

ISSN: 0389-0082

CODEN: HIHODB

q 3 4 1 k

# 広島県環境センター研究報告

第 5 号

BULLETIN  
OF  
HIROSHIMA PREFECTURAL RESEARCH CENTER  
FOR  
ENVIRONMENTAL SCIENCE

No. 5

1983

広島県環境センター

HIROSHIMA PREFECTURAL RESEARCH CENTER  
FOR  
ENVIRONMENTAL SCIENCE  
HIROSHIMA, JAPAN



# 目 次

## 報 文

広島地域における光化学汚染と海陸風 ……………瀬戸信也, 大原真由美, 宮田賢二 …………… 1

### 広島県の海陸風

—広島市とその周辺—……………大原真由美, 瀬戸信也, 宮田賢二 …………… 11

### 都市ごみ焼却に伴う塩化水素の排出について

—ごみ組成, 噴射水量との関係—

……………松下数男, 伊藤泰治, 伊藤 俊, 兒玉 學 …………… 24

### 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—……………田口 哲 …………… 29

### 水域のし尿汚染指標としてのコプロスタノールのヒトにおける原単位

……………岡本 拓, 橋本敏子 …………… 35

### 還元による脱ハロゲン化とイオンクロマトグラフィーによる

水及び底質中の可溶煤抽出性有機態ハロゲンの定量法

……………岡本 拓, 白根義治 …………… 39

## ノ ー ト

海底泥中のリンの挙動に対するCDB (Citrate, Dithionite, Bicarbonate) 抽出の評価

……………井澤博文, 清木 徹 …………… 44

## 資 料

大気汚染濃度への分布関数のあてはめを利用した

データスクリーニングシステム……………山田則清 …………… 48

### 廃棄物焼却炉から排出される塩化水素分析法の検討

—硝酸銀溶液を用いた電位差滴定法—

……………伊藤 俊, 松下数男, 兒玉 學 …………… 53

河川の自浄作用に関する研究 (第7報)	
—降雨時における回帰モデルの整合性とその応用—	田口 哲 …… 58
生活排水に関する研究 (第4報)	
—生活雑排水の汚濁負荷とその由来について—	
……………	橋本敏子, 田口 哲, 岡本 拓 …… 62
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—	伊達悦二 …… 67
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—	
……………	井澤博文, 清木 徹 …… 72
都市小河川の底生動物相	榑 美代子 …… 77
パーソナルコンピュータによる	
統計処理のための測定データファイル管理システムの開発	岡本 拓 …… 86
大竹地先海域底質のレザズリンによる生物的及び化学的還元活性度	
……………	貴田晶子, 村上 剛 …… 94
全ヒ素分析の前処理としての共沈法と酸分解の有効性	貴田晶子 …… 99

## CONTENTS

### Originals

- Relation between Photochemical Pollution and Land and Sea Breeze in Hiroshima Area  
.....Sinya SETO, Mayumi OOHARA and Kenji MIYATA ..... 1
- Land and Sea Breeze in and around Hiroshima City  
.....Mayumi OOHARA,Sinya SETO and Kenji MIYATA ..... 11
- The Emission of Hydrogen Chloride caused by Municipal Solid Waste Incineration. Effect of  
Refuse Components and Amount of Spray Water for Cooling and Scrubbing on the Emis-  
sion of Hydrogen Chloride  
..... Kazuo MATSUSHITA, Taiji ITO, Takashi ITOH and Manabu KODAMA ..... 24
- Studies on Self-Purification in Fresh Water VI  
Growth and Exfoliation of Periphyton in a Small Urban River  
..... Satoshi TAGUCHI ..... 29
- Daily Load of Human Coprostanol as an Indicator of Fecal Pollution of Aquatic Environment  
.....Taku OKAMOTO and Toshiko HASHIMOTO ..... 35
- Determination Method for Extractable Organic Halogen in Water and Sediment by Reducing  
Elimination and Ion Chromatography  
..... Taku OKAMOTO and Yoshiharu SHIRANE ..... 39

### Note

- Evaluation of CDB(Citrate, Dithionite, Bicarbonate)Extraction on Behavior of Phosphorus in  
Coastal Marine Sediments ..... Hirofumi IZAWA and Tohru SEIKI ..... 44

### Reports

- Date Screening System Using Statistical Distribution of Air Pollutant Concentration  
..... Norikiyo YAMADA ..... 48
- Study in Analytical Method of Hydrogen Chloride Emitted from Waste Incinerators Poten-  
tiometric Titration with Silver Nitrate Solution  
..... Takashi ITOH, Kazuo MATSUSHITA and Manabu KODAMA ..... 53
- Studies on Self-Purification in Fresh Water VII  
Adjustment and Application of Regression Model under Rainy Condition  
..... Satoshi TAGUCHI ..... 58
- Studies on Household Waste Water IV Pollutant Load and Itemization of Gray Water  
.....Toshiko HASHIMOTO,Satoshi TAGUCHI and Taku OKAMOTO ..... 62

Studies on Material Circulation in Hiroshima Bay III Chemical Composition of Particulate Matter .....	Etsuji DATE .....	67
Metabolism and Dynamic Circulation of Materials around Marine Sediment in Hiroshima Bay II Effect of Temperature on Nutrients Release from Coastal Marine Sediments .....	Hirofumi IZAWA and Tohru SEIKI .....	72
Macrobenthic Communities in Small Urban River .....	Miyoko SAKAKI .....	77
Development of Measuring Data File Management System for Statistical Analysis by Using Personal Computer .....	Taku OKAMOTO .....	86
Biological and Chemical Resazurine Reducible Activity in Sea Sediments of Otake Coastal Area, Seto Inland Sea .....	Akiko KIDA and Tsuyoshi MURAKAMI .....	94
Efficiency of Coprecipitation or Acid Decomposition as a pretreatment for the Analysis of Total Arsenic .....	Akiko KIDA .....	99

(報文)

## 広島地域における光化学汚染と海陸風

瀬戸信也, 大原真由美, 宮田賢二\*

(1983年7月5日受理)

Relation between Photochemical Pollution and Land  
and Sea Breeze in Hiroshima Area

Sinya SETO, Mayumi OOHARA and Kenji MIYATA\*

## Abstract

The photochemical pollution in Hiroshima Area is studied in relation to land and sea breeze. Results are summarized as follows. High oxidant concentrations are observed under "the typical land and sea breeze day", in which land and sea breeze are developed and the upper wind is weak. In the typical land and sea breeze day, oxidant concentration level is low at the urban area, and is high at the inner part of this area and the island. Conversely, the areal distribution of nitrogen dioxide and nitrogen oxide concentration are opposed to that of oxidant concentration. These results are explained in terms of the transport of the air mass in which high oxidant concentration exist by sea breeze, photochemical reaction, and decomposition of oxidant by primary pollutants.

## 1. はじめに

最近になって光化学汚染のエピソードは減少する傾向にあるものの、依然として高濃度オキシダントは暖候期になると発生しており、光化学汚染は今日の大気汚染防止対策における主要課題の一つとなっている。光化学汚染の発生機構を解明するため、モデリングによる方法が多方面から検討されているが、フィールドの現象を高い精度で再現できるモデルはまだ見あたらない。これは反応系が極めて複雑であること、及び風や温度などの、反応が進行する場の実態を正確に把握することが困難なこと、などに起因している。したがって、このような物理化学的アプローチをより推進するためにも、光化学汚染の実態を詳細に把握することが望まれている。

本報告の対象とした広島地域は瀬戸内海に面しているため、汚染物質の挙動について検討する場合、沿岸地域によく発達する海陸風が重要であることは既に多くの研究によって指摘されている。例えば、筆者の1人らは広島県東部の沿岸地域における高濃度オキシダントは南東系の海風が卓越する日に発生し易いことを

報告している<sup>1)</sup> また、吉門らは播磨地域のオゾン高濃度と海陸風との関係について<sup>2)</sup> 若松らは関東地方を対象として広域大気汚染の地域分布と気流分布との関連性について<sup>3)</sup> それぞれ報告している。これらの研究は、沿岸地域においては光化学汚染に及ぼす海陸風の役割が大きいことを示している。

幸い、広島地域の大气汚染測定局は海岸付近から内陸部まで適当な間隔で配置されており、当地域は海陸風と光化学汚染とのかかわりに関する解析には都合のよい条件を備えている。また、当地域の海陸風については今までにいくつかの研究がなされているが<sup>4)</sup> 今回、大原らは海陸風の日変化と地域分布に関する統計解析を行っている<sup>5)</sup> 本報告はその結果と関連させながら、光化学汚染と海陸風とのかかわりについて検討することを目的としている。

## 2. データおよび解析方法

## 2.1 データ

広島地域は、太田川の河口に形成された広島市を中

\* 広島女子大学

\* Hiroshima Women's University

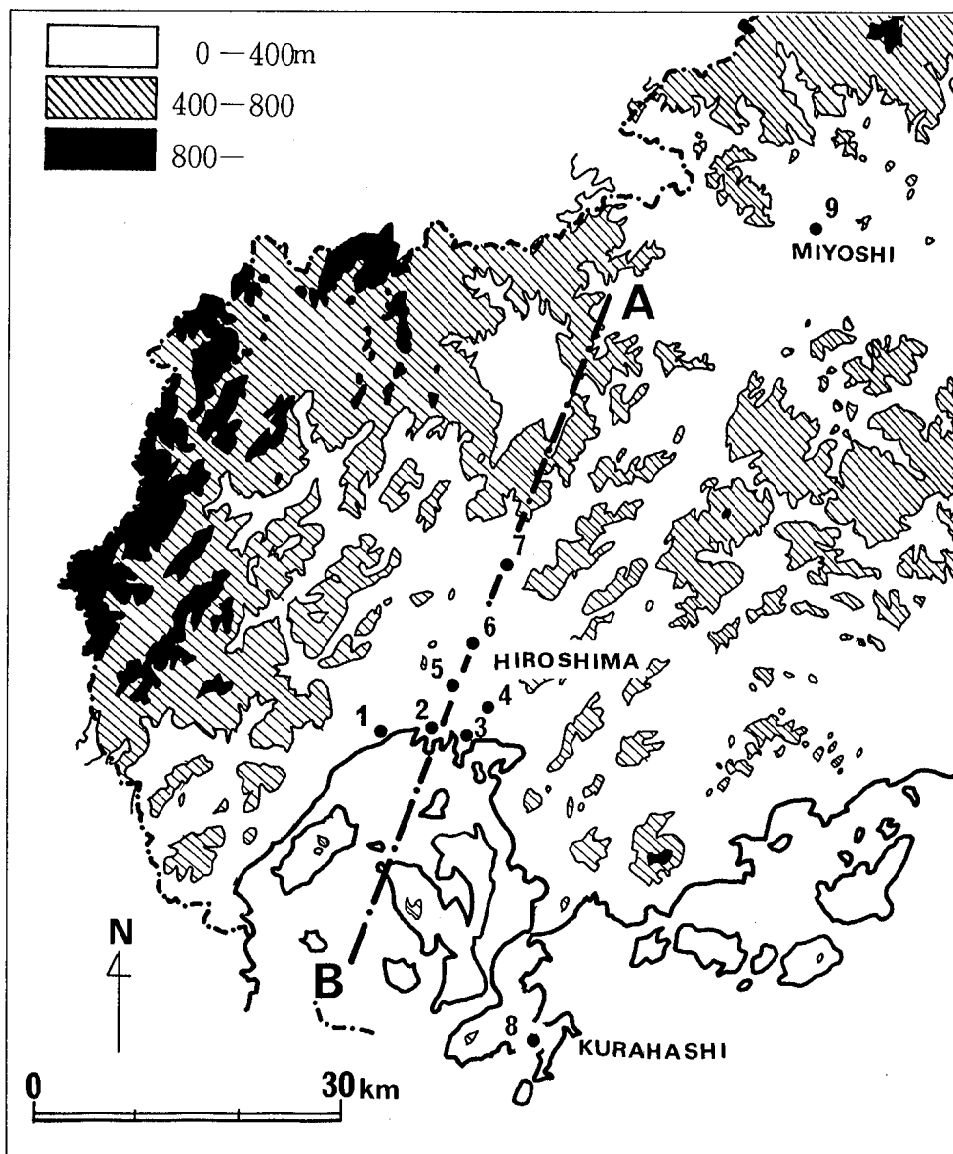


Fig. 1. Map of the Hiroshima Area.

- Location of the monitoring station.
- 1. Inokuchi 2. Minamikannon 3. Minami 4. Yaga 5. Misasa 6. Asaminami
- 7. Asakita 8. Kurahashi 9. Miyoshi

心として東西を低い山で囲まれ、南部は広島湾に面し、北方には狭い平野部が延びるという地形から成っている。広島市及びその周辺には大規模な固定発生源はなく、光化学汚染に關与する窒素酸化物の大部分は移動発生源から排出されている。大気汚染測定局の配置を Fig. 1 に示す。汚染の広域性について調べるため、倉橋島と三次市の測定局についても解析を行った。国設倉橋島は広島市の南方海上約20kmに、三次合同庁舎は広島市の北東約60kmの中国山地の中央部にそれぞれ位置している。

解析期間は1981年5月から1981年9月までであり、解析項目は毎時の風向風速、日射量、及び汚染物質濃度である。この期間中はオキシダントが高濃度になることが多く、広島地域では光化学オキシダントに係る緊急時が例年に比べて多く発令されている。

## 2.2 解析方法

光化学汚染と海陸風との関連性を調べるには、海陸風の出現の有無を知ることが必要となる。宮田らは広島県全域における海陸風出現の客観的な判定方法を提案しており<sup>5)</sup>、当地域の海陸風の判定にもこの方法を用いることにした。まず、海陸風と光化学汚染とのかわりについてその概要を把握するため、海陸風の有無とオキシダント日最高濃度との対応関係について調べる。次に、典型的な海陸風が出現した日を対象として、オキシダント濃度と風の日変化および地域分布に関する解析を行う。更に以上の結果を確認するため、オキシダント高濃度日を対象として事例解析を行う。

## 3. 解析結果及び考察

### 3.1 海陸風の出現とオキシダント日最高濃度

光化学汚染と海陸風との関係を見るため、オキシダント日最高濃度と海陸風の有無について調べてみた。ここでオキシダント日最高濃度とは、広島地域に位置する7測定局中のオキシダント一時間濃度の日最高値である。

オキシダント日最高濃度の経日変化を Fig. 2 に示す。海陸風は対象期間中に計62日出現している。オキシダント日最高濃度が第一情報発令基準の80 ppb 以上の日は27日あり、このうち6月18日と9月30日の2日を除いた残り25日はすべて海陸風出現日である。更に第二情報発令基準の100 ppb 以上の高濃度日は10日あるが、これらの日はすべて海陸風出現日である。これ

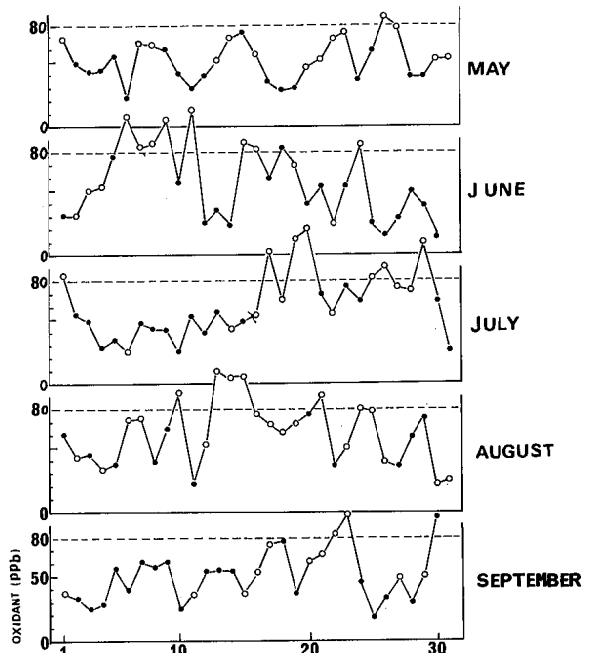


Fig. 2. The daily variation of the maximum 1-hour-average oxidant concentration.

○—○ : Land and sea breeze day  
●—● : No land and sea breeze day

らのことは、オキシダントの高濃度汚染と海陸風とのかわりを強く示唆している。しかし、海陸風が出現した日の中で80 ppb 未満の日が47日あり、これは海陸風出現日の76%に相当する。すなわち海陸風の出現は、オキシダント日最高濃度が80 ppb 以上となることに對し、必要条件ではあるが十分条件とはなっていない。

そこで、オキシダントが高濃度となるもう一つの条件として上層風を考えてみた。地上付近の海陸風が類似していても、上層風の吹き方によって海陸風の鉛直構造が異なり得ることは、多くの研究によって明らかにされており<sup>6)</sup>、風の鉛直構造の違いは汚染物質の鉛直混合や水平方向の移流、拡散に影響すると考えられる。環境庁は光化学汚染緊急時対策のため、上層風の特別観測を例年6月から9月まで広島市内の広島地方気象台において午前8時に実施しており、上層風としてこの資料を用いた。大原らの海陸風交替時刻に関する解析によれば<sup>4)</sup>、午前8時頃には陸風がまだ残っているもののがかなり弱まっており、環境庁のデータをこの地域における上層風の指標とすることには問題はないと考えられる。上層風の高度は、広島市の陸風の高度<sup>6)</sup>を考慮して1000mとした。

上層風が観測された海陸風出現日を対象として上層風



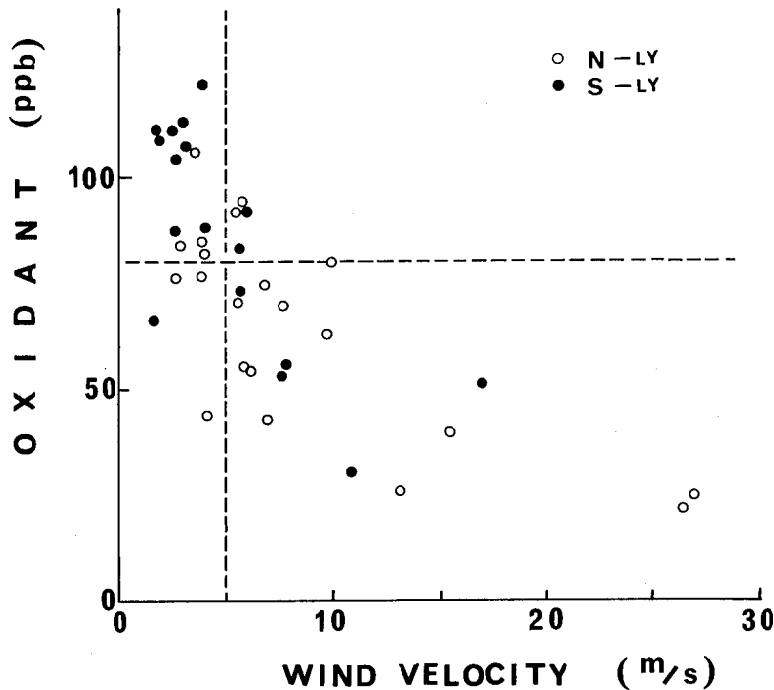
とオキシダント日最高濃度との関係を Fig. 3 に示す。濃度は風速が強くなるに伴いほぼ直線的に低下している。濃度が80 ppb 以上の日は18日あるが、この中で風速が5 m/s 未満の日は13日ある。更に濃度が100 ppb 以上の日は8日あるが、これらの日はすべて風速が5 m/s 未満となっている。また、8日の中で前日も海陸風が吹いている日が7日あり、海陸風出現日が連続すると高濃度が発生し易いことがわかる。一方、60 ppb 以下の日は12日あるが、この中で風速が5 m/s 未満が1日、5 m/s 以上10 m/s 未満が5日、残り6日は10 m/s 以上となっている。なお、風速が弱くなるとともに南寄りの風の比率が大きくなっているが、このこととオキシダント濃度との関係については明らかでない。以上のことから、オキシダント濃度は海陸風が出現し、かつ上層風が弱い日に高くなるといえる。そこで以下の解析では、上層風が5 m/s 未満の海陸風日を典型的な海陸風日とし、それ以外の海陸風出現日と区別して取扱う。なお、吉門らは播磨地域において海陸風が吹く日にはほとんどの場合、80 ppb 以上のオゾン濃度が観測されたことを報告しており<sup>2)</sup> 上層風による違いについて

では言及していない。両地域におけるこのような海陸風の寄与のしかたに見られる違いの原因として、発生源条件、地形、及び海陸風出現の判定条件の違いが考えられる。

### 3.2 典型的な海陸風日におけるオキシダント濃度、風、及び日射量の日変化

典型的な海陸風日の17日を対象として、オキシダント平均濃度とベクトル平均風の日変化を Fig. 4 に示す。海岸付近から内陸方面へかけての変化を見るため、測定局を北から南へ順に配置している。

オキシダント濃度はほとんどの測定局において、南寄りの風が吹き始める1時間前の9時頃から上がり始め、南寄りの風の最盛期にあたる13～16時にかけて極大となり、その後下っている。濃度は、海岸付近の井口小学校と比較すれば、市街地に位置する南観音小学校や皆実小学校では相対的に低く、内陸部の安佐南及び安佐北では相対的に高い。極大の時刻は安佐北では16時であり、他の測定局よりも1～2時間遅い。



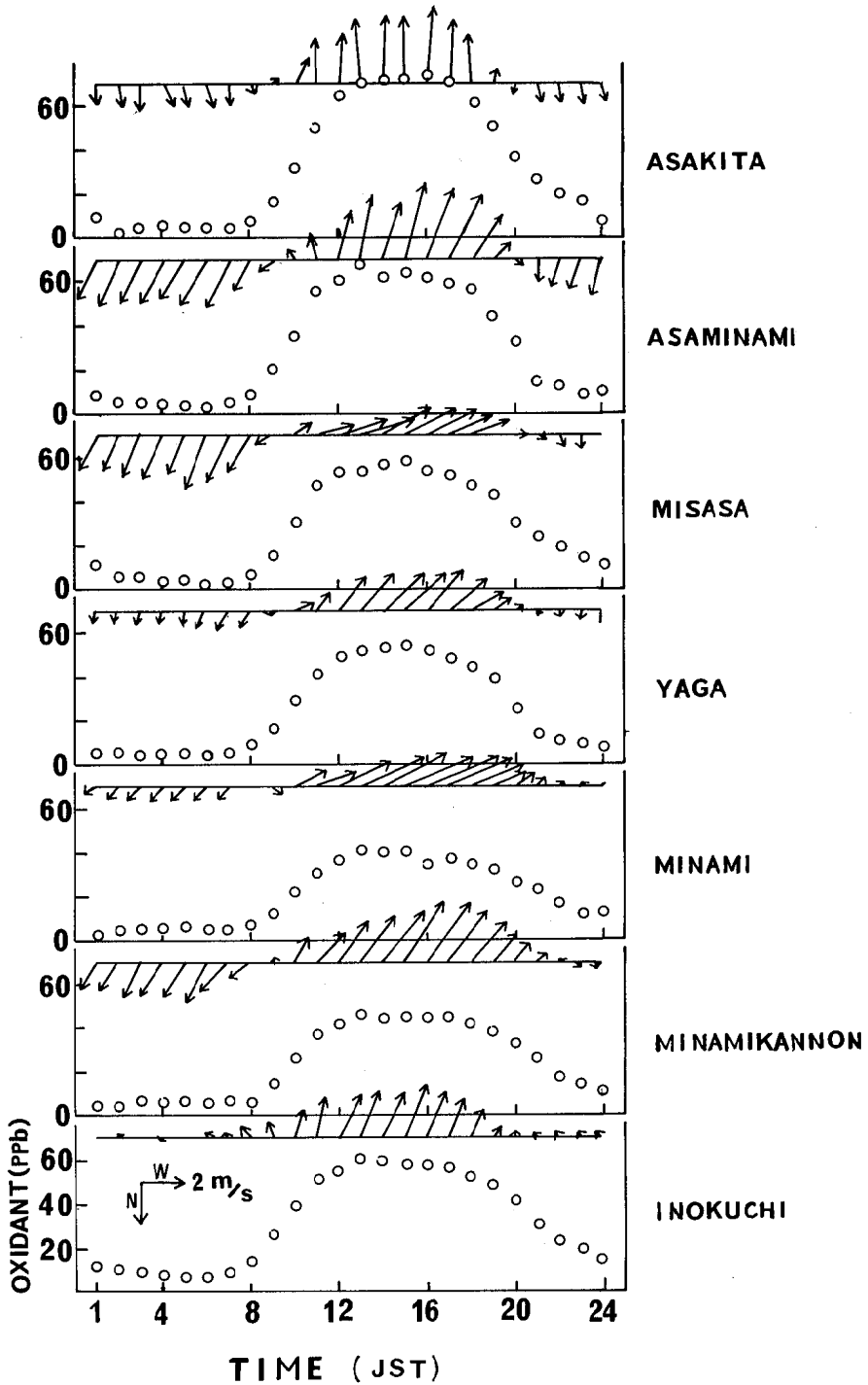


Fig. 4. The diurnal variation of the mean oxidant concentration and mean wind vector under typical land and sea breeze days in Hiroshima Area.

三篠小学校における日射量の日変化は Fig. 5 に示すように、12時頃に極大となる左右対称型である。

オキシダント濃度をより広域的に見るため、典型的な海陸風日における国設倉橋島と三次合同庁舎のオキシダント平均濃度とベクトル平均風の日変化を Fig. 6 に示す。国設倉橋島では13時から15時にかけて80 ppb 近い高濃度が出現しており、この間、南寄りの風が吹いている。一方、三次合同庁舎のオキシダント濃度は、国設倉橋島や広島地域の測定局と比較してかなり低い。濃度が上昇する11時から19時にかけては南寄りの弱い風が吹いている。

### 3.3 典型的な海陸風日における汚染物質平均濃度の地域分布

光化学汚染の地域分布の特徴を把握するため、典型的な海陸風日におけるオキシダント、二酸化窒素及び一酸化窒素平均濃度の広域的分布を、海岸線に直角な南北方向について示したのが Fig. 7 である。Fig. 7 の測定局は Fig. 1 の A-B 断面に沿って配置されており、この図から南北方向の濃度分布がわかる。

海岸から20km内陸までの地域における風の分布につ

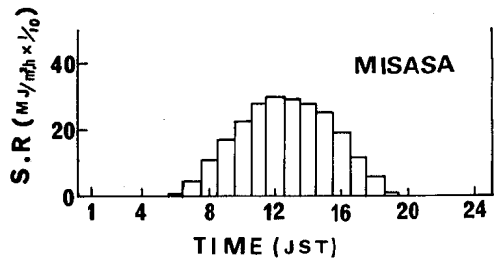


Fig. 5. The diurnal variation of the mean solar radiation under typical land and sea breeze days.

いて見ると、8時にはまだ弱い陸風が残っているが10時には既に海風が侵入している。海風は16時頃最も強く発達し18時以降まで吹き続ける。そして22時になると内陸部では陸風へ交替しているが、海岸付近ではまだ弱い南寄りの風が吹いている。倉橋島では22時から10時にかけては弱風であり、12時から18時までは南寄りの風が吹いているが風速は広島地域よりも弱い。三次の風は昼夜を通して非常に弱いことが特徴である。

オキシダント濃度の分布について見ると、3時から8時にかけては国設倉橋島の濃度が最も高く、他の測

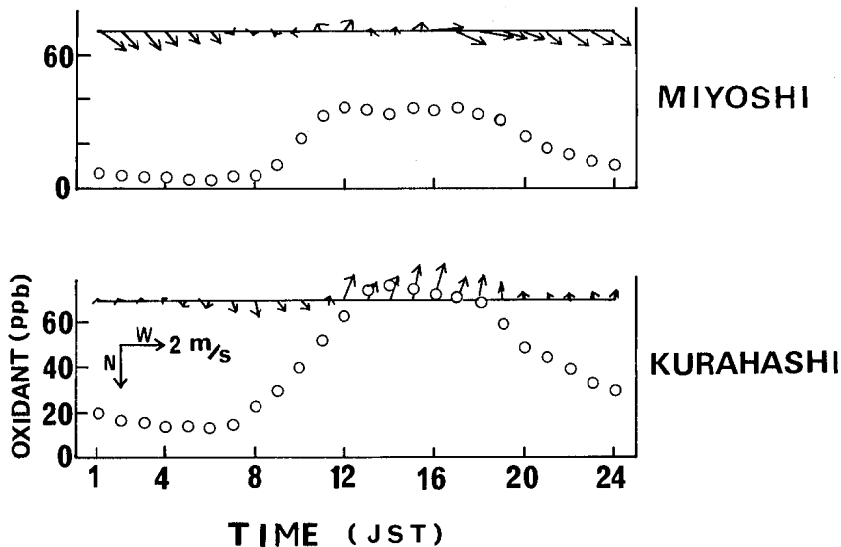


Fig. 6. Same as Fig. 4. but for Miyoshi and Kurahashi.

定局の2〜3倍である。10時になるとすべての測定局で濃度が上昇するが、井口小学校と安佐南で高く、南観音小学校と皆実小学校で低い、特徴的な南北分布が形成されている。この分布パターンは以後18時まで維持されており、この期間で濃度が極大となるのは、海側では国設倉橋島であるが、内陸では安佐南から安佐北に移っている。三次合同庁舎のオキシダント濃度は皆実小学校と同様に他の測定局と比較して相対的に低い。

二酸化窒素濃度の分布はオキシダントと対照的である。すなわち、オキシダント濃度の分布は市街地の濃度が低い凹型のパターンであるのに対し、二酸化窒素の分布は市街地の濃度が高い凸型のパターンである。このパターンは日変化が大きくかつ濃度が高い市街地部と、日変化が小さくかつ濃度が低い海側及び内陸部に区分できる。皆実小学校の濃度は1日中最も高く、国設倉橋島と三次合同庁舎の濃度はともに1日中10 ppb 前後の低濃度である。

一酸化窒素濃度は二酸化窒素と類似したパターンを示すが、二酸化窒素と比較して濃度が低く、濃度の日変化も地域差も小さい。

このような汚染物質濃度の分布パターンの発生機構について考察する。Fig. 4 に示すようにほとんどの測定局において、海風が吹き始める少し前からオキシダント濃度が上昇し始めるが、これは鶴田らが指摘しているように<sup>7)</sup>、混合層の発達に伴う大気鉛直混合のためと考えられる。広島地域においては10時には局地的な海風が吹いているが、12時頃になると瀬戸内沿岸域では海域部を含む広域的な海風系が形成されることがわかる。したがって、この海風により海上の高濃度オキシダントを含む汚染気塊は陸地方面へ輸送される。一方、Fig. 5 に示すように11時頃になると日射量がしだいに強くなるため、汚染気塊の中では光化学反応が進行し始め、内陸部の安佐北および安佐南においてオキシダント高濃度が出現するものと考えられる。二酸化窒素及び一酸化窒素濃度が最も高い皆実小学校で日中のオキシダント濃度が極小となる現象は、オキシダントがこれらの一次汚染物質に破壊されることに起因するものと推測される。一方、三次合同庁舎のオキシダント濃度が日中でも低い現象は、海風がこの地域まで侵入しにくいことに対応していると考えられる。Fig. 6 に示すように、三次地域における風の日変化は、

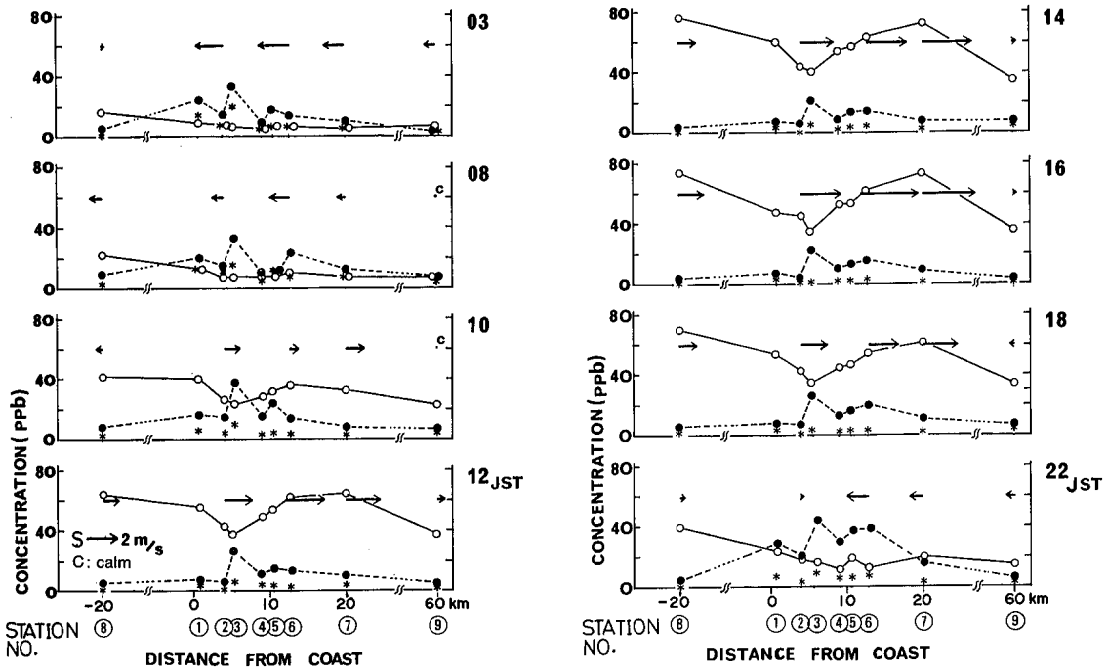


Fig. 7. The horizontal distribution of pollutant concentrations and N-S component of wind under typical land and sea breeze days. Station No. is the same in Fig. 1.

○— : oxidant    ●— : nitrogen dioxide    \*— : nitrogen oxide

海陸風とは異なるこの地域固有の局地風系の存在を示唆している。しかし、沿岸部で海風が吹く時、上層風が南寄りの場合には、海風と三次地域の局地風とが連続した局地風系が形成される可能性もある。したがって、三次地域では沿岸部からの汚染気塊の輸送は一義的には考慮しなくてもよいと考えられるが、Fig. 6に示すように南寄りの風とともにオキシダント濃度が上昇することについては、今後、詳細に検討する必要がある。ここで国設倉橋島のオキシダント濃度が昼夜を通して高いことは注目すべきことである。これと同様な現象が播磨灘の家島<sup>2)</sup>や燧灘の魚島<sup>8)</sup>でも報告されている。これらの事実は、光化学汚染の広域性を示す重要な指標と考えられ、瀬戸内海および中国・四国地

方の沿岸域を含む広域的な現象として光化学汚染を把握することの必要性を示唆している。

### 3.4 オキシダント高濃度日の事例解析

3.1から3.3までに明らかにしたオキシダント濃度と海陸風とのかかわりをより詳細に検討するため、個々のオキシダント高濃度日を対象とした解析を行う。対象日はオキシダント日最高濃度が100 ppbを超えた、7月19日、7月29日、及び8月13日であり、3日とも典型的海陸風日であるが、オキシダント濃度の日変化パターンはそれぞれ異なる。ここでは海岸部から内陸部に至る地域的な濃度の違いを検討するため、南北の

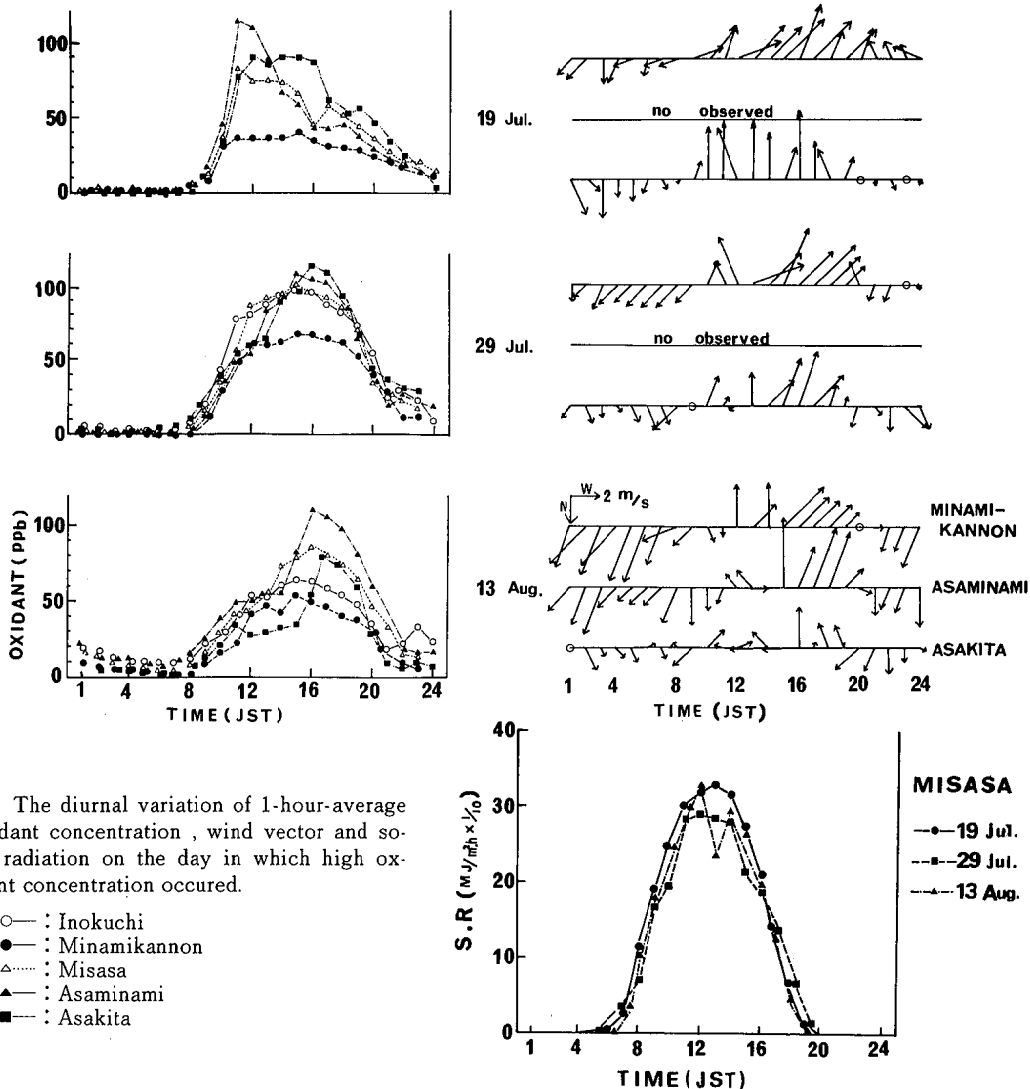


Fig. 8. The diurnal variation of 1-hour-average oxidant concentration, wind vector and solar radiation on the day in which high oxidant concentration occurred.

- : Inokuchi
- : Minamikannon
- △ : Misasa
- ▲ : Asaminami
- : Asakita

ほぼ直線上に位置する井口小学校、南観音小学校、三篠小学校、安佐南及び安佐北を選んだ。測定局別のオキシダント濃度、風、および日射量の日変化を Fig. 8 に示す。

1) 7月19日

この日は梅雨明け後3日目で太平洋高気圧の勢力が強い時期にあたり1日中快晴であった。9時頃から南寄りの風がほぼ同時に吹き始め、日中は3~5 m/sの強い風が吹いている。各測定局のオキシダント濃度は南寄りの風が吹き始める頃から急に上昇し、吹き始めから2~3時間で極大となっている。その後は高濃度を18時頃まで維持し徐々に濃度が低くなる場合が多いが、安佐南のように極大となった後急速に濃度が下がる測定局もある。

2) 7月29日

この年は梅雨明け後、大気が安定な時と不安定な時が交互に訪れているが、29日から30日にかけては大気は安定となり晴天が続いた。南寄りの風が海岸部と安佐北ともに10時頃から吹き続けており、7月19日に比べて吹き始めは少し遅い。安佐北ではその後風速は弱まり12時になると一時的に東北東の弱風に替わり、その後再び南寄りの風となっている。10時から12時にかけて吹く風はこの地域の局地風であり、13時頃から吹く風が海風と考えられる。オキシダント濃度の日変化は7月19日とは異なり、各測定局ともに濃度が上昇する過程で海岸からの距離に相当する遅れが見られる。安佐北では海風の侵入とともにオキシダント濃度が急上昇する様子が極めて明瞭に示されている。

3) 8月13日

この日は大陸から進んできた高気圧におおわれ安定した晴天日であった。海風の吹き始めは前の2日と比べて遅く、海岸付近では12時頃に、内陸部では15時~16時にかけてそれぞれ吹き始めている。海風の吹き始めの遅れは宮田らが指摘しているように<sup>6)</sup> 移動性高気圧に伴う北に高い気圧配置のためと考えられる。オキシダント濃度の日変化は前の2日とはかなり異なり、どの測定局においても日の出とともに上昇し始めた濃度は海風が吹き始める頃から再び急上昇している。しかも濃度の上昇のしかたは7月29日と同様に海風の侵入時刻に相当する時間的なずれを示している。

日射量の日変化は、8月13日の13時に一時的に減少していることを除いては3日ともよく一致している。したがって、オキシダント濃度の日変化パターンの違いは海風の吹き方が異なることに起因すると考えてよい。すなわち、3日ともオキシダント濃度の日変化パターンは海風の侵入パターンによく対応しており、海風の侵入に伴い沿岸部から内陸部にかけてオキシダント濃度が急上昇している。11~15時にかけては日射量が強く、海風侵入後のオキシダント高濃度は主として光化学反応のためと推測される。以上のことから、典型的な海陸風日におけるオキシダント高濃度は、3.3で述べたように、海風により汚染気塊が内陸方面へ輸送される過程において光化学反応が進行するために生ずるものと考えられる。

#### 4. ま と め

広島地域を対象として光化学汚染と海陸風との関連性について解析し、次のことが明らかとなった。

- 1) オキシダント高濃度は、海陸風が吹き、かつ上層風が弱い“典型的な海陸風日”に発生し易い。
- 2) 典型的な海陸風日における日中のオキシダント濃度は、市街地では低く内陸部と島しょ部では高い、特徴的な南北分布を形成する。
- 3) 典型的な海陸風日の日中には、島しょ部を含む瀬戸内海沿岸域から内陸部に至る広域的な海風系が形成される。汚染気塊がこの海風により内陸方面へ輸送される過程で光化学反応が進行するためオキシダント高濃度が生ずるものと推測される。海風が侵入しにくい三次地域のオキシダント濃度が沿岸部と比べて低い現象は、このことを示唆している。また、オキシダント濃度の南北分布パターンは、一次汚染物質の濃度が高い市街地で一次汚染物質にオキシダントが破壊されるため生ずるものと考えられる。

本報では主として地上のデータを用いてオキシダント高濃度と海陸風とに関する解析を行い、上に述べたいくつかの事実を明らかにすることができた。これらの現象及びその成因に関する定量的解析は今後の課題であるが、この課題を地上のデータのみから解決することは極めて困難である。光化学汚染の全体像を把握するには、まずオキシダント、窒素酸化物等の汚染物質に加えて風、温度場の空間分布と、これらが時間的に変化する過程を明らかにしなければならない。そのためには、今後海上から内陸に至る汚染物質濃度、風及び気温等の立体観測が実施されることが望まれる。

最後に、大気汚染測定局のデータを利用させていただいた広島市環境保全課の方々に深謝します。

### 参 考 文 献

- 1) 瀬戸信也, 笹倉兼夫, 大気汚染の短期予測(第2報) — オキシダント最高濃度の当日予測について —, 広島県環境センター研究報告, Vol. 3, pp. 1-6 (1982).
- 2) 吉門 洋, 水野建樹, 近藤裕昭, オゾン高濃度と海陸風の関係について — 播磨地域の例 —, 公害, Vol. 17, No. 2, pp. 39-45 (1982).
- 3) 若松伸司, 五井邦宏, 油本幸夫, 畠野昌治, 奥田典夫, 関東地方における光化学汚染の地域分布と局地気流, 大気汚染学会誌, Vol. 16, No. 3, pp. 146-157 (1981).
- 4) 井野英雄, 根山芳晴, 広島県 of 海陸風について(その1)海陸風の循環特性, 天気, Vol. 20, No. 10, pp. 547-555 (1973).
- 5) 大原真由美, 瀬戸信也, 宮田賢二, 広島県 of 海陸風 — 広島市及びその周辺 —, 広島県環境センター研究報告, Vol. 5, pp. 11-23 (1983).
- 6) 宮田賢二編, 広島県 of 海陸風, 広島, 溪水社, 1982, 395p.
- 7) 鶴田治雄, 相模湾域における海陸風と汚染物質の分布 — 汚染物質濃度の立体分布と日変化 —, 筑波, 日本気象学会1983年春季大会講演予稿集, p. 136 (1983).
- 8) 数理計画, 昭和56年度環境庁委託業務結果報告書 光化学大気汚染予測システム設定調査 — 現況解析及びシミュレーション(瀬戸内地域)編, pp. 57-60 (1982).

(報文)

## 広島県 の 海 陸 風

— 広島市とその周辺 —

大原真由美, 瀬戸信也, 宮田賢二\*

(1983年7月9日受理)

## Land and Sea Breeze in and around Hiroshima City

Mayumi OOHARA, Sinya SETO and Kenji MIYATA

## Abstract

Following was found from the statistical analysis made on sea and land breeze in and around Hiroshima City.

- ① Wind direction and the frequency of its blow on hours from sea is uniform over Hiroshima city region, and it is monotonous independent of the hour. ② Wind speed of land breeze is strong at the points along the Ōta River and the Seno River, but it is weak and variable at the points away from these rivers. ③ The mean time at which land breeze begins to blow on the city streets in summer is two hours earlier than the suburbs. This suggests heat island. ④ The mean sea breeze duration in the coast and the street is about two hours longer than in the inland.

## 1. はじめに

筆者等は先に広島県の沿岸域の海陸風について、総合的なとりまとめを行った<sup>1)</sup>。その中で、大気汚染モニタリングシステムのデータに基づく県内各地の海陸風に関する統計的な解析結果を示した。しかし、広島市についてはデータが県の環境データのマスターファイルに入っていなかったこともあり解析を行っていない。本研究は、広島市についても他の地域と同様の解析を行い、広島県沿岸域の海陸風解析を完結させることを目的として行った。

広島市の海陸風については、Terada・Kobayashi<sup>2)</sup>が全国各地の沿岸域の風の日変化を調べた中で広島を取扱ったのが最初で、その後、徳田<sup>3)</sup>、飯田<sup>4,5,6)</sup>、岸田<sup>7)</sup>、井野・根山<sup>8)</sup>等の報告がある。これらの研究のうち、井野・根山のほかは本研究と同じく統計的な解析を行ったものである。それらはいずれも気象台のデータを対象として行ったものであり、日変化や季節変化の特徴についてはかなり詳細な解析が行われている。しかし、Terada・Kobayashiを除き、風の局地予報と関連づけて解析されており、解析方法や結果についての詳細が必ずしも明確には示されていない。また、市内の海陸風の地域的な分布については、井野・根山と飯田による事例解析的な研究があるにすぎない。

昭和47年以降、広島県では沿岸工場地帯を中心に大気汚染監視システムが整備されてきたが、広島市においても現在7か所の測定局が置かれている。特に沿岸部から内陸まで20km程度の距離にわたり測定局が配置されているような地域は県内にはなく、海陸風の内陸部への侵入過程を知る上でも興味ある地域である。このことは、沿岸部からの汚染物質の移流と拡散のメカニズムを解明するという課題に関しても考えられ、この点については別稿で論じる。

本研究は、このような豊富な測定局データに基づいて、広島市とその周辺地域における海陸風について、広域的な視野から統計的解析を行った。

## 2. 研究方法

## 2.1 対象地域とデータ

対象とした広島市とその周辺地域の地形と測定地点の位置をFig. 1に示す。広島市は太田川の河口に発達したデルタ地域に形成され、このデルタ地域を囲むように低い山が海岸線まで及んでいる。三角形の頂部にあたる付近は、太田川を中心に低部となって約20km北方に延びている。

解析したデータは1981年4月から1982年3月までの1年間の毎時の風向・風速値である。

\* 広島女子大学

\* Hiroshima Women's University



なお、地点番号8の三篠小学校では1981年9月から11月まで欠測しているため、この間1980年のデータを使用した。データは4月から3月にわたっているが、以前の解析と合わせるため1月～12月の順に直している。

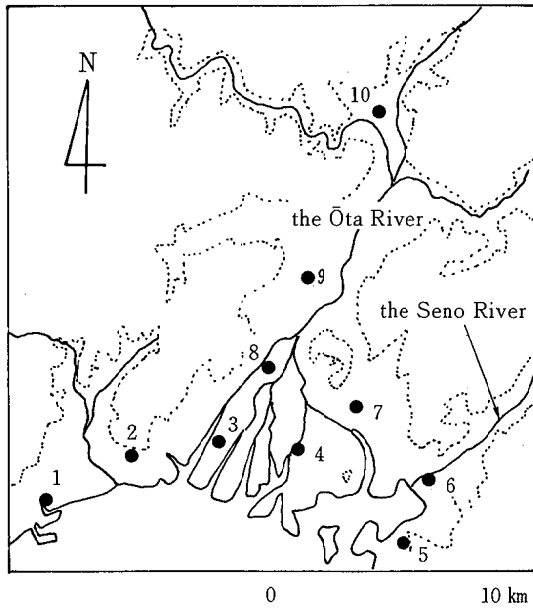


Fig. 1. Map of Hiroshima city region showing the location of the observing station.  
 1: Hatsuokaichi 2: Inokuchi 3: Minamikan-non  
 4: Minami 5: Saka 6: Kaita 7: Yaga  
 8: Misasa 9: Asaminami 10: Asakita

## 2.2 解析方法

前節で述べたデータの中から海陸風が出現した日(以下海陸風日と呼ぶ)を選び出し<sup>1)</sup>、これらの海陸風日について、他地域の解析<sup>1)</sup>と同じく、データの分布(ばらつき)と平均(ベクトル平均)を求め、日変化の特徴とその季節変化、地域性と広域性を明らかにした。

データの分布は、風向・風速の度数分布によって調べた。風速は calm (1.0 m/s 以下), 1.0~1.9 m/s, …… , 4.0~4.9 m/s, 5.0~9.9 m/s, 10.0 m/s 以上の8階級に区分し、風向は16方位と calm に区分して集計した。期間が1年間であり日数が少ないことと、他地域においても<sup>1)</sup>風が比較的多まりのよい吹き方をしていることを考慮して、季節別・時間帯(3時間毎)別に度数分布を求めた。

海陸風の平均的な性状については、他地域<sup>1)</sup>と同様、

各地点について月別・時刻別にベクトル平均値を求めて解析した。

海風と陸風の交替時刻は、月別の平均風ベクトルの日変化図から求めた。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 海陸風出現日

Fig. 2 に海陸風の出現した日数の割合を月別に示す。

1976年～1979年の出現率<sup>1)</sup>と比較すると全般に少ない。総日数は125日で全体の34.2%であり、1976年～1979年の平均46%に比べると10%程度少ない。特に4月、7月、10月に差が大きい。この原因としては、8月以降の低温傾向や冬季の顕著な寒気流入などに見られるように、全般に天候が例年に比べて不順なことが多かったためと考えられる。

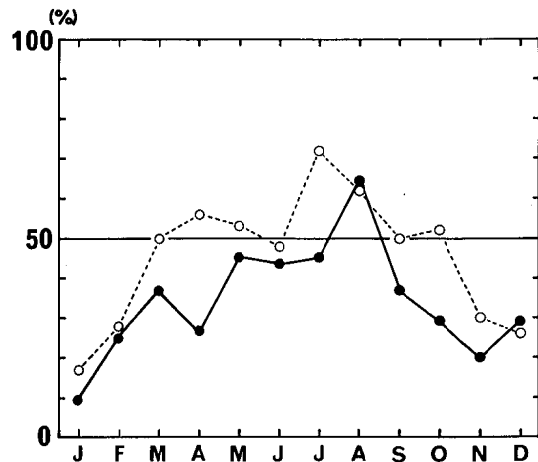


Fig. 2. Annual variation of the land and sea breeze days (in percent) over Hiroshima prefecture.

