

ISSN: 0389-0082

CODEN: HIHODB

r 3 4 1 k

広島県環境センター研究報告

第 4 号

BULLETIN
OF
HIROSHIMA PREFECTURAL RESEARCH CENTER
FOR
ENVIRONMENTAL SCIENCE

No. 4

1982

広島県環境センター

HIROSHIMA PREFECTURAL RESEARCH CENTER
FOR
ENVIRONMENTAL SCIENCE
HIROSHIMA, JAPAN



目 次

報 文

化学工場排水処理施設の臭気測定…………… 伊藤泰治, 松下数男 …… 1

悪臭の官能試験法に関する研究 (第4報)

— 三点比較式臭袋法による閾値測定 —

…………… 伊藤泰治, 松下数男, 伊藤 俊, 児玉 学 …… 7

悪臭の官能試験法に関する研究 (第5報)

— 三点比較式臭袋法による臭気強度と物質濃度との関係について —

…………… 松下数男, 伊藤泰治, 伊藤 俊, 児玉 学 …… 11

固定発生源から排出される汚染物質の研究 (第1報)

— し尿処理場のし渣・汚泥焼却炉から排出される塩化水素 —

…………… 伊藤 俊, 伊藤泰治, 松下数男 …… 16

金属の流出面からとらえた産業廃棄物埋立処分地 …… 村上 剛, 貴田晶子, 野馬幸生 …… 20

資 料

環境情報のメッシュデータ化とその利用について (第2報)

— 地域メッシュ統計データの利用 — …… 調枝勝幸 …… 23

溶液導電率法による二酸化硫黄測定機の値の検討 (英文) …… 窪田正彦 …… 34

二河川上流部における汚濁負荷について

…………… 町美恵子, 近藤 勇, 積山幸枝, 佐渡忠典, 中森信夫, 田口 哲 …… 38

鑄物砂からの金属の溶出 …… 村上 剛, 貴田晶子, 野馬幸生 …… 44

高速液体クロマトグラフィーによる水中のJ酸およびH酸の迅速定量

…………… 野馬幸生, 村上 剛 …… 46

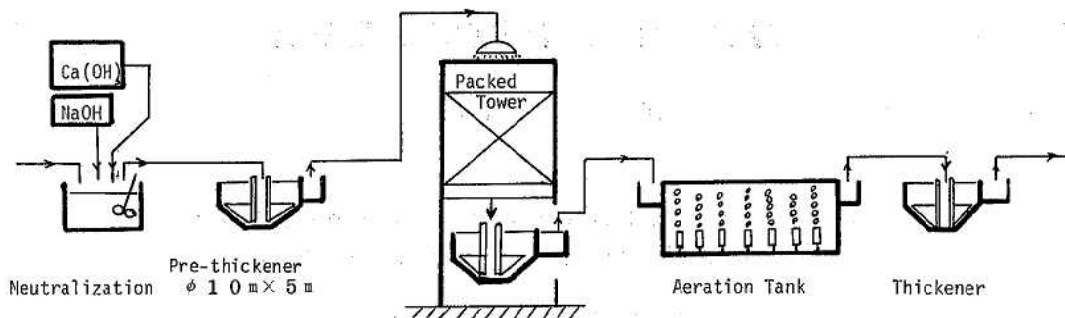


Fig. 1. Process of Waste Water Treatment

3. 測定方法

3.1 臭気採取

昭和56年7月14日, 8月4日, 8月10日の3回臭気採取を行った。ただし, 7月14日は排水処理施設の点検のため, 処理槽等は空の状態になった直後であり, 生物処理を行う施設は定常の状態には復帰していないと判断したので, 高速散水ろ床塔での臭気採取は実施しなかった。

臭気採取には20ℓポリエステルバッグ及びアルカリビーズ¹⁾(低級脂肪酸捕集用)を使用した。又吸引ポンプはフレックスDC型(近江オドエアーサービスKK)と島津VPC-10を使用した。

予備沈降槽の採取点は越後ぜき付近の水面直上である。なお採取時の槽内の排水は, 3回とも水温48℃, pH9~9.5であった。

高速散水ろ床塔では, 頂上(地上約20m)から塔の内側へ約2.5mサンプリングチューブを降ろして採取した。

3.2 分析法

20ℓポリエステルバッグに採取した試料ガスについて

硫黄化合物, アルデヒド, アミンの分析を行った。分析法及び濃縮法は悪臭防止法に定める方法²⁾によった。又アルコール, エステル及び炭化水素等はGC/MS及びGC-FID(10%PEG-6000)によって同定及び定量を行った。低級脂肪酸については, 臭気採取現場で捕集したアルカリビーズをGC-FIDに接続し, 加熱注入して分析した。¹⁾ GCとGC/MSの分析条件はTable 1に示す。

3.3 官能試験

8月10日採取分について, 三点比較式臭袋法³⁾による臭気濃度を測定した。

4. 結果と考察

臭気物質の測定結果をTable 2に示す。

4.1 硫黄化合物

予備沈降槽と高速散水ろ床塔の臭気をGC-FPD分析したガスクロマトグラムをFig. 2, 3に示す。

予備沈降槽臭気からは硫化水素と二硫化炭素が検出され, 高速散水ろ床塔の臭気からは硫化水素, 硫化メチル及び二硫化炭素が検出された。しかしその濃度はいずれ

Table 1. Operative Conditions of GC and GC/MS

Apparatus (Detector)	Sulfur Compounds		Aldehydes	Amins	Fatty Acids	Other Compounds		
	Shimadzu GC-7A (FPD)		Shimadzu GC-7A (FTD)	Shimadzu GC-7AG (FTD)	Shimadzu GC-4BM (FID)	Shimadzu GC-7A (FID)		Shimadzu LKB-9100 GC/MS (T1M)
Column	3m×3mm φ 16% PPE(5ring) Shimalite TPA 60-80 mesh	3m×3mm φ 25% TCEP Shimalite W (201D) 80-100 mesh	2m×3mm φ 2% Silicon OV-17 Chromosorb W (AW-DMCS) 80-100 mesh	3m×3mm φ 5% Squatane+2% KOH Chromosorb 104 80-100 mesh	3m×3mm φ 2% H ₃ PO ₄ Chromosorb 101 60-80 mesh	3m×3mm φ 16% PEG-6000 Celite 545 60-80 mesh	3m×3mm φ 10% PPE(5ring) Chromosorb W (AW-DMCS) 60-80 mesh	3m×3mm φ 10% PEG-6000 Celite 545 60-80 mesh
Temperature	60 °C	70 °C	240 °C	130 °C	50-250 °C (15°C/min) 250 °C	50-130 °C (3°C/min) 180 °C	50-130 °C (3°C/min) 180 °C	Temperature Column 50-130 °C (3°C/min)
Injection	130 °C	130 °C	280 °C	180 °C				Injection Port 220 °C Ion Source 250 °C Separator 220 °C
Carrier Gas	N ₂ 50 ml/min (1.1 kg/cm ²)	N ₂ 50 ml/min (1.1 kg/cm ²)	He 48 ml/min (1.8 kg/cm ²)	He 40 ml/min (1.3 kg/cm ²)	N ₂ 50 ml/min (0.9-1.5 kg/cm ²)	N ₂ 50 ml/min (0.9-1.2 kg/cm ²)	N ₂ 50 ml/min (0.9-1.2 kg/cm ²)	Carrier Gas He 30 ml/min
H ₂ Gas	0.6 kg/cm ²	0.6 kg/cm ²	0.6 kg/cm ²	0.6 kg/cm ²	0.6 kg/cm ²	0.6 kg/cm ²	0.6 kg/cm ²	Trap Current 60 μA
Air	1.3 kg/cm ²	1.3 kg/cm ²	0.5 kg/cm ²	0.5 kg/cm ²	0.75 kg/cm ²	0.5 kg/cm ²	0.5 kg/cm ²	Accelerating Voltage 3.5 kV Electron Energy 70 eV

Table 2. Concentration of Odorous Compounds in Odor

Date	14, July, 1981				4, August, 1981				10, August, 1981				Detection Limits	Threshold Value
Sampling Point	Pre-thickener		Pre-thickener		Packed Tower		Pre-thickener		Packed Tower					
Sampling Time	10:59 ~11:03	11:05 ~11:08	11:14 ~11:18	11:21 ~11:25	11:52 ~11:55	12:01 ~12:05	11:01 ~11:06	11:11 ~11:15	11:44 ~11:49	11:59 ~12:01				
Hydrogen Sulfide	ND	ND	1.5 (3.7)	1.6 (3.9)	2.0 (4.9)	2.1 (5.1)	3.0 (7.3)	4.0 (9.8)	2.6 (6.4)	2.9 (7.1)	1.0	0.41 *1		
Methyl Mercaptan	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.0	0.07 *1		
Dimethyl Sulfide	ND	ND	ND	ND	0.94 (1.3)	1.1 (1.5)	ND	ND	2.2 (2.9)	2.7 (3.6)	0.4	0.76 *2		
Carbon Disulfide	0.97	1.0	0.20	0.19	0.15	0.14	0.32	0.41	0.40	0.38	-	7,600 *1		
Dimethyl Disulfide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.0	2.2 *1		
Formaldehyde	820 (2)	1000 (2.5)	-	180	-	370	800 (2)	-	310	-	-	410 *3		
Acetaldehyde	250 (167)	300 (200)	-	-	-	-	400 (267)	-	120 (80)	-	-	1.5 *1		
Trimethyl Amine	-	ND	ND	-	ND	-	-	ND	-	ND	0.4	0.1 *1		
Butadiene	ND	ND	410	-	66	-	5200	3000	54	52	1.0	?		
Acetone	160	130	220	-	220	-	590	430	390	570	-	30,000 *3		
Acrolein	2000 (67)	2000 (67)	300 (10)	-	23	-	1300 (43)	740 (25)	58 (2)	56 (1.9)	-	30 *3		
Ethylacetate	20	25	52	-	22	-	370	200	104	105	-	870 *1		
Methanol	1400	1000	1600	-	1100	-	2800	2100	850	2200	-	33,000 *1		
Benzene	26	43	19	-	10	-	70	59	20	77	-	4,700 *4		
Ethanol	400	220	120	-	93	-	120	88	77	97	-	570 *1		
4-Ethenyl-1-cyclohexene	ND	ND	4	-	2	-	75 (12.5)	59 (10)	2	4	0.6	6 *2		
Toluene	24	25	43	-	59	-	540 (1.7)	270	220	320 (1)	-	310 *1		
m, p-Xylene	ND	ND	-	-	-	-	ND	31	10	23	1.0	m- 32 *1 p- 50 *1		
o-Xylene	ND	ND	-	-	-	-	9	7	5	9	0.6	o- 380 *1		
Fatty Acid (C ₂ -C ₄)	-	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	C ₂ 10 C ₃ -C ₄ 1.0			
Sum (ΣC/T)	(236)	(270)	-	-	-	-	(334)	-	(92)	-				

Concentration unit; ppb, () are Concentration/Threshold Value

Threshold Value: *1 Measured with odor bags by Japan Environmental Sanitation Center

*2 Measured with odor bags by Hiroshima Prefectural Research Center for Environmental Science

*3 Concentration corresponding to odor intensity 1

*4 Measured by Leonards

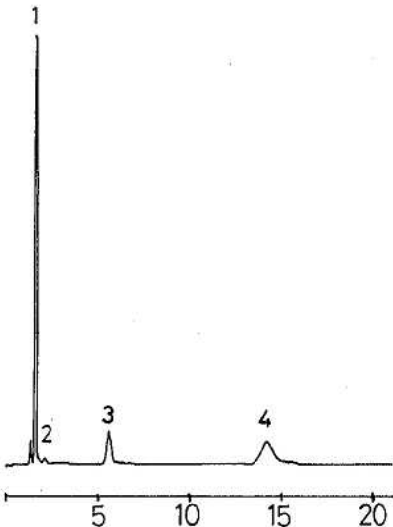


Fig. 2. Gas Chromatogram of the Odor in the Pre-thickener (GC-FPD, 10% PPE)

- 1. Hydrogen Sulfide, 2. C₂H₄ ghost,
- 3. Carbon Disulfide, 4. Unknown

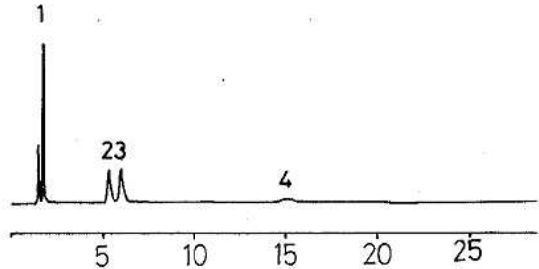


Fig. 3. Gas Chromatogram of the Odor in the Packed Tower (GC-FPD, 10% PPE)

- 1. Hydrogen Sulfide, 2. Dimethyl Sulfide,
- 3. Carbon Disulfide, 4. Unknown

も臭気濃度 2 以下に相当し⁴⁾、敷地境界における規制基準よりも低い濃度であった。なお、パルプ工場が隣接しているので環境大気中の硫化水素濃度は高いと考えられ⁵⁾、硫化水素については排水に由来するものではない可能性もある。ただし硫化メチルは予備沈降槽臭気からは検出できず、高速散水ろ床臭気からのみ検出された。これは硫化メチルが環境大気中に存在していたものではなく、排水中から発生したことを示しており、その生成は排水の生物処理の進行と関連があると考えられる。

5. 結 語

A化学工場の排水処理施設の臭気調査のため、臭気を最も強く感知した予備沈降槽と高速散水ろ床塔についてGC, GC/MS及び官能試験による臭気測定を行った。その結果、臭気中から20種以上の物質が同定、定量され、次のような事項が判明した。

- 1) 両施設とも、臭気の主要原因物質はアセトアルデヒドであった。ただし予備沈降槽臭気にはアクロレインが0.7~2.0 ppm含まれ、臭気は強い刺激臭であった。一方、高速散水ろ床塔臭気中のアクロレイン濃度は無視できる程度まで減少し、臭気は発酵臭の混った薬品臭であった。
- 2) 予備沈降槽の臭気濃度は、物質濃度から計算した推定臭気濃度の約1/17であった。これは強い刺激臭であるアクロレインによる嗅覚疲労のために実際よりも低い臭気濃度が得られたことが原因と考えられる。
- 3) 臭気中の硫黄化合物としては、硫化水素、硫化メチル及び二硫化炭素が検出されたが、その濃度はいずれも臭気強度2以下に相当する低濃度であった。又硫黄化合物が推定臭気濃度に占める割合は10%以下と小さく、生活排水の処理施設の臭気測定結果¹¹⁾とは異っていた。

参 考 文 献

- 1) 日本環境衛生センター、悪臭物質の測定に関する研究(昭和53年度環境庁委託研究報告書)、1979、pp. 91~101。
- 2) 悪臭物質の測定の方法、昭和47年5月30日環境庁

告示第9号(改正 昭和51年環境庁告示第47号)

- 3) 環境庁大気保全局特殊公害課、昭和52年度官能試験法調査報告書、1978。
- 4) 日本環境衛生センター、悪臭物質の測定に関する研究(昭和54年度環境庁委託研究報告書)、1980、pp. 215~310。
- 5) 角田文男、桜井四郎、板井一好、矢崎顕二、“未規制大気汚染物質(1)、その環境汚染と生体影響”、環境保健レポート、No. 39、1976、pp. 140~162。
- 6) 伊藤泰治、松下数男、多田納力、藤本修身、悪臭の官能試験法に関する研究(第3報)魚腸骨処理場の悪臭について、広島県環境センター研究報告、2、pp. 18~22(1981)。
- 7) Leonards, G., D. Kendall and N. Barnard, “Odor Threshold Determinations of 53 Odorant Chemicals”, *J. Air Poll. Control Assoc.*, **19** (2), 91~95 (1965)。
- 8) Hellman, T. M. and F. H. Small, “Characterization of the Odor Properties of 101 Petrochemicals Using Sensory Methods”, *J. Air Poll. Control Assoc.*, **24** (10), 979~982 (1974)。
- 9) 永田好男、竹内教文、岡安信二、長谷川隆、重田芳広、第20回大気汚染学会講演要旨集、神戸、1979、11、pp. 153。
- 10) 松下秀鶴、“未規制大気汚染物質(3)その環境汚染と生体影響”、環境保健レポートNo. 43、1977、pp. 71~103。
- 11) 環境庁大気保全局特殊公害課、悪臭防止技術マニュアル(第2編)、1979、pp. 63~87。

悪臭の官能試験法に関する研究 (第4報)

— 三点比較式臭袋法による閾値測定 —

伊藤泰治, 松下数男, 伊藤 俊, 児玉 学

(1982年7月3日受理)

Studies on Olfactory Measurement of Odor IV Measurements of Threshold Value by the Triangle Odor Bag Method

Taiji ITO, Kazuo MATSUSHITA, Takashi ITOH
and Manabu KODAMA

Abstract

For the investigation of odors emitted from the petrochemical factory and the synthetic textile factory, we measured the threshold values of 8 compounds by the triangle odor bag method.

These compounds were n-heptane, propylene, methyl methacrylate, methyl acrylate, acrylonitrile, dimethyl ether, N,N-dimethyl formamide (DMF) and N,N-dimethyl acetoamide (DMA).

In addition to the 8 compounds, we also measured the threshold values of dimethyl sulfide and n-buthylacetate for comparison with the already reported data.

