

公害研資料

No. 62

横浜市公害研究所報

第 9 号

1984年12月

横浜市公害研究所

は し が き

公害研究所では、公害行政の基礎として役立つ資料を用意することにつとめております。

本市の公害問題は、ひとときの危機的状況乗り越えたものの、なお大気中の窒素酸化物、浮遊粒子状物質の問題をはじめ水域の富栄養化問題、騒音問題等々解決を迫られている課題が数多く残されております。

また、安全で快適な市民生活を実現し、維持していくためには単に典形7公害と呼ばれる事象の改善のみでなく、いきいきと発展していく都市にふさわしい良好な環境を広汎な視点から創造していくための取り組みが必要であります。

このような状況に対応して、直面する公害防止の指導に必要な分析業務を処理するとともに、総合性、予見性に留意した調査研究の選択に心掛けております。

本所報は、主として昭和58年度に行った研究所の業務実績を調査研究報告を中心にまとめたものです。

調査研究報告は、現在すすめているもののうち、一応まとめができたもの19編を選んで収録しました。測定方法の検討、実態調査、基礎研究と広範囲にわたっており、実施年度も数年にわたるものもありますが、関係各位の参考になるものと思います。

忌憚のない御意見、御批判をいただき業務内容を一層充実していきたいと思っております。

昭和59年12月

横浜市公害研究所長

田 中 芳 雄

目 次

I 業務報告編

大 気 部 門	1
水 質 部 門	1
公害セミナー	3

II 調査研究編

大 気 部 門

◦ NO _x /O ₃ 反応を用いた化学発光オゾン計の試作	5
◦ 発生源用NO _x 計に与える高水分及びばいじんの影響について	13
◦ 大気中の多環芳香族炭化水素 (BkF, BaP, BghiP) 濃度の季節変化及び粒径分布	23
◦ 沿岸都市域から内陸域への光化学汚染気塊の輸送と変質過程(I) —1983年夏期調査の事例解析—	29
◦ 酸性降水に関する調査研究 (第1報) —横浜市における酸性降水の現状—	39
◦ 酸性降水に関する調査研究 (第2報) —都市域における降水に含まれるカルシウムの動態—	51
◦ 酸性降水に関する調査研究 (第3報) —降水成分の季節変化に関する解析—	59

騒 音 振 動 部 門

◦ 植樹帯による減音効果の研究 (第1報) —挿入損失としての物理的效果—	73
--------------------------------------------------	----

水 質 部 門

◦ コイ (<i>Cyprinus carpio</i>) の血液性状に及ぼす塩化ナトリウムの影響 (第2報) ...	85
-----------------------------------------------------------------	----

◦ コイ (<i>Cyprinus carpio</i>)における摂餌率と飼料効率について(第2報)	
—水温との関係—	95
◦ コイ (<i>Cyprinus carpio</i>)の鰓における形態学的研究	
—水温及び溶存酸素量との関係—	101
◦ メッキ業排水の鯉を用いた急性毒性試験(第1報)	109
◦ <i>Nitzschia palea</i> (Kütz.)W. Smithの培養試験による鶴見川の藻類 増殖潜在能力の調査	119
◦ <i>Nitzschia palea</i> (Kütz.)W. Smithの培養試験による境川の藻類 増殖潜在能力の調査	129
◦ 鶴見川水系の水質変動解析と評価	137
◦ 市内河川における脂肪酸濃度分布について	145
◦ 横浜市沿岸域底質中の油分と化学物質の関係	151
◦ 底質における金属類の粒度分布および存在形態	161
◦ 限外ろ過膜を適用した高濃度活性汚泥法の検討(第1報)	169

Ⅲ 資 料 編

1. 人員及び組織	179
2. 主要機器一覧表	179
3. 予 算	181
4. 学会等研究発表	182
5. 雑誌等投稿	185
6. 横浜市公害研究所発行資料(調査研究等報告書)	189
7. 横浜市公害研究所発行資料目録	191

I 大気部門

大気部門では、法令、要綱に基づく調査及び市民からの苦情による検体の分析を行っており、昭和58年度に実施した各項目ごとの検体数及び延べ項目数は、次のとおりである。

表-1

検体項目	昭和58年度	
	検体数	項目数
重油中の硫黄分	435	435
炭化水素	86	860
悪臭	169	199
浮遊粉じん及び重金属	46	240
その他	26	35
合計	762	1,769

1 重油中の硫黄分

重油中の硫黄分の分析は、JIS-K-2541に基づく燃焼管式（空気法）、放射線式（透過法）及び蛍光X線法を用いて行った。

2 炭化水素

本市の炭化水素系物質蒸発防止設備等指導要綱に基づく各種化学工場、油槽所での炭化水素類の測定及び悪臭検体中の炭化水素類の測定を行った。

3 悪臭

三点比較式臭袋法及びガスクロマトグラフ等を用いて養豚、養鶏、油脂工場、印刷工場、食品工場等から排出される悪臭の臭気指類及び悪臭物質の測定を行った。

4 浮遊粉じん及び重金属

工場周辺等でローポリウムエアサンプラーを用いて、浮遊粉じんを採取し、Pb, Cd, Mn, Fe, V等の重金属の測定を行った。

5 その他

市民からの苦情による検体のうち、既定の項目に分類できないものをその他としてまとめた。内容は、未知物質の解明及び粉じん発生源推定のための形態分析が多く、電子顕微鏡、X線マイクロアナライザー、ガスクロマトグラム質量分析計等を用い、定性及び定量分析を行った。

II 水質部門

昭和58年度に実施した工場排水等の行政検体の分析業務は、次のとおりである。なお、行政検体数及び試験項目数は表-1、表-2に示した。

1 工場立入調査に伴う検体の分析

昭和58年度に実施した工場立入調査とそれによって採取した検体数及び分析項目は、次のとおりである。

(1) 定期立入調査

工場排水 1,003 検体……BOD, COD, 重金属他

(2) 東京湾岸自治体調査

工場排水 108 検体……COD, 窒素, リン

2 環境調査に伴う検体の分析

昭和58年度に実施した環境調査とそれによって採取した検体及び分析項目は、次のとおりである。

(1) 化学物質調査（環境庁受託）

底質 96 検体, 海水 96 検体, 魚 3 検体……フルオレン他

(2) 公共用水域水質測定（クロスチェック）

河川水及び海水計 84 検体……BOD, COD, 総リン他

(3) 地下水汚染調査

井戸水等 46 検体……トリクロロエチレン他

(4) ニツ池調査

池水等 31 検体……COD, 総窒素, 総リン他

3 除害施設の維持管理に伴う検体の分析

除害施設の維持管理のため毎月1回、原水、処理水等を採用し、BOD, COD, 重金属等の分析を行った。

4 苦情処理等に伴う検体の分析

河川などにおける魚の浮上事故の原因調査に必要な魚の検査や水質分析を行った。

表-1 行政検体数

昭和58年度

検体数	工場 立入調査	環境調査	除害施設	苦情処理等	合計
1,111	356	108	71	1,646	

表-2 試験項目数

昭和58年度

試験項目	工場 立入調査	環境調査	除害施設	苦情処理等	合計
カドミウム含有量	14		36	2	52
シアン含有量	88		36	13	137
鉛含有量	73		36	3	112
六価クロム含有量	62		36		98
砒素含有量	8				8
総水銀含有量	52		36		88
PCB含有量					
水素イオン濃度		5		10	51
生物化学的酸素要求量	116	24	36		176
化学的酸素要求量	324	19	36	1	380
浮遊物質含有量	296				296
ローキサン抽出物含有量	190				190
フェノール含有量	22				22
銅含有量	92		36	1	129
亜鉛含有量	117		36	9	162
溶解性鉄含有量	182		36		218
マンガン含有量	29		36	3	68
クロム含有量	124		36	2	162
弗素含有量	39				39
ニッケル含有量	73		36		109
アモニウム窒素含有量		29		21	50
総窒素含有量	149	7		42	198
総リン含有量	36	5			41
総リン含有量	149	43			192
その他		297	72	131	500
合計	2,235	429	576	238	3,478

Ⅲ 公害セミナー

1 はじめに

当研究所では、昭和52年度から「明日の都市環境を考える」を統一テーマに、公害・環境問題を市民と共に考えていくため、また研究内容の紹介も兼ねて年1回の公害セミナーを開催している。58年度は、昨今の“水辺志向”の高まりの中で今後のまちづくりにあたって、どのように水辺の問題を考えていくべきか、また水辺と人のかかわりのあり方等を論議するため、標記テーマで行った。

2 論文募集

開催に先立って事前に市民から水辺の問題に対する論文及び写真の募集を行った。その結果、全体で121編の論文と53枚の写真の応募があった。このことは身近な水辺の問題に対する市民の関心の高さを示しているといえよう。(公害研資料1653,「第7回公害セミナー公募論文集」昭和58年11月)

3 セミナーの開催

昭和58年11月26日(土)午後0時半から5時まで、神奈川県民ホール会議室で参加者230余名の下に開催された。討議資料として「論文集」の他、報告レジュマ、「よこはまの池」「斜面緑地」(神奈川新聞記事)、アンケート票を配布した。

(1) スライド「身近な水辺とまちづくり」(公害研究所製作)

よこはまに今も残る谷戸田、源流域や代表的な川や池、名もない池など貴重な水辺を紹介すると共に、都市に住む人々と水辺やそこに棲む生物とのふれあい姿などスライド100枚で上映した。

(2) 基調講演「都市の川とまちづくり」(関東学院大学助教授 宮村忠)

都市における川のあり方について、専門の河川工学のみならず、「隅田川クラブ」会長など実践的な活動にも取り組んでいられる宮村氏から講演を行っていただいた。講演の概要は次のとおりである。

まず、川と人との過去、現在のつながりを示す1つの象徴的事例として「相撲のしこ名」に見る“川離れ”を挙げて説明。かつて、郷土の自然を代表する存在であった川は力士のしこ名に多く命名されていたが、現在は殆んど見当たらない。このことは、人々の日常生活の中にまで“川離れ”が進んでしまったことを物語るものといえよう。次に、川が現在のように没個性的、画一化された背景について言及。川には様々な機能があるが、主に三つの「治水」「利水」「親水」機能が

挙げられる。これまでの日本の国土づくりの中で、川の「治水」「利水」機能優先のための対策が進められてきた結果、日本中の川にダム建設が行なわれ、都市の川はコンクリート化されてしまった。これに対する1つの反省として、最近「親水機能」の大切さが再認識されてきている。また、いわゆる「蛇口文化」と言われるように、“蛇口をひねれば水が出る”という一見当たり前の現実が、一方ではその背後で大変な機能分化が行なわれているという事実を看過させてしまっている。そこで今後のまちづくりの中で水辺の問題を考えていく場合に重要なのは、川の地域性や個別性を生かした河川計画手法を基本にすえ、かつ川を総合的に捉えていく視点をもつことである。従来の手法は、いわばロケットをつくる場合の技法に似ていて、色々実験して、うまくいったものだけを組み合わせるやり方がとられてきた。物事には、近代科学が得意とする分野とそうでない分野があり、際限性のないもの、即ち1+1=2にならないようなものは、近代科学が最も不得手とする分野である。「川」とはまさにそのような分野であり、まず、その点を再認識し、川を「総合的」に捉え、「長期的」視点に立って取り組む必要がある。そして、川の本来的意味の“親水機能”をつくり出すためには、「何々川とそこに住む人々」というつながりが獲得していけるような川づくり、まちづくりが求められている。そのような関係や実体をもたない限り、川など身近な水辺の将来は暗いのではないだろうか。

(3) 研究報告(1)「自然環境保全と水文調査」公害研究所 地盤沈下部門 高井健雄

標記テーマで、昭和56年度から取り組まれている戸塚区舞岡町の公園予定地での水文調査の報告を行った。導入して“水文学”とは何か、自然環境の保全にとって水文調査を行う必要性など説明すると共に、地質と地下水、流量と流域面積の関係などについてスライド12枚、図6点を用いて、解りやすく紹介した。

研究報告(2)「身近な自然と都市自然」公害研究所 社会科学部門 森清和

まず、都市自然の問題を社会科学研究テーマとしてとり上げる必要性について説明。今日、都市化の進展と開発の動きの中で、身近な自然の保全をめぐるせめぎあいが起きており、かつてないほど都市の中の自然に対する関心は高まりつつある。しかし、総体的には都市生活の底流として“自然離れ”は確実に生じている。そのため、その保全と回復を図るには、早急に「都市自然」を概念化し、その属性としての「平凡

さ」,「ありふれた自然」の価値を正しく捉え直していく必要がある。市域には旭区大池公園のゲンジボタルの自生地や源流域など多くの貴重な自然がまだ残されており、今後はこうした環境をどのように保全していくのが課題であると報告した。

(4) 行政報告「河川環境に関する横浜市の取り組み」
下水道局 河川部河川工事課 吉村伸一

標記テーマで現状の都市河川をめぐる問題と、現在試みとして行なわれている本市の河川環境整備対策の事例報告を行った。問題点として、①今日の都市には人口や産業集中の結果、様々な疎外現象が起きており、その解決は容易でないこと。②全般としての「治水対策」優先が続けられている中での河川環境対策は、部分的、限定的にならざるを得ないこと。③行政に携わる技術者や行政の姿勢の問題。④都市河川を公共用物・施設として捉える考え方がある。今、一番検討すべき事は、都市の川と人との関わりあいの回復のための手法であり、そのための前提として都市河川を自然として位置づける思想の回復が必要。その取り組みの事例として「狹川親水河道」や「帷子川親水公園」等の河川整備の紹介を行った。

(5) 市民意見発表

① 論文発表

ア 「明日の水辺を考える」市立老松中学校1年 佐藤弘志

夏、鶴見川を河口から町田市の上流まで4日間かけて辿り、その時の調査と周辺住民からの見聞等をまとめ、意見発表を行った。提案として①川の分割利用—上流・中流・下流あるいは流域毎に分け、地域性を重視した川の利用を行う。②川を水循環の1部として捉え直す。③生物の棲める河川改修を行うを挙げて発表した。

イ 「小さな池に大きな夢を」 小林哲子

身近にある小さな池の保存運動を取り進む中で、次代を担う児童たちへの“生きた”教育の場として、身近な自然や水辺とのふれあいの大切さについて主婦という生活者の立場から発表。

ウ 「水辺とまちづくり」市立上末吉小教諭
久保田正男

今日、明日への川の問題を考えるにあたっては、古来から城下町を流れる川の重要な役割を見直し、そのまちづくりの教訓を生かしていくことが必要。今後は都市河川に対する認識と位置づけの明確化と人を川に近づける方法論の検討を行政、市民双方で行うべきであると発表した。

② 市民運動報告「赤田の自然保護について」
萬羽敏郎

東急田園都市線の江田とあざみ野駅の間に位置する赤田地区の開発計画に対して、それまで当地区の自然観察等自然保護に取り組んできた立場から市民運動報告を行った。開発の全面的反対は現実的でなく、最大限自然を残せる計画手法の提案など新たな運動を展開してきた。

行政も市民も、長期的ビジョンに立ったまちづくりの検討が求められていると報告した。

(6) 自由討議(司会 神奈川新聞 報道部長 渡部 允

討議時間1時間20分の中で、16名の方より質問および発言が出された。内容を要約すると大すじ、次のとおりである。全般的に出された意見として、川や池など身近な水辺は、市民にとって地域の固有の自然物であり、それへの保全と回復に対する関心や要望が多く出された。日常生活の中で川の清掃や池の水の浄化など身近なことに取り組んでいる事例など実践から出された意見も多かった。また“水”の問題を論じる場合に、論点となる“安全性”の問題も池のさくの是非をめぐって賛否両論の意見が出された。このことは、既に地域の中で水辺とのふれあいの問題が熱心に論議され始めていることを示すものであり、人と水辺のかかわりあいのあり方を考えていく上で看過できない重要な問題であること、行政も市民も協力して十分な論議を行っていく必要がある。その他、河川改修等計画段階での住民参加や情報公開の問題、縦割り行政の弊害、問題が生じた場合の調整システムの整備など行政に対する注文もいろいろ出された。

また、若い世代からも次代の子供のために“水”はかけがえのない自然であり、単に過去への感傷でない保全のための大人達の真剣な取り組みが必要だという積極的意見も出された。最後に、まとめとして司会の渡部氏が言われた—いま、人々がかつてそうであったように“水”というものを中心にして人と人との出会いを求めているのではないか。水辺の問題をこうした観点から今後のまちづくりの中で考えていくべきでしょう。—という指摘は、今回のセミナーの主題に1つ解答を与えているようである。(公害研究資料No58 : 第7回公害セミナー会議録, 昭和59年2月)

NO/O₃反応を用いた化学発光法オゾン計の試作

平野 耕一郎*, 鶴田 治雄*

要 旨

大気中のO₃濃度を測定する方法として、一般にはO₃とC₂H₄の反応による化学発光法及びO₃の254nmの吸収による紫外線吸光光度法の自動計測器が広く使用されている。しかし、C₂H₄/O₃化学発光法は可燃性であるC₂H₄ガスを使うために危険性を伴い、また紫外線吸光光度法はO₃の分子吸収係数が小さく、かつ間欠測定であるために測定感度や応答性に問題がある。そこで、これらの欠点を改善した測定方法として、NO/O₃化学発光法によるO₃計を試作し、その性能と実用性について検討した。その結果試作した計測器はJIS B 7957-1976の性能基準をすべて満足し、C₂H₄/O₃化学発光法及び紫外線吸光光度法による測定値とは極めて良い一致を示した。更に、応答時間は指示値の90%応答で6.5秒以内と速い。また、実大気の測定では指示の変化率を±5%以内に抑えることができることから光化学スモックなどの調査研究に用いるO₃計として十分実用性が認められた。

1. はじめに

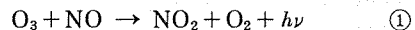
わが国では環境大気中のO₃濃度を測定する方法としてC₂H₄/O₃化学発光法及び紫外線吸光光度法の自動計測器が広く用いられている。化学発光法オゾン計(CLD-O₃計)は気相反応による化学発光現象に基づく測定法である。現在、この原理による計測器は反応ガスにC₂H₄が使用されている。しかし、C₂H₄は可燃性がスであるために防爆構造とすることが必要である。また、計測器から排出されるC₂H₄は測定場所付近の大気中に放出されるので、炭化水素の測定を同時に行うときはその結果に悪影響を及ぼす。また、紫外線吸光光度法オゾン計(UV-O₃計)はO₃による254nm付近の紫外線吸収量の変化量を測定し、O₃濃度を求める非破壊測定法の一つである。しかし、254nmにおけるO₃の吸収係数は小さく、かつ現在使用されているUV-O₃計は間欠測定であるために、感度や応答性に問題がある。したがって、これらの欠点を改善するためのいくつかの方法が報告され、R. Pearson Jr.¹⁾やD. H. Steadman²⁾らによる光化学スモッグ研究の航空機調査用に開発されたNO/O₃化学発光法によるO₃計の例などがある。そこで、この報告例と現在

使用されているO₃/NO化学発光法NO×計及びC₂H₄/O₃化学発光法O₃計を参考にして、NO/O₃化学発光法の測定原理に基づいたオゾン計(CLD(NO)-O₃計)を試作し、この試作機と従来法による計測器を比較し、CLD(NO)-O₃計の性能精度及び実用性を検討した。

2. 測定原理及び装置

2-1 NO/O₃化学発光法の測定原理

O₃に対して過剰のNOを含む条件下ではNOとO₃が①式に示す反応を起こし、近赤外領域の光を出す。この発光赤外線量がO₃濃度に比例することからO₃濃度を測定できるという原理に基づいている。



2-2 試作オゾン計

試作したCLD(NO)-O₃計の外観及び装置構成を図-1, 2に示す。

本体は、分析部、制御部及びポンプ部で構成されている。分析部の赤外線検出部に用いている光電子増倍管は暗電流を小さくするために電子クーラーで一定温度(10℃)に冷却されている。反応ガスのNOはマス

Development of Chemiluminescent Ozone Analyzer by NO/O₃ Reaction

* Koichiro Hirano, * Haruo Tsuruta, 横浜市公害研究所大気部門

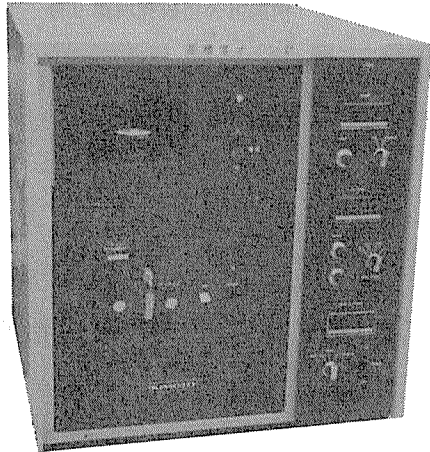
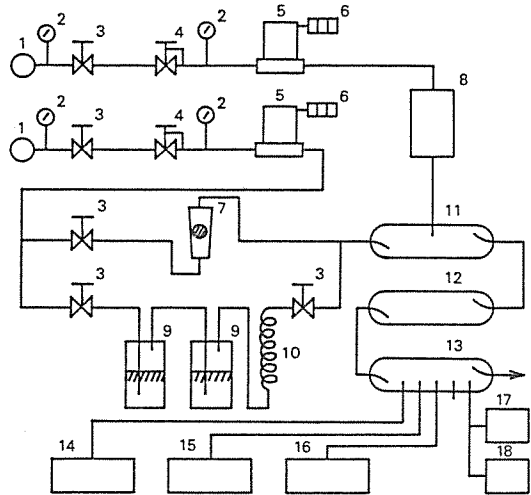


図-1 CLD (NO)-O₃計の外観

フローコントローラーを用いて一定流量に制御され、また試料空気はキャピラリーを用いて一定流量に保たれ、かつマスフローメーターによってモニターされている。反応後のNOを含む試料空気は無声放電オゾン発生器を用いてオゾン酸化後、活性炭、ソーダライムによって吸着処理されている。

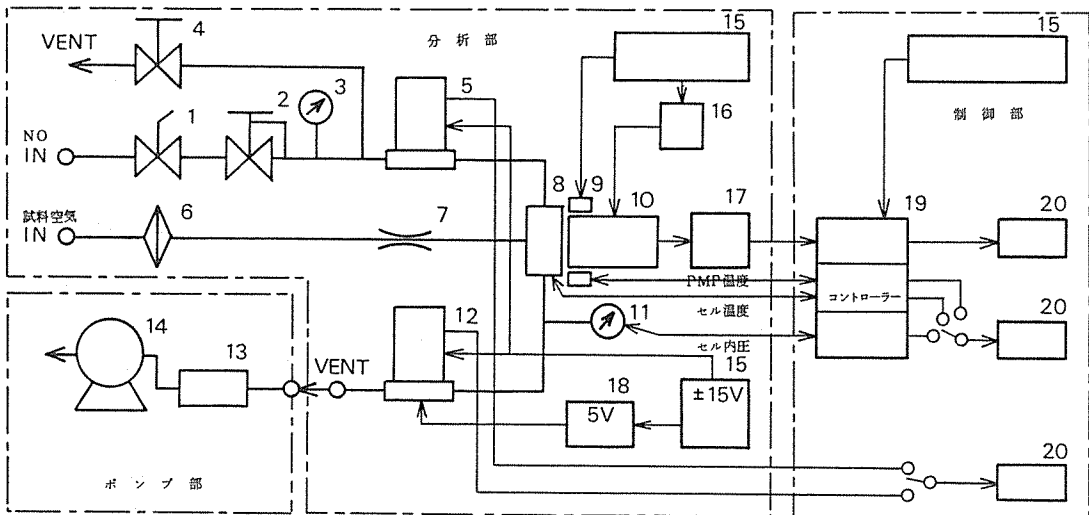
2-3 実験装置の構成

実験に用いた装置構成を図-3に示す。



- | | |
|----------------|---------------------------------------------------------|
| 1 精製空気 | 10 スパイラル管 |
| 2 圧力ゲージ | 11 混合器 |
| 3 ニードルバルブ | 12 バッファータンク |
| 4 圧力調整器 | 13 マニホールド |
| 5 マスフローコントローラー | 14 UV-O ₃ 計 |
| 6 デジタルボルトメーター | 15 CLD(C ₂ H ₄)-O ₃ 計 |
| 7 流量計 | 16 CLD(NO)-O ₃ 計 |
| 8 オゾン発生器 | 17 温度計 |
| 9 加湿タンク | 18 湿度計 |

図-3 実験装置の構成図



- | | | |
|----------------|------------------------------------|----------------|
| 1 電磁バルブ | 8 検出セル | 14 真空ポンプ |
| 2 調圧器 | 9 電子ターラー | 15 電源 |
| 3 圧力計 | 10 光電子増倍管 | 16 高電圧発生器 |
| 4 バルブ | 11 圧力センサー | 17 プリアンプ |
| 5 マスフローコントローラー | 12 マスフローメーター | 18 温度制御回路 |
| 6 フィルター | 13 NOスクラパー(オゾン発生器,
活性炭, ソーダライム) | 19 メインアンプ |
| 7 キャピラリー | | 20 デジタルボルトメーター |

図-2 CLD (NO)-O₃計の装置構成

O₃を含む実験用空気は O₃ガス発生装置（京都電子工業社製OG-01）に精製空気を導入し、O₃濃度15～371 ppbの所定濃度に調製した。この試料空気をマニホールドよりCLD(C₂H₄)-O₃計、UV-O₃計及び試作したCLD(NO)-O₃計各1台に導入した。また、試料空気の加湿は希釈用精製空気を二流路に分けて、一流路を蒸留水の入ったタンクにバブリングしながら通気加湿し、これに通気しないもう一流路を混合し、19～89%の所定湿度に調整した。温度と湿度については、それぞれ白金抵抗温度計及び静電容量湿度計によって連続測定した。

3. 実験方法及び実験結果

3-1 O₃計測器

CLD(NO)-O₃計：NO/O₃反応による化学発光法オゾン計，試作品

CLD(C₂H₄)-O₃計：C₂H₄/O₃反応による化学発光法オゾン計，京都電子工業社MODEL OX-21

UV-O₃計：紫外線吸光光度法オゾン計，DASIBI社 MODEL 1003-AH

3-2 実験方法

O₃を含む試料空気の供給：オゾン発生装置に精製空気を導入し、O₃を含む空気を得て、それを精製空気希釈し、所要の濃度のO₃を含む試料空気を連続的に供給した。O₃濃度は気相滴定法（GPT法）で得られた濃度を基準として示し、UV-O₃計によってモニタ

した。

3-3 試料空気流量とCLD(NO)-O₃計の指示値

NOについては濃度1804 ppm，流量45 ml/minとし、O₃濃度268 ppbを含む試料空気の流量435，530，1025 ml/minの3段階に変えて測定したときのCLD(NO)-O₃計の指示値の相対感度（〔指示値〕/〔O₃濃度〕）を図-4に示した。

試料空気流量を増すと相対感度が増え、1000 ml/min以上では感度の増加率が小さくなる傾向を示した。試料空気流量538 ml/minに比べて1025 ml/minの相対感度は16%高かった。

3-4 NO濃度とCLD(NO)-O₃計の指示値

O₃ 263 ppbを含む試料空気の流量を538 ml/minとし、NO濃度を98～9550 ppmの範囲にし、流量45 ml/minで測定したときのCLD(NO)-O₃計の指示値の相対感度を図-5に示した。

NO濃度が高くなるにつれて相対感度は増加し、1800 ppm付近までは急激に増し、それ以上では増加の程度はゆるやかとなる傾向を示した。NO濃度1800 ppmに対して190 ppmの相対感度は約半分であった。

3-5 NO流量と指示値

O₃ 263 ppbを含む試料空気の流量を435 ml/minに固定し、NO濃度を247 ppm，1804 ppm及び、9550 ppmの3段階で、それぞれ流量5～100 ml/minに変化させたときのCLD(NO)-O₃計の指示値の

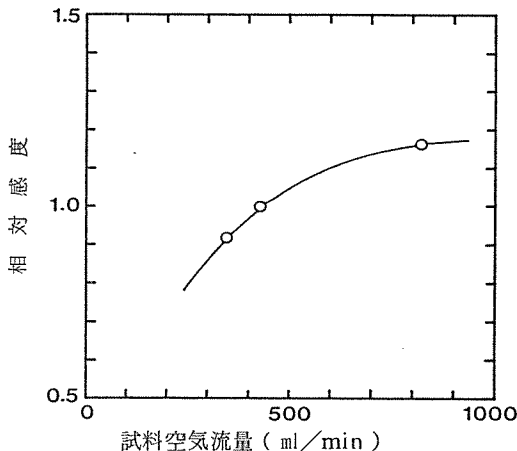


図-4 試料空気流量と指示値との関係

O₃濃度 268 ppb
NO濃度 1804 ppm
NO流量 45 ml/min
検出セル内圧 150 mm Hg

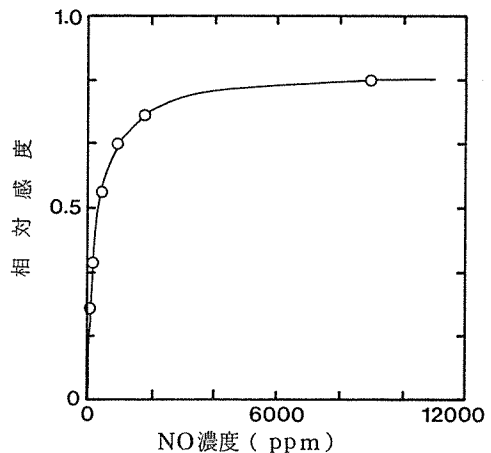


図-5 NO濃度と指示値との関係

O₃濃度 263 ppb，試料空気
流量 538 ml/min
NO流量 45 ml/min

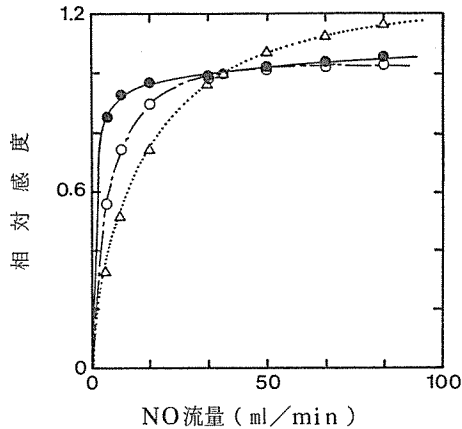


図-6 NO流量と指示値との関係

NO濃度 247 ppm(Δ), 1804 ppm
(\circ) 及び 9550 ppm(\bullet)

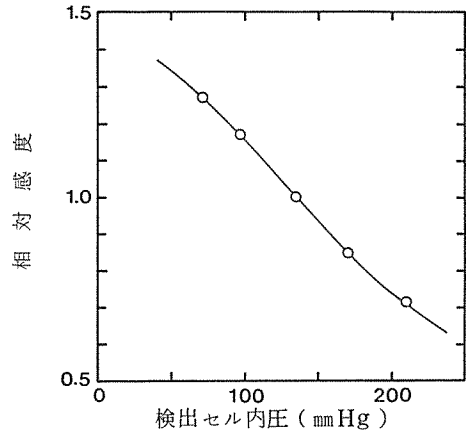


図-7 検出セル内圧と指示値との関係

O_3 濃度 268 ppb, 試料空気流量 538
ml/min NO濃度 1804 ppm, NO流
量 45 ml/min

相対感度を図-6に示した。

いずれのNO濃度においても、流量が増加するにつれて相対感度が増加し、NO流量40 ml/min以上ではその増加の程度は少なくなる。NO流量100 ml/minのときの指示値とNO流量40 ml/minのときの指示値の比は、NO濃度247 ppm, 1804 ppm及び9550 ppmのときそれぞれ1.17, 1.03, 1.06であった。

3-6 検出器内圧と指示値

O_3 268 ppbを含む試料空気の流量は538 ml/min, NOは濃度1804 ppm, 流量45 ml/minとして, CLD(NO)- O_3 計の検出セルの内圧を72~211 mmHgに変化させ、そのときの相対感度の変化を図-7に示した。

検出セル内圧が低くなるにつれて相対感度は高くなった。内圧72 mmHgのときの指示値は内圧150 mmHgのときに比べて約35%高い値となった。

3-7 JIS B 7957による装置性能試験

CLD(NO)- O_3 計の装置性能についてはJIS B 7957-1976³⁾に準拠した12項目の試験を行い、その結果を表-1に示した。

再現性、ゼロドリフト、スバンドリフト、指示値のふらつき、指示誤差、周囲温度変化に対する安定性は指示値の最大目盛長の $\pm 2\%$ 以内、電源電圧変動に対する安定性は $\pm 0.5\%$ 以内とした基準をいずれも満足していた。90%応答時間及び暖機時間はそれぞれ6.5秒、3時間以内であり、基準内であった。耐電圧、絶縁抵抗、伝送出力には異常が認められなかった。した

がって、性能試験12項目のすべてについて、JISの基準を満足するものであった。

3-8 湿度と指示値

JIS B 7957は湿度影響の試験を考慮していないが、湿度の影響についても試験した。常温において O_3 濃度は263 ppbとし、NO濃度は474 ppm, 1804 ppm及び9550 ppmの3段階で、それぞれ湿度19~89%に変化させたときのCLD(NO)- O_3 計, CLD(C_2H_4)- O_3 計及びUV- O_3 計の相対感度の変

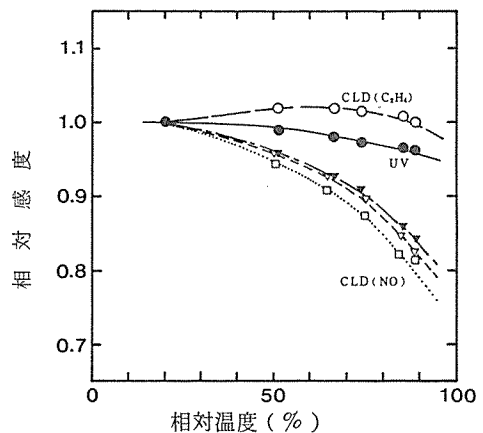


図-8 湿度と指示値との関係

O_3 濃度 263 ppb, 試料空気流量 335
ml/min NO濃度 474 ppm(\square), 1804
ppm(∇) 及び 9550 ppm(\blacktriangledown), NO
流量 45 ml/min 温度 20.3 ~ 20.7 $^{\circ}C$

表-1 CLD (NO)-O₃計の性能試験結果

試験項目	試験方法	JIS規格	試験結果
1. 再現性	ゼロ及びスパンガスを3回入れ、それぞれの 平均値からの偏差	FSの ±2%以内	±0.4%
2. ゼロドリフト	同一条件で、24時間ゼロガスを連続導入して の指示変動	FSの ±2%以内	±0.5%
3. スパンドリフト	同一条件で、適時スパンガスを入れて、24時 間後のゼロ指示変動を除いた指示変動	FSの ±2%以内	±1.0%
4. 指示のふらつき	スパンガスを流した場合の定常的な指示のふ らつき	FSの ±2%以内	±0.5%
5. 指示誤差	スパン調整後中間目盛付近のスパンガスを流 した場合のO ₃ 濃度に対する指示誤差	FSの ±2%以内	-1.2%
6. 応答時間	スパンガスを導入した直後からの90%の応 答値を示すまでの時間	60s 以内	フィルタ時定数 1のとき 6.5s 以内
7. 暖機時間	電源投入後に正常作動するまでの時間	4h 以内	3h 以内
8. 周囲温度変化に 対する安定性	使用周囲温度範囲内で±5℃変化した場合の 指示変動	試験項目2,3が 適合のこと	±1.5%
9. 電源電圧移動に 対する安定性	電源電圧が±10%変動したときの指示変動	FSの ±1%以内	±0.5%
10. 耐電圧	電源端子一外箱間にAC1000V 1分間印加	異常の有無	無
11. 絶縁抵抗	JIS C 1301又はJIS C 1302による 500V絶縁抵抗試験	10MΩ以上	10MΩ以上
12. 伝送出力	製品検査規定6項による検査方法		異常無し

注) FS：最大目盛長

化を図-8に示した。

湿度が高くなるとCLD(NO)-O₃計の相対感度はNO濃度にかかわらず低下し、湿度19%のときに比べて湿度89%のとき、NO濃度474 ppm, 1804 ppm及び9550 ppmにおいてそれぞれ19, 17, 16%の相対感度の低下がみられるが、NO濃度が高くなると相対感度は多少向上する傾向を示した。また、湿度19~89%の範囲でCLD(C₂H₄)-O₃計及びUV-O₃計の相対感度はそれぞれ-6%及び+3%の変化を示した。このことからCLD(NO)-O₃計はCLD(C₂H₄)-O₃計及びUV-O₃計に比べて湿度の影響を受けやすいことがいえる。

4. 考 察

4-1 CLD(NO)-O₃計の最適測定条件

CLD(NO)-O₃計を用いて高感度測定するには3-3~3-8で得られた実験結果から、試料空気流量500 ml/min前後、NO濃度1800 ppm以上及びNO流量40 ml/min以上とすることが適当である。更に、検出セル内圧をできる限り低くする方が良いが、検出セル内圧はポンプの吸引能力とキャピラリの設定流量とによって決定される。本実験においてキャピラリの設定流量を538 ml/minにして、ポンプの吸引能力が30 l/min及び160 l/minであるものを使用したときの検出セル内圧はそれぞれ150 mmHg及び72 mmHgであった。また、検出セル内圧72 mmHgのときの相対感度は150 mmHgのときと比べて35%程高かった。更にポンプの吸引能力を大きくすれば、検出セル内圧は

低下し、かつ相対感度も高くなるが、その一方でポンプの消費電力や重量の増加が考えられるために実用上選択できるポンプに制限がある。したがって、本実験の結果を考慮し、最適測定条件を設定すれば、CLD(NO)-O₃計の装置性能はCLD(C₂H₄)-O₃計及びUV-O₃計に比べて同等又はそれ以上であると考えられる。

4-2 実空気による測定

湿度0%のO₃標準ガスを用いてCLD(NO)-O₃計、CLD(C₂H₄)-O₃計及びUV-O₃計の感度較正をして、試料空気の湿度20%以下で、O₃濃度を0~371 ppbに変化させたときのCLD(NO)-O₃計と他のO₃計との指示値の関係を図-9及び10に示した。CLD(NO)-O₃計とCLD(C₂H₄)-O₃計の指示値は低濃度から高濃度まで良く一致し、相関係数及び回帰式の傾きがそれぞれ0.999及び1であり、相関関係は極めて良かった。また、CLD(NO)-O₃計とUV-O₃計の指示値の関係も同様な結果を示し、相関関係は極めて良かった。しかし、3-8でのべた結果により、CLD(NO)-O₃計の指示値はCLD(C₂H₄)-O₃計やUV-O₃計に比べて湿度影響を受けやすいことから実空気の測定では測定時の湿度変化を考慮する必要がある。そこで、湿度影響を低減する方法として、年平均値に近い温湿度(20℃, 70%)の条件のO₃スパンガスによって、CLD(NO)-O₃計を感度較正することが考えられる。この方法により感度較正したCLD(NO)-O₃計とCLD(C₂H₄)-O₃計及びUV-O₃計を用いて実空気を測定し、CLD(NO)-O₃

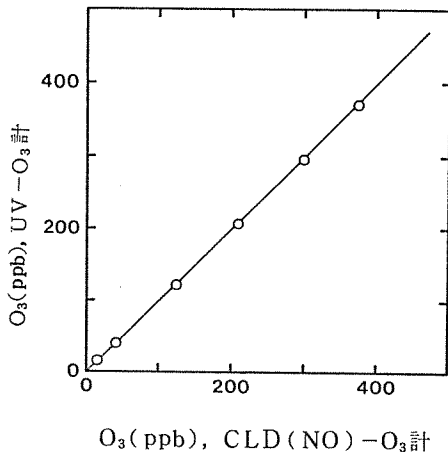


図-9 CLD(NO)-O₃計とCLD(C₂H₄)との指示値の関係

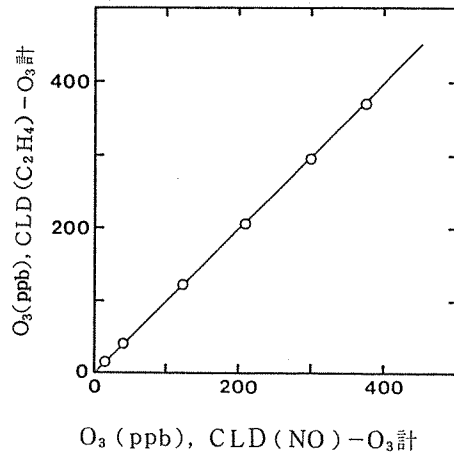


図-10 CLD(NO)-O₃計とUV-O₃計との指示値の関係

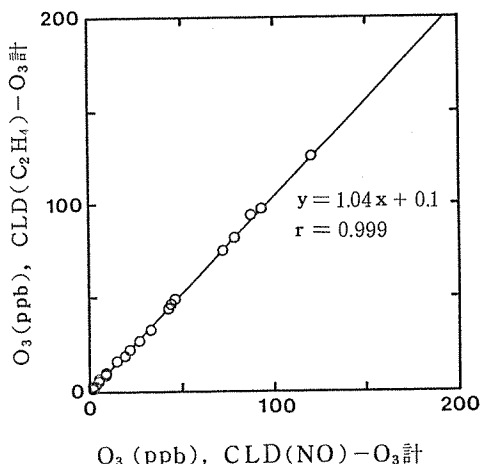


図-11 実空気におけるCLD(NO)-O₃計と
CLD(C₂H₄)-O₃計の指示値の関係
昭和59年8月9日 横浜市公害研究所

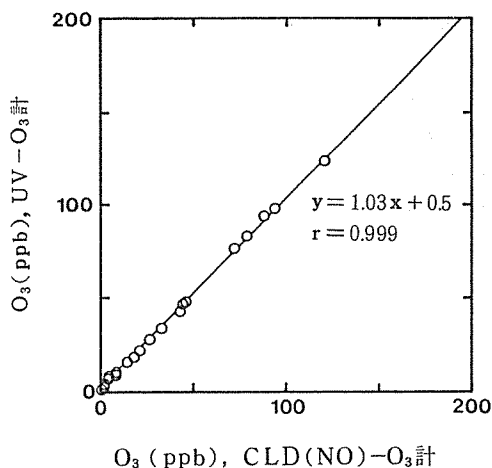


図-12 実空気におけるCLD(NO)-O₃計と
UV-O₃計との指示値の関係
昭和59年8月9日 横浜市公害研究所

計と他のO₃計との指示値の関係を 図-11及び12に示した。CLD(NO)-O₃計とCLD(C₂H₄)-O₃計の相関関係は0.999以上であり、更に回帰式の傾き及び切片はそれぞれ1.04、0.1であり、またCLD(NO)-O₃計とUV-O₃計についても相関係数、回帰式の傾き及び切片はそれぞれ0.999、1.03、0.5であり、各計測器間の相関関係は極めて良いと考えられる。したがって、湿度70%付近の条件でのO₃スパンガスによって各計測器を感度校正すれば、通常湿度40~80%の範囲の一般環境大気においては、指示の変化率を±5%以内に抑えることが可能と考えられる。

CLD(NO)-O₃計の応答時間は指示値の90% 応答で6.5秒以下であり、CLD(C₂H₄)-O₃計に比べて速くなり、R. Pearson Jr.¹⁾やD. H. Stedman²⁾らが光化学スモッグ研究で航空機の搭載用に試作したCLD(NO)-O₃計と同様に応答時間の短かな機器性能であり、本実験に使用した計測器は光化学スモッグ研究での航空機調査に十分実用になるものと考えられる。

4-3 排気試料空気中の残NOガスの処理

CLD(NO)-O₃計は高濃度のNO反応ガスを使うために反応した後の試料空気中の残NOガスは測定場所付近の大気中に排出されるので窒素酸化物測定が同時に行われるときは、その測定値に悪影響を及ぼす。したがって、排出される残NOガスを処理する必要がある。本実験装置では、無声放電オゾン発生器を用いてオゾン酸化後、活性炭、ソーダライムによって吸着処

理した結果、排出ガス中の窒素酸化物濃度を3ppb以下に抑えることができた。

5. まとめ

大気中のO₃濃度を連続測定する方法として、NO/O₃化学発光法によるO₃計を試作し、その性能と実用性について検討した結果、次のようなことがわかった。

- (1) UV及びCLD(C₂H₄)-O₃計とCLD(NO)-O₃計の測定値は測定レンジ0~0.5 ppmにおいてそれぞれ低濃度から高濃度まで非常に良い一致を示した。
- (2) CLD(NO)-O₃計の測定感度はCLD(C₂H₄)-O₃計及びUV-O₃計に比べて同等以上の性能であった。
- (3) 再現性、ゼロ及びスバンドリフト、指示値のふらつゆ、指示誤差、周囲温度変化に対する安定性は±2%以内であった。
- (4) 応答時間は指示値の90%応答で6.5秒以内であった。
- (5) CLD(NO)-O₃計の湿度影響はCLD(C₂H₄)-O₃計及びUV-O₃計に比べて大きい、湿度70%のO₃スパンガスによって感度校正すれば、通常の実空気測定では指示の変化率を±5%以内におさえることができる。

以上、ここで試作したCLD(NO)-O₃計は今後にいくらかの解決すべき点はあるものの、光化学スモッグ研究の中で航空機調査などのフィールド測定をする上で十分実用になるものと考えられる。

文 献

- 1) R. Pearson Jr. and D. Stedman: Instrumentation for fast-response ozone measurement from aircraft. *Atmospheric Technology*, 12, 51-55 (1980).
- 2) D. H. Stedman, E. E. Daby, F. Stuhl and H. NiKi: Analysis of ozone and

nitric oxide by a chemiluminescent method in laboratory and atmospheric studies of photochemical smog. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 22 (4), 260-263 (1972).

- 3) JIS B 7957-1976, 大気中の窒素酸化物自動計測器

発生源用NO_x計に与える高水分及びばいじんの影響について

佐俣満夫*, 太田正雄*, 渡辺善徳*

要 旨

固定発生源の窒素酸化物を測定する場合、測定方法の分析精度だけでなく、排ガス中のばいじん、水分、有害ガス、ミスト等の影響について考慮する必要がある。そこで主にばいじんと水分の多い施設としてアルミナか焼炉、ガラス熔融炉排煙脱硫装置前後、アスファルトプラント及びクリーンな排ガスとしてLPG焼きボイラーを選びPDS法、化学発光法、定電位電解法を用いて測定した結果、次のような知見が得られた。

- (1) 窒素酸化物が800 ppm 前後の高濃度ではPDS法、定電位電解法、化学発光法ともに測定値が良く一致したが、50 ppm以下の低濃度では3種類の測定法ともばらつきが大きくなる傾向がみられた。
- (2) 湿式排煙脱硫装置出口のようにミストの多量に含まれる排ガスではPDS法より連続分析法の方が10~30%も低い値を示した。
- (3) アルミナか焼炉のようにばいじんが多く、燃焼条件の異なる施設では、稼動条件によって連続分析法に比べてPDS法の値は大きなばらつきをみせた。
- (4) 発生源の種類によっては煙道中のばいじんや水分が窒素酸化物のサンプリングに影響することが判った。

1. はじめに

固定発生源から排出される窒素酸化物の測定法はJIS K 0104(排ガス中の窒素酸化物分析法)に数種類の分析方法が定められており、その分析精度等については従来から検討されてきた¹⁾。しかし排ガス中には窒素酸化物だけでなく、水分、ばいじん、有害ガス、ミスト等が含まれており、これらが分析精度だけでなくサンプリングにおよぼす影響も無視できないという報告も^{2,3)}。未だ固定発生源での窒素酸化物のサンプリングにおける問題は十分に検討されていない。そこで当研究所では主に排ガス中の水分の多い施設とばいじんの多い施設についてフェノールジスルホン酸法(以下PDS法)、化学発光法及び定電位電解法で同時に窒素酸化物を測定し、水分、ばいじん等がそれぞれの測定法に及ぼす影響について検討した。

2. 測定施設

測定施設は煙道条件に応じてLPG焼きボイラー、ガラス熔融炉の湿式排煙脱硫装置の入口及び出口、アルミナか焼炉の電気集じん機出口、アスファルトプラントのバグフィルター出口の5施設で測定した。

LPG焼きボイラーの排ガスは窒素酸化物測定の妨害となるばいじんや水分の発生が少なく比較的クリーンである。ガラス熔融炉の湿式排煙脱硫装置前後の排ガスは脱硫によって生成したミストが含まれる。またアルミナか焼炉の排ガスにはばいじん及び水分が多く含まれる。アスファルトプラントの排ガス中には骨材の破壊によるばいじん量が多く、また窒素酸化物は比較的低濃度である。表-1にそれぞれの測定施設の稼動状況及び測定条件を示す。なお調査は昭和57年1月~2月に行った。

Influence of dusts and mists on measurement methods of NO_x for stationary source.

*Mitsuo Samata, Masao Ohta, Yoshinori Watanabe,

横浜市公害研究所大気部門

表 - 1 各測定施設の稼動状況及び測定条件

測定施設	測定(2時間)の順番	燃料使用量 l/h	排ガス温度 ℃	水分(水蒸気) %	流速 m/s	乾き排ガス量 Nm ³ /h	燃料	備考
LPG 焚きボイラー	1, 2回目 3, 4 "	530Nm ³ /h 625 "	218 219	9.4 7.4	11.0 8.5	4900 3900	LPG "	
ガラス熔融炉 排煙脱硫入口	1, 2 " 3, 4 "	2550 2261	476 488	9.3 8.2	19.6 20.0	41000 42000	C重油 "	
ガラス熔融炉 排煙脱硫出口	1, 2 " 3, 4 "	2113 2186	52 52	6.3 6.7	6.2 5.9	72000 69000	" "	
アルミナ焼炉	1, 2 " 3, 4 "	1145 1180	198 222	32.4 31.6	14.8 16.5	19000 21000	LSA重油 "	EP後
アスファルト プラント	1, 2 " 3, 4 "	504 511	89 96	8.5 9.9	12.6 12.3	23000 22000	灯油 "	BF後

3. 測定方法

排ガス中の窒素酸化物(NO_x)の測定はJIS K 0104に基づき行った。すなわち化学分析法としてはPDS法によりNO+NO₂を、連続分析法としてはNO₂環元コンバーターを付けた常圧型化学発光法によりNO+NO₂と定電位電解法によりNO+NO₂を測定した。なお、これらの分析計で測定された値を以下窒素酸化物(NO_x)ということばを用いて表わす。化学発光法の分析計は堀場製作所製ENOA-C201であり、定電位電解法は東京工業製5100型である。連続分析計のスパンガスはNO90 ppm, 230 ppm, 942 ppmのものをそれぞれの濃度に応じて使用した。測定は図-1に示すように同じ測定口に3本のサンプリングノズルをつけ別々に採取した。測定中は対象施設の稼動がなるべく一定になるようにした。NO_xの測定は2日間、各日午前1回、午後1回、計4回実施し、午前及び午後のそれぞれの測定時間を約2時間とし、PDS法による分析試料はその2時間の間に30分おきに4回採取し、2日間の測定期間中に計16回採取した。さらに3測定法の比較は、PDS法採取時でのそれぞれの測定値を使用した。なお、本文中の何回目の測定とは午前あるいは午後に行われた2時間の測定を示す。また化学発光法NO_x分析計には磁気法による酸素分析計が、定電位電解法NO_x計には定電位電解法による酸素分析計が組みこまれており、NO_xの測定時には同時にO₂も測定した。

4. 結果と考察

それぞれの測定施設でのPDS法、化学発光法、定電位電解法により測定したNO_xの測定結果及びO₂計によるO₂の測定結果から、各測定法間の回帰式、相関

係数を求め表-2に示す。また各測定施設ごとの各NO_x分析法によるNO_x測定値の相互比較及び各O₂分析計によるO₂測定値の相互比較を図-3~23に示す。なお、化学発光法及び定電位電解法によるNO_x連続分析法間のNO_xの測定値の比較は各分析計に組みこまれたO₂分析計の影響もあわせて評価するため、それぞれのO₂分析計によって測定されたO₂濃度をもとにO₂4%に換算したNO_x値で示した。PDS法と化学発光法または定電位電解法の比較は測定時の生NO_x値(O₂換算以前のNO_x値)で示した。その結果それぞれの測定施設によってこれらの測定方法間に特有な相違がみられたので以下、施設ごとに述べる。

4-1 LPG 焚きボイラー

図-3~6に各測定法間の測定値の比較を示す。排ガス中のNO_x濃度は第1, 2回目は50 ppm前後の低濃度を、第3, 4回目は120 ppm以上の濃度に分布していた。これは表-1からもわかるとおり、燃料使用量の違いによるものである。PDS法と化学発光法との比較(図-3)では3回目の測定値がPDS法(約130 ppm)の方が化学発光法(約110 ppm)よりおよそ20 ppm高かったが、その回の測定結果以外は比較的良く一致していた。またPDS法と定電位電解法(図-4)、化学発光法と定電位電解法(図-5)の比較はそれぞれ相関係数はr=1に近く、回帰式もY=Xに近い。これより、固定発生源排ガスの中でも比較的クリーンなガス燃焼排ガス中のNO_xの測定ではどの測定方法も良く一致する。

またNO_xの測定にあたって、一つのプローブ及びテフロン導管で試料排ガスを採取し、連続分析計の直前で分岐しそれぞれの分析計に導入するという方法をとったところ、化学発光法による測定値は定電位電解

表-2 NO_x 及び O₂ の各測定法相互の比較

測定施設	測定方法		回帰式	相関係数 r	試料数 n	図
LPG 焚きボイラー	NO _x	PDS法(X)-化学発光法(Y)	$Y = 0.87X + 5.47$	0.99	16	図-3
		PDS法(X)-定電位電解法(Y)	$Y = 0.95X + 1.95$	0.99	16	
		化学発光法(X)-定電位電解法(Y)	$Y = 1.16X - 7.74$	1.00	16	
ガラス熔融炉排煙脱硫装置入口	NO _x	PDS法(X)-化学発光法(Y)	$Y = 0.45X + 3.23$	0.69	16	7
		PDS法(X)-定電位電解法(Y)	$Y = 0.47X + 2.87$	0.68	16	
		化学発光法(X)-定電位電解法(Y)	$Y = 0.86X + 1.31$	0.79	16	
ガラス熔融炉排煙脱硫装置出口	NO _x	PDS法(X)-化学発光法(Y)	$Y = 0.34X + 1.60$	0.29	16	11
		PDS法(X)-定電位電解法(Y)	$Y = 0.35X + 1.73$	0.47	16	
		化学発光法(X)-定電位電解法(Y)	$Y = 1.06X - 3.5$	0.82	16	
アルミナか焼炉	NO _x	磁気法(X)-定電位電解法(Y)	$Y = 1.03X + 0.85$	0.54	16	10
		PDS法(X)-化学発光法(Y)	$Y = 0.73X + 8.3$	0.94	16	
		PDS法(X)-定電位電解法(Y)	$Y = 0.81X + 6.0$	0.93	16	
アスファルトプラント	NO _x	化学発光法(X)-定電位電解法(Y)	$Y = 1.23X - 8.8$	1.00	16	17
		PDS法(X)-化学発光法(Y)	$Y = 1.00X + 0.42$	0.62	16	
		PDS法(X)-定電位電解法(Y)	$Y = -0.03X + 1.9$	0.18	16	
アスファルトプラント	NO _x	PDS法(X)-定電位電解法(Y)	$Y = -0.37X + 2.9$	0.47	16	20
		化学発光法(X)-定電位電解法(Y)	$Y = -0.22X + 9.3$	0.05	16	
		磁気法(X)-定電位電解法(Y)	$Y = 0.97X - 0.48$	0.45	16	
アスファルトプラント	O ₂	磁気法(X)-定電位電解法(Y)			16	23

法による測定値にくらべ10~20%の低下がみられ、更に化学発光分析計のバイパスコック（図-2参照）の開閉によってNO_x値が変化することもわかった。そのため実験的にNO標準ガスを大型マイラーバッグに詰め速やかに化学発光分析計に導入したところ、バイパスコックを完全に閉じたとき310ppmであったものが、流量は同じでバイパスコックを1/2開いた状態では205ppmとNO_x値は約2/3に減少した。化学発光分析計の場合、検出器内の圧力変化が著しく測定値に影響することが知られており⁴⁾、これを防止するため一般には図-2に示すような水槽式の定圧トラップが使用されている。据え置き型の分析計の場合には、この水槽容積を大きくとることができるためサンプリング時の圧力変化や導管での圧力損失を防ぐための対

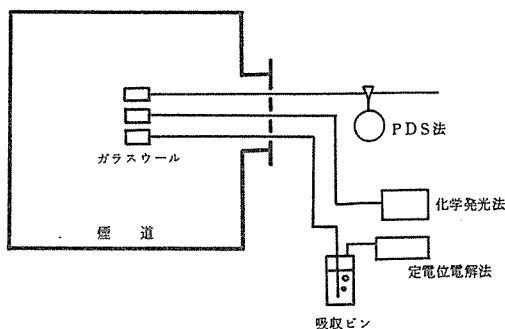


図-1 各測定法のサンプリング位置

応措置を講ずることができるが、移動用の分析計の場合は全体をコンパクトにまとめる必要があるため水槽の容積を大きくすることができないのが現状である。このようなことから今回一つの導管から分岐して2つの分析計に試料排ガスを導入したとき測定値の低下がみられたのは、圧力損失が大きくなり測定器内へ送られるサンプルガスの圧力が低下したことが原因と考えられた。したがって化学発光分析計はこのような定圧機構を採用しているから図-2に示すようにバイパスコックの調整と検出器への流量の調整が問題となるが、

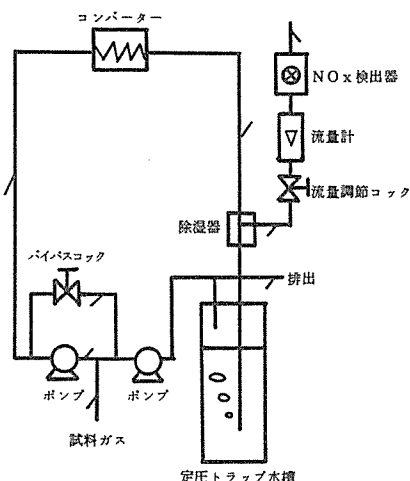


図-2 化学発光法分析計の定圧機構

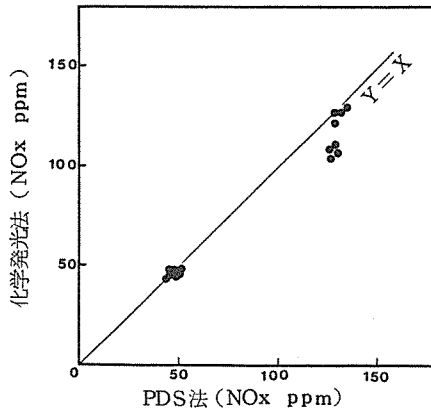


図-3 LPG 焚きボイラーでのPDS法と化学発光法によるNO_x測定値の比較

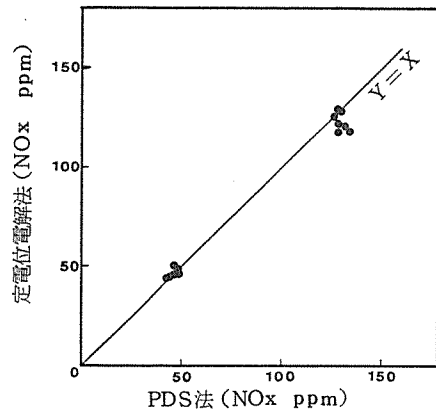


図-4 LPG 焚きボイラーでのPDS法と定電位電解法によるNO_x測定値の比較

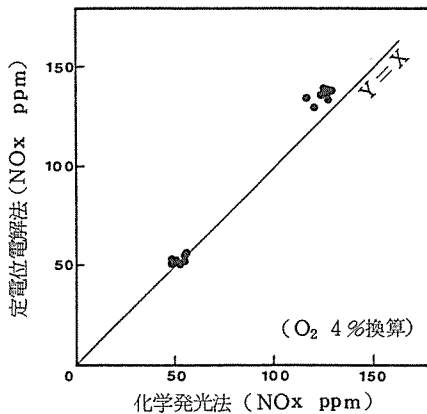


図-5 LPG 焚きボイラーでの化学発光法と定電位電解法によるNO_x測定値の比較

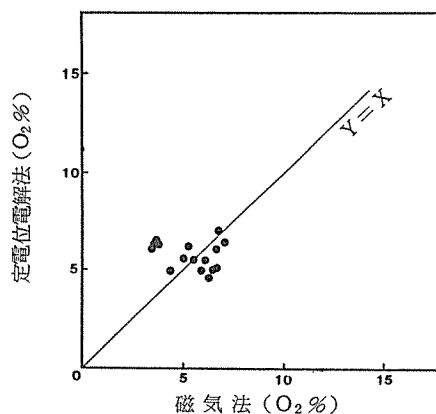


図-6 LPG 焚きボイラーでの磁気法と定電位電解法による酸素測定値の比較

ブロー直前での測定のように排ガスが著しく負圧の場合や導管の長い場合にはサンプル流量は得られても検出器内の圧力低下のため測定値が低くなる傾向がある。そこでこのようなサンプルガスの圧力低下による測定誤差は、通常のスパンチェックでは発見できないことが多いので十分注意する必要がある。

また磁気法と定電位電解法によるO₂濃度については、図-6に示すように相関係数 $r = 0.15$ とばらつきが大きく回帰式の勾配も -0.08 であり、 $Y = X$ と大きく異っている。4回目のO₂値の結果では定電位電解法のO₂値に比べて磁気法のO₂値が1/3ほど低い傾向がみられた。この4回目の値を除けばO₂値の相関はかなり良くなるが、NO_x値の比較に比べてかなりばらつきが目立つ。この原因としてはガス焚きボイラーは燃焼時でのO₂制御がしやすいため、燃料の供給変動にともない排ガス中のO₂濃度も変化することが考えられる。

そこでこのような排ガス中のO₂濃度変化と各分析計の応答速度の相違によるものと思われる。

4-2 ガラス溶融炉湿式排煙脱硫装置入口

この測定施設ではNO_xが600~800 ppmと高い濃度であり、ばいじんも0.1~0.3 g/Nm³と多く、ばいじんの主成分は硫酸ナトリウムである。結果を図-7~10に示す。NO_xについて化学発光法と定電位電解法との比較(図-9)では、定電位電解法の方が化学発光法にくらべおよそ50 ppmほど高い値を示す傾向がみられたが、全体としては比較的良い相関がみられた。またPDS法と化学発光法(図-7)及びPDS法と定電位電解法との比較(図-8)でもNO_x値は良く一致していた。これより800 ppm前後の高濃度ではPDS法、化学発光法、定電位電解法それぞれに相互に良い相関関係がみられるが、個々の測定値間ではおよそ0~50 ppm程度の変動はあるものと思わ

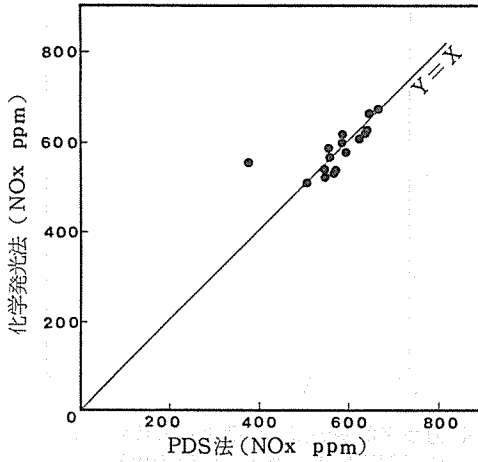


図-7 ガラス溶融炉排煙脱硫入口でのPDS法と化学発光法によるNOx測定値の比較

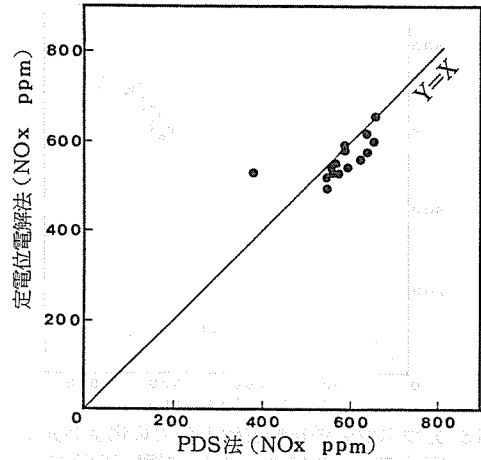


図-8 ガラス溶融炉排煙脱硫入口でのPDS法と定電位電解法によるNOx測定値の比較

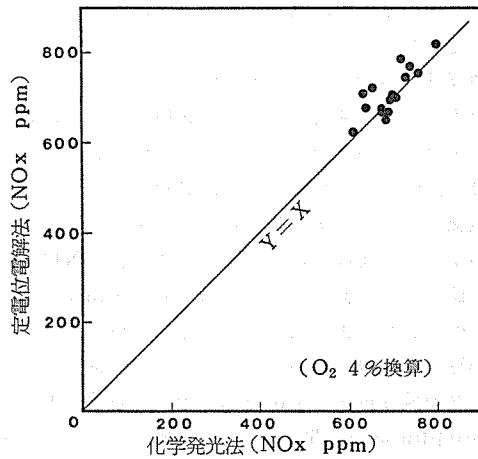


図-9 ガラス溶融炉排煙脱硫入口での化学発光法と定電位電解法によるNOx測定値の比較

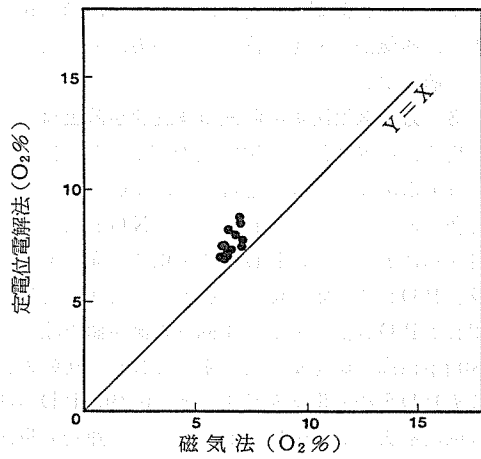


図-10 ガラス溶融炉排煙脱硫入口での磁気法と定電位電解法による酸素測定値の比較

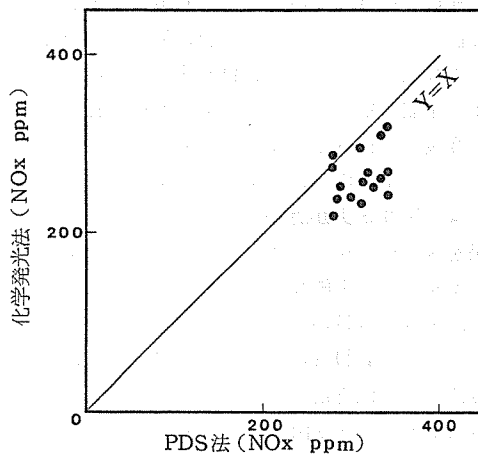


図-11 ガラス溶融炉排煙脱硫出口でのPDS法と化学発光法によるNOx測定値の比較

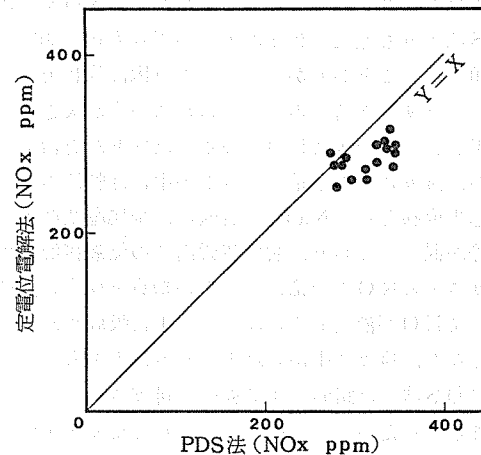


図-12 ガラス溶融炉排煙脱硫出口でのPDS法と定電位電解法によるNOx測定値の比較

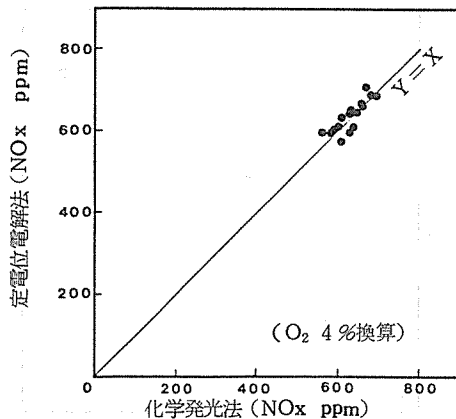


図-13 ガラス溶融炉排煙脱硫出口での化学発光法と定電位電解法によるNO_x測定値の比較

れる。O₂濃度については磁気法で6～7%，定電位電解法で7～9%と測定中の変動は少ないが、図-10に示すように磁気法より定電位電解法の方が0.5～1.5%ほど高い値を示した。

4-3 ガラス溶融炉の湿式排煙脱硫装置出口

この施設は排ガス温度が52℃と低く、また、排ガス中の水分（水蒸気）は6%と低いが、脱硫によって生成した多量のアースが含まれている。NO_xについて図-11～13に示すようにPDS法と化学発光法（図-11）及びPDS法と定電位電解法（図-12）の比較ではいずれもPDS法の方が、4回目の測定値を除いて20～80 ppm高い値を示した。またこれらの比較の相関係数もPDS法と化学発光法で $r=0.29$ 、PDS法と定電位電解法で $r=0.47$ と低い。しかし連続分析法間の化学発光法と定電位電解法の比較（図-13）では相関係数も $r=0.82$ と高く、回帰式も $Y=1.06X-35$ と両者はかなり一致している。したがってNO_xではPDS法よりも連続分析法の方がいずれも10～30%も低い値となることがわかった。この原因は分析方法よりもサンプリング時でのアースの影響の方が大きいものと思われる。一般にNOは純水にはほとんど溶解しないが、排ガス中の多量のアースの中には脱硫のときの反応生成物としてNa塩、硫酸塩、金属塩及びカーボン等が混入しており、脱硫装置内での気液接触過程で排ガス中のNOの一部はこれらの物質と反応し、結果としてNOが液滴あるいはアース中に吸収されるかたちとなり、排ガス中から除去されるためと考えられる。PDS法では瞬時に1ℓ程度の排ガスをフラスコ中に採取するため、その引込にひかれて排ガス中のアースも捕捉するが、連続分析法ではドレインとして除去されてしまうものと考えられる。またO₂濃度につい

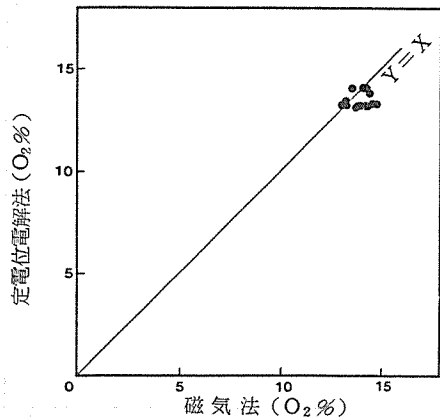


図-14 ガラス溶融炉排煙脱硫出口での磁気法と定電位電解法による酸素測定値の比較

ては磁気法と定電位電解法（図-14）の間で相関はあまり良くないものの、変動幅が小さく比較的良く一致した値を示していた。

大型ガラス溶融炉では炉内温度を均一に保つことが操業上重要なので通常の稼働ではNO_x濃度は比較的变化が少ないものと思われる。そこで排煙脱硫前後でのNO_x濃度を比較してみると、PDS法によるNO_x値を磁気法によって測定したO₂濃度でO₂ 4%換算した値の平均値の比較では、排煙脱硫入口側のNO_x値の平均値より出口側の平均値の方が60 ppmほど高い結果が得られた。また同様に連続分析法によるO₂ 4%換算したNO_x値の平均値を排煙脱硫前後で比較すると2連続分析法とも出口側の方が入口側より逆に50～80 ppm低い結果となった。排煙脱硫の入口と出口では測定日が1日違うため一概には論じられないが、PDS法によるNO_x値は入口より出口の方が高かったが、連続分析法では逆に入口より出口の方が低いNO_x値となったことは、排煙脱硫装置内で一部のNO_xを吸収したアースをPDS法では補足してしまうとする上記の推測と一致するものと思われる。したがって今後さらに詳細な調査を必要とするがサンプリングでのアースの影響には十分注意する必要がある。

4-4 アルミナ焼成

結果を図-15～18に示す。この施設ではアルミナ焼成時にキルン中で水酸化アルミニウムの分解によって生成した水分と多量のアルミナばいじんを含んでいる。NO_xについてPDS法と化学発光法（図-15）及びPDS法と定電位電解法（図-16）との比較をみると300 ppm以下と400 ppm以上の範囲に測定値が分布しているが、その分布の様子は異っていた。300 ppm以下の測定値は3, 4回目の測定で得られたものであ

リアルミナの低温焼成時のものである。また 400 ppm以上の測定値は、1, 2 回目の測定で得られたものであり、アルミナの高温焼成時のものである。そこでNO_x 値の 300 ppm以下と 400 ppm 以上の場合においてPDS法と各連続分析法との相関及び回帰式を別々に計算すると、300 ppm以下では PDS法(X)と定電位電解法(Y)との相関係数 $r = 0.93$, 回帰式 $Y = 1.38X - 71$, PDS法(X)と化学発光法(Y)では相関係数 $r = 0.93$, 回帰式 $Y = 1.12X - 8.1$ であり、いずれも PDS法と連続分析法との比較は一致していた。また図-17に示すように化学発光法(X)と定電位電解法(Y)との比較では 300 ppm以下も 400 ppm 以上も含めて全体として相関係数 $r = 1.00$, 回帰式 $Y = 1.23X - 88$ であり、連続分析法間のNO_x 値はよく一致しているが、400 ppm以上の測定値では定電位電解法より化学発光法の方が 20~50 ppmほど高い傾向がみ

られた。しかし 400 ppm以上の測定値では、PDS法(X)と化学発光法(Y) (図-15) で相関係数 $r = 0.78$, 回帰式 $Y = -0.16X + 481$ であり、PDS法(X)と定電位電解法(Y) (図-16) で相関係数 $r = 0.92$, 回帰式 $Y = -0.28X + 544$ であった。これより高温焼成時(400 ppm以上)の場合、連続分析法の測定値はいずれも 400~430 ppm以内にあり変動幅もばらつきも小さく良く一致していたが、PDS法による測定値は 390~500 ppmと変動幅もばらつきも大きかった。またPDS法と2連続分析法との比較ではともに1回目は若干PDS法のNO_x 値の方が低かったが、図-19に示すように2回目の測定結果では 20~100 ppmもPDS法のNO_x 値が連続分析法より高かった。400 ppm以上にみられたこれらのPDS法と連続分析法間の相違は高温焼成時に生じた炉内変化や生成したアルミナばいじん等が連続サンプリングとスポッ

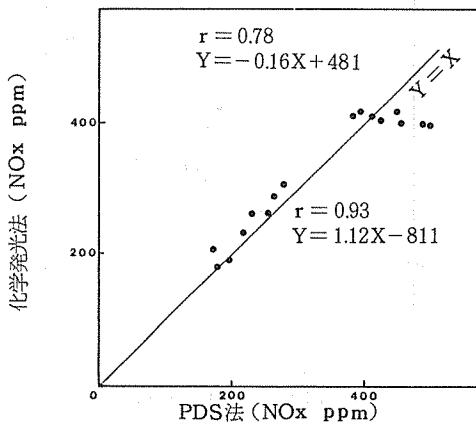


図-15 アルミナか焼炉でのPDS法と化学発光法によるNO_x測定値の比較

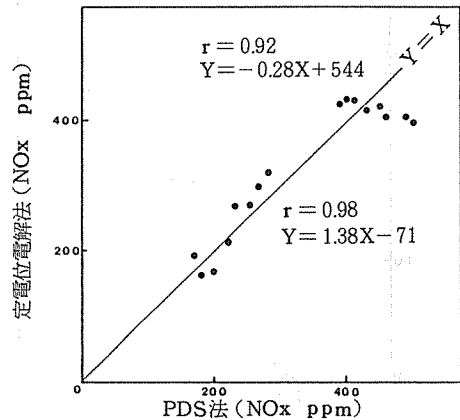


図-16 アルミナか焼炉でのPDS法と定電位電解法によるNO_x測定値の比較

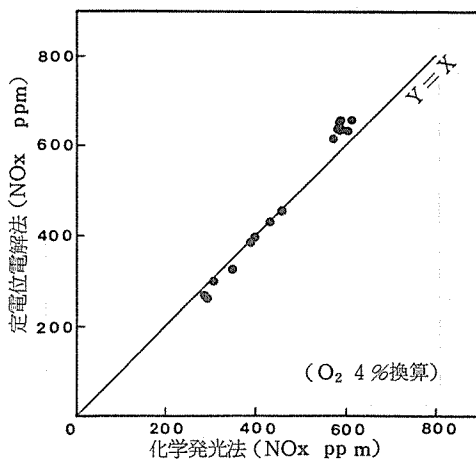


図-17 アルミナか焼炉での化学発光法と定電位電解法によるNO_x測定値の比較

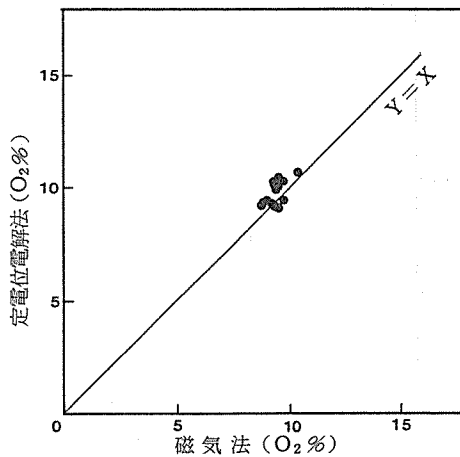


図-18 アルミナか焼炉での磁気法と定電位電解法による酸素測定値の比較

ト採取（PDS法）の相違に影響したものと思われる。その原因としてはキルン及び煙道中の粒子や水分によるものと、キルン及び煙道中でのNO_x分布の変動によるものが考えられる。粒子による影響としては高温度焼

成によってキルン中のアルミナはより活性化するが、そのためアルミナ表面の吸着活性が大きくなり、アルミナ粒子表面へのNOの吸着によることが考えられる。このような場合、煙道内にNO_xの濃度分布変化が生じることが考えられるが、連続サンプリングではその変化が平滑化されるものと思われ、スポット採取の場合では瞬時に採取するため煙道内の濃度変化の影響が測定値に表われ、結果としてPDS法の測定値がばらつくことが考えられる。また煙道内でのNO_xの変動については、高温度焼成によってキルン内の温度分布変化と同時に排出されるNO濃度にも時間的変動が生じ、それが煙道中のNO_x濃度の変化をもたらし、サンプリングに影響を及ぼすことも考えられる。更に図-19に示すように2回目のPDS法によるNO_x値が連続分析法よりも20~100 ppmも高いことから

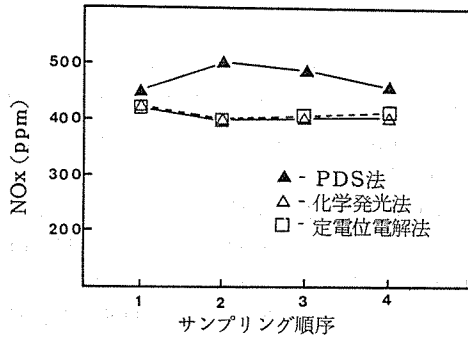


図-19 アルミナ焼成炉での2回目のNO_x測定値の比較

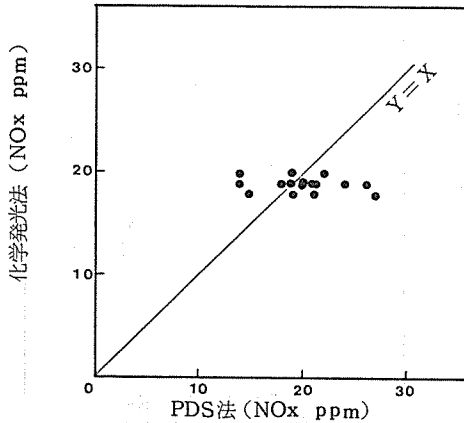


図-20 アスファルトプラントでのPDS法と化学発光法によるNO_x測定値の比較

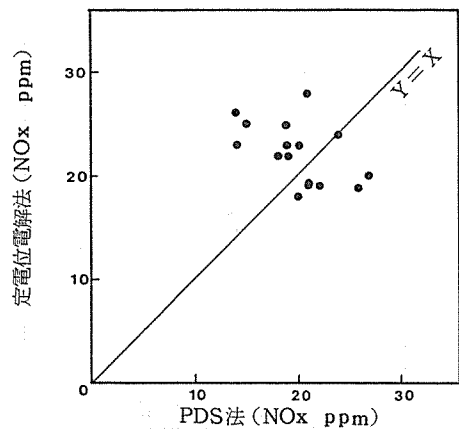


図-21 アスファルトプラントでのPDS法と定電位電解法によるNO_x測定値の比較

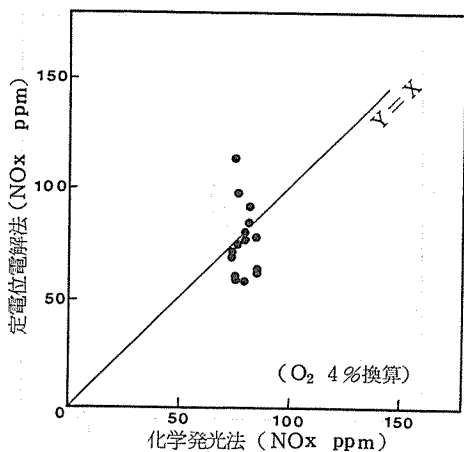


図-22 アスファルトプラントでの化学発光法と定電位電解法によるNO_x測定値の比較

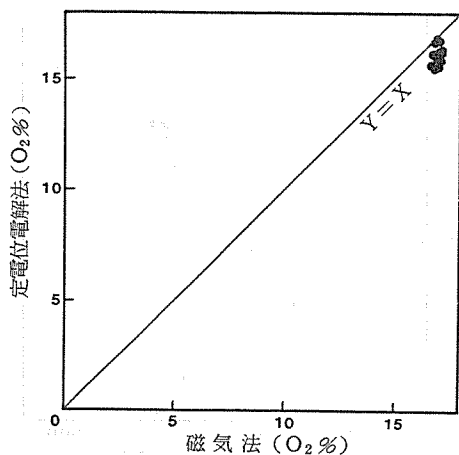


図-23 アスファルトプラントでの磁気法と定電位電解法による酸素測定値の比較

考えて、連続分析法ではフィルターやトラップで除去された微細なアルミナ粒子がPDS法では採取と同時にフラスコ内に混入し、アルミナ粒子に吸着されていたNO_xも同時に分析されたことも考えられる。また水分の影響については、表-1に示すように排ガス中の水分が32%と高いが、連続分析法ではトラップで除去されるが、PDS法ではかなりの量の水分が直接に採取されるためその水分中に溶解したNOの影響も考えられる。

4-5 アスファルトプラント

この施設での特徴は骨材乾燥によるばいじん発生とNO_xが10~30 ppmと低濃度であることである。図-20~23に示すようにNO_xの測定値の範囲は、PDS法で14~27 ppm、定電位電解法で18~28 ppm、化学発光法で18~20 ppmであり、PDS法及び定電位電解法では測定値の変動幅がいずれも10~13 ppmであるのに比べ、化学発光法では2 ppmとその変動幅が小さい。またPDS法と定電位電解法との比較(図-21)では両者の関係はばらつきが大きく負の相関関係を示している。PDS法と化学発光法との比較(図-20)ではPDS法による測定値の変化に対し、化学発光法による測定値の変化はあられていない。さらに化学発光法と定電位電解法との比較(図-22)でも同様に、定電位電解法の測定値の変化に対し、化学発光法による測定値の変化はあられていない。これは骨材乾燥炉中の粉じんの影響よりも、むしろNO_xが50 ppm以下と低濃度であるため各測定法の測定精度の影響があらわれこのような結果になったものと考えられる。そしてこれは化学発光法の感度が悪いというより、PDS法及び定電位電解法のばらつきが大きいと評価することの方が妥当と思われる。すなわち定電位電解法にはNO_x 30 ppm以下の範囲では指示が不安定となり、またPDS法では分析誤差やスポット採取の影響が出るからである。それに対し化学発光法では応答時間の問題などから比較的均質化されて検出されるため変動が少ないものと思われる。しかし4-1で述べたLPG焚きボイラーの結果ではNO_x 50 ppm前後の比較的低濃度の条件でも各測定法間の良い相関がみられているので、同様にNO_xが比較的低濃度であるアルミナ焼炉やアスファルトプラントのNO_x測定において各測定法でばらつきがみられる原因について今後詳細に調査する必要がある。

5. おわりに

PDS法、化学発光法、定電位電解法を用いてばい

じんやミストの多量に含まれる固定発生源のNO_xを同時に比較測定し、各測定法に及ぼすばいじんや水分の影響を検討した。その結果測定施設と測定方法によって特有の傾向がみられるものがあり、主にサンプリングでの影響が大きいことが判った。以下にまとめて述べる。

(1) ガス燃焼排ガスのような比較的クリーンな排ガスでは、50~150 ppmの範囲内でPDS法、化学発光法、定電位電解法ともに良い一致がみられた。

(2) 化学発光法のようにNO_x測定系が圧力の影響を受ける測定法では、試料排ガス採取流量だけでなく測定時の圧力にも十分注意する必要がある、導管の使用法や煙道内の圧力変化にも十分配慮しなければならない。

(3) NO_x濃度600~800 ppmの比較的高濃度の範囲ではPDS法、化学発光法及び定電位電解法によるNO_x測定値は互いに比較的良く一致していた。

(4) 湿式排煙脱硫後のように多量のミストを含む施設の排ガスのNO_x測定ではPDS法にくらべて連続分析法の方がNO_x値が10~30%も低くなる傾向がみられた。これはNa塩等を含んだミスト中へのNOの吸収による影響と思われた。

(5) アルミナ焼炉における高温焼成時の場合、連続分析法間では比較の変動も少なく一致していたが、PDS法はばらつきが大きい傾向がみられた。これは炉内条件の変化あるいはばいじん中のアルミナへのNO_xの吸着による影響と思われた。

(6) アスファルトプラントのような50 ppm以下の低濃度ではPDS法、化学発光法、定電位電解法間のそれぞれの相関は低くなるが、これはサンプリング誤差及び分析誤差の両者がともに大きくなるためと思われた。

文 献

- (1) 環境庁大気保全局：窒素酸化物測定方法検討会報告書(1982)。
- (2) 小倉次利、関昭夫：排ガス中NO_x濃度の機器による連続計測の問題について、大気汚染研究，10，(4)，150(1975)。
- (3) 江口正、山下孝一：煙道排ガス中の窒素酸化物濃度測定装置の開発、大気汚染研究，7，(2)，275(1972)。
- (4) 二酸化窒素に係る判定条件等についての専門委員会報告、大気汚染学会誌，13，130-146(1978)。

大気中の多環芳香族炭化水素 (BkF, BaP, BghiP) 濃度の季節変化及び粒径分布

太田正雄*

要 旨

横浜市公害研究所屋上において、大気中の浮遊粉じんをハイボリウムエアサンプラ (1981年4月～1984年2月) 及びアンダーセンローボリウムエアサンプラ (1983年4月～1984年3月) によって採取し、そこに含まれる多環芳香族炭化水素であるベンゾkフルオランテン (BkF), ベンゾaピレン (BaP), ベンゾghiベリレン (BghiP) の濃度の季節変化、及び粒径別濃度を調査し、次のことがわかった。

1. BkF, BaP, BghiPの濃度は春～夏季に低くなり、秋～冬季には高くなる周期的な季節変化を示した。
2. 1981年4月から1984年2月まで、ハイボリウムエアサンプラで採取した浮遊粉じん中のBkF, BaP, 及びBghiPの最高濃度はそれぞれ5.0, 8.7, 16.3 ng/m³, 最低濃度はそれぞれ0.042, 0.035, 0.055 ng/m³であった。BaP及びBghiPの1981年度から1983年度までの年度別幾何平均値の範囲はそれぞれ1.1～0.97, 4.3～1.9 ng/m³であった。またBkFの1983年度の幾何平均値は、0.92 ng/m³であった。
3. BkF, BaP, BghiPはいずれも年間を通じて、粒径0.65 μm付近に濃度ピークをもつ、一峰性の粒径分布を示し、全濃度に対する粒径2 μm未満の微小粒子中の存在割合は、1983年度の結果によればそれぞれ78～89%, 92～96%, 85～94%の範囲であった。

1. はじめに

日本人の悪性新生物による死亡率は1955年には人口10万人について87.1人であったが、その後急激な増加傾向を示し、1981年には142人となり、脳血管疾患を追い抜き、死因順位の第1位となった¹⁾。なかでも肺がんは他の部位のがんに比べ、著しい増加傾向を示し、特に都市生活者の肺がん発生は高いと報告されている²⁾。この肺がん発生の原因は現在のところ明確にされていないが、竹本³⁾らは喫煙や大気汚染をその一因としてあげている。

我々の生活する都市大気中には微量ながら多種類の多環芳香族炭化水素 (PAHs) が含まれ、その中にはベンゾaピレン (BaP) のように強い発がん性を示すものもある。そこで横浜市磯子区内の横浜市公害研究所 (住居地域) 屋上において、1981年4月からおおむね週1回の割合で、ハイボリウムエアサンプラ

によって浮遊粉じんを採取し、その中に含まれるPAHs中で比較的濃度の高い、ベンゾkフルオランテン (BkF, 1982年9月から測定)、ベンゾaピレン (BaP), ベンゾghiベリレン (BghiP) を測定した。また1983年4月から1984年3月までの1年間については、アンダーセンローボリウムエアサンプラによって、毎月2回各5日間浮遊粉じんを採取して、その中に含まれるBkF, BaP, BghiPを測定した。以下得られた結果について述べる。

2. 調査方法

2-1 試料採取場所

横浜市磯子区滝頭 横浜市公害研究所

2-2 浮遊粉じんの採取方法

2-2-1 ハイボリウムエアサンプラによる採取
1981年4月より1984年2月まで (その後も継続

Measurement of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Yokohama City.

