

悪臭の官能試験法に関する研究 (第2報)

オルファクトメータ法, 三点比較式臭袋法及び 無臭室法について

松下数男, 多田納 力, 伊藤泰治, 藤本修身

Studies on Olfactory Measurement of Odors. II. On the Olfacto-meter Method, the Triangle Odor Bag Method and the Odorless Chamber Method

Kazuo MATSUSHITA, Tsutomu TATANO, Taiji ITOH
and Osami FUJIMOTO

(Received May 19, 1979)

1 緒 言

悪臭の官能試験法には, においの数量化の方法によって, 臭気強度表示法, 認容性表示法及び臭気濃度表示法がある。このうち, においを清浄な空気希釈して, 無臭になるまでに要した希釈の倍数によって表わす臭気濃度表示法が, 他の表示法に比べて, 客観的評価が得られやすい。この表示法には, 三点比較式臭袋法, オルファクトメータ法, 無臭室法, 注射器法及びセントメータ法等の手法がある。前報¹⁾ではこれらの手法の原型でありかつ基本であるといわれる無臭室法について, また, これらの手法のうち, 三点比較式臭袋法とオルファクトメータ法は, 規制を伴う行政的な評価法としても優れた特徴を備えていると報告した。本報告では, まずこの2手法について, 硫化水素及び炭化水素類を含む原臭を希釈調製する際に生じる誤差を比較検討した。次に, 官能試験法を実施する際の問題点を明らかにするため, クラフトパルプ工場から発生する臭気ガスを試料として採取し, 三点比較式臭袋法と無臭室法で臭気濃度及び臭気強度の測定を行い, 同時に機器測定法によっても硫黄化合物成分の濃度を分析した。その結果, 希釈誤差, 臭気濃度, 成分濃度及び臭気強度等について基礎資料を得たので報告する。

2 実 験

2.1 試料調製時の希釈誤差の測定

無臭室(容積5.6 m³)を使用して, 表1に示す方法により, 硫化水素原臭(15 ppm, 79 ppm)及び炭化水素類原臭(ベンゼン168 ppm, オルトキシレン145 ppm, スチレン167 ppm)を調製した。この原臭を用いて, 三点比較式臭袋法及びオルファクトメータ法(サイクロオルファクターを使用)の希釈調製誤差を調べた。

2.1.1 三点比較式臭袋法による希釈: 昭和52年度官能試験法調査報告書²⁾の官能試験の実施手順に従った。ただし, 希釈倍数が10の場合は, あらかじめ無臭空気を満した臭袋(サンエー工業製, 3 lテドラ)から300mlの空気を抜きとった後, 原臭300mlを注入した。

2.1.2 オルファクトメータ法による希釈: オルファクトメータは, 流量比混合法に基づく連続希釈装置であり, 竹内らによる簡易オルファクター³⁾や, 市販されているサイクロオルファクター等がある。本実験では後者(近江オドエ製AE-705型)を使用した。この装置では, 原臭は本体(希釈部)により無臭空気希釈され(希釈倍数はデジタルメータにより表示される), 希釈混合ガスとなりテフロンパイプで被検者ユニットに導入される。

悪臭の官能試験法に関する研究(第2報)
オルファクトメータ法、三点比較式臭袋法及び無臭室法について

表1 原臭の調製^{a)} b)

原 臭	試料注入量 (ml)	無臭室 ^{c)} 操 作	原 臭 濃 度 (計算値) (ppm)
硫化 低濃度	硫化水素ガス 80	室内攪拌用 ファン1分	14.3
水素 高濃度	硫化水素ガス 610	間運転	109
炭化水素類	ベンゼン 4.2	室内攪拌用	213
	オルトキシレン 5.2	ファン3分	191
	スチレン 5.4	間運転	211

a) 炭化水素類原臭調製の際には、無臭室内にあらかじめ加熱したガラス製滴板を入れ、この上に試料を滴下して無臭室を閉め試料を気化させてファンを運転した。

b) 原臭の採取：ファン停止後2分間静置してカセットボンブ(近江オドエア製フレックスAC型)によりバッグ(サンエー工業製10ℓテドラ)に採取した。

c) 容積 5.6 m³

サイクロオルファクターによる希釈は次の手順によった。まず原臭を装置に接続し、スロットルを調製して所定の希釈倍数を設定した。この状態で7～10分間試料を流した後、前記テフロンパイプから臭袋(3ℓテドラ)

に採取して希釈調製試料とした。

2.1.3 希釈調製試料の分析：原臭及び希釈後の成分濃度は、いずれもガスクロマトグラフ分析(GC分析)によった。希釈調製試料の採取方法とGC条件を表2に示した。また、GC分析は各々2回ずつ行った。

2.1.4 希釈調製誤差：原臭中の成分濃度と希釈試料中の成分濃度の比から実測希釈倍数を算出し、次式により誤差率を求めた。

$$\text{誤差率}(\%) = \left(\frac{\text{実測希釈倍数} - \text{理論希釈倍数}}{\text{理論希釈倍数}} \right) \times 100$$

2.2 官能試験法によるクラフトパルプ工場臭気の測定

クラフトパルプ工場の主要発生源から排出されるガス及び周辺大気を採取し、三点比較式臭袋法により臭気濃度及び臭気指数を測定した。同時に、GC分析により硫黄化合物系悪臭物質を測定した。

次に、試料採取から官能試験を行うまでの試料容器内の試料の安定性を調べるために、官能試験法及びGC分析法により、試料の臭気濃度と成分濃度を経日的に測定した。

また、発生源試料ガスのうち特に濃度の高い試料について、前報¹⁾に示した無臭室法により、臭気強度を求め、臭気強度と臭気濃度との関係を求めた。

これら一連の操作手順と使用した器材を表3に示す。

表2 希釈調製試料の採取とGC分析^{a)}

希釈調製試料		採取方法	濃 縮 法	G C 分 析	
種 類	成 分			導 入 法	G C ^{b)} 条 件
硫化水素	硫化水素	ガラス製注射器 又は1ℓ真空びん(希釈倍数 1,000の場合のみ) により採取	液体酸素中の濃 縮管に低温濃縮 ^{d)}	濃縮管を2分 間で100℃ま で加熱昇温 ^{e)} して導入	カラム：25% TCEP Chromosorb G AW-DMCS (80~100 mesh) 3 mm i.d. × 3 m, ガラス製 検出器：FPD カラム温度：70℃ 試料導入口温度 130℃ キャリアガス：N ₂ , 1.0 kg/cm ³
炭化水素 類	ベンゼン オルト キシレン スチレン	希釈倍数10の 場合のみ一旦ガ ラス製注射器に 採取した後 TENAX-GC 管に、その他の 場合は直接 TENAX-GC 管に採取	TENAX-GC 管に常温吸着 ^{d)}	TENAX-GC 管を1分間で 200℃まで加 熱昇温 ^{e)} して 導入	カラム：5% SP-1200 + 1.75% Bentone 34 Chromosorb WAW-DMCS (60~80 mesh) 3 mm i.d. × 2 m, ガラス製 検出器：FID カラム温度：80℃ 試料導入口温度：130℃ キャリアガス：N ₂ , 1.0 kg/cm ³

a) 悪臭物質の測定方法(昭47.5.30環境庁告示第9号, 改正昭51.9.22環境庁告示第47号)に準じた。

b) 島津製作所製GC-4 BM

c) 臭気濃縮装置：島津製作所製VPC-1

d) 試料濃縮装置：島津製作所製VPC-10

e) 加熱導入装置：島津製作所製FLS-1

表3 クラフトパルプ工場臭気試料の採取と官能試験及び機器分析

試料	採取方法	官能試験		機器分析 (硫黄化合物濃度の分析) ^{b)}
		三点比較式 ^{a)} 臭袋法	無臭室法	
発生源	回収ボイラー サイクロン スクラバー 出口	カセットポンプ ^{c)} により、2~3 分でバック ^{d)} に採取	臭気濃度及び 臭気指数は、 文献2)によっ た。	臭気窓式無臭室 パネル6人 6段階臭気強度 表示法による。
蒸解釜	パッチ式、 チップ投入 時に室内に 漏れたガス			ガラス製注射器又は1ℓ真空びんに採取 し、低温濃縮後GC ^{e)} へ加熱導入。 (GC条件) カラム: 10% PPE (5 rings) Shimalite TPA (60~80 mesh) 3 mm i.d. × 3 m, ガラス製 検出器: FPD カラム温度: 60℃ (硫化水素) 60℃から4℃/minで110 ℃まで昇温後 Hold 試料導入口温度: 130℃ キャリアガス: N ₂ 20 ml/min, 1.3 kg/cm ²
クラリファイヤー	水面真上の ガス			
周辺環境大気 (発生源の風下)	減圧したホウ硅 酸ガラス製10ℓ 真空びんに30 秒以内で採取			

a) 3つの臭袋(3ℓ)を無臭空気であてんし、そのうちの1つに注射器により一定量の原臭を注入し、有臭1袋、無臭2袋を調製してパネルに渡す。パネルは嗅覚試験して有臭の袋の番号を回答する。

b) 悪臭物質の測定の方法(昭47.5.30環境庁告示第9号、改正昭51.9.22環境庁告示第47号)に準じた。

c) 近江オドエ製フレックスAC型

d) 近江オドエ製10ℓポリエステル

e) 島津製作所製GC-4 BM

2.2.1 試料採取: 硫黄化合物系悪臭物質を排出しているクラフトパルプ工場の主要発生源(3地点)から排出されるガスと周辺環境大気(2地点)を文献2に従って採取した。

なお、試料採取の対象工場の選定にあたっては、付近に同業種工場がなく悪臭発生が予想される施設のないことに留意した。

2.2.2 三点比較式臭袋法におけるパネルの選定: 文献2に基づき、当センター職員を対象として5基準臭液(β-フェニルエチルアルコール、メチルシクロペンテン、イソ吉草酸、γ-ウシデカラクトン、スカトール)を無臭液によりそれぞれ、濃度(W/W) 10^{-4.0}, 10^{-4.5}, 10^{-5.0}, 10^{-4.5}, 10^{-5.0}に希釈した液体を用いて、5-2法により選定試験を行った。その結果、5基準臭すべてに正解であった者で、官能試験当日体調の良好な者6人をパネルとして採用した。

2.2.3 三点比較式臭袋法: 官能試験は、文献2による手順及び評価方法に基づき、当センター官能試験室で実施した。

2.2.4 無臭室法: 無臭室は、前報¹⁾の嗅気窓式無臭室を使用した。パネルは、当センター職員より選び、あ

らかじめ硫化水素の希釈ガスを用いて、表4に示す6段階臭気強度表示法⁴⁾に慣れるよう無臭室を用いて育成した。無臭室の運転及び官能試験は、前報¹⁾に基づき、次の要領で行った。まず原臭を臭気強度に応じて一定量ずつ注射器で採取し、無臭であることを確かめてある無臭室の試料注入口から注入し、直ちに室内攪拌用ファンを1分間作動する。ファン停止後2分間静置したのち、6人のパネルが同時に官能試験を行い(10秒程度)、臭気強度を回答用紙に記入する。試験が終了とただちに排気

表4 6段階臭気強度表示法⁴⁾

臭気強度	内 容
0	無 臭
1	やっとかすかに感じるにおい
2	弱いにおいだか、らくに感じる(においの性質が想像しうる)
3	容易に感じる、中程度のにおい(明らかに感じるにおい)
4	強いにおい
5	耐えられないほど強いにおい

し、同時に無臭空気で洗浄する。

また無臭室内に調製された希釈試料を、官能試験を行う直前に7 l ポリエステルバッグに採取してGC分析した。更に、分析の結果得られた硫化水素濃度を用いて、希釈試料の臭気濃度を一部補正した。

2.2.5 GC分析：官能試験試料及び無臭室希釈試料をGC分析した。GC条件は表3に示した。

3 結果と考察

3.1 希釈調製時の誤差について

希釈調製時の誤差率の測定結果を表5に示した。

三点比較式臭袋法による希釈は、炭化水素類原臭中のベンゼンについてはほぼ理論値と一致した。しかし、同一原臭中のオルトキシレン及びスチレンについては、希釈倍数が30以上になると濃度の減衰がみられ、49~155%の誤差率を生じた。また硫化水素原臭でも濃度の減衰傾向があり、誤差率は希釈倍数の増加と共に60%まで漸次増加した。

一方サイクロオルファクター法の場合、ベンゼンについては、比較的小さい誤差率を示したが、同一原臭中のオルトキシレン及びスチレンについては、濃度の減衰がみられ、42~350%の誤差率を生じた。炭化水素類原臭を希釈する際の濃度減衰は、臭袋法と類似しているが、全般的な傾向として臭袋法に比較して誤差が大きかった。硫化水素原臭については、高濃度原臭を30倍まで希釈した時の誤差率は5%以下であったが、100

悪臭の官能試験法に関する研究(第2報)
オルファクトメータ法、三点比較式臭袋法及び無臭室法について

倍以上の希釈になると417%まで漸次増加した。

以上より、希釈調製の際生じる誤差については、臭袋法の方がオルファクトメータ法に比較して小さいことがわかった。この傾向は、竹内らによる報告³⁾にもみられる。

3.2 クラフトパルプ工場から発生する臭気の測定結果

Aクラフトパルプ工場から発生する臭気の測定結果を表6に示した。試料採取後10日間の回収ボイラー、蒸解釜の臭気濃度は、それぞれ10万~40万、千~4千であった。

一方、三点比較式臭袋法による単品臭気の閾値は、硫化水素で1 ppb (0.53 ~ 2.78 ppb)^{5,6)}、硫化メチルで0.9 ppb (0.258 ~ 5.48 ppb)⁵⁾が知られており、メチルメルカプタン及び二硫化メチルについても、無臭室法によるデータ⁷⁾から同程度の閾値をもつと考えられる。これら単品臭気の閾値から単純に計算した臭気濃度は、回収ボイラー、蒸解釜でそれぞれ、80万(27万~160万)、数百(数十~2千)程度となり、上記実測値とはやや異なる。このことは、実際の臭気試料が、悪臭物質以外の成分も含めた多成分から成るためか、又は、これらの成分による複合効果があることなどによると考えられる。

3.3 採取容器内試料の安定性について

採取容器(10 l, ポリエステル製バッグ)内での臭気成分濃度の経日変化を表6に示した。回収ボイラー試料

表5 希釈誤差率の比較

希 釈 法	理論希 釈倍数	炭 化 水 素 類 原 臭						硫 化 水 素 原 臭			
		ベンゼン 168 ppm		オルトキシレン 145 ppm		スチレン 167 ppm		15 ppm		79 ppm	
		実 測 希釈倍数	誤差率 (%)	実 測 希釈倍数	誤差率 (%)	実 測 希釈倍数	誤差率 (%)	実 測 希釈倍数	誤差率 (%)	実 測 希釈倍数	誤差率 (%)
三臭 点 比 較 式 法	10	10.0	0	9.5	-5	9.9	-1	12.5	25	—	—
	30	30.9	3	64.1	114	76.4	155	—	—	30	0
	100	89.7	-10	186	86	213	113	—	—	145	45
	300	302	1	596	98	651	117	—	—	451	50
	1,000	939	-6	1,490	49	1,580	58	—	—	1,600	60
サフ イ ア ク ク ロ タ オ ー ル 法	10	13.0	30	14.2	42	15.0	50	74.5	645	10.5	5
	30	38.4	28	114	280	135	350	—	—	30	0
	100	105	5	187	87	208	108	—	—	237	137
	300	256	-15	545	82	611	104	—	—	1,430	377
	1,000	1,240	24	1,990	99	2,260	126	—	—	5,170	417

