

## 16 水田用農薬の魚介類汚染

### — 除草剤オキサジアゾンの検出 —

佐藤 信俊 鈴木 滋 牛沢 勇

#### 1. はじめに

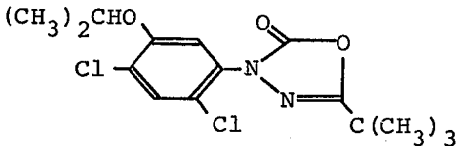
著者らは、昭和54年以降淡水産のシジミやコイ、フナ等を指標とした環境汚染調査を実施して来た。そしてこれまでにCNPをはじめとするジフェニルエーテル系除草剤、<sup>1)2)</sup> molinate等チオカーバメイト系除草剤<sup>3)</sup>等、種々の水田用農薬<sup>4)</sup>による魚介類汚染を明らかにして来た。

オキサジアゾン (oxadiazon; 2-tetra-butyl-4-oxadiazolin-5-one, Fig. 1) は、マウス、ラットに対しては、低毒性の農薬であるが、コイのLC50は3.2 ppmと比較的高い魚毒性を呈し、B類に属する。

しかし、oxadiazonによる魚介類汚染に関する報告は少なく、<sup>5)6)</sup> また本県での使用量もCNPの約1/100程度と少ない現状にある。<sup>7)</sup>

今回我々は、シジミのn-ヘキサン抽出物中に含まれる未同定物質を分離精製し、GC/MSで分析したところ、水田用除草剤であるoxadiazonを認めた。また県内の定点の河川で採取したシジミ中の消長について調査した。

#### Oxadiazon (Ronster)



Toxicity: LD<sub>50</sub>; mouse 8000 mg/kg  
rat 8000 mg/kg

LC<sub>50</sub>; carp 3.2 ppm

Fig.1 Chemical Structure of Oxadiazon

#### 2. 実験

##### 2.1 試料

県内N市河川より昭和58年4~6月までに採取されたシジミを-20°のディープフリーザーで凍結後、処理しやすい程度に解凍し、半凍結状態のままパイオトロンで均一にした。

##### 2.2 試薬

有機溶媒; 残留農薬分析用。

フロリジル; 和光フロリジル (60~100 mesh)を130°Cで3hr活性化したもの。

硝酸銀フロリジル; フロリジルに水10%, 特級硝酸銀

10%を均一に混和したもの。

oxadiazon 標準品; 和光純薬KK製

##### 2.3 装置

ガスクロマトグラフィー; Hewlett Packard 社製 5710A, N.P-FID/GC, 2%OV-101, 1m×2mmφ, 180°

GC/MS; 日本電子D-300, 2%OV-17, 2m, 270°, 20 eV (EI)

##### 2.4 未知成分の精製

ホモゲナイズされたむき身のシジミ20gに芒硝を加えてアセトニトリルで抽出した。次に水を加えてn-ヘキサンに再抽出し、硝酸銀フロリジルカラムに負荷し、3%酢酸エチル/n-ヘキサンで溶出した。濃縮後、フロリジルカラムに負荷し、n-ヘキサン、0.5%酢酸エチル/n-ヘキサンで洗浄し、1%酢酸エチル/n-ヘキサンで溶出した。濃縮後、GC/MSに供した。

##### 2.5 定量操作

既に報告したmolinate等の分析法で行った。すなわち、ホモゲナイズされた試料10gに芒硝15gを加え、アセトニトリル (30, 15, 15 ml)で抽出後、水150 mlを加えてn-ヘキサン50 mlずつで2回抽出した。5 mlに濃縮後、2 mlを取り硝酸銀フロリジルカラム (3g)に負荷し10%酢酸エチル/n-ヘキサン100 mlで溶出した。溶出液を4 mlに濃縮しN.P-FID/GCで測定した。

#### 3. 結果及び考察

##### 3.1 未知物質の同定

シジミより抽出された未知物質は、N.P-FID及びECD検出器に高い感度を持つことから、窒素又はリン、及びハロゲンを含む化合物であることが考えられる。ま

Table.1 Relative Retention Time (RRT) of oxadiazon (Unknown) by Several GC-Columns

Pesticide	RRT (Benthicocarb=1.00)			
	5%OV17/W 1m X2mm, 180°	2%OV101/W 1m X2mm, 200°	5%OV210/W 1m X2mm, 200°	5%DEGS/W 1m X2mm, 170°
Oxadiazon	2.08	2.00	4.33	0.56
Butachlor	1.54	1.74	2.42	1.59
IBP	0.60	0.57	1.50	0.59
Molinate	0.23	0.23	1.17	0.13
CNP	3.85	2.91	4.83	7.97
Benthicocarb (min)	1.00	1.00	1.00	1.00
	(5.2)	(1.15)	(1.2)	(3.4)

N, P-FID/GC

た、相対保持値 (Table 1) からは、これまでの農薬とは異なる汚染物であることが認められる。

さらに、GC/MSの結果 (Fig.2) から、分子量 344 で、M+2, M+4の異性体存在比から塩素2個含む化合物であることが判る。

以上の点から、この物質がoxadiazonであることが考えられ、標準品との比較の結果 (Fig.3) 保持時間、マススペクトルが完全に一致した。

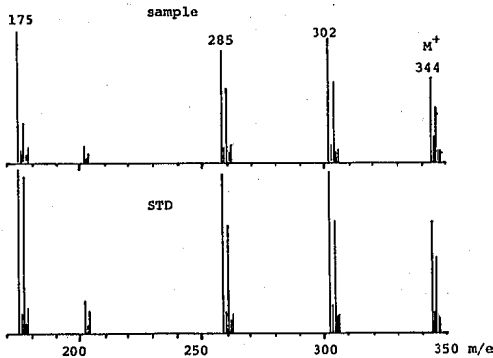


Fig. 2 GC/MS Spectra of Oxadiazon (20 eV)

### 3.2 定量分析法

分離精製の結果から、molinate, benthocarb等の分析法で十分回収されると考えられたので、そのまま準用し添加回収試験を行ったところシジミで平均87.6%, アサリで87.5%, コイで87.5% (それぞれ0.1 ppm添加) とほぼ満足出来る結果であった。

Imanakaら<sup>5)</sup>は、n-ヘキサン抽出 (4回) 後、アセトニトリル分配、n-ヘキサン再抽出を行った後、フロリジルカラムでPCBを分離し、ECD/GCで定量し、良好な結果を得ている。

しかし、操作の簡易度、夾雑物によるクロマトグラム

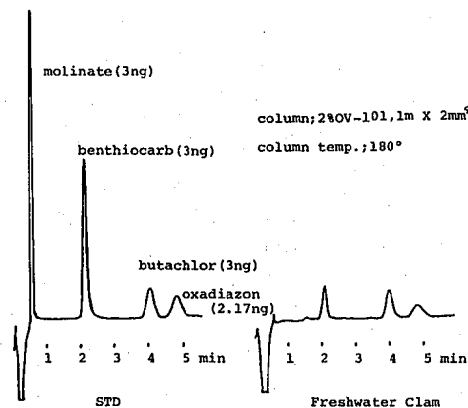


Fig. 3 Typical N, P-FID/GC of several Paddy Herbicides

上の妨害、またmolinateやbenthocarb等の含窒素、含リン農薬の同時定量が可能なこと等の点で本法は優れていると考える。

Fig.3にシジミの本法によるクロマトグラム例を示した。尚、本法による検出限界は、サンプル中で0.01 ppmであった。

### 3.3 シジミ中の消長

宮城県内で採取されたシジミ中のoxadiazon濃度は、最高が0.12 ppm (5月18日)で、宮崎ら<sup>6)</sup>の0.01 ppm (オイカワ、栃木県)より高く、Imanakaら<sup>5)</sup>の0.442 ppm (フナ、岡山県)よりも低い値であった。しかし、oxadiazonの使用量は、比較的西日本で多い傾向があり、例えば昭和57年度統計でoxadiazon含有製剤の年間使用量は、宮城県で約24 t、岡山県では約80 tとなっていることから<sup>7)</sup>、使用量の差によるものと思われる。

また、同時に分析したCNP, Chlomethoxyiniのいわゆる初期除草剤の経日変化と同様に、5月中旬の田植期に最高値を示し、その後急激に減衰していることがわかる (Fig.4)。

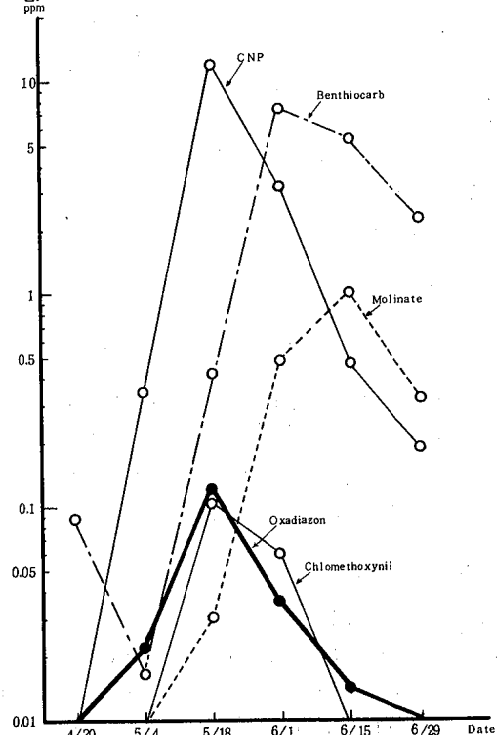


Fig. 4 Residual Paddy Herbicides in Fresh-water Clam

本県におけるoxadiazonの使用量は、現在のところ主流を占めるCNP, benthocarbの1/100程度である。しかし、CNP等のジフェニルエーテル系除草剤が魚介類に対して高い濃縮率を有することや、不純物として含ま

れる塩素化ダイオキシン類による汚染問題などから、使用自粛の傾向があるため、代って他の農薬が使用される様になっている。

以上のことから、今後は使用量の少ない農薬についても継続的なモニタリング調査が必要と考える。

### 参 考 文 献

- 1) 佐藤信俊, 石川潔, 鈴木滋, 高槻圭悟, 堺敬一: 食衛誌, **22**, 50 (1981)
- 2) 鈴木滋, 佐藤信俊, 高槻圭悟, 加茂えり子, 菊地秀明, 牛沢勇, 堺敬一: 食衛誌, **24**, 187 (1983)
- 3) 佐藤信俊, 鈴木滋, 加茂えり子, 高槻圭悟, 牛沢勇, 堺敬一: 食衛誌, **23**, 456 (1982)
- 4) 鈴木滋, 佐藤信俊, 百川滉, 牛沢勇: 宮城県保健環境センター年報, **1**, 55 (1983)
- 5) Imanaka, M., Matsunaga, K., Shigeta, A., and Ishida, T.: J. Pesticide Sci., **6**, 413 (1981)
- 6) 宮崎奉之, 山岸達典, 松本昌雄: 東京衛研年報, **34**, 155 (1983)
- 7) 日本植物防疫協会, “農薬要覧(別冊)” 1983

## 17 有害物質を含有する家庭用品の 試買検査結果（昭和58年度）

加茂えり子\* 小野 研一  
百川 和子 牛沢 勇

### 1. はじめに

昭和49年10月「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」が施行され、それまで、薬事法や食品衛生法などの関連法の適用範囲外にあった衣料品中のホルマリン、防虫剤、洗浄剤中の酸、アルカリなどのいわゆる家庭用品の基準が定められた。

その後、順次規制対象物質が加えられ、現在17項目が規制されている。

本県では、昭和50年よりこれら有害物質の試買検査を行い市販品の安全性についての調査を実施している。

本年度は、前回実施したホルムアルデヒド、メタノール、TPT（トリフェニル錫）、TBT（トリブチル錫）DTTB（4,6-ジクロロ-7-(2,4,5-トリクロロフェノキシ)-2-トリフルオロメチルベンズイミダゾール）の5項目に加えて昭和58年10月から規制されたテトラクロロエチレン、トリクロロエチレンの合わせて7項目51検体について行った。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試薬および装置

1) DTTB標準液：和光純薬工業KK製家庭用品試験用DTTBをメタノールに溶解後、HPLC用移動相（5mM PIC-B<sub>7</sub>/10%水/メタノール）で10~60ppmに希釈した。

2) シリカゲルカラムの調製：萩原<sup>1)</sup>の方法に従い、キーセルゲル60を110℃で1時間乾燥後、テンケーター中で放冷し、蒸留水を加えて含水率10%とする。これを1.8gとり内径1.0cmのガラスカラムにn-ヘキサン湿式で充填し、さらに無水硫酸ナトリウム約1gを上積する。

3) その他の試薬は、公定法に準じた。

4) 高速液体クロマトグラフィー（HPLC）

カラム：日本ウォーターズ社製ラジアルパックC<sub>18</sub>

溶離液：5mM PIC-B<sub>7</sub>/10%水/メタノール、  
1.5ml/min

検出器：日立蛍光光度計204、励起波長265nm、  
蛍光波長330nm、感度1×12

#### 2.2 DTTBの分析法

抽出操作は、公定法に準じた。すなわち、細切試料0.5gに10%水酸化ナトリウム10mlを加え3時間以上放置し溶解する。

次に、エチルエーテル10mlを加え、激しく混和後、4000rpmで10分間遠心分離し、エーテル層を分取する。この操作を3回繰返し、エーテル層を合せ、無水硫酸ナトリウム5gで脱水、ロータリーエバポレーター（50℃）でエチルエーテルを留去する。

これを10%エチルエーテル/n-ヘキサン2mlで溶解後、少量のn-ヘキサンでシリカゲルカラムに負荷する。10%エチルエーテル/n-ヘキサン20mlで洗浄後、次の40mlを分取する。

溶出液は、ロータリーエバポレーター（50℃）で溶媒を留去し、残渣をHPLC用移動相液1mlで溶解しHPLCに供する。

#### 2.3 その他の項目

DTTBを除く他の項目については、公定法に準じて分析した。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 DTTBの分析法について

DTTBは、公定法では抽出後GC/ECDで定量しているが、精製が不十分な場合には、測定できない場合があるため、今回は、抽出後シリカゲルカラムで精製しHPLCで定量することとした。また、前回は移動相にメタノール：水：酢酸（90：9：1）を用いたが、ピークの対称性、定量性の点で不十分だったため、DTTBのイオン性を考慮してPIC-B<sub>7</sub>を用いたペアーディオノクロマトグラフィー法により分離を試みた。

図1にDTTBのHPLCクロマトグラムを、図2に検量線を示したが、いずれも良好な結果が得られた。

#### 3.2 検査結果について

表1にホルムアルデヒド、表2にメタノール、表3にTPT、TBT、表4にテトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、表5にDTTBの検査結果を示した。

ワックスリムーバーから32.3w/w%のテトラクロロエチレンが基準を超えて検出されたが、その他は、すべて基準内であった。

基準を超えたワックスリムーバーは、この項目の法施

\* 現 宮城県仙塩流域下水道事務所

行日（昭和58年10月1日）前に製造され、また試買日もそれ以前（9月6日）であったため、規制の対象となるものではなかった。

参 考 文 献

- 1) 萩原輝彦他：衛生化学, 28(3), 155 (1982)

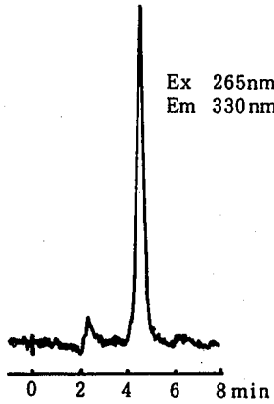


図1 DTTBのHPLCクロマトグラム

カラム：ラジアルバックC<sub>18</sub>  
 溶離液：5mM PIC-B<sub>7</sub>/10%水/メタノール, 1.5ml/min

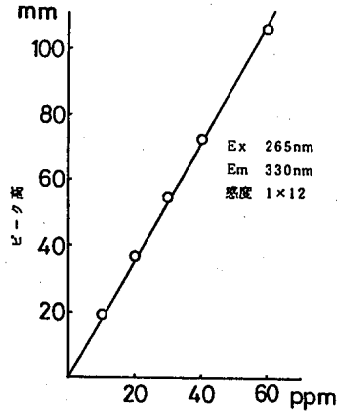


図2 DTTB検量線

カラム：ラジアルバックC<sub>18</sub>  
 溶離液：5mM PIC-B<sub>7</sub>/10%水/メタノール, 1.5ml/min

表 1.1 24カ月以下乳幼児用繊維製品のホルムアルデヒドの検査結果

No.	検体名	採取部位	材質表示	HCHO $\mu\text{g/g}$ 溶出量
1	おしめカバー	本体	表・裏地 毛100%	A-A <sub>0</sub> が0.01以下
2	〃	表部	表地 ポリエステル100%	〃
		裏部	裏地 ポリエステル100%	〃
3	よだれ掛け	表部	表地 綿80%, ポリエステル20%	〃
		裏部	裏地 綿100%	〃
		紐		〃
		レース		〃
4	よだれ掛け	表部	表地 綿100%	〃
		綿テープ		〃
5	おむつ反物	本体	綿 100%	〃
6	カバーオール	〃	綿 100%	〃
7	ベビー毛布	〃	毛 100%	A-A <sub>0</sub> が0.04
8	長袖シャツ	〃	綿 100%	A-A <sub>0</sub> が0.01以下
9	ドレス	〃	綿 100%	A-A <sub>0</sub> が0.02
10	ベビーソックス	〃	アクリル, ナイロン, 毛	A-A <sub>0</sub> が0.01以下
11	ベビータイツ	〃	ナイロン, 綿, アクリル	〃
12	ベビー帽子	表部	アクリル 100%	〃
		裏部		〃
13	ベビーパジャマ	本体	綿 100%	〃
14	ベビーシューズ	〃	綿 100%	〃
15	タオルケット	〃	綿 100%	〃

基準 A-A<sub>0</sub>が0.05以下

表 1.2 繊維製品のホルムアルデヒド検査結果

No.	検体名	採取部位	材質表示	HCHO $\mu\text{g/g}$ 溶出量
16	ブリーフ	本体	綿 100%	10 $\mu\text{g/g}$ 以下
17	半袖シャツ	〃	綿 100%	〃
18	五分パンティ	〃	綿 100%	〃
19	腹巻	〃	毛 100%	〃
20	ソックス	〃	綿, ナイロン, ポリウレタン	〃

基準 75  $\mu\text{g/g}$  以下

表2 メタノール検査結果

No.	検体名	材質	検査結果
1	エレガード	静電気防止剤	0.2 w/w%以下
2	グラスターブル	界面活性剤	"
3	カビック	LPG DMA アルコール類	"
4	ガラスルック	界面活性剤	"
5	スプレーハミング	アルコール類	"
6	デラックスアサヒペンスプレー	有機溶剤 ニトロセルロース	0.7 w/w%
7	アサヒペンカビドメ剤スプレー	有機溶剤 LPG DME	0.5 w/w%
8	ナガオカレコードスプレー	フロンガス使用	2.4 w/w%
9	リンレイガラスクリーナー	界面活性剤	0.2 w/w%以下
10	カラクリン	界面活性剤	0.2 w/w%以下

表3 TBT, TPT検査結果

基準 5 w/w%以下

No.	検体名	材質	検査結果	
			TPT	TBT
1	おしめカバー	表・裏地 毛100%	nd	nd
2	おしめカバー	ポリエステル100%	"	"
3	よだれ掛け	綿80%, ポリエステル20%	"	"
4	ベビーおむつ反物	綿 100%	"	"
5	ソックス	綿, ナイロン, ポリウレタン	"	"
6	ジャスト靴墨	ろう, 油脂, 有機溶剤	"	"
7	アシックスタイガー靴墨	ろう, 油脂, 有機溶剤	"	"
8	アサヒペン建物用	合成樹脂顔料	"	"
9	リンレイワックス	ろう, 油脂, 有機溶剤	"	"
10	セルビューワックス	ろう, 乳化性	"	"

基準 検出しないこと (検出限界値 錫として1 $\mu$ g/g)

表4 テトラクロロエチレン, トリクロロエチレン検査結果

No.	検体名	材質	検査結果	
			テトラクロロエチレン	トリクロロエチレン
1	ワックスリムーバー	二酸化炭素	32.3 w/w%	0.1 w/w%以下
2	フィットル	フロン LPG	0.1 w/w%以下	"
3	ジョンソンピッチタームクリーナー	LPG 第2石油	"	"
4	ポンドシリコンスプレー	フロン LPG	"	"
5	CRC 5-56	LPG 第3石油類	"	"
6	セメダインシリコンスプレー	LPG	"	"

基準 0.1w/w%以下

表5 DTTB検査結果

No.	検体名	材質	検査結果
1	毛布	毛 100%	10 $\mu$ g/g以下
2	ネクタイ	毛 100%	"
3	靴下	毛 100%	"
4	スカート	表地 毛 100% 裏地 ポリエステル100%	"
5	ズボン	毛 100%	"

基準 30 $\mu$ g/g以下

# 18 し尿浄化槽指導指針策定に関する調査研究(第1報)

## 一 法定検査結果からみた不適正し尿浄化槽

清野 茂 永井 和夫\* 高橋 孝司\*  
湯田 和郎

### 1. はじめに

本県では、し尿浄化槽の指導体制を整備し、不適正し尿浄化槽の低減化を目的とした「し尿浄化槽指導指針」を策定するための調査研究を昭和58年度から実施している。

本報では、この調査研究の一環として、し尿浄化槽法定検査結果の解析を行い、不適正し尿浄化槽に関する若干の知見を得たので報告する。

### 2. 資料および集計方法

#### 2.1 資料

使用した資料は、宮城県し尿浄化槽法定検査委員会が昭和57年度に、法定検査を実施したし尿浄化槽のうち表1に示す維持管理検査表と判定通知票が整備されている4,600基の検査表および通知票の計9,200票である<sup>1)</sup>。

#### 2.2 調査項目と集計方法

調査項目は、判定結果によって「適正」と判定されたし尿浄化槽についての4分類32項目で、さらに「おおむね適正」および「不適正」と判定されたものについては、その判定所見を59種類に区分した。

表1 維持管理検査表と判定通知票

委員長	事務局長	庶務係長	係 員

### し尿浄化槽維持管理検査表

検査年月日 年 月 日 番号 ( )

検査機関 (宮)宮城県環境衛生整備協会  
し尿浄化槽法定検査委員会

検査員氏名 \_\_\_\_\_

申込者	住所		
	氏名		
1. 管理者			
2. 設置場所			
3. 設置年月日	年 月 日		
4. 建物の用途			
5. 設計者(メーカー)			
6. 施工者			
7. 放流先			
8. 管轄保健所			
9. 処理対象人員	人		
10. 実使用人員	人		
		11. 処理方式	
		単 独	構 造 基 準 改 正 前
		(1) 腐敗タンク方式 イ、散水ろ床型 ロ、平面酸化床型 ハ、その他 ( )	構 造 基 準 改 正 後
		(2) 長時間ばっ気方式 イ、金ばっ気型 ロ、分離ばっ気型 ハ、その他 ( )	単 独
		合 併	(1) 分離接触ばっ気方式 (2) 分離ばっ気方式 (3) 散水ろ床方式 (4) その他 ( )
		(1) 長時間ばっ気方式 (2) 散水ろ床方式 (3) その他 ( )	合 併
			(1) 回転接触方式 (2) 接触ばっ気方式 (3) 散水ろ床方式 (4) 長時間ばっ気方式 (5) その他 ( )

(3) 長時間ばっ気方式における検査項目		
15. ばっ気装置の運転状況	有	無
16. ばっ気室(槽)又は、ばっ気タンク内の巡回状況	有	無
17. 洗でん室(槽)又は洗でん池におけるスカムの異常な発生	有	無
18. 汚でい返送装置の異常	有	無
(3) 接触ばっ気方式における検査項目		
19. ばっ気装置の運転状況	有	無
20. 接触材における生物膜の付着状況	有	無
21. 接触ばっ気室(槽)内底の外観及び透視度	有	無
22. 接触ばっ気室(槽)底部の汚でい堆積状況	有	無
23. 洗でん室(槽)におけるスカムの異常	有	無
(5) 回転接触方式における検査項目		
24. 回転駆動装置の運転状況	有	無
25. 回転板における生物膜の付着状況	有	無
26. 回転板接触底部の汚でい堆積状況	有	無
27. 洗でん槽におけるスカムの異常	有	無
28. 上層等の通気状況	有	無
(6) 地下浸透処理方式における検査項目		
29. 腐敗槽の水位の異常	有	無

(注) 1. 5及び18については、合併処理のし尿浄化槽についてののみ検査するものとする。  
2. 新構造基準における散水ろ床方式及び分離ばっ気方式については、それぞれ(2)及び(3)の項を準用する。

### 2. 機能検査

1. 水素イオン濃度	%	(固液分離の状態 良 不良)	
2. 汚でい沈でん率			
3. 溶存酸素量			mg/l
4. 亜硝酸性窒素			+ -
5. 透視度			cm
6. 塩素イオン濃度			mg/l { ( - ) × ( ) $\frac{10000}{( )}$ × 0.355 }
7. 残留塩素	mg/l		

(注) 腐敗タンク方式では、汚でい沈でん率、溶存酸素量を、合併処理のし尿浄化槽では塩素イオン濃度を検査する必要がある。

### 3. 書類検査

1. 保守点検の記録の保存	有	無
保守点検の実施者		
保守点検の回数	回/年	
2. 清掃の記録の保存	有	無
清掃業者		
前回の清掃の年月日	年 月 日	
3. 前回の検査の記録の保存	有	無
検査機関		
前回の検査の年月日	年 月 日	

### 1. 外観検査

検査項目	著しい異常又は著しい機能障害の有無	
(1) 共通検査項目		
1. 悪臭の周囲への発散	有	無
2. 水平の低い	有	無
3. 漏水	有	無
4. 流入装置、スクリーン各室の機械装置又は流出管の破損又は異物の付着	有	無
5. 流量調整機の機能	有	無
6. ポンプ装置の常時作動	有	無
7. か、はえ等の発生	有	無
8. 消毒の実施状況	有	無
9. 放流水の外観	有	無
(2) 腐敗タンク方式における検査項目		
10. 多室型における第二室以降のスカム	有	無
11. 二階タンク又は家庭二階タンク型における洗でん室のスカム	有	無
12. 散水ろ床型におけるろ床への均等散水及びろ床の嫌気性変化	有	無
13. 平面酸化床型におけるろ床の均等流水	有	無
14. その他の二次処理装置における異常	有	無

\* 宮城県環境調整課





3.2.1 処理方式別状況

不適正し尿浄化槽の処理方式別状況を図1に示す。

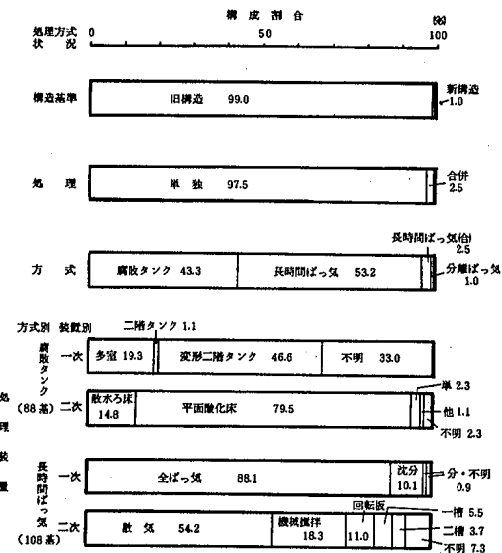


図1 不適正し尿浄化槽の処理方式別状況

最も普及率の高い旧構造基準の単独処理のし尿浄化槽が不適正の大部分を占めている。方式別でみると、長時間ばっ気方式では散気式の全ばっ気型、腐敗タンク方式では変形二階タンク型の平面酸化床型が多い。これらの機能が不安定であるということもあるが、維持管理によって機能が左右されることから、これらの型式のし尿浄化槽に対しては十分な維持管理を実施して、機能を常に発揮させる必要がある。

3.2.2 人槽別状況と実使用人員状況

人槽区分別の状況を図2に示す。

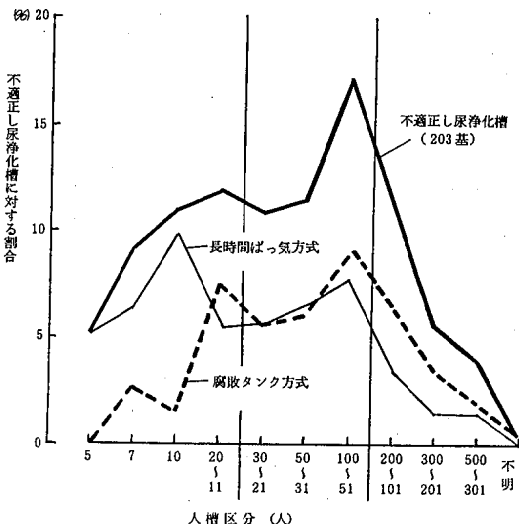


図2 不適正し尿浄化槽の人槽別状況

100人槽までは、人槽の規模に比例して不適正割合が多くなる。そして、人槽区分ごとでし尿浄化槽の種類別の割合が異なる傾向を示している。

さて、単独処理のし尿浄化槽(旧構造基準)について、その人槽区分別での実際の使用人員状況を図3に示す。適正使用は5人槽だけで、過少使用や不特定使用等の不適当な使用が多く、これらが不適正し尿浄化槽の原因の1つになっていると考えられる。

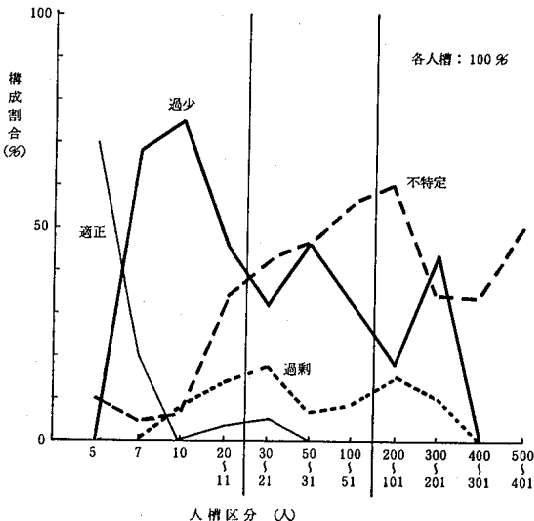


図3 不適正し尿浄化槽における処理対象人員(人槽)に対する実使用人員状況  
—旧構造基準・単独処理(196基)—

3.2.3 委託管理状況

不適正し尿浄化槽について、維持管理業者の委託管理によるものと自主管理(無管理を含む)のものに分けてその管理状況をみると、委託管理のものなかにも不適正なものがあるので、維持管理業者の技術力の向上が望まれる。

3.2.4 設置年状況

不適正し尿浄化槽の設置年状況を図4に示す。

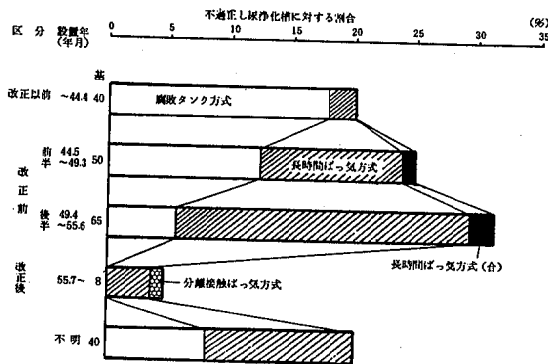


図4 不適正し尿浄化槽の設置年状況

55年以降（改正後）の設置の不適正割合が少なく、55年以前（改正前）の設置のものが多く、これを方式別で見ると、44年以前（改正以前）では腐敗タンク方式が多く、55年以前では長時間ばっ気方式が多い。

### 3.2.5 建築用途別状況

建築用途別状況を図5に示す。

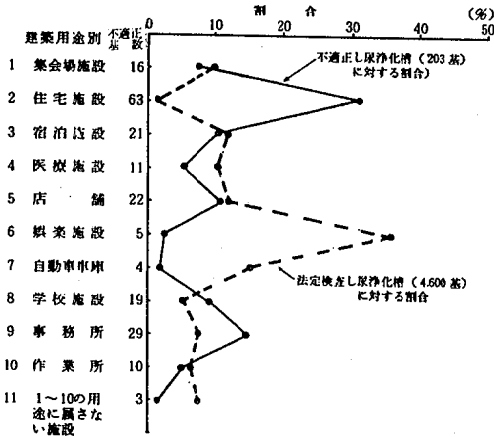


図5 不適正し尿浄化槽の建築用途別状況

浄化槽への負荷変動という面からみると、住宅・事務所等は比較的安定しているが、設置基数が圧倒的に多いことから、不適正し尿浄化槽の大半を占めている。一方、負荷変動の幅が大きく不安定な施設には、娯楽・車庫・医療施設等があり、これらの不適正数は少ないが、維持管理を十分に行う必要がある。

### 3.3 検査別状況

法定検査は、①外観検査、②機能検査、③書類検査から構成されていて、これらの結果をもとにして維持管理の判定が行われている。そこで、不適正し尿浄化槽の検査別状況を見る。

