

公害研資料

No. 96

ISSN 0915-0455

横浜市公害研究所報

ANNUAL REPORT OF
YOKOHAMA ENVIRONMENTAL
RESEARCH INSTITUTE

No. 15

第 15 号

1991年 3 月

横浜市公害研究所

YOKOHAMA ENVIRONMENTAL RESEARCH INSTITUTE

は し が き

横浜市公害研究所は、大気、騒音・振動、水質、地盤沈下、社会科学及び庶務の6部門に分かれて、試験検査業務をはじめ自動測定器の校正・検定業務や各種の調査・研究などさまざまな業務を行っています。

今回発行する第15号の所報は、平成元年度における業務実績を分類、整理してとりまとめたものです。

「業務報告編」は、大気と水質の両部門ごとに、行政指導や規制のために工場などに立入って採取した検体の分析測定の内容、市内各地に設置されている測定局の各種自動測定器の精度を管理するための校正・検定業務、及び、市民とともに公害・環境問題を考えるために開催した第13回公害セミナーの内容を掲載しています。

「調査・研究編」は、各部門で取り組んでいる種々の研究テーマのうち、19編を掲載しました。

これらの研究テーマは、地域性の高いものから地球的規模のものまで多方面にわたっており基礎的な研究から時代を反映した今日的な研究のものも含まれております。

今日的な研究テーマとしては、フロン11、フロン113などのフロン類や各種の有機塩素化合物の一般大気中における環境濃度を定常的に把握するために必要な測定方法の検討や排水規制対象となったトリクロロエチレン、テトラクロロエチレンの地下水中における挙動に関する研究、市内河川中に含まれる農薬の実態を調査したことなどであります。

今日の公害・環境問題は複雑多様化していますので、研究テーマによっては関連部局や他の研究機関と共同による柔軟な研究体制が、ますます必要になってくるものと思っております。

「資料編」は、各学会などで発表した論文や雑誌などに投稿したもの、あるいは、公害研究所で発行した資料目録や予算、主要機器の一覧表などを掲載しました。

以上、この所報の主な内容について述べましたが、今後も一層充実したものになりたいと考えていますので、皆様方の忌憚のないご高評とご叱正を賜りますようお願いいたします。

平成3年3月

横浜市公害研究所長

森 田 一 成

目 次

I 業務報告編

大 気 部 門	1
水 質 部 門	1
公 害 セ ミ ナ ー	2

II 調査研究編

大 気 部 門

○ 拡散型長期曝露サンプラー — NO, NO ₂ , SO ₂ 等の同時測定用 —	3
○ 拡散型長期曝露サンプラーによるフロン類・有機塩素化合物の 測定法（第1報）	13
○ 雨水中微量成分の分析法に関する研究（その3）	21
— 雨水中のカルボン酸類の定量分析 —	
○ 一降水中の化学成分の経時変化の違いによる都市域の酸性雨の分類	27

騒音・振動部門

○ 道路交通振動に関する研究 — 車両単独走行時の振動レベル —	37
---	----

水 質 部 門

○ 底質の粒度組成と汚染指標	49
○ 横浜港底質からのリン、窒素の溶出	57
— 溶存酸素濃度と温度の影響 —	
○ 赤潮の消長における気象因子の影響	67
○ 鰓の形態観察による酸欠死の有無の推定方法	75
○ 境川・引地川の淡水魚類，底生動物，藻類について	81
○ 水生植物と接触ばっ気法の組合せによる水質浄化法の検討（第3報）	103
○ 河川水の水質浄化法の検討（第1報）	117
○ 排水処理汚泥の資源化に関する基礎研究（第5報）	127
— 下水汚泥焼却灰固化物の有効利用 —	
○ 横浜市内河川の農薬モニタリング	135
○ 揮発性有機塩素化合物による地下水汚染（第1報）	143
— 汚染原因物質と分解生成物質との関係 —	

○揮発性有機塩素化合物による地下水汚染（第2報）	151
— テトラクロロエチレンの分解反応モデル —	

地盤沈下部門

○軟弱地盤の沈下に関する調査研究（5）	157
— 地盤沈下地帯における層別沈下測定とそれに対する解析 —	
○横浜の地下水に関する調査研究（1）	165
— 地下水位の調査結果による地下水面の解析 —	
○横浜の地下水に関する調査研究（2）	177
— 地盤沈下地帯における地下水汚染の一考察 —	

ノ ー ト

大 気 部 門

○横浜市内における浮遊粒子状物質中の各種発生源寄与の推計	183
○イオンクロマトグラフィーによる環境試料中の陽イオンの定量	189
○オキシダント自動計測器の2%NBKI溶液について	195
○NO、NO ₂ 同時測定用の拡散型長期暴露サンプラーの使用マニュアル	199

水 質 部 門

○横浜市内事業所排水中の有機塩素化合物の実態調査	205
○ <i>o</i> -ジクロロベンゼンのアカヒレ (<i>Tanichthys albonubes</i>) 及び ヌカエビ (<i>Paratya compressa improvisa</i>) に対する急性毒性評価	209
○横浜市内水生細菌の核酸組成分析（グアニン-シトシン含量）を用いた分類	211

Ⅲ 資 料 編

1 人員及び組織	215
2 主要機器一覧表	215
3 予 算 額	217
4 学会等研究発表	218
5 雑誌等投稿	220
6 公害研究所発行資料（報告書）	222
7 公害研究所発行資料目録	223

I 大気部門

大気部門では、規制各課が行う工場・事業場に対する立入検査業務に伴って生じる検体および市民からの苦情に係る検体について迅速、正確に対処するために分析を実施している。平成元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 平成元年度

検体項目	検体数	項目数
重油中の硫黄分	334	334
重金属類等	15	15
指定物質	53	59
悪臭	162	187
炭化水素類	56	474
アスベスト、その他	95	128
合計	715	1,197

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）及び蛍光X線法で行った。

2. 重金属類等

一般環境及び道路沿道でローボリウムエアサンプラを用いて、浮遊粉じんを採取し、鉛、カドミウム、マンガン、鉄、バナジウム等の重金属の測定を行った。

3. 指定物質

神奈川県公害防止条例に規定される指定物質について実施した。本年度は、硫化水素及びシアン化合物を対象に固定発生源の排出実態調査を行った。

4. 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数及び悪臭物質を測定した。

5. 炭化水素類

横浜市炭化水素系物質対策指導要綱に基づく各種化学工場、油槽所から排出される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。

6. その他

既定の項目に分類できないもの、たとえば、ばいじん、窒素酸化物、苦情による試料をその他としてまとめた。

本年度も、昨年度にひきつづき環境中のアスベスト濃度測定や建材に含まれるアスベストの同定等を行った。

II 水質部門

平成元年度に実施した工場排水等の行政検体の分析結果は、次のとおりである。なお、行政検体数及び試験項目数を表-2に示した。

1. 工場立入調査に伴う検体の分析

平成元年度に実施した工場立入調査とそれに伴って採取した検体数及び主な分析項目は、次のとおりである。

(1) 定期立入調査

工場排水 1,805 検体（延 1,089 事業所）……BOD, COD, 重金属他

(2) 有機塩素化合物調査

工場排水 126 検体……TCE, PCE, TCET

2. 環境調査に伴う検体の分析

平成元年度に実施した環境調査とそれに伴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) 公共用水域水質測定（クロスチェック）

河川水及び海水計36検体 … BOD, COD, PO₄-P

(2) 地下水汚染調査

井戸水56検体……TCE, PCE, TCET

(3) 中小河川調査

河川水等 109 検体……BOD 他

(4) 有機塩素化合物調査

河川水26検体……TCE, PCE, TCET

(5) 平潟湾水質保全計画

水質・底質12検体……COD, T-N, T-P

3. 除害施設の流入原水、処理水の分析

法令に基づき除害施設の排水管理のため毎月1回、原水、処理水等を採取し、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-2

工検体項目	検体数	項目数
工場立入調査	1,931	4,402
環境調査	239	677
除害施設	108	504
苦情処理等	46	91
合計	2,324	5,674

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・環境問題を市民とともに考えていく場として公害セミナーを開催しています。

昭和52年度から昭和60年度までは、一般市民を対象とした講演や研究発表を行っていたが、昭和61年度から小・中学生、高校生から「調べてみよう、身近な環境 — 水、みどり、まち…… —」というテーマで作品を募集し、応募作品の発表を中心に開催しています。

平成元年度は一般市民の作品も募集し、平成元年12月10日(日)に技能文化会館で開催しました。参加者は190名でした。

2. 作品募集

開催に先立ち、上記テーマで作品を募集しました。募集内容は観察・調査研究等のレポートやその活動状況をまとめたもの、身近な環境とのふれあい体験の感想文などで、小学生以上の横浜市民から募集しました。

その結果、301編の作品が寄せられました。内訳は小学生11編、中学生283編、高校生4編、一般市民3編です。また、内容は調査研究、活動記録、感想文等でした。これらの作品のうち57編を「第13回公害セミナー公募作品集 調べてみよう、身近な環境 — 水・みどり・まち…… —」(公害研資料No.92)にまとめ、セミナー参加者に資料として配布しました。

3. セミナーの開催

(1) 作品発表

渡部允氏(樹かなしん出版)の司会進行により、講演等を交えながら11編の応募作品が発表されました。

発表作品、発表者は次のとおりです。

- ①「鶴見川のプランクトンと水質調査」
県立新栄高等学校生物部
- ②「鴨池公園 夏の水生生物を調べて」
荏田東第一小学校5年 永田晶子、坂井実加
- ③「長津田の井戸をたずねて4日間」
市長津田小学校6年 有田宣人、河原広樹、山田公宏、井上直之
- ④「港北NT地区3号公園内の造成斜面の植物のうつりかわり — 茅中自然の研究・第9報の中から —」
- ⑤「小机の野鳥について」
市立小机小学校5年 新井秀章
- ⑥「ぼくたちの愛鳥活動」
市立帷子小学校6年 布施剛、大久保健二、糸山陽子、末松由香、安達一恵、小島正太郎、福井暁子、

高橋剛、小泉友厚、谷田康太

- ⑦「永谷のちょう」
市立永谷小学校3年 嶋幸子、秋元江理、草野絵美、守永貴文、矢沢正章、矢島怜、塚本威
 - ⑧「緑区新治町一帯のトンボ相について」
焼田理一郎
 - ⑨「川よ、よみ加えれ！」
私立捜真小学校5年 大杉あゆみ
 - ⑩「川からの提言」
鶴見川子ども発見団
 - ⑪「イカダであそぼうよ」
緑区・川を楽しむ会
- (2) 講演
中雄一氏(NHK)により「私たちと地球環境」という題で講演が行われました。

拡散型長期曝露サンプラー

— NO, NO₂, SO₂等同時測定用 —

平野耕一郎*, 前田裕行*, 松田啓吾**

要 旨

種々の大気汚染物質が測定できる可搬型測定器の研究を行う中で、特に、測定手法として拡散型のサンプラーに関して検討してきた。今回、本研究所で新たに開発した拡散型長期曝露用サンプラーについて、大気汚染物質のうち窒素酸化物と硫黄酸化物の測定に関して性能実験した結果、本市の環境大気中の汚染濃度レベルが十分に測定でき、大気汚染常時監視測定の補助として調査地点を多く必要とする汚染分布調査などを検討する上で実用上有用であることが判った。また、捕集エレメントを変えることにより、無機物質及び有機物質を窒素酸化物や硫黄酸化物と同様に測定ができることが推測された。

1. はじめに

本研究所では、従来より種々の大気汚染物質の測定を目的とした可搬型測定器の研究を進めてきた^{1~9)}。特に、拡散型のサンプラーに関する研究の結果、既にNO, NO₂同時測定用サンプラーを開発し、多数測定が必要となる調査において精度のよいデータが簡易な方法で得られることから、窒素酸化物の個人曝露量や道路沿道の窒素酸化物濃度汚染分布調査等において、国や多くの自治体で広く本市のサンプラーが使用されるようになってきている^{16~23)}。

窒素酸化物や硫黄酸化物などの大気汚染物質を測定する拡散型サンプラーには長期曝露用(4~5週間)と短期曝露用(1週間以下、通常8~24時間)の2種類がある。長期曝露用としてはNO₂の測定例では従来より青木式NO₂サンプラーやTEAプレート等^{11, 12, 15)}があり、SO₂の測定例ではPbO₂法等が広く使われている^{12~14)}。また、短期曝露用としてはNO₂の測定例ではバジ型¹⁾の西村式NO₂サンプラーや横浜方式NO_xサンプラー等がある^{7, 8, 10, 12)}。しかし、横浜方式のものを除き、長期・短期用サンプラーともそのほとんどはNO₂の測定例のように単一物質を測定対象としている。そこで、今回、バジ型NO_xサンプラーの測定原理を基に、NO, NO₂及びSO₂などの多成分大気汚染物質が同時に測定でき、30~50日

間の曝露測定ができる拡散型長期曝露サンプラー(L型サンプラー)を開発したので報告する。また、従来から行っている比色計を用いた定量分析法(CA法)に加え、種々の大気汚染物質が分析できるフローインジェクション定量分析法(FIA法)についても検討した。またSO₂についてはイオンクロマトグラフィによる定量分析法(ICA法)について検討したので報告する。

2. サンプラー

2-1 サンプラーの構造

本サンプラーは図1に示すとおりガラス容器の入口にパッキンで上下をはさんだ金網付きキャップをのせ、遮光容器によりガラス容器全体を囲い、固定用ねじ蓋で金網付きキャップと遮光容器を固定した構成である。

ガラス容器(1)は、大気汚染物質を捕集するための捕集容器で、この中に捕集エレメント(7)を入れる。ガラス容器(1)は形状が円筒であり、捕集エレメント(7)との化学反応を避けるために透明または褐色に着色した硬質製のガラスを使用した。固定用ねじ蓋(2)は、ガラス容器(1)、金網付きキャップ(4)、遮光容器(6)を固定させるためのものである。固定用ねじ蓋(2)は金網付きキャップ(4)をサンプラーに固定させるもので、耐薬品性で耐久強度

Diffusional Sampling Devices for Longer-term Integrated Samples and the Simultaneous Determination of NO, NO₂, SO₂ and Others in Ambient Air

*K. Hirano, H. Maeda 横浜市公害研究所,

**K. Matsuda 横浜市公害対策局

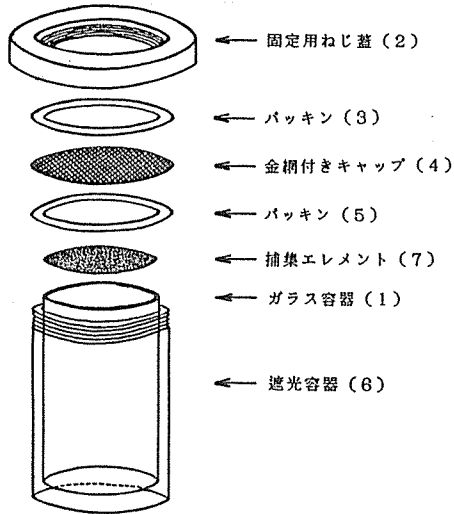


図1 拡散型長期曝露サンプラーの構造図

がある材質の材料として黒色で不透明なジュラコン製のプラスチック材を選び、製作した。パッキン(3, 5)は、ガラス容器(1)、金網付きキャップ(4)、固定用ねじ蓋(2)を密着させるために設けているもので、外気がドラフトシールド部の金網付きキャップ(4)以外からガラス容器(1)内へ流入することを防ぐためである。パッキン(3, 5)はサンプラー内の気密を保たせるためのもので、捕集エレメント(7)との化学反応を避けるために四ふっ化エチレン製(例えば、テフロン)の材料を使用した。金網付きキャップ(4)は、外気の侵入は許すが外気の乱流状態がガラス容器(1)内に及ぶことを防ぐためのディフューザーとして設けたもの(ドラフトシールド)で、一般に市販されている標準節のSUS304ステンレス金網を用いた。したがって、精密な加工を要求する細孔の製作を必要とせず、同時に常に一定した空間容積を確保することができた。また、金網付きキャップは強度をあげるため、金網を重ね合わせ周囲をカシメて用い

た。金網の重ね合わせは、ドラフトシールドの効果を考慮してメッシュの細かいものを上部から順に100×100メッシュ、50×250メッシュ、12×64メッシュと三重に接着し、さらに周囲をカシメることにより接着強度をあげた。遮光容器(6)は、ガラス容器(1)内に入れた捕集エレメントに対する遮光であり、日射の影響を少なくし、またガラス容器(1)の保護も兼ねるように設けたものである。更に遮光容器(6)は、外気が金網付きキャップ(4)以外からガラス容器(1)内に流入するのを防ぐため、固定用ねじ蓋(2)、金網付きキャップ(4)、パッキン(3)及び(5)と密着性を保たせている。この材質の材料として固定用ねじ蓋(2)と同じ耐薬品性で耐久強度があるジュラコン製のプラスチック材を選び、遮光効果をあげるために不透明な黒色のものを用いた。

2-2 サンプラーの特徴

大気汚染物質の測定に用いる曝露用サンプラーは、捕集エレメントを直接空気に曝露させる方法、及び捕集エレメントの前面にディフューザーとして細孔を設けた方法が広く用いられている。

捕集エレメントを直接空気に曝露させる方法では、捕集量は気象条件、特に日射と風速に大きく影響され、測定期間中の大気汚染物質のTWA(時間加重平均濃度)とが必ずしも比例関係にあるとはいえない。

一方、従来のサンプラーの中には、日射の影響について配慮していないものの、風速の影響を少なくするため、捕集エレメントの前面にディフューザーを設け、捕集エレメントを直接空気に曝露させる方法よりも測定精度を向上させているものがある。しかし、ディフューザーの空間容積は常に一定にしないと測定精度に直接影響することから、ディフューザーの細孔加工は精密さを必要とする。

また、従来のサンプラーは、測定対象汚染物質や測定期間の違いによって形状、材質が異なっていた。し

表1 サンプラーの仕様

大きさ(外観)	: 長さ51.2mm, 外形34mm
ガラス容器(1)	: 長さ50mm, 外径30mm, 内径26mm のバイレックス製
固定用ねじ蓋(2)	: 黒色に着色したジュラコン製
パッキン(3), (5)	: テフロン製
金網付きキャップ(4)	: 上方から順に100×100メッシュ, 50×250メッシュ, 12×64メッシュのSUS304ステンレス製金網を三重に接着重ね合せたもの
遮光容器(6)	: 黒色に着色したジュラコン製
捕集エレメント(7)	: セルロート繊維ろ紙(TOYO ROSHI製 No.514A)で直径30mm

たがって、同一の形状及び材質のサンプラーによる多種類の大气汚染物質の測定は不可能であった。

そこで、従来の欠点を改良したサンプラーとして、2-1に示したように不透明な遮光容器により、日射影響を防止し、市販の標準篩の金網を用いて、常に一定した空間容積を確保することができ、更に製作コストも低減できるディフューザーを採り入れた。

また、捕集エレメントを種々用いれば、無機（窒素酸化物、硫黄酸化物等）及び有機（炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類等）の大气汚染物質の測定が可能である。本サンプラーは構造が極めて簡単で強固な材質で作られており、形状及び材質が同一であるために作業上も取扱が簡便になり、分解、洗浄、組立もきわめて容易に行え、また捕集エレメントを交換するだけで何回も反復再使用ができる等の特徴を有している。

3. 実験方法

3-1 NO₂, NO_x

3-1-1 サンプラーの作製

NO₂ 捕集エレメントは、直径26mmのろ紙（東洋No. 514A）にTEA 24.2mgを、NO_x 捕集エレメントは同ろ紙にTEA 24.2mg+PTIO 16mgの混合物を担持させた。NO₂、NO_x測定用にサンプラーを1対用意し、それぞれの捕集エレメントを内径27mm、深さ50mmの円筒捕集部に納め、試料空気の入取れ口に金網付きキャップで開放部を固定した。それをただちにスチロールびん中に入れて密閉保存した。

3-1-2 NO, NO₂ の曝露実験

曝露チャンバーにおいて、NO、NO₂それぞれ3種類の濃度（NO：227ppb、526ppb、903ppb；NO₂：174ppb、270ppb、392ppb）及びNO₂用サンプラーについては4種類の拡散長（ドラフトシールドの下面からの距離：5mm、10mm、25mm、40mm）のものについて、温度20℃、湿度70%の各実験条件下で、3日～12日間曝露して測定した。

また、フィールドの測定局（自排局、一般大気局）においてL型NO_xサンプラーによる2～6週間曝露の測定値と1週間単位の累積値及びザルツマン式NO_x計の累積日平均値との比較測定をした。

3-1-3 NO, NO₂ の分析

(1) 試薬の調整

スルフェニル溶液はスルフェニルアミド（特級）80gをリン酸（特級）200mlと蒸留水約700mlを混合した溶液に溶かし、さらに蒸留水を加えて1000mlにし、冷暗所に保存した。NEDA溶液はN-（1-ナフチ

ル）エチレンジアミン二塩酸塩0.56gを蒸留水100mlに溶かし、冷暗所に保存した。分析時にスルフェニル溶液10容とNEDA溶液1容を混合し、発色試薬とした。

(2) 分析操作

曝露後のNO₂及びNO_x捕集エレメントをピンセットで取り出し、それぞれ50mlの共栓試験管に入れ、蒸留水40mlを加え、室温で30分間放置後、軽く振り混ぜた。NO₂及びNO_x抽出試料溶液（NO₂試料液、NO_x試料液）は、冷暗所で保存した。

NO_x分析用としてNO_x試料液2mlを分取し、20mlの共栓試験管に入れ、さらに蒸留水8mlを加えた。NO₂分析用としてNO₂試料液を4ml分取し、20mlの共栓試験管に入れ、さらに蒸留水6mlを加えた。これらを約4℃に冷却後、発色試薬4mlを加え、速やかに攪はん混合した。冷却したまま30分間放置後、室温に戻し、波長545nmで吸光度を測定した。曝露していないサンプラーについても同様の操作を行い、空試験値を測定した。

また、段階的に調整したNO₂標準液（0～0.8μg NO₂⁻/ml）10mlを正確にとり、発色試薬4mlを加え、同様の発色操作を行い検量線を作成した。

発色後のNO_x試料液は、PTIOと発色剤との反応が経時的に進行するため、吸光度も経時的に上昇する。したがって、検体を一定数ごと（吸光度の測定が30分以内に測定できる検体数）に区分し、発色操作以降の経過時間を各区分とも同一にして分析操作を行った。なお、各区分ごとにNO_xブランク液の吸光度を併せて測定した。

(3) FIA法による分析

フローインジェクション分析装置（東京化成工業製TCI-NOX 1000）の分析条件を表2に示した。

NO₂試料液をサンプル注入口にディスポジンジ（1ml用）で約0.5ml注入後、バルブを廻し試料溶液（100μl）を流路へ送り出し、定量分析した。PTIOを含んでいるNO_x試料液は比色定量時に妨害となるため分析装置に還元カラムをセットし、同様の操作で分析した。

段階的に調整したNO₂⁻標準液（0～0.8μg NO₂⁻/ml）を抽出試料の分析と同様の操作で行い検量線を作成した。分析試料中にPTIOを含まないものと含むものでは検量線の傾きに差があることから、PTIOをNO₂⁻標準液にあらかじめ添加したものを用意し、それぞれの検量線を作成した。

表2 FIAの分析条件

分析装置	東京化成工業製 TCI-NOX 1000
発色試薬溶液	(A液100ml+B液100ml)/蒸留水1000ml A液:(スルファニルアミド(特級)10g+濃塩酸(特級)50ml)/蒸留水1000ml B液:(N-(1-ナフチル)エチレンジアミン二塩酸塩(特級)1g+濃塩酸(特級)50ml)/蒸留水1000ml
キャリアー溶液	(エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム二水塩(特級)0.7g+塩化アンモニウム3g)/蒸留水1000ml ただし、溶液は6N NaOH(特級)でpH8.0~8.5に調節した。
還元カラム	カドミウム-銅還元カラム

3-2 SO₂

3-2-1 サンプラーの作製

SO₂ 捕集エレメントは、NO₂ 用L型サンプラーのNO₂ 捕集エレメント(TEA担持量24.2mg)と同じものを用いた。

3-2-2 SO₂ の曝露実験

曝露チャンバーにおいて、3種類のSO₂ 濃度(107ppb, 208ppb, 309ppb)、4種類の拡散長(ドラフトシールドの下面からの距離:5mm, 10mm, 25mm, 40mm)について、温度20℃、湿度70%の各実験条件下で、3日~12日間曝露して測定した。また、フィールドの測定局(自排局、一般大気局)においても1ヶ月間曝露の測定をした。

3-2-3 SO₂ の分析

曝露したサンプラーから捕集エレメントをピンセットで取り出し、50mlの共栓付き試験管に入れ、蒸留水15mlを加え、室温で30分間放置後、軽く振り混ぜた。抽出液を試験管に5ml分取し、これに過酸化水素水(1.75%溶液)を0.2ml加え、軽く振り混ぜて10分間放置した後、白金線(直径0.1mmφ、長さ2cm)を入れ、10分間程50℃の温水の中に浸し、室温に戻してから表3の分析条件によりイオンクロマトグラフで

SO₄²⁻ を定量分析した。

4. 結果及び考察

4-1 NO, NO₂

① チャンバーでの実験では、NO及びNO₂の曝露時間(週)の捕集量(μg)の関係は、図2及び図3に示すとおりNO、NO₂共に各曝露濃度に対して正比例の直線関係にあった。

② NO及びNO₂の捕集速度と曝露濃度の関係は、図4及び図5に示すとおりNO、NO₂共に正比例の直線関係にあった。また、各拡散長においても同様であった。

したがって、NO濃度C_{NO}及びNO₂濃度C_{NO2}(ppb)は(1)、(2)式によって求められる。

$$C_{NO} = 100 \times \alpha_{NO} \times (W_{NOX} - W_{NO2}) / t \quad (1)$$

$$C_{NO2} = 100 \times \alpha_{NO2} \times W_{NO2} / t \quad (2)$$

ここで、傾き(ppb濃度換算係数)α_{NO}及びα_{NO2}の値(ppb・min・μg⁻¹)は、温度20℃、湿度70%で、拡散長40mmのときα_{NO} = 554、α_{NO2} = 690である。W_{NOX}及びW_{NO2}はNO_x(NO+NO₂)、NO₂捕集量(μg)、t(min)は曝露時間である。

表3 ICAの陰イオン分析条件

Analyser	DIONEX ION CHROMATOGRAPH 10	DIONEX SERIES 4000i
Columns	AG3 guard AS4 separation columns	AS4A separation columns
Flow rate	1.7ml/min	1.7ml/min
Detector range	30uS 10uS	30uS 10uS 1uS
Eluant	1.8mM Na ₂ CO ₃ +1.7mM NaHCO ₃	1.8mM Na ₂ CO ₃ +1.7mM NaHCO ₃
Regenerant	0.025N H ₂ SO ₄	0.025N H ₂ SO ₄
Sample Loop	100ul	100ul

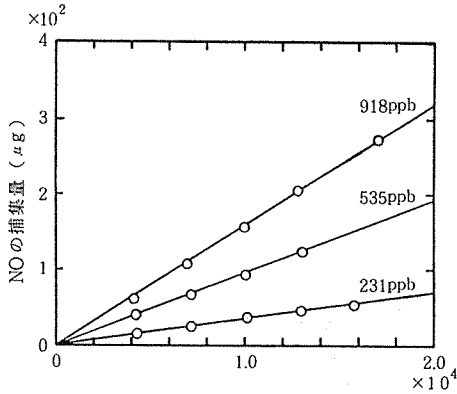


図2 曝露時間とNOの捕集量の関係

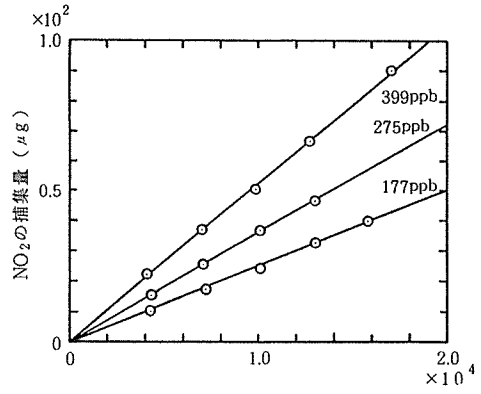


図3 曝露時間とNO₂の捕集量の関係

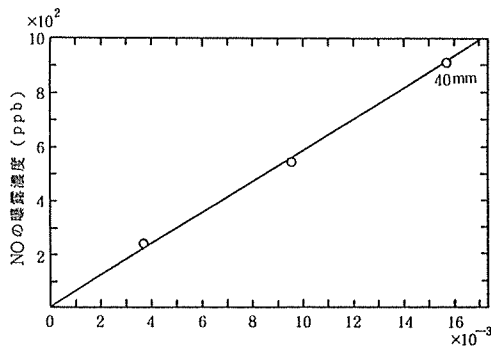


図4 NOの捕集速度と曝露濃度の関係

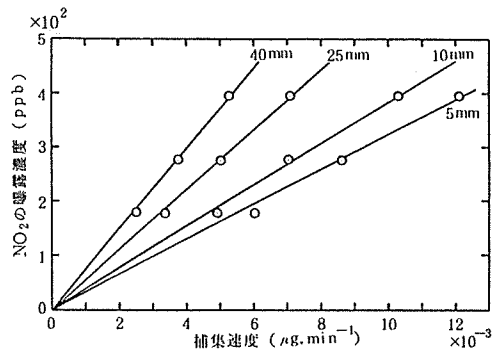


図5 NO₂の捕集速度と曝露濃度の関係

③ NO₂用L型サンプラーにおいて、拡散長(mm)と単位濃度当りの捕集速度(μg・ppb⁻¹・min⁻¹)の関係は図6に示すとおり反比例の関係にあった。

④ L型サンプラーによるフィールド測定の結果、1週間単位のNO及びNO₂の累積捕集量と1～6週間連続測定値の関係については図7及び図8に示すとおり、自排及び一般大気測定局のそれぞれにおいて1週間曝露濃度値の累積値と2～6週間連続測定値はNO、NO₂共によい一致がみられた。

⑤ 常時監視測定局において並行測定したL型サンプラーの時間加重平均濃度とザルツマン式NO_x計の日平均濃度の関係を図9及び図10に示した。ザルツマン式NO_x計の測定値とL型サンプラーの測定値はNO及びNO₂のそれぞれの相関係数が0.986、0.960と共に高い相関関係にあることが認められた。したがって、フィールドにおいてL型サンプラーは1カ月間の長期曝露測定に十分使用できることが判った。

⑥ 拡散型曝露サンプラーを用いた測定においては、野外に長期間曝露するとNO₂の捕集量が予測量より低くなり、その結果、ザルツマン式NO_x計等の他の測定法との比較において相関関係が悪かった。そこで、

従来のサンプラーは遮光についてあまり配慮がされていなかったことから、捕集量を低下させる原因として日射の影響が考えられた。

この日射の影響を実験した結果が表4であり、L型

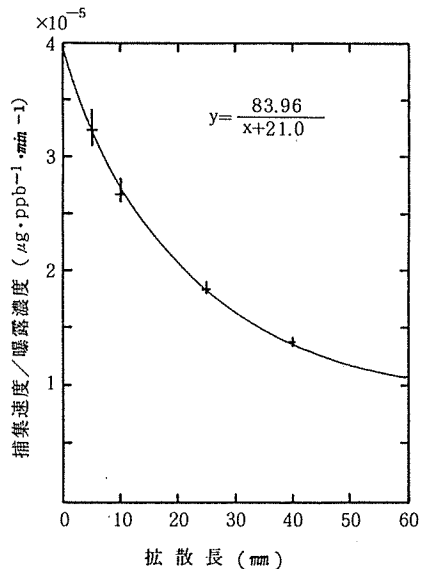


図6 拡散長と単位濃度当りの捕集速度の関係

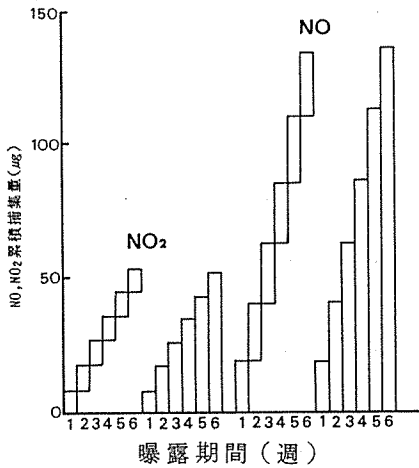


図7 NO及びNO₂の累積捕集量と連続測定値の関係 (自排測定局)

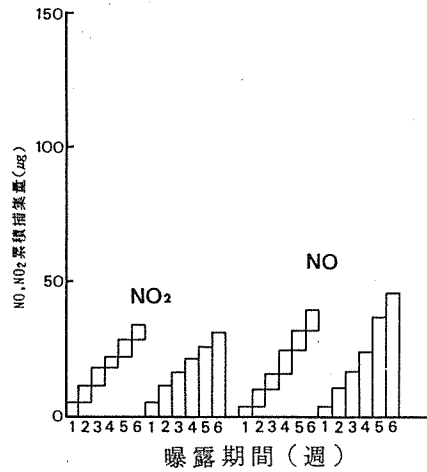


図8 NO及びNO₂の累積捕集量と連続測定値の関係 (一般大気測定局)

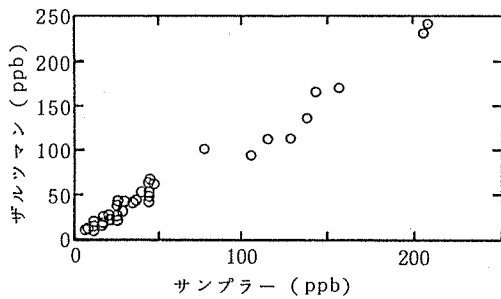


図9 L型サンプラーとガルツマン式NO_x計との測定値の関係 (NO)

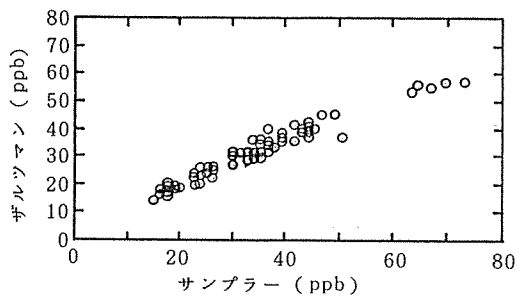


図10 L型サンプラーとガルツマン式NO_x計との測定値の関係 (NO₂)

NO_x サンプラーのガラス容器を遮光しなかったものはしたものに比べ、NO_x で0.4~6.3%、NO₂ で4.8~9.6%の捕集量の低下が認められ、特にNO₂ の捕集において影響が顕著に見られた。更に表5の実験結果に示すようにNO₂ の捕集量はサンプラーに当る日射の状況によっても大きく左右される。したがって、NO₂ の捕集量の低下や担持試薬の劣化防止のためにも、捕集エレメントが納められているガラス容器は遮光が絶対必要となる。

⑦ NO_x 試料液とNO₂ 試料液のそれぞれをCA法とFIA法で分析した結果、両者の分析値は図11に示

すとおりよく一致していた。したがって、一般にNO₂ 試料液等の分析に広く使われているCA法と同様にFIA法も十分使用できることが判った。

4-2 SO₂

① チャンバーでの実験では、SO₂ の累積捕集量(μg)と曝露時間(min)との関係は、図12に示すとおりSO₂ のそれぞれの曝露濃度に対して正比例の直線関係にあった。

② 捕集速度とSO₂ 濃度の関係は、図13に示すとおりそれぞれの拡散長とも正比例の直線関係にあった。

したがって、SO₂ 濃度C_{so2} (ppb)は(3)式に

表 4 ガラス容器の遮光実験結果

測定場所	NO _x の吸光度		B/A	NO ₂ の吸光度		B/A
	A	B		A	B	
HR	0.224	0.223	0.996	0.145	0.138	0.952
TR	0.239	0.224	0.937	—	—	—
YS	—	—	—	0.135	0.122	0.904

注) A: 遮光試料, B: 非遮光試料

表 5 種々の設置場所におけるガラス容器の遮光実験結果

測定場所	設置環境	NO ₂ の吸光度		B/A
		A	B	
屋上の手すり	床が緑色	0.328	0.258	0.787
屋上の壁面	床, 壁面が白色	0.330	0.215	0.652
庭の木立	木陰	0.309	0.299	0.968
フェンス	地面が芝	0.340	0.286	0.841
コンテナの屋根	屋根が白色	0.338	0.264	0.781

注) A: 遮光試料, B: 非遮光試料

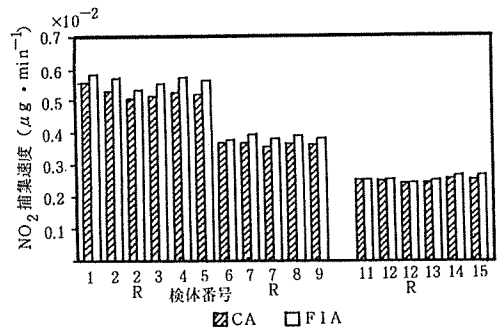
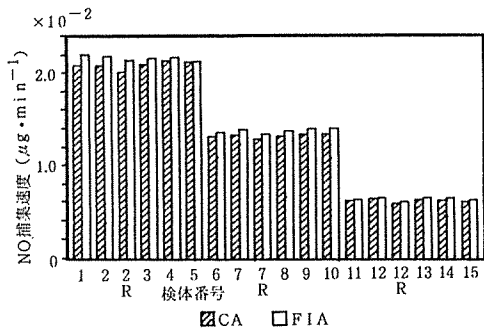


図11 CA法とFIA法の分析値の比較

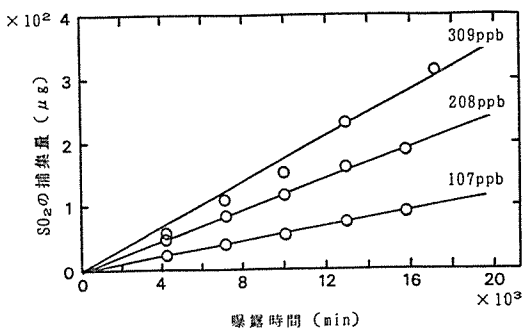


図12 曝露時間と捕集量の関係

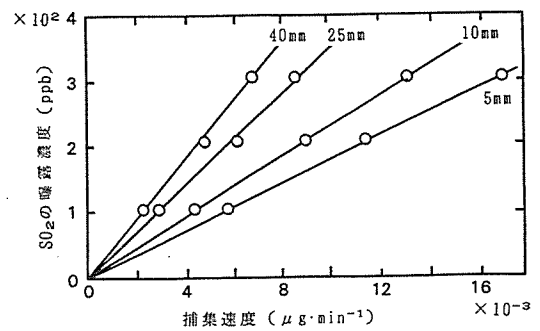


図13 捕集速度と曝露濃度の関係

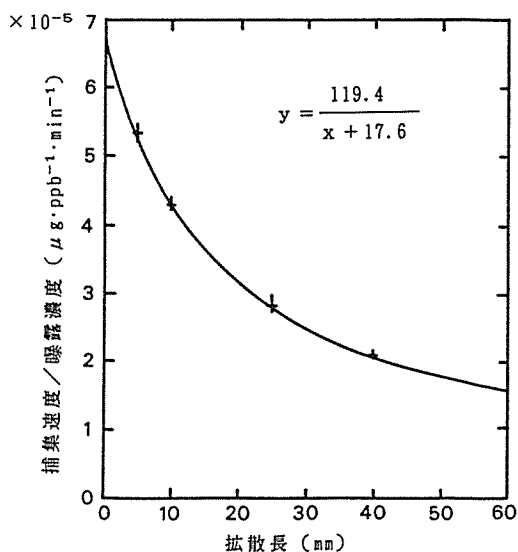


図14 拡散長と単位濃度当りの捕集速度の関係

よって求められる。

$$C_{SO_2} = 100 \times \alpha_{SO_2} \times W_{SO_2} / t \quad (3)$$

ここで、傾き (ppb濃度換算係数) α_{SO_2} の値 (ppb·min· μg^{-1}) は、温度20℃、湿度70%で、拡散長5mmのとき186、拡散長10mmのとき232である。 W_{SO_2} は SO_2 捕集量 (μg)、 t (min) は曝露時間である。

③ 拡散長 (mm) と単位濃度当りの捕集速度 ($\mu\text{g} \cdot \text{ppb}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) との関係は図14に示すとおり反比例の関係にあった。

④ SO_2 の低濃度 (10 ppm 以下) 地域において拡散長50mmのサンプラーを用いて1ヶ月間曝露測定した時、表6に示すように SO_2 捕集量は10 μg 以下と少なかったが、分析時にイオンクロマトグラフの分析レンジを1 μS と感度を高くすることにより、低濃度の

試料についても分析が可能であった。一方、拡散長5mmのサンプラーを用いた場合、表7に示すように、5 ppb 程度の SO_2 濃度の地域で曝露測定した試料であっても10 μg の SO_2 捕集量があり、精度の高い分析が可能であった。したがって、イオンクロマトグラフにおいて高感度分析をするか、サンプラーの拡散長を短いものにして測定すれば、一般環境大気において NO 、 NO_2 の測定と同時に並行して1ヶ月間の SO_2 曝露測定が十分できることが判った。

4-3 ppb濃度換算係数 α の求め方

バームス管のようにディフューザーが直管形であるものや横浜式 NO_x サンプラーのようにディフューザーが細孔で精密に加工されたものでは拡散長が直接計測できるため、ppb濃度換算係数 α は(4)式より算出できる。

$$\alpha = (1/60) \cdot (1/f) \cdot (1/k) \cdot (L/A) \cdot (V/M) \cdot 10 \quad (4)$$

ただし、 f は捕集された NO (gas)、 NO_2 (gas) を蒸留水で抽出したとき、溶液中に生成する NO_2 量を示す係数、 k は分子拡散係数 (cm^2/sec)、 A は捕集部の有効拡散面積 (cm^2)、 L は拡散長 (cm)、 M は1モルのガス重量 (g)、 V は1モルのガス容量 (l) である。

しかし、ディフューザーにフィルターや金網等を用いたサンプラーでは拡散長が直接計測できないため、(4)式より α 値を求められない。そこで、通常、測定対象となる大気汚染物質ごとに曝露実験をし、(5)式より α 値を求める。

$$\alpha = C \cdot t / W \quad (5)$$

ただし、 C はガス濃度 (ppb)、 t は捕集時間 (min)、 W は捕集量 (ng) である。

表6 フィールドにおける SO_2 濃度測定結果

(拡散長50mm, 抽出液量40mm, 分析レンジ1 μS)

測定時期	測定場所	曝露時間 (min)	SO_2 捕集量 (μg)	SO_2 濃度 (ppb)		計測差
				サンプラー	自動計測器	
8月	YS	49001	1.00	1	7	6
	HR	48999	5.01	6	6	0
	NB	48988	4.04	5	13	8
	TR	48994	21.56	24	17	7
12月	YS	41776	1.78	2	12	10
	HR	41780	7.70	10	13	3
	NB	41760	7.54	10	16	6
	TR	41776	21.27	28	27	-1

注) 計測差 = サンプラーの測定値 - 自動計測器の測定値

表7 フィールドにおけるSO₂濃度測定結果
(拡散長5mm, 抽出液量15mm, 分析レンジ10μS)

測定 時期	測定 場所	曝露時間 (min)	SO ₂ 捕集量 (μg)	SO ₂ 濃度(ppb)		計測差
				サンプラー	自動計測器	
1月	HIM	47538	17.91	7	14	7
	NG	47553	11.95	5	11	6
	IG	47542	20.54	8	10	2
	MS	47510	10.01	4	9	5
	GM	47505	10.25	4	9	5
	YS	47495	11.52	5	11	6
	HR	47525	6.83	3	13	10
	NB	47505	11.39	5	14	9
	TR	44610	17.04	7	12	5
	KN	44648	18.09	8	10	2
	SK	44632	14.11	6	10	4
	KH	44648	15.17	6	9	3
	TD	47514	11.47	5	10	5
	TG	45984	11.53	5	8	3

注) 計測差=サンプラーの測定値-自動計測器の測定値

一方、ディフューザーにフィルターや金網等を用いたサンプラーにおいても、ドラフトシールド部(フィルターの下部)からの拡散長を変えて曝露実験すれば、図6、図14の結果より直管形のサンプラーと等価となる仮想拡散長が求められる。したがって、拡散長が直接計測できないサンプラーに対しては、本実験のようにディフューザーと拡散長の関係を調べ、それに対する仮想拡散長を一度求めれば、(1)式より測定対象となるα値が算出できる。

5. まとめ

今回、開発した拡散型長期曝露用サンプラーについて窒素酸化物と硫酸酸化物に関して検討した結果、本サンプラーは本市の環境大気中の汚染濃度レベルを十分に測定でき、大気汚染常時監視の補助測定法として実用上有用であることが判った。本サンプラーは、捕集エレメントを変えることにより、任意の期間の無機物質及び有機物質を窒素酸化物や硫酸酸化物と同様に測定ができることから、これらの大気汚染物質にも適用でき、さらに多数設置が可能で、生活の場における大気汚染状況も容易に測定ができる等の特徴を有することから、今後、他の大気汚染物質についてもその性

能を確認する予定である。

文 献

- 1) 前田裕行, 平野耕一郎: NO, NO₂同時測定用個人サンプラーの開発, 横浜市公害研究所報, 6, 23 (1981)
- 2) 前田裕行, 平野耕一郎: NO, NO₂同時測定用パーソナルサンプラーの検討, 第22回大気汚染学会講演要旨集, 497 (1981)
- 3) 平野耕一郎, 前田裕行: NO, NO₂個人サンプラーに対する温湿度の影響と補正方法について, 横浜市公害研究所報, 8, 13 (1983), 第23回大気汚染学会講演要旨集, 456 (1983)
- 4) 平野耕一郎, 前田裕行, 石井哲夫: PTIOをNO酸化剤としたNO, NO₂同時測定用個人サンプラー, 第25回大気汚染学会講演要旨集, 437 (1984)
- 5) 平野耕一郎, 前田裕行: 分子拡散法によるNO, NO₂同時測定, 第26回大気汚染学会講演要旨集, 195 (1985)
- 6) 平野耕一郎, 前田裕行, 松田啓吾: 長期曝露型NO, NO₂同時測定用サンプラーの試作, 第28回大気汚染学会講演要旨集, 526 (1987)

- 7) 平野耕一郎, 前田裕行, 石井哲夫, 米山悦夫: NO, NO₂の簡易測定法, 分子拡散法によるNO, NO₂同時測定, 環境と測定技術, 12(12), 32 (1985)
- 8) 前田裕行, 平野耕一郎: 活性炭フェルトを用いた環境大気中有機塩素ガスサンプラーの検討, 第28回大気汚染学会講演要旨集, 527(1987)
- 9) 松田啓吾, 平野耕一郎, 前田裕行: 長期曝露型NO_x サンプラー(NO, NO₂同時測定用)について, 第29回大気汚染学会講演要旨集, 580(1988)
- 10) 柳沢幸雄, 西村肇: 生活環境中濃度測定用NO₂ パーソナルサンプラー, 大気汚染学会誌, 15(8), 316(1980)
- 11) 青木一幸: 分子拡散を利用したサンプリング法について, NO₂ 測定への応用, 第19回大気汚染学会講演要旨集, 250(1978)., 第20回大気汚染学会講演要旨集, 481(1979)
- 12) 阿相敏明, 金子幹宏, 中沢裕之, 鈴木澄子, 藤田昌彦, 田口信夫, 西島基弘: 環境大気中のSO₂ 測定用パーソナルサンプラーの開発, 第28回大気汚染学会講演要旨集, 525(1987)., 第29回大気汚染学会講演要旨集, 581(1988)
- 13) 松本光弘, 溝口次夫: トリエタノールアミン円筒ろ紙法による大気中の二酸化硫黄および二酸化窒素の簡易同時測定法, 大気汚染学会誌, 23(2), 85(1988)
- 14) 多田納力, 山田幸祐, 田中文雄, 中尾允: TEA円筒ろ紙法による硫黄酸化物の測定, 第30回大気汚染学会講演要旨集, 462(1989)
- 15) 日高正, 遠藤篤志, 湯浅千弘, 佐川直史: 長期曝露型NO₂ 簡易モニターの検討, 第30回大気汚染学会講演要旨集, 450(1989)
- 16) 平野耕一郎, 前田裕行, 中村貢, 米山悦夫: 生活環境のNO, NO₂と個人曝露量との関係, 横浜市公害研究所報, 6, 35(1981)., 第22回大気汚染学会講演要旨集, 427(1981)
- 17) 福村勝人: チベツトラサの窒素酸化物濃度の研究, 神奈川県医師会報, No.370, 76(1982)
- 18) 平野耕一郎, 前田裕行, 石井哲夫, 米山悦夫: 小型NO_x サンプラーによる常時監視測定局周辺の濃度分布調査, 第26回大気汚染学会講演要旨集, 817(1985)
- 19) 前田裕行, 平野耕一郎, 石井哲夫, 米山悦夫: 小型NO_x サンプラーによる道路沿道の窒素酸化物濃度, 第26回大気汚染学会講演要旨集, 818(1985)
- 20) 平野耕一郎ほか: NO_x サンプラーによる道路周辺濃度分布調査(Ⅰ)一窒素酸化物発生量と周辺地域への汚染寄与一, 第26回大気汚染学会講演要旨集, 822(1985)
- 21) 吉田美登利ほか: NO_x サンプラーによる道路周辺濃度分布調査(Ⅱ)一直角風, 平行風時における濃度分布, 第26回大気汚染学会講演要旨集, 823(1985)
- 22) 阿相敏明ほか: NO_x サンプラーによる道路周辺濃度分布調査(Ⅲ)一防音壁周辺の濃度立体分布, 第26回大気汚染学会講演要旨集, 824(1985)
- 23) 相原敬次, 大道章一, 篠崎光夫, 古川昭雄, 戸塚績: 樹木による大気浄化能生の実態調査(公園における窒素酸化物濃度), 第26回大気汚染学会講演要旨集, 457(1985)

拡散型長期曝露サンプラーによるフロン類・ 有機塩素化合物の測定法（第1報）

前田裕行^{*}，平野耕一郎^{*}，松田啓吾^{**}

要 旨

環境大気中のフロン類・有機塩素系ガスの平均濃度（1ヶ月）をモニターする方法として、捕集エレメントに活性炭吸着剤を用いた分子拡散の原理を応用した簡便な有機ガスサンプラーを試作した。これを用いてフロン類・有機塩素化合物の溶媒抽出特性を調べ、さらに暴露チャンバー及び環境大気での捕集試験を行い、実用性を検討した。その結果、本測定方法は、動力を用いず、測定場所にサンプラーを設置することによって対象化学物質の活性炭吸着量をECD-GC分析するだけで、実験によってあらかじめ求めた各物質の捕集係数から、簡便にフロン類・有機塩素系物質の1ヶ月積算加重平均濃度を調査することが可能であり、多数地点で簡便に環境濃度の推移を調査するうえで有効な測定方法であることが判明したので報告する。

1. はじめに

近年、科学技術の進展に伴い、産業構造も変化し、使用される化学物質の質、量とも多様化してきている。とりわけマイクロエレクトロニクス分野等のいわゆる先端技術産業では金属洗浄剤としてフロン（フルオロカーボン）類、一般洗浄剤として低級有機塩素化合物が広く用いられ、環境大気にも排出されている。このうち、フロン類は成層圏オゾンを破壊し地球の温暖化や生態系への悪影響を与えるなど地球環境へのさまざまな影響が指摘されている¹⁾。他方、低級有機塩素化合物は直接生物に対して有害性がある化学物質であり、発ガン性のあることも指摘されている²⁾。

地球環境への影響に関するフロン濃度測定については、日本各地または北海道で1979年から現在まで経年変化を精密に実施されており、また、ゾンデを用いて成層圏大気中の濃度が調査されてきている^{1), 3)}。

一般に用いられている濃度測定方法は、試料採取容器に真空にした清浄なステンレス容器を用い、バルブを開くことにより空気を採取する⁴⁾。分析にはECD-ガスクロマトグラフを用い、試料ガスを低温濃縮した後、加熱導入する等かなり煩雑な操作を必要とする。また、分析にGC-MS（ガスクロマトグラフィーマ

ススペクトメトリー）法のSIM（Single ion mode）を使用する場合^{5), 6)}もある。いずれにしても多くの場合、採取する環境大気はいわゆるバックグラウンド地域であるため濃度変動が少なく、真空容器での瞬間的な採取時間で充分精度良い試料採取ができる。

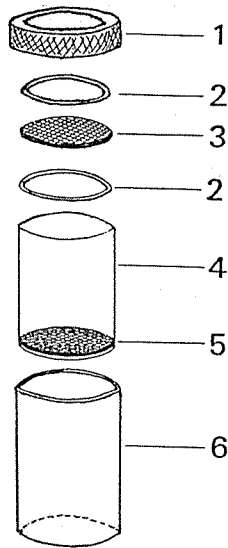
一方、大気中有機塩素系物質の測定では作業環境測定用の市販の拡散型サンプラーを用いることも可能であり、各種のサンプラー^{7, 8, 9, 10)}が市販されている。これを用いた測定の報告^{11, 12)}があるが、フロン類の測定も併せて1ヶ月の長期にわたる捕集は困難と思われる。また、活性炭管にポンプを用いて大気を捕集し長期間モニタリングする方法¹³⁾もあるが、動力を用いるため多数地点で簡便にモニターするには問題もある。

一般に、環境大気中でフロン類、有機塩素化合物の存在量を把握し、それらの平面及び立体分布あるいは季節的な濃度変化を明らかにし、濃度評価することは削減対策上重要なことである。しかしそれらの濃度の時刻変動は大きいと考えられる。したがって経時的に環境濃度の推移を調査してゆくためには瞬間的に試料を採取する方法では非常に多数の試料検体を連続して採取しなくてはならず、真空容器で瞬間的に試料採取

Measurement for Halocarbons by Passive Sampling Device for long-term

^{*}Hiroyuki Maeda, ^{*}Koichiro Hirano 横浜市公害研究所大気部門

^{**}Keigo Matsuda 横浜市公害対策局大気課



- 1 保護ケース（穴あき蓋）
- 2 テフロンパッキン
- 3 ドラフトシールド（SUS 304 張り合わせ）
外径28mm
- 4 試料容器（ガラス製BC管）
拡散長45mm, 拡散面積26mm
- 5 活性炭捕集エレメント
活性炭フェルト, ヤンガラ活性炭
- 6 保護ケース（本体）

図-1 積算暴露型フロン・有機塩素化合物
サンプラー

する方法を適用することは難しい。そこで、本報告では、ある一定期間（例えば1週間または1ヶ月間）の平均的濃度を把握・評価できる方法として分子拡散の原理を利用したサンプラーで目的成分のガスを一定期間吸着捕集し、その平均捕集量を分析することによって時間加重平均濃度を求めることは、有効な測定方法のうちの一つであると考えられる。

従来から、このようなサンプラーを用いる方法は産業衛生及び労働衛生分野で用いられている¹⁴⁾が、この分野では多種類の有機ガス成分に対応するため、一般に活性炭で吸着捕集した成分を二硫化炭素（CS₂）で抽出しFIDガスクロマトグラフ法で分析する方法がとられている。この方法で一般大気環境濃度を測定する場合、作業環境濃度に比べて低濃度であり、吸着捕集量が少ないため十分な感度でFID分析することは困難となる。また、活性炭チューブにポンプを用いて大気を吸引する場合、動力が必要となる。しかし、分析目的成分を有機塩素系物質に限り、抽出成分の分析にECD-ガスクロマトグラフ法を用いると高感度にモニターすることが可能となると考えられた¹⁵⁾。そこで活性炭を吸着剤に用いたパッシブサンプラーを試

表-1 試験検討に使用した活性炭の種類と吸着特性

KFフェルト		製造メーカー：東洋紡績(株)		
種類	目付 (g/m ²)	かさ密度 (g/m ²)	ベンゼン 吸着能 (wt%)	繊維表面積 (m ² /g)
KF-1000	270~310	0.045	30~35	950~1050
KF-1500	180~220	0.045	45~50	1400~1450
KF-1500L	90~110	0.045	45~50	1400~1450
KF-1600	150~180	0.045	53~58	1500~1550

ヤンガラ活性炭		製造メーカー：北越炭素(株)	
種類	ヨウ素吸着量	メチレンブルー 吸着量	ベンゼン吸着能 (wt%)
低活性度	1009	125	28.7
中活性度	1085	160	34.9
高活性度	1125	200	34.5

表-2 ガスクロマトグラフ分析条件

検出器	ECD
機種	島津GC-14A
カラム	25m×0.32mm Chemical Bonded Fused Silica Capillary Column CP-Sil 5CB (5.0μm)
カラム温度	初期温度 50℃ 初期時間 1min 昇温速度 12℃/min 最終温度 120℃/min

作し、これを用いてフロン類・有機塩素化合物の溶媒抽出特性を調べた。さらに暴露チャンバー及び環境大気での捕集試験を行い、長期間（1ヶ月間）の平均濃度を計測する実用性を検討したのでその結果を報告する。

2. ガスサンプラー

サンプラーの本体は、図-1に示すように上部にステンレス金網をかぶせた円筒形のガラス製捕集管で外側をプラスチックで保護した形状となっており、本市の松田ら¹⁶⁾が第29回大気汚染学会で発表した拡散型サンプラーと同じものを用いた。ここでは捕集エレメントとして14.5mmφに打ち抜いた活性炭フェルト4種類（東洋紡 KF-フェルト F-1600, F-1000, F-1500, F-1500L）及び粒状ヤンガラ活性炭3種類（活性度の異なる活性炭1φをそれぞれサンプラーに装填）を用いた。表-1に捕集エレメントに用いた活性炭の種類とその規格を示した。な

お、実験に供する活性炭は260℃で窒素気流中で一昼夜クリーンアップし、気密状態で保存したものをを用いた。

3. 活性炭(フェルト及び粒状)に吸着されたフロン類・有機塩素系物質の分析方法

ガスを捕集したサンプラーから活性炭フェルトをビンセットを用いて取り出し、(粒状ヤシガラ活性炭の場合は捕集容器を傾けて取り出す。)20ml容器の栓付き試薬ビンに入れた。これに抽出溶媒としてn-ヘキサン(和光純薬工業製、水質試験用)4または8mlを加え、時々振りまぜながら約30分間抽出した。抽出液の1~2μlをECDガスクロマトグラフへ注入し、そのクロマトグラフから吸着捕集量を求めた。ガスクロマトグラフ条件を表-2に示した。

4. 検討結果及び考察

4-1 吸着特性試験

(1) 相平衡法による活性炭エレメントの抽出率

活性炭に抽出溶媒を加えて吸着成分を浸出させる場合、吸着量の全量は溶媒相に移らず活性炭の吸着相と溶媒相の間で平衡状態となる。そこで混合標準液に清浄なエレメントを浸し、時々振りまぜながら30分間平衡状態となるように放置した。その溶液部分を分析し、これと元の標準液の分析値から抽出率を求めた。その結果を表-3に示す。ここで100%以上の値もややみられるが、これらは活性炭からブランクとして分離した量加わったか分析時のばらつきによると考えられる。フェルトの抽出率は、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンが65~85%とやや低い値がみられていた

表-3 相平衡法による各活性炭の抽出率

活性炭種類	フロン・低級有機塩素系物質名					
	フロン-11	フロン-113	1,1,1-トリクロロエタン	四塩化炭素	トリクロロエチレン	テトラクロロエチレン
KF-1000	103	98	92	92	67	65
KF-1500	87	72	86	90	79	85
KF-1500L	90	97	79	85	78	77
KF-1600	104	101	98	103	92	90
ヤシガラ(低)	90	88	86	66	4	3
ヤシガラ(中)	85	106	81	20	1	3
ヤシガラ(高)	80	108	82	49	6	4

単位: % 溶媒: n-ヘキサン
各成分濃度: 0.05~0.19 ng/μl

が、全体的には各成分とも平均約80%以上の抽出率が得られた。なかでもKF-1600は全ての成分で90%以上の抽出率であった。

一方、ヤシガラ活性炭では、フロン類、1,1,1-トリクロロエタンで80%以上の抽出率が得られたものの四塩化炭素では20~66%、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンでは数%程度と非常に低い結果であった。

(2) 捕集エレメントの捕集量(ng)とチャンバー暴露の時間加重濃度(ppb×min)との関係

標準ガスは希釈システム¹⁷⁾を用いて質量流量式希釈混合法によりフロン-11、フロン-113、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンのそれぞれの高圧ポンプ入り標準ガス(住友精化製10~50 ppm/N₂)をゼロ空気(住友精化製ZERO-A)で希釈混合し、流量1 L/minで40~100 ppb のガスを混合調整したものを用い、これを暴露チャンバー(容量10L、一部供給・排気型循環式、ガス温度20℃)に導いた。この中に、前述の相平衡実験結果から各成分の抽出率が最も高かった活性炭フェルトKF-1600を装填したサンプラーを入れ、約1~15時間の範囲内で希釈標準ガスに暴露した。その結果 図-2に示すように活性炭の全捕集量(ng)と時間加重濃度(ppb×min)の関係は各物質とも直線関係が認められ、本サンプラーはppbオーダーに存在する有機塩素系物質の1ヶ月加重濃度の範囲までは直線的に捕集する特性をもつと考えられた。

(3) 環境濃度の算出方法

(2)の実験結果から求めた各物質についての傾き(捕集係数)をK(ng・ppb⁻¹・min⁻¹)とすると、次式により平均濃度C(ppb)が求まる。

$$C = \{Q / (K \times t)\} \times \{(273 + T) / 293\} \quad (1)$$

ここで、Q: 活性炭エレメントの捕集量(ng)

T: 1ヶ月平均気温(℃) t: 暴露時間(min)

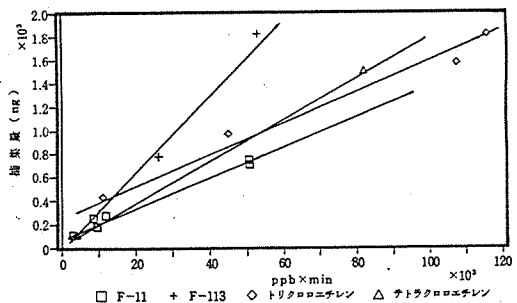


図-2 捕集量(ng)と時間加重濃度(ppb×min)の関係

(4) 暴露実験結果から求めた捕集係数K ($ng \cdot ppb^{-1} min^{-1}$)と理論計算値との比較

物質はサンプラー上端の金網部分(ドラフトシールド)を通過し、活性炭捕集エレメントに向かって移動する。空気の乱流影響や拡散抵抗等が無い理想的な状態を仮定すると次式で示されるように単位時間当りの物質移動量は物質濃度に比例する。(FICKの拡散第一則)

$$Q/t = (D \times A / Z) \times C \dots\dots\dots (2)$$

[Q:物質移動量(ng) t:時間(min) A:拡散面積(cm^2) Z:拡散長(cm) C:物質濃度(ng/cm^3)]

これより、物質移動量Q(ng)とガス濃度C(ppb)及び時間t(min)との積(時間加重濃度 $C \times t$)との関係は次式で示される。

$$Q = \{ (R \times f \times M \times 273) / (22.4 \times 10^3) \times (273 + T) \} \times C \times t \dots\dots\dots (3)$$

ここで{ }内の項はサンプラーの形状及び物質の種類で決まる定数で図2のグラフの各々の傾き(捕集係数)に相当する。

[R: $D \times A / Z$ サンプリングレート (cm^3/min)
T: 温度($^{\circ}C$) f: 抽出率 M: 分子量]

実験結果から得られた捕集係数(回帰式の傾き)と理論式(2)の定数項を比較したものを表-4に示した。実験値は理論値に対し各物質とも約60~70%となった。この原因は、主に乱流拡散を防ぐ目的でサンプラー上部に装着しているドラフトシールドの抵抗によるものであると考えられる。他に理論計算に使用した拡散係数やサンプラー内部の拡散抵抗も寄与していると思われるが実験誤差も含まれており今後さらに検討する必要がある。

(5) 測定可能な最低濃度

クリーンアップ後の捕集エレメントを十分に深さのあるガラス製密栓容器(100ml容量共栓比色管)に入れて1ヶ月間保存した活性炭エレメントのブランク値は各物質とも数 ng 以下であった。前述の実測の捕集係数Kを用いて1ヶ月間(43200 min)平均濃度(ppb)に換算すると各成分とも約0.01 ppbとなる。

4-2 フィールド試験

(1) フィールド測定におけるシェルターの効果

一般環境大気での測定は風雨からサンプラーを保護するために図-3に示すようなステンレス製のシェルターを測定場所の建物屋上のフェンス等に固定し、その中にサンプラー本体をセットする。また、サンプラーの設置交換場所までの移動及び保存に際しては密栓の

できるスチロール瓶に入れておく。

シェルターを用いることによる風の遮へい効果を調べるため、小型ブロー(日本ブロー機TB-2100)により風速3.0~12.0 m/min の範囲内でシェルターに吹きつけ、シェルターのまわりの各部に差圧式小型風速計(AInor社製Series 6000P)のプロブを

表-4 実験結果から得られた回帰式の傾き(捕集係数K)と理論式(2)の定数項(理論K)の比較

物質名	理論からのK	実験からのK	実験/理論
F-11	0.0198	0.0147	0.75
トリクロロエチレン	0.0249	0.0158	0.63
テトラクロロエチレン	0.0272	0.0184	0.68

表-5 サンプラーをシェルター(長期暴露型サンプラー専用, SUS製)内部にセットした場合の風の影響

風速 (m/sec) (シェルター外側の風速)		3.0	3.5	5.0	8.0	12.0
		(シェルター内部中央部の風速)				
風の方向	シェルターに対し 真下から	1.5	2.0	3.0	4.0	6.5
	真横から	0	0	0	0	0
	斜め	(真下からの約0~1/2程度)				

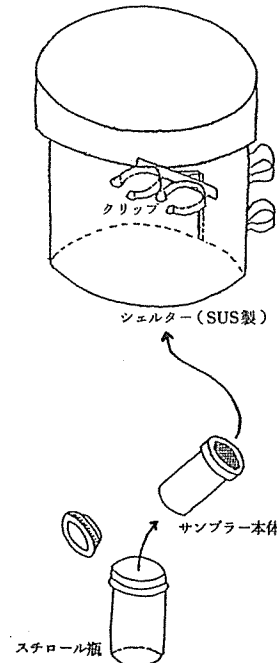


図-3 シェルター及び密栓容器(スチロール瓶)

差入れて各部の風速を測定した。その結果を表-4に示した。これより、シェルターに対し真横からの風はほとんど内部に影響を及ぼさないが、真下からの風では約1/2程度に減少する。また、斜めからの風を受けた時のシェルター内部の風速は真下からの1/2以下となる。このことから一般に斜め風が多いとすると、サンプラーを設置するシェルターの内部では風速が約1/4程度に減少されることが判った。

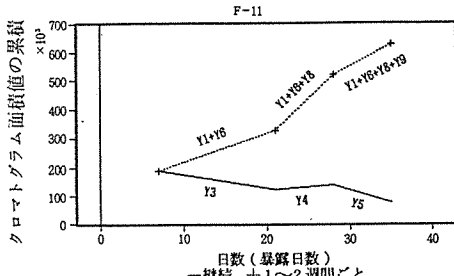


図-5 1または2週間測定 of 累積値と継続測定値

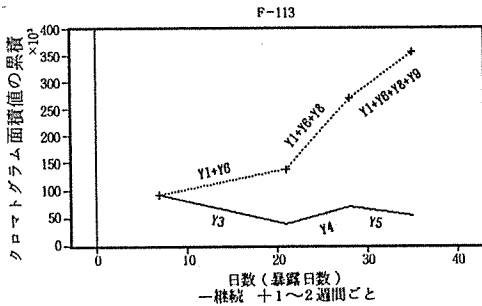


図-6 1または2週間測定 of 累積値と継続測定値

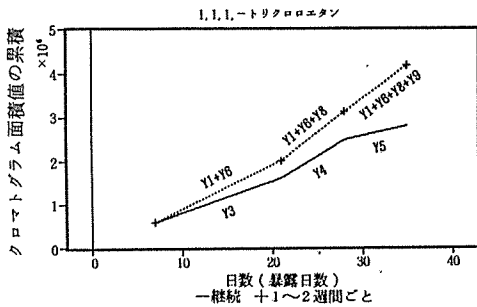


図-7 1または2週間測定 of 累積値と継続測定値

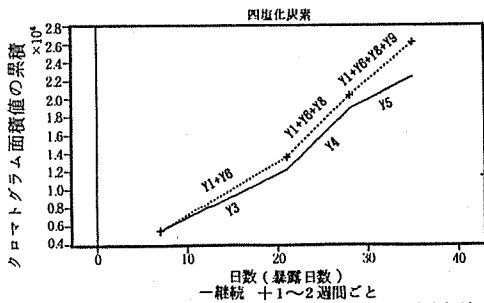


図-8 1または2週間測定 of 累積値と継続測定値

(2) サンプラーの長時間捕集量の累積性(活性炭フェルトを用いた場合)

実際の気象環境においてサンプラーに吸着捕集された成分が長時間にわたって保持され、吸着量の時間積算性があるかどうかを活性炭フェルトKF-1600を

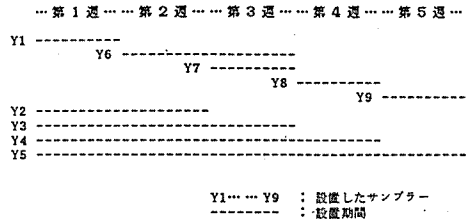


図-4 サンプラーによる捕集量の時間累積性試験タイムシーケンス

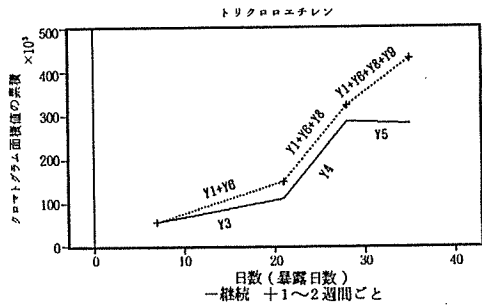


図-9 1または2週間測定 of 累積値と継続測定値

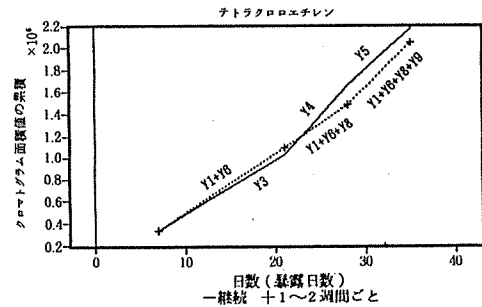


図-10 1または2週間測定 of 累積値と継続測定値

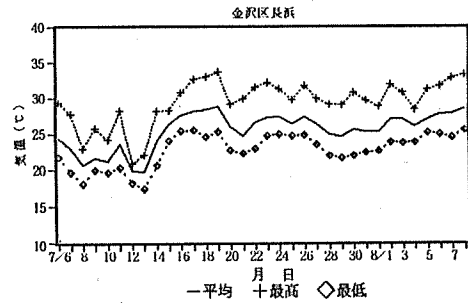


図-11 実験期間中の温度変化

用いて図-4に示すタイムシーケンスで5週間試験調査した。その結果を1週間ごとの測定と継続測定と比較して物質別に図-5~10に示した。フロン-11とフロン-113は累積性が認められない。一方、有機塩素系物質では、1,1,1-トリクロロエタンについて継続測定値が1週間累積値よりもやや低くなっているが、それ以外の物質では比較的一致していた。したがっておおむね1ヶ月程度の累積性はあると言える。

フロン類についての累積性がなかった原因の一つとして、フロン類は有機塩素系物質に比べ沸点が低い(フロン-11 23.8℃, フロン-113 47.6℃)ため、活性炭フェルト上で吸着保持できずに脱離が起き、吸着量が1週間以内で飽和したと考えられ、この場合温度が特に影響するものと思われる。この調査を行った期間は7月上旬から8月上旬までの夏期であり、気

温の高い時期であった。図-11に調査期間中の気温の変化を示した。なお、累積性試験を行った常時監視局では気温の測定をしていないので金沢区長浜のデータで示した。これによると期間中のかなり多くの時期に平均気温で25~28℃と高く、さらに最高気温では30℃を越す日もかなりあった。しかしながら、4-1(2)で述べたように20℃で実施したチャンバー実験の結果からフロン類も他の物質と同様に濃度と捕集量は直線性を示していたことを考え併せると、平均気温20~25℃程度を越える夏期は活性岸フェルトではフロン類の濃度測定は困難となることが推測された。

(3) 捕集エレメントとしてのヤングラ活性炭の検討

前節で示したように活性炭フェルトでは、夏期にフロン類を測定することが困難であることが判ったので、低沸点物質において吸着能の高いヤングラ活性炭を用いることを検討した。ヤングラ活性炭を種類別に、比較対象とするフェルトと同一の厚みを確保するため、それぞれ1gを装填したサンプラーと2種類(KF-1000, KF-1600)の活性炭フェルトを装填したものを同時に市内の3カ所に設置し1ヶ月の比較測定を行った。その結果を図-12~14を示した。

1,1,1-トリクロロエタンと四塩化炭素は、ヤングラ活性炭での捕集量がやや多くなっている傾向がみられるが、フェルトと比べ捕集量に大差がない。捕集エレメントとしたフェルトの重量(約0.1g)に比べてヤングラの重量が10倍程度大きいにもかかわらず捕集量がほぼ同じであった。このことから、物質の活性炭への吸着は表面だけに捕集されていると推察された。一方、気温が高い時期である8月に調査したにもかかわらず、フロン類の捕集はヤングラ活性炭の方がフェルトに比べて著しく保持量が多かった。ヤングラ活性炭を用いれば季節に関係なく測定可能な量のフロン類が捕集できることが示唆された。

しかしながら、トリクロロエチレンとテトラクロロエチレンのヤングラ活性炭の捕集量は、逆にフェルトに比べてかなり低くなった。この理由は、相平衡法での抽出率(表-3)が、この2物質は数%程度と低く、結果として低い抽出率となったと考えられた。

1,1,1-トリクロロエタンは前述した2グループの物質のほぼ中間の結果を示しているが、相平衡法の抽出率も両エレメントについて、ほぼ同程度なので、同様な傾向を示したと判断される。したがって、捕集エレメントに活性炭フェルトとヤングラ活性炭をそれぞれ用いたサンプラーを同時に設置すれば、気温差の大きい季節を含め、1ヶ月毎の年間調査が可能となると考

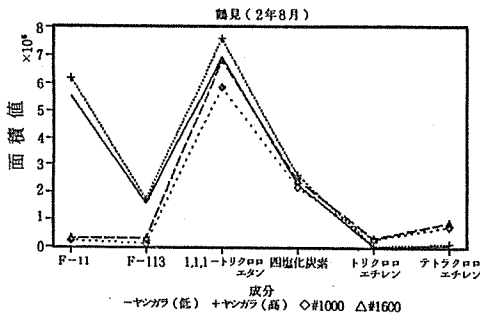


図-12 活性炭種類別分析値

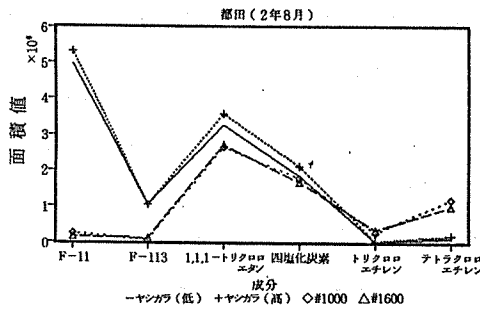


図-13 活性炭種類別分析値

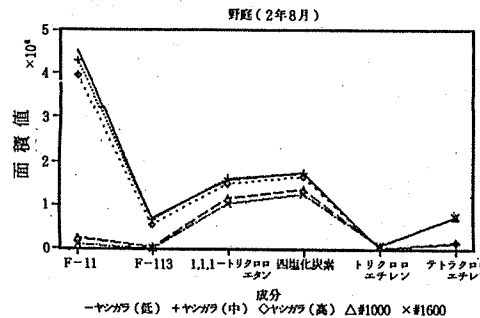


図-14 活性炭種類別分析値

えられた。今後は脱離の良い抽出溶媒の種類をさらに検討し、ヤシガラ活性炭でのチャンバー暴露試験も行う予定である。

5. まとめ

環境大気中のフロン・有機塩素系ガスについて濃度評価するため1ヶ月の平均濃度をモニターする方法として活性炭を吸着剤に用い、分子拡散の原理を応用した簡便な有機ガスサンプラーを試作検討した。その結果、本測定方法は、動力を用いず、測定場所にサンプラーを設置することによってサンプラーの活性炭吸着量をECD-GC分析するだけで、実験によってあらかじめ求めた各物質の捕集係数(K)から、簡便にフロン類・有機塩素系物質の1ヶ月間の積算加重平均濃度を多数地点で調査することが可能であると考えられた。今後は活性炭の種類や抽出溶媒の検討に加え、温湿度や他の汚染質の共存影響等を試験検討し、一般に濃度変化のある都市大気中の経年変化を長期にモニターする方法として確立したいと考えている。

文 献

- 1) 巻出義紘, 金井豊, 富永健: 大気中のハロカーボン類の超微量分析, 日本化学会誌, 1, 133-144 (1981)。
- 2) 環境庁環境化学物質研究会: 環境化学物質要覧, 299-300, 275-276 (1988)。
- 3) 村松久史: 特定フロン等によるオゾン層の破壊状況と今後の行方, 公害と対策, 26, 8 (1990)。
- 4) D. E. Harsch: Evaluation of versatile gas sampling container design, *Atmospheric Environment*, 14, 1105-1107 (1980)。
- 5) E. P. Grimsrud and R. A. Rasmussen: The analysis of chlorofluorocarbons in the troposphere by gas chromatography-mass spectrometry, *Atmospheric Environment*, 9, 1010-1013 (1975)。
- 6) E. P. Grimsrud and R. A. Rasmussen: Survey and Analysis of halocarbons in the atmosphere by gas chromatography-mass spectrometry, *Atmospheric Environment*, 9, 1014-1017 (1975)。
- 7) Pro-Tek G-AA/G-BB Organic vapor air monitoring badges operating manual: E. I. du Pont Nemours and Co. (Inc.), (1981)。
- 8) 3M印有機ガスモニター # 3500 使用説明書 (技術資料№7-B): スリーエム薬品㈱
- 9) GASBADGE使用説明書: Abcor Development Corporation. (小川商会㈱), (1978)。
- 10) Measurement of concentrations of vapours of organic solvents in work areas-part I: Drager review 56 (1985)。
- 11) 實成文彦, 浅川富美雪, 真鍋芳樹, 後藤敏, 中嶋泰知: クロルデン類の室内空気汚染に関する研究, 日本公衛誌, 34(2), 55-60 (1987)。
- 12) 村山等, 旗本尚樹, 大泉毅, 北島栄一: 拡散型サンプラーを用いた環境大気中有機塩素系溶剤濃度の測定に関する検討, 新潟県衛生公害研究所, 3, 76-79 (1987)。
- 13) 川本克也, 浦野紘平: 大気中有機ハロゲン化合物長期間モニタリングのための捕集方法, 日本化学会誌, 9, 1746-1752 (1987)。
- 14) National institute for occupational safety and health; NIOSH manual of analytical methods (Third edition), 1, Method 1003 (1984)。
- 15) 前田裕行, 平野耕一郎: 活性炭フェルトを用いた環境大気中有機塩素ガスサンプラーの検討, 第28回大気汚染学会講演要旨集, 527 (1987)。
- 16) 松田啓吾, 平野耕一郎, 前田裕行: 長期暴露NO_x サンプラー, 第29回大気汚染学会講演要旨集, 580 (1988)。
- 17) 前田裕行, 新井久雄: 特殊材料ガス希釈システムによる分析法の検討 (I)-PID-ガスクロマトグラフを用いるアルシン, モノシランの同時分析, 横浜市公害研究所報, 14, (1990)。

雨水中微量成分の分析法に関する研究 (その3)

— 雨水中のカルボン酸類の定量分析 —

太田正雄*, 佐野知子**

要 旨

雨水中の低級カルボン酸分析法を検討し、次のような分析条件が得られた。

- 1) ギ酸, 酢酸の1-プロモアセチルピレン誘導体は高速液体クロマトグラフ-蛍光分光光度法により分離定量でき、ギ酸 20 pg ~ 17.6 ng, 酢酸 20 pg ~ 13.4 ng の範囲で測定可能であった。
- 2) ギ酸, 酢酸とラベル化剤の反応はpH7~7.5の範囲でのみ定量的に進み、pH 7.5 以上では添加量以上の値となった。
- 3) 3 μg/ml までのギ酸, 酢酸 200 μl に対し、0.1% 1-プロモアセチルピレン, 0.01% 18-クラウン-6/アセトニトリル 1 ml で十分に反応する。
- 4) ギ酸, 酢酸の添加回収率は各々95%, 92%であったが、プロピオン酸については、75%の回収率しか得られなかった。
- 5) 実試料中(1990年9月25日の降雨)のカルボン酸濃度は、ギ酸 0.14 ~ 1.2 μg/ml, 酢酸 0.05 ~ 0.69 μg/ml であった。

1. はじめに

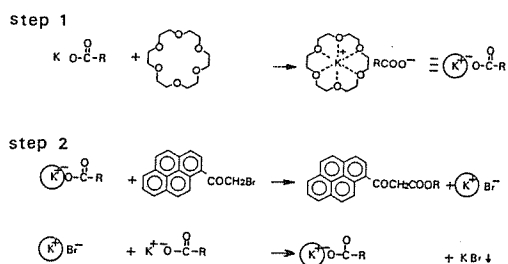
低級カルボン酸は沸点が比較的低く、環境大気中では一次生成、二次生成とその生成経路も多様なため、微量ながら多種類のカルボン酸が存在する。

最近では、プロピオン酸, 酪酸, 吉草酸が悪臭防止法で規制対象物に新たに追加され、本市においても、畜舎等から発生するこれら物質の実態調査がなされている。しかし、大気中に存在するギ酸からプロピオン酸程度の低級カルボン酸は、一次生成のものより、光化学反応等による二次生成の寄与が大きいと考えられている¹⁾。

低級カルボン酸のヘンリー定数は、ギ酸で 6×10^3 , 酢酸で $1 \times 10^4 \text{ mol/l} \cdot \text{atm}^2$ で、SO₂の $1.3 \text{ mol/l} \cdot \text{atm}$ に比べても大きな値を示し、雨水中にも容易に溶解できる。人為的発生源の少ない地域では、雨水中のギ酸, 酢酸濃度が SO₄²⁻ 濃度より高濃度を示すこと³⁾もあり、低級カルボン酸は雨水中のイオンバランスにも重要な役割を果していると思われる。

低級カルボン酸の分析は、イオンクロマトグラフを

初めとして種々の報告がなされているが^{4~7)}、筆者らはより高感度の分析法として、1-プロモアセチルピレンを蛍光ラベル化剤として用い、カルボン酸とエステル化させる以下の反応を利用した方法を検討した。



すなわち、各カルボン酸をK塩にした後、18-クラウン-6を触媒として、1-プロモアセチルピレンと反応させ、その生成する誘導体を高速液体クロマトグラフ(HPLC) - 蛍光分光光度計により分離、定量するものである。

The study on quantitative analysis of carboxylic acids in rain water.

*Masao Ohta 横浜市公害研究所大気部門

** Tomoko Sano 元麻布大学環境保健学部(現株式会社フジタ)

2. 実験

2-1 実験装置, 試薬

実験には以下の装置を用いた。

高速液体クロマトグラフ	島津製作所 LC-6A
蛍光分光光度計	日立製作所 MPF-4
	日立製作所 F1150
データ処理装置	島津製作所 クロマトパック CR-4A
分離カラム	野村化学 Develosil ODS-5
	長さ 25 cm, 粒径 5 μ m

試薬はすべて和光純薬製を用い、各試薬のグレードは以下に示すものである。

1-プロモアセチルピレン (特級), 18-クラウン-6 (特級), アセトニトリル (高速液体クロマトグラフ用), 水酸化カリウム (特級), ギ酸ナトリウム (1級), 酢酸ナトリウム (1級), プロピオン酸ナトリウム (1級)

イオン交換樹脂はオルガノ製強酸性陽イオン交換樹脂 IRA-120を用いた。

2-2 誘導体の作製

低級カルボン酸はそれ自体、紫外線吸収及び蛍光発光分析ではともに検出感度が低い。そのため、本法では分析感度を高めるため、蛍光ラベル化剤として1-プロモアセチルピレンと反応させ、その誘導体として定量することにした。カルボン酸 ($C_1 \sim C_3$) の1-プロモアセチルピレン誘導体の合成は次により行った。まず、1-プロモアセチルピレン 100 mg をアセトンで溶解し、これにカルボン酸 (ギ酸, 酢酸, プロピオン

酸) 10 ml と沸石を加えて、約1時間加熱還流する。この後結晶が析出するまで水を加え、再度加熱し、結晶が溶解したところで吸引ろ過し、ろ液を室温下で十分放冷しながら結晶を再び生成させる。これを吸引ろ過し、得られた結晶を十分水で洗浄後、真空乾燥して、ギ酸, 酢酸, プロピオン酸のアセチルピレン誘導体の標準とした。

2-3 励起-蛍光スペクトル

ギ酸, 酢酸, プロピオン酸のアセチルピレン誘導体を高速液体クロマトグラフで分離後、蛍光分光光度計で定量する時の最適励起および蛍光波長を検討した。図1にアセトニトリル、各誘導体のアセトニトリル溶液の励起および蛍光スペクトルを示す。いずれの誘導体も励起波長 413 nm, 蛍光波長 435 nm で最大相対強度を示し、1-プロモアセチルピレンのそれ (励起波長 435 nm, 蛍光波長 475 nm) とはソフトしていた。またアセトニトリルは蛍光を示さないことから、本測定では励起波長 413 nm, 蛍光波長 435 nm を測定波長とした。

2-4 分離条件

高速液体クロマトグラフによる1-プロモアセチルピレンおよび各カルボン酸誘導体の最適分離条件を設定するため、移動相のアセトニトリル濃度と検出時間の関係を検討した。本法では固定相に逆相分配系の Develosil ODS 25 cm, 粒径 5 μ m のカラムを用い、温度は室温、流速は 1 ml/min として、検出器に蛍光分光光度計 (E: 413, F: 435), 移動相にアセトニトリル/水の混合溶媒系を用いた。図2に移動相のアセトニトリル濃度を 50~95% まで、5% ずつ変化

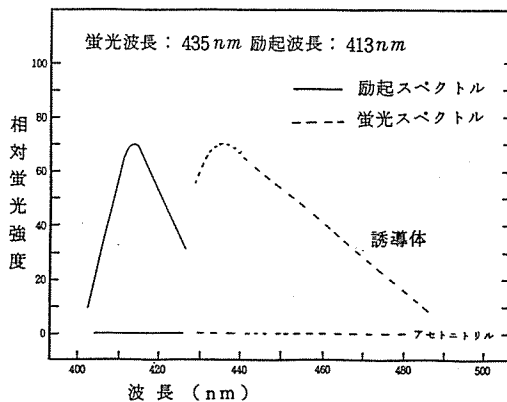


図-1 カルボン酸誘導体の励起蛍光スペクトル

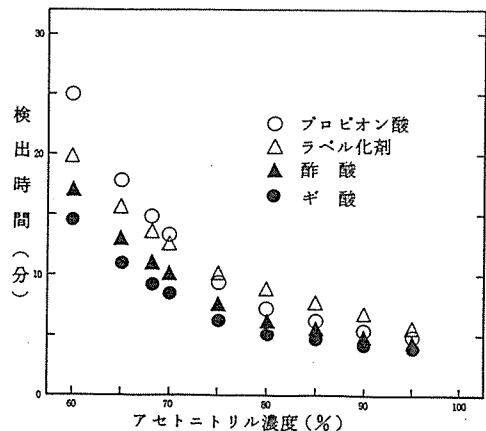


図-2 移動相濃度と検出時間との関係

させた時の各カルボン酸誘導体、および1-ブロモアセチルピレンの検出時間の関係を示した。各ピークともアセトニトリル濃度が50~65%までは、検出時間は長いものの十分に分離している。70%を超えると検出時間は短くなるが、分離が不十分になる傾向を示した。これより本法では初期アセトニトリル濃度を68%として、表1に示す条件により測定することにした。なお、この時の標準のクロマトグラムを図3に示す。

2-5 検量線

表1の条件のもとで、高速液体クロマトグラフ上での定量性について検討した。各カルボン酸誘導体の標準溶液(4 μg~4 ng/ml)を作製し、その5 μlを注入して、濃度と相対強度の関係を求めた。各カルボン酸とも図4に示すように、広い範囲で直線性を示し、ギ酸は20 pg~17.6 ng (r=0.999 n=18)、酢酸は20 pg~13.4 ng (r=0.999 n=18)、プロピオン酸は80 pg~20.0 ng (r=0.999 n=18)まで測定でき、定量下限値はS/N比3とすると、ギ

表-1 HPLC運転条件

固定相	Develosil ODS	
	25 cm	5 μm
移動相	分	アセトニトリル/水
	0-15	68
	15-25	100
流速	1 ml/min	
温度	室温	
蛍光検出器	E: 413, F: 435	

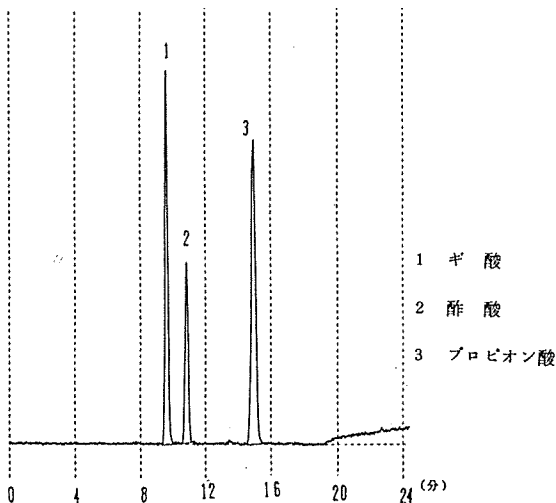


図-3 カルボン酸誘導体標準のクロマトグラム

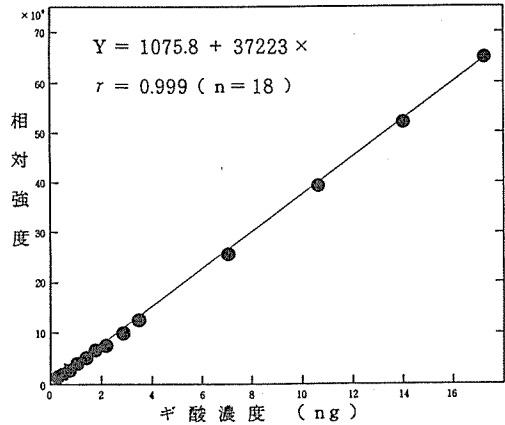


図4-(1) ギ酸の検量線

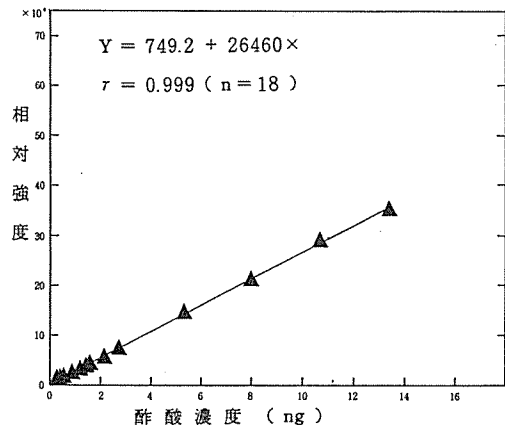


図4-(2) 酢酸の検量線

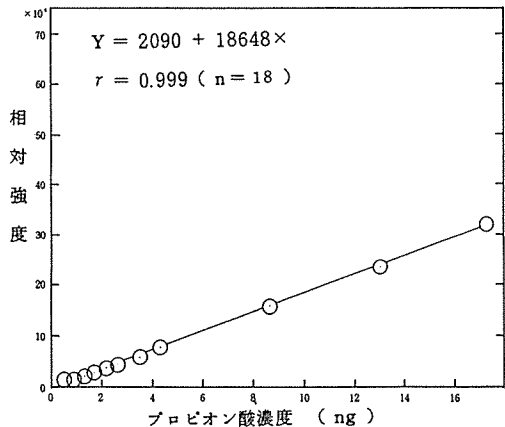


図4-(3) プロピオン酸の検量線

酸 20 μg , 酢酸 20 μg , プロピオン酸 80 μg であった。

2-6 反応条件

本法ではエステル化剤の触媒に18-クラウン-6を用いるため、反応がすみやかに進行する。ここでは反応時間を胆汁酸の測定⁸⁾に準じ、40℃、30分間とした。クラウン化合物は一般にアルカリ金属とよく反応し、特にKとの反応は特異性がある。そこで本法ではカルボン酸をK塩とした後に(模擬試料についてはNa塩を使用)エステル化反応させた。また使用するエステル化剤とクラウン試薬のモル混合比はカルボン酸濃度により変化し、カルボン酸濃度が0.5 mM~20 mMの時は20:1、0.5 mM以下では10:1とされており⁷⁾、都市大気における雨水中カルボン酸濃度は0.5 mM以下⁹⁾と思われるので、混合比は10:1とした。

2-6-1 ラベル化剤の濃度

国内の雨水中カルボン酸濃度の測定例では、2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以上の報告がない^{4), 9)}。そこで雨水中カルボン酸濃度を3 $\mu\text{g}/\text{ml}$ として、ギ酸、酢酸、プロピオン酸の各ナトリウム塩を用いて模擬試料を作製し、ラベル化剤濃度と誘導体生成率の関係をみた。模擬試料を200 μl 分取し、温浴上で N_2 気流により乾固させる。これにラベル化剤の0.2% 1-プロモアセチルピレン、0.02% 18-クラウン-6/アセトニトリルを作製し、これを10%~100%まで10%ずつ10段階に調整後、この1 mlを模擬試料に加え、密栓後40℃、30分間反応させ、HPLCにより分離定量した。各誘導体の生成率は図5に示すように、各カルボン酸ともラベル化剤濃度の増加に伴いその反応生成量も増加し、ラベル化剤濃度50%で最大値を示した。反応生成率はギ酸、酢酸100%、プロピオン酸95%となり、以後ラベル化剤濃度を増してもプラトーとなった。これより雨水試料200 μl に対し、0.1% 1-プロモアセチルピレン、0.01% 18-クラウン-6/アセトニトリル1 mlを加えれば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸を定量的に測定出来ることが分かった。

2-6-2 最適 pH

ラベル化剤とカルボン酸が反応する時の最適の pH について検討した。前述の模擬試料を陽イオン交換樹脂に通した後、pHメータを用いて0.1N-KOH水溶液によりpHを7~12まで、0.5%ずつ変化させたものを調製した。これより200 μl 分取し、温浴上 N_2 気流中で乾固させ、その中に0.1% 1-プロモアセチルピレン、0.01% 18-クラウン-6/アセトニトリル1 mlを加え、40℃、30分間反応させた後、HPLCにより分離、定量した。各カルボン酸とも図6に示す

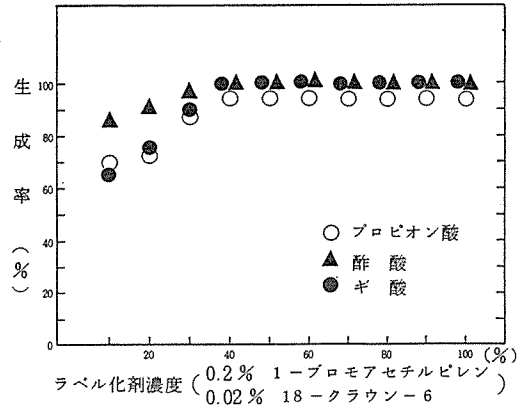


図-5 ラベル化剤濃度と生成率の関係

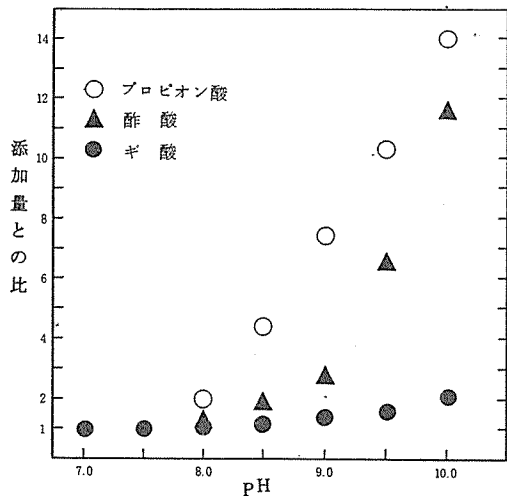
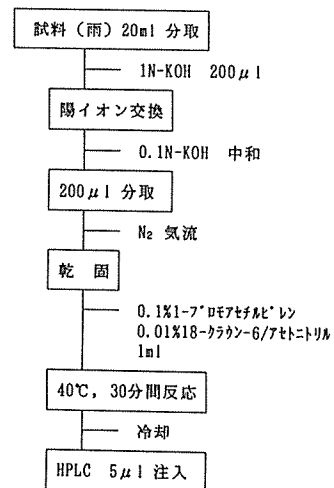


図-6 pH と添加量との比の関係

カルボン酸分析フローシート



ように、pH7.0~7.5では添加量と同量の回収比が得られた。しかし、pH8.0以上になると、pHの上昇に伴い、添加量より大きい値が得られ、ギ酸<酢酸<プロピオン酸の順にその傾向が増大した。特にpH10ではギ酸は2倍、酢酸は11.5倍、プロピオン酸14倍と非常に大きくなった。カルボン酸をKOHで中和する時、過剰のKOHを加えず、pH7.0~7.5の範囲に収めれば、正確な定量値を得られることが分かった。

以上の事から、雨水中のカルボン酸分析方法はフローシートに示すものとした。すなわち、検水20mlに1N-KOHを200μl加え、塩基性とした後、陽イオン交換樹脂IRA-120に通す。流下液をpHメータを用いて、0.1N-KOHによりpH7.0~7.5にし、これより200μlを分取し、温浴上N₂気流中で蒸発乾燥させる。ラベル化剤0.1%1-プロモアセチルピレン、0.01%18-クラウン-6/アセトニトリル1ml加え、密栓をして、40℃、30分間反応させる。反応後高速液体クロマトグラフ-蛍光分光光度計により分離するものである。

2-7 添加回収

分析フローシートに従い、ギ酸320ng~1920ng/ml、酢酸480ng~2400ng/ml、プロピオン酸410ng~2050ng/mlの範囲で添加回収実験を行った。各カルボン酸とも図7に示すように良好な直線関係を示し、ギ酸の相関係数 $r = 0.998$ ($n = 4$)傾き0.95、酢酸 $r = 0.995$ ($n = 4$)傾き0.92、プロピオン酸 $r = 0.988$ ($n = 4$)傾き0.75となった。また雨水中に共存する陰イオンの影響をみるため、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻を加え再現性をみた。各濃度をCl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻50μg/ml、ギ酸1920ng/ml、酢酸2400ng/ml、プロピオン酸2050ng/mlとして定量したところ、 $n = 10$ で平均回収率はギ酸95%、変動係数2%、酢酸92%、変動係数3%、プロピオン酸75%、変動係数6%となり、ギ酸、酢酸は回収率も良く、変動係数も小さいことから、陰イオンの影響は小さく、実試料(雨水)においても本法による測定が可能であることが分かった。

2-8 雨水中カルボン酸濃度

1990年9月25日、横浜市公害研究所屋上において、1mmずつのフラクションで採取した雨水のカルボン酸濃度の測定結果を表2に示す。ギ酸0.14~1.2μg/ml、酢酸0.05~0.69μg/mlとなり、各フラクションとも郊外⁴⁾について行った他の報告にみられる値にくらべ高濃度を示した。また成分間の比較ではギ酸濃度が酢酸濃度より1.4~3.3倍高く、田中ら⁹⁾の都

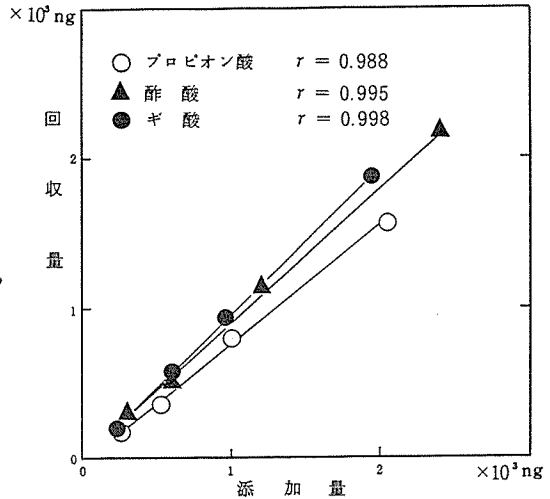


図-7 添加量と回収量の関係

表2 雨水中カルボン酸の測定例(1990.9.25)

mm	1	2	3	4	5	6
ギ酸(μg/ml)	0.14	0.30	0.75	0.78	1.2	0.97
酢酸(μg/ml)	0.08	0.09	0.39	0.35	0.67	0.69

市域での雨水中カルボン酸濃度の測定結果と同様な傾向を示した。

3. まとめ

雨水中の低級カルボン酸分析法を検討し、次のような分析条件が得られた。

- 1) ギ酸、酢酸の1-プロモアセチルピレン誘導体は高速液体クロマトグラフ-蛍光分光光度法により分離定量でき、ギ酸20pg~17.6ng、酢酸20pg~13.4ngの範囲で測定可能であった。
- 2) ギ酸、酢酸とラベル化剤の反応はpH7.0~7.5の範囲で定量的に進んだ。
- 3) 3μg/mlまでのギ酸、酢酸200μlに対し、0.1%1-プロモアセチルピレン、0.01%18-クラウン-6/アセトニトリル1mlで十分に反応する。
- 4) ギ酸、酢酸の添加回収率は各々95%、92%であったがプロピオン酸については、75%の回収率しか得られなかった。
- 5) 実試料中(1990年9月25日の降雨)のカルボン酸濃度は、ギ酸0.14~1.2μg/ml、酢酸0.05~0.69μg/mlであった。

4. おわりに

雨水中の低級カルボン酸分析法を検討し、良好な結果が得られた。今後は実試料について測定を行ない、大気中のガス状カルボン酸および共存物質であるアルデヒド類との関連について検討をすすめる予定である。

文 献

- 1) James N. Pitts, Jr, Barbara J. Pinlayson-Pitts, Arthur M. Winter : Optical system unravel smog chemistry, *Environ. Sci. Technol.*, 11, 568~573 (1977).
- 2) Keen, W. C, J. N. Galloway : Considerations regarding sources for formic and acetic acid in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, 91, 14466~14474 (1986).
- 3) William C. Keen, James N. Galloway and J. David Holden, JR : Measurement of Weak Organic Acidity in Precipitation from Remote Area of the World, *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH*, 88, 5122~5129 (1983).
- 4) 松本光弘 : 雨水中の有機酸-カルボン酸のイオンクロマトグラフィーによる測定と濃度, *大気汚染学会誌*, 23, 67~71 (1988).
- 5) 田中茂, 井口勝, 山中一夫, 山田知行, 中尾直人, 橋本芳一 : イオンクロマトグラフィーによる大気中のギ酸, 酢酸, ホルムアルデヒド, アセトアルデヒドの測定, *分析化学*, 36, 12~17 (1987).
- 6) 田中茂, 安江憲介, 桂央也, 丹野善将, 橋本芳一 : イオンクロマトグラフィーによる雨水中のギ酸及び酢酸の定量, *分析化学*, 37, 665~670 (1988).
- 7) Kimitaka Kawamura and Issac R. Kaplan : Capillary Gas Chromatography Determination of Volatile Organic Acids in Rain and Fog Samples, *Anal. Chem.*, 56, 1616~1620 (1984).
- 8) Motoko Takeda, Satoru kamada, Masako Maeda, Aiko Tsuji, Junichi Goto and Tosio Nambara : Fluorescence High Performance Liquid Chromatography of Bile Acid 3-sulfates using 1-Bromoacetylpyrene as Prelabeling Reagent, *分析化学*, 33, 249~256 (1984).
- 9) 田中茂, 安江憲介, 橋本芳一 : イオン排除クロマトグラフィーによる雨水中のカルボン酸の定量, *分析化学*, 39, 13~18 (1990).

