

m381

ISSN 0288-6901

CODEN: EKGSDX

# 愛媛県公害技術センター所報

第 9 号

Report of Ehime Prefectural Research  
Center for Environmental Protection

No. 9 Mar. 1988



愛媛県公害技術センター



## はじめに

本県の生活文化県政の推進の一環として、当センターは県民が健康で快適な生活の営みができるように人間と自然との調和に根ざした生活環境の保全を図るための試験・調査を行って参りました。本県の環境汚染状況は大気汚染、水質汚濁ともに全般的に改善され、おおむね良好な生活環境が維持されております。

しかし、一面では、生活様式の多様化、都市化の進展、先端産業の急速な発展等による水質汚濁や地下水の汚染がみられ、また一昨年のソ連チェルノブイリ原発事故等により、環境汚染の発生形態はますます複雑多様化して参りました。

さらに、住民の生活に関する価値観も多様化し、単なる公害防止にとどまらず、やすらぎや潤いのある快適な生活環境を求める県民のニーズが高まっている現況であります。

本報は、昭和62年度において当センターで実施した調査研究を取りまとめたものでありますが、皆様の卒直なご意見、ご指導を賜りますようお願いいたします。

昭和63年3月

愛媛県公害技術センター

所長 樋野輝雄

# 目 次

はじめに

1. 酸性雨による河川及び湖沼の水質に及ぼす影響について……………山本 英夫・他…………… 1
2. 非メタン炭化水素の局地汚染について……………川田 利孝・他…………… 9
3. 土壌浄化法による工場排水の高度処理（第2報）……………岡本 信二・他…………… 13
4. 染色事業場排水の検査結果の統計処理について……………岡田 周一…………… 21
5. 硝酸態窒素の分析法の検討  
    —硫酸ヒドラジニウム還元法—……………渡辺 郁雄…………… 25
6. 6価クロム汚染土壌の処理試験について……………吉野内 茂・他…………… 29
7. 液体クロマトグラフィーのための低級脂肪酸のラベル化について  
    ……………菊田 正則・他…………… 33
8. 愛媛県における走行サーベイについて……………真木 強・他…………… 37
9. 伊方発電所周辺の陸土、海底土のバックグラウンド放射能……………西原 博明…………… 43

# 酸性雨による河川及び湖沼の水質に及ぼす影響について

山本英夫・武士末純夫・新 次美

## はじめに

大気中の二酸化炭素と平衡にある純水のpHは5.6～5.7となることから、現在5.6以下のpHを示す雨水は「酸性雨」と呼ばれている<sup>1)</sup>。酸性雨は大気汚染物質であるSO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>が大気中で酸化され、雨水に溶解して硫酸、硝酸になることにより生じると考えられている。現在、酸性雨は北ヨーロッパや北アメリカで森林被害や河川及び湖沼の水質の酸性化による魚類の減少を引き起すなど深刻な問題となっている。

我が国においても昭和48年～50年に関東地方一帯で雨水による眼や皮ふの痛みを訴える住民の被害が発生したことから、50～54年に関東地方の自治体で雨水の調査が実施され、その結果、pH3～4の酸性雨が観測された。その後、このことが契機となって全国各地で酸性雨に関する調査研究が行われるようになった。

幸い、本県では酸性雨と思われる被害の報告はないが酸性雨の状況をは握するため、56年9月から雨水の調査を始め、58年までの結果についてはすでに報告している<sup>2～3)</sup>。

今回は、62年までの6ケ年に期間を延長して実施してきた雨水調査の結果をとりまとめ酸性雨の現状を報告するとともに、酸性雨による県内の河川水及び湖沼

水のpHに及ぼす影響についても52年度から最近10年間の河川水及び湖沼水のpHのデータを用いて検討を行ったので、その結果について併せて報告する。

## 調査方法

### 1. 雨水の調査期間、調査地点

期間：昭和57年～62年までの各年6～7月（梅雨期）、9～10月（秋雨期）

地点：松山市三番町 愛媛県公害技術センター屋上（地上高19m 図1に示す。）

### 2. 雨水の採取方法

全量採取型（直径30cmのガラス製ロート使用）の雨水採取装置<sup>4)</sup>で、降り始め又は午前9時から翌日の午前9時まで降った雨水のうち1mm以上の雨水を一雨全量として採取した。

### 3. 河川及び湖沼の調査地点

河川9水系及び5湖沼（いずれもダム湖）について実施した。（図1に示す）

河川は生活排水による影響の少ない水質環境基準のAA類型に指定されている水域を選定した。

### 4. 測定項目及び測定方法<sup>4)</sup>

降雨量：雨水採取量から算出する方法

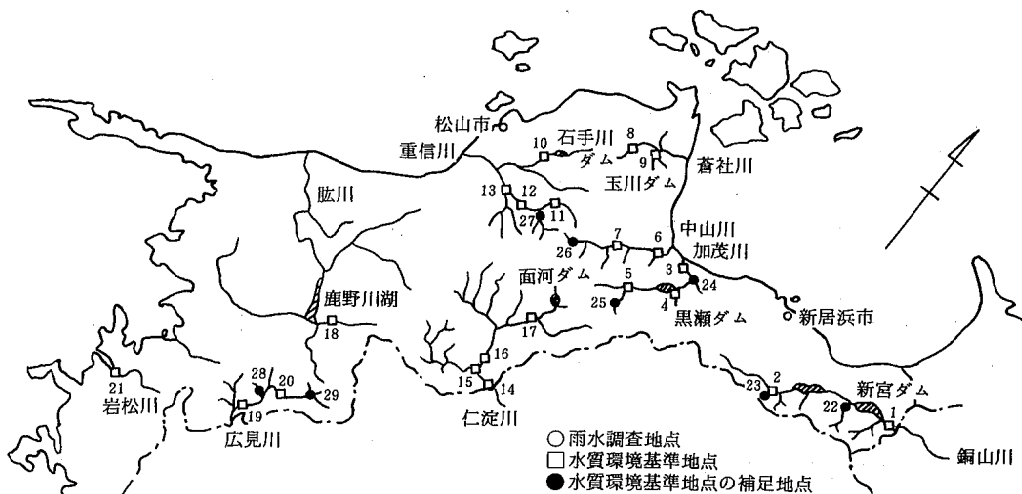


図1 調査地点図

pH : ガラス電極法  
 導電率 (EC) : 導電率計による方法  
 硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) : グリセリン・アルコール法  
 硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) : サリチル酸ナトリウム法  
 塩素イオン ( $\text{Cl}^-$ ) : チオシアン酸第二水銀法  
 カルシウムイオン ( $\text{Ca}^{2+}$ ) : 原子吸光光度法  
 マグネシウムイオン ( $\text{Mg}^{2+}$ ) :     〃  
 ナトリウムイオン ( $\text{Na}^+$ ) :     〃  
 カリウムイオン ( $\text{K}^+$ ) :     〃  
 アンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ ) : インドフェノール法  
 アルカリ度 (pH 4.8 アルカリ度)

: N/50 硫酸による滴定 (指示薬: メチルレッド  
 トーブルムクレゾールグリーン混合指示薬)<sup>5)</sup>

河川水は 0.45 $\mu$  のメンブランフィルターでろ過し、そのろ液を分析試料とした。

## 調査結果及び考察

### 1. 雨水調査

昭和 57 年から 62 年までの調査期間中に捕集できた 84 サンプルの雨水について降雨量, pH, 各イオンの濃度及び導電率を測定した。

#### 1. 1. 降雨量及び pH

降雨量は最高値 124 mm, 平均値 24.4 mm であり, 図 2 に示すように降雨量の範囲別出現頻度は 1.0 ~ 9.9 mm まで 24 回, 10.0 ~ 19.9 mm まで 24 回で降雨量 20 mm 未満の雨水が全体の 57.0 % を示した。

pH は最低値 3.7, 最高 6.6, 平均値 4.7 であり, 図 3 に示すように pH の範囲別出現頻度は 4.5 ~ 4.9 の範囲が 32 回と最も多く, 酸性雨と言われている pH 5.6 以下の雨水の出現率は 94.9 % であったことから大部分の雨水が酸性化されているものと考えられる。なお各地の都市周辺の雨水の調査結果から, pH は主に 3.0 ~ 6.0 の範囲に出現し, 平均値は 4.5 に近いと言われており<sup>4)</sup>, 今回の調査結果もほぼ同じレベルであった。

また, 地域性を見るため, 同期間に新居浜市 (愛媛県公害技術センター東予支所屋上) で実施した雨水調査でも酸性雨の出現率は 95.0% (サンプル数 68) となり, 松山市での出現率と同じであった。

#### 1. 2. 雨水中の各イオン成分濃度

雨水中のイオン成分について濃度範囲別出現頻度分布を図 4 に示した。

$\text{SO}_4^{2-}$  の濃度は最高値 8.8  $\mu\text{g}/\text{ml}$  であり, 範囲別出現頻度は分析下限値 (3.0  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) 未満が 64 回と最も多く, 雨水全体の 76.2 % の出現率を示した。

$\text{NO}_3^-$  の濃度は最高値 8.8  $\mu\text{g}/\text{ml}$  であり, 範囲別出現頻度は分析下限値 (0.5  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) 未満が 37 回と最も多く, 雨水全体の 44.0 % の出現率を示した。

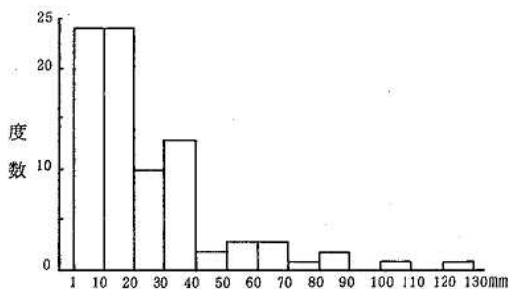


図 2 降雨量の出現頻度分布 (N=84)

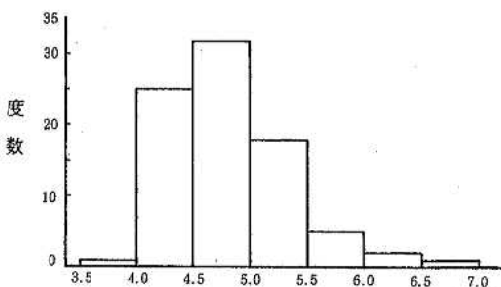


図 3 雨水 pH の出現頻度分布 (N=84)

$\text{Cl}^-$  の濃度は最高値 9.3  $\mu\text{g}/\text{ml}$  であり, 範囲別出現頻度は分析下限値 (1.0  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) 未満が 64 回と最も多く, 雨水全体の 76.2 % の出現率を示した。

$\text{Ca}^{2+}$  の濃度は最高値 2.7  $\mu\text{g}/\text{ml}$  であり, 範囲別出現頻度は 0.1  $\mu\text{g}/\text{ml}$  未満が 20 回と最も多く, 0.5  $\mu\text{g}/\text{ml}$  未満の濃度の出現率が雨水全体の 89.3 % を示した。

$\text{Mg}^{2+}$  の濃度は最高値 0.96  $\mu\text{g}/\text{ml}$  であり, 範囲別出現頻度は 0.1  $\mu\text{g}/\text{ml}$  未満が 78 回と最も多く, 0.2  $\mu\text{g}/\text{ml}$  未満の濃度の出現率が雨水全体の 89.3% を示した。

$\text{Na}^+$  の濃度は最高値 5.3  $\mu\text{g}/\text{ml}$  であり, 範囲別出現頻度は 0.10 ~ 0.19  $\mu\text{g}/\text{ml}$  の範囲が 35 回と最も多く, 0.5  $\mu\text{g}/\text{ml}$  未満の濃度の出現率が雨水全体の 79.8 % を示した。

$\text{K}^+$  の濃度は最高値 0.96  $\mu\text{g}/\text{ml}$  であり, 範囲別出現頻度は 0.1 ~ 0.2  $\mu\text{g}/\text{ml}$  の範囲が 38 回と最も多く,

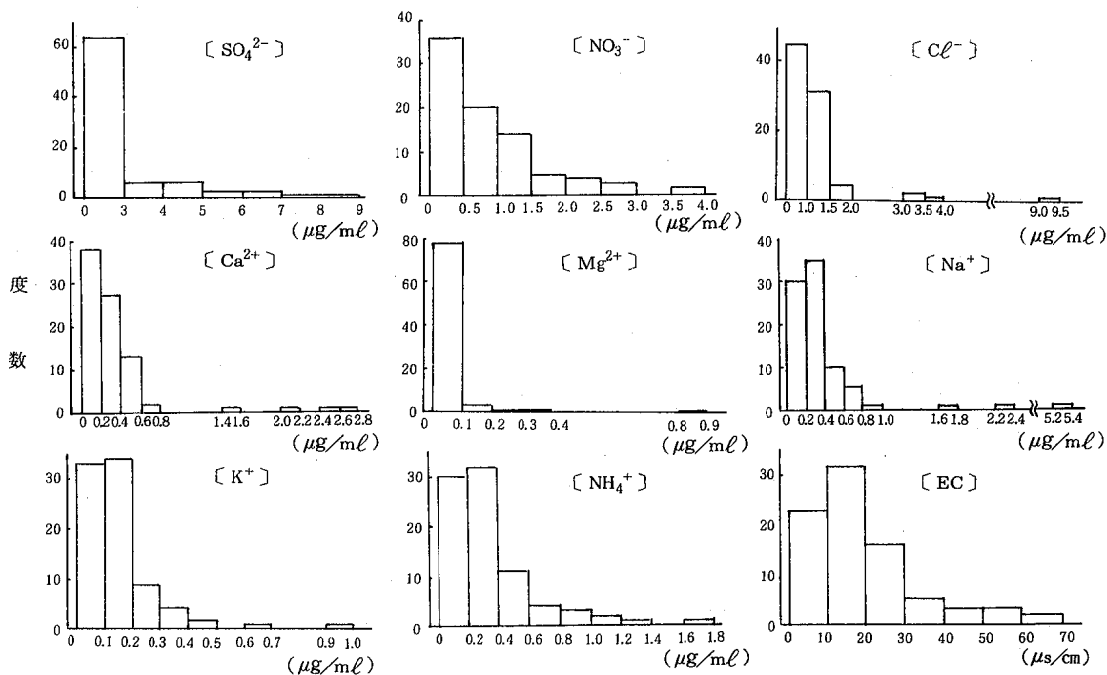


図4 雨水の各イオン成分及びECの出現頻度分布 (N=84)

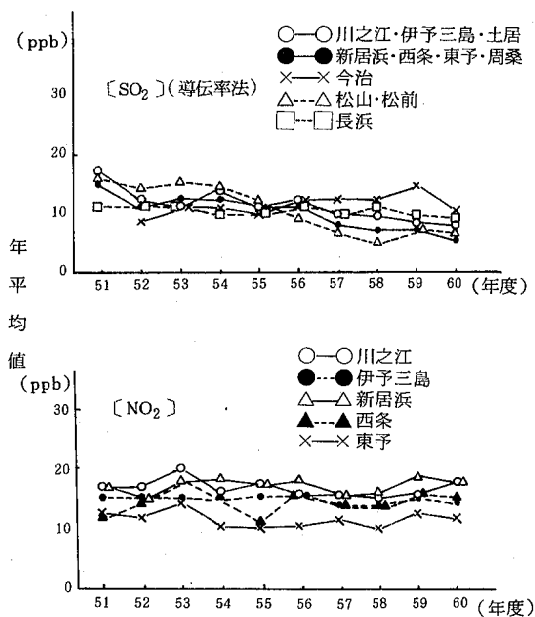


図5 地域別SO<sub>2</sub>及びNO<sub>2</sub>濃度の経年変化

0.2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 未満の濃度の出現率が雨水全体の79.8%を示した。

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の濃度は最高値1.6 $\mu\text{g}/\text{ml}$ であり、範囲別出現頻度は0.10~0.19 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の範囲が34回と最も多く、0.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 未満の濃度の出現率が雨水全体の91.7%を示した。

ECは最高値63 $\mu\text{s}/\text{cm}$ であり、範囲別出現頻度は10~19 $\mu\text{s}/\text{cm}$ の範囲が32回と最も多く、30 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 未満の出現率が雨水全体の84.5%を示した。

## 2. 河川及び湖沼の調査

### 2.1. pH

大気中のSO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>等は酸性雨の原因物質と考えられている。大気中のSO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>濃度の経年変化は図5に示すとおりであり<sup>6)</sup>、SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>による大気汚染が56年の酸性雨調査の開始以前にも広い範囲に及んでいることを示している。このことから酸性雨が長期間県内の河川及び湖沼の水質に影響を及ぼしたことが予想される。

酸性雨による河川水及び湖沼水のpHの降下を知るためには、直接的には、現在と過去の水質のpHを比較することが必要である。このため、県内主要な河川及び湖沼における最近10年間の水質のpHの変化につ

表1 河川水及び湖沼水のpHの経年変化

河川及び湖沼名	調査地点	52年度		53年度		54年度		55年度		56年度		57年度		58年度		59年度		60年度		61年度													
		最大	最小	最大	最小	最大	最小	最大	最小	最大	最小	最大	最小	最大	最小	最大	最小	最大	最小	最大	最小	最大	最小										
鉦山川	1大古味橋	7.1	-8.5	7.9	7.1	-8.5	7.9	7.2	-8.6	7.9	7.3	-7.9	7.6	7.1	-8.6	7.8	7.1	-8.5	7.7	7.4	-8.1	7.6	7.0	-8.3	7.6	7.1	-8.4	7.8					
	2富郷橋	7.5	-7.7	7.6	7.3	-8.0	7.8	7.3	-8.3	7.9	7.5	-8.7	7.8	7.4	-7.9	7.6	7.4	-8.3	7.7	7.5	-8.3	7.8	7.1	-8.3	7.7	7.4	-7.9	7.6	7.2	-7.8	7.6		
加茂川	3加茂川橋	7.5	-8.4	7.8	7.6	-8.6	7.9	7.5	-8.4	8.0	7.5	-8.8	7.9	7.5	-8.2	7.9	7.6	-8.4	7.9	7.0	-8.4	7.7	6.9	-8.2	7.8	7.5	-8.5	7.9	7.5	-8.5	7.9		
	4東宮橋	7.6	-8.6	7.9	7.7	-8.5	8.1	7.7	-8.3	8.0	7.7	-8.3	8.0	7.6	-8.6	8.1	7.6	-8.4	8.0	7.8	-8.4	8.1	7.1	-8.3	7.9	7.5	-8.1	7.9	7.6	-8.2	7.9		
	5千野々橋	7.4	-8.6	7.8	7.7	-8.5	8.0	7.6	-8.3	7.9	7.6	-8.5	8.0	7.6	-8.7	8.0	7.5	-8.4	8.0	7.6	-8.4	8.1	7.1	-8.5	7.9	7.3	-8.2	7.9	7.4	-8.6	8.0		
	6中山川橋上流	6.8	-7.6	7.2	6.6	-7.1	6.9	6.3	-7.0	6.7	6.4	-6.9	6.7	6.7	-7.2	7.0	6.6	-7.7	6.9	6.5	-7.1	6.8	6.2	-7.2	6.6	6.5	-7.0	6.7	6.5	-7.0	6.7		
	7中川橋	7.2	-7.7	7.5	7.0	-7.7	7.4	6.9	-7.8	7.4	6.6	-7.6	7.3	7.1	-7.7	7.4	6.7	-8.0	7.5	7.0	-7.9	7.4	6.6	-8.1	7.4	6.9	-8.3	7.4	7.0	-7.7	7.4		
蒼社川	8中村橋	-	-	7.4	-8.0	7.7	7.3	-7.9	7.7	7.5	-8.0	7.7	7.3	-8.3	7.6	7.1	-7.8	7.5	7.1	-7.9	7.5	7.1	-7.9	7.5	7.1	-7.9	7.4	6.8	-7.7	7.1			
	9玉川橋下流	-	-	7.6	-8.1	7.8	7.3	-8.0	7.8	7.6	-7.9	7.7	7.3	-8.2	7.7	7.3	-7.9	7.6	7.2	-7.9	7.6	7.2	-7.8	7.6	7.2	-7.8	7.6	7.1	-8.0	7.5	6.5	-7.7	7.1
重信川	10岩櫃橋	7.5	-8.7	8.0	7.7	-8.1	7.9	7.4	-8.1	7.8	7.5	-8.2	7.8	7.1	-8.1	7.9	7.7	-9.0	8.1	7.3	-8.5	8.0	7.8	-9.0	8.4	7.7	-9.2	8.3	7.7	-8.7	8.2		
	11大畑橋	7.4	-8.0	7.7	7.2	-8.4	8.0	7.8	-8.6	8.2	7.5	-8.3	8.0	7.1	-8.2	7.8	7.4	-8.7	8.0	7.6	-8.2	7.9	7.7	-8.3	7.9	7.0	-8.3	7.7	7.7	-8.7	7.9		
	12拝志大橋	7.4	-8.7	8.0	7.1	-9.2	8.3	7.3	-9.7	8.3	7.5	-9.7	8.1	7.6	-9.0	8.2	7.6	-8.8	8.1	7.7	-9.2	8.4	7.3	-8.2	7.9	7.4	-8.8	8.0	7.4	-9.2	8.1		
	13重信橋	7.2	-8.0	7.7	6.9	-8.0	7.6	7.1	-8.2	7.5	7.1	-8.3	7.5	7.1	-8.9	7.5	7.1	-8.9	7.5	7.1	-8.0	7.4	6.8	-8.3	7.4	6.7	-8.2	7.3	6.9	-7.6	7.2		
	14高知限越上流	7.2	-8.5	7.9	7.2	-8.3	7.9	7.9	-8.5	8.2	7.2	-8.5	7.9	7.3	-8.1	7.6	7.6	-8.2	7.9	7.5	-8.2	7.9	7.1	-8.4	7.8	7.1	-9.1	8.0	7.4	-8.9	8.1		
仁淀川	15御三戸	7.3	-8.7	8.1	7.3	-8.5	7.9	7.8	-8.4	8.1	7.4	-8.5	7.9	7.5	-8.1	7.7	7.7	-8.2	7.9	7.7	-8.3	7.9	7.3	-8.3	7.8	7.1	-8.2	7.8	7.5	-8.2	7.8		
	16任出	7.3	-8.3	7.8	7.4	-8.5	8.0	7.6	-8.4	8.0	7.0	-8.3	7.8	7.5	-8.2	7.8	7.6	-8.3	7.9	7.6	-8.6	7.9	7.3	-8.5	7.8	7.3	-8.4	7.9	7.5	-8.2	7.9		
	17面河橋	7.4	-8.5	7.9	7.4	-9.0	8.0	7.6	-8.7	8.0	6.7	-8.3	7.7	7.4	-8.3	7.8	7.6	-8.5	7.9	7.6	-8.5	7.9	7.3	-8.5	7.8	7.3	-8.4	7.8	7.5	-8.6	7.9		
	18小振橋	7.8	-8.7	8.3	7.8	-8.6	8.3	7.9	-8.7	8.3	7.8	-8.8	8.2	7.9	-8.5	8.2	7.8	-8.8	8.3	7.9	-8.6	8.3	8.1	-9.1	8.3	8.0	-8.5	8.3	7.6	-8.2	7.9		
	19興野々橋	7.7	-8.5	8.1	7.4	-8.9	8.2	7.9	-8.8	8.3	7.2	-8.5	8.0	7.4	-8.5	7.9	7.3	-8.3	7.8	7.6	-8.3	8.0	7.3	-9.0	8.4	7.9	-8.8	8.5	7.8	-8.9	8.4		
若松川	20上大野橋	7.6	-8.4	8.0	7.4	-8.3	8.0	7.9	-8.4	8.1	7.2	-8.4	8.0	7.3	-8.4	7.9	7.4	-9.5	8.0	7.5	-8.3	7.9	7.5	-8.8	8.2	8.0	-8.6	8.3	7.7	-8.4	8.1		
	21三島	-	-	6.8	-7.3	8.1	7.9	-8.4	8.2	7.2	-8.5	8.0	7.3	-8.5	7.9	6.8	-9.7	7.5	6.5	-7.5	7.0	6.5	-7.3	7.0	6.5	-7.3	7.0	6.6	-7.3	6.9	6.7	-7.3	7.0
新宮ダム (0.5, 5, 10, 20m)	6.7	-9.2	7.4	6.6	-9.8	7.2	6.3	-8.6	7.2	6.6	-9.6	7.5	6.3	-8.3	7.2	6.6	-9.5	7.4	6.5	-9.0	7.3	6.4	-8.2	7.3	6.5	-8.4	7.3	6.5	-8.4	7.3	6.7	-9.5	7.4
	6.7	-8.3	7.3	6.6	-8.1	7.3	6.3	-8.4	7.2	6.5	-8.5	7.3	6.6	-8.5	7.3	6.5	-8.5	7.3	6.6	-8.5	7.3	6.4	-8.4	7.2	6.7	-8.5	7.4	6.5	-8.1	7.2			
	-	-	6.6	-7.5	7.5	6.8	-8.1	7.3	6.8	-8.4	7.6	7.3	-8.5	7.6	7.0	-8.9	7.6	7.0	-9.3	7.8	7.2	-8.2	7.5	7.0	-8.2	7.6	6.6	-7.7	7.2				
黒瀬ダム (0.5, 5, 10, 20m)	7.6	-8.4	8.0	7.6	-8.4	8.0	7.5	-8.2	8.0	7.7	-8.4	8.0	7.6	-8.3	7.9	7.5	-8.2	7.8	7.2	-8.8	7.9	7.5	-8.4	7.9	7.3	-8.5	8.0	6.9	-9.1	7.9			
	6.8	-8.3	7.3	6.7	-7.8	7.3	6.8	-7.9	7.3	5.9	-7.8	7.1	6.3	-8.1	7.3	6.6	-8.1	8.0	6.4	-8.2	7.3	6.4	-8.3	7.3	6.3	-8.3	7.3	6.4	-8.7	7.3			
鹿野川ダム (0.5, 20m)	7.4	-9.4	8.2	7.2	-10	8.2	7.3	-9.6	8.3	7.3	-9.6	8.2	7.1	-9.7	8.1	7.1	-9.6	8.4	7.0	-10	8.1	7.4	-9.8	8.3	7.5	-10	8.2	7.4	-9.8	8.3			

