

ISSN: 0389-0082

CODEN: HIHODB

t 3 4 1 k

広島県環境センター研究報告

第 2 号

BULLETIN
OF
HIROSHIMA PREFECTURAL RESEARCH CENTER
FOR
ENVIRONMENTAL SCIENCE

No. 2

1981

広島県環境センター

HIROSHIMA PREFECTURAL RESEARCH CENTER
FOR
ENVIRONMENTAL SCIENCE
HIROSHIMA, JAPAN



目 次

報 文

| | |
|--|---|
| 海水及び底質中のトリメリット酸トリス(2-エチルヘキシル)の分析 白根義治 | 1 |
|--|---|

資 料

| | |
|--|---|
| ガソリンの無鉛化にともなう大気中の鉛の推移 山重 隆, 大原真由美 | 7 |
|--|---|

| | |
|-----------------------------|----|
| 重油燃焼と大気中の金属汚染 山重 隆 | 12 |
|-----------------------------|----|

| | |
|---|----|
| 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— 伊藤泰治, 松下数男, 多田納 力, 藤本修身 | 18 |
|---|----|

| | |
|---|----|
| 河川の自浄作用に関する研究(第2報) —都市小河川における浄化特性について— 田口 哲 | 23 |
|---|----|

| | |
|--|----|
| 河川の自浄作用に関する研究(第3報) —降雨時における河川水質の変動について— 田口 哲 | 28 |
|--|----|

| | |
|---------------------------------|----|
| 福山港沿岸域の底泥汚染 清木 徹, 伊達悦二 | 32 |
|---------------------------------|----|

| | |
|---|----|
| 生活排水に関する研究(第1報) —下水の経時変化と污水处理場での除去率について— 橋本敏子, 信宗正男, 西原正勝 | 41 |
|---|----|

| | |
|--|----|
| 生活排水に関する研究(第2報) —1人1日当たりの汚濁負荷量について— 橋本敏子, 信宗正男, 西原正勝 | 45 |
|--|----|

| | |
|---|----|
| 高周波プラズマ発光による水試料中の重金属の分析 村上 剛, 貴田昌子 | 50 |
|---|----|

CONTENTS

Originals

- The Quantitative Analysis of Tris(2-ethylhexyl)trimellitate in Sea Water and Sediment
..... Yoshiharu Shirane..... 1

Reports

- The Transition of Lead in Atmosphere by Used of Leadless Gasoline
..... Takashi Yamashige and Mayumi Oohara..... 7

- The Metals Pollution in Atmosphere by Petroleum Burning
..... Takashi Yamashige..... 12

- Studies on Olfactory Measurement of Odors. III. In the Fishmeal Plant
..... Taiji Ito, Kazuo Matsushita, Tsutomu Tatano and Osami Fujimoto..... 18

- Studies on Self-Purification in Natural Water. II.
Characteristics of Self-Purification in Small Urban River..... Satoshi Taguchi..... 23

- Studies on Self-Purification in Natural Water. III.
Variation of River Water Quality under Rainy Condition..... Satoshi Taguchi..... 28

- Pollution in Coastal Marine Sediments near Fukuyama Inlet
..... Tohru Seiki and Etsuji Date..... 32

- Studies on Household Waste Water. I.
Diurnal Variation and Removal Rate of Sewage in Treatment Plants
..... Toshiko Hashimoto, Masao Nobuso and Masakatsu Nishihara..... 41

- Studies on Household Waste Water. II. Diurnal Pollutant Load for a Head
..... Toshiko Hashimoto, Masao Nobuso and Masakatsu Nishihara..... 45

- Analysis of Heavy Metals in Water Sample by Emission Spectrometry with Inductively
Coupled Plasma Discharges..... Tsuyoshi Murakami and Akiko Kida..... 50

(報文)

海水及び底質中の トリメリット酸トリス(2-エチルヘキシル)の分析

白 根 義 治

The Quantitative Analysis of Tris(2-ethylhexyl) trimellitate in Sea Water and Sediment

Yoshiharu SHIRANE

A method of the quantitative analysis of tris(2-ethylhexyl)trimellitate (TOT), used as a plasticizer, has been studied using sea water and sediment as samples.

TOT was extracted with hexane, and they loaded on florisil column. The column was washed with 70 ml of ether-hexane(5:95), and loaded TOT was eluted with 40 ml of ethanol-hexane(2:98). After the solvent was evaporated to a constant amount, TOT was determined by electron capture gas chromatography in case of water sample and by mass fragmentography (GC-MF) in case of sediment.

Recoveries of TOT were found to be $(97 \pm 2.0)\%$ in case of sea water and $(89 \pm 5.0)\%$ in case of sediment.

On the determination of TOT in sediments by GC-MF, the usual calibration curve was useless, TOT's peaks became higher than expected because of some coexisting substances (Fig. 3). In this study, the corrected calibration curve, which was drawn based on the height of the peak (c) in Fig. 3, was used in order to determine with less errors (Fig. 4). (Received June 12, 1980)

1. 緒 言

トリメリット酸系可塑剤は耐熱性に優れていることから、耐熱電線被覆分野を中心に近年需要が急増している¹⁾。その主なものは、トリス(2-エチルヘキシル)(通称トリオクチルトリメリテート、以下TOTと略記する)、トリ-n-オクチル、トリアリルなどであり、なかでもTOTは年間約4000トン生産されている。代表的な可塑剤であるフタル酸エステルについては、様々な角度からの研究²⁾及び全国的な規模での環境調査³⁾が行われているのに対し、トリメリット酸エステルについては、生分解性がフタル酸エステルよりも悪い^{2b)}ことが知られている他には、環境汚染に関連する研究は分析法を含めてほとんど見られない。鶴崎ら⁴⁾は、河川水中の溶存有機物の酸化分解

生成物(Po)中にベンゼントリカルボン酸(0.9 mg/g-Po)を見出し、この起源を可塑剤と推定している。また、Matsumotoら⁵⁾は、河川水の酢酸エチル抽出物を加水分解して複数のベンゼントリカルボン酸の存在を確認し、ベンゼン-1,3,5-トリカルボン酸を同定している。これらの例は、環境中にトリメリット酸エステルが存在している可能性を示唆している。

今回、トリメリット酸系可塑剤の中で生産量の多いTOTについて、ガスクロマトグラフ(GC)及びガスクロマトグラフ-質量分析(GC/MS)法による分析法の検討を行い、環境試料(海水、底質)に適用したところ良好な結果を得た。また、マスフラグメントグラフィー(GC-MF)による定量に際して、通常の方法による検量線が使用できなかったので補正について検討した。

2. 実 験

2.1 試 薬

TOT: 東京化成 EP をそのままヘキサン又はアセトンに溶かして用いた。

ヘキサン: 和光 PCB 分析用を用いた。

無水硫酸ナトリウム: 和光フタル酸エステル分析用を用いた。

塩化ナトリウム, 硫酸アンモニウム: 特級をあらかじめヘキサンで洗浄して用いた。

フロリジル: Floridin 社 PR (60-100 メッシュ) を 130°C で 15 時間乾燥して用いた。

シリカゲル: 和光ワコーゲル C-100 (40-100 メッシュ) をエーテル-ヘキサン混液で洗浄したのち, フロリジルと同様に乾燥して用いた。

水 (蒸留水): ヤマトオートスチール WAU-12 で得たものを用いた。

その他の試薬はすべて残留農薬試験用を用いた。

2.2 装 置

ガスクロマトグラフ: ECD 検出器を備えた島津 GC-5A 及び柳本 G 80 を用いた。

GC/MS: 島津 LKB-9000 に多重イオン検出器 MID-PM 9060 S 及びデータ処理システム PAC-500 FDG の付属しているものを用いた。

2.3 分析操作

水試料はヘキサンで抽出し, 無水硫酸ナトリウムで脱水後, ロータリーエバポレータで濃縮 (又は乾固) したのち定容として GC-ECD で定量を行った。

底質試料はテフロン製共栓付きの遠沈管にはかりとり, アセトン 30 ml 及びヘキサン 20 ml を加えて振とう抽出, 遠心分離後, ヘキサン層をとり, 更にヘキサン 20 ml で抽出を行った。ヘキサン層を合せて脱水, 濃縮後カラムクロマトグラフによるクリーンアップを行い, 定容としたのち GC-MF で定量を行った。

なお, 定容とする際に, ナス形フラスコでは溶媒の揮散による定量誤差が生じることがあるので, これを少なくするために, 底に目盛付試験管 (容量約 3 ml) を取り付けた梨形フラスコを濃縮及び定容容器に用いた。

3. 結果と考察

3.1 GC 測定条件

内径 3 mm, 長さ 1 m のガラスカラムに各種充てん剤を

つめて検討したところ, TOT が 10 分以内に溶出しかつピークの形状が良好であったのは OV-17, Dexsil 410 の 2 種のみであった。他の高沸点用充てん剤では, TOT の保持時間が 20 分以上であるか, 大きなテーリングが見られた。これらのことなどから, 測定には OV-17 を用い, GC-ECD では Dexsil 410 で確認を行うことにした。

次に, GC-MF での設定質量数を決めるために, TOT のマススペクトルを GC/MS により測定したところ (70 eV), 図 1 に示すマスパターンが得られた。イオン化エネルギーが 20, 27 eV の場合もマスパターンに大きな変化は見られなかった。図 1 からわかるように, 分子イオンピーク (m/z 546) は出現せず, m/z 305 がベースピークとなった。ほかに強度比の大きいピークも見当らないので, GC-MF の測定は m/z 305 で行うこととした。また, GC-MF 測定時のイオン化エネルギーを 20 eV から 70 eV まで変化させたところ, m/z 305 のピークは 25-30 eV の間で最も感度が良かったが, 20 eV の場合と比べても 5% 増程度であったので TIC などを考慮して, イオン化エネルギーは 20 eV とした。

以上の結果をふまえて, GC-ECD 及び GC-MF の測定条件を表 1 のように決めた。

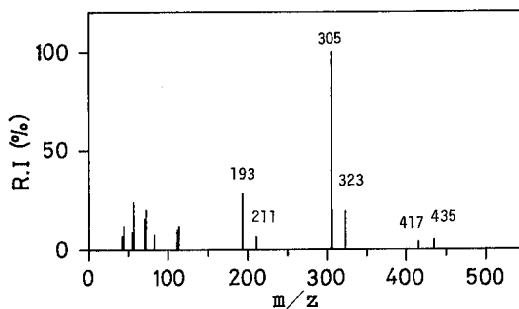


Fig. 1. Mass spectrum of TOT

Conditions: Ionizing energy; 70 eV, Trap current; 60 μ A, Ion accelerating voltage; 3.5 kV, Ion source pressure; 2×10^{-7} Torr, For other conditions, see Table I

3.2 溶媒抽出

蒸留水 200 ml に TOT を添加して, ヘキサン 30 ml で抽出したところ, 抽出率は 33% であった。そこで, 塩化ナトリウムを加えて (5, 10 g) ヘキサンで抽出したところ抽出率はそれぞれ 90, 91% となり, 明らかに塩析効果が認められた。硫酸ナトリウム, 硫酸アンモニウムを添加した場合も 90% 以上の抽出率が得られた。また, 海水試

Table I Operation conditions for GC-ECD and GC-MF^{a)}

| E C D | | M F | |
|----------------------------|--|------------------|---------------|
| Column ^{b)} | 3 mm i.d × (0.75–1.0) m, glass | | |
| Packing ^{b)} | (1–2)% OV-17 on ChromosorbW AW DMCS (60–80 mesh) or 2% Dexsil 410GC on ChromosorbW HP (80–100 mesh) | | |
| Column temp. ^{b)} | 270–280°C | | |
| Detector temp. | 300°C | Separator temp. | 290°C |
| Carrier gas ^{b)} | N ₂ , 35–60 ml/min | Ion source temp. | 310°C |
| | | Ionizing energy | 20 eV |
| | | Carrier gas | He, 30 ml/min |
| | | Mass setting | m/z 305 |

a) Instrument: ECD, Shimadzu GC-5A and/or Yanaco G80
MF, Shimadzu LKB-9000 equipped with MID-PM9060S

b) The operation conditions were varied so that the retention time of TOT become between 5 and 7 minutes.

料を想定して、1 lの蒸留水に塩化ナトリウム 30 g, TOT 2 µgを添加し、ヘキサン 150 mlで抽出した結果、抽出率は(91 ± 3.1)%であった(n = 4)。

以上のことから、試料が海水の場合には塩析剤を添加しないこととした。

3.3 クリーンアップ法の検討

フロリジル, シリカゲル各 5 gを内径 1 cmのカラムクロマト管にヘキサンで湿式充てんして、それぞれについてTOTの溶出条件を求めた。

フロリジルの場合、溶離液に5% (v/v, 以下同じ) エーテル-ヘキサンを用いたところ最初の70 mlでは溶出せず、200 mlで67%溶出した。15%エーテル-ヘキサン, 1%エタノール-ヘキサン, 2%エタノール-ヘキサンではそれぞれ60 ml (最初の20 mlでは溶出せず), 70 ml (40 ml), 40 ml (10 ml)で99%以上溶出した。これらのことから、最初に5%エーテル-ヘキサン70 mlを流して捨て(フラクション 1, Fr. 1), 次に液面が切れないようにして、2%エタノール-ヘキサン40 ml (Fr. 2)で溶出させたところ、TOTは99%以上回収された。

シリカゲルの場合はFr. 1に2%エーテル-ヘキサン70 ml, Fr. 2に15%エーテル-ヘキサン30 mlを用いれば、TOTは99%以上回収されることがわかった。

このように、フロリジルとシリカゲルとでは良く似た結果を得たが、ここでは扱い易さを考慮して主にフロリジルを用いた。

ほかに、フタル酸エステル類⁶⁾など広くエステル類の

分析に採用されている硫酸転溶によるクリーンアップをTOTに適用してみたが、満足のいく結果は得られなかった。更に、水蒸気蒸留についても検討したが、200 mlでは全く留出しなかった。

3.4 添加回収実験

これまでの結果をもとに、海水、底質を用いて添加回収実験を行った。

広島湾、呉港など4地区の海水各1 lにTOTを1 µgずつ添加し、アセトン50 mlを加えて(蒸留水、水道水ではアセトン添加の効果は認められなかったが、PCBの分析⁷⁾にならない懸濁物を考慮)、ヘキサン150 mlで抽出した。その結果、回収率は(97 ± 2.0)%であった。同時に、TOTを添加しなかった試料についても同様の操作を行ったが、いずれも0.0001 µg/ml未満であった。今回用いた試料については、クリーンアップを行わなくてもチャート上での妨害となる物質は見られなかった。

一方、広島湾、大竹沖など5地区の底質30 g(湿泥)にTOTを2 µgずつ添加して、2.3に従って操作した時の回収率は(89 ± 5.0)%であった。TOTを添加しなかった試料中のTOTはいずれも0.01 µg/g-乾重未満であった。なお、GC-ECDでは夾雑物によるピークが多く現れ、ngレベル以下での定量は困難であった。

これらの回収率などから判断して、今回検討した分析法は環境試料に充分適用できるものと考えられる。ガスクロマトグラム例を図2に示す。

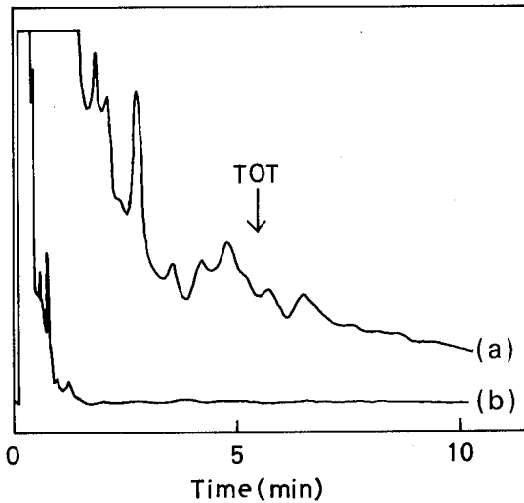


Fig. 2. Typical gaschromatograms of (a) Fr. 2 of sediment, (b) sea water, where TOT was undetectable

For conditions, see Table I

3.5 妨害物質

GC-ECDのチャート上でTOTと保持時間の近い1, 12-ベンゾペリレン (TOTとの保持比; OV-17では, 0.98, Dexsil 410では0.90), PCTはFr.1として溶出するので, 仮に水中に存在しても (今回用いた底質には含まれていたが) クリーンアップを行えば, チャート上での妨害とはならないと考えられる。また, 環境中に存在が予想され, かつFr.2に含まれるフタル酸エステル類は, いずれもGC-ECDのチャート上では妨害とならなかった。

一方, 底質試料をGC-MFで測定する場合, クリーンアップを行わない場合にはTOTのピーク付近にm/z 305のブロードなピークが存在したが, クリーンアップを行ったものには妨害となるピークが現れなかったので, 底質試料の分析にあたってはGC-MFを使用する場合でもクリーンアップを省略できないものと考えられた。

3.6 GC-MFで測定する際の問題点

3.4で述べたように, 底質試料では, 夾雑物によるピークが多く現れたためGC-ECDの使用が困難であったので, GC-MFを用いて定量した。しかし, TOTの標準溶液 (ヘキサン) を用いて作成した検量線から回収率を求めたところ, 用いた試料にTOTが含まれていなかったにもかかわらず約120%の回収率が得られた。そこで, TOTを添加しなかった試料の試験液と標準溶液を

同時あるいは時間をずらしてGC/MSに注入したところ, 標準溶液のみを注入した場合よりも20-30%ピークが高めになる傾向が認められた (図3)。

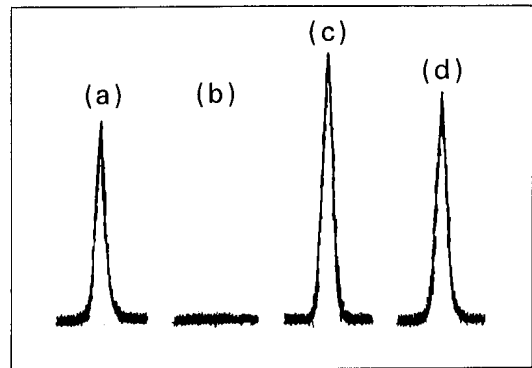


Fig. 3. Variation of peak height of TOT by GC-MF in the presence of coexisting substances in Fr. 2, m/z 305

- (a) TOT in hexane
- (b) Fr. 2 of sediment
- (c) TOT in hexane + Fr. 2. The amount of TOT was the same as that in (a)
- (d) Recovery test of TOT, the same amount of TOT as in (a) was added to sediment. Recoveries of TOT become 115% based on the height of peak (a) and 87% based on that of peak (c)

For conditions, see Table I

図3において, ピークaはTICのベースラインが安定しているときにTOTの標準溶液を3μl (3ng) 注入した場合, ピークbはTOTを添加しなかった底質の試験液3μl, ピークcは前記試験液3μlとTOTの標準溶液3μl (3ng)とを同時に注入した場合, ピークdは, TOTを添加した回収実験の試験液3μlを注入した場合である。ピークcはピークaと等しいピーク高になると予想されたが, 約30%高めに現れている。この例では, 標準としてピークaを用いると回収率は115%, ピークcを用いると87%となる。この傾向は, 試験液注入後4-8分の間 (TOTの保持時間5.4分) でほとんど変化はなく, 用いた5地区の試料すべてに見られ, かつこのピークが高くなる割合は試料採取地区間で顕著な差が認められなかった。したがって, 回収率 (3.4)は, 試料にTOTが含まれていなかったため, TOTを添加しなかった各試料の試験液と標準溶液とを同時に注入して得られたピーク高 (図3, ピークc) をもとに, それぞれ算出した。

次に, 標準溶液の同一濃度が2, 3点となるように, 5地区の試験液それぞれと任意に組み合わせると, 試験液

注入の2分後に標準溶液を注入した。得られた標準溶液のピーク高の平均値を用いて検量線(補正検量線)を作成したところ、図4に示すように、0.2-1.0 µg/mlの濃度の範囲内で良好な直線性を示した。この補正検量線から求めた回収率と先に求めた回収率とにほとんど差はなかった。今回用いた試料にはTOTが含まれていなかったが、TOTを含む試料の定量に際しては、この補正検量線を用いる方法あるいは既知濃度の標準溶液と同時に注入して補正する方法が有効と考えられる。

ここで、フラグメントピーク、準安定ピークなどからTOTが図5に示すように、フタル酸エステル⁸⁾と同様の開裂をすると考えると、m/z 305のピークが高くなる傾向を示したのは、共存物質の影響により、単に図5のdへの開裂が促進されるか、d→fへの開裂が阻害されるなどして、あるいはいわゆるCI-MS的な開裂が生じるなどして、TOTのマスパターンが変化したためと思われる。また、影響を与える物質については、5地区の試料間でピークが高くなる割合の差が少なかったこと、4-8分の間での変化が小さかったことなどから、普遍的に底質中に存在しているものと考えるのが適当と思われる。これらの機構及び影響を与える物質種について詳しくは現在検討中である。

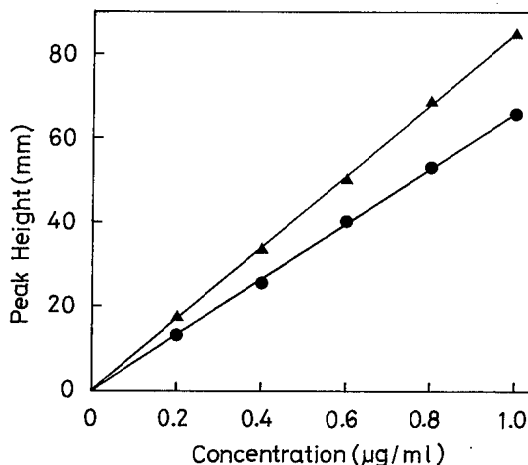


Fig. 4. Calibration curves of TOT by GC-MF

Injection volume, 5 µl

- : Based on peak (a) in Fig. 3
- ▲: Based on peak (c) in Fig. 3

GC-MFは、その高感度、高選択性を利用して、簡単なクリーンアップ操作のみで環境試料の分析に用いられることが多いが、試料あるいは測定物質によっては、今回の例のように、通常検量線を用いると定量誤差が大

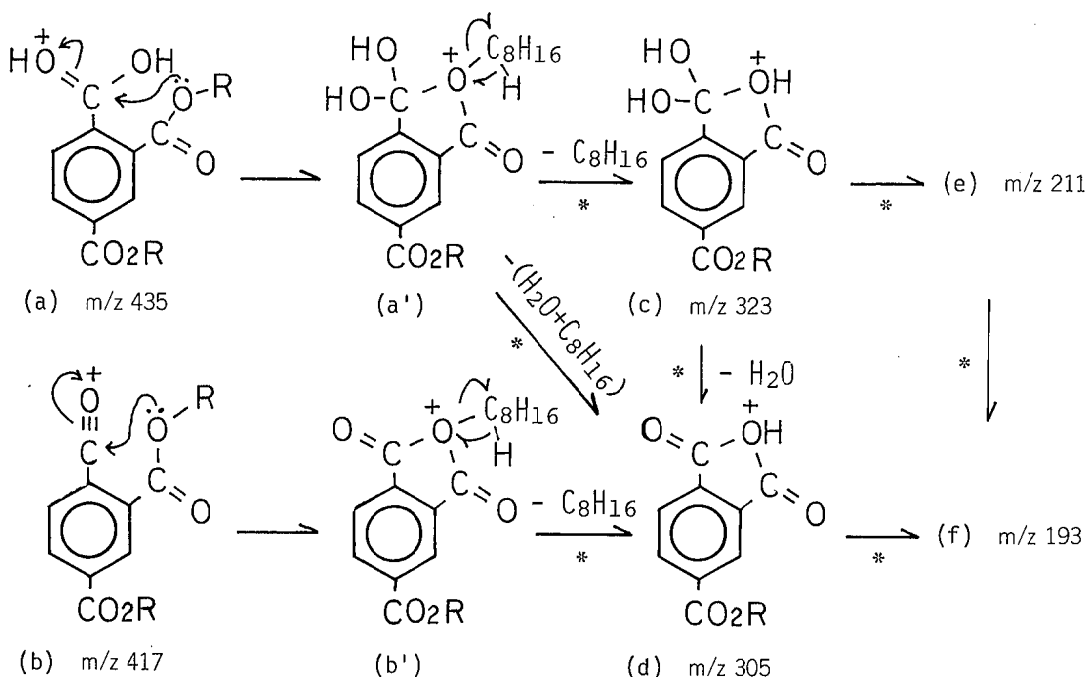


Fig. 5 Fragmentation process of TOT (R: C₈H₁₇)

* indicates metastable peak was observed.

