水溶性であるため有機溶媒に転溶する必要がなく、鉄に対するモル吸光係数もバゾフェナントロリン ($\epsilon=2.24 \times 10^4$) に比べ 2.79×10^4 と感度が良い⁶⁾。そこで、海水中の鉄の定量にフェロジンをを用い、少量の試料でかつ高感度な定量法としてオートアナライザーによる比色法を検討した。

2. 実験

2.1 実験方法及び装置

分析方法はほぼ Gibbs の方法に準じたが、測定波長は鉄-フェロジンキレートの極大吸収波長に近い 550nm とした。また、還元剤はヒドロキシルアミンの代わりに L-アスコルビン酸を用い還元能の検討をあらかじめ行った。また、海水試料への適用に際し海水中の塩濃度及び亜硝酸塩濃度の影響について検討した。比色はオートアナライザー AA II (テクニコン社) を用い、Fig. 1 のように装置を組み、あらかじめラインを酸洗浄した後使用した。試料は塩酸で pH 2 以下にし、サンプリングプローブは白金製のものを使用した。

2.2 試薬

イオン交換蒸留水：ヤマトオートスチル (model WAU-12) による蒸留水を使用した。

鉄標準液：原子吸光用鉄標準液 (和光純薬) を 0.1N 塩酸溶液で希釈して $1 \sim 100 \mu\text{g/l}$ とした。

フェロジン溶液：ドータイト P D T S (同仁薬化) 0.075g を 50ml イオン交換蒸留水に溶かし、 5N 塩酸 2ml を加えた後 100ml に希釈した。

還元試薬：L-アスコルビン酸 1g をイオン交換蒸留水に溶かして 100ml とした。

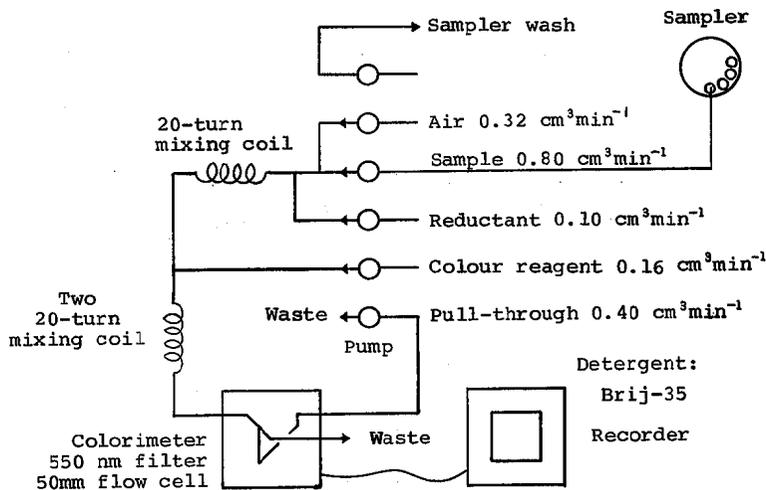


Fig. 1. Schematic diagram of manifold for automatic determination of iron.

緩衝溶液：酢酸ナトリウム435gをイオン交換蒸留水500mlに入れ、加温溶解した後、酢酸を加えてpH4.5にし、1ℓとした。

発色試薬：緩衝溶液とフェロジン溶液を使用の都度5：2の割合に混合して使用した。

3. 結果と考察

3.1 アスコルビン酸還元試薬による検量線及び再現性

還元試薬としてGibbsは10%ヒドロキシルアミン塩酸塩溶液を使用しているが、還元で2分間程度要するうえ、鉄イオン濃度が3mg/ℓ以上になると幾分還元率が低くなるとしている。また、このように還元能が弱いと他の酸化性物質等の影響を受けやすくなることが考えられる。一方、L-アスコルビン酸は多くの還元剤中、極めて迅速に、かつ定量的に3価鉄を還元することが知られていることから、ここでは、還元剤としてL-アスコルビン酸を用い、鉄還元に及ぼすアスコルビン酸濃度の影響、及び検量線に対する1%アスコルビン酸溶液と10%ヒドロキシルアミン溶液の比較を行った(Table 1, 2)。

その結果、アスコルビン酸溶液は今回試行した濃度0.0005~5%の範囲においては一定の還元能を示し、また、鉄濃度0~100μg/ℓの範囲で10%ヒドロキシルア

Table 1. Effect of concentration of L-ascorbic acid in reductant.

concentration of L-ascorbic acid in reductant (%)	concentration of L-ascorbic acid in reductant (%)				
	0.0005	0.005	0.05	0.5	5
peak height	9.0	9.0	9.1	9.1	9.0

Fe: 100 μg/l

Table 2. Comparison of caribration for iron in two different kinds of reductants.

Iron contents (μg/l)	1% L-ascorbic acid	10% hydroxylamine hydrochloride
	(peak height)	
0	0	0
5	3.2	3.1
10	6.4	6.3
20	12.9	13.0
40	25.4	26.1
100	61.4	61.5

ミン溶液によるものと同一であり、検量線は直線を示すことがわかった。このため、以後は還元試薬として1%アスコルビン酸溶液を用いることとし、種々の鉄イオン

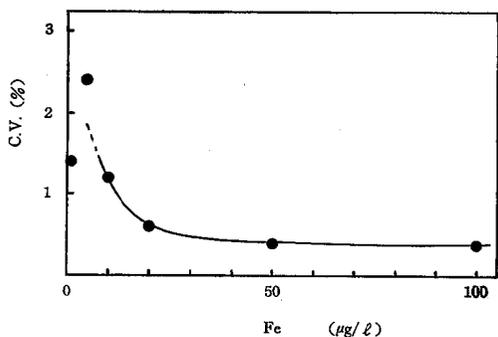


Fig. 2. Scattering value obtained from repeated measurements.

濃度における再現性について調べた (Fig. 2)。この結果、鉄イオン濃度が1~100 μg/l の範囲において変動係数が2.4%以下と小さく、低濃度においても精度が高いことがわかった。

3.2 海水の影響

標準添加法により海水中の鉄の定量を行い、発色に及ぼす海水の影響を調べた (Fig. 3)。これによると、この海水試料中の鉄濃度は1 μg/l と推定され、鉄標準添加による海水試料の傾きと鉄標準試料による傾きが同じであり、海水による鉄発色への影響は見られなかった。

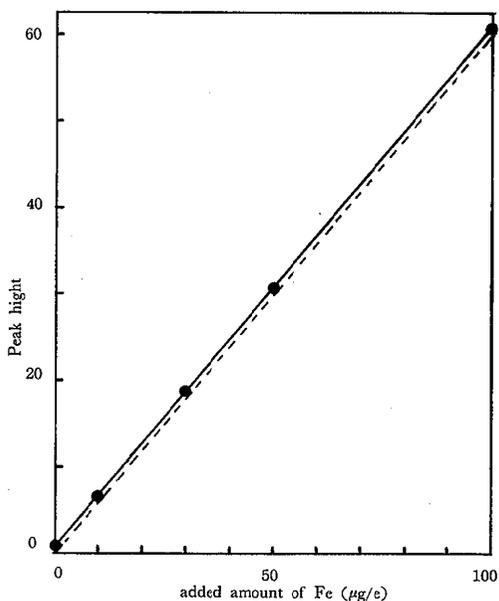


Fig. 3. Comparison of standard caribration of iron in seawater with in distilled water.
---- : distilled water

このことは、緩衝溶液など、試薬中に Na^+ や HCO_3^- , Cl^- などの塩が多量に含まれているため、海水中の塩濃度の影響が無視できるものと考えられる。

3.3 亜硝酸塩濃度の影響

フェロジンをを用いた鉄の定量にあたっては、銅、コバルト、ニッケル、シュウ酸塩、シアン、硫化水素、そして亜硝酸塩等の影響が知られているが^{4),5)}、通常、環境水中に見られるものとしては、一部の金属イオン及び亜硝酸塩が主と言える。金属イオンは発色時のpHを4.5とすることにより、鉄と同量存在してもほとんど影響を及ぼさないことが知られているが^{4),5)}、亜硝酸塩については不明である。そこで亜硝酸塩濃度を種々変えて鉄定量への影響を調べた結果をFig. 4に示す。亜硝酸塩が数百 μM 以上になると負の誤差を示すことがわかる。しかし、海水中には高くとも数 μM 程度しか存在しないことから通常の海水ではほとんど影響が無いと言える。

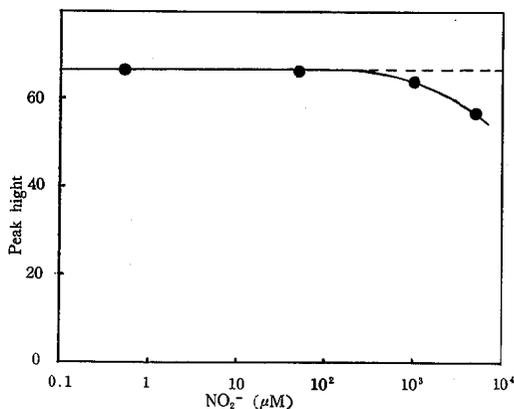


Fig. 4. Effect of nitrite concentration
Fe: 100 μg/l
---: Only Fe 100 μg/l, not contain NO_2^-

3.4 海底泥間隙水中の鉄定量への応用

広島湾から採泥した柱状泥を上層から1 cm毎に切って遠沈管に移し、3000rpm、10分間遠心分離して間隙水を採取した。このようにして得られる間隙水は1~3 mlと容量が少なく、濃縮操作が有効とならない。そこで本法によって間隙水中の鉄定量を行った。試料はあらかじめ空気接触による酸化で硫化水素を除去した後、塩酸酸性として供試した。測定結果をFig. 5に示す。このように、得られる試料が少量の場合は特にこの方法が有効と思われる。

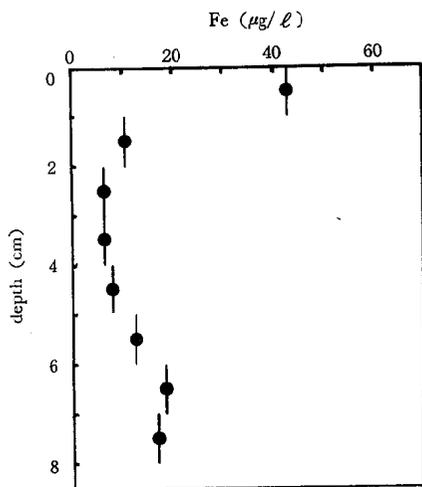


Fig. 5. Vertical distribution of iron concentration in pore water of sediments from Hiroshima bay.

4. おわりに

海水中の鉄定量にフェロジンを発色試薬としたオートアナライザーによる方法を検討した。その結果、海水中の鉄は前処理を必要とせず、直接オートアナライザーで測定することができ、数mlの試料で、数µg/lの濃度まで定量可能であることがわかった。この方法はルーチン分析法としても有用と思われる。

引用文献

- 1) 小山忠四郎, 半田暢彦, 杉村行勇 (1972) 湖水・海水の分析, 258pp., 講談社, 東京.
- 2) Attari, A. and B. Jaselskis (1972) Spectrophotometric determination of sulfur dioxide by reduction of iron (III) in the presence of Ferrozine. *Analyt. chem.*, 44 (8), 1515—1517.
- 3) Kundra, S.K., M. Katyal and R.P. Singh (1974) Spectrophotometric determination of copper (I) and cobalt (II) with Ferrozine. *Analyt. chem.*, 46 (11), 1605—1606.
- 4) Gibbs, M.M. (1979) A simple method for the rapid determination of iron in natural waters. *Water Res.*, 13, 295—297.
- 5) 同仁薬化学研究所, ドータイト試薬解説資料, No. 245.

(資料)

石油化学コンビナート周辺の大気中有機化合物の調査

—エステル類及びニトリル類の測定—

伊藤 泰治, 松下 数男, 兒玉 學*

(1984年7月16日受理)

Atmospheric Organic Compounds around Petrochemical Factories

—Measurements of Esters and Nitriles—

Taiji ITO, Kazuo MATSUSHITA and Manabu KODAMA*

1. 緒 言

石油化学工場や石油精製工場からは、多種類の有機化合物が排出されており、その排出量も多いため、石油化学コンビナート周辺の大気は、一般に炭化水素等が高濃度であり、通常の都市大気からは検出されない特殊な有機化合物が検出されることがある¹⁾。そのため、石油化学コンビナート周辺における大気汚染調査には、SO_x、NO_x及び非メタン炭化水素(NMHC)等の一般的な汚染項目だけでなく、各工場から排出されている個々の有機化合物を測定することも重要である。

広島県西部のO市は人口約3万人の工業都市であり、パルプ工場、石油化学工場及び合成繊維工場がある。また、隣接するW町には、原料ナフサを供給する石油精製工場があり、石油化学コンビナートが形成されている。

各工場から排出される有機化合物の種類や量を詳細に把握するためには、個々の排出口について実測する必要があるが、排出口の数は非常に多いため、この方法による全体的な排出実態の把握は困難である。

そこで、各工場の製造工程等から排出される主要な有機化合物について、コンビナート周辺数ヶ所の濃度測定を行って濃度レベルを把握するとともに、各測定値と風向等から排出工場の影響を評価することを目的として調査した。

測定対象物質として、エステル類とニトリル類を選んだ。その理由は、これらの物質が比較的大量に排出されていること及び他地域の大気中からは検出できない特有な化合物と考えられるためである。

また、一部の測定地点ではアセトアルデヒドも測定項目に加えた。アセトアルデヒドは自動車や固定発生源の燃焼排ガス中にも含まれ²⁾、石油化学工場に特有の物質

ではないが、一部の工場から大量に排出されていたので測定項目に加えた。

2. 調査方法

2.1 調査概要

調査対象地区のO市とその周辺を図1に示す。図中の

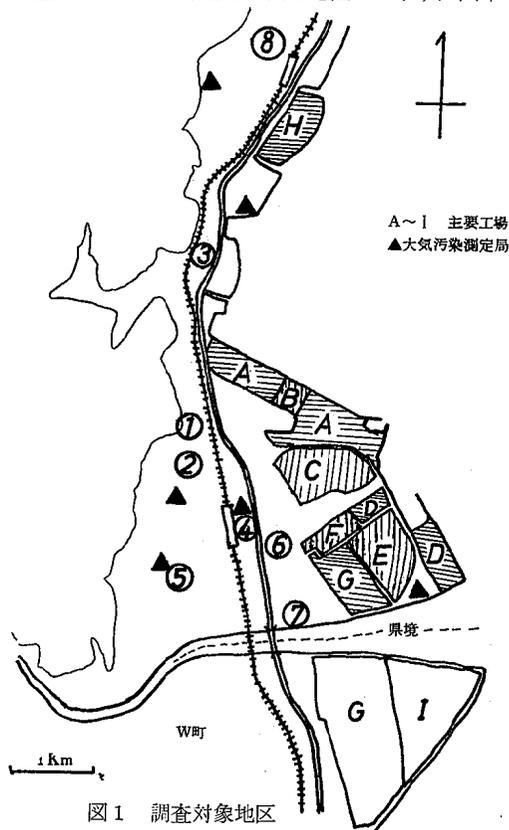


図1 調査対象地区

* 広島県環境保全課 *

A~HはO市における大規模工場であり、隣町にもこの石油化学コンビナートの一翼をになうI石油精製工場とG石油化学工場がある。

測定地点は①~⑥であり、▲印が風向風速等の測定局である。

調査は昭和58年2月に2回実施した。

2.2 採取方法

採取日時は1回目が昭和58年2月16日、11時5分から12時36分、2回目は昭和58年2月23日、10時47分から12時24分であった。各測定地点の採取時刻は同一ではなく、2班に分れて測定地点間を移動しながら採取した。

エステル類とニトリル類の分析試料として、それぞれ1本づつ1ℓ真空びんに採取した。なお、採取時間はキャピラリーによって約5分間に調節した。

アセトアルデヒド分析試料は50ℓテドラーバッグに5分間で採取した。また、物質同定用(GC-MS分析等)には7ℓテドラーバッグ又は10ℓマイラーバッグに採取した。

一測定地点で採取に要した時間は約10~15分であった

2.3 分析法

真空びん試料は1ℓ全量を低温濃縮しGC分析条件を表1、表2に示す。アセトアルデヒドは2,4DNPH法³⁾

表1 エステル類を対象としたGCおよびGC-MS分析

	定量分析	物質同定分析	
ガスクロマトグラフ(検出器)	島津GC-7AG (FID)	島津GC-7AG (FID)	島津LKB-9000 GC-MS
カラム	ガラス 3m×3mm 25% Ucon Oil 50LB 550x Chromosorb WAW-DMCS 80-100mesh	ガラス 3m×3mm 25% アピエゾンL Chromosorb WAW-DMCS 60-80mesh	ガラス 2m×3.4mm 25% Ucon Oil 50LB 550x Chromosorb WAW-DMCS 80-100mesh
カラム温度 導入口温度 キャリアーガス H ₂ 空気	80°C 130°C N ₂ 40ml/分(0.7kg/cm ²) 0.65kg/cm ² 1.05kg/cm ²	100°C 150°C N ₂ 40ml/分(0.9kg/cm ²) 0.65kg/cm ² 1.0kg/cm ²	温度 カラム 80°C Injectionport 220°C Ion Source 250°C Separator 220°C キャリアーガス He 30ml/分 Trap Current 60μA Accerator 3.5kV Electron Energy 70eV
試料濃縮法 濃縮管充てん剤	1L-真空びん(低温濃縮) Chromosorb WAW-DMDS 80-100mesh	バッグ(低温濃縮) Chromosorb WAW-DMDS 80-100mesh	バッグ(低温濃縮) Chromosorb WAW 80-100mesh

表2 ニトリル類 GC分析条件

ガスクロマトグラフ(検出器)	島津GC-7A (FID)
カラム	ガラス 3m×3mm 10% PEG-6000 on Celite 545 60-80mesh
カラム温度 導入口温度 キャリアーガス H ₂ 空気	60-130°C(6°C/分) 180°C He 40ml/分(1.0kg/cm ²) 0.6kg/cm ² 0.5kg/cm ²
試料(濃縮法) 濃縮管	真空ビン(低温濃縮) 10% PEG-6000 on Celite 545 60-80mesh

表3 アルデヒド類GC分析条件

ガスクロマトグラフ(検出器)	島津GC-7A (FID)
カラム	ガラス 2m×3mm 2% Silicon OV-17 on Chromosorb WAW-DMCS 80-100mesh
カラム温度 導入口温度	240°C 280°C
キャリアーガス H ₂ 空気	He 40ml/分(1.9kg/cm ²) 0.6kg/cm ² 0.5kg/cm ²
試料(濃縮法)	50Lテドラーバッグ(2,4-DNPH法)

石油化学コンビナート周辺の大気中有機化合物の調査

で濃縮し表3に示すGC分析を行った。なお、このGC分析の検出器にはFIDよりも高感度のFTDを使用したため、検体抽出液の濃縮操作は省略した。

物質同定用に採取したバッグ試料は1〜3ℓ程度を低温濃縮してGC-MS分析及びGC-FID分析を行っ

3. 結果と考察

測定結果を表4に示す。エステル類を対象としたGC-FID分析(カラム25%Ucon Oil 50LB550×)によ

表4 環境濃度測定結果

調査年月日 調査地点	1983. 2. 16								平均			検出 下限	同定 方法	作業環境 許容濃度 ppm	
	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	風下	その他	全平均				
アクリロニトリル	40*	1.1	7.1*	36*	3.5*	0.7	0.4	0.8	21.7	0.8	11.2	0.2	C	20	
アセトニトリル	3.0*	ND	ND*	3.0*	ND*	ND	ND	ND	1.5	0	0.8	2.0	C	40	
アクリル酸メチル	ND*	ND	ND*	ND*	ND*	ND	ND	ND	0	0	0	4.0	B	10	
アクリル酸エチル	ND*	ND	ND*	ND*	ND*	ND	ND	ND	0	0	0	1.0	B	25	
メタクリル酸メチル	6.1*	7.5	2.2*	ND*	3.1*	ND	ND	ND	2.9	1.9	2.4	2.0	A	100	
酢酸エチル	ND	ND*	ND	ND	ND	ND*	ND	ND	0	0	0	1.0	A	400	
MIBK	ND	ND*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0	0	1.0	B	100	
ベンゼン	2.5	1.5	1.6	1.4	2.8	1.9	1.0	1.6	—	—	1.8	1.0	A	25	
トルエン	25	47	37	ND	79	ND	ND	ND	—	—	23.5	10.0	A	200	
mp-キツレン	14	23	16	33	28	87	26	5.9	—	—	29.1	1.0	A	100	
o-キツレン	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	1.0	A		
アセトアルデヒド	—	2.3*	ND	ND	—	ND*	ND	—	1.2	0	0.5	1.0	C	200	
風 向	E	ESE	SE	NE	NE	ESE	E	SSE							
風 速 (m/s)	2.4	1.8	1.6	2.1	2.4	1.5	2.5	1.7	—	—	2.0				

調査年月日 調査地点	1983. 2. 23								平均			検出 下限	同定 方法	
	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	風下	その他	全平均			
アクリロニトリル	7.5*	0.2	13*	0.7	2.3	0.3	0.35	2.8	10.3	1.1	3.4	0.2	C	
アセトニトリル	3.9*	2.0	4.6	4.6	7.9	2.1	2.4	3.6	4.3	3.8	3.9	2.0	C	
アクリル酸メチル	9.3*	ND	ND*	ND	ND	ND	ND	ND	4.7	0	1.2	4.0	B	
アクリル酸エチル	2.6*	ND	ND*	ND	ND	ND	ND	ND	1.3	0	0.3	1.0	B	
メタクリル酸メチル	8.8*	3.5	4.7*	5.6	3.1	ND	ND	2.1	6.8	2.4	3.5	2.0	A	
酢酸エチル	ND	1.1*	ND	16*	ND	7.4*	1.8	ND	8.2	0.4	3.3	1.0	A	
MIBK	ND	3.2*	ND	6.6*	ND	1.8*	ND	ND	3.9	0	1.5	1.0	B	
ベンゼン	2.6	3.9	5.4	9.8	6.9	3.2	1.7	1.0	—	—	4.3	1.0	A	
トルエン	18	ND	34	69	41	ND	ND	ND	—	—	20.3	10.0	A	
mp-キツレン	3.3	4.3	3.3	21	2.8	2.5	3.1	5.9	—	—	5.8	1.0	A	
o-キツレン	1.0	—	ND	—	—	—	—	—	—	—	0.5	1.0	A	
アセトアルデヒド	—	ND*	6.1	4.9*	—	3.6*	2.0	—	2.8	4.1	3.3	1.0	C	
風 向	SSE	ESE	E	E	ESE	SE	ESE	E						
風 速 (m/s)	0.2	0.6	0.8	0.6	0.6	0.6	0.8	1.0	—	—	0.6			

注) *印は主要発生源の風下地点にあたる測定値
 同定方法 A:GC-MS分析, B:2種類の分離カラムによるGC分析
 C:1種類の分離カラムによるGC分析
 平均濃度はND=0として計算した。
 作業環境許容濃度 ACGIH¹⁾の8時間曝露による許容濃度

って、酢酸エチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル(以下MMAと略す)、メチルイソブチルケトン(以下MIBKと略す)、ベンゼン、トルエン及びo,m,pキシレンを定量し、また、GC-FTD分析(カラム10%PEG-6000)によってアクリロニトリルとアセトニトリルの定量を行った。なお、検出下限はブランク値の最大値の2倍程度とした。

物質同定については、GC-MS分析(カラム 25% Ucon Oil 50LB 550×)によって、酢酸エチル、MMA、ベンゼン、トルエン、キシレンの同定を行った。

MIBKとアクリル酸エステル類はGC-MSでは同定できなかったため、25% Ucon Oil カラムのほか、25%アピエゾンLカラムによるGC分析を行うことにより確認した。

なお、ニトリル類については窒素含有有機化合物に選択的に高感度を示すGC-FTD分析を行っているため特に同定のための作業は行っていない。

これら測定物質に対する一般環境大気中の濃度基準は

ないが、測定値を評価するため、表4に各物質の作業環境許容濃度を示した。この許容濃度はACGIH⁴⁾による8時間曝露許容濃度である。測定結果は、各物質とも数十ppb以下であり、許容濃度と比較すると数百倍以上も低いので、人体に対する直接的毒性被害の可能性は少ないと考えられる。しかし、光化学スモッグの原因物質として炭化水素類とNO_xが考えられており、通常の炭化水素よりも反応性の大きいアルデヒドやニトリル及びエステル類は特定の気象条件のもとでは光化学反応を起す可能性は高いと考えられる⁵⁾。したがって、これらの測定物質については、直接的被害よりも光化学反応等による二次汚染物質についての問題がより重要であろうと考えられる。

3.1 風向による発生源の影響評価

各工場の主要製造品及び排ガス中の主要な有機化合物を表5に示す。GC分析によって測定できた物質の発生源を表5によって推定してみると、アクリロニトリル、

表5 各工場の排ガスに含まれる有機化合物

工場名	製 造 品	主 要 排 出 物 質
A	合成繊維 合成樹脂	MMA、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリロニトリル*、アセトニトリル*、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、スチレン、トルエン
B	合成繊維原料	アクリロニトリル*、アセトニトリル*
C	紙、パルプ	硫黄化合物*
D	有機工業原料	アセトアルデヒド*、酢酸エチル*、酢酸、エタノール、酸化プロピレン、低級脂肪族炭化水素
E	紙、パルプ	硫黄化合物*
F	合成樹脂	エチレン
G	有機工業原料	エチレン、アセトアルデヒド、MIBK、低級脂肪族炭化水素
H	合成樹脂	プロピレン、n-ヘプタン
I	石油精製	炭化水素類

注) *環境センターによる測定例あり。

アセトニトリル、MMA、アクリル酸メチル及びアクリル酸エチル等の発生源はA及びB工場であり、酢酸エチルとMIBKはそれぞれD工場とG工場と考えられる。

以上の推定に従って、表4では測定値を風下とその他の地点とに分けて集計した。

なお、風向風速等は市内6ヶ所の大気汚染測定局で測定されているが、④地点が調査地区全体を最もよく代表する地点であるので、表4の風向風速には④地点の測定局データを示した。

測定できた物質のうち、アクリロニトリルの全平均濃度は、A、B工場の風下が17.9ppb、その他は1.0ppbであり、風下の方が10倍以上高く、アクリロニトリルについてはA、B工場の影響は顕著に表われている。

酢酸エチルとMIBKは2月16日は全て不検出(ND)であったが、風速の弱かった2月23日は風下の3測定地点で数ppb検出され、その他の地点はほとんどNDであった。したがって、この2物質についても、弱風時にはD工場、G工場の影響が表われている。

アクリル酸メチルとアクリル酸エチルも2月16日は全てNDであったが、2月23日には④地点でのみ、それぞれ9.3 ppb, 2.6 ppb が検出された。

また、アセトニトリルの全平均濃度は風下が2.4ppb, その他は2.3ppb とほとんど差がない。MMAも風下4.1ppb, その他は2.2ppb と比較的濃度差が小さい。これら2物質については、今回の調査では発生源工場の影響は明確に表われていない。ただし、データ数が少ないため、この結果が再現性のあるものかどうか明らかでなく、今後の補完調査が必要と思われる。

ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素の発生源は表5によればA工場だけであるが、実際にはW町のG工場やI工場の排出量の方が大きいと思われる。また、市内の中小工場や自動車排ガスの寄与も無視できない。したがって、芳香族炭化水素については発生源を特定することは困難である。

ベンゼン濃度は1.0~9.8ppb (平均3.1ppb) であり、通常の都市大気中の濃度レベルであったが、トルエンは10未満~79 ppb (平均22ppb) であり、m,p キシレンは2.5~87 ppb (平均17ppb) であった。通常の都市に比べてトルエンはやや高濃度レベルであり、m,p キシレンはかなり高濃度である^{6),7),8)}。また、注目すべき点は、2月16日の④, ⑥, ⑦地点でm,p キシレン濃度がトルエンよりも高いことである。トルエンとキシレンの大気中の存在割合は、通常、トルエンの方が圧倒的に大きい。したがって、m,p キシレンがトルエンより高濃度であることは、採取時に測定地点の近くにm,p キシレンの大きい発生源があったことを示唆している。

アセトアルデヒドについては、中小工場や自動車等の燃焼排ガスの影響も無視できないが、いちおう表5に従ってD, G両工場を主要発生源と仮定して風下とその他の地点に分けてみた。その結果、風下の全平均は2.2 ppb, その他は1.6ppb であった。その差は小さく、2月23日についてみると風下の方が低濃度である。また、最高濃度が検出されたのは2月23日の③地点であるが、この測定地点はD, G工場の風下ではなく、両工場から約5 km離れた地点であり、工場の影響はほとんどない地点である。したがって、アセトアルデヒドについては、D, G両工場の影響範囲は小さく、調査地区全体では自動車や中小工場の燃焼ガスによる寄与の方が大きいと考えられる。

3.2 風速の影響

2月16日、23日ともに採取時の風向は、ほぼE系統の風(海風)であったが、風速は16日が1.5~2.5m/s (平

均2.0m/s) と年間平均に近い風速であったのに対し、23日は0.2~1.0m/s (平均0.6m/s) とかなり弱風であった。

16日と23日の平均濃度を比較すると、アクリロニトリルとトルエン及びm,p キシレンを除き弱風の23日の方が高濃度であった。また、NMHC濃度も16日は0.36~0.50ppm C と年間平均に近い濃度であったのに対し、23日は0.51~0.90ppm C とかなり高濃度であった。この平均濃度の違いは風による拡散の大きさの違いを示すものであり、風速が弱い程、汚染質が高濃度になる静穏汚染の状態を示している。

風速の強い16日の方が高濃度となった3物質のうちトルエンとキシレンはその発生源が多く、排出量の変動も大きいので、このような逆転現象が生じる原因としては多くの可能性が考えられる。しかし、アクリロニトリルについては、排出量の変動は小さいと考えられるため、逆転現象が生じた原因は、採取時の気象条件に関連していると考えられる。すなわち、16日のアクリロニトリルの平均濃度が高くなったのは、①と④地点のみが特別高濃度(約40ppb)であったためであり、これは、何らかの原因によって大気中に放出されたアクリロニトリルが十分拡散希釈されることなく地上に到達したために起る局地的な大気汚染現象である。その原因としては、山や建物等によるダウンドラフト現象及び海岸に発生する内部境界層による乱流現象等が考えられる。

これらの現象の模式図を図2に示す。

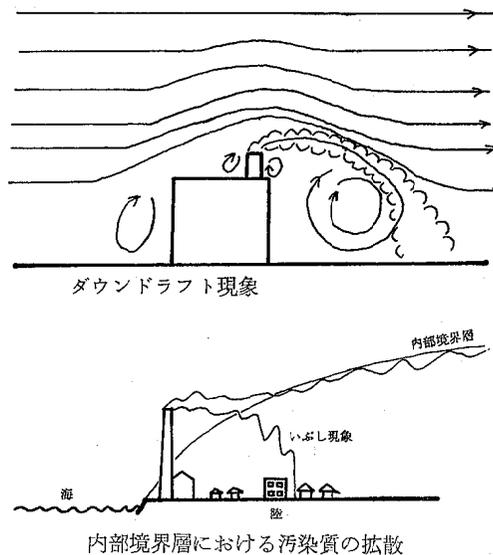


図2 拡散阻害による高濃度汚染模式図

アクリロニトリルの主要発生源はA工場の重合工程乾燥炉とB工場のアクリロニトリル合成排ガス等であるが排出量の大半はA工場重合乾燥炉が占める。この排ガスは工場建屋(高さ約20m)の屋上にある高さ約5mの排気筒から排出速度6~9 m/s(ファン能力から計算)で上空に放出されている。

ダウンドラフト現象は、強風時に建物の風下側に渦が発生し、排ガスがこの渦に巻き込まれると、十分希釈されることなく地上に降下し、高濃度汚染が生ずる現象である。しかし、16日の風速は2 m/s程度で強風とは言えず、排ガスの吐出速度が6~9 m/sとかなり大きいことを考慮するとダウンドラフト現象による拡散阻害の可能性は小さいと思われる。なお、ダウンドラフト現象を完全に防止するためには通常、排出口の高さを建屋の2.5倍以上にする必要がある⁹⁾と言われており、強風時にはダウンドラフト現象が起る可能性はある。

つぎに海岸部に発生する内部境界層は、海上と陸地における温度差及び表面粗度の違い等によって形成するものであり、海風時には日常的に発生している。図2に示すように、境界層の内部では上下方向の乱流が激しいが、境界層より上空への拡散はない。したがって、高所から排出された汚染質が境界層の内部へ入ると乱流によって下方へのいぶし現象が起り、地上での高濃度汚染の原因となる¹⁰⁾。A、B両工場は海岸にあり、排出口が比較的高所にあること等を考慮すると、アクリロニトリルの局所的高濃度汚染の原因は、この内部境界層による乱流の可能性が高い。

なお、アクリロニトリル以外の物質についても乱流の影響はあるが、排出口の位置が低いため、境界層までの上方への拡散が十分であるために局地的汚染があらわれなかったと考えられる。

4. 結 言

O市石油化学コンビナート周辺における大気中のエステル類、ニトリル類及びアセトアルデヒド等の測定を行った結果、つぎのような知見が得られた。

(1) アクリロニトリルの測定値は、発生源であるA、B両工場の風下では3.5~40ppb(平均17.9ppb)であり、その他の地点は0.2~2.8 ppb(平均1.0ppb)であった。風下の方が明らかに高濃度であり、A、B工場の影響は顕著に表われていた。なお、2月16日の風下2地点で特に高濃度(約40ppb)が検出された。これは海岸に発生する内部境界層が原因の局地的な高濃度汚染と考えられる。

(2) 酢酸エチルとMIBKは、2月16日は全てNDであったが、弱風の2月23日には、D、G工場の風下で数ppbが検出され、発生源であるD、G両工場の影響がほぼ裏づけられた。

これに対しMMAとアセトニトリルについては、約半数の測定地点で数ppb検出されたが、発生源と思われるA、B工場の風下とその他の地点での濃度差は小さく、両工場の影響は明確には認められなかった。

また、アクリル酸メチルとアクリル酸エチルは、弱風の2月23日、風下の一地点でのみ、それぞれ9.3ppbと2.6ppb検出されたが、それ以外は全てNDであった。

(3) 芳香族炭化水素については、ベンゼン、トルエン、キシレンの測定を行った。通常の都市大気濃度レベルに比べて、汚染の度合はキシレン>トルエン>ベンゼンの順に大きい傾向があった。

(4) アセトアルデヒドはD、G工場から排出されているが、両工場の影響は明確でなく、自動車や中小工場等の燃焼排ガスの寄与の方が大きいと考えられる。

参 考 文 献

- 1) 鳥海稔雄, 豊田慈郎, 花井義道, 加藤龍夫(1983) 市原市石油化学コンビナートの大気中有機物質の調査と対策, 第24回大気汚染学会講演要旨集 388pp.
- 2) 多田治(1977) 環境保健レポート, 未規制大気汚染物質—その環境汚染と生体影響(アルテモド編), 日本公衆衛生協会, 43, 25—38
- 3) 環境庁(1972) 悪臭物質の測定の方法, 昭和47年5月30日環境庁告示第9号(改正昭和51年環境庁告示第47号)
- 4) ACGIH(1967) Threshold Limit Values adopted at the 29th Annual Meeting of the American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Chicago Illinois, May 1~2 1967, Ind. Hyg., 31 i~ix.
- 5) 鈴木伸(1981) 光化学反応における炭化水素の挙動(1), 産業公害, 17(10), 864~876.
- 6) 剣持章子, 藤原博一, 豊沢澄治, 市川省吾, 石井邦彦(1983) 環境大気中の二次生成物質の挙動に関する基礎的調査研究第2報—環境大気におけるホルムアルデヒドおよび炭化水素の濃度変動について, 岡山県環境保健センター所報, 7, 56—64.
- 7) 今村清, 藤井徹(1976) 大気中の炭化水素に関する研究(第4報) 大阪地域における炭化水素の成分組成について, 大阪府公害監視センター所報, 調査研

石油化学コンビナート周辺の大気中有機化合物の調査

究編, 1—12.

- 8) 泉川碩雄, 芳島正資, 栗田恵子, 石井康一郎, 小林温子, 早福正芳, 宇田川満, 朝来野国彦, 石黒辰吉 (1981) 大気中の炭化水素について, 東京都公害研究所年報, 69—75.
- 9) 鈴木茂 (1982) ばい煙の公害対策に資する試験法知見補遺(1), 環境技術, 11(10), 746—751.
- 10) 横山長之 (1981) 大気境界層と汚染物質の拡散, 環境技術, 17(2), 143—150.