表6 Aクラフトパルプ工場から発生する臭気の測定結果

試料	測定日	硫化水素 (ppm)	メチルメル カブタン (ppm)	硫化メチル (ppm)	二硫化メチ ル (ppm)	臭気濃度	臭気指数
回収ボイラー	採取当日	—	—	—	—	417,000	56.2
	1日後	810	—	—	—	174,000	52.4
	2日後	870	Tr	Tr	0.36	132,000	51.2
	3日後	850	—	—	—	—	—
	7日後	670	Tr	Tr	0.22	—	—
	10日後	750	Tr	Tr	0.18	132,000	51.2
a) 蒸解釜	採取当日	—	—	—	—	3,090	34.9
	1日後	0.056	0.16	0.12	0.059	977	29.9
	2日後	0.25	0.27	0.14	0.046	—	—
	7日後	0.16	0.15	0.13	0.039	—	—
	10日後	0.053	0.026	0.13	0.068	4,170	36.2
	1日後	—	0.51	—	—	1,740	32.4
クラリファイヤー	2日後	1.3	0.29	0.81	0.40	—	—
	7日後	1.4	0.38	0.64	—	—	—
b) 風下700 m地点	1日後	0.0050	0.0010 未満	0.0012	c)	10 以下	10 以下
	風下900 m地点	0.0049	0.0010 未満	0.0012	c)	14	11

a) 昭和54年3月5日採取

b) 昭和54年3月14日採取

c) ピークの形状が異常である為欠測とした。

Tr : こん跡

では大きな変化はみられないが、蒸解釜試料では硫化水素とメチルメルカブタンがやや不安定であった。

試料の臭気指数についての経日変化は表6にみられるように、両試料とも採取直後やや減衰を示したが、その後の変化は少なかった。10日経過時点でも、回収ボイラー試料では大きな変化はなく、蒸解釜試料で若干臭気指数の回復がみられた。この傾向は、岩崎らの報告⁸⁾にみられる魚腸骨処理工場、下水処理工場等から発生する臭気にもみられる。

3.4 無臭室法による臭気強度の測定結果

3.4.1 無臭室による資料の希釈について：硫化水素及び炭化水素化合物（ベンゼン、オルトキシレン、スチレン）を無臭室で希釈調製する際の初期濃度比は、表7に示したようにおおむね70%以上であった。また、硫化メチル、二硫化メチル、トルエンについても、前報¹⁾で示したように初期濃度比は十分高かった。

以上のことから、このような成分よりなる原臭を無臭室で希釈する場合、各臭気成分とも計算値どおり希釈されていると考えられる。又、同様に原臭の臭気濃度も計

表7. 無臭室における原臭の初期濃度比

原臭	成分名	計算初期濃度(ppm)	a) 実測初期濃度(ppm)	b) 初期濃度比(%)
硫化水素	硫化水素	14.3	12.4	87
		14.3	14.5	101
		109	79.4	73
		107	77.1	72
炭化水素類	ベンゼン	213	168	79
	オルトキシレン	191	145	76
	スチレン	211	167	79

a) 試料を注入し、攪拌用ファンを運転した後、2分間静置したときの実測濃度

b) (実測初期濃度/計算初期濃度) × 100

算値どおり希釈されていると仮定した。

3.4.2 回収ボイラー試料における臭気強度と臭気濃度との関係：臭気濃度の高い回収ボイラー試料を、無臭室を用いて希釈し臭気強度を測定した結果を表8に示した。このデータを基にして、臭気強度と臭気濃度との関

表8 無臭室による臭気強度の測定

試料	官能試験 番号 実施時刻	原 臭 注入量 (ml)	臭 気 濃 度		無 臭 室 内 硫化水素濃度		臭 気 強 度						平均
			a) 計 算 値	b) 補 正 値	c) 計 算 値 (ppm)	d) パネ ル 実 測 値 (ppm)	A	B	C	D	E	F	
1	11:05	19	0.45	—	0.0030	—	0	0	2	0	0	1	0.50
2	11:14	1,500	35	—	0.233	—	2	2	2	3	3	3	2.5
3	11:25	200	4.7	3.6	0.031	0.024	1	1	2	2	2	2	1.67
4	11:35	50	1.2	2.4	0.0078	0.0155	1	0	2	1	1	2	1.17
5	11:43	600	14	—	0.093	—	2	2	3	2	4	3	2.67
6	11:50	3,000	71	86	0.466	0.564	2	3	4	3	4	4	3.33

- a) 原臭の臭気濃度 132,000 と希釈率より算出した。
b) 希釈試料中の硫化水素濃度より希釈率を計算し、a) と同様算出した。
c) 原臭の硫化水素濃度 870 ppm と希釈率より算出した。
d) 希釈資料を GC 分析することにより実測した。

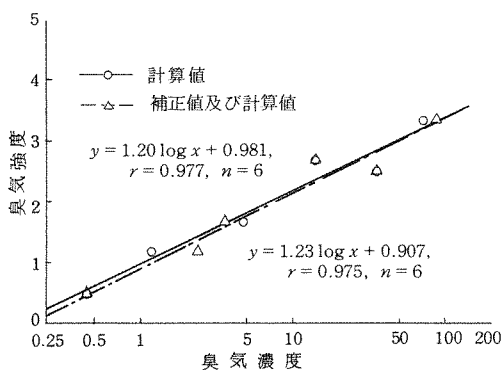


図1 回収ボイラー試料における臭気濃度 x と臭気強度 y との関係

係を示したのが図1である。臭気濃度の対数と臭気強度との間には直線関係があり、複合臭気である回収ボイラー試料にもウェバー・フェヒナーの法則が成り立つことがわかった。また、臭気強度2、3に対しては、それぞれ臭気濃度7、50が対応した。

次に、同試料について、硫化水素成分の濃度と臭気強度との関係を図2に示した。この場合も、同法則が成り立つことがわかった。しかし、硫化水素単品を試料として得られた図2中の参考データ^{9,10)}に比べると、同濃度において臭気強度が0.5～1.3程度小さい。これは、回収ボイラー試料が多成分からなる複合臭であり成分間の相互作用があるためと考えられる。

また、図1及び2によると硫化水素濃度の実測値及び

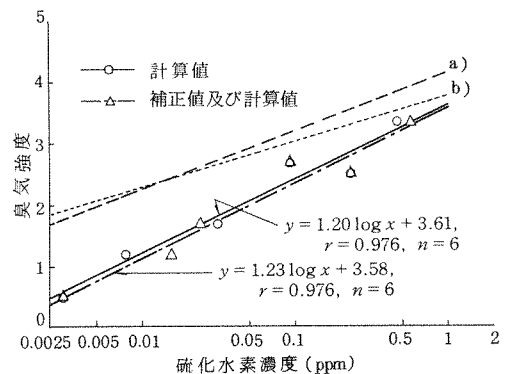


図2 回収ボイラー試料における硫化水素濃度と臭気強度との関係

- a) 参考データ、硫化水素単品についての調香師等によるデータ⁹⁾
b) 参考データ、硫化水素単品についての未訓練のパネルによるデータ¹⁰⁾

それにより補正された臭気濃度を計算値データと置き替えても直線関係に大きな変化は生じなかった。

4 結 語

以上のことから次のことがわかった。

1. 希釈調製時の誤差は、三点比較式臭袋法による方がオルファクトメータ法によるより小さい傾向にあり、特に硫化水素の場合著しい。
2. クラフトパルプ工場臭気の臭気濃度は、臭気成分の濃度とその閾値から予想される値とは異なる場合があり、

複合臭気としての性質が観察された。

3. クラフトパルプ工場臭気の臭気指数は経日変化が少なく比較的安定していた。

4. 回収ボイラー臭気にはウェバー・フェヒナーの法則が成立し、臭気強度 2, 3 にはそれぞれ臭気濃度 7, 50 が対応した。

本研究にあたり、御協力頂いた当センター職員に感謝を表する。

文 献

- 1) 松下数男, 多田納力, 榑正司: 広島県環境センター研究報告, 1, 33 ~ 37 (1980)。
- 2) 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。
- 3) 竹内教文, 永田好男, 岡安信二, 重田芳広, 日環セ所報, 4, 116 ~ 122 (1977)。
- 4) 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 49 年度環境庁委託研究報告書), 1975, p.119。
- 5) 重田芳広, “悪臭公害と処理技術”, アイピーシー公害防止研究会, 東京, 1976, p.815。
- 6) 高橋久, 横田修, 公害と対策 (臨時増刊 2 月号), 69 ~ 77, (1979)。
- 7) 中央公害対策審議会大気部会悪臭専門委員会, 悪臭物質の指定及び悪臭規制基準の範囲の設定等に関する基本方針について (第二次報告), 1976, p.22。
- 8) 岩崎好陽, 福島修, 中浦久雄, 矢島恒広, 石黒辰吉, 大気汚染学会誌, 13 (6), 246 ~ 251, (1978)。
- 9) 重田芳広, “悪臭公害と処理技術”, アイピーシー公害防止研究会, 東京, 1976, p.386。
- 10) 角脇怜, 星加安之, 小島一郎, 小池一美, 吉本健二, 愛公セ所報, 3, 119 ~ 123 (1975)。

呉・広島湾，福山湾の底生動物

榊 美代子

The Benthic Community in Kure Bay, Hiro Bay and Fukuyama Bay

Miyoko SAKAKI

(Received May 23, 1979)

1. 緒 言

瀬戸内海の一部を占める広島県内海域のうち、工場排水あるいは都市廃水等によって、底質悪化をきたしていると考えられる沿岸域や内湾について、汚染状況及び地域特性を明らかにするために、底質と底生動物について調査を実施してきた。¹⁾ここでは、昭和51年の呉・広島湾、52年の福山湾の調査結果のうち、底生動物を中心に概要をまとめたので報告する。なお、底質の調査結果については別途報告されている。²⁾

2. 調査方法

2.1 調査海域及び調査期間

調査海域と調査地点をFig. 1に示す。調査期間は、呉湾及び広島湾が昭和51年6月7-9日、福山湾が昭和52年6月6-8日である。

2.2 採泥及び前処理

スミス・マッキンタイヤー型採泥器（改良型、25 × 22.5 cm、採取面積約1/20 m²）を使用し、各調査地点で2回ずつ採取した。船上で直ちに1mm目の篩で篩別し、残渣をホルマリンで固定して、底生動物の分類、計数に供した。

3. 結果及び考察

3.1 底生動物相と汚染の関連

底生動物は、水質汚濁の二次的作用（沈殿物）による

底質悪化の影響を受けやすく、一定期間の集約的な汚染状況を示すことが多い。北森³⁾は、過去の調査から、汚染に伴う底生動物相の変化と汚染度区分をFig. 2のように示した。

有機汚染による影響を無生物域、汚染域、過栄養域、

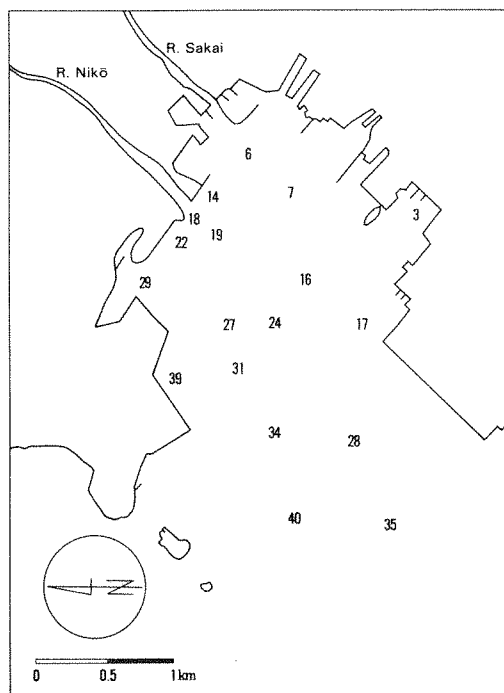


Fig. 1-a. Sampling Stations in Kure Bay, June 1976

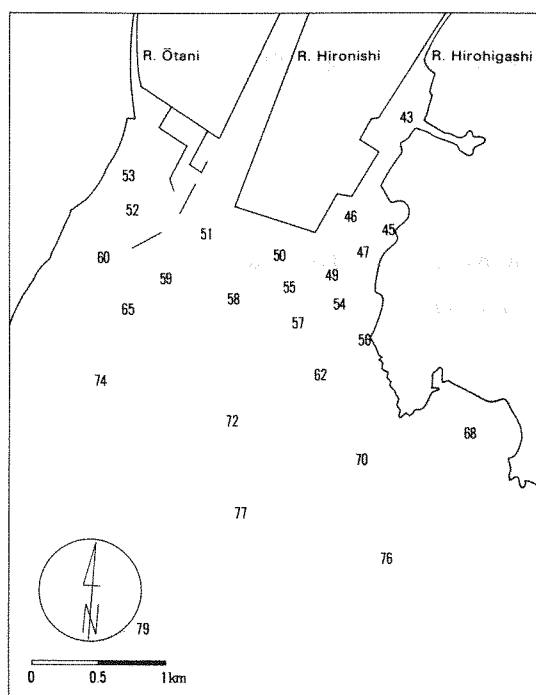


Fig. 1-b. Sampling Stations in Hiro Bay, June 1976

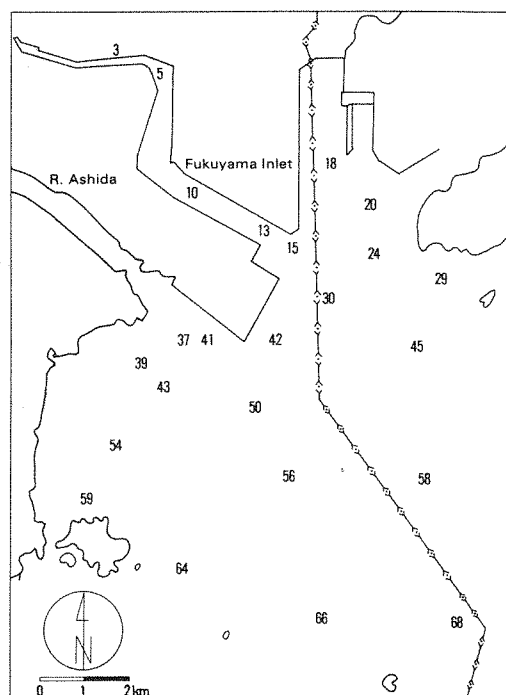


Fig. 1-c. Sampling Stations in Fukuyama Bay, June 1977

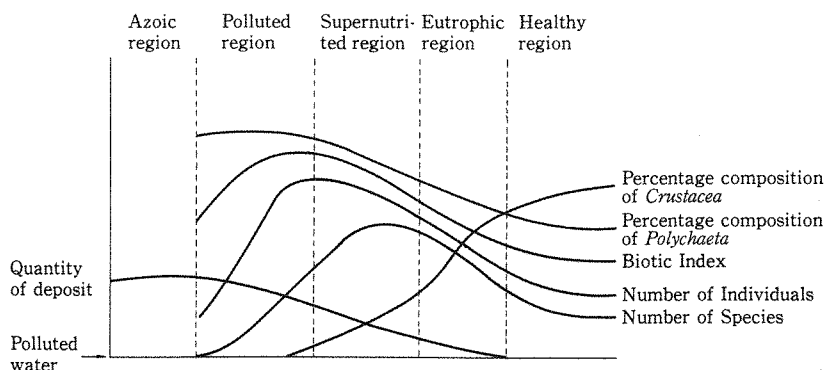


Fig. 2. Scheme of Zonation of the Sea in Regard to Successions of Zoobenthos with the Degree of Pollution (R. Kitamori)³⁾