きくなることもあるので、定量に際しては何らかの考慮が必要であると考えられる。

4. 結 語

GC-ECD及びGC-MFを用いたTOTの分析法を検討して環境試料に適用した。TOTを添加したときの回収率は、海水で(97±2.0)%, 底質で(89±5.0)%となり、今回検討した分析法は環境調査に十分使用できるものと考えられた。なお、このとき用いた試料中のTOTはすべて不検出であった(海水0.0001 µg/ml未満, 底質0.01 µg/g未満)。底質中のTOTをGC-MFで測定する際、底質抽出物のFr. 2に含まれるTOTは、共存物質の影響により、等しい濃度の標準溶液よりも約30%ピークが高くなる現象が見られ、通常の方法による検量線が使用できなかった。そこで、補正検量線を作成したところ良好な直線性を示し、この補正検量線を用いると共存物質の影響による定量誤差が少なくなることがわかった。

本研究の一部は昭和54年度環境庁化学物質環境調査

の一環として行われた。

文 献

- 1) “7078の化学商品”, 化学工業日報社(1978) p.514
- 2) たとえば, 児玉剛則, 高井義治, 公害と対策
a) 10, 488 (1974), b) 12, 211 (1976);
12, 1037 (1976); 13, 152 (1977)
- 3) 山下敏夫, 公害と対策, 14, 251 (1978); “環境における化学性物質の存在”, 環境庁環境保健部保健調査室, 昭和52年10月, p.207
- 4) 鶴崎 実, 石渡良志, 日本化学会第41春季年会, 1 C 24 (1980)
- 5) G. Matsumoto, R. Ishiwatari and T. Hanya, *Water Res.*, 11, 693 (1977)
- 6) “昭和50年度化学物質環境調査分析法”, 環境庁企画調整局環境保健部保健調査室, p.82
- 7) 環境庁告示第59号(昭和46年12月28日)附表第4
- 8) H. Budzikiewicz, C. Djerassi and D. H. Williams 著, 中川有造, 池田正澄訳, “有機化合物のマスペクトル”, 丸善(1973) p.204

(資料)

ガソリンの無鉛化にともなう大気中の鉛の推移

山重 隆, 大原真由美

The Transition of Lead in Atmosphere by Used of Leadless Gasoline

Takashi YAMASHIGE and Mayumi OOHARA

(Received June 20, 1980)

1. 緒 言

我国における都市大気中の鉛汚染は昭和45年5月の東京牛込柳町事件に端を発して大きな社会問題となり、主原因はガソリンにアンチノッキング剤として添加されていたアルキル鉛であることが指摘された。この事件を契機として、政府の諮問機関である運輸技術審議会自動車部会(昭和45年7月)、産業構造審議会公害部会自動車公害小委員会(昭和45年8月、中間報告)からガソリンの無鉛化を含む自動車排出ガス対策の計画が答申され、さらに昭和49年9月には産業構造審議会公害部会自動車公害小委員会から無鉛化実施の基本方針が答申された。これらを受けて昭和45年度からガソリンの低鉛化が段階的に実施され、昭和50年2月からはレギュラーガソリンの無鉛化が実現するに至った¹⁻³⁾。

道路周辺及び一般環境大気中の鉛濃度に及ぼすガソリンの低鉛化対策の効果については既に報告されており、ガソリンの低鉛化対策が成果をあげていることが認められている^{4, 5)}。広島県においても昭和46年から道路周辺の大気中の鉛調査を実施してきたが、今回この間の調査結果に経年的な観点から検討を加えた結果、道路周辺大気及び一般環境大気中の鉛濃度が年を追って低下し、昭和51年以降、両大気ともほぼ同一レベルで安定していることが明らかとなり、環境汚染対策として発生源対策がいかに有効であるかを再確認したので報告する。

2. 調 査

2.1 調査地点

2.1.1 道路周辺大気調査: 図1に示す市街地の国道(No.8のみ県道)横の歩道上(車道端から2~3m離れた地上1mの位置)の11地点で行った。

2.1.2 一般環境大気調査: 大竹, 広島, 呉, 福山地域の図1に示すような18地点(道路, 固定発生源及び風などによる地上じん巻き上げなどの直接影響が少ないと思われる地上10~15mのビル屋上)で行った。

2.2 調査方法

2.2.1 道路周辺大気調査: 紀本電子工業社製のHV-GM型ハイボリウム・エア・サンプラー(HV)を用い、浮遊粉じんを東洋ろ紙製のGB-100Rガラス繊維ろ紙上に6時間連続捕集(午後1~7時)する方法で昭和46年5月(No.2, 3, 4, 5, は昭和47年5月)から昭和54年2月までの各年2, 5, 8, 11月に各月1回全地点一斉に行った。なお、浮遊粉じん捕集時間中の自動車走行台数も併せて調査した。

2.2.2 一般環境大気調査: HVを用い、浮遊粉じんをガラス繊維ろ紙上に24時間連続捕集する方法で大竹, 福山地域は昭和47年5月から、呉地域は昭和49年5月から、広島地域は昭和50年5月から昭和54年2月までの各年2, 5, 8, 11月に各月2回行った。

2.3 測定方法

2.3.1 浮遊粉じん量: シリカゲルデシケータ中に5日間静置し乾燥する方法を用い、ろ紙の浮遊粉じん捕集

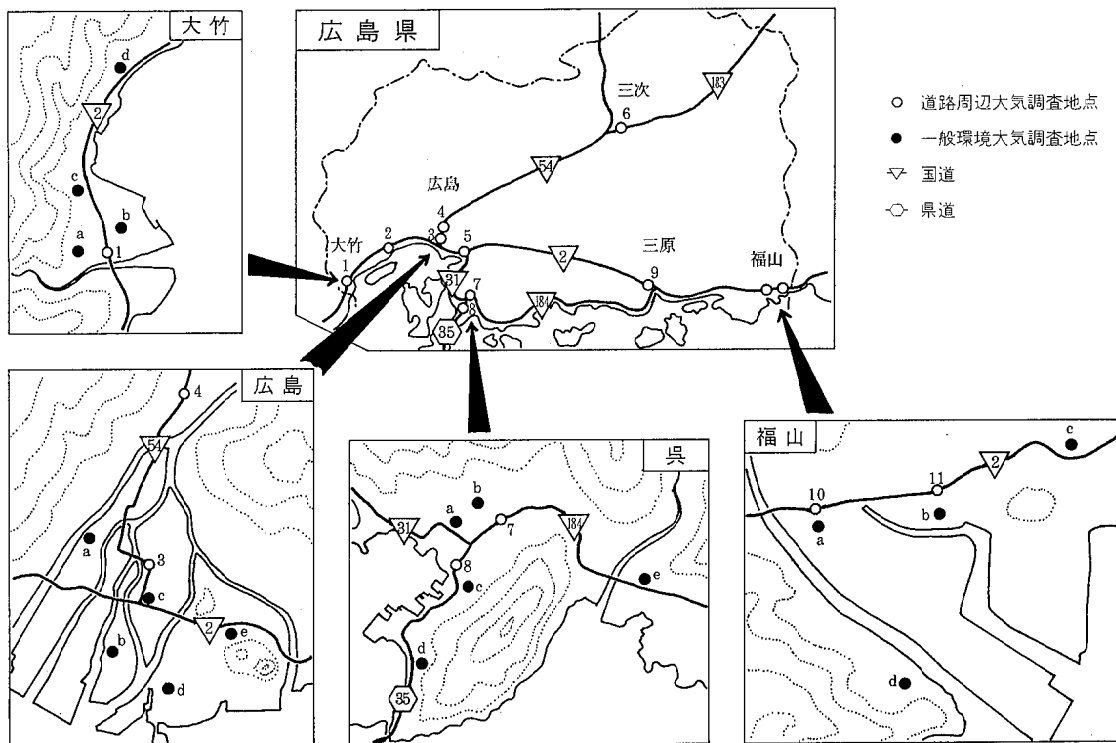


図1 調査地点

前後の重量差から求めた。

2.3.2 鉛分析：浮遊粉じん捕集ろ紙の一定面積を硝酸-塩酸で加熱分解し、不溶解分を除去後、ろ液を蒸発乾固する。蒸発残渣を0.5 mol/lの塩酸の一定量で溶かし分液ロートに移す。クエン酸アンモニウム共存下pH9でジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム(DDTC)を加え、DDTC-鉛錯体を酢酸nブチルに抽出し、この抽出溶媒を空気-アセチレン炎中に噴霧する原子吸光法(日本ジャーレルアッシュ社製のAA-8200型原子吸光度計)で測定した。

3. 結果と考察

3.1 道路周辺大気中の鉛の経年変化

各地点の鉛量の推移(3項移動平均法)を図2に、また図3にはガソリン自動車1時間1000台走行あたりの鉛量の推移を示した。ガソリン自動車1時間1000台走行あたりの鉛量は自動車を貨物車、乗合車、乗用車、特殊車に分類し、調査地点別のそれぞれの混入率と車種別のガソリン車率を基に次式により求めた。

$$X_G = \frac{1000 \cdot X_i}{M(A_m \cdot A_g + B_m \cdot B_g + C_m \cdot C_g + D_m \cdot D_g)}$$

X_G ：ガソリン自動車1時間1000台走行あたりの鉛量($\mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot 1000 \text{台} \cdot 1 \text{時間}$)、 X_i ：鉛量($\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 M ：1時間あたりの自動車走行台数(台/1時間)、 A ：貨物車、 B ：乗合車、 C ：乗用車、 D ：特殊車、 m ：混入率、 g ：登録ガソリン車率

ここで、混入率は広島県道路維持課が昭和46、49、52年に実施した道路交通情勢調査から求め、調査が行われていない年は推定値で行った。登録ガソリン車率は運輸省自動車局の自動車保有車両数月報(昭和49～54年の各年10月末の全国値)から求め、昭和46～48年は推定値を用いた。

図2で明らかなように、道路周辺大気中の鉛濃度は経年的に急激に低下していることが各調査地点で認められ、昭和51年以降の鉛濃度は昭和47年当時の1/3～1/6程度となり、 $0.7 \sim 0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の低水準に保たれていることがわかる。このパターンは図3に示した単位時間の単位走行自動車台数のガソリン車への換算値に対応する鉛量の経年的推移とよく一致している。このことは、自動車用ガソリンの低鉛化、更に無鉛化への政策が道路周辺

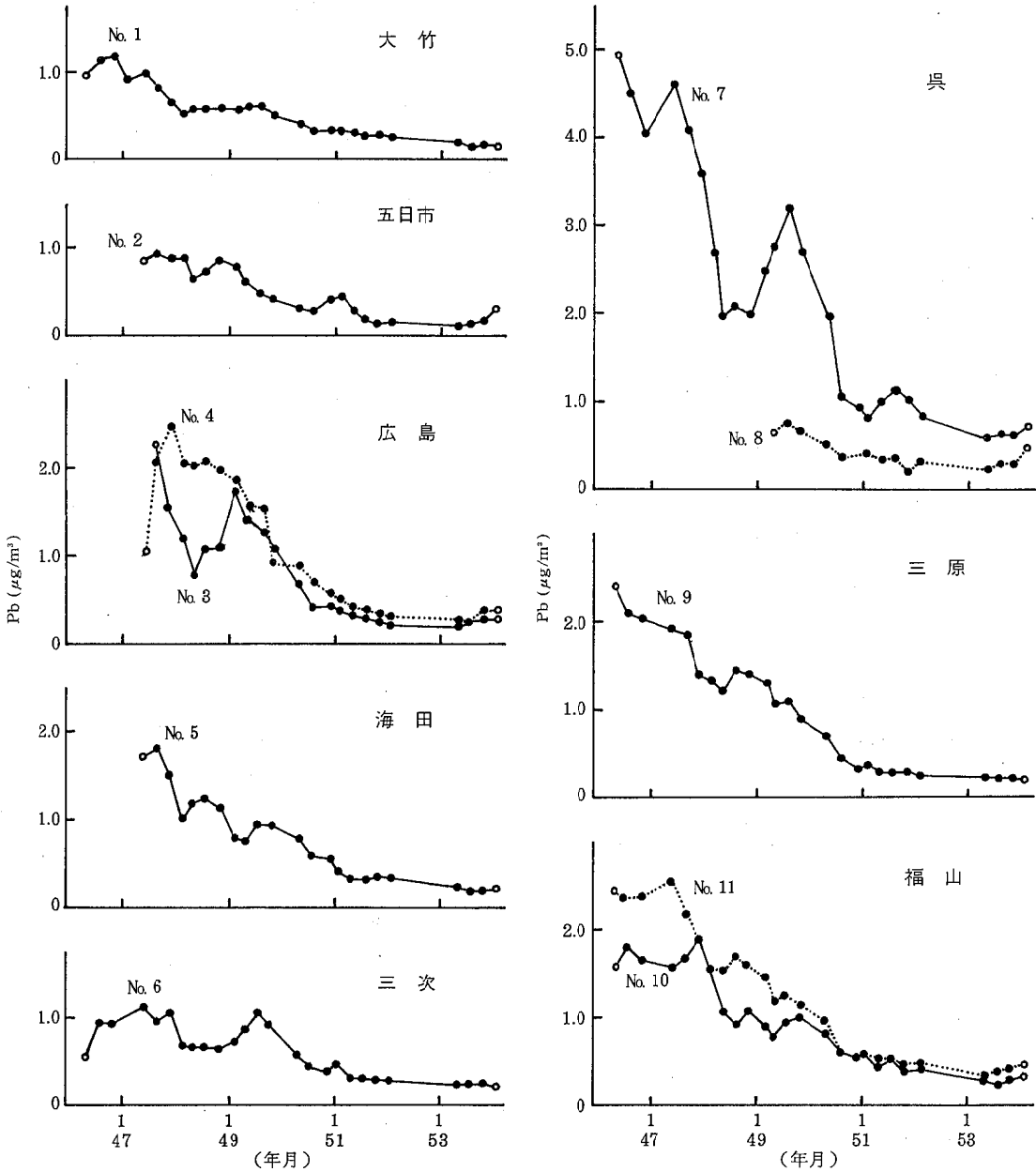


図2 道路周辺大気中の鉛濃度の推移

大気中の鉛濃度の低減化に直接的に効果をもたらしたものと推測することができる。

3.2 自動車排出鉛の一般環境大気への寄与

大竹、広島、呉及び福山地域の一般環境大気中の鉛濃度の年平均値の測定地点別の推移を図4に示す。図4から、一般環境大気中の鉛濃度の年平均値は地域及び測定

地点によってそのレベルは異なるが、いずれの地域においても経年的な鉛濃度推移のパターンはほぼ同一であることがわかる。すなわち、昭和50年頃までは漸減傾向を示し、それ以後0.1 µg/m³前後の値で推移していることがわかる。この傾向は、道路周辺大気中の鉛濃度の推移ともよく一致しており、一般環境大気中の鉛が自動車排出ガス中の鉛に強く影響されていることがわかる。次に

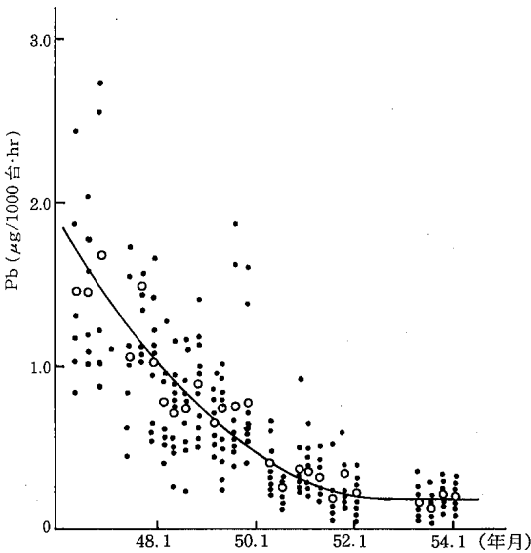


図3 ガソリン自動車単位走行台数あたりの道路
周辺大気中の鉛濃度の推移
○：平均値

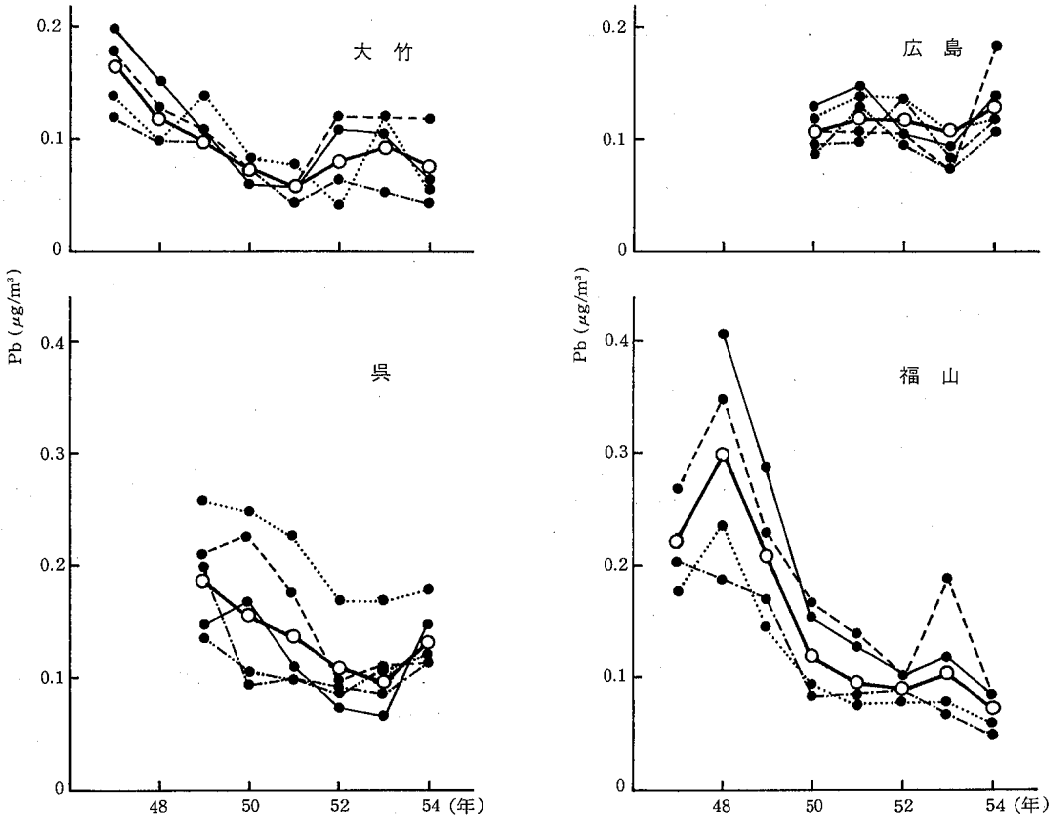


図4 一般環境大気中の鉛濃度の推移

○：地域平均，●：a地点，●-●-●：b地点，●-●-●-●：c地点，●-●-●-●-●：d地点，●-●-●-●-●-●：e地点

道路周辺大気中の浮遊粉じん中の鉛含有率と一般環境大気中の浮遊粉じん中の鉛含有率の年平均値の推移を図5に示す。図5から、両大気中の鉛含有率も大気中の鉛濃度の場合にみられたのと同様な減少パターンを示していることがわかる。また両大気中の鉛含有率レベルを比較すると、昭和47年当時は道路周辺大気の方が一般環境大気よりも1.5倍程度高い率を示していたが、昭和50年以降は両大気ともほぼ同一レベルで推移している。このことは、昭和47年頃には自動車排出ガス中の鉛が道路周辺大気、更に一般環境大気の鉛汚染に大きく寄与していたが、ガソリンの低鉛化とともにその影響度が低下し、無鉛化が実施された昭和50年以降は自動車排出ガスによる大気中の鉛汚染が解消されていることを示しているものと考えられる。

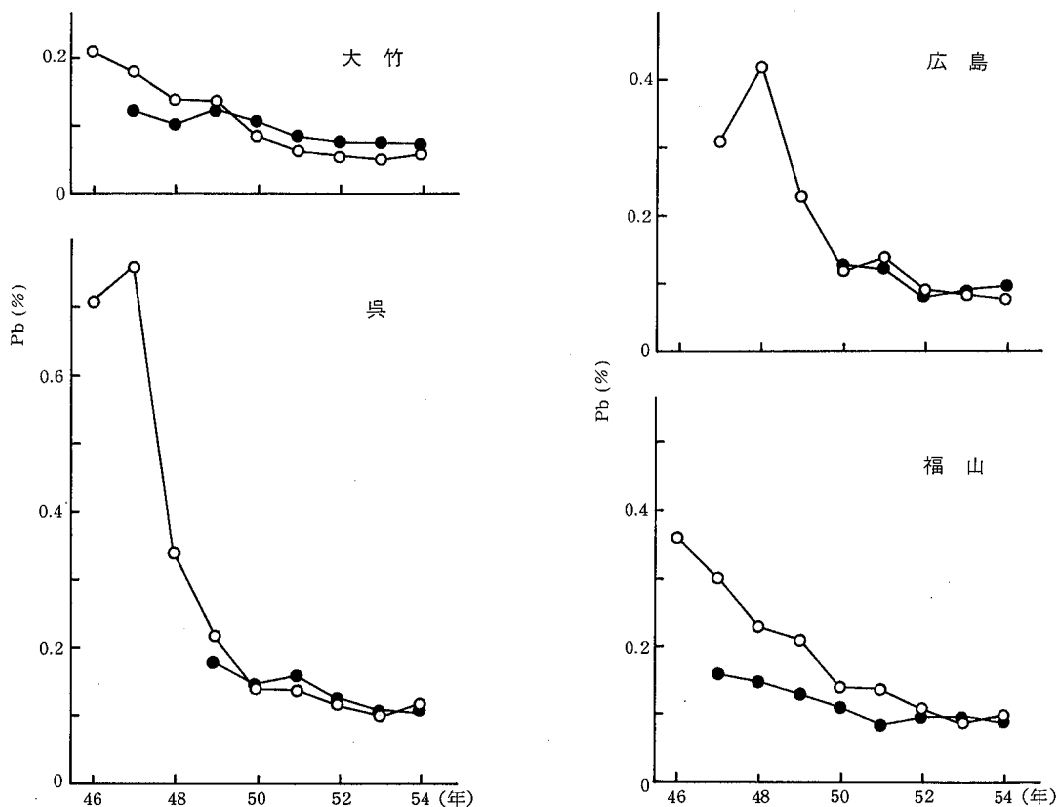


図5 浮遊粉じん中の鉛含有率の推移
○：道路周辺大気，●：一般環境大気

4. 結 語

昭和46年から道路周辺大気中の、また昭和47年から一般環境大気中の鉛調査を昭和54年まで実施した。その結果、ガソリン中のアルキル鉛の低減化、無鉛化の政策により、現在では道路周辺大気中の鉛濃度は昭和47年頃の1/3～1/6に、一般環境大気中の鉛濃度は1/2～1/3に減少していること、また鉛濃度の減少パターンは昭和49年までは急激であったが、無鉛化が実施された昭和50年以降は同一レベルで推移していることがわかった。更に、道路周辺大気と一般環境大気の浮遊粉じん中の鉛含有率を比較したところ、昭和47年頃は一般環境大気に比べて道路周辺大気の方が1.5倍程度高い値を示していたが、今日では両者はほぼ同一レベルになっており、自動車排出ガスによる大気中の鉛汚染は解消されていることが明らかとなった。

おわりに、本調査に種々の御協力をいただいた運輸省広島県陸運事務所、広島県大気保全課、広島県道路維持課、関係保健所、広島市、呉市に深謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 景山 久, 大気汚染と自動車排気ガス, 技術書院, (東京), (1970).
- 2) 嶋村晴夫, 山口隆章, 清水 固, 自動車排気ガス公害「その実態と対策」, 化学工業社, (東京), (1971).
- 3) 環境庁, 環境白書(昭和50年版), pp. 169-172 (1975).
- 4) 関 敏彦, 菊地正行, 仙台市衛生試験所所報, 第8号, pp. 320-323 (1978).
- 5) 環境庁, 環境白書(昭和53年版), pp. 202-203 (1978).