1. 緒 言

昭和54年度から56年度にかけて、大竹市の主要工場について、臭気物質の濃度測定及び三点比較式臭袋法等による臭気排出実態調査を実施した。その結果、石油化学工場や合成繊維工場から排出される臭気中には嗅覚閾値の不明確な物質が多く含まれていることがわかった。

臭気測定の調査結果を解析し、脱臭対策をたてるために主要な臭気物質の閾値(検知閾値)を測定する必要があると生じ、プロピレン等10物質を測定した。

閾値測定法としては、無臭室法、オルファクトメータ法、臭袋法等があり、測定法の違いによる閾値の差は物質によって異なるが、数十倍の差がある例もまれではない^{1,2,3)}したがって、閾値測定法は臭気濃度測定と同一の測定法によることが適当と考え、三点比較式臭袋法によって閾値を求めた。

2. 測定方法

閾値測定に先だち、使用する試薬中の不純物チェックパネル選定試験及び閾値の予備測定を実施した。

閾値予備測定はパネルの訓練と各物質のおよその閾値を知ることが目的として実施した。

測定した物質はn-ヘプタン、プロピレン、メタアクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリロニトリル、ジメチルエーテル、N,Nジメチルホルムアミド(以下DMFと略す)、N,Nジメチルアセトアミド(以下DMAと略す)、酢酸nブチル及び硫化メチルの10物質である。

このうち、酢酸nブチルと硫化メチルの閾値測定は文献値との比較のために実施したものである。

2.1 不純物チェック

閾値測定のために妨害になる不純物は閾値の低い臭気物質であり、このような臭気物質は、通常、硫化水素、メチルメルカプタン、サルファイド等の硫黄化合物とアミン類等の窒素化合物に多い。そこで試薬中の硫黄系不純物についてはGC-FPD分析によってチェックし、窒素系不純物のチェックはGC-FTD分析による。

GC分析条件及び濃縮方法等は悪臭防止法に定める方法⁴⁾による。

閾値測定に使用した試薬及び標準ガスはTable 1に示す。分析の結果、いずれの試薬からも閾値測定の妨害になるような不純物は検出されなかった。

Table 1. Reagent Used in Measurements of Threshold Values

Compound	Reagent	Concentration (ppm) of Original Odors
n-Heptane	K S	6700 ~ 15700
Propylene	M G	10600 ~ 33800
Methyl Methacrylate	T E	64 ~ 143
Methylacrylate	T E	2.2 ~ 5.0
Acrylonitrile	T E	4540 ~ 7560
Dimethyl Ether	G S	31600 ~ 194000
D M F	W S	590 ~ 2060
D M A	W S	840 ~ 1560
Dimethyl Sulfide	W S	2.3 ~ 2.4
n-Butylacetate	W S	24 ~ 102

Reagent

K S: Special grade reagent produced by Katayama Chemicals
M G: 99.6% Gas produced by Mitsui Toatsu Chemicals, I.N.C
T E: Tokyo Kasei extra pure reagent
G S: 99.5% Standard gas produced by Gaskuro Kogyo
W S: Special grade reagent produced by Wako Pure Chemical Industries L.T.D

Table 2. Operative Condition of GC

Compounds	Dimethyl Sulfide	Propylene	D M F D M A n-Butylacetate	Dimethyl Ether	n-Heptane Methylacrylate Acrylonitrile Methyl Methacrylate
Apparatus (Detector)	Shimadzu GC-7A (F P D)	Shimadzu GC-4BM (F I D)	Shimadzu GC-4BM (F I D)	Shimadzu GC-4BM (F I D)	Shimadzu GC-4BM (F I D)
Column	3m x φ 3mm 25% TCEP Shimalite W(201D) 80 - 100 mesh	3m x φ 3mm 25% Squalane Shimalite W(AW)(101) 60 - 80 mesh	3m x φ 3mm 10% PEG-20M Shimalite TPA 30 - 60 mesh	3m x φ 3mm 25% TCEP Chromosorb GAW-DMCS 80 - 100 mesh	3m x φ 3mm 25% TCEP Chromosorb GAW-DMCS 80 - 100 mesh
Temp. Column	70 °C	30 °C	110 °C	30 °C	100 °C
Injection	130 °C	130 °C	170 °C	130 °C	130 °C
Carrier Gas	N ₂ , 40ml/min (0.95 kg/cm ²)	N ₂ , 30ml/min (0.7 kg/cm ²)	N ₂ , 40 ml/min (1.1 kg/cm ²)	N ₂ , 35 ml/min (1.4 kg/cm ²)	N ₂ , 35 ml/min (1.6 kg/cm ²)
H ₂	0.6 kg/cm ²	0.6 kg/cm ²	0.6 kg/cm ²	0.6 kg/cm ²	0.6 kg/cm ²
Air	1.35 kg/cm ²	0.75kg/cm ²	0.75kg/cm ²	0.75kg/cm ²	0.75kg/cm ²

2.2 原臭の調製

1ℓ真空びんに計算量の試薬を注入して気化させ、10ℓポリエステルバッグにN₂ガスで希釈送入して原臭ガスを作った。試薬が標準ガスの場合は注射器で直接10ℓポリエステルバッグに入れN₂ガスで希釈した。

原臭濃度はGC分析によって求めた。Table 2にGC分析条件を示す。なお閾希釈倍数を求める時の希釈誤差をできるだけ小さくするため、原臭濃度は閾値の3000倍以内になるように考慮した。各試料の原臭濃度はTable

1に示す。

又、アクリロニトリルやメタアクリル酸メチル等は、調製後バッグ内の原臭濃度が徐々に低下する傾向があった。そのため、原臭調整は、閾希釈倍数測定の日に行い、原臭濃度は閾希釈倍数測定の前に行ったGC分析の平均値とした。

2.3 閾希釈倍数の測定

閾希釈倍数は三点比較式臭袋法(検定の概念による評価法)⁵⁾によって求めた。

臭袋は原則として近江オドエアーサービスKK(以下O社とする)の3ℓポリエステルバッグを使用した。

ただし、DMFとDMAの測定には、三省物産KK(以下S社とする)の臭袋を使用した。

パネルは33~50才の主婦12人であり、6名ずつ2グループに分け、各物質とも全員がパネルになるように交互に測定に従事するように配慮した。

2.4 臭袋中のDMF濃度測定

各希釈段階における臭袋中の希釈誤差を調べるため、DMFを代表試料として、O社とS社の臭袋中の濃度を測定した。

DMFを選んだ理由は、閾値のバラツキが他の物質と比較して大きいこと、O社とS社の臭袋による測定結果が大きく違っていたこと等のためである。

2.2と同様の手順で10ℓポリエステルバッグに原臭ガス(DMF 2200 ppm)を調製し、このガスを注射器で無

臭空気を満した臭袋に注入して 100 倍、300 倍、1000 倍、3000 倍、10000 倍の希釈ガスを作成した。希釈ガス中の DMF 濃度は、一部を注射器で採取して低温濃縮し、GC-FTD によって分析した。分析条件は Table 3 に示す。両社の臭袋とも同一希釈倍数につき 2 袋の希釈ガスを作りそれぞれ分析して平均値を臭袋中の DMF 濃度とした。

Table 3. Operative Condition of G.C. for Measurements of DMF in the Odor Bags.

Column	10% PEG-20M on Shinalite TPA 30~60 mesh 3m x φ 3mm
Temperature	
Column	140°C
Injection	190°C
Carrier Gas	He, 45ml/min (0.95kg/cm)
H ₂ Gas	0.65kg/cm
Air	0.5 kg/cm
Detector	F T D
Apparatus	Shimadzu GC-7A

3. 結果と考察

閾値測定結果を Table 4 に示す。

3.1 閾値の評価方法

閾値の各測定値は原臭濃度を閾希釈倍数で除して求めたものであり、希釈誤差等については考慮していない。

各物質の閾値のバラツキは大きく、最大値は最小値の 2.3 ~ 4.6 倍もあった。原臭濃度は GC 分析によるので、そのバラツキは比較的小さく、閾値のバラツキにはほと

んど影響をもたないと考えられる。したがって閾値のバラツキは閾希釈倍数のバラツキに制約される。

閾希釈倍数はその対数値が正規分布するので⁶⁾ 閾値もその対数値が正規分布すると考えられる。そのため、閾値の平均値及び標準偏差は対数値によって求めた。その結果を Table 4 に示す。

3.2 異なる臭袋による閾値の比較

予備測定では S 社の臭袋を使用し、酢酸 n ブチル以外の物質について、それぞれ 1 ~ 3 回閾値測定を実施したが、DMF と DMA 以外の物質については、Table 4 に示す O 社の臭袋による測定値と大差のない閾値が得られた。

DMF と DMA については、O 社の臭袋による測定値は DMF、2.8 ~ 21 ppm (5 回測定)、DMA 0.59 ~ 14 ppm (5 回測定) と大きくばらつき、平均値が求められなかったため、S 社の臭袋を使用して測定した。Table 4 の DMF と DMA の閾値は S 社の臭袋による測定結果である。

O 社の臭袋による DMF と DMA の測定値が大きくばらついたのは、次のような理由により、臭袋内の固有臭が原因と考えられる。

- (1) Fig. 1 の示すように、臭袋内の DMF 濃度は 3000 倍までの希釈段階では計算値に近い濃度であり、O 社と S 社の臭袋の違いによる濃度差はほとんどなかった。又、DMA についても DMF と同様、臭袋の違いによる試料濃度の差は小さいと考えられる。
- (2) パネルの大多数は S 社に比べて O 社の臭袋の方が強い固有臭があると判定した。

Table 4. Threshold Value by the Triangle Odor Bag Method

Compound	Threshold Value (ppm)		n*	a*	S D*
	\bar{x} *	(Min ~ Max)			
n-Heptane	13	(5.9 ~ 23)	7	1.1186	0.1971
Propylene	21	(11 ~ 31)	8	1.3280	0.2105
Methyl Methacrylate	0.21	(0.14 ~ 0.31)	6	-0.6838	0.2034
Methylacrylate	0.0023	(0.0015 ~ 0.0034)	7	-2.6479	0.1348
Acrylonitrile	24	(12 ~ 39)	8	1.3770	0.1982
Dimethyl Ether	500	(290 ~ 770)	7	2.7020	0.1501
D M F	1.8	(1.0 ~ 4.4)	6	0.1675	0.2559
D M A	0.76	(0.35 ~ 1.6)	6	-0.1200	0.2840
Dimethyl Sulfide	0.00064	(0.00042 ~ 0.0016)	4	-3.1940	0.2700
n-Butylacetate	0.024	(0.013 ~ 0.038)	4	-1.6254	0.2172

Used bags were produced by Ohmi Odor Air Service, but D M F and D M A were measured with odor bags of Sansei Bussan

* : \bar{x} = 10^a , n = Number of data, a = Mean of logarithm, S D = Standard deviation of logarithm

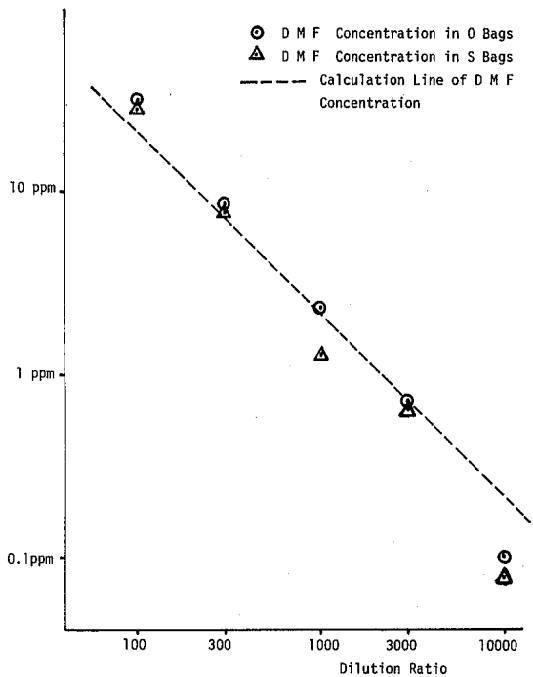


Fig. 1. Comparison of DMF concentration diluted in different odor bags

DMF concentration of original sample is 2200 ppm

- (3) O社の臭袋の固有臭はDMFやDMAの臭とよく似ていた。
- (4) DMFとDMAの閾値を3回連続測定した結果は、DMFの場合、1回目17 ppm, 2回目19 ppm, 3回目2.8 ppm, DMAの場合、1回目14 ppm, 2回目1.4 ppm, 3回目0.59 ppmであった。DMF, DMAともに3回目の測定値はS社の臭袋による測定値に近く、パネルは3回目の閾値測定においてようやくDMFやDMAの臭と臭袋の固有臭を嗅ぎ分けることができたようになったと思われる。

3.3 文献値との比較

硫化メチルと酢酸nブチルについては、永田ら⁷⁾によって三点比較式臭袋法による閾値測定が行なわれている。測定結果を比較すると、酢酸nブチルはほぼ一致しているが、硫化メチルは本実験による閾値の方が約1/4の値であった。

又、本実験で得られた閾値を無臭室法で測定した6段階臭気強度と物質濃度の関係式³⁾にあてはめると、メタア

クリル酸メチルは臭気強度1.37, アクリル酸メチルは0.87, 硫化メチルは1.61, 酢酸nブチルは0.53に相当する。

4. 結 語

- (1) 三点比較式臭袋によって求めた10物質の閾値は、n-ヘプタン13 ppm, プロピレン21 ppm, メタアクリル酸メチル0.21 ppm, アクリル酸メチル2.3 ppb, アクリロニトリル24 ppm, ジメチルエーテル500 ppm, DMF 1.8 ppm, DMA 0.76 ppm, 硫化メチル0.64 ppb, 酢酸nブチル24 ppbであった。
- (2) 閾希釈倍数の測定には原則としてO社の臭袋を使用した。DMFとDMAだけはO社の臭袋による測定値のバラツキが大きく平均値が求められなかったため、S社の臭袋を使用して測定した。O社の臭袋内の固有臭がDMFやDMAの臭と似ていたことが原因と考えられる。
- 本研究にあたり、御指導をいただいた日本環境衛生センター公害部第二部長 重田芳広氏に深謝します。

参 考 文 献

- 1) Leonards, G., D. Kendall and N. Barnard, "Odor Threshold Determinations of 53 Odorant Chemicals", *J. Air Poll. Control Assoc.*, **19** (2), 91~95 (1965).
- 2) Hellman, T. M. and F. H. Small, "Characterization of the Odor Properties of 101 Petrochemicals Using Sensory Methods", *J. Air Poll. Control Assoc.*, **24** (10), 979~982 (1974).
- 3) 日本環境衛生センター, 悪臭物質の測定に関する研究(昭和54年度環境庁委託研究報告書) 1980, pp. 215~310.
- 4) 悪臭物質の測定の方法, 昭和47年5月30日環境庁告示第9号(改正 昭和51年環境庁告示第47号).
- 5) 環境庁大気保全課特殊公害課, 昭和52年度官能試験法調査報告書.
- 6) 環境庁大気保全課特殊公害課, 昭和56年度官能試験法調査報告書.
- 7) 永田好男, 竹内教文, 岡安信二, 長谷川隆, 重田芳広, 第20回大気汚染学会講演要旨集, 神戸, 1979 -11, pp. 153.

悪臭の官能試験法に関する研究 (第5報)

— 三点比較式臭袋法による臭気強度と物質濃度との関係について —

松下数男, 伊藤泰治, 伊藤 俊, 児玉 学

(1982年7月3日受理)

Studies on Olfactory Measurement of Odor V

Relations between Concentration of Odorants and Odor Intensity by the Triangle Odor Bag Method

Kazuo MATSUSHITA, Taiji ITO, Takashi ITOH
and Manabu KODAMA

Abstract

Relation between the concentration of odorants and odor intensity for ten compounds—*n*-heptane, propylene, methyl methacrylate, methyl acrylate, acrylonitrile, dimethyl ether, dimethylformamide, dimethylacetamide, dimethyl sulfide and *n*-butyl acetate have been studied using the triangle odor bag method.

The original odor for each compound was prepared in the bag by dilution with nitrogen gas and the concentration was determined by GC. Desired volumes of the original odor were transferred using syringes from the bag to odor bags filled with odor-free air to prepare test samples of the various concentrations. Odor intensities of the odors diluted in odor bags were evaluated according to the six-grade intensity method by a panel of six members, while odor concentration was evaluated in accordance with the procedure of the triangle odor bag method. The results are as follows.

1. The results indicate that the Weber-Fechner equation is valid for odors of ten compounds with regard to the relation between the concentration of odorants and odor intensity.
2. The results for four of the compounds obtained by this study were similar to those provided by the odorless chamber method.

1. 緒 言

三点比較式臭袋法は、においの広播性を評価する官能試験法の中で、行政的に最も優れた方法として現在広く用いられている。従ってこの方法により、広播性の他に強度等の測定もできれば、においを評価する上で非常に有効である。臭袋法による強度等の測定に関する試みは日本環境衛生センター等の数例^{1,2,3)}しか報告されていない。筆者らは、10臭気物質について三点比較式臭袋法の手順に従って臭気強度を測定し、物質濃度と臭気強度の関係を調べた。その結果、各物質の臭気強度に関する知見を得たので報告する。

2. 調査方法

2.1 試料ガス(原臭)の調製

n-ヘプタン, プロピレン, メタクリル酸メチル, アクリル酸メチル, アクリロニトリル, ジメチルエーテル, ジメチルホルムアミド(DMF), ジメチルアセトアミド(DMA), 硫化メチル, 酢酸*n*-ブチルの10物質について、臭気強度で3~4の試料ガスを調製し原臭とした⁴⁾。調製方法は、計算量の試料を101ポリエステルフィルム製バッグ中に窒素ガスで希釈送入した。なお、試薬中の不純物と、原臭の物質濃度は、ガスクロマトグラフィーで確認した⁴⁾。

2.2 官能試験(三点比較式臭袋法)

昭和52年度官能試験法調査報告書⁵⁾の別法(検定の概念に基づく方法)に従った。

臭袋は、DMFとDMAについては三省物産製(S臭袋)、その他は近江オドエア製(O臭袋)の31ポリエステルフィルム製バッグを使用した⁴⁾。パネルは12人のうち6人ずつを交互に採用した。

2.3 強度の測定

2.2の方法により閾希釈倍数を求める際、パネルは有臭の袋の番号と臭気強度を回答することにした。臭気強度は、table I⁶⁾に概要を示した6段階臭気強度表示法⁷⁾

Table I. Odor intensity scale

Odor intensity	Description
0	No odor
1	Very faint
2	Faint
3	Easily noticeable
4	Strong
5	Very strong

を用いた。パネルは、この表示法に慣れる為に強度測定について予備練習を行った。臭気強度は、無臭袋の臭気強度を0として、有臭袋の強度を比較判断することにした。また、パネルが有臭袋を選び出せなかった場合は、臭気強度0として集計した。

臭気強度の測定は、3~4の強度に対応する濃度から始めて、閾希釈倍数が求まるまでの範囲で行い、濃度順位は下降系列による。

2.4 濃度と強度の関係

物質濃度の対数(log X)に対する強度Yの値をプロットし関係を求めた。ここにいう強度とは、6人のパネルによる測定結果の平均値であり、濃度は原臭濃度を希釈倍数で除した値である。

官能試験は各物質につき繰り返し行ったが、この中から、主としてデータ数が4~6である場合について結果をまとめた。

3. 結果と考察

3.1 濃度と強度の関係

各物質について、官能試験ごとに物質濃度の対数に対する強度の値をプロットし、最小二乗法による回帰直線を求めたところ、いずれの場合も相関係数が0.9以上であり、直線間の変動も小さかった。そこで、これら3~10回の官能試験に対応するデータを合わせて散布図を作成し同様に回帰直線を求めたものがFig.1である。いずれの物質も、(log X)とYの関係については、直線回帰式で説明され、ウェバー・フェヒナーの法則を満足することがわかった。

メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、硫化メチル及び酢酸n-ブチルについては、悪臭物質の測定法等に関する研究⁸⁾で求められた無臭室法による回帰直線をFig.1の破線で示した。本研究で得られた直線は、破線と比較して傾きが近似しており、位置も近いことが確認された。

3.2 濃度順位による影響

本研究は三点比較式臭袋法の手順に従うので、臭気強度測定における濃度順位は下降系列である。この手順において、濃度順位を下降系列にとった場合とランダムにした場合との違いを、プロピレン、DMF、DMA及び硫化メチルについて調べた。これらの結果を、ランダムの場合が実線で、下降系列の場合は鎖線でFig.2に示した。ランダムの場合、データがややばらつく傾向がみられたが、実線と鎖線の間にはほとんど差はなかった。従って、濃度順位による影響は小さいと考えられる。

3.3 臭袋による影響

DMFとDMAについては、O臭袋を用いた場合、官能試験ごとに回帰直線が著しく変動し、S臭袋では変動が小さかったのでS臭袋のデータを採用した。Fig.3に、臭袋の違いによる影響を示した。O臭袋の場合、回帰直線は始めは破線であるが、パネルがDMF或いはDMAのにおいに慣れてくると実線になった。この直線は、S臭袋により得られた回帰直線である鎖線に近いことがわかった。前報⁴⁾によれば、両臭袋内のDMF或いはDMAの濃度に差はなかったので、このような現象は、臭袋の固有臭が両物質のにおいと類似している為に、においに慣れるまでは有臭袋と無臭袋の差を判断し難いことに起因すると思われる。