注)調査:毎月1回実施

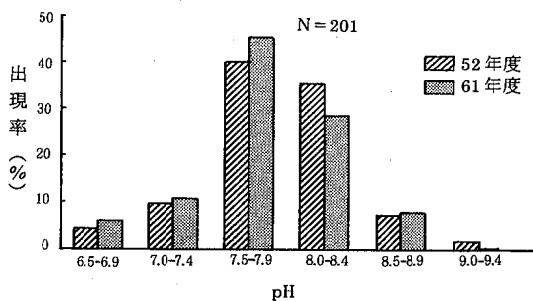


図6 河川水の pH の出現率

いて検討を試みた。河川については、県内の広い範囲を網羅し、生活排水等による人為的な汚染の少ないこと等の条件を考慮して AA 類型に指定された流域の環境基準地点を選定した。

河川及び湖沼の水質の pH 変化を表 1 に示した。河川の水質の pH は最近 10 年間 6.5～9.7 の範囲にあり、年平均値は銅山川 7.6～7.9、加茂川 7.8～8.1、中山川 6.7～7.5、蒼社川 7.1～7.8、重信川 7.3～8.3、仁淀川 7.7～8.1、肱川 8.2～8.3、広見川 7.8～8.5、岩松川 6.9～7.5 となっており、またそれぞれの測定地

点（環境基準地点）の平均値は 0.5 以内の範囲で推移しており、平均値はほぼ横ばいの状態が続いている。

各年度の pH の最小値は中山川 St 6、岩松川 St 21 で観測されているが、St 6 及び St 21 での最低値の経年変化はそれぞれ pH 6.2～6.6、6.5～6.8 の範囲でほぼ横ばいの傾向を示している。

また、図 6 に示した 52 年度と 61 年度の河川の水質の pH 出現状況を見ると、両年度とも pH 7.5～7.9 の範囲で出現率が最大であり、ほぼ類似の出現パターンを示したが、61 年度は 52 年度に比較して pH 6.5～6.9 の範囲で 1.5%、pH 7.0～7.4 の範囲で 1.0% 出現率が增大し、pH 8.0～8.4 の範囲で 7.0% 減少していた。しかし、52 年度と 62 年度の平均値の差の検定を行ったところ有意水準 5% で有意差はなかった。

以上のことから、最近 10 年間では県内の河川水の酸性化の徴候は認められなかった。

湖沼については表 1 に示すように河川に比較して年間の pH の変動幅は大きく、このことは湖沼水が長期間停滞しているため植物性のプランクトンの光合成等の活性による影響を大きく受けるためと考えられる。pH の年平均値は新宮ダム 7.3～7.6、石手川ダム 7.8～8.0、面河ダム 7.1～7.3、鹿野川ダム 8.1～8.3 の範囲でほぼ横ばいの傾向を示した。湖沼についても流入水の大部分は流域の河川水によるため河川水が酸性化されていない現状では問題がないと考えられる。

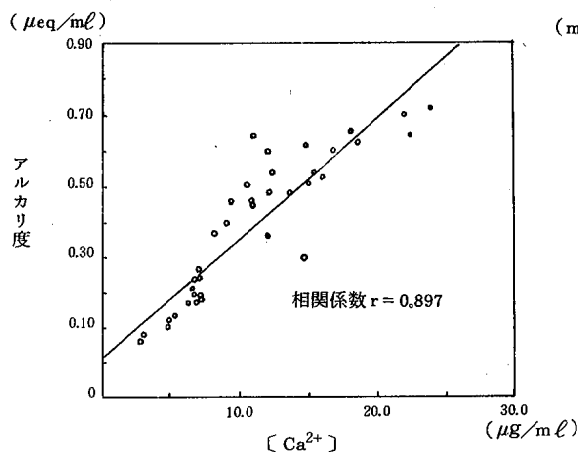


図7  $[Ca^{2+}]$ -アルカリ度の相関図 (62.10-11 調査)

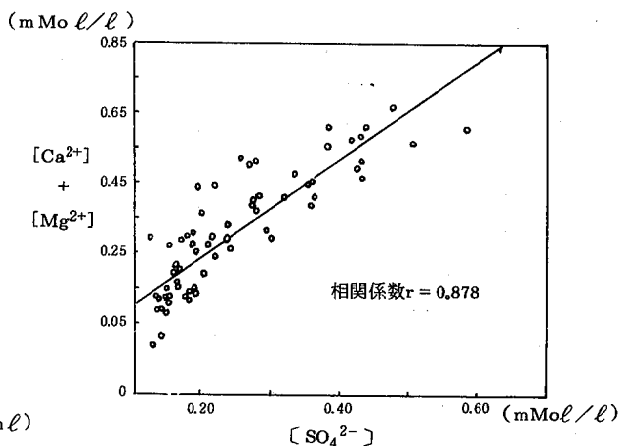


図8  $[SO_4^{2-}]$ - $[Ca^{2+}+Mg^{2+}]$  の相関図 (62.7-11 調査)



表2 河川及び湖沼の水質測定結果

(62.11 調査)

調査地点		pH	EC ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )	$\text{SO}_4^{2-}$ ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	$\text{NO}_3^-$ ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	$\text{Cl}^-$ ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	$\text{Ca}^{2+}$ ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	$\text{Mg}^{2+}$ ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	$\text{Na}^+$ ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	$\text{NH}_4^+$ ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	$\text{NH}_4^+$ ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	アルカリ度 ( $\text{meq}/\ell$ )
銅山川	1大古味橋	7.2	147	19	4.8	13	12	2.7	8.9	1.8	0.09	0.47
	22甲斐野橋	7.3	74	8.9	1.6	4.6	6.8	1.6	3.2	0.70	<0.01	0.30
	23猿田川	7.3	61	4.8	1.4	2.8	6.4	1.3	1.6	0.43	0.08	0.27
	2富郷橋	7.4	65	5.0	1.3	2.5	6.9	1.9	1.3	0.41	0.04	0.27
加茂川	4東宮橋	7.4	157	17	7.1	5.2	18	3.6	3.3	0.93	<0.01	0.72
	5千野々橋	7.4	135	18	3.8	4.6	16	2.8	3.1	0.56	<0.01	0.63
	24加茂川水域	7.4	141	24	2.7	4.2	13	5.0	2.9	0.77	0.09	0.58
	25加茂川水域	6.8	193	32	1.7	11	22	3.9	6.3	0.77	0.05	0.80
中山川	26落合	7.1	162	24	2.4	16	15	3.0	7.0	1.4	0.08	0.40
重信川	11大畑橋	7.2	202	46	1.6	4.8	24	2.7	6.1	1.5	0.10	0.82
	27吉久橋	7.2	175	32	4.9	7.6	16	3.6	8.1	1.8	0.02	0.70
仁淀川	14高知県境上流	7.4	108	7.8	1.3	4.0	12	2.3	4.1	1.8	0.06	0.72
	16仕出	7.4	76	6.1	0.70	4.2	9.2	2.1	3.7	0.59	0.01	0.50
脇川	18小振橋	7.8	137	9.1	1.3	4.3	18	2.2	4.6	0.69	0.16	-
広見川	20上大野橋	7.2	110	11	1.1	4.3	11	2.4	4.9	0.63	<0.01	0.74
	28鏡川橋	7.5	82	4.0	1.2	6.4	6.5	1.3	5.5	0.89	0.09	0.61
	29藤川橋	7.4	61	3.6	0.73	2.6	5.8	1.1	2.5	0.44	0.12	0.47
若松川	21三島	7.5	91	5.4	0.94	5.6	7.1	1.8	5.7	0.88	0.12	0.56
新宮ダム	(0.5m)	7.1	56	4.8	1.7	3.0	4.9	1.4	1.6	0.71	<0.01	0.20
黒瀬ダム	(0.5m)	7.0	71	8.7	2.6	3.1	7.3	1.7	1.7	0.55	0.05	0.29
面河ダム	(0.5m)	7.2	41	4.0	0.26	2.5	2.9	0.99	1.8	0.43	0.04	0.16
鹿野川ダム	(0.5m)	7.1	108	8.6	3.3	6.1	11	2.4	5.2	1.4	0.04	0.56

注) 脇川：6月の測定値

## 2.2. アルカリ度及び成分濃度

河川及び湖沼の水質には雨水等に含まれ降下する酸性物質に対して緩衝作用がある。この強さの程度を表わすものとしてアルカリ度が用いられている。

昭和62年11月に測定した県内の河川及び湖沼のアルカリ度を表2に示した。

河川水のアルカリ度 ( $\text{meq}/\ell$ ) は0.27～0.82、湖沼水は0.16～0.50の範囲にあった。とくに河川水は0.2 ( $\text{meq}/\ell$ ) 以上のアルカリ度を示しており、アルカリ度0.2 ( $\text{meq}/\ell$ ) は硫酸0.1  $\text{meq}/\ell$  に相当し、硫酸により酸性化された雨水であれば約pH 3.7の酸性雨に相当することから、県内の河川水については緩衝能力にまだ余裕があると考えられる。

アルカリ度は土壌等から流出したCa、Mgの重碳酸塩、炭酸塩によるものと言われている。図7に示した県内の河川水及び湖沼水のアルカリ度とカルシウム濃度との相関図はこのことをよく示している。

酸の中和から生ずる陰イオンの $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ については、一般に $\text{NO}_3^-$ はその大部分が流域内で植物等に利用されているので、 $\text{SO}_4^{2-}$ の溶存量が河川及び湖沼で増大すると言われている<sup>1)</sup>。 $\text{SO}_4^{2-}$ の濃度の増大

は硫酸の中和に用いるCa、Mgの重碳酸塩、炭酸塩の供給量の増加を必要とする。

このことは図8に示した $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ の濃度の和と $\text{SO}_4^{2-}$ の濃度の相関図によく現われている。また、62年7～11月までの県内の河川水及び湖沼水の測定結果から $\text{NO}_3^-$ の濃度と $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ の濃度との相関係数はそれぞれ0.13、0.39と低いことが示された。

表2に示した河川及び湖沼の水質の測定結果から、 $\text{SO}_4^{2-}$ の濃度 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) 4.0～46、 $\text{NO}_3^-$  0.7～7.1、 $\text{Cl}^-$  2.5～16、 $\text{Ca}^{2+}$  2.9～24、 $\text{Mg}^{2+}$  0.9～5.0、 $\text{Na}^+$  1.3～8.9、 $\text{K}^+$  0.41～1.8、 $\text{NH}_4^+$  0～0.16の範囲であり、流域内で利用され変動の大きい $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ を除いて河川及び湖沼の水質の成分量は雨水と比較してかなり高い濃度を示した。

## まとめ

昭和57年から62年までの各年の梅雨期、秋雨期に松山市、新居浜市で実施した雨水(一雨全量)調査結果から酸性雨の出現率は95%であった。

県内の河川水、湖沼水のpHについて52年度から61年度までの10年間の測定値を検討した結果から酸性雨

による影響は認められなかった。

アルカリ度の測定結果から県内の河川水は酸性雨等の酸性降下物に対して現在のところ十分に緩衝能力を持っていると考えられる。

#### 文献

- 1) 社団法人日本水質汚濁研究協会：陸水の酸性化による影響及び機構解明調査. 2-7, 95-103 (1984)
- 2) 三谷美嶺雄, 岡田文明, 影浦久, 渡辺郁雄：雨水成分調査について(第1報). 愛媛県公害技術センター所報, 第4号, 1-3 (1982)
- 3) 三谷美嶺雄, 楠憲一, 影浦久, 岡本信二：雨水成分調査について(第2報). 愛媛県公害技術センター所報, 第6報, 1-6 (1985)
- 4) 酸性雨対策検討会大気部会：酸性雨対策調査中間報告書. 4-23, 88-95 (1987)
- 5) 日本分析化学会北海道支部：“水の分析”. 158 (1971) 化学同人
- 6) 昭和61年度版愛媛県環境白書. 50-54, 63-66 (1986)

# 非メタン炭化水素の局地汚染について

川田利孝・影浦 久・武田邦夫

## はじめに

環境大気中の非メタン炭化水素濃度については、光化学オキシダントの生成要因となる物質としての指針値が定められ、各自治体は環境濃度の測定を行っている。

本県の中村測定局における非メタン炭化水素濃度(6～9時3時間平均値)は、昭和58年度以降漸次減少傾向を示していたが、61年度の環境大気測定結果において上昇したので、その動向をみるため同局の測定結果と局周辺の状況について検討した。

## 測定方法及び測定局周辺の概要

### 1. 測定方法

#### 測定期間

昭和58年4月～昭和62年10月

#### 測定地点

新居浜市本郷3丁目1-1

中村測定局(サンプリング口:地上約2m)

#### 測定機種

炭化水素自動測定機:

(株)柳本製作所AG-202型

プロペラ型風向・風速計

(株)小笠原計器製作所PR-550TC型

## 測定項目

非メタン炭化水素(NMHC)

風向・風速

## 2. 測定局周辺の概要

測定局周辺は、図1に示すとおり、近くにNMHC等の固定発生源はないが、測定局南約50mに国道11号線が東西に走っており、測定局前で信号が隣接し、朝夕の通勤ラッシュ時に交通渋滞を起している。

## 測定結果及び考察

### 1. NMHCの測定結果

測定局のNMHCの6～9時3時間平均値(以下3時間平均値という。)及び日平均値における年平均値の経年変化は表1のとおりで、58～60年度にかけて環境濃度は減少傾向を示しているが、61年度は上昇している。

表1 NMHC年平均値の経年変化

(単位:ppmc)

項目	年度	58	59	60	61
3時間平均値		0.48	0.42	0.38	0.63
日平均値		0.36	0.31	0.28	0.47

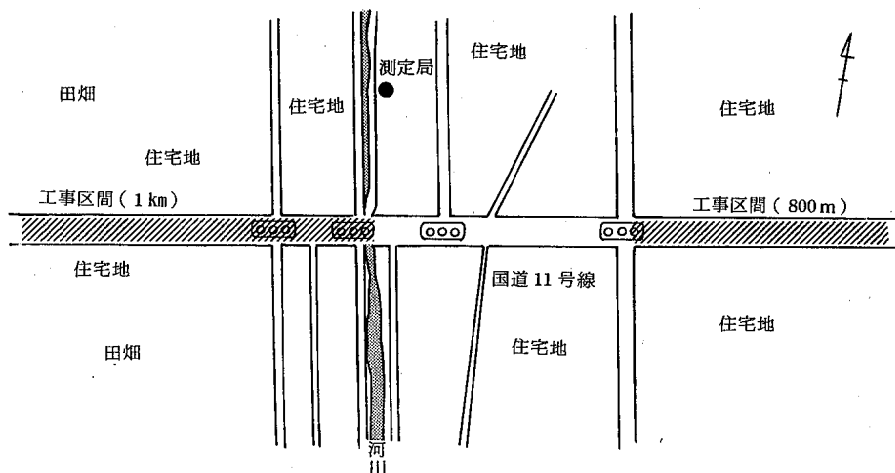


図1 測定局周辺

NMHCの動向を探るため、58年4月～62年10月までの月平均値の移動平均を図2に示す。

これをみると、58～60年度にかけては、5～8月は3時間平均値と日平均値にはほとんど差がないが、秋から3時間平均値が上昇しはじめ冬季にピークを持つに対して、日平均値は年間を通じて変化が少ない同様のパターンである。

しかし、61年度は、58～60年度の濃度に比べて3時間平均値、日平均値とも高濃度であると共に日平均値が8月にピークを持つ異なった変化をしている。

これを、より特徴的にみるため、58～60年度の3か年平均値をとってモデル化し、このモデルと61～62年の動向を比較検討した。これを図3(モデル1)に示す。

この図より、61年度はモデルに比較し全体的に濃度が上昇している。一方、両者とも3時間平均値と日平均値は3～7月は濃度差が少ないが、10～2月については濃度差が生じている。

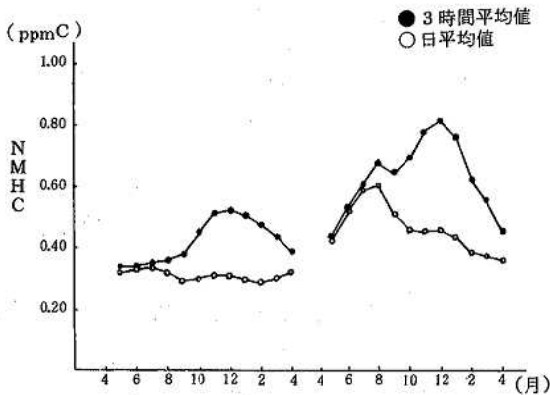


図3 非メタン炭化水素の変動モデルⅠ

更に、両者の年間を通じての推移を比較するため、モデルのデータに、61年度の平均値とモデルの平均値の差(3時間平均値については0.20 ppmC、日平均値については0.15 ppmC)を加えモデルを移動させた。これを図4(モデルⅡ)に示す。