重油燃焼と大気中の金属汚染

山 重 隆

The Metals Pollution in Atmosphere by Petroleum Burning

Takashi YAMASHIGE

(Received May 28, 1980)

1. 緒 言

昭和30年代の産業用エネルギーの石油化政策によって、今日ではエネルギーの大半が石油系の燃料でしめられている。ちなみに、昭和50年における我国のエネルギーの利用状況内訳は石油(天然ガスを含む)75.8, 石炭16.4, 水力5.8, 原子力1.7, その他0.3%であった¹⁾。したがって、大気汚染現象と石油系燃料は深い関係にあることが推察できる。大気中に検出される金属の起源が重油と考えられているものに、重油中にポリフィリン化合物として含まれているバナジウムやニッケルがよく知られているほか、セレンや水銀に関する報告もある²⁻⁷⁾。特に、重油燃焼から発生したばいじんの拡散シュミレーションにバナジウムを指標物質とする試みもなされている^{8, 9)}。

著者は、大気中の金属を指標として重油燃焼によって発生するばいじんの拡散範囲を推定することを試みるため、調査対象として重油使用量が多く、かつ重油以外からの金属汚染が少ないと考えられる大竹地域を選び調査を行った。この調査結果から、重油中に比較的多く含まれているバナジウムやニッケルが大竹地域の大气中には調査した他地域よりも多く検出されること、及びその組成比は重油中の組成比と近似していることがわかった。またこのバナジウムとニッケルの組成比は大竹地域から離れるに従って重油中のそれからかけ離れて行くことも確認され、重油燃焼によって発生するばいじんの拡散を検討する上で有効に利用できることが推察されたので報告する。

2. 調査方法

2.1 調査地域及び地点

大竹市は図1に示すように、広島県の南西部に位置し、海岸部には山口県和木町と連なる石油化学を中心とする工場群(大竹市:石油化学関係5社, 化学繊維関係1社, 紙パルプ関係2社, 和木町:石油精製関係1社, 石油化学関係1社, 紙パルプ関係1社)が立地している。大竹市内の工場での重油使用量は昭和51, 52, 53年

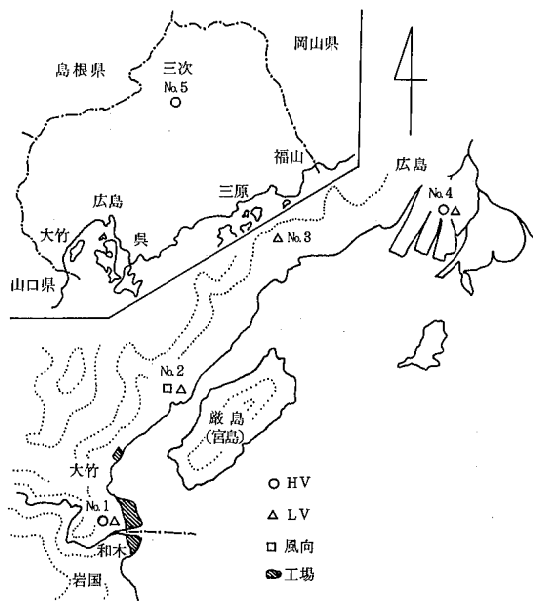


図1 調査地点

が42.0, 39.8, 38.5万kl/年¹⁰⁾で広島県全体の重油消費量(488, 438, 444万kl/年¹¹⁾の約9%である。また和木町も含めた工場群での総使用量は74.0, 66.0, 62.6万kl/年に、更に和木町に隣接した岩国市の量を加えると187.9, 183.4, 177.7万kl/年¹⁰⁾にもなる。

調査は工場群の影響を強く受けると思われる大竹市内(No.1)と工場群から北東へ約8km(No.2)及び約16km(No.3)離れた地点で、また一般都市の状況とブランク的な値を把握するために広島市(No.4)と山間部の三次市(No.5)でも行った。

2.2 試料採取方法

2.2.1 浮遊粉じんの採取: 紀本電子工業社製のHV-GM型ハイポリウム・エア・サンプラー(HV)を特定の発生源及び交通機関からの直接影響を受けにくい地上10~15mのビルの屋上に設置し、大気中の浮遊粉じんを東洋ろ紙製のGB-100Rガラス繊維ろ紙上に捕集した。試料採取は24時間連続捕集する方法で昭和52, 53年の2, 5, 8, 11月に各月2回行った。

2.2.2 浮遊粒子状物質の採取: 新宅機械製作所製のFKS型のローポリウム・エア・サンプラー(LV)を、HVと同様の条件で設置し、大気中の浮遊粒子状物質をガラス繊維ろ紙上に捕集した。試料採取は1ヶ月間連続捕集する方法で昭和51年5月から54年3月までの毎月行った。

2.2.3 風向: 光進電気社製のMV-110C型風向風速計を用いて、地上13.5mにおける毎正時の風向を昭和51年5月から54年3月まで連続して測定した。

2.2.4 重油採取: 大竹市の工場の主要なばい煙発生施設で燃料として使用していた重油を昭和53年6月と54年2月に21試料(A重油:5試料, B:5, C:7, BとC混合:4)を直接採取した。

2.3 測定方法

2.3.1 浮遊粉じん及び浮遊粒子状物質質量: 20℃-湿

度50%の恒温恒湿室に24時間静置して乾燥する方法を用い、粉じん捕集ろ紙の粉じん捕集前後の重量を測定し、その重量差から求めた。なお、重量測定は直示型化学天秤を用いて0.1mgまで読みとった。

2.3.2 粉じん中の金属分析: 粉じん捕集ろ紙の一定面積を柳本製作所製の低温灰化装置LTA-154型を用いて灰化後、硝酸-過酸化水素水を加えて加熱し金属を溶解抽出する。目皿漏斗を用いてろ過後、ろ液を蒸発乾固し、蒸発残渣を0.5mol/lの塩酸の一定量で溶かし分析用試料溶液とした。測定にあたっては、日本ジャーレルアッシュ社製のAA-8200型原子吸光度計を用い、バナジウムは亜酸化窒素-アセチレン炎中に、またニッケル、鉄、マンガン、亜鉛、銅、鉛、カドミウムは空気-アセチレン炎中に試料溶液を噴霧する原子吸光度で測定した。なお、いずれの金属も高輝度重水素ランプによる光補正を行った。

2.3.3 重油中の金属分析: 重油の一定量を磁製るつばに秤り採り、試料油の約1/2容量の硫酸を加えて加熱し炭化後、525±25℃に調節された電気炉中で灰化する。次に、硝酸-過酸化水素水を加えて加熱し、以後2.3.2.に準じて操作し各金属を測定した。

3. 結果と考察

3.1 大竹地域の大气中の金属の特徴

各調査地点の大気中の金属濃度の平均値を表1に、また測定項目間の相関係数を表2に示した。表1から、No.1の値をNo.4, 5地点と比較すると、銅とカドミウムはNo.4, 5よりも小さく、鉄、マンガンはNo.5と同程度、亜鉛、鉛はNo.4と5の中間の値を示しており、これらの金属は一般的な都市(No.4)より低い値を示すことがわかった。しかし、バナジウムとニッケルについては他地点より2倍程度高い値を示すことがわかる。また表2から、No.1地点のバナジウムとニッケルは非常に高い相関関係にあることも認められる。これらのことから、大竹地域の大

表1 大気中の浮遊粉じんと金属量

| 地点 | 浮遊粉じん | V | Ni | Fe | Mn | Zn | Cu | Pb | Cd |
|----|------------|------------------|-------------------|---------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|--------------------|
| 1 | 82 (50) | 0.029 (0.034) | 0.015 (0.012) | 1.1 (0.48) | 0.036 (0.019) | 0.12 (0.090) | 0.028 (0.010) | 0.089 (0.084) | 0.0018 (0.0017) |
| 2 | (50) | (0.019) | (0.010) | (0.40) | (0.015) | (0.052) | (0.012) | (0.053) | (0.0010) |
| 3 | (37) | (0.016) | (0.0063) | (0.40) | (0.015) | (0.059) | (0.0080) | (0.042) | (0.0015) |
| 4 | 99 (56) | 0.018 (0.017) | 0.010 (0.0061) | 1.9 (0.58) | 0.060 (0.035) | 0.27 (0.16) | 0.12 (0.016) | 0.11 (0.10) | 0.0020 (0.0029) |
| 5 | 83 | 0.010 | 0.0072 | 1.0 | 0.031 | 0.091 | 0.047 | 0.057 | 0.0022 |

μg/m³, (): LVによる測定値

表2. 浮遊粉じん及び金属間相関係数

| | V | Ni | Fe | Mn | Zn | Cu | Pb | Cd |
|-------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|------------------|
| Ni | 0.98 (0.86) | | | | | | | |
| | (0.74) | | | | | | | |
| | (0.75) | | | | | | | |
| | 0.88 (0.57) | | | | | | | |
| | 0.75 | | | | | | | |
| Fe | 0.43 (0.35) | 0.53 (0.45) | | | | | | |
| | (0.31) | (0.25) | | | | | | |
| | (0.46) | (0.57) | | | | | | |
| | 0.22 (0.47) | 0.42 (0.72) | | | | | | |
| | 0.81 | 0.43 | | | | | | |
| Mn | 0.57 (0.36) | 0.65 (0.46) | 0.95 (0.95) | | | | | |
| | (0.23) | (0.11) | (0.53) | | | | | |
| | (0.45) | (0.48) | (0.91) | | | | | |
| | 0.32 (0.51) | 0.54 (0.80) | 0.83 (0.91) | | | | | |
| | 0.76 | 0.33 | 0.97 | | | | | |
| Zn | 0.89 (-0.27) | 0.87 (-0.26) | 0.46 (0.24) | 0.62 (0.31) | | | | |
| | (0.46) | (0.52) | (-0.02) | (0.43) | | | | |
| | (0.37) | (0.23) | (0.10) | (0.26) | | | | |
| | 0.49 (0.43) | 0.75 (0.51) | 0.75 (0.44) | 0.78 (0.49) | | | | |
| | 0.55 | 0.35 | 0.64 | 0.60 | | | | |
| Cu | 0.78 (0.46) | 0.75 (0.37) | 0.52 (0.28) | 0.65 (0.26) | 0.87 (0.16) | | | |
| | (0.33) | (0.28) | (0.30) | (0.65) | (0.52) | | | |
| | (0.44) | (0.49) | (0.33) | (0.32) | (0.23) | | | |
| | 0.12 (0.43) | 0.32 (0.66) | 0.26 (0.55) | 0.12 (0.66) | 0.36 (0.78) | | | |
| | 0.16 | 0.58 | -0.05 | -0.09 | 0.07 | | | |
| Pb | 0.64 (-0.04) | 0.63 (-0.12) | 0.30 (0.35) | 0.49 (0.45) | 0.85 (0.38) | 0.69 (0.21) | | |
| | (-0.02) | (0.03) | (0.29) | (0.70) | (0.42) | (0.67) | | |
| | (0.39) | (0.22) | (0.30) | (0.45) | (0.61) | (0.18) | | |
| | 0.07 (0.38) | 0.28 (0.68) | 0.90 (0.64) | 0.62 (0.74) | 0.61 (0.72) | 0.40 (0.86) | | |
| | 0.84 | 0.56 | 0.82 | 0.77 | 0.74 | 0.20 | | |
| Cd | 0.87 (0.31) | 0.86 (0.32) | 0.54 (0.42) | 0.71 (-0.07) | 0.91 (0.22) | 0.91 (0.40) | 0.76 (0.65) | |
| | (-0.04) | (-0.11) | (0.06) | (0.37) | (0.08) | (0.33) | (0.42) | |
| | (0.35) | (0.50) | (0.45) | (0.49) | (0.33) | (0.58) | (0.52) | |
| | 0.34 (0.16) | 0.59 (0.31) | 0.39 (0.29) | 0.63 (0.38) | 0.67 (0.65) | 0.23 (0.74) | 0.33 (0.81) | |
| | 0.71 | 0.73 | 0.63 | 0.54 | 0.75 | 0.41 | 0.85 | |
| 浮遊粉じん | 0.75 (0.51) | 0.79 (0.56) | 0.86 (0.79) | 0.89 (0.74) | 0.74 (0.08) | 0.78 (0.43) | 0.47 (0.21) | 0.79 (0.31) |
| | (0.69) | (0.49) | (0.65) | (0.33) | (0.28) | (0.27) | (0.17) | (-0.07) |
| | (0.72) | (0.70) | (0.68) | (0.56) | (0.25) | (0.50) | (0.22) | (0.46) |
| | 0.26 (0.60) | 0.49 (0.62) | 0.95 (0.70) | 0.86 (0.69) | 0.78 (0.61) | 0.36 (0.55) | 0.85 (0.60) | (0.50) (0.46) |
| | 0.88 | 0.54 | 0.93 | 0.88 | 0.74 | 0.06 | 0.89 | 0.72 |

LV : n = 34, HV : n = 16.

気中の金属の特徴は、他地点と比較してバナジウムとニッケルが特異的であることが明らかとなった。

3.2 大気中及び重油中のバナジウムとニッケル

重油中の元素間比と大気中の元素間比の関連については、硫黄とセレンの関係を論じたものがある^{4), 5)}。著者は重油中のバナジウム、ニッケルなどの金属間比も大気に反映するのではないかと考え、大竹地域の工場群で燃料として使用している重油中の金属を調べた。重油中の

金属量を表3に、重油中及びNo. 1, 2, 3, 4地点の大気中の金属間比(LVによる測定値)を表4に示した。重油に含まれる各金属の量は同一種類のものでもかなり変動しているが、平均的にみればバナジウムが最も多く、次いでニッケル、鉄、亜鉛の順であり、マンガン、銅、鉛などは極微量であった。重油の燃焼によって大気中に排出される金属量もこの組成を反映するものと予想される。

表4から、大気中の金属間比が重油中の金属間比と比較的近似していると考えられるものはバナジウム-ニッケル

表3 重油中の金属量

| 種 類 | V | Ni | Fe | Mn | Zn | Cu | Pb | Cd |
|-----|--------------|--------------|-------------|---------------|--------------|---------------|---------------|-------|
| A | 2.9 (170) | 1.3 (190) | 2.7 (55) | 0.11 (29) | 2.1 (48) | 0.30 (43) | 0.33 (39) | 0.010 |
| B | 24 (27) | 9.6 (25) | 5.1 (90) | 0.23 (130) | 2.1 (120) | 0.43 (86) | 0.45 (110) | 0.010 |
| C | 42 (50) | 18 (28) | 6.5 (31) | 0.15 (25) | 2.6 (65) | 0.64 (110) | 0.30 (100) | 0.010 |
| B+C | 17 (23) | 6.1 (2.8) | 9.3 (66) | 0.14 (45) | 2.6 (96) | 0.45 (80) | 0.77 (80) | 0.010 |
| 平均 | 21 | 8.4 | 5.9 | 0.15 | 2.3 | 0.45 | 0.46 | 0.010 |

$\mu\text{g/g}$, (): 変動率 = (標準偏差) / (平均) $\times 100$

表4. 重油及び大気中の金属の金属間比

| 項 目 | V | Ni | Fe (A) | Mn | Zn | Cu |
|--------|--|--|--|---|--|---|
| (A)/Ni | 2.7 (23) 2.9 (21) 2.3 (16) 2.0 (18) | | | | | |
| (A)/Fe | 4.1 (110) 0.081(47) 0.054(26) 0.046(37) | 1.6 (100) 0.028(39) 0.023(33) 0.023(37) | | | | |
| (A)/Mn | 140 (130) 1.8 (47) 1.4 (37) 1.2 (71) | 71 (110) 0.65 (40) 0.63 (43) 0.62 (84) | 29 (56) 23 (15) 26 (28) 25 (27) | | | |
| (A)/Zn | 15 (130) 0.44 (54) 0.45 (42) 0.28 (34) | 6.0 (120) 0.15 (61) 0.19 (46) 0.14 (33) | 1.9 (67) 4.7 (47) 7.6 (43) 5.9 (44) | 0.058 (58) 0.20 (41) 0.28 (34) 0.22 (72) | | |
| (A)/Cu | 80 (170) 3.3 (29) 1.6 (27) 2.1 (39) | 31 (170) 1.1 (36) 0.71 (34) 1.0 (44) | 10 (55) 40 (40) 30 (23) 43 (43) | 0.29 (85) 1.7 (38) 1.1 (23) 1.6 (52) | 4.5 (54) 7.6 (59) 3.5 (43) 7.1 (50) | |
| (A)/Pb | 82 (120) 0.47 (57) 0.40 (30) 0.38 (31) | 33 (120) 0.16 (57) 0.17 (34) 0.19 (30) | 10 (77) 5.0 (48) 7.7 (28) 8.3 (37) | 0.30 (85) 0.22 (42) 0.28 (23) 0.31 (50) | 3.8 (130) 1.0 (45) 0.91 (48) 1.3 (88) | 0.76 (110) 0.12 (42) 0.23 (15) 0.17 (57) |

(): 変動率 = (標準偏差) / (平均値) $\times 100$

ル、鉄-マンガン、亜鉛-銅、鉄-鉛、マンガン-鉛などであるが、最も重油中の金属間比に近いものはバナジウムとニッケルであることがわかる。マンガン、銅、鉛はバナジウムやニッケルに比べて自然界での存在量が多い反面、重油中の含量が少ないことなどから、ただちに重油燃焼と関連づけることは困難である。しかし、バナジウムとニッケルは大竹地域の大気中に特徴的に多く含まれる金属であること、またこれらの金属は重油中にも多く含まれていること、更に、大気中の両金属の比は工場群からの距離に逆比例して低下すること、しかもその変動率が小さいことなどから、重油燃焼と直接関連しているものと考えられる。このことは、バナジウム、ニッケル及び両金属の比が重油燃焼によって発生するばいじんの指標として評価できることを示唆するもので、重油燃焼によるばいじんの拡散シュミレーションなどをより実態に近づけるための重要な因子となりうるものとして注目される。

3.3 バナジウムとニッケルの飛散範囲

大竹、和木の工場群から排出された汚染質の飛散状況を表1のLVによる調査結果からみると、大竹地域の大気中の代表的汚染質と考えられるバナジウムとニッケルの濃度だけが工場群からの距離に反比例して低下する傾向がうかがえる。工場群から16 km離れたNo.3地点でのバナジウムとニッケルの濃度は、No.4地点と比べてバナジウムで同程度、ニッケルでやや高い濃度レベルにまで低下している。このことは、大竹地域の汚染質が少なくとも発生源地域から十数 km離れた地域にまで飛来していることを示唆するものとして注目される。大気中の汚染質の飛来は気流と密接に関連していると考えられる。No.2地点の調査期間中の地上風の風向頻度は図2のようで、北北西と南南西の風向が卓越している。今回調査した地域は工場群の北東に位置しており、大竹、和木の工場群から発生したバナジウム、ニッケルは南南西の風によって運搬されるものと推察される。そこで、No.2地点の南西成分(南~南西)の風向の月別頻度とNo.2, 3地点の大気中のバナジウム、ニッケル濃度との関係を調べた(図3)。図3から明らかなように、南西成分の風向頻度が増す4~8月にかけては両地点のバナジウム、ニッケル濃度が高くなる傾向が認められる。南西成分の風向頻度と大気中のバナジウム及びニッケル濃度との相関をみると、No.2地点で相関係数0.62及び0.55、No.3地点で0.35及び0.55であり、いずれも風向と5%の有意水準で正の相関が認められた。しかし、他の金属と風向との間には相関性に有意差は認められなかった。以上のこ

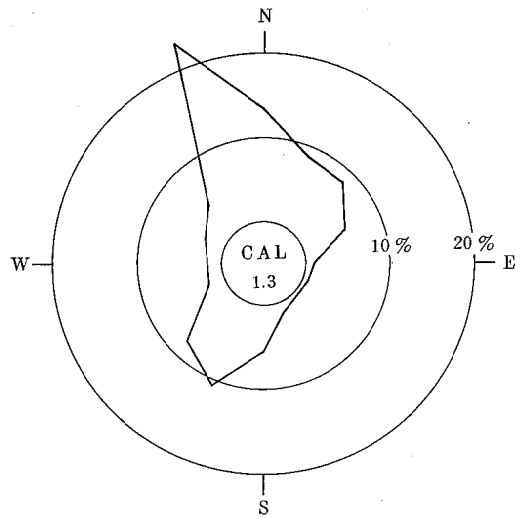


図2 風配図

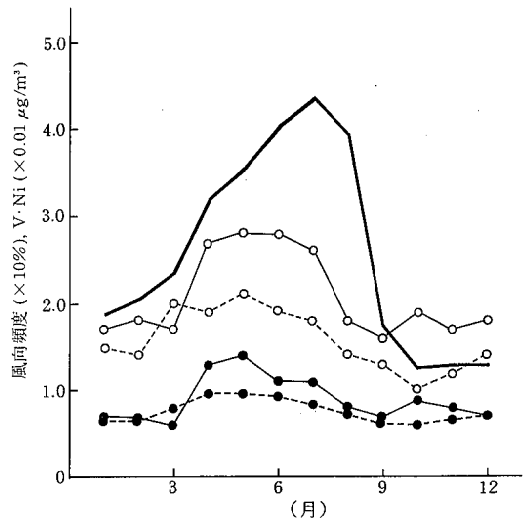


図3 南西成分風向頻度とV, Niの月別変動

—○—: No.2-V, —●—: No.2-Ni,
 - -○- - : No.3-V, - -●- - : No.3-Ni

とから、大竹、和木の工場群から排出されるバナジウム、ニッケルは南西成分の風によって、工場群から16 km程度離れた地域にまで飛来していることが明らかとなった。

4. 結 語

重油の使用量が比較的多い大竹地域を中心に、重油燃焼ともなって発生するばいじんによる大気汚染状況を金属を指標として検討した。大竹地域の大気中のバナジウムとニッケルは他地域に比べて特異的に高い値を示

した。また工場群から排出されたこれらの金属は十数 km 離れた地域にまで飛散していることが明らかとなった。さらに、重油中の金属と大気中の金属との関連性を調べた結果、大竹地域の大气中のバナジウム／ニッケル比は重油中のそれと非常に近似した値を示すこと、大気中のバナジウム／ニッケルは工場群から離れるに従って低下することも認められた。

おわりに、この調査の実施にあたり、種々の御協力をいただいた広島県大気保全課、広島県廿日市保健所、大竹市に深謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 通商産業調査会編，“明日の日本のためのエネルギー・プログラム”，丸善，東京，(1977)，pp. 16 - 17.
- 2) 未規制大気汚染物質検討調査会，“未規制大気汚染物質検討調査報告書(Ⅰ)”，日本公衆衛生協会，pp. 17 - 91.
- 3) 未規制大気汚染物質検討調査会，“未規制大気汚染物質検討調査報告書(Ⅱ)”，日本公衆衛生協会，pp. 2 - 82.
- 4) Y. Hashimoto, J. W. Winchester, *Environmental Science and Technology*, **1**, 338 - 340 (1967).
- 5) Y. Hashimoto, J. Y. Hwang, S. Yanagisawa, *Environmental Science and Technology*, **4**, 157 - 158 (1970).
- 6) 藤井正美，喜田村正次，近藤雅臣，環境保健レポート，No. 26，日本公衆衛生協会，(1973)，pp. 5 - 47.
- 7) 環境庁環境保健部保健調査室，“WHO 環境保健クライテリア 1 (水銀)”，環境庁，(1979).
- 8) 早貸外幸，池田 修，公害と対策，**14**，938 - 942，(1978).
- 9) 松尾行之，樋口 雅，公害と対策，**14**，968 - 973，(1978).
- 10) 大竹市，大竹市の公害の現状と対策(第13報)，大竹市，(昭和54年2月)，pp. 156 - 160.
- 11) 広島県環境保健部，昭和54年版 広島県環境白書，広島県，(昭和54年8月)，p. 13.