一降水中の化学成分の経時変化の違い による都市域の酸性雨の分類

渡辺善徳^{*}, 矢本てるみ^{*}草野 一^{**}鶴田治雄^{***}

要 旨

都市域での降水の汚染過程を解明するために、横浜市磯子区で1987年9月～1989年8月の2年間、降水を1mm毎分画採取し、降水成分を分析した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) 都市域の降水は、その降水過程のpHの変化により、タイプ①：初期にpHが低く、6mm以上ぐらになるとpHが5～6付近で一定となるもの、タイプ②：初期1mm目より2～5目のpHの方が低く、6mm以上ぐらになるとpHが5～6付近で一定となるもの、タイプ③：初期から後続降水までpHが5以上であるもの、タイプ④：初期から後続降水までpHが変動し、一定しないもの、タイプ⑤：降り始め初期にpHが高く後続降水で低くなるもの、タイプ⑥：初期から後続降水までpHが4付近と低く一定であるもの、以上6つのタイプに分類できる。
- (2) これらを、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} の濃度変化から分類すると、タイプ①～③は NO_3^- 、 SO_4^{2-} とも初期にその濃度が高いが、このうち NO_3^- は後続降水になると非常に低くなる。しかし、 SO_4^{2-} は後続降水時でも濃度が0.5～1.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 程度に維持され NO_3^- に比べやや高い。タイプ④、⑤は、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} ともその濃度変動が激しく、後続降水でもそれらの濃度は高い。タイプ⑥は他のタイプの降水に比べ降水過程全体を通して非常に高濃度である。以上、3つのタイプに分類できる。
- (3) 降水タイプ別に降水強度と成分濃度との関係を検討した結果、①～⑤の降水タイプの成分濃度は降水強度に強く影響されていた。しかし、⑥の降水タイプは、成分濃度と降水強度との関係は見られなかった。
- (4) 降下量の点から6つの降水タイプを検討した結果、タイプ①、②は、個々でみた場合、その負荷量は大きくはないが、年間の総量でみた場合、これらのタイプは出現頻度が多いので、降下量は大きいものになる。また、タイプ④、⑤は出現頻度がタイプ①、②と同程度でかつ、初期降水だけでなく後続降水でも、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} の濃度が比較的高いので、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} の降下量は①、②より多い。一方、タイプ⑥は、降水過程全体を通して非常に高濃度なので、一降水としての降下量は、特に大きい。
- (5) 一降水として環境への負荷が特に大きいタイプ⑥のような降水がどのような季節に出現するかを、降水量が8mm以上のデータ(1降水全量)を用い検討した。その結果、夏期に集中して出現していることがわかった。また、このような降水が夏期に出現する主な原因としては、夏期は、日射が強かつ気温が高いため、 NO_x 、 SO_x の酸化反応が促進されるためと考えられる。

1. はじめに

降水の汚染機構は複雑で、雷雨、台風等の降水の種類や気圧配置、風向、風速、降水強度等の気象条件にも影響されているものと考えられる。また、特に、横

浜市のように、自動車の交通量が多く、京浜工業地帯をかかえる都市域では、それは、一層複雑になると考えられる。

Classification of Acid rain in urban Area by the change of chemical composition with time .

*Yoshinori Watanabe, Terumi Yamoto 横浜市公害研究所大気部門

**Hajime Kusano, 横浜市公害対策局大気課

***Haruo Turuta, 農林水産省農業環境技術研究所

したがって、これを解明するためには、まず、降水の汚染の実態を把握し、それにより汚染のタイプを分類した上で、それらをタイプ別に解析し、汚染機構の解明を進めていくことが重要であると考えられる。

降水の汚染のタイプを分類する方法としては、様々あると考えられるが、その一つとして、一降水を降り始めから分画採取し、降水成分の変化を調べ、降水の汚染のタイプを分類する方法も有効であると考えられる。

過去に降水を分画採取し降水の成分濃度を調べた報告はかなり多い^{1~7)}。それらによれば、降り始め初期は pH が低くて成分濃度が高く、後続降水になると pH が高くて成分濃度が低くなるという報告が多いが^{1~4)}一方、降水によっては、そのパターンは一様でなく⁶⁾、また、台風、雷雨等の降水の種類⁵⁾や気象要因⁷⁾によってそのパターンは異なるという報告もある。

しかし、これらの報告の多くは調査期間が短期間であつたり、年間の平均的なものであるため、必ずしもその実態は十分に明らかにされていない。

そこで、ここでは、まず、都市域における降水の汚染機構を解明する一段階として、一降水を1mm毎分画採取し、その降水過程による降水成分の変化を調べ、都市域に降る酸性雨の汚染タイプを分類することにした。

表1 分析項目及び分析方法

分析項目	分析方法
pH	イオン電極法
導電率 (EC)	電気伝導度法
NH ₄ ⁺	インドフェノール法
K ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	原子吸光度法
SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻	イオンクロマトグラフ法

表2 pHの変化による降水の分類

タイプ	季 節					降り始め1mm降水 (平均濃度) ($\mu\text{g}/\text{ml}$)					(当量濃度) ($\mu\text{eq}/\text{l}$)		一降水全量 (平均濃度) ($\mu\text{g}/\text{ml}$)					
	春	夏	秋	冬	合計	pH	SO ₄ ²⁻ (A)	NO ₃ ⁻ (B)	NH ₄ ⁺ (C)	Ca ²⁺ (D)	A+B	C+D	pH	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	
1	9	5	3	3	20	4.23	5.52	2.75	1.07	0.96	159	107	4.81	1.48	0.67	0.22	0.05	
2	1	2	0	1	4	4.86	4.36	2.50	1.67	0.74	131	130	4.94	1.83	0.65	0.40	0.12	
3	2	4	1	0	7	5.47	5.98	1.60	1.78	1.43	150	170	5.11	1.39	0.33	0.34	0.06	
4	8	7	1	4	20	4.35	5.86	4.28	1.25	1.21	191	130	4.55	2.02	0.97	0.31	0.08	
5	0	5	0	1	6	5.40	6.51	4.78	2.43	2.85	213	278	4.60	3.08	2.33	1.16	0.57	
6	1	5	0	0	6	3.87	8.93	11.05	2.19	1.49	364	196	4.08	4.59	4.34	1.08	0.28	
合計	21	28	5	9	63													

2. 調査内容

2-1 調査期間

1) 分画調査：1987年9月～1989年8月
(2年間、適宜)

2) 一降水全量調査：1984年6月～1989年8月
(約5年間、毎降水)

2-2 調査地点

横浜市公害研究所屋上(横浜市磯子区滝頭)

2-3 調査方法

一降水を自動雨水採取装置により降り始め1mmから最高20mm目まで1mm毎分画採取、及び、一降水全量採取し、これを表1に示す分析方法によりpH、EC及び主要8成分を分析した。なお、分画採取した降水のうち降水量が8mm以上のものを対象として解析に用いた。

3. 結果及び考察

3-1 pHの経時変化による酸性雨の分類

調査期間中に8mm以上あった降水は103回で、このうち分画採取できたのは、63(61%)であった。この63の降水を降り始めから1mm毎のpHの変化から以下の6つのタイプ(図1)に概ね分類できた。また、表2に分類できた6つのタイプの季節別出現頻度、それらの降り始め1mm目の降水の重みづけした平均成分濃度、及び一降水全量の重みづけした平均成分濃度を示した。

(1) タイプ①

降り始め初期にpHが低く、6mm以上ぐらになるとpHが5～6付近で一定となるもので、後に示すタイプ④とともに、20回と最も出現頻度が高く、季節に依らず1年中見られた。また、後続の降水でpHが5～6付近で一定となったが、このときのECの値は5

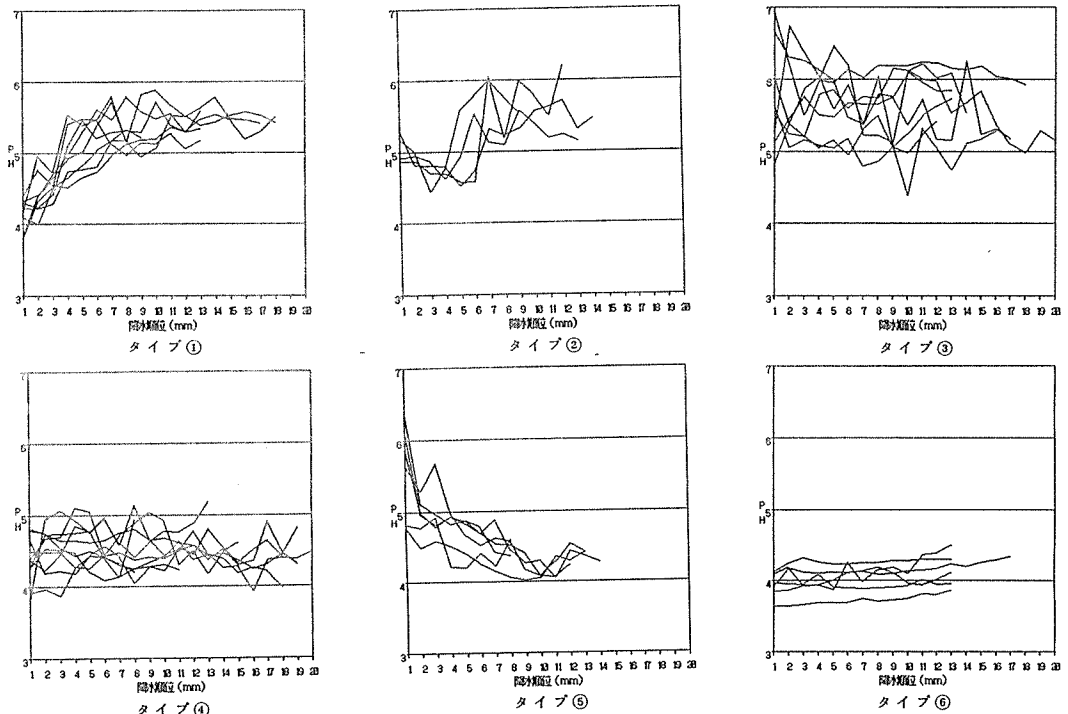


図1 タイプ別の pH の変化

(μS)程度と非常に小さく、汚染質が極めて少ない清浄な降水であった。従って初期の段階で降り止めば、pHの低い降水となるが、降り続くと希釈され、一降水全量に見られるように(表2)このタイプの降水は比較的汚染質の濃度の低い降水になる。

(2) タイプ②

初期1mm目よりも2~5mm目のpHの方が低く、6mm以上ぐらいになるとpHが5~6付近で一定となるもので、初期の挙動を除けばそのパターンはタイプ①とほぼ同じであった。

(3) タイプ③

降り始め初期から後続降水までpHが5以上であるもので台風の影響による降水が主であった。成分濃度としては、表2にみられるように、降り始め初期1mm、一降水全量とも他のタイプに比べ NO_3^- の平均濃度が特に低いのが特徴であった。

(4) タイプ④

降り始め初期から後続降水までpHがほぼ4~5の間で変動し一定しないもので、後続降水になってもタイプ①や②のようにpHは高くならなかった。また、出現時期は、特定されず1年中見られた。一降水全量としてのpHは4.55でタイプ①の4.81に比べ低く、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} の濃度も①に比べ高かった(表2)。

(5) タイプ⑤

降り始め初期にpHが高く後続降水で低くなるもので、初期の挙動を除けばタイプ④とほぼ同じであった。

(6) タイプ⑥

降り始め初期から後続降水までpHが4付近と低く一定で、雷雨時に特に見られた。一降水全量としてのpHは他のタイプの降水に比べ極めて低く、また、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} の濃度も非常に高かった。

3-2 降水タイプ別の NO_3^- 、 SO_4^{2-} の経時変化

NO_3^- 、 SO_4^{2-} の経時変化をpHの変化で分類したタイプ別にそれぞれ図2、図3に示した。以降 NO_3^- 、 SO_4^{2-} の挙動パターンが類似しているものに分けて説明する。

(1) タイプ①及び②

タイプ①の NO_3^- は、降り始め初期にその濃度が高く後続降水になると、非常に低くなり、定量限界(0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$)に近い値となった。一方、 SO_4^{2-} も NO_3^- と同様、降り始め初期にその濃度が高く後続降水になると低くなるパターンを示したが、後続降水時での濃度は、0.5~1.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 程度と NO_3^- に比べやや高かった。

タイプ②は降り始め初期のpHの挙動がタイプ①とは異なったが、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} の挙動はタイプ①とほ

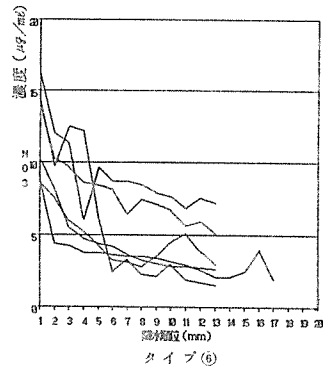
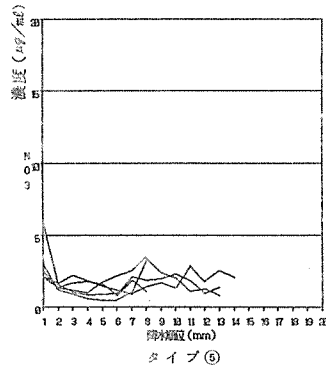
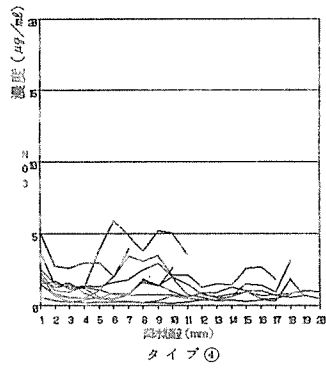
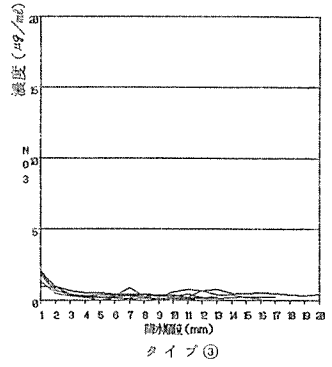
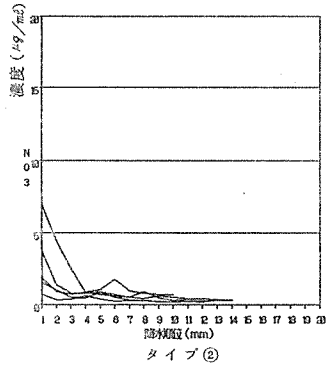
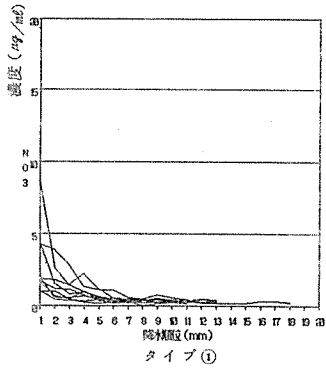


図2 タイプ別の NO_3^- の変化

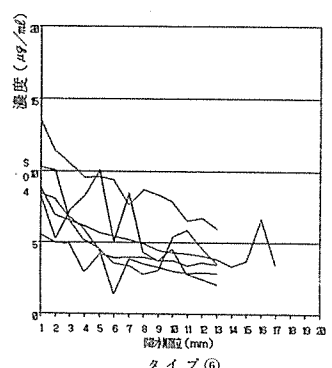
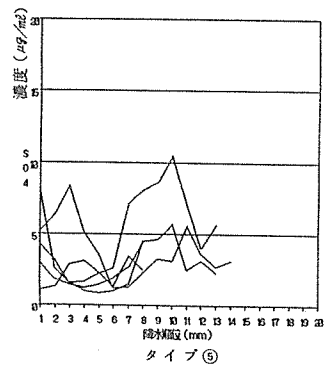
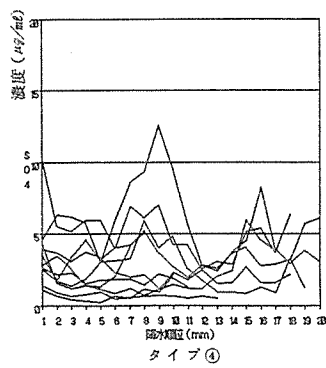
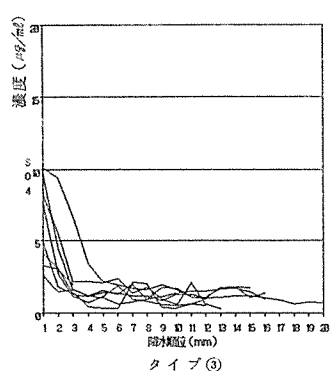
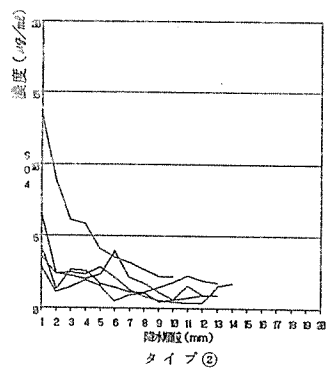
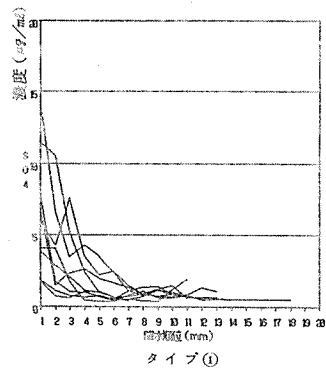


図3 タイプ別の SO_4^{2-} の変化

ほぼ同一で、降り始め初期にその濃度が高く後続降水になると低くなるパターンであった。

なお、タイプ①と②で NO_3^- 、 SO_4^{2-} のパターンがほぼ同一であるのに初期の pH の挙動が異なったが、これは、表 2 にみられるように、初期降水の NO_3^- と SO_4^{2-} の和（等量濃度）に対する中和因子である Ca^{2+} と NH_4^+ の和（等量濃度）の大きさがタイプ①と②で異なることが原因と考えられる。即ち、タイプ②の初期降水は中和因子である Ca^{2+} と NH_4^+ の影響を強く受けていると考えられる。

また、このような挙動が初期に特にみられるのは、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} と Ca^{2+} の取り込み過程がやや異なるからと考えられる。即ち、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} が、主に雲粒中で生成、取り込まれる（レインアウト）のに対し Ca^{2+} はこれに加え、ウォッシュアウトによるもの（かなり多く⁸⁾）、また、 Ca^{2+} は大気中では主に粗大粒子として存在し、特に初期の降水に取り込まれやすいので^{9)、10)}このような現象になると考えられる。

(2) タイプ③

タイプ③はタイプ①、②に比べ初期降水の NO_3^- 濃度がやや低い傾向はあるものの、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} とも、その挙動パターンはタイプ①、②とほぼ同一であった。また、このタイプも後続降水での SO_4^{2-} の濃度が①、②と同様、 NO_3^- に比べ高かった。このタイプの降水は風上に SO_4^{2-} の特別な発生源を持たない海洋性の降水が主であることから、この SO_4^{2-} は降水のバックグラウンドともいえるものと考えられる。また、その起源としては、海塩の他、生物、火山等の自然起源のものを考慮する必要があると考えられる。

なお、タイプ③も初期降水の SO_4^{2-} 、 NO_3^- の濃度が比較的高いにもかかわらず、pH は高い値を示したが、これもタイプ②の場合と同様、中和因子の影響と考えられる（表 2）。また、初期降水の NO_3^- の濃度が他のタイプの降水に比べ低いことも、中和因子の影響をより受けやすくしているものと考えられる。

(3) タイプ④及び⑤

タイプ④の NO_3^- 、 SO_4^{2-} はともに、その濃度変動が激しく、また、タイプ①、②及び③と異なり、後続降水で特にそれらの濃度が低くなるようなことはなかった。

また、タイプ⑤も降り始め初期の pH の挙動がタイプ④とは異なったが、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} の挙動はタイプ④とほぼ同一であった。

なお、タイプ④と⑤で初期の pH の挙動が異なったのもタイプ①と②の場合と同様の理由と考えられる。

(4) タイプ⑥

NO_3^- 、 SO_4^{2-} とも初期に比べると、後続降水でやや低くなる傾向はみられたが、他のタイプの降水に比べ、降水過程全体を通して非常に高濃度であった。

以上、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} の挙動からみると、pH の挙動から分類したタイプ①と②と③及びタイプ④と⑤はほぼ同一で、それぞれ初期に Ca^{2+} 、 NH_4^+ の中和因子の影響を強く受けているか否かによって、初期降水の pH が異なると理解できる。

3-3 降水タイプ別の降水強度の経時変化

図 4 に、降水タイプによる降水強度の変化を 0.5 mm 毎、降り始めから 20mm まで示した。以降 3-2 と同様に挙動パターンの類似したグループに分けて説明する。なお、降水強度の算出は雨量計により求めた。

(1) タイプ①及び②

タイプ①、②の降水強度は、降り始めは非常に弱く（1mm 付近では、1mm/h 以下の降水強度となるが多かった）、後続降水になると強くなり、10mm 付近になるとその強度は 10mm/h 程度と強くなる傾向を示した。

(2) タイプ③

降り始め 1mm 目ぐらいまではやや弱いことが多いが、それ以降は 20mm/h 以上の強い雨が断続的に、あるいは連続して降ることが多かった。

(3) タイプ④及び⑤

タイプ④、⑤の降水強度は、降り始めから後続降水まで、降水過程全体を通して他に比べ弱かった。

(4) タイプ⑥

タイプ⑥は降り始めにやや弱いことが多かったが、それ以降は降水強度が 20mm/h 以上と、タイプ①、②及び④、⑤の降水に比べ非常に強かった。また、降水時間は 1~2 時間程度と短いものがあった。

以上、降水タイプによる降水強度の変化を述べてきたが、タイプ別にそれぞれに特徴があり、また、その変化は降水成分の濃度変化に比較的類似し、降水強度と成分濃度の間に関係があることが示唆された。

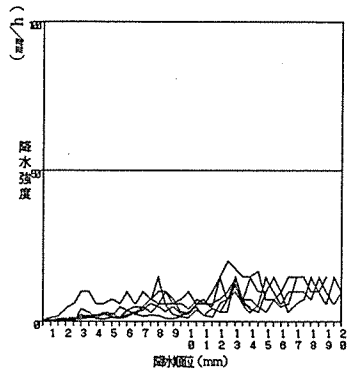
3-4 降水強度と pH 及び成分濃度の関係

3-3 で降水強度と成分濃度の間に関係があることが示唆された。そこで、降水タイプ別に 1mm 毎の降水強度と pH 及び成分濃度を整理し、それらの関係を検討した。

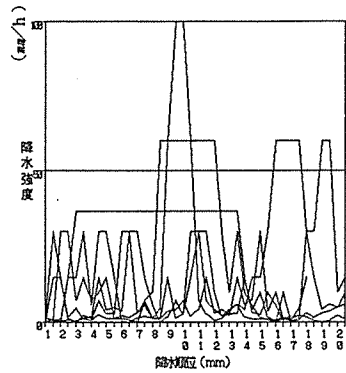
図 5~7 にそれぞれの降水タイプにおける降水強度と pH、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} の散布図を示した。

(1) タイプ①及び②

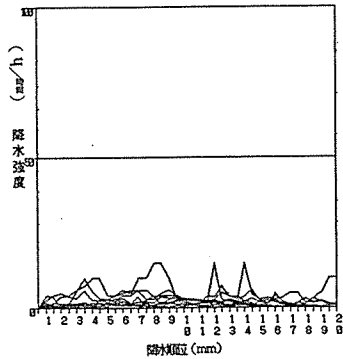
タイプ①、②は降水強度と成分濃度の間に関係がみ



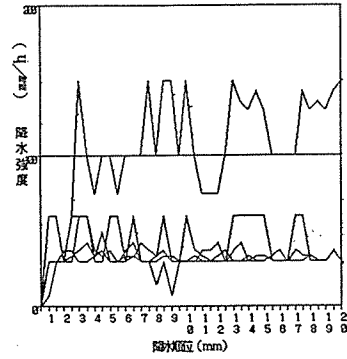
タイプ①, ②



タイプ③

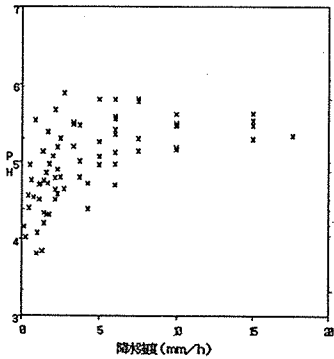


タイプ④, ⑤

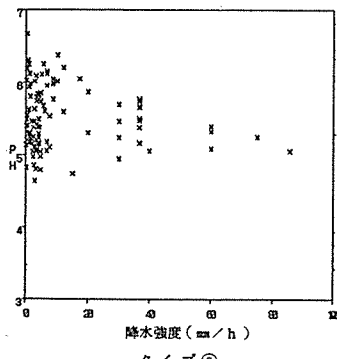


タイプ⑥

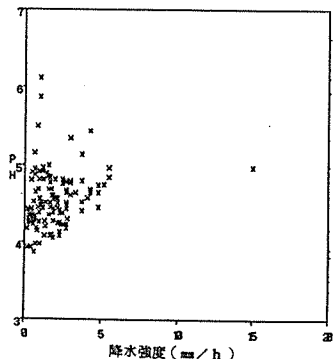
図4 タイプ別の降水強度の変化



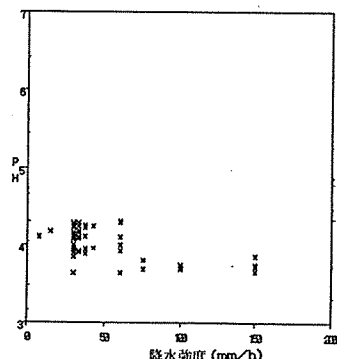
タイプ①, ②



タイプ③



タイプ④, ⑤



タイプ⑥

図5 降水強度とpHの関係

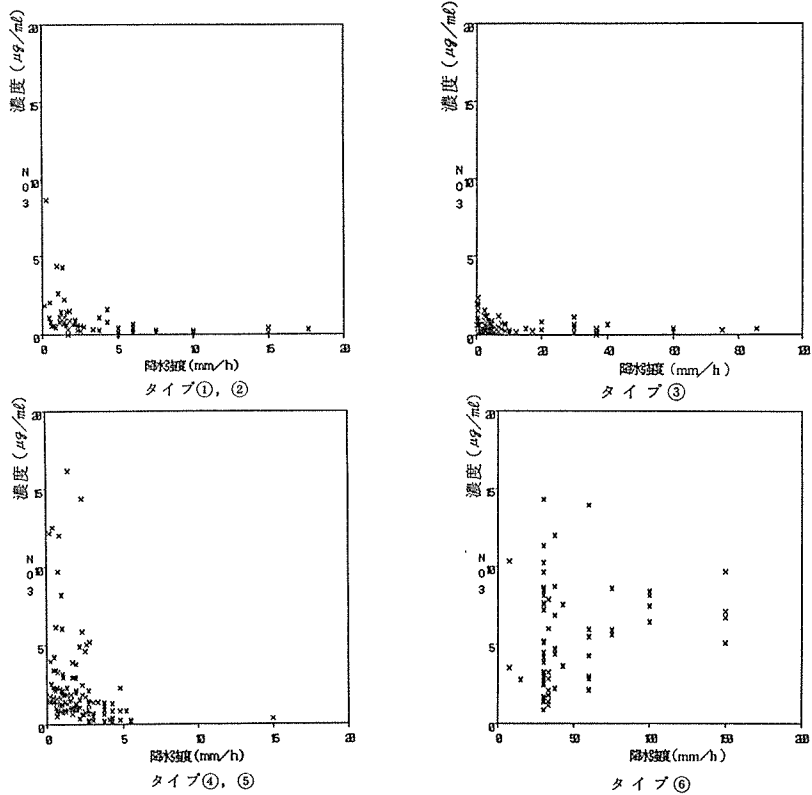


図6 降水強度と NO_3^- の関係

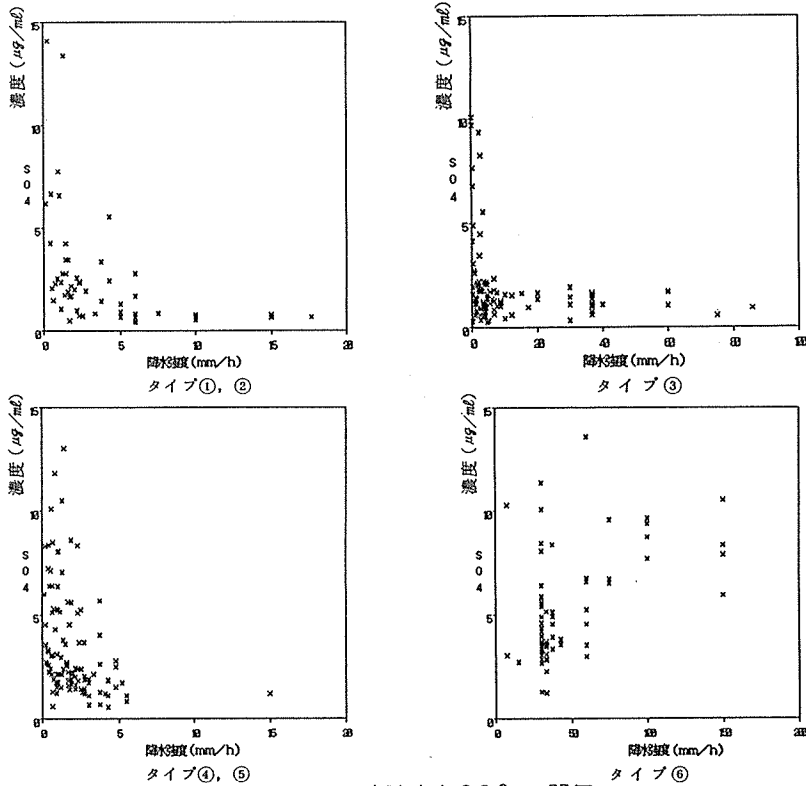


図7 降水強度と SO_4^{2-} の関係

られ、pHが低く、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} の濃度が高い場合は、降水強度が弱いときに限られ、降水強度が強くなると、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} が低く、pHが5~6付近に収束する傾向となった。

(2) タイプ③

タイプ③の NO_3^- 、 SO_4^{2-} もタイプ①、②とほぼ同様の関係がみられた。また、pHは降水強度が弱い時はpHが5以下のものもみられたが、降水強度が強くなると5~6付近に収束する傾向となった。

(3) タイプ④及び⑤

タイプ④、⑤は降水強度が強い場合が少なかったの、あまり明確ではないが、pH、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} ともタイプ①、②とほぼ同様の関係がみられた。

(4) タイプ⑥

一方、タイプ⑥はタイプ①~⑤と異なり、降水強度と成分濃度との間には全く関係がみられなかった。

これらのことから、一般的には、降水の汚染は降水強度に強く影響されると考えられる。タイプ①~③の降水のように後続降水で降水強度が強くなると低濃度のパターンとなるが、後続降水で引続き降水強度が弱い状態が続くとタイプ④や⑤のような高濃度のパターンとなると考えられる。

一方、タイプ⑥の降水については、降水強度と成分濃度との関係は全く見られず、タイプ①~⑤とは異なった汚染過程で生じているものと推測される。

3-5 降水のタイプにより NO_3^- 、 SO_4^{2-} の降下量

表3に各降水タイプに分けた一降水全量の2年間における累積降水量及び NO_3^- 、 SO_4^{2-} の累積降下量を示した。

なお、これは前述したように、降水量が8mm以上あった試料の2年間の全体の結果ではなく、全体の61%の結果である。しかし、各降水タイプによる降下量の大きさをみる目安にはなるものと考えられる。

タイプ①②（①と②の和）の降下量は、 SO_4^{2-} が1.57 ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot 2\text{年}$ 、以下同じ)で、タイプ④⑤（④と⑤の和）に次いで多く、 NO_3^- はタイプ⑥、④⑤に次いで多く0.71であった。前述したように、これらのタイプは、初期降水は NO_3^- 、 SO_4^{2-} とも高いが、後続降水では清浄に近い降水となるので、個々でみた場合、その降下量はあまり大きくはならない。しかし、年間の総量でみると、これらのタイプは出現頻度が多く、降水量も多いので、このように降下量は比較的大きいものになる。

タイプ④⑤は出現頻度がタイプ①②と同程度と

表3 降水タイプによる降下量

単位： $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 2\text{年}$

タイプ	降水量 (mm)	降下量	
		NO_3^-	SO_4^{2-}
①, ②	1059	0.71	1.57
③	363	0.12	0.51
④, ⑤	834	0.85	1.87
⑥	205	0.93	0.96

多くて、初期降水だけでなく後続降水でも NO_3^- 、 SO_4^{2-} の濃度が比較的高いので、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} の降下量はタイプ①②より多かった。

一方、タイプ⑥は、降水量がタイプ①②、タイプ④⑤に比べ $\frac{1}{4}$ ~ $\frac{1}{2}$ と少なく、降水頻度も $\frac{1}{4}$ 程度と少なかったが、 NO_3^- の降下量は0.93で④⑤の0.85、①②の0.71に比べ多かった。また、 SO_4^{2-} の降下量は0.96で①②の1.57、④⑤の1.39に比べれば少ないが、降水量のわりには多く、このタイプの降水は一降水としては非常に降下量の大きな降水であることがわかる。従って、このタイプの降水はその降水頻度によっては、その年の NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、特に NO_3^- の年降下量を左右しかねない降水と考えられる。

なお、各タイプによる SO_4^{2-} の降下量の順位が NO_3^- の順位と異なったのは、 SO_4^{2-} のバックグラウンドの影響が大きいためと考えられる。即ち、 SO_4^{2-} は NO_3^- に比べ後続降水でも比較的濃度が高いため、累積降水量の多いタイプ①②やタイプ④⑤の方がタイプ⑥より多くなったものと考えられる。また、このことは、海洋性のものが主であるタイプ③の SO_4^{2-} の降下量が NO_3^- に比べ多いことからわかる。

3-6 一降水での成分降下量が大きい降水の出現時期

2年間の結果より、タイプ⑥の降水は一降水だけで NO_3^- 、 SO_4^{2-} の降下量が多く、その出現頻度によっては、その年の年降下量を左右しかねない重要な降水であることが考えられた。

ここでは、さらに、一降水全量のデータを用い、1984年6月~1989年8月の約5年間に、タイプ⑥のような降水がどの年に、どの季節に、どれくらいの頻度で出現したかを検討した。

その方法として、タイプ⑥の降水は降水量が8mm以上であってもそのpHが4付近と低いことに着目し、降水量が8mm以上の一降水全量試料を用い、5カ年にお

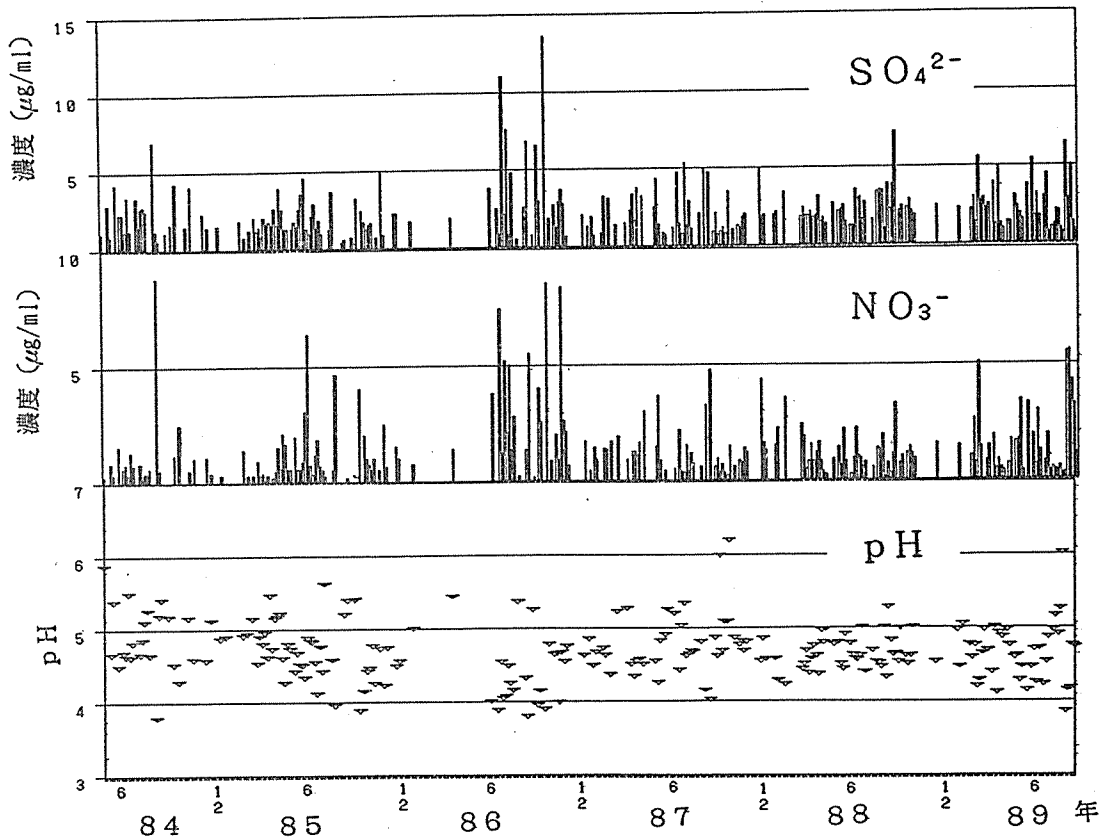


図8 8 mm以上の降水の成分濃度の季節変化

ける低 pH の出現状況をみた。また、その時の NO_3^- 、 SO_4^{2-} の濃度についても調べた。

図8にみられるように、降水量が8 mm以上あっても、pHが4付近のものがかなりあり、また、このときの NO_3^- 、 SO_4^{2-} の濃度は高くなる傾向であった

1984年から1989年まで降水量が8 mm以上あり、かつpHが4.2以下のものを年ごとにみていくと、それぞれ1(試料, 以下同様), 4, 10, 2, 0, 6となり、年により低pHの降水の出現頻度はかなり異なることがわかる。

1986, 1989年は特に低pHの降水試料が多かったが、このうち1986年の降水量が8 mm以上あり、かつ、pH 4.2以下の降水の NO_3^- 、 SO_4^{2-} の合計降下量を算出すると、 $0.84 (\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot 2\text{年以下同じ})$ 、 0.86 となり、これは1986年の NO_3^- 、 SO_4^{2-} 年降下量(1.73, 2.25, ただし3月~5月が欠測である)のそれぞれ49%, 38%に相当した。また、同様に

1989年のpH 4.2以下の降水の NO_3^- 、 SO_4^{2-} 降下量を算出すると(1月~8月までのデータ)、 0.86 、 0.93 となり、これは前年の NO_3^- 、 SO_4^{2-} の年降下量のそれぞれ45%, 24%に相当するものだった。

このようにタイプ⑥に相当する降水は年により出現頻度が異なるが、その出現頻度によっては、年降下量に非常に大きい影響を与えていることがわかる。

また、季節的にみると、タイプ⑥に相当する降水は図8にみられるように夏期に集中して出現する傾向にある。タイプ⑥の降水が夏期に多く出現する原因としては、夏期では日射が強く、かつ気温が高いため、 NO_x 、 SO_x の酸化反応が促進¹¹⁾されるためと考えられる。

4. まとめ

都市域での降水の汚染過程を解明するために、横浜市磯子区で1987年9月~1989年8月の2年間、降

水を1mm毎、分画採取し降水成分を分析した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) 都市域の降水は、その降水過程のpHの変化により、タイプ①：初期にpHが低く、6mm以上ぐらになるとpHが5~6付近で一定となるもの、タイプ②：初期1mm目より2~5目のpHの方が低く、6mm以上ぐらになるとpHが5~6付近で一定となるもの、タイプ③：初期から後続降水までpHが5以上であるもの、タイプ④：初期から後続降水までpHが変動し一定しないもの、タイプ⑤：降り始め初期にpHが高く後続降水で低くなるもの、タイプ⑥：初期から後続降水までpHが4付近と低く一定であるもの、以上6つのタイプに分類できる。
- (2) これを更に、降水タイプ別の NO_3^- 、 SO_4^{2-} の濃度変化から分類すると、タイプ①~③は NO_3^- 、 SO_4^{2-} とも、初期にその濃度が高いが後続降水になると、非常に低い。しかし、 SO_4^{2-} は後続降水時の濃度が、0.5~1.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 程度と NO_3^- に比較してやや高い、タイプ④、⑤は NO_3^- 、 SO_4^{2-} とも、その濃度変動が激しく、後続降水でもそれらの濃度は高い、タイプ⑥は他のタイプの降水に比べ、降水過程全体を通して非常に高濃度である。以上3つに大別できる。
- (3) 降水タイプ別に、降水強度と成分濃度との関係を検討した結果、タイプ①~⑤の成分濃度は降水強度に強く影響されていた。しかし、タイプ⑥は、成分濃度と降水強度との関係は見られなかった。
- (4) 降下量の点から6つの降水タイプを検討した結果、タイプ①、②は、個々でみた場合、その負荷量は大きくはないが、年間の総量でみた場合、これらのタイプは出現頻度が多いので、降下量は大きいものになる。また、タイプ④、⑤は出現頻度がタイプ①、②と同程度でかつ、初期降水だけでなく後続降水でも、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} の濃度が比較的高いので、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} の降下量はタイプ①、②より多い。一方、タイプ⑥は、降水過程全体を通して非常に高濃度なので、一降水としての降下量は、特に大きい。
- (5) 一降水として環境への負荷が特に大きいタイプ⑥のような降水がどのような季節に出現するかを、降水量が8mm以上のデータ（一降水全量）を用い検討した。その結果、夏期に集中して出現していることがわかった。また、このような降水が夏期に出現する原因とし

ては、夏期は、日射が強かつ気温が高いため、 NO_x 、 SO_x の酸化反応が促進されるからであると考えられた。

文 献

- 1) 齊藤浩子、及川紀久雄：イオンクロマトグラフの環境への応用—第5報 雨水の挙動—、第20回大気汚染学会講演要旨集、p 116 (1979)。
- 2) 三村春雄、篠崎光雄：一降雨中の降雨成分の濃度変化、第21回大気汚染学会講演要旨集、p 119 (1980)。
- 3) 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、17~26 (1983)。
- 4) 豊沢澄治、市川章吾、石井邦彦：岡山県における雨水成分について、第28回大気汚染学会講演要旨集、p 357 (1987)。
- 5) 根津豊彦、小沢竹次郎、君島克憲：浦和における降水の化学成分（その2）—降水初期における成分濃度変動—、第23回大気汚染学会講演要旨集、p 261 (1982)。
- 6) 大原真由美：酸性雨—多段採取によるpH変動—、第25回大気汚染学会講演要旨集、p 305 (1984)。
- 7) 北村守次、桐元俊武：石川県における降水成分調査—1mm降雨の解析結果について—、第27回大気汚染学会講演要旨集、p 247 (1986)。
- 8) 鶴田治雄、草野一、渡辺善徳、太田正雄、平野耕一郎：雲粒、雨滴による汚染物質のとりこみ機構とその酸化過程（第2報）—都市、工業地帯上空の雲水の化学組成—、横浜市公害研究所報第14号、27-35 (1990)。
- 9) 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、p 123 (1976)。
- 10) 渡辺善徳、草野一、鶴田治雄：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—、横浜市公害研究所報第9号、51-57 (1984)。
- 11) 渡辺善徳、草野一、鶴田治雄：酸性降水に関する調査研究（第5報）—酸性ガスの挙動—、横浜市公害研究所報第11号、29-35 (1986)。

道路交通振動に関する研究

－ 車両単独走行時の振動レベル －

中村俊亮*

要 旨

今まで当研究所が実施した道路振動調査結果から、自動車単独走行時で5m地点の振動レベルを選定し解析を加えた結果、以下の知見が得られた。

1) 各測定場所での通過速度を40km/hに速度補正をして、各車種ごとに振動レベルを比べると、小型貨物は乗用車より各測定場所で4.1～14.9 dB、平均値で9.0 dB大きいレベルとなる。同様に大型車は乗用車より各測定場所で13.6～20.5 dB、平均値で16.3 dB大きいレベルとなる。また、40km/hの振動レベルが人間の振動に対する感覚閾値55 dBを超えているのは、乗用車で14カ所中2カ所、小型貨物で14カ所中6カ所、大型車で14カ所中13カ所となった。

2) 各車種で卓越周波数の平均値を比べると、大型車の周波数が乗用車の周波数より低くなるのが14カ所中10カ所、大型車の周波数が小型貨物の周波数より低くなるのが14カ所中13カ所となり、大型車は他の車種より卓越周波数が低くなる傾向が見られた。

3) 40km/hに速度補正した振動レベル(Aケース)と速度補正しない1台ごとの振動レベル(Bケース)の2つのケースについて各要素と振動レベルの相関を調べた。その結果、2つのケースともYMI(横浜市で道路路面補修の目安にしている値)が高い相関を示した。

上記2つのケースについて振動レベルとYMIの関係を用いて自動車1台から発生する振動レベルを予測した結果、実測値との誤差が5 dB以内に収まったのは乗用車でAケース、Bケースとも68%、小型貨物でAケースが59%、Bケースが58%、大型車でAケース、Bケースとも63%となった。このことから、2つの予測式の精度は同程度であり、自動車1台から発生する振動レベルはある程度予測できることがわかった。

1. はじめに

昭和63年度に横浜市によせられた交通振動に関する苦情は34件で、このうち道路交通振動に関する苦情は23件である¹⁾。この件数はここ数年ほぼ横ばいの傾向を示しており、道路振動対策があまり進んでおらず、対策の難かしさを示している。さらに、これまでの自動車保有台数および走行キロの伸びをみても今後も増加することは不可避と考えられ、道路の新設、拡張等の必要性もさらに増してくると思われる。そのため道路を新設、拡張した際、その道路から発生する振動レベルがあらかじめ予測できれば、問題となりそうな地点においてあらかじめ振動対策をとることが可能となる。

当研究所ではこうした背景をふまえて道路交通振動の予測に関する研究を昭和62年度より始めており、これ

までに道路段差が振動レベルに与える影響²⁾、市内における振動レベル(L10値)の実態調査及び建設省土木研究所予測式による振動レベル予測値(L10値)と実測値との比較検討³⁾を報告した。しかし、道路振動の評価はL10値ではなく、振動レベルのピーク値で評価すべきであるとの報告もある⁴⁾。そこで今回は、これまでに測定してきた中で自動車単独走行時の振動レベルが測定できたデータをもとに、振動レベルのピーク値に最も関係のある自動車1台から発生する振動レベルについて影響を与える要因を検討したので報告する。

2. 解析対象データと解析方法

解析対象とした測定場所は、路面に関するデータが既知で振動実態調査を実施した横浜市内道路64カ所のうち、自動車は単独走行した測定例が十分にある14カ所を選定した。

解析対象としたデータの測定方法は、各測定場所の測定側最外側車線の車線中心から5mの地点に測定点を設け、測定点で自動車が測定側最外側車線を単独走行しているときの道路振動を振動計からデータレコーダに振動加速度モードで収録した。併せて、振動測定時の車種、車速についても測定した。

分析方法は、データレコーダを再生させ、振動計を通し振動レベルに変換して、レベルレコーダに記録し、この記録紙から振動レベルのピーク値を読み取った。また、併せて1/8オクターブ実時間分析器により周波数分析を行い、ピーク値の卓越周波数を求めた。

今回の測定系と分析系を図-1に示す。また、調査で使用した機器を以下に示す。

3 ch 公害用振動レベル計 リオン VM16 1台
 14 ch データレコーダ ソニー UN61430W 1台
 レベルレコーダ リオン LR-04 1台
 1/8オクターブ実時間分析器 リオン SA-25 1台

解析は 1) 車速と振動レベルとの関係、 2) 車速と卓越周波数との関係、 3) 振動レベルに影響を与える要因の検討、 4) 振動レベルの予測、について行った。

3. 解析結果及び考察

3-1 振動レベルに影響を与える要因

表-1に各測定場所における各車種の平均通過速度、N値、路面平坦性、YMIを示す。N値は市内ボーリ

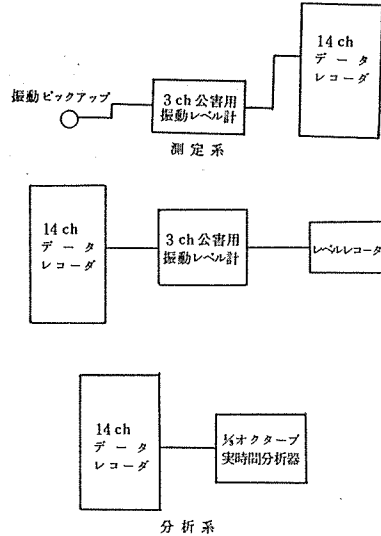


図-1 測定系と分析系

ング調査結果⁵⁾の中で測定場所近傍のボーリングデータがあったものについて記載してあり、深度10mまでの平均値である。路面平坦性(3mプロフィール値)とYMIは測定した道路の測定場所前後100mの平均値である。ここで、YMIとは横浜市が道路路面の維持管理のために路面補修の目安に用いている数値で、その値は次の式により求められる。

$YMI = 9.27 - 0.265C^{0.8} - 0.064D - 0.370 \text{Log}V$
 ただし、C:ひびわれ率(%)

D:わだち掘れ量(mm)

V:路面平坦性(3mプロフィール)(mm)

この式からわかるように路面状態が悪いほどYMI値は小さくなる。なお、横浜市ではYMI値 6.28以

表-1 測定場所の車種別平均速度と道路データ

場所	乗用車平均速度(km)	小型貨物平均速度(km)	大型車平均速度(km)	N値(10m平均値)	平坦性(mm)	YMI
A	36.4	33.8	33.8	0.88	6.31	6.07
B	51.4	42.6	42.1	34.4	3.48	8.75
C	37.4	32.4	25.7	17.2	6.13	4.30
D	46.6	40.4	38.9	12.9	3.11	7.28
E	43.4	37.5	34.5	2.0	3.54	7.18
F	43.9	39.4	32.5	20.4	6.65	6.31
G	42.8	30.9	30.6	12.8	4.91	6.76
H	50.1	48.5	43.2	5.6	2.56	6.00
I	38.4	40.4	35.3	21.4	4.33	3.70
J	33.9	32.5	27.6	8.7	2.86	8.48
K	51.5	54.6	40.2	11.3	3.16	6.78
L	32.5	38.0	31.1		4.96	3.16
M	35.1	34.5	26.2		6.55	6.47
N	48.2	45.4	36.6		5.17	8.42

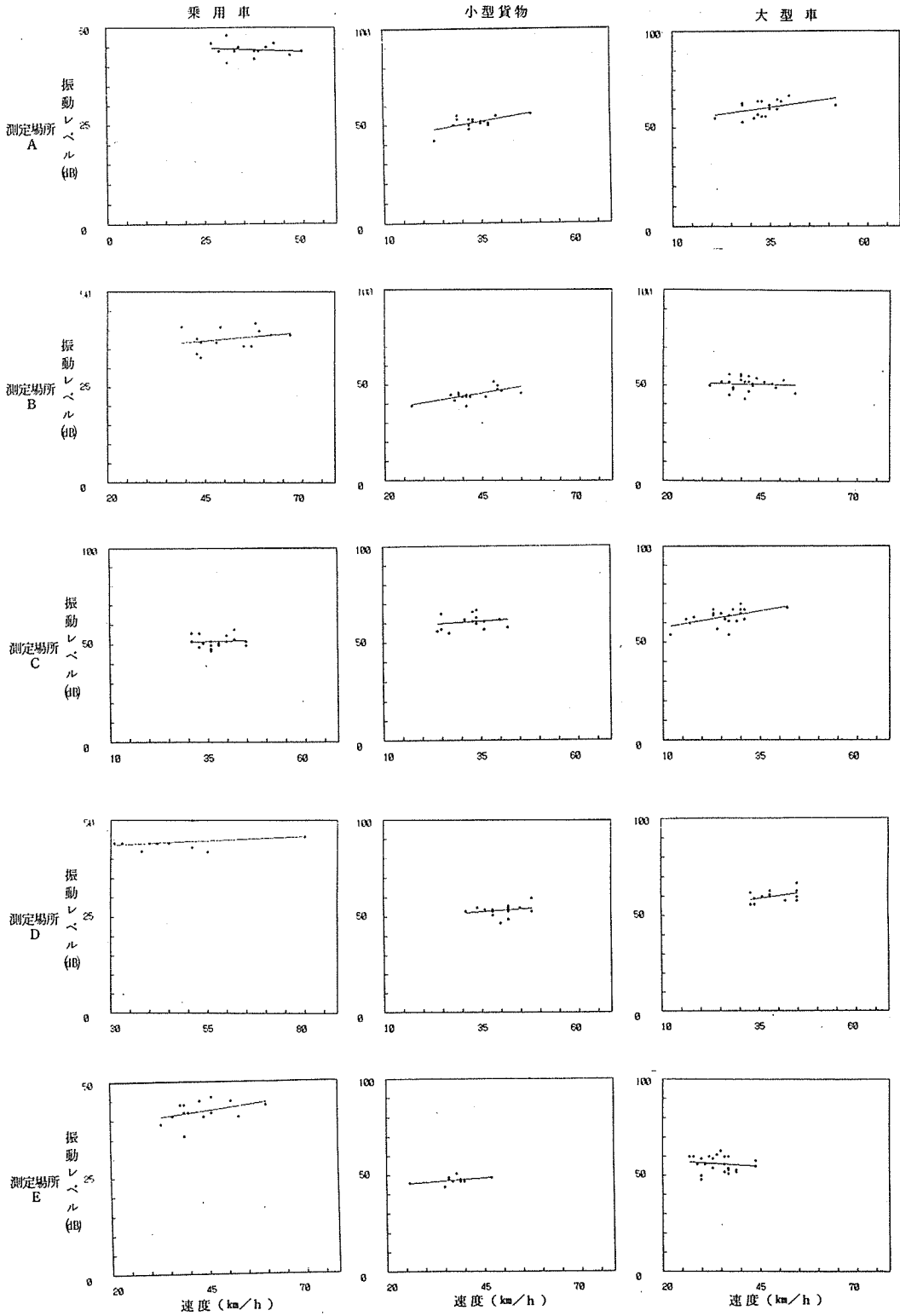


図-2 速度と振動レベルの関係 (その1)

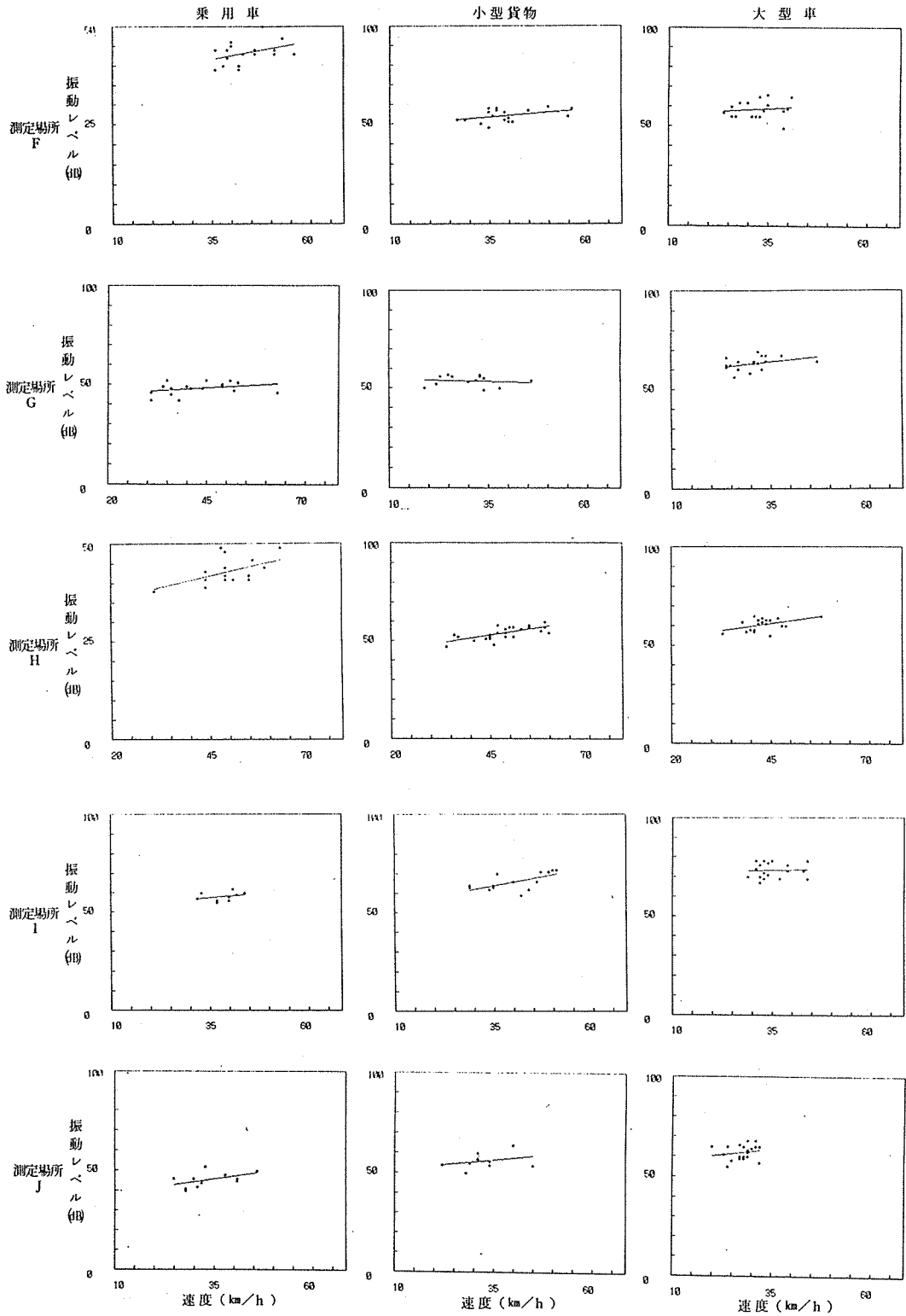


図-2 速度と振動レベルの関係 (その2)

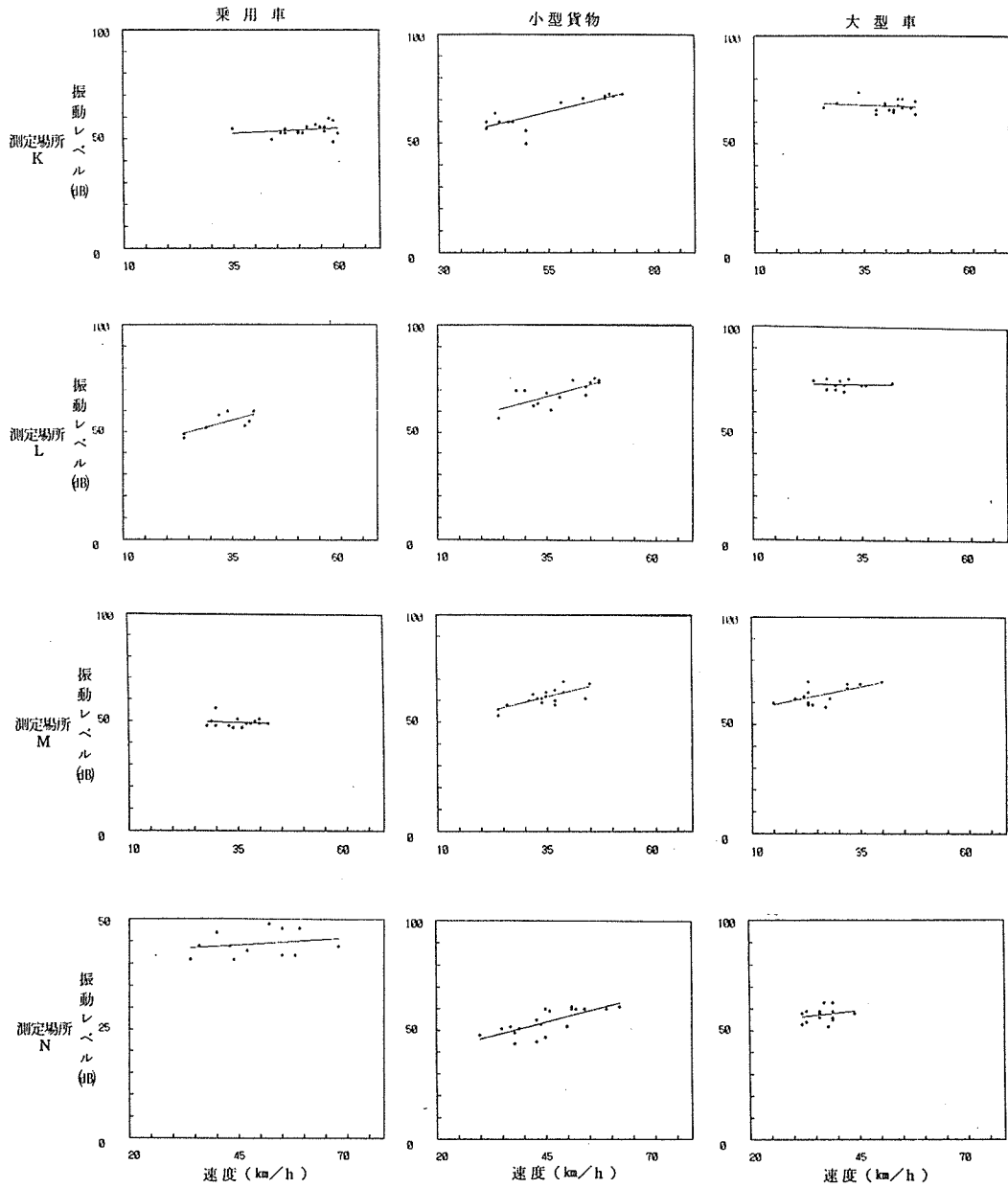


図-2 速度と振動レベルの関係 (その3)

表-2 速度と振動レベルの相関と回帰式

場所	速度との相関 (乗用車)	回帰式の切片 (乗用車)	回帰式の傾き (乗用車)	速度との相関 (小型貨物)	回帰式の切片 (小型貨物)	回帰式の傾き (小型貨物)	速度との相関 (大型車)	回帰式の切片 (大型車)	回帰式の傾き (大型車)
A	-0.143	45.56	-0.035	0.588	39.66	0.346	0.458	50.42	0.293
B	0.298	33.11	0.094	0.678	30.25	0.346	-0.047	52.11	-0.030
C	0.056	50.47	0.038	0.191	56.47	0.131	0.523	54.19	0.347
D	0.304	41.98	0.050	0.267	46.66	0.169	0.448	49.34	0.272
E	0.394	36.10	0.143	0.415	41.88	0.151	-0.132	60.09	-0.116
F	0.390	35.30	0.182	0.421	47.34	0.175	0.124	55.19	0.106
G	0.319	43.29	0.110	-0.131	55.07	-0.051	0.353	56.19	0.219
H	0.512	31.49	0.231	0.691	38.52	0.317	0.480	47.75	0.297
I	0.329	50.86	0.189	0.669	50.76	0.379	0.073	71.13	0.059
J	0.511	35.88	0.282	0.340	49.49	0.203	0.185	56.13	0.218
K	0.252	48.69	0.112	0.812	37.54	0.494	-0.139	70.32	-0.063
L	0.738	35.97	0.563	0.745	47.50	0.566	-0.023	73.62	-0.009
M	-0.110	51.18	-0.050	0.737	44.09	0.499	0.637	52.51	0.430
N	0.253	41.19	0.066	0.736	30.47	0.521	0.212	49.79	0.206

表-3 各測定場所の換算振動レベルとレベル差

場所	乗用車 40 km 振動レベル (dB)	小型貨物 40 km 振動レベル (dB)	乗用車との レベル差 (dB)	大型車 40 km 振動レベル (dB)	乗用車との レベル差 (dB)
A	44.2	53.5	9.3	62.1	17.9
B	36.9	44.1	7.2	50.9	14.0
C	52.0	61.7	9.7	68.1	16.1
D	44.0	53.4	9.4	60.2	16.2
E	41.8	47.9	6.1	55.5	13.7
F	42.6	54.3	11.7	59.4	16.8
G	47.7	53.0	5.3	65.0	17.3
H	40.7	51.2	10.5	59.6	18.9
I	58.4	65.9	7.5	73.5	15.1
J	47.2	57.6	10.4	64.9	17.7
K	53.2	57.3	4.1	67.8	14.6
L	58.5	70.1	11.6	73.3	14.8
M	49.2	64.1	14.9	69.7	20.5
N	43.8	51.3	7.5	58.0	14.2
平均値	47.1	56.1	9.0	63.4	16.3

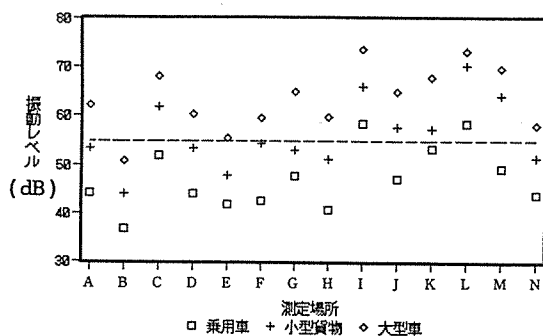


図-3 測定場所別の振動レベル

下を補修対象としている。

3-1-1 速度と振動レベルの関係

路面平坦性やN値等の各因子が振動レベルに与える影響を調べるためには、各測定場所、各車種で通過速度が異なっていることから、速度の影響を吟味する必要がある。そこで、各測定場所における振動レベルの速度依存性を検討した。

各測定場所における通過速度と振動レベルの関係を車種別に図-2に示す。

各測定場所、各車種ごとに速度と振動レベルの相関係数、回帰式を求め、その結果を表-2に示す。

相関係数はほとんどの場所で正となっているが、相

表-4 各測定場所における速度と周波数の相関と平均周波数

場所	速度と周波数の相関(乗用車)	乗用車平均周波数(Hz)	速度と周波数の相関(小型貨物)	小型貨物平均周波数(Hz)	速度と周波数の相関(大型車)	大型車平均周波数(Hz)
A	-0.073	18.5	-0.009	15.3	0.169	13.8
B	0.511	28.2	-0.324	23.8	0.230	21.6
C	0.194	31.8	0.472	24.4	0.400	20.9
D	0.067	17.4	-0.392	18.2	-0.022	15.6
E	0.768	14.5	-0.139	16.2	0.461	13.7
F	-0.070	14.5	-0.116	14.4	-0.098	13.1
G	-0.126	14.1	0.205	17.0	-0.115	14.5
H	0.029	17.2	-0.338	16.5	-0.007	16.9
I	0.183	12.7	0.522	16.0	0.092	14.1
J	0.110	17.5	0.065	17.3	0.052	14.8
K	-0.426	12.8	-0.429	14.3	0.103	14.1
L	-0.559	15.6	-0.021	17.1	-0.209	16.4
M	0.324	18.9	0.266	19.1	-0.137	18.1
N	0.552	15.8	-0.293	16.9	0.238	14.1

関が高い場所から低い場所までバラついている。この傾向は乗用車と大型車で強く、小型貨物では全体的に相関が高くなっている。これは小型貨物の分類で実際に通過した車両のほとんどが2トン車だったのに対し、乗用車の分類では軽自動車から大型乗用車まで、大型車の分類では2.5トン車から大型トレーラーまでかなり車両にバラつきがあったためと考えられる。

次に、車種による振動レベルの違いを検討する。ただし、各測定場所、各車種で通過速度が異なっており、生データのままで速度の影響を受けて車種による違いを比較することは難しい。そこで各測定場所における速度と振動レベルの回帰式を用いて振動レベルを速度により補正することとした。

各場所での通過速度を40km/hとして各車種ごとに回帰式から速度補正した振動レベルを表-3の中に40km振動レベルとして示す。また、合わせて小型貨物、大型車と乗用車とのレベル差も表-3に示す。各車種ごとに振動レベルを比べると、小型貨物は乗用車より4.1~14.9dB、平均値で9.0dB大きいレベルとなった。同様に大型車は乗用車より13.6~20.5dB、平均値で16.3dB大きいレベルとなった。

図-3に測定場所別の40km振動レベルを示す。人間の振動に対する感覚閾値は55dBといわれており⁶⁾、55dBを超えているのは乗用車で14カ所中2カ所、小型貨物で14カ所中6カ所、大型車で14カ所中13カ所となり、道路から5mの地点では40km/hで走行している大型車による道路振動はほとんどの場所で人間に感じられることがわかった。

3-1-2 速度と卓越周波数の関係

振動レベルは振動加速度レベルを周波数で体感補正したものであり、また、振動の距離による減衰は周波数に依存すると言われている⁷⁾。そこで、各車種ごとに各測定場所における通過速度と振動の卓越周波数の相関をとり表-4に示す。併せて卓越周波数の平均値も示す。

速度と周波数の相関係数は負から正まで各場所、各車種で大きくバラついており、一定の傾向はつかめなかった。また、各車種で周波数平均値を比べると、大型車は他の車種より卓越周波数が低くなる傾向が見られ、大型車の周波数が乗用車の周波数より低くなるのが14カ所中10カ所、大型車の周波数が小型貨物の周波数より低くなるのが14カ所中13カ所に見られた。周波数が低いほど距離による振動の減衰が少なくなり、大型車から発生する振動レベルは他の車種より大きいことから、大型車による振動は遠くまで影響を及ぼすといえる。

3-1-3 振動レベルに影響を与える因子の検討

どの因子が振動レベルに影響を与えているかを検討するため相関行列を求めた。なお、相関の計算は、各測定場所、各車種ごとに40km/hに速度補正をした振動レベルを用いた場合と速度補正をしていない振動レベルを用いた場合の両者について行った。

(1) 振動レベルを速度補正した場合

40km/hに速度補正をした振動レベルを用いた場合の各因子間の相関行列を表-5に示す。乗用車における振動レベルとの相関は、路面平坦性、N値、YMIの因子

表-5 各要素との相関行列 (速度補正した振動レベルの場合)

乗用車	回帰式片切	回帰式傾き	振動レベル	平均周波数	N 値	平坦性	Y M I
回帰式接辺	1.000						
回帰式傾き	-0.518	1.000					
振動レベル	0.587	0.389	1.000				
平均周波数	0.040	-0.291	-0.233	1.000			
N 値	-0.068	-0.091	-0.159	0.402	1.000		
平坦性	0.430	-0.296	0.183	0.168	-0.142	1.000	
Y M I	-0.352	-0.394	-0.753	0.045	0.096	-0.342	1.000
小型貨物	回帰式片切	回帰式傾き	振動レベル	平均周波数	N 値	平坦性	Y M I
回帰式接辺	1.000						
回帰式傾き	-0.561	1.000					
振動レベル	0.560	0.371	1.000				
平均周波数	0.061	-0.136	-0.068	1.000			
N 値	0.064	-0.319	-0.247	0.440	1.000		
平坦性	0.250	0.059	0.340	0.064	-0.142	1.000	
Y M I	-0.547	-0.162	-0.775	0.055	0.096	-0.342	1.000
大型車	回帰式片切	回帰式傾き	振動レベル	平均周波数	N 値	平坦性	Y M I
回帰式接辺	1.000						
回帰式傾き	-0.648	1.000					
振動レベル	0.635	0.177	1.000				
平均周波数	-0.243	0.221	-0.090	1.000			
N 値	0.020	-0.265	-0.243	0.401	1.000		
平坦性	-0.094	0.381	0.265	0.012	-0.142	1.000	
Y M I	-0.564	-0.160	-0.746	-0.038	0.096	-0.342	1.000

表-6 各要素との相関行列 (速度補正しない場合)

乗用車	振動レベル	速度	周波数	N 値	平坦性	Y M I
振動レベル	1.000					
速度	-0.087	1.000				
周波数	-0.119	0.011	1.000			
N 値	-0.033	0.159	0.285	1.000		
平坦性	0.120	-0.343	0.138	0.136	1.000	
Y M I	-0.591	0.307	-0.065	0.083	-0.352	1.000
小型車	振動レベル	速度	周波数	N 値	平坦性	Y M I
振動レベル	1.000					
速度	0.270	1.000				
周波数	-0.191	-0.169	1.000			
N 値	-0.008	0.026	0.409	1.000		
平坦性	0.132	-0.385	0.026	0.095	1.000	
Y M I	-0.618	0.123	0.070	0.099	-0.258	1.000
大型車	振動レベル	速度	周波数	N 値	平坦性	Y M I
振動レベル	1.000					
速度	-0.124	1.000				
周波数	-0.303	0.078	1.000			
N 値	-0.179	0.141	0.442	1.000		
平坦性	0.076	-0.447	-0.002	0.088	1.000	
Y M I	-0.586	0.219	0.017	0.113	-0.393	1.000

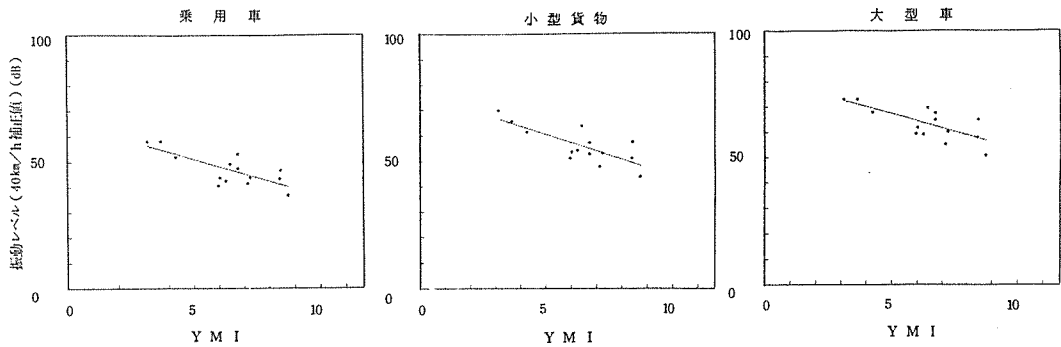


図-4 YMIと振動レベルの関係

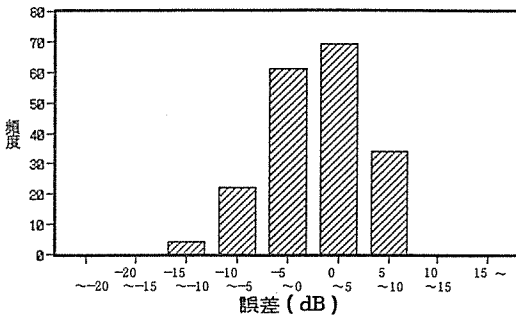


図-5 予測値の誤差の分布 (乗用車)

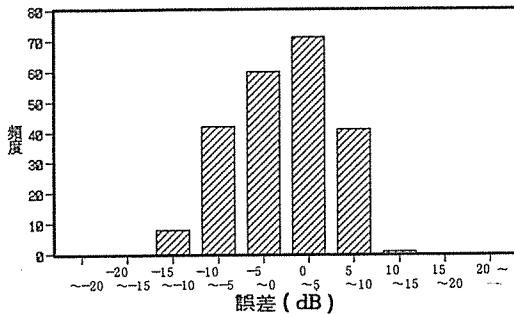


図-6 予測値の誤差の分布 (小型貨物)

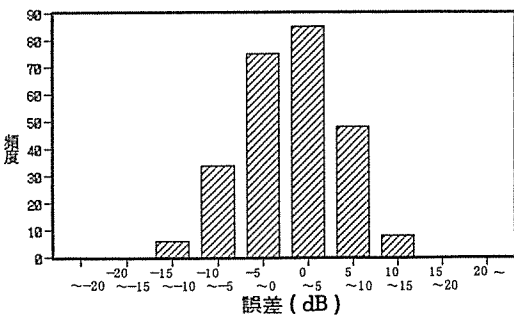


図-7 予測値の誤差の分布 (大型車)

の中でYMIとの相関係数が -0.753 と相関の高い値となった。これについては小型貨物、大型車においても相関係数がそれぞれ -0.775 、 -0.746 と同様な傾向を示した。図-4にYMIと振動レベルの関係を車種別に示したが、YMIと振動レベルの間に相関があることがわかる。このことから、路面状態が最も振動レベルに影響を与え、路面状態が悪く(YMI値が低い)路面補修が必要な道路ほど振動レベルが高くなるという結果となった。

一般に卓越周波数とN値は相関が高いと言われている⁸⁾が、今回は表-5からわかるように相関係数が、 $0.401 \sim 0.440$ とあまり高い相関とはならなかった。
(2) 振動レベルを速度補正しない場合

速度補正していない1台ごとの振動レベルを用いた場合の相関行列を各車種ごとに表-6に示す。表-5の場合と同様に振動レベルとの相関は各車種ともYMIが $-0.586 \sim -0.618$ と高い相関を示した。また、振動レベルと速度の相関は、測定場所ごとの振動レベルと速度との相関(図-2、表-2参照)が高い場所が多かった小型貨物で 0.27 と正となっているが、乗用車、大型車では負の値となった。

3-2 振動レベルの予測

振動レベルの値はYMIによりある程度、説明できることがわかった。また、図-2、表-2から測定場所、車種により速度の影響が大きい場合もあり、速度の要素も無視できない。そこで、YMI、速度を用いて振動レベルを予測する方法を検討してみた。

3-2-1 速度補正した振動レベルによる予測式

40km/h に速度補正した振動レベルとYMIとの相関は高く、両者の回帰式により 40km/h 時の振動レベルをYMIにより説明することは可能である。これに

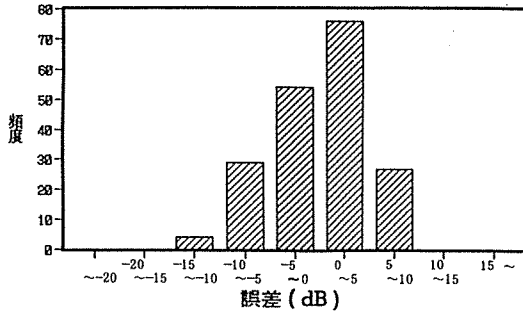


図-8 乗用車における予測値の誤差の分布(重回帰)

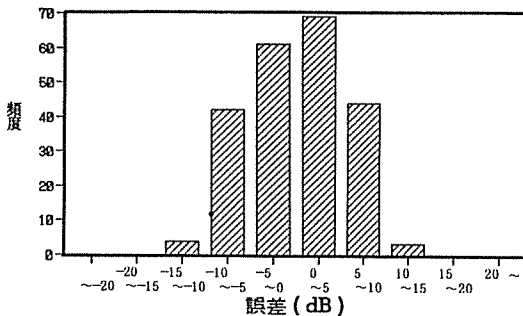


図-9 小型貨物における予測値の誤差の分布(重回帰)

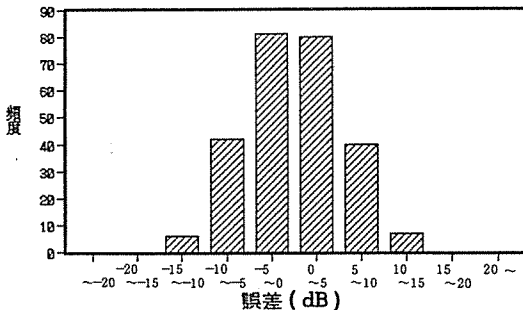


図-10 大型車における予測値の誤差の分布(重回帰)

に振動レベルの速度依存性を表す係数がわかれば、車両1台ごとの振動レベルがより正確に予測できる。しかし、表-5で示したように速度依存性を表す速度と振動レベルの回帰式の傾きはいずれの要素とも相関を示さなかった。そこで、各車種ごとに各測定場所の回帰式の傾きを平均して速度依存性を表す係数とすることとした。こうして得られた各車種ごとの道路から5m地点の振動レベル予測式を以下に示す。

$$\text{乗用車 } VL = 65.4 - 2.85 \times YMI + (V - 40) \times 0.136$$

$$\text{小型貨物 } VL = 77.0 - 3.27 \times YMI + (V - 40) \times 0.303$$

$$\text{大型車 } VL = 82.0 - 2.90 \times YMI + (V - 40) \times 0.159$$

ただし、VL : 5m地点の振動レベル (dB)

YMI : YMI値

V : 通過速度 (km/h)

上記予測式を用いて1台ごとの振動レベルを予測し、実測値と比較した。乗用車の予測値と実測値の誤差の頻度分布を図-5に示す。同様に小型貨物と大型車の頻度分布をそれぞれ図-6、図-7に示す。誤差が±5dB以内に収まったのは乗用車が190データ中130データ(68%)、小型貨物が223データ中131データ(59%)、大型車が256データ中160データ(63%)となった。また、誤差の標準偏差は乗用車、小型貨物、大型車でそれぞれ4.78、5.46、5.33となった。

3-2-2 重回帰分析による予測式

速度補正していない車両1台の5m地点の振動レベルのデータをそのまま用いて、速度とYMIによる重回帰式を求め振動レベルの予測式とした。求められた5m地点の振動レベルの予測式を以下に示す。

$$\text{乗用車 } VL = 60.4 - 2.47 \times YMI + 0.06 \times V$$

$$\text{小型貨物 } VL = 65.4 - 3.18 \times YMI + 0.28 \times V$$

$$\text{大型車 } VL = 79.1 - 2.80 \times YMI + 0.02 \times V$$

ただし、VL : 5m地点の振動レベル (dB)

YMI : YMI値

V : 通過速度 (km/h)

上記予測式を用いて車両1台ごとの振動レベルを予測し、実測値と比較した。各車種の予測値と実測値の誤差の頻度分布を図-8、図-9、図-10に示す。誤差が±5dB以内に収まったのは乗用車が190データ中130データ(68%)、小型貨物が223データ中130データ(58%)、大型車が256データ中161データ(63%)であり、誤差の標準偏差は乗用車が4.73、小型貨物が5.46、大型車が5.23となった。これらの誤差は3-2-1で示した速度補正した振動レベルによる予測式の誤差とはほぼ同じ値であり、2つの予測式の精度は同程度といえる。

自動車が単独走行した時の振動レベルは2つの予測式によりある程度予測できることがわかった。しかし、予測精度としてはまだ充分とはいえず、データ数が増えた場合、どちらの予測式の精度がよくなるか、予測式の係数はどう変わるか等、今後、検討を加える必要がある。

4. まとめ

今回の解析結果をまとめて以下に示す。

- 1) 各場所での通過速度を40km/hに速度補正をして各車種ごとに振動レベルを比べると、小型貨物は乗用車より4.1~14.9dB、平均値で9.0dB大きいレベルとなった。同様に大型車は乗用車より13.6~20.5dB、平均値で16.3dB大きいレベルとなった。また、

40km/hの振動レベルが人間の振動に対する感覚閾値 55 dBを超えているのは、乗用車で14カ所中2カ所、小型貨物で14カ所中6カ所、大型車で14カ所中13カ所となった。

2) 各車種で卓越周波数の平均値を比べると、大型車の周波数が乗用車の周波数より低くなるのが14カ所中10カ所、大型車の周波数が小型貨物の周波数より低くなるのが14カ所中13カ所となり、大型車は他の車種より卓越周波数が低くなる傾向が見られた。

3) 40km/hに速度補正した振動レベル(Aケース)と速度補正しない1台ごとの振動レベル(Bケース)の2つのケースについて各要素と振動レベルの相関を調べた。その結果、2つのケースともYMI(横浜市で道路路面補修の目安にしている値)が高い相関を示した。

上記2つのケースについて振動レベルとYMIの関係をを用いて自動車1台から発生する振動レベルを予測した結果、実測値との誤差が5dB以内に収まったのは乗用車でAケース、Bケースとも68%、小型貨物でAケースが59%、Bケースが58%、大型車でAケース、Bケースとも63%となった。このことから、2つの予測式の精度は同程度であり、自動車1台から発生する振動レベルはある程度予測できることがわかった。

5. おわりに

今回の調査では、車両1台から発生する振動レベルをある程度予測できた。しかし、まだ充分とはいえず、予測式を向上させる方法として、測定場所前後100mの平均YMI値ではなくその場所のYMI値を用いる、

車種の分類をもっと細かく分類する、通過車両1台ごとの重量を測定する等が考えられる。しかし、これらの方法のいずれもが実施するには困難な場合が多い。これらの解決方法については今後の検討課題としたい。また、今回予測したのは、道路から5m地点の振動レベルだけであったが、5m地点以遠の道路振動の距離減衰についても検討課題としたい。

文 献

- 1) 横浜市公害対策局：横浜環境白書 平成元年版 211(1989)。
- 2) 中村俊亮、鹿島教昭：道路交通振動に関する研究 一人工段差による実験結果一、横浜市公害研究所報、13、177-188(1989)。
- 3) 中村俊亮：道路交通振動に関する研究 一道路交通振動の実態調査一、横浜市公害研究所報、14、47-55(1990)。
- 4) 中野有朋：道路交通振動の測定、評価方法の問題点と対策、日本騒音制御工学会技術発表会講演論文集、29-32(1987)。
- 5) 横浜市公害研究所：横浜市軟弱地盤層調査報告書、(1988)。
- 6) 中野有朋：入門公害振動工学、技術書院、103-106(1981)。
- 7) 日本音響学会編：騒音・振動(上)、コロナ社、203-205(1978)。
- 8) 建設省土木研究所：交通振動に関する試験調査報告書〔Ⅸ-1985〕、37-38(1985)。

底質の粒度組成と汚染指標

白柳康夫*, 大矢正代**

要 旨

横浜港における底質の粒度組成を明らかにするため、47地点における底質の粒度組成、比重、外観などについての調査を行った。また、粒度関係の項目が重金属など他の汚染指標とどのような関係にあるかを主成分分析法により解析した。

その結果、横浜港における底質の外観性状としては、内港地区の港奥部は黒色ヘドロ状の底質が堆積し、有機性汚濁が進行しており、特に帷子川の河口部において顕著であった。大岡川の河口部は、帷子川に比較して褐色・砂質混じりであることがわかった。また、粒度組成の平均値としては、砂質26%、シルト42%、粘土32%であり、横浜港の底質はほぼ全域で「ぬかる」と感じられることがわかった。比重の値は外観と相関性があり、黒色ヘドロの地点では2.5前後の値を示し、中間色では2.55~2.6、褐色・砂質では2.6程度の値となっていた。

メディア径は最大値122 μ m、最小値5.6 μ mで、砂質が多い地点で大きくなっていた。内港地区では、陸よりの地点を除けば10 μ m程度の値を示していた。メディア径は重金属及び有機物と明確ではないが、いずれも負の相関となっており微細粒子ほど重金属、有機物濃度が高いことがわかった。

主成分分析法を用いて解析した結果、粒度関係の項目と重金属など他の汚染指標とは、指標としての位置づけとしては異なるものであった。粒度関係の項目は、海底の地形や海流の流向・流速などの物理的な要因に直接的に関係してくる、物理的な値であることなどが理由と推察された。

1. はじめに

横浜港のような閉鎖性水域における水質汚濁問題としては赤潮の発生などが代表的である。これらの現象は人々に、水に関して視覚的に悪いイメージを与えてしまい、ますます水辺から遠ざけてしまう。また、運河部などでは硫化水素臭などの悪臭が発生しており、さらに水辺が近寄り難い存在となってしまう。これらの現象の原因として汚濁した底質の堆積が大きく寄与していると考えられている¹⁾。このような状況を改善するため、公害防止事業として運河部などでは底質の浚渫が実施されている²⁾。また、運輸省などでも、港湾の水域環境整備事業「シーブルー計画」³⁾として、底質の浚渫・覆砂などを瀬戸内海、伊勢湾で実施している。底質改善事業の内容としては浚渫、覆砂が主要なものであるが、浚渫を行っても表層付近の底質は工事中の再浮遊により改善されていないという報

告もみられる^{4, 5)}。また、汚濁の著しく進行した水域では浚渫の効果は長い期間維持できないとの報告もみられる⁶⁾。底質の再浮遊現象には粒度組成が大きく関係していると考えられる。また、重金属や有機物による底質汚染も粒度組成と密接な関係があるとされている^{7~9)}。そこで、横浜港における底質の粒度組成の実態を把握するとともに、粒度組成が底質汚染とどのような関係にあるかを、主成分分析を用いた解析を行った。

2. 実験方法

2-1 調査地点

調査地点を図-1に示した。なお、分析に用いた試料は前報¹⁰⁾で報告した試料と同一である。

2-2 分析項目及び方法

分析項目と分析方法を表-1に、粒度組成の分析プロ

Particle distribution of sediment and Pollution Index.