* Masao Ohta, 横浜市公害研究所大気部門

表-1 横浜市の大気中の多環芳香族炭化水素濃度(年度別)

(単位 ng/m³)

PAH	1981年度							1982年度							1983年度							
	春	夏	秋	冬	最高	最低	平均	春	夏	秋	冬	最高	最低	平均	春	夏	秋	冬	最高	最低	平均	
BkF										1.8	1.7	5.0	0.058	-	0.80	0.51	1.2	1.8	4.9	0.042	0.92	
												(1月)	(8月)								(11月)	(7月)
BaP	0.47	0.38	1.9	2.4	5.5	0.12	1.1	0.77	0.17	2.2	2.5	8.7	0.037	1.1	0.81	0.45	1.2	2.3	6.7	0.035	0.97	
					(11月)	(8月)						(1月)	(3月)								(11月)	(7月)
BghiP	2.4	2.3	7.0	7.0	16.3	0.9	4.3	1.6	0.92	5.3	4.5	14.6	0.13	2.7	1.5	0.97	2.6	3.7	11.5	0.055	1.9	
					(11月)	(8月)						(1月)	(3月)								(11月)	(7月)

(平均は幾何平均値, 採取はハイボル24時間採取)
(春3~5月, 夏6~8月, 秋9~11月, 冬12~2月)

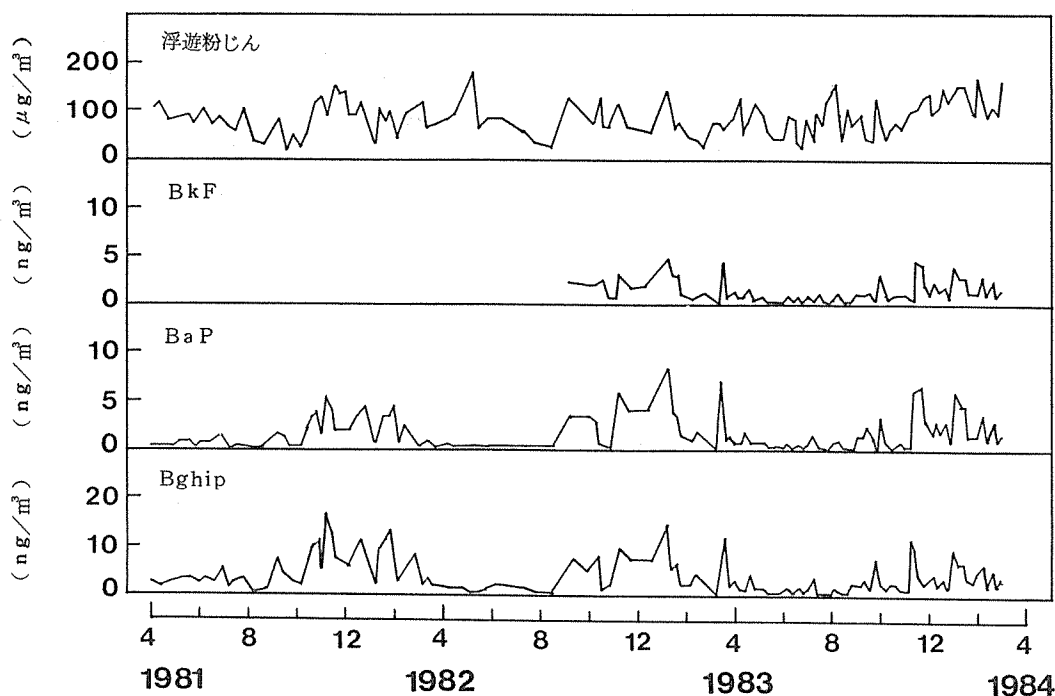


図-1 横浜市における浮遊粉じん及びPAHs濃度の測定結果

中), 週1回ハイポリウムエアサンプラ(以下ハイボルという)により, 石英繊維ろ紙(Pallflex 2500 QAST, 8×10インチ)を用い, 約24時間大気を通じ, 浮遊粉じんを採取した。

2-2-2 アンダーセンローポリウムエアサンプラによる採取

1983年4月から1984年3月まで, アンダーセンローポリウムエアサンプラ(以下アンダーセンロー

という)により, 5日間を単位として月2回浮遊粉じんを9段に分級し, テフロンコーティングのガラス繊維ろ紙(Pallflex T60 A 20 直径80mm)上に浮遊粉じんを採取した。

2-3 PAHsの分析方法

ハイボル採取によるろ紙は, ポンチにより, 直径53mmに2枚打ち抜き, それにエタノール2ml, 及びベンゼン3mlを加え, 10分間超音波抽出を行い, Mi11-

表-2 国設測定点5地点における大気中BaP濃度(年度別)(単位 ng/m³)

都 市	1978年度			1979年度			1980年度			1981年度			1982年度		
	最高	最低	平均	最高	最低	平均	最高	最低	平均	最高	最低	平均	最高	最低	平均
東 京	10.4 (2月)	0.89 (5月)	3.07	8.13 (11月)	0 (6月)	0.58	21.4 (12月)	0.49 (5月)	2.00	12.6 (11月)	0.55 (5月)	2.05	12.9 (12月)	0.52 (4月)	1.78
川 崎	12.8 (12月)	2.05 (4月)	4.61	7.97 (6月)	0.67 (7月)	1.74	23.9 (12月)	1.16 (6月)	3.37	13.2 (11月)	0.67 (6月)	2.60	21.0 (12月)	0.29 (7月)	1.76
名古屋	11.8 (11月)	0.52 (5月)	4.43	5.06 (11月)	0 (8月)	0.49	7.40 (11月)	0.35 (7月)	1.24	7.08 (1月)	0.49 (7月)	1.72	6.56 (12月)	0.20 (7月)	1.23
大 阪	26.7 (11月)	2.46 (6月)	9.54	12.3 (12月)	0.6 (10月)	2.36	5.47 (12月)	0.61 (9月)	1.98	11.4 (11月)	0.64 (4月)	2.70	11.4 (12月)	0.40 (9月)	1.33
北九州	36.4 (3月)	6.15 (8月)	5.18	5.18 (12月)	0.2 (8月)	0.82	10.8 (1月)	0.61 (7月)	2.61	9.21 (10月)	0.53 (7月)	1.84	8.13 (10月)	1.11 (3月)	2.52

(平均は幾何平均)

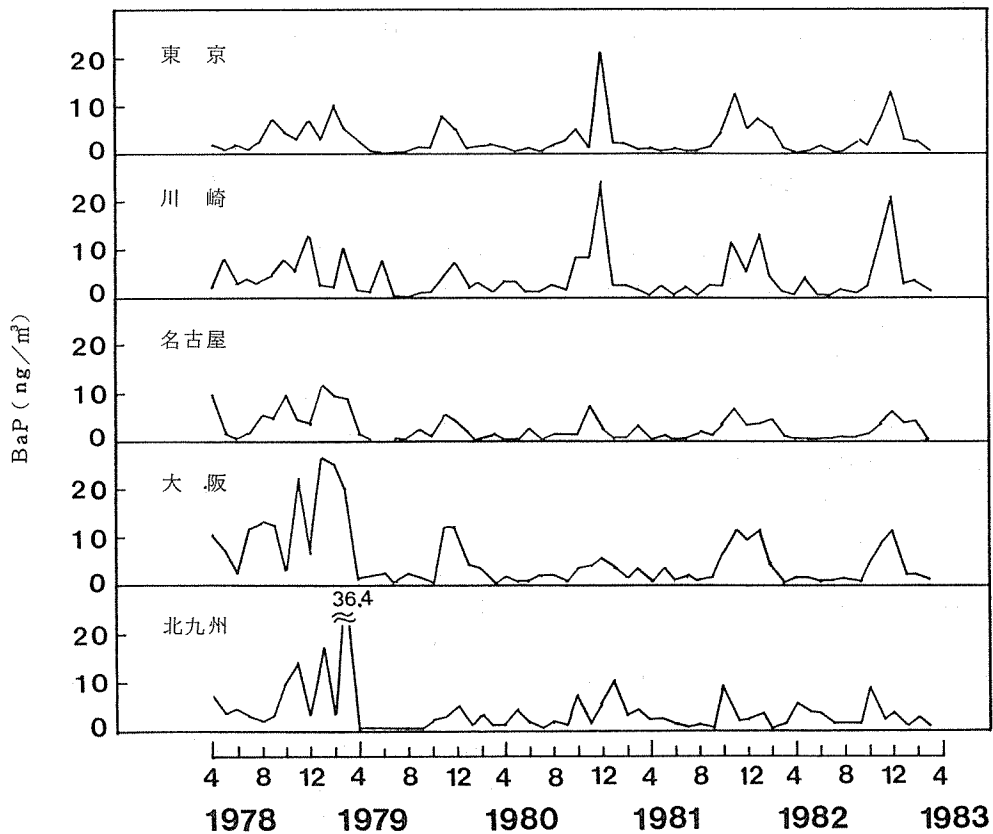


図-2 国設測定点(5地点)のBaP濃度測定結果

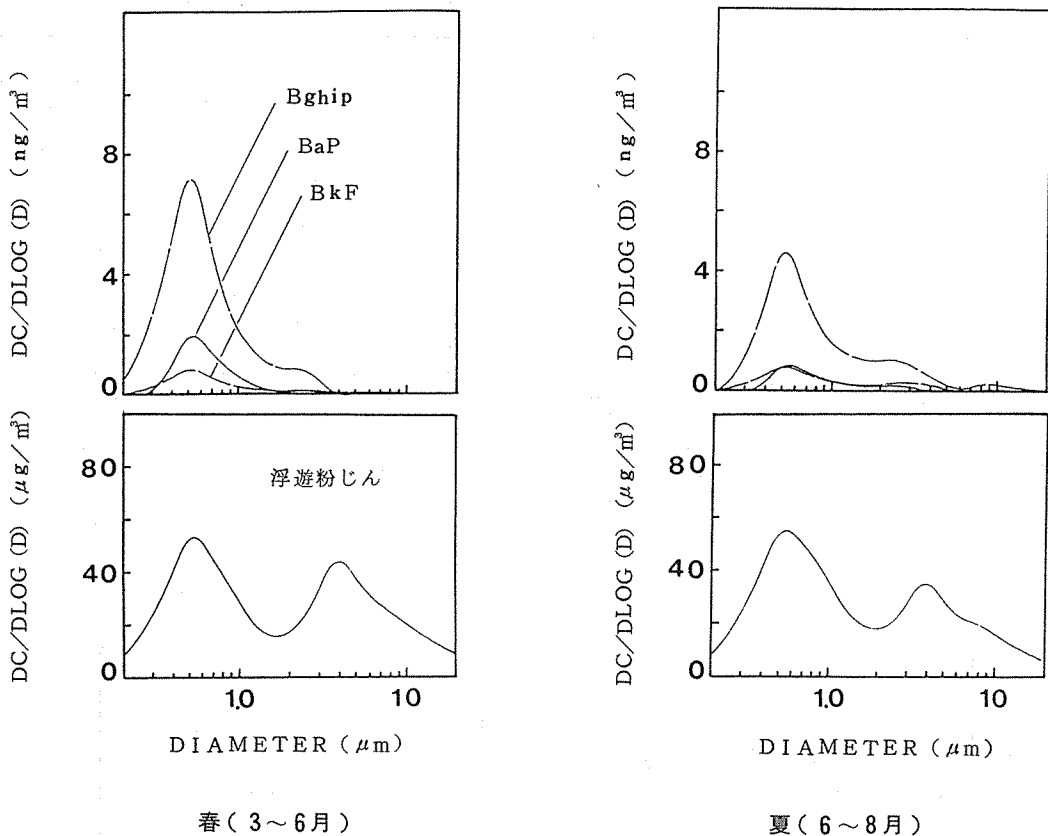


図-3 浮遊粉じん及びPAHsの季節別粒径分布
(その1) (1983年4月~1984年3月)

ipore MILLEX-SRによりろ過後、ろ液について松下ら⁴⁾分析法(二層一次元薄層クロマトグラフ分離-蛍光分光-ナローベースライン法)により、BkF, BaP, BghiPの定量を行った。

アンダーセンローボル採取によるろ紙は各段のろ紙をそれぞれへ分割し、月2回の測定分を合わせて一試料として、それにエタノール2ml、及びベンゼン8mlを加え、10分間超音波抽出を行った。その7mlを分取し(ただし9段目は6ml)、ろ過後、窒素気流中で溶媒を完全に除去した。これにベンゼン300µlを加え、ハイボルで採取した試料と同様に、松下らの方法で定量した。

3. 結果と考察

3-1 PAHs濃度の季節変化

ハイボルにより採取した浮遊粉じん濃度と、BkF, BaP, BghiP濃度の測定結果を図-1に、年度

別の幾何平均値、最高値、最低値を表-1に示す。浮遊粉じんとBkF, BaP, BghiPの年間の濃度変化の様子は、春(3~5月)~夏季(6~8月)に低く、秋(9~11月)~冬季(12~2月)に高くなる周期的な変化を示した。BaPについては図-2に示す他都市(国設測定点5地点)^{5)~9)}の変化とよく一致していた。PAHs濃度の1981年度から1983年度までの、冬季/夏季の比を求めると、BaPは5.1~14.7倍、BghiPは3.0~4.9倍であった。またBkFの1983年度の比は3.5倍となり、季節によってPAHs濃度は大きく異なっていた。この原因として、冬季は暖房施設使用による燃料消費量の増加、大気の安定、夏季は紫外線によるPAHsの分解、オゾンによる変質、温度上昇に伴うPAHsのろ紙からの脱離等が推定される。

3-2 市内のPAHs濃度レベルと他都市との比較
横浜市内における年度別PAHs濃度は表-1に示

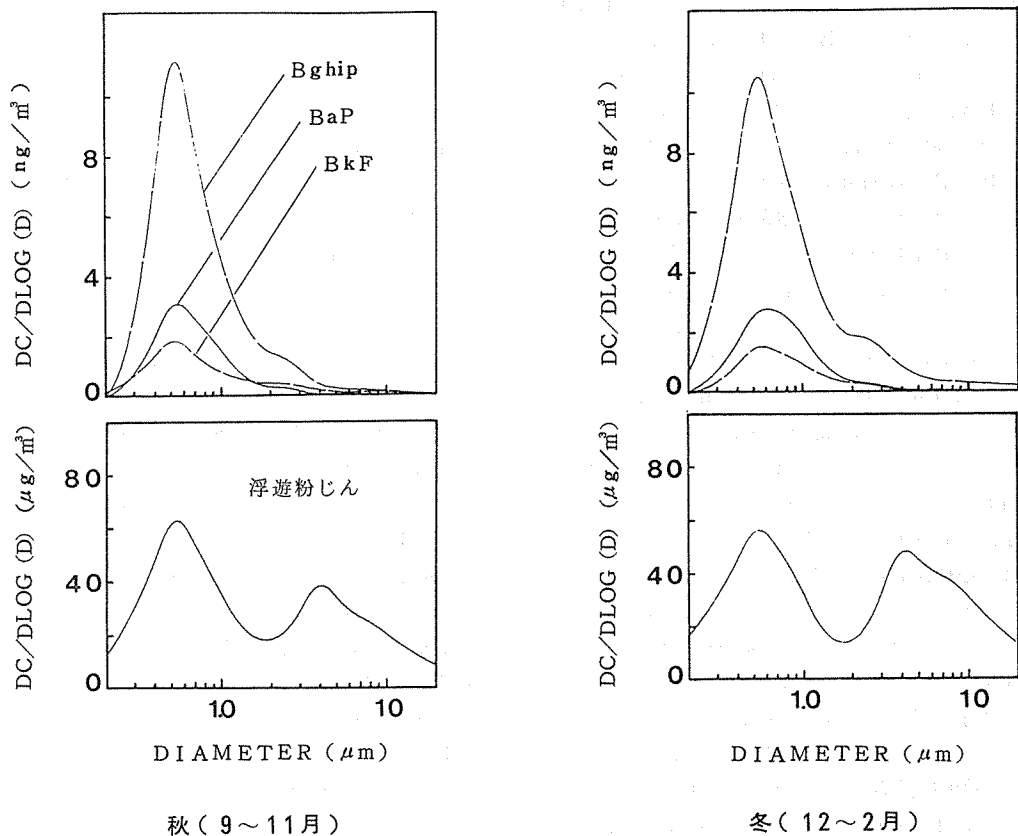


図-3 浮遊粉じん及びPAHsの季節別粒径分布
(その2) (1983年4月~1984年3月)

表-3 浮遊粉じん及びPAHsの季節別粒径別濃度(1983年4月~1984年3月)

	粒 径	春	夏	秋	冬
B k F	粗 大	0.065 (15)	0.11 (22)	0.18 (15)	0.10 (11)
	微 小	0.37 (85)	0.38 (78)	0.98 (85)	0.81 (89)
B a P	粗 大	0.045 (6)	0.027 (8)	0.070 (4)	0.095 (6)
	微 小	0.71 (94)	0.33 (92)	1.6 (96)	1.5 (94)
B g h i P	粗 大	0.20 (6)	0.38 (15)	0.43 (8)	0.60 (10)
	微 小	2.9 (94)	2.1 (85)	5.2 (92)	5.6 (90)
浮遊粉じん	粗 大	27.3 (47)	2.15 (39)	25.9 (40)	33.2 (48)
	微 小	31.4 (53)	34.0 (61)	38.7 (60)	36.6 (52)

単位:PAHsは ng/m^3 , 浮遊粉じんは $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 粗大は $2\mu\text{m}$ 以上, 微小は $2\mu\text{m}$ 未満
カッコ内は%

すとおり、3年間の年度別幾何平均値の範囲はBaPが1.1~0.97 ng/m³、BghiPが4.3~1.9 ng/m³となった。また1983年度のBkFは0.92 ng/m³であった。PAHs濃度の経年変化は、測定期間が3か年と短いため、明確な傾向を言うことは出来ないが、BkF、BaP、BghiPともに、わずかながら減少傾向にあると思われる。また他都市との比較として、国設測定点のBaP測定結果を図-2、表-2に示す。東京、川崎、名古屋、大阪、北九州のBaP濃度は10 ng/m³を越すことがある。横浜市と比較のできる年度について国設測定点5地点の幾何平均濃度の範囲をみると、1981年度が1.72~2.70 ng/m³、1982年度が1.23~2.52 ng/m³となり、横浜市磯子区の年度別平均値とくらべると1981年度は1.6~2.5倍、1982年度は1.1~2.3倍を示し、いずれの都市も横浜市磯子区のBaP濃度を上まわっていた。

3-3 粒径別PAHs濃度

アンダーセンローボルにより採取した浮遊粉じん及びそれに含まれるPAHsの季節別粒径分布を図-3に、また粒径別の割合を表-3に示す。1年を通じて浮遊粉じんは微小粒径側(粒径2μm未満)と粗大粒径側(粒径2μm以上)の両方に山をもつ二峰性を示すが、PAHsは微小粒径側、特に0.65μm付近に濃度ピークをもつ一峰性の分布を示していた。微小粒径側における存在割合は、通常、浮遊粉じんの場合は52~61%と、粗大粒子と微小粒子の重量が同程度なのに対して、BkFは78~89%、BaPは92~96%、BghiPは85~94%とそのほとんどが微小粒径側に偏在していた。一般に2μm未満の微小粒径の浮遊粉じんは、人為的な燃焼生成物と推定されていることから、PAHsは燃焼生成物に由来する浮遊粉じんに含まれていると考えられている。

4. おわりに

1970年の大気汚染防止法の改正以降、大気中の浮遊粉じん濃度が急激に改善されたのに伴い、大気中のPAHs濃度も1960年代にくらべ、1970年代前半には全国的に半減し、その後現在まで横ばい、もしくは若干の減少傾向を続けている。¹⁰⁾しかし、1973年以来数次にわたる石油ショックによる石油価格の高騰のため、石炭消費復活の兆しがあり、再び大気中PAHs濃度が増加することも懸念される。このため、今後も大気中のPAHs濃度の定期的測定が必要である。

文 献

- 1) 厚生省：厚生白書(1982)。
- 2) 厚生省大臣官房統計情報部：主要死因別訂正死亡率(1980)
- 3) 竹本和夫：大気汚染による肺の急変、特に肺癌について、大気汚染研究、9(2)、140-142 (1974)。
- 4) 松下秀鶴、江角凱夫、半田隆、大気汚染物中のベンゾ(a)ピレンの迅速分析法、分析化学、21(6) 772-779 (1972)。
- 5) 環境庁大気保全局大気規制課：国設大気汚染測定網測定結果(1980)
- 6) 環境庁大気保全局大気規制課：国設大気汚染測定網測定結果(1981)
- 7) 環境庁大気保全局大気規制課：国設大気汚染測定網測定結果(1982)
- 8) 環境庁大気保全局大気規制課：国設大気汚染測定網測定結果(1983)
- 9) 環境庁大気保全局大気規制課：国設大気汚染測定網測定結果(1984)
- 10) 大気汚染学会癌原性分科会：環境中多環芳香族炭化水素の地域別動向、第25回大気汚染学会講演要旨集、173-186(1984)。

沿岸都市域から内陸域への光化学汚染気塊の輸送と変質過程(I)

— 1983年夏期調査の事例解析 —

鶴田治雄*

要 旨

内陸域における大気汚染の動態を明らかにするために、1983年夏期に関東地方から長野県にかけて、汚染物質と気象に関する総合調査が、「内陸域における大気汚染の動態」観測班により、多くの研究機関が参加して実施された。その結果、次のことが明らかになった。

- (1) 東京を中心とした都市および工業地帯で生成された高濃度の O_x を含む光化学汚染気塊は、平均約 5 m s^{-1} の速さで内陸域へ輸送され、海拔高度約 $1,000 \text{ m}$ の碓氷峠を越えて、軽井沢から長野県側の谷間へ輸送された。
- (2) この光化学汚染気塊は、内陸部の山麓地帯での谷風により吸い寄せられるとともに、太平洋側からの大規模な海風によって北方へ運ばれる。関東側の大気は、このような内部構造が維持されたまま、全体として、日中に中部日本で形成される熱的低気圧に向かって碓氷峠を越えて吸い寄せられることがわかった。
- (3) 光化学汚染気塊の後面では海風前線が形成されていて、そこでの上昇気流に伴い光化学汚染気塊の一部は上層に運ばれ、また、積雲が発生していた。この海風前線は沿岸域から内陸域へ 50 km の地点でも明確に把握された。

1. はじめに

関東地方に隣接する内陸域での光化学大気汚染の特徴は、これまでの常時監視測定資料の解析によると、次のとおりである(図-1参照)。

(1) 長野県の軽井沢や上田盆地では、夏期の夕方から夜にかけて O_x 濃度が 100 ppb 以上と高くなる時がある。その時間帯の風向が東寄りの風なので、関東平野方面から光化学汚染気塊が移流して来るのではないかと推測された。¹⁾

(2) 山梨県の桂川沿いの谷間の大月では、夏期に東寄りの風の時に O_x 濃度が他の風向の時よりも高くなるので、その風上側の東京湾岸地帯から汚染物質が運ばれて来るのではないかと推測された。²⁾

(3) 福島県の白河、郡山あるいは福島地方でも、5月から8月にかけての夕方に O_x 濃度が 80 ppb 以上になる時があり、その時間帯の風は南西風であった、という報告がある。³⁾

これらの現象に共通していることは、夕方から夜に

かけて O_x 濃度が高くなること、その時間帯の風が関東平野方面から吹いてくることである。それ故、これらの光化学汚染気塊の発生源は、東京を中心とした都

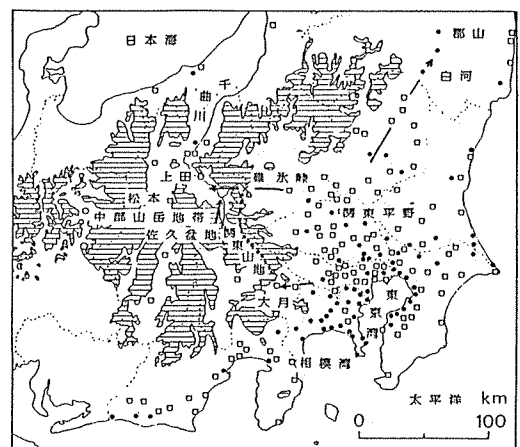


図-1 関東地域の大気汚染常時測定地点と内陸域への汚染気塊の推定経路

Transport and transformation of polluted air mass with photochemical reaction from urban coastal zone into inland area (part 1)

* Haruo Tsuruta, 横浜市公害研究所大気部門

市域や京浜・京葉の工業地帯と推測された。Ox 濃度が100 pbb以上と高くなる回数は、3地域では上田盆地が最も多かった。^{1) - 3)}

ところで、中部日本では、山岳地帯が多いので、地上天気図でみると夏期に熱的低気圧 (heat low) が発生して、その中心に向かって、地上風が反時計方向に回転しながら吹きこむ、という現象が古くから知られている。平沢は、⁴⁾1978~1980年の6~8月に中部日本で形成された熱的低気圧を、地形や気象要素との関係で解析した。その特徴は、全期間中の70%は松本か諏訪に中心があって全般的に晴天日が多く、午後から夜にかけて沿岸域からその中心に向かう大規模な流れが発達することである。また、荒川・木村は、⁵⁾中部日本を対象として地形を考慮した局地循環の数値実験を行い、熱的低気圧へ向かって、関東平野から碓氷峠を越えて長野県側の谷間へ風が吹きこんでいく、という計算結果を得ている。この局地循環の規模は、中部山岳地帯を中心に南は太平洋沿岸部、北は日本海沿岸部を含む水平方向に数百kmにも及ぶものである。

これらからわかるように、内陸域における大気汚染の動態を明らかにするためには、その地域に特有な局地循環と、それによる都市および工業地帯の汚染物質の輸送と変質、さらには除去過程を解明しなければならない。

そこで、1983年の夏に、上田盆地での夜間のOxの高濃度現象を解明するために、東京湾岸地帯から上田盆地にかけての地域で、大気の局地循環とそれに伴

う汚染物質の輸送、変質さらには除去過程に関する第1次野外調査を実施した。調査は、「内陸域における大気汚染の動態」観測班が実施し、局地風の観測は主に大学 (京都大学、横浜国立大学、福島大学、埼玉大学) が担当し、大気汚染物質の測定は、国公立の公害研究所 (国立公害研究所、長野県衛生公害研究所、群馬県衛生公害研究所、東京都公害研究所、神奈川県公害センター、横浜市公害研究所) が担当した。

なお、この第1報では、Oxを指標とした光化学汚染気塊の輸送過程について報告する。

2. 調査方法

- 2-1 調査期間 1983年7月27日~7月30日
- 2-2 調査地域 関東地方および長野県 (図2)
- 2-3 気象観測

(1) パイロットバルーンによる上層風の測定

7月28日00時から7月30日00時まで、1時間毎に高度3,000mまで、16地点 (上田、小諸、軽井沢、佐久、臼田、松井田、富岡、前橋、高崎、玉村、深谷、太田、寄居、浦和、東京、横浜) で、パイロットバルーンを放球して上層風を測定した。

(2) 小型カイツーンによる上層気象の測定

7月28日00時から7月30日00時まで、約2時間毎に小型カイツーンを用いて、7地点 (上田、佐久、軽井沢、松井田、前橋、高崎、深谷) で、気温、湿度、気圧、風向風速を最大高度800mまで測定した。

(3) 低層ゾンデによる気温の鉛直分布の測定

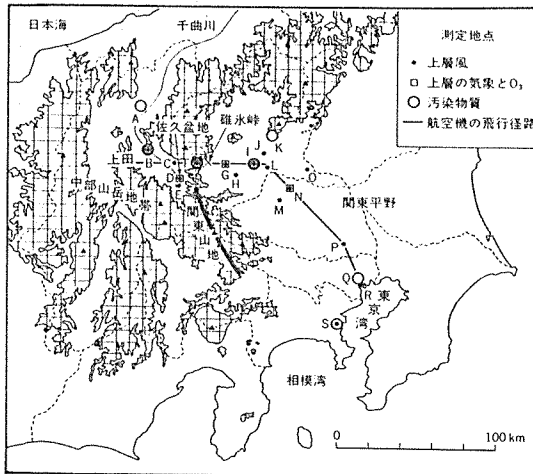


図-2 1983年夏期調査の調査地域

(実線は航空機のフライトコースを示す)

細い実曲線は海拔高度500mの等高線で、格子の地域は高度1,000m以上を表す。

表-1 1983年夏期調査における測定地点名と測定項目

地名点	上層風 (パイロットバルーン)	上層気象 (カイツーン)	汚染物質
A			○
B	○	○ (O ₃)	○
C	○		
D	○	○ (O ₃)	
E	○		
F	○	○ (O ₃)	○
G	○	○ (O ₃)	
H	○		
I	○	○ (O ₃)	○
J	○	○	
K	○		○
L	○		
M	○		
N	○	○ (O ₃)	
O	○		
P	○		
Q	○		○
R	○		
S	○		○

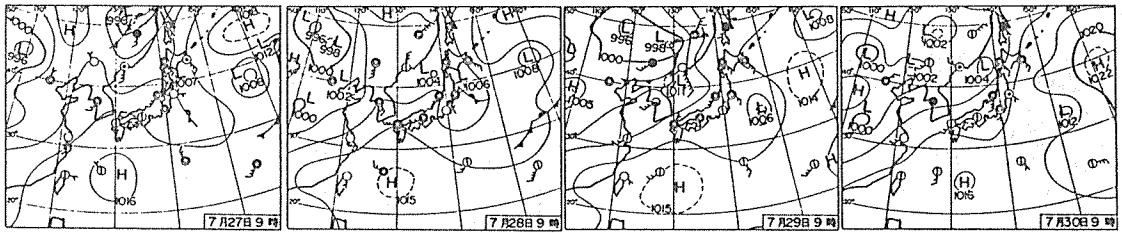


図-3 第1次調査期間中の9時の地上天気図(1983年7月27日~7月30日)

低層ゾンデを用いて6時間毎に3地点(上田, 佐久, 高崎)で高度3,000mまでの気温と湿度(佐久は気温のみ)を連続測定した。

2-4 汚染物質の測定

(1) 地上でのガスとエアロゾルの連続測定

7月27日09時から7月30日09時まで7地点(長野, 上田, 軽井沢, 高崎, 赤城山, 東京, 横浜)で, NO_x , O_3 , HNO_3 , RCHO , エアロゾル中の NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ 成分等を連続測定した。

(2) オゾンゾンデによる O_3 濃度の鉛直分布の測定

前述した小型カイツーンにオゾンゾンデ(KI法による)を搭載して, 約2時間毎に6地点(上田, 佐久, 軽井沢, 松井田, 高崎, 深谷)で最大高度800mまで測定した。

(3) 航空機による汚染物質と気象要素の空間分布の測定

航空機(エアロコマンダー685型)を用いて, 7月28日と29日の午前と午後1回(約3時間)ずつ, 高度3,000mまでの汚染物質(NO_x , O_3 , CO 等)と気象要素(気温, 湿度, 紫外線量等)の空間分布を, 調査地域上空で測定した。

なお, 解析に際しては, 調査期間中の地上の常時監視測定データやAMeDASデータを利用した。

3. 結果と考察

3-1 局地風

図-3は, 調査期間中の地上天気図である。1983年の梅雨明けは, 関東地方では, 7月26日と例年にくらべて非常に遅かったので, 7月27日は, まだ上空に寒気が存在して大気は不安定だった。7月28日は三陸沖に向かって吹く北西風が強かったため, 関東地方では南寄りの海風は, あまり発達せず, 夜に群馬県南部に到達しただけで, 関東地方の大気は, 碓氷峠を越えて長野県の谷間には運ばれなかった。

7月29日は, 上層の北寄りの風が28日より弱まったため, 関東地方では, 海風や谷風が発達して南~南

東風が午後から夜にかけて強くなった。また, 碓氷峠付近では14時頃まで東西からの谷風による収束帯が存在していたが, 15時過ぎには, 東寄りの風となって関東平野の大気が運ばれた。一方, 日本海側からの海風が, 午後には長野盆地に, 夕方から夜には上田盆地付近まで到達した。

なお, 参考のために, AMeDASによる7月29日15時の地上風を, 図-4に示した。

3-2 地上の O_x 濃度の水平分布の経時変化

図-5は, 地上の O_x (あるいは O_3)と NO_x 濃度の水平分布の時間変化を示したものである。関東地域では早朝弱い陸風が吹いていたが, 9~10時には風が弱くなり, 東京湾岸部で海風が吹き始めた。午前中 NO_x 濃度は東京および神奈川東部の沿岸部で最高50ppbと高くなったが, 光化学反応により減少し始めるとともに O_x 濃度が高くなり, 12時には東京北部で100ppb以上となった。この光化学汚染気塊は, 南~南東風で関東地方の内陸部へ運ばれ, その後東風により夕方には碓氷峠を越えて軽井沢から佐久方面へ運ば

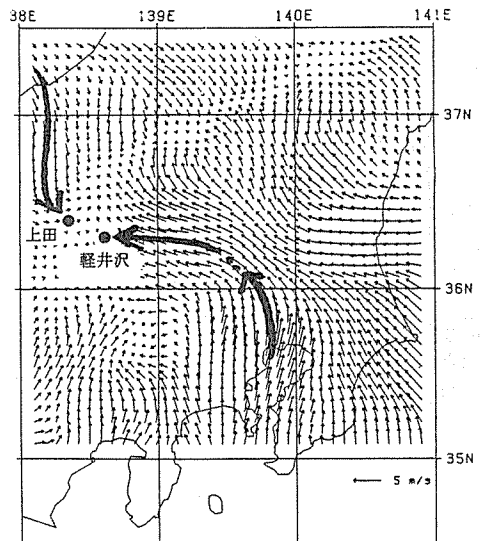
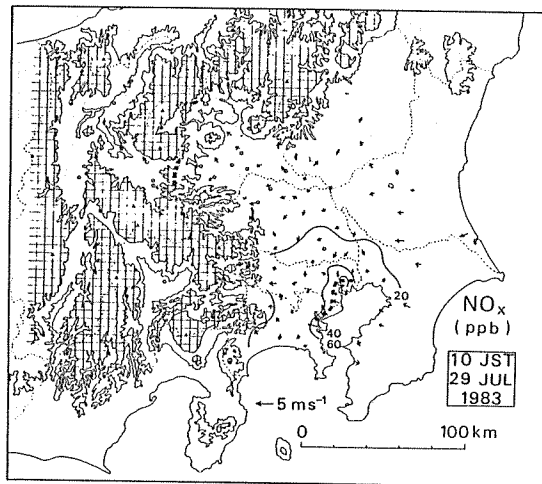
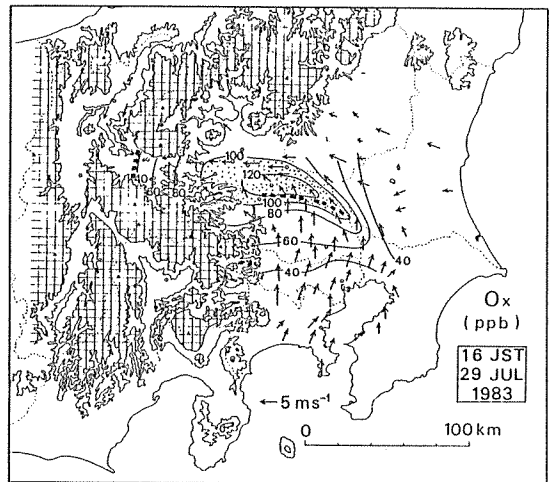


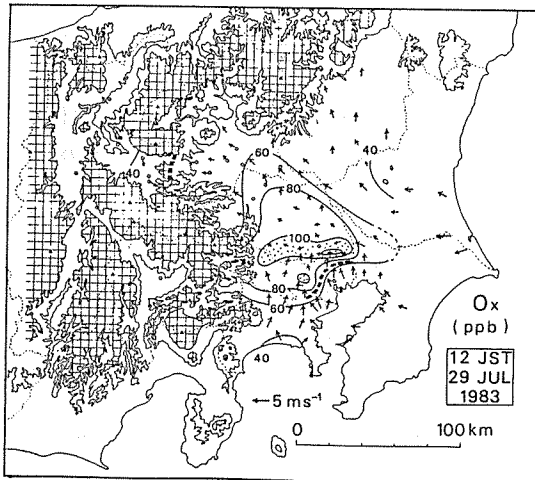
図-4 AMeDASによる7月29日15時の地上風⁶⁾



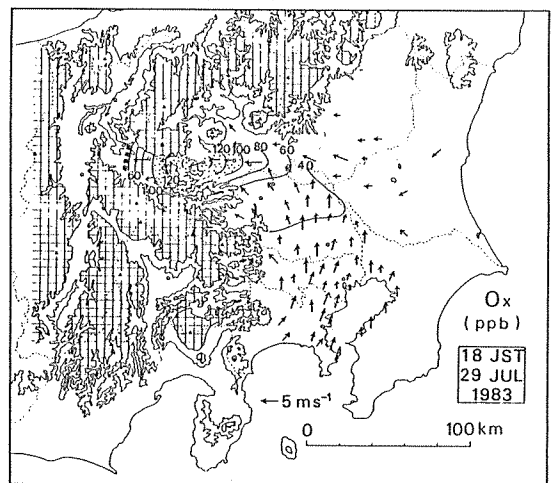
(1) 10時のNO_x



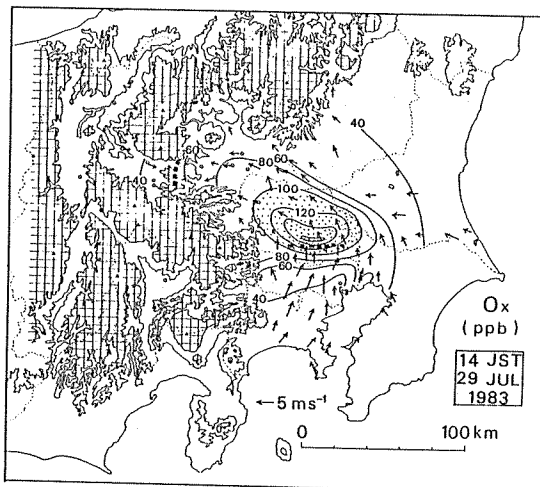
(4) 16時のO_x



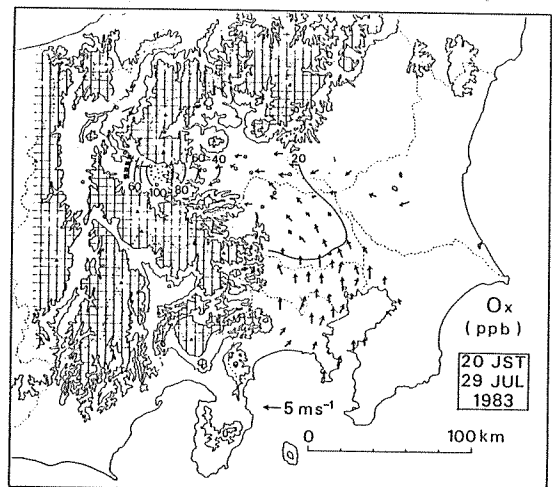
(2) 12時のO_x



(5) 18時のO_x



(3) 14時のO_x



(6) 20時のO_x

図-5 1983年7月29日のNO_xとO_xの水平分布の経時変化(***は風の収束帯, ←は地上風ベクトル)

れた。しかし上田付近では、午後から夜にかけて西風が吹き続けたので、前述した東風との間に収束帯が形成され、地上付近では、光化学汚染気塊は上田から西側へは運ばれなかった。

ところで、12時では、関東地方の内陸部では碓氷峠へ向かって吹きあげる南東～東の谷風(厚さ約700m)があり、東京や神奈川では大規模な南寄りの海風(厚さ約1,300m)が吹いており、これらの2つの局地風の中に弱風域があった。この弱風域からその南側の大規模海風の前面にかけて光化学汚染気塊が存在していて、この光化学汚染気塊は谷風で内陸部へ吸い寄せられるとともに、大規模海風で北側へ押し寄せられたと考えられる。しかし、15時までは、碓氷峠の西側では西寄りの谷風が吹いていたので、碓氷峠付近に東西両側からの谷風による収束帯が存在し、関東平野の汚染大気は、上層へ運ばれたと推測される。その後15時過ぎには、軽井沢でも東寄りの風となって、碓氷峠付近の谷風は消滅し、関東平野の汚染大気は碓氷峠の西側の谷間へ入り込み始めた。

なお、光化学汚染気塊(仮りにOx濃度が100ppb以上とする)の水平方向の大きさは約50kmであったが、最もOx濃度の高い領域はその南部にあり、東京や京浜工業地帯の大発生源地域で排出された汚染物質から光化学反応で生成されたOxを含んでいた。

それでは、この光化学汚染気塊はどの程度の速さで輸送されたか? 図-6は、29日午後に地上でOx濃度が最高を示した地域の経時変化を示したものである。13時では、東京北部から埼玉南部にかけて東西方向約50kmの帯状の地域に存在していたが、平均約5m/sの速さで北西から西方向へ移動したことがわかった。これは、東京上空300mを12時に出発した気塊の、上層風から求めた流跡線の結果とよく一致した⁶⁾。このことは、光化学汚染気塊は、主に高度300m付近の風によって輸送されたことを示している。

3-3 O_x濃度の鉛直分布の日変化

図-7に、深谷、軽井沢、佐久、上田におけるOx濃度の鉛直分布の日変化を示した。7月28日は、深谷で午後から夕方にかけてOx濃度は約70ppbまで高くなったが、碓氷峠以西では20~40ppbで、ほぼ一定であった。これは前述したように、東京湾岸地帯からの海風が群馬県南部までしか到達せず、碓氷峠以西に関東平野から汚染大気が運ばれなかったためである。

図-7から、7月29日には、光化学汚染気塊のOx濃度が最も高い気塊が深谷を15時半、軽井沢を18時、佐久を19時頃に通過したことがわかった。一方、上田

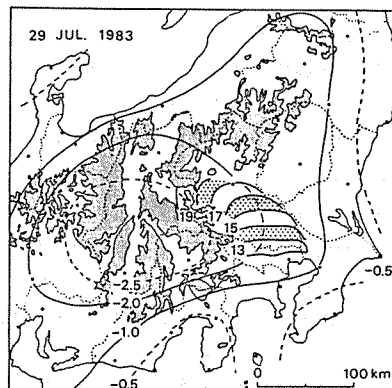


図-6 O_x濃度が最高濃度(≥0.10ppm)を示した地域の経時変化(2ケタの数字は時刻を表す。なお、13は12~13時の1時間平均値が最高であったことを示す)。および中部日本の熱的低圧部(負数は、15時から9時の現地気圧をひいた偏差で、単位はmb)。1983年7月29日。灰色の地域は海拔高度1,000m以上。

では、このような高濃度は出現しなかったが、22時以後に高度300m以上で60~70ppbのOx濃度が測定されており、前述した光化学汚染気塊が上層へ運ばれたことが推測された。なお、軽井沢では7月30日の午後に再び60ppb以上となったが、これは、後述するように、30日に関東地域で生成された光化学汚染気塊

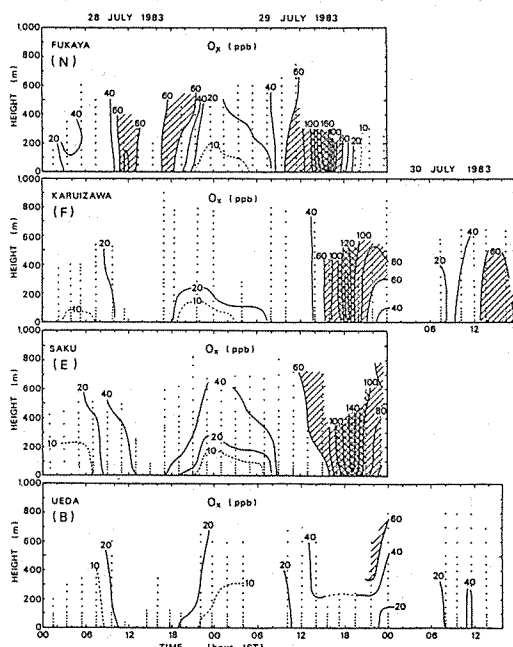


図-7 オゾンゾンデで得られた4地点のOx濃度の鉛直分布の日変化(斜線部分は60ppb、格子線部分は100ppb以上のOx濃度を示す)

が到達したものである。

次に、航空機観測とオゾンゾンデのデータおよび上層風を用いて、図-2のB-P間の鉛直断面におけるO₃濃度の2次元分布の時間変化を、図-8に示した。

12時では、碓氷峠付近に谷風による収束帯が、東京北部に海風前線による収束帯が存在し、O₃濃度は碓氷峠以西で40 ppb以下と低く、深谷でも60 ppbであった。しかし、15時頃には、碓氷峠付近の収束帯は消滅して、東寄りの風が碓氷峠を越えて軽井沢付近まで到達しており、その付近で西寄りの風との間に収束帯を形成して、関東平野の汚染大気のために軽井沢でO₃濃度が高くなり始めた。一方、深谷付近に存在する光化学汚染気塊の厚さは約1,500 mで、次第に内陸部へ運ばれつつあった。19時には、光化学汚染気塊の中心は海拔高度約1,000 mの碓氷峠を越えて西側の谷間へ到達したが、24時の鉛直断面図から、上田付近で形成された収束帯付近で上昇してさらに西側へ運ばれたことがわかった。

さて、このようにして内陸域へ運ばれた光化学汚染気塊の一部は、碓氷峠をはさんだ東西の谷間に滞留していたことが、観測から推定された。図-9は、松井田と軽井沢におけるO₃濃度を示したものである。7月28日は、関東平野の汚染大気が2地点へは到達しなかったため、O₃濃度の日変化は、その地点周辺の大気の特徴を示している。7月29日は、12時頃に前日と同様に50~60 ppbまで高くなった後、急激にO₃濃度が上昇したのは、前述した関東平野の光化学汚染気塊のためである。夜中にO₃濃度は、主に地表面での沈着により急激に減少したが、30日の日の出後、急激に上昇し、9時過ぎには松井田で70 ppb、軽井沢で45 ppbで一定となった。これは、日の出後、鉛直混合が始まったので、上層のO₃濃度の高い大気が地表面に到達したためである。この上層の汚染大気は、関東平野からの汚染大気が、夜中から早朝にかけて風が弱くなったために、滞留したものである。なお、軽井沢では、7月30日の15時に再び最高濃度が120 ppbとなった。図-10は、30日午後の地上のO_xと風の水平分布であるが、午後には軽井沢でも東風となり、関東平野の光化学汚染気塊が運ばれてきたことがわかる。

3-4 沿岸域から内陸域への光化学汚染気塊の輸送過程

図-11は、航空機観測によって得られた、関東平野の浦和-高崎間(図-2のP-I間)の上空500, 800 mにおけるO₃、CO濃度と紫外線量(UV)の水平分布を示したものである。各高度とも、O₃濃度は、深

谷付近で最高を示し、深谷から高崎にかけてはゆるやかに減少していたが、深谷から南側では急激に減少しており、浦和付近ではほぼ一定となっていた。一方、

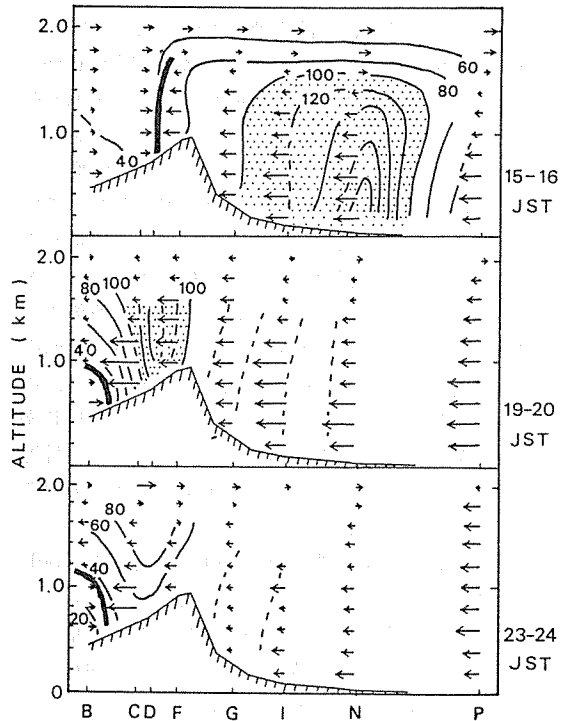


図-8 図2の上田(B)-軽井沢(F)-高崎(I)-浦和(P)間におけるO₃濃度と風向風速の鉛直断面図(1983年7月29日16時, 20時, 24時。なお、O₃の単位はppb。)

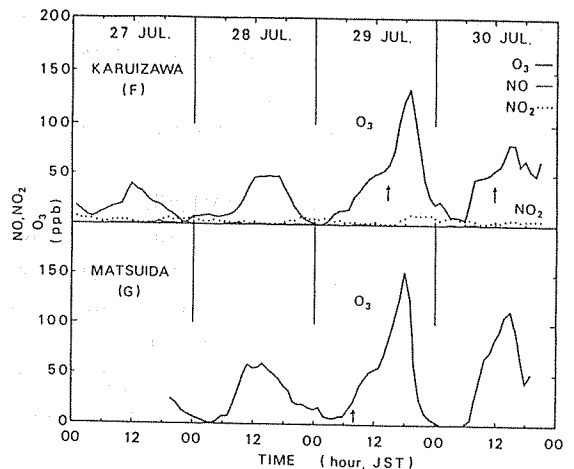


図-9 軽井沢と松井田における地上のO₃濃度の日変化(矢印は東風が吹き始めた時刻を示す)

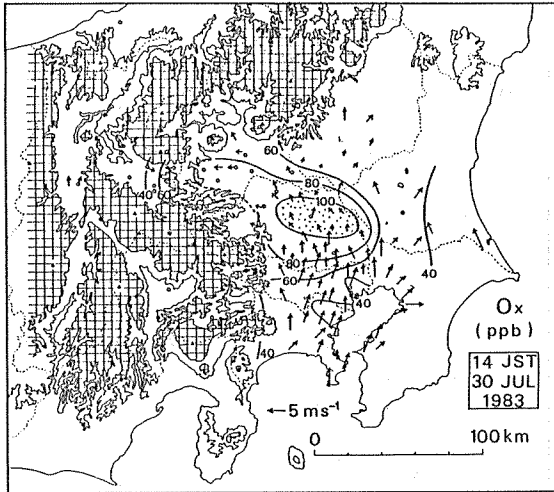


図-10 7月30日14時のOx濃度と地上風

紫外線量は、O₃濃度が最高となった深谷付近で急激に減少しており、その北側では周期的に減少していたことから、積雲による減少であることがわかった（なお、筆者は、航空機に搭乗しており、その積雲を目視していた）。このことは、写真1に示すように、気象衛星“ひまわり”の画像でも積雲が存在していたことから、海風前線での上昇気流によるものである、といえよう。この時間の地上付近の水平分布は、図-5-(4)に示されているが、地上と上空のOx濃度は非常に良く対応していた。即ち、深谷付近に海風前線が存在していて、その南側の大規模海風内の大気中では比較的Ox濃度が低いので、海風前線付近でOxの濃度勾配が大き

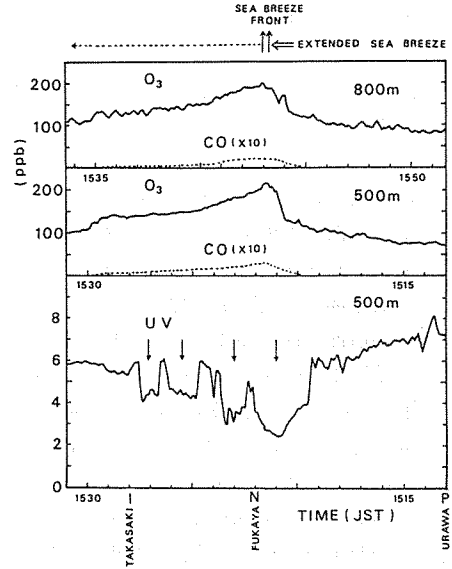
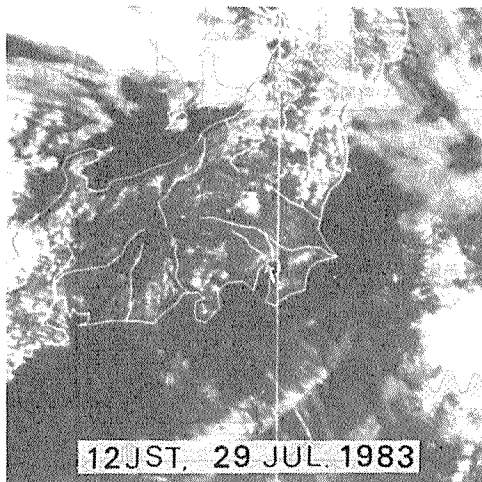


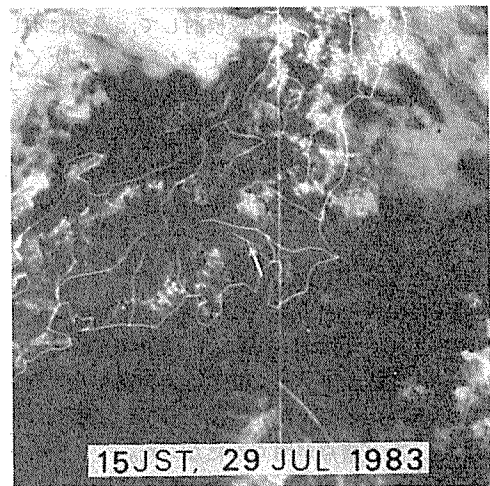
図-11 浦和(P)―高崎(I)間の高度500mと800mにおけるO₃,CO濃度とUV量の水平分布 (7月29日 15時13分～15時50分)

なったのである。

ところで、図-12は、7月29日に地上付近の風が東～南東風に変化した時刻を示したものである。碓氷峠の東側の山麓地帯では、7時過ぎには谷風である東風へ変化し、次第に東側へ時刻が遅くなりながら移っている。即ち、峠へ向かって吹く谷風が次第に平野側へ拡がっている様子がよくわかる。一方、東京湾側で海風が吹き始めるのが10時前後で、次第に北側へ進んで



(1) 12時



(2) 15時

写真1 1983年7月29日のひまわり画像(可視) 矢印は大規模海風

いく。さらに碓氷峠より西側の斜面では15時以後に東風となり、前述した関東平野の大气が到達してくる。それ故、内陸部では、谷風が平野部の汚染物質を山麓から峠の方へ運ぶ役割をもっていることがわかる。

さて、これらの結果を総合させて、沿岸域から内陸域への汚染気塊の輸送過程を模式的に示したのが、図-13である。都市の汚染気塊は、谷風によって内陸部へ吸い上げられると同時に、谷風よりも大規模な海風により、沿岸部から内陸部へ押し寄せられる。そして、海風前線の前面付近に存在する最もOx濃度の高い汚染大気の一部は上層へ運ばれるとともに、積雲が発生する。このような内部構造が維持されながら、中部山岳地帯で発生した熱的低気圧へ向かって、関東側の汚染大気は山麓から峠へ運ばれ、さらに西方の谷間の方へ運ばれていく。このように考えれば、1,000 mもの峠を大気が越えていくという一見不可解な現象も、合理的に説明できる。なお、このような大気の大規模運動の主要因は、前述した中部山岳地帯が日中熱せられてできる熱的低気圧と、それに向かって吹きこむ、太平洋からの大規模な海風である。一方、その汚染気塊がどこまで運ばれるかは、千曲川に沿って上流部へ吹き上げる谷風、および熱的低気圧へ向かって吹きこんでくると推測される日本海からの大規模海風の強さによって決定されると考えられる。

3-5 沿岸域と内陸域における光化学大気汚染現象の特徴

1976年から1981年まで、海陸風に伴う沿岸域における光化学大気汚染に関する調査研究を、実施して解明してきた。そこで、沿岸域と内陸域とにおける光化学大気汚染現象の特徴を、比較検討して、表2に示した。これからわかるように、どのような局地風が吹くかによって、大気汚染の発生状態は非常に異なってくる。それ故、広域大気汚染現象の解明とその予測に際しては、汚染物質の光化学反応だけでなく、局地風の発生機構を明らかにする研究をも実施していく必要がある。

4. まとめ

内陸域において夕方から夜にかけてOx濃度が高くなる現象を明らかにするために、関東地方から長野県にかけて汚染物質と気象に関する大規模な立体調査を1983年夏期に多くの研究機関が参加して実施した。その結果、次の諸点が明らかになった。

(1) 東京を中心とした都市および工業地帯で生成された光化学汚染気塊は平均約 5 ms^{-1} の速さで内陸域へ輸送され、海抜高度1,000 mの碓氷峠を越えて夜に

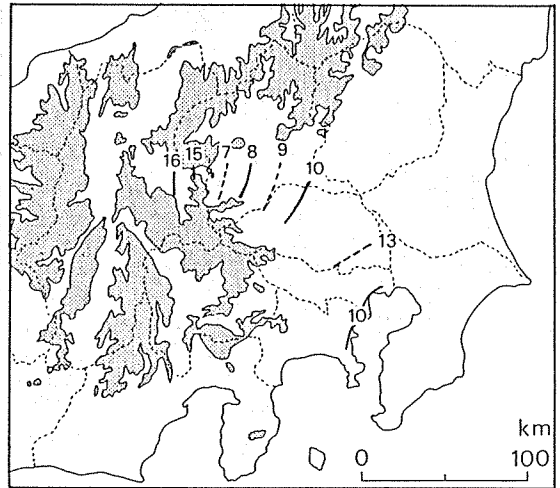


図-12 内陸域で風向が東～南東に変化した時刻 (1983年7月29日)

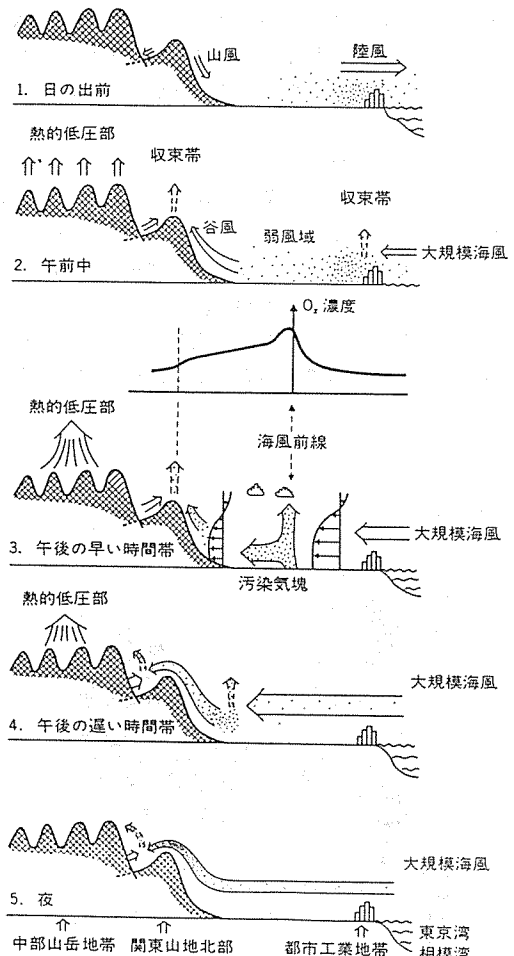


図-13 沿岸域から内陸域への光化学汚染気塊の輸送過程の2次元断面における模式図

表-2 沿岸域と内陸域の光化学大気汚染の特徴

項目	沿岸型	内陸型
発生地域	沿岸域の陸海上	郊外・山麓および山間部
発生時刻	午後	夕方～夜
局地風	海陸風	大規模な海陸風 山谷風
陸風の強さ	強	弱
光化学汚染気塊	海風前線の後面	海風前線の前面
その他	海上に汚染気塊が形成される	汚染気塊の一部が谷間や盆地内に夜間から早朝にかけて滞留する

長野県側の谷間に運ばれた。

(2) この汚染気塊は、Ox 濃度が 100 ppb 以上の領域が水平方向に約 50 km と大きく、あまり拡散されずに運ばれた。この汚染気塊は、碓氷峠へ吹きあげる谷風と東京湾岸地帯から吹く大規模海風との間に存在する弱風域で形成され、関東側の大気はこのような内部構造が維持されたまま全体として、中部山岳地帯に日中形成される熱的低気圧に向かって吸い寄せられて、碓氷峠を越えて長野県の谷間に運ばれた。

(3) 海風前線は、この汚染気塊の後面に存在しており、高濃度の Ox を含む汚染大気の一部を上層に運ぶ役割りを果していた。また、その付近では上昇気流により積雲が発生していた。海風前線は、沿岸域から 50 km も遠方の内陸域においても、明確に存在していた。

以上のように、今回の調査で初めて明確に、沿岸域から内陸域への光化学汚染気塊の輸送過程を、Ox を指標として、明らかにすることができた。今後、さらに Ox 以外の他のガスやエアロゾル等についても同様な検討を行い、汚染気塊の輸送過程だけでなく、変質過程についても明らかにしていく予定である。

なお、今回の事例が一般的であるということはずからず、さらに調査を重ねていく計画である。しかし、現象の本質的な面については、共通していることであろう。

謝 辞

「内陸域における大気染の動態」観測班が測定したデータを利用した。

文 献

- 1) 長野県：光化学オキシダント緊急時対策検討調査（環境庁委託，1983）。
- 2) 鷹野茂夫，中山昭，高橋照美，町田観治：大月市における大気汚染解析，山梨県衛生公害研究所年報，No.25，73-76（1981）。
- 3) 福島県郡山公害対策センター：福島県郡山公害対策センター年報（昭和56年度），24-26（1982）。
- 4) 平沢正信：中部日本の熱的低気圧と地形および各種気象要素との関係，日本気象学会春季大会予稿集，41，50（1982）。
- 5) 荒川正一，木村富士男：中部日本の局地風について2，3の話題，環境科学報告集〔内陸域における局地気象と大気汚染物質の広域拡散〕，52-67（1983）。
- 6) 中西・木村：未発表資料。
- 7) 鶴田治雄：南関東地域における海陸風に伴う大気汚染物質の輸送および変質過程に関する調査研究，南関東地域における光化学大気汚染に関する総合調査報告書，横浜市公害研究所資料No.47，5-127（1983）。

酸性降水に関する調査研究（第1報）

— 横浜市における酸性降水の現状 —

草野 一*，渡辺善徳*，鶴田治雄*

要 旨

昭和58年6月から59年5月までの一年間の降水をウェットサンプリング法で採取し、pH、導電率および NH_4^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- の各イオン濃度を分析することによってその化学的性状を知るとともに、酸性降水生成機構等についての検討を行った。その結果次のことが明らかになった。

- (1) 降水のpHの平均値は、夏は3.73、冬は4.47であり、最低値は夏の3.48、最高値は冬の7.11であった。
- (2) 降水のpH変動に影響を及ぼすイオン成分は、陰イオンでは SO_4^{2-} と NO_3^- 、陽イオンでは主として Ca^{2+} であると推定された。
- (3) 約60%の降水のpHは、降り始めの1mm目が最も高く、以後漸減する。また、 H^+ を除いた他のイオン成分の濃度は、1mm目が最も高く、2mm目で急激に減少し、以後漸減する。
- (4) Na^+ をすべて海水起源と仮定したとき、降水に伴う総降下物質のうち、地上に発生起源を持つ物質の割合は、 SO_4^{2-} では96%、 Ca^{2+} では97%、 Cl^- では46%、 K^+ では81%、そして Mg^{2+} では38%と推算された。

1. はじめに

重油等の化石燃料の燃焼に伴って大気中に排出された硫黄酸化物や窒素酸化物は、大気中で移流、拡散する間に更に酸化され、その一部は雲粒に取り込まれたり（レインアウト）、雨滴に取り込まれたり（ウォッシュアウト）する。また酸化されないままの硫黄酸化物や窒素酸化物も雲粒や雨滴に取り込まれるが、その一部もいずれ酸化される。その結果雨は酸性化し、いわゆる酸性降水が生成する。

この酸性降水については、特に北欧やカナダにおいて、中欧やアメリカの工業地帯から国境を越えて移流してきた汚染物質が原因となって、森林を枯らし、湖沼の水質を変え、あるいは建造物を腐蝕させる等の被害をもたらし、国際的な環境問題となっている。^{1~3)}

一方、我が国においては、硫黄酸化物や窒素酸化物等の汚染物質に対するきびしい排出規制が取られてき

た結果であろうが、これまでのところ北欧やカナダにおいて見られるような深刻な被害の報告例はない。⁴⁾ただ、昭和48年から50年にかけて、山梨県や関東地方一帯で、眼の痛みや皮膚の刺激を訴える人体被害、およびネギ、キュウリ等の一部が茶かっ色に枯れる植物被害が発生し、⁵⁾湿性大気汚染と名付けられ、大きな社会問題となった。しかし、これらの被害は今のところ、硫黄酸化物による呼吸器疾患等に比べれば軽微で、かつ一過性のものに留まっている。

ところが、省資源対策等の理由で将来、工場等において質の悪い液体燃料や石炭が使用される可能性もあり、またこれが進行すれば、それは降水の酸性化を進めることになり、我が国においても北欧やカナダに見られるような影響の顕在化が十分に考えられる。また、急速に工業化を進めている中国や韓国の工業地域からの汚染物質の移流が、わが国の大気汚染に影響を及ぼ

Field experiment on acid precipitation in Yokohama (Report 1)
— Analysis of water soluble constituents in Yokohama precipitation —

* Hazime Kusano, *Yoshinori Watanabe, *Haruo Tsuruta, 横浜市公害研究所大気部門

すことも心配されるところである。

そこで本市は調査研究体制を整え、昭和58年度から5ヶ年計画で多角的に酸性降水に関する検討を行っている。また酸性降水は広域的な汚染現象であることから、関東甲信越静の各都県と連携した調査研究も行っている。

2. 調査方法

2-1 調査期間

昭和58年6月1日から59年5月31日までの一年間

2-2 降水採取地点

本市公害研究所（横浜市磯子区滝頭1-2-15）の屋上（図-1）

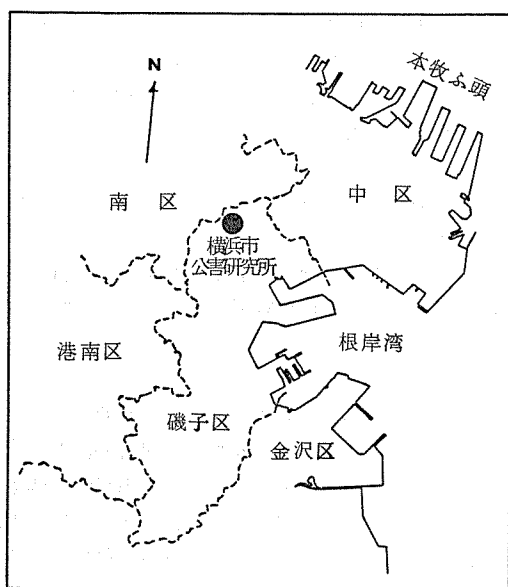


図-1 降水採取地点

2-3 降水採取方法

初期降水の試料は、口径35.7cmのプラスチック製ロートを備え、降水1mm毎に100mlを分取できる装置により、1mm目から3mm目まで、および4mm目以降の降水分画別にガラス製容器に採取した。また別に、口径22.5cm、高さ28.0cmのプラスチック製容器に一降水全量の試料を採取した。なお、降水と次の降水の間が4時間程度以上あれば、それぞれ別の一降水とした。

また試料の採取は、粒子状物質等の乾性降下物を捕集しないで、雨水や雪といった降水のみを選択的に捕集する方法（ウェットサンプリング法）によって行った。

3. 降水成分等の測定

降水成分等および調査に関連した各測定項目および測定方法を表-1に示した。

4. 結果と考察

4-1 降水状況および降水の採取

横浜地方気象台が観測した資料⁶⁾によれば、調査期間中の0.5mm以上の降水日数は122日、総降水量は1539mmであった。月別の降水状況および本調査における降水の採取状況を図-2に示す。

月間降水量は例年と同様9月が最も多く326mm、また最も少なかったのは12月で6mmであった。降水日数でも9月が最も多く19日、12月は最も少なく5日であった。また、一降水日あたりの平均降水量は8月が最も多く、32mmであった。季節別に降水量を見ると、これも例年と同様梅雨期を含む夏（6～8月）が最も多く677.5mm、続いて秋りん期を含む秋（9～11月）の527.5mmであり、冬（12～2月）および春（3～5月）

表-1 測定項目および測定法

測定項目		測定法
降水成分	pH	イオン電極法
	導電率	電気伝導度法
	NH ₄ ⁺	インドフェノール法
	K ⁺	原子吸光光度法
	Na ⁺	〃
	Ca ²⁺	〃
	Mg ²⁺	〃
	SO ₄ ²⁻	イオンクロマトグラフ法
	NO ₃ ⁻	〃
気象	Cl ⁻	〃
	風向	超音波式
	風速	〃
一般大気物質	降水量	(横浜地方気象台観測)
	SO ₂	溶液導電率法
	NO	ザルツマン法
	NO ₂	〃
	Ox	2%中性ヨウ化カリウム吸光光度法
	O ₃	紫外線吸光光度法
浮遊粉じん	光散乱法	

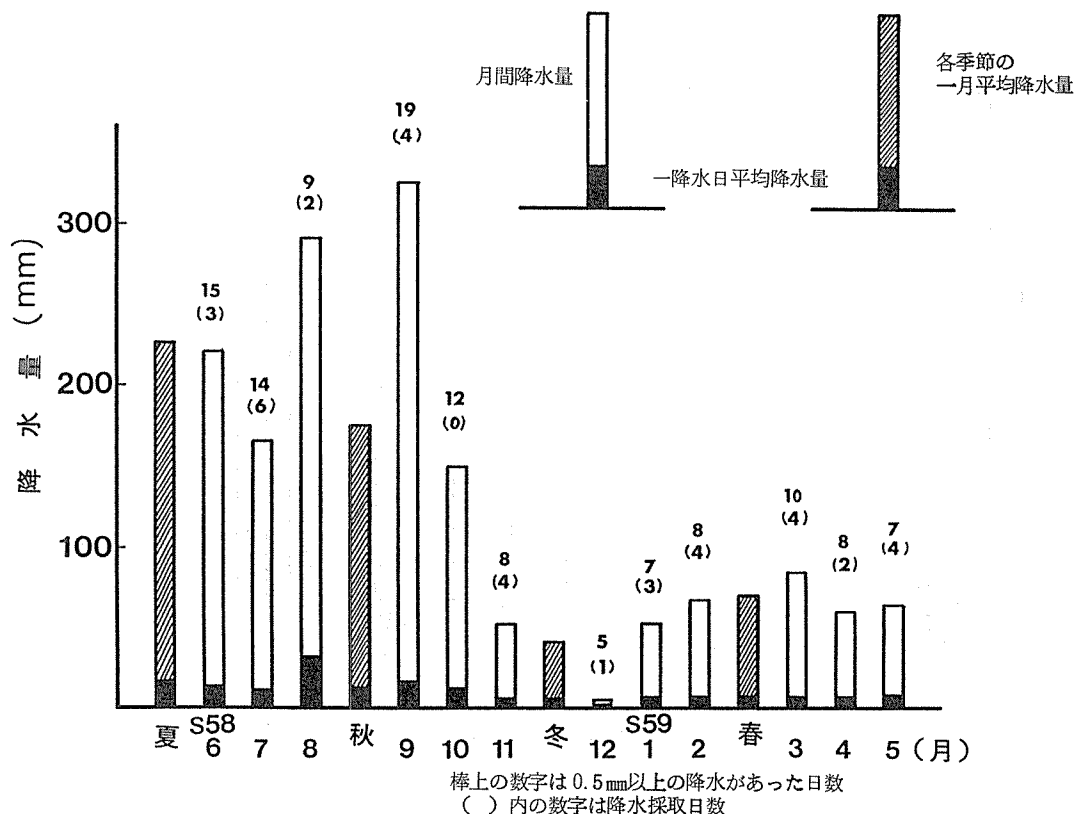


図 - 2 年間の降水状況

は夏、秋に比べると明らかに少なく、それぞれ125.5mm, 208.5mmであった。

また、この期間中に一降水全量試料を37試料採取したが、これは総降水量の約21%にあたる量であった。

4-2 pH および導電率の年間変動

一降水全量を試料とした降水のpHの年間変動は、図-3に示すように、概して夏に低く冬に高いという傾向であった。またpHの平均値は、夏は3.73、冬は4.47であり、最低値は夏の3.48、最高値は冬の7.11であった。降水は、清浄な地域のものであっても、大気中の二酸化炭素との平衡関係によって理論的にはpH 5.65程度の弱酸性になっていると推定されており、一般的にはpH 5.65以下の雨を酸性降水とよんでいるので、横浜に降る雨や雪はそのほとんどが酸性降水であった。

また、導電率の年間変動は図-4に示すように、概して夏に高く、時には150 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 程度の降水も見られ、冬に低いという傾向であった。

4-3 陽イオンおよび陰イオン濃度の年間変動

陽イオンおよび陰イオン濃度(当量濃度)の年間変動を、pH、導電率と同様に、一降水全量を試料として検討した。

陽イオン(NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})濃度の年間変動を図-5に示した。 NH_4^+ は春から夏に高く冬に低いという傾向であり、反対に Ca^{2+} は夏から秋に低く冬から春に高いという傾向であった。また、 K^+ , Na^+ , Mg^{2+} については明らかな濃度変動が見られなかった。なお、各陽イオンの構成比は、 Ca^{2+} が最も高く、続いて NH_4^+ , Na^+ であり、 K^+ , Mg^{2+} は相対的に低かった。

次に、陰イオン(SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-)濃度の年間変動を図-6に示した。 SO_4^{2-} は夏に高く冬に低いという傾向であったが、 NO_3^- , Cl^- には明らかな濃度変動が見られなかった。

また、陽イオン総量(当量濃度の和(H^+)+(NH $_4^+$)+(K $^+$)+(Na $^+$)+(Ca $^{2+}$)+(Mg $^{2+}$))と陰イオン総量(当量濃度の和(SO_4^{2-})+(NO $_3^-$)+(Cl $^-$))との関係を図-7に示した。イオンバランスは、わずかに陽イオン側にずれているが、比較的良く一致しており、分析を行ったイオンの種類だけで降水のイオ

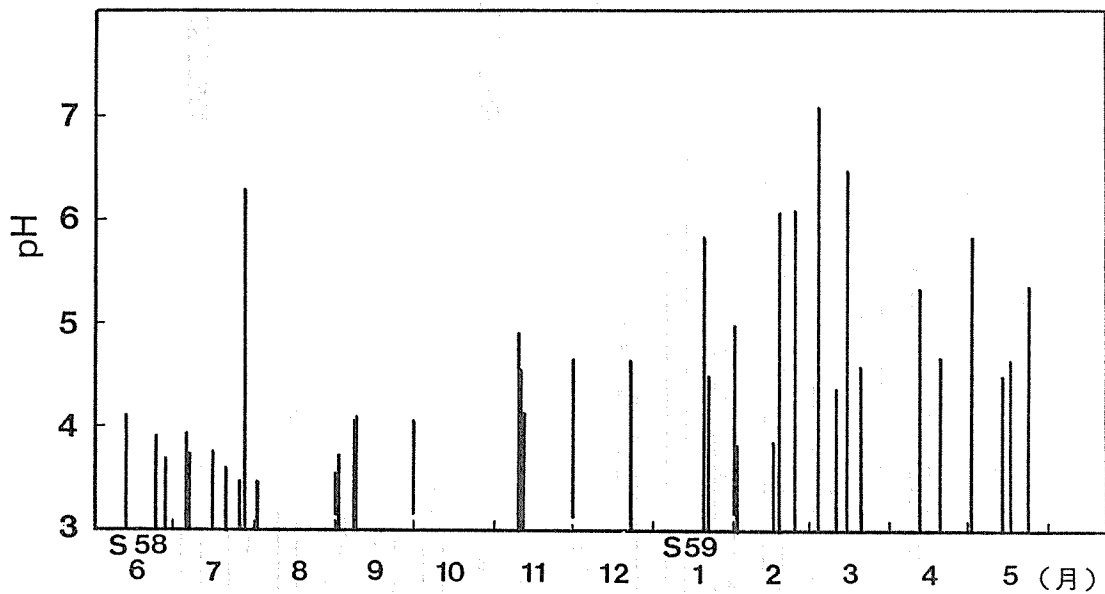


図-3 pHの年間変動(一降水全量)

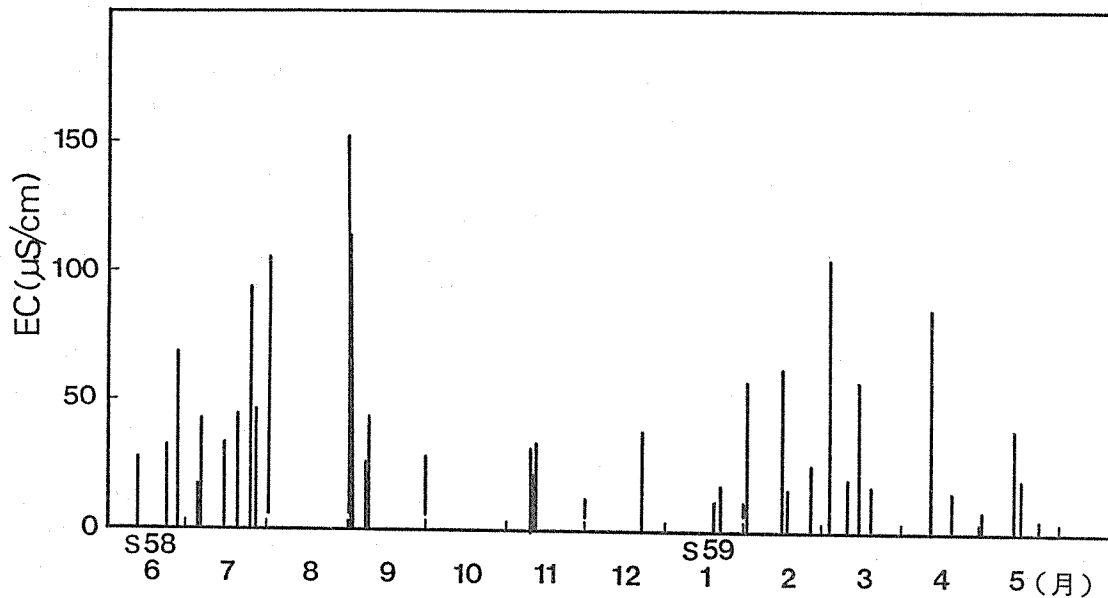


図-4 導電率(EC)の年間変動(一降水全量)

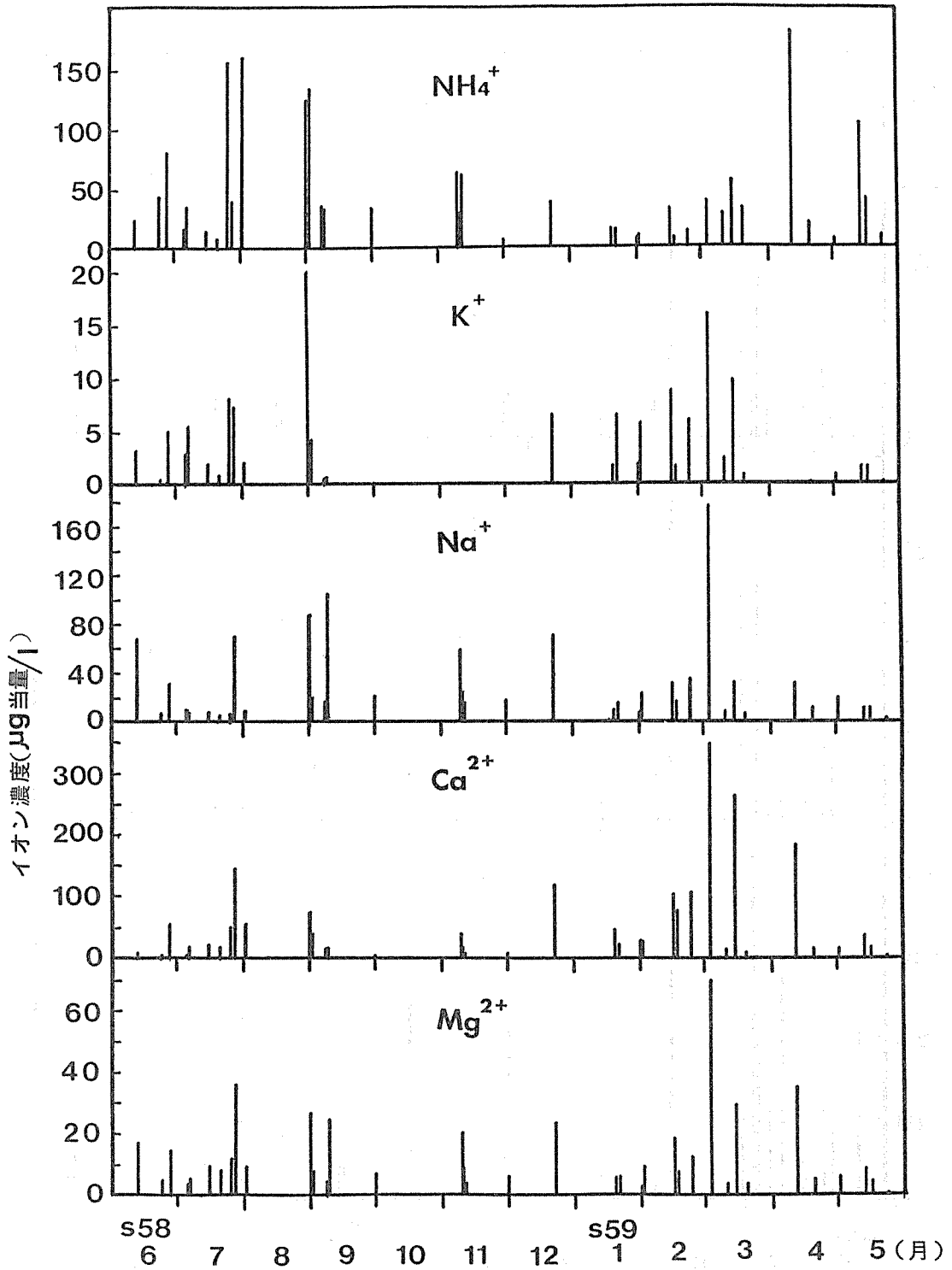


図-5 陽イオン濃度の年間変動(一降水全量)

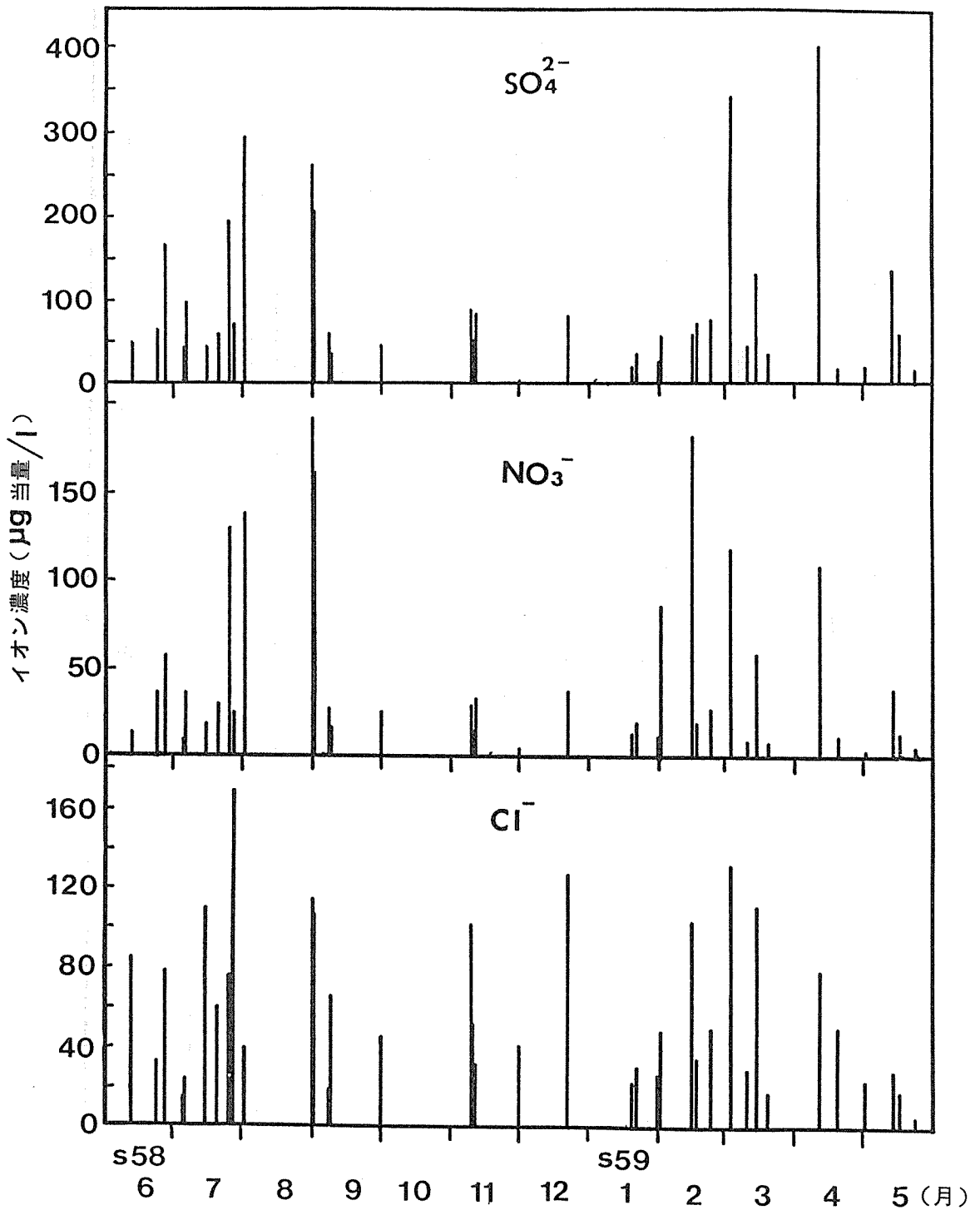


図-6 陰イオン濃度の年間変動(一降水全量)

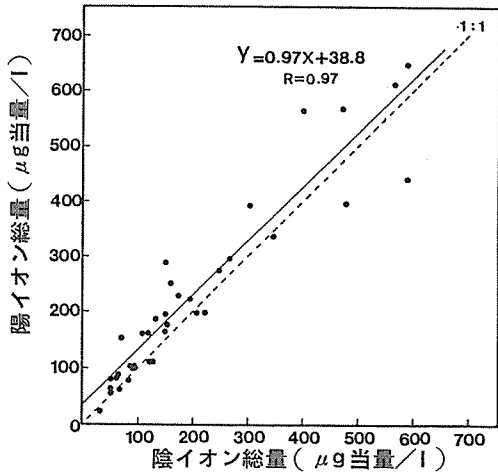


図-7 陰イオン総量と陽イオン総量の関係

ン性状はかなり正確に表現できると推定された。なお、 H^+ は、測定したpHから次式によって換算して求めた。

$$pH = -\log [H^+]$$

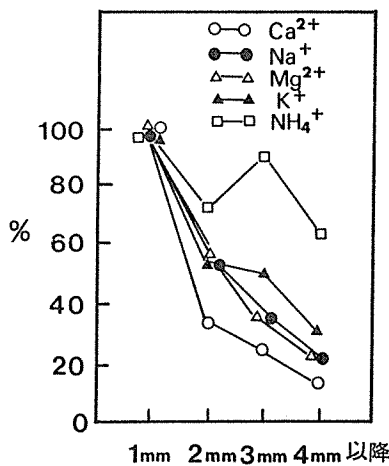
4-4 導電率、 H^+ および他のイオン濃度の降水分画別変動

図-8に、降水の各イオン濃度および導電率について、降水ごとに、降り始め1mm目の値に対するそれ以後の2mm目、3mm目、そして4mm目以降の各降水分画における値を求め、その平均値を示した。算出方法は次式による。

$$\frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\text{各降水分画における濃度}}{\text{1mm目の濃度}} \right)}{n}$$

n ; 降水回数

約60%の降水の H^+ 濃度は、初期の1mm目で最も低



く(すなわち、pHは最も高く)、3mm目で若干低くなるが漸増し(すなわち、pHは低くなっていき)、その後横ばいになった。これと同様の傾向は奈良⁸⁾および東京(千代田)⁹⁾においても報告されている。また、他のイオン濃度および導電率は1mm目が最も高く、2mm目で急激に減少し、その後漸減しながら横ばいになることが多かった。この傾向は奈良⁸⁾および神戸¹⁰⁾と同様であった。なお Ca^{2+} 濃度は特に著しく減少していた。このことについては次項および第2報で検討する。

4-5 降水のpH変動に影響を及ぼすイオン

降水の酸性化についての調査研究の多くは、陰イオンの分析結果から降水のpH低下の原因を推定したものであった。われわれは一降水全量を試料として、陰イオンだけでなく陽イオンも含めて、降水のpH変動に与える影響について検討した。

各陰イオン当量濃度とpHとの関係を図-9に示した。この図からは、pH5.65以下の、いわゆる酸性降水では、 SO_4^{2-} または NO_3^- の濃度が高くなるとpHは低くなるという傾向が見られた。また、pH5.65を超える降水では、 SO_4^{2-} および NO_3^- の濃度が高くてもpHが高いという時もある。なお、 Cl^- についてはpHとの明らかな関係は見られなかった。