—●— April 1981 — March 1982  
 - - - ○ - - - April 1976 — March 1979

### 3.2 風向・風速の度数分布

市街地を代表する地点として、太田川沿いに位置する測定点である南観音の例を Fig. 3 に示す。風向は季節によらず海風は SW, 陸風は NNE にピークがある。風速は、ばらつきは季節と時間帯によらずほぼ一定しているが、ピーク位置をみると、春・夏には日中強まるという日変化があり、秋・冬には一日中ほぼ同じか、夜間やや強まるという傾向がある。

Fig. 4 は海岸線から10km程度内陸に入った安佐南の夏季の度数分布である。南観音の場合と同じように風向・風速のデータのまとまりは良く、季節的違いも南観音と同様であった。

Fig. 5 は海岸線から約20km離れた、最も北部の安佐北の夏季のデータである。海陸風がこの付近までいるかどうか、及んでいる場合その特徴が海岸付

近と同じであるか、などの点で興味がある地点である。夜間の陸風と日中の海風がはっきり分離される点はこの地点と同じである。しかし、夜間の風向は他地点に比べややばらつきが大きい。風速についても日中のばらつきはやや大きい。これらの特徴はどの季節にもみられる。

以上、太田川沿いに位置する代表的な3地点について

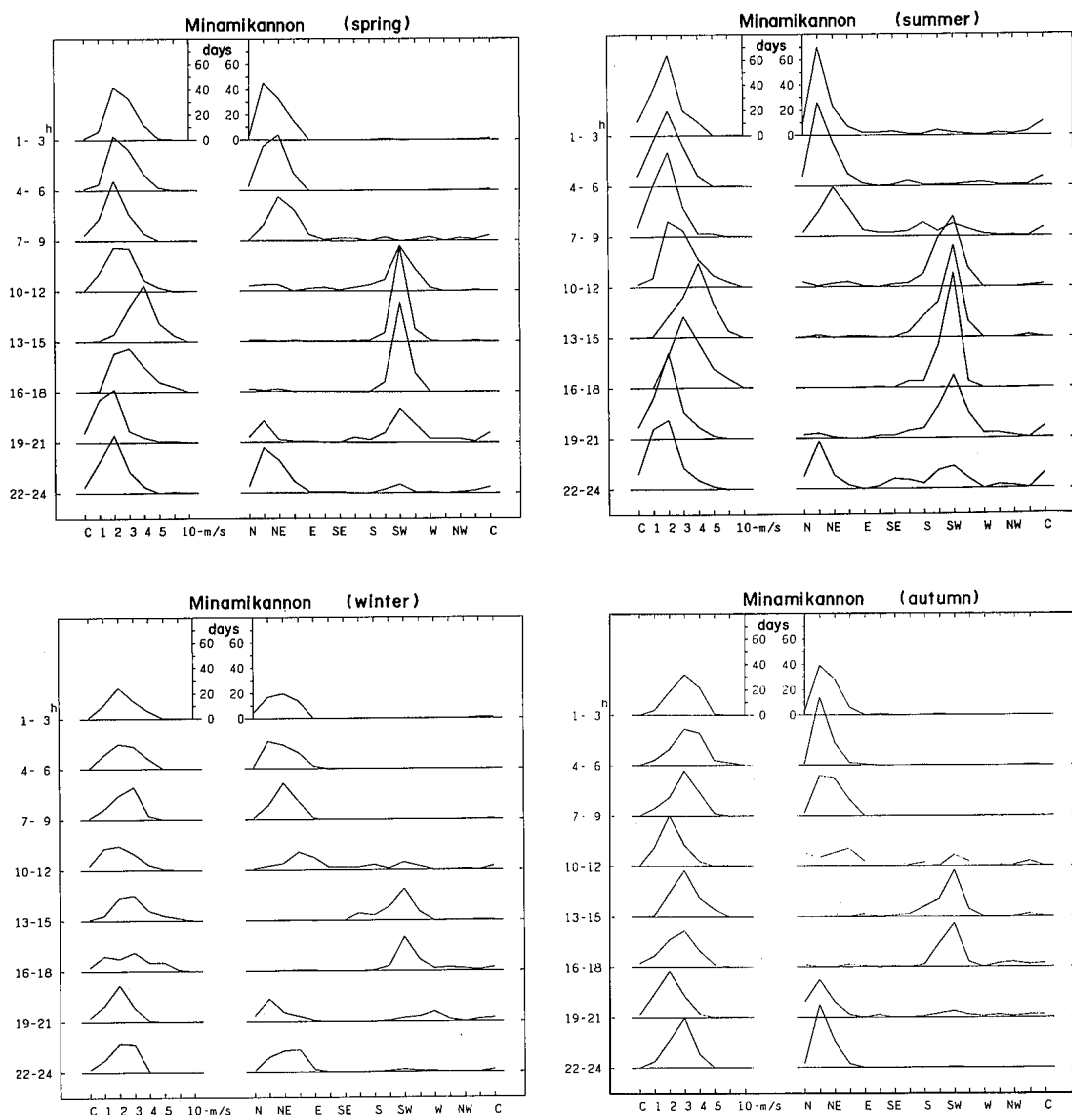


Fig. 3. Daily variation of frequency of wind speed and wind direction on land and sea breeze days in four season of Minamikannon, April 1981-March 1982.

て述べてきたが、その他の地点も含め広域的に比較したのが Fig. 6 である。1 例として夏季の風向について示す。

海風については、すべての地点で一定の方向によくまとまっており、大竹や福山地域のように時間的な変化を示す地点や、三原・福山地域に見られたような 2 山分布を示す地点は見られない。つまり海風時の風向

についていえば、広島市内は一様な吹き方をしている。ただ細かくみると、分布が鋭い山を示す皆実や南観音と、比較的ならかな分布の矢賀というような違いはみられる。

一方、陸風については海風の場合とは異なり、場所による違いが少なくない。井口では陸風時に定まった風向が存在しない。これは海岸付近であるにもかかわらず、背後に山が迫るとい地形のために局地的に現れにくくなっているものと見られる。他の地点は比較的一定の方向にまとまっており、なかでも南観音、三篠、安佐南等によくまとまっている。矢賀は静穏が多く、皆実は井口に似てややばらつきが大きい。安佐北では N 方向を中心に東寄りと西寄りに広がりをもって分布している。

このように、海風は全地点で安定した一定の方向に吹いているのに対し、陸風は一定方向に吹いているところとばらつきの大きいところなど、場所によって吹き方が異なるという特徴のあることがわかる。

### 3.3 平均的海陸風

#### a. 日変化と季節変化

陸風については風向のばらつきの大きい地点もあるが、広島県の他の沿岸地域と同様に広島市の海陸風日

Asaminami (summer)

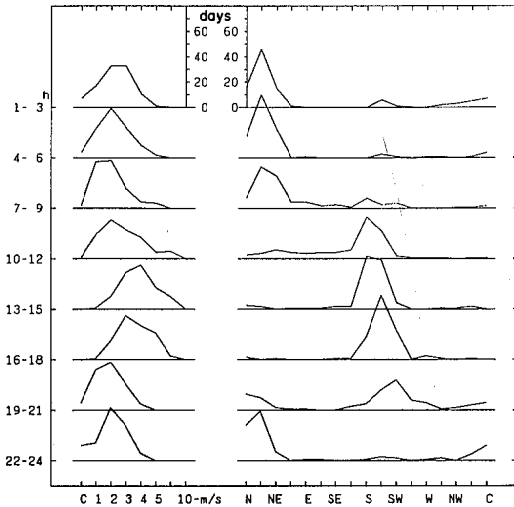


Fig. 4. Daily variation of frequency of wind speed and wind direction on land and sea breeze days in summer 1981 at Asaminami.

Asakita (summer)

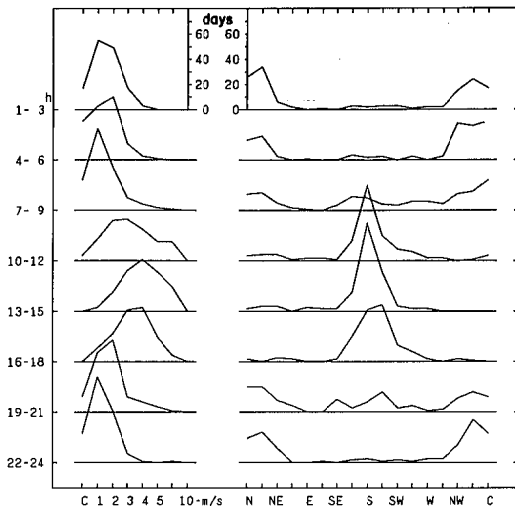


Fig. 5. Daily variation of frequency of wind speed and wind direction on land and sea breeze days in summer 1981 at Asakita.

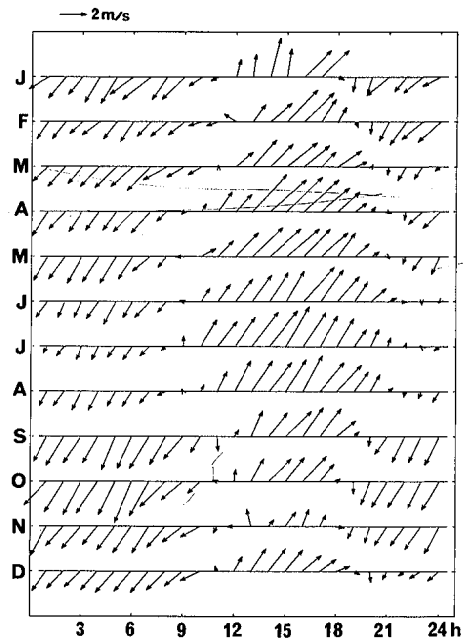


Fig. 7. Daily and annual variation of the vector mean monthly wind on land and sea breeze days at Minamikan-non, April 1981-March 1982

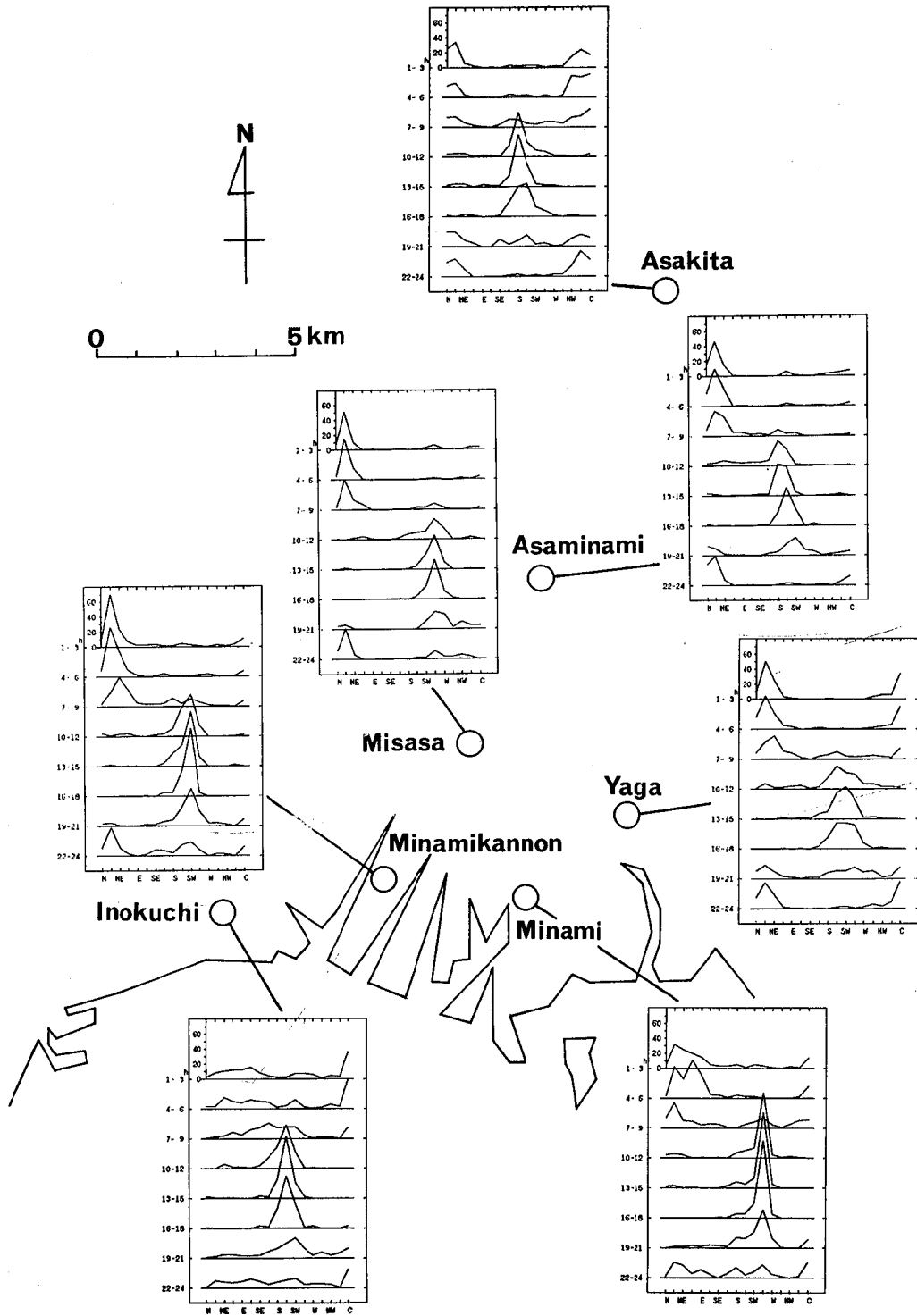


Fig. 6. Daily variation of frequency of wind direction on land and sea breeze days over Hiroshima city region in summer 1981.

の風のデータは比較的好くまとまっており、海陸風の平均的な特徴を知るのに、単純にベクトル平均をとることにそれほど問題はないと考えられる。

最初に日変化とその季節変化の特徴を南観音について調べる。Fig. 7に月別の平均風ベクトルを示す。正反対の風向を示す陸風と海風の交替が明瞭である。陸風から海風、海風から陸風への交替の時刻には明らかな季節的变化が認められる。このことについては3.4節で詳しく述べる。陸風・海風の風向は、3.2節の度数分布のところでも明らかになったように、時間的にあまり変化しないことがわかる。風速については、海風は秋・冬にやや弱いのがそれ程変化はないのに対し、陸風は季節による違いがある。夏季は全般に弱いが、特に24時頃までは静穏に近い状態が続き、他の季節と著しく異なっている。これは夕なぎの状態が夏季に著しいことを意味している。その他の季節はほぼ同じであるが、秋季に多少強い。

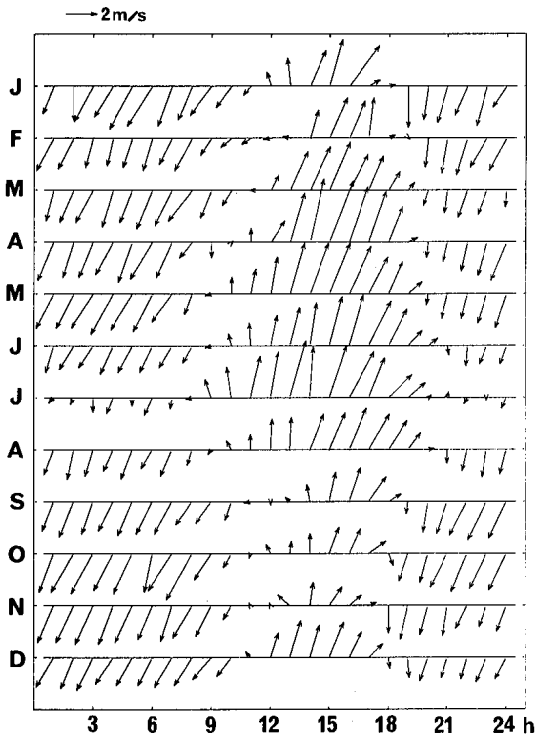


Fig. 8. Daily and annual variation of the vector mean monthly wind on land and sea breeze days at Asaminami, April 1981-March 1982

Fig. 8に安佐南の平均風ベクトルを示す。陸風がやや強いことを除けば主な特徴は南観音と変わらない。

Fig. 9は安佐北の平均風である。昼間、明瞭な海寄りの風が吹いている。しかし、海風の吹き始めの時刻がこの地点より海岸に近い地点とあまり変わらないか、時にそれより早い。このことは、南寄りの風が海風であると考えerには無理がある。谷風の風がまず現れ、次いで海風が及ぶと考えるのが妥当であろう。陸風は、海により近い南観音、安佐南に比べると弱い。海・陸風ともに風向の時間的変化の少ない点は同じ傾向であった。

2月の海風が他の月に比べ著しく弱くなっている。他地点ではこれほどの弱まりは見られない。このことは内陸の地点に特有な現象か、それとも、何らかの偶然的な条件が重なったためであるかは明らかでなく、今後の課題である。

残りの地点についての月別の平均風ベクトルの日変化図はFig.10に示す。(2ページ先)

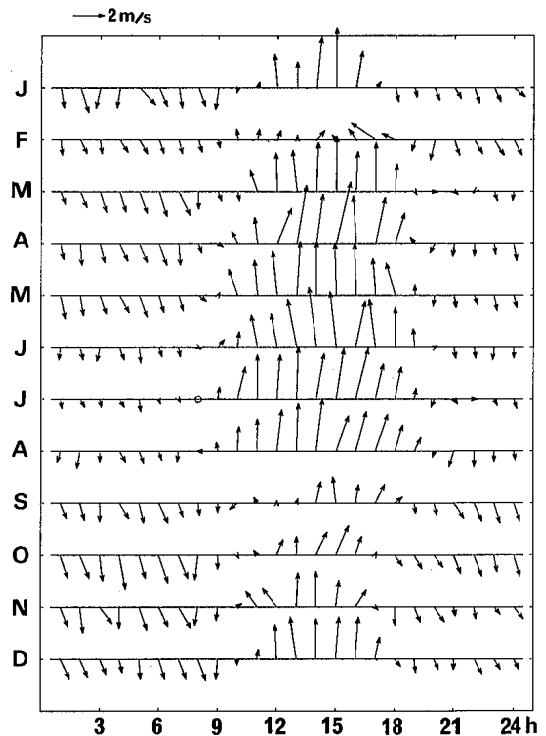


Fig. 9. Daily and annual variation of the vector mean monthly wind on land and sea breeze days at Asakita, April 1981-March 1982

## b. 広域的分布

日変化の特徴とその季節変化について代表的な3地点について解析した結果は、他の地点でも基本的に、また、県内の他地域ともほぼ共通している。しかし、このような特徴をもつ海陸風が広島市と周辺域でどのような広域的な構造をもっているかは地点別の解析では明らかにならない。そこで、そのような広域的な海陸風の分布を調べるために、広島市内とその周辺域の海陸風の分布図を作成した。その結果をFig.11(3ページ先)に示す。海風が卓越する8月について時刻を追って少し詳しく解析する。

3時と6時は陸風が発達する時刻で、全地点で陸風が見られるが、風速は地点による違いが大きい。太田川沿いの安佐南から南観音にかけては強い陸風の流れが目立っている。この陸風の流れから外れた地点では風速は弱い。一方、この流れの上流にあたる安佐北はこの陸風の流れがまだ発達していないのか風は弱い。もう1つの陸風の強い流れが瀬野川の河口に位置する海田で観測されている。このことは、陸風は河口という地形により局地的に強化される性質を持つことを示唆している。

9時は全地点とも弱風で、朝なごの様相を示しているが、それぞれの地形的条件を反映した異なる吹き方をしていることが特徴的である。廿日市と井口では既に海風と見られる風が吹き始めている。坂町も弱風ながら海風になっている。これに対し、市街地の南観音、皆実、矢賀、海田では、“なご”のような状態である。三篠と安佐南も“なご”に近いが多少陸風の性質を残している。一方、北部の安佐北では既に南寄りの風が変わっている。この風は海風ではなく、谷風と考えられる。

10時頃には全域で南寄りの風となり、12時には海風は更に強まる。この時刻には安佐北にも海風が及んでいると考えてよいであろう。

12時以降18時頃まで状態はほとんど変化しない。海風の定常性とその広域的な一様性が伺える。

このように、卓越していた海風も19時頃には衰え始め、20時には北部の安佐北と海田で陸風の風向が変わっている。安佐北の北寄りの風は陸風というよりは山風と見るべきであろう。

21時の分布も9時と同じような特徴がある。市街地周辺の地点では陸風が変わっているのに対し、市街地点では“なご”の状態である。南観音や皆実では南寄りの風がまだ残っている。

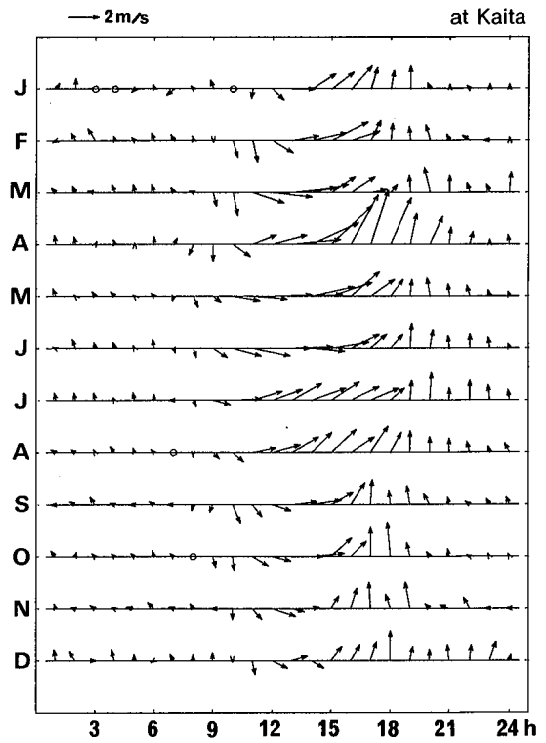
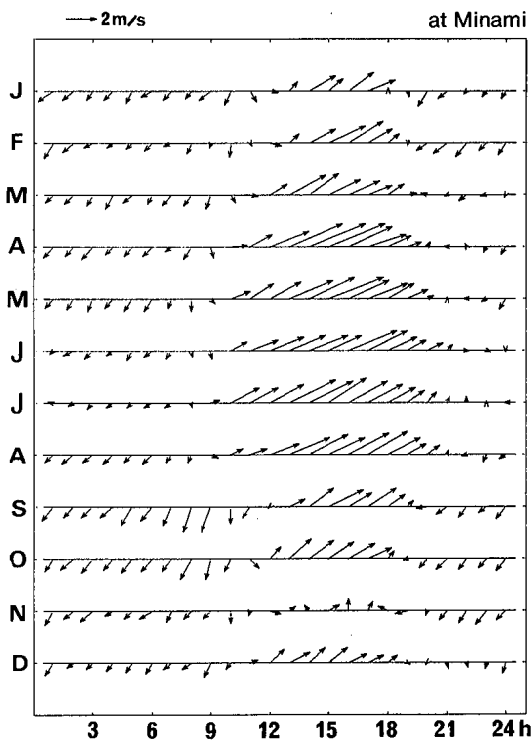
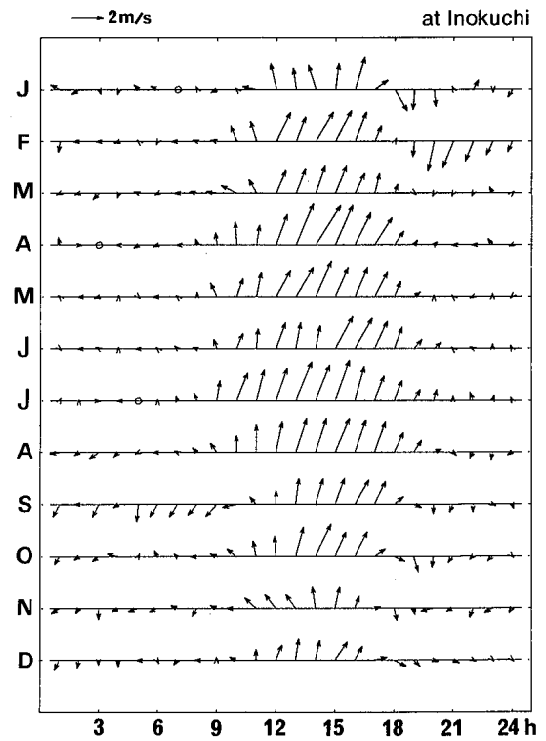
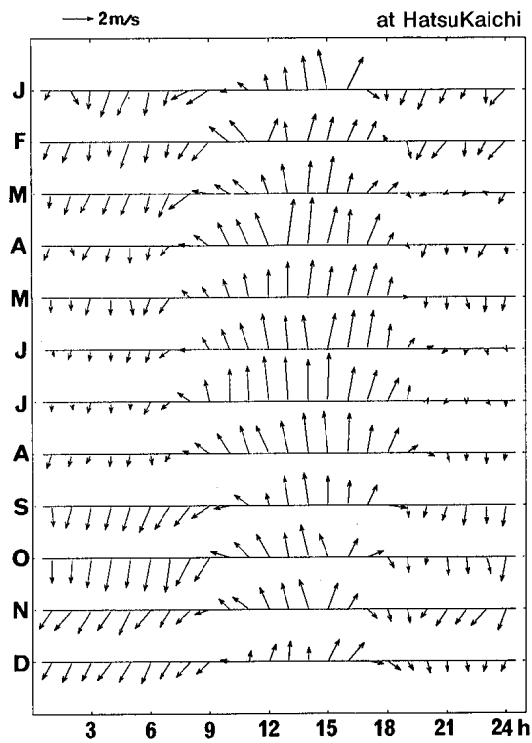
このように、陸風は海岸付近からというより、市街地周辺、特に北部周辺から次第に発達する形をとり、24時には全域で北寄りの風になるが風速はまだ弱い。この後、再び最初の3時、6時の状態に戻る。

以上の解析結果と過去に行われた研究とを比較してみる。飯田は夏季に市内18か所で行った特別観測の結果、陸風と海風の交替期に一時的に東風が吹くことや、海風および陸風前線の実態を報告している。今回の結果では東風の存在は明らかではない。しかし、Fig.10の21時の分布図でみられるように、海田では比較的早くから東寄りの風が吹いており、ヒートアイランド効果の少なかった1950年頃にはこの風が広く市街地に及んでいたであろう。海陸風前線については、今回の一時間値を基にした解析では飯田のような細かい実態を明らかにすることはできない。しかし、広域的な分布の時間的な推移はかなり明確になった。同じような海陸風分布の広域的な推移を広島湾について調べた井野・根山の研究結果と比較すると、広島市についてはほぼ同じような結果と言える。興味ある現象として、19時頃広島湾の東部と西部で陸風が出現しているのに、湾の中央部から市街地の方向になお強い海風が残ることを明らかにしている。市街地で海風が遅くまで残ることは今回の解析でも見いだされている。その原因として、井野等は四国西部に中心をもつ小規模の高気圧の出現によるという説を出しているが、平均的にそのような気圧場が形成されると考えるべきか、それともヒートアイランドのような局地的効果によるものかは、今後解明されなければならない課題である。

## 3.4 海陸風の交替時刻

以前の解析で示したように、個々の日の風向・風速の時間的な変化から求めた海風・陸風の吹き始めの時刻の平均と、平均風ベクトルの風向・風速の変化に着目して求めた時刻とはほぼ一致していた<sup>1)</sup>ので、広島市の場合も3.3節で求めた月別の平均風ベクトルの日変化から月別の平均的な海風・陸風の吹き始めの時刻を求めた。また、海風吹走時間についても前の場合と同じように [(陸風の吹き始めの時刻)-(海風の吹き始めの時刻)] とみなして求めた。

代表的な地点について海風と陸風の吹き始めの時刻をFig.12に示す。海風の吹き始めは井口、廿日市、海田と安佐北が1時間前後早い。残りの地点はほぼ同時刻に吹き始めている。一方、陸風の吹き始めの時刻は、海風の吹き始めの早い地点が平均して早い。市街地の



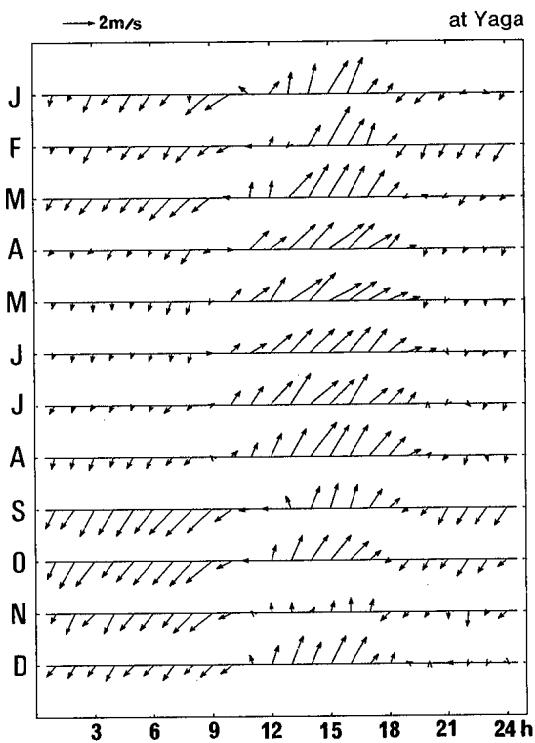
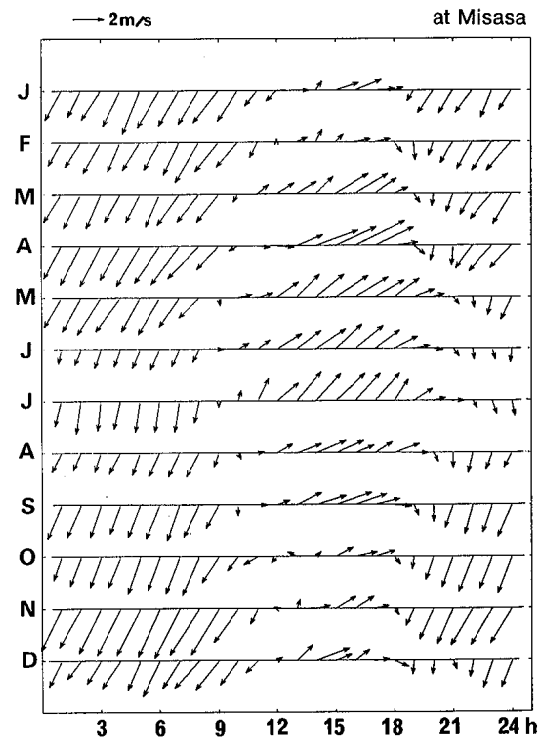
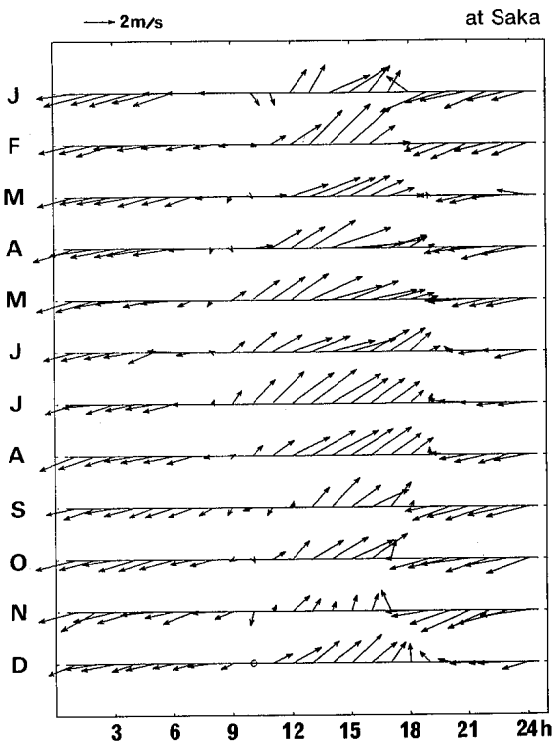


Fig. 10 Daily and annual variation of the vector mean monthly wind on land and sea breeze days, April 1981–March 1982.



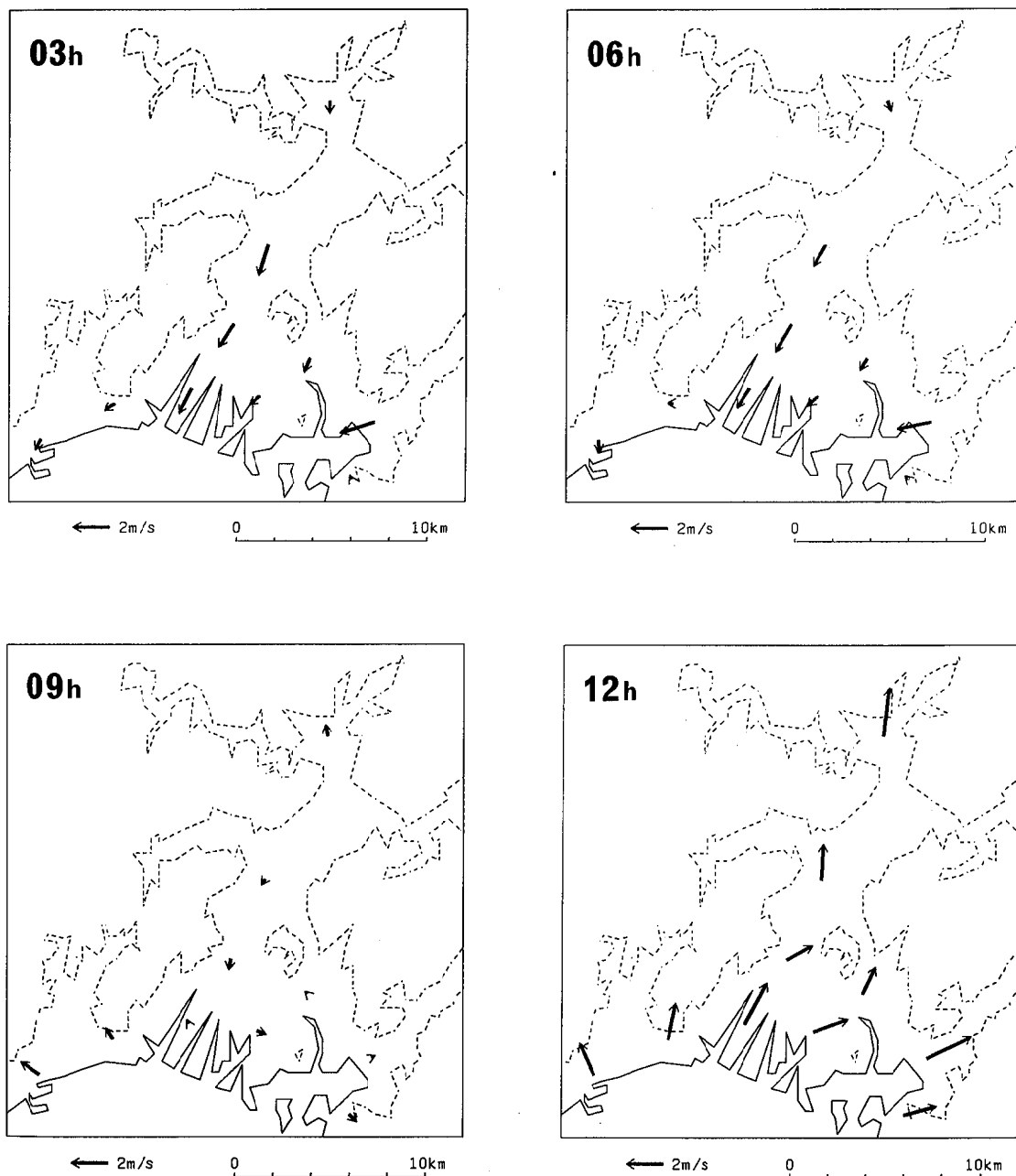
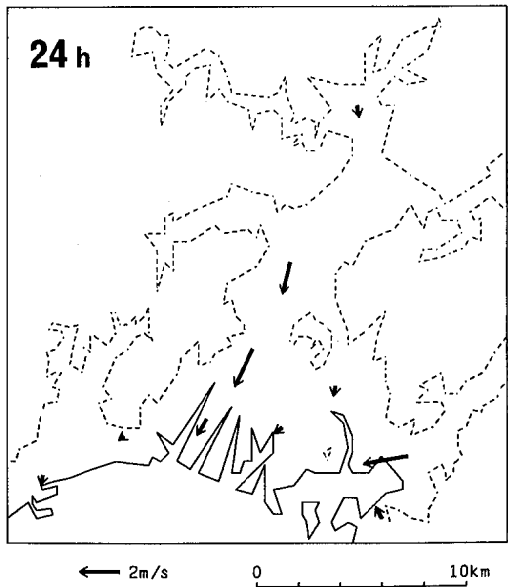
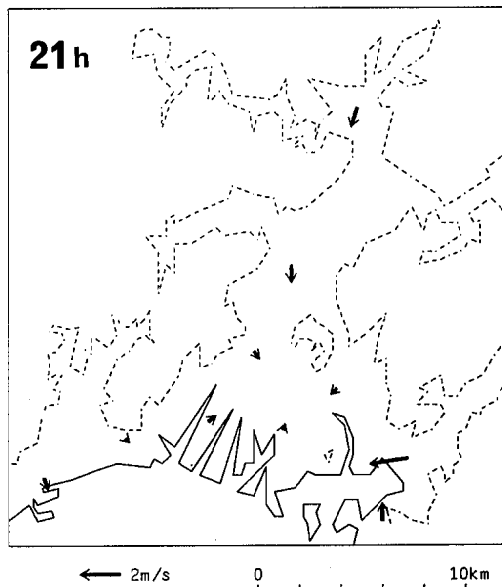
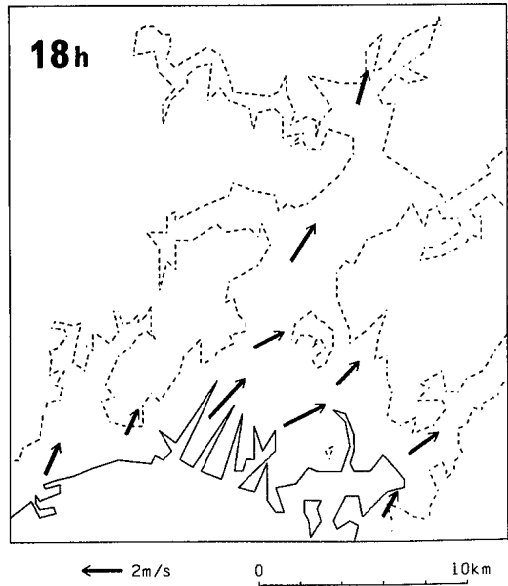
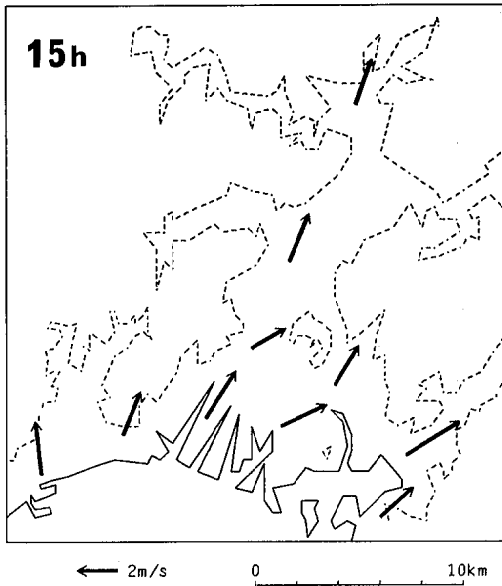


Fig. 11. Daily variation of the vector mean monthly wind on land and sea breeze days over Hiroshima city region, August 1981.  
Dashed lines indicate 100m contour lines.



南観音, 皆実は常に陸風の吹き始めが遅く, 特に夏季には早い地点より2~3時間遅れている. このような交替時刻の遅れは, 県内の他地域と比べても大きい. この原因として, 広島市のヒートアイランドの影響が考えられる.

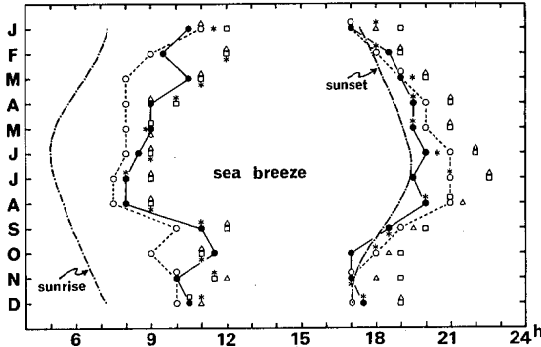


Fig. 12. Daily and annual variation of the mean time at which sea breeze and land breeze begins to blow.

○: Inokuchi □: Minami  
△: Minamikan-non \* : Asaminami  
●: Asakita

海風の吹走時間を Fig. 13 に示す. 地点間の違いは, 秋と冬には比較的少ないが, 春と夏には違いが大きい. 安佐北や安佐南などの内陸地点に比べ, 沿岸部と市街地では2時間前後長い. しかし, 沿岸部と市街地とではその原因が異なり, 前者は海風の吹き始めが早いことが原因しているのに対し, 後者は陸風の吹き始めが遅いことが原因となっている. これらのことは, 沿岸

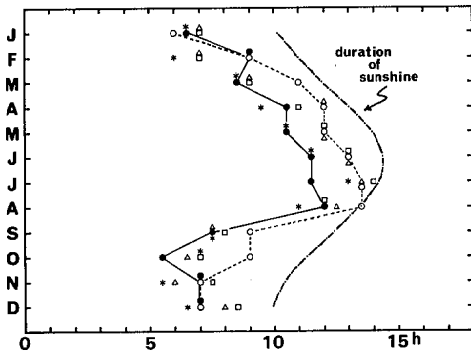


Fig. 13. Annual variation of the mean sea breeze duration.

○: Inokuchi □: Minami  
△: Minamikan-non \* : Asaminami  
●: Asakita

部から内陸部への大気汚染物質の輸送を考える上で注意すべきことである. 海風の吹走時間は, 県下の他地域に比べて夏季に長い.

#### 4. ま と め

広島市及びその周辺の高陸風日の風向・風速の解析を行った結果, 次の事がわかった.

- ① データは, 広島県の他の沿岸地域と同様, 風向・風速ともよくまとまった分布をしている. 特に, 海風時には各地点とも一定の風向のまわりによくまとまっていて, ばらつきは少ない. 陸風は一定の風向を示すところと, 風向のばらつきの大きいところがあり, 場所による違いがある. これらの特徴についての季節的な違いは少ない.
- ② 海風は沿岸部で早くから吹き始めるが, 沿岸部から20kmの内陸部でも谷風的な風がほぼ同じ頃吹き, 海風の吹き始めはほぼ全域で同時に起っているように見える.
- ③ 海風は最盛期には, 海岸線から20km離れた内陸部まで広域的に一律な吹き方をしている.
- ④ 陸風の吹き始めは市街地の周囲から始まり, 市街地の陸風の吹き始めは1~2時間程遅れる. 特に夏季に遅く, ヒートアイランドの影響が考えられる.
- ⑤ 陸風時には太田川沿いと瀬野川の河口で風速が強く, それから外れた地点では風速は弱いという, 特徴的な地域差が見られる.
- ⑥ 沿岸部及び市街地の海風吹走時間は, 安佐北や安佐南の内陸地点に比べ2時間前後長い.

本研究は, 広島県の大気汚染モニタリングシステムのデータを用いた, 海陸風の統計的な研究を完結させるという目的の下に行ったものである. その結果, 上に述べたような結果が得られたが, 同時に他地域では見られなかったヒートアイランドの効果や, 内陸部での風の特徴的な吹き方などに関して新しい事実を見いだすことができた. これらの問題は, 今後の課題としたい.

最後に, 大気汚染モニタリングシステムのデータの利用に際し, 便宜をはかっていただいた広島市環境保全課の方々に深謝します.

## 文 献

- 1) 大原真由美, 瀬戸信也, 宮田賢二, 渡部浩章: “広島県の海陸風(宮田賢二編)”, 溪水社発行, 昭和57年.
- 2) T. Terada and T. Kobayashi: On the diurnal variation of winds in different coastal stations of Japan., Report of the aeronautical research institute, 1, 35 ('22).
- 3) 徳田虎雄: 広島県の海陸風について, 昭和23年中国地方研究会誌, 2(1), ('48).
- 4) 飯田 務: 広島市内の風の調査(第1報), 昭和25年度大阪管区気象研究会誌, (2), 190 ('50).
- 5) 飯田 務: 広島市内の風の調査, 海陸風について, 昭和25年大阪管区研究会誌, (2), 48 ('50).
- 6) 飯田 務: 広島市内の風の調査(第1報), 研究時報, 4(9), 663 ('52).
- 7) 岸田和博: 広島空港における風の特徴 — その2 — 海陸風, 昭和42年度中国地区気象研究会誌, ('68).
- 8) 井野英雄, 根山芳晴: 広島県の海陸風について(その1)海陸風の循環特性, 天気, 20(10), 547 ('73).

# 都市ごみ焼却に伴う塩化水素の排出について

— ごみ組成, 噴射水量との関係 —

松下数男, 伊藤泰治, 伊藤 俊, 兒玉 學

(1983年7月5日受理)

## The Emission of Hydrogen Chloride caused by Municipal Solid Waste Incineration

Effect of Refuse Components and Amount of Spray Water for Cooling  
and Scrubbing on the Emission of Hydrogen Chloride

Kazuo MATSUSHITA, Taiji ITO, Takashi ITOH and Manabu KODAMA

### Abstract

Pollutants such as HCl discharged from municipal solid waste incinerator have been measured. The results of HCl emission factor investigated in relation to refuse components and spray water amount for cooling and scrubbing are as follows.

1. HCl was more often closest to or over the value of emission standard among the pollutants.
2. Amount of the HCl emission without water spray agreed well with the value estimated from refuse components. By eliminating waste plastics from the municipal refuse by separate collection, reduction of the HCl emission appeared to be 20 to 50 per cent.
3. The reduction in the HCl emission factor corresponded to the spray water amount, and the emission factor was under 1 kg/t-refuse when the spray water-to-gas ratio was about 0.3 kg-water/m<sup>3</sup><sub>N</sub>-gas.
4. It seems that not only elimination of waste plastics from the municipal refuse but also increase of the spray water-to-gas ratio can decrease conveniently the HCl emission considerably. However, recently the HCl emission shows the tendency to increase and the use of water spray is expected to be discontinued because of the spread of electrostatic precipitators as dust collector, and efficient utilization of the recycled gas heat.

Therefore, to diminish the HCl emission in the future, effective HCl control equipments are necessary.

## 1. 緒 言

ごみ焼却炉から排出される塩化水素については、昭和52年に大気汚染防止法施行規則が改正され、有害物質として排出基準値700mg/m<sup>3</sup>N (O<sub>2</sub>12%換算値)により既に規制が実施されている。県内のごみ焼却炉のほとんどは塩化水素除去設備が設置されていないため、ごみ中のプラスチック含有量や、冷却あるいは洗煙等のために使用する噴射水量如何によっては、排出基準値を超える事が考えられる。また、ごみ組成と塩化水素発生量の関係については、平岡らによる報告等<sup>1-3)</sup>があるが、ごみ組成から推定される塩化水素発生量と実測された塩化水素量について検討した例<sup>1,4-5)</sup>はほとんどない。噴射水による塩化水素ガスの除去効果についても三好らによる報

告等<sup>6,7)</sup>があるのみで詳しく検討した例はない。

そこで、県下のごみ焼却炉から排出される塩化水素等の汚染物質に関する排ガス調査を行い、塩化水素については排出係数等を求め、冷却或いは洗煙等のために使用する噴射水量及びごみ組成との関係について検討した。

## 2. 調査対象施設

調査対象施設は Table.I に示した 9 施設 (A-I) であり、比較的規模の小さいバッチ式のものも多く、塩化水素等ガス成分の除去対策を講じているものは、EとIの2施設であった。Eは流動床式の炉で、塩化水素ガスの発生を抑える目的でごみ重量に対し約1%の炭酸カルシウムをごみに添加し炉に投入している。Iは大量の水噴射により洗煙処理を行ってい

た。また、プラスチック類の分別収集を行っているのはBとFの2施設であった。

Table. I. The outline of investigated facilities

Investigated facilities	Dust collector and gas treatment equipment	Incineration capacity t / D	Furnace form	Amount of exhaust gas (dry) $\frac{3}{N} / H$
A	M C	4 0	batch	3 3 5 0 0 (3 5 3 0 0)
B	E P	4 0 0	continuous	3 8 4 0 0
C	M C, E P	7 0	batch	9 6 4 0 0
D	E P	3 0	〃	1 9 0 0 0
E	C, E P	〃	continuous	1 5 9 0 0
F	S	1 5	batch	9 2 1 0
G	M C	4 0	〃	1 2 9 0 0
H	S	2 0	〃	1 4 2 0 0
I	S, E P	3 0	〃	1 8 5 0 0

MC: multi cyclone, EP: electrostatic precipitators, C: cyclon  
S: scrubber (water spray)

### 3. 調査方法

#### 3.1 排ガス量

JISZ8808 に従い、ピトー管等により測定した。なお、塩化水素測定期間中は、連続的に動圧を測定し排ガス量の変動を把握した。

#### 3.2 塩化水素

JISK0095 に従い採取し、硝酸銀法及びチオシアン酸第二水銀法 (JISK0107) により分析した。採取位置はB施設で電気集じん機の前、D及びE施設で水噴射前と排出口で、その他の施設では最終排出口とした。なお、A施設はマルチサイクロンの稼働している (従って冷却のための水噴射有り) 場合と、停止している (従って冷却のための水噴射無し) 場合を測定した。

#### 3.3 ばいじん、硫酸化合物及び窒素化合物

ばいじんは JISZ8808 に従い測定した。硫酸化合物及び窒素化合物は JISK0095 に従い採取し、それぞれ比濁法 (JISK0103) 及び化学発光法による連続測定法 (JISK0104) により分析した。なお、採取位置は排出口であり、塩化水素測定中は窒素化合物及び酸素濃度を連続測定し燃焼状況を把握した。

#### 3.4 噴射水量及び還流量

噴射水量は、使用水量又はスプレーノズルの能力と水圧とから求めた。なお、噴射水量が炉温と連動している場合は炉温も考慮した。還流量は、排ガス

冷却室又はスクラバーから還流する水量を測定した。なお、還流水は水温、pH 等も測定した。

#### 3.5 ごみ組成及び焼却量

ごみ組成は各事業場が環整第95号<sup>8)</sup>に従って実施したごみ質分析結果を用いた。焼却量については焼却炉への投入量及び投入時刻を調査した。

#### 3.6 焼却に伴う塩化水素発生量の推定値

塩化水素発生量は次の2方法により推定した。

(1)ごみ中のプラスチック類に含まれる塩ビ混入率から(1)式により算出する<sup>3)</sup>ただし、塩ビ中の可朔剤安定剤を30%、プラスチック類中の塩ビ樹脂の含有率を25%と仮定する。

$$C = 102 (1 - W) X_p \dots \dots \dots (1)$$

C : 生ごみ1トン当りの塩化水素量 (kg-HCl/t-生ごみ)

W : 生ごみ中の水分 (kg-水/kg-生ごみ)

Xp : 乾燥ごみ中のプラスチック類混入率

(2)ごみ組成とごみ組成別塩素含有率から平岡らの方法<sup>1)</sup>に準じて(2)式により算出する。

$$C = 1030 \times (1 - W) \sum_i (C_i \times X_i) \dots \dots (2)$$

Xi : 乾燥ごみ中のごみ成分 i の混入率

Ci : 〃 〃 の塩素含有率、プラスチック類(ゴム、ビニール、皮革類を含む)0.06、紙・布類0.007、厨芥類0.003、木・竹・ワラ類0.003

なお、(1)式は塩化水素の発生源を塩ビ等のプラスチック類のみと考えているのに対し、(2)式は塩化ナトリウム等の無機塩類からの塩化水素の発生量も考慮している。

## 4. 結果と考察

#### 4.1 排ガス中の汚染物質濃度

排ガス測定結果を Table. II に示した。

(1)硫酸化合物及び窒素化合物

いずれも排出基準内であり問題はなかった。

(2)ばいじん

電気集じん機のある施設 (B, D, I) で濃度が低

いが、Cでは集じん性能が若干悪い。Eでは装置が不調であったため、また、Gではマルチサイクロンの性能が悪いため及びA(2)ではマルチサイクロン停止中のため基準(0.7 g/m<sup>3</sup>N)を超える高い値であった。

(3)塩化水素

他の汚染物質に比べ基準値に近いか超える場合が多かった。A(1)とB施設で500mg/m<sup>3</sup>N程度と高く、CとD及びマルチサイクロン停止中のA(2)で1000mg/m<sup>3</sup>Nを超える高い値を示した。

Table. II. The concentrations of pollutants in exhaust gas emitted from municipal solid waste incinerators

Investigation facilities	Dust collector and gas treatment equipment	a)			Soot and dust g/m <sup>3</sup> N
		HCl mg/m <sup>3</sup> N	SO <sub>x</sub> PPM	NO <sub>x</sub> PPM	
A(1)	M C	530	<10	87	0.23
A(2)	(-)	(1100)	(<12)	(79)	(2.0)
B*	E P	560	19	100	0.0050
C	M C, E P	1000	<12	30	0.24
D	E P	1150	28	100	0.052
E <sup>+</sup>	C, E P	280	<5	110	1.5
F*	S	<5	-	41	0.04
G	M C	230	15	43	0.83
H	S	68	-	20	0.37
I <sup>+</sup>	S, E P	36	29	49	0.029

a) O<sub>2</sub> 12% conversion

+ : HCl control facilities were equipped.  
\* : waste plastics were eliminated by separate collection.