富栄養域、正常域の5段階に区分し、富・過栄養域で種類数が最も多く、汚染が進行するに従って Biotic Index (個体数/種類数) や多毛類の割合が増加するのに対して、甲殻類の割合は減少することを明らかにした。また、多様性指数⁴⁾は、正常域ほど多様性に富み、動物相が安定している度合いを示している。指標生物⁵⁾は汚染の判定に利用できるものが数種知られており、*Capitella capitata* (C)、*Paraprionospio pinnata* (P)等は有機汚染

の強い所に優占的に生息する代表種である。季節的には閉鎖型の内湾・沿岸で9-10月に底生動物が貧困化する傾向がみられる。⁶⁾

3.2 呉・広島湾

この調査で採集された底生動物は、多毛類 36(944)、軟体類 18(575)、甲殻類 13(105)、その他 7(72)、計 74 種類(1696 個体)であった。そのうち出現頻度の高い

Table I. Distribution of Chief Species in Kure Bay, Hiro Bay, June 1976

Species	Station	3	6	7	14	16	17	18	19	22	24	27	28	29	31	34	35	39	40	43	45	46	47	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	62	65	68	70	72	74	76	77	79																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
<i>Ancistrosyllis hanaokai</i>		2	5	3	8	4	4	1	9	8	5	1	1													2	3	1			3	1	2	4	3	3	13	1	6	6	8	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
<i>Nephtys polybranchia</i>																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
<i>Lumbrineris brevicirra</i>		2	2					1	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
<i>Euchone</i> sp.		1	3	1	1			2	1	2	1	1	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
<i>Paraprionospio pinnata</i>		1	2	1	2	14		51			11	29																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
<i>Magelona japonica</i>																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
<i>Tharyx</i> sp.																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
<i>Sternaspis scutata</i>																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
<i>Capitella capitata</i>																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
<i>Paraxillella affinis</i>																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
<i>Elinuroidea</i> sp.		1				2	1				2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
<i>Philinidae</i> sp.		6			1		2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
<i>Gastropoda</i> sp.																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
<i>Musculus senhousia</i>																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
<i>Raeta rostralis</i>																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
<i>Theora lubrica</i>		6	1		2			8	15	1	6	4	3	11	2	2	18	18	1	18	21	8	33	2	6	10	7	1	1	14	4	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					

主な種類の分布はTable I, 種類数の分布はFig. 3のとおりである。

種類数は呉湾では概して少なく、二河川河口付近でわずかに多い。広島湾では広島大川河口で多かった。次に前述の4つの動物群と優占度の高い指標種(C-T)の個体数百分率をTable II, Fig. 4に示す。

呉湾では指標種C, *Lumbrineris brevicirra* (L), Pが、広島湾ではその3種に加えてホトギスガイ(Mu), チヨノハナガイ(R), シズクガイ(T)が多く出現した。呉湾ではほとんどの地点で多毛類出現率が70%以上であるのに対し、広島湾では中央の限られた区域のみで、逆に汚染の影響が少ない指標とされている甲殻類が、湾口部でかなり出現したのが目立った。多様性指数の分布をFig. 5に示す。

呉湾では1.0-2.0の値がほとんどで、広島湾では一部に3.0以上の地点があるが、全体的には2.0-3.0の地点が多い。呉湾は閉鎖性の湾でかつ製鉄・造船業が多いため、金属及び硫化物濃度が高く嫌気的な分解が進み、均一化した汚染状態を呈している。^{2,7)} 昭和44年度の広島県水産試験場の調査⁸⁾に比べ、今回は無生物域が北側の下水処理場付近に移りそこからの汚染の広がりがみられた。

広島湾ではパルプ工場の影響がある広島大川河口部で汚染がみられ、浚渫のためにバラツキが出たが、湾口部は正常域⁸⁾に近いと思われる。昭和34年の内海区水産研究所の調査⁹⁾で報告された*Nebalia bipes*を今回もわずかに採集したが、出現種に多少の変化がみられる。

3.3 福山湾

多毛類35(651), 軟体類18(825), 甲殻類8(9), その他10(75), 計63種類(1560個体)を採集した。主な種類をTable IIIに、種類数の分布をFig. 6に示す。

種類数は芦田川河口で多く、Table IVに示す個体数百分率はL, P, Tに加えて新たにイヨスダレ(Pa)が多かった。図示するとFig. 7のようになり、ほとんどの地点が多毛類50%以下で、貝類がとって代っている。

多様性指数は、東側及び西側が3.0以上で中央は低い値となっており、福山入江の排水の影響と考えられる。すなわち、福山湾は水深が浅く埋立地が多い条件をもち、昭和45年度の水産試験場の調査¹⁰⁾に比べて、今回は全調査地点でCODが10ppmを越え、¹¹⁾ 福山入江の汚染が以前よりも沖合に及んでいることがわかった。汚染種Cは以前ほど出現せず、代ってPが汚染の範囲に分布している。

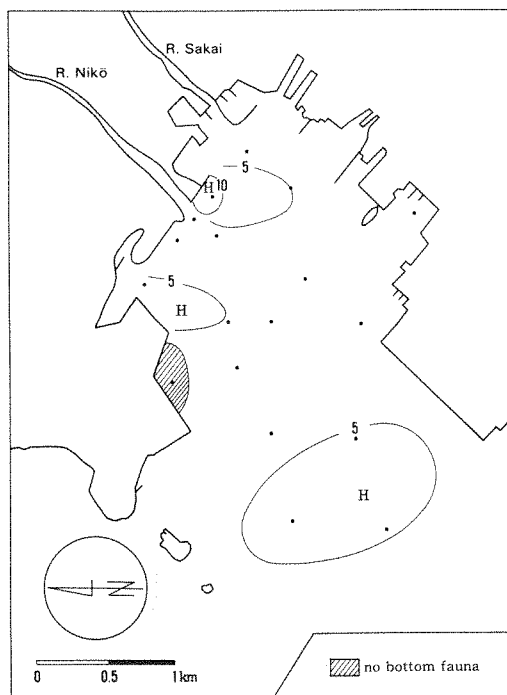


Fig. 3-a. Number of Species in Kure Bay, June 1976

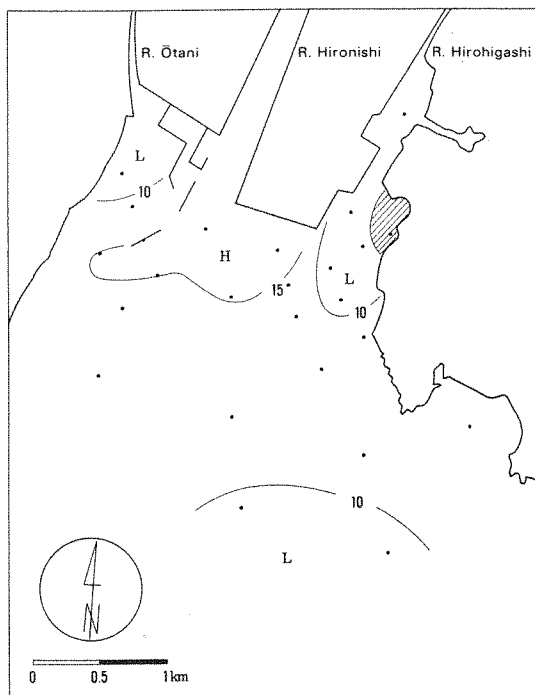


Fig. 3-b. Number of Species in Hiro Bay, June 1976

Table II. Distribution of Bottom Fauna Represented by the Percentage of the Number of Individuals in Kure Bay, Hiro Bay

st.	Po	Mo	Cr	O	C	L	P	st.	Po	Mo	Cr	O	C	L	P	Mu	R	T
3	100					33		43	88		13		81	6				
6	100							45										
7	90		10				10	46	80	17	3		43	30		3		10
14	39	46	7	7		7	7	47	86	13	1		80	2				13
16	18		9	73	9		9	49	50	33		17		17				33
17	100							50	64	21	3	12		33		3	6	6
18	100				100			51	32	64	2	1		9		4	10	44
19	95	5					74	52	49	52				17			2	44
22	67	17		17	33			53	39	3	58			8				3
24	100				100			54	88			13		50				
27	89		11		44	11		55	32	54		14		14	4	8	2	36
28	88	11		1		5	67	56	66	30	1	3		22	1		8	20
29	69	29	2		55			57	73	16		11		42	2		2	13
31	33	33		33				58	54	43	1	2		11	2	1	2	34
34	100							59	78	17		6		6			6	11
35	70	22		7	4		41	60	68	17	7	7		5	7			15
39								62	23	56	12	9		2		18	4	18
40	86	10	3				78	65	70	25	1	4		38			15	10
								68	10	10	72	8		3		8		
								70	76	4	20				4			4
								72	57	9	20	14						3
								74	66	31		3		17	6		9	22
								76	20	50	20	10						67
								77	33	17	33	17				17		
								79	18	35	47					12	6	12

Po: *Polychaeta* L: *Lumbrineris brevicirra*
 Mo: *Mollusca* P: *Paraprionospio pinnata*
 Cr: *Crustacea* Mu: *Musculus senhousia*
 O: Others R: *Raeta rostris*
 C: *Capitella capitata* T: *Theora lubrica*

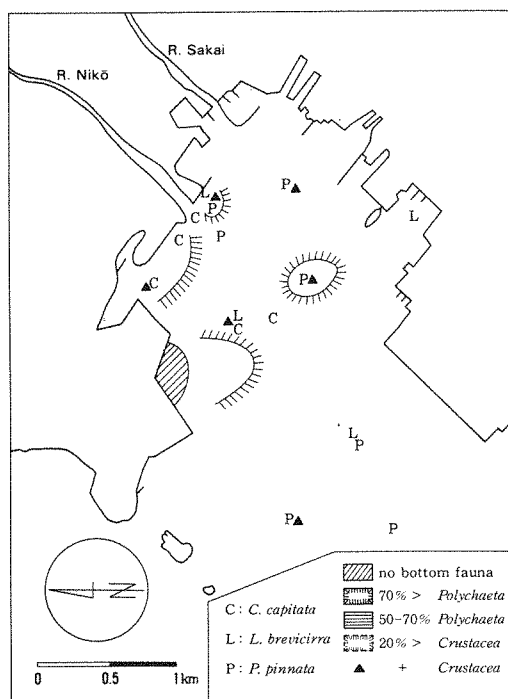


Fig. 4-a. Distribution of Individuals in Kure Bay

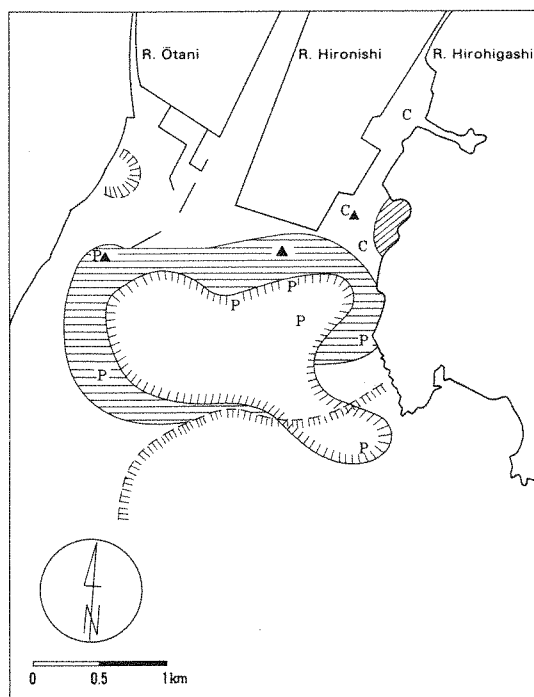


Fig. 4-b. Distribution of Individuals in Hiro Bay

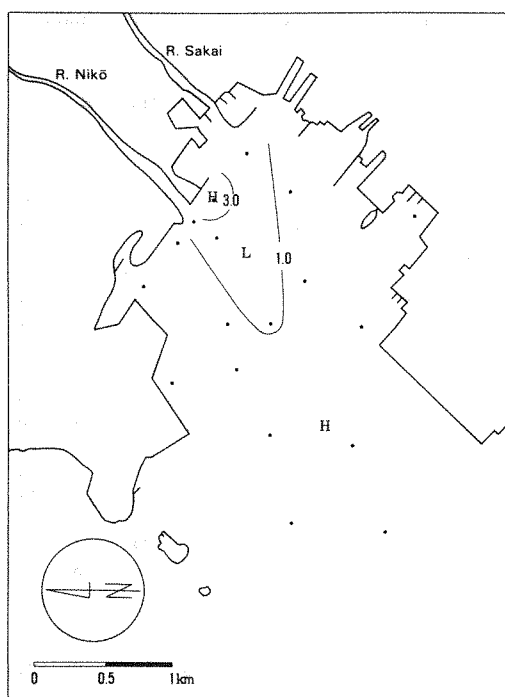


Fig. 5-a. Shannon Index (S. I.) in Kure Bay

$$S. I. (\text{Bit}) = -\sum \left(\frac{N_i}{N} \right) \log_2 \left(\frac{N_i}{N} \right)$$