他の8物質については、O臭袋でこのような回帰直線

の変動は観察されなかった。

を選び出せなかった場合強度 0 として集計したことによると考えられる。

3.4 閾値に対応する臭気強度

各物質について、官能試験ごとに閾値に対応する強度を個々の回帰直線から求め、table II に示した。この結果から、各物質の閾値に対応する強度は官能試験ごとに 0~1 の間ではらつくが、強度の平均値は 0.4~0.7 の範囲に入ることがわかった。このことは、三点比較式臭袋法(検定の概念に基づく方法)で求めた閾値がパネルの正解率 7/12 に対応する濃度であり且つパネルが有臭袋

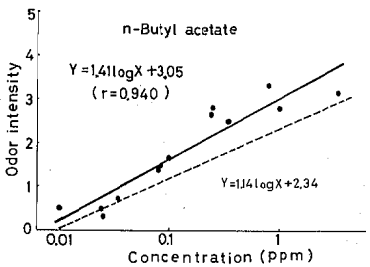
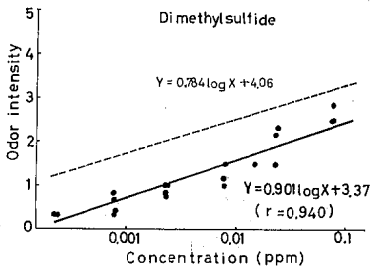
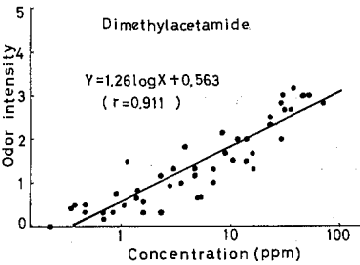
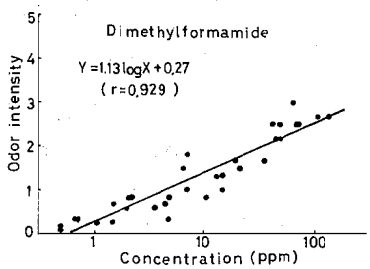
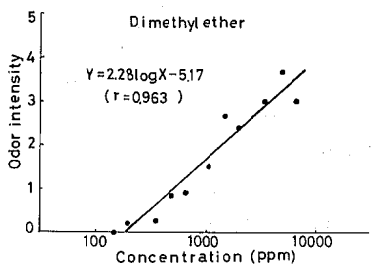
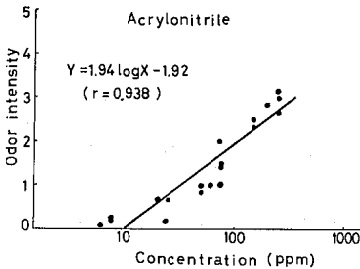
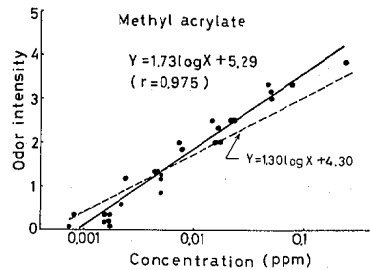
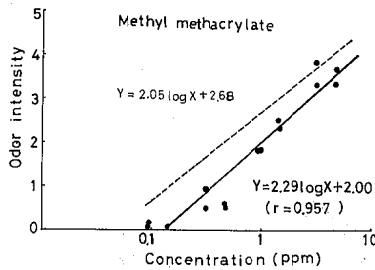
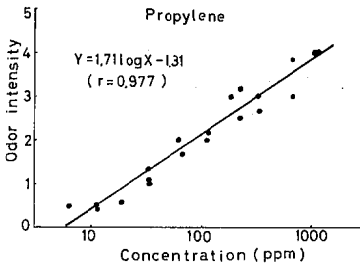
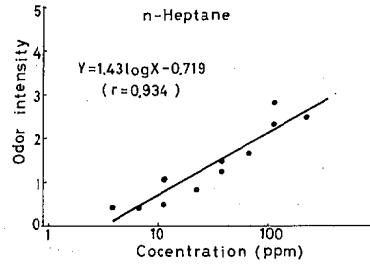


Fig. 1. Relations between logarithm of odorants' concentration (log X) and odor intensity (Y)

●—● : by the triangle odor bag method, - - - - - : by the odorless chamber method⁸⁾

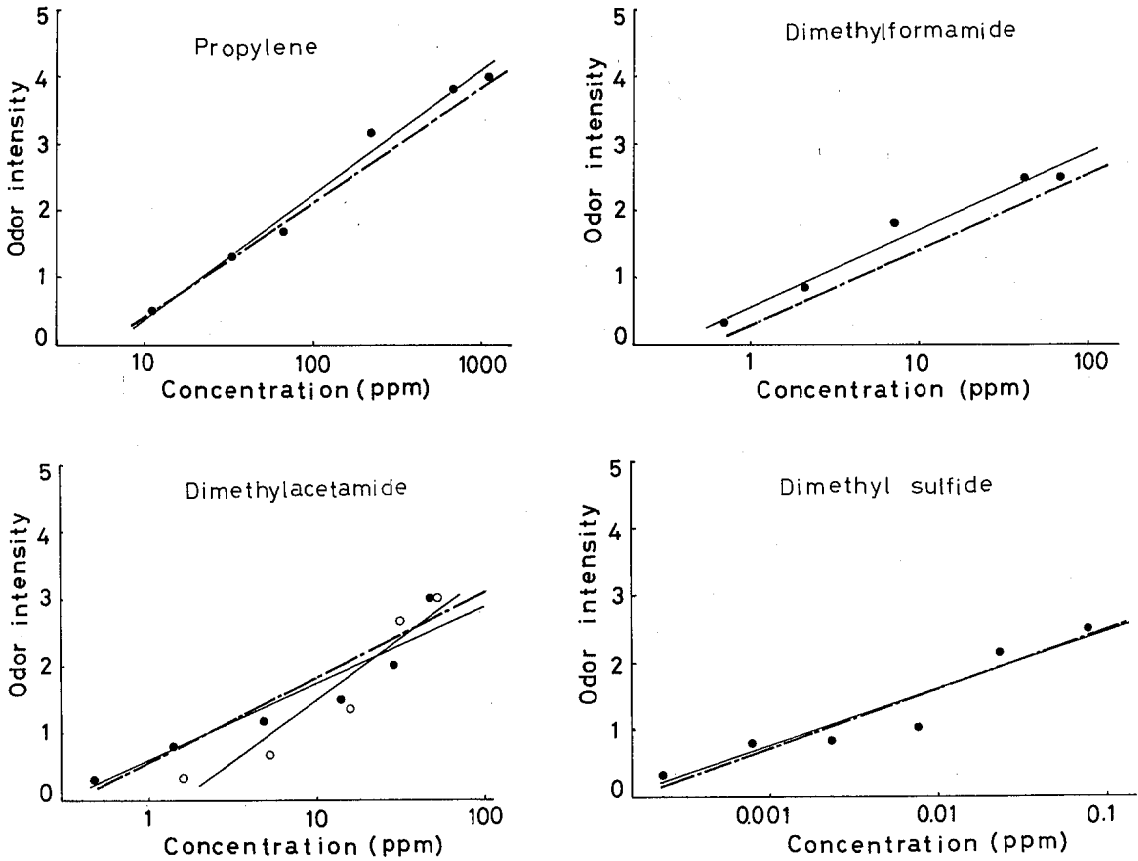


Fig. 2. Effect of sequence of odorants' concentrations on the relation between concentration and odor intensity

●—●, ○—○ : random sequences, - - - : descending series

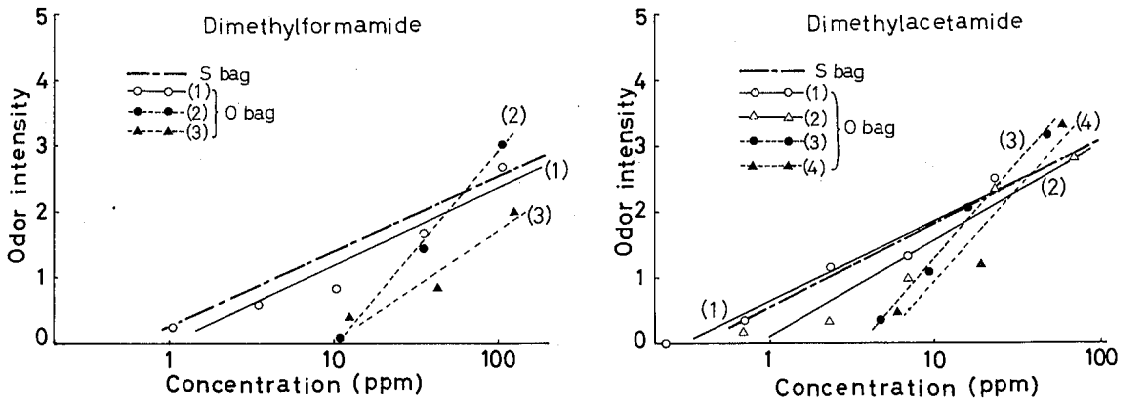


Fig. 3. Effect of odor bag on the relation between odorants' concentration and odor intensity

Table II. Odor intensities for each compounds that give the threshold value on regression lines

Compounds	Mean	Range
n-Heptane	0.7	0.6-0.7
Propylene	0.6	0.3-0.8
Methyl methacrylate	0.5	0-1
Methyl acrylate	0.5	0.2-0.7
Acrylonitrile	0.6	0.3-1.0
Dimethyl ether	0.7	0.5-0.9
Dimethylformamide	0.5	0.1-0.7
Dimethylacetamide	0.4	0.1-0.7
Dimethyl sulfide	0.5	0.4-0.5
n-Butyl acetate	0.7	0.6-0.8

4. 結 語

三点比較式臭袋法により、閾希釈倍数を求める際同時に臭気強度を測定し、*n*-ヘプタン、プロピレン、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリロニトリル、ジメチルエーテル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、硫化メチル及び酢酸*n*-ブチルの10物質について濃度の対数に対する臭気強度の関係を求めた。

結果は次のとおりである。

1. すべての物質について対数変換後の濃度と強度の間には直線関係があり、ウェバー・フェヒナーの法則が成り立つ。
2. 本研究から得られた回帰直線は、無臭室データ⁸⁾から得られる直線と近似していた。
3. 臭気強度測定を行うことは、パネルの状態、官能試

験の進行或いは臭袋の影響等、官能試験をモニターする手法として有効である。

5. 文 献

- 1) 日本環境衛生センター，“悪臭物質の測定法等に関する研究報告書（昭和53年度環境庁委託研究）”，1979，p.155-165.
- 2) 藤井 徹，今村 清，片岡一治，浅野 仁，尾野忠男，前山隆俊，大石雅之，悪臭の研究，10（46），30，（1981）.
- 3) 足立一彦，牧野 宏，金子幹宏，森田剛史，角谷信昭，第22会大気汚染学会講演要旨集，秋田，1981-10，1981，p.142.
- 4) 伊藤泰治，松下数男，伊藤 俊，児玉 學，本誌，4，7-10，（1982）.
- 5) 環境庁大気保全局特殊公害課，“昭和52年度官能試験法調査報告書”，1978，53 p.
- 6) F. A. Patty, Industrial Hygiene and Toxicology, 1, 175 (1958).
- 7) 中央公害対策審議会大気部会悪臭専門委員会，“悪臭物質の指定および悪臭規制基準の範囲の設定等に関する基本的方針について（第二次報告）”，1976，p.6.
- 8) 日本環境衛生センター，“悪臭物質の測定法等に関する研究（昭和54年度環境庁委託研究報告書）”，1980，p.248-250.

固定発生源から排出される汚染物質の研究(第1報)

—し尿処理場のし渣・汚泥焼却炉から排出される塩化水素—

伊藤 俊, 伊藤泰治, 松下数男

(1982年7月3日受理)

Studies of Pollutants Emitted from Stationary Emission Sources I

Hydrogen Chloride Emitted from Incinerators for Screened Scum
and Sludge in Night-Soil Treatment Plants

Takashi ITOH, Taiji ITO and Kazuo MATSUSHITA

Abstract

In night-soil treatment plants, there are incinerators for waste materials producing screened scum and sludge by the treatment process. Among them, there are a few incinerators which emitted a high concentration hydrogen chloride without incinerating the waste materials containing organic chloro-compounds. The plants having these incinerators make use of seawater to dilute the night-soil for treatment.

We investigated five incinerators chosen due to the different kinds of water used to dilute night-soil and that of waste materials to be incinerated. The pollutants emitted from the incinerators were measured and the waste materials to be incinerated were collected.

As a result, we found that not only organic chloro-compounds but also inorganic chlorides were converted into hydrogen chloride by incineration, and the emission factor of hydrogen chloride was proportional to the chloride content of the waste materials. On experimental combustion of the sample in a porcelain tube with air flow, the inorganic chlorides contained in the sample began converting into hydrogen chloride at about 300°C, and the amount of hydrogen chloride generation was constant at 600–1000°C.

1. 緒 言

生活環境の整備や質の向上を図るために、ごみ処理場・下水処理場・し尿処理場が設置されているが、これらの施設では焼却によって処理しているところも多く、処理量や施設数の増加に伴い、大気汚染物質発生源のなかでこれらの占める割合は大きくなっている。

し尿処理場では、搬入されたし尿はスクリーンを通してし渣が除かれ、約20倍量の水で希釈された後、生物的に処理されており、この過程で発生するし渣や汚泥が焼却されている。広島県下のし尿処理場のうち瀬戸内海沿岸部や島しょ部に立地するものは、希釈水として海水を使用しているものがあり、このようなし尿処理場のし渣・汚泥焼却炉から排出基準を越える塩化水素を検出した例がみられた¹⁾。

一般に、廃棄物焼却炉から排出される塩化水素は、廃棄物に含まれるプラスチック等の有機塩素化合物に由来するとされており、施設数の多いごみ焼却炉については多くの調査研究^{2~5)}がなされてきたが、し渣・汚泥焼却炉について報告された例は、類似の施設である下水汚泥焼却炉についての報告^{6,7)}を除いてはほとんどない。

そこで、し渣・汚泥焼却炉から排出される塩化水素を調査し、燃焼管を用いた焼却対象物の燃焼実験を行って、塩化水素発生の原因及び、燃焼温度と塩化水素発生量の関係を明らかにした。

2. 調査と実験

2.1 調査施設

調査した施設は、し尿処理における希釈水の種類及び

Table 1. The outline of investigated facilities

Investigated facilities	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
Kind of water to dilute night soil in the treatment plant	sea water	sea water	sea water	fresh water	fresh water
Waste materials to be incinerated	screened scum	screened scum sludge	screened scum sludge	screened scum sludge	screened scum sludge
Incineration capacity, Kg/h	300	300	400	1,200	830
Amount of incineration, Kg/h	90	190	350	760	360
Temperature of furnace, °C	580	740	720	870	900
Temperature of exhaust gas, °C	340	260	270	260	250
Pollution control system	no use	no use	no use	cyclone	cyclone

焼却対象物の違いによって選定した5施設で、その概要をTable 1に示す。全施設とも焼却対象物は炉の上部から連続的に投入されていた。

2.2 調査内容

(1) 排出ガスの測定

塩化水素をJIS K 0107硝酸銀法で、排出ガス流量をJIS Z 8808に従って測定した。また参考として、窒素酸化物をJIS K 0104連続測定法(化学発光法)で、アンモニアをJIS K 0099インドフェノール法で、シアン化水素をJIS K 0109ピリジン・ピラゾロン法で、硫酸酸化物をJIS K 0103比濁法で、ばいじんをJIS Z 8808で測定した。

(2) 焼却対象物の水分と塩素含有量

水分量と塩素含有量を測定した。前者は採取した試料を100~105℃で乾燥させ乾燥前後の重量差から求め、後者は総塩素含有量と水溶性塩素含有量について、文献⁸⁻¹⁰に準じて求めた。

(3) 排出ガス採取法と分析法

塩化水素の吸収液として、JIS K 0107に規定されたN/10水酸化ナトリウム溶液の他に精製水を使用して、同一測定点に設置した異なる採取管からそれぞれの吸収液に同時に排出ガスを吸収させた。その後、それぞれの吸収液の塩化物イオンをJIS K 0107硝酸銀法に従って定量して、塩化水素測定値を比較すると共に、精製水吸収液のナトリウムイオンを炎光度計(日本ジャーレルアッシュ製AA-781)で定量して、排出ガス採取時に吸収液に混入する可能性のある塩化ナトリウムの量を調べた。

2.3 実験

吉田らの方法¹¹⁾に準じて焼却対象物を燃焼させ、燃焼温度と塩化水素発生量の関係を調べた。

すなわち、乾燥試料0.1~0.2gを磁製ボートにとって、あらかじめ温度を設定した磁製燃焼管に入れ、空気洗浄装置を通した400ml/minの空気気流中で燃焼させた。燃焼ガスは吸収びんでN/10水酸化ナトリウム溶液に吸収させ、JIS K 0107硝酸銀法で塩化水素を分析した。燃焼温度は、燃焼管内の温度をCA熱電対で測りながら電気炉を制御して、100℃おきに300℃から1000℃まで設定した。

3. 結果と考察

3.1 し渣・汚泥焼却炉から排出される塩化水素

調査施設から排出される塩化水素、並びに、その他の汚染物質の測定結果をTable 2に示す。なお、排出される汚染物質の濃度は施設間の比較のため、各測定項目とも残存酸素濃度12%に換算した。

塩化水素はNo.2とNo.3において他の施設より高濃度であり、No.3は排出基準700mg/m³_N(430ppmに相当)を越えていた。この2施設の焼却対象物には、海水による希釈の過程を経て生成した汚泥が含まれていることから、塩化水素の発生は汚泥に含有されている成分の違いに関係していると考えられる。

3.2 焼却対象物の塩素含有量と塩化水素排出量

焼却対象物の塩素含有量と焼却時における塩化水素排出係数は、Fig.1のようにほぼ比例関係にあることがわかった。一方、塩素含有量の多い焼却対象物は海水によ

Table 2. Analytical results of pollutants in exhaust gas emitted from investigated facilities

Investigated facilities	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
Hydrogen chloride, ppm	61	250	470	130	68
Nitrogen oxides, ppm	140	120	76	89	230
Ammonia, ppm	8	8	12	23	13
Hydrogen cyanide, ppm	7	14	1	49	7
Sulfur oxides, ppm	190	180	170	110	380
Soot and dust, g/m ³	0.42	0.23	0.05	0.11	0.15

Note: O₂12% conversion

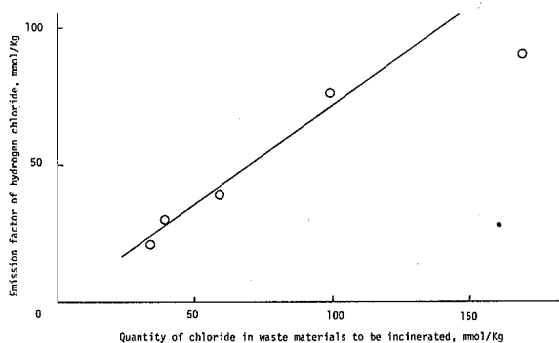


Fig. 1. Correlation of chloride content and hydrogen chloride emission.