4.2 塩化水素発生量

噴射水量がない場合(A(2), B及びDの水噴射前)および極めて少ない場合(C)について、3.6の(1)及び(2)の方法で推定した塩化水素発生量と、実測された塩化水素量の関係を Fig. 1 に示した。なお、塩化水素量は、排ガス量と塩化水素濃度及びごみ焼却量から算出した値の平均で示した。

(2)の方法によるD施設の推定値と実測値の間でややずれがみられるほかは、計算による発生量と実測値はよく一致している。しかし、三木らの報告等<sup>3,1-2)</sup>にもあるように、無機塩類の燃焼による塩化水素の発生も無視できないので、(2)の方法により塩化水素発生量を推定することにした。

なお、発生量の推定には、野口らの報告<sup>2)</sup>にあるごみ組成別揮発性塩素量から算出することも検討したが実測値とのずれが大きかった。

4.3 水噴射による塩化水素除去効果

ごみ焼却に伴う塩化水素排出係数、塩化水素発生量

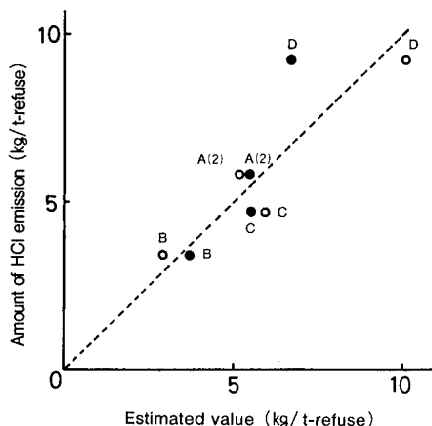


Fig. 1. Relationship between amount of the HCl emission without water spray<sup>a)</sup> and the estimated value from refuse components for the HCl emission

○: estimated by the equation (1)  
●: / (2)  
a) C used little spray water

の推定値及び噴射水量等のデータを噴射水量の少ない順に Table. III に示した。

A(2), B及びCのように噴射水量がないか極めて少ない場合は排出係数はごみ組成から推定される発生量に近い値を示している。

D, E, A(1)のように噴射水量が0.076~0.13kg/m<sup>3</sup>N-gasの範囲では、水量の増加に伴い塩化水素除去効果が著しく増加することがわかる。即ち、水噴射による排出係数の減少は、Dで9.2→7.9, Eで4.8→2.5, A(1)で5.5→1.9kg/t-生ごみと考えられ、減少の割合は水噴射量に依存して多くなっている。

F, G, H, I, のように噴射水量が0.33kg/m<sup>3</sup>N-gas以上になると、塩化水素発生量が3.5~5.2kg/t-生ごみと推定されるにもかかわらず、排出係数はいずれも0.55kg/t-生ごみ以下であり、除去効果が大きいことがわかる。

なお、水噴射による塩化水素除去効果と排ガス中の水分濃度との間には直接的な関係は見られなかった。

以上述べてきた水噴射による除去効果を Fig. 2 に示す。水噴射量と除去効果の間には Fig. 2 の曲線で示した関係があり、水噴射による除去効果は、噴射水量0.07~0.2kg/m<sup>3</sup>N-gasの範囲で著しく増大し、0.3kg/m<sup>3</sup>N-gas以上での増加率は小さいことがわかる。

噴射水の状態について見ると、C, D, Eのように噴射水量が少い場合は、還流水は見られず全量蒸発しているが、A(1), G, H, Iのように噴射水量が多くなると

還流水も増える。還流水の性状は水温50~80℃, pH 3~5程度であった。

塩化水素ガスは、A(1), G, H, Iのように還流水のある場合は、主として還流水に吸収され排水の形で除去されると考えられるが、C, D, Eのように還流水のない場合は別の形で除去されると思われる。即ち、排ガスが加湿されることにより、塩化水素ガスがダスト中の金属酸化物と反応し、塩化物の形でばいじんとして集じん機により除去される事等を示唆する。

#### 4.4 塩化水素除去対策

塩化水素除去対策としては、まずごみを収集する際プラスチック類を分別すること、更に塩化水素除去設備を設置することが考えられる。除去設備としては、①乾式法：炭酸カルシウム等のアルカリ剤を燃焼室に噴射する方法、②半乾式法：苛性ソーダ等のアルカリ液を排ガスに噴射し塩化水素を固形状の塩化物として集じん機により捕集除去する等の方法、③湿式法：排ガスに水あるいは苛性ソーダ等のアルカリ液を噴霧し吸収除去する等の方法があり、最近ますます改良されてきている。

調査対象施設のうちB、及びFでプラスチックの分別収集がなされており、E施設で乾式除去設備が、I

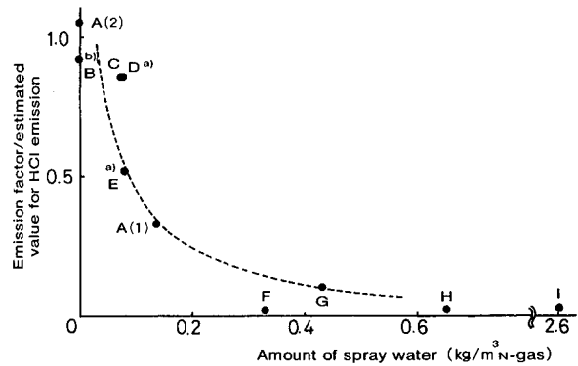


Fig. 2. Effect of water spray on emission factor of HCl  
 a) amount of HCl emission measured at the inlet of water spray was used in place of estimated value.  
 b) amount of HCl emission measured at the inlet of EP was used in place of estimated value.

施設で湿式除去設備が設置されていた。

本研究から塩化水素除去に関して次の知見が得られた。

##### (1) プラスチック分別収集

分別収集した場合(B; F)は、塩化水素発生量は3.5kg/t-生ごみ程度と考えられ、分別収集していな

Table. III. Effect of refuse components and amount of spray water for cooling and scrubbing on emission factor of HCl

Investigated facilities	HCl mg/m <sup>3</sup> N	Emission factor of HCl kg/t-refuse	Estimated value for HCl emission kg/t-refuse	Amount of spray water kg/m <sup>3</sup> N-gas	Amount of condensed water kg/m <sup>3</sup> N-gas	Concentration in flue gas (%)	
						H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>
A(2)	1100	5.8	5.5	0	-	3.4	16.6
B*	560	3.1 (3.4) <sup>b)</sup>	3.7	0	-	2.0	10.3
C	1000	4.7	5.5	0.073	<0.0015	5.5	17.5
D	1150	7.9 (9.2) <sup>c)</sup>	6.7	0.076	not condensed	2.5	13.1
E <sup>+</sup>	280	2.5 (4.8) <sup>f)</sup>	5.8	0.097 (0.076) <sup>d)</sup>	"	6.5	18.0
A(1)	530	1.9	5.5	0.13	0.021	1.1	15.3
F*	<5	<0.046	3.5	0.33	-	2.0	18.6
G	230	0.55	5.2	0.43	~0.022	3.3	13.6
H	68	0.11	4.6	0.65	0.33	6.9	18.4
I <sup>+</sup>	36	0.14	4.5	2.6	2.2	3.7	12.1

a) O<sub>2</sub> 12% conversion, b) amount of HCl emission at the inlet of EP, c) amount of HCl emission at the inlet of water spray, d) value which does not include amount of water sprayed at the top of the furnace  
 +: HCl control facilities were equipped, \*: waste plastics were eliminated by separate collection.



い場合の発生量は4.5~6.7kg/t-生ごみに比で20~50%程度少ない。しかし、分別収集のみではB施設のように塩化水素濃度が排出基準値に近い場合もある。除去対策としては不十分である。

### (2)水噴射量の調整

冷却用あるいは洗煙用の水噴射量を増加することは、簡便的な湿式除去法と考えられる。Table. IIIによれば、噴射水量が0.3kg/m<sup>3</sup>N-gas程度になると塩化水素濃度も200mg/m<sup>3</sup>N程度に低下することがわかる。また、I施設のように大量の水を使って湿式除去法を実施している場合は50mg/m<sup>3</sup>N以下であった。従って噴射水量を増加することが、簡便で有効な手段であるが、ごみ焼却量が多く排ガス量の多い施設ではそれだけ還流水量が増加するので排水処理上の問題がある。

### (3)炭酸カルシウムの添加

E施設は、ごみ重量に対し1%の炭酸カルシウム(塩化水素発生量に対し約2倍当量)を添加している。これは乾式除去法の一つと考えられる。Table. IIIによると、水噴射前で実測された塩化水素量とごみ組成から推定された発生量とを比較すると、約20%弱の除去効果がみられた。このことは大沼ら<sup>10)</sup>及び谷川ら<sup>11)</sup>による報告に比べやや低いと考えられる。理由として、アルカリ剤を炉に噴射せず、あらかじめごみに添加し炉内に投入しているため反応率が低下している等が考えられる。一般に乾式法での除去率は30~40%程度は可能であると考えられるが、噴射するアルカリ剤の使用量が多く、集じん機への負荷が増加する等の問題点もある。

以上から塩化水素ガス対策の基本はプラスチック類の分別収集であるが、B施設のようにそれのみでは不十分で、何らかの除去対策が必要である場合もある。簡便で有効な方法として、冷却あるいは洗煙の為の水噴射の量を増やす方法があり、これによりある程度可能であるが、還流水の処理の問題が生じる。また、発生源の問題としては、分別しきれないプラスチック類及び有機塩素化合物の増加等により、塩化水素発生量が増加する可能性があり、水噴射では対応しきれないことも考えられる。更に集じん機として電気集じん機を採用したり、省エネルギーのため排ガスの熱をボイラーの熱交換に再利用する等のために水噴射そのものが少なくなってゆく傾向が見られる。従って今後は、湿式及び乾式等を含めた本格的な塩化水素除去対策も必要になってくるものと考えられる。

## 5. 結 語

ごみ焼却炉からの排ガスを調査した結果次のことがわかった。

1. 排ガス中の汚染物質のうち塩化水素が排出基準を超えるか基準に近い場合が多い。
2. ごみ質から推定される塩化水素発生量は、実測値とよく一致していた。プラスチック類を分別収集することによる塩化水素発生量の減少は20~50%と考えられる。
3. 塩化水素排出係数に見られる除去効果は噴射水量に対応しており、水量が0.3kg/m<sup>3</sup>N-gas程度では排出係数は1kg/t-生ごみ以下に除去された。
4. 塩化水素除去にあたっては、プラスチック分別収集のみでは不十分であり何らかの除去対策が必要である。簡便には噴射水の量を増やすことによりある程度可能である。しかし、分別しきれない有機塩素化合物の増加に伴う塩化水素発生量の増加、電気集じん機の普及や排ガスの熱をエネルギーとして再利用する事等により、洗煙、冷却のための水噴射そのものが少なくなってゆく傾向を考えると、今後は積極的な塩化水素除去対策が必要と考える。

## 参 考 文 献

- 1) 平岡正勝他、公害と対報 15,(8)2(1979)
- 2) 野口孝司他、東京都清掃研究所研究報告 p.67(1975)
- 3) 都市ごみ焼却処理施設排出ガス規制検討委員会、“都市ごみ焼却処理施設排出ガス(塩化水素)規制検討委員会報告”。1975, p.72
- 4) 石黒辰吉他、公害と対策, 10,(5)9(1974)
- 5) 西田義秀他、山口県公害センター年報 Vol.4 p.60~69(1979)
- 6) 三好康彦他、第20回大気汚染学会講演要旨集, 神戸, 1979-11, p.270
- 7) 三好康彦他、第21回大気汚染学会講演要旨集, 浦和, 1980-11, p.220
- 8) 一般廃棄物処理業に伴う留意事項について, 昭和52年11月4日, 厚生省環境整備課長通知環整第95号
- 9) 三木一郎他、廃棄物 6,(62)75(1980)
- 10) プラスチック処理促進協会, プラスピア, No.34, 12(1981)
- 11) 谷川 昇他、第22回大気汚染学会講演要旨集, 秋田, 1981-10, p.288

# 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—

田 口 哲

(1983年7月2日受理)

## Studies on Self-Purification in Fresh Water VI

Growth and Exfoliation of Periphyton in a Small Urban River

Satoshi TAGUCHI

### Abstract

Changes in standing crop, photosynthetic rate and exfoliated content increase along with the growth of periphyton were investigated with artificial substrata in a shallow eutrophic region of the upstream of the Niko River. Dominant organisms in the periphyton community grown on artificial substrata were as follows: summer—sessile algae such as *Stigeoclonium* sp and diatoms; winter—*Sphaerotilus* sp. Sessile algae accounted for 43.6~103 percent in summer and 1.4~40.2 percent in winter in organic carbon weight of the periphyton community. Photosynthetic rates of sessile algae showed  $-1.45\sim 4.32\text{g}\cdot\text{O}_2/\text{m}^2\cdot\text{d}$  for the every growth stage and were higher in summer than winter because of the influence of water temperature and pollutant. Exfoliated contents of the periphyton community were estimated at  $0.34\sim 1.25\text{g}\cdot\text{C}/\text{m}^2\cdot\text{d}$  in summer and about  $0.15\text{g}\cdot\text{C}/\text{m}^2\cdot\text{d}$  in winter.

### 1. はじめに

河床付着生物群は河川水中の浮遊細菌と同様に、河川へ流入する有機汚濁物質の無機化を促す重要な役割を担っている<sup>1,2)</sup>しかし、富栄養化の進行している汚濁河川、特に水深の浅い中小河川では、河床付着生物群の成長が著しく、石礫上の付着物が異常に増加するため、剝離現象が頻繁に起こり、その剝離物が河川水質及び河床堆積物にかなりの影響を及ぼしている<sup>3-7)</sup>

そこで、河床付着生物群の増殖と剝離の関係を明らかにし、都市小河川における水質管理を行う際の基礎資料とするため、富栄養化河川である二河川<sup>7,8)</sup>を対象として、夏期、冬期の両時期に人工付着板を河床に設置し、そこに付着する有機物の現存量及び付着生物の生産量等の変化の様相を検討した結果、若干の知見を得たので報告する。

### 2. 調査方法

二河川上流部の川角橋において、1981年度の夏期と冬期に人工付着板(5cm×5cm)を河川水中に沈め、その付着板上での付着有機物の現存量、生物種、純生

産量、呼吸量等について約30日間経時的に調べた。また、河川水中の自然石上での付着有機物の現存量及びpH、BOD、T-N、T-P等の河川水質も同時に数回調べた。なお、人工付着板は調査地点の自然石の性状と類似させるため、表面が粗く、灰色味を帯びた市販の磁製タイルを使用した。

現存量は付着板及び自然石上の付着物をナイロンブラシで丁寧にはぎとり、一定量の精製水に懸濁させ、Whatman GF/C(平均口径:1.2 $\mu\text{m}$ )で吸引ろ過後、ろ紙上に捕集される懸濁物について乾燥重量、有機炭素、有機窒素、有機リン及び全クロロフィルaを下記の方法で測定した。

- 乾燥重量: 80℃で48時間乾燥後、測定。
- 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。
- 有機リン(Org-P): 酸性 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液中で3時間加熱分解<sup>9)</sup>後、 $\text{PO}_4\text{-P}$ としてモリブデンブルー法により分析。
- 全クロロフィルa(T-Chl.a): 90%アセトンで抽出後、クロロフィルaとフェオフィチンを分離定量<sup>10)</sup>し、その総和をT-Chl.aとした。

生物種は懸濁した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。

純生産量及び呼吸量は、付着生物が付着したままの状態が付着板を特製ふらんびん（口径：90mm，容量：約500ml）に入れ、河川水を十分満たして、明暗びん法による溶存酸素の変化量を2～5時間現場で測定し、日照時間を考慮に入れ、1日の量として求めた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 現存量

夏期，冬期における付着有機物の現存量の経時的変化を付着板設置後の乾燥重量，Org-C量及びT-Chl.a量で表わすとFig. 1のようになる。

各項目の増加開始時期，現存量が最高に達する日数及び量などは夏期と冬期ではかなり異なっており，付着有機物の付着の様相は季節的な差のあることが認められる。この差を顕著に示すものとして最大増加速度

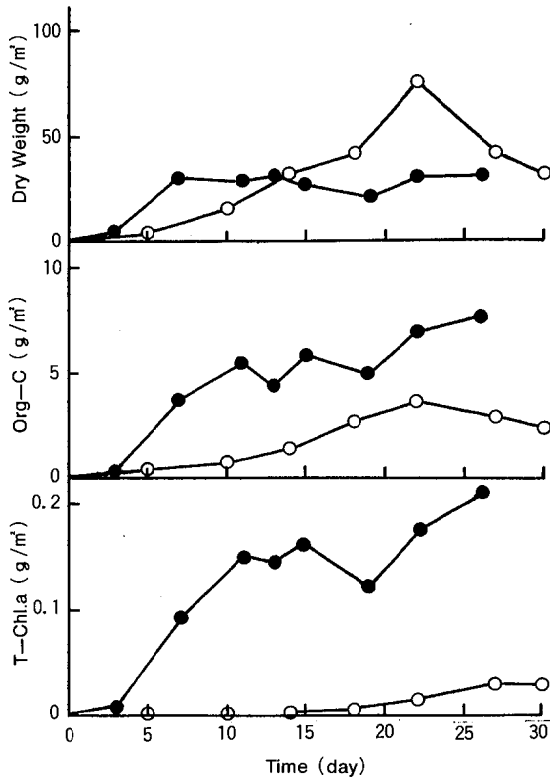


Fig. 1. Changes in Standing Crop of Periphyton Grown on the Artificial Substrata. —●—, Summer; —○—, Winter.

を見ると，Org-Cでは夏期で3～7日目に $0.86 \text{ g} \cdot \text{C} / \text{m}^2 \cdot \text{d}$ ，冬期で14～18日目に $0.34 \text{ g} \cdot \text{C} / \text{m}^2 \cdot \text{d}$ となっている。また，夏期では11日目以降に顕著な振動現象が見られ，冬期では22日目以降に減少する傾向を示し，両季節とも付着有機物の剥離が認められる。

次に，付着板上での付着有機物のC/N，C/P，N/P比の経時的变化をFig. 2に示す。

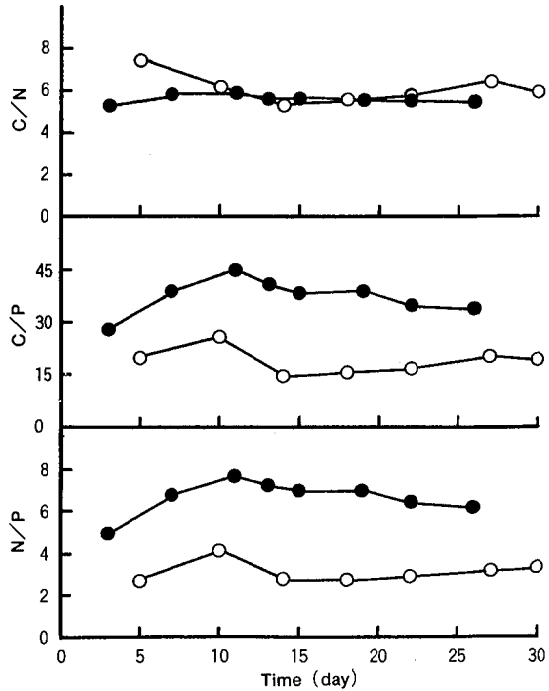


Fig. 2. Changes in C/N, C/P and N/P of Periphyton on the Artificial Substrata. —●—, Summer; —○—, Winter.

C/N比は全調査を通じて見ると，5.26～7.38の範囲内にあり，冬期における5日目の7.38を除くと，季節とは無関係にほぼ一致している。また，C/P，N/P比は両季節のそれぞれの平均値で見ると，冬期では夏期の約1/2となっているが，両者の経時变化的パターンはほぼ類似する傾向を示している。このように，夏期，冬期におけるC/N，C/P，N/P比の値は，一応，プランクトンなどの微小生物の化学組成比を表わす範囲内にある。したがって，付着板上における有機物の現存量は，両季節とも河床に生息する付着生物の成長が大きく関係していることがうかがえる。なお，河川水中の $\text{DIN} / \text{PO}_4\text{-P}$ 比が夏期では1.83，冬期では1.91と季節的に見てあまり変化していないことを考慮に入れると，付着板上でのOrg-C，Nに対するOrg-Pの

割合が夏期に比べ冬期に大きいのは、河床付着生物群を構成する生物種が季節によって相違しているためと思われる。

そこで、付着藻類の化学指標である T-Chl.a に対する Org-C の比を次に検討した。この経時的变化を Fig. 3 に示す。

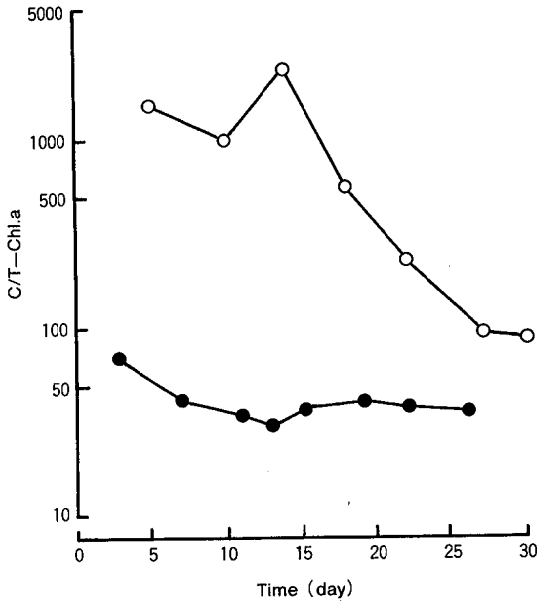


Fig. 3. Changes in C/T-Chl.a of Periphyton on the Artificial Substrata. —●—, Summer; —○—, Winter.

C/T-Chl.a 比は夏期では初期時の 70.4 を除くと、30.1~41.5 の小さな範囲で推移し、植物プランクトンの化学組成比とはほぼ一致する値となっている。これに対して、冬期では付着板設置後 2 週間まで 1000 以上の値となり、その後低下し、Org-C 量が減少し始める最終期に 100 以下の値を示している。

また、顕微鏡観察の結果を見ると、夏期では現存量が急激に増加を開始する時期以降から一様に珪藻類と緑藻類の *Stigeoclonium* sp が多く出現し、冬期では調査を通じて細菌類の *Sphaerotilus* sp (ミズワタ) が優占種となり、C/T-Chl.a 比が 100 以下の値を示す 22 日目を降から初めて珪藻類が観察されている。

これらのことから、付着板上での現存量の変化は、Table. 1 に示す両季節における河川環境、つまり水温と汚濁の状態等の影響を受け、夏期では付着藻類、冬期では従属栄養微生物とごく一部の珪藻類における成長の過程を現わしていることが認められる。

Table. 1. Chemical and Physical Properties of the River Water.

Season	W.T. (°C)	Depth (cm)	Current (m/sec)	pH	BOD (mg/l)	T-N (mg/l)	T-P (mg/l)
Summer	25.0	15	0.372	7.9	2.7	2.12	0.87
Winter	6.0	9	0.326	7.4	5.7	4.77	1.44

以上のことを更に量的に確認するために、自然石上における付着有機物の Org-C と T-Chl.a との関係式の傾きより導き出される C/T-Chl.a と、付着板上の T-Chl.a 量から、次式に示す方法で付着板上での藻類由来の有機炭素 (Algae-C) 量を求め、両季節における付着有機物の現存量に対する付着藻類の割合を検討した。

$$A = B \times C$$

A: 付着板上での Algae-C 量

B: 付着板上での T-Chl.a 量

C: 自然石上における C/T-Chl.a の組成比

(夏期: 31.0 冬期: 35.4)

その結果を Fig. 4 に示す。

Algae-C 量は夏期では Org-C 量に対して 3 日目まで 43.6%、その後上昇し、70~103% と大きなウエイトを占めている。一方、冬期では 20 日まで 10% 以下と少なく、その後、最終期において初めて約 40% と夏期の初期時と同程度の割合を示しているにすぎない。これは、両季節における生物の出現種及び T-Chl.a の付着板上での変化をよく反映しており、特に、夏期においては Algae-C が量的に大部分を占めていることが認められる。

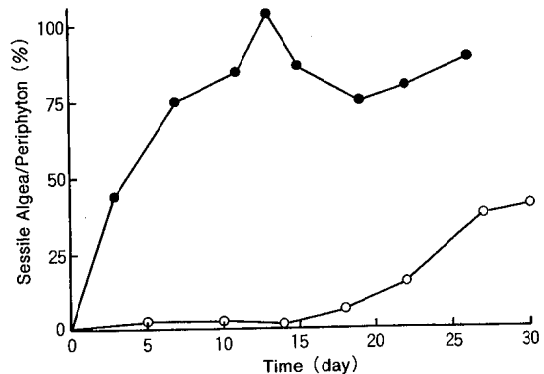


Fig. 4. Changes in Organic Carbon Originated from Sessile Algae on the Artificial Substrata.

—●—, Summer; —○—, Winter.

ここで、河床付着生物群の増殖に際して付着板上での現象が自然界の石礫上においてもあてはまっているかどうかを見るために、自然石の現存量及び化学組成比と付着板上での最終日のものとを比較した。その両季節の結果を Table. 2 に示す。これを見ると、夏期では付着板及び自然石上とも現存量、化学組成比はほぼ一致しており、自然界の石礫上においても付着板と同様に付着藻類のウエイトが大きい増殖の様相がうかがえる。一方、冬期では付着有機物の現存量は自然石上

でかなり多く、両者の化学組成比を比べると、C/N比以外は大幅に異なり、付着藻類の占める割合が自然石上で大きくなっている。これは、自然石上では夏期あるいは秋期に増殖した付着藻類が完全に剥離されないうちに、その表面上に冬期特有の *Sphaerotilus* sp. が増殖するためと思われる。したがって、冬期においてこのような人工付着板による調査を行う場合、河床への設置時期を早くすること、期間を長くすること等について考慮をばらう必要がある。

Table. 2. Standing Crop and Chemical Component Ratio of Periphyton on a Natural stone and an Artificial Substrata.

Season	Form	Dry Wt.	Org-C	Org-N	Org-P	T-Chl.a	C/N	C/P	N/P	C/T-Chl.a
Summer	Natural	54.3	7.93	1.42	0.24	0.20	5.58	33.0	5.91	39.7
	Artificial	31.4	7.63	1.39	0.22	0.22	5.49	34.7	6.32	34.7
Winter	Natural	141	19.5	3.58	0.60	0.45	5.45	32.5	5.97	43.3
	Artificial	32.9	2.39	0.41	0.12	0.03	5.82	19.9	3.41	88.5

Unit: g/m<sup>2</sup>

### 3.2 純生産量と呼吸量

付着板上における河床付着生物の純生産量 (P<sub>n</sub>) と呼吸量 (R) を単位面積当たりの酸素量で表わすと、夏期、冬期の経時的变化は Fig. 5 のようになる。

純生産量は全調査を通じて見ると、-1.45~4.32 g · O<sub>2</sub>/m<sup>2</sup> · d の範囲内にあり、富栄養化河川である千曲川<sup>9)</sup> 多摩川<sup>11)</sup> で報告されている基礎生産量にほぼ匹敵する値を示している。また、両季節ごとの平均値を見ると、夏期では 2.94 g · O<sub>2</sub>/m<sup>2</sup> · d、冬期では -0.98 g · O<sub>2</sub>/m<sup>2</sup> · d となっており、付着藻類は夏期に活発に成長し、冬期に水温等の影響を受けほとんど光合成活性を示していない。なお、夏期の11日目において、純生産量が 0.72 g · O<sub>2</sub>/m<sup>2</sup> · d と急激に減少しているのは、付着有機物の剥離がみかけ上開始される直前と一致することから、相崎<sup>12)</sup> が報告しているように、付着層の厚みが増し、付着板上で嫌氣的状態となるため起こったものと思われる。

一方、呼吸量は夏期で 2.50~4.90 g · O<sub>2</sub>/m<sup>2</sup> · d、冬期で 0.45~2.63 g · O<sub>2</sub>/m<sup>2</sup> · d の範囲内で推移しており、両季節とも Fig. 1 に示した付着板上における Org-C の経時的变化とよく一致する挙動を示している。このことから、この呼吸量は夏期では主に付着藻類、冬期では細菌類の呼吸・分解を示しているものと思われる。また呼吸量に対する総生産量 (P<sub>n</sub> + R) の比を調査期間中の平均値で比較すると、夏期で 1.90、冬期で

0.47 と大きな差が見られ、夏期において付着藻類の基礎生産の寄与が大きく認められる。

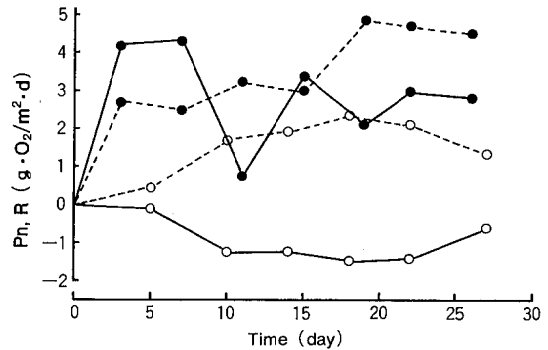


Fig. 5. Changes in Net Production (P<sub>n</sub>) and Respiration (R) of Periphyton on the Artificial Substrata.  
—●—, P<sub>n</sub> in Summer; ····●····, R in Summer;  
—○—, P<sub>n</sub> in Winter; ····○····, R in Winter.

### 3.3 剥離量

都市小河川では、河床付着生物群の剥離は前報<sup>7)</sup> に述べたように、夏期、冬期において河川水中の懸濁物質に対して大きな影響を及ぼしているため、河床からの剥離量を把握することは、河川水質の管理を行う際の重要な課題となる。

そこで、Fig. 1 に示した付着板上での Org-C 量の経時変化から、減少を示す期間の変化量が剥離によって生じたものと考え、この変化量は両季節のそれぞれの平均値で見て、夏期で  $0.36 \text{ g} \cdot \text{C}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ 、冬期で  $0.15 \text{ g} \cdot \text{C}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$  となり、みかけの剥離が観察される。

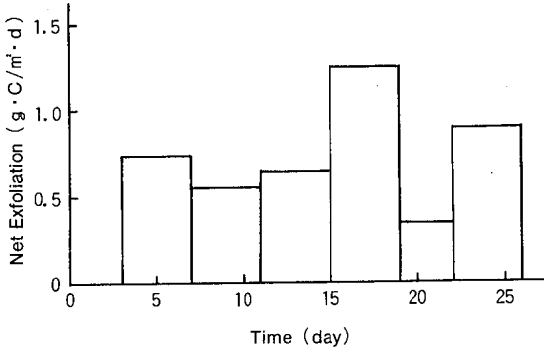


Fig. 6. Net Exfoliation of Periphyton on the Artificial Substrata in Summer.

また、夏期のように付着藻類の成長が旺盛な期間では、炭素換算した純生産量 ( $\text{C} = \text{O}_2 \times 1/2.67$ ) は、付着可能な1日当たりの Org-C 量を表わしているものと考えられる。したがって、この値から実際に付着する Org-C の変化量を差し引くと、付着板上での調査日間隔ごとの真の剥離量が推定できる。その結果を夏期について経時的に表わしたのが Fig. 6 である。

夏期における真の剥離量は、付着の過程で  $0.34 \sim 1.25 \text{ g} \cdot \text{C}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$  の範囲内で推移し、剥離がみかけ上観察される期間に最も大きな値を示している。

ここで、今回調査を行った川角橋より上流域では、河床付着生物群の生息可能な河床面積が約  $5000 \text{ m}^2$  と仮定し、付着板上で得られたみかけ、または真の剥離量から両季節における調査流域内の付着生物群の河川水中への移行量を推定すると Table. 3 のようになる。

Table. 3. Estimation of Exfoliated Periphyton in the Upstream of the Niko River.

Season	Exfoliation	Apparent	Net
Summer		1.8	1.7 - 6.3
Winter		0.8	—

Unit:  $\text{kg} \cdot \text{C}/5000 \text{ m}^2$

これを見ると、みかけの剥離量で推定した値は、調査流域から河川へ流入する懸濁有機炭素 ( $28.8 \text{ kg} \cdot \text{C}/\text{d}$ )<sup>8)</sup> に対して夏期で6.3%、冬期で2.6%となり、また、

夏期について真の剥離量で推定すると、みかけの値に比べ0.9~3.6倍となっている。このように、調査流域河川の河床付着生物群は、世代交代に伴う剥離によって河川水中に新たな汚濁源として影響を及ぼしている。

以上のことから、都市小河川の水質管理を行う場合には、発生源での生活排水の削減対策と同時に Fig. 7 に示すように、夏期では河川水中の栄養塩類の取り込みに伴う付着藻類の発生、また、冬期では河川流入汚濁物質の従属栄養微生物への変換という観点から、剥離、沈降、再浮上等による河床付着生物群の河川環境に対する関係について十分考慮に入れて対策を講ずる必要があると考える。

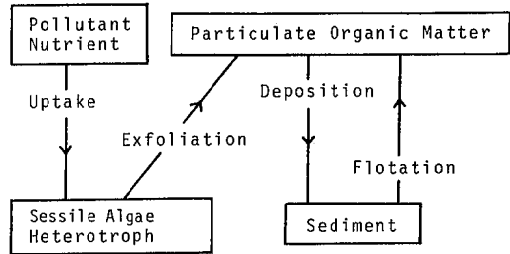


Fig. 7. Scheme of Relation between Periphyton and pollution in a Small Urban River.

#### 4. 要 約

都市小河川である二河川の川角橋付近において、河床に人工付着板を設置し、夏期、冬期における河床付着生物群の付着の様相について検討し、次のことが明らかとなった。

- 1) 付着有機物の付着の様相は、夏期と冬期では増加を開始する時期、現存量が最高に達する日数などに違いが見受けられた。また、付着有機物の現存量が最高付近に達する時期になると、両季節とも都市中小河川の汚濁の一要因となる剥離現象が観察された。
- 2) 付着板上の生物種は、夏期では現存量が急激に増加する時期以降から、珪藻類、緑藻類の *Stigeoclonium* sp. が多く出現し、冬期では調査を通じて細菌類の *Sphaerotilus* sp. が優占種となり、付着板設置の最終期に初めて珪藻類が観察された。
- 3) 付着板上での有機物量の変化は、C/T-Chl · a などの化学組成比及び生物種を見ると、水温と汚濁の状態等の影響を受け、夏期では付着藻類、冬期では主に従属栄養微生物の成長に伴う増減に対応してい

ることが認められた。

- 4) 付着板上と自然石上の河床付着生物群の現存量及び化学組成比を比較すると、夏期では両者ともほぼ一致する傾向にあったが、冬期では付着板を河床に設置する時期、期間等に問題があり、自然石に比べ付着板上で付着藻類の占める割合が少なかった。
- 5) 付着板上での純生産量は、夏期では $0.72\sim 4.32\text{ g O}_2/\text{m}^2\cdot\text{d}$ 、冬期では $-1.45\sim -0.07\text{ g O}_2/\text{m}^2\cdot\text{d}$ となり、千曲川、多摩川などの富栄養化河川にほぼ匹敵する値を示した。一方、呼吸量は付着板上での現存量、生物種をよく反映して、夏期では付着藻類、冬期では従属栄養微生物の呼吸・分解によるものであることが推定された。
- 6) 河床付着生物群の剥離量は、付着板上での現存量が減少する時期の変化量からみかけの量を推定すると、夏期では $0.36\text{ g C}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ 、冬期では $0.15\text{ g C}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ となった。また、夏期の場合、純生産量と付着板上の変化量との関係から真の剥離量を推定すると、 $0.34\sim 1.25\text{ g C}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ の範囲内にあり、みかけ上剥離が付着板上で観察される時期に最も大きな値を示した。
- 7) 調査流域内における河床付着生物群の剥離に伴う河川水中への移行量は、上記の剥離量から算定すると、夏期で $1.7\sim 6.3\text{ kg}/\text{d}$ 、冬期で $0.8\text{ kg}/\text{d}$ となり、新たな汚濁源として河川に影響を及ぼすことが推定された。

本研究の一部は、日本陸水学会第47回大会(1982年10月、高松)において発表した。

## 参 考 文 献

- 1) 相崎守弘, “「環境科学」研究報告集 (B 75-S 504)”, 文部省, 1981, pp. 47-66.
- 2) 村上 健, 藤木 修, 山田幸男, “昭和56年度下水道関係調査研究年次報告集”, 建設省土木研究所, 1982, pp. 19-24.
- 3) 渡辺義人, 西江敬一, 桜井正人, 用水と廃水, 17(6), 685 (1975).
- 4) 田中庸央, 田中正明, 佐野方昂, 田中 進, 水処理技術, 18(8), 741 (1977).
- 5) 川島博之, 鈴木基之, 第16回水質汚濁学会講演集, 東京, 1982年3月.
- 6) 小林節子, 水質汚濁研究, 5(6), 239 (1982).
- 7) 田口 哲, 榊美代子, 広島県環境センター研究報告, 3, 49 (1982).
- 8) 田口 哲, 広島県環境センター研究報告, 2, 23 (1981).
- 9) 環境庁水質保全局編, “瀬戸内海栄養塩収支挙動調査のための水質等試験法”, 1975, pp. 83-86.
- 10) 西条八束, 陸水学雑誌, 36(3), 103 (1975).
- 11) AIZAKI M., *Jap. J. Ecol.*, 28(2), 123 (1978).
- 12) 相崎守弘, 陸水学雑誌, 41(4), 225 (1980).

# 水域のし尿汚染指標としてのコプロスタノールの ヒトにおける原単位

岡本 拓, 橋本敏子

(1983年7月9日受理)

## Daily Load of Human Coprostanol as an Indicator of Fecal Pollution of Aquatic Environment

Taku OKAMOTO and Toshiko HASHIMOTO

### Abstract

Daily load of human coprostanol ( $5\beta$ -cholestan- $3\beta$ -ol) as an indicator of fecal pollution was estimated from the measurement of coprostanol in waste water and the detail questionnaire of the housing area with a population of about 3100.

Daily load in February and September was 165mg/day·capita and 171mg/day·capita respectively, and seasonal change was not found.

Most of the coprostanol was removed from water in the process of treatment by adsorption to sludges and biodegradation. Taking treatment into consideration, coprostanol discharge was 9.8mg/day·capita in February and 0.43mg/day·capita in September.

It will be useful to estimate the ratio accounting for fecal pollution percent of the total organic pollution in environmental water and to examine the fecal pollution of the source of water supply or well water using these loads.

## 1. 緒 言

公共用水域におけるし尿汚染の程度を把握する場合の指標としては、人畜のふん便中のみ特異的に存在するコプロスタノール ( $5\beta$ -cholestan- $3\beta$ -ol) を用いるのが有効であることが報告され<sup>1)</sup> 環境濃度レベルの微量分析法も開発されて<sup>2,3)</sup> 河川や海域の調査がいくつかなされている<sup>4-8)</sup>

コプロスタノールはヒトやブタなどの高等動物の腸管内でコレステロールが細菌によって還元されて生成するとされているが、このコプロスタノールを指標として、し尿による水の有機物汚染を評価する際には、1日当りの排出量を把握して有機物量との関係を調べておく必要がある。ヒトの1日当りのコプロスタノール排出量についての調査は少なく、著者の知るところでは Murtaugh<sup>1)</sup> の報告があるだけである。今回著者らは生活排水の実態調査を実施し、用途別の負荷量を求めたが<sup>9)</sup> この調査に合わせてコプロスタノールの濃度を測定し、原単位を算出し、有機物汚染との関係

について若干の考察を加えたので報告する。

## 2. 調 査

調査は広島市内の世帯数814戸の中規模団地を対象として、1981年2月26日と同年9月8日の2回実施した。また、1981年2月の調査については、同時にアンケート調査が行われ、団地内での排便回数が調べられた。

### 2.1 試料の採取

団地の排水はすべて一括して団地内のコミュニティプラントで処理されており、分析用の試料は処理槽への流入口にて採取した。採取は1時間毎に行い、ミキサーで均一化した後ガラスびんに入れて持ち帰り、分析までは2℃で保存した。

### 2.2 分析法

分析は立川ら<sup>3)</sup>の方法に準じた。トリメチルシリル誘導体化してGC/MS-MIDによって定量するこの方法は、非常に高感度で、今回のような高濃度が予想さ



れる調査にはFID検出器付のガスクロでも感度的には十分であるが、排水中の他の有機物の妨害が大きく、選択性の点でクリーンアップ操作が簡単で済むMID法を採用した。Fig. 1に試料のマスフラグメントグラムの一例を示した。なお、同時に測定したコレステロールも生活排水の指標となるが、し尿以外にも供給源があり、今回は考察の対象としなかった。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 コプロスタノールの排出量

Fig. 2に処理施設へ流入する家庭排水中のコプロスタノール濃度と負荷量の時間変化を示した。9月の結果は2月に比べ、図のピーク位置が左にあり、夏期は冬期よりも人間の活動開始時間が早くなっていること

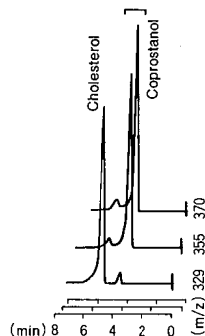


Fig. 1. Mass Fragmentgram of Silirated Sterols in Household Waste Water

を同させたが、総負荷量はそれぞれ410 g、422 g、平均濃度は $510\mu\text{g}/\text{l}$ 、 $540\mu\text{g}/\text{l}$ で、季節による差はほとんど認められなかった。

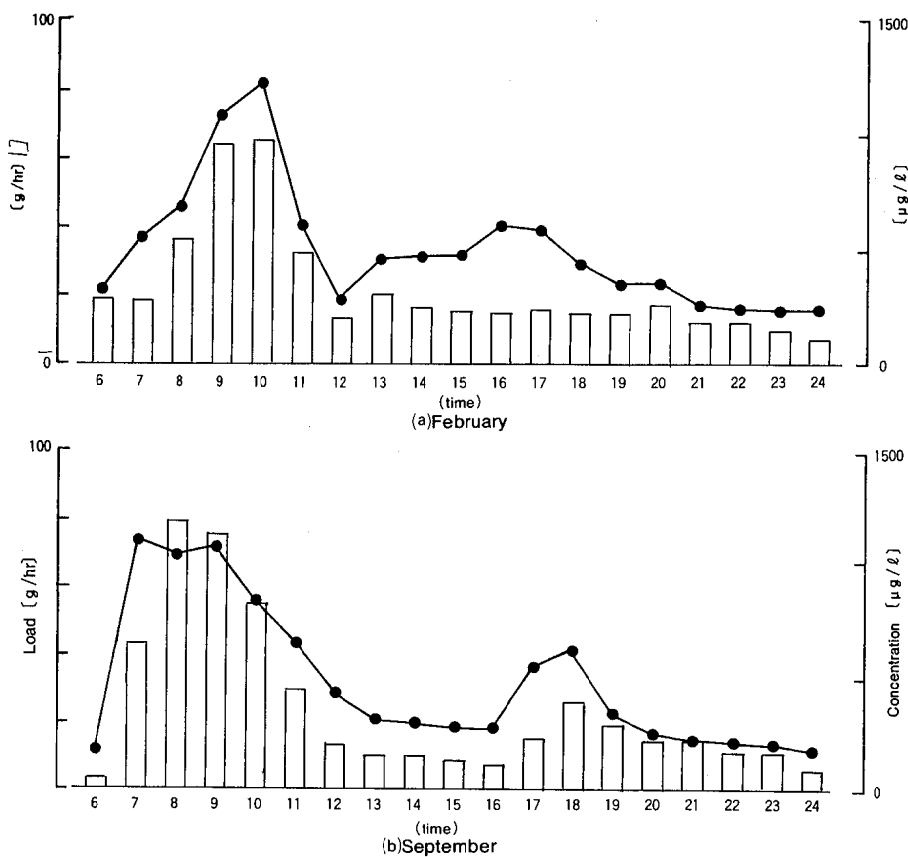


Fig. 2. Time Course of Coprostanol Concentrations and Loads in Household Waste Water

●● Concentration    □ Load

### 3.2 原単位の計算

アンケート調査によって得られた排便回数等の情報から、コプロスタノールの原単位を算出した。アンケートの回収率は83%であったので、この値でアンケートから得られた排便回数を補正した。1981年9月の調査についてはアンケート調査を実施していないが、同団地で1980年10月と1981年2月に実施したアンケート調査結果にほとんど差がなかったことから、2月と同じ排便回数として計算した。

まず1人当りの1日の排便回数を求めたところ Table. 1 に示すように0.87time/day となり、続いて1回の排便で排出されるコプロスタノール量は2月、9月でそれぞれ190mg/time·capita, 196mg/time·capita と計算された。これを1人、1日当りに換算すると2月は165mg/day·capita, 9月は171mg/day·capita となり、2回の調査結果はほぼ一致した。

今回得られた値は Murtaugh らが計算して求めた原単位870mg/day·capita<sup>1)</sup> に比較すると約1/5であった。これは欧米人と日本人の人種の差や食習慣の違いによると思われるが、オーダー的には一致しており、ヒトの原単位は数百ミリグラム程度と考えられる。

Table. 1. Evacuation Times and Coprostanol Loads of Human Living in the Housing Area

	Adult <sup>1)</sup>	Child <sup>2)</sup>	
Population	2283	869	
E N Q U E T E	Panelist numbers	1894	721
	Evacuation times per day		
	Inside the housing area	1480	625
Outside the housing area	155	20	
Calculated Evacuation Time per day per capita	0.87		
	February	September	
Whole load of coprostanol in housing area	410 g	422 g	
Load per time per capita	190 mg	196 mg	
Load per day per capita	165 mg	171 mg	

1) Over twelve years old  
2) Under twelve years old

### 3.3 処理施設による除去

し尿の場合、厨房排水と異なり、未処理のまま公共用水域に投入されることはまずない。対象の団地でも活性汚泥による処理が行われており、この処理によってコプロスタノールもかなりの部分が除去される。処

理前後のコプロスタノールの平均濃度の測定結果を Table. 2 に示したが、処理後も残存しているコプロスタノールの割合は2月で5.9%、9月では0.25%と、冬期は夏期の20倍以上残存率が高かった。この処理効率を加味しての1人当りの公共用水域へのコプロスタノールの投入量は、2月では9.8mg/day·capita、9月では0.43mg/day·capita と計算された。

同時に測定した一般的な有機物指標である BOD の処理後の残存率は2月が11%、9月が8.4%であり、し尿以外の BOD 供給源も含まれているので単純に比較はできないが、コプロスタノールの残存率よりも大きい。これはコプロスタノールの分解性が他の有機物に比べて大きいわけではないことから、水への溶解度が小さいため活性汚泥処理の過程で汚泥に吸着して除去されるものと思われる。

Table. 2. Removal Efficiency of Coprostanol and BOD through Swege Treatment Process

	Before treatment	After treatment	(%)
Coprostanol(μg/ℓ)			
February	510	30	(5.9)
September	540	1.3	(0.25)
BOD (mg/ℓ)			
February	180	19	(11)
September	150	13	(8)

### 3.4 し尿汚染とコプロスタノール濃度の関係

し尿による公共用水域汚染の問題点の一つは、し尿中に含まれている病原性の腸内細菌による汚染の問題であり、もう一つはし尿有機物による水系の富栄養化や悪臭等の問題である。細菌とコプロスタノールの関係については前報<sup>7)</sup>で、海域においてはコプロスタノール濃度が病原腸内細菌の指標である大腸菌群最確数や *Esherichia coli* MPN と強い相関関係にあることを報告し、し尿の広がりを見るにはコプロスタノールが適していることを述べた。陸水のコプロスタノール濃度は県内河川では測定例が少ないが、伊藤ら<sup>6)</sup>や越智ら<sup>10)</sup>によって松山平野や肱川において調査されている。これらの結果を海域を含めてまとめるとその濃度レベルは、地域によって差があるが、だいたい Table. 3 に示すようになり、物質濃度の分布としては BOD 等の他の有機物指標よりもかなり広いダイナミックレンジを持っているため、明確な汚染評価が可能と思われる。伊藤ら<sup>6)</sup>は BOD 濃度との関係からし尿による著しい汚染を受けていないコプロスタノール濃度を500ng/ℓ以下と提案している。

広島県における1979年のし尿の処理状況は Fig. 3 に示すようであった。<sup>1)</sup> 下水およびくみ取りによる処理場での一括集中処理は、活性汚泥法等の比較的効率の高い処理を行っても、処理排水による局所的な著しい汚染を避けることができない。また、下水の普及していない地域では簡易浄化槽による水洗に急速に移行しつつあり、浄化槽維持管理の不徹底から河川上、中流域での広範囲なし尿汚染が問題となっている。

今回求めたコプロスタノールの原単位は水域の有機質汚濁の中で、し尿の占める割合を推定するための資料を提供することができる。また、し尿汚染の疑いがもたれる上水道源水や井戸水等の限られた水系での汚染評価にも利用することができるものと思われる。

Table. 3. Concentration Levels of Coprostanol in Environmental Water

Area	Concentration
Upper course in River	10 <sup>1</sup>
Middle course in River	10 <sup>2</sup>
Lower course in River	10 <sup>3</sup>
Near Swedge treatment plant	10 <sup>4</sup>
Near shore in Inland Sea	10 <sup>2</sup>
Off shore in Inland Sea	1
Ocean	<1

Unit: ng/ℓ

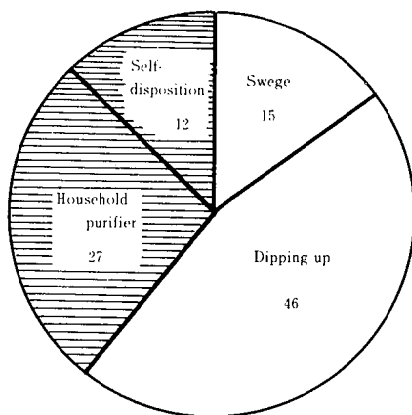


Fig. 3. Percentage of Night Soil Disposition Method in Hiroshima Prefecture (1979)

#### 4. 要 約

し尿汚染指標としてのコプロスタノールのヒトにおける原単位を人口約3100人の団地の排水濃度及びアンケート調査から求めた。2月の調査結果は165mg/day·capita、9月では171mg/day·capitaで季節による差はなかった。

コプロスタノールはし尿処理施設で分解及び吸着により大部分が除去され、残存する割合は2月で5.9%、9月で0.25%であった。この処理効率を勘案しての排出量は2月で9.8mg/day·capita、9月で0.43mg/day·capitaと計算された。

これらの値は汚濁物中のし尿の占める割合を推定したり、上水道源水や井戸水等のし尿による汚染の有無を確認するうえで有用であると思われる。

本調査にあたりアンケート調査、及び試料の採取に協力していただいた元水質保全課企画係の担当者に感謝します。

#### 参 考 文 献

- 1) Murtaugh, J. J.; Bunch, R. L.: J. Water Poll. Contr. Fed. **30** 404 (1967).
- 2) 松島 肇, 脇本忠明, 立川 涼. 分析化学. **24** 342 (1975).
- 3) 立川 涼, 伊藤治郎, 脇本忠明. 農化. **51** 315 (1977).
- 4) Hatcher, P. G.; Keister, L. E.; McGillivray, P. A.: Bull. Env. Contam. Tox. **17** 491 (1977).
- 5) 小椋和子, 半谷高久. 用水と排水. **12** 84 (1970).
- 6) 伊藤治郎, 立川 涼. 陸水学雑誌. **39** 123 (1978).
- 7) 岡本 拓, 岸本敬之. 広島県衛生研究所研究報告. **27** 33 (1980).
- 8) 伊藤治郎, 立川 涼. 地球化学. **11** 70 (1970).
- 9) 橋本敏子, 田口 哲, 岡本 拓. 広島県環境センター研究報告. **5** (1983).
- 10) 越智久尚, 林 弘, 篠崎由紀, 岡田 啓. 愛媛県公害技術センター所報. **2** 60 (1980).
- 11) 広島県環境局, 環境基本情報書. 昭和56年3月. p. 250.