#### 3.3.1 外観検査

項目別の異常・機能障害率を図6に示す。

共通検査項目では、消毒の実施状況の異常が3基中2基、ポンプ設備の常時作動の異常が3基中1基に見られるのが目立つ。

腐敗タンク方式の項目では、一次処理装置よりも二次処理装置の方が異常率は高い。

長時間ばっ気方式の項目では、いずれもが異常率は高

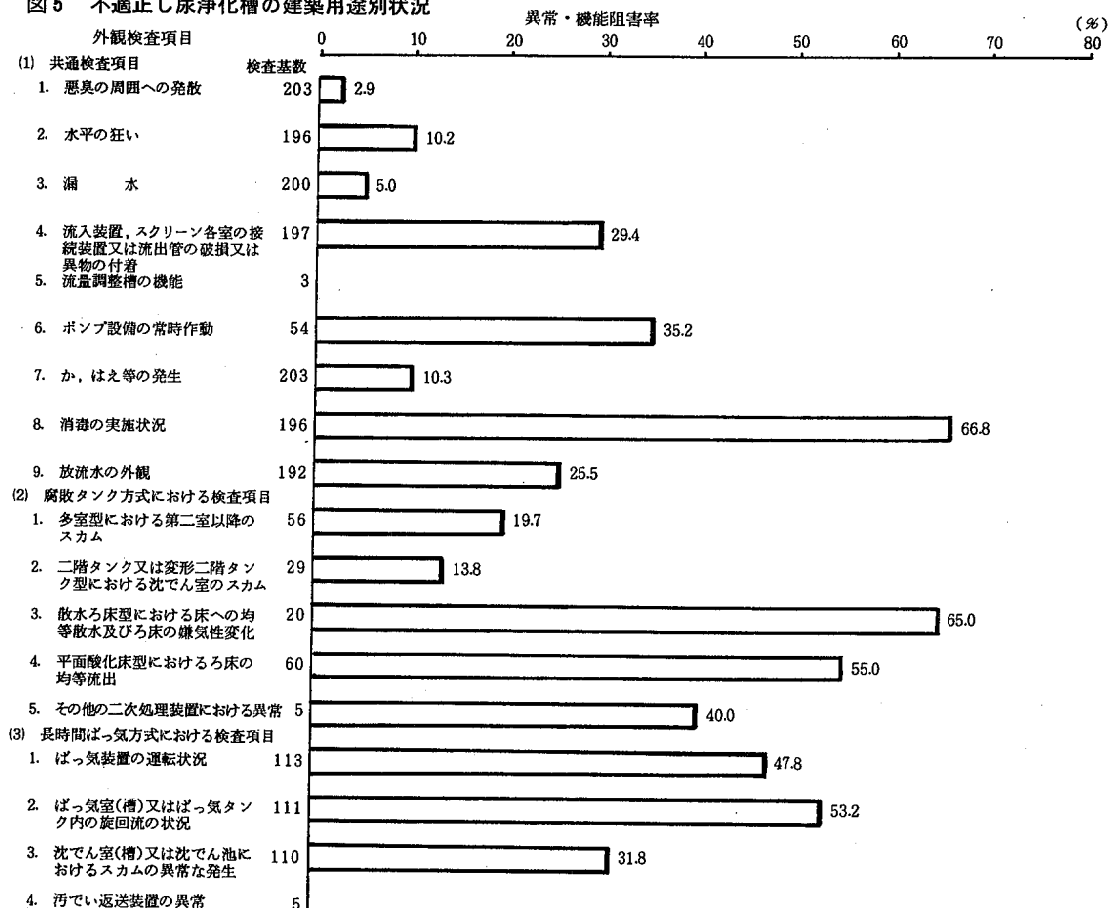


図6 不適正し尿浄化槽の外観検査結果

く、性能が不安定であることが判る。

### 3.3.2 機能検査

検査項目に望ましい範囲を越えた割合を図7、5項目の濃度分布を図8に示す。

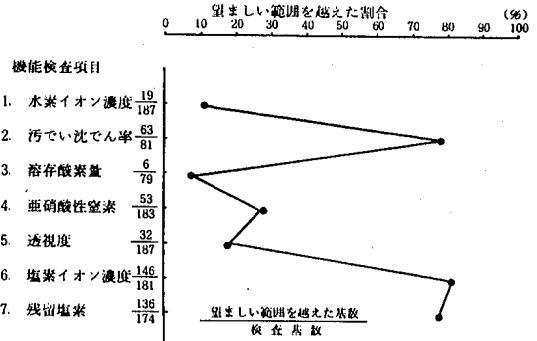


図7 不適正し尿浄化槽の機能検査結果

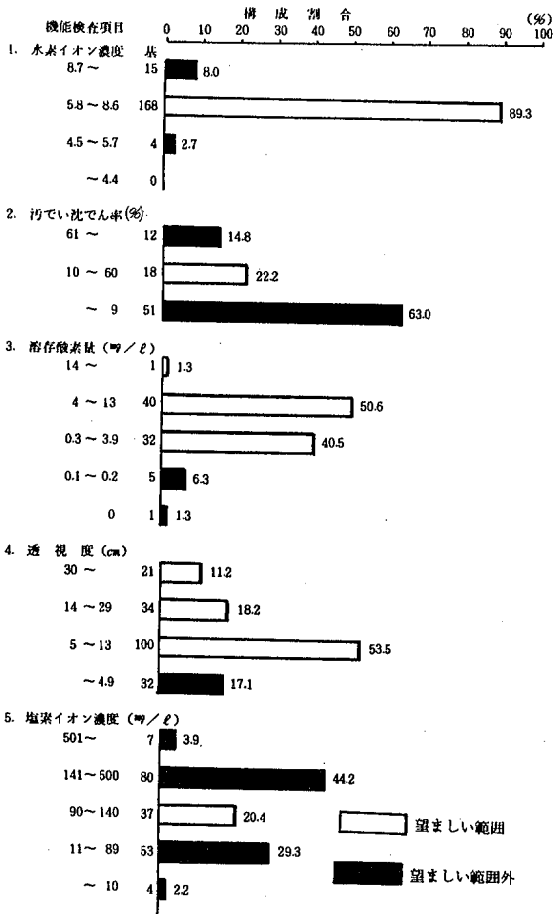


図8 不適正し尿浄化槽の機能検査結果

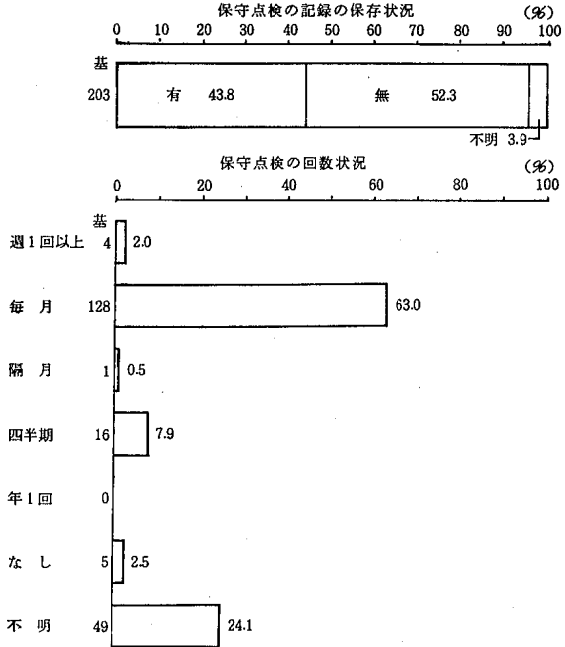
望ましい範囲を越えた割合が70%以上の項目には、塩素イオン濃度、残留塩素そして汚でい沈でん率がある。これらの濃度分布をみると、塩素イオン濃度では使用水

量の不足、汚でい沈でん率では汚でい量不足の傾向にあることが判った。

### 3.3.3 書類検査

書類検査の状況を図9に示す。

#### (1) 保守点検状況



#### (2) 清掃状況

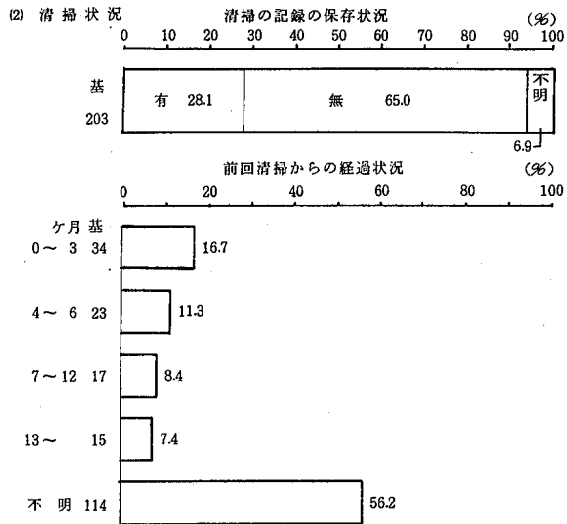


図9 不適正し尿浄化槽の書類検査状況

不適正し尿浄化槽の半数が保守点検および清掃の記録の保存がみられず、設置者・使用者に対する指導が必要である。保守点検回数では毎月が半数を占めており、また、前回清掃からの経過月数の不明が半数を占めている。

さて、保守点検と清掃の関係をみると(表3)、保守

点検が毎月実施されているが、清掃実施日が不明であったり、前回清掃からわずか0～3ヶ月の経過のものに不適正なし尿浄化槽が多いことは、保守点検業者、清掃業者そして管理業者の資質・技術向上を図るべき必要があり、これら関係団体の総合調整的な体制が望まれる。

表3 保守点検回数と前回の清掃からの経過月数の関係 —不適正し尿浄化槽(203基)— (基)

	保守点検回数							計
	週1回以上	毎月	隔月	四半期毎	年1回	なし	不明	
前回の経過月数	0～3	4～6	7～12	13～	不明			
	2	30			1			4
		17						4
		13				1		2
	1	9						5
	1	59	1	15		3		35
計	4	128	1	16		4		50
								203

3.4 不適正原因

不適正の所見728件について、その内容で「使用者によるもの」、「維持管理によるもの」そして「施工・構造によるもの」の3要因に大別し、さらに22項目の不適正原因にまとめたものを図10に示す。

「維持管理」が54%で半数を占め、次いで「施工・構造」が29%で意外に多く、そして「使用者」17%の順になっている。

不適正原因でみると、「維持管理」では長時間ばっ気方式関係のものが半数を占め、「施工・構造」では長時間ばっ気および腐敗タンク方式に共通な原因が大半を占めており、「使用者」では洗浄用水の過不足、マンホールの置荷そして通電停止等の使用上の原因がほとんどを占めている。

ところで、法定検査結果の判定は、検査員の主観的な判断によって行われている。また、判定所見の記載内容

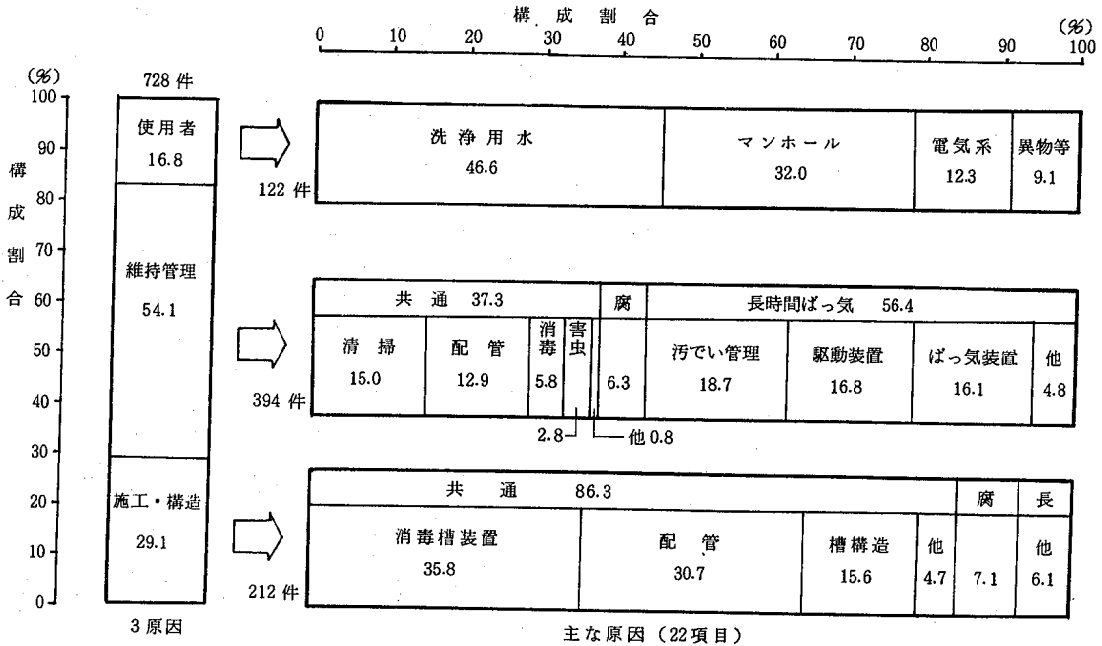


図10 不適正所見からみた原因状況

が検査員によって差異が認められる。さらには、「おおむね適正」と「不適正」の判定基準が、「著しい」という程度の差による判定区分となっている。したがって、判定所見の統一化および判定基準の客観化が必要であると考えられる。

3.5 法定検査と水質検査の関係

法定検査による不適正率と指定検査機関の水質検査<sup>4)</sup>による放流水BOD不適正率との関係を、県内9保健所(仙

台市を除く)についてプロットしたものを図11に示す。相関係数が0.798で高度に有意な関係となっている。しかしながら、同一し尿浄化槽に対する関係ではないことから、今後は同一し尿浄化槽について法定検査と水質検査の関係を明らかにして、法定検査によるし尿浄化槽の機能の維持管理評価を検討して行きたい。

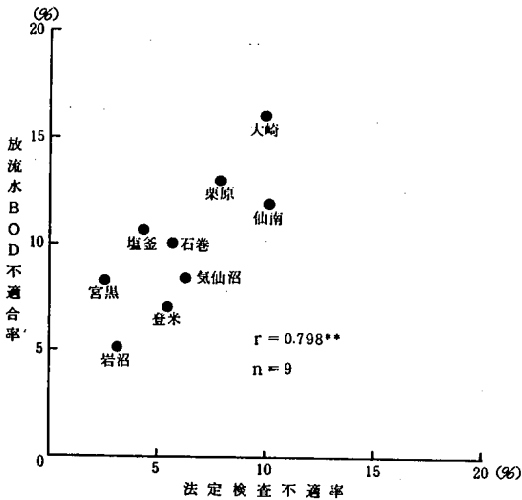


図11 法定検査不適合率と放流水BOD不適合率の関係

#### 4. まとめ

「し尿浄化槽指導指針策定」に関する調査研究の一環として、昭和57年度し尿浄化槽法定検査結果において不適正と判定されたし尿浄化槽203基（不適正率4.4%）について検討を行ったところ、以下の結果が得られた。

(1) し尿浄化槽の概況でみると、

- ① 処理方式では、旧構造で単独処理のものが大部分を占め、そのほとんどが散気式全ばっ気型の長時間ばっ気方式と変形二階タンク式平面酸化床型の腐敗タンク方式であった。
- ② 人槽区分別でみると、100人槽までは人槽規模に比例して不適正比率が高くなり、実使用人員状況では5人槽で適正使用がみられるのみであって、他の人槽においては、過少使用と不特定使用が多い傾向にあった。
- ③ 業者による委託管理のものなかにも、不適正なものがあった。
- ④ 昭和55年以降の設置のものは少なく、昭和44年以降55年までのものが多い。昭和44年前のものでは腐敗タンク方式が多く、44年から55年までのものでは長時間ばっ気方式が多かった。
- ⑤ 建築用途別では、住宅用施設が不適正の約 $\frac{1}{3}$ を占めていた。

(2) 法定検査を構成する3つの検査別の状況でみると、  
① 外観検査では、異常率が高い項目としては、共通項目で「消毒の実施状況」と「ポンプ設備の常時作動」があった。

② 機能検査では、望ましい範囲を越えた割合の多い項目は、塩素イオン濃度で使用水量不足によるものが多く、次いで残留塩素そして汚でい沈でん率があり、これは汚でい量不足によるものが多い。

③ 書類検査では、保守点検および清掃記録の保存がないものが半数を占め、保守点検が毎月実施されながら、清掃実施日が不明または0～3ヶ月経過のものが多くみられた。

(3) 判定所見からみた不適正原因には、「維持管理によるもの」が過半数を占めて最も多く、次いで「施工・構造によるもの」そして「使用者によるもの」の順となっていた。

(4) 法定検査の不適合率と水質検査におけるBOD不適合率の間には関連性が認められた。

本稿を終るにあたり、資料を提供していただいた(社)宮城県環境衛生整備協会し尿浄化槽法定検査委員会と(財)宮城県公衆衛生協会の関係者の方々に感謝します。

なお、本研究の要旨は、第28回全国環境衛生大会（青森市、1984）で発表した。

#### 参 考 文 献

- 1) (社)宮城県環境衛生整備協会し尿浄化槽法定検査委員会：昭和57年度法定検査報告
- 2) 厚生省環境整備課：昭和57年度し尿浄化槽指定検査機関事業実績
- 3) (社)全国浄化槽団体連合会：昭和57年度浄化槽検査結果，生活排水，3, 10, (1983)
- 4) (財)宮城県公衆衛生協会：昭和57年度し尿浄化槽放流水水質結果
- 5) 厚生省環境衛生局水道環境部環境整備課：浄化槽維持管理マニュアル，(財)日本環境整備教育センター（1981）
- 6) 大野茂監：し尿浄化槽ハンドブック，産業用水調査会（1981）

## 19 水素化ひ素発生—原子吸光法におけるバックグラウンドと試薬でランク

千葉 規 菅原 隆一 湯田 和郎

### 1. はじめに

ひ素を還元して水素化物とし、気体のまま原子吸光法によって測定する方法が広く行われており、一般的な定量限界はAs 0.1  $\mu\text{g}/20\text{ml}$  程度である。<sup>1)2)</sup>しかし、より高感度測定を行う場合の問題点として、特に還元剤に亜鉛を用いた場合の試薬ブランクが多いことと水素—窒素（またはアルゴン）フレームを用いた場合のノイズレベルが高いことがあげられる。そのため亜鉛に比べてはるかにひ素含量の低い水素化ホウ素ナトリウム ( $\text{NaBH}_4$ ) を用いたり、<sup>3)</sup>フレームの代わりに加熱石英管を用いてノイズレベルの低下と高感度化を図る<sup>4)</sup>ことが行われるようになってきた。

一方、塚本ら<sup>5)</sup>は亜鉛を用いた水素—窒素フレームにおけるフレーム自体の吸収の変化を検討した。そして亜鉛等によるひ素のブランクと考えられているものは水素化ひ素発生系内（以内発生系内という）にある空気（酸素）が主な原因となったバックグラウンド吸収であるとし、フレームや光学系の条件設定を厳密に調整するとともにあらかじめ発生系内の空気を窒素で置換しておくことによってバックグラウンド（試薬ブランク）の低い測定を行った。

しかし、日常分析においては、このようなフレームや光学系を最適条件に設定することは、一般に困難である。

そこで筆者らは各種の方法によった場合のバックグラウンドの状態を検討し、発生系内の空気を窒素で置換するとともに、重水素 ( $\text{D}_2$ ) ランプによるバックグラウンド補正法を適用することによって、容易にバックグラウンドならびにベースラインのノイズレベルを低下させることが可能となったので報告する。

### 2. 実験

#### 2.1 装置

原子吸光装置：日立製 170-50 A型

光源：日立製 HLA-3型 As ホローカソードランプならびに同型重水素 ( $\text{D}_2$ ) ランプ

水素化ひ素 ( $\text{AsH}_3$ ) 発生装置：日本ジャーレルアッシュ製 ASD-1A型

石英管加熱装置：日本ジャーレルアッシュ製 ASD-100型

以上の3種の装置を図1のように接続して使用した。

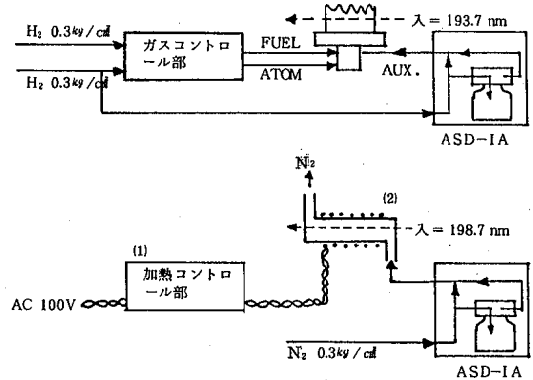


図1 H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> Flame 法と石英加熱法の流路

- (1) ASD-100の加熱コントロール部のみを使用
- (2) ニクロム線にかこまれた石英管

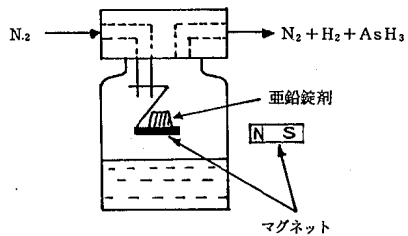


図2 系内空気のN<sub>2</sub>置換および密封状態での亜鉛錠剤の投入法

亜鉛錠剤の投入装置：ASD-1Aの水素化ひ素発生ビン用キャップ部に針金を用いて錠剤用台座を作り、ビンの外部からマグネットを用いて亜鉛錠剤を落下させた。

#### 2.2 試薬

ひ素標準液：和光純薬製原子吸光用 ( $\text{As}^{3+}$ , 1000  $\text{mg}/\ell$ ) を希釈用混酸溶液で希釈し、0.005  $\text{mg}/\ell$  および 0.01  $\text{mg}/\ell$  溶液を調製した。

塩酸：和光純薬製ひ素分析

硫酸：同社製有害金属測定用

希釈用混酸溶液（約 2.3 N）：塩酸 300 ml と硫酸 90 ml を水に混合したのち 3000 ml とした。

20% ヨウ化カリウム (KI) 溶液：和光純薬製 JIS 特級 KI 40 g を水に溶かして 200 ml とした。

20% 塩化第一スズ ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 溶液：和光純薬製有害金属測定用 20 g を塩酸に溶かして 100 ml とした。

亜鉛錠剤：関東化学製有害金属測定用亜鉛末，メルク製 GR 亜鉛末にそれぞれ和光純薬製 JIS 1 級可溶性でんぷんを 1  $\text{W}/\text{W}\%$  添加したもの、および日本ジャーレル

アッシュ製ひ素分析用亜鉛末(バインダー配合済)に適量の水を加えて混合し、ASD-IAに附属の錠剤成型器を用いて成型した。

テトラヒドロホウ酸ナトリウム( $\text{NaBH}_4$ ): 日曹ベントロン製原子吸光分析用を粉碎し、その0.08gをオプラーに包んで使用した。

### 2.3 操作

ひ素標準液の適量の水素化ひ素発生びんにとり、希釈用混酸溶液を加えて20mlとする。次に20%KI溶液2mlおよび20% $\text{SnCl}_2$ 溶液1mlを加えて混合し15分以上放置する。

スター用マグネットを投入してこれをASD-IAにセットし、密栓したのち切換コックをSWEEP位置として約30秒間ひ化水素発生系内(以下発生系内という)の空気をキャリアガス( $\text{N}_2$ )で完全に置換する。

スターを回転させ切換コックをBY-PASSとしたのち、水素化ひ素発生ビンの外部からマグネットを用いてあらかじめ錠剤用台座にセットした亜鉛錠剤を落下させる。

約1分後、発生した水素の圧力が0.5kg/cm<sup>2</sup>になったとき切換コックを再びSWEEPとして生成したひ化水素および水素をキャリアガスによって原子吸光装置へ導入する。測定は $\text{D}_2$ によるバックグラウンド同時補正法(以下 $\text{D}_2$ 補正法という)により行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 As測定時に観察されるブランクピークの変化

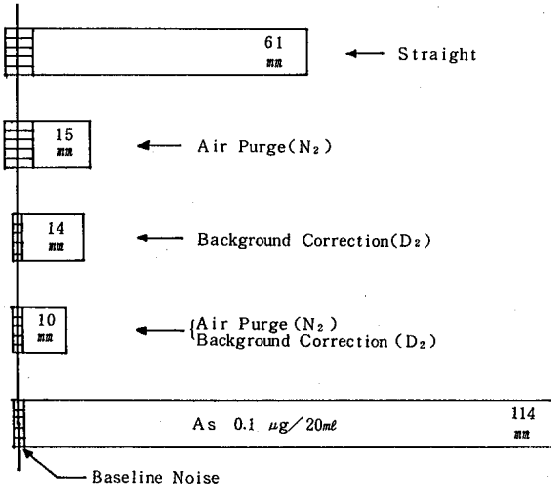


図3 As測定時に観察されるBlank Peakの変化 ( $\text{H}_2\text{-N}_2$  Flame)

$\text{H}_2$  0.8kg/cm<sup>2</sup>,  $\text{N}_2$  1.6kg/cm<sup>2</sup>  
Carrier Gas ( $\text{N}_2$ ) 5 l/min  
Zn Tablet 0.74g (M社製)

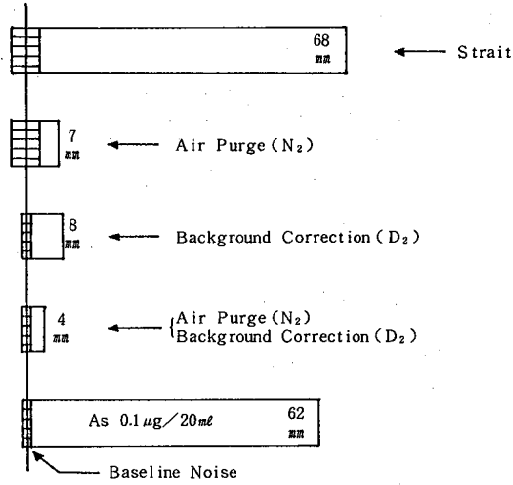


図4  $\text{NaBH}_4$ を用いた場合に観察されるBlank Peakの変化 ( $\text{H}_2\text{-N}_2$  Flame)

$\text{H}_2$  0.8kg/cm<sup>2</sup>,  $\text{N}_2$  1.6kg/cm<sup>2</sup>  
Carrier Gas ( $\text{N}_2$ ) 5 l/min  
 $\text{NaBH}_4$  0.08g, 20%KI 2ml

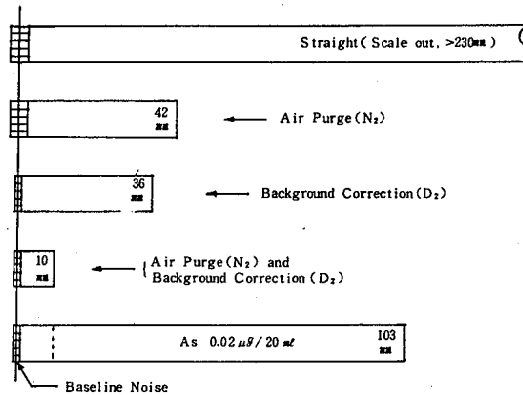


図5 As測定時に観察されるBlank Peakの変化 (加熱石英管法)

加熱温度 940℃ Carrier Gas 2 l/min  
Zn Tablet 0.82g (K社製)

図3に水素-窒素フレームを用いた場合(以下フレーム法という)のブランクピークの変化を示す。ASD-IAのマニュアルに従って操作すると61mmのブランクピークが出るが、あらかじめ発生系内の空気を窒素によって置換してから測定すると15mmに減少した。

また、窒素による置換を行わず、測定時に $\text{D}_2$ 補正を行うと14mmのブランクピークが得られた。

さらに、2. 3の操作に従って窒素による置換と $\text{D}_2$ 補正を併用すると10mmに減少する。このとき、As 0.1 μg/20ml標準液のピーク114mmであり、そのうち10mmがブランクピークに相当する。

図4に還元剤としてテトラヒドロホウ酸ナトリウムを

用いた場合を示す。すなわち、ブランクピークの変化は亜鉛を用いた場合と同様の傾向を示し、窒素による置換とD<sub>2</sub>補正を併用したときのブランクピークは測定感度を考慮すると、亜鉛を用いた場合とほぼ同じ値となった。

このように、フレーム法では発生系内の空気を窒素で置換したり、あるいはD<sub>2</sub>補正を行うことによってブランク値が大幅に低下することから、これまで亜鉛等の試薬中に含まれるひ素にもとづく試薬ブランクと考えられていたものの大部分は空気によるバックグラウンド成分であることが確認された。このことはテトラヒドロホウ酸ナトリウムを用いても、発生系内の空気に対する対策を講じなければ亜鉛を用いた場合と同様に高いブランクピークを与えることから理解される。

塚本ら<sup>5)</sup>はこの理由として、発生系内に存在する空気(酸素)が急にフレームへ送られる結果、一時的に燃焼条件が変化しフレーム自体の吸収が増加するためであるとしている。筆者らは還元剤を添加しないで系内に存在する空気だけをフレームに送ってその吸収の変化を観察したが、バックグラウンド成分として除去されるピーク高に近似した吸収ピークの発生が認められた。

ところが、フレームを使用しない加熱石英管による原子化(以下加熱石英管法という)によっても、フレーム法による場合と同様の現象が観察されるので(図5)、塚本ら<sup>5)</sup>のフレーム法による実験結果にもとづく説明だけでは必ずしも十分とはいえない。

従って筆者らは、石英管法で観察されるバックグラウンド成分はひ素の分析線である193.7nmにおける石英管内での窒素と水素の透過率のちがいによるものではなからうかと考えている。

また、図3~5のいずれの場合にもD<sub>2</sub>補正によってベースラインのノイズが減少することが観察される。この理由は、フレーム法においては燃焼にともなうフレーム自体の透過率の変動を、加熱石英管法においては窒素や水素による透過率の変動を、いずれもバックグラウンド成分として補正することによると考えている。

### 3.2 亜鉛中のひ素含量

図3において、窒素による置換とD<sub>2</sub>補正を併用しバックグラウンド成分を除去したのち、なお残存するピークが通常真の試薬等によるブランクと考えられるので、このピークをすべて亜鉛に含まれているひ素によるものとみなして図6の検量線により定量したところ、亜鉛1錠0.82g当たり0.009 μg すなわち0.011 μg/Zn, gのひ素が含まれていることになる。

図4において、同様の仮定のもとにテトラヒドロホウ酸ナトリウム中のひ素量を求めたところ0.11 μg/NaBH<sub>4</sub> gとなり異常に高かった。

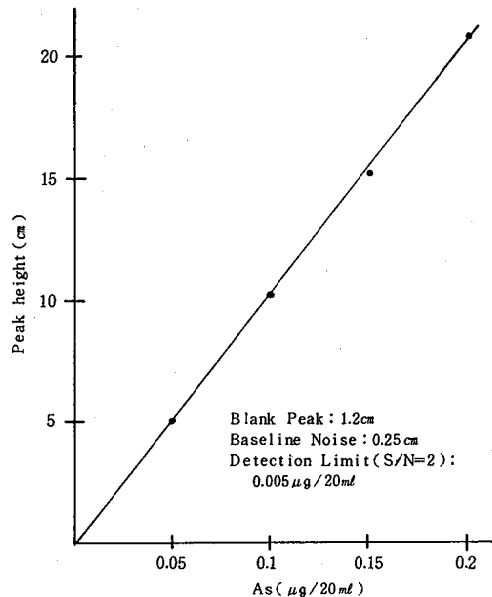


図6 H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> Flameにおける検量線

H<sub>2</sub> 0.8kg/cm<sup>2</sup>, N<sub>2</sub> 1.6kg/cm<sup>2</sup>  
Carrier Gas (N<sub>2</sub>) 5 l/min  
Zn Tablet 0.74g (M社製)

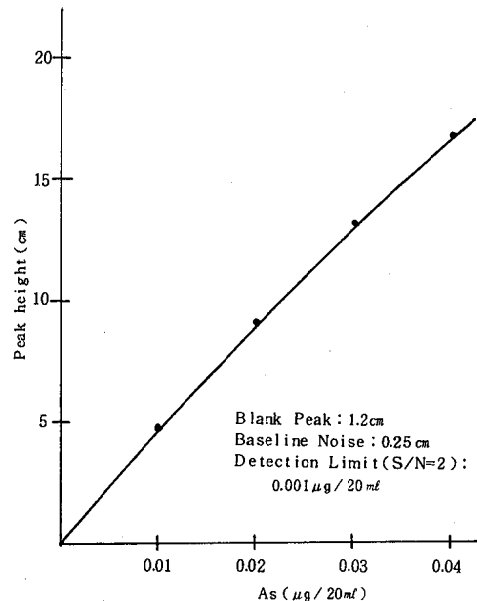


図7 加熱石英管法における検量線

加熱温度 940℃ Carrier Gas 2l/min  
Zn Tablet 0.82g (K社製)

しかも、フレーム法に比べて約5倍の感度が得られる加熱石英管法による場合のブランクピークは、感度に応じて高くならない(図5)。

これらの結果から、フレーム法においては発生系内の空気に対する対策を講じても完全にバックグラウンドを補



正することができず、従って残存するピークのすべてが試薬等によるブランクとは云えないことになる。

しかし、加熱石英管法を適用し、窒素による置換と $D_2$ 補正を併用することによって高感度でブランクピークの極めて低い結果が得られるので(図5)、とりあえずこの方法によって前述と同様の仮定のもとに、異なる銘柄の亜鉛中にあるみかけのひ素を図7の測定条件によって定量した(表1)。

その結果、3種の銘柄中のひ素含量には約10倍のひらきがあることがわかったが、銘柄を選べば検出限界 $0.001 \mu\text{g}/20\text{ml}$  ( $0.05 \mu\text{g}/\ell$ )程度までの測定には還元剤として亜鉛を使用できることがわかった。

表1 亜鉛錠剤の重量偏差とひ素含量

亜鉛末のメーカー	亜鉛錠剤の重量偏差 <sup>1)</sup> (n=5)	Blank Peakの高さ <sup>2)</sup> (cm)	ひ素含量 <sup>3)</sup> ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )
K社	$\bar{x} = 0.82 \text{ g}$ CV% = 1.0	1.2	0.0030
M社	$\bar{x} = 0.74 \text{ g}$ CV% = 3.5	3.6	0.0068
J社	$\bar{x} = 0.74 \text{ g}$ CV% = 4.7	11.8	0.0280