* Yasuo Shirayanagi 横浜市公害研究所水質部門

** Masayo Ohya 元横浜市公害研究所水質部門

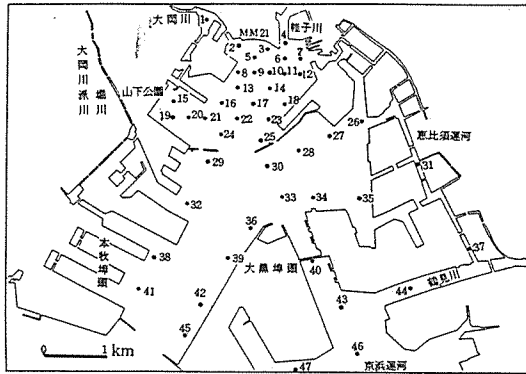


図-1 調査地点

表-1 分析項目及び方法

項目	分析方法
比重	JIS A 1202に準ずる
粒度組成	湿式ふるい及び 遠心沈降式光透過法 (島津 SA-CP3L)

ーチャートを図-2に示した。なお、比重はJIS-A-1202に準じて行ったが、2mmのふるいを通した後、塩分を除去するため水洗を2回行っている。また、外観及び性状の観察も行った。

底質の粒度組成の分析方法としてはふるい法(乾式及び湿式)、比重計法、アンドレアセンベット法などがあり、各分析法の比較検討がなされている¹¹⁾。それによれば、砂の粒度が大きい部分については湿式ふるい法を用いて、63μm以下の細かい部分については比重計法またはアンドレアセンベット法を用いる方法が適しているとされている。しかし、比重計法、アンドレアセンベット法の両法とも測定時間が約1日かかってしまう。そこで、今回は砂部分については湿式ふるい法を用いて行ったが、63μm以下のシルト・粘土部分については遠心分離型光透過方式の粒度分布測定装置を用いた。同装置は1検体あたり約1時間で測定可能である。精度のチェックは試験用ダスト10種フライアッシュを用いて行ったところ、メディアン径で参考値と良く一致しており、再現性も良好であった。

3. 結果及び考察

表-2に分析結果を示した。

3-1 外観及び性状

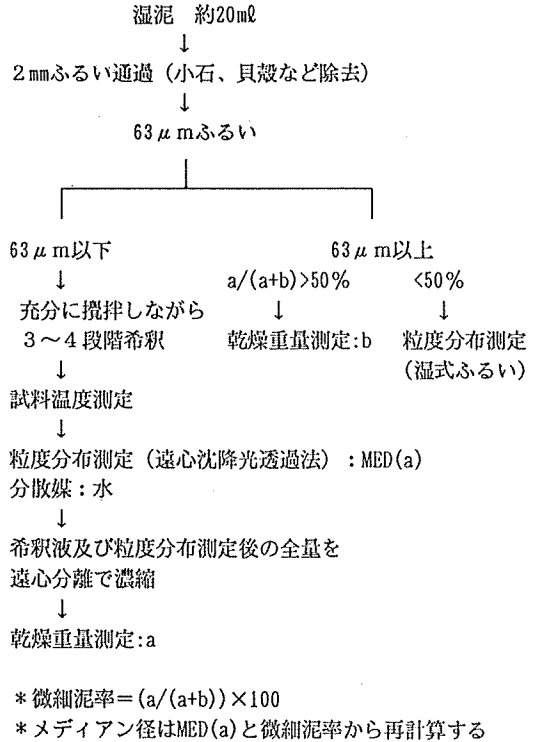


図-2 粒度組成分析フローチャート

図-3に外観及び性状の結果を示した。地形的に閉鎖性である内港地区の港奥部は黒色ヘドロ状の底質が堆積しており、有機性汚濁が進行していることがわかる。特に帷子川の河口部において顕著であった。大岡川の河口部は、帷子川に比較して褐色・砂混じりであった。St. 13, 16, 17は前報でも報告したとおり、浚渫の影響により在来地盤の粘土質となっていた。また、鶴見川の運河部でも黒色ヘドロ状となっており、帷子川と同様に有機性汚濁が進行していることがわかる。本牧埠頭から大黒埠頭の周辺部においては褐色・砂混じりとなっていた。本牧から大黒埠頭にかけての地点は比較的陸地に近いため、浚渫の影響があったことも考えられる。いずれにしろ、横浜港の内港地区には黒色のヘドロが、浚渫直後のエリアを除いてほぼ全域において堆積しているといえる。

3-2 比重

底質の比重は、底質を構成する土壌鉱物や有機物などの比率により決まるものである。鉱物の比重は2.5~5.2程度¹²⁾であるので、これに比重の小さい有機物が含まれる分だけ値が小さくなっていく。

分析の結果は最大値 2.69, 最小値 2.39 で、地点

表-2 分析結果

ST.No.	メディア径(μm)	比重	砂質(%)	シルト(%)	粘土(%)	微細泥率(%)	外観性状
1	17.1	2.59	29.3	45.8	24.9	70.7	C
2	15.9	2.57	17.7	77.2	5.1	82.3	C
3	8.8	2.46	12.7	52.8	34.5	87.3	A
4	8.8	2.53	17.4	46.7	35.9	82.6	A
5	8.3	2.53	12.6	50.1	37.3	87.4	A
6	6.8	2.55	20.4	36.5	43.1	79.6	B
7	17.5	2.55	39.2	31.9	28.9	60.8	B
8	6.1	2.53	13.7	41.3	45.0	86.3	A
9	9.4	2.52	19.7	45.6	34.7	80.3	A
10	9.0	2.56	21.6	41.6	36.8	78.4	B
11	8.2	2.50	19.6	42.9	37.5	80.4	A
12	10.0	2.54	26.6	37.8	35.6	73.4	A
13	6.5	2.69	7.4	49.0	43.6	92.6	D
14	13.1	2.54	35.1	32.2	32.7	64.9	A
15	24.5	2.52	42.5	31.5	26.0	57.5	C
16	7.1	2.60	10.7	48.3	41.0	89.3	D
17	10.0	2.48	15.2	57.6	27.2	84.8	D
18	8.8	2.42	25.3	37.1	37.6	74.7	A
19	9.2	2.47	20.3	43.3	36.4	79.7	A
20	10.5	2.56	25.7	41.2	33.1	74.3	B
21	6.8	2.52	15.1	42.5	42.4	84.9	C
22	9.8	2.56	24.7	41.3	34.0	75.3	B
23	7.0	2.47	14.4	45.4	40.2	85.6	A
24	5.9	2.54	12.3	42.9	44.8	87.7	A
25	7.4	2.61	11.8	47.7	40.5	88.2	C
26	27.5	2.62	43.2	34.2	22.6	56.8	B
27	9.8	2.51	19.9	46.2	33.9	80.1	A
28	65.4	2.57	51.4	27.2	21.4	48.6	B
29	9.6	2.64	21.4	42.0	36.6	78.6	C
30	5.9	2.60	6.3	48.2	45.5	93.7	C
31	17.4	2.39	35.3	39.3	25.4	64.7	A
32	15.9	2.57	36.1	33.7	30.2	63.9	C
33	8.5	2.56	21.9	40.0	38.1	78.1	C
34	5.6	2.64	10.5	42.7	46.8	89.5	C
35	8.9	2.57	16.5	56.1	27.4	83.5	C
36	9.4	2.56	20.5	43.1	36.4	79.5	B
37	18.0	2.53	35.4	39.2	25.4	64.6	A
38	104	2.66	70.6	15.3	14.1	29.4	C
39	13.6	2.57	26.7	43.0	30.3	73.3	C
40	10.9	2.51	26.0	41.2	32.8	74.0	A
41	80.5	2.66	62.1	24.2	13.7	37.9	C
42	11.9	2.60	21.3	47.6	31.1	78.7	C
43	10.6	2.56	22.1	46.9	31.0	77.9	A
44	10.0	2.46	13.4	55.4	31.2	86.6	A
45	9.7	2.54	16.7	49.3	34.0	83.3	B
46	101	2.63	64.7	18.4	16.9	35.3	B
47	122	2.64	71.2	14.4	14.4	28.8	C

外観性状 A：黒色ヘドロ B：AとCの中間 C：微褐色で砂質を含む D：粘土質

による差はあまり大きくなかった。最大値を示したのは、St. 13 で浚渫の影響で粘土質であった地点である。また、最小値はSt. 31 で恵比須運河の地点である。比重の値は前項の外観と相関性があり、黒色ヘドロの地点では2.5前後の値を示し、中間色では2.55～2.6、褐色・砂では2.6程度の値となっていた。内港地区ではほぼ全ての地点で2.6以下であり、比重の小さい浮泥状の底質が堆積していると考えられる。

3-3 粒度組成

粒度組成の砂、シルト、粘土などの区分には国際土

壌学会基準、土質工学会基準などが定められているが、底質の粒度組成を表す公的な基準はない。今回は、63 μm以上の部分を砂、63 μm～5 μmの部分をシルト、5 μm以下の部分を粘土と表すことにする。

粒度組成の分析結果を図-4に示す。砂は6～71%含まれており、本牧、大黒埠頭周辺で大きな値を示した。内港地区では20%前後の地点が多く、外観的に黒色ヘドロ状の試料でも10～20%程度の砂を含んでいることがわかる。また、全体的に陸に近い地点においては砂の比率が高い傾向があるようである。これは海底

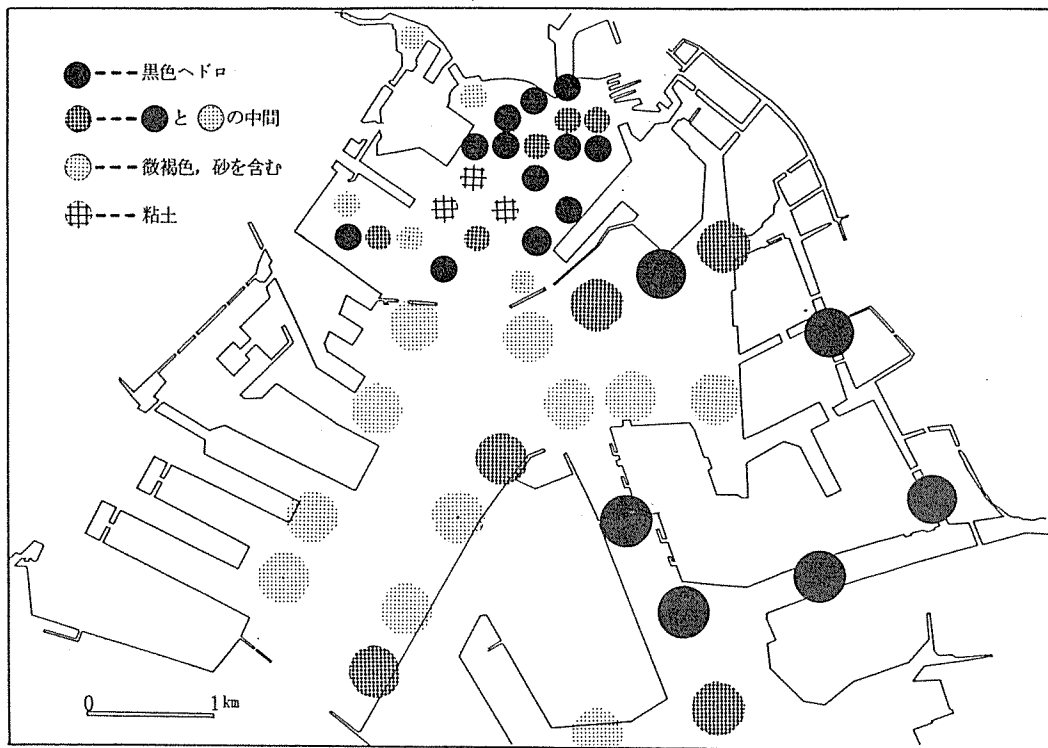


図-3 外観及び性状

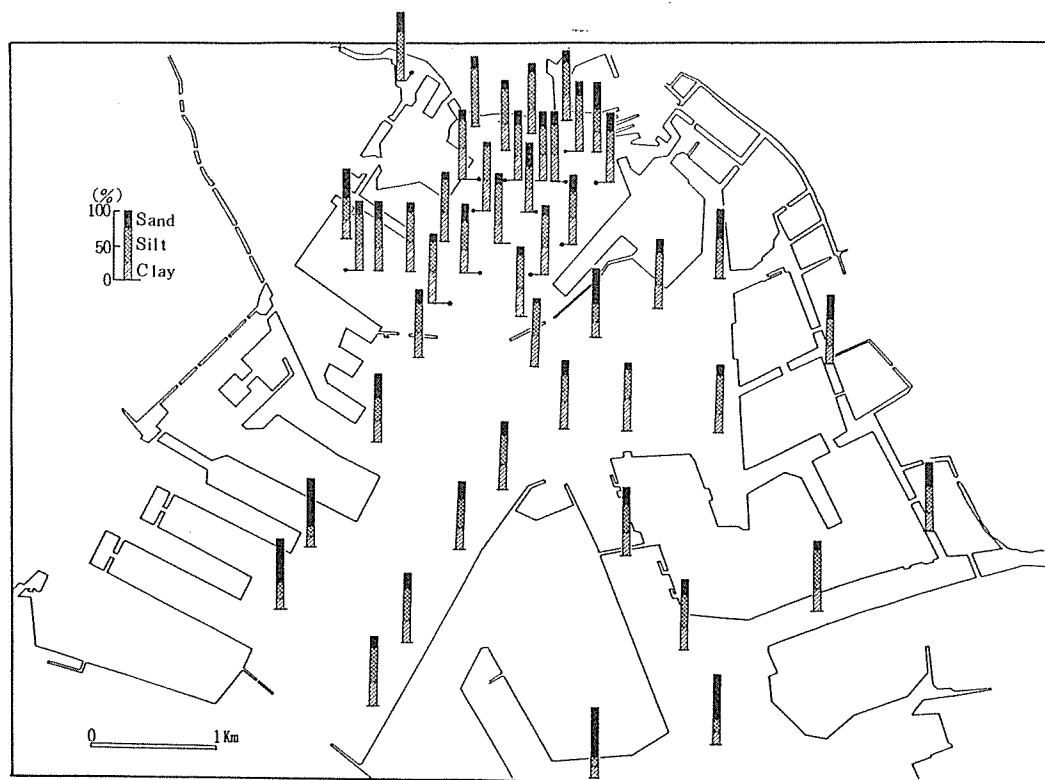


図-4 粒度組成

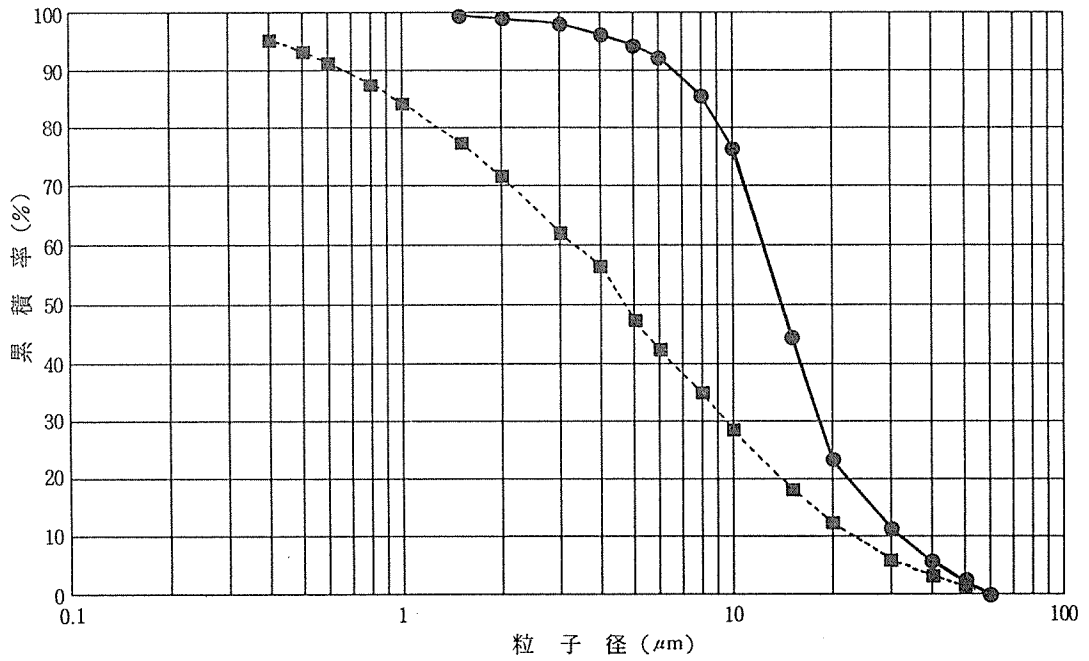


図-5 粒度累積曲線



図-6 メディアン径

地形、海流の流向・流速などの物理的特性による漂砂現象に起因するものと思われる。シルトは14%~77%の値を示し、内港地区では約40%程度がこの粒度となっている。粘土はシルトに比較してやや低めであり5%~47%の値を示した。粘土は鉱物的にさらに詳細な分類(モンモリロナイト、カオリナイトなど)が可能であり、鉱物的に分類すると沿岸域において規則性がみられるとの報告もあるが⁸⁾、今後の検討課題としたい。シルトと粘土の比率をみると、St.2を除けば1~2程度の値となっておりシルトの比率が大きくなっている。

横浜港における粒度組成の平均値としては、砂26%、シルト42%、粘土32%であり、シルトと粘土を合わせた比率が30%を超えると「ぬかる」ように感じるという報告もみられるので¹³⁾、横浜港の底質はほぼ全域で「ぬかる」と感じられる。

3-4 メディアン径

メディアン径は、粒度組成を表す指標のひとつで粒径累積曲線で50%の値を示す粒度である。つまり、メディアン径が小さいほど、微細な粒子が多いことになる。メディアン径は粒径累積曲線から求めることができ、その例を図-5に、また分析結果を図-6に示す。メディアン径は最大値122 μm 、最小値5.6 μm で、当然であるが前項の砂が多い地点で大きくなっている。要因は砂と同様であると考えられる。内港地区では、陸よりの地点を除けば10 μm 程度の値を示している。このメディアン径10 μm という値から、沈降速度を算出すると約5m/日という値になり¹³⁾、内港地区では平均水深が約10mであるので、再浮遊した底質が沈降するには約2日間かかる計算になる。メディアン径は先の外観性状とはあまり対応しないようである。

3-5 粒度組成と重金属・有機物濃度との関係

底質中の鉛や亜鉛などの重金属濃度、及び全炭素や強熱減量などの有機物汚染の指標項目と粒度組成の間には密接な関係があるとする報告例は多い^{7~9)}。そこで、今回の試料についても前報¹⁰⁾で報告した重金属

濃度、有機物濃度を用いて粒度組成との関係について考察する。表-3に粒度関係の項目と汚染指標となる重金属、有機物との相関係数を示す。なお、粒度関係の項目として、シルトと粘土分を合わせた値を微細泥率として用いた。また、統計的な処理を行うにあたっては、異常値の棄却条件を平均値土(標準偏差の3倍)として、この範囲からはずれたSt.2, 13, 31, 38, 46, 47の6地点を削除し、残りの41地点のデータを解析に用いた。項目別にみても、メディアン径は重金属、有機物と明確な相関性は示さないが、いずれも負の相関となっており微細粒子ほど重金属、有機物濃度が高いとする既存の報告と一致している。また、メディアン径は微細泥率と高い負の相関関係が認められ、シルト、粘土とも相関性は認められる。比重は強熱減量と全炭素の有機物指標と比較的高い負の相関関係を示し、その散布図を図-7に示す。これは比重の項で述べたように、有機物が増加することにより、底質の比重は小さくなるためである。仮に、有機物汚染が全くない状態を全炭素濃度ゼロとすると(実際には成立しないが)、切片が底質の母材となる土壌鉱物の値2.67が得られる。実際はもう少し小さいと考えられ

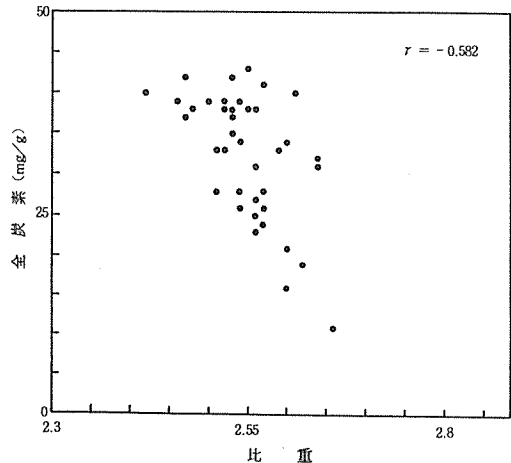


図-7 全炭素と比重の散布図

表-3 相 関 係 数

	強熱減量	Zn	S	T-C	メディアン	比重	微細泥率	シルト	粘土
メディアン	-0.511	-0.250	-0.463	-0.470	****	0.347	-0.837	-0.632	-0.737
比 重	-0.508	-0.394	-0.443	-0.582	0.347	****	-0.262	-0.276	-0.149
微 細 泥 率	0.524	-0.014	0.370	0.397	-0.837	-0.262	****	0.824	0.808
シ ル ト	0.389	-0.239	0.130	0.295	-0.632	-0.276	0.824	****	0.333
粘 土	0.468	0.226	0.482	0.356	-0.737	-0.149	0.808	0.333	****

る。微細泥率は強熱減量と正の相関関係を示した。他のシルト、粘土は特に特徴ある関係は認められない。

3-6 粒度組成の汚染指標

前項の粒度関係の項目と他の底質汚染指標との関係を相関関係からみてみたが、ここでは多変量解析の手法である主成分分析を用いて重金属や有機物指標との関係について検討してみたい。

3-6-1 主成分分析

主成分分析を用いての環境動態の解析、または環境汚染の総合的な評価の報告例は多数みられる¹⁴⁻¹⁷⁾。前報では主成分分析を用いて底質汚染の総合的な評価を行った。そのときに用いた項目としては重金属汚染に関連して亜鉛(Zn)、有機汚濁に関連して全炭素($T-C$)、酸化還元に関連してイオウ(S)、富栄養化に関連して全窒素($T-N$)、底質の一般的な項目の強熱減量の5項目を用いた。今回は全窒素は全炭素とほぼ同様の挙動を示すものであり、相関係数も0.9以上なので、削除して他の4項目と粒度関係の5項目、すなわち比重、メディアン径、シルト、粘土及び微細泥率を用いて主成分分析を行った。主成分分析を行うに当たっては、3-5項と同様に異常値を棄却後の41試料のデータを用いて行った。表-4に分析結果を示す。累積寄与率をみると第1主成分で51%、第2主成分で73%となっており、第2主成分までで約7割のことが説明できることになる。

3-6-2 因子負荷量

各項目間の関係をより明確にするため、第1主成分と第2主成分の因子負荷量を座標上に表したものを、

表-4 主成分の固有値、因子負荷量及び寄与率

主成分固有値	Z_1 4.613	Z_2 1.980	Z_3 0.951
強熱減量	0.798	0.165	-0.226
Zn	0.502	0.773	0.220
S	0.700	0.390	0.292
$T-C$	0.795	0.418	-0.200
メディアン	-0.839	0.328	-0.153
比重	-0.595	-0.329	0.528
微細泥率	0.810	-0.569	0.070
シルト	0.588	-0.640	-0.387
粘土	0.737	-0.283	0.518
寄与率(%)	51.3	22.0	10.6

図-8に示す。まずひとつのグループとして $T-C \cdot S \cdot I-L$ がある。これは主として有機汚濁に関連した項目と考えられる。 $T-C$ は当然であるが、 $I-L$ も完全に有機物のみの指標とは言えないが、一般的に有機物含量に近似している項目に扱われている。 S は先に酸化還元状態に関連した項目であると述べたが、有機汚濁との関連で考えると、有機汚濁が進んだ水域では底質中にも有機物が多量に存在し、バクテリアなどの分解作用により底質中の酸素は消費され嫌気状態になり、嫌気性細菌である硫酸還元菌も繁殖するようになり、底質中の S 分が増加するためと考えられる。これと少し離れて Zn が位置しており、この4項目はいずれも汚染の指標となる項目である。粒度関係の項目はこれらとは離れて位置しており、微細泥率とシルト、粘土はひとつのグループを形成している。この3項目はいずれもある粒径範囲の値であり、内容的には類似したものである。メディアン径と比重はこれらとは内容的に異なるものである。このように、横浜港においては粒度関係の項目は他の汚染指標となる Zn や $T-C$ などとは、汚染指標としての位置づけはやや異なるものと考えられる。それは、底質の粒度関係の項目は先にも述べたが、海底の地形や海流の流向・流速などの物理的な要因に直接的に関係してくる、物理的な値であることなどが理由と推察される。

4. まとめ

横浜港の底質47地点における、粒度組成、比重、メディアン径に関して調査した結果、次のことが明らか

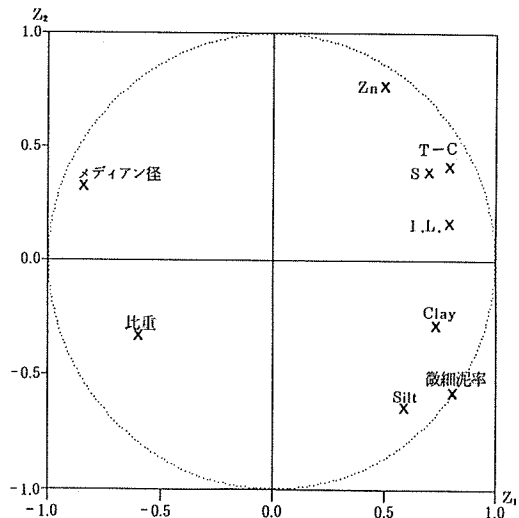


図-8 因子負荷量

となった。

(1) 横浜港における底質の外観性状としては、内港地区の港奥部は黒色へドロ状の底質が堆積しており、有機性汚濁が進行している。特に帷子川の河口部において顕著であった。大岡川の河口部は、帷子川に比較して褐色・砂混じりであった。

(2) 比重の値は外観と相関性があり、黒色へドロの地点では2.5前後の値を示し、中間色では2.55～2.6、褐色・砂では2.6程度の値となっていた。内港地区ではほぼ全ての地点で2.6以下であり、比重の小さい浮泥状の底質が堆積していると考えられる。

(3) 横浜港における粒度組成の平均値としては、砂26%、シルト42%、粘土32%であり、横浜港の底質はほぼ全域で「ぬかる」と感じられることがわかった。

(4) メディアン径は最大値122 μm 、最小値5.6 μm で、砂が多い地点で大きくなっていた。内港地区では、陸よりの地点を除けば10 μm 程度の値を示していた。

(5) メディアン径は重金属及び有機物と明確ではないが、いずれも負の相関となっており微細粒子ほど重金属、有機物濃度が高いとする既存の報告と一致していた。また、微細泥率とは高い負の相関関係が認められ、シルト、粘土とも相関性は認められた。

(6) 主成分分析法を用いて粒度関係の項目と重金属や有機物濃度などとの関係について解析した結果、両者は汚染指標としての位置づけとしては異なるものであった。粒度関係の項目は、海底の地形や海流の流向・流速などの物理的な要因に直接的に関係してくる、物理的な値であることなどが理由と推察された。

文 献

1) 中田英昭：赤潮発生環境の構造分析、赤潮の科学、恒星社厚生閣、東京、256-266(1987)

2) 横浜市港湾局、横浜港における公害防止対策事業について、(1985)

3) 池田薫：シーブルー計画—快適な海域環境の創造—、水質汚濁研究、12(4)、221-224(1989)

4) 大塚治子、吉田正次、荒川幸夫：浚渫による潮沼堆積物中重金属元素の分布変化、愛知県公害センター所報、4、57-63(1976)

5) Peterson, S.A.: Lake restoration by sediment removal, *Water Resources Bulletin*, 18(3), 423-435(1982)

6) 本橋敬之助：浚渫に伴う底質の変化、水処理技術、30(4)、23-27(1989)

7) 奈良忠明、野田正志、工藤精一：粒度組成からみた湖沼底泥の重金属及び有機物の挙動、青森県公害センター所報、8、47-54(1987)

8) 徳永修三：汚濁底質の特性、水処理技術、30(8)、447-455(1989)

9) 深沢均、橋本圭司：浜名湖の底質調査、静岡県衛生環境センター報告、29、203-215(1986)

10) 白柳康夫：横浜港における底質汚染(第2報)、横浜市公害研究所報、13、89-98(1989)

11) 下川洪平、高田英明、安田裕、渡辺憲人、小瀬洋喜：河川底質の粒度分布について(1)、水質汚濁研究、2(2)、85-88(1979)

12) 八木健三：鉱物、東海大学出版会、東京、(1976)

13) 桑原連：砂泥域の水質・底質環境、水産土木、21(2)、53-60(1985)

14) 都市河川底質の現状について、富山県公害センター所報、8、126-132(1979)

15) 千葉県水質保全研究所、印旛沼底質調査報告書、117-130(1976)

16) 二宮勝幸：横浜市沿岸および沖合域の水質変動特性、横浜市公害研究所報、14、105-120(1990)

17) 岡敬一、吉見洋、井口潔、小森谷広子：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)、407-413(1983)

横浜港底質からのリン，窒素の溶出

— 溶存酸素濃度と温度の影響 —

白柳 康夫^{*}，大矢 正代^{**}

要 旨

横浜港底質からのリン，窒素の溶出に対する溶存酸素濃度と温度の影響について明らかにするため，不攪乱底質柱状試料を用いて，コア疑似現場法により溶出実験を行った。

その結果，溶存酸素濃度はリン，窒素の溶出に大きく影響しており，特にリンについては溶存酸素濃度が2 mg/l から0.5 mg/l に減少したときに，溶出速度で約7倍に増大した。また，温度も溶出に大きく影響しており，リンについては15℃から20℃に上昇した時に溶出量が著しく増加した。窒素は温度条件により形態変化を起こし，特に20℃以上では脱窒活性が著しくなると考えられた。また，間隙水の分析結果から，リン，窒素の溶出には上層約3 cmまでの層が大きく寄与していることがわかった。そして，夏期の横浜港の水質条件に近い水温20℃，溶存酸素4 mg/l の条件下での溶出速度は，リンで5.5 mg/m²・day，アンモニア性窒素で46 mg/m²・day であった。

1. はじめに

横浜港などの閉鎖性水域では，依然として水質汚濁が大きな問題となっている。さらに，アメニティの概念が重要視されてきている近年では，単なる公害問題としてだけでなく，快適な生活のために必要な要素として，悪臭のしない青く美しい海が求められてきている。

水質汚濁の原因となる汚濁負荷源には，河川からの流入による1次的負荷と，海域での内部生産などによる2次的負荷がある。後者の要因としては，底質からの栄養塩などの溶出により生物活動が活発になり，赤潮の発生につながる事が考えられる。水質汚濁に対する底質の寄与は，汚泥の堆積した水域では非常に大きいと言われており，たとえ一次的負荷を大幅に削減できたとしても，底質からの溶出のために，期待するほどの水質改善が得られないとの報告もある¹⁾。また，横浜港では，初夏から夏期において著しい水質の悪化が観測されており²⁾，その主要因としても，底質からの栄養塩溶出量の夏期における増加による生物の増殖

が考えられる。従って，効果的な水質改善対策を実施するためにも，底質からの栄養塩溶出に関する定量的な知見を得ることが重要である。

底質からの溶出実験は，既にいろいろな水域の底質について行われている。しかし，底質は水域によってその化学的・物理的性状，過去の汚濁状況が大きく異なるため，問題としている水域の底質を使つての測定を行う必要がある。

また，底質からの栄養塩溶出には，温度，pH，酸化還元電位，溶存酸素濃度，底棲生物，底泥の性状（粒度組成，間隙率，含水率，有機物含量，Fe含量など）など，多くの因子が影響を与える^{3, 4)}。本研究では，これらの因子のうちから，夏期における水質の著しい悪化に大きく影響していると考えられる，溶存酸素濃度と温度に着目し，この2因子を制御項目とした。このふたつの因子についても既にいくつかの報告がある³⁻⁶⁾が，これらの報告においては，溶存酸素濃度条件については，好気あるいは嫌気条件としたものが多

Phosphorus and nitrogen release from the sediments of Yokohama Port.

— The effect of dissolved oxygen and water temperature —

* Yasuo Shirayanagi 横浜市公害研究所水質部門

** Masayo Ohya 元横浜市公害研究所水質部門

く、種々の溶存酸素濃度条件を設定した報告は少なく、測定項目も限られている。また、溶存酸素濃度は温度によって変動するため、温度の影響を調べる際には、溶存酸素濃度を一定に保つ必要があると考えるが、過去の報告では可変状況下に置いているため、温度変化の影響が、結局は溶存酸素濃度の変化に帰着している。

そこで本研究では、溶存酸素濃度と温度とを、それぞれ独立した因子として調べることを目的とし、横浜港内港より採取した底質を用いて、リンと窒素の溶出実験を行った。また、窒素の溶出については、その大部分を占めると考えられるアンモニア態窒素について問題にされる例が多かったが、今回は溶出する窒素の形態変化についても調べるため、亜硝酸態、硝酸態窒素についても測定を行った。

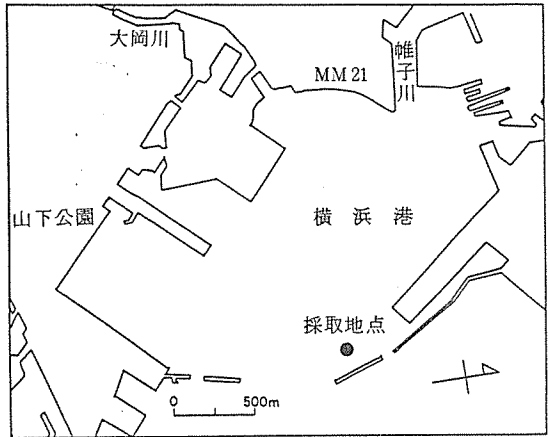


図-1 調査地点

2. 実験方法

2-1 溶出実験法

底質からの溶出実験の方法には、底質柱状試料を現場水域に吊り下げて行う(1)コア現場法、底質柱状試料をなるべく現場の自然環境に近い条件で室内培養する(2)コア疑似現場法、現場でチャンバーを用いて底層水と底泥を人工的に隔離する(3)チャンバー法、水柱と底泥とをビニールシート等で隔離する(4)隔離水界法などの実測法と、フィックの法則に基づく数理モデルを用いた(5)数理モデル法などがあり^{9,10,11)}、嫌気条件下では、各手法からほぼ一致した結果が得られることが分っている⁹⁾。

(1)(3)(4)の現場法には、実際の自然環境下で測定できる利点があるが、装置の設置費用や管理の問題、採水のために調査船を出さなくてはならないなど、問題も多い。(5)の数理モデル法は、労力が少なく済む利点があるが、底泥境界付近の濃度勾配の正確な把握が必要であり、拡散係数の評価が難しいという問題がある。本研究では、室内で実験できるために温度や溶存酸素濃度を制御項目とした場合に適している、(2)コア疑似現場法を採用した。

2-2 底質試料及び実験装置

試料は、直径11cm、長さ50cmの透明アクリルパイプに深さ約25cmの不攪乱底質柱状試料として採取したものをを用いた。採取は潜水夫によって行い、同一地点から必要本数を採取した。試料採取地点を図-1に示す。本地点は横浜港の内港地区にあり、河川からの影響は少ない地点である。

試料は、直上水をアスピレーターを使って静かに抜いた後、標準海水¹²⁾を静かに満たして実験に供した。実験装置の概略を図-2に、標準海水の組成を表-1

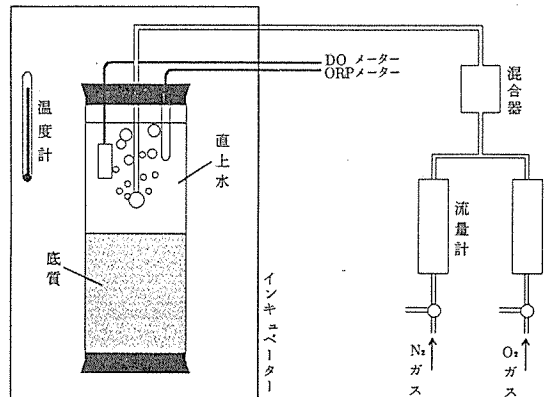


図-2 実験装置

表-1 標準海水の組成¹²⁾

NaCl	27.213
MgCl ₂	3.807
MgSO ₄	1.658
CaSO ₄	1.260
K ₂ SO ₄	0.863
CaCO ₃	0.123
MgBr ₂	0.076
計	35.000 (%)

に示す。溶存酸素濃度の制御は、酸素と窒素の混合ガスを、混合比を変えて通気して行った。また、装置全体をインキュベーターに入れて温度を制御した。

溶出実験は、終始暗所にて行った。

2-3 測定条件

公共用水域水質測定結果¹³⁾の横浜港測定点の下層(水深約10m)における温度と溶存酸素濃度について、最近8年間の月別平均値を見てみると、温度は冬期(2, 3月)の9~10℃から夏期(8, 9月)の22~23℃の間を、溶存酸素濃度は冬期の約9mg/lより夏期の約4mg/lの間を変動している。一般に、底泥直上部は殆ど嫌気状態になっており、その溶存酸素濃度はゼロに近いと考えられているが、横浜港においては夏期の最低値でも4mg/l程度であることが別の調査でも確認されている¹⁴⁾。

そこで、溶存酸素濃度の設定条件は0.5, 2, 4, 8mg/lの4段階とし、その時の温度条件は夏期の値に近い20℃に固定した。また、温度の設定条件は、10, 15, 20, 25℃の4段階とし、その時の溶存酸素濃度は夏期の値に近い4mg/lに固定して、溶出実験を行った。

2-4 分析方法

実験装置をインキュベーター内に設置し、酸素・窒素混合ガスの通気を始めた後、温度と溶存酸素濃度が設定条件に達して安定した時点(設置後2~3時間)を0時間として最初の採水を行い、以後2週間(約330時間)溶出実験を行った。採水は、原則として1~2日おきにアクリルパイプ上部の栓に設けた採水口より行った。また、採水後直ちに、採水量と等量の標準海水を静かに注水した。

採水した試料は、直ちにメンブランフィルター(孔径0.45μm)で濾過し、各項目の分析に供した。分析項目は、全リン(T-P)、リン酸態リン(PO₄-P)、アンモニア態窒素(NH₄-N)、亜硝酸態窒素(NO₂-N)、硝酸態窒素(NO₃-N)の5項目とした。各項目の分析方法を表-2に示す。

各採水時における、リンと窒素の単位面積当りの溶出量(mg/m²)は、次式で算出した。

$$x_n = \{V(C_n - C_0) + \sum_{i=1}^n (C_{i-1} - C_s)v\} / A$$

x_n : n回め採水時までの総溶出量(mg/m²)

V : 直上水体积(l)

C_n : n回め採水時の栄養塩濃度(mg/l)

C₀ : 栄養塩の初期濃度(0時間における濃度)(mg/l)

C_s : 標準海水中の栄養塩濃度(mg/l)

v : 1回の採水量(l)

A : 底質表面積(アクリルパイプ断面積)(m²)

また、溶出実験を行わない底質試料と溶出実験後の底質試料について、次のように間隙水の分析を行った。

底質の表面から深さ3cmまでの試料と3~6cmの試料について、それぞれ2000rpmで40分間遠心分離し、上澄液として得られた間隙水を直ちにメンブランフィルター(孔径0.45μm)で濾過して分析に供した。分析項目は、上記の5項目とした。

3. 結果と考察

各条件下で行った溶出実験において測定された各項目の溶出量について、溶存酸素濃度及び温度の影響について述べる。

3-1 溶存酸素の影響

3-1-1 リンの溶出

リンは溶存酸素濃度(以下DOとする)条件にかかわらず、T-PとPO₄-P濃度がほぼ一致しており、殆どPO₄-Pの形で溶出していた。各DO条件におけるPO₄-P溶出量の経時変化を図-3に示す。

図-3より、PO₄-Pの溶出がDOに大きく影響を受けていることが分かる。DOが8mg/lという濃度は、20℃においては過飽和であるが、この時のPO₄-Pの溶出量はわずかであり、好氣的条件下ではリンの溶出量は小さいという多くの既往の報告と一致している。

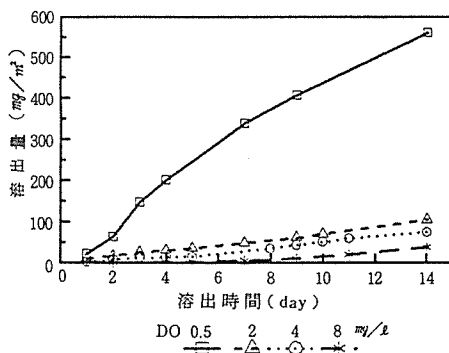


図-3 各DO条件におけるリンの溶出量

表-2 分析方法

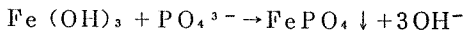
項目	分析方法
T-P	ペルオキシ二硫酸カルウム分解後PO ₄ -Pと同法
PO ₄ -P	モリブデン青(アスコルビン酸)吸光光度法
NH ₄ -N	インドフェノール法(海洋観測指針)
NO ₂ -N	オートアナライザー(日本テクニコン(株)製)
NO ₃ -N	オートアナライザー(日本テクニコン(株)製)

DOの減少に伴ってPO₄-Pの溶出量は増大している。特にDOが2 mg/lから0.5 mg/lに減少した時に著しい増加を示した。どのDO条件においても、ほぼ直線的に溶出量が増加しているため、これを利用して溶出速度を求めると次のようになり、DOが2 mg/lから0.5 mg/lに減少した時、溶出速度が約7倍になっていることが分かる。

- 48 mg/m²・day (DO= 0.5 mg/l)
- 7.0 mg/m²・day (DO= 2 mg/l)
- 5.5 mg/m²・day (DO= 4 mg/l)
- 2.4 mg/m²・day (DO= 8 mg/l)

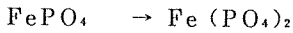
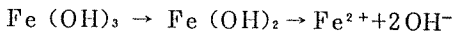
リンの溶出機構については、一般に次の反応式が用いられている。¹⁵⁾

好氣的条件下(酸化過程) …… (1)式



FePO₄ はFe(OH)₃ と共沈

嫌氣的条件下(還元過程) …… (2)式



Fe₃(PO₄)₂ + 3S²⁻ → 3FeS ↓ + 2PO₄³⁻
すなわち、好氣的条件下でリンはFePO₄としてFe(OH)₃と共沈するため溶出せず、嫌氣的条件下では、Fe(II)がFeSとして沈殿するためにリンが放出される。最近では、好氣的条件下での溶出量も無視できないものであるとして、好氣下においてもFe(II)が酸化されてFe(III)になる前にFeSiO₃として固定されるモデルや^{16, 17)}、Fe(III)が錯体の形成により溶存状態で保持されるという新しい溶出モデルが提案されている。^{18~21)}

前述の、DOの減少に伴ってPO₄-Pの溶出量が増大するという現象は、(1)式で説明できるが、溶出量がDO 2 mg/lから0.5 mg/lの間で著しく増大する現象が、(1)式のうちのどの過程に関係しているかについては、今後の検討が必要である。湯ノ湖底質についても、直上水のDOが1 mg/l以下の時、DOがわずか0.3~0.6 mg/l低下するだけで、PO₄-Pの溶出速度が大きく増大するという、類似の現象が報告されている⁹⁾。

3-1-2 窒素の溶出

窒素の溶出において、量的にはNH₄-Nが主体であった。各DO条件における、NH₄-N溶出量の経

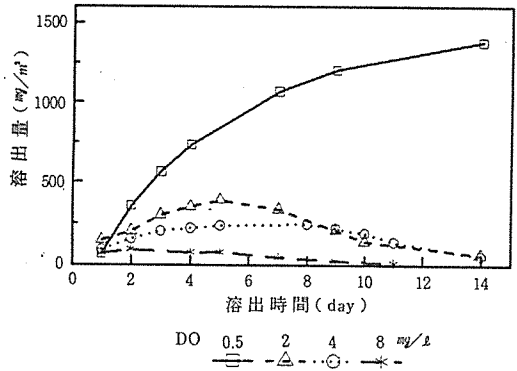


図-4 各DO条件におけるNH₄-Nの溶出量

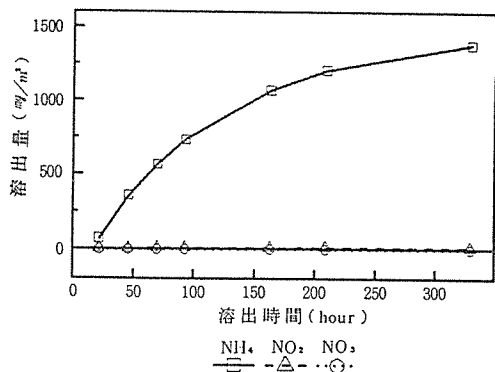
時変化を図-4に示す。

NH₄-Nの溶出については、DOにはあまり影響を受けないとの報告もあるが^{9, 22)}、今回の実験ではDOの減少に伴いNH₄-Nの溶出量は増加した。また、PO₄-Pの場合と同じく、DOが2 mg/lから0.5 mg/lに減少した時に著しい増加を示した。

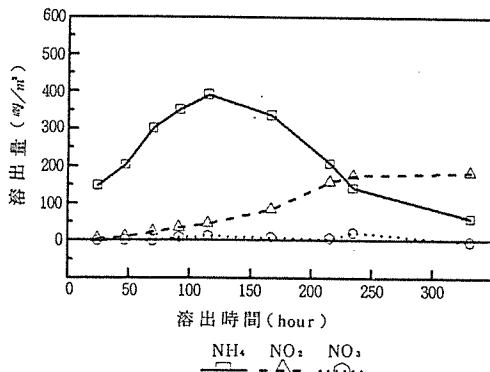
DOが2 mg/l以上では、途中から溶出量が減少しているが、これは、有機物の分解によるNH₄-Nの生成量よりも、硝化・脱窒作用による形態変化が上回ったためと考えられる。そこで、各DO条件における、窒素の形態別溶出量を図-5(A), (B), (C), (D)に示す。DOが0.5 mg/lという嫌氣的条件下では、窒素は殆どNH₄-Nの形で溶出する(図-5(A))。DOが増加して2 mg/lになると、NH₄-Nの形での溶出がゆるやかになる数十時間後から、NO₂-N態での溶出が徐々に増加し、NH₄-N態が大きく減少する200時間後には、NO₂-N態での溶出が、NH₄-N態での溶出を上回るようになる(図-5(B))。さらにDOが4 mg/l以上になると、NO₃-N態での溶出が見られるようになる。NO₂-N態、NO₃-N態の出現の時期は、DOの増加に伴って早まり、NH₄-N態に対するNO₂-N態、NO₃-N態での溶出量の割合も、DOの増加に伴って増大している(図-5(C), (D))。

底泥と水の境界付近での窒素の形態変化は、主に次のように分けて考えることができる。

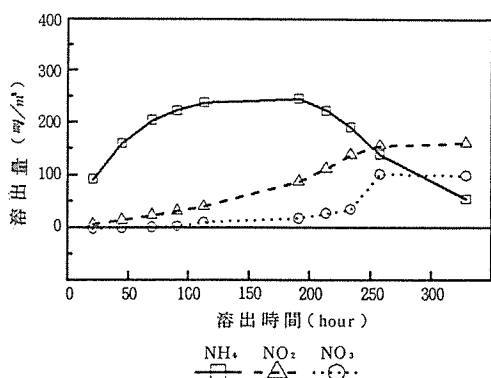
- (a) Org-N → NH₄⁺ ・底泥中の有機態窒素が分解し、NH₄⁺として間隙水中に移行
- (b) NH₄⁺ → NO₂⁻ ・DOを消費して酸化
・亜硝酸菌による硝化
- (c) NO₂⁻ → NO₃⁻ ・DOを消費して酸化
・硝酸菌による硝化



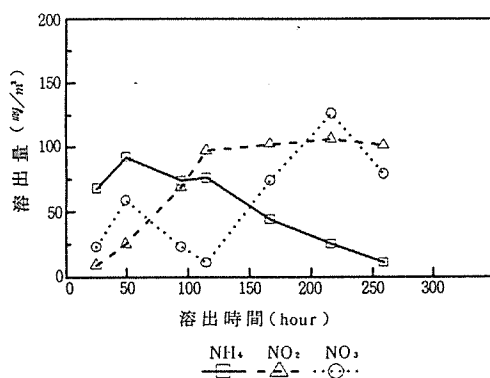
図一5(A) 窒素の形態別溶出量 (DO= 0.5mg/l)



図一5(B) 窒素の形態別溶出量 (DO= 2mg/l)



図一5(C) 窒素の形態別溶出量 (DO= 4mg/l)



図一5(D) 窒素の形態別溶出量 (DO= 8mg/l)

- (d) $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}, \text{N}_2$ ・ NO_3^- が有機物を酸化する酸化剤として作用し、自身は還元される。
 ・脱窒細菌による脱窒

DOが高くなれば酸素による化学的な酸化反応は当然起こりやすくなる。また硝化細菌の多くは好気性のため、DOが高くなればその群集数も増加して働きも活性化すると考えられる。従って、DOが0.5 mg/l以下の時、(a)の反応によって生成した NH_4^+ はそのままの形態で直上水中に溶出し、DOが2 mg/l以上になると(b)の反応による NO_2^- の形態での溶出が支配的となり、さらにDOが4 mg/l以上になると(c)の反応による NO_3^- の溶出も目立ってくるものと考えられる。

また、DOが2 mg/l以上の時、TIN($\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$)が途中から減少傾向を示した。これは NO_3^- の供給の増加により、(d)の反応による脱窒反応が可能になったためと考えられる。脱窒細菌は主に嫌気性であり、また、脱窒速度はDOに影響を受けるという報告もあるが²³⁾、今回の実験では、TIN減少量につい

て、DO条件の違いによるはっきりした傾向は見られなかった。

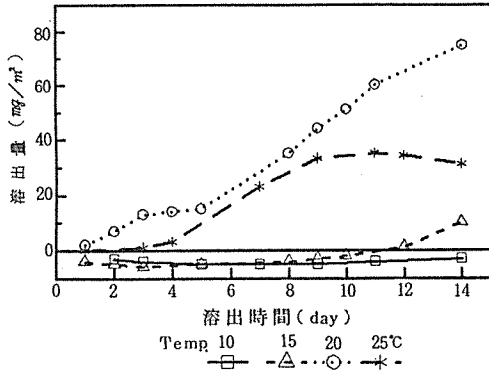
3-2 温度の影響

3-2-1 リンの溶出

DO条件を変化させた時と同じく、いずれの温度条件においても、リンは殆ど $\text{PO}_4\text{-P}$ の形で溶出している。各温度条件における $\text{PO}_4\text{-P}$ 溶出量の経時変化を図-6に示す。

リンの溶出は温度の影響も受け、温度が高くなるほど溶出量も増大することが分かる。温度の上昇に伴ってリンの溶出量が増加するという現象については既に報告があるが^{4,7)}、これらの場合では、前述したようにDOが可変条件であったため、温度の上昇により生物活動が活性化し、直上水中の酸素が消費されて嫌気状態に移行したためと結論している。今回の実験では、直上水中のDOは一定に保たれているため、温度の上昇に伴いリンの溶出量が増加する現象については次のような理由が考えられる。

まず、温度の上昇による化学反応速度の促進が考え



図一六 各温度条件におけるリンの溶出量

られる。すなわち、温度の上昇により、有機態リンの分解速度が大きくなり、またリンの溶出反応の各プロセスの速度がそれぞれ大きくなったために、溶出量が増大したと考えるものである。この正否については、さらに詳細な検討が必要であるが、底泥中の化学反応速度に与える温度の影響は、それほど大きくないという報告もなされている²⁴⁾。

また、「嫌氣的微小環境」という考え方がある。これは、還元性の強い底泥においては、その直上にかんりの量の酸素が供給されても、底泥の極く表層に嫌氣的な微小環境が維持されると考えるものである^{25, 26)}。

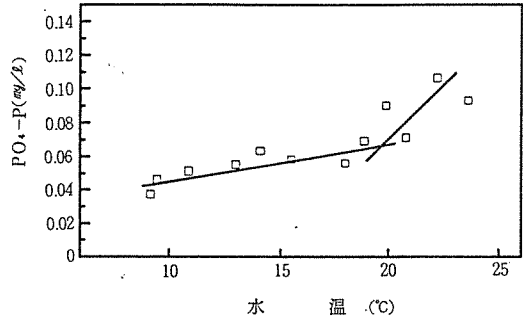
この考え方を取り入れると、水温の上昇に伴って底泥中の生物活動が活性化して酸素消費が増大した結果、直上水中に酸素が供給されたにもかかわらず、底泥の極く表層においては嫌氣状態が保たれ、(2)式によりリンが溶出したと考えられる。清家らも、静置条件では水中の酸素の影響が底泥に及びにくいことを示している²⁶⁾。

温度の変化による特徴として、15°Cから20°Cに上昇した時、リンの溶出量が著しく増大しており、2週間後の総溶出量で、約8倍になっている。図-7には公共用水域水質測定結果より¹³⁾、最近8年間の平均値を用いて横浜港の下層における温度と PO_4-P 濃度の関係を示す直線が15°Cと20°Cの間で変曲点を持っている。変曲点より高い温度で直線の傾きが増加しており、今回の実験結果と一致していることは興味深い。

25°Cにおけるリンの溶出量が20°Cのそれを下回っていることについては、リンの吸着、沈降の問題を含め今後の検討が必要である。

3-2-2 窒素の溶出

各温度条件による NH_4-N の溶出量の経時変化を図-8に示す。溶出初期の曲線の傾き(最大溶出速度)



図一七 下層水温と PO_4-P 濃度の関係

は、温度の上昇に伴って大きくなっており、有機態窒素の分解に温度が影響を及ぼす²⁷⁾ことを反映している。横浜港の夏期の条件に近い20°Cの時の NH_4^+ 溶出速度を、溶出曲線初期の直線部分から求めると $46 mg/m^2 \cdot day$ になる。

NH_4-N の溶出量は、いったん増加した後、形態変化によるものと考えられる減少を示している。その減少の度合いは温度の上昇に伴って大きくなり、減少の始る時期も温度の上昇に伴って早くなっている。DO条件は $4 mg/l$ に保たれており、これは嫌氣状態ではないので、この条件では化学的な酸化による形態変化も存在すると考えられる。また、温度条件は生物活動の活性化にも大きく影響を与えると考えられ、その結果としての形態変化も大きいと推測される。 NO_2-N と NO_3-N の溶出量の経時変化をそれぞれ図-9、図-10に示す。

図-8~10を比較すると、それぞれの温度条件において、 NH_4-N の溶出量が減少するに伴い NO_2^- の溶出量が増加しており、 NH_4-N から NO_2^- への形態変化が起っていることが考えられる。10°C、15°Cでは NO_2^- の溶出がゆるやかになる8日後頃から、 NO_3^- の溶出量が増加しており、この時期から $NO_2^- \rightarrow NO_3^-$ の形態変化が盛んになっていることが分かる。一方、20°Cでは10日頃から NO_2^- の溶出量がほぼ一定となり、25°Cでは7日頃より NO_2^- の溶出量が減少している。しかし、10°C、15°Cの時とは異なり、 NO_3-N は20°Cではその時期より頭打ちの傾向にあり、25°Cに至ってはそれ以前から殆ど溶出していない。この理由としては、20°C以上で硝化活性が低下した、あるいは20°C以上で脱窒活性が大幅に増加したかのいずれかが考えられる。20°C程度の温度では前者は考えにくい。また、TINが20°C以上の時に途中から減少している点から

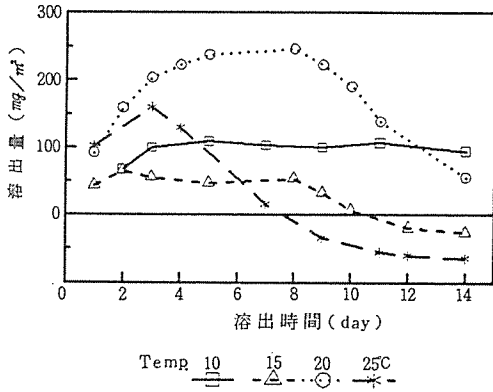


図-8 各温度条件におけるNH₄-Nの溶出量

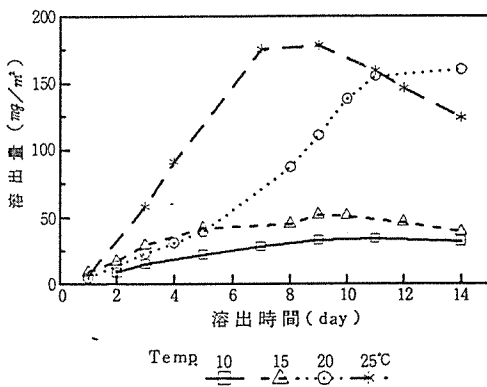


図-9 各温度条件におけるNO₂-Nの溶出量

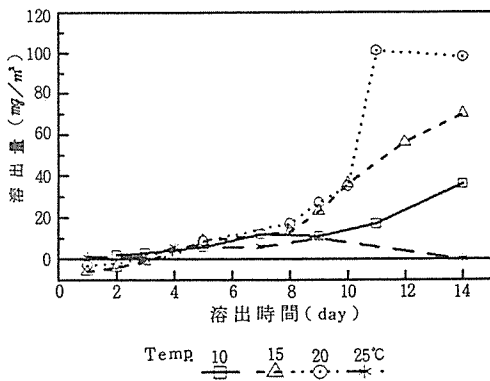


図-10 各温度条件におけるNO₃-Nの溶出量

も、後者が妥当と考えられる。伊藤らは、脱窒反応量が10℃から40℃の間で上に突の出線を描いて増加することを報告しており²⁷⁾、そのほぼ中間の温度である20℃前後で、脱窒量が大きく増加することは考えられることである。

また、脱窒細菌には好氣的条件下でも活性を示すものがあるが^{28, 29)}、大部分は嫌氣的条件下で作用するため、このことから前述した「嫌氣的微小環境」の存在が予想される。

いずれにしても、上記の考察を裏付けるためには、脱窒量の正確な把握や、硝化・脱窒細菌数の測定を行うことが必要であると考えられる。

3-3 間隙水中の濃度

底質からの栄養塩溶出機構を考えるモデルに、一般に2層モデルと呼ばれているものがある。これは底泥を、表層近くの生物攪乱層(第1層, 0~3.5 cm)と、それ以深のやや圧密された層(第2層, 3.5 cm~)とに分けて、栄養塩の輸送を考えるモデルである³⁰⁾。

海底泥において、生物活動による有機物の分解の90%は、この第1層で行われていると言われており、底質からの溶出には第1層の寄与が大きいと考えられる。安藤らも、底質中のNH₄-Nが水質に影響を与えるか、あるいは影響を受ける範囲は、およそ泥深3 cmと報告している³¹⁾。

今回横浜港より採取した底質試料についても、外観は黒色泥で深さ方向の違いは見られなかったが、表層より約3 cmまでは、水分を多く含んだ浮泥であり、それ以深は明らかに硬さの違う圧密された層であった。また、溶出実験を行った後の試料は、表層約3 mmにはっきりと褐色の酸化層ができ、そこから3 cm深までは黒色浮泥とところどころ褐色泥の混じる層であり、それ以深の圧密のきいた黒色泥層には溶出実験による外観の変化は認められなかった。以上の様子を図-11に示す。

表-3(A)に、溶出実験を行わない試料(BL)と、

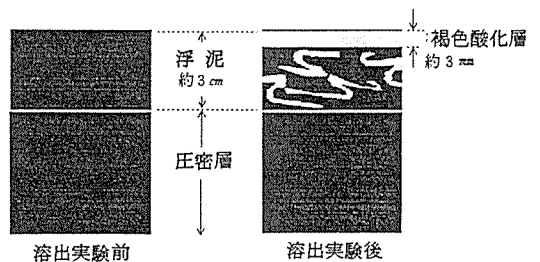


図-11 溶出実験前後の底質試料の外観

表一 3 (A) 間隙水分析結果 (25℃, DO=4で溶出後, mg/l)

	試料	T-P	PO ₄ -P	NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N	TIN
第 1 層	溶出前	3.47	2.19	7.62	0.02	0.01	7.65
	0~3cm 溶出後	0.11	0.04	3.03	0.16	0.01	3.20
第 2 層	溶出前	1.69	1.46	6.86	0.02	0.02	6.90
	3~6cm 溶出後	1.14	0.97	8.66	0.02	0.01	8.69

表一 3 (B) 間隙水分析結果 (第 1 層の温度別溶出後, mg/l)

	試料	T-P	PO ₄ -P	NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N	TIN
第 1 層	10℃	1.29	0.62	3.68	0.02	0.00	3.71
	0~3cm 15℃	0.57	0.49	2.58	0.03	0.00	2.61
	20℃	0.11	0.04	1.24	0.01	0.02	1.27

温度25℃, DO 4 mg/l の条件下で溶出実験を行った試料についての, 第 1 層 (0~3 cm) と第 2 層 (3~6 cm) の間隙水中のリン, 窒素濃度の分析結果を示す。溶出実験の前後で, 第 2 層については各項目の濃度に大差は無いが, 第 1 層では, T-P, PO₄-P, NH₄-N の濃度が大きく減少し, NH₄-N の酸化によって生成した NO₂-N が増加していることがわかる。

表一 3 (B) に, 異なる温度で溶出実験をした後の試料についての, 第 1 層の間隙水分析結果を示す。温度の上昇に伴って間隙水中の T-P, PO₄-P, NH₄-N の濃度は減少しており, 温度の上昇に伴いより多くのリン, 窒素が第 1 層から溶出したことを反映していると考えられる。

以上の結果より, 底質からの溶出には主に表層から 3 cm 位の層が寄与していることが確認された。実際には, この層のうちの表層約 3 mm の褐色の酸化層の寄与が最も大きいと考えられるが, これを確かめるためには極く微量の試料で分析を行わなければならないという問題がある。河合らも, 底泥表層の非常に薄い酸化層 (≦ 4 mm) がリンの溶出を制御しているとするモデルを提出している¹⁷⁾。

今回の実験で, DO と温度の条件をいろいろに変化

させても, 生成した褐色酸化層は常に約 3 mm と一定であったことが注目される。このことから, 直上水の条件が底泥に直接影響を及ぼすのは, この非常に薄い層までと考えられる。Mortimer らも, 直上水の好気的條件が底泥に影響を及ぼすのは表層の数 mm までであると報告している³²⁾。

4. まとめ

横浜港内港地区より採取した不攪乱底質柱状試料を用いて, コア疑似現場法により, リン・窒素の溶出に対する溶存酸素と温度の影響を調べた。その結果, 次のことがわかった。

(1) いずれの条件においても, リンは殆ど PO₄-P の形で溶出した。

(2) PO₄-P の溶出は DO に大きく影響を受け, DO の減少に伴い溶出量は増加した。特に, DO が 2 mg/l から 0.5 mg/l に減少した時, 溶出速度で約 7 倍という著しい増加を示した。

(3) NH₄-N の溶出も DO の影響を受け, PO₄-P と同じく DO が 2 mg/l から 0.5 mg/l に減少した時に, 溶出量が大きく増大した。

(4) DO 条件は, 溶出する窒素の形態に影響を及ぼし,

DOの増加に伴って硝化による $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の形で溶出が増加し、脱窒によると考えられる TI-N の減少がみられた。今後、脱窒量の正確な把握が必要である。

(5) $\text{PO}_4\text{-P}$ の溶出は、DO一定の条件下でも温度の影響を受け、温度の上昇に伴って溶出量は増加した。特に、温度が 15°C から 20°C に上昇した時に著しい溶出量の増加がみられた。

(6) $\text{NH}_4\text{-N}$ の溶出初期の溶出量は温度の上昇に伴って増大し、有機態窒素の分解に温度が影響を及ぼすと考えられた。

(7) 温度条件は、溶出する窒素の形態に影響を及ぼし特に 20°C 以上で脱窒活性が大幅に増加していると考えられた。これについては、脱窒量の正確な把握、硝化・脱窒細菌数の測定による裏付けが必要である。

(8) 温度を制御因子とした場合のリン・窒素の溶出量の測定を通して、「嫌氣的微小環境」の存在が予測された。これについては、浸せき型ORP端子の使用による垂直方向でのORPの測定や、直上水攪拌の有無による溶出量の比較などを通しての検討が考えられる。この実験のためには断面積の大きい大型の実験装置が必要である。

(9) 溶出実験により、底質試料の上層約3cmに外観上の変化が認められた。間隙水を分析した結果、リン・窒素の溶出にはこの層が大きく寄与していることが分かった。

(10) 溶出実験により底質試料表層に生成した約3mmの酸化層の厚さは、実験条件を変えても変化がなく、直上水の影響が直接及ぶのは、この極く薄い層までであると考えられた。

(11) 横浜港夏期の条件に近い温度 20°C 、 4mg/l の条件下での溶出速度は、 $\text{PO}_4\text{-P}$ $5.5\text{mg/m}^2\cdot\text{day}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ $46\text{mg/m}^2\cdot\text{day}$ であった。これは湯ノ湖底質について報告されている数値⁹⁾と同程度である。

文 献

1) David P. Larsen, John Van Sickle, Kenneth W. Malueg and Paul D. Smith: The Effect of Wastewater Phosphorus removal on Shagawa Lake Minnesota: Phosphorus Supplies, Lake Phosphorus and Chlorophyll a, *Water Res.*, 13, 1259 - 1272 (1979)

2) 二宮勝幸: 横浜市沿岸および沖合域の水質変動特性, 横浜市公害研究所報, 14, 105 - 120 (1990)

3) 細見正明, 須藤隆一: 霞ヶ浦底泥からの窒素及びリンの溶出について, 国立公害研究所研究報告, 51, 191 - 217 (1984)

4) 成瀬洋児, 安藤良, 柳原靖氏, 土山ふみ: 底沼からのリンの溶出への影響因子について, 名古屋市公害研究所報, 14, 59 - 65 (1984)

5) 細見正明, 須藤隆一: 湖沼底泥からのリンの溶出に関する研究, 水質汚濁研究, 2(3), 157 - 162 (1979)

6) 細見正明, 岡田光正, 矢木修身, 須藤隆一: 底泥からの窒素及びリンの溶出調査, 国立公害研究所研究報告, 56, 75 - 101 (1983)

7) 井沢博文, 清水徹: 広島湾の底泥をめぐる物質の代謝及びその動態的挙動(第2報), 広島県環境センター研究報告, 5, 72 - 76 (1983)

8) P. C. M. Boers and O. van Hese.: Phosphorus release from the peaty sediments of the Loosdrecht Lakes, *Water Res.*, 22(3), 355 - 363 (1988)

9) Masanobu Isikawa and Hajime Nishimura: Mathematical Model of Phosphate release rate from sediments considering the effect of dissolved Oxygen in Overlying Water, *Water Res.*, 23(3), 351 - 359 (1989)

10) 浮田正夫: 富栄養水域における底質評価法, 第23回水質汚濁学会講演集, 459 - 460 (1989)

11) 日本水質汚濁研究会編: 湖沼環境調査指針, 公害対策技術同好会, 153 (1982)

12) 化学大事典2, 共立出版, 250 (1963)

13) 横浜市公害対策局: 横浜市公共用水域水質測定結果報告書, 昭和54年版(1981) ~ 昭和61年版(1988)

14) 横浜市公害研究所: 平成元年度調査結果 未発表

15) 小山忠四郎: 湖沼堆積物の物質変化の機構に関する生物地球化学的考察, 水処理技術, 16(1), 19 - 39 (1975)

16) 河合崇欣, 大槻晃, 相崎守弘, 細見正明, 西川雅高: 底泥からの栄養塩類の回帰, 国立公害研究所調査報告, 22, 59 - 67 (1982)

17) 河合崇欣, 大槻晃, 相崎守弘, 西川雅高: 底泥からのリンの溶出機構, 国立公害研究所研究報告, 51, 219 - 240 (1984)

18) 小林節子: 手賀沼における好気下での底泥からのリンの溶出についての一考察, 千葉県水保研年報

- (昭和60年度), 123 - 130 (1985)
- 19) 小林節子, 西村肇: 富栄養湖の金属錯化容量, 水質汚濁研究, 11 (10), 647 - 653 (1988)
- 20) 小林節子, 西村肇: 好気下における底質からのリンの溶出に及ぼす錯形成物質の影響, 水質汚濁研究, 11 (11), 693 - 701 (1988)
- 21) 小林節子, 西村肇: 底質からのリンの溶出におけるFe (II) とリン酸イオンの挙動, 水質汚濁研究, 11 (12), 755 - 764 (1988)
- 22) 浮田正夫, 中西: 用水と廃水, 16, 691 (1974)
- 23) 中嶋光敏: 底泥界面における栄養塩の移動, 国立公害研究所研究報告, 22, 77 - 90 (1982)
- 24) M. M. Pamatmat et. al.: *Limnol. Oceanogr.*, 14, 250 (1969)
- 25) 河合: 微生物の生態3, 学会出版, 121 (1969)
- 26) 清家泰, 近藤邦男, 伊達善夫, 石田佑三郎: 汽水湖・中海における窒素代謝, *Jpn. J. Limnol.*, 47 (2), 133 - 141 (1986)
- 27) 伊藤和男, 土山秀樹, 浦野久美子: 底質の脱窒素反応量の測定, 第24回水質汚濁学会講演集, 357 (1990)
- 28) D. C. Rhoads et. al.: *J. Marine Res.*, 28, 150 (1970)
- 29) 日本水質学会編: 水域の自浄作用と浄化, 恒屋社厚生閣, 22 (1979)
- 30) 半田: 海洋科学 108, 10, 813 (1978)
- 31) 安藤良, 成瀬洋児, 榊原靖氏, 土山ふみ: 溜池における底質からの窒素回帰について, 名古屋市公害研究所報, 15, 27 - 34 (1985)
- 32) C. H. Mortimer: Chemical exchanges between sediments and water in Great Lakes, *Limnol. Oceanogr.*, 16 (2), 387 - 404 (1971)

赤潮の消長における気象因子の影響

二宮勝幸^{*}，水尾寛己^{*}，畠中潤一郎^{*}
小野寺典好^{**}，若林信夫^{**}

要 旨

光学的自動測定機を組み込んだブイを横浜市沿岸海域に設置して、夏期の約3カ月間、水質の連続観測を行い、植物プランクトンの消長に対する気象因子の影響を検討した。その結果、植物プランクトン量の増減は水温変動と密接に対応しており、特に降雨後の水温の上昇はその増殖速度を高めること、また水温が高めに維持されると成層構造が発達し栄養塩の豊富な河川水が海域上層に保持されやすくなることなどが明らかとなった。そして、そのような状態が組合わさった時に、発潮は発生しやすいと考えられた。ただし、南西風が強い時は、海水の上下混合によって植物プランクトン量は低下することがあった。さらに、本海域では、高濃度COD時におけるCOD成分のほとんどは植物プランクトンに由来することがわかった。

1. はじめに

東京湾の水質汚濁状況¹⁾はCOD値でみると、ここ数年横ばいになっており改善傾向を示していない。この一因として、毎年植物プランクトンの異常増殖による赤潮が発生し、その影響を受けていることが挙げられる。赤潮は季節としては春から秋にかけて発生することが多いが、その季節の中でも特に降雨後の晴れた日に赤潮がよく見られることを経験している。実際、著者等²⁾は横浜市沿岸海域の公共用水域水質測定結果を詳細に検討したところ、赤潮発生当日はもちろん発生日前の気象状況が赤潮発生に大きく影響し、気象因子の中でも水温の影響が大きいことなどが示唆された。赤潮はこのような気象変化にともない数日から十数日の間隔で盛衰を繰り返しているものと考えられる。

このように気象変化が赤潮発生に大きく寄与していると推察されることから、赤潮発生の機構解明や予測を行い海域の二次汚濁対策を構ずる上で、どのような環境条件の時に植物プランクトンは増殖あるいは減衰するのかを把握しておくことが重要となる。そのためには、実際の海域において短い時間間隔で水質を長期間連続観測する必要があるが、そのような観測事例はほとんど見られない。その理由として、人的対応だ

けでは長期間の観測に無理があり、また自動計測機に關しても東京湾のような植物プランクトン量の多い内湾では使用に耐えうる計測機が開発されてなかったこと、測定精度の面などでも問題があったことなどが挙げられよう。しかし、近年、技術の進歩によって光学的自動測定機が現場海域で使用できるようになってきている³⁾。

そこで、光学的自動水質測定機を組み込んだブイを横浜市沿岸に設置し、その上層水質を長期間連続観測し、植物プランクトンの消長と気象条件等との関係について検討した。

2. 方 法

2-1 測定期間および測定時間間隔

測定期間：1989年6月上旬から9月上旬までの約3カ月間

測定時間間隔：1時間

2-2 測定地点

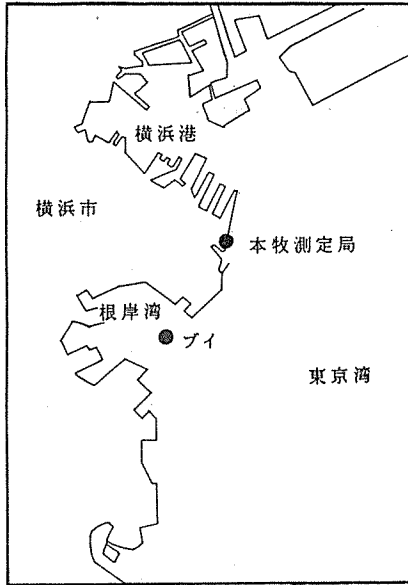
測定地点を図-1に示す（以下、根岸湾ブイという）。

測定地点：根岸湾湾口部（N 35° 23' 37"， E 135° 39' 50"）

Meteorological Effects to Growth of Red Tides.

^{*}Katsuyuki Ninomiya, Hiromi Mizuo, Junichiro Hatakenaka 横浜市公害研究所水質部門

^{**}Noriyoshi Onodera, Nobuo Wakabayashi 横浜市公害対策局水質課



図一 測定地点

測定位置：水深1 m

なお、根岸湾ブイから北方約4 kmに位置する本牧環境水質測定局（以下、本牧測定局という）のデータも参考に用いた。その位置を図-1に示した。

2-3 測定項目

根岸湾ブイ：水温、塩分、クロロフィル蛍光強度（FI）、254 nmおよび690 nmの体積消散係数（C 254、C 690）

本牧測定局：水温、pH、DO、塩素イオン濃度（Cl）、COD、FI

測定項目の中で、FIは植物プランクトンの生体に含まれるクロロフィルが蛍光を発する利質を利用して436 nmの励起光で685 nmの蛍光を測定したもの（単位mV）であり、植物プランクトンの活性クロロフィル量と対応している。また、体積消散係数については、海水中に存在する懸濁物や溶存態有機物は光と作用して吸収や散乱を行うが、その仕方が波長によって異なる性質を利用したもので、C 254は懸濁物と溶存態有機物両者による濁りの濃度、C 690は懸濁物による濁りの濃度に対応している²⁾。

2-4 測定方法

光学自動測定機（芙蓉海洋開発製クロ-UV計：蓄電池駆動方式）を水深1 mになるように直径約1.5 m・高さ約4 mのブイに組み込み、そのブイを根岸湾に係留した。データはICカードに自動記録し、それを蓄電池とともに約2週間に1回の割合で回収・交換

する方法により行った。なお、この機器は生物などによる光路レンズ部の汚れの影響を防止するため、測定時間前にレンズのワイパー洗浄を行っている。

本牧測定局については、取水口から測定局に海水をポンプアップし、それを自動測定している。

3. 結果と考察

約3か月の測定期間中に、生物が測定機に付着することによって、正常なデータが得られない場合が生じた。具体的には、光路レンズ部ではなく、その周辺に糸状の生物が付着し、それが光路上を揺れ動くため、その期間のデータはばらつきの激しいものとなった。

そこで、生物の付着などによる影響がみられない次の2つの期間のデータについて気象データを参考にし、解析を行うこととした。

① 6月7日～7月6日の約1か月（Case 1）

② 7月31日～8月7日の約1週間（Case 2）

Case 1については、本牧測定局のデータも用いた。

3-1 Case 1の場合

3-1-1 気象概況

前述したように、植物プランクトンの増殖は当日の気象はもちろん、それより以前の気象によっても大きく影響される²⁾。そこで、まずCase 1の期間の気象概況（図-2）について述べる。

この期間は梅雨期に相当している。1～4日おきに降雨があり、降雨がある時は日照が少なく、また気温の低下がみられた。風速は期間を通して5 m/sを超えることはまれであり、海上は荒れることはなかったと推察される。

3-1-2 水質測定結果

図-3に根岸湾ブイの水質時系列を示した。

まず、水温と塩分をみると、気象変化に起因すると考えられる大きな周期変動があり、その上に不規則な変動が重なっているのが認められた。次に、FIについては、一日単位の周期変動も認められ、これは植物プランクトンの日周変動によるものと考えられた。C 254やC 690はFIとはほとんど同じ傾向を示した。このように、各時系列には様々な周期変動成分が含まれるので、気象変化による影響を解析するためには、まずその周期変動特性を調べる必要がある。

3-1-3 水質時系列の周期変動特性

この場合には、スペクトル解析手法としてパワースペクトル法が適用できる。図-4に根岸湾ブイの水質時系列のパワースペクトルを示した。

塩分を除いていずれの項目も24時間周期が認められ

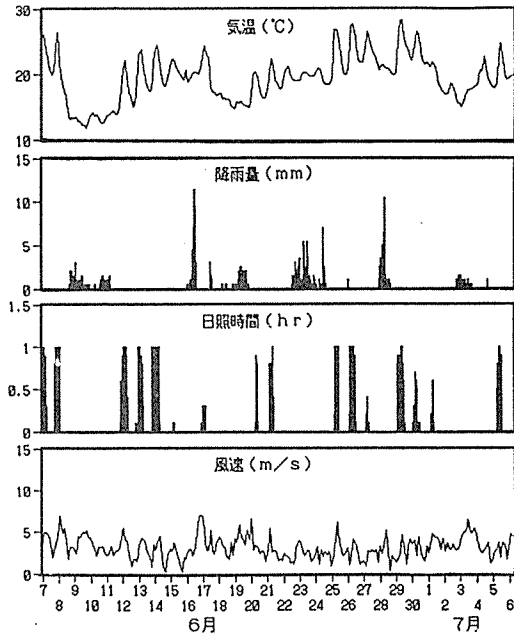


図-2 Case 1の気象時系列

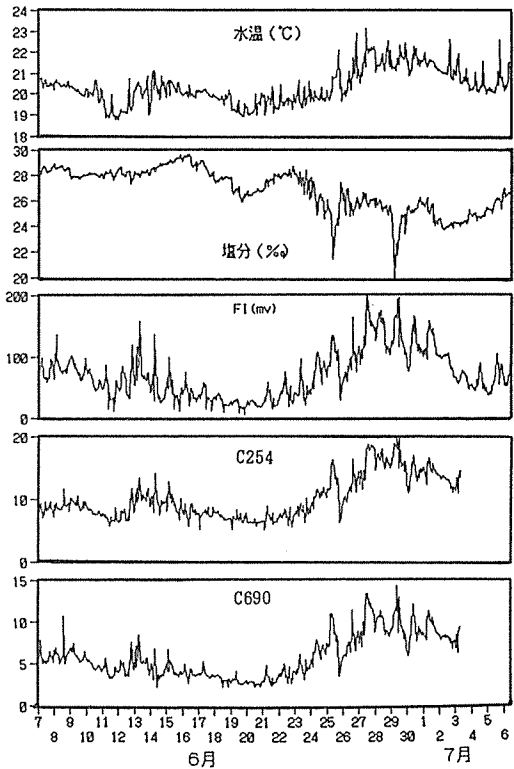


図-3 Case 1の水質時系列 (根岸湾ブイ)

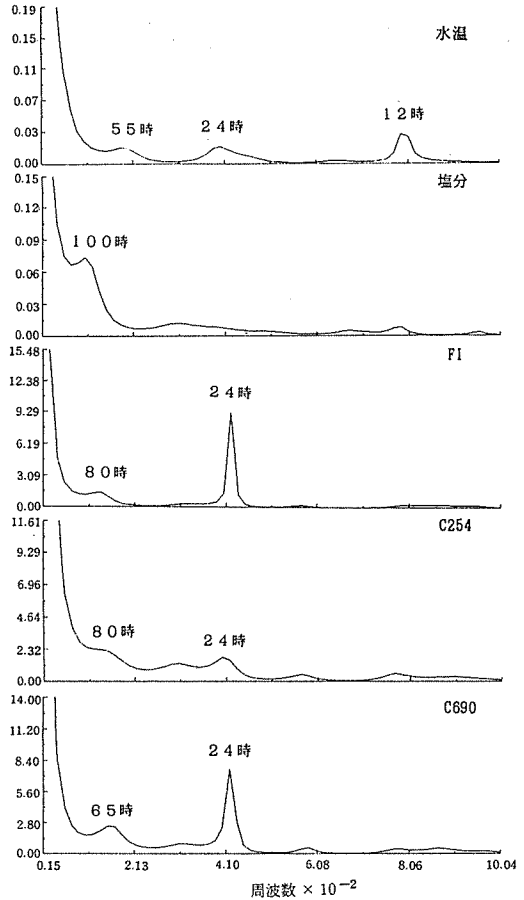


図-4 Case 1の水質時系列のパワースペクトル (根岸湾ブイ)

たほか、全ての項目はそれより長い55時間から100時間の周期変動も認められた、3-1-1の気象概況で述べたように、この期間は1~4日おきに降雨があったので、ほぼそれに準じて各水質項目も変化したと考えられる。

そこで、不規則な変動成分や日周変動成分を除去し、気象変化による長周期の変動傾向を調べるため、各水質時系列の24時間移動平均を求めた。図-5に水質移動平均時系列を示した。

図-5を図-3と比較すると、各水質時系列相互の関係がより明瞭になっていることがわかる。図-5から、まず水温と塩分の関係については、水温が高くなると塩分は低くなる傾向がみられた。これは、水温が高い状態に維持されると、成層構造が発達し、低塩分の河川水が海域上層に保持されやすくなった結果と考えられる。次にFIの変動をみると、それはC254やC690の変動とほとんど一致していることから、懸濁

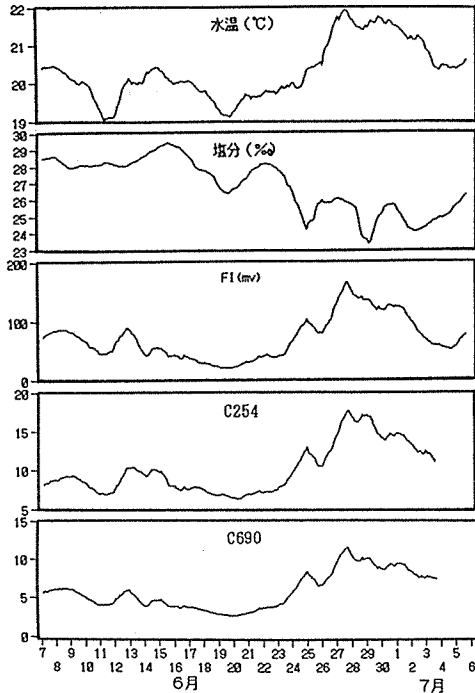


図-5 Case 1 の水質移動平均時系列
(根岸湾ブイ)

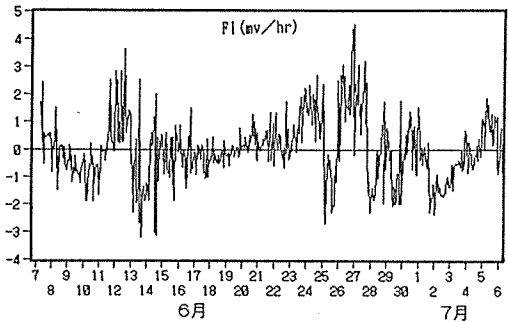
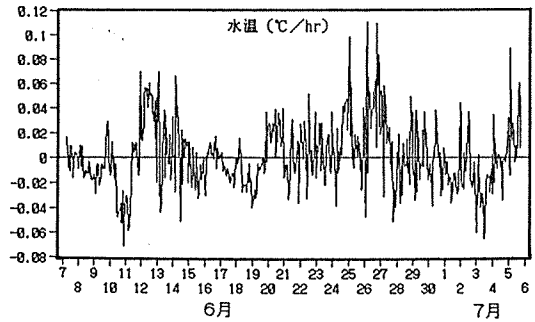


図-6 Case 1 の水質移動平均時系列の微分
曲線 (根岸湾ブイ)

物や溶存態有機物の大部分は植物プランクトンに由来すると考えられた。また、FI は水温変動ともほぼ一致しており、植物プランクトンの増殖に対する水温の影響が大きいものであった。さらに、FI は 6 月 20 日前後を除いて塩分とは逆の変動を示しており、淡水化傾向の強いときに FI は高くなることがわかった。6 月 20 日頃に淡水化傾向が見られたが FI が高い値をとらなかった理由としては、その時には水温が低かったことが大きく影響しているためと思われる。

3-1-4 水温と FI の関係

水温と FI の変動は類似していることから、より詳細にその関係を調べるため、それらの単位時間当りの変化量、すなわち微分曲線を求め、それを図-6 に示した。

図-6 において、6 月 12 日と 27 日頃に水温と FI は同じように大きく増加していることから、水温の上昇が植物プランクトン量の増加に強く結び付いていることが明らかとなった。いずれも水温の上昇の数日前に水温の低下がみられ、この時は降雨があった。また、6 月 27 日にプランクトン調査を行ったところ、優先種は 20°C 前後に増殖の最適温度⁴⁾をもつ緑色べん毛藻のヘテロシグマ・アカシヤであり、その個体数は 1 ml 中

に約 500 個であった。

従って、今までの知見から、次のようにいうことができる。降雨に伴い水温が低下しその後天気が回復すると、水温は上昇に転じ 20°C 前後を超えるとともに、成層構造が発達し栄養塩の豊富な河川水が海域上層に保持される。このように、水温や栄養塩濃度などが赤潮発生の条件に合致すると、植物プランクトンの異常増殖に至る。

3-1-5 本牧測定局の水質時系列

図-7 に本牧測定局における水質時系列、図-8 にその移動平均時系列を示した。

図-7 において、本牧測定局の水温と FI などは約 4 km 離れている根岸湾ブイの結果と同じ傾向を示していることから、ある程度の平面空間内で植物プランクトンは類似の変動パターンを示すものと考えられた。また、FI は COD の変動ともよく対応しており、特に FI のピーク時には COD のピークともよく一致していることから、COD 成分のほとんどは植物プランクトン由来のものであると推察された。図-9 の水温と FI の関係から、相関係数は 0.7 と高い値を示した。そのほか、FI は PH や DO の変動とも類似しており、光合成作用に伴う炭酸同化や酸素放出の現象がよく説

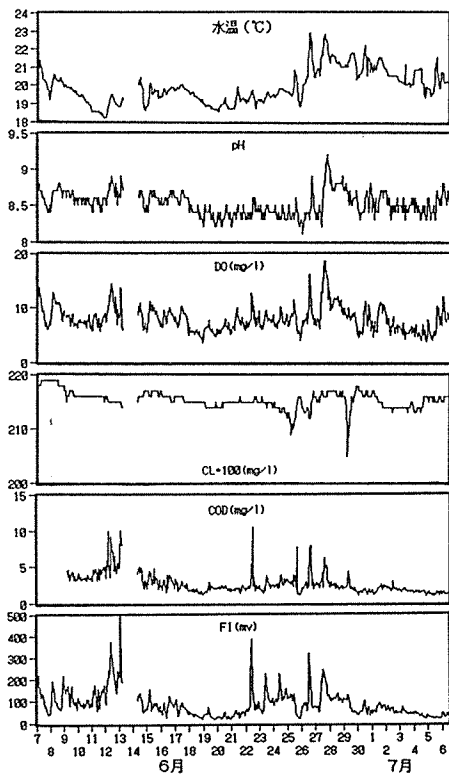


図-7 Case 1 の水質時系列
(本牧測定局)

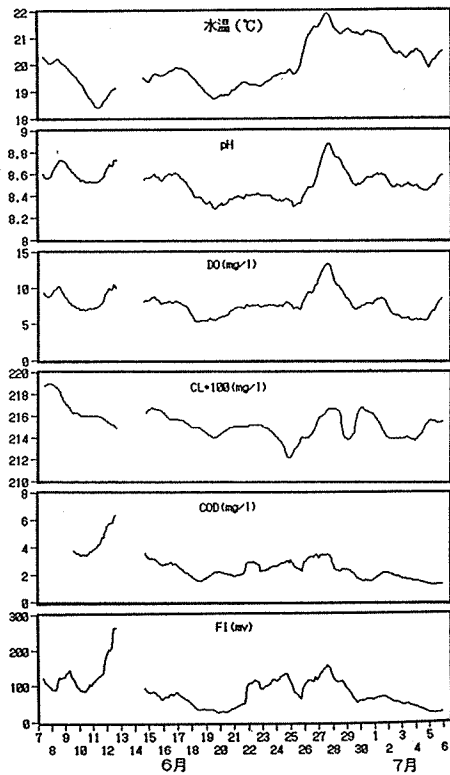


図-8 Case 1 の水質移動平均時系列
(本牧測定局)

相関係数 = 0.705

回帰式

$$[\text{COD}] = 0.029 * [\text{FI}] + 0.74$$

OR

$$[\text{COD}] = 0.014 * [\text{FI}] + 1.61$$

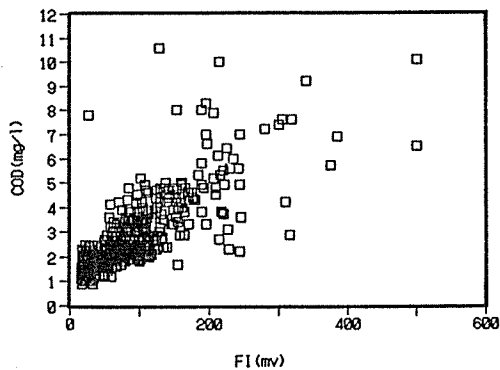


図-9 FI と COD の関係

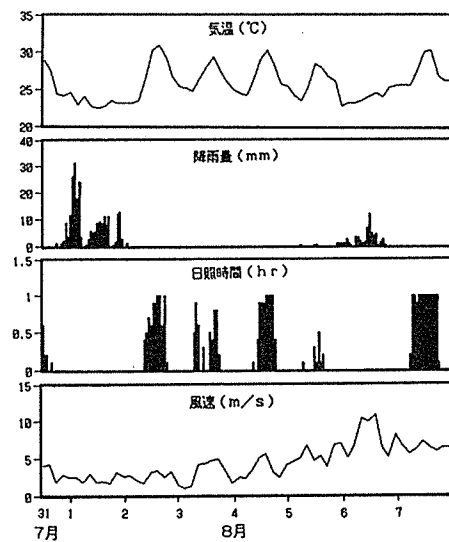


図-10 Case 2 の気象時系列

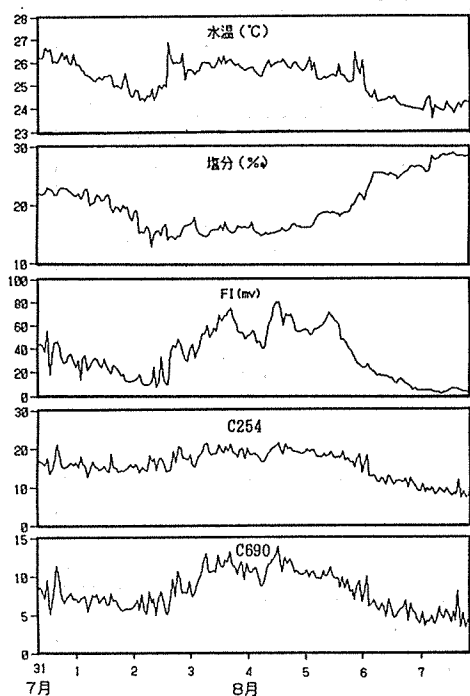


図-11 Case 2の水質時系列
(根岸湾ブイ)

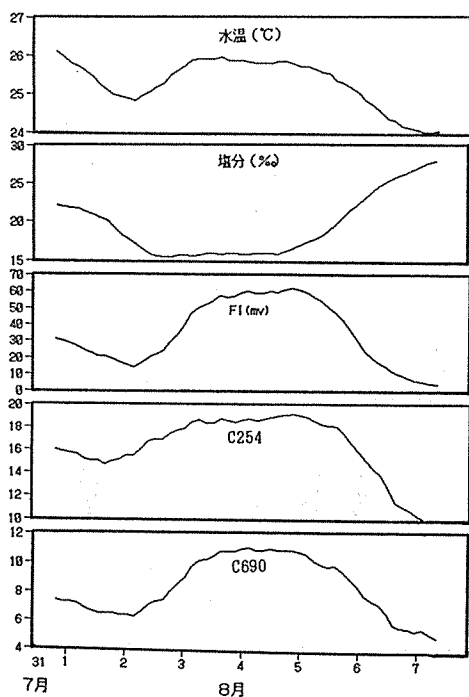


図-12 Case 2の水質移動平均時系列
(根岸湾ブイ)

明できた。図-8をみると、これらのことがより明瞭となっている。

3-2 Case 2 の場合

3-2-1 気象概況

図-10に気象概況を示した。

8月1日と同6日に降雨があり、同時に気温の低下と日照の減少があった。風速については、8月3日頃から強くなり始め、6日に10 m/s を超す北風となり、翌7日には南西風となったが、7 m/s 以上の風速が続いた。

3-2-2 水質測定結果とその解析

図-11に水質時系列、図-12にその移動平均時系列を示した。

各水質項目間の関係はCase 1の場合と同様であった。ただし、図-11のFIについては、8月6日から7日にかけて急激に減少し、しかも小さな変動成分が無くなるという特徴的なパターンを示した。その時、水温は減少するとともに塩分は逆に増加していることから、何らかの気象変化の影響があったと考えられた。一方、別の調査で図-11の最後の日の翌8日から同11日まで塩分の鉛直分布を測定しているので、その結果を図-13に示した。8日から9日までは上下の塩分差はあまり無いが、10日から11日にかけて大きくなっている。これは、3-2-1の気象概況で述べたように、7日に強い南西風があったので、沿岸の表層水が沖合に流され、低水温で高塩分の底層水が上昇したためと考えられる。従って、8月6日から7日にかけての特徴的なパターンは強い南西風に起因していると推察した⁵⁾

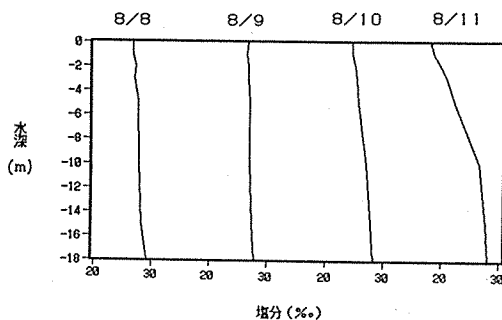


図-13 8月8日~11日の塩分鉛直分布

4. まとめ

光学的自動測定機を組み込んだブイを根岸湾に設置し、水質を長期間連続観測した結果、以下のことが明らかとなった。

1) 水温が高い時に塩分は低くなる傾向が大きいことから、一般に言われているように、水温が高くなると成層構造が発達し、海域上層に栄養塩の豊富な河川水が保持されやすくなるといえる。

2) FIは水温変動とよく対応しており、特に降雨後の水温上昇時にFIは急激に増加していることから、植物プランクトンの増殖速度に対する水温の影響が大きいことがわかった。

3) 塩分については、FIとはほぼ逆の変動パターンを示し、淡水化傾向の大きい時に植物プランクトン量は多かった。ただし、水温が低い場合は塩分が低くても植物プランクトンの増殖は抑えられた。

4) 強い南西風が続くと、底層水が上昇するため植物プランクトン量は低下する場合があった。

5) 濁度成分とCODの大部分は植物プランクトンに由来することがわかった。

謝 辞

ブイの設置に関して指導して頂きました、第三管区海上保安本部横浜海上保安航路標識事務所、横浜海上保安部航行安全課、東京湾水先区水先人会および横浜市港湾局港務部港管課、また、ブイ設置後の船舶の安全航行にご理解・ご協力して頂きました横浜市漁業協

同組合、横浜市下水道局南部下水処理場および根岸湾沿岸の企業の関係各位に深謝いたします。調査時の船の使用に際しては、横浜市港湾局港務部海務課の協力を得ましたので、ここに深謝いたします。なお、この調査は芙蓉海洋開発株式に委託して行ったものである。

文 献

1) 横浜市公害対策局：横浜市公共用水域水質測定結果報告書，昭和63年度。

2) 二宮勝幸：横浜市沿岸および沖合域の水質変動特性，横浜市公害研究所報，14，105 - 120 (1990)。

3) 黒木敏郎：海洋環境測定，新水産学全集31，恒社厚生閣（昭和57年）。

4) 渡辺信，中村泰男：赤潮べん毛藻 *Heterosigma akashiwo* Hada の増殖特性 1. 増殖の及ぼす水温，塩分，照度，pHの影響，海域における富栄養化と赤潮の発生機構に関する基礎的研究，昭和56年度国立公害研究所特別報告。

5) 二宮勝幸，水尾寛己：横浜市沿岸における水質と気象の時系列，自然環境についての標本調査法の研究II，統計数理研究所共同研究リポート23，1 - 12 (1989)。

鰓の形態観察による酸欠死の有無の推定方法

水尾寛己^{*}, 樋口文夫^{*}, 二宮勝幸^{*}

要 旨

魚の死亡原因究明法の一つとして、鰓の形態観察による酸素欠乏死の推定方法について検討した。検討の結果、鰓の形態観察が、酸素欠乏による死因の推定に有効であることが明らかになった。

1. はじめに

都市河川において魚が死亡する場合に、水の汚れ具合から、酸素欠乏の疑いをもたられる場合が多い。

しかし、調査のため現場に到着した時には、死亡時とは水質も異なり、魚も回復している場合もあるが、水中の酸素が少ない場合には、酸欠死と推定される場合が少なくない。

魚の死亡原因としては、物理的原因（創傷死、熱死、圧力死、感電死）、化学的原因（窒息死、ウィルス死）栄養的原因（栄養性疾患死）が考えられ¹⁾、原因の究明は容易ではない。特に、死亡時から数時間が経過している場合には、水質からの原因推定は困難である。

その場合には、死亡原因の究明は、現場に残されている被害生物から、どれだけ情報が得られるかにかかっていると考える。被害生物からの究明方法としては、一つは、死亡魚からの毒物の検出方法であり、一つは、死亡魚、ひん死魚からの死因推定方法である。死亡魚からの毒物の検出方法については、狩谷らの研究¹⁾があるが、なかなか現場への応用は容易ではない。もう一つの死因推定方法についても、いくつかの研究^{2) 3)}があるが、毒物の魚への影響は魚種によって感受性が異なるとともに、毒物の濃度によって作用の質が異なり、毒物と酸欠の相乗作用になるとなおさら原因の推定は難かしくなり、詳細な研究が必要と思われる。又、酸欠死の推定方法についても明らかになっていない。

筆者らはすでに酸素欠乏時におけるコイの鰓形態の

特徴については、明らかにしている。^{4) 5) 6)}

ここでは、これらの成果をもとに、死亡魚からの酸欠死の推定手法について明らかにする。

2. 方 法

供試魚；試験に供した魚は、1988年7月に群馬水産試験場から購入し、公害研究所で6カ月間蕃養した、体重10～20gの0年魚のコイである。

試験水槽；20ℓの硬質円筒ガラス水槽

試験水温；25℃

試験水；水道水を吸着樹脂で脱塩素後の水

試験条件；20ℓの硬質円筒ガラス水槽に試験水10ℓを入れて、0年魚のコイを15尾入れる過密飼育とした。又、CN（シアン）（10μg/ml）、CuSO₄（Cuとして10μg/ml）、PbCl₂（Pbとして40μg/ml、10μg/ml）、ZnSO₄（Znとして40μg/ml、10μg/ml）の影響試験を酸欠死との比較のために行った。

供試尾数は5尾とした。

鰓形態観察；鰓組織の固定は、ひん死魚については延髄刺後10%のホルマリン水溶液で固定した。

観察は、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、第3鰓弓の鰓を引き抜き、光学顕微鏡で観察した。

3. 結果および考察

窒息症状は、水中の酸素欠乏による場合と、化学物質による場合とが考えられる。この中、水中酸素欠乏時の特徴として表-1のような観察ができた。遊泳行

Morphological Changes in the gill of Carp (*Cyprinus Carpio*) exposed to low oxygen concentration.