# 還元による脱ハロゲン化とイオンクロマトグラフィーによる 水及び底質中の溶媒抽出性有機態ハロゲンの定量法

岡本 拓, 白根義治

(1983年7月1日受理)

## Determination Method for Extractable Organic Halogen in Water and Sediment by Reducing Elimination and Ion chromatography

Taku OKAMOTO and Yoshiharu SHIRANE

### Abstract

Halogen containing organic substances present in water are often enriched in the food chains due to their lipophilic character and chemical stability, and they frequently exhibit toxic effects.

In this paper an analytical method is described for extractable organic halogen. Halogenated substances are extracted with hexane from water or sediment, and halogen is eliminated by vapor phase reduction over a palladium catalyst and trapped in elute solution of ion chromatograph. And then halide ions are measured with ion chromatography.

High recovery percentage is obtained in chlorine and the minimum detectable amounts are 0.0005 $\mu$ g/ml in water and 0.0005 $\mu$ g/g-dry in sediment respectively. However bromine and iodine recovery insufficiently low.

Concentrations of organic chlorine in sea water and sediment taken from coastal area were (0.5–1.3)  $\mu$ g/l and (0.74–2.7)  $\mu$ g/g-dry respectively. The contribution to organic chlorine content of a number of known chlorine compounds such as PCBs was only 30 percent in one sediment sample.

### 1. 緒 言

6万種以上にのぼる人工有機化合物が生産、使用されているなかで、有機態のハロゲン、とりわけ有機塩素化合物による環境汚染については重大な関心が払われており、すでに製造・販売が規制されたものもある。たとえば、「化学物質の審査および製造等の規制に関する法律」のなかで、特定物質として指定されているPCB, PCN, HCB および最近これに追加されたDDT化合物, ドリン系化合物はいずれもすべて有機塩素化合物である。また、環境庁が進めている既存化学物質環境調査において、蓄積性あるいは分解性に問題があつて環境中の微量分析法開発の対象とされている約2000物質のうち1/4以上が有機塩素をはじめとする有機ハロゲン化合物である<sup>1)</sup>

これらの化合物の多くは化学的に安定で容易に分解しにくく、脂溶性で生体内に蓄積しやすいという共通の性質を持っており、先に述べたような毒性の大きい

化合物が多く含まれていることから、環境や生体中の個々のハロゲン化合物をとらえていくこともさることながら、有機ハロゲンを総体として評価することも非常に重要と思われる。

全有機態塩素化合物の定量法としては、従来、放射化分析や燃焼による脱塩素化と電量滴定を組合せた方法が用いられている<sup>2-6)</sup>前者は原子炉を必要とするため一般的でなく、後者はPCBやDDT等の高沸点化合物においては脱塩素の効率が十分でなかった。これに対して、立川らは還元法による難燃性有機塩素化合物の分解が良い結果を与えることを報告している<sup>7)</sup>今回はこの還元法を発展させて、ヘキサンで抽出した有機塩素化合物を還元によって脱ハロゲン化し、イオンクロマトグラフィー(IC)でハロゲン化物イオンを定量する方法について検討した。また、有機塩素だけでなく、全有機臭素、全有機ヨウ素化合物の分析も試みたのでその結果を報告する。

## 2. 実 験

### 2.1 試薬および装置

- 塩化パラジウム：和光純薬工業. 試薬特級
- ヘキサン：和光純薬工業. 残留農薬試験用
- 無水硫酸ナトリウム：和光純薬工業. PCBフタル酸エステル分析用
- 石英ウール
- 標準化合物：塩化ナトリウム, 臭化カリウム, ヨウ化カリウム, ヘキサクロシクロヘキサン (HCH), 塩素化パラフィン (CP), ヘキサクロベンゼン (HCB), ジプロモベンゼン (DBB), ジヨードベンゼン (DIB)
- 水素ガス
- 脱ハロゲン化装置
- イオンクロマトグラフ (IC) : Dionex社製. Model 10
- クデルナ・ダニッシュ型(KD)濃縮器

### 2.2 標準操作

標準操作は Fig. 1 のスキーマに示すように行う。  
 底質については300mlのガラス製遠心管に湿泥30gをとり、アセトン150mlを加えて30分間振とう抽出する。2500rpm 10分間遠心分離後、アセトン層をあらかじめヘキサン洗浄水800ml、ヘキサン100mlを入れた1ℓ容の分液ロートに移し、1分間振とうして有機ハロゲン化合物をヘキサン層へ転溶させる。静置後ヘキサン層を分取し、ヘキサン洗浄水50mlで2回洗浄し無機のハロゲンを除去した後、無水硫酸ナトリウムで脱水、KD濃縮し、脱ハロゲンセル用の試料液とする。  
 水試料は検水1.5ℓを2ℓ容の分液ロートにとり、ヘキサン150mlを加えて振とう抽出し、ヘキサン層を分取、水洗、脱水、濃縮し、脱ハロゲンセルに注入する。  
 脱ハロゲンセルは Fig. 2 に示すように、内径6mmの石英管に塩化パラジウム40mgと石英ウール100mgをすりつぶし、混合したものを充填したもので、あらかじめ水素ガスを流しながら350℃に加熱して塩化パラジウムを金属パラジウムに還元しておく。実際に試作した装置はこのようなセルが6本並んでいるものである。  
 ヘキサン抽出試料液をシリンジにとり、注入口より1分間に0.3ml程度の速さで静かに注入する。有機ハロゲン化合物はパラジウムを触媒とした水素雰囲気中で還元され、ハロゲン化水素となり吸収液に捕集される。吸収液はICの溶離液と同じものを2ml用いて、イオ

ンクロマトグラム上にウォーターディップが生じるのを防いでいる。

次に吸収液の一部をとりICに注入し、それぞれのハロゲン化物イオンを定量する。ICの操作条件と標準液のクロマトグラムをTable.1に示す。

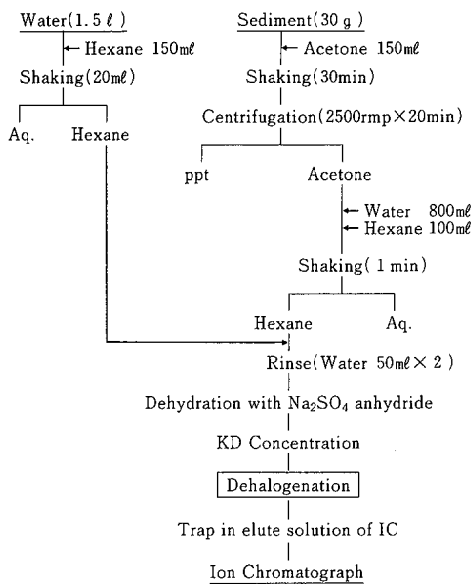


Fig. 1. Schema of Analytical Method for Extractable Organohalogen in Water and Sediment

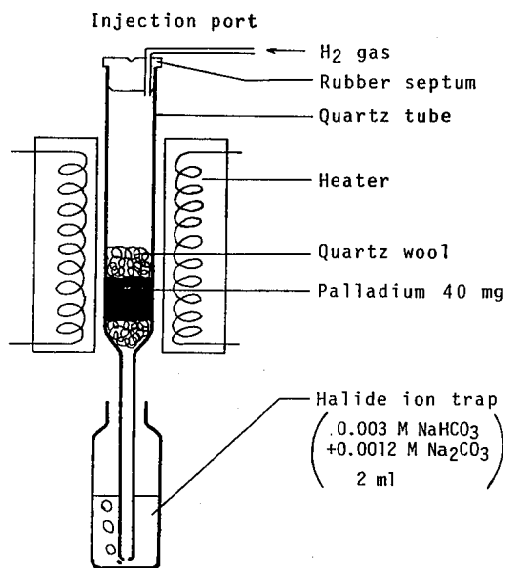


Fig. 2. Apparatus for Dehalogenation of Organohalogenous Compounds

各ハロゲン化物イオンの標準液はICの溶離液を用いて調整し、定量はピーク高による絶対検量線法によって行う。

I.C.	Conditions
Equipment	: Dicnec System 10
Column	: Anion Separator 3 X 250 mm Anion Suppressor 6 X 250 mm
Elute sol.	: 0.003 M NaHCO <sub>3</sub> + 0.0012 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Pressure	: 100-420 psi
Chart Speed	: 5 mm/min

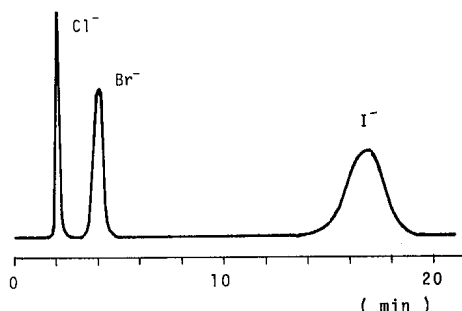


Table 1. Operational Conditions of Ion Chromatography

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 脱ハロゲン化の反応時間

脱ハロゲン化反応の効率には多くの要因が相互に影響を及ぼしている。Fig. 3はセル温度を270℃、水素流量を100ml/minに設定した場合の反応時間による回収率の変化を示したものである。検討に用いた化合物は塩素がγ-HCH、臭素がDBB、ヨウ素はDIBである。塩素は10分でも90%近く、30分で100%の回収が得られるのに対し、臭素は30分で83%、ヨウ素は40%程度の回収しか得ることができなかった。しかし、反応時間を長くしていくと、80分程度でほぼ満足できる回収率を示すようになる。ところが、あまり長時間の反応は、バブリングによるトラップ水量の減少によりハロゲン化物イオンが濃縮され、濃度が高くなる傾向が認められる。反応セル温度350℃、水素流量100ml/minでハロゲン化物イオン溶液を1時間バブリングすると、10~15%程度濃度が高くなる。今回は塩素化合物を中心に考えて、30分で反応を終ることにし、液量の減少による補正はしないことにした。

また、試料の溶媒として注入されたヘキサンが吸収液に残り、そのままICに注入されるとICのカラムを劣化させる恐れがあるが、注入試料量1mlでも約15分

間のバブリングでヘキサンは揮散してしまうことを確認した。

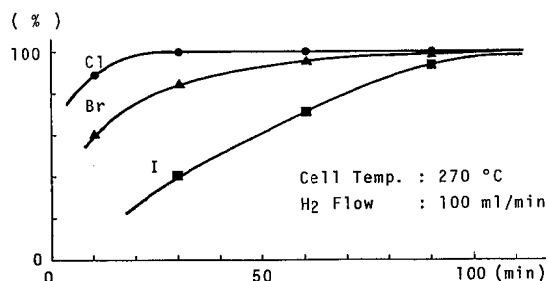


Fig. 3. Effect of Reaction time on Dehalogenation Efficiency of Organohalogenous Compounds

#### 3.2 脱ハロゲン化セルの温度条件

Fig. 4は水素ガス流量を100ml/min、反応時間を30分に設定したときの、反応セルの温度による脱ハロゲン化効率の変化を示したものである。用いた化合物は反応時間の検討に使用したものと同一である。実験の結果、塩素については270℃で理論量の100%の脱塩素効率を示したが、臭素では70%、ヨウ素では40%しか回収されなかった。セルの温度を高くすると、ヨウ素の回収率は60%程度まで上昇するが、臭素についてはほとんど変わらず、塩素は逆に400℃では回収率が下がり、30分の反応時間では回収できなくなる傾向を示した。

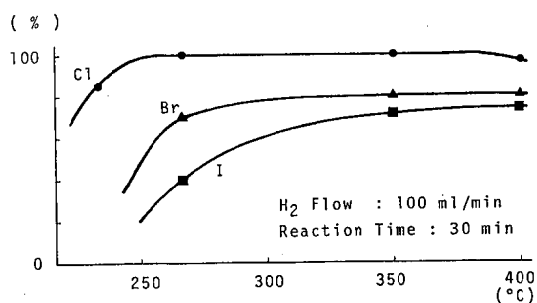


Fig. 4. Relationship Between Reaction Cell Temperature and Dehalogenation Efficiency

#### 3.3 添加回収試験

以上の予備試験の検討結果から実際の分析操作は反応セル温度270℃、水素流量100ml/min、反応時間30分で行うことにした。この操作条件により標準物質の添

加回収試験を行いその結果を Table. 2 に示す。

有機塩素化合物の  $\gamma$ -HCH, 塩素含量70%の塩素化パラフィン, ヘキサクロロベンゼンは添加量が $10\mu\text{g}$ のときには満足できる回収を示すが, 添加量を $1\mu\text{g}$ に減らすと若干回収率が低下する。この傾向は臭素やヨウ素の方がより顕著に現われ, 添加量が $100\mu\text{g}$ ではまずまずの回収率が得られるが, 添加量を $10\mu\text{g}$ にするとそれぞれ15%, 10%以下の回収率しか得られなくなる。この原因は低濃度の場合, 有機物からはずれたハロゲンがパラジウムと強く結合して, 徐々にしかハロゲン化水素として出てこなくなるためと思われる。

検出下限は塩素の場合 $1\mu\text{g}$ を, 臭素およびヨウ素の場合 $100\mu\text{g}$ をセルに注入するとして計算すると Table. 3 に示すようになる。

Table. 2. Recovery of Halide Ion from Several Organohalogenous Compounds

	Added ( $\mu\text{g}$ )	Recovery (%)	CV (%)
$\gamma$ -HCH	10	100	4.1
	1	83	7.1
Chlorinated Paraffin*	10	102	3.5
	1	72	10.2
Hexachlorobenzene	10	83	4.2
Dibromobenzene	100	93	8.6
	10	15	—
Diiodobenzene	100	84	11.2
	10	<10	—

\* Cl content = 70%

Table. 3. Detection Limits of Organic Halogen

Sample	Vol.	Cl	Br	I
Water	3 l	0.0005	0.05	0.05
Sediment	50 g	0.0005	0.05	0.05

Unit:  $\mu\text{g}/\text{l}$  or  $\mu\text{g}/\text{g-dry}$

#### 4. 環境中全有機ハロゲンの測定例

本分析法の環境試料への適用例として港湾海水, 底質及び工程中で漂白に多量の塩素を使用するパルプ工場排水について分析したところ, Table. 4 に示すように, 海水で $0.5\sim 1.3\mu\text{g}/\text{l}$ , 底質で $0.74\sim 2.7\mu\text{g}/\text{g-dry}$ , パルプ排水では $35\mu\text{g}/\text{l}$ の有機態塩素が検出された。しかし今回分析した試料についてはいずれの検体からも, 有機態臭素及びヨウ素は検出されなかった。今回のイオンクロマト条件は, 塩素を高感度で測定できるように設定してあるため, 臭素やヨウ素については感度が悪い。ヨウ素を中心に定量する場合には分離

カラムと溶離液条件を変更した方がよいであろう。

全有機塩素量に占める既知物質由来の塩素の割合を知るため, 呉港底質の検体について調べた結果を Table. 5 に示す。分析は抽出液の一部をシリカゲルカラムによって PCB フラクシオンと農薬フラクシオンに分画し, PCB フラクシオンは発煙硫酸処理, 銅チップ処理をして PCB と HCB を, 農薬フラクシオンは 2 つに分け, 一方は発煙硫酸処理をして HCHs と DDT 類を, もう一方はアルカリ-アルコール処理をしてドリソ類をそれぞれ GC-ECD にて定量した。

Table. 5 によると測定した有機塩素化合物の濃度合計が $1.5\mu\text{g}/\text{g}$ で, そのうちの塩素量が $0.83\mu\text{g}/\text{g}$ となった。また, 全有機塩素 $2.7\mu\text{g}/\text{g}$ に対する既知の有機塩素の割合は30%となり, 残りの70%は未知の有機塩素化合物由来の塩素であった。

また, パルプ工場排水の抽出物を GC/MS による化合物検索にかけたところ, 有機ハロゲン化合物として同定できたのはトリクロロフェノールのみであった<sup>8)</sup>

Table. 4. Analysis of Total Organochlorine in Environmental Samples

	Sea Water ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	Waste Water ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	Sediment ( $\mu\text{g}/\text{g-dry}$ )
Hiroshima Bay	0.66		0.74
Kure port	1.3		2.7
Off-coast of Fukuyama	0.50		0.85
Paper mill		35	

Table. 5. Identified Organic Chlorinated Compounds in a Sediment Sample ( $\mu\text{g}/\text{g-dry}$ )

	Conc.	Cl Content
TOC1		2.74
PCB	1.43	0.79
HCHs	0.0014	0.0009
DDT	0.08	0.04
HCB	0.00004	0.00003
Drins	N D	
Total	1.51	0.83

$$\frac{\text{Known}}{\text{Unknown}} = 0.30$$

#### 5. 要 約

環境水中および底質中の全有機ハロゲン化合物の測定法として, 溶媒に抽出し, 触媒による気相還元により脱ハロゲン化し, 生じたハロゲン化物イオンをイオンクロマトグラフィーで定量する方法について検討した。

還元触媒としては塩化パラジウムを還元して用いた。

ものが最もよい効率を示した。

$\gamma$ -HCH および CP について添加回収試験を行ったところ、 $10\mu\text{g}$  の添加ではそれぞれ理論量の100%、102%と満足できる回収率を示したが、 $1\mu\text{g}$  以下の低濃度では、セルからの塩化物イオンのブリーディングのため回収率が低下した。有機臭素化合物、有機ヨウ素化合物においても、より顕著に同様な傾向を示しており、低濃度における脱ハロゲン化効率の向上について今後検討する必要がある。

本分析法を港湾の海水、底質、工場排水に適用した。底質1試料について既知の化合物である PCB, HCB, HCHs, DDT 類, ドリン類について定量したところ、全有機塩素量  $2.7\mu\text{g/g-dry}$  中、30%に相当する  $0.83\mu\text{g/g}$  は既知の化合物中の塩素で説明できたが、残りの70%は未知の有機塩素化合物中の塩素であった。

なお、本報の一部は日本分析化学会、創立30周年記念大会(1981年10月)にて発表した。

## 参 考 文 献

- 1) 既存化学物質調査検討会. “環境における化学物質の安全性点検調査のためのプライオリティリスト”. 昭和54年3月
- 2) Lunde, G.; Gether, J.; Josefsson, B.: BECT. **13** 656 (1975).
- 3) Wegman, R.C.C.; Greve, P. A.: The Science of the Total Environment **7** 235 (1977).
- 4) Lunde, G.; Gether, J.: AMBIO **5** 180 (1976).
- 5) Ahnoff, M. ; Josefsson, B.; Lunde, G.; Andersson: Water Res. **13** 1233 (1979).
- 6) Jekel, M. R.; Roberts, Paul V.: Env. Sci. & Tech. **14** 970 (1980).
- 7) 立川 涼, 河野公栄, 三好恵子, 脇本忠明. 日本海洋学会, 昭和49年度大会講演要旨集 190 (1974).
- 8) 岡本 拓, 白根義治. 未発表



(ノート)

## 海底泥中のリンの挙動に対する CDB (Citrate, Dithionite, Bicarbonate) 抽出の評価

井澤博文, 清木 徹

(1983年7月1日受理)

### Evaluation of CDB (Citrate, Dithionite, Bicarbonate) Extraction on Behavior of Phosphorus in Coastal Marine Sediments

Hirofumi IZAWA and Tohru SEIKI

#### Abstract

Non-apatite Phosphorus was fractionated from the sediments in Hiroshima bay by modification of Williams's method, and was investigated and analysed for the property and matter. CDB fraction in Non-apatite phosphorus fraction correspond to soluble and sorptive phosphate in sediments. The information produced by the CDB fraction was very interesting; in the case of investigation about the behavior of phosphorus, iron, manganese and other elements it was revealed that they react with redox condition sensitively in sediments. NaOH fraction in Non-apatite phosphorus fraction was not involved in phosphorus release, and was a stable component in nature.

#### 1. はじめに

底泥中のリンの形態別定量法はその存在状態を知る上で重要であり、分析法も種々提案されている。前報<sup>1)</sup>では海底泥の形態別定量法として Williams の方法を改良したものが適当であることを示した。この方法は底泥中の無機態リンを非アパタイト型リンとアパタイト型リンに分別定量するものであり、非アパタイト型リンは CDB (Citrate, Dithionite, Bicarbonate) 抽出部分と NaOH 抽出部分との和として定量され、また、アパタイト型リンは非アパタイト型リン抽出後の試料の HCl 抽出部分として定量される。アパタイト型リンはリン灰石として知られ、自然界に普遍的に存在するが、非アパタイト型リンについてはどのようなものであるか、また、その挙動、性質についても明らかでない。McCallister ら<sup>2)</sup>は非アパタイト型リンのうち CDB 抽出性リンが河川底泥の吸着リンと密接に関係していると報告しており、Williams ら<sup>3)</sup>や Shukla ら<sup>4)</sup>更に Allan ら<sup>5)</sup>も湖沼の底泥を対象にして CDB 抽出性のリンや金属を測定し、泥への吸着形態について報告している。しかし、海底泥については非アパタイト型リン等に関する情報が非常に少なく、海底泥を対象とした場合の CDB 抽出や NaOH 抽出の持つ意味

は明らかにされていない。特に、海底泥からのリン溶出機構解明に必要とされる泥に吸着されたリン(吸着性リン)や、溶出するリン(溶出性リン)等との関係が明らかでない。そこで、海底泥に Williams 変法<sup>1)</sup>を適用した際、得られる CDB 抽出及び NaOH 抽出の持つ意味を明らかにするため、底泥中の吸着性リン、溶出性リン、そして金属等の分画を行った。

#### 2. 実験方法

吸着性リンがどの画分に分画されるかを見るため、湿泥に  $K_2HPO_4$  溶液を加え人為的にリンを吸着させた泥を用いて形態別定量を行った。また、実際の環境において、溶出するリンや吸着されたリンがどのように分画されるかを見るため、次のリン溶出実験中の泥を抜取り形態別定量を試みた。実験に用いた泥は大竹市沖から不攪乱柱状採泥し、バッチ式で溶出実験を行った。実験は初期に直上水を嫌気状態にしリンを溶出させたものと、ひきつづいて直上水に通気することにより好気状態に変化させたものの2本について行い、実験開始前と各実験終了後に、それぞれ底泥を 1 cm 毎に切断採取し、形態別定量を行った。これにより、溶出性リン、吸着性リンの分画状況を見た。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 吸着性リンの分画

泥にあらかじめリンを吸着させたものと、無処理のものについて形態別定量を行った結果を Table. 1 に示す。

Table. 1 Concentrations of fractionated P of sediments in  $\mu\text{g/g}$  (dry)

Sediment sample	Non-Apatite P		Apatite P	total
	CDB-P	NaOH-P	HCl-P	
P-adsorbed treatment	282	63.3	154	499
P-non adsorbed treatment	144	44.3	158	346

このことから、吸着性リンは非アパタイト型リンに該当しており、そのうちほとんどはCDB画分に抽出されることがわかる。このように、人為的に吸着させたリンはCDB画分に該当すると言えるが、現場の底泥環境においても、このことが言えるのか疑問がある。そこで、現場から持ち帰った不攪乱泥を用いて吸着性リン及び溶出性リンについて検討した。

#### 3.2 リン溶出実験における分画

実際の泥について吸着性リン、溶出性リンの分画を見るため、パッチ式でリン溶出実験を行った。実験期間中の直上水リン濃度変化を Fig. 1 に示す。これによると、嫌気期間中に直上水中のリン濃度の増加が見られ、底泥からのリン溶出を示している。また、通気す

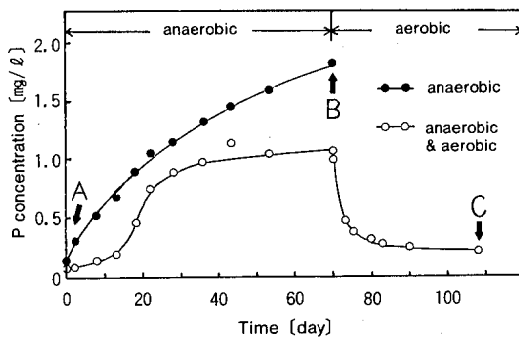


Fig. 1. Changes in concentration of  $\text{PO}_4\text{-P}$  in overlying water  
A, B and C denote sampling point of sediments

ることにより直上水中のリン濃度は急激に減少しており、このことは、直上水中のリンが底泥に吸着除去されたものと言える。

そこで、リン溶出前後及び吸着後に採泥し、底泥中の各形態リンの変化を調べたものを Fig. 2 に示す。

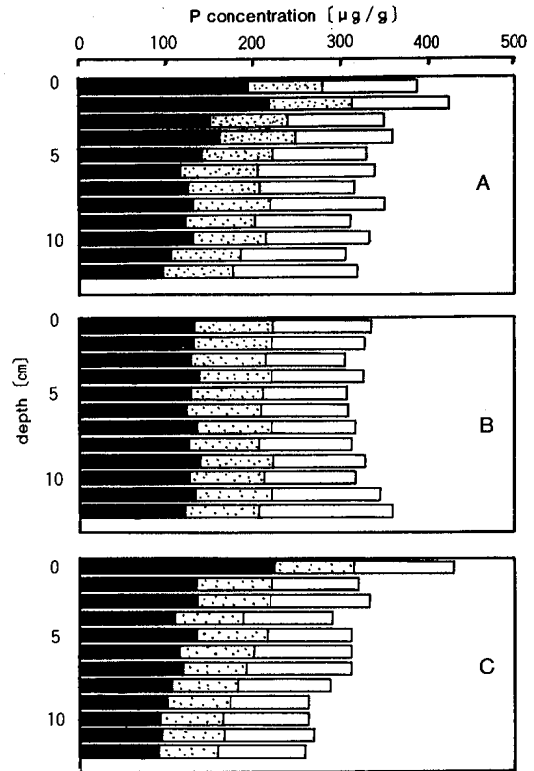


Fig. 2. Vertical distribution of inorganic P fractionated during Experiment. A: initial B: after P release C: final  
■: CDB-P   ▨: NaOH-P  
□: Apatite-P

このうち、溶出性リンの動きを見るため、Fig. 2のAとBを比較すると、アパタイト型リン及びNaOH抽出性リンはほとんど変化がないが、CDB抽出性リンの値は泥の表層部において大きく変化している。また、Cでは再び表層部のCDB抽出性リンが増加している。つまり、初め上層部にあったCDB抽出性リン画分の一部が嫌気状態移行後に溶出していることから、溶出性リンはCDB抽出性であると言える、泥表層部に吸着されたリンもまたCDB抽出性であると言える。このことから、酸化還元状態で吸脱着するリンはCDBに抽出されることを示している。

### 3.3 CDBによるFe, Mnの抽出

Williamsら<sup>3)</sup>は、CDB抽出がリン以外にFe, Mn, Al等も抽出し、これらの金属がリンと密接に関係しているとしており、Shuklaら<sup>4)</sup>は、CDB抽出後の泥がリンを吸着しないことや、CDBが水和酸化鉄を抽出

Table. 2 Vertical distribution of metal fractionated during Experiment [mg/g]

Depth cm	CDB				HCl			
	Fe	Mn	Al	Si	Fe	Mn	Al	Si
A 1	0.997	0.028	0.450	1.5	17.7	0.220	3.95	1.5
2	1.07	0.023	0.440	1.5	17.6	0.214	3.99	1.6
3	0.863	0.023	0.410	1.4	17.7	0.214	3.99	1.3
4	0.974	0.023	0.400	1.3	17.7	0.220	3.92	1.6
5	0.943	0.029	0.400	1.3	17.5	0.221	3.95	1.7
6	1.03	0.029	0.380	1.3	18.5	0.227	4.25	1.8
7	1.01	0.029	0.430	1.3	17.4	0.213	3.90	1.8
8	1.02	0.028	0.380	1.2	18.5	0.227	4.04	1.5
9	0.903	0.028	0.380	1.2	17.2	0.212	3.83	1.5
10	1.06	0.030	0.410	1.2	18.2	0.227	3.95	1.6
11	0.935	0.031	0.400	1.1	18.5	0.227	4.04	1.5
12	0.945	0.034	0.390	1.2	17.3	0.214	3.95	1.6
B 1	1.07	0.018	0.417	1.5	18.1	0.221	4.21	1.4
2	0.863	0.019	0.400	1.6	18.0	0.221	4.03	1.4
3	0.833	0.018	0.406	1.7	16.5	0.208	3.58	1.0
4	0.856	0.019	0.406	1.6	17.7	0.208	3.95	1.2
5	0.845	0.021	0.385	1.7	16.3	0.214	3.64	1.3
6	0.833	0.020	0.385	1.7	17.0	0.221	3.77	1.1
7	0.845	0.022	0.371	1.6	16.1	0.211	3.60	1.1
8	0.845	0.022	0.375	1.6	17.2	0.221	3.95	1.2
9	0.845	0.023	0.375	1.6	16.7	0.218	3.42	1.2
10	0.962	0.025	0.375	1.6	16.9	0.214	3.60	1.2
11	0.993	0.028	0.351	1.6	17.0	0.221	3.70	1.2
12	0.974	0.030	0.365	1.6	17.5	0.227	3.68	1.2
C 1	1.17	0.038	0.458	1.6	17.5	0.223	3.82	1.3
2	0.938	0.019	0.406	1.5	17.2	0.221	3.60	1.3
3	0.880	0.025	0.469	1.3	17.7	0.230	3.68	1.3
4	0.866	0.036	0.427	1.2	16.2	0.208	3.53	1.2
5	0.936	0.031	0.438	1.3	16.2	0.214	3.51	1.3
6	0.764	0.041	0.344	1.3	16.7	0.207	3.42	1.3
7	0.856	0.048	0.458	1.4	16.7	0.209	3.51	1.3
8	0.768	0.036	0.427	1.2	16.5	0.213	3.54	1.3
9	0.740	0.041	0.396	1.2	15.8	0.208	3.55	1.3
10	0.740	0.034	0.385	1.2	16.8	0.208	3.77	1.3
11	0.694	0.031	0.396	1.1	17.8	0.221	4.04	1.6
12	0.604	0.028	0.354	1.0	17.4	0.214	3.81	1.6

することからリンの吸着はこの水和酸化鉄のゲル錯体であるとしている。また、Allanら<sup>5)</sup>は、湖沼の底泥についてCDB抽出性の鉄を測定し、富栄養湖の泥表層部に高濃度存在していることを示した。

このように、CDB抽出はリンのみでなく金属等についても重要な知見を与えてくれるものと思われる。そこで、Fig. 1において採泥、形態別抽出したのについて金属等の測定を行った結果をTable. 2に示す。これによると、Al, Siは全体を通じて大きな変化は見られないが、Fe, Mnについては、表層部においてリンと同様の変化が見られる。つまり、Fe, Mnの一部は還元条件で移動しやすいものであり、Shuklaら<sup>4)</sup>の示すようにリンと密接な関係を持ち、吸脱着に影響を与えているものと考えられる。このように、CDB抽出はリンに限らず底質が還元状態になった場合に挙動する物質について考察する上で、非常に有益な情報をもたらすものであると言える。

一方、NaOH抽出はリンでは非アパタイトで2割程度あるが、金属では当然のことながらほとんど0%である。NaOH抽出性リンは底泥の酸化還元の変化にはほとんど影響を受けておらず (Fig. 2), この画分は非アパタイト型リンのうちで非常に安定な成分であると考えられる。実際の自然環境においては、このような強アルカリの状態になることは皆無であることから、底泥中における物質移動を考える際に、NaOH抽出画分自体には大きな意味は無いと考えられる。

## 4. ま と め

無機リン形態別定量法を海底泥に適用した場合に得られるCDB抽出物及びNaOH抽出物の内容について検討した。

CDB抽出は底泥中の吸着性リン及び溶出性リンを抽出する。CDB抽出によってもたらされる情報は、単にリンの情報のみならず金属についても重要な知見を与え、底泥の酸化、還元の移行過程におけるリン、Fe, Mn等の挙動を考慮する場合、非常に重要な画分である。一方NaOH抽出については、リン溶出にはほとんど関わりのない画分であり、自然環境では安定な成分である。

## 参 考 文 献

- 1) 井澤博文, 清木 徹, 広島県環境センター研究報告, **3**, 19 (1982).
- 2) D. L. McCallister, T. J. Logan, *J. Environ. Qual.*, **7**, 87 (1978).

- 3) J. D. H. Williams, J. K. Syers, S. S. Shukla, and R. F. Harris, *Environ. Sci. Technol.* **5**, 1113 (1971).
- 4) S. S. Shukla, J. K. Syers, J. D. H. Williams, D. E. Armstrong, and R. F. Harris, *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.* **35**, 244 (1971).
- 5) R. J. Allan and J. D. H. Williams, *J. Environ. Qual.* **7**, 99 (1978).

(資料)

# 大気汚染濃度への分布関数のあてはめを利用した データスクリーニングシステム

山田 則 清

(1983年7月9日受理)

## Data Screening System Using Statistical Distributions of Air Pollutant Concentrations

Norikiyo YAMADA

### 1. 緒 言

現在の大気汚染常時監視業務には大気汚染自動測定器が用いられている。したがって、各地の測定局へは原則的に毎週1回保守点検のため巡回するのみであり、また、大部分の測定局にはテレメータ装置が設置されており、自動測定器のデータを自動的に収集している。

こうして収集されたデータは中央局の大気汚染常時監視用コンピュータによりファイル化され統計処理がされる。

しかし、自動的に収集・蓄積されたデータには自動測定器またはテレメータ装置の不良、近接煙源による影響等の原因による異常値がそのまま含まれているため、これを検出し修正する作業は不可欠である。

広島県の場合、収集データは50局400項目を超え、そのうち修正の必要なデータは硫酸化物、窒素酸化物等の汚染項目で5パーセント以上である。

これまでの異常値検出作業（データスクリーニング）は、個々のデータを担当者が手作業でチェックしており膨大な作業量を必要とし、さらに検出もれの発生や担当者により異なった判断が示される等の問題点が指摘される。

以上の理由から、より精度の高いデータを確保するためにコンピュータを使用したデータスクリーニングの方法が検討されている。<sup>1)~4)</sup>

本研究では、データに数種類の分布型を仮定して、データスクリーニングを行い、良好な結果を得たので報告する。

### 2. 方 法

大気汚染常時監視データの確定のためのフローチャートを図1に示す。

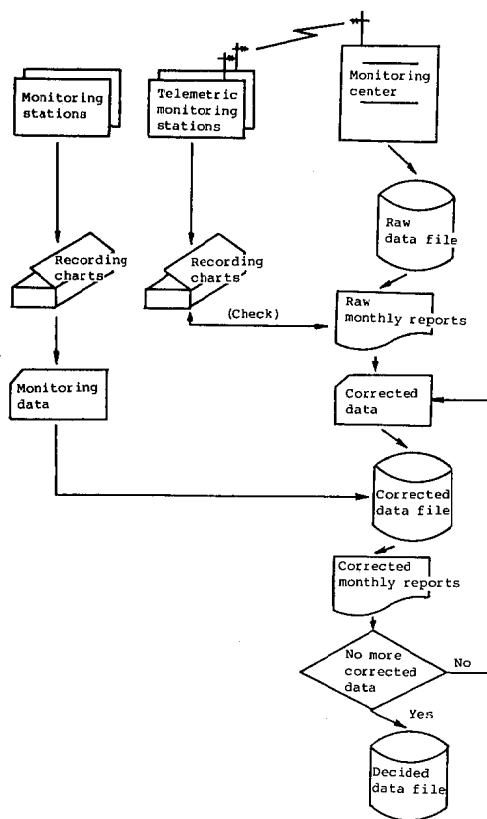


Fig. 1. Decided flow of air pollutant concentration

テレメータ装置の設置局（テレ内測定局）ではデータを1時間ごとに伝送し、中央局コンピュータが1カ月のデータを記録する。（生データファイル）

生データファイルから月報を作成し、自動測定器の

記録紙との照合等を行い、データの処理基準を定めた「データ確定指針」<sup>5)</sup>に基づき異常なデータを修正し修正データファイルを作成する。

一方、テレメータ装置を設置していない局（テレ測定局）は、記録紙を点検した後にデータを読みとり、修正データファイルに追加する。

次に修正データファイルから作成した月報中に、さらに修正すべきデータがないかを検討し、これがあれば修正を行う。この作業を何回か繰り返し、修正箇所がこれ以上ないと判断された時点で確定データファイルとする。

修正データファイルからの異常値検出は修正するデータこそ少ないが多くの作業量を必要とするため、データスクリーニングシステムにより機械的に異常値として可能性のあるデータ（疑問値）を抽出し、この疑問値のみを担当者が点検することで作業の軽減を計ることにした。

データスクリーニングシステムは、次の3種類のチェックからなっている。

- 1) 上・下限チェック…一定の上限値を超えるか又は一定の下限値に満たないデータを抽出する。
- 2) 変動チェック………一時間前のデータとの差が変動値を超えるデータを抽出する。
- 3) 単調性チェック……長時間同一データが連続するか、単調増加又は単調減少するデータを抽出する。

単調性チェックは経験的に項目ごとに一定の設定時間を任意に定めるだけでほぼ適用可能であるが、上・下限チェックと変動チェックでは、検出精度を良くするため汚染程度の相違により局・項目及び月単位に個別の設定値を定める必要がある。

ここで設定値は2母数対数正規分布、3母数対数正規分布及び正規分布を大気汚染濃度に仮定し、母数の推定値から決定した。

Larsen<sup>6)</sup>は大気汚染物質データを対数正規確率紙上にプロットした結果から、大気汚染濃度が経験的に2母数対数正規分布で近似できるとしている。また若松<sup>7)</sup>は、2母数対数正規分布に適合しない場合は3母数対数正規分布で近似していると述べている。2母数対数正規分布に下限値を導入した3母数対数正規分布は、次のように変数変換を行った後に正規分布を仮定したものである。

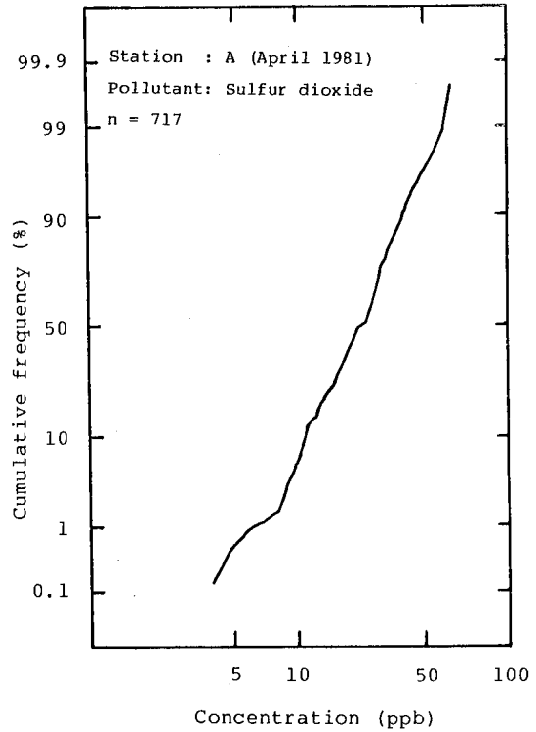


Fig. 2. Inspection of conformity to log-normal distribution

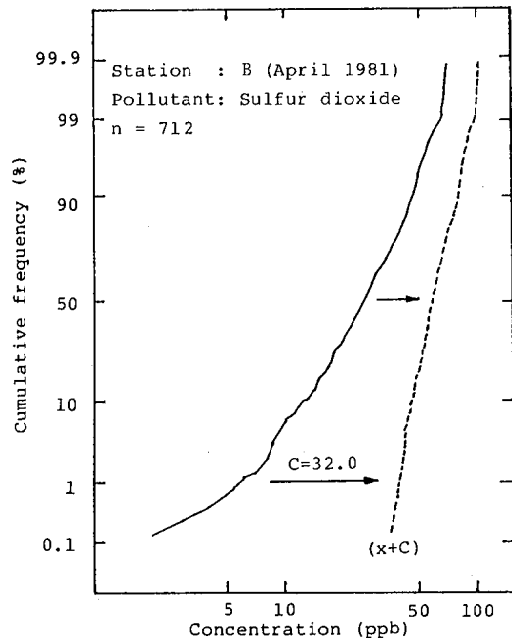


Fig. 3. Inspection of conformity to three-parameter log-normal distribution  
C: Lower bound

$$y_i = \ln(x_i + C)$$

ここでCは下限値

なお、3母数対数正規分布の母数の推定は石原・高瀬の方法<sup>8)</sup>によった。

次に、これら3つの分布に関して、それぞれ3次モーメント(歪度)・4次モーメント(尖度)及び $\chi^2$ 値を計算し、歪度・尖度の絶対値が共に1以下<sup>9)</sup>であり、かつ $\chi^2$ 値が最小の分布を最適分布とした。

ここで、いずれの分布も歪度・尖度の絶対値が1を超える場合は、分布の適合度はあまり良くないと考えられるが、3つの分布のうち $\chi^2$ 値が最小のものを最適分布とした。

最適分布が2母数対数正規分布・3母数対数正規分布の場合には、個々のデータを変数変換し正規分布に直した後の統計量を用いて設定値を計算する。

ここでは、図4に示すように上・下限値は平均値( $\bar{Y}$ )と標準偏差(S)を用いて $\bar{Y} \pm 3S$ 、変動値は(S)を用いて $\pm 2S$ として計算した。

以上のデータスクリーニングシステムの概要を図5に示す。疑問値は表1のように、月報中に示している。

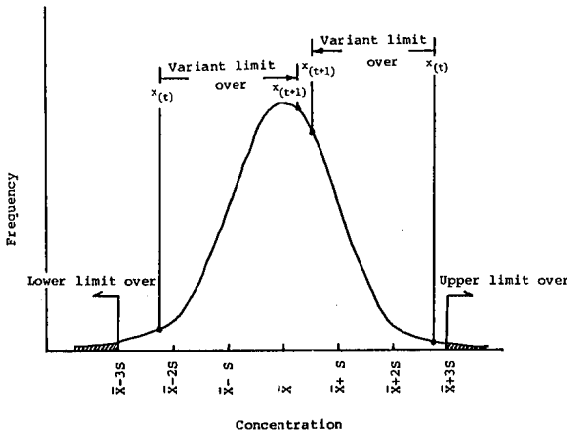


Fig. 4. Upper-lower and variant limit over checks

$\bar{X}$ : Mean, S: Standard deviation  
 $x_{(t)}$ : Concentration of t time

### 3. 結果と考察

1カ月単位のデータにおいて決定された項目ごとの最適分布を表2に示す。

大気汚染濃度はこの3つの分布のいずれかを仮定すれば、大部分の局・項目で歪度・尖度とも1以内に入り、ほぼ近似が可能であった。また、光化学オキシダ

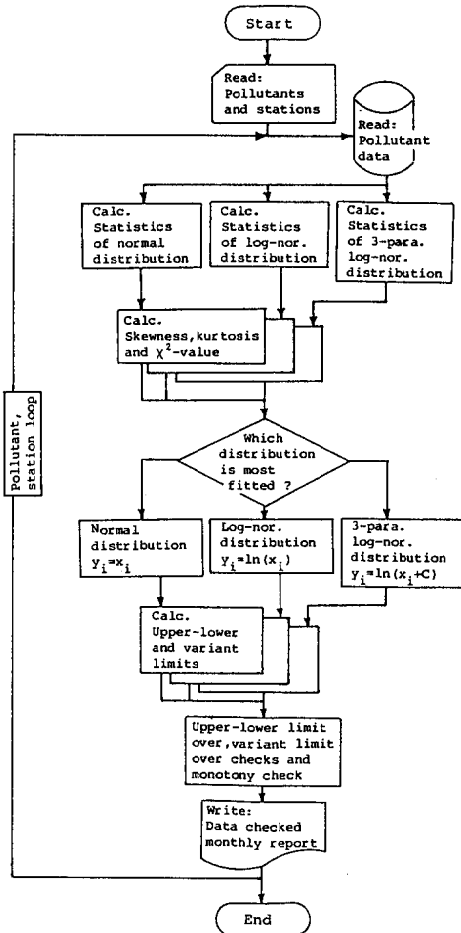


Fig. 5. Data screening system

ント・二酸化窒素の二次汚染物質では、2母数対数正規分布より3母数対数正規分布または正規分布で近似されることが多い。

記録紙等と照合後の1カ月分の修正データファイルに対してこのシステムを適用したところ、疑問値として抽出した割合(抽出率)は1.05パーセント、抽出されたデータのうち実際に異常値であった割合(適中率)は3.17パーセントであった。適中率が低いようであるが、この段階では大部分の異常値が修正され、残りは検出もれや修正ミスを発見するだけであり、修正の必要絶対数が少ないためである。また、疑問値として抽出されたが適中しなかったデータには、記録紙との照合等の際に、その適否について疑問が残るが、積極的に異常値として判断するべき理由がないためにそのままにされているものも多い。

このシステムの有用性は、全く労力を必要としない

Table. 1. Data checked monthly report

U: Upper limit over, L: Lower limit over, H: Variant limit over

	MONTHLY REPORT												APRIL 1981				POLLUTANT: SO2				STATION: B				CONCENTRATION: PPB				TIM	TOTAL		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	MAX	MIN	HEA					
1	7	8	8	9	10	11	13	15	18	20	22	16	28	34	41	49	30	17	18	18	15	18	16	12	49	7	19	24	453			
2	9	10	9	8	7	7	6	5	7	14	15	14	11	12	9	6	7	6	6	5	9	5	4	4	15	4	8	24	195			
3	5	5	7	12	10	17	19	32	28	17	15	---	8	8	10	10	11	9	8	8	8	7	12	32	5	12	23	273				
4	8	10	13	8	8	7	7	7	5	6	6	9	7	6	7	8	7	9	8	9	9	8	7	13	5	8	24	188				
5	7	5	7	8	8	7	5	5	5	5	4	4	4	5	5	7	8	7	6	7	8	9	8	7	9	4	6	24	151			
6	6	7	6	6	6	5	6	9	15	19	15	13	11	10	13	11	22	16	7	8	6	6	5	22	5	10	24	233				
7	7	8	7	11	10	9	18	25	26	43	23	9	10	9	8	8	9	10	17	12	8	10	8	7	43	7	13	24	312			
8	7	6	7	9	10	9	25	25	22	17	24	18	9	9	10	9	15	23	18	16	18	23	20	25	6	15	24	357				
9	17	20	17	25	23	30	23	21	14	15	19	19	20	20	---	14	11	13	10	10	17	12	13	10	30	10	17	23	393			
10	9	7	6	5	5	4	4	4	4	8	9	6	6	6	6	7	29H	22	12	11	7	6	9	7	6	29	4	8	24	201		
11	6	7	7	9	8	6	5	10	23	---	---	12	15	12	10	10	10	15	20	22	19	17	13	12	23	5	13	22	277			
12	12	12	14	13	13	12	9	11	13	26	31	42	44	16	12	25	27	22	25	23	22	17	14	12	44	9	19	24	467			
13	9	11	13	11	10	10	11	15	10	8	7	9	8	9	13	9	6	7	12	8	7	8	9	8	15	6	10	24	228			
14	8	6	6	8	7	9	12	15	16	14	14	11	10	9	10	9	10	10	10	18	12	12	9	10	11	18	6	11	24	256		
15	19	16	12	13	14	14	14	17	16	17	22	29	36	27	23	14	11	9	13	11	10	8	7	7	36	7	16	24	379			
16	6	5	4	5	6	6	6	6	6	6	10	18	13	11	13	8	9	10	12	11	13	11	13	12	13	7	10	24	251			
17	12	12	7	10	9	13	10	10	9	11	12	9	9	9	9	10	14	16	13	19	22	14	12	20	56	8	19	24	462			
18	8	14	27	22	21	19	26	25	18	43	56U	12H	10	10	11	10	14	16	13	19	22	14	12	20	56	8	19	24	225			
19	23	19	13	16	14	9	8	7	6	6	6	4	8	6	4	4	4	4	5	5	34H	8	5	7	34	4	9	24	216			
20	8	4	4	4	5	7	7	10	16	42	20	11	11	8	7	7	8	8	7	7	7	8	14	21	19	42	4	11	24	264		
21	6	4	4	4	5	7	7	10	16	42	20	11	11	8	7	7	8	8	7	7	7	8	14	21	19	42	4	11	24	264		
22	15	22	16	19	17	11	12	20	23	27	20	11	10	9	9	10	10	10	12	11	12	12	11	11	27	9	14	24	340			
23	11	10	12	10	10	10	12	17	---	11	14	9	8	7	8	8	8	9	10	12	12	18	10	10	18	7	11	23	246			
24	17	10	10	12	8	8	14	18	33	36	36	13	8	8	7	7	7	8	8	9	10	11	10	8	36	7	13	24	316			
25	4	4	3	3	6	4	7	7	7	8	8	14	11	19	13	13	20	20	9	7	6	7	7	13	20	3	9	24	220			
26	15	15	12	13	13	19	23	19	19	17	13	9	9	8	8	7	8	8	10	9	7	14	15	23	7	12	24	298				
27	10	12	10	8	7	6	8	15	34	47	14H	11	8	8	8	9	10	10	9	16	14	9	10	18	47	6	13	24	311			
28	16	16	12	18	23	22	41	35	27	16	20	34	16H	12	14	12	9	9	10	11	9	10	9	14	41	9	17	24	409			
29	22	15	15	9	7	9	11	19	26	36	32	18	11	8	7	9	6	7	6	4	3	3	3	3	12	3	12	24	295			
30	4	3	3	3	3	3	3	7	6	6	6	1L	6	6	6	5	6	9	8	13	15	16	17	19	19	1	7	24	174			
MAX	23	27	25	23	30	41	35	42	47	56	42	44	34	41	49	30	22	25	23	34	18	23	20	56			19					
MIN	4	3	3	3	3	3	3	4	5	5	4	1	4	4	4	4	3	5	5	4	3	3	3			1	6					
HEA	10	10	10	11	10	11	13	15	17	18	16	14	12	11	11	11	11	11	11	12	10	10	11									
TAM	313	305	293	321	314	328	397	459	494	524	474	393																				
TPM	367	327	304	349	334	315	331	327	352	313	310	322																				
00 SKEWNESS 00	2.00574	5.42773	0.20842	0.34243	0.49272																											
00 KURTOSIS 00																																
NORMAL	LOGNOR	3PRLOG	CHI-2 VA.	FREEDOM	00 NORMAL	00 LOGNOR	00 3PRLOG																									

Table. 2. Most fitted distribution for monthly air pollutant concentrations\*

	Log-nor. distribution	3-para. log-nor. distribution	Normal distribution	Total
Sulfur dioxide	25 (1)**	7 (1)		32 (2)
Air-borne dust	22 (4)	8		30 (4)
Oxidant	5	9 (2)	9	23 (2)
Carbon monoxide	4	2		6
Nitrogen dioxide	13	13	8	34
Nitrogen monoxide	29	4	(1)	33 (1)
Total hydrocarbon	1	4 (1)		5 (1)
Non-methane hydrocarbon	3	3		6
Total	102 (5)	50 (4)	17 (1)	169 (10)

\* : Data were taken from april 1981

\*\* : |Skewness| or |Kurtosis| > 1 (parenthesized parts)

機械的方法により、手作業で発見した異常値の大部分を疑問値として抽出しているところにある。さらに、

設定値を計算する際に、標準偏差に乗じる係数は一律に定めたが、項目ごとに係数を変えれば抽出率や適中



率は良くなると考えられる。

今回は、修正データファイル中の疑問値を抽出する方法について検討したが、この方法は生データファイルに対しても適用が可能である。実際に先の1カ月分の生データファイルにこのシステムを適用したところ、汚染項目で抽出率は4.5パーセント・適中率は52パーセントであり、また、全異常値中でこのシステムにより抽出された疑問値の割合(発見率)は41パーセントであった。

このように生データファイルに対して発見率が良くない原因は、異常値を多く含んでいる生データファイルでは異常値の影響のため分布が歪み適合度も悪くなり、検出能力が低下するためと考えられるが、月報上の1時間値だけでは疑問値と認められなくても、瞬時値を記録した記録紙により異常値と判断される場合が多いことによる。

今回のシステムは現段階で実用可能な手法のみを用いたのであり、この他にも長期的トレンドの影響や他局・他項目との相関の考慮など異常値検出に有用な手法が考えられる。今後もこれら手法の導入により異常値検出能力を高めるためシステムを改良してゆく必要がある。

#### 4. 結 語

大気汚染濃度に分布関数をあてはめ、その中の最適分布型の統計量を用いて、データスクリーニングを機械的に行う方法について検討した結果は次のとおりである。

- 1) 大気汚染濃度は2母数対数正規分布、3母数対数正規分布、正規分布の3つのうち、いずれかの分布関数でほぼ近似が可能であった。
- 2) このシステムを、修正データファイルに適用した結果は、これまで手作業で行ってきた結果をほぼ満足し、有用性が認められた。

- 3) このシステムを、生データファイルに適用した場合は、異常値の発見率が低く、事前に記録紙との照合等を行っておく必要がある。

本研究にあたり、分布関数の解法について助言いただいた、広島県環境保健部重光和之技師に深謝します。

#### 参 考 文 献

- 1) 原田佳行, 大気環境データ処理における異常値検出法, 公害と対策, Vol. 15, No. 2, pp. 151-157 (1979).
- 2) 姫野純子, 松本幸雄, 大島高志, 藤原正弘, 大気環境モニタリングデータの異常値の自動検出法, 公害と対策, Vol. 15, No. 8, pp. 1147-1151 (1979).
- 3) 藤原正弘, 大気汚染データの自動チェックシステムに関する研究(1), 環境技術, Vol. 9, No. 10, pp. 791-794 (1980).
- 4) 藤原正弘, 大気汚染データの自動チェックシステムに関する研究(2), 環境技術, Vol. 9, No. 11, pp. 854-864 (1980).
- 5) 広島県環境センター, データ確定指針, 昭和157年3月.
- 6) R.I.Larsen, A new mathematical model of air pollution concentration averaging time frequency, Journal of the Air Pollution Control Association, Vol. 19, No. 1, pp. 24-30 (1969).
- 7) 若松伸司, いおう酸化物濃度の累積度数分布とその取扱い, 大気汚染研究, Vol. 10, No. 2, pp. 17-22 (1975).
- 8) 石原藤次郎, 高瀬信忠, 土木学会論文集, Vol. 47, pp. 18-23 (1957).
- 9) 奥野忠一, データ解析の新しい考え方について, 国立公害研究所調査報告, Vol. 15, pp. 25-31 (1980).