また図-10に、全陰イオン中に占める $SO_4^{2-}+NO_3^-$ の割合とpH、および全陽イオン中に占める Ca^{2+} の割合とpHの関係を示した。 $SO_4^{2-}+NO_3^-$ の割合とpHとは逆比例の関係に、また Ca^{2+} の割合とpHとは比例の関係にあることが推定された。なお、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} についてはpHとの明らかな関係は見られなかった。

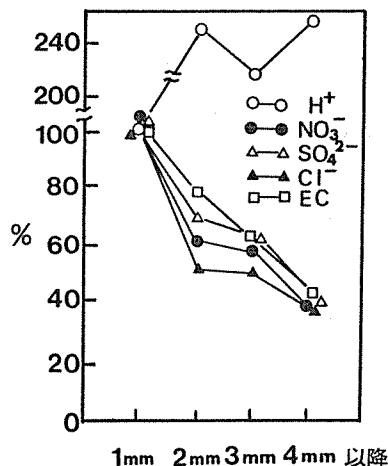


図-8 イオン濃度及び導電率(EC)の変化

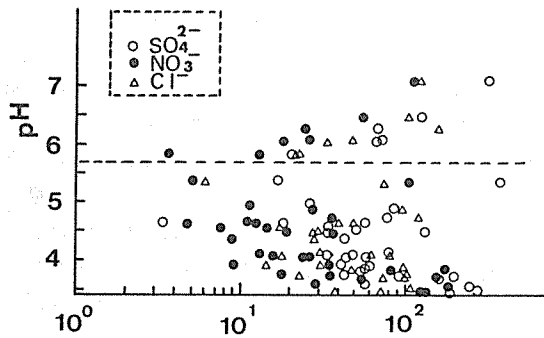


図-9 陰イオン当量濃度とpH
(-降水全量) μg 当量/l

以上のことから、降水の pH 変動に影響を及ぼすイオン成分は、陰イオンでは SO_4^{2-} と NO_3^- 、陽イオンでは主として Ca^{2+} であることが推定された。なお、 SO_4^{2-} および NO_3^- の濃度が高くても pH が高いという時の降水は、降水の pH を抑制する方向に働く Ca^{2+} 等の成分を多く含有した降水であると推定される。

4-6 降水に伴う地上発生物質降下量の推定

大気中のガス状物質、粒子状物質の発生源は、海水からの自然発生、物の燃焼等および自動車走行等による人為的発生、および土壌からの自然発生源に大別される。これらの大気中物質は降水に伴いあるいは乾性のままで地表面等に降下し、土壌、植物、湖沼お

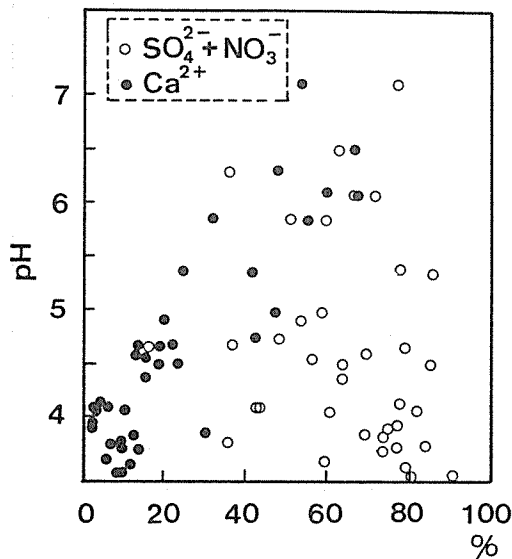


図-10 全陽イオン中の $(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 及び全陰イオン中の Ca^{2+} の割合と pH

よび人体等の生態系にさまざまな影響をもたらす。

ここでは、降水に伴う総降下物質量から、海水に起源を持つ物質の量を差し引いた、いわゆる地上発生の物質量について検討した。

まず、海水に起源をもつ物質の量を知るために、海水起源の指標となる成分について検討した。図-11に、

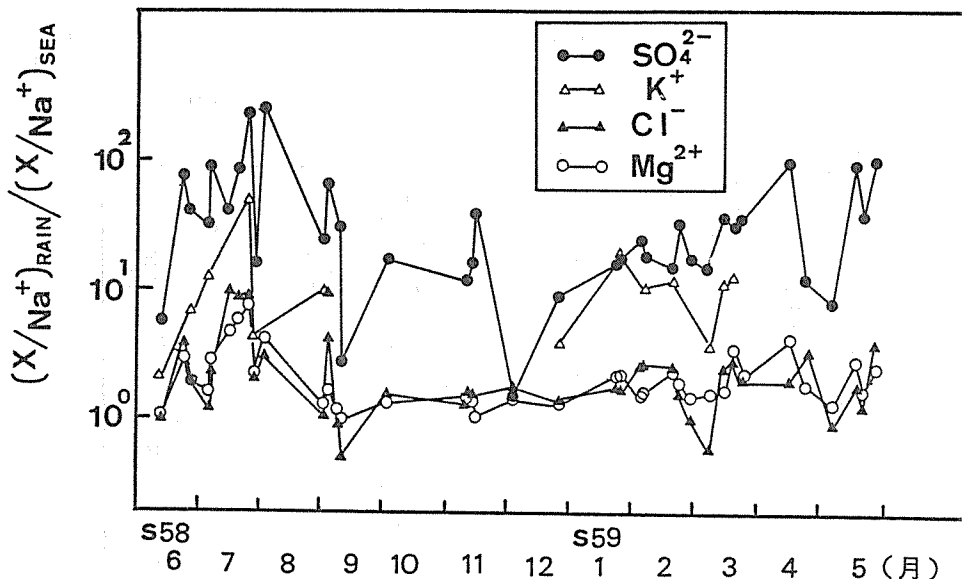


図-11 各イオンの海水組成に対する濃縮係数
(Na^+ を基準とする)

Na⁺の全量が海水起源であると仮定し、これを基準とした他の海水に由来すると考えられるイオン成分についての濃縮係数を、次式から導いて示した。

EF (濃縮係数) =

$$\frac{(X/Na^+)_{RAIN}}{(X/Na^+)_{SEA}}$$

(X/Na⁺)_{RAIN} ; 降水試料に関する, Na⁺濃度に対する各イオン濃度 (X) の組成比

(X/Na⁺)_{SEA} ; 海水に関する, Na⁺濃度に対する各イオン濃度 (X) の組成比

Mg²⁺およびCl⁻の濃縮係数は1.0に近く、海水による影響が強く、またSO₄²⁻およびK⁺は数十から100程度

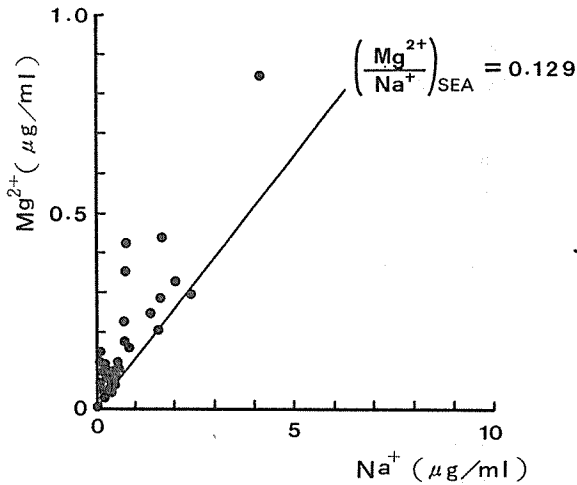


図-12 降水中のNa⁺とMg²⁺の関係

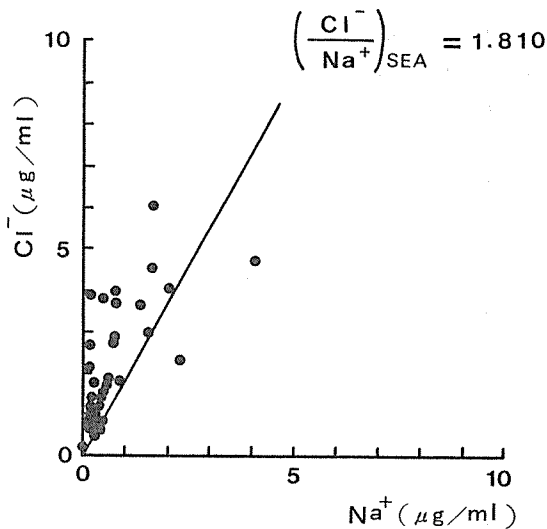


図-13 降水中のNa⁺とCl⁻の関係

度であり、海水以外に起源する、すなわち地上発生の影響が強いということを示唆している。また図-12および図-13に、Na⁺とMg²⁺、およびNa⁺とCl⁻の散布図を示した。Na⁺に対するMg²⁺、およびNa⁺に対するCl⁻の割合は、一部の特異値を除けば、海水中の割合(それぞれ0.129, 1.810)¹⁴⁾よりも高いものの比較的一致しており、降水中のMg²⁺、Cl⁻はともに海水による影響が強いと考えられた。以上の結果から、ここではNa⁺を海水起源の指標とすることにした。

図-14に、一降水あたり平均総降下物質量のうち、地上発生物質量の割合を示した。総降下物質の81%が地上発生物質であり、イオン別ではSO₄²⁻の96%、

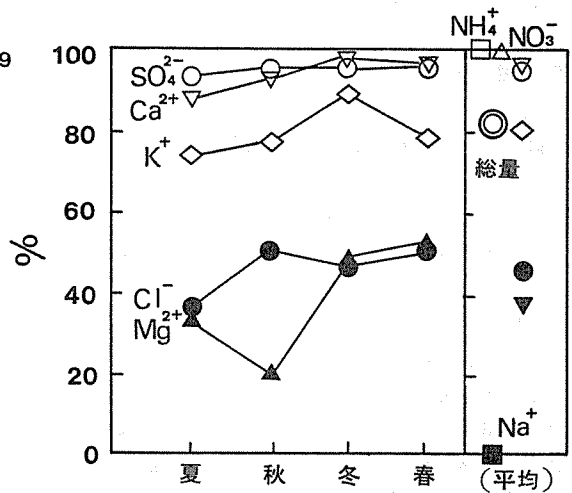


図-14 地上発生物質降下量の割合

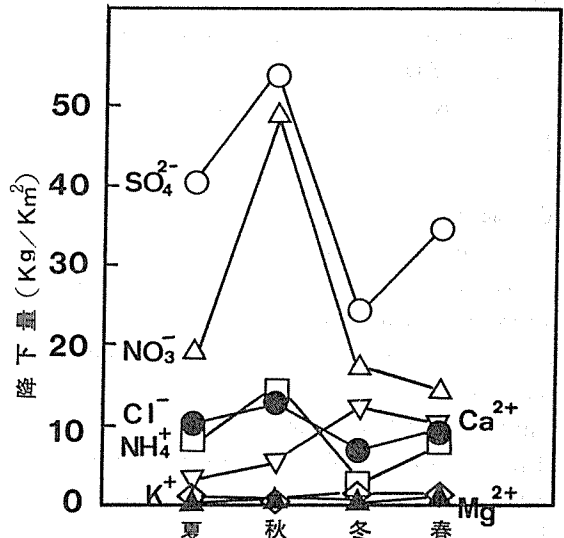


図-15 地上発生物質の一降水あたり平均降下量

Ca²⁺の97%, Cl⁻の46%, K⁺の81%, そしてMg²⁺の38%が地上発生物質であると推算された。なお松本等⁸⁾は、6mm目以降の雨水について、地上発生物質の割合はSO₄²⁻が98%, Cl⁻が49%, K⁺が100%であると報告しており、今回の横浜における推算結果と良く一致していた。

また図-15に、地上発生物質の一降水あたり平均降水量を季節別に示した。

SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺の降水量は秋の降水に多く、それぞれ約53, 49, 13, 14Kg/Km²であり、Ca²⁺の降水量は冬から春に多く、約12Kg/Km²であった。また、SO₄²⁻, NO₃⁻の降水量はその他のイオンに比べ相対的に多かった。

5. まとめ

昭和58年6月から59年5月までの一年間に採取した降水について検討した結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 降水のpHの平均値は、夏は3.73, 冬は4.47であり、最低値は夏の3.48, 最高値は冬の7.11であった。
- (2) 降水のpH変動に影響を及ぼすイオン成分は、陰イオンではSO₄²⁻とNO₃⁻, 陽イオンでは主としてCa²⁺であると推定された。
- (3) 約60%の降水のpHは、降り始めの1mm目が最も高く、以後漸減する。また、H⁺を除いた他のイオン成分の濃度は1mm目が最も高く、2mm目で急激に減少し、以後漸減する。
- (4) Na⁺をすべて海水起源と仮定したとき、降水に伴う総降下物質量のうちの地上に発生起源を持つ物質量の割合は、SO₄²⁻では96%, Ca²⁺では97%, Cl⁻では46%, K⁺では81%, そしてMg²⁺では38%と推算された。

6. おわりに

昭和58年6月から59年5月までの一年間に得られた降水について、いくつか検討した結果を述べた。年間を通して採取した降水について検討した例は、これまでの報告の中には少なく、今回の調査研究結果は、今後有効な資料になると思われる。

酸性雨に関する調査研究については国および他地方自治体でも実施しているが、本市のように大規模な大気汚染源が市域内に存在する地域における酸性雨の実態は、欧米とは異った日本に独得の実態を示しているように考えられ、その調査研究は今後大気汚染問題を

考える上で大きな意義を持つものである。

そこで昭和59年度は調査体制の整備を行い、更に検討を進めている。昭和59年度以降、次の事項の検討を予定している。

- (1) 大気降下物自動採取装置によって年間の全降水を可能な限り採取し、今回の検討結果を更に詳細に検討する。
- (2) 市内の10地点において、一か月単位で降水および粒子状物質等の乾性降下物を採取し、これらの降下物による汚染の地域分布を求める。また、特に人為的発生による酸性物質の降水量の地域分布を推定する。
- (3) 水系への影響調査の一環として湧水の調査を行う。
- (4) 高度別に降水、HCl等のガス、そして粒子状物質を採取し、下層大気中における汚染物質等の雲粒および雨滴への取り込み機構を把握する。

文 献

- 1) 鶴田治雄：大気汚染物質の長距離輸送、変質および除去過程、天気、28(12), 3-22(1981)。
- 2) 藤田八暉：酸性雨対策について、かんきょう, 37-41(1983)。
- 3) 平石尹彦：酸性雨問題の把握、公害と対策, 20(1), 47-51(1984)。
- 4) 加藤三郎：酸性雨問題の最近の動向、産業公害, 19(7), 5-13(1983)。
- 5) 酸性雨対策検討会：酸性雨に係る情報収集整理結果報告書、(1983)。
- 6) 日本気象協会横浜支部：神奈川県気象月報, (1983, 1984)。
- 7) Junge, C. E. : Air chemistry and radioactivity, Academic Press, New York (1963)。
- 8) 松本光弘, 市川 博, 市村國俊, 上田栄次, 板野龍光：奈良における初期雨水と後続雨水のイオン成分の挙動、全国公害研会誌, 8(1), 17-26(1983)。
- 9) 小山 功, 古明地哲人, 渡辺のぶ子：初期降水のpH値、導電率値の経年的変化からみた地域別汚染特性、1981年東京都公害研究所年報, 111-119。
- 10) 玉置元則, 平本隆年：神戸地域における雨水中の陽イオンと陰イオンの関係、日本化学会誌, 2, 300-306(1981)。
- 11) 関口恭一, 狩野和男, 氏家淳雄：前橋市に降ったpH2.86の雨について、大気汚染学会誌, 18(1) 1-7(1983)。
- 12) 古明地哲人, 小山 功, 渡辺のぶ子, 京田三恵,

石黒辰吉：降水の酸性化と大気汚染について，第19回
大気汚染学会講演要旨集，208（1978）.
13) 押尾敏夫，宇野博美，水上雅義，依田彦太郎：千
葉県における雨水の化学的性状について，第18回大気

汚染学会講演要旨集，96（1977）.

14) 浜口 博：超微量成分分析1地球化学的試料，
（1970），産業図書.

酸性降水に関する調査研究(第2報)

— 都市域における降水に含まれるカルシウムの動態 —

渡辺善徳^{*}, 草野 一^{*}, 鶴田治雄^{*}

要 旨

横浜市磯子における降水の成分とpHとの関係及び粒子状物質成分と降水成分の関係について解析した結果、次のことが明らかとなった。

- (1) 降水中の陽イオン成分(Ca^{2+} , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , K^+)とpHとの関係を解析した結果、pHを高める要因は Ca^{2+} であることが判った。
- (2) 降水を1mm毎に分画採取し分析した結果、 Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ は NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- とは異なり、降り始めの降水に対して、後続の降水でその濃度が著しく減少した。
- (3) 大気中の粒子状物質に含まれる $2\mu\text{m}$ 以上の Ca^{2+} 成分はウォッシュアウトにより降水に取り込まれていることが判った。

1. はじめに

第1報¹⁾で、横浜市磯子における降水成分の特徴及びpH変動に及ぼすイオンの影響について解析した結果、降水のpHに影響を及ぼすイオンとしては、pHを低めるものとして SO_4^{2-} , NO_3^- , pHを高めるものとして Ca^{2+} が大きく関与していることを指摘した。

しかし、これまでの日本における酸性降水に関する調査報告^{2~8)}においては、 Ca^{2+} とpHの関係について解析した報告はない。

そこで、本報告では、降水中の Ca^{2+} に焦点をしばり、 Ca^{2+} の降水のpHに与える影響について解析するとともに、降水成分に及ぼす粒子状物質の影響を解析するため、梅雨期(6月)と冬期(1月)に降水時を含む連続約10日間粒子状物質の測定を行い、粒子状物質成分と降水成分の関係について知見を得たので報告する。

2. 降水成分の解析資料

第1報¹⁾で述べたように、昭和58年6月から59年5月まで横浜市磯子区滝頭横浜市公害研究所において、降り始めから3mm目では1mm毎に分画採取し、また1

降水全量を別に採取したものについて、降水成分を分析した結果を解析に使用した。

3. 粒子状物質の調査方法

3-1 調査期間

調査期間は、梅雨期の昭和58年6月20日から7月1日、冬期の昭和59年1月17日から1月28日のそれぞれ約10日間

3-2 調査地点

降水採取地点と同様横浜市公害研究所屋上

3-3 調査方法

粒子状物質の採取は、ローポリウムアンダーセンサンプラ⁹⁾により行い、粗大粒子($2\mu\text{m}$ 以上)、微小粒子($2\mu\text{m}$ 未満)に分けて採取した。採取時間は原則として、昼間(9時~18時)と夜間(18時~翌9時)の1日2回とし、冬期にはこの他、1日4回(0時~6時~12時~18時~24時)の測定も行った。

なお、測定に使用したろ紙は住友AF07Pテフロン紙である。

3-4 分析方法

Field experiment on acid precipitation in Yokohama (Report 2)

— Sources and sinks of calcium in urban aerosol —

*Yoshinori Watanabe, *Hazime Kusano, *Haruo Tsuruta, 横浜市公害研究所大気部門

採取した試料を抽出液（エタノール，蒸留水 1 : 9 の混合液）30 ml に浸し，超音波抽出法により水溶性成分を抽出した。得られた試料を第 1 報¹⁾に示した同様の方法で，8 項目（ Ca^{2+} ， Na^+ ， NH_4^+ ， Mg^{2+} ， K^+ ， SO_4^{2-} ， NO_3^- ， Cl^- ）について分析した。

4. 結果及び考察

4-1 降水中の Ca^{2+} と pH の関係

降水の pH は，陰イオン及び陽イオン双方の濃度により影響されている。したがって陽イオンと降水の pH との関係を見る場合，陽イオンの濃度ばかりでなく，陰イオンの濃度も考慮に入れて pH との関係を見る必要がある。

そこで，今回，陰イオンが降水の H⁺ を増加させるもの，陽イオンがそれを抑制させるものという考えに立ち，全陰イオンに対する陽イオンの比をとり，降水の pH との関係を見た。なお，ここで全陰イオンとは測定した 3 種類の陰イオンの計（ $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$ ）を表わす。

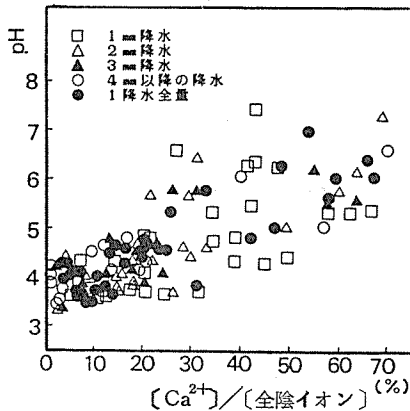


図-1 $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{全陰イオン}]$ の比と pH の関係

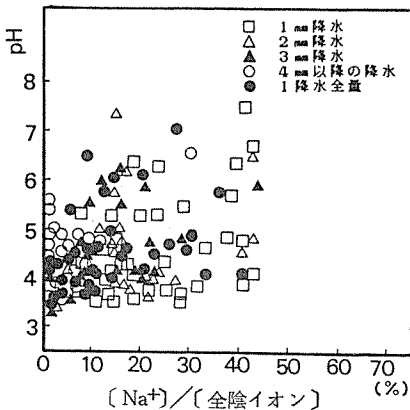


図-2 $[\text{Na}^+]/[\text{全陰イオン}]$ の比と pH の関係

図-1～図-5に，降り始めから 1mm 毎に 3mm までを分画採取，4mm 以降を 1 つの試料としたもの及び 1 降水全量試料の 1 年間の全データについて，全陰イオンの当量濃度に対する Ca^{2+} ， Na^+ ， NH_4^+ ， Mg^{2+} 及び K^+ の当量濃度の比と降水の pH との関係を示した。図-1 に示すように Ca^{2+} はややばらつきがみ

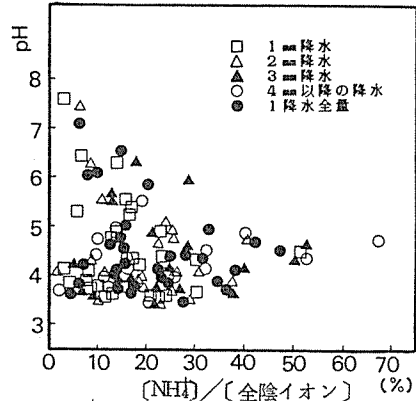


図-3 $[\text{NH}_4^+]/[\text{全陰イオン}]$ の比と pH の関係

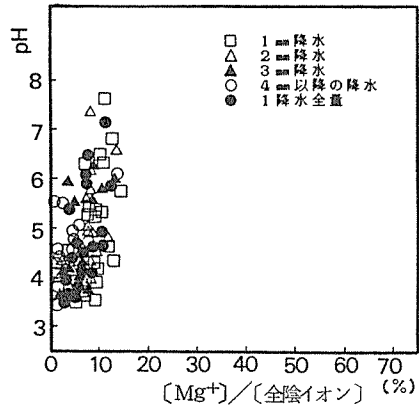


図-4 $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{全陰イオン}]$ の比と pH の関係

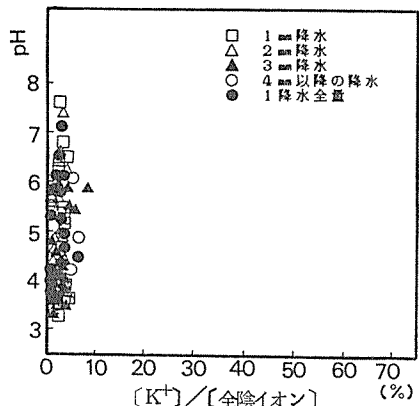


図-5 $[\text{K}^+]/[\text{全陰イオン}]$ の比と pH の関係

られるものの全陰イオンとの比はpHと正比例の関係にあることが推定された。また、この関係は、1降水全量についても、分画採取した降水についても同様にみられた。これに対して、図-2~図-5を示すようにCa²⁺以外の成分はpHとの明らかな関係はみられなかった。

図-6、図-7に降水中のNa⁺とMg²⁺及びNa⁺とCl⁻の散布図を示した。Na⁺、Mg²⁺、Cl⁻はともに海塩粒子の指標としてよく用いられているイオンである。また今回の測定結果からも図-6にみられるように、Na⁺とMg²⁺の相関係数は0.93と高く、しかも海水の組成比に近いことから、横浜市磯子における降水中のNa⁺、Mg²⁺は大部分が海塩粒子に起源するとみなしてもよいと考えられる。なお、Cl⁻は海塩粒子以外の起

源のものも考慮しなければならない。

降水中のNH₄⁺はSO₄²⁻との組成比は地域によって必ずしも一定ではないものの相関がよいことが報告³⁾⁷⁾されている。今回の測定結果においても、図-8に示すようにNH₄⁺とSO₄²⁻の相関係数は0.81と高い値を示した。このことから、NH₄⁺の多くは大気中で(NH₄)₂SO₄の形で存在しているものと考えられ、これらが雲粒あるいは降水に取り込まれるため、pHとの明らかな関係がみられなかったと考えられる。なお、Mg²⁺、K⁺については図-4、5に示したように全陰イオン当量濃度に対する割合が小さく、この点からも、降水のpHに与える影響は小さいものと考えられる。

次に、第1報¹⁾で降水のpHを低める成分と推定されたNO₃⁻、SO₄²⁻のうち、SO₄²⁻と比べてNH₄⁺との相

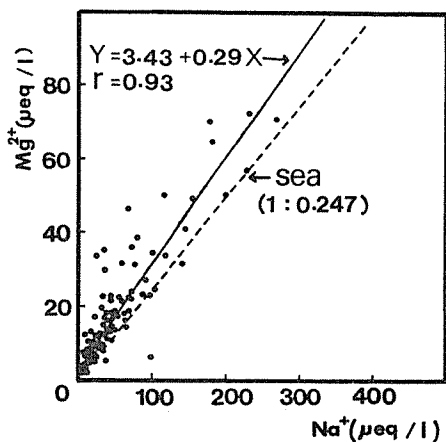


図-6 降水中のNa⁺とMg²⁺の関係

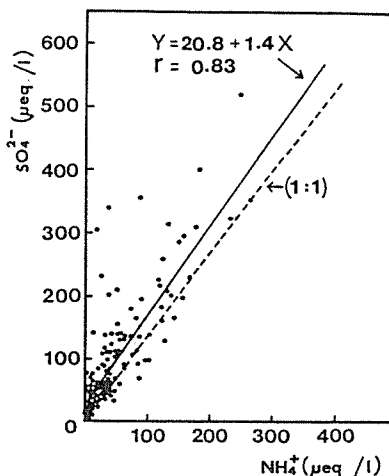


図-8 降水中のNH₄⁺とSO₄²⁻の関係

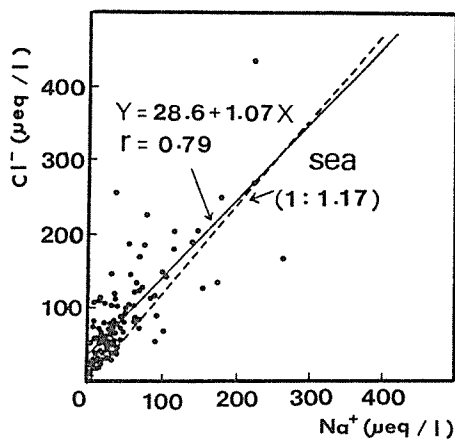


図-7 降水中のNa⁺とCl⁻の関係

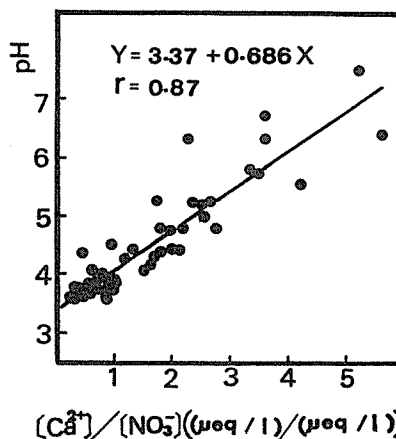


図-9 初期1mm降水中の〔Ca²⁺〕/〔NO₃⁻〕の比とpHの関係

表-1 降水中のイオン濃度(平均, n=26)

単位: $\mu\text{eq/l}$

	H^+	Ca^{2+}	Na^+	NH_4^+	Mg^{2+}	K^+	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-
降水 1 mm 目	115.6 (100)	93.9 (100)	72.1 (100)	67.5 (100)	27.4 (100)	6.9 (100)	155.7 (100)	74.8 (100)	124.2 (100)
降水 2 mm 目	111.1 (96)	35.1 (37)	28.6 (40)	45.6 (68)	11.2 (41)	3.1 (45)	91.7 (59)	47.9 (64)	55.4 (45)
降水 3 mm 目	99.5 (86)	22.6 (24)	15.4 (21)	47.4 (70)	6.5 (24)	2.9 (42)	75.0 (48)	39.1 (52)	36.3 (29)
4 mm 以降の降水	76.8 (66)	9.2 (10)	5.8 (8)	31.4 (47)	3.0 (11)	1.2 (17)	47.1 (30)	23.0 (31)	25.9 (21)

()内は1mm降水の濃度に対する比(%)を示す。

関が弱かった NO_3^- を用い、初期1mm降水の試料での $\text{Ca}^{2+}/\text{NO}_3^-$ 当量濃度比とpHとの関係を図-9に示した。図-9にみられるように、 $\text{Ca}^{2+}/\text{NO}_3^-$ 当量濃度比とpHとの関係は相関係数0.87と高く、図-1に示した Ca^{2+} /全陰イオン当量濃度比とpHの関係より、一層明確な相関がみられた。また、その関係は、 NO_3^- の当量濃度に対して Ca^{2+} の当量濃度が多くなると降水のpHが高くなることを示しており、このことから、降水のpHを高める主な要因は Ca^{2+} であることが明らかとなった。

4-2 分画採取した降水中のイオン濃度

表-1に4mm以上の降水量があり、かつ降り始めから1mm毎に分画採取することができた26降水中のイオン濃度を降水分画別に示した。なお4mm以降は1試料として分析した。

分画降水中のイオン濃度(当量濃度)の変化をみるといずれのイオンも降り始め1mm目に比べ、後の降水

になるほど濃度が低くなる。しかしその濃度はイオンの種類によって異なっていた。(4mm以降の降水中の濃度)/(1mm目の降水中の濃度)の比は H^+ では66%であり、比較的減少の程度が小さかったが、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- は47、30、31%であり、更に Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Cl^- は降り始めに比し、 $1/5 \sim 1/10$ 程度の濃度になった。これらの差はイオンの種類によって降水へ取り込まれる過程が異なることに原因すると考えられる。減少の程度の大きかったイオンのうち、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ は大気中ではいずれも粒子状物質の構成成分として存在しており、降水時は下層大気中で降水水中に取り込まれ、地上に落下したと考えられる。

4-3 降水時における粒子状物質中の Ca^{2+} の挙動

表-2に、梅雨期と冬期における調査期間中の粒子状物質中のイオン当量濃度を示した。また、図-10に梅雨期における粒子状物質中の Ca^{2+} 濃度の経時変化を、図-11に冬期における粒子状物質及びそれに含まれる

表-2 梅雨期、冬期における粒子状物質中のイオンの平均濃度

単位: $\mu\text{eq/l}$

			Ca^{2+}	Na^+	NH_4^+	Mg^{2+}	K^+	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-
梅雨期 1983年6月20日 ~ 7月1日	粗大粒子	全調査 (n=18)	0.0115	0.0165	0.0039	0.0073	0.0012	0.0288	0.0148	0.0138
		降水時 (n=4)	0.0033	0.0000	0.0000	0.0047	0.0000	0.0183	0.0052	0.0059
	微小粒子	全調査 (n=18)	0.0002	0.0200	0.0794	0.0007	0.0031	0.0815	0.0270	0.0177
		降水時 (n=4)	0.0000	0.0109	0.0750	0.0000	0.0018	0.0798	0.0263	0.0101
冬期 1984年1月17日 ~ 1月28日	粗大粒子	全調査 (n=27)	0.0405	0.0104	0.0006	0.0075	0.0013	0.0121	0.0055	0.0178
		降水時 (n=6)	0.0120	0.0013	0.0000	0.0050	0.0000	0.0069	0.0024	0.0090
	微小粒子	全調査 (n=27)	0.0270	0.0213	0.1630	0.0058	0.0115	0.0806	0.0687	0.1020
		降水時 (n=6)	0.0140	0.0222	0.1740	0.0040	0.0118	0.0908	0.0721	0.0944

Ca²⁺ 濃度の経時変化を示した。なお、表-2の降水時の平均濃度とは、図-10, 11に示した降水のあった時の調査期間の平均濃度である。

表-2に示すように、梅雨期、冬期のいずれの時期においても、降水時の粗大粒子状物質中に含まれるイオン濃度は調査期間中の平均濃度よりも低かった。また、図-10, 11に示すように、降水時での粗大粒子中のCa²⁺濃度は、明らかに低濃度になっていた。これに対し、微小粒子に含まれる各イオンは、表-2に示すように、降水時においてもそうでないときと大きな変化はみられなかった。

小林らは大気中の粒子状物質の降水によるウオッシュ

アウトの影響を調査した結果、粒径5 μm 付近の比較的大きな粒子は降水によって大部分が大気中から除去されるが、粒径0.5 μm 付近の粒子は必ずしも降水によって除去されるとは限らないと報告している。また、このことは、Dana と Hales によって理論的に説明されている。¹¹⁾

これらのことから、梅雨期、冬期の降水時にみられた粗大粒子に含まれるCa²⁺濃度の著しい減少は、降水によるものと考えられる。

次に、降水による影響が見られた粗大粒子の成分と降水成分の関係を検討した。粗大粒子については、表-2に示す梅雨期及び冬期の測定期間中の粗大粒子中

表-3 梅雨期、冬期における降水中のイオンの平均濃度

単位：μeq/l

	H ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻
梅雨期 (n=4)	116.1	15.5	16.1	37.9	7.0	1.4	46.3	28.2	42.5
冬期 (n=2)	16.2	35.3	13.1	17.0	6.2	4.2	28.7	16.9	27.5

表-4 粗大粒子及び降水の陽イオン組成比

単位：%

		Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	total ⁺ (Ca ²⁺ +Na ⁺ +Mg ²⁺ +K ⁺)
梅雨期	粗大粒子中	31.5	45.2	20.0	3.3	100
	降水中	38.8	40.2	17.5	3.5	100
冬期	粗大粒子中	67.8	17.4	12.6	2.2	100
	降水中	60.0	22.4	10.5	7.1	100

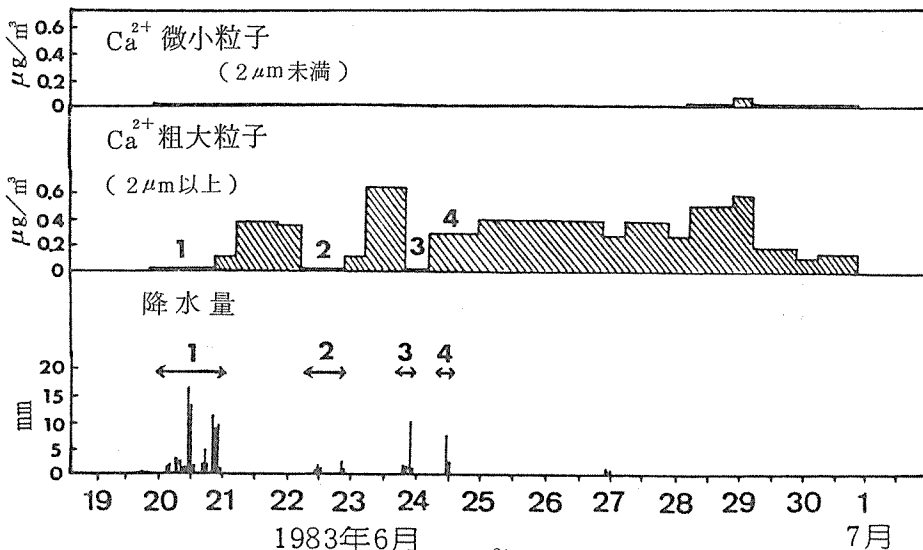


図-10 粒子状物質中のCa²⁺濃度の経時変化(梅雨期)

下から1段目の数値は1mm以上の降水回数を示し、下から2段目の数値は降水時の粒子状物質の測定回数を示す。

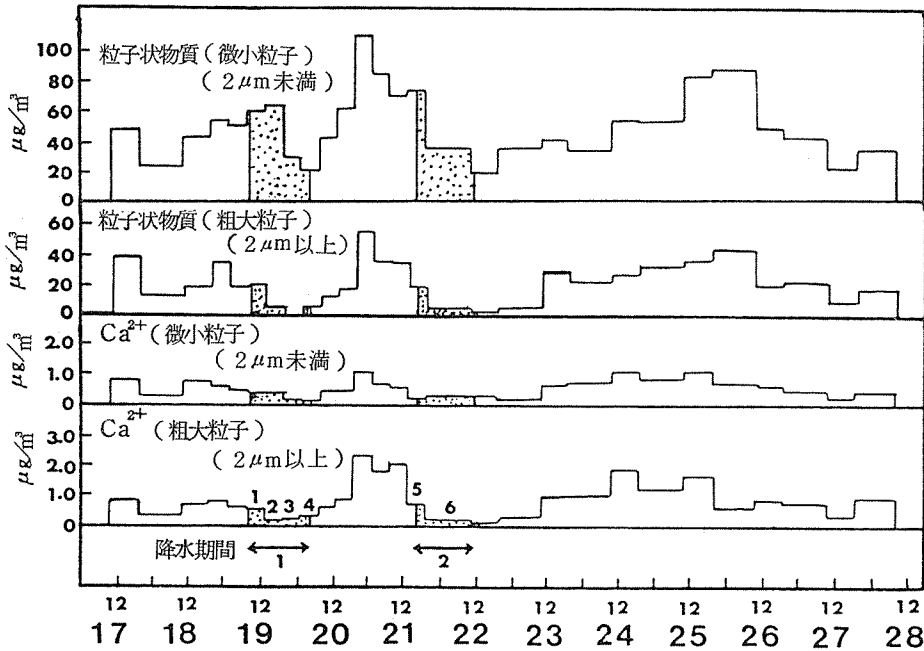


図-11 粒子状物質及びそれに含まれるCa²⁺濃度の経時変化(冬期) 1984年1月

下から1段目の数値は降水回数を示し、下から2段目の数値は、降水時の粒子状物質の測定回数を示す。なお、冬期での降水は雪であり、図では で示した。

のイオン平均濃度を用い、また降水については表-3に示すように、梅雨期(6月)及び冬期(1月)の降水中のイオンの平均濃度を用いて検討した。

大気中ではCa²⁺、Na⁺、Mg²⁺及びK⁺はガス状で存在することはなく、粒子状物質中にのみ存在しており、これらの成分は降水成分と粒子状物質成分との比較をするためには適切な成分であると考えられる。そこでこれら4成分を用いて、降水中における組成比と粗大粒子中における組成比とを比較し、その関係を検討した。なお、降水成分及び粗大粒子成分の組成比は次のように算出した。

$$\text{組成比(\%)} = \frac{[X]}{([Ca^{2+}] + [Na^+] + [Mg^{2+}] + [K^+])} \times 100 \quad (X \text{はそれぞれ} [Ca^{2+}], [Na^+], [Mg^{2+}], [K^+] \text{である。})$$

その結果を表-4に示す。粗大粒子中と降水中との陽イオン組成比は、梅雨期、冬期とも非常によく一致していた。このことは、粗大粒子がよく降水中に取り込まれることを示している。

以上のことから、Ca²⁺及び他の粗大粒子成分が降水によってウォッシュアウトされていることが判った。

4-4 Caの発生源の推定

Caの発生源としては人為的なものとして、自動車走行に伴い、アスファルト舗装道路の骨材が微粒子状

になり、それが巻き上げられることや¹²⁾セメント工場から排出される粒子、工場から排出されるフライアッシュなどによることが考えられる。一方、自然的な発生源としては、黄砂、土壌、海塩粒子があげられる。

幹線道路周辺地域における粒子状物質調査の結果¹³⁾によれば、Ca²⁺濃度は道路端から離れるにしたがって、その濃度が減少していることが認められ、横浜市のようなCaを大量に発生する固定発生源の存在しない都市部においては大気中のCaは大部分が自動車走行によることが推定されている。このことから、特にCaの大量発生源が存在しない都市域ではCaの発生源は自動車走行に伴う道路ダストが主であると考えられる。

5. まとめ

降水の酸性化現象を解明する調査研究の一環として、降水(昭和58年6月~59年5月)及び粒子状物質(昭和58年6月及び昭和59年1月)に含まれるイオンの分析結果から、主に降水のpHとCa²⁺の関係について検討した結果つぎのことが明らかとなった。

(1) 降水中のCa²⁺、Na⁺、NH₄⁺、Mg²⁺及びK⁺とpHとの関係を調べた結果、Ca²⁺が降水のpHを高める作用をしていることが判った。

(2) 降水を1mm毎に分画採取した結果、Ca²⁺、Na⁺、

Mg^{2+} , K^+ は NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- とは異なり, 初期の降水に対して, 後続の降水でその濃度が著しく減少した。

(3) 大気 の粒子状物質に含まれる $2\mu m$ 以上の Ca^{2+} 成分はウォッシュアウトにより降水に取り込まれていることが判った。

文 献

- 1) 草野一, 渡辺善徳, 鶴田治雄: 酸性降水に関する調査研究(第1報), 横浜市公害研究所報第9号, 39-49(1984).
- 2) 関口恭一, 狩野和男, 氏家淳雄: 前橋市に降ったpH 2.86の雨について, 大気汚染学会誌, 18, 1-18(1983).
- 3) 松本光弘, 市川博, 市村國俊: 奈良における初期雨水と後続雨水のイオン成分の挙動, 全国公害研会誌, 8, 17-26(1983).
- 4) 君島克憲, 仲本正彦, 小沢竹二郎, 根津豊彦: 浦和における降水の化学成分(その3), 第23回大気汚染学会講演要旨集, 262(1982).
- 5) 玉置元則, 平木降年: 神戸地域における雨水中の陽イオンと陰イオンの関係, 日本化学会誌, 2, 300-306(1981).
- 6) 東野達, 平岡正勝, 池田有光: 雨水成分の時間変化と大気汚染との関係, 第18回大気汚染研究全国協議会大会講演要旨集, 308(1977).

7) 薩摩林光, 佐々木一敏: 長野市における降水中の化学成分, 長野県衛生公害研究報告, 1, 59-65(1979).

8) 西条達也, 友部正志, 住谷秀一: 水戸地域の雨水成分について, 茨城県公害技術センター年報第15号, 146-155(1982).

9) 鈴木正雄, 新井久雄, 渡辺善徳, 太田正雄: アンダーセンサンプラーによる浮遊粉じん測定値の精度および使用条件に関する検討, 横浜市公害研究所報第8号, 31-37(1983).

10) 小林英生, 橋本芳一: エアロゾルの粒度分布に対する降水の影響, 第17回大気汚染研究全国協議会大会講演要旨集, 123(1976).

11) M. T. Dana, J. M. Hales: Statistical aspects of the washout of poly-disperse aerosols, *Atmos. Environ.*, 10, 45-50(1976).

12) 宮城県公害技術センター報告書: スパイクタイヤ装着地域における道路粉じん実態調査報告書(昭和57年7月).

13) 新井久雄, 鈴木正雄, 太田正雄, 渡辺善徳: 自動車排出ガスによる道路周辺での大気汚染に関する研究(第8報), 横浜市公害研究所報第8号, 39-51(1983).

酸性降水に関する調査研究(第3報)

一 降水成分の季節変化に関する解析一

鶴田治雄^{*}, 草野 一^{*}, 渡辺善徳^{*}

要 旨

- 横浜市磯子における降水成分の季節変化を、気象条件を含めて解析した結果、次のことが明らかになった。
- (1) 降水成分の重回帰分析を行い、pHを低める因子として SO_4^{2-} 、 NO_3^- を、高める因子として Ca^{2+} を、定量的に得た。 H^+ 濃度の実測値は、得られた回帰式から求めた計算値とほぼ一致した。
 - (2) Cl^- はpH低下への寄与が、 SO_4^{2-} や NO_3^- より小さかったが、寄与の割合が60%以上に及ぶ場合もあることがわかった。
 - (3) 夏期の降水のpHは梅雨時から梅雨明け前後にかけて低かった。また、光化学スモッグ発生後の翌日の降水や大気成層が不安定で活発な対流により形成された雲からの降水でもpHは4より低かった。
 - (4) 冬期においては、pHが4以下では、 NO_3^- の方が SO_4^{2-} よりpH低下に寄与する割合が大きく、夏期と異なった SO_2 や NO_x の酸化過程が示唆された。その1つとして湿った雪による NO_x のとりこみが考えられた。
 - (5) 冬から春にかけてpHが5.6以上となる原因は、黄砂等の土壌粒子が大規模なじょう乱により大気中へ飛散して、降水にとりこまれることであることがわかった。

1. はじめに

第1報¹⁾と第2報²⁾で、横浜市磯子における降水成分の特徴と、pH変動に及ぼすイオン成分、大気中に排出されたエアロゾル中のカルシウムがwash outにより降水中にとりこまれてpHを高める役割を果たしていること、等を明らかにした。

そこで本報告では、主に次の内容を述べる。

- (1) 降水成分の重回帰分析を行って、pHと他のイオン成分との統計的な関係を明確にする。
- (2) pHの季節変化と気象条件について考察する。
- (3) 冬から春にかけてpHが5.6以上と高くなる時に、主に自然界から排出されるCaが果たす役割について述べる。

2. 解析資料

第1報¹⁾で述べているように、横浜市磯子における降水成分のデータ(1983年6月~1984年5月)を用いた。1年間の降水量と降水回数約3~4割の試料が得られており、台風に伴う降水——8月中旬に台風の通過に伴い約280mmの降水があった——を除いて、日本における典型的な気象条件に対応した降水は、全て採取した。なお、例年と異なった特徴は、1984年1月から3月にかけての降水がほとんど雪であったことである。また、1983年10月は、総降水量(150.0mm)の約1割(1降水回数)しか採取しなかったが、降水成分の季節変化の解析に際して、大きな影響を与えなかった。なお、1降水全量のデータは1mm以上のものを用いた。

その他の資料として、AMeDASのデータやひまわりの衛星画像、横浜市内の一般環境大気測定局のデ

^{*} Field experiment on acid precipitation in Yokohama (part III)

— Analysis of seasonal variation of precipitation constituents.

^{*} Haruo Tsuruta, Hazime Kusano, Yoshinori Watanabe, 横浜市公害研究所 大気部門

ータを、随時利用した。

さらに、気象庁が、世界気象機構(WMO)のバックグラウンド大気汚染測定網(BAPMS)の日本の地点である岩手県綾里で実施している、降水成分の測定結果³⁾を用いた。

3. 降水の pH の季節変化

図-1は、磯子における1mm以上の1降水全量のpHの季節変化(1983年6月~1984年5月)を示したものである。降水のpHは、夏期に最低となり冬期に最高となった。

東京都千代田での1973年9月から1983年12月までの1降水全量のpHの季節変化によれば、夏に低く秋から冬に高い傾向があると報告されている⁴⁾。一方、WMOのバックグラウンド大気汚染測定網の1地点である、岩手県三陸地方の綾里で、1975年から1983年まで測定された1ヶ月毎の降水のpH(およびCa²⁺濃度)の年変化を、図-2に示した³⁾。pHはこの8年間に次第に低くなってきており、夏に低く、冬にやや高いという傾向がみられる。一方、米国北東部でMAP3S/RAIN(Multistate Atmospheric Power Product Pollution Study/Regional Acidity of Industrial Emissions)の測定網で実施された、9地点における1976年10月から1979年12月までの降水のpHも、夏に低く冬に高

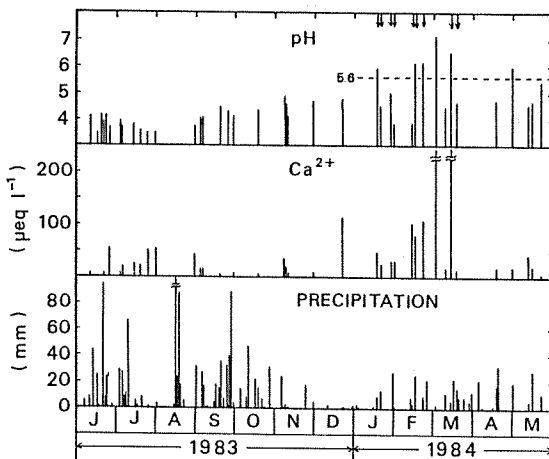


図-1 磯子における1降水全量のpH, Ca²⁺濃度および降水量の季節変化(矢印の降水は、雪またはみぞれを示す)

くなる周期性をもっていることが報告されている⁵⁾。

これらから、降水のpHが、夏に低く冬に高いという現象は、世界的に共通であることがわかる。これは、日射が強く気温が高い夏に、酸化反応が促進されることを示唆している。

4. pHと導電率との関係

図-3は、磯子における1降水全量のpHと導電率(EC)との関係を示したものである。これからpHが約5.0~5.7付近でECは最小となり、pHがそれよりより増加あるいは減少してもECは増加することがわかった。後述するように、pHが低くなるにつれてECが増加する主要因はH⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻の増加であり、pHが高くなるにつれてECが増加する主要因は、Ca²⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻濃度の増加である。

さて、ECが非常に少ない降水は、バックグラウンドの降水と考えられ、CO₂だけが溶解している時の降水のpH値は5.6であるといわれている⁶⁾。それ故、図-3に示されたpHが5.0~5.7付近の雨は、バックグラウンドの雨に近いといえよう。そこで、pHが5.4となった1984年5月23日(降水量11.5mm)の降水成分の変化を図-4に示した。5月23日は、高気圧が日本海と三陸沖にあり、低気圧が関東の南海上を北東へ進んだため、雨が降った。初期1mm目の降水は、Ca²⁺濃度が34 μeq l⁻¹とやや高かったのでpHも6.4であったが、2, 3mm目は各成分とも低くなり、特に4mm目以降の降水は、ECが3.3 μS cm⁻¹, Ca²⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻濃度は各、1, 8, 3 μeq l⁻¹と非常に低

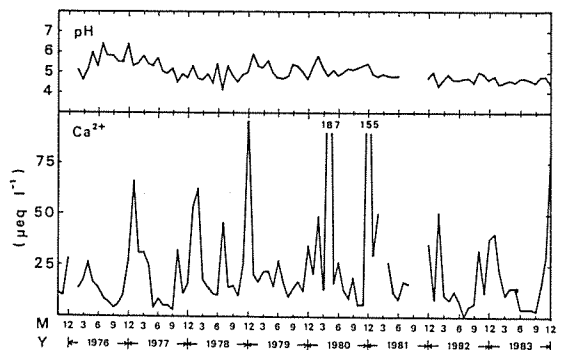


図-2 岩手県綾里における1ヶ月毎のCa²⁺濃度とpHの年変化(1975年10月~1983年12月)³⁾

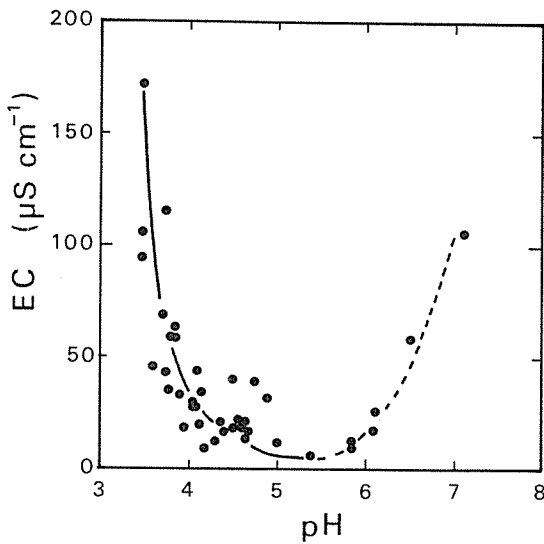


図-3 1降水全量のpHとECとの散布図

かった。それ故、この雨は、汚染物質の少ないほぼ清浄な降水であったといえよう。

5. 降水成分の重回帰分析

第1報¹⁾と第2報²⁾で述べてきたように、降水中の SO_4^{2-} と NO_3^- はpHを低め、 Ca^{2+} はpHを高める作用をしていることがわかった。そこで、これらの関係を総合的に明らかにするために、1mm以上の1降水全量の試料を用いて変数増減法による重回帰分析を行なった。目的変数は H^+ で、説明変数は、陰イオン— SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- —、陽イオン— NH_4^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} —の8個であり、各、当量濃度($\mu\text{eq } \ell^{-1}$)を用いて得られた回帰式を、次に示した。

$$[\text{H}^+] = 0.65 \times [\text{SO}_4^{2-}] + 0.92 \times [\text{NO}_3^-] - 0.96 \times [\text{Ca}^{2+}] + 45 \quad (\text{I})$$

重相関係数Rは、0.80であり、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Ca^{2+} の平均濃度は、各90、48、54 ($\mu\text{eq } \ell^{-1}$)であった。この重回帰分析から、 SO_4^{2-} と NO_3^- がpHを低め、 Ca^{2+} がpHを高める主因子であることが、確認された。また、平均的な濃度の降水の場合にはpHの低下に対する寄与は SO_4^{2-} の方が NO_3^- よりやや大きい、 NO_3^- の増加の方が SO_4^{2-} の増加よりもpHを低める作用が大きいことがわかった。

次に、実測された各イオン濃度から式(I)を用いて推定した H^+ と、実測値の H^+ とを比較した結果を図-5に

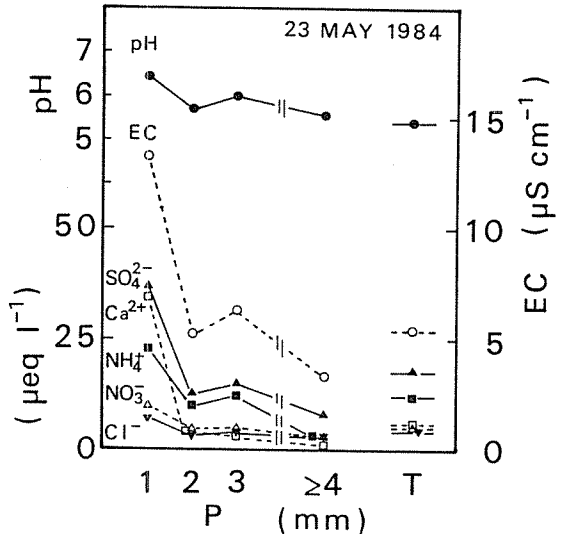


図-4 清浄な雨に近い1984年5月23日の降水成分の変化(横軸は、初期1, 2, 3 mm目, 4 mm以降, およびT—降水全量—の降水を表す)

示した。計算値が実測値よりも非常に低い場合は、主に Cl^-_{xs} (海塩粒子の寄与を差しひいた Cl^- の量)濃度が平均値($27 \mu\text{eq } \ell^{-1}$)より高く NO_3^- 濃度が低い試料である。たとえば、試料No.6と7の Cl^-_{xs} 濃度は各99、53 $\mu\text{eq } \ell^{-1}$ と高く、 NO_3^- 濃度は各19、30 $\mu\text{eq } \ell^{-1}$ と低く、 Cl^-_{xs} 濃度が高い時には、pHを低める因子として無視できないことを示している。ただし、 Cl^-_{xs} 濃度は、その平均値は NO_3^- の約半分と低く、また、その濃度が高くなる頻度は少ないために、重回帰分析では、pHを低める因子にならなかったと推測される。また、計算値が実測値より非常に高い場合は、 NH_4^+ 濃度が平均値($45 \mu\text{eq } \ell^{-1}$)より高いと同時に SO_4^{2-} 濃度も高い試料である。たとえば、試料29は、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 濃度は各107、137 $\mu\text{eq } \ell^{-1}$ で、 SO_4^{2-} の大部分が $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ として存在していたと仮定すると、計算値は SO_4^{2-} を過大に評価していたことになる。なお、 NH_4^+ は、pHを高める因子としては Ca^{2+} ほど重要でないことが確認された。

ところで、Hendry and Brezonik⁷⁾は、1976年6月から1977年7月までの約1年間に、米国フロリダ半島北部のゲーンズビルで採取した降水の試料を用いて、重回帰分析を行って、次式(II)を得た($R^2 = 0.59$)。

$$[\text{H}^+] = 0.56 \times [\text{SO}_4^{2-}] + 0.29 \times [\text{NO}_3^-] - 0.56 \times [\text{Ca}^{2+}] - 0.36 \times [\text{Mg}^{2+}] \quad (\text{II})$$

これらの結果から、 SO_4^- の方が NO_3^- よりpHを低める因子としての寄与が大きいこと、また Ca^{2+} の方が Mg^{2+} よりもpHを高める因子としての寄与が大きいことが報告されている。北米大陸のロッキー山脈以東では、土壌や岩盤の表面の風食作用により大気中に飛散して降水にとりこまれるため、降水中の Ca^{2+} と Mg^{2+} の濃度は相関が強く、また、それらの水平分布は良く似ていることが、報告されている⁸⁾。

さらにBrezonik⁹⁾は、1977年から1978年にかけて、フロリダ州の22の測定地点で得られた降水の資料を用いて重回帰分析を行ない、次式(Ⅲ)を得ている($R^2=0.75$)。

$$(\text{H}^+) = 6.1 + 0.54 \times (\text{SO}_4^{2-})_{\text{XS}} - 0.35 \times (\text{Ca}^{2+})_{\text{XS}} \quad (\text{Ⅲ})$$

降水の酸性を中和する因子として重要な Ca^{2+} は、土壌やダスト粒子中に含まれる炭酸塩と関係していると述べている。

一方、米国東部で、MAP 3 S/RAINの降水データの解析でも、 SO_4^{2-} の方が NO_3^- よりもpHを低める因子として大きく作用していることが、報告されている⁵⁾。

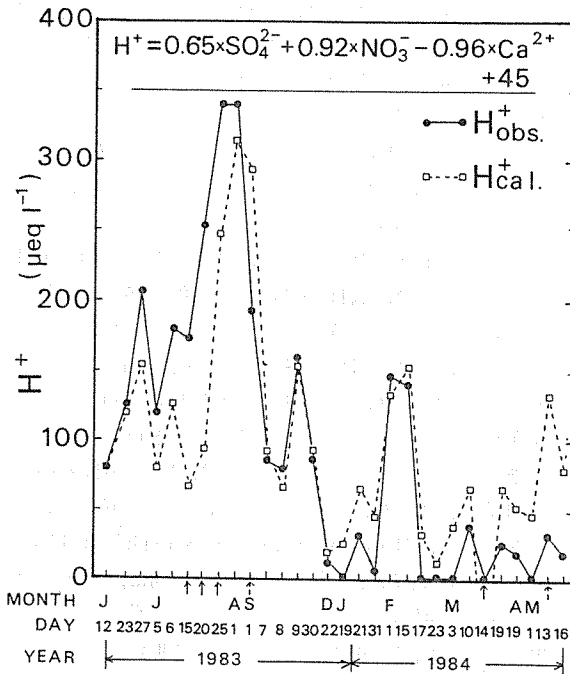


図-5 H^+ 濃度の重回帰式による計算値(H^+_{cal})と実測値(H^+_{obs})の比較
(↑の降水は Cl^- の、↑の降水は NH_4^+ の濃度が高かった)

このように、pHの変動に寄与する主因子は、その地点や地域により異なっており、その主な原因は、自然界および人為的な発生源からの物質の排出割合が異なっているためである。重回帰分析は、降水のpHに寄与する主要な因子を明確にさせるためには有効な方法であるが、これだけで全ての因果関係を説明することが不可能であることはいうまでもない。

6. 夏期における降水成分と気象との関係

日本の夏期の気象の特徴は、2つの異なった型——梅雨型といわれる夏型——があることである。梅雨型は、通常6月から7月前半にかけての期間で、この時の気圧配置は、梅雨前線が本州南岸付近に停滞しており、関東地方は、下層にオホーツク海高気圧からの冷たい北～北東風(いわゆる北東気流)が入りこみ、上層には南寄りの海洋性の暖かい湿った大気が存在して、霧雨が降りやすいという特徴がある。梅雨前線は、低気圧に伴う温暖前線と構造が似ているが必ずしも低気圧を伴わず、また、停滞しやすいことが、温暖前線と異なっている。梅雨明け後は、梅雨前線が北上して北太平洋高気圧が日本をおおい、いわゆる夏型の気圧配置となって、日射が強くなり、光化学スモッグが発生したり、対流性の雲が発達してにわか雨等が降ったりする。

図-1からわかるように、磯子においては、1降水全量のpHは、夏期に最低となり、夏期でも梅雨の前半よりも、後半から梅雨明け後の7月後半から8月にかけての方が低かった。これまで関東地域では、梅雨時に人体被害が発生したこともあって、6月後半の約2週間、酸性降水に関する調査が共同で実施されており、pHが3.5以下という降水が、北関東地域で時々測定されている。しかし、その後の夏期の調査がなされていなかったため、前述した磯子の夏期の結果が、地域的にも経年的にも共通な現象かどうかは、今後の調査によって明らかになるであろう。

なお磯子における夏期の降水のもう1つの特徴は、第2報でも述べているように、1mm毎の分別採取では冬や春と異なって、初期の1mm目でpHが最低となり、後続する降水のpHは次第に高くなっていくことである。

そこで、夏期における典型的な気象条件の例として、梅雨時の北東気流型の降水、光化学スモッグが発生した翌日の降水、および大気が不安定で対流が活発で雷雨となった時の降水について、気象とその降水成分の関係を述べる。

6-1 梅雨期の北東気流時の降水

1983年6月の梅雨の時期、関東地方では6月22日から24日にかけての降水のpHが最も低かった¹²⁾。6月20日から21日にかけて低気圧が本州南岸沿いに通過した後、梅雨前線は八丈島付近まで南下したが、北東気流が関東地方に入りこんだため、雲が発生し、南関東では弱い雨が降り続いた。この日のひまわり画像を写真1に示した。同時刻のアメダスによる地上風を、図-6に示した。筑波山頂(海拔高度876m)は南寄りの風で、上層の暖気流の領域であり、下層の北東気流の厚さが

非常に薄いことがわかる。この期間の関東地方の南北方向の風の鉛直断面の時間変化を、図-7に示した。上空の湿った大気は高さ3kmにまで及んでいたのに、雲の高さはただだか3km前後で、雲の存在する範囲は関東平野の上空だけであった。その後、低気圧が接近してきて23日の午後から24日にかけて、数十mmの降水が関東各地で観測された。この降水のpHは、礫子では図-8に示すように3.8であった。この値は、関東地方では比較的低い値であった¹²⁾。この原因として考えられるのは、測定地点が東京都市域や京浜工業地

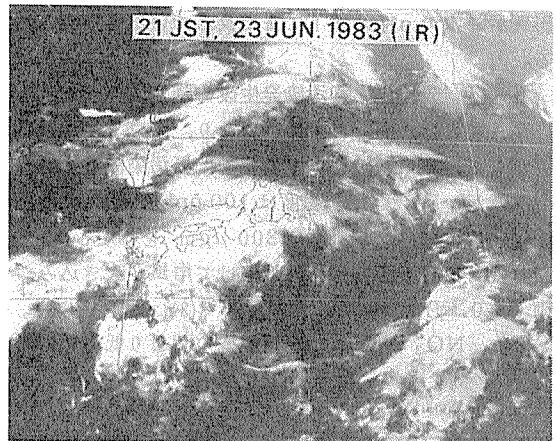
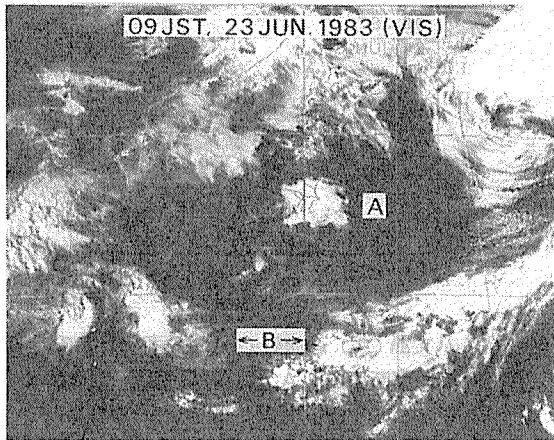


写真1-1 1983年6月23日09時のひまわり画像

写真1-2 1983年6月23日21時のひまわり画像

Aは北東気流の上空に発生した雲, Bは梅雨前線付近の雲

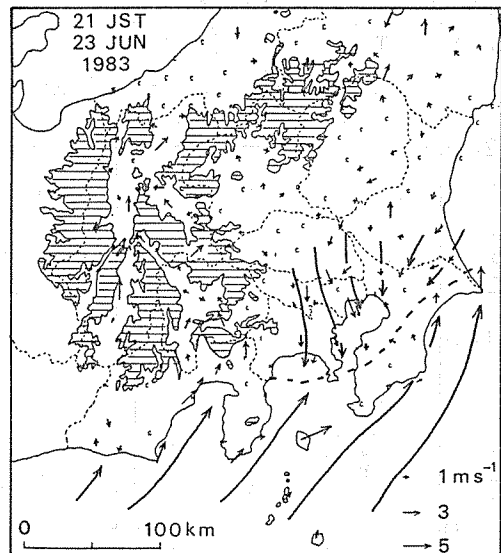
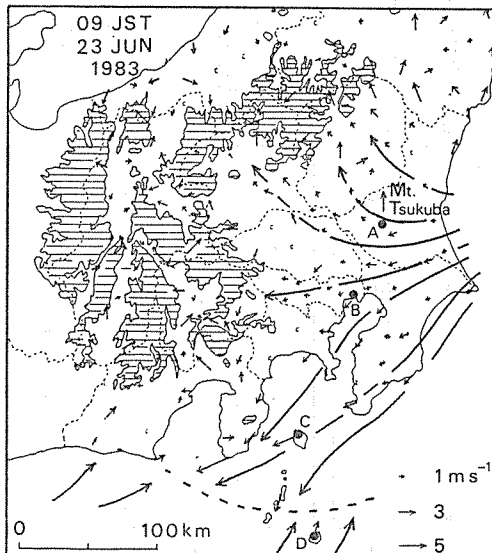


図-6 AMeDASによる地上風(1983年6月, (a)23日09時, (b)23日21時)

A-館野, B-東京, C-大島, D-三宅島

帯の直接の風下側に当たっていたため、汚染物質が雲粒や雨滴にとりこまれたためであろう。しかし、工業地帯の汚染物質が下層の安定層を突き抜けて、上層の暖気流にまで入りこんだかどうかは、気温や風の詳細な鉛直分布がないのでわからない。なお、埼玉や群馬方面でも低い pH が測定されていたので、上層の暖気流により北上していったことも充分考えられる。なお、これらのことは、別の報告書で詳細に検討されている。

このような北東気流型の気圧配置は、梅雨時だけでなく1年を通してしばしば起こるので、磯子は、東京都市域や京浜工業地帯の風下になり、その汚染物質の影響が降水の pH の低下にまで及んでいると推測される。

6-2 光化学大気汚染発生後の降水

7月19日は、梅雨の中休みとなり、東京では真夏日となって、東京と神奈川で光化学大気汚染注意報が発令された。磯子でも O_3 濃度は 100 ppb に達し、光散乱法によるエアロゾル濃度は $300 \mu\text{g m}^{-3}$ を測定した。7月20日は日本海の低気圧に向けて南風が吹き込み、雨 (9.0 mm) となった。図-8-(2) に示すように、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 濃度は、北東気流型の時より低いにもか

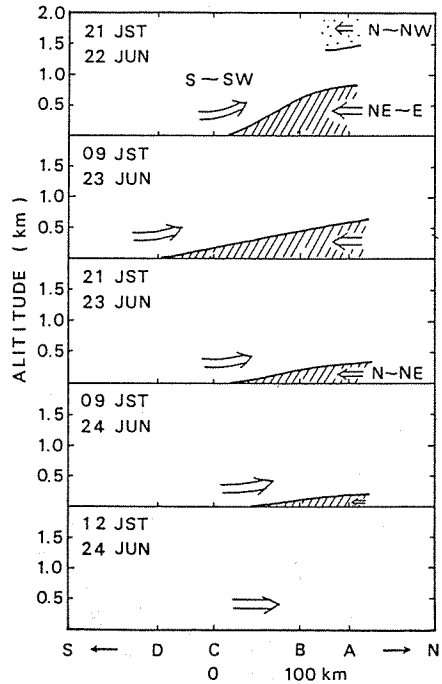


図-7 八丈島(S)と館野(A)間の南北方向の風向の鉛直断面図。A, B, C, Dは図-6を参照のこと(1983年6月22日21時~6月24日12時)

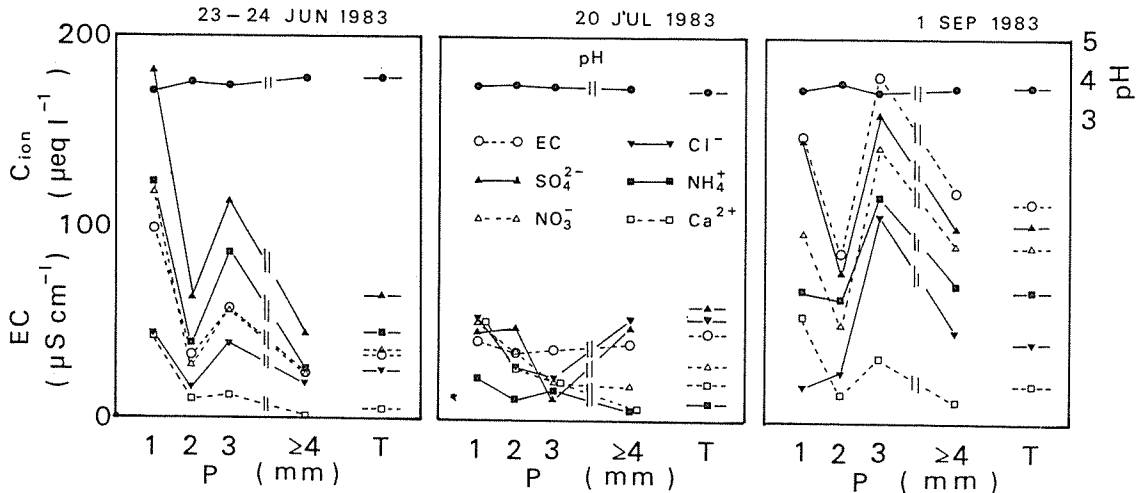
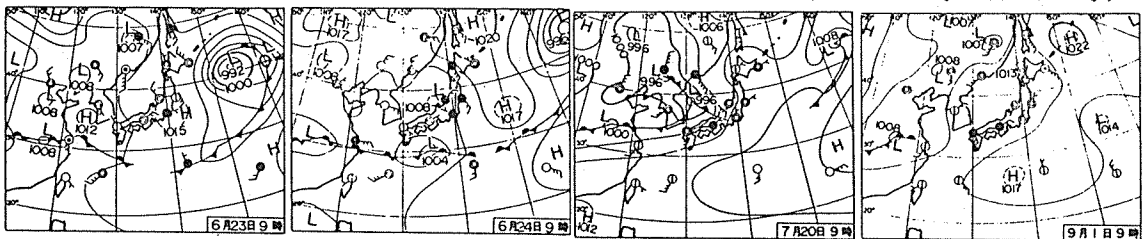


図-8 1983年6月23日-24日, 7月20日, 9月1日の降水成分の変化と地上天気図

かわらず、pHは3.6と同程度で、降水中はほとんど変化がなかった。このことは、光化学反応で生成した HNO_3 や H_2SO_4 が、雨だけでなく雲粒にも効率よくとりこまれたことが考えられる。なお、 NH_4^+ 濃度は、夏期で最低を示し $(\text{SO}_4^{2-} - [\text{NH}_4^+]) / (\text{SO}_4^{2-}) = 0.84$ と最高を示したので、 SO_4^{2-} は、そのほとんどが光化学反応で生成された H_2SO_4 として雲や雨にとりこまれたとも推測される。

6-3 大気成層の不安定時の降水

図-8-(3)に示した9月1日は、夏型の気圧配置であったが、上層に寒気が侵入したため、大気が不安定となって雷雨となった日である。pHは3.6であるが、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 濃度が $50 \mu\text{eq l}^{-1}$ 以上と高く、また、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ の濃度も高かった。活発な対流による降水では、前述した温暖前線型の降水と異なり、激しい上昇およ

び下降気流のために大気はよく混合され、また、汚染物質も上層まで運ばれ雲粒にもとりこまれる。なお、雷により NO_x が生成され、それが雲粒中で NO_3^- になることも考えられる。

以上、3つの気象条件に対して1例ずつ述べたが、各々の特徴は、今後さらに事例解析を重ねる中で、詳細に検討していく予定である。

7. 夏期と冬期における降水のpH低下と陰イオンとの関係

図-9は、夏期における降水中の各の陰イオンと陽イオンの当量濃度を示したものである。平均的には、 SO_4^{2-} 濃度の割合が最も大きく、 Cl^-_{xs} の割合が最も小さい。しかし、 Cl^-_{xs} は7月15日は約60%で、 SO_4^{2-} や NO_3^- よりも大きく、7月20日は SO_4^{2-} とほぼ

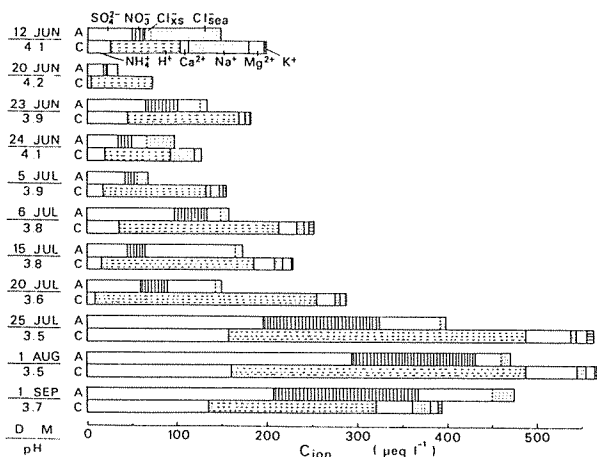


図-9 夏期の1降水全量中の各の陰イオンと陽イオンの当量濃度

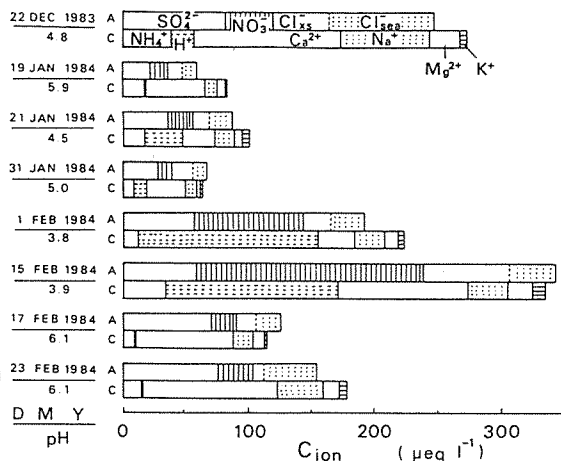


図-10 冬期の1降水全量中の各の陰イオンと陽イオンの当量濃度

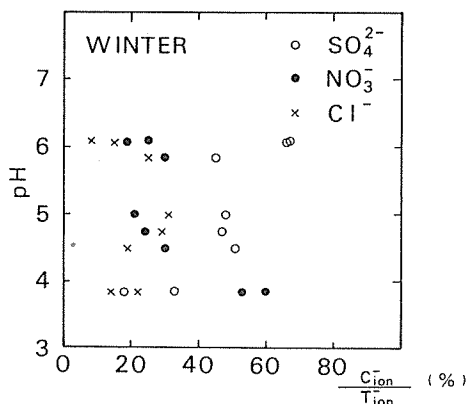
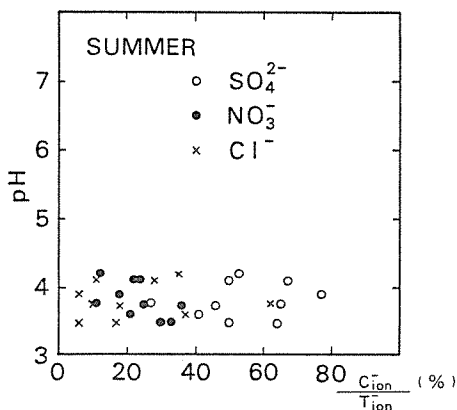


図-11 夏期と冬期における1降水全量中の SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 濃度の全陰イオン濃度(T_{ion})に対する割合 (SO_4^{2-} 、 Cl^- は海塩粒子の寄与を除いた)

等しく、HClの寄与が大きい場合もあることを示している。このことは、前述したように、重回帰分析での実測値と計算値のずれの原因となっており、HClの排出量の大きな発生源が、SO₂やNO_xほど広範囲に存在せず、局所的にあるためと考えられる。つぎに、降水中のNH₄⁺がすべて(NH₄)₂SO₄という形でエアロゾル中に存在していたと仮定すると、実測のSO₄²⁻濃度から(NH₄)₂SO₄に相当するSO₄²⁻の量をさしひいたSO₄²⁻の割合は、図-9に示すように、さらに小さくなり、NO₃⁻と平均的にほぼ等しい割合となる。それ故、降水中のNH₄⁺がどのような形でとりこまれたのか、詳細な検討が必要である。

図-10に、冬の降水中の、各の陰イオンと陽イオンの当量濃度を示した。pHが4よりも低い降水ではNO₃⁻の割合は50%以上で、SO₄²⁻やCl⁻よりもはるかに多い。一方、pHが6.1と高い場合には、SO₄²⁻が60%以上と最も多く、また、NH₄⁺が全量(NH₄)₂SO₄として存在していたと仮定した時、そのSO₄²⁻量の割合は非常に少ない。

そこで、夏期、冬期における各陰イオン濃度の全陰イオン濃度に対する割合をpHとの関係で示したのが、図-11である。これによれば、夏期、冬期ともpHが低くなるにつれて、全陰イオン濃度に対する割合は、次第にNO₃⁻が増加していくことがわかる。しかし、冬期ではpHが4以下だとNO₃⁻>SO₄²⁻となるのに対して、夏期ではpHが3.5まで低くなっても、SO₄²⁻>NO₃⁻である(NH₄⁺が全部(NH₄)₂SO₄として存在していたとしても基本的に変化はない)。これらから、SO₂とNO_xの酸化過程が夏と冬とで異なっていることが考えられる。特にSO₂に関しては、光化学反応で生成するH₂SO₄が、日射量が多い夏に濃度が高いことが、その原因ではないかと考えられる。

次にHClは、前述したように、pH低下への寄与が5割を越える場合を除けば、常に寄与が大きいとはいえないが、1~2割は寄与していると推測されるので、その発生源の調査とともに、今後の検討課題である。

8. 黄砂等の土壌粒子に含まれるCaの、降水のpHへの寄与

第2報²⁾で述べているように、降水中のCa²⁺濃度は高く、Ca²⁺が降水のpHを高める主な因子であることがわかった。このCaは、人為的なもの——セメント工場や、道路におけるアスファルト舗装材や路面表示ペイント等¹³⁾——だけでなく、自然界でも土壌や海水中に含まれており、これらから排出あるいは生成された

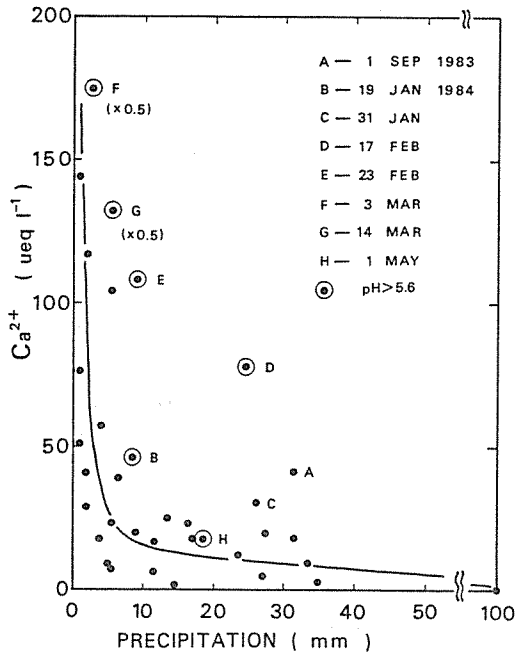


図-12 1降水全量とCa²⁺濃度との散布図(2重丸はpHが5.6より高い降水で、その降水日を図中に示した)

エアロゾルが下層大気中で主にウォッシュアウトにより降水にとりこまれることがわかった。

さて、図-1に示されるように、1月から5月にかけてのpHは、3.8~5のグループと5.6以上のグループに分けられる。後者のグループの降水中のCa²⁺濃度は、前者のグループあるいは他の季節の降水中よりも高かった。ところで一般に、降水量の増加とともに降水成分の濃度は減少することが知られており、礫子における降水中のCa²⁺濃度も、図-12に示すように減少した。しかし、pHが5.6以上の降水のCa²⁺濃度は、平均的な減衰曲線付近の値よりもはるかに高く、降水のCaに対する洗浄作用は下層大気中のウォッシュアウトだけではないことを示している。

これは、大気の大規模なじょう乱によって表層の土壌等が大気中に放出され、雲粒や雨雪にとりこまれることによる。冬から春にかけては、太平洋側では降水が少なく乾燥状態が続くことや、季節風や発達した低気圧により強風が吹きやすいので、エアロゾル中のCa濃度は最も高くなる¹⁴⁾。その典型的な例は、中国大陸で発生する黄砂現象である。

表1は、pHが5.6より高い降水の特徴を示したものである。pHが7.1と最も高かった3月3日の降水(雨一時みぞれ)中のCa²⁺濃度は341 ueq l⁻¹で最

高であった。その前日の3月2日には、黄砂が日本上空に到達し、ひまわりの衛星画像からも黄砂が識別され、横浜気象台でも観測された。それ故、3月3日の降水は、黄砂をとりこんでいたのでCa²⁺濃度やpHが高くなったのである。また、大阪府の池田市でも、3月3日に黄砂まじりの雪が降り、その初期1mm目の降水のpHは、7.33と高い値であったことが報告されている。¹⁵⁾

このように、黄砂現象は広範な地域で観測されることが特徴である。さらに、2月15日に九州で黄砂が観測された後の2月17日に降った雪は、pHが6.1であり、3月12日に春一番の南寄りの強風が吹いた後の3月14日の雪は、pHが6.5と高かった。なお、5月1日の降水(雨)のpHは5.9であったが、Ca²⁺もSO₄²⁻やNO₃も非常に低く、またECも8.9μScm⁻¹と低かったので、むしろ清浄な降水に近かったといえよう。

冬から春にかけての降水は、大規模な気象現象の影響を強く受けるので、日本全体の降水成分を解析することにより、その影響される地域の大きさや降下量等をより正確に把握することが可能となる。図-2に、岩手県三陸地方の綾里において、1975年から1983年まで測定された、1ヶ月毎の降水中のCa²⁺濃度を示した³⁾。毎年、冬から春にかけて周期的にCa²⁺濃度が高くなっていることが、明確に示されている。なお、降下量は、降水量との関係で決定されるので、その季節変化は、明瞭ではない。

さて、黄砂現象は古くからよく知られているが、日本に飛来してきた黄砂粒子の成分の研究は、1970年前後から始まった。¹⁶⁻¹⁷⁾その後、石坂らは、名古屋に飛来した黄砂粒子の粒度分布とその物質の同定を行い、4μm付近にピークを持つ1山型の粒度分布で、主な鉱物は、石英、長石、雲母、緑泥石、カオリナイト、石

膏および方解石(Calcite)等であったと報告している。ここで注目されるのは、CaCO₃から成る方解石が多量に存在することである。Hseung and Jackson¹⁹⁾によれば、中国大陸のゴビやタクラマカン等の砂漠土壌、黄河上流域の黄土等のCaの含有率は約10%である。一方、Bowen²⁰⁾が求めた世界の平均土壌成分では、Caは約1.4%であり、関東地方の火山灰土のCaOは約1.5%前後で、²¹⁾ 神奈川県内の自然土壌中のCaは1.2%²²⁾であった。それ故、中国大陸の黄砂の発生源地域の土壌では、Caの存在割合が日本よりも最大10倍も大きいことがわかった。溝畑²³⁾、鳥根県松江の大気中のエアロゾルを分析して、中国大陸から到達するエアロゾルの総エアロゾル濃度に対する割合は、冬は38%、春には51%にも達すると述べている。黄砂は、日本付近を通過してさらに、ハワイやエニウェトク諸島まで輸送されることがわかってきた。²⁴⁻²⁵⁾ Parrington and Zollerは、ハワイのマウナロアで大気中のエアロゾル中の金属分析を行い、Chemical Element Ballance (CEB)法を用いた結果、エアロゾル中のCaのほとんどは、東アジアからのダスト中に含まれていると述べている。一方、Ichikuni²⁷⁾は、1976年から1977年の冬に仙台で採取した降水中のCa²⁺は、主にアジア大陸の砂漠地帯から到達したものであり、降水中のCa²⁺の役割の重要性を指摘しているが、pHを測定しておらず、直接にpHとCa²⁺濃度との関係については論じていない。

これらから黄砂に含まれているCaが、日本の降水のpHを高める自然界の因子として、重要であることがわかった。

さて、CaCO₃は降水にとりこまれて、酸(H⁺)の存在により次式(Ⅳ)のように溶解する。

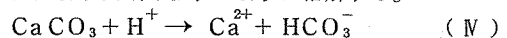


表-1 pHが5.6より高い降水の特徴

年	月日	天気	降水量 (mm)	pH	EC (μScm ⁻¹)	Ca ²⁺ (μeq l ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (μeq l ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (μeq l ⁻¹)	気象の特徴
1984	1. 19	雪	8.5	5.9	11.8	46	20	14	非常に乾いた雪
	2. 17	雪	24.5	6.1	17.0	77	69	20	2月15日に九州で黄砂観測
	2. 23	雪後雨	9.0	6.1	25.5	106	72	28	
	3. 3	雪後みぞれ	2.5	7.1	105.0	341	319	118	3月2日に日本上空で黄砂観測
	3. 14	雪	5.5	6.5	58.0	263	128	59	3月12日に南寄りの強風(春一番)
	5. 1	雨	18.5	5.9	8.9	17	19	4	二つ玉低気圧通過

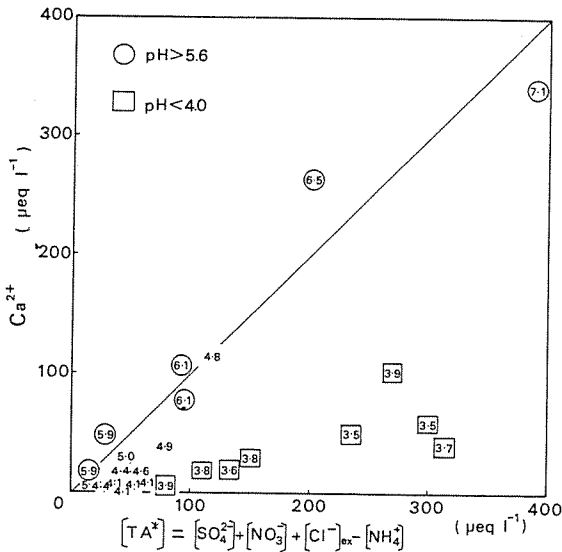


図-13 pHをパラメータとした陰イオンとCa²⁺濃度との散布図(数値はpHで、□のデータは4未満、○のデータは5.6より高いことを示す)

H⁺は、雲や雨・雪にとりこまれたH₂SO₄、HNO₃、HClによってもたらされる。そこで、降水中の海塩粒子やアンモニウム塩として存在可能な陰イオン量をさしひいた、陰イオン濃度(TA)と、Ca²⁺濃度の関係を、pHをパラメータとして図-13に示した。pHが4より低い降水では、TAがCa²⁺よりもはるかに高いが、pHが5.9から7.1へと高くなるにつれて、Ca²⁺だけでなくTAも同程度に高くなっている。このことは、pHが6.1、6.5、7.1の降水は、もしエアロゾル中のCa濃度が非常に少なければ、pHが4より低くなっていたと推測される。ところが、黄砂粒子等を含むCa濃度の高いエアロゾルが、pHの低い雲や雨・雪にとりこまれたために、(Ⅵ)式によって大量のCaCO₃が溶解してpHを高めたのである。さらに、これらの関係は、pHとECとの散布図(図-3)で、pHが6以上でECが再び大きくなっていることを説明し得るものである。

9. 降雪による汚染物質の洗浄効果

1984年の1月から3月にかけて、関東地方での降水はほとんど雪であった。しかも、図-1に示すように、pHが4以下の雪が2回、pHが4~5の雪が4回もあり、5.6以上のpHの降水のグループを除けば、秋と同程度に低いpHの値が測定された。

さて、雪による汚染物質のとりこみの研究は、非常

に数少ない。²⁸⁻³⁰⁾ Murakamiら²⁸⁾によれば、SO₄²⁻粒子については、in-cloud scavengingの寄与は雨の場合で全体の20%、雪の場合で40%であり、降水量に基づく補捉率は雨より雪の方が大きく、海塩粒子、NO₃⁻、SO₄²⁻の順に小さくなった。つまり、雪の場合NO₃⁻粒子の方が補捉率がSO₄²⁻よりも大きいことを示している。また、Chang³⁰⁾は、理論計算により、HNO₃ガスのscavengingは、雨よりも雪の方が大きいとしており、最近のHuebertら³¹⁾の雪によるHNO₃ガスの除去に関する観測結果と一致した、と述べている。

さて、第2報²⁾で述べられているように、1984年1月18日から1月22日にかけて、降雪の採取分析と同時にガス及びエアロゾル濃度の連続測定を行なった。その結果、図-10に示すように1月19日の雪のpHは5.9で、1月21日の雪のpHは4.5であり、前者のpHが後者よりも非常に高い原因の1つは、Ca²⁺濃度が前者の方が2倍も高かったためである。

さらにガスを加えて考察をしてみよう。前者の雪中のSO₄²⁻、NO₃⁻濃度は後者の雪の約半分と低かった。ところで、1月19日の降雪量は21cmであったが、降水量はわずか8.5mmであったのに対し、1月21日の雪は積雪11cm、降水量13.5mmであった。即ち、前者は水分の少ない乾いた雪、後者は水分の多い湿った雪であった。乾いた雪へのHNO₃ガス等のとりこみは少ないが、湿った雪へのガス吸着は大きいと考えられる。それ故、1月19日の乾いた雪のpHが高かった原因の一つとして、ガスの吸着がほとんどなかったこともあげられる。一方、1月21日の湿った雪では、エアロゾルだけでなくガスの吸着効果が大きかったと考えられる。図-14は、1月18日から1月22日までの大気中のO_x、SO₂、NO、NO₂、NH₃、HCl濃度の連続測定結果である。なお、大気中のHNO₃濃度はppbレベル以下であったので、NO_xも雪にとりこまれていると考えられる。

このことは、2月1日、15日の雪のpHが約3.8と低く、雪の中のNO₃⁻濃度がSO₄²⁻濃度より高いことから推測されることである。雲粒や雨によるNO₂のscavengingは、Lee and Schwartz³¹⁾の計算によれば、非常に少ないとされている。本調査の結果、雪によるNO_xのscavengingは非常に重要であることが示唆された。このことは、Chang³⁰⁾も同様に理論計算値と実測値との比較から、推測している。

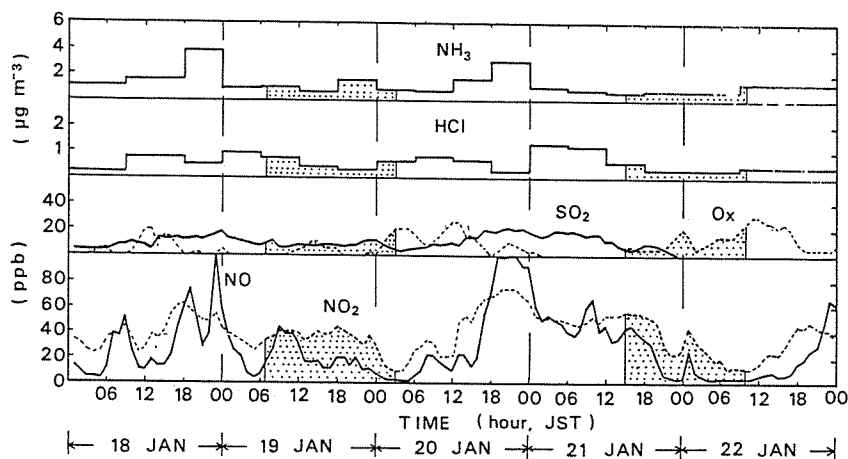


図-14 1984年1月18日～22日の大気中のガス濃度の日変化

10. ま と め

横浜市磯子で採取された1年間(1983年6月～1984年5月)の1降水全量の降水成分の季節変化の解析を行い、次の結果を得た。

(1) pHは、夏期の梅雨時から梅雨明け前後に最も低くなった(最低は3.5)。また、冬から春にかけてpHは最も高く(最高7.1)となったが、pHが3.8と低い降水も2例あった。

(2) 降水のpHとECとの関係は、pHが5～5.7では、ECは $10\mu\text{Scm}^{-1}$ よりも小さく最小となり、pHがさらに高くなると、ECは再び増加した。この時のECは、主に Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- によるものであった。

Jungeは、清浄な地域で CO_2 だけを考慮した降水のpHは5.6になることを理論的に示したが、今回の結果は、それとほぼ対応していた(ECの最低値は $5.3\mu\text{Scm}^{-1}$ で、pHは5.4)。

(3) pHの季節変化の主因子を明らかにするために、9種類のイオン成分を用いて重回帰分析を行なった。その結果、pHを低める因子として、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- が、高める因子として Ca^{2+} が得られ、第1報と第2報で述べたことを、定量的に明確にした。 SO_4^{2-} 、 NO_3^- が平均濃度の降水の場合には SO_4^{2-} の方が NO_3^- よりやや寄与が大きい、 NO_3^- 濃度の増加の方が SO_4^{2-} の増加よりpHを低める作用が大きいことがわかった。なお、 H^+ の実測値と重回帰式から求めた計算値との違いは、 Cl_x^- や NH_4^+ が関係していることが明らかになった。

(4) 梅雨時で気圧配置が北東気流型の時、磯子のpHは4より低くなったが、その原因として、風上側の東京都市域や京浜工業地帯からの汚染物質が降水(あるいは雲粒)にとりこまれていることが推測された。

(5) 梅雨明け後の、光化学スモッグが発生した翌日や大気成層の不安定な日の降水のpHも4より低くなり、大規模な鉛直方向の対流による雲粒による酸性ガスのとりこみも大きく影響していることが推察された。

(6) 冬期においても降雪時のpHは4より低くなる場合があった。この原因として、雪による NO_x のとりこみを考慮しないと、pH低下を説明できないと考えられる。

(7) Cl_x^- も、pH低下に約1～2割程度は寄与していると推測された。また、例数は少ないが、 Cl_x^- 、即ちHClがpH低下に約4～6割も寄与している場合があることが推測された。

(8) 降水中の NH_4^+ は、エアロゾル中の $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ という形で降水にとりこまれた割合が多いと推測され、その分だけ SO_4 のpH低下への寄与が小さくなると考えられた(量的な把握は得られなかった)。

(9) 冬から春にかけてpHが5.6以上に高くなる降水が、5回測定された。その主因子は Ca^{2+} で、その発生源としては、道路ダストやセメントやセメント工場だけでなく、黄砂等の土壌粒子の寄与が大きいことがわかった。

11. 今後の課題

第1～3報でわかったことは、まず、降水のpHの変化に寄与する因子として何が重要なかがはっきりしたことである。次に、pHを高める主因子の Ca^{2+} がエアロゾルのウォッシュアウトによって降水にとりこまれることがわかり、その現象の規模としては、都市域や日本全体を考える必要があることである。さらに、

SO₄²⁻, NO₃⁻, そして割合は小さいがCl⁻も、pH低下へ寄与していることがわかった。そして、夏と冬とで、SO₂やNO_xの酸化過程、それらの酸化物質やHClの、雲や降水へのとりこみ機構が異なっていることが推測された。

これらの解析結果をふまえて、今後実施すべき課題を述べる。まず、ガスとエアロゾルの、雲粒や雨・雪にとりこまれる機構を明らかにする。そのためには、地上だけでなく同時に上層で、ガスとエアロゾルおよび雲粒・雨粒中の各物質の濃度を測定する。さらに、測定物質として、SO₂やNO_xの酸化過程を支配するH₂O₂, HCHO, O₃等の濃度を測定する。また、土壌粒子の寄与を明らかにするために、降水および乾性降水物中の水溶性物質だけでなく不溶性物質の濃度を、測定する。一方、種々の気象条件下における降水の汚染機構を明らかにする。また、東京都市域や京浜工業地帯の降水への影響を把握するために、関東地方の規模で、また、黄砂等の大規模な現象については日本というスケールで、調査・解析を行っていく予定である。

文 献

- 1) 草野 一, 渡辺善徳, 鶴田治雄: 横浜市における降水成分の調査研究(第1報) — 横浜市における酸性降水の現状 —, 横浜市公害研究所報, №9, 39-49(1984).
- 2) 渡辺善徳, 草野 一, 鶴田治雄: 横浜市における降水成分の調査研究(第2報) — 都市域における降水に含まれるカルシウムの動態 —, 横浜市公害研究所報, №9, 51-57(1984).
- 3) 気象庁海洋気象部: 海洋観測速報(№9~№28), (1976~1984).
- 4) 古明地哲人, 小山 功, 門井守夫: 降水中化学成分の長期的推移とその特性, 東京都公害研究所年報, 1984, 79-86(1984).
- 5) The MAP3S/RAINE Research Community: The MAP3S/RAINE precipitation chemistry network: statistical overview for the period 1976-1980, *Atmos. Environ.*, **16**, 1603-1631(1982).
- 6) Junge, C.E.: Air chemistry and radioactivity, Academic Press, New York (1963).
- 7) Hendry, C.D. and P.L. Brezonik: Chemistry of precipitation at Gainesville, Florida, *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 843-849 (1980).
- 8) Munger, J.W. and S.J. Eisenreich: Continental-scale variations in precipitation chemistry, *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 32A-42A (1983).
- 9) Brezonik, P.L.: Acid precipitation and its effects on Florida lakes: where do we stand after seven years of research? Acid deposition causes and effects (Government Institutes, Inc.), 70-89 (1983).
- 10) 関東地方公害対策推進本部大気汚染部会, 一都三県公害防止協議会: 湿性大気汚染調査報告書(昭和56年度) (1983).
- 11) —————: 湿性大気汚染調査報告書(昭和57年度) (1983).
- 12) —————: 湿性大気汚染調査報告書(昭和58年度) 現在作成中.
- 13) 新潟県公害研究所: 道路粉じんによる大気汚染実態調査報告書, p16 (1984).
- 14) 横浜市公害研究所: 浮遊粉じん・ばいじんに関する総合調査報告書, 横浜市公害研究所資料 №46, (1983).
- 15) 田口圭介, 井上香織, 吉村健一郎, 林 秀夫: 大阪府池田市の雨のpHについて, 大阪府公害監視センター所報(調査研究編第7号), 89-97 (1984).
- 16) Ishizaka, Y.: On materials of solid particles contained in snow and rain water: part 1., *J. Meteor. Soc. Japan*, **50**, 362-375 (1972).
- 17) Ishizaka, Y.: On materials of solid particles contained in snow and rain water: part 2., *J. Meteor. Soc. Japan*, **51**, 325-336 (1973).
- 18) 石坂 隆, 小野 晃, 角脇 怜: 日本上空に飛来した砂塵の性状とその発源地, *天気*, **28**, 651-664 (1981).
- 19) Hseung, Y. and M.L. Jackson: Mineral composition of the clay fraction: III. of some main soil groups of China, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **16**, 294-297(1952).
- 20) Bowen, H. J. M.: Trace elements in biochemistry, Academic Press, p30 (1966).