- 1) K社, M社製には錠剤成型時, バインダーとして可溶性でんぷんを1%添加した。
- 2) 図7の測定条件におけるもの。
- 3) ひ素のBlank値がすべて亜鉛錠剤からのものと仮定して計算した。

なお, K社の亜鉛の最大含有量は $0.05 \mu\text{g}/\text{g}$ , M社の亜鉛については同様に $1 \mu\text{g}/\text{g}$ の表示があるので, 筆者らの測定したみかけ上のひ素含量はこれらの規格を大幅に下廻っていることになる。

#### 4. 結 論

水素化ひ素発生-原子吸光法によるひ素の測定では, 系内の空気を窒素で置換し,  $D_2$ 補正を併用することによって, 系内の空気等にもとづくバックグラウンド成分を除去し, ブランク値とベースラインノイズの低い安定した高感度測定が容易に実施できることがわかった。

なお, 本研究は第23回日本薬学会東北支部大会衛生化学部会で発表した。

#### 参 考 文 献

- 1) JIS KO102-1981, 規格 61.2
- 2) 千葉規 他: 昭和49年度宮城衛研年報, 117 (1974)
- 3) 山本勇麓, 熊丸尚宏, 江戸哲夫, 竹本淳司: 分析化学, 25, 770 (1976)
- 4) 池田憲広, 市村国俊, 阪口重男, 板野龍光: 奈良衛研年報, 12, 61 (1977)
- 5) 塚本浩康, 服部道明: 水道協会雑誌, 540, 44 (1979)

## 20 水素化ひ素 - 原子吸光法による環境標準試料リョウブおよびクロレラ中のひ素の測定

菅原 隆一 千葉 規  
湯田 和郎

### 1. はじめに

標準試料は測定データを自己管理する場合の最も基本的な素材であるが、近年わが国においても環境化学分析のための標準試料があいついで調製され容易に入手できるようになってきた。

そこで筆者らは、既報<sup>1)</sup>の基礎的検討結果にもとづきまずひ素の保証値が示されているNIES No.1 リョウブについて測定し、続いてひ素についての保証値あるいは参考値が示されていないNIES No.3 クロレラについて測定しその数値を得たので報告する。

### 2. 実験

#### 2.1 装置

原子吸光装置、光源、水素化ひ素発生装置および亜鉛錠剤の投入装置はすべて既報<sup>1)</sup>と同様のものを使用し、水素-窒素フレームによって測定した。

#### 2.2 試薬

ひ素標準液、塩酸、希釈用混酸溶液、2%ヨウ化カリウム溶液および20%塩化第一スズ溶液はすべて既報<sup>1)</sup>と同様のものを使用した。なお、亜鉛錠剤はメルク製GR亜鉛末を使用し既報<sup>1)</sup>と同様の方法によって成型した。

#### 2.3 操作

##### a) 試料の前処理法

試料(リョウブおよびクロレラ)約1g

(分解ビン) **注1**

↓ HNO<sub>3</sub> 10ml

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4ml

ホットプレート

(時計皿, 140℃, 5時間)

↓ HNO<sub>3</sub> 5ml

ホットプレート

(時計皿, 140℃, 1時間)

↓ HClO<sub>4</sub> 2ml

ホットプレート

(時計皿, 200℃)

↓  
白煙発生後しばらくして、時計皿を除き  
液量約3~4mlまで濃縮

↓  
水を加えて100ml定容  
(試験溶液)

##### b) 試験溶液の測定

試験溶液を分取

リョウブ5ml, クロレラ20ml  
(ひ化水素発生ビン)

↓  
希釈用混酸で20mlとする

20% KI 2ml

20% SnCl<sub>2</sub> 1ml

↓  
15分以上放置

↓  
ひ化水素発生装置にセットして密封し系  
内の空気をN<sub>2</sub>で置換 **注2**

↓  
密封状態に保ったまま、亜鉛錠剤をマグ  
ネットを利用して落下させる **注2**

↓  
発生した水素が0.5kg/cm<sup>2</sup>となったとき、  
D<sub>2</sub>同時補正法により、入=193.7nm  
で測定(H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> Flame)

図1 試料の前処理と測定操作

**注1** 200mlナス型フラスコの底部を直径約3.2cmの平面とし、上部に流し口をつけたもの。

**注2** 既報<sup>1)</sup>を参照

試料の前処理法および測定を図1に示す。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 試料の前処理

一般に分解に用いる硝酸や過塩素酸の使用量は試薬ブランクを考慮すると可能な限り少量であることが望ましく、しかも特にひ素の測定では硝酸を完全に除去する必要がある。<sup>2)</sup>

また、ひ素測定のための分解では乾固によるひ素の揮散を防ぐために硫酸を加えることが広く行われているが通常のピーカまたはコニカルピーカは底面積が広く中央部がやや隆起していることが多いため、少量の硫酸の使用では底面の一部が分解操作中に乾固することがある。その対策として比較的少量の硫酸を使用すると、定容後の測定溶液の酸濃度が高くなり水素化ひ素発生操作時に問題となりやすい。<sup>3)</sup>

これらの問題を解決するため、筆者らは底面積と開口部が小さくしかも取扱いの容易なものとしてナス型フラスコを改造して分解容器に用いた(図1の注1)。

この分解容器によれば、比較的長時間を要する欠点は

あるが少量の酸で完全な分解が可能であった。

3.2 測定

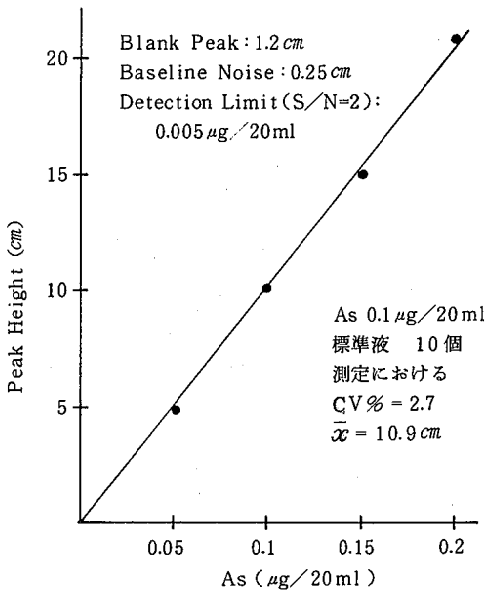


図2 検量線と精度

Carrier Gas 5ℓ/min  
H<sub>2</sub> 0.8kg/cm<sup>2</sup>, N<sub>2</sub> 1.6kg/cm<sup>2</sup>

既報<sup>1)</sup>のとおり筆者らの装置をマニュアル通り操作すると、バックグラウンド成分がブランクピークとして6cm以上にもなるため、水素化ひ素発生系内を窒素で置換したのち亜鉛を投入し、さらに測定時に重水素ランプによるバックグラウンド補正を行った。この時の検量線、S/N = 2としたときの定量限界、ブランクピーク高ならびにこの条件における測定精度を図2に示す。

3.3 リョウブおよびクロレラの測定結果

表1 環境標準試料NIES No.1  
リョウブのひ素測定結果

試料	乾重量 (g)	測定結果 (μg/g)	平均値 (μg/g)
A	0.903	2.42 2.11	2.25 (保証値) 2.3 ± 0.3
B	0.911	2.11 2.34	
水分 9.70%			

表2 環境標準試料NIES No.3  
クロレラ中のひ素含量

試料	乾重量 (g)	ひ素添加量 (μg)	測定結果 (μg/g)	平均値 (μg/g)
A	0.998	-	0.342 0.342	0.339 (保証値, 参考値ともなし)
B	0.999	-	0.331 0.342	
C	1.000	0.300	0.660 0.570	0.609
D	0.999	0.300	0.592 0.613	

水分 5.20%, 回収率 95.3%

図1の操作により測定した結果を表1~2に示す。リョウブ中のひ素濃度は比較的高く試験溶液5mlの採取で検量線のほぼ中央で定量でき、保証値と一致した結果が得られたが、クロレラ中のひ素濃度はリョウブに比べて約1/4であったため試験溶液20mlを採取した。

また、試料の分解時に試料濃度とほぼ同程度となるようにひ素を添加したときの平均回収率は95%であった。

以上の結果から、筆者らはクロレラ中のひ素の濃度を0.339μg/gと定量した。

4. 結論

リョウブ中のひ素を水素化ひ素発生-原子吸光法によって測定し保証値と一致した結果を得た。同様の方法によりクロレラ中のひ素濃度を測定し、0.339μg/gの値を得たので提案する。

なお、本研究の一部は第23回日本薬学会東北支部大会衛生化学部会(仙台, 1984)で発表した。

参考文献

- 1) 千葉規, 菅原隆一, 湯田和郎: 宮城県保健環境センター年報, 2, 125 (1984)
- 2) 環境庁企画調整局研究調整課: 昭和58年度環境測定分析統一精度管理調査に関する中間報告, 94, (1984)
- 3) 同上, 昭和55年度, 43, (1981)

## 21 水酸化ジルコニウム共沈—フレイム原子吸光法 による蒸留水および海水の添加回収実験

菅原 隆一 千葉 規 湯田 和郎

### 1. はじめに

水酸化ジルコニウム共沈法の海水への適応を目的として、蒸留水と海水でPb, Cu, Mn, Alの添加回収実験を行ったところ良好な結果が得られたので報告する。

### 2. 実 験

#### 2.1 試 薬

標準液：和光純薬製，原子吸光用標準液（1,000mg/ℓ）4種を0.1N塩酸で希釈し，混合標準液とした。

ジルコニウム溶液：和光純薬製特級オキシ塩化ジルコニウム（ $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ）3.53gを水に溶かして100mlとした。（Zr 10mg/ℓ）

水酸化ナトリウム溶液（4N, 0.4N）：和光純薬製特級水酸化ナトリウムを水に溶かして調整した。

塩酸：和光純薬製有害金属測定用を使用した。

#### 2.2 装 置

原子吸光装置：日立製170-50A型。

光源：日立製HLA-3型ホローカソードランプおよび同社製HLA3型重水素ランプ。

pHメーター：東亜電波製HM-5BS型。

#### 2.3 実験方法

##### 2.3.1 試料の前処理

海水は女川町桐ヶ崎沖水面下50cmで採水し，実験室へ搬入後，塩酸でpH1に調整した。

なお，この海水のpHは8.2，塩素イオンは17.800mg/ℓであった。

##### 2.3.2 共沈操作

蒸留水および海水に混合標準液を添加し，図1の方法で共沈・分離した。

試料（蒸留水および海水）500ml ビーカー  
 ↓  
 HClでpH1  
 ↓  
 4種混合標準液  
 ↓  
 { Pb 100μg (測定時2mg/ℓに相当する)  
   Cu 10μg ( " 0.2 " )  
   Mn 10μg ( " 0.2 " )  
   Al 100μg ( " 2 " )  
 ↓  
 Zr溶液 (10mg/ℓ) 2ml  
 ↓  
 pH 9~10 (4N, 0.4N-NaOH), 3時間静置  
 ↓  
 ろ過 (No.5A)  
 ↓  
 蒸留水で洗浄  
 ↓  
 熱2N-HCl 25mlで沈殿溶解  
 ↓  
 3紙で水で洗浄し，50ml定容とする。

図1 蒸留水および海水の共沈操作

同様に混合標準液を加えない蒸留水および海水について操作し，共沈ブランクとした。

### 3. 結果と考察

蒸留水の実験結果を表1に，海水の実験結果を表2に示す。いずれの回収率もほぼ100%の良好な値が得られた。

ブランク値は， $D_2$ 補正なしで両方の共沈ブランクからCuとMnが0.006~0.007mg/ℓ，Pbが0.06mg/ℓ定量されたが， $D_2$ 補正では検出しなかった。

Alは $D_2$ 補正しても，両方の共沈ブランクから0.2mg/ℓ検出したが，フレイムレス原子吸光度法（パーキンエルマー製HGA-2100型—日立製170-50A）で確認したところ約0.15mg/ℓが検出され，これは試薬または操作上の汚染と考えられた。

表1 蒸留水の添加回収実験結果

(%)

金 属	Pb	Cu	Mn	Al
測 定 条 件	蒸留水500ml にPb 100μg 添加	蒸留水500ml にCu 10μg 添加	蒸留水500ml にMn 10μg 添加	蒸留水500ml にAl 100μg 添加
試 料 1	100.0	100.0	100.0	101.4
" 2	100.7	98.4	100.0	101.4
" 3	100.7	100.0	100.0	97.3
" 4	98.5	100.0	98.0	96.9
̄	100.0	99.6	99.5	99.3

表2 海水の添加回収実験結果

(%)

金 属	Pb	Cu	Mn	Al
測 定 条 件	海水 500ml にPb 100μg 添加	海水 500ml にCu 10μg 添加	海水 500ml にMn 10μg 添加	海水 500ml にAl 100μg 添加
試 料 1	96.1	95.1	98.8	97.5
" 2	102.6	101.2	101.2	102.4
" 3	102.6	101.2	107.1	100.0
" 4	100.0	100.0	103.5	100.0
̄	99.7	99.4	102.7	100.0

このように，海水で本法が良好な回収率が得られたことは，さらに海水中の微量金属測定への適応も示唆されるが，この点に関しては実際の海水でのこれらの金属の存在量はごく微量であり，共沈の濃縮率を高める方法やフレイムレス原子吸光法の適用等の検討が必要と思われる。

#### 4. ま と め

蒸留水および海水に Pb, Cu, Mn, Al を添加し、水酸化ジルコニウム共沈後、フレイム原子吸光法で測定したところ良好な結果が得られた。

なお、本実験は日本薬学会衛生化学調査委員会ワーキング・グループ「水酸化ジルコニウム共沈法による有害

元素分析法」の研究の一環として実施したものであることを付記する。

#### 参 考 文 献

- 1) 佐藤彰著 高温炉原子吸光分析の実際, 講談社サイエンティフィック (1981)
- 2) 小山忠四郎著 湖水・海水の分析, 講談社サイエンティフィック (1972)

## 22 水酸化ジルコニウム共沈-フレイム原子吸光法による環境標準試料リョウブおよびクロレラ中の各種重金属の測定 (第一報)

菅原 隆一 千葉 規 湯田 和郎

### 1. はじめに

ジルコニウムを水酸化物として沈澱させ、これに共沈する各種重金属等を分離して測定する方法は吉村<sup>1)</sup>がポラログラフによる測定に適用し、続いて佐藤<sup>2)</sup>らがフレイムレス原子吸光による測定に適用した。本法は有機溶媒やキレート試薬を使用することなく、簡便な操作によって多種類の重金属等を分離・濃縮できるとされている。

筆者らは本法について若干の基礎的諸条件を検討したのち、これを環境標準試料 NIEC No. 1 リョウブおよび同 No. 3 クロレラに適用しフレイム原子吸光法によって8種の重金属の測定を試みたところ、保証値と一致した結果が得られたので報告する。

### 2. 実験

#### 2.1 装置

原子吸光装置：日立製 170-50 A 型。

光型：日立製 HLA-3 型もしくは同 4 型の単元素ホローカソードランプ 8 種および同社製 HLA-3 型重元素ランプ。

pH メーター：東亜電波製 HM-5 B S 型

#### 2.2 試薬

標準液：原子吸光用標準液 8 種 (1000 mg/l, 和光純薬製) を適宜 1 N 塩酸で希釈し、8 種の重金属を含む混合標準液とした。

ジルコニウム溶液 (Zr 10 mg/l)：オキシ塩化ジルコニウム (ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O, JIS 特級, 和光純薬製) 3.53 g を水に溶かして 100 ml とした。

水酸化ナトリウム溶液 (4 N, 0.4 N)：NaOH (JIS 特級, 和光純薬製) 80 g を水に溶かして 500 ml として 4 N 溶液を調製し、さらにこれを水で 10 倍に希釈した。

アンモニア水および塩酸：有害金属測定用 (和光純薬製)

#### 2.3 実験方法

図 1 の方法によって試料を湿式分解し、図 2 の操作によって試料を湿式分解し、図 2 の操作によって共沈・分離したのち、170-50 A 型原子吸光装置のマニュアルに従って測定した。なお、共沈操作は簡易・迅速性の点から特に記す場合以外はすべて 50 ml 遠心管内で行い、あら

かじめ確認した 25 ml 標線に合わせて定容とした。したがって ± 約 0.8 ml (± 約 3%) 程度の容量誤差を含むものである。

試料 (リョウブおよびクロレラ) 約 1 g  
(コニカルビーカ)  
↓ HNO<sub>3</sub> 10 ml  
ホットプレート  
(時計皿, 140 °C, 3 時間)  
↓ HNO<sub>3</sub> 5 ml  
ホットプレート  
(時計皿, 140 °C, 1 時間)  
↓ HClO<sub>4</sub> 2 ml  
ホットプレート  
(時計皿, 200 °C, 30 分)  
↓  
0.1 N HCl を加えて  
100 ml 定器  
(試験溶液)

図 1 試料の湿式分解法

試験溶液 25 ml を分取  
(50 ml 共沈遠心管)  
↓ Zr 溶液 1 ml (Zr 10 mg)  
NaOH 溶液  
pH 10 (pH メーター)  
↓  
遠心分離 (4,000 rpm, 10 分)  
↓  
上澄液を傾斜によりすてる  
↓ HCl 2 ml  
沈澱溶解  
↓ 水  
25 ml 定容  
↓  
原子吸光直接噴霧法 (D<sub>2</sub> 同時補正) によって測定

図 2 水酸化ジルコニウム共沈-測定操作

### 3. 結果と考察

#### 3.1 共沈条件

8 種の重金属について、pH 調整用として用いる試薬ならびに共沈時の pH の相違によって回収率が変化する状態を図 3 に示す。

水酸化ナトリウム溶液による場合は Mn 以外の 7 種については pH 10 でほぼ 95% 以上の回収率を示した。一方アンモニア水による場合は Ni 以外の 7 種については、

pH 9で93%以上の回収率を示したが、pHの上昇とともに回収率の低下が著しく、一般に水酸化ナトリウム溶液による場合の方が回収率は良好であり至適pH範囲も広い。このような結果は高橋ら<sup>3)</sup>による精製水および海水を用いた詳細な回収実験結果とはほぼ同様であった。

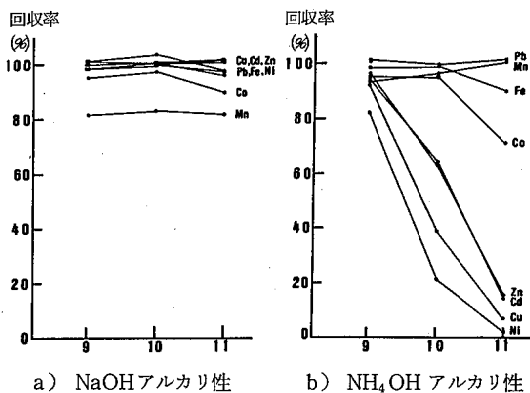


図3 共沈時のpHと回収率

各0.2 mg/lを含む混合標準液を使用。  
 対照として、Zr 10 mg/25 mlおよびNa 230 mg/lを含む同じ濃度の混合標準液を使用。

水酸化ナトリウム溶液による場合のMnでは他の7種に比べて回収率が悪く約80%であったが実験条件によって変動する傾向が認められる。たとえば表2においては91%であり、表3では100%、表4では96%であった。そのため現在Mnの回収率向上と安定化のための条件設定を検討中である。

また、8種の金属の共沈における至適pH範囲を広げ回収率を向上させる目的でジルコニウム溶液の添加量を2倍(Zr 20 mg)として検討したが回収率はほとんど変化しなかった。

3.2 沈澱の分離方法

共沈操作によって生成する水酸化ジルコニウムの沈澱を分離する方法として一般にろ過または遠心による方法が考えられる。そこでこれら二つの方法について共沈する成分の回収と精度に差があるかどうかを検討した(表1)。その結果これらの沈澱分離法における回収率と精度に有意の差はなく、いずれの方法によっても満足すべき結果が得られた。

しかし、分離を主な目的とし濃縮をそれほど期待する必要のない場合には遠心分離法が簡易・迅速性の点で優れており、特にリョウブヤクロレラのように水質とは異なって試料採取量が限定される場合には有利である。

表1 沈澱分離方法の相違による回収率と精度

		n = 10	
分離方法		平均回収率 (%)	CV (%)
Mn	遠心	91	1.4
	ろ過	90	1.2
Zn	遠心	100	0.9
	ろ過	99	3.8
Fe	遠心	98	2.2
	ろ過	98	2.4
Co	遠心	100	0.9
	ろ過	99	1.0
Cu	遠心	100	0.8
	ろ過	100	0.7
Ni	遠心	100	0.7
	ろ過	97	2.0
Cd	遠心	100	0.4
	ろ過	99	0.6
Pb	遠心	101	2.0
	ろ過	100	1.5

実験方法：各0.2 mlの混合標準液50 mlを用いZr 10 mg/50 ml、NaOHでpH 10として共沈後50 ml定容。(メスフラスコ使用)ろ過には5 Aろ紙を用いた。測定時、対照としてZr 10 mg/50 mlを含む共沈しない混合標準液を使用。

3.3 沈澱の洗浄

分離した沈澱はコロイド状であるため比較的多量の強アルカリ性を示す水分を含んでおり、特に水酸化ナトリウム溶液を用いた場合には定容後の測定溶液中にNaが混入する。pH1前後を示す試験溶液中のNa濃度は実測により約230 mg/lであった。

強アルカリ性を示す沈澱を溶解して測定溶液とする場合にはできるだけ少量

の酸を用い、また混入するNa濃度を低くすることが望ま

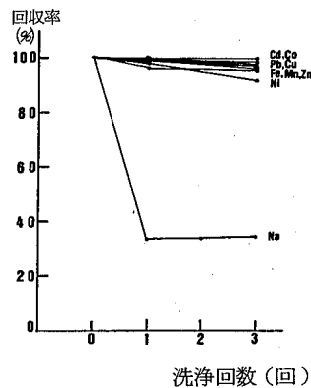


図4 洗浄によるNaの除去効果と共沈物質の損失

洗浄方法：上澄液を傾斜してすてたのち、水を満し直ちに傾斜している。以下この操作をくり返す。

しく、このためには沈澱の洗浄が効果的である。

そこで沈澱を水で洗浄した場合のNa濃度の変化と共沈した成分の損失状況について検討した(図4)。その結果、測定溶液中のNa濃度は1回の洗浄によって約65%低下して80mg/l程度となるが、以後洗浄をくり返しても変化しなかった。このことはコロイド状沈澱物の内部まで洗浄水が侵入しにくいことによると考えられる。また、一回の洗浄では共沈した成分の損失は無視できる。

### 3.4 バックグラウンド成分

表2 ブランク値とバックグラウンド成分

金属の種類と濃度 (mg/l)	洗浄回数	標準液のピーク (cm)	標準液ピークに占めるBlankピークの割合(%)バックグラウンド成分(%)		
			D <sub>2</sub> 補正なし(A)	D <sub>2</sub> 補正あり(B)	A-B
Pb 0.4	0	10.2	11	0	11
	1	10.1	12	0	12
	3	9.9	11	0	11
Co 0.2	0	10.0	7	0	7
	1	10.1	7	0	7
	3	10.0	7	0	7
Ni 0.2	0	10.4	18	11	7
	1	10.2	16	8	8
	3	9.2	15	8	7
Fe 0.2	0	10.2	20	13	7
	1	10.1	17	12	5
	3	9.6	17	12	5

Zn, Cd, Mn, Cu ではBlankピークは見えない。  
実験方法：混合標準液およびBlank試料を図2の操作により測定。

図2の共沈操作によれば測定溶液中のZr濃度は約400mg/lとなる。また、沈澱の洗浄を行わないとすれば3.3の結果からさらにNa 230 mg/lが測定溶液に共存する。そこでこのようにZrやNaが比較的高濃度に共存するときの微量成分の測定における種々の問題点の中から特にバックグラウンド成分について検討した(表2)。

その結果、Pd 0.4 mg/l, その他7種の重金属はそれぞれ0.2 mg/lを含む標準液のピーク高をほぼ10cmとなるように測定感度を設定したとき、Zn, Cd, Mn, Cuの測定ではブラン値およびバックグラウンド成分のいずれもが検出されなかったが、Pb, Co, Ni, Feの測定ではそれぞれの標準液のピーク高に対して7~12%のバックグラウンド成分が検出された。また、Ni, Feではこのほか標準液のピーク高に対して8~13%のブラン値(B)が検出された。

そこで、バックグラウンド成分が検出された4種の重金属の測定において、これがZrによるものかNaによるものかを検討するため、Na 230 mg/l または Zr 400 mg/l を

含むIN塩素溶液をそれぞれ調製して測定した。その結果、大部分がZrによるバックグラウンド成分であることが確認された。このことは洗浄回数の増加によってもほとんどバックグラウンド成分の占める割合が減少しないことから理解される。なお、この実験においてD<sub>2</sub>補正による測定ではこれら4種の重金属のいずれからもピークが検出されなかったため、表2で認められたNi, Feのブラン値は器具あるいは実験操作過程における汚染と考えられる。

しかし、この程度のバックグラウンド成分であれば、実際の測定では標準液を試験溶液と同様に共沈操作を行いバックグラウンド成分を試薬ブランクと同様に取扱って差引くことによって、バックグラウンド補正による測定を行なわなくとも正の誤差を生ずることはない。

ただし、試験溶液にZrによるもの以外のバックグラウンド成分が見られる場合にこのような定量法を採用すれば正の誤差を与える可能性がある。

### 3.5 共沈時のリンの影響

Zrはリン酸イオンと容易に結合し、Zr-P化合物の不溶性沈澱を生ずることが知られている。環境標準試料No.3クロレラにはリン(P)として1.7 w/w%の参考値が示されている。図1の分解法によれば試験溶液中にはPとして約170 mg/lが含まれることになるため、共沈時における影響について検討した。(図5)

その結果、200mg/lまでは無視できることがわかった。なお、100mg/l以上の共存では酸性状態でもZr-P化合物によると思われる白色沈澱が生じ、共沈後に水酸化ジルコニウムの沈澱を溶解させた後でもこの沈澱は溶解しないため、よく振りまぜて測定した。

### 3.6 リョウブおよびクロレラ中の各種重金属の測定結果

図1および図2の操作によってリョウブ中の8種の重金属とクロレラ中のFe, Mn, Znについて、直接測定ならびにジルコニウム共沈法によって測定した結果を表3および表4に示す。得られた値はいずれの方法によっても保証値の範囲内であった。

しかし、今回測定した各種重金属はフレイム法による測定が可能な比較的高濃度のものであるため、必ずしも

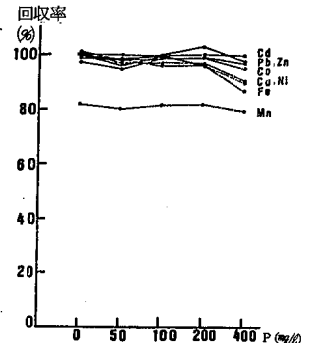


図5 共沈時のPの影響

P: KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> から調製  
実験方法：各0.2 mg/l 混合標準およびBlankを図2の操作によって測定。対照としてPを含まず、Zr 10mg/25mlを含む混合標準液(共沈なし)を使用。



分離や濃縮を必要としないものである。このことは試験溶液の直接測定結果も共沈測定の結果と同様に保証値の範囲内であることから理解できる。

また、今回測定対象外としたクロレラ中のCd, Pd等は極めて低濃度であり、一般的には何らかの分離・濃縮操作を必要とするが、シリコニウム共沈-フレイム原子吸光法を適用して必要な定量限界を得る目的で3~5g以上の試料を分解し、共沈後10~20ml定容として濃縮を高めて測定することは種々の点で問題が多い。

そのため、クロレラ中のこれら微量重金属の測定にはより高感度なフレイムレス原子吸光法の適用を検討する必要があるように思われる。

表3 リョウブの測定結果

(単位:  $\mu\text{g/g}$ )

保証値	測定結果 (注)		
	共沈なし(A)	共沈あり(B)	(B)/(A) $\times 100$ (%)
Mn 2030 $\pm$ 170	2130	2140	100
Zn 340 $\pm$ 20	340	338	99
Fe 205 $\pm$ 17	221	218	99
Co 23 $\pm$ 3	22	21	95
Cu 12 $\pm$ 1	13	13	100
Ni 8.7 $\pm$ 0.6	8.9	8.5	96
Cd 6.7 $\pm$ 0.5	6.6	6.8	103
Pb 5.5 $\pm$ 0.8	5.5	5.7	104

(注) (A)は2種類の試験溶液について測定した結果の平均値を示す。

(B)は2種類の試験溶液についてそれぞれ2個ずつ平行して共沈した計4種の測定結果の平均値を示す。

表4 クロレラの測定結果

(単位:  $\mu\text{g/g}$ )

保証値	測定結果 (注)		
	共沈なし(A)	共沈あり(B)	(B)/(A) $\times 100$ (%)
Fe 1850 $\pm$ 100	1930	1950	101
Mn 69 $\pm$ 5	71	68	96
Zn 20.5 $\pm$ 1.0	21.2	20.2	95

(注) 表3の注に同じ。

#### 4. まとめ

シリコニウム共沈-フレイム原子吸光法によって、リョウブおよびクロレラ中の8種の重金属を測定したところ、簡便・迅速な操作によって保証値と一致した結果を得た。

pH調整は水酸化ナトリウムによりpH10が最適で、今回の試料では遠心分離法が有利である。シリコニウムによるバックグラウンド成分が認められるが補正可能である。クロレラ中に含まれる多量のリンは結果に影響しない。

なお、本研究の一部は第23回日本薬学会東北支部大会衛生化学部会(仙台, 1984)で発表した。

#### 参考文献

- 1) 吉村担: 分析化学, **22**, 1346 (1973)
- 2) 佐藤彰, 斎藤憲光: 分析化学, **25**, 663 (1976)
- 3) 高橋悟, 高橋正直: 岩手衛研年報, **23**, 39 (1980)

## 23 炭素炉原子吸光法による水道原水および 栓水中のセレンの測定法

### 一 ロジウムの干渉抑制効果 一

菅原 隆一 千葉 規 湯田 和郎

#### 1. はじめに

水道法に基づく「水質基準に関する省令」ではセレンの測定法として、3, 3'-ジアミノベンジジン吸光法 (DAB法) が採用されているが、この方法は、水中セレンを測定するには感度が充分でなく、有害性の高い試薬を使用し、操作も煩雑な欠点がある。

他の測定法としては、2, 3-ジアミノナフタレンけい光法<sup>1)</sup>、ガスクロマトグラフィー法<sup>2)</sup>、還元気化-原子吸光法<sup>3)</sup>、炭素炉原子吸光法<sup>4)</sup>等が知られているが、なかでも炭素炉原子吸光法は、有害試薬を必要とせず、操作も簡便で、比較的高感度測定が可能な方法である。

しかしながら、この方法は、試料の共存物質による干渉を受けやすく、共存物質の多い試料では、分離、濃縮のための前処理が必要であり、炭素炉による直接測定は、困難である。

ところが、多田<sup>5)</sup>らはロジウムが、各種の酸類の共存による負の干渉に、抑制効果があることを報告し、ロジウムを添加した全血中のセレンを直接測定している。筆者らは、この方法を水道原水および栓水中のセレンの測定に適用することを考え、ロジウムを添加したときの、共存イオンに対する干渉抑制効果を検討し、実試料への適応を試みた。

その結果、ロジウムは、酸以外の共存イオンに対しても著しい干渉抑制効果が認められ、感度も無添加に比べて約4倍向上し、検出限界も  $S/N=2$  で、 $0.001\text{mg}/\ell$  と、DAB法の2倍の感度が得られ、水道原水および栓水中のセレンの測定に十分適応できることがわかった。

また、装置として、バックグランド補正方式の異なる2機種 (D<sub>2</sub>補正方式とゼーマン補正方式) を用いて比較したところ、機種の違いによる感度差が見られ、干渉の程度も若干異なることがわかったのであわせて報告する。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 装置

炭素炉原子吸光光度計：a) パーキンエルマー製 HGA-2100型 フレームレスアトマイザーを、日立製 170-50 A型原子吸光装置に装置して使用した。(BG補正には重水素ランプを使用。 b) 日立製 170-70型ゼーマンフレ

ームレス原子吸光装置。(BG補正は、偏光ゼーマン効果を利用している。)

##### 2.2 試薬

セレン(IV)標準液：和光純薬製、原子吸光分析用(1,000  $\text{mg}/\ell$ ) を用時塩酸で希釈して使用した。

セレン(VI)標準液：三津和化学製、83%セレン酸 ( $\text{H}_2\text{-SeO}_4$ ) 試薬を塩酸で希釈して使用した。

硝酸ロジウム溶液：三津和化学製、硝酸ロジウム ( $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ ) 2.81g を蒸留水に溶かし、100 ml とした。

(ロジウムとして  $10\text{mg}/\text{ml}$ )

酸類：和光純薬製、有害金属測定用を使用した。

##### 2.3 実験方法と測定条件

50  $\mu\text{g}/\ell$  セレン(IV)の標準液 (0.1N-HCl 溶液) 10 ml に、マイクロピペットで、硝酸ロジウム溶液を 50  $\mu\ell$  (Rhとして 0.5 mg を含む) 加えて攪拌後、その 10~20  $\mu\ell$  をマイクロピペットを用いてグラファイトチューブに注入し、2つの異なる装置の測定条件を検討した。この方法で得られた最適測定条件を表1に示す。