# 廃棄物焼却炉から排出される塩化水素分析法の検討

— 硝酸銀溶液を用いた電位差滴定法 —

伊藤 俊, 松下数男, 兒玉 學

(1983年7月5日受理)

## Study in Analytical Method of Hydrogen Chloride emitted from Waste Incinerators

Potentiometric Titration with Silver Nitrate Solution

Takashi ITOH, Kazuo MATSUSHITA and Manabu KODAMA

### 1. 緒 言

ばい煙発生源から排出される有害ガス成分は、排ガスを吸収液に導き目的の成分を捕集<sup>1)</sup>した後、多くは比色法又は発色指示薬を用いる滴定法で分析定量される。

しかし、これらの分析法は分析用試料の外観に左右され、試料が着色又は懸濁している場合は分析が困難である。特に塩化水素の測定では主な測定対象施設が廃棄物焼却炉<sup>2,3)</sup>であり、この種の施設では他の施設に比べ排ガス中の夾雑物が多いこと、他の有害ガス成分の測定に比べて測定時の排ガス吸引量が80ℓ<sup>4)</sup>と多いことなどにより、このような問題が顕著である。

また、廃棄物焼却炉から排出される塩化水素の分析法として規定されている方法<sup>4,5)</sup>(以下、従来法と記す)は、逆滴定であること、滴定終点が判別し難い等のため精度が悪く定量下限が高いこと、有害物質であるニトロベンゼンを使用することといった難点がある。

このため、従来法に替わる分析法としてイオン電極法などが検討されているが、良好な結果は得られていない<sup>6)</sup>。滴定法としては、分析用試料の外観に左右されず、精度の高い分析法として電位差滴定法<sup>7)</sup>があるが、この方法を排ガス吸引試料に適用したところ、塩化水素の分析法として良好な結果が得られたので報告する。

### 2. 実 験

#### 2.1 分析操作と装置

従来法の分析操作を図1に、電位差滴定法の分析操作<sup>7,8)</sup>を図2に示す。装置は京都電子工業(株)製AT117Rを使用し(図3)、測定電極として銀電極(京都電子工業(株)製M-211)、参照電極として硫酸水銀電

極(京都電子工業(株)製R-211)を使用した。

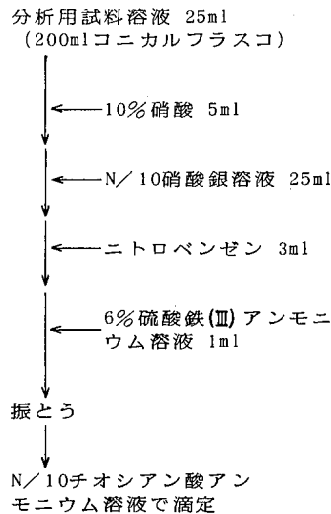


図1 従来法の分析操作

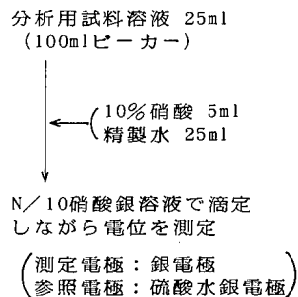


図2 電位差滴定法の分析操作

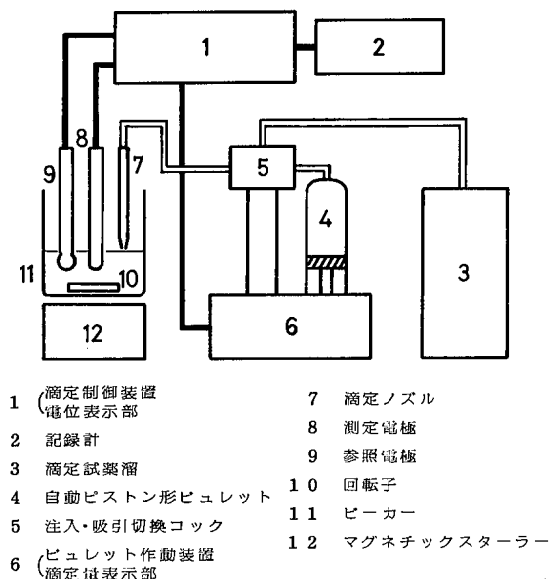


図3 電位差自動滴定装置の概要

電位差滴定では、滴定試薬である N/10 硝酸銀溶液の滴加速度を 0.02 ml/秒の一定速度とし、分析用試料溶液をマグネチックスターラーで攪拌しながら、滴定試薬の滴加量と分析用試料溶液の電位を連続的に記録した。

## 2.2 塩化物イオン標準溶液の調製

N/10水酸化ナトリウム溶液に、塩化ナトリウムを段階的に加えて、塩化物イオン標準溶液を調製した。

水酸化ナトリウムは和光純薬工業(株)製特級を使用し、塩化ナトリウムは松永化学工業(株)製日本工業規格標準試薬を電気炉で500℃に加熱した後、デシケーター中で放冷したものを使用した。また、水は精製水を使用した。

## 2.3 排ガス試料の採取と分析用試料溶液の調製

JIS K0095 及び JIS K0107 に従って、ごみ焼却炉の煙道排ガスを N/10 水酸化ナトリウム溶液に導き、塩化水素を捕集した。この際、従来法では分析上不都合となる吸収液の着色や懸濁を防ぐため、排ガス吸引量や吸引速度を調節して排ガスを採取した。

塩化水素捕集後の吸収液は、精製水で250mlにメスアップして分析用試料溶液とした。

# 3. 結果と考察

## 3.1 電位差滴定における滴定曲線

電位差滴定では、滴定試薬の滴加量と分析用試料溶

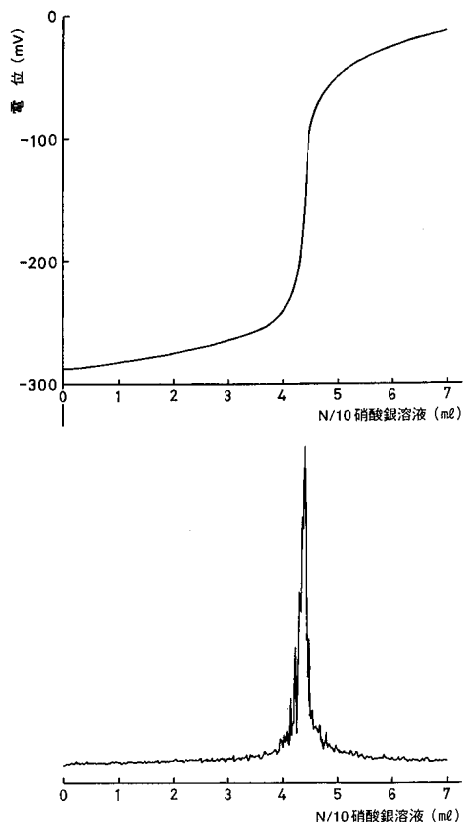


図4 滴定曲線

液の電位から図4のような滴定曲線を作成し、滴加量の変化に対する電位の変化が最大のところを滴定終点<sup>⑦</sup>とした。図4において、上の部分は一般的な滴定曲線であるが、下の部分はこの一次微分形で、変曲点すなわち滴定終点が明瞭に判別できた。本研究の分析における滴定終点の判別にはこの方法を用いた。

また、塩化水素の分析は吸収液中の塩化物イオンを分析することであるが、電位差滴定ではその原理から、塩化物イオンと他のハロゲン化物イオンやシアン化物イオンなどの酸性ガスによるイオン種を、電位の違いによって区別することができるため、従来法において塩化物イオンの分析に妨害となっていたこれらのイオンの影響を受けずに分析することが可能であると考えられる。

## 3.2 電位差滴定法による塩化物イオン標準溶液の分析

電位差滴定法による塩化物イオンの検量線を図5、図6に示す。分析に供した塩化物イオン標準溶液の液

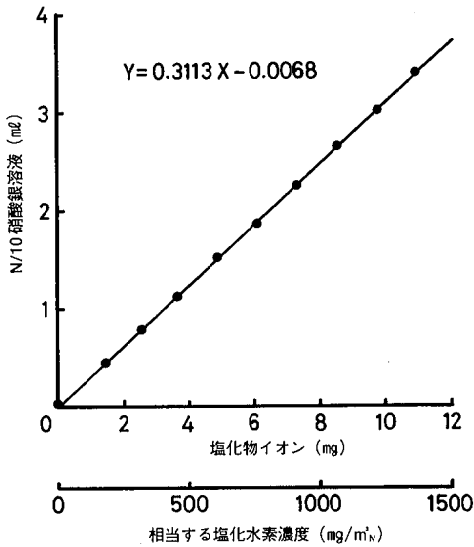


図5 検量線 I

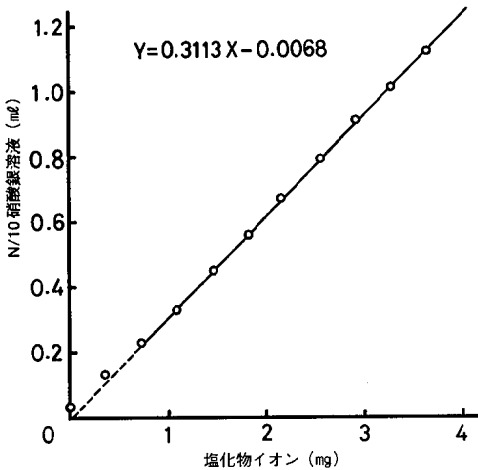


図6 検量線 II

量は25mlで、分析は3回行いその平均値を分析値とした。図5では、排ガス中の塩化水素量との対応を示すため、横軸の下部に標準溶液と同量の試料溶液を分析したときの塩化物イオン量に相当する排ガス中の塩化水素濃度を表示している。ただし、この場合の排ガス吸引量は80ℓ、分析用試料溶液の全量は250mlである。

図6より、N/10硝酸銀溶液での滴定量0.2ml以上で塩化物イオンを定量的に分析できることがわかる。こ

こで、N/10硝酸銀溶液のファクターが1のとき、滴定量0.2mlに相当する塩化物イオンの量は0.71mgである。したがって、煙道排ガス中の塩化水素を分析する場合、排ガス吸引量80ℓ、分析用試料溶液調製量250ml、分析に供する試料溶液量25mlとすれば、排ガス中の塩化水素濃度は(1)式により求められる。

$$C_s = \frac{\frac{36.5}{35.5} \times m \times \frac{250}{25}}{80 \times \frac{273}{273 + \theta m} \times \frac{P_a + P_m - P_v}{760}} \times 1000 \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $C_s$ ：排ガス中の塩化水素濃度 (mg/m<sup>3</sup>)  
 $m$ ：N/10硝酸銀溶液での滴定量に相当する塩化物イオンの量 (mg)  
 $\theta m$ ：排ガス採取時のガスメーター温度 (°C)  
 $P_a$ ：大気圧 (=760mm Hg)  
 $P_m$ ：ガスメーター内での吸引差圧 (=0 mm Hg)  
 $P_v$ ：温度  $\theta m$ における飽和水蒸気圧 (mm Hg)

これより、電位差滴定法における塩化水素の定量下限はほぼ100mg/m<sup>3</sup>となる。従来法における定量下限は250mg/m<sup>3</sup><sup>4)</sup>であるから、電位差滴定法ではこれよりも低い濃度まで定量できることがわかった。

廃棄物焼却炉から排出される塩化水素の排出基準は、残存酸素濃度12%で換算した値で700mg/m<sup>3</sup><sup>5)</sup>である。塩化水素の残存酸素濃度による換算は(2)式により行うが、

$$C = \frac{21 - 12}{21 - O_s} \times C_s \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $C$ ：酸素換算塩化水素濃度 (mg/m<sup>3</sup>)  
 $O_s$ ：排ガス中の酸素濃度 (%)  
 $C_s$ ：排ガス中の塩化水素濃度 (mg/m<sup>3</sup>)

従来法の定量下限250mg/m<sup>3</sup>では、排ガス中の酸素濃度が17.8%以上になると酸素換算塩化水素濃度が700mg/m<sup>3</sup>を超えてしまい不都合である。しかも、廃棄物焼却炉における排ガス中の酸素濃度は変動が大きく、19%程度になることも少なくない<sup>3,9)</sup>このため、塩化水素分析での定量下限はできるだけ低いことが望ましく、電位差滴定法はこの条件を満たしている。

また、塩化物イオン60.66mg、0.6066mgを含むN/10水酸化ナトリウム溶液25mlを、それぞれ電位差滴定法で繰り返し分析した結果は表のとおりで、標準偏差はそれぞれ0.24、0.03、変動係数はそれぞれ0.4%、6.0%であった。

表 標準溶液の繰り返し分析結果

標準溶液 I 25ml (Cl <sup>-</sup> =60.66mg)			標準溶液 II 25ml (Cl <sup>-</sup> =0.6066mg)		
回数	滴定に要したN/10硝酸銀溶液 (ml)	塩化物イオンの定量値 (mg)	回数	滴定に要したN/10硝酸銀溶液 (ml)	塩化物イオンの定量値 (mg)
1	18.87	60.34	1	0.21	0.67
2	18.81	60.15	2	0.19	0.61
3	18.92	60.50	3	0.20	0.64
4	19.01	60.79	4	0.19	0.61
5	18.98	60.69	5	0.21	0.67
6	19.02	60.82	6	0.21	0.67
7	19.03	60.85	7	0.19	0.61
8	19.05	60.92	8	0.20	0.64
9	19.03	60.85	9	0.17	0.54
10	18.91	60.47	10	0.20	0.64
平均		60.64	平均		0.63
標準偏差		0.24	標準偏差		0.03
変動係数		0.4%	変動係数		6.0%

### 3.3 従来法と電位差滴定法における煙道排ガス中の塩化水素測定値

ごみ焼却炉の煙道排ガスを捕集した試料について、従来法と電位差滴定法で塩化水素を測定した結果を図7に示す。分析した試料数は20で、それぞれの測定値は3回の分析値の平均である。また、このときに共存した排ガス成分は、硫酸化物20~40ppm、窒素酸化

物70~110ppm、酸素11~15%、二酸化炭素5~8%であった。電位差滴定法による測定結果は、塩化水素の広い濃度範囲で従来法による測定結果とよく一致した。

図7において、塩化水素が高濃度の領域では、両分析法の測定値の間に若干の隔りがでてくるが、これは、従来法では塩化水素が高濃度になるほど滴定試薬の消費量が少くなり、分析誤差が大きくなるためと、電位差滴定法では塩化水素が高濃度になるほど生成する塩化銀の沈澱が多くなり、この沈澱に滴定試薬の銀イオンが吸着されることにより測定値が高めにでるためと考えられる。

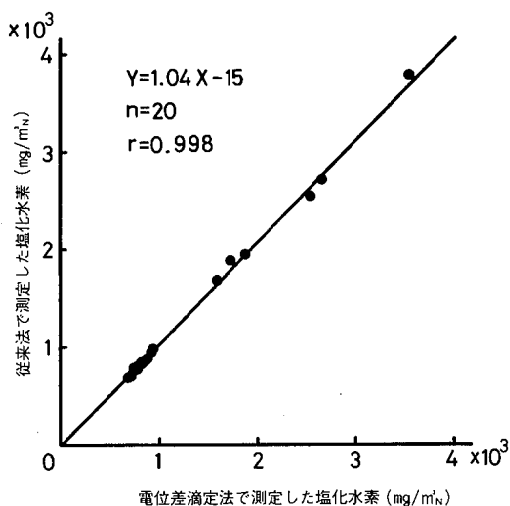


図7 塩化水素測定値の比較

## 4. 結 語

廃棄物焼却炉から排出される塩化水素の分析法として用いられている従来法には、次のような問題点がある。

- ①分析が試料の外観に左右される。
- ②分析操作が煩雑。
- ③滴定終点の判別が不明瞭。
- ④使用する試薬の種類や量が多い。
- ⑤有害物質を使用する。
- ⑥他のハロゲン化物イオンや酸性ガスによるイオン種が妨害する。
- ⑦規制基準値に対して定量下限値が高い。

電位差滴定法はこれらの問題点を克服し、測定結果

も従来法とよく一致するため、従来法に替わる塩化水素の測定法として有用であることがわかった。

この研究にあたり、煙道排ガスの採取に御協力いただいた尾道保健所の関係各位に感謝します。

### 参 考 文 献

- 1) JIS K0095 (1979).
- 2) 伊藤 俊, 伊藤泰治, 松下数男. 広島県環境センター研究報告. No. 4, p. 16-19 (1982).
- 3) 松下数男, 伊藤泰治, 伊藤 俊, 兒玉 學. 広島県環境センター研究報告. No. 5, p. 25-30 (1983).
- 4) JIS K0107 (1982).
- 5) 大気汚染防止法施行規則 (昭和46年厚・通令1).
- 6) 黒田大介. 第22回大気汚染学会講演要旨集. p. 552 (1981).
- 7) 日本化学会編. “新実験化学講座9 分析化学〔II〕”. 東京, 丸善. 1977. p. 368-370.
- 8) 緒方 章, 長瀬雄三. “化学実験操作法 続編(IV)”. 東京, 南江堂. 1966. p. 221-224.
- 9) 中浦久雄, 岩崎好陽, 福島 悠, 矢島恒広, 石黒辰吉. 東京都公害研究所年報. p. 3-8 (1980).

# 河川の自浄作用に関する研究(第7報)

— 降雨時における回帰モデルの整合性とその応用 —

田 口 哲

(1983年7月2日受理)

## Studies on Self-Purification in Fresh Water VII

Adjustment and Application of Regression Model  
under Rainy Condition

Satoshi TAGUCHI

### 1. はじめに

湖沼、海域等における水質汚濁の将来予測及び富栄養化機構の解明等を行う場合、河川から流入する汚濁物質の負荷総量を把握しておくことは、非常に重要な入力条件となる。

この汚濁物質の受水域への流入形態は、晴天時と降雨時では大きく異なり、前者の汚濁負荷量は、工場・事業場排水、生活排水などの点的発生源が主であるが、後者の負荷量は更に大気、地表面、河床などの面的発生源からの流入が大きく寄与することが想定される。したがって、河川から流入する汚濁負荷量を把握する際には、降雨時を含めた算定を行わなければ、受水域へ及ぼす汚濁物質の影響を評価することはできない。

そこで、近年、降雨時における河川からの流出負荷量の定量化が種々の手法<sup>1-6)</sup>を使って試みられているので、これらのうち、海老瀬<sup>5)</sup>によって提案された回帰モデルが過去数年調査してきた都市小河川である二河川<sup>7,8)</sup>に適合するかどうか検討し、つぎに、これによって得られる降雨時流出負荷量と晴天時流出負荷量を合せた月別、年間流出負荷量の算定を行った結果を報告する。

### 2. 回帰モデルの概念

このモデル<sup>5)</sup>は降雨時流出において大きなウエイトを占める懸濁成分に注目して、流域面積当たりの累加流出流量(有効雨量)と流域面積当たりの累加流出負荷量(比累加流出負荷量)との関係が両対数紙上で一定値に収れんし、その各降雨ごとの最終値の両対数紙上でのプロットがほぼ直線となることを利用したもの

である。すなわち、数降雨の流量、SS及びCOD等の水質実測データを使って次式が経験的に求められる。

$$\Sigma L/A = a(\Sigma Q/A)^n$$

$\Sigma L/A$ : 比累加流出負荷量 (kg/km<sup>2</sup>)

$\Sigma Q/A$ : 有効雨量 (10<sup>3</sup> · m<sup>3</sup>/km<sup>2</sup>)

a, n: 係数

したがって、この各河川個々の回帰モデル式を使うことにより、有効雨量、つまり1降雨における流域からの直接的な累加流出流量から、降雨時流出で懸濁成分の寄与が大きなCOD、TOC、T-N、T-PとSSの累加流出負荷量の定量化が可能となる。

### 3. 調査の概要

前報<sup>9)</sup>に報告した二河川における川角橋での降雨時河川水質調査と、1981年2月16日の徳法橋での調査、計5回の実測負荷量と流量データを基に、降雨時におけるSS、COD、TOC、T-N及びT-Pの回帰モデルの検討と降水量-有効雨量関係式を求めた。このときの降水量、対象流域面積等は表1のとおりである。

次に、年間流出負荷量はCODについて1979~1981

表1 調査の概要

調査年月日	調査地点	流域面積 (km <sup>2</sup> )	降水量 (mm)
1978. 9. 29	川角橋	23	22
1979. 1. 18	川角橋	23	8
6. 6	川角橋	23	7
9. 3	川角橋	23	72
1981. 2. 16	徳法橋	5.5	21

年度の3ヶ年を対象とし、川角橋の公共用水域水質測定結果<sup>10)</sup>の平均水質及び平均流量から算出した値と、回帰モデル式及び降水量-有効雨量関係式から推定した値を求め、両者の比較を行った。また、1981年度については、回帰モデル式等から川角橋でのCODの月別流出負荷量の推定も行った。

なお、降水量は回帰モデルの検討では調査流域内の呉地浄水場、月別、年間流出負荷量の算定では川角橋から約10km下流の呉測候所のデータをそれぞれ引用した。

#### 4. 結果と考察

##### 4.1 回帰モデルの整合性

二河川上流部における降雨時の有効雨量とCODの比累加流出負荷量との関係を両対数紙上にプロットすると、図1のようになり、この関係から回帰モデル式を求めると  $\Sigma L/A = 8.38(\Sigma Q/A)^{1.37}$  となる。また、同様にSS、TOC、T-N及びT-Pについてあてはめると次のような回帰式が得られる。

SS:  $\Sigma L/A = 13.2(\Sigma Q/A)^{2.06}$  (r:0.914)  
 TOC:  $\Sigma L/A = 7.55(\Sigma Q/A)^{1.40}$  (r:0.936)  
 T-N:  $\Sigma L/A = 2.87(\Sigma Q/A)^{1.04}$  (r:0.947)  
 T-P:  $\Sigma L/A = 0.50(\Sigma Q/A)^{1.11}$  (r:0.911)

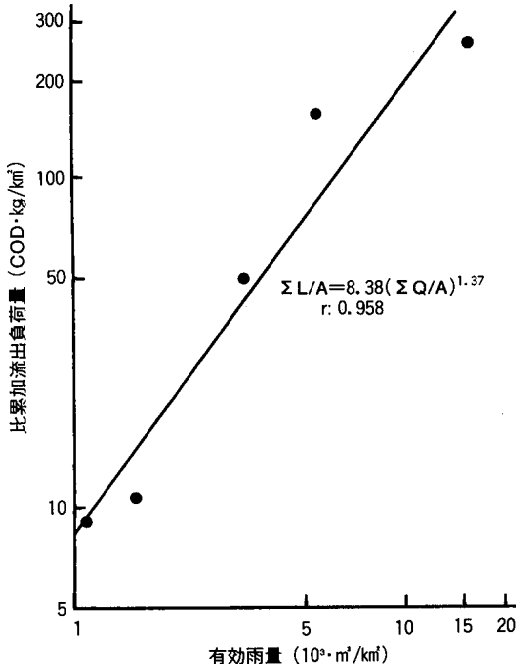


図1 各降雨におけるCODの比累加流出負荷量と有効雨量との関係

このように、有効雨量と各水質の比累加流出負荷量との関係は、調査回数が5回と少ないが、それぞれ良好な関係が認められる。このことは、前報<sup>9)</sup>に述べたように、これらの水質の降雨時流出パターンが懸濁成分に大きく左右されていることからもうかがえる。したがって、二河川上流部で求めた各水質の回帰モデル式は一応妥当であると考えられる。なお、この各水質の有効雨量と比累加流出負荷量との関係は、海老瀬<sup>5)</sup>が報告した琵琶湖、霞ヶ浦の流入河川での関係の範囲内に収まっており、特に、T-Pでは回帰モデル式自体ほぼ一致している。

ところで、この回帰モデル式を使って、各降雨ごとの流出負荷量を系統的に把握する際には、有効雨量を常時観測しておく必要がある。しかし、当該河川のような自動流量観測点のない中小河川では、有効雨量から降雨時の流出負荷量の算定は不可能となる。そこで、データが容易に入手できる降水量から有効雨量を推定するため、二河川上流部における5降雨の降水量と有効雨量との関係を調べた。その結果を図2に示す。

これを見ると、両者の関係はほぼ直線上にあり系統的な流量データがない二河川においても、この関係式から各降雨の有効雨量及び流出負荷量が推定できる。

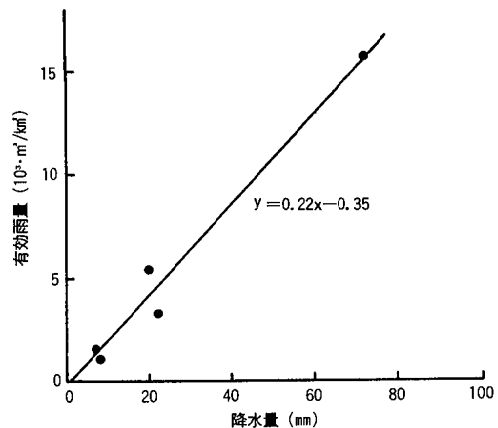


図2 二河川上流部における有効雨量と降水量との関係

以上のことから、海老瀬が提案している降雨時の回帰モデルは、有効雨量あるいは降水量が既知であれば、懸濁成分のウエイトが大きい水質の流出負荷量を算出する場合、有用なモデルになると考えられる。さらに、流域特性のかなり異なる数種類の河川が流入する受水域に対しては、各河川での降雨時の回帰モデル式をそれぞれ作り、これらを組合せることにより降雨時を含めた負荷量の算出が可能となろう。



#### 4.2 応用例

川角橋におけるCODの月別、年間流出負荷量を次のa、bの方法で推定を試みた。

a：過去数年調査してきた川角橋でのBODとCODとの関係式( $COD=0.775BOD+2.15$ )を用いて、公共用水域水質測定結果<sup>10)</sup>のBOD年間平均水質をCODに換算し、それに平均流量を乗じて1日の負荷量を算出し、月別、年間流出負荷量を求める方法である。なお、この値は晴天時流出負荷量とみなすことができる。

b：降水量-有効雨量関係式(図2)及びCOD回帰モデル式( $\sum L/A=8.38(\sum Q/A)^{1.37}$ )から、各降雨における直接流出に伴う負荷量を算出し、その累計負荷量に降雨影響日数を除いた晴天時流出負荷量を加え、月別、年間流出負荷量とする方法である。なお、降雨時の流出負荷量は、今回10mm以上の降雨について算出し、この降雨影響日数は、海老瀬<sup>5)</sup>が適用している日数等を参考にして表2のとおり仮定した。

表2 降雨影響日数

降水量 (mm)	影響日数 (日)	降水量 (mm)	影響日数 (日)
10~30	1.0	81~100	3.0
31~40	1.5	101~120	3.5
41~60	2.0	121~140	4.0
61~80	2.5	141~	5.0

a、bの方法で求めた川角橋でのCOD年間流出負荷量を表3に示す。

これを見ると、年間流出負荷量は晴天時負荷だけを対象としているa法に比べ、降雨時を加味したb法が1979、1981年度で5倍、1980年度で約2.5倍高い値を示している。

なお、1980年度では、他の年度に比べb法の負荷量が大きくなっているのは、降水量が1.5倍あったことを考慮に入れると説明でき、さらに、a法も降雨の影響が年間流出負荷量にかなり含まれたものと思われる。

また、b法の年間流出負荷量は、調査流域内に排出される工場・事業場排水、生活排水等のCOD負荷量

表3 川角橋におけるCODの年間流出負荷量

年 度		1979	1980	1981
流出負荷量				
a	法	33	91	27
b	法	161	226	144

単位：COD・トン/年

113トン/年(1978~1980年度、広島県調べ)の1.3~2.0倍となっている。このことは、晴天時において側溝、河床に一時的に貯留される堆積物の掃流の他に、路面、山地山林からの表面流出、河床付着生物群の剝離掃流がb法によって求めた流出負荷量に寄与することを示唆している。

次に、b法による川角橋での1981年度流出負荷量の月別変動をCODについて見ると図3のようになる。

月別流出負荷量は6、7月の梅雨期に年間流出負荷総量の約50%を占め、12~2月の冬期では5トン以下と少なく、各月の降水量によってかなりの変動が見られる。

また、調査流域内に排出される工場・事業場排水、生活排水などの負荷量が各月一定であると仮定すると、梅雨期の負荷量は路面、山地山林等の非点源からの表面流出が大半を占めていることがうかがえる。

以上述べたように、河川からの流出負荷量は降水量の大きさによって強く左右されるので、回帰モデル式を基にしたb法で月別、年間流出負荷量を算定することが受水域への時系列的な影響を評価する際、より有効な手段となると考える。

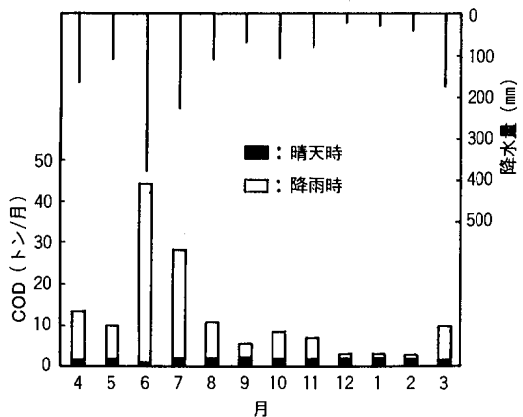


図3 川角橋におけるCODの月別流出負荷量 (1981年度)

#### 5. 要 約

都市小河川において、降雨時における回帰負荷量モデルの整合性を検討し、このモデルを基にして得られる月別、年間流出負荷量を推定し、次のような結果を得た。

- 1) 降雨時における回帰モデルは、二河川においても成立し、懸濁成分の寄与が大きいCOD、T-N、T-Pなどの降雨時流出負荷量を有効雨量、あるいは降

水量から算出できることが確認された。

- 2) 回帰モデルを基にして求められる COD の流出負荷量は、年間で晴天時だけを考慮に入れている負荷量の2.5～5倍と高い値を示した。また、月別では各月の降水量によってかなりの変動があり、梅雨期の6、7月に年間流出負荷量の約50%を占めており、路面、山地山林からの負荷が大きく寄与することが推定された。

### 参 考 文 献

- 1) 中西 弘; 浮田正夫, 宇野良治, 河合泰治, “水質変化予測基本調査報告書”, 土木学会, 1975, pp. 151-179.
- 2) 村上 健, 大島吉雄, 板倉公子, “昭和52年度下水道関係調査研究年次報告集”, 建設省土木研究所, 1978, pp. 203-208.
- 3) 海老瀬潜一, 宗宮 功, 平野良雄, 用水と廃水, 21(12), 1422(1979).
- 4) 市川 新, “都市河川の環境科学”, 東京, 培風館, 1980, pp. 232-233.
- 5) 海老瀬潜一, “陸水域の富栄養化に関する総合研究(V)”, 国立公害研究所, 1981, pp. 77-106.
- 6) 環境庁水質保全局, “非特定汚染源による汚染防止対策調査検討会中間報告書”, 1982, 201p.
- 7) 田口 哲, 広島県環境センター研究報告, 2, 23 (1981).
- 8) 田口 哲, 榑 美代子, 広島県環境センター研究報告, 3, 49(1982).
- 9) 田口 哲, 広島県環境センター研究報告, 2, 28 (1981).
- 10) 広島県環境保健部, “公共用水域の水質測定結果報告書”, 1979-1981年度版.

# 生活排水に関する研究(第4報)

—生活雑排水の汚濁負荷とその由来について—

橋本敏子, 田口 哲, 岡本 拓

(1983年7月4日受理)

## Studies on Household Waste Water. IV.

Pollutant Load and Itemization  
of Gray Water

Toshiko HASHIMOTO, Satoshi TAGUCHI and Taku OKAMOTO

### 1. はじめに

近年, 宅地開発等による人口の集中化に伴い, これに隣接する公共用水域では, 生活排水による汚濁が問題となっている。生活排水は, 尿尿排水と雑排水に分けられるが, 公共下水道の普及率が広島県では昭和56年度末現在で20%<sup>1)</sup>と低いとため, 未処理で排出されている雑排水が多く, 特にこれが都市河川に与える影響が大きいのと思われる。そのため, 雑排水による汚濁の早急な削減対策が望まれているが, これには雑排水に占める洗面, 厨房, 洗たく, 入浴等個々の用途別排水の汚濁寄与率を把握することが必要である。その汚濁寄与率を算出するもとなる用途別原単位については, これまでも種々の報告<sup>2-5)</sup>があるが, 団地排水等の実態との整合性をもった報告は数少ない。

そこで, 今回は団地からの排水を対象として, 水質実態調査, 及びアンケート調査を行い, 用途別原単位等を参考にして団地排水中の用途別負荷量の雑排水に占める割合を検討したので報告する。

### 2. 調査の概要と分析方法

#### 2.1 調査の概要

調査対象団地は人口3,152人, 戸数814戸の中規模団地で, 排水処理は合併処理で行われている。

1981年2月に行った団地排水実態調査及びアンケート調査の結果から用途別排水の雑排水に占める汚濁寄与率を算定した。

用途別負荷量の雑排水に占める割合は, 総負荷量とその経時変化が実測負荷量と計算負荷量の間でほぼ一

致していることを確かめた上で, 計算負荷量から尿尿負荷量を差し引いて算定する方法を用いた。

#### 2.2 実測負荷量と計算負荷量

団地排水実態調査は, 実測負荷量の総量とその経時変化を求めるために行ったもので, 処理施設の汚水流入口で6時から24時まで1時間毎に採水しBOD及びT-Pを測定した。

洗面, 厨房, 洗たく, 入浴, 尿尿などの用途別負荷量は用途別原単位とアンケート調査の数値から求めた。これらの総和が計算負荷総量である。用途別負荷量の経時変化についても上記のデータから求めたが, 尿尿だけは団地排水実態調査で行った尿素及びコプロスタノール負荷量の経時変化を参考にして求めた。

#### 2.3 用途別原単位

用途別原単位を取りまとめて表1に示す。このうち, 洗面, 厨房, 入浴排水の用途別原単位は, 昭和55年度<sup>6)</sup>と昭和56年度に広島県が調査を行ったもので, その結果を取りまとめて使用した。ただし, 厨房排水中の夕食準備及び後片づけ排水は, 食事の準備及び後片づけ排水(広島県調査)の原単位に米の研ぎ汁を加味したものである。また, 広島県が行った厨房排水は夕食を対象としたもので, 朝食と昼食は一般的に夕食より負荷量が少ないと考えられるため, 朝食と昼食の準備及び後片づけ排水の原単位は上記広島県調査の数値の1/2量とした。

洗たく排水の原単位については, 1981年に調査<sup>7)</sup>した各種洗剤の汚濁負荷量の結果を用いた。ここで, BODについては, 実測のTOC値を山根<sup>8)</sup>の資料を参

考にしてBODに変換した。尿尿排水の原単位については、兼子ら<sup>3)</sup>の新鮮尿尿の大人1人当たりの原単位を用いた。ただし、0～12才については、大人の1/2量を原単位とした。

表1 用途別原単位

排水の種類	BOD g/人・日	T-P g/人・日	
洗面	0.45	0.12	
厨房 (朝・昼食)	準備	1.3	
	後片づけ	2.2	
	(夕食)	準備	5.7
		後片づけ	6.7
洗たく	有リン洗剤	3.5	
	無リン洗剤	2.4	
	粉石けん	13	
	粉石けん	13	
入浴		7.1	
		0.003	
尿尿 <sup>a)</sup>	尿	14	
	尿	8.2	

a) 兼子ら<sup>3)</sup>による

## 2.4 アンケート調査

アンケート調査で次のことを把握した。

- 1) 洗面及び厨房排水に寄与した人数
- 2) 洗たく及び入浴を行った戸数
- 3) 尿及び尿の団地内外別, 大人, 子供別排出回数
- 4) 洗面, 厨房, 洗たく, 入浴排水の排出時間帯

以上のことから, 調査当日の用途別排水に寄与した人数と, 用途別排水の全排出人数に対する時間別排出人数の割合を求めた。

なお, アンケートは団地内の全家庭に配布し, その回収率は83%であった。

## 2.5 分析方法

分析方法の概略は次のとおりである。

BOD: JISK0102-1981. 21の方法によった。

T-P:  $K_2S_2O_8$  を用いて100℃の沸とう水浴中で加熱分解後<sup>9)</sup>  $PO_4-P$  として測定した。

尿素: 湖水・海水の分析<sup>10)</sup>の方法によった。

コプロスタノール: 立川ら<sup>11)</sup>の方法によった。

## 3. 結果と考察

### 3.1 用途別排水の排出状況

調査当日の用途別排水に寄与した推定人数を表2に示す。

表2 排水に寄与した推定人数

排水の種類	排水に寄与した推定人数 人分/日	推定人数の割合 <sup>a)</sup> %
洗面	3,152	100
厨房	朝食	2,774
	昼食	1,639
	夕食	3,026
洗たく	2,192	70
入浴		2,459
		78
尿尿	尿	2,853
	尿	2,423
		91
		77

a) 団地全体の人数に占める排水に寄与した推定人数の割合

このうち, 洗たく排水の使用洗剤別推定人数は, 有リン洗剤846人分, 無リン洗剤731人分, 粉石けん615人分であった。また, 尿尿排水に寄与した人数については, 尿は12才以下が836人分, 13才以上が2,017人分, 尿は12才以下が750人分, 13才以上が1,673人分であった。団地全体の人数に占める排水に寄与した推定人数の割合を見ると, 洗面, 夕食はほとんどの人が, 昼食は約半数の人が団地内で行っていた。また, 洗たくは約7割, 入浴は約8割の人数分の排水が団地から排出されていた。尿尿排水については, 尿が約9割, 尿が約8割団地内から排出されていた。

次に, 尿素及びコプロスタノール負荷量の経時変化を図1に示す。

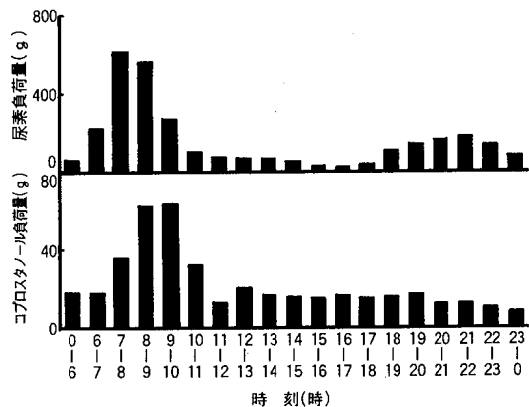


図1 尿素及びコプロスタノール負荷量の経時変化

これら両負荷量とも6～10時に大きな山があり, この時間帯に排出される負荷量は尿素で1日の負荷量の58%, コプロスタノールでは44%を占めていた。

次に, 表2の排水に寄与した推定人数を100%として, 用途別排水の全排出人数に対する時間別排出人数の割

合をアンケート調査と図1の尿素及びコプロスタノールの経時変化から求めたのが図2である。

用途別排水毎に排出人数の割合の高い時間帯を見ると、洗面排水と朝食に伴う厨房排水は6～9時、洗た

く及び尿尿排水は6～10時、昼食に伴う厨房排水は11時～14時、夕食に伴う厨房排水は16～22時、入浴排水は18時～24時となっていた。

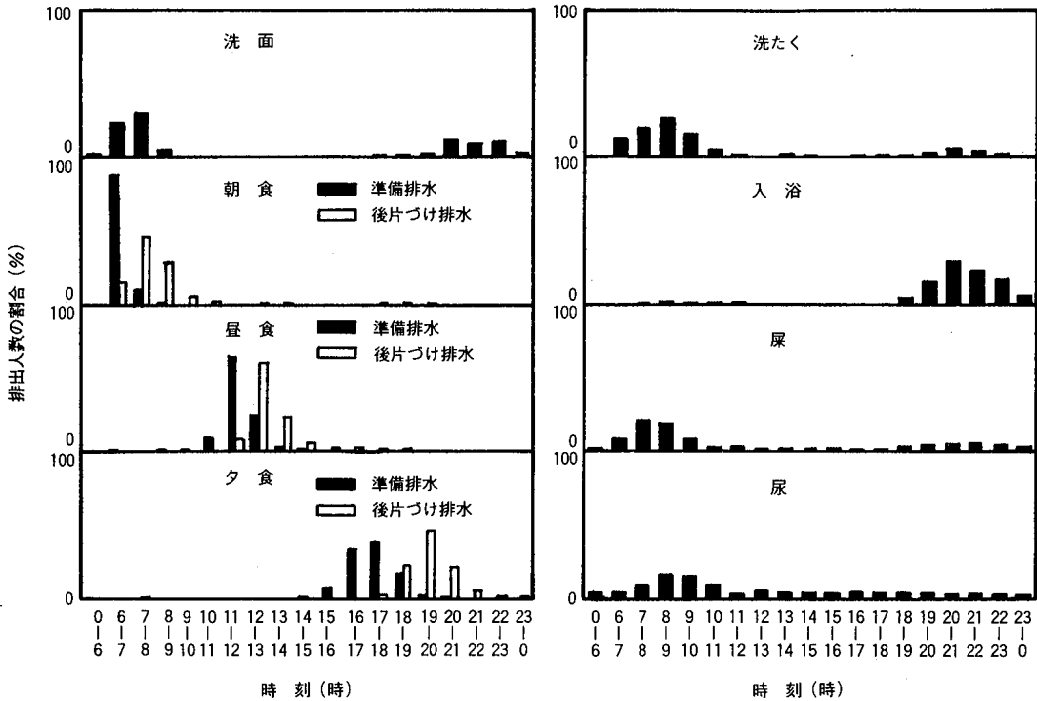


図2 用途別排水の全排出人数に対する時間別排出人数の割合

### 3.2 実測負荷量と計算負荷量の比較

表1の用途別原単位と表2の排水に寄与した推定人数からBOD、T-Pの計算負荷総量を求め、図2の時間別排出人数の割合に応じて計算負荷量の経時変化を算出した。これらと実測負荷量の総量及び経時変化とを比較したものが図3である。

BODの計算負荷総量は130kgで、実測負荷総量150kgの91%を、またT-Pの計算負荷総量4.9kgは実測負荷総量5.2kgの94%を示し、BOD、T-Pとも両負荷総量の差はわずかであった。従って、洗面、厨房、洗たく、入浴、尿尿排水の用途別で、生活排水のほとんどが説明されることになる。なお、計算負荷総量において、雑排水と尿尿排水の比率はBODで1:0.6、T-Pで、1:1.5であった。

次に、実測負荷量と計算負荷量の経時変化について見ると、BODは実測、計算の両負荷量とも午前

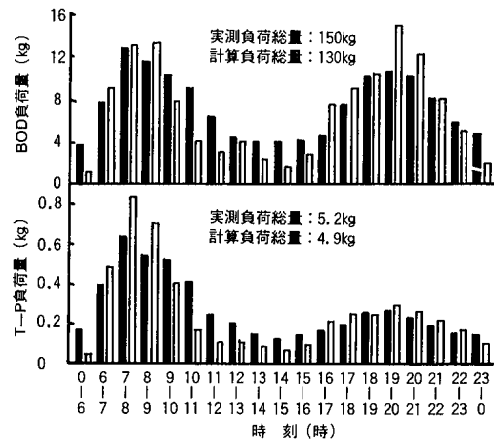


図3 実測負荷量と計算負荷量の経時変化  
 ■ 実測負荷量 □ 計算負荷量

～9時に、午後は18～21時に高い値を示し、昼間の11～16時は低い値を示した。また、T-Pは実測、計算の両負荷とも、午前は6～10時に高い値を示し、昼間は低く、午後は、なだらかな山を示していた。そこで、各時間帯毎の実測負荷量と計算負荷量の相関を見ると、BODは $r=0.766$ 、T-Pは $r=0.865$ と危険率1%で有意な相関を示していた。このように実測、計算両負荷量の経時変化がよく一致していることは、用途別原単位とアンケート調査結果が信頼性の高いものであることを示唆している。

### 3.3 用途別負荷量の経時変化

図3の計算負荷量から尿尿排水を除外し、雑排水だけのBOD及びT-P負荷量として、その経時変化を用途別に分けて表したのが図4である。

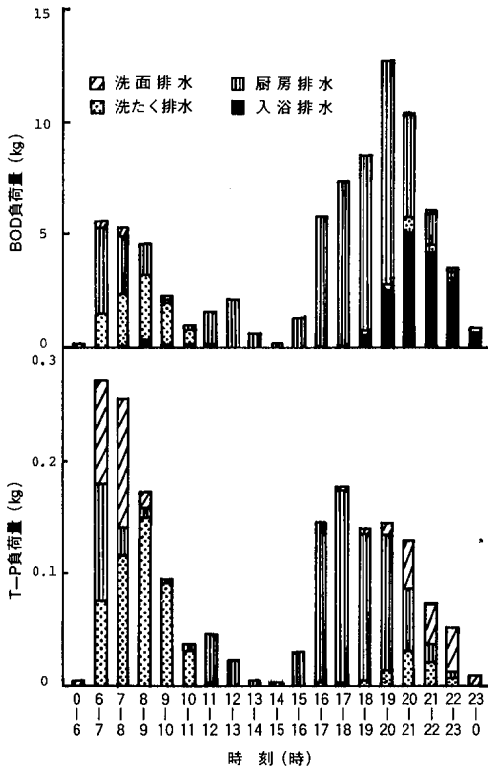


図4 用途別負荷量の経時変化

雑排水の汚濁負荷量の経時変化はBOD、T-Pともに7時前後と19時前後に1回ずつの山が見られ、BODは約7割が午後には排出されるのに対して、T-Pは午前と午後ほぼ同量の負荷が排出されていた。