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—

伊藤泰治, 松下数男, 多田納 力, 藤本修身

Studies on Olfactory Measurement of Odors. III. In the Fishmeal Plant

Taiji ITO, Kazuo MATSUSHITA, Tsutomu TATANO
and Osami FUJIMOTO

(Received May 28, 1980)

1. 緒 言

魚腸骨処理場の臭気は、強烈で嫌悪性の高いものであり、悪臭防止対策は非常に困難である。最近、主な処理工程を密閉構造にし、排出される臭気をボイラーに送り込んで直接燃焼させる脱臭方式の工場が多くなった。

それにもかかわらず、立入調査等で感じるこの種の工場内の臭気は相当に強いものである。

このような魚腸骨処理工場の臭気について、実態を把握するため、三点比較式臭袋法による官能試験及び機器による悪臭成分の濃度測定を実施した。

従来の悪臭調査では、悪臭防止法によって定められた悪臭物質である硫黄化合物及び窒素化合物の測定が主として行われ、低級脂肪酸等は測定項目からはずされることが多かった。しかしながら、魚の腐敗臭にはかなりの低級脂肪酸が含まれその臭気は非常に嫌悪性が高いものであるから、低級脂肪酸が、魚腸骨処理場の臭気に及ぼす影響は大きいと考えられるため、測定項目に低級脂肪酸を加え、官能試験との比較対応を試みた。その結果、低級脂肪酸は臭気強度に大きい影響を及ぼすが、臭気濃度には関与せず、むしろ硫黄化合物が大きい影響をもっていることがわかった。

2. 調査方法

2.1 調査施設

調査対象としたU魚腸骨処理場の処理工程の概略を図1に、工場内の配置及び臭気測定地点を図2に示す。

原料である魚腸骨の処理量は1日当たり15～20tであり中規模の工場である。主な悪臭排出源は、クッカー、ドライヤー、汚水ピット及びスクリーンプレス等であり、排ガスはブローで冷却塔に送られ水洗した後ボイラーで燃焼脱臭されている。

ボイラー燃料には再生油(潤滑油)が使用され、調査時点での排ガス温度は278℃、排ガス量は4300m³N/時であった。

臭気測定地点として、ボイラーの排出口及び工場建屋内で特に悪臭を強く感じた場所2地点(原料置場付近とドライヤー付近)を選定した。

なお臭気採取は、昭和55年3月12日に実施した。

2.2 測定方法

2.2.1 官能試験：昭和52年度官能試験調査報告書¹⁾の三点比較式臭袋法の手順に従って臭気濃度を求めた。官能試験は臭気採取当日、1日後及び7日後に実施した。なお、パネルは全員当センターの職員であった。

2.2.2 硫黄化合物：悪臭防止法に定める方法(環告47号)により、硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル及び二硫化メチルの4物質について分析した。分析条件は表1に示す。

2.2.3 トリメチルアミン：0.1N硫酸を吸収液として、インピンジャーで採取した。インピンジャーの容量

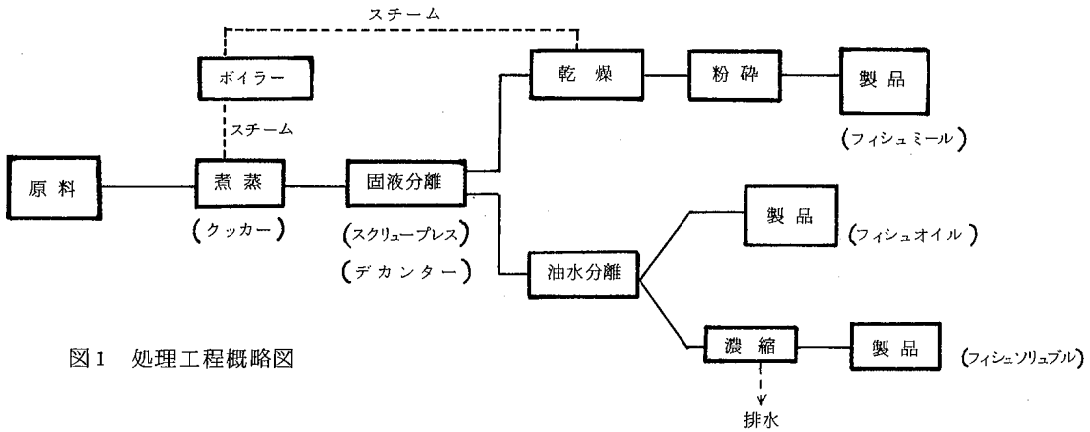


図1 処理工程概略図

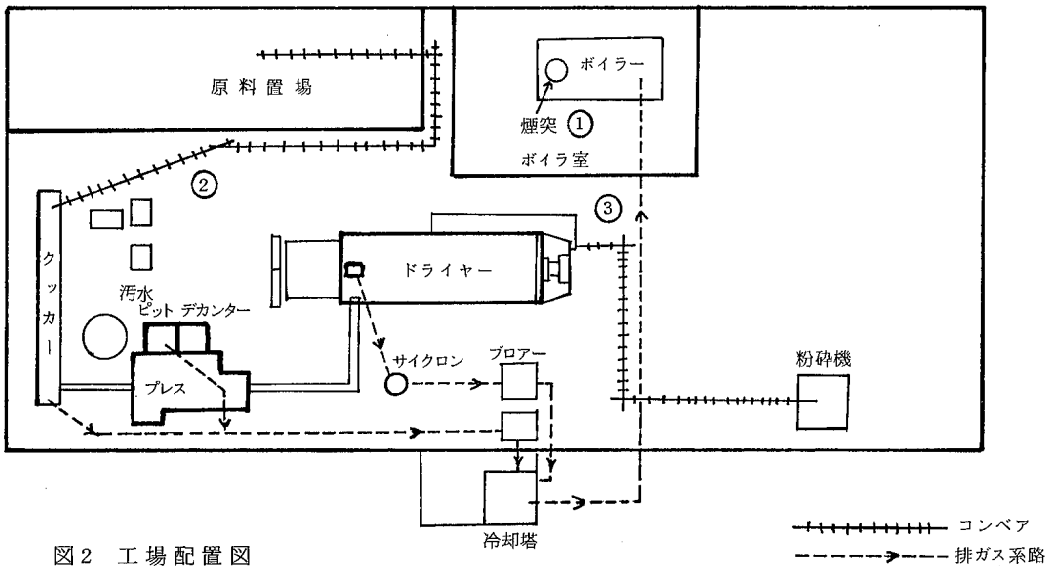


図2 工場配置図

は約250ml, 吸収液は50ml, 吸引速度は6~7ℓ/分であった。

分解濃縮操作及びGC分析は悪臭防止法に定める方法(環告47号)によった。GC分析条件を表1に示す。

なお、トリメチルアミンは吸着性が高いため、インピンジャー採取試料及びバッグ採取試料の両方について濃度測定を行った。

2.2.4 低級脂肪酸：アルカリビーズ法²⁾によった。アルカリビーズは15~28メッシュのガラスビーズに特級水酸化ストロンチウムを1%コーティングしたものである。このアルカリビーズをスチレン分析用のTENAX管と同じガラス管に約12cm(3g)の長さにて充て込んで、サンプリングチューブを作り、このチューブに試料ガスを

2ℓ/分で吸引して低級脂肪酸を常温吸着させて採取した。

採取したサンプリングチューブはGC注入口に接続し、窒素ガスを流しながら100~150℃に加熱して不純物を追い出し、一旦50℃まで冷却した後、低級脂肪酸を完全に脱離させるため、マイクロシリンジでギ酸16μlを注入し、再び窒素ガスを流しながら、180~200℃に加熱して、GCに導入して分析した。GC分析条件を表1に示す。ギ酸には不純物として若干の酢酸が含まれているためあらかじめ、16μl中の酢酸のピークの大きさ及び酢酸以外の脂肪酸の位置にピークがないこと等を確認して使用した。

3. 結果及び考察

3.1 調査結果の概略

官能試験によって求めた臭気濃度及び硫黄化合物、トリメチルアミン、低級脂肪酸の測定結果を表2に示す。

同一測定地点についてそれぞれ2回試料採取を行ったが、いずれも後で採取した試料の方が高い臭気濃度を示している。これは試料採取時に吸着されやすい臭気成分が、採取管(テフロン)やポンプ(カートリッジチュー

ブ式)の器壁に吸着されるため、1回目の採取試料が実際より低い値になったためと考えられる。

ボイラの排ガスの臭気濃度は4100であるが、この値はC重油のみを燃料とする通常のボイラーと同程度³⁾である。また、クッカー及びドライヤー等の排ガス中の硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル、二硫化メチルの濃度はいずれも数ppmから数百ppmと考えられるので⁴⁾、水洗冷却塔及びボイラによる脱臭は十分効果があると思われる。

表1 ガスクロマトグラフ分析条件

使用機種 島津GC-4BM

| 検出器 | 硫黄化合物 | | トリメチルアミン | 低級脂肪酸 |
|---------|---|--|--|--|
| | F P D | | F I D | F I D |
| 分離カラム | ガラスφ3mm 長さ3m | ガラスφ3mm 長さ3m | ガラスφ3mm 長さ3m | ガラスφ3mm 長さ3m |
| カラム充てん剤 | 25%トリス(シアノエトキシ)プロパン 担体 シマライト(201D) 80~100メッシュ | 10%ポリフェニルエーテル(5 ring) シマライトTPA 60~80メッシュ | KOH+スクワラン(2%+5%) 担体 クロモソルブ104 80~100メッシュ | H ₃ PO ₄ 2% 担体 クロモソルブ101 60~80メッシュ |
| カラム温度 | 70℃ | 60℃ | 130℃ | 50℃ → 250℃ 昇温速度 15℃/分 |
| 検出検温器 | 130℃ | 130℃ | 150℃ | 250℃ |
| キャリアーガス | N ₂ 40ml/分 (1.4 kg/cm ²) | N ₂ 40ml/分 (1.55 kg/cm ²) | N ₂ 35ml/分 (2 kg/cm ²) | N ₂ 60ml/分 (0.9 → 1.5 kg/cm ²) |
| 水素ガス | 0.6 kg/cm ² | 0.6 kg/cm ² | 0.6 kg/cm ² | 0.6 kg/cm ² |
| 空気 | 0.75 kg/cm ² | 0.75 kg/cm ² | 0.75 kg/cm ² | 0.75 kg/cm ² |
| 試料濃縮法 | 低温濃縮 | 低温濃縮 | 低温濃縮 | 常温吸着 |

表2 測定結果

(ppb)

| 試料採取場所 | 試料番号 | 臭気濃度 | 硫黄化合物 | | | | トリメチルアミン | 低級脂肪酸 | | | | |
|---------|------|------|-------|-----------|-------|--------|-----------|---------|---------|---------|---------|----------|
| | | | 硫化水素 | メチルメルカプタン | 硫化メチル | 二硫化メチル | | 酢酸 | プロピオン酸 | n-酪酸 | i-吉草酸 | n-吉草酸 |
| ボイラー排出口 | 1 | 730 | <7 | 6.5 | <0.5 | <0.5 | - | 54(80) | 16(18) | <3(7.1) | 6(6.4) | <5(1.0) |
| | 2 | 4100 | <7 | 6.8 | 1.6 | <0.5 | <1.5 | - | - | - | - | - |
| 原料置場付近 | 3 | 310 | 63 | 17 | 5.6 | <0.5 | - | <5(82)* | 18(30)* | 26(28)* | 27(20)* | <5(4.6)* |
| | 4 | 7300 | 340 | 28 | 4.8 | 5.1 | <1.5(29) | - | - | - | - | - |
| ドライヤー付近 | 5 | 98 | 16 | 3.9 | 0.9 | <0.1 | - | 15(93)* | 18(24)* | 22(22)* | 14(17)* | <5(4.6)* |
| | 6 | 170 | 74 | 1.6 | 1.0 | <0.1 | <1.5(9.9) | - | - | - | - | - |

注 臭気濃度は試料採取の1日後に測定した値である。

()の数値は現場で採取した試料の濃度であり、その他はバッグで採取した試料の濃度である。

*印は2回測定した平均値である。

3.2 臭気濃度と臭気物質

今回測定した臭気物質の閾値(検知閾値)を表3に示す。

実際の臭気は多数の臭気成分からなる複合臭気であり、各臭気成分が互いに影響し合うため、臭気濃度と各成分の濃度との間に普遍的に成立する関係は見いだされていない。しかしながら、ある臭気成分の濃度(C_i)を閾値(Th_i)で割った値(C_i/Th_i)をその成分の嗅覚刺激量と考えると、嗅覚刺激量の総量 $\sum C_i/Th_i$ は臭気濃度(Y)と相関があるのではないかと考えられる。 $\log Y$ と $\log \sum C_i/Th_i$ の計算結果を表3に示す。なお閾値のデータのない物質及び C_i/Th_i が1以下の物質については表3から除外した。

工場建屋内の臭気(試料No.3~No.6)の $\log Y$ と $\log \sum C_i/Th_i$ の差はNo.4を除きいずれも $\log \sum C_i/Th_i$ の方が大きく0.22~0.29である。官能試験の測定結果には2~3倍の測定誤差はつきものであることを考慮すればかなりよく一致しているといえる。

臭気成分のうち硫化水素とメチルメルカプタンの C_i/Th_i が最も大きく、臭気濃度に最も大きく寄与していると考えられる。ただし臭気濃度が小さくなるに従い相対的に低級脂肪酸の寄与が大きくなる傾向があった。

ボイラー排ガス(試料No.1, No.2)については $\log Y$ と $\log \sum C_i/Th_i$ の差は0.82~1.56であり、 Y と $\sum C_i/Th_i$ の間には約10倍の開きがある。これは測定していない臭気成分、例えば不完全燃焼によって生成されるアルデヒド類、硫黄化合物、窒素化合物等が臭気濃度に寄与しているため⁸⁾と考えられる。

3.3 臭気強度

単一成分の濃度(C)と臭気濃度(I)の間には $I = K \log C + a$ の関係(Weber-Fechenerの法則)がある。無臭室法によって求めた悪臭物質の臭気強度と濃度の関係^{5, 7)}及び表2の測定結果に対応する各成分の臭気強度を表4に示す。

表4から明らかなように、魚腸骨処理場の臭気強度に最も大きい影響を与える成分は、 n -酪酸であり単独でも臭気強度5を超えている。しかし i -吉草酸や硫化水素、メチルメルカプタンもかなり強い臭気強度に対応する濃度である。またトリメチルアミンはバッグ採取ではほとんどバッグに吸着されてしまうため臭気強度に影響はないが、現場における濃度は臭気強度2.8~3.2に対応する濃度が検出された。

各物質の濃度と臭気強度の関係式を比較してみると、 n -酪酸や i -吉草酸の比例定数 K は、硫黄化合物やトリメチルアミンに比べて大きい。これは、希釈することによって、臭気強度が低下する度合いが大きいことを示している。ちなみに、臭気強度を4から1に下げるのに必要な希釈倍数を計算してみると、硫黄化合物及びアミン類は数百倍から1万倍であるのに対し、 n -酪酸は15倍、 i -吉草酸は31倍である。

また、今回の官能試験においても、一部のパネルからパルプ工場やし尿処理場の臭気に比べて、希釈するに従って急速に臭いがわからなくなるという声があった。これによっても n -酪酸、 i -吉草酸等低級脂肪酸が、魚腸骨処理場の臭気強度に大きく寄与していることが推測できる。

表3. 臭気濃度と臭気物質濃度の関係

| 試料 番号 | 臭気濃度 $\log Y$ | 濃 度 / 閾 値 (C_i/Th_i) | | | | | | | $\sum \frac{C_i}{Th_i}$ | $\log \sum \frac{C_i}{Th_i}$ | $\log Y - \log \sum \frac{C_i}{Th_i}$ |
|----------|------------------|-----------------------------|--------|---------------|------------|------------|------------|-------------|-------------------------|------------------------------|---------------------------------------|
| | | 硫 水 | 化 素 | メチルメル カプタン | 硫 化 メチル | 二硫化 メチル | プロピ オン酸 | n - 酪酸 | | | |
| 1 | 2.86 | - | 93 | - | - | 9 | - | 7 | 109 | 2.04 | 0.82 |
| 2 | 3.61 | - | 97 | <1 | - | (9) | - | (7) | 113 | 2.05 | 1.56 |
| 3 | 2.49 | 150 | 240 | 2 | - | 11 | 79 | 31 | 513 | 2.71 | -0.22 |
| 4 | 3.86 | 830 | 400 | 2 | 2 | (11) | (79) | (31) | 1355 | 3.13 | 0.73 |
| 5 | 1.99 | 39 | 56 | <1 | - | 11 | 67 | 16 | 189 | 2.28 | -0.29 |
| 6 | 2.23 | 180 | 23 | <1 | - | (11) | (67) | (16) | 297 | 2.47 | -0.24 |

注1. ()は推定値である。

2. 各物質の閾値として、硫化水素 0.41 ppb, メチルメルカプタン 0.07 ppb, 硫化メチル 3.0 ppb, 二硫化メチル 2.2 ppb, トリメチルアミン 0.1 ppb, (以上は臭袋法による測定結果)⁶⁾, プロピオン酸 1.7 ppb, n -酪酸 0.33 ppb, i -吉草酸 0.86 ppb, 酢酸 1.0 ppm (以上は無臭室法による臭気強度1の濃度)を使用した。

表 4. 各臭気成分濃度から計算した臭気強度

| 測定場所 | | 硫黄化合物 | | | | トリメチル アミン | 低級脂肪酸 | | |
|----------------------|---------|---------|---------------|--------------|----------------|--------------|------------|------|-------|
| | | 硫化水素 | メチルメル カブタン | 硫 化 メ チ ル | 二 硫 化 メ チ ル | | プロピ オン酸 | n-酪酸 | i-吉草酸 |
| 原料置場 付 近 現 場 採 取 | バッグ採取試料 | 3.0~3.7 | 3.8~4.0 | 2.2~2.3 | ~ 1.7 | - | 2.5 | > 5 | 4.0 |
| | | - | - | - | - | 3.2 | 2.8 | > 5 | 3.7 |
| ドライヤー 付 近 現 場 採 取 | バッグ採取試料 | 2.4~3.1 | 2.5~3.0 | 1.7 | - | - | 2.5 | > 5 | 3.4 |
| | | - | - | - | - | 2.8 | 2.7 | > 5 | 3.6 |

- 臭気強度は各物質濃度と6段階臭気強度の関係式(日本環境衛生センター測定)^{5, 7)}から求めた。
 硫化水素 $I = 0.9502 \log C + 1.2373$ プロピオン酸 $I = 1.46 \log C + 0.652$
 メチルメルカブタン $I = 1.2525 \log C + 2.2320$ n-酪酸 $I = 2.57 \log C + 2.24$
 硫化メチル $I = 0.7843 \log C + 1.7105$ i-吉草酸 $I = 2.01 \log C + 1.13$
 二硫化メチル $I = 1.01929 \log C + 0.98782$
 トリメチルアミン $I = 0.9007 \log C + 1.8567$
- 臭気成分濃度は表2による。

3.4 臭気濃度の経日変化

臭気濃度の変化を調べるため採取当日、1日後、7日後に官能試験を実施した。その結果を表5に示す。一般に官能試験においては2~3倍程度の臭気濃度の差は測定誤差範囲内と考えられるので、採取当日と翌日の臭気濃度には、差はないといえる。明らかに臭気濃度が増加していると思われるのは試料No.4の7日後の測定結果のみであった。

表 5. 臭気濃度の経日変化
(保存容器 10 l ポリエステル製バッグ)

| 資料番号 | 採取場所 | 採取後 3~4時間 | 1日後 | 7日後 |
|------|---------|--------------|------|------|
| 2 | ボイラ排出口 | 3100 | 4100 | 7300 |
| 4 | 原料置場付近 | 7300 | 7300 | 1700 |
| 6 | ドライヤー付近 | 98 | 170 | 73 |

4. 結 語

魚腸骨処理場の主要処理工程から排出される悪臭については、燃焼等による脱臭によってかなり改善されているが、工場建屋内では、原料の魚腸骨や床面に付着した汚物から発生する腐敗臭及び処理施設からのもの等によって強烈な臭気が充満している。

この臭気強度に対して最も大きく寄与する成分は n-酪酸等の低級脂肪酸と考えられるが、この低級脂肪酸は

希釈することによって急激に臭気強度が下る性質があるため、臭気拡散の大きさを示す値である臭気濃度には大きな影響はなく、硫化水素及びメチルメルカブタンが臭気濃度に最も大きく寄与することがわかった。

本研究にあたり、御協力を頂いた当センターの職員に感謝を表す。

文 献

- 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。
- 日本環境衛生センター：悪臭物質の測定等に関する研究（昭和53年度環境庁委託研究報告書），91~101，1979。
- 岩崎好陽，福島 悠，中浦久雄，矢島恒広，石黒辰吉：第19回大気汚染学会講演要旨集，283，1978。
- 山口県公害センター年報：山口県諸都市における悪臭に関する研究（第14報），47~51，1977。
- 重田芳広：悪臭公害と処理技術，386~390，IPC，1976。
- 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，153，1979。
- 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50年度環境庁委託研究報告書），108~116，1975。
- 重田芳広：悪臭公害研究会セミナー，燃焼施設の臭気濃度，1979。

河川の自浄作用に関する研究 (第2報)

—都市小河川における浄化特性について—

田 口 哲

Studies on Self-Purification in Natural Water. II. Characteristics of Self-Purification in Small Urban River

Satoshi TAGUCHI

(Received June 23, 1980)

1. はじめに

河川へ流入する汚濁物質は、有機汚濁物質の無機化を促進する生物学的作用と沈殿、吸着等の物理化学的作用によって浄化される。このように、河川の自浄作用は真の浄化と考えられる無機化に加え、河床への一時堆積を包含しており、特に中小河川では一時的堆積効果が大きいため、総合的な自浄能力が高く見積られる¹⁾。そのうえ、富栄養化の進行した河川では、河床付着生物群の基礎生産が活発になるため、かえって有機物質が増加するという二次的汚濁現象を誘起し、河川水質に悪影響をおよぼすことが予想される。

そこで、自浄作用の機構及び二次的汚濁現象をは握するため、対象河川として富栄養化の進行していると思われる二河川を選び、C, N, Pの物質収支などについて検討を試みたのでここに報告する。

2. 調査流域の概要

図1に示すように、二河川は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。調査流域の人口は約14,000人で、呉市及び広島市のベッドタウンとして開発され、人口増加率が高く、今後も増加する傾向にある。また、二河川における水質汚濁に係る環境基準は、全流域を通してA類型に設定されているが、特に上流域の水質はここ数年間基準値が満足されていない状況にある。

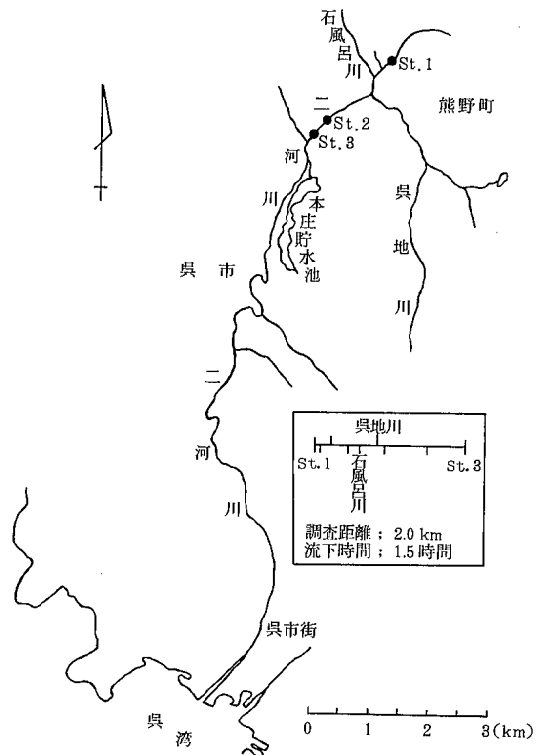


図1 二河川の概況

3. 調査方法

3.1 浄化率と自浄係数

調査対象区間は st. 1 から st. 3 までとし、本川及び本川に流入する支川を加えて計 9 地点 (図 1) について、昭和 53 年 10 月 16 日に水塊の流下に合せ採水した。試料水は Whatman GF/C (平均孔径: 1.2μ) で吸引る過し、溶存物質と懸濁物質に分けて、本支川流入汚濁負荷に対する st. 3 に到達する汚濁負荷の割合を浄化率²⁾として各水質成分について求めた。また、有機炭素成分については Streeter-Phelps の式に従って自浄係数 (k_r) を算出した。

3.2 減衰係数

昭和 54 年 4 月 21 日と 10 月 22 日に st. 1 及び st. 3 において約 50 l の河川水を採取し、これを 20°C の恒温室でマグネティックスターラーにより攪拌しながら、以後 5 日間毎日一定量を採り、3.1 と同様な方法で分離したる過水及び原水における有機炭素の経時変化を調べ、減衰係数 (k_m)³⁾ を求めた。

3.3 河床付着生物群の化学組成

昭和 53 年 10 月 20 日と翌年の 4 月 16 日に st. 1, st. 2, st. 3 付近の石礫を採取し、その表面上の 5 cm × 5 cm の付着物をナイロンブラシで丁寧にはぎとり、クロロフィル a などの化学組成を調べた。

3.4 通日調査

昭和 54 年 4 月 11 日から 12 日にかけて、st. 2 において 2 時間間隔で TOC、T-N 及び T-P の周日常変動を調べた。

3.5 分析方法

主な分析の概略は次のとおりである。なお、ろ過水及びフィルター上に集められた懸濁物は、分析に供するまで凍結保存した。

- ・溶存有機炭素 (DOC) : 有機炭素分析計 (日本分光, 524 型) により分析。
- ・懸濁有機炭素 (POC) と窒素 (PON) : CHN コーダー (柳本, MT-2 型) により分析。
- ・全有機炭素 (TOC) : DOC + POC。
- ・溶存炭水化物炭素 (DCC) : アンスロン法⁴⁾ (グルコース当量として表現, C ; 40%)。
- ・溶存蛋白質炭素 (DPC) : ローリーフェリン法⁴⁾ (牛血清アルブミン < Sigma 社 >, C ; 49%)。

- ・NH₄-N : インドフェノール法。
- ・NO₂-N : ジアゾ化法。
- ・NO₃-N : Cu-Cd カラムで還元し、ジアゾ化法。
- ・無機三態窒素 : NH₄-N + NO₂-N + NO₃-N。
- ・溶存有機窒素 (DON) : ケルダール分解 (H₂SO₄ + K₂S₂O₈)⁴⁾ 後、蒸留して NH₄-N として分析。
- ・全窒素 (T-N) : DIN + DON + PON。
- ・PO₄-P : リンモリブデンブルー法 (還元剤 ; アスコルビン酸)。
- ・溶存性リン (D-P) と懸濁性リン (P-P) : ケルダール分解⁴⁾ 後、pH 2 ~ 3 に調整し、PO₄-P として分析。
- ・全リン : D-P + P-P。
- ・クロロフィル a (Chl. a) : 90% アセトンで抽出する Leurenzen 法⁵⁾。