表1 測定条件

測定条件	装置	HGA-2100型	170-70型
波長 (nm)		196.0	196.0
スリット巾 (nm)		1.1	0.7
ランプ電流 (mA)		15	15
アルゴンガス ( $\text{ml}/\text{min}$ )		20	10 (キャリアーガス)
乾燥温度と時間		100°C-30sec.	20A(100°C)-30sec.
灰化温度と時間		900°C-30sec.	100A(920°C)-30sec.
原子化温度と時間		2,800°C-5sec.	300A(2,700°C)-5sec.
スケール拡大		2:2	1
レスポンス		1	1
試料注入量 ( $\mu\ell$ )		20	10

#### 3. 実験結果と考察

##### 3.1 炭素炉原子吸光光度計の測定条件の検討

###### 3.1.1 乾燥温度と時間

2.3の標準液を用いて検討したところ、パーキンエルマー製 HGA-2100型 フレームレスアトマイザー (以下 HGA-2100型と記す) では、100~150°C で感度は一定であり、日立製 170-70型ゼーマンフレームス原子吸

光光度計（以下170-70型と記す）では20~30 Aで一定であった。

また、両装置とも乾燥時間は、10~120秒で感度に差がなく、この結果から、乾燥温度と時間は、HGA-2100型では100℃30秒に、170-70型は20 A 30秒に設定した。

3.1.2 灰化温度と時間

図1に灰化温度と感度の関係を示す。無添加では、200℃から温度が上昇するにつれて、セレンの揮散によると思われる感度の低下が見られたが、ロジウムを加えると、HGA-2100型では800~900 Aまでピークは一定であった。

灰化時間は、両装置とも10~120秒の範囲で差がなく、この結果から、灰化温度と時間は、HGA-2100型では900℃30秒に、170-70型では100 A 30秒に設定した。

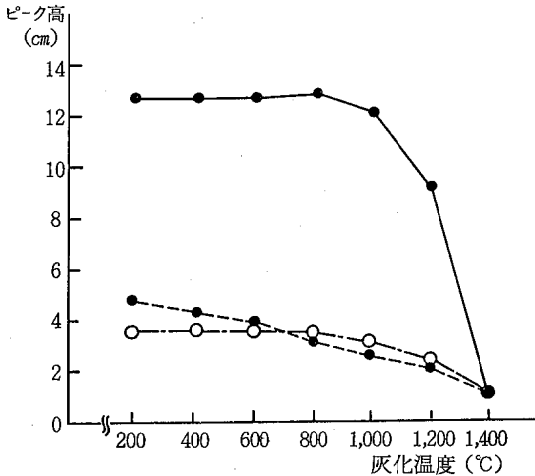


図1 灰化温度と感度の関係

(乾燥: 100℃10秒, 原子化: 2,800℃5秒)

●—● HGA-2100型 Se 0.5 ng+Rh 0.5 μg  
 ●---● HGA-2100型 Se 0.5 ng  
 ○---○ 170-70型 Se 0.5 ng+Rh 0.5 μg

50 μg/l セレン標準液10 mlに10 mg/ml ロジウム溶液を50 μl 加え、その10 μl をチューブに注入した。

3.1.3 原子化温度と時間

原子化温度と感度の関係を図2に示す。HGA-2100型では2,800℃で、また170-70型は300 Aで最高の感度を示した。

原子化時間は、両装置とも2~10秒で差はないが、キューベットの寿命等を考慮し、5秒とした。

3.1.4 アルゴンガス流量

図3に両装置のアルゴンガス流量と感度の関係を示す。両装置とも、アルゴンガスを流さないときの感度が最も良いが、キューベットの劣化を考え、HGA-2100型は20 ml/min, 170-70型は10 ml/min, 設定した。

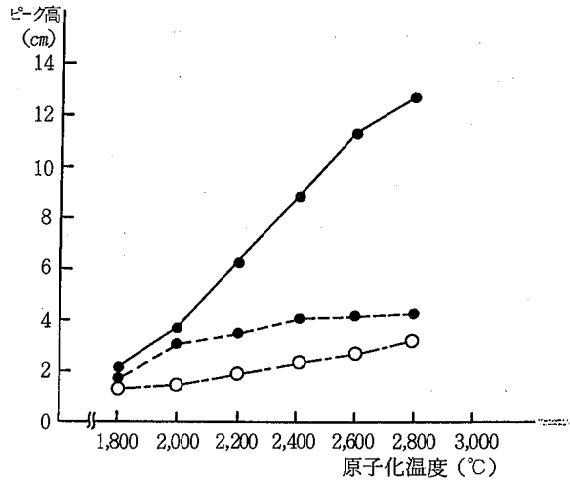


図2 原子化温度と感度の関係

(乾燥: 100℃30秒, 灰化: 900℃30秒)

●—● HGA-2100型 Se 0.5 ng+0.5 μg  
 ●---● HGA-2100型 Se 0.5 ng+  
 ○---○ 170-70型 Se 0.5 ng+0.5 μg

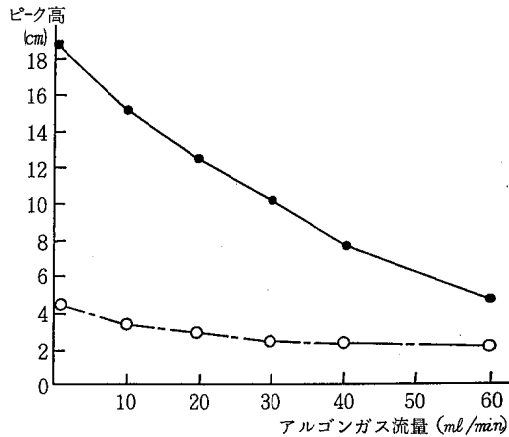


図3 アルゴンガス流量と感度の関係

(乾燥: 100℃30秒, 灰化: 900℃30秒, 原子化: 2,800℃5秒)

●—● HGA-2100型 Se 0.5 ng+Rh 0.5 μg  
 ○---○ 170-70型 Se 0.5 ng+Rh 0.5 μg

3.2 ロジウムの添加量

2.3の標準液に硝酸ロジウム溶液を10~200 μl (ロジウムとして0.1~2.0 μg) 加えて、増感効果を調べた。その結果を図4に示す。

HGA-2100型では、ロジウム0.2 μg以上で、170-70型では、ロジウム0.3 μg以上で感度は一定になったが、ロジウムは高濃度加えても感度の減少は見られず、また試薬ブランクも認められないことから、両装置とも0.5 μgを加えることにした。

3.3 酸の影響

酸として塩酸、硝酸および硫酸の干渉を調べた。結果

を図5に示す。ロジウムを添加した場合、塩酸と硝酸は2規定までは影響が見られないが、硫酸では0.05規定でも負の干渉が見られた。

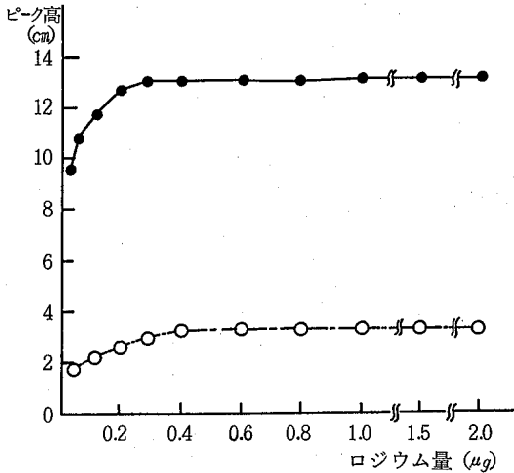


図4 ロジウムの添加量と感度の関係  
(乾燥: 100°C 30秒, 灰化: 900°C 30秒, 原子化: 2,800°C 5秒)

●—● HGA-2100型 Se 0.5ng+Rh  
○---○ 170-70型 Se 0.5ng+Rh

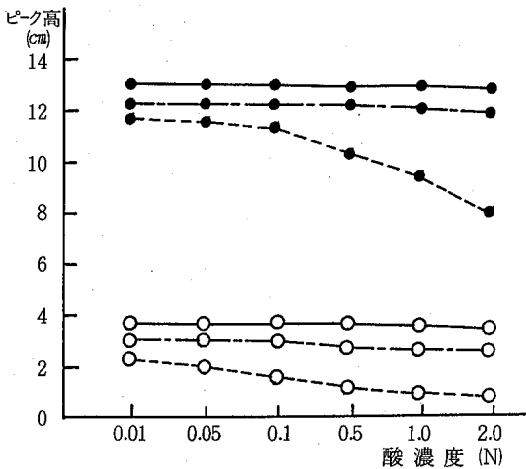


図5 酸の濃度と感度の関係

(乾燥: 100°C 30秒, 灰化: 900°C 30秒, 原子化: 2,800°C 5秒)

●—● HGA-2100型 Se0.5ng+Rh0.5μg in HNO<sub>3</sub>  
●---● HGA-2100型 Se0.5ng+Rh0.5μg in HCl  
●---● HGA-2100型 Se0.5ng+Rh0.5μg in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
○---○ 170-70型 Se0.5ng+Rh0.5μg in HNO<sub>3</sub>  
○---○ 170-70型 Se0.5ng+Rh0.5μg in HCl  
○---○ 170-70型 Se0.5ng+Rh0.5μg in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### 3.4 セレン(IV)とセレン(VI)の感度

Se(IV)とSe(VI)の感度差を比較した。Se(VI)の標準試薬であるセレン酸(H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>)の純度は、83%と

低く、直接Se(IV)とSe(VI)の感度を比較することはできないことから、セレン酸溶液を塩酸で還元し、還元前後の感度を比較した。<sup>2)</sup>

その結果、Se(IV)とSe(VI)に感度差は認められなかった。

### 3.5 検量線とくり返し精度

ロジウムを添加した場合の両装置の検量線を図6に示す。HGA-2100型では0~20μg/lで直線性を示し、検出限界はS/N=2で約1μg/lであった。また、この条件での10μg/lセレン標準液のn=10のくり返し精度は、1.8%であった。

170-70型では0~300μg/lで直線性を示し、検出限界はS/N=2で約20μg/lであった。また、この条件での100μg/lセレン標準液のn=10のくり返し精度は、3.2%であった。

この結果から、セレンの測定に関しては、HGA-2100型は170-70型に比べ約20倍感度が良く、くり返し精度も優れていることがわかった。

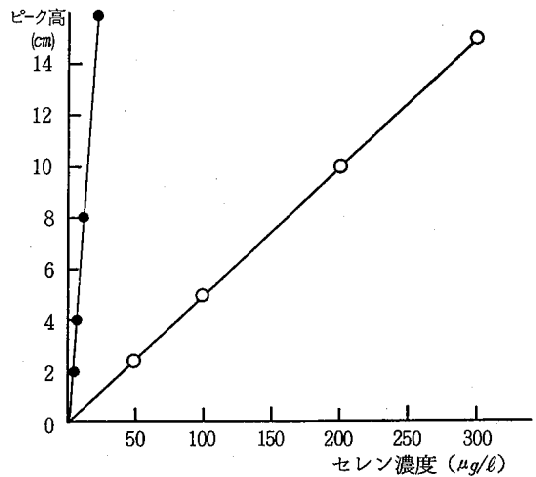


図6 ロジウム添加の検量線

(乾燥: 100°C 30秒, 灰化: 900°C 30秒, 原子化: 2,800°C 5秒)

●—● HGA-2100型 Se+Rh 1.0μg  
○---○ 170-70型 Se+Rh 0.5μg

各濃度セレン標準液10mlに10mg/mlロジウム溶液を50μl加え、HGA-2100型はその20μlを、170-70型は10μlをグラファイトチューブに注入した。

### 3.6 共存イオンの干渉とロジウムの干渉抑制効果

水道原水および検水中に含まれると考えられる14イオンにロジウムを添加し、その干渉抑制効果を調べた。結果を表2に示す。

両装置とも、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、As<sup>3+</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3+</sup>の共存ではセレンの1,000倍量まで、またFe<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Sb<sup>3+</sup>の共存ではセレンの100倍量までは、ほぼ

5%以下の誤差範囲にあった。

ほとんどの共存イオンは、高濃度になるにつれて負の干渉が見られるが、170-70型ではZn<sup>2+</sup>とSb<sup>3+</sup>で高濃度で正の干渉が見られた。

Mg<sup>2+</sup>とCa<sup>2+</sup>は、170-70型では10mg/l程度でも正の干渉が見られるが、HGA-2100型ではこの傾向は見られず、機種によって干渉の程度に差が認められた。しかし、ロジウムを添加濃度を4倍量の2μgにすると、これらの正の干渉は抑制された。

Si<sup>4+</sup>の共存では、両装置とも負の干渉が大きく、特にHGA-2100型では著しい。しかし、ロジウムを添加濃度を4倍にすると、かなり改善され、両装置とも10μg/l共存までは5%以下の誤差範囲内とすることができた。

以上、共存イオンの干渉とロジウムの干渉抑制効果について検討したが、通常河川水のNa<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>の濃度は、100mg/l以下であり、他のイオンは10mg/l以下であることから、これらの共存イオンに対する干渉は、ロジウムを0.5μg添加することによりほとんど抑制することが可能である。

しかしながら、Si<sup>4+</sup>は地下水で10mg/l程度検出する場合もあるので、測定に際しては特に注意が必要である。

なお、今回使用した14イオン溶液からは試薬ブランクは検出されず、またNa等によるバックグラウンド吸収も認められなかった。

表2 共存イオンの干渉とロジウムの干渉抑制効果

イオン	添加薬	濃度 (mg/l)	HGA-2100型		170-70型	
			Rh: 0.5 μg	Rh: 2.0 μg	Rh: 0.5 μg	Rh: 2.0 μg
Na <sup>+</sup>	NaCl	10	100	100	100	100
		100	85	87	86	94
		1000	97	97	100	99
K <sup>+</sup>	KCl	10	100	100	100	100
		100	85	86	86	91
		1000	100	102	100	100
Mg <sup>2+</sup>	MgCl <sub>2</sub>	10	100	100	100	100
		100	96	100	100	100
		1000	100	105	100	100
Ca <sup>2+</sup>	CaCl <sub>2</sub>	10	100	100	100	100
		100	85	100	100	100
		1000	93	100	100	100
Fe <sup>3+</sup>	FeCl <sub>3</sub>	10	100	100	100	100
		100	92	100	100	100
		1000	100	103	100	100
Mn <sup>2+</sup>	MnCl <sub>2</sub>	10	100	100	100	100
		100	101	103	103	100
		1000	100	100	100	100
Zn <sup>2+</sup>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10	100	100	100	100
		100	100	100	100	100
		1000	100	100	100	100
Pb <sup>2+</sup>	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10	102	100	100	100
		100	90	99	100	102
		1000	100	100	100	100
Cu <sup>2+</sup>	CuCl <sub>2</sub>	10	100	100	100	100
		100	100	100	100	100
		1000	100	100	100	100
As <sup>3+</sup>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	104	100	103	100
		100	98	100	104	101
		1000	100	100	100	100
Sb <sup>3+</sup>	SbCl <sub>3</sub>	10	100	100	100	100
		100	100	100	100	100
		1000	93	100	100	100
Si <sup>4+</sup>	SiO <sub>2</sub>	10	90	99	100	100
		100	75	98	90	98
		1000	22	24	34	39
NO <sup>-</sup>	KNO <sub>3</sub>	10	100	100	100	100
		100	100	100	100	100
		1000	69	87	100	100
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	10	100	100	100	100
		100	100	100	100	100
		1000	100	100	100	100

### 3.7 ロジウムとニッケルの比較

炭素炉原子吸光法によるセレンの測定では、しばしば干渉抑制剤としてニッケルが使用されることから、ニッケルとロジウムの添加効果を比較してみた。

その結果、ニッケルを添加した場合の感度は、ロジウム添加に比べやや低い(ロジウムに対する感度比0.85)、灰化温度と原子化温度の測定条件および酸に対する干渉抑制効果は、ロジウムとはほぼ同様の結果を得た。

共存イオンに対する干渉抑制効果は、14イオンすべてについては検討していないが、Si<sup>4+</sup>については、ロジウムのような干渉抑制効果はなく、またニッケルの濃度を増しても感度の上昇は見られなかった。

### 3.8 実試料への適応

実試料として、河川水、地下水および比較的清浄な工場排水についてセレンを測定したところ、すべての試料で検出限界以下であった。(表3)

次に、これらの試料中に共存しているイオンの干渉を調べるために、添加回収実験を行った。すなわち、各試料にセレン標準液をHGA-2100型は10μg/lに、また170-70型は100μg/lになるように加え、ロジウムを添加後、セレンを測定した。

その結果、河川水と工場排水では両装置とも、ほぼ100%の良好な回収率であったが、地下水の1件がHGA-2100型で76%と低い回収率を示した。

この地下水には、Siが9.4mg/l検出されたことから、これが回収率が低い原因と考えられたが、ロジウム濃度を4倍量にして測定したところ、回収率は97%に向上し、また標準添加法を用いたところ100%の回収率を得た。

表3 実試料への適応

試料	検体 No.	HGA-2100型		170-70型	
		測定値 (μg/l)	回収率(%) 10μg/l添加	測定値 (μg/l)	回収率(%) 100μg/l添加
河川水	1	<1	101	<20	99
	2	<1	100	<20	98
	3	<1	98	<20	101
地下水	1	<1	98	<20	100
	2	<1	98	<20	100
	3	<1	76	<20	95
工場排水	1	<1	100	<20	103
	2	<1	101	<20	104
	3	<1	97	<20	102

## 4. まとめ

2種類の補正方式の異なる炭素炉原子吸光装置を用いて、ロジウムを添加した場合の共存イオンに対する干渉抑制効果を検討し、実試料へ適応した。

その結果、ロジウム添加による測定は、共存イオンに

対し著しい干渉抑制効果が認められ、水道原水および栓水中のセレンの測定に十分適応できることがわかった。

なお、本研究は第21回全国衛生化学技術協議会（山口、1984）で発表した。

#### 参 考 文 献

- 1) 衛生化学調査委員会：衛生化学，20 - 3， 113 (1974)
- 2) 日本薬学会編：衛生試験法・注解，1980年版，423，金原出版KK
- 3) 山重隆他：分析化学，27，607 (1978)
- 4) 鎌田俊彦他：分析化学，24，89 (1975)
- 5) 多田嘉春他：分析化学，29，248 (1980)

## 24 宮城県内の水道水中の非イオン界面活性剤濃度調査

秋野 正造\* 郡山 力\*\*

### 1. はじめに

非イオン界面活性剤は洗浄力、耐硬水性、生分解性が優れ、そして低泡性であるなどの利点が認められて、近年工業用から家庭用へとその利用が拡大し、生産量も増大の一途をたどっている。<sup>1)</sup> 現在、我国におけるその生産量は20万トンであり、全界面活性剤の生産量に対して12%の割合にまで達している。<sup>2)</sup>

このように需要の拡大した非イオン界面活性剤の水系における濃度レベルの分析法の確立が望まれていたが、厚生省は昭和57年1月9日付けで、水道水の非イオン界面活性剤の測定法(案)として、チオンアン酸コバルト法(比色法)を示した<sup>3)</sup>ので、この方法で県内の水道を調査した結果、検出できないことがわかった。それで、比色法より低濃度まで測定が可能といわれる臭化水素酸分解法<sup>4)</sup>(FID-GC法)がより適当と考えられたので更に検討を行った。その結果、FID-GC法は比色法より更に十倍感度よく測定でき、測定値の精度についても良好であったので、河川等の表流水を中心に、県全体の給水人口の9割<sup>5)</sup>を占める24水道事業所の原水を(一部の栓水も合わせて)調査したのでその結果もあわせて報告する。

### 2. 方法

#### 2.1 調査

生活排水の流入が考えられる河川を中心に24水道を選定して調査した。対照としては人為汚染が考えられない大崎広域水道の漆沢ダム水をえらんだ。詳細は図5を参照されたい。水道の位置は図1のとおりである。

調査は、昭和58年3月および昭和59年1月、2月に行った。

採水については、原水は、午前10時から午後3時に、栓水は、浄水場の滞留時間を考慮して、あらかじめ、温水およびメタノールで洗滌<sup>6)</sup>したガラス瓶(2~3ℓ)に採取し、試料1ℓに1gの割合でアジ化ナトリウムを入れ冷暗所に保存した。

再調査は、はじめの調査で原水の採取分析を行い、非イオン界面活性剤が0.005mg/ℓ以上検出された場合は、

再度、原水を採取分析して確認するとともに、栓水をも同時に分析した。

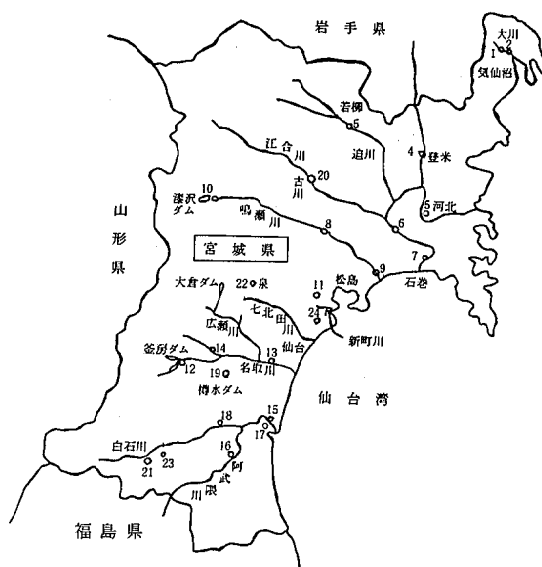


図1 採水位置(浄水場No1~24)

#### 2.2 分析

非イオン界面活性剤の場合、比色法は厚生省(案)<sup>3)</sup>に、FID-GC法は、昭和57年度環境庁化学物質調査方法に準じて行った。

陰イオン界面活性剤については、省令<sup>7)</sup>の分析法に準じた。

また、分析装置は、分光光度計は日立100-40を、ガスクロマトグラフは、日立163型ガスクロマトグラフ(FID付)を使用した。

### 3. 結果

#### 3.1 比色法の定量限界の検討

10mmセルを使用した場合0.05mg/ℓ(吸光度0.03)が定量限界であるが、水道水中の非イオン界面活性剤濃度は非常に小さいのでより低い濃度を測定するために50mmセルを使用したところ、0.02mg/ℓ(吸光度0.06)まで定量することができた(図2)。

他に625nmにも吸収があるが、感度が低く、0.15mg/ℓ付近が定量限界であった。

\* 現 宮城県気仙沼保健所

\*\* 現 (財) 宮城県公衆衛生協会

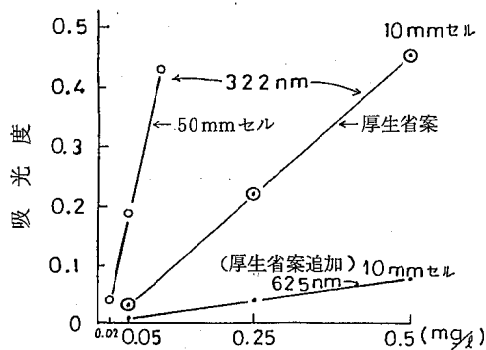


図2 吸光光度法の検量線

3.2 FID-GC法の定量限界の検討

図3にガスクロマトグラフの条件と実試料のチャートを示したが、定量の妨害となるピークは表われなかった。

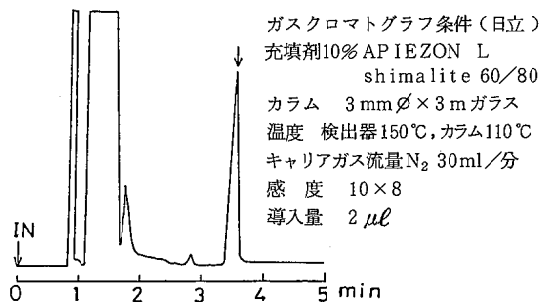


図3 ガスクロマトグラムと条件

又、図4にピーク高法による検量線を示す。ガスクロマトグラフの感度を切換えることにより、最小0.005 mg/lまで良好な直線性があることがわかった。更にガスクロマトグラフの感度を10倍上げることができると表1に示すとおり、精製水を用いた対照の値(ブランク値)が0.001 mg程あるので前述の最少値0.005 mg/lを定量限界とした。

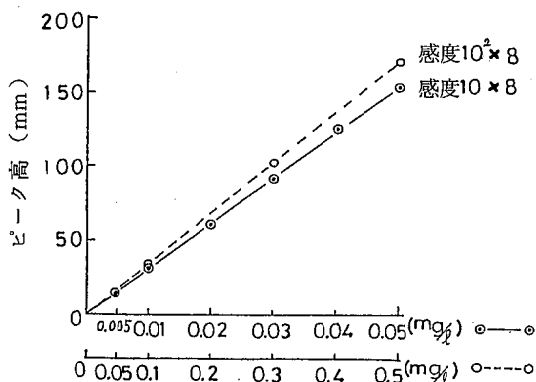


図4 FID-GC法の検量線

なお、塩析剤として使用する塩化ナトリウムを酢酸エチルにより精製しないで使用した場合は、ブランク値が塩化ナトリウムのロットをかえることにより0.0012 ~ 0.0075 mgと変動し、平均0.0038 mg非イオン界面活性剤が検出された。

表1 ブランク値 (mg/100g NaCl)

	精製塩化ナトリウム	非精製塩化ナトリウム
1	0.0011	0.0075
2	0.0014	0.0060
3	0.0013	0.0022
4	0.0018	0.0022
5	0.0012	0.0012
平均	0.0014	0.0038

3.3 検量線の直線性と回収率

表2に比色法とFID-GC法の検量線の直線性について実験した結果を示す。どちらも再現性がよいことから平行測定回数は3回にした。

表2 検量線の直線性

濃度 (mg/l)	吸光光度法	FID-GC法
Blank	0.040 吸光度	1.5 ピーク高mm
	0.040	1.5
	0.041	< 1.0
0.01		15
		14
		13
0.05	0.069	75
	0.071	75
	0.070	75
0.25	0.258	-
	0.266	-
	0.265	-
0.50	0.506	141 (レンジ切換)
	0.493	140 ( " )
	0.499	142 ( " )

表3 回収率 (%)

添加量 (mg/l)	吸光光度法	FID-GC法
0.03		87
		86
0.04		82
		82
0.05	93	85
0.10	77	85
0.25	78	-
0.50	82	-

添加は精製水に対しておこなった。



又、表3に回収率を示したが、FID-GC法の方が各濃度で安定して平均85%以上の回収率であった。

### 3.4 調査結果

24水道(県内全給水人口の90%を占める)施設を調査した結果を図5に表わす。

これによるとほとんどの原水の非イオン界面活性剤濃度が定量限界値(0.005 mg/l)未満であった。

しかし、阿武隈川水系の角田で59年1月23日0.0017, 2月27日0.008 mg/l, 亙理で同年1月23日0.011, 2月27日0.013 mg/l, 岩沼で2月27日0.013 mg/l, それぞれ検出された。

栓水中の非イオン界面活性剤は、原水が不検出の場合

は栓水も不検出であったが、原水で検出している場合は角田の栓水では0.008 mg/l, 亙理の栓水で不検出, 岩沼の栓水で0.006 mg/lという結果がえられた。

一方、陰イオン界面活性剤については表流水の原水中の陰イオン界面活性剤濃度は非イオン界面活性剤と同様ほとんどが定量限界値(0.05 mg/l)未満であった。しかし、阿武隈川水系の角田で59年1月23日0.08, 2月27日0.10 mg/l, 岩沼で2月27日0.13 mg/l 検出され、鳴瀬川水系の小牛田で0.08 mg/l 検出された。

又、栓水中濃度は、角田で昭和59年2月27日0.10 mg/l 亙理で同年2月27日0.07 mg/l, 岩沼で同年2月27日0.12 mg/l 検出された。

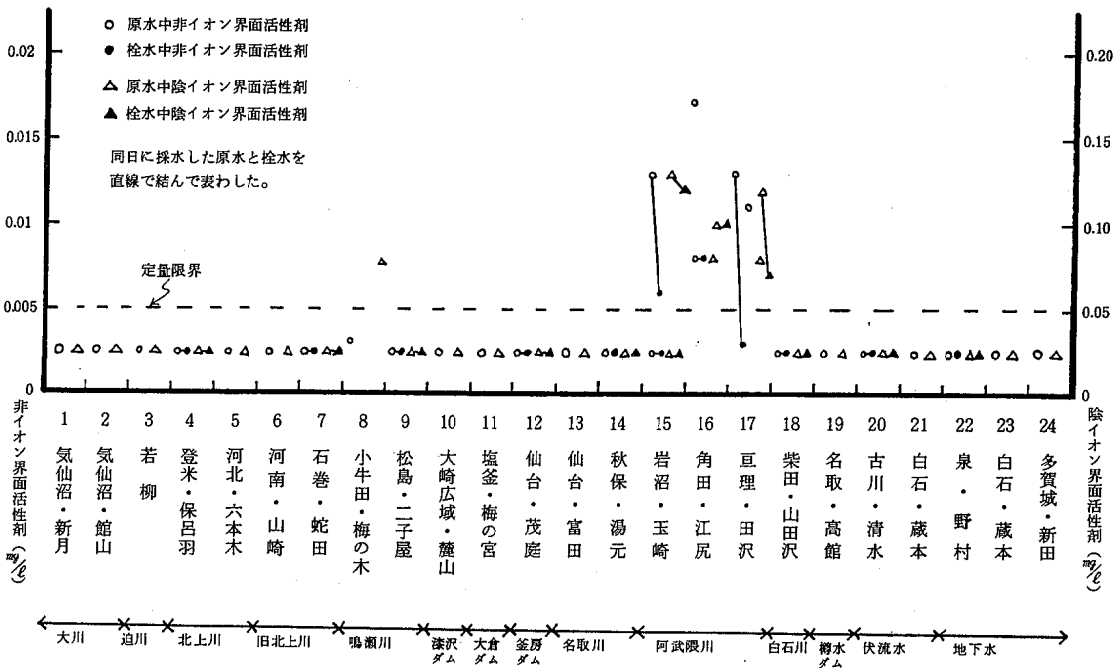


図5 県内の水道水の実態調査結果

## 4. 考察

### 4.1 測定精度と定量限界

比色法, FID-GC法ともに検量線の直線性があるので精度よく測定できるものと考えられる。又、回収率については、FID-GC法の操作は長い各濃度で安定して良好であった。

感度がよいFID-GC法を用いる場合には、塩化ナトリウムを酢酸エチルで精製して使用の方がブランク値が小さくてよいと考えられる。

小林ら<sup>8)</sup>の報告によると比色法で0.02 mg/lを定量限界としているが著者らは0.005 mg/lが定量限界であった

(10<sup>1000</sup>セル)。

### 4.2 調査結果

#### 4.2.1 非イオン界面活性剤の検出

水道水中の非イオン界面活性剤濃度について測定した報告はほとんど見当たらないが、著者らは本県における表流水を水源とする水道原水を調査したところ全体の13%にあたる3水道原水から非イオン界面活性剤を検出した。

また、地下水は生物活動が低く、生分解が進まない<sup>9)</sup>が、今回調査した多賀城、泉ともに不検出であった。

さらに、水道栓水についても分析をおこなったところ原水で検出している角田と岩沼からは栓水からも非イオン界面活性剤が検出された。このことから、例数が少な

いが、浄水過程（凝沈＋砂汚過）において処理しにくい傾向があると言える。

#### 4.2.2 陰イオン界面活性剤の検出

一方、陰イオン界面活性剤についても非イオン界面活性剤と同様、例数は少ないものの、原水で検出されている場合は栓水でも検出されており、浄水過程において処理しにくい傾向があると言える。

原水と栓水を合せて9検体から陰イオン界面活性剤が検出されたが、そのうちの7検体から非イオン界面活性剤が検出されているので、互いの濃度に相関がみうけられた。

#### 4.2.3 安全性の評価

非イオン界面活性剤の栓水中濃度の最大値  $0.008 \text{ mg/l}$  は現在提唱されている安全限界値を  $0.05 \sim 0.1 \text{ mg/l}$  )<sup>3)</sup> として試算すると  $1/13 \sim 1/6$  の値であった。

一方、陰イオン界面活性剤の栓水中濃度の最大値  $0.12 \text{ mg/l}$  は水道法の基準値  $0.5 \text{ mg/l}$  の  $1/4$  の値であった。

#### 4.2.4 他の調査地点との比較

また、参考までに、県内で最も水質汚濁が進んでいる公共用水域（E類型）である塩釜市を流れる新町川（常盤橋）を測定したところ、非イオン界面活性剤  $0.25 \text{ mg/l}$ 、陰イオン界面活性剤  $4.2 \text{ mg/l}$ （59年1月25日）であった。この値を、比色法によるものであるが、公共用水域の全国調査<sup>10)</sup>の濃度と比較すると高い方に属することから、県内でも界面活性剤の使用が相当進んでいるものと考えられた。

## 5. ま と め

- (1) FID-GC法を検討した結果、精度がよく、 $0.005 \text{ mg/l}$ まで定量できることがわかった。
- (2) 県内24水道の原水（栓水）を調査した結果、非イオン界面活性剤が2水道栓水から検出された。現在、水道法に基づく基準値はないので、参考までに提唱されている安全限界値と比較するとその  $1/13 \sim 1/6$  の値であった。