^{*}Hiroimi Mizuo, Fumio Higuchi, Katsuyuki Ninomiya 横浜市公害研究所水質部門

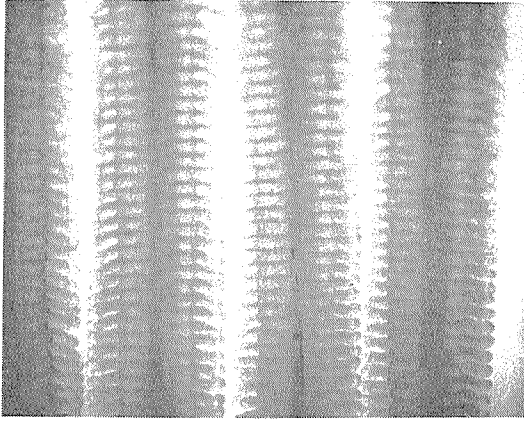
表-1 被害生物の形態検査による窒息症状有無の推定

窒息症状 ——— 水中の酸素欠乏による場合
 ——— 化学物質による場合
 (内呼吸阻害, 外呼吸阻害)

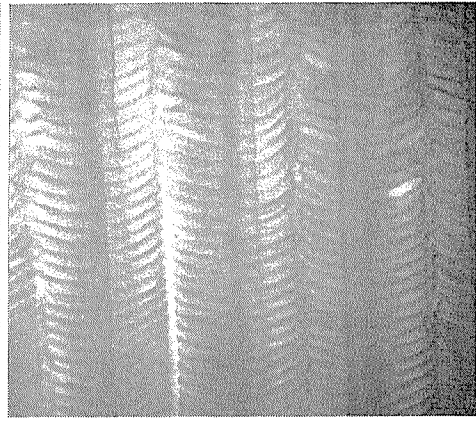
	水中酸素欠乏	化学物質による窒息	中毒
遊泳行動	鼻上げ	鼻上げ	中底層
死亡姿勢	浮上	苦悶症状 (CN) 浮上 (ないしは沈下)	苦悶症状 沈下
口 腔	開 口	開口 (閉口)	閉 口
眼球出血	なし		(ある)
体表の色	暗化	暗化	暗化, 明化
体表充出血	なし		(ある)
体表粘液	分泌	分泌	(異状分泌)
鰓蓋出血	なし		
鰓 の 色	鮮紅色	鮮紅色, 暗赤色	暗赤色, 白濁
鰓 の 粘液	分泌	分泌	(異状分泌)

表-2 酸素欠乏時の鰓形態の特徴

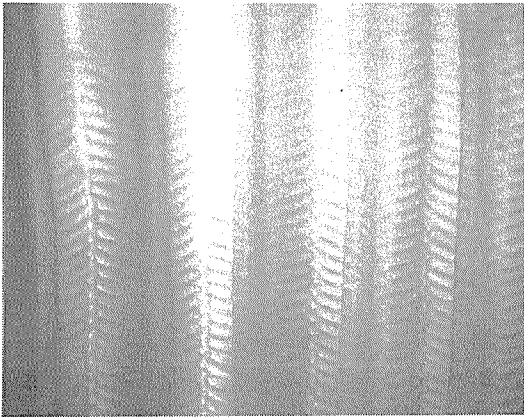
	瀕死・死亡時の鰓	死後2～3時間後の鰓	死後4～14時間後の鰓
鰓 の 色	鮮紅色	紅 色	淡紅色
鰓 弁 上 皮	収 縮	拡張 (浮腫)	壊 死
小 出 鰓 動 脈	うっ滞	—	—
二 次 鰓 弁 上 皮	収 縮	拡張 (浮腫)	壊 死
二 次 鰓 弁	伸 長	伸 長	伸 長
二 次 鰓 弁 の 出 血	なし	—	—
二 次 鰓 弁 の 並 び 方	規則的	規則的	規則的



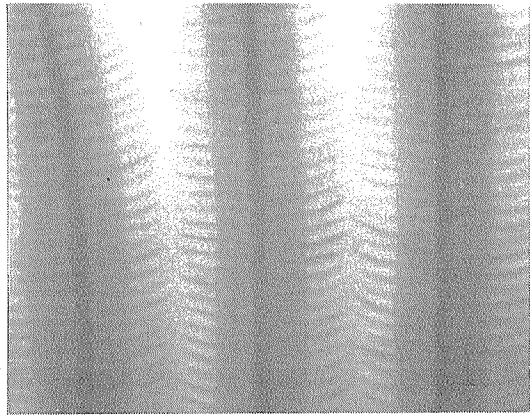
コントロール



酸欠死亡時

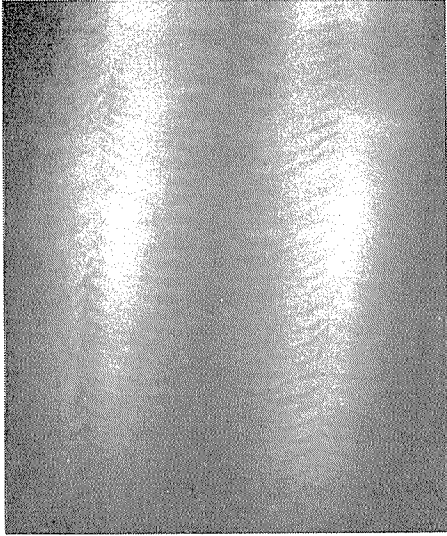


死後30分～1時間

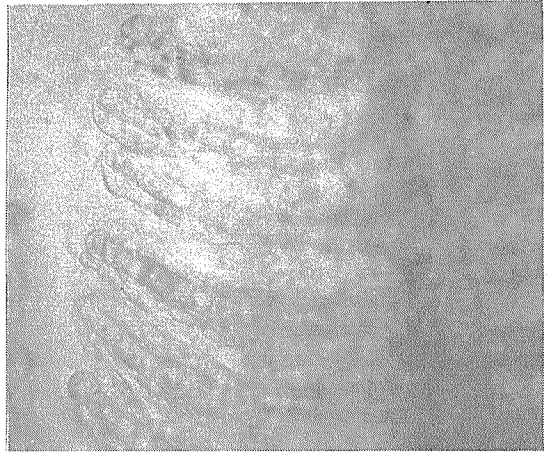


死後3時間

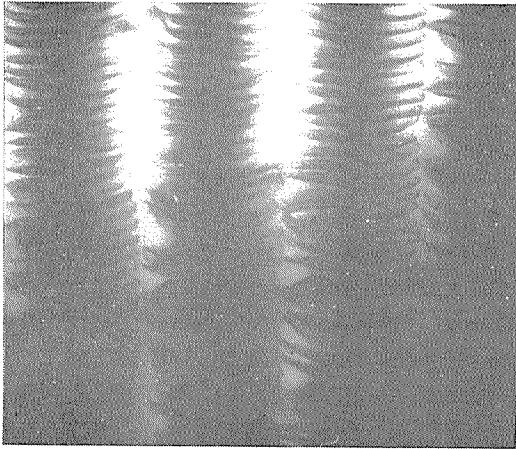
写真1 酸欠死亡後の鰓形態の特徴



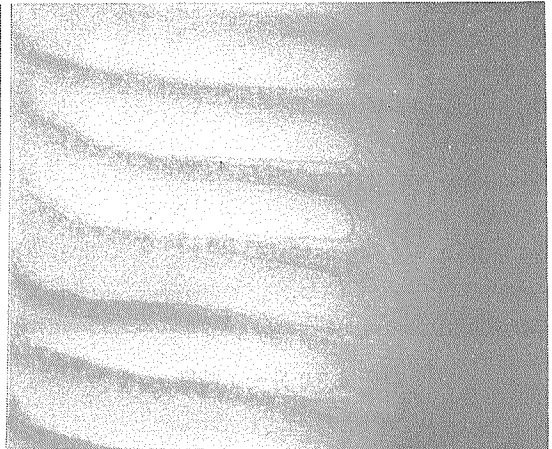
死後 4 ~ 14 時間



死後 4 ~ 14 時間 (拡大)



死後 4 ~ 14 時間
(上皮を水洗で剥す)



死後 4 ~ 14 時間 (拡大)
(上皮を水洗で剥す)

写真 2. 酸欠死亡後の鰓形態の特徴 (2)

動としては鼻上げ症状を示し、死亡姿勢は多くは浮上死で、口は開口する個体が多い。眼球、体表、鰓蓋の出血は見られられない。死後、時間を経過すると鰓蓋および基部に出血が見られることが多い。

比較として、CN（シアン）の場合について述べると、窒息症状として鼻上げ症状を示すが、苦悶して水中にもぐったりして、酸欠死の場合と異なる。口も開口とは限らず、閉口して死亡する個体が多い。

次に酸素欠乏時の鰓形態の特徴について表-2、写真1、2に示す。

瀕死・死亡時の鰓は、色は鮮紅色で、死後2~3時間で紅色になり、4~14時間では、淡紅色になる。

鰓弁および二次鰓弁上皮は、瀕死・死亡時は、収縮しており、死後2~3時間で、浮腫が見られ、死後4~14時間においては、壊死が起きている。

死後4~14時間経過した鰓を未固定で、蒸留水で洗浄してから観察すると、二次鰓弁の支持組織は崩壊しないで残っていて、瀕死・死亡時の鰓の場合と同じく規則的配列を示していた。

CN（シアン）で暴露された鰓の場合は、死亡時は酸欠死の鰓形態と類似の形態を示すが、死後10数分で、鰓の二次鰓弁の配列が不規則になる。また、水洗により、支持組織も崩壊しやすい。その他、 CuSO_4 、 PbCl_2 、 ZnSO_4 などについても比較のために観察したが、高濃度の場合とやや低濃度の場合で、鰓形態への影響が異なった。いずれも高濃度の場合は、5~15分でへい死に到り、10%ホルマリン固定の場合と同様な固定効果が見られ、それより、濃度が低い条件の方が、鰓形態に対し、二次鰓弁の浮腫、出血、変性等の作用が見られた。また、死後変化は、 CuSO_4 等の薬物に曝露された状態よりも、その状態から真水に戻した方が鰓形態における壊死・崩壊の促進が観察できた。

魚の死亡事故では、突発的に大量の魚が死亡するケースが多い。この死亡原因がCN（シアン）等化学物質による場合は、数時間内に死亡させる急性毒性

が考えられ、死亡原因物質が突発的に流入したケースにおいては、時間を経過するとともに、上流から流れる水に希釈され原因物質は消失してしまう。このような事故時の魚の鰓形態は、事故発生源からの距離により曝露濃度は異なり、それとともに鰓形態への影響も異なる。また、原因物質が消失することにより、影響の受けた鰓は細菌等により、壊死・崩壊しやすいのではと考える。

それに対し、酸欠死の場合は、物理・化学的な障害を直接組織に及ぼしていないことから、化学物質による場合と異なり、壊死・崩壊が遅いと思われる。

又、化学物質による場合のような出血や変性等は酸欠死では見られないので、それらが見られる場合は、酸欠死でないことが推定できる。

4. ま と め

酸素欠乏時の鰓形態の特徴について明らかにした。

魚死亡原因究明において、瀕死魚、死亡魚の鰓形態を観察することにより、死後時間を経過しても、化学物質による影響との区別が可能であることが明らかになった。

文 献

- (1) 狩谷貞二：新編水質汚濁調査指針，日本水質保護協会（1980）
- (2) 清水正信他：都市水域における魚類のへい死について，名古屋市公害研究所報，第9号，59~64（1979）
- (3) 加藤邦夫他：県下における魚類のへい死について 岐阜県公害研究所報，No.6，51~56（1977）
- (4) 水尾寛己：コイ（*Cyprinus Carpio*）の鰓における形態学的研究 — 水温及び溶存酸素との関係，横浜市公害研究所報第9号，101~107（1984）
- (5) 水尾寛己他：鰓形態の観察による魚類へい死事故の原因研明について，第24回水質汚濁学会講演集，219~220（1990）

境川・引地川の淡水魚類，底生動物，藻類について

樋口 文夫*，福嶋 悟*，水尾 寛己*，
畠中潤一郎*，倉谷 俊昭**，小林 紀雄***

要 旨

境川，引地川の魚類，底生動物，藻類の分布状況を夏期，冬期に調査し，河川環境と水質汚濁との関係について検討した。

魚類の出現種類は，境川で8科16種，引地川が5科8種であった。分布状況は，境川が自然環境が残る源流部でカジカが出現し，アブラハヤが優占種であった。上流～中流は出現魚種が少なく，下流になると回遊魚，周縁性魚が出現した。引地川は全体に少なかった。

魚類に関する問題は，源流部の保全の必要性，上流～下流の汚濁浄化対策，河川形態等の改変，放流の再考であった。

底生動物の出現種類は，境川で65種，引地川で8種の合計66種であった。分布状況は，境川の源流部で横浜市内河川に出現しない種が10種類ほど確認された。汚濁状況を評価すると，境川の源流部が「きれい」，上流～下流は「やや汚れている」から「非常に汚れている」，引地川は「汚れている」であった。

藻類の出現種類は，珪藻類が37種，緑藻類が9種，藍藻類が5種，紅藻類が1種であった。代表種の分布状況は，境川が源流部と中流，下流の2グループに分けられ，有機汚濁との関係では，境川の源流部が良好な水質に適応した種が，中流，下流，引地川は，汚濁した水質に適応した種がそれぞれ出現した。

以上，境川の淡水生物相から源流部は，都市河川のなかで貴重な種が分布する地域であった。上流～下流は，水質汚濁，河川形態との関係で単純な生物相であった。また引地川は全体に単純であった。生物群の分布状況は両河川で似た傾向を示した。

1. はじめに

境川，引地川の生物相，魚類，底生動物，藻類に関する調査報告^{1)～3)}は，境川については比較的多くあるが，引地川は，底生動物，藻類はあるものの魚類等の報告例は少ないようである⁴⁾。本市でも，境川水系の市内域を対象にしてこれらの生物群について1974年から継続して5回の調査を実施し，生物相の特徴，河川環境との関係等を検討してきた^{5)～13)}。

しかし境川の源流から下流までおよび境川に沿って流れる引地川の生物相については，部分的にしか把握されてなく，市域外を含めて水系全体の生物相調査は，

都市河川の現状，河川ごとに抱える問題点，そして今後の水辺環境の保全，創造の施策を考える上で重要と考える。

これらのことから今回，境川，引地川浄化促進協議会の協力の基に境川の本流，引地川の生物相調査を行う機会を得たのでその結果を報告する。

2. 方 法

2-1 調査期日

調査は，夏期，冬期の2回行い，夏期が1989年7月31日，8月3日，29日，冬期が1990年1月12日，25日，26

Freshwater Fish, Macro-invertebrate and Algae in Sakai River and Hikichi River.

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

** Toshiaki Kuratani 横浜市公害対策局

*** Norio Kobayashi 旭技術研究所

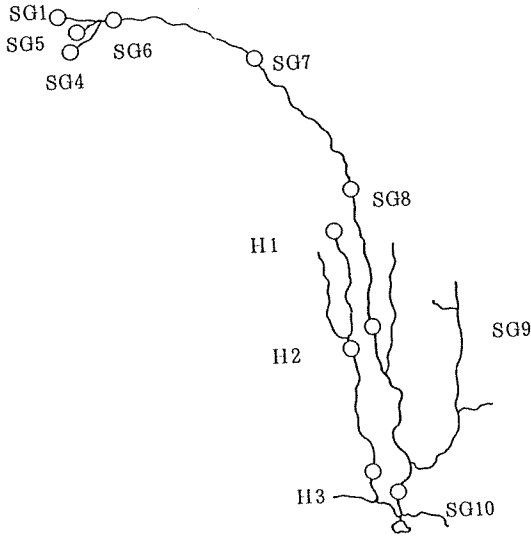


図1 境川・引地川の生物相調査地点

表1 生物相調査地点名

地点番号	河川名	地点名
SG1 (1-3)	境川	大地沢
SG4	"	小松川
SG5	"	穴川
SG6	"	二国橋
SG7	"	境橋
SG8	"	目黒橋
SG9	"	高鎌橋
SG10	"	新屋敷橋
H1	引地川	上草柳2号橋
H2	"	六合橋
H3	"	富士見橋

日の各3日間であった。

2-2 調査地点 (図1, 表1)

境川は、上流から大地沢 (SG1), 小松川 (SG4), 穴川 (SG5), 二国橋 (SG6), 境橋 (SG7), 目黒橋 (SG8), 高鎌橋 (SG9), 新屋敷橋 (SG10) の8地点であった。

引地川は、上草柳2号橋 (H1), 六合橋 (H2), 富士見橋 (H3) の3地点であった。

2-3 調査項目

水質等の調査項目は、気温、水温、透視度、pH、電気伝導度、DO、COD、BOD、その他 (水深、流れ幅、流速等) であった。

生物群の調査項目は、魚類、底生動物、藻類であった。

2-4 調査方法

魚類は、タモ網 (0.5 × 0.5 cm目), 投網 (1 × 1 cm目) を使い、SG1, SG4, SG5がタモ網のみ、他は双方を併用した。調査時間は、1地点約30分、調査範囲は、50~100m、投網の打数は、1地点約5回である。

底生動物は、網目NGG40のDフレームネットを用い定性的に採集した。採集場所は主に平瀬部分である。

藻類は、5 × 5 cmコアドラート内の石礫上の付着物をナイロンブラシで擦り落として定量的に採集した。しかし、地点によっては定性的な採集のみしか行わなかった。

2-5 分析方法

水質の分析は、現場で気温、水温、pH、電気伝導度、DOの固定を行い、またその時採水した資料は、持ち帰り、DO、COD、BODをJIS K0102に準じた方法で当日分析した。

3. 結果および考察

3-1 河川環境 (表2)

3-1-1 境川 (写真1~7)

神奈川県津久井郡城山湖付近、海拔400m前後の低山地の谷戸に源流をもち、城山町、相模原市、町田市、大和市、横浜市、藤沢市の6市町を通過して相模湾に流れ下る。総延長は約52.1km、流域面積約127km²、河床勾配約1/302の二級河川である。

調査地点は、源流部がSG1 (写真1), SG4 (写真2), SG5で、いずれも谷間を流れ、水量が少なく、流れ幅も狭い。河川形態は、瀬が多く、小規模な淵も存在する。河床が礫、砂である。これらの地点には、いずれも堰がある。

SG6 (写真3) は、先の源流部からの流れが合流した所で水量が多く、流れ幅も広がる。河川形態は中流域的で一蛇行区間に瀬と淵がある。河床は礫、砂泥、護岸はコンクリート、石積みとなっている。

SG7 (写真4) は、相模原市、町田市の住宅地を流れ、水量が多い割に河道が狭い。河川形態はやや上流域的で、瀬と淵の区分が不明確、河床は礫、砂泥、護岸はコンクリートであった。

SG8 (写真5) は、町田市と横浜市の境、河川形態は中流域、河床は礫、砂泥、またSG9 (写真6) もほぼ同様であるが、この地点のすぐ上流には大きな堰がある。いずれも護岸はコンクリートである。

SG10 (写真7) は、藤沢市内に位置し、水量が多く、深い、流れ幅は広い。河川形態は下流域、河床は砂泥、礫、護岸はコンクリートである。この地点より1km下流は片瀬江ノ島海岸となっている。

表2 調査地点の河川環境

項目	境 川					
	SG1.	SG4	SG5	SG6	SG7	SG8
1) 流域の状況	低い山地 雑木林 谷戸	低い山地 雑木林 谷戸	低い山地 雑木林 谷戸	山地からぬ けでた所, 住宅	町の中, 住 宅が多い	町田市と横 浜市との境, 住宅, 工場
2) 河川形態	源流, 上流 小規模な瀬 が多い, 堰 が存在	源流, 上流 小規模な瀬 が多い, 堰 が存在	源流 小規模な瀬 が多い	中流 一蛇行に瀬 と淵	上流 瀬が多い	中流 一蛇行に瀬 と淵
3) 河 床	礫, 砂	礫, 砂	礫, 砂	礫, 砂泥	礫, 砂泥	礫, 砂泥
4) 護 岸	自然護岸	自然護岸	自然護岸	石積護岸 コンクリ ート護岸	コンクリ ート護岸	コンクリ ート護岸

項目	境 川 引 地 川				
	SG9	SG10	H1	H2	H3
1) 流域の状況	畑, 水田が 広がる	藤沢市の下 流, 住宅	低い丘陵地 遊水池, 公 園内	住宅, 畑	町, ビル
2) 河川形態	中流 瀬が多い, 大きな堰	下流 淵が多い	上流域 浅い瀬が多 い	中流域 一蛇行区間 に瀬と淵	中流域 一蛇行区間 に瀬と淵
3) 河 床	礫, 砂泥	砂泥, 礫	礫, 砂泥	礫, 砂泥	礫, 砂泥
4) 護 岸	コンクリ ート護岸	高いコンク リート護岸	コンクリ ート護岸	コンクリ ート護岸	コンクリ ート護岸



写真 1. SG1 (大地沢)

源流部で、二本の小河川が合流する。流れ幅は狭く、水量が少ない。瀬が多く、淵は少ない。水辺林に覆われている。手前が下流。



写真 5. SG8 (目黒橋)

一蛇行区間に瀬と淵、中流型を示す。護岸はコンクリート等が入り組んでいる。川幅が広く、河原が存在する。手前が上流。



写真 2. SG4 (小松川)

SG1と異なる谷の源流部、水量は少なく、瀬が多い。この下流に堰がある。ここも水辺林に覆われている。手前が下流。

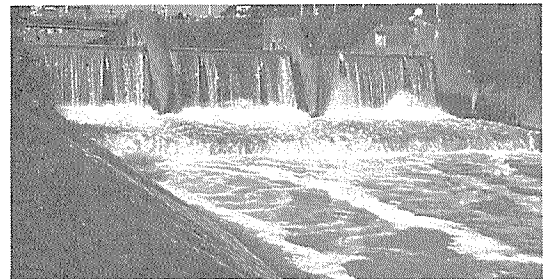


写真 6. SG9 (高鎌橋)

中流型で、大きな堰の下には深い落込みがある。護岸はコンクリート、ここも小規模な河原がある。水は、洗剤の泡がたつ。手前が下流。

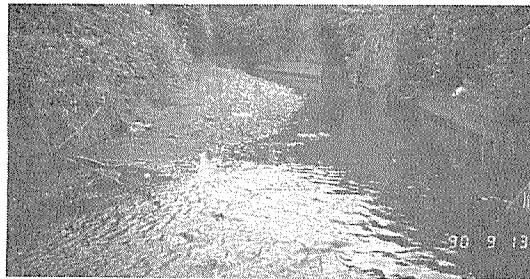


写真 3. SG6 (二国橋)

源流部のSG1, 4, 5が合流した所、一蛇行区間に瀬と淵がある。護岸は石積、コンクリート。上流の右岸から生活排水が流れ込む。手前が下流。

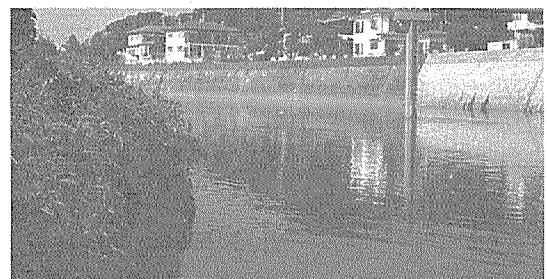


写真 7. SG10 (新屋敷橋)

淵と平瀬が多く、下流型である。護岸は高いコンクリートで、河床改修により深く平坦となっている。河原は一部あるのみである。手前が下流。

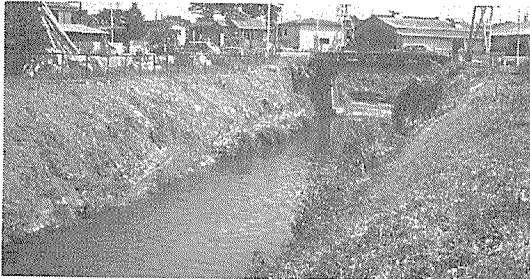


写真 4. SG7 (境橋)

境川の中流に位置するところ、川幅は狭く、平瀬が多い。護岸は、低いコンクリートで、その上を植物が覆う。手前が上流。

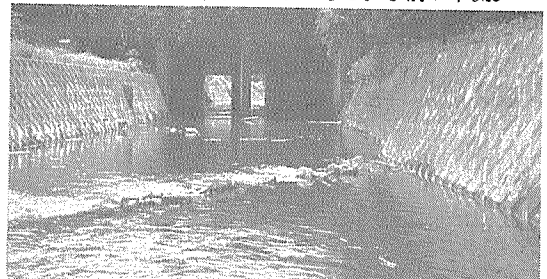


写真 8. H1 (上草柳2号橋)

上流の割に川幅が広いため、浅い平瀬が多い。護岸はコンクリート。この写真の手前左側より小河川が流入する。手前が上流。

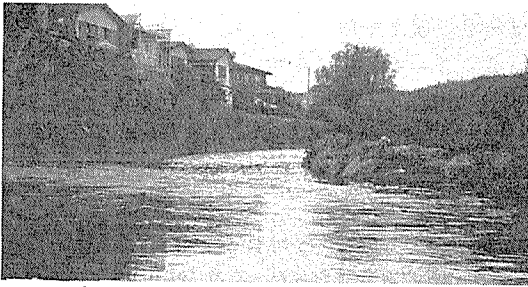


写真 9. H2 (六合橋)

左側から蓼川が合流する。一蛇行区間に瀬と淵、中流型を示す。護岸は低いコンクリート。小規模な河原がある。手前が下流。

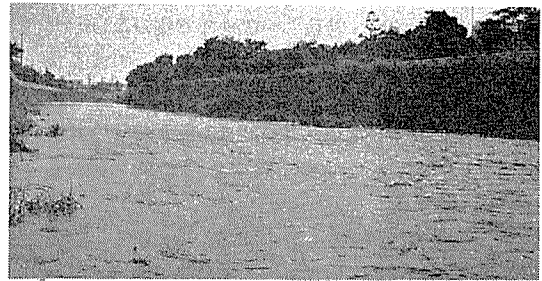


写真 10. H3 (富士見橋)

平瀬と淵があり、中流型から下流型を示す。河原はほとんどない。ここより2km下流は、鶴沼海岸である。手前が上流。

3-1-2 引地川 (写真8~10)

大和市の丘陵地にある遊水地からの流れがこの川の上流にあたる。綾瀬市から流れる蓼川と合流し藤沢市を通り相模湾に流入する。延長20.7km、流域面積50.5km²、河床勾配約1/414の二級河川である。

H1 (写真8) は、公園内にあり、水量は比較的多いが、河道が広く浅瀬が多い。河川形態は上流域で、河床は礫、砂泥、護岸はコンクリートである。

H2 (写真9) は、蓼川と合流した地点で、河川形

態は、中流域、河床は礫、砂泥である。

H3 (写真10) は藤沢市にあり2km下流は鶴沼海岸である。この地点の河川形態は中流域であり、河床は礫、砂泥であった。この河川の護岸はいずれもコンクリートとなっている。

3-2 水質の状況 (表3, 4)

3-2-1 境川

水温は、夏期、冬期ともに源流部のSG1, SG4, SG5で低く、これより下流の地点で高めの値となっ

表3 夏の境川・引地川の水質環境 (1989年7月, 8月)

項目	河川		境川					川			引地川		
	地点	SG1	SG4	SG5	SG6	SG7	SG8	SG9	SG10	H1	H2	H3	
月日		7/31	7/31	7/31	7/31	8/29	8/29	8/29	8/3	8/3	8/3	8/3	
気温	℃	20.5	23.0	22.5	19.2	29.7	32.0	30.5	29.6	29.2	28.2	28.8	
水温	℃	15.6	16.0	16.8	23.5	22.6	22.0	24.5	23.0	19.5	20.8	22.3	
透視度	cm	30 <	30 <	30 <	30 <	30 <	30 <	30 <	30 <	30 <	30 <	30 <	
pH		6.7	7.2	6.8	7.2	7.2	7.0	7.4	7.0	7.0	7.1	7.1	
電気伝導度	μS/cm	70	240	76	160	320	320	340	400	240	380	380	
流れ幅	m	2.0	1.5	2.0	5.0	7.0	8.0	8.0	50	3.5	20	30	
水深	cm	10-15	10	5	30	40	30	50	50	30	50-80	50-60	
流速	m/s	0.54	0.49	0.43	0.64	0.55	0.94	0.73	0.15	0.42	0.03	0.07	
DO	mg/l	8.8	8.8	8.8	8.2	7.0	5.7	8.2	5.3	8.5	5.8	5.5	
COD	mg/l	3.2	1.4	1.8	2.6	6.4	6.1	6.1	9.1	3.7	9.4	8.5	
BOD	mg/l	0.2	0.4	0.5	0.8	5.6	4.1	3.6	6.0	2.6	9.5	6.5	

ていた。透視度は、夏期に全ての地点で、30 cm以上を示したが、冬期では、SG1～7までで他のSG8～10は低い値であった。DOは、夏期、冬期ともに源流部で高い値であった。またCODとBODは、源流部で低い値、これより下流は高い値であった。特に境橋(SG7)、SG8は冬期に30 mg/ℓ近い高い値を示した。

公共用水域水質測定結果(1989)¹⁴⁾による境川の本川の水質データ(年平均値)と比較すると、BOD、CODともに夏期は、今回の方が低い値を示し、冬期は高い値であった。また水質汚濁負荷量調査報告書(1989年9月)¹⁵⁾のBODの値と比べても低い値を示した。これは夏期の調査日前の降雨量^{16)～18)}に影響されたものと考えられる。

3-2-2 引地川

水温は、夏期、冬期ともにH1で低い値を示したが、地点間の差は少なかった。透視度は、夏期でどの地点も30 cm以上を示したが、冬期にはH1のみとなっていたが、冬期は差が少なくなっていた。また夏期と冬期との比較では、全地点とも冬期が高い値であった。特にH2の冬期でBODが高いのは蓼川の影響、H3のCODが高いのは河川工事のためと思われる。ちなみに先の報告¹⁵⁾によれば引地川の支川のなかで蓼川の

BOD負荷量は、極端に高い値を示している。

3-3 淡水魚類

3-3-1 採集魚類リスト

夏期、冬期に採集した魚類のリストを表5に、河川別、生態区分別の分布状況を表6に示した。また主要な魚種の写真を図版に示した。

1) 境川

確認した全種類数は、8科16種で、夏期が8科16種、冬期が5科8種であった。これらを生態区分別にみると純淡水魚が4科12種、回遊魚が2科2種、周縁性魚が2科2種である。

最近の境川の魚類相については、木村(1985)⁹⁾、樋口ら(1989)¹⁰⁾の調査報告があり、前者は純淡水魚を4科8種確認し、後者は5科9種、その他回遊魚、周縁性魚を加えると全体で9科13種で、今回の確認種類数はこれらの数に比べると多いものとなっていた。今回、確認できなかった魚種は、スナヤツメ、シマドジョウで、新たに確認した魚種は、タイリクバラタナゴ、ウグイ、オイカワ、キンブナ、キンギョであった。

この様に、境川の魚類相が多くなったのは、境川の各地で多くの魚種が放流されており、これらからの移入種が含まれているためと考える。新たに確認された魚種の多くがこれにあてはめる。ここで境川、引地川

表4 冬の境川・引地川の水質環境(1990年1月)

項目	河川		境川							引地川		
	地点	SG1	SG4	SG5	SG6	SG7	SG8	SG9	SG10	H1	H2	H3
月日		1/12	1/12	1/12	1/12	1/26	1/26	1/26	1/25	1/25	1/25	1/25
気温	℃	7.4	7.2	8.8	9.3	7.0	8.0	8.0	6.0	3.8	—	6.0
水温	℃	6.5	6.6	5.8	9.4	6.5	10.0	11.6	9.5	14.0	11.5	10.1
透視度	cm	30<	30<	30<	30<	30<	5	18	15	30<	30	5
pH		6.8	7.0	6.8	7.0	7.0	7.5	7.2	7.5	7.6	7.3	7.5
電気伝導度	μS/cm	60	110	60	190	340	420	320	380	190	330	360
流れ幅	m	0.8	1.4	0.4	3.5	5	10	10	—	3.5	20	30
水深	cm	5	10	5	30	40	30	40	—	16	30	25
流速	m/s	0.26	0.08	0.19	0.10	0.42	0.67	0.83	—	0.19	0.26	0.46
DO	mg/ℓ	11.4	12.3	12.0	7.4	7.0	6.3	9.2	6.7	9.4	6.3	5.8
COD	mg/ℓ	0.9	1.3	3.9	8.2	21	25	18	18	9.4	16	43
BOD	mg/ℓ	0.4	0.9	1.8	9.9	26	28	19	22	15	22	14

表5 境川・引地川の採集魚類リスト (1989・7~8, 1990・1)

[ウナギ目]	[Anguilliformes]
・ウナギ科	・Anguillidae
1 ウナギ	<i>Anguilla japonica</i>
[サケ目]	[Salmoniformes]
・アユ科	・Plecoglossidae
2 アユ	<i>Plecoglossus altivelis</i>
[コイ目]	[Cypriniformes]
・コイ科	・Cyprinidae
3 タイリクバラタナゴ	<i>Rhodeus ocellatus</i>
4 モツゴ	<i>Pseudorasbora parva</i>
5 ウグイ	<i>Tribolodon hakonensis</i>
6 アブラハヤ	<i>Moroco steindachneri</i>
7 オイカワ	<i>Zacco platypus</i>
8 キンブナ	<i>Carassius auratus</i> sp.
9 ギンブナ	<i>Carassius auratus langsdorfii</i>
10 キンギョ	<i>Carassius auratus auratus</i>
11 コイ	<i>Cyprinus carpio</i>
・ドジョウ科	・Cobitidae
12 ドジョウ	<i>Misgurnus anguillicaudatus</i>
・タニノボリ科	・Homalopteridae
13 ホトケドジョウ	<i>Lufua echigonia</i>
[スズキ目]	[Perciformes]
・ボラ科	・Mugilidae
14 ボラ	<i>Mugil cephalus cephalus</i>
・ハゼ科	・Gobiidae
15 ヨシノボリ	<i>Rhinogobius brunneus</i>
16 マハゼ	<i>Acanthogobius flavimanus</i>
[カサゴ目]	[Scorpaeniformes]
・カジカ科	・Cottidae
17 カジカ	<i>Cottus pollux</i>

の両河川の最近の放流対象魚をあげると、放流尾数が多い順に列挙するとドジョウ、モツゴ、タナゴ、マブナ、ウグイ、ヨシノボリ、イロゴイ、マゴイ、ウナギ、ナマズの10種類で、約5000尾である。

ここで公害対策局(1974)¹⁹⁾、西村(1980)²⁰⁾から1960年前まで生息していたであろう魚種、移入種を除いた在来種に注目して推定してみる。

純淡水魚は、ヤツメウナギ、モツゴ、ウグイ、アブラハヤ、キンブナ、ギンブナ、コイ、ドジョウ、シマドジョウ、ホトケドジョウ、ナマズ、ギバチ、メダカ、

カジカの7科13種、回遊魚は、ウナギ、アユ、ヨシノボリの3科3種である。

2) 引地川

確認した全種類数は、5科8種で、夏期が4科6種、冬期が2科4種であった。

生態区別では、純淡水魚が1科4種、回遊魚が2科2種、周縁性魚が2科2種であった。

引地川の魚類相についてはあまり報告例がない。筆者ら(1987)²¹⁾の予備調査では、H1でギンブナ、ドジョウ、その下流の神明橋でギンブナ、キンギョ、イ

表6 境川・引地川の魚類分布状況の要約

生態区分	科	種	境川		引地川		主な分布範囲 (流域)注2)	在来種 放流種	その他
			夏	冬	夏	冬			
純 淡 水 魚	コイ	タイリクバラタナゴ	○				止水域	放流種	外来種
		モツゴ	○	○	○	○	源一上一下	在来種	
		ウグイ	○				上一下	在来種	
		アブラハヤ	○	○			源一上	在来種	
		オイカワ	○	○			上一下	放流種	
		キンブナ	○				上一下	在来種	
		ギンブナ	○	○	○	○	上一下	在来種	
		注3) フナ類	○		○		上一下	在来種	
		キンギョ	○		○		上一下	放流種	
		コイ	○			○	上一下	在来種	
魚	ドジョウ	ドジョウ	○				源一上一下	在来種	
	タニノボリ	ホトケドジョウ	○	○			源一上	在来種	
	カジカ	カジカ	○	○			源一上	在来種	陸封型(?)
回 遊 魚	ウナギ	ウナギ	○				上一下一感	在来種	
	アユ	アユ			○		上一下一感	在来種	
	ハゼ	ヨシノボリ	○		○		源一上一下一感	在来種	
周 縁 性 魚	ボラ	ボラ	○	○	○		下一感	在来種	
	ハゼ	マハゼ	○	○	○		下一感	在来種	

全体：9科17種

夏：8科16種
冬：5科8種

夏：4科6種
冬：2科4種

注 1) 純淡水魚：主に川で生活する魚，回遊魚：生活史の中で川と海を利用する魚，周縁性魚：多くは海で生活するが，一時川に入り込む魚。

2) 河川形態区分：源流 — 上流域，上流 — 下流域，下流 — 感潮域とした。

3) フナ類はフナの幼魚を示し，種類数に入れていない。

ロゴイの全部で2科4種を確認していた。今回は，調査地点を広くとったので5科9種と多かった。しかし純淡水魚の出現種類数は，モツゴが増えただけで前回とあまり変わらなかった。先に記したようにこの河川は放流が行われており，これらの魚種の多くも放流魚かもしれない。

この河川の前に生息していたであろう魚種は，不明であるが，今後，聞き取り，文献等からの調査が必要である。

3-3-2 魚類の分布の特徴 (図2)

河川の源流から下流までの分布の特徴を，各地点で出現した魚種を基にみている。

1) 境川

源流から上流域のSG1，SG4，SG5でアブラハヤ，ホトケドジョウが出現し，特にSG1では，カジカが出現する点で横浜市内域の源流部とは異なる環境条件，例えば水温等があるものと思われる。他にSG5は，ドジョウが出現した。これらの地点の優先種(採集個体数のなかで最も数が多い種類)はSG1，SG5がアブラハヤで，SG4は個体数が少ないがホ

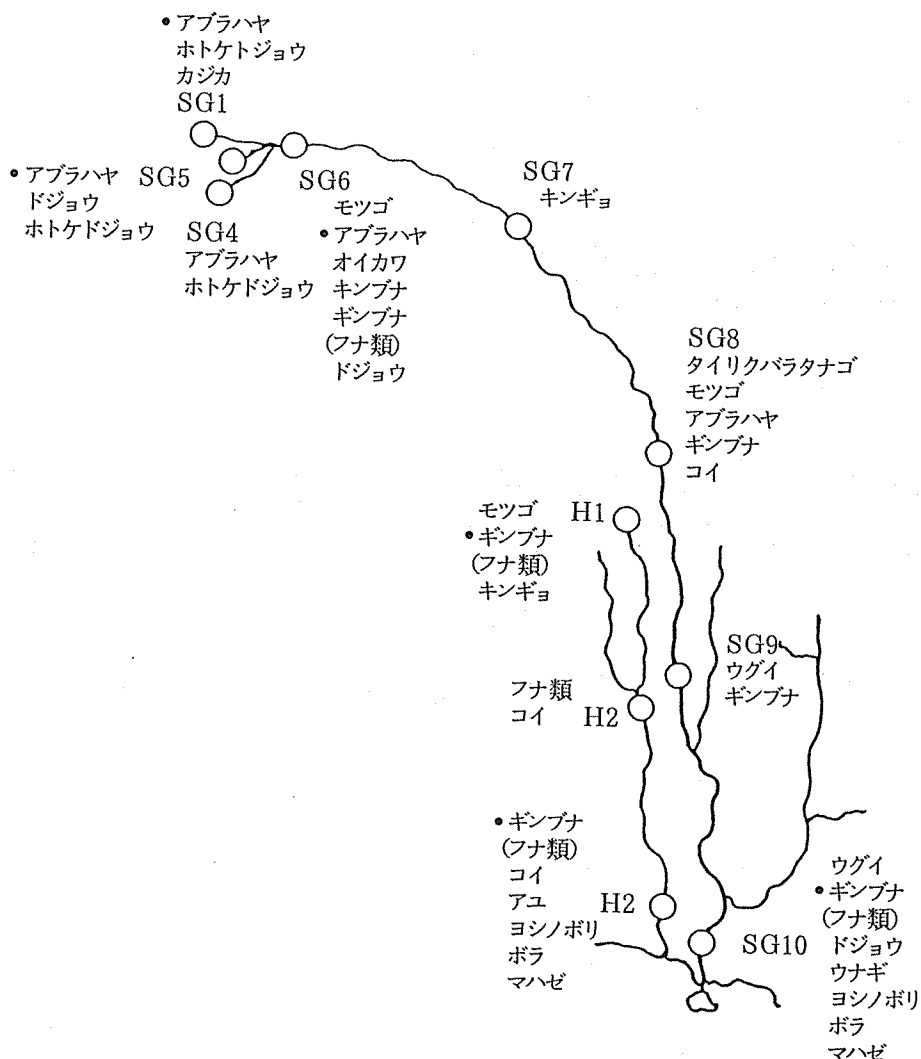


図2 境川・引地川の魚類の分布状況（夏期・冬期）

- は、優占種、採集個体数が夏期・冬期で10尾以上、その中で数が最も多い種類を示す。
- (フナ類)は、フナの幼魚を示す。

トケドジョウであった。

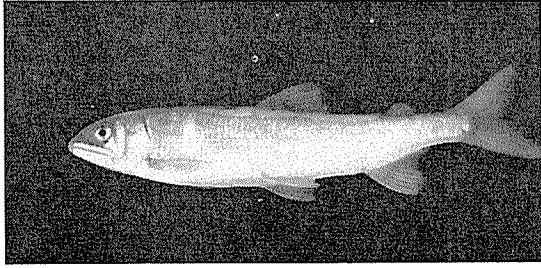
これらの魚種の採集場所を基にして生息域をみると多くの魚種は、小河川の淵のなかでも面積、水深が大きい淵、水際の構造、土、間隙の存在、水際にはえる植物、水辺林の存在、また河床が浮き石、砂泥等になっている所に生息している。

上流から下流域のSG6, SG7, SG8, SG9, SG10は、源流に近いSG6でアブラハヤ、オイカワ、キンプナ、ギンプナ、ドジョウが出現し、優先種は夏期、冬期ともアブラハヤであった。生息域は、オイカワは平

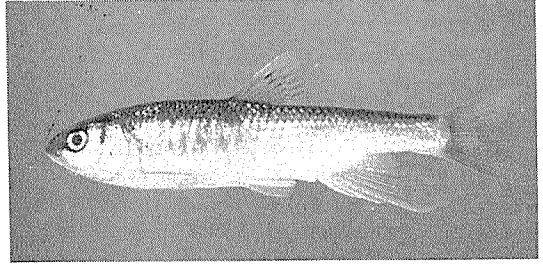
瀬、その他は調査範囲のなかで最も深い淵に多くいた。

SG7は、夏期、冬期ともに採集個体数が少なく、夏期にコイのみであった。SG8は、夏期にタイリクバラタナゴ、モツゴ、アブラハヤ、ギンプナ等、比較的多く出現したが、個体数は少ない。冬期は何も出現しなかった。これらの地点は、水質汚濁、またSG7ではさらに川幅が狭くまとまった淵がない等のことが生息を制限していると考えられる。

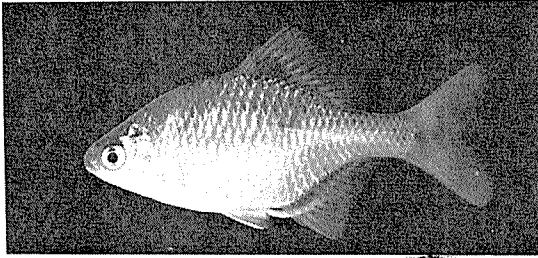
SG9は、ギンプナ、ウグイなどで種類数、採集個体数が少ないが、大きな堰の下の落込みに連なる深い



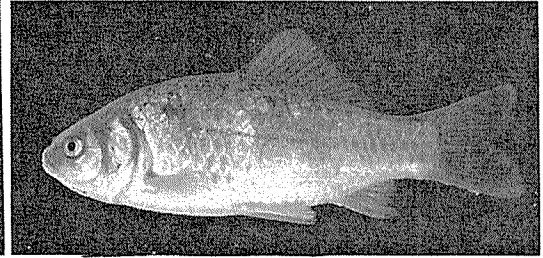
1. アユ *Plecoglossus altivelis*
H3 (富士見橋) 1989年8月3日
体長 114 mm



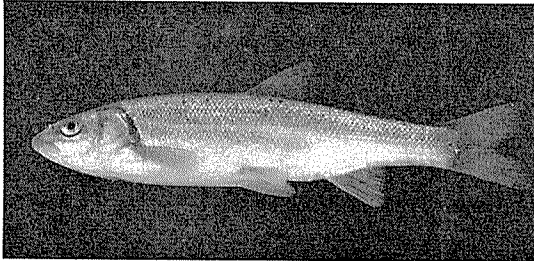
5. オイカワ *Zacco platypus*
SG6 (二国橋) 1989年7月31日
体長 71 mm



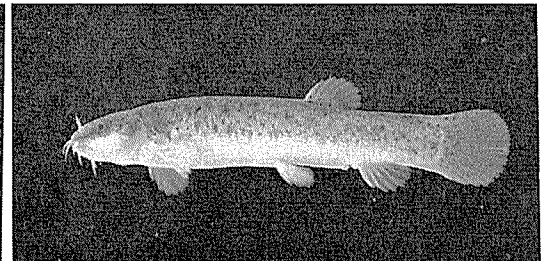
2. タイリクバラタナゴ *Rhodeus ocellatus*
SG8 (目黒橋) 1989年8月29日
体長 40 mm



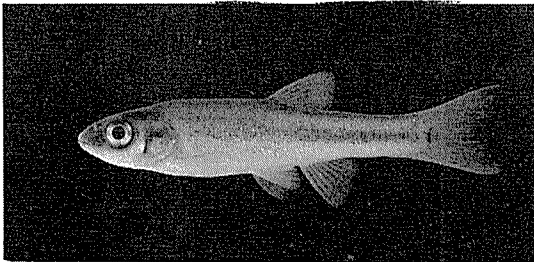
6. キンブナ *Carassius auratus* sp.
SG6 (二国橋) 1989年7月31日
体長 109 mm 背鰭条数 13 鰓耙数 34



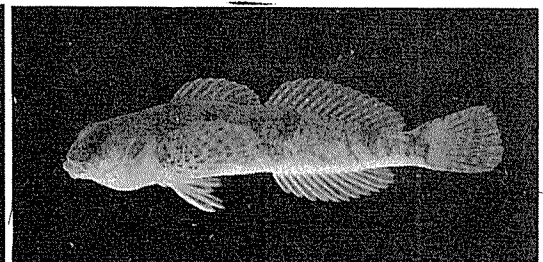
3. ウグイ *Tribolodon hakonensis*
SG10 (新屋敷橋) 1989年8月3日
体長 138 mm



7. ホトケドジョウ *Lufua echigonia*
SG1 (大地沢) 1989年7月31日
体長 59 mm



4. アブラハヤ *Moroco steindachneri*
SG1 (大地沢) 1989年7月31日
体長 54 mm



8. カジカ *Cottus pollux*
SG1 (大地沢) 1989年7月31日
体長 33 mm

トロがあり、1978年の調査以来、常に出現している。今回、ウグイが初めてこの地点で採集された。

SG10は、夏期に純淡水魚のフナ類、ドジョウ、ウグイの他に回遊魚のヨシノボリ、ウナギ、周縁性魚のボラ、マハゼが出現し生態区分で見ると複雑な魚種組成であった。しかし冬期は、ギンブナのみで単純であった。優先種は、夏期、冬期ともにフナ類であった。

ここは河床が改修されており瀬と淵の区別が不明確で、トロが多い。フナ類は、そのなかでも流速が遅い所、ウグイ、ボラ等は速い所に生息していた。

以上、境川の魚類相の分布の特徴をみると自然が保たれている源流、上流域では多くの魚種が出現し、また下流域は季節によって回遊魚、周縁性魚が出現する。しかし中流域は出現魚種が極めて少なく、特に冬期はBODが20mg/l以上の高い値を示し、これと河川形態、淵の存在等との関係で生息を制限しているものと思われる。夏期に同水域で出現した魚種は、降雨等による増水の結果で上流から移動、流下してきた、あるいは放流したものと思われた。

2) 引地川

夏期、上流域のH1でギンブナ、モツゴ、キンギョが出現し、優先種はモツゴ、冬期はギンブナであった。ギンブナはコンクリートの段差の落込みに出来たやや深い淵に出現した。モツゴは流入する小河川に出現した。

上流から下流域のH2は、夏期にギンブナ、冬期にコイが出現し、比較的広い瀬と淵がありながら出現した魚種、個体数は少ない。これは水質の状況で記したように蓼川の影響があると思われる。

H3は、夏期、冬期でギンブナ、コイの他に回遊魚のアユ、ヨシノボリ、周縁性魚のボラ、マハゼが出現した。優先種はフナ類であった。ギンブナ等はトロで、アユ、ボラ等は平瀬に出現していた。

以上、引地川の分布の特徴は、源流から上流にかけて自然が保たれた地域が少なく、またBODも冬期で高いことなどから魚類相が単純で、分布の特徴は明確でない。この河川も放流が行われており純淡水魚の多くはこれによってまかなわれているのかもしれない。

3-3-3 今後の課題

最近、河川を取り入れた公園化が小規模ながら行われるようになってきた。しかしそこにどんな生物をすまわせたらいのか、生物をすまわせるためにはどの様にしたらいのか等の生物の側からみた考え方が確立していない。そこでここでは魚類を中心に境川、引地川を例に若干の検討を加える。

境川の源流部は、他の周辺の中小河川の源流部とは

異なる魚種組成を示し、特にカジカ存在は、源流部の河川環境の特徴を反映しているものと思われる。また他の出現種ホトケドジョウ、アブラハヤは、周辺の都市河川ではいずれも分布が限られてきているものが多く、流域とともにこの水域の保全が望まれる。

境川、引地川とも上流域、中流域は分布魚種が少ない。今回、境川のSG8でアブラハヤ等が出現していたが、より上流からの移動、放流によって偶発的に出現したものと思われる。これらの水域に定着するには、水質汚濁、河川形態等の問題でむずかしい面もあるが、今後、治水、浄化対策だけでなく、親水あるいは水生生物を考えた河川環境づくりを再考していく必要があるものと思われる。魚類の生息条件として水質、水量以外に瀬と淵の存在、特に源流から上流、中流から下流といった河川形態に応じた淵の形状、水際の構造が大きな要因となっている^{2, 23)}。

現在、各地で放流が行われており、前はコイが、そして今は他の魚種がその対象となっている。そのため単一魚種の増えすぎやその河川での在来種の純系が攪乱されるなどの問題が指摘され始めている²⁴⁾。このようなことから在来種の保護の観点に立つならば、放流は、なるべくその河川に生息する魚種を考え、また放流行為はその河川のなかでの単なる移動、分布の拡大をバックアップしていくものであるという意味づけがこれから必要になってくると思われる。すなわち他の河川からの短期的な移入を考えるのではなく、その河川のなかで増殖、定着する方法とそのための河川環境を長期的に考えていく必要がある。

3-4 底生動物

1989年7月から1990年1月にかけて、夏期と冬期の2回、境川の8地点と引地川の3地点を調査した結果、境川で65種、引地川で8種の合計66種が採集された。その種類と出現状況を表7に、綱と目別の種類数を表8に示した。

それぞれの調査地点から採集された底生動物のなかで、個体数の多い種類を優占種とし、表9にまとめた。ただし、特別に個体数の多い種類については第一優占種とし、その次に多い種類を第二優占種とした。あまり個体数の多くない場合には、第一優占種を決めずに第二優占種だけとし、個体数がほとんど変わらない場合には第一、第二ともに優占種を決めなかった。

表7からわかるように、夏期と冬期の2回の調査で採集された底生動物の種類数が最も多いのは、境川ではSG1(42種類)であり、以下SG4(39種類)、SG5(33種類)、SG6(8種類)、SG9(8種類)

表7 境川水系 (SG) 及び引地川水系 (H) から採集された底生動物

(1989年7月, 1990年1月: 調査)

ORDER	Family	Species	SG1	SG4	SG5	SG6	SG7	SG8	SG9	SG10	H 1	H 2	H 3
			夏	冬	夏	冬	夏	冬	夏	冬	夏	冬	夏
TURBELLARIA	Dugesiiidae	1 <i>Dugesia japonica</i>	○	○									
OLIGOCHAETA	Naididae	2 Gen. spp.	○		○	○			◎		◎	○	○
	Tubificidae	3 <i>Branchiura sowerbyi</i>	○	○	○	○	●		○	●	○	○	○
		4 Gen. spp.	○	○	○	○	○		○	○	○	○	○
HIRUDINEA	Erpobdellidae	5 <i>Erpobdella lineata</i>	○		○	◎	○				○	○	○
		6 <i>Erpobdella</i> sp.											
CRUSTACEA	Asellidae	7 <i>Asellus hidgendorfi</i>	○	○					○	○	○		○
	Potamidae	8 <i>Geothelphusa dehaani</i>	○	○									○
INSECTA	EPHEMEROPTERA												
	Siphonuridae	9 <i>Amelitus costalis</i>	○	○	○	○	○						
	Baetidae	10 <i>Baetis sahoensis</i>	○	○	○	○	○			○			
		11 <i>Baetis thermicus</i>	○	○	○	○	○						
		12 <i>Baetis yoshinensis</i>	○	○	○	○	○						
		13 <i>Baetis</i> sp. F	○	○	○	○	○						
		14 <i>Cinygmula</i> sp.	○	○	○	○	○						
		15 <i>Ecdyonurus tobiironis</i>	○	○	○	○	○						
		16 <i>Epeorus ikanonis</i>	○	○	○	○	○						
		17 <i>Epeorus latifolium</i>	○	○	○	○	○						
		18 <i>Paraleptophlebia chokolata</i>	○	○	○	○	○						
		19 <i>Ephemera japonica</i>	○	○	○	○	○						
		20 <i>Cincticostella nigra</i>	○	○	○	○	○						
		21 <i>Cincticostella okumai</i>	○	○	○	○	○						
ODONATA	Gomphidae	22 <i>Stylogomphus suzuki</i>	○		○								
PLECOPTERA	Nemouridae	23 <i>Amphinemura</i> sp.	○	○	○	○	○						
		24 <i>Nemoura</i> sp.	○	○	○	○	○						
		25 Gen. sp.	○	○	○	○	○						
		26 <i>Pseudomegarcys japonica</i>	○	○	○	○	○						
		27 Gen. sp.	○	○	○	○	○						
		28 <i>Neoperla</i> sp.	○	○	○	○	○						
		29 Gen. sp.	○	○	○	○	○						
PERLIDAE	Chloroperlidae	30 <i>Protohermes grandis</i>	○	○	○	○	○						
MEGAROPTERA	Corydalidae	31 <i>Cheumatopsyche brevilineata</i>	○	○	○	○	○						
		32 <i>Diplectrona</i> sp. DB	○	○	○	○	○						
TRICHOPTERA	Hydropsychidae	33 <i>Hydropsyche orientalis</i>	○	○	○	○	○						
		34 <i>Hydropsyche</i> sp. HE	○	○	○	○	○						

ORDER Family	Species	SG1 夏 冬	SG4 夏 冬	SG5 夏 冬	SG6 夏 冬	SG7 夏 冬	SG8 夏 冬	SG9 夏 冬	SG10 夏 冬	H 1 夏 冬	H 2 夏 冬	H 3 夏 冬
Rhyacophilidae	35 <i>Apstilochorema sutshamum</i>	○	○	○								
	36 <i>Rhyacophila brevicephala</i>	○										
	37 <i>Rhyacophila kawamurae</i>	○	○									
	38 <i>Rhyacophila nigrocephala</i>	○										
	39 <i>Georodes</i> sp.	○										
Lepidostomatidae	40 <i>Eubrianax pellucidus</i>	○										
COLEOPTERA	41 <i>Antocha</i> sp.	○	○									
Psephenidae	42 <i>Dicranota</i> sp.	○										
DIPTEA	43 <i>Hexatoma (Eriocera)</i> sp.	○										
Tipulidae	44 <i>Limnophila</i> sp.	○										
	45 <i>Tipula</i> sp.	○										
Simuliidae	46 <i>Simulium (Eusimulium)</i> spp.	○		●								
Psychodidae	47 <i>Psychoda</i> sp.	○								○		
Chironomidae	48 <i>Nilotanytus</i> sp.	○	○									
	49 Pentaneurini Gen. spp.	○	○									
	50 <i>Brillia</i> sp.	○	○									
	51 <i>Corynoneura</i> sp.	○	○									○
	52 <i>Cricotopus</i> spp.	○	○									○
	53 <i>Diplocladius</i> sp.	○	○									
	54 <i>Eukiefferiella</i> sp.	○	○									
	55 <i>Orthocladus</i> sp.	○	○									
	56 <i>Parachastocladus</i> sp.	○	○									○
	57 <i>Parametriocnemus</i> sp.	○	○							○		
	58 <i>Paratriochladius</i> sp.	○	○							○		
	59 <i>Rheocricotopus</i> sp.	○	○			◎				◎		◎
	60 <i>Chironomus yoshimatsui</i>	○	○			◎				◎		◎
	61 <i>Micropsectra</i> sp.	○	○									
	62 <i>Polypedilum</i> spp.	○	○									
	63 <i>Rheotanytarsus</i> sp.	○	○									
	64 <i>Tanytarsus</i> sp.	○	○									
Athericidae	65 <i>Suragina caeruleoescens</i>	○	○									
Empididae	66 <i>Chelifera</i> sp.	○	○									
出現種類数 (季節)		22 32	15 38	12 29	4 5 8	4 3 5	2 2 2	5 4 8	5 1 4	5 8 8	3 4 4	6 8 8
出現種類数 (2期の合計)		4 2	3 9	3 3								

● : 第1優占種, ◎ : 第2優占種, ○ : 出現

表8 2回の調査で採集された底生動物の綱及び目別の種類数

綱名 目名	SG (境川水系)								H (引地川)			合計
	1	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	
渦虫綱	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
貧毛綱	1	1	1	2	1	1	2	1	2	2	3	3
ヒル綱	1	0	1	1	1	0	0	0	1	1	1	2
甲殻綱	2	1	0	0	0	0	1	1	1	0	1	2
昆虫綱	-----											
カゲロウ目	10	9	9	1	1	0	1	1	0	0	0	13
トンボ目	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1
カワゲラ目	6	3	6	0	0	0	0	0	0	0	0	7
広翅目	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1
トビケラ目	8	5	5	0	0	0	0	0	0	0	0	9
鞘翅目	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
双翅目	11	18	9	4	2	1	4	1	4	1	3	26
種類数合計	42	39	33	8	5	2	8	4	8	4	8	66

類), SG10 (4種類), SG8 (2種類) の順であった。引地川では, H1とH3が多く8種類, ついでH2 (4種類) であった。

表9に示した優占種をみると, SG1はナミトビイロカゲロウ *Paraleptophlebia chocolata*, SG4はシロハラコカゲロウ *Baetis thermicus*, SG5はツノマユブユ亜属の類 *Simulium (Eusimulium) spp.*, SG6はサホコカゲロウ *Baetis sahoensis* とセスジユスリカ *Chironomus yoshimatsui*, SG7とSG8はイトミミズ類 *Tubificidae* Gen. spp., SG9はサホコカゲロウとセスジユスリカ, SG10はイトミミズ類, H1~H3の3地点はそれぞれイトミミズ類とセスジユスリカであった。優占種から考えると, 境川の源流部にあたるSG1, SG4, SG5の3地点は良好な河川環境にあると言える。その他のSG6からSG10の5地点と引地川の3地点は, イトミミズ類とセスジユスリカが優占種となっており, 有機汚濁が進んだ水域と考えられる。

小林 (1989) の簡易調査法を用いて (本来は横浜市内の河川に適用するべきものだが) 評価した結果を表10に示す。この評価においても, 境川のSG1, SG4, SG5の3地点は「I: きれい」となり, SG6~10の5地点は「III~V: やや汚れている~非常

に汚れている」の間に入る。引地川のH1~3の地点は, 全て「IV: 汚れている」と評価された。

表7に示した底生動物の種類をみると, 小林(1989)がまとめた「横浜市に生息する底生動物のリスト」に含まれない種類が, 境川の源流部のSG1, SG4, SG5から採集された。これらの種類については, 小林ら (1989) が既に境川水系の源流部に生息するものとして報告している。以下に, SG1, SG4, SG5などから採集され, 横浜市内から今まで記録がない種類を以下に列記した。

〔カゲロウ目〕 コカゲロウ属の一種 *F. Baetis* sp. F, クロタニガワカゲロウ *Ecdyonurus tobiironis*, ナミヒラタカゲロウ *Epeorus ikanonis*, エルモンヒラタカゲロウ *Epeorus latifolium*, クロマダラカゲロウ *Cincticostella nigra*.

〔トンボ目〕 オジロサナエ *Stylogomphus suzuki*.

〔カワゲラ目〕 ヤマトヒロバネアミメカワゲラ *Pseudomegarcyus japonica*, ミドリカワゲラ科の一種 *Chloroperlidae* Gen. sp.

〔トビケラ目〕 ミヤマシマトビケラ属の一種 DB

表9 採集された底生動物の優占種

綱名	SG1	SG4	SG5	SG6	SG7	SG8	SG9	SG10	H1	H2	H3
種名	夏冬	夏冬	夏冬	夏冬	夏冬	夏冬	夏冬	夏冬	夏冬	夏冬	夏冬
貧毛綱											
ミズミミス類							○		○		
イトミミス類					●○	●	○	●○	●	●○	●●
ヒル綱											
シマイシビル				○							
昆虫綱											
カゲロウ目											
サホコカゲロウ				○			●				
シロハラコカゲロウ	○	●									
ヨシノコカゲロウ		○									
ナミビイロカゲロウ	●										
カワゲラ目											
フサオナシカワゲラ属の一種		○	○								
オナシカワゲラ属の一種		○									
ミドリカワゲラ科の一種	○										
双翅目											
ツノマユブユ亜属の類			●								
セスジユスリカ				●	○○	○	●	○	○●	○●	○○

●：第1優占種，○：第2優占種

Diplectrona sp. DB, シマトビケラ属の一種
Hydropsyche sp. HE, カワムラナガレトビケラ
Rhyacophila kawamurae, ムナグロナガレトビケラ
Rhyacophila nigrocephala.

〔鞘翅目〕 ヒメマルヒラタドROMシ *Eubrianax pellucidus*.

〔双翅目〕 ユスリカ科の一種 *Nilotanytus* sp.,
 オドリバエ科の一種 *Chelifera* sp.

境川の源流部にあたる神奈川県城山町からは、これらの種類の他にカゲロウ目ではオビカゲロウ *Blept*

us fasciatus, モンカゲロウ *Ephemera strigata*, トンボ目ではムカシトンボ *Epiophlebia superstes*, トビケラ目ではヒゲナガカワトビケラ *Stenopsyche marmorata*, ヤマガタトビイロトビケラ *Nothopsyche yamagataensis*, ヨツメトビケラ *Perissoneura paradoxa* などが報告されている。モンカゲロウやヒゲナガカワトビケラなどの種類は、本来は河川の中流部に多くみられる種類であるので、境川の中流部、すなわち横浜市内を流れる部分にも生息していたと考えられる。しかし、河川の有機汚濁が進むにつれて、横浜市内から姿を消してしまったのであろう。

表10 生物学的な水質判定の簡易調査法による判定結果

Species	SG1 夏	SG1 冬	SG1 夏	SG1 冬	SG5 夏	SG5 冬	SG6 夏	SG6 冬	SG7 夏	SG7 冬	SG8 夏	SG8 冬	SG9 夏	SG9 冬	SG10 夏	SG10 冬	H1 夏	H1 冬	H2 夏	H2 冬	H3 夏	H3 冬
1 <i>Nothopsyche ruficollis</i>																						
2 <i>Mnais pruinosa</i>			○	○		●																
3 <i>Neoperla</i> sp.			○	○																		
4 <i>Hexatoma (Eriocera)</i> sp.			○	○																		
5 <i>Amphinemura</i> sp.			○	○		◎																
6 <i>Anotogaster sieboldii</i>			○	○																		
7 <i>Baetis yoshinensis</i>			○	○		◎																
8 <i>Nemoura</i> sp.			○	○		◎																
9 <i>Geothelphusa dehaanii</i>			○	○																		
10 <i>Ephemera japonica</i>			○	○																		
11 <i>Protohermes grandis</i>			○	○																		
12 <i>Cincticostella okumai</i>			○	○																		
13 <i>Baetis sahoensis</i> (normal)			○	○																		
14 <i>Dugesia japonica</i>			○	○																		
15 <i>Jesogammarus spinopalpus</i>																						
16 <i>Semisulcospira libertina</i>																						
17 <i>Baetis thermicus</i>			○	◎		○																
18 <i>Simulium (Eusimulium)</i> spp.			○	○		○																
19 <i>Cheumatopsyche brevilineata</i>			○	○		○																
20 <i>Asiagomphus metaenops</i>																						
21 <i>Tipula</i> spp.			○	○																		
22 <i>Parachauliodes japonicus</i>			○	○																		

Species	SG1 夏 冬	SG4 夏 冬	SG5 夏 冬	SG6 夏 冬	SG7 夏 冬	SG8 夏 冬	SG9 夏 冬	SG10 夏 冬	H 1 夏 冬	H 2 夏 冬	H 3 夏 冬
23 <i>Baetis sahoensis</i> (brown)				◎	○		●	○			
24 <i>Procambarus clarkii</i>				◎	○				○ ○	○ ○	○
25 <i>Erpobdella lineata</i>											
26 <i>Asellus hilgendorffii</i>	○	○ ○					○	○	○ ○		○ ○
27 <i>Cricotopus</i> spp.		○							○		○ ○
28 <i>Physa acuta</i>											
29 <i>Branchiura sowerbyi</i>											○ ○
30 <i>Paratrichocladius</i> sp.				○	○		○		○ ○		○
31 Tubificidae Gen.spp.	○ ○	○ ○		○ ○	● ◎	● ○	◎ ○	● ◎	● ○	◎ ◎	● ●
32 <i>Chironomus yoshimatsui</i>	○			●	◎ ◎	◎ ○	○ ●	◎	◎ ●	◎ ●	◎ ◎
33 <i>Psychoda</i> sp.											
水質判定のランク (5段階評価)											

I : きれい, II : 良い, III : やや汚れた, IV : 汚れている, V : 非常に汚れている。

3-5 付着藻類

境川と引地川の11点における夏期と冬期の2回の調査で52種類の藻類が出現し、そのうち珪藻類が37種を占めていた。それ以外の綱別の内訳は緑藻類が9種、藍藻類が5種そして紅藻類が1種である。

夏期に各調査地点で出現した種類数は少なく、境川では4種類以下しか出現しなかった地点が5地点もあり、最も多くの種類が記録されたS.G10でも10種が出現したのみである。引地川の場合も同様で5~8種が出現した。それに対して冬期には各地点で夏期に比べて多くの種類が記録された。境川では4地点で10種類以上出現し、S.G5では21種の藻類が出現した。また、引地川でも冬期には11~17種と多くの藻類が出現した(表11)。藻類現存量を測定した地点は少ないが、種類数に見られた傾向と同様に夏期に少なく、冬期に多い傾向が認められる(表11)。

河川の藻類群集は、降雨による水位の上昇に伴う流速の増加により影響を受けることはよく知られている。夏期の調査期間中及びその前における降水の記録は横浜地方気象台月報^{10)~18)}によると、例えば境川のS.G1からS.G6までの6地点の調査は7月31日に行っているが、7月21日から調査日までの間に降雨が毎日あり、降水量の日合計量は最大で約28mm、合計約110mmで多

量の降雨があった。S.G10と引地川の3地点の調査を行ったのは8月3日であるが、直前の8月1日には台風による約210mmの降雨が観測されている。そして、S.G7からS.G9の3地点の調査を行った8月29日の2日前にも39mmの降雨が記録されている。それに対して、冬期の調査期間中とその前の降水量は少なく、期間中の1月16日の17mmの降水量が最も多くなっているが、これは降雪によるものであり河川の増水は降雨に比べて少ない。このような降水の観測結果から明らかのように、夏期の調査における種類数と現存量が少ないのは降雨の影響によるものである。

夏期と冬期の調査結果をまとめて各調査地点で出現した種のリストを表12に示した。境川の藻類相は地域的に2グループに分けられる。その一つは源流部のS.G1、S.G4とS.G5の3地点で構成されるグループで、これらの地点ではベニトモ *Chantransia* sp., マガリケイソウ *Achnanthes lanceolata*, コバンケイソウ *Cocconeis placentula*, クシケイソウ *Eunotia* sp., チャツツケイソウ *Melosira varians*, フネケイソウ *Navicula radiosa*, フネケイソウ *Navicula tenella*, ハリケイソウ *Nitzschia linearis* そしてナガケイソウ *Synedra ulna* が分布している。もう一つのグループはS.G7, S.G8, S.G9そしてS.G10の中下流部の4地点で構成される。このグループではユレモ *Oscillatoria* sp., マガリケイソウ *Achnanthes minutissima*, クサビケイソウ *Gomphonema parvulum*, フネケイソウ *Navicula goeppertiana*, フネケイソウ *Navicula seminulum*, ハリケイソウ *Nitzschia palea*, キヌミドロ *Stigeoclonium* sp. が広く分布している。また、S.G6では両グループに出現する種が重複してみられており、源流部と中下流部グループの中間的な藻類群集が形成されている。引地川の3地点で出現した藻類は境川の中下流部の4地点のそれと類似している。

各調査地点で出現した藻類の代表種を表13に示したが、多くの地点で夏期と冬期の代表種は異なる傾向がみられる。また、代表種の出現状況も源流部と中下流部の2グループに分けられ、源流部では *Navicula tenella*, *Nitzschia linearis*, *Synedra ulna* 等が代表種となり、中下流部と引地川では *Navicula seminulum*, *Nitzschia palea*, *Stigeoclonium* sp. が多くの地点で代表種となった。境川のS.G6の場合は代表種からみたとときには中下流部のグループに入る。

表11 境川と引地川の付着藻類群集を構成する種類数と現存量

地点	夏期		冬期	
	種類数	現存量	種類数	現存量
S.G1	4	34	9	8080
S.G4	3	4	16	19600
S.G5	3	19	21	404
S.G6	6	439	12	16600
S.G7	2	—	8	92800
S.G8	7	—	8	97300
S.G9	3	—	8	24500
S.G10	10	—	15	—
H1	7	—	17	—
H2	8	—	11	—
H3	5	—	12	—

—: 欠測

Lange-Bertalot²⁷⁾ は最も汚濁に耐性のある珪藻

表12 境川と引地川で出現した藻類

	SG1	SG4	SG5	SG6	SG7	SG8	SG9	SG10	H 1	H 2	H 3
藍藻類											
<i>Chamaesiphon polymorphus</i>		○									
<i>Chroococcus</i> sp.				○							
<i>Homoeothrix janthina</i>								○			
<i>Oscillatoria</i> sp.				○		○		○			
<i>Phormidium</i> sp.				○							
紅藻類											
<i>Chantransia</i> sp.	○	○									
珪藻類											
<i>Achnanthes japonica</i>	○										
<i>A. lanceolata</i>		○	○	○							
<i>A. minutissima</i>					○	○	○	○	○	○	○
<i>Cocconeis placentula</i> v.	○	○	○								
<i>Cymbella sinuata</i>		○									
<i>C. tumida</i>		○									
<i>Eunotia</i> sp.	○		○						○		
<i>Fragilaria capusina</i>		○									
<i>Frustulia vulgaris</i>		○									
<i>Gomphonema angustatum</i>										○	
<i>G. intricatum</i> v. <i>pumila</i>			○								
<i>G. parvulum</i>				○	○	○	○	○	○	○	○
<i>G. pseudoaugur</i>								○		○	○
<i>Melosira varians</i>	○	○	○								
<i>Meridion circulare</i> v. <i>costricta</i>	○										
<i>Navicula cryptocephala</i>				○					○		○
<i>N. goeppertiana</i>					○	○	○	○	○		
<i>N. gregaria</i>	○			○				○	○		
<i>N. minima</i>		○									
<i>N. neoventricosa</i>								○			
<i>N. pupula</i>									○		
<i>N. radiosa</i>		○	○								
<i>N. seminulum</i>				○	○	○	○	○	○	○	○
<i>N. tenella</i>	○	○									
<i>N. veneta</i>				○				○	○	○	○
<i>N. yuraensis</i>			○								
<i>Nitzschia amphibia</i>								○	○	○	○
<i>N. dissipata</i>	○	○		○							
<i>N. linearis</i>	○	○		○					○		
<i>N. palea</i>				○	○	○	○	○	○	○	○
<i>N. sp.</i>								○			

次ページに続く

<i>Pinnularia braunii</i>						○		○		○	○
<i>P. gibba</i>									○		○
<i>P. sp.</i>								○			
<i>Rhoicosphenia curvata</i>		○									
<i>Symedra acus</i>		○									
<i>S. ulna</i>	○	○	○	○						○	○
緑藻類											
<i>Ankistrodesmus sp.</i>								○		○	
<i>Chlamydomonas sp.</i>				○	○	○	○		○	○	
<i>Chlorococum sp.</i>					○	○	○	○	○	○	
<i>Cladophora sp.</i>				○				○			
<i>Mougeotia sp.</i>										○	
<i>Pediastrum sp.</i>										○	
<i>Oedogonium sp.</i>									○		
<i>Scenedesmus sp.</i>									○	○	
<i>Stigeoclonium sp.</i>						○	○	○	○	○	○

として境川の中下流部と引地川に広く分布する *Gomphonema parvulum*, *Navicula goeppertiana*, *Navicula seminulum*, *Navicula veneta*, *Nitzschia palea* 等を挙げている²⁷⁾。村上は名古屋市内の汚濁河川の珪藻の分布状況から, *Achnanthes minutissima*, *Gomphonema parvulum*, *Navicula seminulum*, *Nitzschia palea* はBODが20mg/ℓ以上でも生育が可能であるとしている²⁸⁾。福岡(1989)は横浜市内河川の調査結果からBOD濃度と藻類代表種の出現状況についてまとめている²⁹⁾。それによると本調査で境川の源流部の地点だけに出現した種の場合, 横浜市内河川において代表種になった地点のBOD平均値は1.0~1.5mg/ℓときわめて低い。また, 源流部とSG6に出現した種のそれは1.5~4.3mg/ℓとやや大きくなり, SG6からその下流に位置する中下流部の地点と引地川に出現した種のそれは12~21mg/ℓと大きくなっている。つまり, 境川の源流部には良好な水質に適応した種が, 中下流部と引地川には汚濁した水質に適応した種が分布している。調査時における境川源流部のBOD濃度は1.8mg/ℓ以下の低い値で, 中下流部と引地川の各地点のBOD濃度は高く, 降雨の影響をほとんど受けなかった冬期の場合には, これらの地点でいずれも14mg/ℓ以上であった。このような傾向は本調査地域における藻

類の分布は水質の影響を強く受けていることを示している。

4. まとめ

境川, 引地川の魚類, 底生動物, 藻類の分布状況を明らかにし, 河川環境と水質汚濁との関係について検討した。

- 1) 1989年7, 8月と1990年1月の夏期, 冬期の各3日間で調査し, 調査地点は, 境川がSG1, 4~10の8地点, 引地川がH1~3の3地点であった。
- 2) 河川環境は, 境川が源流部を城山町の低山地にもち, 延長52.1km, 上流から下流は, 都市部の中を流れ, 相模湾にそそぐ。引地川は, 延長20.7kmで, 大和市に源流をもち, 境川と並んで相模湾に注ぐ。
- 3) 水質の状況は, 境川が源流部で2mg/ℓ以下で低く, 上流~下流は, 特に冬期に30mg/ℓ近い値を示した。引地川は, 冬期が全地点で10mg/ℓ以上の値を示した。夏期の時, 降雨の影響がでていた。
- 4) 魚類の採集リストは, 8科16種を確認し, 純淡水魚が4科12種, 回遊魚, 周縁性魚がそれぞれ2科2種であった。
- 5) 分布状況は, 境川の源流部にカジカが出現し, アブラハヤが優占種であった。上流~中流は, 出現魚種は少なく, 下流になると回遊魚, 周縁性魚が出現した。

表13 境川と引地川の代表的な付着藻類

地点	夏 期	冬 期
SG1	<i>Navicula tenella</i> (50%) <i>Nitzschia dissipata</i> (25%)	<i>Synedra ulna</i> (31%) <i>Chantransia</i> sp. (26%)
SG4	<i>Melosira varians</i> (50%) <i>Nitzschia linearis</i> (33%)	<i>Nitzschia linearis</i> (33%) <i>Achnanthes lanceolata</i> (16%)
SG5	<i>Navicula tenella</i> (40%) <i>Navicula yuraensis</i> (40%)	<i>Synedra ulna</i> (57%) <i>Cocconeis placentula</i> v. (19%)
SG6	<i>Phormidium</i> sp. (31%) <i>Navicula seminulum</i> (23%)	<i>Gomphonema parvulum</i> (43%) <i>Chroococcus</i> sp. (17%)
SG7	<i>Navicula seminulum</i> (50%) <i>Nitzschia palea</i> (50%)	<i>Stigeoclonium</i> sp. (42%) <i>Navicula seminulum</i> (24%)
SG8	<i>Navicula goeppertiana</i> (67%) <i>Pinnularia braunii</i> (13%)	<i>Stigeoclonium</i> sp. (74%) <i>Nitzschia palea</i> (10%)
SG9	<i>Chlamydomonas</i> spp. (50%) <i>Cladophora</i> sp. (30%)	<i>Navicula seminulum</i> (38%) <i>Nitzschia palea</i> (21%)
SG10	<i>Nitzschia amphibia</i> (67%) <i>Navicula seminulum</i> (10%)	<i>Nitzschia palea</i> (41%) <i>Navicula goeppertiana</i> (10%)
H1	<i>Stigeoclonium</i> sp. (43%) <i>Gomphonema parvulum</i> (28%)	<i>Stigeoclonium</i> sp. (22%) <i>Navicula veneta</i> (19%)
H2	<i>Navicula seminulum</i> (55%) <i>Achnanthes minutissima</i> (20%)	<i>Chlorococcus</i> sp. (71%) <i>Stigeoclonium</i> sp. (17%)
H3	<i>Nitzschia amphibia</i> (36%) <i>Nitzschia palea</i> (27%)	<i>Nitzschia amphibia</i> (44%) <i>Gomphonema parvulum</i> (43%)

引地川は、境川と同様な傾向を示したが、全体に出現魚種は少なかった。これらは水質汚濁等と関係していた。

6) 魚類に関する問題点は、源流部の保全の必要性、上流～中流の河川形態等の改変、放流の再考を指摘した。

7) 底生動物の採集リストは、66種を確認した。その中で市内に分布していない種類は、カゲロウ目、トビケラ目が4種、カワゲラ目、双翅目が2種、トンボ目、鞘翅目が1種で、いずれも境川の源流部に出現した。

8) 底生動物から汚濁状況を評価すると、SG1, 4, 5は、「きれい」、SG6～10は「やや汚れている」から「非常に汚れている」、引地川は、H1～3が「汚れている」であった。

9) 藻類の出現種類は、珪藻類が37種、緑藻類が9種、藍藻類が5種、紅藻類が1種であった。種類数は、夏

期に少なく、冬期に多く、これは夏期の降雨の影響がでた。

10) 藻類の代表種の状況は、源流部と中流、下流部の2グループに分けられた。

11) 有機汚濁との関係は、境川の源流部は良好な水質に適応した種が、中流、下流部、引地川は汚濁した水質に適応した種がそれぞれ出現した。

以上から、境川、引地川の淡水生物相を調査し、水質との関係、生物の分布による河川の特徴等を明らかにした。

文 献

- 1) 神奈川県：神奈川県の水生生物，第2報，61～78，1980.
- 2) 神奈川県：神奈川県の水生生物，第3報，55～92，1981.

- 3) 神奈川県：神奈川県の水生生物，第6報，133～166，1984。
- 4) 大野道胤：都市化と水生生物相の変遷，横浜市内の河川環境，横浜市公害対策局，45～100，1983。
- 5) 町田市環境部：生物調査レポート，1979。
- 6) 木村喜芳：境川水系の魚類，神奈川県自然保全研究会報告書，神奈川自然保全研究会，16～24，1984。
- 7) 境川，引地川水系水質浄化等促進協議会：境川，引地川の底生動物調査報告（昭和63年度），1～31，1988。
- 8) 斉藤和久：神奈川県淡水魚類分布状況，神奈川県水生生物，第6報，133～166，1984。
- 9) 横浜市公害対策局：横浜市内河川・海域の水質汚濁と生物，公害資料 53，1974。
- 10) 横浜市公害対策局：横浜の川と海の生物，公害資料 73，1978。
- 11) 横浜市公害対策局：横浜の川と海の生物，第3報，公害資料 92，1981。
- 12) 横浜市公害対策局：横浜の川と海の生物，第4報，公害資料 126，1986。
- 13) 横浜市公害対策局：横浜の川と海の生物，第5報，公害資料 140，1989。
- 14) 神奈川県環境部水質保全課：公共用水域水質測定結果，130～136，1990。
- 15) 境川，引地川水系水質浄化等促進協議会：水質汚濁負荷量調査報告（昭和63年度），1～33，1988。
- 16) 日本気象協会横浜支部：神奈川県気象月報，平成元年7月，2，1989。
- 17) 日本気象協会横浜支部：神奈川県気象月報，平成元年8月，2，1989。
- 18) 日本気象協会横浜支部：神奈川県気象月報，平成2年1月，2，1990。
- 19) 樋口文夫・水尾寛己：横浜市内河川の魚類相，横浜の川と海の生物 第5報，59～96，1998。
- 20) 西村三郎：日本海の成立，生物地理学からのアプローチ，90～99，築地書館，東京，1974。
- 21) 樋口文夫・水尾寛己：未発表資料，1987。
- 22) 全国内水面漁業協同組合連合会：内水面漁業環境・利用実態調査報告書，魚のすみよい川への設計指針（案），1987。
- 23) 君塚芳輝：河川改修による魚類の生息環境の変化，近頃の魚の悩み（中），にほんのかわ49，21～39，1990。
- 24) 君塚芳輝：放流による在来魚類相資源の攪乱，近頃の魚の悩み（上），にほんのかわ48，29～42，1990。
- 25) 小林紀雄：横浜市内河川における生物指標としての底生動物，水域生物指標に関する研究報告，公害研資料88，76～106，1989。
- 26) 小林紀雄・金田彰二：横浜市公害研究所：横浜市内河川の底生動物相，横浜の川と海の生物（第5報），公害資料140，97～123，1989。
- 27) H. Lange - bertalot : Pollution tolerance diatoms as a criterion for water quality estimation, Nova Hedwigia, 64, 285-304, 1979.
- 28) 村上哲生：名古屋市内の汚濁河川に優占種的な珪藻類，名古屋市公害研究所報，13，121～131，1988。
- 29) 福嶋 悟：横浜市内河川にみられる藻類の地域的特徴とその指標性，水域生物指標の関する研究報告，公害研資料88，107～126，1989。

水生植物と接触ばっ気法の組合せによる 水質浄化法の検討（第3報）

大矢 昌弘*，遠田 和雄*

要 旨

接触ばっ気法と水生植物植栽水路（キショウブ，オランダガラシ）との組合せによる水質浄化実験を実際の池水を用いて行った結果，キショウブを植栽することにより透視度，SS，T-N及びT-Pについて年間を通して安定した処理効果が得られた。一方，オランダガラシの処理効果は実験開始当初良好であったが，その後低下した。また，接触ばっ気法の沈殿槽を改良したことによりSSの処理効果が改善された。

1. はじめに

前報¹⁾で，水生植物（アシ，マコモ，キショウブ）と接触ばっ気法の組合せによる水質浄化法の検討を実際の池水を用いて行った結果，植物としてキショウブを植栽することにより透視度，SS，COD，T-N及びT-Pについて年間を通して良好な処理効果が得られた。しかし，9月末以後接触ばっ気法のSS除去率が低下したため植栽水路内に相当量の汚泥が堆積し最終的に閉塞状態を示した。また，植物を植栽しなかった水路末端付近では藻類が増殖し，ときおり剥離・流出した。

水生植物として多年生の抽水植物を水耕方式に植栽した水路を用いるこの方法は，広大な敷地を必要とせずまた植物が根茎で越冬するため植物体の回収が地上部だけで済むなどの利点があるが，処理効果についてはあまり検討されていない。そこで今回は，前報¹⁾で最も処理効果の高かったキショウブと比較的実施例の多いオランダガラシ²⁻⁴⁾を用いて実験を行い，植物の生育状態及び処理効果を年間を通して比較検討し，また水路内の汚泥の堆積と藻類の増殖を抑える目的で実験装置を改良した結果，若干の知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2-1 水生植物

本実験で用いた水生植物はキショウブ及びオランダガラシの2種類で，どちらも多年生の抽水植物に属する。キショウブはヨーロッパ原産で各地の河川や池沼の水辺や湿地に群生し，種子または根茎で越冬する。茎はなく葉が1株に6-7枚つく。5-6月に鮮黄色の花を開く⁵⁾。オランダガラシはヨーロッパ中・南部原産で各地の河川や池沼の浅水中に群生し，低温に強く冬季でも常緑性である。茎は下部は匍匐性で枝を分枝し，水中では各節からひげ根を出しちぎれても容易に栄養体生殖を続ける。4-9月に白色花卉を多数つける。普通の葉に加え水中葉がつくのが特徴である⁶⁾。

2-2 実験装置

実験装置は前報¹⁾と同様で，人工水路は水路1，水路2の2基とした。沈殿槽については実験開始当初は図-1に示した従来型を用いたが，固液分離効果を向上させ水路へのSSの流出を抑えるために，途中で図-2に示した改良型に交換した。これは，槽内の上向流部分に大きさが20mm程度の浮遊性プラスチック製ろ材（人工芝）を充填したもので，ろ材が目詰まりを起こした場合には上部のハンドルを回転することにより汚泥を剥離・沈殿させる構造になっている。さらに越流堰を三面にとり越流堰負荷を下げるとともに，流入部にも越流堰を設け槽内流速が均一になるように工夫した。

A Study on water purification by the combination of contact aeration unit and aquatic plants in an artificial water pass (Part 3)

*Masahiro Ohya, Kazuo Enda 横浜市公害研究所水質部門

植物は水路1にキショウブを、水路2にオランダガラシをそれぞれ植栽した。水路1では水面下約1cmに4cm×4cmの角目のプラスチック製ネットを張り、これにキショウブの苗の根元を固定した。水路2ではオランダガラシの根が水路底部まで達しにくいことを考慮し、ネットを可動式として適宜上下させることによりなるべく植物を水路内に密生させることとした。なお今回はネット上に礫を敷かなかったが、植物を植栽しない水路末端付近についてはプラスチック製カバーで遮光し、藻類の増殖を抑える工夫をした。

2-3 実験方法

実験装置は前報¹⁾同様、市内緑区寺家町の熊野池に隣接して設置した。また、水質測定項目は前報¹⁾と同一である。

3. 結果及び考察

3-1 実験経過及び観察結果

実験は1988年5月18日から翌年2月1日まで行い、その期間を第一期（5月18日～7月7日）、第二期（7月28日～9月7日）、第三期（9月21日～11月2日）、第四期（11月24日～2月1日）に区分し季節による処理効果の違いを検討することとした。なお、当池では主としてコイが放流されていたが、11月中旬に搔掘が

行われ第四期には主にヘラブナが放流された。しかし、まもなく主にヘラブナに感染症が広がり1月以後、魚が大量に死亡した。

図-3にばっ気槽及び水路での滞留時間の経日変化を示す。ばっ気槽については比較のために前年度のデータをあわせて示した。ばっ気槽の滞留時間は0.5～4.5hr（平均1.8hr）で、前年度と比べると8月まではほぼ同程度であったが10月以後はかなり上回った。一方、水路の滞留時間は0.6～6.6hr（平均2.2hr）であった。また水路の水面積負荷は0.8～8.4m²/m²・日（平均2.3m²/m²・日）であった。

ばっ気槽では、実験開始後1週間程度で床表面へ生物膜が付着し冬季でも剥離せず安定していた。しかし、沈殿槽でのSSの沈降性は悪く当初水路へ相当量流出したが、7月14日に沈殿槽を従来型から改良型に交換した後は槽内のろ材にSSが捕捉され水路への流出が抑制されることがわかった。

水路1では当初付着藻類の増殖が見られたが、その後キショウブが生長し直射日光が遮られたため6月末に消滅した。一方、水路2ではオランダガラシが水面上を覆うように生長し藻類の増殖は見られなかった。また、両者とも末端付近での藻類の増殖は見られな

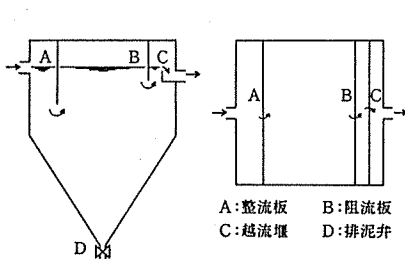


図-1 沈殿槽（従来型）

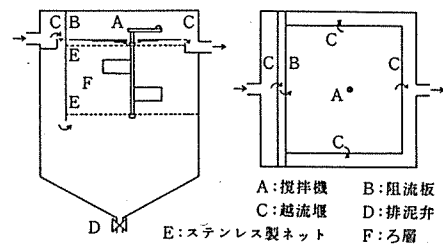


図-2 沈殿槽（改良型）

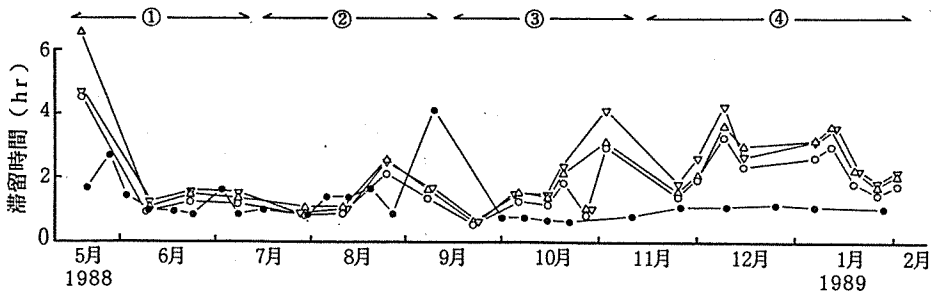


図-3 滞留時間の経日変化

○-○: ばっ気槽, ●-●: ばっ気槽 (前年度),
△-△: 水路1, ▽-▽: 水路2

った。したがって、水生植物としてキショウブあるいはオランダガラシを用いる場合には藻類の増殖を抑えるために水路全体を遮光する必要はなく、植物を植栽しない末端付近にカバーを設ければ十分であることがわかった。

3-2 植物の生育状態

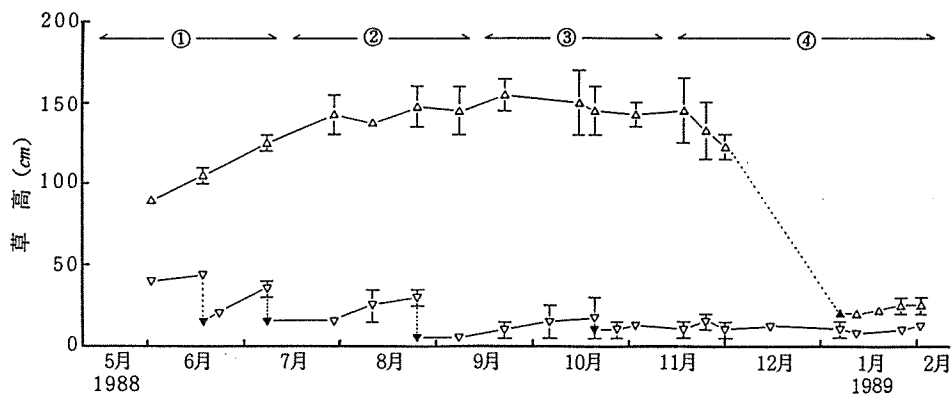
表-1に植物の生育状況を、図-4に草高の経日変化を示す。キショウブの地上部は順調に生長し、草高は最大で170cmに達した。場所別に比較すると水路入口での生長が最も良く、末端では草高で最大40cm程度生長が劣ったがこれは、末端ほど水中の窒素・りん濃度が低いためと考えられる。一方、根の生長は良好で、水路全体に密生しマット状の根群を形成した。地上部は8月中旬以後生長が鈍り、1月にはほぼ枯れたが同時に

に新芽の発育も見られたので、1月6日に草高を20cm残して刈り取った。冬季も根及び新芽は生存したが、生長はほとんど見られなかった。

オランダガラシの地上部は当初は良好に生長し、草高で最大約30cm以上に繁茂し水路からはみ出したため適宜刈り取りを行った。回収した植物量から推算した生長速度を表-2に示す。図-4及び表-2からわかるように地上部は第一期には生長が速かったが、その後は生長が鈍った。これは、葉が食害を受けた影響が大きいと推定される。また、10月に刈り取りを行った後はほとんど生長が見られなかったがこれは、主に水温が低下したためと考えられる。場所別の比較ではキショウブ同様、水路入口での生長が最も良く末端では草高で最大20cm程度生長が劣った。また、水面下では水

表-1 植物の生育状況

年月日	キショウブ	オランダガラシ
1988. 5. 18	開花	地上部の生長が良い
6. 1		開花
9	開花がほぼ終息	虫がつきやすい
17		上部を刈り取る
7. 7		茎を残して全葉に食害発生、上部を刈り取る
8. 24		上部を刈り取る
9. 21	一部が結実	
10. 19		上部を刈り取る
11. 17	一部の葉が黄変	葉がやや茶褐色に恋色
30	大部分の葉が倒伏	
12. 8	大部分の葉が黄変	
1989. 1. 6	葉が枯死、新芽発生 上部を刈り取る	



△-△: キショウブ, ▲: キショウブ (刈り取り後),

図-4 草高の経日変化

▽-▽: オランダガラシ, ▼: オランダガラシ (刈り取り後)

中葉の生長が見られた。一方、根は6月中旬以後ネット上に密生したが水路底部への伸長は少なく、水路全体を埋めつくすことはなかった。

キショウブとオランダガラシを比較すると、地上部の生長は第一期には両者とも順調であった。その後オランダガラシは食害を受け生長が鈍ったのに対し、キショウブはほとんど食害を受けず8月中旬まで良好に生長した。したがって、今回のように屋外に植栽水路を設置する場合にはキショウブの方が適していると考えられる。また根の生長もキショウブが優った。両者とも冬季にはほとんど生長が見られなかったが、キショウブでは根が水路内に密生しているため処理効果はある程度維持されると思われる。植物体の回収については、キショウブは冬季に枯死体を刈り取る必要があるのに対し、オランダガラシは枯れずに越冬するため冬季に回収する必要はないが、繁茂すると水路からはみ出るため適宜刈り取ることが必要である。

3-3 水 温

表-3に水温の各期の平均値を示す。水温は採水管所による差異はほとんどなかった。一例として図-5に接触ばっ気処理水の水温の経日変化を示す。比較のために前年度のデータをあわせて示した。水温は第一期21.0~23.0℃、第二期20.0~26.5℃と高かったが、第三期には24.0℃から13.0℃まで大きく低下し、第四期には6.0~10.0℃と低かった。また、前年度に比べると6月~8月にかけてやや低温傾向であった。

表-3 水 温

(℃)	原 水	接触ばっ気 処 理 水	水路1	水路2
第一期	21.9	21.8	22.0	22.5
第二期	23.5	23.6	23.8	24.0
第三期	17.3	17.0	16.8	17.2
第四期	8.8	8.6	7.7	7.7
年 間	15.8	15.7	15.4	15.6

表-2 オランダガラシの生長速度 * 含水率は92%であった

	生 長 期 間	回収量(g-DW)	生長速度(g-DW/m ² ・日)
第一回	88年 4月15日~6月17日	301	2.5
第二回	6月17日~7月7日	276	7.2
第三回	7月7日~8月24日	318	3.4
第四回	8月24日~10月19日	28	0.3

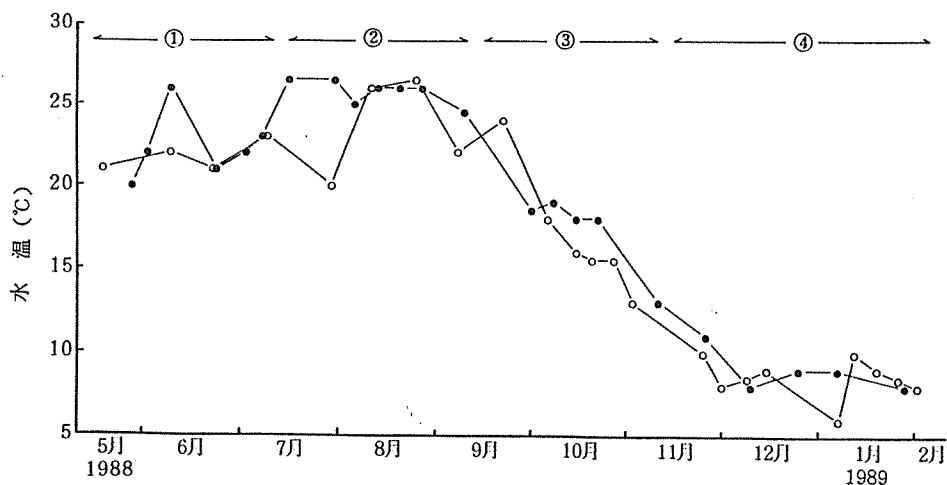


図-5 水温の経日変化

○-○: 接触ばっ気処理水,
●-●: 接触ばっ気処理水(前年度)