る希釈の過程を経て生成した汚泥を含んでいるため、塩化水素測定における排出ガス採取時に、海水の主成分である塩化ナトリウムが吸収液に混入する可能性があるが、それは Table 3 に示すようにほとんど無視できる程度であった。

また、Table 4 に示すように、焼却対象物に含有されている塩素のうち、ほとんど全部が水溶性塩素であることから、焼却対象物にはプラスチック等の有機塩素化合物は含有されていないことが確かめられた。

以上のことから、調査したし渣・汚泥焼却炉から排出される塩化水素は、焼却対象物に含まれている無機性の塩化物が原因となっていると考えられる。

Table 3. Influence of sodium chloride contamination on measurement of hydrogen chloride at facilities No. 2, No. 3 and No. 4

Absorbent	N/10 sodium hydroxide solution		Pure water		[b]/[a], %
	Substance to be absorbed, mmol/m ³	Chloride ion	Chloride ion ^[a]	Sodium ion ^[b]	
No.2		4.7	4.7	0.15	3.5
No.3		10	11	0.38	3.2
No.4		1.8	1.4	0.01	0.7

Table 4. Components of waste materials to be incinerated in investigated facilities

Investigated facilities	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	
Water, %	62	73	82	79	80	
Cl weight	total, g/Kg	1.4	3.5	6.0	2.1	1.2
	soluble, g/Kg	1.3	3.6	6.0	1.9	1.1

3.3 焼却対象物の燃焼温度と塩化水素発生量

塩素含有量が最大であるNo.3の焼却対象物について、燃焼実験における燃焼温度と塩化水素発生量、並びに、残渣重量との関係をFig.2に示す。塩化水素発生量は試料1g当りの発生量を1000℃での同量に対する割合で、残渣重量は燃焼前の試料の乾燥重量に対する割合で示す。

塩化水素発生量と残渣重量は逆相関の関係にあり、ともに600℃以上の燃焼温度ではほぼ一定であった。このことは、塩化水素の発生原因が焼却対象物に含有される物質にあり、それが300℃から600℃までの温度域で塩化水素に変換していることを示す。

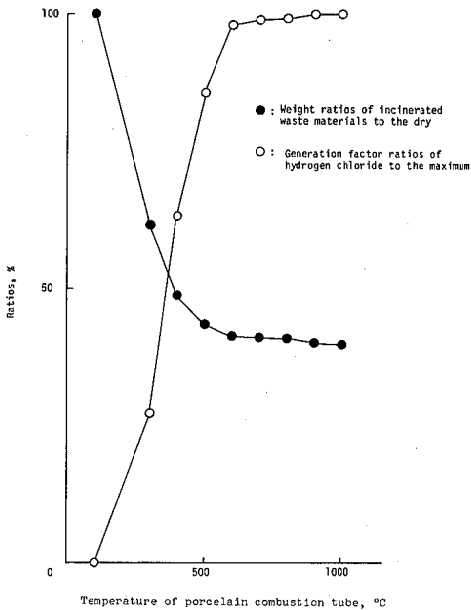


Fig. 2. Relation between decrease in weight of incinerated waste materials and increase in amount of generated hydrogen chloride in experimental combustion of waste materials.

4. 結 言

し尿処理の希釈水に海水を使用している処理場のし渣・汚泥焼却炉から排出される高濃度塩化水素の発生原因

を究明するため、排出ガス中の汚染物質の測定、焼却対象物の分析と室内での燃焼実験を行った。その結果は次のとおりであった。

- (1) 無機性の塩化物も焼却による塩化水素発生の原因となり、塩化水素排出量は焼却対象物に含有される塩化物の量に比例する。
- (2) 焼却対象物に含有される塩化物は、燃焼温度が300℃から600℃までの温度域で塩化水素に変換している。

この調査をはじめの端緒を与えていただいた福山保健所、並びに、この調査の実施にあたり御協力いただいた大気保全課、府中保健所、尾道保健所、竹原保健所の関係各位と、多田納 力氏に感謝します。

参 考 文 献

- 1) 広島県福山保健所. 昭和54年度行政検査. 1979. 私信.
- 2) 石黒辰吉, 岩崎好陽, 福島 悠, 小野塚春吉. 公害と対策. Vol.10, No.5, p.421-433 (1974).
- 3) 岩崎好陽, 石黒辰吉, 福島 悠, 小野塚春吉, 大平俊男. 東京都公害研究所年報. Vol.5, p.37-43 (1974).
- 4) 平岡正勝, 武田信生, 藤田勝康. 公害と対策. Vol.15, No.8, p.1102-1109 (1979).
- 5) 久保田 宏, 金谷 健. 公害と対策. Vol.15, No.8, p.1115-1120 (1979).
- 6) 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).
- 7) 谷川 昇, 岩崎好陽, 中浦久雄, 矢島恒広, 石黒辰吉. 東京都公害研究所年報. p.3-9 (1981).
- 8) 日本分析化学会編. “分析化学便覧 改訂二版”. 東京, 丸善. 1971. p.271.
- 9) 日本化学会編. “実験化学講座 15 (下)”. 東京, 丸善. 1958. p.172-173.
- 10) 舟阪 渡編. “燃料分析試験法”. 東京, 南江堂. 1968. p.65.
- 11) 吉田高年, 宇野 繁, 植野禎夫, 越谷仁哉. 環境技術. Vol.8, No.8, p.792-795 (1979).

金属の流出面からとらえた産業廃棄物埋立処分地

村上 剛, 貴田晶子, 野馬幸生

(1982年6月27日受理)

Potential Metal Impact from Industrial Waste Dumping Sites into Environment

Tsuyoshi MURAKAMI, Akiko KIDA and Yukio NOMA

Abstract

Metals, the oxidation-reduction potential (Eh) and pH in water samples obtained from two typical dumping sites were checked to estimate the potential environmental impact of metals present in industrial waste. As regards exuded water from one site in a valley, the proportions of dissolved-type Mn and Fe were 98-99% and 20-40% respectively, reflecting observed Eh, but the potential was not so reductive that metal sulfides would not be produced. Concerning standing water of another site near the shore which had once been a salt farm, metal concentrations were much lower than had been expected. This may be due to two reasons: the first is that the dumping of a large amount of waste at one time causes a considerable reduction in the contact time between the waste and water; and the second is that water retained in the waste moves at an exceptionally slow rate.

1. 緒 言

処分が必要な産業廃棄物の量をへらすために、各工場における工程や原料の見直しから、廃棄物の交換(有効利用の一種である)まで、いろいろな対策がとられているが、最終的に残った部分は何らかの方法で処分しなければならず、多くの場合埋立処分に頼っている。

産業廃棄物には、その処分が引き起すかも知れない環境汚染を防止するために、有害物質の溶出試験と判定基準¹⁾ 処分地の管理基準などが定められている。²⁾ しかし、処分地の立地状況や一緒に処分されている廃棄物の種類はさまざまであり、処分後の廃棄物からの有害物質

の溶出を予測するのはむずかしい。

広島県内の産業廃棄物処分地の代表的タイプは山の谷間を利用した埋立処分地と塩田跡地を利用した埋立処分地である。金属の流出環境という面でこれらの特徴をみるために、それぞれの浸出水または溜り水中の金属を溶存態と懸濁態に分けて調べた。その結果、若干の知見がえられたので報告する。

2. 調査方法

2.1 調査した埋立処分地の概要

東広島市にある山の谷間を利用した埋立処分地(A谷)

Table I. Outline of Dumping Sites

Name	Area (m ²)	Available volume (m ³)	Reclaimed volume (m ³)	Starting yr.	Main industrial wastes
A-tani ^{a)}	16,887	105,000	42,162 ^{c)}	Jan. '73	Mineral matter, Building material
B-hama ^{b)}	39,731	119,195	69,849 ^{d)}	Mar. '78	Mineral matter, Ash, Sludge

a) ravine space

b) salt farm of former days

c) up to Mar. '79

d) up to Aug. '79

と豊田郡にある塩田跡地を利用した埋立処分地（B浜）を対象とした。それぞれの概要をTable 1に示す。

A谷に搬入されている廃棄物は某造船所から発生するものに限られており、熔接棒残材や熔接さい、鉄くずやコンクリート片が混入した土砂、が全体の60%を占めている。また、美観を保つために廃棄物の投入後すぐに山土で覆土しており、山土の使用量が廃棄物搬入量の1/2～1/3にもものぼっている。浸出水は下端に設けられた堰堤で集められ、凝集沈澱と中和処理を行ったあと放流されている。処理水量は降雨によって大きく変動するが、平均すると80 m³/日前後である。なお、両側の側溝によって、埋立処分地外からの雨水の流入は防止されている。

B浜は産業廃棄物処理業者が、広く県外の廃棄物までも取り扱っているために埋立速度が非常に速い。廃棄物の種類は銹さいと汚泥が中心で、それぞれ57%、31%を占めている。塩田としての利用時に12～15 cmの厚みで粘土が全体に張り付けられているために周囲との水の交換はなく、この処分地内の水は溜り水と呼ぶ方がふさわしい。降雨などで水量が増えたときに随時処理施設にポンプアップし、A谷と同様の処理を行って排水している。したがって埋立開始後ある時期までは処理施設はほとんど休止状態にある。

2.2 試料の採取および試験方法

A谷の浸出水は昭和54年6月から12月までの4回、B浜の溜り水は同年8月から12月までの3回、隔月に採取した。

試料水は現場でつぎの処理を行った。すなわち、試料水1 lを孔径0.45 μmのテフロン製ろ紙をつけたテフロン製加圧ろ過装置（住友化学製）にとり、窒素ガスで加圧してろ過した。ろ液はポリエチレン製のビンに入れて、ろ紙はガラス製のコニカルビーカーにうつし、ポリ塩化ビニリデン製ラップフィルムで覆い、実験室へ持ち帰った。ろ液には硝酸10 mlを入れて保存した。同時にpH測定用の検水も採取した。

コニカルビーカーには硝酸5 mlを加えて加温し、ろ紙上に捕集された金属を溶解した。これに水を加えて50 mlの定容とし、懸濁態金属の試料液とした。

硝酸酸性としたろ液はそのままで溶存態の鉄、マンガンの試料液とした。カドミウム、鉛、銅、亜鉛の試料液は以下の操作で作成した。すなわち、ろ液の200 mlをとってアンモニア水で中和したのちジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液を加えて金属錯体をつくり、これを酢酸ブチルエステルで2回抽出した。³⁾有機溶媒層はビーカーにうつし、加温して溶媒を揮散させたのち、硝酸

過塩素酸で分解し、0.1 Nの硝酸で10 mlの定容とした。

鉄および亜鉛の分析はアセチレン-空気炎のスリットバーナをつけた原子吸光分析装置（柳本製作所製AA-781型）を使い、絶対検量線法で、それ以外の金属は黒鉛炉を持った偏光ゼーマン原子吸光分析装置（日立製作所製170-70型）を使い、標準添加法で測定した。

酸化還元電位は現場で、pHは持ち帰った検水について、デジタルpHメータ（東亜電波工業製HM-20B）で測定した。なお、酸化還元電位はA谷だけ測定した。

3. 結果および考察

A谷のマンガンはほとんどが溶存態、鉄は20～46%が溶存態であった。この両元素はMn(II)、Fe(II)に還元されて土壌中から溶出することが知られている。

高井らは、小牧ヶ原水田土壌の土壌注射筒を20℃に保温して、酸化還元電位(Eh)と溶出水中のMn(II)とFe(II)の濃度を調べているが、5日目までに急激なMn(II)の増加が起り、このときEhはおおよそ+0.5 Vから+0.15 Vまで減少している。またFe(II)の増加はEhが0.15 V付近から始まっている。⁴⁾A谷では溶存態の鉄はEhが+196 mVのときに46%、+318 mVのときに20%であり、溶存態のマンガンはそれぞれ99%、98%であった。浸出水のおかれた雰囲気であらわしたのと思われる。

一般に、硫化水素が生じるような雰囲気下では金属は硫化物となるが、硫化物の溶解度は小さいので、水中への金属の溶出は抑制される。しかし、Mn⁴⁺/Mn²⁺、Fe³⁺/Fe²⁺、S/S²⁻の標準酸化還元電位は、それぞれ+1.6 V、+0.76 V、-0.55 Vである。したがって硫化物としての埋立地内での固定は考え難い。埋立地からの金属の流出を防止している因子があるとするならば、廃棄物と山土が順に層積されている状況からみて、それは山土の持つ金属吸着能であろう。

B浜の溜り水中の金属濃度は、たとえば鉛は最高でも0.002 mg/lであるなど、「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」によって行った溶出試験結果から我々が当初に予想した値よりもはるかに低かった。また、銹さいの量などから考えて、もっと高いpHを予想していた。このような予想に反した結果は、一度に搬入される量が110～210トンにもものぼるために廃棄物と水との相対的な接触時間が短いこと、平坦地であるために廃棄物間の空隙にはいったあるいは保有された水は移動しにくいこと、のためと思われる。この点がA谷のように廃棄物層および山土層を連続して通過する水と著しく違うところ

Table II. Examination Results of Exuded Water and Standing Water

Date ('79)	Type	Metal concentrations (mg/l)						Eh (mV)	pH
		Fe	Mn	Cd	Pb	Cu	Zn		
Jun.	S	1.6	0.91	0.0001	0.011	0.008	0.018	196	7.4
	P	1.9	0.007	0.0001	0.002	0.003	0.007		
Aug.	S	1.5	1.1	0.0001	0.026	0.003	0.017	204	7.0
	P	2.6	0.012	0.0001	0.001	0.003	0.008		
Oct.	S	1.3	0.95	0.0002	0.001	0.003	0.017	223	7.4
	P	2.3	0.022	0.0001	0.001	0.004	0.009		
Dec.	S	0.8	0.73	0.0001	0.002	0.004	0.017	318	7.5
	P	3.3	0.014	0.0001	0.001	0.004	0.011		
Aug.	S	0.1	0.72	0.0001	0.001	0.006	0.012		7.9
	P	0.3	0.60	0.0002	0.005	0.007	0.014		
Oct.	S	0.1	0.11	0.0002	0.001	0.009	0.020		7.9
	P	0.2	0.28	0.0002	0.005	0.005	0.018		
Dec.	S	0.1	0.83	0.0001	0.002	0.013	0.018		8.4
	P	0.3	0.036	0.0019	0.025	0.006	0.083		

Type: S;soluble, P;particulate

である。

B浜の懸濁物は廃棄物自身および大気からの降下物である。このような物質の量が多いと、懸濁態金属の占める割合が多くなる。したがって今回の調査結果は、そのような物質が溜り水中に少なかったことを意味している。しかし、埋立末期に近づくにしたがって、廃棄物による溜り水の濁りが著しくなると思われる。この時期までに埋立地内の水の大部分を除去すれば、懸濁態としての金属の環境中への放出は防止できると思われる。

4. 結 語

産業廃棄物の埋立処分地の浸出水および溜り水中の金属濃度を溶存態と懸濁態に分けて調べたところ次のことがわかった。

山の谷間を利用した埋立処分地の浸出水中の鉄およびマンガンは処分地内部の酸化還元の状態を良くあらわしていた。また、硫黄イオンが生成するほどの還元状態ではなかったため、金属が硫化物として固定される可能性はなかった。

塩田跡地を利用した埋立処分地の溜り水中の溶存態の金属濃度は事前に予測したよりもかなり低かった。一度に搬入される量が多いために廃棄物と水との接触時間が短いこと、廃棄物で覆われた水が移動しにくいことのためと思われる。

〔謝辞〕 調査に御協力いただいた広島県環境局産業廃棄物係、三原保健所公害課、東広島保健所公害係の関係諸氏に深謝します。

文 献

- 1) 産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法(昭和48年環告13); 金属等を含む産業廃棄物に係る判定基準を定める総理府令(昭和48年総令5)。
- 2) 一般廃棄物の最終処分場及び産業廃棄物の最終処分場に係る技術上の基準を定める命令(昭和52年総・厚令1)。
- 3) JIS K 0102 37.2
- 4) 高井康雄, 加村崇雄, 科学, 31, 618 (1961) [小山忠四郎, 水処理技術, 16, 19 (1975)]。

(資料)

環境情報のメッシュデータ化とその利用について(第2報)

—地域メッシュ統計データの利用—

調 枝 勝 幸

(1982年6月27日受理)

Studies on Encoding of Environmental Information by the Mesh Method and its Application to Computer-Aided Analysis II On the Use of Regional Mesh Statistics Data

Katsuyuki CHOSHI

1. はじめに

今日の環境問題へのシステムズアプローチを図るためには、地域の環境汚染の現況や自然的条件に限らず、社会・経済的条件に関する情報の体系的な整備が重要である。なかでも、国勢調査、事業所統計調査、工業統計調査等の各種指定統計調査データは、人間の生活、生産活動に関する基礎的な情報であり、地域の環境構造分析に欠かせないデータである。

一方、統計調査データの多くは、市区町村単位で表章されているため、任意の地域の分析へ利用するには限界がある。このため、「地域メッシュ」の方法によって各種の統計データをメッシュデータに変換して整備する試みが、国土庁¹⁾や二、三の地方自治体で行われている。しかし、統計調査結果をメッシュデータ化するには、その時間と費用が問題となるばかりでなく、「秘密の保護」、「統計目的外使用」といった点で、法律上の制約もあり、実現は容易でないのが現状である。

幸い、総理府統計局が実施する国勢調査、事業所統計調査の調査結果については、それぞれメッシュデータ化が行われ「地域メッシュ統計データ」として市販されているため、手軽に入手でき、環境情報としての多面的な利用が期待できる。

そこで、本稿では、「地域メッシュ統計データ」の一般的な特性の紹介を兼ねて、その基礎的な処理による分析例と、利用するにあたっての若干の留意点について述べる。

2. 地域メッシュ統計データの一般的な特性

総理府統計局によって作成されている地域メッシュ統計データのうち、全国を対象としたものには、昭和45年、昭和50年の国勢調査結果と、昭和50年事業所統計調査結果の3種類ある。これらの詳細については地域メッシュ統計の解析書^{2,3)}に述べられているので、昭和50年データの特性のみを要約しておく。

- (1) 国勢調査データの同定作業は、国勢調査調査区地図上の人口分布中心点(1調査区につき1地点)による機械同定法によっている。また、結果の集計は、全数を対象とした「基本集計」と全数の20%抽出集計による「詳細集計」に分けて行われている。
- (2) 事業所統計調査データについては、従業者数が30人以上の事業所を基本調査区地図上で個別に同定し、30人未満の事業所を先の事業所を除いた事業所分布の中心点によって同定している。
- (3) データの表章区画は、3次メッシュ(基準地域メッシュ)が主体であるが、国勢調査データの場合、人口集中地区(DID)の設定されている地域については、1/2メッシュ(分割地域メッシュ)も作成されている。両、地域メッシュ統計データの表章項目のうち、実数のデータ内容を表1と表2に示す。

3. 地域メッシュデータの処理例

3.1 入力データファイルの編集

昭和50年の国勢調査結果と事業所統計調査結果について、それぞれ、広島県分の地域メッシュ統計データを磁

表1 昭和50年国勢調査(基本集計結果)のデータ内容
(地域メッシュ統計ガイド²⁾による)