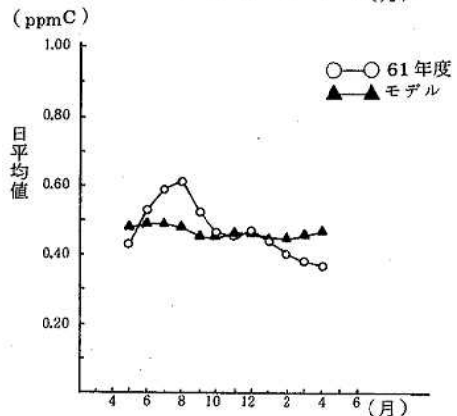
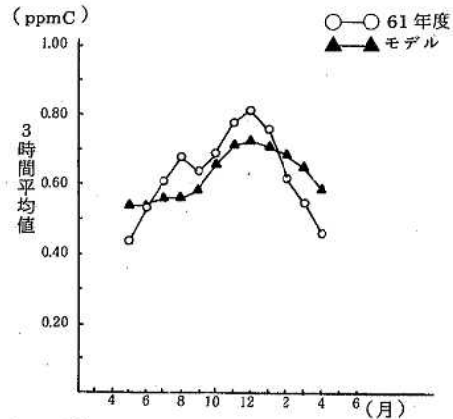


図4 非メタン炭化水素の変動モデルⅡ

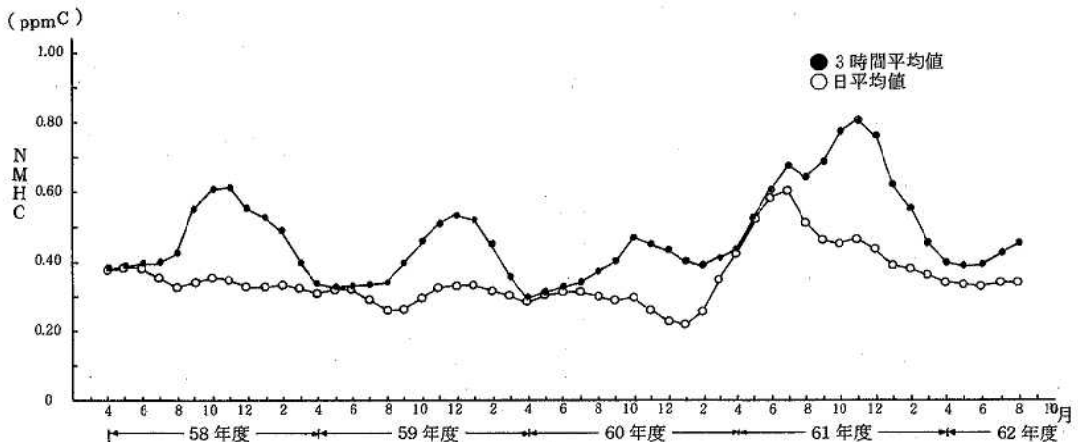


図2 非メタン炭化水素の変動

これによると、61年度のデータが全体にレベルが上昇しているだけであれば、このモデルと同様の傾向を示すが、3時間平均値において8月及び12月に、また日平均値においては8月に、レベルの上昇だけでない他の要因によるデータの上昇がみられる。

## 2. 考察

NMHCの発生源としては、測定局の概要で述べたとおり、近くに大きな固定発生源がないことから、国道11号線の自動車排ガスの影響が考えられるので、60年度と61年度の6～9時の風向・風速を検討した。その風配図を図5に示す。

これによると、年間を通じて1 m/s前後の微風がふき、春から夏にかけてはW～N～E系の風が目立ち、秋から冬にかけてはSW～W系の風が顕著である。

以上のことから、秋から冬にかけては、国道11号

線からの直接的影響が多く、春から夏にかけては国道11号線からの直接的影響が少ないと考えられる。

このことは、前述した5～8月の3時間平均値と日平均値がほぼ同程度であると考えあわせると、5～8月の3時間平均値は、測定局周辺の環境濃度に近いものと考えられる。

また、このことは図6に示すように8月と12月のNMHC濃度の経時変化からも推察される。従って、61年度のデータにおける7～8月の濃度上昇は、測定局周辺の環境濃度の上昇によるものと考えられる。

そこで、61年度にそれ以前と比べ測定局周辺の状況に変化があったかどうか調査したところ、自動車交通量に変化はなかったが、国道11号線において61年7月～62年2月の間、20時～翌朝6時まで道路工事（路面修繕及び歩道工事）が行われていた。

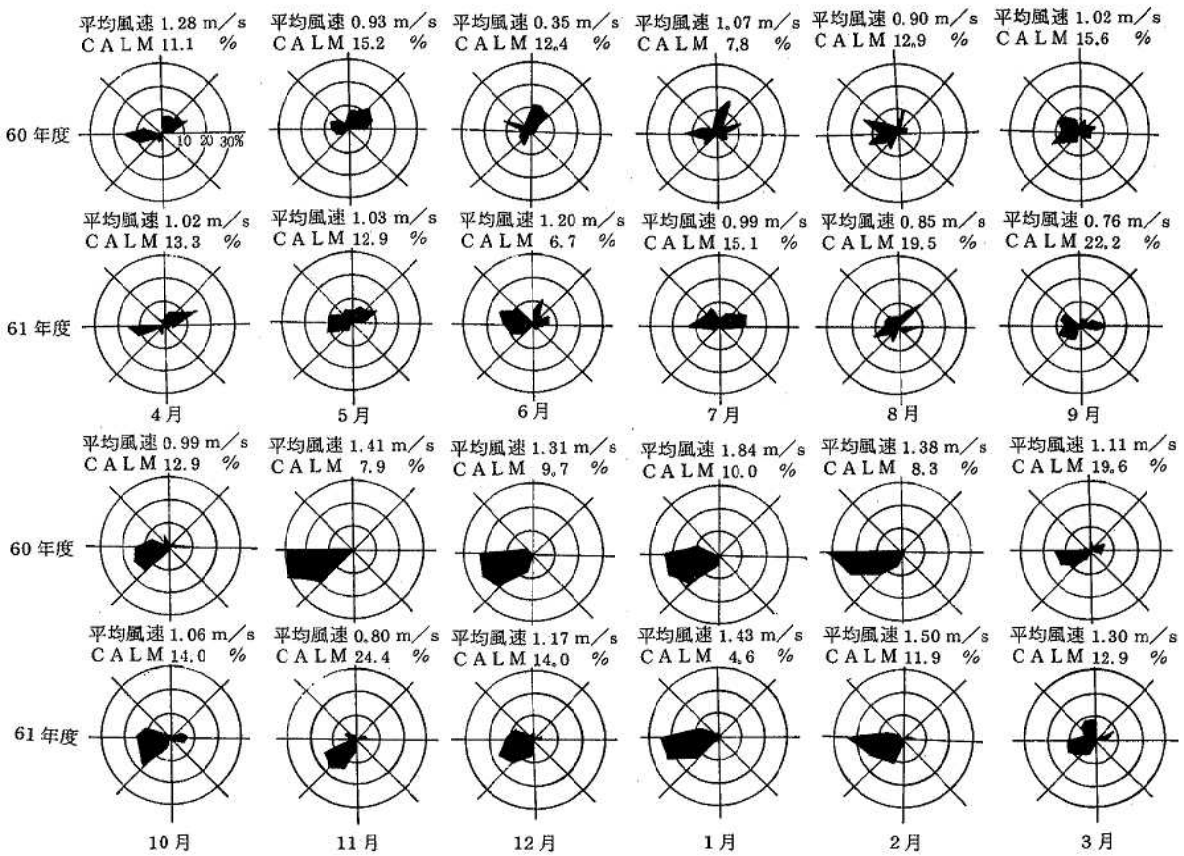


図5 中村測定局の6～9時の風配図

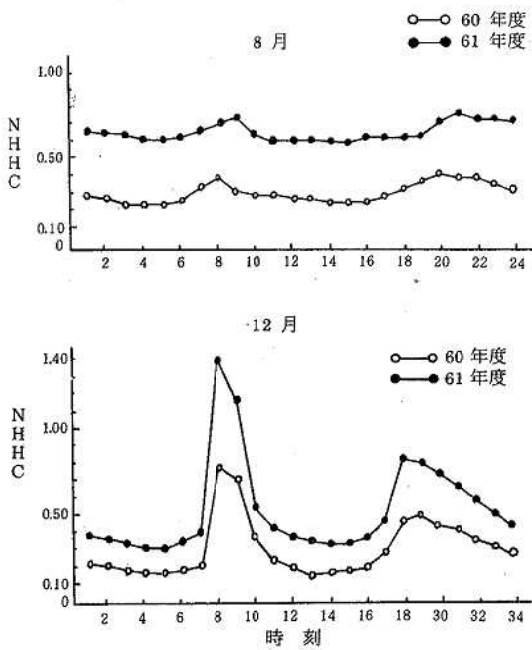


図6 非メタン炭化水素の経時変化

道路工事におけるNMHCの発生源として、工事自体の車両及び交通渋滞による排ガス並びに路面、歩道の舗装時に使用されたアスファルト等が考えられる。

アスファルトは、原油の蒸留残留物で脂肪族、芳香族の炭化水素が多く含まれており<sup>1)</sup>舗装時に炭化水素の揮散が予想される。

以上により、環境中のNMHC濃度が上昇したものとと思われる。

なお、62年4月以降は、60年度以前の濃度レベルに戻っている。

#### まとめ

61年度の中村測定局における非メタン炭化水素濃度(6~9時3時間平均値)の上昇は、国道11号線で行われていた道路工事による環境ベースの上昇と思われる。

以上、局地汚染の一例を報告する。

#### 文献

- 1) 山口隆章他：“改訂石油製品の知識”，194-196 (1971) 幸書房

# 土壤浄化法による工場排水の高度処理（第2報）

岡本信二・毛利作太郎・吉野内茂  
井上尊統・石丸尚志\*

## はじめに

愛媛県では、昭和60年10月に産、学、行からなる「バイオテクノロジー高度排水処理技術開発研究会」を設置し、地場産業である製紙、染色、食品の工場排水について、COD、BODの低濃度化、窒素、りん除去、汚水の脱色、脱臭を目的として、土壤浄化法による高度排水処理技術の開発を行ってきた。

昭和60年度、61年度前半は、製紙、染色、食品のモデル工場の実態調査と排水処理に適する土壤を選択するための土壤の性状試験、染料等の吸着試験及びカラムによる通水試験を行い、その結果を第1報として報告した。<sup>1)</sup>

昭和61年度後半には模型による通水試験、昭和62年度前半には工場現地においてテストプラントによる通水試験を行い、土壤浄化法による工場排水の処理について若干の知見を得たので、その結果を報告する。

## 模型による通水試験

### 1. 目的

土壤性状試験、吸着試験、カラム試験の結果をふまえて、工場現地にテストプラントを設置する際の予備試験として、模型による通水試験を行う。

### 2. 試験方法及び試験項目

#### 2.1 試験方法

図1に示すように、表面積500cm<sup>2</sup>、深さ40cmの模型に、カラム試験等で成績のよかった製紙スラッジ焼却灰を充填し、表面を生物相に富んだ黒ぼく土で覆い、飽和層（嫌気）と不飽和層（好気）が半々になるように排水口の位置を設定した。

この模型に製紙（D社）、染色（H社）、食品（M社）のモデル工場3社の排水を200ℓ/m<sup>2</sup>・日の通水速度で3～4か月間通水し、実験室内で試験を行った。

#### 2.2 試験項目

##### 2.2.1 化学的試験項目

模型での処理前後の水について、1週間毎に次の8項目の試験を行った。

pH、DO、COD、T-P、T-N、ORP、色度、臭気

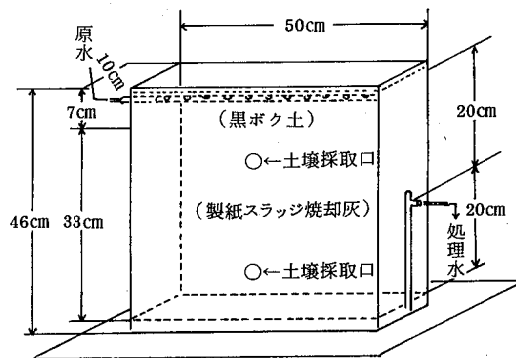


図1 土壤処理模型

### 2.2.2 生物学的試験項目

処理前後の水及び模型中の飽和層、不飽和層の製紙スラッジ焼却灰について、2週間毎に次の5項目の試験を行った。

好気性菌、嫌気性菌、脱窒菌、亜硝酸菌、硝酸菌

### 3. 試験結果及び考察

#### 3.1 化学的試験結果

化学的試験結果の概要は表1、除去率は図2のとおりである。

##### ○ pH について

通水後5～6週間は、処理水のpHが河川域への排水基準である8.6をわずかに超える場合もあり、各工場とも処理前に比べて処理後はpHが1前後上昇している。これは、製紙スラッジ焼却灰からのアルカリの溶出のためと考えられる。

##### ○ DO、ORP について

DOは各工場とも処理前の7mg/ℓ前後が、処理後には2mg/ℓ前後となり、ORPは処理前の400mV前後が処理後には320mV前後となり、ある程度の嫌気性を示している。

○ COD, T-P について  
 COD の除去率は、各工場とも 80%前後と良好な除去率を示している。

T-P については、D 社については処理前の水質が低いので除去率は示していないが、H社とM社では90%前後と良い除去率を示しており、200 ℓ/m<sup>2</sup>・日程度の通水速度で、3か月程度の通水期間では、りんの吸着能力には変化がなかった。

○ T-N について  
 D 社については、除去率が90%前後と良い除去率を示している。

H 社については、除去率の平均は62%であるが、試験の後半には除去率が低下した。

M 社については、全体的に除去率が悪くなっている。これらの原因としては、嫌気性が十分に保たれていないこと、H社、M社の処理前の水については、T-N濃度に比べてCOD濃度が低く、脱窒に必要な炭素源が不足していること等が考えられる。

○ 脱色、脱臭について  
 D社及びH社の処理前の水は染色等の着色がみられたが、処理後は無色透明となり、優れた脱色効果が認められた。

臭気については各工場とも、土臭、薬品臭、魚貝臭等の臭気が処理後は無臭となり、良好な脱臭効果が認められた。

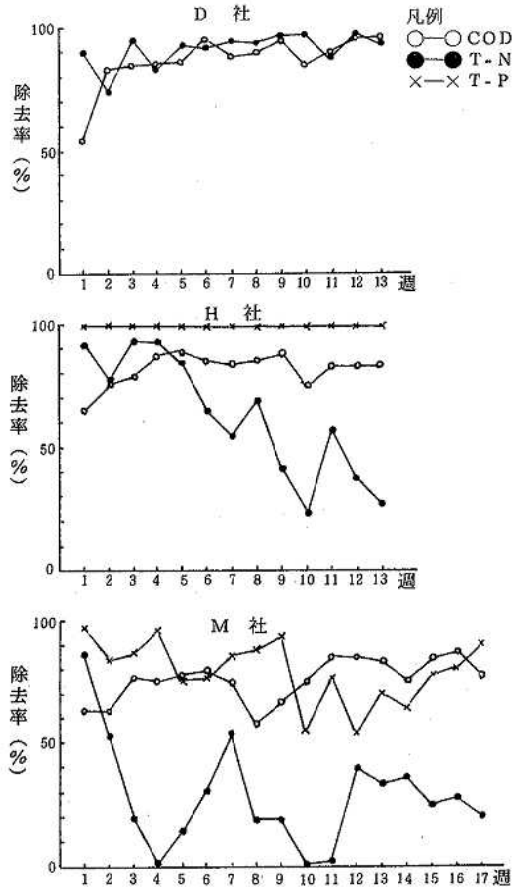


図2 除去率

表1 模型試験結果の概要

項目	D社		H社		M社		
	処理前	処理後	処理前	処理後	処理前	処理後	
pH	濃度範囲	6.9~7.9	8.3~8.9	7.8~8.1	8.5~8.9	6.9~8.1	7.6~8.8
	(平均)	(7.3)	(8.6)	(8.4)	(8.7)	(7.5)	(8.3)
DO	濃度範囲 (mg/ℓ)	5.0~11	0.8~3.2	5.2~11	1.0~3.2	4.2~8.7	1.0~3.2
	(平均)	(8.7)	(2.2)	(8.7)	(2.0)	(6.1)	(2.0)
COD	濃度範囲 (mg/ℓ)	16~47	17~7.5	12~28	2.0~9.9	9.1~38	1.4~16
	(平均)	(31)	(3.4)	(17)	(3.3)	(17)	(4.3)
	除去率範囲 (%)	54.0~96.3		64.8~89.1		58.0~87.1	
(平均)	(85.7)		(81.6)		(75.7)		
T-P	濃度範囲 (mg/ℓ)	<0.008~0.009	<0.008~0.011	3.8~10	<0.008~0.21	0.02~0.7	0.01~0.05
	(平均)	<0.0008	<0.0008	(7.1)	(0.03)	(0.19)	(0.02)
	除去率範囲 (%)	—		97.9~99.9		52.8~96.4	
(平均)	—		(99.6)		(79.6)		
T-N	濃度範囲 (mg/ℓ)	1.1~1.1	0.05~0.0	1.5~7.3	0.17~3.4	9.3~57	1.6~58
	(平均)	(3.2)	(0.24)	(3.1)	(1.1)	(23)	(23)
	除去率範囲 (%)	73.0~96.9		22.3~82.9		0~86.6	
(平均)	(81.0)		(62.2)		(28.2)		
ORP	範囲 (mV)	330~488	270~350	350~440	260~400	340~470	300~430
	(平均)	(400)	(300)	(390)	(320)	(400)	(350)

### 3.2 生物学的試験結果

各工場の模型中の菌数の変化は、図3のとおりである。

#### ○ 好気性菌について

充填前の製紙スラッジ焼却灰中には10<sup>7</sup>個/g、処理前の水には各工場とも10<sup>6</sup>~10<sup>7</sup>個/g程度であり、通水中の模型には好気、嫌気層とも10<sup>8</sup>個/g程度で、ほとんど変化がなかった。

#### ○ 嫌気性菌について

充填前の製紙スラッジ焼却灰中には、10<sup>4</sup>~10<sup>5</sup>個/g程度であった。処理前の水の菌数の変動は大きいですが、模型中では10<sup>4</sup>個/g程度で、ほとんど変化がなかった。

#### ○ 脱窒菌について

充填前の製紙スラッジ焼却灰中には10<sup>3</sup>個/g程度であり、処理前の水には少ないことから、模型中で増殖されるものと思われる。模型中では、好気層より嫌気層の方が少し多くなっている。

#### ○ 亜硝酸菌、硝酸菌について

各工場とも、処理前の水、嫌気層、好気層、処理後



の水とも菌数の差はほとんどみられず、原水中に存在した菌数が模型を通過し、排出されたものと考えられる。この原因は、処理前の水にアンモニア態窒素、亜

硝酸態窒素がほとんどないため、亜硝酸菌、硝酸菌の生育条件が悪いためと考えられる。

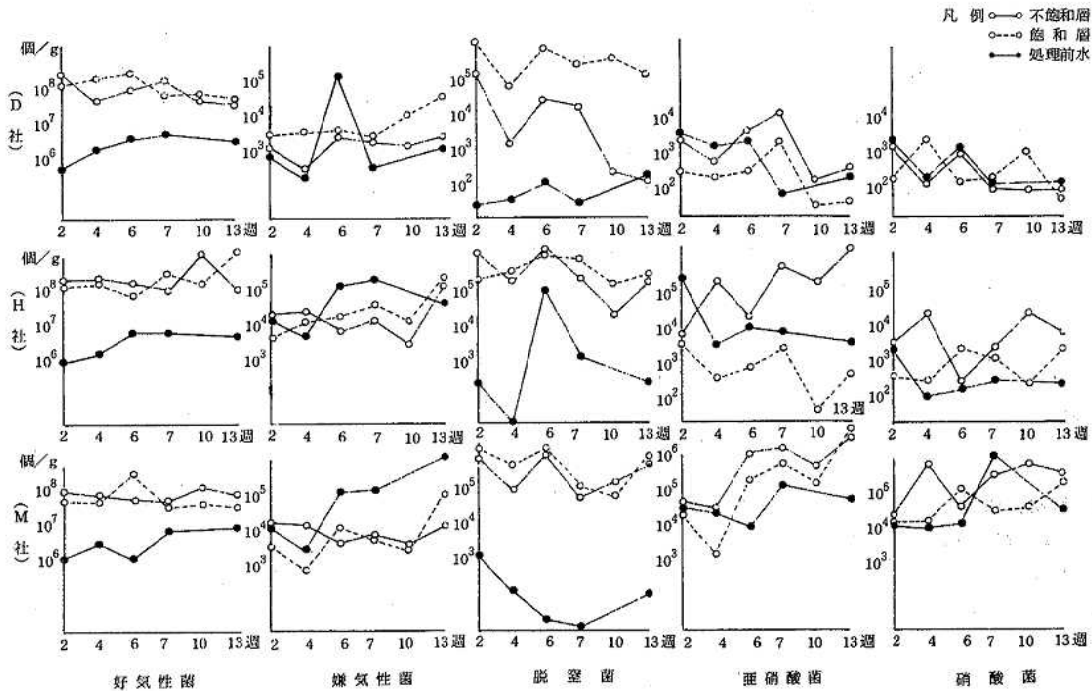


図3 菌数の変化

#### 4. 結論

製紙スラッジ焼却灰を充填した模型による通水速度  $200 \text{ l} / \text{m}^2 \cdot \text{日}$  の試験では、COD、T-Pの除去、脱色、脱臭の効果が優れていることが認められた。T-Nについては、窒素濃度の高いH社、M社については、除去率が低い。pHについては、通水後5~6週間は排水基準(8.6)を超えるおそれがあるので、これらについては今後の対策が必要である。