用途別に見ると、BODについては6～12時は厨房及び洗たく排水が多く、16～24時は厨房及び入浴排水が大部分を占めた。また、T-Pについては6～12時は洗たく及び洗面排水が16～24時は厨房排水が大部分を占めていた。このように、雑排水に占める用途別排水の汚濁負荷の割合は、時間帯により大きく異っている。

### 3.4 雑排水の汚濁負荷量とそれに占める用途別負荷量の割合

図4の用途別負荷量の経時変化と団地内人数から、1人1日当たりの雑排水の汚濁負荷量と、用途別負荷量の雑排水に占める割合をBOD及びT-Pについて求めたものが図5である。

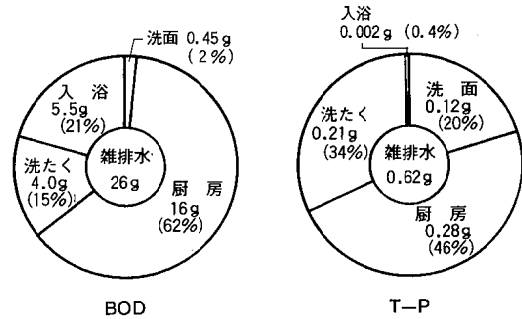


図5 1人1日当たりの雑排水の汚濁負荷量と用途別負荷量の雑排水に占める割合

雑排水のBOD負荷量は26g/人・日で建設省<sup>2)</sup>、兼子ら<sup>3)</sup>、桜井ら<sup>4)</sup>の31～33g/人・日と比較すると若干低く、千葉県<sup>5)</sup>の17g/人・日と比較すると約1.5倍の値となった。また、T-P負荷量0.62g/人・日は建設省<sup>2)</sup>の $PO_4-P$ 負荷量0.98g/人・日に比較すると約6割の値を示し、兼子ら<sup>3)</sup>のT-P負荷量0.68g/人・日とはほぼ一致し、桜井ら<sup>4)</sup>の0.46g/人・日、千葉県<sup>5)</sup>の0.42g/人・日より若干高かった。これらの違いは調査時期、調査方法、地域的な差等から生じたものであろう。たとえば、建設省の $PO_4-P$ 負荷量が多かったのは、この調査が1971年に行われたもので、有リン洗剤が大部分の家庭で使用されていた時期であり、洗たく排水が $PO_4-P$ の排出に大きく寄与していることによるものであろう。

用途別排水の雑排水に占める汚濁負荷の割合については、BODは厨房排水が62%で最も多く、次は入浴排水が21%、洗たく排水が15%を占め、洗面排水は2%

と最も少なかった。また、T-Pは厨房排水が46%でBODと同様に最も多く、次は洗たく排水が34%、洗面排水が20%を占め、入浴排水は0.4%と最も少なかった。このうち、洗たく排水中のT-Pは洗剤中のトリポリリン酸ナトリウム等に起因している。ここで、洗面排水が雑排水中のT-Pに20%も寄与していることが注目される。これは、練はみがき中の研磨剤として含まれているリン酸水素カルシウムによるものと考えられる。実際に10種類の練はみがき中のT-Pを測定した結果<sup>12)</sup>、1g中に平均63mg存在していた。これから逆算して洗面排水のT-P負荷量0.12gがすべて練はみがきに由来するものとすれば、練はみがき約2gに相当することになる。

以上の結果から、雑排水のBOD及びT-P負荷の削減対策としては、厨房排水について行うのが最も効果的であると思われる。

## 5. 要 約

生活雑排水の汚濁負荷削減の検討資料として、用途別排水の雑排水に占める汚濁負荷の割合を団地排水実態調査等から検討し、次の結果を得た。

- 1) BOD及びT-Pについて、団地排水実態調査から算出した実測負荷量と用途別原単位、及びアンケート調査から算出した計算負荷量はほぼ一致し、用途別原単位及びアンケート調査の信頼性が確認された。
  - 2) 用途別排水の雑排水に占める汚濁負荷の割合は、時間帯により大きく異っていた。
  - 3) 1人1日当たりの雑排水の汚濁負荷量はBOD 26g、T-P 0.62gであった。
  - 4) 1日における用途別排水の雑排水に占める汚濁負荷の割合はBOD及びT-Pとも厨房排水が最も大きかった。従って、雑排水のBOD及びT-Pの削減対策は、厨房排水について行うのが最も効果的であると思われる。
- おわりに、本調査の実施にあたり、種々の御協力を

いただいた元広島県水質保全課企画係の津田課長補佐兼係長、竹林主事、谷本主事に深謝いたします。

なお、この報告の要旨については、第17回水質汚濁学会(1983年3月、東京)で発表した。

## 参 考 文 献

- 1) 広島県環境保健部、広島県環境白書、昭和57年8月、pp.61.
- 2) 建設省都市局下水道部、家庭下水の汚濁負荷量の原単位に関する報告書、昭和46年7月。
- 3) 兼子 崇、杉下 進、高橋信司、第14回下水道研究発表会講演集、東京、1977-10、pp.119.
- 4) 桜井敏郎、竹田 茂、小川雄比古、田所正晴、高橋一三、神奈川県衛生研究所研究報告、9、55-56(1979).
- 5) 千葉県水質保全研究所、生活雑排水による汚濁負荷・洗剤に関するアンケート調査、昭和55年8月。
- 6) 広島県、生活排水浄化対策事業結果報告書、昭和57年3月。
- 7) 橋本敏子、田口 哲、近藤 啓、広島県環境センター研究報告、3、55-59(1982).
- 8) 山根敦子、岡田光正、須藤隆一、第15回水質汚濁研究会年次学術講演会講演集、東京、1977-10、pp.41.
- 9) 環境庁水質保全局編、瀬戸内海栄養塩類収支挙動調査のための水質等試験方法、昭和50年10月、pp.83-86.
- 10) 小山忠四郎、半田暢彦、杉村行勇、湖水・海水の分析、講談社、東京、1972、pp.71-72.
- 11) 立川 涼、伊藤治郎、脇本忠明、農化、51、315(1977).
- 12) 橋本敏子、未発表。

# 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 —

伊達悦二

(1983年7月8日受理)

## Studies on Material Circulation in Hiroshima Bay. III.

— Chemical Composition of Particulate Matter —

Etsuji DATE

### 1. はじめに

内湾の富栄養化は植物プランクトン及び動物プランクトンの増殖により、透明度の低下やCODの増加、あるいは、これらの分解に伴う貧酸素水塊の出現など二次的な水質汚濁をもたらすなどの社会的問題となっている。広島湾においても夏場、植物プランクトンの増殖により透明度や濁度(光透過率)の低下、底層においては貧酸素水塊や高濃度栄養塩の存在にみられるように水質悪化が認められた<sup>1,2)</sup>

動・植物プランクトンの増殖は換言すれば懸濁物の増加を意味し、栄養塩の下層への輸送としての役割をもつ。一方、懸濁物は分解していくが、その存在量が多いほど多量の溶存酸素を消費し、あるいは多量の栄養塩を回帰することになり、水質に与える影響も大きい。

本報告では前報<sup>2)</sup>で行った栄養塩調査のデータをもとに懸濁物の化学組成について検討を行った。

### 2. 調査と方法

調査は Fig. 1 に示した広島湾内の沿岸部4地点(St. 1, 2, 5, 8)、沖合部4地点(St. 3, 4, 6, 7)で、調査期間及び測定方法は前報<sup>2)</sup>の通りである。測定した項目は、クロロフィルa (Chl-a)、フェオフィチン (Phaeo.)、懸濁態有機炭素 (POC)、懸濁態有機窒素 (PON)、懸濁態有機リン (POP)、浮遊物質 (SS) である。なお、SSは St. 1 ~ 4 において1979年4月から1981年3月まで測定し、方法は Whatman GF/C ろ紙を用い、ろ過後水洗しろ紙を105℃で2時間乾燥、デシケータ中で放冷後秤量した。なお、SS以外の懸濁物の測定についてはろ過後の水洗処理は行っていない。

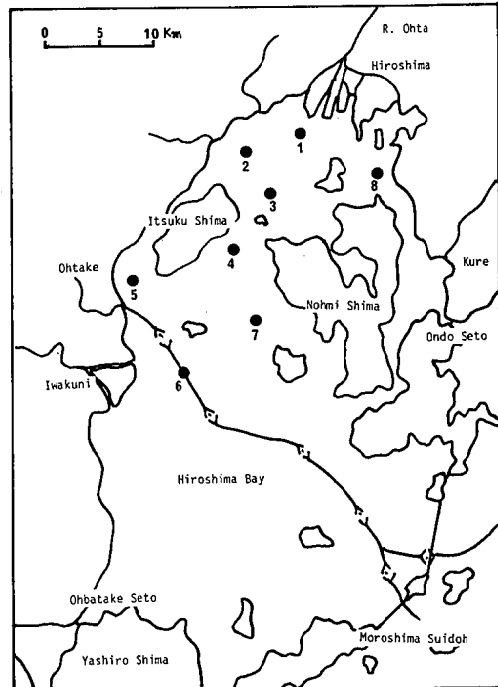


Fig. 1. Map of Hiroshima Bay showing sampling station

### 3. 結果と考察

#### 3.1 懸濁物の濃度

Table 1 に調査期間における SS、懸濁態有機物 (POM: POC, PON, POP)、Chl-a、Phaeo. の平均濃度を水深ごとに示す。

SSは1.6~3.3mg/l (平均2.3mg/l) で沖合より沿岸部が若干高い値となっている。水深別に見ると各地



点とも表層と底層で高くなる傾向を示した。表層での高値は一次生産者である植物プランクトンによるものであり、底層では上層からのSS成分の沈降に加えて底泥のまき上げの影響が考えられる。

POC, PON, POP, Chl-a, Phaeo. はそれぞれ170~540  $\mu\text{g}/\text{l}$  (平均310  $\mu\text{g}/\text{l}$ ), 28~88  $\mu\text{g}/\text{l}$  (50  $\mu\text{g}/\text{l}$ ), 3.1~13  $\mu\text{g}/\text{l}$  (6.6  $\mu\text{g}/\text{l}$ ), 0.9~7.3  $\mu\text{g}/\text{l}$  (2.9  $\mu\text{g}/\text{l}$ ), 0.5~2.6  $\mu\text{g}/\text{l}$  (1.2  $\mu\text{g}/\text{l}$ ) の範囲

にあり、いずれも沖合より沿岸部で高くなっている。これら懸濁物の垂直分布を見ると、各項目とも表層から底層にかけて減衰するパターンを示している。ここで表層での存在量を100%として底層での存在割合を見ると、沖合の St. 6, 7 を除いて POM 及び Phaeo. は50~60%, Chl-a は50%以下となり、懸濁物の沈降過程において特に Chl-a の分解速度が POM, Phaeo. に比べ速いことがうかがえる。

Table. 1. Concentration of particulate matter in Hiroshima Bay.

Dep m	SS mg/l	POC $\mu\text{g}/\text{l}$	PON $\mu\text{g}/\text{l}$	POP $\mu\text{g}/\text{l}$	Chl-a $\mu\text{g}/\text{l}$	Phaeo $\mu\text{g}/\text{l}$	Dep m	POC $\mu\text{g}/\text{l}$	PON $\mu\text{g}/\text{l}$	POP $\mu\text{g}/\text{l}$	Chl-a $\mu\text{g}/\text{l}$	Phaeo $\mu\text{g}/\text{l}$	
St. 1	1	2.5	500	88	13	7.1	1	430	72	8.6	4.3	1.6	
	3	1.4	460	78	11	6.3	3	360	60	8.0	3.5	1.6	
	6	1.9	370	63	8.7	4.9	1.5	8	290	50	7.1	2.7	1.4
	10	1.9	330	54	6.8	3.2	1.2	(B-1) 17	260	40	4.9	2.0	0.9
(B-1)	14	3.3	300	46	6.2	2.3	1.2						
St. 2	1	2.8	490	84	13	7.3	2.4	1	250	39	5.2	1.4	0.7
	3	2.7	460	79	10	5.9	2.1	4	210	35	4.3	1.3	0.6
	6	2.4	420	72	9.9	5.1	1.9	10	210	35	4.0	1.1	0.7
	10	2.1	320	55	8.0	3.8	1.6	20	170	28	3.4	1.1	0.6
	(B-1)	12	2.9	300	50	6.8	2.9	1.5	(B-1) 30	210	34	4.0	1.1
St. 3	1	2.2	390	68	8.9	4.9	1.5	1	210	38	3.7	0.9	0.6
	4	2.0	390	67	8.9	5.0	1.6	4	200	31	3.1	0.9	0.5
	8	1.8	310	56	7.4	3.6	1.2	10	220	32	3.4	0.9	0.5
	13	1.9	230	40	5.5	2.7	1.0	20	180	28	3.4	1.0	0.7
	18	2.5	220	37	4.3	1.8	1.0	(B-1) 33	180	29	3.7	1.2	0.7
	(B-1)	22	2.8	220	27	4.6	1.4	0.8					
St. 4	1	1.9	310	51	6.8	3.1	1.1	1	540	74	10	3.8	2.2
	4	1.8	290	48	6.5	2.8	1.0	3	450	66	8.3	3.3	1.9
	8	1.6	250	42	5.6	2.5	0.9	10	280	45	6.2	2.3	1.6
	13	1.7	230	36	4.7	2.1	0.8	18	220	34	5.2	1.4	0.9
	18	2.0	210	34	4.3	1.8	0.6	(B-1) 18	220	34	5.2	1.4	0.9
	(B-1)	23	2.1	220	36	4.0	1.6	0.7					
	34	2.6	210	32	4.3	1.3	0.7						

B-1: 1m upper layer from bottom

### 3.2 懸濁物に占める POM, Chl-a 量の割合

SS を懸濁物総量とし、懸濁物中に占める POM, Chl-a 量の割合を求めたものを Table. 2 に示す。

懸濁物中の POC, PON, POP, Chl-a の割合はそれぞれ7.8~20%, 1.2~3.5%, 0.16~0.32%, 0.05~0.28%となり、各項目とも沖合に比べ沿岸部での割合が大きく、その傾向は POP, Chl-a においてより顕著である。Chl-a の比率が沖合より沿岸部で高いこと、また、Table. 1 から求めた St. 1, 2 の表層の C, N, P の原子比が99:15:1でこの比は Fleming<sup>3)</sup> が報告したプランクトンの平均原子比 C:N:P=106:16:1 にほぼ一致していることから沿岸部の懸濁物の起源は主に内部生産性のものであることが推察される。それゆえ、沿岸部に比べ沖合で懸濁物中に占める有機物量の割合が低くなっているのは、主として沿岸部で内部

生産された懸濁態有機物の一部が、分解を受けながら潮流によって沖合に拡散している結果を反映しているものと考えられる。

次に、垂直分布を見ると、各地点とも各項目の存在割合は10m層まではほぼ一定しており、それ以下の層でかなり急激に低下していることが注目される。ただし、St. 2 の POP, Chl-a については1mと3mとの間で急激な低下が認められる。Table. 1 の POM の垂直分布では表層から一様に減少し、このような変化は認められない。このように沿岸、沖合ともにほぼ10m層を境に懸濁物中の有機物量が急速に低下しているのは、この層を境にして生産層と分解層が形成されているためと考えられる。これら4地点の調査期間中の平均透明度は約5mとなっており、透明度の2~3倍を有光層と考えれば、10mを境にこのような変化が生じることとは説明される。また、B-1m層での急激な低

Table. 3 Chemical composition ratio in POM in Hiroshima Bay.

Dep. m	C/N mg/mg	C/P ‰	N/P ‰	C/Chl-a ‰	N/Chl-a ‰	P/Chl-a ‰	Dep. m	C/N mg/mg	C/P ‰	N/P ‰	C/Chl-a ‰	N/Chl-a ‰	P/Chl-a ‰
1	5.9	42	7.0	84	14	2.0	1	6.0	54	9.2	85	14	1.7
3	6.0	43	7.2	78	13	1.8	3	5.9	46	7.7	82	14	1.8
6	5.9	48	8.2	81	14	1.7	8	5.9	44	7.5	92	15	2.1
10	6.2	48	7.8	86	14	1.8	(B-1)17	6.3	52	9.2	102	16	1.9
(B-1)14	6.5	51	7.7	112	17	2.2	ave.	6.0	49	8.4	90	15	1.9
ave.	6.1	46	7.6	88	14	1.9	1	6.4	50	7.9	150	23	3.3
1	6.0	41	6.5	70	11	1.7	4	6.2	54	9.2	164	25	3.1
3	5.8	43	7.3	65	11	1.5	10	6.2	59	10	142	23	2.5
6	6.0	46	7.3	69	11	1.5	20	6.2	61	9.7	139	22	2.6
10	5.9	42	7.1	71	12	1.7	(B-1)30	6.3	53	8.4	146	23	2.6
(B-1)12	6.1	47	7.9	89	15	1.9	ave.	6.3	55	9.0	148	23	2.8
ave.	6.0	44	7.2	73	12	1.7	1	6.1	67	12	166	30	2.8
1	5.7	46	8.8	78	15	1.7	4	6.4	66	11	177	28	2.9
4	5.9	47	8.1	75	13	1.6	10	6.7	73	11	178	26	2.8
8	5.7	42	7.8	76	14	1.8	20	6.6	58	9.0	133	20	2.4
13	6.0	46	7.8	83	14	1.8	(B-1)33	6.4	55	8.7	123	19	2.3
18	6.1	43	8.9	100	17	1.9	ave.	6.4	64	10	155	25	2.6
(B-1)22	6.3	52	8.3	119	19	2.3	1	7.7	55	8.0	102	15	2.1
ave.	6.0	46	8.3	89	15	1.9	3	6.9	53	7.9	96	14	2.0
1	6.2	48	7.9	92	15	1.9	10	6.6	48	7.4	83	13	1.9
4	6.1	48	7.9	92	15	1.9	(B-1)18	6.5	45	6.9	96	17	2.5
8	6.2	48	7.6	101	16	2.1	ave.	6.9	50	7.6	94	15	2.1
13	6.4	49	8.0	98	16	2.0	1	7.7	55	8.0	102	15	2.1
18	6.3	53	8.4	100	16	1.9	3	6.9	53	7.9	96	14	2.0
23	6.1	50	8.5	131	22	2.6	10	6.6	48	7.4	83	13	1.9
(B-1)34	6.8	51	7.3	132	19	2.6	(B-1)18	6.5	45	6.9	96	17	2.5
ave.	6.3	50	7.9	107	17	2.1	ave.	6.9	50	7.6	94	15	2.1

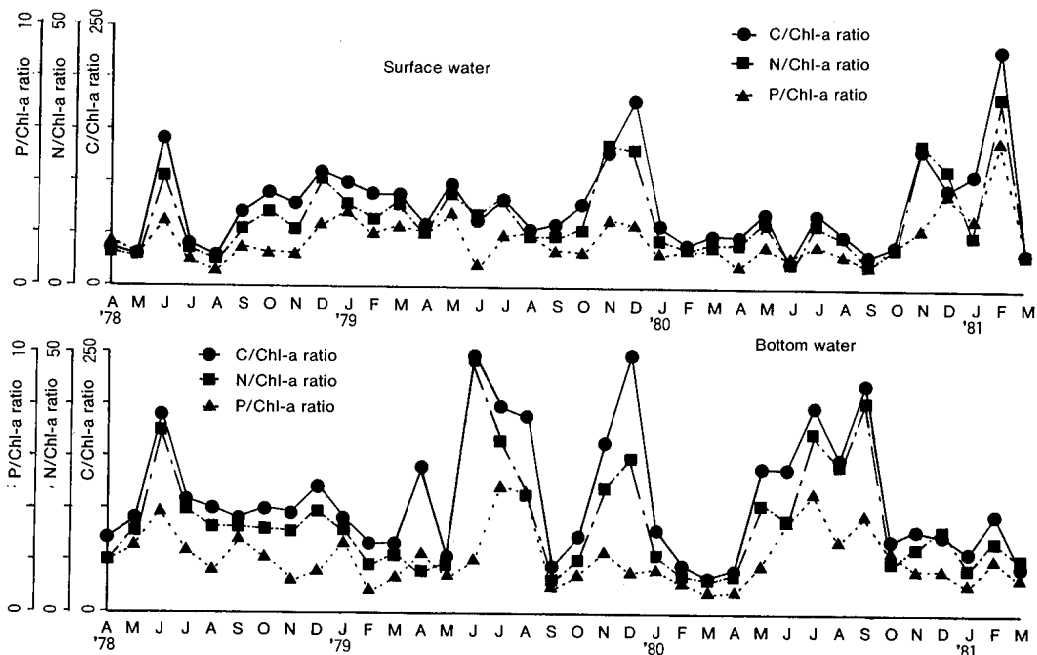


Fig. 2. Seasonal change in C/Chl-a, N/Chl-a and P/Chl-a ratio at St. 1.

下は底泥のまき上げがかなり影響しているものと考えられる。

Table. 2 Percentage of particulate matter in SS unit(%)

Dep(m)	POC	PON	POP	Chl-a
1	20	3.5	0.52	0.28
3	19	3.2	0.47	0.26
St. 1 6	19	3.3	0.45	0.26
10	17	2.8	0.35	0.17
(B-1) 14	9.0	1.3	0.18	0.07
1	17	3.0	0.48	0.26
3	17	2.9	0.40	0.22
St. 2 6	17	3.0	0.41	0.21
10	15	2.6	0.38	0.18
(B-1) 12	10	1.7	0.23	0.10
1	17	3.0	0.40	0.22
4	19	3.3	0.44	0.25
8	17	3.1	0.41	0.20
St. 3 13	12	2.1	0.28	0.14
18	8.8	1.4	0.17	0.07
(B-1) 22	7.8	1.3	0.16	0.05
1	16	2.6	0.35	0.16
4	16	2.6	0.36	0.16
8	15	2.6	0.35	0.16
St. 4 13	13	2.1	0.27	0.12
18	10	1.7	0.21	0.09
23	10	1.7	0.19	0.08
(B-1) 34	8.0	1.2	0.16	0.05

### 3.3 POMの化学組成と季節変化

広島湾におけるPOMの化学組成比の平均値の垂直分布をTable. 3に示す。

広島湾におけるC/N比は5.7~7.7(平均6.3)で、地点間の違いはなかった。この値はHanda<sup>5,6)</sup>が北西太平洋の有光層で測定したC/N比5.5~7.0(平均6.6)、あるいはParsonsら<sup>7)</sup>が実験室内で培養した海産微細藻類のC/N比4.3~9.0(平均6.5)と近似しており、広島湾におけるPOMへの内部生産の寄与が大きいことを示している。また、水深別の違いはあまりなく、外洋で見られるような蛋白質の分解に伴うC/N比の増大<sup>8)</sup>は見られなかった。このことは内湾のような浅海ではPOMの沈降過程で、有機物の種類による分解速度の差異は認められないことを示すものである。

C/P比は41~73(平均51)の範囲で沿岸のSt. 1, 2の平均が45であるのに対し沖合のSt. 6, 7は60前後とかなり高く、特にSt. 7の表層から10m層までの平均は69となっている。Stricklandら<sup>9)</sup>が行ったプランクトンの室内培養実験で、プランクトン中のC/N/P比は栄養条件によりかなり異っており、C/N/P比

が条件によって大きく変動することを示している。広島湾での沿岸部と沖合(主としてSt. 6, 7)で見られるC/P比の大きな違いは、沖合でのリン濃度が沿岸部に比べ低いなどの栄養条件が違うことに起因しているものと考えられる。Holm-Hansen<sup>10)</sup>は外洋でのC/P比は表層で36、深層で50~90を得ており、半田<sup>8)</sup>は沈降過程での有機物種の分解速度の違いがうかがわれたとしているが、広島湾の場合はこのような水深方向の変化は見られなかった。

N/P比は6.5~12(平均8.3)でC/P比と同じく沿岸部より沖合で高くなっており、POM中のリンの比率が小さくなっている。

C/Chl-a(Phaeoを含む)比は65~178(平均110)の範囲にあり、沖合で高いことが認められた。垂直分布を見ると、沿岸部では底層になるにつれ高くなる傾向があるが、沖合St. 6, 7では逆の傾向となっている。生きている植物プランクトンのC/Chl-a比は30位といわれており<sup>11)</sup>広島湾の年平均値からみたC/Chl-a比はそれよりかなり高く、このことから懸濁物の大部分がデトライタスの状態で存在していることがわかる。

N/Chl-a比、P/Chl-a比はそれぞれ11~30(平均17)、1.5~3.3(平均2.1)で両比とも沿岸部より沖合で高い値を示している。

St. 1の表層と底層におけるC/Chl-a, N/Chl-a, P/Chl-a比の季節変化をFig. 2に示す。

表層では各比とも冬場で高くなるパターンが見られた。これは、冬場は植物プランクトンの現存量が少くなるためである。一方、底層ではこれらの比は逆に夏場に大きくなる傾向が認められた。これは、夏場における懸濁物の沈降特性とChl-aの分解性に起因しているものと考えられる。すなわち、夏場は水塊が成層を形成するため懸濁物の下層への移行は秋以降の循環期に比べて長くなり、その間に分解しやすいChl-aの比率が減少する。さらに、夏場は水温も高いため冬場に比べて分解作用が促進されることも関係していると考えられる。

## 4. ま と め

広島湾において1978年4月から1981年3月に調査した懸濁物の化学組成について検討した。

1. POM濃度は表層から底層にかけて低くなるが、SSは底層でも高く、底泥のまき上げ、あるいは表層からの懸濁物の沈降による蓄積が示唆された。
2. SSに占めるPOMの存在割合は沖合より沿岸部

で高く、沿岸部で内部生産された懸濁物が分解されながら沖合に拡散していることが推測された。また、水深10m層で急激な低下があり、この層を境にして生産層と分解層が形成されていることが推察された。

3. C/N比は5.7~7.7, C/P比は41~73, N/P比は6.5~12の範囲にあり、水深方向、季節変化には顕著な特徴がなかったが、C/P, N/P比は沿岸部より沖合の方が高かった。
4. C/Chl-a比は65~178, N/Chl-a比は11~30, P/Chl-a比は1.5~3.3となった。特に、広島湾におけるC/Chl-a比は生きているプランクトンの同比30に比べ高く、懸濁物の大部分がデトライタスで占められていることが推察された。また、これらの季節変化は表層で冬高く、底層では夏に高い傾向があった。冬場表層での高値は植物プランクトンの現存量が少ないためであり、夏場底層での高値は懸濁物が沈降していく過程でChl-aの分解がC, N, Pに比べ速いために生じると推察された。

### 参 考 文 献

- 1) 伊達悦二, 星野 響, 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 (1982).
- 2) 伊達悦二, 星野 響, 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 (1982).
- 3) R. H. Fleming, The composition of plankton and units for reporting population and production,

Proc. Sixth Pacific Sci. Cong. Calif., 1939, **3**, 535-540 (1940).

- 4) 西条八束, 宇野木早苗, (堀部純男編), “環境化学としての海洋学3”, 東京大学出版会, 東京, 1979, pp.110.
- 5) N. Handa, A detailed analysis of carbohydrates in marine particulate matter, *Mar. Bior.*, **2**(3), 228-235 (1965 a).
- 6) N. Handa, Dissolved and particulate carbohydrates, In Hood, D. W.(ed.), organic matter in natural waters, Institute of Marine Science, Univ. Alaska, 1970, pp.129-152.
- 7) T. R. Parsons et al., On the chemical composition of eleven species of marine phytoplankters, *J. Fish. Res. Bd. Canada*, **18**(4), 1001-1016 (1961).
- 8) 半田暢彦(服部明彦編), 海洋学講座7, “海洋生化学”, 東京大学出版会, 東京, 1973, pp.74.
- 9) J. D. H. Strickland, Holm-Hansen O., Eppley R. W., Linn R. J., The use of a deep tank in plankton ecology. I. Studies of the growth and composition of phytoplankton crops at low nutrient levels, *Limnol. Oceanogr.*, **14**, 23-34 (1969).
- 10) O. Holm-Hansen, et al., A detailed analysis of biologically important substances in a profile of southern California, *Limnol. Oceanogr.*, **11**, 548-561 (1966).
- 11) J. D. H. Strickland, Measuring the production of marine phytoplankton, *Fish. Res. Bd. Canada Bull.*, **122**, 172 (1960).

# 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 —

井澤博文, 清水 徹

(1983年7月1日受理)

## Metabolism and Dynamic Circulation of Materials Around marine Sediments in Hiroshima Bay. II

Effect of Temperature on Nutrients Release

from Coastal Marine Sediments

Hirofumi IZAWA and Tohru SEIKI

### 1. はじめに

近年, 閉鎖性海域における富栄養化問題が深刻化する中で, その原因となる栄養塩類は水域に流入する一次的負荷源だけでなく, 流入域の底泥も二次的負荷源として大きな位置を占めている. しかし, その寄与についてはいまだ明らかにされていない. 底泥に含まれる栄養塩類がどのような条件で, どれだけ溶出するかを知ることは, その水域における水質を予測する上で重要な点である.

Holdren ら<sup>1)</sup>は底生動物による攪乱が, Fillos ら<sup>2)</sup>は溶存酸素が, また, Banoub<sup>3)</sup>は温度もリンの溶出に及ぼす重要な因子であるとしている. 現実には底泥からの栄養塩溶出には種々の因子が複合的にかかわっていると考えられる. 一方, 溶出速度についても Fillos ら<sup>4)</sup>の示した $154\text{mg}/\text{m}^2/\text{日}$ から Kamp-Nielsen<sup>5)</sup>の $0.8\text{mg}/\text{m}^2/\text{日}$ まで大きく異っており, 泥質の違いや実験方法や条件などで大きな巾がある. このように底泥からの栄養塩溶出は, 周囲の環境条件等との複雑な相互作用の結果により現われているものであり, その溶出量推定にあたっては, これら多くの因子や条件等と栄養塩溶出との関係を明らかにしていくことが重要となる. ここでは, 特に温度の因子について取り上げ, 底泥からの栄養塩溶出に与える影響を室内実験により検討した.

### 2. 実験方法

実験に用いた底泥は, 1980年5月に大竹市沖から, また, 1982年5月に廿日市沖からそれぞれダイバーによりアクリル製円筒(500×200mm)に不攪乱採泥し, そのまま実験室に持ち帰り実験に供した. このうち大竹市沖から採泥したものについては嫌気条件下で, 廿日市沖から採泥したものについては好気条件下で溶出実験を行った.

実験にあたっては, あらかじめ現場からの直上水を別に採水した清澄な海水と置換し, 嫌気実験については直上水と大気とを中フタで完全に遮断し, 好気実験については直上水に通気した状態で, それぞれ36日及び40日間実験を行った. 実験はそれぞれバッチ式で行ったが, 各装置の概略は図1に示す.

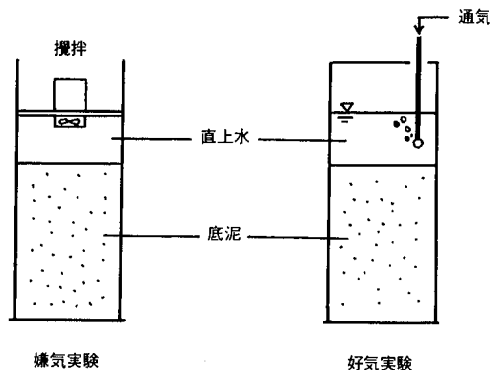


図1 実験装置

実験は温度の影響を見るため、現場海水の年間変動巾<sup>6)</sup>を考慮に入れて、嫌気実験では10、15、20及び25℃の4段階に、また、好気実験については5、15及び25℃の3段階にそれぞれ分けて行った。

途中、経時的に直上水を採水し  $PO_4\text{-P}$ 、 $T\text{-P}$ 、 $NO_3\text{-N}$ 、 $NO_2\text{-N}$ 、 $NH_4\text{-N}$  及び  $O\text{-N}$  等については分析を行った。分析はオートアナライザー（テクニコン社）を用いて行った。その他、溶存酸素(DO)、酸化還元電位(ORP)についても適宜測定を行った。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 直水上の水質変化

嫌気実験における直上水のORP及びDOの経時変化を図2に、また、好気実験におけるDOの変化を図3に示す。図2によるとDOは温度が上昇するにつれその消費が速くなっており、25℃では2日目に既に0となり10℃も3日目には0となった。これは温度が上昇することにより底泥のDO消費が増すことによるもの

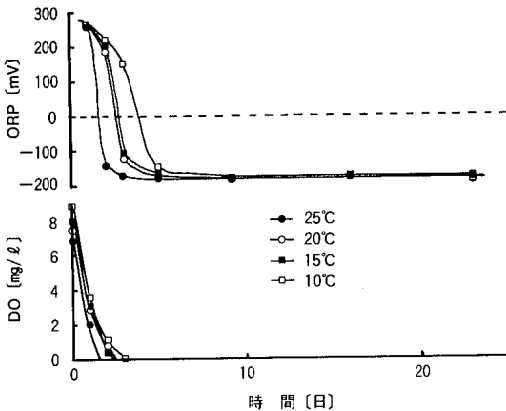


図2 嫌気実験における直上水中の酸化還元電位とDOの経時変化

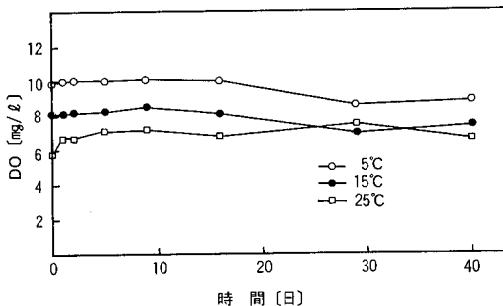


図3 好気実験における直上水中DOの経時変化

のと考えられる。一方、好気実験においては図3に見られるように各温度でそれぞれ飽和量に近い一定のDO値を示した。

嫌気実験におけるORPについて見ると、DOの減衰よりやや遅れてマイナス側に移行し-180mV付近で一定となった。このことから、Hargrave<sup>7)</sup>が指摘しているようにORPはDOが0となった後急激にマイナス側に移行するものと思われる。

pHは、好気実験では大きな変化はなく、嫌気実験においても各温度とも初期の値pH8.2から嫌気状態移行後7.6~7.9と若干下がったものの、湖沼等における溶出実験に認められるようなpHの降下<sup>8,9)</sup>は見られない。また、温度による差も認められなかった。これらのことは  $H_2S$  の生成により若干pHが下降するものの、海水の持つ緩衝作用<sup>10)</sup>のため変動が少なかったためと思われる。

#### 3.2 リン溶出に及ぼす温度の影響

##### 3.2.1 嫌気実験

表1に直上水中の栄養塩濃度の経時変化を示す。これによると、リンは直上水が嫌気状態に移行するに従い急激にその濃度が増加しており、ほとんどが  $PO_4\text{-P}$  の形で溶出している、図4に実測値から求めた

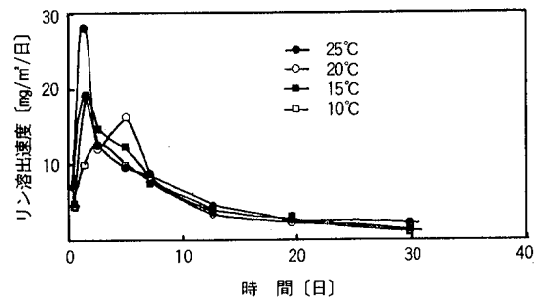


図4 嫌気実験における  $PO_4\text{-P}$  の溶出速度

$PO_4\text{-P}$  の溶出速度を示す。これによると各温度とも初期の2~3日で急激に溶出速度が高くなり以後次第に減少している。その時の最大溶出速度は10、15、20及び25℃においてそれぞれ12.7、19.2、19.2及び27.9  $mg/m^2/day$  となっており、これらの値はBanoub<sup>3)</sup>の行った湖の値よりは低くなっているがHoldrenら<sup>1)</sup>の値より高く、Kamp-Nielsen<sup>5)</sup>、林ら<sup>11)</sup>とほぼ同じ値となっている。また、温度が上昇するに従ってリンの最大溶出速度が高くなっており、Banoub<sup>3)</sup>、Holdrenら<sup>1)</sup>と同様の結果となった。しかし完全に嫌気状態に移行した後は温度による溶出速度の差がほとんど認められな

表1 嫌気実験における直上水中栄養塩濃度の経時変化

温度 (℃)	経過 日数	PO <sub>4</sub> -P mg/ℓ	T-P mg/ℓ	NH <sub>4</sub> -N mg/ℓ	NO <sub>2</sub> -N mg/ℓ	NO <sub>3</sub> -N mg/ℓ	O-N mg/ℓ	T-N mg/ℓ
10	0	0.022	0.078	0.099	0.006	0.030	0.854	0.989
	1	0.074	0.121	0.364	0.004	0.020	1.82	2.20
	2	0.17	0.242	0.714	0.002	0.008	0.714	1.43
	3	0.304	0.400	0.840	0.001	0.005	0.378	1.22
	5	0.508	0.592	1.00	0.002	0.003	0.476	1.48
	9	0.856	0.998	2.61	0.002	0.009	1.06	3.69
	16	1.14	1.15	4.42	0.011	0.003	1.07	5.51
	23	1.33	1.33	5.86	0.000	0.014	1.23	7.11
36	1.46	1.46	7.93	0.000	0.020	1.23	9.19	
15	0	0.025	0.062	0.168	0.007	0.034	0.602	0.811
	1	0.078	0.136	0.434	0.004	0.018	1.20	1.66
	2	0.270	0.422	0.938	0.002	0.006	0.532	1.47
	3	0.419	0.564	1.09	0.001	0.002	0.392	1.48
	5	0.670	0.670	2.19	0.002	0.002	1.07	3.28
	9	0.958	1.02	3.36	0.002	0.009	0.966	4.33
	16	1.20	1.20	5.18	0.012	0.005	1.00	6.20
	23	1.40	1.40	10.8	0.000	0.000	0.910	11.7
36	1.58	1.58	8.63	0.000	0.000	0.420	9.05	
20	0	0.025	0.050	0.126	0.005	0.033	0.882	1.046
	1	0.071	0.115	0.476	0.004	0.018	1.06	1.56
	2	0.264	0.264	0.854	0.002	0.008	1.55	2.41
	3	0.384	0.499	1.28	0.001	0.007	0.504	1.80
	5	0.710	0.818	2.73	0.002	0.005	0.714	3.45
	9	1.03	1.03	3.83	0.001	0.008	0.532	4.37
	16	1.26	1.26	5.08	0.009	0.003	0.756	5.85
	23	1.40	1.40	6.66	0.000	0.000	0.602	7.26
36	1.53	1.53	8.27	0.000	0.000	0.448	8.72	
25	0	0.022	0.031	0.105	0.005	0.032	0.742	0.884
	1	0.105	0.183	0.462	0.003	0.018	0.840	1.32
	2	0.384	0.508	1.124	0.002	0.005	0.700	1.82
	3	0.508	0.704	1.82	0.001	0.005	0.518	2.34
	5	0.698	0.902	2.94	0.001	0.008	2.15	5.10
	9	1.04	1.08	4.32	0.002	0.009	1.03	5.37
	16	1.36	1.36	6.55	0.008	0.004	0.700	7.26
	23	1.55	1.55	12.4	0.000	0.000	0.448	12.8
36	1.82	1.82	14.2	0.000	0.000	0.532	14.8	

った。また、表1によると直上水中のリンの最終濃度は25℃で幾分高いものの大きな違いはなく、温度による差があまり見られない。つまり、嫌気状態になった場合初期に見られる最大溶出速度は温度により変化するが積算の溶出量については大きな変化は見られないといえる。

PO<sub>4</sub>-Pの溶出速度が最大を示す時期は、図2、4から、ORPがマイナス側に移行しはじめる時期であり、その時のORPの変化が急激であればPO<sub>4</sub>-Pも急激に溶出し10℃におけるようにその変化が緩慢であればPO<sub>4</sub>-Pの溶出速度は小さくなる。これらのことから、PO<sub>4</sub>-Pの溶出速度の違いの原因は、直接的には温度やDOよりもORPに依存していると思われる。<sup>12)</sup>

### 3.2.2 好気実験

図5に好気実験における直上水中のPO<sub>4</sub>-P濃度の経時変化を示す。これによると、嫌気実験に比べ全体的に一樣な傾きを持っており、溶出速度が実験期間中を通じて一定している。5℃、15℃及び25℃の各温度

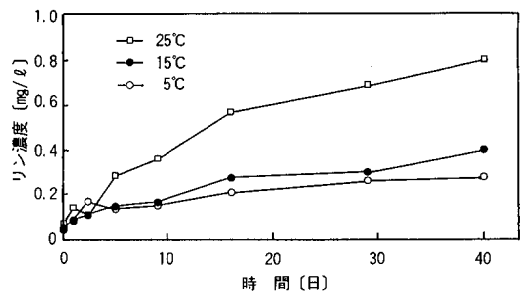


図5 好気実験における直上水PO<sub>4</sub>-P濃度の経時変化

における溶出速度は平均するとそれぞれ0.52, 0.81及び1.85mg/m<sup>2</sup>/日となった。このことは林<sup>11)</sup>赤築<sup>13)</sup>の結果と同様温度が高くなると溶出速度が増大することを示している。Kamp-Nielsen<sup>9)</sup>は好気条件下においてはリン溶出は非常に少ないか、場合によっては逆に底泥に吸着されるとしているが、ここでは一樣に溶出傾向が見られた。これはHoldrenら<sup>1)</sup>の示すような底生動物による影響等によるものと思われる。

以上の2つの実験から、嫌気状態においては初期の最大溶出速度のみが温度により大きく影響を受け、好気状態においては実験期間を通じて温度により全体が影響を受けて図6のような関係を示すことがわかる。

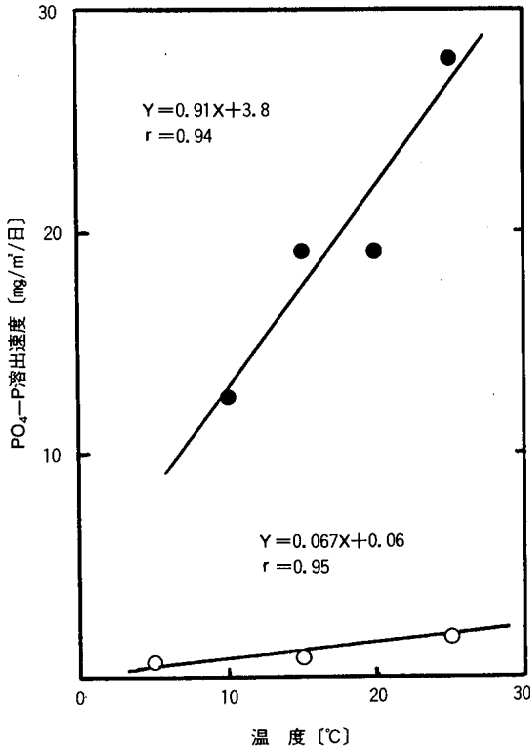


図6 リン溶出速度と温度との関係  
●:嫌気実験初期の最大溶出速度  
○:好気実験中の平均溶出速度

Edbergら<sup>14)</sup>やMcDonnelら<sup>15)</sup>は温度が10℃上昇すると底泥の酸素消費は2倍になると報告しており、図2においても温度が高くなるほどDOの消費が速くなっていることから、温度による微生物への影響は非常に大きいと言える。したがって、現場の環境での底層水の温度変化(10℃~25℃)<sup>6)</sup>においても底泥の微生物活性は大きく増大すると考えられる。このように、温度の上昇に伴い酸素消費が増大すると、底泥は急激に嫌気状態へ移行しORPの急激な低下が起こる(図2, 4)。村上ら<sup>12)</sup>の示すように、リンの溶出は直接的にはORPと密接な関係を持っており、ORPの低下とともにPO<sub>4</sub>-Pの溶出が起これと考えられる。

これらのことから、リン溶出に対して、温度は生物学的作用によるDO, ORPを介した間接的な影響を与えているものと考えられる。

### 3.3 窒素の溶出に及ぼす温度の影響

窒素は嫌気実験においては、表1に見られるように主にNH<sub>4</sub>-Nが主要成分であるが、O-Nについては増加傾向が見られない。また、NO<sub>3</sub>-N, NO<sub>2</sub>-Nについてはほとんど直上水中に認められなかった。図7にこの実験で求めたNH<sub>4</sub>-Nの溶出速度を示す。これによると、溶出初期に大きく変化しているが、全体的にみるとリンと同様初期に高い溶出速度で、温度が高くなるほど最大溶出速度が高くなっている。

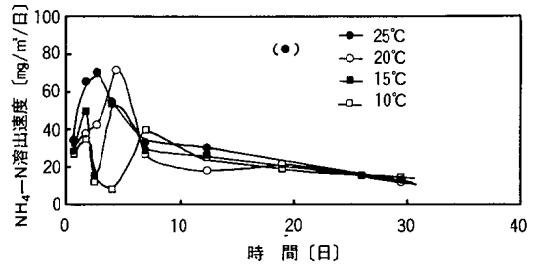


図7 嫌気実験におけるNH<sub>4</sub>-N溶出速度  
( )内の点は除外した

表2 好気実験における直上水中窒素濃度の経時変化

温度 (°C)	経過 日数	NH <sub>4</sub> -N mg/ℓ	NO <sub>2</sub> -N mg/ℓ	NO <sub>3</sub> -N mg/ℓ	O-N mg/ℓ	T-N mg/ℓ
5	0	0.066	0.001	0.063	0.252	0.382
	1	0.066	0.001	0.083	0.164	0.314
	2	0.039	0.004	0.209	0.106	0.358
	5	0.129	0.001	0.126	0.157	0.410
	9	0.064	0.001	0.151	0.151	0.368
	16	0.045	0.001	0.300	0.001	0.339
	29	0.050	0.001	0.305	0.003	0.358
40	0.013	0.001	0.249	0.092	0.356	
15	0	0.120	0.003	0.071	0.123	0.318
	1	0.112	0.001	0.120	0.168	0.402
	2	0.144	0.003	0.181	0.091	0.419
	5	0.055	0.003	0.315	0.143	0.515
	9	0.046	0.003	0.322	0.084	9.455
	16	0.021	0.001	0.350	0.036	0.409
	29	0.031	0.007	0.329	0.088	0.455
40	0.017	0.001	0.316	0.109	0.444	
25	0	0.074	0.003	0.102	0.197	0.377
	1	0.104	0.003	0.188	0.125	0.419
	2	0.060	0.001	0.102	0.164	0.328
	5	0.021	0.003	0.335	0.071	0.430
	9	0.130	0.001	0.336	0.001	0.444
	16	0.120	0.003	0.291	0.085	0.500
	29	0.112	0.001	0.281	0.036	0.431
40	0.134	0.003	0.195	0.133	0.465	

一方、好気実験においては、表2に示すように直上水中のNH<sub>4</sub>-N濃度の増加傾向が無く、NO<sub>3</sub>-Nは初期に濃度増加があるものの以後は一定の値となってい



る。また、O-Nについては逆に減少している。T-Nについて見ると、直上水中濃度の変化がほとんど見られず、温度の影響もほとんど見られない。

以上のように、嫌気状態下では主に $\text{NH}_4\text{-N}$ が直上水中で増加しており、好気状態下においては $\text{NO}_3\text{-N}$ が直上水中に増加している。このことは、Austinら<sup>9)</sup>の測定結果と一致している。著者ら<sup>16)</sup>によると、広島湾底泥間隙水中においては主に $\text{NH}_4\text{-N}$ がしめており、次いでO-Nとなり、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ は前2者に比べて極微量であった。このことから、底泥から溶出する形態は量的には $\text{NH}_4\text{-N}$ の形態がほとんどであり、好気実験に示されるような直上水中の $\text{NO}_3\text{-N}$ の増加は、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、O-Nの減少傾向から $\text{NH}_4\text{-N}$ の硝化やO-Nの分解無機化に起因するものと考えられる。<sup>8,17)</sup>また、 $\text{NH}_4\text{-N}$ の溶出は温度により影響を受け、温度が上昇するにつれその溶出は増加する。

一般に、窒素は形態間の移行が複雑であり、有機態窒素の微生物による分解、更には脱窒作用等も自然環境においては存在している。<sup>18-22)</sup>これらの移行は微生物活動を介して行われることから、温度が上昇すると各プロセスが活発に進行すると考えられる。従って、窒素についてはこれらを総合して考慮する必要があると思われる。

#### 4. ま と め

底泥からの栄養塩類の溶出に及ぼす温度の影響を見るため、広島湾の底泥から不攪乱採泥を行い、温度を変えて栄養塩の溶出実験を行った。

この結果、リンは好気、嫌気いずれの状態においても $\text{PO}_4\text{-P}$ の形態で溶出する。好気状態においては、温度が上昇するにつれ全体的にリン溶出速度が高くなる。また、好気状態から嫌気状態に移行する際、急激にリンの溶出が起こり、その時の溶出速度は温度が高くなるほど増加する傾向がある。これは、大部分微生物活動を介して間接的な影響を受けるためと考えられる。

窒素は底泥から主に $\text{NH}_4\text{-N}$ の形で溶出すると考えられるが、好気状態においてはO-Nの無機化や $\text{NH}_4\text{-N}$ の硝化による $\text{NO}_3\text{-N}$ の増加が見られる。嫌気状態においてはほとんど $\text{NH}_4\text{-N}$ の形で溶出し、温度が上昇すると溶出は増大する。

#### 参 考 文 献

- 1) G. C. Holdren, Jr., and D. E. Armstrong, *Environ. Sci. Technol.* **14**, 79 (1980)
- 2) J. Fillos and W. R. Swanson, *J. Wat. Poll. Cont. Fed.*, **47**, 1032 (1975)
- 3) M. W. Banoub, *Verh. Internat. Verein. Limnol.* **19**, 1263 (1975)
- 4) J. Fillos and A. H. Molof, *J. Water Pollut. Control Fed.*, **44**, 644 (1972)
- 5) Kamp-Nielsen, *Arch. Hydrobiol.*, **73**, 218 (1974)
- 6) 伊達悦二, 星野 響, 広島県環境センター研究報告, **3**, 66 (1982)
- 7) B. T. Hargrave, *Oikos*, **23**, 167 (1972)
- 8) 小山忠四郎, 水処理技術, **16**, 19 (1975)
- 9) E. R. Austin and G. F. Lee, *J. Water Pollut. Control Fed.*, **45**, 870 (1973).
- 10) S. Ben-Yeakov, *Limnol. Oceanogr.* **18**, 86 (1973).
- 11) 林孝市郎, 内湾底泥をめぐる物質収支の動態解明に関する研究, 昭和54年度研究成績報告書, pp. 47-58.
- 12) 村上 健, 公害と対策, **11**, 623 (1975).
- 13) 赤築敬一郎, 武居 薫, 内湾底泥をめぐる物質収支の動態解明に関する研究, 昭和54年度研究成績報告書, pp. 148-151.
- 14) N. Edberg, *Wat. Res.* **7**, 1285 (1973).
- 15) A. J. McDonnell and S. D. Hall., *J. Wat. Pollut. Control Fed. Res. Sppl.* **41**, 353 (1969).
- 16) 清木 徹, 井澤博文, 広島県環境センター研究報告, **3**, 7 (1982).
- 17) 山田 久, 村上彰男, 内湾底泥をめぐる物質収支の動態解明に関する研究, 昭和54年度研究成績報告書, pp. 133-147.
- 18) J. F. van Kessel, *Wat. Res.* **11**, 259 (1977).
- 19) J. F. van Kessel, *Wat. Res.* **12**, 291 (1978).
- 20) J. F. van Kessel, *Wat. Res.* **12**, 285. (1978).
- 21) C. S. Martens and R. A. Berner, *Limnol. Oceanogr.* **22**, 10 (1977).
- 22) V. Grundmanis and J. W. Murray, *Limnol. Oceanogr.* **22**, 804 (1977).