- 21) 関東ローム研究グループ：関東ローム — その起源と性状 — (築地書館). 242-254 (1965).
- 22) 神奈川県臨海地大気汚染調査協議会：昭和58年度神奈川県臨海地区大気汚染調査報告書, 現在印刷中
- 23) 溝畑 朗：大気浮遊粒子状物質の発生源寄与率, 大気汚染研究協会関東支部浮遊粒子状部会, 1-4 (1983).
- 24) Shaw, G.E.: Transport of Asian desert aerosol to the Hawaiian Islands, *J. Appl. Meteorol.*, **19**, 1254-1259 (1980).
- 25) Darzi, M. and J. W. Winchester: Aerosol characteristics at Mauna Loa Observatory, Hawaii, after east Asian dust storm episodes, *J. Geophys. Res.*, **87**, 1251-1258 (1982).
- 26) Parrington, J.R. and W. H. Zoller: Diurnal and longer-term temporal changes in the composition of atmospheric particles at Mauna Loa, Hawaii, *J. Geophys. Res.*, **89**, 2522-2534 (1984).
- 27) Ichikuni, M.: Calcite as a source of excess Calcium in rain water, *J. Geophys. Res.*, **83**, 6249-6252 (1978).
- 28) Murakami, M., C. Hiramatsu and C. Magono: Observation of aerosol scavenging by falling snow crystals at two sites of different heights, *J. Meteor. Soc. Japan*, **59**, 763-771 (1981).
- 29) Murakami, M., T. Kimura, C. Magono and K. Kikuchi: Observations of precipitation scavenging for water-soluble particles, *J. Meteor. Soc. Japan*, **61**, 346-358 (1983).
- 30) Chang, T. Y.: Rain and snow scavenging of HNO₃ vapor in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, **18**, 191-197 (1984).
- 31) Huebert, B. J., F. C. Fehsenfeld, R. B. Norton and D. Albritton: The scavenging of nitric acid vapor by snow, paper presented at the 4th International Conference on Precipitation Scavenging, Dry Deposition and Resuspension, Santa Monica, California (1982).
- 32) Lee, Y. N. and S. E. Schwartz: Evaluation of the rate of uptake of nitrogen dioxide by atmospheric and surface liquid water, *J. Geophys. Res.*, **86**, 11971-11983 (1981).

植樹帯による減音効果の研究(第1報)

— 挿入損失としての物理的効果 —

鹿島教昭^{*}, 中村俊亮^{*}, 田村明弘^{**}

要 旨

本研究の目的は市街地一般道路に設置される植樹帯の減音効果について、物理的な面と心理的な面から究明することである。本報は物理的減音効果について実験的研究結果をまとめたものである。公園等の植樹帯(実験1)と更地に植栽した植樹帯(実験2)の減音効果を植樹帯の有無による挿入損失(音圧レベル差)として求めている。実験結果を以下に要約する。

- 1) 植樹帯は音に対してローパスフィルタである。
- 2) 1kHz前後の中音域でみかけの増幅が認められる。これは直接音と地表面からの反射音との干渉で生じる過剰減衰を植樹帯がその散乱効果で妨げるためである。
- 3) 音の通過方向に対して葉量を増すと高音域の挿入損失が大きくなる。
- 4) 挿入損失は植樹帯が形成する音の影の領域に出現するために、植樹帯の高さの増加はその領域を拡大する。

1. はじめに

道路交通騒音は都市における典型的公害であり、道路の拡幅、延長に伴ない騒音公害の影響範囲も広がり被害人口も多くなっている。しかも自動車、特に大型車の低騒音化は技術的に困難な段階に達しつつある。また市街地の一般道路においては、堀割り道路や遮音壁等の対策も道路の用途や構造上採用され難い。

このように多くの問題を含む道路騒音対策の一つに植樹帯が挙げられる。道路周辺の植樹帯は排気ガス^{1,2)}を吸着し大気を浄化するばかりでなく、道路景観の向上^{3,4)}とともに道路騒音を低減することが期待できる。また都市の“緑”には心理的効果が認められるといわれる⁵⁾。心理的効果とは、緑が人間の感性を経て与える心理面での効果であり、雑踏から離れて緑に囲まれると、安らぎを覚える等が良い例である。このような緑には、また、道路騒音に対しても心理的減音効果をもたらすと期待できる。

諸外国においては、物理的減音効果についてジャン

グル⁶⁾、広大な森林や畑地等を対象に研究され、植樹帯^{7,8)}や樹林帯のそれも研究されるようになってきている⁹⁾。また実験室実験も行われ、樹木の吸音率や葉の音による共振現象^{10~12)}等が研究され、樹木¹³⁾や葉¹⁴⁾の模型化も実施されている。しかし実在の森林や樹林帯を利用した研究は総じてスケールの大きな樹林帯等を対象としており、また測定もやや大雑把であり我国の実状に相当とはいえない。

本研究は市街地の一般道路に植樹帯を設置する場合を想定し、その植樹帯の減音効果を物理、心理の両面から明らかにすることが目的である。著者等は公園等に実在する植樹帯を利用するとともに、更に植樹帯の樹種、植樹帯の幅(以下樹帯幅とする)、高さの減音に対する効果を知るために更地に植栽した植樹帯の物理的減音効果(挿入損失)を詳細に測定、検討し、新しい知見を得た。本報ではこれら植樹帯の挿入損失について報告する。なお本報は文献17)及び18)を要約し加筆したものである。

Study on effect by planting belts on noise attenuation (1st Report)

— Physical effect as insertion loss —

* Noriaki Kashima, Toshiaki Nakamura 横浜市公害研究所騒音振動部門

** Akihiro Tamura 横浜国立大学工学部建築学科

2. 実験1 公園等に実在する植樹帯の挿入損失

2-1 測定方法

実験に用いた音源はフルレンジスピーカであり、スピーカ軸線に直角な面ではほぼ無指向性を有する。またスピーカ軸線を含む面において中高音域の指向特性を改善するため反射板を取付けた。図-1に測定系列を、図-2にスピーカ軸線に直角な面の指向特性を示す。このスピーカを植樹帯前方2mの距離（水平距離、以下同じ）に上向きに配置した。音源の地上高さは $H_s = 0.3\text{m}$ である。音源を中心として、植樹帯に平行なマイクロホン1と植樹帯をはさんだマイクロホン2が直角となるように設けた。原則として音源と各マイクロホンとの距離は6mであり、各々のマイクロホンの地上高さは $H_r = 1.5\text{m}$ である。

上記の測定系列で音源から発生させた広帯域ノイズ

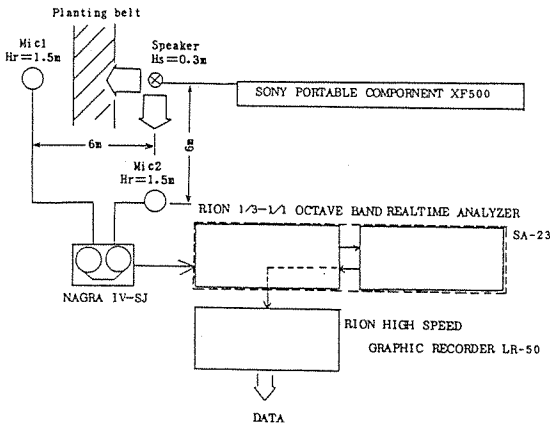


図-1 実験1の測定系列

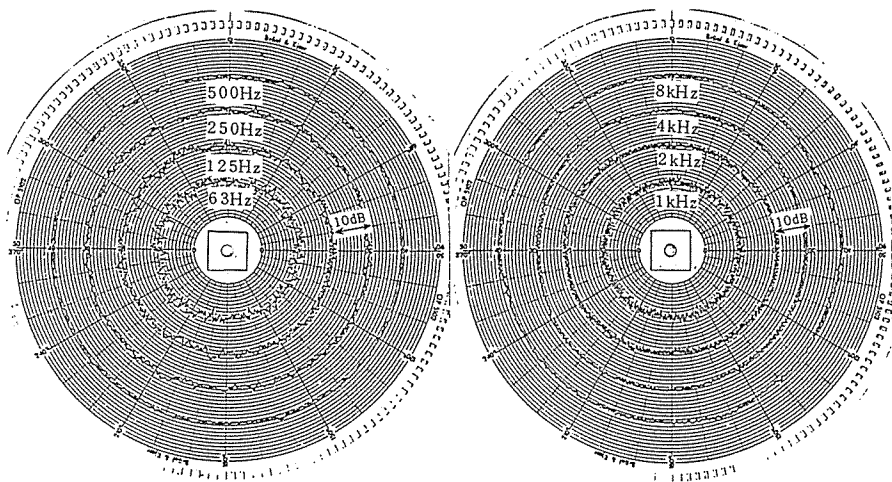


図-2 スピーカ軸線に直角な面の指向特性

表-1 実験1 測定対象植樹帯の一覧

測定場所	測定日	No.	樹種	大略寸法 高さ×幅	地表面の状況 Blank側 植樹帯側	
三ツ池公園	57.10.22	1	ツツジ	1.38×1.50	アスファルト 土	
		2	サングジュ	1.11×0.70	アスファルト 土	
		3	チャノキ	0.75×0.65	アスファルト 土	
		4	ツツジ	1.90×3.40	土 土	
大船公園	57.10.29	1	アセビ	1.20×1.60	砂利土 草地	
		2	ツツジ	1.11×3.80	土 土	
	57.11.12	3	ヒュウガミズキ	1.20×2.00	砂利土 硬い土	
		4	トベラ	1.50×2.00	硬い土 土	
57.12.1	5	ツバキ	1.50×1.00	アスファルト 土		
	6	イヌツゲ	3.90×3.30	草地 草地		
三ツ池 築港公園	57.11.12	1	ツバキ+ツツジ	2.60×2.30	アスファルト 草地	
大船フラワ センター	57.12.7	1	カイズカイブキ	2.30×1.20	アスファルト 土	
		2	レイランドヒノキ	0.80×0.52	アスファルト 土	
		3	ライトグリーン	1.17×0.60	硬い土 土	
		4	サザンカ	1.55×0.60	土 土	
		5	サングジュ	1.40×0.90	アスファルト 芝地	
野島公園	57.12.9	1	サザンカ ツツジ	1.45×1.45 0.90×1.40	アスファルト アスファルト	アスファルト 土
山下公園	57.12.9	1	サングジュ	1.20×0.70	土 土	
常盤台公園	57.12.1	1	ツバキ	1.70×1.40	硬い土 硬い土	
		2	ツバキ	1.45×0.80	硬い土 硬い土	

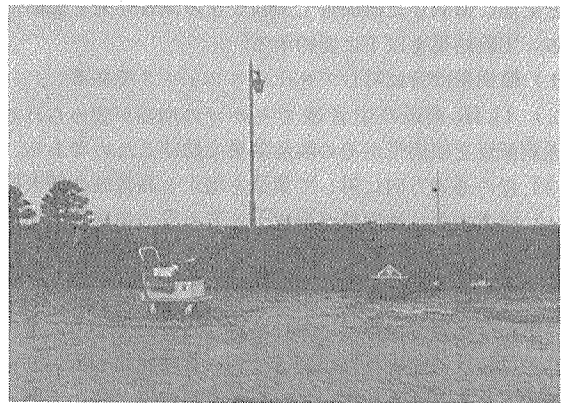


図-3 実験1 測定対象植樹帯例
(山下公園, サングジュ)

を30秒間、数回データレコーダに録音し、後日これを研究室で時定数10秒で1/3オクターブ分析した。植樹帯による挿入損失はマイクロホン1で得られたレベルからマイクロホン2のレベルを差引いて求めた。なお測定は気象条件による影響を避けるため、日中晴天または曇り、風は無風あるいは微風時に実施した。

2-2 測定対象の植樹帯

測定対象とした植樹帯は樹高1 m以上、樹帯幅0.5 m以上のものを原則とし、音の反射を考慮して地表面の段差の少ないものを選定した。また樹種による挿入損失の差を知るため多種類の植樹帯を選んだ。表-1に測定対象とした植樹帯を示す。また図-3に植樹帯の一例として横浜市中区山下公園のサンゴジュを示す。

2-3 実験1の結果と考察

図-4に63 Hzから10 kHz

までの1/3オクターブバンドごとの挿入損失を示す。音が植樹帯を通過して減衰した場合をプラス、逆に増幅した場合をマイナスで表現している。定性的にみると樹帯幅が2 m以上となる三ツ池公園No.4(ツツジ)、大池公園No.2(ツツジ)、同No.4(トベラ)、同No.6(ツゲ)、三ツ境楽老公園(ツツジ+ツバキ)では概ね2 kHz以上の高音域で大幅に減衰する傾向がある。また樹帯幅は広くないものの、大船フラワーセンターNo.5と山下公園の両サンゴジュにも2 kHz以上の高音域で大きな減衰が認められる。これはサンゴジュの葉が他の樹種に比べ大きく、音に対する散乱効果が大きいと考えられる。

挿入損失の一般的傾向は、250 Hz以下では増幅と減衰の幅が概ね2 dB以下であり、ほとんど効果のないことが判る。250~500 Hzでは2~4 dBの減衰がみられる。そして500 Hz~1 kHz、1 kHz~2 kHzの一方あるいは両方を中心として2~4 dBの増幅を示す場合が多く、この場合増幅は500 Hz~1 kHzの方が大きい。2~4 kHz以上の高音域では周波数が高くなるに伴い挿入損失も大きくなる。こ

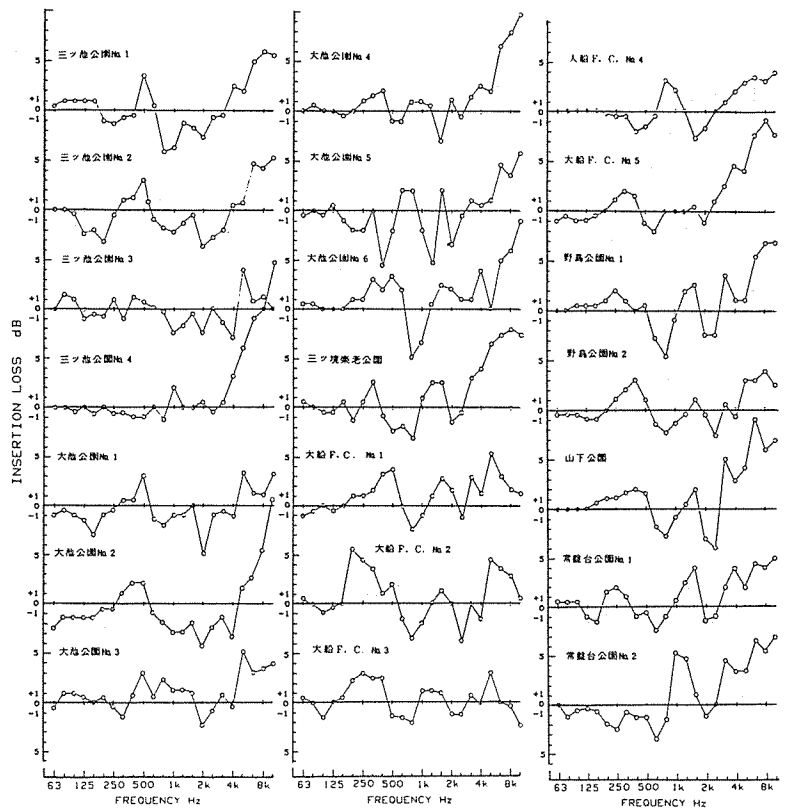


図-4 実験1 植樹帯別挿入損失

れは周波数が高く波長が短くなるに従い、植樹帯による散乱の効果が大きくなるためである。

なお図-4から樹種、樹帯幅、樹高による挿入損失の差を定量的に明確にすることは困難である。これは測定現場の状況がそれぞれに異なり、特に地表面の硬軟による反射音の強度の差が影響しているためと思われる。また対象の植樹帯は概して小規模であり、これも挿入損失の差を定量的に把握できなかった原因と考えられる。

3. 実験2 更地に植栽した植樹帯の挿入損失

更地にツバキとキンモクセイ(以下モクセイと略す)の植樹帯を設け、それらの樹帯幅と樹高を変化させ挿入損失を測定した。また植樹帯端部における音の回折の影響も調査した。表-2に実験に用いたツバキとモクセイの物理特性を示す。

3-1 測定方法

図-5に挿入損失測定の音源、植樹帯、受音点の配置を示す。植栽前に各受音点でBlank測定を行い、そ

のレベルから植栽後の同位置におけるレベルを引き挿入損失を得た。実験1に使用した音源用スピーカを実験1同様植樹帯前方2m上向きに、音源の地上高さ0.3mに設置する。ただし実験2では、入力音源に雑音発生器と100VACアンプを用い、実験の正確を期すためスピーカへの入力には電圧計で、スピーカからの出力は騒音計で監視した。表-3にツバキとモクセイの植樹帯の測定条件を示す。なお各植樹帯の長さ10mと植栽密度6.7本/m²は一定である。

図-6に植樹帯端部における音の回折現象の測定方法を示す。樹帯幅3m、樹高1.8mのツバキの植樹帯を対象に、植樹帯端部を0mとし0.5mの位置から植樹帯をはさんだ音源と受信点を順次植樹帯中央部(端部から5m)まで植樹帯に平行に移動させ測定した。音源は植樹帯前方2m、地上高さ0.3mにあり、受信

表-2 実験2 ツバキとモクセイの物理特性

樹種	ツバキ	モクセイ
葉の長さ	mm 63.9	69.5
葉の幅	mm 31.7	26.6
葉の面積	mm ² 1331.1	1217.0
葉の枚数	枚/本 1728.2	1326.3
葉面積	m ² /本 2300	1.614
葉の質量	g/本 890	630
幹直径 (高さ 0 m)	40.9	47.5
mm (高さ 0.5 m)	27.2	24.5
(高さ 1.0 m)	19.2	14.1

表-3 実験2 植樹帯の測定条件

測定日	測定対象		備考
	ツバキ 高さ 幅 m	モクセイ 高さ 幅 m	
57.11.18	Blank ※ 1.8 1.5	Blank ※ 1.5 1.5	測定後幅1.5mに植栽 測定後幅3mに植栽
57.11.19	1.8 3.0	1.5 3.0	
57.11.25	1.8 3.0	1.5 3.0	端部における音の回折
57.11.26	1.5 3.0	1.0 3.0	測定前刈込み 測定後幅1.5mに植替え
57.11.27	1.5 1.5 1.5 1.5	1.0 1.5 —	SP. ツバキ前方1m及び4m
58.1.11	1.5 1.5	—	SP. 横向き 測定後刈込み
58.1.12	1.25 1.5 1.25 1.5	— —	SP. 横向き 測定後ツバキ長さ10m除去
58.1.13	Blank Blank	— —	SP. 横向き

注) スピーカは原則として植樹帯前方2m上向きである。
※地上1mと2mで測定せず。

点は音源からの距離6m、地上高さ1.5mの位置である。また図-7に植樹帯の全景を示す。

3-2 実験2の結果と考察

3-2-1 挿入損失の分布

図-8に樹帯幅3m、樹高1.5mであるツバキの植樹帯の挿入損失を距離別、高さ別に例示する。

図中250Hz以下では挿入損失が-2dB~5dBであり、概ねプラスである。しかし、ここに図示はしないが、他のツバキやモクセイの植樹帯の結果を併せみると挿入損失に増幅や減衰はほとんど認められず、

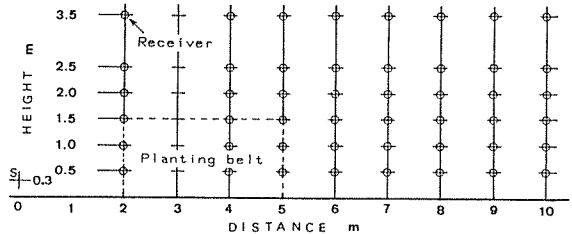


図-5 実験2 音源、植樹帯、受信点の配置

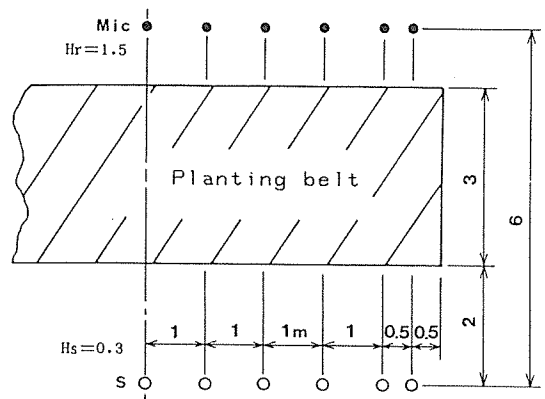


図-6 実験2 植樹帯端部の回折音測定法



図-7 実験2 植樹帯全景

250 Hz 以下では植樹帯は音に対して何等作用を及ぼさないとはいえる。

2 kHz を超えると音は大幅に減衰し、例えば距離 6 m、地上高さ 1.5 m での 8 ~ 10 kHz では挿入損失が 30 dB に達する。

500 Hz ~ 2 kHz の中音域では第 1 に顕著な最大増幅（下に凸）が見られ、それより高周波数側に第 2 の増幅が再び出現する。例えば距離 10 m、地上高さ 1.5 m の場合では第 1 の最大増幅が 1 kHz に、第 2 の増幅が 2.5 kHz に認められる。挿入損失における増幅現象は他の研究例^{7, 10, 16}) にも報告されているが、その原因は明らかにされていない。この現象については次の図-9 の結果とともに 4 節で検討する。ここでは、直接音と地表面からの反射音との干渉で生じる過剰減衰を植樹帯がその散乱効果で相殺し、その結果として増幅現象が出現すると述べるにとどめる。

図-9 は図-8 をもとに、1/3 オクターブバンドの代表的周波数について挿入損失の空間分布を示したものである。ここでは挿入損失に関して、距離を表わす垂線をゼロとし左側をプラス（減衰）に右側をマイナス（増幅）としている。

1 kHz では受音点の高さによって増幅と減衰が顕著に認められ、増幅域は植樹帯直後より出現し、植樹帯より後方に行くに従い上昇し、かつその範囲も広がっている。また 4 kHz 及び 8 kHz では減衰が非常に大きい。植樹帯後方

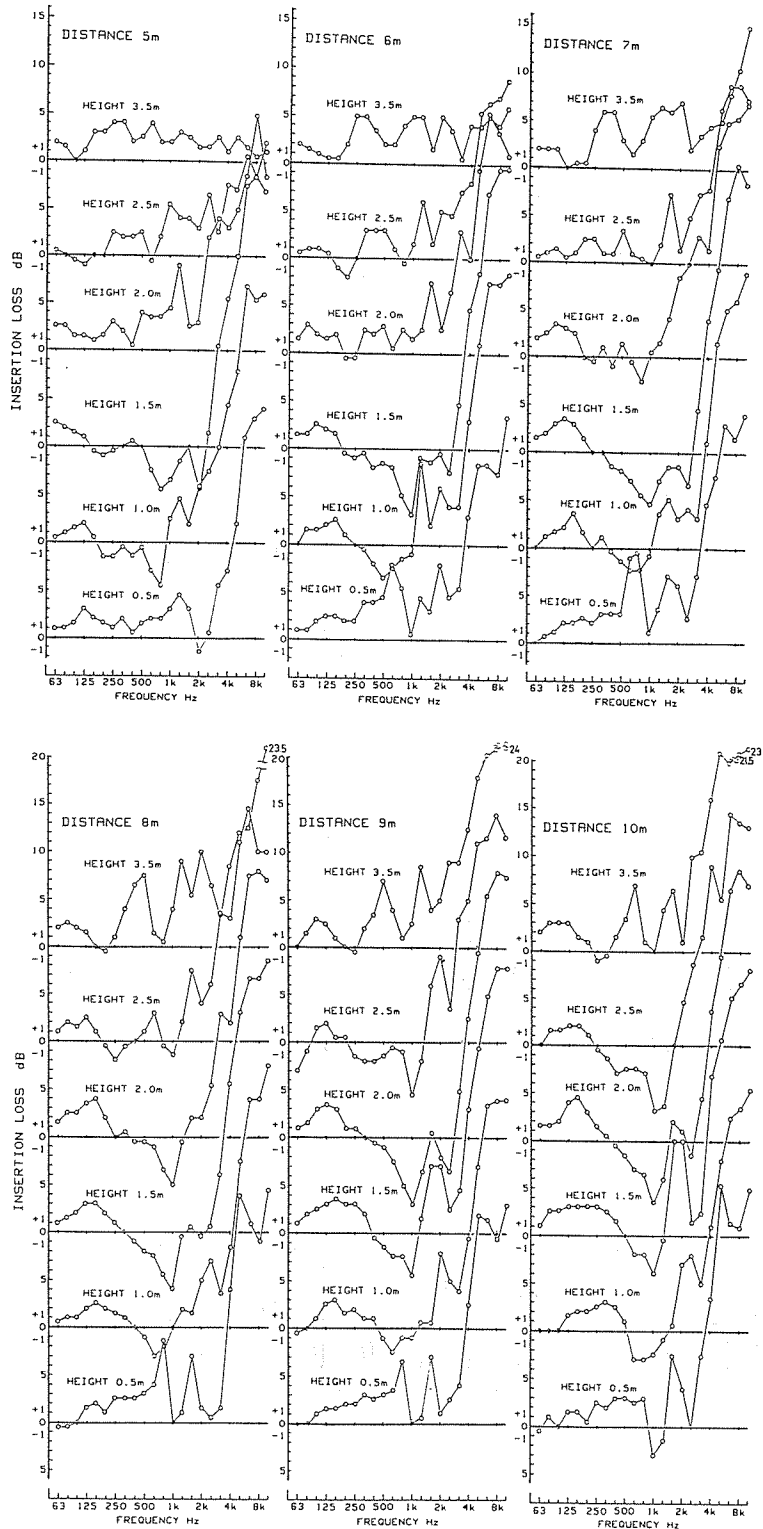


図-8 距離別高さ別挿入損失
(ツバキ H=1.5 m, w=3 m)

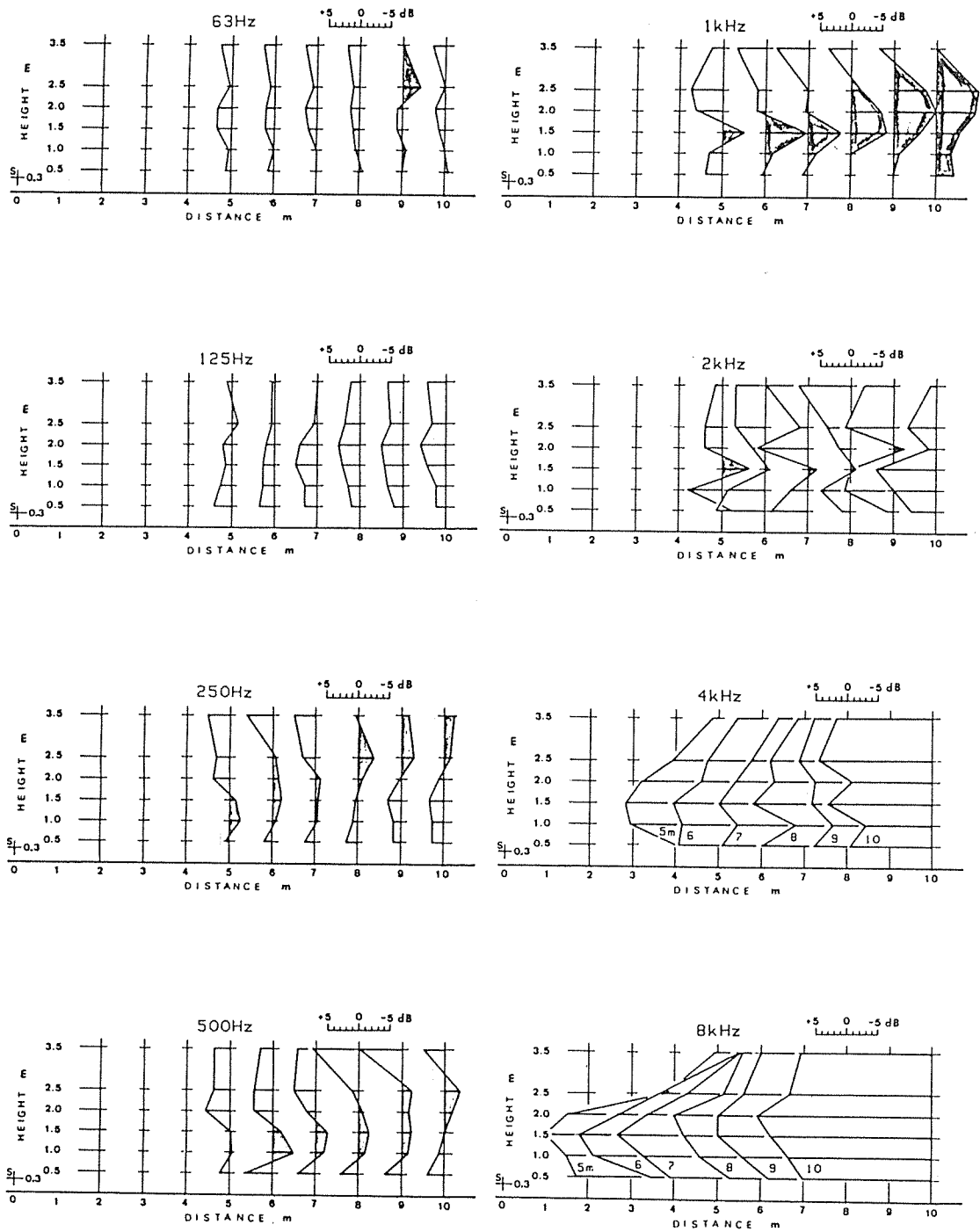


図-9 周波数別挿入損失の空間分布
(ツバキ $H=1.5\text{ m}$, $w=3\text{ m}$)

8~10mでは受音点位置 3.5 m の高位置でも 0.5m の低位置でも同程度に減衰するのに対して、植樹帯に近づくに従い高位置での減衰は小となっている。つまり高音域では、植樹帯は音に対して障壁の機能を有し、植樹帯により音の影となる部分では高音域の音は大幅に減衰する。

以上のように植樹帯は音に対してローパスフィルタであり、低音域の音には余り作用を及ぼさない。しかし音が植樹帯を通過すると擦過音等の高音域の音は大幅に減じられ、丸みを帯びた音に感じられるようになる。

3-2-2 樹種による挿入損失の差

図-10に共に樹帯幅 3 m, 樹高 1.5 m であるツバキとモクセイの挿入損失とその差を示す。3.15 kHz 以上ではツバキの方が減衰が大きく、その差は 8 kHz では 9 dB にも達している。中音域ではモクセイの方が増幅が小さく、みかけ上効果がある。これらはツバキの総葉面積 (2.3 m²/本) がモクセイのそれ (1.614 m²/本) より広いために、前者では高音域におけるツバキの散乱効果が大きくなること、後者ではそれだけツバキの方がより強く過剰減衰を妨げることから生じると考えられる。

3-2-3 植樹帯の幅による挿入損失の差

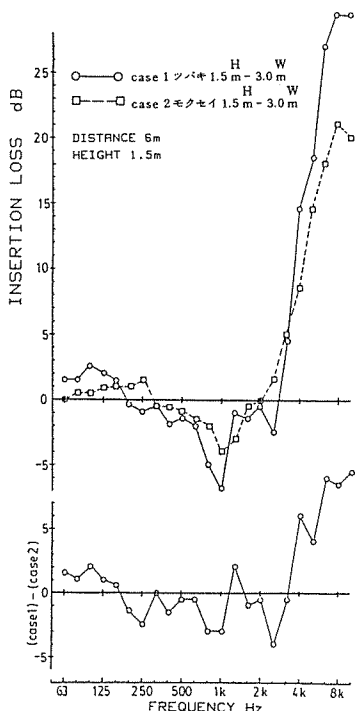


図-10 樹種別挿入損失とその差
(H = 1.5 m, w = 3 m)

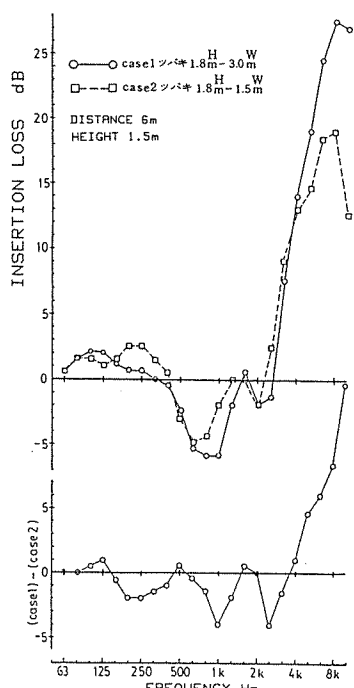


図-11 樹帯幅別挿入損失とその差
(ツバキ H = 1.8 m)

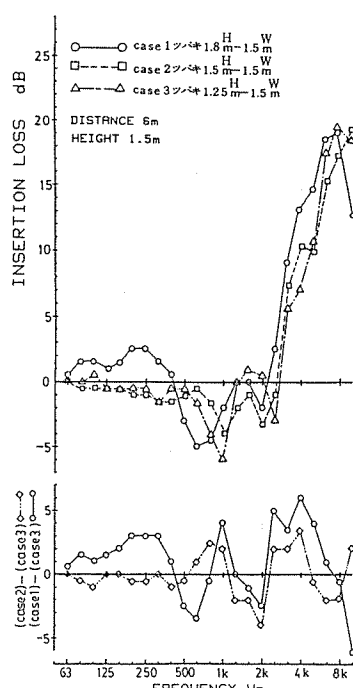


図-12 樹高別挿入損失とその差
(ツバキ w = 1.5 m)

図-11に樹帯幅が 1.5 m と 3 m のツバキの挿入損失を示す。樹高は共に 1.8 m と同一である。1 kHz を中心とした帯域では樹帯幅の広い方が増幅も大きくなる傾向がある。一方 4 kHz 以上では樹帯幅と減衰が関係し、高音域になるに従い樹帯幅の広い方が減衰も大きくなる。これは植樹帯の拡幅が音の進行方向に対して葉面積を増し、3-2-2と同様 1 kHz 付近では植樹帯が強く過剰減衰を相殺すること、高音域では音に対する葉の散乱効果が増大することで説明できる。500 Hz 以下においては樹帯幅の狭い方が効果がある結果であるが、挿入損失そのものが小さいため樹帯幅による差を論ずることは困難である。

3-2-4 植樹帯の高さによる挿入損失の差

図-12に樹帯幅が 1.5 m と同一であり、樹高を 1.25, 1.5, 1.8 m と変化したツバキの植樹帯による挿入損失を示す。500 Hz ~ 1 kHz において挿入損失の差を比較すると、樹高 1.8 m と 1.5 m の場合には 630 Hz を中心に樹高の低い 1.5 m の方が効果があり、樹高 1.5 m と 1.25 m の場合には 800 Hz を中心に逆に樹高の高い 1.5 m の方が効果がある。高音域では樹高を変えても挿入損失の差は余りなく、一定の傾向は認められない。つまり樹高は挿入損失そのものには余り影響を与えない。しかし 3-2-1 で述べたように、樹高

は植樹帯により音の影となる部分の形成に寄与し、その部分に挿入損失が生じる。従って樹高の高いものほど挿入損失が生じる領域を拡大する。

3-2-5 植樹帯端部における音の回折

図-13に音の回折現象を挿入損失で示す。回折現象の影響が見られるのは植樹帯端部から0.5mの位置であり、特に4kHz以上では他の位置に比べ顕著に減衰が小さくなっている。高音域では本来植樹帯の散乱効果が大きく減衰が大であるが、植樹帯端部になるに従い減衰に寄与する散乱効果がなくなり回折の影響が大きくなり結果として減衰が小さくなる。

一方2.5kHz以下では植樹帯端部から1mの位置では全て増幅であるが、0.5mの位置では減衰傾向を示し1kHz以外は全て減衰となっている。これも植樹帯端部から1mの位置よりは0.5mの位置の方が植樹帯の散乱効果が小となり、地表面による過剰減衰を強く相殺できないためと考えられる。

4. 中音域に発生する植樹帯による増幅のメカニズム

1kHz 周辺の中音域で増幅現象が生じているがこ

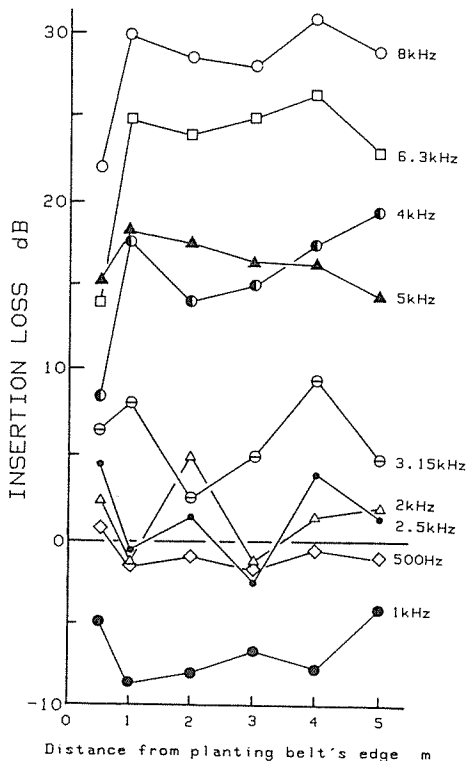


図-13 植樹帯端部における回折音の影響

の原因として次の3つのことが考えられる。

- 1) 植樹帯の中を通過した音と植樹帯の上端部で回折した音とが干渉する。
- 2) 植樹帯の葉が音と共振する。
- 3) 直接音と地表面からの反射音との干渉で生じる過剰減衰が植樹帯の散乱により妨げられる。

1) が原因であるならば、仮に周波数 f で増幅していれば n を整数として $n \cdot f$ なる周波数で増幅するはずである。次に 2) が原因であるならば、植樹帯後方の各受音点で一様に増幅するはずである。しかし図-4, 図-8, 9 を見れば明らかなようにこれらの事実はない。

3) は植樹帯が無い場合には地表面による過剰減衰が生じ距離減衰以上に減衰があるが、植樹帯を挿入すると植樹帯が音の位相を乱し過剰減衰を相殺するために見かけ上増幅する現象である。

一般に音源が地表面近くに存在する場合、地表面近くでは直接音と反射音によって干渉が生じる。地表面が硬い場合には干渉周波数 f_n と伝搬経路差 δ (反射音経路と直接音経路との差)、音速 c の間には次の関係がある。

$$f_n = \frac{2n+1}{2} \cdot \frac{c}{\delta} \quad n=0, 1, 2, \dots \quad (1)$$

音源から受音点までの水平距離を一定とすれば、受音点の地上高さが高いほど δ は大きくなり、式から明らかなように f_n は低周波数側に移行する。また地上高さを一定とすれば音源から遠方となるに従い δ は小さくなり、 f_n は高周波数になる。図-14は各受音点での干渉周波数 f_0 を示したものである。図中の破線は $1/3$ オクターブ中心周波数 800Hz と 1250 Hz を示したものである。この破線にはさまれた部分は 1 kHz を中心とする帯域が干渉周波数となる領域を示し、これは遠方になるほど上昇しその範囲も上下方向に拡大している。この事実と先の図-9 に示した 1 kHz の増幅領域の分布とが非常に良く合致する。

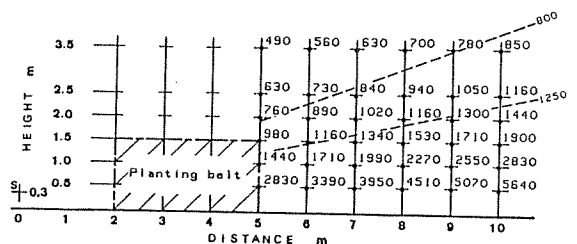


図-14 各受音点における干渉周波数 f_0 Hz

図-15, 16は樹高1.5m, 樹帯幅1.5mのツバキの植樹帯を対象にスピーカ放射面を植樹帯に向け(指向特性は上向きより良好)測定した植樹帯による挿入損失と, Blank測定による距離減衰量から逆2乗則による距離減衰量を引いて求めた地表面による過剰減衰である。

図-15は音源からの距離6m, 地上高さ1.5mの結果である。第1の過剰減衰のピークは1.25kHzに生じ, 第2のピークは3.15kHzに生じている。一方挿入損失における谷も全く同一の周波数に生じており, 1.25kHzでは増幅現象となっている。しかし3.15kHzの高音域では, 過剰減衰を相殺するものの植樹帯による散乱効果が大きく, 挿入損失そのものは減衰となっている。またこの場合に(1)式を適用すると $f_0 = 1.16\text{kHz}$, $f_1 = 3.48\text{kHz}$ となり, 実測のそれらにほぼ等しい。図-16は距離10m, 地上高さ1.5mの結果であり, 図-15と同様の説明が可能である。ただしここでは(1)式による干渉周波数は $f_0 = 1.9\text{kHz}$, $f_1 = 5.7\text{kHz}$ である。

このように植樹帯がその音の散乱効果により音波の位相を乱し, 地表面に起因して存在する過剰減衰を相殺すると仮定すると, 1kHz周辺で見かけの増幅が出現した実験1及び2の現象を最も合理的に説明でき

る。

5. 道路周辺に実在する植樹帯の挿入損失例

実際に道路周辺にある植樹帯を利用し道路騒音に対する挿入損失を調査した。昭和58年6月1日に神奈川県大和市をほぼ南北に貫通する県道藤沢町田線(2車線)で測定を実施した。現場の状況を図-17に示す。道路端から歩道内に植えられた植樹帯は, 長さ約50m, 幅約1.7mであり, その樹種は主に車道側から高さ2mのサンゴジュと高さ1.2~1.5mのツツジである。

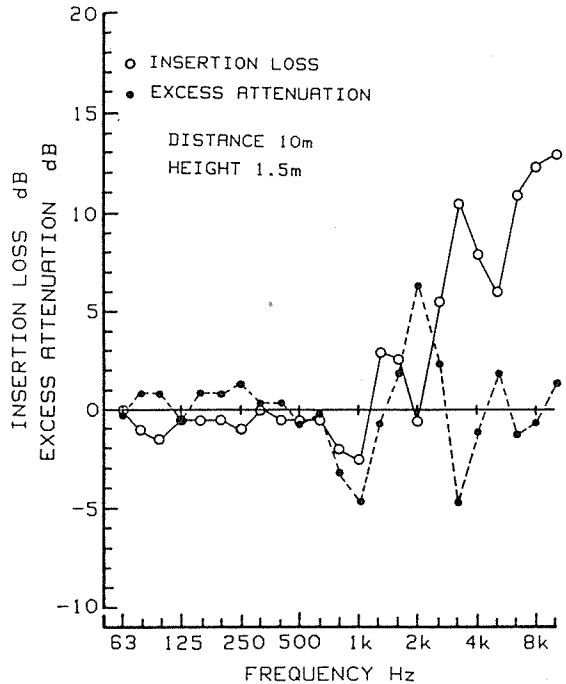


図-16 地表面の過剰減衰と植樹帯の挿入損失
(ツバキ H=1.5m, W=1.5m)
($f_0 = 1.9\text{kHz}$, $f_1 = 5.7\text{kHz}$)

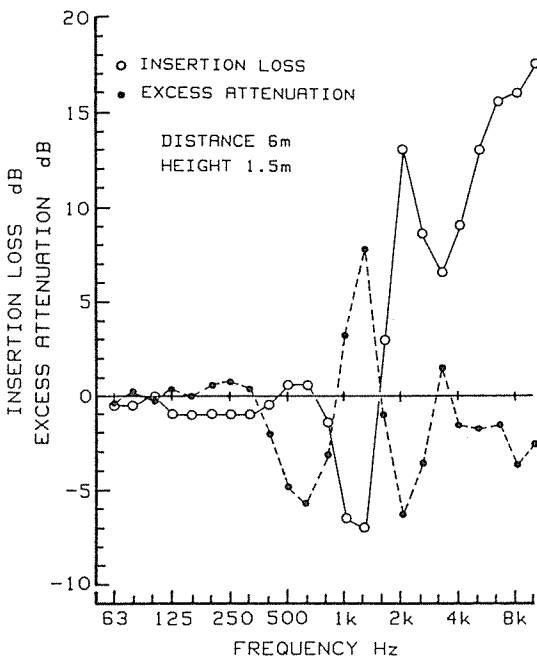


図-15 地表面の過剰減衰と植樹帯の挿入損失
(ツバキ H=1.5m, W=1.5m)
($f_0 = 1.16\text{kHz}$, $f_1 = 3.48\text{kHz}$)

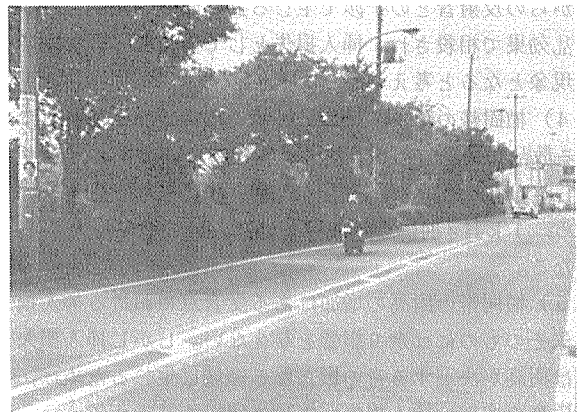


図-17 県道藤沢町田線と植樹帯

マイクロホン1とマイクロホン2を近接車線の中央から6m離れた歩道上高さ1.5mに設置した。マイクロホン1は植樹帯をはさみ、マイクロホン2は植樹帯の切れ目で車が見通せる位置である。近接車線のみを1台の車が通過する場合を対象に録音し、マイクロホンの直前を通過したと思われるピークを分析し、マイクロホン2と1との差から挿入損失を得た。分析対象は暗騒音の影響を受けない場合の15台であり、内訳はバイク4台、乗用車3台、トラック8台である。

結果を図-18に示す。挿入損失の最大値と最小値の差は5~20dBにもなりバラツキが大きい。原因としては音源の高さが車種によって異なっていること、車とマイクロホンの距離が一定しないこと、マイクロホン1と2が約25m離れておりその間に車の走行条件が変化すること等が考えられる。しかし挿入損失を平均値で見ると、6.3~2kHzまではほとんど増幅、減衰はなく、それ以上の高音域では周波数が高くなるほど減衰も増大することは実験1、2と同じ傾向である。

6. まとめ

植樹帯の物理的減音効果(挿入損失)に関して、公園等の植樹帯と更地に植栽した植樹帯を用いた実験から次のことが明らかとなった。

- 1) 植樹帯は音に対して基本的にローパスフィルタであり、その上限周波数は1kHz~2kHzにあると考えられる。
- 2) 2kHz以上の高音域では植樹帯の散乱効果により音は周波数が高くなるに従い大きく減衰する。8kHz~10kHzでは減衰量は20~30dBにも達し、植樹帯は高周波音に対して障壁の機能を持つ。
- 3) 1kHz前後の中音域において見かけの増幅が認められる。これは植樹帯が無い場合に直接音と地表面からの反射音との干渉で生じる過剰減衰が植樹帯の散乱効果で相殺され、挿入損失として求めるときに増幅現象となると考えられる。
- 4) 植樹帯の葉量、植樹帯の幅の増大は植樹帯が有する散乱効果を強め高音域で大幅な音の減衰をもたらす。しかし、それだけに一層強く過剰減衰をも相殺するため、1kHz前後の周波数での見かけの増幅も大きくなる。
- 5) 植樹帯の樹高の増加はある受音点における挿入損失そのものには余り影響を与えない。しかし挿入損失は樹高が決定する音の影となる領域に生じるために、樹高の増加は挿入損失が生じる領域を拡大する。

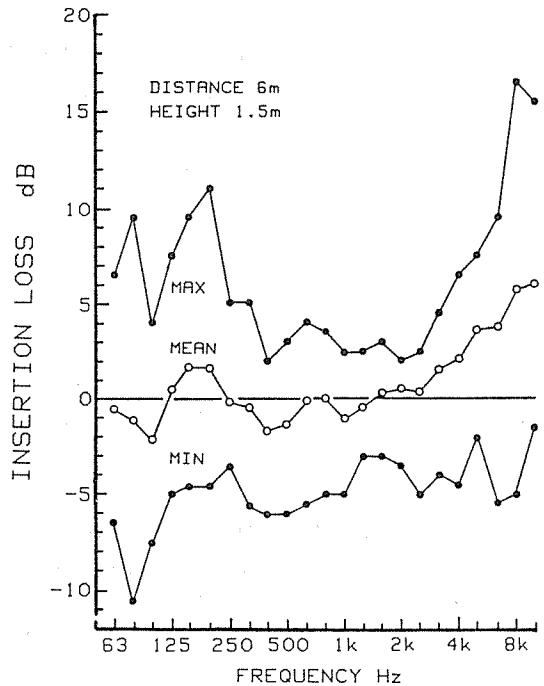


図-18 道路周辺植樹帯の挿入損失

7. おわりに

本調査研究は、昭和57年度から59年度までの3年間の計画で実施している。本報では57年度の研究結果を主体に植樹帯による音の挿入損失に限定して報告した。今回の研究から挿入損失に関してほぼ定性的に明らかにすることができた。今後植樹帯を騒音対策として活用するためには、引続き植樹帯の物理量と挿入損失との関係を定量的に明確にするための実験を実施し、かつ実際の植樹帯から得られた挿入損失の性質を検証する必要がある。このため58年度からは詳細な模型実験を実施している。

なお、この研究に関して既に学会等に発表した報告を文献19)から23)に挙げておく。

謝 辞

最後に、本研究の実施に際し、多大なる御協力を頂いた横浜市緑政局中部公園緑地事務所の吉田哲夫氏と清水富士男氏、多くの実験を遂行された横浜国立大学学生中丸直実君(現広島市役所)、及び早くポータブルアンプを使用させて下さった東京大学生産技術研究所橋研究室に深く感謝します。

文 献

- 1) 三沢 彰：沿道空間における環境緑地帯の構造に

- 関する基礎的研究, 千葉大学園芸学部学術報告, 第30号, 128-142 (1982).
- 2) 高原栄重: 環境緑地 I 都市緑地の計画, 5刷, 鹿島出版会, 108-122 (1979).
- 3) 足立義男, 田原嘉和: 道路整備のための住民意識の把握手法, 土木技術資料, 24(10), 535-539 (1982).
- 4) 芹沢 誠, 田代順考: 好ましい道路植栽形式に関する心理的考察, 土木技術資料, 24(12), 664-669 (1982).
- 5) 新田伸三: 環境緑地 II 植栽の理論と技術, 5刷, 鹿島出版会, 5-7 (1981).
- 6) C.F.Eyrling: Jungle acoustics, *J. Acoust. Soc. Am.*, 18, 257-270 (1946).
- 7) T.F.W.Embleton: Sound propagation in homogeneous deciduous and evergreen woods, *J. Acoust. Soc. Am.*, 35, 1119-1125 (1963).
- 8) D.E.Carlson, O.H.McDaniel and G.Reethof: Noise control by forests, *Proc. Inter-Noise 77*, B576-B586 (1977).
- 9) D.Aylor: Noise reduction by vegetation and ground, *J. Acoust. Soc. Am.*, 51, 197-205 (1972).
- 10) M.J.M.Martens: Noise abatement in plant monocultures and plant communities, *Applied Acoustics*, 14, 167-189 (1981).
- 11) J.Kragh: Pilot study on railway noise attenuation by belts of trees, *J. Sound and Vib.*, 66(3), 407-415 (1979).
- 12) J.Kragh: Road traffic noise attenuation by belts of trees, *J. Sound and Vib.*, 74(2), 235-241 (1981).
- 13) M.J.M.Martens: Foliage as low-pass filter: Experiments with model forests in an anechoic chamber, *J. Acoust. Soc. Am.*, 67(1), 66-72 (1980).
- 14) M.J.M.Martens: Absorption of acoustic energy by plant leaves, *J. Acoust. Soc. Am.*, 69(1), 303-306 (1981).
- 15) R.Bullen and F.Fricke: Sound propagation through vegetation, *J. Sound and Vib.*, 80(1), 11-23 (1982).
- 16) 渡辺敏夫, 山田伸志: 植物による遮音・吸音・散乱, 音響学会建築音響研究会資料, AA-04(1983, 2).
- 17) 横浜市公害研究所: 道路周辺の植樹帯による物理的及び心理的減音効果に関する研究 — 中間報告 —, 公害研資料No.49 (1983, 3).
- 18) 鹿島教昭, 田村明弘: 植樹帯による減音効果 — 物理的効果 —, 音響学会騒音研究会資料, N-8306-5 (1983, 6).
- 19) 鹿島教昭, 田村明弘: 植樹帯による物理的減音効果, 音講論集 II, 521-522 (1983, 10).
- 20) 鹿島教昭, 田村明弘: 植樹帯による物理的減音効果 その2, 音講論集 II, 413-414 (1984, 10).
- 21) 田村明弘, 鹿島教昭: 植樹帯による減音効果 — 心理的効果 —, 音響学会騒音研究会資料, N-8310-1 (1983, 10).
- 22) 田村明弘, 鹿島教昭: 植樹帯による心理的減音効果, 音講論集 II, 523-524 (1983, 10).
- 23) 田村明弘, 鈴木弘之: 植樹帯による心理的減音効果 その2, 音講論集 II, 411-412 (1984, 10).

コイ (*Cyprinus carpio*) の血液性状に及ぼす 塩化ナトリウムの影響 (第2報)

樋口 文夫*

要 旨

淡水魚であるコイを高濃度の塩化ナトリウム (NaCl) に直接曝露して、生理学的影響について検討した。前回は血清無機塩について報告した。今回はヘモグロビン、ヘマトクリット等を中心に検討し、以下の結果を得た。

1) 実験水の塩分の濃度段階は対照区 (0%), 実験Ⅰ区 (0.50%), Ⅱ区 (0.75%), Ⅲ区 (1.00%) の計4段階であった。

2) ヘモグロビン量、ヘマトクリット値、赤血球数は曝露初期に若干増加し、21日目はⅡ、Ⅲ区で低下し、貧血症状を示した。貧血症の血液形態学的分類では低色素性正赤血球性を示した。またこの貧血症状は腎臓の造血機能低下に帰因したものと推定された。

3) 血漿成分の中でグルコースは実験区で高い値を示し、総蛋白量は変化なかった。蛋白成分では分画パターンの異常像がⅢ区でみられ、分画値はⅠ分画で低い値を示した。高塩分のストレス反応としてアルブミン画分に影響を及ぼした。

以上の変化は血清無機塩の上昇割合と一致したものであった。すなわち塩分濃度が0.75%以上になると血液性状に影響を及ぼすことが明らかとなった。

1. はじめに

先に塩化ナトリウムに対する血清無機塩の変化について検討した¹⁾。その結果、外界の塩化ナトリウムの濃度が0.75%以上になると、血清中のナトリウム、クロライド量が増加し、生理学的に影響を受けることが推測された。これらのことから今回は、他の血液成分に注目して診断学的立場から解析を行なった。

2. 方 法

供試魚は前報と同様に群馬県産のコイ、1才魚を用いた。供試尾数は131、その体長、体重、肥満度の平均値±標準偏差は8.2±0.9 (cm)、14.1±2.6 (g)、24.9±1.6であった (表1)。これらは前報と同様に恒温室内 (室温20℃) に設置した水槽に1ヶ月以上順化飼育したものであった。

実験装置、実験方法は前報と同様であった。

実験水は塩化ナトリウム (特級) を用い、脱塩素処理した水道水で所定の濃度に調整した。その濃度段階はⅠ区が、0.50%、Ⅱ区が0.75%、Ⅲ区が1.00%の範囲で3段階に調整した。なお脱塩素処理した水道水で対照区を設けた。

成長量の測定方法、採血方法は前報と同様に行なった。ただし採血用具はヘパリン処理し、一部血液を遠心分離器にかけて血漿を得た。

血液検査項目と測定方法は、ヘモグロビン量 (Hb) がシアンメトヘモグロビン法、ヘマトクリット値 (Ht) はガラス毛细管法、赤血球数 (RBC) はBürk-Türkの血球計算板を用いた。またこれら3項目から算出される赤血球恒数の平均赤血球ヘモグロビン濃度 (以下MCHCと略記)、平均赤血球容積 (以下MCVと略記)、平均赤血球ヘモグロビン量 (以下MCHと略記) を求めた。

Effects of sodium chloride solution on the haematological characteristics of carp (*Cyprinus carpio*) - (I)

* Fumio Higuchi

横浜市公害研究所 水質部門

血漿成分の検査項目と測定方法はグルコースがオルトトルイジンホウ酸法、尿素窒素量 (PUN) はジアセチルモノオキシム、チオセミカルバジド直接法、アルブミンはBCG法、これらは臨床検査用キットを用いた。総蛋白量 (TP) は屈折計法 (エルマ蛋白屈折計)、蛋白分画はセルロースアセテート膜電気泳動法を用いた。なおセルロースアセテート膜は Separax

(富士フィルム社製) を、緩衝液はペロナル緩衝液 (pH 8.6, イオン強度 0.06M) を用いた。定量はデンシトメーター (PAN-FV, 常光社製) を用い、500 nm の干渉フィルターを用いて行った。

統計学的解析方法は前報と同様であった。

実験水の水質分析は水温, pH, 溶存酸素量 (DO), 電気伝導度について前報と同様な方法で測定した。回数は水温, pH が約 17 回, 溶存酸素量は 10 回であった。その結果, 水温は各区とも 18.7 °C, pH は 7.7~7.8, 溶存酸素量は 7.9~8.0 ㎎ / l であった。また電気伝導度は対照区が 0.18 m / cm, 実験 I~III 区が 9.82, 14.00, 18.01 m / cm であった。

表-1 供試魚の体長, 体重, 肥満度

区	尾数	体長 (cm)		体重 (g)		肥満度	
		\bar{x}	u	\bar{x}	u	\bar{x}	u
曝露前	11	8.95	0.53	18.25	3.22	25.25	2.11
対照区	30	8.19	1.74	13.86	2.42	24.86	1.56
I	30	8.17	0.38	13.59	1.84	24.85	1.44
実験区 II	30	8.12	0.45	13.47	2.26	24.97	1.86
III	30	8.20	0.38	13.74	2.01	24.76	1.55

注 1) \bar{x} は平均値, u は不偏分散からの標準偏差を示す。表-2, 3 も同様である。
2) 実験区 I は 0.50% NaCl, II は 0.75% NaCl, III は 1.00% NaCl の濃度を示す。

3. 結果

3-1 成長量

供試魚の体重, 肥満度について前回と同様に曝露前を 100% としたときの増減率を表 2, 3 に示した。

曝露後の体重の増減率をみると, I 区は対照区に比して曝露 7 日目まで差はなく, それ以後, 若干低下するが, 35 日目は回復した。II 区は 7 日目を除いて他は

表-2 体重の増減率の経日変化

単位%

曝露後の日数 区	1		4		7		14		21		35	
	\bar{x}	u	\bar{x}	u	\bar{x}	u	\bar{x}	u	\bar{x}	u	\bar{x}	u
対照区	(5) 97.8	0.7	(5) 97.5	0.5	(5) 96.2	1.1	(5) 96.4	2.3	(5) 99.5	1.7	(4) 100.8	2.9
I	(5) 98.0	1.2	(5) 97.3	1.5	(4) 96.4	1.6	(3) 95.2	1.3	(5) 97.2	1.6	(4) 99.4	4.6
実験区 II	(5) 97.4	1.2	(5) 96.7	1.2	(5) 97.0	1.2	(5) 95.5	2.3	(5) 95.2	2.2	(5) 95.6	4.4
III	(5) 94.7	1.0	(5) 96.2	2.8	(4) 94.8	1.7	(4) 90.9	2.1	(5) 90.3	7.0	(5) 87.3	6.6

注: () 内の数字は尾数を示す。実験区 I は 0.50% NaCl, II は 0.75% NaCl, III は 1.00% NaCl の濃度を示す。*, ** は $P < 0.05$, $P < 0.01$ で有意差ありを示す。表-3 も同様である。

表-3 肥満度の増減率の経日変化

単位%

曝露後の日数 区	1		4		7		14		21		35	
	\bar{x}	u	\bar{x}	u	\bar{x}	u	\bar{x}	u	\bar{x}	u	\bar{x}	u
対照区	(5) 100.6	4.4	(5) 99.0	2.6	(5) 98.3	2.0	(5) 95.6	2.7	(5) 98.6	4.0	(4) 95.8	6.0
I	(5) 100.3	6.1	(5) 98.2	8.7	(4) 97.2	4.6	(3) 96.5	6.6	(5) 99.2	4.2	(4) 98.7	2.9
実験区 II	(5) 96.9	4.4	(4) 96.6	5.0	(5) 97.6	2.1	(5) 93.6	5.9	(5) 100.9	2.5	(5) 98.2	2.4
III	(5) 95.4	4.1	(5) 94.9	6.5	(4) 95.0	6.0	(5) 91.2	3.1	(5) 96.8	4.2	(5) 90.0	4.6

対照区に比べて低い値を示した。Ⅲ区は曝露1日目で著しく低下し、それ以後も低下傾向を示した。統計学的にもⅢ区の1日目、14、21、35日目で対照区に比べて有意に低い値を示した。

肥満度の増減率はⅠ、Ⅱ区が曝露初期から14日目まで対照区に比べて低い値を示したが、21、30日目は逆に高い値を示した。Ⅲ区は全期間を通じて低い値を示し、統計学的には14日目では有意差を示した。

3-2 ヘモグロビン量

曝露後の経日変化を図-1-上に示した。

曝露後1日目、対照区に比較してⅢ、Ⅱ、Ⅰ区の順で高い値を示した。それ以後、Ⅰ、Ⅱ区は14日目を除いて低い値、Ⅲ区は対照区に比較して35日目まで低い値を示した。統計学的には14日目のⅡ区、35日目のⅡ、Ⅲ区で有意差を示した。

3-3 ヘマトクリット値

ヘマトクリット値の経日変化を図-1-中に示した。

曝露後1日目はⅢ、Ⅱ、Ⅰ区の順で対照区に比して若干高い値を示したが、4、7日目では高い値あるいは低い値を示した。14日目以後35日目までⅠ、Ⅱ、Ⅲ区は対照区に比較して低い値を示した。統計学的には14、21日目のⅠ区で有意差を示した。

3-4 赤血球数

赤血球数の経日変化を図-1-下に示した。

赤血球の曝露後の変化はヘモグロビン量と同様な変化を示し、曝露1日目は対照区に比較して実験区で高い値を示した。その後、21日目、35日目になると低い値となった。統計学的には14日目のⅡ区が対照区に比して有意に高い値となったが、35日目はⅡ、Ⅲ区とも有意に低い値となった。

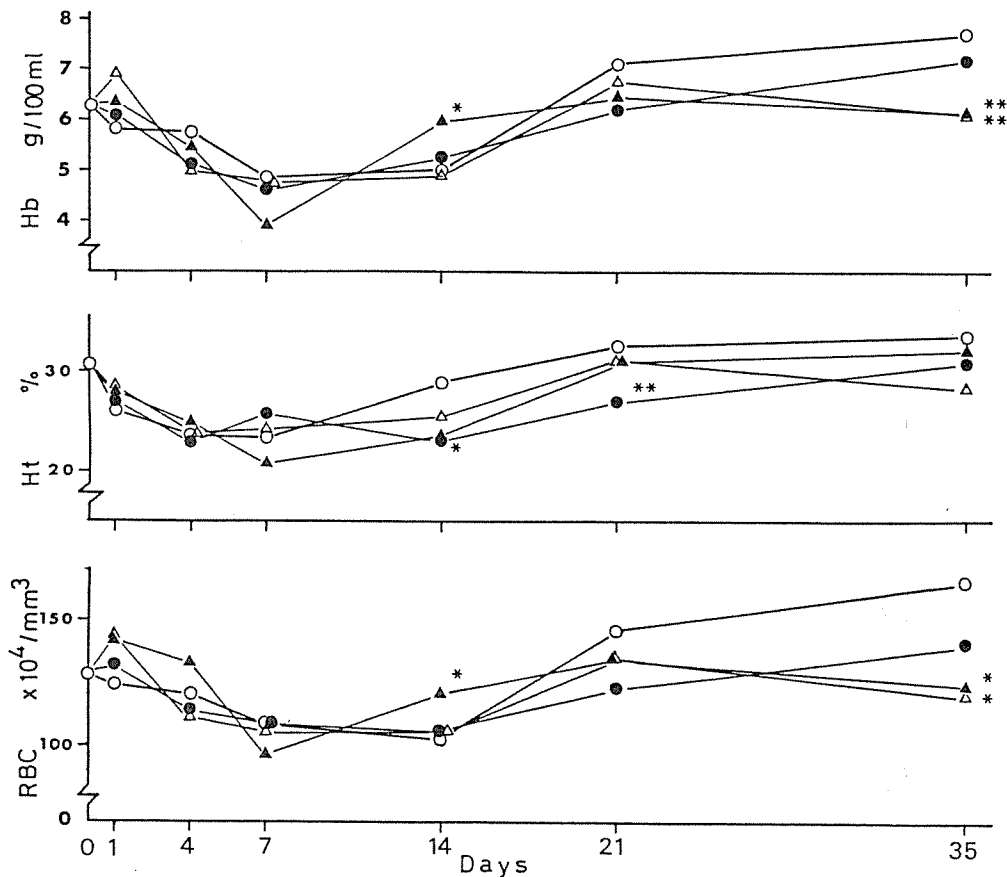


図-1 NaCl溶液に曝露したときのヘモグロビン量(Hb)、ヘマトクリット値(Ht)赤血球数(RBC)の経日変化

—○—: 対照区, —●—: 実験区Ⅰ, —△—: Ⅱ, —▲—: Ⅲ, 各区の値は平均値で示す。

*, **: P < 0.05, P < 0.01; 対照区と実験区との有意差検定

3-5 MCHC, MCV, MCH

赤血球恒数の変化を図-2に示した。

曝露1日目, MCHC, MCHはⅢ区が対照区に比較してやや高い値を示し, その後, 低い値となった。他の区は14日目まで変動が大きく一定の傾向がみられなかった。しかし35日目になるとⅠ, Ⅱ, Ⅲ区はMCHCが低い値, MCHは高い値となった。MCVは曝露1日目, 実験区がやや低い値を示す傾向がみられ, 14日目は著明に低い値となった。21日目から35日目になると逆に対照区より高い値となった。

以上を統計学的に検討するとMCHCが14日目でⅡ区, MCVが同日目でⅠ, Ⅱ区, さらにMCHCは35日目でⅡ, Ⅲ区, MCVは同日目でⅡ区が有意差を示した。

3-6 グルコース量

グルコース量の経日変化を図-3-上に示した。

これによれば曝露1日目, Ⅲ, Ⅱ, Ⅰ区の順で対照区より高い値を示した。その後, 低下し対照区とほとんど差がなくなるが, 曝露期間を通じ, 実験区は高い値を示す傾向にあった。統計学的には35日目のⅠ, Ⅱ区で有意差を示し, 対照区より高かった。

3-7 血漿尿素窒素量

尿素窒素量の経日変化を図-3-下に示した。

曝露初期から14日目まで対照区より低い値あるいは高い値を示し, 一定の傾向がみられなかった。21日目以後Ⅰ, Ⅱ区はその前と同様な傾向を示したが, Ⅲ区は高い値を示した。統計学的には4日目のⅡ区で有意差を示したのみであった。

3-8 血漿総蛋白量

総蛋白量の変化を図-4-上に示した。

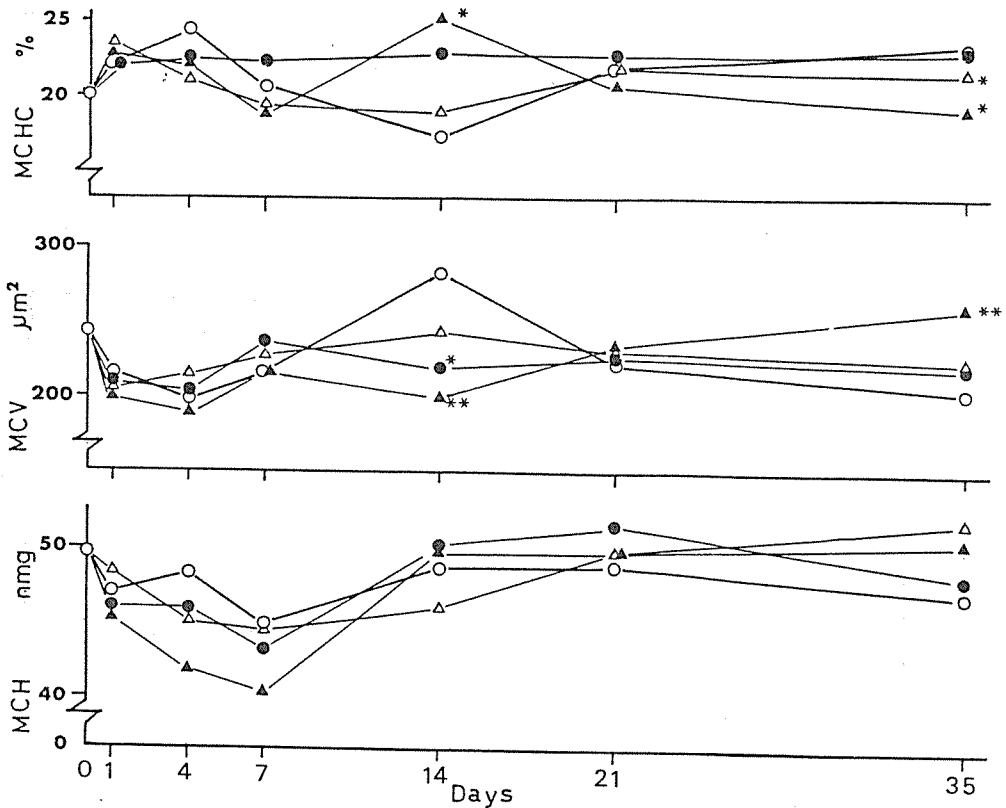


図-2 NaCl溶液に曝露したときの平均赤血球ヘモグロビン濃度(MCHC), 平均赤血球容積(MCV), 平均赤血球ヘモグロビン量(MCH)の経日変化

○—○: 対照区, ●—●: 実験区Ⅰ, △—△: Ⅱ, ▲—▲: Ⅲ, *, **: P < 0.05, P < 0.01; 対照区と実験区との有意差検定

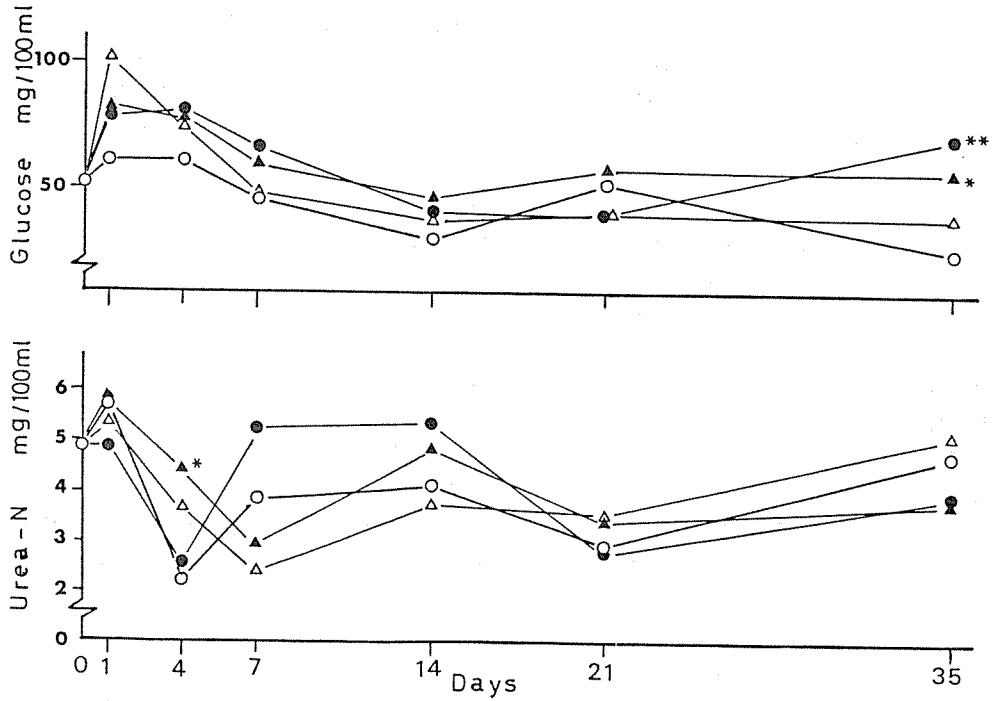


図-3 NaCl溶液に曝露したときの血漿グルコース量, 尿素窒素量 (Urea-N) の経日変化
 ○—○—: 対照区, —●—: 実験区 I, —△—: II, —▲—: III * , ** : $P < 0.05$,
 $P < 0.01$; 対照区と実験区との有意差検定

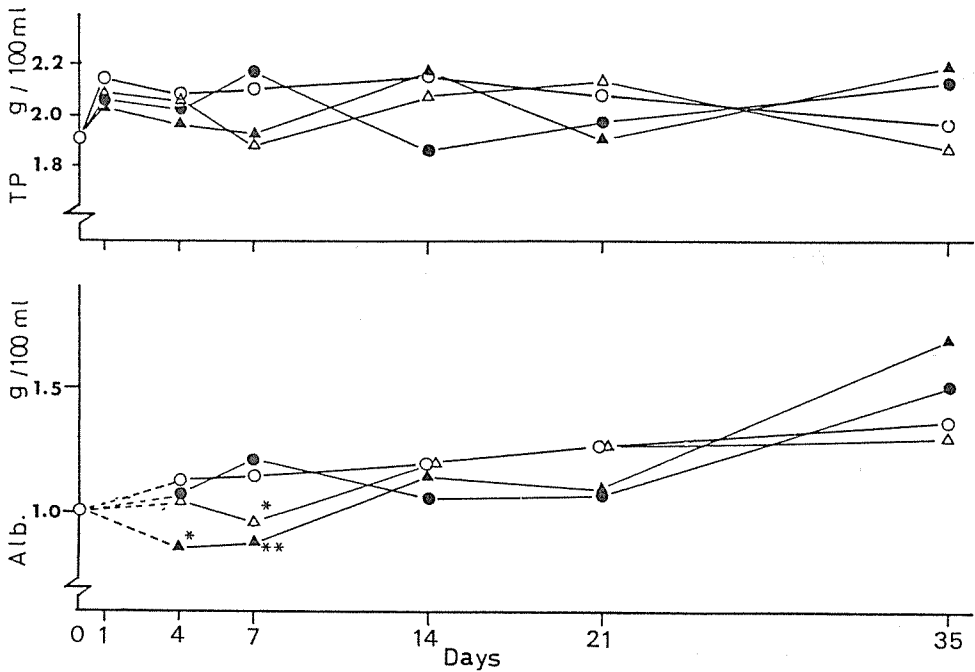


図-4 NaCl溶液に曝露したときの血漿総蛋白質量 (TP) , アルブミン量 (Alb.) の経日変化
 ○—○—: 対照区, —●—: 実験区 I, —△—: II, —▲—: III , * , ** : $P < 0.05$, $P < 0.01$;
 対照区と実験区との有意差検定

曝露1, 4, 7日目, II, III区は対照区に比して低い値を示した。その後, II区は14, 35日目で高い値, III区は21日目を除いて他はいずれも低い値を示した。しかしながら統計学的には有意差を示さなかった。

3-9 アルブミン量

血漿アルブミン量の経日変化を図-4の下に示した。

曝露4, 7日目, II, III区は対照区に比較して低い値, その後, 差はわずかとなるが, 14, 21日目のI, II区が低い値, 35日目で高い値となった。III区は35日目で低い値となった。統計学的には4日目でII区が, 7日目でII, III区で有意差を示した。

3-10 血漿蛋白分画像

コイの血漿蛋白像に関しては前に報告²⁾したごとく, 基本的に2型(A型, B型)が存在することを明らかにした(図-5)。すなわち陽極側よりI, II, III, IV, V, VIの6分画の帯として認められたA型, A型に比較してV分画の位置に帯が明瞭に分離しない, I, II, III, IV, Vの5分画の像として認められるB型の2種類であった。そしてこれらの出現頻度はB型がA型より多く存在していた。

今回, 各区のA, B型の出現頻度をみると, 対照区

がA型, 15.8%, B型, 84.2%, 実験区Iが同じく, 20.7%, 79.3%, IIが34.5%, 65.5%, IIIが22.2%, 77.8%でいずれの区もB型が多く出現し, 対照区に比較して実験区でA型が若干多く出現した。

次にこれらA, B型の分画像の中で対照区に比して実験区での特徴的な変化像についてみる。曝露7, 14日目にII, III区でI分画が2峰性を示すものが出現した。すなわち, 7日目, II区が5尾中1尾, III区が5尾中3尾, また14日は, II, III区とも5尾中1尾に出現した(図6-2)。

21日目はIII区でI分画が著明に低い峰を示すものが4尾中2尾に存在した(図6-3, 4)。しかしながら35日目は特に異常像を示すものはなかった。

3-11 血漿蛋白分画値(%)

分画値の検討については出現頻度が高いB型のI, II, III, IV, Vの5分画の値を対照区, 実験区で比較した。それを図-8に示した。各分画値の中で最も高い値を示すI分画は曝露14, 21日目でII, III区で低い値を示し, 35日目は差はわずかなものとなった。次にIV分画は21日目のII, III区, 35日目のIII区で対照区に比較して高い値を示した。VI分画は差があまりなかつ