##### テストプラントによる通水試験

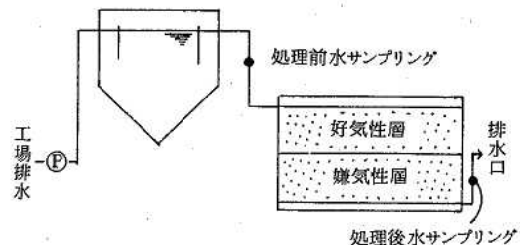
##### 1. 目的

模型試験の結果をふまえ、製紙、染色、食品の3工場にテストプラントを1基づつ設置し、当該工場排水を連続通水してフィールド試験を行い、実用化への基礎資料を得る。

##### 2. テストプラントの概要

テストプラントは図4,5のとおりで、前処理沈殿槽と土壌浄化槽の直列方式とし、その概要は右のとおりである。

名称	構造等
沈殿槽	寸法 400 mm × 400 mm × 800 mm 容量 70 l 水面積 0.16 m <sup>2</sup>
土壌浄化槽	寸法 800 mm × 1,250 mm × 600 mm 容量 600 l 面積 1 m <sup>2</sup> 使用土壌 表層(5 cm) 黒ぼく土 中間層(35 cm) 製紙スラッジ焼却灰 下層(10 cm) 黒ぼく土



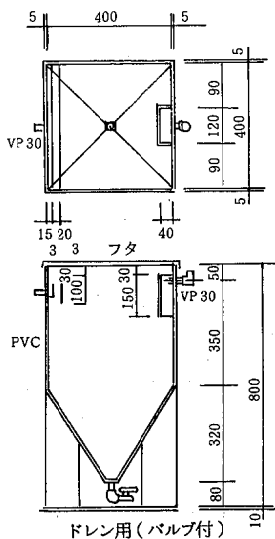


図4 前処理用沈澱槽

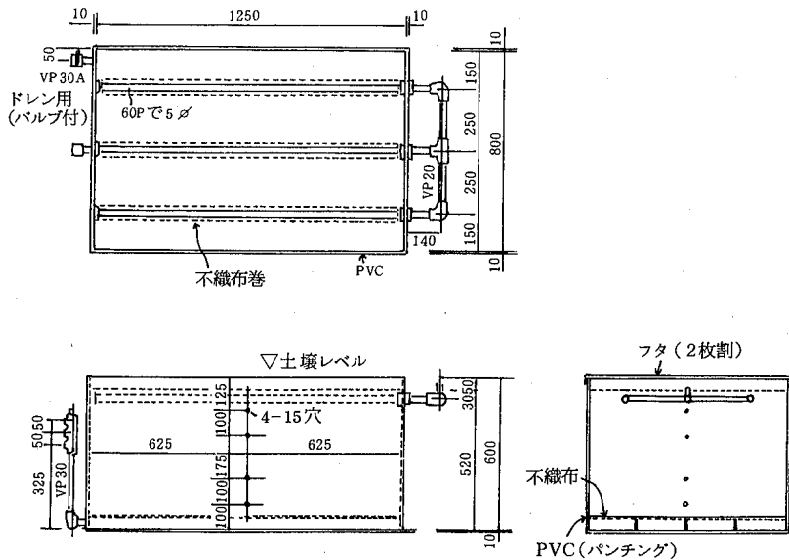


図5 土壌浄化槽

### 3. 試験方法及び試験項目

#### 3.1 試験方法

このテストプラントを製紙(D社), 染色(H社), 食品(M社)のモデル3工場に設置し, 当初は通水量  $200 \text{ l} / \text{m}^2 \cdot \text{日}$ , 飽和層の水位  $27.5 \text{ cm}$  で連続通水し試験を行った。なお, 通水量及び飽和層の水位を変更した試験も併せて行った。

#### 3.2 試験項目

##### 3.2.1 化学的試験項目

テストプラントでの処理前後(処理前は前処理用沈澱槽の出口, 処理後は土壌浄化槽の出口)の水について, 1週間毎に次の12項目の試験を行った。

pH, DO, ORP, COD, T-P, T-N,  $\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3\text{-N}$ , org-N, 色度, 臭気

##### 3.2.2 生物学的試験項目

処理前後の水及び模型中の飽和層, 不飽和層の製紙スラッシュ焼却灰について, 2週間毎に次の5項目の試験を行った。

好気性菌, 嫌気性菌, 脱窒菌, 亜硝酸菌, 硝酸菌

### 4. 試験結果及び考察

#### 4.1 化学的試験結果

各テストプラントの運転状況は表2, 化学的試験結果の概要は表3, 除去率は図6, 吸光度は図7, 脱臭の状況は表4のとおりである。

##### ○ pH について

模型試験において処理水の pH が  $8.6$  を超える場合もあることから, テストプラントでは下層に pH 調整能力のある黒ぼく土を充填して行った。なお, 試験途

中で目詰りがあったプラントは, 黒ぼく土を真土又は鹿沼土へ入れ替えたが, いずれの土壌も通水の初期は pH 調整効果が認められた。

##### ○ DO, ORP について

D社については処理前より処理後の方が DO, ORP とも低く, 飽和層での嫌気度が高かった。H社, M社については, D社に比べると嫌気度が低く, この原因としては, H社, M社については, 土壌層の下層に充填した黒ぼく土に目詰りが生じ, 途中で真土又は鹿沼土に入れ替えたためと考えられる。

##### ○ COD, T-P について

COD の除去率は, 通水量  $200 \sim 1,000 \text{ l} / \text{m}^2 \cdot \text{日}$  のいずれにおいても  $70 \sim 80 \%$  と良好であったが, H社, M社の3~5週目に黒ぼく土からの腐植成分の溶出と考えられる COD の上昇があった。これについても, 真土又は鹿沼土に入れ替えることにより, 良好な除去率になった。

T-P については, D社の処理前の濃度が低く, 除去率は求められないが, M社については,  $90 \%$  以上の良好な除去率を維持した。H社については, 処理前の濃度が  $5 \sim 15 \text{ mg} / \text{l}$  と高く, 通水後8週目頃までは除去率  $90 \%$  以上であったが, 9週目以降は土壌の吸着能力が限界となったためか, 除去率が  $50 \%$  以下となった。

##### ○ T-N, 各態別窒素について

T-N については, 3社の中ではD社が除去率  $67 \%$  と良好であったが, H社, M社については通水速度を速めると除去率が低下した。これは, D社については処理前の水の T-N / COD が小さく, これに比べ H社,

特にM社ではT-N/COD比が大きく、脱窒に必要な炭素分が不足しているため、窒素の除去率に差が現われたものと考えられる。

各態別窒素については、D社は処理前、処理後ともorg-Nが多く、H社は処理前はNO<sub>3</sub>-N, org-Nが多く、処理後はNO<sub>3</sub>-Nが多くなっており、M社は処理前はNH<sub>4</sub>-N, NO<sub>3</sub>-Nが多く、処理後はNO<sub>3</sub>-Nが多くなっている。このことから、飽和層で有機物の酸化作用が、不飽和層では脱窒作用が、両層で懸濁物質等の吸着、ろ過作用が行われていると考えられる。

○ 脱色、脱臭について

模型試験と同じように、優れた脱色効果が認められ、通水速度を1,000 ℓ/m<sup>2</sup>・日にしても脱色効果に変わりはない。

臭気についても、処理後はほとんど無臭となり、良好な脱臭効果がみられた。

表2 各プラントの運転状況

		週															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
D	通水量(ℓ/m <sup>2</sup> ・日)	←200					←500					←1,000					
	飽和層水位(cm)	←32.5					←42.5										
社備	考																
H	通水量(ℓ/m <sup>2</sup> ・日)	←200					←500					←1,000					
	飽和層水位(cm)	←32.5					←42.5										
社備	考	処理水が黄変 黒真処理水へ 土入無色へ															
M	通水量(ℓ/m <sup>2</sup> ・日)	←200					←500					←200					
	飽和層水位(cm)	←32.5					←42.5										
社備	考	処土層水層が黄濁不安 黒土層水層が黄濁不安															

表3 化学的試験結果の概要

項目	工場名 通水場 区分後	D 社						H 社						M 社			
		200 ℓ/m <sup>2</sup> ・日		500 ℓ/m <sup>2</sup> ・日		1,000 ℓ/m <sup>2</sup> ・日		200 ℓ/m <sup>2</sup> ・日		500 ℓ/m <sup>2</sup> ・日		1,000 ℓ/m <sup>2</sup> ・日		200 ℓ/m <sup>2</sup> ・日		500 ℓ/m <sup>2</sup> ・日	
		処理前	処理後	処理前	処理後	処理前	処理後	処理前	処理後	処理前	処理後	処理前	処理後	処理前	処理後	処理前	処理後
pH	濃度範囲	6.6~7.1	6.3~6.9	6.7~7.3	7.3~7.9	5.5~7.2	7.6~8.0	7.3~7.7	6.9~8.4	7.3~7.8	8.3~8.7	7.3~8.1	7.9~8.6	7.1~8.4	6.5~8.0	7.4~7.8	7.5~8.1
	(平均)	(6.8)	(6.7)	(6.9)	(7.6)	(6.4)	(7.8)	(7.5)	(7.5)	(7.5)	(8.5)	(7.7)	(8.3)	(7.6)	(7.4)	(7.6)	(7.8)
DO	濃度範囲	4.0~6.3	1.8~3.0	2.8~5.3	1.5~2.6	1.1~4.8	1.1~2.0	1.1~5.1	0.8~4.2	0.6~3.2	0.9~2.2	0~4.4	1.5~3.6	0.8~8.4	1.5~3.5	0.7~3.9	1.1~4.2
	(平均)	(5.2)	(2.4)	(4.4)	(2.0)	(3.7)	(1.5)	(2.8)	(2.3)	(2.3)	(1.5)	(1.9)	(2.2)	(3.9)	(2.4)	(2.1)	(2.1)
COD	濃度範囲	15~74	4~6	29~47	3~8	19~40	4~7	13~32	2~19	13~21	2	15~38	3~8	11~28	2~11	10~22	2~8
	(平均)	(41)	(5)	(39)	(5)	(35)	(5)	(20)	(13)	(18)	(2)	(22)	(5)	(18)	(7)	(16)	(4)
T-P	除去率範囲	67~92		78~90		71~92		38~85		85~91		53~90		42~82		50~88	
	(平均)	(84)		(86)		(82)		(23)		(88)		(75)		(64)		(78)	
T-N	濃度範囲	0.02~0.07	<0.01~0.05	0.02~0.03	0.03~0.05	0.01~0.08	0.03~0.05	5.2~1.3	<0.01~0.20	7.4~1.1	0.13~4.0	6.5~1.4	4.1~9.8	0.12~2.1	0.02~0.10	1.1~3.0	<0.01~0.03
	(平均)	(0.03)	(0.03)	(0.02)	(0.04)	(0.04)	(0.04)	(9.9)	(0.08)	(9.1)	(1.6)	(9.1)	(6.4)	(1.0)	(0.06)	(1.9)	(0.02)
NH <sub>4</sub> -N	濃度範囲	1.7~3.0	0.56~0.91	1.4~3.4	0.53~1.0	1.5~3.9	0.57~1.1	1.7~7.7	0.75~3.1	1.9~5.4	0.62~3.2	3.4~8.5	4.3~1.1	11~19	3.6~10	6.5~38	5.1~25
	(平均)	(2.6)	(0.70)	(2.5)	(0.80)	(2.7)	(0.90)	(4.2)	(1.7)	(3.7)	(2.0)	(6.1)	(6.4)	(13)	(7.2)	(19)	(17)
NO <sub>2</sub> -N	濃度範囲	47~41		52~82		55~81		6~86		4~71		51~39		9~81		0~58	
	(平均)	(70)		(64)		(65)		(48)		(46)		(7)		(42)		(21)	
NO <sub>3</sub> -N	濃度範囲	<0.01~1.0	0.16~0.51	<0.01~0.45	0.04~0.23	<0.01~0.59	0.07~0.46	0.16~4.5	0.81~0.71	<0.01~1.2	<0.01~0.01	0.06~2.0	<0.01~7.6	0.04~1.3	0.17~3.6	0.10~3.4	<0.01~1.3
	(平均)	(0.22)	(0.30)	(0.20)	(0.11)	(0.20)	(0.30)	(1.1)	(0.34)	(0.32)	(0.01)	(0.76)	(1.3)	(2.5)	(1.4)	(1.2)	(2.3)
org-N	濃度範囲	0.01~0.04	<0.01~0.06	0.03~0.06	0.02~0.09	0.01~0.07	<0.01~0.06	0.04~0.94	<0.01~0.92	0.01~0.07	0.03~0.35	0.01~0.30	<0.01~0.23	0.05~1.3	<0.01~1.5	0.10~2.4	0.10~3.6
	(平均)	(0.04)	(0.02)	(0.04)	(0.04)	(0.03)	(0.03)	(0.23)	(0.29)	(0.02)	(0.15)	(0.11)	(0.09)	(0.76)	(0.66)	(1.3)	(1.0)
ORP	濃度範囲	0.25~1.2	<0.01~0.10	0.38~0.80	0.03~0.47	0.18~0.71	<0.01~0.23	0.29~0.95	<0.01~0.76	<0.01~4.8	0.36~3.1	0.18~5.5	3.3~5.8	0.99~1.1	0.01~9.6	0.90~1.5	4.7~2.7
	(平均)	(0.77)	(0.05)	(0.57)	(0.19)	(0.37)	(0.04)	(0.51)	(0.23)	(2.0)	(1.6)	(3.8)	(4.9)	(6.7)	(3.8)	(6.3)	(1.3)
ORP	濃度範囲	0.43~2.1	0.18~0.53	0.70~2.8	0.36~0.53	0.61~3.7	0.36~0.57	1.1~5.0	0.66~1.5	0.57~1.9	0.02~0.74	0.33~2.9	<0.01~0.65	0.23~4.6	0.13~5.2	<0.01~1.0	<0.01~1.4
	(平均)	(1.6)	(0.36)	(1.7)	(0.45)	(2.1)	(0.49)	(2.3)	(0.81)	(1.3)	(0.24)	(1.5)	(0.13)	(2.3)	(2.4)	(1.2)	(0.42)
ORP	範囲	335~392	198~373	227~357	168~319	243~354	139~215	287~398	243~396	279~385	265~374	110~374	238~390	283~391	360~406	276~385	321~391
	(平均)	(353)	(315)	(290)	(241)	(297)	(181)	(332)	(361)	(336)	(318)	(258)	(309)	(340)	(376)	(314)	(348)

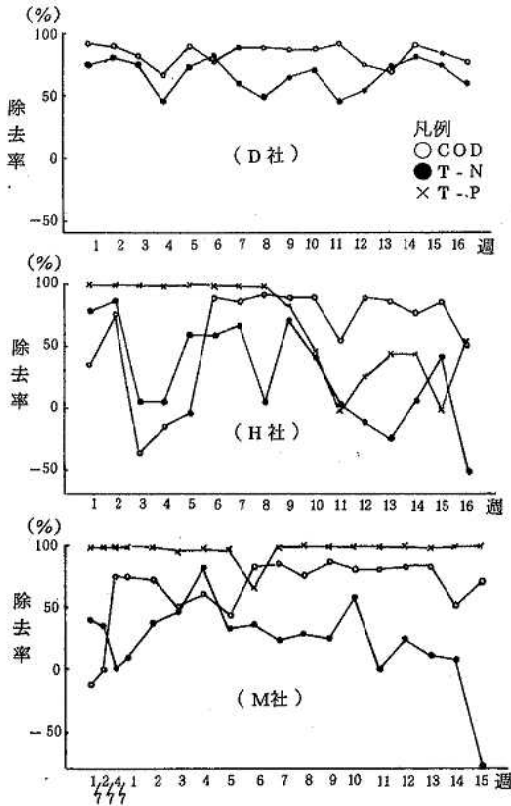


図6 除去率

#### 4.2 生物学的試験結果

各テストプラント中の菌数の変化は、図8のとおりである。

##### ○ 好気性菌について

充填前の製紙スラッジ焼却灰には  $1.2 \times 10^5$  個/g、処理前の水には  $10^4 \sim 10^6$  個/g の細菌数であったが、各工場とも通水後1週間程度で土壌中には  $10^2$  個/g 程度増殖し、その後はほとんど変動なかった。

##### ○ 嫌気性菌について

充填前の製紙スラッジ焼却灰には  $4.6 \times 10^3$  個/g、処理前の水には  $10^4$  個/g 程度の細菌数であり、D社は通水期間とともに増殖を示し、土壌浄化槽内の嫌気度が高まったと思われるが、H社、M社については、あまり変動がなく、嫌気度があまり高くならなかったものと思われる。

##### ○ 脱窒菌について

充填前の製紙スラッジ焼却灰には  $8 \times 10^2$  個/g、処理前の水には  $10^2 \sim 10^4$  個/g の細菌数であった。

M社では、通水直後1週間内の細菌数をみているが、

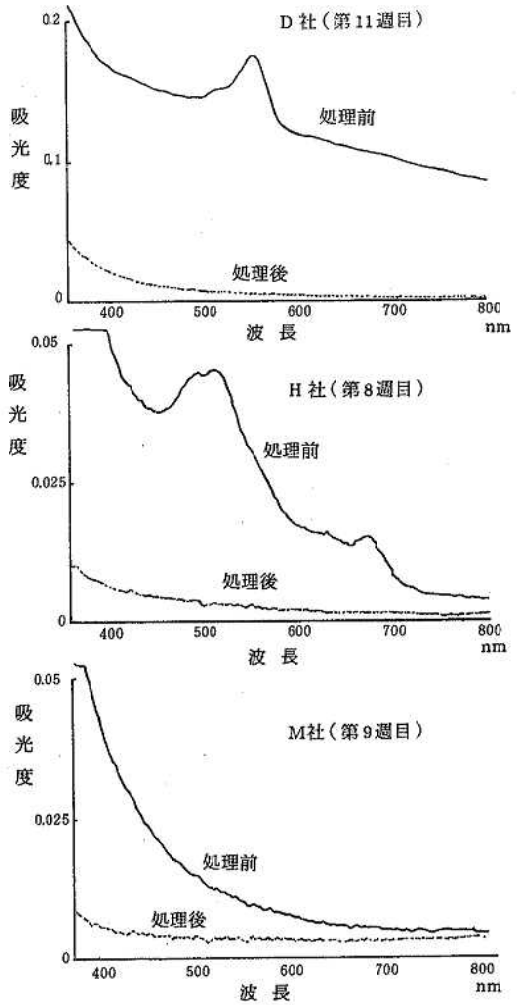


図7 吸光度

表4 脱臭状況

工場名	処 理 前				処 理 後			
	臭 気 の 種 類	希釈倍数値		臭 気 の 種 類	希釈倍数値			
		最小	最大		最小	最大		
D 社	土臭・薬品性臭気	1.8	20	土 臭	無臭	1.8		
H 社	薬品性臭気	無臭	87	無 臭	—	—	—	
M 社	魚 貝 臭	2.2	12.2	魚 貝 臭	無臭	4		

通水後3, 4日目までは土壌層内の細菌数はほとんど増加していないが, 7日目頃に急に増殖し, その後はほとんど変化がなかった。H社でも同じ様な傾向がみられたが, D社では8週間目頃から増殖しており, これはD社の処理前の水のT-N濃度が他2社に比べ, 低

いためと考えられる。

○ 硝酸菌, 亜硝酸菌について  
 充填前の製紙スラッジ焼却灰には $10 \sim 10^3$ 個/g, 処理前の水には $10^2 \sim 10^3$ 個/g程度であり, 各工場とも通水後もあまり変動はなかった。

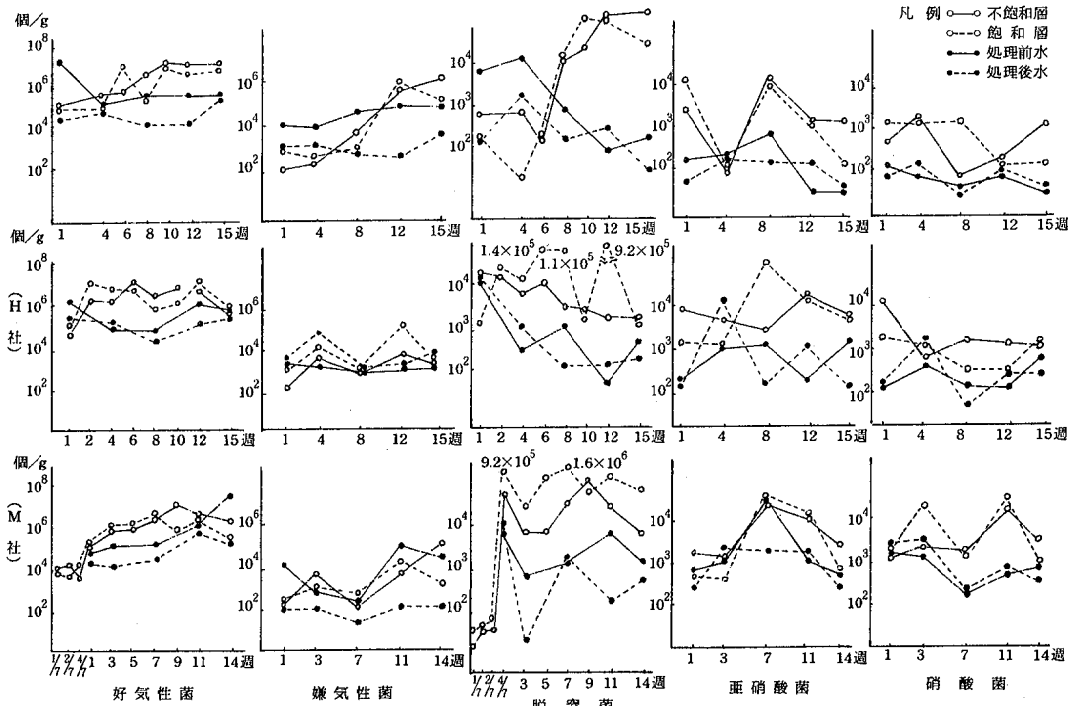


図8 菌数の変化

### 5. 結論

モデル3工場に設置したテストプラントの約4か月間にわたる試験の結果, 次のことがわかった。

○ COD, T-Pの優れた除去効果が認められた。しかしT-Pについては, 製紙スラッジ焼却灰 $1\text{m}^2$ 当たりT-P約500g吸着後は, 除去率が低下する。