表 番号	表 章 項 目	備 考	表 番号	表 章 項 目	備 考
1	人 口	総数, 男, 女	31	製造業就業者	総数, 男, 女
2	0～14歳人口	総数, 男, 女	32	第3次産業就業者	総数, 男, 女
3	15～64歳人口	総数, 男, 女	33	卸売・小売業就業者	総数, 男, 女
4	65歳以上	総数, 男, 女	34	金融・保険・不動産業就業者	総数, 男, 女
5	3～5歳人口	総数, 男, 女	35	サービス業就業者	総数, 男, 女
6	6～11歳人口	総数, 男, 女	36	電気・ガス・水道業就業者	総数, 男, 女
7	12～14歳人口	総数, 男, 女	37	運輸・通信業就業者	総数, 男, 女
8	15～17歳人口	総数, 男, 女	38	公務就業者	総数, 男, 女
9	15歳以上人口	総数, 男, 女	39	雇用者(含役員)	総数, 男, 女
10	20歳以上人口	総数, 男, 女	40	雇人のある業主	総数, 男, 女
11	20～49歳人口	総数, 男, 女	41	雇人のない業主	総数, 男, 女
12	50～64歳人口	総数, 男, 女	42	家族従業者	総数, 男, 女
17	労働力人口	総数, 男, 女	43	世 帯	総数, 普通 世帯, 準世帯
18	就 業 者	総数, 男, 女	44	1人世帯・2人世帯・3人世帯	普 通 世 帯
19	失 業 者	総数, 男, 女	45	4人世帯・5人世帯 6人以上の世帯	普 通 世 帯
20	非労働力人口(15歳以上)	総数, 男, 女	46	間借りの1人世帯	準 世 帯
21	通 学 者 (15歳以上)	総数, 通勤者, 通学者	47	6歳未満の者のいる世帯, 18歳 未満の者のいる世帯, 65歳以上 の者のいる世帯	普 通 世 帯
22	自宅外通勤・通学者	総数, 通勤者, 通学者	48	65歳以上の親族のみの普通世帯 (老人のみの世帯)	普 通 世 帯
23	他市区町村通勤・通学者 (15歳以上)	総数, 通勤者, 通学者	49	核家族世帯 夫婦だけの核家族 世帯	普 通 世 帯
24	第1次産業就業者	総数, 男, 女	50	農林就業世帯, 非農林就業者混 合世帯	普 通 世 帯
25	農業就業者	総数, 男, 女	51	非農林就業者世帯 非農林雇用 者世帯 非農林業主家族従業者 世帯	非農林就業 者世 帯
26	林業就業者	総数, 男, 女	52	住宅世帯・持家世帯・借家世帯	普 通 世 帯
27	漁業就業者	総数, 男, 女	53	公営住宅・民営借家・給与住宅	借 家 世 帯
28	第2次産業就業者	総数, 男, 女	54	間借り世帯	間 借 世 帯
29	鉱業就業者	総数, 男, 女			
30	建設業就業者	総数, 男, 女			

表2 昭和50年事業所統計調査結果のデータ内容
(地域メッシュ統計ガイド²⁾による)

表番号	表 章 項 目	備 考
1	事業所数及び従業者数	全 産 業
	(産 業 別)	
2	第2次産業事業所数及び従業者数	鉱業・建設業・製造業
3	鉱業事業所数及び従業者数	
4	建設業事業所数及び従業者数	
5	製造業事業所数及び従業者数	
6	第3次産業事業所数及び従業者数	卸売・小売業・金融・保険業・不動産業・運輸・通信業・電気・ガス・水道・熱供給業・サービス業・公務
7	卸売・小売業事業所数及び従業者数	
8	金融・保険業事業所数及び従業者数	
9	不動産業事業所数及び従業者数	
10	運輸・通信事業所数及び従業者数	
11	電気・ガス・水道・熱供給業事業所数及び従業者数	
12	サービス業事業所数及び従業者数	
13	公務事業所数及び従業者数	
	(経営組織別)	
14	会社組織の事業所数及び従業者数	株式+有限+合名・合資・相互+外国
15	個人経営の事業所数及び従業者数	個人経営
	(事業所の形態別)	
16	店舗・飲食店事業所数及び従業者数	民 営
17	事務所事業所数及び従業者数	〃
18	営業所事業所数及び従業者数	〃
19	工場・作業所・鉱業所事業所数及び従業者数	〃
	(事業所の開設時期別)	
20	昭和19年以前開設事業所数及び従業者数	民 営
21	昭和20～32年開設事業所数及び従業者数	〃
22	昭和33～44年開設事業所数及び従業者数	〃
23	昭和45年以降開設事業所数及び従業者数	〃
	(事業所の従業者規模別)	
24	零細事業所事業所数及び従業者数	全 産 業 1人～4人
25	小規模事業所事業所数及び従業者数	〃 5人～29人
26	中規模事業所事業所数及び従業者数	〃 30人～99人
27	大規模事業所事業所数及び従業者数	〃 100人以上

気テープの形で入手した。両データのファイル仕様を表3に、レコードフォーマットの概略を図1に示す。

これらの原データを用いて、人口、事業所等の分布パターンを表現する統計地図の作成、あるいは、任意の地域の必要とする項目のメッシュデータをテーブルの形で出力する、等が考えられる。この様な基礎的な処理を試みるため、次に述べる方法で原データの編集を行い、それぞれ、統計地図作成用とテーブル作成用の、計4種類

の入力データファイルを作成した。

(1) 統計地図作成用ファイル(国勢調査データ; HL 0012, 事業所統計データ; HL 0018)

統計地図を作成するには、原データのメッシュコードの他に、県境、海岸線等の地理的位置情報が必要になるため、先に作成した全県地質メッシュデータファイル⁴⁾とのマッチング処理を行い、県境・海岸線メッシュ識別コードを付与した。

表3 ファイル仕様(広島県データ)

	50年事業所 国勢調査結果	50年事業所 国勢調査結果
マシンコード	EBCDIC	EBCDIC
記録密度	800 BPI	800 BPI
トラック数	9トラック	9トラック
ラベル	無	無
レコード形式	固定	固定
レコード長	938 CHR	464 CHR
ブロック長	5R/BLK	55R/BLK
レコード件数	5162件	2271件
レコード順	メッシュコード の昇順	メッシュコード の昇順

(2) テーブル作成用ファイル(国勢調査データ; HL 1000, 事業所統計データ; HL 1001)

任意の地域を、それが含まれる2次メッシュ区画毎に扱うことにすれば、該当する1/2.5万地形図上に画定される3次メッシュ区画(図2)との位置関係を同じにしたメッシュテーブル(図3)を出力できる。

このため、原データファイルのレコード順を、3次メッシュコードの緯線方向の昇順(西から東)、および経線方向の降順(北から南)となるよう、即ち、図2の90から09の順にソートした。

(50年国勢調査結果)

メッシュ コード	地形図名 (2次メッシュ単位)	当該メッシュにかかる市区町村コード	人口		
			総数	男	女
7					
15					
21					
38					
80					
98					

(50年事業所統計調査結果)

メッシュ コード	地形図名 (2次メッシュ単位)	当該メッシュにかかる市区町村コード	全産業		第2次
			事業所	就業者	事業所
10					
21					
38					
80					
92					

図1 レコードフォーマットの概略

90	91	92	93	94	95	96	97	98	99
80	81	82	83	84	85	86	87	88	89
70	71	72	73	74	75	76	77	78	79
60	61	62	63	64	65	66	67	68	69
50	51	52	53	54	55	56	57	58	59
40	41	42	43	44	45	46	47	48	49
30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
00	01	02	03	04	05	06	07	08	09

← 45.88 mm →

↑ 36.98 mm ↓

図2 3次メッシュ区画とメッシュコードの関係
(図郭外に県内の1/2.5万地形図の平均辺長を示す)

3.2 処理プログラムの概要

3.2.1 統計地図作成プログラム

一般に、コンピュータマッピングの方法によって統計地図を作成するには、ラインプリンターによる印字方式と、X-Yプロッターやディスプレイ装置による線描方式があり、^{5,6)} 今日では、線描方式が一般化する傾向にある。

一方、当センターのFACOM-M140Fシステムの端末出力装置は、ラインプリンター(FACOM-6733A)であり、また、ラインプリンターによる全県の地質メッシュマップ図作成プログラムも既に作成している。⁴⁾

そこで、このプログラムを応用して、印字方式による統計地図作成プログラムを作成することとし、今回新たに、印字の重ね打ちによって濃淡図形を表現するプログラムをFORTRAN-IVで作成し、サブルーチン(GRAPH)化した。'GRAPH'による濃淡の表現例を表4に、また

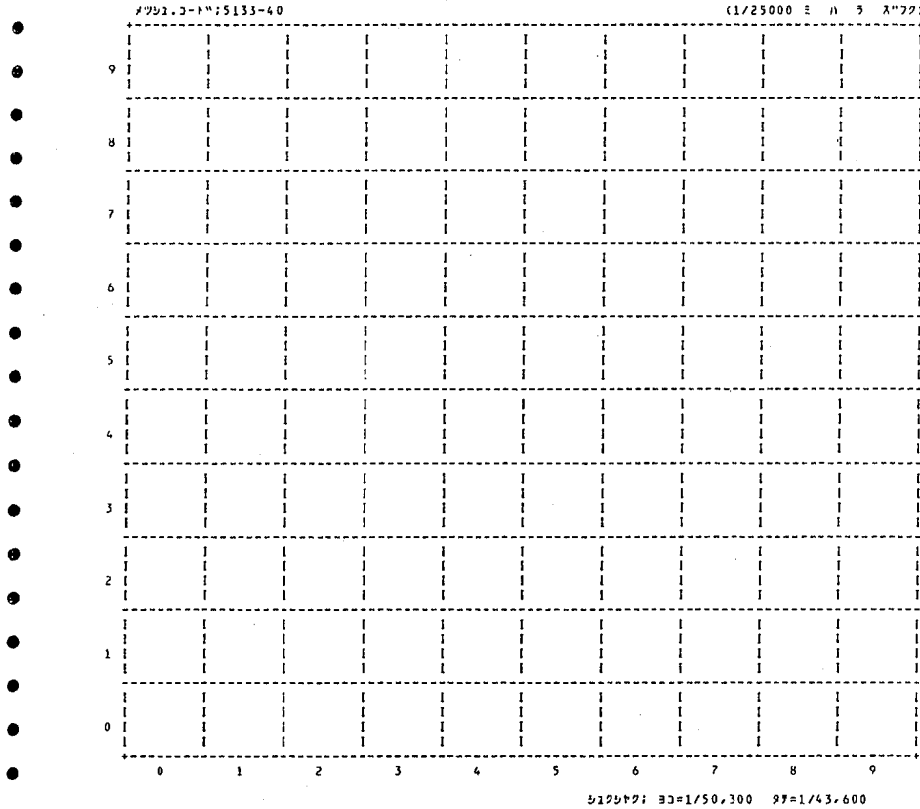


図3 メッシュテーブル出力様式

表4 'GRAPH'による階級表示形態

階級	表示形態	(重ね打ち文字の種類)
1	・	(・)
2	X	(X)
3	O	(O)
4	⊕	(O)+(I)
5	⊕	(O)+(+))
6	⊗	(O)+(X)
7	⊕	(O)+(I)+(=)
8	⊗	(O)+(I)+(X)+(=)
9	⊗	(O)+(X)+(A)+(V)

プログラム全体のフローの概要を図4に示す。

3.2.2 メッシュテーブル作成プログラム

HL 1000 または、HL 1001 を入力して図4の様式のメッシュテーブルをラインプリンター上に出力するプログラムをFORTRAN-IVで作成した。

このプログラムは、2次メッシュコードをパンチした入力パラメータカードを用いて、必要とする地域(1/2.5

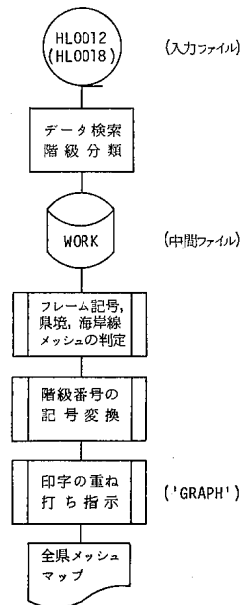


図4 統計地図作成プログラムのフローチャート

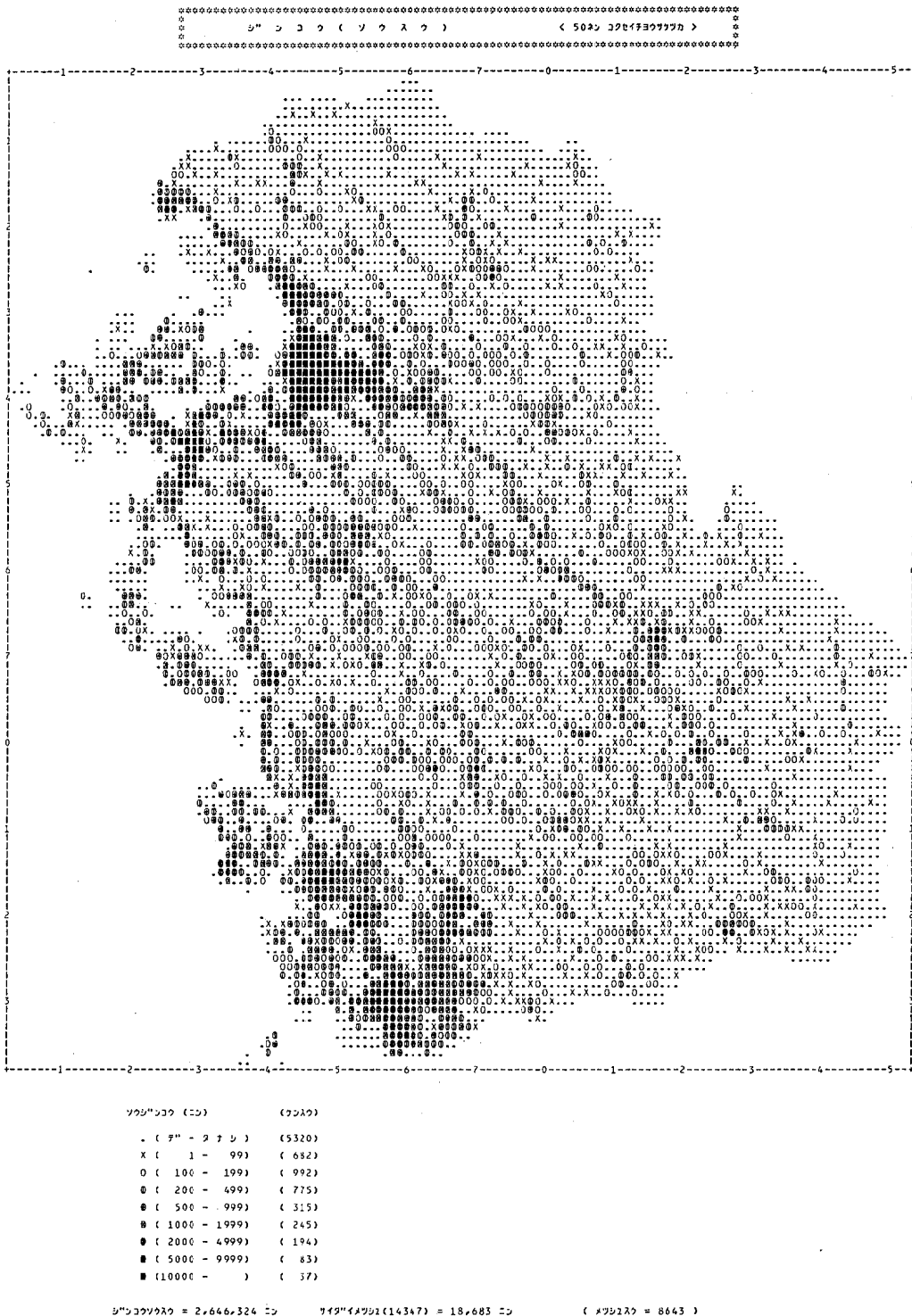


図5 常住人口分布図の出力例

万地形図の範囲)を指定し、該当する2次メッシュ区画毎にメッシュテーブルを作成して出力する。この場合、印字の打ち出し方向と地形図の東方向を一致させているため、10×10個の3次メッシュ区画で構成されるメッシュテーブルと、1/2.5万地形図上に3次メッシュ区画を画定した図とが、ほぼ相似の関係になる。このため、それぞれの区画のメッシュデータと地図情報とを直接対照するのに便利である。

3.3 処理結果と考察

3.3.1 人口と事業所の分布パターン

統計地図作成プログラムを実行して、メッシュ別の常住人口分布図(図5)と、同じく、メッシュ別の全産業事業所分布図(図6)を出力した。

これらの出力図例からよみとれる地域特性について以下に例示する。

(1) 図5から、臨海都市周辺地域のなかでも、広島市、呉市、大竹市周辺と、福山市、府中市、尾道市、三原

市周辺の2地域に人口が密集するパターンが認められる。即ち、両地域は、500人ないし1000人以上の階級メッシュが団塊状に分布する範囲として認識できる。

一方、内陸部では、県中央部の世羅台地、およびその周辺地域に500人以下の階級メッシュが、ほぼ、均一に分布するのが注目される。これは、県境地域での点在型の分布パターンと対照的であり、地形の差異による地域の生活実態の違いを反映していると考えられる。

(2) 図5にみられる臨海都市周辺地域の特性は、図6によって更に強調される。また、内陸部での事業所の分布は、全域で点在型のパターンを示し、事業所の立地が沿岸域に集中することを明確に示す。

(3) 図5には、各市部の間に線状の分布パターンが認められるが、図6において、より鮮明になる。即ち、その形態は各市部を連絡するパターンとなり、そこに道路、鉄道等の陸上交通網が存在することが予想できる。これらの分析例から、人口が団塊状に密集する地域に

50900 0"1000 トワイ 0300" 0"1"00000 トワイ マツリテ-7"0

メッシュコード: 5133-40 (1/25000 ミ ハ 5 ス"70)

9	485	533	192					217	1319	854	0"1000 トワイ (20)
	107	139	48					57	374	241	0"1000 トワイ (20)
			2				1		31	1	0"1"00000 トワイ
			4				2		323	30	0"1"00000 トワイ (20)
8	274	442	182	1455	1253	1098	4638	1605			
	63	122	42	434	394	352	1428	475			
		2		65	64	85	104	11			
		170		315	389	392	325	59			
7	267	546	441	286	1450	5483	8437	5696	2741		
	70	143	120	77	427	1684	2795	1566	783		
	7	3	29	8	4	44	1424	434	82		
	19	125	162	97	30	748	8347	3864	456		
6		382	257	853	2583	4255	3607		1969	3276	
		100	62	246	732	1313	1050		562	980	
			33	3	45	260	258	12	175	104	
			167	245	254	2271	4229	6223	2192	429	
5	436	378	394	450	827	2420	1736			413	
	103	89	98	122	219	723	506			124	
		9	18	5		103	40			21	
		30	216	55		424	124			162	
4	146	213	445	96			419				
	32	50	105	22			123				
	17										
	94										
3					54	33	1079			61	
					17	8	330			22	
		151				1	45				
						1	183				
2							740			594	
							188			164	
							33				
							230				
1		193	454	345	61	506	40			166	
		51	108	51	14	126	5			43	
						30				25	
						59				97	
0	970			749	1471						
	289			196	415						
	10			219	21						
	276			3276	402						

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9

(; 0-9 00 (00"000000) 0100000; 00=1/50,300 07=1/43,600

図7 2次メッシュ区画513340のメッシュテーブル出力図

は事業所も集中的に立地し、同じ関係が、線状の分布パターンとして内陸部にまで及ぶことが指摘できる。

また、これらの地域特性は、データのスムージング、他データとのオーバーレイ等の処理により、更に明確に把握できると予想されるが、この点は今後の課題とする。

3.3.2 メッシュテーブルによるデータの検証

メッシュテーブル作成プログラムによる処理例として、HL 1000 から「人口総数」と「持家世帯+借屋世帯数」を、また、HL 1000 から「全産業事業所数」と「全産業就業者数」を検索、処理してテーブルを作成した。出力図の例を図7に示す。