固定発生源から排出される汚染物質の研究(第2報)

—金属加熱炉・金属溶解炉から排出される窒素酸化物—

伊藤 俊, 伊藤 泰治
松下 数男, 兒玉 學*

(1984年7月16日受理)

Studies of Pollutants Emitted from Stationary Emission Sources II

—Nitrogen Oxides Emitted from Furnaces—

Takashi ITOH, Taiji ITO, Kazuo MATSUSHITA and Manabu KODAMA*

1. 緒 言

窒素酸化物は、それ自身が有害物質であるのみならず、大気中に排出されたのち光化学反応に関与し、有害な二次汚染物質を生成するため、人間の健康という点からその排出の抑制が求められ、各種発生源からの排出規制が行われて、低減化対策も進められてきた^{1),2)}。

広島県においては、二次汚染物質のうち、光化学オキシダントは一般環境測定局のすべてで環境基準を越えており³⁾、この要因物質の一つである窒素酸化物の排出を削減することは、大気汚染防止の上で非常に重要となっている。

窒素酸化物の発生源は多岐にわたるが、工場・事業場におけるばい煙発生施設等の固定発生源、自動車等の移動発生源に大別される。このうち、固定発生源についてはこれまでも各方面から調査研究がなされ、実態把握・排出抑制に役立てられてきた⁴⁾。しかし、窒素酸化物の固定発生源から排出される割合がなお高いこと⁵⁾、近年における施設運転管理の改善・燃焼方式の改良・燃料種類の転換などで、固定発生源から排出される窒素酸化物の状況は年々変化していることなど、この実態を把握することは排出規制・低減化対策等を実施する上で欠くことのできないものである。

そこで、固定発生源における窒素酸化物排出量の実態を把握するために、発生源調査を行い、窒素酸化物排出量原単位を求め、投入熱量・原材料処理量等との関係を考察し知見を得たので報告する。

2. 調 査

2.1 調査施設

調査した施設は、鉄鋼及び金属工業関連施設のうち、金属加熱炉・金属溶解炉である。その概要は表1に示すとおりで、全施設ともばい煙処理装置は設置されていない。

2.2 調査方法

(1) 排出ガスの測定

窒素酸化物濃度は JIS K0104 連続測定法(化学発光法)に従って測定した。測定機は、島津製作所製窒素酸化物測定装置 NOA-304 を使用し、3～6 時間連続測定を行った。測定値は30分間値の平均値とした。

酸素濃度は、島津製作所製磁気式酸素濃度計 MAG-54 を用いて、窒素酸化物と同時に連続測定した。測定値は30分間値の平均値とした。

排出ガス流量は JIS Z 8808 に従って求めた。すなわち、ピトー管で測定した排ガス動圧から算出した。ピトー管の差圧は、石橋科学工業製オートマノメーター IS-0103 により、窒素酸化物と同時に連続的に記録した。

(2) 操業状況

燃料使用量・原材料処理量を調査し、炉内温度・排ガス温度を測定した。これらの変動と聞き取り調査により操業状況を把握した。

表1 調査施設の概要

施設番号	施設の種類	施設の名称・型式	操業方法	燃料の種類	処理能力
1	金属加熱炉	二室バッチ炉	バッチ	A 重油	2.4t/h
2	〃	間接加熱炉	〃	C 重油	1.5t/バッチ
3	〃	6带式プッシャー型	連続	高炉ガス・転炉ガス	150t/h
4	〃	5带式プッシャー型	〃	〃	250t/h
5	〃	上部一方向焚均熱炉	〃	〃	68t/h
6	〃	直火式バッチ炉	バッチ	A 重油	7t/day
7	〃	ガス鑄棒加熱炉	連続	都市ガス	5.12t/h
8	〃	5帯連続式	〃	C 重油	180t/h
9	金属溶解炉	アルミ溶解炉	バッチ	B 重油	1.2t/h
10	〃	高周波誘導溶解炉	〃	電気	1.8t/h

3. 結果と考察

3.1 調査施設から排出される窒素酸化物

調査施設から排出される窒素酸化物の測定結果を表2に示す。窒素酸化物濃度は施設間の比較のため残存酸素濃度0%に換算した値で示し、窒素酸化物排出量及び排出係数はNO₂に換算した値で示した。

窒素酸化物濃度は、施設間でのばらつきが大きかったが、その度合いは連続炉よりバッチ炉の方が高かった。一方、窒素酸化物排出量は、連続炉がバッチ炉に比べて多かった。

投入熱量に対する窒素酸化物排出係数は、連続炉ではほぼ同程度であったが、バッチ炉ではばらつきが大きかった。これらの値を環境庁がこれまでにまとめた数値¹⁾と比較すると、金属加熱炉では小さく、金属溶解炉では同程度であった。一方、原材料処理量に対する窒素酸化物排出係数は、バッチ炉の方が連続炉より大きい傾向にあった。

3.2 窒素酸化物排出量

調査施設における窒素酸化物排出量と炉内容積との関係を図1に、炉への投入熱量との関係を図2に、湿り排出ガス量との関係を図3に示す。

窒素酸化物排出量は炉内容積とはほぼ比例関係にあったが、炉への投入熱量及び湿り排出ガス量との関係では、連続炉とバッチ炉の間で相異がみられた。すなわち、連続炉では、投入熱量・湿り排出ガス量に比例しているのに対し、バッチ炉では熱源が電気であるNo.10を除いて、これらと無関係にほぼ一定の値を示した。

表2 調査結果

施設番号	窒素酸化物濃度 (ppm)	窒素酸化物排出量 (kg/h)	窒素酸化物排出係数	
			対投入熱量 (kg/10 ⁶ kcal)	対処理量 (kg/t)
1	55	0.10	5.7	0.104
2	313	0.12	31.1	0.218
3	111	2.89	21.2	0.066
4	106	4.34	13.6	0.053
5	62	0.20	17.3	0.009
6	427	0.08	8.6	0.091
7	153	0.12	22.7	0.071
8	231	6.02	18.2	0.063
9	59	0.12	29.2	0.397
10	117	0.03	2.4	0.021

以上のことは、施設の規模が大きくなるほど窒素酸化物排出量が増大することを示すと考えられるが、バッチ炉では連続炉に比べてこの関係が明瞭ではなかった。これは、バッチ炉では施設規模が小さいため、操炉条件が変動しやすく、しかもその度合いも大きいこと、さらに炉および燃焼ガス排出系統の構造が施設ごとに大きく異なるため、窒素酸化物排出量がそのまま施設規模に対応していないと考えられる。

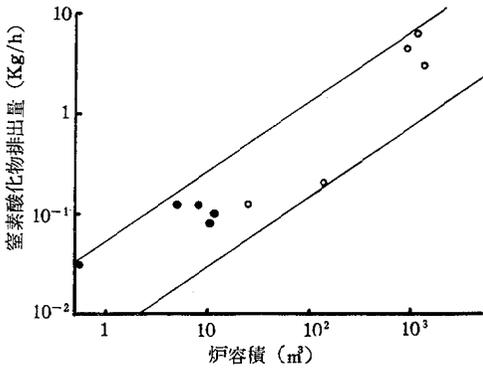


図1 炉容積と窒素酸化物排出量の関係
(○：連続炉，●：バッチ炉)

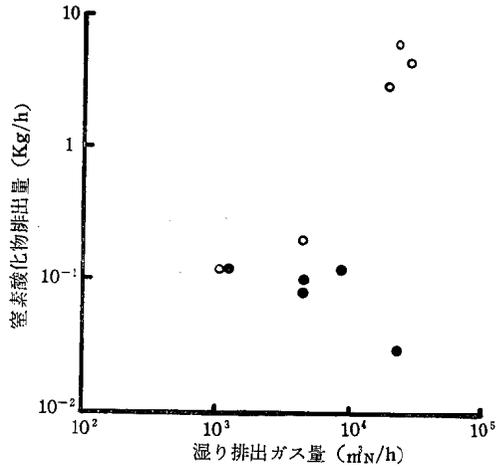


図3 排出ガス量と窒素酸化物排出量の関係
(○：連続炉，●：バッチ炉)

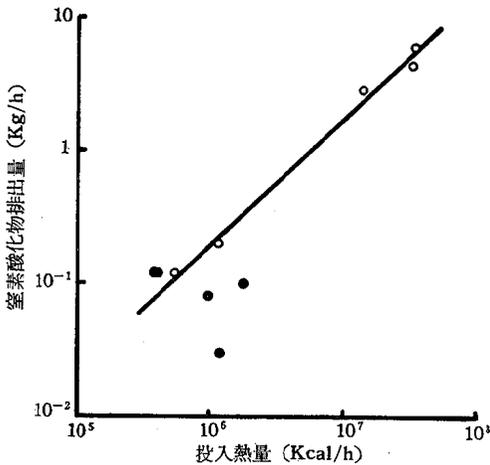


図2 炉への投入熱量と窒素酸化物排出量の関係
(○：連続炉，●：バッチ炉)

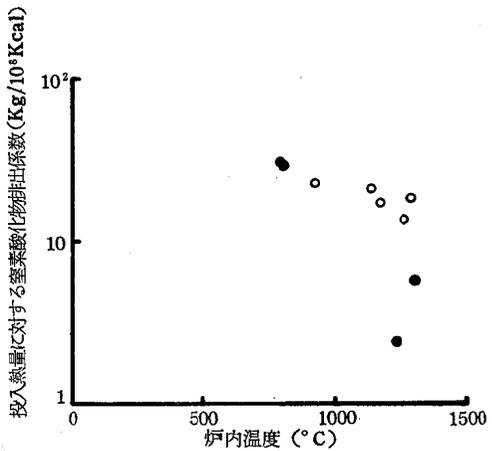


図4 炉内温度と窒素酸化物排出係数の関係
(○：連続炉，●：バッチ炉)

3.3 窒素酸化物排出係数

(1) 投入熱量に対する排出係数

窒素酸化物は、その発生機構の違いにより、Thermal NO_x と Fuel NO_x に分けられる。Thermal NO_x は燃焼温度が高いほど、また、高温域での燃焼ガス滞留時間が長いほど多くなるとされ、Fuel NO_x は燃料中のN含有量が高いほど多くなるとされている^{5),6)}。そこで、炉内温度と排出係数の関係をみると図4のようになり、温度による変化はほとんど無いか、むしろ炉温が高くなると排出係数が小さくなるものもみられた。

図2からわかるように、連続炉では、窒素酸化物排出量は投入熱量に比例すること、燃料の種類によらず排出係数がほぼ 20kg/10³kcal 程度の一定値にあることか

ら、今回調査した連続炉では排出される窒素酸化物は、Thermal NO_x の割合が高いと考えられる。一方、表2からわかるように、バッチ炉では、排出係数が燃料の種類によって異なり、A重油を使用している炉では5~10kg/10³kcal、B・C重油を使用している炉ではほぼ30kg/10³kcal、電気を使用している炉ではほぼ2kg/10³kcal程度であった。しかも、窒素酸化物排出量は投入熱量にかかわらずほぼ一定で、炉内温度の増加に対応するような排出係数の増大も認められないことから、今回調査したバッチ炉ではThermal NO_x より Fuel NO_x

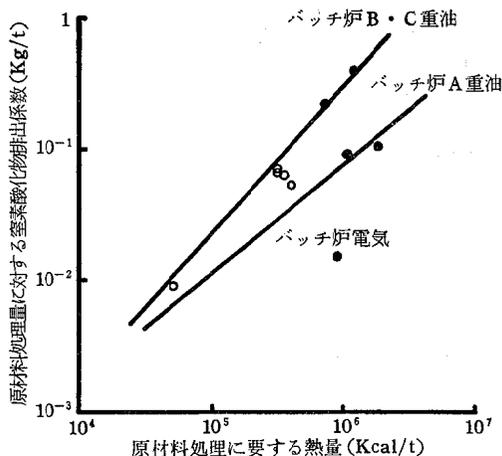


図5 原材料処理に要する熱量と窒素酸化物排出係数の関係
(○：連続炉，●：バッチ炉)

の方が大きな割合を占めていると考えられ、軽質油の使用が窒素酸化物排出量の削減に寄与していることが確認された。

(2) 原材料処理量に対する排出係数

原材料処理量に対する窒素酸化物排出係数と、単位原材料処理に要する熱量との関係を図5に示す。

原材料処理に要する熱量は、バッチ炉の方が連続炉より多く、排出係数は、処理に要する熱量の増加に伴って大きくなる傾向がみられた。また、バッチ炉の排出係数は、使用される燃料の種類による差が大きく、B・C重油を使用している施設では大きな値を示し、同じ熱量を使用したものとなればA重油を使用している施設に比べて、30%程度も大きな値であった。

これらのことは、処理に要する熱量の削減すなわち熱効率を上げることが窒素酸化物排出量削減対策の大きな要因であることを示している。さらに、バッチ炉においては、これに加えて、軽質油の使用により窒素酸化物排出量をかなり削減することができることを示している。

4. 結 言

金属加熱炉・金属溶解炉から排出される窒素酸化物を調査したところ、次のことがらが判明した。

- ① 窒素酸化物は、炉内容積・投入熱量・湿り排出ガス量の大きなものほど、排出量も多い傾向にあった。しかし、連続炉に比べバッチ炉では、この関係が明瞭ではなかった。

- ② 窒素酸化物は、連続炉では Thermal NO_x が、バッチ炉では Fuel NO_x がそれぞれ大きな割合を占めている。

- ③ 窒素酸化物排出量の削減には、熱効率の改善と燃料の軽質化が有効である。

- ④ 今回調査した施設において、投入熱量に対する窒素酸化物排出係数は、文献値と同等もしくはそれ以下であった。

この調査の実施にあたり御協力いただいた、大気保全課、福山保健所、廿日市保健所の関係各位に感謝します。

なお、本研究は環境庁委託業務である「昭和57年度大気汚染物質発生量原単位調査」の一部であることを付記する。

参 考 文 献

- 1) 環境庁大気保全局大気規制課 (1982) 窒素酸化物総量規制マニュアル, 302pp.
- 2) 広島県窒素酸化物低減対策技術調査検討委員会 (1979) 窒素酸化物低減対策技術調査報告書, 200pp.
- 3) 広島県環境保健部 (1983) 広島県環境白書 (昭和58年版), 20.
- 4) 環境庁大気保全局大気規制課 窒素酸化物対策技術マニュアル, 272pp.
- 5) 大気汚染研究協会 (1979) 大気汚染ハンドブック(4) 燃焼編, 126-130, コロナ社, 東京.
- 6) 永田勝也, 神成陽容, 外岡豊 (1983) 発生源データの基礎解析その5 数量化理論による排出要因分析, 第24回大気汚染学会講演要旨集, 575.

広島県における酸性雨(1)

—1980~1982年のpHの地域的差異—

大原 真由美

(1984年7月14日受理)

Acid Rain in Hiroshima Prefecture (1)

—Differences in the pH of rains collected at 8 stations during July 1980 and March 1983—

Mayumi OOHARA

1. はじめに

大気中のCO₂と平衡にある純水のpHは5.6~5.7である。これ以下を示す、いわゆる酸性雨の原因となるのは、大気中に放出されたSO_x、NO_xなどの汚染物質が移流拡散し、酸化され、これが雨水にとり込まれたSO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻に起因している。

酸性雨の日本での調査は昭和48年に起きた関東での被害に始まる。当時、雨による眼の痛みやのどの刺激などの人体被害や、ネギ・タバコ・キュウリ・ナスの上部が茶褐色に枯れるなど植物被害が発生し、その原因究明のため雨水のpHや成分調査が行われた¹⁾。以来、降雨強度の弱い霧雨などが問題視され、そのような雨に関する調査が精力的に行われている²⁾。その結果、雨水のpHは当時と同程度の酸性化を示している³⁾と報告されている。

広島県の場合、関東のような直接的な被害届けは出ていない。しかし、関³⁾によると、雨水による苔類の消失などが観測されており、広島県に降っている雨も酸性化していることが予想された。このため、初期降雨5mmまでの雨水のpH及びその成分分析を行う実態調査を、1980~1982年度の3年間、主要地域8か所で行った。

本報告では、第1報としてpHに関して、経年、経月、地域的差異を、データの分布特性、最大、最小、平均値から検討した。

2. 調査方法

2.1 調査地域

調査した地域をFig. 1に示す。県内の主要沿岸工業地域である大竹、呉、竹原、三原、福山と、都市域である広島と、内陸域の東広島及び庄原の計8地域で調査した。東広島は海岸線から15km離れた西条盆地の中心にある学園都市で、庄原は海岸線から50km内陸に入った中国山地沿いに位置する農業地域である。

調査地点は、これら地域のうち1地点とし、局所汚染のない地域の中心的な場所を選んだ。

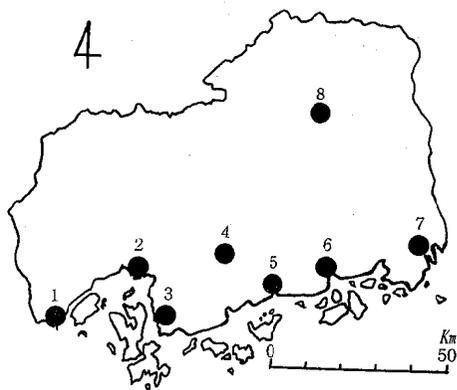


Fig. 1. Sketch map of sumping stations.

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

2.2 調査期間

1980~1982年度の3年間のうち調査月を定め、その間に降った雨を対象とした。調査月はTable 1のとおりである。

Table 1. Monthly period of data analysed.

station	Year 1980			1981			1982			1983		
	month	7	10	3	5	8	11	3	5	8	11	3
Ootake		—	—	—	○	○	○	○	○	○	○	○
Hiroshima		○	○	—	○	○	○	○	○	○	○	○
Kure		—	—	—	○	○	○	○	○	○	○	○
Higashi-hiroshima		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Takehara		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Mihara		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Fukuyama		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Shōbara		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

○ : collected, — : not collected

2.3 雨水採取方法

Fig. 2に示すように、感雨計と雨水採取器（小笠原計

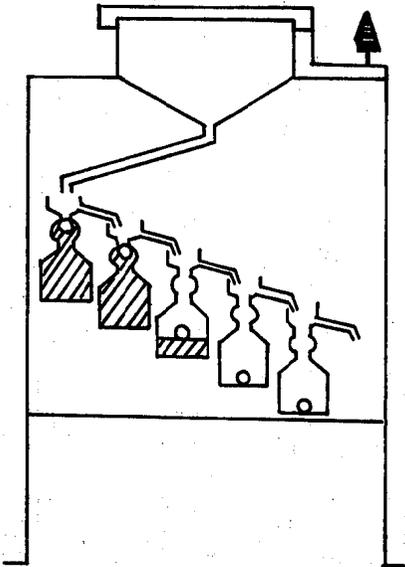


Fig. 2. The rain collector.

This collector gathers 100cc rainfall for precipitation 1mm.

器製作所、R-100型)を連動させ採取した。雨が降り始めると自動的に蓋が開くこの装置で、初期降雨5mmまでを1mm毎(100ml/1mm降雨)に分取した。

雨間間隔は24時間以上を原則にした。

雨水の採取は降雨終了後24時間以内とし、採取が休日にあたるものは除外した。

2.4 分析方法

雨水採取後試験室に持ち帰り、ただちにpHメーター(東亜電波製 Model HM-20B)で測定した。

2.5 解析方法

1mm毎の降雨を1検体とし統計解析をした。

3. 結果および考察

3.1 データの分布

3.1.1 経年的傾向

Fig. 3に1980年度の月別頻度分布を示す。

分布のピークはpH4.0~4.5か、4.5~5.0のどちらかにある。広島では7月、10月共に4.0~4.5に、竹原、福山では7月、10月、3月で4.5~5.0にピークがあり、これら3地域ではピーク位置が変わっていない。東広島、三原、庄原では、ピークが4.0~4.5あるいは4.5~5.0にあり、月によりピーク位置が変わっている。分布の形は、広島10月のように非常に鋭敏なものから、庄原3月のようになだらかな分布をしているものまで様々である。

通年でみると、ピーク位置は、広島、三原、庄原でpH4.0~4.5に、東広島、竹原、福山で1階級上のpH4.5~5.0にある。分布の性状は、広島、東広島、竹原、三原、福山で概ね類似しているが、庄原では分布がなだらかでやや異なっている。

Fig. 4には1981年度の月別頻度分布を示す。

大竹の8月、福山の5月、11月を除いて、分布のピークは1980年度と同様にpH4.0~4.5あるいは4.5~5.0にある。この年は、調査月すべてで分布ピーク位置が同一の地域はなく、5月、8月にpH4.0~4.5に、11月、3月に1階級高い4.5~5.0にピークがある地域が多い。通年では、ピークは、県西端地域の大竹と内陸の東広島、庄原で4.0~4.5に、その他の広島、呉、竹原、三原、福山で4.5~5.0にある。分布の形は1980年度よりやや広がっているが、庄原の分布が他の地域に比べなだらかであるという傾向は1980年度と同じである。

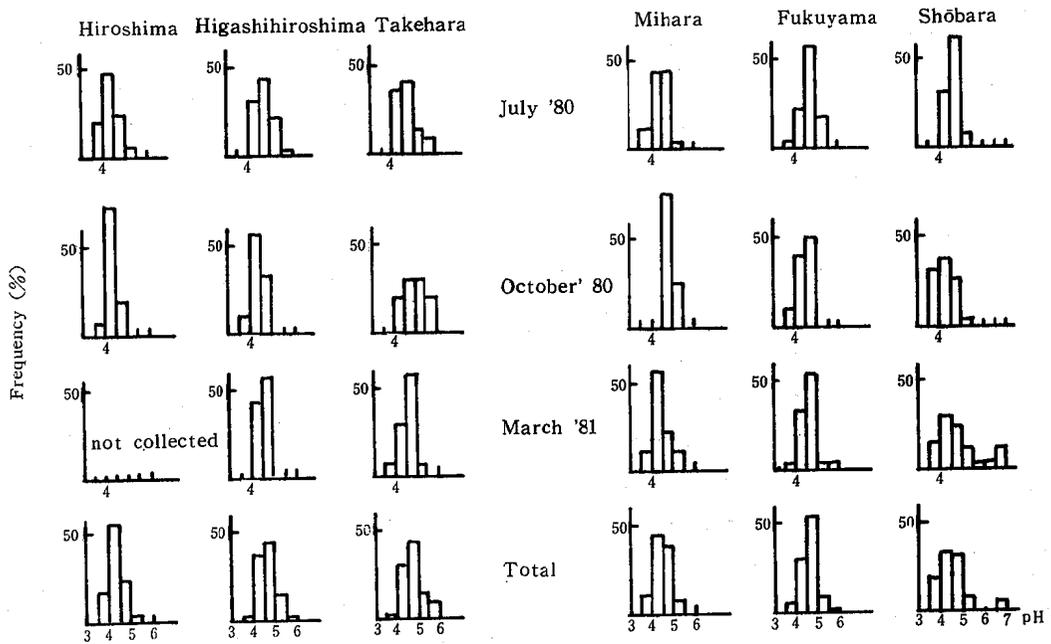


Fig. 3. Monthly frequency of pH collected at 6 stations during July 1980 and March 1981.

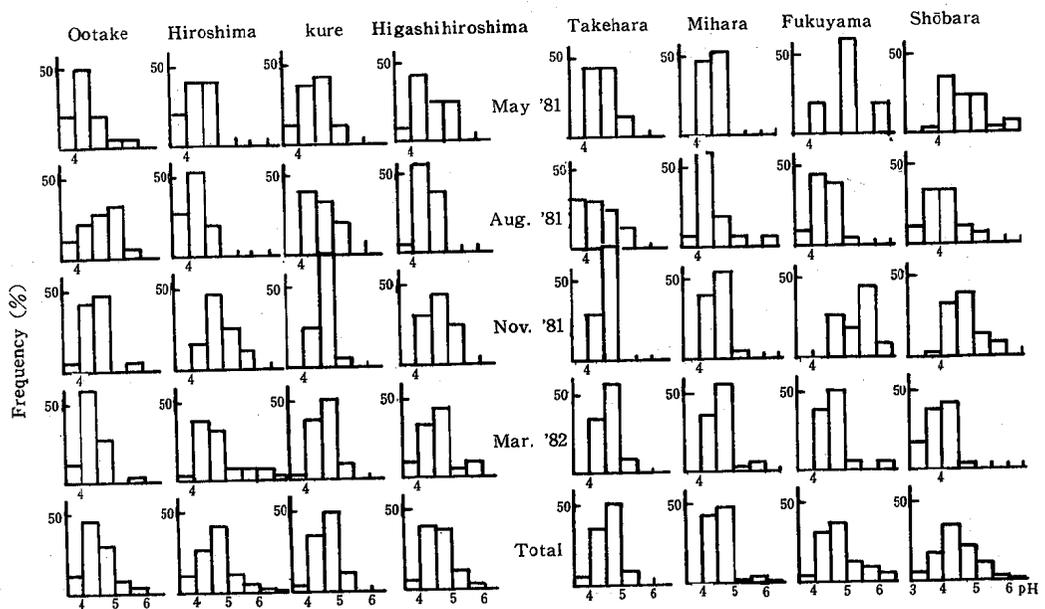


Fig. 4. Monthly frequency of pH collected at 8 stations during May 1981 and March 1982.

Fig. 5に1982年度の月別頻度分布を示す。

5月にpH4.0未満の低pH雨が降り、沿岸域のpH分布は総じて低pH側に偏った。特に広島、三原でのピークは、これまでになかったpH3.5~4.0にある。1981年度には11月、3月のピーク位置が5月、8月より1階級低pH側であったが、1982年度は11月、3月にもpH4.0~4.5にピークがあり、全体に低pHの傾向を示している。最も内陸にある庄原では、pHピーク位置は他地域より1階級高いpH側にあり分布の幅は他の地域より小さいという1980、1981年度とは逆な傾向を示した。

通年では、内陸の庄原を除き、大竹、広島、呉、東広島、竹原、三原、福山の7地域でピークが4.0~4.5にあり、この3年間の調査の中では最も低pH側の雨が多かった。

このように年毎に調べてみると、1980年度は季節を問わず広島、庄原の酸性が強く、1981年度は全県で春、夏に酸性が強く、1982年度は春に全県的に酸性が強く、かつ沿岸域は通年的に酸性の強い傾向があった。このような酸性度の違いは、大気汚染質、風向、風速、気圧配置、雲の履歴などの気象特性などと深く関わっており^{5),6)}、これらについては別稿に譲る。

3.1.2 広域的分布

前節のように雨水のpHは調査した年、月により大きく異なる。又、個々の降雨をとると、県下全域が4.0以下の酸性型であったり、沿岸域が内陸より酸性度が強い型であったり様々である。が、雨の酸性度の程度を広域的に比較することは重要なことなので、1981、1982年度のpHの頻度を円グラフで表わしてみた。(1980年度は大竹、呉で調査していないので除いた。)これをFig.6に示す。

どの地域も最も多い頻度を占めるのはpH4.0~4.5と4.5~5.0の雨で、前者が40%前後、後者が30%前後でpH4.0~5.0の雨が65~80%を占めている。残る30%がpH4.0未満と5.0以上の雨である。pH3.0~3.5の雨は県西端の大竹と内陸の庄原で各々15%で最も多く、沿岸域では大竹の15%から福山の3%へと東部程割合が少ない。さらに強い酸性度の3.5未満の雨は、大竹、広島で0.5%、庄原で5.4%、他の地域では0.0%であり、沿岸の大気汚染の強い地域より内陸の汚染の少ない庄原⁷⁾の方が酸性度の強い雨が降っている。

3.2 分布特性

これまでのpHに関するデータの分布の特性を調べる

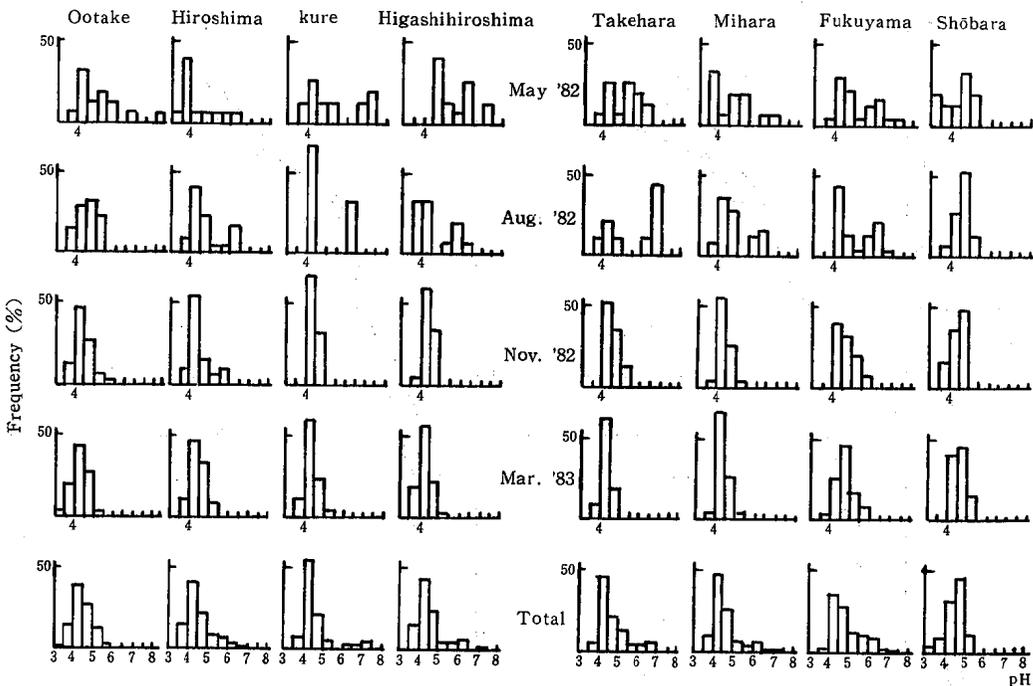


Fig. 5. Monthly frequency of pH collected at 8 stations during May 1982 and March 1983.

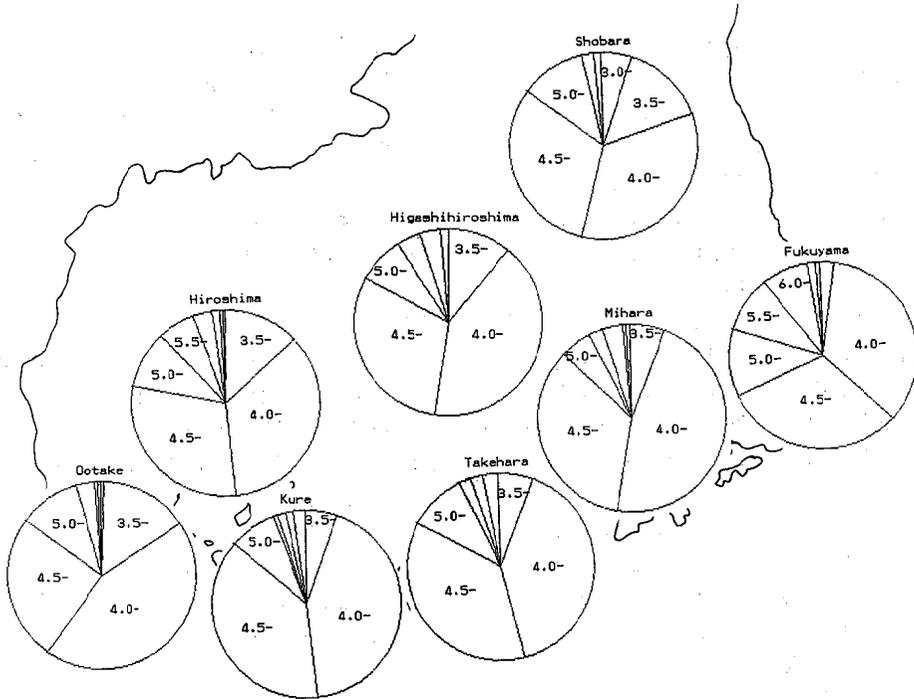


Fig. 6. Frequency of pH in precipitation 5mm during May 1981 and March 1983.
 3.0- : $3.0 \leq \text{pH} < 3.5$, 3.5- : $3.5 \leq \text{pH} < 4.0$, etc.

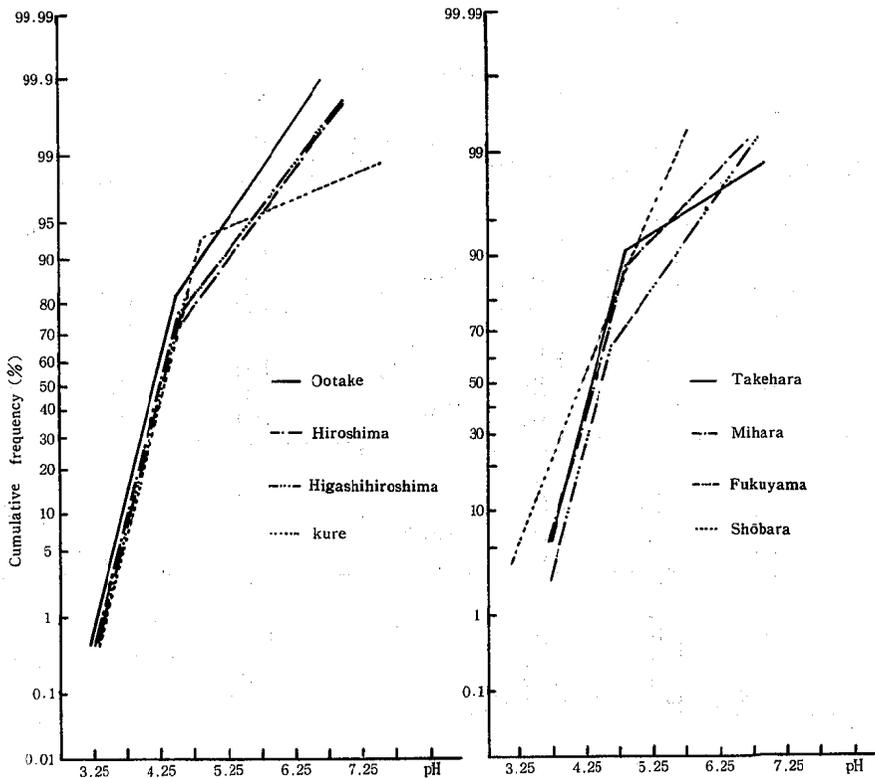


Fig. 7. Cumulative frequency polygon of pH in precipitation 5mm.

ために1981, 1982年度のデータを地域別に正規確率紙にプロットした。これをFig. 7に示す。

どの地域も pH 4.75 付近で折れ曲っており、pH 4.0~4.5の低 pH 群と 5.0~5.5の高 pH 群の2つの正規分布の混合分布が予想される。低 pH 側の直線の傾きは、庄原を除き、大竹、広島、呉、東広島、竹原、三原、福山で同一である。直線は大竹、広島、東広島、呉、竹原、三原、福山と西から東に向け順次 pH の高い側にずれている。庄原はこれらの地域と異なり直線の傾きが大きい。すなわち、庄原を除いた地域では分散の等しい正規分布をとり、そのピークは県西部程低 pH 側に東部程高 pH 側にある。庄原はこれらの地域よりも分散の大きい分布を

している。

一方、高 pH 側の直線の傾きは、逆に庄原で大きく、他地域よりも分散が大きい。庄原を除く地域の中では、大竹、広島、東広島、福山が同程度で、三原、竹原、呉の順に小さい傾きで、高 pH 群の分布は分散もピーク位置も異なっている。

3.3 最大・最少・平均値

Table 2 に月別の最大、最小、平均値を示す。

1980年度の最低値は各地域共に7月あるいは10月に出現しており、低い庄原で3.5、高い竹原で4.0である。最高値は出現月が地域により異っており、pH 値も5.1~

Table 2. Max, Min and Mean of pH in precipitation 5mm during 1980 and 1982.

	max min mean			max min mean			max min mean			max min mean			max min mean		
	'80/7			'80/10			'81/3			'80/7~'81/3					
Hiroshima				5.0	3.7	4.1	4.6	3.9	4.2	—	—	—	5.0	3.7	4.2
Higashi-hiroshima				5.5	4.0	4.5	4.7	3.9	4.3	4.9	4.2	4.4	5.5	3.9	4.5
Takehara				5.6	4.0	4.5	5.7	4.5	4.6	5.3	4.1	4.4	5.7	4.0	4.5
Mihara				5.1	3.7	4.3	5.0	4.5	4.6	5.0	4.2	4.3	5.1	3.7	4.3
Fukuyama				5.3	3.8	4.5	4.6	3.9	4.3	5.8	4.2	4.4	5.8	3.8	4.4
Shōbara				5.0	4.2	4.5	5.3	3.5	4.1	6.9	3.7	4.2	6.9	3.5	4.2
	'81/5			'81/8			'81/11			'82/3			'81/5~'82/3		
Ootake	5.9	3.7	4.1	5.5	3.7	4.4	5.5	3.9	4.4	4.7	3.6	4.2	5.9	3.6	4.2
Hiroshima	4.8	3.8	4.2	4.7	3.7	4.1	5.6	4.2	4.7	6.5	3.8	4.4	6.5	3.7	4.3
Kure	5.1	3.7	4.3	5.5	4.0	4.4	5.1	4.3	4.6	5.1	3.9	4.5	5.5	3.7	4.4
Higashi-hiroshima	5.4	3.9	4.4	4.8	3.9	4.3	5.2	4.0	4.5	5.6	3.8	4.4	5.6	3.8	4.4
Takehara	5.2	4.1	4.4	5.3	3.7	4.2	4.9	4.0	4.5	5.3	4.0	4.4	5.3	3.7	4.4
Mihara	4.9	4.0	4.4	6.4	3.7	4.2	5.7	4.2	4.5	5.5	4.1	4.4	6.4	3.7	4.4
Fukuyama	6.2	4.2	4.8	5.3	3.9	4.3	6.0	4.6	5.1	6.3	4.1	4.5	6.3	3.9	4.5
Shōbara	6.4	3.9	4.4	5.1	3.2	3.8	5.9	3.9	4.5	4.8	3.3	3.8	6.4	3.2	4.0
	'82/5			'82/8			'82/11			'83/3			'82/5~'83/3		
Ootake	8.1	3.5	4.3	5.5	3.7	4.3	5.6	3.7	4.2	5.1	3.6	4.1	8.1	3.5	4.2
Hiroshima	7.5	3.4	4.0	6.2	3.7	4.3	5.8	3.8	4.3	5.5	3.8	4.3	7.5	3.4	4.2
Kure	7.3	3.8	4.4	6.2	4.0	4.4	4.9	4.1	4.3	5.0	3.9	4.2	7.3	3.8	4.3
Higashi-hiroshima	7.0	4.6	5.1	6.1	3.9	4.2	4.8	4.0	4.4	5.0	3.6	4.1	7.0	3.6	4.3
Takehara	6.3	3.8	4.6	6.9	3.9	4.6	5.4	4.2	4.4	5.1	3.9	4.3	6.9	3.8	4.4
Mihara	7.0	3.6	4.2	6.3	3.8	4.4	5.3	4.0	4.3	5.4	4.1	4.3	7.0	3.6	4.3
Fukuyama	7.2	3.9	4.5	6.6	4.0	4.5	6.0	4.1	4.5	6.0	4.2	4.6	7.2	3.9	4.5
Shōbara	5.3	3.1	3.8	5.1	4.0	4.5	4.9	3.8	4.3	5.3	4.0	4.5	5.3	3.1	4.2

6.9と幅がある。平均値は4.1~4.6である。1981年度の最低値は3.2~3.9で、ほとんど8月に出現している。最高値は出現月がばらばらで、値は5.3~6.5である。平均値は3.8~5.1と、1980年度に比べ差が大きい。

1982年度の最低値は3.1~3.9で、1981年度よりさらに低いpH値が記録された。この最低値は1981年度と異なり、5月に大半の地域で記録されている。又、最高値が記録されたのも5月で、5.3~8.1という、かなり高いpH値が記録された。平均値は3.8~5.1と、1981年度と同じ値になった。

初期降雨5mmまでのpHに関する報告は古明地ら²⁾に

よってなされているが、広島県の結果は最低値、最高値共に東京都と同程度の値が出ている。平均値は、東京都の年平均値がpH4.3~4.8で、広島県が4.0~4.5であるから、広島県の方がpHがやや低い結果になっている。

3.4 地域別月平均値

Fig. 8に各地域毎の月平均値を示す。

地域別の月平均値の大きい特徴は、大竹、呉では年、月による差があまりなく、広島、庄原では月変動が大きいことである。庄原はまた、1981年8月、1982年3月、5月には、平均値が4.0以下で、平均としてはかなり低

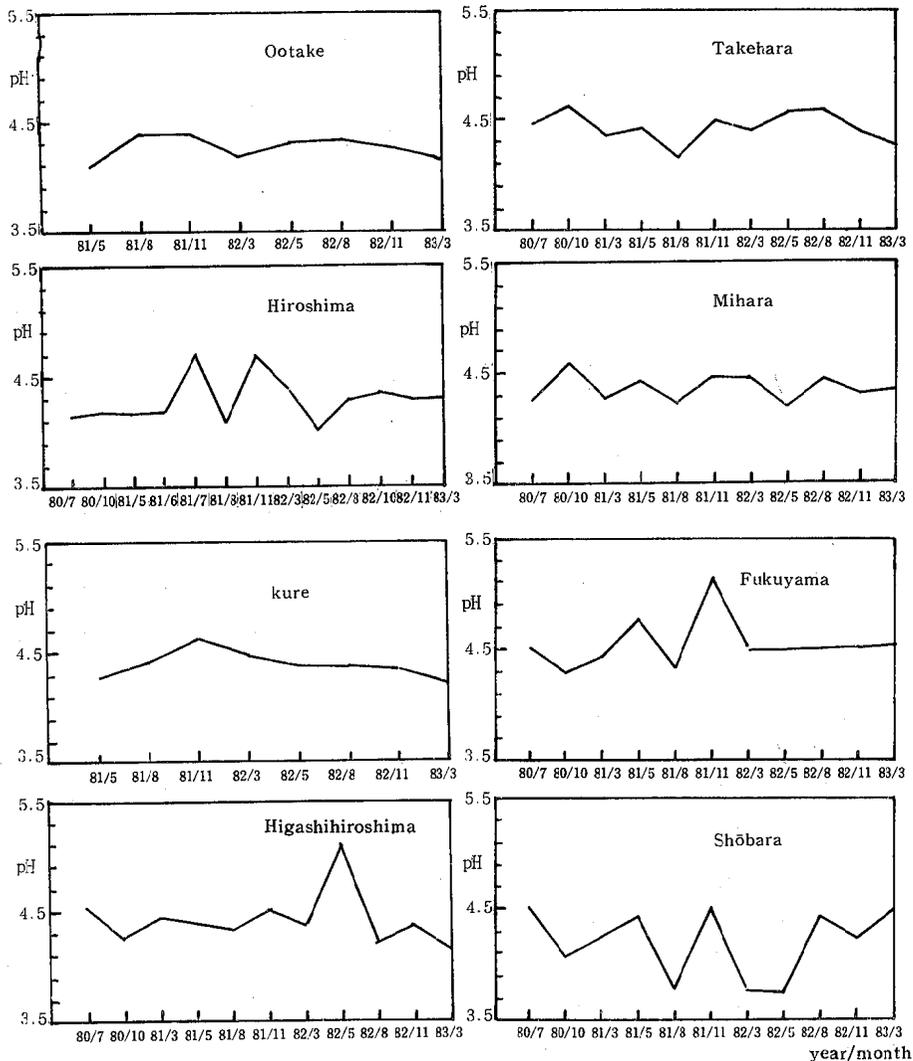


Fig. 8. Monthly average rain pH in precipitation 5mm at 8 stations.