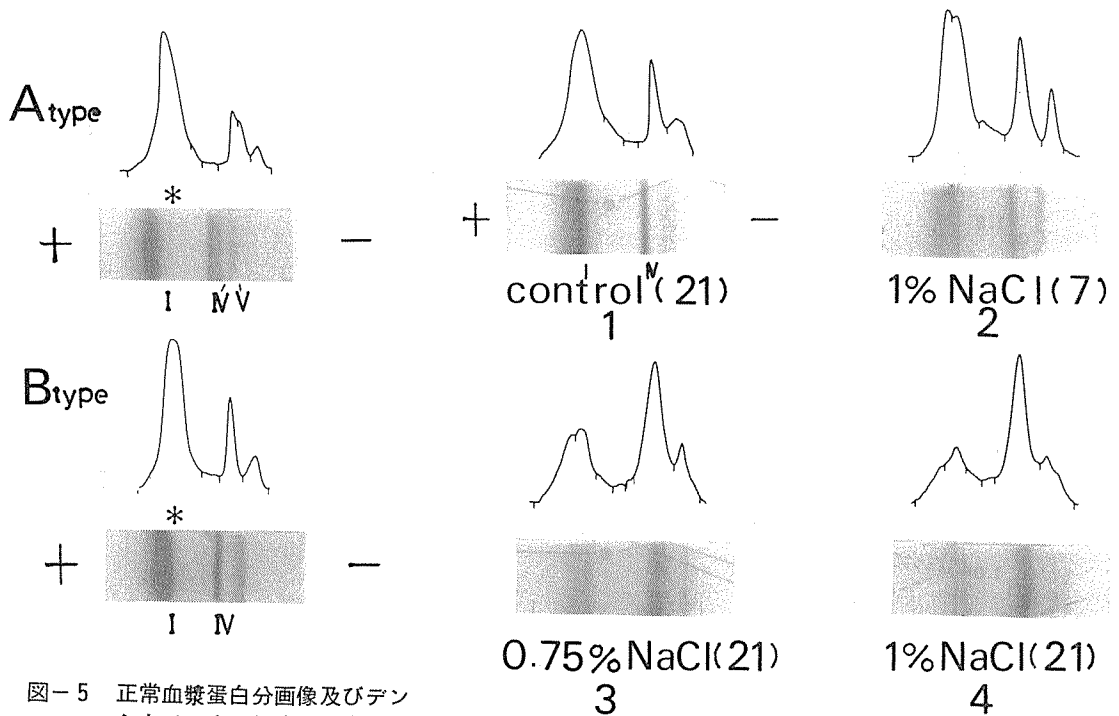


図-5 正常血漿蛋白分画像及びデンストメーターによる濃度図

A, B typeの比較, IV, V分画に注目, B typeはV分画が出現しない。

*は塗布点。

図-6 NaCl曝露後の血漿蛋白分画像の変化

()内の数字は曝露日数

0.75%NaCl:II区, 1%NaCl:III区

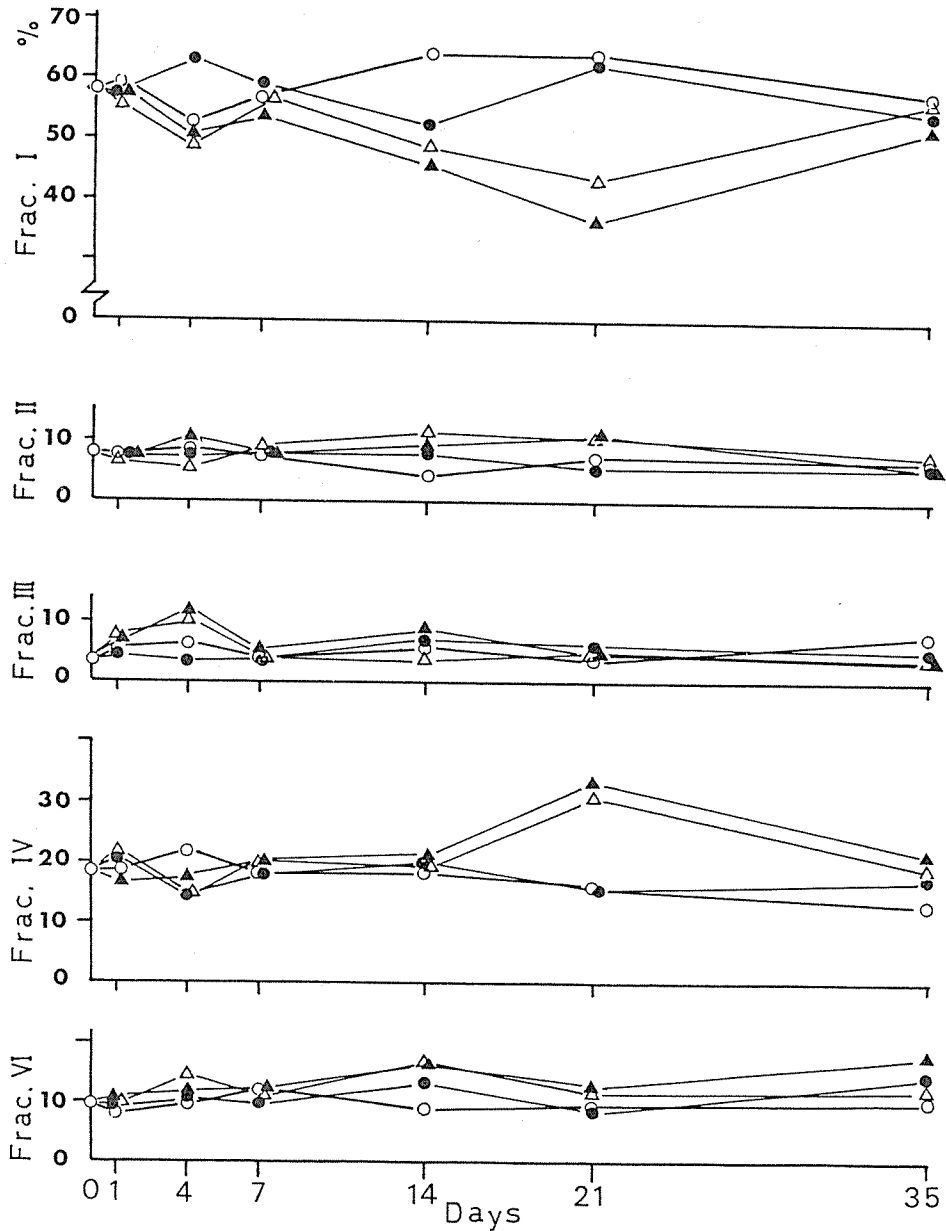


図-7 NaCl 溶液に曝露したときの各血漿蛋白分画値 (B type) の経日変化
 ○—○—: 対照区, —●—: 実験区 I, —△—: II, —▲—: III

たが14日目以後、Ⅲ区で高い値を示す傾向にあった。他、Ⅱ、Ⅲ分画は変動が大きい、曝露4日目、Ⅲ分画がⅡ、Ⅲ区で若干高い値を示した。

4. 考 察

本市ではコイを用いて工場排水の安全性の確認試験

を行っており、魚の健康状態を評価する方法の1つとして血液学的検査を実施している。検査対象項目はヘモグロビン量、ヘマトクリット値、赤血球数等である³⁾。一方、排水中には無機塩類が多く含む場合があり、またコイは狭塩性硬骨魚であることから塩の影響を無視することができない。しかしながら血液学的に

影響を受ける濃度段階については明確になっていない。この様なことから今回は直接的にNaCl溶液に曝露して血清無機塩の変化について検討し、約0.7% NaCl～1% NaClの段階で著明な変化を見た。今回は前回とはほぼ同様な実験条件のもとで健康評価項目であるヘモグロビン量、ヘマトクリット値、赤血球数等を中心に診断学的立場からの検討を行なった。

今回の供試魚の成長量の増減率を前回と比較すると、体重、肥満度は曝露初期に減少、4、7日目に回復傾向を示すが、その後、減少していくことなど前回とほぼ一致したものとなった。ただし0.75% NaCl（Ⅱ区）の減少傾向は今回の方が高かった。実験期間中の摂餌状態は0.75%、1% NaCl（Ⅱ、Ⅲ区）は他の区より摂餌量が少なかった。これは曝露初期に脱水症状により体重の減少をきたし、さらに高塩分ストレスにより摂餌要求が減退し成長量に影響を及ぼしたものと推測された。

高塩分時の血液性状の変化について検討した報告は多くある^{4～8)}。その中でコイは急性的な反応としてはヘマトクリット値、ヘモグロビン量、赤血球数の増加をきたす。ウナギはヘマトクリット値が曝露2日目まで上昇し、その後、低下した。

今回の結果、貧血にかかわる3項目については曝露初期反応として上昇、その後、全体で低下傾向にあるが、21日目以後35日目まで、0.75%、1% NaCl（Ⅱ、Ⅲ区）で有意に低下した。以上のことから急性的には脱水等による血液濃縮が起こり、亜急性的には貧血症状を呈した。またその結果として前回の鰓の所見でみたように淡赤色の鰓となると思われた。次に貧血症の血液形態学分類をWINTROBEの分類に従って、MCHC、MCVの2項目で見つめる。著者らのコイの95%信頼区間の正常範囲¹⁰⁾を基準として比較すると1% NaCl（Ⅲ区）35日目、MCHCの値は下限値、MCVは正常範囲内の値をとり、低色素性正赤血球性の分類に入った¹¹⁾。

高塩分ストレスの反応部位は血液性状と関連して特に腎臓があげられる。キンギョ¹²⁾、コイ³⁾は高塩分に投入されたとき3週後に糸球体の萎縮、退化、尿細管の変性、退化などが現われ、コイでは腎臓間質の組織的変化が現われることが知られている。この腎臓間質は脾臓とともに造血機能の役割を担っている。前回の1% NaCl（Ⅲ区）の35日目の腎臓の所見でも同様な症状を呈していたことから、高塩分ストレスの結果、造血機能障害が惹起されているものと示唆された。さらにこのことが貧血症状を示す主な原因となっているものと思われた。またこのストレス反応が著明になって

くる塩分濃度は0.75% NaCl以上であり、血清中のナトリウム、クロライド量の上昇傾向と一致したものであった。

血液化学成分のグルコースは高塩分曝露によって高い値を示すことが、テラピア¹³⁾、タイワンドジョウ¹⁴⁾等で報告されている。今回は曝露初期に実験区で特に高い値を示し、その後、やや低下するが全体として対照区に比して実験区が高い値を示した。これは高塩分のストレス反応として活動性の増加、無機塩代謝等のエネルギー供給に関与している様を示していると推測された。

尿素窒素はコイに浸透的ストレスを与えると上昇することが報告されているが¹⁵⁾今回は変動が大きく窒素代謝に変化をきたしたのかどうかは不明であった。

総蛋白量はエジマス¹⁶⁾、ウナギ¹⁷⁾で変化なしあるいは増加の傾向があるという報告がある。今回、実験期間中、対照区と実験区の値を比較すると差は希少であった。ただし1% NaCl（Ⅲ区）は初期段階で低い値を示す傾向にあった。次に血漿蛋白分画は塩分ストレスによる反応についての報告はないようだ。今回、最も陽極よりのⅠ分画は0.75%、1% NaCl（Ⅱ、Ⅲ区）が特に曝露21日目に低い値を示し、異常な分画像も出現した。他のⅣ分画は高い値を示した。Ⅰ分画はアルブミン分画として取り扱ってもよいという報告もあり¹⁸⁾、このアルブミンへの影響が推測される。ちなみにBCG法による値をみると、曝露初期0.75%、1% NaCl（Ⅱ、Ⅲ区）は有意に低い値を示した。また著者はこの分画が飢餓状態の時に低下することをみており、栄養状態とも関連していると思われる。この様に血漿蛋白は高塩分ストレスに対して明確な影響を及ぼさなかったが、その成分をみると若干の変化が生じた。そこで栄養失調との関係で血液性状をみてみると、餌餓状態になった魚類は総蛋白量、グルコースだけでなしにヘモグロビン、ヘマトクリット等が減少することが報告されている^{19,20)}。今回は総蛋白量等では著明な低下はみられなかったが、蛋白成分、成長量で若干低下し軽度の栄養失調をきたしたとも推測され、これが先の貧血の原因の一助となっている可能性もある。

以上のことから外界水の塩分が体液浸透圧より高くなると浸透圧調節の役割を担う部位に過度のストレスが加わり、また軽度の栄養失調をともなってヘモグロビン量、ヘマトクリット値等の血液、血漿成分に影響を及ぼした。

5. まとめ

コイの血液性状に及ぼす塩化ナトリウムの影響について検討した。前回は無機塩、今回はヘモグロビン量、ヘマトクリット値、赤血球数等を中心に解析し以下の結果を得た。

- 1) 実験に用いた塩化ナトリウムの濃度範囲はⅠ区(0.5%NaCl)、Ⅱ区(0.75%NaCl)、Ⅲ区(1%NaCl)であった。
- 2) 成長量は曝露初期のⅢ区、それ以後Ⅱ、Ⅲ区で低下した。
- 3) ヘモグロビン量、ヘマトクリット値、赤血球数では曝露初期、若干高い値、21日目以降低い値を示した。特にⅡ、Ⅲ区で著明であった。
- 4) MCHCは35日目のⅡ、Ⅲ区で低い値、MCVはⅢ区で高い値を示した。
- 5) 血漿化学成分のグルコース量は実験期間を通して高い値を示し、尿素窒素は変動が大きかった。
- 6) 血漿総蛋白量は対照区と実験区で差は希少であった。アルブミン量は曝露初期、Ⅱ、Ⅲ区で低い値を示した。
- 7) 血漿蛋白分画は21日目のⅢ区で特異的な分画像が出現した。Ⅱ、Ⅲ区に分画値はⅠ分画で低い値、Ⅳ分画で高い値を示した。

以上の結果から、曝露初期に血液濃縮が起り、高めの値、その後21日目頃より貧血症状を呈した。この主な原因は腎臓の造血機能の低下に帰因したものと示唆された。また血漿蛋白成分にみた様に栄養状態の悪化等がみられ、高塩分のストレス反応として血液性状に影響を及ぼすことが明かとなった。さらにこれらは血清無機塩の上昇割合と一致したものとなっていた。

文 献

- 1) 樋口文夫：コイ(*Cyprinus carpio*)の血液性状に及ぼす塩化ナトリウムの影響(第1報)、横浜市公害研究所報, 8, 73-80(1983)。
- 2) 樋口文夫：コイ(*Cyprinus carpio*)の幼魚における血液性状の研究(第2報)、血漿蛋白量とセルロースアセテート電気泳動法による血漿蛋白分画の基礎的研究、横浜市公害研究所報, 6, 125-134(1981)。
- 3) 横浜市：魚類指標による排水評価のための技術要領、公害研資料, 36, 9-14(1982)。
- 4) 樋口文夫：コイ(*Cyprinus carpio*)に及ぼす塩化ナトリウムの急性、亜急性影響、横浜市公害研究所報, 4, 153-160(1979)。
- 5) 栗倉輝彦：ニジマスの海水に対する抵抗性につい

- て(Ⅲ)、魚と卵, 15, 8-13(1964)。
- 6) M.Oguri, Y.Ooshima: Early changes in the plasma osmolality and ionic concentrations of rainbow trout and goldfish following direct transfer from fresh water to sea water, *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 43, 1253-1257(1977)。
- 7) J.N.Ball, I.C.Jones, M.E.Forster, G.Hargreaves, E.F.Hawkins, K.P.Milne: Measurement of plasma cortisol levels in the eel *Anguilla anguilla* in relation to osmotic adjustments, *J.Endocr.*, 50, 75-96(1971)。
- 8) 石岡宏子：急激な塩分変化がマダイの血液性状に及ぼす影響、日本誌, 46, 1323-1331(1980)。
- 9) M.M.wintropé: Clinical hematology, 1287, Philadelphia(1967)。
- 10) 樋口文夫、水尾寛己、畠中潤一郎、福島悟：コイ(*Cyprinus carpio*)の幼魚における血液性状の研究(第1報)、正常値の検討、横浜市公害研究所報, 5, 115-121(1980)。
- 11) 川津浩嗣：魚類の貧血症、魚の呼吸と循環、水産学シリーズ 24, 恒星社厚生閣 81-95(1976)。
- 12) M.Ogawa: Histological changes of the kidney in goldfish in sea water, *Sci. Rept. Saitama Univ.*, 34, 1-20(1961)。
- 13) H.Assem, W.Hanke: Concentrations of carbohydrates during osmotic adjustment of the euryhaline teleost, *Tilapia mossambica*, *Comp.Biochem. Physiol.* 64A, 5-16(1979)。
- 14) N.Y.S.Woo, W.C.M.Tong: Salinity adaptation in the snakehead, *Ophiocephalus maculatus* Lacepede: changes in oxygen consumption, branchial $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{ATPase}$ and body composition, *J. Fish Biol.*, 20, 11-19(1982)。
- 15) O.P.Gupta, W.Hanke: The effects of osmotic stressors on the stenohaline carp (*Cyprinus carpio*), *Comp.Biochem. Physiol.*, 71A, 165-173(1982)。
- 16) S.Hille: A literature review of the blood chemistry of rainbow trout,

Salmo gairdneri Rich, *J. Fish Biol.*, 20, 535~569 (1982).

17) 尾崎久雄：血液の生理：魚類生理学講座 I, 緑書房 (1975).

18) H. Nakagawa, M. Kayama, S. Asakawa: Biochemical studies on carp plasma protein-I, Isolation and nature of an albumin, *Bull. Japan. Soc. Fish.*, 42, 677~680 (1976).

19) S. Murachi: Hemoglobin content, erythrocyte sedimentation rate and hematocrit of the blood in the young of the carp (*Cyprinus carpio*), *J. Fac. Fish. Anim. Husb. Hiroshima Univ.*, 2, 241~247 (1959).

20) 板沢靖男：血液．魚類生理，川本信之編，恒星社厚生閣，3~45(1977)．

コイ (*Cyprinus carpio*) における摂取率と飼料 効率について (第2報) — 水温との関係 —

水尾寛己*, 樋口文夫*, 畠中潤一郎*, 福島 悟*

要 旨

工場排水の影響を成長試験で評価する場合、摂取率と飼料効率との関係、および水温、溶存酸素量等飼育環境との関係を把握し、適正な給餌条件を明らかにする必要がある。

今回、3飼育水温条件下における摂取率と飼料効率との関係について検討を行った。

その結果、飼育水温の影響が飼料効率に現われること、およびその場合における適正な給餌条件について明らかになった。

1. はじめに

本市は、公害防止契約工場に、工場排水の安全性を評価していく手法のひとつとして魚類飼育による排水の安全性確認を義務づけており、現在6社で魚飼育を実施している。その実施に先だち、排水の安全性確認のため魚種についてはコイを選定し、昭和52年に飼育方法に関する指針¹⁾、昭和56年に魚類指標による排水評価指針²⁾について明らかにしている。筆者らは、工場排水の安全性を評価する方法としてコイの成長量に着目し、環境条件等との関係について検討を行ってきた。検討してきた項目としては、摂餌条件と増重量及び肥満度との関係³⁾、水温と肥満度との関係⁴⁾、摂餌条件と飼料効率との関係⁵⁾について検討を行ってきた。

今回は、3飼育水温条件下における摂餌条件と飼料効率との関係、成長試験を行う上での適正な給餌条件について検討したので報告する。

今回の試験方法および試験結果の一部については、すでに前号⁴⁾に報告済みのため、ここでは一部省略する。

2. 材料および方法

今回、使用したコイは、昭和55年7月神奈川県淡水魚増殖試験場から購入し、その後、当研究所で8ヶ月間、水温22℃で蕃養した健康な1年魚である。飼育水槽の容量は100ℓで、試験水は水道水の脱塩素後のものを用い、800ℓ/水槽・日の割合で流水飼育した。水温調整は投げ込みヒーターにより行い、照明はブラントルックスを用い、午前8時から午後5時までの9時間とした。

試験に使用した餌は、日本配合飼料(K)の浮餌を用いた。体長・体重の測定は7日毎に行い、給餌量の設定は、実験条件に合わせて、体長・体重測定時毎に調整した。試験期間は56年4月27日から7月6日までの70日間であった。今回の実験は、飼育水温が、18℃、23℃、28℃の条件下での摂取率と飼料効率との関係について行った。

3. 結果と考察

3-1 飼育水温18℃、23℃、28℃条件下の試験結果について

各飼育水温条件下での日間摂餌率、日間増重率、飼料効率との関係については、表-1に示した。試験期

Relationship between relative food efficiency and feeding rate in *Cyprinus Carpio* (II)

*Hiromi Mizuo, Fumio Higuchi, Junichiro Hatakenaka, Satoshi Fukushima,
横浜市公害研究所水質部門

表-1 試験期間中の日間摂餌率，日間増重率，飼料効率等について

月/日	試験区													
	28℃区			23℃区			18℃区							
試験日数(日)	無給餌日数(日)	尾数(尾)	総重量 W(g)	摂餌量 ΔW(g)	摂餌量 ΔF(g)	日間摂餌率%	日間増重率%	飼料効率%	総重量 W(g)	摂餌量 ΔW(g)	摂餌量 ΔF(g)	日間摂餌率%	日間増重率%	飼料効率%
4/27		10	49.5						55.0					
5/7	7	10	49.2	-0.3	3.09	0.9	-0.08	-0.7	56.7	2.3	3.09	0.8	0.6	74.4
5/11	14	10	48.7	-0.5	3.41	1.0	-0.15	-1.47	56.7	0	3.41	0.8	0	-
5/18	21	10	52.6	3.9	5.63	1.7	1.1	6.93	60.7	4.2	5.63	1.4	1.1	74.6
5/25	28	10	55.9	3.3	6.1	1.7	0.9	5.41	65.5	4.6	6.1	1.4	1.1	75.4
6/1	35	10	64.6	8.7	11.6	3.0	2.2	7.50	76.5	11.0	11.6	2.5	2.4	94.8
6/8	42	10	82.0	17.4	17.4	3.8	3.8	10.0	94.8	18.3	17.4	3.2	3.4	105.2
6/15	49	10	92.8	10.8	12.9	2.2	1.9	8.37	105.9	11.1	12.9	1.9	1.7	86.0
6/22	56	10	112.3	19.5	20.5	3.2	3.0	9.33	124.7	18.8	20.9	2.5	2.8	90.0
6/29	63	10	148.7	36.4	41.0	5.2	4.6	8.88	162.3	37.6	40.7	4.7	4.3	92.4
7/6	70	10	191.7	43.0	43.2	4.2	4.2	9.95	202.6	40.3	43.2	3.8	3.5	93.3

注) 日間摂餌率 = $\frac{\Delta F}{7 \times W} \times 100$, 日間増重率 = $\frac{\Delta W}{7 \times W} \times 100$, 飼料効率 = $\frac{\Delta W}{\Delta F} \times 100$

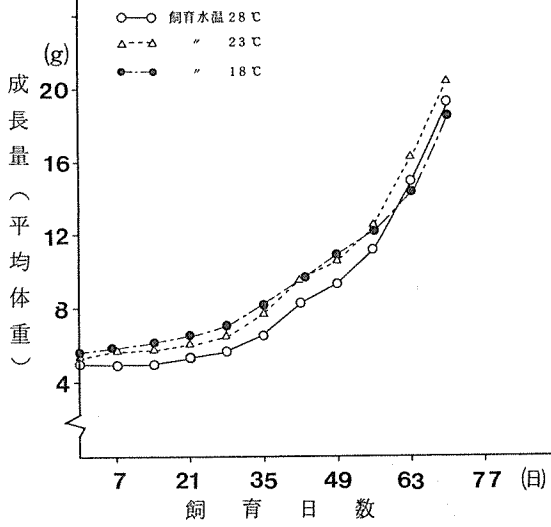


図-1 試験期間中の成長曲線

間中の成長曲線を図-1に示した。試験魚の飼育結果については、前号で明らかにされているが、試験開始時の体長、体重は、18℃区は5.9±0.3cm, 5.5±0.7g, 23℃区 5.9±0.3cm, 5.4±0.9g, 28℃区5.8±0.3cm 5.0±0.9g, 終了時の体長、体重は18℃区8.9±0.3cm, 18.6±2.6g, 23℃区9.4±0.7cm, 20.3±5.2g, 28℃区9.2±1.0cm, 19.2±6.1gであった。総給餌量は各区ともほぼ同量(18℃区163.5g, 23℃区164.9g, 28℃区164.8g)で、飼料効率については、18℃区79.5%, 23℃区89.9%, 28℃区86.3%であった。

3-2 各飼育水温での摂餌率と飼育効率との関係

日間摂餌率と日間増重率との関係を図-2, 3, 4, 日間摂餌率と飼料効率との関係を図-5, 6, 7に示した。

すでに筆者らは、日間摂餌率と日間増重率との間に直線関係が見られること、また、その直線関係から日間摂餌率と飼料効率との曲線関係が導かれること⁵⁾を報告している。今回、結果をまとめるにあたっては、その方法を用いて、日間摂餌率と飼料効率との関係を曲線で示した。また、日間摂餌率と日間増重率との直線関係の90%信頼区間を求めて、それを参考に日間摂餌率と飼料効率との関係にもあてはめた。その結果相互の関係を見る上でプロット数が少なかった部分もあるが一定の傾向が明らかになった。

図-2は飼育水温18℃における日間摂餌率と日間

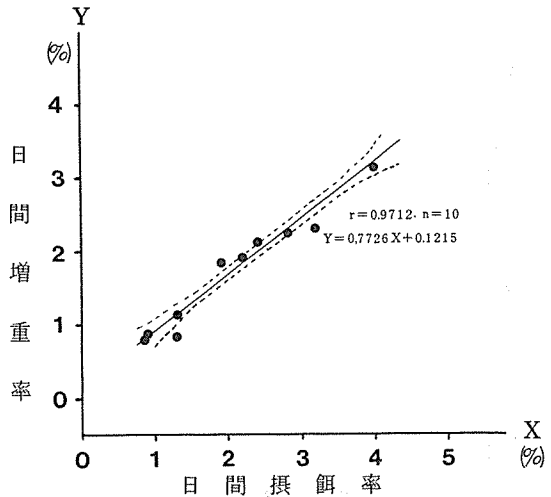


図-2 飼育水温18℃における日間摂餌率と日間増重率との関係 破線は90%信頼区間を示す。

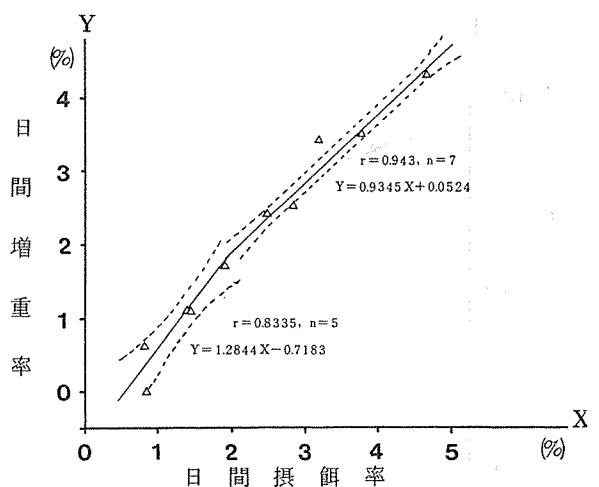


図-3 飼育水温23℃における日間摂餌率と日間増重率との関係 破線は90%信頼区間を示す。

増重率との関係を示し、 $Y = 0.7726X + 0.1215$ の回帰直線が得られ、相関係数 $r = 0.9712$ ($n = 10$)であった。

図-3は飼育水温23℃における日間摂餌率と日間増重率との関係を示し、日間摂餌率が0.8から2.5の範囲においては、 $Y = 1.2844X - 0.7183$ で相関係数 $r = 0.8335$ ($n = 5$)の直線関係が得られ、日間摂餌率が2.5から4.7の範囲においては、 $Y = 0.9345X + 0.0524$ で相関係数 $r = 0.9743$ ($n = 7$)が得られた。

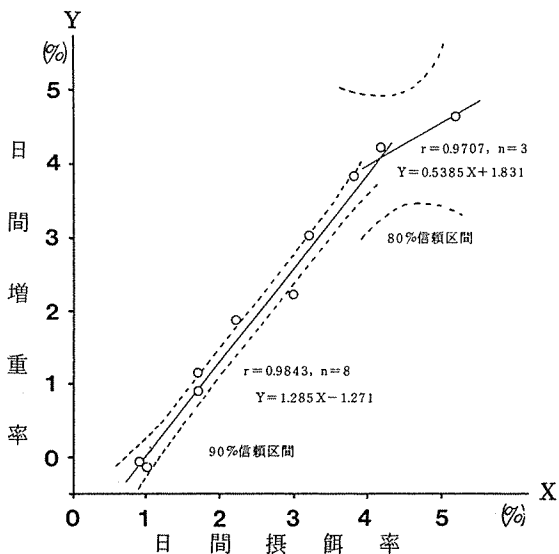


図-4 飼育水温 28℃における日間摂餌率と日間増重率との関係

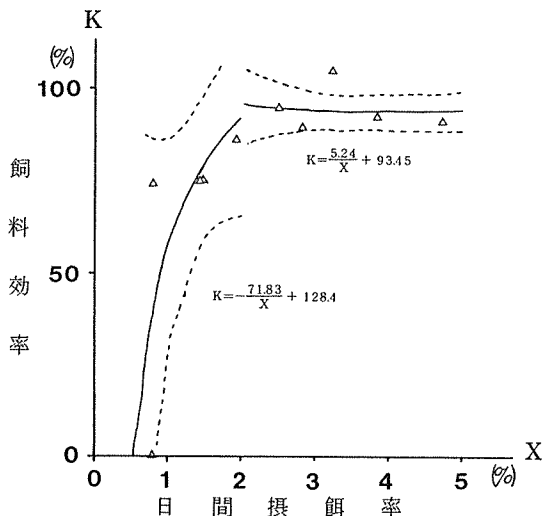


図-6 飼育水温 23℃における日間摂餌率と飼料効率との関係

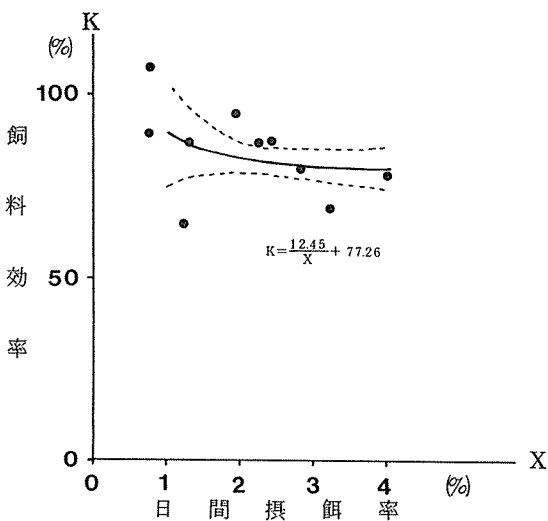


図-5 飼育水温 18℃における日間摂餌率と飼料効率との関係

破線は 90%信頼区間を示す。

図-4は、飼育水温 28℃における日間摂餌率と日間増重率との関係を示し、日間摂餌率が 0.9 から 4.2 の範囲においては、 $Y = 1.285X - 1.271$ で相関係数 $r = 0.9843$ ($n = 8$) の直線関係が得られ、日間摂餌率が 4.2 から 5.2 の範囲においては、 $Y = 0.5385X + 1.831$ で相関係数 $r = 0.9707$ ($n = 3$) の直線関係が得られた。

以上の結果を基に、日間摂餌率と飼料効率の関係を示したのが、図-5、6、7で、図-5は飼育水温 18

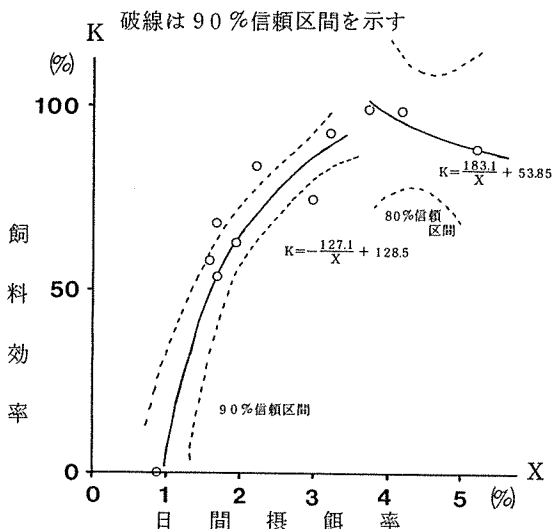


図-7 飼育水温 28℃における日間摂餌率と飼料効率との関係

℃、図-6は飼育水温 23℃、図-7は飼育水温 28℃における日間摂餌率と飼料効率との関係を示す。

図-5より、飼料効率 $K = \frac{12.45}{X} + 77.26$ の右下りの曲線関係式が得られた。

図-6より、日間摂餌率 0.8 から 2.5 の範囲においては、 $K = -\frac{71.83}{X} + 128.4$ の右上りの曲線関係を示し、日間摂餌率が 2.5 から 4.7 の範囲においては $K = \frac{5.24}{X} + 93.45$ のやや右下りの曲線関係が得られた。

図-7より、日間摂餌率が 0.9 から 4.2 の範囲において、 $K = -\frac{127.1}{X} + 128.5$ の右上りの曲線関係が見ら

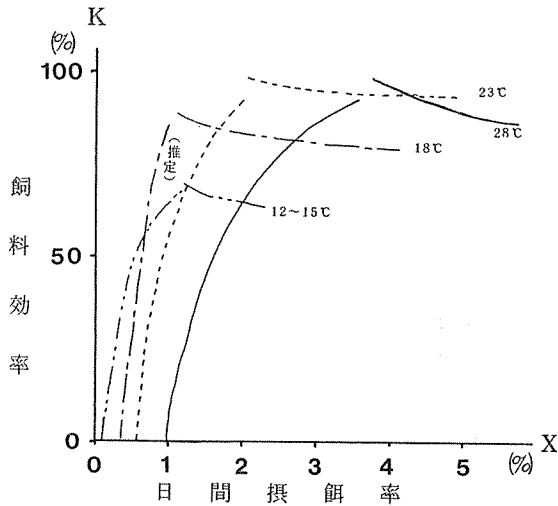


図-8 各飼育水温下における日間摂餌率と飼料効率との関係

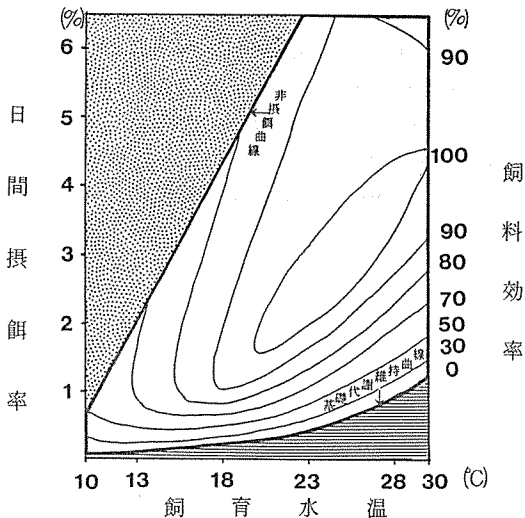


図-9 飼育水温と日間摂餌率の違いにおける飼料効率との関係(推定図)

非摂餌の領域
 基礎代謝維持の領域

れ、日間摂餌率が4.2から5.2の範囲においては、 $K = \frac{183.1}{X} + 53.85$ の右下りの曲線関係が見られた。

以上より、図-6、7に示したように、日間摂餌率と飼料効率との関係において、日間摂餌率の変化に伴ない飼料効率が大きく変化する曲線関係と、大きな変化をしない曲線関係の2種類に分れる傾向が明らかになった。

このうち、日間摂餌率の変化に伴ない飼料効率が大きく変化する関係については、魚の成長具合に比べて

餌の与える量の少い範囲であり、この範囲では餌の一定量が基礎代謝に利用されるため、給餌量の変化に伴ない、増重量にも大きな変化がおきることによると考えられる。

また図-5において曲線関係は1つしか示されていないが、これは、水温18℃条件下においては、日間摂餌率1%以上の範囲で、飼料効率は比較的安定していることを示していると考えられる。今回の実験において、日間摂餌率が1%未満の試験条件を設定したならば、23℃、28℃の飼育条件の場合と同様の結果が得られるのではと推定される。

次に、図-5、6、7の結果をもとに、各飼育水温下における日間摂餌率と飼料効率との関係を図-8に示した。

また、この図では、参考に12~15℃飼育水温下の日間摂餌率と飼料効率との関係(未発表)も図に示した。

この図から、日間摂餌率と飼料効率との関係は、飼育水温により異なり、飼料効率が比較的安定した値を得るためには、飼育水温が高くなるにつれ、日間摂餌率を低い飼育水温区に比べて多くする必要があることが明らかになった。また、飼育水温が23℃の試験区が18℃、28℃の試験区に比べて飼料効率が高い傾向が見られ、これは、コイの最適成長条件の水温が20℃から25℃と言われていることを裏付けるものと思われる。今回と同様な実験をBrett⁶⁾らはSockeye Salmonを用いて行っている。その実験の結果においては、摂餌率と飼料効率との関係を1℃、5℃、10℃、15℃、20℃の飼育条件で比較しており、冷水魚のため10℃の時が飼料効率が高く、1℃、20℃になると効率が悪くなる傾向が示されている。今回のコイの実験結果と比較すると、飼料効率の高い水温域がコイの23℃に比べて10℃と低い値を示すが、摂餌率と飼料効率、及び水温との関係においては類似の傾向を示した。

次に、図-9は、図-8の関係を基に、飼料効率を飼育水温と日間摂餌率との関係から示したものである。横軸が水温で、縦軸が日間摂餌率で、飼料効率との関係を示している。この図は、給餌が1日2回の場合における室内実験の結果をまとめたもので、実際の屋外飼育においては、外界の環境からくるストレスも様々で、結果もより複雑と考えられるが、今回のような傾向は共通していると考えられる。この図で、左側の折りつぶした部分は、非摂餌の領域を示し、その境界線が非摂餌曲線を示す。また、右下の折りつぶした部分

は非増重の領域を示し、摂餌したものは、基礎代謝の維持に利用され、成長はストップないしは減量する領域で、境界線は、基礎代謝維持の曲線を示す。従って非摂餌曲線と基礎代謝維持曲線の内側の部分が、成長を促進する領域で、この領域が水温と日間摂餌率との関係において飼料効率に違いが生じる関係を示している。

この図で、基礎代謝、増量、摂餌と水温との関連を示すことができた。

まず、基礎代謝に必要な日間摂餌率は、基礎代謝維持曲線に示すとおり飼育水温が高くなるにつれ増加の傾向を示す。

次に、飼料効率は、各水温においても基礎代謝維持に必要な摂餌率の時に0で、それから日間摂餌率が増加するにつれ、0から徐々に高くなり、その後やや下る傾向を示す。

また、各飼育水温における飼料効率の最大値とその時の日間摂餌率との関係も明らかにすることができた。以上の結果から判断して、コイで成長試験を行う場合においては、飼育水温が高くなるにつれ、飼料効率との関連で日間摂餌率、すなわち日間給餌率を多くする必要がある。今回の実験の範囲においては、18℃飼育条件下では1%以上、23℃では2%以上、28℃では4%以上の給餌が必要と考えられた。

4. まとめ

工場排水の安全性を評価する方法として、各種環境条件下におけるコイの成長試験を実施している。

今回、3飼育水温条件下による摂餌率と飼料効率との関係について検討し、次の結果が得られた。

(1) 日間摂餌率と飼料効率との関係において、日間摂餌率の変化に伴ない大きく変化する曲線関係と大きな変化をしない曲線関係の2種類に分かれる傾向が見られた。

(2) 飼育水温の違いにより、日間摂餌率と飼料効率との関係に大きな違いが見られた。

(3) 飼育水温が23℃の試験区は、18℃、28℃の試験区に比べて飼料効率は高い傾向を示した。

(4) コイで成長試験を行う場合においては、飼育水温が高くなるにつれ、飼料効率との関連で日間給餌率を多くする必要があることが明らかになった。今回の実験から、18℃飼育条件下では、1%以上、23℃では2%以上、28℃では4%以上の給餌が必要と考えられた。

文 献

- 1) 横浜市：工場等の排水に係わる魚類飼育指針および実施細目（1982）
- 2) 横浜市：魚類指標による排水評価のための技術要領（1982）
- 3) 水尾寛巳，樋口文夫，畠中潤一郎，福島 悟：コイ (*Cyprinus carpio*) における肥満度について一日間増重率との関係 — 横浜市公害研究所報7, 65~68 (1982)。
- 4) 水尾寛巳，樋口文夫，畠中潤一郎，福島 悟：コイ (*Cyprinus carpio*) における肥満度について（第2報）— 水温との関係 —，横浜市公害研究所8, 81~87 (1983)。
- 5) 水尾寛巳，畠中潤一郎，樋口文夫，福島 悟，鈴木重之：コイ (*Cyprinus carpio*) における摂餌率と飼料効率について，横浜市公害研究所報5, 97~107 (1980)。
- 6) Brett, J. R., Shelelbourn, J. E., and Shoop, C. T.: Growth rate and body composition of fingerling sockeye salmon, *Oncorhynchus nerka*, in relation to temperature and ration size. *J. Fish. Res. Board* (an. 26. 2363 - 2394 (1969) .

コイ (*Cyprinus carpio*) の鰓における形態学的研究

——水温及び溶存酸素量との関係——

水尾 寛 己*

要 旨

魚類の健康診断技法の一つとして、鰓の形態について水温及び溶存酸素量との関係から検討を行った。

その結果、水温及び溶存酸素量の環境条件を変えることにより鰓に形態的变化が表われることが明らかになった。低水温(6℃)時で酸素が充分ある条件においては、鰓弁、二次鰓弁上皮は拡張し、それに伴ない二次鰓弁における外界との接触面積は減少した。又飼育条件を低水温から高い水温条件に変化させるにつれ、鰓弁上皮、二次鰓弁上皮は収縮し、二次鰓弁における外界との接触面積は増大した。また、低水温時にける魚を酸素欠乏条件にした場合も鰓弁上皮、二次鰓弁上皮は収縮した。これらの形態変化は組織学検査及び走査電子顕微鏡像からも明らかになった。

1. はじめに

横浜市は公害防止契約工場に魚類飼育による排水の安全性の確認を義務づけている。したがって、本市は昭和51年度より、魚類を指標とした工場排水の安全性の確認手法についての研究を行ってきた。その結果、昭和52年度に飼育方法について示した「工場等の排水に係わる飼育指針」¹⁾、昭和56年度に工場排水の安全性の評価法を示した「魚類指標による排水評価のための技術要領」²⁾を明らかにした。

この確認手法は、工場排水で魚類(コイ)を飼育して、魚類の健康診断をもとに排水の安全性を評価しようとするもので、そのため、魚類の健康診断技法についての研究が求められ、生・死、成長、血液生理・生化学、形態、組織、蓄積性についての検討を進めてきている。

ここでは、これらの内、鰓の形態的变化に関して、水温及び溶存酸素量との関係で、新しい知見が得られたので報告する。魚の鰓は呼吸を行う場所としてきわめて重要であるとともに、比較的簡易に観察可能な部位としても健康診断の項目として注目できる。

筆者は、すでにコイの鰓の形態が酸素の欠乏・過多

により変化すること、及び残留塩素のような薬物がある場合防衛的变化を示すことを明らかにしている³⁾。また、組織標本を作ることなく、実体そのままで顕微鏡で容易に観察できることを明らかにした。今回は、これらの手法を用いて、飼育水温と溶存酸素量との関係で多くの試料を観察し、その一部について組織像による観察及び実体電子顕微鏡で観察を行ったので報告する。

今回、試験を行うに際しては、1つの仮説を立てて行った。まず1つは、飼育水温が低い条件で、酸素が充分ある条件においては、鰓形態は、エネルギーの消失を防止する上から過剰に酸素を取り込まない形態に変化を示すのではということ。次に逆に、飼育水温が高い条件においては、代謝活動が活発であるから、できるだけ効率良く酸素が取り込めるような形態を示すのではないか。という点に着眼して検討した。

2. 方法

試験に使用した魚は体長6~8cm、体重6~11gの0年魚である。

鰓組織の固定・観察は、供試魚を延随刺殺後10%

Morphological changes of gill filament in *Cyprinus carpio* exposed to various oxygen concentration and various water temperature

* Hiromi Mizuo, 横浜市公害研究所水質部門

の中性ホルマリンで固定し、固定後5～10分間のうちに鰓蓋を開いてピンセットで第2鰓弓、第3鰓弓の鰓を引き抜き、光学顕微鏡で観察した。また、一部については組織切片を作成し、パラフィン封入、ヘマトキシリン・エオジン染色を行った。電子顕微鏡標本については、10%ホルマリン固定したものを水洗し、順次50%、70%、80%、90%、99%、無水アルコールに移し、次に、その後2日間、酢酸イソamilアルコールに浸し、その後、臨界点乾燥装置で乾燥し、金蒸着により試料を作成し、日立走査型電子顕微鏡により観察した。

なお本実験に使用した水は、すべて脱塩素用の吸着樹脂を通した水道水である。

酸素欠乏条件は魚を過密に入れ、ビニール袋で密封する方法で行った。

今回行った実験は、

1. 飼育水温と鰓形態との関係

実験1. 6～10℃(DO=9～10.5), 14℃(DO=9.0), 23℃(DO=7.0), 28℃(DO=6.8)におけるそれぞれの鰓の形態について(試験尾数, 各8尾)

実験2. 飼育水温6～10℃(DO=9.8)から20℃(DO=5.6)へ移した場合(n=6)

実験3. 飼育水温20℃から徐々に6～10℃へ移した場合(n=6)

20℃ $\xrightarrow{3\text{日間徐々に}}$ 10℃ $\xrightarrow{3\text{日間}}$ 6℃
(DO=7.0) (DO=9.8) (DO=9.8)

実験4. 飼育水温20℃から6℃の条件へ6日間で移し、再度、3日間で20℃へ移した場合(n=3)

20℃ $\xrightarrow{3\text{日間徐々に}}$ 10℃ $\xrightarrow{3\text{日間}}$ 6℃ $\xrightarrow{3\text{日間}}$ 20℃
(DO=7.0) (DO=9.8) (DO=9.8) (DO=8.3)

2. 酸素欠乏と鰓の形態との関係

実験5. 飼育水温6℃, 14℃, 20℃それぞれの区を酸欠状態にした場合(試験尾数各6尾)

6℃ $\xrightarrow{6\text{時間}}$ 6℃
(DO=10.4) (DO=1.0)

14℃ $\xrightarrow{6\text{時間}}$ 14℃
(DO=9.0) (DO=0.8)

20℃ $\xrightarrow{4\text{時間}}$ 20℃
(DO=6.8) (DO=0.6)

3. 結果と考察

3-1 光学顕微鏡による実体観察結果

実験1においては、飼育水温6～10℃の条件区と14℃区と23℃, 28℃区との間に鰓の形態に大きな違いが見られた。6℃～10℃の条件区においては、

鰓弁上皮が拡張し、二次鰓弁上皮も拡張した形態を示した。14℃の区においては、6～10℃の区に比べてやや鰓弁、二次鰓弁は収縮しており、23℃, 28℃の区では、両者間でほとんど変わりなく、両区で鰓弁、二次鰓弁の収縮が見られた。

実験2においては、6～10℃において鰓弁、二次鰓弁上皮が拡張していたものが20℃に移すことにより、鰓弁、二次鰓弁上皮は収縮を示した。

実験3は、実験2と逆に、収縮していた鰓弁上皮、二次鰓弁上皮が、6～10℃に移すことにより、拡張した。

実験4は、実験2と実験3を組み合わせた条件であるが、実験2, 3と類似の傾向を示した。

以上より、飼育水温により鰓の形態に変化が見られることが明らかになった。

次に、実験5においては、飼育水温6～10℃条件から酸欠状態にした場合に、14℃の鰓形態と類似の像を示した。14℃, 23℃の条件で酸欠状態にした場合は、28℃飼育水温における鰓形態と類似の像を示した。

写場1に、飼育水温が6℃, 14℃, 20℃における鰓形態の光学顕微鏡像を示した。

3-2 組織標本による顕微鏡観察

上記の結果をふまえて、6℃, 14℃, 20℃, 28℃飼育条件下の鰓像、それぞれ低酸素条件へ移した場合の鰓像を観察した。写真1はそれらのうち、6℃の像、14℃の像、14℃を酸欠にした場合の像を示した。

6℃の像(B)より、鰓弁上皮の浮腫・拡張、二次鰓弁上皮の浮腫による拡張が観察される。又、鰓弁を流れる血管が太くなっているのも特徴的である。14℃の組織像(D)においては、6℃の像に比べて鰓弁上皮は二次鰓弁の基部の方へやや収縮している。二次鰓弁上皮については軽度浮腫をおこしている。14℃を酸欠にした場合の像(F)においては、14℃の像に比べて鰓弁上皮、二次鰓弁上皮はさらに収縮していて、鰓弁上皮細胞は、二次鰓弁基部に多層に密集しており、二次鰓弁の浮腫も見られず、20℃, 23℃像と類似の像を示した。しかし、血管が酸欠時には拡張し、それについては、20℃, 23℃の像とやや異なった。

この低酸素条件下での血管の拡張・収縮については、Soivio & Hughesらの研究⁴⁾が知られる。その中で、低酸素条件下では、血液が薄まり、それにより鰓弁を流れる血管が拡張し、逆に、酸素が充分ある場合には、ヘマトクリットは低く、血管は収縮することが報告されているが、今回は低水温時の場合を除いては類似の

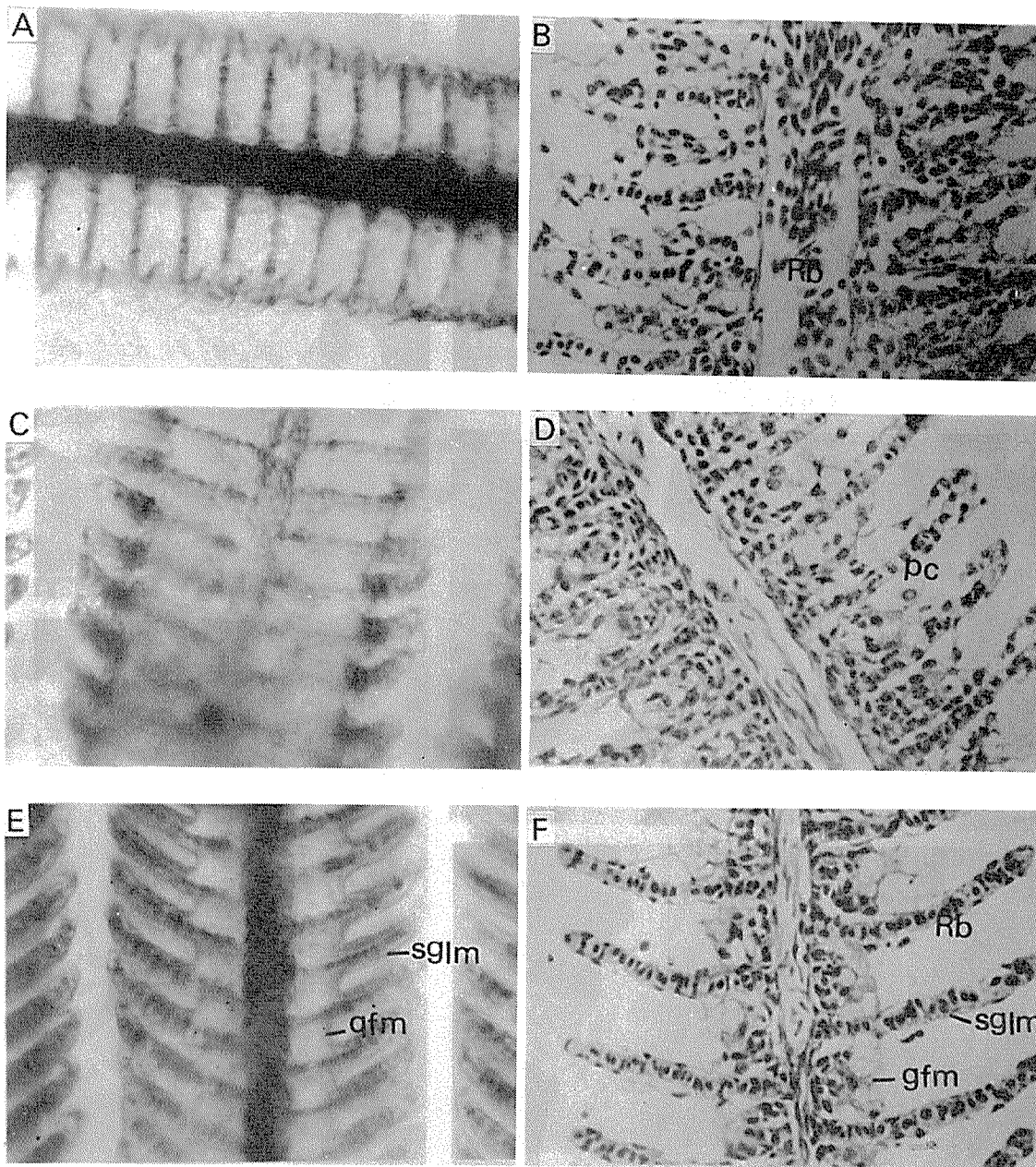


写真 - 1 鰓の実体観察像および組織像

(A); 飼育水温 6℃における鰓実体像

(B); 飼育水温 6℃における鰓組織像

(C); 飼育水温 14℃における鰓実体像
(6℃酸欠時と類似)

(D); 飼育水温 14℃における鰓組織像
(6℃酸欠時と類似)

(E); 飼育水温 14℃の魚を酸欠状態にした場合の実体
像 (飼育水温 23℃と類似)

(F); 飼育水温 14℃の魚を酸欠状態にした場合の鰓組
織像 (飼育水温 23℃と類似)

PC; ビラー細胞

Rb; 赤血球

sglm; 二次鰓弁上皮

gfm; 鰓弁上皮

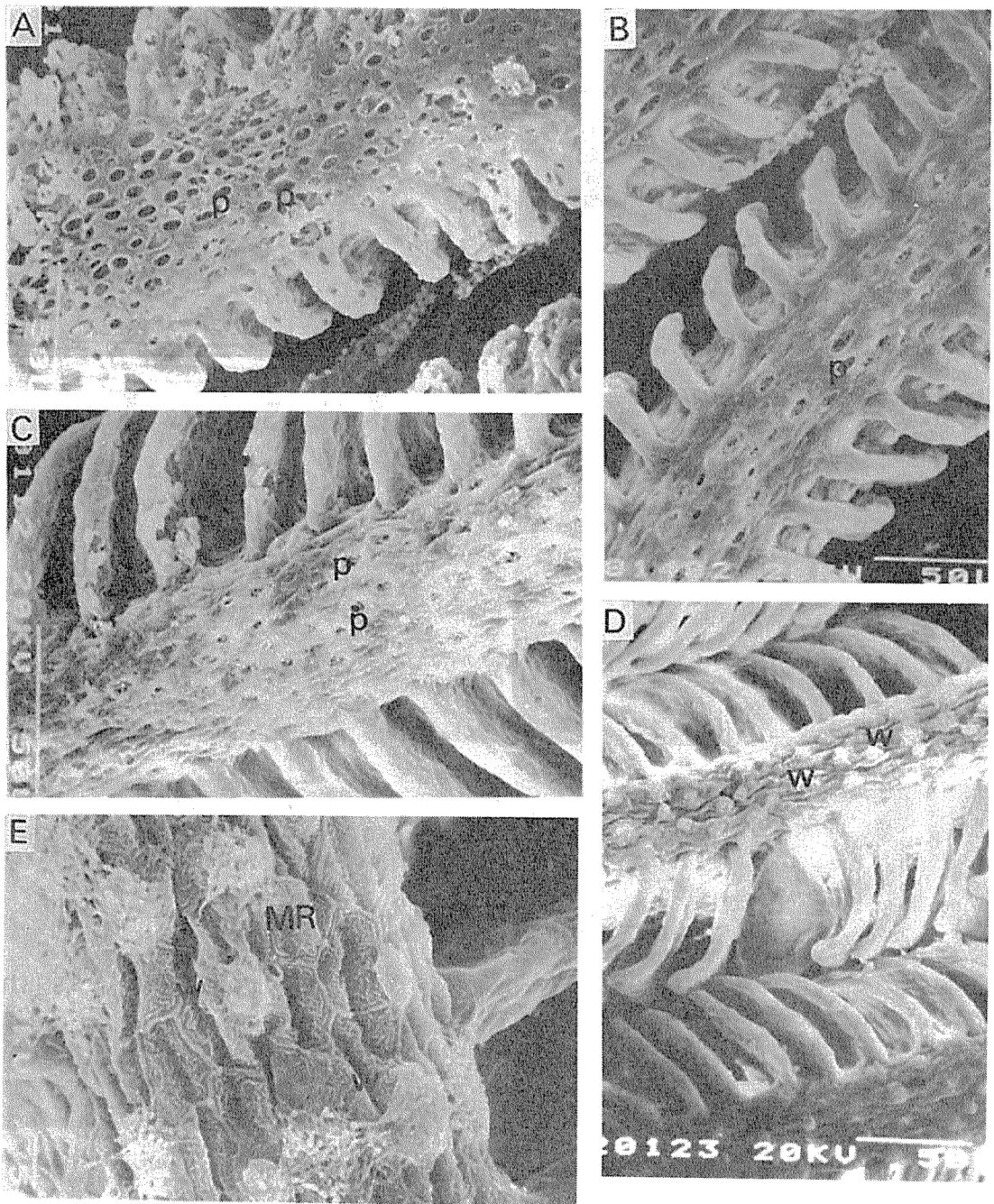


写真 - 2 鰓の走査電子顕微鏡像

(A); 飼育水温 6℃における鰓

(C); 飼育水温 23℃における鰓
(14℃酸欠時と類似)

(E); (D)を拡大したもの

P; 穴 (pore)

(B); 飼育水温 14℃における鰓

(6℃酸欠時と類似)

(D); 飼育水温 23℃の魚を酸欠にした場合の鰓

MR; ミクロリッジ (Microridges)

W; しわ (Wrinkles)

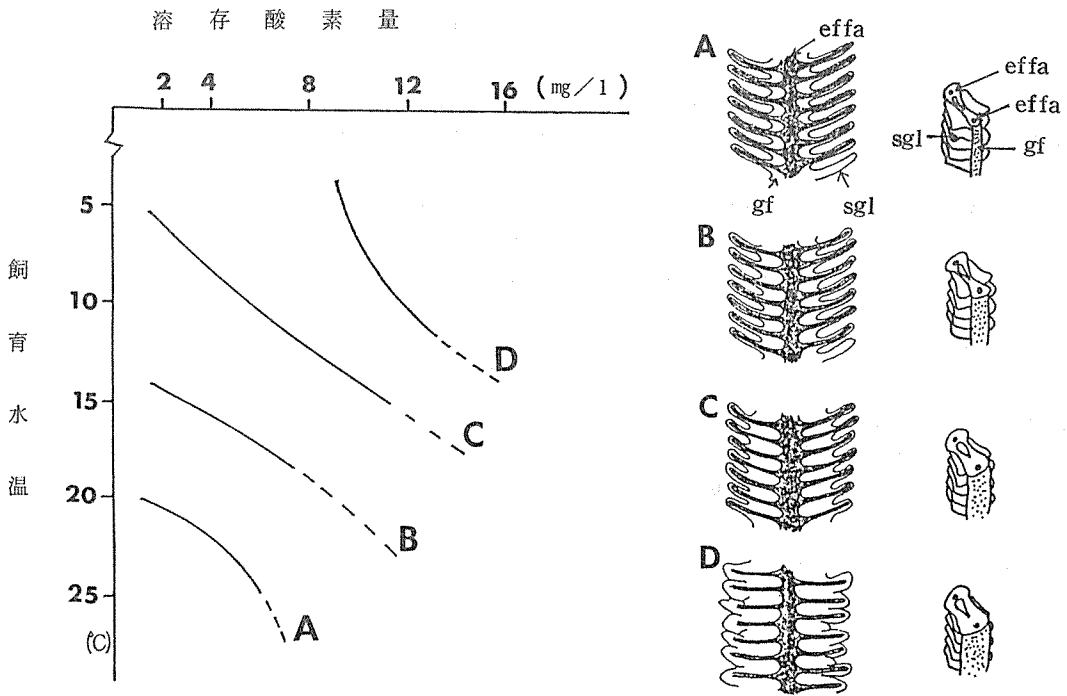


図-1 飼育水温および溶存酸素量の違いと鰓の形態との関係

gf ; 一次鰓弁 (gill filament) sgl ; 二次鰓弁 (Secondary gill lamella) effa ; 小出鰓動脈 (efferent filament artery) affa ; 小入鰓動脈 (afferent filament artery)
A, B, C, D ; 図中のA, B, C, D曲線は鰓模式図A, B, C, Dと対応する関係を示す。

傾向を示した。以上の組織像の結果からも、水温及び溶存酸素量との関連で鰓弁上皮、二次鰓弁上皮に収縮、拡張の変化が起きることが明らかになった。

3-3 走査電子顕微鏡による観察

写真2に6℃の像(A), 14℃の像(B), 14℃を酸欠にした場合の像(C), 20℃を酸欠にした場合の像(D, E)を示した。この写真より、20℃を酸欠にした場合の像において、表面に多くのしわが見られ、14℃の像においてはしわはわずかとなり、6℃の像では、しわがほとんど見られず逆に穴 (pore) のようなものが多く見られる傾向がある。また20℃, 20℃酸欠時において、写真2の(E)に示されるように一次鰓弁の表面にマイクロリッジ (microridge) が多く観察できた。

Dan Jacobs⁵⁾らは、ニジマス (*Salmo gairdneri*) を用いて、走査電子顕微鏡による水温と鰓形態との比較を行っており、その中で、二次鰓弁のマイクロリッジ (microridges) が6℃から12℃の時に明瞭に現われ、18℃でやや減少し、24℃で

は見られなくなり癒着が起き、30℃で腫腸 (Swelling) を起すと報告している。今回のコイの観察では、二次鰓弁においてマイクロリッジは見られなかった。しかし、鰓弁の表面にはマイクロリッジが見られ、6℃, 14℃ではあまり見られず、20~28℃と水温が高くなるにつれ見られた。今回、Dan Jacobらのような結果が得られなかったが、これについては、冷水性の魚と温水性の魚の生理的違いが関連しているのではと考えられる。

以上より、走査電子顕微鏡の観察からも、鰓弁上皮、二次鰓弁上皮の拡張・収縮の機構が裏付けられた。

3-4 水温及び溶存酸素量と鰓形態との関係

実験1~5の結果をふまえて、水温及び溶存酸素量と鰓形態との関係を図-1に示した。この図は、水温が低く、溶存酸素量が過剰になるにつれ(D)の形態像を示し、逆に水温が高く、溶存酸素量が少なくなるにつれ、(A)の形態像を示す関係を表わしている。

図-1(D)の形態像は図-2(A)に示す通り、鰓弁上皮が拡張することにより、二次鰓弁と外界との接触

面積がきわめて少なくなっている。また、二次鰓弁上皮の拡張により、外界と二次鰓弁毛細血管との距離がはなれており、鰓における酸素の取り込みは二次鰓弁の血液を通じておこなわれることから、このことにより、酸素を取り込む効率は悪くなっているものと考えられる。

逆に図-1(A)の形態像は、図-2(B)に示す通り、鰓弁上皮が収縮することにより、二次鰓弁と外界との接触面積は広がり、さらに、二次鰓弁上皮の収縮により、外界と毛細血管との間の距離も短くなっていて、酸素の取り込みが容易な機構になっている。

以上から、実験仮説で示したように水温が低い場合は、代謝活動が鈍いことから、過剰に酸素を取り込まないような鰓構造となり、逆に水温が高い場合や酸素不足の場合は、酸素を容易に効率的に取り込むような構造になるものと考えられる。

このような鰓の形態変化がどのようなプロセスにより起きるかについては、今後の課題であるが、やや塩分濃度を増した水にコイを入れると鰓弁上皮・二次鰓弁上皮は収縮する傾向が見られたり、絶食状態に数日間置くと、鰓弁、二次鰓弁上皮は拡張する(未発表)など、鰓の形態変化は、生理的な面とも密接な関係があるものと考えられる。

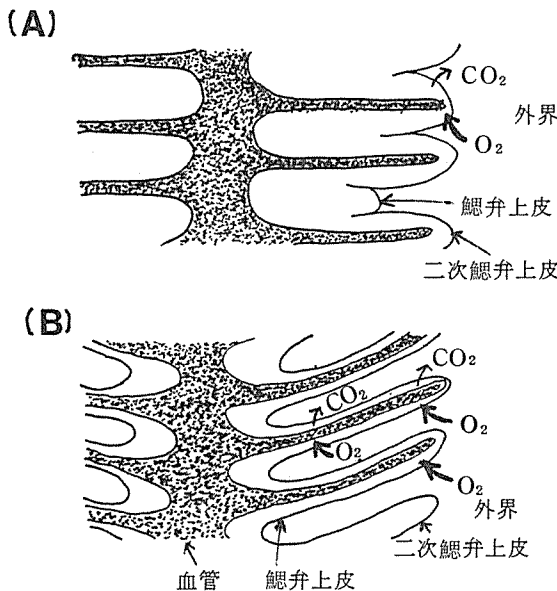


図-2 鰓形態の変化と酸素の取り込みについて(模式図)

- (A) 鰓弁上皮、二次鰓弁上皮が拡張している例
 (B) " " が収縮している例

このような鰓の形態変化については、単にコイだけでなく、他の魚種についても言えると考えられる。

海産魚については、通常でも塩分濃度が高いことから淡水魚と異なっている面があると思われるが、小林らは⁶⁾、酸素欠乏時に、鰓弁上皮、二次鰓弁上皮が著しく収縮することを報告している。筆者は、フナ、モッコなどの観察でコイと同様な傾向があることを確認(未発表)している。しかし、アブラハヤのような冷水性のものは6℃程度でもコイのような変化は見られなかった。

しかし、ニジマスにおける走査電子顕微鏡で鰓弁上皮にしわが見られる⁵⁾ことから、コイのような低水温変化が見られるとしたら、かなり低温においてであろうと思われる。

4. まとめ

魚類の健康診断技法の1つとして鰓の形態について、水温及び溶存酸素量との関係で検討を行い、以下の結果が得られた。

(1) 飼育水温が6℃~10℃の低水温条件においては、鰓弁、二次鰓弁上皮は拡張しており、14℃、20℃、28℃と高水温になるにつれ、鰓弁上皮、二次鰓弁上皮は収縮することが明らかになった。

(2) また、飼育水温6~10℃、14℃において低酸素条件へ移した場合において鰓弁上皮、二次鰓弁上皮は収縮する傾向が見られた。

(3) これら(1)、(2)の変化は、コイの生理機構と関連していると推定された。

(4) 以上の結果について組織学的観察及び走査電子顕微鏡観察からも明らかにした。また、これらの関係について模式図で示した。

文献

- 1) 横浜市：工場等の排水に係わる魚類飼育指針および実施細目(1982)
- 2) 横浜市：魚類指標による排水評価のための技術要領(1982)
- 3) 水尾寛巳：酸素欠乏・過多、及び残留塩素曝露時におけるコイ(*Cyprinus Carpio*)の鰓の形態学的変化について、横浜市公害研究所報4, 143-152(1979)
- 4) Antti Soivio & George M. Hughes: Circulatory changes in secondary lamellae of *Salmo gairdneri* gills in hypoxia and anaesthesia, *Ann. Zool. Fennici*

15 (1978)

5) Danjacobson, Edward F. Esmond, Edward L. Melisky, and Charles H. Hocutt; Morphological changes in gill Epithelia of Heat-Stressed Rainbow trout, *Salmo gairdneri*: Evidence insupport of a temperature-Induced Surface Area Change Hypothesis. (1981)

6) 小林 博, 池田武彦, 野内孝則, : 海産魚の鰓弁上皮に与える赤潮 (培養) の影響, 昭和58年日本水産学会春季大会, 講演要旨集, 93 (1983).

この報文の一部は昭和58年度日本水産学会春季大会 (東京 - 1983. 4) に発表したものである。

メッキ業排水の鯉を用いた急性毒性試験 (第1報)

斉藤 治子*

要 旨

排水の処理効果を生物学的に評価する試みとして、捺染業、洗濯業に続き、電着塗装作業を一部含むメッキ業の排水について、75時間急性毒性試験法による現場実験を行った結果、次のことがわかった。

- 1) メッキ系排水実験でシアン系、クロム系排水では、 CN^- 、 Cr^{6+} により、全魚が短時間で死亡したが、雑排水においても、陰イオンおよび非イオン界面活性剤によって10尾中3尾が死亡し、生残はしても強い呼吸障害等の起こることがわかった。又、処理水においても全魚が死亡したが、この原因は原材料と処理方法の関係と生体影響という面で、今後の研究課題が残された。
- 2) 電着塗装排水においては、原水で約30時間以内に全魚が死亡したが、処理水においては、鯉形態にわずかな異常が見られたのみで、生物学的面からは急性毒性的には良好な処理効果が認められた。
- 3) 総合処理水実験においては、肝臓の淡色化が全魚に見られるなどわずかな影響は見られたが、急性毒性的には良好な処理効果が認められた。

以上のことから、処理効果の理化学的評価と生物学的評価は必ずしも一致せず、今後、環境水の安全性確保のためにも、処理効果の生物学的評価は欠くことの出来ない評価法であると考えられる。

1. はじめに

メッキ業では、シアン化ナトリウム、クロム酸などの毒物を用いているため、その排水処理は、早くから検討され、典型的な処理法として、中和凝集沈澱法が定着している。しかし、近年になってノーシアンメッキなど、メッキ技術の進歩に伴ない、従来の毒物を用いないメッキ方法を併用しているメッキ業者も少くない。

そこで、従来法に加えてノーシアンなど新しい技術を導入してメッキ業を営んでいて、排水処理には従来の中和凝集沈澱処理法を用いているメッキ業を選択し、その処理効果の判定に、理化学的方法以外に生体影響という視点を加え、鯉を用いた評価法の検討を、先の捺染業¹⁾洗濯業²⁾に続き、現場における急性毒性実験を中心に行い若干の知見を得たので報告する。

2. 作業と原材料

2-1 作業工程

現場実験を行った事業場の作業内容は、自動車部品のメッキと電着塗装である。メッキ作業は全自動亜鉛メッキ装置2ラインと半自動亜鉛メッキ装置1ラインで行い、電着塗装は1ラインで行っている。

メッキの作業工程は図-1に示す通りであり、被メッキ物をアルカリ等で脱脂し、水洗後酸洗し、シアン化ナトリウムで中和後、メッキする。その後硝酸で前処理した後水洗し、クロメート処理して、水洗、乾燥後製品とする。

電着塗装の作業工程は図-2に示す通りであり、被塗装物を脱脂、水洗し、化成処理の後水洗してから乾燥し、電着槽に入れる。水洗の後セッティングルームを通して熱風乾燥し、製品とする。ラインの支持具はそのまゝ治槽で塗料を剥離した後水洗し、次の製品作業に入る。

Acute toxicity of plating effluent to carp (*Cyprinus carpio*).

* Haruko Saito, 横浜市公害研究所水質部門

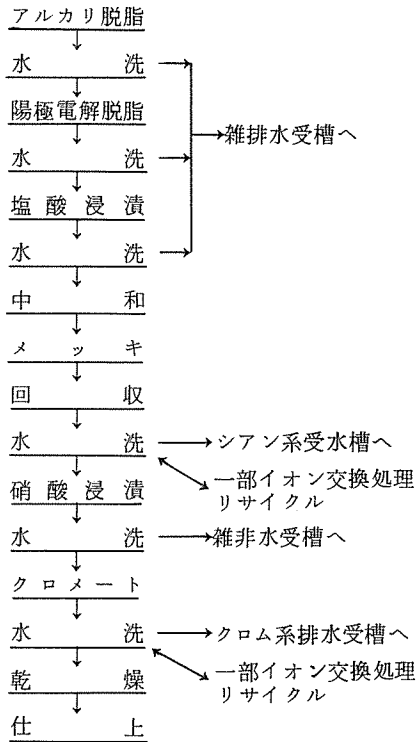


図-1 メッキ作業工程図

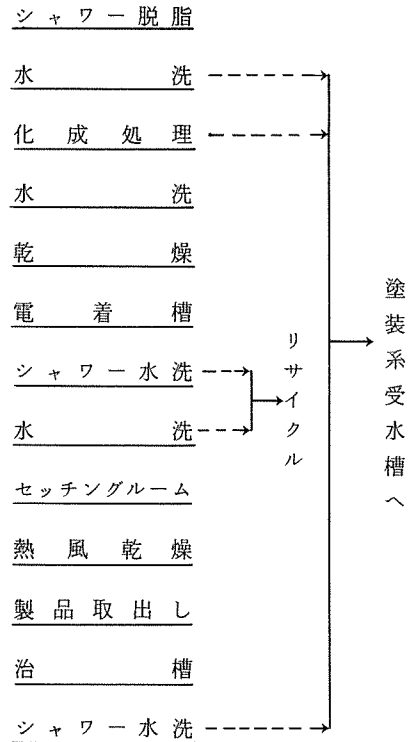


図-2 電着塗装工程図

電着塗装後の水洗水をリサイクルしている他はメッキ系および電着塗装系ともに、水洗水が排水処理施設に送られるが、メッキ作業工程では図-1にも示したように、シアン系およびクロム系は別配管で各々の受水槽に送られる。

本工場の1日平均総排水量は約86 m³であり、その内シアン系排水は20 m³/日、クロム系排水は26 m³/日、雑排水は40 m³/日である。又雑排水の内、電着塗装系の排水量は10 m³/日であり、メッキ系雑排水は30 m³/日である。

2-2 使用原材料

メッキ系における使用薬剤は表1に示すように大きくわけて脱脂剤、酸洗浄剤、めっき剤、クロメート剤の4種類であり。脱脂剤には水酸化ナトリウムが多量に含まれ、それに非イオン系および陰イオン系の界面活性剤、脂肪酸石鹼、キレート剤などが含まれる。酸洗浄剤としては塩酸および硝酸が用いられ、メッキ剤としては、金属亜鉛が25~30 g/l、シアン化ナトリウムが65~90 g/l、水酸化ナトリウムが70~80 g/l等が含まれ、その他少量の有機物が含まれる。クロメート剤には無水クロム酸が24~30%、硝酸が約1%

表-1 メッキ作業工程における使用原材料

用途	主成分
脱脂剤	水酸化ナトリウム(20~50%) 非イオン界面活性剤 陰イオン界面活性剤 脂肪酸石鹼 キレート剤 その他無機塩類
酸洗浄剤	塩酸 硝酸
メッキ剤	金属亜鉛(25~30g/l) シアン化ナトリウム(65~90g/l) 水酸化ナトリウム(70~80g/l) その他有機物
クロメート剤	無水クロム酸(24~30%) 硝酸(~11%) リン酸塩 硫酸塩

含まれ、その他リン酸塩、硫酸塩等が適宜含まれる。

塗装系における使用薬品は表-2に示すように、大きくわけて、脱脂剤、化成処理剤、剝離剤と電着塗装剤がある。電着塗装後の水洗水はリサイクルしているため、ここでは省略する。脱脂剤としては各種の有機溶剤に非イオン系界面活性剤を加え、炭酸塩等の塩類を混合したものが用いられ、化成処理剤としては、リン酸塩を主成分とし、塩酸塩等が含まれている。剝離剤としては50~60%という高濃度の水酸化ナトリウ

表-2 電着塗装作業工程における使用原材料

用途	主成分
脱脂剤	有機溶剤(約1g/l) 非イオン系界面活性剤(約0.65g/l) 炭酸塩(約4g/l) その他無機塩類
化成処理剤	リン酸(約5g/l) 塩素酸(0.65g/l) 硝酸 その他無機塩類
剝離剤	水酸化ナトリウム(50~60%)

ム液が用いられている。

以上の薬品類が、各々の系統の排水受槽に送られ、排水処理される。

2-3 排水処理方法

各工程からの排水は各々図-3に示した排水処理フロー図の各受水槽に入り、処理される。排水の処理方法は中和凝集沈澱法を用いている。

電着塗装系の排水は、水酸化ナトリウムと消石灰でpH10にした後高分子凝集剤で凝集処理した後、上澄水をメッキ系雑排水と共に雑排水受槽に入る。

クロム系排水は次亜硫酸ナトリウムにより、 Cr^{6+} を Cr^{3+} に還元した後、雑排水と共に混合槽に入り、油水分離の後、水酸化ナトリウムと消石灰でpH10にして重金属類を不溶性の水酸化物にしてから高分子凝集剤で凝集を起こさせる。

シアン系排水は次亜塩素酸ナトリウムによりシアンを分解した後、水酸化ナトリウムと消石灰でpH10にしてから高分子凝集剤で凝集を起こさせ、クロム還元と酸、アルカリ系の凝集液と共にポンプアップ槽から急速沈降分水器により固液分離し、上澄水を第2のポンプアップ槽に送り、急速ろ過を通してpH調整の後、監視槽でシアンイオン濃度を監視され、放流される。

処理能力は約240m³/日であり、六価クロムおよび総シアン、各々約300mg/l、約150mg/lのものをそれぞれ、不検と0.2mg/lに処理している。

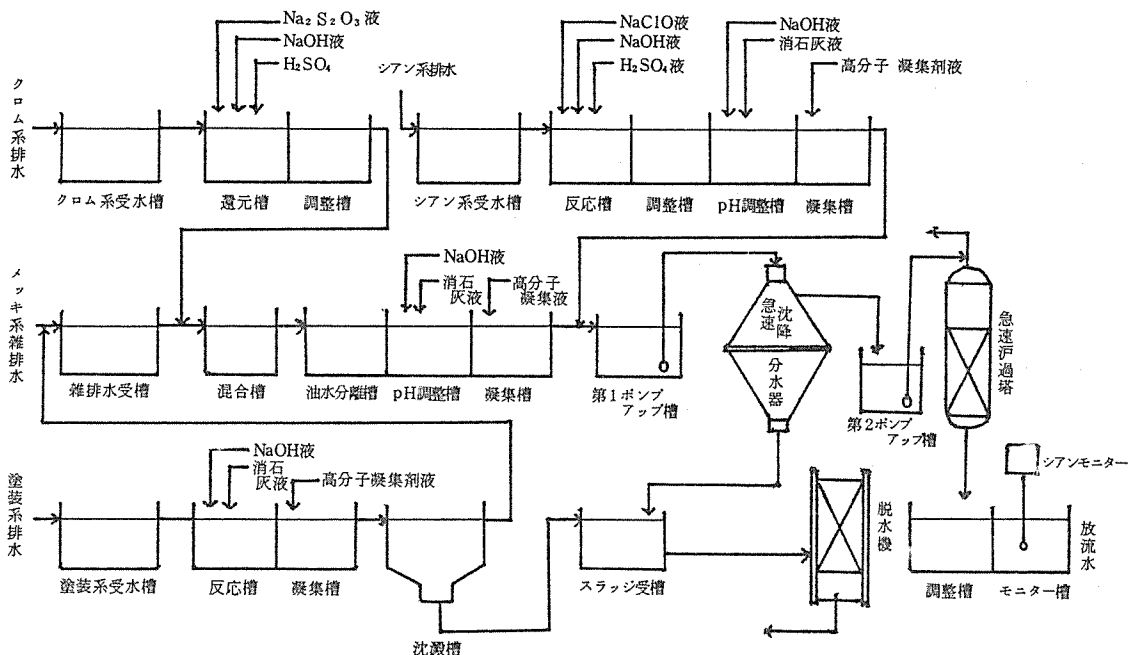


図-3 排水処理フロー図

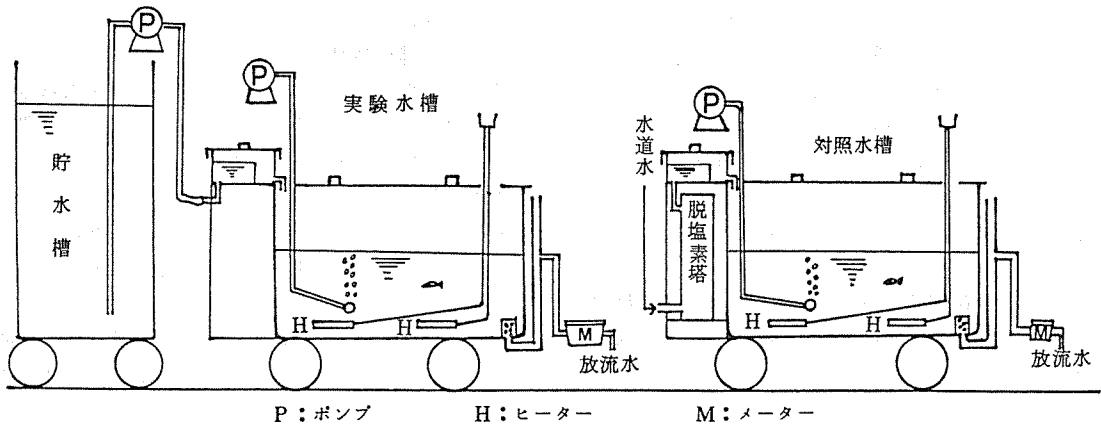


図-4 移動式魚類試験装置

3. 実験方法

3-1 供試魚

群馬県水産試験場において孵化後2ヶ月後の稚魚を購入し、選別後7ヶ月間蓄養した鯉を 20.0 ± 1.0 ℃で2週間馴化した後、異常のないもの140尾を用い、各試験水毎に10尾ずつ用いた。使用した鯉の平均体重は 6.6 ± 1.2 gであり、平均体長は 6.34 ± 0.48 cmである。又、試験前3日間は無給餌とし、試験期間中も無給餌とした。

3-2 試験装置

実験に用いた試験装置は図-4に示した移動式魚類試験装置である。

実験槽では、貯溜槽に貯溜した試験水を $75\text{m}^3/\text{min}$ の流速で、交換率が約1回/日となるようにポンプで実験水槽に移送した。槽の水容量は 100ℓ とし、オーバーフロー水は水量メーターを通して排水される。貯水槽は外気温 $-3 \sim 20$ ℃に放置し、かつ腐敗を防ぐために曝気した。

対照水槽では、現場実験を行った事業場の用水である水道水を用い、イオン交換樹脂により脱塩素し、槽内に導入した。流量および槽内水容量は実験水槽と同条件になるように調整した。

試験水の状況から、溶存酸素量を鯉にとって良好な値とされている^{3),4)}、 6mg/l 以上を保つように、各槽共曝気した。又、野外実験のため、水温が外気温と共に変動することから、各槽に500wサーモスタット付ヒーター(保護膜付)を2本設置し、水温 20 ℃になるように設定した。更にpHによる影響を抑えるために、

各試験水のpHを7.0に近づけるように調整した。

3-3 試験水

メッキ工程からは、シアン系、クロム系および雑排水系の各原排水と、排水処理フローに従って、メッキ系排水のみを処理した、メッキ系処理水の4種類を選び、電着塗装工程では排水の処理前後の2種類、それに全工程系排水の総合処理水を加え、全7種を試験水とした。各処理前の水は各々の工程別の受水槽、又は受水槽の入口で採取した。メッキ系の処理水は、2-3で述べた排水処理の方法に準じて、電着塗装系の排水を除いて、手作業により処理を行った。又、電着塗装系の処理水は、排水処理施設の中の雑排水受槽に入る前の水を用い、総合処理水は、排水処理施設の最終放流水を用いた。

本工場の用水である市水を脱塩素したものを各試験水毎に対照水として用いた。

3-4 試験方法および測定

試験は流水方式による75時間曝露急性毒性試験方法により行った。試験期間は昭和58年2月1日より3月18日であった。

試験期間中、自記温度計により気温と各槽の水温を測定し、毎日1回流量チェックおよび溶存酸素量をウインクラージ化ナトリウム変法によって測定した。pHの測定は自記pH計により行った。又、実験槽のみに自記電気伝導率計を設置した。

試験開始前、開始時および終了時に実験槽および対照槽の水質測定を以下の方法により行った。

- ① pH JIS-K-0102-12-1 ガラス電極法

② 化学的酸素要求量(COD) JIS・K-0102-17, 100℃における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量

③ 非イオン界面活性剤(POEn)

飯塚による方法⁵⁾

④ 陰イオン界面活性剤(LASとして) JIS・K-0102-30-2

⑤ 残留塩素(ClO^-) JIS・K-0102-33-1 0-1 リジン比色法

⑥ シアン化合物(CN^-) JIS・K-0102-38

⑦ 六価クロム(Cr^{6+}) JIS・K-0102-65-2

⑧ 総クロム(T-Cr) JIS・K-0102-65-1

⑨ ニッケル(Ni) JIS・K-0102-59-2

原子吸光法

⑩ 亜鉛(Zn) JIS・K-0102-53-2

原子吸光法

⑪ 銅(Cu) JIS・K-0102-52-2 原子吸光法

⑫ 鉄(Fe) JIS・K-0102-57-2 原子吸光法

⑬ 鉛(Pb) JIS・K-0102-54-2 原子吸光法
鯉の状態観察は毎日7回, 約1時間毎に行った。

実験終了後, 鯉を槽より取り上げ, 遊泳状態, 鱗, 体表面等の外部観察を行い, 延髄刺殺の後, 鰓の形態観察を顕微鏡により行った。その後, 体重, 体長を測定し, 解剖して, 肝臓, 消化管, 脾臓, 腎臓, 胆のう等の色, 形, 大きさについての内部形態観察を行った。

4. 結果および考察

4-1 槽内条件

各実験における槽内条件は表-3に示すとおりであ

る。水温は 18.3 ± 1.1 ℃から 20.8 ± 1.8 ℃の範囲にあり, pHも6.56から7.99の範囲にあった。試験水の交換率は対照槽で 0.74 ± 0.04 回/日, 実験槽では 1.09 ± 0.03 回/日であった。溶存酸素量はクロム系の原水で 19.4 mg/lという高値が測定されたが, これは, 排水中の無機塩の影響によるものと考えられる。他の試験水については 8.4 mg/l以上という, ほぼ飽和の状態にあった。

4-2 メッキ系排水実験

メッキ系排水実験における水質測定結果は表-4に示すとおりである。シアン系および雑排水系で62, 23mg/lであったCODは12mg/lに, シアン系で35.5mg/lあった CN^- が不検出に, クロム系で 140 mg/lの Cr^{6+} および 150 mg/lのT-Cr, 15.1 のZnが, 各々不検出, 不検出, 4.04 mg/lに, 雑排水系で 25.6 mg/lのLAS, 1.46 mg/lのPOEnが各々 0.79 mg/l, 0.58 mg/lにと良好な処理結果が得られた。しかし, 電気伝導率は約 $2,000 \mu\text{s}/\text{cm}$ が $6,020 \mu\text{s}/\text{cm}$ と増加している。これは中和凝集処理を行うに当って添加した無機薬品類によると考える。

メッキ系排水実験における鯉の死亡率および異常出現率は表-5に示すとおりである。シアン系原水では39~47分で全魚が死亡し, クロム系原水では5時間28分から7時間49分の間に全魚が死亡した。雑原水では24時間後には時々水面に出て来て力なく遊泳するという状態が見られ始め, 65時間後に3尾が死亡し, 75時間では他の7尾も生存はしているものの水面で力なく遊泳するという状態であり, 対照群の魚とは全く異なる強い遊泳障害が見られた。メッキ系処理水では, 曝露開始後15分で水面で遊泳しようとした

表-3 槽内条件の測定結果

試験水	水温(℃)	pH	交換率(回/日)	溶存酸素量(mg/l)
シアン系原水	19.7 ± 0.7 a)	7.99	1.00	8.7
クロム系原水	19.6 ± 0.5	7.10	1.00	19.4
メッキ系雑原水	20.0 ± 3.0	7.55 ± 0.20	0.99 ± 0.03	8.6 ± 0.7
メッキ系処理水	19.7 ± 2.0	7.71 ± 0.08	0.96 ± 0.03	8.6 ± 0.0
塗装系原水	20.2 ± 2.1	7.40 ± 0.00	1.09 ± 0.03	8.4
塗装系処理水	18.3 ± 1.1	6.56 ± 0.24	0.96 ± 0.03	8.9 ± 0.1
総合処理水	20.8 ± 1.8	7.87 ± 0.11	1.00 ± 0.03	8.2 ± 0.1
対照水 ^{b)}	18.9 ± 1.4	7.70 ± 0.08	0.74 ± 0.84	8.8 ± 0.1

a) 平均値±標準偏差

b) 繰返し数7実験の平均

表-4 メッキ系排水実験における水質測定結果

項目	原 水			処理水	対 照 水 ^{a)}
	シアン系	クロム系	雑排水		
化学的酸素要求量 mg/l	62	10	23 ± 1 ^{b)}	1.2 ± 0	2 ± 0
総シアン化合物 mg/l	35.5	不検出	0.07 ± 0.02	0.03 ± 0.00	不検出
六価クロム mg/l	不検出 ^{c)}	140	不検出	不検出	不検出
総クロム mg/l	不検出	150	不検出	不検出	不検出
亜鉛 mg/l	4.95	15.1	2.78 ± 0.20	4.04 ± 0.02	0.32 ± 0.01
鉄 mg/l	>	>	0.3 ± 0.0	>	>
陰イオン界面活性剤 mg/l	>	>	2.56 ± 0.28	0.79 ± 0.21	>
非イオン界面活性剤 mg/l	>	0.12	1.46 ± 0.42	0.58 ± 0.09	>
電気伝導率 μs/cm	2,040 ± 58	1,900 ± 0	2,120 ± 31	6,020 ± 260	206
残留塩素 mg/l	不検出	不検出	0.2 ^{e)}	不検出	不検出

a) 繰返し数4実験の平均

b) 平均値±標準偏差

c) 発色なし

d) 定量限界（鉄は0.3 mg/l 陰イオン界面活性剤0.02 mg/l 非イオン界面活性剤0.05 mg/l）以下

e) 結合型残留塩素

尚、鉛、銅、ニッケルは全て定量限界（各々0.2, 0.04, 0.06 mg/l）以下であった。

り、水の落ち口に集まったり、対照群と比較して異常な症状が現われた。そして23時間から30時間20分の間に全魚が死亡した。

シアン系原水においては表-4から、CN⁻が35.5 mg/l含まれており、Lind⁶⁾の報告ではCN⁻の96時間LC₅₀が0.12 mg/lであることから、死亡原因はCN⁻によるものと考えられる。この時の形態異常の特徴は外部形態では胸鰭およびその付根の充血が全魚に見られたこと、内部形態では腹腔内の出血が10尾中7尾に見られたこと、肝臓の充血が全魚に見られたことが、直接死亡につながる症状と考えられた。又、胆のうの淡色化も10尾中6尾に見られた鰓に対しては二次鰓弁の乱れが見られるが、死亡との係りからみると、その因果性は薄いと考えられる。

クロム系原水においては、Cr⁶⁺が140 mg/l含まれていることと、Benoit⁷⁾の報告でCr⁶⁺の96時間LC₅₀が69 mg/lであることから、その死亡原因物質はCr⁶⁺であると考えられる。この時の形態異常の特徴は体表面の粘液分泌が顕著であることと体表面の黒化が全魚に見られたことである。しかし、この様な症状は、前者は刺激性の物質に暴露されたり、後者は体力が弱

くなったりした時によく見られる症状で、死亡原因とは考えにくい。内部形態では腹腔内出血が10尾中2尾に見られたが、これは、死亡の原因と考えられる。胆のう肥大や淡色化が10尾中各々2尾と4尾に見られた。鰓形態では全魚に鰓弁、二次鰓弁の著しい浮腫が見られ、二次鰓弁の区切りがなくなるほどであった。又、その内4尾には鰓の3分の1から半分位が部分的壊死が見られ、これによって死亡したものと考えられる。

雑原水においてはCN⁻が0.07 mg/l、Cr⁶⁺は不検出であるが、LASが2.56 mg/l、POEnが1.46 mg/l検出されていることから、Pickering⁸⁾らの報告にあるLASの96時間LC₅₀が43.5 mg/lであり、0.63~1.2 mg/lで影響が見られること、およびReiff⁹⁾の報告によればPOEnの96時間LC₅₀は0.4~11.2 mg/lであることから、死亡および強い遊泳障害の原因物質は界面活性剤によるものと考えられた。Reiff⁹⁾の報告で、LC₅₀に巾があるのは構造の異いによるものであり、今後は非イオン界面活性剤の構造についても検討する必要がある。こゝでの形態異常の特徴は、外形態については水面を力なく遊泳している以外には特に見られな

表-5 メッキ系排水実験における鯉の死亡率および異常出現率

症 状	実 験 群				対 照 群 ^{a)}
	原		水		
	シアン系	クロム系	雑排水	処 理 水	
死 亡	10 ^{b)}	10	3	10	0
外部形態の異常	10	10	1	1	0
体表面の粘液分泌 が 顕 著	3	10			
体表面の黒化		10			
腹部の充血	1				
鰓の暗色化	2				
胸 鰭 の 充 血	10				
胸鰭の付根充血	10		1	1	
水面を力なく遊泳			7		
内部形態の異常	10	6	10	10	0
腹腔内出血	7	2		5	
肝 脾 臓 充 血	10	1	4	5	
胆 の う 肥 大		2			
肝 脾 臓 浮 腫			1		
胆のうの淡色化	6	4	5	5	
鰓形態の異常	10	10	10	10	0
鰓の部分的壊死		4			
鰓弁、二次鰓弁の 著しい浮腫		10	4		
鰓弁先端部の著しい 浮腫と二次鰓弁の萎縮				9	
鰓弁先端部の壊死				2	
二次鰓弁の乱れ	6		1		
鰓 弁 浮 腫	1				
二次鰓弁浮腫	3		4		
二次鰓弁萎縮			2	1	

a) 繰返し数4実験の平均

b) 10尾当りの出現頻度

った。内部形態については肝脾臓の充血が10尾中4尾に、浮腫が1尾に見られ、胆のうの淡色化が10尾中5尾に見られた。鰓形態においては、鰓弁、二次鰓弁の著しい浮腫が、クロム系と同様、二次鰓弁の区切がなくなる程に見られたのが10尾中4尾あり、二次鰓弁の浮腫がやはり10尾中4尾、二次鰓弁の萎縮が10尾中2尾にみられたことが特徴的である。水面で遊泳するという事は呼吸障害によると考えられ、鰓形態の異常の内容とも一致し、又、その原因物質としては、富山¹⁹⁾の報告にある界面活性剤は鰓に作用し、呼吸低下を招くとの内容ともよく一致することから、界面活性剤がその主因物質であると考えられた。

処理水においては、CN⁻が0.03mg/l、LASが0.79

mg/l、POEnが0.58mg/l検出されたが、雑排水等と比較して、致死に至る濃度とも考え難い。しかし電気伝導度が6,020 μ s/cmあることから、これらとの関係について今後の検討が必要である。こゝでの形態異常の特徴は外部形態では胸付根の充血が10尾中1尾に見られたのみである。内部形態では腹腔内血、肝脾臓の充血および胆のうの淡色化が各々10尾中5尾に見られた。鰓形態では二次鰓弁が萎縮し、鰓弁の先端部のみが著しく浮腫するという特異的な症状が10尾中9尾に見られ、その内2尾については、その鰓弁先端部が壊死するという症状がみられた。これらの症状から、死亡の要因物質としてはCN⁻と界面活性剤との複合作用とも考えられるが、それについては、今後充分

な検討が必要である。

対照群においては異常が全く認められなかった。

メッキ系排水実験においては、排水は処理によって、理化学的性状は改善されたが、生体影響という面からは必ずしも改善されたとは言いがたく、その因果関係については、今後の検討が必要とされた。

4-3 電着塗装系排水実験

電着塗装系排水実験における水質測定結果は表-6に示すとおりである。CODは42mg/lが10mg/lになり、LASは1.09mg/lが0.06mg/lにそしてPOEnは2.03mg/lが0.36mg/lにと夫々処理効果があり、良好な処理水質が得られた。

電着塗装系排水実験における鯉の死亡率および異常出現率は表-7に示すとおりである。原水では暴露開始後15時間後から横転して遊泳し始め、20時間45分から29時間40分の間に全魚が死亡した。又、処理水では全魚が生残した。

原水ではCODが42mg/lと水質汚濁防止法の排水基準以内であったが、CN⁻、Crは検出されずLASが1.09mg/l、POEnが2.03mg/l含まれていること、およびこの形態異常の特徴が、外部形態では体表面の粘液分泌が顕著であることと体表面の黒化が10尾中9尾に出現していること、内部形態では腹腔内出血が10尾中9尾に見られ、胆のうの淡色化が10尾中5尾に見られること、又、鯉形態では10尾中1尾にしか異常が見られないことから、この死亡原因は、界

表-6 電着塗装系排水実験における水質測定結果

項目	原水	処理水	対照水 ^{a)}
化学的酸素要求量 ^{mg/l}	42±5	10±2	2±1
ニッケル ^{mg/l}	0.16±0.00	0.11±0.00	> ^{c)}
亜鉛 ^{mg/l}	0.39±0.06	0.40±0.07	0.34±0.02
陰イオン界面活性剤 ^{mg/l}	1.09±0.15	0.06±0.06	>
非イオン界面活性剤 ^{mg/l}	2.03±0.06	0.36±0.09	>
電気伝導率 ^{μS/cm}	546±18	728±20	206
残留塩素 ^{mg/l}	0.3 ^{b)}	0.5	不検出 ^{c)}

a) 繰返し数2実験の平均 b) 平均値±標準偏差

c) 定量限界(ニッケルは0.06^{mg/l}、陰イオン界面活性剤0.02^{mg/l}、非イオン界面活性剤は0.05^{mg/l})以下

d) 結合型残留塩素 e) 発色なし

尚、鉛、銅、鉄は全て定量限界(各々0.2, 0.04, 0.3^{mg/l})以下であり、総シアン化合物、六価クロム、総クロムは不検出であった。

面活性剤よりはむしろ他のCOD成分、例えば有機溶剤等の影響も考えられ、原材料の検討が今後の課題となる。

処理水においては、鯉形態で二次鰓弁の浮腫が10尾中3尾にみられたのみで、理化学的にも、生物学的にも、処理効果が認められた。

対照群においても異常は全く認められなかった。

4-4 総合処理水実験

総合処理水実験における水質測定結果は表-8に示すとおりであり、CODは8^{mg/l}、CN⁻は0.12^{mg/l}、Cr⁶⁺は不検出、T-Crは0.25^{mg/l}、Znは44^{mg/l}、LASは0.21^{mg/l}、POEnは0.25^{mg/l}と非常によい結果であった。しかし、電気伝導率は5,130^{μS/cm}と他の排水に比較して高かったが、これは中和凝集沈澱処理による無機塩類の影響である。

総合排水処理実験における鯉の死亡率および異常出現率は表-9に示すとおりである。実験群においても対照群においても、全魚が生残した。

実験群における形態異常は、外部形態で眼球突出が

表-7 電着塗装系排水実験における鯉の死亡率および異常出現率

症状	実験群		対照群 ^{a)}
	原水	処理水	
死亡	10 ^{b)}	0	0
外部形態の異常	10	0	0
体表面の粘液分泌が顕著	9		
眼球突出	3		
体表面の黒化	9		
頭頂の充血	2		
胸鰭付根充血	6		
内部形態の異常	10	0	0
腹腔内出血	8		
肝臓充血	3		
胆のう出血	3		
胆のう肥大	1		
胆のうの淡色化	5		
鯉形態の異常	1	3	0
鰓弁先端部曲化		1	
二次鰓弁浮腫	1	3	

a) 繰返し数2実験の平均

b) 10尾当りの出現頻度

表-8 総合処理水実験における水質測定結果

項 目	総合処理水	対 照 水
化学的酸素要求量 mg/l	8 ± 0 ^{a)}	1 ± 0
総 シ ア ン 化 合 物 mg/l	0.12 ± 0.04	不 検 出 ^{b)}
総 ク ロ ム mg/l	0.25 ± 0.04	不 検 出
亜 鉛 mg/l	0.44 ± 0.02	0.18 ± 0.05
陰イオン界面活性剤 mg/l	0.21 ± 0.05	> ^{c)}
非イオン界面活性剤 mg/l	0.25 ± 0.05	>
電 気 伝 導 度 μs/cm	5,130 ± 200	206

a) 平均値±標準偏差

b) 発色なし

c) 定量限界(陰イオン界面活性剤は0.02 mg/l
非イオン界面活性剤は0.05 mg/l)以下

尚、鉛、ニッケル、銅鉄は全て定量限界(0.2, 0.06, 0.04, 0.3 mg/l)以下であり、六価クロム、残留塩素については不検出であった。

表-9 総合処理水実験における鯉の
死亡率および異常出現率

症 状	実 験 像	対 照 群
死 亡	0 ^{a)}	0
外出形態の異常	2	0
眼 球 突 出	2	
内部形態の異常	10	0
胆 の う 肥 大	2	
脾 臓 萎 縮	1	
肝臓の淡色化	10	
鰓形態の異常	5	0
鰓弁先端部の曲化	2	
二次鰓弁のわずかな浮腫	5	

a) 10尾当りの出現頻度

10尾中2尾に見られたのみであり、内部形態では肝臓の淡色化が全魚に見られたのが主な症状であり、鰓においては10尾中5尾に二次鰓弁のわずかな浮腫が見られたのが特徴的であった。これらは塩濃度による影響とも考えられ、今後検討が必要である。

対照群において、異常は全く認められなかった。

以上のことから、総合処理水は理化学的にも、わずかな影響が見られたものの、大きな障害も認められず、

急性毒性的には良好な水質であることがわかった。

5. ま と め

中和凝集沈澱処理方法を採用している、一部電着塗装作業を含むメッキ業の排水について75時間急性毒性試験法による生物学的評価を試みたところ、次のことがわかった。

1) メッキ系排水実験でシアン系、クロム系排水では、CN⁻、Cr⁶⁺により、全魚が短時間で死亡したが、雑排水においても、陰イオンおよび非イオン界面活性剤によって10尾中3尾が死亡し、生残はしても強い呼吸障害等の影響をうけることがわかった。又、処理水においても全魚が死亡したが、この原因は原材料によるものと考えられ、生体影響という面での今後の研究課題が残された。

2) 電着塗装排水においては、原水で約30時間以内に全魚が死亡したが、処理水においては、鰓形態にわずかな異常が見られたので、生物学的面からは急性毒性的には良好な処理効果が認められた。

3) 総合処理水実験においては、肝臓の淡色化が全魚に見られるなどわずかな影響は見られたが、急性毒性的には良好な処理効果が認められた。

以上のことから、処理効果の理化学的評価と生物学的評価は必ずしも一致せず、今後、環境水の安全性確保のためにも、処理効果の生物学的評価は欠くことの出来ない評価法であると考えられる。

文 献

- 1) 広田勝彦, 斉藤治子: 擦染排水の鯉を用いた急性毒性試験, 横浜市公害研究所報, 6, 135-116 (1982).
- 2) 斉藤治子: 洗濯業排水の鯉を用いた急性毒性試験, 横浜市公害研究所報, 7, 57-64 (1982).
- 3) A.P.H.A., A.W.W.A. and W.P.C.F.: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 14th. (1975). American Public Health Association.
- 4) 水尾寛己: 酸素欠乏・過多, 及び残留塩素暴露時におけるコイ (*Cyprinus carpio*) の鰓の形態学的変化について, 横浜市公害研究所報, 4, 143-152 (1979).
- 5) 飯塚貞男: 排水中の非イオン界面活性剤の定量法, 横浜市公害研究所報, 5, 79-83 (1980).
- 6) Lind, D.T., Smith, L.L.Jr., and Broderius, S.J.: *Chronic Effects of Hydrogen*

- Cyanide on the Fathead minnow. *J. Wat. Poll. Cont. Feder.*, **49**, 262 - 268 (1977).
- 7) Benoit, D. A. : Toxic Effects of Hexavalent Chromium on Brook Trout (*Salvelinus fontinalis*) and Rainbow Trowt (*Salmo gairdneri*). *Water Res.*, **10**, 497 - 500 (1976).
- 8) Pickering, Q. H. and Thacher, T. Q. : The Chronic Toxicity of Linear Alkylate Sulfonate (LAS) to *Pimephales Promelas*, Rafinesque. *J. Wat. Poll. Cont. Feder.*, **42**, 243 - 254 (1970).
- 9) Reiff, B., R. Lloyd, M. J. How, D. Brown, and J. S. Alabaster : The Acute Toxicity of Eleven Detergents to Fish : Results of an Interlaboratory Exercise. *Water Res.*, **13**, 207 - 210 (1979).
- 10) 富山新一 : 界面活性剤の魚に対する作用について, 日水誌, **40**, 1291 - 1296 (1974).