なお、PON 以外の栄養塩類は、伊達ら⁶⁾ が有用であると認めたオートアナライザー II 型 (テクニコン) により自動分析した。

4. 結果と考察

4.1 調査河川の水質

昭和 53 年 10 月から翌年にかけて調査した水質の平均値を表 1 に、st. 2 における TOC、T-N、T-P の周日常変動を図 2 に示す。

水質の平均値は、BOD で 2.8 ~ 9.6 mg/l となり、B ないし C 類型に相当する値を示した。窒素、リンについては、河川の場合、富栄養化の目安として T-N、T-P で、それぞれ 0.5、0.1 mg/l とする例⁷⁾があるが、これと比較すると数倍も超過しており、富栄養化が著しいことがうかがえる。

一方、st. 2 の周日常変動については、各水質とも午前 10 ~ 12 時にもっとも高く、特に T-P の変動が大きい。これは生活排水が大きな影響を与えているためと推測される。また、佐渡ら⁸⁾ が行った発生負荷量調査からみても、生活排水系からの負荷が大きなウエイトを占めており、これらのことから、調査流域河川は典型的な都市小河川とみなされる。

表 1 調査期間中における各地点の平均水質

| | pH | Cl ⁻ | SS | COD | BOD | TOC | T-N | T-P |
|-------|-----|-----------------|----|-----|-----|-----|-----|------|
| st. 1 | 7.2 | 19.8 | 11 | 9.6 | 9.6 | 8.2 | 3.5 | 1.1 |
| st. 2 | 7.3 | 16.2 | 5 | 4.7 | 3.4 | 4.0 | 2.0 | 0.52 |
| st. 3 | 7.3 | 15.3 | 7 | 4.3 | 2.8 | 3.4 | 1.6 | 0.53 |

単位 : mg/l

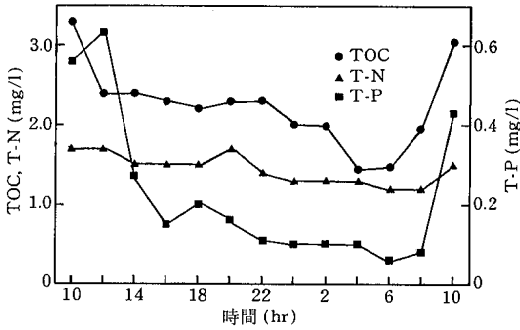


図2 st. 2における TOC, T-N, T-P の周日変動 (昭和54年4月11日-12日)

4.2 浄化率

各汚濁物質の溶存成分及び懸濁成分についての浄化率を表2に示す。

溶存物質は見かけ上、流量収支とはほぼ同様な成分 (Cl^- , DIN), 流下に伴い減少する成分 (DOC, DPC, DCC, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, DON) 及び増加する成分 ($\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$) の3種類に分類された。

個々の成分についてみると、DOCは流下時間が短いことを反映して、その減少はわずかであった。しかし、DOC成分であるDCCとDPCでは両者の間に相違があり、DCCがDPCにくらべ容易に浄化されることが認められた。これは小倉が南浅川の調査⁹⁾で明らかにした傾向とよく一致し、溶存有機物質の分解性に成分間の差があることがうかがえる。次に、栄養塩類については、DONは微生物の作用により無機化あるいは吸着等によって減少し、 $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ は硝化菌の作用で減少し、その結果として、 $\text{NO}_3\text{-N}$ が増加するパターンを示した。 $\text{PO}_4\text{-P}$ は流下に伴い増加する傾向にあった。

一方、懸濁物質はPOC及びPONともにその性状が大きく関与して河床へ堆積することが推測された。

これらの結果から、各成分の浄化特性が相互に絡み合い、全体としては、TOCでは減少し、T-Nではほとんど変化がなく、T-Pでは増加を示した。

次に、流下に伴い減少するTOC汚濁負荷に対するDOC及びPOC負荷の寄与率をみると、DOCでは28.3%、POCでは71.7%となり、懸濁成分であるPOCの寄与率ははるかに高い値を示した。このことは、調査流域河川へ流入する有機汚濁物質が、主に河川の自浄作用のうちの沈殿作用によって浄化されることを示唆している。

4.3 自浄係数と減衰係数

自浄能力の求め方としては、一般的に、(A)実際の河川

で汚濁負荷総量を求め、Streeter-Phelpsの式に従って算出する方法、(B)実際の河川へ特定の有機物質(ショ糖など)を投入し、その変化する過程を追求する方法、(C)河川水中における有機汚濁物質の濃度変化を室内でみる方法などがあげられる¹⁰⁾。ここでは、TOCとDOCを有機汚濁物質の指標として、(A)の方法で自浄係数(k_r)を、また(C)の方法で減衰係数(k_m)を求めた。その結果を表3に示す。

k_m はTOC、DOC指標とも、st.1の値にくらべ、st.3の値が小さく、地点間における若干の違いが認められたが、TOC、DOCの指標間では、両地点ともほぼ一致する値を示した。これら(C)の方法で求めた値は、一般的に河川の浄化能力の中で生物学的浄化を表わす¹²⁾。したがって、調査対象区間において真の浄化である無機化がわずかに作用していることがうかがえる。

表2 流量収支及び浄化率

| | A (g/sec) | B (g/sec) | B/A |
|--|--------------|--------------|-------|
| H_2O (m^3/sec) | 0.255 | 0.269 | 1.05 |
| SS | 2.156 | 1.614 | 0.749 |
| Cl^- | 4.208 | 4.412 | 1.05 |
| TOC | 1.070 | 0.933 | 0.872 |
| DOC | 0.738 | 0.699 | 0.947 |
| POC | 0.333 | 0.234 | 0.703 |
| DCC | 0.085 | 0.067 | 0.788 |
| DPC | 0.158 | 0.156 | 0.987 |
| T-N | 0.433 | 0.426 | 0.984 |
| DIN | 0.295 | 0.326 | 1.09 |
| $\text{NH}_4\text{-N}$ | 0.075 | 0.053 | 0.707 |
| $\text{NO}_2\text{-N}$ | 0.016 | 0.009 | 0.563 |
| $\text{NO}_3\text{-N}$ | 0.204 | 0.264 | 1.29 |
| DON | 0.087 | 0.064 | 0.736 |
| PON | 0.051 | 0.036 | 0.706 |
| T-P | 0.114 | 0.175 | 1.54 |
| $\text{PO}_4\text{-P}$ | 0.068 | 0.125 | 1.83 |

A: 本支川流入汚濁負荷量
B: st.3に到達する汚濁負荷量
 B/A : 流量収支および浄化率

表3 二河川における自浄係数及び減衰係数

| | | TOC | DOC |
|----------------|-----------|-------|-------|
| 自浄係数 (k_r) | st.1-st.3 | 0.595 | 0.236 |
| 減衰係数 (k_m) | st.1 | 0.030 | 0.033 |
| | st.3 | 0.023 | 0.024 |

一方、(A)の方法で求めた k_r は、 k_m と比較すると、TOC指標で20倍以上、DOC指標で7~9倍の高い値を示した。これは、Streeter-Phelpsの式が河川環境本来の生物学的浄化能力に加えて、懸濁物質の沈殿作用による河床への堆積及び溶存物質の希釈・拡散あるいは吸着現象を内蔵するためと考えられる。

このことから、物理化学的作用を含む k_r は、河川の自浄能力を過大評価する恐れがある。したがって、有機汚濁物質の無機化の指標と考えられる k_m を使用することが、河川管理の上から望ましいと思われる。

4.4 二次的汚濁現象

st.1, st.3における河川水中のChl.a負荷量及び河床付着生物群由来の推定炭素量を表4に示す。

st.3における河川水中のChl.a負荷量は、st.1の約

表4 河川水中のPOC, Chl.a及びB-POCの負荷量
(昭和54年10月16日)

| | POC (g/sec) | Chl.a (mg/sec) | B-POC* (mg/sec) |
|------|----------------|-------------------|--------------------|
| st.1 | 0.210 | 0.263 | 9-13 |
| st.3 | 0.234 | 0.619 | 22-30 |

* 河床付着生物群由来の懸濁有機炭素

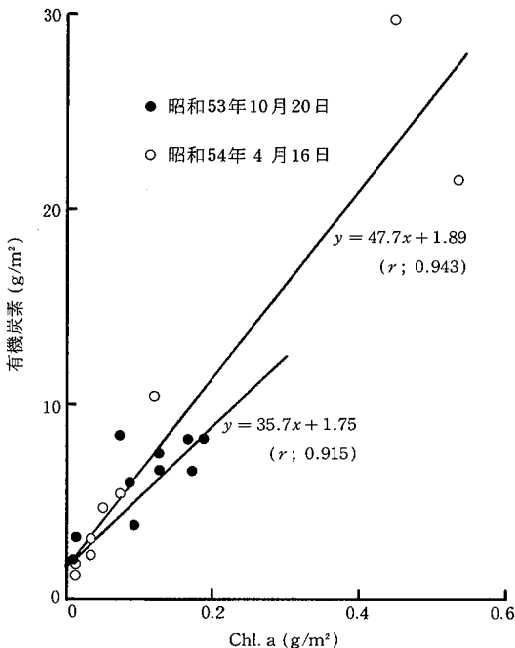


図3 河床付着生物群のクロロフィルaと有機炭素との関係

2倍の増加を示しており、河川の富栄養化に伴う河床付着生物群の剥離現象が、st.1からst.3の間で起こっていることが推測された。

そこで、河川水中における河床付着生物群由来の炭素(B-POC)量を推定するため、図3に示す河床付着生物群のChl.aと有機炭素との関係式から導きだされるC/Chl.aと同一の値(36~48)であると仮定し、B-POCの負荷を算出すると、st.1では9~13mg/sec、st.3では22~30mg/secとなり、剥離現象による二次的汚濁の割合は、st.1でPOC負荷の5%、st.3で10%前後であることが認められた。

これらのことから、富栄養化の進行した河川においては、栄養塩類の生物による有機物質への転換という二次的汚濁現象が認められるため、工場・事業場などの点的発生源からの汚濁負荷だけでなく、河床面からの汚濁負荷も考慮に入れながら、河川本来の浄化特性をは握する必要があると思われる。

5. 要 約

対象河川として二河川を選び、自浄作用の機構及び二次的汚濁現象について検討し、次の結果を得た。

- (1) 調査流域の河川は富栄養化の進行した典型的な都市小河川であることが認められる。
- (2) 河川へ流入する汚濁物質中の溶存成分は、流下に伴い、流量収支とはほぼ同様な成分、減少する成分及び増加する成分の3種類に分類される。一方、懸濁成分はその物理的性状が大きく関与して河床へ堆積することが推測される。
- (3) 調査対象区間で減少するTOC汚濁負荷量の約70%がPOC成分であり、河川へ流入する有機汚濁物質は、主に懸濁成分の沈殿により浄化されることが認められる。
- (4) 自浄係数は沈殿・吸着等の物理化学的作用の影響により、減衰係数より高い値を示し、河川の自浄能力を過大評価することが推測される。
- (5) 河床付着生物群の剥離現象が、st.1からst.3の間で起こっていることが推測され、この現象に起因する汚濁負荷が、st.1からst.3の間でPOC負荷の5~10%の割合を占めることが推定される。

本調査にあたり、サンプリング等に御協力をいただいた広島県海田保健所公害課の各位に深謝します。

参 考 文 献

- 1) 和田安彦, 中山不二雄, 児島 猛, 用水と廃水, 18,

- 312(1976).
- 2) 桜井善雄, 用水と廃水, 18, 273(1976).
 - 3) 東 義仁, 永井勉夫, 大阪府公害監視センター所報(調査研究編), 113(1975).
 - 4) 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. 65 - 86.
 - 5) Leurenzen, C. J., *Limnol. Oceanog.*, 12, 340(1967).
 - 6) 伊達悦二, 信宗正男, 清木 徹, 三浦敏子, 中井美代子, 妹尾正登, 広島県衛生研究所・公害研究所研究報告, 23, 67(1976).
 - 7) 須藤隆一, 廃水処理の生物学, 産業用水調査会, 東京, 1977, pp. 497.
 - 8) 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).
 - 9) 小倉紀雄, 日本地球化学会年会講演要旨集, 1979, 10月, 東京.
 - 10) 半谷高久, 安倍喜也編, 水質汚濁研究法, 丸善, 東京, 1972, pp. 46 - 60.

河川の自浄作用に関する研究 (第3報)

—降雨時における河川水質の変動について—

田 口 哲

Studies on Self-Purification in Natural Water. III. Variation of River Water Quality under Rainy Condition

Satoshi TAGUCHI

(Received June 23, 1980)

1. はじめに

河川の自浄作用の機構を解明するためには、降雨増水時における汚濁負荷をは握しておくことが望まれる。すなわち、降雨増水時の汚濁源は、通常、河川水質に影響を与えている生活排水、工場・事業場排水のような点的発生源だけでなく、大気、地表面、河床などからの面的発生源が加わり、河川へ多量の汚濁物質が流入してくることが想定される。そのうえ、この多量の汚濁負荷は、閉鎖性水域の富栄養化を促進する一要因となることが考えられる。

そこで、都市小河川である二河川^{1,2)}において、降雨時における河川水中のC、N、Pの変動について検討したのでここに報告する。

2. 調査方法

調査は安芸郡熊野町と呉市押込町との境界付近の川角橋(前報²⁾のst.2)で行った。

降雨時の調査年月日、降雨状況などについては、表1のとおりである。なお、降水量は熊野町呉地浄水場、広島県気象月報のデータを引用した。

採水はおおむね30分ないし1時間間隔で行い、同時に流量を算出するために、広井式流速計及び浮子法で流速を測定した。

調査項目は溶存有機炭素(DOC)、懸濁有機炭素(POC)、全有機炭素(TOC)、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、無機三態窒素(DIN)、溶存有機窒素(DON)、懸濁有機窒素

表1 調査の概要

| 調査年月日 | 内 容 | 降水量 (mm) | 先行晴 天日数 |
|----------------|------|-------------|------------|
| 昭和53年9月29日~30日 | 河川調査 | 22* | 7 |
| 昭和54年1月18日 | 河川調査 | 8* | 4 |
| 4月24日 | 雨水調査 | 16*** | 3 |
| 6月6日~7日 | 河川調査 | 7* | 10 |
| 9月3日~4日 | 河川調査 | 72*** | 6 |

* ; 呉地浄水場 *** ; 広島県気象月報

(PON)、全窒素(T-N)、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、溶存性リン(D-P)、懸濁性リン(P-P)、全リン(T-P)、クロロフィルa(Chl.a)であり、その分析の概略は前報²⁾のとおりである。

3. 結果と考察

3.1 降雨時の河川水質

先行晴天日6日間、降水量72mmの昭和54年9月3日から4日にわたる降雨の河川流量及び水質変動を図1に示す。

流量ピークは大まかにわけて3回観測され、その時の流量は、2.80、2.46、12.0 m^3/sec となり、降雨前流量0.201 m^3/sec の12~60倍の値を示した。

POC、PON、P-Pなどの懸濁物質は、河川流量ピークと同時に高いピーク濃度を示したが、そのパターンは流量ピークと異なり、最初のピーク時に非常に大きな

値となっている。すなわち、降雨時の初期に多量の懸濁有機物質が流出することが認められる。

溶存物質の濃度変化は、物質により大むね2種類のパターンに分けられる。第1は降雨初期の first flush 現象により濃度が一時的に上昇するが、その後、雨水の希釈作用のため降雨前水質以下に減少するパターンで、DIN, PO₄-P などの溶存無機物質について観測された。第2は降雨初期に濃度が上昇し、その後、流出可能物質の供給量が希釈作用を上回り、降雨前水質よりは低減しないパターンで、DOC, DON などの溶存有機物質に認められた。

次に、Total 水質の変動に懸濁成分、溶存成分のどちらが大きく寄与しているかをみるために、TOC, T-N, T-P とそれぞれの各成分との相関を降水量 72 mm の場合について求めると、表2のようになる。つまり、TOC, T-N, T-P は各懸濁成分との間に高い相関を示し、溶存成分とは大むね相関が低く、大雨の水質変動が懸濁成分の濃度変化によって大きく左右されることがうかがえる。

昭和54年1月18日の降水量8mmの降雨における流量、TOC, T-Pの変動を図2に示す。

この時の流量は1回のピークを示し、TOCも同じパターンで推移しているが、T-Pでは流量ピーク時と流量

表2 1次回帰式と相関係数

| $y : x$ | 1 次回帰式 | 相関係数 |
|-----------|--------------------|-------|
| TOC : POC | $y = 1.02x + 3.90$ | 0.999 |
| : DOC | $y = 38.4x - 145$ | 0.577 |
| T-N : PON | $y = 1.05x + 1.27$ | 0.991 |
| : DON | $y = 7.30x + 1.15$ | 0.851 |
| : DIN | $y = 23.8x + 21.1$ | 0.483 |
| T-P : P-P | $y = 0.99x - 0.16$ | 0.995 |
| : D-P | $y = 0.89x - 0.46$ | 0.092 |

$n = 26$

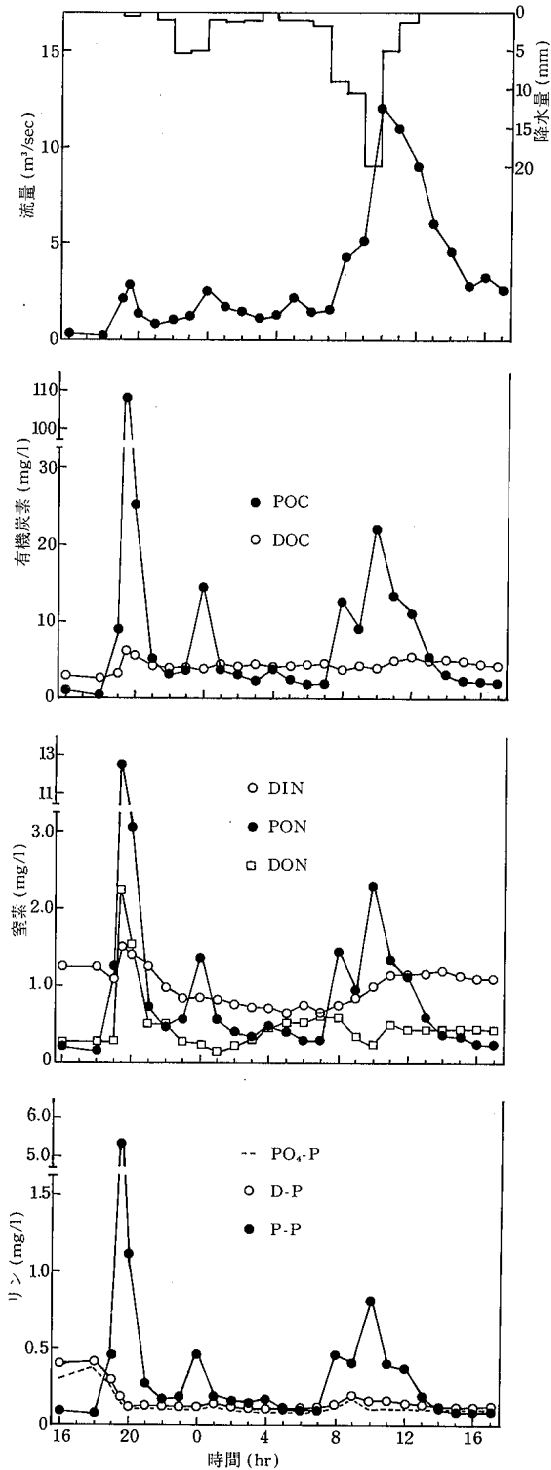


図1 降雨時における河川流量及び水質変動
(昭和54年9月3日~4日)

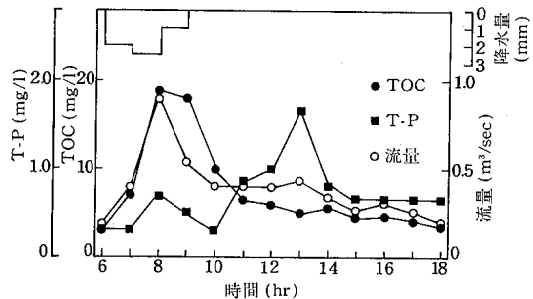


図2 降雨時における流量及び水質変動
(昭和54年1月18日)

減少期の午後1時の2回ピーク濃度が観測され、流量、TOCと相違する変動を示した。このように、小降雨の時は、前報²⁾にみられた晴天時のT-P濃度が午前10～12時頃に生活排水の影響により最大となる現象を打消すだけの雨水の希釈作用がなかったことが推測される。

3.2 面的発生源の河川水質への影響

降雨増水時の掃流による河床からの影響を流量、POC及びChl.aの関係から検討した。

表3に示すように、降水量22mm、先行晴天日7日間の昭和53年9月29日では、流量、POC、Chl.aのピークは同時に現れ、かつ2回観測された。降雨前に比較して、第1、第2ピークは、それぞれ流量が23倍、31倍となっているのに対し、POCは25倍、7.9倍、Chl.aは8.3倍、1.3倍といずれも最初のピーク時に大きな値を示した。また、降水量72mm、先行晴天日6日間の昭和54年9月3日では、ピークは3回観測された(図1)。この第1、第2のピークについて降雨前と比較してみると、それぞれ流量が14倍、12倍、POCが85倍、9.2倍、Chl.aが22倍、1.8倍となり、降水量22mm

表3 降雨増水時における掃流現象

| | 流量 (m ³ /sec) | POC (mg/l) | Chl.a (μg/l) |
|------------|-----------------------------|---------------|-----------------|
| 昭和53年9月29日 | | | |
| 降雨前 | 0.08 | 1.9 | 12 |
| 第1流量ピーク | 1.82 | 48 | 100 |
| 第2流量ピーク | 2.50 | 15 | 16 |
| 昭和54年9月3日 | | | |
| 降雨前 | 0.20 | 1.3 | 5.0 |
| 第1流量ピーク | 2.83 | 110 | 110 |
| 第2流量ピーク | 2.46 | 12 | 9.0 |

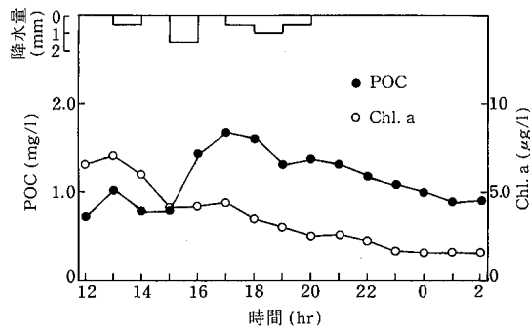


図3 降雨時におけるPOC及びChl.aの変動 (昭和54年6月6日～7日)

の場合とは類似する傾向を示した。

これらのことから、先行晴天日に河床へ堆積した有機汚濁物質あるいは河川の富栄養化に伴い増殖した河床付着生物群が、降雨初期の流量ピーク時に大半が掃流され、降雨増水時における汚濁負荷源になるものと推測される。

一方、図3に示すように、昭和54年6月6日の7mm程度の小降雨では、POC、Chl.aとも鋭いピーク濃度を示していない。この時の先行晴天日は10日間と本調査中もっとも長く、河床からの汚濁負荷が大きいと予測されるが、表3で認められた掃流現象はみられなかった。

このように、掃流現象は先行晴天日に河床へ堆積する汚濁量あるいは河床付着生物群の現存量との関係だけでなく、降水量、特に降雨強度との間にも関係があることが推測される。

次に、雨水の無機栄養塩類が降雨増水時の河川水質に及ぼす影響を、昭和54年4月24日の環境センターで行った雨水中のNH₄-N、NO_{2,3}-N、PO₄-Pの経時変化から検討した。

図4に示すように、雨水中の無機栄養塩類の濃度は、NH₄-Nで0.56～0.88mg/l、NO_{2,3}-Nで0.28～0.81mg/l、PO₄-Pで0.004～0.061mg/lの範囲にあり、NH₄-N以外降雨初期に最も高く、その後、低下する傾向を示した。これは小林が³⁾指摘するように、雨水そのものが面的発生源のひとつとなり得ることを示唆している。しかし、都市小河川では、晴天時における河川水中の無機栄養塩類の濃度が、雨水濃度にくらべ高いこと、

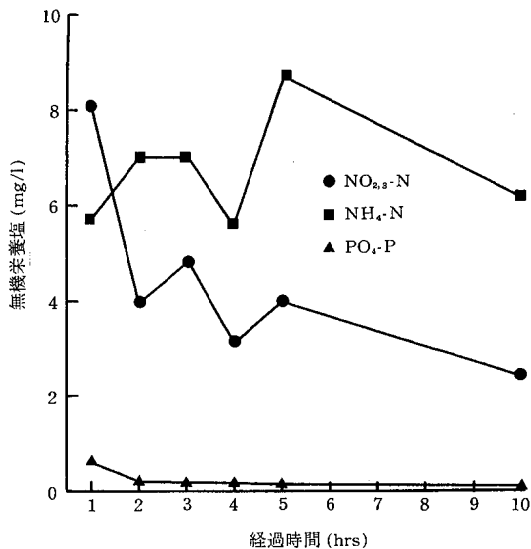


図4 雨水中の無機栄養塩の濃度変化 (昭和54年4月24日)

また、雨水濃度は時間が経過するに連れて低下することから、雨水は降雨時の河川水質を押し上げるだけの大きな影響力はなく、むしろ河川水質を希釈させる効果があるように思われる。

上流域からの影響については、海老瀬らが検討した例⁴⁾がある。そこで、昭和53年9月29日の流量及びNO₃-Nの変動を図5に示す。

NO₃-NはPOCなどの懸濁成分の流出パターンと相違し、降雨後期の流量が減少する時期から徐々に上昇し、その後、長く持続する傾向がみられた。これは海老瀬らが和邇川、真野川の調査⁴⁾で指摘するように、晴天時に上流域の山地山林等へ蓄積されたNO₃-Nが、おそらく地下浸透水を通して流出してくる結果によるものと思われる。

以上のことから、今後、降雨時における汚濁負荷の定量化を試みるためには、河床への汚濁物質の堆積速度及び河床付着生物群の増殖速度をは握し、その掃流量と降雨強度との関係を明らかにし、また、流域の土地利用状況を考慮に入れ、山地山林、田畑、路面などからの流出をは握する必要があると考える。

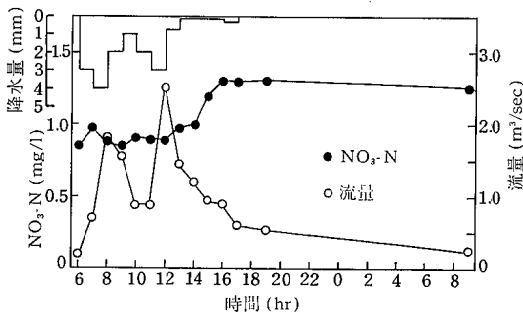


図5 降雨時におけるNO₃-Nの変動
(昭和53年9月29日～30日)

4. 要 約

都市小河川である二河川を対象とし、降雨時における

C, N, Pの水質変動調査を行った。その結果、次のことが明らかになった。

- (1) 降水量72mmのような大雨では、TOC, T-N, T-Pとも流量変動とよく一致し、その変動はそれぞれの懸濁成分の濃度変化によって大きく左右されることが認められる。
- (2) 小降雨の場合では、雨水による希釈作用が少ないため、特にT-Pは都市型汚濁河川特有の生活排水による影響が強く現れる。
- (3) 河床へ堆積している汚濁物質あるいは石礫上の付着生物群は、降雨初期の流量ピーク時に掃流され、降雨増水時の大きな汚濁負荷源になることが推測される。また、この掃流量は先行晴天日数、降雨強度などに影響されると思われる。
- (4) 雨水中の無機栄養塩類は水圏の富栄養化をうながす一要因となることが認められたが、都市小河川では、晴天時の河川水質が高いため、雨水そのものは河川水質を希釈させる効果があるように思われる。
- (5) NO₃-Nは降雨後期に徐々に上昇し、その後、長く持続する傾向がみられ、POCなどの懸濁成分の流出パターンと異なり、山地山林等の上流域からの影響が考えられる。

本調査にあたり、サンプリング等に御協力をいただいた広島県海田保健所公害課の各位に深謝します。

参 考 文 献

- 1) 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 (1981).
- 2) 田口 哲, 本誌, **2**, 23 (1981).
- 3) 小林 隆, 公害と対策, **12**, 1231 (1976).
- 4) 海老瀬潜一, 宗宮 功, 平野良雄, 安達信光, 第7回環境問題シンポジウム講演論文集, 1979, 8月, 東京.