い値を示した。

このように、ほとんど月変化のない地域や、月変動が大きい地域と、地域による特徴があるが、これらについては今後調査を続け、この時期だけに起こった現象であるのか、地域の特徴であるのかなどを検討する必要がある。

3.5 3年間の平均

Fig. 9 に3年間の平均値を示す。県西端の大竹から東端の福山まで、平均値は4.2から4.5と順次上がっている。

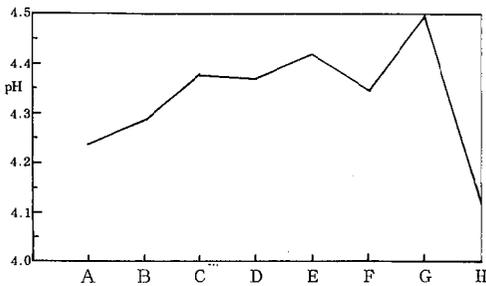


Fig. 9. Average rain pH in precipitation 5mm during July 1980 and March 1983.

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

る。内陸の庄原は、平均4.1で、県内で最低のpHを示した。この、内陸域が沿岸域よりもpHが低いという現象は関東などでも一部観測されていることであるが⁹⁾、広島県では、平均的にも内陸部の酸性度が強い傾向がみられた。このことに関して大気汚染質の移流問題をもからめ、今後原因究明をする必要があると思われる。

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5mmまでの分取によるpHの調査で次のことが明らかになった。

- ① 1980年度は季節を問わず広島、庄原の酸性が強く、1981年度は春、夏に酸性が強く、1982年度は全域春と通年沿岸で酸性度が強かった。
- ② 全域共pH4.0~4.5は40%、4.5~5.0は30%前後でpH4.0~5.0の雨は70%を占めた。pH4.0未満の雨は沿岸域では西部の大竹から東部の福山へと東部になる程少ない割合を示し、内陸の庄原は最も割合が多かっ

た。

- ③ 分布特性は各地域共2つの正規分布の混合とみなされた。低pH側の分布は庄原を除く地域で分散の等しい分布で、そのピークは西部程低pH側に、東部程高pH側にあった。庄原の分布はこれらの地域よりも分散の大きい分布であった。高pH側の分布は分散、ピーク位置共に地域により異なった。
- ④ 最低値は3.1、最高値は8.1、年平均値は4.0~4.5であった。
- ⑤ 月変動は大竹、呉で小さく、広島、庄原で大きかった。
- ⑥ 3年間の平均値は、県西端の大竹で4.2、県東端の福山で4.5で、西部程低い値だった。内陸の庄原は平均4.1で最も低かった。

5. お わ り に

酸性雨に関しては、昭和58年度から環境庁委託により、その発生機構と生態系への影響調査・研究が始められたばかりで、これからの課題である。本調査は、生態に影響を及ぼしやすい低pH雨をとらえる目的から、初期降雨5mmまでのみを調査してきた。しかし、環境への長期的な影響を考えると、初期降雨に続く雨水をも含め、 H^+ を始めとする SO_4^{2-} 、 NO_3^- などの汚染物質の地上への降下量を把握する必要がある。又、雨水と共に、乾性降下物の沈着量なども併せて調査する必要がある。又、北欧、北米のここ30年間における雨水の酸性化と、それによる生態の変化を考えると、 NO_x 、 SO_x などの大気汚染質と同様に雨水のpH、導電率などを監視していく体制をつくる必要があると考える。

最後に、雨水採取とpHの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) 大喜多敏一(1977)湿性大気汚染—酸性降雨—, 公害と対策, 13(7), 732—750.
- 2) 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, 106—113.
- 3) 関太郎, 私信.
- 4) 広島県, 印刷中, 湿性大気汚染調査(昭和55~57年度).
- 5) 大原真由美(1983)広島県における酸性雨と気象条件の関係, 日本気象学会関西支部例会講演要旨集,

広島県環境センター研究報告第6号(1984)

- 27号, 13—15.
- 6) 大原真由美, 野田昭則, 伊田泰康(1983) 広島県における酸性雨—気象要素との関係—, 第10回環境保全・公害防止研究発表会講演集, 73.
 - 7) 大原真由美, 瀬戸信也, 宮田賢二, 渡部浩章(昭和57年) 広島県 of 海陸風(宮田編), 395pp., 溪水社, 広島.
 - 8) 関東地方公害対策推進本部大気汚染部会—都三県公害防止協議会(昭和58年) 昭和56年度湿性大気汚染調査報告書, 66pp.
 - 9) 関東地方公害対策推進本部大気汚染部会—都三県公害防止協議会(昭和58年) 昭和57年度湿性大気汚染調査報告書, 72pp.

広島県における酸性雨

—大竹, 広島, 呉地域での1983年調査—

大原真由美, 伊田 泰康, 月野 龍治*¹,
正脇 和則*², 野戸 義夫*³

(1984年7月14日受理)

Acid Rain in Hiroshima Prefecture

—Rain acidity data at Ootake, Hiroshima,
Kure during August and November 1983—

Mayumi OOHARA, Hiromichi IDA, Ryuzi TSUKINO*¹,
Kazunori MASAWAKI*² and Yoshio NOTO*²

1. はじめに

直接的な急性被害に端を発する初期降雨重視型の酸性雨調査が全国的に広がっている¹⁾中で, 広島県も1980年から1982年度まで県内8地域で初期降雨の実態調査を行った²⁾。しかし, 1980年は暖冬・冷春・大冷夏, 1981年は豪雨・新緑寒波・梅雨寒む・秋冷, 1982年は7月豪雨・短い盛夏と, 気象の乱れた年であり, この間 pH や成分イオン濃度の月変化などは, 必ずしも一定の傾向を示さず, この間の結果が平均的なものか, 特異な例なのか, 欧米で言われているように年々酸性化しているのか—といった事はわからなかった。

酸性雨問題は欧米では1950年頃から大規模なネットワークで調査が続けられており, 国際的にも注目をあびている課題である。日本では, 本格的な実態調査, 発生機構解明の研究, 生態系への影響調査が始められたばかりである³⁾。

このような背景のもとで, 1983年度に広島県沿岸域の3地域で酸性雨の共同調査を行った。

本資料では, 1983年度の実態を示し, 1980~1982年度との比較を行った。

2. 調査方法

2.1 調査地域

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。

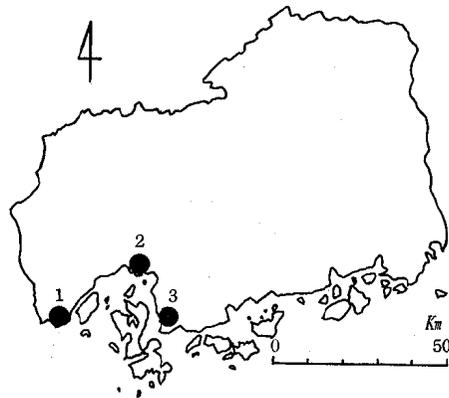


Fig. 1. Sketch map of sampling stations.

1. Ootake 2. Hiroshima 3. Kure

2.2 調査時期

1983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にした。

*1 大竹市環境保全課 *2 呉市公害対策課
*3 呉市衛生試験センター

*1 Ootake City *2,3 Kure City

2.3 雨水採取方法

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毎に分取した。雨間隔は24時間以上を原則にした。

2.4 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。

pH: ガラス電極法

導電率: 導電率計

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

3. 調査時期の気象概要

1983年8月は、太平洋高気圧におおわれて夏型の天気が続き曇りが多かった。25日早朝と27日にほぼ全県的な天気のくずれがあった他は、地域的に雷雲の発生によ

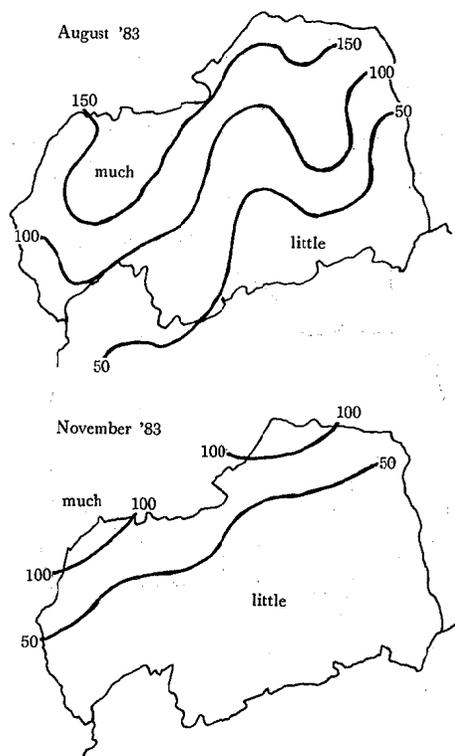


Fig. 2. Monthly rainfall amount (mm). (Hiroshima-ken Kisho Geppō, 1983 (8, 11))

るにわか雨が降った程度であった。気温は県南部では平年より高目に経過し、広島ではかなり高かったが、県北部では平年より低かった。降水量はFig. 2のように、県北部で100~200mmと平年並で、県南部では各地共平年より少なかった。日照時間は平年より多かった。

1983年11月は、上旬は高気圧におおわれて晴れの日が多かったが、中・下旬は冬型気圧配置が周期的に強まり、県北部で13日に初雪が降り、広島でも17日に初雪が降るなど寒さの訪れが早かった。気温は北部で平年より2°C前後、南部では1°C前後低く、降水量は北部で平年の50~70%、南部では平年の20~30%と、かなり少なかった。日照時間は平年よりやや多かったり。

4. 結 果

Fig. 3に初期降雨1~5mmまでのpHの変化を示す。8月16日は大竹でのみ雨が降っており、pHは5.4~6.2と高い値を示した。8月25日及び27日は全県的に雨の降った日であるが、25日は3地域共に低いpHの雨が降った日、最低が大竹で3.4、広島で3.7、呉で3.8であり、雨が降り進むに従って次第にpHが上がった。8月27日は比較的pHの高い日で5.0前後を示した。11月1日は呉

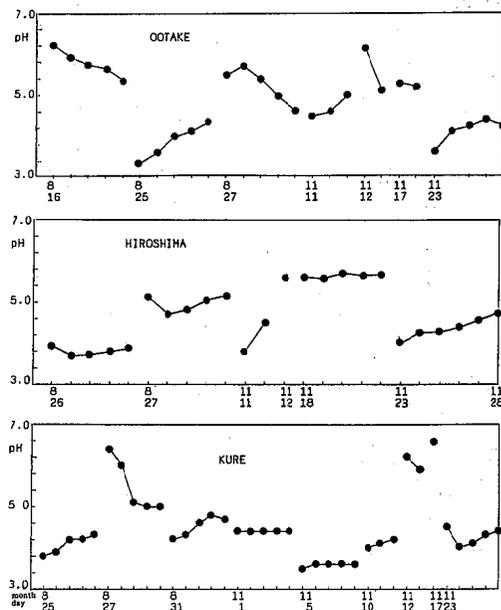


Fig. 3. PH variations in each mm of rain collected during August and November 1983.

で局地的に降った雨で、降雨中 pH が変動していない。11月5日の雨も呉での局地雨で、この日は3.5~3.6と低い pH の雨であった。11月10~12日は雨量が3~5 mm の弱い雨で、前半は低い pH、後半はやや高い pH を示した。17~18日も1~5 mm の雨量の少ない雨であり、この日は総じて pH 5.0以上の雨になった。11月23日は全県下で雨が降り、8月25日と同様、雨が降り進むにつれて pH が上昇した。この日の最低 pH は、大竹で3.6、広島で4.0、呉で4.0であった。

Fig. 4 に導電率の変化を示す。Fig. 3 の pH の動きと反対に、低い pH の8月25日や11月23日には高い導電率を、高い pH の8月16日や8月27日は低い導電率を示した。

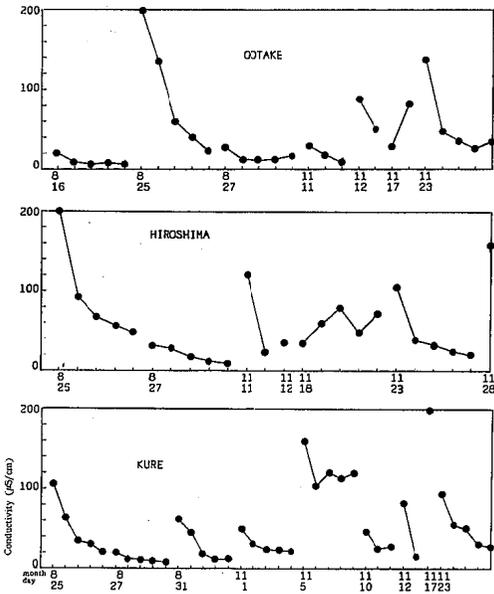


Fig. 4. Conductivity variations during August and November 1983.

Fig. 5 は Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ の変化を当量濃度で表わした図である。当量濃度の順位は、多くは $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- \approx \text{NH}_4^+$ であるが、11月12、17日は $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- \approx \text{NH}_4^+$ で、pH も高く、海洋性の雨水であることを示唆している。呉では11月5日に $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^-$ という NO_3^- 多含型の雨が降った。呉のこのような雨は他の地域ではあまり見られず、今後大気汚染質 (NO_x , SO_x など) との関連等を検討する必要があるだろう。

Fig. 6 ~ 8 に3地域のこれまでの調査結果を月平均値で表わした。pH は81、82年に比べやや低く、導電率及

びイオン濃度は高い傾向にあった。

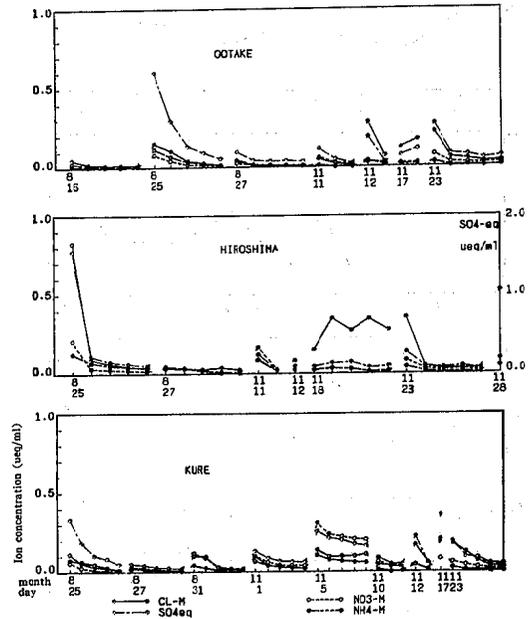


Fig. 5. Variation of Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ in precipitation 5mm during August and November 1983.

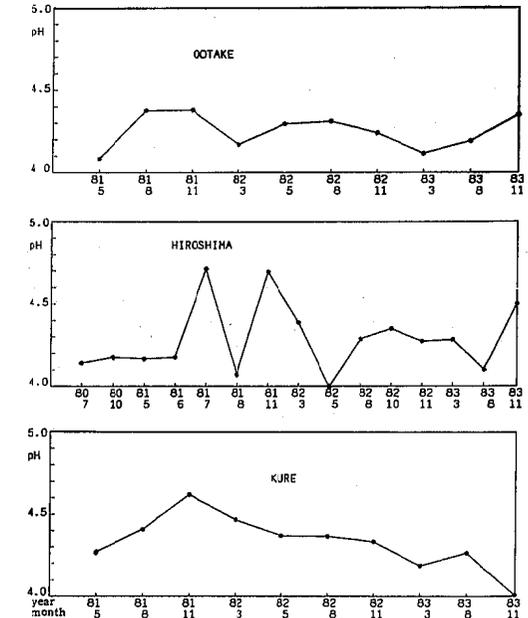


Fig. 6. Comparison of monthly average pH in precipitation 5mm 1983 with past 3 years.

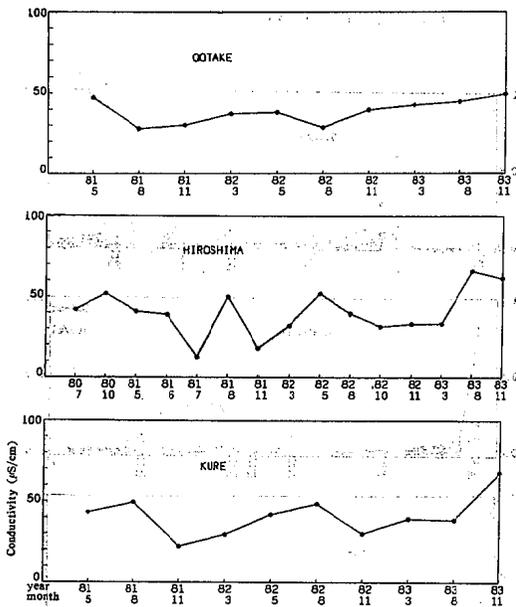


Fig. 7. Comparison of monthly average conductivity in 1983 with past 3 years.

5. ま と め

1983年8月と11月に大竹、広島、呉で雨水中のpH、導電率、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ を測定した結果、次の事がわかった。

1983年8月及び11月は、平年に比べ降雨量が極めて少ない月であった。8月は全県的には25日及び27日のみ、11月は10~12日、17~18日、23日にしか降らなかった。月平均値を81、82年度と比較すると、pHはやや低く、導電率及び Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ の当量イオン濃度は高い傾向にあった。組成イオンの当量濃度は、大半の雨では $SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^- \approx NH_4^+$ であるが、11月12日、17日はpHも高く、 $Cl^- > SO_4^{2-} > NO_3^- \approx NH_4^+$ となる海洋性の雨であった。呉では11月5日に $NO_3^- > SO_4^{2-} > NH_4^+ > Cl^-$ となる NO_3^- 多含型の雨が降った。

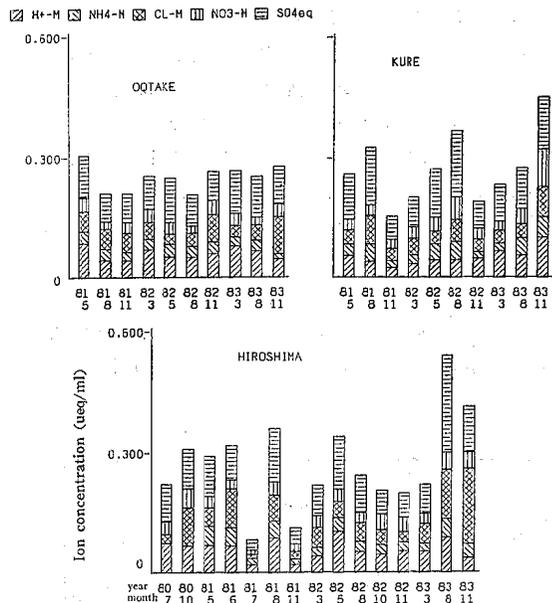


Fig. 8. Comparison of monthly average ion concentrations (H^+ , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) in precipitation 5mm 1983 with past 3 years.

引用文献

- 1) 玉置元則 (1984) 大気汚染と雨水の酸性化, PPM, 15(3), 2-11.
- 2) 広島県, 印刷中, 湿性大気汚染調査結果(昭和55~57年度)
- 3) 環境庁委託調査, 昭和58~.
- 4) 広島地方気象台(昭和58年8月, 11月), 広島県気象月報.

河川の自浄作用に関する研究 (第8報)

—河床微生物存在下における生物学的浄化機能の実験的検討—

田 口 哲

(1984年7月14日受理)

Studies on Self-Purification in Fresh Water VIII

—Experimental Studies on Biological Function of Self-Purification
in the Presence of River Bed Microorganisms—

Satoshi TAGUCHI

1. はじめに

河川の自浄作用は、大別すると、沈殿、吸着などの物理的作用と水中有機物の無機化等を伴う生物学的作用の2つに分類される。このうち水中有機物の無機化等に関する分解者としては、河川水中の微生物と河床に生息する微生物が考えられ、特に、生活排水が主に流入する都市小河川では、河床に多量の厚い微生物膜が形成されるため、水中有機物の分解に対する河床微生物の役割が注目されてきている^{1)~4)}。

そこで、都市小河川における河床の形状を考慮に入れた実験水槽を用いて、河床微生物を包含した形で水中有機物の分解について室内で実験を行った。また、ここで得られた水中有機物の浄化効果を二河川上流部(貴船橋~貯水池入口)の物質取流量から試算した値と比較したところ近似した値が得られ、実河川における汚濁物質の浄化能の推定が実験的に行えることが伺えたので報告する。

2. 実験方法

2.1 河床の形状の相違による浄化効果

河床表面を形成する砂や礫等の存在状態が河床微生物の現存量に影響することが推定されたので、二河川上流部の川角橋(図1)付近の河床表面の砂及びこの地点に25日間浸せきしておいて十分に河床付着生物を増殖させた9枚の礫(磁製タイル、5cm×5cm)をそれぞれ別の実験水槽(アクリル製丸型容器、300mmφ150H)に敷き詰め、同地点の河川水にTOCで10~15mg/lになるように脱脂粉乳を溶解させた試料液を各々の水槽に7ℓづ

つ注入した。これらの水槽を20°Cの恒温室内で6000ルクスの条件下で蛍光灯を1日に12時間照射して、水槽の底に敷きつめた砂等が乱れない速度で攪拌した。この間、1日おきに試料液の採取を行い、TOCの変化を調べ、この実験を3日間継続した。

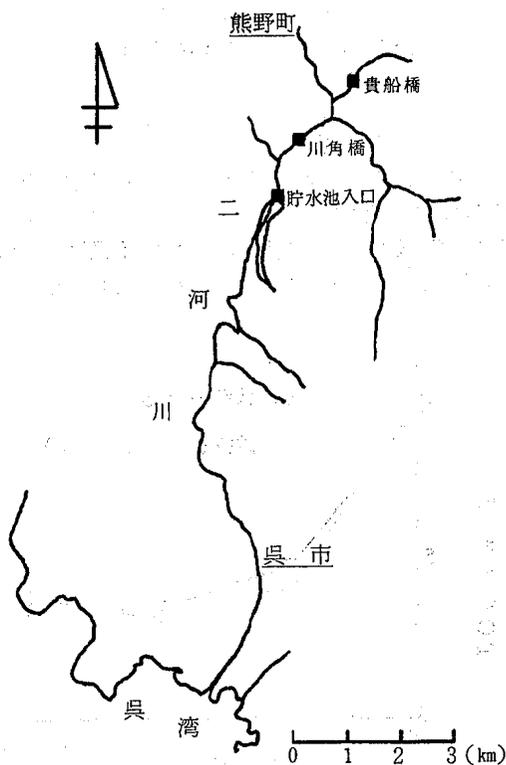


図1 二河川の概要

2.2 都市小河川の河床を想定した浄化効果

河床表面が砂と礫で半々の割合となっている場合を想定して、砂及び礫(磁製タイル, 9枚)が別個に敷いてある2種類の実験水槽を図2に示したように連結し、試料液14ℓを6ℓ/hrの速度で循環させて2.1と同様の温度、照明条件等で2日間実験を行った。

また、水中微生物だけによる汚濁物質の分解性をみるため、河川水に脱脂粉乳を加えた試料液についてもコントロールとしてTOCの経時的变化を各実験の都度同時に調べた。

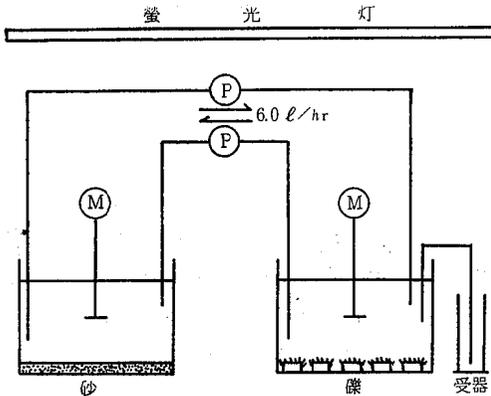


図2 模擬実験水槽の概要
M: 攪拌モーター P: 循環ポンプ

3. 結果と考察

河床表面の相違による試料液中TOCの経時的变化を砂及び礫の実験に分けて、それぞれ図3、図4に示す。まず、砂を敷いたときの実験水槽の水中有機物は、3日間の経時的变化でみると、コントロールとして用いた試

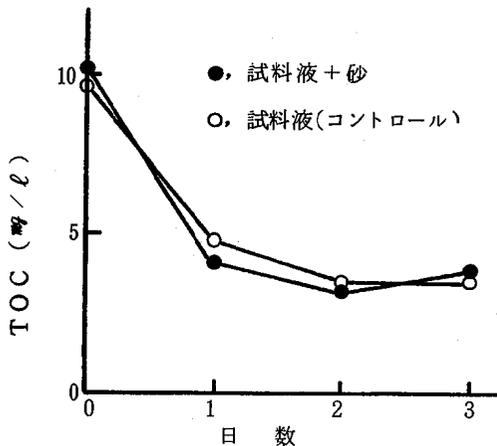


図3 砂を敷いた時の水中有機物の分解

料液そのものの変化とあまり大差なく減少したが、0~1日目の分解率はコントロールに比べ砂を敷いた実験で約1.2倍高くなっており、分解初期時において砂の効果は水中有機物の分解に若干認められる。

一方、礫存在下における試料液中のTOCの分解率は、0~1日目で約53%とコントロールの分解率に比べ約1.5倍となっており、砂を敷いた実験より高い浄化効果が見受けられる。このことから、河川水中における汚濁物質の微生物による分解に河床の礫が有効に働いていることが確認される。

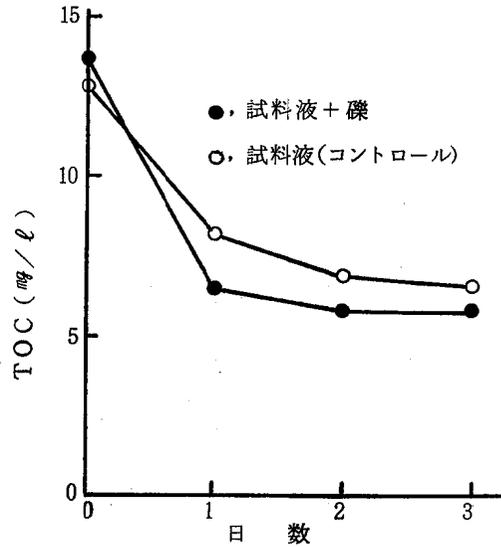


図4 礫を敷いた時の水中有機物の分解

このように、今回の実験では、河川水中の微生物だけによる分解に加えて、河床微生物、特に礫上に付着する微生物が水中有機物の分解に重要な役割を果していることが伺える。

次に、都市小河川における河床の形状を想定した砂と礫が半々の割合となっている模擬実験水槽(図2)を用いて、水中有機物の分解について検討した。この結果を図5に示す。

これをみると、TOCの初期濃度は、模擬実験で14mg/ℓ、コントロールでは13mg/ℓであったが、これらの経時的变化は両者ともほぼ指数的に減少する傾向を示している。また、0~1日目の分解率をみると、模擬実験では51%、コントロールでは36%となっており、その差の15%が砂及び礫半々で構成されている河床の有機汚濁物質に対するみかけ上の浄化効果と判断される。

そこで、この実験結果を基に、今回の実験条件に比較

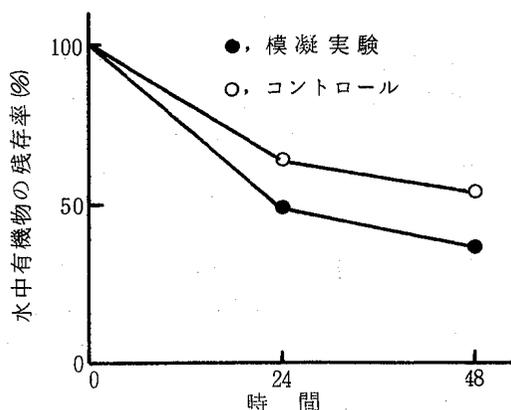


図5 都市小河川を想定した模擬実験水槽における水中有機物の分解

的一致した河床を有する二河川上流部（図1，表1）における有機汚濁物質の分解量を次式①，②により推定した。この試算結果を表2に示す。

$$D_1 = 0.36 \times 200 A C_0 \times 10^{-6} ; \dots\dots\dots \textcircled{1}$$

D_1 : 二河川上流部の水中微生物による分解量 ($kg \cdot C / 日$)

0.36 : 模擬実験での水中微生物による1日目の分解率 (1/日)

200 : 水深20cmにおける河床単位面積当たりの水量 (ℓ / m^2)

A : 二河川上流部の河床面積 (m^2)

C_0 : 貴船橋付近における河川水中のTOC濃度 (mg / ℓ)

$$D_2 = 0.15 \times \frac{14 A C_0}{0.084} \times 10^{-6} \dots\dots\dots \textcircled{2}$$

D_2 : 二河川上流部の河床微生物による分解量 ($kg \cdot C / 日$)

0.15 : 模擬実験での河床微生物による1日目の分解率 (1/日)

14 : 模擬実験水槽における試料液の量 (ℓ)

0.084 : 模擬実験水槽における砂及び礫の表面積 (m^2)

表2の結果から、二河川上流部の流入有機汚濁物質は、河川水中の微生物によって11.5～17.2 $kg \cdot C / 日$ 、砂及び礫上に生息する微生物によって3.9～5.9 $kg \cdot C / 日$ が分解を受け、全体として15.4～23.1 $kg \cdot C / 日$ の生物学的な浄化効果が推定される。

表1 二河川上流部の河川概要

・対象区間	貴船橋～貯水池入口
・流程距離	3.4km
・河床面積	16,000 m^2
・河川平均水深	20cm
・貴船橋付近のTOC濃度	10～15 mg / ℓ

表2 二河川上流部における水中及び河床微生物による分解量

水中微生物	河床微生物	全体
11.5～17.2	3.9～5.9	15.4～23.1
単位： $kg \cdot C / 日$		

一方、この試算地点間における物質収支量調査⁵⁾の結果から、当該区間の有機汚濁負荷の減少量を算出すると、表3のようになる。この有機汚濁負荷の減少量は、調査時の河川流量、季節等によりかなり変動したが、平均ではTOCが43 $kg \cdot C / 日$ となっており、その内訳はDOC成分が58%、POC成分が42%であった。

表3 貴船橋から貯水池入口までにおける汚濁負荷の減少量

	TOC	POC	DOC
最小～最大	19～70	10～30	7～40
平均値	43	18	25
標準偏差	19	8	12
n = 5	単位： $kg \cdot C / 日$		

ここで、この物質収支量調査の結果から求めたTOC減少量のうちDOC成分が生物学的作用、POC成分が沈殿作用による水中からの系外排除分と考えると、実河川調査で推定される有機汚濁物質の分解量は25 $kg \cdot C / 日$ となる。従って、今回、実験的に求められた水中有機物の分解量 (15.4～23.1 $kg \cdot C / 日$) は、当該河川における対象区間の実測から得られた値にほぼ一致する結果となり、水中及び河床微生物の有機汚濁物質浄化への寄与を実験的におおむね把握することができた。

4. 要 約

都市小河川における河床の形状等を考慮に入れた実験水槽を用いて、水中有機物の分解過程を調べた結果、次のことが明らかになった。

- 1) 河床微生物による水中有機物の分解は、砂に比べ礫上に生息する微生物が重要な役割を果していることが認められ、河床の形状による相違が見受けられた。
- 2) 都市小河川における河床の形状を想定した砂と礫が半々の割合となっている模擬実験水槽を用いて、二河川上流部(貴船橋～貯水池入口)の有機汚濁物質の分解量を算出してみると、水中微生物によっては $11.5\sim 17.2\text{kg}\cdot\text{C}/\text{日}$ 、河床微生物によっては $3.9\sim 5.9\text{kg}\cdot\text{C}/\text{日}$ となり、全体として $15.4\sim 23.1\text{kg}\cdot\text{C}/\text{日}$ の生物学的な浄化効果が得られた。
- 3) 今回の実験で得られた水中有機物の分解量($15.4\sim 23.1\text{kg}\cdot\text{C}/\text{日}$)は、実験条件に近い河床を持つ二河川上流部の物質収支量調査から試算した値(DOC減少量、 $25\text{kg}\cdot\text{C}/\text{日}$)とほぼ一致することが認められた。

本調査果結の一部は、第18回水質汚濁学会(59年3月)東京で発表した。

参 考 文 献

- 1) 相崎守弘(1981) 河川の富栄養化と自浄作用Ⅰ—付着微生物膜の発達と有機物除去活性—,「環境科学」研究報告集(B75—S504), 47—57.
- 2) 相崎守弘(1981) 河川の富栄養化と自浄作用Ⅱ—人工水路での実験—,「環境科学」研究報告集(B75—S504), 58—66.
- 3) 村上 健, 藤木 修, 山田幸男(1982) 河床付着生物群による浄化作用の研究, 昭和56年度下水道関係調査研究年次報告書集(建設省土木研究所), 19—24.
- 4) 花木啓祐, 川崎重明, 松本順一郎(1983) 付着生物による有機汚濁物質の分解に関する室内実験, 水質汚濁研究, 6(3), 145—150.
- 5) 町 美恵子, 近藤 勇, 積山幸枝, 佐渡忠典, 中森信夫, 田口 哲(1982) 二河川上流部における汚濁負荷について, 広島県環境センター研究報告, 4, 38—43.