○ T-Nについては, T-N/COD比が大きい水は脱窒効果が悪く, 何らかの対策が必要と思われる。

○ 黒ぼく土, 鹿沼土等のpH調整効果が認められ, 通水初期の製紙スラッジ焼却灰によるアルカリ溶出の調整効果として十分であったが, 黒ぼく土については通水する水の性質により製紙スラッジ焼却灰のアルカリによる腐植成分の溶出及び土壌の目詰りがおこる。

○ 脱臭, 脱色についても優れた効果が認められ, 約4か月間の通水でもその効果に変化がなかった。

○ 土壌中の菌数は, 通水後数日で増殖, 1週間

飽和に達し, その後はあまり変化がなかった。菌相の変化は主として原水質に依存していると考えられる。

### まとめ

模型試験及びテストプラント試験の結果, 製紙スラッジ焼却灰を主とした土壌浄化処理は, COD, T-P, T-Nの高度処理が可能であり, 脱色, 脱臭の効果も優れていることがわかった。

しかし, プラントの実用化に向けては, 処理効率を増すための通水量の増加や, より脱窒を促進させるための炭素源の添加, 飽和層の深さの検討が必要であり, また, 脱色, 脱臭の限界や土壌の目詰りの限界を見極めることが必要である。

テストプラントの後期の試験では, これらのことを重点にして実用化プラントの開発を目指して研究を続けることとしている。

最後に、本研究を行うに当たり指導を賜った愛媛大学工学部井出哲夫教授，農学部香川尚徳教授，逸見彰男助教授及び御協力頂いた研究会の会員の皆様に対し厚く謝意を表します。

#### 文献

- 1) 毛利作太郎，石丸尚志，御手洗清，井上尊統，吉野内茂，余田幸作，中村洋祐，渡辺郁雄：土壤浄化法による工場排水の高度処理（第1報）．愛媛県公害技術センター所報，第8号，11～22(1987)

# 染色事業場排水の検査結果の統計処理について

岡田 周一

## はじめに

本県では瀬戸内海の水質改善のため水質の総量規制が実施され、工場・事業場の排水規制と排水水の監視を行っているが、現在まで多数の排水分析データが蓄積されている。そこで過去の実績を把握しデータを評価した上で、今後の監視業務に資するために整理を試みた。

本県では水質汚濁防止法の排水基準に係る特定事業場のうち、今治を中心とするタオル製造に関連した染色業を営む事業場が、業種別事業場数のなかでは高い比率を占めており、最大排水量50 m<sup>3</sup>/日以上 10,000 m<sup>3</sup>/日以下の既設事業場でpH, SS, CODについて同一の基準が適用されている。このことから、昭和57年度より61年度までの5か年間にわたり、染色業に係る排水試験データについて統計処理を行った結果、若干の知見を得たので報告する。

## 調査方法

### 1. 調査対象と期間

対象：水質汚濁防止法にかかる特定施設を設置する事業場のうち、排水基準が表1のように同一基準の染色業種24事業場。

表1 排水規制基準

項目	排水基準
pH	5.8～8.6
COD (mg/ℓ)	130 (100)
SS (mg/ℓ)	200 (150)

(注) ( )内数字は日間平均

調査期間：昭和57年4月から62年3月までの5か年間。

### 2. 調査項目

事業場立入検査で、同一検体についてCODとSSの検査結果が一对として記録にあるもので、違反例は統計処理上異常値として省く309例について、CODとSSの検査結果について統計処理を行った。

### 3. 調査概要

COD, SSのデータを各々10mg/ℓごとの階級に分

け、それぞれの度数を表とグラフに示し、表では排水のCODとSSの相関関係を調べ、グラフでは分布実態を表わした。

正規確率紙をもって、階級中央値と累積相対度数の関係をグラフとして分布型のあてはめを行い、この理論分布型が実際の検査結果の度数分布グラフに適合するか否かの検定を行った。

また、COD, SSのデータの年度別平均値と標準偏差値を求めた。

さらに、対象事業場の日最大排水量を基に1日あたりの汚濁負荷量を計算し、これらの染色業24事業場の総排出汚濁負荷量を求め、総量規制基準に対する達成状況をみた。

## 調査結果

### 1. COD, SSの階級別度数分布

10mg/ℓの階級に分けられたCOD, SSの立入検査毎のデータの一对は表2のとおりで、COD, SS各々の階級別度数分布は、それぞれ図1, 図2に示すとおりであった。

表2 COD, SSの階級別度数分布

	SSの階級 (mg/ℓ)																				COD 階級 度数
	1	11	21	31	41	51	61	71	81	91	101	111	121	131	141	151	161	171	181	191	
10	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
20	3	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
30	4	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
40	5	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
50	6	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
60	7	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
70	8	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
80	9	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
90	10	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
100	11	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
110	12	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
120	13	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
130	14	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13
140	15	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
150	16	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
160	17	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16
170	18	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17
180	19	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
190	20	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19
200	21	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
SS観測回数	32	29	62	56	25	17	19	6	4	3	1	2	1	1							1

(表中数字は階級度数)

表2においてCOD, SSの2変数統計量の相関関係を求めると、相関係数0.565であり、予想したほどの相関性はなかった。しかし、表2でSSが大きい値を示しながらCODの値が小さいという例はないが、その

逆は存在する。これは懸濁物質が少なく清浄に見える排水でも COD の値が大きいものがあり得るということである。

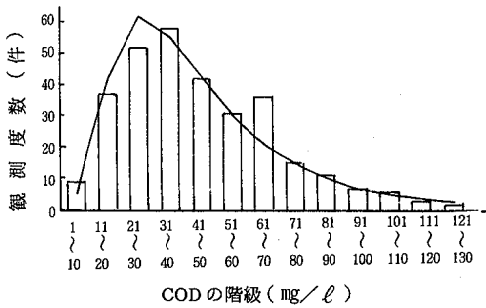


図1 CODの階級別度数分布と理論分布

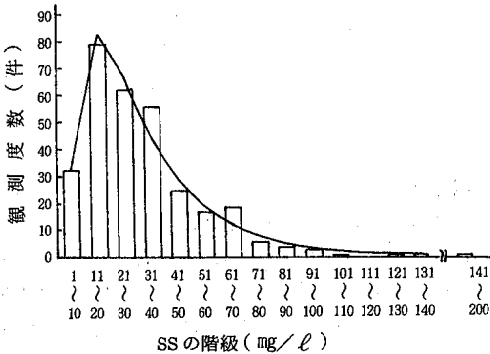


図2 SSの階級別度数分布と理論分布

図1、図2で、棒グラフが実測値、折線グラフが理論分布である。

## 2. 確率紙と分布型のあてはめ

一般に汚染された水について、多数回行われた検査結果の解析には、対数正規確率紙<sup>1)</sup>が用いられている。横軸(対数)にCOD、SSの濃度、縦軸に累積相対度数をとると、図3に示すとおりである。この中でCOD、SSの曲線はわずかに下に凸ながら、ほぼ直線性を保持していることから、この分布は対数正規分布に近いと考えられる。そこで図1、図2において、実測値の棒グラフに対する対数正規分布の理論値を示すと、図中の折線グラフとなる。(ただし、理論値の計算にあたっては、階級中央値を常用対数に変換してから、改めて平均値と標準偏差の2個のパラメータを求め、標準正規確率表から算出した。)

この理論分布の適合度はカイ2乗の値で示され、仮説として、COD、SSの各々の分布が対数正規分布であるとすると、有意水準0.05で棄却されることなく仮説は成立し適合していると考えられる。ただ対数正規確率紙上で下に凸であることは、COD、SS共に階級

61~71 mg/lにおいてグラフが突出していることによって分布が左に歪んでいることを示す。

また、このグラフから、CODにおいては全体の96%が100 mg/l以下に、90%が80 mg/l以下の範囲内にあり、SSにおいて99%が130 mg/l以下に、98%が100 mg/l以下の範囲内にあることがわかる。この点SSは基準値に対しより大きい余裕があるが、CODの余裕はやや小さいと考えられる。

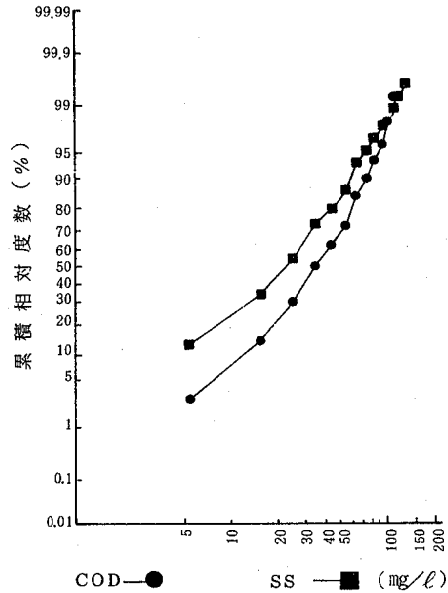


図3 対数正規確率紙

## 3. COD、SSの平均値の年度別推移

全事業場のCOD、SSの平均値および標準偏差直は、図4に示すとおりであり、5年間を通じ特に変わった現象は見られない。これらはそれぞれの規制値の日間平均値を十分に満足する値である。本報告の他に、各事業場別に年度別平均と標準偏差値をとってみたが、排水量の大小、基準違反の有無等による着目すべき差は見出せなかった。

このことは、排水処理の管理には処理施設の要因と管理者の人材的要因があり、基準違反に至る原因としては管理者の管理能力の占める要因が大きいことを示している。

また表2と関連して図4においてもSSという外観の汚濁は少なくなる傾向にあるにもかかわらず実質の汚濁負荷であるCODは下がっていない傾向がみられる。

## 4. 総汚濁負荷量の試算

本報告の扱う通常の立入検査では通日の排水量の測



定と排水の分析は行っていないので、以下の計算は極めて粗い目安である。

染色 24 事業場の日最大排水量の平均値は約 2,400 m<sup>3</sup>/日であり、延べ 309 回の立入検査による COD 分析の平均値は 45 mg/ℓ であった。これらの結果から染色 24 事業場の COD に関する総汚濁負荷量を求めると約 2.6t/日となる。この値は、これら 24 事業場の総量規制基準の合計約 4.4t/日に対して約 60% と見積もられる。

が必要と考えられる。

なお、瀬戸内海の水質改善という観点からは、現在事業場の汚濁負荷の削減はすでに頭打ちの状態にあり、家庭雑排水を含む多数の小規模排水の処理及び下水処理施設等の普及が望まれる。

#### 文献

- 1) 岩井重久, 住友恒, 松岡謙: “水質データの統計的解析”, 12 (1980) 森北出版

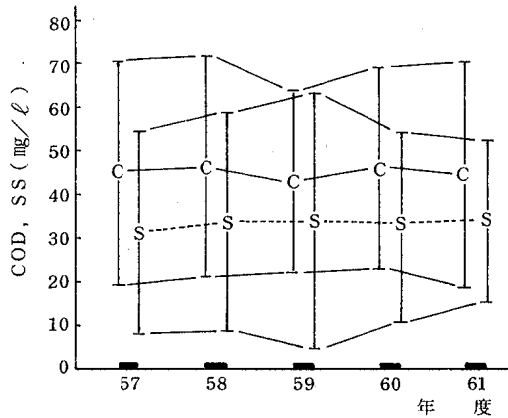


図 4 COD, SS の平均値年度別推移

—C—: COD, ...S...: SS.  
幅は標準偏差値の幅。

#### まとめ

今回の調査対象とした染色事業場は、現在の規制基準をおおむね満足しており、過去 5 年間の検査結果も横ばいで安定した状態にある。

また、SS と COD の関係については一般的に比例関係にあるが、染色業の一部には SS が小さい値を示しているにもかかわらず COD の値が大きい場合がみられるので、外観上の排水管理のみでなく COD 等の分析管理を行うことが必要である。

排水基準違反については 24 事業場の中でも特定の数事業場に限定されており、また違反にあたる異常値は本報告外の当該事業場の排水検査記録の中で突如発生している。これらの違反は処理施設の構造や処理能力を超えた負荷に起因しているのではないから、違反の防止には処理施設の適正な管理体制をいかに維持するかが重要な課題となると考えられる。従って、これからの水質改善のためには、処理施設を適正に維持管理すると共に、排水処理管理者の教育及び支援体制の確立

# 硝酸態窒素の分析法の検討 (硫酸ヒドラジニウム還元法)

渡辺 郁雄

## はじめに

硝酸態窒素の分析は、銅・カドミウム還元法、硫酸ヒドラジニウム還元法等の方法<sup>1)</sup>が用いられ、なかでも硫酸ヒドラジニウム還元法は、多数の検体を同時に測定でき、廃液問題もほとんどないなどの理由からよく用いられる。

当センターにおいても海水、河川水、工場排水等について硫酸ヒドラジニウム還元法の分析を行っている。この方法は、硝酸イオンの還元とともに亜硝酸イオン分解が生じる。したがって、亜硝酸イオンの生成量をできるだけ多くし亜硝酸イオンの分解を抑制するような反応条件を設定する必要がある。

そこで、亜硝酸イオンの生成、分解に対して影響を及ぼす諸条件等について検討を行ったので報告する。

## 検討方法

分析方法は、MULLIN, RILEYの方法を基本とし図1に検討を行うための標準的分析法を示した。この方法によって、次に示すような検討を行った。

- 1) 硫酸ヒドラジニウムの影響
- 2) 触媒の影響
- 3) 反応温度の影響
- 4) 試薬保存の影響
- 5) 塩素イオンの影響

検水 20 ml	* A液 (4.6% フェノール溶液 50 ml)
← A液 1 ml	(4% 水酸化ナトリウム 16 ml)
	(を加え純水で、100 ml とする。)
← B液 0.5 ml	* B液 (0.04% 硫酸銅 (CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O) 5 ml)
	(0.48% 硫酸ヒドラジニウム 25 ml)
	(を加え純水で、50 ml とする。)
放置 (恒温槽)	
← アセトン 1 ml	
放置 (2 分間)	
← 1% スルファニルアミド (3.6 N 塩酸性) 1 ml	
← 0.1% N-1 ナフチルエチレンジアミン・2 塩酸塩 1 ml	
放置 (30 分間)	
吸光度測定 (540 nm)	

図1 標準的分析法

## 1. 硫酸ヒドラジニウムの影響

硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素の濃度を0.2 mg/l, 0.4 mg/lと各2種類の標準液を用い、B液中の硫酸ヒドラジニウム濃度を0.06~0.96%と変えて還元剤の添加量に対する反応度を検討したものを図2に示した。

硝酸イオンから亜硝酸イオンへの生成反応をみると硫酸ヒドラジニウム濃度0.24%の場合吸光度が最大となり、それより濃度が高くても低くても吸光度は低くなっている。また、亜硝酸イオンの分解反応については、硫酸ヒドラジニウム濃度0.24%以上になると吸光度が低くなっている。これは、亜硝酸イオンの分解が行われたものと思われる。

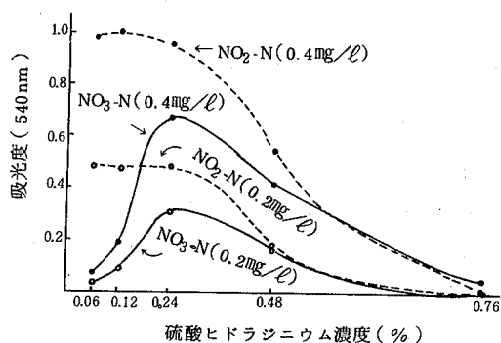


図2 硫酸ヒドラジニウム量の影響

## 2. 触媒量の影響

硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素の濃度0.2 mg/l標準液を用い、B液中の触媒(硫酸銅)濃度を変え、亜硝酸イオンの生成率、残存率をみたものを図3に示した。

触媒濃度が高くなるほど亜硝酸イオンの生成は短時間に行われ、24時間後には80%程度生成されていた。また、亜硝酸イオンの残存率は、触媒濃度が低いほど高かった。

次に、還元反応における触媒作用は銅によるが、水中に溶存している有機物による銅触媒への妨害を防ぐため、亜鉛添加を行う方法がある<sup>2)</sup>。そこでB液中の触媒濃度Cu 0.01%とし、亜鉛濃度0.1, 0.2, 0.4%の場合の生成率、残存率をみたものを図4に示した。

亜硝酸イオンの生成率が高かったのは、亜鉛濃度0.1%であった。また、亜硝酸イオンの残存率はいずれも

100%と銅触媒単独のものとは比べ残存率が高かった。

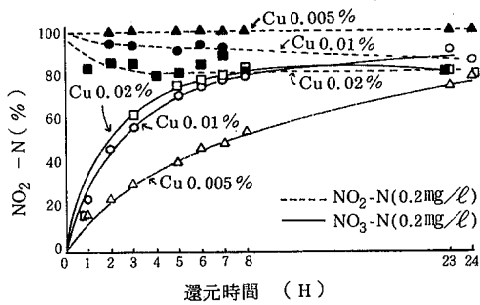


図3 NO<sub>2</sub>の生成又は分解に対するCu溶液の影響

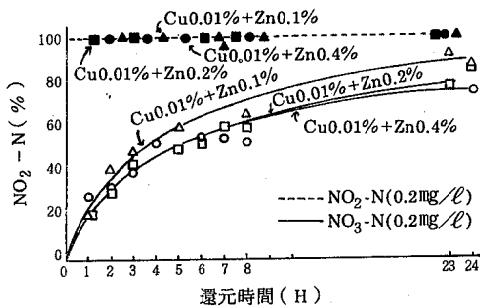


図4 NO<sub>2</sub>の生成又は分解に対するCu-Zn溶液の影響

### 3. 反応温度の影響

硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素の濃度 0.2 mg/l, 0.4 mg/l と各 2 種類の標準液を用い、恒温槽の水温を 10°C, 20°C, 30°C とした時の影響を図 5 に示した。

液温 30°C では、亜硝酸イオンの生成及び分解反応は約 4 時間で横ばい、その後は 27 時間経過しても同じ吸光度であった。

液温 10°C では、亜硝酸イオンの生成及び分解反応は 27 時間経過しても反応中であった。

液温 20°C では、反応 27 時間での亜硝酸イオン生成時の吸光度が液温 10°C, 30°C に比べ高かった。

このことは、液温 30°C の反応条件では生成した亜硝酸イオンの分解がおり吸光度が高くならなかったものと思われ、液温 10°C での反応条件では温度が低いため亜硝酸イオンの生成反応が完全に進まなかったものと思われる。

### 4. 試薬保存の影響

定常業務での分析では、試薬をあらかじめ調製することがあるが、概して冷暗所保存すれば安心して試薬の劣化を見落すことがある。そこで、この分析に用いる硫酸ヒドラジニウム溶液とフェノール溶液を約 1 カ月 4°C の冷蔵庫に保存したものと、使用時調製した試薬との比較を行った検量線を図 6 に示した。

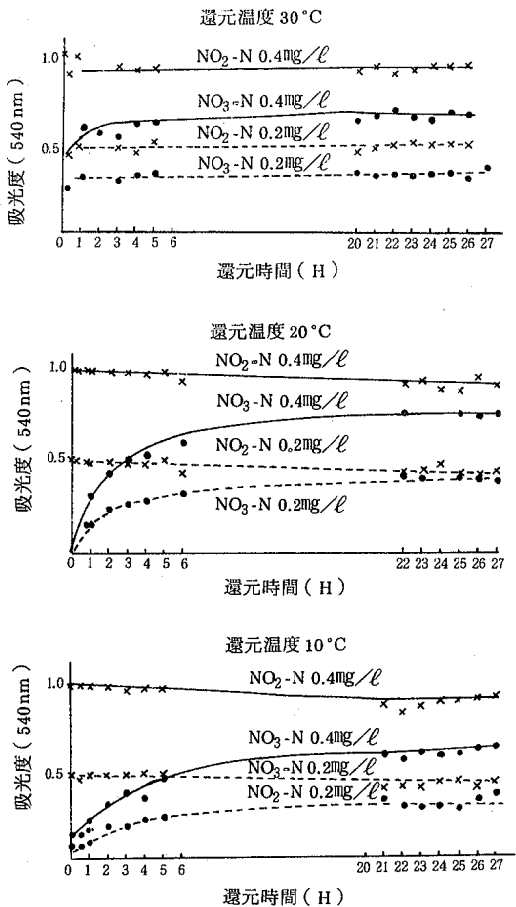


図5 NO<sub>2</sub>の生成又は分解に対する還元温度の影響

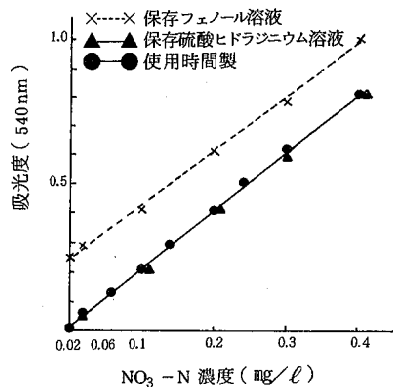


図6 試薬保存の影響

硫酸ヒドラジニウム溶液について、保存のものと使用時調製のを比較すると、両者に差はみられなかった。フェノール溶液について、両者を比較すると保存したフェノール溶液を使った検量線の方が、ブランクが上がっていた。このことは、フェノール溶液の劣化

のためと思われる、A液調製時フェノール溶液と水酸化ナトリウム溶液を混合した際、黄色を呈するものは使用を控えることがフェノール溶液の保存状態の判断になると考えられる。

#### 5. 塩素イオンの影響

純水、食塩水、海水を用いた検量線作成したものを図7に示した。

これによると、純水での検量線が食塩水、海水の検量線に比べ20～30%吸光度が高い。海水と食塩水の検量線は、ほぼ同じ傾向であった。また、検量線の傾きは純水(1.5)、食塩水(1.2)、海水(0.98)と海水が最小となっていた。これらのことは、塩素イオンによる発色感度の低下のためと考えられる。