# 都市小河川の底生動物相

榎 美代子

(1983年7月1日受理)

## Macrobenthic Communities in Small Urban River

Miyoko SAKAKI

### 1. 緒 言

底生動物は水域の種々の影響を総合的に受けており、長期的かつ平均的な水質を反映し、汚濁の程度に応じて群集組成を異にしていることは、理化学的水質評価では補足し難い特性を持っている。

本報では、上中流域の宅地化により、生活排水等の影響を受けていると考えられる都市小河川を対象に、底生動物の分布状況及びその季節変化について調査し、底生動物による水質判定を試みたので報告する。

### 2. 水域の概況

二河川は呉市東谷に源を発し、安芸郡熊野町を経て再び呉市に入り、本庄貯水池に流入する一方、呉市街

を流れて呉湾に注ぐ延長約23kmの二級河川である。水質の環境基準は、A類型に指定されているが、上中流域の宅地開発が進み、広島市・呉市のベッドタウン化に伴って、水質は悪化しており、ここ数年来環境基準値に適合していない状況である。

### 3. 調査方法

#### 3.1 調査地点及び時期

調査区域の川床型<sup>1)2)</sup>は、中間溪流型から中一下流型を呈し、川幅はおおむね7-8m、水深20cmの所が多く、瀬の部分でも流速は0.3m/sec前後と遅かった。調査は、図1に示す1-7地点において、1978年10月、1979年4月、7月、1980年2月の四季について行った。

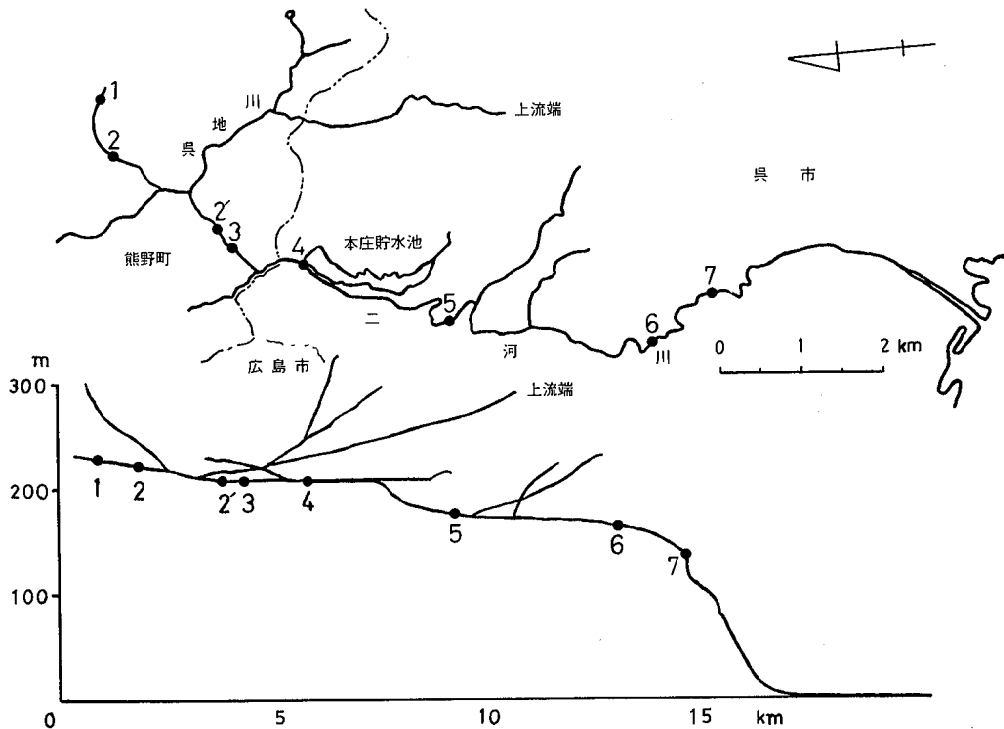


図1 調査地点及び公配図

2回目の調査からは、St. 4の水位が上がり採集不能となった代わりに、環境基準点のSt. 2'を加えた。調査期間中、河川の改修工事等で2地点欠測し、延べ26地点の底生動物を採集した。

### 3.2 採集方法及び水質分析方法

場所選定や処理については、「水質管理計画調査報告書<sup>3)</sup>」に準じた。採集用具は、チロトリ型金網・50×50cmコドラートと直ぐ下流でナイロン製ネット(網目約0.42mm)を併用し、動物の流出を少なくした。

水質の分析方法は、pH、BODはJISに掲げる方法、T-N、T-P、Chl.aは本誌2号<sup>4)</sup>の通りである。

### 3.3 生物学的指数

底生動物の生物学的な水質判定を行うため、また、地点間及び季節間の類似性を見るため次の指数を用いた。

生物指数(BI) :  $2A+B$

汚濁指数(PI) :  $\sum (s \cdot h) / \sum h$

多様性指数(DI) :  $-\sum (ni/N) \log_2(ni/N)$

類似度指数(C $\Pi$ )<sup>5)</sup> :  $\frac{2\sum n_{1i} \cdot n_{2i}}{(\sum \Pi_1^2 + \sum \Pi_2^2)N_1 \cdot N_2}$

$$\sum \Pi_1^2 = \frac{\sum n_{1i}^2}{N_1^2}$$

$$\sum \Pi_2^2 = \frac{\sum n_{2i}^2}{N_2^2}$$

ただし、A : 非耐汚濁性種 B : 耐汚濁性種

S : 汚濁階級指数 n : 出現頻度

ni : 各種の個体数 N : 総個体数

## 4. 結果及び考察

### 4.1 理化学分析による水質

生物調査と並行して上流から順に採取した水質分析結果の範囲を表1に示す。これらの分析項目から見ると上流側St. 1の水質は良好で、BODの値からは貧腐水性に相当する。次のSt. 2は四季を通じて調査地点中最も悪く、 $\alpha$ -中腐水性~強腐水性を示した。St. 2-3までは水質変動が大きく、St. 5以降は春季に値が高かった他は、ほぼ良好であった。

### 4.2 主要目別の個体数及び現存量の季節変化

今回の調査でよく出現した双翅目(ユスリカ等)、毛翅目(トビケラ等)、蜻蛉目(カゲロウ等)とその他の4つに大別し、図2に示すように、水平方向に調査地点、垂直方向に個体数、その逆方向に湿重量を目盛り、斜め方向に調査時期をとって、各地点の個体数と現存量の季節変化を見た。また、各地点の主要目別個体数と現存量(平均)については図3に示した。

個体数については、各時期ともSt. 2以降で双翅目が占める割合が高く、特にSt. 2-4については著しかった。双翅目中のユスリカ科の割合は、図3の太い実線のように、個体数で各地点とも高く、St. 2-4までは数も多かった。各地点の季節別優占3種については、表2に示すとおりである。

現存量(湿重量)については、ユスリカに比べてトビケラ、カゲロウの個体あたりの重量が重いので、幼

表1 理化学分析による水質調査結果

St.	秋 春 夏 冬	水温 (°C)	流速 (m/sec)	pH	BOD (mg/l)	T-N (mg/l)	T-P (mg/l)	chl.a (mg/l)
1	oooo	5-23	0.22-0.24	6.7-7.3	0.5-1.4	0.82-1.14	0.01-0.58	0.21-0.66
2	oooo	6-24	0.21-0.34	7.1-7.4	8.5-21.2	2.87-4.46	0.96-1.57	1.43-8.13
2'	oo	6-13	0.22-0.59	7.2	3.2-3.6	1.79-2.16	0.28-0.81	3.25-4.10
3	oooo	7-27	0.16-0.37	7.2-7.4	2.5-3.5	1.40-5.00	0.27-1.46	2.32-4.20
4	o	18	0.29	7.4	1.6	1.13	0.10	—
5	oooo	6-26	0.26-0.37	7.5-7.6	0.8-5.1	1.01-1.54	0.06-0.12	1.14-2.71
6	oooo	6-28	0.27-0.65	7.5-7.9	1.1-3.8	1.55-1.93	0.08-0.16	3.28-8.98
7	oo	15-30	0.48-0.68	7.5-8.1	0.5-3.3	1.16-1.60	0.06-0.11	0.37-8.25

虫の成熟する冬季に湿重量が増加しており、特に St. 1 でカゲロウ、St. 6 でトビケラの大きな個体が得られた。ユスリカについては、各地点とも個体数の割には現存量は多くなかった。なお、水田ら<sup>6)</sup>が本河川で19

72年4月から1973年2月にかけて、5地点で6回の調査を行い延べ20地点について底生動物を採集している。採集方法が異なるため、今回に比べて種類数、個体数ともに少なく同列に比較できないが、コカゲロウ属、

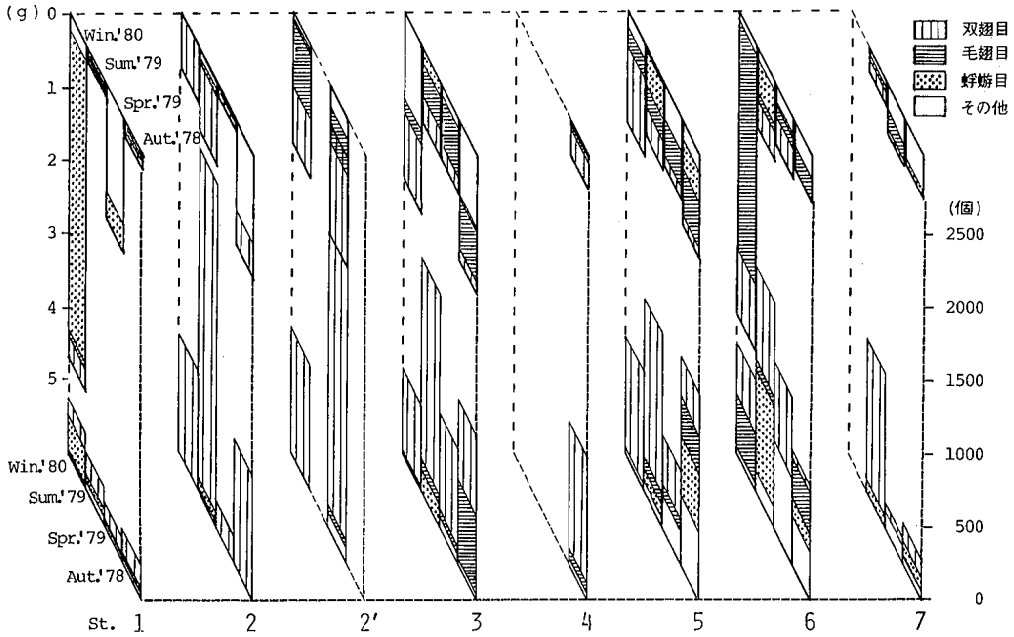


図2 各地点の主要目別個体数と現存量の季節変化

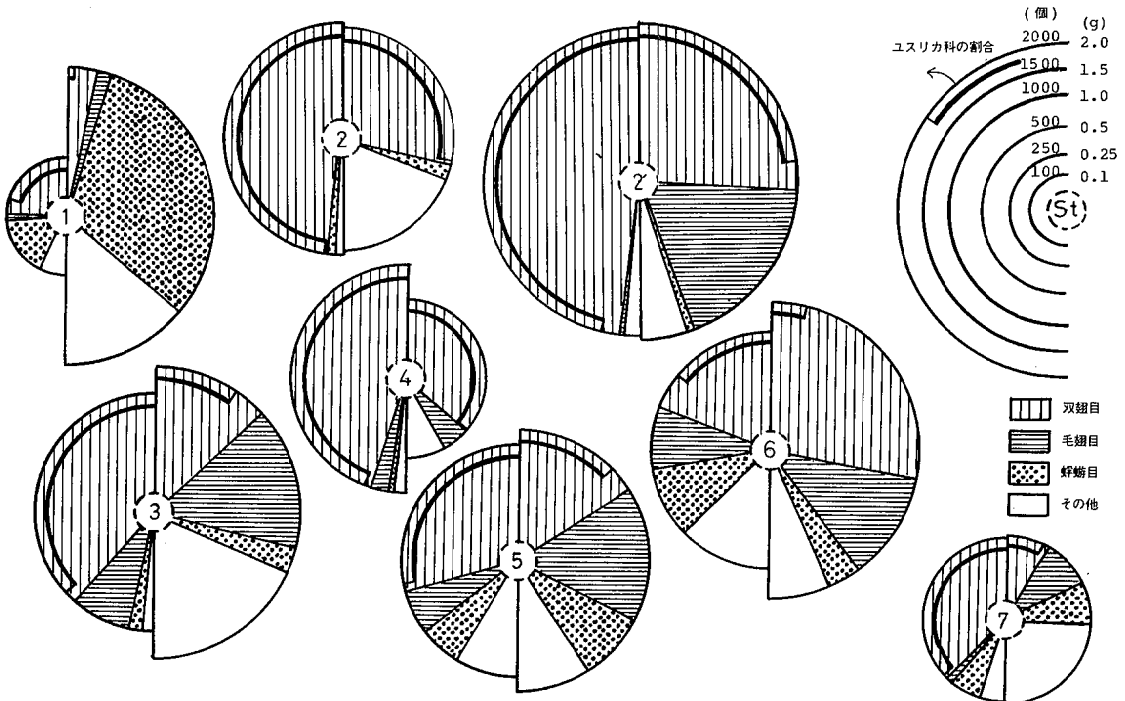


図3 各地点の主要目別個体数と現存量(平均) 個体数:左半円 湿重量:右半円

表2 各調査地点の優占種

調査時期 地点	Oct. '78 秋	Apr. '79 春	Jul. '79 夏	Feb. '80 冬
1	ユスリカ科 コガタウズムシ (コカゲロウ属)	ユスリカ科 コカゲロウ属 (コガタウズムシ)	ユスリカ科 コカゲロウ属 コガタウズムシ	クロマダラカゲロウ コカゲロウ属 ウスバヒメガガンボ属
2	ユスリカ科	ユスリカ科 (イトミミズ属)	ユスリカ科	ユスリカ科
2'		ユスリカ科		ユスリカ科 ウスバヒメガガンボ属
3	ユスリカ科 コガタシマトビケラ	ユスリカ科 (コガタシマトビケラ) (イトミミズ属)	ユスリカ科 (コカゲロウ属)	ユスリカ科 ウスバヒメガガンボ属
4	ユスリカ科 (コガタシマトビケラ)			
5	マスダドロムシ コカゲロウ属 ユスリカ科	ユスリカ科 コガタウズムシ (コガタシマトビケラ)	ユスリカ科 (コカゲロウ属) (コガタシマトビケラ)	ユスリカ科 (ウスバヒメガガンボ属)
6	コガタシマトビケラ マスダドロムシ コカゲロウ属	マスダドロムシ ユスリカ科	コカゲロウ属 ユスリカ科 ウスバヒメガガンボ属	コガタシマトビケラ ウスバヒメガガンボ属 ユスリカ科
7	コカゲロウ属 ユスリカ科 イトミミズ属	ユスリカ科 イトミミズ属 アシナガドロムシ科	ユスリカ科 (コカゲロウ属)	

注) ( )内は個体数出現ひん度5%~10%の種で他は10%以上のもの

シマトビケラ属、ユスリカ科の出現割合が当時から高い傾向にあるのうかがえる。

#### 4.3 個体数をもとにした地点及び季節間の類似性

前出の類似度指数を用いて地点及び季節間の類似マトリックスを算出した。地点間の底生動物相を比較するために指数系列法<sup>5)</sup>によって季節ごとに示したのが図4である。秋・春季には、St.1-3または4とSt.5以降の間で動物相の類似度指数に変化が見られ、2分されている。また夏・冬季には、St.5が上流側の動物相に入り、St.6との間で変化がみられ、加えて冬季はSt.1と2の間でも大きな変化が見られる。これらの要因として、秋・春季には、水量水質とも安定し、貯水池入口の前で動物相が変化しているが、夏季は水温上昇に伴う生物活動によって、また冬季は流量減少による水質悪化により、上中流域の水質汚濁の影響がSt.5まで及んだものと考えられる。

地点ごとの季節変化については、類似マトリックスとして図5に示した。St.2の季節変化はほとんどなく、CIIが0.9以上であった。St.3についても、秋季だけ少し類似度が下がっているが、変化は少ない。St.1は冬季が、St.5は秋季がそれぞれ他の季節とは異なっており、St.6、7については類似度が低く季節の変化が大きかった。St.2-3は理化学的な水質変化が季節間で大きかったにもかかわらず、動物相はあまり変化していなかった。逆に季節間の水質変化が少ないSt.6、7で動物相の変化が大きいのは、河川水が水源として貯水池に流入している特殊性に加えて、St.5以降での支川や河川形態等の影響が及んでいるものと推察される。

今回優占種となったユスリカを除いて、同様に類似マトリックスを試みると、図6に示すように類似度は極端に減少し、本河川でユスリカ科が動物相に大きな位置を占めているのうかがえる。

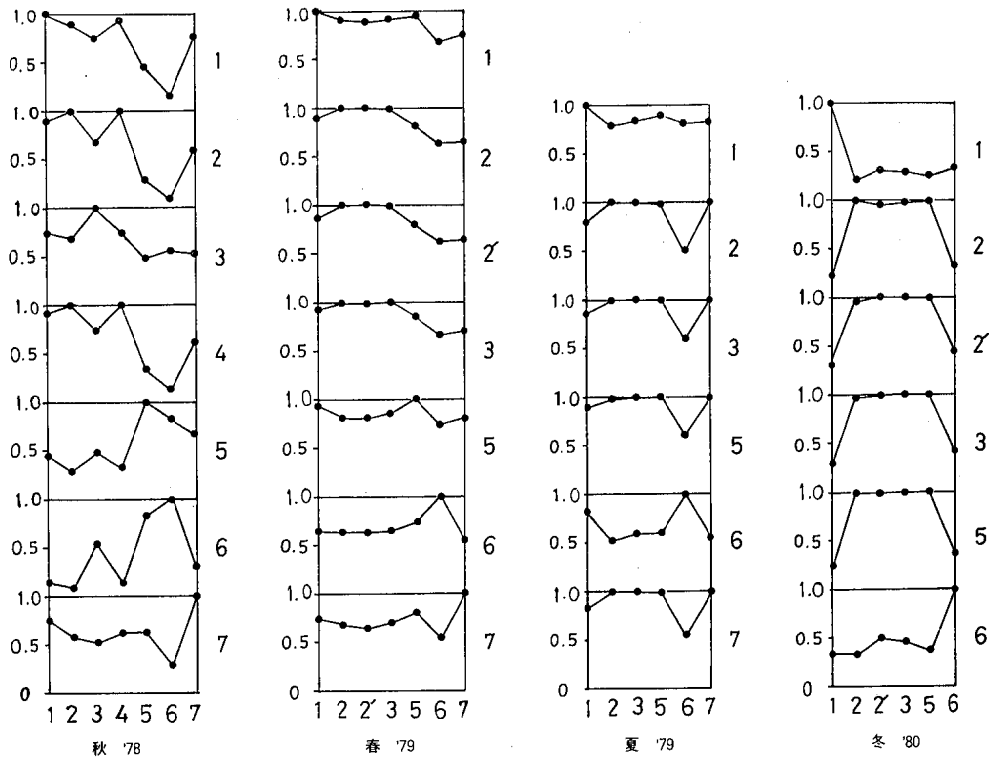


図4 類似度指数系列法による底生動物相の地点間の比較

Spring	***		
Apr.'79	0.990		
Summer	***	***	
Jul.'79	0.953	0.958	
Winter			
Feb.'80	0.342	0.388	0.422
St.	Autumn	Spring	Summer
1	Oct.'78	Apr.'79	Jul.'79

Spring	***		
Apr.'79	0.995		
Summer	***	***	
Jul.'79	0.999	0.997	
Winter	***	***	***
Feb.'80	1.000	0.996	0.999
St.	Autumn	Spring	Summer
2	Oct.'78	Apr.'79	Jul.'79

Spring	**		
Apr.'79	0.768		
Summer	**	***	
Jul.'79	0.742	0.993	
Winter	**	***	***
Feb.'80	0.708	0.984	0.983
St.	Autumn	Spring	Summer
3	Oct.'78	Apr.'79	Jul.'79

Spring			
Apr.'79	0.503		
Summer		**	
Jul.'79	0.392	0.880	
Winter		**	***
Feb.'80	0.313	0.828	0.987
St.	Autumn	Spring	Summer
5	Oct.'78	Apr.'79	Jul.'79

Spring			
Apr.'79	0.529		
Summer			
Jul.'79	0.362	0.435	
Winter	*		
Feb.'80	0.647	0.342	0.359
St.	Autumn	Spring	Summer
6	Oct.'78	Apr.'79	Jul.'79

Winter	***		
Feb.'80	0.966		
St.	Spring		
2'	Apr.'79		
Spring			
Apr.'79	0.588		
Summer	*	*	
Jul.'80	0.652	0.628	
St.	Autumn	Spring	
7	Oct.'78	Apr.'79	

CP : 

***
***

 ≥0.900 > 

**
**

 ≥0.800 > 

**
----

 ≥0.700 > 

*
---

 ≥0.600 > 

--

図5 地点ごとの季節間類似マトリックス

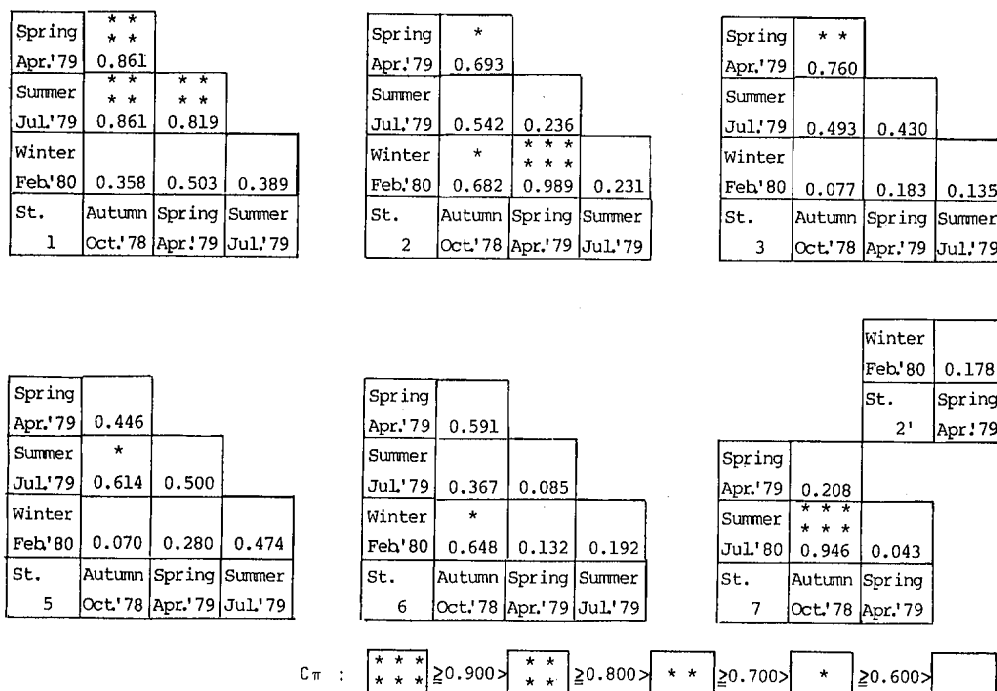


図6 地点ごとの季節間類似マトリックス(ユスリカ科を除く)

#### 4.4 生物学的水質評価

調査方法に挙げた生物指数(BI)、汚濁指数(PI)、多様性指数(DI)とBODの4項目についてそれぞれにあてはまる水質階級(貧腐水性(OS),  $\beta$ -中腐水性( $\beta$ -M),  $\alpha$ -中腐水性( $\alpha$ -M), 強腐水性(PS))を季節ごとに比較した(図7-10)。項目の傾向は、BOD値は春季が高く、DI値は概して夏・冬季に低く、PI値はほとんどが $\beta$ -Mを示した。地点及び季節間の変化については、St.1は春・冬季に、St.5,6は秋・夏季にそれぞれ $\beta$ -MからOSの値を示した。St.2は夏季が $\alpha$ -Mに相当し、他の季節よりは汚濁の程度が低下していた。St.2,3,7については $\beta$ -Mを中心に変動していた。四季の結果を総合すると、St.2が強腐水性、その他の地点は $\beta$ -中腐水性と判断されたが、その中でもSt.1,5,6については貧腐水性に近かった。これらは、理化学的な水質の傾向とほぼ一致していた。

水田ら<sup>6)</sup>は、付着藻類によって生物学的水質判定を行い、今回の調査地点をあてはめるとSt.2'以降で全体的に年間を通じて $\beta$ -Mの水域という結果を出している。今回の底生動物による水質判定でも同様の結果を得ており、水質は全体的には横ばい状態である。ただし、

St.6については、前回特に冬場に、汚水細菌の一つである *Sphaerotilus* sp. が増殖し、水質判定は $\alpha$ -Mに相当していたが、今回の調査では河川中に顕著なスライムは発生しておらず、水質の改善が見られている。

環境評価を行う手段として一般的に種々の生物学的水質指数を用いて数値化が行われているが、本調査のようにユスリカ科の占める割合が多い都市河川では、ユスリカ科の分類が不十分な現在これらの方法は限界があると考えられ、正確な分類同定の後、再検討する必要がある。

### 5. 結 語

二河川の底生動物相調査より以下の知見を得た。なお、動物相の詳細については別表に示した。

- 1) 底生動物はほとんどが水生昆虫類で、双翅目、毛翅目、蜉蝣目が主要出現目であった。特に双翅目中、ユスリカ科が優占した。
- 2) 季節及び地点間の変化は、貯水池や環境要因による影響が大きいと推察された。
- 3) 生物学的水質判定では、合してSt.2が強腐水性、その他の地点は $\beta$ -中腐水性であった。これらは理化学的水質結果と同様な傾向を示した。

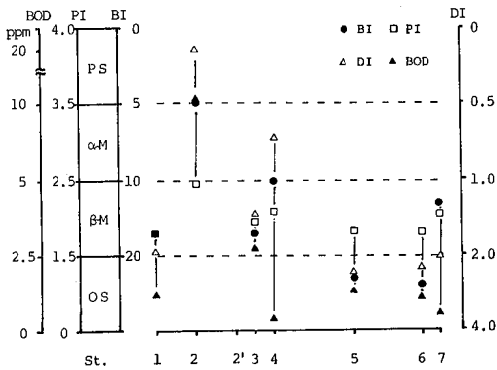


図7 生物指数による水質評価 (秋季 '78)

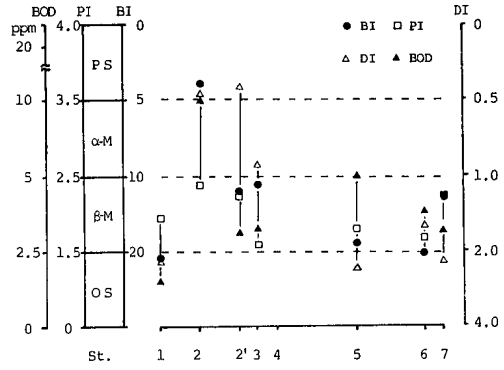


図8 生物指数による水質評価 (春季 '79)

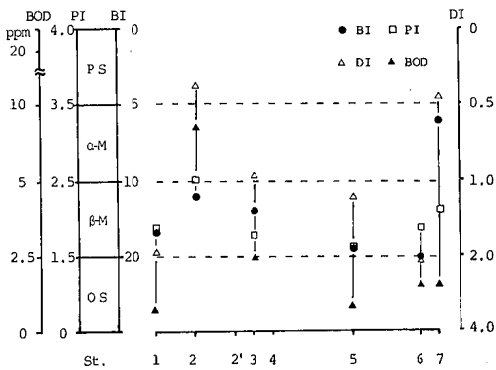


図9 生物指数による水質評価 (夏季 '79)

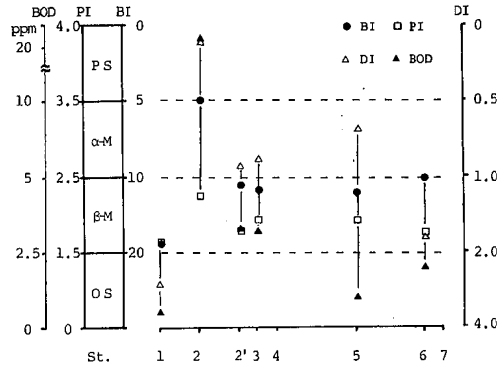


図10 生物指数による水質評価 (冬季 '80)

4) 都市河川では、ユスリカ科の分類確立が必要で、その汚濁指標性についても、今後の課題としたい。

なお、本報の一部については、日本水処理生物学会第19回大会に於いて発表した。(1982年11月27・28日茨城県潮来町)

今回の調査で試料採集にご協力いただいた海田保健所公害課各位に深謝します。

## 6. 参考文献

1) 可児藤吉, “日本生物誌 4 卷, 昆虫上巻”, 研究社,

1944, pp.171-317. (思索社版全集, 1970による)

- 2) 水野信彦, 御勢久右衛門, “河川の生態学”, 築地書館, 1972, pp.4-13.
- 3) 日本の水をきれいにする会編, 水質管理計画調査報告書 (水生生物相調査法検討), 昭和56年3月.
- 4) 田口 哲, 広島県環境センター研究報告, 2, 23 (1981).
- 5) 木元新作, “生態学研究法講座14巻, 動物群集研究法I”, 共立出版, 1976, pp.131-163.
- 6) 水田満里, 三浦敏子, 信宗正男, 清木 徹, 広島県衛生研究所・公害研究所報告, 20, 15 (1973).



別表 各調査地点の底生動物出現個体数 (／50×50cm)

種名	和名	地点番号	調査時期				調査時期			
			Oct. '78	Apr. '79	Jul. '79	Feb. '80	Oct. '78	Apr. '79	Jul. '79	Feb. '80
			秋	春	夏	冬	秋	春	夏	冬
<b>ARTHROPODA</b>										
Insecta										
Ephemeroptera										
<i>Ephemera japonica</i>	フタスジモンカゲロウ		1							
<i>Paraleptophlebia</i> sp. PA	トビイロカゲロウ属						14			
<i>Choroterpes trifurcata</i>	ヒメトビイロカゲロウ									
<i>Ephemera basalis</i>	オオマダラカゲロウ			2			8			
<i>E. nigra</i>	クロマダラカゲロウ			3			119			
<i>E. sp. nay</i>	マダラカゲロウ属		4							
<i>Caenis</i> sp. CA	ヒメカゲロウ属									
<i>C. sp. CB</i>	ヒメカゲロウ属									
<i>Baetis</i> spp.	コカゲロウ属		23	18	63	72	2		65	
<i>Epeorus uenoi</i>	ウエノヒラタカゲロウ			1			8			
<i>Ecdyonurus</i> sp. EA	タニガワカゲロウ属									
Odonata										
<i>Onychogomphus viridicostus</i>	オナガサナエ									
<i>Anotogaster sieboldii</i>	オニヤンマ			1						
<i>Libellula quadrimaculata</i>	ヨツボシトンボ									
Plecoptera										
Capniidae										
<i>Alloperia</i> sp.	ミドリカワゲラ属				1	15				
Trichoptera										
Hydropsychodes brevilineata										
<i>Hydropsychodes brevilineata</i>	コガタシマトビケラ		7	3	9	11		1		
<i>Othotrichia tetensis</i>	オトヒメトビケラ			2			8			
Lepidoptera										
<i>Cataclysta midas</i>	キオビミズメイガ									
<i>Nymphula vintalis</i>	イネコムズメイガ									
Coleoptera										
Ceuthorrhynchus albosuturalis										
<i>Ceuthorrhynchus albosuturalis</i>	ダイコンサルゾムシ									
<i>Hydrous acuminatus</i>	ガムシ									
<i>Psephenoides japonicus</i>	マスダドROMシ									
<i>Eubrianax</i> sp. EC	ヒラタドROMシ科									
<i>Helichus</i> sp. HB	ナガドROMシ科			1						
<i>Stenelmis</i> sp. SB	アシナガドROMシ科		12	4						
<i>S. sp. SC</i>	アシナガドROMシ科			8						
<i>S. hisamatsui</i>	アシナガドROMシ科									
<i>Elmis</i> sp.	アシナガドROMシ科				1					
Diptera										
Antocha spp.										
<i>Antocha</i> spp.	ウスバヒメガガンボ属		6	3	1	61			2	1
<i>Psychoda alternata</i>	ホシチョウバエ								5	
<i>Culicidae</i>	カ科								3	
<i>Simuliidae</i>	ブユ科		4		1					
<i>Chironomidae</i>	ユスリカ科		152	93	143	49	839	173	2,220	798
Arachnida										
Hydrachnellae										
Crustacea										
Asellus hilgendorffii										
<i>Asellus hilgendorffii</i>	ミズムシ		2		7	8	1	2	11	1
<i>Palaemon paucidens</i>	スジエビ									
<i>Gammaridae</i>	ヨコエビ科									
PLATHELMINTES										
<i>Phagocata Kawakatsui</i>	コガタウズムシ		26	12	43					
ANNERIDA										
Tubifex spp.										
<i>Tubifex</i> spp.	イトミミズ属		2	5	3	8	4	12	15	9
<i>Erpobdella lineata</i>	シマイシビル								2	
<i>E. octoculata</i>	テマイシビル						3		1	
<i>Glossiphoniidae</i>	グロシフォニ科				1				1	
MOLLUSCA										
Assimineidae										
<i>Assimineidae</i>	カワザンショウガイ科				1					
<i>Austroplea ollula</i>	ヒメモノアラガイ									
<i>Physa acuta</i>	サカマキガイ									
<i>Ferrissina japonica</i>	カワコザラガイ									
<i>Gyraulus</i> sp.	ヒラマキガイ属								2	
<i>Gastropoda</i>	小型巻貝									
種	類	数	11	14	12	13	5	4	11	4
個	体	数	239	156	274	386	849	188	2,327	809
生	物	指	17	21	17	19	5	4	12	5
汚	濁	指	1.7	1.9	1.9	1.6	2.4	2.4	2.5	2.3
多	様	性	1.93	2.23	1.94	2.94	0.11	0.47	0.36	0.12
現	存	量(湿重量・g)	0.19	1.81	0.20	4.70	1.66	0.17	1.13	0.80

都市小河川の底生動物相

2		3				4	5				6				7		
Apr. '79 春	Feb. '80 冬	Oct. '78 秋	Apr. '79 春	Jul. '79 夏	Feb. '80 冬	Oct. '78 秋	Oct. '78 秋	Apr. '79 春	Jul. '79 夏	Feb. '80 冬	Oct. '78 秋	Apr. '79 春	Jul. '79 夏	Feb. '80 冬	Oct. '78 秋	Apr. '79 春	Jul. '79 夏
				12					1								
	1						1										
1	3	17	1	125		10	377	1	87		113	7	673		117		81
				1					2		3				2		
							1										
								1									
39	7	508	61	73	6	61	207	55	80	9	283	8	59	342	6	11	1
	4	9					80	24									
				1							10						
											1						
							3				252	529	36	31	2		1
		2				3	425	47	2		5				8		
		14					4	1			13						
2		1	7		2		3	31	3	2	17	10	5		13	23	
				2													
9	147		7	15	79		2	10	49	43	1	47	156	200		3	1
						1											
2,600	673	543	650	1,334	480	854	248	310	1,028	704	39	487	486	159	106	66	954
						1	2				1	7			1		
		12	7	12	1		4	13	6	14	30	6	60	7	6	3	
						1							3				
								76	39	3	1	5	10			1	
79	11	10	43		5	35		34		9		3	12		21	56	4
											1		2		2		
					2												
		3			1			2						3			
							1										
							2										
							17	12			1	8					
												1					
													1				
9	8	12	8	10	9	8	18	14	12	8	17	14	14	7	10	9	5
2,744	847	1,121	777	1,576	578	966	1,394	617	1,299	785	772	1,122	1,513	743	276	172	1,041
12	11	17	11	14	12	10	23	19	19	12	24	20	20	10	13	13	6
2.2	1.8	2.0	1.6	1.8	1.9	2.1	1.8	1.8	1.6	1.9	1.8	1.7	1.9	1.8	2.1	2.3	2.1
0.39	0.93	1.45	0.94	0.90	0.86	0.71	2.44	2.49	1.21	0.69	2.33	1.62	2.10	1.80	2.00	2.20	0.45
2.03	1.80	1.89	1.04	1.05	2.28	0.46	1.40	1.11	1.20	1.51	0.65	0.82	1.08	4.15	0.58	0.68	0.34

# パーソナルコンピュータによる統計処理のための 測定データファイル管理システムの開発

岡 本 拓

(1983年7月1日受理)

## Development of Measuring Data File Management System for Statistical Analysis by Using Personal Computer

Taku OKAMOTO

### 1. 緒 言

せっかく苦勞しながら分析して得たデータも、平均値を計算して濃度分布図を書いたり、基準に適合しているかどうかの判定だけのために使いすてられることが案外多い。我々が通常得るデータは標本調査のデータが多く、無限母集団についてのより高度な情報を得るには、解析統計処理が必要になる。当センターにも中型汎用コンピュータ(FACOM M140F)が設置され、種々の計算に利用されているが、バッチ処理のみで、出力装置もラインプリンタだけしか利用できないため、日常発生する化学分析結果等のデータ管理には、現在のところ使いづらい面が多い。

これに対し、近年性能の向上が著しいミニコンやパソコンを利用して手軽にデータ解析をする試みがいくつかなされている。<sup>1-6)</sup>当センター水質科においても1982年にパソコンシステムが導入されたのを機会に、日々発生する小～中規模な測定データを処理するためのファイル管理システム(水質科データファイルマネジメントシステム:SDMS)を開発することにした。約1年を経過してほぼ当初の目的を達成することのできるシステムとしてまとまったので、その概要と基本的な考え方について報告する。

### 2. システムの構成

#### 2.1 ハードウェア

CPU: NEC PC-8801+32KバイトRAMボード  
ディスプレイ: NEC PC-8853 カラー高解像度型  
フロッピーディスク: NEC PC-8881 8インチ両面  
倍密度型 1Mバイト×2台  
プリンタ: NEC PC-8822 18ピンドットマトリクス型

#### 2.2 ソフトウェア

NEC N88DISK BASIC言語

システムソフト 拡張配列 タイプII

なおこのシステムの中にはPC9800シリーズで動作するバージョンもある。

### 3. SDMSの機能と開発における留意点

我々の扱う測定データ処理形態は事務計算とはかなり異っている。すなわち、事務処理ではデータを渡し、最終結果だけを受けとれば用が足りる場合がほとんどであるが、解析統計処理ではそのデータについて最もよく理解している研究者自身が処理結果を見ながら次に行うべき解析なり、データの加工法を決定していくという形態をとる。その点、汎用機と異なり、パーソナルコンピュータの場合はオペレーターが一連の計算の過程を把握できるので、必要ならば途中で中止して途中経過を確認したり、会話形式で次に続く処理を選択することが容易である。

SDMSの構成は図1に示すように、ファイル管理部と応用プログラム部に大きく分けることができる。ファイルを管理する部分はファイルの作成からデータの入出力、変更、演算、分類や集計等の編集を行う。応用プログラム部は作成されたデータファイルを使って各種のグラフを作成したり、統計計算処理をする部分である。実際のプログラム構成は40以上にモジュール化されており、必要に応じて該当のプログラムをロードして実行し、終了すればSDMSメインプログラムに制御を渡す。各モジュールは独立しているため後日のメンテナンスが容易であり、メモリの使用効率も良くなっている。

以下にシステム開発にあたって留意した点を述べる。

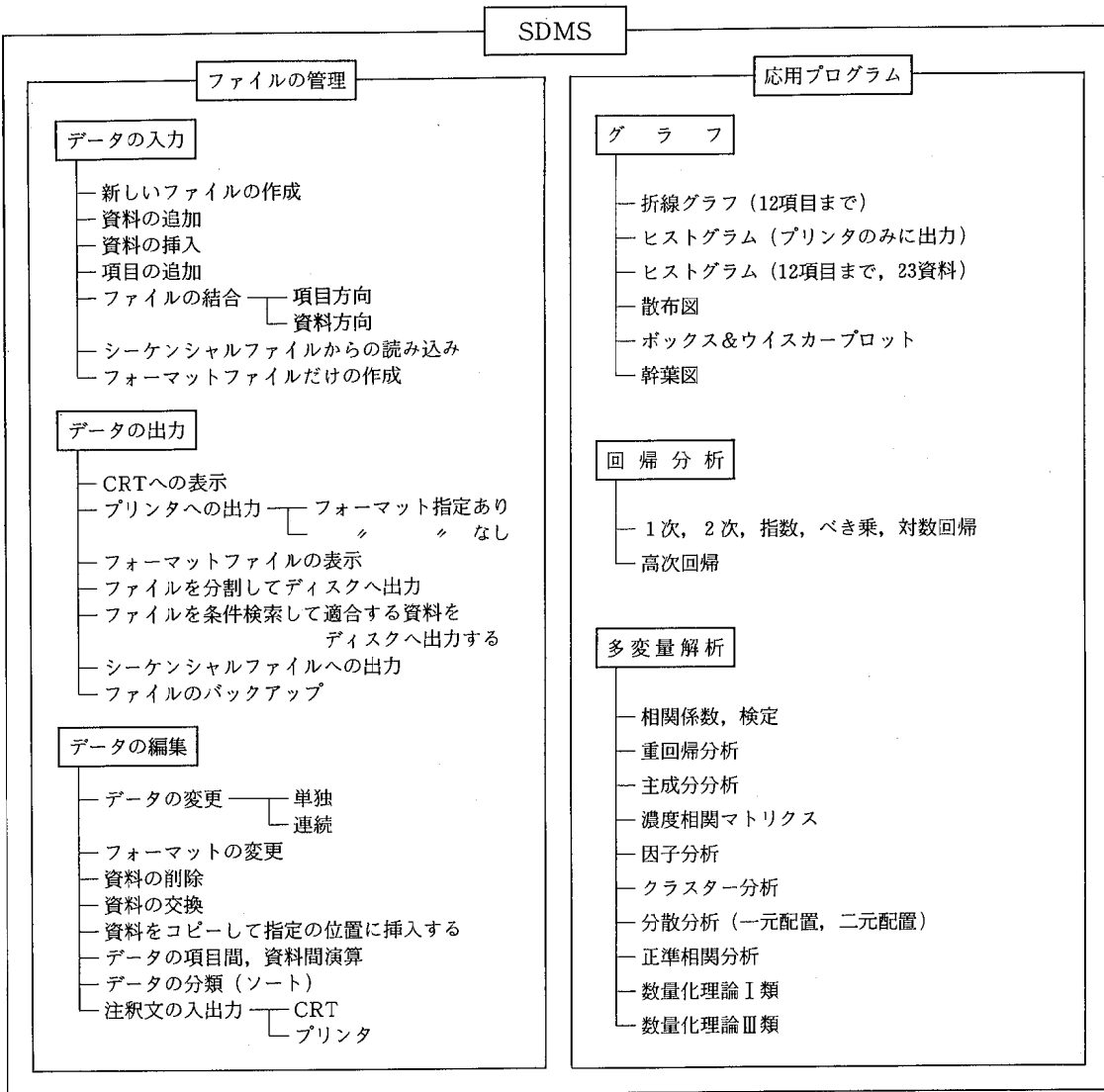


図1 SDMSの構成

### 3.1 データファイルの規格化とデータ構造

我々が日ごろ扱う機会の多いデータは、いくつかの項目について、いくつかの試料を分析して得た結果のように、二次元の表形式のものがほとんどである。そこでSDMSではデータを表形式のままフロッピーディスク上に記録することにした。

SDMSのファイルは作表の際に必要なタイトルや項目名、打ち出し形式、項目及び資料の数等が格納されているフォーマットファイルとデータそのものが

格納されているデータファイルとの2本から構成される。SDMSファイルの一部をプリンタに出力した例を図2に示す。フォーマットファイルは順編成型のファイル構造をしており、図3に示す順にタイトルや項目名等が格納されている。項目名や単位名の長さには制限はない。データファイルはランダムアクセスファイルとして構成され、1資料当りに1セクタを使用し、図4に示すようにフィールドを定義している。SDMSでのデータのプリントや演算など、ほとんどの処理は資料番号を指定して行われるようにした。

フォーマットファイル

文字項目名		Metals in Sediments										タイトル		数値項目名		数値項目単位名	
		< PAGE 1 >															
No.	年月日	シリカ	有機質	スライム	Cu	Zn	Fe	Cr	Cd	Ni	As						
		g	%	%	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g						

1:	27	83.06.03	10.23	54.8	31	130	28000	31	0.35	12	4.4					
2:	28	83.06.05	10.07	67.3	39	150	31000	39	0.57	16	3.8					
3:	29	83.06.05	10.70	47.2	15	61	17000	19	0.10	8.5	3.0					
4:	30	83.06.05	10.05	66.0	31	140	33000	52	0.30	21	4.2					
5:	31	83.06.10	10.57	60.2	23	110	27000	40	0.18	18	2.7					
8:	34	83.06.10	20.00	23.7	2.6	20	5500	5.6	0.03	2.1	1.1					
9:	35	83.06.10	15.08	59.0	14	77	22000	25	0.15	9.5	3.7					
12:	38	83.06.18	13.55	48.4	14	77	20000	23	0.13	8.2	3.1					
13:	39	83.06.18	15.10	25.5	8.8	37	9800	8.2	0.07	3.4	1.1					
7:	33	83.06.10	20.64	44.3	4.1	27	10000	8.5	0.01	4.4	0.85					
6:	32	83.06.10	10.25	63.8	29	130	34000	49	0.25	20	3.7					
10:	36	83.06.18	13.72	38.3	8.8	57	18000	16	0.07	5.8	2.7					
11:	37	83.06.18	10.36	66.8	29	130	30000	52	0.27	19	2.6					
5:	31	83.06.10	10.57	60.2	23	110	27000	40	0.18	18	2.7					

資料番号      文字項目データ      数値項目データ      データファイル

図2 プリンタへの出力例

ファイルネーム(6文字以下)	FA\$	Sample
タイトル (50文字以下)	TI\$	Sample DATA for SDMS
文字項目数 (10以下)	NA	3
数値項目数 (50以下)	NN	12
資料数 (3800以下)	NR	50
[ 文字項目名      1	AN(1)	Station
文字項目長      1	AS(1)	6
:		
[ 文字項目名      NA	AN(NA)	Time
文字項目長      NA	AS(NA)	5
:		
[ 数値項目名      1	NN\$(1)	DO
数値単位名      1	NU\$(1)	ppm
数値フォーマット 1	NF\$(1)	#.#.#
:		
[ 数値項目名      NN	NN\$(NN)	COD
数値単位名      NN	NU\$(NN)	ppm
数値フォーマット NN	NF\$(NN)	#.#.#
最後にアクセスした日付	DATE 1\$	83/04/15

図3 フォーマットファイルの構造

1個の資料は日付、天候、地点名等、定性的に表現される文字項目データと、水温や物質の濃度のように定量的に表わされる数値項目データとから成る。文字項目は可変長で項目数は10個までとることができ、かつ、全文字項目サイズの和が56文字以下まで許される。数値項目については50項目まで設定することができる。しかし50項目をすべて使用することは少ないので、40

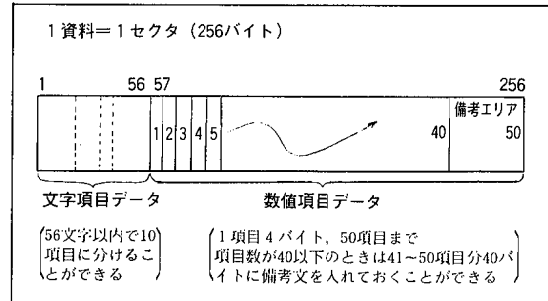


図4 データファイルの構造

項目以下の場合には終りの10項目分の記憶場所に相当する40文字を注釈あるいは考察等を入れるために使用できるようにした。また、この注釈文は一括してディスプレイあるいはプリンタに出力することができる。

資料の数はディスク1枚当たり最大約3,800件である。

データファイルの形式を規格化することによって、統計計算やグラフ表示などの処理プログラムを共用することができ、一度データファイルを作成しておく、そのファイルを使って複数の解析が可能となるようにした。

### 3.2 利用方法の簡易化

利用者はコンピュータの専門家ではないので、短期間でパソコンおよびSDMSの操作方法が習得できるように配慮した。操作はほとんどがメニューによるターンキー方式をとっており、会話形式で進められるため、利用者はあらかじめコマンドやパソコンの言語に対する知識をほとんど必要としない。もちろん、言語をよく理解していれば、より高度な処理を行うことも可能となっている。

また、データの変更、追加、削除、挿入、資料の交換、資料の移動、コピー等がディスプレイ上で容易にかつ能率よく行えるようにした。

### 3.3 帳票出力の編集

少数点の位置がずれていたり、すべての数値が指数形式で印字された帳票は見づらい。したがって出力形式を任意に編集できれば便利がよい。SDMSでは3.1節で述べたようにファイルのタイトル、項目名、単位名、出力形式等の情報がフォーマットファイルに記憶されており、作表時に出力される。また、必要ならばデータの項目及び資料のうち必要なものだけを、任意の順序で出力することも可能とした。この場合プリンタに出力する前に、その様式がそのままの形で、図5に示すようにディスプレイ上に表示されるので、自由に画

面を編集することによってプリンタ上の出力形式を変更することができる。また、数値項目の場合、もとの測定値の有効桁数が3桁でも、演算処理等によって5桁にも6桁にも桁数が増えることがある。このようなときには有効桁数を3に指定することによって3桁にまとめて印字することができる。

また、上記のようにしている条件を設定して印字する際には、それらの情報をすべてとり込んだ印字専用のプログラムが自動的に作成される。したがって、次回からはその新しく作成されたプログラムを呼び出して印字すべき資料範囲を指定すれば、めんどろな条件を再度設定しなおさなくても、ただちに前回と同様な出力結果を得ることができるようにした。

このファイルの出力の部分はプログラムの開発の中でも最も力を入れた部分の一つであり、プリンタから打ち出された帳票がそのまま報告書として使用できることを目標に開発した。

### 3.4 項目間および資料間の演算機能

演算式を指定して任意の項目及び資料間で演算を行い、その結果を任意の項目に入れる機能である。演算は数値項目だけでなく、文字項目でも可能であり、演算式としては、四則演算はもちろん、N88DISK BASIC言語で許されている形式ならば、条件設定や繰り返し演算があってもよい。たとえば、項目間ある