河川の自浄作用に関する研究(第9報)

—都市小河川における河床沈殿物量とその由来—

田口 哲

(1984年7月14日受理)

Studies on Self-Purification in Fresh Water IX

—Estimation of Sedimentation Fluxes and Origin of River Sediment in a Small Urban River—

Satoshi TAGUCHI

1. はじめに

河川における沈殿作用は、従属栄養微生物による水中有機物の無機化等を伴う生物学的作用とともに、汚濁物質が浄化されて行く過程において重要な役割を果たしている。特に、都市小河川では、水深が浅く河川流量が少ないため、この沈殿作用は河川の自浄作用に占める割合が大きい。

一方、河床へ沈殿した汚濁物質は、晴天時において幾らかの生物学的な浄化を受け無機化されると思われるが、その大半は降雨増水時において一挙に掃流され、受水域に対する大きな汚濁負荷源となる。

そこで、都市小河川における沈殿作用の挙動を把握する目的で、ここでは富栄養化している二河川上流部¹⁾を対象として、河川懸濁物の河床へ沈殿する量及びこの由来について検討したので報告する。

2. 調査方法

二河川上流部の川角橋付近の瀬と淵がほぼ1:2の割合となっている区間において、晴天が数日続いた日を選び、昭和56年7月から58年5月にかけて、次に述べる調査を同時に計8回行った。

2.1 河床沈殿物量の算定

2.1.1 **トラップ法**: 円筒型容器(塩ビ製, 100mmφ×100H)5~8個を図1に示す川角橋のK2付近に河床の砂が入らないように容器の底から9cm程度になるまで静かに埋め、そこに1~3日間放置した後に捕集される量から、1日間における河床沈殿物量を単位面積当たりで算出した。

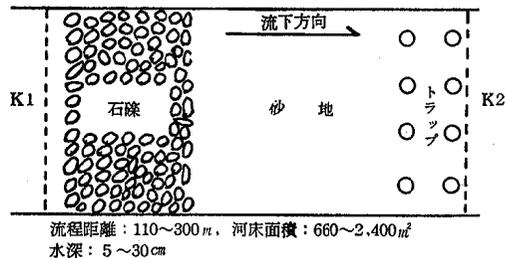


図1 二河川上流部における川角橋付近の概要

2.1.2 **物質収支法**: 図1に示すK1からK2(流程距離: 110~300m)の間における河川懸濁物の収支を午前10時, 午後1時及び3時の3回に分けて調べ、この各調査時ごとの負荷量差の平均値から、対象区間内における河川懸濁物の1日当たりの沈殿量を推定した。なお、このときの調査対象区間は、K1~K2の間における側溝からの流入負荷を極力なくするため、各調査ごとでK1及びK2をその都度移動させた。

2.2 河床付着生物の採取

川角橋のK1付近においてこぶし大の礫を数個採取し、その表面上の5cm×5cmの付着物をナイロンブラシで丁寧にはぎとり、少量の河川水に懸濁させて直ちに実験室にもち帰り、河床沈殿物の由来を調べる際の材料とした。

3. 分析方法

トラップ内の沈殿物、河川水中の懸濁物及び石礫上の付着物は、ワットマンGF/C(平均口径: 1.2μ)で吸

引る過し、ろ紙上に集められたものについて、C, N, P及び全クロロフィルa (T-Chl.a)等の化学組成を調べた。なお、沈殿物及び付着物については、吸引ろ過を容易にさせるため、あらかじめ一定量の精製水で希釈させておいたものを使用した。

また、生物種は沈殿物及び付着物の一部についてホルマリンで固定後、位相差顕微鏡により観察した。

主な化学分析の概要は、次のとおりである。

- ・有機炭素 (Org-C), 有機窒素 (Org-N) : CHNコーダー (柳本, MT-2型) により分析。
- ・全リン (T-P) : 酸性 $K_2S_2O_8$ 溶液中で加熱分解²⁾後、 PO_4-P としてモリブデンブルー法により分析。
- ・T-Chl.a : 90%アセトンで抽出後、クロロフォルムとフェオフィチンを分離定量³⁾して、その総和をT-Chl.aとした。

4. 結果と考察

4.1 河床沈殿物量の把握

各調査時においてトラップ内に捕集された河床沈殿物量の平均値とその標準偏差を図2に示す。

トラップ内の有機物量は、各調査ごとの平均値で全調査を通してみると、Org-Cで $0.46 \sim 5.48 g/m^2 \cdot 日$ 、Org-Nで $0.05 \sim 0.78 g/m^2 \cdot 日$ 、T-Pで $0.02 \sim 0.29 g/m^2 \cdot 日$ 及びT-Chl.aで $1.4 \sim 100 mg/m^2 \cdot 日$ の範囲内となっており、各調査時における設置位置の相違による量的変動と同様に各項目とも大きな変化を示している。また、これを季節的な面からみると、T-Chl.a量は夏季において高い値を示す傾向となっているが、その他の項目については、規則性のある季節変化はあまり見受けられない。

一方、トラップ内の各有機成分と河川流速との関係を全ての試料について検討すると、表1のようになり、河川流速が $0.07 \sim 0.30 m/sec$ の範囲内では、河床沈殿物量はT-Chl.a量を除くと5%の危険率で流速との間に負の相関が認められる。このことから、河川懸濁物が河床へ沈殿する量は、季節的な要因のほかに河川流速の影響が大きく関係するものと思われる。

表1 トラップ内の各有機成分と河川流速との相関係数

	Org-C	Org-N	T-P	T-Chl.a
流 速	-0.36*	-0.34*	-0.37*	-0.25

n=51, * ≥ 0.28 ($\alpha_{0.05}$)

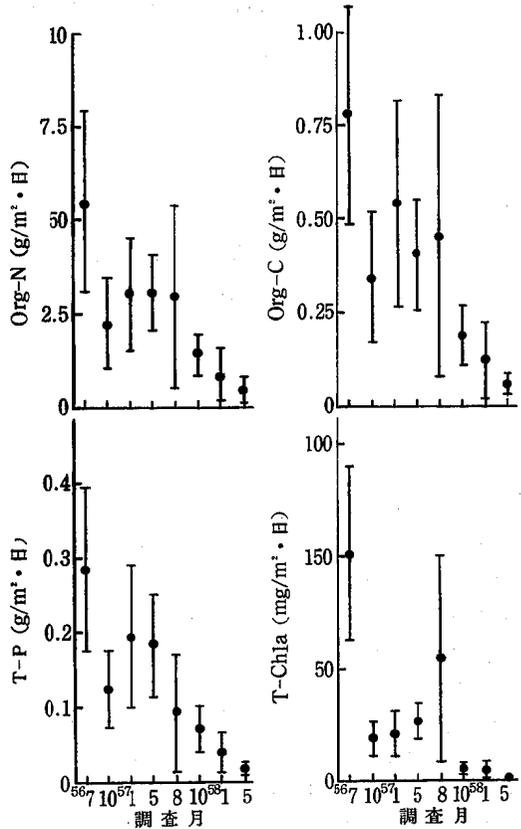


図2 トラップ内における Org-C, Org-N, T-P 及び T-Chl.a 量

K1からK2の間における河川水中の懸濁有機炭素 (POC)の収支及び物質収支法とトラップ法により求められる河床沈殿物量の比較を表2に示す。

K1からK2の間におけるPOCの負荷量差は、昭和56年7月と翌年の8, 10月の調査を除くと、 $1.5 \sim 6.0 kg \cdot C/日$ の範囲内で正の値を示しており、河川懸濁物が流下の過程で対象区間内の河床へ沈殿していることが伺える。そこで、この減少した懸濁物は、対象区間内の河床へ流下の過程で一緒に沈殿したものとして、1日間の河床沈殿物量を河床単位面積当たりで求めると、 $0.88 \sim 4.0 g C/m^2 \cdot 日$ となる。

一方、K1からK2の間における負荷量差が負の値を示した夏季の調査では、K2付近の河床で沈殿物が肉眼的に観察されたにもかかわらず、流下に伴って河川懸濁物の増加が認められ、この方法では沈殿量を把握することができなかった。これは、表3に示すように、夏季におけるK1及びK2のT-Chl.a濃度が $15 \mu g/l$ 以上であ

表2 K1からK2の間におけるPOCの収支及び物質収支法とトラップ法による河床沈殿物量の比較

調査年月日	河床面積(A) (m^2)	K 1 ($kg \cdot C/日$)	K 2 ($kg \cdot C/日$)	K1-K2 ($kg \cdot C/日$)	物質収支法* ($g \cdot C/m^2 \cdot 日$)	トラップ法 ($g \cdot C/m^2 \cdot 日$)
56. 7. 30	970	19.9	26.6	- 6.7	- 6.9	1.9-8.9
10. 21	660	15.9	14.4	1.5	2.3	1.0-3.7
57. 1. 20	1500	32.1	26.1	6.0	4.0	1.4-4.4
5. 18	1400	13.9	12.3	1.6	1.1	1.4-4.6
8. 3	1500	20.1	25.7	- 5.6	- 3.7	1.1-5.7
10. 27	1500	17.1	18.7	- 1.6	- 1.1	0.7-2.7
58. 1. 19	1400	25.6	22.0	3.6	2.6	0.2-2.2
5. 10	2400	34.4	32.3	2.1	0.9	0.3-0.8

* : (K1-K2)/A

ること、またこのK2/K1比が1.3, 1.8と他の季節に比べ高い値を示していること等を考慮に入れると、対象区間内における付着藻類の剥離量がK1からK2の間で沈殿する汚濁負荷量に比べ多かったことが考えられる。

次に、物質収支法とトラップ法から求められたOrg-Cの河床沈殿物量を比較してみると、調査対象区間内において剥離量が多かったこと等により、K1~K2間の物質収支が負の値を示した調査を除くと、両者の間にはオーダー的な大差は見受けられない。従って、トラップ法と物質収支法を併用することによって、自浄作用のうちの沈殿作用と河床付着生物群の剥離現象との関係にある程度まで把握することができるものと考えられる。なお、このことについては、調査事例を数多くして更に検討して行く必要がある。

表3 K1, K2地点における河川水中の T-Chl.a

調査年月日	K 1 ($\mu g/l$)	K 2 ($\mu g/l$)	K2/K1
56. 7. 30	15.4	19.8	1.29
10. 21	6.6	6.0	0.91
57. 1. 20	5.9	5.5	0.93
5. 18	6.3	5.5	0.87
8. 3	15.0	27.1	1.81
10. 27	2.4	2.6	1.08
58. 1. 19	2.3	2.5	1.09
5. 10	2.9	2.7	0.93

4.2 河床沈殿物の由来

都市小河川では、河床に沈殿する懸濁物は工場・事業場排水及び生活排水等の流入汚濁物質と河床に生息する付着生物群の世代交代に伴う剥離物が主に考えられる。

表4 河床付着生物群の有機成分と T-Chl.aとの関係

y	x	1次回帰式	相関係数
Org-C	T-Chl.a	$y=38.1x+1.91$	0.940
Org-N	T-Chl.a	$y=7.15x+0.22$	0.955
T-P	T-Chl.a	$y=1.21x+0.62$	0.789

n=39~49

そこで、河床沈殿物の起源を明らかにする目的で、表4に示す付着物の T-Chl.a と各有機成分との関係より導き出される傾きと、トラップに捕集される T-Chl.a から次式に示す方法で付着藻類由来のC, N, Pの有機物量を求めた。

$$A = B \times C$$

A : 付着藻類由来のC, N, Pの有機物量 ($g/m^2 \cdot 日$)

B : トラップ内の T-Chl.a 量 ($g/m^2 \cdot 日$)

C : 表4に示す各関係式の傾き

$$[C/T-Chl.a=38.1, N/T-Chl.a=7.15, P/T-Chl.a=1.21]$$

ここで、トラップ内におけるC, N, Pの有機物量に対する藻類由来の割合を各調査ごとの平均値で表わすと図3のようになる。これをみると、付着藻類由来の割合はOrg-Cで11.4~70.5%, Org-Nで18.7~92.9%, T-Pで9.3~70.1%の範囲内で推移しており、各項目と

も夏季で高く、他の季節では50%以下となっている。

このように、夏季で付着藻類由来の有機物が多くなるのは、トラップ内に緑藻類である *Stigeoclonium* sp. の残骸が多数見出されることから、前報りに報告したように、夏季において付着藻類の増殖が活発に起こり、その結果生じる剝離物がトラップ内に捕集されたものと考えられる。

また、昭和57年1月の調査では、図2に示したように、トラップ内にながりの有機物が捕集されているにもかかわらず、付着藻類由来の割合は少ない。この原因としては、石礫上の付着物及びトラップ内の沈殿物から細菌類の *Sphaerotilus* sp. (ミズワタ) が多量に観察されていることから、トラップ内における付着藻類の現存量が少なかったことが考えられる。

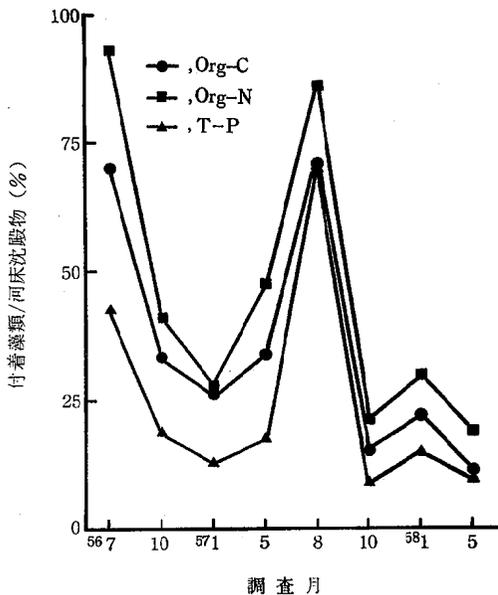


図3 トラップ内の有機成分に対する付着藻類由来の割合

以上のことから、河川流量が定状的であれば、工場・事業場排水及び生活排水等の汚濁物質は、年間を通して、ほぼ一定速度で河床へ沈殿しているものと考えられるので、都市小河川における河床沈殿物量の変動は、河川流速等の物理学的な環境要因の変化と同時に、河川環境に種々の影響^{4,5)}を及ぼしている付着藻類及びミズワタ等の河床付着生物群の剝離の度合によって大きく左右されることが認められる。

5. 要 約

都市小河川における沈殿作用の挙動を把握する目的で、二河川上流部を対象として、トラップ法と物質収支法により河川懸濁物の河床へ沈殿する量及びその由来について検討し、次のことが明らかになった。

- 1) トラップ法による河川沈殿物量は、各調査ごとの平均でみると、Org-Cで $0.46 \sim 5.48 \text{ g} \cdot \text{C} / \text{m}^2 \cdot \text{日}$ の範囲内にあり、Org-N, T-P及び T-Chl.aともかなりの変動を示した。
- 2) 調査対象区間において実測したPOCの物質収支量は、調査時の河川流速及び季節によって流下の過程で減少・増加の傾向が見られ、減少時において $0.88 \sim 4.0 \text{ g} \cdot \text{C} / \text{m}^2 \cdot \text{日}$ の沈殿量が推定された。一方、夏季では流下に伴いPOCの増加が認められ、付着藻類の剝離が河床へ沈殿する汚濁物質に比量的に優先した。
- 3) 都市小河川における河床沈殿物量の変動は、河川流速等の物理学的な環境要因のほか、特に夏季において付着藻類由来の沈殿物が多いことから、河床付着生物群の剝離の度合によって大きく左右されることが認められた。

本調査結果の一部については、第16回水質汚濁学会(昭和57年3月、東京)で発表した。

参 考 文 献

- 1) 田口 哲 (1981) 河川の自浄作用に関する研究(第2報) —都市小河川における浄化特性について—, 広島県環境センター研究報告, 2, 23—27.
- 2) 環境庁水質保全局 (1975) 瀬戸内海栄養塩収支挙動調査のための水質等試験法, 83—86.
- 3) 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.
- 4) 田口 哲 (1983) 河川の自浄作用に関する研究(第6報) —都市小河川における河床付着生物群の増殖と剝離—, 広島県環境センター研究報告, 5, 29—34.
- 5) 田口 哲 (1981) 河川の自浄作用に関する研究(第3報) —降雨時における河川水質の変動について—, 広島県環境センター研究報告, 2, 28—31.

生活排水に関する研究(第5報)

一厨房排水の有機汚濁成分とその分解性—

橋本 敏子, 田口 哲

(1984年7月17日受理)

Studies on Household Waste Water V

—Organic Pollutant Elements and Degradation of Kitchen Wastes—

Toshiko HASHIMOTO and Satoshi TAGUCHI

1. はじめに

近年、生活雑排水による都市河川の汚濁が進行し、この対策が重要な課題となっている。このため、生活雑排水中の汚濁物質の化学的性状を知ることは、今後の生活雑排水対策にとって非常に有意義なことと考えられる。そこで、今回は生活雑排水のうち汚濁負荷が最も高い¹⁾厨房排水を対象とし、その化学的性状等を把握するとともに室内分解実験を行い河川水中での厨房排水の分解状況を検討した。また、これらの実験結果から自然の効果的な利用による生活雑排水中の汚濁物質の除去率を試算したので、その結果について報告する。

2. 調査方法及び分析方法

図1に示すように、厨房排水だけを採取できる30世帯のアパート1棟を対象として、厨房排水を16時から22時までに1時間毎に計7回採水し、同時に流量測定も行っ

た。その厨房排水原水を実験室に持ち帰り、Whatman GF/C(平均孔径1.2 μ)のろ紙でろ過した後、BOD及びCODについては原液とろ液について、TOC(全有機炭素)、炭水化物、蛋白質、脂質については、ろ液とろ紙上の残留物について分析を行った。また、同じ場所から採取した厨房排水と、二河川上流部の河川水(BOD 2.9mg/l)を1:9の割合で混合したものを試水とし、暗所、20°Cにおいてスターラーでかく拌しながら5日間置いて分解実験を行った。その間に計6回の採水を行い、前と同様にBOD等を測定した。また、使用した河川水についても同様に分解実験を行った。炭水化物、蛋白質、脂質態の炭素については、溶存成分はろ液のまま、また懸濁成分は、ろ紙上の残留物について前処理したもの²⁾を分析した。分析方法は次のとおりである。

炭水化物(CHO)：フェノール硫酸法³⁾で分析した。標準物質はグルコースを用い、炭素換算は分析値に0.40を乗じた。

蛋白質態炭素(PC)：ローリーフォリン法⁴⁾で分析した。標準物質は牛血清アルブミンを用い、炭素換算は分析値に0.49を乗じた。

脂質態炭素(LC)：過ヨウ素酸化法⁵⁾で分析した。標準物質はトリパルミチンを用い、炭素換算は分析値に0.76を乗じた。

また、TOCについては、溶存成分はオートクレーブで湿式酸化分解処理後 Oceanography International Corp. Model 0524 TOC分析計を用いて測定し、懸濁成分は柳本CHNコーダーMT2型を用いて分析した。

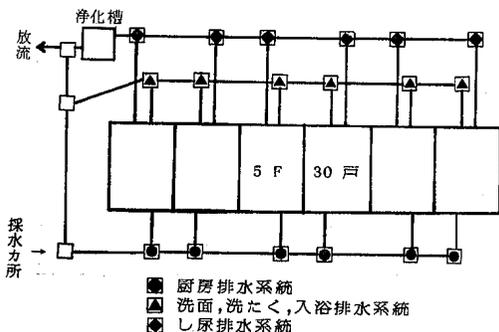


図1 調査対象住宅の排水系統図

3. 結果と考察

3.1 厨房排水の性状

厨房排水7試料のBOD, COD, TOCをそれぞれ全量, 溶存成分, 懸濁成分別に分けて調べた結果と, 全量に占める各水質項目の懸濁成分の割合を表1に示す。

表1 厨房排水の汚濁物質と全量に占める懸濁成分の割合

		BOD	COD	TOC
全量 (mg/l)	平均	470	260	250
	範囲 (最小-最大)	370-670	180-320	200-310
溶存成分 (mg/l)	平均	250	210	170
	範囲 (最小-最大)	190-330	140-270	130-220
懸濁成分 (mg/l)	平均	220	51	80
	範囲 (最小-最大)	130-380	20-90	58-110
懸濁成分 /全量 (%)	平均	47	20	32
	範囲 (最小-最大)	35-57	7-30	25-40

これを平均値で見ると, 溶存成分はBOD, COD及びTOCの間では大きな差がなかったが, 懸濁成分はBODがCOD及びTOCの約3~4倍の値を示していた。また, 懸濁成分の全量に占める割合はBODで47%, CODで20%, TOCで32%を示し, CODとTOCは懸濁成分の全量に占める割合が低かった。これらの結果から, 厨房排水の処理方法として簡易沈殿槽だけを設置した場合には, BODは沈殿作用により多少の削減効果が期待できるが, COD及びTOCではBODに比べると, その効果は低いものと思われる。

次に, これらの試料のTOCをCHC, PC, LCに分け流量を乗じて負荷量として全量, 溶存成分, 懸濁成分に分けて示したのが図2である。

これを見ると全量では炭素3態でTOCの97%を占めている。その内訳はLCが53%と最も大きく, 次いでCHCが34%, PCが12%であった。次に, 溶存成分について見るとCHCとLCはともに42%の値を示し, PCは12%で最も少なかった。懸濁成分ではLCが72%と最も大きなウエイトを占め, 次いでCHCが16%であり, PCは11%で少なかった。

田中ら⁹⁾が行った庄内川の調査では, 河川水のTOCのうち, 溶存成分, 懸濁成分の量はCHCではそれぞれ4~12%, 10~28%, PCでは11~25%, 40~60%, LCでは4~19%, 5~13%を占めている。この結果と比較してみると厨房排水の方が溶存, 懸濁成分ともにLCの割合が非常に高い値を示している。これは, 厨房排水

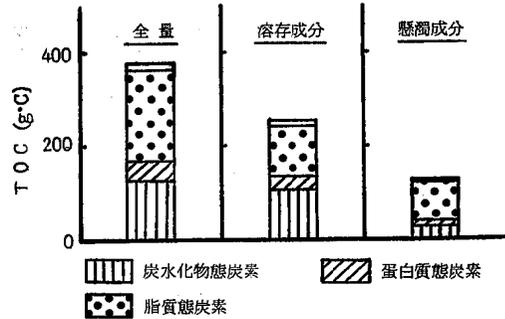


図2 厨房排水中の形態別有機炭素量とそれに占める炭素3態の割合

中の脂質が排水口から河川水中に排出されるまでに, 排水管壁や側溝等に付着するために濃度が低下し, 河川水中では低値を示しているのであろう。また, PCに対するCHCの比率は溶存, 懸濁成分ともに厨房排水の方が河川水に比べて大きい。これは, 河川水中での分解性の違いに起因しているものと思われる。

3.2 厨房排水の河川水中での分解

厨房排水と河川水を混合し, 模擬河川とみなして分解実験を行ったときのBOD, COD, TOCの変化を全量, 溶存成分, 懸濁成分別に図3に示した。この試水に

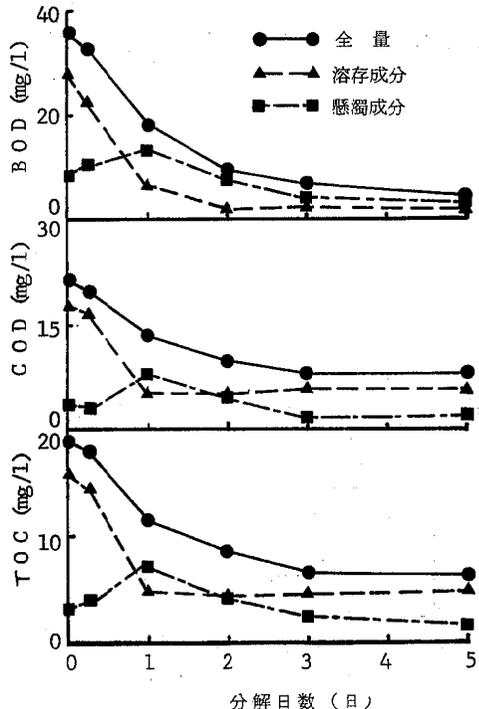


図3 模擬河川における試水中の汚濁物質の変化

おける汚濁物質の分解状況を全量について各水質項目別に見ると、5日目の分解率はBODで87%、CODで64%、TOCで67%となっている。このことから、BOD成分はCODやTOC成分より分解性が良いことが伺える。ここで、0日目から1日目までの試料の分解について溶存及び懸濁成分別に見ると、溶存成分はどの項目も急速に減少するのに比べて、懸濁成分は初期値に対して1日目はBODで1.6倍、CODで2.2倍、TOCで2.1倍の増加を示している。これらの現象を詳細に検討するためにTOCの内容をCHCとPCに分けて調べ、図4に示した。この図から、0日目から1日目にかけたのDOCの減少は、PCよりCHCの方が、また、POCの増加はCHCよりPCの方が特に関与していることがわかった。ここで、POCの増加の主な原因は、DOCを利用して微生物が増殖した結果によるものと思われる。なお、脂質については、試料水中で均一にならないために今回の分解実験の分析対象から除外したが、図2に示したように厨房排水中のTOCに占める割合が大きいことから、今後脂質についても分解性の検討を加える必要がある。

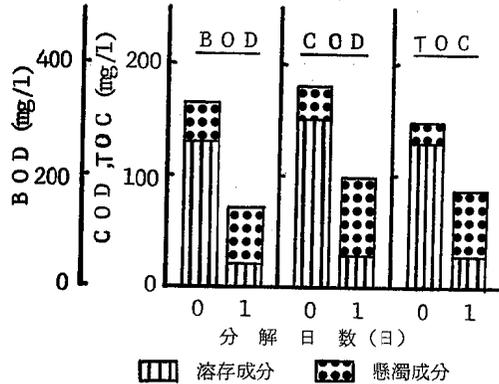


図5 分解実験における厨房排水の0日目と1日目の形態別汚濁物質質量

88, 85, 83%の除去率が考えられる。

現在、生活雑排水対策のために簡易沈殿槽や接触曝気法、水絡浄化法、酸化溝法、回転円板法等種々の方法が考案されている。稲森ら⁹はこれらを含めた14種の方法についてそれぞれの特長を示しているが、いずれも一長一短があり、最良の方法が見出せない状況にある。このような状況の中で、今回の実験は主に農村等で生活雑排水が排出される前に排水口をせき止めて、ため池を作り河川水を注ぎ込みながら1日間の滞留時間を設け、その後放流する場合を想定して試行したものである。小規模の分解実験とため池とは分解条件もかなり異なることが予想されるが、今回の分解実験からこのような処理法でも、かなりの除去効果があることが推察される。

4. 要 約

生活雑排水のうち、汚濁負荷が最も高い厨房排水について、その性状を把握し、河川水中での汚濁物質の分解過程を調べることにより、それらの浄化の可能性を検討した。

- 1) 厨房排水の汚濁物質のうちで、懸濁成分の占める割合は、BODで47%、CODで20%、TOCで32%であった。従って、簡易沈殿槽を設置した場合に、BODでは多少の沈殿効果が期待できるが、その他はその効果は低いと思われる。
- 2) 厨房排水中のTOCは、脂質態炭素の占める割合が53%で最も大きく、次いで炭水化物態炭素34%、蛋白質態炭素12%であり、この炭素3態ではほとんど占められていた。
- 3) 厨房排水と河川水を1:9の割合で混合し分解実験を行ったところ、BOD成分がCOD及びTOC成分

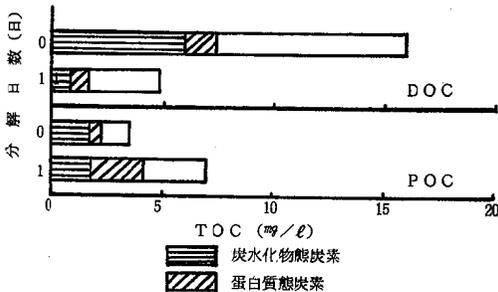


図4 模擬河川における試水中のTOCの変化

3.3 厨房排水中の汚濁物質の除去効果

厨房排水中の汚濁物質の除去効果を検討するため、1日程度の生物処理を仮定し、模擬河川での分解実験の結果から0日目と1日目の厨房排水の汚濁物質濃度を求め、これを溶存、懸濁成分別に示したのが図5である。0日目と1日目の全量の値を用いて1日後のBOD、COD、TOC除去率を算出すると、それぞれ59%、46%、44%となった。この除去率は、主に生物学的に除去されたものを表わしていると考えられる。また、生物処理後に例えばフィルターを用いたり沈殿槽を設ける等の措置をとることにより、1日後の懸濁成分の除去が可能であることを想定した場合は、図5の0日目の全量と1日目の溶存成分の値からBOD、COD、TOCでおのおの

に比べて分解性が良かった。

- 4) 分解実験におけるTOC成分の1日間の変化を見ると、DOCの減少は蛋白質より炭水化物の方が大きく関与しているのに対して、POCの増加には炭水化物より蛋白質の方がより大きな影響を与えていた。
- 5) 厨房排水中の汚濁物質の分解実験から、懸濁成分が除去されない場合は1日後にBODで59%、CODで46%、TOCで44%の除去率があり、懸濁成分が除去される場合はBODで88%、CODで85%、TOCで83%の除去率が考えられた。

なお、この報告の一部については、第18回水質汚濁学会(1984年3月、東京)で発表した。

参 考 文 献

- 1) 橋本敏子, 田口 哲, 岡本 拓(1983)生活雑排水の汚濁負荷とその由来について, 広島県環境センター研究報告, 5, 62—66.
- 2) 小山忠四郎, 半田暘彦, 杉村行勇(1972)湖水・海水の分析, 72—138, 講談社, 東京.
- 3) 田中庸央, 田中 進(1977)流下に伴う河川水有機物の化学組成の変化, 水処理技術, 18(9), 853—859.
- 4) 稲森悠平, 須藤隆一(1984)小規模生活排水処理方式の特徴と問題点, 公害と対策, 20(5), 429—437.

広島湾の底生動物相調査

榊 美代子*

(1984年7月21日受理)

Study of Macrobenthic Communities in Hiroshima Bay

Miyoko SAKAKI

1. はじめに

瀬戸内海における富栄養化現象は、毎年赤潮の発生を見るなど慢性的な経過をたどっている。特に、内湾底泥での栄養塩類等の蓄積による二次的汚染は、深刻な問題である。これらの富栄養化機構の解明を目的として、季節ごとに実施している広島湾の底泥をめぐる一連の調査研究^{1,2)}に併せて、生物学的視点から底泥の汚染状況を把握するため、沿岸及び中央部の地点について底生動物を採集し、地点及び季節による生息状態の変化を調査したので報告する。

2. 調査方法

2.1 調査地点、時期及び採集方法

調査地点は図1に示す広島湾北部の St. 2 (沿岸部) と St. 3 (中央部) で、1981年8月から1983年2月まで季節ごとに7回調査を行った。採泥はスミス・マッキンタイヤー型採泥器(改良型25×22.5cm, 採取面積約1/20 m²)を使用し、各地点で2回ずつ採集した。船上で直ちに1mm目の篩に通し、残渣をアルコール固定して持ち帰り、分類同定した。

ただし、1982年5月は St. 3 で6回採取し、7月は中

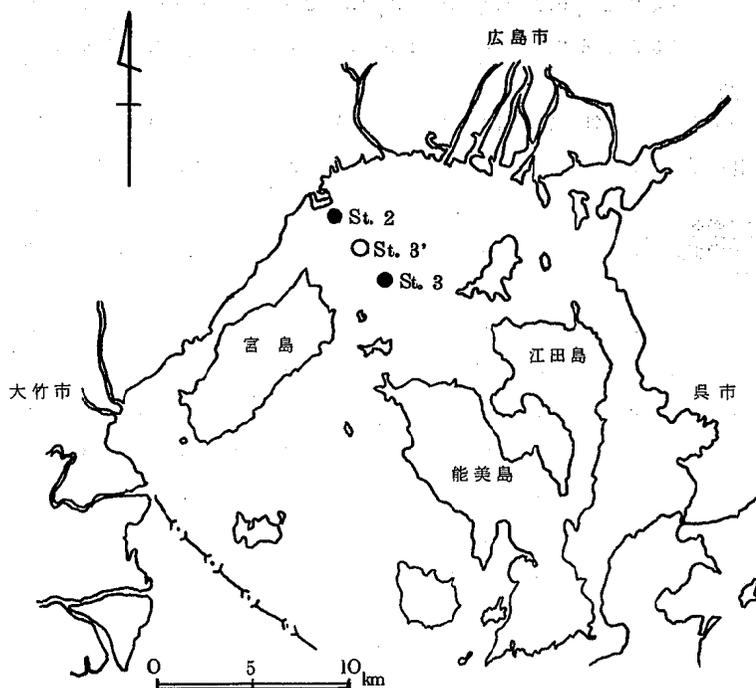


図1 広島湾の調査地点

* 現広島県衛生研究所

* Hiroshima Prefectural Institute of Public Health

間地点の St.3' を追加した。

2.2 生物学的指数

底生動物相を数値化して評価するために次の指数を用いた。

Biotic Index (BI): N/S

Diversity Index (DI): $-\sum (ni/N) \log_2 (ni/N)$

Similarity Index ($C\pi$)³⁾: $C\pi = \frac{2 \sum n_{1i} \cdot n_{2i}}{(\sum \Pi_1^2 + \sum \Pi_2^2) N_1 \cdot N_2}$

$$\sum \Pi_1^2 = \frac{\sum n_{1i}^2}{N_1^2}, \quad \sum \Pi_2^2 = \frac{\sum n_{2i}^2}{N_2^2}$$

ただし, ni: 各種の個体数

N: 総個体数

S: 総種類数

3. 結果及び考察

3.1 底生動物相の概要

今回の調査で採集した底生動物の出現個体数分布を別表1に示す。底生動物の総数は、78種類858個体で、その主な内訳は、多毛類（環形動物）が多く、次いで貝類（軟体動物）、甲殻類（節足動物）の順であった。その他では、イソギンチャク（腔腸動物）、ヒラムシ（扁形動物）、ヒトデ・ウニ・ナマコ（棘皮動物）、ホヤ（原索動物）などがわずかに見られた。これらのうち主な項目を類別して表1に示す。

出現種は *Theora lata* (シズクガイ), *Sigambra tentaculata* (カギゴカイ科), *Lumbrineris longiforia* (キボシイソメ科) の上位3種が、全個体数の半数以上を占め

表1 広島湾底生動物相の類別表

Date	81. 8. 3		81.11. 4		82. 2. 1		82. 5.13				82. 7.26			82.10.18		83. 2. 7		
Station	2	3	2	3	2	3	2	3*	1+2	3+4	5+6	2	3	3'	2	3	2	3
Number of Speies	12	7	17	14	14	8	13	14	16	16		18	13	15	13	10	15	12
Number of Individuals	57	8	99	17	62	10	59	30	29	64		78	134	36	69	18	63	25
Biotic Index	4.8	1.1	5.8	1.2	4.4	1.3	4.5	2.5	1.8	4.1		4.3	11	3.1	5.6	2.4	4.4	2.5
Diversity Index	3.2	2.8	2.5	3.7	3.2	2.9	3.0	3.4	3.7	2.6		3.1	1.6	3.5	2.5	3.0	2.1	3.0
門別個体数出現率(%)																		
ANNERIDA (環形動物)	84	75	93	53	92	90	86	40	59	17		89	17	75	93	56	95	80
MOLLUSCA (軟体動物)	12		7	24			7	40	17	61		12	79	19	4	28	2	12
ARTHROPODA (節足動物)	2	13		18	2	10	2		17	8		1	3	3	6	3	4	
OTHERS (その他)	2	13		6	6		5	20	8	14		3	3		11		4	
Main Species																		
<i>Theora lata</i>	7		6	1			3	8	5	36		6	102	7	3	4	1	2
<i>Sigambra tentaculata</i>	7	1	5	1	5	2	8	3	4			7	6	5	4	1	2	1
<i>Lumbrineris longiforia</i>	13		57		17		19		1			33		3	35		42	
<i>Echiuroidea</i>				2		1		3	1	1			4	1		3	3	2
<i>Prionospio</i> spp.		1	1	1		1		1	3	2							1	9
<i>Capitellidae</i> spp.	2			1	5	2			1	3					1		3	1
<i>Paraxillera affinis</i>			8		12		8					7			7		1	
<i>Streblosoma</i> sp.	10		5		7		9					3			10			
<i>Tharyx</i> sp.	5		2				4		1	1		3						
<i>Sponidae</i> spp.				2								1		4		4	2	
<i>Phillinidae</i>			1					3		1		2	4					

* 地点の下の添字は採集回数の順番を示す (例 3₁₊₂は1回目と2回目の採泥を合わせた)

た。これらのうち、*T. lata* と *L. longifolia* は、有機汚染指標種⁴⁾である。4位以下の種類についても、スピオ科、イトゴカイ科、ミズヒキゴカイ科、フサゴカイ科等の内湾性の有機汚染指標種とされている多毛類が目立つ。

地点別に見ると、St.2では、全調査地点を通じて多毛類の個体数出現率が8割以上を占め、種類も季節的な変化が乏しく、内湾性の有機汚染傾向が強かった。なかでも、代表種といえる *L. longifolia*⁵⁾ が St.2 に偏在しているほか、*Streblosoma* sp. (フサゴカイ科) 及び *Tharyx* sp. (ミズヒキゴカイ科) などの海水の停滞する富栄養域に出現する種類が採集された。それに対し St.3 では、1982年の春・夏に、貝類の内湾性汚染指標種のシズクガイが優占し、多毛類と比率が逆転しているのをはじめ、汚染域に生息する *Lapidoplax dubia* (ウチワイカリナマコ) がわずかに認められた。St.2 と比較すると、動物相は季節によって種類に変化がみられ、さらに汚染域で極大を示す Biotic Index⁶⁾ の値が低く、甲殻類が1割前後出現していることなどから、底泥の富栄養化はあるが正常域⁹⁾に近い状態と言える。しかし、多様性指数 (DI) については、明らかな差は認めら

れなかった。従来、個体数をもとにDIを算出してきたが、今後は質量を加えた修正多様性指数⁷⁾等で検討する余地があると考ええる。

3.2 季節及び地点間の類似性

類似性の尺度に木元の C π 指数⁸⁾を用いた。これは、2組のサンプルごとに類似度を見ていく方法で、動物相の組成が一致した時最大値1をとり、組成がひらくほど0に近づく。図2に、2地点の組合せごとに C π を算出して全体として類似マトリックスを作成し、単純連結法³⁾で群別したデンドログラムを示す。

St.2の季節間の類似性は、C π 0.837以上でつながり、季節間の差は少かった。それに対して St.3 では、1982年春・夏は非常に類似しているが、その他の季節は C π が低下し、変化が大きかった。両地点間では、地点ごとに群を形成し、季節間の差よりも地点間の差の方が大きかった。

中間地点の St.3' については、1回調査しただけであるが、St.2 よりも St.3 に比較的類似しており、沿岸部の動物相は特異的に単調で、少し沖合になると組成に変化がみられるものと考えられる。

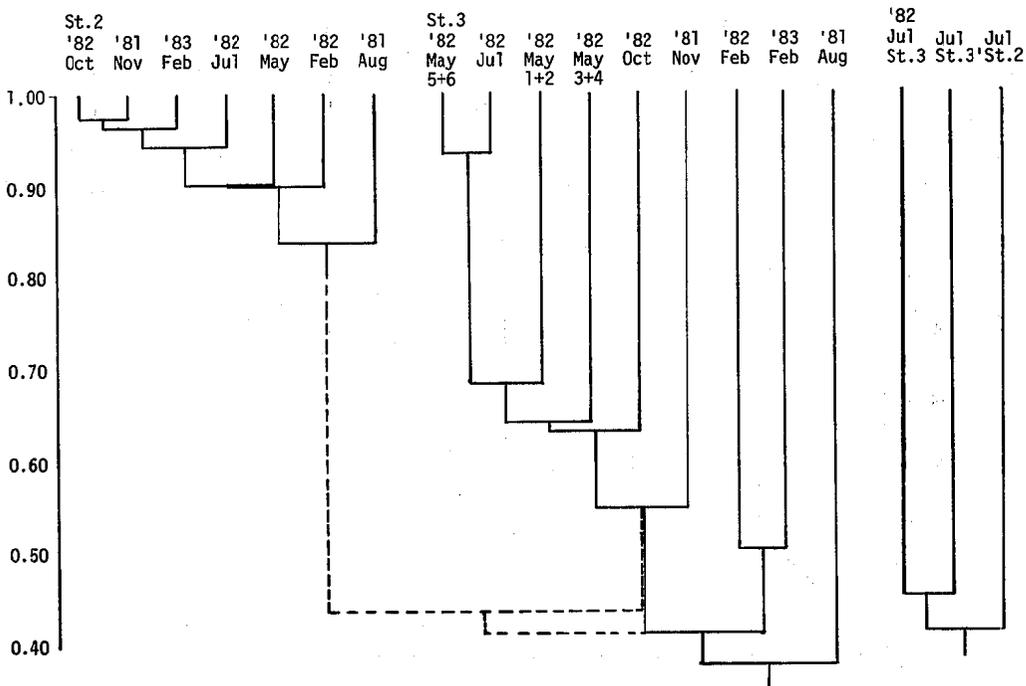


図2 季節及び地点間の群分析によるデンドログラム

3.3 採集回数の増加と種類数の変化

St. 3 で6回の採集を行い底生動物の出現状況を見たのが表2である。群分析を行うと図3のようになり、St. 3 の生息状況を反映して、1回ごとに採集した動物相にかなりのばらつきがみられる。