図7は、国土地理院発行の1/2.5万地形図「三原」(昭和50年修正測量)上に画定される3次メッシュ区画の配

列に対応する。そこで、図7の各メッシュデータを地形図上の該当する3次メッシュ区画内の地図情報につき合わせて検討した例を以下に述べる。

- (1) 地図上に表示された集落と、該当する位置の「持家世帯+借家世帯数」のメッシュデータとは、必ずしも一致しない。例えば、図8の3次メッシュ区画'45'には、登町の集落が表示されているが、図7のメッシュテーブルでは、空白メッシュになっている。

このことは、2.に述べた中心点同定によって、隣接区画の'35'へ編入された結果と解され、同定方法による系統的な誤差として理解できる。これとは逆に、'34'の区画は、図8で集落の表示がないにもかかわらず、図7での「持家世帯+借家世帯数」の値が17である。

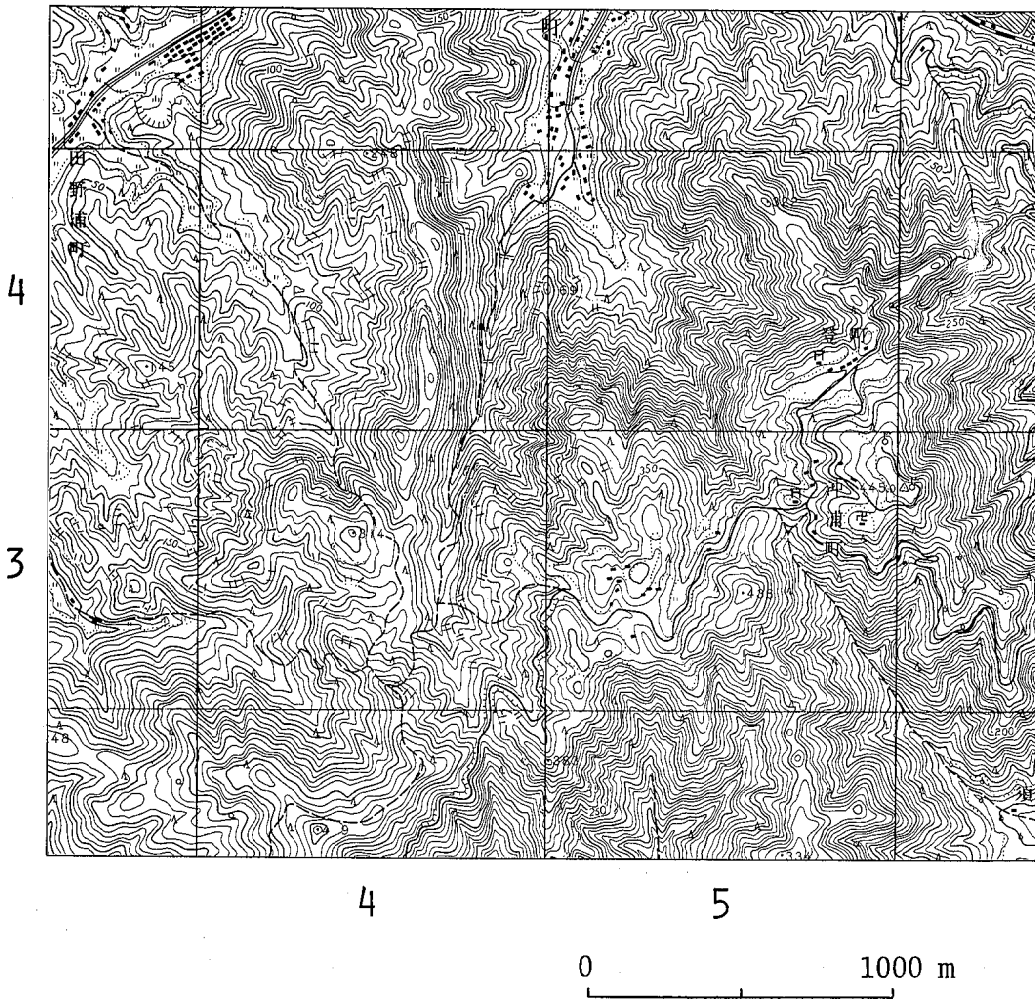


図8 3次メッシュ区画'35'周辺の地図情報
この図は、国土地理院発行の1/2.5万地形図(三原)の一部を使用した。

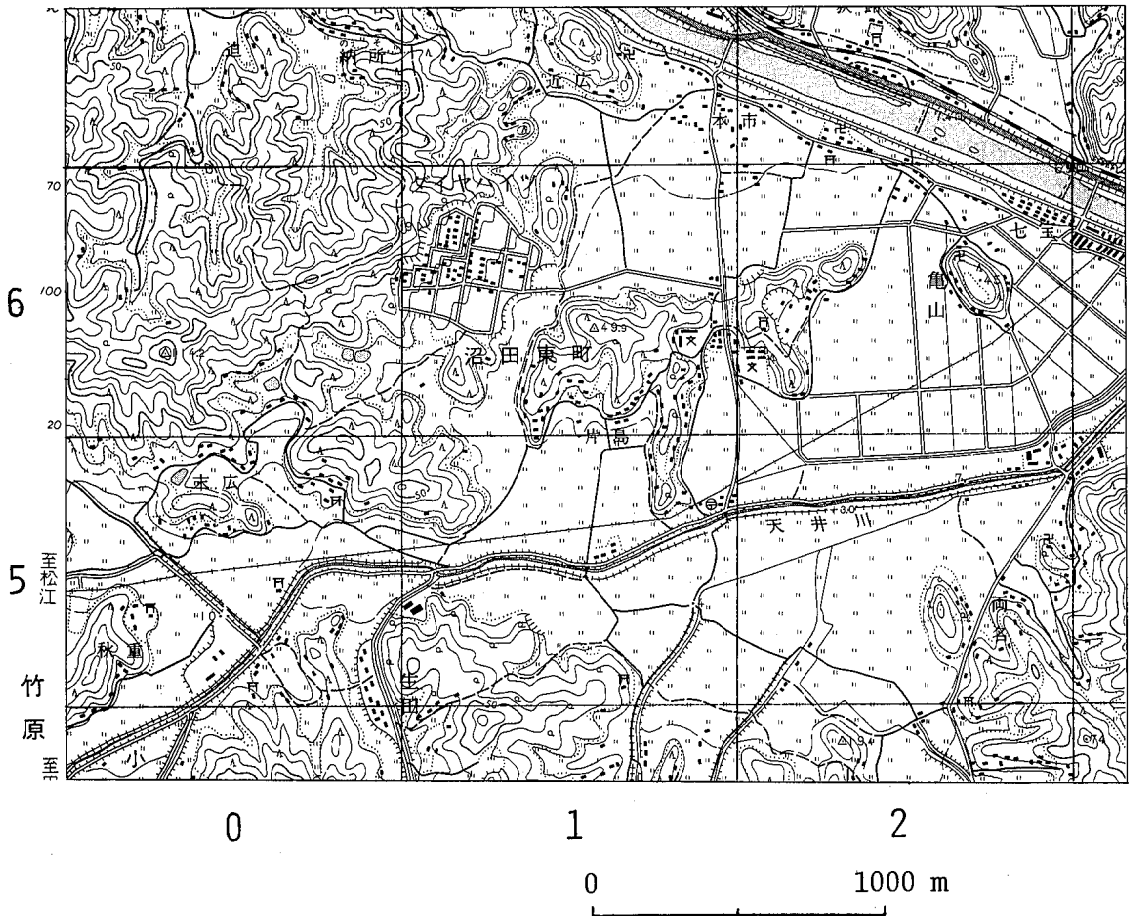


図9 3次メッシュ区画'61'周辺の地図情報

この図は、国土地理院発行の1/2.5万地形図(三原)の一部を使用した。

この場合は、明らかに'35'に入るべきデータであり、同定作業時の偶発的な誤りとして解釈される。

(2)「全産業事業所数」についても、(1)と同様に同定法に起因すると解される空白メッシュが認められる。

例えば、図9の3次メッシュ区画'61'には、学校建物の記号が表示されているが、図7では空白メッシュとなっている。一方、住宅地図から'61'には沼田東小小学校の存在が確認できる。従って、同校は教職員数30人未満の事業所として、中心点同定された結果、隣接区画の'62'に編入されたと推察される。

これらの例は、限定された地域の分析にメッシュデータを用いる場合、精度の面で留意せねばならない問題と言える。

なお、ここで試みた「メッシュデータと地図情報のつき合わせ」の手法は、単に、データの検証のみでなく、

より詳しい地域特性の把握に有効な手段になることが期待される。

4. まとめと今後の展望

本稿では、総理府統計局の地域メッシュ統計データのうち、昭和50年の国勢調査データと事業所統計調査データを取りあげ、常住人口および全産業事業所数に関するメッシュ別分布図の作成を試みた。その結果、分布パターンによる地域特性の分析が可能であることを明らかにした。また、2次メッシュ区画毎に、メッシュテーブルを出し、1/2.5万地形図上の地図情報によってデータチェックを行った結果、中心点同定による同定誤差を確認できた。

今後、傾向面分析やデータのスムージングによるパターン分析、更には、時系列分析、オーバレイ分析等の多

面的な分析方法の適用を試み、環境分野への利用手法の開発を進めてゆきたいと考えている。

参 考 文 献

- 1) 社会調査研究所, “商業統計・工業統計メッシュ化に関する設計調査報告書”, 国土情報整備調査, 国土庁委託調査, 54-2, 1975.
- 2) 総理府統計局, “地域メッシュ統計ガイドー利用のための手引ー”, 東京, 日本統計協会, 1978.
- 3) 総理府統計局, “地域メッシュ統計の解説”, 地域メッシュ統計研修会用テキスト, 1976.
- 4) 調枝勝幸, “環境情報のメッシュデータ化とデータ特性についてー地質図のメッシュデータ化とデータ特性ー”. 広島県環境センター研究報告. 3, 34-44 (1982).
- 5) 中野尊正, “地図との対話” 東京, 講談社, 1978. p. 119-146.
- 6) Broome, F. R. et al. “Census mapping by computer”. The Computer in Contemporary Cartography. Taylor, ed. New York, John Wiley & Sons, 1980. p. 191-217. (1980).

Studies on Values of the Sulfur Dioxide Analyzer by the Conductimetric Method

Masahiko KUBOTA

(Received July 3, 1982)

The ambient air quality standard for sulfur dioxide is determined by the conductimetric method in Japan¹⁾ and ambient air which is collected periodically every hour is usually analyzed by an accumulative analyzer.

It is known that values analyzed by this method are affected by the evaporation of the absorbents²⁾ and by interference of other gaseous substances³⁾.

The former is improved by using a "high-sensitive type" analyzer in which 10 ml of the absorbents are alternated to 20 ml and the concentration of sulfuric acid in it is lower than that of the "ordinary type"⁴⁾ but the latter is not improved.

For this reason, a study on the interference of the analyzer will be required, because the concentration of sulfur dioxide has declined sharply from year to year and are lower than other gaseous substances⁵⁾ which are considered to interfere with the analyzer.

In this paper the factors affecting the values measured by the analyzer are reported on.

Apparatus and Procedure

The analyzer (Kimoto Model 313) which is a "high-sensitive type" was used with absorbents amounting to 20 ml together with 1.0 liter per minute of sampled air which is collected periodically every hour.

In preparing the absorbent, 4 ml of a hydrogen peroxide solution (30%) was diluted with 20 liters of de-ionized water and a sulfuric acid solution (0.1 N) was added with stirring to make to the final $4 \mu\text{S/cm}$ of conductivity.

Then, the analyzer was calibrated using the equivalent solution according to the usual method⁶⁾, and the ambient air was measured by the analyzer in the laboratory.

When air bubbling was finished, the absorbents were transferred to 50 ml plastic bottles with closed stoppers.

The amount of ions in the absorbents were analyzed by an ion exchange chromatograph (Dionex System 10).

Results and Discussion

The ion exchange chromatograms of the absorbents before and after measurement by the analyzer are shown in Fig. 1.

Sulfate, nitrate, chloride and sodium ions were detected in the absorbent before the measurement was carried out.

Sulfate ions were detected naturally and the other ions were considered to be contaminants from the added reagents and from air in the laboratory during preparation of the absorbent, as a sulfuric acid solution was added during the preparation of the absorbent and de-ionized water contained only a small amount of these ions.

These ion concentrations increased in the absorbents when air bubbling was completed.

They are shown in Table 1.

The concentrations of nitrate and sodium ions were higher than that of sulfate ions in both RUN 7 and RUN 5, and the ratios 0.57 of nitrate, 0.14 of chloride, 0.29 of ammonium and 0.43 of sodium ion to sulfate ions averaged throughout the experiment are shown.

It is considered that the oxides of nitrogen which contain gaseous nitrate⁷⁾, hydrogen chloride and ammonia are absorbed by the absorbent to form nitrate, chloride and ammonium ions and that sodium ions are eluted from glass absorber bottle used.

The readings showed that the analyzer was not only affected by the concentrations of the ions but also by the proper equivalent conductivity of each ion; bivalent sulfate is affected two-fold; anions are affected positively and cations are negatively affected in general.

According to this, the readings of the analyzer are affected positively 0.28 of nitrate and 0.07 of chloride, and negatively 0.09 of ammonium and 0.15 of sodium ion to concentration of sulfur dioxide.

Hence, reading of the analyzer is affected by 1.11 in total for concentration of sulfur dioxide.

A further attempt was carried to study relation of the readings estimated by the analyzer with that observed.

$$C = [2K_1(\text{SO}_4^{2-}) + K_2(\text{NO}_3^-) + K_3(\text{Cl}^-) + K_4(\text{NH}_4^+) + K_5(\text{Na}^+) + K_6(\text{H}^+)] / [\text{H}_2\text{SO}_4]_{1 \text{ ppb}}$$

where C: estimated readings of the analyzer (ppb),
 K_n : equivalent conductivity of each ion⁸⁾ (S cm²mol⁻¹),
 (): concentration of each ion in the absorbents (mol cm⁻³),
 (H⁺): 2(SO₄²⁻) + (NO₃⁻) + (Cl⁻) - [(NH₄⁺) + (Na⁺)] and,
 [H₂SO₄]_{1 ppb}: the conductivity of sulfuric acid in the absorbent corresponding to 1 ppb of the reading of the analyzer (S cm⁻¹).

Now, the readings estimated by the analyzer are calculated by adding each conductivity of the ions which is obtained by the multiplication of the concentration by the equivalent conductivity.

The conductivity used in this case is actually appropriated, as the concentrations of the ions are sufficiently low to be dissociated completely.

The relation of the estimated and observed readings of the analyzer is shown in Fig. 2.

In consideration of the concentrations of the ions being quite low by ion exchange chromatography, the agreement between the two readings is good.

It is, then concluded that the values of the analyzer are not affected by only sulfur dioxide but also by the oxides of nitrogen, hydrogen chloride, ammonia and sodium ions.

Conclusions

It cannot be neglected that the values of the sulfur dioxide analyzer by means of the conductimetric method are affected by gaseous substances except

The readings estimated were calculated from the following equation:

for sulfur dioxide and by sodium ions eluted from the absorber bottle.

References

- 1) Environment Agency (1979), Quality of the Environment in Japan, p. 288.
- 2) Kamiyama, H., T. Tomizawa and T. Yatabe, Comprehensive Evaluation on Determination of Sulfur Dioxide in the Atmosphere, *Karyokuhatsuden*, **22** (3), pp. 265-275 (1971).
- 3) Stern, A. C. (1968), *Air Pollution. 2nd ed.*, pp. 434-436, New York: Academic Press.
- 4) JIS B 7952 (1977), pp. 33-34.
- 5) Environment Agency (1979), Quality of the Environment in Japan, pp. 2-5.
- 6) JIS B 7952 (1977), p. 10.
- 7) Miller, D. and C. Spicer, Measurement of Nitric Acid in Smog, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **25**, pp. 940-945 (1975).
- 8) Nippon Kagakukai (ed.) (1975), *Kagakubinran*, pp. 1191-1192, Tokyo: Maruzen.

溶液導電率法による二酸化硫黄測定機の測定値の検討

窪田 正彦

二酸化硫黄の測定は日本では広く溶液導電率法が用いられている。しかしこの測定法による値は他のガス状物質も影響することが知られている。そこで若干の検討を行った。

現状におけるような低い状況下の二酸化硫黄濃度においてはこの測定法では二酸化硫黄以外の物質の妨害が無視できないことがわかった。

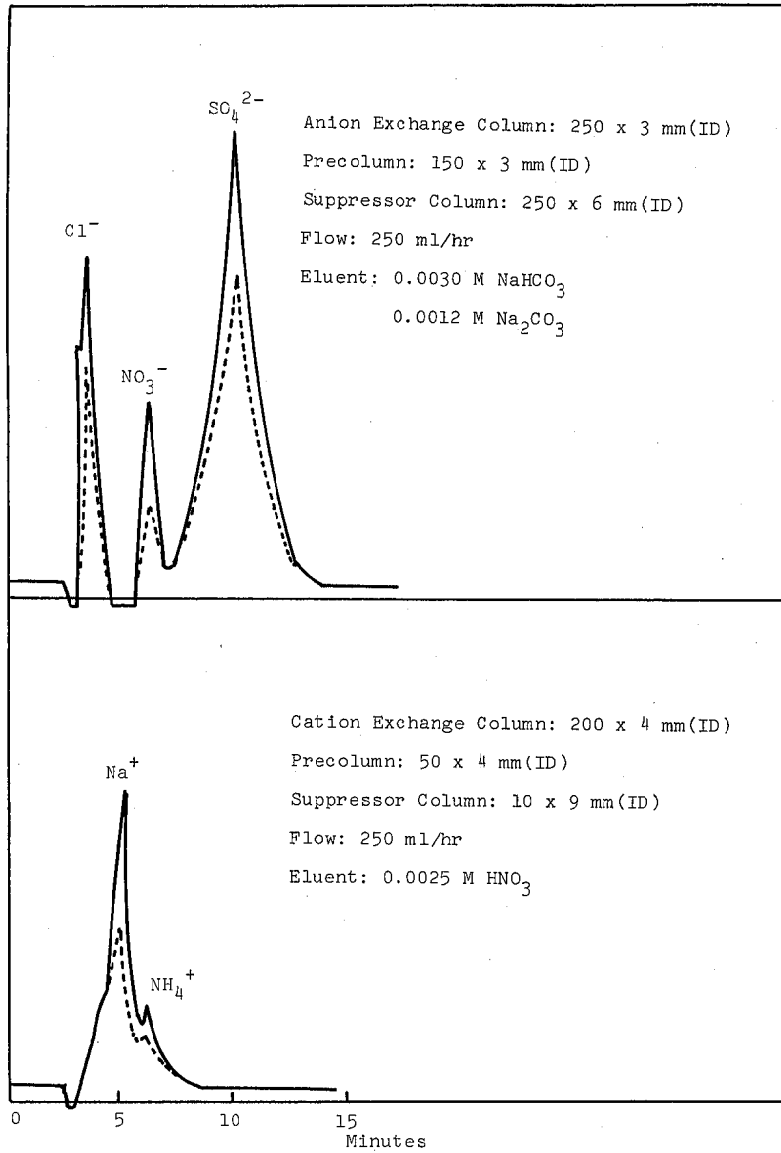


Fig. 1. Chromatograms of ions in the absorbent in RUN 7 of Table 1 by ion exchange chromatograph (Dionex System 10).

-----: before measurement, —: after measurement.