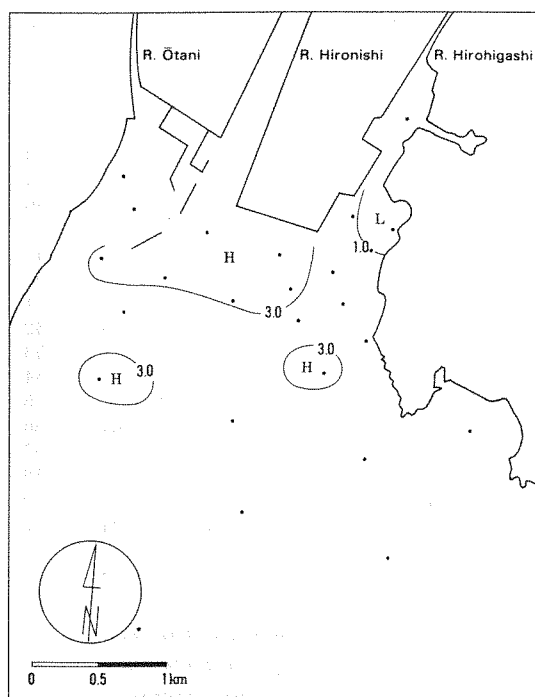


Fig. 5-b. Shannon Index in Hiro Bay

Table III. Distribution of Chief Species in Fukuyama Bay, June 1977

Species \ Station	3	5	10	13	15	18	20	24	29	30	37	39	41	42	45	48	50	54	56	58	59	64	66	68	
<i>Actiniaria</i> sp.							6		2	1		3		9		4	1		2				1		
<i>Gyptis capensis</i>							1		3		1	6	4			6	3	2					1		
<i>Ancistrosyllis hanaokai</i>				1			10	1	10		5	73	18	2	1	26	6	24	15	4	5			3	
<i>Laeonereis</i> sp.								2						1				1		1	1			3	
<i>Neanthes oxypoda</i>												1			2			1					1	1	
<i>Nephtys polybranchia</i>											1		1			1	1				2				
<i>Glycera chirori</i>							1					1	2	1		1		2		1					
<i>Glycinde</i> sp.							3			1	1	1			2	3	1							1	
<i>Lumbrineris brevicirra</i>			1				1	1			2	42				7		5		1	6				
<i>Pseudopolydora kempji japonica</i>			1	1	1						3	19			1			1							
<i>Prionospio cirrifera</i>									8			4	1	1											
<i>Paraprionospio pinnata</i>					1		1		4	3			5	2	1		2				5		2	1	
<i>Telepsavus costarum</i>					1				1		1		1		1		1				1				
<i>Tharyx</i> sp.											2	1	4			1									
<i>Cossura coasta</i>											12	1	2			2									
<i>Sternaspis scutata</i>									1	1	42		1			2		1			19				
<i>Capitella capitata</i>	70										1	1													
<i>Capitellidae</i> sp.p.									1	4	1		15			1	4	1	7				1	2	1
<i>Ehiuroidea</i> sp.		3							2	1	4	2	2		2				1		2	1		2	
<i>Philineidae</i> sp.		1				1	1		2	2	1	1	3	1		2		3		1	1		1		
<i>Paphia undulata</i>							1	1		1	2	32		1	5	22	10	16			3				
<i>Theora lubrica</i>			74	60	9		56	5	10		46	38	85	80	49	9	33	25	28	2	14	21	32	5	8

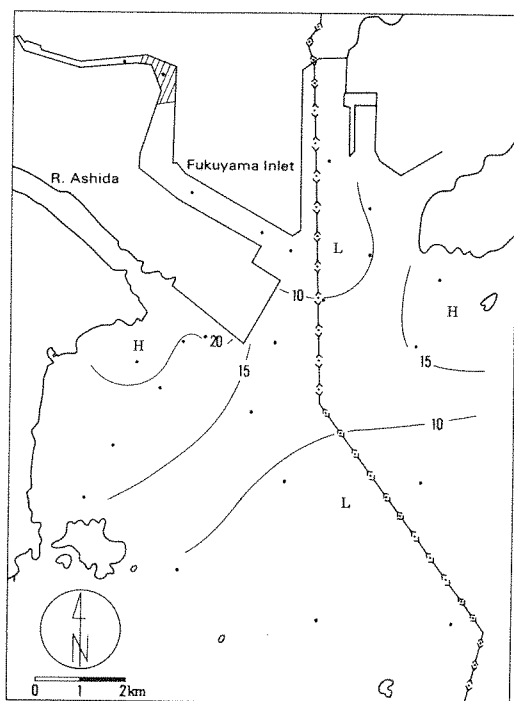


Fig. 6. Number of Species in Fukuyama Bay, June 1977

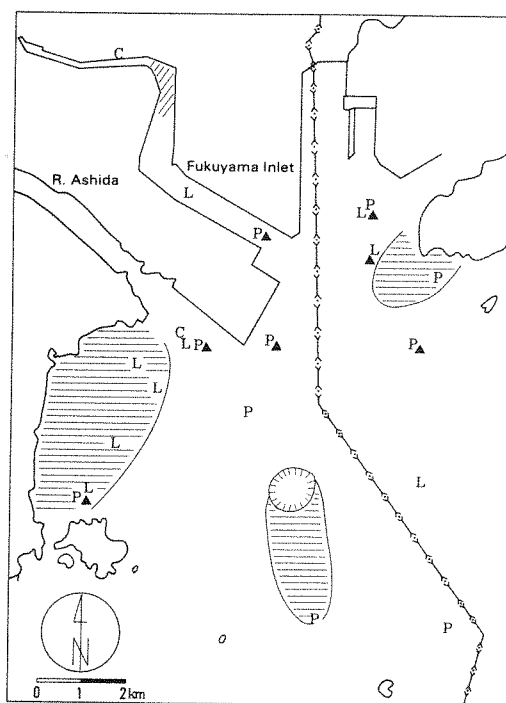


Fig. 7. Distribution of Individuals in Fukuyama Bay

Table IV. Distribution of Bottom Fauna Represented by Percentage of the Number of Individuals in Fukuyama Bay

st.	Po	Mo	Cr	O	L	P	T	Pa
3	100							
5								
10	4	93		4	1		89	
13	10	88	1			1	87	
15	10	90					90	
18		100						
20	21	70	1	7	1	1	67	1
24	46	46	8		8		38	8
29	62	26		12		7	17	
30	12	83		5		5	78	2
37	61	36		3	2		32	2
39	56	40		4	14		28	10
41	32	64	1	4		4	61	
42	10	74	1	15		3	68	1
45	37	47	3	13		3	30	17
48	48	49		3	6		28	19
50	27	69		4		4	49	20
54	50	50			5		29	16
56	71	10		19			10	
58	30	65		4	5		61	
59	57	36	3		8	7	29	4
64	5	87		8			84	
66	59	41				12	29	
68	35	53		11		6	47	

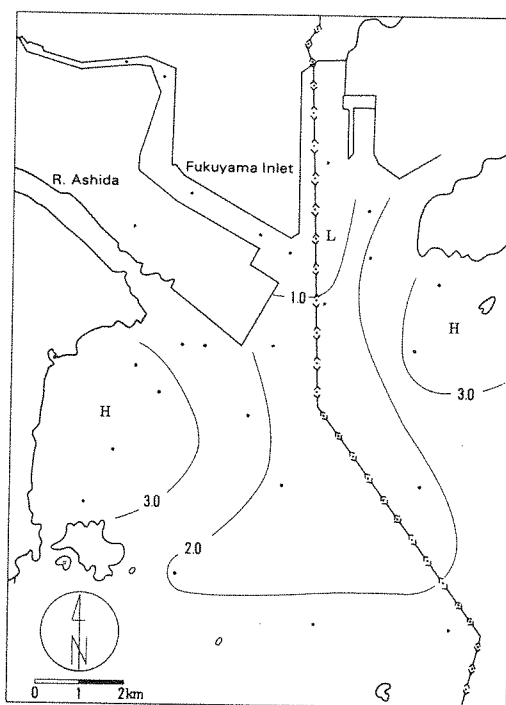
 Pa: *Paphia undulata*


Fig. 8. Shannon Index in Fukuyama Bay

Table V. Summary of Bottom Fauna

Area Year	Kure		Hiro		Fukuyama	
	1976	(1969・1970) ⁸⁾	1976	(1957・1958) ⁹⁾	1977	(1970・1971) ¹⁰⁾
Number of Stations	13	(25・25)	25	(36)	24	(26)
Number of Species	23	(21・38)	69	(82)	63	(20・34)
Number of Individuals	326	(496・294)	1370	(980)	1560	(76・282)
<i>Polychaeta</i> * (%)	77	(93・87)	51	[53]	42	(64)
<i>Mollusca</i> * (%)	17	(6・7)	38	[27]	53	(31)
<i>Crustacea</i> * (%)	2	(1・6)	7	[15]	1	(15)
Others * (%)	5		4	[5]	5	
Shannon Index (Bit)	1.4		2.5		2.0	

*; % of Individuals

[]; calculated from Kitamori's data⁹⁾

4. ま と め

各水域ごとの全調査地点の要約は Table V のとおりである。

多様性指数は、3 水域を比較する限りでは、それぞれの数値が汚染の相対的度合をよく表現している。

各水域については、呉湾で多毛類が 70 % 以上出現し、以前より汚染が均一化してきた。

広島湾は湾口で甲殻類が 20 % 以上出現し、排水の影響範囲が以前より小さくなった。

福山湾は富栄養化されているにもかかわらず、以前から多毛類が少ない傾向にあり、今回も軟体類特にシズクガイ、イヨスダレがとって代っていた。

本調査の多毛類分類に関して御指導と御助言をいただいた、元東海区水産研究所北森博士に深謝します。

文 献

- 1) 清木徹, 中井美代子, 伊達悦二, 橋本敏子, 信宗正男, 妹尾正登, 白根義治, 用水と廃水, 20, 169 (1978).

- 2) 呉・広島湾については, 清木徹, 伊達悦二, 橋本敏子, 広島県環境センター研究報告, 1, 44 (1980).
- 3) 北森良之介, 日本沿岸の汚染に伴う生物相の変化, 第 2 回国際海洋開発会議論文集(1972); 山本護太郎編, “海洋学講座 9 巻, 海洋生態学”, 東大出版会, 1973, pp. 182-185.
- 4) 渡辺直, 用水と廃水, 15, 725 (1973); 橋本奨, 古川憲治, 水処理技術, 14, 725 (1973); 森谷清樹, 用水と廃水, 18, 729 (1976).
- 5) 日本生態学会環境問題専門委員会編, “環境と生物指標 2, 水界編”, 共立出版, 1975, pp. 255-273; 北森良之介, 内水研報告, 21, 24 (1963).
- 6) 北森良之介, 水処理技術, 14, 685 (1973).
- 7) 村上剛, 貴田晶子, 中井美代子, 水処理技術, 18, 1023 (1977).
- 8) 広島県, 昭和 44 年度全国漁場環境保全基礎調査報告書 呉湾, (1970).
- 9) 北森良之介, 内水研報告, 13, 11 (1960).
- 10) 広島県, 昭和 45 年度全国漁場環境保全基礎調査報告書 福山湾, (1971).
- 11) 清木徹他 未発表.

溶出試験結果からみた最近2年間の産業 廃棄物の実態

貴田晶子, 野馬幸生, 村上 剛

Circumstances of Industrial Wastes for the Last Two Years in the View of Lendering Test Results

Akiko KIDA, Yukio NOMA and Tsuyoshi MURAKAMI

(Received May 23, 1979)

1. はじめに

産業廃棄物の処分による生活環境の悪化を防止するために、処分の方法や処分地の管理方法が法的に示され¹⁾、この基本は溶出試験によって有害性の検定を行うことにおかれている。著者らは、昭和52年及び53年度の2年間、広島県内において発生する産業廃棄物のうち、有害物質を含むおそれのある約550試料について告示法による溶出試験を行った。その結果を業種別あるいは廃棄物の種類別に検討して、産業廃棄物の処分に関する基礎資料を得たので報告する。

なお、昭和51年の広島県の調査²⁾によれば、県内の月間産業廃棄物排出量は94万7千トンで、うち高炉製鉄メーカーの鉍さいが62.3%を占めている。これを除くと、汚泥12.6、金属くず14.6、木くず6.9、鉍さい9.3、建設廃材24.6、家畜ふん尿25.8、その他6.2%となっている。

2. 試験方法

溶出試験は環境庁告示第13号「産業廃棄物に含まれる

有害物質の検定方法」に基づき、試料をpH5.8~6.3の精製水で6時間振とうし、3000回転20分間の遠心分離後の上澄みを試料液とした。告示法では著しく過が困難な場合に遠心分離を行うようになっているが、ガラス繊維ろ紙(GFP, 平均孔径1 μ)を用いる方法では、単位面積当りの試料負荷量やろ過操作までの放置時間によって結果が異ってくる。したがって、ここでは結果の客観性と再現性に重点をおき、遠心分離による方法を採用した。

各元素又は化合物の分析は告示法によった。ただし六価クロムはトリオクチルアミン-MIBK抽出-原子吸光法で行った。

3. 結果及び考察

3.1 業種別の特徴

埋立処分の判定基準と定量限界(表1)によって結果を整理し、業種別に示したのが表2である。

3.1.1 金属製品、機械器具製造業：調査対象とした

表1 定量限界と埋立処分の判定基準

	Hg	Cd	Pb	Cr ⁶⁺	As	CN	有機リン	有機塩素化合物	PCB
定量限界	0.0005	0.002	0.01	0.05	0.01	0.1	0.5	20	0.0005
基準値	0.005	0.3	3	1.5	1.5	1	1	40	0.003

有機塩素化合物は含有量試験、他は溶出試験で単位はそれぞれmg/kg, mg/l

表2 業種別項目別の検体数等

業 種 名		項 目 別 検 体 数											試料数
		Hg	Cd	Pb	Cr ⁶⁺	As	CN	有機 リン	有機 塩素 化合物	PCB	Cu	Zn	
金 属 製 品 ・ 機械器具製造業	A	16	184	168	182	140	83		58				189 (9)
	B	0	29	68	22	26	12		13				
	C	0	1	4	3	0	6		7				
鉄鉄鋳物鋳造業	A	12	18	17	21	8	1	1					25
	B	1	2	6	2	4	0	0					
	C	0	0	0	0	0	0	0					
合 金 鋳 造 業	A	18	27	32	20	30					27	18	37 (2)
	B	0	15	24	1	18							
	C	0	1	1	0	0							
無 機 化 学 工業製品製造業	A	19	19	19	19	19	7	1	6				19 (7)
	B	7	4	5	2	8	0	0	5				
	C	3	0	1	0	1	0	0	4				
鉄 鋼 業	A	10	11	11	11	10	7		3	2			11
	B	0	0	3	0	1	1		0	0			
非鉄金属精練業	A	6	13	13	5	13					5	6	13 (3)
	B	2	9	9	0	8							
	C	1	0	2	0	0							
理 化 学 試 験 を 行 う 施 設	A	15	15	14	15	15	12	5	11	3	1	1	15 (7)
	B	10	4	9	3	2	2	0	4	0			
	C	7	0	0	0	0	0	0	1	0			
医 薬 品 ・ 農 薬 製 造 業	A	6	5	9	9	13	7	3	7				13 (2)
	B	2	1	5	2	5	0	0	2				
	C	0	1	0	0	0	0	0	1				
木材薬品処理業	A				8	8							8 (3)
	B				3	5							
	C				1	2							
合成樹脂製造又は 石油化学工業	A	9	18	12	12	9	13		11	2			25 (1)
	B	2	0	5	1	3	1		2	0			
	C	1	0	0	0	0	0		0	0			
有 機 化 学 工業製品製造業	A	2	4	4	3				2				4 (2)
	B	2	4	3	0				2				
	C	0	0	1	0				2				
化学繊維製造業	A	5	6	6	6	5	5	1	4				6 (3)
	B	2	0	2	0	1	0	0	4				
	C	1	0	0	0	0	0	0	2				
合成染料製造業	A	2	1	1	7	1	3		7	2			7 (3)
	B	0	0	1	0	0	0		4	0			
	C	0	0	0	0	0	0		3	0			
都市ガス供給業	A					1	6						6 (2)
	B					1	3						
	C					0	2						