図4に採集回数の増加による累積種類数の変化を示した。総種類数に対する割合は、1回目で22-47%、2回目を併せると38-69%と低く、変動も大きかった。採集面積に換算すると6回分は約0.3m²となるが、0.5m²までは種類数が増加していくという北森らの報告⁹⁾によると、1地点に生息する種類を残らず採集するには、10回以上の採泥が必要となる。しかし、作業量及び時間的な制約を伴うので、現行の方法に拠っているが、採集条件を理解しておれば、底生動物相の傾向は十分うかがえるものとする。

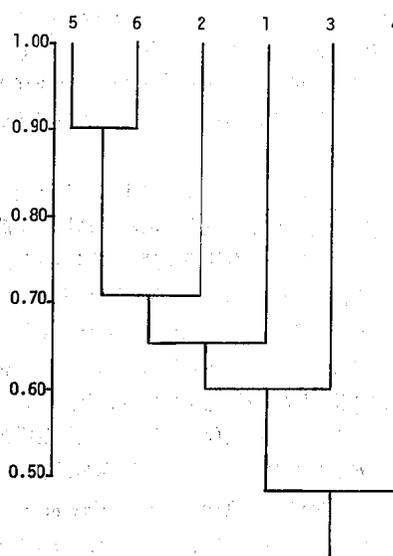


図3 St.3 (1-6) のデンドログラム ('82年5月)

表2 St. 3 の底生動物 ('82年5月)

採集回数順	1	2	3	4	5	6	
種類数	11	7	10	8	15	7	
個体数	17	13	20	9	37	27	
Biotic index	1.5	1.9	2.0	1.1	2.5	3.9	
個体数百分率 (種類数)	環形動物	47(64)	31(29)	55(70)	67(63)	19(47)	15(43)
	軟体動物	35(18)	46(43)	20(10)	11(13)	54(27)	70(14)
	節足動物			25(20)		5(7)	4(14)
	その他	18(18)	23(29)		22(25)	22(20)	11(29)

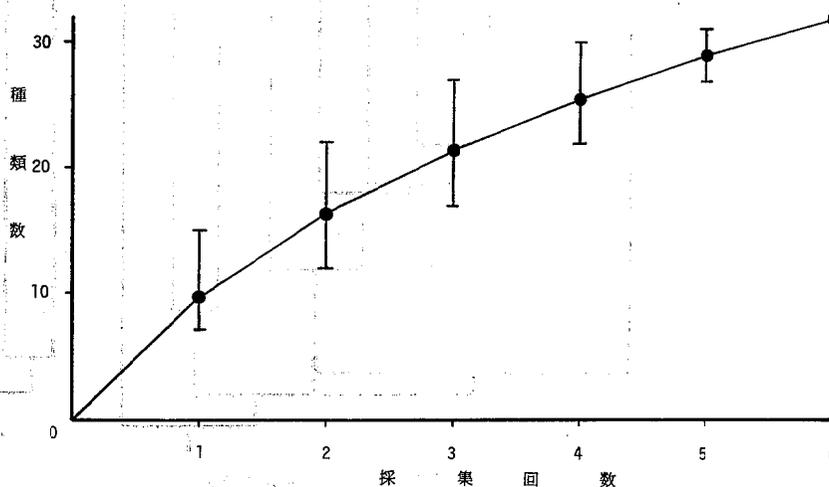


図4 採集回数の増加による種類数の変化 (St.3' 82年5月)

4. ま と め

広島湾の底生動物相を沿岸部と中央部で調査した結果は次のとおりである。

- 1) 底生動物は、78種類、858個体を採集した。そのうち主な出現種は、*Theora lata* (シズクガイ)、*Sigambra tentaculata* (カギゴカイ科)、*Lumbrineris longiforia* (キボシイソメ科)の3種で、総個体数の半数以上を占めた。
- 2) 両地点とも多毛類を主とする環形動物が多く出現し、内湾性の有機汚染傾向を示しているが、沿岸に近い St. 2 の方がその傾向が強かった。
- 3) 類似度指数を用いて、地点間及び季節間の群分析を行うと、両地点間に差が見られ、沿岸部は季節変化が少く、中央部は季節変化が見られた。
- 4) 中間地点の St. 3' は、沿岸部より中央部に類似していた。
- 5) 採集回数増加による出現種数の変化については、2回の採集回数では、出現種数の割合が低かった。

参 考 文 献

- 1) 清水 徹、井沢博文 (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.
- 2) 井沢博文、清水 徹 (1983) 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2報) —海底泥からの栄養塩溶出に及ぼす温度の影響—, 広島県環境センター研究報告, 5, 72—76.
- 3) 木元新作 (1976) 種類組成とその分類, 「動物群集研究法 I 多様性と種類組成」, 131—166, 共立出版.
- 4) 菊地泰二、北森良之介 (1975) 環境指標としての底生動物, 「環境と生物指標 2—水界編」 (日本生態学会環境問題専門委員会編), 255—273, 共立出版.
- 5) 柿 美代子 (1982) 海面埋立区域における底生動物相調査—多毛類 *Lumbrineris longiforia* の指標性並びに地点間の類似性—, 広島県環境センター研究報告, 3, 26—33.
- 6) 北森良之介 (1973) 汚染にともなう生物相の変化, 「海洋生態学」 (山本護太郎編), 175—185, 東大出版会.
- 7) 合田 健 (1984) 海洋生物, 微生物に係る多様性指数と修正多様性指数, 第7回瀬戸内海水質汚濁研究公害研究会議講演, 広島.
- 8) 北森良之介 (1963) 瀬戸内海とその近接水域の沿岸における底生動物群集の漁場学的研究, 内海区水産研究所研究報告, 21, 1—90.

広島県における地下水及び河川水中の 低分子量ハロゲン化炭化水素の分布

岡本 拓, 野馬 幸生, 白根 義治

(1984年7月7日受理)

Distribution of Low-Molecular-Weight Halogenated Hydrocarbons in Ground Water and River Water in Hiroshima Prefecture

Taku OKAMOTO, Yukio NOMA and Yoshiharu SHIRANE

1. 緒 言

近年クロロホルムやトリクロロエチレンのような炭素数が1~2個の低分子量ハロゲン化炭化水素(Low Molecular Weight Halogenated Hydrocarbons, LMHHs)による環境汚染に関心が高まっている。1974年に米国ニューオーリンズ市の水道水から多くの低分子量ハロゲン化合物を含む66種類の有機化合物が検出され、ついで実施された全米での調査でも、飲料水中に確認された有機化合物289種のうち111種がハロゲン化合物であり、その約半数が低分子量の化合物であった¹⁾²⁾。このような状況のもとでLMHHsの毒性に関する研究がNational Institute of Health (NIH)やNational Cancer Institute (NCI)をはじめとして数多くの機関で実施され、動物実験及び微生物による試験の結果、発癌性あるいは催奇形性を示す化合物の存在が報告されている^{3)~5)}。これにともない厚生省は昭和56年に水道水中のトリハロメタンの⁶⁾、また、昭和59年にトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタンの暫定基準を定めた⁷⁾。

また、わが国でもLMHHsの環境中の分布や挙動に関する調査もいくつかなされている^{8)~12)}。しかしこれらは大気や河川水、海水を対象とする調査がほとんどで地下水に関するものは少ない。環境庁は昭和57年度に広島市を含む全国15都市の地下水及び河川水の汚染実態を調査し、直ちに健康に影響が考えられるほどのレベルではないが、全国的な規模で汚染が地下水にまで進んでいることを明らかにした¹²⁾。今回著者らは環境庁の結査調査結果をふまえて、広島市を除く県内40地点の地下水及び主

要な河川10地点の水についてLMHHs濃度を調査したので報告する。

2. 調査方法

2.1 調査対象化合物

今回調査対象とした化合物は生産量及び環境中の濃度を考慮し、クロロホルム、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、トリクロロエチレン、ブromoジクロロメタン、テトラクロロエチレン、ジブromoクロロメタンの7種類とした。これらの物質の環境中での挙動を考えるうえで重要と思われる物理化学的性状をTable 1を示した。

2.2 試料の採取

試料の採取は昭和58年8月26日~9月6日にかけて行った。地下水については広島市を除く県下全域で地域的な偏りをできるだけ少なくするように選定した40地点から採取した。河川水については小瀬川、八幡川、二河川、黒瀬川、加茂川、沼田川、藤井川、山南川、芦田川、江ノ川の10河川の上水取水箇所付近各1地点で採取した。容器はテフロンシール付きの250ml容広口ねじ口瓶を使用前に洗浄し、熱風乾燥させたものを用いた。地下水の検体採取にあたっては水栓を開き水温が安定するまで待ち、共洗い後、静かにあふれるまで検水を入れ、空気が入らないように栓をし、氷冷状態で輸送した。河川水は直接容器を静かに水中に入れて採取した。試料の保存については二次的な汚染に特に注意し、冷蔵庫等における試薬類との共存をさけた。

Table 1. Physicochemical Data of LMCHs¹³⁾

Chemical		b.p. (°C)	Vapor press. (mmHg at 20°C)	Solubility in Water (mg/l)	Specific Gravity
Chloroform	CHCl ₃	61.3	150.5	8200	1.500
1,1,1-Trichloroethane	CCl ₃ CH ₃	74.0	127 (25°C)	900	1.349
Carbontetrachloride	CCl ₄	76.7	90.0	785	1.594
Trichloroethylene	CHCl=CCl ₂	86.7	86.7	1100	1.462
Bromodichloromethane	CHBrCl ₂	87.0			1.980
Tetrachloroethylene	CCl ₂ =CCl ₂	121.2	14.0	150	1.623
Dibromochloromethane	CHBr ₂ Cl	119.0			2.451

2.3 分析方法

分析はヘキサンを用いる溶媒抽出法で行った。検水 100ml を 100ml 容の抽出瓶にとり、ヘキサン 2 ml を加え、振とう機で 10 分間振とう抽出を行い、静置後精製水を加え、ヘキサン層を抽出瓶の口まで持ち上げ、マイクロシリッジで一定量のヘキサンを ECD 検出器付きのガスクロマトグラフに注入した。ガスクロマトグラフの測定条件を Table 2 に、標準液のガスクロマトグラムの一例を Fig. 1 に示す。定量はピーク高による絶対検量線法で行った。

Table 2. Operational Conditions of GC Analysis for LMCHs

Equipment	: Shimadzu GC-5AE
Column	: 3mm i.d. × 3m Glass Column
Packing	: 25% DC-550 on Chromosorb W AW DMCS 60~80 mesh
Carrier Gas	: N ₂ 40 ml/min
Detector	: ECD (⁶³ Ni)
Temperature	: Column 120°C, Inj. 210°C Det. 220°C
Chart speed	: 10 mm/min

LMCHs の分析においては試料の保存時同様、検体の二次的な汚染に細心の注意を払う必要がある。抽出瓶や溶媒容器は室内空気中の LMCHs による汚染を避けるため、窒素ガスでパージしながら使用した。抽出用のヘキサンは和光純薬工業製の残留農薬試験用をそのまま用いたが、ロットによってはガスクロマトグラフィーによる定量を妨害するほどの LMCHs が混入しているものがあり、こうした妨害物は蒸留等の簡単な操作では除去が困難であったので、あらかじめ空試験を行い、汚染の

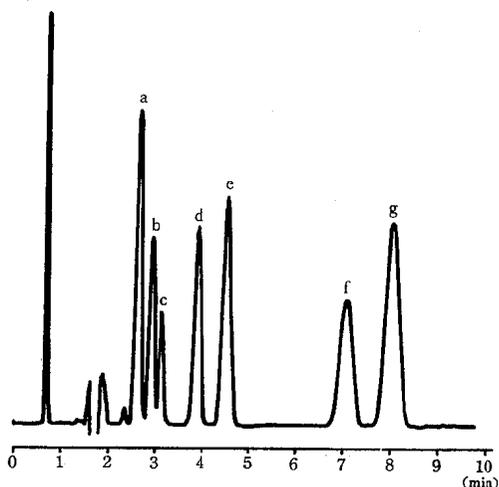


Fig. 1. Typical Gas Chromatogram of LMCHs

- a: Chloroform
- b: 1,1,1-Trichloroethane
- c: Carbontetrachloride
- d: Trichloroethylene
- e: Bromodichloromethane
- f: Tetrachloroethylene
- g: Dibromochloromethane

少ないものを選んで使用した。また、精製水はイオン交換蒸留水を煮沸して作成したが、フラスコの口に活性炭のフィルターを取り付け、窒素ガスをパージして大気中の LMCHs によって汚染されないようにして用いた。

3. 調査結果及び考察

3.1 LMCHs の濃度分布

それぞれの LMCHs の測定結果及び検出率、検出地点における平均濃度を地下水については Table 3 に、河川水については Table 4 に示した。これらによると地下

Table 3. LMCHs Concentrations in Ground Waters ($\mu\text{g/l}$)

St. No.	CHCl_3	CCl_3CH_3	CCl_4	CHCl:CCl_2	CHBrCl_2	$\text{CCl}_2:\text{CCl}_2$	CHBr_2Cl
1	—	—	0.005	—	—	—	—
2	0.13	—	0.005	—	—	—	—
3	0.098	—	0.007	—	0.014	0.12	—
4	—	—	—	—	—	—	—
5	0.17	—	—	—	0.21	—	0.24
6	—	—	—	—	—	—	—
7	—	—	—	—	—	—	—
8	—	—	—	—	—	0.053	—
9	—	—	—	—	—	—	—
10	0.32	—	—	—	0.029	—	—
11	—	—	—	—	—	1.6	—
12	—	—	—	0.19	—	1.0	—
13	0.32	—	0.004	—	—	—	—
14	0.13	—	—	—	—	—	—
15	0.13	—	0.007	—	—	—	—
16	—	—	—	—	0.066	—	0.061
17	—	—	—	—	—	—	—
18	—	—	—	—	—	—	—
19	0.32	—	0.005	—	—	0.079	—
20	0.21	—	0.004	—	—	—	—
21	0.15	—	0.004	—	0.017	—	—
22	—	—	0.005	—	—	—	—
23	—	—	—	—	—	—	—
24	—	—	—	—	—	—	—
25	0.10	—	0.007	—	—	—	—
26	0.26	—	0.004	—	—	—	—
27	—	—	0.006	—	—	—	—
28	—	—	0.007	—	—	—	—
29	—	—	0.006	—	—	—	—
30	—	—	—	—	—	—	—
31	—	5.9	—	110	—	0.75	—
32	—	0.028	—	0.091	—	0.039	—
33	0.18	0.043	0.005	0.067	—	0.11	—
34	—	0.051	0.022	0.28	0.017	0.042	—
35	—	—	0.009	—	—	—	—
36	0.16	—	—	—	0.019	—	—
37	—	—	—	—	—	—	—
38	0.77	—	—	—	0.034	—	—
39	—	—	—	—	—	—	—
40	—	—	—	—	—	—	—
Max. Conc.	0.77	5.9	0.022	110	0.21	1.6	0.24
Detection rate(%)	38	10	43	13	20	23	5
Mean	0.23	1.5	0.007	23	0.051	0.42	0.15
Detection limit	0.097	0.022	0.004	0.06	0.013	0.02	0.03

—: under Detection limit

水40地点のうち28地点から、河川10地点のうち9地点から、いずれかの物質が検出された。LMCHsはFig. 2に示したように有機化学物質の中でも生産量の多い物質群の一つであり、その用途も広範囲にわたることから汚染地域が遍在するものと思われる。しかし、その濃度レベルはLMCHsが物理化学的に移動拡散性が大きいことを反映して、一部を除くと低濃度であった。検出限界以上の濃度を示した地点における平均濃度は地下水が、トリクロロエチレン>1,1,1-トリクロロエタン>テトラクロロエチレン>クロロホルム>ブロモジクロロメタン>

ジブロモクロロメタン>四塩化炭素の順になり、生産量の順序とほぼ対応した関係が見られる。河川水ではクロロホルム>テトラクロロエチレン>1,1,1-トリクロロエタン>ブロモジクロロメタン>四塩化炭素の順でありトリクロロエチレンとジブロモクロロメタンは検出されなかった。

個々の物質について分布の特徴を示すと次のようになる。

クロロホルム：今回調査した物質の中では比較的検出率が高く、その濃度分布も均一である。また、地域によ

Table 4. LMCHs Concentrations in River Waters ($\mu\text{g/l}$)

St.	CHCl_3	CCl_3CH_3	CCl_4	CHCl:CCl_2	CHBrCl_2	$\text{CCl}_2:\text{CCl}_2$	CHBr_2Cl
Oze R.	—	—	0.015	—	—	—	—
Yahata R.	—	—	0.011	—	0.019	0.041	—
Kurose R.	—	—	0.009	—	0.018	0.22	—
Kamo R.	—	—	—	—	—	—	—
Nuta R.	0.17	—	0.011	—	—	—	—
Fujii R.	—	0.023	—	—	—	0.084	—
Sanna R.	—	—	0.008	—	—	0.39	—
Ashida R.	—	—	0.008	—	—	0.025	—
Saijo R.	—	—	0.010	—	—	—	—
Nikou R.	—	0.040	—	—	—	—	—
Max Conc.	0.17	0.040	0.015	—	0.019	0.39	—
Detection rate	10	20	70	0	20	50	0
Mean	0.17	0.031	0.010	—	0.019	0.15	—
Detection limit	0.097	0.022	0.004	0.06	0.013	0.02	0.03

—: under Detection limit

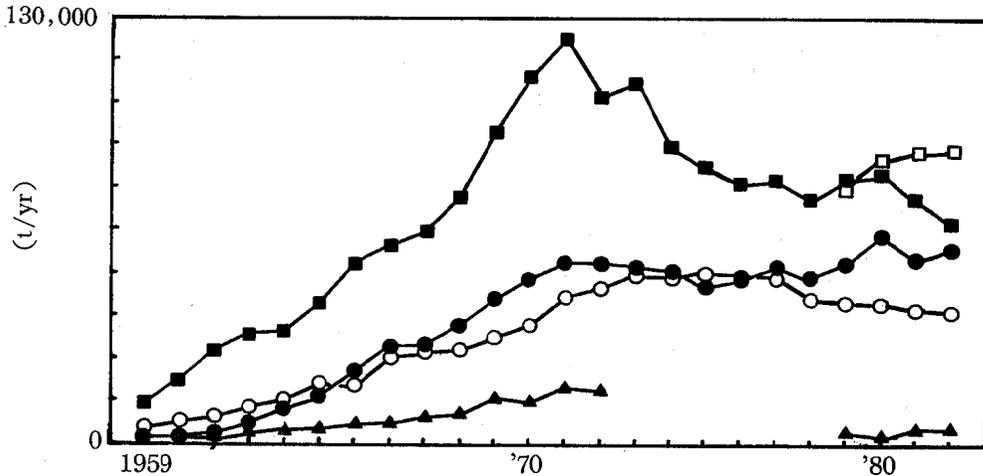


Fig. 2. Production Changes of LMHHs in Japan¹⁴⁾

■: Trichloroethylene □: 1,1,1-TCE
●: Tetrachloroethylene ▲: Chloroform
○: Carbon tetrachloride

る差はみられない。

1,1,1-トリクロロエタン：検出率は地下水10%，河川水20%と低いが，局所的な汚染が見られる地下水があるため，平均値が高くなっている。

四塩化炭素：ECD検出器の感度がこの物質に対しては他の物質より高いため，検出率は最も高いが，濃度レベルは低い。また局所的な高濃度汚染も見られなかった。

トリクロロエチレン：1,1,1-TCEと同様に検出率は低いが，一部で濃厚な局地汚染が見受けられた。

テトラクロロエチレン：ドライクリーニングの溶剤に用いられることが多く，地点によっては比較的高濃度を

示す。

ブロモジクロロメタン及びジブロモクロロメタン：検出率，濃度共に低かった。この2物質及びクロロホルムは後に述べるように使用後排出されたものだけでなく，環境中で他の物質から二次的に生成するものもあると考えられている化合物である。

WHO及び厚生省の飲料水についてのLMCHsの基準値はTable 5に示すように，数 $\mu\text{g/l}$ ～数百 $\mu\text{g/l}$ に設定されており，今回の調査結果でこのガイドラインを超過したものはトリクロロエチレン1検体だけであったが，その濃度は110 $\mu\text{g/l}$ とガイドライン30 $\mu\text{g/l}$ の約4倍の値であった。

Table 5. Guidelines for Drinking Water Quality Quantification ($\mu\text{g}/\text{l}$)

Chemical	Organization	
	WHO	MPN
CHCl_3	30	—
CCl_3CH_3	—	300
CCl_4	3	3
$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	30	30
$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	10	10
Trihalomethane	—	100

Trihalomethane = $\text{CHCl}_3 + \text{CHBrCl}_2 + \text{CHBr}_2\text{Cl} + \text{CHBr}_3$
 MPN: Japanese Ministry of Public Welfare

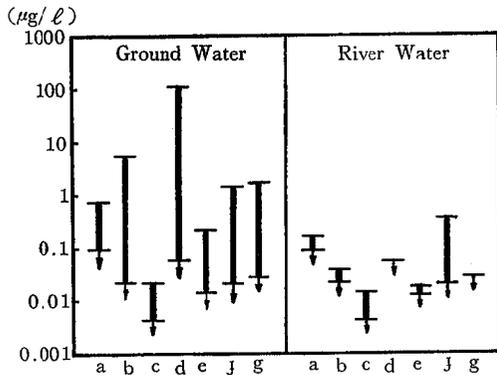


Fig. 3. Concentration Levels of LMHHs in Ground Water and River Water

- a: Chloroform
- b: 1,1,1-Trichloroethane
- c: Carbon tetrachloride
- d: Trichloroethylene
- e: Bromodichloromethane
- f: Tetrachloroethylene
- g: Dibromochloromethane

次に地下水と河川水の濃度レベルを比較すると、Fig. 3に示すように、概して地下水よりも河川水の濃度の方が低い傾向が見られる。河川水のような表流水ではTable 1に示すようにLMHHsの高い蒸気圧のため大気に消失していくと考えられ、このことは前報における室内実験で示したようにLMHHsがある平衡をもって大気、水境界をすみやかに移動することから説明できる。

本調査ではLMHHs濃度と同時に井戸の深さ、構造、水温、一日当たりの取水量等を調べたが、これらとLMHHs濃度との間には顕著な関係は見出せなかった。

3.2 地下水中のLMHHsの挙動と浄化について

今回の調査は県下の地下水汚染の実態を調べるのが目的で、汚染の機構や地下水の動き等については詳しく調査していないが、これらについて浄化対策という観点から2, 3の検討を行う。

まず、汚染物質が地下水に入る経路であるが、前節で見たように河川水は概して地下水よりも濃度が低い場合が多く、主な汚染源であるとはいえない。Trownborst¹⁶⁾は地下水からLMHHsが検出されても低濃度の場合ほとんど汚染源が発見されていないことから、LMHHsが汚染源の土壌や表層水中から大気中に蒸散し、降雨によって地下水中に浸透し汚染が生じるという見方をしている。また、彼はオランダにおいて、トリクロロエチレン等が $10\mu\text{g}/\text{l}$ 以上検出される場合は過去に廃液の土壌処分が行われ、 $1\sim 10\mu\text{g}/\text{l}$ の場合は点汚染源が考えられ $1\mu\text{g}/\text{l}$ 以下は水源の保護が比較的良好なところという判断も示している。しかし、著者ら¹⁰⁾による雨水の測定ではLMHHsがほとんど検出されていないことから、大気から雨水経由でLMHHsが供給されているとは考えにくく、これまでLMHHsが地下水から高濃度に検出された事例では、工場内の産業廃棄物からの漏洩、一般廃棄物の不法投棄等、廃棄物に起因するものが多いと思われる。

そこで県内の廃棄物埋立地数箇所の浸出水のLMHHsの濃度を測定した結果をTable 6に示す。ここでC地点やB地点のテトラクロロエチレンやトリクロロエチレンの高濃度は、おそらくゴミと共に廃棄されたものが分解されず浸出水に溶解し出てきたものであろう。一方D-2はD-1の水を塩素滅菌処理した後の測定結果であるが、トリハロメタンであるクロロホルム、ブromoジクロロメタン、ジブromoクロロメタンの濃度がいずれも約10倍に上昇しているのが注目される。これはゴミ浸出液中の有機物がトリハロメタンの前駆体となったと考えられ、

このようにLMHHsの中にはそのものの物質が放出されなくても塩素処理等によって二次的に生成するものがあることはよく知られている。LMHHsはTable 1に示したように水に対する溶解度が $150\sim 8800\text{mg}/\text{l}$ 程度とかなり高いため埋立地に投棄されてからも雨水等によって溶解され地下に浸透していくものと考えられる。次に地下水に入ったLMHHsの移動性についてDeWalle¹⁷⁾は米国デラウェア州の例で、汚染源から1km程度の範囲内では地下水流を約200m流下する毎に約1/10に減少することを示している。このとき200mの流下時間は約19ヶ月であった。また、別の廃棄物処理地からの地下水汚染の例では汚染水が地下水流の下流側800mの位置

Table 6. LMHHs Concentrations in Exude Water from Municipal Waste Dumping Site ($\mu\text{g/l}$)

Chemical	Site A	Site B	Site C	Site D-1	Site D-2
CHCl_3	0.036	0.11	0.10	0.29	2.3
CCl_3CH_3	0.031	0.035	0.26	0.13	0.15
CCl_4	0.024	0.016	0.016	0.017	0.016
$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	0.093	0.78	9.2	0.16	0.17
CHBrCl_2	<0.013	<0.013	<0.013	0.053	0.84
$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	0.021	7.5	91	0.13	0.17
CHBr_2Cl	<0.03	<0.03	<0.03	0.03	0.30

まで汚染水が達するのに6.5年を要していると推測されている。このように地下水の移動速度はいずれも表流水に比べるとときわめて小さいものである。

また、LMCHsは水中での安定性も高く、吸着や分解もあまり期待できないことから、地下水に入ったLMCHsは長期にわたって汚染源付近の地下水に停滞する。

次に、汚染された地下水の浄化法は基本的には排水処理あるいは上水処理に用いられている方法と同じであるが、実際に地下水の浄化が行われた例は少ない。

Althoffら¹⁸⁾は1,1,1-トリクロロエタンによって高度に汚染された地下水を7本の回収井を掘削して97~125ガロン/分の速度でくみあげて、ばっ気等の処理を行い再び地下水に戻した結果、7~10カ月後には汚染の範囲が1/2以下に減少し、数年間処理を継続させることによって地下水水質を回復できるとしている。また、活性汚泥による吸着法で処理した例¹⁹⁾では $\mu\text{g/l}$ オーダーの汚染水の処理には1 m^3 当たり60gの活性炭が必要であるとしている。他に樹脂吸着による除去やオゾンによる酸化分解も考えられるが、コストが大きくなり実用的ではない、いずれにしても一度汚染された地下水を回復させるには多大な経費と時間を必要とする。

わが国ではLMHHsが有害廃棄物に指定されていないこともあり、まだ調査例が少ない。今回の調査で本県においても地下水汚染の徴候が指摘できることから、今後さらに詳細な実態調査及び対策方法の検討が望まれる。

4. 要 約

広島県内の40地点の地下水及び10地点の河川水中の低分子量ハロゲン化炭化水素の濃度分布を調査した。対象化合物はクロロホルム、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、トリクロロエチレン、ブロモジクロロメタン、テトラクロロエチレン、ジブromokロロメタンの7種類で、調査の結果、一部を除いて現状でただちに健康影響の問題が発生するレベルではないが、28地点の地下水及び6地点の河川水からいずれかの物質が低濃度ながら検出された。

また、廃棄物埋立地の浸出水からもLMCHsが検出され、廃棄物埋立地が地下水汚染源の一つになっていることが推測された。

これらの化合物は土壌粒子への吸着もあまり期待できず、また、水溶性は小さいが、数百~数千ppmの溶解度を持っているため、長い年月の間に移動して地下水に移行していくものと考えられる。また、いったん地下水に移行したLMHHsは光分解を受ける機会がなく、低温であるため化学的に分解されにくく、もともと微生物分解性もほとんどないことから長く残留することになると思われ、汚染の未然防止策を徹底する必要がある。

本調査にあたり、試料の採取に協力していただいた県環境保全課、関係保健所の職員に感謝します。

参 考 文 献

- 1) Lower Mississippi River Facility and U.S. Environmental Protection Agency (1974) Draft Analytical Report: New Orleans Area Water Supply Study
- 2) Jolley, R.L. (1978) Water Chlorination Environmental Impact and Health Effects, ANNARBOR Science Vol 1
- 3) IARC (1979) Monographs on the Evaluation

- of Carcinogenic Risk of Chemicals to Man. 20, 338—394
- 4) National Cancer Institute (1976) Report on Carcinogenesis Bioassay of Chloroform
 - 5) National Cancer Institute (1977) Carcinogenesis Tech. Rep. Ser. No. 2 and No. 13
 - 6) 厚生省環境衛生局水道管理課(1981)「水道におけるトリハロメタン対策に係る留意事項について」昭和56年3月26日付通達
 - 7) 厚生省環境衛生局水道管理課(1984)「水道におけるトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン及び1,1,1-トリクロロエタンの対策について」環水第15号昭和59年2月18日付け通達
 - 8) 岡本拓, 立川涼(1981)大阪湾における低分子量塩素化水素の分布と挙動, 地球化学, 15, 17—24
 - 9) 環境庁保健調査室(1979)ケミカルアセスメントアニュアルレポート
 - 10) 立川 涼, 岡本 拓, 脇本忠明(1977)低分子量塩素化炭化水素による瀬戸内海の汚染, 文部省科学研究補助金特定研究(1)「瀬戸内海の汚染と指標生物の動態に関する研究」25—30
 - 11) 福島 実(1979)塩素処理と低沸点有機塩素化合物による水汚染, 生活衛生, 23, 2—7
 - 12) 環境庁水質保全局水質管理課(1983)昭和57年度地下水汚染実態調査結果
 - 13) Merck Index (1976), 9th Edition
 - 14) 通商産業大臣調査統計部編(1959~1982), 化学工業統計年報
 - 15) 日本水質汚濁研究会(1983)昭和57年度有害物質による地下水汚染実態調査—文献調査書—
 - 16) Trownborst, T. (1981) Ground water pollution by volatile halogenated hydrocarbons of Pollution and methods to estimate their reference. The Science of the Total Environment, 21, 41—45
 - 17) De Walle, F.B. and E.S.K. Chian (1981) Detection of trace organics in Well water near a solid Waste landfill, Jour. AWWA, 73, 206—211
 - 18) Althoff, W.F., R.W. Cleary and P.H. Roux, (1981) Aquifer decontaminat for volatile organics: a case history. Ground Water, 19, 495—499
 - 19) Brien R.P., D.M. Jordan, W.R. Musser (1981) Am. Chem. Soc. Natl. Meet. Div. Environ. Chem., 21, 1263—1267

産業廃棄物埋立処分地内の浸出水について

—安浦埋立地の降雨量と蒸発量—

調枝 勝幸, 貴田 晶子
野馬 幸生, 信宗 正男

(1984年7月14日受理)

Studies on the Amount and the Quality of Leachate from Industrial Waste Landfill

—Precipitation and Evaporation in Yasuura-landfill—

Katsuyuki CHOSHI, Akiko KIDA,
Yukio NOMA and Masao NOBUSOO

1. はじめに

産業廃棄物の埋立処分事業を円滑に推進するには、言うまでもなく埋立に伴う二次的汚染防止対策が極めて重要となる。なかでも埋立地に発生する浸出水の処理対策は、処分場の適切な維持・管理に直接かかわる課題であり、また、当該事業におけるアセスメントの主要な検討項目¹⁾でもある。

このため、浸出水の水量・水質を正確に予測する必要があり、これまでも予測手法に関して個別の事例研究やモデル計算の試みがなされている。しかし、多くは一般廃棄物の埋立地に関するものであり、産業廃棄物埋立地に関する報告例は数少ない²⁾。すなわち、産業廃棄物埋立地の浸出水を予測するには、まだ多くの調査事例、特に埋立の進行に関連させた事例研究が必要³⁾な段階と言える。

このような観点から、広島県が産業廃棄物の広域処理事業の一環として安浦町に設置した埋立処分場で、昭和58年度から管理型産業廃棄物の搬入受入れが開始される運びになったのに併せて、当処分地の埋立の進行に伴う余水(浸出水)の水質調査と、浸出水量にかかわる降雨量と蒸発量の現地調査を始めた。

ここでは、処分地の概要を紹介するとともに、これまでの降雨量と蒸発量の調査結果について報告し、今後の浸出水の水量・水質の予測の基礎資料とする。

2. 安浦埋立地の概要

広島県の計画により定浦町に設置された安浦地区廃棄物等埋立処分場(安浦埋立地)は、同町三津口の実成新開に位置している。

当地は、三津口湾に面して野呂川の河口に開かれた塩田の跡地であり、平均地盤高が基本水面上2.30mの低湿地のこともあって、これまで有効な土地利用がされていなかった。県の全体計画は、当地の恒久的な有効利用を図るため、産業廃棄物及び建設残土の埋立処分を兼ねて地盤のかさ上げ工事を行って土地造成をしようとするもので、この内、埋立処分事業が(財)広島県環境保全公社により昭和57年7月から管理・運営されている。

処分地の面積は226,300m²で、昭和65年度までに建設残土430,000m³、安定型産業廃棄物48,000m³、管理型産業廃棄物125,000m³、及び覆土113,000m³が埋立てられる⁵⁾。計画では、まず図1に示す田の字型の土堤を建設残土と安定型廃棄物で築き、仕切られたマスの中に管理型廃棄物を、また、外側に安定型廃棄物と建設残土を、それぞれ区分して順次埋立の手順となっている。現在、図中に示す土堤の斜線部が築かれ、マスIについては、すでに止水工事も完了して昭和58年11月から管理型廃棄物の搬入が開始されている。

なお、止水工法については、当地が塩田跡地であり不透水性の地盤も確認されたため、各マスの内壁部のみを遮水ゴムシートで覆う方法が採用された。

一方、浸出水の処理に関しては、各マスに貯留槽を設け、溜り水を埋立現場に散水して、現場の飛じん防止を

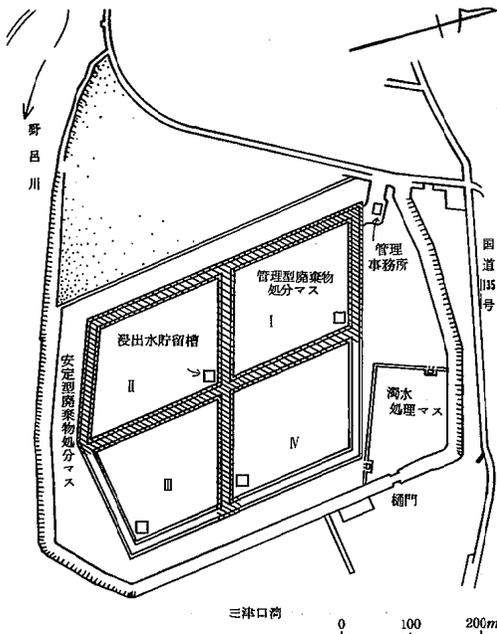


図1 安浦埋立地(実成新開)の概略図

兼ねた蒸発散処理を行う計画で、昭和59年4月からマスⅠでの散水が開始されている。また、マスの外の余水(主に旧遊水池の水と雨水)は、図1の濁水処理マスに集められ、干潮時に樋門を通じて海域へ自然放流されている。

3. 調査方法

埋立処分場の西北端(北緯 $34^{\circ}16.7'$ 、東経 $132^{\circ}42.2'$)の裸地上に雨量計と蒸発計を設置し、昭和58年5月13日から雨量及び蒸発量の通年観測を開始した。

一般に、蒸発量は直径120cm、深さ25cmの大型蒸発計(A-pan)を用いて、これに約20cmの深さまで水を満し毎日定時に測定される水位の差から算定される⁶⁾。今回は、蒸発計の観測と保守を当処分場の管理事務所に委託

した都合上、2、3日間隔の観測条件を考慮して、直径80cm、深さ40cmの大型受水槽を用いることにした。

このため、蒸発量の観測方法は、受水槽に約20cmの深さまで満した水の数日後の水位差を、槽の外に付けたフックゲージにより0.5mm単位で読み取るようにした。したがって、蒸発量については、降雨量と受水槽の水位差との差から月間積算値を算定した。

一方、降雨量の観測には、受水口径20cm、一転倒雨量0.5mmの転倒マス型自記雨量計(気象庁規格、池田計器製)を用いた。これにより記録された0時から24時の降雨量を日降雨量として0.5mm単位で読み取った。

4. 結果及び考察

4.1 降雨量の観測結果と年平均値の推定

観測を開始した昭和58年5月13日から、同59年5月31日までの総降雨量は1358.0mmで、6月から5月までの1年間の積算降雨量は1264.5mmに達した。

また、この1年間の降雨日数は95日であったが、この間、6月20日には119.5mmの日最大雨量を記録し、9月26~28日には216.5mmに達する大雨を記録した。更に、7月22日から8月24日まで無降雨状態が34日間も続いた一方で、9月には長雨状態が続き、月間降雨日数も15日であった等の偏向した降雨状況がうかがえた(図2)。

そこで、今回得られた結果から年の降雨状況を推定するため、広島、呉、竹原の各地域気象観測データ^{7),8)}と農林水産省果樹試験場安芸津支場(安芸津)の観測データ^{9),10)}をもとに、各地点における昭和58年6月~59年5月の積算降雨量及び最近15年間の平均降雨量(年平均値)を求め表1に示した。これにより、各地点の積算降雨量が年平均値を下回り、その差の年平均値に対する比率が、冬地点の地理的位置関係(図3)から、東部ほど大きかったことが指摘できる。