3-4 溶存酸素 (DO)

図-6にDOの経日変化を、表-4に各期の平均値を示す。原水のDOは平均値で8.6~9.2 mg/ℓと各期とも高かった。接触ばっ気処理水のDOは、第一・二期には平均値で原水を11%及び12%下回ったがこれは、水温が高いためばっ気槽の生物酸化が活発で酸素消費量が大きかったと推定される⁷⁾。しかし、第四期には逆に平均値で原水を21%上回った。これは、水温が低いため生物酸化活性が減少し、またばっ気による酸素溶解量が増大したと推定される。

水路1のDOは8月10日に4.4 mg/ℓまで低下し、第二期には平均値で接触ばっ気処理水を28%下回った。これは、キショウブの根が良く生長し、また根群内に汚泥が堆積したため酸素消費量が増大したと考えられる^{8,9)}。また、第四期でも平均値で接触ばっ気処理水を16%下回ったがこれは、主として汚泥による酸素消費と推定される。水路2のDOは6月9日に4.7 mg/ℓまで低下し水路1を23%下回ったがこれは、オランダガラスの生長がキショウブに比べて速いため、酸素消費量が大きかったと考えられる。しかし、第二期以後は逆に水路1を5~36%上回った。これは、食害等によりオランダガラスの生長が鈍り、また水中葉の生長に伴い光合成により酸素が供給されたためと推定される。

表-4 溶存酸素 (DO)

(mg/ℓ)	原水	接触ばっ気処理水	水路1	水路2
第一期	8.9	7.9	6.4	7.1
第二期	8.6	7.6	5.5	6.6
第三期	8.9	8.9	7.4	9.2
第四期	9.2	11.1	9.3	10.9
年間	9.0	9.3	7.6	9.0

3-5 透視度

図-7に透視度の経日変化を、表-5に各期の平均値(100度以上の値を100度として計算した)を示す。原水の透視度は第一・二期には10~20度とほぼ横ばいであったが、その後上昇し2月1日に93度に達した。接触ばっ気処理水の透視度は当初58度と高かったが、その後低下し10月5日までほぼ20度台で推移した。その後やや上昇し1月以後は70~100度以上と高かった。また8月24日、10月19日にはそれぞれ70度、96度と一時的に上昇した。各期の平均値は原水を17~29度上回り接触ばっ気法による処理効果が見られた。

水路1の透視度は7、8月に64~100度以上と高かったが、その後は増減を繰り返し、1月以後は100度以上で安定した。各期の平均値は接触ばっ気処理水を16~28度上回りキショウブによる処理効果が見られた。水路2の透視度は7月7日に97度に達したが、その後は増減を繰り返し、1月以後は100度以上で安定した。各期の平均値は接触ばっ気処理水を11~46度上回り、オランダガラスによる処理効果が見られた。両者を比較すると、第一期にはオランダガラスの処理効果が上回ったが、その後はキショウブが優り年間ではほとんど差異が見られなかった。

表-5 透視度

(度)	原水	接触ばっ気処理水	水路1	水路2
第一期	16	33	61	78
第二期	13	40	68	59
第三期	17	41	59	52
第四期	36	65	81	77
年間	24	49	70	68

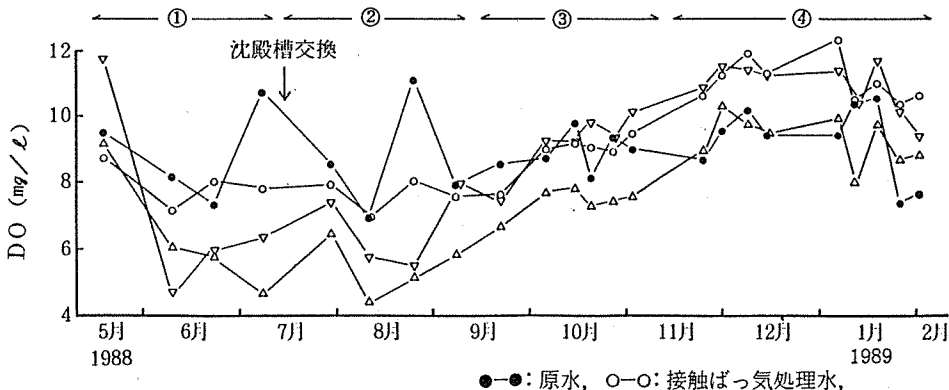


図-6 DOの経日変化

3-6 懸濁物質 (SS)

図-8にSSの経日変化を、表-6に各期の平均値及び平均除去率を示す。原水のSSは9月7日に65mg/ℓに達し第一・二期には平均値で40mg/ℓ及び50mg/ℓと高かった。これは、水温が高く日射量も大きいため主に池水中の植物性プランクトンが増殖したものと考えられる。しかし第四期には平均値で17mg/ℓと低下した。これは、水温の低

下と日射量の減少によりプランクトンが大幅に減少したためと推定される。接触ばっ気処理水のSSは7月7日に31mg/ℓに達したが、その後は増減を繰り返し1月以後は5mg/ℓ以下と低かった。水路1のSSは9月21日に29mg/ℓと一時的に上昇した以外は14mg/ℓ以下と比較的低かった。水路2のSSは9月21日に31mg/ℓと一時的に上昇した以外は17mg/ℓ以下と比較的低かっ

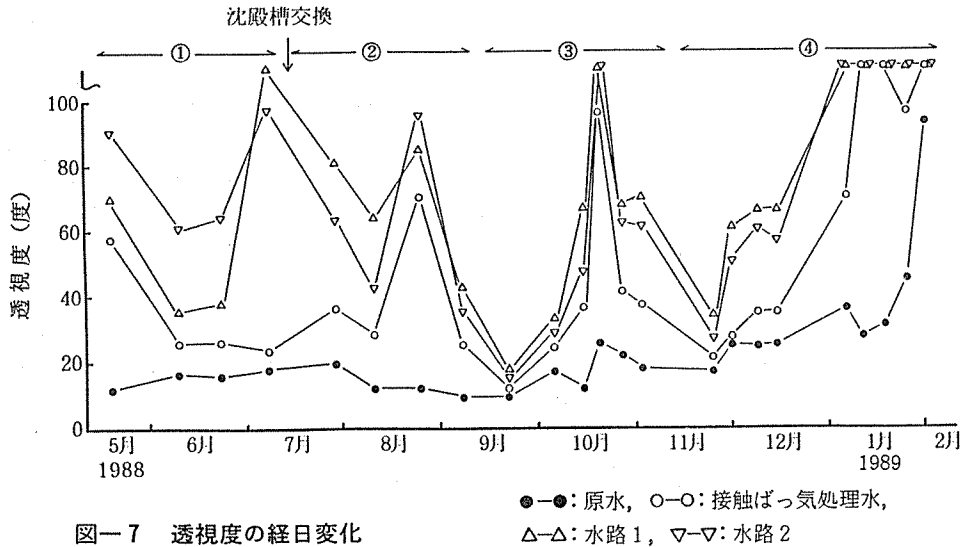


図-7 透視度の経日変化

表-6 懸濁物質 (SS)

	平均値 (mg/ℓ)				平均除去率 (%)		
	原水	接触ばっ気処理水	水路1	水路2	接触ばっ気	水路1	水路2
第一期	40	23	10	7	44	56	71
第二期	50	18	8	10	65	55	43
第三期	35	18	11	13	48	39	29
第四期	17	8	4	5	50	50	37
年間	31	15	8	8	52	49	45

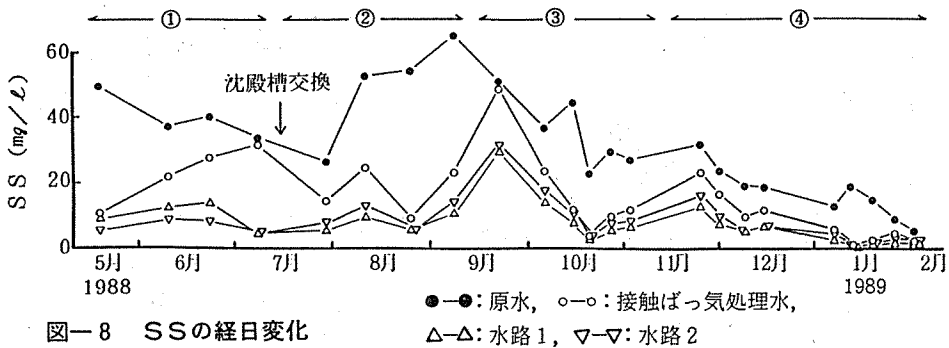


図-8 SSの経日変化

た。

図-9にSS除去率の経日変化を示す。接触ばっ気法については比較のために前年度のデータをあわせて示した。接触ばっ気法の除去率は当初79%から7月7日に7%まで低下したがこれは、ばっ気槽の滞留時間が4.5 hrから約1 hrに減少したためと思われる。また、前年度の除去率に比べ概ね下回った。この間の滞留時間がほぼ同じことからこれは、前年度に比べ水温が低いため生物膜によるSS捕捉効果が劣ったものと推定される。しかし第二期には除去率は上昇し47~83%と高かった。これは、水温の上昇によりSS捕捉効果が向上したためもあるが、むしろ沈殿槽交換後の固液分離効果の改善によるところが大きいと推定される。その後除去率は5~94%と大きく変動し、滞留時間の変化とはほぼ同様の傾向を示した。また、この間の滞留時間が異なるため一概には比較できないが、前年度の除去率に比べ概ね上回ったことから、改良型沈殿槽はSS処理効果の改善に効果があると考えられる。

水路1の除去率は7月7日に86%に達した。これは、キノウブの根が水路全体に密生し、マット状の根群を形成したため、SSが良好に捕捉されたと考えられる。その後除去率はやや低下したが、第四期でもほぼ50%前後と比較的高い処理効果を維持した。水路2の除去率は7月7日に84%に達し5~6月に水路1を19~36%上回った。これは、オランダガランの生長がキノウブに比べて速いため根及び水中葉によってSSが良好に捕捉されたと推定される。しかし、第二期以後除去率は低下し水路1をはほぼ2~36%下回った。これは、オランダガランの根が水路底部まで伸長せず、

水路全体に根が密生したキノウブに比べてSSの捕捉効果が劣ったと考えられる。年間の平均では水路1の除去率が水路2を4%上回った。

3-7 水素イオン濃度 (pH)

表-7にpHの各期の平均値を示す。原水のpHは7.9~8.2の弱アルカリ性であった。接触ばっ気処理水及び水路2のpHは原水とはほぼ一致したが、水路1のpHは7.6~7.8とやや低下した。

表-7 水素イオン濃度 (pH)

	原水	接触ばっ気処理水	水路1	水路2
第一期	8.2	8.1	7.8	8.0
第二期	8.1	8.0	7.7	7.9
第三期	8.0	8.0	7.7	8.0
第四期	7.9	8.0	7.6	7.9
年間	8.0	8.0	7.7	7.9

3-8 化学的酸素消費量 (COD)

図-10にCODの経日変化を、表-8に各期の平均値及び平均除去率を示す。原水のCODは8月24日に12.0mg/lに達し第一・二期には平均値で6.7mg/l及び7.1mg/lと比較的高かった。これは、SSが高くまた池内への投餌量も多かったためと推定される。しかし、第四期には平均値で3.0mg/lと低下した。これは、SSの低下と投餌量の減少によると推定される。接触ばっ気処理水のCODは平均値で2.7~4.0mg/lと各期とも低かった。接触ばっ気法の除去率は第二期に49%と高かったがこれは、水温が高かったためばっ気槽の生物酸化活性が高かったと考えられる。一方、

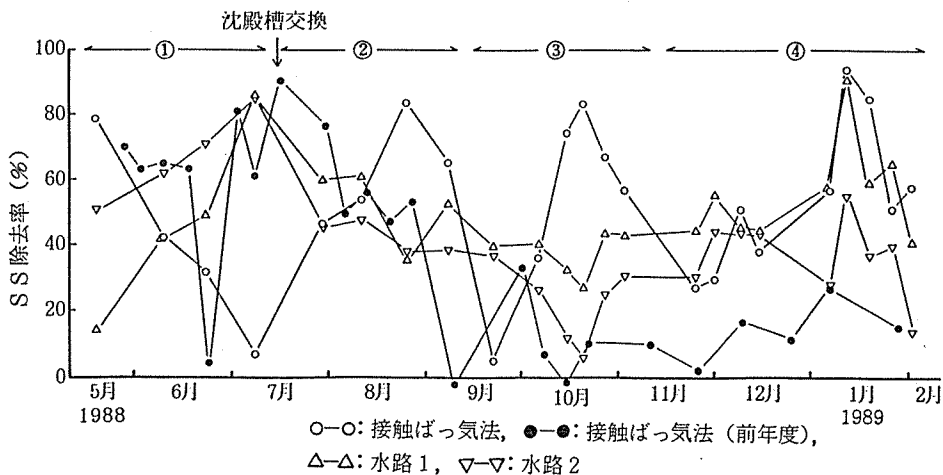


図-9 SS除去率の経日変化

第三・四期には原水のCODが低く処理効果ははっきりしなかった。水路1, 2のCODは平均値でそれぞれ2.2~3.7 mg/ℓ, 2.6~3.4 mg/ℓと各期とも低かったが, 接触ばっ気処理水のCODが低く処理効果ははっきりしなかった。

3-9 懸濁態窒素 (S-N), 溶存態窒素 (D-N) 及び全窒素 (T-N)

図-11~13にS-N, D-N及びT-Nの経日変化を, 表-9~11に各期の平均値及び平均除去率をそれぞれ示す。原水のS-Nは8月24日に1.18 mg/ℓに達

表-8 化学的酸素要求量 (COD)

	平均値 (mg/ℓ)				平均除去率 (%)		
	原水	接触ばっ気処理水	水路1	水路2	接触ばっ気	水路1	水路2
第一期	6.7	4.0	3.7	3.2	40	8	20
第二期	7.1	3.6	3.2	3.4	49	11	7
第三期	4.4	2.8	2.4	2.6	37	13	7
第四期	3.0	2.7	2.2	2.6	10	19	5
年間	4.7	3.1	2.7	2.8	34	14	9

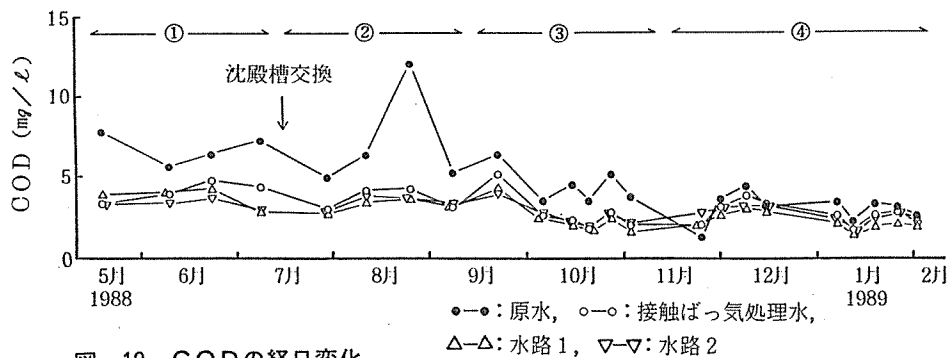


図-10 CODの経日変化

表-9 懸濁態窒素 (S-N)

	平均値 (mg/ℓ)				平均除去率 (%)		
	原水	接触ばっ気処理水	水路1	水路2	接触ばっ気	水路1	水路2
第一期	0.66	0.29	0.18	0.12	56	38	59
第二期	0.88	0.27	0.16	0.18	69	40	33
第三期	0.44	0.19	0.14	0.20	57	25	-4
第四期	0.37	0.21	0.15	0.16	45	27	25
年間	0.53	0.23	0.16	0.16	57	32	28

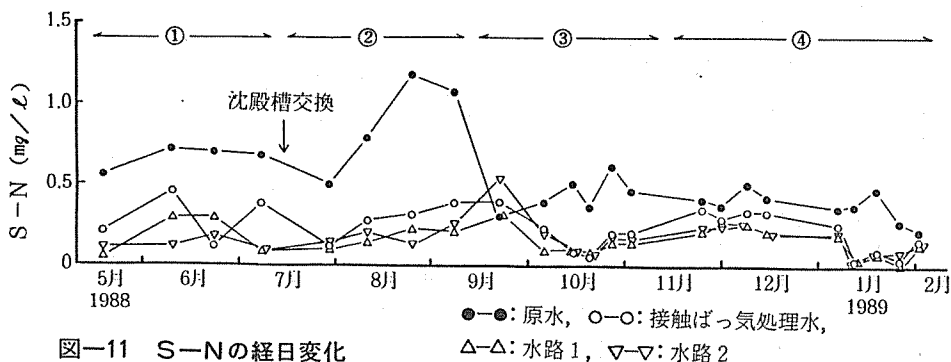


図-11 S-Nの経日変化

し第一・二期には平均値で0.66 mg/ℓ及び0.88 mg/ℓと高かった。これは、主として池水中の植物性プランクトンが増殖したためと考えられる。また第四期に平均値で0.37 mg/ℓと低下したのは、プランクトンが減少したためと推定される。D-Nは8月までは0.15～0.27 mg/ℓと低かった。これはプランクトンの増殖に伴いD-Nが吸収されたためと考えられる。その後10月5日には0.56 mg/ℓに達したがこれは、第一・二期に増殖したプランクトンが内生期に入りD-Nが溶出したためと推定される¹⁰⁾。また11月下旬に上昇したのは、池内の掻掘により一時的にS-Nが生物酸化を受けD-Nに変化したためと推定される。その後2月1日に0.66 mg/ℓに達したのは、池内のへい死魚の腐敗によりD-Nが溶出したためとも考えられるが、はっきりした結論は得られなかった。T-Nは9月7日に1.46 mg/ℓに達し第二期には平均値で1.16 mg/ℓと高かった。

接触ばっ気処理水のS-Nは平均値で0.19～0.29 mg/ℓと各期とも低く、S-N除去率は第二期に69%と高く第四期でも45%と比較的高かった。これは、接触ばっ気法のSS除去率が安定して高かったためと考えられる。D-Nは9月7日に0.80 mg/ℓに達し第二期には平均値で0.65 mg/ℓと高かった。D-N除去率

は第一・二期に-139%及び-133%を示し処理効果が認められなかった。これは、原水中のS-Nがばっ気槽で生物酸化を受けD-Nに変化したためと考えられる。しかし第四期には-23%と上昇した。これは、水温の低下に伴い生物酸化活性が低下したためと考えられる。T-Nは9月7日に1.19 mg/ℓに達し第二期には平均値で0.92 mg/ℓと高かった。T-N除去率は9～21%と各期とも低かった。

水路1のS-Nは平均値で0.14～0.18 mg/ℓと各期とも低かった。S-N除去率は第一・二期に38%及び40%と比較的高かった。これはキシウブの根によりSSが良好に捕捉されたためと考えられる。D-Nは9月7日に0.61 mg/ℓに達し第二期には平均値で0.50 mg/ℓと比較的高かった。D-N除去率は23～35%と各期とも安定した処理効果を示した。これは、冬季でも新芽が生存したためある程度D-Nが吸収されたと考えられる。T-Nは9月7日に0.82 mg/ℓに達し第二期には平均値で0.67 mg/ℓと高かった。T-N除去率は28～36%と各期とも安定した処理効果を示した。

水路2のS-Nは平均値で0.12～0.20 mg/ℓと各期とも低かった。S-N除去率は第一期に59%と高く水路1を21%上回った。これは、オランダガラシの生長がキシウブに比べて速くSSが良好に捕捉されたた

表-10 溶存態窒素 (D-N)

	平均値 (mg/ℓ)				平均除去率 (%)		
	原水	接触ばっ気処理水	水路1	水路2	接触ばっ気	水路1	水路2
第一期	0.21	0.50	0.33	0.33	-139	35	35
第二期	0.28	0.65	0.50	0.56	-133	23	13
第三期	0.34	0.48	0.34	0.43	-43	30	10
第四期	0.32	0.39	0.26	0.33	-23	35	15
年間	0.30	0.48	0.33	0.40	-61	31	17

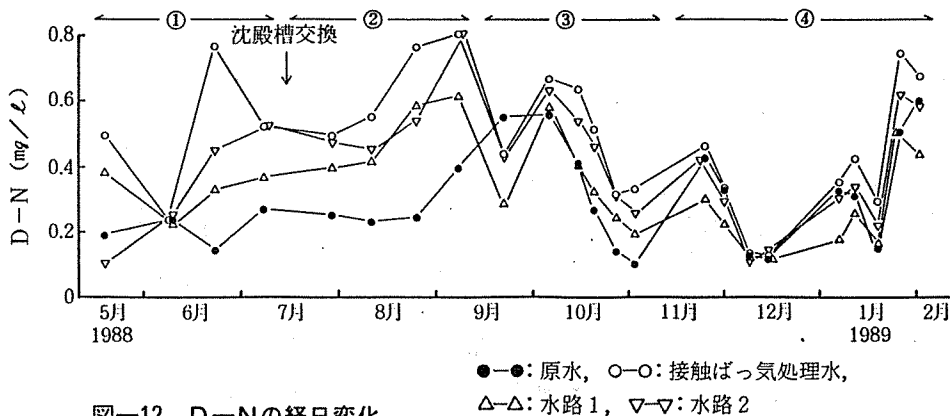


図-12 D-Nの経日変化

めと考えられる。しかし、その後除去率は低下し水路1を2～29%下回った。これは、オランダガラシの根が水路底部まで伸長せずキョウブに比べてSSの捕捉効果が劣ったためと考えられる。年間の平均では水路1を4%下回った。D-Nは9月7日に0.80 mg/ℓに達し第二期には平均値で0.56 mg/ℓと比較的高かった。D-N除去率は第一期に35%と比較的高かった。これは、オランダガラシの生長に伴いD-Nが吸収されたためと考えられる。しかし、その後除去率は低下し水路1を10～20%下回った。これはオランダガラシの生長が鈍ったためと考えられる。年間の平均では水路1を14%下回った。T-Nは9月7日に1.06 mg/ℓに達し第二期には平均値で0.74 mg/ℓと高かった。T-N除去率は第一期に44%と高く水路1を8%上回ったが、その後低下し年間の平均では水路1を10%下回った。

3-10 懸濁態りん (S-P), 溶存態りん (D-P) 及び全りん (T-P)

図-14～16にS-P, D-P及びT-Pの経日変化を、表-12～14に各期の平均値及び平均除去率をそれぞれ示す。原水のS-Pは第一・二期に平均値で0.116 mg/ℓ及び0.109 mg/ℓと高かった。これは、主として池水中の植物性プランクトンが増殖したためと考えられる。また第四期に平均値で0.068 mg/ℓと低下したのは、プランクトンが減少したためと推定さ

れる。D-Pは第一・二期には0.013～0.034 mg/ℓと低かった。これは、プランクトンの増殖に伴いD-Pが吸収されたためと考えられる。その後9月21日には0.053 mg/ℓに達したがこれは、第一・二期に増殖したプランクトンが内生期に入りD-Pが溶出したためと推定される¹⁰⁾。また11月下旬に上昇したのは、池内の掻掘により一時的にS-Pが生物酸化を受けD-Pに変化したためと推定される。その後、1月11日に0.090 mg/ℓに達したのは、池内のへい死魚の腐敗によりD-Pが溶出したためとも考えられるが、はっきりした結論は得られなかった。T-Pは平均値で0.119～0.137 mg/ℓと各期とも大差はなかった。

接触ばっ気処理水のS-Pは第一期に平均値で0.069 mg/ℓと高かった。S-P除去率は第二期に62%と高く第四期でも40%と比較的高かった。これは、接触ばっ気法のSS除去率が安定して高かったためと考えられる。D-Pは第二・四期に平均値で0.064 mg/ℓ及び0.061 mg/ℓと高かった。D-P除去率は第一・二期に-180%及び-129%を示し処理効果が認められなかった。これは、原水中のS-Pがばっ気槽で生物酸化を受けD-Pに変化したためと考えられる。しかし第四期には-20%と上昇した。これは、水温の低下に伴い生物酸化活性が低下したためと考えられる。

表-11 全窒素 (T-N)

	平均値 (mg/ℓ)				平均除去率 (%)		
	原水	接触ばっ気処理水	水路1	水路2	接触ばっ気	水路1	水路2
第一期	0.88	0.80	0.51	0.45	9	36	44
第二期	1.16	0.92	0.67	0.74	21	28	19
第三期	0.77	0.67	0.48	0.63	13	28	6
第四期	0.69	0.60	0.41	0.49	13	32	19
年間	0.83	0.71	0.49	0.56	14	31	21

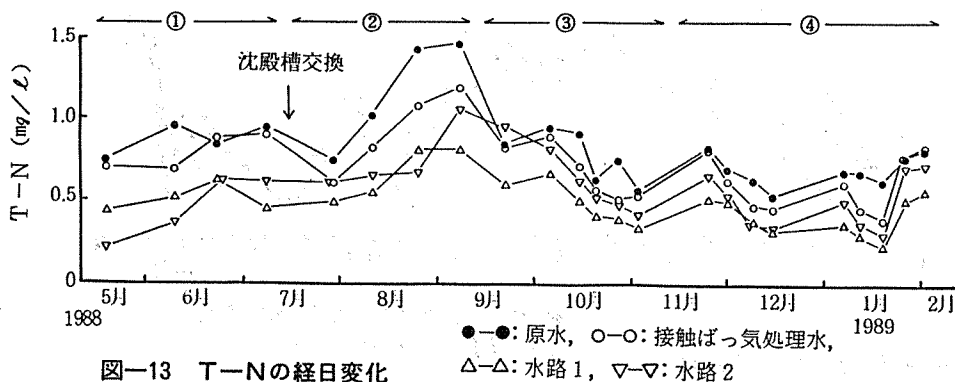


図-13 T-Nの経日変化

T-Pは平均値で0.094～0.111 mg/ℓと各期とも大差はなかった。T-P除去率は14～23%と各期とも低かった。

水路1のS-Pは平均値で0.027～0.041 mg/ℓと

各期とも比較的低かった。S-P除去率は第一期に41%と比較的高かった。これは、キショウブの根によりSSが良好に捕捉されたためと考えられる。D-Pは第二・四期に平均値で0.050 mg/ℓ及び0.052 mg/ℓ

表-12 懸濁態りん(S-P)

	平均値 (mg/ℓ)				平均除去率 (%)		
	原水	接触ばっ気処理水	水路1	水路2	接触ばっ気	水路1	水路2
第一期	0.116	0.069	0.041	0.029	41	41	58
第二期	0.109	0.041	0.033	0.025	62	20	39
第三期	0.094	0.057	0.036	0.042	39	37	26
第四期	0.068	0.041	0.027	0.032	40	34	22
年間	0.091	0.050	0.033	0.033	45	34	34

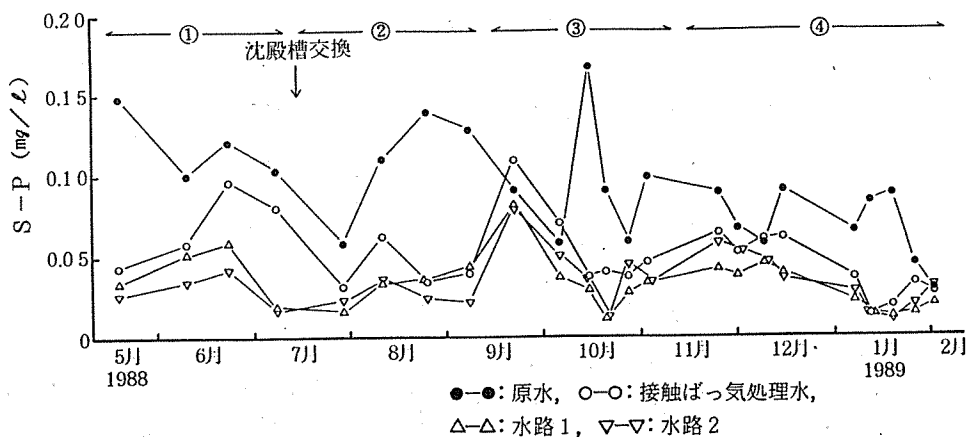


図-14 S-Pの経日変化

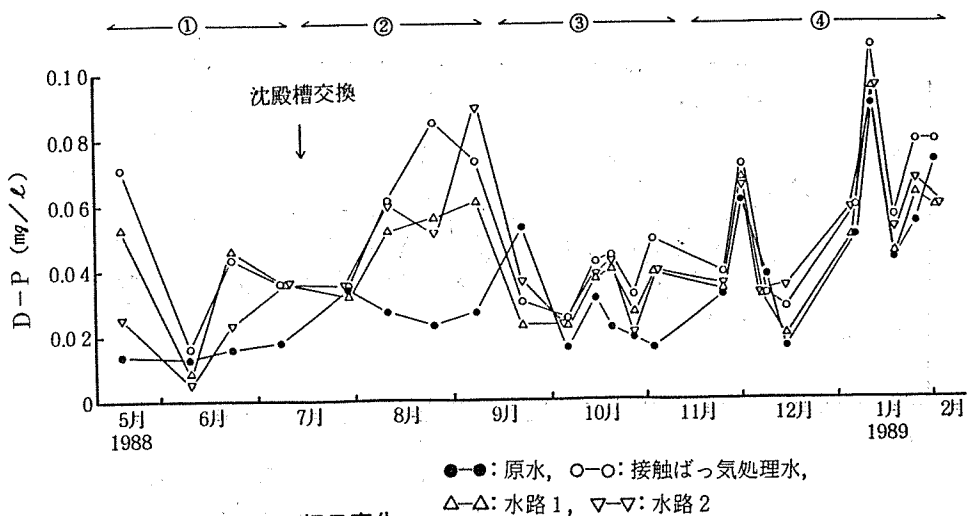


図-15 D-Pの経日変化

と高かった。D-P除去率は14~22%と各期とも低かった。T-Pは平均値で0.068~0.083 mg/ℓと各期とも大差はなかった。T-P除去率は21~31%と各期とも安定した処理効果を示した。

水路2のS-Pは平均値で0.025~0.042 mg/ℓと各期とも比較的低かった。S-P除去率は第一期に58%と高く水路1を17%上回った。これは、オランダガラシの生長がキショウブに比べて速くSSが良好に捕捉されたためと考えられる。しかし、その後除去率は低下した。これは、オランダガラシの根が水路底部まで伸長せずキショウブに比べてSSの捕捉効果が劣ったためと考えられる。年間の平均では水路1と同程度の処理効果であった。D-Pは第二・四期に平均値で

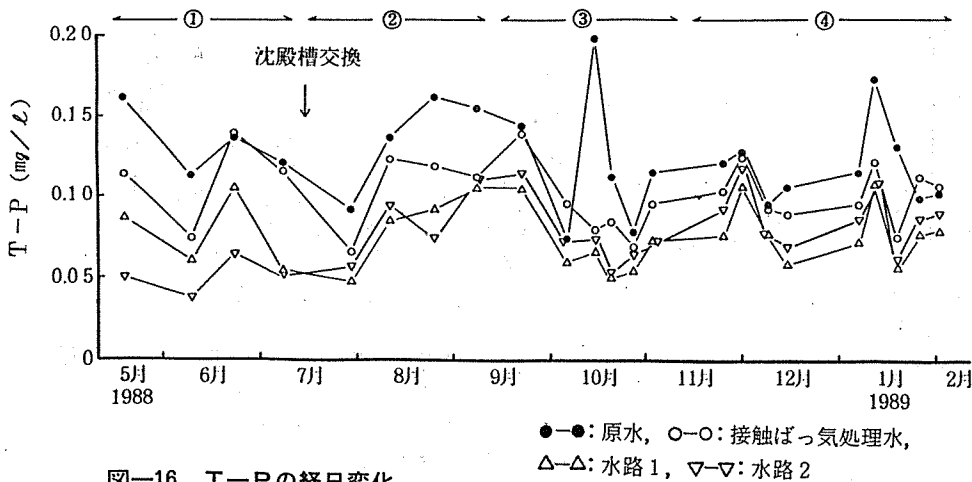
0.059 mg/ℓ及び0.055 mg/ℓと高かった。D-P除去率は第一期に48%と高く水路1を34%上回った。これは、オランダガラシの生長がキショウブに比べて速くD-Pの吸収が優ったためと考えられる。しかし、その後除去率は低下し水路1を3~14%下回った。これは、オランダガラシの生長が鈍ったためと考えられる。年間の平均では水路1を2%下回った。T-Pは平均値で0.051~0.087 mg/ℓと各期とも大差はなかった。T-P除去率は第一期に54%と高く水路1を23%上回ったが、その後低下し年間の平均では水路1と同程度の処理効果であった。

表-13 溶存態りん(D-P)

	平均値 (mg/ℓ)				平均除去率 (%)		
	原水	接触ばっ気処理水	水路1	水路2	接触ばっ気	水路1	水路2
第一期	0.015	0.042	0.036	0.022	-180	14	48
第二期	0.028	0.064	0.050	0.059	-129	22	8
第三期	0.026	0.037	0.032	0.033	-42	14	11
第四期	0.051	0.061	0.052	0.055	-20	15	10
年間	0.034	0.052	0.043	0.044	-53	17	15

表-14 全りん(T-P)

	平均値 (mg/ℓ)				平均除去率 (%)		
	原水	接触ばっ気処理水	水路1	水路2	接触ばっ気	水路1	水路2
第一期	0.133	0.111	0.077	0.051	17	31	54
第二期	0.137	0.105	0.083	0.084	23	21	20
第三期	0.120	0.094	0.068	0.075	22	28	20
第四期	0.119	0.102	0.079	0.087	14	23	15
年間	0.125	0.102	0.076	0.077	18	25	25



4. ま と め

1988年5月18日から翌年2月1日まで接触ばっ気法と水生植物植栽水路（キショウブ、オランダガラシ）との組合せによる水質浄化実験を実際の池水を用いて行った結果、以下のことが明らかとなった。

1) 期間を四期に区分し5月18日～7月7日を第一期、7月28日～9月7日を第二期、9月21日～11月2日を第三期、11月24日～2月1日を第四期とした。キショウブは順調に生長し草高は最大で170cmに達した。また根は水路内に密生しマット状の根群を形成した。一方、オランダガラシは第一期には生長が速かったが、その後は食害等の影響により生長が鈍った。また根はネット上に密生したが水路底部への伸長は少なかった。冬季にはキショウブでは地上部は枯れたが新芽の発育が見られた。一方、オランダガラシは冬季も生存したが生長はほとんど見られなかった。

2) 接触ばっ気法はSSの捕捉に効果があり各期の平均除去率は44～65%と高かった。また沈殿槽の改良によりSS処理効果が改善された。キショウブ植栽水路の各期のSS除去率は39～56%と年間を通して比較的高かった。一方、オランダガラシ植栽水路のSS除去率は第一期に71%と高かったが、その後は低下した。

3) 接触ばっ気法の各期のT-N除去率は9～21%、T-P除去率は14～23%とどちらも低かった。キショウブ植栽水路の各期のT-N除去率は28～36%、T-P除去率は21～31%とどちらも安定した処理効果を示した。一方、オランダガラシ植栽水路のT-N除去率は第一期に44%と高かったがその後は低下した。またT-P除去率は第一期に54%と高かったがその後は低下した。

以上のように今回、接触ばっ気法の沈殿槽を改良したことによりSS処理効果が改善され、水路内の汚泥の堆積抑制に効果のあることがわかった。一方キショウブとオランダガラシの植栽水路の比較では、第一期にはオランダガラシの処理効果が優ったがその後はキショウブの方が優り、年間の平均ではほぼ同程度であった。キショウブ植栽水路の処理効果は前報¹⁾に比べて

全体的に劣ったがこれは、今回はキショウブが実験開始当初に開花したため生殖生長期に入ったのではないかと推定される¹⁾。このため、開花が終り次第花茎を切除することにより処理効果の向上が期待できるのではないと思われる。一方、オランダガラシは食害を受け易いため今回のような屋外での水質浄化法には適さないと思われるが、実験開始当初の処理効果が良好なためキショウブが処理効果を十分に発揮するほどに生長するまで、暫定的に利用することは可能と考えられる。

文 献

- 1) 大矢昌弘, 遠田和雄: 水生植物と接触ばっ気法の組合せによる水質浄化法の検討 (第2報), 横浜市公害研究所報, 14, 121-135 (1990).
- 2) 横山修: 余呉湖における富栄養化対策, 富栄養化対策総合資料集, 512-521, サイエンスフォーラム (1983).
- 3) 長野県生活環境部, 長野県衛生公害研究所: 家庭雑排水の処理に関する調査研究 (第三次報告), 28-43 (1984).
- 4) 千葉県水質保全研究所: 湖沼水質保全対策検討調査, 3-59 (1987).
- 5) 大滝末男, 石戸忠: 日本水生植物図鑑, 北隆館, 111 (1980).
- 6) 同上, 81.
- 7) W. W. Eckenfelder, J.R., D. J. O'Connor, 岩井重久訳: 廃水の生物学的処理 (11版), コロナ社, 66-68 (1977).
- 8) 同上, 38-45.
- 9) 山崎肯哉: 養液栽培全編 (増訂版), 博友社, 55-58 (1984).
- 10) 須藤隆一: 廃水処理の生物学, 産業用水調査会, 101-102 (1977).
- 11) 野口弥吉, 川田信一郎: 農学大事典, 養賢堂, 784 (1987).

河川水の水質浄化法の検討（第1報）

遠田 和雄* 大矢 昌弘*

要 旨

接触ばっ気または沈殿処理による前処理装置と礫またはプラスチック接触材を充填した人工水路との組み合わせにより、1989年10月19日より1990年3月8日まで、河川水の水質浄化実験を行った結果、前処理装置の処理効果は、懸濁物質及び有機汚濁物質（BOD、COD）の除去並びに透視度の改善において、接触ばっ気処理の方が沈殿処理よりも優れていた。また、接触材充填水路の処理効果は懸濁物質、BOD、CODにおいて礫水路の方がプラスチック水路よりもやや優ったが、全窒素の処理効果は殆ど認められなかった。前処理及び充填水路を合わせた全体では、接触ばっ気-礫充填水路系が最も高い処理効果を示した。

1. はじめに

市街化の進んだ都市の住民にとって、高架道路の下の運河や、濁水の流れる河川等が身近な生活空間に残された貴重な水辺となりつつある。一方、日常生活に潤いを与える水辺環境を求める市民の要望に応えるために、河川敷を整備した親水公園や、僅かな湧水を利用した「せせらぎ」公園などが施策の一例として作られている。しかし、都市河川の中には水質が悪いところも多く、河床は水わたやヘドロによって覆われているところもあり、整備された親水公園においても常に良好な水質が得られていないのが現状である。

そのような都市の中の河川の水質を改善する有効な方法について検討していく必要がある。本報では、従来の河川浄化等で実施例の報告がある礫間浄化法とプラスチック充填材を用いた接触法を取り上げ、さらに当研究所の実験に於て前処理装置として有効性の認められた接触ばっ気法¹⁾及びその比較のための単純な沈殿法との組合せにより、実際の河川水を原水として実験を行ったところ若干の知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2-1 礫及びプラスチック接触材

本実験では、礫として割栗石（約50～100mm ϕ ）を、プラスチック接触材に硬質塩化ビニル製平行板構造の充填材を使用した。割栗石は、道路などの基礎工事に使われ、安価で入手し易い。プラスチック接触材は、池や水路または河川の水質浄化に使用された実施例²⁾の

があり、形状及び強度の点で水路の充填材に適していると思われる。

礫やプラスチック接触材は、従来池や河川の水質浄化に於て主流として使われてきた素材であり、今後河川の水質浄化の検討を行うに当たって、その浄化能力を把握しておく必要があると思われるので実験に採用することにした。

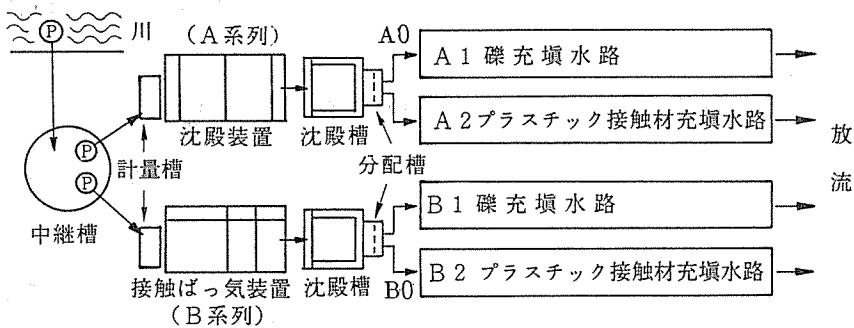
2-2 実験装置

本実験で用いた実験装置のフローシートを図-1に、全体の外観を写真-1に示す。実験装置は、A系列及びB系列の2系統に分けた。A系列は前処理装置としての沈殿装置（670 ℓ ）及び沈殿槽（155 ℓ ）と、2本の人工水路A1及びA2から構成され、A1に礫、A2にプラスチック接触材を充填した。B系列は、A系列における沈殿装置の代わりに同容量の固定床式接触ばっ気装置を設置し、人工水路B1及びB2にはそれぞれ礫およびプラスチック接触材をA1及びA2と同様に充填した。なおB系列の沈殿槽には水面から約15cmの厚さでプラスチック片（約20mm \times 20mm）を浮遊させてSSの流出防止用とした。

原水は川の中に設置した水中ポンプにより一旦中継槽（300 ℓ ）に揚水され、水位を一定に保持される。中継槽からは別の水中ポンプにより、A、B両系列の計量槽へ送水され、流量調整の後それぞれの前処理装置、分配器を経て各水路へ流入し、水路を流下した後各水路の末端より放流される。

Experimental purification of river water in Yokohama City(Part 1)

*Kazuo Enda, *Masahiro Ohya. 横浜市公害研究所水質部門



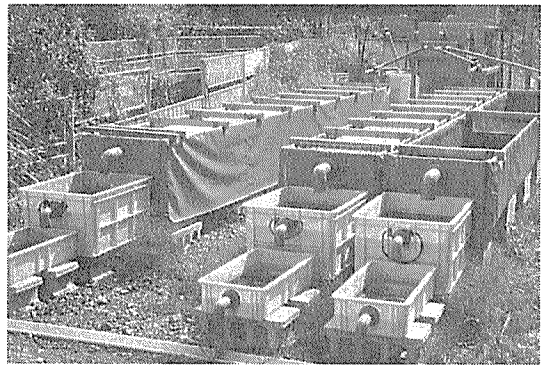
図一 実験装置のフローシート

2-3 人工水路の構造と礫及びプラスチック

接触材の充填方法

水路は長さ4.98m × 幅0.5m × 深さ0.4mの合板製の箱をプラスチック製のシートカバーで覆ったもので、末端に排水口を設けた。水深は約25cm、容量は約623ℓで、水深は微調整が可能な構造とした。

礫を充填した水路(A1, B1)の構造を図-2(側面図)に示した。水路の入口、中央及び末端部にそれぞれ堰板A, B, Cを設置し、流入水が矢印に沿って流れ、礫と効率よく接触するように配慮した。礫は斜線部分に充填した。プラスチック接触材は図-3(平面図)に示すように充填した。



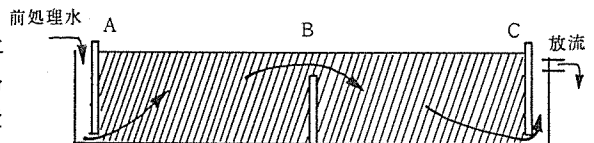
写真一 実験装置の外観

2-4 実験方法

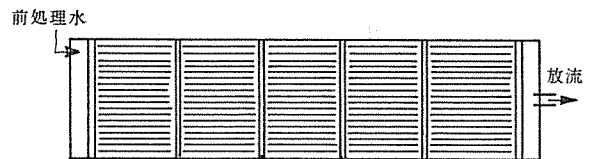
実験装置は、横浜市瀬谷区宮沢町の和泉川隣接地に設置し、和泉川の水を原水として使用した。和泉川沿線には、畑や林などの自然も僅かに残っているが、近年開発が著しく進み、団地や住宅密集地も見られる。

水質測定は、河川水の水質変動を考慮し、原水、前処理装置出口(水路入口)及び水路出口で各々の滞留時間に依りて採水し、それぞれについて以下に示す項目の理化学分析を行った。

- ① 水温: JIS K 0102-7-2 ガラス製棒状温度計
- ② 溶存酸素(DO): ウィンクラー・アジ化ナトリウム変法
- ③ 透視度: JIS K 0102-9 透視度計
- ④ 懸濁物質(SS): JIS K 0102-14-1, ガラス繊維ろ紙法
- ⑤ 水素イオン濃度(pH): JIS K 0102-12 ガラス電極法
- ⑥ 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
- ⑦ 全窒素(T-N): JIS K 0102-45-2 紫外線吸



図二 礫充填水路の構造(側面図)



図三 プラスチック接触材充填水路図(平面図)

光光度法

- ⑧ 全りん(T-P): JIS K 0102-46-3-1 ペルオキソ二硫酸カリウム分解法

3. 結果及び考察

3-1 実験経過及び観察結果

実験は1989年10月9日に通水を開始してから翌年

3月8日まで連続通水方式で行った。この間、10日間の馴養期間をとった後10月19日より1週間に1回の頻度で水質測定を行った。なお、処理水量の違いから実験期間を2期に分け、10月19日より1月11日までを前期、1月31日より3月8日までを後期とした。各実験期間の平均の流量及び滞留時間は表-1及び表-2に示す通りであった。実験を開始した頃の和泉川は、河床の礫に主として緑藻が着生しており、流れの速い場所に水ワタ状の糸状菌が僅かに観察された。糸状菌は水温の低下とともに増殖して、1、2月頃は緑藻に変わって河床の全域を覆った(写真-2)。

一方、実験装置は、通水開始10日後の10月19日にはA系列の沈殿槽ばかりでなく、前処理出口の分配槽壁面に糸状菌の着生が観察された。分配槽内の糸状菌の密度は次第に増加し、最終的にはA1、A2両水路の出口まで着生した。B系列は、11月22日に接触ばっ気装置の接触材充填ろ床(3床に分割されている)のうち第1床に糸状菌の着生が確認された。糸状菌はその後徐々に増殖し、12月20日頃には分配槽内にも僅かに発生が認められた。しかし、B1、B2両水路出口には実験期間中は最後まで発生しなかった。このようにA系列に比べてB系列で糸状菌の増殖が抑えられたのは、主として前処理装置によるBODの除去率の差と関係があると推定される。

上記の糸状菌の増殖状況は水路の目詰まりに影響を与え、水路B1は前期終了時には目詰まりのために通水が不可能となった。

3-2 前処理装置の処理効果

礫や、プラスチック接触材を充填した水路によって河川水を浄化する場合、水路内に堆積した汚泥は装置の処理能力や処理寿命に大きな影響を与える。

本実験において水路の前段に設置した沈殿装置や接触ばっ気装置は原水中の浮遊物質を水路の手前で除去し、系外へ取り出すことを主目的としたものである。

そこで、A、B両系列の前処理装置による処理効果を比較するために、各系列の前処理出口に設けた分配槽内にスライドガラスを置き、一定期間にスライドガラス上に沈降又は付着する固形物の乾燥重量を測定した結果、表-3の通りであった。表-3から、A系列前処理出口における単位面積当りの固形物堆積量は30日間でB系列の約50倍となった。固形物の内容は3-1に述べたように、糸状菌がかなりの割合を占めている

表-1 流量(処理水量)及び滞留時間(前期)

	前処理A0	水路A1	水路A2	前処理B0	水路B1	水路B2
流量(L/分)	13.2	6.0	6.5	12.6	6.0	6.0
滞留時間(分)	64	108	98	68	113	109
実滞留時間(分)	64	55	97	68	57	108

注)水路の空隙率:礫水路(A1, B1) 50.6%
プラスチック水路(A2, B2) 98.6%

表-2 流量及び滞留時間(後期)

	前処理A0	水路A1	水路A2	前処理B0	水路B1	水路B2
流量(L/分)	6.5	3.0	3.1	6.8	3.1	3.1
滞留時間(分)	128	214	202	124	210	204
実滞留時間(分)	128	109	199	124	106	202



写真-2 河床に密生した糸状菌

表-3 前処理出口における汚泥堆積量

経過日数 ¹⁾	14日	30日
A系列	1.1 mg/cm ²	52.2 mg/cm ²
B系列	0.5 mg/cm ²	1.1 mg/cm ²

1) スライドガラス設置後の経過日数

ものと思われる。

3-3 水温

水温の各期の平均値を表-4に示す。水温は採水箇所による差異は小さく、最大で1.5℃以内であった。一例として原水と水路B1処理水の水温の経日変化を図-4に示す。実験期間が秋に始まり、翌年3月までであったため水温は概して低く、前期6.0~18.0℃、後期4.0~11.5℃であった。

表-4 水温(℃)

	前期	後期
原水	12.3	8.6
水路入口A0	12.8	8.2
水路A1	13.0	8.3
水路A2	12.9	8.8
水路入口B0	12.9	8.2
水路B1	12.8	8.1
水路B2	12.8	8.7

3-4 溶存酸素(DO)

DOの経日変化を図-5及び図-6に、また各期の平均値を表-5に示す。原水のDOは平均値で前期4.8~7.2mg/l、後期4.6~7.5mg/lで飽和度は44~71%であった。処理系列別では前処理でばっ気を行っているB系列の方がA系列よりも高かった。DOが最も低かったのは水路A1で、前期後期とも平均値で3.3mg/lであった。1月11日の水路A1の数値が1.3mg/lと特に低かったのは、この水路が目詰まりを起こし、水路入口で殆どの流入水が水路外へ溢流し水路内へのDOの補給が低下したためと思われる。後期に入ると全水路(A1, A2, B1, B2)の数値が同様に低下したの

表-5 溶存酸素(DO) mg/l

	前期	後期
原水	5.8	6.7
水路入口A0	6.0	7.2
水路A1	3.3	3.3
水路A2	5.3	4.7
水路入口B0	8.2	8.7
水路B1	6.0	3.9
水路B2	7.8	4.8

は、後期の流量を前期の約1/2に減少させたことにより、水路内の滞留時間が長くなりDOが消費された結果によるものと推定された。

3-5 透視度

透視度の経日変化を図-7、図-8に、各期の平均値(100度以上の値を100度として計算した)を表-6に示す。原水の透視度は、平常時は良好で100度以上を示すことが多かったが、雨や雪が降ると急激な悪化が認められた。雨量が少ない場合でも降り出すと間もなく河川が濁るのは、沿線道路の塵や、土砂などが側溝等から流れ込むためと思われる。11月16日は雨、1月31日は雪のための透視度低下である。また前期に比べて、後期は全般に原水の透視度が低かった。前処理による透視度の上昇はA系列では原水に対して1~15%、B系列では10~28%で両系列ともそれほど高い効果は得られなかったが、A系列よりもB系列の方が優った。水路における処理効果は、

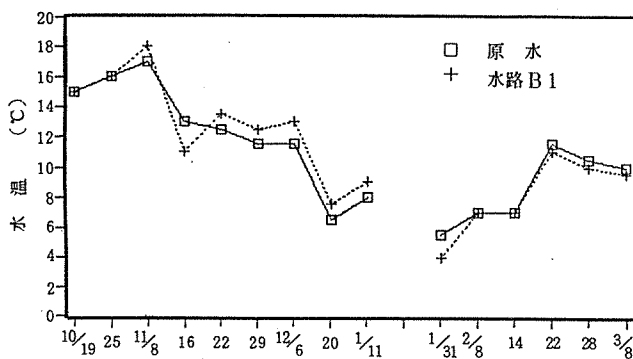


図-4 水温の経日変化

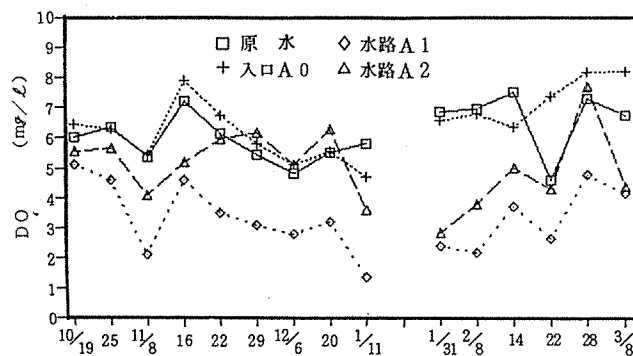


図-5 DOの経日変化(A系)

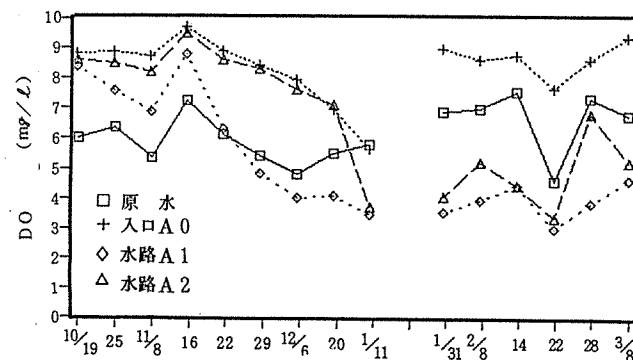


図-6 DOの経日変化(B系)

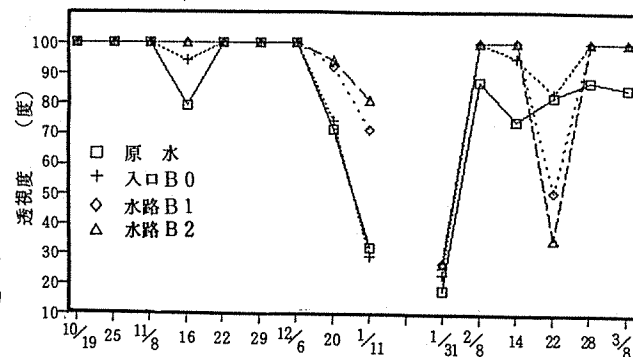


図-7 透視度の経日変化(A系)

表-6 透視度 (度)

	前期	後期
原水	87	72
水路入口A0	88	83
水路A1	96	79
水路A2	97	77
水路入口B0	96	92
水路B1	99	94
水路B2	100	89

全期を通してA系列, B系列ともに殆ど差がなかった。

3-6 懸濁物質(SS)

SSの経日変化を図-9, 図-10に, また各期の平均値及び平均除去率を表-7, 表-8に示す。原水のSSは平常時は非常に低値を示し, 前期は2~5mg/l, 後期は2.6~4mg/lであった。原水のSSが悪化するの, 透視度と同様に降雨や降雪又は, 土木工事などが原因として考えられる。

前処理によるSSの除去率は, A系列では前期, 後期ともに34~35%であったのに対してB系列では, 66~68%とA系列の除去率の1.9倍の高率を示し, 接触ばっ気法がSSの除去効果に優れた機能を有することが確認された。図-9, 図-10からも分かるように, 原水のSSが異常に高い値を示した1月11日及び1月31日の場合は, A系列の前処理水(入口A0)の濃度がそれぞれ10.1~17.0mg/lであったのに対し, B系列前処理水はそれぞれ4.2~6.2mg/lと低く, 接触ばっ気は原水の濃度が急に上昇したような異常時にも有効であることが確認された。また, 水路別の処理効果は, A, B両系列ともに, 礫充填水路の方がフ

表-7 SS (A系)

	原水	水路入口A0	水路A1	水路A2	
前期	平均値(mg/L)	5.7	3.8	2.2	2.5
前期	除去率(%)	-	34 ¹⁾	43 ²⁾	34 ²⁾
後期	平均値(mg/L)	9.4	6.1	4.9	5.7
後期	除去率(%)	-	35 ¹⁾	20 ²⁾	6 ²⁾

注) 1) 原水に対する除去率を示す

2) 水路入口A0に対する除去率を示す(以下同様)

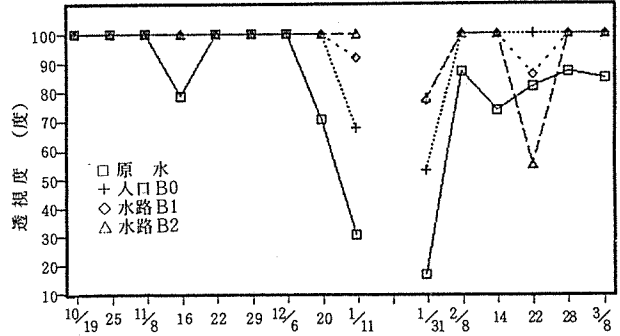


図-8 透視度の経日変化 (B系)

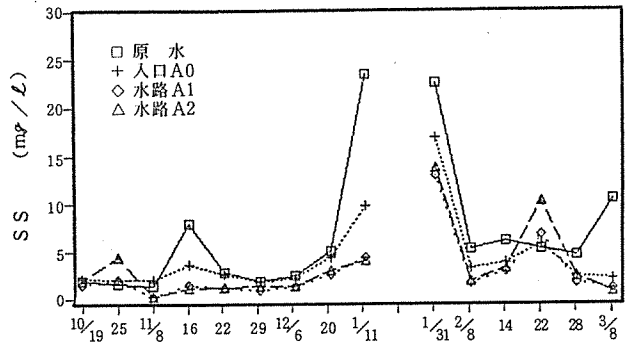


図-9 SSの経日変化 (A系)

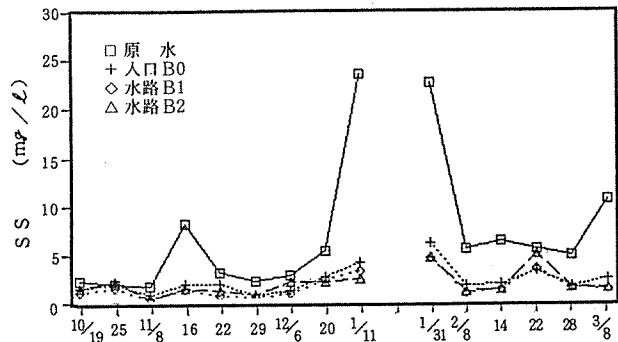


図-10 SSの経日変化 (B系)

表-8 SS (B系)

	原水	水路入口B0	水路B1	水路B2	
前期	平均値(mg/L)	5.7	2.0	1.4	1.7
前期	除去率(%)	-	66	29	16
後期	平均値(mg/L)	9.4	3.0	2.2	2.6
後期	除去率(%)	-	68	24	12

ラステック接触材充填水路よりもやや良好な数値を示した。

3-7 水素イオン濃度 (pH)

pHの平均値を表-9に示す。原水のpHは6.9~7.5でほぼ中性であった。前処理によるpHの変動は、A系列の沈殿処理の場合は、原水に対して0.1以下の上昇に留まったのに対してB系列では0.1~0.3上昇した。また水路におけるpHの変動は前処理水に対して、A系列ではA1, A2ともに0.1~0.2低下し、B系列はB1, B2ともに0.1~0.3低下した。

3-8 化学的酸素要求量 (COD)

CODの経日変化を図-11及び図-12に、また平均値及び平均除去率を表-10、表-11に示す。原水のCODは1月11日に22.4 mg/l、1月31日に23.9 mg/lと異常に高い数値を示したが、この2回の数値を除くと、実験を開始した10月19日の5.1 mg/lのあと、11月8日5.6 mg/l、11月22日7.6 mg/l、12月6日9.3 mg/l、12月20日14.7 mg/lと水温が低下するに連れてCODが上昇し、また2月8日の10.5 mg/lから3月8日の5.4 mg/lへ、水温の上昇とともにCODが低下する傾向が認められた。原水の平均濃度は前期9.3 mg/l、後期10.2 mg/lであったが、前処理によるCODの除去率はA系列では、前期10%、後期8%であったのに対して、B系列では、前期、後期ともに28%と比較的高い値を示した。また水路における処理効果はA系列のA1, A2において水路入口の8.3 mg/lに対して1 mg/l強の低下を示したが、後期は殆ど処理効果が得られなかつ

表-9 水素イオン濃度 (pH)

	前期	後期
原水	7.2	7.4
水路入口A0	7.2	7.5
水路A1	7.1	7.3
水路A2	7.1	7.3
水路入口B0	7.4	7.5
水路B1	7.3	7.3
水路B2	7.3	7.3

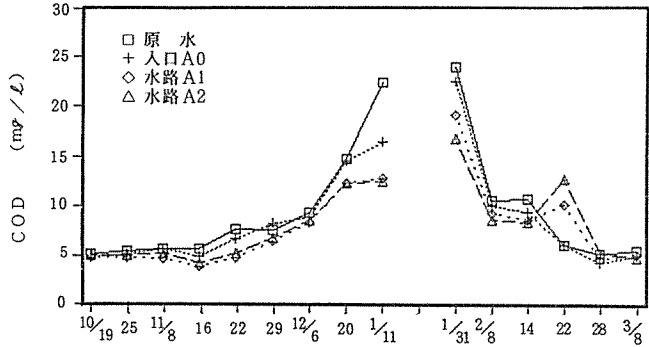


図-11 CODの経日変化 (A系)

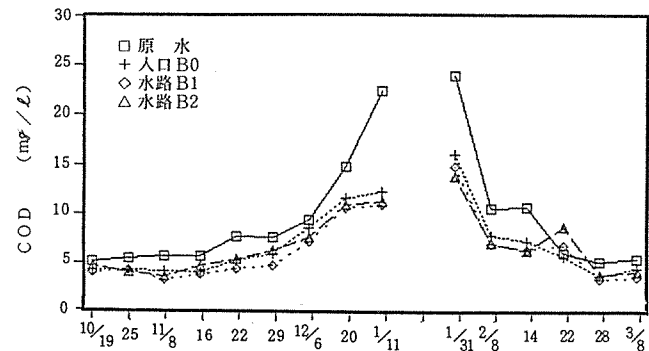


図-12 CODの経日変化 (B系)

表-10 COD (A系)

	原水	水路入口A0	水路A1	水路A2
前期 平均値 (mg/L)	9.3	8.3	7.0	7.2
前期 除去率 (%)	-	10	16	14
後期 平均値 (mg/L)	10.2	9.5	9.4	9.3
後期 除去率 (%)	-	8	1	2

表-11 COD (B系)

	原水	水路入口B0	水路B1	水路B2
前期 平均値 (mg/L)	9.3	6.6	5.8	6.4
前期 除去率 (%)	-	28	12	3
後期 平均値 (mg/L)	10.2	7.4	6.9	7.2
後期 除去率 (%)	-	28	6	2

表-12 BOD (A系)

	原水	水路入口B0	水路B1	水路B2
前期 平均値 (mg/L)	10.4	9.0	5.9	6.3
前期 除去率 (%)	-	13	35	30
後期 平均値 (mg/L)	13.4	10.6	8.7	9.4
後期 除去率 (%)	-	20	19	11

表-13 BOD (B系)

	原水	水路入口B0	水路B1	水路B2
前期 平均値 (mg/L)	10.4	5.3	4.6	5.1
前期 除去率 (%)	-	49	14	5
後期 平均値 (mg/L)	13.4	6.2	4.7	5.6
後期 除去率 (%)	-	54	24	10

た。一方、B系列の水路においても同様の傾向を示した。

3-9 生物化学的酸素要求量(BOD)

BODの経日変化を図-13及び図-14に、また平均値及び平均除去率を表-12及び表-13に示す。原水のBODはCODの数値と類似した傾向を示し、水温が低下するにしたがってBODは上昇する傾向がみられた。原水のBODの平均値は前期10.4mg/l、後期13.4mg/lであった。前処理による処理効果は、A系列では前期13%後期20%の除去率を示したのに対して、B系列では前期49%、後期54%とA系列に比べてかなり高い除去率を示した。水路における処理効果は水路A1、A2で前期の水路入口9.0mg/lに対してそれぞれ35%、30%と比較的高い除去率を示したが、後期は水路入口濃度10.6mg/lに対して水路A1で19%、水路A2で11%と除去率は低下した。B系列では、前処理で比較的高い除去率を示した反面、水路での除去率は低く前期は水路入口濃度5.3mg/lに対して水路B1で14%、B2で5%に留まった。後期は水路入口濃度6.2mg/lに対して水路B1で24%、B2で10%であった。A系列、B系列ともにプラスチック充填水路よりも礫充填水路の方がBODの処理効果が高いことが示された。

3-10 全窒素(T-N)

T-Nの経日変化を図-15及び図-16に、また平均値及び平均除去率を表-14及び表-15に示す。原水のT-Nは実験を開始した10月19日に11.0mg/lと最高値を示したが、その後水温の低下と共にT-N濃度も低下し、前期の最終調査日である1月11日には8.01mg/lまで低下した。後期は2月8日に7.95mg/lの最低値を示したが上下動を繰り返しながら水温の上昇と共にT-N濃度も上昇し3月8日には、後期の最高値10.4mg/lを示した。前処理装置による処理効果はA系列の場合で前期、後期ともに2%の除去率に留まり、B系列では前期3%、後期6%とA系列同様低い除去率に留まった。各水路においても殆ど除去効果は得られなかった。

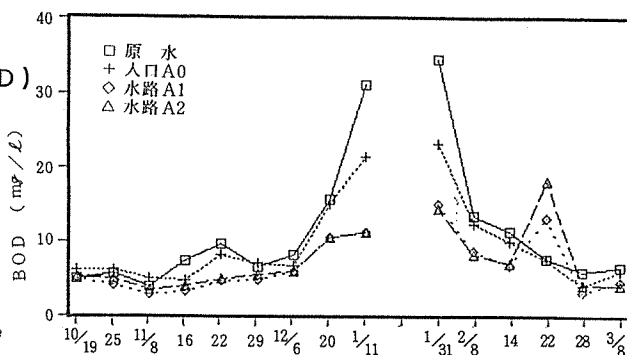


図-13 BODの経日変化(A系)

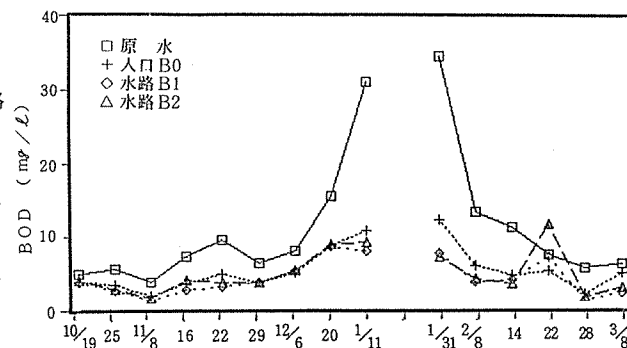


図-14 BODの経日変化(B系)

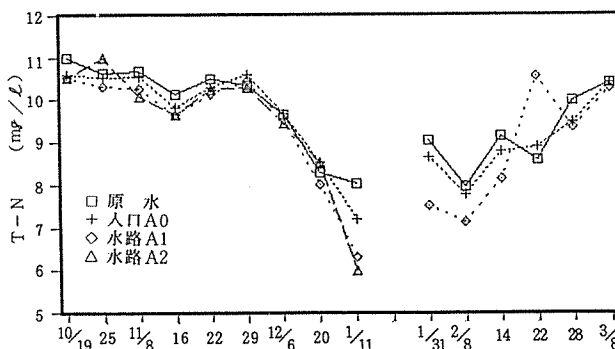


図-15 T-Nの経日変化(A系)

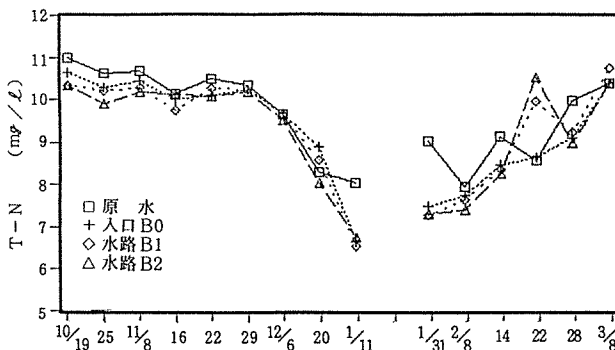


図-16 T-Nの経日変化(B系)

表-14 T-P (A系)

	原水	水路入口A0	水路A1	水路A2
前期	0.325	0.312	0.284	0.284
除去率 (%)	-	4	9	9
後期	0.344	0.306	0.342	0.345
除去率 (%)	-	11	-12	-13

表-15 T-P (B系)

	原水	水路入口B0	水路B1	水路B2
前期	0.325	0.275	0.268	0.269
除去率 (%)	-	15	3	2
後期	0.344	0.308	0.322	0.335
除去率 (%)	-	10	-5	-9

3-11 全りん (T-P)

T-Pの経日変化を図-17及び図-18に、また平均値及び平均除去率を表-16及び表-17に示す。原水のT-Pは、実験開始当初の10月は0.200 mg/l以下であったが次第に濃度が上昇し、1月11日に0.737 mg/lの最高値を示し、その後は濃度が低下し2月下旬～3月下旬になると0.200 mg/l台に落ち着いていた。原水のT-Pの濃度はCODやBODと同様に水温の上昇及び低下に対して逆の動向を示すことが確認された。系列別の処理効果はA系列の場合、前期は前処理装置による除去率は4%の微少に留まったが、図-17より明かなように1月11日の数値を除外すると殆ど処理効果がなかったことが分かる。又水路において1月11日の数値を除くと殆ど処理効果は認められなかった。A系列全体の除去率は13%であったが、1月11日の数値を除くと5%の低率に留まった。

A系列後期は、前処理による除去率は11%であったが、水路A1, A2はそれぞれ-12%及び-13%で負の除去率を示した。

これは2月22日の異常値による影響が大きいが、2月22日の数値を除外した場合でもA1, A2それぞれの除去率は1及び5%と非常に低率であった。

一方、B系列の場合は、前期の平均除去率は前処理装置で15%、水路B1, B2でそれぞれ3%、2%であったが、1月11日の数値を除外すると図-18からも明らかなように、殆ど処理効果が示されなかった。

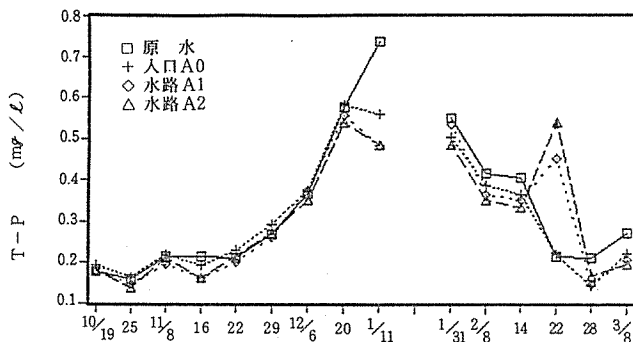


図-17 T-Pの経日変化 (A系)

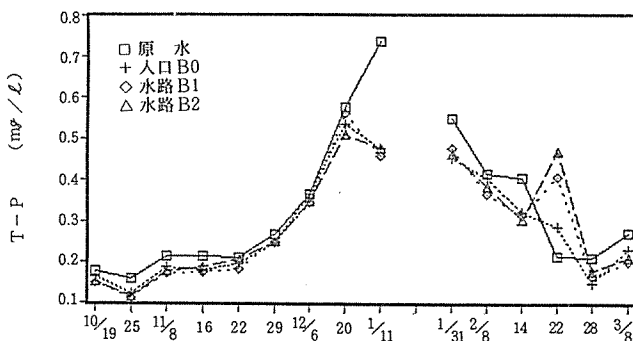


図-18 T-Pの経日変化 (B系)

後期の各平均除去率は、前処理装置で10%を示した他は、水路B1, B2ともに負の除去率を示した。この場合も2月22日の異常値を除外すると、平均除去率は前処理装置16%、水路B1, B2はそれぞれ2%、1%となるが、水路では殆ど処理効果が現れていないことが判明した。

表-16 T-P (A系)

	原水	水路入口A0	水路A1	水路A2
前期	0.325	0.312	0.284	0.284
除去率 (%)	-	4	9	9
後期	0.344	0.306	0.342	0.345
除去率 (%)	-	11	-12	-13

表-17 T-P (B系)

	原水	水路入口B0	水路B1	水路B2
前期	0.325	0.275	0.268	0.269
除去率 (%)	-	15	3	2
後期	0.344	0.308	0.322	0.335
除去率 (%)	-	10	-5	-9

4. ま と め

1989年10月19日より翌年3月8日まで、接触ばっ気又は沈殿処理による前処理装置と礫又はプラスチック接触材を充填した人工水路とを組み合わせた実験施設により、河川水の水質浄化実験を行った結果、以下のことが明らかとなった。

4-1 前処理装置による処理効果

前処理のうち固定床式接触ばっ気法により、SS及びBODの除去に良好な結果が得られた。すなわち、

1) 前処理の主目的であるSSの処理効果については単純な沈殿処理(A系列)では平均滞留時間64～128分に対して約35%の除去率に留まったが、接触ばっ気処理(B系列)では約67%の比較的高い除去率が得られた。

2) 本実験で原水を採取した和泉川の河床では、実験期間中に糸状菌が大発生した。A系列では、約10日間の通水後、沈殿槽出口まで糸状菌が着生したが、B系列では、接触ばっ気処理後の沈殿槽出口で、糸状菌の着生が確認されるまでに約70日を要した。このことから、接触ばっ気処理により、糸状菌の増殖をある程度抑えることが可能と思われる。又、A、B両系列の沈殿槽出口で、単位面積当りの沈殿堆積物量(乾重量)を測定したところ、30日間の堆積量が、A系列52.2 mg/cm²であったのに対して、B系列では1.1 mg/cm²であった。この場合の堆積物の殆どが剥離した糸状菌で占められており、この数値の差異にも、接触ばっ気による糸状菌の増殖抑制効果が表れている。

3) 前処理によるBODの処理効果は、A系列の沈殿処理の除去率が13～20%と低かったのに対して、B系列の接触ばっ気処理では49～54%と比較的良好な除去率が得られた。又、CODの処理効果は、沈殿処理では8～10%の除去率であったのに対して、接触ばっ気処理では28%であった。これらの結果から接触ばっ気処理がBOD及びCODの除去に対しても有効であることが確認された。

4) 前処理によるT-Nの処理効果は、沈殿処理、接触ばっ気処理ともに低く沈殿処理で2%、接触ばっ気処理で3～6%の除去率に留まった。又、T-Pの処理効果も両者ともに低く、沈殿処理で4～11%、接触ばっ気処理で10～15%の除去率に留まった。

4-2 礫及びプラスチック接触材充填水路による処理効果

1) 沈殿処理後の礫充填水路(A系)は、前期実験終了時には目詰まりのために処理が不可能となった。前期のSS除去率は43%で、比較的高い数値を示した

が、これは前処理による除去率が低く、SSが礫充填水路へ持ち込まれたためであり、さらに水路の目詰まりを早める原因となった。又、目詰まりの別の原因として、糸状菌が礫水路内で増殖し間隙を閉塞させたことも考えられる。後期は、前期に目詰まりを起こした水路をそのままの状態に通水量を約1/2に減らして実験を継続したところ、SS除去率は20%に低下した。

一方、接触ばっ気処理後の礫充填水路(B系)のSS除去率は、前期29%、後期24%で安定した処理効果を示した。

又、プラスチック充填水路は、目詰まりによる閉塞状態には至らなかったが、処理効果はA系列、B系列ともに礫充填水路よりも劣った。

2) 礫及びプラスチック接触材充填水路におけるBODの処理状況は、前処理による除去率が低かったA系列の場合は、前期は礫充填水路で35%、プラスチック充填水路で30%と比較的高い除去率を示したが、後期はそれぞれ、19、11%と低下した。B系列の場合は礫充填水路のBOD除去率は、前期14%、後期24%、プラスチック充填水路はそれぞれ5%、10%と比較的低い数値であったが、いずれの場合も、全体の処理状況は前処理に接触ばっ気を行ったB系列が優り、かつ礫充填水路の処理状況が最も良好であった。

又、CODの処理状況もBODと同様の傾向を示した。

3) 礫及びプラスチック充填水路におけるT-Nの処理効果は非常に低く、A系列の場合、いずれも2～3%の除去率に留まり、B系列は、前期は1～2%と殆ど除去されず、後期は-2～-3%と負の除去率を示した。

又、T-Pは、A系列の礫及びプラスチック充填水路ともに、前期は9%の除去率を示したが、後期はそれぞれ、-12、-13%と負の除去率を示した。B系列も同様の傾向を示した。

以上総合的にみると、接触ばっ気により前処理を行ったあと、礫充填水路へ通水処理する方法が本実験では最も良い処理結果を示した。接触ばっ気は比較的にコンパクトな装置化が可能であり、池水の浄化同様河川浄化にも組み込んだ方法で、今後も検討を続けていきたい。

文 献

1. 遠田和雄, 大矢昌弘: 水生植物と接飾ばっ気法の組合せによる水質浄化法の検討(第1報), 横浜市公害研究所報, 13, 165～176(1989)

2. 大矢昌弘, 遠田和雄: 水生植物と接触ばっ気法の組合せによる水質浄化法の検討(第2報), 横浜市公害研究所報, 14, 121~135(1990)
3. 橋本 茂, 井上 充, 田中克彦, 竹下三吉: 水路を利用した接触酸化法による都市下水の浄化の検討, 神奈川県公害センター研究報告第9号, 7~17(1987)
4. 麻生昌則: 下水溝を利用した水質改善, 用水と廃水, 24, 1, 78~86(1982)
5. 永松啓至, 岩崎 要, 毎田正雄, 麻生 昌: 自然流下型接触酸化による池の浄化システム, 用水と廃水, 26, 5, 42~49(1984)

排水処理汚泥の資源化に関する基礎研究（第5報）

— 下水汚泥焼却灰固化物の有効利用 —

野木 一男*, 下村光一郎*

要 旨

下水汚泥焼却灰を利用した固化物を植木鉢用原材料をはじめとして、路盤材や池水浄化用礫材としての利用範囲を広げる目的で実用化のための実験を行った。

植木鉢製品では、一年間を通しての野外試験において型崩れすることなく、ハープ類の植物を初めとして多くの植物が、順調に成育することが分かった。

路盤材としての利用では、平板載荷試験の結果、地盤係数 K 30 値 (kgf/cm^2) が路盤上部で12.2 と、一般の路盤材に用いられる切込碎石の $15 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ 以上と比較してやや強度が小さいものの、歩道用路盤材として使用出来ることが分かった。

また、池水浄化のための礫材としての利用については、利用開始後9か月の時点での、ロサンゼルスすり減り減量試験結果、すり減り減量が45.7%と、アスファルト舗装要綱による上層路盤用骨材に近い値となり、強度的には池水処理用の礫材として、使用出来ることが分かった。

1. はじめに

排水処理を行うと処理汚泥が大量に発生し、本市では、埋立処分地の不足、確保難などからその処分が大きな課題となっている。

最近では本市でも、従来の埋立処分地に代わる手段として、改良土、建設資材等の有効利用の研究が行われてきている。このような状況から、当研究所においても、昭和56年度から、排水処理汚泥の資源化に関する基礎研究をはじめ、平成元年度までは、下水汚泥焼却灰の高強度発現のための固化技術、固化物の成分分析、固化物の微生物を利用した排水処理への適用等、基礎的検討を行ってきた。

著者らは、所報第14号で、下水汚泥焼却灰を基材とした固化物の強度を増すための条件についての実験結果を報告した。

そこで、今回は固化物の強度試験結果を踏まえ、固

化物の実用上での有効利用を図るため、植木鉢、路盤材、池水処理用礫材の試作・施工の検討を行ったので報告する。

2. 施工・試作の条件及び方法

2-1 使用原材料

2-1-1 石灰系下水汚泥焼却灰

石灰系下水汚泥焼却灰は、横浜市下水道局北部汚泥処理センターより提供を受けた。主成分は、 CaO 28%、 SiO_2 30%、 Al_2O_3 12%、 Fe_2O_3 5%であった。

この焼却灰中石灰分が多いのは、焼却時の廃ガス中の SO_x を除去対策のため、汚泥に炭酸カルシウムを添加し、焼却したからである。また、粒度分布は、 $74 \mu\text{m}$ 以下が88%を占めていた。

2-1-2 黒曜石発泡体

An experimental research on utilization of sludges from wastewater treatment.
— Solidification of incinerated sewage sludge to useful products.— (Part 5)

*Kazuo Nogi, *Koichiro Shimomura 横浜市公害研究所水質部門

黒曜石は、無水ケイ酸に富む黒緑色のガラス質の火成岩であり、貝ガ状断面を呈し、容易に割ることが出来る。主成分は、 SiO_2 74%、 Al_2O_3 13%、 K_2O 4%、 Na_2O 4%、 CaO 1.5%で、含水率は1.5%である。

また、この発泡体は黒曜石を破碎後、900℃前後に加熱し発泡させたもので、元の体積の10倍位になる。そのために軽量で、化学的に中性である。今回使用した発泡体は、粒径が、0.3mm～0.6mmのものであった。

2-1-3 黒曜石粉末

2-1-2の黒曜石を破碎後、粉碎したものである。粒度は、100 μm ～44 μm 以下で、44 μm 以下が90%を占めていた。

2-1-4 普通ポルトランドセメント

JIS R 5210 ポルトランドセメントを使用した。

2-2 植木鉢製品

図-1に植木鉢の試作方法を示した。まず、焼却灰60重量%、セメント36重量%、黒曜石発泡体1重量%、黒曜石粉末3重量%を混合したものを原料として、水を噴霧しながらパン型造粒機で6～10mmの粒子（ハマライト）を製造した。

写真-1に混合機を、写真-2にパン型造粒機を示した。次に、上記ハマライトを使用して、さらにセメント、顔料、水を加えて混合し、写真-3の型枠に注入養生後、型枠を外し植木鉢を製造した。写真-4に試作した植木鉢を示した。

2-3 透水性路盤

図-2に透水性路盤の施行方法を示した。

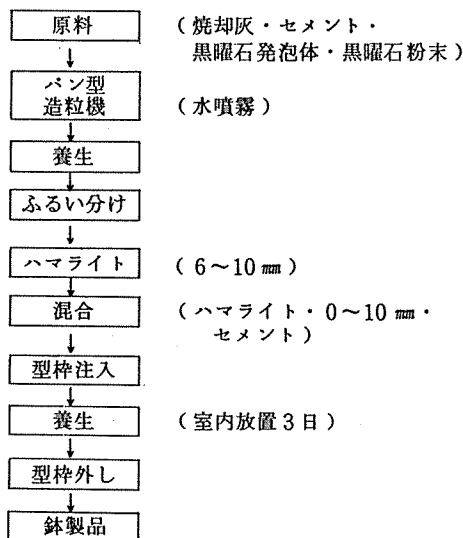


図-1. 植木鉢試作方法

原料としては、焼却灰50重量%、セメント46重量%、黒曜石発泡体1重量%、黒曜石粉末3重量%を混合して、水を噴霧しながらパン型造粒機により0～25mmの粒子を製造した。この0～25mmのハマライト

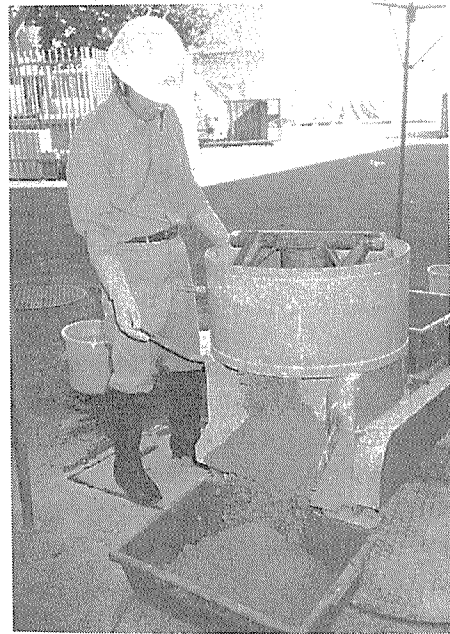


写真-1 混練機



写真-2 パン型造粒機



写真-3 型枠



写真-4 子供植物園設置の植木鉢

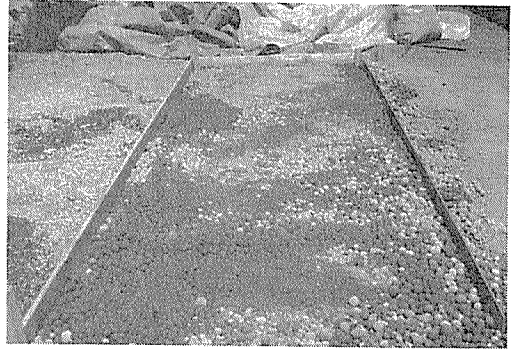


写真-6 下地路盤

粒子を施工路床(写真-5)に入れ、下地路盤材の調整を行った。写真-6は、下地路盤の状況を示した。次に0~10mmのハマライト粒子とセメントと水を加えて混合、混練り後、表層材として打設、転圧を行って、透水性路盤を仕上げた。写真-7に透水性舗装完成状況を示した。

2-4 池水処理への礫の利用

図-3に礫の簡単な野外での製造工程と水路に投入までの施工方法を示した。

原料としては、焼却灰60重量%、セメント36重量%、黒曜石発泡体1重量%、黒曜石粉末3重量%を混合し、水を加えて混練り(写真-8)して、鉄板の上



写真-5 施工路床

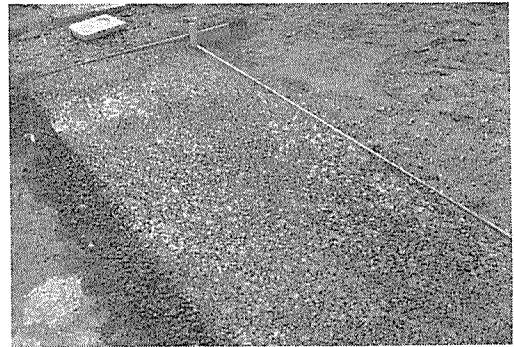


写真-7 透水性舗装の完成状況

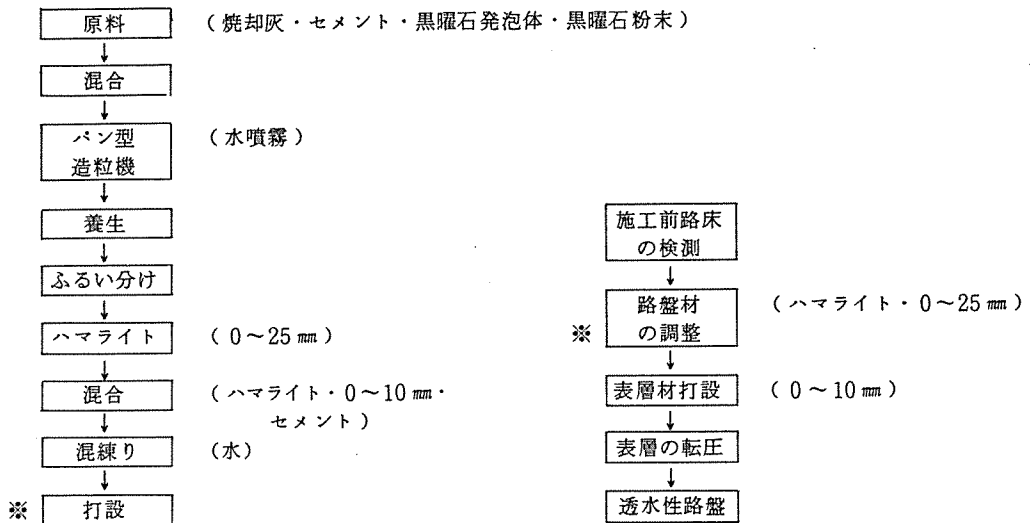


図-2. 透水性路盤の施工方法

に流し込み、建設用ビニールシートで被って養生を3～5日後建設用ユンボにより、20 cm前後に破碎して、公園池の水路（写真-9）に投入設置した。この池水は、循環用ポンプにより、礫が設置してある水路を通り、水処理されるようになっている。

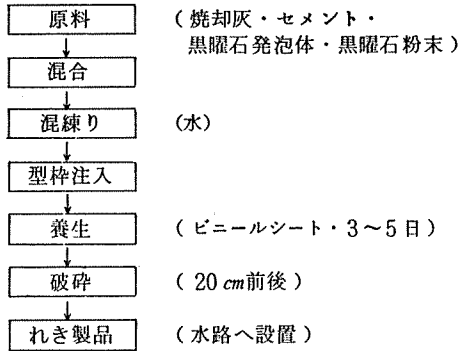


図-3 れきの施工方法

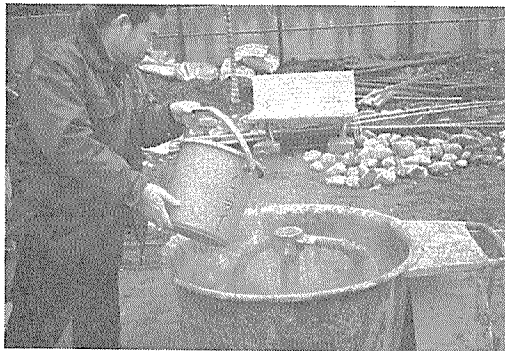


写真-8 混練り状況

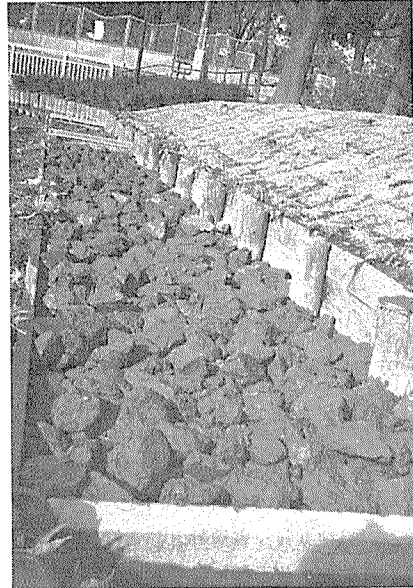


写真-9 もえぎ野公園



写真-10 水生植物の植生状況

3. 施工・試作の結果及び考察

3-1 植木鉢

植木鉢は、使用した原材料の粒子が球形で、なおかつ通気工法で試作したため、外観上も着色効果が生かされ、きわめて良好なものになった。

強度面では、この粒子の一軸圧縮強度が材令7日で331 kgf/cm²、材令28日で417 kgf/cm²と高強度が得られたため、形状が型くずれすることなく、作業性も良いことが分かった。試作後、横浜市緑政局子供植物園の協力を得て、ハーブ類の（ステビア、パイナップルセージ、ラベンダー、ローズマリー、サントリナ、セージ、ウインターセイボリー、カレープラント、ロイム、ローズゼラニウム等）を植え、野外での長期試験をしているが、一年を経過した時点でも、通気性の特徴が生かされ、生育状態は良好で、丈が低めで、枝

も良く引き締まっている。夏季の蒸れによる害も見られなかった。また、植木鉢の形状にも変化がないことが分かった。（写真-4参考）。その後、水生植物用にも利用され、噴水池の中に設置してみたところ、従来の水中用植木鉢と比較して、通水性がよく水生植物の生育に有効であることが分かった。写真-10に水生植物の庭園池での生育状況を示した。

今後の課題としては、原料の粒子のセメントに含まれているカルシウム化合物の折出により、着色効果がやや妨げられたため、その防止策と、また強度をさらに増すためには、植木鉢の形状にマッチした粒子の関係を検討する必要がある。

3-2 透水性路盤

透水性路盤材として用いるハマライトの性状及び、透水性路盤の強度・透水係数を、表-1、表-2にそれぞれ示した。

表-1. 透水性路盤に用いたハマライトの性状

表乾比重	吸水量 (%)	すりへり減量 (%)	単位体積重量 (kg/ℓ)	粒度 (通過重量百分率)					
				ふるい目 (mm)	10	5	2	1.2	0.3
1,940	27.4	78	1.15	100	16.2	5.6	3.2	1.0	0.3

表-1のすり減り減量は、JIS A 1121 (ロサンゼルス試験機による試験法)を用いたため、大きな数値となった。ハマライトのような軽量骨材の場合には、(骨材の破碎試験) British Standard. BS 812による試験方法から骨材の強さを求めるのが適当と考えられた。

表-2は、室内実験による、圧縮強度、透水係数である。

表-2. 透水性路盤の性状

圧縮強度 (kgf/cm ²)	透水係数 (cm/sec)
90	(7.7 × 10 ⁻¹)

3-2-1 施工性について

1) 路盤材としての利用

今回用いたハマライトは、細粒分が少ないため路盤表面が粗くなり、平坦性がとりにくい結果となった。

締め固め作業は、ビブロプレートを用いた結果では、締め固めが悪い状態であった。ローラー(4t級振動ローラー)にとる転圧では、一部に骨材の破碎がみられたため、多少締め固め能力が落ちて、ビブロプレート程度の転圧機械を用いるのが望ましいと考えられた。

表-3に、平板載荷試験の結果を示した。ハマライトは、一般に路盤材に用いられている切込碎石(C-40)に比べ、強度や締め固まった状態での支持力は小さかった。コンクリート舗装要綱では、路盤上のK30 = 15 kgf/cm²以上と規定されているが、歩道舗装についての規定はないことから、歩道に用いるかぎりでは十分、路盤材として使用出来ると考えられた。

表-3. 平板載荷試験の結果

測定箇所	路床上	路盤上
地盤係数K ₃₀ 値 (kgf/cm ²)	8.5	12.2

2) 表層材としての利用

ハマライトの粒径が一定してないため、表面の出来にむらが多く出てしまい、均一性にかけた仕上がりとなかった。

敷均し・転圧は、碎石を用いた場合の透水性コンクリートと変わらない良好な作業性であったが、端部の仕上げ作業については、ハマライトの粒形が丸いために、平坦に仕上げる手間が多く掛かる結果となった。

表-4に、ハマライトを用いた透水性路盤の強度試験結果と現場採取コアの密度を示した。

表-4結果から、一般の透水性コンクリートに比べ、強度が低く耐久性に劣るため、歩道の表層材として使用するとした場合、強度を上げるため配合、混和材などの検討が必要であると考えられた。

表-5に、現場透水試験結果を示した。

透水性は、表面の仕上がりに状態により、その値は大きく変化するが、試験施工の代表的な箇所の透水性は、一般の透水コンクリートと同様、優れた値が得られた。しかし、表面に細粒分の多い箇所では、透水性が低くなる結果となった。

以上結果から、表層に透水性の材料を用いた透水性舗装にした場合、碎石による従来の工法と比較して、路盤の保水量が多くなり、水資源の確保など、機能的に優れた舗装になると思う。しかし、表層材料としてハマライトを用いるためには、骨材としての強度面をはじめ、表層材(透水性コンクリート、アスファルトコンクリート等)としての配合などについて、再度検

表-4. ハマライトを用いた透水性路盤の強度試験結果と現場採取コアの密度

圧縮強度 (kgf/cm ²)		単位体積重量 (g/cm ³)	空隙率 (%)
材令3日	材令7日		
36	49	1,218	35.6

表-5. 現場透水性試験の結果

	代表的な箇所	細粒分の多い箇所
透水係数(cm/sec)	7.7×10^{-1}	9.6×10^{-2}

討する必要がある。

また、今回は一種類の舗装構成について検討及び試験施工を行ったが、今後、他の歩道舗装タイプについても検討する必要があると考えた。

3-3 礫

池水処理材として、礫状のハマライトを製造・施工より9か月後、池の水路（水中）より取り出し、すり減り減量をJIS A 1121により（ロサンゼルス試験）を行った。試料（礫）は、20 cm角程度の立方体であることから、ハンマーで破砕し、試験前の試料として、F粒度（50～40 mm = 5 Kg, 40～25 mm = 5 Kg）に調整した。写真-11にF粒子の試験前の状況を示した。表-6に礫のすり減り減量を写真-12にロサンゼルス試験後の状況を示した。

このハマライト礫のすり減り減量は45.7%であり、この値は硬くてすり減り抵抗の大きいものが要求される。アスファルト舗装要綱中の、骨材のすり減り減量の規格（表層、基層に使用する場合は、30%以下、上層路盤で50%以下）と比較すると良好な強度であった。

以上の結果から、このハマライト礫は、中小河川や池などに投入して行う礫間接触酸化法（生物処理）用礫として強度面では使用できることが分かった。

今後は、礫の微生物の付着状況と池水等の処理効果、植生との組み合わせによる小河川の浄化を検討したい。



写真-11 ロサンゼルス試験前のF粒度に調整した試料

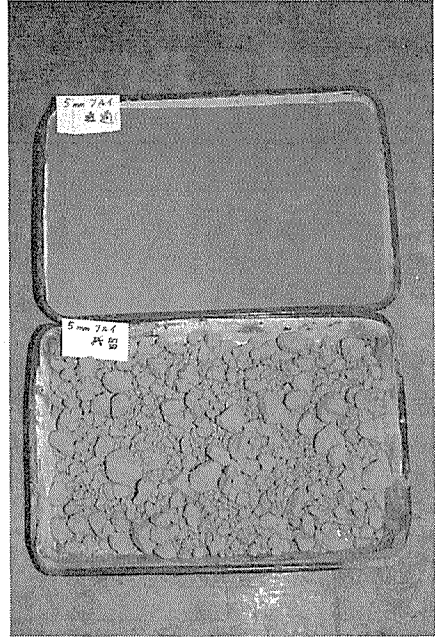


写真-12 ロサンゼルス試験後の試料

表-6. すり減り減量試験結果

粒度 : Pass (%)						
フル目(mm)	50	40	25	10	5	1.7
試験前粒度	100	50	0			
通過百分率	100	99.0	83.9	69.3	59.0	45.7
すり減り減量	45.7 %					

4. まとめ

- 1) 試作した植木鉢は、一年間を通しての野外実験において、型くずれすることなく、植物が順調に生育することが分かった。
- 2) 施工した路盤は、透水性を十分に保ちながら、強度的にも、歩道用として十分に利用できていることが分かった。
- 3) 礫材は、9か月間池水処理としての実使用後、すり減り減量試験において、一般の上層用路盤材に近い強度を有していることが分かった。

今後は、下水汚泥焼却灰の二次製品への有効利用は、製造経費や、市場性等についての検討も不可欠であるが、当面、埋立処分地の不足、確保等の問題解決という点では、非常に有効であると考えた。

謝 辞

下水汚泥焼却灰を提供してくれた横浜市下水道局、植木鉢の長期適応性試験を行ってくれた、横浜市緑政局子供植物園、礫間接触浄化法の実験に便宜をはかってくれた、横浜市緑政局設計課に、深く感謝いたします。

文 献

- 1) 野木一男, 杉本 実, 遠田和雄, 下村光一郎: 排水処理汚泥の資源化に関する基礎研究, 横浜市公害研究所報第6号, 163 - 168 (1981).
- 2) 杉本 実, 下村光一郎, 野木一男: 排水処理汚泥の資源化に関する基礎研究(第2報)——下水汚泥の固化に関する研究——, 横浜市公害研究所報第10号, 147 - 156 (1985).
- 3) 野木一男, 下村光一郎: 排水処理汚泥の資源化に関する基礎研究(第3報)——流動媒体の製造及び外部循環式三相流動床による排水処理実験——, 横浜市公害研究所報第12号, 115 - 120 (1987).
- 4) 野木一男, 下村光一郎, 石井哲夫, 米山悦夫: 下水汚泥焼却灰を利用した流動媒体の製造方法, 第22回水質汚濁学会講演集, 289 - 290 (1988).