業 種 名	項 目 別 検 体 数											試料数
	Hg	Cd	Pb	Cr ⁶⁺	As	CN	有機リン	有機塩素化合物	PCB	Cu	Zn	
洗 たく 業	A							11				11 (8)
	B							8				
	C							8				
繊維製品製造業	A			19								19
	B			18								
パルプ・紙・紙製品製造業	A	5	7	7	7	5	5		3			8
	B	1	2	4	0	1	1		0			
ガラス製品製造業	A		6	6								6
	B		4	2								
電 力	A	3	5	5	5	5		2	3			5
	B	1	1	1	0	2	0	0	0			
カーバイド法アセチレン誘導品製造業	A	1					5					5
	B	0					0					
印刷製本業	A		3	3	3							3
	B		3	1	0							
潤滑油精製業	A							2				2 (1)
	B							2				
	C							1				
そ の 他	A		3	3	2	1						3
	B		0	1	0	1						

1) A : 総検体数, B : 定量限界を超えた検体数, C : B のうち陸上埋立の判定基準 (有機塩素化合物は海洋投入処分の基準) を超えた検体数

2) 試料数の () 内は基準を超えた試料数

事業所は105社で試料数も189と最も多く、種類は汚泥176 (うちメッキ汚泥70)、燃えがら10、廃プラスチック3、金属くず1である。検出した項目はPbが最も多く40.5%、次いで有機塩素化合物22.4、As 18.6、Cd 15.8、CN 14.5、Cr⁶⁺ 12.1%であった。そのうち基準を超えたのはCd 0.5% (6.2mg/l)、Pb 2.4% (3.3-9.0mg/l)、Cr⁶⁺ 1.6% (2.8-46mg/l)、CN 7.2% (1.4-460mg/l)、有機塩素化合物12.1% (83-440mg/kg)であった。基準を超えた19試料のうちメッキ業の汚泥が最も多く16試料を占めていたが、これはこの業種がCrやCNの化合物を原料とし、有機塩素化合物を溶剤として用いているためと考えられる。Cdは、亜鉛メッキ汚泥の1試料で基準を超えていたが、亜鉛の不純物として含まれていたためと思われる。メッキ業以外の3試料については塗装業の燃えがらのPb、重クロム酸を使用しているネームプレート業のCr⁶⁺、シアン化カリを使用している熱処理業のCNがそれぞれ基準を超えていた。

ていた。

3.1.2 鉄鉄鋳物鋳造業 : 14社のノロ、鋳物砂又はそれらの混合物の25試料である。検出した項目はPb35.3、As50.0、Cd、Cr⁶⁺11.8、Hg8.3%で、それぞれ~0.36、~0.12、~0.008、~0.06、0.0006mg/lであり判定基準を超えた試料はなかった。

3.1.3 合金鋳造業 : 21社の鋳さい36、燃えがら1の計37試料である。鋳さいの種類は鋳物砂 (ノロの混入したものを含む) であり、燃えがらは集じんダストである。Cd、Pb、Cr⁶⁺、Asをそれぞれ55.6、75.0、5.0、60.0%の検体から検出したが、これらは原料あるいはその中の不純物に原因したものと思われる。そのうち銅合金鋳造業の燃えがらのCd (30mg/l)と同業の鋳さいのPb (12mg/l)が基準を超えていたが、Cdを溶出した試料は現在再生利用されている。規制項目としてはないがCuとZnとを鋳さいについて一部測定したところ、いずれも1mg/l前後の値を示した。鋳さいの埋立処分に

あたっては、環境への影響が考えられるので、これらの元素についても十分留意すべきであろう。

3.1.4 無機化学工業製品製造業：9社の汚泥19試料である。検出したのはHg 36.8, Cd 21.1, Pb 26.3, Cr⁶⁺ 10.5, As 42.1, 有機塩素化合物83.3%の検体であった。そのうち基準を超えたのはHg 2 (0.0072-0.013mg/l) Pb 1 (4.3mg/l), As 1 (8.8mg/l), 有機塩素化合物3 (56-3100mg/kg)で、硫化ソーダやチオ硫酸ソーダ等の製造工場2社の廃棄物(3試料)である。Hg, As, Pbの化合物は、原料に用いられていないこと、また硫化ソーダ製造業の排水処理汚泥などは強い硫化水素臭がしていたことからすれば、原料中の不純物が硫化物の形で捕集され汚泥中に集積したものと考えられる。

3.1.5 鉄鋼業：2社が対象で汚泥6, 鉱さい4, 燃えがら1の計11試料である。鉱さいの種類は高炉さい及び転炉さいで、本県の産業廃棄物排出量の6割以上を占め、一部は道路の路盤材等に利用されている。溶出試験は不検出のものが多く、検出されても定量限界に近い値であった。しかし十分酸化されていない高炉さいを路盤材に使用した場合の黄水(CaS_xと言われpHが高い)による被害例が報告されている³⁾。

3.1.6 非鉄金属製造業(精製、再生業も含む)：4社の鉱さい11と汚泥2の計13試料で、鉱さいの種類はカラム、マンガ滓、燃えがらなどである。検出されたのはHg 33.3, Cd 69.2, Pb 69.2, As 61.5%で、そのうち銅、鉛等精練業の排水処理汚泥のHg (0.0092mg/l) 鉛再生業の鉱さいと鉛等精練業のカラムのPb (3.3-76mg/l) が基準を超えていた。Hgは併設されている試験検査施設からの影響が又は不純物の集積によるものであろう。またCuとZnも一部で測定したが、カラムのZnが高く1.8-4.4mg/lであった。

3.1.7 理化学試験を行う施設：10機関(公的なものを含む)の汚泥16試料である。検出したのはHg 66.7, Cd 26.7, Pb 64.3, Cr⁶⁺ 20.0, As 13.3, CN 16.7, 有機塩素化合物36.4%で、基準を超えたのはHg 46.7% (0.0050-1.85mg/l)と有機塩素化合物9.1% (110mg/kg)であった。Hgは動物のふん尿等他の汚泥が多量にある施設のみ不検出で、理化学試験を主として行う施設の汚泥からは全て検出し、多くの場合基準を超えていた。またCd, Pb, Crでは基準を超えないが、それぞれ~0.23, ~0.57, ~1.2mg/lなど基準に近い検体があった。

一般に理化学試験では、ネスラー試薬中のHgの代表されるように、これらの化合物が試薬として使用されるため、その結果として汚泥中に濃縮されたと推察でき

る。したがって、これらの施設からの汚泥はすべて何らかの項目で基準を超えると判断するのが妥当であろう。しかし発生量は非常に少なく保管あるいは処理も容易である点が他の廃棄物と異なる。

3.1.8 医薬品又は農薬製造業：7社の汚泥13試料である。検出したのはHg 33.3% (~0.0022mg/l), Cd 20.0% (3.6mg/l), Pb 55.6% (~0.09mg/l), Cr⁶⁺ 22.2% (~0.10mg/l), 有機塩素化合物28.5% (~300mg/kg)で、医薬品製造業の植物性残渣のCdと内服薬等製造業の有機塩素化合物で基準を超えていた。Cdについては原因不明で再度試料をとりよせた結果は不検出であった。

3.1.9 木材薬品処理業：4社の汚泥8試料である。Cr⁶⁺ 1 (13mg/l)とAs 2 (78-200mg/l)が基準を超えていた。防腐用の薬液浸透施設でCr又はAsの化合物を用いるためである。

3.1.10 合成樹脂製造又は石油化学工業：9社の汚泥14, 燃えがら11の計25試料である。Hgが1検体(0.039mg/l)基準を超えていたが水溶性汚泥であり、実際には焼却処分されている。その他の項目は検出しているものでもほとんど定量限界に近い値であった。

3.1.11 有機化学工業製品製造業：有機臭化物製造業1社の燃えがら2と汚泥2の計4試料である。検出したのはHg 2, Cd 4, Pb 3, 有機塩素化合物2検体で、このうちPb (4.3mg/l)と有機塩素化合物(960, 1200mg/kg)が基準を超えていた。有機塩素化合物の試験法ではハロゲンがすべて対象となるため、臭素化合物を定量している可能性がある。他の項目は触媒あるいはその不純物によるものと考えられるが明らかではない。

3.1.12 化学繊維製造業：2社の汚泥5と燃えがら1の計6試料である。検出したのはHg 2, Pb 2, As 1, 有機塩素化合物4検体でそのうち基準を超えたのはA社の汚泥のHg (0.032mg/l)とB社の化繊汚泥の有機塩素化合物(53-130mg/kg)である。ただし、A社の汚泥は試験検査室のピット汚泥なので、理化学試験を行う施設の試料とすべきかもしれない。B社の有機塩素化合物はパークロルエチレンを使用しているためである。

3.1.13 合成染料製造業：2社の汚泥9試料である。2社とも合成染料又はその中間体(有機塩素化合物)製造業で、有機塩素化合物4 (43-2400mg/kg), Hg 1 (0.050mg/l)が基準を超えていた。

3.1.14 都市ガス供給業：2社の汚泥6試料である。CNが3検体から検出され、2検体(25, 350mg/l)が基準を超えた。都市ガス製造の過程でCNが副生し、これが汚泥中に濃縮されたものと推察できる。

3.1.15 洗たく業：8社の汚泥6試料について有機塩素化合物のみを調べた。全体の72.7%から検出され、これらはすべて基準を超えた(9600—210000mg/kg)。不検出であったのは排水処理汚泥と塩素系溶剤を用いない店の汚泥で、テトラクロロエチレン等の塩素系溶剤を用いる店の汚泥はパーセントのオーダーで含有していた。

3.1.16 繊維製品製造業：19社の染色汚泥19試料について Cr^{6+} のみを調べたところ1検体の測定不能を除きすべて不検出であった。

3.1.17 パルプ、紙、紙加工品製造業：5社の汚泥5、燃えがら3の計8試料である。汚泥は凝集沈澱汚泥、石灰泥などであるが、石灰泥でAs 0.33mg/lを検出したほかはほとんど検出されなかった。燃えがらではCd ~ 0.018及びPb ~ 0.23mg/lを検出した。

3.1.18 ガラス製品製造業：2社の汚泥6試料で検出したのは、Cd 4 (~0.061mg/l)、Pb 2 (~0.23mg/l) 検体であった。

3.1.19 その他：木製品製造、食料品製造、よう業の各1、合成ゴム製造と潤滑油精製の各2、印刷製本業の3、カーバイド法アセチレン誘導品製造業と電力2社の各5試料を調べた。このうち潤滑油精製業では溶剤として使用するため有機塩素化合物が49mg/kgと基準を超えた。また印刷業の汚泥と燃えがらからCd ~ 0.071、

Pb 0.10mg/lを検出した。インクや顔料中に入っているものであろう。そのほかは検出されても定量限界に近い値であった。

3.2 検査項目別の特徴

基準を超え、あるいは高い濃度で検出される業種とその廃棄物の種類を項目別にまとめたのが表3である。

3.1で述べたように対象とされている元素あるいは化合物を含む原料を使用したり、それらを製造したり、あるいは副産物として生じたりする場合に基準を超えることが多い。これらは、原料や製造工程を調べることによって、ある程度予測できるものである。しかし原料中の不純物などは予測がつきにくく、微量であっても排水処理汚泥などに濃縮されて、基準を超えることがある。HgやCdなどのように基準値が低いものにこの傾向が強い。

4. ま と め

産業廃棄物の処理・処分を管理するうえでの基礎資料を得ることを目的に最近2年間の溶出試験結果について検討し、次の結果を得た。

1. メッキ業の Cr^{6+} 、CN、木材薬品処理業の Cr^{6+} 、As、都子ガス供給業のCN、有機化学あるいは無機化学

表3 各元素又は化合物を高濃度で検出した廃棄物の多い業種とその原因

元素又は化合物	原因	業種と廃棄物の種類
Hg	試薬(実験室的) 触媒または不純物	理化学試験を行う施設などの汚泥 有機合成化学工業などの汚泥 無機化学工業などの汚泥
Cd	試薬(実験室的) 顔料 不純物	理化学試験を行う施設の汚泥 塗装業の塗料カスや燃えがらなど 亜鉛メッキの汚泥、金属製品製造業の汚泥や鋳さい(鋳物砂)など
Pb	原料 不純物 顔料	Pbの精練業などの鋳さい 金属製品製造業の鋳さい(鋳物砂)など 塗装業の塗料カスや燃えがらなど
Cr^{6+}	原料 試薬(実験室的)	メッキ業、木材薬品処理業の汚泥 理化学試験を行う施設の汚泥
As	原料 不純物	木材薬品処理業の汚泥 無機化学工業の汚泥など
CN	原料 副産物	メッキ業、熱処理業の汚泥 都市ガス製造業の汚泥
有機塩素化合物	原料または副産物 溶剤	合成染料製造業の汚泥 洗たく業の汚泥、メッキ業の汚泥など

工業製品製造業の有機塩素化合物、洗たく業の有機塩素化合物、理化学試験を行う施設のHgなど、原料として使用し、又は製造過程で副生し、あるいは製品として製造するような場合には当該する項目で基準を超えることが多い。

2. 無機化学工業やメッキ業の汚泥などには、原料中の不純物として含まれていた物質によって基準を超える場合がある。金属製品製造業の鉍さい(鋳物砂)についても同様であるが、原料のみなおしや管理によって解決する場合もあると思われる。

3. 法的には基準が定められていないCu, Znを、金属製品製造業及び非鉄金属精練業の鉍さいについて調べたところ1mg/l前後のものが多かった。周囲の環境への影響が考えられる埋立処分の場合には、これらの元素についても十分考慮される必要があろう。

4. 広島県内の排出量の6割以上を占める鉄鋼業の鉍さいからは人の健康に害を及ぼすような物質の溶出はなかった。十分な酸化が行われていれば路盤材等に有効利用すべき性質のものであろう。しかし非鉄金属精練の鉍さいからはPb等が溶出する可能性があり、安易な利用はつしむ必要がある。

参 考 文 献

- 1) 廃棄物の処理及び清掃に関する法律施行令、昭和46年9月23日、政令第300号。
- 2) 広島県、広島県産業廃棄物実態調査結果報告、昭和53年1月。
- 3) 近藤平一郎、南部昭善、森吉通博、岡崎昭則、村上憲司、第3回環境保全・公害防止研究発表会講演集、p. 74、1976年12月(東京)。

(解説)

海域の底泥における有機物の分解モデルに 関する最近の知見

清 木 徹

Recent Aspects for Diagenetic Models of Organic Matter in Marine Sediments

Tohru SEIKI

(Received May 30, 1978)

1. 概 要

水域の有機汚染に伴う富栄養化現象の進展につれて、内部生産量も増大し、水質環境の悪化が促進される。最近では、瀬戸内海でも、ひんぱんに見うけられるようになった“赤潮”と呼ばれるプランクトンの異常増殖の現象は、その顕著な例である。