Nitzschia palea (Kütz.) W. Smith の培養試験 による鶴見川の藻類増殖潜在能力の調査

福 嶋 悟*

要 旨

1981年8月から84年2月の間、鶴見川水系で代表的付着藻類の*Nitzschia palea*を供試藻として測定した鶴見川の藻類増殖潜在能力は、恩田川が最も高く(1.10~2.88 chl. a mg/l), 次いで鶴見川本流(1.06~2.54 chl. a mg/l), 谷本川(0.68~1.87 chl. a mg/l), 源流部(0.02~0.45 chl. a mg/l)の順であった。また多くの地点でAGPは夏に低く、冬に高い傾向が認められた。

源流部を除く地域の制限因子を窒素, リンとその両者の添加試験により検討した結果, 谷本川は春, 夏, 秋, 冬に窒素が制限因子となった。他の地域は夏に窒素が制限因子となり, 春, 秋, 冬は窒素, リンのいずれもが制限因子にならない傾向が強かった。

窒素制限の試水のAGPと最も相関の高い窒素成分は全無機態窒素(TIN)で, TIN/PO₄-Pが9から28で, TINが8 mg/l以下の場合窒素制限となり, その比は同程度でもTINが7 mg/l以上では窒素リンのいずれも制限因子にならないことが明らかになった。

1. はじめに

河川の富栄養化の進行により、藻類やバクテリアなどの付着生物の生産は増大する。これらの付着生物が増加すると剥離流下し、その後再び増加するというサイクルを繰り返している。剥離した生物は水中の有機物濃度を高め、また堆積すると底質を悪化させる原因となる。

本調査は横浜市内河川の藻類増殖潜在能力(AGP)を指標とした富栄養化の現況と、藻類増殖の制限因子を把握するために鶴見川を対象に実施した。

鶴見川流域は町田市、横浜市、川崎市の三市にまたがり、流域面積は235 Km²で、その60%は市街地となり、流域人口は120万人を越える。

本流の谷本川の水源は町田市の丘陵部で、約21 Km下流で、町田市を水源とする恩田川が合流する。そこから下流は鶴見川となり、約21 Km流下する間に早瀬川、矢上川等の支流を合わせ、東京湾に流入する。

2. 調査実験方法

2-1 調査地点

調査地点は図-1に示した10地点である。ST・1, ST・6そしてST・3の3地点は源流部で、水量は極めて少ない。ST・1は町田市内に位置し、谷本川のST・3と恩田川のST・5はいずれも市境付近にあり、その他の地点はすべて横浜市内にある(図-1)。

10地点のうちST・2, ST・3, ST・4, ST・5, ST・6, ST・7, ST・8, ST・10の8地点は横浜市の生物相調査定点である。その結果によると源流部を除く地点の付着藻類群落はハリケイトウ*Nitzschia palea*に代表され、特に夏期にその傾向が強くなる(図-1)。

2-2 調査期日

調査は1981年8月、1982年1月、7月、1983年1月、5月、8月、11月そして1984年2月の計8回実施した。

8回の調査のうち、全期間をとうしてAGPを測定

Investigation of algal growth potential at the Turumi River with cultivation test of *Nitzschia palea* (Kütz.) W. Smith

* Satoshi Fukushima 横浜市公害研究所水質部門

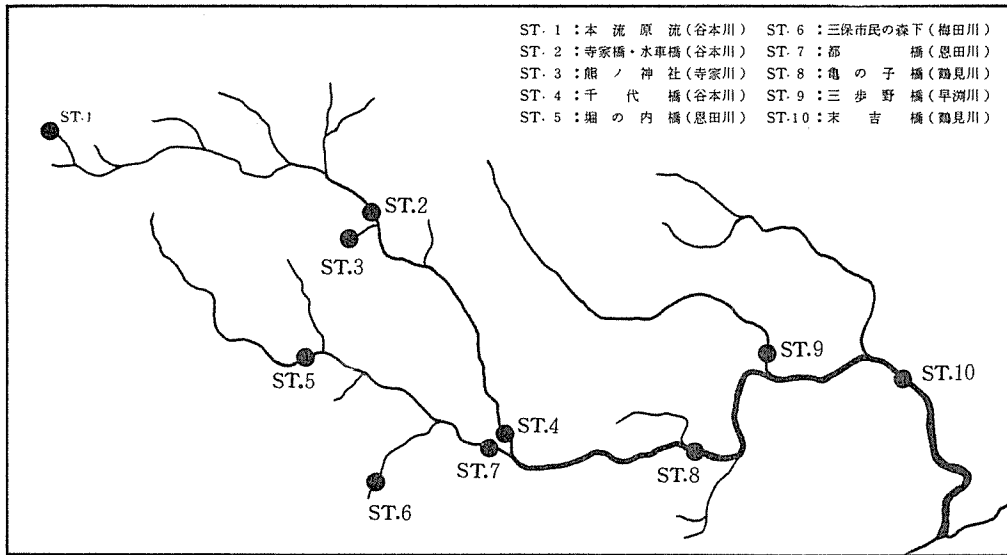


図 - 1 調 査 地 点

したのは谷本川の ST・2, ST・4, 恩田川の ST・5, ST・7, 鶴見川本流の ST・8, ST・10 の計 6 地点である。

また、藻類増殖の制限因子の調査は 1982 年 7 月以降に ST・2, ST・4, ST・5, ST・7, ST・8, ST・9, ST・10 の 7 地点で実施した。

2-3 測定分析方法

2-3-1 水質

水質の各項目の測定は以下に示す方法、機器で行った。

電気伝導度 (EC) : 携帯用電導度計 (TOA・CM-1K)。

DO, BOD, COD : JIS-K0102 の方法。

溶存態有機炭素 (DOC) : TOC 分析計 (Beckman 915-B)。

塩素イオン (Cl) : イオンクロマトグラフ (Dionex-10)。

アルキルベンゼンスルホン酸型陰イオン界面活性剤 (LAS) : 飯塚の方法²⁾。

非イオン界面活性剤 (POEn) : 飯塚の方法³⁾。

アンモニア態窒素 (NH₄-N) : インドフェノール法。

亜硝酸態窒素 (NO₂-N) : ナフチルエチレンジアミン-スルファニルアミド発色法

硝酸態窒素 (NO₃-N) : イオンクロマトグラフ (Dionex-10)

全無機態窒素 (TIN) : NH₄-N + NO₂-N + NO₃-N。

全溶存態窒素 (TDN), 全窒素 (T-N) : 水酸化ナトリウム-過硫酸カリウム分解 (オートクレーブ, 120℃, 30 分間) 後, 紫外線吸光度法。

リン酸態リン (PO₄-P) : アスコルビン酸-モリブデン青法。

全溶存態リン (TDP), 全リン (T-P) : 過硫酸カリウム分解 (オートクレーブ, 120℃, 30 分間) 後 PO₄-P として測定。

なお Cl, DOC, NH₄-N, NO₂-N, NO₃-N, TDN, PO₄-P, と TDP は試水をメンブランフィルターでろ過して測定した。

2-3-2 AGP と制限因子

都市河川で最も代表的付着藻類のハリケイソウ *Nitzschia palea* を供試藻類として AGP を測定した。

制限因子の決定は、窒素 (NaNO₃) とリン (K₂HPO₄) とその両者を添加して行った。

添加量は各試水の TIN, PO₄-P 量とほぼ同量とした。

AGP の測定は福嶋の検討結果にもとづき^{4,5)}, 以下に示す手順で行った。

試水の前処理 : 河川水を採水後 24 時間以内にメンブランフィルター (孔径 0.45 μm, 直径 142 mm) で約 5 ℓ 加圧ろ過し, 培養試験を行うまでの間, 室温 4℃ の暗所に保存した。

試水の希釈 : 最大増殖量が 1 chl. a 略/ℓ 以下となるようにイオン交換水で試水を希釈し, 1 ℓ L 型培養

管に 0.5 l ずつ分注した。

供試藻類の接種：前培養した藻体を、初期濃度が 0.01 chl. a mg/l となるように試水に接種した。

培養試験方法、条件：30 回/分のモノ型振とう機で、振とう培養をした。試験期間中の温度は 20℃、照度は 4 k lux で、14 時間明 10 時間暗サイクルとした。

増殖量の測定：試験を開始して 3～4 日後の対数増殖期より、1 日 1 回クロロフィル a 濃度を SCOR-UNESCO の方法⁶⁾で測定した。最大増殖量を AGP とし、次式により AGP を算出した。

$AGP(\text{Chl. a mg/l}) = \text{希釈試水の最大増殖量} \times \text{希釈倍率}$

希釈試水の最大増殖量 = 最大 Chl. a 濃度 - 初期 Chl. a 濃度

最大増殖量は n = 2 の平均値。

3. 結果と考察

3-1 水質

水質汚濁の指標となる BOD, COD, DOC, Cl, LAS, POEn の値は、源流部の ST・1, ST・3, ST・6 で低いのに対し、中・下流部の地点では高い。

地域的には、ST・2, ST・4 の谷本川に比べ、同様な河川規模の ST・5, ST・7 の恩田川の汚染が強く、早淵川の ST・9 の汚染も強い。

ほとんどの地点で BOD と COD はほぼ同程度の値であるが、早淵川の ST・9 では BOD が COD のほぼ 2 倍となり、他の地点に比べ有機汚濁物質の質的相違がある。源流部の ST・3 で BOD より COD がかなり大きいのは、水中の鉄分が多いためと考えられる。

感潮域の ST・10 では、全採水時とも干潮時刻の直前に採水したのにもかかわらず EC, Cl は他の地点よ

表 - 1 水 質 の 概 況

地点番号	EC (μs/cm)	DO (mg/l)	BOD (mg/l)	COD (mg/l)	DOC (mg/l)	Cl (mg/l)	LAS (mg/l)	POEn (mg/l)
ST・1	315(194)	8.9(1.2)	2.0(0.8)	1.2(0.9)	0.1(0.1)	7(1)	0(0.1)	0.01(0.01)
ST・2	393(85)	9.9(1.4)	7.8(2.7)	9.1(2.5)	4.7(1.5)	29(6)	0.6(0.4)	0.08(0.03)
ST・3	156(29)	-	1.7(0.7)	5.4(3.0)	3.9(0.8)	6(3)	0(0)	0(0)
ST・4	432(94)	10.6(3.0)	10.7(4.5)	10.5(3.7)	5.5(1.8)	32(8)	0.7(0.3)	0.09(0.05)
ST・5	542(140)	8.2(0.7)	16.7(6.8)	16.8(3.9)	7.5(2.7)	58(16)	1.1(0.5)	0.13(0.08)
ST・6	212(64)	-	3.3(1.6)	5.7(2.4)	2.7(0.6)	7(1)	0(0)	0(0)
ST・7	463(89)	8.2(1.3)	15.6(7.5)	14.1(5.1)	6.3(2.4)	42(9)	1.2(0.4)	0.15(0.07)
ST・8	497(141)	7.8(0.5)	9.4(3.7)	10.4(3.1)	6.0(2.3)	45(11)	0.5(0.3)	0.10(0.06)
ST・9	570(127)	-	22.1(12.7)	12.4(2.7)	7.3(2.4)	36(10)	1.5(0.8)	0.17(0.10)
ST・10	1,390(1,510)	4.1(1.3)	9.8(4.0)	12.1(5.2)	5.9(1.9)	647(1,020)	1.0(0.8)	0.06(0.07)

表示： $\bar{X}(SD)$ - : 欠測

りかなり高い値である。また DO は他の地点より低い傾向が認められる(表-1)。

3-2 窒素, リン

源流部の窒素成分は NO₃-N が多く、特に ST・1 は 2.66 mg/l で最大の値となっている。中下流部は NO₃-N が 0.61 ~ 2.52 mg/l で、NH₄-N は 2.31 ~ 7.83 mg/l となり、NO₃-N より NH₄-N の濃度が高く、TIN の 50% 以上を NH₄-N が占めている。

TDN に占める TIN の割合は、源流部の ST・1 が 0.97、中下流部は 0.76 ~ 0.89 で、ST・1 に比べやや低い。また、T-N に占める TDN の割合は 0.86 ~ 1.00 と高い。つまり、鶴見川の窒素成分のほとんどは

溶存状態で、その約 80% 以上を無機態のものが占めていることになる(表-2)

PO₄-P は源流部で 0.02 ~ 0.05 mg/l、中下流部で 0.24 ~ 0.93 mg/l である。TDP に占める PO₄-P の割合は、ST・2 が 0.85、他の地点は 0.91 以上である。また、T-P に占める TDP の割合は源流部の ST・1 で 0.94 と高いが、中下流部のそれは 0.51 ~ 0.89 で、ばらつきが大きい。つまり、鶴見川のリン成分は溶存状態のものが多いが、中下流部では地点により懸濁状態となっている割合もかなり高い。また、溶存状態の 85% 以上は無機態のものが占めている(表-3)。

地域的には水質汚染の傾向と同様、窒素、リンとも

表 - 2 窒素濃度の概況

地点番号	NH ₄ -N (mg/l)	NO ₂ -N (mg/l)	NO ₃ -N (mg/l)	T I N (mg/l)	T D N (mg/l)	T - N (mg/l)	TIN/TDN	TDN/TN
ST. 1	0 (0)	0 (0)	2.66(0.24)	2.66(0.24)	2.74(0.14)	2.74(0.14)	0.97(0.05)	1.00(0)
ST. 2	2.31(1.15)	0.28(0.07)	1.95(0.48)	4.54(1.03)	5.98(1.10)	6.49(1.45)	0.76(0.13)	0.93(0.05)
ST. 3	0.07(0.06)	0.02(0.03)	0.30(0.28)	0.39(0.33)	-	-	-	-
ST. 4	2.96(1.77)	0.38(0.18)	1.66(0.43)	5.00(1.71)	6.51(1.64)	7.54(1.69)	0.77(0.14)	0.86(0.05)
ST. 5	7.83(3.51)	0.67(0.24)	2.52(0.78)	11.02(3.20)	13.21(3.46)	14.24(4.08)	0.83(0.05)	0.94(0.08)
ST. 6	0.25(0.09)	0.05(0.05)	0.95(0.14)	1.24(0.06)	-	-	-	-
ST. 7	5.50(1.97)	0.49(0.14)	2.08(0.57)	8.06(1.64)	9.63(1.68)	10.50(2.25)	0.85(0.07)	0.93(0.09)
ST. 8	4.97(2.46)	0.38(0.17)	1.84(0.48)	7.19(2.10)	8.81(2.19)	9.50(2.67)	0.82(0.12)	0.93(0.04)
ST. 9	4.71(2.67)	0.14(0.08)	0.61(0.46)	5.46(3.17)	-	-	-	-
ST.10	5.92(2.63)	0.50(0.30)	2.11(0.63)	8.53(1.97)	9.72(2.50)	11.06(2.16)	0.89(0.09)	0.87(0.06)

表示： \bar{X} (SD), - : 欠測 NH₄-H, NO₂-Nは0.01 mg/l以下を0として計算した。
T I N = NH₄-N + NO₂-N + NO₃-N

表 - 3 リン濃度の概況

地点番号	PO ₄ -P (mg/l)	TDP (mg/l)	T-P (mg/l)	PO ₄ -P/TDP	TDP/TP
ST. 1	0.03(0.02)	0.04(0.02)	0.04(0.03)	0.93(0.12)	0.94(0.10)
ST. 2	0.24(0.07)	0.28(0.05)	0.35(0.11)	0.85(0.10)	0.81(0.14)
ST. 3	0.02(0.03)	-	-	-	-
ST. 4	0.33(0.09)	0.36(0.10)	0.56(0.19)	0.92(0.06)	0.65(0.05)
ST. 5	0.93(0.26)	1.02(0.28)	1.15(0.36)	0.91(0.04)	0.89(0.06)
ST. 6	0.05(0.04)	-	-	-	-
ST. 7	0.55(0.05)	0.59(0.05)	0.77(0.20)	0.92(0.06)	0.80(0.12)
ST. 8	0.41(0.14)	0.44(0.15)	0.66(0.30)	0.92(0.06)	0.70(0.09)
ST. 9	0.33(0.25)	-	-	-	-
ST.10	0.43(0.19)	0.47(0.21)	1.18(0.97)	0.92(0.03)	0.51(0.23)

表示： \bar{X} (SD), - : 欠測, PO₄-Pは0.01 mg/l以下を0として計算した。

谷本川より恩田川の濃度が高い

3-3 AGP

3-3-1 AGPの地域変動

源流部のST. 1, ST. 3, ST. 6のAGPはいずれも低く, 0.02~0.45 Chl. a mg/lで, その平均値は0.08~0.34 Chl. a mg/lである。

中下流部を谷本川, 恩田川, 鶴見川本流の3地域に分けると, AGPは谷本川が低く0.68~1.87 Chl. a mg/lで平均値はST. 2が1.29 Chl. a mg/l, ST. 4が1.37 Chl. a mg/lである。鶴見川本流は谷本川よ

り高く1.06~2.54 Chl. a mg/lで, 平均値はST. 8が1.90 Chl. a mg/l, ST. 10が1.80 Chl. a mg/lとなっている。恩田川は最も高く1.10~2.88 Chl. a mg/lで, 平均値はST. 5が2.13 Chl. a mg/l, ST. 7が1.97 Chl. a mg/lである。

早淵川のST. 9では81年8月にAGPが0.42と小さく, 何らかの藻類増殖の阻害物質が存在していたのではないかと考えられる。81年8月を除く3回の平均値は1.97 Chl. a mg/lで, 恩田川のST. 7, 鶴見川のST. 8と同程度の値となる(表-4)。

表 - 4 各調査地点のAGP

地点番号	調 査 年 月								平均値
	81年8月	82年1月	82年7月	83年1月	83年5月	83年8月	83年11月	84年2月	
ST. 1	-	-	-	-	0.26	-	0.31	0.45	0.34 (0.10)
ST. 2	0.94	2.20	0.95	1.69	1.10	1.07	0.97	1.42	1.29 (0.45)
ST. 3	0.02	0.10	0.15	0.06	-	-	-	-	0.08 (0.06)
ST. 4	0.68	2.05	1.10	1.91	1.29	1.07	0.97	1.87	1.37 (0.51)
ST. 5	2.12	2.88	2.20	1.82	1.80	2.16	2.24	1.78	2.13 (0.36)
ST. 6	0.30	0.31	0.34	-	-	-	-	-	0.32 (0.02)
ST. 7	1.10	2.87	2.00	1.89	2.17	1.62	1.64	2.44	1.97 (0.54)
ST. 8	1.24	2.48	1.55	2.29	2.02	2.15	1.06	2.37	1.90 (0.54)
ST. 9	0.42	2.29	1.50	2.13	-	-	-	-	1.97 (0.42)**
ST. 10	1.16	2.54	1.60	1.91	1.87	1.95	1.30	2.10	1.80 (0.44)

単位：Chl. a mg/l - : 欠測 平均値の () は標準偏差

** : 81年8月を除いた平均値及び標準偏差

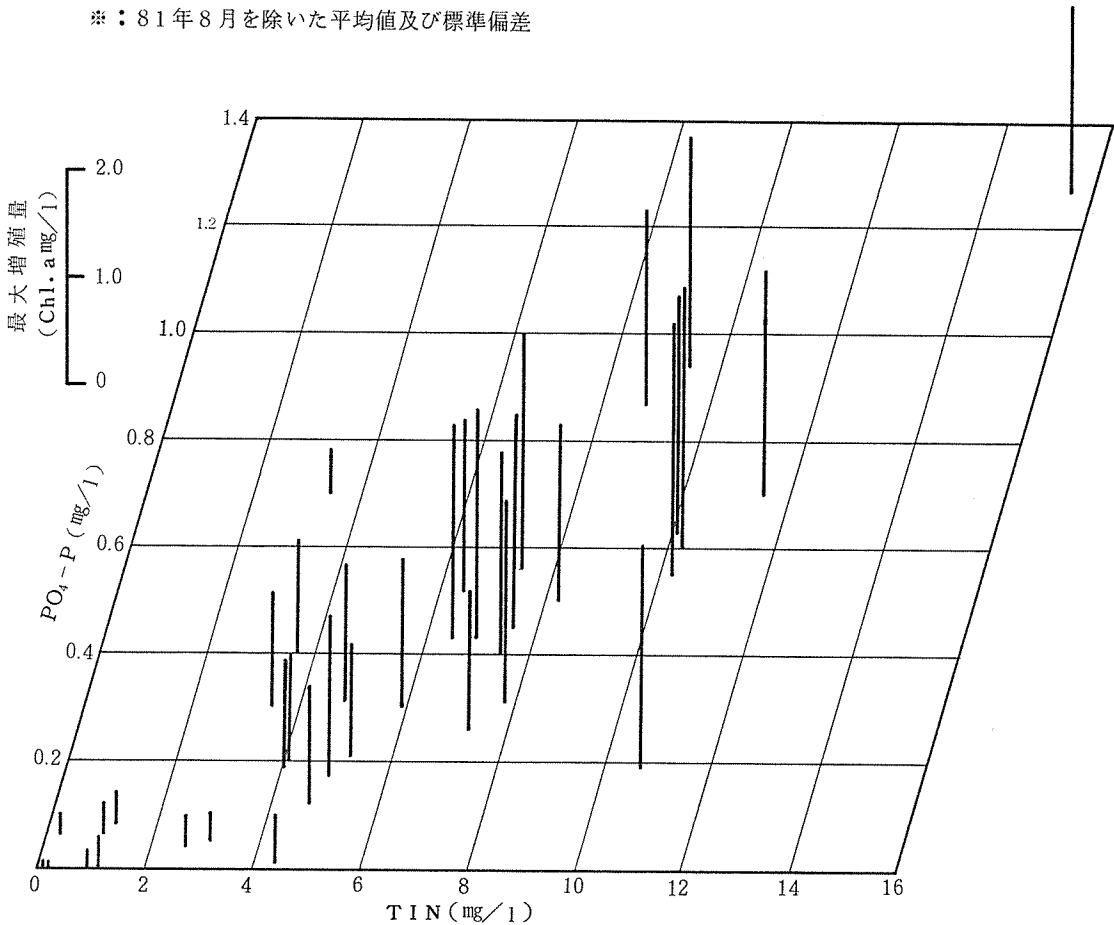


図-2 窒素、リン濃度とAGPの関係

3-3-2 AGPの季節変動

源流部のST・1とST・6のAGPは各測定時ともほぼ同じ値である。しかし、他の地点では調査時によりかなり異なる。ST・2, ST・4, ST・7, ST・8, ST・9, ST・10の各地点は夏期に低く、冬期に高い傾向を示している。このような傾向は多摩川における調査結果と一致する⁷⁾。しかし、AGPの平均値が最も大きいST・5ではそのような傾向は認められない(表-4)。

最大増殖量は、制限因子となる物質の量、存在状態等により決まる。制限因子となることが多い窒素とリン濃度は、夏に低く冬に高く、多くの地点のAGPの傾向と一致している。

3-3-3 窒素、リン濃度とAGPの関係

窒素、リン濃度が高くなるとAGPも高くなる傾向は図-2からも明らかである。TINが4~6mg/lにおけるAGPに比べ、6~8mg/lのAGPは高くなっているが、8mg/l以上では6~8mg/lとほぼ同程度の値となっている(図-2)。

3-4 藻類増殖の制限因子

3-4-1 制限因子の決定法

最大増殖量は制限因子となる物質を加えることにより増大する。制限因子の決定は、窒素、リン、鉄、EDTA、ビタミン等を添加し、最大増殖量の差の有無により行われる⁸⁾。本報の実験では、対象物質を窒素とリンのみとした。

窒素、リンの添加量は、どの試水にも一律に1.0~2.0mg-N/l, 0.1mg-P/lとする報告^{7,8)}、実験の対象となる水域の平均濃度を添加する報告がある⁹⁾。鶴見川の窒素、リン濃度は表-2、表-3に示したように高く、低濃度の添加では最大増殖量の差はほとんどないことも考えられるので、本報の実験では、あらかじめ各試水のTINとPO₄-P濃度を測定し、ほぼ2倍の濃度になるように添加した。

測定方法の検討の結果では、最大増殖量の変動率は2.2~7.4%の範囲であった⁹⁾。このことより、制限因子は窒素、リン無添加の試水の最大増殖量に対し、10%以上の増殖が認められたものとした。

窒素、リン及びその両者を添加したときの最大増殖量は図-3に示す6タイプの結果のいずれかとなる。タイプ1とタイプ3は窒素が制限因子となる場合で、タイプ2とタイプ4はリンが制限因子となる場合である。タイプ1とタイプ3の違いは、2番目の制限因子にリンがなるかならぬかによる。タイプ2とタイプ4についても同様である。タイプ5は窒素、リンのい

ずれも制限因子とならない場合で、タイプ6は窒素とリンの両者が制限因子の場合である。

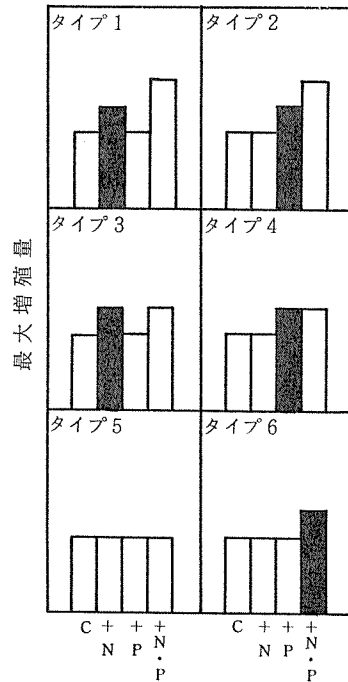


図-3 窒素、リンそして窒素リンの両者の添加試験における最大増殖量の模式図

■ : 制限因子

3-4-2 各地点の制限因子

窒素、リンとその両者の添加試験による制限因子の検討を源流部を除くST・2, ST・4, ST・5, ST・7, ST・8, ST・10の6地点で6回, ST・9で2回, 計38回行った。

谷本川のST・2とST・4は夏2回, 冬2回, 春秋各1回の6回とも窒素を添加した試水の最大増殖量が、無添加のそれより10%以上増加し、窒素が制限因子となった。恩田川のST・5は夏に1回, ST・7は夏に2回窒素が制限因子になった。鶴見川のST・8は冬以外の4回, ST・10は夏2回窒素が制限因子となり、支流の早淵川のST・9は夏冬の2回の測定時とも窒素が制限因子になった(図-4)。

38回の試験のうち窒素が制限因子になったのは23回で、15回は窒素、リンのいずれも制限因子にならなかった。

谷本川は春、夏、秋、冬とも窒素制限であるのに対

し、他の地域は夏に窒素制限、春、秋、冬は窒素、リンのいずれも制限因子にならない傾向が認められる。

窒素が制限因子になった地点のほとんどで、窒素とリンの両者を添加した試水の最大増殖量は、窒素のみを添加した試水とほぼ同じか、小さくなっている。両者を添加した試水の最大増殖量が、窒素を添加した試

水より10%以上増加したのはST.2で3回認められるのみである。つまり、窒素が制限因子となる試水の2番目の制限因子は、リン以外の物質であることが多いと判断できる。

湖沼ではリンが制限因子になる例が多いが、富栄養湖では窒素が制限因子になる比率が高い¹⁰⁾。河川の調

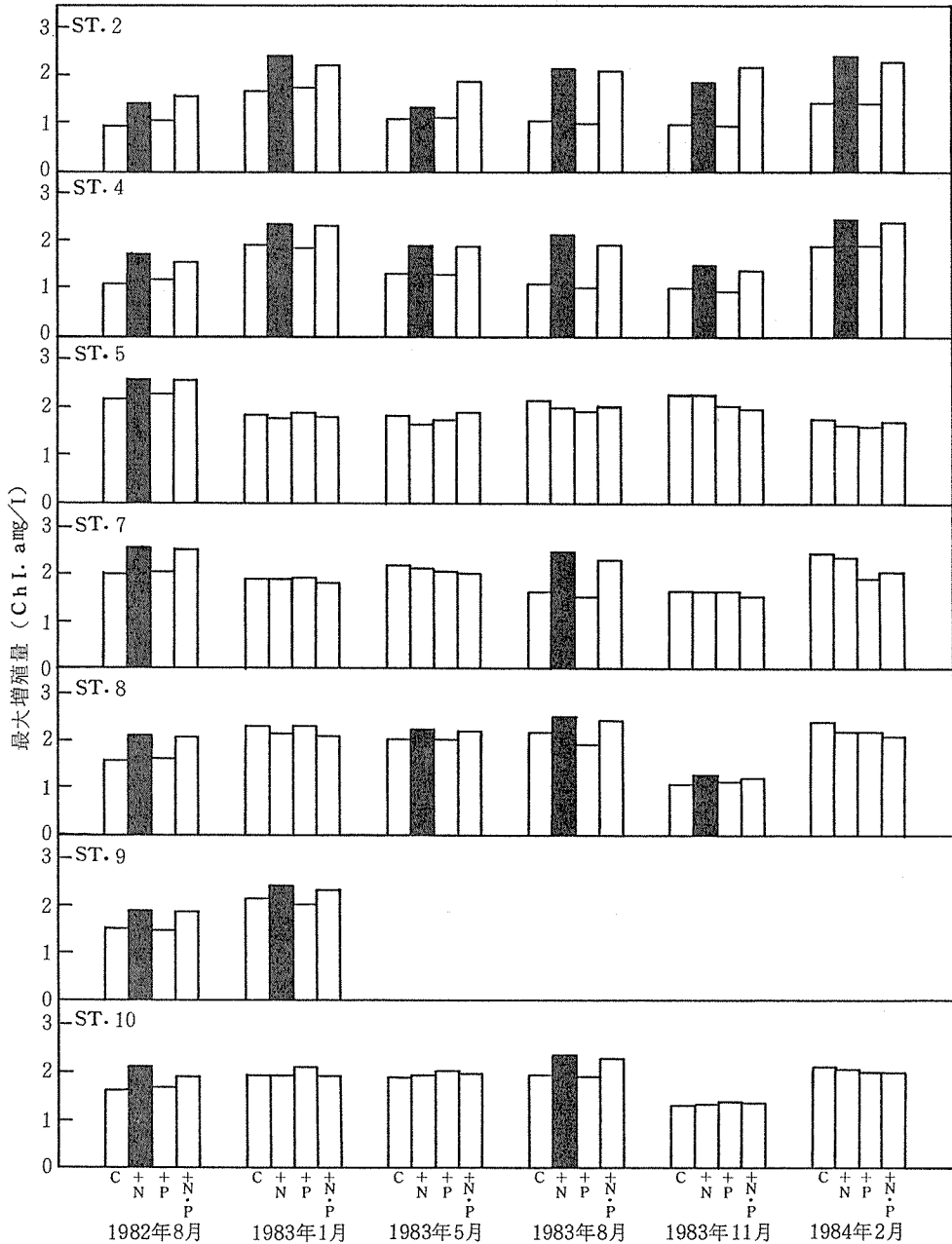


図-4 窒素、リンそしてその両者の添加試験における最大増殖量の変化

C:窒素、リン無添加, +N:窒素添加, +P:リン添加, +N・P:窒素、リン添加
:制限因子

査例は少なく、多摩川では場所により窒素、窒素とリンの両者⁷⁾、支流の南浅川では秋にリン、冬に窒素が制限因子になっている⁹⁾。また、大阪市内の河川では窒素、リンのいずれも制限因子にならないことを示唆する報告がある¹¹⁾。

3-4-3 窒素、リンの比と制限因子の関係

窒素が制限因子になった試水の TIN/PO_4-P は 9 から 28 で、 TIN は 8 mg/l 以下である。窒素、リンのいずれも制限因子にならない試水の TIN/PO_4-P は窒素制限の試水の値とほぼ同程度であるが、 TIN は 7 mg/l 以上である (図-5)。また TDN/TDP が 10 ~ 32 で、 TDN が 8 mg/l 以下の場合窒素制限となり、 TDN/TDP は窒素制限の試水とほぼ同程度の値でも、 TDN が 8 mg/l 以上の場合は窒素、リンのいずれも制限因子にならない結果が得られた (図-6)。

AGP 試験によく用いられる *Selenastrum capricornatum* の増殖に必要な窒素/リンは 14 で¹²⁾、他の研究者らの研究結果でも 10 以下では窒素制限、12 以上ではリン制限になると報告されている¹³⁾。また *Microcystis aeruginosa* の増殖に必要な窒素/リンは 17 で¹²⁾、*Selenastrum capricornatum* に比べ窒素をより多く必要とする。

Nitzschia palea の増殖に必要な窒素/リンは、Chu の測定した増殖に対する最低必要濃度¹⁴⁾ から算出すると約 70 で、*Selenastrum capricornatum*、*Microcystis aeruginosa* に較べ極めて多量の窒素を必要とする。

鶴見川の TIN/PO_4-P は 9 ~ 28、 TDN/TDP は 10 ~ 34 で、この値は全て窒素が制限因子になる範囲に入っており、実験結果でも 38 回のうち 23 回窒素制限となっている。他の 15 回については先に示したように、窒素量が多すぎるため、他の物質が制限因子になっているが、河川の窒素、リンが同程度の割合で減少し、窒素が 8 mg/l 以下になると窒素制限になることが推定される。

もし、本実験を *Selenastrum capricornatum* や *Microcystis aeruginosa* を用いて実施したら、種の栄養要求の相違により、窒素制限の試水のいくつかはリン制限になることも充分考えられる。

3-5 AGP と窒素の関係

窒素が制限因子となった試水の AGP と窒素濃度の関係を図-7 に示した。AGP と相関が最も高い窒素成分は TIN で、相関係数は 0.906 と高い。 TDN との相関は低く、 NO_3-N は AGP が高くても、低くてもほとんど試水の濃度は変わらない傾向が認められる

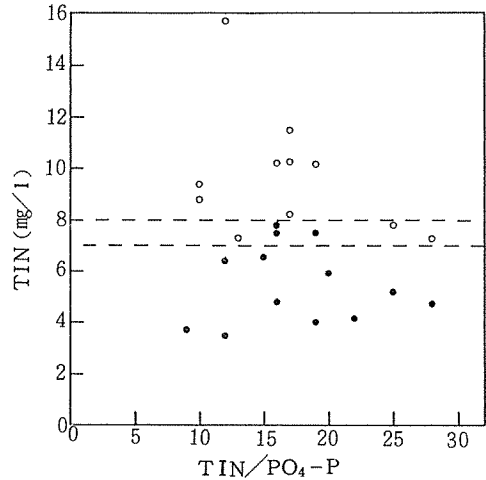


図-5 TIN/PO_4-P 、 TIN 濃度と制限因子の関係

●：窒素制限，○：窒素とリンの両者とも制限因子ではない

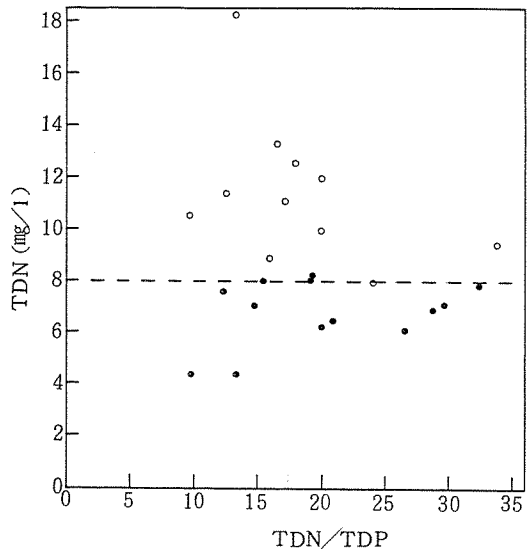


図-6 TDN/TDP 、 TDN 濃度と制限因子の関係

●：窒素制限，○：窒素とリンの両者とも制限因子ではない

(図-7)。

ケイ藻の栄養源となる窒素は主に NO_3-N 、 NH_4-N であるため AGP と TIN との相関が高くなるのは当然であるが、*Nitzschia palea* は有機窒素のグリニルグリニン、トリプトンを多く含む培地¹⁵⁾ でよく増殖し、有機窒素も栄養源としているが、 TDN との相関は低い。これは、種々のアミノ酸の藻類増殖への影響を検討した結果¹⁶⁾ と同様に、有機窒素化合物には増殖を促進するもの、逆に抑制するものもあるためと考えられる。

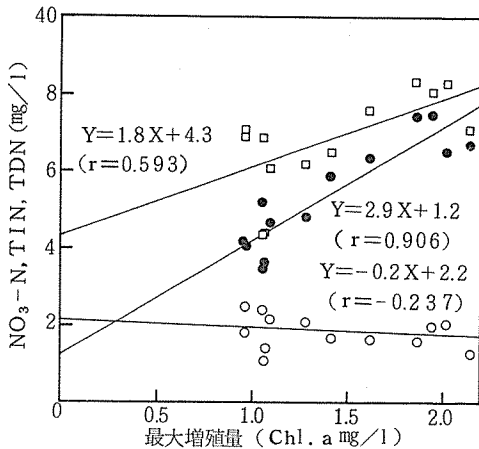


図-7 窒素制限の試水のAGPと窒素成分の関係

○: NO₃-N, ●: TIN, □: TDN

3-6 混合培養によるAGPの評価

1983年5月のST.7の試水に、ST.7の付着藻懸濁液を接種し、*Nitzschia palea*の培養試験と同じ条件、方法でAGPを測定した。

混合培養と*Nitzschia palea*単種培養の増殖曲線を較べると、明らかに混合培養におけるAGPは小さい(図-8)。

培養試験中の藻類の培養管壁面への付着率は極めて低く、試験方法としては容易であることが確認された。

培養開始時の種類数は15、多様性指数は2.0で、藻類の増殖が進むのにしたが、両者の値は小さくなり、静止期の種類数は5、多様性指数は1.3となった(表-5)。

また、培養開始時の組成は*Nitzschia palea*が優占種で48%を占めていたが、静止期には1%以下

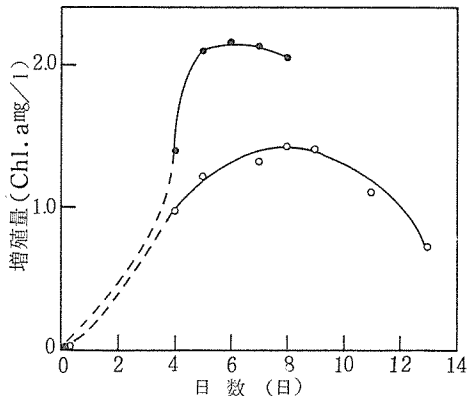


図-8 *Nitzschia palea*単種培養と混合培養における増殖曲線

●-●: *Nitzschia palea*単種培養

○-○: 混合培養

になった。これに対し、*Chlorococcum* sp.は培養開始時には13%であったが、静止期に67%を占め、培養開始時と静止期の藻類組成はまったく異なるものとなった(表-5)。

混合培養によるAGP測定の有効性が指摘されているが¹⁷⁾、その結果の評価は慎重に行う必要がある。

表-5 混合培養試験における付着率、種類数、多様性指数、組成の変化

項目	接種してからの日数				
	0	3	5	9	13
付着率(%)	0	0	0.7	0.4	0.5
種類数	15	13	9	5	8
多様性指数(H')	2.0	1.9	1.4	1.3	1.1
組成(%)					
<i>Navicula minima</i>	13	1>	1	1>	0
<i>Nitzschia palea</i>	48	44	22	1>	0
<i>Chlorococcum</i> sp.	13	42	69	67	76
<i>Scenedesmus</i> spp.	1	5	4	19	14

接種用藻類と試水は1983年5月にST.7都橋で採集した。

4. まとめ

(1) 1981年8月から84年2月までの間、鶴見川の藻類増殖潜在能力(AGP)を同水系で代表的付着藻類である*Nitzschia palea*を供試藻類として測定し、藻類増殖の制限因子と水質についても合わせて測定した。

(2) 水質汚濁物質濃度は谷本川より恩田川で高く、同様な傾向が窒素リン濃度についても認められた。

(3) 窒素成分のほとんどは溶存状態で、その80%以上を無機態のものが占める。また中下流部の無機態窒素の50%以上はNH₄-Nである。リン成分は容存状態のものが多く、中下流部では地点により懸濁状態となっている割合も高く、溶存状態の85%以上を無機態のものが占める。

(4) 源流部のAGPは0.02~0.45 Chl. a mg/l、谷本川は0.68~1.87 Chl. a mg/l、恩田川は1.10~2.88 Chl. a mg/l、鶴見川本流は1.06~2.54 Chl. a mg/lで、恩田川で最も高く、次いで鶴見川本流、谷本川、源流部の順であった。

(5) AGPは夏に低く、冬に高い地点が多いが、水質汚濁が進み、窒素、リン濃度も高い地点ではそのような傾向を示さなかった。

(6) 源流部を除く地域の制限因子を窒素、リン、その両者を添加して38回検討した。そのうち23回は窒素が制限因子となり、15回は窒素、リンのいずれも制限因子にならなかった。谷本川は春、夏、秋、冬のいずれの季節も窒素制限となった。他の地域は夏に窒素制限、春、秋、冬は窒素、リンのいずれも制限因子にならない傾向が認められる。

(7) 試水のTIN/PO₄-Pが9~28, TDN/TDPが10~32でTIN, TDNとも8mg/l以下では窒素制限となった。しかしその比は窒素制限の試水と同程度でも、TINが7mg/l以上, TDNが8mg/l以上になると窒素とリンのいずれも制限因子にならなかった。

(8) 窒素制限の試水のAGPと最も相関の高い窒素成分はTINで、それに較べTDNとの相関は低い。

(9) 混合培養によるAGPは、*Nitzschia palea*単種培養によるAGPに較べ小さい。また、混合培養期間中の藻類の種類数、多様性指数は低下し、*Nitzschia palea*から緑藻類の*Chlorococcum* sp.の優占する組成へ変化した。

文 献

- 1) 横浜市公害対策局：横浜の川と海の生物，第3報，公害資料№92，109-176（1981）。
- 2) 飯塚貞男：事業所排水中の陰イオン界面活性剤の分析方法の検討，横浜市公害研究所報，7，89-92（1982）。
- 3) 飯塚貞男：排水中の非イオン界面活性剤の定量法，横浜市公害研究所報，5，79-83（1980）。
- 4) 福嶋悟：*Nitzschia palea*（付着性ケイ藻）を用いたAGP測定法の検討，横浜市公害研究所報，6，147-161（1981）。
- 5) 福嶋悟：*Nitzschia palea*（付着性ケイ藻）を用いたAGP測定法の検討（第2報）・河川水による培養試験，横浜市公害研究所報，7，69-73（1982）。
- 6) 有賀祐勝・市村俊：光合成色測の測定（SCOR-UNESCO作業委員会報告翻訳），Inform. Bull. Planktol. Japan №12，79-84（1965）。
- 7) 菊地幹夫・若林明子・須藤隆一：河川の浄化に関する研究（Ⅳ）AGPによる多摩川の富栄養化の評価，東京都公害研究所年報1982，103-112（1982）。
- 8) 須藤隆一・田井慎吾・矢木修身・岡田光正・細見正明・山隈敦子：陸水の富栄養化に関する総合研究（Ⅹ）藻類培養試験法によるAGPの測定，国立公害研究所報告，26，1-53（1981）。
- 9) 大月敏弘・小倉紀雄：藻類培養試験（AGPの測定）による南浅川の富栄養化の評価，用水と廃水Vol. 22，№3，49-54（1980）。
- 10) 岡田光正・須藤隆一：藻類増殖とリン，用水と廃水Vol. 22，№8，23-38（1980）。
- 11) 芳倉太郎・小田国雄・飯田才一・森下日出旗：都市汚濁河川の富栄養化と藻類増殖，日本陸水学会第43回大会講演要旨，127（1978）。
- 12) 須藤隆一：霞ヶ浦における水の華に関する研究，Jap. J. Limnol.，41，3，124-131（1980）。
- 13) Miller W., Greene J. and Shiroyama T.: The *Selenastrum capricornutum* Printz Algal Assay Bottle Test Experimental Design, Application, and Data Interpretation Protocol, EPA-600/9-78-018，1-126（1978）。
- 14) Chu S. P.: The influence of the mineral composition of the medium on the growth of plankton algae. I. Methods and culture media, J. Ecol.，30，284-325（1942）。
- 15) 根井外喜男（編）：微生物の保存法，東京大学出版会，1-433（1977）。
- 16) 若林明子・菊地幹夫・川原浩：河川の浄化に関する研究（Ⅷ）藻類の増殖速度による河川水・排水等の評価，東京都公害研究所年報1983，149-152（1983）。
- 17) 合田健（編）：水環境指標，1版，思考社，1-392（1979）。

Nitzschia palea (Kütz.)W. Smith の培養試験 による境川の藻類増殖潜在能力の調査

福 嶋 悟*

要 旨

Nitzschia palea を供試藻とし、藻類培養試験により測定した境川のAGPは夏期に1.48～2.33 Chl. a mg/l, 冬期に2.09～2.61 Chl. a mg/lで、いずれも鶴見川水系でAGPが高い地点と同程度の値であった。

夏期に7地点のうち5地点で窒素が藻類増殖の制限因子となり、冬期に窒素が制限因子となる地点は1地点のみで、他の地点は窒素とリンのいずれも制限因子にならなかった。

窒素制限の地点のTIN/PO₄-Pは1.10～2.21, TINは5.8～8.0 mg/l, 窒素, リンのいずれも制限因子にならない地点のTIN/PO₄-Pは1.35～1.77, TINは9.12～16.33 mg/lで鶴見川の結果と一致した。

1. はじめに

河川は水質汚濁物質, 栄養塩類を発生源から, 受水域の湖沼, 海域へ運搬する通路であり, また河川そのものが受水域に対する発生源ともなっている。

河川の汚濁物質や栄養塩類の平面的分布, 経時変動, 負荷量に関する調査は多くされている。しかし, 栄養塩類と同様に富栄養化指標となる藻類増殖潜在能力(AGP)や藻類増殖の制限因子の調査例は少ない。

河川のAGP, 制限因子の調査を, 河川では出現することのない緑藻類の*Selenastrum capricornatum*を供試藻として行っている報告がある¹⁻³⁾。

AGPならびに制限因子は, 実験に用いる種により異なることも報告されており⁴⁾, 水域の状態をより正確に把握するためには, その水域を代表する種を供試藻にする必要がある。

横浜市内河川のように水質汚濁が進行した都市河川の代表的付着藻類は, ケイ藻類の*Nitzschia palea*である。

本調査は*Nitzschia palea*の培養試験により, 横浜市内河川のAGPを指標とした富栄養化の現況と, 藻類増殖の制限因子を把握するための調査の一環として, 境川を対象に実施した。

なお鶴見川の調査結果については前報で報告した⁵⁾。

2. 調査実験方法

2-1 調査地域の概況と調査地点

境川は神奈川県津久井郡城山町の丘陵地を源とし, 相模原市, 町田市を流れ, 国道246号線より南は横浜市と大和市, 藤沢市の境を流下し, 相模湾に流入する流路延長約50kmの二級河川である。

柏尾川は藤沢市内で境川に合流する流路延長約11kmの最大支流で, その源流部は横浜市戸塚区内の丘陵地にある。

境川水系の流域面積は約210km², そのうち平地が70%を占め, 近年の流域開発は著しい。1955年の流域の市街化率は14%であったが10年後の1965年には高度経済成長の影響で32%となり, 1978年には50%を越え, その後も増加の一途をたどっている。また人口も, 1955年に22万人, 1965年に51万人, 1978年に102万人と急増している。

このような流域の市街化の進行は, 著しい水質汚濁の進行をもたらした原因となっている。汚濁の著しい河川水も一部では農業用水として利用され, 本調査のST-1から下流の境川にある城山, 島津, 上高倉, 高

Investigation of algal growth potential at the Sakai River with cultivation test of *Nitzschia palea* (Kütz.)W. Smith

* Satoshi Fukushima 横浜市公害研究所水質部門

飯、俣野の5ヶ所の堰から、周辺の水田へ水が供給されている。

調査は図-1に示した7地点で実施した。これらの地点はいずれも、境川と柏尾川の中・下流部に位置する。

境川本流の調査地点はST・1, ST・2, ST・3, ST・7の4地点で、ST・1は横浜市内の最上流にあたる。柏尾川の地点は、ST・4, ST・5, ST・6の3地点である(図-1)。

これらの調査地点のうち、ST・1, ST・2, ST・4, ST・5, ST・7の5地点は横浜市生物相調査地点で⁹⁾、他のST・3とST・6は神奈川県生物相調査地点となっており⁷⁾、付着藻類相等の組成については定期的に調査されている。

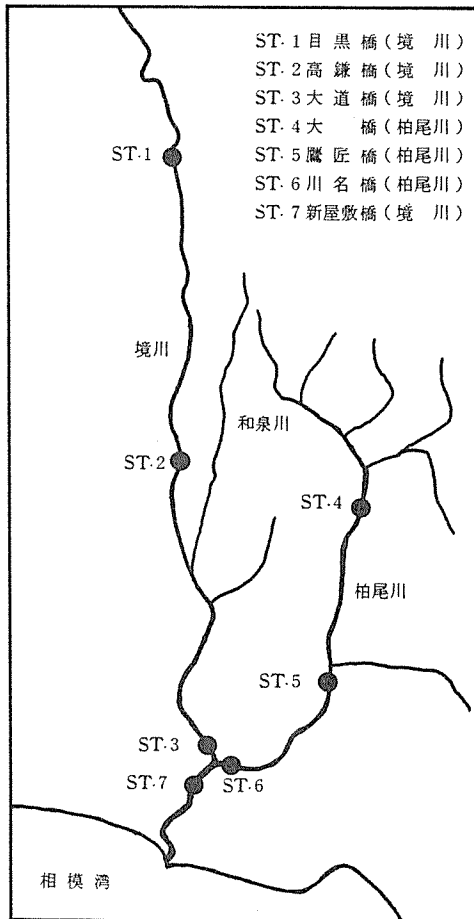


図-1 調査地点

2-2 調査期日

調査は1983年8月31日と84年2月16日の2回行った。

2-3 測定分析方法

各項目の測定分析は以下に示す方法、機器で行った。

SS, DO, BOD, COD, 溶存態化学的酸素要求量(DCOD): JIS-K0102の方法。

溶存態有機炭素(DOC): TOC分析計(Beckman 915-B)。

塩素イオン(Cl): イオンクロマトグラフ(Dionex-10)。

アンモニウム態窒素(NH₄-N): インドフェノール法。

亜硝酸態窒素(NO₂-N): ナフチルエチレンジアミン-スルファニルアミド発色法。

硝酸態窒素(NO₃-N): イオンクロマトグラフ(Dionex-10)。

全無機態窒素(TIN): NH₄-N + NO₂-N + NO₃-N。

全溶存態窒素(TDN), 全窒素(T-N): 水酸化ナトリウム-過硫酸カリウム分解(オートクレーブ, 120℃, 30分間)後、紫外線吸光度法。

リン酸態リン(PO₄-P): アスコルビン酸-モリブデン青法。

全溶存態リン(TDP), 全リン(T-P): 過硫酸カリウム分解(オートクレーブ, 120℃, 30分間)後、PO₄-Pとして測定。

藻類増殖潜在能力(AGP), 制限因子: 福嶋の方法^{5・8・9)}。

なお、DCOD, DOC, Cl, NH₄-N, NO₂-N, NO₃-N, TDN, PO₄-P, TDP, AGP, 制限因子の測定、分析はメンブランフィルター(ミリポアH Aタイプ, ポアサイズ0.45 μm, 直径47mm, 142mm)でろ過した試水を用いて行った。

3. 結果及び考察

3-1 水質

図-2に窒素, リン以外の水質の分析結果を示した。

有機汚濁物質の指標となるBOD, COD値は、全地点ともかなり高い。BOD, CODとも約9mg/l以上で、調査を実施した7地点全ての有機汚濁の進行がうかがえる。

境川が町田市から横浜市内に流入する近くのST・1のBOD, COD値は夏期, 冬期ともに他の地点より高い。また夏期に比べ、河川固有水量の少ない冬期に値が高くなる傾向が全地点で認められる。

溶存有機汚濁物質の指標となるDCOD, DOCの季節的傾向はBOD, CODのそれと一致する。

CODに占めるDCODの割合は夏期に有機汚濁の

最も強いST.1が約60%で、他の地点は80~92%であるのに対し、冬期はST.1が50%以下、他の地点では67~87%で、冬期に懸濁有機汚濁物質の割合が大きくなっている。

冬期に懸濁有機汚濁物質が多くなるのは、ミズワタと呼ばれる細菌類のSphaerotilusが冬期に多くなるためである。藻類に比べ、ミズワタは剥離流下しやすいため、水中の懸濁有機物量を増大させる原因となる。

人為的汚染の指標となるCIは、人間1人当りの排出量はほぼ一定しており、当然冬期に値が高くなるが、柏尾川では夏期に高くなる地点もあった。

BOD, COD, DCOD, DOC, CI値はいずれも夏期より冬期に大きくなる傾向が認められたが、SS, DO値にはそのような傾向は認められない。

SSは夏期、冬期ともST.1で最も多く、その下流のST.2ではかなり少なくなる。堰の水質への影響に関する報告では、水の滞留により、懸濁性汚濁成分が沈降することによる浄化効果が認められている^{10, 11)}。ST.2におけるSSの減少は、その上流の4ヶ所にある堰による沈降効果によるものと推定される。

沈降効果はSSだけでなく、BOD, CODにも認められ、ST.1からST.2の間での減少率は、他の地点間でのそれに比べて最も大きくなっている。

DOは高飯堰のすぐ下流のST.2で多い傾向が認められる。これは堰の越流水の落下による曝気効果のためである。調査を光合成によるDOの増加する時間帯に行っているのにもかかわらず、3mg/lとかなり低い値の地点もある(図-2)

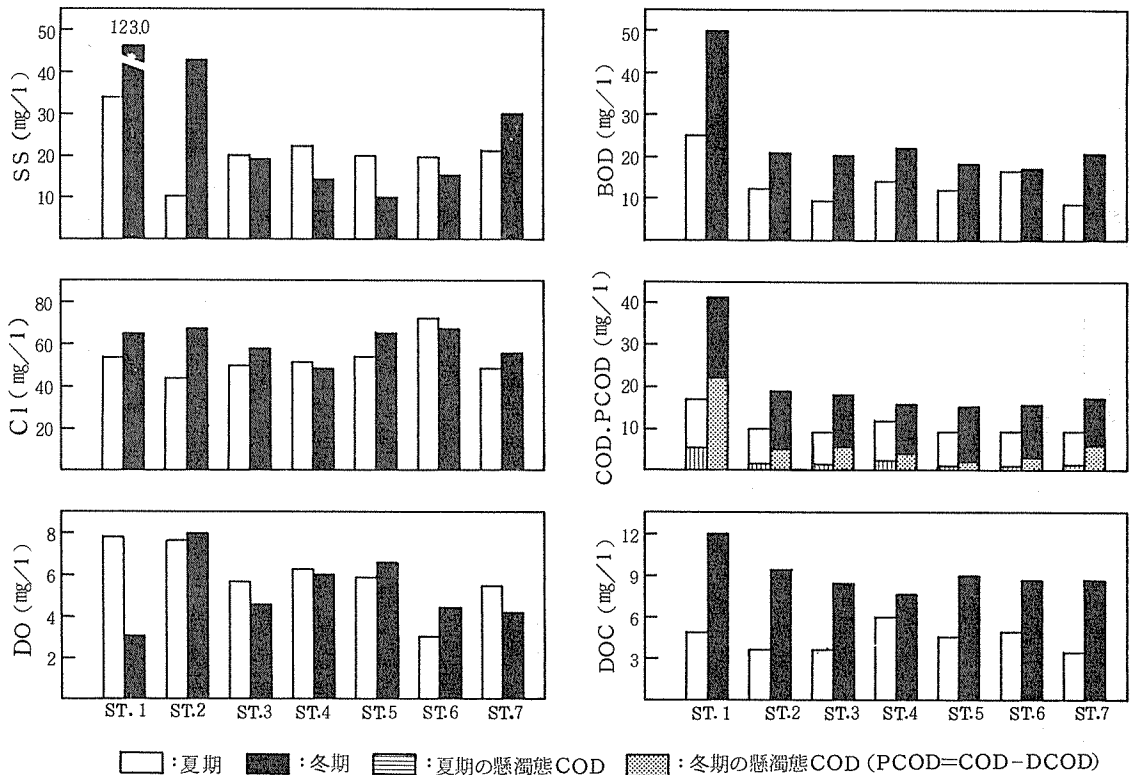


図 - 2 各調査地点の水質

3-2 窒素, リン

表-1に窒素, リン濃度と, その成分比を示した。また表-2には窒素, リンの相関マトリクスを示した。各窒素成分のうちT-N, TDN, NH₄-Nは夏期,

冬期とも有機汚濁の最も強いST.1で多く, 次いでST.1の下流にあるST.2で多い。また, TINは夏期にST.1で最も多く, 次いでST.2で多い。冬期はST.2で最も多く, 次いでST.1で多い。これらの窒素成

表-1 各調査地点の窒素，リン濃度と成分比

DATE	ST. No	NH ₄ -N (mg/l)	NO ₂ -N (mg/l)	NO ₃ -N (mg/l)	TIN (mg/l)	TDN (mg/l)	T-N (mg/l)	PO ₄ -P (mg/l)	TDP (mg/l)	T-P (mg/l)	NH ₄ -N/ TIN	TIN/ TDN	TIN/ T-N	PO ₄ -P/ TDP	TDP/ TP
1983年8月	ST.1	6.95	0.81	2.87	10.63	10.64	11.22	0.60	0.61	0.96	0.65	1.00	0.95	0.98	0.64
	ST.2	5.31	0.60	3.21	9.12	9.57	10.09	0.52	0.52	0.68	0.58	0.95	0.90	1.00	0.77
	ST.3	3.41	0.91	2.95	7.27	7.66	8.76	0.33	0.36	0.49	0.47	0.95	0.83	0.92	0.74
	ST.4	3.61	0.46	1.74	5.81	7.50	7.54	0.53	0.61	0.83	0.62	0.78	0.77	0.87	0.74
	ST.5	3.19	0.52	2.61	6.32	6.98	7.74	0.42	0.42	0.56	0.50	0.91	0.82	1.00	0.75
	ST.6	4.41	0.41	2.17	6.99	7.62	8.16	0.46	0.48	0.66	0.63	0.92	0.86	0.96	0.73
	ST.7	3.55	0.84	2.69	7.08	7.68	9.12	0.32	0.39	0.58	0.50	0.92	0.78	0.82	0.67
1984年2月	ST.1	13.04	0.64	2.01	15.69	21.24	27.12	1.05	1.11	1.64	0.83	0.74	0.78	0.95	0.68
	ST.2	11.97	0.41	3.95	16.33	21.00	23.71	0.99	1.06	1.30	0.73	0.78	0.91	0.93	0.82
	ST.3	10.10	0.31	2.48	12.89	16.36	18.24	0.84	0.90	1.16	0.78	0.79	0.90	0.93	0.78
	ST.4	6.13	0.25	1.65	8.03	9.82	11.17	0.62	0.66	0.94	0.76	0.82	0.88	0.94	0.70
	ST.5	10.29	0.25	1.54	12.08	15.53	21.18	0.87	0.88	1.13	0.85	0.78	0.73	0.99	0.78
	ST.6	11.04	0.25	2.19	13.48	16.42	18.77	1.00	1.00	1.28	0.82	0.82	0.88	1.00	0.78
	ST.7	10.16	0.27	1.51	11.97	15.35	17.94	0.80	0.88	1.22	0.85	0.78	0.86	0.91	0.72

TIN = NH₄-N + NO₂-N + NO₃-N

分は全調査地点で夏期より冬期の値が大きい。NO₂-Nは全地点で夏期の値が大きく、NO₃-Nは夏期の値が大きい地点が多い。

夏期にNH₄-Nは3.19~6.95 mg/lで、NO₃-Nの値より大きく、TINの0.47~0.65を占める。冬期のNH₄-Nは6.13~13.04 mg/lで、夏期と同様にNO₃-Nより多く、TINの0.73~0.83を占め、冬期の酸化率が低いことが認められる。

また、TDNに占めるTINの割合は、夏期は0.78~1.00、冬期は0.74~0.82で、夏期の割合がやや高い。

夏期のT-Nは7.54~11.22 mg/l、冬期は11.17~27.12 mg/lである。T-Nに占めるTDNの割合は夏期と冬期であまり変わらず0.73~0.95となっている。

PO₄-P、TDP、T-Pの各リン成分は、T-N等の窒素成分の値が最も大きいST.1で、夏期、冬期とも最も多い。またこれらのリン成分は全調査地点で夏期より冬期の値が大きい。

夏期のPO₄-Pは0.32~0.60 mg/l、冬期は0.62~1.05 mg/lで、夏期、冬期ともTDPの0.9以上を占める地点が多い。夏期のT-Pは0.56~0.96 mg/l、冬期は0.94~1.64 mg/lで、T-Pに占めるTDPの割合は、夏期と冬期であまり変わらず0.64~0.82である(表-1)。

窒素、リンの各成分間のうちT-N、TDN、NH₄-N、T-P、TDP、PO₄-Pの7者間の相関が高く、相関係数はいずれも0.9以上を示している(表-2)。

表-2 窒素、リン濃度相関マトリクス

	NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N	TIN	TDN	T-N	PO ₄ -P	TDP
NO ₂ -N	-0.284							
NO ₃ -N	-0.078	0.492						
TIN	0.972	-0.309	0.183					
TDN	0.981	-0.385	0.044	0.983				
T-N	0.972	-0.371	-0.045	0.956	0.985			
PO ₄ -P	0.975	-0.565	-0.134	0.929	0.954	0.937		
TDP	0.973	-0.555	-0.154	0.925	0.961	0.942	0.993	
T-P	0.959	-0.459	-0.215	0.903	0.983	0.929	0.968	0.936

3-3 AGPと制限因子

夏期のAGPは境川のST.1とST.2、そして境川の下流部のST.7とその上流で合流する柏尾川のST.6で高く、1.95~2.33 Chl. a mg/lである。また他のST.3、ST.4とST.5のAGPは1.48~1.60 Chl. a mg/lで、やや低い値を示している。

冬期のAGPは境川のST.2、ST.3、ST.7で高く、2.45~2.61 Chl. a mg/lで、柏尾川のST.4、ST.5、ST.6そして有機汚濁が最も強く、窒素成分の多くと、リンの最も多いST.1のAGPは2.09~2.16 Chl. a mg/lである。

夏期と冬期のAGPを較べるとST.6のみが夏期に高く、他の6地点はいずれも冬期に高い(表-3)。

鶴見川のAGP調査結果⁵⁾と、本調査のAGP値を比較すると、夏期にAGPの高いST.1、ST.2、ST.6とST.7の値は、鶴見川水系でAGPが最も高い恩田川の堀の内橋の値と同程度である。また、ST.3、

表-3 各調査地点のAGP

ST. No.	AGP (Chl. a mg/l)	
	1983年8月	1984年2月
ST.1	1.97	2.10
ST.2	2.27	2.45
ST.3	1.60	2.71
ST.4	1.48	2.04
ST.5	1.50	2.16
ST.6	2.33	2.09
ST.7	1.95	2.61

ST.4とST.5は恩田川に次いでAGPの高い鶴見川本流の亀の子橋、末吉橋と同程度の値となっている。

また、冬期にAGPが高いST.2、ST.3とST.7は、鶴見川水系で冬期に最もAGPが高い恩田川の都橋と鶴見川本流の亀の子橋と同程度である。他の地点

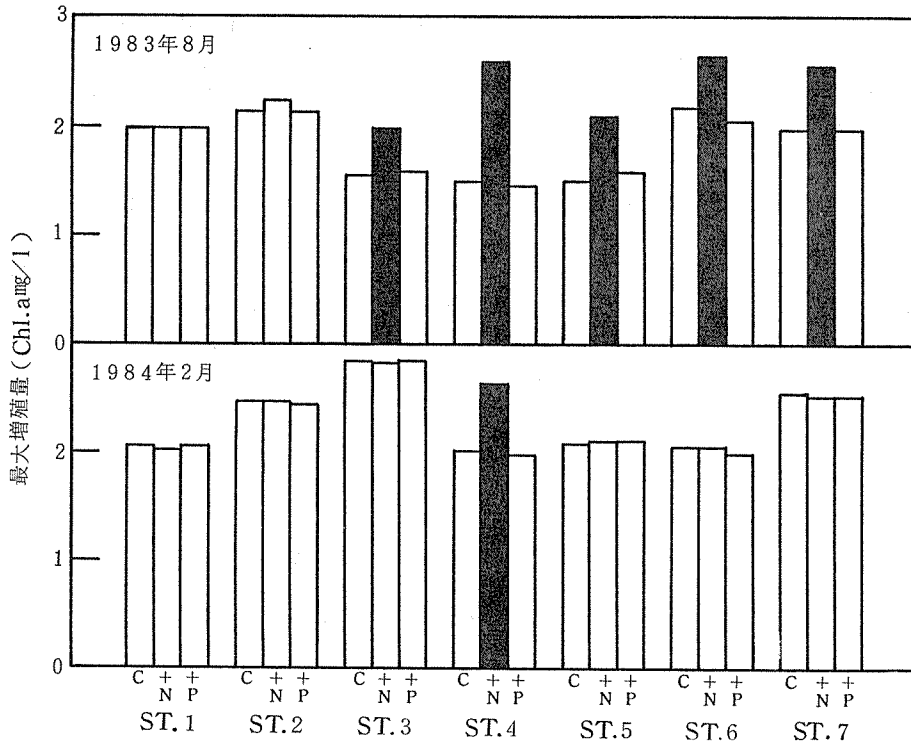


図-3 窒素とリンの添加試験における最大増殖量の変化

C : 窒素, リン無添加, +N : 窒素添加, +P : リン添加 ■ : 制限因子

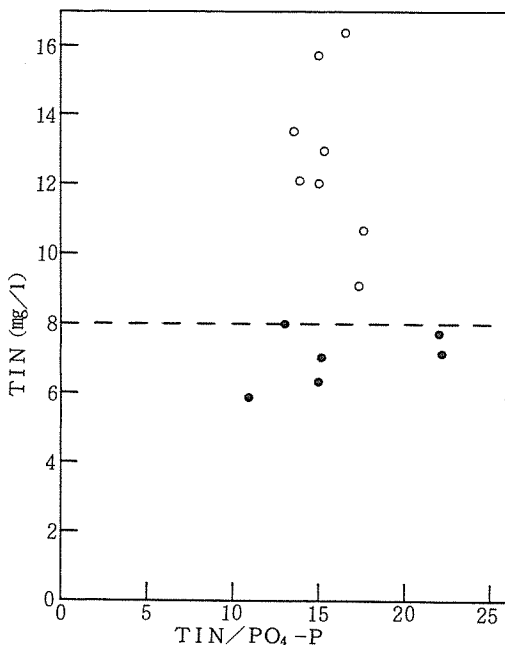


図-4 TIN/PO₄-P, TIN濃度と制限因子の関係

● : 窒素制限
○ : 窒素, リンの両者とも制限因子ではない

は鶴見川で2番目にAGPが高い末吉橋と同程度の値となっている。

つまり、境川で調査を行った7地点のAGPは、鶴見川水系でAGPが高い地点と同じ程度となっている。

藻類増殖の制限因子を決定するため、鶴見川の実験では窒素(NaNO₃), リン(K₂HPO₄), そしてその両者を添加した試水と無添加の試水の最大増殖量を測定した。本調査では、7地点の窒素, リン濃度は高く、その両者の栄養要求量が他の物質より少ない可能性はほとんどないと判断され、窒素とリンの両者を添加した試験はしなかった。

窒素が制限因子になった地点は、夏期のST.3, ST.4, ST.5, ST.6, ST.7の5地点と、冬期のST.4の計6地点であった。窒素, リンのいずれも制限因子にならなかった地点は、夏期の窒素, リン濃度が最も高いST.1と、次いで2番目に高いST.2, そして冬期のST.4を除く6地点の計8地点であった(図-3)。

窒素が制限因子になった地点のTIN/PO₄-Pは11.0~22.1, TINは5.8~8.0mg/lで、窒素, リンのいずれも制限因子にならなかった地点のTIN/PO₄-Pは13.5~17.7, TINは9.12~16.33mgである(図-4)。

鶴見川の調査ではTIN/PO₄-Pが9~28で,TINが8mg/l以下の試水で窒素制限になり,その比は同程度でも,TINが7mg/l以上では窒素,リンのいずれも制限因子にならない結果が得られており⁵⁾,本調査結果は鶴見川の結果と一致する。

また各地点の窒素成分が全て無機態になると仮定すると,窒素制限の地点の多くは,窒素,リンのいずれも制限因子にはならなくなり,夏期の柏尾川のST.4とST.5だけが,窒素制限になると推定される。

いずれにしろ,リン濃度がある程度下げても各地点のAGPは低くなることはなく,窒素,リンのいずれも制限因子にならない地点では,TIN濃度を8mg/l以下にしなければAGPは低くならない。TIN濃度の最も高い冬期のST.1では,TINを50%以上削減しなければAGPを低くする効果は生じないほど,富栄養化の進行は著しい。

4. まとめ

(1) 1983年8月と84年2月の2回,境川の水質と,*Nitzschia palea*の培養試験によるAGPと制限因子の調査を行った。

(2) 調査を行った7地点のうち,境川の町田市との境に近いST.1の有機汚濁が最も強かった。また全地点とも,夏期に較べ冬期の汚濁が強い傾向が認められた。

(3) T-N,TDN,TIN,NH₄-N,T-P,TDP,PO₄-Pは夏期に較べ冬期の値が大きい。冬期のTINを除くこれらの各成分はST.1で最も多い。NO₂-N,NO₃-Nは夏期に多い傾向が認められた。

(4) T-Nは夏期に7.54~11.22mg/l,冬期に11.17~27.12mg/lで,その73~95%溶存状態である。夏期のTDNの78%~100%はTINで,その47~65%はNH₄-Nであった。冬期のTDNの74~82%はTINで,その73~83%はNH₄-Nであった。

(5) T-Pは夏期に0.56~0.96mg/l,冬期に0.94~1.64mg/lで,その64~82%は溶存状態である。またTDPの90%以上がPO₄-Pである地点が多かった。

(6) 夏期のAGPは1.48~2.33Chl. a mg/l,冬期のAGPは2.09~2.61Chl. a mg/lで,夏期より冬期のAGPが高い地点が多い。

(7) 境川の各地点のAGPは,鶴見川水系でAGPが高い地点と同程度の大きさである。

(8) 窒素が藻類増殖の制限因子になった地点は,夏

期に5地点,冬期に1地点の計6地点あった。また,窒素,リンのいずれも制限因子にならない地点は夏期に2地点,冬期に6地点の計8地点あった。

(9) 窒素制限の地点のTIN/PO₄-Pは11.0~22.1,TINは5.8~8.0mg/lであった。窒素,リンのいずれも制限因子にならない地点のTIN/PO₄-Pは13.5~17.7,TINは9.12~16.33mg/lで,鶴見川水系で得られた結果と一致した。

文 献

- 1) 川上誠一・林喬一郎・安田幸伸・山崎美紀雄:藻類生産の潜在能力(Algal Growth Potential)試験による水質の富栄養化と水質浄化に関する研究,島根県衛生公害研究所報,21,48-51(1979)。
- 2) 菊地幹夫・若林明子・須藤隆一:河川の浄化に関する研究(Ⅳ)・AGPによる多摩川の富栄養化の評価,東京都公害研究所年報1982,103-108(1982)。
- 3) Ram N.M. and Plotkin S.: Assessing aquatic productivity in the Housatonic river using the algal assay bottle test, Water Res., Vol. 17, No. 9, 1095-1106 (1983)。
- 4) 岡田光正・須藤隆一:AGPをめぐる諸問題,用水と廃水 Vol. 20, No. 7, 765-779 (1978)。
- 5) 福嶋悟:*Nitzschia palea* (Kütz.) W. Smith の培養試験による鶴見川の藻類増殖潜在能力の調査,横浜市公害研究所報,9,119-128 (1984)。
- 6) 横浜市公害対策局:横浜の川と海の生物,第3報公害資料, No. 92, 109-176 (1981)。
- 7) 横奈川県:神奈川県の水生物, Vol. 3, 56-64 (1981)。
- 8) 福嶋悟:*Nitzschia palea* (付着性ケイ藻)を用いたAGP測定法の検討,横浜市公害研究所報,6,147-161 (1981)。
- 9) 福嶋悟:*Nitzschia palea* (付着ケイ藻)を用いたAGP測定法の検討(第2報)・河川水による培養試験,横浜市公害研究所報,7,69-73 (1982)。
- 10) 安藤晴夫・曾田京三:河川の浄化に関する研究(Ⅲ),堰における汚濁物質の浄化効果についてⅠ,東京都公害研究年報1982,97-102 (1982)。
- 11) 安藤晴夫・曾田京三:河川の浄化に関する研究(Ⅳ),堰における汚濁物質の浄化効果についてⅡ,東京都公害研究所年報1983,141-148 (1983)。

鶴見川水系の水質変動解析と評価

福島 博^{*}，小市 佳延^{*}

要 旨

鶴見川水系の水質を調査し、さらにそのデータを主成分分析の手法を用いて解析した。その結果、以下に示す事柄が明らかとなった。

(1) BODは特に冬期に高濃度となり、年間を通じての環境基準適合率は54.8%であった。また、溶存酸素は、夏期、下流部の感潮域において低い値が見られた。

(2) リンは3分の2が溶解性の形態で存在しており、鶴見川における溶解性リン濃度は約0.5 mg/lである。一方、窒素はほとんどが溶解性であり、形態としてはアンモニア性窒素の占める割合が最も大きかった。鶴見川における溶解性窒素濃度は平均で約8.4 mg/lである。

(3) BOD、DO、NH₄-N等6項目による主成分分析を行い、第1、第2主成分のスコア値の各地点における季節変化を求めた。第1主成分は水質の総合的汚濁指標となるものであり、これを用いて河川の汚濁図を作成した。その結果、恩田川水系、谷本川水系の汚濁度の相違、支川からの汚濁物質の流入等が地図上で明らかにできたものと考えられる。

1. はじめに

水域における水質評価は、現在BOD等個別の水質指標にもとづいて行われ、環境基準との関係が論議されている。しかしながら、水質汚濁現象には複雑な種々の要素が含まれているため、個別の指標だけでは現実が正確に反映されない場合もあると考えられる。これを解決するためには水質環境を総合的にとらえることにより、より現実に近い水質の全体像を把握する必要がある。また、最近の環境行政においても、環境管理という視点から、現存する環境質の多面的かつ正確な把握が望まれているところである。

このような観点から、ここ数年、数多くの公共用水域における水質データに主成分分析の手法を適用し、水質をより総合的に評価しようとするいくつかの試みが見られる¹⁻⁴⁾。

本報では横浜市内の一級河川である鶴見川水系を対象に年4回の調査を行い、季節の違いによる水質変動

を把握した。また、そこから得られた水質データをもとに主成分分析を行い、主成分の選定に関する試みについて検討を加えたので報告する。

2. 調査方法

2-1 調査期間

- ① 1983年 5月25日, 6月2日 (春季)
- ② 1983年 8月4日, (夏季)
- ③ 1983年11月7日, 11月14日 (秋季)
- ④ 1984年 2月20日, 2月22日 (冬季)

なお、調査日、および調査前の数日間、気象条件は安定しており、降雨等による水質への影響は無視できるものと思われた。

2-2 調査地点

調査を行ったのは、図-1、表-1に示す鶴見川水系の8地点である。このうち、ST-1, 3, 4, 5は水質汚濁防止法にもとづく公共用水域の測定点である。

Analysis of Variation in Water Quality and Evaluation of the Tsurumi River

* Hiroshi Fukushima, Yoshinobu Koichi 横浜市公害研究所水質部門

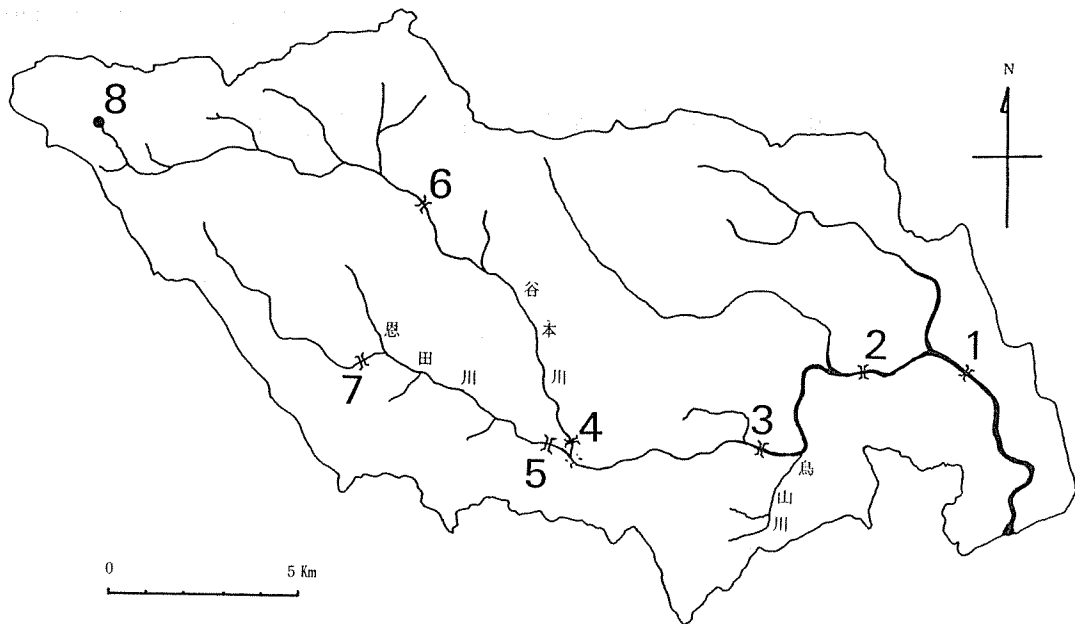


図 - 1 鶴見川水系流域図

また、ST-8は町田市にある谷本川の源流部（湧水）であり、人的汚染の全く無い対照地点として選定した。

2-3 調査項目および分析方法

試料は採取後、その一部をメンブランフィルター（0.45 μm）で濾過し、試料あるいは濾過液を各々、試験に供した。調査項目、分析方法は表-2にまとめて示すとおりである。なお、その他に採水現場で、水温、気温、pH、電気伝導度、透視度を測定した。