\*\*\*\*\* スクリーン ショウ テ" プリンタ フォーマット ラ テイキ" スル \*\*\*\*\*

1	10	20	30	40	50	60	70	80		
Metals in Sediments								< PAGE #### >		
No.	シヨウ1	スイア"ン	Cu	Zn	Fe	Mn	Cr	Cd	Pb	As
###:	&&	##.##	##.##	###	#####	###	##.##	##.##	##.##	##.##
g	%	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g
1: No.	2: スイア"ン	3: シヨウ1	4: シヨウ2	5: Hg ph	6: Hg	7: Cu ph	8: Cu	9: Cd ph	10: Cd	11: Ni ph
12: Ni	13: Pb ph	14: Pb	15: Zn ph	16: Zn	17: Mn ph	18: Mn	19: Fe ph	20: Fe	21: Cr ph	22: Cr
23: As ph	24: As	25: Cu	26: Zn	27: Fe	28: Mn	29: Cr	30: Cd	31: Pb	32: As	33: Hg
										34: Ni

わく内の表示どおりにプリンタに出力される

シヨウ3" ラ シヨウセイ シマスカ (y/n) ? y  
 132 モ" モート" ノ トキ ハ カーソル イト"ウ key テ" カ"メン カ" ミキ" ヒタ"リ ニ コ"キマス。  
 シヨウセイ ラ ハシ"メル トキハ 'e' key タ"ケ ラ オシテ クタ"サイ (RETURN key ハ オサイ コト)。  
 シヨウセイ カ" オウツタラ 'RETURN' key ラ オシテ クタ"サイ。

図5 CRTスクリーン上でのプリントフォーマット定義

いは資料間の最大, 最小, 平均を計算したり, ある項目の値が条件に合う場合だけ変数変換処理を行う等のことがきわめて簡単に実行できる。この機能はデータ加工装置としてのSDMSの中核をなすものであり, 図6に示したように工夫しだいでかなり複雑な計算も可能とするようにした。

### 3.5 検索機能

検索機能は条件式を指定して条件に合った資料を選び出し, それらを集めて新しいSDMSファイルを作成する機能である。なおもとの, ファイルはそのまま残る。演算機能と同様に文法に適合する条件式なら何重にも論理和や論理積で継いだものとする事ができる。文字項目に対しては辞書の配置での前後関係を大小関係とみなして比較する。また, 文字項目内の文字列の一部を切り出して比較することも可能である。処理の

例を図7に示す。

1. 数値項目3が0.2~0.8の範囲であるか, あるいは数値項目7が10以上のもの。  

$$(A(3) \geq 0.2 \text{ AND } A(3) \leq 0.8) \text{ OR } A(7) \geq 10$$
2. 数値項目4の対数が数値項目8の1/3よりも大きいもので, しかも数値項目10から数値項目9を引いた値が10以下のもの。  

$$\text{LOG}(A(4))/\text{LOG}(10) > A(8)/3 \text{ AND } A(10) - A(9) \leq 10$$
3. 文字項目1にsprという文字が含まれているもの。  

$$\text{INSTR } A\$(1), "spr") > 0$$
4. 文字項目1の左から4文字が8307のもの。  

$$\text{LEFT}\$(A\$(1), 4) = "8307"$$

図7 条件検索例

タイトル : Metals in Sediments

モシ コウモク スク 2	スク コウモク スク 33	シヨウ スク 26
--------------	---------------	-----------

A\$(1):No.    A\$(2):年 月 日    A(1):スイ7ン    A(2):シヨウ1    A(3):シヨウ2  
A(4):Hg ph    A(5):Hg    A(6):Cu ph    A(7):Cu    A(8):Cd ph  
A(9):Cd    A(10):Ni ph    A(11):Ni    A(12):Pb ph    A(13):Pb  
A(14):Zn ph    A(15):Zn    A(16):Mn ph    A(17):Mn    A(18):Fe ph  
A(19):Fe    A(20):Cr ph    A(21):Cr    A(22):As ph    A(23):As  
A(24):Cu    A(25):Zn    A(26):Fe    A(27):Mn    A(28):Cr  
A(29):Cd    A(30):Pb    A(31):As    A(32):Hg    A(33):Ni

A( )ヲ ツカツテ ハンカンシキヲ ツカツテ クタサイ。シキカ 2 イシヨウノトキハ ; ( ) ( ) テ"クキル。スク コウモクハ A( 38 ) イカ, モシ コウモクハ A\$( 2 ) イカノハンイテ"ス。  
ハンカンシキハ ( END=0 ) [ サイゴノモシノツキ"テ" RETURN keyヲオスコト。]  
a(33)=a(11)/(1-a(1)/100)

— 交換式

1. 項目2から項目10までの0以上の個数を項目11へ, 最大値を項目12へ, 最小値を13へ, 平均値を14へ, 変数係数を項目15へ入れる。(横方向の集計)  

$$\text{CBEG}=2 : \text{CEND}=10 : \text{CN}=11 : \text{MAX}=12 : \text{MIN}=13 : \text{AVE}=14 : \text{CV}=15 : \text{KESOK}=0 : \text{GOSUB} * \text{YOKO}$$
2. 項目3から項目8についてそれぞれ資料番号11から20までと, 31から40までの20資料にわたって, 0以上の平均値を資料番号41へ, 標準偏差を資料番号42へ, レンジを資料番号43に計算して入れる。(縦方向の集計)  

$$\text{CBEG}=3 : \text{CEND}=8 : \text{AVE}=41 : \text{RANGE}=43 : \text{KESOK}=0 : \text{GOSUB} * \text{TATE}$$
3. 項目2から4までについて, 項目2は最小クラスが3で, きざみが0.5, 項目3は最小クラスが10できざみが5, 項目4は最小クラスが10できざみが10とし, 10クラスに分け, 度数を計算し, 結果を資料41からに入れる。欠測は0が入っているとす。(度数分布)  

$$\text{CBEG}=2 : \text{CEND}=4 : \text{STRT}(2)=3 : \text{KIZAM}(2)=0.5 : \text{STRT}(3)=10 : \text{KIZAM}(3)=5 : \text{STRT}(4)=10 : \text{KIZAM}(4)=10 : \text{N}=10 : \text{KEKKA}=41 : \text{KESOK}=0 : \text{GOSUB} * \text{DOSU}$$
4. 数値項目3とその前の資料の項目3の差をとって, 項目1の値を乗じて, 項目5に入れる。  

$$\text{IF } 1 > \text{BEGIN} \text{ THEN GET } \# 1, I-1 : A(5)=(A(3)-\text{FNC}(3)) * A(1)$$
5. 数値項目3の値が80以上なら文字項目2に"ゴウカク"と, 60~79なら"モウスコシ", 60以下なら"フゴウカク"という文字を入れる。  

$$\text{IF } A(3) < 60 \text{ THEN } A\$(2) = "フゴウカク" \text{ ELSE IF } A(3) < 80 \text{ THEN } A\$(2) = "モウスコシ" \text{ ELSE } A\$(2) = "ゴウカク"$$

図6 変換計算例

### 3.6 分類機能

分類機能は指定した項目の内容をキーとして資料を昇順に並び換える機能である。キー項目の数はSDMSファイルの全項目数まで多重に指定でき、数値項目と文字項目が混在していてもよい。この処理は他の機能と比較すると多少時間がかかるが、途中何らかの原因でプログラムが停止してもデータが失われることのないように配慮した。

### 3.7 ファイルの分割と結合

分割は任意のファイル中の必要な項目だけをとり出して、指定する資料番号の範囲の新しいファイルを別に作成する。(図8) この場合、文字項目、数値項目の範囲内で任意に順序を入れ替えることができる。

結合はSDMSファイルどうしをつなぐ機能で、こ

の場合、項目をふやす方向(図9)につなぐか、資料をふやす方向(図10)につなぐかで2とおりの方法がある。

### 3.8 シーケンシャルファイルとのデータの交換

ここでいうシーケンシャルファイルとはフォーマットの入ったファイルのことでなく、他のファイル管理システムや応用プログラム、あるいは汎用機へデータを渡すときに一時的に使うワークファイルのことである。シーケンシャルファイルは扱い手順が非常に簡単であるため、これを介してデータの受渡しをする。分割機能と同様に任意の項目を任意の順序で、指定した資料番号の範囲にわたってSDMSファイルからシーケンシャルファイルに出力したり、また逆に、シーケンシャルファイルのデータをSDMSファイルに読み込んだりすることを可能とした。

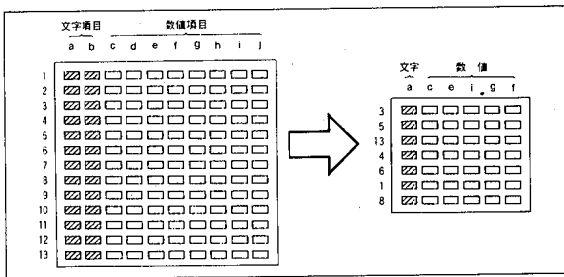


図8 ファイルの分割

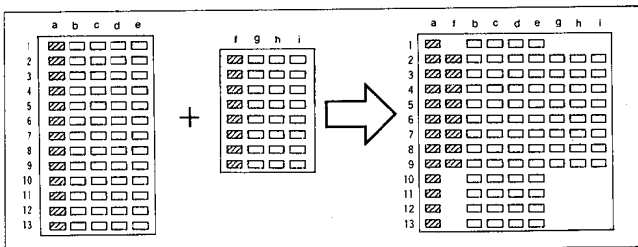


図9 ファイルの結合(項目方向)

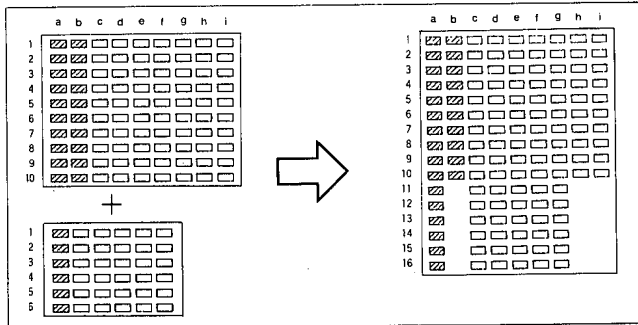


図10 ファイルの結合(資料方向)

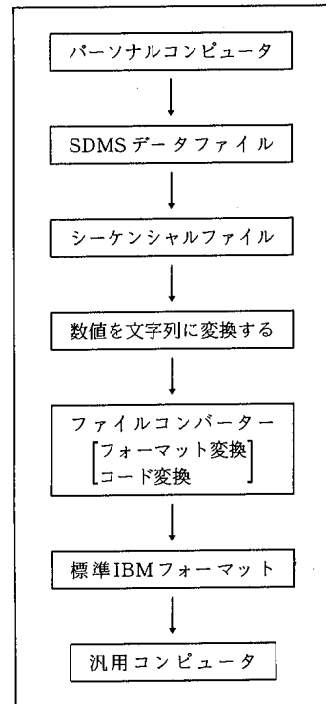


図11 パソコンから汎用コンピュータへのデータの移行



### 3.9 パソコンと汎用機間でのデータの受渡し

パソコンも最近は一昔前のミニコンに匹敵するほどのメモリ空間を持ち、かなり余裕をもっていろいろな計算を行うとができるようになってきた。しかし、数年間にわたる調査結果のような膨大なデータ群を一括処理するような場合はやはり容量不足になることがある。また、汎用機がサポートしている統計解析用のアプリケーションライブラリを利用したい場合もある。このようなときはパソコンと汎用機との間でSDMSファイルデータを交換することができるようにしておけば汎用機を利用することができる。汎用機とパソコンではフロッピーディスクのフォーマットも文字のコードも全く異なっているが、NECから供給されている「ファイルコンパータ8800」というプログラムを用いることによって、データの変換が可能である。変換は図11示すように、一担シーケンシャルファイルに落とし、内部形式で表現されている数値をASCIIコードの文字列に変換し、ファイルコンパータでIBM標準フォーマットのフロッピーディスクに変換するという手順をとっている。

これとは逆に、すでに磁気テープ等に格納されているデータをパソコンのデータ形式に変換することも逆の手順によって可能であり、現在のところこの需要の方が大きい。また、この機能を使用すればSDMSファイルへのデータ入力を業者に外注することも可能である。

### 3.10 その他の特徴

フォーマットファイルの作成において、日ごろよく使用する項目は用意されており、入力の際一覧表が示されるのでその番号を指定すれば自動的に項目名、単位名、打ち出し形式がセットされる。また、それらが意に添わなければいつでも簡単に修正できるようにした。

データはディスクの1セクタに1資料を割当てる単純な構造であり、システムが停止してもほとんどの場合影響を受けないか、あるいは影響を受けてもデータの損傷は最少限におさえることができ、復旧も容易である。

## 4. 応用プログラム

SDMSシステムを構成する汎用性の高い応用プログラムを図1の右半分に示した。いずれもSDMSファイルの中の任意の項目、任意の資料範囲のデータにつ

いて処理が行えるようにした。これらのプログラムの中には筆者が開発したもののほかに、雑誌や成書から引用し、SDMSファイルを抱えるように変更したものも含まれている<sup>7,8)</sup>プログラムの作成は多大な時間と労力を必要とし、コンピュータの専門家ではない者にとっては大きな負担になる。最近ソフトウェアを製作・販売する企業が数多く設立され、多量のソフトウェアが市場に供給されつつある。現在のところ事務計算用がほとんどであるが、今後データ解析や科学技術計算等のソフトウェアも増えてくると思われる。そこでSDMSシステムのもとで処理できるように、これら市販のソフトウェアを変更して利用すれば効率的にシステムを拡張できると考えられる。

プログラムの作成に関して留意すべき事項の1つとしてデータの精度の取り方がある。データの精度が異なれば結果が大きく異なる場合があることは既によく知られていることである。したがって、市販のソフトウェアを利用する場合も、自分でプログラムを作成する場合も、結果のわかっているデータセットをいくつか用意して、処理結果が一致することを確認する作業はどうしても必要となってくる。特に多変量解析では反復計算の回数が多いため数値の桁落ちが生じることがある。図1のプログラム中で反復計算の多いものについては16桁の倍精度で演算している。

## 5. 要 約

得られた測定データをより深く理解し、有効に利用するために、データの整理から加工、統計処理計算を有機的に体系づけた、ファイル主体のデータ管理システム“SDMS”を開発した。1資料当たり、文字項目を10項目と数値項目を50項目まで記録することができ、ディスク1枚当たり約3,800資料を扱うことができる。主に水質測定データの処理を目的として作成したが、数値データを扱う用途なら他にも応用が可能である。

これまでに数多くのSDMSファイルが構成され、行政的な報告書の作成や学会、本研究報告書等のためのさまざまな解析に有効に利用されている。

今後は新しい応用プログラムの開発とともに処理速度の向上についての改良が必要と思われる。

## 参 考 文 献

- 1) 土屋 哲, 氏家淳雄. 群馬県衛生公害研究所年報. 11 78(1979).
- 2) 坪田信孝. 岡山県環境保健センター年報. 4 123

(1980).

- 3) 高橋昭則. 青森県公害センター所報. **5** 54(1981).
- 4) 山下 悟 他. 札幌市衛生研究所年報. **8** 95(1980).
- 5) 広中博見 他. 福岡市衛生試験所年報. **6** 70(1981).
- 6) 広中博見 他. 福岡市衛生試験所年報. **7** 116(1982).
- 7) 近藤幸治. I/O. **7**(10)337(1982).
- 8) 渡 正堯, 岸 学. 多変量解析プログラム集. 工

学図書(1981).

### 参 考 書

- NEC. PC-8801 ユーザーズ マニュアル(1981).  
NEC. PC-8801 BASICリファレンスマニュアル  
(1981).

# 大竹地先海域底質のレザズリンによる 生物的及び化学的還元活性度

貴田晶子, 村上 剛

(1983年6月20日受理)

## Biological and Chemical Resazurin Reducible Activity in Sea Sediments of Otake Coastal Area, Seto Inland Sea

Akiko KIDA and Tsuyoshi MURAKAMI

### 1. 緒 言

底質の汚染状態を知るための指標として、有機物、金属、硫化物といった元素又は化合物レベルの物理化学的指標やマクロな底棲生物の種類や数で表わされる生物的指標がある。底質に運ばれた有機物や金属などは微生物により分解されたりしてその形態を変えてゆくが、このような底質をめぐる物質循環に微生物が底質の分解能力を表わすものとして重要な因子となっていることはよく知られている<sup>1,2)</sup>。微生物活性の強さを表わすものとしては、微生物量、酸素要求量、ATP (アデノシン三リン酸)量、酵素活性度などがある。Liuら<sup>2)</sup>は染料のレザズリンが、化学的にはもちろんのこと脱水素酵素によっても簡単に還元されることに注目し、微生物活性度を現場で簡単に測定する方法を確立した。この方法は酸素要求量と同じように時間の関数として表現されるが、還元量は時間と直線的関係があり、またATP量と相関があると報告されている<sup>3)</sup>。我々はこの方法を使って大竹地先海域底質の分析を行い、他の有機物の指標との関係を調べたので報告する。

### 2. 調査及び試験方法

大竹臨海工業地帯には、石油化学、化学繊維、合成樹脂などの化学工業とパルプなどの製造業があり、その排水量やSS量は多く、大竹地先海域は広島県の中でも有機物と重金属の汚染の進んだ地域である<sup>4,5)</sup>。しかし、規制によるSS量の減少や、不況による操業短縮に伴って有機物汚染範囲は縮小の傾向にあり、柱状採泥試料の金属分析の結果から、汚染負荷の少なくなった金属(水銀)のあることが明らかにされている<sup>5)</sup>。調査は1981年7月6-10日に行った。採泥地点を図1に示す。レザズリン活性度は採泥後直ちに試験し、有

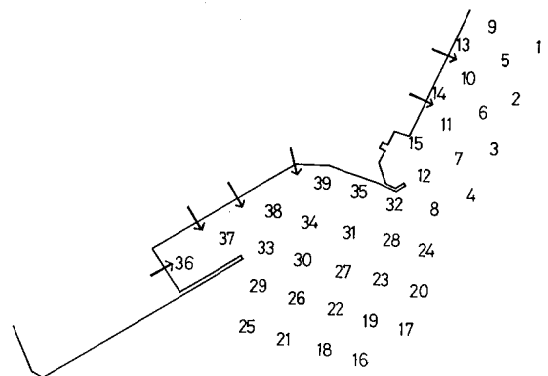


Fig. 1. Sampling stations.  
→ Effluent

機炭素(TOC)及び有機窒素(TON)は風乾試料を用いてCHNコーダー(柳本製作所製, MT2型)で測定した。IL(灼熱減量)は105℃乾燥試料を500℃の電気炉内に2時間置きその後の減量から求めた。

レザズリンによる活性度試験方法は次の通りである。  
(1) 全レザズリン活性度。濃度が未知であるため、採取する底質量を変え二通りにし、ミクروسパーテルで1杯と2杯の試料(約20mg-100mg)を25mlの褐色試験管にとる。約3mlの水で底質試料を試験の底に洗い落とす。正確に1.0mlのレザズリン溶液(10.0mgレザズリンナトリウムを100mlの水に溶かす)をマイクロピペットで加え、栓をして激しく振る。レザズリン溶液を加えて約30分後(この反応時間は正確に計っておく)、pH3.5の緩衝液(0.05Mフタル酸一塩酸)1mlと10.0mlのn-アミルアルコールを加え約10秒間激しく振り、還元されないで残ったレザズリンを有機溶媒層に移し、更なるその溶媒層7-8mlを別の試験管に移す。実験室に持帰り、pH調整と澄明にする目的で溶媒層に約2gの炭酸水素ナトリウムを加え、610nm付近の吸光度を測

定する。分析後の供試試料は0.45 $\mu$ の濾紙で濾別し、乾燥後重量を計る。これらの値から底質1g(乾燥重量)当り1時間に還元されたレザズリン量が求められ、これを全レザズリン活性度( $\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$ )と呼ぶ。

(2) 化学的活性度。全活性度と同様に底質量の異なる二通りの試料をとりm-クレゾールを2滴加え生物的活性を落とす。10分後にレザズリン溶液を加え以下同様の操作を行う。

(3) 生物的活性度。実験的に求めた全活性度と化学的

活性度の差を生物的活性度とする。

### 3. 結果及び考察

39試料の分析結果を表1に示す。レザズリンによる活性度については平均値とバラツキとを示した。バラツキは二つの測定値の中を平均値で除した割合として表わした。なお地点29, 36, 39は砂質, 13, 14, 26, 33は砂+シルト質, その他の地点はシルト質であった。

Table 1. Analytical results.

No.	TOC mg/g	TON mg/g	IL %	C/N	TOC/IL	Total act. $\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$		Chem. act. $\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$		Bio. act. $\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$	
						(Dev.* %)	(Dev.* %)	(Dev.* %)	Total %		
1	52.8	3.57	25.6	14.8	20.6	14	(38)	5.9	(24)	8.1	58
2	62.4	3.57	26.9	17.5	23.2	12	(16)	7.0	(43)	5.0	42
3	55.0	3.31	24.8	16.6	22.1	13	(39)	5.2	(5)	7.8	60
4	47.6	3.50	26.3	13.6	18.1	8.9	(32)	3.3	(0)	5.6	63
5	61.0	3.54	27.4	17.2	22.3	11	(1)	6.7	(30)	4.3	39
6	62.5	3.45	26.6	18.1	23.5	14	(39)	6.8	(3)	7.2	51
7	55.1	3.80	24.9	14.5	22.1	15	(14)	2.3	(27)	13	87
8	57.4	3.20	24.0	18.0	23.9	13	(15)	6.4	(46)	6.6	51
9	60.1	3.66	22.9	16.4	26.2	8.5	(29)	4.9	(21)	3.6	42
10	54.5	2.45	22.7	22.1	24.0	13	(36)	4.8	(6)	8.2	63
11	72.8	3.63	27.9	20.0	26.1	8.9	(8)	6.4	(8)	2.5	28
12	103	4.38	32.8	23.4	31.3	9.8	(15)	9.0	(16)	0.8	9
13	35.4	2.26	15.7	15.7	22.5	5.6	(8)	5.0	(40)	0.6	11
14	51.9	3.08	19.7	13.5	26.3	8.9	(56)	3.7	(39)	5.2	58
15	83.2	3.84	25.4	21.6	32.8	13	(23)	7.0	(26)	6.0	46
16	34.5	2.66	21.7	13.0	15.9	10	(22)	7.6	(24)	2.4	24
17	39.4	3.10	20.6	12.7	19.1	12	(58)	2.1	(45)	9.9	83
18	43.0	3.33	21.9	12.9	19.6	11	(6)	8.9	(30)	2.1	19
19	101	4.30	32.9	23.5	30.8	9.9	(13)	2.7	(0)	7.2	73
20	41.8	3.20	20.8	13.1	20.1	12	(32)	0.8	(0)	11	92
21	50.1	3.47	23.4	14.4	21.4	23	(38)	11	(55)	12	52
22	62.0	3.64	26.2	17.1	23.7	20	(41)	10	(18)	10	50
23	60.6	3.61	24.1	16.8	25.1	19	(39)	4.5	(56)	15	76
24	33.0	2.39	21.4	13.8	15.4	12	(8)	6.3	(69)	5.7	48
25	39.2	3.22	22.6	12.2	17.3	25	(21)	14	(32)	11	44
26	37.4	1.88	15.0	19.9	24.9	10	(26)	4.8	(9)	5.2	52
27	103	4.26	33.5	24.2	30.8	14	(5)	5.7	(5)	8.3	59
28	65.3	3.89	25.7	16.8	25.4	12	(34)	3.2	(53)	8.8	73
29 <sup>†</sup>	6.9	0.42	3.5	16.2	19.7	1.2	(18)	0.7	(4)	0.5	38
30	57.6	3.72	25.1	15.5	22.9	32	(0)	22	(39)	10	32
31	42.7	2.83	22.3	15.1	19.1	27	(26)	13	(56)	14	52
32	88.7	4.12	31.8	21.5	27.9	35	(109)	7.9	(10)	27	77
33	11.1	0.58	18.3	19.2	6.1	2.2	(2)	1.5	(8)	0.7	32
34	147	4.42	38.1	33.3	38.6	21	(32)	9.3	(56)	12	57
35	112	4.63	33.7	24.2	33.3	9.6	(11)	7.4	(67)	2.2	23
36 <sup>†</sup>	13.1	0.65	5.5	19.9	23.8	2.9	(25)	1.3	(31)	1.6	55
37	50.1	1.45	14.2	34.7	35.3	15	(10)	6.1	(106)	8.9	59
38	204	4.54	45.3	45.0	45.0	78	(24)	38	(41)	40	51
39 <sup>†</sup>	18.8	0.69	6.5	27.2	28.9	23	(106)	5.1	(45)	18	78

\*Deviation = Range/average.

<sup>†</sup>Sand

まず有機物についてみると、TOC、TON、ILの間に直線的相関関係はなかったが、沖に向っての濃度減少傾向はほぼ同じであったので、TOCの分布についてのみ図2に示す。C/NとTOC/ILの比も同じよう

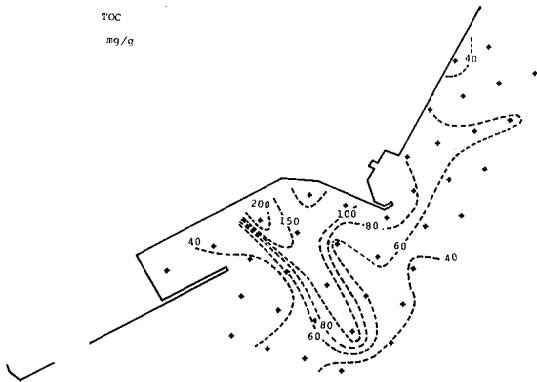


Fig. 2. Distribution of TOC(mg/g).

な分布パターンであったが、この二つの比の間に唯一の直線的相関関係がみられた。またILが高いほどその中に占めるTOCの割合が高く、TOCが高い程C/Nが高いという傾向がある。湖の底泥のC/Nは、新生堆積物で約11、分解の遅い炭素が残った通常の堆積物でも約16であるといわれている<sup>1)</sup>従って、C/Nが20を超え、また排出源に近いほど高くなる傾向から推定すると、排出源からの負荷はC/Nの高いものであったことが考えられる。また地点38-34-29-19が高濃度であり、その線に垂直な潮流による広がり是非常に小さかった。

レザズリンによる活性度の測定はバラツキが少し大きく、全活性度で平均して28%、化学的活性度で31%であった。三種の活性度と有機指標との間にはいずれも直線的相関関係はみられなかった。活性度のうち全活性度の分布を図3に示す。

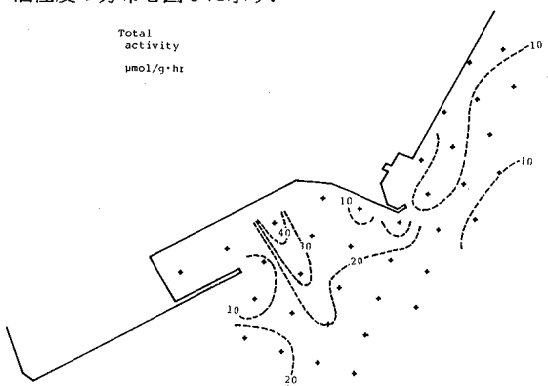


Fig. 3. Distribution of total resazurin activity ( $\mu\text{mol/g}\cdot\text{hr}$ ).

排出源との関係を見ると、地点1-15(A地域と呼ぶ)では合成繊維製造1社が、また16-39(B地域)ではパルプ2社及び石油化学工業1社が排水を流している。A地域では三種の活性度共、極端に高い値はなく、全活性度で10前後と平均しているが、全活性度と生物活性度は沖合でやや高い値となっている。有機物はTOCで50-60mg/gとほぼ一定しており、それに対応して化学的活性度が平均している。生物的活性度の沖合に向うゆるやかな上昇は、生物活性を低下させるような抑制因子(毒性物質)が排出源の負荷物中に存在することを意味する。Liuら<sup>2)</sup>は好氣的富栄養状態にあるシルトでは化学的活性度の“通常値”は11であり、それを超えると、酸化されやすい物質の負荷があったことを意味すると報告している。また生物的活性度の通常値は5.5とし、毒性物質があれば低下するとも述べている。これと比較すれば生物的活性度は地点11, 12, 13で低い他は通常値に近く、含まれる抑制因子の量はそれほど多くはないと思われる。

B地域はいずれの活性度も排出源近くで高く、沖合で低い傾向を示した。しかしその減少の仕方は有機物のそれ(図3参照)に比べてゆるやかであり沖合でも全活性度は10前後の値である。この地域では化学的活性度の高い地点があり、11を超えるのは地点22, 25, 30, 31及び38である。しかしこれらの地点では生物的活性度も高く、それぞれ10, 11, 10, 14及び40  $\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$ であり生物的活性度に対する毒性物質の量は多いとはいえない。化学的活性度は還元性物質質量を示すが、生物的活性度は、Liuの報告するように毒性物質により低下するだけでなく、基質の添加により酵素活性が増加するという報告<sup>6)</sup>もあるように、基質の量によっても変化するような、複合的反應の結果としての活性度を表わすものと思われる。従ってこの地域で有機物濃度の高い地点において生物的活性度も高いという現象は、有機物が酵素に対する基質として作用し、付随している毒性物質による活性度の低下を十分上回っていることを意味すると考えられる。

化学的活性度と生物的活性度は分布の形は似ているが、沖合に向う減少の程度が異なる。沖合に向う直線上にある地点の減少傾向を図4に示す。ただし地点39は砂質であるため除外している。すべてのラインで化学的活性度の減少は急であるのに対し、生物的活性度の減少はそれより小さく、特に35-20のラインでは上昇さえみられた。その結果として生物的活性度の全活性度に対する割合は、通常40-50%であるのに対して沖合では70%以上にもなる。全体として有機物による

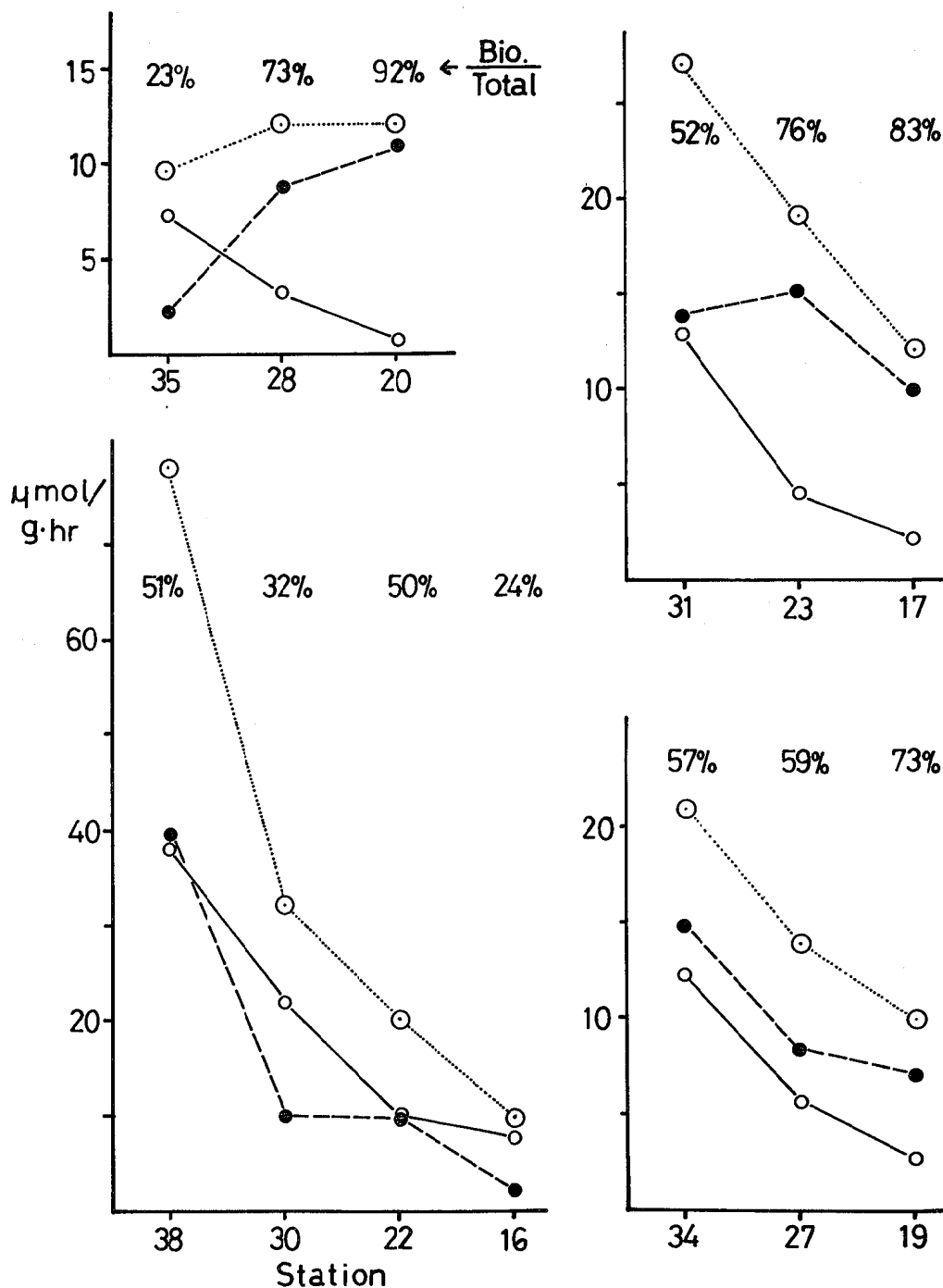


Fig. 4. Three kinds of resazurin activities of the samples localized in a straight line.

- , total resazurin activity;
- , chemical resazurin activity;
- , biological resazurin activity.

汚染や還元物質が多いにも拘らず、生物的活性度を阻害する物質は少ないといえる。

生物的指標である底棲生物は1970年頃は無生物域が広くあったが、1971年には回復のきざしがあり、1975年の調査では(16-39)地点で種類数1-2、個体数1-3、また(1-15)地点ではそれぞれ12、45と沖合より高い生物相の状況であった<sup>9)</sup>今回のレザズリンによる微生物活性度はどちらかといえば物理化学的指標に近い指標であった。しかしこの傾向は地域に特有のものであるのかもしれない。微生物活性度による指標は、汚染源の負荷を直接測定する物理化学的指標と、長期的負荷の結果を表わす底棲生物による指標との中間に位置し、底質に運び込まれた物質に対する底質中の微生物の分解能力の強弱を示す。その指標の一つとしてレザズリンによる方法は簡便であり、更に再現性をよくすることができれば有効な方法であると考えられる。

#### 4. 結 語

大竹地先海域の底質について、IL、TOC、TONと共にレザズリンに対する還元能で表わした微生物活性度を測定し、次の結果を得た。

(1) 各項目間で直線の相関関係はみられなかった。C/NとTOC/ILとは相関関係があり、排出源からの負荷はC/Nの高いものであると推察された。

(2) 有機物の分布をみると、排出源の流速方向に高濃度域があり、それと垂直な潮流方向の濃度減衰は小さかった。

(3) レザズリンに対する化学的還元能は排出源付近といくつかの点を除いてあまり大きくなかった。また生物的活性度は排出源近くで上昇しており、有機物負荷による活性度の上昇が抑制因子(毒性物質)による低下を上回っていた。生物的活性度の割合は通常全活性度の40-50%であり沖合では70%以上になることもあった。

#### 参 考 文 献

- 1) 小山忠四郎, 水処理技術, 16, 19 (1975).
- 2) D. Liu, and W. M. J. Strachan, *Water Res.*, 15, 353 (1980).
- 3) D. Liu, and W. M. J. Strachan, *Arch. Hydrobiol. Beith.*, 12, 24 (1979).
- 4) 清木 徹, 中井美代子, 伊達悦二, 橋本敏子, 信宗正男, 妹尾正登, 白根義治, 用水と廃水, 20, 169 (1978).
- 5) 村上 剛, 貴田晶子, 中井美代子, 水処理技術, 18, 1023 (1977); 村上 剛, 貴田晶子, 水質汚濁研究, 4 (5), 243 (1981).
- 6) D. E. Duddridge, and M. Wainwright, *Water Res.*, 16, 329 (1982).

# 全ヒ素分析の前処理としての共沈法と酸分解の有効性

貴田 晶子

(1983年6月28日受理)

## Efficiency of Coprecipitation or Acid Decomposition as a Pretreatment for the Analysis of Total Arsenic

Akiko KIDA

### 1. 緒 言

有機態ヒ素化合物は農薬などにも使用されており、それ自身毒性があるとともに、環境中での無機態ヒ素化合物のメチル化による合成の可能性のために注目を集め、いろいろの機器を用いた形態別定量法も早くから確立されてきている。たとえば、液体窒素トラップ法<sup>1)</sup>、高速液体クロマトグラフィー<sup>2)</sup>、ガスクロマトグラフィー<sup>3)</sup>、イオン交換クロマトグラフィー<sup>4)</sup>、セルロース薄層クロマトグラフィー<sup>5)</sup>などである。有機態ヒ素化合物の存在は、これらの方法を用いて、水中<sup>6)</sup>、底質<sup>7)</sup>、生体<sup>8)</sup>などでも確認されている。分別定量は環境中のヒ素化合物の変化を調べるのに有効な方法であるが、一連の処理操作は容易でないものも多く時間もかかる欠点があるため、日常業務における簡単なヒ素分析の手法もなお必要性が高い。既報<sup>9)</sup>では、通常よく用いられているアルシン-原子吸光法による全ヒ素分析の問題点として、1N塩酸性でジメチルアルシン酸から発生するジメチルアルシンの吸光度は無機態ヒ素から発生するアルシンの吸光度の80%程度であり、種々のヒ素化合物を含む試料でpHだけによる分別定量は困難であることを指摘し、グラファイト炉原子吸光法によって全ヒ素を分析するのに、無機態及び有機態ヒ素化合物が同感度になる条件を検討し明らかにした。一方環境試料に対して通常用いられる前処理としては、酸分解や濃縮を兼ねた共沈法がある。酸による前処理としては、Stringer<sup>ら</sup><sup>10)</sup>が、硫酸-過酸化水素の湿式分解と紫外線照射による光分解とを検討し、実試料の標準添加回収実験では回収率が下がることがあるが、標準物質のみでは、どちらの分解法も100%回収されたと報告している。また安井<sup>ら</sup><sup>11)</sup>は、硫硝酸法と硫硝酸-過塩素酸法とで食品試料の分析を行い、後者の分解法で、標準試料「オーチャードリーブス」の保証値と一致した値

を与えている。これら酸分解の検討では分解後の溶液の分別定量を行った結果はなく、酸分解により無機態ヒ素になったという確認は行われていない。次に共沈法による前処理としては、水酸化鉄<sup>12)</sup>と水酸化ジルコニウム<sup>13)</sup>によるものが報告されているが、いずれも無機ヒ素化合物を対象としており、有機態ヒ素についての知見は得られていない。ここではこれらの前処理の有機態ヒ素化合物に対する有効性について検討した。

### 2. 試薬、装置及び測定条件

#### 2.1 試 薬

ヒ素標準液：As(Ⅲ)としてAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を、As(Ⅴ)としてNa<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>を、有機態ヒ素化合物として、Na<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)AsO<sub>3</sub>(DSMA、クミアイ化学提供)と(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>H(DMAA)とを用いた。(無機態ヒ素とDMAAとは和光純薬製)。いずれも2000μg/mlになるように調整した。

薄層プレート：微結晶セルロース薄層プレートSpotfilm<sup>®</sup>(東京化成製)20cm×20cm。

展開溶媒：水-酢酸-酢酸エチル1：3：3。

発色試薬：5%塩化第一スズ-6N塩酸溶液と15%ヨウ化カリウム溶液。

共沈用試薬：2%塩化第二鉄(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)-5%塩酸溶液および3.5%オキシ塩化ジルコニウム(ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O)水溶液。

酸、アルカリは精密分析用を、その他の試薬は特級を用いた。

#### 2.2 装置及び測定条件

原子吸光分析装置：日立製作所170-70形(ゼーマン偏光によるバックグランド補正のついたフレイムレス専用機)



光源： 浜松テレビ製ヒ素中空陰極ランプ  
 ランプ電流： 8 mA  
 波長： 193.7nm  
 スリット幅： 2.2 nm  
 キュベット： カップ型  
 シースガス流量： Ar, 2 l/min  
 キャリアガス流量： Ar, 30ml/min  
 (原子化時は停止)  
 乾燥温度： 25 A (約140°C) 20 sec  
 灰化温度： 120 A (約1150°C) 20 sec  
 原子化温度： 300 A (約2450°C) 5 sec

### 3. 実験

#### 3.1 酸による分解

DSMA と DMAA とをそれぞれ As として 200 μg とり、次の三種の混酸で分解した。(a)硫酸硝酸-過塩素酸, (b)硫酸硝酸-過酸化水素。加えた量は、硝酸 2 ml, 過塩素酸 2 ml, 30% 過酸化水素 2 ml 2 回, 硫酸 0.5 ml である。試験溶液はホットプレート上で加熱し、硫酸の白煙を生じ始めて 30 分間加熱を続けた後冷却し、10 ml にメスアップする。一部分をアンモニア水で中和し、約 200 μl を薄層プレート半枚 (10cm×20cm) に塗布する。混合標準液 (500mg/l) 2 μl をプレートの左端に、Rf 値を補正するためのマーカーとして塗布する。薄層板を展開させた後乾燥させ、マーカーの部分だけに発色剤を噴霧する。4 種のヒ素化合物に対応する部分をそれぞれかきとり、硫酸硝酸-過塩素酸で分解した後 5 ml にメスアップする。それぞれの分画部分の定量は、干渉除去及び増感剤として硫酸カルシウムを炉内添加するグラファイト炉原子吸光法によって行った<sup>9)</sup>

#### 3.2 水酸化物による共沈

4 種のヒ素化合物 2 μg を含む 100ml の溶液に、鉄又はジルコニウム溶液を 1 ml ずつ加え、pH9 になるようアンモニア水で調整する。生成した水酸化鉄又は水酸化ジルコニウムの沈澱は濾別し、6N 塩酸 5 ml で溶解させ 20ml にメスアップした。ヒ素の定量には硫酸カルシウムのかわりに 0.1M 塩化マグネシウムを添加剤として用いた。

### 4. 結果及び考察

#### 4.1 酸分解による有機態ヒ素化合物の無機化

酸分解後に残る硫酸は、薄層によるヒ素化合物分離

の際に As(III) 以外のものの分離を妨げるため中和した。種々の酸とそのアンモニウム塩を含む溶液を薄層分離したときの 4 種のヒ素化合物のクロマトグラムを図 1 に示す。硫酸をアンモニア水で中和した場合、標

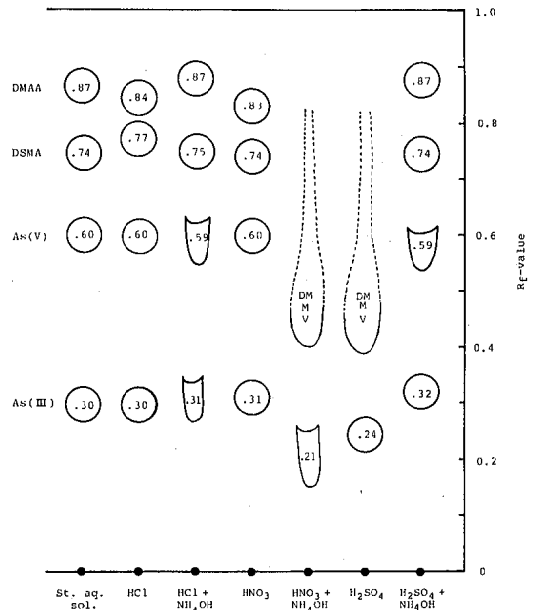


Fig. 1. Chromatograms of four arsenicals in various matrices containing acid or its neutralized salt.

準液のみと同じ Rf 値で 4 種の化合物の分離は完全に行われる。DSMA と DMAA の酸分解による形態変化を表 1 に示す。ジメチル体の DMAA はいずれの分解

Table. 1. Speciation of organoarsenicals, DSMA and DMAA, after acid decomposition.

Organo-arsenical	Digestion method*	Speciation (%)		
		Inorg. (As III + As V)	DSMA	DMAA
DSMA	1	25 (9 + 16)	75	
		22 (14 + 8)	78	
	2	33 (19 + 14)	67	
DSMA	3	39 (30 + 9)	61	
		62 (41 + 21)	38	
DMAA	1	2	2	96
		8	8	90
	2	3	5	92
		2	2	96
	3	2	3	95
		2	2	96

\* 1, HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  
 2, HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  
 3, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

法でもほとんど無機化されなかった。モノメチル体の DSMA は分解法(a), (b), (c)の順に無機態への分解が進んでいた。しかし残留する DSMA はそれぞれ70%, 70%, 40%あり完全な無機化は期待できない。DSMA の分解物が As(V)だけでなく As(III)の位置にかなり存在することは、DSMA 自体が As(V)の状態であり、酸化状態で加熱しているため単純に As(III)に変化したとは考えにくい。As(III)部分がかなり存在する原因としては、(1)Rf 値が As(III)の位置にくる別のものが存在するのか、(2)中和の操作の際に何らかの形態変化が起こったのかということが考えられる。(2)の可能性を確かめるため、酸溶液を直接薄層で分離してみたところ、同じように As(III)の位置のものが存在した。このことから、その原因は恐らく(1)によるものと思われるがその存在形態は明らかにできなかった。Henry<sup>14)</sup>は DSMA と DMAA とを HClO<sub>4</sub> だけで、エアーコンデンサーを使い200℃ (HClO<sub>4</sub> と水の共沸混合物の沸点)に加熱し2.5 h 以上で完全に分解すると報告している。有機物の多い試料に過塩素酸だけを用いるのは危険であるため検討しなかったが、硫硝酸-過塩素酸分解で過塩素酸の量と分解時間とを変えて分解の効果を調べた。DSMA 残存量は試薬量と時間に比例したが、最低でも70%程度は残存するようであった。また DMAA には分解の効果がなかった。

(c)の分解方法を提唱した Stringer ら<sup>10)</sup>の結果と一致しなかったが、この方法が三種の方法のうちでは最も効率のよいものであった。しかし、通常行われる分解条件(a-c)で検討した結果からすれば、酸分解後の試料液中に有機態ヒ素化合物は分解されず残っていると思われる。実試料の分析例では、底質中の有機態ヒ素化合物は無機態の1%しかないという場合<sup>7)</sup>もあるが、エビでは水素化した還元物がすべてトリメチルアルシンになったという報告もある<sup>15)</sup>有機態ヒ素化合物の含有量が多くなれば、ヒ素定量時にこのことを留意しなければ低値を与える可能性がある。

#### 4.2 水酸化物への共沈

水酸化鉄 (Fe(OH)<sub>3</sub>) や水酸化ジルコニウム (Zr(OH)<sub>2</sub>) への共沈はヒ素を始め、クロムや鉛へも適用され実用化されている。これらの前処理法による有機態ヒ素化合物の回収率をみた。結果を表2に示す。無機態ヒ素に対しては鉄、ジルコニウム共に100%の回収率であるが、DSMA に対して Fe(OH)<sub>3</sub> で90%、Zr(OH)<sub>2</sub> で73%と回収率が低下し、DMAA にはほぼ平均でそれぞれ31%、11%しか回収されない。原因とし

ては有機性が強くなって極性が低くなり物理的に吸着されにくくなるためであろう。Fe(OH)<sub>3</sub> と Zr(OH)<sub>2</sub> では前者の方が高い吸着能を示した。

共沈の代りにエバポレータによる直接濃縮の可能性を検討した。0.1N 塩酸溶液で As(III)が完全に揮散したが、他のヒ素化合物は100%回収される。0.1N 硝酸、硫酸、また0.1Mのそれらのナトリウム塩、アンモニウム塩の共存でも回収される。塩酸溶液の場合は中和すれば濃縮可能であった。河川水などの場合では共沈によるよりも直接濃縮の方がよいと考えられる。

Table 2. Recovery of arsenicals in coprecipitation by iron (III) hydroxide or zirconium hydroxide.

	Recovery (%)			
	As (III)	As (V)	DSMA	DMAA
Fe (OH) <sub>3</sub>	100	98	92	23
	101	102	89	39
Zr (OH) <sub>2</sub>	100	97	70	7
	95	96	73	9
			76	18

## 5. 結 語

環境試料中の、有機態ヒ素を含む全ヒ素を分析するのに使われる前処理のうち、混酸分解と、水酸化物共沈法とが効果的であるかどうかを検討し次の結果を得た。

1. 硫硝酸、硝酸-過塩素酸、硫酸-過酸化水素の混酸による分解を行ったが、モノメチル体では、この順に分解される割合が増すが、なおそれぞれ70%、70%、40%は分解されずに残った。ジメチル体はどの分解法でもほとんど分解されなかった。
2. 水酸化鉄と水酸化ジルコニウムによるヒ素化合物の共沈では、無機態ヒ素はどちらでも回収されたが、モノメチル態とジメチル態に対しては、水酸化鉄で90%と30%、水酸化ジルコニウムで73%と11%の回収率であった。ヒ素化合物の有機性が高くなるにつれ物理吸着がおこりにくくなっており、吸着能の点では鉄の方がより高かった。
3. どちらの前処理も有機態ヒ素化合物に有効な方法とはいえないため、最終的な定量段階では、分別定量をするか、全ヒ素分析ならば、有機態無機態が同感度になる定量法、例えば硫酸カルシウムやニッケル塩を添加するグラファイト炉原子吸光法などを採用せねばならない。

## 参 考 文 献

- 1) C. Feldman, *Anal. Chem.*, **51**, 664 (1979).
- 2) R. A. Zingaro, *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 282 (1979).
- 3) C. Feldman, and D. A. Batistoni, *Anal. Chem.*, **49**, 2215 (1977); Y. Talmi, and D. T. Bostik, *ibid.*, **47**, 2145 (1975); G. E. Parris, W. R. Blair, and F. E. Brinkman, *ibid.*, **49**, 378 (1977).
- 4) L. D. Hansen, B. E. Richter, D. K. Rollins, J. D. Lamb, and D. J. Eatough, *Anal. Chem.*, **51**, 633 (1979); G. R. Ricci, L. S. Shepard, G. Colovos, and N. E. Hester, *ibid.*, **53**, 610(1981); 田川昭治, 小島良夫, 分析化学, **29**, 216 (1980).
- 5) 阿部 洋, 安間勝男, 石川莞爾, 赤崎克之, 分析化学, **29**, 44 (1980).
- 6) M. O. Andreae, *Deep-sea Res.*, **25**, 391 (1978).
- 7) 高松武次郎, 中田練平, 吉田富男, 分析化学, **31**, 540 (1982); Y. Yamamoto, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **39**, 859 (1975).
- 8) D. L. Gohnson, and R. S. Braman, *Deep-sea Res.*, **22**, 503 (1975); 田川昭治, *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, **46**, 1257 (1980).
- 9) 貴田晶子, 分析化学, **31**, 1 (1982).
- 10) C. E. Stringer, and M. Attrep Jr., *Anal. Chem.*, **51**, 731 (1979).
- 11) 安井明美, 提 忠一, 分析化学, **26**, 809 (1977).
- 12) 金子恵美子, 分析化学, **27**, 250 (1978).
- 13) 佐藤 彰, 斉藤憲光, 分析化学, **25**, 663 (1976).
- 14) F. T. Henry, and T. M. Thorpe; *Anal. Chem.*, **52**, 80 (1980).

## 編集委員会

委員長

近藤 啓

委員

瀬戸 信也 伊藤 泰治

清木 徹 貴田 晶子

---

## 広島県環境センター研究報告

第 5 号

発行日 昭和58年11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 レンズ印刷株式会社  
〒733 広島市西区商工センター7丁目5-17  
☎(082) 277-5011

---