(3) 非イオン界面活性剤が検出される場合は、陰イオン界面活性剤も検出される傾向があった。

(4) 栓水からも検出された例があることから、浄水過程では処理しにくい性質があるものと考えられた。

## 謝 辞

本調査のために資料の提供いただいた県消費生活センター並びに採水にあたり協力頂いた関係水道担当の方々に謝意を表します。

なお、本論文の要旨は、第20回宮城県公衆衛生学会（仙台）において発表した。

## 参 考 文 献

- 1) 前川勉, 坊柴二, 宇都宮高栄, 沢田稔之助, 田川専照, 塩谷勝夫: 福井県公害センター年報, 8, 285~301 (1978)
- 2) 昭和56年工業統計表品目編: 通商産業大臣官房調査統計部編 (S58, 5)
- 3) 昭和57年1月9日付環水第2号, 厚生省水道環境部水道整備課長依頼: 「非イオン界面活性剤の試験方法」に関する意見の送付について
- 4) 環境庁, 昭和57年度化学物質環境調査説明会資料: 「山梨県立衛生公害研究所, 非イオン界面活性剤分析法」
- 5) 昭和57年度宮城県の水道, 宮城県, (1983)
- 6) I. I. Kaduji and J. B. Stoad: Analyst 101, 728~731 (1976)
- 7) 昭和53年8月31日, 水質基準に関する省令
- 8) 小林規矩夫, 沼田一: 第18回全国衛生化学技術協議会(新潟)講演集, (1981)
- 9) 小林勇, 亀岡智子, 山崎康弘: 第32回日本公衆衛生学会講演集(1973)
- 10) 小林規矩夫, 田中久, 沼田一: 衛生化学, 26, 2, 92~98 (1980)

## 25 電極式溶存酸素濃度計による測定の基礎的検討

平 富貴 菅原 隆一 湯田 和郎

### 1 はじめに

溶存酸素の測定法として、主なものに滴定法、比色法、電極法がある。このうち、ウインクラージ化ナトリウム変法（滴定法）が標準的な試験法として用いられているが、電極法は、水中の酸化性、還元性物質、着色物質、懸濁物などの妨害物質による影響がほとんどなく、操作が容易で連続測定できるなどの利点がある。と同時に日本工業規格 JISK 0102（工場排水試験方法）に採用されるにいたり汎用され、宮城県でも保健所等のし尿浄化槽の BOD 測定に使用されている。

しかし、校正を十分に行わないと信頼性に若干の不安があることも指摘されている<sup>1)</sup>。

そこで、電極式溶存酸素濃度計（以下 DO メーターと記す。）のより正確な校正方法と精度について検討を加え、若干の知見を得たので報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 装置と器具

○ DO メーター：YSI 社製 YSI-58 型（隔膜型ポーラログラフ式）

○ 恒温槽：ヤマト科学製 クールニクス MODEL CTR-220

○ ふ卵びん：容量約 100 ml

#### 2.2 飽和溶液の調整

オートスチール水を 25℃ に加温後、定温状態（20℃ 恒温槽中）でエアーストーンを用い、1.5 時間エアレーションし、飽和溶液とした。

#### 2.3 実験方法および検討事項

##### 2.3.1 校正方法の検討

① 空気校正法（ふ卵びんにオートスチール水 50 ml を入れ、湿った空気で校正する。） ② 飽和溶液校正法（校正溶液に飽和溶液を使用する。） ③ ウインクラージ化ナトリウム変法で DO を測定し、平均値を校正値とし、残った 1 本の溶液を校正溶液とする。）の 3 つの校正方法の正確さを比較するために DO メーターの安定度をチェックした。その方法として、各々の校正溶液をふ卵びんに 10 本ずつ用意し、最初の 1 本で校正後、20 回くり返し DO を測定し校正値の変化をみた。

校正にあたり「純水中の飽和溶存酸素量」を用いるが、公表されているものに種々の数値があり、今回は JISK

0102 による数値を用いた。

##### 2.3.2 実試料の DO の連続測定について

試料には 20℃ オートスチール水を用い、10 本のふ卵びんに満し、10 本について DO をくり返し測定した。

校正方法は飽和溶液校正方法とした。

##### 2.3.3 精度の検討

実試料における DO 測定値について JISK 0102 の精度を満足するかどうか検討した。

### 3 結果と考察

#### 3.1 校正方法別による成績

##### 3.1.1 校正方法別による DO メーターの安定度

3 つの校正方法における条件は比較的溫度が安定している恒温槽中と室温中の 2 つとした。

表 1 に結果を示す。

表 1 校正方法別による DO メーターの精度

	校正方法	校正に用いた容器	校正条件	くり返し測定 of C.V. % n=20
(A)	空気校正法	ふ卵瓶	恒温水槽 (19.8~20.2℃)	0.34
			室温 (19.1~20.0℃)	0.58
(B)	飽和溶液校正法	ふ卵瓶	恒温水槽 (20.0℃)	0.55
			室温 (19.6~20.9℃)	0.78
		JIS の容器	恒温水槽 (20.0~20.3℃)	0.32
			室温 (20.1~20.3℃)	0.22
(C)	ウインクラージ化ナトリウム変法	ふ卵瓶	室温	0.61

くり返し測定 of CV % はいずれの場合でも 1% 以内であり極めて安定であった。

CV % から強いていえば恒温槽中の空気校正方法が、校正の簡便さとあわせて、よりよい方法といえる。

校正にあたり「純水中の飽和溶存酸素量」は JISK 0102 の数値を用いたが、この数値は山内の実験でも DO メーターの校正値として使用できると報告している。

##### 3.1.2 校正方法別による偏り

空気校正方法の場合で検討した。

図 1 に結果を示す。

恒温槽中、室温中における校正方法は、どちらも温度の変化と平行して DO が変化しているが、偏りに問題はなく、電極膜の「温度と時間」に対する安定度は良好で

あった。

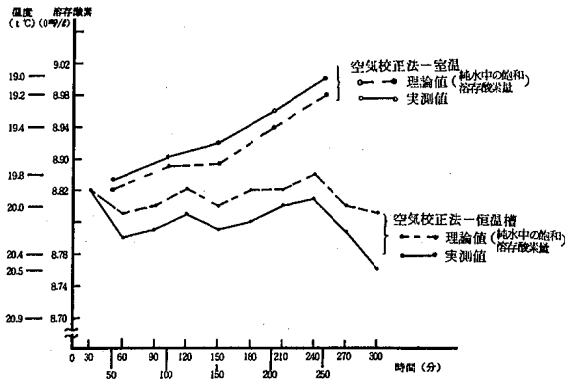


図1 校正方法による偏り空気校正法 (n = 10)

### 3.2 実試料のDOの測定結果

#### 3.2.1 実試料のDOの連続測定結果

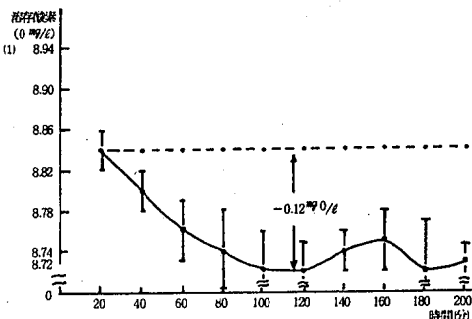
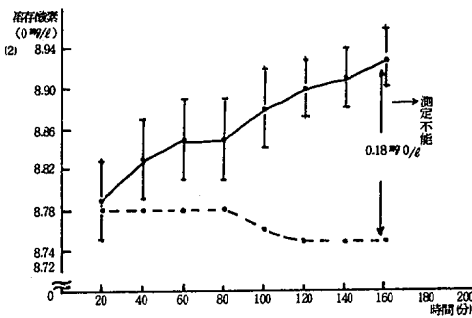
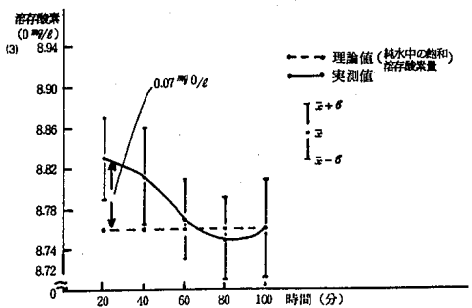


図2 実試料の連続測定における溶存酸素量  
飽和溶液校正法-恒温槽 (n = 10)

校正方法は空気校正方法より精度の低い飽和溶液校正方法で校正しDOを測定した。そのDO値を測定時の温度に対する飽和DO量と比較した。

図2に結果を示す。

実測値はいろいろのパターンを示した。

図2の(2)は200分間のくり返し測定を目的としたにもかかわらず途中でDOのデジタル表示がばらつき測定不能となった。

この場合のメンブレンは約400件のDO測定に使用しており、劣化が生じていたのではないかと考えられる。

図2の(3)はメンブレン交換直後の場合である。

一定のパターンを示さない原因はメンブレンのほり方、劣化、電極の劣化などが考えられるが、特にメンブレンのほり方が測定値に大きな影響を及ぼすと思われる。

メンブレンのほり方は意外に難しく、ある機種では電極とメンブレンが一体となっているカートリッジ式があることからもうかがえる。

#### 3.2.2 再校正をした場合の実試料のDO測定結果

図2-(3)のパターンを示した後に、10検体に1回の割合で再校正をした。

図3に結果を示す。

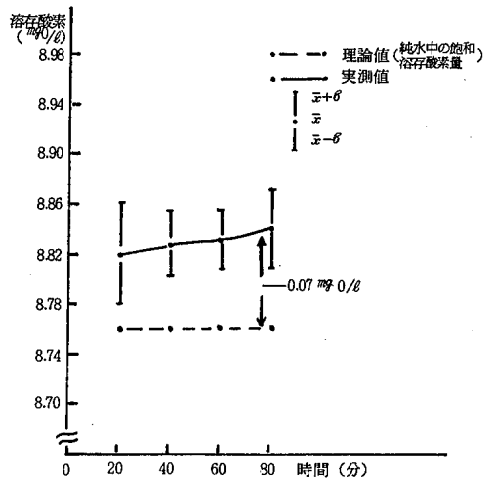


図3 10検体に1回の割合で校正したときの  
溶存酸素量 (n = 10)

測定時の温度に対する飽和DO量に対し、実測値は少し上昇加減であるが偏りも正確さもほぼ一様で、標準偏差は0.03であり、再校正しない場合の0.04より精度はよかった。

### 3.3 実試料測定値の精度の検討

実試料の測定値の偏りについてJIS K-0102の精度を満足するかどうかを検討した。

図2における各パターンの偏りの最大値と全体 (n = 100) の値について検討した。

表2に結果を示す。

表2 誤差と精度

	図-2の(1)の場合 全体 最大値 (n=100)		図-2の(2)の場合 全体 最大値 (n=80)		図-2の(3)の場合 全体 最大値 (n=50)		10検体ごとに 校正した場合 (n=40)
	-0.12 <sup>0.02%</sup>	-0.09 <sup>0.02%</sup>	+0.18 <sup>0.02%</sup>	+0.10 <sup>0.02%</sup>	+0.07 <sup>0.02%</sup>	+0.02 <sup>0.02%</sup>	
誤差(理論値からの偏り)							
標準偏差	0.05	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.03
↓							
JIS K0102 の 精 度	定量範囲:0.5 <sup>0ml/l</sup> 以上を満足するか。	○	○	○	○	○	○
	くり返しの分析精度: 標準偏差パーセントで 2~10%を満足するか。 (標準偏差0.02~0.10)	○	○	○	○	○	○

各々の値はJIS K0102の精度を十分に満足するものであった。また、測定不能直前の値をも満足する結果で

#### 4. ま と め

(1)校正方法は3つのうち、いずれの方法と校正条件(恒温槽中、室温中)を組み合わせても、くり返し測定のCV%は1%以内であり、安定であった。しいていえば恒温槽中による空気校正方法が校正の簡便さとあわせてよりよい方法といえる。

(2)DOメーターの精度はJIS K0102の精度を十分に満足するものであり、し尿浄化槽、河川水等のBOD測定に有用性のあることがわかった。

(3)保健所等のし尿浄化槽検査では100~200件のDOの連続測定が一般的であるが、より正確な測定値を得る

ためには10検体に1回の割合で再校正をすることが望ましいと思われる。

#### 参 考 文 献

- 1) 田中良行:環境と測定技術 56, 9 (1980)
- 2) 山内正公:第19回宮城県公衆衛生学会講演集A-14 (昭和57年)
- 3) 日本工業規格(JIS K0102)工場排水試験方法
- 4) 上水試験法 1978年版
- 5) 環境測定分析法註解(第1巻)  
日本環境測定分析協会

## 26 本県におけるガン死亡率と環境要因との関係に関する統計的解析（第3報）

### 一 重回帰分析によるガン死亡に対する環境要因の推定 一

清野 茂 庄司 晃子 千葉 規  
湯田 和郎 郡山 力\* 一ノ渡義巳\*\*

#### 1. はじめに

本県における成人病死亡の第1位は男女ともに脳血管疾患であるが、悪性新生物（以下ガンと記す）と心疾患は、近年上昇傾向にあり、ガン死亡は、脳血管疾患死亡を抜くことが予想される。

これ等の疾患の発生要因としては、多数の環境要因が関与していることが知られ、特に、ガンについては、環境要因が発生要因の大半を占め、ガン各部位への寄与度合が異なることが報告されている。<sup>1)2)</sup>

そこで、著者等は、これ等の疾患について、社会環境に加えて水道水等の環境要因との関連性を報告してきた。<sup>3)4)</sup>

本研究では、さきの報告<sup>4)</sup>に採用した環境要因に新たに食品・栄養摂取量状況と気象の2要因を加えて、これ等の環境要因のガン死亡に対する関連性を重回帰分析を用いて解析したところ、若干の知見を得たので報告する。

#### 2. 資料および方法

##### 2.1 ガン死亡率の資料

ガン死亡率は、疾病の疫学研究班による「全国市町村別主要疾患死亡数値表」<sup>5)</sup>の宮城県下74市町村の資料を用い、ガン部位では、男子8部位（全ガン、食道、胃、結腸、直腸、肝、膵臓、肺）女子では、これに乳房と子宮を加えた10部位を対象部位とした。ガン死亡率の指標は、人口10万対の標準化死亡比（SMR）である。

##### 2.2 環境要因

環境要因として使用したものを表1に示した。さきの報告<sup>4)</sup>において用いた環境要因（表中◎印）に今回新たに追加した環境要因（表中○印）を合わせた3環境7指標14項目について、種々の資料<sup>6)~13)</sup>を用いて市町村別に算出した。

表1 環境要因と算出方法

環境	指標	項目	対象年 (昭和年)	算出方法	該 市 町 村
社会	民力	◎1 第1次産業就業者割合	45・50	(農林水産業就業者/15才以上就業者)×100	74
		◎2 製造業就業者割合	45・50	(印刷化学金属就業者/15才以上就業者)×100	74
		◎3 個人所得	48	(個人所得千円/総人口)×100	74
	人口	○4 人口密度	45・50	総人口/総面積	74
		◎5 人口移動率	45・50	(転出入者総数/住民基本台帳人口)×100	74
	医療	○6 医師数	45~53	(医師数/総人口)人口10万人対	74
	食品・ 栄養	○7 動物性食品摂取量	45~53	動物性食品群4食品(g)	44
		○8 植物性食品摂取量		植物性12食品群(g)	44
		○9 蛋白摂取量		蛋白(g)	44
		○10 硝酸根摂取量		食品硝酸根換算係数×食品群(g)	44
自然	地理	◎11 海拔	-	市町村役場所在地(m)	74
	気象	○12 平均気温	44~53	年平均気温(℃)	18
		○13 降水量		年間降水量(mm)	18
水	水道	◎14 TTHM	56・57	水道水中TTHM年間平均値(mg/l)	74

本研究で新たに追加した環境要因では、食品・栄養指

標が各種栄養調査<sup>9)</sup>を資料としているために、県下44市町村のみであり、気象指標については、観測所の関係上わずかに18市町村しかデータを得ることができなかった。

\* 現(財)宮城県公衆衛生協会  
\*\* 宮城県大崎保健所

そこで、得られた環境要因の種類によって、該当する市町村を3群に分けて分析した(表2)。

表2 環境要因数と市町村

	市 町 村 群	グループ			
		I	II	III	
	市町村数	74	44	18	
	環境要因と環境要因数	8	12	14	
社会	1 第1次産業就業者割合	○	○	○	
	民力 2 製造業就業者割合	○	○	○	
	3 個人所得	○	○	○	
	人口 4 人口密度	○	○	○	
		5 人口移動率	○	○	○
	医療 6 医師数	○	○	○	
	食品・栄養	7 動物性食品摂取量		○	○
		8 植物性食品摂取量		○	○
		9 蛋白摂取量		○	○
		10 硝酸根摂取量		○	○
自然	地理 11 海拔	○	○	○	
	気象 12 平均気温			○	
		13 降水量			○
水	水道 14 TTHM	○	○	○	

### 2.3 死亡率と環境要因の関連性の検討方法

ガン死亡率と環境要因との関連性を検討するに先立ち上記14項目の環境要因の分布対称性を求めて検討したところ、分布の対称性とは認めがたい環境要因としての海拔および水道中トリハロメタン(以下TTHMと記す)については対数変換を行った。その他の環境要因については変換していない。

死亡率と環境要因の関連性を追求するために、3グループごとに、性別・ガン部位別の死亡率と各環境要因の間の相関関係を検討し、さらにガン各部位死亡率を目的変量とし環境要因を説明変量とした重回帰分析(一般的回帰法・段階式回帰法)によって環境要因の推定を行った。

なお、これ等の一連の計算は当センターのNEC・A COSシステム300電子計算機を使用し、解析プログラムはSTATPAC<sup>(14)</sup>を用いて行ったものである。

## 3. 結果と考察

### 3.1 部位別ガン死亡率の概況

県全体のガン部位別・性別死者数・SMRおよび全国値との比較を示したものを表3に示す。

本県のガンで最も多い部位は、男女ともに胃ガンであるが、全国値に比べて高いとはいえず、女の場合はむしろ

表3 宮城県のガン部位別死亡者数とSMR

SMR:人口10万対

ガン部位	第8回 ICDコード	男		全国値との比較	女		全国値との比較
		死亡者数	SMR		死亡者数	SMR	
1 全	140-209	13,494 <sup>人</sup>	105.2	※※	10,145 <sup>人</sup>	100.2	
2 食道	150	1,041	158.7	※※	349	168.2	※※
3 胃	151	5,240	100.6		3,259	95.2	-※※
4 結腸	153	397	95.1		500	104.9	
5 直腸	154	496	96.6		429	96.4	
6 肝	155, 197.8	872	75.7	-※※	509	78.4	-※※
7 膵臓	157	610	115.1	※※	477	122.0	※※
8 肺	162	1,861	110.1	※※	757	114.3	※※
9 乳	174	3	60.1		544	101.7	
10 子宮	180, 181, 182	-	-		861	80.6	-※※

資料:「全国市町村別主要疾患死亡数値表」疾病の疫学分布研究班(1981)

※※:全国値に比べ有意に高い (P≤0.005)

-※※:全国値に比べ有意に低い (P≤0.005)

ろ低い傾向を示している。次いで、肺ガン(女の場合は子宮ガンが第2位で、肺ガンは第3位)が多くて、男女ともに全国値よりも有意に高い。第3位には、食道ガン(男)があり、「男にはるかに多いガン」といわれるように、女では第10位であるが、男女ともに全国よりも高

い死亡率を示している。一方、肝ガンは、男女ともに全国に比べて低率でありながら、本県の場合には男第4位女第5位を占めている。そして、膵臓については、男女ともに本県では下位を占める部位であるが、全国値に比べて高率を示しており、肺ガンとともに今後注目すべ

き部位であると思われる。

さて、本研究で新たに取り上げた直腸ガンおよび結腸ガンは男女ともに死亡者数が少く、全国値と同レベルにあるところから、特に異なるものとは考えられない。

3.2 環境要因相互の関係

環境要因相互間の単相関係数を3グループ別に表4～6に示した。単相関係数は統計学的に有意なものについて係数の大きさを考慮して正負の符号で示してある。

表4 環境要因相互間の単相関係数（8環境要因）

47市町村

			環 境 要 因																
			社 会					自然 水											
			民 力		人 口		医 療	地 理	水 道										
			1m	1f	2m	2f	3	4	5	6	7	8							
第1次産業就業者割合	男	1・m	/																
	女	1・f																	
製造業就業者割合	男	2・m									-								
	女	2・f										-							
個人所得		3									-	-	+	+					
人口密度		4									-	-	+	+	+				
人口移動率		5									-	-	-		+	+			
医師数		6									-	-	-		+	+	+		
海抜		7																-	
TTHM		8																	-

± : 5%有意 (0.229)      ± : 1%有意 (0.298)      (有意な相関係数値)

表5 環境要因相互間の単相関係数（12環境要因）

44市町村

			環 境 要 因																			
			社 会							自然 水												
			民 力		人 口		医 療	食品・栄養		地 理	水 道											
			1m	1f	2m	2f	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12						
第1次産業就業者割合	男	1・m	/																			
	女	1・f																				
製造業就業者割合	男	2・m											-									
	女	2・f												-								
個人所得		3											-	-	+	+						
人口密度		4											-	-		+	+					
人口移動率		5											-	-			+	+				
医師数		6											-				+	+				
動物性食品摂取量		7											-				+	+				
植物性食品摂取量		8															+	+	+			
蛋白摂取量		9															+	+	+	+		
硝酸根摂取量		10																				
海抜		11										-										
TTHM		12																				

± : 5%有意 (0.297)      ± : 1%有意 (0.384)      (有意な相関係数値)



表6 環境要因相互間の単相関係数 (14環境要因)

18市町村

		環境要因															
		社会							自然								
		民力			人口		医療		食品・栄養			地理		気象		水道	
		1m	1f	2m	2f	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
第1次産業就業者割合	男 1・m 女 1・f																
製造業就業者割合	男 2・m 女 2・f	+															
個人所得	3	-	-														
人口密度	4	-	-														
人口移動率	5	-															
医師数	6	-	-			+	+	+									
動物性食品摂取量	7	-				+	+	+									
植物性食品摂取量	8		-					+		+							
蛋白摂取量	9									+							
硝酸根摂取量	10																
海拔	11			-													
平均気温	12			+	+	+											
降水量	13			-	-												
TTHM	14														+	-	

± : 5%有意 (0.468)

± : 1%有意 (0.590)

(有意な相関係数値)

3グループともに、社会環境を示す項目間では、互いに相関のあるものが多く、やはり多面的な関連性があることを示している。しかしながら、食品・栄養指標とは顕著な関係は認められない。一方、海拔とTTHMの間に従属性を認めた。

3.3 部位別ガン死亡と環境要因の相関

ガン各部位死亡率と環境要因の間の関連性について、3グループ別に単相関係数を求めて、統計的に有意なものを有意性の大きさによって正負の符号で示したのが表7である。

表7 ガン部位別SMRと環境要因の単相関係数の符号

I : 74市町村 II : 44市町村 III : 18市町村

環境指標	項目	男														女																							
		全		食道		胃		結腸		直腸		肝		脾臓		肺		全		食道		胃		結腸		直腸		肝		脾臓		肺		乳		子宮			
		I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II				
1	第1次産業就業者割合																																						
2	製造業就業者割合																																						
3	個人所得																																						
4	人口密度	+		+																																			
5	人口移動率																																						
6	医師数																																						
7	動物性食品摂取量																																						
8	植物性食品摂取量																																						
9	蛋白摂取量																																						
10	硝酸根摂取量																																						
11	海拔	-		-																																			
12	平均気温																																						
13	降水量																																						
14	TTHM																																						

+, - : 5%有意

±, - : 1%有意

ガン部位と環境要因とがある程度の関連性を示すなか  
 にあって、胃ガンおよび膵臓ガン死亡が男女ともに環境  
 要因と関連性を示していなかった。特に、胃ガン死亡は  
 低所得者階層に多く<sup>15)16)</sup>、食生活と関連していることが  
 報告<sup>17)</sup>されていないながら、本研究では、環境要因との  
 関係が認められない。

さて、環境要因との関連性が認められた部位としては  
 肺ガンがあり、人口指標という都市化現象との間に顕著  
 な関連性を男女ともに示しており、さらに男では個人所  
 得と関連性を示していた。このことは、肺ガン社会階層  
 の高いところに多いという報告<sup>18)</sup>と一致している。

男の結腸ガン死亡が海拔との間に高い関連性が認めら  
 れた。

本研究で今回新たに取り上げた環境要因である食品・  
 栄養指標（4項目）および気象指標（2項目）は、男女

のどの部位ともに顕著な関連性を示していなかった。

なお、女の肝ガンとTTHMの間では正の相関性が認  
 められたが、18市町村のみのⅢグループであるところか  
 ら、今後検討する必要があると思われる。

### 3.4 部位別ガン死亡に対する環境要因の推定

ガン部位別死亡率を目的変量とし、環境要因を説明変  
 量とした重回帰分析を行った。ガン部位死亡が環境要因  
 でどの程度表現され得るかをみて、ガン死亡に対する環  
 境要因を推定しようとするものである。

重回帰分析としては、一般的回帰分析と段階的回帰分  
 析の2つの方法を用いた。

#### 3.4.1 一般的回帰分析による方法

回帰性の検定によって得られた有意な重回帰式と寄与  
 率（重相関係数の2乗）25%以上の重回帰式における環  
 境要因の回帰係数の符号を表8に示した。

表8 重回帰分析（一般的回帰法）による回帰係数の符号

グ ル ー プ	性 部 位	ガン 寄与率	環 境 要 因												
			社 会					自 然				水			
			民 力	人 口	医 療	食 品 ・ 栄 養			地 理	気 象	水 道				
第1次産 業就業者 割合	製造業 就業者 割合	個人 所得	人 口 密 度	人 口 移 動 率	医 師 数	動 物 性 食 品 摂 取 量	植 物 性 食 品 摂 取 量	蛋 白 摂 取 量	硝 酸 根 摂 取 量	海 拔	平 均 気 温	降 水 量	TTHM		
I (74)	男 食道	・328 ※※													
	肺	・321 ※※													
	女 肝	・264 ※※	※	※											
II (44)	男 食道	・528 ※※													
	女 直腸	・436			一※										
III (18)	男 結腸	・925													
	直腸	・960													
	女 肝	・995 ※※	一※		一※※	※	※※								※
	肺	・999 ※※	※※	※※	※※	一※※	一※※	※※	※※	一※※	一※※	一※※	一※※	※※	一※※

( ) : 市町村数      - : 該当なし      ※ : 5%有意      ※※ : 1%有意

有意な重回帰式は、男女3部位の計6式となっている。

① 食道ガン IとIIグループの男のみに認められ、重  
 回帰式の寄与率がそれぞれ33%、53%となっている。環  
 境要因をみると、海拔が両グループともに有意な負の係  
 数で、食道ガンに対して負の要因といえよう。

② 肺ガン Iグループの男とIIIグループの女に認めら  
 れる。女の場合は市町村が少ないことから、今後検討すべ  
 き必要がある。

男の場合は、重回帰式の寄与率が32%で、環境要因で  
 は個人所得が有意な正の係数を示して、肺ガンに対して  
 正の要因といえよう。

③ 肝ガン IとIIIグループの女の場合であって、  
 IIIグループが少ない市町村数であるため、今後の検討課題  
 としたい。

さて、Iグループでは、重回帰式の寄与率が26%とな  
 っており、その環境要因をみると、第1次産業就業者割  
 合の職業が有意な正の係数を示し、肝ガンに対して正の  
 要因といえる。

なお、直腸ガンと結腸ガンについては、重回帰式の寄  
 与率が有意ではないことから、参考までに示したもので  
 ある。

#### 3.4.2 段階式回帰分析による方法

環境要因（説明変量）のガン部位別死亡率（目的変量）  
 に対する寄与の程度を計算して、回帰式への出し入れを  
 繰り返すことによって最終的な重回帰式を決定しようと  
 するものである。変量の導入基準は有意水準5%のF値  
 を用いている。

段階的回帰分析法によって得られた回帰式のうち、導入された環境要因で説明される割合すなわち寄与率が有意水準5%以上で有意なものは胃ガンを除いた男女9部位の計27式であった。そのうち、寄与率が20%以上の男

女3部位の計9式について、これ等の式へ導入された環境要因とその順位を性別・グループ別に示したのが表9である。

表9 重回帰分析(段階式回帰法)による回帰式に導入された環境要因

I : 74市町村 II : 44市町村 III : 18市町村

グループ	ガン部位	寄与率	男				グループ	ガン部位	寄与率	女			
			導入された環境要因と順位							導入された環境要因と順位			
			1	2	3	4				1	2	3	4
I	食道	・311***	海拔	医師数	人口密度	I	肝	・241***	第1次産業就業者割合	海拔	製造業就業者割合	TTHM	
	肺	・297***	個人所得	医師数	製造業就業者割合		人口密度	II	食道	・252***	動物性食品摂取量	硝酸根摂取量	人口密度
II	食道	・448***	海拔	植物性食品摂取量	医師数	III	肝		・287**	TTHM	III	肺	・315**
	肺	・205***	人口密度	III	肺		・331***	人口密度					

□ : 回帰係数の符号が正のもの, □ のないものは回帰係数の符号が負のもの  
 \* : 5%有意    \*\*\* : 1%有意

- ① 食道ガン 食道ガン死亡の回帰式に導入された環境要因によって説明される割合は男31.1~44.8%と高く、女25.2%となっている。男の食道ガンの死亡率を増加させる要因は、I・IIグループに共通して、1)海拔が低く、2)医師が少ない、などに要約される。女では、IIグループにおいて、1)動物性食品摂取量が多く、2)硝酸根摂取量が少く、3)人口密度が低い、にまとめることができる。
- ② 肺ガン 男では3グループともに、環境要因によって説明される回帰式であって、その寄与率は20.5~33.1%となっている。Iグループでは、1)個人所得が高く、2)医師が少く、3)製造業就業者割合が少く、4)人口密度が高い、に要約される。3つのグループに共通して肺ガンを多くさせる環境要因としては、高い人口密度であるといえる。  
 女では、IIIグループで、寄与率が31.5%となっていて植物性食品摂取量に要約できるけれども、この解釈については、今後の検討課題としたい。
- ③ 肝ガン 女についてのみのもので、IとIIIグループにおいて、環境要因で説明されるものであって、その寄与率は24.1%、28.7%となっている。Iグループでは、1)第1次産業就業者割合が高く、2)海拔が低く、3)製造業就業者割合が高く、そして4)TTHMが高い、に要約された。今後は、肝ガンに対する水道水中のTTHMの関連性を検討して行きたいと考える。

肺ガンそして女の肝ガンの部位死亡では、本研究で取り上げた環境要因で比較的良好に説明されるといえる。

#### 4. まとめ

本県におけるガン死亡率と環境要因の関連性を解明するために、男8部位女10部位のガン死亡率に疾病の疫学研究班の算出した標準化死亡比を用い、環境要因としては社会・自然などの3環境7指標14項目を取り上げて、これ等の環境要因のデータが得られた市町村群3グループに分類して、単相関分析および段階式回帰法の重回帰分析を用いて検討した。その結果を要約すると、次のとおりである。

- (1) 本県におけるガン死亡で最も多い部位の胃ガンについては、男女ともに、今回取り上げた環境要因との間での関連性が認められなかった。
- (2) 今回新たに取り上げた環境要因の食品・栄養指標および気象指標は、男女ともに、いづれのガン部位とも顕著な相関性を示さなかった。
- (3) 男の食道ガン・肺ガンおよび女の肝ガンは、段階式重回帰分析法を用いることによって、本研究が取り上げた環境要因で要約された。

なお、本研究の一部は、第20回宮城県公衆衛生学会(仙台、1984)で発表した。

以上のように、重回帰分析によって、男の食道ガンと

参 考 文 献

- 1) Doll R.: Nature, **265**, 589 (1977)
- 2) Wynder E.L. et al: J. Natl. Cancer Inst, **58**, 825 (1977)
- 3) 清野 茂他: 宮城県衛生研究所年報, **56**, 99 (1981)
- 4) 清野 茂他: 宮城県保健環境センター年報, **1**, 90 (1983)
- 5) 疾病の疫学分布研究班編: 全国市町村別主要疾患死亡教値表, 時事通信社 (1982)
- 6) 総理府統計局: 国勢調査報告 (宮城県) 昭和45年, 昭和50年
- 7) 宮城県企画部: 市町村民所得統計 (昭和48年)
- 8) 厚生省統計情報部編: 人口動態統計 (1975) (1980)
- 9) 宮城県衛生部: 県民栄養のすがた (昭和44年~53年)
- 10) 宮城県衛生部: 衛生年報 (昭和45年~53年)
- 11) 国土地理院: 縮尺 2万 5 千分の 1 地図
- 12) 気象庁: 観測所気象年報 (昭和44年~53年)
- 13) 宮城県保健環境部: 水道資料 (昭和56年度・57年度)
- 14) 日本電気株式会社: ACOSアプリケーションシステム ACOS-2/4/6 統計解析システム説明書 <STATPAC-2/4/6>
- 15) 平山 雄他: 厚生の指標, **9**, 7 (1962)
- 16) 栗原 登他: 厚生の指標, **23**, 4 (1976)
- 17) 重松逸造編: 新しい疫学の方法論, 230, ソフトサイエンス社 (1979)
- 18) 大久保利晃: 日本公衆衛生雑誌, **24** (10) 713 (1977)