福山港沿岸域の底泥汚染

清木 徹, 伊達悦二

Pollution in Coastal Marine Sediments near Fukuyama Inlet

Tohru SEIKI and Etsuji DATE

(Received June 23, 1980)

1. 緒 言

水中の懸濁性有機物は、外洋のように水深の大きい所では、その大部分が、沈降途中で分解を受ける。しかし、内海では、水深が浅いうえに、陸上からの直接的な流入負荷量も多く、大部分が、未分解のまま底泥表面に沈積し、そこで活発に分解を受ける。

底泥有機汚染の進行は、溶存酸素の消費や硫化水素、メタンなどの発生を促進し、そこに生息している生物に対して、直接的な影響を及ぼすのみならず、栄養塩や腐植物質、ビタミン、キレート化した重金属などを、水中に溶出し、富栄養化を促す原因にもなっている。

底質環境は、水質環境の連続的な影響を反映したものであるため、潮流や風などの因子に左右されやすく時間的に不規則に変化する水質環境に比べて、より安定しており、長期的な水質環境の汚染指標になると考えられる。

このような観点から、県内沿岸地域で、汚染が著しいと考えられる底泥を対象にして、1975年度から、底泥有機汚染の地域的な特性や汚染分布の調査を行ってきた^{1,2)}。今回は、福山港沿岸地域の調査を実施したので、その結果について報告する。

2. 調査方法

2.1 採泥地点及び方法

1977年6月6日～8日にかけて、備讃瀬戸の福山沿岸域約10 km四方の底泥68地点をスミスマッキンタイヤーにて採取した(図1)。

採泥層厚は、約10 cmで、外観、臭気を観測後、試料

を均一化し、泥温、ORP測定用と試料保存用に分取し、泥温とORPは、現場で測定し、保存用試料は船上で冷蔵保存し、実験室に持ち帰り分析を行った。また図1のA～Fの6地点においては、採泥層厚1 mの小型ピストンコアラーで柱状採泥を行い、10 cm間隔に切断して分析を行い、垂直方向の分布を調査した。

2.2 分析方法

TOC, TON: 柳本製CHNコーダーで測定。TOCは550℃で灰化処理し、その前後の差から算出。

IL, T-P: 乾泥を550℃で24 hrs 電気炉にて灰化し、ILを測定し、更に灰分を(1+1)HClで熱抽出したものをリンモリブデン青法で比色測定³⁾。

Free-, T-S: 衛生化学(山根らの方法⁴⁾)に準拠。

ORP: 東亜電波の白金電極PC-115を用いて測定。

Fe: 乾泥を王水分解し、原子吸光法で測定。

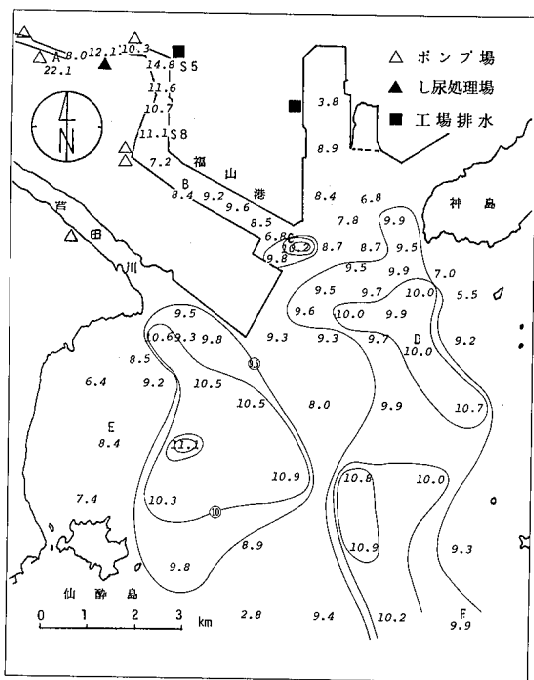
COD, NH₄-N, PO₄-P, クロロフィル分解物(C.D.P.)については、前報と同様である。なお、TOPはT-PからPO₄-Pを差し引いて求めた。

3. 結果及び考察

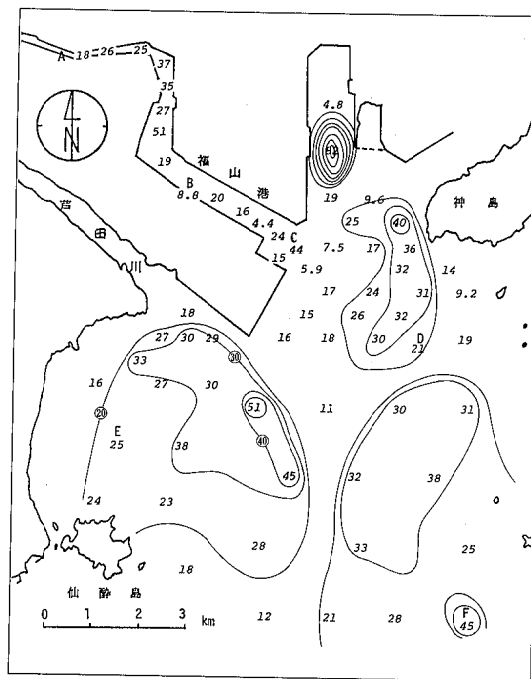
3.1 底泥有機物の汚染分布

3.1.1 港内部の汚染: 福山沿岸域の主たる汚染源は、鉄鋼、染料等の工場排水及び都市排水で、これらの大部分が福山港内に放流されている(図1)。放流水の水質は、染料排水のCOD値が20～30 mg/l、鉄鋼及び下水処理水が10 mg/l前後である。

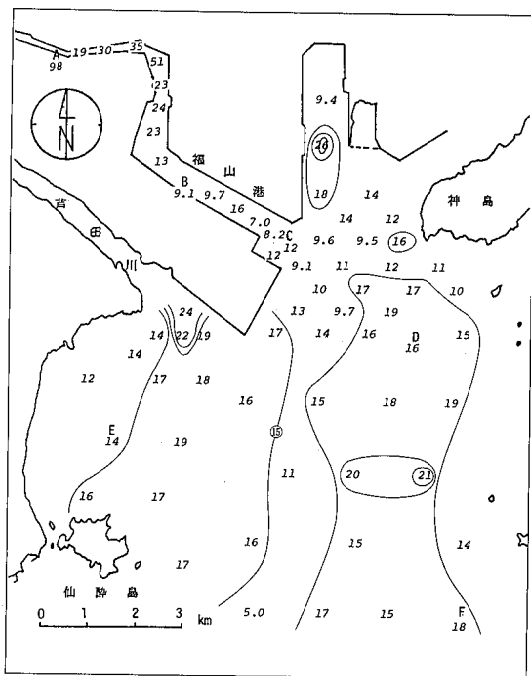
福山港は、全長が約10 kmの細長く入りこんだ水路で



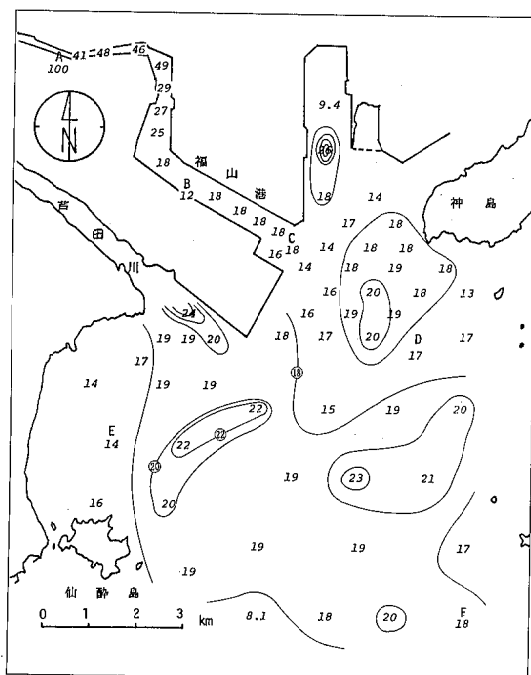
1-1) I.L. (%)



1-3) C.D.P. (μg/g)

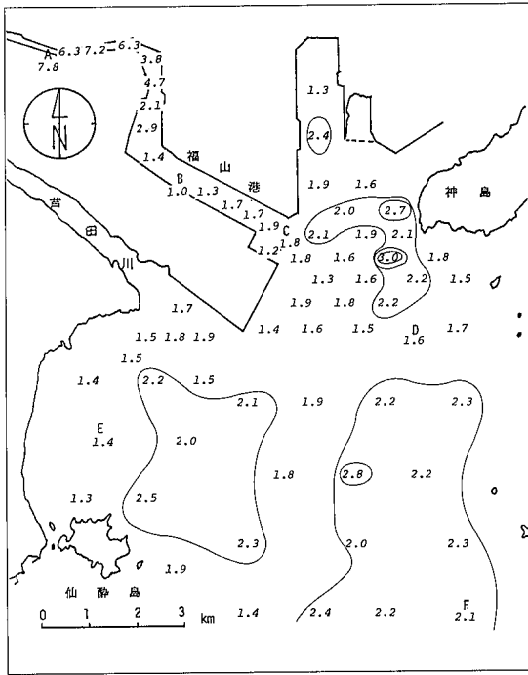


1-2) COD (mg/g)

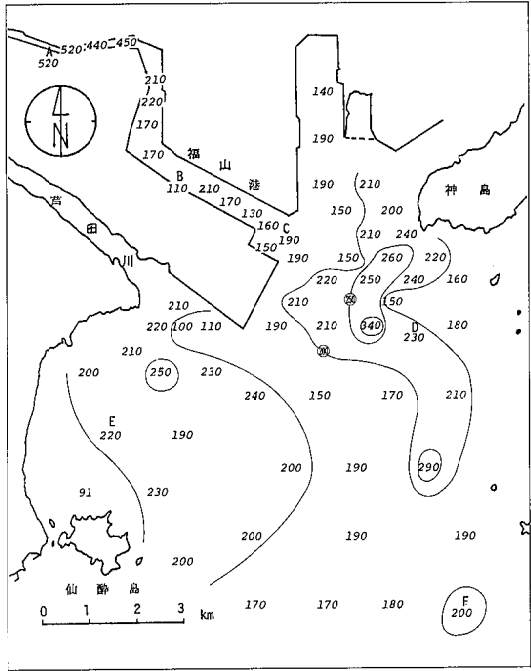


1-4) TOC (mg/g)

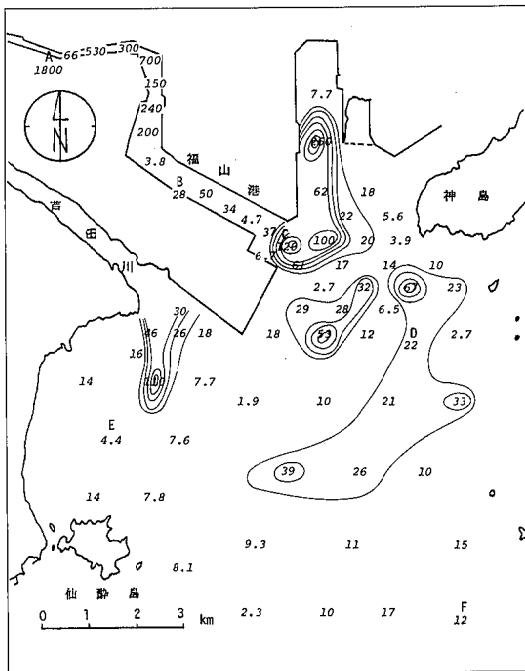
Fig. 1. 福山沿岸域の底泥における各測定項目の濃度分布



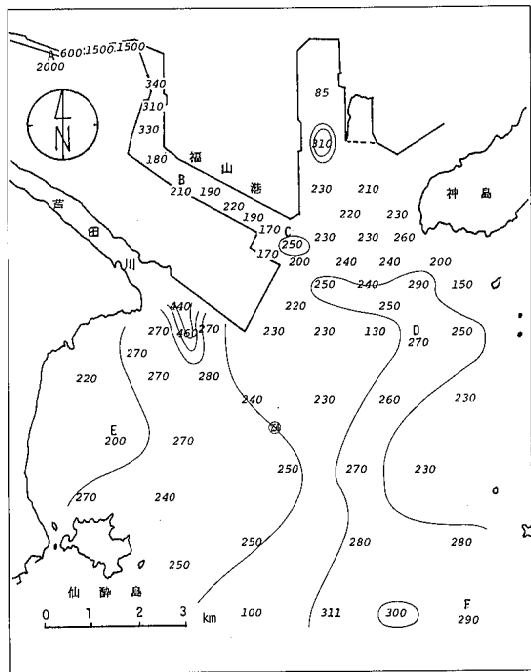
1-5) TON (mg/g)



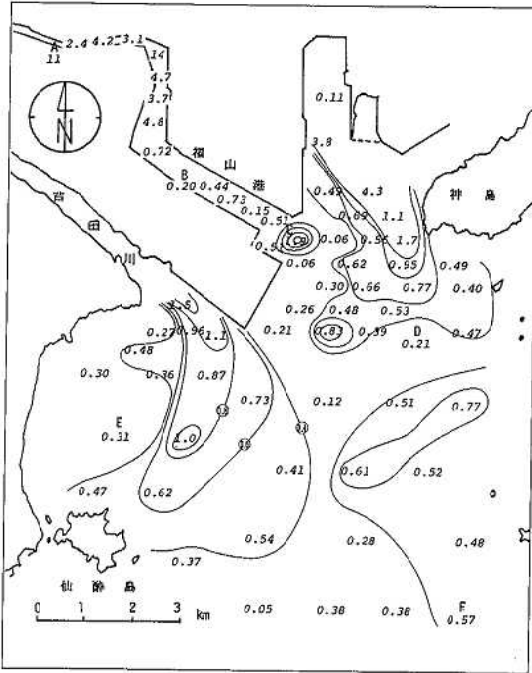
1-7) TOP (μg/g)



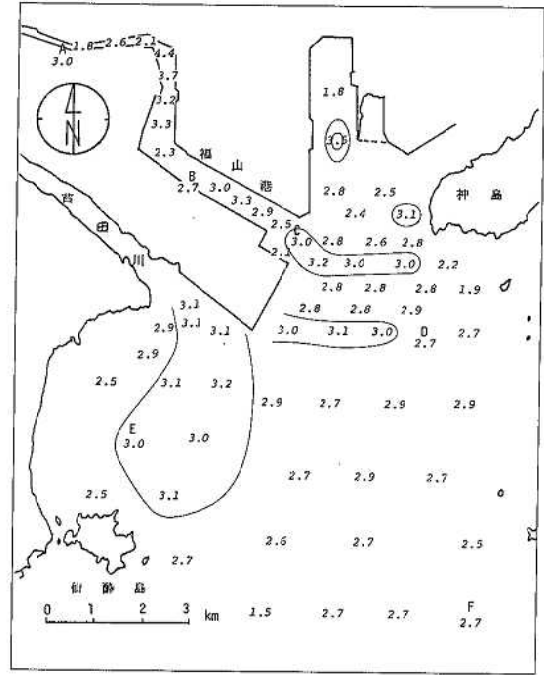
1-6) NH₄-N (μg/g)



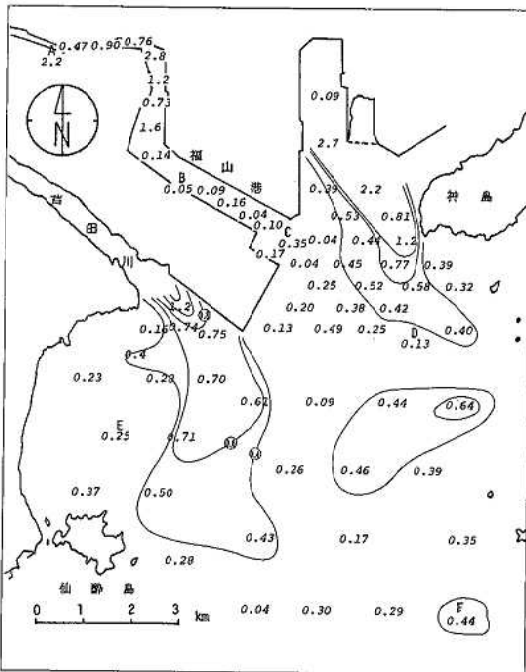
1-8) PO₄-P (μg/g)



1-9) T-S (mg/g)



1-11) 鉄 (%)



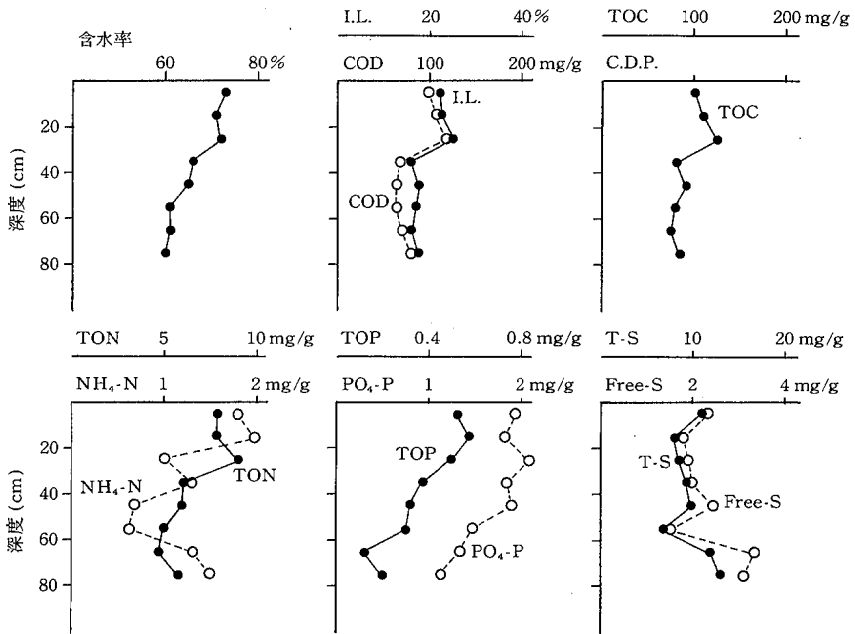
1-10) Free-S (mg/g)

奥が閉鎖型となっているので、水の滞留性が強く、最奥部から染料排水が放流されているため、水路の中程まで着色が認められる。また水路の奥部では、採泥時に、かなりの硫化水素ガスの発生が認められ、底質が極めて嫌気的な状態になっていることが推察された。

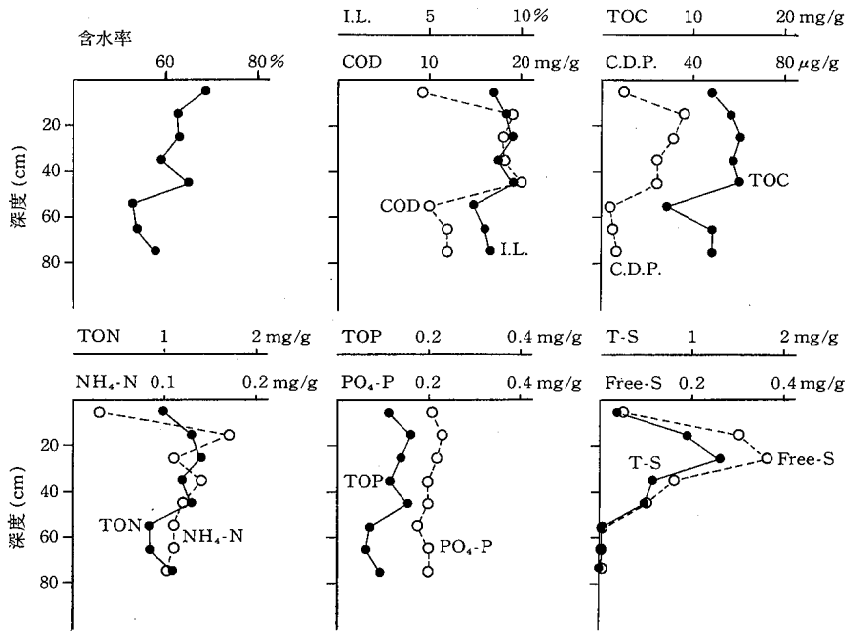
図1に各種測定項目の濃度分布を示す。港内で底泥有機汚染が認められるのは、港奥から、中間地点(S8)までで、それより港口部までは、港外の地点とあまり差が認められない。このことは採泥時の外観からも確認された。すなわち、S8より奥では、全地点とも、黒色で硫化水素臭の強い汚泥であったが、これよりも港口側では地点Cを除いて硫化水素臭もなく、色相も僅かに黒味を帯びている程度であった。

港奥の汚染域のうちで、ほぼすべての項目で地点Aの汚染が顕著であり、次いでS5が汚染されているが、硫化物(Free-, T-S)と鉄については、S5が最も高い値を示した。またORPの測定(地点A: -200 mV, S5: -265 mV)でも、S5が最も嫌気的な状態であるのが認められた。これはS5付近に鉄鋼排水が放流されており、排水中の鉄と底泥中で生成された硫化水素が反応し、底泥中に固定されるためと考えられる。