3. 結果および考察

3-1 水質の変動

3-1-1 有機汚濁物質

有機汚濁物質の指標として、BOD、COD、TOCの測定を行った。このうち、BODの各地点における季節別の値を図-2に示した。我国では河川において、BOD、DO等の環境基準が決められているが、BODに着目すると、鶴見川の場合、鳥山川合流点より下流が水域類型E、上流が水域類型Dと指定されている。すなわち図-2の中で点線で示したものが環境基準値となっており、ST-1、2では10mg/l以下、ST-3からST-8の場合は、8mg/l以下となる。

昭和58年度の調査結果によれば、全試料のBOD環境基準適合率は5.48%であり、源流部のST-8を除いたその値は50.0%であった。特に、冬期において

表 - 1 調査地点

ST. №	地 点 名
1	末 吉 橋
2	大 綱 橋
3	亀 ノ 子 橋
4	千 代 橋
5	都 橋
6	水 車 橋
7	堀 之 内 橋
8	谷 本 川 源 流 部

は、ST-6を除く全ての調査地点で環境基準を越えていた。冬期は一般に水量が少なく、また水温も低いため、環境中での微生物分解が行われにくいことも、原因のひとつと考えられる。

3-1-2 溶存酸素

河川の自浄作用や水生生物の生息に影響を及ぼす水中の溶存酸素はST-1、2を除いて、飽和あるいは過飽和の状態であった。夏期における水温（28～33℃）での酸素飽和濃度は約5.3mgO₂/l、冬期（8.5～12℃）のそれは約7.9mgO₂/lである。ST-3より上流で、溶存酸素が十分存在していたのは、光合成作用および河川中での曝気作用によるところが大きいと思

表 - 2 分析 方 法

調 査 項 目	分 析 方 法
COD (化学的酸素消費量)	100℃酸性過マンガン酸カリウム法
BOD (生物学的酸素消費量)	ウィンクラー・アジ化ナトリウム変法による20℃, 5日間の溶存酸素消費量
DO (溶 存 酸 素)	ウィンクラー・アジ化ナトリウム変法
TOC (全 有 機 態 炭 素)	燃焼酸化・NDIR法
T-P (全 リ ン)	過硫酸カリウム分解法
TDP (溶 解 性 全 リ ン)	"
PO ₄ -P (リ ン 酸 態 リ ン)	モリブデン酸アンモニウム・L-アスコルビン酸法
T-N (全 窒 素)	アルカリ性過硫酸カリウム分解, 紫外線吸光度法
TDN (溶 解 性 全 窒 素)	" "
NH ₄ -N (アンモニア性窒素)	インドフェノール法
NO ₂ -N (亜硝酸性窒素)	N-(1-ナフチル)エチレンジアミン・スルファニルアミド法
NO ₃ -N (硝酸性窒素)	イオンクロマトグラフ法
Cl ⁻ (塩 素 イ オ ン)	"
SO ₄ ²⁻ (硫 酸 イ オ ン)	"
醇 酸	ガスクロマトグラフ法

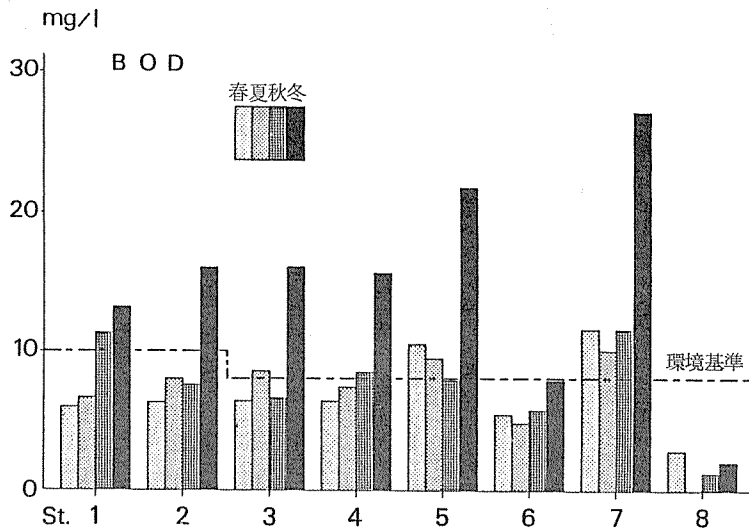


図-2 各地点におけるBODの季節変化
(ST. 8の夏季は欠測)

われる。

それに比べ、ST-1, 2の下流部では溶存酸素濃度が低く、特にST-1では、年四回の測定の平均で4.1mgO₂/l, 夏期においては2.4mgO₂/lと極めて低い濃度であった。その原因としては、下流の感潮域では流速の低下により曝気的作用がなくなること、底質

が上流に比べると還元状態にあり、有機物分解の際に酸素消費が起こること等が推定された。

3-1-3 リン

リンは富栄養化指標のひとつであるが、様々な形態で水中に存在する。

図-3に一例として春季(5月)の各地点における

T-P, TDP, PO₄-P の濃度分布を示した。図-3の斜線部は浮遊物質に含まれるリンを表わしている。一般にリンは水中の浮遊物質に吸着しやすく、T-P中に占めるTDPの割合は、全試料の平均で66.5%であった。すなわち、約3分の2が溶解性の形で、また3分の1が浮遊物質中あるいはそれに吸着した形で存在していた。さらに、PO₄-PはTDPのうちの92.5%を占めており、こうした傾向は四季の変化にかかわらず見ることができた。季節別にみると、全般的に冬期に高い傾向を示し、また、鶴見川本流におけるTDP濃度は0.5mg/l前後であることが明らかとなった。しかしながら、ST-7では他の調査地点に比べ、約2倍の濃度を示していた。

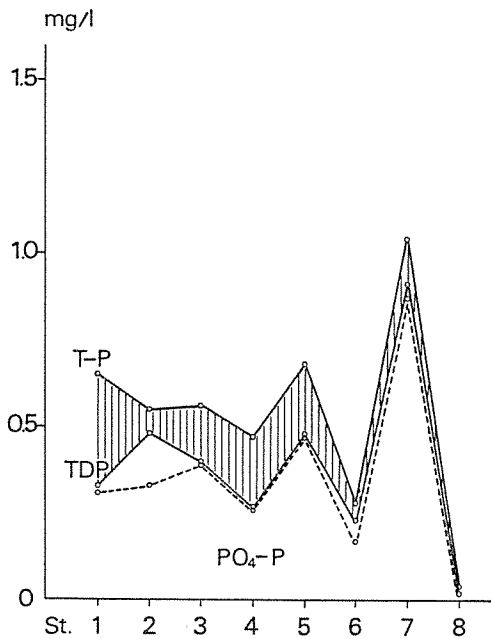


図-3 各地点におけるリン濃度とその形態
(1983.5)

3-1-4 窒素

図-4には春季(5月)の各地点におけるT-N, TDN, TDN中の窒素の各形態を示した。窒素はリンに比べ、浮遊物質に吸着される割合が小さく、T-N中に占めるTDNの割合は平均で90.8%であった。TDN中の窒素の各形態についてみると、NO₃-Nは地点の違いによらず2~3mg/lとほぼ一定の値を示した。また、源流部のST-8で検出される窒素は全てNO₃-Nの形態であった。調査の結果、河川水中の窒素はNH₄-Nの形態が最も多く、源流部のST-8を除くと、5月の調査の平均で47.9%とTDN中の約半

分を占めていた。また、源流部を含めた全地点、全試料に関しては、その値が54.3%であった。こうしたことから、河川中の窒素は、主として大気からの降下成分や自然由来のNO₃-Nに、人為汚染に由来するNH₄-Nが加わったものであることが推定された。

次に、各種形態別の窒素間関係のみと、NH₄-NとT-N, TDNとの相関係数は各々0.93, 0.94と極めて高く、アンモニア濃度が全窒素濃度と高い相関を持つことが明らかとなった。また、季節別にみると、リンと同様、冬期に高濃度となり、鶴見川本流におけるTDN濃度はほぼ5~10mg/lの範囲であった。

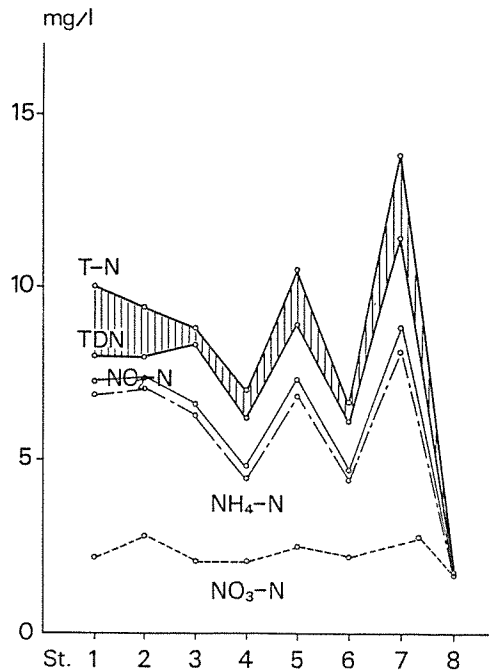


図-4 各地点における窒素濃度とその形態
(1983.5)

3-1-5 酢酸

水中の有機物は微生物作用により分解し、特に嫌気的になると酢酸等の濃度が高くなる。また、し尿処理水や嫌気的条件下にある汚泥中でも酢酸濃度が高い⁵⁾。これらのことから、酢酸濃度は水中の嫌気性度、し尿処理水の流入、底質の影響等を推定する指標になるものと思われる。

図-5に調査結果を示した。酢酸の濃度は、8月に低く、2月に高い傾向にあり、これはBODやT-Nと類似していた。増加原因のひとつとして、冬期はし尿等の微生物処理効率が落ちるため、不完全な処理のまま排水が河川に流入していることが考えられる。

表-3 各測定項目間の相関係数

	DO	BOD	COD	TOC	CL ⁻	SO ₄ ²⁻	T-P	TDP	T-N	TDN	PO ₄ -P	NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N	LAS	A.A	TEMP	pH
DO	1.00																	
BOD	-0.03	1.00																
COD	-0.28	0.61	1.00															
TOC	-0.19	0.70	0.87	1.00														
CL ⁻	-0.59	0.06	0.43	0.28	1.00													
SO ₄ ²⁻	-0.32	0.38	0.62	0.62	0.81	1.00												
T-P	-0.40	0.55	0.84	0.69	0.70	0.75	1.00											
TDP	-0.11	0.76	0.71	0.76	0.21	0.43	0.70	1.00										
T-N	-0.24	0.87	0.59	0.72	0.26	0.55	0.63	0.82	1.00									
TDN	-0.20	0.85	0.56	0.67	0.22	0.50	0.59	0.84	0.97	1.00								
PO ₄ -P	-0.07	0.78	0.69	0.76	0.20	0.42	0.69	0.99	0.84	0.85	1.00							
NH ₄ -N	-0.25	0.88	0.67	0.78	0.31	0.58	0.68	0.84	0.93	0.94	0.85	1.00						
NO ₂ -N	-0.03	0.22	0.64	0.56	0.10	0.24	0.44	0.64	0.32	0.36	0.61	0.30	1.00					
NO ₃ -N	-0.05	-0.23	-0.53	-0.60	-0.16	-0.41	-0.27	-0.18	-0.06	-0.04	-0.17	-0.27	-0.19	1.00				
LAS	-0.07	0.42	0.31	0.35	0.35	0.43	0.26	0.38	0.49	0.48	0.40	0.47	0.28	-0.07	1.00			
A.A	0.17	0.68	0.32	0.48	-0.20	0.17	0.19	0.41	0.53	0.50	0.41	0.54	0.08	-0.22	0.30	1.00		
TEMP	-0.02	-0.36	0.29	0.18	-0.02	-0.07	0.09	0.06	-0.32	-0.32	0.03	-0.30	0.62	-0.20	-0.21	-0.34	1.00	
pH	0.48	-0.28	0.08	0.09	-0.06	0.10	-0.12	-0.12	-0.28	-0.28	-0.12	-0.31	0.32	-0.31	0.10	-0.10	0.50	1.00

* LAS 直鎖アルキルベンゼルスルホン酸塩

** A.A 酢酸

3-1-6 その他

陰イオンのうち、塩素イオン、硫酸イオンの測定を行った。これら両イオンの平均濃度は各々、67.7、50.9mg/lであり、両者の相関係数は0.81と高い値を示した。

3-2 解析

本報では、主成分分析により個々の水質指標の特性を合わせもつ主成分を導き出すことにより、調査結果の解析を行った⁹⁾。解析に用いたデータの数は31検体、18項目、合計で558個である。

主成分分析に必要な18項目間の相関係数行列を表-3に示す。相関係数が0.8以上の組合せは、BODとT-N、PO₄-PとNH₄-N等16組であった。

表-3を用いて18項目を特性値とした主成分の固有値と固有値に対応する累積寄与率を求めた。累積寄与率は第1主成分が0.48、第2主成分までの値が0.63となった。すなわちこの場合、測定値の主成分への要

約は良好でなかったことになる。そこで、第1主成分の寄与率を上昇させるため、先の18項目の中からpH、温度の2項目を除去し、再度、主成分分析を行なったが、結果は同様であった。そこで、残りの16項目の中から、最初の操作で因子負荷量の大きかった7項目、すなわちBOD、COD、TOC、T-P、PO₄-P、T-N、NH₄-Nを選び出した。この7項目による主成分分析を行った結果、第1主成分の寄与率は0.54と上昇した。次に、この7項目の中からCODと相関性の高いTOC、NH₄-Nと相関性の高いT-Nを除去し、代りに河川の自浄作用を示すDOを加え、計6項目を用いて主成分分析を行った。その結果、表-4に示すように固有値が1以上の主成分の数は2個となり、第1主成分、第2主成分の累積寄与率は各々66.2、84.6%となり、ほぼ満足できる値となった。また、因子負荷量をみると、第1主成分ではDOを除く残りの5項目がいずれも0.85以上と高い値を示した。この成分は主として有機性汚濁や窒素・リンの要因を合わせた水質の総合的汚濁指標を表わすものと考えられる。

一方、第2主成分ではDOの因子負荷量だけが大きく、この成分は主として河川の自浄機能を表わしているものと思われるが、他の要因が複雑なため、明確に推定することは困難である。

また、6個の水質項目に対する第2主成分までの寄与率は、CODの0.77からDOの0.89の範囲であった。

次に、主成分と6項目の関係式に各測定値を代入して主成分の値を求めた。このように、各測定値から得られた第1、第2主成分は一般にスコアと呼ばれるものである。算出されたスコアのうち第1主成分を、地点別、季節別に図示したものを図-6に示す。ここで、

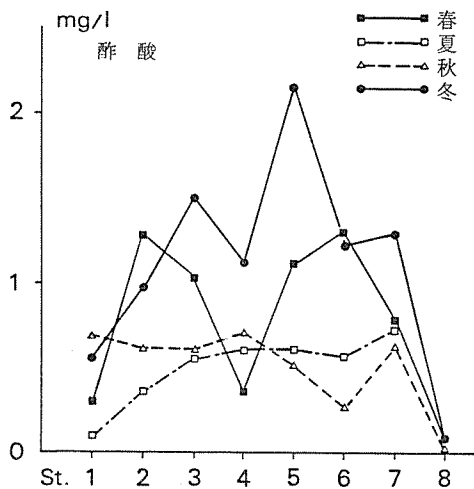


図-5 酢酸の季節変化

表-4 主成分分析結果

		DO	BOD	COD	T-P	PO ₄ -P	NH ₄ -N	固有値	累積寄与率
第1主成分	固有ベクトル	-0.15	0.43	0.43	0.43	0.45	0.46	3.97	66.2%
	因子負荷量	-0.31	0.85	0.86	0.86	0.90	0.93		
第2主成分	固有ベクトル	0.85	0.34	-0.14	-0.27	0.24	0.12	1.11	84.6%
	因子負荷量	0.89	0.35	-0.15	-0.28	0.25	0.13		
平均値		7.87	9.36	10.64	0.70	0.43	4.56		
標準偏差		2.36	5.47	5.18	0.50	0.27	3.07		

スコアが正方向に大きくなることは水質の総合的な汚濁が大きくなることを意味している。スコアの値は-3.34から5.25の範囲で得られており、調査地点や調査時期による違いが明確に見うけられる。

各地点の状況を詳細に検討すると、ST-8は湧水であり、季節に関係なく年間を通して良好な水質が保持されていることがわかる。また、ST-5, 7は恩田川水系であり、ST-4, 6の谷本川水系に比べてスコアが高く、汚濁の進行がみられた。恩田川ではST-5よりST-7, すなわち上流での水質汚濁指標が高いのに対し、谷本川ではその関係が逆転していた。さらに、中流から下流にかけてのST-3, 2, 1では下流にいくほど水質の悪化が見られた。これはST-3より下流にある支川からの汚濁物質の流入が大きな影響を与えているものと推定される。

また、季節別では各地点ともに特に冬期におけるスコア値が大きいことがわかる。その原因としては、水温の低下による微生物分解の減少、水量の減少等の要因が考えられた。

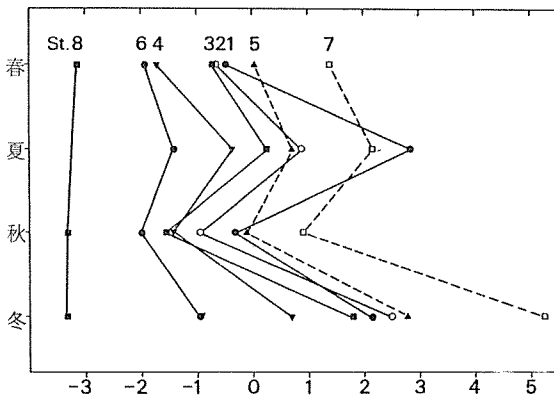


図-6 第1主成分スコアの季節変化

同様にして第2主成分のスコアの変化の様子を図-7に示した。前述の如く、第2主成分ではDOの因子負荷量が特に大きい。ST-1, 2の下流部の停滞水域では、特に夏期において水中の溶存酸素が少なく、それがスコア値の低い原因となっているものと考えられる。それに比べ、他の地点では夏期にスコアが低くなる傾向はあるものの、第1主成分でみられた地点別、季節別による大きな相違は見られなかった。

図-8は各地点における春、夏、秋、冬の水質データから得られた第1主成分のスコアを図示した、鶴見川水系の汚染図である。図-8では、反時計方向に春、夏、秋、冬スコアが菱形で描かれているが、この菱形の面積が大きくなればなるほど、水質の総合的な汚

濁が大きいかを示している。このように、主成分分析により得られた値を地図上にプロットすることにより、水質の汚濁状況が今までより詳細に明らかになるものと考えられる。

最近、各機関において、公共用水域における数多くの水質データを用い、主成分分析による解析が行われている^{3), 4)}。その一例として、神奈川県でも県内の水質データをベースに解析を行い、WQI (WATER QUALITY INDEX)なる指標とそれを算出する数式を提案している³⁾。このWQIに本調査より得ら

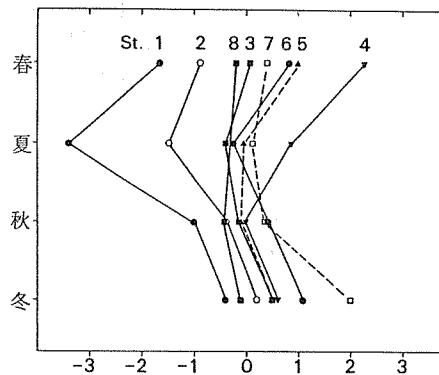


図-7 第2主成分スコアの季節変化

れた結果をあてはめたところ、図-6とほぼ同様な傾向を見ることができた。

今後は、同様の手法を用いることにより、横浜市内の水系における水質の総合的な汚濁マップを作成する予定である。

4. まとめ

鶴見川水系の水質を調査し、さらにその水質データを主成分分析の手法により解析したところ、以下に示す事柄が明らかとなった。

- (1) 有機物のうち、BODは特に冬期において高濃度となり、年間を通じての環境基準適合率は54.8%であった。
- (2) 溶存酸素は、夏期、下流部の感潮域において低い値が見られた。
- (3) リンは3分の2が溶解性の形で、また3分の1が懸濁態として存在しており、鶴見川における溶解性リン濃度は約0.5mg/lであった。
- (4) 窒素はほとんどが溶解性の形で存在しており、アンモニア性窒素と全窒素、溶解性全窒素との相関係数は0.9以上であった。
- (5) 18項目の水質指標を特性値とした相関行列か

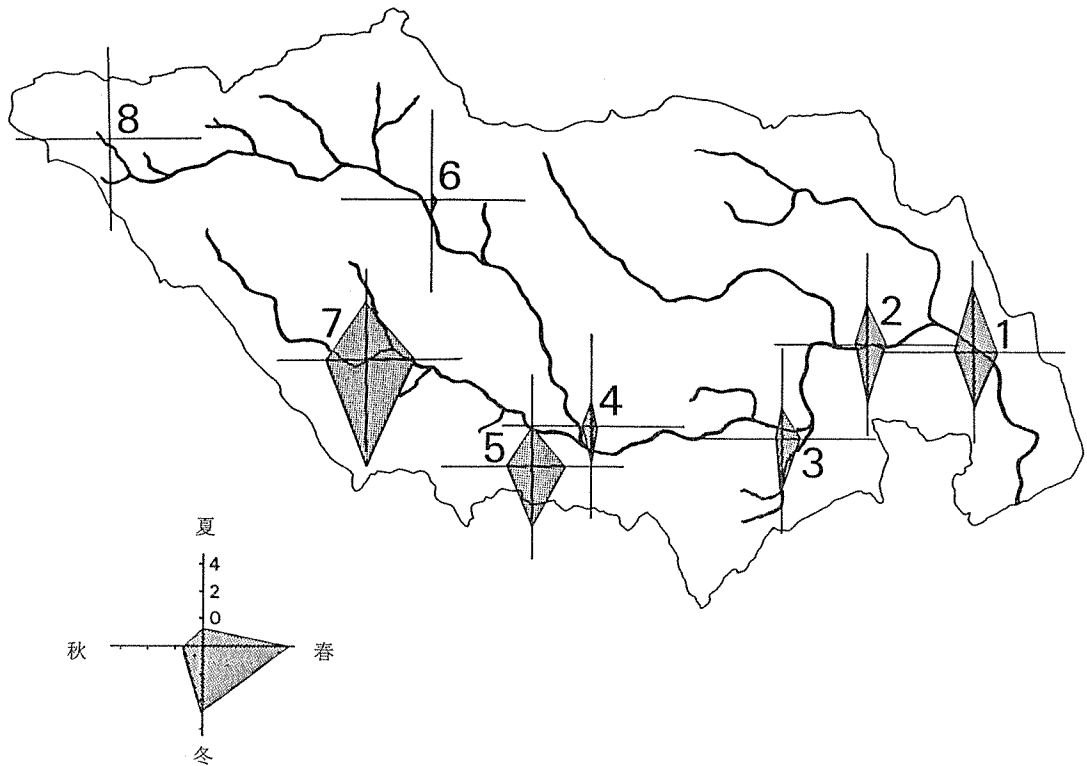


図-8 第1主成分のスコアによる鶴見川水系の汚染マップ

ら主成分の固有値と対応する累積寄与率を求め、第1、第2主成分の寄与率が大きくなるような項目の選定を行った。その結果をもとに、BOD等6項目による主成分分析を行い、第1主成分のスコア値を河川汚濁図として表わした。

文 献

- 1) 安田正志・高橋邦夫ほか：河川における水質環境の評価に関する研究，第13回衛生工学研究討論会講演論文集，13～18（1977）。
- 2) 能登勇二・安田正志：河川水質の総合的評価に関する研究，土木学会論文報告集，338，79～88（1983）。
- 3) 岡敬一・吉見洋ほか：総合水質指標による神奈川県内河川水質の解析，水質汚濁研究，6（6），41～47（1983）。
- 4) 古武家善成：加古川水系の水質変動解析，水質汚濁研究，6（6），49～57（1983）。
- 5) 佐藤昌之：下水道工学，丸善，188～193（1980）。
- 6) 奥野忠一・久米均ほか：多変量解析法，日科技連，159～258（1977）。

市内河川における脂肪酸濃度分布について

大場 栄次*

要 旨

横浜市内を流れる主要河川の鶴見川、境川、柏尾川、大岡川についてラウリン酸、リノール酸、ミリスチン酸、オレイン酸、パルミチン酸、ステアリン酸の6項目について脂肪酸濃度分布を調査したところ、セッケンの主成分であるパルミチン酸とステアリン酸が、今回調査したすべての河川で比較的高濃度で検出された。また、生活系排水の影響が大きいと考えられる地点では、分析した全ての項目が他の地点に比較して高濃度の結果となった。

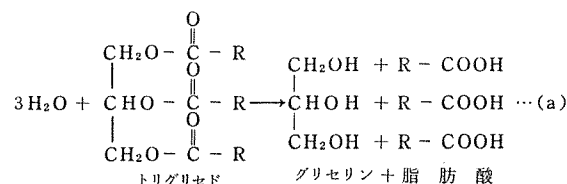
1. はじめに

水域環境における汚染物質の種類には、大きく分けて、生活系排水などによる有機汚染物質、工場排水等に関係している無機汚染物質、また分解しないために環境に悪影響を与える難分解性物質や熱汚染などの問題があげられる¹⁾。これらの中で、有機汚染物質については下水処理施設や合併処理施設の整備により大部分は除去されているものの、これらが未整備の地域についてはほとんど処理されずにそのまま河川等に排出されている。

このような場合、河川等における有機汚染物質のほとんどは、主に家庭下水からの人間の排せつ物や厨房排水、洗濯排水、風呂場排水からなり、この主成分には多糖類やタンパク質、脂肪、あるいはこれらの化合物がさまざまに化合したものである¹⁾。

本調査は脂肪が加水分解により生ずる脂肪酸に着目して、実施した。

天然の脂肪はトリグリセドの混合物であり、加水分解を受けると水に可溶性グリセリンと水に不溶性脂肪酸との混合物になる¹⁾。



式(a)に示したR基にはラウリル基(C₁₂)、リノール基(C₁₈で二つの二重結合)、ミリスチル基(C₁₄)、オレイル基(C₁₈で炭素鎖に一つの二重結合)、パルミチル基(C₁₆)、ステアリル基(C₁₈)などがある。脂肪酸の水に対する溶解度は、分子量の増大に伴って減少し炭素数が6個以上になると水にはほとんど溶解しなくなるが、アルカリと反応して水に可溶性塩を形成し、これはセッケンとして知られている。

本報告では河川水中の有機汚染物質の一部として、ラウリン酸、リノール酸、ミリスチン酸、オレイン酸、パルミチン酸、ステアリン酸の高級脂肪酸を調査項目とし、鶴見川水系と境、柏尾川水系、大岡川水系の脂肪酸濃度分布結果について述べる。また分析方法について検討した結果も合わせて報告する。

2. 分析方法

分析操作過程をフローシートで図-1に示す。

2-1 装置

今回使用した主な装置は、高速液体クロマトグラフ装置(島津LC-3A型、以下HPLCとする)とケルナーダーニッシュ濃縮装置(以下KDとする)。

2-2 試料処理(抽出操作)

試料水中から、目的物質の脂肪酸を抽出する方法として、今回は試料水をりん酸(1+1)で酸性(pH2)にして脂肪酸を遊離させ、有機溶媒(ジクロロメタン)

Analysis of Fatty acid in River water of Yokohama city,

* Eiji Ohba 横浜市公害研究所・水質部門

を使用して振とう抽出するバッチ抽出法を採用した。抽出効率とpHの関係を図-2に示す。

試料水 500 ml (500 ml ビーカー)
 |
 |—りん酸 (1+1), pHメーターでpH 2
 分液ロート (1000 ml)
 |
 |—CH₂Cl₂ 100 ml 振とう抽出
 静置分離後, CH₂Cl₂ 分取 (200 ml 共栓三角フラスコ)
 |
 |—CH₂Cl₂ 50 ml, 振とう抽出
 分離後, CH₂Cl₂ 分取し先のCH₂Cl₂ と合わせる
 |
 |—Na₂SO₄ で脱水
 KD濃縮・2 ml
 |
 |—ミニバイアル瓶 (3 ml) に移す
 |
 |—80℃以下のホットプレート上で乾固 (N₂気流)
 |—NBDI (1 W_V%) CH₂Cl₂ 溶液 1 ml
 十分に蓋をし, 80℃ 2.5時間反応
 |
 |—クリーンアップ, 1cm φ × 10 cm (4g) のフロリジルカラム
 |
 |—CH₂Cl₂ 60 ml で溶出 (毎秒2滴)
 KD濃縮 (2 ml)
 |
 |—3 μl HPLC分析 (UV 280 nm)

図-1 脂肪酸分析フローシート

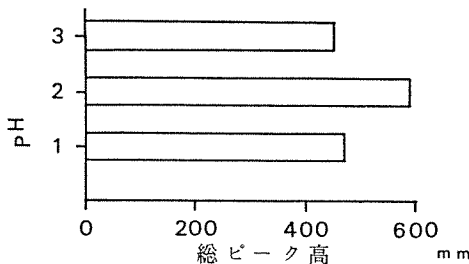


図-2 抽出効率とpH

注: 6物質混合標準による

2-3 定量操作

抽出操作過程で得られた試料 (ジクロロメタン層) を無水硫酸ナトリウムで脱水し, KD濃縮する。この際, 湯煎器中に浸す濃縮器のレンツ管の中の試料を完全乾固しない様注意する。オレイン酸などが空気存在下で80℃以上になると揮散する可能性を有しているためである。

2 ml前後に濃縮した試料をミニバイアル瓶 (3 ml容量) に移し, 80℃以下にセットしたホットプレート上でN₂気流を吹き込み乾固する。次に1w/v% 0-(4-Nitrobenzyl)-N, N'-diisopropylisourea (以下NBDIとする) のジクロロメタン溶液

1 mlをミニバイアル瓶に入れて十分に蓋を締め, 80℃ (±1℃) に調整可能なホットバス等を使用し, 80℃で2時間30分ラベル化反応を行う。これは脂肪酸の紫外吸収が弱いため, 脂肪酸をラベル化することにより紫外吸収 (280 nm) の強いP-ニトロベンジルエステルの誘導体が生成し, 試料水濃度でppbレベルの分析が可能になる。ラベル化反応に要する時間は図-3の通りである。又NBDIの構造式を下記に示す。

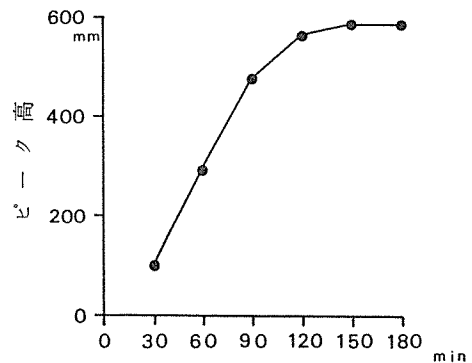
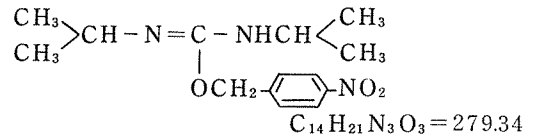


図-3 反応時間と総ピーク高

注: 6物質混合標準による

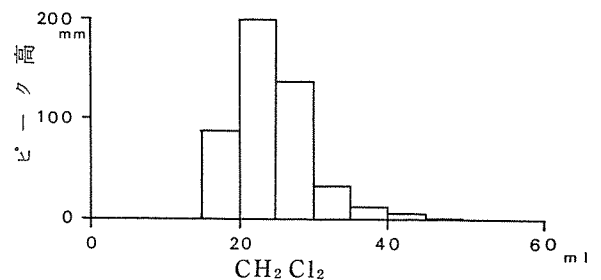


図-4 フロリジルカラムによる溶出変化

注: CH₂Cl₂ 5 ml毎のフラクションで混合標準による

ラベル化反応終了後の試料を, フロリジルカラムによりクリーンアップを行う。このフロリジルは140~150℃で6~8時間活性化した後, 水を約10%加え約30分間振とうして均一性を良くし, 約4gをジクロロメタンに浸しクロマト管 (1cm φ × 30 cm) に気泡を入れない様に充てんする。無水硫酸ナトリウム1gをカラム上部に積層して, 試料のをせ, ジクロロメタ

ン50~60 mlで毎秒2滴の割合で流出させる。脂肪酸の流出パターンを図-4に示す。クリーンアップ終了後KD濃縮器で2 ml前後に濃縮を行い、一定容量にメスアップし、この内数 μ lをHPLC試料に供した。HPLCの分析条件を表-1に示し、蒸留水500 mlに脂肪酸6物質の混合標準を添加して、図-1に従い回収率の検討を行った結果を表-2に示す。さらに定量するための検量線の検討結果を図-5に示した。

表-1 HPLCの分析条件

分離カラム	ゾルボックスODS(島津)
溶離液	$\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}(95\text{v}:5\text{v}:10\text{v})$
流速	毎分1 ml
送液ポンプ	LC-3A(島津)
検出器	SPD-2A紫外吸収(島津)
分析波長	280 nm
A B S	0.01

表-2 脂肪酸の回収率

n = 2

		ラウリン酸	リノール酸	ミリスチン酸	オレイン酸	パルミチン酸	ステアリン酸
標 準	絶対量 μg	4.88	5.38	3.67	6.16	11.3	15.2
	ピーク高mm	5.35	2.44	3.56	3.66	7.58	7.25
	CV %	0.84	2.7	1.1	1.6	1.1	1.4
空 試 験	ピーク高mm	1.90	2.05	10.2	14.8	24.3	8.3
	CV %	2.1	1.2	4.4	1.9	1.9	1.2
添 加 回 収	ピーク高mm	5.34	2.85	4.84	5.25	11.1	8.28
	CV %	0.75	5.3	3.8	6.7	2.5	0.91
	回収率 %	96.4	108	107	103	114	102

表-3 鶴見川水系分析結果

単位 ppb

地点	年月	La	Li	M	O	P	S	T
A	58.1.1	1.9	1.1	5.6	4.1	5.9	5.4	1.70
	59.2	6.7	1.9	1.4	6.2	1.10	1.30	3.40
B	58.1.1	0.56	4.0	2.1	2.1	2.2	2.0	7.0
	59.2	9.4	1.7	2.1	7.9	1.70	1.40	4.40
C	58.1.1	4.2	5.3	7.7	2.0	5.3	5.8	1.50
	59.2	9.4	1.5	1.9	7.1	1.60	1.40	4.10
D	58.1.1	4.6	8.8	4.9	1.4	2.7	2.4	8.3
	59.2	-	1.8	4.6	3.7	4.3	3.9	1.40
E	58.1.1	0.41	2.0	1.1	-	6.6	5.9	1.6
	59.2	1.5	2.5	3.0	1.10	2.30	1.90	6.00
F	58.1.1	0.54	3.0	1.4	3.2	7.4	5.1	2.1
	59.2	6.7	1.5	1.7	5.9	1.50	1.30	3.80
G	58.1.1	0.44	6.0	1.3	2.8	5.0	2.7	1.8
	59.2	1.4	1.0	2.6	3.8	2.10	1.10	4.10
H	58.1.1	-	6.6	9.8	2.4	9.6	7.2	2.10
	59.2	8.4	1.1	1.5	4.9	1.60	9.6	3.40
I	58.1.1	-	-	-	-	-	-	-
	59.2	-	0.95	-	-	-	-	0.95

注: La=ラウリン酸, Li=リノール酸, M=ミリスチン酸,
O=オレイン酸, P=パルミチン酸, S=ステアリン酸, T=6物質総濃度

表-4 境, 柏尾, 大岡川水系分析結果

		単位 ppb						
地点	年月	La	Li	M	O	P	S	T
1	59.5	-	7.1	2.2	2.6	6.8	6.1	16.0
	" 8	0.57	3.4	0.76	5.7	3.2	1.9	6.1
2	" 5	-	5.3	0.82	9.5	3.8	3.1	8.5
	" 8	-	1.7	-	3.5	1.2	9.3	2.7
3	" 5	-	1.9	0.20	-	1.2	1.6	3.0
	" 8	-	1.7	0.53	2.6	9.1	8.5	2.2
4	" 5	-	2.5	0.41	3.8	1.5	2.1	4.3
	" 8	0.57	2.8	0.53	3.0	1.7	1.5	3.9
5	" 5	1.2	1.5	1.7	5.6	10.0	9.0	28.0
	" 8	-	5.1	1.2	7.4	3.8	2.1	7.3
6	" 5	0.83	1.3	9.7	5.7	9.4	6.7	24.0
	" 8	0.57	3.4	0.76	6.1	2.9	1.9	5.9
7	" 5	-	1.2	6.8	4.2	7.7	5.3	19.0
	" 8	0.57	7.7	7.7	7.1	6.1	3.0	18.0
8	" 5	-	1.3	3.9	3.1	7.8	4.3	17.0
	" 8	-	1.3	-	3.1	1.2	1.1	2.7
9	" 5	18.2	130.4	83.9	47.0	95.0	15.0	180.0
	" 8	2.9	4.8	9.2	7.8	5.1	2.4	8.8
10	" 5	3.1	1.3	3.9	3.5	6.7	7.3	20.0
	" 8	0.57	2.8	-	2.1	1.4	1.2	3.1
11	" 5	3.1	2.1	6.1	4.3	10.9	9.5	28.0
	" 8	-	2.3	0.76	9.2	1.9	1.6	4.7
12	" 5	-	0.89	-	2.5	6.3	2.5	1.2
	" 8	-	-	-	-	-	-	-

注: La=ラウリン酸, Li=リノール酸, M=ミリスチン酸,
O=オレイン酸, P=パルミチン酸, S=ステアリン酸, T=6物質総濃度

3. 調査地点, 期間

鶴見川水系9地点について, 昭和58年11月と59年2月の2回採水調査を行い, 境, 柏尾川水系9地点と大岡川水系3地点について, 59年5月と同年8月の2回に採水し分析した。各河川の採水地点を図-6に示す。

4. 結果及び考察

4-1 定量下限とクリーンアップ

NBDIと脂肪酸とのラベル化反応により, HPLC注入時の絶対量が各物質ともngオーダーでも充分の分析が可能になった。各脂肪酸の定量下限は, 試料量を500mlとした場合, ラウリン酸0.4ppb, リノール酸0.7ppb, ミリスチン酸0.4ppb, オレイン酸2ppb, パルミチン酸3ppb, ステアリン酸2ppbである。この算出根拠はチャート紙上でのベースラインのノイズが低いため, 空試験値(ピーク高)の1.5倍とした。

フロリジルによるクリーンアップの目的は, 目的物質以外にジクロロメタンに抽出される物質の除去にあるが, 実際にはクリーンアップ操作は省略しても分析は不可能ではない。ただし, HPLC分析で最初に溶

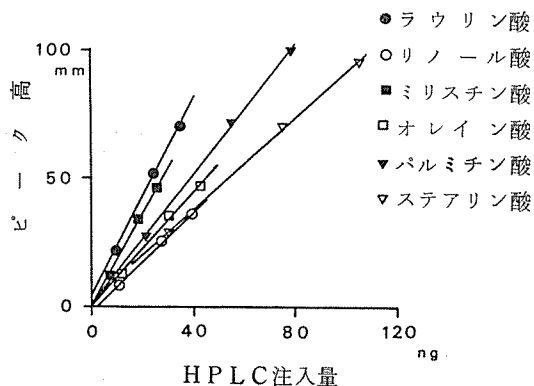
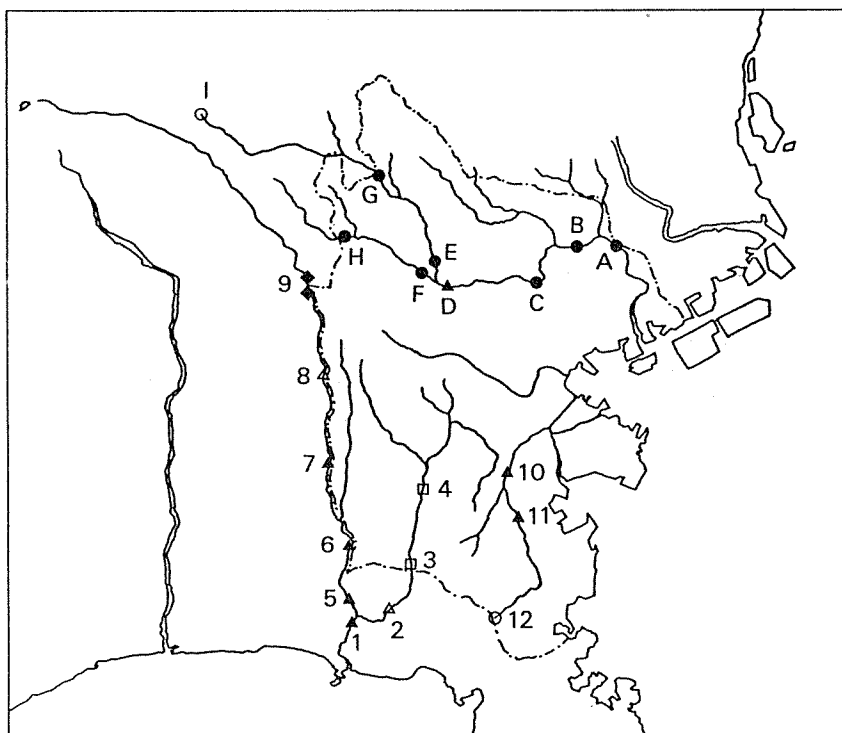


図-5 脂肪酸の検量線

離してくる, NBDIと抽出された妨害物質のピークの占める面積が多くなり, 次に溶離するラウリン酸のピークがNBDI等のピークの肩に掛かり, 判別が困難になる場合がある。実際, 有機物の多い河川水ではこの分離は避けることができない。またPCBや農薬の分析では, 脂質等を除去するためにフロリジルなどを使用するが, 脂肪酸はNBDIと反応することによ



調査地点			脂肪酸濃度指標（総濃度）		
番号	河川名	地点名	記号	河川名	地点名
1	境川	新家敷橋	A	鶴見川	末吉橋
2	柏尾川	古館橋	B	"	大綱橋
3	"	鷹匠橋	C	"	亀ノ子橋
4	"	駒立橋	D	"	落合橋
5	境川	東橋	E	"	千代橋
6	"	東西橋	F	恩田川	都橋
7	"	高鎌橋	G	鶴見川	水車橋
8	"	境橋	H	恩田川	堀の内橋
9	"	鶴間橋	I	鶴見川	源流部
10	大岡川	最戸橋			
11	"	日下橋			
12	"（氷取沢）	上之橋			

脂肪酸濃度指標（総濃度）	
○	10 ppb 以下
□	50
△	100
▲	200
●	300
■	500
◆	501 ppb 以上

注：符号は2回調査した平均として、位置は採水地点

図-6 脂肪酸濃度分布

り極性は弱くなり、さらにフロリジルに10%含水させると、脂肪酸はほとんどフロリジルに吸着されず溶出することが判明した。

4-2 河川の分析結果

鶴見川並びに境川、柏尾川、大岡川の分析結果を表-3、表-4に示す。

又今回、2回にわたって調査した各地点の脂肪酸濃度の平均を求め図案化したものを図-6に示す。

今回の調査では、全調査地点でパルミチン酸とステ

アリン酸が高濃度で次にオレイン酸が比較的多く検出された。以上の3物質の調査項目だけで河川の脂肪酸濃度として評価できるともいえる。調査水系別で考えた場合、柏尾川と大岡川の脂肪酸濃度は低く、鶴見川が比較的高い。また特に、境川上流部の市境近辺に高濃度の結果が得られ、これは生活雑排水等に起因するものと考えられる。水系については上流から下流にかけての濃度変動が小さく、境川水系も市境のNo.9の地点を除けば一定の傾向はみあたらない。しかし柏

尾川水系は各地点共全般的に低濃度を示した。

又当然のことであるが汚染源のない源流域では極端に低い濃度を示した。

調査時期による変動は2月と5月に高い傾向を示しており、これは気象条件等が要因とも考えられる。

5. おわりに

脂肪酸濃度から水域環境を評価するには、脂肪酸それ自体が河川水中に存在する藻類、バクテリア等の栄養源となりうるものであり、さらに詳細な水域の現状調査や、従属栄養生物と脂肪酸濃度との関係等を広く検討する必要があるものと考えられる。今回の報告では、分析方法の開発と実河川水の分析結果のみであった

が、水系別の汚染実態等の知見が得られた。

分析方法の検討では、リノール酸とミリスチン酸、オレイン酸とパルミチン酸の極性が近似しているため、十分な分離が得られなかったため今後の検討が必要である。また今回分析した試料の中に、目的物質以外の脂肪酸と考えられるピークがチャート紙に記録されたため、今回調査した項目以外の物質も今後検討する予定である。

文 献

- 1) Patrick R. Dugan 著、鈴木静夫・鈴木潤三・多田史訳：水質汚染の化学生態学、第3刷（1973）東京化学同人

横浜市沿岸域底質中の油分と化学物質の関係

二宮勝幸*、白柳康夫*、大場栄次*
 福島 博*、小市佳延*

要 旨

横浜市沿岸域の横浜港と鶴見川河口の底質について油分と化学物質およびそれらの関係を調べたところ、以下のことが明らかとなった。(1) 横浜港は鶴見川河口より全油分濃度が大きく、かつ非極性油分の寄与率が高い。(2) 全油分と化学物質は密接に関係しており、その回帰式からある地点の化学物質濃度はその地点の全油分濃度より推定できる。(3) 化学物質汚染に関連しないプランクトン等の成分と考えられる全油分濃度は鶴見川河口では0~0.5mg/g、横浜港では3~4 mg/gであった。(4) 生活系負荷の大きい鶴見川河口では、非極性油分の寄与率が高い程、化学物質濃度が増加する。以上の結果より、化学物質による底質汚染調査を実施する場合、同時に油分を測定することによって有用な知見が得られるものと思われる。

1. はじめに

PCB問題を契機として化学物質への関心が高まり、様々な調査研究が行われてきた。その中でも体系的に行われているのが、環境庁の「ケミカルアセスメント」¹⁾であり、その一環として化学物質環境汚染実態調査が全国規模で実施され、環境中の個々の化学物質の濃度レベルが把握されている。しかし、汚染の評価は検出数/検体数、検出濃度範囲およびその平均値について言及しているに留まっている。

一方、化学物質は炭化水素に代表される油分と同様な物理化学的性質を示すものと考えられる。実際に、PCB等の有機塩素化合物は魚介類の体の中でも脂肪に蓄積され易く、脂肪含有量の多寡によって化学物質濃度にバラツキが生じるので²⁾、魚介類を対象にした調査では化学物質濃度とともに脂肪含有量が測定されている¹⁾。このようなことから、化学物質は環境中でも油分と密接な挙動を示しているものと考えられる。それぞれの環境要素中での濃度は化学物質によって大きく異なるが、一般に水質に比べて底質で高濃度であり²⁾、しかもその濃度は長期間におよぶ汚染の蓄積の結果を表わしているため、底質中の油分と化学物質の

関係を調べることは有意義であると考えられる。

そこで、昭和57年度化学物質環境汚染実態調査¹⁾の際、採取した横浜市沿岸域の底質について、地域特性および油分と化学物質の関係を検討したので報告する。

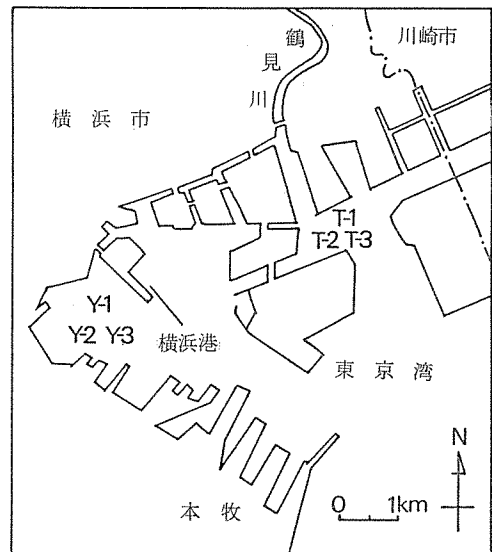
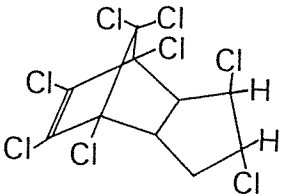
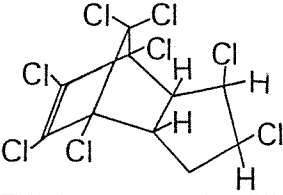
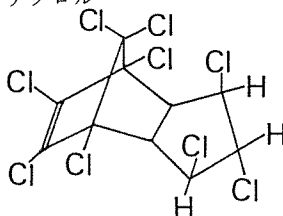
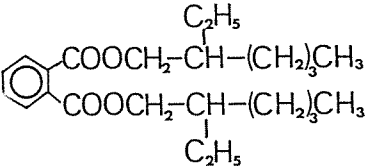
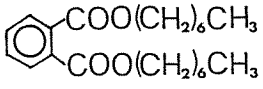
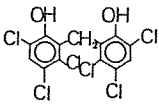


図-1 調査地点

Relation between oil and chemicals in sediment at coast of Yokohama.

* Katsuyuki Ninomiya, Yasuo Shirayanagi, Eizi Ohba, Hiroshi Fukushima, Yoshinobu Koichi, 横浜公害研究所水質部門

表-1 調査対象物質の物性，用途，生産量

<p>trans-クロルデン</p> 	<p>m. p. 104~105℃</p> <p>b. p. 175℃</p> <p>(用途)防蟻用，木材防虫用</p> <p>(生産量)クロルデン類として1,320トン</p>
<p>cis-クロルデン</p> 	<p>m. p. 106~107℃</p> <p>b. p. 175℃</p> <p>(用途)防蟻用，木材防虫用</p> <p>(生産量)クロルデン類として1,320トン</p>
<p>trans-ノナクロル</p> 	<p>m. p. 128~130℃</p>
<p>フタル酸ジ-2-エチルヘキシル</p> 	<p>m. p. -55℃</p> <p>b. p. 390℃</p> <p>(用途)可塑剤</p> <p>(生産量)223,243トン(56年)</p>
<p>フタル酸ジ-n-ヘプチル</p> 	<p>m. p. -46℃</p> <p>b. p. 235~245℃</p> <p>(用途)可塑剤</p> <p>(生産量)36,175トン(56年)</p>
<p>ポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤</p>	<p>(用途)界面活性剤</p> <p>(生産量)146,233トン(56年)</p>
<p>ポリオキシエチレンアルキルエーテル</p> <p>$RO(C_2H_4O)_nH$</p>	<p>(用途)界面活性剤</p> <p>(生産量)ポリオキシエチレン系界面活性剤として146,233トン(56年)</p>
<p>ヘキサクロロフェン</p> 	<p>m. p. 164~165℃</p> <p>(用途)消毒剤</p> <p>(生産量)1トン(56年度輸入量)</p>

文献1)より抜粋した。

2. 方法

2-1 調査地点とその概況

昭和57年9月29日に鶴見川河口と横浜港の2地区（以下、各々T地区・Y地区という）において、各々一辺約500mの正方形内に調査地点を3ヶ所設定し、計6地点の底質をエックマンバージ式採泥器を用いて採取した。図-1に調査地点を示す。

T地区：BOD値で毎年ワースト5に入っている鶴見川下流の両岸は工場が密集し、京浜工業地帯の一画をなしている。

Y地区：帷子川・大岡川・滝の川など中小河川が流入しており、沿岸には造船工場・その他各種工場・埠頭・公園がみられ、船舶の往来も激しい。

2-2 分析項目および分析方法

強熱減量・抽出物質・全油分・非極性油分・極性油分は前報³⁾に記載した方法に従い、全炭素・全窒素については風乾試料を更に110℃で2時間乾燥させた試料をCHN測定装置を用いて分析した。

化学物質については昭和57年度化学物質環境調査¹⁾で分析された30物質のうち、検出率（検出数/検体数）が5%以上のtrans-クロルデン・cis-クロルデン・trans-ノナクロル・フタル酸ジ-2-エチルヘキシル・フタル酸ジ-n-ヘプチル・ポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤・ポリオキシエチレン

ルキルエーテル（付加モル数=3）・ヘキサクロロフェンの4系統8物質を検討項目に選んだ。表-1に、化学物質の化学構造・物性・用途・生産量を示す。

3. 結果と考察

3-1 測定結果

測定結果を表-2に示す。強熱減量はT-1地点を除いていずれも10%以上の値であり、有機物含有量が大きいことを示している。

抽出物質・全油分・非極性油分は共にY-1, Y-2, Y-3, T-2, T-3, T-1地点の順に小さくなり、地区別ではY地区の方がT地区より大きい値を示した。Y地区内でY-3地点の値が小さいのは外湾に近いためであり、T地区内でT-2地点が他の2地点より大きな値を示すのは有機物負荷の大きい鶴見川の延長上に位置し、最も河口に近いためであると思われる。

極性油分はT-2地点がY-3地点より大きく、更に全窒素ではT-2地点はY地区の全地点より大きくなり、抽出物質等と異なる傾向を示した。また全炭素はY-1地点よりY-2地点の方が大きい値を示した。

化学物質の中でクロルデン類は全窒素と、ヘキサクロロフェンは全油分と類似した傾向を示すが、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルとポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤は全炭素と同様にY-2地点の方がY-1地点より大きい値を示した。しかし、ポリオキ

表-2 測定結果(μg/g dry)

地点	含水率(%)	強熱減量(%)	抽出物質	全油分	非極性油分	極性油分	全炭素(%)	全窒素(%)
T-1	43	5	1350	414	198	147	0.58	0.058
T-2	69	14	7900	3880	1790	1150	4.0	0.44
T-3	66	16	2550	823	388	261	1.4	0.12
Y-1	81	13	13100	5650	3700	1530	4.5	0.41
Y-2	73	16	11300	5530	3310	1520	4.6	0.34
Y-3	73	12	7930	4270	2710	1100	3.4	0.27

地点	trans- クロルデン	cis- クロルデン	trans- ノナクロル	フタル酸ジ-2- エチルヘキシル	フタル酸ジ- n-ヘプチル	ポリオキシエチレン系 非イオン 界面 活性 剤	ポリオキシエチレン アルキルエーテル	ヘキサクロロフェン
T-1	<0.0002	<0.0002	<0.0002	0.069	<0.012	0.16	<0.2	0.009
T-2	0.012	0.0067	0.0070	3.5	0.23	1.7	1.0	0.050
T-3	0.0008	0.0005	0.0005	0.36	0.071	0.54	0.5	0.016
Y-1	0.0064	0.0040	0.0054	2.5	0.084	1.5	0.27	0.170
Y-2	0.0060	0.0038	0.0061	3.2	0.24	2.0	0.35	0.160
Y-3	0.0022	0.0013	0.0010	0.88	0.11	0.99	0.41	0.068

シエチレンアルキルエーテルのY地区での順位は抽出物質等と逆になり、フタル酸ジ-n-ヘプチルもY-2, Y-3, Y-1の順に小さくなった。

なお、以降の計算では、検出限界以下の測定値を0として扱った。

3-2 各分析項目間の相関関係

各分析項目間の相関係数を表-3に示す。全油分を1番目に置き、以下同じ系統の物質をなるべくまとめ全油分との相関係数の大きい順に並べた。

全油分と抽出物質・非極性油分・極性油分の相関係数はいずれも0.98以上の値を、強熱減量との相関係数は0.551と低い値をとり前回調査³⁾した鶴見川下流の結果と同様な傾向を示した。全炭素との相関係数は抽出物質等と同じく高い値をとるが、全窒素のそれは0.886と若干低い値を示した。化学物質との相関係数はポリオキシエチレンアルキルエーテルを除いて、0.9から0.6の範囲にあり全油分と関連性がみられる。

次に化学物質相互の関連性をみると、クロルデン類3物質はそれらの相関係数が0.9以上の値をとり密接に関連しているのに対して、フタル酸エステル類2物質の相関係数は0.872と若干小さい値を示した。フタル酸ジ-2-エチルヘキシルはポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤・クロルデン類との相関係数が0.9以上の値を示すので、むしろそれらに近い挙動をとるようである。更に、界面活性剤類2物質の相関係数は0.490と小さい値を示した。

3-3 強熱減量とtrans-クロルデンの関係

一般に底質中の有機物含有量の指標として強熱減量を用いられており、化学物質環境汚染実態調査¹⁾においても全ての底質試料の強熱減量が測定されている。そこでT地区・Y地区と同時に調査された東京湾内の隅田川河口・荒川河口・多摩川河口・京浜運河の4地区を含む計6地区18地点の試料について、trans-クロルデンと強熱減量の関係を示したのが、図-2である。図中、T地区・Y地区の各3地点は各々□、○で囲んで示した。

図-2から強熱減量が大きい程trans-クロルデンも大きくなる傾向がみられるが、検出限界以下の試料を除いた相関係数は0.44と小さい値をとり、関連性は見い出せない。各地区の異なる環境状況を加味して、T地区・Y地区の各々についてみても明確な関係は見られなかった。これは強熱減量が有機物含有量の指標として精度が悪く適切でないためであり⁴⁾、化学物質の性状から推察すると有機物の中でもむしろ油分との関係を調べるのが妥当であると考えられる。

一方、本調査では工場等の排水口の直接的な影響を受けない所を調査地区に選定しているが、横浜市沿岸域、特にY地区は船舶の往来が頻繁であり、地点によっては石油類等によって局所的に汚染されている可能性がある。それ故、油分と化学物質の関係を検討する前に、底質試料が油分によって局所的に汚染されているかどうか、言い換えれば代表性があるかどうかを調べ、もし代表性のない試料があればその試料は検討対象から除かなければならない。

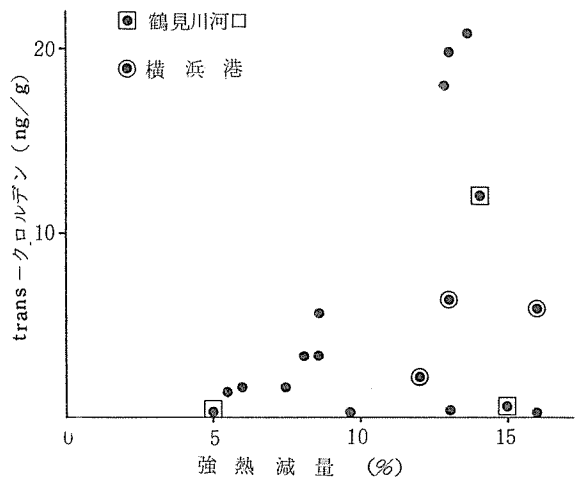


図-2 強熱減量とtrans-クロルデンの関係

3-4 底質試料の代表性について

前報³⁾では鶴見川を対象にして油分性状による特性の違いを把握するため、油分を非極性油分と極性油分に分画した結果、上流と下流は汚染状態が異なり下流では非極性油分の占める割合が大きく、下流の中でも非極性油分の寄与率がかなり大きい地点が存在し、石油類によって局所的に汚染されていることを明らかにした。そこで今回の試料も前回と同様に検討し、その代表性について調べた。図-3~6に全油分と抽出物質、非極性油分と抽出物質、全油分と非極性油分および極性油分、非極性油分の寄与率と抽出物質の関係を示す。

図-3から6地点ともほぼ直線上に分布しており、前回の鶴見川水系の分布と一致していたが、図-4では互いに平行な2個の直線分布を形成し、それらはT地区とY地区の分布に分けられた。T地区の分布は前回の分布と一致しているのに対し、Y地区の分布はT地区の分布直線より右側、非極性油分の大きい方へ片寄っていた。このような結果になったのは、Y地区内の3地点では油分による局所的な汚染よりも、むしろ長期間におよぶ石油類の影響を受けたために、T地区

表 - 3 相 関 係 数

抽出物質	全炭素	ヘキサクロ ロフェン	ポリオキシン エチレン系 非イオン 界面活性剤	全窒素	フタル酸ジ -2-エチ ルヘキシル ノナクロル	trans- クロルデン	cis- クロルデン	trans- クロルデン	フタル酸 ジ-n- ヘブチル	強熱 減量	ポリオキシン チレンアルキ ルエーテル			
全油分	0.985	0.983	0.997	0.980	0.903	0.892	0.886	0.785	0.762	0.671	0.622	0.650	0.551	0.219
抽出物質	0.979	0.985	0.964	0.964	0.994	0.875	0.883	0.782	0.777	0.669	0.615	0.583	0.550	0.172
非極性油分	0.968	0.930	0.935	0.806	0.803	0.935	0.803	0.935	0.652	0.537	0.481	0.515	0.488	0.062
極性油分	0.990	0.898	0.921	0.913	0.832	0.812	0.724	0.678	0.689	0.569	0.266	0.393	0.476	-0.100
全炭素	0.849	0.954	0.944	0.875	0.852	0.785	0.745	0.764	0.649	0.393	0.476	-0.100	0.490	0.490
ヘキサクロプロフェン	0.778	0.704	0.664	0.670	0.482	0.411	0.447	0.476	0.567	0.567	0.567	0.567	0.567	0.567
ポリオキシンエチ レン系非イオ ン界面活性剤	0.913	0.959	0.934	0.858	0.822	0.894	0.712	0.490	0.490	0.490	0.490	0.490	0.490	0.490
全窒素	0.919	0.913	0.920	0.898	0.741	0.577	0.567	0.567	0.567	0.567	0.567	0.567	0.567	0.567
フタル酸ジ-2- エチルヘキシル	0.994	0.955	0.931	0.872	0.598	0.567	0.567	0.567	0.567	0.567	0.567	0.567	0.567	0.567
trans- ノナクロル	0.958	0.934	0.670	0.567	0.540	0.540	0.540	0.540	0.540	0.540	0.540	0.540	0.540	0.540
cis-クロルデン	0.997	0.800	0.513	0.711	0.711	0.711	0.711	0.711	0.711	0.711	0.711	0.711	0.711	0.711
trans- クロルデン	0.790	0.486	0.749	0.749	0.749	0.749	0.749	0.749	0.749	0.749	0.749	0.749	0.749	0.749
フタル酸ジ -n-ヘブチル	0.725	0.687	0.687	0.687	0.687	0.687	0.687	0.687	0.687	0.687	0.687	0.687	0.687	0.687
強熱減量	0.600	0.600	0.600	0.600	0.600	0.600	0.600	0.600	0.600	0.600	0.600	0.600	0.600	0.600
ポリオキシンエ チレンアルキ ルエーテル														

より非極性油分の占める割合が大きくなったものと考えられる。図-5からも同様のことが推察された。一方、図-6からT地区とY地区では非極性油分の寄与率が異なり、各々の平均値は59%、70%でT地区は前回の鶴見川下流の値(60%)と一致したが、Y地区はT地区より11%高い値を示し、前述したことを裏付けていた。

以上、今回用いた底質試料では油分による局所的な汚染を受けたものはないと考えられるが、Y地区はT地区より非極性油分の占める割合が多く、汚染状態が異なっていることが明らかとなった。

3-5 全油分と化学物質の関係

次にT地区とY地区の汚染状態の違いに留意して、全油分と化学物質の関係を検討することとした。図-

7~10にクロルデン類、フタル酸エステル類、界面活性剤類、ヘキサクロロフェンとの関係を示す。なお、はじめに述べたように化学物質が環境中に放出された後、水質中の油分とともに終局的に沿岸域に到り底質に沈降、蓄積すると、その地区の底質中の油分濃度と化学物質濃度は比例するものと考えられる。そこで図-4、5と同様に地区別に分布を直線近似し、それを図中に示した。

その結果、ポリオキシエチレンアルキルエーテルとヘキサクロロフェンを除いて、両地区の分布直線はほぼ平行しており、しかもその分布直線とX軸(全油分)との切片の値は、T地区では0~0.5 mg/g、Y地区では3.0~4.0 mg/gの比較的狭い一定の範囲内にあった。油分と化学物質の汚染過程において、底質中には化学

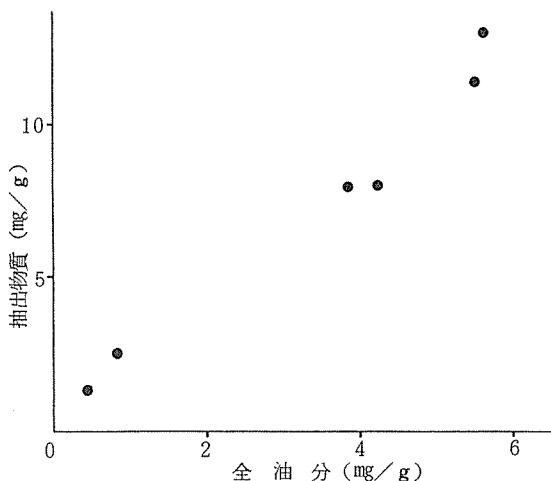


図-3 全油分と抽出物質の関係

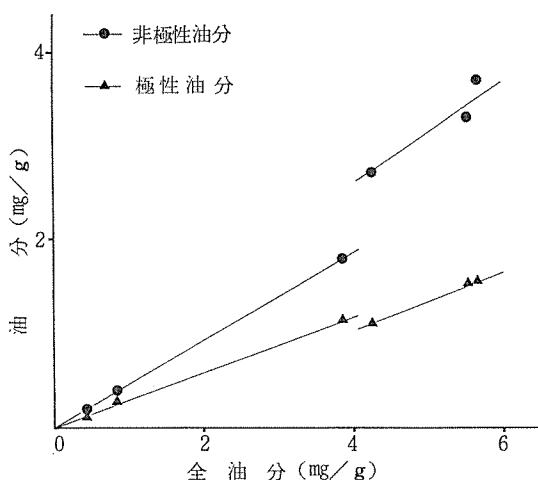


図-5 全油分と非極性および極性油分の関係

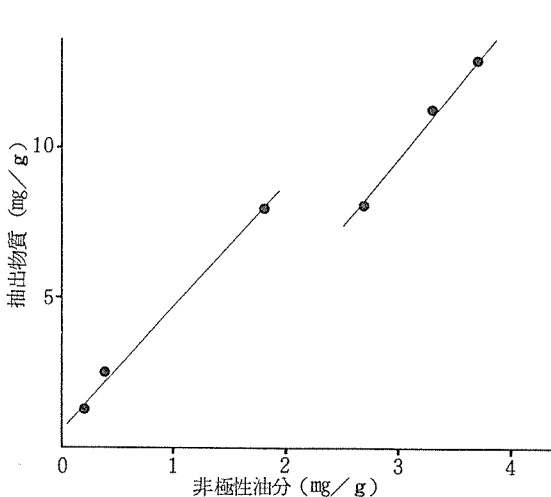


図-4 非極性油分と抽出物質の関係

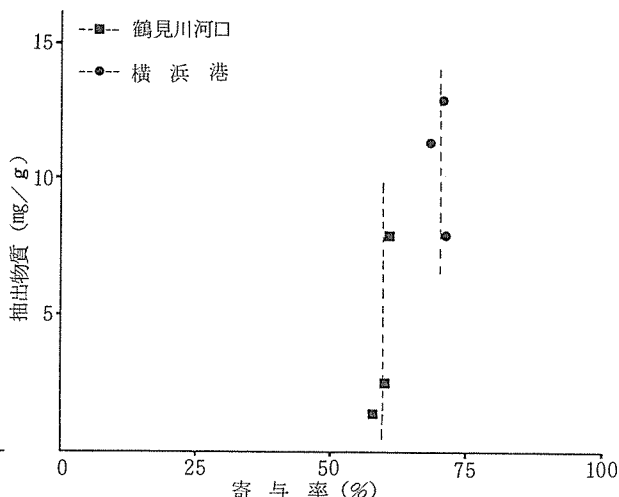


図-6 非極性油分の寄与率と抽出物質の関係

物質汚染と関連しない生物由来等による油分が元来存在し、あるいは新たに蓄積し、それらの油分に化学物質とそれと密接な挙動を示す油分が付加されたと考えられる。即ち、全油分は化学物質に関連する油分と関連しない油分の2つに分けて考えた場合、ある地区の分布直線とX軸との切片はその地区における化学物質に関連しない全油分濃度を、直線の傾きは化学物質に関連する油分中の化学物質濃度を表わすことになる。今回の調査で、Y地区がT地区よりかなり大きな切片の値を示すのはY地区が化学物質と関連しない油分によって大きく汚染されているためである。3-4の項で述べたように、Y地区はT地区より非極性油分の寄与率が大きいことから、Y地区の化学物質と関連しない油分は非極性油分と密接な関係があるものと思われる。

また、両地区の分布直線の傾きが平行しているのは、化学物質とそれと関連する油分の汚染に関して両地区とも類似した汚染形態をとっていたためと思われる。両地区の化学物質による汚染形態と油分特性を検討するため、地区別に分布直線の傾きと切片（以下、各々 m 、 b という）を表-4に示した。

3-5-1 m値について

まず、両地区での m 値を比較すると、ポリオキシエチレンアルキルエーテルのY地区での m 値は -0.010 と負の値をとり、特異な汚染形態を示した。界面活性剤類に関しては図-9からも明らかなように、直線近似すること自体に無理があった。これは特異な汚染形態を示す他に、界面活性剤類の水に対する溶解度・微生物分解性等が他の化学物質に比べて大きい⁵⁾ためと

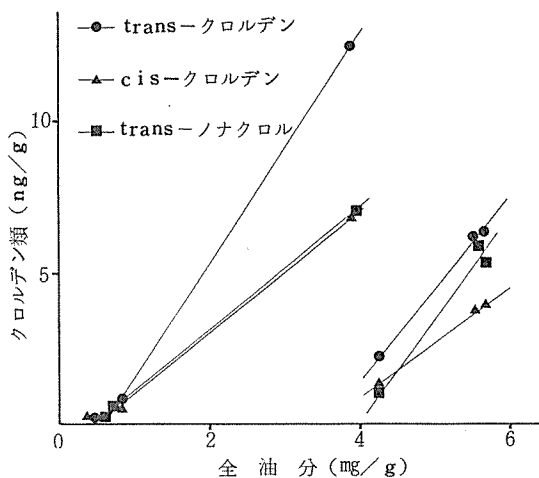


図-7 全油分とクロルデン類の関係

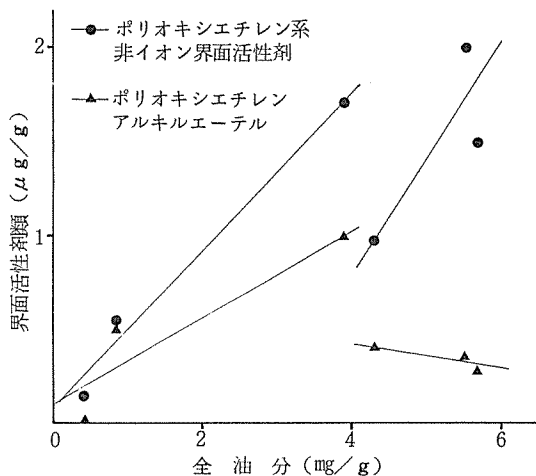


図-9 全油分と界面活性剤類の関係

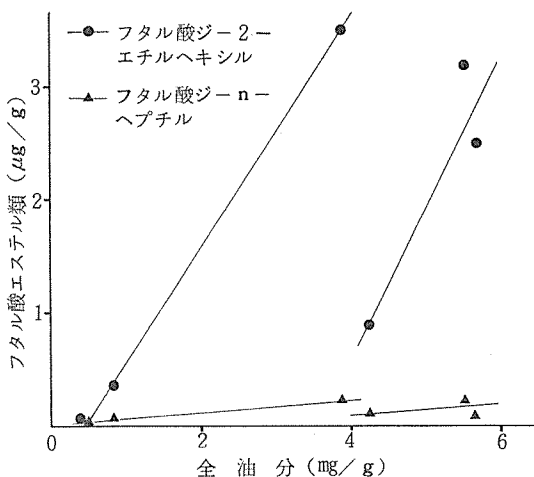


図-8 全油分とフタル酸エステル類の関係

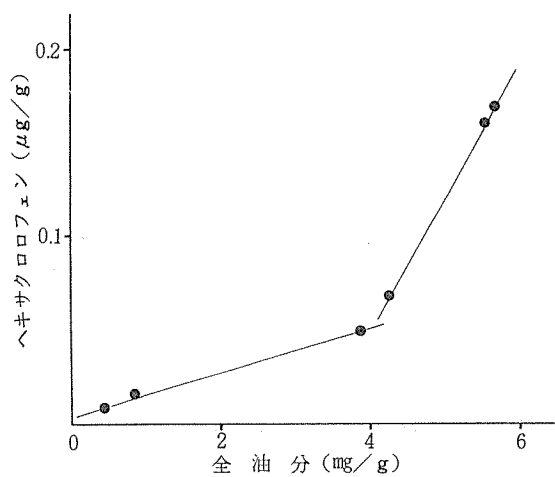


図-10 全油分とヘキサクロロフェンの関係

思われる。その他の化学物質の m 値は両地区で比較的近い値を示すが、ヘキサクロロフェンについてはT地区の m 値が0.012であるのに対してY地区では0.073とT地区の約6倍の値を示し、明らかに汚染形態の違いがみられた。ヘキサクロロフェンは現在では消毒剤として用いられているが、かつては工業用防腐剤・浴用剤・防臭剤等に用いられた¹⁾ので、そのことも両地区の違いに反映しているのであろう。ヘキサクロロフェン以外の化学物質についても、Y地区はT地区より m 値が若干大きくなる傾向を示した。

一方、 m 値を化学物質別に比較してみると大きい順にフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、界面活性剤類、フタル酸ジ-n-ヘプチル、ヘキサクロロフェン、クロルデン類となった。このような結果になったのは、 m 値の持つ意味から m 値はその地区での化学物質の負荷量に比例するためと考えられる。例えば、負荷量を表-1の生産量に置き換えて m 値を比較すると、ヘキサクロロフェンを除いてそれらの順序は一致した。

3-5-2 b値について

クロルデン類3種類はT地区での b 値がともに0.5 $\mu\text{g}/\text{g}$ を示し、Y地区ではtrans-クロルデンとcis-クロルデンが3.5 mg/g 、trans-ノナクロルが4.0 mg/g で3.5~4.0 mg/g の範囲にあった。このことから、T地区ではクロルデン類と関連しない全油分濃度は0.5 mg/g であり、その全油分濃度にクロルデン類とそれに関連した油分が付加したものと考えられる。また、Y地区ではT地区より3.0 mg/g 以上も高い3.5~4.0 mg/g の全油分濃度を示しており、底質試料の代表性の項でも述べたように横浜港における油分汚染の特徴を表現している。

フタル酸ジ-2-エチルヘキシルがクロルデン類とほぼ同じ値をとり、その他は両地区でそれらより低い b 値を示した。

3-5-3 全油分と化学物質の関係式について

前記の汚染過程、および全油分と化学物質の直線関

係が成り立つと仮定すると、全油分濃度を〔Oil〕、化学物質濃度を〔Chem〕として次の関係式が成立すると考えられる。

$$〔\text{Chem}〕 = m \cdot 〔\text{Oil}〕 - m \cdot b \quad \dots\dots (1)$$

そして、(1)式から全油分濃度を測定すれば計算により化学物質濃度を求めることができる。即ち、ある地区について数地点の全油分濃度と化学物質濃度から、(1)式の回帰直線を求めておくと、その地区内のある地点の化学物質濃度はその地点の全油分濃度を測定することによって推定できることになる。そして、 m 値と b 値から、地点別の個々の化学物質の汚染評価だけでなく、地域別の化学物質の汚染評価および化学物質相互の関係についても検討することが可能となる。

しかし、実際には各化学物質の物性等に違いがあり、環境条件が複雑であることを加味すると、全油分と化学物質の関係を曲線近似した方が妥当な場合もあると思われるが、その場合にも同様な比較検討が可能であろう。

また、一般に底質中の化学物質の分析は有機溶媒等を多量に使用し、操作も複雑であるため、精度も悪くなり、多量の試料を多種類の化学物質について分析するには無理があると思われるが、この手法を用いれば、多地点の多種類の化学物質濃度が求められることになる。なお、この手法を適用する際は、地区の設定・試料の代表性等について十分に検討することが必要であろう。

3-6 非極性油分の寄与率と化学物質の関係

前報³⁾では非極性油分の寄与率が油性性状による特性の違いを表わす指標として有用であることを明らかにした。そして、今回の調査でも非極性油分の寄与率を用いて、T地区とY地区の油性特性の違いを示したが、更に詳細に地区内の各地点の化学物質濃度と非極性油分の寄与率の関係を調べた。図-11に非極性油分の寄与率と全炭素、全窒素および全油分の関係を、図12~13には非極性油分の寄与率と各化学物質の

表-4 分布直線の傾きと切片

	trans- クロルデン	cis- クロルデン	trans- ノナクロル	フタル酸ジ -2-エチ ルヘキシル	フタル酸 ジ-n- ヘプチル	ポリオキシ エチレン系 非イオン 界面活性剤	ポリオキシ エチレン アルキル エーテル	ヘキサク ロロフェン
m ($\mu\text{g}/\text{mg}$)								
T地区	0.0035	0.0020	0.0021	1.0	0.06	0.42	0.25	0.012
Y地区	0.0030	0.0020	0.0036	1.5	0.07	0.55	-0.10	0.073
b (mg/g)								
T地区	0.5	0.5	0.5	0.4	0.1	0.0	0.0	0.0
Y地区	3.5	3.6	4.0	3.7	3.0	2.8	—	3.3

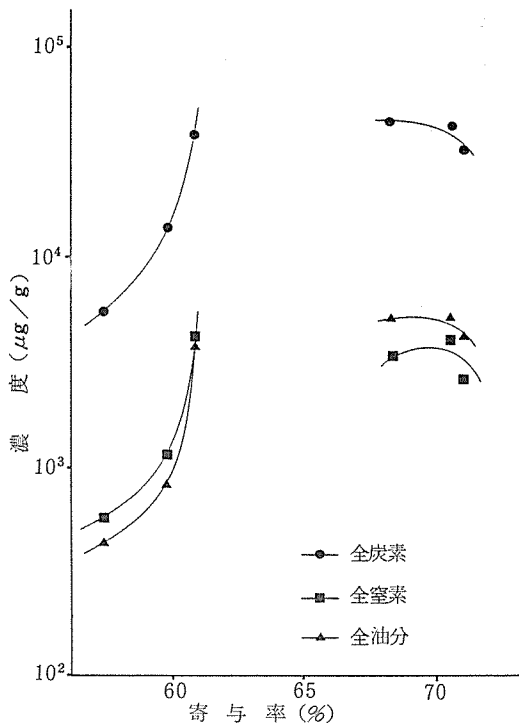


図-11 非極性油分の寄与率と全炭素, 全窒素, 全油分の関係

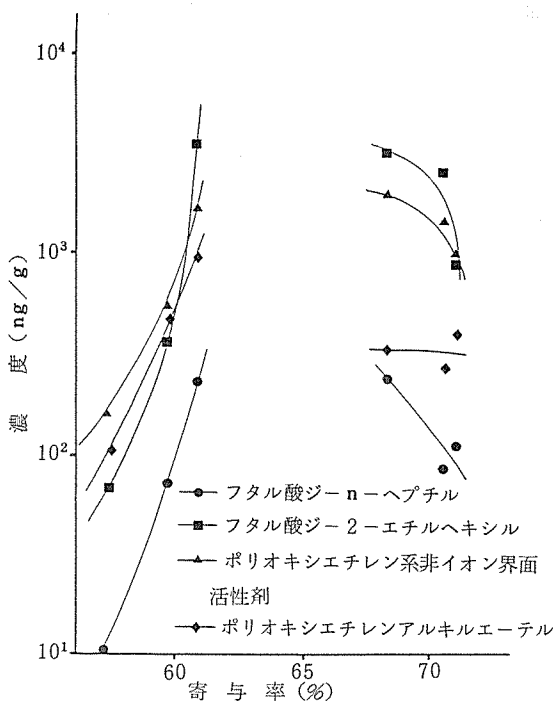


図-13 非極性油分の寄与率とフタル酸エステル類, 界面活性剤類の関係

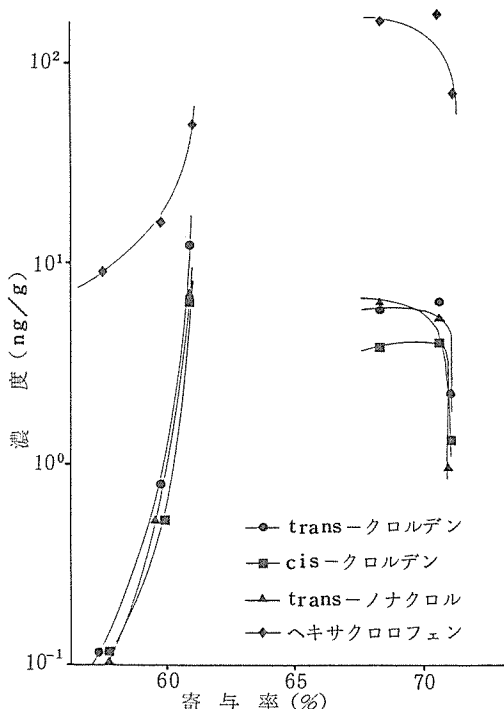


図-12 非極性油分の寄与率とクロルデン類, ヘキサクロロフェンの関係

関係を示す。

図-11~13から、非極性油分の寄与率の平均値が59%を示すT地区では明らかに非極性油分の寄与率に比例して各物質濃度が増加しているのに対し、Y地区では明確な関係はみられなかった。このことからY地区に比べ石油類等による汚染が少ないT地区では、化学物質は非極性油分と深く関連しているものと思われる。

4. まとめ

横浜市沿岸域底質中の油分と化学物質の関係を調べたところ、次の結果が得られた。

- (1) 横浜港は鶴見川河口よりも全油分濃度が高く、かつ非極性油分の寄与率が大きい。
- (2) 全油分と化学物質は密接に関係しており、その回帰式を用いれば、ある地区内の敷地点の全油分濃度と各化学物質濃度から、その地区内のある地点の各化学物質濃度をその地点の全油分濃度から推定できる。
- (3) 全油分を化学物質汚染に関連する全油分と関連しない全油分に分けて考えた時、生物由来等の化学物質汚染に関連しない全油分は化学物質濃度を0に外挿した場合の全油分濃度に対応すると考えられる。その全

油分濃度は鶴見川河口では0～0.5 mg/g，横浜港では3～4 mg/gであった。

(4) 鶴見川河口では非極性油分の寄与率に比例して化学物質濃度が増加する傾向を示した。

以上の結果から，化学物質環境調査を実施する場合，同時に油分を測定することによって有用な知見が得られるものと思われる。なお，今後も同様の調査を行い，更に検討する予定である。

文 献

- 1) 環境庁保健調査室：化学物質と環境，昭和58年度版
- 2) 環境庁保健調査室：環境科学セミナー，第1回
- 3) 二宮勝幸：油分による鶴見川の底質汚染，横浜市公害研究所報，8，119－126（1983）
- 4) 二宮勝幸：底質汚染指標，横浜市公害研究所報，7，81－88（1982）
- 5) フレグナンスジャーナル社：界面活性剤の科学，3，（1981）

底質における金属類の粒度分布および存在形態

白柳 康夫*

要 旨

鶴見川の上, 中, 下流域各1地点の底質における金属類の粒度分布および存在形態を調査した結果, 次の事が明らかとなった。

- (1) 底質の粒度組成の結果から74 μ 以下の微細泥率は, 下流にいく程高くなる傾向があり, この値は上流域で0.5%, 中流域で50%, 下流域では84%であった。
- (2) 各元素の粒度分布の特徴から, 人為的汚染と関連の高いZn, Ni, Cu, Pと; 底質の母材鉱物と関連の高いFe, Mn, Tiとに分類できた。
- (3) バックグラウンド値と微細泥粒子における濃度比から求めた金属類の蓄積程度は次のとおりであった。

$$\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn}, \text{P}$$

- (4) 重金属の存在形態の特徴としては, Zn, Ni, Fe, Mnは炭酸塩等の弱酸可溶性成分および遊離酸化物等の還元抽出成分の占める比率が大きかった。Cuは有機物等の酸化抽出成分の占める比率が大きかった。

1. はじめに

鶴見川水系における底質中の重金属濃度の実態については前報¹⁾で報告したとおり, 下流域での濃度上昇が確認されている。この要因としては, 下流汚濁物質の負荷量が増大すること, また感潮域における塩析効果, および河川形態による流速の緩速化等により微細な粒子の堆積が促進された結果と考えられる。つまり, 底質中の重金属濃度はその粒度組成に大きく左右されると考えられる。

また, 底質中の重金属類は様々な存在形態をとっていると考えられ, 各形態によりその性質が異なる。つまり, 環境への影響という面から底質中の重金属濃度を評価するには, 全濃度よりもその存在形態により判断をした方がより適切であると考えられる。

そして, 粒度別の金属濃度分布および金属類の存在形態の解析は, 底質における金属類の堆積機構を知る手がかりとなる。

そこで, 今回は鶴見川の上流域, 中流域, 下流域の各1地点の底質の粒度別の金属濃度分布, および金属

類の存在形態の調査を行ったのでその結果について報告する。

2. 実験方法

2-1 調査地点

調査地点を図-1に示した。なお地点の選定にあたっては, まず15地点で各元素濃度の調査を行い, その中から上流域, 中流域, 下流域それぞれについて平均的な濃度の各1地点を選定した。ST-1は横浜市と町田市の市境であり, 町田市の汚濁の影響は受けているものの, 水質はBOD 5 ppm程度であり比較的きれいな地点である。ST-2は恩田川, 早淵川が合流した後の地点であり, 水質はBOD 10 ppm程度であり比較的汚濁が進んでいる。ST-3は感潮域であり, 川巾も広く流れがゆるやかな地点である。

2-2 分析方法

2-2-1 粒度および粒度別の金属類分析法

採取した試料を風乾した後, 1mm目のふるいを通し, 110℃で乾燥したものを分析に供した。

Grain size distributions and behavior of metals in sediment.