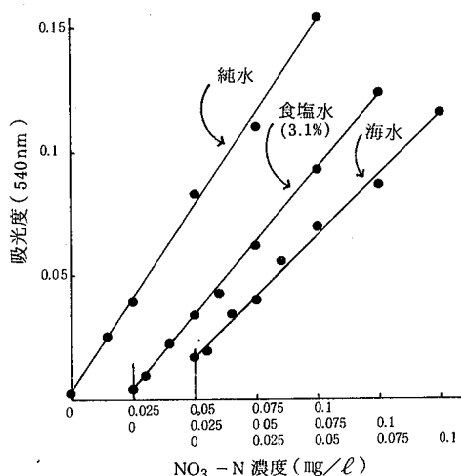


図7 塩素イオンの影響

#### まとめ

##### 1. 硫酸ヒドラジニウム濃度の影響

硫酸ヒドラジニウム濃度の0.24%のとき、硝酸イオンから亜硝酸イオンへの還元が最大になり、亜硝酸イオンの分解がはじまる。この濃度は、亜硝酸イオンの生成を最大にし分解を最小にとどめる濃度であった。

##### 2. 触媒量の影響

亜硝酸イオンの生成率が最も高かった触媒(硫酸銅)濃度は0.01%であった。また、触媒濃度が低いほど分解率は低い。さらに、亜鉛添加を行うと亜硝酸イオンの分解が少ない。

このことから、標準的分析法のB液調製に亜鉛濃度0.01%となるように添加する方が、よりよい分析法であった。

##### 3. 反応温度の影響

反応温度が高くなるほど亜硝酸イオンへの生成が速くなるが、分解率も高くなる。また、低温では生成が遅くなり分析に時間を要する。今回の実験では、20℃

の反応温度が良かった。

#### 4. 試薬保存の影響

硫酸ヒドラジニウム溶液の保存は可能であるが、フェノール溶液の長期保存はブランクを高くする。

フェノール溶液と水酸化ナトリウム溶液を混合した際、黄色になるものは使用を控えることが望ましい。

#### 5. 塩素イオンの影響

食塩水と海水での検量線は、ほぼ同じ傾向であった。このことは、浮田らも述べていることとも一致している。さらに浮田らは、食塩水、海水とも塩素イオン濃度が0.5～19%まで発色状況は変わらないとしている<sup>3)</sup>。

これらのことから、食塩水で検量線を作成すれば海水の分析も可能である。この方法によって、海水を分析する際あらかじめ硝酸態窒素濃度の低い海水を用意しなくてよいので速かに分析ができる。

#### おわりに

今回、硫酸ヒドラジニウム還元法の分析上影響があると考えられる諸条件について検討を行った。分析にあたっては、種々の条件について検討を行い分析精度の向上を図る必要がある。

今後は、他の分析法についても条件設定を変え分析値に、どのような影響があるか検討していきたいと考えている。

#### 文献

- 1) 三宅泰雄, 北野康: 新水質化学分析法, 143(1983), 地人書館
- 2) 環境庁水質保全局: 窒素・りん測定方法技術指針, 17(1983)
- 3) 浮田正夫, 蔵重由美子, 中西弘: 窒素・リン分析, における種々の問題点について, 用水と廃水, 21(2) 156 (1979)

# 6価クロム汚染土壌の処理試験について

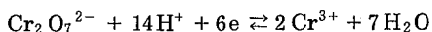
吉野内茂・井上尊統・遠富良雄・菊田正則

余田幸作・岡本信二・渡辺郁雄・岡田周一

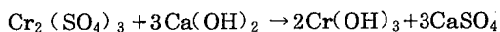
## はじめに

昭和62年10月松山市内のメッキ工場において、敷地内の一部に6価クロム汚染土壌のあることが明らかとなった。

6価クロムを無害化するための一般的な処理方法としては、6価クロムイオンが酸性、アルカリ性のいずれにおいても安定なイオンとして存在するため、まず酸化作用の強い6価クロムイオンを還元剤によって3価クロムイオンとする必要がある。



次に、3価クロムイオンは溶出する恐れがあるため、更に消石灰等のアルカリによって、水酸化クロムとして不溶化する必要がある<sup>1)</sup>。



このような還元処理方法は、工場排水の処理等において実施されており、還元剤の必要な理論量も求められているが、今回の汚染土壌の処理については、メッキ工場の現地で処理することを条件に、

① 還元剤が過剰とならないよう、適正量を求めること。

② 処理作業を容易にするため、使用する水の量を少なくすること。

等を考慮して行う必要がある。そこで、還元剤の適正濃度等を求めるための定性試験と、還元処理が完了していることを確認するための定量試験を行い若干の知見を得たので報告する。

## 試験方法

### 1. 試料

メッキ工場で採取した汚染土壌で、数地点のサンプルを混合し、5mmのふるいを通したもの。

6価クロム含有量 8.8 mg/kg

## 2. 試薬

還元剤：亜硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_3$  特級相当品)

アルカリ剤：消石灰( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  特級相当品)

## 3. 試験方法

### 3. 1. 定性試験

定性試験は、図1のフローに示すとおり、試料(汚染土壌)5gを100mlのポリエチレン容器に取り、還元剤として $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 溶液を1, 2, 5, 10, 20%の各濃度に調整(一部硫酸添加, pH約3)し、1mlずつ加える。還元操作は、現場での作業を考慮し、容器をかるく振って試料が $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 溶液に浸る程度で放置(30分~1時間)する。

次に、産業廃棄物の溶出試験に準じた操作(振とう)中に還元が進まないよう、浸せき土壌を純水約50mlでかるく洗浄した後、更に純水50mlを加え振とう機で振とう(5分~6時間)し、溶出液についてジフェニルカルバジドによる発色を行った。

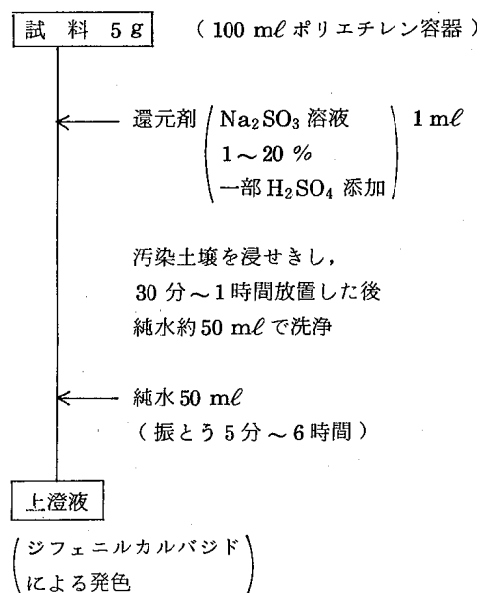


図1 定性試験フロー

Shigeru YOSHINOCHI・Takanori INOUE・Yosio TOOTOMI  
Masanori KIKUTA・Kousaku YODA・Shinji OKAMOTO  
・Ikuo WATANABE・Shuuichi OKADA

### 3. 2. 定量試験

定量試験は、図2のフローに示すとおり、試料70gを1ℓのポリエチレン容器に取り、Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>溶液を2, 3, 5%の各濃度に調整し、硫酸を添加してpH約3としたもの各14ml加え、容器をかるく振って還元のため1時間放置する。

次に、消石灰を0.1g加え、かるく攪拌した後pHが8以上となっていることを確認する。

純水700mlを加え6時間振とうし、溶出操作を行う。この後遠心分離して得た上澄液をメンブランフィルターでろ過し、試験溶液とする。

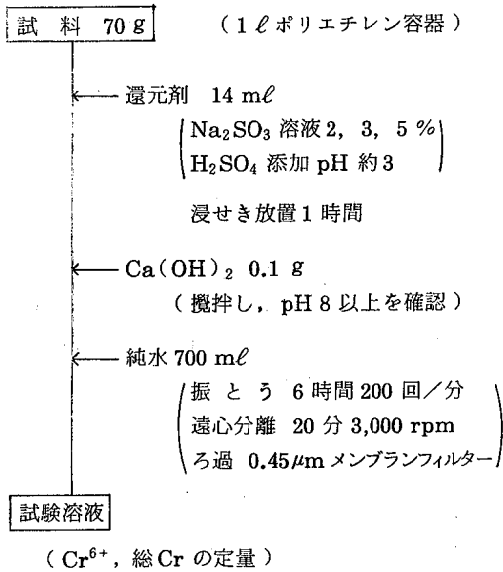


図2 定量試験フロー

#### 試験結果

##### 1. 定性試験結果

定性試験の結果は表1のとおりであり、還元剤の濃度、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>添加の有無、還元のための反応時間によりCr<sup>6+</sup>の還元状態が異なっている。

Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>溶液が1%(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>添加)で、反応時間30分の場合は、土壌表面のCr<sup>6+</sup>は還元されているが、純水を加え1時間振とうすると、汚染土壌(団粒)中の未還元Cr<sup>6+</sup>が溶出している。特に、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>無添加の場合は、Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>溶液が10%で反応時間を1時間としても5分間の振とうでCr<sup>6+</sup>が溶出している。

一方、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>無添加でNa<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>溶液が1%の場合は、反応時間を15時間と還元のための時間を十分とると6時間振とうしてもCr<sup>6+</sup>は溶出しなかった。

以上の結果から、コンクリートを練る程度の水分量(土壌5gに対し1ml)でCr<sup>6+</sup>の還元処理を行う場

合は、Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>溶液の濃度は2~5%で、硫酸酸性(pH3程度)とし、還元のための反応時間は、現場の作業条件を考慮して1時間程度が適当であるとの結論を得た。

表1 定性試験結果

還元剤	還元条件			振とう時間						備考	
	濃度	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	PH	反応時間	0分	5分	1時間	2時間	3時間		6時間
亜ナトリウム硫酸	20%	無	9	1	-	-	-	+			
	10%	"	9	1	-	±					
	1%	"	9	15	-	-	-	-	-	-	
"	5%	有	3.2	1	-	-	-	-	-	-	) 定量試験実施
	2%	"	3.3	1	-	-	-	-	-	±	
	1%	"	3.4	1	-	-	-	±			
"	5%	有	3.2	0.5	-	-	-	-	-	-	
	2%	"	3.6	0.5	-	-	-	-	-	±	
	1%	"	3.3	0.5	-	±	+				

(注) シュフェニルカルバジドによる発色で、着色が認められたものを±表示した。

##### 2. 定量試験結果

定量試験の結果は表2のとおりであり、Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>溶液が2, 3, 5%のいずれの場合も反応時間1時間の還元で、産業廃棄物の溶出試験(6時間振とう)による溶出液中のCr<sup>6+</sup>は検出限界(0.05mg/ℓ)未満であった。

表2 定量試験結果

還元条件				Cr <sup>6+</sup>	総Cr	単位
還元剤	濃度	PH	反応時間			
亜ナトリウム硫酸	5%	2.7	1	<0.05	0.15	mg/ℓ
	3%	2.7	1	<0.05	0.06	
	2%	2.7	1	<0.05	0.14	
無処理				0.67	0.75	
理立処分基準				1.5	—	
(参考) 含有試験結果				8.8	—	mg/kg

#### まとめ

定量試験で用いた試料70g中に含まれるCr<sup>6+</sup>は、0.62mgであるのに対し、還元剤(Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)は最も少ないもので2%溶液14mlの280mgである。これは理論量2.2mg(Cr<sup>6+</sup>1gに対しNa<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>3.6gとして計算)<sup>2)</sup>の約100倍である。

土壌処理の場合は、排水処理に比べかなり過剰の還元剤が必要であり、また、還元処理を行う場合の

- ① 還元剤の濃度
- ② H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>添加の有無
- ③ 反応時間

等の条件により、Cr<sup>6+</sup>の還元率が左右されることが判った。特に、汚染土壌の団粒中に存在するCr<sup>6+</sup>をいか

に効率よく還元するかが6価クロム汚染土壌処理のポイントのように思われる。

従って、現実の処理に当たっては、土壌の形状（粒径等）、汚染土壌の量、処理を行う場所、最終処分の方法等の条件の違いにより、それぞれ最適の処理方法を採用することが可能であると考えられる。

#### 文献

- 1) 加藤忠誠，遠藤郁雄：6価クロム鉍滓の無害化と再利用，クロム－資源と利用－Ⅱ，465～471(1985)
- 2) (社)産業公害防止協会：6価クロム排水の処理，公害防止の技術と法規，267～273(1986)

# 液体クロマトグラフィーのための 低級脂肪酸のラベル化について

菊田正則・井上尊統・遠富良雄

## はじめに

低級脂肪酸は、従来より遊離のままあるいはエステル化してガスクロマトグラフィーにより分離、同定されているが、紫外およびけい光検出器などの進歩ならびに種々のラベル化剤の開発により、液体クロマトグラフィー(LC)による微量定量がおこなわれるようになった。脂肪酸のカルボキシル基と反応させるけい光ラベル化剤には、4-Bromomethyl-7-methoxycoumarine<sup>1~2)</sup>、9,10-Diaminophenanthrene<sup>3)</sup>、9-Anthryldiazomethane<sup>4~5)</sup>、Dancyl semipiperazide<sup>6)</sup>などが使われている。これらの中で、9-Anthryldiazomethane (ADAM)は、室温で、短時間のうちにしかも触媒なしに反応が進行する誘導体試薬で、低級脂肪酸の分析には最も適していると考えられる。我々は、大気中および水中の低級脂肪酸をLCにより分析することを目的として、標準脂肪酸を用いたADAMによるラベル化とLCによるクロマトグラフィーについて検討をおこなったのでその結果について報告する。

## 実験方法と結果

### 1. 試薬

標準脂肪酸(C<sub>2</sub>~C<sub>8</sub>の飽和脂肪酸)はApplied Science社のものを、ADAMはフナコシ薬品(株)のものを用いた。アセトニトリル、メタノールは液体クロマトグラフ用、酢酸エチルは特級を用いた。脂肪酸はメタノールに溶かして1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の溶液を調製し、メタノールで適宜希釈した。ADAMはメタノール-酢酸エチル(1:1)で0.1 w/v %溶液を調製し、-20 $^{\circ}\text{C}$ の冷凍庫中に保存した。

### 2. 装置

LCには、日立液体クロマトグラフ638-30型、検出器には、日立分光けい光光度計650-10S型(励起波長365nm, 測定波長412nm)をそれぞれ用いた。データ処理は、島津C-R2AXを用いておこなった。分離カラムには、ZORBAX ODSを充てんした内径4.6mm, 長さ15cmのものを用いた。

### 3. 誘導体生成に及ぼすADAM濃度の影響

n-カブロン酸(C<sub>6</sub>)5 $\mu\text{g}$ を含む反応溶液(200 $\mu\text{L}$ )中のADAMを10~150 $\mu\text{g}$ (0.005~0.075%)にとり、反応時間を30分間として、ADAMの最適反応量を求めた。図1に示したように、ADAMの量が増加するにしたがって誘導体の生成は増加し、n-カブロン酸に対して20倍量のADAM(モル比で約1:10)で最高に達し、それ以上加えても生成量は一定であった。

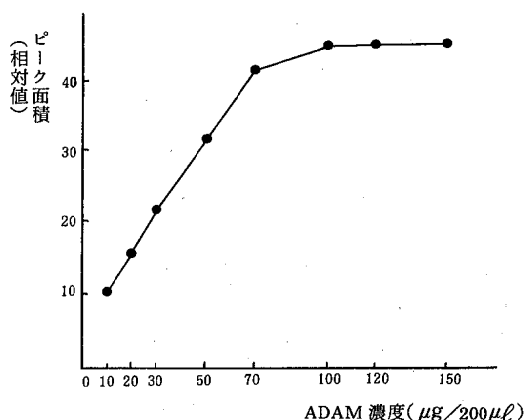


図1 誘導体生成に及ぼすADAM濃度の影響

n-カブロン酸5 $\mu\text{g}$ (100ppm溶液50 $\mu\text{L}$ )にADAMを加え、メタノールで全量を200 $\mu\text{L}$ として30分間反応させ、5 $\mu\text{L}$ を液体クロマトグラフに注入してn-カブロン酸のピーク面積を求めた。

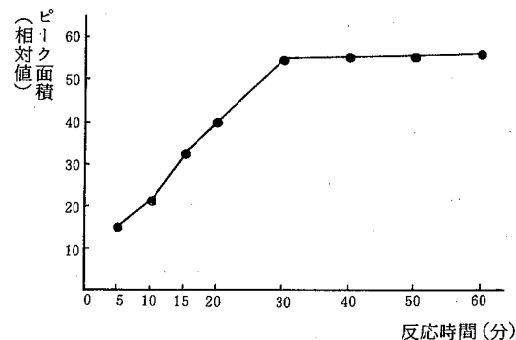


図2 誘導体生成に及ぼす反応時間の影響

n-カブロン酸5 $\mu\text{g}$ (100ppm溶液50 $\mu\text{L}$ )にADAM100 $\mu\text{g}$ (0.1w/v%溶液100 $\mu\text{L}$ )、メタノール50 $\mu\text{L}$ を加えて(全量200 $\mu\text{L}$ )反応させ、5 $\mu\text{L}$ を液体クロマトグラフに注入してn-カブロン酸のピーク面積を求めた。



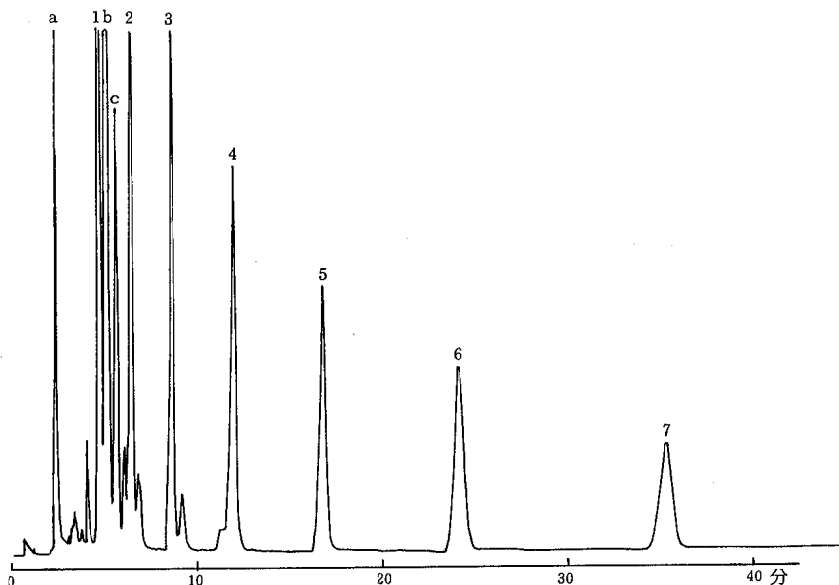


図3 低級脂肪酸 ADAM 誘導体のクロマトグラム

それぞれ 25 ng に相当する量を液体クロマトグラフに注入した。移動相: アセトニトリル-水 (70:30), 流速 1.5 ml/min. 1=C<sub>2</sub>, 2=C<sub>3</sub>, 3=C<sub>4</sub>, 4=C<sub>5</sub>, 5=C<sub>6</sub>, 6=C<sub>7</sub>, 7=C<sub>8</sub>, a, b, c=過剰の ADAM および分解生成物。

#### 4. 誘導体生成におよぼす反応時間の影響

n-カプロン酸 5 μg, ADAM 100 μg を含む反応溶液 0.2 ml を室温 (約 20 °C) に 5 ~ 60 分間置き, 誘導体生成におよぼす反応時間の影響を検討した。図 2 に示したように, 生成量は反応時間 30 分で最高に達した後は一定であった。

#### 5. ADAM 誘導体のクロマトグラフィ

7 種類の低級飽和脂肪酸の混合溶液 (濃度はそれぞれ 10 μg/ml) 0.1 ml をバイアル瓶にとり, 0.1% ADAM 溶液 0.1 ml を加えて 30 分間室温に放置した後移動相としてアセトニトリル-水 (70:30), 流速を 1.5 ml/min でクロマトグラフィーをおこない, 各脂肪酸の保持時間を測定した。図 3 に示したように, 脂肪酸の ADAM 誘導体は炭素数の少ない順に溶出して分離された。

#### 6. 検量線

5 μg/ml ~ 100 μg/ml の n-カプリル酸 (C<sub>8</sub>) 溶液各 50 μl を ADAM と 30 分間反応させ, 一定量を液体クロマトグラフに注入して検量線を作成した。図 4 に示したように, 良好な直線性が得られた。n-カプリル酸 20 μg/ml を用いたくり返し 5 回の操作における変動係数は 3.3% であった。また, 検出限度は n-カプリル酸で約 1 ng であった。

#### 考察

脂肪酸のけい光ラベル化剤には, 前述したように, 数種のものが開発されている。4-Bromomethyl-7-

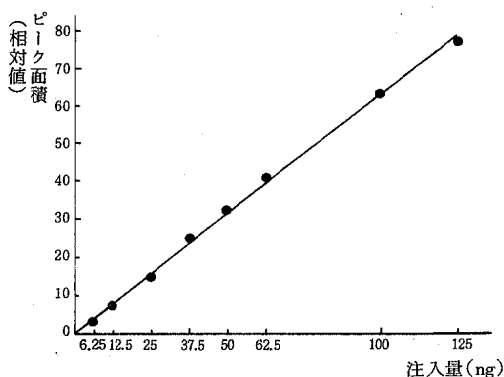


図4 n-カプリル酸の検量線の例

5 μg/ml ~ 100 μg/ml の n-カプリル酸溶液各 50 μl に 0.1% ADAM 溶液 100 μl, メタノール 50 μl を加え, 30 分間室温に置いた後 5 μl を液体クロマトグラフに注入して n-カプリル酸のピーク面積を求めた。

methoxycoumarine および 9,10-Diaminophenanthrene による誘導体調製では, 高温 (80 ~ 90 °C) と触媒を必要とするため操作が煩雑であり, 低分子量の脂肪酸を対象とする場合には適切とはいえない。Dancyl semipiperazide は室温で反応が進行するものの, この試薬の合成, 精製が煩雑で長時間を要する。また, 試薬に由来する不純物ピークが多く, 反応溶液を直接液体クロマトグラフに導入することはできない。ADAM は反応性が高いので, 触媒なしに室温で容易に反応が進行する。今回の検討では, 室温に 30 分間放置することで反応は完了した。ADAM の適性な反応量は脂肪