瀬戸内海のように沿岸に多くの工場群や都市が取り囲んでおり、しかも海水の交換性が非常に悪い閉鎖型の内海では、富栄養化の問題が特に重要となってくる。

富栄養化現象をは握するためには、水系内での栄養塩類の挙動（物質収支）を抑える必要がある。つまり陸上からの流入汚濁負荷量（降雨時の負荷も含む）や、日射量、水温、潮流などの環境因子、水域内での生産量、分解量、さらに底泥への沈降量及び底泥における有機物の分解に伴う溶出量等をは握する必要がある。ここでは、底泥での有機物の分解速度と、それに伴う栄養塩類の溶出速度に焦点をしばり、最近報告されている文献の中から、これらを求める手法について紹介する。

2. 底泥中の有機物の分解過程

2.1 微生物分解過程における溶存酸素の役割

底泥中の有機物の微生物による分解は、有機物質の少ない砂地のようなところでは、間隙水中に溶存態の酸素(DO)が存在し、好気性のバクテリアがそれを利用して有機物の酸化分解の役割を果たすが、有機物濃度が増えて

DOが消費されると、硝酸イオンや、酸化状態の金属がDOに変わって電子の受容体となる。さらにこれらも還元されると、次は硫酸イオンを利用する硫酸還元が主たるバクテリアプロセスとなる。¹⁾

特に海域の底泥の場合、海水中に多量の硫酸イオン(約2600 ppm)が存在するため、硫酸還元による分解プロセスが重要となる。

普通、底泥では、底泥と底層水の境界面に、ごく薄い層ではあるが、茶色の酸化層が存在しており、冬底層水中のDOが増加する時、この層は厚くなり、夏の成層期に底層水のDOが減少し、低濃度または枯渇すると、酸化層は薄くなり、時には全くなくなる(Fig. 1)²⁾。普通酸化層の厚みは数mmから2~3cm程度のごく限られたものであるが、この層では好気性状態での分解が起きているため分解量は大きいものと思われる。

このように底泥中では、表層部の酸化分解と、下層部の嫌気分解が同時に起こっており、それを支配しているのは間隙水中のDO濃度である。その境界域は、大体、DO値が0.1~0.5 ml/lの付近に存在しているものと考えられる。³⁾

2.2 サルファーサイクルとDO消費との関係

Jørgensen²⁾は、デンマーク北部の汽水湖(Limfjorden)の底泥中の有機物分解を調べ、硫酸還元が、DOによる酸化分解も含む全無機化の53%を占めていることを報告している。硫酸還元菌は、従属栄養の偏性嫌気性菌で、一般にC-3、C-4の有機物の分解に適してお

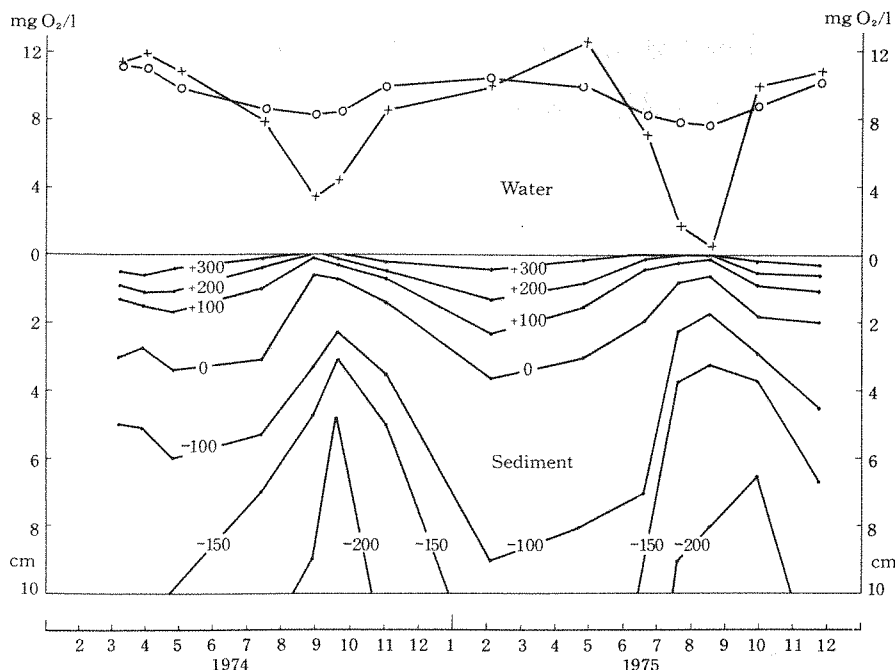


Fig. 1. 底泥中の酸化還元電位と底層水の溶存酸素の季節変化²⁾

+—+ : 実際の DO 濃度 ○—○ : DO 飽和濃度

り、最近の研究で、乳酸、ピルビン酸、コハク酸、リンゴ酸などの基質だけが、底泥における硫酸還元菌のエネルギー源であることが示されている。^{4,5)} このことは、硫酸還元菌が、より複雑な有機物から乳酸などを作っている他の酵母菌群と密接に関係していることを意味しており、Vanderborghtら^{6,7)} は、バクテリア連鎖に沿った複雑な代謝過程全体の説明にはならないが、硫酸還元反応のプロセスをは握することが、一連の連鎖反応中における制限段階をは握するための最も簡便な手法であると指摘している。

深度に対する硫酸還元菌の分布は、場所による違いはあるが、大体底泥上部の1~2mまでに、ほぼ限定されており、その活性は、上層部に集中している。Limfjorden では、底泥上層10cmまでの硫酸還元能は、全硫酸還元能の65%を占め、²⁾ Solar Lake では、上層3cm以内で90%を占めている。⁸⁾ Solar Lake の底泥中における硫酸還元菌の分布をFig.2に示す。

底泥中のサルファーサイクル⁹⁻¹¹⁾ を概略的に表わしたものがFig.3である。

底層水中の硫酸イオンは、間隙水を通じて、底泥中に拡散していき、硫酸還元菌により、一部が硫化水素(H_2S)に還元される。これとは別に、シスチン、チメオンなどの含硫アミノ酸の分解に伴って生じる H_2S も、こ

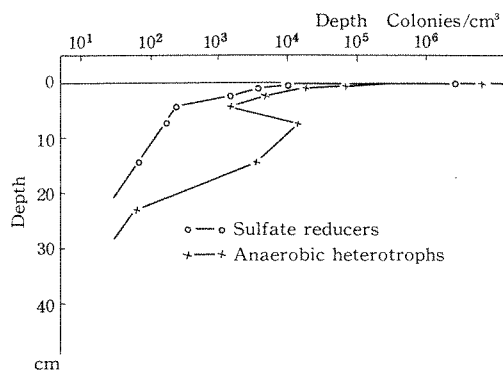
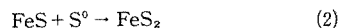


Fig. 2. 底泥中の嫌気性バクテリアの分布 (Solar Lake)⁸⁾

れに付加される。この H_2S の一部は、底泥中の鉄などの金属と反応し無定形の硫化物を形成する。



このようにして形成された硫化第1鉄(FeS)は、熱力学的に安定でなく、ゆっくりと“Pyrite”(FeS_2)へと変化し、底泥中に固定される。Bernerは“Pyrite”の生成に対し、次のような反応式を示している。



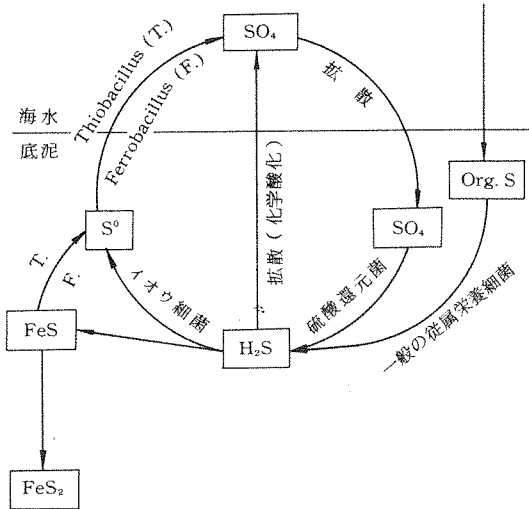


Fig 3. 底泥中でのサルファーサイクル

秋以降、水の循環により、底層水へ運ばれてきたDOによって、底泥表層に酸化層が発達すると、表層部のFeSは、酸化第2鉄と硫酸イオンに再酸化される。一方金属と反応しなかったH₂Sは、一部が間隙水中を拡散していき、底泥表層の酸化層を通過する際に、化学的な酸化をうけて硫酸イオンになる。また一部は底泥中の化学自栄養や、光合成自栄養のイオウ細菌により、単体のイオウに酸化され、さらにThiobacillus, Ferrobacillusにより最終的に硫酸イオンに酸化されるが、これらの詳しい経路については、まだはっきりと解明されていない。⁹⁻¹⁵⁾

このようにして、H₂SやFeSが硫酸イオンへ再酸化される際に、底層水中のDOが消費されるので、底泥中の硫酸イオンを消費する嫌気性分解も結局硫酸イオンを仲介としたDOの間接的な消費であり、底層水中のDO消費のかなりの部分がこれに当てられている。²⁾

3. 底泥中の有機物の分解速度を求める各種の方法

3.1 DO消費速度

最も、一般的に用いられているのは、底泥のDO消費速度から求める方法である。

水中のDO消費に対する底泥の影響は、1922年に、Alstebergにより湖で確認されて以来¹⁶⁾多くの研究者が底泥中の有機物のDO消費速度を測定している。しかし現場での測定が困難であるため、そのほとんどが室内実験である。¹⁷⁻²⁰⁾

DO消費速度に基づく有機物の分解速度は次のCampの式で表わされる。¹⁹⁾

$$L_d = L_{d0} \times 10^{-K't} \quad (3)$$

L_{d0} , L_d : 分解スタート時及び t 日経過後の底泥のO₂ 要求量 (g O₂/m²)

K' : 脱酸素定数 (日⁻¹)

実測値が式(3)に合うように最小2乗法か、Thomasのグラフ法を用いて、速度定数 K' を求めることができる。

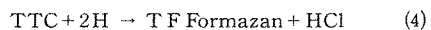
しかし、現場と実験室とは、底泥中に棲息するバクテリア数や活性、水中のDO濃度、水温、底層水の流動特性などもろもろの環境因子の違いにより整合性に問題がある。そのためPamatmatら¹⁶⁾は、現場で直接DO消費速度が測定できるような装置("Bell jar")を考案し、Puget Soundにおける底泥のDO消費速度を測定している。Edberg²¹⁾もPamatmatらの"Bell jar"を改良した装置を用いて、淡水域と海域の19地点の底泥について、直接測定と室内実験との値を比較して、室内実験での問題点を指摘している。

3.2 有機物の経時的組成変化

小山らは、底泥中の特定の物質(脂肪酸、アミノ酸、炭水化物、炭化水素等)の深度による経時変化と堆積速度との関係から、分解を取り扱っているが、これは地質年代レベルでの、かなり安定した分解を対象としたものである。²²⁻²⁴⁾

3.3 脱水素酵素反応

Lenhard²⁵⁾やSteavenson²⁶⁾は、土壌の内生呼吸や肥沃度を測定するのにTTC(Triphenyltetrazolium chloride)を用いた脱水素酵素活性による生化学反応の利用を試みた。その反応式は次式で表わされる。²⁵⁾



Steavenson²⁶⁾は、土壌の脱水素酵素活性と酸素消費量との相関性を検討し、高い相関を報告している。一方Lenhard^{27,28)}は、この反応を河川底泥における有機物の生化学分解の測定に応用している。

しかし、著者の実験では、硫化物や2価鉄などの還元性物質が多量に含まれていると、それらがTTCと反応し、TF Formazanが生成して妨害するし、Casidaら²⁹⁾が指摘しているように、高温にすると、還元物質の影響がさらに顕著となり、確立された試験法として用いるには、問題点があるようである。

3.4 底泥間隙水中の各種イオンの垂直分布

最近になって、底泥コア中の硫酸イオンの垂直分布に着目し、底泥コア中の有機物の分解速度を求める方法が示されている。^{6,7, 80, 32-36)}

この硫酸イオンの垂直分布は、2で述べたように硫酸還元菌の嫌気分解により、硫酸イオンが取り込まれることにより生ずる。

硫酸イオンの垂直分布に着目し、これを底泥有機物の分解速度とを関連づけた分解モデルを最初に考案したのは、Berner³⁰⁾である。

彼はKaplanら³¹⁾が測定したSanta Barbara basinの底泥コアデータを用いて分解速度を考察した。更に、このモデルを用いて、底泥間隙水中のアンモニア、燐の垂直分布から窒素や燐を含む有機物の分解速度も求めている。^{32, 33)}

この方法だと現場での実測値から直接有機物の分解速度を求めることができるので、信頼性のある値が得られるものと考えられる。また、このモデルは、有機態の窒素や燐などの個別の分解速度を求めることが可能な点や栄養塩類の溶出も一連のものとして解析することができる点などを考慮すると、富栄養化の問題を取り扱うのに都合がよい。そこで、特にこのモデルに重点を置いて以下に説明を加える。

4. 底泥中の有機物代謝分解モデル

4.1 Bernerの一層定常代謝モデル

Berner³⁰⁾は、底泥間隙水中の硫酸イオンの濃度変化が、イオンの拡散と、堆積による座標の移動、それに硫酸還元菌による硫酸イオンの消費による変化の和に等しいとして、次式を導いた。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - W \frac{\partial C}{\partial Z} - \alpha KG \quad (5)$$

C : 間隙水中のイオン濃度

t : 時間

D : 拡散系数

Z : 底泥の深度

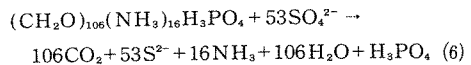
W : 堆積速度

K : 硫酸還元菌による有機炭素の分解速度定数

G : 硫酸還元菌が硫酸イオンを硫化物に還元する際に用いる利用可能な有機炭素濃度

α : 酸化される炭素1原子と反応する硫酸イオンの量論係数で、Richardの反応式(式(6))より

$$\alpha = \frac{1}{2}$$



式(5)の右辺第三項中の G の垂直分布が、 $Z=0$ の時、 $G=G_0$ とすると、

$$G = G_0 \exp\left[-\left(\frac{K}{W}\right)Z\right] \quad (7)$$

と表わされるので、式(5)、(7)から定常状態($\partial C/\partial t=0$)における解を求めると、

$$C = \frac{W^2 \alpha G_0}{W^2 + DK} \exp\left[-\left(\frac{K}{W}\right)Z\right] + C_\infty \quad (8)$$

$$\frac{W^2 \alpha G_0}{W^2 + DK} = C_0 - C_\infty \quad (9)$$

が得られる(C_0 , C_∞ は、 $Z=0$, $Z \rightarrow \infty$ の時の濃度)。式(8)、(9)にKaplanら³¹⁾が求めたSanta Barbara basinの底泥コア中の実測値 W , G_0 を代入し、硫酸イオンの実測分布(Fig. 4)に合うように分解速度定数 $K=1.4 \times 10^{-10} \text{ sec}^{-1}$ と拡散係数 $D=0.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ を求めている。このようにして求めた拡散係数の値はKullenbergやPrinklonskiiらが独自の方法で求めた値と良く一致している。