* Yasuo Shirayanagi. 横浜市公害研究所水質部門

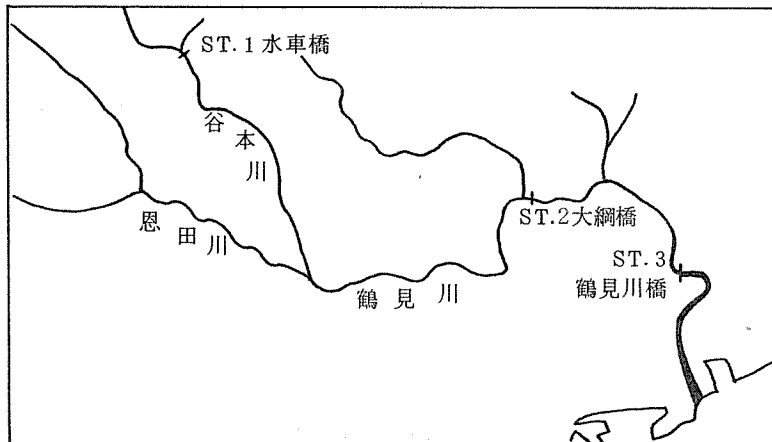


図 - 1 調査地点

粒度分析：試料を下記の5段階のふるい目でふるい分け、各段階の重量の測定を行った。

- 第1段 (GS 1) 1 mm \geq GS 1 > 0.5 mm
- 第2段 (GS 2) 0.5 \geq GS 2 > 0.25
- 第3段 (GS 3) 0.25 \geq GS 3 > 0.125
- 第4段 (GS 4) 0.125 \geq GS 4 > 0.074
- 第5段 (GS 5) 0.074 \geq GS 5

上記で得られた各粒度の試料を用いて次の元素の分析を行った。

Zn, Ni, Cu, P, S, Fe, Mn, Ti, Sr, Si, Al, K, Ca : けい光X線分析法²⁾により行った。

2-2-2 重金属の存在形態分析法

底質中の重金属の存在形態の分析法としては、主として各種の抽出剤を用いての選択的抽出法により行われている。抽出剤としては希塩酸、酢酸、エチレンジアミン4酢酸塩等が用いられているが、今回は不破³⁾が用いた下記の方法により行った。

第1段階 (F 1) : 乾燥試料 1 g をとり、1 M 酢酸アンモニウム溶液 (pH 7.0) を 8 ml 加え、室温にて 5 時間攪拌した後遠心分離。(NH₄⁺ と可換な陽イオン)

第2段階 (F 2) : F 1 の残渣に 1 M 酢酸アンモニウム酢酸溶液 (pH 5.0) を 8 ml 加え、室温にて 5 時間攪拌した後遠心分離。(弱酸可溶性成分)

第3段階 (F 3) : F 2 の残渣に 0.04 M 塩酸ヒドロキシルアミン 25% 酢酸溶液を 20 ml 加え、95℃にて 6 時間加熱抽出した後遠心分離。(還元抽出成分)

第4段階 (F 4) : F 3 の残渣に 0.02 M 硝酸 3 ml 及び 30% 過酸化水素水 5 ml を加え、室温にて 1 時間攪拌した後、85℃にて 2 時間加熱抽出。さらに 30%

過酸化水素水 3 ml を加えて 2 時間加熱抽出した後遠心分離。遠心分離後の残渣に 3.2 M 酢酸アンモニウム 20% 硝酸溶液 5 ml を加え、室温にて 30 分間攪拌した後遠心分離し、先の上澄液と合わせた。(酸化抽出成分)
なお遠心分離は 3000 rpm にて 30 分間行い、残渣を約 10 ml の蒸留水で 2 回洗浄した。

F 1 から F 4 の抽出液を塩酸および硝酸を用いて分解後、原子吸光光度法により、Zn, Ni, Cu, Fe, Mn の測定を行った。

3. 結果および考察

3-1 粒度および粒度別の金属濃度

表-1 に上, 中, 下流各地点の底質の粒度分布および各粒度ごとの金属濃度を示した。なお、ふるい分け前の試料の分析値を Total として示した。また図-2 で各地点ごとの粒度重量比率, Zn, Mn, Si の結果をグラフに示した。

底質の粒度特性において微細泥粒子という用語がある。これは粗粒子に対するものであり、一般に 73 μ または 53 μ 以下の粒子とされている。小倉ら⁴⁾は江戸川の底質を用いて粒度分布を測定し、62.5 μ を境として 2 つの正規分布を得て、この 62.5 μ 以下の部分を微細泥粒子としている。本調査では 74 μ 以下の GS 5 の部分を微細泥粒子とした。

図-2 の重量比率をみると、下流程粒度の小さい部分が増加している事がわかる。これは、一般に河川における底質の粒度組成は水の流下により軽い粒子すなわち微細な粒子ほど下流に堆積し易いことによるものと考えられる。ST.1 では GS 1, 2, 3 が主で、ST.2 では GS 3, 4, 5 が、ST.3 では GS 5 で 84% を占め

表 - 1 粒度別金屬類分析結果

	重量 比率 (%)	Zn ($\mu\text{g/g}$)	Ni ($\mu\text{g/g}$)	Cu ($\mu\text{g/g}$)	P ($\mu\text{g/g}$)	S ($\mu\text{g/g}$)	Fe (%)	Mn ($\mu\text{g/g}$)	Ti ($\mu\text{g/g}$)	Sr ($\mu\text{g/g}$)	Si (%)	Al (%)	K (%)	Ca (%)
ST.1-GS1	39.7	56	15	21	330	690	2.5	330	1600	120	32	7.1	1.5	1.2
GS2	45.6	67	35	16	260	550	3.2	580	1900	140	25	5.4	1.6	1.3
GS3	13.3	88	38	20	220	410	5.2	870	5700	160	27	5.8	1.7	1.5
GS4	0.9	260	51	62	210	460	1.4	3200	35000	150	20	7.3	0.86	1.8
GS5	0.5	120	53	130	230	2000	5.6	1100	6500	190	24	8.6	1.1	1.6
TOTAL	100	71	35	16	310	630	3.7	680	3200	150	26	5.9	1.6	1.4
ST.2-GS2	2.5	68	10	18	990	820	3.7	150	1900	180	34	7.9	1.3	1.4
GS3	16.3	120	30	41	1100	1200	3.0	340	2400	170	26	7.3	1.6	1.2
GS4	31.5	240	45	92	2300	2700	4.5	760	4300	170	21	7.5	1.3	1.2
GS5	49.7	370	64	160	3300	4200	5.6	1000	5700	150	21	9.4	1.1	1.2
TOTAL	100	260	48	120	2800	3400	4.4	750	4300	170	21	7.5	1.3	1.2
ST.3-GS2	2.7	110	10	22	700	3600	3.4	380	1700	210	29	4.7	1.2	1.4
GS3	4.5	230	38	71	1300	8800	3.3	370	2600	200	21	6.2	1.4	1.6
GS4	9.1	390	60	120	3000	11000	4.2	500	4000	200	18	7.3	1.2	1.5
GS5	83.7	670	89	230	4600	12000	5.7	780	5600	150	18	9.0	1.1	0.91
TOTAL	100	600	85	220	4700	10000	4.8	660	4900	170	19	8.4	1.2	1.1

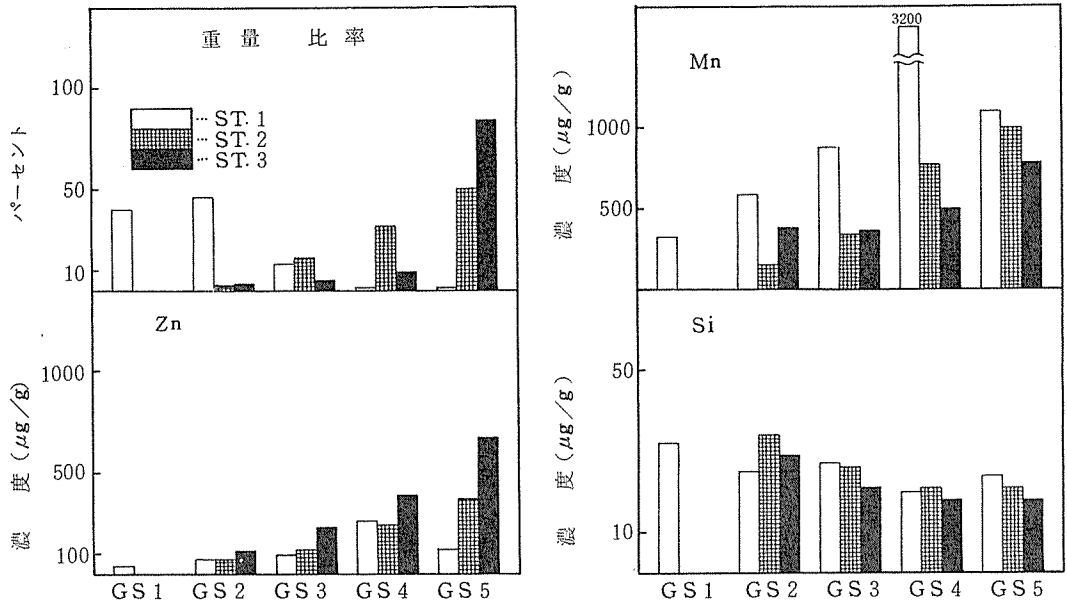


図-2 重量比率, Zn, Mn, Siの粒度分布

表-2 元素間の相関係数

	Zn	Ni	Cu	P	Fe	Mn	Ti	Si
Zn		0.898	0.925	0.923	0.252	0.146	0.145	-0.779
Ni			0.918	0.780	0.352	0.303	0.233	-0.867
Cu				0.887	0.191	0.111	0.059	-0.750
P					-0.034	-0.139	-0.146	-0.656
Fe						0.977	0.980	-0.398
Mn							0.976	-0.385
Ti								-0.327
Si								

ていた。このうち、重量比がST.3 > 2 > 1の関係にあったのはGS5の部分だけであった。

また、各元素の粒度別の濃度をみるとZn, Ni, Cu, P, S, Fe, Mn, Ti, Alの各元素は粒度が小さくなるにつれて濃度が上昇していた。これは微細泥粒子の沈積時に河川水中の重金属類の取り込みがある為と考えられる。このうちZn, Cu, P, SではST.3 > 2 > 1と下流程濃度が高くなっており、またFe, Mn, Tiでは逆に下流程低いST.1 > 2 > 3の関係が認められた。これらに対してSiは粒度が小さくなるにつれて濃度が低下していた。これは微細粒子ほど有機物含量が大きいと考えられる。Sr, K, CaはSiと同様の傾向はみられるがあまり顕著ではな

かった。またST.1のGS4でFe, Mn, Tiが異常に高い値を示したが、これはふるい分けの際に肉眼観察で黒色の鉱物が主であることを確認しており、この粒度に特異的に存在していた。

次に各元素間の相関係数の結果を表-2に示した。表に示した以外の元素は特徴的な傾向を示さなかった。結果をみると、Zn, Ni, Cu, PとFe, Mn, Tiの2つのグループに分かれている事がわかる。Znのグループは人為的汚染の考えられるものであり、Feのグループは本来的に底質の母材の鉱物として多量に存在するものであり、このことがそれぞれにグループ分けされる原因と考えられる。Siとの相関係数をみても、Znのグループとは比較的大きい負の相関を示してお

り、これは底質中の有機物含量との関連が推察される。下川ら⁵⁾は底質の比表面積との関連での解析において、人為的汚染と関係の深いHg, Cd, Pbは比表面積と相関が成立するが、Feは成立しないと報告している。このことからFeは人為的汚染も考えられるが、主としては鉱物由来によるものと考えられる。

また小倉ら⁴⁾は微細泥率と重金属濃度との回帰式より微細泥粒子部分の濃度 M_1 と粗粒子部分(微細泥粒子以外の部分)の濃度 M_2 を求め、 M_2 をバックグラウンド値とみなすことにより、 M_1/M_2 の値を蓄積度合として評価している。そこで今回得られたGS2の値(ST.2,3においてGS1の部分が得られなかったのでGS2とした)をその地点におけるバックグラウンド値 M_2 として、GS5の値を微細泥粒子部分の値 M_1 として求めた M_1/M_2 値の人為的汚染と関連のあるZn, Ni, Cu, Pの結果を表-3に示した。いずれの元素においても $ST.3 > 2 > 1$ の関係にあった。この値は底質の相対的な汚染度を示すものであり、重金属汚染の一つの指標となるものと考えられる。またこの値の大小はその元素の堆積性を表わしており、今回の結果では $Cu > Ni > Zn$, Pの順であり、ZnとPは地点間で一定していなかった。

表-3 M_1/M_2 値

	Cu	Ni	Zn	P
ST.1	6.2	3.5	2.1	0.69
ST.2	8.9	6.4	5.4	3.3
ST.3	11	8.9	6.1	6.6

3-2 選択的抽出法による重金属の存在形態

選択的抽出法による分析の結果を表-4に示した。また全濃度に対する割合をグラフにしたものを図-3に示した。

各抽出剤により抽出される化学種を次に示す³⁾。

F1: 交換性イオンなど主として NH_4^+ と可換な陽イオン

F2: 炭酸塩などの弱酸可溶性成分

F3: 遊離酸化物などの還元抽出成分

F4: 有機物などの酸化抽出成分

F5: 全濃度値とF1からF4までの合計値との差で残渣鉱物成分

各元素の存在形態の特徴は以下のとおりであった。

表-4 選択的抽出法による分析結果

	Zn ($\mu g/g$)	Ni ($\mu g/g$)	Cu ($\mu g/g$)	Fe ($\mu g/g$)	Mn ($\mu g/g$)
ST.1-F1	1.5	<1.0	<0.6	<4.0	64
F2	5.1	<1.0	<0.6	340	67
F3	19	7.3	<0.6	2900	120
F4	4.1	<1.0	<0.6	240	7.3
F5	41	28	16	34000	420
ST.2-F1	6.3	1.4	<0.6	<4.0	99
F2	80	3.5	14	2100	140
F3	79	11	8.8	7800	210
F4	11	2.7	32	640	20
F5	84	29	65	33000	280
ST.3-F1	19	1.5	<0.6	<4.0	74
F2	310	14	30	6100	180
F3	140	17	7.5	9800	150
F4	28	3.7	7.5	480	16
F5	103	49	108	32000	240

○ Zn

F1からF5までのすべての存在形態が確認された。F1とF2では分析値および比率的にも $ST.3 > 2 > 1$ の関係にあった。F3とF4では分析値は上記の関係であったが、比率的にはこの関係が成立していなかった。ST.2と3でのF2の値が大きかった。

○ Ni

F3とF5の占める比率が高く、F3は比率的にはあまり変化がなかった。分析値はすべて $ST.3 > 2 > 1$ の関係にあり、すべての地点でF3の値が大きかった。

○ Cu

ST.1ではF1からF4までがすべて定量限界以下であり、すべてが残渣鉱物と認められた。F2とF4で分析値および比率的にも $ST.3 > 2 > 1$ の関係にあり、F3ではST.2よりST.3で値が減少していた。また濃度的にはF4での値が高いという特徴が認められた。

○ Fe

F5の占める比率が高く、F2とF3において分析値および比率的にも $ST.3 > 2 > 1$ の関係にあった。ST.2と3でF3の値が大きかった。

○ Mn

F2においては分析値および比率的にも $ST.3 > 2 > 1$ の関係であったが、F1, F3, F4においては

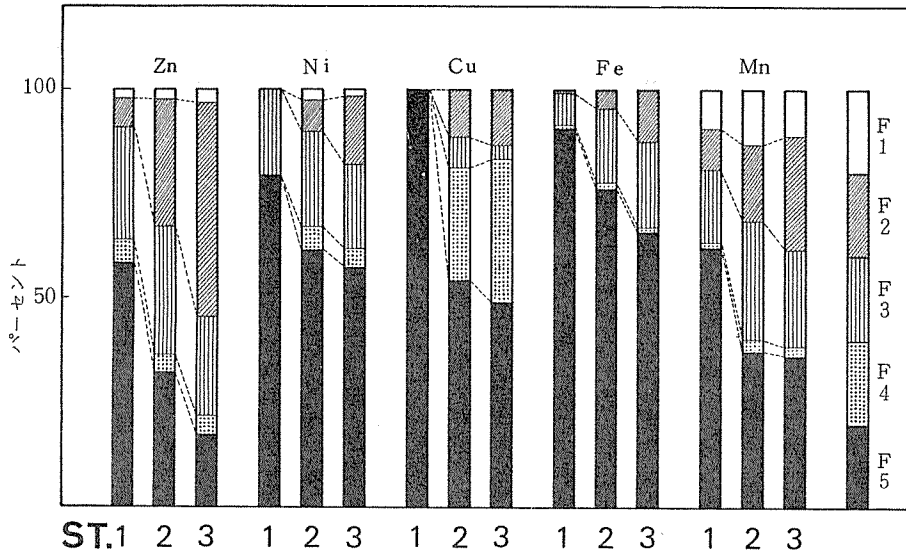


図-3 各存在形態の地点，元素別比率

ST. 2 > 3 > 1 の関係であった。

以上，各元素の存在形態の特徴について述べたが，共通している点は F 2 の中，下流域における濃度上昇であった。F 2 は炭酸塩などの弱酸に可溶性比較的低い結合状態のものであり，重金属の堆積作用のひとつとしては炭酸塩（主として炭酸カルシウム）生成の際に共沈作用により取り込まれる事が考えられる。F 3 も Cu を除いては中，下流域において濃度上昇しており，重金属の堆積作用のひとつとして Fe，Mn の酸化生成の際の共沈作用により堆積物中に取り込まれる事が考えられ，Fe と Mn ではこの存在形態の比率が比較的高く認められる。有機物の形でとりこまれている F 4 は人為的汚染との関連が考えられる Zn，Cu，Ni で中，下流域での濃度上昇があり，比率的にも Fe，Mn より高くなっている。有機物と重金属との正相関の関係については数多くの報告⁴⁻⁶⁾がみられるが，本調査の結果では Cu を除く元素については，直接的に有機物に取り込まれている比率は少なかった。しかし，Cu については約 30% の比率を占めており，先の粒度組成において蓄積度が大きな値を示したことも符号する。いずれにしても F 2，F 3 および F 4 の堆積過程において水中の重金属が取り込まれるものと考えられ，人為的汚染との関連は高いと考えられる。

4. まとめ

底質における金属類の粒度分布および存在形態を調査した結果，次の事が判った。

- (1) 底質の粒度組成の結果から，7.4 μm 以下の微細泥率は下流に行く程高くなる傾向があり，この値は鶴見川では上流域で 0.5%，中流域で 5.0%，下流域では 8.4% であった。
- (2) 各元素の粒度分布の特徴から，人為的汚染と関連の高い Zn，Ni，Cu，P と，底質の母材鉱物と関連の高い Fe，Mn，Ti とに分類できた。
- (3) バックグラウンド値と微細泥粒子における濃度比から求めた金属類の蓄積程度は次のとおりであった。
Cu > Ni > Zn，P
- (4) 重金属の存在形態の特徴としては，Zn，Ni，Fe，Mn は炭酸塩等の弱酸可溶性成分および遊離酸化物等の還元抽出成分の占める比率が大きかった。Cu は有機物等の酸化抽出成分の占める比率が大きかった。

鶴見川における底質への重金属の堆積作用の概要が，粒度分布および存在形態の調査により確認できたが，さらに各粒度毎の存在形態を調査する事により詳細な機構が解明されると考えられる。また今後は重金属がその存在形態により環境へどのような影響を与えるかの詳細な検討も必要かと思われる。

文献

- 1) 白柳康夫：鶴見川水系における底質の主成分元素および重金属濃度，横浜市公害研究所報，8，111 - 117 (1983)。
- 2) 白柳康夫：底質のけい光 X 線分析法の検討，横浜

市公害研究所報， 8， 103 - 110 (1983) .

3) 文部省「環境科学」特別研究“試料保存”研究班：
環境試料の保存とそれを用いた環境変化の解析法に
関する研究(1)， 1 - 6 (1983) .

4) 小倉久子他：河川における重金属の堆積機構，水
質汚濁研究， 2(3)， 173 - 180 (1979) .

5) 下川洪平他：河川の底質中の重金属について，衛
生化学， 29(2)， 45 - 62 (1983) .

6) 紫原真理子他：河川底質土の重金属分布(第3報)
全国主要河川の河口付近の底質土の重金属分布，衛生
化学， 21(4)， 173 - 182 (1975) .

7) 多田史他：河川底質土の重金属分布(第5報)鶴
見川底質土の重金属分布，衛生化学， 22(6)， 339
- 344 (1976) .

8) 多田史他：全国主要河川の上流部の底質土の重金
属分布， 24(1)， 65 - 70 (1978) .

限外ろ過膜を適用した高濃度活性汚泥法の検討 (第1報)

野木 一男*, 遠田 和雄*
下村 光一郎*, 大矢 昌弘*

要 旨

沈殿槽の代わりに限外ろ過装置を組み込んだ高濃度活性汚泥法の評価実験を合成下水を用いて実施した。その結果、処理水は浮遊物質、BODおよびCODすべてが定量限界以下で申し分ないが、膜の目詰まりによる透過能力の低下が著しく、毎日一定の排水量を処理する必要のある産業排水への適応性には問題が残された。また膜の洗浄には、次亜塩素酸ソーダ、クエン酸を使用した膜の回復は十分とは言えず、より効果的な薬品または洗浄方法の開発が望まれる。

1. はじめに

標準活性汚泥法の沈殿槽の代わりに限外ろ過装置を組み合わせた排水処理方式は、既に都市におけるビル排水を中水道用水として再生する目的で一部で実用化されている¹⁾。実施例では一日の稼動時間を短くとり、残りの時間で膜の再生を行うというサイクルで運転しており、この場合、膜面積1㎡当りの処理水量は約600 l/日が得られているという。処理水質は良好で、バルキング対策等も不要であるばかりでなく、長時間汚泥の抜き取りも行われていない。しかしながら本実験のような連続稼動を行った場合におこる目詰まりの面から、膜の寿命や再生方法等は問題点として解決されていないのが実状である。

そこで、今回は限外ろ過膜の利用により、ばっ気槽内のMLSSが高い場合(MLSS 10,000 mg/l以上)でも処理可能であり、その結果ばっ気槽を小型化できることおよび沈殿槽が不要であることなどからコンパクト化された活性汚泥処理装置を敷地面積の少ない中小事業場の排水処理に適用したいとの考えから、この処理方法の基本となる膜の処理能力を十分に把握する目的で評価実験を実施し、若干の知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2-1 実験装置

本実験に用いたテストプラントのフローシートは図-1、外観は写真-1に示す通りである。また実験装置の主な仕様は表-1に示す通りである。図-1から分かるように、装置の構成は活性汚泥系および限外ろ過(UF)循環系の2系列から成っている。活性汚泥系のばっ気槽は有効容量60 lの円筒形(300 mm φ)で、底部に散気管を設置し、通気量1.1 m³/時で連続ばっ気した。ばっ気槽の活性汚泥は、混合液のまま粗大なゴミ等をストレーナー(パンチングプレート、孔径1 mm φ)で除去したあと、限外ろ過機供給ポンプにより2 l/分の流速でUF循環系へ送られる。UF循環系へ入った汚泥は汚泥循環ポンプ(吐出量20 m³/時)により、循環系管路内を循環する。活性汚泥混合液は限外ろ過機(キャニスター部)内部を通過する際に、透過水ポンプの吸引圧およびキャニスター部内圧により限外ろ過膜でろ過される。ろ液はろ過膜中央に連結された集液部に集まり、透過水ポンプにより外部へ排出される。一方、限外ろ過機供給ポンプにより送り込まれた混合液量に対し処理水量を差し引いた余剰分はばっ気槽へ返送される。実験装置は2~3週間ごとの

An evaluation of high concentration activated sludge-ultrafiltration combined process (Part 1)

* Kazuo Nogi, Kazuo Enda, Kohichiro Shimomura, Masahiro Ohya

横浜市公害研究所水質部門

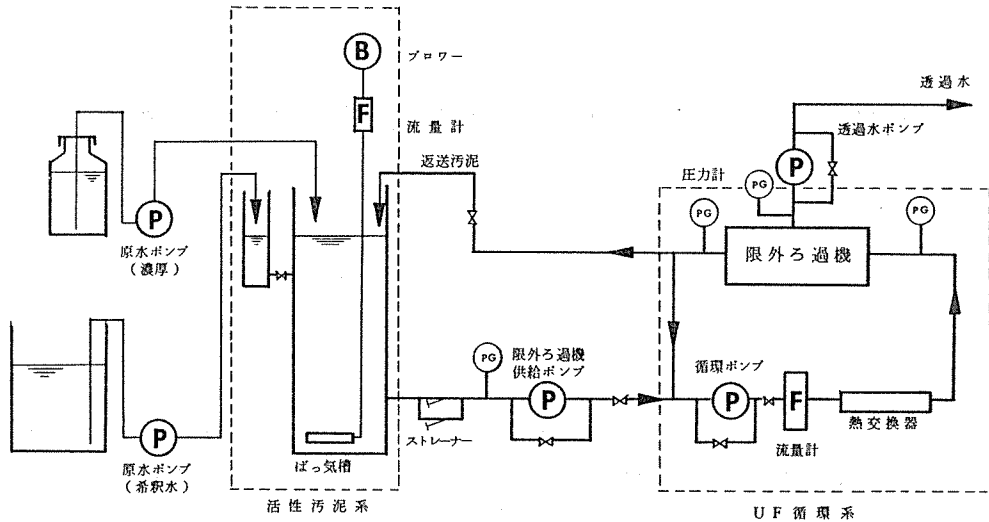


図-1 実験装置のフローシート

膜の洗浄時に1~2時間停止したが、その他は連続運転を行った。

2-1-1 限外ろ過膜

水処理において固液分離法によって処理される粒子の大きさは概ね図-2に示す通りである。限外ろ過法は逆浸透法にくらべ、膜の材質が特殊なものである必要がなく、アセチルセルロース、アクリロニトリル、ポリイミド系およびポリスルホン系等多種の膜が使われる。これらの中でポリスルホン系の膜はその使用範囲が、pH1~14、最高使用温度80℃と広いため、この膜により限外ろ過法の用途も広がったと言われている^{2,3)}。一方、一般に使用されている膜の形状には、スパイラル型、チューブラー(円筒)型、中空糸(キャピラリー)型および平膜型があるが、最近では構造が簡単で膜の交換が容易にできる等の理由から平膜型が広く使用されている。^{3,4)}

本実験では分画分子量10,000のポリスルホン系の平膜を写真-2に示すような方法で6枚を重ねて1ユニットとしたものを使用した。総膜面積は0.4㎡である。

2-1-2 限外ろ過装置の膜面流速

今回検討した限外ろ過法ではろ過膜表面に形成されるスライム層を液流の剪断応力により除去することによって膜の透過液量を維持する方法をとっている。その目的のために必要とする膜面流速は2~3m/秒と言われている^{5,6)}。今回は写真撮影による流速測定を行った。方法は、UF循環系管路内を微粒子(直径0.3mmφ, 見掛比重780~830g/lのキレート樹脂)を混入させた水を循環させながら、透明アクリル板で作成したキャ

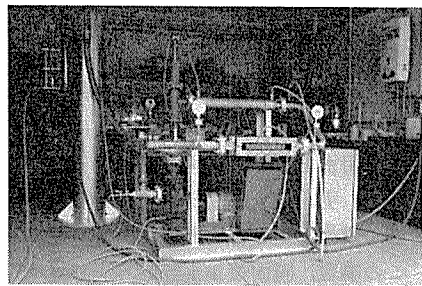


写真-1 実験装置

表-1 実験装置の仕様概要

原水タンク	: 1㎡, ポリエチレン製
原水供給ポンプ	: 38cc/min × 20kg/cm ² , イワキ定量ポンプHP-11S型
ばっ気槽	: 60l, 鉄製円筒型
ばっ気ブローワー	: 1.8m ³ /min × 1000mm Aq × 2kg/cm ² × 95W イワキエアポンプAP-240Z型
限外ろ過機	: 平膜型 0.4㎡, 分画分子量10000MW
限外ろ過機汚泥供給ポンプ	: 18 l/min × 3.5kg/cm ² × 0.4KW イワキビートポンプNF-318
汚泥循環ポンプ	: 50φ × 0.35m ³ /min × 6mH × 0.75KW横型汚物ポンプ
透過水ポンプ	: 1.8 l/min × 720mmHg × 15W イワキマイクロギヤーポンプMGP-120A
キャニスター部寸法 (cm)	
キャニスター	: 14.1 × 38.6 × 5.5
ろ過膜	: 13.9 × 31.8 × 0.47 × 6枚
膜保護プレート	: 13.9 × 31.8 × 0.2 × 2枚
スペーサー	: 13.9 × 31.8 × 0.2 × 2枚

ニスターの側面(写真-3)から粒子の動きを写真に撮影した。写真では、粒子が一定の長さをもった直線として写るので、この直線の長さとシャッター速度により流速を求めた。

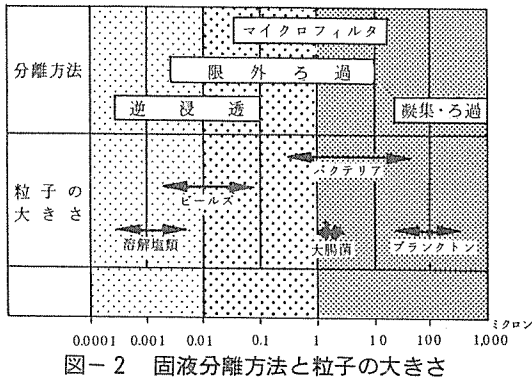


図-2 固液分離方法と粒子の大きさ

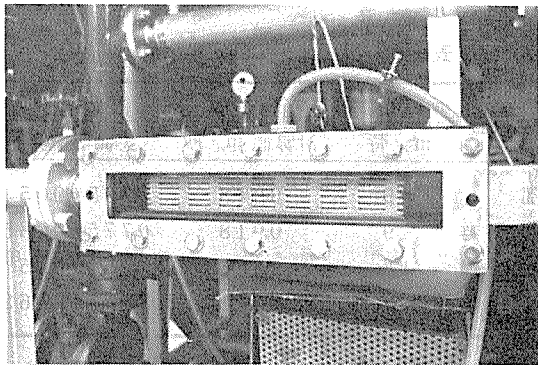


写真-3 膜ユニットを装てんしたキャニスター

2-2 供試原水および供試汚泥

供試原水には表-2に示す成分組成の合成下水を用いた。また、供試原水は濃厚原水と希釈水とに分け、希釈水には水道水を使用した。濃厚原水は腐敗防止のため冷蔵庫に入れ、液温 $0\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ に保持した。一方、供試汚泥は当公害研究所において常時馴養保存していた。

表-2 合成下水の成分組成^{a)}

成分名	濃度(g/l)
D-グルコース	8.2
グルタミン酸ソーダ	2.7
酢酸アンモニウム	3.6
リン酸二水素カリウム	0.4

a) 本液のBODは $10,000\ \text{mg/l}$ である。

る活性汚泥を使用し、実験開始時のばっ気槽の汚泥濃度を約 $2,000\ \text{mg/l}$ に調製した。

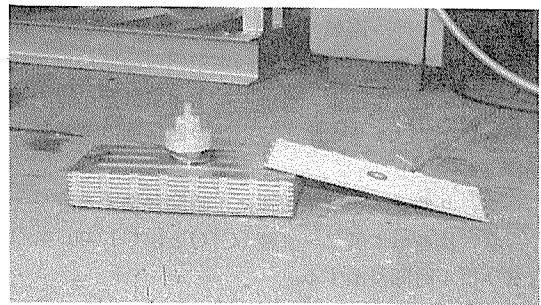


写真-2 限外ろ過膜と平膜7枚を重ねたユニット

2-3 原水の添加方法および水質測定

供試原水の添加方法は次のように行った。濃厚原水は一日当りの負荷量を12回に分け、1回につき約15分間濃厚原水ポンプによりばっ気槽へ供給した。濃厚原水の調製は週2回行った。希釈水は、ばっ気槽に取付けた水位計との連動で希釈水用原水ポンプにより供給し、ばっ気槽の水位を一定に保持した。BOD容積負荷は第一段階を $0.4\ \text{kg/m}^3\cdot\text{日}$ 、第二段階は $0.6\sim 0.8\ \text{kg/m}^3\cdot\text{日}$ 、第三段階 $1.2\ \text{kg/m}^3\cdot\text{日}$ と徐々に上昇させ、MLSS濃度を $2,000\ \text{mg/l}$ から約 $15,000\ \text{mg/l}$ まで増加させて、その間の透過水量、キャニスター出入口の圧力および透過ポンプの吸引圧について1日1回測定した。透過水量は一定のろ過圧下での数値を示したのではなく、透過水ポンプの吸引圧を $-0.2\ \text{kg/cm}^2$ 付近にセットして運転した時の値である。ただし、ろ過圧はこの他にキャニスター部の内圧も関与しており、本実験では透過水ポンプ吸引圧とキャニスター内圧との和をろ過圧とした。

また、濃厚原水調製時に原水、ばっ気槽混合液および透過水について以下に示す項目の理化学分析を行った。

- ① 水素イオン濃度(pH): JIS-K0102-12, ガラス電極法
- ② 生物学的酸素消費量(BOD): JIS-K0102-21
- ③ 化学的酸素消費量(COD): JIS-K0102-17, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ における過マンガン酸カリウム消費量
- ④ 溶存酸素(DO): 溶存酸素計, Orbisphere laboratories oxygen indicator model 2607.
- ⑤ 活性汚泥浮遊物(MLSS): JIS-K0102

- 14.1, 懸濁物質

⑥ 活性汚泥沈澱率 (SV₃₀) : 下水試験方法

⑦ 酸素利用速度 : 下水試験方法

2-4 限外ろ過膜の洗浄

限外ろ過膜の洗浄は, UF循環系内の活性汚泥をばっき槽へ返送, 水洗後, 膜ユニットを取外し, 膜表面に付着したスライムを除去し, 次の四種類の方法により行った。

A. 2%クエン酸水溶液に1時間浸漬する。

B. 次亜塩素酸ソーダ液(CIOとして1,000 mg/l含有)に1時間浸漬する。

C. 次亜塩素酸ソーダ液(CIOとして2,000 mg/l含有)に1時間浸漬後水洗し, 1%クエン酸水溶液に1時間浸漬する。

D. A液(H₂O₂ 4,000 mg/l, CIO微量)に1時間浸漬する。

3. 実験結果および考察

3-1 実験条件に関する測定結果

本実験では原水の添加方法の項で述べたように, 濃厚原水は1日当りの供給量を12回に分けて, 1回につき約15分間15ml/分の流速で添加したが, この添加方法がばっき槽およびUF循環系内の溶存酸素(DO)に与える影響を調べるためにばっき槽の汚泥およびUF循環系からの戻り液についてDO測定を行った。結果

は図-3に示す通りである。図-3から分かるように, ばっき槽のDOは原水の流入により最低値3.7 mg/l(液温28℃)まで低下するが, その後徐々に上昇し約30分後には5.7 mg/lまで回復した。これにより, ばっき槽のDOは原水の流入により影響は受けるが, 最低でも3.7 mg/l以上確保できることが分かった。一方, UF循環系からの戻り液のDOは濃厚原水の流入開始10分後に0.3 mg/lまで低下し, 約25分間この低値を継続するが, その後徐々に上昇し, 10分後約0.7 mg/lまで回復した。戻り液のDOの最大値は1.5 mg/lであった。活性汚泥の能力を十分発揮させるために必要な溶存酸素濃度は0.2~0.5 mg/l以上^{7,8)}といわれているが, 本実験装置の場合, ばっき槽およびUF循環系管路内ともにこの数値以上の溶存酸素が常に確保されていることが確認された。

表-3 膜面流速の測定結果

測定した位置	ポンプ流量		実測値 m ³ /秒
	m ³ /時	計算値 m ³ /秒	
膜 端 部	9	0.918	0.925±0.054 ^{a)}
膜端より35mm	9	0.918	0.775±0.085 ^{a)}
膜端より35mm	18	1.836	1.55 ±0.25 ^{a)}
膜端より50mm	9	0.918	0.517±0.062 ^{a)}

a) 平均値±標準偏差

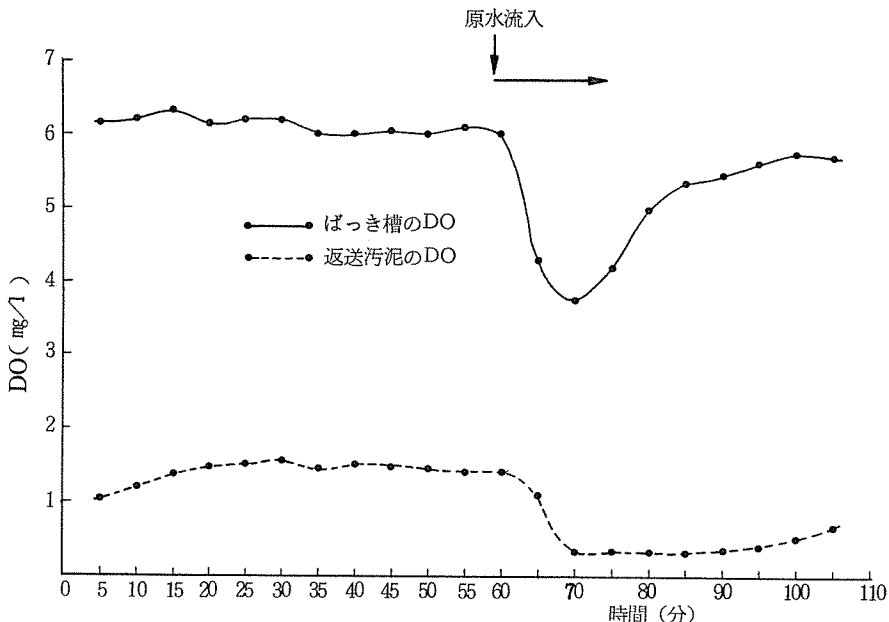


図-3 原水の流入とばっき槽および返送汚泥のDO変化

限外ろ過装置の膜面流速の測定結果は表-3に示す通りである。実測値は膜端部を除き、ポンプ流量と流路面積から算出した計算値よりも小さく、中心部に近いほど小さい値となった。本実験で使用した汚泥循環ポンプの吐出能力に近い $18\text{m}^3/\text{時}$ の流量の時の流速は $1.55\text{m}/\text{秒}$ (膜端部が 35mm)で、計算値 $1.84\text{m}/\text{秒}$ を下まわった。膜の中心部に近いほど流速が低下していることは、写真-4の膜に付着したスライムの状態からも裏付けられる。詳細な速度分布は測定できなかったが、本実験での実際の膜面流速は平均で $1.5\text{m}/\text{秒}$ ていどであったと思われる。

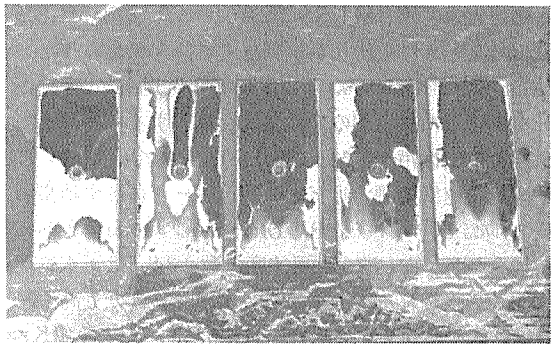


写真-4 スライムの付着したろ過膜。流れの方向は下→上

装置の運転開始から82日目までのばっ気槽の活性

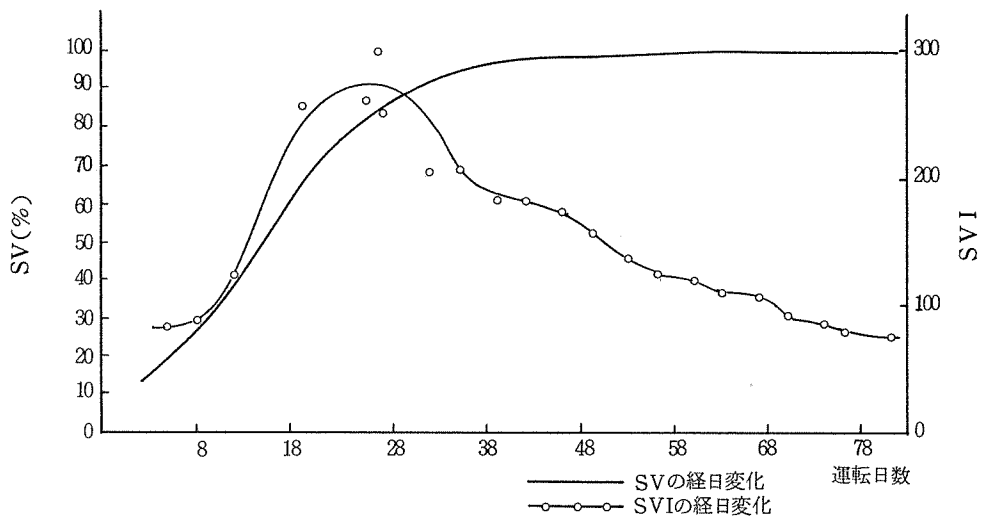


図-4 SV値, SVI値の経日変化

汚泥沈澱率 (SV_{30}) および汚泥容量指標 (SVI) 値は図-4に示した通りである。運転日数39日、MLSS約 $5,000\text{mg}/\text{l}$ の時点でSVは96%、運転日数50日 (MLSS $6,000\text{mg}/\text{l}$) では SV_{30} は98%、80日では100%となり、その後は実験終了まで汚泥はまったく沈澱しなかった。

本実験を通して生物相を見ると、実験開始時の汚泥には繊毛虫類、輪虫類およびアルセラ、ユーグリファ等の有核アメーバ等、種類、数ともに豊富であった。しかし実験開始後7日目 (MLSS $2,500\text{mg}/\text{l}$) の検鏡では輪虫と有核アメーバ (ユーグリファと思われる) が観察されただけであった。MLSSが約 $6,000\text{mg}/\text{l}$ に上昇した第二段階終了時の検鏡

ではユーグリファと思われる有核アメーバ1種だけが観察された。第三段階に入って、MLSSが約 $12,000\text{mg}/\text{l}$ (運転日数76日目) の時の検鏡ではTetrotrochidium 1種だけが観察された。しかしMLSSが $14,300\text{mg}/\text{l}$ (運転日数96日目) およびMLSS $14,700\text{mg}/\text{l}$ (運転日数117日目) の2度の検鏡では原生動物は全く確認できなかった。以上の結果から、

表-4 汚泥の酸素利用速度測定結果

測定条件	Kr値 ($\text{mg}\cdot\text{酸素}/\text{時}\cdot\text{g}\cdot\text{SS}$)	
	測定結果	参考値 (下水処理)
MLSS $1000\text{mg}/\text{l}$, BOD $500\text{mg}/\text{l}$	38.4	10~20
MLSS $1000\text{mg}/\text{l}$, BOD $0\text{mg}/\text{l}$	1.56	1.85~9.8

Kr : 酸素利用速度係数

本処理方式の場合MLSS 12,000 mg/l まではMLSSの上昇とともに生物相が単調化する傾向が見られた。MLSSが14,000 mg/l 以上では原生動物が確認されなかったため汚泥の活性状況を確認するため、実験最終日の活性汚泥 (MLSS 14,700 mg/l) について酸素利用速度を測定したところ、表-4に示す結果が得られた。表-4から、BOD 500 mg/l の負荷を与えた場合のKr 値 (酸素利用速度係数) 38.4は下水処理汚泥から得られた参考値Kr = 10~20よりも高く、BOD負荷を与えない場合のKr 値1.56は参考値Kr = 1.85~9.5よりもやや低かったが、汚泥の活性は十分であると判断された。そしてこの活性は主として細菌類によるものと推定される。

実験期間中実験装置は以上に述べたようなDO条件、膜面流速、汚泥性状および生物相のもとで運転された。次に各段階ごとの透過水質および透過水量の経日変化について述べる。

3-2 第一段階

① 透過水質 (処理水)

第一段階における水質測定結果は表-5に示す通りである。ばっ気槽の水温は $32.3 \pm 1.8^\circ\text{C}$ で、原水と透過水の水質を比較すると、pHは6.3から 6.8 ± 0.3 になり、BODは $250 \pm 45.7 \text{ mg/l}$ から定量限界以下になり、CODは $150 \pm 39.3 \text{ mg/l}$ から定量限界以下になり、透過水のSSも定量限界以下であり、中水道用水

表-5 第一段階における水質測定結果

項目	原水	透過水	ばっ気槽
水温 $^\circ\text{C}$	-	-	$32.3 \pm 1.8^{\text{a}}$
pH	6.3	$6.8 \pm 0.3^{\text{a}}$	$7.1 \pm 0.4^{\text{a}}$
BOD mg/l	$250 \pm 45.7^{\text{a}}$	定量限界以下	-
COD mg/l	$150 \pm 39.3^{\text{a}}$	定量限界以下	-

a) 平均値±標準偏差, 定量限界値BOD 3 mg/l, COD 5 mg/l

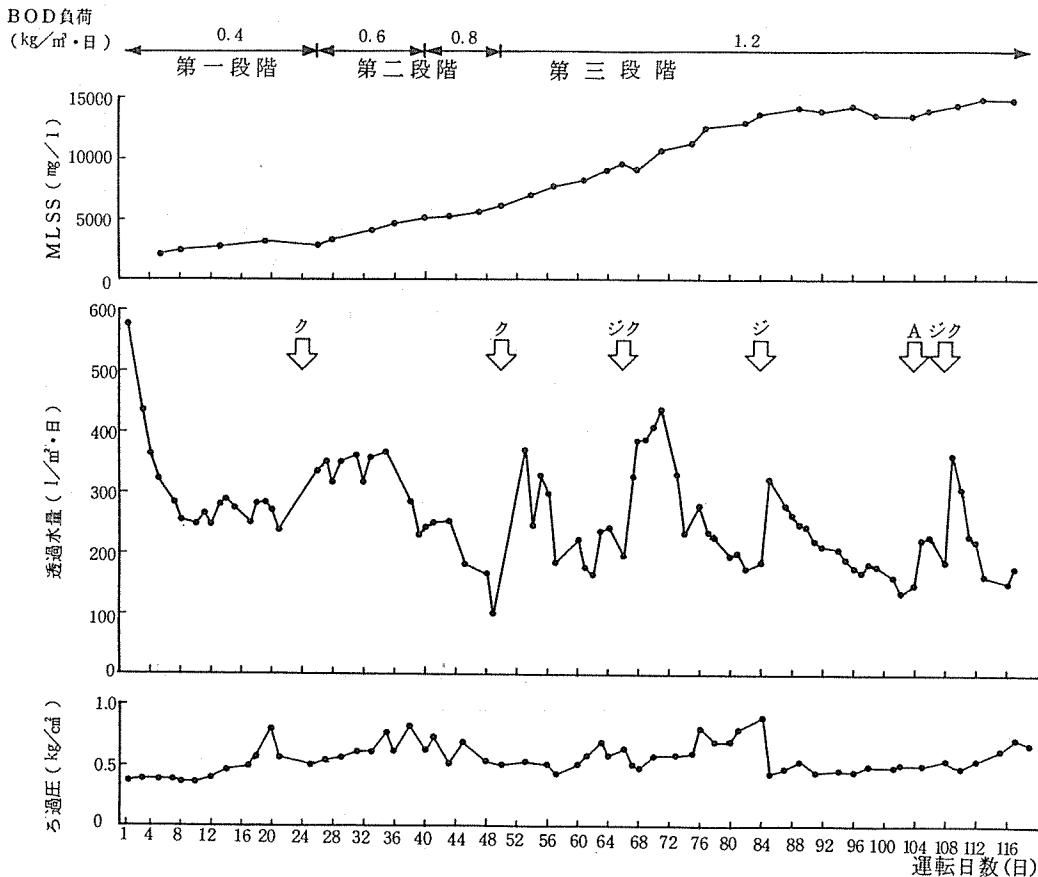


図-5 MLSS, 透過水量及びろ過圧の経日変化

↓ は膜の洗浄を示す。ク:クエン酸, シ:シ亜塩素酸ソーダ, A:A液

としても十分に使用可能な水質であった。

② 透過水量の経日変化

MLSS, 透過水量およびろ過圧の経日変化は図-5に示す通りである。第一段階での透過水量の経日変化をみると、実験開始時576 l/m²・日(ろ過圧0.37 kg/cm²)であったのが、急激に減少し、8日後には255 l/m²・日(0.36 kg/cm²)まで低下した。その後13日間ろ過圧を調整することによって透過水量を250 l/m²・日~290 l/m²・日(0.37~0.79 kg/cm²)に維持することができたが、実験開始後21日目に240 l/m²・日(ろ過圧0.56 kg/cm²)に低下したので運転を停止して2%クエン酸溶液で一回目の洗浄を行った。この間のMLSSは約2,000 mg/lから3,000 mg/lへ上昇した。

3-3 第二段階

① 透過水質

第二段階における水質測定結果は表-6に示す通りである。ばっ気槽の水温は3.19±2.2℃であった。原水と透過水の水質を比較すると、pHは6.3から6.6±0.4になり、BODは340±78 mg/lから定量限界以下に、CODは190±66 mg/lから定量限界以下になり、透過水のSSも定量限界以下であった。

② 透過水量の経日変化

図-5から第二段階における透過水量の経日変化をみると、この段階に入る前にクエン酸洗浄を行ったために、透過水量ははじめ約340 l/m²・日(0.49 kg/cm²)まで回復し、10日間は320~370 l/m²・日(0.54~0.76 kg/cm²)を維持した。その後5日間250 l/m²・日前後(0.52~0.82 kg/cm²)を維持したあと、透過水量は急激に減少し、第二段階の23日目に100 l/m²・日(0.47 kg/cm²)まで低下したので運転を停止し第一段階同様2%クエン酸溶液による二回目の洗浄を行った。この間MLSSは約3,000 mg/lから6,000 mg/lに上昇した。

3-4 第三段階

① 透過水質

第三段階における水質測定結果は表-7に示す通りである。ばっ気槽の平均水温は29.9±2.1℃であった。原水と処理水の水質を比較すると、pHは6.3から7.5±0.78と処理水のpHがはじめて微アルカリ側に傾いた。BODは950±375.5 mg/lから定量限界以下に、CODは500±189.7 mg/lから定量限界以下になり、透過水のSSも定量限界以下であった。

② 透過水量の経日変化

第三段階に入る前に行ったクエン酸洗浄で370 l/m²・日(ろ過圧0.53 kg/cm²)まで回復した透過水量は5日目に250 l/m²・日(0.5~0.7 kg/cm²)以下に低下した。その後、ろ過圧の調整を行いながら運転を継続したが、透過水量は166~243 l/m²・日(平均204 l/m²・日, 0.43~0.69 kg/cm²)を維持するにとどまったので16日間で運転を停止し、次亜塩素酸ソーダとクエン酸の組合せによる洗浄を行った。この時点でのばっ気槽のMLSSは9,500 mg/lであった。

洗浄後、透過水量は330~440 l/m²・日(0.5~0.59 kg/cm²)に回復し6日間この範囲の数値を維持し

表-6 第二段階における水質測定結果

項目	原水	透過水	ばっ気槽
水温 ℃	-	-	3.19±2.2 ^{a)}
pH	6.3	6.6±0.4 ^{a)}	6.7±0.5 ^{a)}
BOD mg/l	340±78.5 ^{a)}	定量限界以下	-
COD mg/l	190±66.1 ^{a)}	定量限界以下	-

a) 平均値±標準偏差, 定量限界値BOD3mg/l, COD5mg/l

表-7 第三段階における水質測定結果

項目	原水	透過水	ばっ気槽
水温 ℃	-	-	29.9±2.1 ^{a)}
pH	6.3	7.5±0.78 ^{a)}	7.5±0.85 ^{a)}
BOD mg/l	950±375.5 ^{a)}	定量限界以下	-
COD mg/l	500±189.7 ^{a)}	定量限界以下	-

a) 平均値±標準偏差, 定量限界以下BOD3mg/l, COD5mg/l

たが、その後250 l/m²・日前後(0.6~0.8 kg/cm²)を4日間維持したあと徐々に減少し、洗浄後15日目にろ過圧を0.9 kg/cm²に上げたにもかかわらず187 l/m²・日まで低下したので運転を停止した。この時のMLSSは13,700 mg/lであった。

第三段階に入って2度目の洗浄を次亜塩素酸ソーダで行った。その結果、透過水量は322 l/m²・日(0.43 kg/cm²)まで回復した。ろ過圧をできるだけ変動させずに0.53 kg/cm²付近に設定したところ、透過水量は直線的に減少し、洗浄後7日目に140 l/m²・日(0.53 kg/cm²)まで低下したので運転を停止し、次の洗浄に移った。

第三段階の3度目の洗浄は、過酸化水素を主成分としたA液で行ったが、洗浄後の透過水量は $228 \text{ l/m}^2 \cdot \text{日}$ まで回復しただけであったので3日間運転して停止した。

第三段階の4度目の洗浄は、次亜塩素酸ソーダとクエン酸溶液の組合せで行ったが、透過水量は $360 \text{ l/m}^2 \cdot \text{日}$ (0.5 kg/cm^3) に回復したあと急勾配で減少し、7日目には $150 \text{ l/m}^2 \cdot \text{日}$ (0.54 kg/cm^3) まで低下した。なお第三段階の2度目の洗浄後、MLSSは $13,700 \text{ mg/l}$ から $14,800 \text{ mg/l}$ の間を上下し横ばい状態になった。

第三段階を通して透過水量の変動傾向をみると、MLSSが $10,000 \text{ mg/l}$ 前後までは、洗浄で回復した透過水量を1週間程度まで持続できたが、MLSSが $12,000 \text{ mg/l}$ を越えてからは透過水量の減少傾向が一段と著しくなった。また、膜の洗浄方法は4種類実施した。図-5で明らかのように、洗浄直後の透過水量を比較すると、次亜塩素酸ナトリウムとクエン酸の組合せによる方法が最も効果が大きかった。しかしMLSSが $14,000 \text{ mg/l}$ 前後に達してからはこの方法でも十分な効果は得られなかった。

最後に、117日間の運転結果から見ると本実験で使用する限外ろ過機の透過能力は $200 \text{ l/m}^2 \cdot \text{日}$ 程度である。実施設と本実験装置とは運転方法等に相違があり、単純には比較できないが、この数値は実施設の実績値 $600 \text{ l/m}^2 \cdot \text{日}$ に対し約 $1/3$ に相当する。また透過水量は膜洗浄によって $300 \text{ l/m}^2 \cdot \text{日}$ 以上に回復するが、その後の一定水量の持続日数は運転日数の経過とともに短縮する傾向が見られた。その原因は明らかではないが、MLSSの上昇に伴って膜の目詰まりが早くなったことおよび洗浄力不足により膜孔に異物が徐々に蓄積した等が考えられる。さらに、膜面流速は測定の結果、汚泥循環ポンプの吐出能力に近い 18 ml/時 で 1.55 m/秒 であった。これは膜面のスライムの除去に必要とされる $2 \sim 3 \text{ m/秒}$ よりかなり劣るので、UF循環系管路内の流速不足も膜の目詰まりを早めた原因の一つと推定される。

膜の再生は、本実験では次亜塩素酸ナトリウムとクエン酸の併用方法が効果を示したが一般には、これらの方法の他に界面活性剤等も使用されている。しかし特に優れた薬品がない上に、洗浄後の排液の処理も考慮する必要がある等、再生方法には今後の検討が必要である。

4. まとめ

標準活性汚泥法の最終沈澱槽の代わりに限外ろ過装置を組み込んだ高濃度活性汚泥法の評価実験を合成下水を用いて行った結果次のことが判明した。

1) 一定のBOD容積負荷を与えて運転した場合、ばっ気槽のMLSSはほぼ一定の数値で平行状態になり、 $10,000 \text{ mg/l}$ 以上の高濃度に維持しながら長期間汚泥の抜き取りをしないで連続運転することができる。

2) 透過水(処理水)はBOD, COD, SSともに定量限界値以下となり、中水道用水として十分に再利用できる水質になることが認められた。

3) 透過水量の経日変化は変動が大きく、本実験装置を連続運転した場合の透過水量の下限値は約 $200 \text{ l/m}^2 \cdot \text{日}$ であった。これは実施例における実績値 $600 \text{ l/m}^2 \cdot \text{日}$ の $1/3$ である。

4) 膜の再生には無機物の目詰まりに有効なクエン酸と有機物の目詰まりに有効な次亜塩素酸ナトリウムの併用による洗浄方法が有効であった。しかし再生後の透過水量は一時的に回復するが持続し難いことが判明した。この傾向はMLSSが高くなるほど強く、再生頻度も同様に増加した。

以上のように、この処理方式には標準活性汚泥法に比較してMLSSを高濃度に維持でき、原水の濃度変化にも対応できるが膜の目詰まりによる透過水量の変動が著しいため毎日一定量の排水を処理しなければならない産業排水に適用するには今後改善すべき問題も多いことが確認された。

謝 辞

本実験に際して、テストプラントの使用および装置の運転に関して御協力を得ました(株)三機環設センターの熊谷正彦氏、村上聡明氏はじめ関係者各位に深謝いたします。

文 献

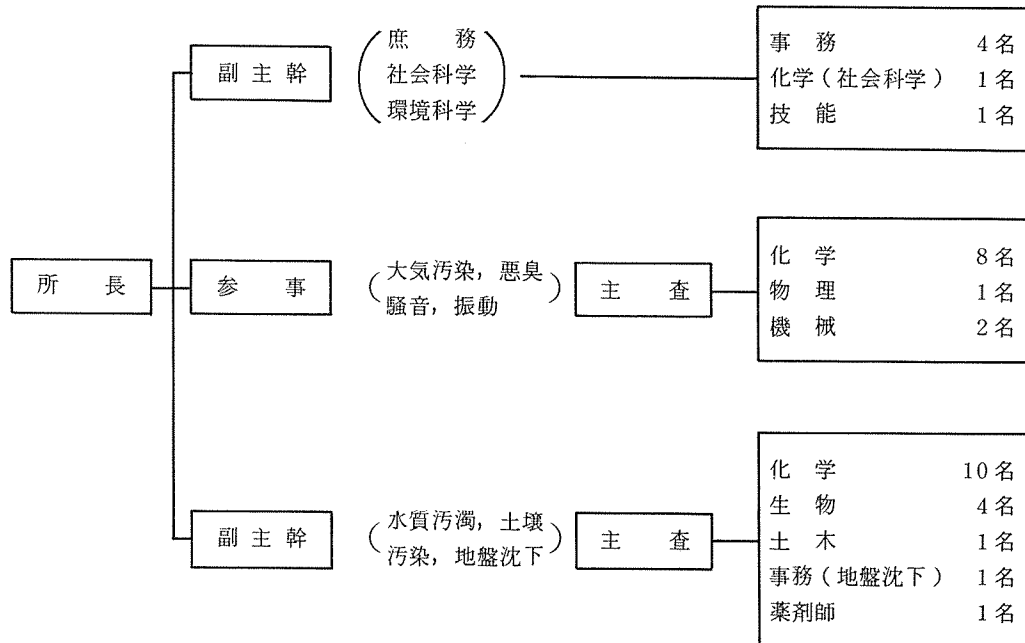
- 1) 小林千秋, 機能性膜の実際応用技術, (株)シーエムシー, 310~316 (1983).
- 2) 妹尾学, 木村尚史, 新機能材料“膜”, 工業調査会, 131~145 (1983).
- 3) 木村尚史, 化学工場, 4, 日刊工業新聞社, 7~10 (1983).
- 4) 大矢晴彦, 膜利用技術ハンドブック, 幸書房, 36~105 (1978).
- 5) 大矢晴彦, 同上, 104

6) 桧垣富雄, 機能性膜の実際応用技術, (株)シーエム
シー, 129, 202, 212 (1983).

7) W.W.エッケンフェルダー, D.J.オコンナー(岩
井重久訳): 廃水の生物学的処理, コロナ社, 45
(1965).

8) 石田耕一, 桜井敏郎, 須藤隆一, 平井正直, 真柄
泰基, 渡部勇: 活性汚泥法, 思考社, 70~71
(1980).

1. 人員及び組織



2. 主要機器一覧表

品名	規格	数量	配置
ガスクロマトグラフ質量分析計	島津LKB, GC-MS-9000B	1式	第二機器分析室
同上用データ処理装置	島津GC-MS-PAC3000型	1式	"
走査型電子顕微鏡	日立S-550型	1式	電子顕微鏡室
同上用X線分析装置	The keveX 5100	1式	"
蛍光X線分析装置	理学電機MODEL 4053A3	1式	第二機器分析室
原子吸光光度計	日電パリアンAA-1150A	1式	第一機器分析室
"	島津AA-620	1式	"
"	島津AA-630-02	1式	"
ガスクロマトグラフFID他	島津GC-6AMPTF他	9式	第三機器分析室
液体クロマトグラフ	島津FRC-1A	1式	第二機器分析室
赤外分光光度計	日本分光A-3	1式	恒温室
光化学反応実験装置	600Aスモークチャンバー	1式	"
分光光度計	日立139-0018	2式	3階天秤室 5階天秤室
"	ダブルビーム自記 日立200-10型	1式	第二水質実験室
分光蛍光光度計	日立MPF-4	1式	放射能研究室
水銀分析計	島津UV-201	1式	第一機器分析室
低温灰化装置	ヤマト科学PR-503	1式	"
二次導函数数量ガス分析装置	LEAR SIEGLER MODEL400	1式	恒温室
超軟X線発生装置	SOFTEX-CSM-2	1式	第二機器分析室
重油中S分析装置	東芝	1式	放射能研究室

品名	規格	数量	配置
標準粒子発生装置	東京高周波電気炉SRF-305W	1式	工学実験室
標準ガス精密希釈装置	製鉄化学工業SDS-401	1式	恒温室
窒素酸化物自動記録計	MONTIOR RABS MODEL-8440	1台	第二大気実験室
"	紀本電子工業MODEL-214	1台	"
"	"	1台	"
オキシダント自動記録計	電気化学	1台	"
オゾンメータ	京都電子工業OX-21	1台	"
風向風速計	海上電機SA-200	1台	"
"	" RA-211S	1台	"
イオン濃度測定装置	オリオン801A型	1台	"
多チャンネルデジタル騒音計	リオンSV-70型の改良型	1台	騒音研究室
データレコーダ	NAGRA-IV-SJ型	1台	"
騒音振動解析装置	YHP5420型	1式	"
データ処理装置	YHP9845S	1式	"
シアノイオン蒸留装置	桐山製作所製	1式	第一水質実験室
アンモニアイオン "	"	1式	"
ふっ素イオン "	"	1式	"
水銀分解装置	"	1式	"
グデルナーダーニッシュ濃縮装置	"	2式	第二及び第三水質実験室
流動電位測定装置	島津ZP-10B	1式	4階予備室
魚に対する慢性毒性試験装置	関東工機製作所製	1式	生物研究室
"	"	1式	"
波高分析機	東芝USC-1 MODEL10	1式	放射能研究室
電子計算機	ACOS 250(賃借)	1式	電子計算機室
微粒子自動計測器	ロイコ社 MODEL 226	1式	第二大気実験室
攪拌実験装置	佐竹化学機械工業製	1式	処理実験室
標準圧密試験器(3連型)	丸東S43-3UL-1	1台	地盤沈下研究室
ソイルミキサー	" SE-27	1台	"
一軸圧縮試験装置	" SG-2033	1式	"
核磁気共鳴装置	日立製作所R-600型	1式	第二機器分析室
凝縮核モニター	日本科学工業MODEL3020	1台	第二大気実験室
14チャンネルデータレコーダ	ソニーUN61430	1台	騒音研究室
イオンクロマトグラフ	ダイオネックス社MODEL10	1台	第三水質実験室
全有機炭素分析計	ベックマンMODEL915-B	1台	第一機器分析室
高精度NOx計	ダイレック社DY8400型	1台	第二大気実験室
恒温式オートサンプリングシステム分光光度計	日本分光工業製 UVIDEC610C型 ダブルビーム分光光度計	1台	"
高精度オゾン計	紀本電子工業製	1台	"
高精度弾性波速度測定装置	丸東製作所製	1台	地盤沈下実験室

3. 昭和58年度 予算額

(単位：千円)

科 目	金 額	付 記
賃 金	3,895	
報 償 費	555	
旅 費	1,830	普通旅費
需 用 費	86,157	消耗品費 25,271
		燃 料 費 284
		食 料 費 559
		印刷製本費 6,060
		光 熱 水 費 43,528
		修 繕 料 10,455
役 務 費	3,372	通信運搬費 1,840
		手 数 料 1,412
		筆耕翻訳料 120
委 託 料	4,246.4	清掃その他委託料
使用料及び 賃 借 料	1,433.2	
工事請負費	1,500	雑 工 事 費
備品購入費	20,000	
負担金補助 及び交付金	180	会費及び負担金
計	174,285	

管理運営費	90,100
試験検査費	9,074
主要機器維持 管理運営費	17,511
調査研究事業費	36,100
機器整備事業費	20,000
施設改修工事費	1,500
計	174,285

4. 学会等研究発表

学会大会名	年月	題名	発表者・共同研究者
昭和58年度日本水産学会春季大会	58. 4	コイの鰓の形態に関する研究－水温および酸素量との関係－	水尾寛巳
昭和58年度日本水産学会春季大会	58. 4	コイの血液性状に及ぼす塩化ナトリウムの影響	樋口文夫・水尾寛巳
日本化学会	58. 4	GC-MS/SIM法による気相中フーラジカルの同定	○神田武利・安部和久・広田稷（横浜国大）・石井哲夫（横浜市公害研）
第43回日本気象学会（筑波）	58. 5	相模湾域における海陸風と汚染物質の分布－汚染物質の立体分布と日変化－	鶴田治雄・「広域大気汚染の動態」観測グループ
〃	〃	相模湾域における海陸風と汚染物質の分布－沿岸域における汚染物質濃度分布に対する海陸風の役割－	○浅井富夫（東大海洋研）・鶴田治雄
〃	〃	対流圏におけるO ₃ 濃度と紫外線量の観測(1)	○鶴田治雄・宮田明・岩上直幹・小川利紘（東大理学部）
第20回下水道研究発表会	58. 5	接触ばっ気処理法の産業排水への適応性の検討	下村光一郎
第7回公害研究合同発表会	58. 6	石油類等による底質汚染状況について	二宮勝幸
神奈川県市公害研究機関協議会第7回公害研究合同発表会	58. 6	集合住宅における遮音性能の調査、音圧レベル差と床衝撃音レベル	○鹿島教昭・中村俊亮
〃	〃	横浜市内における浮遊粒子状物質の特徴	○鈴木正雄・新井久雄・渡辺善徳太田正雄
昭和58年度全国公害研協議会関東甲信静支部騒音振動専門部会	〃	植樹による減音効果	鹿島教昭
日本音響学会	〃	植樹帯による減音効果－物理的減音効果－	○鹿島教昭・田村昭弘（横浜国大工学部）
第18回衛生局・公害対策局研究発表会	58. 8	水質および底質におけるニトリル化合物分析法の検討	小市佳延
エアロゾル科学・技術研究討論会（第1回、筑波）	〃	中型燃焼実験炉を用いた噴霧燃焼によって生成するばいじんの粒度分布の研究	佐俣満夫
〃	〃	相模湾岸域における海陸風にともなうエアロゾルの輸送と変質過程	○鶴田治雄・平野耕一郎・太田正雄・渡辺善徳・新井久雄
第18回横浜市衛生局・公害対策局研究発表会	〃	横浜市内の浮遊粉じん中の水溶性成分の挙動について	○渡辺善徳・太田正雄・新井久雄鈴木正雄
〃	〃	道路周辺の植樹帯による心理的減音効果について	○鹿島教昭・中村俊亮
日本陸水学会第48回大会	58. 9	重金属汚染河川の生態影響調査（山形県3河川）I. 環境及び生物試料中の重金属濃度	○畠山成久・安野正之・菅谷芳雄佐竹潔（国立公害研），横山宣雄（山形大），福島悟（横浜市公害研）

学会大会名	年月	題名	発表者・共同研究者
日本陸水学会第48回 大回	58. 9	重金属汚染河川の生態影響調査(山形 県3河川)Ⅱ・付着藻類相への影響	○福島悟(横浜市公害研), 安野 正之・島山成久・佐竹潔(国立公 害研), 横山宣雄(山形大)
〃	〃	重金属汚染河川の生態影響調査(山形 県3河川)Ⅲ・水生昆虫相への影響	○横山宣雄(山形大), 安野正之 島山成久(国立公害研), 福島悟 (横浜市公害研)
〃	〃	重金属汚染河川の生態影響調査(山形 県3河川)Ⅳ・ユスリカ相にみられる 変化	○菅谷芳雄・安野正之・島山成久 佐竹潔(国立公害研), 横山宣雄 (山形大), 福島悟(横浜市公害 研)
〃	〃	カゲロウ(<i>Epeorus latifolium</i>) の成長に及ぼす亜鉛の影響	○島山成久・安野正之(国立公害 研), 福島悟(横浜市公害研)
〃	〃	<i>Nitzschia palea</i> を用いた河川水 のAGP測定法の検討	○福島悟
昭和58年度日本水産 学会秋季大会	58.10	コイの血液性状の成長季節変化につい て	○樋口文夫・水尾寛巳・島中潤一 郎・福島悟
第44回日本気象学会	58.10	航空機と人工衛星の観測による海風前 線の立体構造と汚染物質の立体分布	鶴田治雄
日本音響学会昭和58 年度秋季研究会	〃	植樹帯による物理的減音効果	○鹿島教昭・田村明弘(横浜国大 工学部)
〃	〃	植樹帯による心理的減音効果	○田村明弘(横浜国大工学部)・ 鹿島教昭
日本音響学会騒音研究 会	〃	植樹帯による減音効果-心理的減音効 果-	○田村明弘(横浜国大工学部)・ 鹿島教昭
第38回関東水道衛生 協議会研究発表会	58.11	還元触媒による有機ハロゲン化合物の 定量	○福島博・小市佳延・斉藤克夫
第24回大気汚染学会 (三重県)	〃	横浜市内における浮遊粉じんとその構 成成分の特徴(1)構成成分の類型化	○鈴木正雄・新井久雄・渡辺善徳 太田正雄
〃	〃	同 (2)水溶性成分の季節変動	○渡辺善徳・新井久雄・鈴木正雄 太田正雄
〃	〃	道路周辺地域における浮遊粉じんの挙 動第2報 水溶性成分	○渡辺善徳・新井久雄・鈴木正雄 太田正雄
〃	〃	同 第3報 自動測定器による濃度変 動	新井久雄・○鈴木正雄・太田正雄 渡辺善徳
〃	〃	アンダーセンサンプラーによる浮遊粉 じんの捕集量に及ぼす諸条件の検討	○鈴木正雄・新井久雄・渡辺善徳 太田正雄
〃	〃	内陸域への汚染物質の輸送過程 (1)	鶴田治雄
〃	〃	沿岸域における汚染物質の立体分布に 対する海陸風の役割	鶴田治雄・「広域大気汚染の動態」 観測グループ
〃	〃	対流圏におけるオゾン濃度の測定 (1)	○鶴田治雄・小川利紘(東大理)
〃	〃	沿岸域における汚染大気中の炭化水素 の動態	○鶴田治雄・前田裕行・須山芳明 (神奈川県公害センター)・古塩 英世(川崎市公害研)

学会大会名	年月	題名	発表者・共同研究者
第24回大気汚染学会 (三重県)	58.11	NO, NO ₂ 個人サンプラーに対する湿度影響と補正方法について	○平野耕一郎・前田裕行
〃	〃	オキシダント計の向流吸尿管の自動水洗装置の効果について	平野耕一郎
〃	〃	横浜市内の固定発生源から排出されるばいじんの粒度割合について	佐俣満夫
〃	〃	粒度別に分級したボイラばいじん中の金属の分布	○佐俣満夫・新井久雄
〃	〃	バグフィルター及び電気集じん機の部分集じん効率	佐俣満夫

5. 雑誌等投稿

雑誌名	巻・号	執筆者	題名
Bull. Chem. Soc. Jpn.	№56 2447～ 2451 1983.	Masahiro Nakada, Sachio Fukushi, Hideaki Nishiyama, Keiji Okubo, Kotaro Kume(千葉工大) Minoru Hirota(横浜国 大), Tetsuo Ishii(横 浜市公害研)	Photochemical Deha- logenation of Poly- halobenzenes. I. Sur- vey of the Reactivi- ty in Hexane Solution

(要旨)

ヘキサン溶液中で、塩素化ベンゼン、臭素化ベンゼンの光分解反応について定量的な検討を行った。実験の結果、脱ハロゲン化反応の相対速度は、ハロゲン原子の位置と数により異なり、特に、臭素化ベンゼン類においては、結合元素数による影響が大きい。

雑誌名	巻・号	執筆者	題名
天気	Vol. 30 №10 1983.	鶴田治雄	人工衛星と航空機観測による 海風前線の立体構造と汚染物 質の立体分布

(要旨)

人工衛星ランドサットとひまわりの画像と同時に測定した航空機による汚染物質の測定結果を用いて、海風前線の立体構造とそれに伴う汚染物質の鉛直方向への輸送過程について述べた。

報告書名	発行年月	執筆者	題名
光化学スモックチャンパー調査の 現状と課題；第3.1章 沿岸域に おける海陸風に伴う大気汚染物質 の輸送および変質過程	59.3	鶴田治雄 (第3.1章 分担)	光化学大気汚染対策検討会・ 反応機構分科会

(要旨)

光化学スモッグに関する野外調査例として、これまで当研究所で実施した広域大気汚染調査研究の成果を述べた。

報告書名	発行年月	執筆者	題名
科学朝日	1983.12	鶴田治雄	湾は光化学スモッグのたまり 場

(要旨)

東京湾や相模湾等の湾に特有な海陸風が、大気汚染物質の輸送に果たす役割りについて述べ、夏には海上は光化学スモッグのたまり場になることを指摘した。

雑誌名	巻・号	執筆者	題名
J. Chem. Soc.	Perkin Trans. II 1984	Kazuhisa Abe* Hironori Suezawa* Minoru Hirota* Tetsuo Ishii (* 横浜国立大学)	Mass Spectrometric Determination of Spinadducts of Hydro- xyl and Aryl Free Radical

(要旨)

ガスクロマトグラフ質量分析機(GC-MS)と電子スピン共鳴装置(ESR)を用い、ニトロソ系のスピントラップ剤により、短寿命のフリーラジカルの同定を行った。熱的に不安定なラジカルとスピントラップ剤の結合物は、TMS化し、GC-MS測定を行いスペクトルを解析した。この手法によりOHラジカル及びアリルラジカルの同定を行った。

雑誌名	巻・号	執筆者	題名
クリーン(横浜市環境保全協議会)	№8 59.3	鹿島 教 昭 中 村 俊 亮	機械棟内のボイラから発生する低周波音

(要旨)

ボイラーのある機械棟から約50m離れた民家において、早朝窓(木製サッシ)がガタガタ振動して目覚めるという、低周波音が原因と思われる苦情事例があり、調査を行った。内容の詳細は、当研究所報第8号(p65)に掲載済みである。

雑誌名	巻・号	執筆者	題名
水質汚濁研究	Vol. 6 №3 1983	福 島 博, 相 沢 貴 子・真 柄 泰 基 (国立公衆衛生院)	藻類増殖過程で生成されるトリハロメタン前駆物質の評価

(要旨)

Microcystis aeruginosa (ラン藻), *Nitzschia palea* (ケイ藻)の2種の藻類を用い、増殖過程で代謝、分解される有機物と、その塩素化により生成されるTHM濃度との関係について調べた。

また、ゲルクロマトグラフィーにより有機物を分画し、画群ごとのTHM生成能の変化についても検討した。

雑誌名	巻・号	執筆者	題名
用水と廃水(産業用水調査会)	Vol. 26 №3 1984	福 島 博, 相 沢 貴 子・真 柄 泰 基 (国立公衆衛生院)	藻類増殖過程で生成されるトリハロメタン前駆物質の評価

(要旨)

「用水と廃水」国内文献抄録に論文要旨を紹介した。

報 告 書 名	執 筆 者	発 行 機 関
昭和58年度陸水域の有機ハロゲン化合物の分析手法に関する研究報告書	福島 博・小市佳延 斉藤克夫(横浜市公害研究所) 他 15機関	厚生省環境衛生局

(要 旨)

市販の全有機ハロゲン化合物分析計(TOX分析計)を用い、全国の水道原水として使われている河川水(表流水, 伏流水), 湖沼水, ダム水, 地下水中のTOX, TOX生成能を調査した。

また, 昨年に引き続き, TOX計の代替分析法の開発, 即ち, 種々のハロゲン化合物の活性炭吸着特性, 酸素フラスコ燃焼による回収, 定量条件等についても検討を加えた。

誌 名	巻・号	執 筆 者	題 名
川崎市公害研究所年報	No.10 1983	平山南見子・松尾清孝・黒沢 康弘・山田茂(川崎市公害研), 福島悟(横浜市公害研)	多摩川及び鶴見川水系の付着藻類植生と底生動物相による水質の調査研究(第3報)

(要 旨)

1982年6~7月に多摩川と鶴見川水系の谷本川上流部の水生生物の調査を行った。付着藻の優占種は多摩川上流部で*Chamaesiphon polymorphum*と*Homoeothrix janthina*, 中下流部で*Nitzschia amphibia*となり, 鶴見川では*Nitzschia palea*, *Chlorococcum* sp.であった。底生動物の優占種は多摩川上流部でEphemeroptera, Tricoptera, 中下流部でTubificidae spp., *Chironomus yosimatsui*であった。これらの結果より, 各水系の水質汚濁状況を評価した。

報 告 書 名	発 行 年 月	執 筆 者	発 行 機 関
水質管理計画調査(簡易調査法指針案)	59.3	福島 悟 (横浜市公害研) 他 7名	(社)日本の水をきれいにする会

(要 旨)

水生生物による水質の簡易調査法の試行調査を多摩川の他7河川で実施し, 簡易調査法の問題点の検討を行った。

誌 名	巻・号	執 筆 者	題 名
国立公害研究所研究報告 (R-62-'84) 有害汚染物質による生態系のかく乱と回復過程に関する研究 昭和56~58年度特別研究中間報告	No.62 1984.3	島山成久(国立公害研), 福島 悟(横浜市公害研)	重金属のカゲロウ(<i>Epeorus latifolium</i>)に対する影響解析

(要 旨)

(1) Cdの影響

*E. latifolium*の成長は30 ppbのCdにより, 暴露1週間後から著しく阻害された。10 ppbでは成長にほとんど影響が認められないが羽化期に近い材料では死亡率, 羽化率にCdの影響が見られた。食物連鎖モデルの実験から藻類中のCd濃度が1,000 $\mu\text{g/g}$ (dry weight, 2週間の平均)のレベルでは体長3mmのカゲロウ

の死亡率に影響が認められないが、成長には影響が認められた。しかし藻類中のCd濃度が850 $\mu\text{g/g}$ (2週間の平均) 以下の濃度区ではその影響は認められなかった。体長8.5 mmと9.0 mmのカゲロウではCdを含む藻類(500-200 $\mu\text{g/g}$) に対し前者の方が死亡率が高いなど感受性に成長段階により差があることが分かった。後者は羽化期に近いものである。

(2) Cuの影響

30 ppbのCuは*E. latifolium*に対し亜急性的致死濃度であり15-20 ppbでも成長を著しく阻害した。10 ppbでは成長、羽化期にその影響は認められなかった。食物連鎖モデルの実験から飼(藻類)中のCu濃度が1,400-1,000 $\mu\text{g/g}$ の場合で生長の阻害が認められたが、これ以下の濃度区ではその影響が少なかった。

6. 横浜市公害研究所発行資料（調査研究等報告書）

公害研資料	報 告 書 名	発 行 年 月
№ 53	第 7 回 公 害 セ ミ ナ ー 公 募 論 文 集 身近な水辺とまちづくり —「よこはまの川と池」再発見—	昭和58年11月

（要 旨）

第7回公害セミナーを開催するにあたって、事前にテーマに対する市民の意識や意見を把握するため、昭和58年8月1日～31日の1ヶ月間、論文と写真の募集を行った。全体で121編の論文と53枚の写真の応募があり、それらを「論文集」として、まとめたものである。

公害研資料	報 告 書 名	発 行 年 月
№ 55	排水処理技術維持管理マニュアル — 生物処理編 —	昭和58年12月

（要 旨）

本市における工場、事業場の排水処理施設の維持管理不備による排水基準違反への対応策の一つとして、運転管理実務者向けとして、本書を作成した。

第1章では生物処理法の選定と維持管理について、各種の生物処理方法の特性をあげ、また、各単位操作ごとの維持管理上の留意点について詳細に述べた。第2章では汚泥の処理処分について、各種の脱水方法をあげて述べた。第3章では効率よい曝気用散気装置の選択について、第4章では排水処理装置発注のあり方について述べてあり、第5章では排水処理施設の維持管理契約について事例をあげて詳細に述べた。第6章は市内事業場における生物処理の実施例と題し、3事業場における排水処理施設の設置計画から現在までの実施例について、改善事例などを含めながら記述した。

公害研資料	報 告 書 名	発 行 年 月
№ 56	魚類の健康評価に関する研究 (4)	昭和59年2月

（要 旨）

当研究所では昭和51年以来、魚類指標による工場排水の安全性確認に関する一連の研究を実施し、すでに飼育および工場排水の安全性評価法について指針としてまとめてきた。本報告書は、指針の内容の一層の充実を図るため、「魚類の健康評価基礎研究会」に委託していた55、56年度の各事業場飼育魚の血液生理学的、病理組織学的検査結果と、当研究所がとりまとめた各事業場飼育管理状況についてまとめたものである。血液生理学的検査結果からは、各事業場とも飼育技術は向上し安定してきたこと、及び検査項目により排水の汚染度をチェックする上で有望と考えられた。

また、病理組織学的検査結果では、コイの肉眼的所見と顕微鏡的所見との比較をおこない、相互の関連性について明らかにした。

公害研資料	報 告 書 名	発 行 年 月
№ 57	円海山・港北ニュータウン地区生態調査報告書	昭和59年2月

（要 旨）

都市自然の保全、創造の生態学的手法を確立するため、円海山と港北ニュータウン地区の生態系の調査をした結果をとりまとめた。円海山地区では魚類には生活空間の広さと、底質が、底生動物には河川形態と底質が、藻

類には日射が影響を与えていることが明らかになり、港北ニュータウン地区では魚類に人間活動が、底生動物には生育池が形成されてからの期間及びそれが形成される以前の環境が、また水辺の植物には水位の変動が影響を与えていることが明らかになった。

公害研資料	報 告 書 名	発 行 年 月
№ 58	第 7 回 公 害 セ ミ ナ ー 会 議 録 身近な水辺とまちづくり —「よこはまの川と池」再発見—	昭和59年2月

(要 旨)

昭和58年11月26日(土)午後12時30分より5時にかけて上記テーマで第7回公害セミナーを開催した。本報告書は当日の会議の全容をまとめたものである。内容は、スライド上映(100枚)の後、基調講演「都市の川とまちづくり」(関東学院大学助教授 宮村忠)、本研究所水質部門職員による研究報告(1)「自然環境保全と水文調査」、同社会科学部門職員より「身近な自然と都市自然」及び行政報告「河川環境に関する横浜市の取り組み」(下水道局)を行った。その後、市民意見発表として、事前に募集した121編の中から選んだ3名の論文発表と市民運動報告「赤田の自然保護について」を行い、自由討論を行った。

公害研資料	報 告 書 名	発 行 年 月
№ 59	横浜市南部沿岸地域の軟弱地盤層調査報告書	昭和59年2月

(要 旨)

地盤沈下防止対策の基礎資料を得るため、横浜地域の軟弱地盤層について調査研究を進めているが、本報告書はこのうち、大岡川低地と金沢低地を中心とする横浜市南部沿岸地域の軟弱地盤層を解析し、①横浜市の地質と軟弱地盤層沈下特性図、②軟弱地盤層基底等高線分布図、③粘性土層等厚分布図、④砂質土層および腐植土層等厚分布図、⑤軟弱地盤分布と地盤沈下予測図、⑥地質構造断面図等の資料を作成した。また、各々の解析結果からは次のような知見が得られた。

1. 調査地域の大岡川低地、堀割川低地、金沢低地の各々河口部(入江)には埋没谷を形成する過程で重要な役割を果たしたと思われる砂州が堆積する。すなわち、これらの砂州は沿岸流によって運ばれた砂やレキで台地の間をくいこむ入江の口元付近を閉塞し、一種のダム作用が働いて奥の深い潟が形成され、そこに泥や砂が堆積したものと考えられる。

2. 旧砂州堆積物の下に堆積する粘性土層は土質工学的性質から検討して、極めて特徴的な地層であることが明らかとなった。すなわち、N値は3~10程度、一軸圧縮強度は他の粘性土の約2倍、圧密降伏応力は上載荷重をうけた過圧密の土とみられる。

3. 高含水比、高圧縮性の地層は地盤沈下量が極めて大きい。これらの分布範囲は図で示したが、将来の地盤沈下量は大岡川低地河口部付近で最大70cm程度、堀割川低地河口部付近で最大40cm~50cm、金沢低地では最大30cm程度が予測された。

7. 横浜市公害研究所発行資料目録

1984年11月末現在

資料番号	件名	発行年月	体裁等
	明日の都市環境を照らす	1977. 3	A 4. 16頁 (パンフレット)
No. 1	窒素酸化物特殊発生源調査報告書(環境庁大気保全局委託調査)	1977. 3	B 5. 49頁
2	横浜市公害研究所報創刊号	1977.11	B 5. 56頁
3	公募論文集・クルマ社会をどうするか — 明日の都市環境を考える —	1977.11	B 5. 136頁
4	第1回公害セミナー会議録・クルマ社会をどうするか — 明日の都市環境を考える —	1978. 3	B 5. 96頁
5	昭和52年度環境庁委託業務結果報告書 非特定重大障害物質発生源等対策調査 (アスベスト発生施設)	1978. 3	B 5. 36頁
6	横浜市公害研究所報第2号	1978. 8	B 5. 236頁
7	中間報告・横浜市における自動車公害に関する基礎研究	1978. 8	B 5. 195頁
8	横浜市公害研究所報第3号	1978.12	B 5. 156頁
9	第3回公害セミナー会議録・合成洗剤	1979. 3	B 5. 89頁
10	自動車公害に関する意識調査 — 国道一号線三ツ沢・松本地区, 1978年3月実施 単純集計結果(第1報) —	1979. 3	B 5. 112頁
11	大気中の炭化水素濃度調査及び各種発生源施設からの排出実態調査結果	1979. 3	B 5. 66頁
12	第3回公害セミナー論文集・川, よこはまに水辺をもとめて	1979. 8	B 5. 85頁
13	横浜市における自動車公害に関する基礎研究	1979. 9	B 5. 201頁
14	横浜市公害研究所報第4号	1980. 3	B 5. 204頁
14	第3回公害セミナー会議録・川, よこはまに水辺をもとめて	1980. 5	B 5. 72頁
15	横浜市地域環境大気調査報告書 (昭和54年度環境庁委託調査)	1980. 3	B 5. 72頁
16	非特定重大障害物質発生源等対策調査 (ベンゼン取扱施設)	1980. 3	B 5. 31頁
17	沿道環境整備対策のための基礎調査報告書 — 三ツ沢地区対象 —	1980.12	B 5. 84頁
18	魚類の健康評価に関する研究(1)(昭和53年度)	1981. 2	B 5. 20頁
19	魚類の健康評価に関する研究(2)(昭和54年度)	1981. 2	B 5. 51頁
20	横浜市公害研究所報第5号	1980.12	B 5. 236頁
21	帯水層々序確定のための地質調査	1981. 3	B 5. 32頁 付図4枚別添
22	第4回公害セミナー資料提言要旨	1981. 3	B 5. 18頁

資料番号	件名	発行年月	体裁等
№ 23	第4回公害セミナー資料・調査研究事業のあらまし	1981. 3	B 5. 41頁
24	—		
25	地域交通環境に関する意識調査 — 金沢4区, 1980年11月実施 —	1981. 3	B 5. 46頁
26	第4回公害セミナー会議録・80年代の環境政策の課題	1981. 3	B 5. 115頁
27	低周波空気振動実態調査報告書	1981. 3	B 5. 163頁
28	有機ハロゲン化合物の分解と消長 — 有機塩素化合物特にPCBの環境中における動態について —	1981. 3	B 5. 98頁
29	第5回公害セミナー公募文集・よこはまに自然をもとめて	1981. 8	B 5. 150頁
30	横浜市公害研究所報第6号	1981.12	B 5. 211頁
31	横浜市自動車問題研究会第二報告書 — 横浜の物流と自動車公害に関する調査研究 —	1981.	B 5. 227頁
32	排水処理技術維持管理マニュアル — 凝集処理編 —	1982. 3	B 5. 116頁
33	固定発生源から排出されるばいじん(粒度分布)調査報告書	1982. 3	B 5. 133頁
34	第5回公害セミナー会議録・よこはまに自然をもとめて	1982. 3	B 5. 123頁
35	魚類の健康評価に関する研究(3)	1982. 3	B 5. 34頁
36	魚類指標による排水評価のための技術要領	1982. 3	B 5. 30頁
37	横浜市深層地下水調査中間報告書	1982. 3	B 5. 44頁 付図2
38	横浜市自動車問題研究会第一報告書 — 地域交通環境とまちづくり —	1982. 3	B 5. 124頁
39	横浜市緑区及び戸塚区における道路交通騒音と交通量調査報告書	1982. 3	B 5. 440頁
40	会下谷の雑木林の生物相とその季節変化 (横浜の旧市街に残る小雑木林)	1982. 3	B 5. 11頁
41	自動車騒音公害対策模型実験 — 車線内遮音壁 —	1982. 7	B 5. 87頁
42	第6回公害セミナー資料 大気汚染 — 青空はよみがえったか, この横浜に —	1982. 8	B 5. 31頁
43	会下谷の雑木林の生物相とその季節変化 (横浜の旧市街に残る小雑木林)	1982.11	B 5. 143頁
44	横浜市公害研究所報第7号	1982.11	B 5. 105頁
45	第6回公害セミナー会議録 大気汚染 — 青空はよみがえったか, この横浜に —	1983. 1	B 5. 99頁
46	浮遊粉じん・ばいじんに関する総合調査報告書	1983. 1	B 5. 187頁
47	南関東地域での光化学大気汚染に関する総合調査報告書	1983. 2	B 5. 177頁

資料番号	件名	発行年月	体裁等
№ 48	こども自然公園環境調査報告書	1983. 2	B 5. 155 頁 付図 4
49	道路周辺の植樹帯による物理的及び心理的減音効果に関する研究 — 中間報告 —	1983. 3	B 5. 106 頁
50	横浜市南部沿岸地域の軟弱地盤調査図 付図 1-5	1983. 3	B 2.
51	調査研究事業のあらまし	1983. 3	B 5. 34 頁
52	都市自然に関する社会科学研究	1983.11	B 5. 226 頁
53	第 7 回公害セミナー公募論文集 身近な水辺とまちづくり — 「よこはまの川と池」再発見 —	1983.11	B 5. 149 頁
54	横浜市公害研究所報第 8 号	1983.12	B 5. 157 頁
55	排水処理施設維持管理マニュアル — 生物処理編 —	1983.12	B 5. 132 頁
56	魚類の健康評価に関する研究(4)	1984. 1	B 5. 67 頁
57	円海山・港北ニュータウン地区生態調査報告書	1984. 2	B 5. 183 頁
58	第 7 回公害セミナー会議録 身近な水辺とまちづくり — 「よこはまの川と池」再発見 —	1984. 2	B 5. 135 頁
59	横浜市南部沿岸地域軟弱地盤調査報告書	1984. 2	B 5. 付図 6
60	横浜のホタル生息地 (1983 年度版)	1984. 3	B 5. 49 頁

◇ 編 集 後 記 ◇

発足以来、例年刊行してまいりました所報も、ここに「第9号」をとりまとめることができました。

内容構成は従来と同じく「業務報告編」「調査研究編」及び「資料編」とからなっております。

この数年間の経緯の中で、論文、図表等の作成、割り付け、そして校正手順、方法など当初に比べると、大分手慣れ、かなりの域に達していると自負(?)していたのでありますが、しかし、本号の作成中にも幾つかの反省点や気付いたことがいろいろありました。それらは次期編集委員会に引き継ぎ今後に生かしていこうと思います。

次号は「第10号」ということで、できれば特集号的なものを企画するなど検討していきたいと考えております。

皆さんの御意見、助言等を寄せていただければ幸いです。

(雑感)

9月末に、原稿をしめ切ってから半年の長期にわたり、その間、いくつかの“試練”を経ました。完成のよろこびに向けてがんばってきましたが、耐えて、疲れたという実感が残りました。(A&M)

「個々の努力の集積、この血と汗の結晶が正当に評価されますます発展することを祈って、乾杯!」
といった気持。(H&S)

所報第9号編集委員会

新井久雄

前田裕行

樋口文夫

白柳康夫

五十嵐 浩

笠原美枝子