5) 藤江幸一, 遠藤竜雄, 久保田宏, 汚泥焼却灰固化粒子を用いた流動層による廃水処理操作, 第22回水質汚濁学会講演集, 291 - 292 (1988).

6) 藤江幸一, 遠藤竜雄, 久保田宏, 野木一男, 下村光一郎, 石井哲夫, 米山悦夫: 汚泥焼却灰固化粒子を用いた流動層による廃水処理操作(1), — 粒子の制作とBOD処理実験 —, 水処理技術, Vol. 29, No. 9, 1 - 7 (1988).

7) 藤江幸一, 遠藤竜雄, 久保田宏, 野木一男, 下村光一郎, 石井哲夫, 米山悦夫: 汚泥焼却灰固化粒子を用いた流動層による廃水処理操作(2), — 消化実験と汚泥焼却灰固化粒子の評価 —, 水処理技術, Vol. 29, No. 10, 9 - 16 (1988).

8) 藤江幸一, 田子 博, 久保田宏, 野木一男, 下村光一郎, 石井哲夫, 米山悦夫: 固定層メタン発酵槽における小豆煮汁廃水の処理, 水処理技術, Vol. No. 129 - 16 (1988).

9) 野木一男, 下村光一郎: 排水処理汚泥の資源化に関する基礎研究(第4報), —— 下水汚泥焼却灰の固化実験 ——, 横浜市公害研究所報第14号, 169 - 174 (1990).

横浜市内河川の農薬モニタリング

酒井 学*, 二宮 勝幸*

要 旨

1990年6月下旬に、横浜市内河川（鶴見川、大岡川、柏尾川、境川）及び農専地区水路（旭区、泉区）においてGC-MSを用いて30種類の農薬（除草剤9種、殺虫剤13種、殺菌剤8種）のモニタリング調査を行った。河川及び水路から4種類の除草剤、6種類の殺虫剤、1種類の殺菌剤が検出され、最高濃度は旭区内農専地区水路から検出された除草剤約0.03ppmであった。

1. はじめに

近年、農地、ゴルフ場、公園緑地において使用される農薬の環境中における動態が問題となっている。現在使用されている除草剤、殺虫剤、殺菌剤といった農薬は易分解性で残留性は低いと考えられるが、河川や海域への流出による自然生態系の破壊及び生物濃縮に

よる人体への影響が懸念されるところである。

横浜市には市の面積の約11%にあたる4,707haの農地（田562ha、畑4,145ha）が郊外に広がっており、従来より農薬取締法や農薬安全使用指針¹⁾により適正に使用するように指導されている。またゴルフ場に関しては環境庁が1990年5月に暫定指導指針²⁾を作成し、実質的な規制が行われ始めたところである。

表-1 農薬及びモニタリングマスフラグメントイオン

		M/Z	保持時間(分)
除草剤	モリネート	126	9.1
	トリフルラリン	306	11.2
	ベスロジン	292	11.2
	シマジン	201	11.6
	MCC	219	11.6
	シメトリン	213	13.2
	ベンチオカアープ	257	13.9
	オキサジアゾン	258	16.2
	CNP	317	17.1
殺虫剤	DDVP	109	5.6
	BPMC	150	10.2
	エチルチオメトン	274	12.3
	ダイアジノン	304	12.4
	メチルパラチオン	263	13.1
	MEP	277	13.7
	馬拉チオン	173	14.1
	MPP	278	14.1
	パラチオン	291	14.1
	α-ベンゾエピン	339	15.1
	β-ベンゾエピン	339	16.2
	ベンゾエピンスルフェート	387	17.1
	EPN	157	18.6
殺菌剤	ベンシクロン	180	10.8
	PCNB	295	11.7
	TPN	266	12.2
	IBP	204	12.6
	キャプタン	79	14.7
	イソプロチオラン	290	15.8
	メプロニル	269	17.1
	EDDP	310	17.2

しかし、環境中における農薬濃度の測定に関しては、数種類の農薬を測定した例が多く³⁻⁵⁾、まだあまり全体としての実態がよくわかっていないのが現状である。

そこで今回、GC-MSを用いて、横浜市内河川及び農専地区水路において使用量が多く、GC-MSにおいて測定可能な30種類の農薬（表-1）の一括モニタリング調査を行った。

2. 実 験

2-1 調査場所及び調査日時

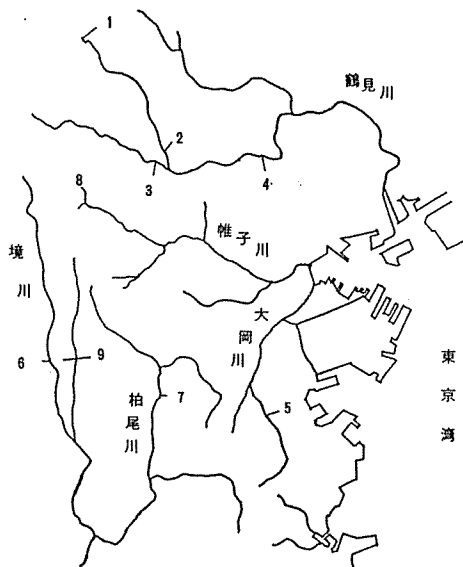
横浜市内を流れる鶴見川（寺家橋、千代橋、都橋、亀ノ子橋）、大岡川（日下橋）、境川（高鎌橋）、柏尾川（元町橋）及び農専地区水路（旭区、泉区）の計9地点を対象にして（図-1）、1990年6月下旬に採水を行った。

2-2 試 薬

モリネート標準品は八洲化学工場より、ベスロジン

Monitoring Survey of Pesticides, Herbicides and Bactericides in River Water in Yokohama

*Manabu Sakai, Katsuyuki Ninomiya, 横浜市公害研究所水質部門



1. 寺家橋; 2. 千代橋; 3. 都橋; 4. 亀ノ子橋;
5. 日下橋; 6. 高鎌橋; 7. 元町橋; 8. 旭区内農
草地区; 9. 泉区内農草地区

図-1 調査地点

標準品は塩野義製薬より供与されたものを用い、他の農薬標準品は和光純薬工業製の残留農薬試験用標準品を用いた。またジクロロメタン、アセトンは市販残留農薬試験用を、塩化ナトリウムは市販特級品を使用した。

2-3 試料調製法

検水 1.5 l に塩化ナトリウム 150 g を溶解し、ジクロロメタン (150 ml + 100 ml) を加え、十分振とうした。静置した後ジクロロメタン層を分取し、無水硫酸ナトリウムで脱水してからKD濃縮を行い、更に窒素ガス気流下にて溶媒を除去した後、少量のアセトンに溶解し分析試料とした。

2-4 分析方法

分析試料 1 μl を GC (Hewlett-Packard, 5890 型) - MS (フィニガンマツト, ITD-800 型, 電子衝撃イオン化法, イオントラップ型検出器) にスプリットレス方式により注入した。

カラムはキャピラリーカラム (J & W, DB-5, 内径 0.25 mm, フィルム厚 0.25 μm, 長さ 5 m) を使用し、温度プログラムは初期温度 50 °C (2 分), 昇温速度 10 °C/分, 最終温度 200 °C とした。

農薬濃度は表-1 に示したマスフラグメントイオンを用い、ピーク面積より算出した。

3. 結果及び考察

3-1 農薬標準品の GC-MS

農薬標準品をアセトンに溶解し (2.5 ~ 12.5 ppm), その 1 μl を GC-MS に注入して農薬標準品の保持時間及びマススペクトルを測定した。主な農薬のマススペクトルを図-2 に示した。この中で BPMC 以外の 7 種類の農薬に関して NBS (National Bureau of Standards, U.S.A.) のマススペクトルのライブラリーと比較したところ、ほぼ一致したパターンであった。表-1 にモニターマスフラグメントイオンを示した。

次に 30 種類の農薬標準品の混合溶液を調製して GC-MS を測定した結果、図-3 に示した TIC (Total Ion Chromatogram) が得られた。30 種類の農薬は 20 分以内に溶出が完了した。

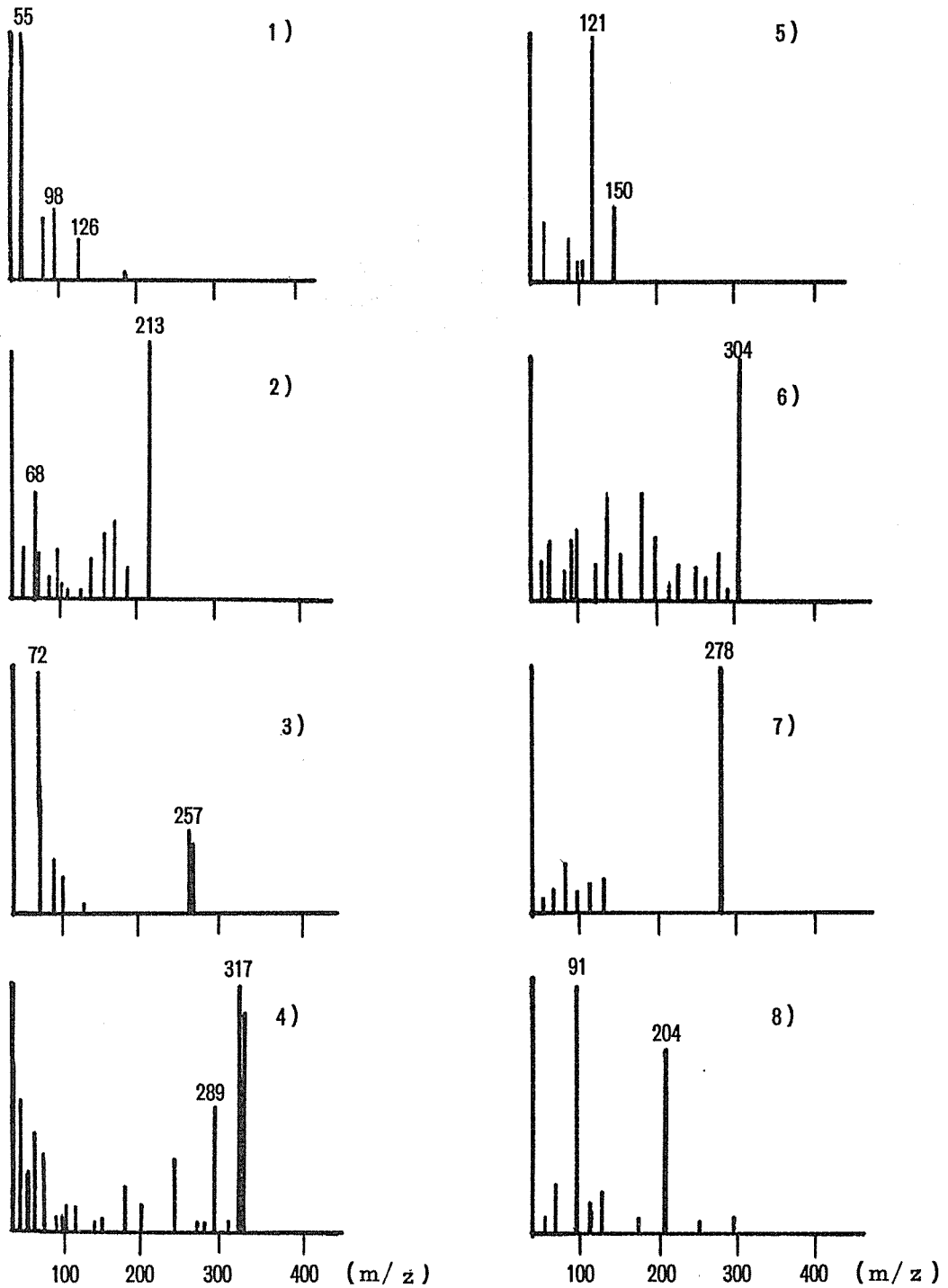
3-2 河川

測定結果を表-2 に示した。鶴見川 (千代橋) の TIC を図-4 に、図-4 中 a) のピークのマススペクトルを図-5 に示した。このマススペクトルは図-2 1) のモリネートのマススペクトルのパターンと同一であり、また保持時間も一致することから、a) のピークの物質はモリネートであると判定できた。a) 以外のピークに関しては、マススペクトル及び NBS のライブラリーを参考に検索したが、相当する農薬が見あらず、試薬中の不純物及び河川中の生物由来の有機物と思われる。

低濃度の場合や妨害物質が存在する場合などは TIC からは判断できないため、表-1 に示したマスフラグメントイオンを用いてモニターを行った。その結果、シメトリン (図-6 1)), BPMC (図-6 2)), ダイアジノン (図-6 3)), IBP (図-6 4)) が痕跡程度認められた。これら農薬の用途は、モリネート、シメトリンが水田用除草剤、BPMC が水田及び畑用殺虫剤、ダイアジノンが水田及び畑の殺虫剤、IBP が水田用殺菌剤である。鶴見川千代橋付近には畑及び水田が多く存在するが、畑用農薬に比べ、水田に用いる農薬が多く検出された。

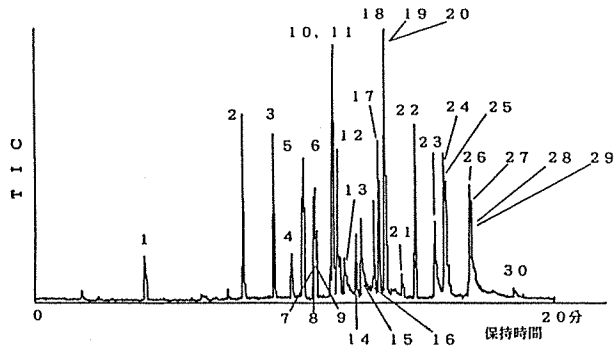
また、調査が 6 月下旬ということで、初期除草剤 (CNP, オキサジアゾン) は検出されず、殺菌剤 (IBP) についても調査時期と使用時期 (7-8 月ころ) の間にずれがあり、農薬の最も多く散布する時には今回以上の濃度に検出されるものと思われる。

鶴見川の他の測定地点においても千代橋と同様に水田用除草剤のモリネートが認められ、その濃度は都橋、亀ノ子橋ではほぼ千代橋と同程度、寺家橋では痕跡程度であった。また他の農薬に関しては、寺家橋からは BPMC, ダイアジノン, マラチオンが、都橋からは



1) モリネート； 2) シメトリン； 3) ベンチオカーブ； 4) CNP； 5) BPMC；
6) ダイアジノン； 7) MPP； 8) IBP

図-2 農薬標準品のマススペクトル



1. DDVP; 2. モリネート; 3. BPMC; 4. ベンシクロン; 5. トリフルラリン; 6. ベスロジン;
 7. シマジン; 8. MCC; 9. PCNB; 10. TPN; 11. エチルチオメトン; 12. イアジノン;
 13. IBP; 14. メチルパラチオン; 15. シメトリン; 16. MEP; 17. ベンチオカーブ; 18. マラチ
 オン; 19. MPP; 20. パラチオン; 21. キャプタン; 22. α -ベンゾエピン; 23. イソプロチオラン;
 24. オキサジアゾン; 25. β -ベンゾエピン; 26. CNP; 27. メプロニル; 28. ベンゾエピンスルフェ
 ート; 29. EDDP; 30. EPN

図-3 混合農薬標準液のTIC

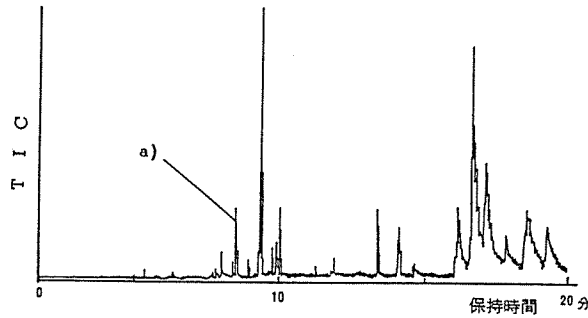


図-4 鶴見川(千代橋)のTIC

シメトリンが痕跡程度認められた。

同様な方法により他の河川についても測定を行い、河川水中の農薬濃度を求めた(表-2)。

大岡川流域は水田がほとんどなく、住宅地および畑が大部分を占めているため農薬としては殺虫剤(MEP)が検出されただけで、鶴見川などで検出された水田用除草剤は検出されなかった。

境川においては、流域に水田がかなり認められるものの、河川中の農薬濃度は低く、ほとんどが検出限界以下で、わずかにモリネートが痕跡程度認められたにすぎなかった。

柏尾川からは、モリネート、シメトリン、ベンチオカーブといった水田用除草剤が痕跡程度認められた。これは支流の舞岡川流域に水田が多く、その影響かと思われる。

今回得られた結果を岩熊らによる恋瀬川の結果⁸⁾と比較すると、恋瀬川からもモリネート、シメトリン、ベンチオカーブ、オキサジアゾンといった除草剤や、

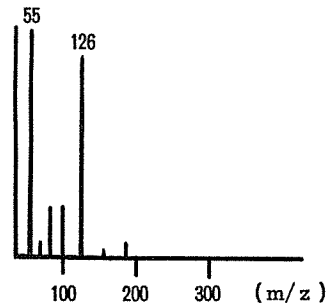


図-5 千代橋 a) ピークのマススペクトル

表 - 2 河川中の農薬濃度

	鶴 見 川				大岡川	境 川	柏尾川	農専地区水路	
	寺家橋	千代橋	都 橋	亀ノ子橋	日下橋	高鎌橋	元町橋	旭 区	泉 区
モリネート	TR	6	5	7	ND	TR	TR	3 3	ND
トリフルラリン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ベスロジン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
シマジン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
MCC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
シメトリン	ND	TR	TR	ND	ND	ND	TR	6	TR
ベンチオカーブ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	TR	ND	TR
オキサジアゾン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CNP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1
DDVP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	TR
BPMC	TR	TR	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
エチルチオメトン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ダイアジノン	TR	TR	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
メチルパラチオン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
MEP	ND	ND	ND	ND	TR	ND	ND	ND	ND
マラチオン	TR	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
MPP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5	ND
パラチオン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
α-ベンゾエピン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
β-ベンゾエピン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ベンゾエピンスルフェート	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
EPN	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ベンシクロン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCNB	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
TPN	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
IBP	ND	TR	ND	ND	ND	ND	ND	ND	TR
キャプタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
イソプロチオラン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
メプロニル	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
EDDP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

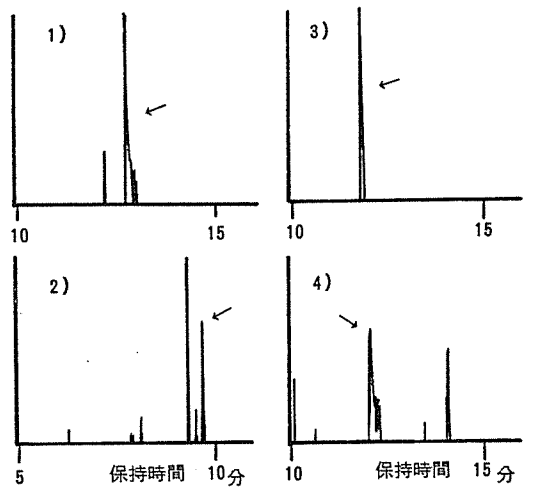
単位 ppb, 定量限界 1ppd, ND 不検出, TR 痕跡

ダイアジノン, MPP, MEP, BPMCといった殺虫剤, 及び殺菌剤IBPが検出されており, 横浜市内河川と恋瀬川とは検出された農薬の種類はほぼ同じような傾向であった。

3-3 農専地区内水路

旭区内農専地区水路のTICを図-7に示した。図

-7 a)のピークのマススペクトルは図-2 1)や図-5と同一パターンであり, 保持時間も一致することからモリネートと認められた。次に図-7 b)及びc)のマススペクトルを図-8に示した。図-8 1)は図-2 2)と同じパターンであり, 保持時間からもシメトリンであると認められた。また, 図-8 2) 図-2



1) m/z = 213 ; 2) m/z = 150 ; 3) m/z = 304 ; 4) m/z = 204

図-6 千代橋のマスフラグメントクロマトグラム

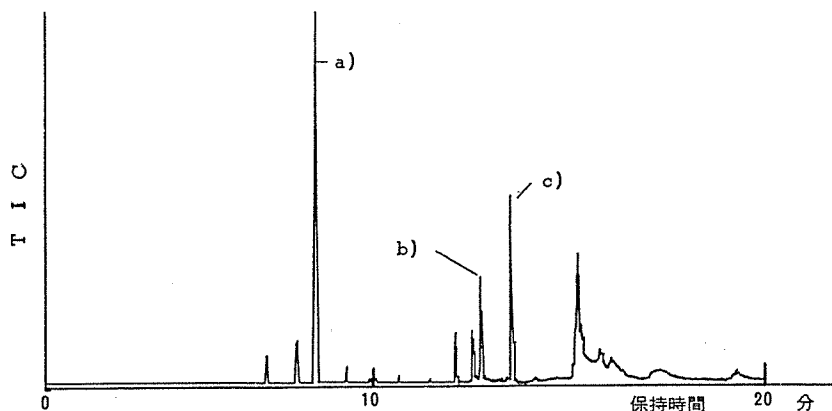
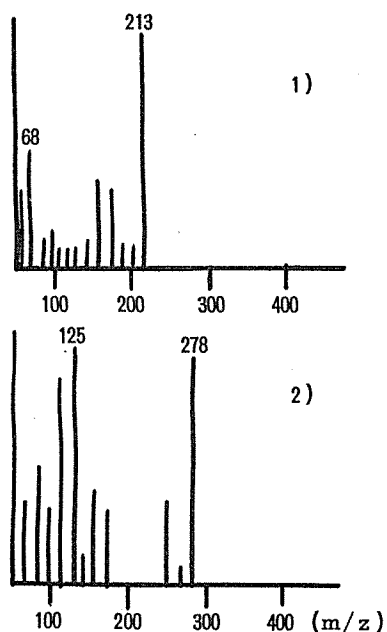


図-7 旭区農専地区水路のTIC



- 1) 図-7ピーク b)
2) 図-7ピーク c)

図-8 旭区農専地区水路
のマススペクトル

7)と同一パターンであることよりMPPであることがわかった。モニターフラグメントのピーク面積より各農薬の濃度を求めたところ、モリネート33 ppb、シメトリン6 ppb、MPP5 ppbという結果が得られた(表-2)。旭区農専地区においては水田よりも畑の

面積の方が広いにもかかわらず、水路中の農薬濃度は水田用除草剤が高かった。特にモリネートが高濃度で検出された理由としては、流域で使用量が多かった事以外に、モリネートが水に溶けやすく農地から水路へ移行しやすい¹⁰⁾といったモリネート自体の性質が考えられる。今回求められた農薬濃度はいずれもコイの48 hr LC 50(表-3)¹⁰⁾を大きく下回っており、魚への急性毒性は少ないものと考えられる。しかしMPP(乳剤)のアメリカザリガニに対する48 hr LC 50は7 ppb¹⁰⁾で、チビズムシに対する48 hr LC 50は6-10 ppb¹¹⁾であり、水路の濃度が5 ppbであることを考えると、農薬散布時はもう少し高濃度で底生動物相にある程度影響を与えたものと思われる。横浜市公害対策局の生物相調査¹²⁾においても、旭区内農専地区水路付近は水質が良好であるのに対し底生動物の種類が氷取沢と比較して少なくなっており、これは農薬散布時のMPPの水路への流出に起因するものと推察される。

表-3 主な農薬の急性毒性

	48 hr LC50
モリネート	34
シメトリン	25
ベンチオカーブ	1.5
CNP	> 40
ダイアジン	3.2
MEP	8.2
マラチオン	4.5
MPP	2.0
IBP	6.8

単位 ppm

一方、泉区内農専地区水路においては、シメトリン、ベンチオカーブ、CNP、DDVP、IBPなどの農薬が検出され、旭区内農専地区と異なった傾向が認められた。これはこの地区では中期除草剤としてモリネートを使用せずに、ベンチオカーブやシメトリンを使っているためと推察される。またこの地区から検出されたCNPは初期除草剤であることから、5月から6月上旬にかけては、今回の測定値よりも高濃度であったものと思われる。

4. ま と め

調査時期が6月下旬ということで中期除草剤（モリネート、シメトリン）が多く検出された。特にモリネートは、土壌残留性が低く水へ移行しやすい性質のために、環境水中に多く認められたものと思われる。

今回測定された数値はいずれもコイに対する48 hr LC 50を下回っており、魚への急性毒性は少ないと考えられるが、他の生物への影響や蓄積性、また生物に対する農薬の相乗作用など不明な点も多く、今後も引続き検討する必要があるものと思われる。

謝 辞

御協力、御助言いただきました八洲化学工業、塩野義製薬及び横浜市緑政局北部支所に感謝の意を表します。

文 献

1) 横浜市緑政局、未来自然都市、横浜市広報印刷物

第010542号、1990。

2) 神奈川県植物防疫協会：病害虫雑草防除基準（1990）。

3) 環境庁水質保全局長：環水土第77号（1990）。

4) 丸 論：千葉県内河川の農薬モニタリング，生態化学，8 No.3，3-10（1986）

5) 塚林 裕，四月朔日昌子，玉井 徹：水田除草剤の水系での消長と魚鳥への残留，石川県衛公研年報，23 279-285（1986）。

6) 海野 進，佐藤 和男：原水及び浄水中の水田除草剤の調査，神奈川県内広域水道企業団水質試験成績並びに調査報告，15，175-179（1987）

7) 飯塚宏栄，岩撫才次郎：水田除草剤の河川水への流出，用水と廃水，24，629-635（1982）。

8) 岩熊敏夫，白石寛明，野原精一，高村健二：恋瀬川水系における殺虫剤，除草剤及び殺菌剤の残留量，国立公害研研究報告，114，73-85（1988）。

9) 渡辺貞夫，渡辺重信，伊藤和敬：モデル水田における除草剤（CNP，molinate，simetryne）の水系への流出と土壌中での消長，農業学会誌，9，33-38（1984）。

10) 田中二良編，水生生物と農薬 急性毒性資料編，サイエンティスト社，1978。

11) 西内康浩編，続，水生生物と農薬 急性毒性資料編II，サイエンティスト社，1983。

12) 横浜市公害対策局：横浜の川と海の生物（第5報），横浜市公害対策局公害資料No.140（1990）。

揮発性有機塩素化合物による地下水汚染(第1報)

— 汚染原因物質と分解生成物質との関係 —

二宮勝幸*, 大場栄次*,
酒井 学*, 山口敬義*

要 旨

横浜市内の50井戸を対象にして井水中の揮発性有機塩素化合物(VCHs)の汚染状況を調査した。その結果、地下水においてテトラクロロエチレン(PCE)はトリクロロエチレン(TCE)を経て*cis*-1,2-ジクロロエチレン(*cis*-DCE)まで分解されることが示唆された。また、*cis*-DCEの生成時には同時に*trans*-1,2-ジクロロエチレン(*trans*-DCE)も生成されると考えられ、その割合は*cis*-DCE1000モルに対して*trans*-DCE約5モルであった。1,1,1-トリクロロエタン(TCA)については、その主な汚染源と考えられるドライクリーニング用溶剤のPCEの使用量との割合に比べ、地下水汚染の割合は大きかった。この一因として、TCAの水に対する溶解度がPCEのそれより約10倍大きいことが考えられた。

1. はじめに

1982年に環境庁が全国15都市で実施した有機塩素化合物等による汚染実態調査の結果、地下水の広域的な汚染が明らかとなった¹⁾。その後、本市においても市内井戸におけるTCE等3物質の汚染実態調査を行ったところ、多くの汚染された井戸の存在が確認された²⁾。

このようなVCHsによる地下水汚染は従来の化学物質汚染と異なり、汚染機構が単純でなく汚染箇所やその拡がり程度の確認がむずかしいこと、また汚染箇所がわかった場合においても、その除去対策が経済的にも技術的にも困難で、必然的に汚染が長期化することなどが懸念されている。このようなことから有機塩素化合物による地下水汚染は全国的に重大な問題となってきている。本研究でも1985年に汚染機構解明のための第一歩として、井戸水が高濃度に汚染されている地区について年間の季節変動を調べた³⁾。その結果、調査地区ではPCEの年間変動幅は小さく、かなり安定な状態で存在している可能性が大きいことなどが示唆された。

こうした環境中での汚染実態調査や汚染物質の挙動に関する研究と並行して、実験室レベルにおいても様

々な研究が行われている。そのなかでもKleopfer等⁴⁾は土壌を用いた実験でTCEが生物分解を受け1,2-ジクロロエチレン(1,2-DCE)に変化すること、またVolkl等⁵⁾はPCEがTCEを経てジクロロエチレン(DCE)そして塩化ビニル(VC)などに分解すること、さらにVogel等⁶⁾はTCAが非生物学的にはDCEに、生物学的にはジクロロエタン(DCA)に分解することを報告している。このように従来は生物的分解を受けにくいとされていたVCHsが土壌中の微生物によって比較的やく分解されることが明らかになってきた。実際、ドイツにおいてMilde等⁷⁾は金属工場周辺の地下水から*cis*-DCEやVCを検出しており、日本においても植村等⁸⁾は新潟県での地下水調査の結果から調査地域では使用されたことのない*cis*-DCEが一部の調査井戸から検出されたことを確認している。

そこで、本報告では、横浜市内の井戸水を対象としてPCEなどの汚染原因物質とその分解生成物質について調査したので、その結果について述べる。

なお、本報告は環境庁委託「昭和63年度水質管理計画調査(地下水実態調査)」結果⁹⁾の一部について解析したものである。

Groundwater Contamination with Volatile Chlorinated Hydrocarbons (I)

— Relationships between the Contaminants and the Products of the Degradations —

*Katsuyuki Ninomiya, Eiji Ohba, Manabu Sakai, Takayoshi Yamaguchi 横浜市公害研究所水質部門

2. 方法

2-1 調査方法

横浜市内の中で汚染が懸念されている地域内から50井戸を選定し、その50井戸の水を1988年8月1日から同9月30日までの期間中に、ガラス瓶に採取・密栓し氷冷して運搬した後、速やかに分析に供した。

2-2 分析項目および試薬

次の7種類のVCHsを分析した：PCE, TCE, TCA, 1, 2-ジクロロエタン (1, 2-DCA), 1, 1-ジクロロエチレン (1, 1-DCE), *trans*-DCE および *cis*-DCE。

PCE, TCEおよびTCAの標準溶液は国産市販品の1mg/ml標準液を残留農薬分析用メタノールで適宜希釈して作成した。1, 2-DCA, 1, 1-DCE, *trans*-DCEおよび*cis*-DCEの標準溶液は*cis*-DCEはアルドリッチ社製を、その他については国産の試薬特級を残留農薬分析用メタノールで適宜希釈して作成した。その他の試薬は国産の残留農薬分析用あるいは特級を使用した。

2-3 分析方法

PCE, TCEおよびTCAについては溶媒抽出ガスクロマトグラフ法により分析した。

【ガスクロマトグラフ条件】

充填剤：20%シリコンDC-200/クロモソルプWAW-DMCS

カラム：内径3mm, 長さ3.0m

カラム温度：90℃

検出器温度：150℃

注入口温度：150℃

キャリアーガス：窒素 1.0 Kg/cm²

機種：島津GC-4CM ECD ⁶³Ni

1, 2-DCA, 1, 1-DCE, *trans*-DCEおよび*cis*-DCEの4種類のジクロロ化合物についてはヘッドスペース・GC-MS法により分析し、マスフラグメント法で定量した。図-1にクロマトグラムを示した。

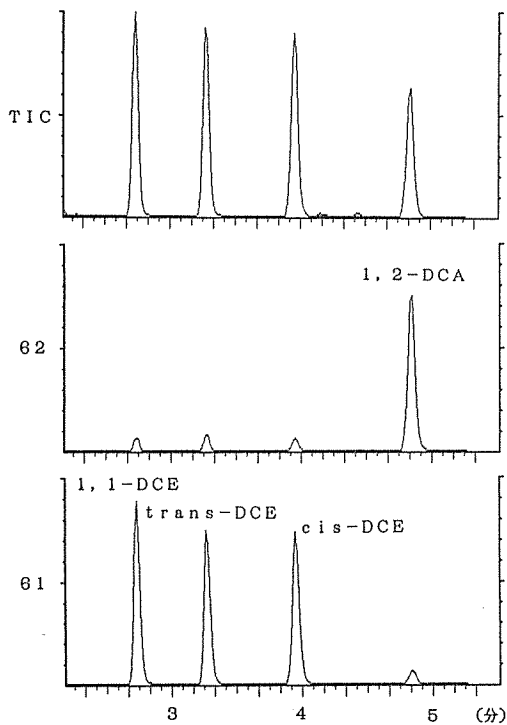


図-1 クロマトグラム

【ガスクロマトグラフ条件】

充填剤：DB-1 (膜厚 1.5 μm)

カラム：内径0.32mm, 長さ30m

分離温度：40~110℃

キャリアーガス：ヘリウム 11 ml/min

機種：HP 5890 A

【マスマスベクトロメーター部】

イオン化エネルギー：70 eV

イオン化電流：100 μA

1, 2-DCA m/z 62

1, 1-DCE m/z 61

trans-DCE m/z 61

cis-DCE m/z 61

機種：日本電子 JMS-DX 303

表-1 揮発性有機塩素化合物の濃度範囲, 平均値および検出率

物質名	1,2-DCA	1,1-DCE	<i>trans</i> -DCE	<i>cis</i> -DCE	TCA	TCE	PCE
濃度範囲 (μg/l)	ND~35	ND~56	ND~4.2	ND~888	ND~5900	ND~6800	ND~19000
平均値 (μg/l)	0.7	2.0	0.3	83.9	136.0	206.2	562.9
検出率 (%)	3/50 (6)	9/50 (18)	7/50 (14)	35/50 (70)	24/50 (48)	37/50 (74)	36/50 (72)

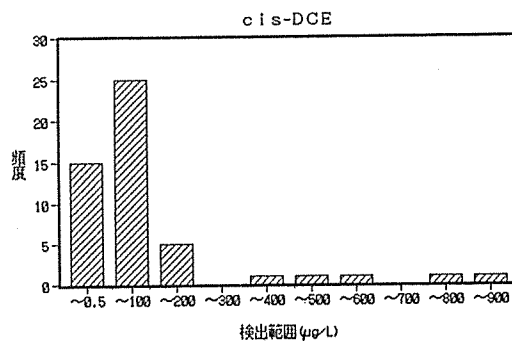
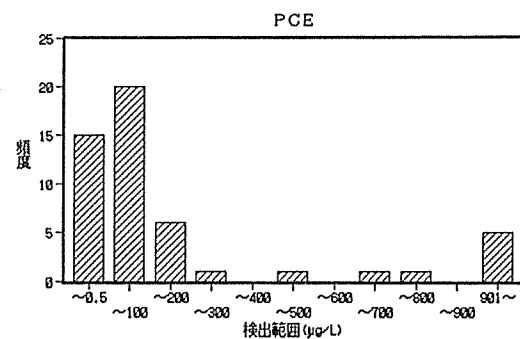
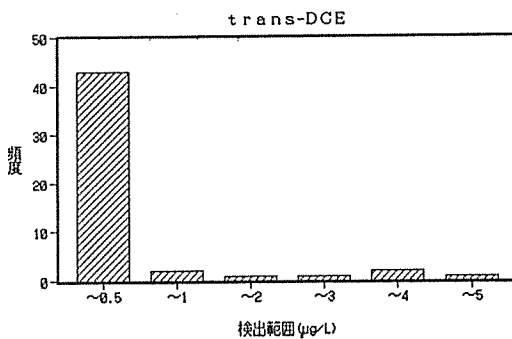
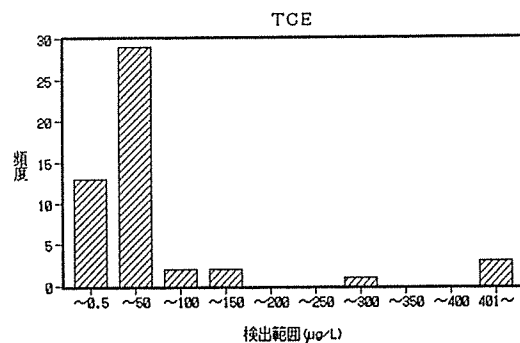
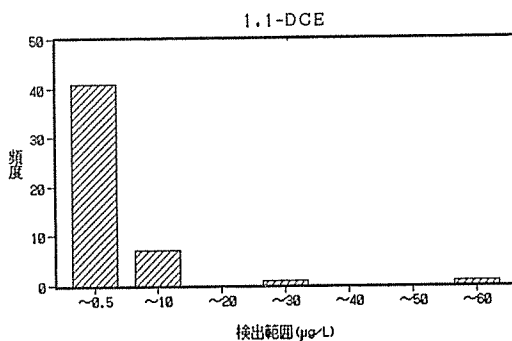
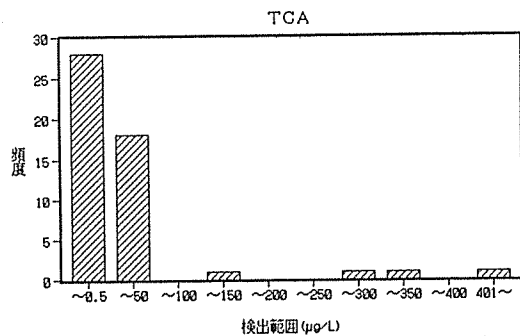
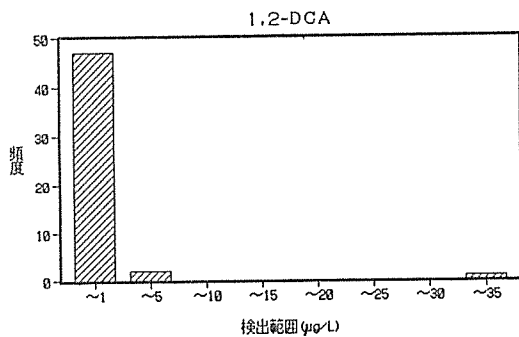


図-2 VCHsの濃度範囲別の検出頻度分布

3. 結果と考察

3-1 検出状況

表-1にVCHsの濃度範囲、平均値および検出率を、図-2にVCHsの濃度範囲別の検出頻度分布を示した。

表-1から、まず平均値についてみると、平均値は大きい順にPCE>TCE>TCA>cis-DCE>1,1-DCE>1,2-DCA>trans-DCEとなった。これは最大値の大きさの順と一致しており、特にPCE、TCEおよびTCAの3物質の最大値はいずれも5000 μg/l以上を示した。PCEがTCEと比較して高い濃度を示す理由は、横浜市内ではPCEが主としてドライクリーニング用に使われており、汚染源としてドライクリーニング関係の事業所が多いためと考えられる¹⁰⁾。一方、cis-DCEの最大値は888 μg/lで、それ以外のジクロロ化合物(1,2-DCA, 1,1-DCEおよびtrans-DCE)の最大値より800 μg/l以上大きいことから、cis-DCEは地下水中において優先的に生成される物質であると考えられる¹¹⁾。

次に、検出率についてみると、高い順にTCE>PCE>cis-DCE>1,1-DCE>trans-DCE>1,2-DCAとなった。なかでも上位の3物質の検出率は70~74%で相互に近い値を示しており、これら3物質は汚染過程や環境中での挙動において相互に密接な因果関係があるものと思われた。TCAの検出率は48%でPCEやTCEより25%程度低く、PCEやTCEと比較してTCAの汚染は少なかった。しかし、磯田等¹⁰⁾の報告によると、横浜市内クリーニング所の使用溶剤はPCEが82%そしてTCAが18%であるが、TCAの水に対する溶解度がPCEのそれより約10倍大きいため、クリーニング所排水を原因とする地下水汚染の場合にはPCEよりTCAの方が大きく影響することを予測している。今回の調査結果では検出率はPCEが72%そしてTCAが48%となっており、PCEとTCAの使用量からみれば限りTCAの検出割合が高かった。このことは、磯田等の結果と一致してお

り、汚染物質の物理化学的性質がその挙動に大きな影響を及ぼすことを示唆している。

図-2においては1,2-DCA, 1,1-DCEおよびtrans-DCEの頻度分布パターンは相互に類似しており、その特徴として、頻度分布パターンが大きく左方へ偏っていた。この理由として、それら3物質は不検出検体数を多くもつため、頻度分布パターンが濃度範囲の小さい方へ偏っていることが原因していると思われた。ただし、trans-DCEについては検出検体数は7と少ないものの濃度範囲は一樣に分布していた。TCEおよびPCEはTCAとは異なる分布パターンを示し、むしろジクロロ化合物であるcis-DCEの分布パターンに近い形をしていた。表-1でcis-DCE、TCEおよびPCEの検出率が相互に近い値を示していることをも考慮すると、今回の調査結果からもPCE→TCE→cis-DCEの分解が地下水中において行われている可能性が高いことが確認できた。

3-2 同時に検出される物質の組合せ

地下水汚染では一つの汚染物質のみが検出されることはむしろ稀であり、複数の汚染物質が検出される場合が多い。中杉¹²⁾は地下水汚染の解析において同一の井戸で検出される汚染物質の組合せを調べる方法を採用している。今回の調査結果に中杉の方法を適用し、同時に検出されるVCHsの組合せを表-2に示した。

表-2から、cis-DCEの検出検体数35のうちTCEでは31検体、PCEでは28検体が同時に検出され、またTCEとPCEでは同時に30検体が検出され、PCE、TCEおよびcis-DCE相互の組合せが多かった。これは、中杉の報告¹²⁾とも一致しており、やはり環境中での微生物による分解反応の存在を示唆している。trans-DCEの検出検体数は7と少ないが、trans-DCEとcis-DCEおよびTCEとは同時に同数の7検体が検出されており、cis-DCEおよびTCEはtrans-DCEとも密接に関係し合っているものと考えられた。

表-2 同時に検出される揮発性有機塩素化合物の組合せ

	1,2-DCA	1,1-DCE	trans-DCE	cis-DCE	TCA	TCE	PCE
1,2-DCA	(3)	0	0	1	2	0	3
1,1-DCE		(9)	2	7	5	7	3
trans-DCE			(7)	7	2	7	5
cis-DCE				(35)	14	31	28
TCA					(24)	19	6
TCE						(37)	30
PCE							(36)

TCAの分解については、Volgel等¹³⁾はアメリカではTCAが検出された井戸の1/3で同時に1,1-DCEが検出されたため、TCAは1,1-DCEに分解される可能性が高いことを指摘している。ところが、今回の調査結果ではTCAは1,1-DCEよりTCEおよび*cis*-DCEと同時に検出される割合の方が高かった。この2物質がTCAの変換あるいは分解によって新たに生成されるという報告はないことから、横浜市内においてTCAによって汚染されている地点では同時にこの2物質によって汚染されている場合が多いことが今回の調査結果につながったと考えられる。一方、日本において川田等¹⁴⁾は1,1-DCAについても調査し、それが検出された地点数は少ないが、その全ての地点でTCAが検出されたと報告している。これらのことから、土質や細菌種などが地域によって異なるため、それぞれ異なる結果が得られたものと考えられる。今後は一部の物質だけではなく、汚染原因物質から生成される可能性のある全ての物質を対象にして検討していく必要がある。

3-3 VCHs相互の関係

今までの結果から、実験室レベルではなく実際の環境中においてもPCEやTCEなどが脱塩素化反応により、より低塩素化された化合物に分解する可能性が高いことなどがわかった。ここでは、それらの物質相互の関係について調べた。表-3に各VCHsの相関係数を、図-3には相関係数が0.4以上の値を示した*trans*-DCEと*cis*-DCE、1,1-DCEとTCA、*cis*-DCEとTCEおよび*trans*-DCEとTCEの散布図、さらに汚染原因物質として高位にあるPCEとその分解生成物質であるTCE、*cis*-DCEおよび*trans*-DCEの散布図を示した。

まず、相関係数が0.973と最も高い値をとる*trans*-DCEと*cis*-DCEは図-3から一定の比率で地下水中に存在していることが推察される。中杉¹⁵⁾は、VCHsの分解には生物が関与しているためDCE異性体の生

成比には一定の傾向がみられ、*cis*-DCEが最も多く、*trans*-DCE、1,1-DCEの順に少なくなっていくと報告している。この考えに従えば、分解生成物質間の回帰式から生成比が求まる。*trans*-DCEと*cis*-DCEの回帰式を求めると次式が得られた。

$$〔trans-DCE〕=0.0047 \times 〔cis-DCE〕+0.13$$

または、

$$〔trans-DCE〕=0.0042 \times 〔cis-DCE〕+0.35$$

trans-DCEと*cis*-DCEの分子量は同じなので、回帰式から*cis*-DCE 1000モルに対して4.6~4.8モルの*trans*-DCEが生成されることがわかった。ただし、今回検討対象としたデータ数は7と少ないので、今後は検出感度を高めるなどして検討すべきデータ数を増やし、このことを確認することが必要であろう。

次に、相関係数が0.886と二番目に大きい1,1-DCEとTCAの関係については、図-3から推察されるようにTCA濃度が6000 μg/lを示すデータが相関係数を高めたと考えられる。実際、そのデータを除いて相関係数を求めると0.176となり、相関は低かった。このように、Vogel等⁹⁾が指適した実験室レベルでのTCAから1,1-DCEへの非生物的分解を、環境中では確認することはできなかった。

TCEと*trans*-DCEおよび*cis*-DCEの関係についても、図-3からTCE濃度が約7000 μg/lを示すデータが前述したのと同様に相関係数を高めたと考えられる。そのデータがない場合には各々の相関係数は0.026、0.050となり、これらの間に一定の傾向は認められなかった。

さらに、PCEとその一次分解生成物質と考えられるTCE、そしてPCEの二次分解生成物質と考えられる*trans*-DCEおよび*cis*-DCEについては、各々の相関係数は低く、散布図からも一定の傾向は認められなかった。ただし、*cis*-DCEとPCEの散布図から、

表-3 相 関 係 数

	1,2-DCA	1,1-DCE	<i>trans</i> -DCE	<i>cis</i> -DCE	TCA	TCE	PCE
1,2-DCA	1.000	-0.035	-0.160	-0.023	-0.026	-0.032	-0.032
1,1-DCE		1.000	0.053	-0.056	0.886	0.101	-0.046
<i>trans</i> -DCE			1.000	0.973	-0.059	0.429	-0.052
<i>cis</i> -DCE				1.000	-0.071	0.530	-0.026
TCA					1.000	-0.027	-0.034
TCE						1.000	-0.040
PCE							1.000

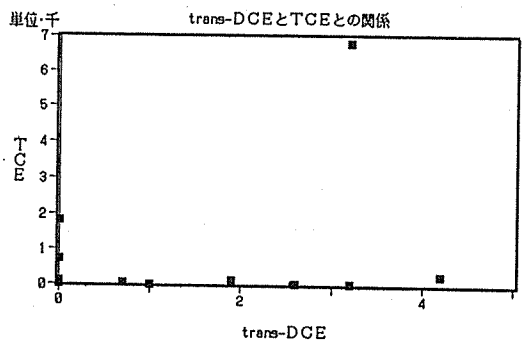
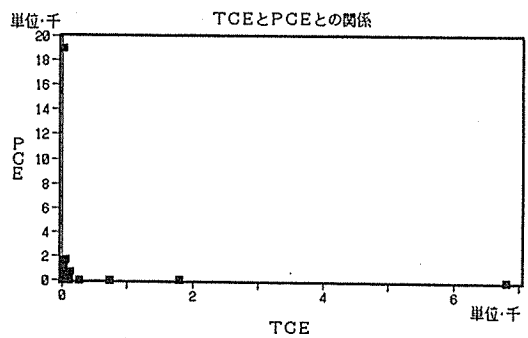
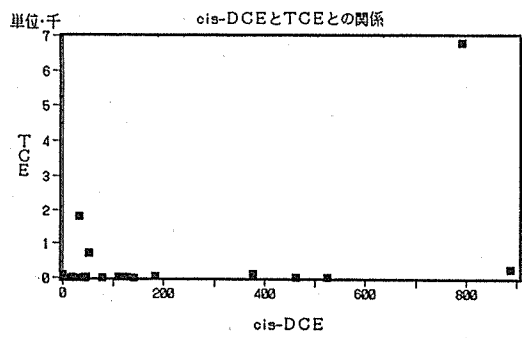
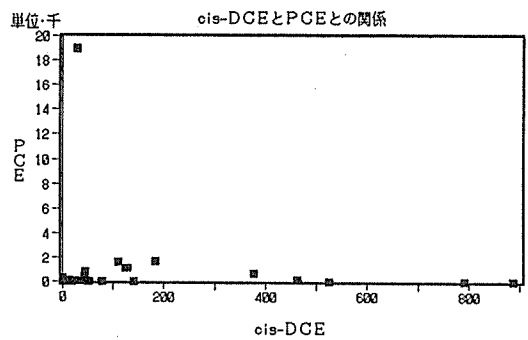
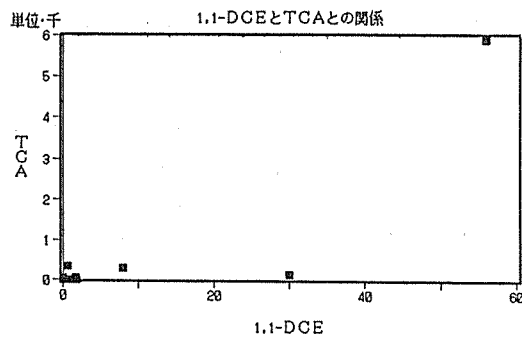
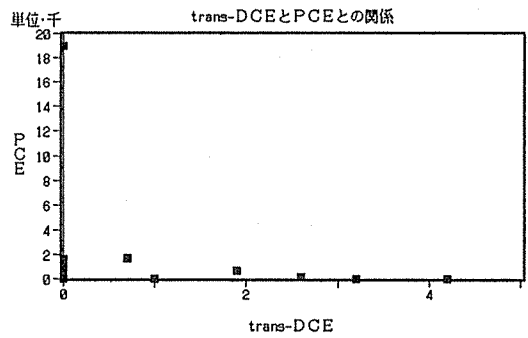
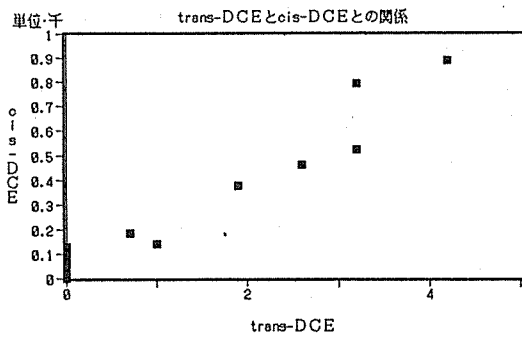


図-3 VCHs相互の散布図
(濃度単位: $\mu\text{g/l}$)

cis-DCE濃度200 $\mu\text{g/l}$ 付近でPCE濃度が高く、*cis*-DCE濃度がそれよりも低くても高くてもPCE濃度は低くなる傾向があり、PCEの分解と*cis*-DCEの生成に何らかの因果関係があるものと推察される。このことから、PCEとその分解生成物質との関係を把握するためには、単に相関関係をみるだけでなく、それらの分解機序を含めて検討する必要がある。

4. ま と め

横浜市内の50井戸を対象にして、VCHs 7物質の汚染状況を調査した結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) PCEからTCEを経て*cis*-DCEに分解する反応が環境中でも起こっていると考えられる。
- 2) *cis*-DCEは他のジクロロ化合物に比べ地下水中で優先的に生成される可能性が高い。
- 3) *cis*-DCEの生成時には同時に*trans*-DCEも生成されると考えられ、その割合は*cis*-DCE 1000モルに対して*trans*-DCE約5モルであった。
- 4) TCAについては、PCEより水に対する溶解度が大きいこと、それらの使用量の割合に比べ地下水汚染への影響の度合いが大きかった。
- 5) 環境中においてTCAから1,1-DCEへ分解する可能性は否定できないが、今回の調査ではそのことを確認できなかった。
- 6) 1,2-DCAについては、他のVCHsと一定の関係を見出すことはできなかった。

謝 辞

井戸の選定および試料の採取にご協力いただきました、横浜市公害対策局水質課の関係各位に深謝いたします。

文 献

- 1) 河崎哲久：地下水汚染の現状と対策，水質汚濁研究，8(5)，264-268(1985)。
- 2) 横浜市公害対策局水質課：「有機塩素系化学物質による地下水汚染実態調査」報告書(1985)。
- 3) 福島 博，二宮勝幸，大場栄次，白柳康夫，小市佳延：横浜市内の地下水汚染調査結果について，横浜市公害研究所報，11，143-147(1986)。
- 4) Robert D. Kleopfer, Diane M. Easley, Bernard B. Hass, Jr., and Trudy G. Deihl

: Anaerobic Degradation of Trichloroethylene in Soil, *Environ. Sci. Technol.*, 19, 277-280(1985)。

- 5) Rolf Mergler-Volkl, Manfred Neger and Julia Schule: A Contribution to the Biodegradation of Volatile Chlorinated Hydrocarbons in Groundwater and Sewage, *Contaminated Soil*, 2, 1159-1162(1988)。
- 6) Timothy M. Vogel, Perry L. McCarty: Abiotic and Biotic Transformation of 1,1,1-trichloroethane under Metagenic Conditions, *Environ. Sci. Technol.*, 21(12), 1208-1213(1987)。
- 7) G. Milde, M. Neger and R. Mergler: Biological Degradation of Volatile Chlorinated Hydrocarbons in Groundwater, *Wat. Sci. Tech.*, 20(3), 67-73(1988)。
- 8) 川田邦明，尾崎邦雄，横山ひろみ，黒崎裕人：金属製品工場からの低沸点有機塩素化合物類による地下水汚染，用水と廃水，29(3)，221-226(1987)。
- 9) 環境庁水質保全局：昭和63年度地下水汚染実態調査結果(ジクロロエチレンの地下水汚染状況について)，(1989)。
- 10) 磯田信一，荒井 稔，山本親男，唐沢 栄，河村太郎：横浜市内クリーニング所排水中の低沸点有機塩素化合物と井戸汚染例，第24回全国衛生化学技術協議会，118-119，昭和62年9月(東京)。
- 11) 植村達夫，森山 登，寺尾通徳，白井文雄：地下水中の*cis*-1,2ジクロロエチレンについて，第22回水質汚濁学会講演集，465-466(1988)。
- 12) 中杉修身：地下水への汚染物質侵入の機序，公害と対策，23(10)，941-946(1987)。
- 13) Timothy M. Vogel, and Perry L. McCarty: Rate of Abiotic Formation of 1,1-dichloroethylene from 1,1,1-trichloroethane in Groundwater, *J. Contam. Hydrol.*, 11, 299-308(1987)。
- 14) 川田邦明，横山ひろみ，尾崎邦雄：新潟平野中央部における低沸点有機塩素化合物による地下水汚染，水質汚濁研究，12(5)，306-312(1989)。
- 15) 中杉修身：地下水汚染の機序をさぐる，生活と環境，34(10)，26-32，(1989)。

揮発性有機塩素化合物による地下水汚染(第2報)

— テトラクロロエチレンの分解反応モデル —

二宮 勝幸*, 酒井 学*

要 旨

地下水におけるテトラクロロエチレン(PCE)の微生物による分解機序を調べるため、PCEの分解の経時濃度変化を測定した。その結果、PCEはトリクロロエチレン(TCE)を経て*cis*-1,2-ジクロロエチレン(*cis*-DCE)まで分解することが確認できた。また、それら3物質の経時濃度変化曲線は化学量論的にも連続一次反応式に基づく反応モデルとよく一致することが明らかとなった。そして、PCEによる地下水汚染の解析に関して、この反応モデルに基づく次の3つの可能性が導かれた。①PCEとTCEと*cis*-DCE(以下それらの総体をPTCという)の総量に対するPCEの割合やPTCモル濃度とを考慮することによって、PCEはどの程度分解されているのかを把握する、あるいは異なる地点間でPCE濃度が異なる場合それは希釈によるためか分解によるためかを判断する、また②反応物質に対する生成物質のモル濃度比、例えばTCE/PCE比や*cis*-DCE/TCE比などから、異なる地点間の汚染地下水は同じ汚染源に由来するものか否かを明らかにする、さらに③反応モデルの経時濃度変化曲線に実測値を当てはめることによって、今後どのように濃度が推移して行くかを予測する。

1. はじめに

著者等は前報¹⁾で、横浜市内の地下水中の揮発性有機塩素化合物(VCHs)の調査を行い、その結果PCEによって汚染された地下水の中では主としてPCEからTCEを経て*cis*-DCEへの分解が起こっている可能性が高いこと、そしてそれらの関係は単に相関を調べるだけでは明確にできずその分解機序を考慮していく必要があることなどを述べた。また、中杉²⁾も、昭和57年度の環境庁の調査結果から、地点によってTCEに対する*cis*-DCEの濃度比が大きく異なることを認め、この濃度比の違いは、クロロカーボンの存在形態や微生物を始めとする土壌の性質の違いを反映しているものと推察し、その空間分布を解釈するにはジクロロエチレンの分解もあわせて考慮しなければならないことを指摘している。従って、VCHsの分解機序を調べることは、地下水汚染の解析に有用な情報を与えると考えられる。

VCHsの分解機序を把握する方法としては、反応速

度式を用いる場合が多い。Roberts等³⁾はTCEとTCAなどの分解速度はそれらの濃度に比例する一次反応と考え、実際の地下水にそれらの汚染物質を注入し経時的に濃度変化を測定する実験から分解速度定数を求めている。また、Vogel等⁴⁾はTCAから1,1-DCEへの分解をやはり一次反応として、その分解速度定数や半減期を実験的に求め、反応機構などについて検討している。一方、森山等⁵⁾はTCEの分解実験から、TCEの消失と*cis*-DCEの生成の経時濃度変化曲線を求めている。著者が見る限り、この曲線は一次反応曲線とよく一致しており、またTCEが1モル分解消失すると*cis*-DCEは1モル生成されるという化学量論的關係もほぼ成立しているものであった。

このように、実験によって汚染物質の経時濃度変化を反応速度式で近似しその分解速度定数などを求めることは、汚染物質の地下水中の消長や挙動を予測し、今後の対策を講じる上で重要なことと考える。しかし、PCEについては、分解経路の把握のための研究は行

Groundwater Contamination with Volatile Chlorinated Hydrocarbons (II)

— A Consecutive First Order Reaction of Tetrachloroethylene —

* Katsuyuki Ninomiya, Manabu Sakai, 横浜市公害研究所水質部門

われているものの、反応速度式を用いた検討までは行われていないのが現状であろう。

そこで、本報告では、土壌を用いたPCEの分解実験により経時濃度変化を測定し、その結果から一次反応式に基づく反応モデルを求め、さらにその反応モデルを用いた地下水汚染の解析方法について述べる。

2. 方 法

2-1 土 壤 試 料

横浜市内の汚染井戸周辺の水路に堆積していた土壌を採取し、十分に混合したものを土壌試料とした。

2-2 分 解 実 験

土壌試料2gを34ml容量のバイアルびんにとり、精製水を25ml加える。それにPCE 3 μ mol (=500 μ g)を添加した後、テフロンシート付ゴム栓およびアルミシールで密封した。このように調製したバイアルびんを複数個用意し、一定時間後のPTC量を経時的に10日間まで測定した。また、対照として、オートクレーブ滅菌した土壌についても同時に測定した。

2-3 分 析

PTCはヘッドスペース・GC-MS法により分析し、マスフラグメント法で定量した。

【ガスクロマトグラフ条件】

充 填 剤 : DB-1 (膜厚 1.5 μ m)

カ ラ ム : 内径0.32mm, 長さ30m

分 離 温 度 : 40 ~ 110 $^{\circ}$ C

キャリアーガス:ヘリウム 11ml/min

機 種 : HP 5890 A

【マスマスベクトロメーター部】

イオン化エネルギー: 70eV

イオン化電流: 100 μ A

モニターイオン:

PCE m/z 166

TCE m/z 130

cis-DCE m/z 61

機 種 : 日本電子 JMS - DX 303

3. 結果と考察

3-1 PCEの分解実験結果

図-1に、バイアルびん中のPTC量の経時変化を示した。

図-1から、滅菌処理した対照では、測定期間中に多少バラツキはあるものの、PCE量にほとんど変化はみられない。このことから、滅菌した土壌試料では微生物による分解は行われていないことが確認できた。

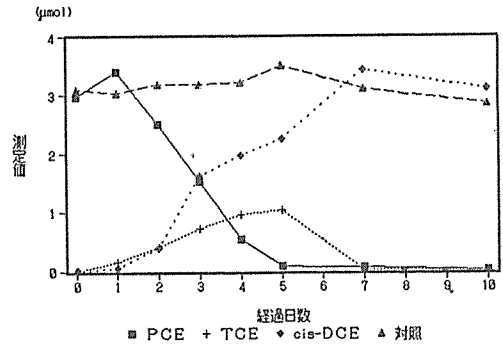


図-1 分解実験におけるPTCの経時変化曲線

これに対して、滅菌していない試料では、PCEは1日目はほとんど変化していないが、2日目から急激に減少し始め、5日後にはほとんど消失した。TCEは1日目にわずかにそしてそれ以降は徐々に増加していき、5日目に極大に達した後、減少に転じ、7日目にはほとんど消失した。cis-DCEは2日目からS字形で増加していき、7日目にはPCEが化学量論的に全てcis-DCEに分解したと考えられる量に達し、それ以降は大きな変化はみられなかった。

PTCの分解・生成の経時変化については、Volkl等⁹⁾やMilde等¹⁰⁾も検討しており、いずれも廃水にPCEを添加した実験から、PCEは途中でTCEを経て6~12日でほぼ完全にcis-DCEに分解したと報告している。今回の結果は、彼らの実験結果と同じ傾向を示していることから、地下水中においてもPTCは同様な経時変化を示すものと推察される。

一方、PCEの分解条件について、矢口等は¹¹⁾バイアルびんの気層部を嫌気培養用のガスで置換した場合としない場合との比較を行い、ガス置換を行わない方がcis-DCEが遅れて生成することを報告している。そして、この理由として、PCEの分解は嫌気状態で行われるため、ガス置換を行わない場合も好気性の微生物が酸素を消費して嫌気状態になるが、嫌気状態になるまでに一定の期間が必要だったとしている。また、McClellan等¹²⁾はTCEの分解までにラグタイムがあり、その期間にDOが減少していることを確認している。

従って、今回の結果において実験開始後1日目にほとんど変化がみられなかった理由は、バイアルびん内が好気状態から嫌気状態に達するのに1日間を要したためと考えられた。

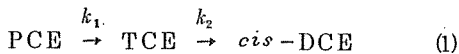
なお、バイアルびんへのPCE添加量は3 μ molであったのに対し、PTC合計の実測平均値は3.4 μ mol

で少し高めであった。これは、バイアルびん中に土壌が加わったため気液平衡がずれたことなどに起因すると思われる。

3-2 PCEの分解反応モデル

図-1において、PCEは単調に減少し逆に*cis*-DCEは単調に増加するが、TCEは途中で極大をとる形で変化している。この経時変化曲線は一般の物理化学の成書¹⁰⁾で見られる連続一次反応に基づく反応曲線によく一致している。

そこで、今回の結果をPCEの連続一次反応式に当てはめると、この系は



と書ける。ここで、 k_1 と k_2 は分解速度定数である。

初期モル濃度を〔PCE〕₀ = a 、〔TCE〕₀ = 0、〔*cis*-DCE〕₀ = 0 とすると、

$$[\text{PCE}] + [\text{TCE}] + [\text{cis-DCE}] = a \quad (2)$$

であるから、反応速度式からある時間における各PTCのモル濃度を求めると、次のようになる。

$$[\text{PCE}] = a \exp(-k_1 t) \quad (3)$$

$$[\text{TCE}] = a k_1 (\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)) / (k_2 - k_1) \quad (4)$$

$$[\text{cis-DCE}] = a \{1 - (k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)) / (k_2 - k_1)\} \quad (5)$$

そして、 $k_1 = k_2$ の場合は

$$[\text{TCE}] = k_1 a t \exp(-k_1 t) \quad (6)$$

$$[\text{cis-DCE}] = a (1 - \exp(-k_1 t) - k_1 t \exp(-k_1 t)) \quad (7)$$

これらの式に、初期濃度として実験から得られたPTC合計量の実測平均値 $a = 3.4 \mu\text{mol}$ を、そして測定時間 t (日) とその時の各PTC量の実験値を代入すると、各日毎に分解速度定数が求まる。ただし、3-1で述べたように、この実験ではバイアルびん内が嫌気状態になりPCEの分解が開始するまで1日間を要したと考えられるので、1日目を反応開始日とし、2日目以降について分解速度定数を計算した。その結果を表-1に示した。また、図-2には、それらの分解速度定数を(3)~(7)式に代入して得られる各日毎の反応

表-1 反応モデルより求めた分解速度定数 (day^{-1})

	2日	3日	4日	5日	7日
k_1	0.28	0.46	0.61	0.92	0.65
k_2	1.46	1.23	0.65	0.92	0.65

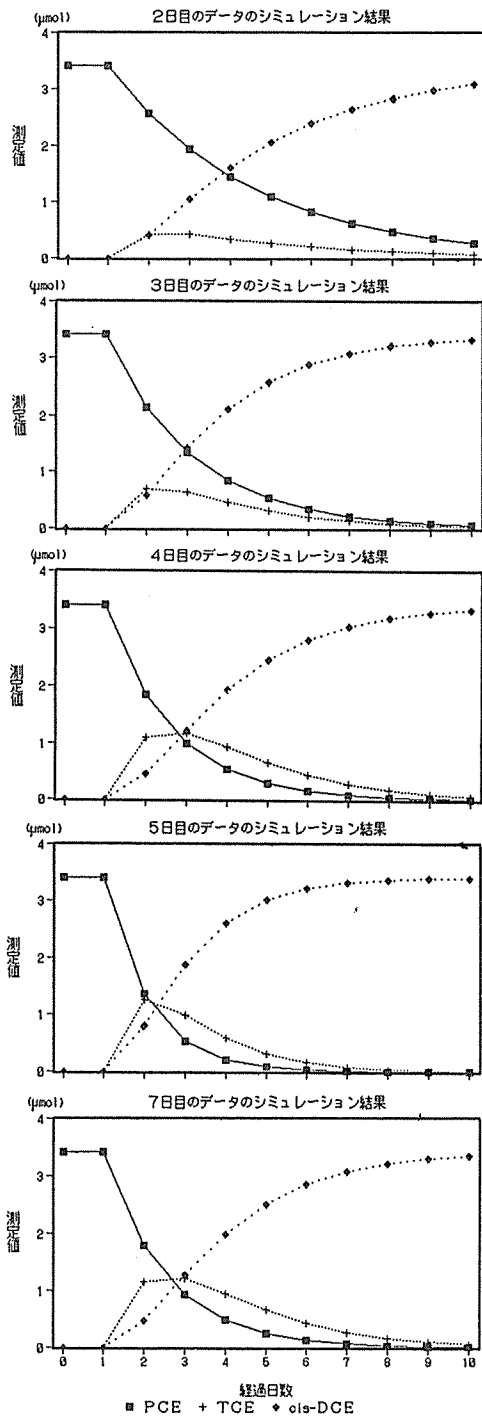


図-2 各日毎の実測値より求めたシミュレーション結果

モデル曲線を示した。

図-2の反応モデル曲線を比較すると、PCEとcis-DCEの変化曲線にあまり大きな差はみられないが、TCEの変化曲線については極大を示す時間やその時の量はいろいろであった。このように、各日毎の反応モデル曲線にバラツキがみられる理由として、3-1でも言及したように気液平衡がずれたことや実測値の誤差が大きかったことなどが考えられる。しかし、これらの連続一次反応式に基づく反応モデル曲線は実験曲線と類似しており、なかでも4日目あるいは7日目の反応モデル曲線は比較的良好一致している。このことから、地下水中においてもPCEの分解は連続一次反応で行われている可能性が高いと考えられる。

3-3 反応モデルを用いたPCE汚染の解析

図-2の連続一次反応式に基づく反応モデル曲線は、PTCの化学量論的な関係やある時間における各PTC濃度など有用な情報をもっている。これらの情報を応用することによって、地下水中におけるPTCの存在割合や挙動を把握し、またその濃度推移を予測することができよう。具体的には、次の3つの方法を用いるのが有効であると考えられる。

① PTCモル濃度とPCEに対するPCEの割合を指標として、地下水の総合汚染度やPCEの分解度を評価する方法。

② TCE/PCEやcis-DCE/TCEなど反応物質に対する生成物質のモル濃度比を指標として、距離的に異なる地下水間の類似度を調べる方法。

③ 反応モデル曲線に経時的実測値を外挿して、今後の各PTCの濃度推移を予測する方法。

まず、①の総合汚染度については、地下水がPCEに汚染された初期はその時のPCE濃度だけが汚染度を規定しているが、一定期間を経るとPCEの一部は分解してTCEやcis-DCEが生成され、また同時に地下水流によりPTCは移動・拡散されると考えられるので、この時には、PTCをそれぞれ単独で評価するのではなく、総合的に評価する必要がある。すなわち、PCEの一部が分解された後は、PCE濃度は低くなるが、このことはPCE汚染そのものが減少したと捉えるのではなく、その減少分に見合う新たに生成されたTCEやcis-DCEについても考慮しなければならない。従って、それをPTCの汚染として総合的に捉える必要が出てくる。その総合汚染度の指標として、汚染原因物質であるPCEの汚染初期の濃度と考えられる値、すなわち反応モデルの化学量論的な関係からPTCモル濃度を用いるのが妥当であろう。

分解度については、例えばある汚染地区において空間的にPCE濃度の異なる地点が存在する場合、総合汚染度とともに、分解度の指標としてPTC和に対するPCEの割合を併せて考慮することによって、PCE濃度の低い地点は希釈効果によるものか、あるいは地点間の地下水の移動の間に微生物分解を受けたものかなどを判断できよう。具体的には、総合汚染度は減少するが分解度が不変の場合は希釈効果、分解度が減少する場合は分解といえる。また例えば、季節変動特性として地下水水位の上昇にともないPCE濃度が増減する現象がみられるが²⁾、その濃度の増加は水位上昇とともに滞水層の上部に滞留したPCEが洗い出されるためなのか否か、そしてその濃度の減少は清浄な地下水の希釈効果によるためなのか否かなどを判断する際にも、総合汚染度や分解度が有効な判断材料にならう。

次に②の類似度について述べる。川田等¹¹⁾や中杉等²⁾はTCEとcis-DCEとの関係において、cis-DCEとTCEの濃度比が地点によって大きく異なる原因は、各地点におけるTCEの汚染を受けてからの期間の差や土壌中の微生物の量的・質的な差、さらには土壌の性質の違いを反映したものであることを指摘している。また、Fischer等¹²⁾はTCE/PCE比が増加することは微生物分解の割合を表していることを指摘している。これらのことから、反応物質に対する生成物質のモル濃度比、すなわちTCE/PCEやcis-DCE/TCEなどの比は異なる汚染地下水が同じ汚染源に由来しているものかどうか、言い換えると、汚染地下水の類似度の指標になると考えられる。

図-3に4日目の反応モデルから求めた類似度の経時変化を示した。この図から、これらの類似度は時間とともにそれぞれ一定の割合で増加しており、一定時間後にある決まった値を示すことがわかる。従って、例えばある汚染地区内の異なる地点間の汚染地下水が同質なものであるかどうか、言い換えると同一の汚染源からのものであるかどうかを類似度で判断できる。具体的には、モル濃度比が同じ場合は同一の汚染源、異なる場合は異なる汚染源あるいは空間距離の違いに基づく地下水の移動過程での分解の可能性などがあげられる。移動過程での分解については、①の総合汚染度が不変かどうかも有効な判断材料になると考えられるので、それぞれの指標を単独ではなく場合場合によって組み合わせる形で判断して行くのが望ましい。

③の濃度推移の予測については、例えば経時的にある地下水中の各PTC濃度が測定されていれば、それらを図-2の反応モデル曲線に外挿することによって、

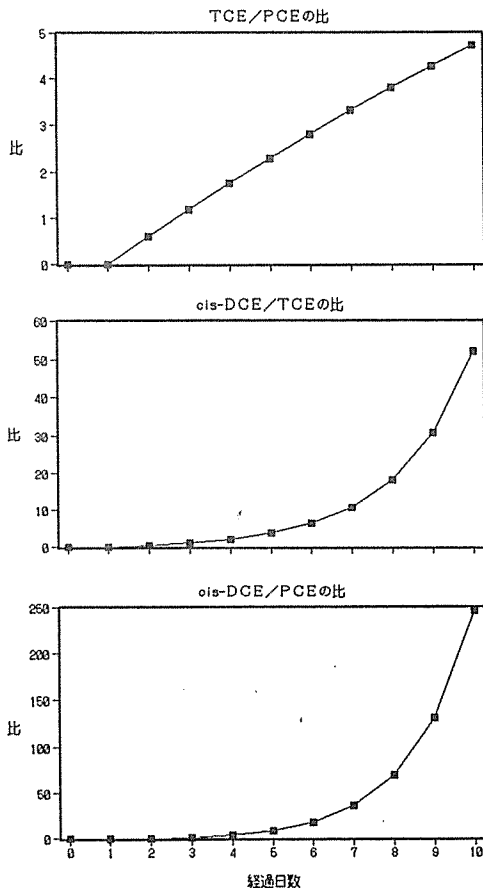


図-3 4日目のシミュレーション結果におけるモル濃度比の経時変化曲線

その地下水中の各PTC濃度が今後どのように推移するのかを予測することができる。

ただし、ここで2つの問題がある。1つは、PCEの初期濃度は汚染地域によって異なるので、それら全てを今回得られた反応モデル曲線に当てはめるには無理があることである。2つは、初期濃度が異なると分解速度も異なり、必然的に反応モデル曲線も図-2とは違ったものになる可能性があることである。矢木等¹³⁾は35 ppbのPCEが50%分解するのに12日間、350 ppbでは17日間を要したこと、また、McClellan等¹⁴⁾はTCEの分解実験から、TCEが0.56 mg/lと6.7 mg/lの暴露濃度に対して、それぞれ47%と33%消失したことを報告している。このように、低濃度の方が一般に分解速度は大きく、反応モデル曲線も当然濃度の違いによって異なるものと考えられる。

この2つの問題に対する解決策として、次のように

考えた。1つ目の問題に関しては、図-2の反応モデル曲線の縦軸はPTCのモル濃度ではなく、それをPTCモル濃度で除した無次元値を用いればよい。2つ目の問題に関しては、反応モデル曲線が実測値と合わない場合は、その実測値を用いて修正する必要があるだろう。

4. まとめ

PCEの分解実験により、その経時濃度変化曲線を求め解析した結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) PCEはTCEを経てcis-DCEに分解することが確認できた。
- 2) PTCの経時濃度変化曲線は連続一次反応式に基づく反応モデルとよく一致し、それらの関係は化学量論的にも成立していた。
- 3) 地下水汚染の解析を行う場合、この反応モデルから得られる情報をもとに、①汚染度の指標としてPTCモル濃度、②分解度の指標としてPTC合計量に対するPCEの割合、そして③類似度の指標として反応物質に対する生成物質の比を考慮することによって、①PTCによる総合的な汚染評価、②PCEの分解の度合や水位変動に伴う希釈の可能性、そして③汚染源の区別などを明らかにできることが示唆された。さらに反応モデル曲線から各PTC濃度の推移が予測できると考えられた。

最後に、本報告ではPCEの連続一次反応モデルを用いることによってPTC汚染の解析に際しての様々な可能性を示したが、問題が無いとはいえない。次報では、環境調査結果から、本法の有効性と問題点についても触れる予定である。

文 献

- 1) 二宮勝幸, 大場栄次, 酒井 学, 山口敬義: 揮発性有機塩素化合物による地下水汚染(第1報) — 汚染原因物質と分解生成物質との関係 —, 横浜市公害研究所報, 15, 143-149 (1991)
- 2) 中杉修身: 地下水汚染の機構をさぐる, 生活と環境, 34 (10), 26-32 (1989).
- 3) Paul V. Roberts, Joan Schreiner and Gary D. Hopkins: Field Study of Organic Water Quality Changes during Groundwater Recharge in the Palo Alto Baylands. *Water Res.*, 16, 1025-1035 (1982).
- 4) Timothy M. Vogel, and Perry L. McCarty: Rate of Abiotic Formation of

1,1-dichloroethylene from 1,1,1-trichloroethane in Groundwater, *J. Contami. Hydrol.*, 11, 299-308 (1987).

5) 森山 登, 寺尾通徳, 川田邦明, 植村達夫, 白井文雄: トリクロロエチレンの土壌微生物による分解, 第22回水質汚濁学会講演集, 155-156 (1988).

6) Rolf Mergler-Volkl, Manfred Nergler and Julia Schule: A Contribution to the Biodegradation of Volatile Chlorinated Hydrocarbons in Groundwater and Sewage, *Contaminated Soil*, 2, 1159-1162 (1988).

7) G. Milde, M. Nergler and R. Mergler: Biological Degradation of Volatile Chlorinated Hydrocarbons in Groundwater, *Wat. Sci. Tech.*, 20 (3), 67-73 (1988).

8) 矢口久美子, 平田一郎, 渡辺 学, 伊藤 武, 内海英雄, 濱田 昭: テトラクロロエチレンの生分解, 第22回水質汚濁学会講演集, 161-162 (1988).

9) McClellan K L, Buras N, Bales R C: Biodegradation of Trichloroethylene by Bacteria Indigenous to a contaminated site, *J. Environ. Sci. Health Part A Environ. Sci. Eng*, 24 (6), 561-570 (1989).

10) W. J. Moore (藤代亮一訳): ムーア新物理化学 (上) p 227.

11) 川田邦明, 横山ひろみ, 尾崎邦雄: 新潟平野中央部における低沸点有機塩素化合物による地下水汚染, 水質汚濁研究, 12 (5), 306-312 (1989)

12) Alex J. Fischer, Elizabeth A. Rowan, and Roy F. Spalding: VOCs in Ground Water Influenced by Large Scale Withdrawals, *Ground Water*, 25 (4), 407-414 (1987).

13) 矢木修身, 内山裕夫: 揮発性有機塩素化合物の土壌中における挙動と微生物分解特性, 国立公害研究所第3回土壌・地下水汚染シンポジウム報告, 13-18 (1988).

軟弱地盤の沈下に関する調査研究(5)

— 地盤沈下地帯における層別沈下測定とそれに対する解析 —

杉本 実* 梅原 順造*

要 旨

地盤沈下地帯の地層内部の沈下を各々に分割して、その沈下の実態を調査し、今後の地盤沈下対策に供することを目的として、層別沈下装置を5地点に設置し、測定している。

本論はこのうち、3地点のデータを取りまとめ次のような知見が得られたので報告する。

- (1) 軟弱地盤の沈下速度は全層一様ではなく、各地層の特性によって異なっている。
- (2) 軟弱地盤の沈下予測では地層を最低3分割にして解析する必要がある。
- (3) 地盤沈下の総量を地層別に表わすと、軟弱地盤の部分が74.4～78.6%、基礎の部分(洪積層、上総層郡等の基盤)が25.6～21.4%であった。これは約7.5:2.5の比率になる。

1. ま え が き

本市の地盤沈下調査は8カ所の観測所で地下水位と地表面沈下を観測し、605点の水準点の変動を精密水準測量で調査している。

これらの調査結果によれば、地盤沈下は主に沖積低地の軟弱地盤が厚く堆積された地域で著しく発生しており、近年地下水位が上昇傾向にあっても一定速度で進んでいる。そのため、著者らは軟弱地盤が厚く堆積された地盤沈下地帯の最終沈下量を予測するため、既存資料を中心に地盤構造や圧密常数値を整理し、軟弱地盤の沈下の実態を検討している。

しかしながら、既存の地盤沈下量は地層全体の沈下の総量として地表面に現われる沈下量のため、各々の地層の沈下量がどのような挙動を示しているのか、現在まだ検討されていない。

軟弱地盤の層別沈下を検討するに当たっては双曲線

法や圧密理論等の予測手法があるが、双曲線法は双曲線に類似する時系列データが必要であり、圧密理論の解析は多くの常数値と仮定条件が用いられるため、実測値との一致が難しいとされている。それには軟弱地盤の沈下予測で何層かに分割してそれぞれに圧密常数の異なった値を用いて解析した結果を検証した事例がないため、どこの解析部分に問題が生じているのか、検討できないためでもある。

そこで当研究所では、現地における層別沈下の実態を明らかにし、軟弱地盤の沈下の予測方法を検討することを目的に代表的な地盤沈下地帯5地点に層別沈下装置(層別沈下、間隙水圧、地下水位等の測定)を設置し、各地層内部の沈下と間隙水圧の挙動を調査した。

本論はこの調査で3地点のデータを取りまとめたのでその結果について検討し、若干の知見が得られたので報告する。

*Studies on Ground Subsidence of Soft Layers(Part5)

-Measurement of Settlement in the Subsiding area and its Analysis-

*Minoru Sugimoto, Junzou Umehara, 横浜市公害研究所地盤沈下部門

2. 調査地付近の地盤沈下と土質特性

2-1 地盤沈下

調査地点は図-1に示す。図中のA地点は柏尾川低地のJ・R戸塚駅付近（戸塚小学校内）、B地点は大岡川低地のJ・R関内駅付近（大通り公園内）、C地点は鶴見川低地中流のJ・R新横浜駅付近（新横浜駅前公園少年野球場内）、D地点は帷子川低地のJ・R横浜駅付近（岡野公園内）、E地点は鶴見川低地下流のJ・R鶴見駅付近（市場中学校内）の軟弱地盤地帯である。

これらの調査地点における地盤沈下の分布は公害研資料No 83で詳細に報告しているが、その概要を述べると、沈下は主に沖積低地の商工業を中心とした産業活動の活発な地帯で大きく現われており、丘陵地や台地の地盤が硬い場所（固結状の泥岩、砂岩で土木用語では通常「土丹」という、横浜では相模層群、上総層群から成る）では著しい沈下はみられない。そのため、地盤沈下対策は沖積低地の軟弱地盤を中心に行われている。

図-2はA、B、C付近の代表的な地盤沈下の経年変化図である。A地点付近は1973～1989年で約25～40cm（平均沈下速度約20～25mm/年）、B地点付近は1960～1989年で約20～27cm（平均沈下速度約10～15mm/年）、C地点付近は1978～1989年で約24～27cm（平均沈下速度約20～27mm/年）等の沈下量である。

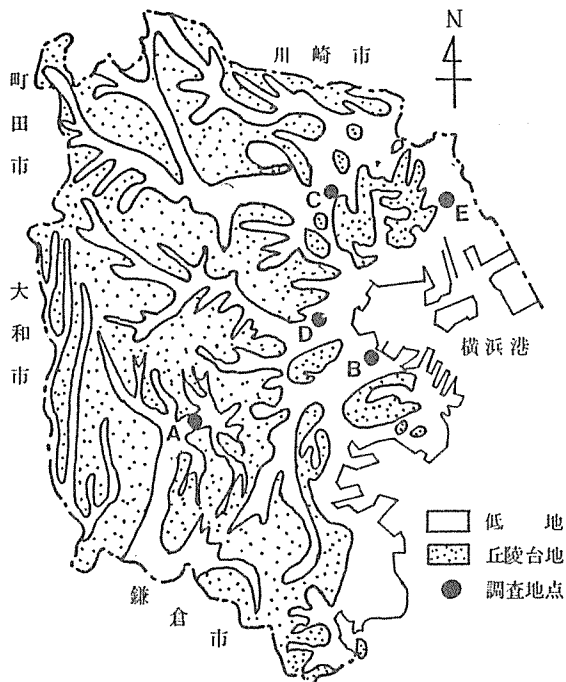
これらの沈下量は地表面に設置した水準点の沈下を精密水準測量によって測定したものであるため、地盤全体の総沈下量が測定されている。したがって軟弱地盤だけの沈下量や層別の沈下量はこの調査の範囲では測定されていない。

2-2 地盤構造

軟弱地盤の詳細な調査は公害研資料No 83で報告しているため、本論では調査地点A、B、C付近の軟弱地盤概要とA、B、C地点の地質層序について述べる。

A地点付近の地質は、中・後期洪積世の相模層群を基盤とし、下位陸成層(LA₁)、海成層(A₂)、上位陸成層(UA₁)の順位で堆積されている。陸成層と海成層の比率では陸成層が多く、特に泥炭層が厚く堆積されている。これは他の低地にみられない大きな特徴である。全体の層厚は12～15mであり、LA₁層は砂(AS₁)、シルト(AC₁)から成っており有機物をやや多く含み、貝化石の混入はみられない。N値はAS₁で5～30程度、AC₁で約2～10である。

A₂層はシルト及び粘土(AC₂)が主体で貝化石を多



A: 戸塚小学校, B: 大通り公園
C: 新横浜駅前公園
D: 岡野公園, E: 市場中学

図-1 調査位置図

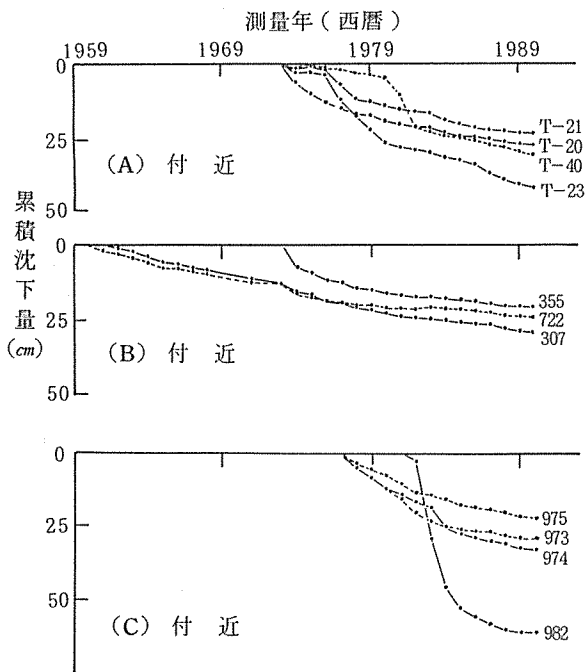


図-2 地盤沈下経年変化図

量に混入し、砂(AS₂)の堆積はみられない。N値は0~3程度で超軟弱な地層である。

UA₁層はA₂層の上位に堆積された地層で、砂(AS₁)、泥炭(AP)、シルト(AC₁)から成り、全体的にはAPが厚く堆積する。N値はAC₁で1~10程度、APで0~3程度である。

B地点付近の地質は前期洪積世の上総層群または中・後期洪積世の相模層群を基盤とし、七号同等地層(N)、海成層(A₂)、陸成層(A₁)の順位で堆積されている。全体の層厚は40~43mであり、N層は基底、礫(BG)、砂(NS)、シルト(NC)から成っており、有機物を若干多く混入し貝化石は少ない。N値はBGで40~50以下、NSで10~30、NCで6~10である。

A₂層は砂(AS₂)、シルト・粘土(AC₂)から成り、AC₂が9割以上を占めている。AS₂は連続性がなく部分的にAC₂の下位または中位に介在し、貝化石を多く混入する。N値は2~40までと幅がある。A₁層はA₂層の上位に堆積する地層で砂(AS₁)、シルト(AC₁)、旧砂州(AGS)、泥炭(AP)から成る。AS₁、AGS、APは部分的に堆積されているがAC₁は連続性があり、広範囲に分布している。A₁層の平均的なN値は2~10程度、AGSでは30以上である。

C地点付近の地質は前期洪積世の上総層群または中・後期洪積世の相模層群を基盤とし、七号同等地層(N)、海成層(A₂)、陸成層(A₁)の順位で堆積されている。全体の層厚は22~24mである。N層は基底礫(BG)、シルト(NC)、砂(NS)から成っており、NCは黒色で有機物が若干混入する。N値はBGで30~40、NCで3~10、NSで7~10である。A₂層はBG層の上位に堆積する地質で、シルト・粘土(AC₂)、砂(AS₂)から成り、貝化石が多く介在されている。AS₂は局部的に堆積し、地層の連続性はない。N値は0~7で平均は0~3程度である。

A₁層はシルト(AC₁)、砂(AS₁)、泥炭(AP)から成り、全体的には砂質シルトが卓越し、分解された有機物が部分的に介在されたり、細砂が混入するなど複雑な堆積形態を示している。N値は0~1が最も多く、若干砂を介在する場合は2~3程度である。

なお、図-3にはA、B、C地点の地質柱状図を示す。

2-3 土質特性

A、B、C地点における土質特性を図-4に示す。

A地点の自然含水比(W_n)はAC₁層で約50%、AP層で23.5%、AC₂層で52~70%、Dc層で35%である。圧密隆伏応力(P_c)はAC₁層で約0.8 kgf/cm²、

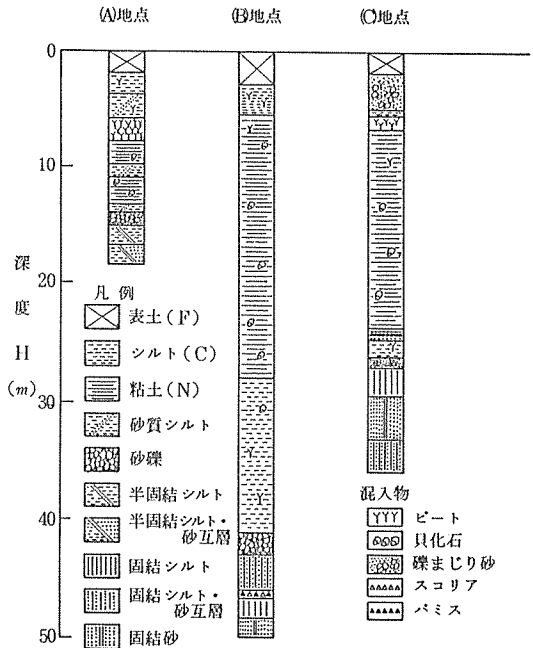


図-3 地質柱状図

AP層で0.9 kgf/cm²、AC₂層で1.0~1.5 kgf/cm²である。有効上載荷重(P_o)はAC₁層が0.3~0.4 kgf/cm²、AP層が約0.38 kgf/cm²、AC₂層が0.9~1.0 kgf/cm²、Dc層が1.5 kgf/cm²である。

P_cとP_oの関係ではP_c>P_oであり、当地盤が過圧密地盤であることがわかる。

B地点のW_nはAC₁+F層が60~75%、AC₂層が100%前後、N層が45~50%の範囲にあり、AC₂のW_nが他層より大きい。P_cは深度が深くなるほど大きくなり、AC₁で約1.0 kgf/cm²、AC₂で1.2~1.7 kgf/cm²、N層で3.0~3.8 kgf/cm²と大きくなっている。

P_oはAC₁で0.8 kgf/cm²、AC₂層で0.9~1.5 kgf/cm²、N層で2.8 kgf/cm²となっている。AC₁層、AC₂層ではP_c>P_oであり、N層ではP_c=P_oで正規圧密地盤となっている。

C地点のW_nはAC₁層が50%前後、AC₂層が80~110%、N層が45~50%であり、B地点と同様の傾向を示している。P_cはAC₁層が1.0~1.2 kgf/cm²、AC₂層が1.2~1.4 kgf/cm²、N層が1.6~2.2 kgf/cm²である。P_oはB地点と同様、深度の増す方向に大きくなり、

P_c=P_oの関係を示し、当地盤は正規圧密粘土の地盤とみることができる。

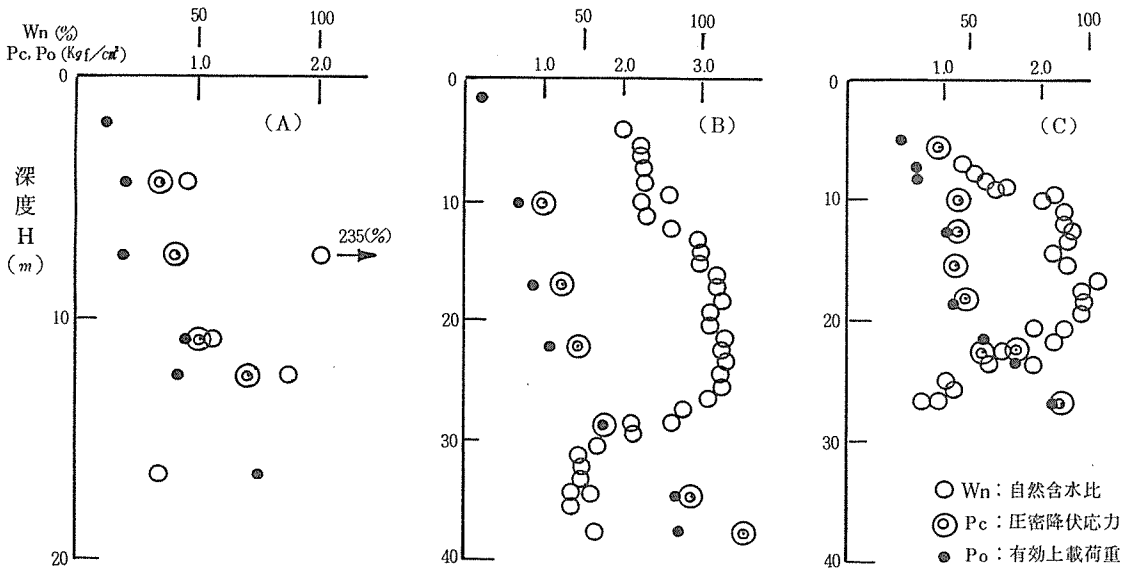


図-4 土質特性図

3. 層別沈下調査の概要

層別沈下調査は各地層に沈下棒または測定ワイヤーを固定し、各々を測定して地表面沈下との相対変位量から各地層の沈下量を求めるものであり、各地層の間隙水圧の変動を測定することによって層別沈下を解析するものである。

本調査はA地点が1980年4月、B地点が1984年4月、C地点が1988年4月からそれぞれ測定を開始した。

測定頻度は毎月1回を原則とし手動式の測定を行った。

しかし、地下水位は自動記録装置で計測し、ハンドヘルドコンピュータで毎月1回の割合でデータを回収し、室内コンピュータに収録した。

4. 計器の構造と設置方法

調査に使用した計器は層別沈下計、間隙水圧計、地下水位計、地下水位の自動記録器、デジタル指示計、ダイヤルデプスゲージ、レベル(水準器)、ハンドヘルドコンピュータ等である。

A, B, C地点に設置した各種計器、設置深度、地層区分、地層厚は表-1に示す。

以下に計器等の構造、設置方法を述べる。

4-1 地下水位

A地点の観測井戸は3本の層別沈下計と兼用している。すなわち、洪積砂層(DS)、軟弱地盤基底の砂礫層(BAG)及び表層(F)の地下水を測定するため、

二重管構造の井戸(内管は直径50.8mmのガス管、地下水取り込み位置には1mのスクリーン加工、スクリーン円周にはフィルター(珪砂)を充填、スクリーン部の2~3mから上部はカサグランデシールの防水施工、外管は直径140mmのVP塩ビ管を使用)を表-3の深度で設置した。

B・C地点の観測井戸は軟弱地盤基底のBAG層とF層の井戸2本をA地点と同様の方法で設置した。

A・B・Cの観測井戸は管頭を精密水準測量で測定し、軟弱地盤より下の基盤沈下を調査するものとした。

地下水位の測定は水位トランスジューサー(MODEL-3523C)を採用し、デジタル・ストレージコーダ(DSC, MODEL-4578A)によって一時間ごとのデータを1カ月間自動記録し、定期的にハンドヘルド・コンピュータ(HC-20)でそのデータを回収し、室内のコンピュータ(PC9801)に収録した。

4-2 間隙水圧計

A地点の間隙水圧計はK社製のひずみゲージ式(BP型)間隙水圧計を採用した。間隙水圧計の設置はφ66mmのボーリングを所定深度まで削孔し、最下端部の先端から許容圧力の範囲内で計器を未削孔部分の地山に挿入した。