## 27 ハロゲン化炭化水素の排出実態と環境大気中濃度

菊池 格 加藤 謙一  
松浦 勉 狩野 敏郎\*

### 1. はじめに

大気中のハロゲン化炭化水素は現在次の観点より問題になっている。まず四塩化炭素のような安定な物質は成層圏オゾン層の破壊をもたらすと考えられ<sup>1)</sup>、トリクロエチレンとクロロホルムは発癌性と関連して考えられている<sup>2)</sup>。またさらに、クロルエチレン系のハロゲン化炭化水素は地上付近で光化学反応によりホスゲンやトリクロルアセチルクロライド等毒性の高い物質に変化する可能性がある<sup>3)</sup>とされている。当センター<sup>4)</sup>では、すでに、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロルエタン、トリクロルエチレン、テトラクロルエチレン等について県内大気中の濃度を測定したが、今回は、さらに詳細にこれらのハロゲン化炭化水素の県内大気中の濃度を分析するとともに、ハロゲン化炭化水素の主要な発生源の一つと思われるクリーニング工場の排気ガス中のハロゲン化炭化水素の濃度、排出量、その周辺大気中濃度を測定したのでここに報告する。

### 2. 実験

#### 2.1 環境空気中の試料ガスの捕集

10mlのガスタイトシリンジで試料空気を採取した。ガスタイトシリンジは使用前、活性化したモレキュラーシーブ5A、約200mlを通過した高純度N<sub>2</sub>ガスをガスクロマトグラフに注入し、シリンジに汚染が無いことを確認した。試料空気を採取したシリンジはやや加圧して、光をさえぎって持ち帰り、採取後2時間以内に分析することを原則とした。

#### 2.2 排気筒よりの試料ガスの捕集

有機溶媒捕集法<sup>5,6)</sup>により採取した。すなわち図1に示す

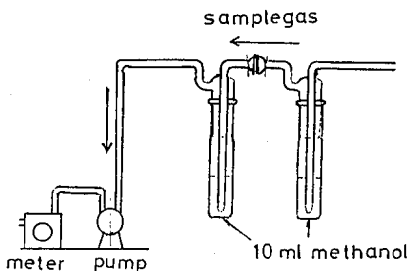


図1 排気ガス捕集装置

捕集管中の0℃に冷却したメチルアルコール中に試料ガスを1~2ℓ通過させ分析対象のハロゲン化炭化水素を捕集し、試料液を適宜希釈しガスクロマトグラフ用の試料とする。

#### 2.3 試料ガスの分析

採取した試料ガスは気体試料については、5mlを、液体試料については2mlをガスクロマトグラフに注入した。分析対象のハロカーボンである、クロロホルム、1,1,1-トリクロルエタン、四塩化炭素、トリクロルエチレン、テトラクロルエチレン等の標準物質については関東化学製水質試験用、1mg/mlメタノール溶液を和光純薬製トリハロメタン測定用メタノールで適宜希釈して用いた。

ガスクロマトグラフの条件は表1によった。

表1 ガスクロマトグラフの条件

Operating Conditions of Gas Chromatogram

Apparatus	: SHIMADZU GC-7A equipen with ECD
Column	: Glass, Silicone GE F-50 25% on Chromosorb W
Carrier gas	: N <sub>2</sub> , 60 ml/min
Column Temp	: 60°C
Injection Temp.	: 120°C
Attenuation	: 10 <sup>2</sup>
Det. Current	: 2nA
Range	: 10
Volume of Injection	: 5 ml of Air
Peak Calculation	: SHIMADZU C-R2AX

### 3. 結果と考察

#### 3.1 県内大気中のハロゲン化炭化水素濃度

大気中のハロゲン化炭化水素濃度を、仙塩地区、名取岩沼地区において計23点の測定を行った。その結果を表2、表3、表4、表5に示し結果の概観を表6に示す。

表2 大気中ハロカーボン測定結果 (仙塩地区)

(単位: ppb)

地点名	多賀城山王小	多賀城ソニ-前	仙台六丁目	苦竹交差点	保環センタ	鶴ヶ谷交番
CHCl <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.68	0.11	1.13	5.11	0.42	0.10
CCl <sub>4</sub>	0.07	0.09	0.10	0.08	0.09	0.07
CHCl: CCl <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-
CCl <sub>2</sub> : CCl <sub>2</sub>	-	0.03	0.05	14.59	0.49	0.04

測定月日 3/29

\*現 宮城県業務課

表3 大気中ハロカーボン測定結果 (仙塩地区)

地点名	(単位: ppb)					
	多賀城山王小	多賀城ソニー前	仙台合六丁目	苦竹交差点	保環センタ	鶴ヶ谷交番
CHCl <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-
CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	0.11	0.10	0.20	0.15	0.16	0.12
CCl <sub>4</sub>	0.08	0.10	0.11	0.09	0.12	0.13
CHCl:CCl <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-
CCl <sub>2</sub> :CCl <sub>2</sub>	-	-	0.03	0.03	-	0.02

測定月日 1/2

表4 大気中ハロカーボン測定結果 (名取, 岩沼, 仙台地区)

地点名	(単位: ppb)					
	岩沼局(屋上)	(地上)	名取局(屋上)	(地上)	国設仙台(屋上)	(地上)
CHCl <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-
CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	0.14	0.15	0.12	0.12	0.19	0.31
CCl <sub>4</sub>	0.10	0.08	0.08	0.08	0.08	0.12
CHCl:CCl <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	0.18
CCl <sub>2</sub> :CCl <sub>2</sub>	0.05	0.13	0.06	0.04	0.09	3.59

測定月日 59.1/18

表5 大気中ハロカーボン測定結果 (石巻, 矢本地区)

地点名	(単位: ppb)					
	石巻湊中学	石巻合庁	石巻巻田	矢本赤	矢本本井	矢本本町
CHCl <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-
CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	0.48	0.17	2.76	0.11	0.11	0.11
CCl <sub>4</sub>	0.12	0.09	0.10	0.10	0.10	0.10
CHCl:CCl <sub>2</sub>	0.18	-	-	-	-	-
CCl <sub>2</sub> :CCl <sub>2</sub>	2.95	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05

測定月日 59.1/25

表6 ハロカーボン測定結果の概要

	Lower detection limit(ppb)	Measurement frequency (%) <sup>a</sup>	Analytical results <sup>b</sup>			
			Min. (ppb)	Max. (ppb)	Average (ppb)	standard deviation (ppb)
CHCl <sub>3</sub>	0.10	0	-	-	-	-
CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	0.02	100	0.10	5.11	0.55	1.11
CCl <sub>4</sub>	0.004	100	0.06	0.12	0.09	0.02
CHCl:CCl <sub>2</sub>	0.06	8.7	d.1	0.18	0.07	0.03
CCl <sub>2</sub> :CCl <sub>2</sub>	0.02	87.0	d.1	14.59	0.98	3.11

a Defined at concentration above the lower limit of detectability

b Number of samples, 23

なお、平均値の算出については、検出限界以下のものについては検出限界値を用いた。次にハロゲン化炭化水素の種類毎に測定結果の考察を試みると、まず、クロロホルムについては全検体が検出限界以下であり、アメリカ西海岸でのバックグラウンド値は0.02ppb<sup>7)</sup>と報告されているが、この値は本法の検出限界よりも低い。トリクロルエタンについてはその大気圏中の存在時間は1.1年以

上とされ、その生成はほとんどが人為的である。県内大気中濃度は非常に不均一で0.01 ppbから5.1 ppbとばらつきを示し、局所的な発生原因の存在を示している。

四塩化炭素の濃度は平均0.09 ppbでHanwant<sup>7)</sup>のアメリカでの値0.11 ppbより少ないが、北半球での平均的な値とされる0.09 ppbに一致している。この四塩化炭素のばらつきが少ない原因は、これは自然成因であり、人工のものがあったとしても二次的な過程によるものと思われる。

トリクロルエチレンは2検体に検出されたのみであったが、これは発生原因が人工由来であり、局所的な発生で、かつ大気中の半減期が2日間以下と少ないことも検出頻度が少ない原因の一つであろう。

テトラクロルエチレンについては、0.02 ppbから約15 ppbと広い濃度分布であった。仙塩地区では、市内の生産活動のほとんどが停止する時期であるといわれる。1月2日では平均0.02±0.005 ppbであったが、3月の平日では平均2.5±5.9 ppbで濃度分布は不均一であった。このことはこの化合物の大気中の濃度は局所的に存在する生産活動に関連する発生源の影響を強く受けることを示している。

アメリカにおいてもこのバックグラウンド濃度は約0.04 ppb<sup>7)</sup>が報告されている。このテトラクロルエチレンはドライクリーニング用洗剤や機械のデグリーサーとして一般的な有機溶剤であり、比較的反応性に富み大気圏内の半減期は約一週間といわれている。

### 3.2 テトラクロロエチレンの発生源の検討

#### 3.2.1 ドライクリーニング工場の工程

ドライクリーニング機の略図を図2に示す。この工程について説明すると、まず洗濯物は処理槽でドラムの回転により溶媒と攪拌され洗浄され、次に脱液工程で遠心力により脱液され、乾燥工程では60℃で乾燥され、蒸発した溶剤ガスは冷却され回収される。その際、図中のフレッシュダンパーが開き外気を処理槽に流しこみ、脱臭口が開きテトラクロロエチレンを含有する空気が環境に排出される。調査の際この排出時間はいずれの工場とも約3分間であった。

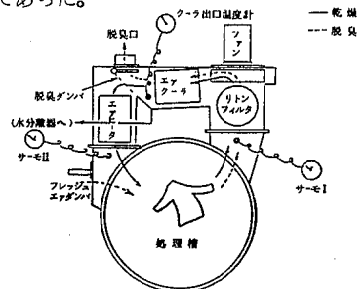


図2 ドライクリーニング機の概略

3.2.2 ドライクリーニング工場排ガス中のテトラクロロエチレンについて

調査を実施したA・B、2工場の乾燥工程よりの排ガス中のテトラクロロエチレン濃度及び1工程当たりの排出量の測定例を表7に示す。A工場において一工程の排出量は約88gであったが、B工場においては約900gであった。B工場の排出量はA工場に比し機械の能力は一工程当たり洗濯物約20kgと同様の規模であるのに高いのは、B工場の回収用冷却機の作動不良、A工場は脱臭口に更に活性炭式溶剤回収装置が設置されていたがその効果とも思われ、更に他のクリーニング工場についての調査が必要であろう。

表7 クリーニング工場パークレン排水量測定例 (排気筒より)

	パークレン濃度	g/min	1工程の排出量	排風量 (m <sup>3</sup> /min.)
A工場	152 ppm	29.3	88 g	125 (公称値)
B工場	6,027 ppm	301	900 g	6.4 (実測値)

測定月日：59.12.14, 12, 16

3.2.3 クリーニング工場付近の大気中ハロゲン化炭化水素の濃度

上記の排ガス測定を行ったクリーニング工場付近の大気についての測定結果を表8、表9に示す。これによると、特に排気筒付近の風下に高濃度のテトラクロロエチレンが検出された。

これよりテトラクロロエチレンの大気中濃度の上昇にクリーニング工場も一つの原因となっていることが推定される。

表8 Aクリーニング工場周辺ハロカーボン濃度 (ppb)

	排出口より風下距離(m)		排出口より風上距離(m)	
	20 m	30 m	20 m	30 m
CHCl <sub>3</sub>	-	-	-	-
CH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub>	0.13	0.78	0.10	0.12
CCl <sub>4</sub>	0.08	0.10	0.08	0.10
CHCl:CCl <sub>2</sub>	-	-	-	-
CCl <sub>2</sub> :CCl <sub>2</sub>	1.52	34.8	0.08	0.10

測定日時：59.3.14, 風向：NW, 風速：1.0 m/s

表9 Bクリーニング工場周辺ハロカーボン濃度 (ppb)

	排出口より風下距離(m)		排出口より風上距離(m)	
	10 m	20 m	10 m	20 m
CHCl <sub>3</sub>	-	-	-	-
CH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub>	0.10	0.12	0.07	0.11
CCl <sub>4</sub>	0.08	0.07	0.08	0.08
CHCl:CCl <sub>2</sub>	-	-	-	-
CCl <sub>2</sub> :CCl <sub>2</sub>	34.1	1.55	4.08	0.15

測定日時：59.3.13, 風向：NNW, 風速：2.0 m/s

4. ま と め

ハロゲン化炭化水素である、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、トリクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等について、県内大気中濃度分布とそれらの発生源の一つであるクリーニング工場の排気と、その周辺空気について分析を行った。一般にテトラクロロエチレンが不均一な濃度分布を示し、クリーニング工場付近では大気中濃度の上昇が見られた。

参 考 文 献

- 1) M. J. Molina and F. S. Rowland, Nature 249 : 910 (1974)
- 2) Chen, Eng. News 52 : 5 (1974)
- 3) H. B. Singh, Env. Letters 10 : 253 (1975)
- 4) 安倍睦夫他, 宮城県公害技術センター報告 10 : 26 (1981)
- 5) 菊池格, "宮城県におけるKP工場の悪臭調査事例" (昭和42年度厚生省委託公害調査研究報告書)
- 6) 菊池格, 悪臭の研究 2 : 9 (1970)
- 7) Hanwant Bir Singh, Journal of the Air Pollution Control Association 27 : 332 (1977)
- 8) D. Lillian, H. B. Singh, Environ, Sci. Technol, 9 : 1042 (1975)
- 9) パーマックドライクリーナー仕様書, 三重重工業株式会社

## 28 道路周辺での自動車排ガス関連物質 (NO<sub>2</sub>, BaP等)による大気汚染への影響

### — 塩釜市における調査結果について —

北村 洋子      四十物良一      松浦 勉  
 氏家 愛子      加藤 憲治      加藤 謙一  
 佐々木末男\*      菊池 格      狩野 敏郎\*\*

#### 1. はじめに

宮城県では、18局の大気汚染常時測定局で窒素酸化物を測定している。その中でも、塩釜市役所屋上にある塩釜局のNO<sub>2</sub>の濃度は上位にランクされている。(図1) 昨年度の柴田局での調査にひき続き、本年度は、塩釜局周辺のNO<sub>2</sub>濃度の実態を調査し、同時に、浮遊粉じん、およびそれに含まれる多環芳香族の実態も調査したので報告する。又、塩釜局における窒素酸化物濃度の経月変化を図2に示すが、これによると、冬期間1ヶ月が特に、NO、NO<sub>x</sub>の濃度が高くNO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>が50%以下である。

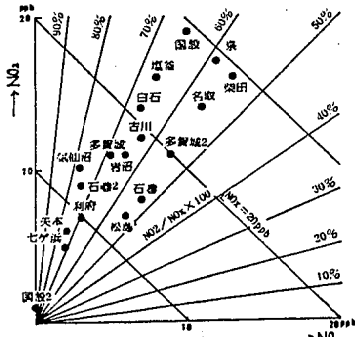


図1 大気汚染常時測定局における窒素酸化物濃度の年平均値 (S. 57年度)

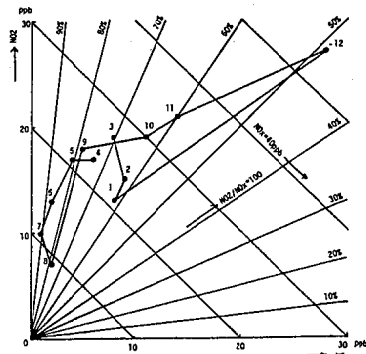


図2 塩釜局における窒素酸化物濃度の経月変化 (S. 57.4 ~ S. 58.3)

#### 2. 調査方法および調査期間

##### 2.1 NO<sub>2</sub>濃度

東洋濾紙製のフィルターパッチNO<sub>2</sub>を用い、シェルター内に24時間放置し、NO<sub>2</sub>濃度の日平均値を求めた。設置場所は図3に示す。測定期間は7月11日~7月14日、12月5日~12月8日の各々3日間である。



図3 フィルターパッチNO<sub>2</sub>および移動観測車の設置場所

##### 2.2 自動測定法

塩釜局より南へ約263m、国道45号線の南側で旧塩釜郵便局敷地内(図3)に移動測定車を設置した(以後、移動局)。測定項目は、SO<sub>2</sub>、NO、NO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、ダスト、オキシダント、THC、風向、風速である。測定期間は、7月1日~7月29日、11月21日~12月20日の各々約1ヶ月間である。

\* 現 宮城県花山ダム管理事務所

\*\* 現 宮城県業務課



2.3.1 H.V.エアサンプラーを用い、塩釜局と移動局で、7月11日～7月16日、12月5日～12月10日の各々5日間測定を行った。測定項目は、浮遊粉じん濃度、BaP、BbF、BkFである。BaP、BbF、BkFの分析法は、図4に示す。

分析試料の抽出

- フィルターの一部 (19.625 cm<sup>2</sup>)
- ↓
- ベンゼン30mlで超音波抽出 (20分)
- ↓
- 遠心沈でん処理 (3,000rpm, 10分)
- ↓
- 一部 (20ml) を分取
- ↓
- 40℃以下で減圧濃縮・風乾
- ↓
- アセトニトリル溶液に溶解
- 一部を分析試料とする

高速液体クロマトグラフの条件

- カラム：ラジアルパック PAH
- 移動相：アセトニトリル：水=80：20 V/V
- 流速：1.0 ml/min
- 波長：370nm (励起), 410nm (けい光)
- ピーク高法にて計算

装置

- 高速液体クロマトグラフ：ALC/GPC 204A (ウォータース製)
- 超音波発生装置：BRANSON MODEL B-12
- 減圧濃縮：ロータリーエバポレーター (柴田科学製)
- 検出器：分光けい光光度計 650-10S (日立製)

図4 BaP等の分析法

2.3.2 アンダーセンエアサンプラーを用い、塩釜局と移動局で、7月1日～7月29日、11月21日～12月20日の各々約1ヶ月間測定した。測定項目は、2.3.1に同じ。

3. 結果および考察

3.1 国道45号線の高賀城測定所におけるNO<sub>2</sub>濃度測定期間中の交通量

7月、11月とも、1日の総合数約3万5千台で、ほぼ8時と18時にピークを持つ2山型のパターンを示している。以上の結果により、塩釜局付近の国道45号線においても、台数の違いはあるにせよ、同様のパターンを示しているものと推察され、調査期間中のいずれの日も、国道45号線上の自動車排ガスの量にそれ程の差はなかったものと思われる。

3.2 自動測定法とフィルターバッチNO<sub>2</sub>によるNO<sub>2</sub>濃度の相関

自動測定法とフィルターバッチNO<sub>2</sub>によるNO<sub>2</sub>濃度の相関を調べるために、塩釜局と、移動局のサンプリング口付近にシュルターを取り付け、フィルターバッチNO<sub>2</sub>、

3個の平均値を求めた。同時間中の自動測定法による平均値との関係を図5に示す。これによると両者の関係は、 $y = 0.70 + 1.67x$ ,  $r_{xy} = 0.948$  (y:自動測定法, x:フィルターバッチNO<sub>2</sub>)で相関は良いが、傾きが、昨年度とほぼ同じであり、フィルターバッチNO<sub>2</sub>の値が低めに出ている。

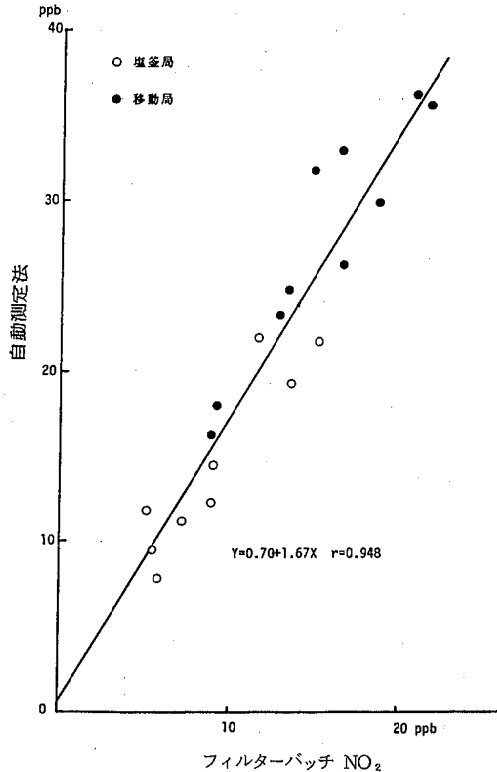


図5 自動測定法とフィルターバッチNO<sub>2</sub>によるNO<sub>2</sub>濃度の関係 (24時間の平均値)

3.3 NO<sub>2</sub>濃度の測定結果

NO<sub>2</sub>濃度の最高値は、国道45号線の西側道路端No.18での12月7日～12月8日にかけての35.9ppbであった。図6に、7月、12月の各々3日間の平均値を前述の3.2に示した回帰式に従って補正した値を示す。7月は、7.5～38.6ppbの範囲であり、平均値は14.1ppb、12月は、18.9～52.8ppbの範囲であり平均値は26.8ppbであった。12月は全体的に7月の約2倍の濃度を示している。

図6より、同じ道路端でも、No.4のように、7月と12月の濃度差がほとんどない地点と、No.18のように濃度差の大きい地点とがある。

フィルターバッチNO<sub>2</sub>の測定期間中の塩釜局および移動局の風向、風速についてみると、主風向はほぼ同じであるが、平均風速は、移動局では、7月0.39m/s、12月0.41m/s、塩釜局では、7月1.82m/s、12月1.75m/sである。静穏率は、移動局で、7月43.3%、12月41.7%、

塩釜局で、7月1.4%、12月4.2%であった。

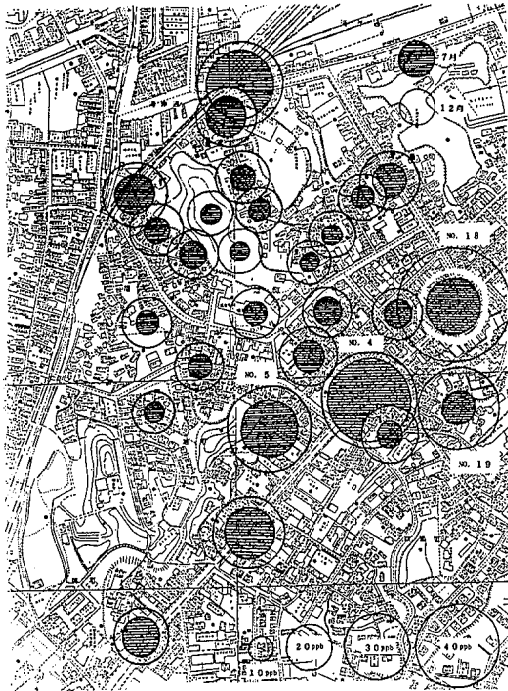


図6 フィルターパッチNO<sub>2</sub>による測定結果  
7月、12月の平均値(補正值)

道路端におけるNO<sub>2</sub>の濃度は、シェルターをさげた場所が、道路から後方に開放的であるか(No.5, No.18, No.19, No.38)、閉鎖的であるのか(No.4, No.27)、あるいは交通渋滞の度合の差などにより影響されているのではないかとと思われる。7月と12月の濃度の差が他の地点に比べ小さいのは、No.4とNo.27であり、道路に対し閉鎖的であれば7月であってもやはり12月とはほぼ同じ位の濃度になっている。

国道45号線からのNO<sub>2</sub>濃度の距離減衰に関しては、(図7)7月、12月とも道路端が最も高い濃度であり、道路端から25~50mまでにはほぼその後方の濃度まで低くなっている。12月は道路端を含むこの地域全体の濃度が高くなっている。

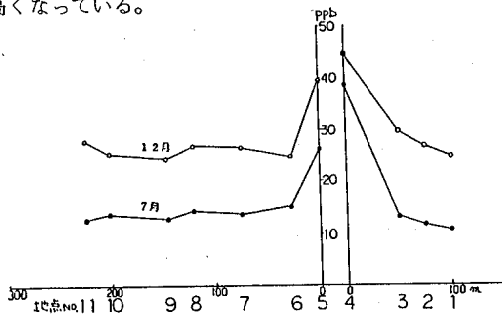


図7 国道45号線からの距離減衰(7月、12月  
各々の平均値)(補正值)

### 3.4 浮遊粉じんの測定結果

塩釜局と移動局での粉じん濃度(μg/m<sup>3</sup>)を図8に示す。7月は平均して約3.5倍、12月は約3.9倍、移動局の方が高い値を示している。又、塩釜局とも12月が7月の約2倍高い値である。

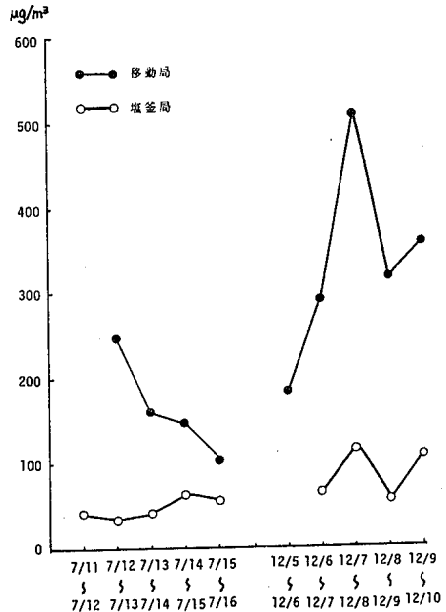


図8 浮遊粉じんの濃度

浮遊粉じん中のBaPの濃度(ng/m<sup>3</sup>)に対し、BbFが0.98、BkFが0.90と高い相関が認められた。BaP濃度(ng/m<sup>3</sup>)については、平均値で比べる限り(図9)7月、12月各々、塩釜局と移動局とではほぼ同じ程度であり、12月は7月の約10倍である。12月はNO<sub>x</sub>やCO等の他のガス状物質と同じような増減のパターンを示している。7月は12月と比較すると他のガス状物質の濃度に対し、相対的に低い濃度であり、これは、大気の拡散状態などの差に加え、紫外線や酸性物質等による化学変化を受けている可能性も考えられる。

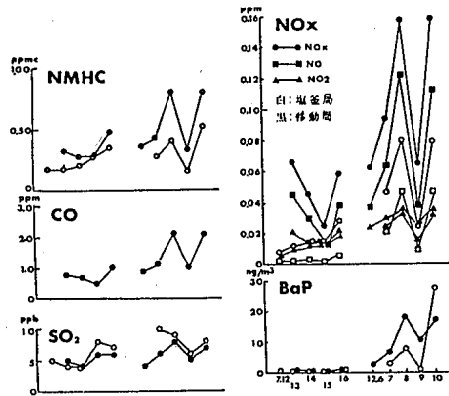


図9 BaPおよびガス状物質の濃度変化(日平均値)

従来からいわれているように、BaPは大気中に含まれている数多くの多環芳香族炭化水素の中で、最も発癌作用の強いグループに属し、かつ他の多環芳香族炭化水素の含有量と高い相関を示していることから大気中の発癌性指標物質と見なされている。今回、浮遊粉じん中のBaP濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) と同時に測定した他のガス状物質などの相関を求めたものを図10、図11に示す。これによると、7月と12月では傾きに違いがあるが全体的にみると、NO、COなどと良い相関を有している。一次汚染質であるBaP、NO、COが同じ挙動しているものと考えられる。常時監視測定局の測定結果からNO、CO等は冬場濃度が高くなっている。従って同様にBaP等の濃度も高くなっていることが考えられる。

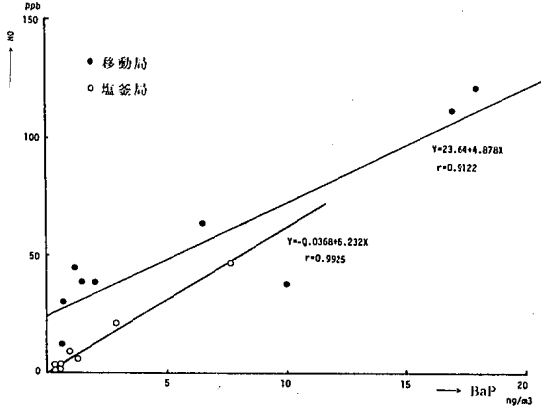


図10 浮遊粉じん中のBaPとNO濃度との関係

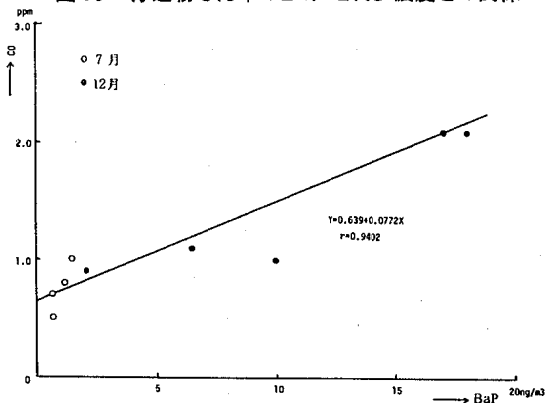


図11 浮遊粉じん中のBaPとCO濃度との関係

### 3.5 アンダーセンエアサンプラーによる浮遊粉じんの測定結果

図12に浮遊粉じんの粒径分布曲線を示す。7月の塩釜局と移動局を比べると全体の濃度は移動局の方が約2倍高い値であり、それは  $0.5 \mu\text{m}$  以下と  $1.5 \sim 9 \mu\text{m}$ 、 $9 \mu\text{m}$  以上の濃度が高いことによるものである。塩釜局での12月は7月に比べ、約2倍の濃度になっており、全粒径において濃度の増加が認められるが、特に  $4 \mu\text{m}$  付近のピーク

が増大しており、又  $0.5 \mu\text{m}$  以下でも増大している。移動局においては、12月は7月の約2倍の濃度になっているが、これは、 $0.5 \mu\text{m}$  以下および  $2.6 \sim 18 \mu\text{m}$  までの増加による。このように季節により場所による変化が認められる  $0.5 \mu\text{m}$  以下あるいは、 $4 \mu\text{m}$  付近等の解明が今後浮遊粉じんの挙動を解明していく上で重要であろうと思われる。

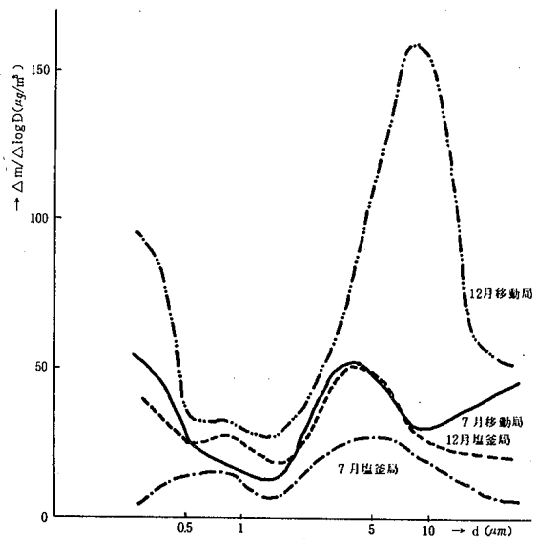


図12 浮遊粉じんの粒径分布

浮遊粉じん中のBaP濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) は、塩釜局、移動局とも7月はほぼ同じであるが、12月は塩釜局で7月の約8倍、移動局で約13倍と高い。図13に浮遊粉じん中のBaP濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) の粒径分布曲線を示す。

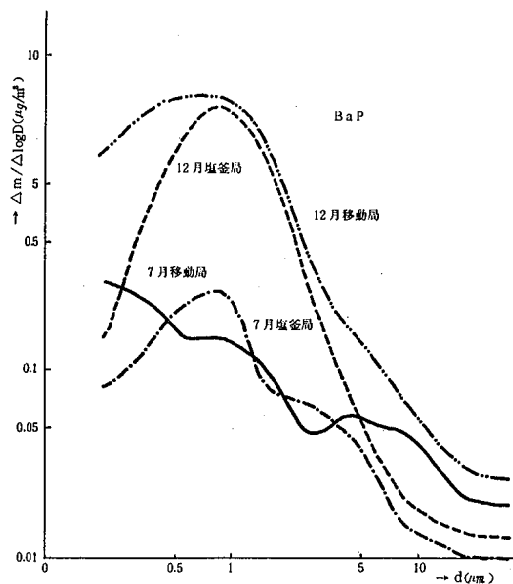


図13 浮遊粉じん中のBaPの粒径分布

燃焼や化学反応によって発生するといわれている粒径  $2\mu\text{m}$  以下の粒子に含まれるBaPの割合は、73.4～94.2%である。又、粒径  $7\mu\text{m}$  以下の粒子を respirable dust とよんでいるが、この中に含まれるBaPの割合は、7月の移動局で89.4%、それ以外は、96～99%である。従って大気中のBaPのほとんどは肺内侵入率の高い浮遊粒子中に存在している。図14にBbFの粒径分布曲線を示す。

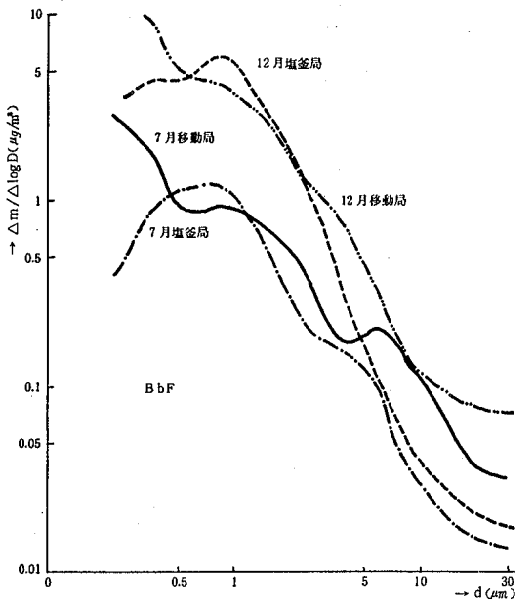


図14 浮遊粉じん中のBbFの粒径分布

粉じん中のBbFの濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) は、BaP濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) に比べ2～6倍高い。おおむねBaPと同じような傾向を示し、 $7\mu\text{m}$  以下に7月で約95%、12月で約99%含まれている。大気汚染が肺ガン発生の一要因と考えられている現在、大気中の多環芳香族炭化水素を継続的に測定、監視していく必要があると思われる。