このようにして求めた分解速度定数 K を用いて、硫酸還元速度(dC/dt)と、有機炭素の分解速度(dG/dt)は、

$$\frac{dC}{dt} = -\alpha KG = -\alpha KG_0 \exp\left[-\left(\frac{K}{W}\right)Z\right] \quad (10)$$

$$\frac{dG}{dt} = -KG = -KG_0 \exp\left[-\left(\frac{K}{W}\right)Z\right] \quad (11)$$

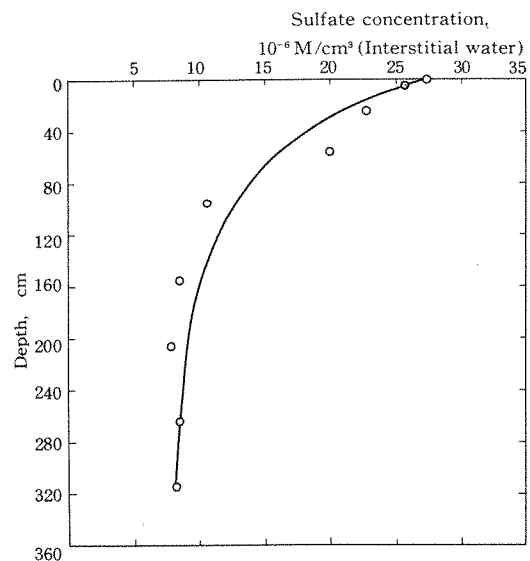


Fig. 4. Santa Barbara basinにおけるコア中の硫酸イオンの分布⁸⁰⁾

$$C = 19 \exp(-0.015Z) + 8$$

から求めることができる。

同じ代謝モデルで、間隙水中のアンモニア、リン酸イオンの垂直分布から、底泥中の有機態窒素、磷の分解速度を求めることができる。

しかし、この場合は、硫酸イオンと異なりアンモニア、リン酸は底泥に吸着されやすいし、また特にリン酸はCa, Fe, Alなどと反応して析出しやすいので、補正を行う必要がある。^{32, 33, 35, 37)}

Berner³²⁾の吸着、析出を考慮した窒素、磷を含む有機物の代謝モデルは、式(12)で表わされる。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial Z^2} - (1+k_i)W \frac{\partial C_i}{\partial Z} + \alpha_i K_i G_i + E(C_s - C_i) \quad (12)$$

$$E = \phi N \bar{A} D / d \quad (13)$$

G_N, G_P : 窒素、磷を含んでいる有機物の炭素濃度

k : 吸着定数 (溶存態のアンモニア、リン酸に対する底泥粒子に吸着されているそれらの比)

C_s : 飽和濃度

E : 溶解、析出係数

ϕ : 含水率

N : ヌッセルト数

$\bar{A}$: 間隙水単位面積当りの析出粒子の表面積

d : 析出粒子の平均径

D : 拡散係数

式(13)の解を求めるとアンモニアに対しては、

$$C_N = \frac{\alpha_N G_N W^2}{D_N K_N + (1+k)W^2} \left[1 - \exp\left(-\frac{K_N}{W} Z\right) \right] \quad (14)$$

$$= C_N^* \left[1 - \exp\left(-\frac{K_N}{W} Z\right) \right] \quad (15)$$

一方、リン酸に対しては、

$$C_P = C_s + \left[\frac{\alpha_P K_P G_P W^2}{D_P K_P + (1+k)W^2 K_P - E W^2} - C_s \right] \cdot \exp\left\{ \frac{(1+k)W - ((1+k)^2 W^2 + 4ED)^{\frac{1}{2}}}{2D_P} Z \right\} - \left[\frac{\alpha_P K_P G_P W^2}{D_P K_P + (1+k)W^2 K_P - E W^2} \right] \cdot \exp\left(-\frac{K_P}{W} Z\right) \quad (16)$$

となる。

式(16)においてリン酸塩の析出が大きい場合には、($E \rightarrow \infty$)

$$C_P = C_s \quad (17)$$

小さい場合には ($E=0$)、式(14)と一致する。

$$C_P = \frac{\alpha_P G_P W^2}{D_P K_P + (1+k)W^2} \left[1 - \exp\left(-\frac{K_P}{W} Z\right) \right] \quad (18)$$

$$= C_s \left[1 - \exp\left(-\frac{K_P}{W} Z\right) \right] \quad (19)$$

G_N^0, G_P^0 : $Z=0$ の時の G_N, G_P の濃度

C_N^*, C_s : $Z \rightarrow \infty$ の時の C_N, C_P の濃度

吸着定数 k_i は、Rosenfeld や Li らの値 ($k_N=1.6$, $k_P=5$) を用い、 α_i は式(8)と(14), (18) から硫酸イオンに対するアンモニア、リン酸イオンの濃度比 (dC_N/dC , dC_P/dC) を量論係数比 (a_N/α , a_P/α) の関数として表わし、Long Island Sound の底泥中における3種のイオンの実測分布から、 $a_N=0.46$, $a_P=0.028$ を求め、これらの値を式(18), (19)に代入して窒素、磷の分布 (Fig. 5) に合うように、 $K_N=K_P=1.1 \times 10^{-10} \text{ sec}^{-1}$ を求めている。³⁸⁾

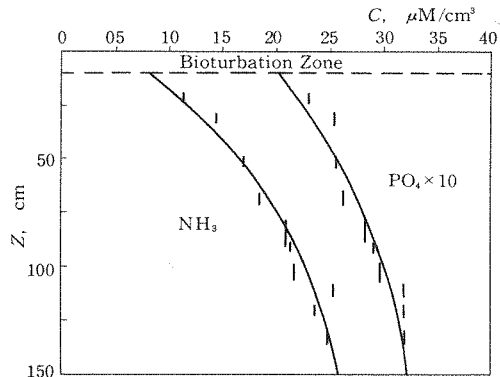


Fig. 5. FOAM (Long Island Sound) 底泥間隙水中のアンモニア、リン酸イオンの分布³⁸⁾

$$C_N = 2.2 \{ 1 - \exp(-0.012(Z-10)) \} + 0.80$$

$$C_P = 0.15 \{ 1 - \exp(-0.012(Z-10)) \} + 0.20$$

4.2 Vanderborght の二層代謝モデル

Berner のモデルは、上部 10 cm の生物による攪乱層 (Bioturbation zone) を除いた下層の嫌気的な底泥の分解だけを対象にした一層嫌気性代謝モデルであり、底泥表層の分解が考慮されていない。

これに対して Vanderborght ら^{6, 7)} は、酸化還元電位 (O.R.P.) が (+) である酸化層 (表層部の 3.5 cm) と (-) である嫌気層の二層に分けて解析を試みている。

実際、底泥有機物の分解は、表層の酸化層での酸化分解と下層の嫌気層での嫌気分解が並行して起っており、両者の分解機構の違いや、イオンの拡散速度の違いなどを考慮すれば、二層モデルの方が好ましいと考えられる。

彼らのモデルにおける各種溶存成分の物質収支式を、Table 1 に示す。

彼らは、このモデルを用いて北海の Belgian Coast における底泥中の各種溶存成分 (O_2 , SO_4 , NH_4 , NO_3) の垂直分布 (Fig. 6, 7, 8) から、それぞれの分解速度定数を

Table 1. North Sea の底泥における酸素, 硫酸, アンモニア, 硝酸イオンの二層代謝モデル⁷⁾

	Upper layer ($Z < Z_n$)	Lower layer ($Z > Z_n$)
Oxygen	$D_1 \frac{d^2(O_2)}{dZ^2} - W \frac{d(O_2)}{dZ} - K_{O_2} = 0$	$D_2 \frac{d^2(O_2)}{dZ^2} - W \frac{d(O_2)}{dZ} - K'_{O_2}(O_2) = 0$
Sulfate	$D_1 \frac{d^2(SO_4)}{dZ^2} - W \frac{d(SO_4)}{dZ} = 0$	$D_2 \frac{d^2(SO_4)}{dZ^2} - W \frac{d(SO_4)}{dZ} - K_{SO_4}(SO_4) = 0$
Nitrate	$D_1 \frac{d^2(NO_3)}{dZ^2} - W \frac{d(NO_3)}{dZ} + K_{NO_3} = 0$	$D_2 \frac{d^2(NO_3)}{dZ^2} - W \frac{d(NO_3)}{dZ} - K'_{NO_3}(NO_3) = 0$
Ammonium	$D_1 \frac{d^2(NH_4)}{dZ^2} - W \frac{d(NH_4)}{dZ} - K_{NH_4} + \alpha K_{SO_4}(SO_4) = 0$	$D_2 \frac{d^2(NH_4)}{dZ^2} - W \frac{d(NH_4)}{dZ} + \alpha K_{SO_4}(SO_4) = 0$

Z_n : 上層と下層の境界深度

D_1, D_2 : 上層と下層の拡散係数

α : アンモニアを生成するのに利用される硫酸イオンの化学量論比

() 内のものは, それぞれの成分の深度を表す。

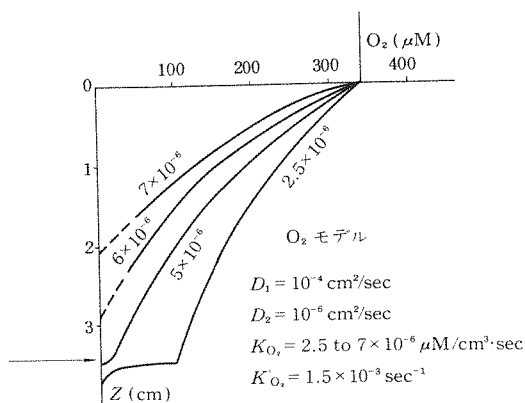


Fig. 6. 各種の K_{O_2} の値に対する酸素の代謝モデルの解⁷⁾

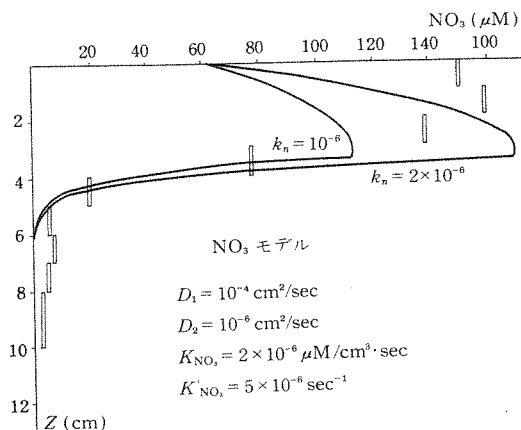


Fig. 7. 各種の K_{NO_3} の値に対する硝酸の代謝モデルの解⁷⁾

図中のバーは, 底泥間隙水中の硝酸イオンの実測濃度

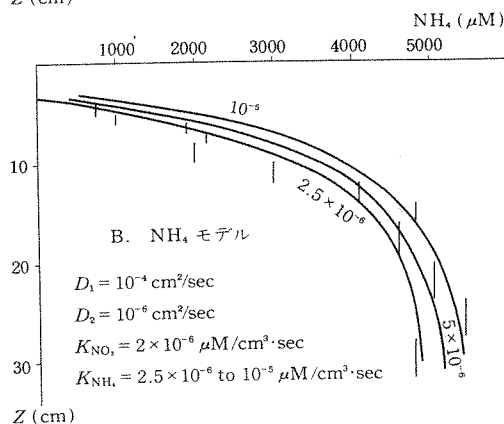
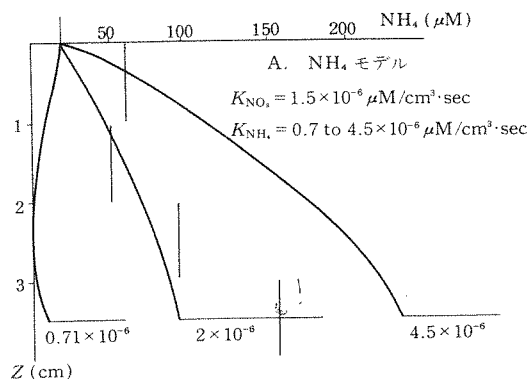


Fig. 8. 各種の K_{NH_4} の値に対するアンモニアの代謝モデルの解⁷⁾

図中のバーは実測濃度。A—上層, B—下層

求めている。ただし、DOの分布は実測値がないので、Fig. 6の分布は推定しているにすぎない。その結果を、Table 2に示す。

4.3 Tothの代謝モデル

Tothら³⁵⁾も、Bernerの一層モデル(式12)と、ほぼ同様な基礎式を用いて解析をしている。

彼らは、溶解(J)と析出(k)項を $kC+J$ として表わし、イオンの垂直分布の形態に応じて、Semi-infiniteモデル、あるいはFinite-thicknessモデル(Fig. 9)を用いて解を求めている。

さらに、分解された無機イオン(アンモニア、リン酸)の底層水への溶出を求める式を導き、代謝モデルで求めた解を用いて溶出量を計算し、分解速度、溶出速度と堆積速度との関係を考察している。

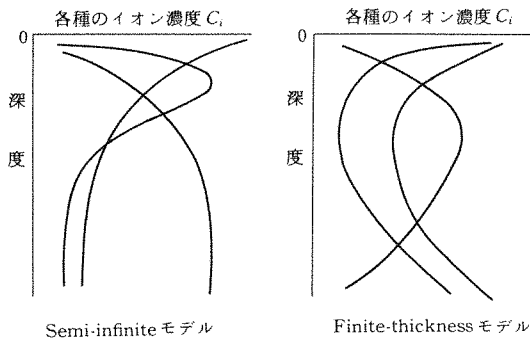


Fig. 9. Toth³⁵⁾の底泥間隙水中における各種イオンの垂直分布の形態の違いによる2つの代謝モデル

5. 底泥堆積物に対する分解度、堆積度、溶出度の関係

5.1 分解速度と堆積速度

GoldharberとKaplan³⁸⁾は、最初に硫酸還元速度と堆積速度との間に正の相関があることを見出した。

沿岸部などの水深が浅く、堆積速度の大きな所では、沈降時間が短いため懸濁性有機物のかなりの部分がそのまま底泥上に堆積し、そこで活発に分解される。一方外洋などでは、逆に長い沈降時間を要するので、かなりの部分が水中で分解されてしまい最終的に底泥に達するものは、分解性に対して抵抗性の高いキチン質や腐食質のようなものだけになっているために、このような関係が成立する。

関は³⁹⁾、深層水塊に存在する水中腐食物質が生物の分解に対して安定であるのは、水中腐食物質が微生物そのものであり、微生物が他の微生物の生化学的な分解に対して抵抗を示すのは当然であると述べている。ライレーは大西洋の外洋における200mまでの表層水中で植物プランクトンによって生産された有機物の90%は堆積以前に分解されるものと推定している。³⁸⁾