これの測定は静ひずみ測定器(SM-60D)を使用した。

表-1 層別沈下計・間隙水圧計・井戸スクリーンの設置表

名称	層別沈下計				間隙水圧計			地下水位計		
	記号	深度 $m \sim m$	層厚 (m)	地質	記号	深度 m	地質	記号	スクリーン 深度 $m \sim m$	地質
A 地 点	TS6	0.0~4.0	4.0	F	TP1	4.0	F	TW1	0.0~3.8	F
	TS5	4.0~5.8	1.8	AC ₁	TP2	6.8	AP	TW2	13.9~15.2	BAG
	TS4	5.8~7.9	2.1	AP	TP2'	6.4	AP	TW3	16.8~18.4	DC
	TS3	7.9~13.9	6.0	AC ₂	TP3	10.0	AC ₂			
	TS2	13.9~15.2	1.3	BAG	TP3'	11.1	AC ₂			
	TS1	15.2~18.4	3.2	DC	TP4	15.7	DC			
B 地 点	OS6	0.0~9.0	9.0	F	OP1	13.0	AC ₂	OW1	0.0~5.5	
	OS5	9.0~14.0	5.0	AC ₂	OP2	19.0	AC ₂	OW2	40.8~43.6	
	OS4	14.0~18.0	4.0	AC ₂	OP3	25.0	AC ₂			
	OS3	18.0~22.0	4.0	AC ₂	OP4	30.8	NC			
	OS2	22.0~28.0	6.0	AC ₂						
	OS1	28.0~34.0	6.0	NC						
C 地 点	SS7	0.0~5.6	5.6	F	SP1	7.3	AP	SW1	0.0~5.0	
	SS6	5.6~8.8	3.2	AP	SP2	10.8	AC ₂	SW2	31.0~36.0	
	SS5	8.8~11.6	2.8	AC ₂	SP3	14.8	AC ₂			
	SS4	11.6~17.6	6.0	AC ₂	SP4	19.0	AC ₂			
	SS3	17.6~21.1	3.5	AC ₂	SP5	22.3	AC ₂			
	SS2	21.1~23.7	2.6	AC ₂						
	SS1	23.7~29.8	6.1	N						

B・C地点はO社製の半導体圧カトランスジューサ式(MODEL-4502)を採用し、表-3の深度にボーリング削孔し、許容圧力内で計器を挿入した。

計測はデジタル指示計(MODEL-4919A)で直読した。

なお、A地点においては1985年~1986年にかけて深度6.8mと13.9mの2本の間隙水圧が不良となったため、新たに半導体圧カトランスジューサ式の計器を設置し、調査を継続した。

4-3 層別沈下計

A地点の層別沈下計は二重構造の井戸を表-3の深度に合計6本設置し、それぞれの内管を沈下棒としてその頭部を測量し、地表面沈下との差分からそれぞれの沈下を求めるものとした。また、これらの測点は毎年実施されている精密水準測量でも測定し、その精度を高めるものとした。

B, C地点はT社製のワイヤ式層別沈下計(WFB型)を採用した。この構造は一孔多点式で直径86mmのボーリング孔内の任意の深度に水圧式アンカーを固定し、ここから地上に測定ワイヤー(直径5mmのシリコンマンガ線に直径9.5mmのケーシングチューブをかぶせてある)を立ち上げ、地表部をコンクリートで固定してワイヤー、基準点を取り付け、これとアンカー間の相対変位量を直接ダイヤルデプスゲージで測るものである。また、ワイヤー基準点はA地点と同様に精密水準測量で測定し、これより地盤全体の総沈下量を求めるものとした。

5. 調査結果及び考察

5-1 地下水位

地下水位の計測結果は図-5に示す。A地点における1980年当初(測定開始)の水位は全体的に低下している。近くの建設工事でBAG層から多量の地下水が排

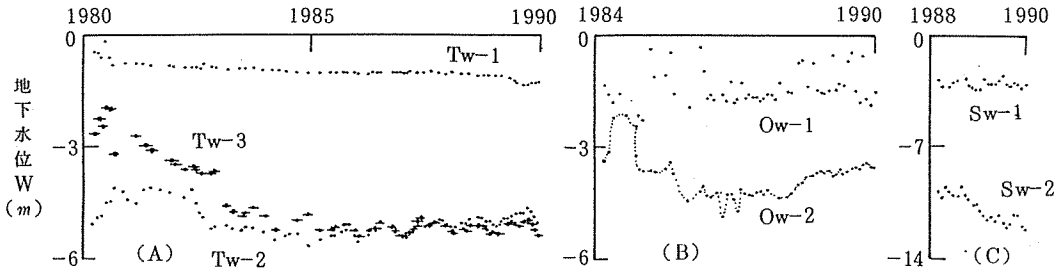


図-5 地下水位変動図

除されており、水位がもっとも低下していた。工事完了とともにBAG層とD_s層の水位は上昇するが、D_sの水位が再び低下し始め、引き続いて1984年頃からBAG層の水位も低下し始め、両者は同じ水位になっている。このD_s層の水位が低下した理由は定かではないが、当時の戸塚駅周辺は開発が続けられており、地下掘削が盛んに行なわれていたため、総体的には多量の地下水排除がなされたものと考えられる。その後、地下水位の上昇は現在まで認められていない。

B地点におけるBAG層の水位は1984年にはGLから-3.2mであったが、間もなく上昇して再び低下し始め、1986~1988年には-4.3~-6.5mまで低下し、その後は徐々に上昇している。当地点周辺では1987年の後半から高層建築の基礎工事で多量の地下水がBR層から揚水されたため、約800m離れた井戸のBAG層の水位が低下し始めた。そのため、適正な揚水量を抑えるなどの指導によって大幅な水位低下は未然に防止され、地盤沈下が抑止された。一時的に水位が低下した期間は軟弱地盤の深い地層の間隙水圧が減少し始め、それに伴って地層の沈下速度も増大したが、水位上昇と共に間隙水圧は現状まで増加し、沈下も水位低下以前の速度に変ってきた。表層の水位はGLから-0.2~-2.0mの間で変動しており、降雨時には一時的に上昇するが再び低下している。この原因は当地点に隣接する地下構造物の漏水が考えられており、当分この状態が続くものと思われる。

C地点におけるBRS層の水位は1988年には、GLから-9.8mであったものが徐々に低下し、1990年頃には-12.1mまで低下している。BRS層から大量に地下水を揚水しているのは主に事業用の井戸であるが、当地点周辺は1986年頃から現在まで大規模な建築工事が盛んに進められており、基礎工事等に伴って排除される地下水も水位低下の一因となっているものと思われる。

また、表層の水位もGLから-2.7~-3.3mと他のA、B地点の水位より低下が大きく、これも前者と同様の原因があるものと考えられる。

5-2 間隙水圧

間隙水圧の測定結果は図-6に示す。A地点における1980~1985年の間隙水圧はD_c層(TP₄)で増減の変動がみられ、AP層(TP₂)が当初の値と比べて若干増加している。1985~1990年ではD_c層が若干増加傾向にある。その他の地層の間隙水圧は変動が少ない。B地点においてはAC₂層(OP₂)の間隙水圧が1986年11月~1989年9月間に約0.25 kgf/cm²増加している。またOP₄とOP₃の1987年6月頃にみられる若干の減少は前述した建築基礎工事によるBR₁層からの地下水揚水でなされた時のものである。

C地点においてはN_c層の上に堆積されているAC₂層(GL-2.2.3m)の間隙水圧が当初から比べて約0.10 kgf/cm²減少している。その他は若干の変動はみられるものの一定の値である。

5-3 層別沈下

A、B、C地点における層別沈下測定結果を図-7に示す。A地点のTS₁~TS₆の沈下曲線は各々沈下の特徴が現われている。洪積層から下の地盤では沈下と隆起の現象がみられるが全体的には沈下の方が大きく、地盤沈下の総沈下量のうちの約25.6%を占め、残りの74.4%が軟弱地盤の沈下となっている。層別沈下を百分率で見るとBAG層が15.5%、AC₂層が31.3%、AP層が12.0%、AC₁層が5.6%、F+AC₁層が10.0%となる。

B地点のOS₁~OS₆層は全て直線的な傾向で沈下しており、一定の速度で進んでいる。また、BR層は若干隆起傾向を示している。このことから、当地盤は軟弱地盤

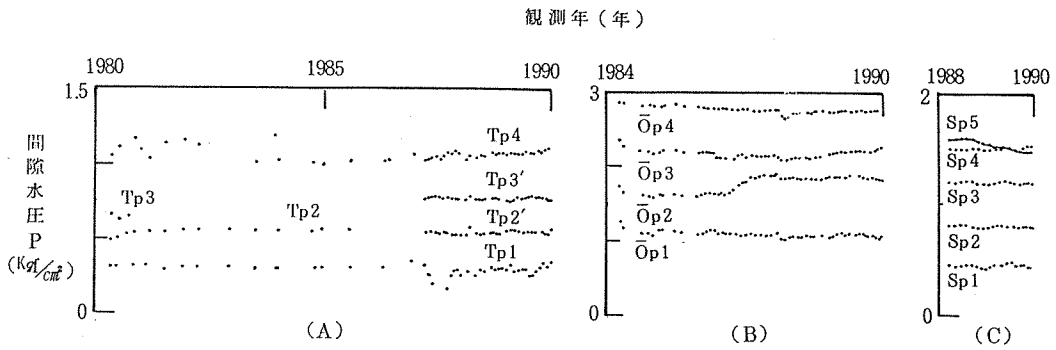


図-6 間隙水圧変動図

-6-

の沈下が100%を占め、基盤層の沈下はみうけられない。層別沈下を各々百分率で示すと、NC層が3.1%、AC₂層が79.1% ($\bar{OS}_2 = 25.3\%$, $\bar{OS}_3 = 21.1\%$, $\bar{OS}_4 = 20.1\%$, $\bar{OS}_5 = 12.6\%$), F+AC₁層が16.8%である。

C地点のSS₁~SS₇の沈下は全体的に速度が増しており、急激な沈下が予想される。これはBR層の地下水水位低下とAC₂層の間隙水圧減少からも予想されており、地盤沈下対策を早急に行う必要がある。

当地点の沈下割合は総沈下量の78.6%が軟弱地盤であり、残りの21.4%がその他の基盤沈下である。

層別沈下を百分率でみると、NC層が2.7%、AC₂層が70.7% (SS₂ = 8.6%, SS₄ = 28.4%, SS₅ = 3.1%) AP層が4.2%、F層が1.0%となっている。

5-4 単位層別当りの沈下速度

図-8はA, B, C地点の層別沈下を層厚1m当りに換算して1年間に何mm沈下したか(層別単位の沈下速度 $\delta v = \text{mm}/\text{m}\cdot\text{年}$ と呼ぶ)を深度別に比較したものである。

A地点の δv はBAG層が他より大きく現われている。これに対し、B, C地点では層中央付近のAC₂層が他より大きく現われ、NC層はかなり小さい。これを間隙水圧で検討するとA, B, Cのいずれかの地点でも有効増加応力の発生付近の沈下が大きく現われている。

以上のことから、今後沈下を予測する場合、少なくとも上中下の3層に分割を行い、解析することが実測値に近づくものと考ええる。

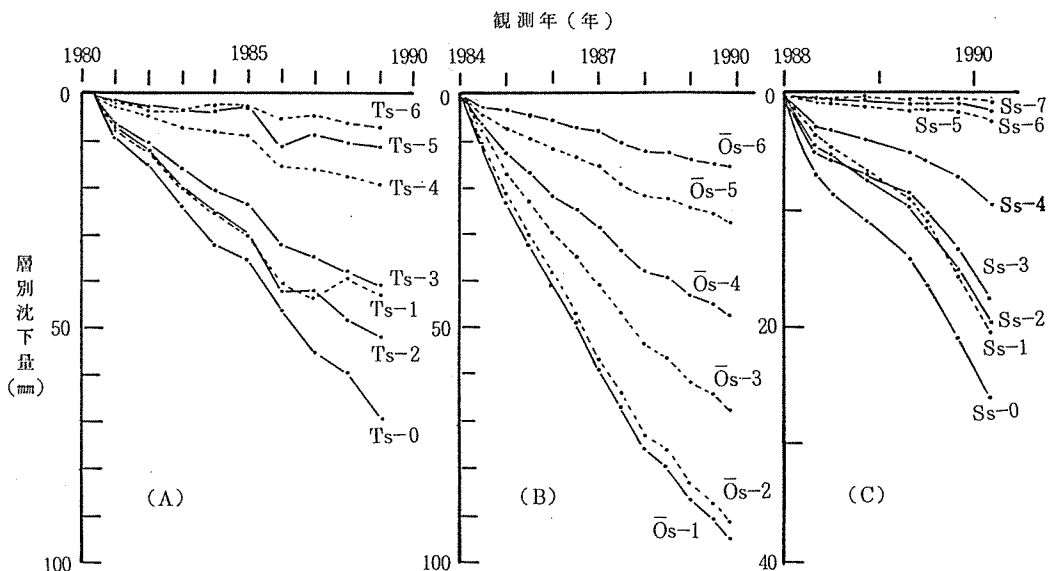


図-7 層別沈下経年変化図

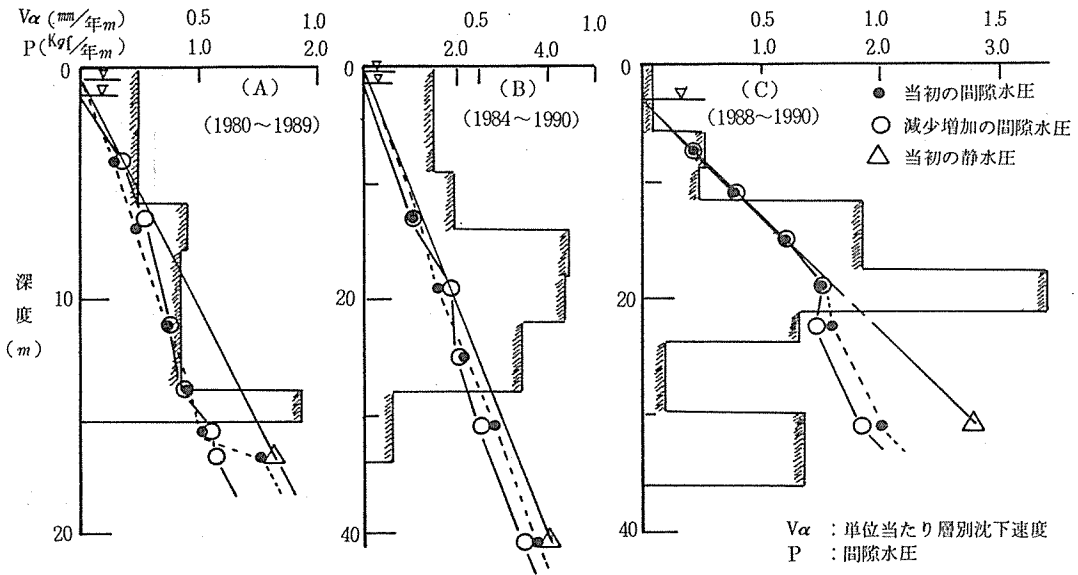


図-8 単位当たり層別沈下速度図

6. ま と め

3地点の層別沈下調査において各々の地層の応力と沈下量を検討した結果、次のようなことがわかった。

- 1) 軟弱地盤の沈下は均等に沈下しておらず、各々の地層によって沈下量が各々異なっている。
- 2) 沈下量は層中央付近で大きく、上下の地層において小さい。前者は海成堆積物、後者は陸成堆積物に区分されている。
- 3) したがって軟弱地盤の沈下を予測する場合は地層を少なくとも3分割にして解析する必要がある。
- 4) 軟弱地盤基底のシルトまじり砂礫層は予想以上に沈下量が大きい。
- 5) 洪積地盤は地下水位の低下で沈下し、上昇で隆起している。
- 6) 軟弱地盤の基盤砂層及び基底砂礫層の地下水位が変動すれば上位の粘性土層の間隙水圧も変動している。

この場合、軟弱地盤の最下位の粘性土層の間隙水圧がもっとも変動幅が大きい。

7) 地盤沈下の総量を軟弱地盤と基盤の沈下量に分類し、これを百分率で表わすと前者が74.4～78.6、後者が25.6～21.4%である。すなわち、前者と後者の比率は約7.5：2.5となる。

参考文献

- 1) 横浜市公害研究所：横浜市軟弱地盤層調査報告書—軟弱地盤構造と地盤沈下特性—（公害研資料 No 78, 83, 84（1988・3））
- 2) 杉本・梅原：軟弱地盤の沈下に関する調査研究（第1報）—戸塚地域内の地盤沈下、間隙水圧に関する調査—横浜市公害研究所報 第10号 p165～178（1985）
- 3) 杉本・梅原：横浜の地盤沈下地帯における層別沈下と間隙水圧の測定、第25回土質工学研究発表会、p 257～258 平成2年6月
- 4) 横浜市公害対策局：横浜市水準測量成果表（1959～1989）

横浜の地下水に関する調査研究(1)

—地下水位の調査結果による地下水面の解析—

杉本 実*, 梅原 順造*

要 旨

地盤沈下防止対策の一つとして進めている地下水調査は1974年頃から始められ、市域全体の地下水位や水質等を把握し、その後の地下水の動向を調査研究している。

本論は1974年と1981年の地下水調査を基に、1988～1989年に実施したデータをとりまとめ、市域全体の地下水位を検討した。その結果、①地下水面の上昇は北西内陸部が顕著であった。②地盤沈下地帯では0 m以下に低下していた地下水位も大幅に上昇している。③一部の低地や台地では0 m以下に低下した地下水位がある。等の知見が得られた。

1. はじめに

地下水の適正利用は地盤沈下の防止を図るばかりでなく、地下水汚染(ここでは有機塩素化合物汚染を言うが、他に塩水化、重金属汚染等も含めて呼ぶ場合もある)を未然に防止する上でも重要な課題である。

地盤沈下現象や地下水汚染等は多様な原因と地盤構造に支配されており、単純な現象で割り出すことはできないため、「地盤環境分野」の一つ(地下公害または地盤環境破壊)として位置付け、その対策を講じる必要がある。

著者らは地盤環境調査を、①地盤地質(軟弱地盤・帯水層構造、土質・水理・化学的性質等)と、②地下水環境(化石水または古水の化学物質及び地下水位変動等)に分け、①は既存ボーリング資料、露頭地質調査、ボーリング調査等、②では地下水の水位・揚水量・年代・水質分析等の調査研究を進めている。

本論は②の調査のうち、既存資料と地下水調査資料から横浜市域に分布する帯水層を検討し、地下水の動

向を地下水面図の作成によって検討した結果を報告する。

2. 帯水層地盤の概要

地下水は主に砂礫層が厚く堆積されているところによく賦存しているが、本市域においては相模川によって形成された境川流域の地下と、多摩川によって形成された鶴見川下流域地下の一部に比較的大規模な帯水層がある。それ以外では第三紀後期鮮新世から第四紀前期更新世にかけての上総層群の砂岩層(半固結砂、固結砂)が有効な帯水層とされ、本市の深井戸はすべてこの帯水層から揚水されている。また、上総層群の上位には第四紀中・後期更新世(洪積世)の相模層群が堆積し、小規模な礫層と砂層が市域全体に不連続に分布し、浅井戸等によって揚水されている。^{2)~0)}

本市域の地下に分布する帯水層は以上のような地層から構成されているため、帯水層を図1の模式図に示すように第一帯水層群～第三帯水層群までのグループ

Studies on Ground water of Yokohama(1)

Investigation of Fluctuation Characteristics of Groundwater Level

*Minoru Sugimoto, Junzou Umehara, 横浜市公害研究所地盤沈下部門

に分類し、各々の水理特性を検討している。また、地表面から10m以内にある不圧地下水を含む地層は特に帯水層といわず表層の地下水と呼ぶことにする。

第一帯水層群は七号同等地層基底の砂礫層（BG）から上位に堆積される砂・礫層を呼び、完新世に堆積された地層と丘陵・台地に分布する後期更新世の段丘〔洪積層（上）〕の堆積物を呼ぶ。

第二帯水層群は相模層群の砂・礫層〔洪積層（中）〕を呼び、第三帯水層群は上総層群の砂・礫層〔洪積層（下）〕を呼んでいる。これら帯水層は連続的な不透水層（粘土層等）によって区分されたものではない。各地層群における地層区分は、小さな不整合や整合においても地盤が区分されていないため、地下の地層群を明確に区分することは困難である。そのため深層部のボーリング資料等によっておおよその地層区分を行っている。

第一帯水層群はそれぞれの砂・礫の帯水層単元を総称したものであり、第二・第三帯水層群も前者と同様である。

第一帯水層群の地下水は丘陵・台地部の一部に分布している砂・礫では不圧地下水（自由地下水）、沖積

低地の下部では被圧地下水となっている。

第二帯水層群の地下水は沖積面より下位の礫、砂を伴う地層では被圧地下水となっている。

第三帯水層群の地下水は深層部に賦存されているため、被圧地下水となっている。

地下水の主なかん養地層はおし沼砂礫層、武蔵野礫層、下末吉層（砂）、屏風ガ浦層（砂及び礫）、長沼層（砂及び礫）、小柴層（砂）、浦郷層（砂及び礫）、稲城層（砂）、生田層（砂）等で自然地形の保存のよい丘陵・台地・山陵地帯に分布している。

3. 地下水位調査の概要

地下水位調査は地盤沈下観測所の井戸、層別沈下等測定用の井戸、事業用の井戸を対象にした。

調査位置は図2に示す。

地盤沈下観測所の井戸は公害対策局水質課が地下水位を測定する目的で設置した井戸である。

層別沈下等測定用の井戸は当研究所が軟弱地盤の層別沈下を調査するため設置した井戸と、帯水層の構造を調査したボーリング孔に井戸を設置し、長期的な水位変動と水質を調査しているものである。これらの井

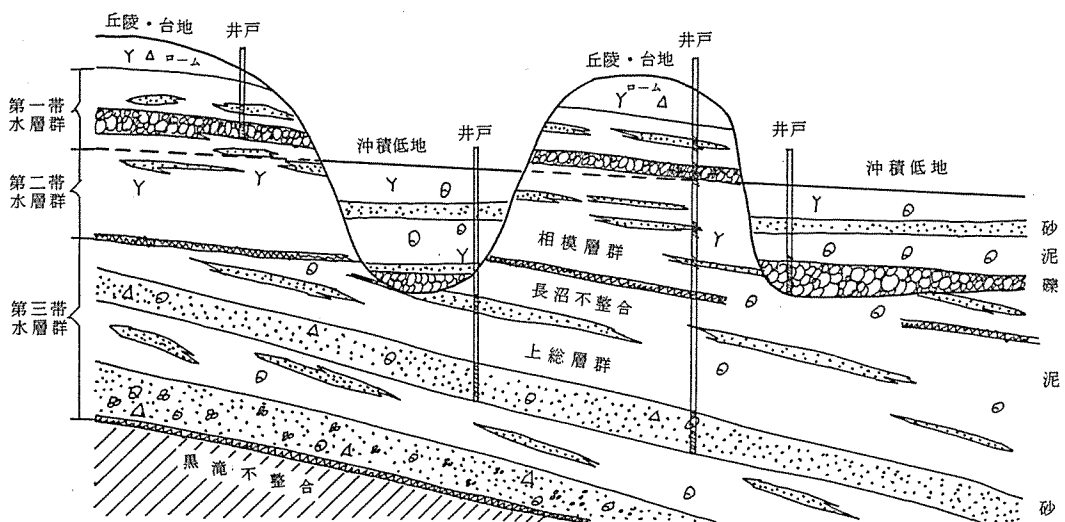


図1 帯水層群の模式図

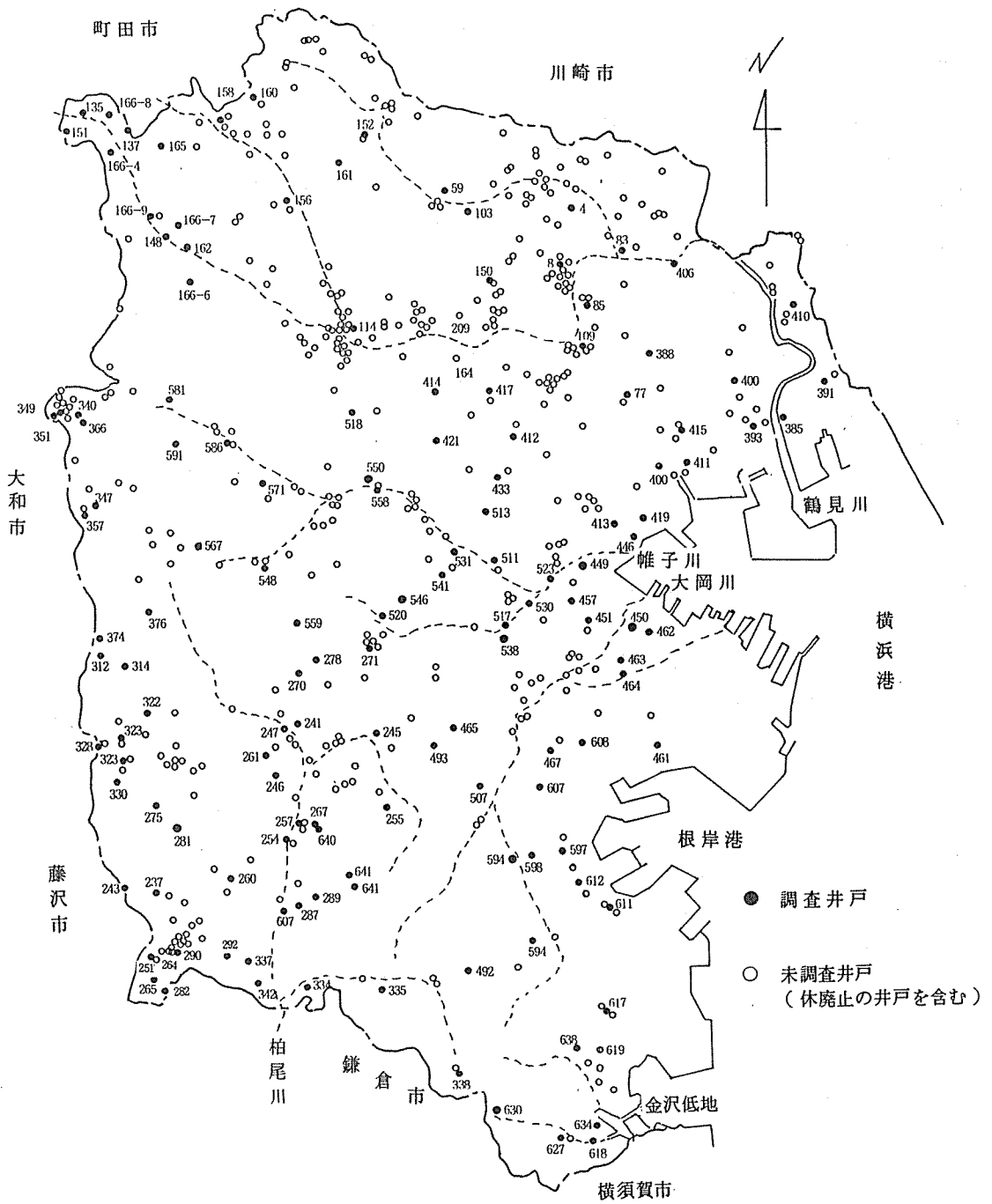


図2 調査位置図

戸はいずれも帯水層の深度(スクリーンの位置)が明確なものばかりである。

これに対し、事業用の井戸はスクリーンの位置が不明確であり、帯水層単元別の水位測定には不向きである。

しかし、本市が調査している井戸だけでは市域全体の地下水面を把握できないため、事業用の井戸で柱状図や電気検層図を参考できるものはこの井戸の水位も採用するものとした。

地盤沈下観測所の地下水位測定はアナログ方式とデジタル方式による自動記録を行っている。

層別沈下等測定の地下水位はデジタル式自動記録と月一回の頻度で手動測定を行っている。

事業用の地下水位測定については1988~1989年の冬季に動水位と静水位を手動で測定した。

以上の結果を基にして、市域全体の地下水面図を作

成し、1974年と1981年の地下水面から現在における地下水の動向を検討した。

なお、本市の観測井戸における地質柱状図は図3-1、図3-2に、井戸の構造等は表1に示す。

4. 調査結果及び考察

地下水位の変動要因には、人為的なものと自然現象に起因するものとに分けられているが、本市の地下水位変動に関係の深いものは、①井戸等からの揚水、②地下構造物設置に伴う地下水排除、③降水による地下水かん養、④気圧変化、⑤潮汐の影響等が考えられる。①~②は人為的なもの、③~⑤は自然的なものであり、地下水位の変動はこの両者が併合された結果現われたものといえる。

高橋らは工事用井戸で測定した被圧地下水位の変動データを詳しく解析し、気圧効率を58.2~90.3%と

帯水層別	番号	井戸名称	所在地	深度(m)	種別	口径(mm)	スクリーンの位置(m)	管頭標高(m)	観測開始年月
第一帯水層群	1	市場(観)	鶴見区元宮1丁目(市場小学校)	66	単管	200	34.9~39.6	T-P1.4691	昭和35.6
	2	横浜公園(〃)	中区(横浜公園)	57	〃	〃	〃	2.8340	36.9
	3	佐江戸(〃)	緑区佐江戸町(松下通信工業k,k)	15	〃	〃	8.5~9.5	8.7997	44.12
	4	岡野公園(〃)	西区岡野二丁目(岡野公園)	32	〃	〃	25.8~26.8	2.1112	45.3
	5	新羽公園(〃)	港北区新羽町(新羽公園)	40	〃	〃	30.0~36.0	4.2540	46.9
	6	新横浜駅前公園(〃)	港北区新横浜三丁目(駅前公園東端)	25	〃	〃	22.0~25.0	7.9716	53.6
	7	戸塚小学校№3(井)	戸塚区戸塚町132(戸塚小学校)	15	二重管	外100 内60.5	13.9~14.4	12.090	55.4
	8	矢部団地(観)	戸塚区矢部町(矢部団地)	10	単管	150	7.5~10.0	13.5063	57.4
	9	東戸塚小学校(〃)	戸塚区戸塚町(東戸塚小学校)	15	〃	〃	12.3~14.8	13.6062	〃
	10	上倉田団地(〃)	戸塚区上倉田町(上倉田団地)	15	〃	〃	11.0~15.0	11.7178	〃
	11	大通り公園№1(井)	中区大通り公園(水の広場)	50	二重管	外114.3 内60.5	40.8~43.5	1.6600	58.2
	12	大通り公園№2(〃)	中区大通り公園(弥生町二丁目)	35	〃	〃	32.3~34.3	2.0700	〃
	13	中山・緑下水(〃)	緑区佐江戸町25(緑下水処理場)	16	単管	60.5	13.3~15.8	13.5100	59.4
	14	八景小学校(観)	金沢区泥亀町(八景小学校)	37	〃	150	20.5~31.5	2.4254	60.12
第二帯水層群	1	緑(観)	緑区佐江戸町(緑下水処理場)	120	単管	150	43.0~48.5 65.0~87.0 98.0~103.5	11.6025	53.4
	2	戸塚小学校№1(井)	戸塚区戸塚町132(戸塚小学校)	18	〃	60.5	16.8~17.9	12.1700	55.4
	3	二俣川・左近山(〃)	旭区左近山(左近山団地)	110	〃	〃	43.0~54.0	65.3000	57.4
第三帯水層群	1	新羽公園(観)	港北区新羽町(新羽公園)	80	単管	100	61.0~74.7	4.2625	46.9
	2	秋葉町(〃)	戸塚区秋葉町	150	二重管	175	118.0~123.0	18.3336	50.8
	3	新横浜駅前公園(〃)	港北区新横浜三丁目(駅前公園東端)	60	単管	200	50.8~56.8	7.9873	53.6
	4	〃(〃)	港北区新横浜三丁目(駅前公園東端)	117	二重管	300	95.5~106.5	7.8990	〃
	5	戸塚・上倉田(井)	戸塚区上倉田町2-395(上倉田団地)	150	単管	60.5	51.7~78.7	11.7000	55.4
	6	中山・緑下水(〃)	緑区佐江戸町25(緑下水処理場)	130	〃	〃	66.3~90.2	13.5800	59.4
	7	瀬谷・大門(〃)	瀬谷区本郷3-61-4(大門第一公園)	160	〃	〃	142.0~155.6	50.2500	60.12

表-1 観測井一覽表

報告し、D. K. Toddの報告した20～75%とは多少異なっている。

また、本論で求められた井戸の気圧効率は69～78%であった。これらの気圧効率の違いは井戸の種類、施工方法（スクリーンの上下で完全な防水が行われていない場合）等によって異なるものと考えられるため、事業用井戸のように井戸構造が明確でないものまで、被圧地下水位変動の気圧補正はできないため、本論では気圧補正は考慮しないことにした。

4-1 第一帯水層群の地下水位

第一帯水層群の地下水位変動図を図4-1～図4-3に示す。

第一帯水層群は沖積層基底礫が主体のため、埋没谷の標高差によって標高水位（T・P水位）が著しく違ってくる。その差はT・P11～-24mの範囲になり、それぞれの地下水位の変動幅も大きい。すなわち標高の高い場所では1～3mであるのに対し、低い場所では2～25mのものもある。

水位変動の特徴は周期的に低下・上昇をくり返すものと一時期に大きく低下し、その後徐々に上昇しているものとの二つのタイプに分類される。

本市における地盤沈下が沖積低地に著しく発生している理由は、前述した第一帯水層群の沖積基底砂礫層の地下水位が一時期に大きく低下した過程において圧密が進むためと考えられている。

4-2 第二帯水層群の地下水位

第二帯水層群の地下水位変動図を図5に示す。

第二帯水層群は主に相模層群の砂・礫層から形成されているため、丘陵台地のローム層下位及び沖積層下位の砂層に賦存する地下水がこれに当たる。

地下水位はT・P57～3mの範囲にあり、標高の高い場所では2～3m、低い場所では3～4mの変動幅がみられる。

水位変動の特徴は第一帯水層群と同様の傾向である。

4-3 第三帯水層群の地下水位

第三帯水層群の地下水位変動図を図6-1、図6-2に示す。

第三帯水層群は上総層群の固結砂層が主体のため、本市の南部地域山陵と北西内陸部丘陵が主なかん養地となり、第三帯水層群が形成されている。

地下水位はT・P45～-16mの範囲にあり、標高の高い場所では1m前後、低い場所では4～16mの変動

幅があり、低い場所の地下水位が大きく変動していることがわかる。

水位変動の特徴は第一、第二帯水層群とほぼ同じ傾向を示すが、深部（約100～150m）の帯水層の地下水位は変動幅が少なく、1m以下である。

4-4 第二、第三帯水層群の地下水面

図7は1974年に測定した井戸の地下水面図である。T・P0m以下の水位は鶴見川低地上流部にまで達しており、佐江戸町付近はT・P-20mの所もみられる。また、網島から下流ではT・P-40mのところもあり、T・P0m以下の地帯が予想をはるかに越えて広がっている様子がわかる。

地盤沈下の累計が最大となっている帷子川低地の横浜駅周辺の地下水位はT・P-20mまで低下し、T・P0m以下の範囲は相模鉄道線の和田町駅付近、JR東海道本線の保土ヶ谷駅、J・R根岸線の石川町駅を結ぶ付近にまで広がっている。

柏尾川低地ではT・P-10m地帯が戸塚区上倉田町付近まで広がっている。

図8は1981年に測定した井戸の地下水面図である。T・P0m以下の地下水位は鶴見川低地では第三京浜道路付近まで後退し、分布面積も半減している。

帷子川、柏尾川、金沢・根岸の各低地に分布する地下水面も前者と同様に減少しており、一部の地域に分布するのみである。

一方、T・P10m以上の地下水位は鶴見川低地の緑区川和町から鶴見区駒岡町付近にまで広がってきている。T・P60m以上の地下水位も前者と同様、本市の北西地域から大きく張り出してきており、1981年頃の地下水面と比較すると地下水位は全体的に上昇してきているように思われる。

図9は1989年に測定した地下水面図である。

T・P0m以下の地下水位は鶴見川低地では局部的に分布し、帷子川、大岡川、金沢・根岸の各低地では1981年当時とさほど変化していないが、柏尾川低地の戸塚区金井町、同区東俣野町、泉区和泉町付近等の一部では新たにT・P0m以下の水位がみられるところもある。

T・P10m、30m、60mの地下水面を1974年頃と比べると地下水位は本市の北西内陸部と南部地域から大きく張り出してきている。

また、金沢・根岸湾地帯ではJ・R新杉田駅付近でT・P-20mの所もみられる。

一方、T・P10m以上の地下水位は、鶴見川低地の

観測年(西暦年)

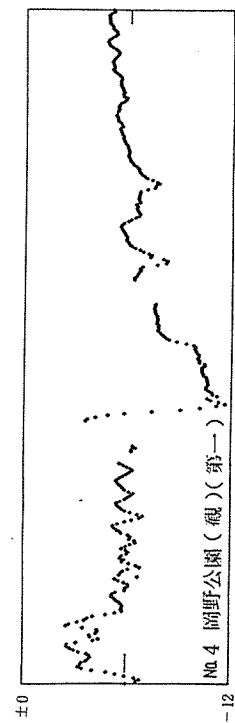
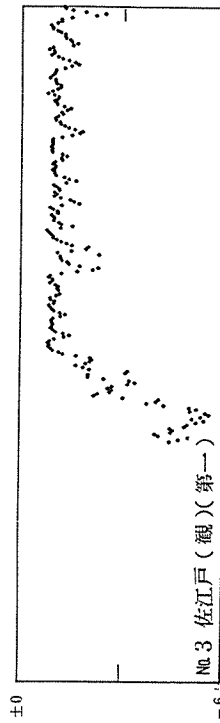
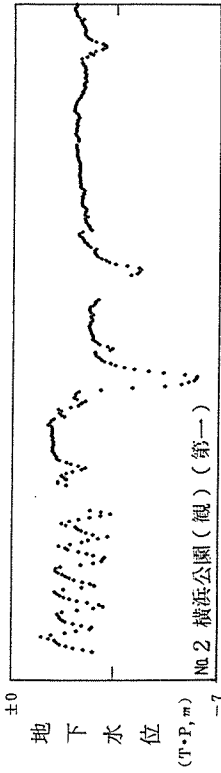
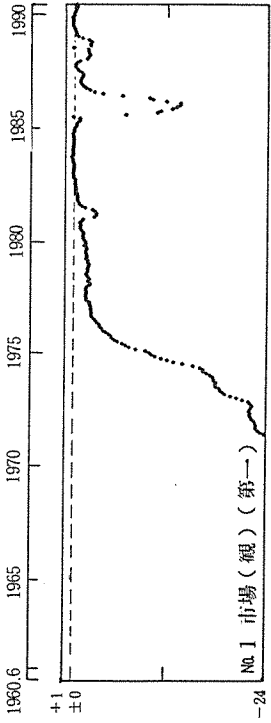


図 4-1 第一帯水層群の地下水水位変動図

観測年(西暦年)

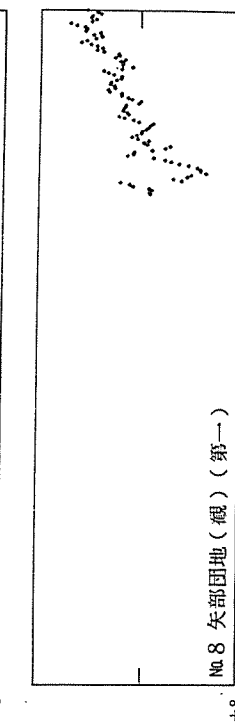
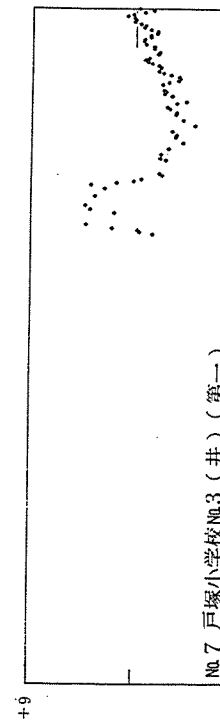
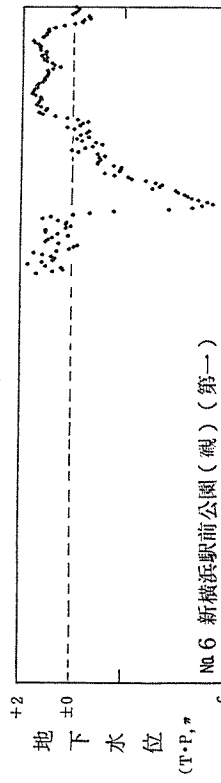
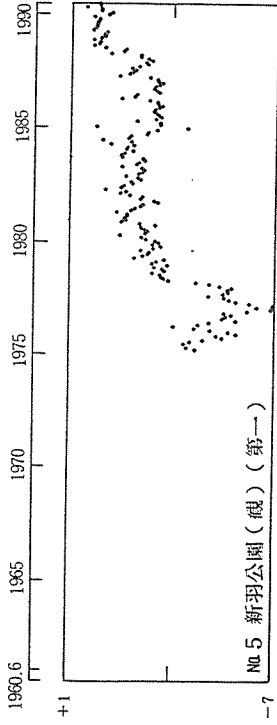


図 4-2 第一帯水層群の地下水水位変動図

観測年（西暦年）

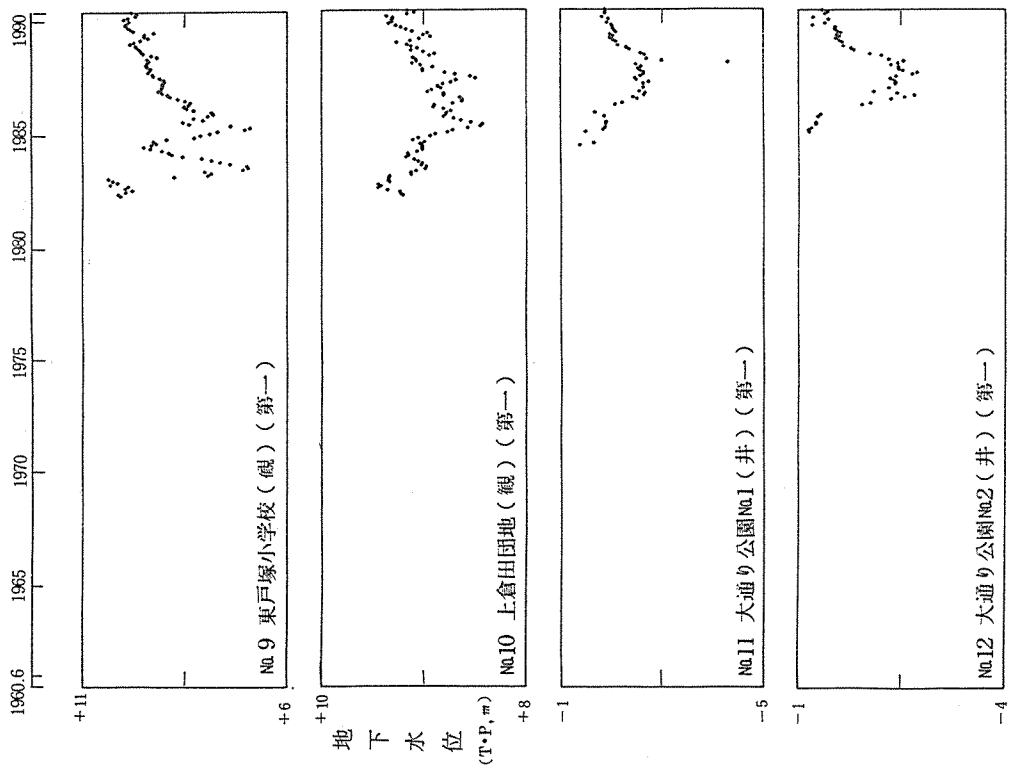


図4—3 第一帯水層群の地下水位変動図

観測年（西暦年）

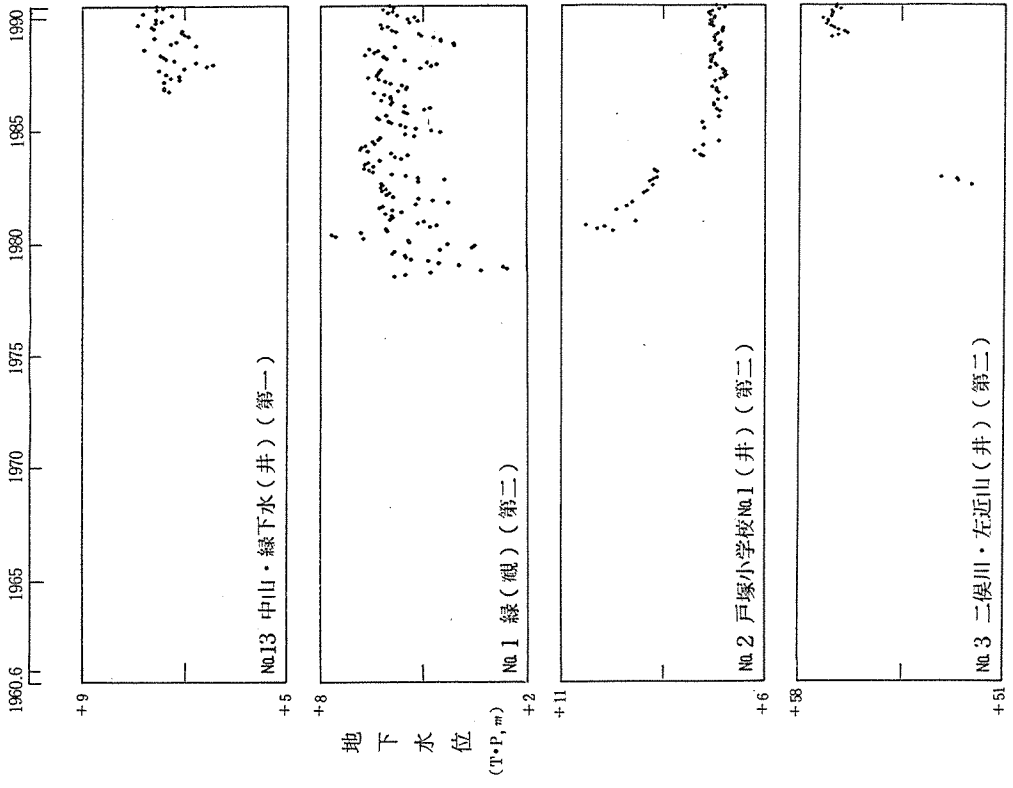


図5 第二帯水層群の地下水位変動図

観測年 (西暦年)

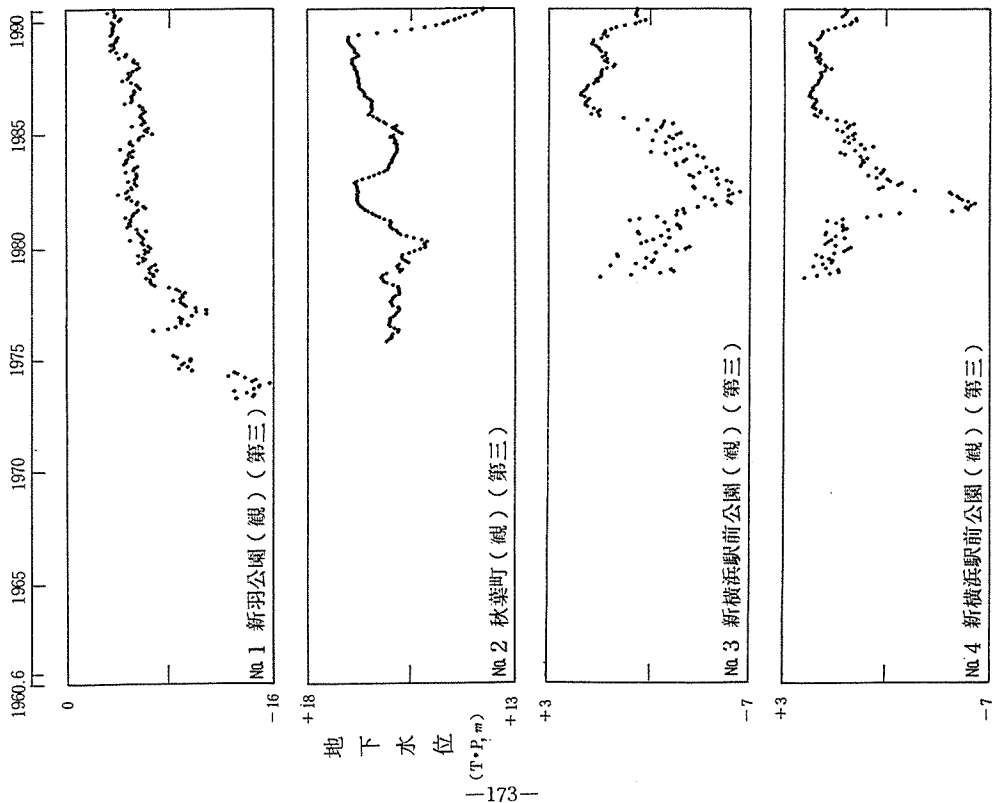


図 6-1 第三帯水層群の地下水位変動図

観測年 (西暦年)

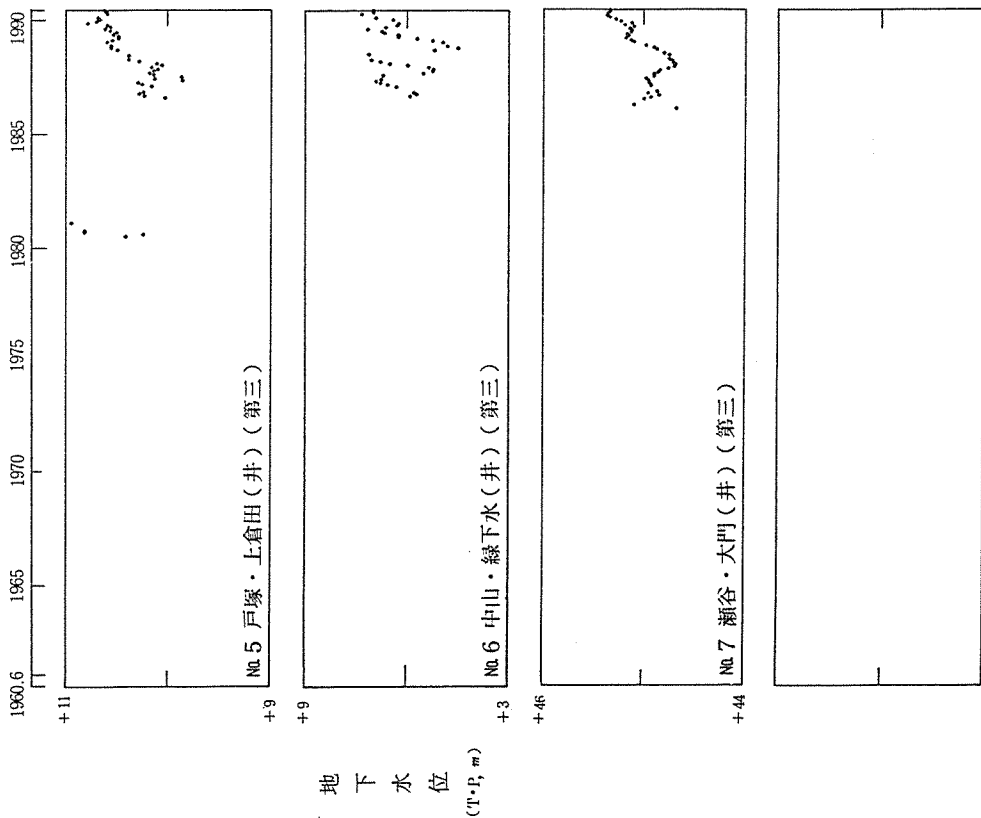


図 6-2 第三帯水層群の地下水位変動図

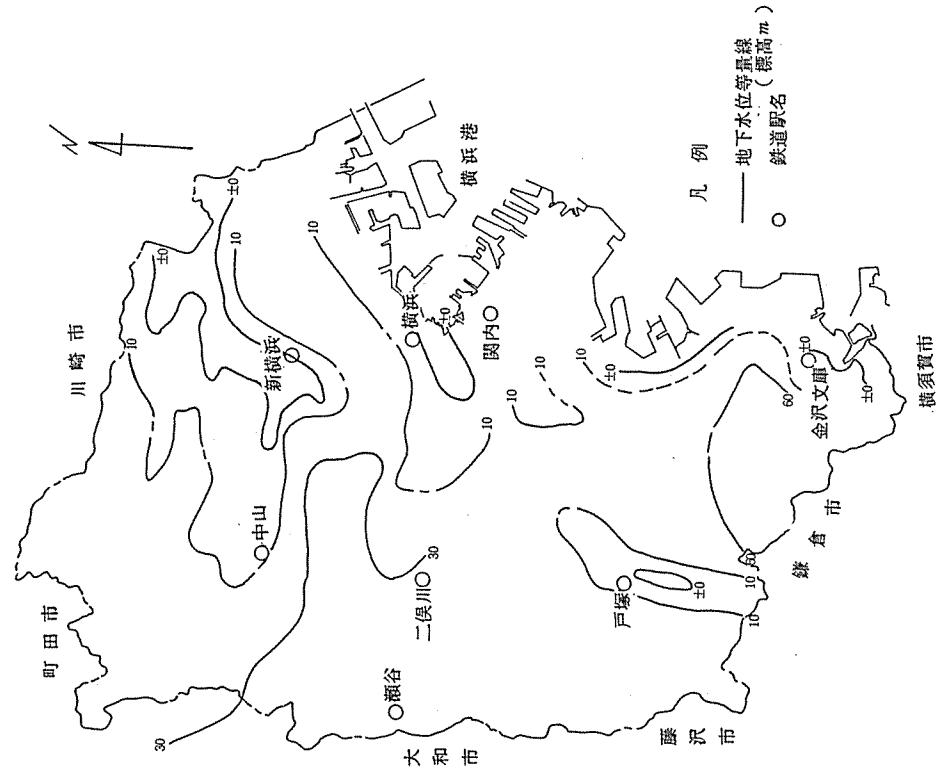


図 7 1974年頃の地下水面図

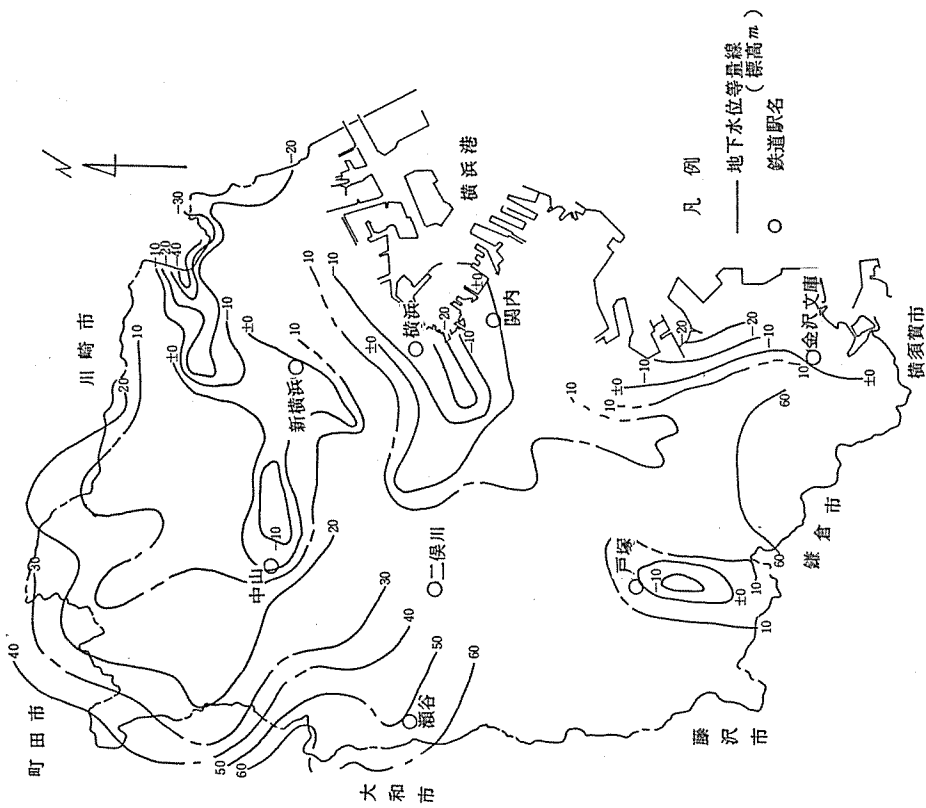


図 8 1981年頃の地下水面図

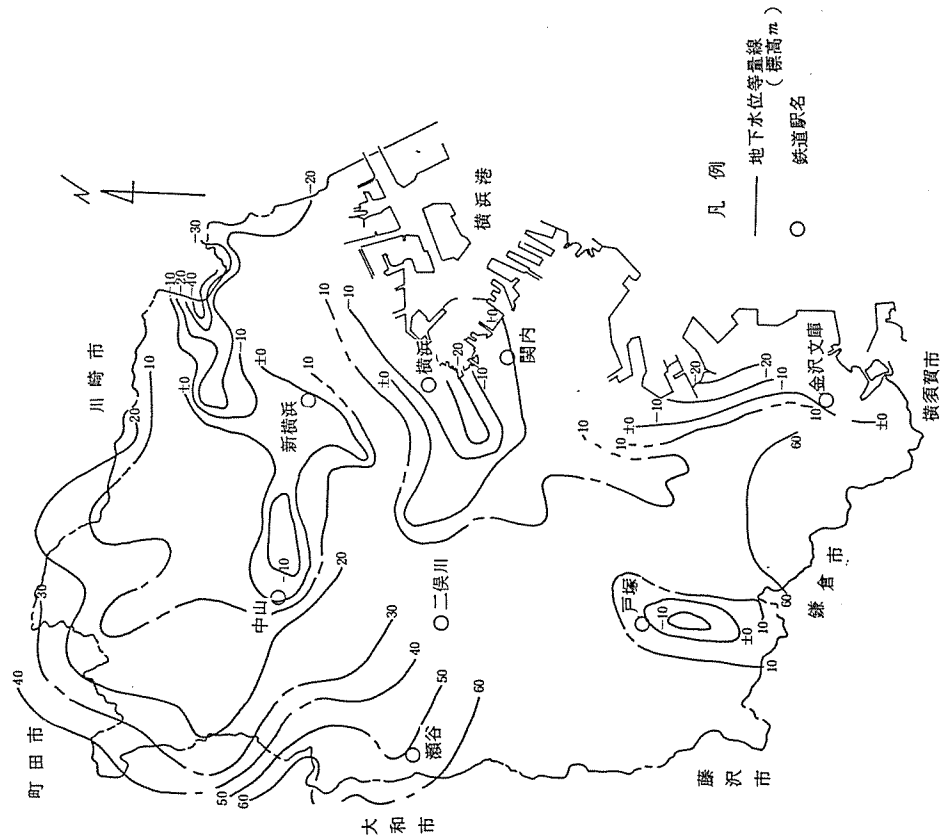


図9 1989年頃の地下水図

緑区鉄町付近，神奈川区片倉町付近にみられ，帷子川，大岡川低地では保土ヶ谷区上星川町付近から港南区上大岡付近にかけて分布している。

柏尾川低地では上流の戸塚区秋葉町付近から河川を中心に細長く分布している。

T・P30m以上の地下水位は本市の北西内陸部に当たる緑区元石川町及び奈良町から東京都町田市にかけて分布し，T・P60m以上の地下水面は瀬谷区目黒町と宮沢町の一部と港南区，金沢区の山陵地帯に分布している。

以上のことから考えられることは，第二・第三帯水層群の地下水位は全体的に上昇してきていると考えられる。

5. まとめ

既存資料と地下水調査結果から横浜市域に分布する地下水面図を作成し，本市における長期的な地下水の動向を検討した結果，次のような知見が得られた。

(1) 地下水が賦存される帯水層は第一・第二・第三帯水層群に分類されているが，これらを合わせて検討した地下水位は1974年頃から徐々に上昇し，本市の北

西内陸部と南部地域が顕著である。

(2) 沖積低地の地下水位は全体的に大きく上昇している。

(3) 本市の西部地域から南西内陸部の台地にはT・P0m以下の地下水位が新たに発生しているところもみうけられる。

文 献

- 1) 横浜市公害研究所：10年のあゆみ横浜市公害研究所設立10周年記念誌，公害研資料No76，90～115，171～177，1987.3
- 2) 横浜市公害研究所：帯水層々序確定のための地質調査，公害研資料No21，1～32，1981.3
- 3) 三梨・菊地隆男：横浜地域の地質，地域地質研究報告（5万分の1図幅），地質調査所，1～101，1982.
- 4) 岡重文・菊地隆男・桂島茂：東京西南部地域の地質，地域地質研究報告（5万分の1図幅），地質調査所，1～148，1984.
- 5) 横浜市公害研究所：横浜市深層地下水調査中間報告書，公害研資料No37，1～44，1982.

6) 横浜市公害対策局：横浜市地下水総合調査報告書，
公害資料No.56， 1～100， 1975.3

7) 横浜市公害対策局：昭和48年度横浜市地下水総合
調査報告書資料， 1973.

8) 横浜市公害対策局：昭和49年度横浜市地下水総合
調査報告書資料， 1974.

9) 横浜市公害研究所：横浜市域被圧地下水調査報告
書資料， 1981.

10) 高橋， 三宅， 天利， 古茶：見掛け上不圧状態にあ
る地下水の気圧による水位変動実測例， 清水建設研究
所報第32号， 1～5， 1980.

横浜の地下水に関する調査研究(2)

— 地盤沈下地帯における地下水汚染の一考察 —

飯塚貞男^{*}、杉本 実^{**}、梅原順造^{**}

要 旨

地盤沈下対策の一環として地下水の収支を解明するため、地下水位、年代、水質等の調査を行っている。

本論は、地下水環境の長期的な動向を調査するために1988年～1989年にわたって水位調査した結果を基に、地下水汚染物質である有機塩素化合物をトレーサーとみなして深層地下水(第一帯水層群から第三帯水層群までの地下水)の汚染実態を検討し、次の結果を得た。

- ①沖積低地の地盤沈下地帯で過去に標高0 m以下まで低下したことがある地下水位分布地帯で数本の汚染井戸がみうけられた。
- ②この汚染物質の流入経路は、表層の地下水と考えられ、第一帯水層群から第三帯水層群の地下水は、汚染されていないものと思われた。
- ③しかし本市西部の境川流域の汚染井戸については、第一帯水層の規模が大きいことから、流入経路に疑問が残り、今後の詳細調査が望まれる。

1 まえがき

地下水は、恒温良質な水資源として古くから生活用水に広く利用されてきた。

しかしながら、揚水技術の進歩と経済の発展に伴って深層地下水が大量に利用され始め、過剰揚水が行われ、広域地盤沈下や水質悪化(地下水障害と呼んできたが、以後地下水汚染と呼ぶ)を引き起こしている。

一方、本市における地下水の利用実態は良好な帯水層が堆積されていないため地下水の賦存量に限界があり、全体的には井戸の総数が少ない。しかし一旦設置された井戸では、無理な揚水が行われ、過剰揚水となって沖積地帯に地盤沈下が生じている。^{1)～6)}

また、昭和30年代の横浜は、自然地形がいたる所で見うけられ、丘陵、台地や田園地帯では、浅井戸が多く設置され、その地下水を飲料水として利用していたが、近年になって都市化が進み、水道水の普及等が高くなって、大半の井戸は利用されなくなっている。

このような状況の中で環境庁は最近の地下水汚染の実態調査を行なった結果、揮発性有機塩素化合物による地下水汚染が全国的に拡大していることを報告した^{7),8)}。また、本市の調査においてもいくつかの井戸に地下水汚染が認められている⁹⁾。しかし、これらの調査井戸は井戸の構造や周辺地盤の地下構造が明らかにされていないため、地盤の汚染地層がどの範囲にあり、深層部に

Study on groundwater of Yokohama(2)

A study on groundwater pollution in the subsiding area

* Sadao Iizuka, ** Minoru Sugimoto, Junzou Umehara

*横浜市公害研究所水質部門, **同地盤沈下部門

まで達しているか等について解明しなければならない問題が残されている。地下水調査は、地盤沈下防止対策の一環として神奈川県公害防止条例対象井戸の事業用井戸と地盤沈下観測所井戸等によって地下水位を測定し、事業者からの報告によって揚水量等を把握している。また、地下水環境の長期的な動向を調査するため、1974、75年と1981年及び1988年・89年に地下水の水位、水質等の調査を行っている。これらの調査結果のとりまとめは、本報第一報において、地下水位の調査から市域全体の地下水水面を検討しており、本論では最近特に注目されている地下水汚染の問題を取り上げた。これまでに明らかにされた地下水汚染が深層の帯水層まで拡大されているかどうかについて若干の検討を試みた。

2 調査方法

2-1 既存資料の解析方法

地盤水位が著しく低下すれば帯水層の地下水が不足し、地盤沈下を生じるとともに、不足分の地下水が周辺部から補給される。汚染物質が地表にあれば雨水とともに、地下浸透し、長期間移動して深層の帯水層に達することになる。すなわち、地下水位低下と地盤沈下（ここでは沖積層と洪積層の沈下に限定する）は、因果関係があり、地下水位低下と地下水汚染も同様の関係があるものと思われる。

地盤沈下は地表面に現われるため、直接的に確認できるが、地下水位と地下水汚染は、地下の環境問題のため、直接的に確認することができない。

本論においては、過去の地盤沈下、地下水位、ボーリング資料を整理して、それぞれの分布図を作成し、これに地下水汚染調査資料の汚染井戸を選別し、分布図に重ね合わせてその因果関係を検討するものとした。また既存資料では、井戸のスクリーン位置が不明のため、スクリーン位置の明らかな観測所井戸の地下水を採取し、これと合せて事業所用井戸の地下水も採取し分析した。更にその分析結果に基づいて、ボーリング資料から帯水層を検討し、深層地下水の汚染の有無を明らかにすることにした。

なお、帯水層の単位については、本報第一報に準じて記述するのでそれを参照していただきたい。

2-2 地下水の採取と分析方法

地下水を採取した井戸は、本報第一報の位置図（図-1）に示す中から代表的な井戸165本を選んだ。地下水採取は1989年7月～9月にわたって実施した。採水器は150～1000mlのものを使い、大口径の井戸は

1000ml、小口径は150～250mlを使って井戸開口部から直接採水し、ポンプを固定して開口部から採水できないものは、揚水された地下水を取水した。試料は共栓ガラスビン（100ml）に泡立えないように慎重に入れ、密栓し、水冷した密閉タンクに保存し、搬入した。

有機塩素化合物の分析は、JIS K0125の溶媒抽出法に基づいて分析した。

3 調査結果及び考察

3-1 有機塩素化合物の測定結果

分析した物質は1,1,1-トリクロロエタン（以下TCET）、トリクロロエチレン（以下TCE）、それとテトラクロロエチレン（以下PCE）である。

横浜市内の事業所では、これらの物質を使用しているところが数多くある。TCET及びTCEは、機械、金属部品あるいは、電子部品等の脱脂洗浄剤として、又PCEは主にドライクリーニング用の洗剤として使用されている。調査結果を表-1に示す。162のサンプルのうち最も検出頻度の高かったのは、TCEで21サンプルから検出された。以下PCE、TCETの順となっている。

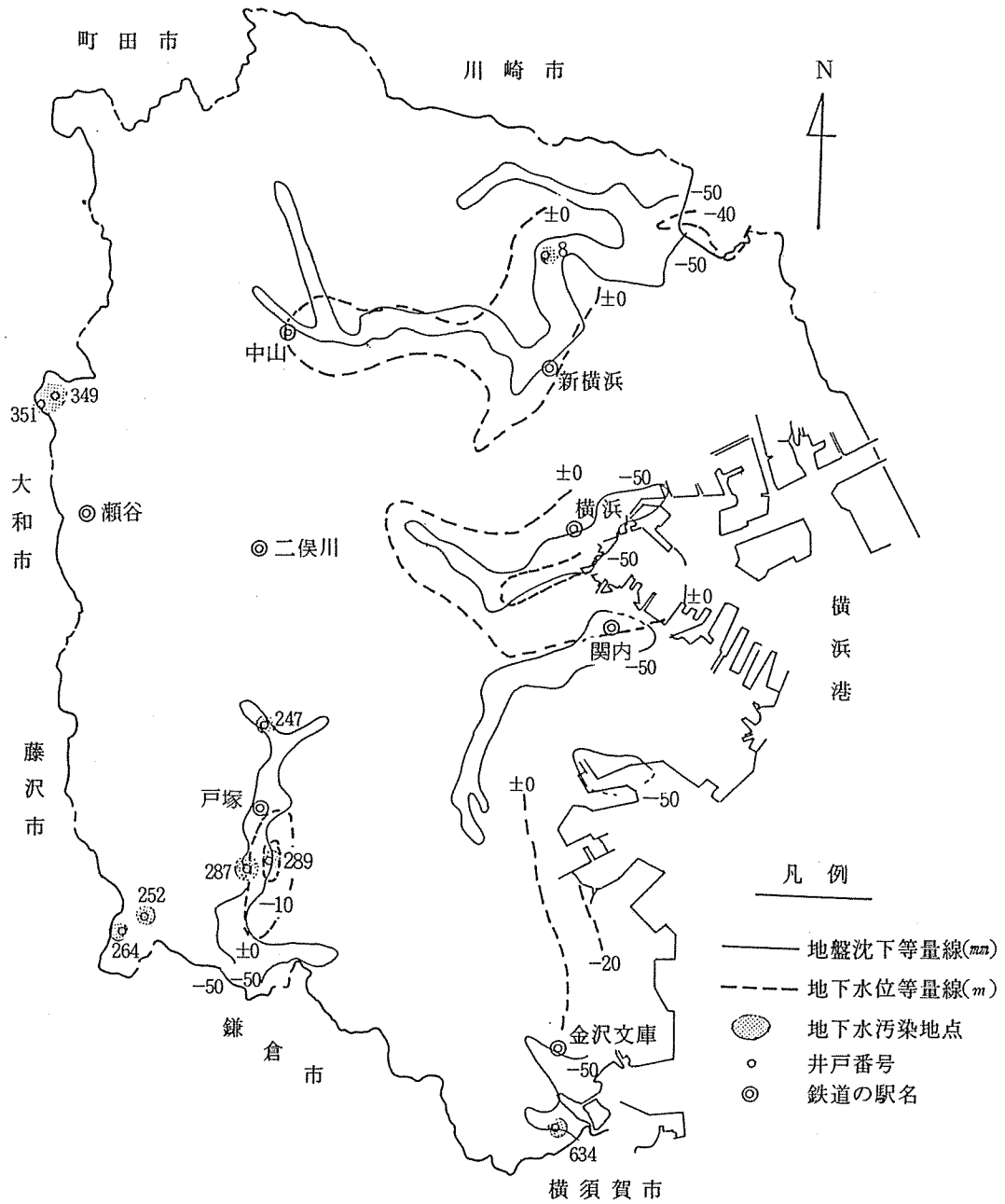
それぞれの物質の最高濃度は、TCEで0.33mg/l、PCEで0.27mg/lそれとTCETが0.008mg/lであった。表-2には、水質管理目標の濃度を示したが、TCEとPCEの最高濃度はこの値を越えていた。またTCET、TCE、PCEの3物質がすべて検出された井戸は、3本であった。しかし、134本の井戸からは、いずれの物質も検出されなかった。

3-2 深層地下水汚染の状況

図-1は地盤沈下と地下水位の分布を合成して作成した平面図がある。これに今回検出された地下水汚染井戸の位置を示すと沖積抵地の地盤沈下地帯でかつ標高0m以下の地下水位の地域に点在した。また、本市の西部地域を南下して流れる境川流域の台地2地点（地下水位低下地帯）に汚染井戸がみられる。汚染井戸の深度は50～150mであり、第一帯水層群から第三帯水層群の全砂層にスクリーンを設けている（図-2）。このような井戸においてはどのスクリーンから汚染物質が浸透したか明らかにできないが、地盤沈下観測用井戸及び層別沈下等測定井戸のスクリーンが明確である地盤水は、第一帯水層群から第三帯水層群まで汚染物質が検出されていない。また、他の井戸においても不検出であったことから考え合わせると、汚染井戸の流入経路は、最上位のスクリーン開口部及び井戸外

表一 1 地下水調査における有機塩素化合物の測定結果表

整理No	1,1,1-トリクロロエタン	トリクロロエチレン	テトラクロロエチレン	整理No	1,1,1-トリクロロエタン	トリクロロエチレン	テトラクロロエチレン	整理No	1,1,1-トリクロロエタン	トリクロロエチレン	テトラクロロエチレン
0022	(-)	(-)	(-)	166-9	(-)	(-)	(-)	413	(-)	(-)	(-)
003	(-)	(-)	(-)	193	(-)	(-)	(-)	414	(-)	(-)	(-)
004	(-)	2.8 5	4.2 3	198	(-)	(-)	(-)	415	(-)	(-)	(-)
0060	(-)	(-)	(-)	209	(-)	(-)	(-)	417	(-)	(-)	(-)
0063	(-)	(-)	(-)	216	(-)	(-)	(-)	419	(-)	(-)	(-)
008	(-)	1.3 4	2 7 0	220	(-)	(-)	(-)	421	(-)	(-)	(-)
0086	(-)	(-)	(-)	237	(-)	(-)	(-)	433	(-)	(-)	(-)
010	(-)	(-)	(-)	241	(-)	(-)	(-)	446	(-)	(-)	(-)
029	(-)	(-)	(-)	243	1.3 8	(-)	(-)	449	(-)	(-)	(-)
055	(-)	(-)	(-)	245	(-)	(-)	(-)	450	(-)	(-)	(-)
059	(-)	(-)	(-)	247	(-)	3 0 0	(-)	457	(-)	1.2 6	(-)
070	(-)	(-)	(-)	252	0.7 0	3 3 0	6.7 7	461	(-)	(-)	(-)
074	(-)	(-)	(-)	253	(-)	(-)	(-)	467	(-)	(-)	(-)
076	(-)	(-)	(-)	254-1	(-)	(-)	(-)	492	(-)	(-)	(-)
077	(-)	(-)	(-)	254-2	(-)	(-)	(-)	493	(-)	(-)	(-)
079	(-)	(-)	(-)	255	(-)	(-)	(-)	507	(-)	(-)	(-)
083	(-)	(-)	(-)	257	(-)	(-)	(-)	509	(-)	(-)	(-)
085	(-)	2.0 9	(-)	260	(-)	(-)	(-)	511	(-)	(-)	(-)
086	(-)	(-)	(-)	261	(-)	(-)	(-)	513	(-)	(-)	(-)
088-1	(-)	(-)	2.0 7	264	(-)	3.2 9	2.0 1	517	(-)	(-)	(-)
097	(-)	(-)	(-)	265	(-)	(-)	(-)	518	(-)	(-)	(-)
100	(-)	(-)	(-)	270	(-)	(-)	(-)	520	(-)	(-)	(-)
103	(-)	(-)	1.8 8	271	(-)	(-)	(-)	523	(-)	(-)	(-)
104	(-)	(-)	(-)	275	(-)	(-)	(-)	530	(-)	(-)	(-)
108	(-)	(-)	(-)	278	(-)	(-)	(-)	531	(-)	(-)	3.8 5
114	(-)	(-)	(-)	281	(-)	(-)	(-)	538	0.1 5	1.2 5	(-)
119	(-)	2.7 3	(-)	287	0.5 0	2.2 5	1 0.3	541	(-)	(-)	(-)
121	(-)	(-)	(-)	289	0.5 0	1 2.0	9.4 0	546	(-)	(-)	(-)
124	(-)	(-)	(-)	290	(-)	(-)	(-)	548	(-)	(-)	(-)
131	(-)	(-)	(-)	312	(-)	(-)	(-)	549	(-)	(-)	(-)
135	(-)	1.2 3	(-)	323	(-)	(-)	(-)	550	(-)	(-)	(-)
136	(-)	(-)	(-)	328	(-)	(-)	(-)	558	(-)	(-)	(-)
137	(-)	5.5 5	(-)	330	(-)	1.1 3	(-)	559	(-)	(-)	(-)
138	(-)	(-)	(-)	334	(-)	(-)	(-)	567	(-)	(-)	(-)
139	(-)	(-)	(-)	335	(-)	(-)	(-)	571	(-)	0.4 5	(-)
147	(-)	(-)	(-)	337	(-)	(-)	(-)	581	(-)	(-)	(-)
148	(-)	(-)	(-)	338	(-)	(-)	(-)	586	(-)	(-)	(-)
150	(-)	(-)	(-)	342	(-)	(-)	(-)	591	(-)	(-)	(-)
151	(-)	(-)	(-)	347	(-)	(-)	(-)	594	(-)	(-)	(-)
152	(-)	(-)	(-)	349	(-)	6 0 0	2 8.2	597	(-)	(-)	(-)
156	(-)	(-)	(-)	351	(-)	4.2 0	5 6.4	598	(-)	(-)	(-)
158	(-)	(-)	(-)	357-2	(-)	(-)	(-)	607	8.7 5	(-)	(-)
160	(-)	(-)	(-)	366	(-)	(-)	(-)	608	(-)	(-)	2.1 6
161	(-)	2.8 5	(-)	374	(-)	(-)	(-)	611	(-)	(-)	(-)
162	(-)	2.8 5	(-)	376	(-)	(-)	(-)	612	(-)	(-)	(-)
164	(-)	1.2 0	(-)	385	(-)	(-)	(-)	618	(-)	(-)	(-)
165	(-)	(-)	(-)	388	(-)	(-)	(-)	619	(-)	(-)	(-)
166-1	(-)	(-)	(-)	391	(-)	(-)	(-)	627	(-)	(-)	(-)
166-2	(-)	(-)	(-)	393	(-)	(-)	(-)	630	(-)	(-)	(-)
166-3	(-)	(-)	(-)	400	(-)	(-)	(-)	634	(-)	(-)	1 2.9
166-4	(-)	(-)	(-)	406	(-)	1 3.7	(-)	638	(-)	(-)	(-)
166-5	(-)	(-)	(-)	410	(-)	(-)	(-)	640	(-)	(-)	(-)
166-6	(-)	(-)	(-)	411	(-)	(-)	(-)	641-1	(-)	(-)	(-)
166-7	(-)	(-)	(-)	412	(-)	(-)	(-)	641-2	(-)	(-)	(-)



図一 地盤沈下と地下水位の分布図

表一 2 水質管理目標値

有機塩素化合物	水質管理目標値
1-1-1 トリクロロエタン	0.3 mg/l以下
トリクロロエチレン	0.03 mg/l以下
テトラクロロエチレン	0.01 mg/l以下

周面の間隙から流入したものと考えられ、表層の不圧地下水（自由地下水）の汚染が考えられる。しかし、本市西部地域の汚染井戸はローム層（層厚約10m）の下位地層が広大な相模野礫層が形成されている。地下水は大規模な帯水層から揚水されており、前述した表層の地下水汚染だけでは説明できない疑問が残る。

まとめ

既存資料と地下水に溶存する揮発性有機塩素化合物の分析結果から地盤沈下地帯の深層地下水汚染を検討したところ、次のような知見が得られた。

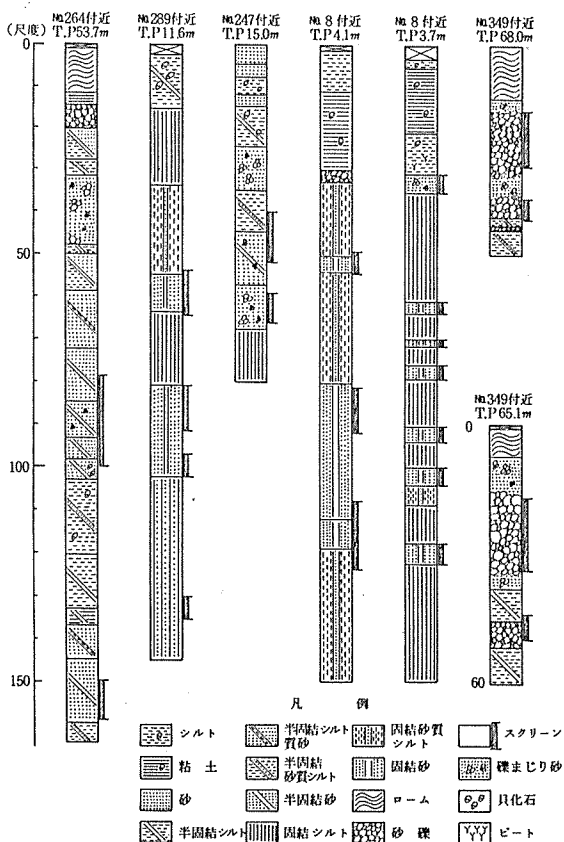
(1) 一般的には、表層の地下水汚染は市域全体に分散してみられ、地下水位低下及び地盤沈下との因果関係は明らかでない。

(2) 過去の地下水位低下が標高0m以下の地域に地盤沈下が発生し、4本の井戸から汚染物質が検出された。しかし、ボーリング柱状図やスクリーンの位置などから検討した結果、汚染物質は、直上の表層に近い地層からの流入と考えられる。

(3) 事業用井戸162井のうち、汚染物質が不検出の井戸は134本であった。

以上の結果から、第一、第二、第三帯水層は、地下水位低下や地盤沈下地帯であっても、現在のところ地下水汚染は考えられない。

(4) 本市西部地域の境川流域にみられる汚染井戸は、広大な相模野礫層（ここでは、第一帯水層に分類されている）の地下水を揚水しており、大量の地下水が賦存されていることから、今後、当流域の帯水層の汚染実態を調査して行く必要が感じられる。



図一 2 地質柱状図とスクリーンの位置図

文 献

- 1) 横浜市公害研究所：横浜市軟弱地盤層調査報告書－軟弱地盤構造と地盤沈下特性－（1983.3）公害研資料 No.78, 83, 84
- 2) 横浜市公害研究所：横浜市深層地下水調査中間報告書，1982，公害研究所資料No.37
- 3) 横浜市公害対策局：横浜市地下水総合調査報告書1975，公害資料No.56
- 4) 横浜市公害対策局：横浜市地盤沈下報告書（1973～1989）
- 5) 横浜市公害対策局：横浜市水準測量成果表（1959～1989）
- 6) 杉本，梅原：横浜の地下水に関する調査研究(1) 横浜市公害研究所報，15（1991）
- 7) 渡部春樹：地下水汚染の実態と対策の動向，公害と対策，vol. 23，No.10，927-932（1987）

- 8) 矢野久志：有機塩素化合物による地下水汚染の現状，地層汚染と地下水汚染講演要旨集，日本地質学会，日本地質学会関東支部，25-30（1989）
- 9) 大場栄次他 横浜市内の地下水汚染調査結果について，横浜市公害研究所報，11 143-147（1986）

横浜市における浮遊粒子状物質中の 各種発生源寄与の推計

新井久雄^{*}, 白砂裕一郎^{*}

1. はじめに

横浜市内における浮遊粒子状物質汚染の主要発生源粒子は、自動車排出粒子、土壌系粒子及び二次生成粒子と考えられる¹⁾。これら粒子の浮遊粒子状物質中に占める発生源寄与を定量的に把握することは、発生源対策を講じるうえで不可欠な課題となっている。浮遊粒子状物質の発生源寄与の推計にあたっては、拡散モデルによらず、リセプターモデルの一種であるCMB法(Chemical Mass Balance Method)が主に適用され、既に著者らはCMB法によって発生源寄与の推計を行っている¹⁾。今回、1987年度から1988年度における横浜市内の浮遊粒子状物質発生源寄与の推計にCMB法を適用したので、その計算結果について報告する。

2. CMB法を適用する発生源データ

CMB法の計算にあたっては、市内の主要発生源粒子として土壌系粒子、海塩粒子、自動車排出粒子、重油燃焼粒子および都市ゴミ等焼却炉粒子の5種と仮定し、重み付き最小自乗法により計算を行った。それぞれの指標成分は表-1のとおりである。また、各種発生源粒子中の成分組成は既報のそれに準じた¹⁾。なお、土壌系粒子の説明力並びに計算精度を向上させるため、あらたにSiを土壌系粒子の指標成分として追加した。各種発生源粒子中のSi含有率(分析値)は、土壌系粒子が20.4%で、他の発生源粒子は含有率を0%とした。

3. 二次生成粒子の推計方法

二次生成粒子は浮遊粒子状物質の主要構成粒子であり、その存在量を明らかにすることは他の発生源を正確に推計するうえで重要となる。二次生成粒子は浮遊粒子状物質中の数割程度を占めると推測され、その組

成は SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ と有機炭素が主なものとして考えられる。そこで、今回は5種の発生源粒子中に占めるこれら4成分の割合をモデルに組み入れ、それぞれの一次粒子を推計した。すなわち、次式のように、これら4成分の実測値(環境濃度)の合計

表-1 各種発生源とその指標成分

土壌系粒子	Si, Al
海塩粒子	Na ⁺
都市ゴミ焼却炉粒子	Zn, K
自動車排出粒子	元素状炭素
重油燃焼粒子	V

表-2 各成分の分析方法

有機炭素, 元素状炭素	サーマル法 (He雰囲気酸化600℃)
Si, Al	灰化-アルカリ溶融後, 原子吸光度法
V, Zn, K	HF/HNO ₃ /H ₂ O ₂ 分解後, 原子吸光度法
Na ⁺	純水-超音波抽出後, 原子吸光度法
NH ₄ ⁺	純水-超音波抽出後, インドフェノール法
NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	純水-超音波抽出後, イオンクロマトグラフィ

Source contributions to suspended particulate matter in Yokohama

*Hisao Arai, Yuichiro Shirasuna 横浜市公害研究所大気部門

とCMB法によって求められた一次発生の予測値の合計の差を二次生成粒子の推計値とした。

$$\begin{aligned} \text{二次生成粒子濃度} = & ([\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + \\ & [\text{NH}_4^+] + [\text{有機炭素}])_{\text{実測値}} - ([\Sigma\text{SO}_4^{2-}] \\ & + [\Sigma\text{NO}_3^-] + [\Sigma\text{NH}_4^+] + [\Sigma\text{有機炭素}])_{\text{一次粒子}} \end{aligned}$$

4. CMB法を適用する環境データ

1987年4月から1989年3月まで、一ヶ月を単位とし

て毎月ごと横浜市公害研究所屋上(5階建て)において、サイクロン式ローボリウムエアサンプラにより浮遊粒子状物質を石英ろ紙(バルフレック2500QAST)とメンブランろ紙(東洋ろ紙TM-100)に捕集した試料を対象に、成分分析を行った。浮遊粒子状物質の成分分析は表-2に示す方法により行い、その分析結果を表-3に示した。

表-3 浮遊粒子状物質、指標成分および二次生成粒子成分の濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

年月	SPM	EC	OC	Si	Al	Zn	V	K	Na ⁺	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
87.04	42.9	6.68	3.98	1.52	.539	.159	.0107	.32	.92	2.38	3.44	6.93
87.05	31.7	4.86	3.34	.98	.405	.096	.0075	.26	.93	1.50	1.53	5.76
87.06	34.5	5.13	3.11	.92	.291	.110	.0082	.29	.87	2.01	1.15	7.11
87.07	29.2	5.27	3.11	.58	.228	.087	.0084	.31	1.13	1.51	.41	7.56
87.08	29.4	5.03	3.06	.58	.225	.107	.0085	.33	.97	1.52	.31	6.93
87.09	26.3	5.10	3.55	.58	.187	.133	.0070	.21	1.03	.70	1.02	3.79
87.10	45.9	9.70	5.25	.92	.303	.228	.0104	.37	.96	2.20	3.40	5.63
87.11	58.2	11.82	6.26	1.23	.445	.241	.0081	.41	.92	3.59	5.96	5.29
87.12	91.2	19.31	9.86	1.75	.657	.334	.0120	.56	.70	6.87	7.75	5.56
88.01	70.6	13.86	7.07	1.55	.567	.274	.0115	.48	.68	5.21	7.47	4.91
88.02	47.8	8.59	4.36	1.55	.611	.172	.0070	.34	.61	3.53	3.82	4.76
88.03	57.2	8.13	3.98	1.60	.595	.170	.0074	.35	.67	3.81	4.81	5.81
88.04	45.6	5.69	3.14	3.37	1.240	.155	.0102	.57	.98	1.60	3.22	6.06
88.05	32.2	4.65	2.54	1.61	.602	.124	.0091	.31	.80	1.66	1.73	6.35
88.06	28.7	4.43	2.29	.54	.209	.110	.0097	.24	.79	2.01	1.15	6.83
88.07	37.7	6.63	2.93	.50	.210	.140	.0093	.24	.67	2.80	1.94	7.52
88.08	25.7	5.14	2.51	.42	.186	.092	.0088	.26	.84	1.21	.16	5.72
88.09	30.1	6.70	3.19	.44	.163	.139	.0059	.19	.76	1.73	1.69	4.03
88.10	49.5	12.47	6.65	1.24	.446	.239	.0080	.39	.61	1.83	3.31	5.33
88.11	54.0	11.79	6.14	1.70	.654	.341	.0079	.42	.68	2.82	4.03	4.08
88.12	69.6	15.65	7.72	1.82	.668	.273	.0092	.50	.60	5.65	6.27	4.23
89.01	44.9	9.38	4.53	1.19	.438	.187	.0067	.34	.68	2.74	4.07	3.87
89.02	37.7	7.43	3.68	1.08	.362	.152	.0060	.25	.56	3.34	3.65	3.80
89.03	42.7	7.01	3.42	1.77	.660	.149	.0059	.34	.67	2.58	3.47	4.54
平均値	44.3	8.35	4.40	1.23	.454	.176	.0085	.35	.79	2.70	3.16	5.52

但し、SPMは浮遊粒子状物質、ECは元素炭素、OCは有機炭素

5. CMB法による各種発生源の予測 濃度および寄与率の計算結果

横浜市内における浮遊粒子状物質中に占める各種発生源粒子および二次生成粒子の予測濃度を表-4および図-1に、また寄与率を表-5に示した。

これらの結果を要約すると次のとおりである。

- (1) 5種発生源粒子と二次生成粒子を加えた予測濃度(表-4)および寄与率(表-5)の月別合計は、それぞれ21.7~68.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、69.8~90.4%の範囲となり、同じく2か年の合計の平均値はそれぞれ36.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、82.4%となった。発生源別寄与率の内訳をみると、平均値では、二次生成粒子が29.0%と最も大きく、次いで自動車排出粒子が26.1%、土壌系粒子が13.2%で、その他の寄与率はそれぞれ5%以内と小さかった。
- (2) 二次生成粒子、自動車排出粒子および土壌系粒子の寄与率(表-5)の合計が、平均値でおよそ70%となることから、これらが浮遊粒子状物質中の主要発生源粒子と推計された。これらの主要発生源粒子の月別予測濃度と寄与率の範囲は、二次生成粒子が7.1~22.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、22.6~37.6%、自動車排出粒子が4.5~30.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、15.7~40.0%、土壌系粒子が2.0~16.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、6.6~36.4%となった。

なお、参考までに昭和60年における隔月調査(2月、4月、8月、10月、12月)の各種発生源寄与率推計値¹⁾を示すと、各種発生源寄与率の合計は87~93%の範囲となっており、また発生源別寄与率は、二次生成粒子が31~39%、自動車排出粒子が17~38%、土壌系粒子が9~20%の範囲で、その他の発生源寄与率は、ほ

とんどが5%以内となっている。

- (3) 人為的寄与と自然的寄与の影響を比較すると(表-5)、人為的影響の強い二次生成粒子と自動車排出粒子、重油燃焼粒子および都市ゴミ等焼却炉粒子の寄与率の合計が平均値で60%以上、自然起源系の土壌系粒子と海塩粒子の寄与率の合計が平均値で20%未満となることから、人為的寄与の大きいことが理解できる。
- (4) 主要発生源粒子の予測濃度の季節変動をみると(図-1)、浮遊粒子状物質濃度が上昇する秋期から冬期に、自動車排出粒子が最も高く、その寄与率はおよそ30~40%(表-5)にもなった。二次生成粒子は、自動車排出粒子と類似した季節変動を示しているが、光化学反応が顕著になる春期から夏期に予測濃度が自動車排出粒子に比較して高くなった。土壌系粒子は、乾燥期の冬期から春期にかけて予測濃度が高く、とりわけ、1988年4月には主要発生源粒子のうち最も高い値を示した。

6. まとめ

1987年度から1988年度における推計によれば、浮遊粒子状物質中に占める各種発生源寄与率は、既報¹⁾と同様、二次生成粒子(平均値:29.0%)、自動車排出粒子(平均値:26.1%)および土壌系粒子(平均値:13.1%)でおよそ70%を占め、その他の寄与率は小さかった。

文 献

- 1) 新井久雄, 佐俣満夫, 白砂裕一郎: 浮遊粉じんの発生源推定に関する調査研究報告書, 横浜市公害研究所資料No.89(1989).