#### 4. まとめ

- 1) 国道45号線沿いの約20m前後は、高いNO<sub>2</sub>濃度を

示している。これは発生源の近くであるということ、この地点での風速が、塩釜局での約1/4ぐらいであるということなどによるものである。塩釜局における窒素酸化物の濃度は、国道45号線に囲まれた地域の濃度をほぼ代表していると考えられる。又、冬期間の1～2ヶ月はNO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>の割合が50%以下であることや、この地域全体のNO<sub>2</sub>濃度が高くなっており、かつ国道45号線から距離減衰していることなどから、塩釜局における濃度の上昇には、国道45号線からの寄与は十分に考えられる。

2) 浮遊粉じん濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) については、移動局の濃度は塩釜局の濃度の約4倍、両地点とも12月が7月の約2倍である。

3) 浮遊粉じん中にBaP, BbF, BkFを検出しているが、BaPに対し、BbF, BkFとも良い相関が認められる。BaP濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) については平均値でみる限り、7月、12月各々の塩釜局、移動局とでは、ほぼ同程度である。粒径  $7\mu\text{m}$  以下の respirable dust に含まれるBaP濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )、BbF濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) の割合は、89～99%である。

BaP濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) はCO, NMHC, NO<sub>x</sub>等のガス状物質と同じような増減のパターンを示している。

#### 謝 辞

おわりに、本調査を行うにあたり、多大の御尽力をいただきました塩釜市衛生課、塩釜保健所環境公害課、塩釜郵便局、データの提供をいただきました宮城県交通管制センターの方々に厚く御礼申し上げます。

#### 参 考 文 献

- 1) 北村洋子他：宮城県保健環境センター年報1 102 (1983)
- 2) 宮城県保健環境部：昭和58年度宮城県公害資料 (未発行)

## 29 スパイクタイヤによる道路粉じん調査

## — 浮遊粒子状物質について —

氏家 愛子 松浦 勉 加藤 謙一  
北村 洋子 菊池 格 狩野 敏郎\*

## 1. はじめに

冬期のスパイクタイヤによる道路粉じんについては、昭和56年3月から継続調査を行ってきており、この道路粉じんによる大気汚染の程度を把握するためには、容易に測定可能な降下ばいじんを測定することで十分であることを既報<sup>1)</sup>で報告した。この降下ばいじん量から、どの程度の環境汚染であるかを、環境基準の定まっている浮遊粒子状物質濃度との関係から推定できるかどうか、また、浮遊粒子状物質濃度と気象因子、スパイクタイヤ装着率との関係について若干の検討を行ったので報告する。

## 2. 方法

## 2.1 調査地点

仙台市通町一丁目：県道仙台一泉線下り沿線、道路端から約3.5～5m、交通量約22,000台～24,000台/12時間。<sup>2)</sup>

## 2.2 測定方法

浮遊粒子状物質濃度： $\beta$ 線吸収式大気浮遊じん連続測定装置（機アロカ）による1時間値の連続測定。

浮遊粒子状物質中のCa濃度：上記によりろ紙上に捕集した1時間毎のサンプルをくり抜き、2%—HNO<sub>3</sub>5ml中で30分間超音波抽出後、Laを添加し、原子吸光光度法で定量。

降下ばいじん：15.4cm $\phi$ のポリエチレン製ダストジャーを約1ヶ月間放置後、分析。

## 3. 結果及び考察

## 3.1 浮遊粒子状物質濃度の日変化

大気汚染物質の挙動は、気象条件による大気の状態により大きく影響を受けると考えられる。加藤他の国設大気汚染測定局における大気汚染物質濃度に関する報告<sup>3)</sup>によると、各汚染質濃度間の相関は、10月から3月にかけて良くなり、4月から9月にかけてバラツキが大きくなる。また、濃度も10月から3月にかけて高い。この相関の良くなる10月から3月にかけては、比較的大気の状態が安

定していると考えられるため、この期間内の浮遊粒子状物質濃度について、スパイクタイヤ装着の有無による日変化の差について検討した。

浮遊粒子状物質濃度は、昭和57年11月から昭和59年3月までのデータを用い、スパイクタイヤ非装着期は10月、11月、装着期は12月から3月までとした。これらの期間内の浮遊粒子状物質濃度の時間毎の平均値を図1に示す。

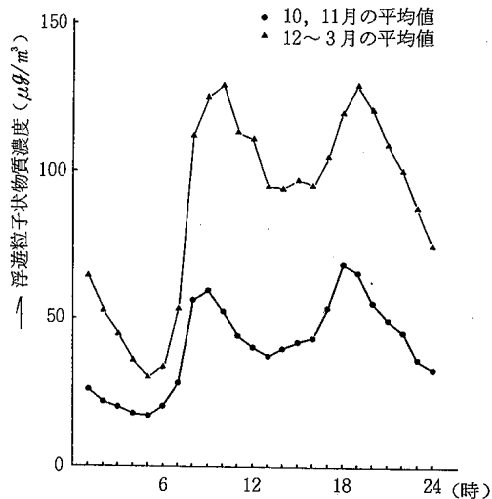


図1 浮遊粒子状物質濃度の日変化

この日変化をみると、スパイクタイヤ装着期、非装着期とも、9時～10時及び18時～19時にピークを持つ二山型を示しており、国設仙台大気汚染測定局におけるDust, NO, NO<sub>2</sub>, NMHC, COの日変化パターンと良く一致している<sup>3)</sup>。

スパイクタイヤ装着期には、自動車交通量が増加し始める8時頃から、浮遊粒子状物質濃度が急激に増加し、非装着期に比較すると、8時～22時には、平均約50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ～77 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 高い値を示している。この増加分は、主にスパイクタイヤによる道路摩耗粉じん由来と考えられる。しかし、5時～6時の濃度は装着期、非装着期の差が約13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と小さく、日変化の二山型は、自動車交通量及び気象条件による大気の状態により形成され、スパイクタイヤ装着期には、特に、スパイクタイヤ装着車の交通量により顕著になるものと考えられる。

\* 現 宮城県業務課

### 3.2 浮遊粒子状物質濃度と気象要因及びスパイクタイヤ装着率との関係

降水によるウォッシュアウト効果は既知のことであり落下している雨滴と衝突した際に取り込まれる割合は、半径 $5\mu\text{m}$ で50%、 $2\mu\text{m}$ で10%、 $1\mu\text{m}$ 以下では0%に近いといわれている。<sup>4)</sup>

図2に、昭和57年12月、昭和58年1月～3月及び12月、昭和59年1～3月(スパイクタイヤ装着期)の浮遊粒子状物質濃度の日平均値と日降水量との関係を示す。気象データは、仙台管区気象台のデータを用い、日降水量 $0.0\text{mm}$ (降水はあったが $0.5\text{mm}$ 以下)の場合、日降水量 $0.2\text{mm}$ として用いた。この図は、スパイクタイヤ装着率を無視して日降水量との関係を示したものであるが、日降水量 $4\text{mm}$ 以上の場合、浮遊粒子状物質濃度の日平均値に $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過する値は出現していない。

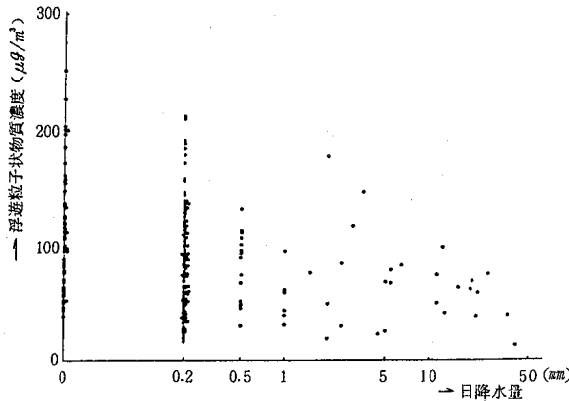
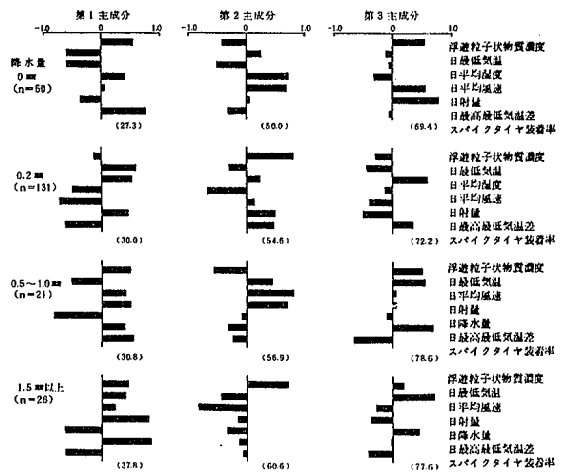


図2 浮遊粒子状物質濃度の日平均値と日降水量

スパイクタイヤによる道路摩耗は、 $0^\circ\text{C} \sim 10^\circ\text{C}$ で最小であり、これより低温でも摩耗は大きくなる。<sup>5)</sup> また、風等による拡散によっても浮遊粒子状物質濃度は低下する。これらの気象因子やスパイクタイヤ装着率と冬期の浮遊粒子状物質濃度との関連をみるために、変数として浮遊粒子状物質日平均濃度、日最低気温、日平均湿度(日降水量 $0.2\text{mm}$ 以下の場合のみ使用)、日平均風速、日射量、日最高最低気温差、日降水量(日降水量 $0.5\text{mm}$ 以上の時のみ使用)及びスパイクタイヤ装着率を用い、降水量別に主成分分析を行った。この結果、日降水量 $1.5\text{mm}$ 以上では類似した結果であり、データ数も少ないため $1.5\text{mm}$ 以上を1つにまとめて主成分分析を行った。

各主成分に対する各変数の因子負荷量を図3に示す。いずれの場合も第1、第2主成分だけで全体の約50%～61%を説明している。

第1主成分をX軸に、第2主成分をY軸にとり各変数の因子負荷量を図4に示す。この結果をみると、日降水



( )内は各主成分の累積寄与率: %  
図3 日降水量別主成分分析による各主成分に対する因子負荷量

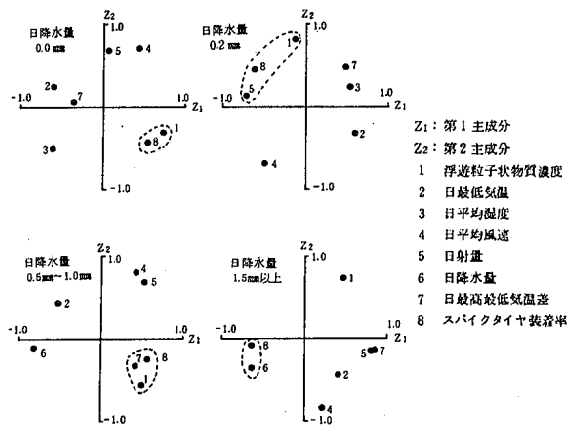


図4 第1、第2主成分に対する各変数の因子負荷量

量 $1.0\text{mm}$ 以下の場合、浮遊粒子状物質濃度とスパイクタイヤ装着率が同一変動グループ(日降水量 $0.2\text{mm}$ の場合日射量も)に分類され、日最低気温はこれと全く逆の変動を示している。日最低気温の値をみると日降水量 $0.0\text{mm}$ の場合、平均 $-1.4^\circ\text{C}$ (標準偏差 $2.1$ )、 $0.2\text{mm}$ の場合、 $-1.6^\circ\text{C}$ ( $3.1$ )、 $0.5 \sim 1.0\text{mm}$ の場合 $-1.6^\circ\text{C}$ ( $2.9$ )であった。日降水量 $1.0\text{mm}$ 以下の場合日最低気温の $\bar{X} \pm 2\sigma$ を計算すると全データの約95%が $4.6^\circ\text{C} \sim 7.8^\circ\text{C}$ の間にある。以上のことから、日最低気温が下がると浮遊粒子状物質濃度が高くなり、日最低気温が上ると浮遊粒子状物質濃度が低下するという現象は、前述の $0^\circ\text{C} \sim 10^\circ\text{C}$ で摩耗が最小であり、それより低温で摩耗が大きくなる<sup>5)</sup>ことと一致する。また、日降水量 $1.0\text{mm}$ 以下の場合、浮遊粒子状物質濃度の増減は、スパイクタイヤ装着率に依存している。

次に、日降水量 1.5 mm 以上の場合をみると、日降水量とスパイクタイヤ装着率が同一変動グループに分類され浮遊粒子状物質濃度は、全く逆の変動を示している。このことは、降水量（多くは雪）が多くなればスパイクタイヤ装着率が高くなるが、浮遊粒子状物質濃度は減少することを意味し、ウォッシュアウト効果及び浮遊粒子状物質の大気中への舞い上がり抑止効果が顕著に出ている。

以上のことから、降水による浮遊粒子状物質へのウォッシュアウト効果及び大気中への舞い上がり抑止効果の境界は、降水量 1.5 mm にあると考えられる。

### 3.3 降水後の浮遊粒子状物質発生機構

筆者らは、既報で降水により路面が湿潤するとスパイクタイヤによる道路摩耗度が、路面乾燥状態より大きく<sup>6)</sup>

この摩耗物が路面の乾燥とともに自動車の走行等により大気中に巻き上げられ、通常より浮遊粒子状物質濃度が高くなると考えられると報告<sup>2)</sup>した。これを、道路粉じんの指標物質であるCaを分析することにより、裏づけられるかどうか検討してみた。この分析結果を図5及び図6に示す。スパイクタイヤ装着期として昭和58年2月1日1時～2月5日24時までの5日間、非装着期として昭和57年11月15日1時～11月19日24時までの5日間について分析を行った。なお、この地点での路面凍結防止剤（塩化カルシウム）の使用はなかった。

図5及び図6を見ると、降水のあった2月2日から3日にかけて、降水のウォッシュアウト効果により、浮遊粒子状物質濃度が低くCaも同様に低い値を示している。しかし、降水が止んで交通量が増加してから数時間後の11時から21時までは、Ca濃度が約5～6%と高く、降水前日の2月1日、降水後1～2日目の2月4日、5日のCa濃度と比較すると約0.5～2%も高い値を示している。このことから、3日には、Caの新たな供給源があったことが推察される。この地点でのCaの浮遊粉じん中の粒度分布は、ほぼ100%近くが粒径2 μm以上の粗大粒子中に存在していること<sup>7)</sup>から、新たな供給源がスパイクタイヤによって削られたアスコン道路摩耗物であることが容易に推察できる。

以上のことから、降水後の浮遊粒子状物質濃度の上昇は、降水時の路面湿潤状態の時に削られた道路摩耗物が、路面の乾燥とともに大気中に移行することが一因であることが裏づけられたものと考えられる。

### 3.4 浮遊粒子状物質濃度と降下ばいじん量との関係

降下ばいじんの測定により、環境汚染の度合を環境基準の定められている浮遊粒子状物質濃度を推測できるかどうか、仙台市通町の測定地点のデータで検討してみた。この地点は、市中心部にあり、道路両側が建造物で閉鎖型になっており、スパイクタイヤ非装着期にも道路からの寄与が大きいいためスパイクタイヤ非装着期のデータも使用した。

図7に、浮遊粒子状物質濃度の月平均値と24時間平均値の環境基準超過率との関係を、図8に浮遊粒子状物質濃度の月平均値と降下ばいじんの不溶解性成分量との関係を示す。これらは、いずれも1次の回帰式を示し、図7から、ひと月のうち1日以上環境基準超過日が出現する浮遊粒子状物質濃度の月平均値は、52 μg/m<sup>3</sup>と

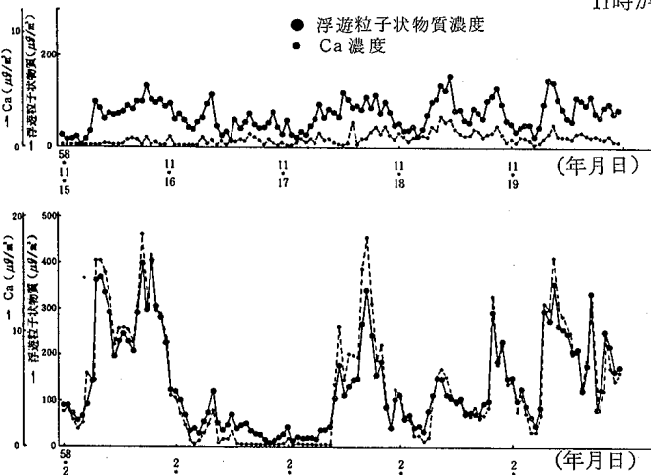


図5 浮遊粒子状物質濃度及び浮遊粒子状物質中Ca (μg/m<sup>3</sup>)の時経列変化

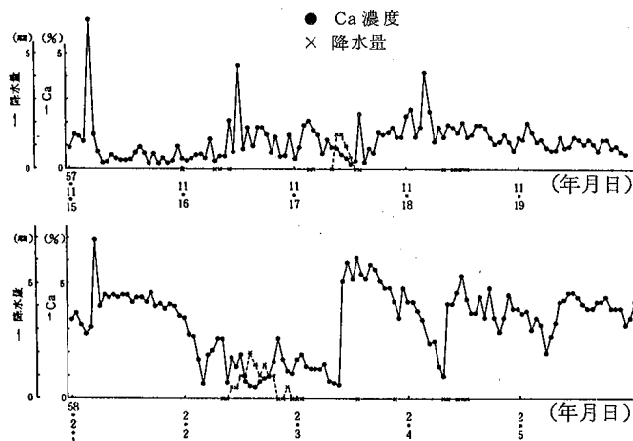


図6 浮遊粒子状物質中Ca濃度(%)及び降水量の時経列変化

求められる。また、図8から、これに対応する降下ばいじん不溶性成分量を求めると約19 ton/Km/30日である。

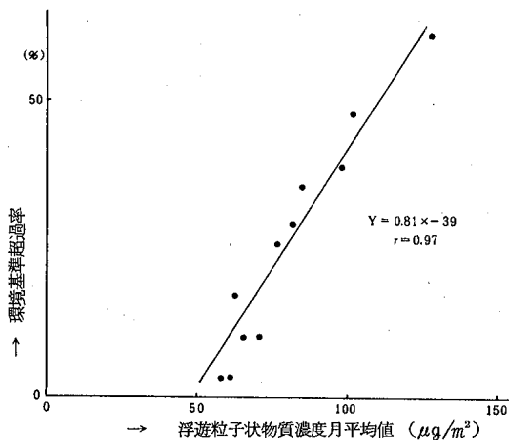


図7 浮遊粒子状物質濃度の月平均値と環境基準(24時間平均値)超過率との関係

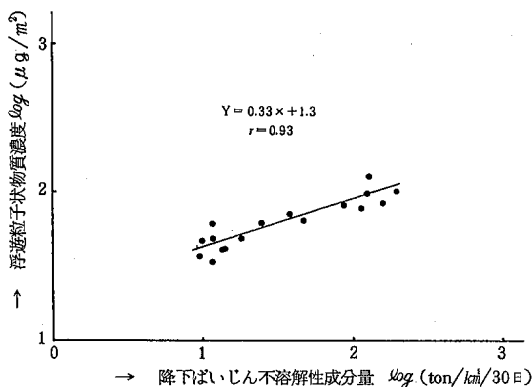


図8 降下ばいじん不溶性成分と浮遊粒子状物質濃度の月平均値との関係

以上のことから、仙台市通町の地点については、降下ばいじん量の測定だけでも、おおよその環境汚染の度合いが推測できるものと考えられる。また、他の地点についても、同様なデータを蓄積することにより、浮遊粒子状物質濃度の1時間毎の連続測定を行わなくても、降下ばいじん量から推測可能な地点もあると考えられる。

#### 4. まとめ

以上のことをまとめると、下記のとおりである。

- 1) 浮遊粒子状物質濃度の日変化は、スパイクタイヤ装着期とも二山型を示した。仙台市通町では装着期には、交通量の多い8時～23時にスパイクタイヤによると考えられる約50～77  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  が非装着期の濃度に上乗せされている。
- 2) 浮遊粒子状物質濃度の日平均値の低減に対し、降水が大きく寄与する日降水量は、1.5 mm以上であり、それ以下の降水量では、冬期にはスパイクタイヤ装着率が主に浮遊粒子状物質濃度の増減に寄与しているものと考えられる。
- 3) 浮遊粒子状物質のCa濃度の時経列変化から、降水後の浮遊粒子状物質濃度の急激な増加は、降水により路面が湿潤している状態の時に通常より多く摩擦することが一因であることが裏づけられた。
- 4) 仙台市通町においては、浮遊粒子状物質濃度の月平均値と降下ばいじん不溶性成分量が直線関係(両者とも常用対数)にあり、降下ばいじん量から、おおよその大気汚染度が推測できる。
- 5) 上記の場合、ひと月のうち1日以上の環境基準超過が出現するのは、浮遊粒子状物質濃度の月平均値で約52  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  以上、降下ばいじん不溶性成分量で約19 ton/Km/30日以上である。

#### 参考文献

- 1) 氏家愛子他：宮城県保健環境センター年報，1，P 98～101 (1983)
- 2) 宮城県，自動車用タイヤによる粉じん等対策調査報告書(昭和58年度環境庁委託調査)
- 3) 加藤憲治他：宮城県公害技術センター報告，10，P 42～50 (1981)
- 4) 角皆静夫：雨水の分析，1，P 12，講談社(1975)
- 5) OECD：Road Research Group，“Winter Damage to Road Pavement” (1972)
- 6) J. Hode Keyser：Highway Research Record，No. 418，P 26～43 (1972)
- 7) 宮城県公害技術センター：スパイクタイヤ装着地域における道路粉じん実態調査報告書(中間報告)(1982)



### 30 仙台湾地域における大気汚染測定局の地域代表性について

加藤 憲治 四十物良一 佐々木末男\*  
 菊池 格 狩野 敏郎\*\*

#### 1. はじめに

現在、本県では約20局の大気汚染測定局を設置して、大気汚染の常時監視を行っている。これらは主に、昭和47年頃から設置されてきたものであるが、これらの測定局が、果たして適切に配置されているかどうか、あるいは又、今後の大気汚染監視システムを検討する上においても、各測定局のデータについて、その代表性を検討しておくことは、重要なことであると思われる。

この調査は、図1に示す仙台湾地域に立地する測定局のデータについて、相関解析及び偏差自乗解析の手法により、その地域代表性について検討したものである。

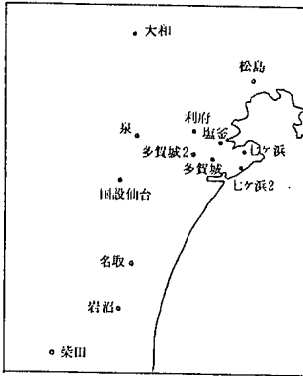


図1 測定局配置図

#### 2. 調査手法

##### 2.1 対象年度

##### 対象地域及び対象項目

対象年度としては、昭和56年度のデータを使用した。なお、56年度が気象的に異常な年度でなかったことを、風向風速のデータを使用して、統計的に確認した。対象地域は、図1に示した、大和局から柴田局までを含む、仙台、塩釜、仙南地域である。この地域内に、県設置の局が図1に示した13局、仙台市設置の局が9局（但し、自動車排ガス局を除く）ある。対象項目は、SO<sub>2</sub>、DUST、Ox、NO及びNO<sub>2</sub>の5項目である。各項目の測定機設置状況は表1に示すとおりである。

##### 2.2 相関解析及び偏差自乗解析

前述の様に、この調査では相関解析と偏差自乗解析により、測定データの地域代表性について検討した。

はじめに、各測定局間の濃度変動の類似性をみるため56年度1年間分の時間値（約8760時間）を対象として次の式により、局間の相関を求める。

表1 各項目の測定機設置局

	県	仙台市
SO <sub>2</sub> 計	利府、塩釜、七ヶ浜、七ヶ浜2、多賀城、多賀城2、国設、泉、松島、大和、名取、岩沼、柴田 計13局	高砂、岩切、鶴ヶ谷、榴ヶ岡、長町、中山、中野、七郷山田 計9局
DUST 計	同上	同上
Ox 計	利府、塩釜、多賀城、多賀城2、国設、泉、松島、名取、岩沼 計9局	同上
NOx 計	利府、塩釜、七ヶ浜、多賀城、多賀城2、国設、泉、松島、名取、岩沼、柴田 計11局	同上

$$R_{ij} = \frac{\sum_t (C_i(t) - \bar{C}_i)(C_j(t) - \bar{C}_j)}{\sqrt{\sum_t (C_i(t) - \bar{C}_i)^2 \cdot \sum_t (C_j(t) - \bar{C}_j)^2}}$$

- R<sub>ij</sub> : 測定局 i と測定局 j の相関係数
- C<sub>i</sub>(t) : 測定局 i の時刻 t における濃度
- $\bar{C}_i$  : 測定局 i での年平均濃度
- T : 総測定時間（約8760時間）

次に、測定局間の濃度の平均値の類似性をみるためにやはり56年度1年間分の時間値を対象として、次式により、局間の偏差自乗平均を求める。

$$D_{ij} = \frac{1}{T} \sum_t (C_i(t) - C_j(t))^2$$

- D<sub>ij</sub> : 測定局 i と測定局 j の偏差自乗平均
- C<sub>i</sub>(t) : SO<sub>2</sub>、Ox、NO、NO<sub>2</sub> (pphm)、DUST (×10<sup>-2</sup> mg/m<sup>3</sup>)

次に、上で求めた局間の相関及び局間の偏差自乗平均をもとに、次式で示す分布関数により、相関と偏差の地域分布を求める。

\* 現 宮城県花山ダム管理事務所  
 \*\* 現 宮城県業務課

$$f(X, Ri_j) = \sum_j \frac{\alpha(X_j, X)}{\sum_k \alpha(X_k, X)} \cdot Ri_j$$

$$f(X, Di_j) = \sum_j \frac{\alpha(X_j, X)}{\sum_k \alpha(X_k, X)} \cdot Di_j$$

X: メッシュ中央点の座標

Xj: 測定局 j の座標

$\alpha(X_j, X)$ : 距離関係 (=  $|X_j - X|^{-2}$ )

距離関数については、濃度が距離の二乗に反比例するという知見により、上の様に定義した。なお、この計算には、仙台市の9測定局のデータもあわせて使用した。

このようにして得られた相関分布、偏差分布をXYプロッターで作図し、得られた分布図をもとに、測定局の地域代表性について検討した。

### 3. 結果及び考察

前述の手法による検討結果について、次に項目別に述べる。


なお、項目別に、基準をある一定値にした場合の相関偏差の分布領域の大小についてまとめると、表2のようになる。

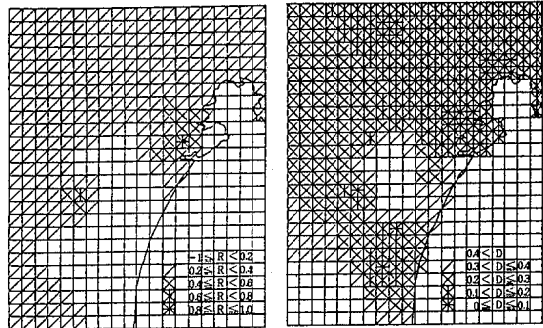
表2 分布領域の大小

		比較的広い局	比較的狭い局
SO <sub>2</sub>	相関 (0.4)	多賀城2, 泉, 大和, 松島, 名取, 岩沼	七ヶ浜2, 多賀城, 七ヶ浜, 塩釜, 利府
	偏差 (0.2)	(国設, 柴田, 七ヶ浜を除く) 全局	国設, 柴田
DUST	相関 (0.7)	国設, 塩釜, 利府, 泉, 名取	七ヶ浜2, 大和, 七ヶ浜, 柴田
	偏差 (4.0)	国設, 利府, 泉, 塩釜	七ヶ浜2, 柴田, 岩沼
Ox	相関 (0.8)	利府, 名取, 岩沼	国設, 多賀城, 多賀城2, 泉
	偏差 (1.2)	利府, 多賀城2, 塩釜	国設, 泉
NO	相関 (0.7)	なし	全局
	偏差 (3.0)	利府, 多賀城, 岩沼	泉, 名取, 柴田
NO <sub>2</sub>	相関 (0.7)	利府, 塩釜, 多賀城, 国設	七ヶ浜, 多賀城2, 柴田
	偏差 (0.9)	多賀城, 名取, 岩沼, 多賀城2, 利府, 松島	塩釜, 七ヶ浜, 柴田

( )内の数値を基準にした場合

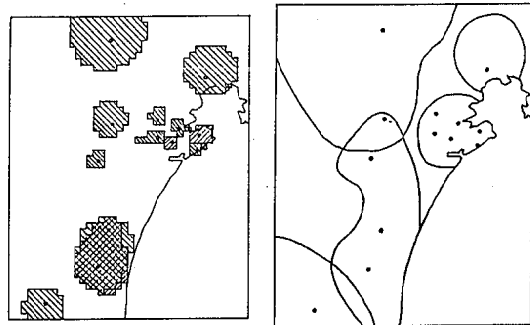
### 3.1 SO<sub>2</sub>

図2(1), 図2(2)に多賀城局を基準とした相関と偏差の分布図を示す。この図で1メッシュは4Kmである。SO<sub>2</sub>は全体に相関が低く、5項目の中で最も低い。反対に偏差領域は非常に広がっている。濃度そのものが非常に低いためにこのような結果になったものと思われる。図2(1)では、相関0.6以上の所が2メッシュしかない。又図2(2)より、印は偏差0.2以下の地域であるが、多賀城局1局でこれだけの地域をカバーしている。



(1) 相関係数の空間分布図 (多賀城局)

(2) 偏差自乗平均の空間分布図 (多賀城局)



(3) 各測定局の代表領域 (R > 0.6, D < 0.2)

(4) 汚染ブロックの推定

図2 SO<sub>2</sub> 分布図関係

図2(3)は、相関0.6以上、偏差0.2以下の分布を各局毎に求め、図示したものである。これが、この基準値での各局の代表領域と考えられる。大和、松島、名取、岩沼等の各局で割合広がっているが、これは分布関数の性格にもよるとと思われる。名取と岩沼の領域がかなり重複しているが、相関0.6偏差0.2の基準では、どちらか片方の局でこの領域の濃度の状況を把握出来ることになる。基準値をゆるくとれば、代表領域は広くなり、きつくとれば、狭くなる。従って基準値をどのように設定す

るかが重要になる。

次に、図2(1)の相関分布図を全局について作成し、それらを比較検討すると、共通して、相関にギャップの出ている所がある。そこを汚染ブロックの境界と考え、汚染ブロックの推定を試みた。結果を図2(4)に示す。この地域ブロック化の作業は実際には、線が複雑にいくついでいて、はっきり区分化することは困難で、やや主観的な面もはいつてしまうのだが、ひとつの目安にしたい。他の項目についても同様である。

### 3.2 DUST

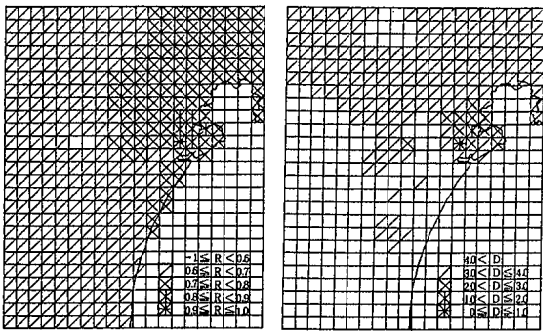
DUSTは全体に割合相関が良い。相関の基準を0.7にとると、塩釜、国設、岩沼の3局で、この地域の殆んど全域がおおわれる。図3(1)、図3(2)は多賀城局を基準とした相関と偏差の分布図である。図3(1)より基準を0.6にとれば、多賀城局1局でこの地域の殆んど全域を代表出来る。又図3(2)より、偏差の基準を3.0にとれば、代表域は狭くなるが、基準を4.0にとれば、割合広範囲を代表している。

の代表領域である。七ヶ浜局と七ヶ浜2局、塩釜局と多賀城局で一部重複している。又、表2によれば、国設、塩釜、利府、泉の各局は、相関、偏差共に分布領域が比較的広く、これらの局は、DUSTについて、代表性の良い局といえる。反対に、七ヶ浜2局、柴田局は相関、偏差共に狭くなっている。

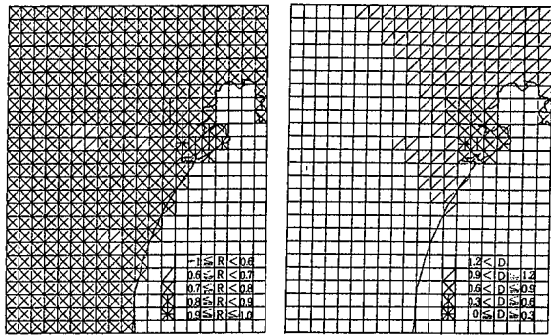
図3(4)は、SO<sub>2</sub>の場合と同様にして、DUSTの汚染ブロックについて推定したものである。