Interference of SO₂ Analyzer by Conductimetry

Table 1. Concentrations of ions that increased in absorbents when air bubbling was finished

RUN	concentrations of ions (μM)				
	sulfate	nitrate	chloride	ammonium	sodium
1	1.5	1.5	0.5	0.3	1.0
2	2.6	0.6	0.5	0.5	0.5
3	2.6	0.8	0.2	0.7	trace
4	2.0	1.2	0.2	0.6	0.5
5	1.4	1.3	0.2	0.3	2.7
6	1.4	1.1	0.1	0.6	0.3
7	1.8	2.0	0.4	0.7	0.6
8	2.0	1.0	0.1	0.4	trace
9	3.2	1.5	0.3	1.0	2.5
mean	2.1	1.2	0.3	0.6	0.9

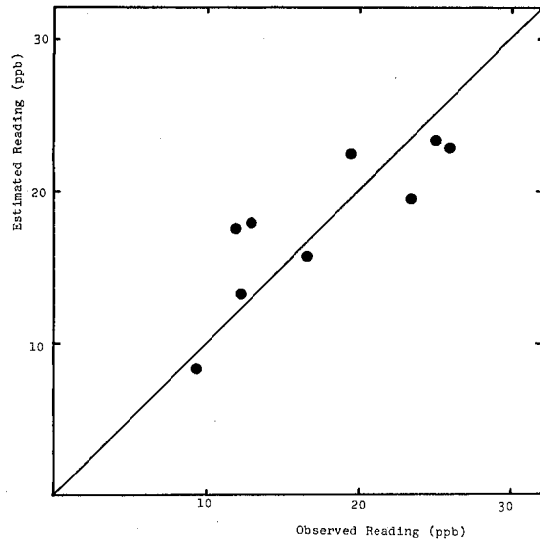


Fig. 2. Relation of observed and estimated readings of the sulfur dioxide analyzer by the conductimetric method.

二河川上流部における汚濁負荷について

町 美恵子*, 近藤 勇*, 積山幸枝*

佐渡忠典**, 中森信夫**, 田口 哲

(1982年6月27日受理)

Pollution Loads within the Upper Basin of Niko River

Mieko MACHI*, Isamu KONDO*, Sachie TSUMIYAMA*,
Tadanori SADO**, Nobuo NAKAMORI** and Satoshi TAGUCHI

1. はじめに

最近の一般河川における水質汚濁の現状は、工場・事業場排水の規制強化によりほぼ改善されてきている。しかし市街化の進んでいる流域を有する河川では、生活排水の影響による汚濁が問題となっており、特に中小河川ではこの傾向が著しい^{1,2)}

ここで報告する二河川は典型的な都市小河川³⁾であり、中流域には水道水源としての本庄貯水池がある。この貯水池は富栄養化しており、植物プランクトンの異常増殖に伴うカビ臭が夏に多く発生している。

そこで、二河川上流部の水質汚濁の現状を把握し、貯水池における水質管理対策の基礎資料とするために、上流部の河川流入汚濁負荷量とその貯水池への到達率を調査したので報告する。

2. 二河川の概況

二河川は広島市近郊の安芸郡熊野町から呉市内を経て呉湾に注ぐ、流路延長 23.8 km、流域面積 51.3 km²の小河川である(図1)。

この流域は約6万人の人口を有しており、呉市及び広島市のベッドタウンとして開発され、ここ数年の人口増加率は高く、今後も漸増する傾向にある。

流域には大きな工場・事業場はほとんどなく、主な汚濁源としては生活排水が大きなウエイトを占めている。

下水道普及率は本庄貯水池より上流部では36%、下流部では約70%となっており、全流域を通しては約60%である。

図2に示す過去5年間におけるBODの年平均水質を

みると、二河川における水質汚濁は改善されてきているが、二河川上流部の川角橋、貯水池入口においては、依然として、環境基準値A類型を満足していない状況にある⁴⁾

3. 調査方法

3.1 流域の設定

調査対象区間は図1に示す二河川上流部の貴船橋から本庄貯水池入口までとし、その区間内の流域を昭和53年度に調べた汚濁発生負荷量、人口及び土地利用状況等⁵⁾を参考にし、地域特性の異なる4つの流域に区分した。

3.2 汚濁負荷量調査

ここで降雨後何日経過して採水したかによって、晴天時(降雨日;7日前)と降雨後(降雨日;3日前)に分けて汚濁負荷量を調査した。その調査年月日等の概要は表1のとおりである。

また、図3に示すように、貴船橋、本庄貯水池入口及び対象区間内の汚濁負荷流入地点(d₁~d₁₀)で、流下時間に合わせて採取した試料水のBOD、T-N、T-Pの測定結果と流量から汚濁負荷量を算出した。

なお、貴船橋とd₁~d₁₀での汚濁負荷量は、4つの流域特性区分ごとに流入汚濁負荷量としてまとめて以後の解析に使用した。

3.3 通日調査

調査の出発地点である貴船橋において、昭和55年2月6日から7日にかけてBOD、T-N、T-Pの水質変動を

* 広島県海田保健所

** 広島県環境保健部

* Kaita Health Center, Hiroshima Prefecture

** Environmental Health Department, Hiroshima Prefecture

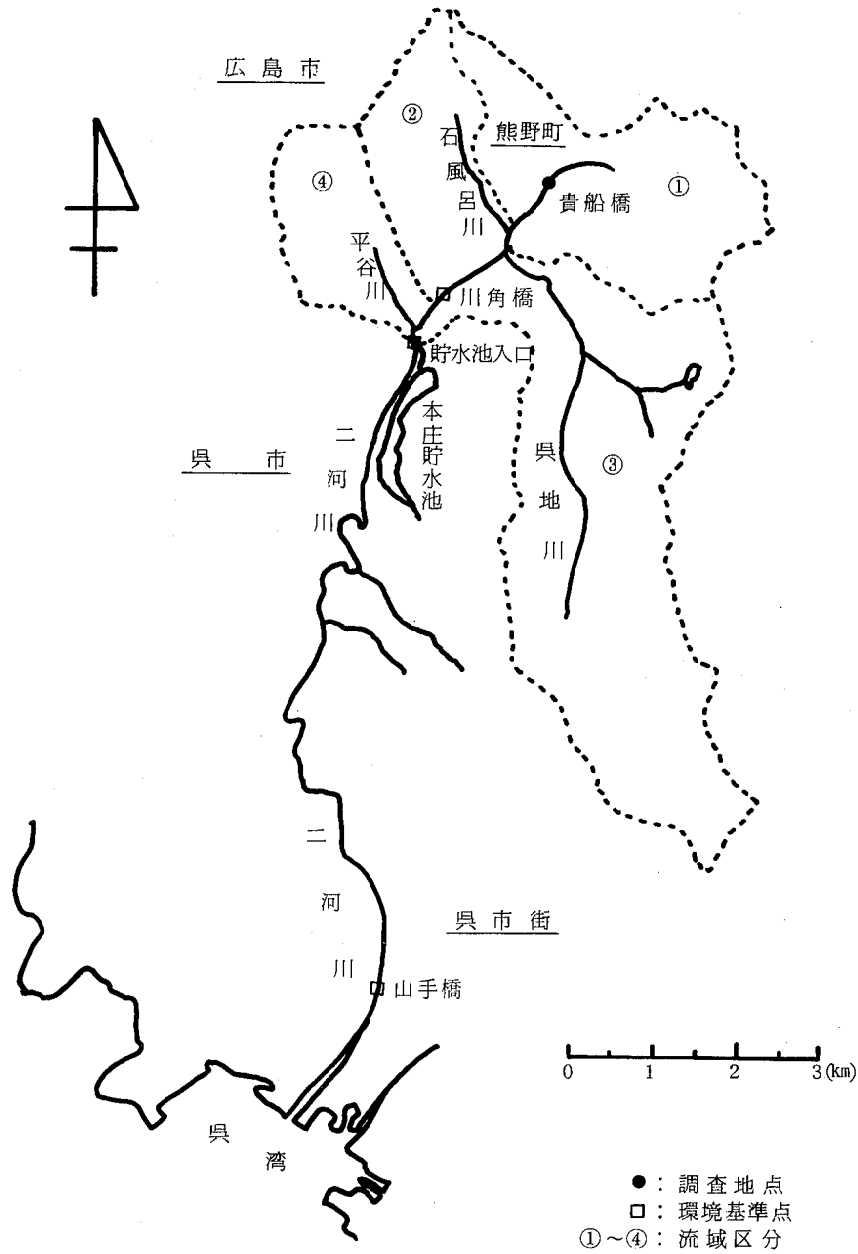


図1 二河川の概況

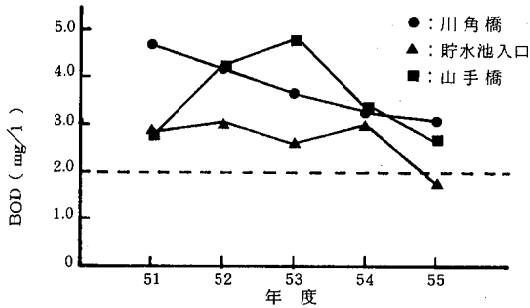
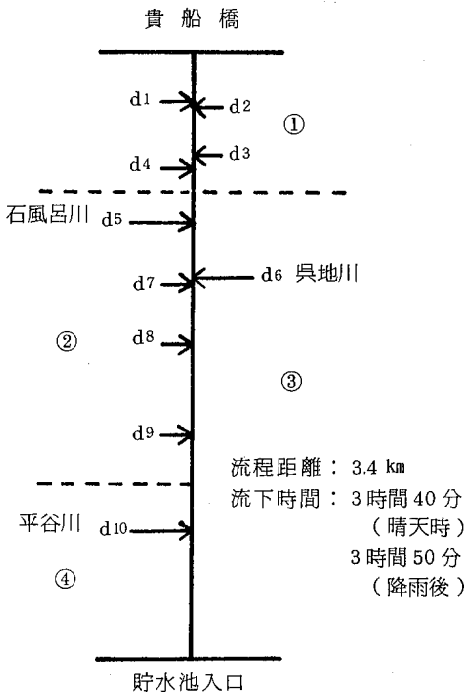


図2 二河川におけるBODの年間平均水質の推移



d1 ~ d10 : 汚濁負荷の流入地点
① ~ ④ : 流域区分

図3 調査地点の概要

2時間間隔で調べた。

3.4 到達率の算定

各流域から流入する汚濁物質の本庄貯水池へ与える影響をみるために、晴天時と降雨後に分けて、貴船橋と河川流入地点での汚濁負荷の総量に対する本庄貯水池入口での汚濁負荷量の割合を到達率として求めた。

表1 調査の概要

調査年月日	区分	内容	降雨日	降水量 (mm)
53. 10. 16	晴天時	汚濁負荷量到達率調査	7日前	64
54. 2. 13	降雨後	汚濁負荷量到達率調査	3日前	22
4. 11	降雨後	汚濁負荷量到達率調査	3日前	38
9. 3	晴天時	汚濁負荷量到達率調査	7日前	9
55. 2. 6	晴天時	汚濁負荷量到達率調査 通日調査	7日前	13

4. 調査流域の特性⁵⁾

調査流域の汚濁発生負荷量を調べた際の昭和53年度の人口及び流域面積等を各流域区分ごとにまとめて表2に示す。

表2 各流域の人口及び面積

項目	流域区分				全体
	1	2	3	4	
流域人口	6472	5845	2463	5131	19911
下水道人口	0	3114	312	3804	7230
流域面積 (km ²)	5.54	3.37	12.37	2.66	23.94
平野面積 (km ²)	2.62	1.82	3.68	1.36	9.48

(昭和53年度調査)

これをみると、流域1, 2は人口密度がそれぞれ1168人/km², 1734人/km²となっており、土地利用状況を見ても田畑等は少なく、かなり市街化の進んでいる区域である。しかも、特に流域1は下水道が全く完備されておらず、河川への汚濁の影響が大きいものと推察される。また、流域2の下水道普及率は53%にすぎない。

次に、流域3は調査地域の中で最も広い流域面積を有しているが、平野面積の比率が少なく、その大半は山林面積となっており、負荷は自然系のもものと予測される。

流域4は流域1, 2と同様に人口密度が高く、市街化の進んでいる区域であるが、かなり下水道が完備しており、その普及率は74%である。なお、この下水道は調査流域に排出されることなく、呉市の下水処理場で処理され、呉湾に直接排出されている。

5. 結果と考察

5.1 流量

晴天時、降雨後における対象区間内に流入する流量について、流域区分ごとにまとめた結果を表3に示す。

表3 各調査における流域区分ごとの流量
単位: m³/日

流域区分	晴天時調査			降雨後調査	
	調査年月日				
	53.10.16	54.9.3	55.2.6	54.2.13	54.4.11
1	6480	7780	7260	8640	19000
2	2850	7090	3370	4670	6390
3	12000	259	10400	26200	33600
4	2160	2250	2420	3000	6480
全体	23500	17400	23500	42500	65500

晴天時の流量は、10月と2月の調査では、流域3、1、2、4の順で多く、流域面積が大きい流域3で全流量の約50%と最も高い値を示した。また、9月の調査では、流域1、2が全流量に対して大きな割合を占め、流域3は、259m³と異常に少なかった。これは晴天が続いたうえに、呉地川の河川水を水田に利用したことが原因したものと思われる。このように、9月の調査を除くと、各流域の流量は流域面積の大きさとよく一致する傾向が認められる。

次に、降雨の影響が残っている降雨後の流量は、流域3で異常な値を示した9月の調査を除いてみると、各流域とも晴天時と比べ高くなっており、特に流域3の増加が著しい。このことから、山地山林を多く有する流域では、降雨の影響がかなり後まで持続することがうかがえる。

5.2 流入汚濁負荷量

晴天時における各流域から対象区間内へ流入するBOD、T-N及びT-Pの平均汚濁負荷量を表4に示す。

これを各流域区分ごとの流入汚濁負荷量でみると、市街化の進んでいる流域1は、全流入汚濁負荷量に対してBODで69%、T-Nで55%、T-Pで66%と対象区間内に流入する汚濁物質の大半を占めているのが認められた。このように、流域1の汚濁負荷量が多い理由としては下水道が完備していないことが指摘される。ついで、流域2の汚濁負荷量が多く、BODで20%、T-Nで22%、T-Pで25%となっており、下水道の未整備の影響

表4 晴天時における各流域から流入する汚濁負荷量
単位: kg/日

項目	BOD	T-N	T-P
流域区分			
1	89.7 (69)	26.3 (55)	9.5 (66)
2	26.7 (20)	10.4 (22)	3.6 (25)
3	5.0 (4)	7.0 (14)	0.4 (3)
4	9.5 (7)	4.5 (9)	0.9 (6)
全体	130.9(100)	48.2(100)	14.4(100)

注 a : 数値は晴天時調査における3回の値を平均したものである。

b : ()内は各流域が全体に対して占める割合を%で表わしたものである。

が現われている。これに対して、流量の多い自然系負荷を有する流域3及び下水道がかなり完備されている流域4は、全流入汚濁負荷量に対する割合が各項目ともわずかであった。

このように、本庄貯水池の汚濁に最も影響を与える二河川上流部の汚濁物質は、その大半が流域1、2から排出されているので、この流入汚濁物質の特性を把握するために、貴船橋でのBOD、T-N、T-Pの通日変動を検討した。その結果を図4に示す。

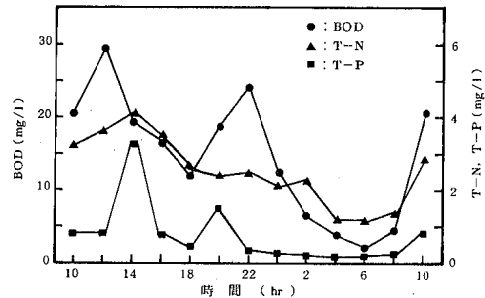


図4 貴船橋におけるBOD、T-N、T-Pの通日変動(55.2.6~7)

これを見ると、12~14時に各項目とも大きなピークがあり、BOD、T-Pについては20~22時にもう一つのピークが認められた。また、これらの変動幅を最低、最高濃度の比でみると、BODで12.8、T-Nで3.6、T-Pで30.8となり、T-Pの変動幅が大きい。このように、この水質変動は人間活動に伴う食事、洗濯などの時間帯とよく一致しており⁶⁾この流域の主な汚濁源は生活排水系のウエイトが大きいことがうかがえる。

次に、降雨後における流域区分ごとの平均流入汚濁負荷量を表5に示す。

表5 降雨後における各流域から流入する汚濁負荷量

流域区分	単位: kg/日		
	BOD	T-N	T-P
1	122.4 (1.4)	46.3 (1.8)	9.1 (1.0)
2	23.9 (0.9)	10.5 (1.0)	3.6 (1.0)
3	18.4 (3.7)	27.9 (4.0)	7.9 (19.8)
4	22.7 (2.4)	7.3 (1.6)	0.8 (0.9)
全体	187.4 (1.4)	92.0 (1.9)	21.4 (1.5)

注 a: 数値は降雨後調査における2回の値を平均したものである。

b: ()内は対晴天時比を示す。

この時の調査対象区間へ流入する全汚濁負荷量は、晴天時と比べ、BODで1.4倍、T-Nで1.9倍、T-Pで1.5倍の値を示しており、海老瀬等⁷⁾が指摘するように、汚濁負荷に対する降雨の影響がしばらく持続することが認められた。また、これを流域区分ごとの負荷量で見ると、流域1は晴天時と同様に、全流入汚濁負荷量に対して最も大きな割合を占めたが、降雨後の影響に伴う汚濁負荷量の増加はわずかであった。また流域2についても同様の傾向を示した。これに対して、流域3は各項目とも自然系流域としての特性をよく反映して、流量と同様にかんりの増加が認められた。

5.3 到達率

調査対象区間へ流入する汚濁負荷量の何割が本庄貯水池入口に到達するかをみるために、晴天時及び降雨後の平均到達率を求め、その結果を表6に示す。

表6 到達率

項目	晴天時調査			降雨後調査		
	BOD	T-N	T-P	BOD	T-N	T-P
流入汚濁負荷総量 (kg/日)	130.9	48.2	14.4	187.4	92.0	21.4
貯水池入口の負荷量 (kg/日)	47.4	33.0	11.6	136.8	129.1	14.1
到達率 (%)	36.2	68.5	80.6	73.0	140.3	65.9

晴天時の到達率はBODで36%、T-Nで69%、T-Pで81%となっており、対象区間内に流入する汚濁物質は、河川の自浄作用により水中から除外されていることがうかがえる。この自浄作用は、貴船橋から本庄貯水池入口までの流下時間が約4時間(図3)であることから、微

生物による生物学的作用よりも河床への沈澱吸着等による物理化学的作用が大きなウエイトを占めていることが推測される。また、この各項目間における到達率の相違は、各水質の性状つまり水質に占める溶存成分の割合が関係しているものと考えられる。

次に、降雨後の到達率をみると、BODでは73%と晴天時に比べ約2倍の値を示し、T-Nでは140%と流入汚濁負荷量より本庄貯水池入口への到達負荷量が多く、T-Pでは66%と晴天時に比べ低い値を示した。これは、降雨後の流量増加に伴い、河床からの再帰帰、未確認の流入・流出負荷等の影響が各水質成分によって相違するため起こったものと考えられる。また、到達率は河川の状況により大きく変動するので、水質汚濁の機構を解明する際には、到達率を固定して考えるべきではないと思われる。

6. 要 約

二河川上流部の流入汚濁負荷量とその到達率を調査し、次のことが明らかとなった。

- (1) 晴天時の流量は10月、2月の調査では、後背地に山地山林を多く有する流域3が大きな割合を占めている。一方渇水期であった9月の調査では、市街化区域である流域1、2が大きなウエイトを占め、流域3は異常に少ない。
- (2) 降雨後の流量は晴天時と比べ増加し、特に流域3でその傾向が著しい。
- (3) 晴天時の流入汚濁物質は、流域1がBOD、T-N、T-Pともに最も大きな負荷量を示している。一方、流域3では自然系負荷がほとんどであることから、その負荷量はわずかである。
- (4) 流域1の汚濁物質は、貴船橋での通日変動調査から、主に生活排水系であることが認められる。
- (5) 降雨後の流入汚濁負荷量は流域3において特に増加し、降雨の影響がかなり遅くまで持続していることが認められる。
- (6) 晴天時における各流域から流入する汚濁物質の貯水池入口への到達率は、BODで36%、T-Nで69%、T-Pで81%となり、主に沈澱、吸着等による自浄作用が推測される。
- (7) 降雨後の到達率は降雨後の流量増加に伴い河川の状況が不安定になるため、各項目とも晴天時とかなり相違している。

参 考 文 献

- 1) 小林節子, 公害と対策, 14, 46 (1978).