酸量に対して約20倍量で、ADAMの分解生成物や試薬中の不純物による妨害ピークを少なくするために、過剰な使用は避けるべきである。

LCには、充てん剤としてODS、移動相としてアセトニトリル-水を用いる逆相クロマトグラフィーを用いた。対象とした脂肪酸はカプリル酸までであるので、グラジエント溶出はおこなわず、アセトニトリルと水の混合比は一定にして分離を検討した。クロマトグラムには、過剰のADAMおよびその分解生成物のピークがあらわれる。それらのほとんどはプロピオン酸(C<sub>3</sub>)より先に溶出するが、これらのピークと酢酸、プロピオン酸との分離を確実にし、最後に溶出するカプリル酸の保持時間をできるだけ短くするためには、アセトニトリルと水との混合比は70:30が適当であった。

ADAMの試薬としての難点は不安定なことである。溶液で保存すると冷凍庫中でも約1週間が限度であり、分解生成物のピークを極力抑えるために、用時に調製する方が望ましい。また、過剰の使用は避け、反応液中の脂肪酸の量は約5μg以内に抑えた方がよいと考えられる。

LCによって大気中および水中の低級脂肪酸を分析する場合の適切な捕集方法、抽出法については今後検討しなければならない。

#### 文献

- 1) W. Dünge: 4-Bromomethyl-7-methoxycoumarine as a new fluorescence label for fatty acids. *Anal. Chem.*, 49, 442-445 (1977)
- 2) E. Grushka, S. Lam, J. Chassin: Fluorescence labeling of dicarboxylic acids for high performance liquid chromatographic separation. *Anal. Chem.* 50, 1398-1399 (1978)
- 3) J. B. F. Lloyd: Phenanthrimidazoles as fluorescent derivatives in the analysis of fatty acids by high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr.*, 189, 359-373 (1980)
- 4) N. Nimura, T. Kinoshita: Fluorescent labeling of fatty acids with 9-anthryldiazomethane (ADAM) for high performance liquid chromatography. *Anal. Lett.*, 13, 191-202 (1980)
- 5) S. A. Barker, J. A. Monti, S. T. Christian, F. Benington, R. D. Morin: 9-diazomethylanthracene as a new fluorescence and ultraviolet label for the spectrometric detection of picomole quantities of fatty acids by high-pressure liquid chromatography. *Anal. Biochem.*, 107, 116-123 (1980)
- 6) T. Urayama: Simultaneous separation and sensitive determination of free fatty acids in blood plasma by high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr.*, 345, 229-240 (1985)

# 愛媛県における走行サーベイ

真木 強・篠原広充・安永彰二

矢野隆司・大西 哲・安井正良

## 1. はじめに

愛媛県の実放射線については、松浦<sup>1)</sup>、矢野<sup>2)</sup>らが、昭和60年度及び昭和61年度において、県下全域を調査し、自然放射線マップの作成及び地質との関連性について報告している。

今回は、県内の主要な国道の走行サーベイを行い、国道周辺の実放射線の分布状況を調査し考察を加えた。

## 2. 調査方法

### 2.1 調査期間

調査は、昭和62年10月から12月までの3か月間で実施した。

なお、環境放射線の線量率は、降雨によって増加することから晴天の日を選んで実施した。

### 2.2 走行ルート

走行ルートを図1に示した。これら走行サーベイは、県下16国道のうち、11号、33号、56号、196号及び197号(ただし、197号は大洲市～三崎町間)で行った。走行距離は、453kmで、県内国道総延長870kmの約50%に当る。

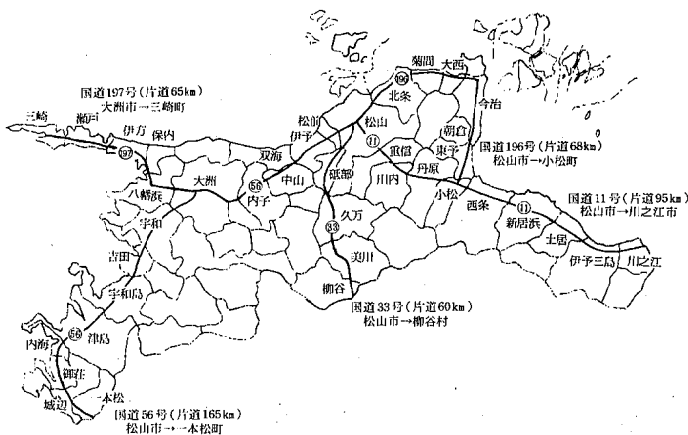


図1 走行ルート

なお、走行サーベイ中に環境放射線の計数率が大きく変化したトンネル、橋、山肌及び海岸線など13か所について定点測定を実施した。

### 2.3 測定方法

走行サーベイは、バン型測定車上(地上高1.9m)に球形3"φNaI(Tl)シンチレーション検出器を取り付け、ポータブル記録計に計数率を連続記録した。(図2)なお、走行速度は40km/hを目安とした。

定点測定は、球形3"φNaI(Tl)シンチレーション検出器を用い、地上1mの高さで、500秒測定した。

解析は、ピールオフ法<sup>3)4)</sup>により行った。

走行サーベイ及び定点測定のブロック図を図3に示した。

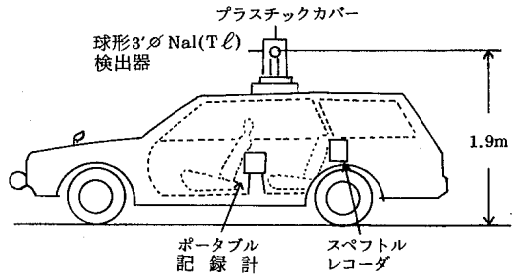


図2 走行サーベイ資器材配置図

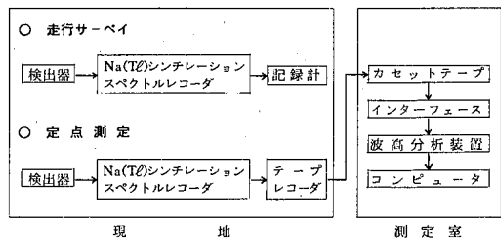


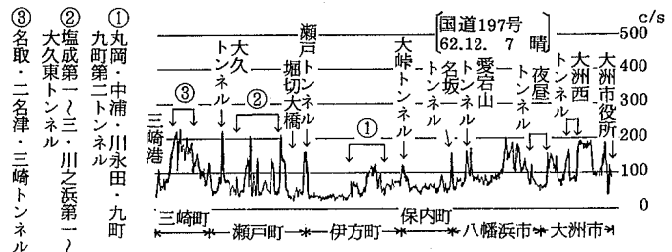
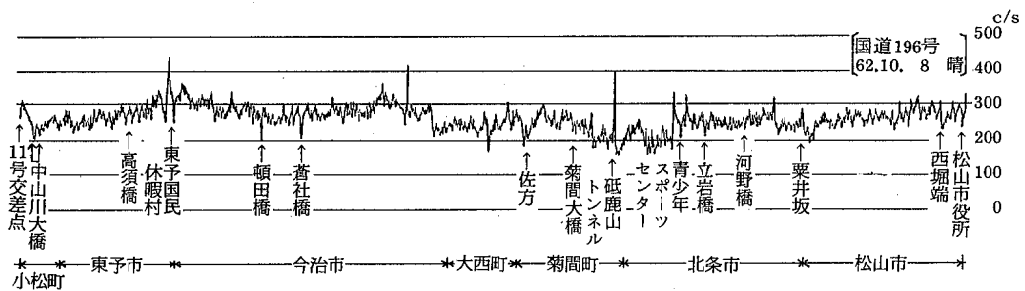
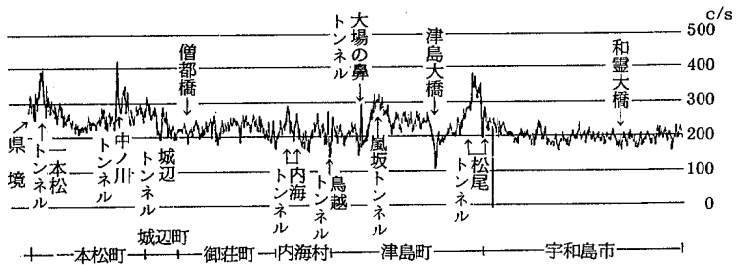
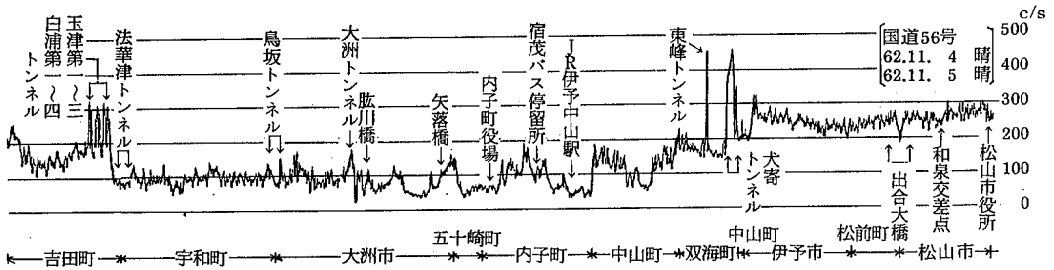
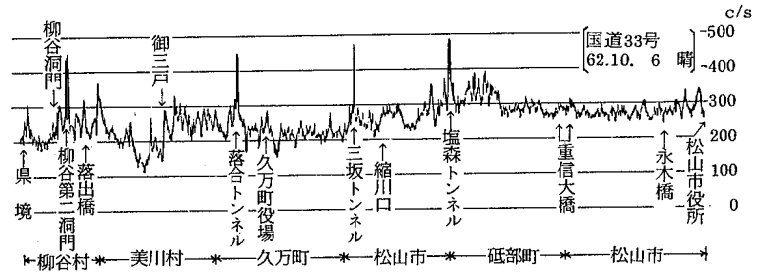
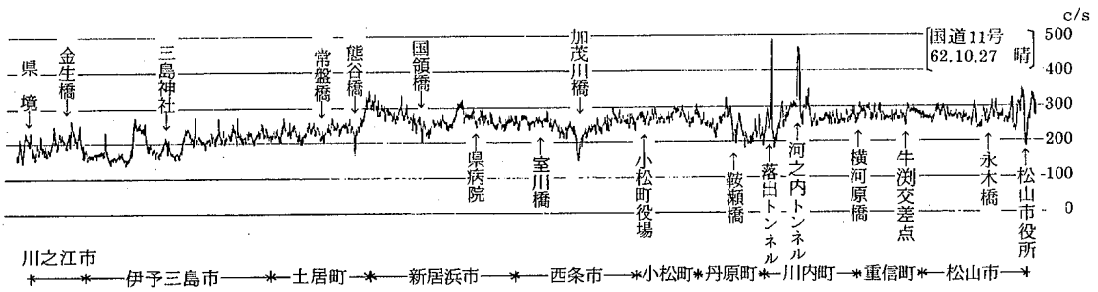
図3 走行サーベイ及び定点測定ブロック図

## 3. 結果及び考察

### 3.1 各ルートの概要

走行サーベイの結果を図4に示した。また、各ルートの概要は、次のとおりである。

Tsuyoshi MAKI・Hiromitsu SHINOHARA  
Shoji YASUNAGA・Takashi YANO  
Shatoshi OHNISHI・Mashayoshi YASUI



- ① 丸岡・中浦・川永田・九町
- ② 塩成第一・三・川之浜第一・四
- ③ 大久東トンネル
- ④ 名取・二名津・三崎トンネル

図4 走行サーベイ結果

### 国道 11 号

計数率は、約 150～300 c/s (40 c/s ≒ 1 μR/h) の範囲にあり、松山市から川之内江市に至るまで緩やかに低下した。河之内トンネル(川内町)で上昇、加茂川橋(西条市)で低下した。桜三里(川内町～丹原町)では、山肌の影響を受け変化した。

### 国道 33 号

計数率は、約 150～300 c/s の範囲にあり、松山市と久万町では、レベルに差がみられた。山間部の縦走のため地形の起伏に伴う大巾な変化が見られた。

### 国道 56 号

計数率は、約 50～300 c/s の範囲にあり、中山町から宇和町にかけては、松山市周辺と宇和島市以南に比べ低いレベルであった。

犬寄トンネル(双海町)で上昇し、津島大橋(津島町)で低下した。

このルートでは、計数率が低下したトンネルが数か所認められた。

### 国道 196 号

計数率は、約 150～300 c/s の範囲にあり、全体としては高いレベルであった。北条市や菊間町の一部海岸沿いでレベルの低下が認められた。

砥鹿山トンネル(菊間町)で上昇し、蒼社(今治市)で低下した。

### 国道 197 号

計数率は、約 25～200 c/s の範囲にあり、全体として低レベルで、伊方町付近は、5 ルート中最低であった。

なお、このルートでも計数率が低下したトンネルが数か所認められた。

## 3. 2 道路材の影響

国道 56 号、JR 伊予中山駅前(中山町)及び法華津トンネル(宇和町～吉田町)の出口付近において、計数率のベースラインに大巾な変化が現われた。

この地点は、道路材に使用される骨材の種類が変わっており、JR 伊予中山駅前において、補足調査(検出器高さ 1 m, 走行速度 2 km/h)及び定点測定を行い結果を図 5 に示した。

骨材が和泉砂岩から輝緑岩に変化すると、計数率は、約 260 c/s から約 110 c/s に、線量率は、約 10 μR/h から約 6.5 μR/h に急激に低下するなど骨材による差が明確に現われた。

また、宇宙線の寄与分を除いた線量率は、2 倍以上の差が認められた。

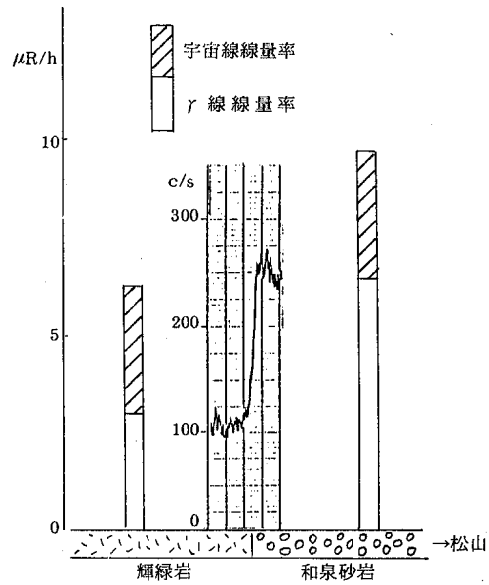


図 5 道路材影響調査結果(56号, JR伊予中山駅前)

県内で使用される骨材のほとんどは、和泉砂岩他 3 種類の岩石から採られており、これらの岩石の放射能測定結果を表 1 に示した。岩石の放射能は、種類により差があり、前述した JR 伊予中山駅前などの計数率の急激な変化は、骨材中の放射能の差によるものと考えられる。

地上 1 m におけるガンマ線は、半径 10 m 内の地表面(深度 25 cm まで)からのものが大部分であることから<sup>5)</sup>、国道サーベイにおいては、道路面が検出器直下の 10 m 内の面積の 50% 以上を占める状況を考えると、国道周辺の環境放射線は、道路材の材質により、ほとんど決まるものと考えられる。

一方、今回の走行サーベイにおいて、計数率は、地質構造区分で大きな差は認められなかった。

表 1 道路材として使用される岩石中の放射能

岩石の種類	放射能 単位 pCi/g				計数率	使用国道
	U-系列	Th-系列	K-40	合計		
和泉層群 砂岩	0.65 (1.18)	1.08 (3.05)	21.1 (3.78)	(8.01)	320	11号, 33号 56号, 196号
石鎚層群 斜方輝石安山岩	0.39 (0.71)	0.58 (1.64)	12.3 (2.20)	(4.55)	182	11号, 33号 56号, 196号
御荷鉾緑色岩類 輝緑岩	0.024 (0.04)	0.042 (0.12)	0.73 (0.13)	(0.29)	12	56号, 197号
四万十帯 砂岩	0.59 (1.07)	0.78 (2.19)	19.4 (3.47)	(6.73)	269	56号

注) 1. ( )内は HASL-258<sup>5)</sup>により換算した寄与線量率 単位 μR/h  
2. 測定器: 高準度 Ge 検出器, 測定時間 200,000 秒

### 3.3 地形の影響

山間部、山肌沿い及び海岸線などを走行中、地形の起伏が原因と考えられる計数率の変化が、頻繁に現われた。

地形の影響を見るため、起伏の大きい場所で定点測定を行い、結果を図6に示した。

山肌に面する国道では、宇宙線は遮へいされ減少するが、山肌由来の放射線が大きく増加するため、全体として環境放射線は増加している。

海岸沿いなどの国道では、環境放射線は減少した。このような地形の変化によって現われる計数率の変化は、前述の道路材に基づく計数率に加味されていると考えられる。

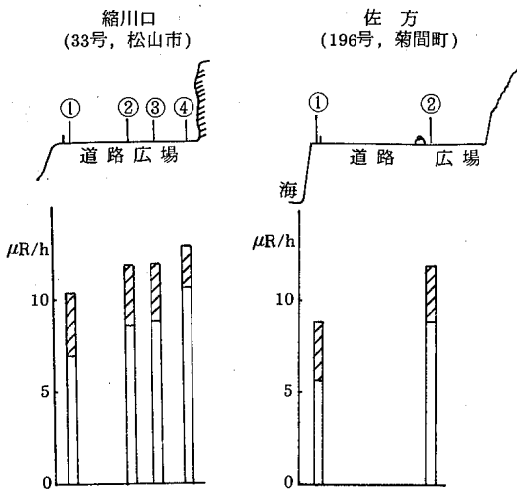


図6 地形の影響調査結果

### 3.4 建物の影響

市街地の走行サーベイにおいて、計数率は、ビルなど人工構築物の影響を受けたが、変化の大きさは、建物までの距離、建物の大きさ及び建材の種類などにより異なっていた。

松山市街地の走行サーベイ結果を図7に示した。計数率は、ビルなど大きな建物に近づくと上昇するが、交差点など空間の広い場所では低下した。また、電車及びバスの側面走行中、遮へいによる大巾な計数率の低下が見られた。

市街地での人工構築物の影響による計数率の変化は地形の影響の場合と同様、道路材に基づく計数率に加味されるものと考えられる。

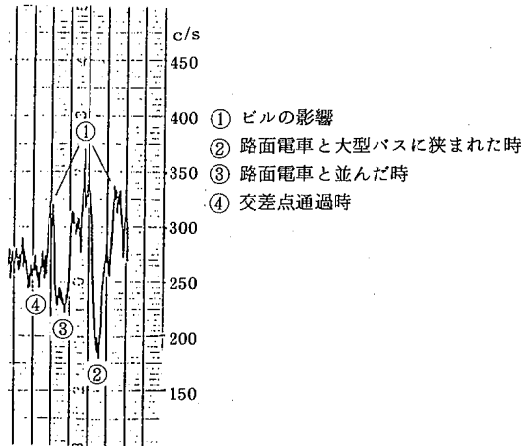


図7 松山市街地走行サーベイ結果

### 3.5 トンネル及び橋の影響

トンネル内や橋上において、計数率が大幅に変化した。代表的なトンネル及び橋について、定点測定を行い結果を図8、9に示した。

トンネル内では、全方位から放射線を受けるため、ほとんどのトンネルで、計数率は大幅に上昇したが、図8に示す大洲西トンネルなど一部のトンネルでは、計数率の低下するものが認められた。これらはトンネルの材質の違いによるものと考えられる。また、宇宙線は、ほとんど遮へいされている。