同様に、各地点の月別降雨量及び15年間の平均月別降雨量を求め、それぞれの年間変動パターンを図4、図5に示した。図4を図5にオーバーレイすれば、今回

表1 昭和58年6月~59年5月の積算降雨量(A)、及び昭和44年~58年の年平均降雨量(B)の関係

	広島	呉	安浦埋立地	安芸津	竹原
(A) 積算値(mm)	1507	1264	1264.5	1101	958
(B) 年平均値(%)	1545	1488	—	1419	1341*
(A-B)/B×100(%)	-2	-15	—	-22	-29

*: 昭和53年を除いた14年間の平均

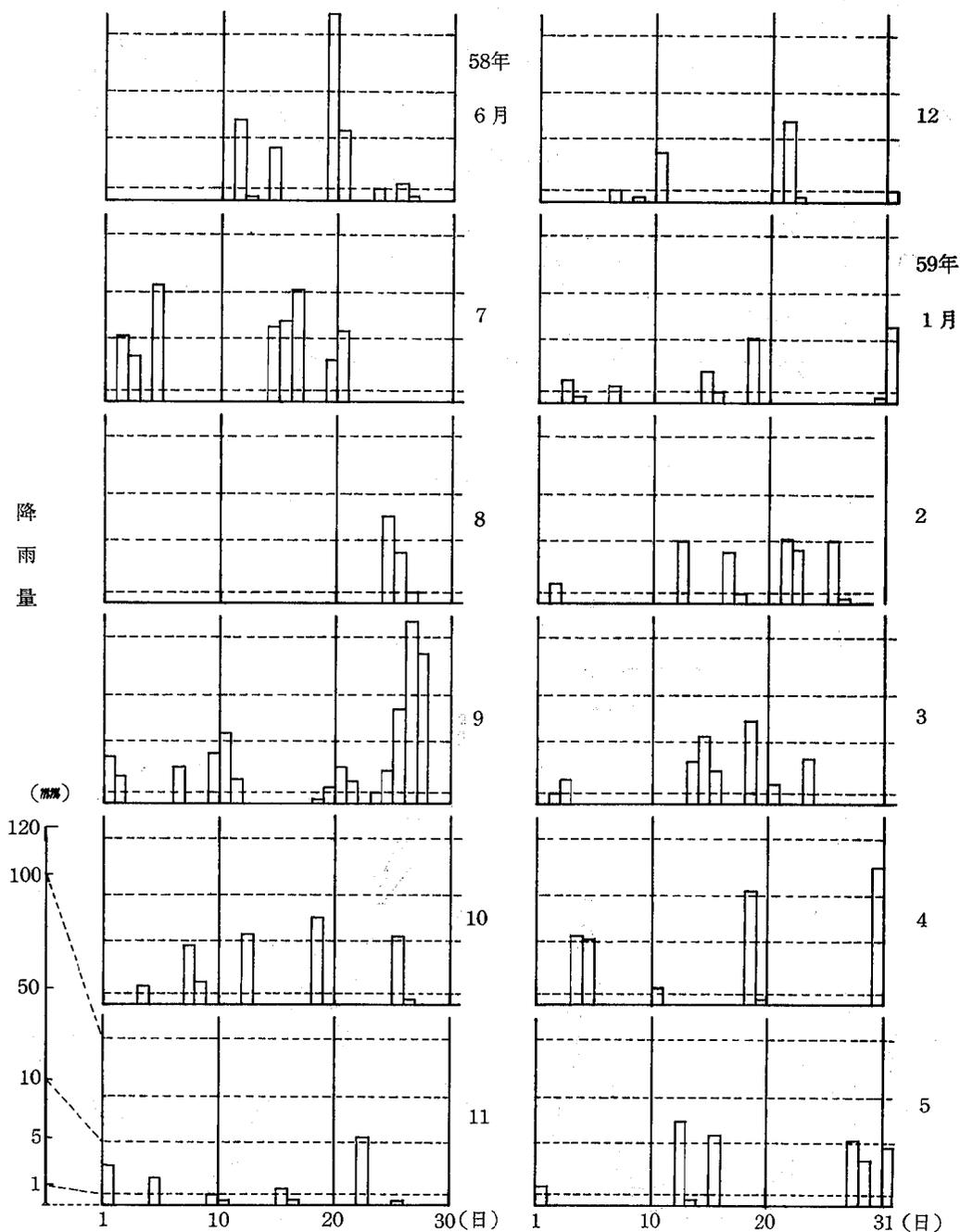


図2 安浦埋立地における降雨状況 (昭和58年6月～59年5月)

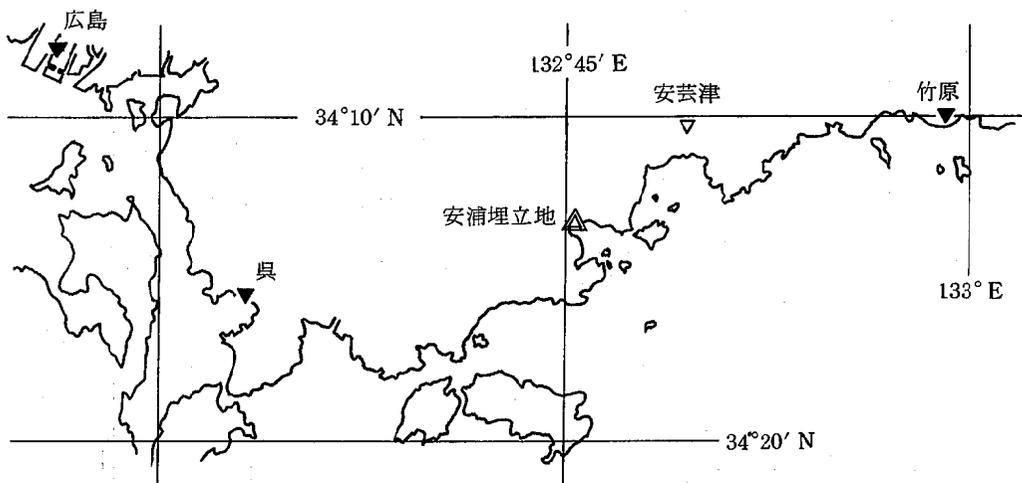


図3 安浦埋立地、及び周辺の気象観測地点位置図
 △：安浦埋立地、 ▼：気象庁気象観測所
 ▽：農林水産省果樹試験場安芸津支場

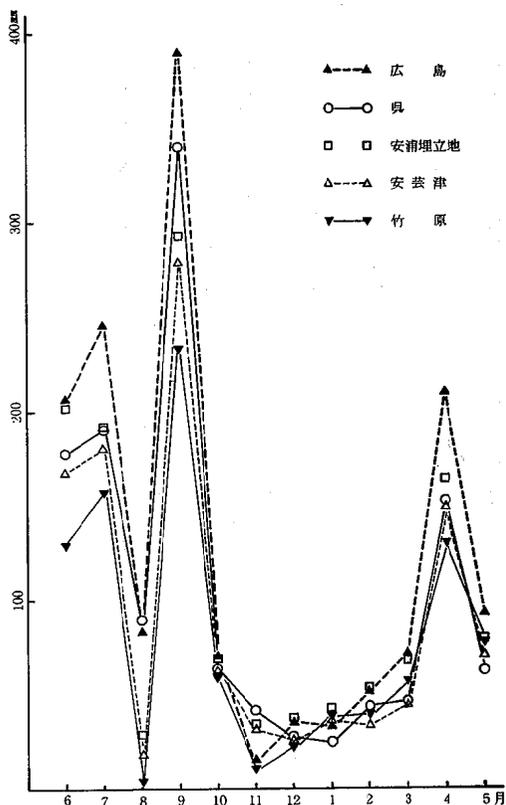


図4 昭和58~59年の月別降雨量

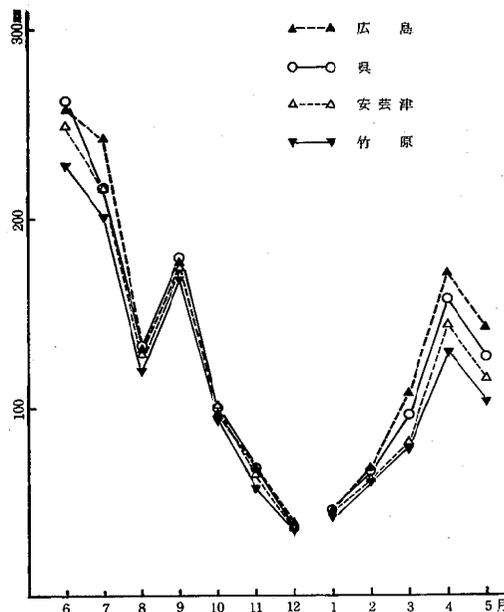


図5 最近15年間(昭和44~58年)の平均月別降雨量

の観測期間中、各地点の月別降雨状況は特に8～11月にかけて異常であったことが読み取れる。また、安浦埋立地での月別降雨量の年間平動パターンは、他地点でのパターンとはほぼ一致し(図4)、更に、他地点での平均月別降雨量の年間変動パターンも極めて良い類似性を示す(図5)。したがって、安浦埋立地での月別降雨量の平年値は、その年間変動パターンが図5に一致する値になるであろうと推察できる。

これらのことから、今回得られた安浦埋立地での年間降雨量1264.5mmは平年を下回る値であり、平年値は距離的に最も近い安芸津での1419mmよりも、表1に示した比率の関係から呉での1488mmに近似する値となり、月別降雨量の年間変動パターンも呉でのそれにほぼ一致すると推定される。更に詳しい推定は、象象統計学的手法により可能になると考える。

4.2 蒸発量の測定結果と蒸発計蒸発量の推定

大型受水槽による水位差の測定には、6月と9月の大雨時のオーバーフロー、1月から2月にかけての水面凍結等により、計33日間の欠測を生じた。このため実測日数333日間の積算蒸発量は663.5mmとなった(表2)。また、細かい点では様々な問題を含んでいるが、便宜的に

各月の日平均蒸発量から欠測日の蒸発量を求めて補正した年間蒸発量は712.9mmとなった。

一方、大型蒸発計による観測が行われている安芸津での同期間の蒸発量⁹⁾の積算値は729.5mmであった。

ここで、両者の値を比較するには、3.で述べたように、大型受水槽と大型蒸発計とは形状が異なるため、その差が蒸発量に及ぼす影響を検討する必要がある。伊藤¹¹⁾が紹介した A.A. Young の実験によると、深さを一定(3ft)にした場合の口径の大きさによる蒸発量の差は表3のようである。これにより、大型受水槽(口径80cm)の大型蒸発計蒸発量(口径120cm)に対する係数0.94が求まる。ここでは、暫定的にこの値を用いることとし、次式から大型蒸発計蒸発量換算値を算出した。

$$\text{大型蒸発計蒸発量} = \text{大型受水槽蒸発量} \times 0.94$$

この結果、安浦埋立地での年蒸発量は大型蒸発計蒸発量換算値で670.1mmとなり、安芸津での積算値をやや下回る値となった。

次に、同様にして得た安浦埋立地での月別蒸発量の年間変動パターンと、安芸津での同期間の変動パターンを図6に示した。なお、安芸津での蒸発量測定は昭和55年12月まで口径20cmの小型蒸発計によっていたため、大型蒸発計での平年値を検討するに足る十分なデータの蓄積

表2 安浦埋立地における蒸発量(大型受水槽)の算定

昭和58年～59年		実測日数 d (日)	降雨量 H (mm)	水位差 h (mm)	蒸発量 (mm)	
月	期 間				月 間 H-h	日 平均 (H-h)/d
5	5/13～5/30	17	93.5	+ 34.0	59.5	3.5
6	5/30～7/1	24	180.5*	+ 101.5	79.0	3.3
7	7/1～7/28	27	193.5	+ 118.0	75.5	2.8
8	7/28～8/29	32	29.0	- 94.0	123.0	3.8
9	8/29～9/30	30	114.5*	+ 44.0	70.5	2.4
10	9/30～10/31	31	69.5	+ 25.0	44.5	1.5
11	10/31～11/30	30	34.5	+ 2.0	32.5	1.1
12	11/30～12/28	28	36.5	+ 12.0	24.5	0.9
1	12/28～2/1	29	23.5*	+ 3.0	20.5	0.7
2	2/1～2/29	11	32.0	+ 23.0	9.0	0.8
3	2/29～3/30	30	68.5	+ 33.0	35.0	1.2
4	3/30～5/1	31	166.0	+ 103.0	63.0	2.0
5	5/1～5/31	30	76.0	- 10.0	86.0	2.9
計	(6～5月)	333	1024.0	+ 360.5	663.5	—

*: 欠測日の降雨量を差し引いた値

表3 A.A. Young による蒸発計の大きさによる蒸発量の比較実験結果
(伊藤, 1968を1部加筆)

口径	係数
12ft	1.00
6	0.91
4 (122cm)	0.89
2.6 (80cm)	0.84
2	0.81
1	0.66

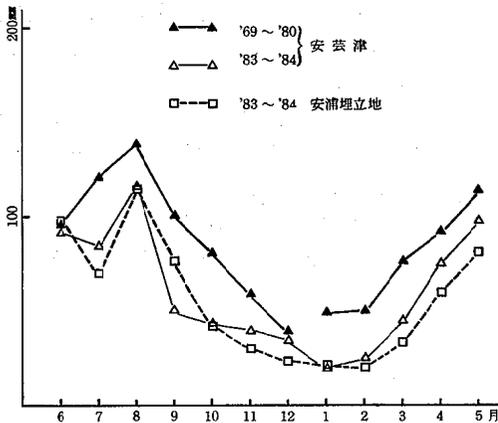


図6 昭和58~59年における安浦埋立地と安芸津での月別蒸発量, 及び安芸津での昭和44~55年の12年間の平均月別蒸発量

がない。そこで、図6には、小型蒸発計による昭和44~55年の12年を平均した月別蒸発量を併せて示した。

図6からは、それぞれの変動パターンが類似していることが指適できる。また、安芸津の月別蒸発量は各月とも平均値を下回るが、気象庁の資料⁹⁾で「大型蒸発計と小型蒸発計との蒸発量の比は年量で約0.78、月量で0.93~0.56」とされていることを考慮すれば、見かけほどの差はないと考えられる。したがって、安芸津での月別蒸発量は各月とも平均のそれと大差なかったと推定される。このことは、先に見た降雨量の場合と大きく異なる点であり、蒸発量は年による変動が少く、降雨量に比べて安定した値を示すことを示唆している。

これらの検討結果から、今回得られた安浦埋立地での年蒸発量670.1mmは、平均値に近似する値とみなすことが可能であろう。この場合、安浦埋立地での浸出水量を

予測する上で必要となる蒸発散量を検討する際の基礎データとして利用できると考える。

すなわち、蒸発計蒸発量から経験的な定数^{13),14)}を用いて蒸発散量が算出されるが、これに関しては、稿を改めて今後予定している貯留槽内の水量調査データと合せて検討することとする。

5. まとめと今後の課題

安浦埋立地において、降雨量と蒸発量の観測を行った結果、昭和58年6月~同59年5月の年間降雨量1265.0mm、同じく年間蒸発量712.9mm(大型蒸発計蒸発量換算値670.1mm)を得た。

年降雨量は広島、呉、安芸津、竹原の各気象観測データによる検討結果から、最近15年間の平均値を下回ったと推察され、平年値は呉の1488mmに近似すると推定された。一方、年蒸発量は、安芸津での過去12年間のデータとの比較により、安定した値であることがうかがえた。

今回得られたこれらの値は、安浦埋立地での浸出水量を予測する際の基礎データとなるが、経時的な浸出水量の予測には、更に高い精度のデータが必要となるため、今後、このような観点からの気象観測、及び気象統計学的なデータ解析が要求される。

また、管理型廃棄物が搬入されているマスIの貯留槽の留り水が蒸発散処理されるに至った現在、その経時的な量の正確な把握が、蒸発散量の推定値を検証する手掛りとなることから、緊急かつ重要な課題である。

本調査にあたり、(株)広島県環境保全公社安浦地区廃棄物等埋立処分場管理事務所の方々には、蒸発量測定に協力していただいた。また、データのまとめに際しては、農林水産省果樹試験場安芸津支場の長谷嘉臣栽培研究室長に貴重な資料を提供していただいた。

以上の各位に記して深く感謝する。

6. 参考文献

- 1) 日本廃棄物対策協会(1983) (公害防止事業団委託調査) 産業廃棄物の最終処分(管理型埋立)に関する調査研究. 270pp.
- 2) 大方政信, 佐藤政夫, 小島秀生, 出納正彬(1981) 産業廃棄物埋立場浸出水とその処理, 第30回廃棄物対策協議会全国大会講演集, 49-52.
- 3) 田中信寿, 神山桂一(1983) 廃棄物処分場浸出水の水量・水質に係る物理化学的ならびに生物学的現象

- について, 第34回廃棄物処理対策全国協議会全国大会講演集, 103—121.
- 4) 広島県 (1983) 広島県環境白書, 97—99.
 - 5) 広島県環境保全公社 (1982) 安浦地区廃棄物等埋立処分場利用の手引. 38pp.
 - 6) 気象庁 (1971) 地上気象観測法, 163—166.
 - 7) 広島地方気象台 (1969~1972) 水文気象.
 - 8) 広島地方気象台 (1973~1984) 広島県気象月報.
 - 9) 農林水産省果樹試験場安芸津支場 (1981) 昭和55年度果樹試験場安芸津支場試験研究年報, 66.
 - 10) 農林水産省果樹試験場安芸津支場 (1984) 昭和58年度果樹試験場安芸津支場試験研究年報, 印刷中.
 - 11) 農林水産省果樹試験場安芸津支場, 未発表資料.
 - 12) 伊藤昭三 (1968) 蒸発量観測の現状と将来展望, 電力と気象, 17 (3, 4), 125—134.
 - 13) 石橋豊, 田邊邦美, 内藤利貞, 林弘宣 (1982) 農業水文, 92—94, コロナ社, 東京.
 - 14) 金子良 (1981) 農業水文学, 147—149, 共立出版, 東京.

海水による廃棄物の溶出特性

—振とう溶出試験と長期静置浸出試験との比較—

貴田 晶子, 調枝 勝幸
野馬 幸生, 信宗 正男

(1984年7月9日受理)

Leaching Properties of Industrial and Municipal Wastes in Sea Water

—Comparison of Leachates between the 30 days Leach Test and the 6-hour Shake Extraction Test—

Akiko KIDA, Katsuyuki CHŌSHI,
Yukio NOMA and Masao NOBUSŌ

1. はじめに

広島県で発生する産業廃棄物は昭和55年の調査¹⁾によれば約100万トン/月と推定されている。この時調査対象となった業種からの発生量は79万トン/月で、中間処理を経て減量化された残りの約64万トン/月が処分対象となっている。海洋投入や埋立処分などの最終処分はそのうち13.4%で最終的な埋立処分量は6万トン/月と報告されている。県内にはまだ海面埋立処分場はないが、陸上埋立の適地が少なくなりつつある現状からすれば、海面埋立は廃棄物の大規模な最終処分場として位置づけられる可能性は大きく、海面埋立に際し、あらかじめ廃棄物から海水への溶出特性をみることは、環境汚染未然防止の立場から重要であり、余水処理施設設計のためにも必要である。溶出特性を知る方法として、法的にはそのまま埋立が可能かどうかを調べる検定方法²⁾がある。この方法によれば、海面埋立の場合、pH7.8—8.3に調整した純水を用いた溶出量の推定を行うことになる。したがって、海面埋立における現実の余水水質の予測は難しい。今回、より現実に近い余水水質を把握する目的で、二つの試験を行った。一つは、この検定方法を修正した、海水による6時間振とう溶出試験であり、一つは長時間(30日)の静置浸出試験である。静置試験では通常の埋立に近い状況で、海水との混合比を三段階に変え溶出状況を見た。含有量や溶出率及び上記の二方法の溶出試験の比較から若干の知見を得たので報告する。

2. 試料

試料は、ダスト3、鉱さい3、無機汚泥8、一般廃棄物の焼却灰4、下水汚泥1の計19である。ダストは自動車製造、機械器具製造及び化学繊維製造業各1事業所の試料で、1-2(表1)は湿式集じん機、その他は乾式集じん機によるものである。鉱さいは、自動車製造1及び機械器具製造2事業所の試料で、2-2はキュボラのノロその他は鑄物砂である。無機汚泥のうち、3は、自動車製造業の研磨カス、コンクリート製造業のセメント汚泥及び紙・バルブ製造業の石灰泥であり、その他の試料は機械器具製造業から排出される、金属表面処理排水を含む排水処理汚泥である。一般廃棄物焼却灰や下水汚泥は埋立てられる可能性が多く、それぞれ典型的な無機性及び有機性廃棄物として対象試料とした。

3. 実験

3.1 成分試験

全炭素(T-C)及び全窒素(T-N)は柳本製作所製CHNコーダーMT2型で測定した。全リン(T-P)は風乾試料を550°Cで灰化後、0.1N塩酸による抽出液を、テクニコン社製オートアナライザーII型で分析した。

水分、灼熱減量(IL)、水銀、ヒ素、カドミウム及び鉛は、底質調査法³⁾に従って分析した。鉄、マンガン、銅、亜鉛、ニッケル及びクロムは、カドミウム等と同じく、塩酸-硝酸分解後の抽出液を用いて分析した。

3.2 6時間振とう溶出試験

19試料について、検定方法²⁾に基づき、試料50gに海水500ml(10%w/v)を加えて溶出試験を行った。振とう後は3000回転/分で20分間遠心分離を行い、更に1μのグラスファイバーフィルターを通過したろ液を検液とした。COD及び重金属類は、工場排水試験法⁴⁾により分析した。ただし、CODは検液の採取量を20mlとした。T-N及びT-Pはオートアナライザーにより分析した。

3.3 長期静置浸出試験

焼却灰と下水汚泥については、それぞれの試料を1検体とし、ダスト、鉱さい、無機汚泥については種類ごとに3試料(5については2試料)づつを均等に混合し各1検体とし、合計10の試料についての試験を行った。海水20ℓ中にそれぞれ1.0、2.0、4.0kgの試料を投入し(試料重量と海水容積の比が5%、10%、20%となる)、1、2、5、10及び30日後に浸出液を採取した。その際上層、中層、下層を、約50mlづつ、テフロンチューブを付けた注射筒で採取し、混合して検液とした。測定項目はCOD、T-N及びT-Pである。30日後にはpHと酸化還元電位(ORP)も測定した。

4. 結果及び考察

4.1 成分試験

表1に19試料の分析結果を示す。水分含量はおおよそ試料の性状で決り、ダストと鉱さいは10%以下(湿式集じんダストは約50%)、排水処理汚泥(下水汚泥も含む)

は70-80%、焼却灰は20-30%(流動床炉のものは6%)である。一方ILは排水処理汚泥で高く10%-45%であるが、乾式集じんダスト(1-1と1-3)でも高い値を示し未燃分が多く含まれていることがうかがわれる。

T-CとILとは土壌や底質と異なり相関がない。T-Nは下水汚泥で高い(27mg/g)ほかは、他の汚泥も含めて全体に比較的低い。T-Pは、金属表面処理にリン酸含有の界面活性剤を使用している汚泥(1.9-36mg/g)と焼却灰(5.4-13mg/g)とで高濃度である。

重金属については、水銀は下水汚泥で高い(2.1μg/g)が他の試料では低く、10⁻²μg/gのオーダーであり、カドミウムもダストを除けば比較的低濃度である。またその他の金属では、同じ性状でも2-3桁オーダーが異なることもかなりある。

性状別にみて特徴的なのは、鉱さい中では有機性汚染物質や有害金属などの成分すべてが低濃度であること、また一般廃棄物焼却灰は銅以外ほぼ同じオーダーの成分濃度であることである。ただし、鉱さいでも非鉄金属製造業などから排出される場合は有害物質を高濃度で含有していることもある⁵⁾ので注意を要する。なお、試料6の焼却灰は流動床炉のものであり、外観からみても未燃分が少ないことが認められたが、水分とT-C及びT-Nに差がみられた程度で成分量における本質的な差はなかった。

4.2 海水による6時間振とう溶出試験

表2にこの試験での溶出量と溶出率を示した。CODについては、その含有量をT-C×(16/12)で換算して

Table 1. Analytical Results of Elemental Contents.

Sample No.	Classification	Water Cont. (%)	Ig. loss (%)	Content (C, N, P, mg/g·dry; others, μg/g·dry)												
				T-C	T-N	T-P	Hg	Cd	Pb	T-Cr	As	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni
1	Dust	0.0	18.6	56	2.2	0.22	0.03	0.60	240	47	0.1	60000	5400	63	11000	52
		53.2	9.0	48	4.4	0.75	0.12	1.4	310	150	0.1	170000	38000	600	11000	39
		0.1	34.0	56	1.4	1.6	0.11	<0.05	30	11	4.1	14000	120	29	70	36
2	Casting sand or Dross	3.7	1.5	12	0.3	0.09	0.01	<0.05	6	15	3.7	7100	600	13	280	<5
		0.0	0.0	7	<0.1	<0.01	<0.01	<0.05	<5	40	<0.1	6100	16000	6	<10	<5
		6.3	3.1	27	0.8	<0.01	0.01	<0.05	<5	35	2.7	7600	120	22	76	7
3		31.5	5.9	52	0.6	0.08	0.02	<0.05	<5	5300	53	610000	4800	530	78	57
		51.6	6.9	41	0.1	0.19	0.01	0.08	42	42	28	19000	1100	59	250	22
		36.7	3.3	140	0.1	0.58	0.02	0.23	25	5	1.4	43000	1800	86	240	24
4	Inorganic sludge	79.0	39.6	45	3.2	9.5	<0.01	0.30	170	18	0.5	10000	470	41	19000	860
		77.8	16.2	6	1.4	36	0.18	<0.05	24	18	35	3500	190	390	150	1100
		70.3	12.6	86	1.9	1.9	0.02	<0.05	49	50	5.6	27000	310	10000	63000	120
5		79.6	16.7	39	2.3	15	0.05	<0.05	210	46	6.3	6700	160	95	14000	21
		79.1	28.5	92	5.5	8.2	0.04	0.08	1200	55	0.5	42000	830	29	16000	3000
6-9	Incinerated municipal refuse	5.6	4.0	5	<0.1	7.5	0.02	0.23	570	150	2.6	23000	1500	1000	4000	93
		29.5	3.4	45	1.1	5.4	0.03	0.20	480	110	1.1	27000	920	6700	7600	130
		29.4	3.1	35	0.8	11	0.05	0.59	460	47	2.8	52000	730	740	4800	31
		20.3	6.3	37	0.4	13	0.07	0.78	770	65	1.4	36000	630	360	3800	39
10	municipal sludge	77.0	44.3	230	27	2.3	2.1	0.23	75	30	10	47000	450	310	1200	26

Table 2. Extractable Contents and its Ratio in the 6 hour Extraction Test.

Sample No.	Concentration of extract (COD, T-N, & T-P, mg/l; others, µg/g)													
	COD	T-N	T-P	Hg	Cd	Pb	Cr ⁶⁺	As	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni	
1-1	250	160	<0.01	<0.0002	0.0010	0.16	<0.05	<0.002	17	260	<0.01	4200	1.5	
2	6.7	1.0	0.15	<	0.0010	<0.01	<	0.007	0.04	1.9	<	0.18	<0.01	
3	1.7	1.7	1.0	<	<0.0005	<	<	0.022	<0.02	<0.02	<	<0.01	0.02	
2-1	3.3	1.9	0.03	<	<	<	<	0.003	<	0.35	<	0.04	<	
2	1.5	0.5	0.01	<	<	<	<	<	0.03	1.9	<	0.01	<	
3	32	1.4	<0.01	<	<	<	<	<	<	1.7	<	0.14	0.03	
3-1	560	31	0.02	<	<	<	<	<	17	7.6	<	0.01	0.17	
2	9.8	1.0	0.01	<	<	<	0.41	<	<	<	<	0.01	<	
3	2.4	0.5	0.06	<	<	<	<	<	<	0.03	<	0.01	<	
4-1	62	1.9	1.6	<	<	<	<	<	<	0.33	<	0.14	0.28	
2	1.9	3.4	89	<	<	<	<	0.032	<	0.07	<	0.01	4.5	
3	11	1.9	0.11	<	<	0.12	<	<	<	1.0	1.2	2.8	<	
5-1	32	6.6	2.1	<	<	<	<	<	<	0.05	<	0.04	<	
2	79	12	0.82	<	<	<	<	<	<	0.32	<	0.01	1.2	
6	4.5	1.1	0.01	<	<	<	0.25	<	<	<	<	<	<	
7	130	11	0.29	<	<	0.12	<	<	<	<	0.70	<	<	
8	280	11	0.31	<	<	1.0	<	<	<	<	0.86	0.11	0.04	
9	11	1.1	0.10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
10	620	160	1.1	<	<	<	<	<	0.30	0.19	0.18	0.06	0.15	
B1	<0.5	0.2	0.05	<	<	<	<	<	<0.03	<	<	<	<	

No.	Extraction ratio (%)													
	COD	T-N	T-P	Hg	Cd	Pb	Cr ⁶⁺	As	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni	
1-1	3.3	73	—	—	1.6	6.7	—	—	0.28	48	—	38	29	
2	0.10	0.22	0.13	—	0.7	—	—	70	—	0.05	—	0.0016	—	
3	0.023	1.2	0.59	—	—	—	—	5.4	—	—	—	—	0.56	
2-1	0.21	6.3	—	—	—	—	—	0.81	—	0.58	—	0.14	—	
2	0.16	—	—	—	—	—	—	—	—	0.12	—	—	—	
3	0.89	1.8	—	—	—	—	—	—	—	14	—	0.13	4.3	
3-1	8.1	52	—	—	—	—	—	—	0.028	1.6	—	—	3.0	
2	0.18	10	—	—	—	—	9.8	—	—	—	—	—	—	
3	0.013	5	—	—	—	—	—	—	—	0.012	—	—	—	
4-1	1.0	0.6	0.16	—	—	—	—	—	—	0.70	—	0.0074	0.32	
2	0.24	2.4	2.5	—	—	—	—	0.91	—	0.37	—	—	4.1	
3	1.0	1.0	0.031	—	—	2.4	—	—	—	3.2	0.12	0.044	—	
5-1	0.62	2.9	0.14	—	—	—	—	—	—	0.31	—	—	—	
2	0.64	2.2	0.094	—	—	—	—	—	—	0.39	—	—	0.40	
6	0.68	—	—	—	—	—	1.7	—	—	—	—	—	—	
7	2.2	10	0.044	—	—	0.25	—	—	—	—	0.10	—	—	
8	6.0	14	0.028	—	—	2.1	—	—	—	—	1.2	0.15	0.0083	
9	0.22	2.8	0.008	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
10	2.0	5.9	0.48	—	—	—	—	—	0.0064	0.42	0.58	—	0.13	

求めた。

CODの溶出量の多いのはダスト(1-1), 研磨カス(3-1), 焼却灰(7と8), 下水汚泥(10)である。T-N溶出量は, 下水汚泥, ダスト(1-1), 次いで無機性汚泥が多い。T-Pはリンを含む界面活性剤を使っている金属表面処理汚泥で溶出量が多い。

溶出率を概括的にいえば, CODが10⁻¹-数%, T-Nは数%-十数%のオーダーであるのに対し, T-Pは10⁻²-1%のオーダーである。1-1のダストと3-1の研磨カスは, CODもT-Nも溶出率が高い。ダストの場合は, ダストに吸着された排ガス中のNO_x等窒素含有成分が容易に水中に溶出したためと思われる。また, これらの試料の, 高いCOD溶出率の原因は, 有機性還元物質に加えて, 無機性還元物質の可能性も考えられる。

金属については, 鉛がダスト, 表面処理汚泥, 焼却灰から, 鉄はダスト, 研磨カスから, マンガンは多くの試料で溶出しているが特にダストと研磨カスから, 銅は金属表面処理汚泥, 焼却灰, 下水汚泥から, 亜鉛はダスト

から, ニッケルはダスト及びいくつかの無機汚泥から, 多く溶出している。溶出率は幅があるが, 高くても数%である。ただし1-1は溶出液のpHが3と低く溶出率が高い。金属表面処理排水を含む排水処理汚泥は5試料(4と5)があるが, これらの溶出傾向には一定したものがなく試料ごとに差があり, 性状の特徴を挙げることはできなかった。原因として, 液性, 酸化状態, 主成分の影響などが考えられるが, 主には試料中の個々の金属元素の結合状態であり, 今後の検討課題となるであろう。

4.3 長期静置浸出試験

この試験による溶出量の変化などを表3に示す。溶出量については, 次節で, 振とう溶出試験と比較して考察する。

溶出量が平衡に達する期間は, CODでは, 無機汚泥(3及び4の一部)と焼却灰(7と8の一部)を除いて1日である。これらの例外も1日目と30日目の溶出比が2倍以内で5日目では概ね平衡状態になっている。

Table 3. Leachate Concentration in the 30 days Leach Test.

No.	Ratio* w/v%	COD, mg/l					T-N, mg/l					T-P, mg/l					pH ORP	
		1-d**	2-d	5-d	10-d	30-d	1-d	2-d	5-d	10-d	30-d	1-d	2-d	5-d	10-d	30-d	mV	
1	5	39	34	29	42	33	15	15	19	20	27	.02	.01	.01	<.005	.01	3.8	270
	10	65	60	54	67	64	20	24	25	39	50	.02	.01	<.005	.01	.01	3.5	300
	20	130	150	110	150	110	34	38	44	55	82	.02	.01	<.005	<.005	.01	3.3	298
2	5	5.5	3.6	1.8	1.6	2.2	0.6	0.7	0.7	0.8	1.2	.03	.03	.03	.02	.03	8.1	99
	10	3.8	4.0	2.4	2.5	3.6	0.7	0.7	0.8	0.9	1.5	.03	.03	.03	.02	.03	8.2	80
	20	4.2	4.2	3.5	6.4	5.6	0.8	0.9	1.1	1.3	1.9	.03	.03	.02	.01	.04	8.2	81
3	5	73	69	82	79	100	5.3	5.7	5.1	5.9	6.4	.03	.03	.03	.01	.11	8.1	90
	10	120	120	120	130	200	7.8	8.7	8.1	7.2	9.1	.03	.03	.02	.01	.16	8.2	68
	20	180	280	330	370	380	16	16	16	9.2	8.4	.03	.02	.02	.02	.44	12.6	38
4	5	11	10	12	15	11	4.8	5.2	5.7	5.8	6.0	3.1	3.4	3.6	2.7	3.4	8.1	192
	10	19	19	34	27	22	8.3	8.7	9.4	10	11	3.9	4.0	3.8	2.9	2.5	8.1	180
	20	20	20	25	25	37	13	14	15	16	18	6.2	5.6	5.0	3.5	2.2	8.1	130
5	5	7.6	10	12	13	13	3.3	4.0	5.2	6.3	7.8	1.2	1.1	1.2	.98	1.7	8.2	125
	10	22	25	31	31	20	4.5	5.7	7.8	10	13	1.6	1.2	1.3	.68	1.6	8.3	128
	20	40	37	39	29	36	7.7	11	13	17	24	1.2	1.2	1.1	.79	1.4	8.1	125
6	5	1.0	1.0	0.6	0.8	<0.5	0.6	0.7	0.8	0.8	1.1	.08	.10	.11	.08	.04	8.7	112
	10	1.2	1.1	1.0	0.8	<0.5	0.7	0.6	0.9	1.0	1.2	.12	.15	.11	.13	.06	8.8	110
	20	0.5	0.8	0.8	1.0	<0.5	0.5	0.6	1.1	1.3	1.6	.12	.25	.13	.13	.16	8.6	118
7	5	30	26	38	52	44	1.7	2.0	3.7	5.1	5.3	.04	.08	.05	.03	.05	8.2	123
	10	22	27	38	55	67	2.2	2.5	3.6	8.0	9.2	.09	.11	.07	.04	.05	8.0	120
	20	36	35	47	57	57	3.2	2.6	6.1	8.6	14	.08	.10	.07	.03	.04	8.5	100
8	5	19	14	46	49	41	1.7	1.2	4.0	4.4	5.4	.07	.09	.06	.03	.03	8.8	100
	10	37	31	150	93	84	2.0	1.6	8.3	5.5	9.1	.05	.04	.08	.03	.02	8.8	82
	20	100	100	120	140	110	4.6	3.6	6.2	8.7	14	.09	.10	.07	.06	.01	8.5	50
9	5	2.4	1.6	2.5	0.8	1.0	0.8	0.6	0.7	0.9	1.1	.07	.05	.06	.05	.05	8.8	68
	10	1.5	0.5	6.6	3.6	1.8	0.7	0.6	1.4	1.2	1.4	.07	.06	.10	.06	.07	8.9	62
	20	2.2	1.5	4.0	3.2	2.0	0.6	0.7	1.2	1.3	1.8	.06	.07	.08	.06	.16	9.1	62
10	5	230	260	290	320	260	89	92	120	140	110	.22	.33	.38	.37	.96	3.0	-170
	10	540	380	520	610	590	140	150	190	210	210	.36	.32	.56	.48	2.2	7.9	-232
	20	1400	1400	1400	1400	1500	260	280	350	400	400	.28	.48	.99	.96	2.6	7.8	-232

* Ratio, 5% 10% and 20% means 1.0kg, 2.0kg and 4.0kg of each sample respectively in 20 l of sea water.

** The concentration of the leachate after the input of samples into sea water.

Analytical results of the used sea water: COD, <0.5mg/l; T-N, 0.4mg/l; T-P, 0.04mg/l.