- 2) 田中庸央, 西田洋子, 坂井 勉, 水処理技術, **16**, 435 (1975).
- 3) 田口 哲, 広島県環境センター研究報告, **2**, 23 (1981).
- 4) 広島県環境保健部, 公共用水域の水質測定結果(昭和51~54年度).
- 5) 佐渡忠典, 小田原正志, 近藤 勇, 中森信夫, 島岡 敏, 町 美恵子, 佐能 登, 世良頼男, 生活と環境, **25**, 50 (1980).
- 6) 平岡正勝, 村下忠弘, 山本 功, 堀井安雄, 石丸賢二, 清水 洽, 水処理技術, **16**, 851 (1975).
- 7) 海老瀬潜一, 宗宮 功, 大柴尚史, 水質汚濁研究, **2**, 33 (1979).

鋳物砂からの金属の溶出

村上 剛, 貴田晶子, 野馬幸生

(1982年6月27日受理)

Elution of Heavy Metals from Melting Sand Waste

Tsuyoshi MURAKAMI, Akiko KIDA and Yukio NOMA

1. 緒 言

鋳物の主な排出源は鉄鋼業と非鉄金属精錬業である。それぞれ工業規模が大きく発生量も多いために、その内容は良く調べられており、環境保全上支障のないものについては路盤強化剤、土壌改良剤などに積極的に利用されており、高炉スラグのようにコンクリート骨材としてJIS規格が定められたものもある。¹⁾ 非鉄金属精錬所の一部にはその利用上問題が残るものもあるが、²⁾ 自社の責任で埋立地の確保等を行っている。

これに対して鋳物工場から発生する鋳物砂は金属製品製造面からは研究されているが、廃棄物としての研究は少く、現状では他の目的に利用する利点がないとされ、業者に委託して埋立処分されている。ところが、廃棄物としての鋳物砂は鋳型の製法や鋳物の種類によって内容が異なり、過去の検査で埋立処分に係る判定基準³⁾を超える試料があった。通常は判定基準内にあり、時として基準を超えるのは処分方法を選択するうえで非常に困る問題である。そこで、溶出試験結果をとりまとめ、鋳物砂からの金属の溶出傾向を調べた。

2. 調査の概要

2.1 廃棄物としての鋳物砂の発生

鋳造工程は、鋳型に熔解炉でとかれた金属を流し込み、金属が固化後、振動を加えて鋳型をくずし、砂を噴射するサンドブラスト、ショットあるいはグリットを投射するショットブラストなどで鋳物の表面に付着した砂を落とすのが一般的である。

鋳物の種類、大きさ、材質などによっていろいろな鋳型の造り方があるが、調査した範囲では、砂に高圧をかける、砂に水ガラスをまぜて放置する、あるいはガスを吹き込む、珪砂に合成樹脂と硬化剤をまぜて放置する、珪砂と合成樹脂をまぜて加熱する、などの造型法がとら

れていた。鋳物砂はくり返して使用されるが、熱による変質や微粉化、炭素の混入が起るため、砂の再生工程で古い部分から順次廃棄される。これが廃棄物としての鋳物砂である。

2.2 調査試料と試験方法

試料は昭和52年から56年までに広島県内の鋳物工場および鋳物鋳造工程を持つ39工場から集めた176試料で、この中にはノロ(キューポロや電気炉で発生する湯アカ)が混入したものもあった。

試験は、産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法⁴⁾によって行った。分析項目は水銀、カドミウム、鉛、六価クロム、ヒ素で、それぞれの定量下限は0.0005、0.002、0.01、0.05、0.01 mg/lである。全ての試料について全ての項目を分析したわけではなく、分析頻度が多かったのはカドミウム、鉛、ヒ素である。

3. 結果および考察

結果をヒストグラムで表したのが図1～3である。水銀と六価クロムは検出例がほとんどなかったので示していない。なお、カドミウム、鉛、ヒ素の埋立処分の判定基準(基準)はそれぞれ0.3、3、1.5 mg/lである。

カドミウムは最高でも0.039 mg/lで、全て基準以下であり、67%の検体は定量下限以下であった。溶出したカドミウムの起源は亜鉛を含む合金中の不純物と考えられ、カドミウムを含む合金を使用しない限り、今後とも基準を上回らないと思われる。

鉛は基準を超える検体があった。すなわち、40%の検体は定量下限以下、94%の検体は基準の1/3にあたる1 mg/l以下であったが、3検体で基準を超え、最高は12 mg/lであった。このうちの1つで8.8 mg/lの検体はその後の保健所の調査で、誤ってショットかす(ショットかす自身の溶出試験結果は78.5 mg/lである)が混入したためと判明した。

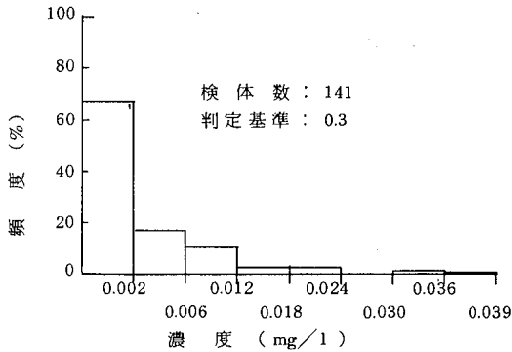


図1 カドミウムの溶出試験結果

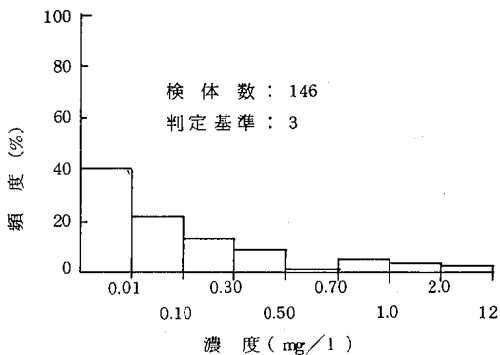


図2 鉛の溶出試験結果

表1 鉛の溶出量が1 mg/l を超えた工場の実測値

工場名	1	2	3	4	5
A	1.8	0.74	0.73	8.8	
B	12	0.16	0.19	0.15	
C	0.47	0.07	0.07	1.8	0.40
D	1.3	1.6	0.27	0.10	0.67
E	0.62	0.86	3.0	0.86	

a) 単位：mg/l

b) 1～5；調査年次が違う検体

そこで、溶出量の多い検体は他の廃棄物、たとえばショットカス、の混入が原因かどうかを調べるために、1 mg/l以上の値を示した検体を排出した工場について、検査結果を抽出したのが表1である（それぞれは調査年次が異なる）。A工場の8.8 mg/l は事故だとして除外しても、他の3検体（0.73～1.8 mg/l）やC～E工場の結果（0.07～3.0 mg/l）からみると鋳物砂中に鉛が混入する原因がありそうである。我々は鉛を含む合金での鋳造過程で起りうる2つの現象を考えた。

1. 金属が鋳型に流し込まれたとき、金属蒸気も鋳型内の空気と一緒に鋳物砂の中を逃げ、途中で鋳物砂の表

面に凝固する。

2. 金属と接触する鋳型の表面の砂に吸着する。

これらは可能性を示したものであるが、何らかの経路で金属が鋳物砂中へ移行することは、鋳物砂をくり返して使用している間に磁性物質が生じ、鋳鉄鋳物の場合に磁性物質の生成量が著しい事実からも明らかである（鋳物砂の再生工程には磁性物質を除く操作がもうけられている）。この鋳鉄鋳物の例からみると、鉛を含む合金の鋳物を専ら鋳造する工場では鋳物砂中に鉛が蓄積されていく可能性がある。しかし、今回の結果でみる限り基準を超えることはまれなようである。なおB工場の12 mg/lは他の年次の0.15～0.19 mg/lから考えるとA工場と同様に他の廃棄物の混入が原因だと思われる。

ヒ素は55%が定量下限以下で、最も高い検体も基準値の1/10であった。カドミウムの場合と同様に亜鉛中の不純物がヒ素の起源と考えられる。

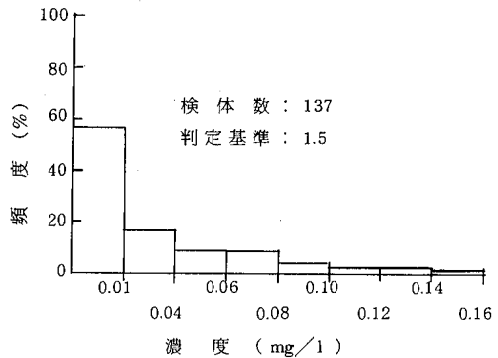


図3 ヒ素の溶出試験結果

4. 結 語

39工場から集めた176試料の鋳物砂について調べたところ、産業廃棄物の埋立処分に係る判定基準を超える例はまれであった。しかし、鉛を含む合金鋳造では鋳物砂に鉛が蓄積される可能性がある。また他の廃棄物の混入によって基準を超える例があった。

引用文献

- 1) JIS A 5011 (1977年)。
- 2) 村上 剛, 中井美代子, 貴田晶子, 松永昭二, 水処理技術, 15, 575 (1974)。
- 3) 金属等を含む産業廃棄物に係る判定基準を定める総理府令(昭和48年総令5)。
- 4) 産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法(昭和48年環告13)。

高速液体クロマトグラフィーによる水中の J酸およびH酸の迅速定量

野馬幸生, 村上 剛

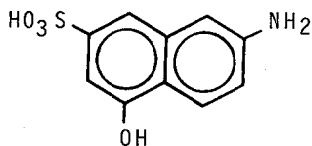
(1982年6月29日受理)

Determination of J-Acid and H-Acid in Water by High Performance Liquid Chromatography

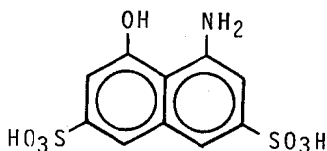
Yukio NOMA and Tsuyoshi MURAKAMI

1. 緒 言

陰イオン界面活性剤として使われているアルキルベンゼンスルホン酸(ABSおよびLAS)は生産量が多く、用途も身近なために、環境中での運命や存在量に関する研究も多い。ところが、他のスルホン酸化合物についてのそのような研究例は少く、染料中間体として生産されている化合物についての報告例はない。そこで、直接染料、酸性染料およびアゾ系染料の中間体として、年間約1000トン生産されている2-アミノ-5-ナフトール-7-スルホン酸(J酸)および1-アミノ-8-ナフトール-3,6-ジスルホン酸(H酸)について、環境水における存在量の把握を目的に分析法を検討した。その結果、水試料でのppbレベルの分析法を確立したので報告する。なお、この両物質はFig.1に示すように分子内にアミノ基を持つ両性物質である。



2-Amino-5-Naphthol-7-Sulfonic Acid(J-Acid)



1-Amino-3-Naphthol-3,6-Disulfonic Acid(H-Acid)

Fig. 1. Chemical Structures of J-Acid and H-Acid

2. 実 験

2.1 試薬および装置

J酸, H酸および臭化セチルトリメチルアンモニウム(セトリマイド):和光純薬製のものをもそのまま使用した。

濃縮カラム:ウォーターズ社製セップパックC₁₈にエタノール5ml次いで純水10mlを通過させて洗浄し、使用した。

分離カラム:ウォーターズ社製ODSカラム(8mmφ×100mm),商品名ラジアルパックAを同社製RCM-100型加圧モジュールに装着したものを使用した。

高速液体クロマトグラフ:日本分光社製トライロータ型に島津製作所製蛍光検出器FLD-1型をつけて使用した。

2.2 標準操作

試料水100mlを注射筒にとり、濃縮カラムに通して流出水を集める。これに1%セトリマイド溶液8mlを加えてふりませたのち、注射筒に移し、別の濃縮カラムに通す。このカラムを純水10mlで洗ったのち、エタノールを通し、最初の0.5mlを捨て、次の2mlを目盛り付き試験管に集め、この15μlを高速液体クロマトグラフに注入し、ピーク高法によって定量する。このときの定量下限はJ酸, H酸とも0.004mg/lである。なお、高速液体クロマトグラフの測定条件は次のとおりである。移動相:0.1w/v%セトリマイド/(70v/v%エタノール/水),流速:1ml/min,励起波長の中心:360nm,測定波長:430nm以上(フィルターを使用)。

3. 結果と考察

3.1 濃縮カラムの検討

4 mmφ×35 mm のステンレスカラムに和光純薬製ワコーゲルLC・ODS-10 Kまたはガスクロ工業社製パーティシル-10を充てんしたもの、およびセップパックC₁₈の3種について検討した。その結果、目的物質の保持容量の点でセップパックC₁₈の方が優れていた。また、試料水を通過させるのにポンプを必要としないこと、使い捨てタイプとして市販されているためそのまま使用でき、しかも安価であるなどの長所もあり、濃縮カラムにはセップパックC₁₈を採用した。

3.2 カラムへの濃縮方法の検討

通常の状態ではイオン化している物質を逆相系のカラムに保持させる方法として、イオン抑制法およびイオン対法がある。^{1,2)}前者は目的物質のイオン化を抑制してカラム中に保持させる方法である。イオン抑制剤として、リン酸一カリウム、リン酸二ナトリウムおよび過塩素酸ナトリウムを使用した。いずれの場合もカラム中に保持させることができなかった。後者は、目的物質と錯体を形成する物質(カウンターイオン)を加え、錯体の状態でカラム中に保持させる方法である。カウンターイオンとして、ヨウ化テトラブチルアンモニウムおよびセトリマイドを使用した。その結果、いずれの試薬も目的物質を保持させることができたが、保持容量は前者に比べてセトリマイドがはるかに大きかった。低濃度分析のためには、より多くの試料を濃縮する必要がある。カラムへの濃縮法にはセトリマイドをカウンターイオンとするイオン対法を採用した。なお、錯体を溶媒抽出する方法の検討も行ったが、セトリマイドなどの錯体はクロロホルムや酢酸エチルエステルなどの溶媒では抽出できなかった。

3.3 セトリマイド濃度の検討

予備実験の結果、精製水や河川水に標準品を添加したものよりも海水に添加したものの方が保持容量が小さい傾向にあった。そこで、J酸およびH酸各10 μgを含む3%塩化ナトリウム溶液100 mlに種々の量のセトリマイドを添加し、セトリマイド濃度の影響を調べたのがFig. 2である。セトリマイドの至適濃度はJ酸が0.075%、H酸が0.1%であったが、同時分析を行うため以後の実験では0.075%となるよう添加した。

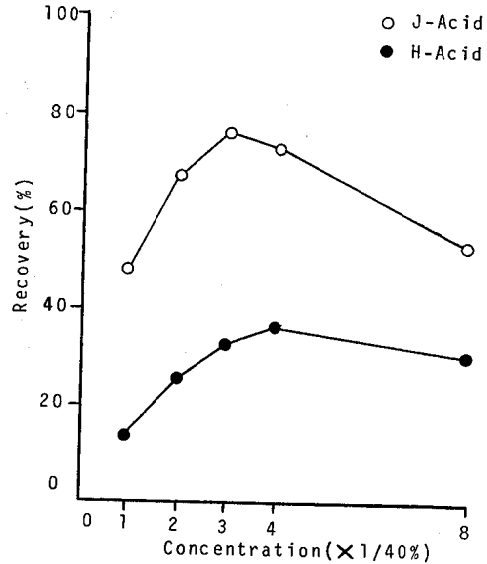


Fig. 2. Effects of Concentration of Cetrimide on Condensation of J-Acid and H-Acid into ODS Column

3.4 添加回収実験および実試料への適用

河川水および海水100 mlに標準品の各2 μgを水溶液として添加し、2.2の標準操作に従って回収率を求めた。結果をTable Iに示す。また、このときのクロマトグラムをFig. 3に示す。河川水の平均回収率はJ酸108%、H酸97.0%で満足すべき結果が得られた。海水では、回収率が悪くJ酸73.4%、H酸37.9%であった。これは

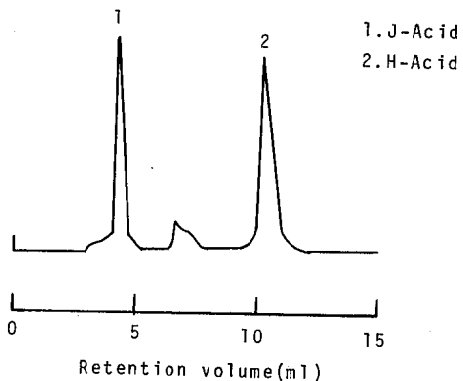


Fig. 3. Chromatogram of J-Acid and H-Acid

apparatus: RCM-100, column: Radial-Pack A, detector: FL (Ex=360 nm, Em≅430 nm), mobile phase: 0.1 w/v% cetrimide/70% ethanol, flow rate: 1 ml/min

Table I. Results of Recovery Test

	J-Acid		H-Acid	
	River water	Sea water	River water	Sea water
	113 %	80.0 %	91.5 %	35.5 %
	118	77.0	109	43.0
	104	67.4	93.4	41.7
	102	73.7	97.7	34.3
	101	68.9	93.6	35.2
X (%)	108	73.4	97.0	37.9
CV(%)	1.39	1.45	1.46	2.15

塩素イオンが存在すること、あるいは塩分濃度が高いことの影響ではないかと思われる。河川水2試料および海水9試料について本法により測定を行ったがいずれも検出されなかった。

4. 結 語

染料中間体であるJ酸およびH酸を高速液体クロマトグラフィーで分析する方法を検討した結果、河川水や海水等に含まれるJ酸およびH酸の簡易かつ迅速な分析法を確立した。特にイオン対法を利用したセップパックC₁₈

への簡易濃縮法は、ほかの水溶性物質に対しても有用と考えられる。

なお、本研究の一部は環境庁委託研究費によって行われた。

文 献

- 1) J. H. Knox and G. R. Laird, *J. Chromatogr.*, **122**, 17 (1976).
- 2) S. Eksborg and G. Schill, *Anal. Chem.*, **45**, 2092 (1973).

編集委員会

委員長

近藤 啓

委員

瀬戸 信也 窪田 正彦

清木 徹 野馬 幸生

広島県環境センター研究報告

第4号

発行日 昭和57年12月1日
発行者 広島県環境センター
〒734 広島市南区皆実町一丁目6-29
☎(082) 255-7131
印刷所 電子印刷株式会社
〒733 広島市中区堺町一丁目1-5
☎(082) 232-3770