港奥部は、特に滞留傾向が強いため、底泥中の有機物の大部分が、陸上排水に由来していることが推察される。

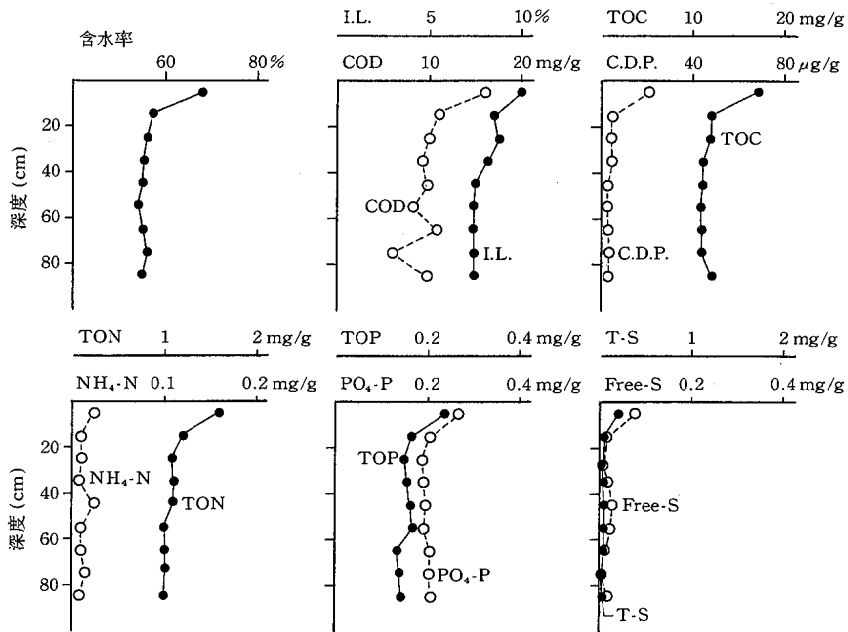


4-1) 地点Aの垂直分布

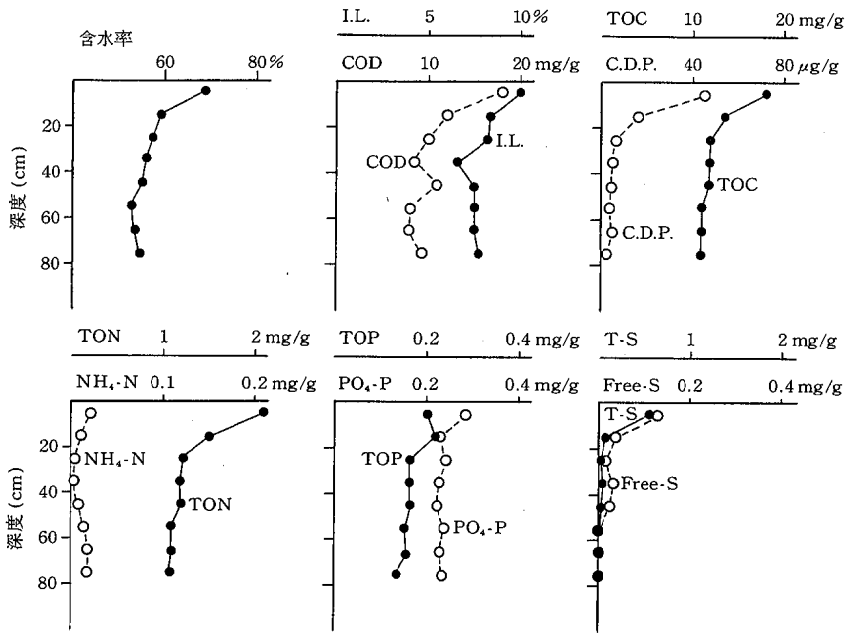


4-2) 地点Bの垂直分布

Fig. 4. 福山港沿岸域における底泥中の各種測定項目の垂直分布図



4-3) 地点Dの垂直分布



4-4) 地点Fの垂直分布

層で硫化物及び $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度に差がみられる。港外の地点では、10 cm層以下では、ほとんど硫化物が存在しないが、地点Bでは、硫化物、 $\text{NH}_4\text{-N}$ ともに10~30 cm層間で極大値が存在し、これらの層で嫌気分解が進行している様子が伺える。地点Bの0~10 cm層で、含水率を除くすべての項目で値がかなり低くなっているが、これはサンプリングの際の誤差か、航路しゅんせつの影響ではないかと思われる。地点Cでは、航路しゅんせつの影響が顕著に表れ、40 cm層以下は砂質で、上層も砂まじりのシルトであった。

港外の地点における有機物の垂直分布は、港内部と異なり、指数的な減少傾向を示す。これは、港内部では、嫌気分解が支配的であるのに対し、港外部では、表層の好気分解が活発であることを反映したものと考えられる。IL, COD, TOC, TON, TOP 等で表される有機物は、下層でもかなりの濃度が存在しているが、20~30 cm層以下では、濃度がほぼ一定していることから、分解可能な有機物はこの層まででほぼ完了しているものと考えられる。それに対して、植物色素の分解物であるC.D.P. は分解しやすいため、下層では痕跡程度しか存在しておらず、ほぼ全量が分解を受けている。このように、港外の底泥では、下層の分解性有機物の量が少ないため、下層での嫌気分解は、ほとんど生じていないと考えられる。このことは、硫化物濃度の垂直分布からも推察される。

これらの地域の懸濁性有機物の底泥への堆積速度が求まれば、底泥中でのこれら有機物の垂直分布から、分解速度を求めることが可能になる。富栄養化機構のプロセスを解明していく上で、今後、これらの底泥に係る有機物及び栄養塩類の物質循環の速度を求めていく必要があることを痛感する。

4. ま と め

1) 福山港沿岸域の底泥で有機汚染が著しいのは、福山港内の奥から中間地点までで、この地点を境にして、汚染が急激に減少している。陸上排水の底泥への寄与率

を求めた結果からも、港奥部の平均が81%であり、一方港口部はわずかに5%と少なく、汚染が港内の中間地点より奥に集中しているのが認められた。特に地点Aでは、柱状採泥の結果からも、全層がきわめて有機物濃度の高い嫌気的な汚泥であり、採泥時に硫化水素ガスの発生が常時認められた。このように港奥に汚染が集中している原因として、陸上排水が港奥に集中していることと、汚水の滞留性が強いことが指摘される。

2) 港外の底泥の有機物濃度は低いが、芦田川河口付近と港口の少し沖合に、かなり広範囲にわたって、嫌気的な底泥が広がっているのが認められた。その原因は、芦田川及び製鉄所排水から供給される鉄分の影響であるものと考えられる。

3) 底泥コア中の有機物の垂直分布から、港内は嫌気分解が支配的であり、港外は、表層の酸化層での好気分解が支配的であることが認められた。

参 考 文 献

- 1) 清水 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; 大竹沿岸の有機排水による底泥汚染, 用水と廃水, 20, 169-187 (1978).
- 2) 清水 徹, 伊達悦二, 高橋敏子; 呉, 広湾の底泥汚染, 広島県環境センター研究報告, 1, 44-54 (1980).
- 3) J. M. Andersen; An ignition method for determination of total phosphorus in lake sediments, *Water Research*, 10, 329-331 (1975).
- 4) 山根靖弘, 川畑利明; 底質中の硫化物の定量法, 衛生化学, 22, 312-315 (1976).
- 5) 広島県; 昭和52年度公共用水域の水質測定結果報告書, 1978.
- 6) 藤田雄二, 谷口忠敬, 飯塚昭二, 銭谷武平; 浅海域の微生物学的研究 IV, 底質中の硫化物の挙動ならびに底層無酸素化との関係, 長崎大学水産学部研究報告, 24, 79-88 (1967).

生活排水に関する研究 (第1報)

—下水の経時変化と汚水処理場での除去率について—

橋本敏子, 信宗正男, 西原正勝

Studies on Household Waste Water. I. Diurnal Variation and Removal Rate of Sewage in Treatment Plants

Toshiko HASHIMOTO, Masao NOBUSO and
Masakatsu NISHIHARA

(Received June 24, 1980)

1. 緒 言

近年, 公共用水域の水質汚濁は, 水質汚濁防止法に基づく工場排水等の排出規制の実施により, 徐々に改善されているかにみえる。しかし, 規制対象外におかれている生活排水を主な汚濁源とする都市河川では, 流域人口の急激な増加と下水道整備の立遅れにより, 水質汚濁がますます進行している。また, これらの都市河川が流入する瀬戸内海では, 生活排水中のN, Pが水域の富栄養化に大きく関与しているものとして注目されている。この生活排水の質的及び量的な実態はあまり明らかにされておらず, 今後詳細な調査が必要である。今回は人間活動に対応する生活排水の下水水量, 水質, 汚濁負荷量(以下, 負荷量とする)の変動, 及び汚水処理場におけるBOD, COD等の除去率について調査し, 検討を加えた。

2. 調査対象団地の概要

調査対象としたA, B, C団地は, いずれも広島市の通勤圏内にあり, 居住人口は昭和51年にはそれぞれ7,660人, 2,500人, 1,100人である。また将来計画人数はA団地は36,000人, B団地は11,500人, C団地は1,100人である。処理場での処理方法は, 3団地共活性汚泥法で, 曝気槽内の滞留時間はA, B, C団地はそれぞれ12, 8.5, 24時間である。またB, C団地は二次処理後滅菌してからそのまま放流しているが, A団地は滅菌後砂ろ過を行

い放流している。

3. 調査方法

3.1 分析方法

pH: JIS K 0102, 8

BOD: JIS K 0102, 16

COD: JIS K 0102, 13

NH₄-N, NO₂-N, NO₃-N, PO₄-P: Whatman GF/C での過を行い, ろ液をテクニコン製オートアナライザーII¹⁾で測定した。

Org-N: 小山ら²⁾の方法で分解を行い, 蒸留後NH₄-Nを測定した。

T-P: 小山ら²⁾の方法で分解を行い, pH調整後PO₄-Pを測定した。

T-N: NH₄-N, NO₂-N, NO₃-N, Org-Nの総和塩素イオン: モール法

3.2 調査の概要

下水量の測定方法はA, B, C団地にそれぞれ設置してある北信電気社製, マニング社製, 富士電気社製の流量計によった。

調査時期は表1に示したとおりで, A団地では6回, BとC団地では, それぞれ2回づつ調査した。このうち, 下水の水質と負荷量の経時的検討のための試料はA団地

表1 調査期日と調査回数

| 回 地 名 | A 団地 | B 団地 | C 団地 |
|-------------|-------------|------------|------------|
| | 昭和 | 昭和 | 昭和 |
| 1 | 51.9.28~29 | 51.9.28~29 | 51.9.28~29 |
| 2 | 52.2.15~16 | 52.3.8~9 | 52.3.7~8 |
| 3 | 52.10.6~7 | | |
| 4 | 53.2.23~24 | | |
| 5 | 53.10.16~17 | | |
| 6 | 54.2.27~28 | | |

の処理場流入口で4~6回目に採水したものである。

水質分析用試料の採水は6時から24時の間1時間ごとに行った。

負荷量はA団地の4~6回目については1時間ごとの採水試料の分析値から、それ以外のものについては1~6時, 7~12時, 13~16時, 17~24時の時間帯に分け、時間帯の下水流量比で1時間ごとに採水したものを混合して分析試料とし、その分析値から求めた。

汚水処理場におけるBOD, COD, T-N, T-Pの除去率については、各団地の二次処理後の負荷量を処理場流入口との対比で算出した。なお、A団地では流入口から砂ろ過後までの除去率も求めた。

4. 結果と考察

4.1 人間活動と汚濁物質の関係

4.1.1 下水流量: A団地における6回の調査の全下水流量に対する時間別割合(以下、下水流量%とする)を9~10月, 2月に分けて、それぞれ平均したものの経時変化を図1に示す。

朝の下水流量の立ち上がりが2月は9~10月に比べて1

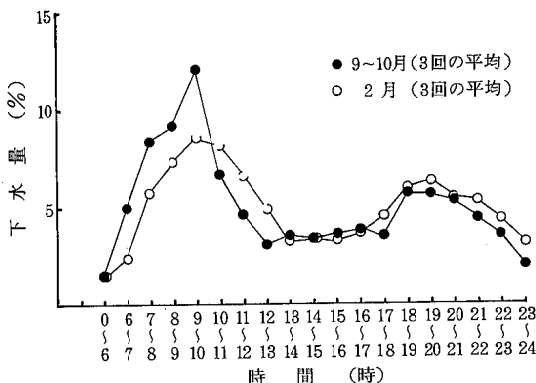


図1 全下水流量に対する時間別割合の経時変化

時間遅くなっているのは、起床時間の関係と思われる。山内³⁾, 庄司⁴⁾も夏期と冬期の調査で同様のことを報告している。また、午前(6~12時)と午後(8~22時)にそれぞれ流量の山があるが、午前中のものは用便, 洗たく排水が主で、午後は夕食のための台所, 風呂排水によるものが主体であると思われる。

1人1日当たりに換算した下水量は9~10月は280 l, 2月は210 l(表2)であった。

表2 下水流量の測定結果

(A団地)

| 回 | 下水流量 m ³ /日 | 1人1日当たり下水流量 l/人・日 |
|---|---------------------------|----------------------|
| 1 | 1,860 | 270 |
| 2 | 1,780 | 230 |
| 3 | 2,770 | 300 |
| 4 | 2,050 | 210 |
| 5 | 3,050 | 260 |
| 6 | 2,350 | 200 |

4.1.2 下水の水質と負荷量の経時変化: A団地における4~6回目の調査での下水の平均水質の経時変化を図2に、また1日の汚濁物質の全負荷量に対する時間別

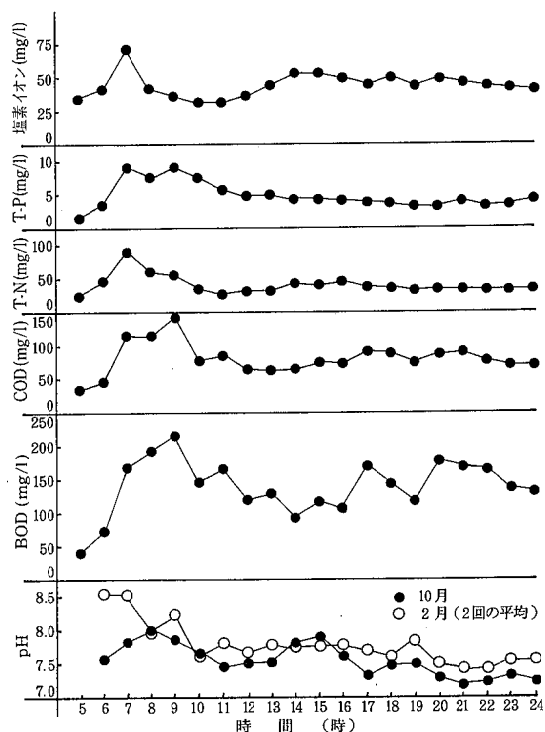


図2 水質の経時変化(3回の平均)

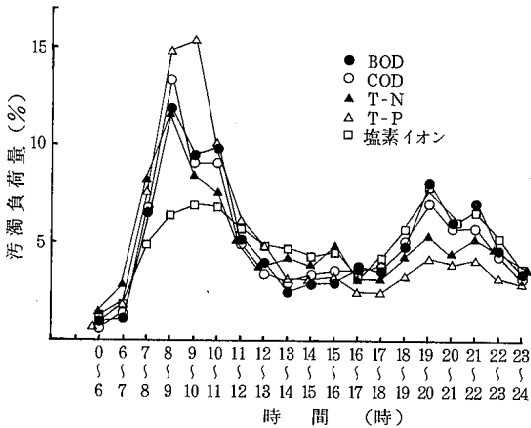


図3 1日の全負荷量に対する時間別割合の経時変化(3回の平均)

割合(以下、負荷量%とする)の経時変化を図3に示す。

pH: 2月のpHは6~9時に7.5~8.5の高い値を示している。これは朝用便をすることと、し尿のpHが高いこと(8.03±0.75)⁵⁾によるものと考えられる。また10月は2月より若干値が低いが、これは山内³⁾の調査結果と同様である。

BOD: 図2のBOD濃度は7~11時, 17~18時, 20~22時に3つの山があるが、図3のBOD負荷量%では7~11時, 18~22時の2つの山となっており、この2つの時間帯のBOD負荷量は6割以上を占めていた。これは主に用便, 洗たく, 台所排水によるものと思われる。

COD: COD濃度は7~9時に高値を示し、あとは極端な変動は認められなかった。しかし、COD負荷量%では7~11時, 18~22時に山があり、BODと同様に用便, 洗たく, 台所排水の影響を受けているものと思われる。

T-N: T-N濃度は6~9時にピークがあるが、これはT-Nが主に用便排水に由来しているためと思われる。10~13時, 17~22時は下水量が多いので希釈され、特に低値を示している。T-N負荷量%は7~11時にピークがあり、全体の36%を占めた。また、18~22時にはBOD, COD負荷量%にくらべてT-N負荷量%が低いことから、T-Nは台所排水からはあまり影響を受けないものと思われる。

T-P: T-P濃度は7~11時に7~9mg/lの高値を示し、12~16時に5~4mg/l, 17~24時に4~3mg/lとなっており、徐々に値が低下している。T-P負荷量%の経時変化はBOD, CODとは異なった曲線を示しており、7~12時の間で54%を占めている。特に8~10時の2時間で1日の30%を占め、これは洗たく排水が主

体を占めていると思われる。

塩素イオン: 塩素イオン濃度は6~8時に40~70mg/lの1つのピークがあり、9~12時には30~35mg/lの低値を示すが、14時から40~50mg/lの一定の値を示している。塩素イオン負荷量%は他の項目に比べて時間的に変化が少ない。7~12時と、19~22時に2つの山があるが、前者は用便排水によるもの、後者は夕食後片づけの台所排水によるものと思われる。

4.2 汚水処理場での除去率

活性汚泥処理による下水の汚濁物の平均除去率は、一般にBOD 85~95%⁶⁾, 窒素 30~50%⁷⁾, リン 10~30%⁷⁾とされている。

今回調査した3処理場のBOD等の除去率と、処理水中のNO₃-NがT-Nに占める割合を表3に示す。

表3 各処理場における除去率と処理水中のNO₃-NがT-Nに占める割合 (単位: %)

| 処理段階 | 団地名 | 年.月 | BOD | COD | T-N | T-P | NO ₃ -N | | | | | |
|-------|-----|---------|-------|-----|-----|-----|--------------------|-----|----|----|----|----|
| | | | | | | | T-N | | | | | |
| 二次処理 | S. | 51. 9 | 97 | 92 | 56 | 32 | 53 | | | | | |
| | | A 52. 2 | 94 | 82 | 53 | 48 | 21 | | | | | |
| | | 52.10 | 95 | 85 | 6.1 | 24 | 70 | | | | | |
| | 二 団 | 53. 2 | 74 | 76 | 27 | 60 | 0.1 | | | | | |
| | | 53.10 | 91 | 70 | 27 | 9.9 | 21 | | | | | |
| | | 54. 2 | 92 | 82 | 31 | 77 | 0.1 | | | | | |
| | 平均 | | | | | | | 91 | 81 | 33 | 42 | 28 |
| | 処 理 | B | 51. 9 | 76 | 73 | 24 | 30 | 3.9 | | | | |
| | | | 52. 3 | 98 | 88 | 34 | 39 | 26 | | | | |
| | | | 地 平均 | 87 | 81 | 29 | 34 | 15 | | | | |
| | | C | 51. 9 | 95 | 84 | 86 | 24 | 2.8 | | | | |
| | | | 52. 3 | 97 | 82 | 41 | 0 | 64 | | | | |
| 地 平均 | | | 96 | 83 | 64 | 12 | 33 | | | | | |
| 平均 | | | | | | | 91 | 81 | 39 | 34 | 26 | |
| 砂 過 後 | A | 51. 9 | 99 | 93 | 74 | 34 | 76 | | | | | |
| | | 52. 2 | 96 | 84 | 68 | 50 | 32 | | | | | |
| | | 52.10 | 99 | 90 | 16 | 30 | 73 | | | | | |
| | 団 | 53. 2 | 85 | 80 | 35 | 63 | 2.3 | | | | | |
| | | 53.10 | 97 | 76 | 23 | 19 | 28 | | | | | |
| | | 54. 2 | 96 | 83 | 24 | 76 | 2.1 | | | | | |
| 平均 | | | | | | | 95 | 84 | 42 | 45 | 36 | |

この表から除去率の平均はBOD 91%, COD 81%, T-N 39%, T-P 34%であった。除去率は調査日よりばらつきがあり、特にT-N, T-Pはそれぞれ6.1~86%, 0~77%と大きくばらついている。また、処理

場間についてはBOD, CODではほとんど差がないが、T-N, T-P については大きな差がみられる。すなわち、A, B団地はT-Pの除去率がよく、C団地ではT-Nの除去率がよい。

処理水中のT-Nに占めるNO₃-Nの割合をみると、A団地については9~10月は2月にくらべて硝化作用が盛んであることがわかる。B, C団地については9月はほとんど硝化されておらず、3月はT-NのうちNO₃-Nがそれぞれ26%, 64%を占めている。

堺⁸⁾は活性汚泥処理による窒素、リン除去の室内実験を行い、20時間エアレーション後には汚水中のN, PはほとんどI-N, PO₄-Pが占めることを報告しているが、今回の調査でも表4に示すように、処理効率の悪かったB団地の1回目を除くと3団地共処理水中のOrg-N, Org-Pはかなり減少しており、I-N, PO₄-Pが大部分を占めていた。活性汚泥処理により、有機性の窒素、リンはほとんど無機化されるものと思われる。

表4 窒素, リンの形態別負荷量

(単位: kg)

| 団地名 | 回 | 流入口 | | 二次処理後 | | 流入口 | | 二次処理後 | |
|------|---|-----|-------|-------|-------|--------------------|-------|--------------------|-------|
| | | I-N | Org-N | I-N | Org-N | PO ₄ -P | Org-P | PO ₄ -P | Org-P |
| A 団地 | 1 | 34 | 55 | 37 | 14 | 8.9 | 5.2 | 9.0 | 0.6 |
| | 2 | 48 | 53 | 43 | 5.0 | 8.9 | 1.7 | 5.3 | 0.2 |
| | 3 | 56 | 34 | 85 | < 0.1 | 11 | 4.7 | 11 | 0.3 |
| | 4 | 46 | 35 | 52 | 6.0 | 7.4 | 2.1 | 3.4 | 0.5 |
| | 5 | 46 | 39 | 55 | 7.5 | 11 | 3.8 | 12 | 1.5 |
| | 6 | 49 | 32 | 47 | 8.5 | 7.8 | 4.7 | 1.6 | 1.2 |
| B 団地 | 1 | 23 | 58 | 24 | 38 | 4.5 | 2.2 | 3.9 | 0.8 |
| | 2 | 49 | 39 | 36 | 3.4 | 6.3 | 3.0 | 5.8 | < 0.1 |
| C 団地 | 1 | 4.9 | 13 | 0.7 | 1.9 | 1.0 | 0.4 | 1.1 | < 0.1 |
| | 2 | 4.6 | 2.5 | 3.9 | 0.3 | 0.6 | 0.6 | 1.2 | < 0.1 |

5. 要 約

人間活動に対応する生活排水の下水水量、水質と汚濁負荷量の変動、及び汚水処理場におけるBOD, COD等の除去率について調査し検討を加えた。

1) 生活排水の下水水量は午前(7~12時)と午後(19~22時)に流量の山があり、午前は用便、洗たく排水が、また、午後は夕食のための台所排水、及び風呂排水によるものが主体であると思われる。

2) BOD, CODは用便、洗たく、台所排水から、T-Nは主に用便排水、T-Pは主に洗たく排水からの影響を受けていると思われる。

3) 今回調査した活性汚泥処理を行っている3処理場において、二次処理後での汚濁物質の平均除去率はBOD 91%, COD 81%, T-N 39%, T-P 34%であったが、T-N, T-Pの除去率は時期と処理場間で大きなばらつきがあった。

本調査の実施にあたり、御援助いただいた広島県環境

保健部の本多茂樹技師、小島晋司主任技師、長谷茂夫技師、住宅供給会社の平原錬二氏、セントラル活水工業、廿日市、東広島保健所の諸氏に深謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 伊達悦二, 信宗正男, 清木 徹, 三浦敏子, 中井美代子, 妹尾正登, 広島県衛生研究所・公害研究所研究報告, 23, 67-70 (1976).
- 2) 小山忠四郎, 半田暢彦, 杉村行勇, “湖水・海水の分析”, 講談社(1972) pp. 65-67.
- 3) 山内勝由, 用水と廃水, 14, 1438-1446 (1972).
- 4) 庄司元和, 田中正三郎, 笠井和平, 山梨県立衛生公害研究所年報, 19, 27-34 (1975).
- 5) 大野 茂, 用水と廃水, 21, 473-485 (1979).
- 6) 野中徹一, 針生昭一, “下水・し尿の分析”, 講談社(1973) pp. 10
- 7) 桜井敏郎(小島貞男監修), “脱窒・脱磷技術と富栄養化対策”, アイピーシー, 1977, pp. 485
- 8) 堺 好雄, 用水と廃水, 16, 1389-1397 (1974).