Tothら³⁵⁾は、彼らの代謝モデルから計算した分解速度定数と堆積速度との関係を検討した結果、

$$K_i \propto W^2 \quad (2)$$

の関係を求めている(Fig. 10)。

Table 2. VanderborchtによりNorth Seaの底泥で計算された各種物質の反応速度定数

各種反応速度定数	計	算	値
溶 存 酸 素	K_{O_2}	$5.0 \times 10^{-6} \mu M/cm^3 \cdot sec$	
	K'_{O_2}	$1.5 \times 10^{-3} sec^{-1}$	
硫 酸 イ オ ン	K_{SO_4}	$2.5 \times 10^{-8} sec^{-1}$ (1次反応)	
	K'_{SO_4}	$2.0 \times 10^{-7} \mu M/cm^3 \cdot sec$ で、 $K_m = 2.0 \mu M/cm^3$ (Michaelis-Menton Kinetics)	
硝 酸 イ オ ン	K_{NO_3}	$1.5 \times 10^{-6} \mu M/cm^3 \cdot sec$	
ア ン モ ニ ア イ オ ン	K_{NH_4}	$2.0 \times 10^{-6} \mu M/cm^3 \cdot sec$	

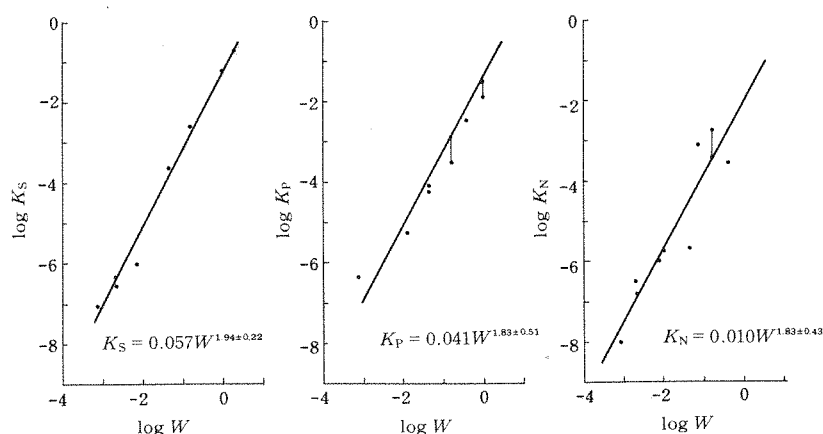


Fig. 10. 平均の堆積速度 (W , cm/yr) に対する分解速度定数 (K_S , K_P , K_N , yr⁻¹) との関係³⁵⁾

Table 3. 硫酸, アンモニア, リン酸イオンの分解速度定数 K_i と底層水-底泥境界面を横ぎるフラックス ($F_{Z=0}$)³⁵⁾。Table には堆積速度の順にならべてある。

Station	Sedimentation		SO ₄ ²⁻		NH ₄ ⁺		P	
	W (cm/1000 yr)	Data Source	K_S (10 ⁻⁶ yr ⁻¹)	$F_{Z=0}$ (μM/cm ² ·yr)	K_N (10 ⁻⁶ yr ⁻¹)	$F_{Z=0}$ (μM/cm ² ·yr)	K_P (10 ⁻⁶ yr ⁻¹)	$F_{Z=0}$ (μM/cm ² ·yr)
Central Venezuelan Basin	0.75	Saunders and Others (1973)	0.089	0.054	0.0098	-0.0034	0.45	-0.000052
East African Continental Rise	2.0	Schlich and Others (1974)	0.42	0.28	0.31 0.43	-0.029 -0.032		
Mozambique Channel	2.1	Simpson and Others (1974)	0.28	0.17	0.17 0.17	-0.0085 -0.0086		
Aves Ridge	7.4	Saunders and Others (1973)	1.0	0.35	0.97	-0.0025		
Timor Trough	13.	Heirtzler and Others (1974)					5.4	-0.0051
Cariaco Trench	46.	Saunders and Others (1973)	240.	7.6	2.7	-0.054	7.9	-0.0056
Davil's Hole	70.	Neumann (1965)			800.	-3.7		
Santa Barbara Basin	160.	Emery (1960)	2400.	17.	410.	-11.	300.	-0.024
Saanich Inlet	400.	Gucluer and Gross (1964)			290.	-2.3	3600.	-0.0026
Long Island Sound	1000.	Berner (1974)	57000.	54.			300000.	-4.3
Sommer Sound	2000.	Berner (1974)	190000.	160.	45000.	-64.		
Lake Nitinat	(10.)	assumed			1.8	-0.0047		

5.2 分解速度と溶出速度

底泥有機物の嫌気状態でのバクテリアによる代謝分解は、間隙水中の溶存態有機物、アンモニアを海水よりも 100 ~ 1000 倍も高い濃度にしてしまう。底層水への溶出は、

水と底泥の境界面において急激となる濃度勾配による濃度拡散や、生物攪乱、うづや波などに伴う底泥水の移流などにより促進される。このように海水中の成分に影響する要素として、底泥からの栄養塩の溶出の重要性が、Suess⁴⁰⁾により強調されている。

Tothら³⁵⁾は、底泥間隙水中から底層水と底泥の境界面を横ぎって、底層水へ溶出するフラックス ($F_{Z=0}$) を次式で表わし、

$$F_{Z=0} = \left(-\phi D_i \frac{dC_i}{dz} + \phi W C_i \right)_{Z=0} \quad (21)$$

間隙水中の分布を用いて、彼らの代謝モデルから求めた分解速度定数の値を代入することにより、各地点での溶出量を算出している。その結果を Table 3 に示す。

6. おわりに

底泥における栄養塩の再生プロセスを理解するためには、どこで、どのようにして、どの程度の速度で、またどのような割合で、この再生が生じるのか知る必要がある。このため間隙水中の濃度分布や流動特性から適当な代謝モデルを決定する必要がある。

Berner のモデル^{32, 33)}では、表層の酸化層を無視し、それ以下の分布に対してのみ一定の分解速度を求めているが、実際には、上部何cmかの酸化層で、かなりの分解が生じているはずであり、Vanderborcht ら^{6, 7)}のように、酸化層と還元層の二層に分けて分解速度を求めるのが好ましい。ただこの場合も、底泥表層中の DO 分布の測定が極めて困難であるという問題点も残っている。Hargrave⁴¹⁾は、底泥表層の間隙水を特殊な注射器で抜きとり、DO を測定しているが、このような方法は技術的に難しく、むしろ O.R.P. の分布から DO の分布を推定することの方が現実的ではないかと思われる。

その他、サンプリングの際に、攪乱を起こさないようにコーアを採取する技術^{42, 43)}や、正確な堆積速度を求める方法^{44, 45)}さらに、信頼性の高い吸着及び析出係数を求めることなど問題点も多く、今後の研究が期待される。

参 考 文 献

- 1) Grundmanis V. and Murray W., Nitrification and denitrification in marine sediments from Puget Sound, *Limnol. Oceanogr.*, **22**, 804-813 (1977).
- 2) Jørgensen B. B., The sulfur cycle of a coastal marine sediment (Limfjorden, Denmark), *Limnol. Oceanogr.*, **22**, 814-832 (1977).
- 3) 和田英太郎 (服部明彦編), “エネルギー代謝からみた分解過程, 海洋生化学 (海洋学講座 7)”, 東大出版会, 東京, 1973, pp. 149-159.
- 4) Capenberg T. E., Interrelation between sulfate-reducing and methan-producing bacteria in bottom deposits of a fresh-water lake. 2. Inhibition exper-

海域の底泥における有機物の分解モデルに関する最近の知見

- iments. Antonie Van Leeuwenhoek *J. Microbiol. Serol.*, **40**, 297-306 (1974).
- 5) 服部明彦 (服部明彦編), “硫黄の代謝, 海洋生化学 (海洋学講座 7)”, 東大出版会, 東京, 1973, pp. 129-133.
- 6) Vanderborcht J. P., Wollast R. and Billen G., Kinetic models of diagenesis in disturbed sediments. part 1. Mass transfer properties and silica diagenesis, *Limnol. Oceanogr.*, **22**, 787-793 (1977).
- 7) Vanderborcht J. P., Wollast R. and Billen G., Kinetic models of diagenesis in disturbed sediments, part 2. Nitrogen diagenesis, *Limnol. Oceanogr.*, **22**, 794-803 (1977).
- 8) Jørgensen B. B., Solar Lake (Sinai), 5. The sulfur cycle of the benthic cyanobacterial mats, *Limnol. Oceanogr.*, **22**, 657-666 (1977).
- 9) Goldharber M. B. and Kaplan I. R. (Goldberg E. D. ed.), “The sulfur cycle, The sea (Marine chemistry vol. 5)”, John Wiley & Sons, New York, 1974, pp. 569-654.
- 10) Hallberg R. O., The microbiological C-N-S cycles in sediment and their effect on the ecology of the sediment-water interface, *Oikos*, **15**, 51-62 (1973).
- 11) Dugan P. R. (鈴木静夫訳), “栄養塩の循環, 水質汚染の化学生態学”, 東京化学同人, 東京, 1973, pp. 128-137.
- 12) 畑 幸彦, 海洋微生物の生態—底土中の分布とその役割—, 海洋科学, **5**, 600-606 (1973).
- 13) 小山忠四郎, 底質と富栄養化について—生物地球化学的知見—, 公害と対策, **11**, 513-523 (1975).
- 14) 北村 博, 小林正恭, 光合成細菌による廃水処理, 用水と廃水, **18**, 23-35 (1976).
- 15) 矢木修身, 光合成細菌の特性と光合成非イオウ細菌による染料廃水処理, 用水と廃水, **19**, 949-951 (1977).
- 16) Pamatmat M. M. and Bansek., Oxygen consumption by the seabed. II. in situ measurements to a depth of 180 m, *Limnol. Oceanogr.*, **14**, 250-259 (1969).
- 17) Anderson D. Q., Distribution of organic matter in marine sediments and its availability to further decomposition, *J. Marine Res.*, **2**, 225-235 (1939).
- 18) Edwards R. W. and Rolley H. L. J., Oxygen consumption of river mud, *J. Ecol.*, **53**, 1-19 (1965).
- 19) Oldarker W. H., Burgum A. A. and Phhren H.

- R., Pilot-plant study of benthic oxygen demand of river bottom sediments, *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, **40**, 1688-1701 (1968).
- 20) Ogunrobi J. A. and Dobbins W. E., The effects of benthal deposits on the oxygen resource of natural stream, *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, **42**, 538-551 (1970).
- 21) Edberg N., Oxygen uptake of bottom sediments studied in situ and in the laboratory, *Water Res.*, **7**, 1285-1294 (1973).
- 22) 小山忠四郎, 半田暢彦, 堆積物形成過程における有機物の変化, 地球化学, **7**, 66-74 (1973).
- 23) 松田ひろみ, 小山忠四郎, 湖底堆積物の初期続成作用による脂肪酸の組成変化, 地球化学, **10**, 27-31 (1976).
- 24) 市原優子, 堆積物の形成過程でのアミノ酸の変化, 地球化学, **10**, 32-36 (1976).
- 25) Lenhard G., The dehydrogenase activity of the soil as a measure of microbially decomposable humus substances, *Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenk.*, **71**, 193-197 (1957).
- 26) Stevenson I. L., Dehydrogenase activity in soils, *Can. J. Microbiol.*, **5**, 229-235 (1959).
- 27) Lenhard G., The dehydrogenase activity for the study of soil and river deposits, *Soil Sci.*, **101**, 400-402 (1966).
- 28) Lenhard G., A standardized procedure for the determination of dehydrogenase activity in samples from anaerobic treatments, *Water Res.*, **2**, 161-167 (1968).
- 29) Casida Jr. L. E., Klein D. A. and Santoro T., Soil dehydrogenase activity, *Soil Sci.*, **98**, 371-376 (1964).
- 30) Berner R. A., An idealized model of dissolved sulfate distribution in recent sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **28**, 1497-1503 (1964).
- 31) Kaplan I. R., Emery K. O. and Rittenberg S. C., The distribution and isotopic abundance of sulphur in recent marine sediments of Southern California, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **21**, 297-331 (1963).
- 32) Berner R. A. (Goldberg E. D. ed.), "Kinetic models for the early diagenesis of nitrogen, sulfur, phosphorous, and silicon in anoxic marine sediments, The sea (Marine chemistry vol. 5)", John Wiley & Sons, New York, 1974, pp. 427-450.
- 33) Berner R. A., Stoichiometric models for nutrient regeneration in anoxic sediments, *Limnol. Oceanogr.*, **22**, 781-786 (1977).
- 34) Berner R. A., Diagenetic models of dissolved species in the interstitial water of compacting sediments, *Am. J. Sci.*, **275**, 88-96 (1975).
- 35) Toth D. J. and Lerman A., Organic matter reactivity and sedimentation rate in the ocean, *Am. J. Sci.*, **277**, 465-485 (1977).
- 36) 松本英二, 堆積物中の有機物の初期続成作用に関する Kinetic model, 地球化学, **10**, 23-26 (1976).
- 37) Martens C. S., Berner R. A. and Rosenfeld J. K., Interstitial water chemistry of anoxic Long Island Sound sediments. 2. Nutrient regeneration and phosphate removal. *Limnol. Oceanogr.*, **23**, 605-617 (1978).
- 38) Goldharber M. B. and Kaplan I. R., Controls and consequences of sulfate reduction rates in recent marine sediments, *Soil Sci.* **119**, 42-55 (1975).
- 39) 関 文威, 海洋の有機物の分解, 海洋科学, **1**, 338-343 (1969).
- 40) Suess, E. (McCave I. N. ed.), "Nutrients near the depositional interface, The benthic boundary layer", Plenum, New York, 1976, pp. 57-79.
- 41) Hargrave B. T., Oxidation-reduction potentials, oxygen concentration and oxygen uptake profundal sediments in a eutrophic lake, *Oikos*, **23**, 167-177 (1972).
- 42) Brinkhurst R. O., Chua K. E. and Batoosingh E., Modification in sampling procedure as applied to study on the bacteria and turbidic oligochaetes inhabiting aquatic sediments, *J. Fish. Res. Board Ca.*, **26**, 2581-2593 (1969).
- 43) Nielsen L. K., Mud-water exchange of phosphate and other ions in undisturbed sediment core and factors affecting the exchange rates, *Arch. Hydrobiol.*, **2**, 218-237 (1973).
- 44) Robbins J. A., Determination of recent sedimentation rate in Lake Michigan using Pb-210 and Cs-137, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **39**, 285-304 (1975).
- 45) Goldberg E. and Bruland K. (Goldberg E. D. ed.), "Radioactive geochronologies, The sea (Marine chemistry vol. 5)", John Wiley & Sons, New York, 1974, pp. 451-489.

編集委員会

委員長

大本 幸 達

委員

調 枝 勝 幸 山 重 隆

白 根 義 治 村 上 剛

広島県環境センター研究報告

第 1 号

発行日 昭和 55 年 2 月 1 日

発行者 広島県環境センター
〒734 広島市皆実町一丁目6-29
☎ (0822) 55 - 7131

印刷所 電子印刷株式会社
〒733 広島市堺町一丁目1-5
☎ (0822) 32 - 3770