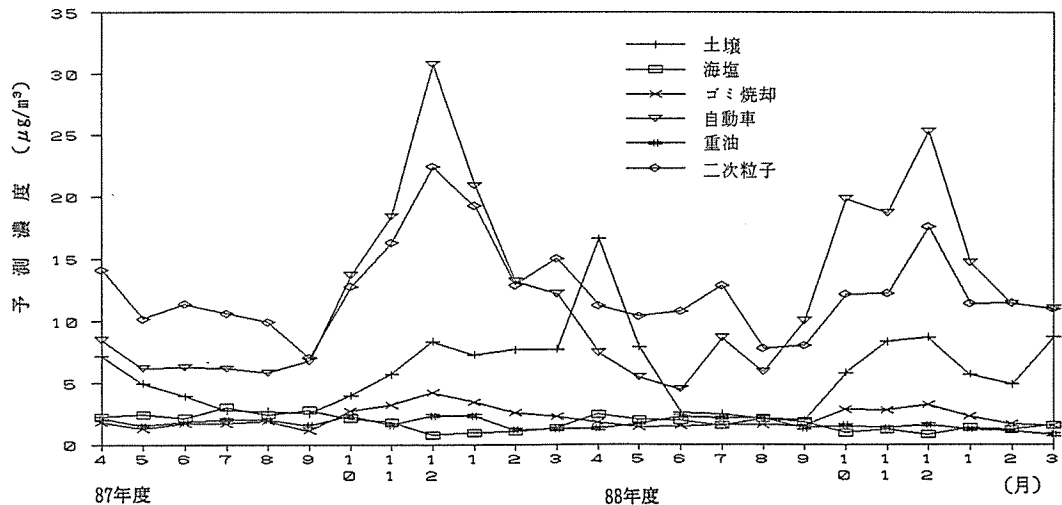


図-1 各種発生源粒子の季節変動

表一 4 横浜市内における各種発生源予測濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) の推計

年月	SPM	土壌	海塩	焼却	自動車	重油	二次	合計	不明
87.04	42.9	7.2	2.3	1.8	8.5	2.1	14.1	36.1	6.9
87.05	31.7	5.0	2.5	1.3	6.2	1.5	10.2	26.7	5.0
87.06	34.5	4.0	2.2	1.7	6.3	1.8	11.4	27.4	7.1
87.07	29.2	2.8	3.1	1.7	6.2	2.0	10.6	26.4	2.8
87.08	29.4	2.8	2.4	1.9	5.8	2.0	9.9	24.9	4.5
87.09	26.3	2.5	2.8	1.1	6.8	1.6	7.1	21.9	4.4
87.10	45.9	4.0	2.1	2.8	13.7	2.3	12.8	37.6	8.3
87.11	58.2	5.7	1.8	3.2	18.4	1.6	16.3	47.0	11.2
87.12	91.2	8.3	0.8	4.2	30.8	2.3	22.4	68.9	22.3
88.01	70.6	7.3	1.0	3.4	20.9	2.3	19.3	54.2	16.4
88.02	47.8	7.7	1.1	2.6	13.2	1.2	12.9	38.6	9.2
88.03	57.2	7.7	1.4	2.3	12.2	1.3	15.0	39.9	17.3
88.04	45.6	16.6	2.5	1.8	7.5	1.3	11.3	40.9	4.7
88.05	32.2	7.9	2.0	1.4	5.5	1.7	10.4	28.9	3.3
88.06	28.7	2.6	2.0	1.5	4.5	2.3	10.8	23.6	5.1
88.07	37.7	2.5	1.6	1.6	8.7	2.2	12.8	29.3	8.4
88.08	25.7	2.1	2.1	1.6	5.9	2.1	7.8	21.7	4.0
88.09	30.1	2.0	1.9	1.6	10.0	1.3	8.0	24.8	5.3
88.10	49.5	5.8	1.0	2.8	19.8	1.6	12.2	43.1	6.4
88.11	54.0	8.3	1.2	2.8	18.7	1.3	12.2	44.6	9.5
88.12	69.6	8.7	0.8	3.2	25.3	1.6	17.6	57.1	12.5
89.01	44.9	5.7	1.4	2.3	14.7	1.2	11.4	36.7	8.2
89.02	37.7	4.9	1.2	1.7	11.4	1.1	11.5	31.8	5.9
89.03	42.7	8.7	1.6	1.5	11.0	0.8	11.0	34.6	8.1
平均値	44.3	5.9	1.8	2.2	12.2	1.7	12.5	36.1	8.2
最小値	25.7	2.0	0.8	1.1	4.5	0.8	7.1	21.7	2.8
最大値	91.2	16.6	3.1	4.2	30.8	2.3	22.4	68.9	22.3

但し、SPMは浮遊粒子状物質、土壌は土壌系粒子、海塩は海塩粒子、焼却は都市ゴミ焼却炉粒子、自動車は自動車排出粒子、重油は重油燃焼粒子、二次は二次生成粒子

表一 5 横浜市内における各種発生源寄与率(%)の推計

年月	SPM	土壌	海塩	焼却	自動車	重油	二次	合計	不明
87.04	100	16.8	5.4	4.2	19.8	4.9	32.9	84.1	16.1
87.05	100	15.8	7.9	4.1	19.6	4.7	32.2	84.2	15.8
87.06	100	11.6	6.4	4.9	18.3	5.2	33.0	79.4	20.6
87.07	100	9.6	10.6	5.8	21.2	6.8	36.3	90.4	9.6
87.08	100	9.5	8.2	6.5	19.7	6.8	33.7	84.7	15.3
87.09	100	9.5	10.6	4.2	25.9	6.1	27.0	83.3	16.7
87.10	100	8.7	4.6	6.1	29.8	5.0	27.9	81.9	18.1
87.11	100	9.8	3.1	5.5	31.6	2.7	28.0	80.8	19.2
87.12	100	9.1	0.9	4.6	33.8	2.5	24.6	75.5	24.5
88.01	100	10.3	1.4	4.8	29.6	3.3	27.3	76.8	23.2
88.02	100	16.1	2.3	5.4	27.6	2.5	27.0	80.8	19.2
88.03	100	13.5	2.4	4.0	21.3	2.3	26.2	69.8	30.2
88.04	100	36.4	5.5	3.9	16.4	2.9	24.8	89.7	10.3
88.05	100	24.5	6.2	4.3	17.1	5.3	32.3	89.8	10.2
88.06	100	9.1	7.0	5.2	15.7	8.0	37.6	82.2	17.8
88.07	100	6.6	4.2	4.2	23.1	5.8	34.0	77.7	22.3
88.08	100	8.2	8.2	6.2	23.0	8.2	30.4	84.4	15.6
88.09	100	6.6	6.3	5.3	33.2	4.3	26.6	82.4	17.6
88.10	100	11.7	2.0	5.7	40.0	3.2	24.6	87.1	12.9
88.11	100	15.4	2.2	5.2	34.6	2.4	22.6	82.6	17.6
88.12	100	12.5	1.1	4.6	36.4	2.3	25.3	82.0	18.0
89.01	100	12.7	3.1	5.1	32.7	2.7	25.4	81.7	18.3
89.02	100	13.0	3.2	4.5	30.2	2.9	30.5	84.4	15.6
89.03	100	20.4	3.7	3.5	25.8	1.9	25.8	81.0	19.0
平均値	100	13.2	4.9	4.9	26.1	4.3	29.0	82.4	17.7
最小値	100	6.6	0.9	3.5	15.7	1.9	22.6	69.8	9.6
最大値	100	36.4	10.6	6.5	40.0	8.2	37.6	90.4	30.2

但し、SPMは浮遊粒子状物質、土壌は土壌系粒子、海塩は海塩粒子、焼却は都市ゴミ焼却炉粒子、自動車は自動車排出粒子、重油は重油燃焼粒子、二次は二次生成粒子

イオンクロマトグラフィーによる環境試料中の陽イオンの定量

矢本てるみ*, 渡辺 善徳*

要 旨

イオンクロマトグラフィー(IC法)を用いて1価及び2価陽イオンを定量する方法について、検出限界、分析精度等を検討し、さらに、雨水を中心とした実際の環境試料を用いて従来法との比較を行った。その結果、再現性は、1価陽イオンは変動係数で1%以内、2価陽イオンは4%以内であり、検出限界は NH_4^+ : 0.03, Na^+ : 0.01, K^+ : 0.02, Mg^{2+} : 0.02, Ca^{2+} : 0.03 $\mu\text{g}/\text{ml}$ であった。また、IC法と従来法の測定値は比較的良く一致しており、十分な実用性が認められた。

1. はじめに

雨水やエアロゾル等の大気環境試料中のイオン成分のうち、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- の陰イオンの分析についてはイオンクロマトグラフィーが広く一般に用いられている。一方、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} の陽イオンについては分析感度、精度においてイオンクロマトグラフ法(以下IC法とする)では不十分とされ、これまで吸光光度法や原子吸光光度法が用いられてきたが、最近これらの陽イオンの分析にもIC法が有効であるとする報告がいくつか見られるようになった²⁾⁻⁴⁾。

そこで、ここではIC法を用いて1価及び2価陽イオンを定量する方法について分析精度、検出限界等を検討し、さらに、雨水を中心とした実際の環境試料を用いて従来法との比較を行ったので報告する。

2. 実験内容

2-1 イオンクロマトグラフの性能試験

IC法による1価、2価陽イオン(NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})の測定値の再現性、検出限界等の検討を以下の方法により行った。

2-1-1 装 置

イオンクロマトグラフ : Dionex社 4500i

2-1-2 試 薬

標準液 : Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} は和光純薬 原子吸光用標準液を純水で希釈して調製、 NH_4^+

は硫酸ナトリウム(和光純薬 原子吸光分析用)を純水に溶解して調製

溶離液 : 塩酸(関東化学 特級)及びDAP·HCl粉末試薬(2,3-ジアミノプロピオン酸モノ塩酸塩 Aldrich社)を純水で溶解して調製

再生液 : 15%水酸化テトラメチルアンモニウムヒドロキシド溶液(TMAOH 和光純薬 特級)を純水で希釈して調製

なお、純水は活性炭及びイオン交換樹脂で精製し、更に蒸留したものを使用した。

2-1-3 分析条件

分析条件を表-1に示した。

2-2 従来法との比較試験

環境試料を用いて、以下の方法によりIC法と従来法との比較試験を行なった。

2-2-1 装置及び分析方法

従来法として NH_4^+ はインドフェノール法、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} は原子吸光法(以下AA法とする)を用いた。

なお、原子吸光光度計は日立Z-8000形偏光ゼーマン原子吸光分光光度計を使用し、分析には空気-アセチレン($\text{Air}-\text{C}_2\text{H}_2$)炎を用いた。ただし、 Ca^{2+} については必要に応じ亜酸化窒素-アセチレン($\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$)炎を併用した。また、La、Cs等の干渉除去剤はとくに添加しなかった。

2-2-2 比較試験に用いた環境試料

Determination of cations by ionchromatography.

* Terumi Yamoto, Yoshinori Watanabe 横浜市公害研究所大気部門

表-1 イオンクロマトグラフ分析条件

	1 価陽イオン	2 価陽イオン
分離カラム	Fast sep Cation II, 1 (Dionex社)	Fast sep Cation II (Dionex社)
除去システム	カチオンマイクロメンブランサブレッサー (CMMS, Dionex社)	カチオンマイクロメンブランサブレッサー (CMMS, Dionex社)
溶離液	10 mM-HCl, 0.2mM-DAP	34 mM-HCl, 0.52mM-DAP
再生液	40 mM-TMAOH	80 mM-TMAOH
溶離液流量	1.0 ml/min	1.5 ml/min
サンプルループ	100 μ l	100 μ l
検出レンジ	10 ~ 100 μ S	10 ~ 100 μ S

表-2 比較試験に用いた環境試料

試料名	試料数	試料内容
雨水(自動)	20	雨水自動採取装置により降水のみを分別採取したもの
雨水(ろ過式)	17	ろ過式採取装置により降水及び乾性降下物を併せて採取したろ液
湧水	10	市内2地点で採取した湧水
乾性降下物	14	雨水自動採取装置により乾性降下物を採取し、純水で溶解後ろ過したろ液
粉じん	9	ローボリウムエアサンプラーにより浮遊粉じんをろ紙上に採取し、純水で超音波抽出した抽出液
不溶解	15	ろ過式採取装置のろ紙残留物(不溶解成分)をHNO ₃ 及びH ₂ O ₂ で加熱分解した溶解液

比較試験に用いた環境試料を表-2に示した。

3. 結果及び考察

3-1 イオンクロマトグラフの性能試験

3-1-1 標準のクロマトグラム

図-1に1価及び2価陽イオンの標準のクロマトグラムを示した。表-1に示した条件で分析した場合、1価陽イオン(Na⁺, NH₄⁺, K⁺)は6分以内、2価陽イオン(Mg²⁺, Ca²⁺)は4分以内に溶離した。

3-1-2 再現性

1価及び2価陽イオンの標準溶液(各1 μ g/ml)を用いて測定を5回繰り返した結果を表-3に示した。

1価陽イオンについてはピーク面積、高さとも変動係数は1%以内であり、再現性は非常に良好であった。2価陽イオンはピーク面積で4%以内、ピーク高さで2%以内であった。

3-1-3 検出限界

信号対雑音比(S/N) 2:1より算出した検出限界値を表-4に示した。

これより、イオンクロマトグラフの検出限界は従来法(インドフェノール法、原子吸光法)と同程度まで可能であった。

3-1-4 検量線

図-2~6にピーク面積法及びピーク高さ法による1価及び2価陽イオンの検量線を示した。なお、図中の回帰直線は実線部分について示したものである。

NH₄⁺は面積法では5 μ g/mlまで、高さ法では2 μ g/mlまで直線性が保たれていた。Na⁺及びK⁺は面積法では10 μ g/mlまで、高さ法では5 μ g/mlまで直線性が保たれていた。Mg²⁺及びCa²⁺については面積法、高さ法とも10 μ g/mlまでは良好な直線性を示した。

3-2 従来法との比較試験

従来法との比較試験の結果を表-5(平均値)、図-7~12に示した。以下、結果について述べる。

(1) NH₄⁺(図-7)は、インドフェノール法に比べ、粉じん試料についてはIC法がやや低い値を示し、その他の試料についてはやや高い値を示したが、両法

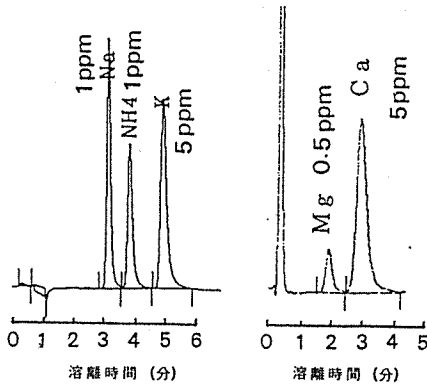


図-1 1価及び2価陽イオンの標準のクロマトグラム

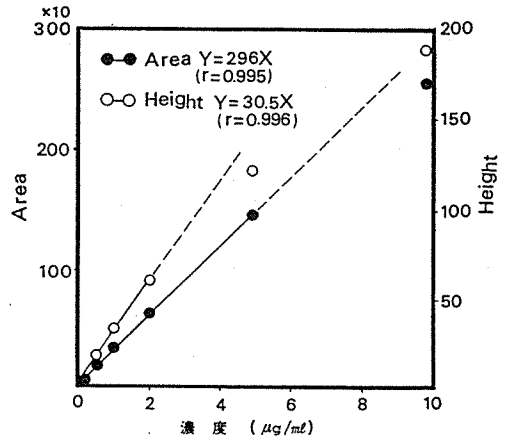


図-2 NH_4^+ の検量線

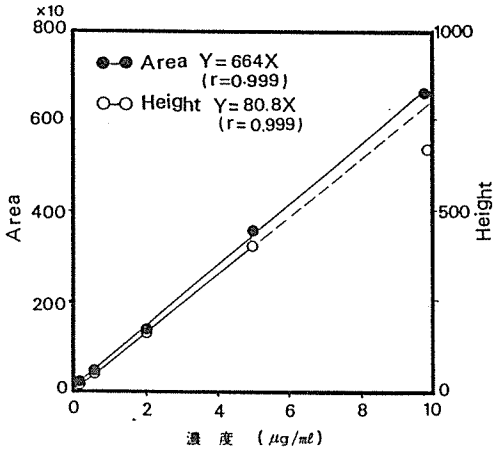


図-3 Na^+ の検量線

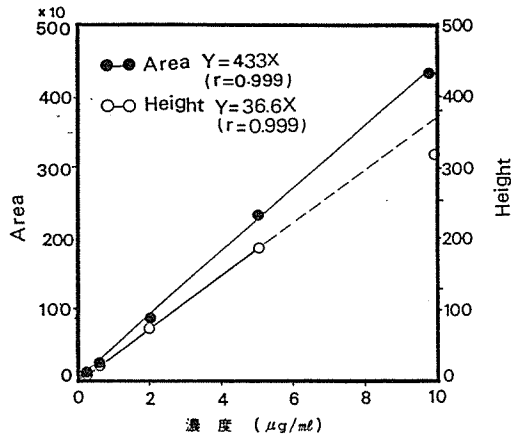


図-4 K^+ の検量線

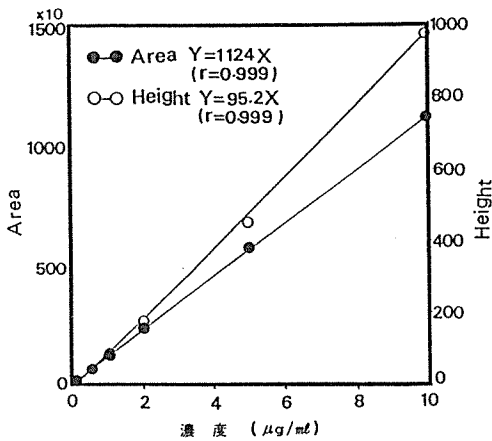


図-5 Mg^{2+} の検量線

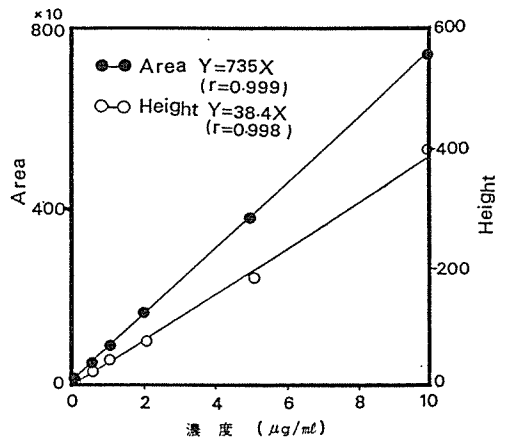


図-6 Ca^{2+} の検量線

表-3 再現性

	成分名	濃度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	1	2	3	4	5	平均	標準偏差	変動係数 (%)
ピ リ ク 面 積	NH_4^+	1.0	295	293	291	296	291	293	2.3	0.8
	Na^+	1.0	1203	1196	1189	1187	1188	1193	6.9	0.6
	K^+	1.0	753	751	746	745	747	748	3.6	0.5
	Mg^{2+}	1.0	1139	1148	1119	1046	1111	1113	40.0	3.6
	Ca^{2+}	1.0	735	796	739	738	790	760	30.7	4.0
ピ リ ク 高 さ	NH_4^+	1.0	28	28	28	28	28	28	0.1	0.4
	Na^+	1.0	146	145	145	145	144	145	0.8	0.6
	K^+	1.0	63	63	62	63	63	63	0.2	0.2
	Mg^{2+}	1.0	86	87	84	84	84	85	1.4	1.7
	Ca^{2+}	1.0	35	37	36	36	37	36	0.7	1.9

の測定値はおおむね一致していた。

(2) Na^+ (図-8) は、湧水と粉じん試料についてはAA法に比べIC法の方がやや高い値を示したものの、両方の測定値はほぼ一致していた。

(3) K^+ (図-9) も、湧水、粉じん、不溶解試料についてはIC法の方がやや高値を示したが、全体的にはほぼ一致していた。

(4) Mg^{2+} (図-10) は不溶解試料の中にIC法の方がやや高い値を示すものもあったが、両法の測定値は比較的良好に一致していた。

(5) Ca^{2+} (図-11) もおおむね一致したが、湧水や不溶解試料など一致しないものがあった。このうち特に不溶解試料はIC法の値がAA法(Air-C₂H₂炎)よりも数~数十倍高値を示し、両者に著しい違いが見られた。

(6) しかし、不溶解試料をN₂O-C₂H₂炎を用いたAA法で分析すると(図-12)、その測定値は、Air-C₂H₂炎を用いた場合より大幅に上昇し、IC法の測定値よりはやや低いもののIC法に近い値となった。

AA法は共存分析法であるため共存元素による干渉を受け、測定値に誤差を生じやすいといわれている⁹⁾。不一致のものは、湧水、粉じん、不溶解試料でとくにみられたが、これらの試料は他の試料に比べ、多種の成分が高濃度に溶存している(表-5)ことから、共存元素による干渉を受けていることが考えられる。このうちとくに不溶解試料のCa²⁺は、両法の値に著しい違いが見られたが、化学的干渉を受けにくいとされるN₂O-C₂H₂炎でのAA法はIC法に近い値となることから、Air-C₂H₂炎でのAA法は共存元素の影響が大きいことがわかる。

表-4 検出限界値

単位: $\mu\text{g}/\text{ml}$	
成分名	検出限界値
NH_4^+	0.03
Na^+	0.01
K^+	0.02
Mg^{2+}	0.02
Ca^{2+}	0.03

一方、IC法はその原理が分離分析法であり、共存物質の干渉がないことから、IC法と従来法の不一致の原因はむしろAA法に問題があると考えられる。

この問題に関しては、IC法、AA法などの他、ICP発光分析法などを加え更に検討を加えて行きたい。

また、IC法についてはステップグラジェントによる1価、2価陽イオンの同時分析などを含め、今後、更に検討して行きたい。

4. ま と め

イオンクロマトグラフィー(IC法)を用いて1価及び2価陽イオンを定量する方法について、検出限界、分析精度等を検討し、雨水を中心とした実際の環境試料を用いて従来法との比較を行なった。その結果、次のことがわかった。

(1) 再現性は、1価陽イオンは変動係数で1%以内2価陽イオンは4%以内と良好であった。

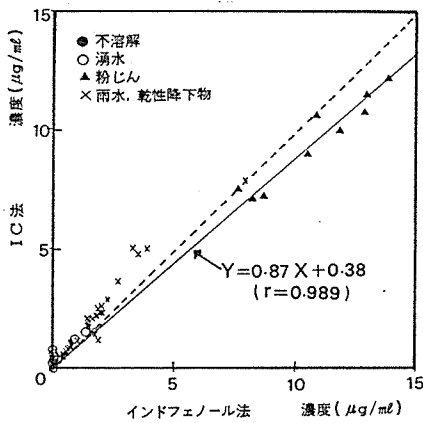


図-7 NH₄⁺のインドフェノール法とIC法の比較

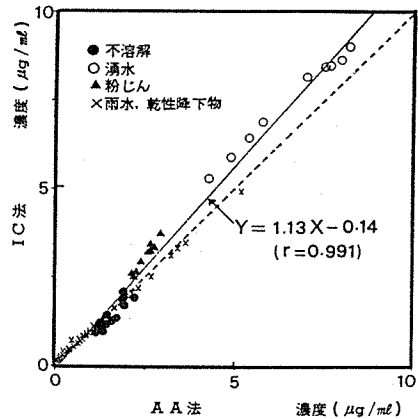


図-8 Na⁺のAA法とIC法の比較

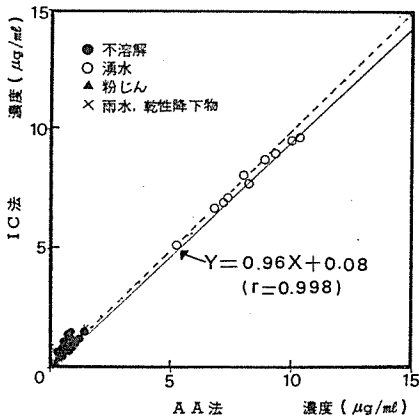


図-9 K⁺のAA法とIC法の比較

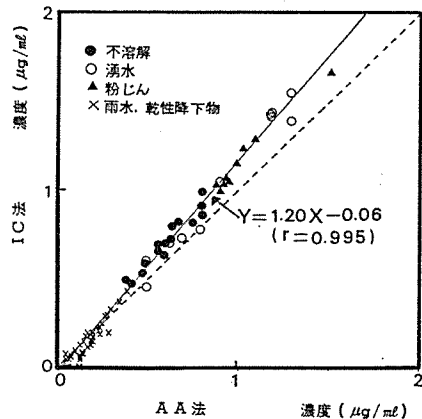


図-10 Mg²⁺のAA法とIC法の比較

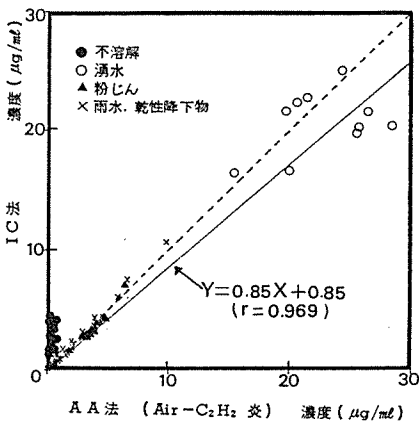


図-11 Ca²⁺のAA法(Air-C₂H₂炎)とIC法の比較

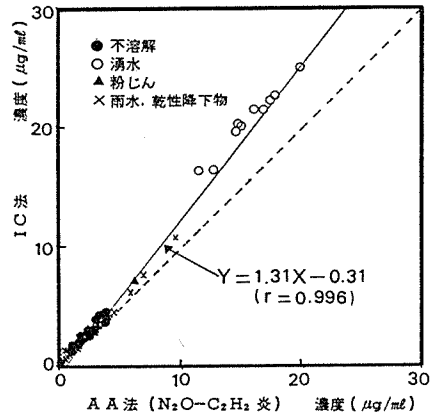


図-12 Ca²⁺のAA法(N₂O-C₂H₂炎)とIC法の比較

表 - 5 IC法と従来法の測定値の比較

単位: $\mu\text{g}/\text{ml}$

試料	NH_4^+		Na^+		K^+		Mg^{2+}		Ca^{2+}		
	IC	IP*	IC	AA	IC	AA	IC	AA	IC	$\text{C}_2\text{H}_2\text{-Air}$	$\text{C}_2\text{H}_2\text{-N}_2\text{O}$
雨水(自動)	1.15	0.88	0.97	0.94	0.10	0.11	0.23	0.17	0.85	0.77	0.61
雨水(ろ過式)	0.84	0.62	1.22	1.24	0.06	0.13	0.22	0.20	1.15	1.20	0.93
湧水	0.58	0.24	7.33	6.37	1.01	0.90	7.92	8.12	20.60	22.70	15.60
乾性降下物	2.83	2.54	1.43	1.50	0.22	0.24	0.55	0.53	4.56	4.55	4.25
粉じん	9.55	10.82	3.14	2.58	1.16	1.02	0.65	0.64	3.61	4.01	3.31
不溶解	—	—	1.40	1.60	0.71	0.61	0.99	0.81	2.85	0.16	2.58

* IPはインドフェノール法を示す。

(2) 検出限界は NH_4^+ : 0.03, Na^+ : 0.01, K^+ : 0.02, Mg^{2+} : 0.02, Ca^{2+} : 0.03 $\mu\text{g}/\text{ml}$ であった。

(3) 湧水, 粉じん, 不溶解試料で一部IC法と従来法の測定値が一致しないものがみられたものの, 各成分とも両法の測定値は比較的良く一致した。

(4) IC法による不溶解試料の Ca^{2+} の測定値は原子吸光法(空気-アセチレン炎)に比べ著しく高かった。一方, 共存物質の干渉を受けにくいとされる原子吸光法(亜酸化窒素-アセチレン炎)はIC法とほぼ近い値となった。このことから, 分離分析法であるIC法は, 共存物質の影響を受けないという点で非常に優れた方法であると言える。

(5) IC法は共存物質の影響を受けることなく, 少量の試料量から多項目を短時間で再現性良く同時定量でき, また煩雑な操作も必要としないことから, 今後検討すべき課題がいくつか残っているものの, 充分に実用性のあることが認められた。

文 献

- 1) 松本光弘, 板野龍光: イオンクロマトグラフィーによる雨水中のイオン分析の検討, 大気汚染学会誌, 19, 247-254 (1984).
- 2) 角脇 怜: イオンクロマトグラフィーによる雨水および大気エアロゾル水溶性成分中のカチオンの分析, 公害と対策, 23 (12), 1167-1171 (1987).
- 3) 角脇 怜: イオンクロマトグラフィーによる雨水および大気エアロゾル水溶性成分中のカチオンの分析, 第28回大気汚染学会講演要旨集, 537 (1987).
- 4) 酸性雨対策検討会大気分科会: 酸性雨測定法に関する資料集, 94-99 (1990.3).
- 5) 日立理化学機器分析データ編集委員会: 日立理化学機器分析データ集 偏光ゼーマン原子吸光, 117 (1987).
- 6) 不破敬一郎, 下村 滋, 戸田昭三: 最新原子吸光分析 — 原理と応用 — (II) 元素各論, 451-476 (1982).

オキシダント自動計測器の2%NBKI溶液について

平野 耕一郎*

1. はじめに

オキシダント自動計測器に用いられるNBKI溶液(Ox反応液)は濃度2%とJISで規定しているが、常時監視測定局で使用しているOx反応液について、KI濃度をチェックすると規定値の濃度になっていないものが認められる。そこで、その原因と対策について調査検討したので報告する。

2. 調査方法

2-1 各種KI試薬によるOx反応液

JISに定められているKIについて、7社合せて13種類と開封後2年程経過したもの1種類を用い、JISに準じた方法で作成したOx反応液について、pHとKI濃度を分析した。

2-2 フィールド測定からのOx反応液の採取
市内11ヶ所の常時監視測定局のオキシダント自動計測器から、Ox反応液を測定の前後で採取し、そのKI濃度とpHを分析した。

3. 分析方法

3-1 KI濃度の定量

200mlの三角フラスコにOx反応液10mlを入れ、それに0.1Nの硝酸銀溶液15mlを攪拌しながら滴下し、よう化銀を完全に沈殿させた。2Nの硝酸溶液5mlと鉄ミョウバン溶液3mlを加え、残存する硝酸銀を0.1Nのチオシアン酸カリウム標準溶液で滴定した。なお、上澄液が赤みを帯びた点を終点とした。

3-2 pHの測定

pHメーターを用いて測定した。

4. 結果

4-1 市販のKI試薬とグレードによる差異
メーカーの異なるKI試薬について、規定濃度の計算値とpH、KI濃度の分析値を表1に示した。

試薬のグレード(特級及びオキシダント用)及びメーカーの違いにおいてKI濃度の分析値には差がほとんど認められなかった。また、全てのOx反応液についてKI濃度の分析値と計算値の間に一致が認められた。

開封後2年程経過したKI試薬を用いてOx反応液を調製したが、KI濃度及びpH値には影響は見られなかった。

4-2 Ox反応液の作製手順による差異

Ox反応液の作製手順として、JIS法に準じてpHを6.2及び7.2に作製したものと純水10mlに規定量の試薬類を溶かしたもののKI濃度の分析値、計算値等を表2に示した。JIS法に準せず作製したOx反応液はKI濃度が約1.9%と規定濃度より4%ほど低いものになった。

4-3 フィールド測定局におけるOx反応液の差異

常時監視測定局から採取したOx反応液のKI濃度をチェックしたものを表3に示す。濃度が2%より低いものが認められ、また、Ox反応液の作製者によってKI濃度、pH値に差が認められた。

Ox反応液の使用前後では約5%のKI濃度の増加が認められた。

Research on the 2 Percent Solution of Neutral Buffered Potassium Iodide of Continuous Analyzers for Oxidants in Ambient Air

*K. Hirano 横浜市公害研究所大気部門

表一 市販の各種KI試薬とそのOx吸収液のKI濃度

No	メーカー	グレード	KI溶解量(g)	NaOH溶液		KI濃度(%)		
				mL/L	pH	計算値	分析値	
1	和光純薬	GR	20.00	10.0	7.07	1.98	1.98	
2	和光純薬	オキシダント用	20.01	9.1	6.99	1.98	1.98	
3	純正化学	GR	20.02	9.1	6.99	1.98	1.98	
4	関東化学	GR	20.00	9.1	6.99	1.98	1.98	
5	関東化学	オキシダント用	20.00	9.1	7.00	1.98	1.98	
6	半井化学	GR	20.00	9.1	7.00	1.98	1.98	
7	半井化学	オキシダント用	20.02	9.1	7.00	1.98	1.98	
8	キンダ化学	GR	20.01	9.1	7.00	1.98	1.98	
9	キンダ化学	オキシダント用	20.00	9.1	7.00	1.98	1.98	
10	林純薬	GR	20.02	9.1	7.00	1.98	1.99	
11	林純薬	オキシダント用	20.02	9.1	7.00	1.98	1.98	
12	石津製薬	GR	20.01	9.1	7.00	1.98	1.99	
13	石津製薬	オキシダント用	20.00	9.1	7.00	1.98	1.98	
14	和光純薬	オキシゾント用	20.00	9.1	7.00	1.98	1.98	S 62.12 開封

表二 Ox吸収液の作製手順の違いによるKI濃度

No	メーカー	グレード	KI溶解量(g)	NaOH溶液		KI濃度(%)		
				mL/L	pH	計算値	分析値	
1	和光純薬	オキシダント用	20.02	6.2	6.80	1.99	1.98	
2	和光純薬	オキシダント用	20.02	12.0	7.20	1.98	1.98	
3	和光純薬	オキシダント用	20.00	9.5	7.01	1.92	1.91	純水 1L+KI

5. 考 察

5-1 KI試薬の種類

メーカー及びグレードの違いからはKI濃度及びpH値に影響は特別に認められないことから、KI試薬の選定においては価格面から考えれば、各メーカーの特級品を使用することで十分である。

5-2 Ox反応液の作製手順

Ox反応液10ℓを作製の際、純水10ℓの中によ化カリウム(KI)200g、りん酸二水素カリウム(KH₂PO₄)140g、りん酸一水素ナトリウム(Na₂HPO₄・12H₂O)360gを添加溶解させた後、10%水酸化ナトリウム溶液を加えてpHを7.0±0.2に調製するとOx反応液のKI濃度は約1.9%になる。したがって、常時

監視測定局から採取したOx反応液のなかにKI濃度が2%以下のものがあることから、Ox反応液の作製手順がJIS法によらず前記の手順によっていたことが窺える。この点については、予め試薬類を純水約9ℓに溶かした後10ℓと規定しているJIS法及び環境庁のマニュアルを順守するようにすべきである。

5-3 Ox反応液の保守管理

Ox反応液は、向流吸取管部において試料大気との気液接触の際、通常、試料大気は湿度100%でないために、反応液の水分は常に蒸発状態にある。したがって、オキシダント自動計測器の反応液は長期間循環使用することから、そのKI濃度が大きく変化することがあるので、反応液の作製時と同様に使用中の濃度チェック

を行うことが望ましい。

反応液の蒸発損失が大きく、KI濃度が大きく変化

する場合は、反応液の中に蒸留水を加えてKI濃度を一定に保つようにするのがよい

表一3 各測定局におけるO_x吸収液のKI濃度

№	採取場所	採取月日	溶液作製者	溶液新古	pH	KI濃度(%) 分析直
1	SK	7.10	K	OLD	6.93	1.84
2	SK	7.10	K	NEW	6.82	1.75
3	NM	7.9	K	OLD	6.89	1.78
4	NM	7.9	K	NFW	6.79	1.95
5	TD	7.11	K	OLD	6.86	2.07
6	TD	7.11	K	NEW	6.78	2.05
7	GM	7.20	M	OLD	6.89	2.10
8	GM	7.24	M	NEW	6.83	2.00
9	IS	7.17	M	OLD	6.83	2.09
10	IS	7.24	M	NEW	6.83	2.00
11	HR	7.19	M	OLD	6.87	2.04
12	HR	7.24	M	NEW	6.83	2.00
13	HM	7.17	M	OLD	6.85	2.01
14	HM	7.24	M	NEW	6.83	2.00
15	NG	7.16	M	OLD	6.83	2.07
16	NG	7.24	M	NEW	6.83	2.00
17	YS	7.20	M	OLD	6.89	1.98
18	YS	7.24	M	NEW	6.83	2.00
19	NB	7.18	M	OLD	6.89	2.07
20	NB	7.24	M	NEW	6.83	2.00

NO, NO₂ 同時測定用の拡散型長期曝露サンプラーの使用マニュアル

平野耕一郎^{*}，前田裕行^{*}，松田啓吾^{*}

1 はじめに

拡散型長期曝露サンプラー（L型NO_xサンプラー）は一般環境大気中のNO, NO₂及びSO₂などの多成分大気汚染物質を30～50日間同時に測定ができることから、これらの大気汚染物質の長期的なモニタリングや大気汚染対策の効果を評価する測定器として利用でき、大気汚染常時監視の補助測定として役立っている。

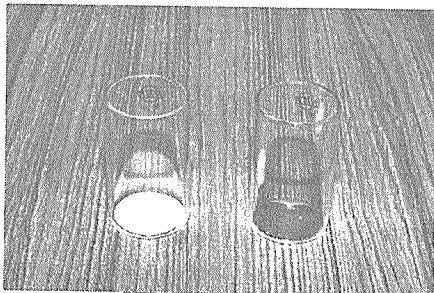
特に、本サンプラーは窒素酸化物の個人曝露量や道路沿道の窒素酸化物濃度汚染分布調査等のように多数地点の測定が必要となる場合や非汚染地域でのバックグラウンド調査のように極めて低濃度の測定において有用である。更に、一般の市民が普通に生活している環境大気中の汚染状況も本サンプラーにより容易に測定が可能となり、拡散型長期曝露サンプラーは、これらの点で極めて有用な測定器である。

最近、本サンプラーに関して各方面から具体的な使用方法について問い合わせが多いので、測定原理及び方法等について解説する。

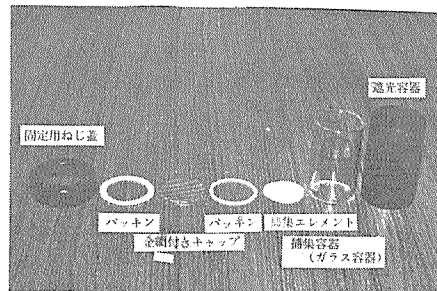
2 測定方法

2-1 測定原理の概要

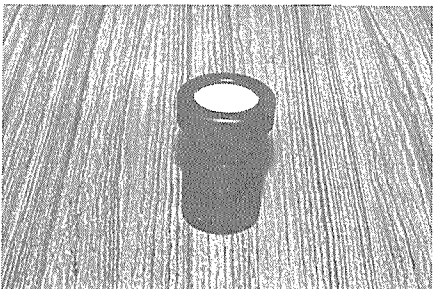
環境大気中の窒素酸化物のうち、NOはPTIO（2-フェニル-4, 4, 5, 5-テトラメチルイミダゾリン-3-オキサイド-1-オキシル）によりNO₂に酸化された後、TEA（トリエタノールアミン）により捕集される。そこで捕集されたNO₂はNOが酸化されたものと既にNO₂として大気中に存在しているものを合算したもので、NO+NO₂（NO_x）となる。一方、PTIOを含まないサンプラーでは、TEAのみを用いてNO₂の捕集を行う。NO捕集量はNO_x捕集量から



ガラス容器



捕集容器



測定器外観



ジェルター

図1 測定器の概要

Nitrogen Oxides Determination Method by means of NO, NO₂ Simultaneous Determination Sampler for Long-term

^{*}K.Hirano, H.Maeda 横浜市公害研究所大気部門, ^{**}K.Matuda 横浜市公害対策局大気課

NO₂ 捕集量を差引くことにより求められる。

2-2 測定概要

窒素酸化物測定に用いるL型NO_xサンプラーの装置及びその構造を図1、図2に示す。

サンプラーはNO₂、NO_x測定用として1対用意する。野外で測定する場合、雨、ほこり、日射等を防ぐためにシェルターを用意し、その中にサンプラーを設置する。

シェルターは支柱を用いて地上1.5mの高さに固定する(図3)。

サンプラーは1ヶ月程所定の期間大気に曝露した後、実験室に持ち帰りガラス容器に入れてある捕集エレメントを取り出し、比色定量分析することにより窒素酸化物濃度を算出する。

サンプラーの設置場所は直射日光を避け、通風のよい、排煙等が直接当たらない場所を選ぶ。

【解説】

- (1) この方法で1ヶ月曝露したとき数ppb~数千ppbまでの濃度範囲のNO_x濃度の測定が可能である。
- (2) PTIOは、曝露期間中に多少分解するため、低濃度地域(月平均NO濃度がおおむね5ppb以下)あるいはバックグラウンド調査等の測定の場合は、NO_xサンプラーの空試験値用として、スチロールびん中に

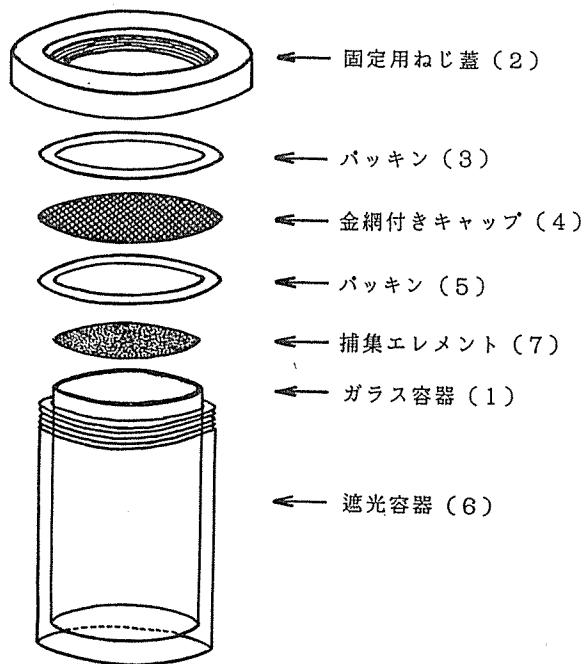


図-2 長期曝露型NO_xサンプラーの構造図

表-1 サンプラーの仕様

大きさ(外観) :	長さ51.2mm, 外形34mm
ガラス容器(1) :	長さ50mm, 外径30, 内径26mm
固定用ねじ蓋(2) :	黒色に着色したジュラコン製
バッキン(3), (5) :	テフロン製
金網付きキャップ(4) :	上方から順に100×100メッシュ, 50×250メッシュ, 12×64メッシュのSUS304ステンレス製
金網を三重に接着重ね合わせたもの	
遮光容器(6) :	黒色に着色したジュラコン製
捕集エレメント用ろ紙(7) :	セルロース繊維ろ紙(東洋ろ紙製No514A)で直径26mm

入れたままのサンプラーをシェルターの中にセットしておく必要がある。

2-3 サンプラーの構造

本サンプラーは図2及び表1に示すとおりガラス容器の入口にバッキンで上下をはさんだ金網付きキャップをのせ、遮光容器によりガラス容器全体を囲い、固定用ねじ蓋で金網付きキャップと遮光容器を固定した構成である。

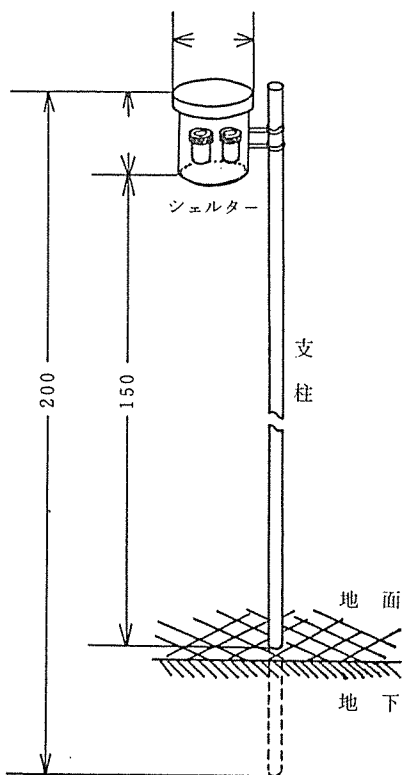


図-3 測定用支柱(長さの単位cm)

3 サンプラーの作製法

3-1 試薬の調整

- (1) NO₂ 吸収液 (10% v/v TEA・アセトン溶液)
トリエタノールアミン (特級) 10 ml をアセトン (特級) に溶かし、100 ml とする。
- (2) NO_x 吸収液 (PTIO・TEA 溶液)

PTIO (2-フェニル-4, 4, 5, 5-テトラメチルイミダゾリン-3-オキサイド-1-オキシル) 1.6 g を
(1) の NO₂ 吸収液を用いて溶かし全量を 20 ml とする。

3-2 NO₂ 捕集エレメントの調整

直径 26 mm に打ち抜いたセルロース繊維ろ紙 (東洋 Na514A) をテフロン網上に置き、マイクロピペットを用いて NO_x 吸収液 200 μl をろ紙上に担持させ、NO₂ 捕集エレメントとする。

3-3 NO_x 捕集エレメントの調整

直径 26 mm に打ち抜いたセルロース繊維ろ紙 (東洋 Na514A) をテフロン網上に置き、マイクロピペットを用いて NO_x 吸収液 200 μl をろ紙上に担持させ、NO_x 捕集エレメントとする。

【解説】

- (1) 上記の試薬は 100 個のサンプラーの調整に必要な量をあげた。冷暗所では少なくとも 3 ヶ月は保存できる。一連の調査での作製には同一ロットの試薬を使うことが望ましい。
- (2) PTIO は、東京化成工業 (株) 及び和光純薬工業 (株) より市販されている。1 g 及び 5 g 包装のものがある。
- (3) 調整した NO₂ 吸収液および NO_x 吸収液は、空気の接触を避けるため 10 ml 容量のテフロン中蓋付きネジ口試験管等に小分けし、冷暗所に密閉保存するのが良い。
- (4) 東洋ろ紙 Na514A はクロマト用ろ紙である。26 mm φ 円形ろ紙は、市販されていないのでポンチで打ち抜き用意する。なお、打ち抜いたろ紙は、念のため水およびアセトンで洗浄し、ろ紙が湾曲するのを防ぐため必ず常温で乾燥した後、密閉保存する。
- (5) 吸収液をろ紙に担持させる作業はできるだけ NO_x の発生が少ない室内で手早く行う。適当な大きさのテフロン網 (アセトンに侵されない撥水性の材質のものなら可) の上に、26 mm φ のろ紙を必要枚数並べ、マイクロピペットを用いて吸収液 200 μl をろ紙に均一 (50 μl づつ 4 回に分けて行うとよい) に担持させる。5 分程度風乾 (吸収液は、アセトン溶液のためすぐに乾く) させた後、ただちに組立に供する。

3-4 サンプラーの組立

ビンセットを用いて NO₂ および NO_x 捕集エレメン

をそれぞれの捕集容器 (ガラス容器) にセットする。捕集容器は遮光容器に入れ、金網付きキャップの上下にテフロンパッキンを置き、固定用ねじ蓋で金網付きキャップと遮光容器を固定したのち、ただちにスチロールびん中に密閉保存する。

【解説】

- (1) 窒素酸化物は、サンプラーの上方から金網付きキャップを通して捕集容器 (ガラス容器) に入る。捕集容器内は、外気の乱流の影響から防護され安定状態となる。窒素酸化物は分子拡散によりエレメントに達し捕集される。
なお、NO は PTIO で NO₂ に酸化されると同時に捕集される。

また、捕集後の NO₂ は、遮光容器で日射がさえぎられているため安定が保たれる。

- (2) スチロールびんは広口薬剤保存防湿容器 (70 ml) が適当である。
- (3) サンプラー本体および付属部品は、濁川理化学工業 (株)、 (株) 小川商会より市販されている。

4 分析方法

4-1 試薬の調整

- (1) スルファニル溶液
スルファニルアミド (特級) 80 g をリン酸 (特級) 200 ml と水約 700 ml を混合した溶液に溶かし、さらに水を加えて 1000 ml とする。冷暗所に保存する。
- (2) NEDA 溶液
N-(1-ナフチル)エチレンジアミン二塩酸塩 0.56 g を水 100 ml に溶かす。冷暗所に保存する。
- (3) 発色試薬
スルファニル溶液 10 容と NEDA 溶液 1 容を混合する。本溶液は使用時に調整する。
- (4) NO₂ 標準原液
亜硝酸ナトリウムを 105~110°C で 4 時間以上乾燥し、その 1.500 g を精秤し、水に溶かして 1000 ml とする。この溶液 1 ml 中には NO₂ 100 μg を含む。
- (5) NO₂ 標準溶液
NO₂ 標準原液を水で 100 倍に希釈、さらにその 1, 2, 4, 6, 8 ml をとり、それぞれを水で 100 ml にメスアップし標準液 (0~0.8 μg NO₂-/ml) とする。使用時に調整する。

NO₂ 標準原液を水で 100 倍に希釈、さらにその 1, 2, 4, 6, 8 ml をとり、それぞれを水で 100 ml にメスアップし標準液 (0~0.8 μg NO₂-/ml) とする。使用時に調整する。

4-2 分析操作

- (1) 曝露した NO₂ 捕集エレメント及び NO_x 捕集エレメントをピンセットで取り出し、それぞれ 50 ml 共栓試験管に入れる。

- (2) 水40mlを加え、室温で30分以上放置後、軽く振り混ぜる。抽出試料溶液は、次の操作を行うまでに冷暗所で保存する。
- (3) NO_x分析用として2ml分取し、20ml共栓試験管に入れ、さらに水8mlを加える。
- (4) NO₂分析用として4ml分取し、20ml共栓試験管に入れ、さらに水6mlを加える。
- (5) これを2～6℃に冷却後、発色試薬4mlを加え、速やかに攪はん混合する。冷却したまま30分間放置する。
- (6) 発色させた試料溶液を室温にもどし、波長545nmで吸光度を測定する。
- (7) 測定時に別に用意した曝露していないサンプラーについて同様の操作を行い、空試験値を測定する。
- (8) 段階的に調整したNO₂⁻標準液(0～0.8μg NO₂⁻/ml)10mlを正確にとり、発色試薬4mlを加え、同様の発色操作を行い検量線を作成する。
- (9) 発色後のNO_x液は、PTIOと発色剤との反応が進行するため、吸光度が経時的に上昇する。したがって、分析検体が多数ある場合は、検体を一定量ごと(吸光度の測定が30分以内に終了できるくらいの検体数)に区分し、発色操作以降の経過時間を各区分とも同一にして分析操作を行う。なお、各区分ごとにNO_xブランク液の吸光度を併せて測定することが良い。

【解 説】

- (1) NO_x液の分析法として、PTIOをあらかじめ分解し、PTIOの発色の際の妨害を除去した後フローインジェクション分析装置を用いて測定する方法がある。
- (2) フローインジェクション分析法では、比色定量時に妨害となるPTIOを除去するために、初めに抽出した試料溶液(100μl)を環元カラムに通し、PTIOをあらかじめ分解する。この試料溶液に発色試薬を合流させ発色操作を行い、ただちに吸光度を測定する。本装置を用いると分析操作が簡便化するとともに分析精度も向上する。
- (3) フローインジェクション分析装置および付属部品、薬品等は東京化成工業(株)より販売されている。

4-3 捕集量及び濃度の算出

捕集量(μg) = (吸光度 - 空試験吸光度) / 検量線の傾き × 抽出溶液量

ただし、抽出溶液量は、NO_x、NO₂それぞれ200ml、100ml

$$\text{NO濃度(ppb)} = \alpha_{\text{NO}} \times (W_{\text{NOx}} - W_{\text{NO}_2}) / t \quad \text{⑤}$$

$$\text{NO}_2\text{濃度(ppb)} = \alpha_{\text{NO}_2} \times W_{\text{NO}_2} / t \quad \text{⑥}$$

ただし、W: 検量線に照らして求めたNO₂及び

NO_x捕集量(10⁻²μg)

t: 測定時間(分)

α: ppb濃度換算係数(ppb×分/10⁻²μg)

気温20℃, 相対湿度70%のとき,

$$\alpha_{\text{NO}} = 554, \quad \alpha_{\text{NO}_2} = 690$$

【解 説】

- (1) α(ppb濃度換算係数)の温度及び湿度の補正は、NO_x用個人曝露サンプラー(以下「NO_xパーソナルサンプラー」という)の実験結果に基づき、次より行う。

なお、NO_xパーソナルサンプラーは、

NO_x用長期曝露サンプラーと全く同様の短期曝露用サンプラーである。

ア 曝露期間の平均温度及び湿度を求める。

イ NO_xパーソナルサンプラーの温度湿度換算式より、同サンプラーのα_{NO}、α_{NO2}を求める。

$$\beta_{\text{NO}} = -0.780 \times \text{RH} + 100 + 2.20 \quad (\text{RH} = \text{相対湿度}\%)$$

$$\alpha_{\text{NO}} = 1 \div \beta_{\text{NO}} \times 100$$

$$\beta_{\text{NO}_2} = 0.677 \times \text{RH} + 100 + 2.009 \times 10^{-2} \times T + 0.898 \quad (T = \text{温度}\text{℃})$$

$$\alpha_{\text{NO}_2} = 1 \div \beta_{\text{NO}_2} \times 100$$

ウ NO_xパーソナルサンプラーは20℃, 70%のときα_{NO} = 60.5, α_{NO2} = 56.4である。換算式から求めたαと20℃, 70%のときのαとの比を求める。

$$\alpha_{\text{NO}} \div 60.5 = A$$

$$\alpha_{\text{NO}_2} \div 56.4 = B$$

エ 求められた比A, BをNO_x用長期曝露サンプラーの各々の係数にかける。(NO_x用長期曝露サンプラーは、20℃, 70%のときα_{NO} = 554, α_{NO2} = 690である。)

$$\alpha_{\text{L-NO}} = 554 \times A$$

$$\alpha_{\text{L-NO}_2} = 690 \times B$$

オ 例えば、横浜市内の月別の補正係数は表2のようになる。

4-4 サンプラーの保存性

曝露していないもの: 冷暗所で3ヶ月。

曝露済みのもの: 冷暗所で2週間。なお、水で抽出した後の検体は冷暗所で3ヶ月間保存できる。

4-5 計算例

(1) 検量線の例(図4)

(2) 検量線の傾きの計算

得られた吸光度から、原点を通る検量線の傾きを求める。

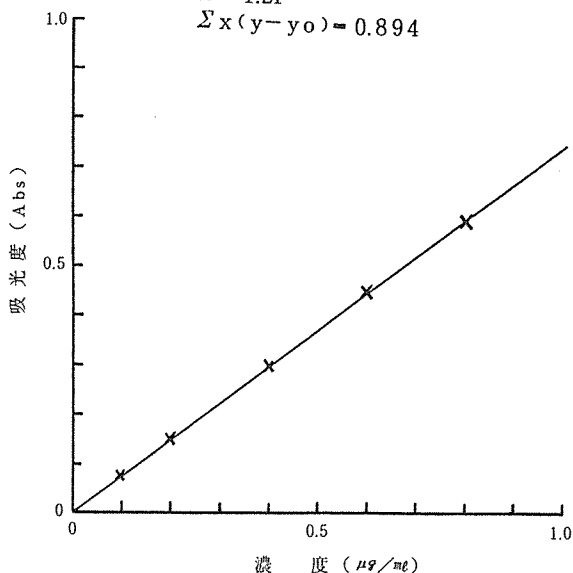
濃度をx, 吸光度をyとしたとき、原点を通る回帰

表一 2 横浜市内の月別の補正係数

月	温度 (°C)	湿度 (%)	NO補正係数 A		NO ₂ 補正係数 B	
			α_{NO}	($\alpha_{NO} / 60.5$)	α_{NO_2}	($\alpha_{NO_2} / 56.4$)
1	4.0	49	55.01	0.909	76.33	1.353
2	5.1	55	56.47	0.933	72.84	1.292
3	7.5	67	59.62	0.985	66.57	1.180
4	13.6	69	60.18	0.995	61.04	1.082
5	17.8	71	60.75	1.004	57.59	1.021
6	19.9	78	62.83	1.039	54.77	0.971
7	24.6	80	63.45	1.049	51.71	0.917
8	26.5	77	62.52	1.033	51.24	0.908
9	22.9	79	63.14	1.044	52.83	0.937
10	17.0	68	59.89	0.990	58.83	1.043
11	12.4	64	58.80	0.972	63.28	1.122
12	7.8	59	57.48	0.950	68.77	1.219

$\mu g NO_2 / ml$	吸光度	
x	y	y-y ₀
0.0	0.001	0.000
0.1	0.076	0.075
0.2	0.150	0.149
0.4	0.298	0.297
0.6	0.445	0.444
0.8	0.590	0.589

$\Sigma = 1.21$
 $\Sigma x(y-y_0) = 0.894$



図一 4 計算例

式の係数(傾き)は,

$\Sigma x(y-y_0) / \Sigma x^2$ で表せることから, 上記の検量線の例では,

$\Sigma x(y-y_0) / \Sigma x^2 = 0.894 / 1.21 = 0.739$

(3) 空試験値

空気に曝露しなかったサンプラー 3 個の NO₂ 及び NO_x の吸光度を求める

NO ₂ の吸光度	NO _x の吸光度
0.003	0.074
0.003	0.075
0.003	0.074
平均 0.003	0.074

なお, NO₂ に比べて NO_x の空試験値が高いのは, 発色の際, PTIO も一緒に反応し, その生成物の吸収波長が測定波長の付近にあるためである。しかし, NO_x 捕集エレメントは一定量 16mg の PTIO を担持させていることから空試験値はほぼ一定であり, 測定には支障がない。

(4) 測定例

8月27日12時19分から9月28日14時55分まで46236分間, 大気中に曝露したサンプラーの吸光度が, NO_x 0.188, NO₂ 0.126であったとする。

捕集された NO_x は, NO₂ 換算で

$$\begin{aligned} & (0.188 - 0.074) / 0.739 \times 200 \\ & \text{測定値 空試験値 傾き 抽出溶液量} \\ & = 30.853 \mu\text{g NO}_2 = 3085.3 \times 10^{-2} \mu\text{g NO}_2 \end{aligned}$$

捕集されたNO₂量は、NO₂換算で

$$\begin{aligned} & (0.126 - 0.003) / 0.739 \times 100 \\ & \text{測定値 空試験値 傾き 抽出溶液量} \\ & = 16.644 \mu\text{g NO}_2 = 1664.4 \times 10^{-2} \mu\text{g NO}_2 \end{aligned}$$

捕集されたNO量は、NO₂換算でNO_x-NO₂であるから、 $3085.3 \times 10^{-2} - 1664.4 \times 10^{-2} = 1440.9 \times 10^{-2} \mu\text{g NO}_2$

(5) ppd濃度の求め方

NOの濃度は、濃度の算出式⑤より、また α_{NO} に対する温度及び湿度の補正係数(9月)は1.044であるから

$$\begin{aligned} \text{NO (ppb)} &= \alpha_{\text{NO}} \times (W_{\text{NO}_x} - W_{\text{NO}_2}) / t \\ &= 554 \times 1.044 \times 1440.9 / 46236 \\ &= 18 \text{ (ppb)} \end{aligned}$$

NO₂の濃度は、濃度の算出式⑥より、また α_{NO_2} に対する温度及び湿度の補正係数(9月)は0.937であるから

$$\begin{aligned} \text{NO}_2 \text{ (ppb)} &= \alpha_{\text{NO}_2} \times W_{\text{NO}_2} / t \\ &= 690 \times 0.937 \times 1664.4 / 46236 \\ &= 23 \text{ (ppb)} \end{aligned}$$

NO_x濃度は、

$$\begin{aligned} \text{NO}_x \text{ (ppb)} &= \text{NO (ppb)} + \text{NO}_2 \text{ (ppb)} \\ &= 18 \text{ (ppb)} + 23 \text{ (ppb)} \\ &= 41 \text{ (ppb)} \end{aligned}$$

横浜市内事業所排水中の有機塩素化合物の実態調査

飯塚 貞男*

要 旨

有機塩素化合物を使用している事業所の排水を分析し同時に、その処理方法についても調査した。その結果、ほとんどの事業所の排水中の有機化合物の濃度は、排水基準値以内であった。また処理方法は、ばっき法を用いている事業所が大多数であり、除去率は良かった。しかし、ばっき法は、空气中に揮散させる処理方法であるため、大気汚染の問題が生じる。そのため、活性炭に吸着させて、最終的に処理しているが、活性炭の処分には、十分注意を払う必要がある。

1. はじめに

有機塩素化合物による地下水等の環境汚染が、深刻な社会問題となっている。^{1),2)} 横浜市内では、有機塩素化合物を使用している事業所が数多くあり、その実態を調査した。作業工程上有機塩素化合物を使用している事業所を選定し、1,1,1-トリクロロエタン(以下TCETと略)、トリクロロエチレン(以下TCEと略)及びテトラクロロエチレン(以下PCEと略)について、排水中の濃度を測定するとともに、その処理方法についても調査したので報告する。

2. 調査及び分析方法

平成2年5月から7月までの期間に、横浜市内の事業所のうち、有機塩素化合物を多く使用していると思われる72事業所の排水を分析した。分析方法は、JISK0125に基づいて行なった。

3. 結果及び考察

3-1 事業所の分類

事業所の分類は、電気機械器具製造業、めっき鋼管製造業及び表面処理鋼材製造業等の業種は、有機塩素化合物の使用目的が、脱脂などの表面処理であるため、同じ分類とし、金属表面処理業とした。以下クリーニング業、道路舗装業それと試験研究機関の4つに分類した。各業種別のそれぞれの有機塩素化合物の排水中の濃度の平均値と範囲を表-1に示した。次に各分類毎

に述べることにする。

3-2 金属表面処理業

各事業所では、機械、自動車部品・家庭用品などのメッキ、熱処理塗装などの工程で、金属の脱脂剤として主に、TCET、TCEが使用されている。表-1よりTCETの平均値は、49.6 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、TCEのそれは、19.5 $\mu\text{g}/\text{l}$ であり、表-2に示す排水基準値以内の値であった。しかし、濃度の高い排水もあり、最高値は、TCETで1,330 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、TCEで795 $\mu\text{g}/\text{l}$ であった。またPCEについては、検出された排水は3事業所あったが、いずれも濃度は低く、平均値は、1 $\mu\text{g}/\text{l}$ であった。

3-3 クリーニング業

クリーニング業では、衣類の洗浄剤としてどの事業所でもPCEを使用していた。TCETやTCEを使用している事業所もあるが、PCEは、すべての排水から検出されたが、中には、2,150 $\mu\text{g}/\text{l}$ と高い値を示すものがあつたため平均値は、308 $\mu\text{g}/\text{l}$ と他の事業所と比較して高い値を示した。また濃度範囲は0.3 $\mu\text{g}/\text{l}$ ~2,150 $\mu\text{g}/\text{l}$ であった。TCEは、どの排水からも検出されなかった。排水基準値を越えていた排水は、2

表-2 排水基準値

	排水基準値
1,1,1-トリクロロエタン	3.0 mg/l 以下
トリクロロエチレン	0.3 mg/l 以下
テトラクロロエチレン	0.1 mg/l 以下

Investigation on chlorinated hydrocarbons in industrial waste water in Yokohama

*Sadao Iizuka 横浜市公害研究所水質部門

表一 事業所排水中の分析結果

	事業所数	1, 1, 1-トリクロロエタン		トリクロロエチレン		テトラクロロエチレン	
		平均値	濃度範囲	平均値	濃度範囲	平均値	濃度範囲
表面処理業	48	49.6	0~1,330	19.5	0~795	1.00	0~39.7
クリーニング業	8	74.7	0~360	0.02	0~2	3.08	0.3~2,150
道路舗装業	6	1.30	0~7.81	0.00	0~0.00	0.00	0~0.00
試験機関	10	8.10	0~81	0.56	0~4.98	0.03	0~0.34

単位 (mg/l)

事業所あり、いずれもPCEであった。

3-4 道路舗装業

道路舗装剤を加工するときに溶剤として用いるが、調査した6事業のうちTCETが1事業所排水中で検出された以外は、すべて不検出であった。

3-5 試験・研究機関

調査した10の試験、研究機関のうち、2排水中から、TCET、TCEそれとPCEがそれぞれ検出されたが、いずれも濃度が低く、また他の排水からは、検出されなかった。

4. 処理方法の実態

調査した各事業所の有機塩素の主な除去方法としては、図-1に示すように

①ばっ気法

②吸着法

③ばっ気法と吸着法の組み合わせ

の3つの方法がとられていたが、ほとんどがばっ気法であった。ばっ気法は、有機塩素化合物が揮散しやすい性質を利用して、排水をばっ気させて有機塩素化合物を放散させて除去する方法である。吸着法は、排水

中の有機塩素化合物を粒状活性炭で吸着し除去する方法である。またばっ気法と吸着法の組み合わせた方法は、最初にばっ気法によって除去し、次に吸着法を用いる方法で、両者の長所を取り入れたものである。これらの方法で処理した排水は、他の工程排水と合流し通常の排水処理施設に流入し、最終的に処理される。その例として図-2にクリーニング事業所での排水処理のフローシートを示す。

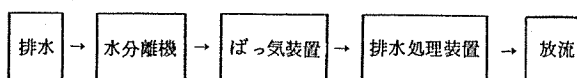
次に排水処理効果を調査するため、処理施設の構造上、サンプリングの可能な事業所を5つ選び、それぞれの結果を表-3、4に示した。クリーニング事業所では、2事業所でばっ気法、1事業所でばっ気法と吸着法の組み合わせをそれぞれ採用していたが、PCEの処理効果を見た場合、平均除去率は、94%であった。

表-3 クリーニング排水処理結果

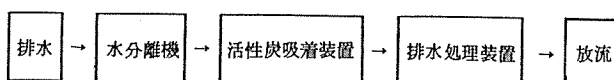
	テトラクロロエチレン		
	処理前	処理後	除去率
クリーニング A	175	2.94	98%
クリーニング B	102	2.59	97%
クリーニング C	98	12.5	87%

単位 (mg/l)

ばっ気式



活性炭吸着式



ばっ気・活性炭吸着式

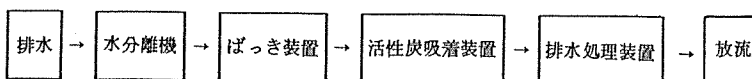


図-1 有機塩素化合物含有排水の処理方法

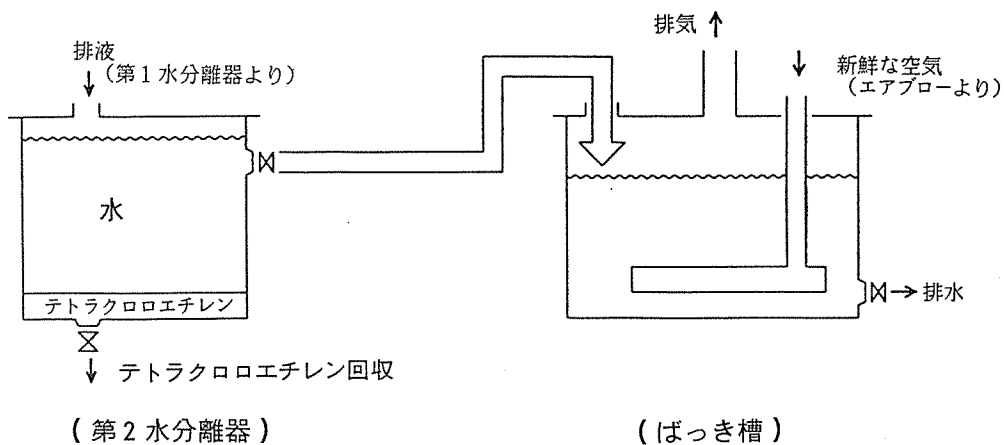


図-2 ばっ気式排水処理装置の例

この処理水は、一般工程排水と合流し、通常の凝集沈殿処理されるが、濃度は、いずれもが基準値以内であった。

次に金属表面処理の事業所では、いずれもばっ気法を採用しており、TCETの除去率は、99%以上と良好であった。以上のように、ばっ気法では、除去効率が良い

表-4 金属表面処理排水処理結果

		1、1、1-トリクロロエタン		
		処理前	処理後	除去率
事業所 A		644	0.09	99%
事業所 B		900	10	99%

単位 (mg/L)

好な反面、有機塩素化合物を空气中に放出させるために、大気汚染の原因となる。そこで各事業所では、空气中のPCE等を活性炭で吸着処理を行っている。この方法は単に活性炭に吸着するだけで、PCEを分解したわけではない。従って活性炭の処分を適切に行わないと環境を汚染するという問題が残る。そのため効率のよい分解方法等の処理法の開発が必要である。

5. まとめ

有機塩素化合物を含有する排水を調査して次のことがわかった。

- 1) 調査した72の事業所排水のうち3事業所の排水が排水基準値を越えていた。
- 2) 有機塩素化合物の処理法として、ばっ気法を用いる事業所が多く、除去率は良好であった。
- 3) 空气中に揮散した有機塩素化合物を、活性炭で吸着除去するため、活性炭の処分の仕方に十分注意を払う必要がある。

文 献

- 1) 福島博, 二宮勝幸, 大場栄次, 白柳康夫, 小市佳延: 横浜市内の地下水汚染調査結果について 横浜市公害研究所報, 11, 143-147 (1986)
- 2) 渡部春樹: 地下水汚染の実態と対策の動向 公害と対策, vol123 No10, 927-932 (1987)

o-ジクロロベンゼンのアカヒレ (*Tanichthys albonubes*) 及びヌカエビ (*Paratya compressa improvisa*) に対する 急性毒性評価

酒井 学*, 水尾寛己*

1 はじめに

o-ジクロロベンゼンはうじ殺し製剤中に多量に含まれており、平成元年10月には横浜市内で河川中(大岡川)に流入し、魚の死亡の原因となったものと推察されている¹⁾。

しかしo-ジクロロベンゼンの水生生物への影響に関しては、田中らによるグッピーを用いた検討例²⁾などがあるのみで、まだまだあまりよく知られていない。そこで今回水生生物としてアカヒレ (*Tanichthys albonubes*) 及びヌカエビ (*Paratya compressa improvisa*) を用いてo-ジクロロベンゼンの急性毒性の検討を行った。

2 実 験

2-1 実験生物

供試生物は狩谷研究室で調製されたものを使用した。アカヒレは体長約17mmのもの、ヌカエビは全長約15mmのもので、いずれも♂♀の区別は行わずに使用した。

2-2 実験溶液の調製

o-ジクロロベンゼンは難溶性であるため灯油とSanimal-258Nを混合した乳化剤を用いて乳剤として使用した。処方は、o-ジクロロベンゼン50w%, 灯油45w%, Sanimal-258N(日本乳化剤株式会社)5w%にて混合原液を調製し³⁾, これを希釈して実験に用いた。

2-3 急性毒性試験

所定の濃度に希釈したo-ジクロロベンゼン乳液及びアカヒレ(3匹)及びヌカエビ(3匹)を共栓付1ℓのメスシリンダー⁴⁾に入れて25℃に保ち、24時間

まで観察を行った。また乳化剤のみの毒性についても考慮に入れるため、o-ジクロロベンゼン未添加の乳剤を同時に調製し同様に試験を行った。

毒物の影響については、アカヒレの遊泳状況及び鰓について光学顕微鏡(オリンパス光学, BHS型)観察を行った。

2-4 o-ジクロロベンゼン濃度の測定

試験液に適量のn-ヘキサン(和光純薬, 水質試験用)を加え振とうした後、n-ヘキサン層をGC-MS(日本電子, DX303)に注入した。濃度は、o-ジクロロベンゼンのフラグメントイオン(m/z=146)のピーク面積より算出した。

3 結果及び考察

表-1に示した4種類のo-ジクロロベンゼン乳剤を調製した。栓付メスシリンダーを容器として使用したため実験中のo-ジクロロベンゼンの揮発はほとんど認められず、実験開始時と終了時とはほぼ同じ濃度であった。

表-1 毒性試験に用いた乳液中の
o-ジクロロベンゼン濃度

	0 hr.	24hr.
Na 1	1.2	1.0
Na 2	3.2	3.2
Na 3	5.6	5.7
Na 4	1 1.8	1 1.6

単位(mg/ℓ)

Acute Toxicity of o-dichlorobenzene to *Tanichthys albonubes* and *Paratya compressa improvisa*

*Manabu Sakai, Hiromi Mizuo, 横浜市公害研究所水質部門

次にJIS K 0102-1986に従い o -ジクロロベンゼン乳剤のLC50を求めたところ、ヌカエビの場合、24 hrLC50は(o -ジクロロベンゼンとして)1.6mg/l、4hrLC50は6.7mg/lであり、アカヒレの場合は、24 hrLC50は4.0mg/lで、4時間では12mg/lで死亡魚なしであった。

また乳化剤のみの場合、ヌカエビの24 hrLC50は o -ジクロロベンゼン2.7mg/lの時に用いる乳化剤量にてみられた。アカヒレでは o -ジクロロベンゼン12 mg/lの時に用いる乳化剤量にて24時間で死亡魚なしであった。

アカヒレの死亡時の症状としては、鼻上げ症状を呈し、鰓の光学顕微鏡観察においては、窒息時の鰓形態像と類似していた。このことから o -ジクロロベンゼンは窒息作用を及ぼすものと思われた。

今回得られたLC50は、田中らによるグッピーを用いた数値(フジソール製剤として11.5 μ g/l)²⁾より若干小さくなっている。これは装置や乳化剤及び実験動物の種差に起因するものと考えられる。

また平成元年10月、横浜市内河川で検出されたジクロロベンゼンの濃度は o -及び p -の和として3.9mg/lであり、流出時にはもう少し高い濃度と考えられることから、魚を死に至らしめることになったと推察される。

謝 辞

Sanimal-258Nを提供し、製剤処方を御教示いただきました日本乳化剤株式会社に感謝いたします。

文献及び注

- 1) 朝日新聞、平成元年11月1日朝刊横浜版など。
- 2) 田中昭雄、狩野和男、氏家淳雄：うじ殺し製剤のグッピーに対する急性毒性試験、用水と廃水、20、1494-1502(1978)。
- 3) 製剤処方は日本乳化剤株式会社の教示を受けた。
- 4) o -ジクロロベンゼンは揮発性であるため、実験には栓のできる容器を用いた。

横浜市内水性細菌の核酸組成分析（グアニン-シトシン含量）を用いた分類

酒 井 学*

1 はじめに

河川水中には河川環境に応じて多くの従属栄養細菌が生息しているが、その細菌の種類と環境に関する研究例は極めて少ない。¹⁻³⁾ この理由の一つには細菌の分類同定が困難かつ時間がかかるということが挙げられよう。

そこで今回従来の方法の他に同定の一手法としてグアニン-シトシン(GC)含量^{4,5)}に着目し実験を行ったのでここに報告する。

2 実 験

2-1 調査地点及び調査日時

横浜市西部を流れる和泉川、親水公園付近(図-1)

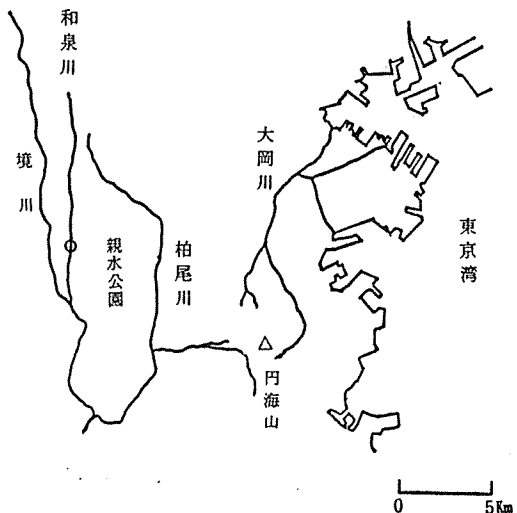


図-1 調査地点

において、1990年3月9日に調査を行った。

2-2 試 薬

ヌクレアーゼ(ヌクレアーゼ p 1), リボヌクレアーゼ(ウシ膵臓), リゾチーム(卵白)は生化学工業製のもの、GC分析キットはヤマサ醤油製のものを用いた。その他の試薬は市販の特級品を使用した。

2-3 分析機器

遠心分離機は久保田製KN-70型、液体クロマトグラフは島津製作所製LC-3 A型、顕微鏡はオリンパス光学製BHS型を用いた。

2-4 従属栄養細菌の計測

前報⁶⁾に準じ、桜井培地に微量の無機塩を添加したものを、20℃、7日間培養し、生じたコロニーを計測した。

2-5 従属栄養細菌の培養、同定

従属栄養細菌の計測に用いた寒天培地から無作為にコロニーを釣菌し、桜井培地を用いて純粋培養を行った。細菌の染色、生化学的試験は常法^{5,7,8)}に従った。

2-6 核酸(DNA)の抽出、精製

寒天培地上に大量培養した菌体をかきとり、リゾチーム(生化学工業)やTris-SDS(0.1M Tris-HCl, pH9+1% SDS)にて菌体を破壊した後、水飽和フェノールを用いて蛋白質と核酸の分離を行った。そしてリボヌクレアーゼを作用させてRNAを除去してから、イソプロパノールを用いてDNAの精製を行った⁹⁻¹¹⁾

2-7 核酸の組成分析

精製した核酸を蒸留水に溶かし沸騰水10分処理により熱変性させ、その中の100μlを分析用の試料とし、

Analysis of guanine-cytosine contents of aquatic bacteria in the river of Yokohama City

*Manabu Sakai 横浜市公害研究所水質部門

ヌクレアーゼ（あらかじめ40mM酢酸ナトリウム+2mM ZnSO₄に0.1mg/mlになるように溶解したもの）を100μl加え50℃で1時間反応させてヌクレオチドに分解した。

これを液体クロマトグラフ（移動相0.2M NH₄H₂PO₄+1/200アセトニトリル、送液速度1ml/min、検出波長265nm）及びZorbax ODSカラム（25.0cm 4.6mm i.d.を2本つなげたもの）を用いて分離、測定した¹¹⁾。

3 結果

和泉川の水質は、水温10.7℃、pH7.3、BOD195mg/l、従属栄養細菌数1.0×10⁶/mlであった。

次に従属栄養細菌数を求めた寒天培地から10コロニ

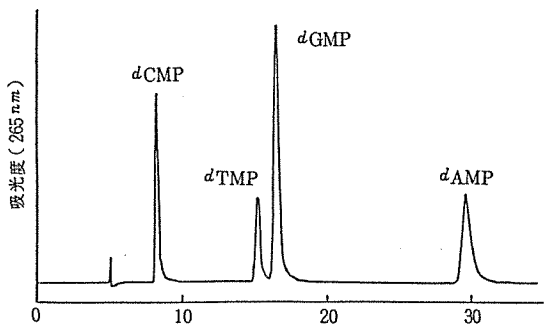


図-2 核酸成分（ヌクレオチド）の高速液体クロマトグラム（dCMP, dTMP, dGMP, dAMP）の等モル混合物

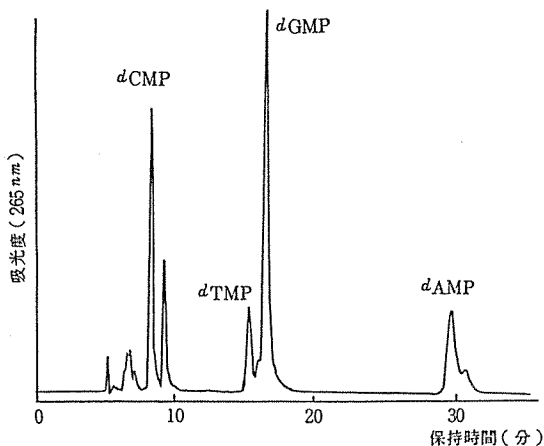


図-3 和泉川の細菌（No.1）のヌクレオチドの高速液体クロマトグラム

ーを釣菌し、純粋培養を行った後、DNAを抽出し、GC含量を分析した。

図-2に標準として使用した各ヌクレオチドの等モル混合物のHPLCチャートを、図-3に河川より分離された細菌（No.1）のHPLCチャートを示した。図-2と図-3のピークと比較することにより、この細菌のDNAのGC含量は60%と求められた。

以下同様にして他の細菌についてもHPLC分析を行い、GC含量を求めた。更に染色や生化学的試験に

表-1 和泉川の従属栄養細菌

No	GC	Gram	Flagella ^{a)}	Acid from Glucose ^{b)}	NO ₂ formation ^{c)}	Genus
1	60	-	po	-	+	<i>Pseudomonas</i>
2	33	-	-	+	-	<i>Flavobacterium</i>
3	59	-	po	-	+	<i>Pseudomonas</i>
4	40	-	-	-	-	<i>Acinetobacter</i> ^{d)}
5	64	-	-	-	+	<i>Paracoccus</i>
6	33	-	-	+	-	<i>Flavobacterium</i>
7	57	-	po	-	+	<i>Pseudomonas</i>
8	31	-	-	+	-	<i>Flavobacterium</i>
9	66	-	po	-	+	<i>Pseudomonas</i>
10	50	-	peri	-	+	unknown

+ 陽性, - 陰性

a) po, polar; peri, peritrichous, b) ペプトン0.2g, 酵母エキス0.1g, グルコース0.5g BTB 0.0024g/Water 100ml, c) ペプトン0.2g, 酵母エキス0.1g, KNO₃ 0.1g, グルース0.05g/Water 100ml, d) オキソダーゼ 陰性

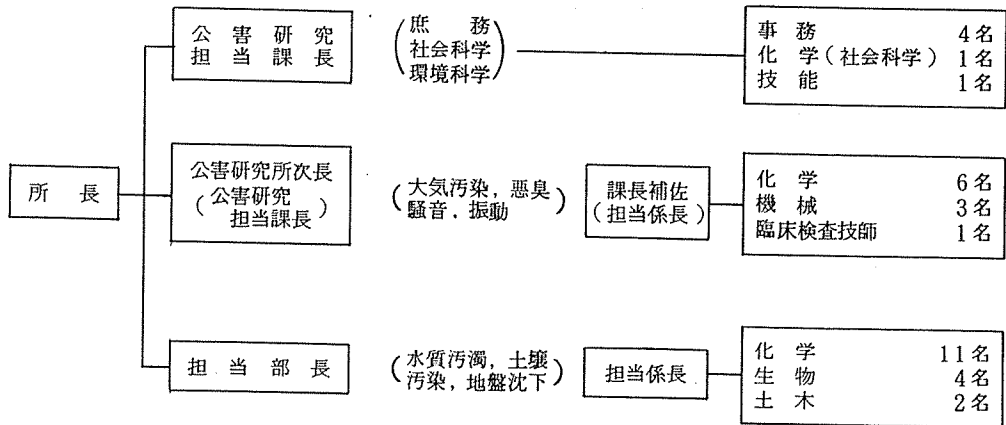
ついても併用し、細菌の属レベルの同定を行った(表-1)。

従属栄養細菌の分類の結果、*Pseudomonas*属が40%、*Flavobacterium*属が30%とこの2種で過半数を占め、*Paracoccus*属、*Acinetobacter*属がわずかながら認められた。GC含量は生化学的試験などと異なり結果が数値で現れ、細菌の種類によりその範囲がほぼ決まっていることから同定作業を進める上で有用であり、特に河川細菌のように多くの細菌の種類の存在が考えられる場合、その利用価値は高いものと考えられた。

文 献

- 1) Bell, C.R., Holder-Franklin, M.A. and Franklin, M.: Heterotrophic Bacteria in Two Canadian Rivers-1. Seasonal Variations in the Predominant Bacterial Populations, *Wat. Res.*, 14, 449-460 (1980)
- 2) 前田秋一: 相模川の好気性従属栄養細菌フローラ, *Jap. J. Limnol.*, 14, 163-171 (1980)
- 3) Morikawa, K.: Differences in Plating Efficiency of Bacteria from River Epilithon Sampled from Upper and Lower Surfaces of Artificial Substrate, *Microd. Ecol.*, 15, 217-228 (1988).
- 4) Hill, L.R.: An Index to Deoxyribonucleic Acid Base Compositions of Bacterial Species, *J. Gen. Microbiol.*, 44, 419-437 (1966).
- 5) Holt, J.G. (ed.): *Bergey's Manual of Systematic Bacteriology Vol. 1-1*, Williams and Wilkins (1984-1989).
- 6) 酒井学: 横浜市内河川における従属栄養細菌-大岡川-, 横浜市公害研究所報, 14, 179-181 (1990).
- 7) 東京大学医科学研究所学友会編: 微生物実習提要, 丸善 (1988).
- 8) Lemette, E.H. (ed.): *Manual of Clinical Microbiology 4th ed.*, American Society for Microbiology (1985).
- 9) Marmur, J.: A Procedure for the Isolation of Deoxyribonucleic Acid from Micro-organisms, *J. Mol. Biol.*, 3, 208-218 (1961).
- 10) 斎藤日向: 細菌及びファージDNAの調製, 蛋白質核酸酵素, 11, 446-450 (1966).
- 11) 日本細菌学会教育委員会編: 新しい分類学に併走する細菌同定法, 菜根出版 (1987).

1. 人員及び組織



(平成2年11月1日現在)

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	日本電子GC-MS DX303	1式	第二機器分析室
走査型電子顕微鏡	日立S-4000	1式	電子顕微鏡室
同上用X線分析装置	The keveX DELTA レベル3	1式	"
蛍光X線分析装置	理学電機システム3270	1式	第二機器分析室
原子吸光光度計	日立Z-8000外	4式	第一機器分析室
ガスクロマトグラフ装置	島津GC-6AMP TF外	14式	第三機器分析室
液体クロマトグラフ	島津LC-4A, LC-6A	2式	第二機器分析室
赤外分光光度計	日本分光3A	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	ダブルビーム自記 日立200-10型外	4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	柳本AMD	1式	第一機器分析室
二次導函数微量ガス分析装置	LEAR SIEGLER MODEL400	1式	恒温室
超軟X線発生装置	SOFTX-CSM-2	1式	第二機器分析室
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外	3台	第二大気実験室
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WA-200外	2台	"

品 名	規 格	数 量	配 置
イオン濃度測定装置	オリオン801A型	1台	第二大気実験室
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	NAGRAIV-SJ型	1台	〃
騒音振動解析装置	ONO CF-360	1式	〃
〃 データ処理装置	YHP310AJ	1式	〃
魚に対する慢性毒性試験装置	関東工機製作所製外	2式	生物研究室
波高分析機	東芝USC-I MODEL10	1式	放射能研究室
電子計算機	ACOS3300(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UN61430W	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4500i	1台	第二大気実験室
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NO _x 計	ダイレック社DY8400型	1台	第二大気実験室
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
炭素・水素・窒素(CHN)分析計	柳本CHNコーダーMT-3型	1台	第二大気実験室
クロロフィルメータ	ターナーデザイン社MODEL 10-000R	1台	生物研究室
電気炉	西村工業製	1台	第一水質実験室
三軸圧密試験記録装置	理研電子製	1台	地盤沈下実験室
$\frac{1}{3}$ オクターブ実時間自動分析装置	リオンSA-25	1式	騒音研究室
凍結濃縮装置	大洋科学工業 FC-6	1式	第二水質実験室
水生植物による水処理実験用装置	公害研究所設計	1台	処理実験室
煙道用水銀連結分析計	日本インスツルメンツDM-C1	1式	工学実験室
圧密自動記録装置	理研電子 MODEL DACT-6	1式	地盤沈下実験室
風向別制御装置	日本公害防止技術センターWDP-100	1式	屋 上
パーソナル・ダストモニタリングシステム	柴田科学 PDS-1	1式	恒 温 室
コンポジット・サンプラー	日科機S-4081	1式	第一機器分析室
データ収録解析装置	理研電子製	1式	地盤沈下研究室
粒度分布測定装置	島津SA-CP3L	1式	第三水質実験室
パン型造粒機		1台	屋 外
超低温マイクローム	共栄オリンパス クライオトーム	1個	恒 温 室
液体クロマトグラフ用蛍光モニター	日立F-1150	1式	第二機器分析室
揮発性分混合ガス発生装置	紀本電子製SS-1002	1式	第二大気実験室
特殊材料ガス環境用試料採取装置	三紳工業製	1式	標準ガス調整室

3. 平成元年度 予 算 額

(単位：千円)

科 目	金 額	付 記
共 済 費	214	社会保険料
賃 金	5,262	
報 償 金	695	
旅 費	2,118	普通旅費
需 用 費	85,923	消耗品費 29,724
		燃 料 費 199
		食 糧 費 414
		印刷製本費 5,796
		光熱水費 37,029
		修 繕 料 12,761
役 務 費	4,020	通信運搬費 1,801
		手 数 料 2,039
		筆耕翻訳料 180
委 託 料	40,934	調査委託料 15,488
		清掃その他委託料 25,446
使用料及び 賃 借 料	38,372	
工事請負費	3,861	
備品購入費	20,000	
負担金補助 及び交付金	230	会費及び負担金
公 課 費	0	
計	201,629	

管 理 運 営 費	99,952
試 験 検 査 費	11,718
主 要 機 器 維 持 管 理 運 営 費	13,739
調 査 研 究 事 業 費	39,000
機 器 等 整 備 事 業 費	20,000
施 設 改 修 工 事 費	4,120
電 子 顕 微 鏡 の 更 新	12,000
公 害 教 育 啓 発 等 そ の 他 事 業 費	1,100
計	201,629

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
日本地質学会第96年学術大会	1. 5	横浜の沖積低地における地盤沈下	○杉本実, 梅原順造
神奈川県公害研究機関協議会公害研究合同発表会(第13回)	1. 6	木炭及び礫による水質浄化効果の検討	○大矢昌弘, 遠田和雄
		横浜市における酸性降水	○渡辺善徳
エアロゾル科学・技術研究討論会(第7回)	1. 8	ダスト中の粒子濃度測定における非等速吸引誤差の評価モデルと実ダストの適用	○佐俣満夫
XXIV Congress of the International Association of Limnology (Munich)	1. 8	Seasonal succession of attached algal flora in the channel flowing effluent from sewage treatment plant	○福嶋悟, 福嶋博(東女体大)
全国公害研協議会関東甲信静支部水質専門部会	1.10	横浜市内河川における自浄作用—鶴見川, 境川	○小市佳延, 福嶋悟, 福島博(栄区役所)
1989年度日本地球化学会年会	1.10	横浜港におけるセディメントトラップ捕集物の元素組成の変動	○白柳康夫, 大場栄次, 大矢正代, 福嶋悟
日本音響学会	1.10	植樹帯による物理的減音効果(その5) 道路交通騒音の減衰	○鹿島教昭, 田村明弘, 鈴木弘之(横浜国大)
大気汚染学会 (第30回)	1.11	関東地方の酸性雨に関する研究(第28報) 内陸域でのpH降水の事例解析	○鶴田治雄, 古明地哲人(都環境研), 菊池立(東北学院大)
		対流圏のH ₂ O ₂ の挙動(Ⅰ) 降水中のH ₂ O ₂ 濃度の季節変化とその要因	○鶴田治雄
		日本における対流圏メタンの動態(Ⅰ) 長期変動と季節変化およびその要因	○鶴田治雄
		道路沿道における日平均値NO ₂ 濃度調査とその拡散濃度予測について(その2)	○平野耕一郎, 神奈川県臨海地区大気汚染調査協議会
		パソコンを利用した粒子状物質の形態画像データベースシステムの検討	○平野耕一郎
		煙道NOスパン用の小型で軽量の低圧容器の開発	○佐俣満夫, 太田正雄, 宮崎雅嗣, 辛島英二(太陽酸素)
		NOスパン用の小型で軽量の低圧容器の煙道NO _x 計への適用	○佐俣満夫, 太田正雄
		ダスト測定における非等速吸引の影響(Ⅳ) 実ダストへの適用と拡張モデル	○佐俣満夫
		雨水中過酸化水素の定量分析	○太田正雄
		PID-ガスクロマトグラフを用いるアルシン, シランの同時分析	○前田裕行, 新井久雄

学会大会名	年月	題名	発表者・共同研究者
環境科学シンポジウム 1989年会	1.11	再利用水放流河川の藻類群落とその発達	○福嶋悟, 安野正之(国公研)
第33回日本薬学会関東 支部大会	1.11	横浜市内河川の従属栄養細菌と有機性汚濁	○酒井学
第16回環境保全公害防 止研究発表会	1.12	水生植物と接触ばっ気法の組合せによる 池水浄化法の検討	○遠田和雄, 大矢昌弘
交通公害シンポジウム (1回) 道路交通騒音	2. 2	騒音対策としての緑の効果	○鹿島教昭
水質汚濁学会(第24回)	2. 3	クロロUV計を用いた横浜市沿岸域の水 質連続測定	○二宮勝幸, 水尾寛己, 畠中潤一 郎, 小野寺典好(公害対策局水質 課)
		鰓形態観察による魚類へい死事故原因の 究明について	○水尾寛己, 樋口文夫, 二宮勝幸, 池田弥生(東水大)
		水生植物と接触ばっ気法の組合せによる 水質浄化法の検討	○遠田和雄, 大矢昌弘

5 雑誌投稿

雑誌名	発行年月	執筆者	題名
日本音響学会誌	1989. 5	田村明弘・鈴木弘之(横浜国大), 鹿島教昭	街路に沿う歩行空間の喧騒感に及ぼす緑の効果

(要旨)

歩行者空間のスライド映像の視覚情報と道路交通騒音のスピーカ再生音の聴覚情報を同時、あるいは別々に用いて心理実験を行い次の結果を得た。1) 緑による地区の喧騒感緩和効果が存在する。2) 地区の喧騒感は視覚情報による喧騒感と視覚情報によるそれとの平均作用によって形成される。3) 平均化に際し、注意配分が視覚情報に比し大レベルの聴覚情報に偏ると緑の効果は認め難くなる。4) 視覚情報に対応する騒音レベル、即ち期待騒音レベルの存在が推定される。5) 元来緑の多い地区に新たな騒音が侵入すると、喧騒感の急激な増加が誘発される。

雑誌名	発行年月	執筆者	題名
大気汚染学会誌, Vol. 24, No.5,6 (30周年記念号)	1989.11	佐俣満夫	21世紀にむけた大気汚染研究の展望と地方自治体

(要旨)

21世紀ではどのような大気汚染あるいは環境問題に関する研究が必要となるか、また併せて自治体での取り組みのあり方について展望した。従来の大気規制と産業構造の特徴を述べ、公害から環境への流れについて考察し、現在の環境科学から将来の環境大系の科学あるいは科学万能主義への疑問について論じた。

雑誌名	発行年月	執筆者	題名
騒音制御	1990. 2	鹿島教昭	騒音伝搬に対する植物の影響

(要旨)

植物が騒音の伝搬に与える影響に関し、約40年前の初期から現在に至る諸外国及び我が国の文献を整理した。それらの比較から1000 Hzの音は森や樹林帯の中では100m当り10~20 dB程減衰するが、減衰は初期の研究で考察された樹木による吸音ではなく、散乱に基づくことが明らかにされてきた。広大な森林内での結果では低周波の音が大きく減衰するが、その原因は地表面による過剰減衰であり、植物が音に影響し始めるのは1 kHzか2 kHz当りからである。最近では、幹や枝の総量、または葉の総量を用いた樹木による減音量の計算方法が提案され、更に森林内の湿度や温度勾配等の微気象と音の減衰との関係が研究されている。

雑 誌 名	発行年月	執 筆 筆 者	題 名
統計数理研究所共同研究レポート 23, 「自然環境についての標本調査法 の研究Ⅱ」 統計数理研究所	1990. 3	二宮勝幸, 水尾寛己	横浜市沿岸における水質と気象の時系列解析

(要 旨)

横浜市沿岸の水質時系列データをもとに、植物プランクトンの消長と気象因子との関係について基礎的検討を行った。

雑 誌 名	発行年月	執 筆 筆 者	題 名
統計数理研究所共同研究レポート 23, 「自然環境についての標本調査法 の研究Ⅱ」 統計数理研究所	1990. 3	水尾寛己, 二宮勝幸, 隼石雅美(株バスコ), 安藤晴夫(都環科研), 多賀保志(日本鯨類研), 中村永友(日大)	東京湾水質データとランドサットデータとの比較 (その2)

(要 旨)

東京湾の水質データとランドサットデータを比較する上での時間的, 空間的違いによる問題点についてTMデータおよび時系列データから検討した。

雑 誌 名	発行年月	執 筆 筆 者	題 名
都市圏における水の再利用システム1987/89年度研究成果報告書, 文部省G044-N32-02	1990. 3	安野正之(国立公害研) 福嶋悟(横浜市公害研) 菅谷芳雄(国立公害研)	都市圏における水の再利用システム・親水性と生物生態

(要 旨)

下水処理水の流れる水路の藻類群集に影響を及ぼす生物的, 非生物的要因について検討した。

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
No. 92	第13回公害セミナー公募作品集 調べてみよう，身近な環境 - 水・みどり・まち… -	1989. 12

（要 旨）

第13回公害セミナーの開催にあたり，小学生以上の市民の作品，調査研究等を公募した。小学生11編，中学生39編，高校生4編，一般市民3編の応募作品を収録した。

公害研資料	報 告 書 名	発 行 年 月
No. 94	円海山・港北ニュータウン地区生態調査 報告書・第3報	1990. 3

（要 旨）

1986年から1989年までの間の円海山地区と港北ニュータウン地区における種々の工事に併なう環境変化，水辺の利用等が水界生態等に及ぼす影響について明らかにした。

7 横浜市公害研究所発行資料目録

1990年11月末現在

資料番号	件名	発行年月	体 裁 等
	明日の都市を照らす	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・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2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
22	第4回公害セミナー資料提言要旨	1981. 3	B 5. 18頁
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	—		

資料番号	件名	発行年月	体裁等
No. 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論文集・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. 12	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枚
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
48	こども自然公園環境調査報告書	1983. 2	B 5. 155頁 付図4枚
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.

資料番号	件名	発行年月	体裁等
No. 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的的研究	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枚
60	横浜のホタル生息地(1983年度版)	1984. 3	B 5. 49頁
61	第8回公害セミナー公募論文集 いま 横浜の海は — 水質, 生物, 水ぎわ… —	1984. 11	B 5. 105頁
62	横浜市公害研究所報第9号	1984. 12	B 5. 193頁
63	横浜南部丘陵 舞岡川源流域の水文調査	1984. 12	B 5. 120頁
64	排水処理施設維持管理マニュアル — イオン交換処理編 —	1985. 1	B 5. 134頁
65	第8回公害セミナー会議録 いま 横浜の海は — 水質, 生物, 水ぎわ… —	1985. 1	B 5. 133頁
66	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 — 総合報告 —	1985. 3	B 5. 173頁
67	横浜市公害研究所報第10号	1985. 12	B 5. 190頁
68	平瀉湾・金沢湾周辺水域環境調査報告	1986. 3	B 5. 149頁
69	魚類指標による工場排水規制手法に関する研究	1986. 2	B 5. 192頁
70	第9回公害セミナー会議録 静かなまちづくりをめざして — 道路緑化と騒音 —	1986. 2	B 5. 179頁
71	ホタルの生息環境づくり ～技術マニュアル試案～	1986. 2	B 5. 121頁
72	第10回公害セミナー公募作品集 調べてみよう, 身近な環境 — 水, みどり, まち… —	1986. 11	B 5. 174頁
73	横浜市公害研究所報第11号	1987. 3	B 5. 216頁
74	円海山・港北ニュータウン地区生態調査報告書・第2報	1987. 3	B 5. 275頁
75	排水処理施設維持管理マニュアル — 汚泥処理編 —	1987. 3	B 5. 132頁
76	10年のあゆみ・横浜市公害研究所設立10周年記念誌	1987. 3	B 5. 203頁
77	第10回公害セミナー会議録 調べてみよう, 身近な環境 — 水, みどり, まち… —	1987. 3	B 5. 127頁

資料番号	件名	発行年月	体裁等
78	横浜市軟弱地層調査報告書 土質試験データ図集 付図1～4	1987. 3 1987. 3	B 5. 217頁 B2.(付図1).A0
79	横浜市公害研究所資料室図書目録	1987. 3	B 5. 328頁
80	第11回公害セミナー公募作品集 調べてみよう, 身近な環境 —水, みどり, まち…—	1987. 11	B 5. 89頁
81	横浜市公害研究所報第12号	1988. 3	B 5. 161頁
82	第11回公害セミナー会議録 調べてみよう, 身近な環境 —水, みどり, まち…—	1988. 3	B 5. 139頁
83	横浜市軟弱地盤層調査報告書 (軟弱地盤構造と地盤沈下特性)	1988. 3	B 5. 103頁
84	横浜市軟弱地盤層調査報告書 (縦断面地質柱状図, 水準点変動図集)	1988. 3	B 5. 162頁
85	植樹帯による歩道環境改善効果に関する調査研究 —横浜市磯子区産業道路沿道植樹帯設置事業のケーススタディ—	1988. 3	B 5. 148頁
86	第12回公害セミナー公募作品集 調べてみよう, 身近な環境 —水, みどり, まち…—	1988. 11	B 5. 133頁
87	横浜市公害研究所報第13号	1989. 3	B 5. 210頁
88	水域生物指標に関する研究報告	1989. 3	B 5. 348頁
89	浮遊粉じんの発生源推定に関する調査研究報告書	1989. 3	B 5. 195頁
90	第12回公害セミナー会議録 調べてみよう, 身近な環境 —水, みどり, まち…—	1989. 3	B 5. 39頁
91	—		
92	第13回公害セミナー公募作品集 調べてみよう, 身近な環境 —水, みどり, まち…—	1989. 12	B 5. 137頁
93	横浜市公害研究所報第14号	1990. 3	B 5. 212頁
94	円海山・港北ニュータウン地区生態調査報告書・第3報	1990. 3	B 5. 166頁
95	第14回環境セミナー公募作品集 調べてみよう, 身近な環境—水, みどり, まち…—	1990. 11	B 5. 102頁

◇ 編 集 後 記 ◇

研究所発足以来、毎年刊行してまいりました所報もここに「第15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」、「資料編」及び「ノート」からなっております。今回の編集にあたっては、従来からの形式である「論文」と昭和62年度から新設した形式である「ノート」について論議し、執筆要領を一部改訂しました。次号に改訂した執筆要領を掲載したいと考えております。今後ともより一層充実した所報を発行することをめざして努力を続ける所存です。皆様の御意見、御助言等をお寄せいただければ幸いです。

所報第15号編集委員会

渡 辺 善 徳

新 井 久 雄

酒 井 学

水 尾 寛 己

梅 田 孝

鈴 木 珠 恵