トンネル内では、線質特性が小さくなっており、直接線の割合が増大しているものと考えられる。

一方、橋中央部は、河床までの距離が遠くなるため、計数率及び線量率は、ともに低下した。

線質特性は増加しており、橋中央部は、散乱線の割合が増大している。

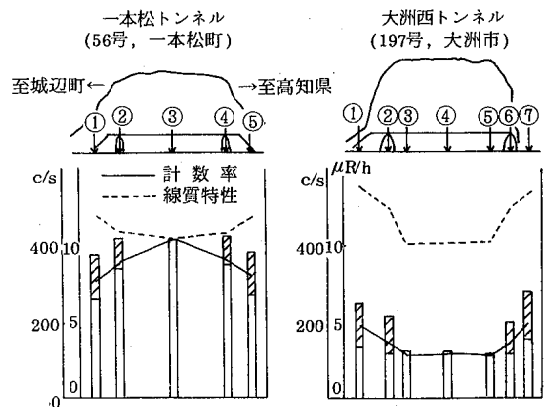


図8 トンネルの影響調査結果

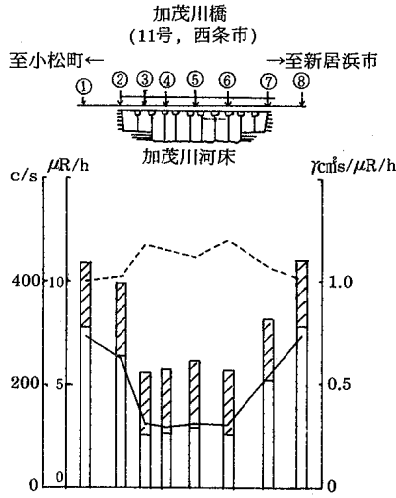


図9 橋の影響調査結果

### 3.6 定点測定

定点測定の結果を表2に示した。

表2 定点測定結果

国道	地点名 (測定年月日)	測定番号	線線量率 ( $\mu R/h$ )	宇宙線 線量率 ( $\mu R/h$ )	全平均 線量率 ( $\mu R/h$ )	線質特性 ( $\gamma/cm^2 \cdot s$ / $\mu R/h$ )
11号 ↓ 香川県	松山市 西条市	1	7.82	3.09	10.91	1.00
		2	6.42	3.51	9.93	1.03
	(62.10.28)	3	2.61	3.04	5.65	1.18
		4	2.65	3.16	5.81	1.15
		5	2.93	3.30	6.23	1.12
		6	2.66	3.11	5.77	1.20
		7	5.28	2.98	8.26	1.07
		8	7.84	3.23	11.07	1.01
33号 ↓ 高知県	松山市 藤川口 (62.10.6)	1 (谷側)	6.98	3.47	10.45	1.14
		2	8.64	3.27	11.91	1.06
		3	8.85	3.20	12.05	1.06
		4 (山側)	10.67	2.30	12.97	1.05
56号 ↓ 高知県	松山市 松山市・松前町 出合大橋 (62.11.6)	1	7.62	2.90	10.52	1.11
		2	6.17	3.44	9.61	1.14
		3	5.29	3.27	8.56	1.19
		4	5.88	3.36	9.24	1.15
		5	5.74	3.31	9.05	1.13
		6	6.21	3.15	9.36	1.11
		7	7.22	3.23	10.45	1.10
	中山町 J R伊予中山駅 (62.12.24)	1	6.34	3.34	9.68	0.97
		2	3.04	3.31	6.35	1.09
	大洲市 藤川橋 (62.11.6)	1	3.47	3.11	6.58	1.08
		2	2.49	3.20	5.69	1.16
		3	2.80	3.17	5.97	1.13
		4	2.42	3.10	5.52	1.12
		5	2.63	3.29	5.92	1.15
		6	2.71	3.22	5.93	1.14
		7	3.38	3.05	6.43	1.08
	城辺町 城辺トンネル (62.11.5)	1	7.69	3.22	10.91	1.13
		2	5.81	2.22	8.03	1.12
		3	6.34	0.04	6.38	1.04
		4	5.96	2.26	8.22	1.12
		5	7.77	3.26	11.03	1.11
一本松町 一本松トンネル (62.11.5)	1	6.55	2.92	9.47	1.20	
	2	8.55	1.99	10.54	1.09	
	3	10.47	0.02	10.49	1.05	
	4	8.73	1.90	10.63	1.08	
	5	6.78	2.80	9.58	1.18	

国道	地点名 (測定年月日)	測定番号	線線量率 ( $\mu R/h$ )	宇宙線 線量率 ( $\mu R/h$ )	全平均 線量率 ( $\mu R/h$ )	線質特性 ( $\gamma/cm^2 \cdot s$ / $\mu R/h$ )
196号 ↓ 197号 ↓ 三崎町	松山市 北条市 青少年 スポーツセンター (62.10.9)	1 (海側)	7.46	3.32	10.78	1.09
		2	8.18	3.22	11.40	1.10
		3 (山側)	11.60	2.99	14.59	1.03
	菊岡町 佐方 (62.10.9)	1 (海側)	5.64	3.25	8.89	1.04
		2 (山側)	8.88	3.08	11.96	0.99
	今治市 荻社橋 (62.10.9)	1	7.05	3.22	10.27	1.09
		2	5.99	3.06	9.05	1.12
3		4.56	3.20	7.76	1.18	
4		6.40	3.16	9.56	1.08	
5		8.14	3.04	11.18	1.05	
小松町 中山川大橋 (62.10.9)	1	8.01	3.09	11.10	1.09	
	2	6.14	3.30	9.44	1.15	
	3	5.56	3.38	8.94	1.16	
	4	5.76	3.23	8.99	1.15	
	5	5.60	3.11	8.71	1.16	
	6	6.38	3.18	9.56	1.12	
	7	7.62	3.16	10.78	1.10	
大洲市 大洲市 大洲西トンネル (62.12.8)	1	3.48	2.85	6.33	1.39	
	2	3.00	2.41	5.41	1.24	
	3	3.02	0.20	3.22	1.01	
	4	3.15	0.04	3.19	1.01	
	5	2.88	0.10	2.98	1.02	
	6	2.94	2.08	5.02	1.25	
	7	3.86	3.06	6.92	1.33	
瀬戸町 大久トンネル (62.12.8)	1	3.93	3.24	7.17	1.07	
	2	4.90	2.14	7.04	1.02	
	3	5.78	0.65	6.33	1.00	
	4	6.31	0.13	6.44	1.02	
	5	6.00	0.56	6.56	1.02	
	6	4.51	2.27	6.78	1.01	
	7	2.64	3.28	5.92	1.10	

### 4. まとめ

愛媛県内の国道5ルートについて、走行サーベイを実施した結果次のことが分った。

国道周辺の環境放射線は、道路材からの寄与が最も大きく、これにトンネル、橋、建物など人工構築物及び山海などの地形からの影響が加味されている。

### 文献

- 1) 松浦栄美, 二宮久, 安永章二, 矢野隆司, 金子敏明, 安井正良: 愛媛県における自然放射線分布, 愛媛県公害技術センター所報, 第7号, 32, (1986)
- 2) 矢野隆司, 篠原広充, 安永章二, 安井正良, 金子敏明, 松浦栄美: 愛媛県における自然放射線分布, (第2報), 愛媛県公害技術センター所報, 第8号, 38, (1987)
- 3) 浜田達二, 岡野真治, 出雲光一, 熊谷秀和, 西田雅美, 和田雅美: 環境放射線解析に関する基礎研究, 第20回環境放射線調査研究成果論文抄録集, 143, (1977)
- 4) 岡野真二: 環境放射線スペクトロメータ, 理化学研究所ニュース, No 58, 5, (1979)
- 5) Harold V. Beck, Joseph De Campo, Carl Gegolak: INSITU Ge (Li) AND NaI (Tl) GAMMA-RAY SPECTROMETRY. HASL-258 (1972)

# 伊方発電所周辺の陸土、海底土のバックグラウンド放射能

西原 博明

## はじめに

昭和61年4月のソ連チュルノブイル原発事故、3号機の建設工事に伴うバックグラウンド放射能の変化を予想して、周辺の陸土、海底土のウラン系列、トリウム系列、カリウム-40の自然放射能とセシウム-137の人工放射能について、昭和50年度から56年度までのデータを時系列に整理することは有意義であると考え

## 調査方法

### 1. 地点 (図1)

#### 陸土 (3地点)

伊方町九町越公園、愛媛県モニタリングポイントNo.7 (昭和50年度～56年度)、愛媛県モニタリングポイントNo.6 (昭和54年度～56年度)

#### 海底土 (2地点)

伊方町平碇透過堤東方、伊方町平碇沖入江 (昭和50年度～56年度)

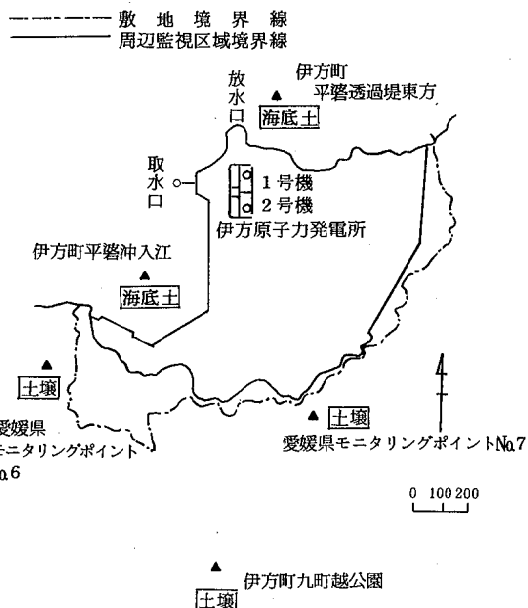


図1 調査地点

## 2. 頻度

陸土：1回/月、海底土：4回/年

## 3. 方法

ウラン系列 (Pb-214 (351.96 keV, 放出率39.3%, 半減期26.8分), Bi-214 (609.19 keV, 放出率48.4%, 半減期19.9分)), トリウム系列 (Ac-228 (911.1 keV, 放出率25%, 半減期6.13時間)), カリウム-40 (K-40 (1460.85 keV, 放出率11%, 半減期1.26×10<sup>9</sup>年)), セシウム-137 (Cs-137 (661.64 keV, 放出率85.1%, 半減期30.1年)) について、Ge (Li) 半導体検出器ガンマ線スペクトロメータでルーチン業務<sup>1) 2) 3) 4)</sup>として測定した。次に、その測定値の移動平均値を求める。

## 調査結果

陸土、海底土の各地点につき、ウラン系列、トリウム系列、カリウム-40、セシウム-137の移動平均値の時系列変動を図2から図6までに示す。

これらの図から、地点別移動平均値の範囲を表1に示す。

表1 地点別移動平均値の範囲

調査項目 調査地点	移動平均値の範囲 (pCi/g 乾土)					
	自然放射能			人工放射能		
	ウラン系列 Pb-214	ウラン系列 Bi-214	トリウム系列 Ac-228	K-40	Cs-137	
陸	伊方町	0.13 ～	0.14 ～	0.14 ～	3.0 ～	1.1 ～
	九町越公園	0.22	0.24	0.31	4.9	2.1
	愛媛県 モニタリング ポイントNo.7	0.16 ～ 0.21	0.16 ～ 0.24	0.17 ～ 0.25	4.2 ～ 5.0	0.6 ～ 1.3
土	愛媛県 モニタリング ポイントNo.6	0.32 ～ 0.40	0.34 ～ 0.40	0.48 ～ 0.52	4.2 ～ 4.4	1.1 ～ 1.2
	海 底 土	伊方町 平碇透過 堤東方	0.07 ～ 0.20	0.07 ～ 0.37	0.09 ～ 0.16	3.9 ～ 9.8
伊方町 平碇沖入江		0.12 ～ 0.28	0.10 ～ 0.39	0.10 ～ 0.17	5.2 ～ 8.0	0.035 ～ 0.065

Hiroaki NISHIHARA



pCi/g 乾土

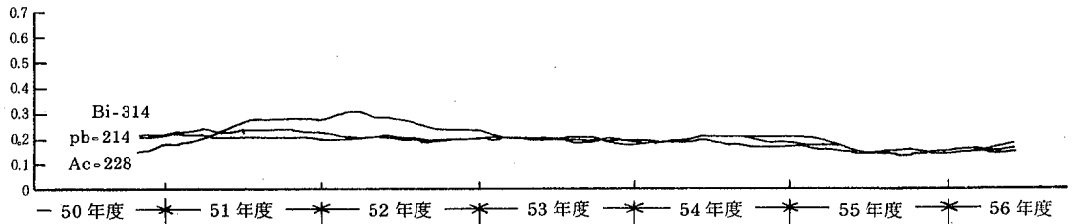
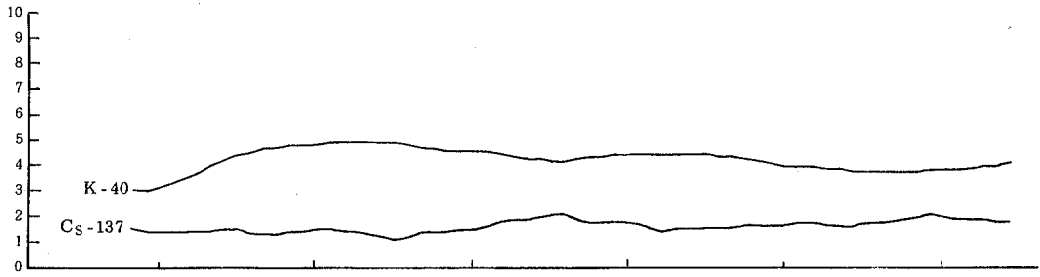


図2 陸上（伊方町九町越公園）の時系列変動（移動平均値）

pCi/g 乾土

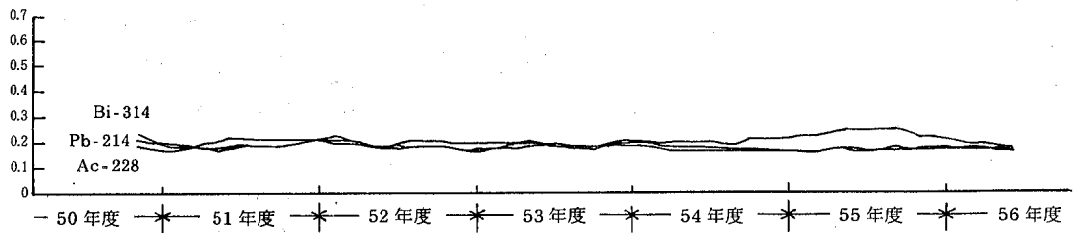
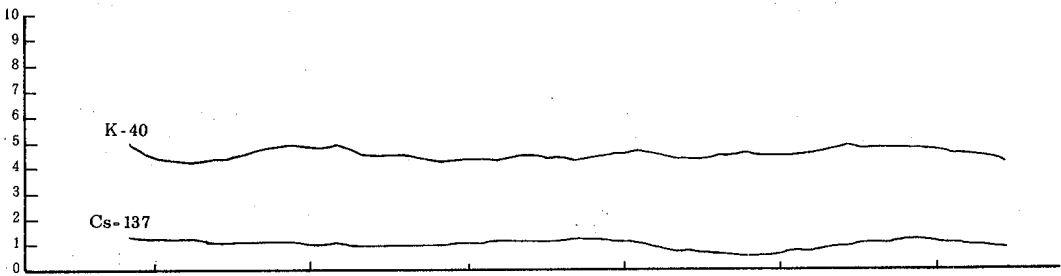


図3 陸上（愛媛県モニタリングポイントNo.7）の時系列変動（移動平均値）

pCi/g 乾土

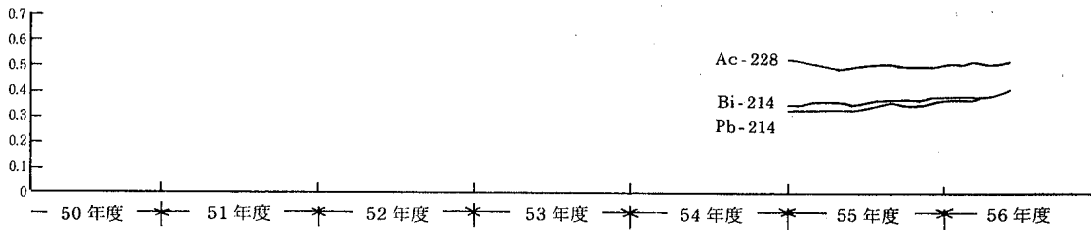
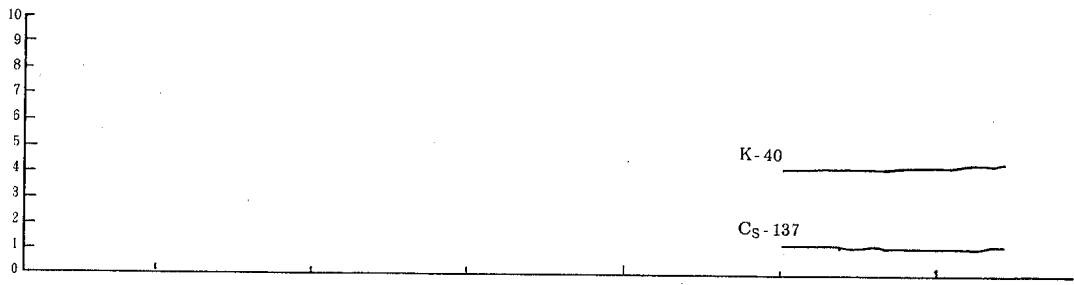


図4 陸上(愛媛県モニタリングポイントNo.6)の時系列変動(移動平均値)

pCi/g 乾土

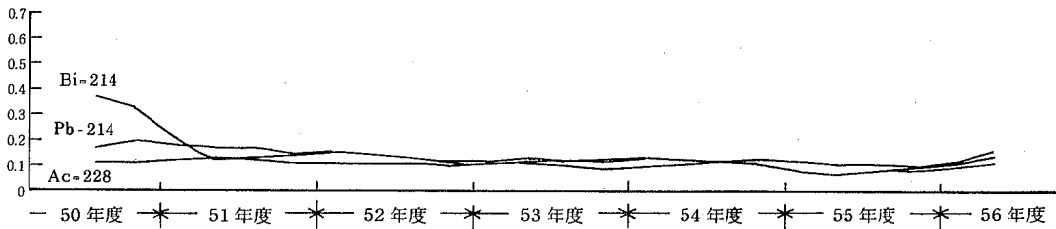
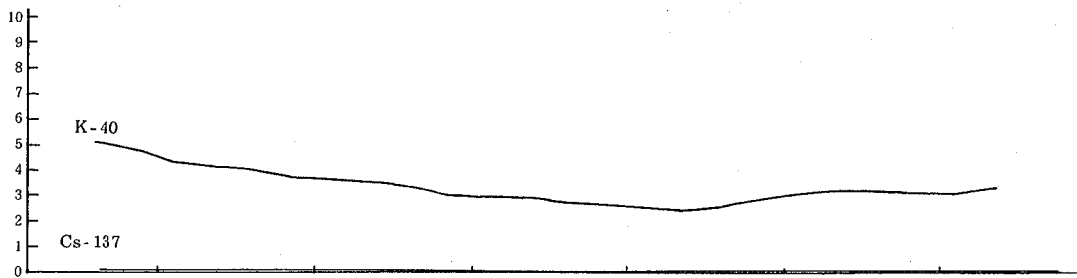


図5 海底土(伊方町平瀨透過堤東方)の時系列変動(移動平均値)

pCi/g 乾土

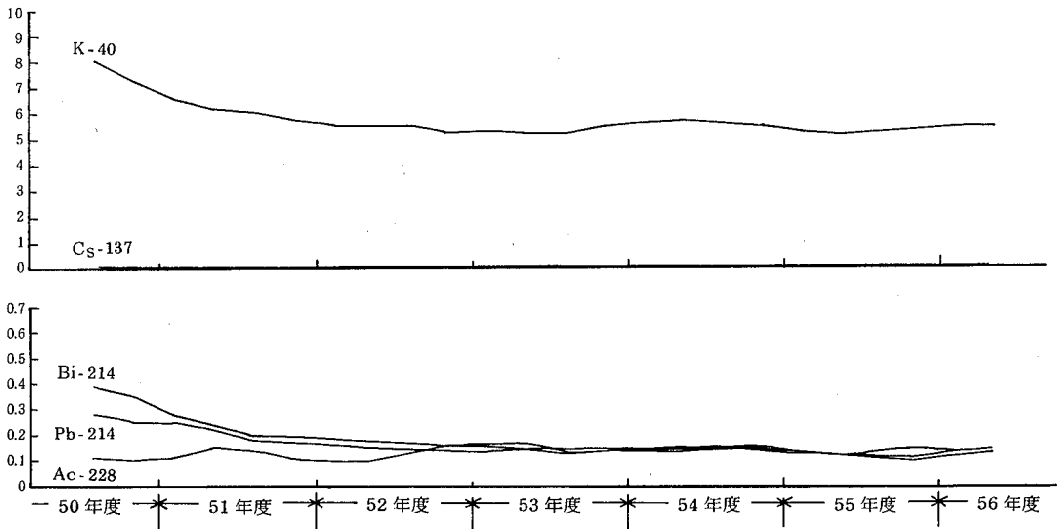


図6 海底土（伊方町平瀬沖入江）の時系列変動（移動平均値）

考察

表1について、核種別の観点からは、ウラン系列のPb-214とBi-214はほぼ放射平衡が成立し、移動平均値の範囲が非常によく近似し、さらにトリウム系列のAc-228もウラン系列の2核種とほぼ同じ値である。

K-40とCs-137は環境中で同じ挙動をすることがよく知られているが、陸土については、Cs-137がK-40の約1/4、海底土については、約1/150である。

陸土と海底土という環境試料別の観点からは、ウラン系列とトリウム系列はほぼ同じレベルの値であるが、K-40については海底土の方が陸土の約2倍、Cs-137については陸土の方が海底土の約30倍である。

地域別の観点からは、愛媛県モニタリングポイントNo.6のウラン系列、トリウム系列がやや高めの値であるが、ほぼ同レベルと考えると無理のない値である。

以上の点を考慮して、表1を環境試料別に移動平均値の範囲をまとめると表2のとおりである。

まとめ

表2に示す範囲の値が昭和50年度から56年度までの伊方原子力発電所周辺の陸土、海底土のバックグラウンド放射能である。さらに今後詳細な検討を加えてバックグラウンド放射能のより確実な把握に努めたい。

文献

- 1) 愛媛県：伊方原子力発電所周辺環境放射線等調査結果，昭和50年度～56年度
- 2) 岡野真治：環境放射能と環境放射線，原子力工業，放射線データ応用集 第1集，Vol. 18, No. 7, Jul., 1972
- 3) 岡野真治：環境放射能と環境放射線，原子力工業，放射線データ応用集 第2集，Vol. 23, No. 8, Aug., 1977
- 4) 岡野真治：環境放射能と環境放射線，原子力工業，放射線データ応用集 第3集，Vol. 28, No. 5, May, 1982

表2 環境試料別移動平均値の範囲

(pCi/g 乾土)

調査項目 環境試料	自然放射能			人工放射能	
	ウラン系列		トリウム系列	K-40	Cs-137
	Pb-214	Bi-214	Ac-228		
陸土	0.13	0.14	0.14	3.0	0.6
	～ 0.40	～ 0.40	～ 0.52	～ 5.0	～ 2.1
海底土	0.07	0.07	0.09	3.9	0.024
	～ 0.28	～ 0.39	～ 0.17	～ 9.8	～ 0.065