生活排水に関する研究 (第2報)

—1人1日当たりの汚濁負荷量—

橋本敏子, 信宗正男, 西原正勝

Studies on Household Waste Water. II. Diurnal Pollutant Load for a Head

Toshiko HASHIMOTO, Masao NOBUSO and
Masakatsu NISHIHARA

(Received June 24, 1980)

1. 緒 言

近年, 公共用水域への排出源別寄与率について多数の報告が見られる。排出源としては主に, 山林排水, 農地排水, 畜産排水, 工場排水, 生活排水等に区別され, 排出源別寄与率は, 各々汚濁負荷量原単位(以下, 原単位とする)を用いて算出されている。なかでも都市河川では生活排水が汚濁の主体を占めるものとして注目されてきており, 公共用水域の水質将来予測には, 生活排水の汚濁負荷量(以下, 負荷量とする)の, より正確な数値が必要となっている。

生活排水の原単位は, 生活様式の変化等により経年的に変化したり, 地域により異なるものと考えられる。例えば, 日本下水道協会¹⁾によると, BOD負荷量は昭和50年に50 g/人・日であったが, 毎年0.5~2 g/人・日ずつ増加するものとして, 昭和70年には60~90 g/人・日の負荷量が発生するとしている。しかし, この昭和70年の値は生活が軟米なみになると考えた上でのものであり, 欧米ではディスポーザーを使用するためBOD負荷量が30 g/人・日も増加する²⁾ことを考えると, 一概に欧米での負荷量を日本の将来に当てはめることはできないと思われる。

そこで1人1日当たりの負荷量と, その量の経年変化を明らかにするため, 3年間にわたり調査したので, その結果を報告する。

なお, 以下の負荷量, 用便回数等はすべて1日当たりで考察した。

2. 汚濁負荷量の算定方法

団地から排出される下水の負荷量から生活排水による1人1日当たりの負荷量を算定する場合, 最大の問題点は, 昼間人口と夜間人口が異なり, 単純に団地全体の負荷量を総人口で除すと真の負荷量より低値となることである。

建設省³⁾は次式により1人当たりの負荷量を算定した。

$$l_1 = \frac{L_1}{P_1}$$

l_1 : 1人当たりの負荷量

$$P_1 = \frac{V_1}{v_1 + v_2}$$

L_1 : 団地から排出される下水の負荷量(以下, 団地内負荷量とする)

P_1 : 換算人口

V_1 : 団地から排水される下水量

v_1 : 1人当たりの雑用水量

v_2 : 1人当たりの団地内での用便に使用した水量と団地外での使用水量の総和

しかし, 用便等が主である団地外排水と, 家庭雑用水が主である団地内排水は異質であるので, 換算人口を用いたこの式は若干不適当と思われる。

そこで著者らは次式により算定した。

$$l_0 = \alpha + \beta$$

$$\alpha = \frac{L_1}{P_0}$$

$$\beta = \frac{L_2}{P_0}$$

l_0 : 1人当たりの負荷量
 α : 1人当たりに換算した団地内負荷量
 β : 1人当たりに換算した団地外負荷量 (団地外負荷量とは、団地内住民が団地外に排出する負荷量をいう)
 L_1 : 団地内負荷量
 L_2 : 団地外負荷量
 P_0 : 団地内人口

3. 調査方法

コミュニティ・プラント完備のA団地の下水流入口を対象として、表1に示すように3年間で計6回の調査を行い、そこでの負荷量を団地内負荷量とした。

表1 調査期日

| 回 | 昭和年月日 | 備考 |
|---|-----------------|-------------|
| 1 | 51. 9. 28 ~ 29 | 両日共 晴れ |
| 2 | 52. 2. 15 ~ 16 | 〃 くもり |
| 3 | 52. 10. 6 ~ 7 | 6日晴れ, 7日くもり |
| 4 | 53. 2. 23 ~ 24 | 両日共 くもり |
| 5 | 53. 10. 16 ~ 17 | 〃 晴れ |
| 6 | 54. 2. 27 ~ 28 | 〃 くもり |

A団地の概要、採水方法、分析方法は前報⁴⁾と同様である。A団地の人口構成は、広島県住宅供給公社の資料によった。1日の用便回数、及び団地外用便回数は、建設省³⁾の資料を使用した。し及び尿の1人当たり負荷量は、兼子ら⁵⁾の報告によった。また、団地外の昼食に伴う台所排水の負荷量については、著者らが行った弁当会

表2 A団地における人口構成^{a), b)}

| | 世帯数 | 大 人 | | 大学生 (19~ 22才) | 高校生 (16~ 18才) | 中学生 (13~ 15才) | 小学生 (7~ 12才) | 0~6才 | 計 | 店舗等 人数 | 総人数 |
|----------------|--------------------|-------|-------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|-------|-------|-----------|-------|
| | | 勤務者 | 無職 | | | | | | | | |
| S. 51 9 | 人数 (人) 2,020 | 2,530 | 1,559 | 47 | 59 | 128 (503) | 601 (618) | 1,881 | 6,805 | 80 | 6,885 |
| | 構成比 (%) | - | 60 | - | - | 12 | - | 28 | 100 | - | - |
| S. 52 2 | 人数 (人) 2,228 | 2,801 | 1,737 | 61 | 72 | 152 (521) | 677 (618) | 2,033 | 7,533 | 80 | 7,613 |
| | 構成比 (%) | - | 61 | - | - | 12 | - | 27 | 100 | - | - |
| 全国人口構成比 (%) | - | - | 72 | - | - | 17 | - | 12 | 100 | - | - |

a) 全国人口構成比は総理府統計局 昭和52年度調査⁵⁾

b) 小・中学生の欄の()内は団地内の小・中学校生徒数

社の排水の負荷量を用いた。

4. 結果と考察

4.1 人口構成

A団地は、広島市のベッドタウンとして造成中であり、2,200人/年の割合で急激に人口増加している団地である。昭和51年9月と昭和52年2月における人口構成を表2に示す。

A団地の人口構成比を総理府統計局⁵⁾による全国の人口構成比と比較すると、19才以上は10%低く、6才以下は15%高い割合となっている。A団地は若い世帯が多い団地であると思われる。

4.2 L_1 と α

A団地の団地内負荷量(L_1)と1人当たりに換算した団地内負荷量(α)を表3に示した。

4.3 L_2 と β

L_2 はA団地住民が団地外に排出する用便、昼食に伴う台所排水による負荷量が主であると考えられる。

したがって、 L_2 を次式によって求めた。

$$L_2 = E \cdot P_E + U \cdot P_U + L_N \cdot P_{L_N}$$

E : 大便の1人当たり負荷量

P_E : 大便の人口当量 = 団地外での大便回数の
総和 / 1人当たり大便回数

U : 小便の1人当たり負荷量

P_U : 小便の人口当量 = 団地外での小便回数の
総和 / 1人当たり小便回数

L_N : 昼食に伴う台所排水の1人当たり負荷量

P_{L_N} : 団地外で昼食をとる人数

表3 L_1 ^{a)}と α ^{b)}

| 項目 | 回 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 平均 |
|-------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|
| | L_1 | | | | | | | |
| BOD | L_1 | 410 | 340 | 410 | 340 | 350 | 430 | - |
| | α | 60 | 44 | 45 | 35 | 30 | 37 | 42 |
| COD | L_1 | 240 | 200 | 250 | 170 | 200 | 220 | - |
| | α | 35 | 27 | 27 | 18 | 18 | 19 | 24 |
| T-N | L_1 | 120 | 100 | 90 | 80 | 86 | 81 | - |
| | α | 18 | 13 | 9.8 | 8.3 | 7.4 | 7.0 | 11 |
| T-P | L_1 | 14 | 11 | 15 | 8.6 | 15 | 13 | - |
| | α | 2.1 | 1.4 | 1.7 | 0.88 | 1.3 | 1.1 | 1.4 |
| 塩素イオン | L_1 | 79 | 89 | 110 | 94 | 110 | 96 | - |
| | α | 12 | 12 | 13 | 9.8 | 9.4 | 8.2 | 11 |
| 下水水量 | 総量(m ³) | 1,860 | 1,780 | 2,770 | 2,050 | 3,050 | 2,350 | - |
| | α (1) | 270 | 230 | 300 | 210 | 260 | 200 | 250 |

a) 団地から排出される下水の汚濁負荷量, 単位: kg

b) 1人1日当たりに換算した団地から排出される下水の汚濁負荷量, 単位: g

表4 P_E ^{a)}と P_u ^{b)}

| 年 月 | 区 分 | A団地 内の 人数 | 団地外にお ける1人当 たり大便回 数 ^{c)} | 団地外に おける 大便回数 | 1人1日 当たり大 便回数 ^{c)} | P_E | 団地外にお ける1人当 たり小便回 数 ^{c)} | 団地外に おける 小便回数 | 1人1日 当たり小 便回数 ^{c)} | P_u |
|--------|----------------|-----------------|--|---------------------|-----------------------------------|----------|--|---------------------|-----------------------------------|------------|
| | 勤務者・ 大学・高校生 | 人 2,636 | 回 0.19 | 回 501 | 回 1.18 | 人 424 | 回 2.41 | 回 6,353 | 回 5.54 | 人 1,147 |
| S. | 無職 | 1,559 | 0.06 | 94 | 1.12 | 90 | 0.66 | 1,029 | 6.00 | 171 |
| 51 | 小・中学生 (団地内) | 729 | 0.06 | 44 | 1.29 | 34 | 0.57 | 416 | 6.15 | 68 |
| 9 | 小・中学生 (団地外) | - 392 | 0.19 | - 74 | 1.29 | - 57 | 2.41 | - 945 | 6.15 | - 154 |
| | 6才以下 | 1,881 | 0.06 | 113 | 1.38 | 82 | 0.81 | 1,524 | 6.35 | 240 |
| | 勤務者・ 大学・高校生 | 2,934 | 0.19 | 557 | 1.18 | 472 | 2.41 | 7,071 | 5.54 | 1,276 |
| S. | 無職 | 1,734 | 0.06 | 104 | 1.12 | 93 | 0.66 | 1,146 | 6.00 | 191 |
| 52 | 小・中学生 (団地内) | 829 | 0.06 | 50 | 1.29 | 39 | 0.57 | 473 | 6.15 | 77 |
| 2 | 小・中学生 (団地外) | - 310 | 0.19 | - 59 | 1.29 | - 46 | 2.41 | - 747 | 6.15 | - 121 |
| | 6才以下 | 2,033 | 0.06 | 122 | 1.38 | 88 | 0.81 | 1,647 | 6.35 | 259 |

a) 団地外における大便の人口当量

b) 団地外における小便の人口当量

c) 建設省の資料³⁾による

E と U ：し及び尿の1人当たり負荷量(E, U)については、今までに種々の値が提示されている^{5,7-11)}。浮田ら¹¹⁾はし尿のT-Nの場合、父16.8g、母13.1g、男児7.5g、女児4.6gと報告しており、同じ1人当たり負荷量でも、対象、利用目的、年齢、性別等によってかなりの幅がある。著者らは(1)新鮮し尿を試料としていること、(2)文献が新しいこと、(3)し及び尿の負荷量がそれぞれ提示されていること、(4)BOD、COD、T-N、T-Pの値がすべて提示されていることから、表4の兼子ら⁵⁾の値を使用した。

P_E と P_u ：建設省の資料³⁾による団地外の用便回数、1日当たり用便回数をA団地の人口構成別にあてはめ、し及び尿の人口当量(P_E, P_u)を求めたのが表5である。

L_u と P_{L_u} ：団地外での昼食に伴う台所排水による1人当たり負荷量(L_u)は、BOD 2.54g、COD 1.78g、T-N 0.071g、T-P 0.016gであった。勤務者と大学・高校生とを加算した人数から、団地外から団地内に通学している小・中学生を差し引いた人数(P_{L_u})は、昭和51年9月は2,244人、昭和52年2月は2,624人であった。

β の算定：表4、表5及び団地外での昼食に伴う台所排水の負荷量から L_2 を算出し、団地の総人口で除して β を算定したものが表6である。

表5 $E^a)$ と $U^b)$ (大人1人当たり^{c)})⁵⁾
(単位：g)

| | E | U |
|-----|------|------|
| BOD | 14.3 | 8.2 |
| COD | 11.9 | 5.2 |
| T-N | 2.44 | 10.5 |
| T-P | 0.50 | 0.87 |

a) 大便の1人1日当たり汚濁負荷量

b) 小便の1人1日当たり汚濁負荷量

c) 12才以下は上記の1/2の負荷量とする。

この表から今回の調査の β の平均はBOD 3.7g、COD 2.6g、T-N 2.4g、T-P 0.22gとなった。

4.4 1人当たり負荷量

α と β を加算して1人当たり負荷量を求め、表7に示した。

6回の調査の平均はBOD 46g、COD 27g、T-N 13g、T-P 1.6gとなった。表7に参考として日本下水道協会¹⁾の昭和50年の原単位及び昭和70年の推定値を付記したが、この昭和50年の原単位と、著者らの算定結果の平均値が各項目ともほぼ一致している。しかし、負荷量増減に関しては、日本下水道協会¹⁾の予想ではT-Pが増減がないほかは、各項目共増加しているのに対し、A団地ではどの汚濁物質も徐々に減少する傾向を示した。

現在多くの県・市において有リン洗剤追放運動を展開していることから、この生活排水原単位は、汚濁物質によっては年ごとに増加あるいは減少するものがあることが予想される。

表6 $L_2^a)$ と $\beta^b)$
(単位：g)

| 年月 | 項目 | 用便による負荷量 | 昼食に伴う台所排水による負荷量 | 計 (L_2) | β |
|------|-----|----------|-----------------|-------------|---------|
| S 51 | BOD | 19,200 | 5,700 | 24,900 | 3.62 |
| | COD | 13,700 | 3,990 | 17,700 | 2.57 |
| | T-N | 16,000 | 159 | 16,200 | 2.35 |
| 9 | T-P | 1,480 | 35 | 1,520 | 0.22 |
| S 52 | BOD | 21,600 | 6,670 | 28,300 | 3.72 |
| | COD | 15,400 | 4,670 | 20,100 | 2.64 |
| | T-N | 18,000 | 186 | 18,200 | 2.39 |
| 2 | T-P | 1,670 | 41 | 1,710 | 0.22 |

a) 団地内住民が団地外に排出する負荷量

b) 1人1日当たりに換算した団地内住民が団地外に排出する負荷量

表7 $l_2^a)$
(単位：g)

| 項目 | 回 | A 団 地 | | | | | | | 日本下水道協会 ¹⁾ 算定 | | | |
|-----|-----|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--------------------------|-----|--------------|----|
| | | | | | | | | | S. 50 | | S. 70 (20年後) | |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 平均 | し尿 | 雑用 | し尿 | 雑用 |
| BOD | 64 | 48 | 49 | 39 | 34 | 41 | 46 | 18 | 32 | 18 | 42~72 | |
| COD | 38 | 30 | 30 | 21 | 21 | 22 | 27 | 10 | 17 | 10 | 22~38 | |
| T-N | 20 | 15 | 12 | 11 | 10 | 9.4 | 13 | 9 | 3 | 9 | 4 | |
| T-P | 2.3 | 1.6 | 1.9 | 1.1 | 1.5 | 1.3 | 1.6 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | |

a) 1人1日当たり汚濁負荷量

5. 要 約

A団地の下水調査の結果から、1人1日当たりの汚濁負荷量を算定した。

(1) 1人1日当たりに換算した、団地から排出される汚濁負荷量(α)は、BOD 42g, COD 24g, T-N 11g, T-P 1.4gであった。

(2) 1人1日当たりに換算した、団地の住民が団地外に排出する汚濁負荷量(β)は、BOD 3.7g, COD 2.6g, T-N 2.4g, T-P 0.22gであった。

(3) 1人1日当たりの汚濁負荷量(l_0)はBOD 46g, COD 27g, T-N 13g, T-P 1.6gであった。

(4) A団地での1人1日当たり汚濁負荷量の3年間における経年変化は、徐々に減少している傾向にあった。

本調査の実施にあたり、御援助いただいた広島県環境保健部の本多茂樹技師、小島晋司主任技師、長谷茂夫技師、住宅供給公社の平原錬二氏、セントラル活水工業に深謝いたします。

参 考 文 献

1) 日本下水道協会, 流域別下水道整備総合計画調査—指針と解説—, 昭和55年。

- 2) K. Ligman, N. Hutzler and W. C. Boyle, *J. Environ. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* **100**, (EE1), 201—213 (1974). (和田安彦, 辻 真一抄訳, 用水と廃水, **18**, 1398—1403 (1976).)
- 3) 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。
- 4) 橋本敏子, 信宗正男, 西原正勝, 広島県環境センター研究報告, **2**, 本誌 (1981).
- 5) 兼子 崇, 杉下 進, 高橋信司, 第14回下水道研究発表会講演集, 119—121 (1977).
- 6) 総理府統計局, “日本の総計”, 総理府統計局 (1978), pp. 15
- 7) P. R. Dugan (鈴木静夫, 鈴木潤三, 多田 史訳), “水質汚染の化学生態学”, 東京化学同人 (1973) pp. 72—80.
- 8) 野中徹一, 針生昭一, “下水・し尿の分析”, 講談社(1973) pp. 10—19.
- 9) 大野 茂, 用水と廃水, **21**, 473—485 (1979).
- 10) 浮田正夫, 中西 弘, 公害と対策, **14**, 832—845 (1978).
- 11) 浮田正夫, 中西 弘, 公害と対策, **14**, 1215—1232 (1978).

高周波プラズマ発光による水試料中の重金属の分析

村上 剛, 貴田晶子

Analysis of Heavy Metals in Water Sample by Emission Spectrometry with Inductively Coupled Plasma Discharges

Tsuyoshi MURAKAMI and Akiko KIDA

(Received June 17, 1980)

1. はじめに

高周波分析装置 (ICP) によって、水試料中の Fe, Mn はそのまま分析できること、Hg, As は還元操作等の組合せなしでは分析できないことなどを明らかにし、すでに報告した¹⁾。その結果を実試料に適用し、Cd, Pb, Cr, Cu, Zn, Fe, Mn の分析を試み原子吸光法 (AAS) と比較したところ、河川水、海水中の Fe, Mn, 工場排水中の Zn, Fe, Mn, 一部の工場排水中の Cr, Cu についても十分満足できる結果が得られたので報告する。

2. 実験方法

2.1 装置及び試薬

高周波分析装置は島津製作所製 ICPQ-100 型、原子吸光分光光度計は柳本製作所製 AA-781 型に 10 cm のスリットバーナーをつけたもの及び日立製作所製 170-70 型 (フレームレス) を使用した。

試薬はすべて前報と同様であり、たとえば酸、アルカリは和光純薬製精密分析用又は原子吸光用を使用した。

2.2 試料

2.2.1 河川水：広島湾に流入する太田川から 20 試料を採取した。感潮域は海水によって代用できるので淡水域だけを対象にした。環境基準は AA 又は A 類型に指定されており、採取した試料も Na が 3.8-7.8, Mg が 0.48-0.99, Ca が 2.8-9.9 mg/l と溶存物質の少ない試料であった。

2.2.2 海水：広島湾の 20 地点から採取した。環境基準は A 類型に指定されている。主な陽イオンは、Na が 6050-10800, 平均 9980, Mg が 720-1270, 平均 1180, K が 220-400, 平均 365, Ca が 230-400, 平均 371 mg/l で、塩分濃度の低い試料は河口域に近く河川の影響を受けたものである。

2.2.3 工場排水：鉄鋼、金属製品製造、造船、パルプ、都市ガス製造、メッキ及び試験研究機関の排水、18 試料を採取した。冷却水として使用した海水を含むものもあったが、最大のものでも海水の混入率は 10% 程度で、ほとんどが上水のみを使用していた。

2.3 実験操作

2.3.1 ICP と AAS の比較

2.3.1.1 ICP による分析：1% 濃度になるように硝酸を加えて保存した試料水を河川水はそのまま、工場排水は No. 5 A のろ紙でろ過して、海水は 1% 硝酸溶液で 2 倍に希釈して分析した。海水を含む工場排水及び海水は、同時に Na, Mg 量を測定し、検量線の傾き及び妨害量を補正した。測定条件は、キャリアーガス流量 1.0 l/分、積分時間 20 秒 3 回などすべて前報と同様である。

2.3.1.2 AAS による分析：ICP の場合と同様に処理した試料水 100 ml をビーカーにとり、10 分以上煮沸後放冷し、精製水を加えて 100 ml の定容としたのち、以下 Cd, Pb, Cu, Zn は工場排水試験方法 (JIS K 0102 37.2 備考 3) の溶媒直接噴霧²⁾、Cr, Fe, Mn はフレームレス法により分析した。

2.3.2 添加回収実験：試料液及びこの 100 ml に、

河川水及び海水はPbを100 μg 、Cd、Cr、Cu、Zn、Fe、Mnをそれぞれ10 μg 、工場排水はそれぞれ100 μg 添加したものを2.3.1.1に従って分析し、標準溶液添加時の分析結果から標準溶液無添加のそれを差引いた。標準溶液の添加量は、河川水及び海水は定量限界値を考慮し、工場排水は水質汚濁防止法の排水基準を考慮して定めた。

3. 結果及び考察

3.1 ICPとAASの比較

濃縮操作を行っていないためにICPで検出されたものが少なく、河川水及び海水のFe、Mn、工場排水のZn、Fe、Mn、一部の工場排水のCr、Cuのみの比較できた。それ以外のものの濃度がICPの定量限界以下であることはAASによって確認した。結果を表1-3に、ICPとAASの相関係数を表4に示す。

両方法は1%の危険率で有意の順相関関係にあったが、個別にみると、河川水では、Feの場合ICPに比べて、AASが0.01-0.02 mg/l 高めの分析結果となった。どちらの値が真値に近いのか判断できないが低濃度試料の分析ではこの点を考慮する必要があると思われる。また、Mnは1 $\mu\text{g}/\text{l}$ の桁に両方法の違いがみられる。最大のもので0.004 mg/l の差なので、両方法の誤差の範囲内のバラツキだと思われる。

海水の場合は、Mnが良く一致しているのに対してFeにはバラツキがみられる。前報で述べたようにFeの方がMnに比べて塩分濃度の補正量が大きいため、このために精度が低下したものと思われる。

工場排水では、共存元素による妨害量などを補正する必要がほとんどなかったために海水に比べて定量限界値が低く、又、試料中の濃度も高かったためにAASの分析値とも良く一致した。

表1 河川水の分析結果

| (mg/l) | | | | | | | |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Fe | | | | Mn | | | |
| ICP | AAS | ICP | AAS | ICP | AAS | ICP | AAS |
| 0.027 | 0.049 | 0.057 | 0.074 | 0.005 | 0.007 | 0.003 | 0.003 |
| 0.057 | 0.077 | 0.065 | 0.087 | 0.006 | 0.010 | 0.020 | 0.023 |
| 0.028 | 0.039 | 0.063 | 0.077 | 0.004 | 0.002 | 0.008 | 0.009 |
| 0.17 | 0.19 | 0.052 | 0.067 | 0.007 | 0.005 | 0.005 | 0.006 |
| 0.20 | 0.23 | 0.083 | 0.098 | 0.007 | 0.004 | 0.012 | 0.013 |
| 0.32 | 0.34 | 0.090 | 0.090 | 0.012 | 0.015 | 0.018 | 0.021 |
| 0.081 | 0.10 | 0.085 | 0.091 | 0.004 | 0.005 | 0.014 | 0.015 |
| 0.085 | 0.10 | 0.084 | 0.085 | 0.005 | 0.005 | 0.013 | 0.014 |
| 0.052 | 0.070 | 0.092 | 0.085 | 0.004 | 0.003 | 0.014 | 0.014 |
| 0.059 | 0.077 | 0.17 | 0.20 | 0.004 | 0.005 | 0.032 | 0.034 |

表2 海水の分析結果

| (mg/l) | | | | | | | |
|--------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|
| Fe | | | | Mn | | | |
| ICP | AAS | ICP | AAS | ICP | AAS | ICP | AAS |
| 0.0 | 0.025 | 0.06 | 0.043 | 0.01 | 0.019 | 0.01 | 0.013 |
| 0.07 | 0.056 | 0.03 | 0.032 | 0.02 | 0.019 | 0.01 | 0.015 |
| 0.06 | 0.046 | 0.03 | 0.026 | 0.02 | 0.022 | 0.01 | 0.012 |
| 0.05 | 0.055 | 0.03 | 0.021 | 0.02 | 0.035 | 0.00 | 0.010 |
| 0.03 | 0.031 | 0.0 | 0.020 | 0.02 | 0.022 | 0.00 | 0.008 |
| 0.08 | 0.077 | 0.0 | 0.018 | 0.07 | 0.066 | 0.01 | 0.011 |
| 0.0 | 0.022 | 0.0 | 0.018 | 0.02 | 0.016 | 0.00 | 0.010 |
| 0.0 | 0.017 | 0.0 | 0.016 | 0.01 | 0.015 | 0.00 | 0.009 |
| 0.03 | 0.024 | 0.03 | 0.019 | 0.01 | 0.014 | 0.01 | 0.011 |
| 0.06 | 0.048 | 0.03 | 0.016 | 0.01 | 0.014 | 0.01 | 0.011 |

ICPの定量限界はFe : 0.03, Mn : 0.01 mg/l とした。

編集委員会

委員長

大本 幸 達

委員

山 田 則 清 窪 田 正 彦

白 根 義 治 村 上 剛

広島県環境センター研究報告

第 2 号

発行日 昭和56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