T-Nは1日目と30日目の比が2—4倍であり、30日目でもなお上昇傾向にある。ただし下水汚泥のように5日目—10日目の間で平衡に達しているものもある。T-Pは非常に溶出量が少なく、意味ある数値は無機汚泥の3, 4, 5及び下水汚泥(10)で得られた。このうち4は1—2日目の溶出濃度を最高に、その後徐々に減少がみられ、5は30日を通して変化がなく、3と10とは30日目で急激な濃度の上昇がみられた。下水汚泥からの急激な増加は、ORPと関係があり、おそらく10—30日の間に還元状態になったと思われる。30日目のORPは-232mVであり、外観でも最初黄土色だったものが黒色に変化しており、明らかな還元状態を示していた。

pHでは、用いた海水に対し変化がみられたのは、1, 3, 6, 7, 8, 10である。1は強い酸性であり、性状も比重が小さく浮遊した状態であった。このような試料は、有害性という観点以前に海面埋立には不相当であると思われる。3はセメント汚泥の影響で、試料/海水比が20%でアルカリ性になるが、10%までは海水の緩衝能のために変化していない。焼却灰は少しアルカリ性となり、下水汚泥は分解が起り嫌気の状態になると共にpHが低下する。

試料/海水比を5, 10, 20%と変えたときの、30日目

の溶出率の変化を図1に示す。下水汚泥(10)からのCODの溶出率を除いてすべて試料量が多くなれば溶出率は減少している。一定(20ℓ)の海水中の試料濃度が高くなれば、廃棄物同士が接触する割合が高く、海水と接触する廃棄物は少なくなり溶出量が抑制されたためであろう。この減少傾向は試料によって異なるが、焼却灰(6—9)はほぼ似ており、他より比較的大きい。同一試料をみると各項目で同一の傾向がみられるのはダスト(1)であり、COD, T-N, T-Pの溶出はそれぞれ別の因子の影響を受けていると考えられる。

ここで行った実験から明らかになったのは、一度に試料が投入されたとき、試料量の多さと共に溶出率が減少するという結果であり、現実の埋立では、毎日廃棄物が搬入され新たに水と接触するであろうから、試料—海水比が同じ場合でも、実際の溶出率はここで得られた値より大きく見積る必要があることに留意しておかねばならない。

4.4 6時間振とう溶出試験と長期静置浸出試験との溶出量の比較

表4に両試験による溶出量とその比を示した。溶出試験で2種類以上ある場合は平均値を、また30日目の浸出

Table 4. Comparison of Leachate Concentration between 30-days Leach Test and 6-hour Shake Extraction Test.

	COD, mg/l			T-N, mg/l			T-P, mg/l		
	A 30-days leachate	B* 6-hour extract	A/B A/B	A 30-days leachate	B 6-hour extract	A/B	A 30-days leachate	B 6-hour extract	A/B
1	64	86	0.74	50	54	0.93	0.01	0.38	<0.05
2	3.6	12	0.30	1.5	1.3	1.2†	0.03	0.01	—
3	200	190	1.1†	9.1	11	0.83	0.16	0.03	—
4	22	22	1.00	11	2.4	4.6†	2.5	30	0.08
5	20	56	0.34	13	9.3	1.4†	1.7	1.5	1.1†
6	<0.5	4.5	<0.11	1.2	1.1	1.1†	0.06	0.01	—
7	67	130	0.52	9.2	11	0.84	0.05	0.29	<0.05
8	84	280	0.30	9.1	11	0.83	0.02	0.31	<0.05
9	1.8	11	0.16	1.4	1.1	1.3†	0.07	0.10	0.50
10	590	620	0.95	210	160	1.3†	2.2	1.1	2.0†
B1	<0.5			0.4			0.04		

* The average of component samples in the case of Samples 1-5.
 † Value over 1.0.

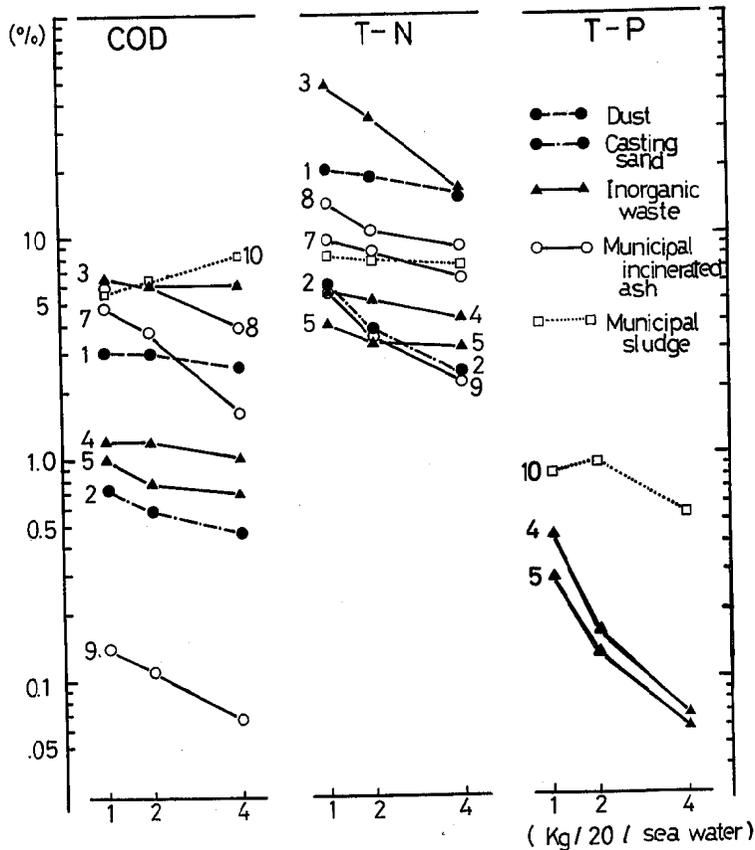


Fig. 1. Leaching rate varying with the sample weight in sea water

量は試料-海水比が10%の値を用いた。CODとT-Pとはほとんどの試料で溶出試験での値が高く、特にT-Pでは浸出量は溶出量の10%以下のものが4試料もあった。しかし、T-Nは静置試験の方が高い試料が多かった。CODは前節で述べたように、溶出速度が速く平衡に達する時間も早い。浸出試験では、海水と接触していない廃棄物量がかなりあること、及び廃棄物と直接接している海水では高濃度域が存在し、溶出が抑制されたために低値になったと考えられる。一方T-Nは30日目でもまだ平衡に達しておらず、溶出速度が遅いため、溶出量(=溶出速度×接触時間)は6時間と30日の接触時間の差が影響して静置浸出試験が高くなったと考えられる。

今回の試験は埋立に係るアセスメントの一環として行ったが、このようなとき試験の迅速性を要求される場合がある。より現実的な静置試験による浸出量を、より短時間で行える振とう溶出試験から推定するとすれば、今回の実験からみると、試料4のT-Nで4.6という値を除けば最高で2.0であることから、溶出試験の2倍を見積るという方法も可能であると思われる。

5. ま と め

廃棄物を海面埋立するにあたって海水水質を予測するために、成分試験と共に、海水を用いた6時間振とう溶出試験と30日間静置浸出試験を行って次の結果を得た。

1. 試料は、ダスト、鉍さい、無機汚泥、一般廃棄物及び下水汚泥であるが、CODの溶出率は 10^{-1} -数%、T-Nは数-十数%、T-Pは 10^{-2} -1%のオーダーであった。

2. ダストのT-N溶出率が70%を超えるものもあり、排ガス中の NO_x に由来すると推察された。

3. 金属の溶出量は数%までであるが、同種類の試料でも溶出しない場合もあり、その結合形態が溶出に関する重要な因子になっていると思われる。

4. 静置浸出試験において、CODの平衡到達時間は約1日であったが、T-Nは30日目でも上昇傾向にあり、T-Pは酸化還元状態と関係があった。

5. 海水中に投入した試料量の割合が大きければ一般に溶出率は減少する。

6. 溶出試験と浸出試験を比較すると溶出速度の速いCODは、海水と接触する部分が少なく、廃棄物と接触する部分で高濃度域が存在する浸出試験で低く、T-Nは比較的溶出速度が遅いため、長時間海水と接触した浸出試験で高かった。

参 考 文 献

- 1) 広島県環境保健部環境管理課(1982)広島県産業廃棄物実態調査結果報告書。
- 2) 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。
- 3) 環境庁水質保全局(1975)底質調査方法。
- 4) 日本規格協会(1981)工場排水試験法 JIS K 1012。
- 5) 本多淳裕, 石井営次, 伊藤尚夫, 井上善介, 豊田順二(1977)無機性廃棄物の組成とその回収・処分方法の検討, 水処理技術, 19(6), 715-735。

産業廃棄物中の重金属分析における混酸分解法の比較

貴田 晶子, 調枝 勝幸, 野馬 幸生

(1984年7月9日受理)

Comparison of Acid Digestion Methods for the Determination of Metals in Industrial Wastes

Akiko KIDA, Katsuyuki CHŌSHI and Yukio NOMA

1. はじめに

埋立てられる産業廃棄物に適用される唯一の試験法は、「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」¹⁾であり、これは、陸上又は海面に埋立てられた場合の産業廃棄物の溶出可能量を、純水を用いた6時間振とう溶出試験により把握するものである。溶出液中に規制基準を上回る有害物質を含む廃棄物は有害廃棄物と呼ばれ埋立規制が行われるが、この方法による溶出液は現実の埋立地における浸出液とは質が違ふ。このため現実に近い予測値を求めようとして、雨水や海水を用いた溶出又は浸出試験や²⁻⁴⁾、一般廃棄物との混合埋立の可能性を考慮したり環境汚染未然防止の立場から、より厳しい条件の、例えば種々のpH緩衝液や有機酸又はキレート剤混合溶液による溶出試験⁵⁾が行われている。一般に、溶出試験からはあくまでもある条件下での溶出量が把握できるだけであるから、最大溶出可能量をとらえる意味で、含有量試験は重要であるといえる。含有量試験法は、目的に応じて種々の方法があるが、大別して全分析と酸抽出とがある。全分析には、乾式の固体分析としてケイ光X線や発光分光分析が、また湿式法としてアルカリ熔融法やフッ化水素酸分解—原子吸光法などがある^{6,7)}。産業廃棄物のように、主成分の非常に異なる試料に対しては、固体分析は真値を求めるのに種々の分析上の問題点があり、またフッ化水素酸を用いるのは安全性や迅速性の点から問題がある。これに対して、底質調査方法⁸⁾や土壌汚染防止法⁹⁾等で採用されている、酸抽出は、環境を汚染する可能性のある部分を取出す方法として妥当であるといえる。廃棄物のうちで最もよく研究対象になっているのは石炭灰と下水汚泥とあるが、前者はケイ酸を多く含む無機性廃棄物で、フッ化水素酸処理されることが多

く^{10,11)}、後者は有機性汚泥であり、下水汚泥分析法¹²⁾に採用されているように王水煮沸法、王水分解、硝酸—過塩素酸などによる分解が多く行われている。全分析値に対する酸抽出量の割合は、例えば石炭灰についての山重ら¹³⁾の報告によれば、40—60%、また、土壌についての高橋ら⁶⁾の報告によれば80%以上といわれる。ここでは産業廃棄物中の重金属量のうち、環境汚染可能量を、できるだけ迅速にとらえる目的で行うスクリーニング的分析法として酸抽出法を検討した。用いたのは塩酸—硝酸⁸⁾、硝酸—過酸化水素¹⁴⁾及び硫硝酸⁹⁾の三種の分解抽出法であり、元素又は廃棄物の性状によって分解法の間に差があるかどうかなど検討した。

2. 実験

廃棄物試料は20°Cで約3日間風乾し、粉碎機(アルフレッドフリッシュ社製遊星ボールミル;内壁及びボールはタングステンカーバイト製)で200 mesh以下に粉碎する。ただし鉱さいやダストでは試料が均一と認められた場合はそのまま分析試料とした。

2.1 分解方法

(1) 硝酸—塩酸

試料1.00gをコニカルビーカーにとり、硝酸20mlと塩酸10mlを加え、時計皿でふたをして2時間ホットプレート上で加熱する。ふたをとり、硝酸10mlを追加し、乾固近くまでにする。6N塩酸5mlで溶解させ、水を加えてろ紙5Bでろ過し液量を50mlとする。

(2) 硝酸—過酸化水素

試料1.00gに硝酸20mlを加えて2時間加熱し、冷却後30%過酸化水素を10ml徐々に加え更に1時間加熱する。

産業廃棄物中の重金属分析における混酸分解法の比較

ろ紙5Bでろ過し、ろ液は乾固し、6N塩酸5mlで溶解し、50mlとする。

(3) 硫酸-硝酸

試料1.00gに硝酸20mlと硫酸5mlを加え、硫酸の白煙が出て液が淡黄色になるまで硝酸を追加する。水を加えてろ過し液量を50mlとする。

2.2 除鉄操作

各試料液20mlを分液ロートにとり、12N塩酸20mlとMIBK40mlを入れ10分間振とうする。水層はピーカーにとり、溶媒層は6N塩酸10mlで洗浄する。水層を合わせ、乾固させ、0.1N硝酸で20mlとする(硫硝酸分解の試料液は硫酸が残るので水を加え20mlとする)。

2.3 キレート抽出操作

除鉄後の溶液10mlを分液ロートにとり、25%クエン酸アンモニウム溶液を10ml加え、(1+2)アンモニア水で中和する。20%ジエチルジチオカルバミン酸溶液5mlを加え、n-酢酸ブチル20mlで抽出する(キレート剤及び有機溶媒は適宜追加して完全に抽出する)。溶媒層はピーカーにとり、揮散後、硝酸-過塩素酸で分解した後、0.1N硝酸で10mlとする。

2.3 測定方法及び機器

2.1の操作で得られた試料液で鉄、マンガン、銅、亜鉛を、2.2の除鉄後の試料液でクロム、ヒ素を、2.3の溶

媒抽出後の溶液でカドミウム、鉛、ニッケルを測定した。鉄等及びクロムは適宜稀釈し、直接フレーム原子吸光法により、ヒ素はフレームレス原子吸光法で標準添加し分析した。カドミウム等はできるだけフレーム法で分析し、低濃度の試料はフレームレス法によった。分析機器は次のとおりである。

フレーム法：日本ジャーレルアッシュ社製原子吸光光度計AA781型

フレームレス法：日立製作所製原子吸光光度計170-70型

3. 結果及び考察

3.1 塩酸-硝酸分解法の精度

燃えがら8、汚泥7及び鉱さい4の計19試料の重金属含有量の分析結果を表1-3に示す。2.1の試料液作成時間は、塩酸-硝酸分解が5時間、硝酸-過酸化水素が約1.5日、硫硝酸分解では約3日(1週間位かかる場合もある)である。日常の検査法として、あるいは廃棄物埋立地監視などのための簡易法¹³⁾としては、迅速性が必要条件となるため、最も短時間の塩酸-硝酸分解の分析値を基準とし、他の分析法と比較した。予備実験として、この分解法による分析のばらつきを調べた。燃えがら、汚泥、鉱さいを一試料づつ選び、5回の平行分析を行った。結果を表4に示す。試料1と10は74μ以下であるが、18(鉱さい)は粉碎機で調整しなかったため、そ

Table 1. Analytical Results by Acid Digestion with HCl-HNO₃ Mixture.

	Sample	Fe	Mn	Zn	Cu	Cd	Pb	Ni	Cr	As	IL
	No.	mg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	%
Combustion residue	1	420	3700	6800	1400	1.3	370	200	460	9.5	2.8
	2	320	3300	9400	1200	2.7	840	260	580	17	5.2
	3	100	1300	3700	2000	2.4	530	83	80	3.4	9.8
	4	430	3800	4800	1000	3.1	190	120	120	40	20.7
	5	29	1100	160	34	0.42	17	58	73	3.9	2.8
	6	22	810	120	49	0.07	7.1	28	39	6.6	4.6
	7	24	1400	8100	190	0.37	150	39	1100	1.2	7.9
	8	55	1800	6200	310	1.6	73	220	85	15	9.3
Sludge	9	300	1800	1600	390	0.80	170	330	5400	28	3.1
	10	21	650	100	22	0.27	18	18	24	9.2	4.8
	11	34	590	100	36	0.31	17	46	120	5.9	6.4
	12	5.6	150	510	70	1.5	82	32	32	9.0	48.1
	13	3.8	94	120	9	0.56	89	21	19	3.2	13.4
	14	4.0	23	360	13	0.75	98	26	18	5.1	18.0
	15	7.8	520	140	35	0.33	28	9	21	12	5.2
Casting Sand	16	48	550	160	260	0.24	58	27	76	7.5	3.9
	17	340	860	29000	5600	2.4	310	67	390	550	0.0
	18	280	1500	9500	14000	6.2	340	34	300	220	3.9
	19	85	960	1100	220	0.60	94	71	150	2.1	3.6

Table 2. Analytical Results by Acid Digestion with HNO₃-H₂O₂ Mixture.

	Sample No.	Fe mg/g	Mn μg/g	Zn μg/g	Cu μg/g	Cd μg/g	Pb μg/g	Ni μg/g	Cr μg/g	As μg/g
Combustion residue	1	260	3000	6100	1400	1.4	380	190	380	19
	2	200	2600	6800	1100	3.4	590	230	430	23
	3	78	1200	4100	2000	2.5	530	82	78	5.4
	4	390	3600	4400	1000	3.0	140	130	140	18
	5	18	1200	180	34	0.42	17	64	130	2.9
	6	18	790	120	48	0.08	7.6	24	63	7.2
	7	13	1100	7000	180	0.36	290	38	1100	2.6
	8	31	1600	5800	280	1.4	65	130	98	18
Sludge	9	320	1800	1500	380	0.83	180	330	6200	46
	10	14	590	99	20	0.24	20	19	53	11
	11	30	550	94	33	0.35	19	48	150	5.1
	12	4.8	150	520	69	1.5	91	30	29	15
	13	3.5	92	130	10	0.60	82	20	18	3.6
	14	3.8	23	360	12	0.78	80	22	61	4.7
	15	7.6	510	140	35	0.32	39	11	22	9.6
Casting sand	16	40	480	170	250	0.28	58	27	100	7.7
	17	340	890	29000	5700	2.3	220	76	380	380
	18	280	1400	6800	11000	4.3	250	49	190	200
	19	65	850	950	170	0.61	110	74	170	4.5

Table 3. Analytical Results by Acid Digestion with HNO₃-H₂SO₄ Mixture.

	Sample No.	Fe mg/g	Mn μg/g	Zn μg/g	Cu μg/g	Cd μg/g	Pb μg/g	Ni μg/g	Cr μg/g	As μg/g
Combustion residue	1	450	3600	6900	1400	1.5	110	230	590	31
	2	380	3400	9600	1200	3.4	210	290	1500	37
	3	110	1300	3600	2300	2.6	210	85	200	7.5
	4	400	3500	4700	970	2.9	140	120	170	48
	5	28	1100	170	35	0.40	4.5	69	170	4.2
	6	23	790	120	46	0.04	2	26	160	4.4
	7	30	1600	9000	190	0.37	200	43	2700	3.7
	8	57	1800	6200	310	2.8	14	340	490	17
Sludge	9	390	2000	1700	410	0.89	100	340	7000	46
	10	24	860	110	20	0.24	7.9	18	30	11
	11	33	570	100	33	0.29	6.5	80	160	3.2
	12	4.1	150	510	70	1.7	110	35	60	9.6
	13	3.5	84	120	7	1.3	34	21	18	3.0
	14	3.8	23	360	12	0.33	59	20	15	4.3
	15	7.8	470	140	34	0.17	5.3	10	29	6.6
Casting sand	16	54	580	180	250	0.27	58	30	220	10
	17	360	880	31000	5900	2.4	290	71	510	900
	18	280	1400	9600	15000	5.2	280	38	420	720
	19	78	950	630	190	0.46	97	75	250	9.2

の粒径分布は、500μ以上、10%；250-500μ、17%；125-250μ、28%；74-125μ、28%；74μ以下、17%と粒径の大きい部分の量が比較的多く、ばらつきが大きいと予想された。分解法だけのばらつきをみるために、除鉄操作を含む項目は分析しなかった。すべて74μ以下である1と10とは変動係数(σ)が2%以下であるのに対し、鉱さい18では1.6~8%と高く、特にマンガンのば

らつきが大きかった。1.00gの分析試料では同じ粒径分布をもつことは期待できず、ばらつきの大きい原因は異なる粒径のもののマンガン含量に差があったためと考えられる。ここで取扱った19試料は鉱さい18を除けばすべて74μ以下であるので、σを大きく見積って2%とし、(3σ=)6%を超える場合は、分解法に差があるといえるだろう。以下これを基準に検討する。

Table 4. Reproducibility of Acid Digestion Method with HCl-HNO₃ Mixture.

	Sample No.	Fe mg/g	Mn μg/g	Cu μg/g	Zn μg/g
Combustion residue	1- 1	430	3900	1440	6640
	2	428	3880	1440	6790
	3	428	3900	1460	6760
	4	420	3860	1440	6690
	5	415	3710	1440	6470
	Average	424	3850	1440	6670
	St. dev. C.V. %	6.42 1.51	80.0 2.08	8.94 0.62	126 1.89
Sludge	10- 1	22.4	656	23.0	94.3
	2	22.1	638	23.0	93.0
	3	21.9	642	22.5	92.8
	4	22.7	667	22.8	94.9
	5	21.8	647	23.1	92.4
	Average	22.2	650	22.9	93.5
	St. dev. C.V. %	0.370 1.67	11.6 1.79	0.239 1.04	1.07 1.14
Casting sand	18- 1	283	1360	13400	9360
	2	295	1450	14400	9240
	3	304	1650	13800	9170
	4	290	1490	13300	9070
	5	290	1390	13900	8990
	Average	292	1470	13800	9170
	St. dev. C.V. %	7.77 2.66	114 7.74	439 3.19	144 1.57

3.2 塩酸-硝酸分解と硝酸-過酸化水素分解との比較

図1に、塩酸-硝酸分解の分析値を100として、硝酸-過酸化水素分解の分析値の比を、性状ごとに分けて示した。マンガン、亜鉛、銅、カドミウム、ニッケルは、若干の差はあるがほぼ等しい。鉄については、すべて硝

酸-過酸化水素分解が低い、特に燃えがらで平均70%とかなり低い。鉛は平均ではほぼ同じであるが、ばらつきが大きい。クロムとヒ素については性状というよりは個々の試料によって比が大きく異なり、分解法を単純に比較できない。特にヒ素では、比の平均値で硝酸-過

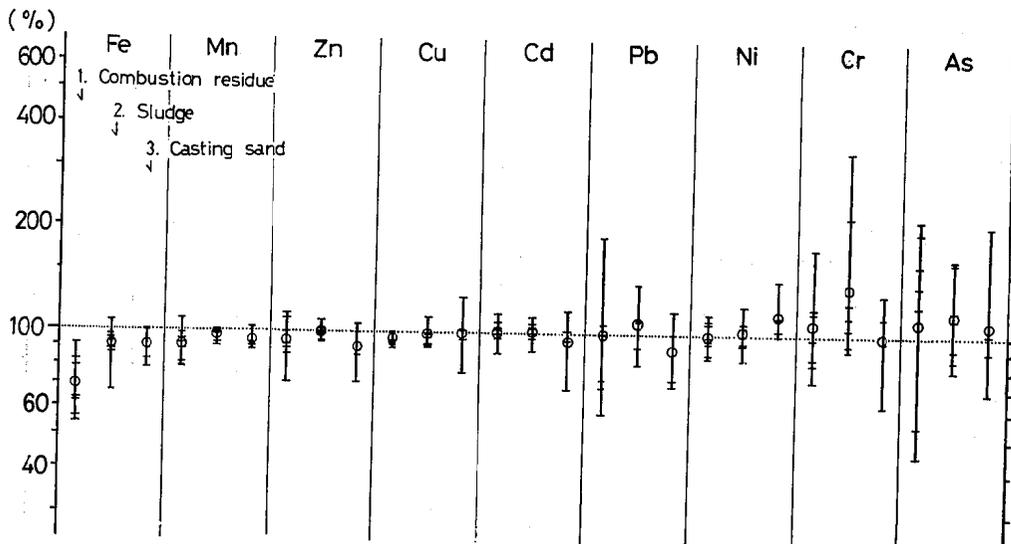


Fig. 1. Ratios of Analytical Data between HCl/HNO₃ Digestion and HNO₃/H₂O₂ Digestion.

酸化水素分解の方がすべての種類で高いけれども個別には8試料も100%より低く、この分解法が一概に抽出率がよいと結論づけられない。過酸化水素は不溶性のマンガンを溶解させるために用いられるが、ここで対象とした19試料については全く塩酸-硝酸分解と同じ分析値を示し過酸化水素の必要性は認められなかった。

3.3 塩酸-硝酸分解と硫酸-硝酸分解との比較

図2には、両分解法による分析値の比が、塩酸-硝酸分解をベースとして示してある。鉄、マンガン、亜鉛、銅は、若干のばらつきはあるもののほぼ同じ値である。ニッケルも平均値は若干高いがそれぞれ一試料の高い値に影響された結果であり、ほぼ同じ値といえる。それに対して鉛は極端に低い値となっている。鉍さいでは100%に近い値であるが、燃えがらと汚泥は2試料を除き平均値で約50%と非常に低い値である。よく指摘されるように不溶性の硫酸鉛の生成によるものと思われる。したがって、廃棄物中の鉛の分析に硫酸を使用するのは適当でないことは明らかである。しかし、クロムとヒ素に対しては非常に有効である。100%より低い試料はクロムで2、ヒ素で4あるが、その他は最高で600及び300と非常に高い。ただし、汚泥中のヒ素はそれほどではない。

3.4 元素及び性状ごとの分解法の比較

図1と図2とでわかるように、全体的にみて、燃えがら、汚泥、鉍さいといった性状による差はあまりみられない。差がみられる場合をあげると、塩酸-硝酸分解に対する比としての硝酸-過酸化水素分解での燃えがら中の鉄、汚泥中のクロム、また硫酸-硝酸分解での鉍さい中の鉛(他は低値であるのに100%に近い)などである。しかし例数が少ないためにこれに対する確かな理由は挙げられない。

全体的に三つの分解法で差がない元素は、鉄、マンガン、亜鉛、銅、ニッケルであり、カドミウムも硫酸分解以外は差がない。鉛、クロム及びヒ素では差がある。単に酸による抽出率の差だけであれば性状によらず、また、試料によらず分析値の比はほぼ一定の値を示すはずである。ところが、鉛、クロム、ヒ素については、差があると同時に、試料によって比が大きく異なる。硫酸分解での鉛のように主たる原因がある場合を除くと、この比がばらつくのは、試料の性状や化学的主成分の差による抽出率の差、難溶性物質の生成、他の主成分元素による測定時の妨害といった複雑な因子の結果として現われるためであろう。今回は主成分元素は測定していないが、鉄は土壌などに比べて10倍以上含有している試料もかなりあり、またアルミニウム、カルシウム、ケイ素などの元素を多く含むことも予想され、測定時の妨害は

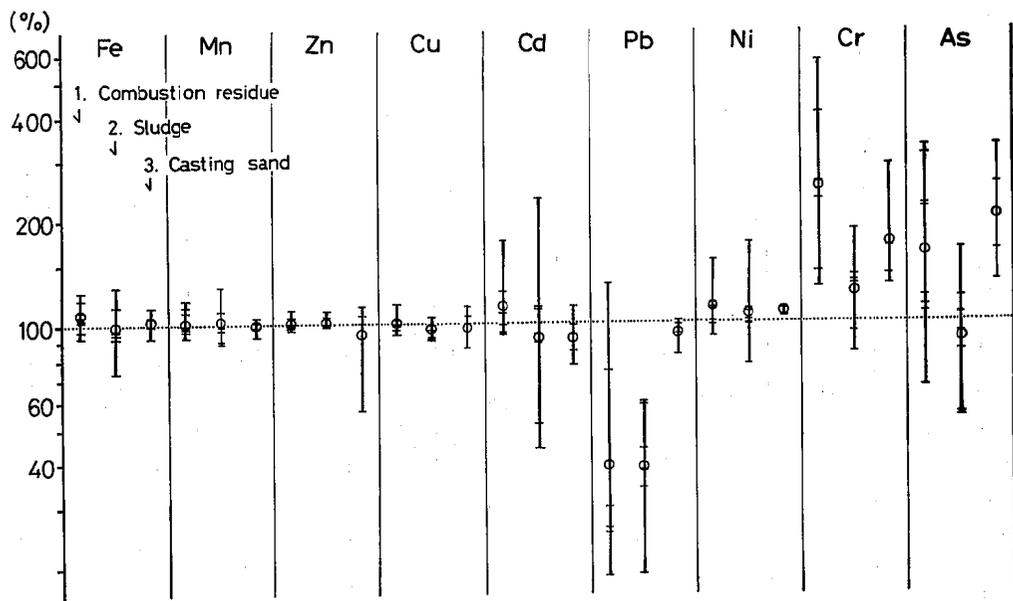


Fig. 2. Ratios of Analytical Data between HCl/HNO₃ Digestion and H₂SO₄/HNO₃ Digestion.

無視できないであろう。同じ石炭灰でも、NBSの標準試料SRM-1633aの塩酸-硝酸分解による分析値はフッ化水素酸による全分解値に対する割合として、マンガン40%、ニッケル44%に対し¹³⁾、環境庁による分析精度統一管理調査¹⁰⁾での値はそれぞれ57%、23%となっている。試料によって抽出率もこの程度の差があるという一例であろう。これらのことを考慮すると、廃棄物を対象とした分析法は、全分析でなければ、試料の主成分、あるいは酸抽出の種類で分析値にかなりの幅を生じることが予想される。しかし全分析においてもなお、主成分量に大きな幅のある廃棄物では、測定時の妨害は、試料間で差ができることを避けることができない。このことを十分承知した上で、スクリーニング的分析法を選ぶとすれば、クロムとヒ素を硫酸-硝酸分解で、その他の元素を塩酸-硝酸分解で行うのが適当だと考えられる。

3.5 除鉄操作及び溶媒抽出の必要性

除鉄操作の有効性を、最も影響を受けやすいクロムの分析⁷⁾で調べた。酸分解後の試料液2 mlに干渉抑制剤として10%塩化アンモニウム溶液1 ml加え、更に標準添加法を採用して分析した¹⁵⁾結果を、除鉄操作後の試料液を絶対検査量線法によって求めた値と比較したのが表5

である。数試料を除き、ほとんど除鉄試料の分析値の方が高い。これは底質中より10倍程度も多い鉄による妨害を塩化アンモニウムで抑制することができなかったことを意味する。また同一試料では、塩酸-硝酸、硝酸-過酸化水素、硫酸-硝酸分解の順に両分析値の比が大きくなっている。この理由は、酸分解後の溶液中の鉄とその他のマトリックスの相互作用がこの順に大きく、クロムの分析値が低くなったためか、除鉄後の溶液中のマトリックスによってクロムが正の妨害を受けたためのいずれかであろう。酸分解後フレイム原子吸光法によるクロムの分析には問題があり、今後検討する課題である。

除鉄操作のもう一つの効用はヒ素の分析である。フレイムレス分析を行ったが、酸分解後の試料液では非常に再現性が悪いが、除鉄後の溶液では十分測定できた。

溶媒抽出は、多量の鉄を含む溶液で行うとキレート剤や有機溶媒が非常に多量必要となるので、除鉄後行う必要がある。カドミウム、鉛及びニッケルは溶媒抽出が必要であったが、その際溶媒の直接噴霧も可能である。しかし、廃棄物を対象とすると銅や亜鉛を数%のオーダーで含有している場合溶媒層を一定にするのは非常に難しく、溶媒中で安定なキレートの存在時間が短いこともあり、十分な溶媒を使って完全抽出し、溶媒を揮散させ

Table 5. Efficiency of Reduction of Iron in the Analysis of Chromium.

Sample No.	HCl-HNO ₃				HNO ₃ -H ₂ O ₂				HNO ₃ -H ₂ SO ₄			
	Fe mg/g	Cr, µg/g* A	B	A/B	Fe gm/g	Cr, µg/g A	B	A/B	Fe mg/g	Cr, µg/g A	B	A/B
1	420	460	330	1.39	260	380	220	1.73	450	590	310	1.90
2	320	580	430	1.35	200	430	250	1.72	380	1500	230	6.52
3	100	80	83	0.96	78	78	75	1.04	110	200	64	3.13
4	430	120	96	1.25	390	140	95	1.47	400	170	55	3.09
5	29	73	84	0.87	18	130	85	1.53	28	170	—	—
6	22	39	41	0.95	18	63	29	2.17	23	160	47	3.40
7	24	1100	1100	1.00	13	1100	1100	1.00	30	2700	2600	1.04
8	55	85	150	0.56	31	98	17	5.76	57	490	440	1.11
9	300	5400	4300	1.26	320	6200	5100	1.22	390	7000	5300	1.32
10	21	24	24	1.00	14	53	—	—	24	30	22	1.36
11	34	120	140	0.86	30	150	—	—	33	160	75	2.13
12	5.6	32	26	1.23	4.8	29	28	1.04	4.1	60	60	1.00
13	3.8	19	—	—	3.5	18	18	1.00	3.5	18	25	0.72
14	4.0	18	18	1.00	3.8	61	—	—	3.8	15	11	1.36
15	7.8	21	20	1.05	7.6	22	19	1.16	7.8	29	16	1.81
16	48	76	70	1.09	40	100	63	1.59	54	220	130	1.69
17	340	390	360	1.08	340	380	360	1.06	360	510	270	1.89
18	280	300	290	1.03	280	190	170	1.12	280	420	210	2.00
19	85	150	140	1.07	66	170	130	1.31	78	250	150	1.67

* A: Flame AAS analysis of the solution after the reduction of iron by the use of absolute calibration curve;

B: Flame AAS analysis of the solution without reduction of iron by the use of NH₄Cl addition and the standard addition method.

酸溶液とした方が無難であると思われる。

4. ま と め

物理的性状や化学的成分に幅のある廃棄物のスクリーニングの分析法を確立する目的で、塩酸—硝酸、硝酸—過酸化水素、硫酸—硝酸の三種の分解法を用いて廃棄物を分析し次の知見を得た。

1. 塩酸—硝酸分解法による分析の精度は74 μ 以下の試料については2%以下であった。

2. 三種の分解法で差がなかった元素は、鉄、マンガン、亜鉛、銅、ニッケルであった。カドミウムは硫酸分解を除き差がなかった。

3. 硫酸による鉛の分析値は、その他の方法に比べ約50%の値であった。原因は不溶性の硫酸鉛の生成を考えられ、硫酸を使うのは鉛の分析には不適當である。

4. クロムとヒ素は、平均すると硫酸分解が高い値を示すが、試料によって他の分析法との比が非常に異なることからすれば、抽出率の差と共に、主成分元素による測定時の妨害等複雑な因子によって分析値が左右されると考えられる。

5. 分解法によって分析値がかなり変動することを考慮した上で、スクリーニングの分析法としては、クロムとヒ素は硫酸分解が、その他の元素は塩酸—硝酸分解が適當と思われる。

6. フレーム原子吸光法によるクロムの分析には問題があり今後の検討課題である。

分析にあたり多大な御協力をいただいた川上真理子氏(現在、県衛生組織連合会勤務)に深謝致します。

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。
- 3) 別所ふみ、伴野勝也、杉山博夫(1973) クロム酸塩含有スラッジの溶出試験について、名古屋市公害研究所報、No. 2, 95—98。
- 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) 石井啓次、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。
- 6) 高橋淑子、西井戸敏夫(1981) 土壌中の重金属分析法の比較検討、東京都公害研究所年報、149—155。
- 7) 不破敬一郎、下村滋、戸田昭三編(1980) 原子吸光分析その原と応用、809pp., 広川書店、東京。
- 8) 環境庁水質保全局(1975) 底質調査方法。
- 9) 農用地土壌汚染防止法対策地域の指定要件に係るカドミウムの量の検定方法、昭和46年6月24日、農林省令第47号、等。
- 10) 環境庁企画調整局研究調整課(1983) 昭和57年度環境測定分析統一精度管理調査に関する報告書。
- 11) 鎌田栄二郎、中島良三、柴田正三(1984) 湿式分解—原子吸光法による石炭灰中のクロムの定量、分析化学、33, 173—177。
- 12) 例えば、高島ゆう造、森泰(1983) 下水汚泥中の亜鉛について、第20回下水道研究発表会講演要旨集、504—506、名古屋。
- 13) 山重隆、山本学、重富康正、山本勇麓(1984) 原子吸光法による石炭フライアッシュ中の重金属の定量におけるフッ化水素酸分解法と酸抽出法の比較検討、分析化学、33, 221—223。
- 14) 神奈川県公害センター(1973) 公害関係の分析法と解説、神奈川県公害対策事務局、pp.176。
- 15) 村上剛、貴田晶子、中井美代子、松永昭二(1973) 原子吸光法による底質中のクロムの定量、広島県衛生研究所・公害研究所研究報告、第20号、30—35。
- 16) 田中勝、池口孝、金子光美、河村清史(1983) 廃棄物最終処分場の事前チェックシステムの開発に関する研究、昭和57年度環境保全成果集(I)、環境庁企画調整局研究調整課編、pp.15-1—15-15。

市街地における道路交通騒音の 伝搬とその予測方法について

宇津正樹, 佐々木 恭弘

(1984年7月7日受理)

Studies on the Propagation and Prediction of Road Traffic Noise in City Areas

Masaki UZU and Yasuhiro SASAKI

1. 緒 言

道路網の整備と自動車の普及は日常生活に多大な恩恵をもたらした反面、深刻な騒音公害を引起しており、道路交通騒音の予測及び対策が重要な課題となっている。道路周辺に建物のない開放された場所(自由音場)における道路交通騒音伝搬の予測については従来から日本音響学会の予測式(以下音響学会式と略称する)が用いられている。一方、市街地における道路交通騒音の伝搬について、実測調査^{1),2)}や模型実験に基づく研究³⁾,あるいは理論的な研究^{4),5)}が試みられている。

道路交通騒音の伝搬には家屋等建物による反射,回折,遮蔽などの影響が大きいことが考えられ、市街地のよ

うに家屋の群立する場合の騒音伝搬を複雑化している。このため従来からの音響理論を直接適用して騒音の伝搬を予測することには無理がある。そこで今回、巨視的見地から道路交通騒音をある空間的広がりの中での平均的なものとしてとらえて考察し、市街地における道路交通騒音の伝搬の予測について若干の知見を得たので報告する。

2. 調査方法

調査は、昭和57年5月から58年6月にかけて表1に示した16地点で騒音、交通量及び車速について昼間の時間帯に1地点4回~7回実施した。また、市街地を対象と

表1 調査地点の概要

調査地点	調査日	道路名	車線数	路地幅	測定回数
A 安芸郡海田町東海田国信	S57. 5.21	国道2号	4	5.4 (m)	6
B 広島市西区大芝1丁目	S57. 5.24	国道54号	6	3.65	5
C 尾道市新浜1丁目	S57. 6.17	国道2号	4	3.7	5
D 竹原市新庄町	S57. 6.18	国道2号	3	—	5
E 大竹市西栄1丁目	S57. 6.21	国道2号	2	7.0	5
F 呉市阿賀北9丁目	S57. 6.28	国道185号	4	3.0	4
G 東広島市西条町下三永	S57. 6.29	国道2号	2	—	5
H 三次市和知町	S57. 7. 5	中国縦貫道	4	—	5
I 広島市中区西白島町5丁目	S58. 5.17	県道広島一向原線	4	5.7	6
J 広島市西区大宮2丁目	S58. 5.24	国道54号線	6	5.9	7
K 広島市南区仁保新町2丁目	S58. 5.25	国道2号	6	8.0	6
L 尾道市古浜1丁目	S58. 5.26	国道2号	4	8.8	5
M 同上	S58. 5.27	国道2号	4	8.8	5
N 呉市広町末広(駐車場内)	S58. 6. 2	国道185号	4	10.7	6
P 呉市広町末広	S58. 6. 3	国道185号	4	5.0	5
Q 広島市南区霞町2丁目	S58. 6. 7	国道2号	6	5.1	6

注1 同一地点(マイク設置位置が異なる) 注2 D, G, H地点は自由音場に相当する地点, 他は市街地

したため周辺の建物の状況についても調査した。

2.1 調査地点の選定条件

市街地としては様々な対象があるが、本報告では都市内でよく見られる中小家屋が群立する地域を対象とし、下記の条件をもとに調査地点を選定した。

- 1) 測定対象とする道路は平坦で勾配がなく周辺に1～3階の家屋がある程度密集していること。
- 2) 測定対象とする道路に直交する路地(直交路地)が存在し、道路端から60～80mの奥行きがあること。
- 3) 道路騒音以外の騒音が十分に小さいこと。
- 4) 直交路地の入口に信号機がなく、他の信号機の影響も少ないこと。

ただし、表1のD、G、Hの各地点は市街地との比較のため自由音場とみなせる地点として、またK地点は路地が直交していない例として選定した。なお、D地点は、道路に勾配がある例としても用いた。

2.2 騒音の測定方法

測定点は測定対象道路の車道端から原則として10m間

隔で50～80mまで直交路地上に配置した。マイクロホンは地上1.2mの高さとし、壁または塀から1m離して設置した。また、4調査地点においては、図1に一例として示すように、測定対象道路を見通すことのできない平行路地上に測定点を数点設けた。

騒音測定は、普通騒音計を用いて1回につき10分間実施した。測定した騒音データはデータレコーダを用いて磁気テープに記録した。同時に交通量及び車速を測定した。交通量は大型車(車両総重量が3.5tを超えるもの)と、それ以外の自動車の2区分とした。

磁気テープに記録した騒音データは多チャンネル騒音・振動データ処理装置を用いて処理し、5値(L₅、L₁₀、L₅₀、L₉₀、L₉₅)を得た。交通量及び車速データの処理並びに音響学会式の計算は汎用計算機を用いて行った。

3. 結果と考察

騒音については昼間の交通量が安定な時間帯に測定を実施したため、比較的バラツキの少ないデータが得られた。交通量及び車速については、表2に概略を示し

表2 交通量及び車速の概要

調査地点	交通量 (台/時)	平均車速 (km/時)	大型車 混入率 (%)
A	1900～2300	65	31～35
B	2800～3600	46～50	16～21
C	700～950	41～42	6～14
D	640～920	46～50	39～51
E	1300～1700	42～46	23～30
F	2500～2800	38～42	13～17
G	680～920	50～53	39～48
H	230～320	84～89	24～43
I	1300～1700	45～49	6～10
J	2600～3200	46～52	18～23
K	3300～4200	42～59	15～21
L	940～1050	41	7～14
M	1100～1400	43～46	7～12
N	2000～2600	38～45	10～15
P	2300～2600	44～47	9～12
Q	3200～4300	49～61	13～17

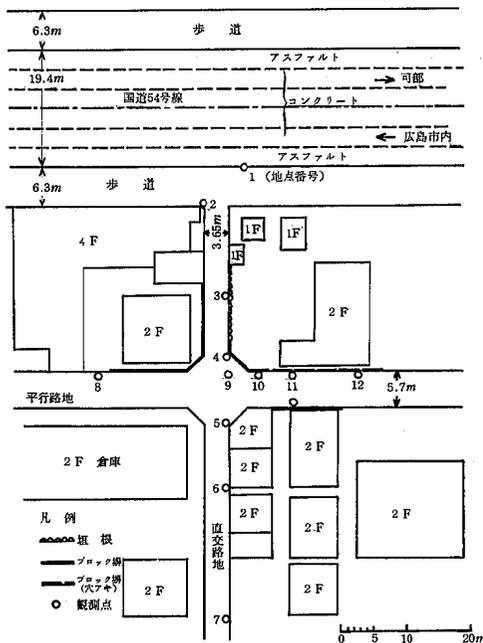


図1 直交路地上と平行路地上の測定点配置 (B調査地点)

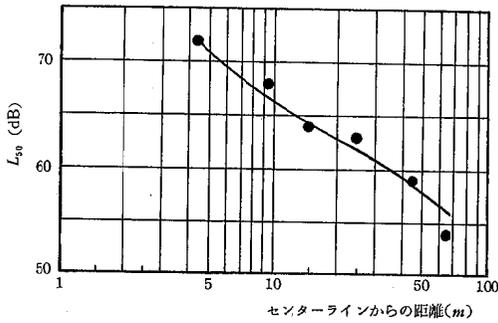


図2 自由音場における騒音の距離減衰
(G地点, —: 音響学会式, ●: 実測値)

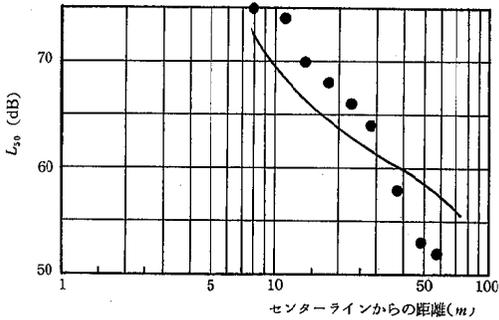


図3 市街地における騒音の距離減衰
(F地点, —: 音響学会式, ●: 実測値)

た. 図2, 図3に騒音の実測結果と音響学会式による予測結果 (L_{50}) の一例を示す. 音響学会式は, 自由音場の場合にはよい予測結果を示している. しかし, 典型的な市街地では実測地と比較して予測値は, 道路端付近では低く道路端から遠い地点では高くなっており, 明らかに異なった減衰傾向を示している.

3.1 直交路地への騒音伝搬について

3.1.1 音響学会式との比較

音響学会式は, (1)式のように与えられている⁶⁾.

$$L_{50} = L_M + \alpha_d + \alpha_i \quad (1)$$

$$L_M = L_W - 8 - 20 \log l + 10 \log \left(\frac{\pi l}{d} \cdot \tanh \frac{2\pi l}{d} \right)$$

$$L_W = 87 + 0.2V + 10 \log (1 + 9a_2)$$

ただし,

α_d : 塀等による回折効果に対する補正值,

α_i : 道路構造別距離減衰補正值,

l : 車線中央から受音点までの距離 (m),

Q : 交通量 (台/時), V : 車速 (km/時),

d : 平均車頭間隔 (= $1000V/Q$), a_2 : 大型車混入率

音響学会式は, そのままでは市街地に対して適用できない. しかし, α_d までを含んだ音響学会式を基本とし, (2)式に示すように家屋による超過減衰量 ΔL を α_i に相当する量として導入することにより, 市街地における道路

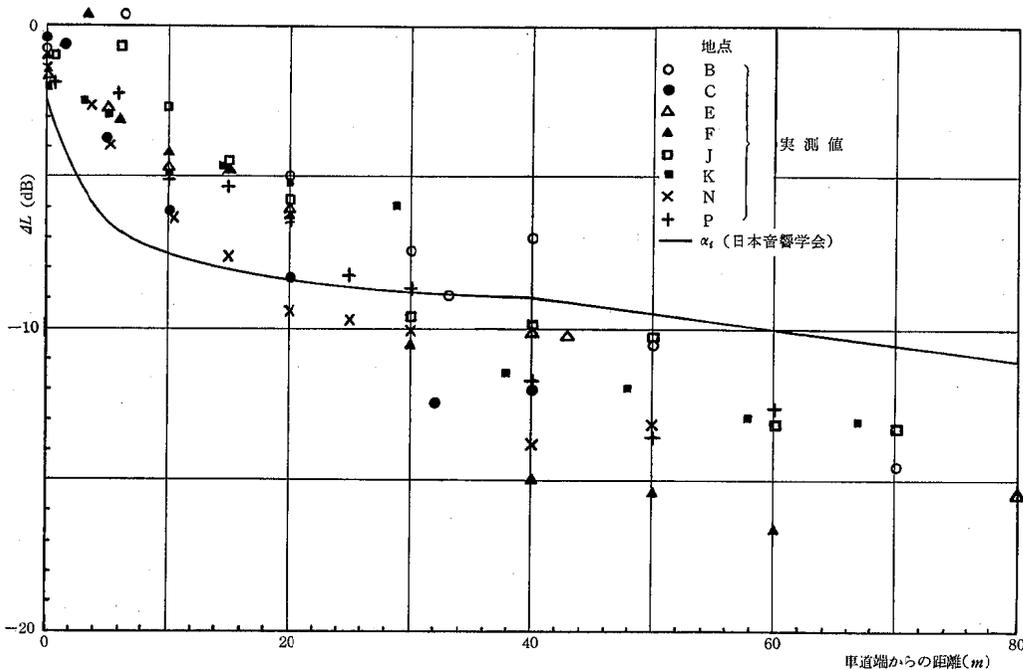


図4 ΔL の実測値と音響学会式の α_1 との比較 (市街地タイプ)

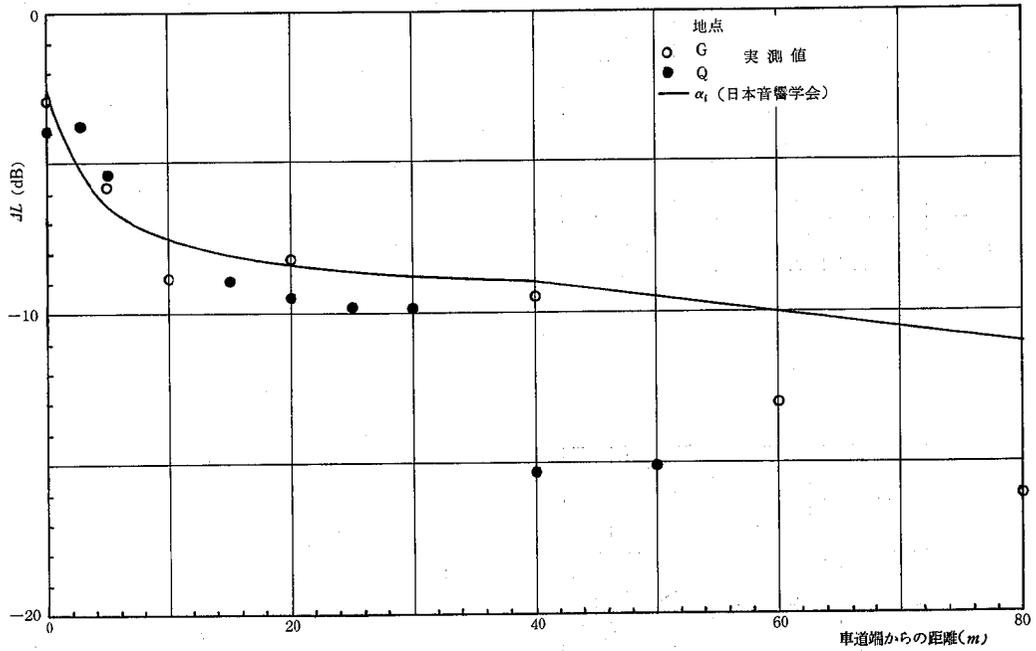


図5 ΔL の実測値と音響学会式の α_1 との比較 (自由音場タイプ)

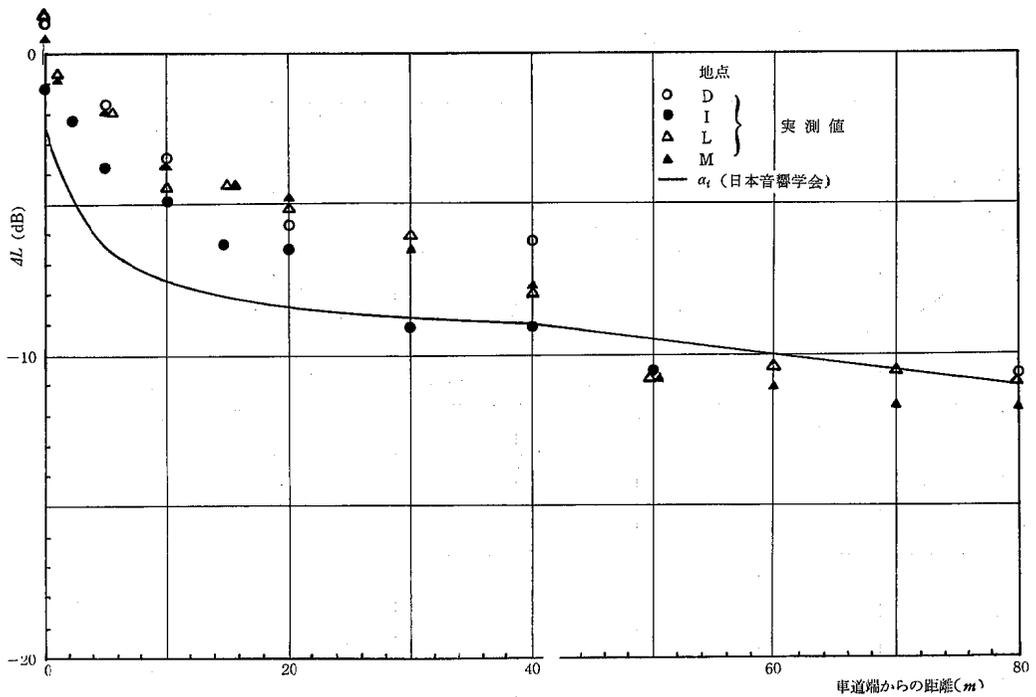


図6 ΔL の実測値と音響学会式の α_1 との比較 (中間タイプ)

交通騒音の実用的な予測が可能と考えられる。

$$L_{50} = L_M + \alpha_d + \Delta L \quad (2)$$

ΔL は次の(3)式を用いて L_{50} の実測値から実験的な方法により決定した。

$$\Delta L = L_{50} \text{ の実測値} - (L_M + \alpha_d) \quad (3)$$

(3)式から求めた各地点での ΔL は、 α_i と比較すると図4～図6に示す3つのタイプにほぼ分類できる。ここで、図中には各調査地点について時刻ごとに得られる ΔL の平均値を示した。

図4は市街地タイプと見られ、 ΔL は道路端付近では自由音場に対応する α_i より大きな値となり、遠い地点では逆に小さな値となっている。

図5は、30～40mまでは ΔL と α_i とがよく一致しており自由音場タイプと考えられる。Q地点は市街地ではあるが、直交路地の片側が15m付近まで空地となっていることからこのタイプに含まれたと思われる。

図6は ΔL が道路端付近では α_i より大きく遠くではほぼ一致していることから自由音場と市街地の中間に相当するタイプと見られる。D地点は、本来、自由音場タイプに属すべきであるが、対象道路が登坂車線を持つ上り坂であったことと、交通量が600～900台/時と少なくとも音響学会式適用の際に仮想2車線として扱ったため予測と実測の差が大きくなったと思われる。

3.1.2 家屋による超過減衰量 ΔL と路地幅の関係

測定対象道路が見通せる直交路地では家屋による超過減衰量 ΔL は、対象道路を測定点から見たときの見込角により大きく影響されると考えられる。

この観点から、見込角と深い関係を持つ直交路地の路地幅に着目し、市街地の場合について ΔL と路地幅との関係を示したのが図7である。ただし、市街地データの中でA地点(直交路地が下り坂)、K地点(路地が直交でない)、Q地点(直交路地の入口の片側が空地)は、除外した。

図7は、音響学会式の α_i と市街地における ΔL とは明らかに減衰の傾向が異っており、路地幅が広いほど ΔL が大きい傾向がみられることを示しており、路地幅が超過減衰量を左右する大きな要因の一つであることが分かる。

家屋による超過減衰量を求めるには、模型実験及び実測調査に基づいた家屋密度をパラメータとして持つ(4)式の実験式³⁾が知られている。

$$\Delta L_m = \frac{8.7 \cdot N^{4/5}}{H + 20} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{R}{75}\right) \right\} \quad (4)$$

ただし、

ΔL_m : 家屋による超過減衰量 (dB),

H : 道路の高さ (m), R : 道路端からの距離 (m),

N : 家屋密度 (戸数/200m × 200m)

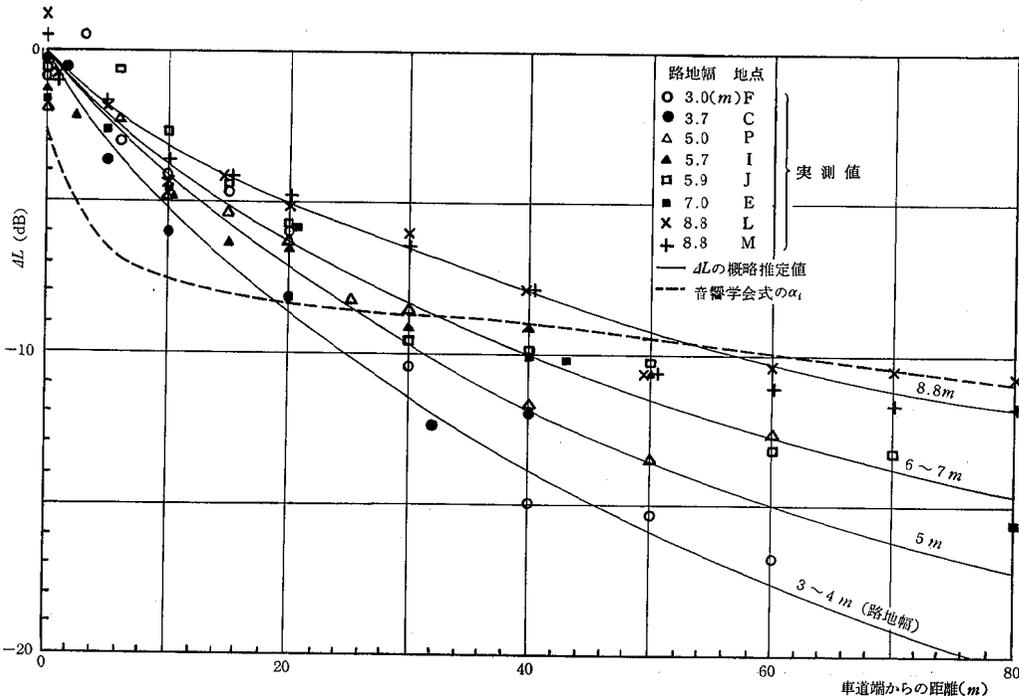


図7 家屋による超過減衰量 ΔL と直交路地幅との関係

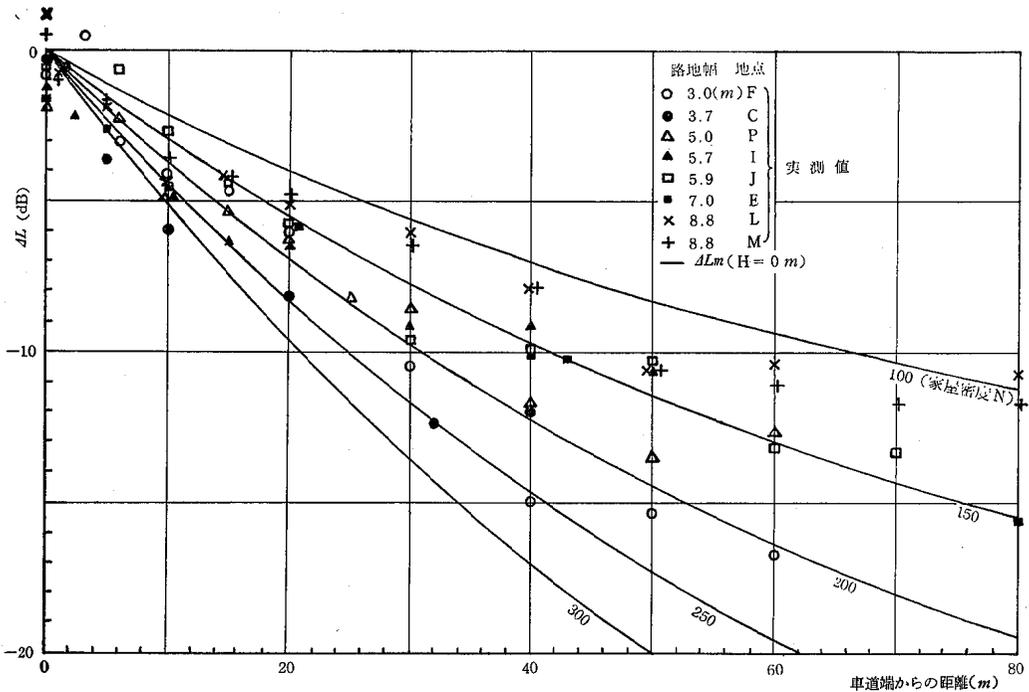


図8 家屋による超過減衰量 ΔL の実測値と(4)式との比較

(4)式で $H=0m$ の場合の計算結果と今回得た ΔL との比較を図8に示した。(4)式が $200m \times 200m$ の範囲における家屋密度という別の観点から論じられていることから今回の実測結果との関連は明確ではないが、減衰傾向はほぼ類似していると考えられる。

3.2 平行路地への騒音伝搬について

図9に平行路地と直交路地の交わる測定点を基準(0

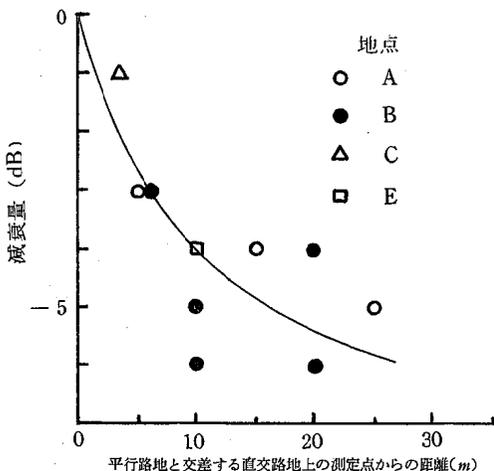


図9 平行路地における騒音の距離減衰

m)とした平行路地上における騒音の距離減衰を示した。直交路地から離れるに従って家屋による遮蔽効果が大きくなるため減衰が大きくなっている。

4. 結 語

道路交通騒音の市街地における伝搬の調査を実施し、実測した騒音レベルの L_{50} から家屋による超過減衰量 ΔL を求めた。その結果次のことが明らかとなった。

- 1) 道路交通騒音の予測式として活用されている音響学会式での予測値が自由音場において、よく実態と一致することが確認されたが、自由音場と考えられない市街地では実態に合わないことが明らかとなった。
- 2) 市街地における道路交通騒音の ΔL は、音響学会式における α_i と比べると道路端付近で高い値を示し、道路端から離れる地点で逆に低い値となることがわかった。
- 3) 直交路地においては、道路交通騒音の家屋による超過減衰量 ΔL は路地幅によって異なり、路地幅が広いほど超過減衰が小さい。この ΔL を音響学会式で α_i の代りに用いることにより市街地における道路交通騒音の予測がより実態に近いものとなることがわかった。
- 4) 平行路地における騒音は直交路地から離れるに従って減衰が飛躍的に大きくなることがわかった。

文 献

- 1) 鹿島教昭, 他 1 名 (1979) 市街地の平坦道路から伝搬する道路騒音の高度別測定結果とその予測法, 横浜市公害研究所報, 4, 85—93.
- 2) 内藤良三, 他 6 名 (1982) 道路交通騒音の予測について, 三重県環境科学センター研究報告, 3, 25—29.
- 3) 加来治郎, 他 1 名 (1979) 騒音の市街地浸透に関する研究, 日本音響学会誌, 35, 257—261.
- 4) 山田一郎他, 1 名 (1977, 10) 市街地における騒音伝搬の過剰減衰の予測の試み, 日本音響学会講演論文集, 507—508.
- 5) 家田信吾, 他 3 名 (1983) 仮想都市空間における騒音伝搬予測の一手法, 日本音響学会誌, 39, 239—246.
- 6) 石井聖光 (1977) 道路交通騒音予測計算方法に関する研究—高さ別補正值 α_i について—, 日本音響学会誌, 33, 426—430.

道路交通騒音の予測研究

—単一車両の走行に伴う騒音について—

宇津 正樹, 佐々木 恭弘

(1984年7月7日受理)

A Study on the Prediction of the Road Traffic Noise

Level Caused by One Vehicle Passing

Masaki Uzu and Yasuhiro SASAKI

1. 緒 言

道路交通騒音の予測には日本音響学会の予測式がよく用いられている。しかし、交通量が約1000台/時以下の場合には、個々の車両についての騒音の発生、伝搬の情報や走行車線、車頭間隔等の交通流情報が特に重要となり、複雑な予測モデルが必要となる。これに関して、現在のところ実用的な予測手法は確立されていない。

ここでは、少数交通量の場合において適用可能な予測式の作成のため、個々の車両が観測点に及ぼす騒音について中国自動車道の盛土構造部の道路端において調査検討した結果を報告する。

2. 調査方法

調査地点は、中国自動車道の盛土構造部から1ヶ所(4車線道路)を選び、図1に示すように下り側車線の道路端において、騒音、交通量及び車速の同時調査を昭和56年7月9日の10時～16時の間に12回実施した。

騒音測定は、普通騒音計を用い、高さ1.2mの位置で1回につき約12分間実施した。測定した騒音データは、データレコーダを用いて磁気テープに記録した。交通量は大型車、小型車の2分類とし、車速は車両が一定区間を走行する時間をストップウォッチで測定して求めた。

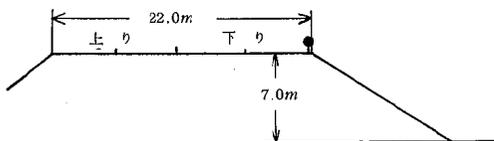


図1 盛土道路と観測点の位置関係

●、マイクロホン

また、測定中にレベルレコーダの記録紙上に大型車、小型車の別、走行した車線及び車速情報等の交通流情報を記入して騒音データとの対応を図った。さらに付近の山上より8ミリカメラで測定中の交通流状態を撮影し、車頭間隔等の情報が得られるよう配慮した。

3. 結果と考察

3.1 一台の車両の及ぼす騒音の実測結果

一台の車両が走行するときの騒音レベルは、図2に示すように車両が観測点の直前を通過するとき最大となり遠ざかるに従って減少する。従って一台の車両が観測点に及ぼす時刻 t における音の強さ $I(t)$ は次式のように表すことができる。

$$I(t) = Y \cdot w(t - \tau) \quad (1)$$

ここで、 Y は車両が観測点の直前にある時($t = \tau$)の音の強さ、 $w(t - \tau)$ は騒音の時間的な伝搬特性であり、 $w(0) = 1$ に基準化している。また、 τ は車両が観測点の直前に到着する時刻である。

特に、伝搬環境が半自由空間の場合には、逆距離2乗

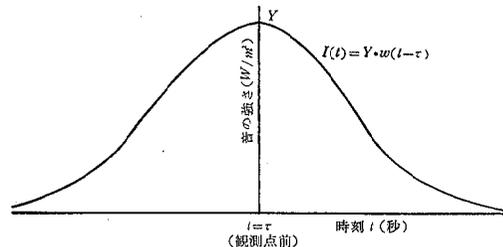


図2 単一車両走行時の観測点における音の強さの変化

則が成立つため、車両から ℓ 離れた観測地点では、

$$Y = \frac{P}{2\pi\ell^2}, \quad w(\xi) = \frac{1}{1+\beta\xi^2} \quad (2)$$

$$\left(\beta = \left(\frac{V}{\ell}\right)^2, \quad \xi = t - \tau\right)$$

となる。ただし、 P は車両の持つ音響パワーであり V は車速である。

(2)式より Y や $w(\xi)$ は車両の持つ音響パワー P や距離 ℓ によって変ることから、ここでは走行車両を上り大型車、上り小型車、下り大型車、下り小型車の4種に分類して、レベルレコーダのチャート紙から各分類ごとに30~40個の騒音のピーク値 Y 及び10~15個の実測の $w(\xi)$ を読取った。読取った $w(\xi)$ から算術平均により各分類ごとの代表的な $w(\xi)$ を得た(図3~図6)。さらに、観測点が道路端であることから逆距離2乗則(2)式が成立す

ると仮定し、代表的な $w(\xi)$ から最小2乗法によって実測の β を求めた。

まず(2)式を

$$A \triangleq \frac{1}{w} - 1 = \beta\xi^2 \quad (3)$$

と変形し、次に、最小2乗法の手続きに従い、

$$\epsilon = \sum_{i=1}^n (A_i - \beta\xi_i^2)^2 \quad (n: \text{データ数}, \quad A_i, \xi_i: \text{実測値}) \quad (4)$$

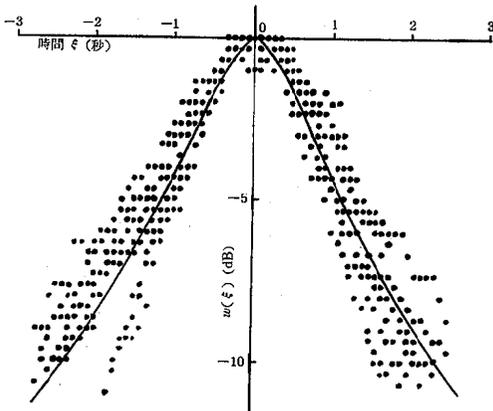


図3 上り大型車の伝搬特性 $w(\xi)$
 —: $w(\xi) = 1/(1+1.55\xi^2)$, \bullet : 実測値

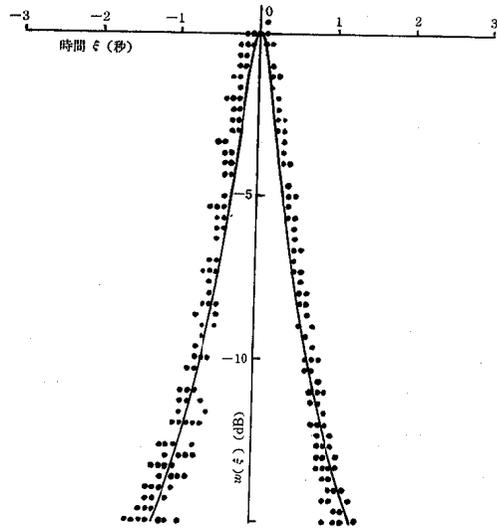


図5 下り大型車の伝搬特性 $w(\xi)$
 —: $w(\xi) = 1/(1+18.4\xi^2)$, \bullet : 実測値

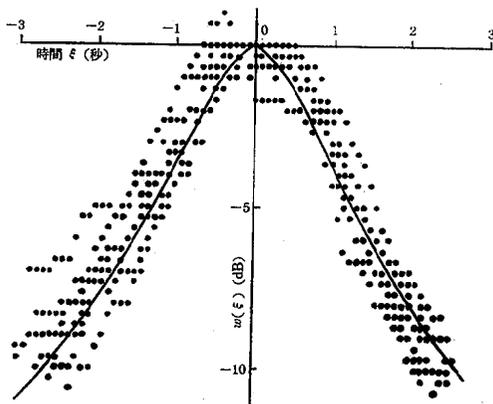


図4 上り小型車の伝搬特性 $w(\xi)$
 —: $w(\xi) = 1/(1+1.23\xi^2)$, \bullet : 実測値

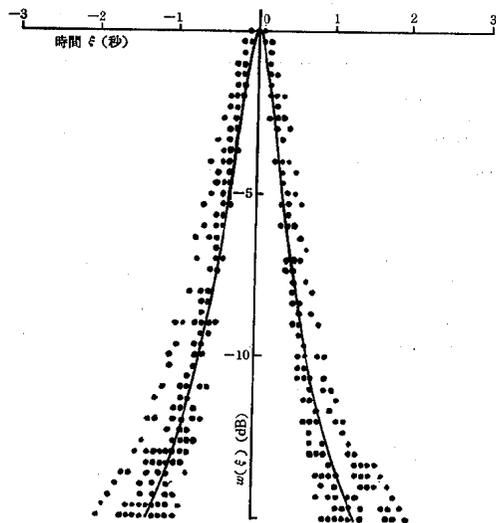


図6 下り小型車の伝搬特性 $w(\xi)$
 —: $w(\xi) = 1/(1+17.6\xi^2)$, \bullet : 実測値

表1 一台の車両による騒音の実測及び予測結果

項 目		上り車線		下り車線	
		大型車	小型車	大型車	小型車
音の強さYのレベル (dB)	実測	77.1	69.1	89.6	81.8
	予測	78.9	69.0	92.8	82.3
伝搬特性 $w(\xi)$	実測	$\frac{1}{1+1.55\xi^2}$	$\frac{1}{1+1.23\xi^2}$	$\frac{1}{1+18.4\xi^2}$	$\frac{1}{1+17.6\xi^2}$
	予測	$\frac{1}{1+1.39\xi^2}$	$\frac{1}{1+1.40\xi^2}$	$\frac{1}{1+31.1\xi^2}$	$\frac{1}{1+28.8\xi^2}$
平均車速 (km/時)	実測	73.8	74.2	78.3	75.4

注) 音源から観測点までの距離: 上り17.4m, 下り 3.9m

で与えられる ϵ を最小にする β を求めた。すなわち、 ϵ を β で微分して0とおくことにより、

$$\frac{d\epsilon}{d\beta} = -\sum_{i=1}^n 2(A_i \xi_i^2 - \beta \xi_i^4) = 0 \quad (5)$$

となり、従って β は次のように求められる。

$$\beta = \frac{\sum_{i=1}^n A_i \xi_i^2}{\sum_{i=1}^n \xi_i^4} \quad (6)$$

Yの平均値及び(6)式で求められた β で決定される $w(\xi)$ を表1の実測欄に示す。これから次のことが分かる。

- 1) $w(\xi)$ は、車両の走行する車線によって大きく変わるが大型車、小型車による差は少ない。
- 2) 大型車と小型車のピーク値の差は通常10dBといわれている³⁾が、今回の結果では約8dBとなった。

3.2 ピーク値Y及び伝搬特性 $w(\xi)$ の予測値と実測値との比較

日本音響学会の道路交通騒音の予測式では一台の車両の持つ平均パワーレベル L_w は次のように与えられている³⁾。

$$L_w = 87 + 0.2V + 10 \log(1 + 9a_2) \quad (7)$$

{V: 車速 (km/h), a_2 : 大型車混入率}

また、半自由空間においては、点音源から距離 ℓ 離れた観測点における騒音レベル L_l は、

$$L_l = L_w - 8 - 20 \log \ell \quad (8)$$

となる。

(7)式、(8)式を用いてY及び $w(\xi)$ を予測した結果を表1の予測欄に示した。これによれば、ピーク値は小型車の場合には実測値と一致したが、大型車については2~

3dB程度実測値が低い結果となった。また、 $w(\xi)$ の場合、上り車線については大型車、小型車ともよい予測結果となっているが、下り車線については両者ともあまりよい結果となっていない。これは車両と観測点との距離が近いこと、及び車両の通過位置の変動も上り車線に比べて大きな影響を持ったためと考えられる。

3.3 一台の車両による騒音暴露

一台の車両による単発騒音暴露レベル⁴⁾を

$$L_{AE} = 10 \log \left\{ \frac{1}{t_0} \int_{-\infty}^{\infty} I(t) dt \right\} \quad (9)$$

($I_0 = 10^{-12}$ ワット/ m^2 , $t_0 = 1$ 秒)

と定義し、表1に示したピーク値Y及び伝搬特性 $w(\xi)$ の予測値及び実測値を用いて計算した結果を表2に示した。この結果次のことが分かる。

- 1) 上りの大型車は下りの小型車よりもピーク値が低いにもかかわらず、図3と図6を比較して分かるように下り車線の $w(\xi)$ の方が波形が急しゅんであるため騒音暴露量で比較すると上りの大型車の方が若干大きい。
- 2) 単発騒音暴露レベルの予測値と実測値を比較すると大型車では上り下りとも2dB程度予測値が高かった。小型車では両車線とも差はなかった。

表2 単発騒音暴露レベルの実測値と予測値との比較

項 目	上り車線		下り車線	
	大型車	小型車	大型車	小型車
単発騒音暴露レベル	81.1	73.6	88.2	80.5
L_{AE} (dB) 予測	83.1	73.2	90.3	80.0

4. 結 語

少数交通量の場合に適用可能な道路交通騒音の予測式作成のための基礎資料を得るため中国自動車道の盛土構造部の道路端において、一台の車両の及ぼす騒音について調査を行った。

- 1) 通常、大型車と小型車との騒音レベルの差は 10dB と言われているが、今回の実測結果は約 8 dB であった。
- 2) 伝搬特性 $w(\xi)$ は車両の走行した車線に大きく依存し、車両の種類ではあまり変化がみられなかった。
- 3) 測定点に近い側を走行する車両の騒音レベルは、遠い側の場合と比べて予測精度が悪い。
- 4) 測定点から遠い側を走行する車両は、騒音レベルの変化が緩やかであるため、ピークレベルは低い騒音暴露量の面からみると影響が大きい。
- 5) 単発騒音暴露レベルは大型車において予測値の方が実測値より 2 dB 程度上まわった。

文 献

- 1) 石井聖光 (1977) 道路交通騒音予測計算方法に関する研究—高さ別補正值 α_i について—日本音響学会誌, 33, 426—430.
- 2) 太田光雄, 生田 顕, 山口静馬 (1979) 一般化した交通流モデルによる道路交通騒音の静的予測, 日本音響学会誌, 35, 370—379.
- 3) 石井聖光 (1975) 道路交通騒音予測計算方法に関する研究 (その 1) —実用的な計算式について—, 日本音響学会誌, 31, 507—517.
- 4) JIS Z 8731 (1983) 騒音レベル測定法.

編集委員会

委員長

近藤 啓

委員

松下 数男 清木 徹
調枝 勝幸 藤間 裕二
村上行雄

広島県環境センター研究報告

第 6 号

発行日 昭和59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 株式会社柳盛社印刷所
〒730 広島市中区東白島町8-23
☎ (082) 221-2148