### 3.3 O<sub>x</sub>

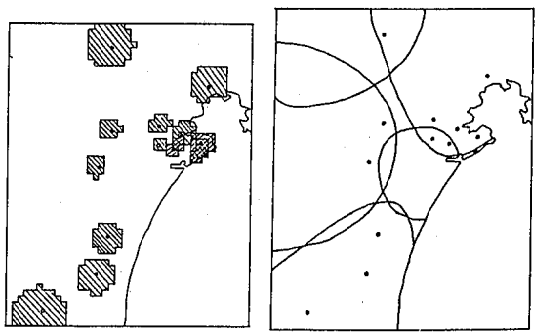
O<sub>x</sub>は他項目に比べ、全体に相関が良い。各局共、0.7を基準にすると、殆んど全地域がカバーされてしまう。図4(1)、図4(2)は、多賀城局を基準にした場合の相関、偏差の分布図である。図4(1)より、相関の基準を0.7にすると、殆んど全地域をカバーするが、0.8にすると、かなり狭くなってしまふ。図4(2)より、偏差の基準を1.2にすれば、割合広範囲をカバーするが、0.9にすれば、かなり狭くなる。



(1) 相関係数の空間分布図 (多賀城市) (2) 偏差自乗平均の空間分布図 (多賀城局)

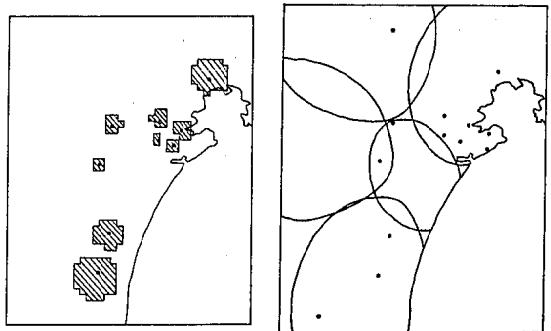


(1) 相関係数の空間分布図 (多賀城局) (2) 偏差自乗平均の空間分布図 (多賀城局)



(3) 各測定局の代表領域 (R > 0.8, D < 2.0) (4) 汚染ブロックの推定

図3 DUST分布図関係



(3) 各測定局の代表領域 (R > 0.9, D < 0.6) (4) 汚染ブロックの推定

図4 O<sub>x</sub>分布図関係

図3(3)は、相関0.8、偏差0.2を基準値とした場合の各局

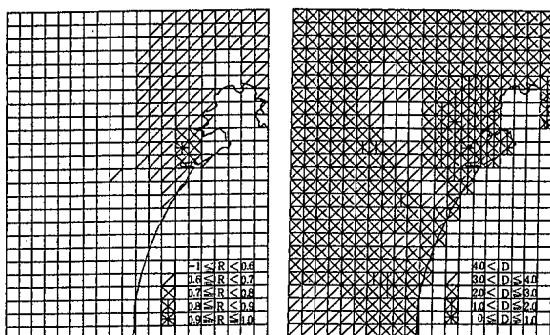
図4(3)に、相関0.9、偏差0.6にした場合の各局の代表領域を示す。基準をかなりきびしくとっているので、

各局共、代表領域が割合狭くなっている。又、表2より相関0.8、偏差1.2を基準にした場合、利府局は相関、偏差共に広く、Oxについて代表性の良い局といえる。反対に国設、泉は、相関偏差共に狭くなっている。

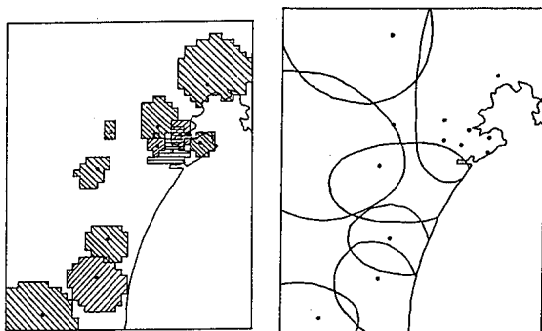
図4(4)は、前と同様にして、Oxの汚染ブロックを推定したものである。ダストの場合とやや類似した地域分割になっている。

### 3.4 NO

NOはSO<sub>2</sub>について相関がよくない。一次汚染質であり、車の排気ガスに強く影響されるためと思われる。表2に示されるように、相関の基準を0.7にすると、全局共分布領域は狭くなる。図5(1)、図5(2)は、多賀城局を基準とした相関、偏差の分布図である。図5(1)より相関0.7以上の地域は6メッシュだけである。又、図5(2)より、偏差3.0以下の地域は、非常に広範囲になっている。表2によれば、偏差の基準を3.0にすると、利府、多賀城、岩沼局等で分布領域が広く、反対に、泉、名取柴田局等、NOx濃度の高い局で狭くなっている。



(1) 相関係数の空間分布図 (多賀城局) (2) 偏差自乗平均の空間分布図 (多賀城局)



(3) 各測定局の代表領域 (R > 0.7, D < 2.0) (4) 汚染ブロックの推定

図5 NO分布図関係

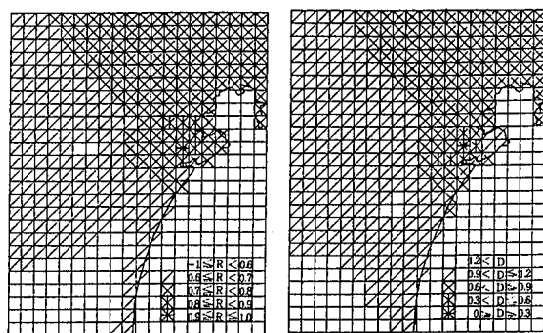
図5(3)は、相関0.7、偏差2.0にした場合の、各局の

代表領域である。図にみるように、多賀城局の領域が、塩釜局の領域にかなりはいるこんでいる。このことから相関0.7、偏差2.0の基準では、多賀城局のデータから塩釜局のデータについても、かなりよく把握出来ることになる。この原因としては、距離が比較的近いこと及び共に国道45号線の近傍に位置すること等が考えられる。

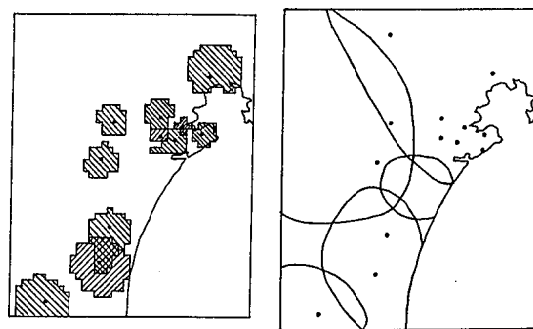
図5(4)はNOについての汚染ブロックの推定である。他項目に比べ、仙南地域の分割がこまくなっている。

### 3.5 NO<sub>2</sub>

NO<sub>2</sub>は全体に割合相関がよい。図6(1)、図6(2)は、多賀城局を基準とした相関、偏差の分布図であるが、図6(1)によれば、相関0.7で、かなり広範囲を代表している。今、多賀城、国設、名取又は岩沼、柴田の4局について相関0.7以上の地域をとると、ほぼ全域をカバーしてくる。又、同じ4局について、偏差0.9以下の地域をとると、やはりほぼ全域をカバーする。これらのことから、NO<sub>2</sub>濃度については、多賀城、国設、名取又は岩沼及び柴田の4局で、相関0.7、偏差0.9の基準で、この地域ほぼ全体の濃度を把握出来ることになる。



(1) 相関係数の空間分布図 (多賀城局) (2) 偏差自乗平均の空間分布図 (多賀城局)



(3) 各測定局の代表領域 (R > 0.8, D < 0.6) (4) 汚染ブロックの推定

図6 NO<sub>2</sub>分布図関係

図6(3)は、相関0.8、偏差0.6の基準での各局の代表領域である。基準がきびしいため、各局とも領域は狭くなっているが、岩沼局と名取局が、一部重複している。又、表2によれば、相関0.7、偏差0.9の基準では、利府局、多賀城局は相関偏差共に広く、代表性のよい局といえるのに対し、七ヶ浜局、柴田局は共に狭く代表性のよくない局といえる。

図6(4)は、前と同様の方法により、NO<sub>2</sub>の汚染ブロックについて推定したものである。ここで、図2(4)、図3(4)、図4(4)、図5(4)及び図6(4)の5枚の図を比較してみると、各項目とも、割合類似した地域ブロック図になっている。これは、気象条件や発生源の分布、あるいは地形的な面で共通したものがあるためと思われる。これらの図から総合して、全体的な大気汚染の地域ブロックとしては、大和局を含む大和地区、松島局を含む松島地区、利府局、塩釜局、多賀城局、多賀城2局、七ヶ浜局七ヶ浜2局を含む塩釜地区、国設局、泉局を含む仙台山側地区、主として仙台市の測定局を含む仙台海側地区、名取局、岩沼局を含む仙南地区、柴田局を含む柴田地区の7地区に区分出来るように推定される。

#### 4. おわりに

以上、昭和56年度のデータを対象として、相関及び偏差自乗解析の手法により、主として測定局の地域代表性について検討した。

今回の調査により、この地域における各測定局の地域代表性について、ある程度明らかになった。しかし、分布関数の性格、基準値の設定等、検討すべき基本的課題もある。基準値の設定については、調査の目的により、異なってくると思われるが、今後引き続き検討してゆく予定である。

又、今回は、風の代表性については検討しなかったが今後、この調査とあわせて、地域の地形的特徴についても考察し、今回の調査結果と比較、検討してゆく予定である。

#### 参 考 文 献

- 1) 日立製作所：大気質に係る環境影響評価手法向上化に関する調査研究報告書（1976）
- 2) 田淵修二他：苫小牧地域における観測局データの地域代表性について（北海道公害防止研究所報第6号、第10号）
- 3) 宮城県：昭和53年度公害資料（大気編）

## 31 硫酸イオンのオートアナライザーによる 分析方法の検討について

大内 習一\* 柳 茂\* 木村 茂  
吾妻 正道 船木 宏 佐藤 秀夫

### 1. はじめに

最近、世界的に問題になっている酸性雨の調査では、雨水、湖沼水、河川水中に存在する10mg/l以下の硫酸イオンを迅速に、かつ多数の検体を連続的に定量する必要がある。

このため著者らは、オートアナライザーを用い、米国スタンダードメソッド<sup>1)</sup>に試案として記載されているメチルチモールブルー法（以下、MTB法と略す。）について検討した。

この方法は、メチルチモールブルー（以下MTBと略す。）を用い、硫酸イオンを間接的に吸光光度法で測定するものである。しかし、これらの従来法は、安定性、再現性に乏しく、また測定範囲が広いがため、硫酸イオンが0~10mg/lの範囲には一概に適用できない。

ここでは、フローシステムの改良、発色試薬の濃度比、定量限界、再現性、共存イオンの影響等について検討し、若干の知見を得たので報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試 薬

硫酸イオン標準液：無水硫酸ナトリウムを1.479gとり、蒸留水に溶かして1ℓにする。この溶液は1ml中に1mgの硫酸イオンを含む。これを適宜、希釈して標準液とする。

塩化バリウム溶液：塩化バリウム2水塩を1.526gとり、蒸留水に溶かして1ℓにする。

発色試薬：メチルチモールブルー・5ナトリウム塩0.1182gを塩化バリウム溶液25ml、1規定の塩酸4ml、蒸留水71mlに溶かし、エチルアルコールを加えて500mlとする。（用時調製）

これらの調整法は従来法のものであり、後にこれらについて検討を加えている。

水酸化ナトリウム溶液：水酸化ナトリウムを7.2gとり、蒸留水に溶かして1ℓにする。（用時調製）

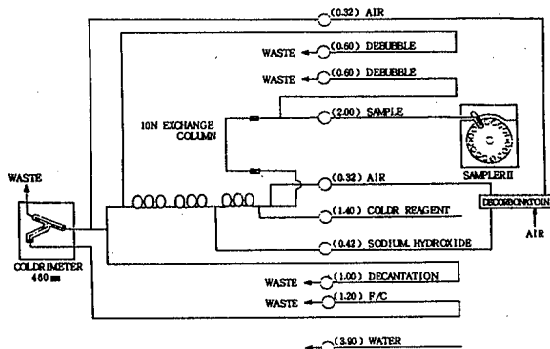
#### 2.2 装 置

オートアナライザー：Technicon社 Autoanalyzer II型  
陽イオン交換樹脂カラム：カラムは、内径2mm、長さ

25cmのチューブに陽イオン交換樹脂アンバーライト<sup>®</sup> IR 124（オルガノ製）を充填し、両端にガラスワールで栓をする。このときカラム内に空気が入らないように注意する。

#### 2.3 測定方法

図1のフローシステムにより測定した。この図では、従来法に加え新たに、デカンテーションシステム、および脱炭酸システムが取り付けられている。



注) ( )内の数字は流量 (ml/分)

図1 MTB法による硫酸イオン定量のフローシステム

試料は陽イオン交換樹脂カラムを通り、共存する陽イオンをとり除いた後、発色試薬と混合する。酸性下で発色試薬中のバリウムイオンが硫酸イオンと反応し、硫酸バリウムの沈澱を形成する。この溶液がアルカリ性になると、MTBが3価のイオンから5価のイオンとなり、バリウムイオンと反応して青色のキレートを作る。ここで先に硫酸イオンと反応したバリウムイオンに対応する量のMTBは、5価の陰イオンのままで残る。この陰イオンは灰色であり、460nmにおける吸光度を測定することにより、間接的に試料中の硫酸イオンを定量する。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 フローシステムの改良

従来法のフローシステムにより測定すると、次のような問題がある。第1にベースラインの安定まで4~5時間ウォーミングアップが必要なこと、第2にベースラインが常に小さく振れること、第3にベースラインが徐々に上昇すること、第4に感度が悪く検量線の直線性がないことである。これらのうち、第1から第3の問題はフ

\*現 宮城県大崎保健所

ローシステム上の問題と考えられ、その改良を検討した。

第1にベースラインが安定するまでのウォーミングアップに長時間要する問題であるが、この原因はフローシステムの管内壁と溶液のなじみの問題と考えられる。そこで、使用しない時にフローシステムの管内に水を満たしておき、乾燥しないようにすると、始動後直ちに安定した。

第2にベースラインが常に小さく振れることについては、硫酸バリウムの沈澱が、吸光セル内を通過する際のノイズ現象と考えられる。そこでデカンテーションシステム、すなわち吸光度測定直前で気泡を抜き硫酸バリウムの沈澱を傾斜法で取り除く方法により、安定したベースラインが得られた。

第3にベースラインが除々に上昇する問題であるが、これは水酸化ナトリウム溶液が空気中の炭酸ガスを吸収するためと考えられる。これは脱炭酸システムを取り付けることにより解決した。

以上のような改良を行い、図2の左端のような検量線が得られた。

### 3.2 発色試薬への硫酸イオン添加効果

硫酸バリウムは、わずかではあるが水に溶け、また沈澱形成が短時間であるため、低濃度では十分に沈澱が形成されない。したがって検量線の低濃度域では、下に凸の曲線になる。これを改善するため、あらかじめ発色試薬に硫酸イオンを0~8 mg/l 添加した。その結果を図2に示す。これを見ると2~4 mg/l の硫酸イオンを添加すると、感度及び検量線の直線性において最適な条件となる。

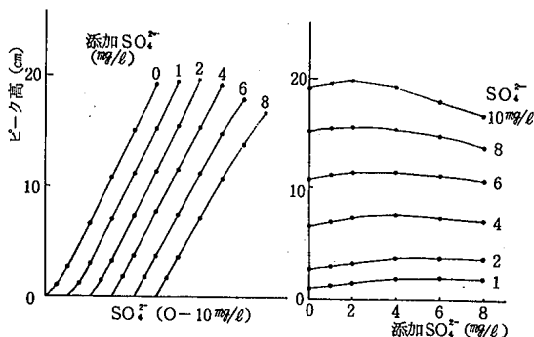


図2 発色試薬の硫酸イオン添加効果

### 3.3 発色試薬のMTB/Ba比

原理から考えると、MTBとバリウムイオンのモル比(MTB/Ba)が1となるが、従来法ではその比が0.87である。図3は、MTB/Ba比を0.7~1.1にした時の検量線である。これを見ると、従来法どおりモル比が0.87付近で感度、検量線の直線性が最もよいことがわかる。

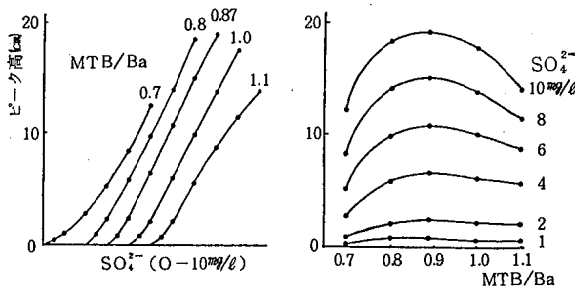


図3 発色試薬のMTB/Ba比

### 3.4 発色試薬中の水の濃度

発色試薬中の水の濃度を高くすると、硫酸バリウムの溶解度が高くなり、低濃度の硫酸イオンの定量には適用できなくなる。水の濃度を低くすると、発色試薬中のアルコール量が多くなり、分析コストが上がる。図4は発色試薬中の水の濃度を10%~30%としたときの検量線を示す。これを見ると感度はほとんど変化がないが、水の濃度が高くなると検量線が下側にわん曲する。したがって従来どおり水は20%程度が適当である。

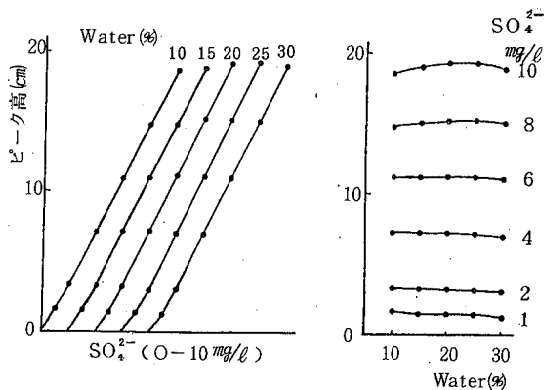


図4 発色試薬中の水の濃度

### 3.5 発色試薬中のMTB濃度

硫酸イオン0~10 mg/l の範囲で測定するときの、発色試薬中のMTBの最適濃度を調べる。図5は従来法のMTB濃度0.2364 g/l を1としたときの濃度比0.3~1.1について検討した。ただし、MTB/Ba=0.87と一定にし、その他の条件も同一にした。これを見ると、感度、検量線の直線性からいって、濃度比0.5、すなわちMTB濃度が0.1182 g/l が最適である。

### 3.6 発色試薬の調整法の決定

これまで行った検討により、発色試薬の調製法は次のように決定した。

メチルチモールブルー・5ナトリウム塩0.0591gを塩化バリウム溶液12.5ml、1規定の塩酸4ml、硫酸イオン

の標準原液 (1000 mg/ℓ) 1 ml, 蒸留水 82.5 ml に溶かし, エチルアルコールを加えて 500 ml とする。

この発色試薬を使って, 図 6 のような直線性が高く, 感度がよい検量線が得られた。

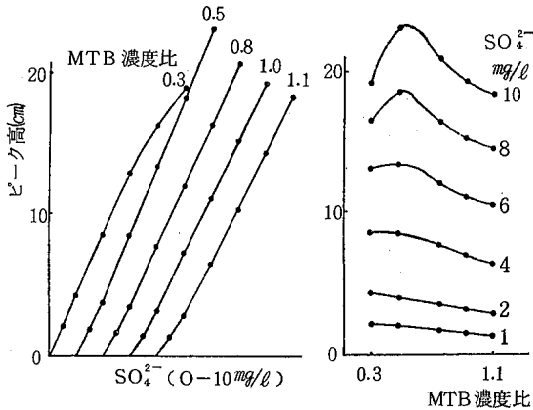


図 5 発色試薬中の MTB 濃度比

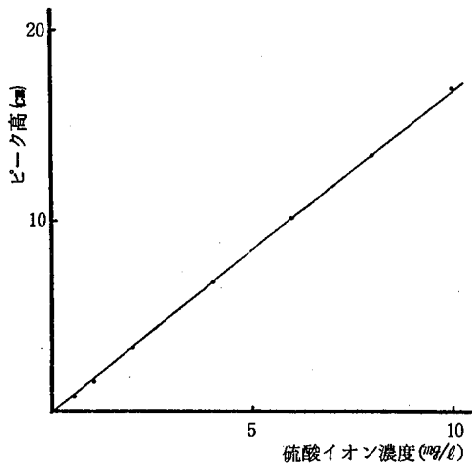


図 6 MTB 法による SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 定量の検量線

### 3.7 再現性

硫酸イオン濃度 0.5 mg/ℓ, 5 mg/ℓ, 10 mg/ℓ の標準液を, それぞれ 10 回ずつ測定し, そのピーク高の変動係数を計算した。表 1 にその結果を示す。これは硫酸イオン 0.5 mg/ℓ で変動係数が 1.7 であり, 再現性が非常によいことを表わしている。したがって定量下限を 0.5 mg/ℓ とし測定できる。

表 1 ピーク高の変動係数

SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 濃度 (mg/ℓ)	繰り返し回数 n	ピーク高平均 $\bar{x}$ (mm)	標準偏差 $\sigma$	変動係数 C.V. (%)
0.5	10	9.0	0.16	1.7
5	10	100.0	0.84	0.8
10	10	195.6	2.30	1.1

### 3.8 共存イオンの影響

河川等に存在する主なイオンの影響を調べた。その結果を表 2 に示す。妨害する陽イオンでは, 硫酸イオンと反応して沈澱を形成するもの (Ca<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>等) が考えられる。しかし, フローシステム内で発色試薬と反応する前に, 試料は陽イオン交換樹脂カラムを通過するため, 陽イオンはほとんど取り除かれ, その影響は無視できる。また妨害する陰イオンでは, バリウムイオンと反応して沈澱を形成するもの (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>等) 考えられる。しかし, この表から添加量が一般河川の 3~10 倍であり, その影響はほとんどないことがわかる。

試料中のイオン強度が影響すると考えられたが, 河水水等では問題にならない。

有機物質等による着色試料では, この方法を妨害し, 測定できないことも考えられ, 今後の課題である。

表 2 共存イオンの影響

イオン	添加物	添加濃度 (mg/ℓ)	妨害イオンの影響 (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> としての%)
Ca <sup>2+</sup>	CaCl <sub>2</sub>	30	0
Mg <sup>2+</sup>	MgCl <sub>2</sub>	20	-0.4
Fe <sup>3+</sup>	FeCl <sub>3</sub>	10	-1.1
Mn <sup>2+</sup>	MnCl <sub>2</sub>	10	-0.5
Pb <sup>2+</sup>	PbCl <sub>2</sub>	1	0
Zn <sup>2+</sup>	ZnCl <sub>2</sub>	5	-0.6
Cd <sup>2+</sup>	CdCl <sub>2</sub>	0.1	0
AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Na <sub>2</sub> AsO <sub>3</sub>	0.5	-0.1
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	NaHCO <sub>3</sub>	100	+0.2
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1	+0.2
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	KNO <sub>3</sub>	10	0
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NaNO <sub>2</sub>	10	0
SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	NaSiO <sub>4</sub>	300	-0.5
Cl <sup>-</sup>	NaCl	50	0

### 3.9 実試料への適用

実際の試料を使って, 公定法であるクロム酸バリウム法と比較検討した。その結果を表 3 及び図 7 に示す。これら 2 法の相関係数は 0.993, 傾きが 1.06 と, 非常によい一致を示している。したがって, オートアナライザーによる MTB 法は, 一般河川, 湖沼の水の硫酸イオンの測定に適用できるものと思われる。

## 4. ま と め

オートアナライザーによる MTB 法について, フローシステムの改良により, ウォーミングアップの時間短縮と, ベースラインの安定性が得られた。また, 硫酸イオン 0 mg/ℓ から 10 mg/ℓ の範囲での測定で, 感度や検量線の直線性が最適になるように, 発色試薬の調整法を決定した。さらに, 再現性, 共存イオンの影響, 実試料を使っ



ての公定法との比較について検討し、一般河川、湖沼の水の測定に使用できることを明らかにした。

このオートアナライザーによるMTB法での硫酸イオンの測定には、次のような特徴がある。

- (1) 定量限界が、クロム酸バリウム法の5 mg/ℓ、比濁法の10 mg/ℓと比較して0.5 mg/ℓであり、低濃度の試料の測定ができる。
- (2) 1時間に20件の割合で連続的に測定できる。
- (3) 試料が5 ml程度あれば測定できる。
- (4) 操作が簡単である。

表3 実試料における硫酸イオンの分析結果

No	試料名	MTB法 (mg/ℓ)	クロム酸バリウム法 (mg/ℓ)
1	白石川 船岡 (10/16)	23	23.5
2	" (10/25)	26	28.7
3	" (11/8)	27.5	30.5
4	" (11/22)	18	20
5	" (12/6)	19.5	24.8
6	" (12/20)	23.5	26.7
7	" (1/5)	25.5	27.5
8	阿武隈川江尻 (10/7)	29	32.7
9	" (11/7)	35.5	40.3
10	" (11/24)	32	36
11	" (12/5)	31.5	32.3
12	迫川 若柳 (10/12)	33.5	35
13	"	42	43.7
14	"	40.5	42.7
15	"	42	43.2
16	"	32	33.8
17	"	35.5	37.5
18	"	49	53.8
19	"	45.5	46.5
20	花山ダム中央 (9/26)	9.2	9.4
21	" (11/7)	9.5	10.0
22	一 迫 川 (9/26)	8.7	8.5
23	花 山 沢 川 (9/26)	10.7	10.3
24	" (10/11)	10.6	10.8
25	こ の て 沢 (10/11)	10.4	10.0

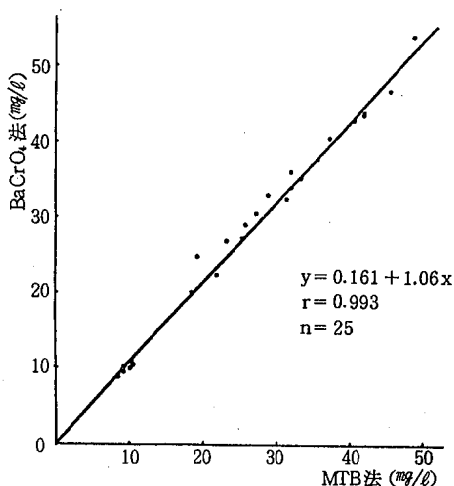


図7 MTB法とBaCrO<sub>4</sub>法の比較

このことから、雨水、河川水、湖沼水の硫酸イオンの測定に有用な方法である。

今後、さらに多くの実試料を測定し、公定法やイオンクロマトグラフ法と比較検討する必要がある。また、試料の希釈ラインのとりつけや、他の水試料への適用を検討していく予定である。

### 参 考 文 献

- 1) Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater 15th Edition, 1980.

## 32 排水処理施設の維持管理に関する調査研究

### 一 食品工場排水の季節的变化と 浄化率との関係について 一

齋藤 善則 鎌田 正弘 佐々木久雄  
田中 和郎 伊藤 孝一 佐藤 秀夫

#### 1. はじめに

近年、県内の工場、事業場排水は総体的に改善の傾向がみられ、規制基準をおおむね満足している。しかし、依然として処理施設の維持管理が不十分で安定した排水処理を行っていない工場も数多く残っている。こうした不安定な処理工程を解明するため、一昨年度から本研究<sup>1)</sup>を実施している。今回は食品工場の季節的な負荷変動をとらえ、これが処理効率にどのような影響を与え、又いかにすれば負荷変動の影響を最小限に抑えることができるのかを実処理施設の運転状況を調査することにより、その実態を明らかにするとともに、最適管理条件の検討を行った。これより得られた結果について、室内実験を行い若干の知見が得られたので報告する。

#### 2. 調査方法

##### 2.1 対象工場

前報<sup>1)</sup>で調査した工場のうちから、製品が単一で年間変動の少ない工場として豆腐製造工場、又、複数の原料を使い季節的変動の大きい工場として水産加工工場を選定し、年間変動を調べるため、昭和58年5月から昭和59年1月まで7回の調査を実施した。なお、この水産加工工場は原魚処理工程も含んだ、笹かまぼこおよび揚かまぼこ製造工場である。

##### 2.2 採水方法および分析方法

採水地点としては活性汚泥処理の前後を中心に、流入原水、放流水、および曝気槽水を採取した。なお、両工場とも曝気槽が二槽あるので、各々の槽より採取した。

調査項目はPH、BOD、COD、TOC、SS、 $\bar{C}_L$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、T-N、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、T-P、 $\text{UV}_{220}$ 、 $\text{UV}_{260}$ 、およびBOD、COD、TOCについては溶解性成分(ろ紙GS-25によるろ液)も測定した。なお、気温、水温、透視度、色相、臭気等は現場で測定した。また、曝気槽関連として現場でSVを測定し、搬入後、MLSS、1600 r.p.m・10分遠沈容積、DO (CuSO<sub>4</sub>-OHS<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> 固定)、SVI、および活性汚泥の顕微鏡観察を行った。

分析方法はJISK 0102、および下水試験法によった。

排水量は水道使用量、および地下水揚水量の合計より求めた。排水処理フローシート、および処理施設の設計諸元は特定施設の届出書を参考とした。

#### 3. 室内実験方法

実験装置を図1に示す。曝気槽は容積2ℓであり、底部より散気球を用いて通気した。沈殿槽は0.7ℓである。曝気槽水温は25℃に調節した。種汚泥は当センターで培養中のものを用いた。合成廃水の組成は表1に示す。

実験を始める前に、1か月間汚泥の馴養を行った。実験条件は表2に示す。合成廃水は定量ポンプにより1ℓ/日供給し、連続活性汚泥処理試験を行った。始めと終りの1週間は合成廃水の供給を止め、Ran 1、Ran 2、

Ran 3の方法で放置した。図1 連続処理実験装置

また、その間の20日間は

合成廃水を供給し、どのRanも曝気した。

分析項目、および分析方法は2.2に同じ。

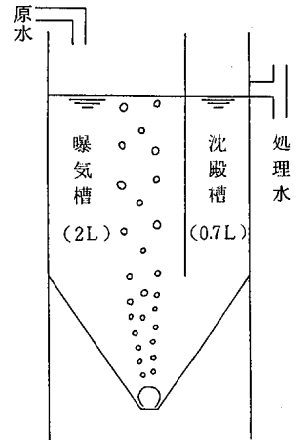


表1 合成廃水の組成

基 質	濃 度
グルコース	667 mg/ℓ
ペプトン	667 mg/ℓ
リン酸-カリウム	200 mg/ℓ

BOD : 1000 mg/ℓ  
BOD容積負荷 0.5 kg/m<sup>3</sup>・日

表2 実験条件

日 数	1	7	28	35
Ran 1	曝 気	曝 気	曝 気	曝 気
Ran 2	2時間/日 曝 気	"	"	2時間/日 曝 気
Ran 3	停 止	"	"	停 止

注) 1~7、28~35日の間は合成廃水無添加  
7~28日の間は添加

4. 結果および考察

4.1 豆腐製造工場

排水処理フローシート、および施設の概要を図2、表3に示す。設計では処理能力10<sup>3</sup>m<sup>3</sup>/日となっているが原水をBOD 3000mg/ℓとみているため、BOD 1000mg/ℓ程度の現状からみれば、約3倍の能力を有する施設であると言える。また、設計では第1曝気槽は接触酸化槽となっているが、実際には曝気槽として使用している。排水量は最大29m<sup>3</sup>/日～最小16m<sup>3</sup>/日(平均22m<sup>3</sup>/日)と比較的変動が少ない。このためBOD容積負荷は第1曝気槽だけを考えても0.87～0.26kg/m<sup>3</sup>・日(平均0.53kg/m<sup>3</sup>・日)と、一般に言われている標準的なBOD容積負荷となっている。すなわち、この槽だけでも十分に処理し得る規模を有している。第2曝気槽は第1曝気槽で処理された排水が第1沈澱槽で固液分離された後に流入してくるため、栄養不足となり汚泥の自己消化が起っていた。このため放流水に微細なフロックが混じり、採水時に第1沈澱槽の上澄水の方が放流水よりも透視度が良好であるということがしばしばみられた。

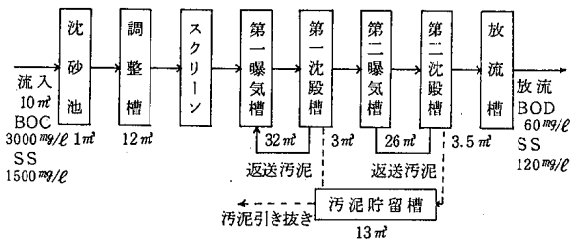


図2 豆腐製造工場排水処理フローシート

表3 豆腐製造工場排水処理施設の概要

主要施設	設計条件	稼動状況		
沈澱池	滞留時間：30 min	av 14 min	max 17.9	min 10.3
調整槽	滞留時間：1.2 day	0.55 day	0.71	0.41
第一曝気槽	滞留時間：3.2 day	1.46 day	1.90	1.10
( )：接触酸化槽	(BOD容積負荷)：1.2 Kg BOD/m <sup>3</sup> ・d	0.53 Kg BOD/m <sup>3</sup> ・d	0.87	0.26
第一沈澱槽	滞留時間：1.5 hr	1.64 hr	2.14	1.24
	水面積負荷：60 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ・d	24.4 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ・d	32.2	18.7
第二曝気槽	滞留時間：2.6 day	1.19 day	1.55	0.90
	BOD容積負荷：0.25 Kg BOD/m <sup>3</sup> ・d	0.009 Kg BOD/m <sup>3</sup> ・d	0.017	0.004
第二沈澱槽	滞留時間：2.5 hr	1.91 hr	2.50	1.45
	水面積負荷：30 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ・d	18.1 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ・d	24.0	13.9
汚泥貯留槽	滞留日数：10 day			

図3に原水、および処理水BOD、SSを示す。冬場に原水BODが約4倍に増加している。排水量が%に低下しているため極端な負荷変動になっていないものの、処理水BODは悪化している。この水質の悪化はSSに由来するもので溶解性BODはあまり変化していない。

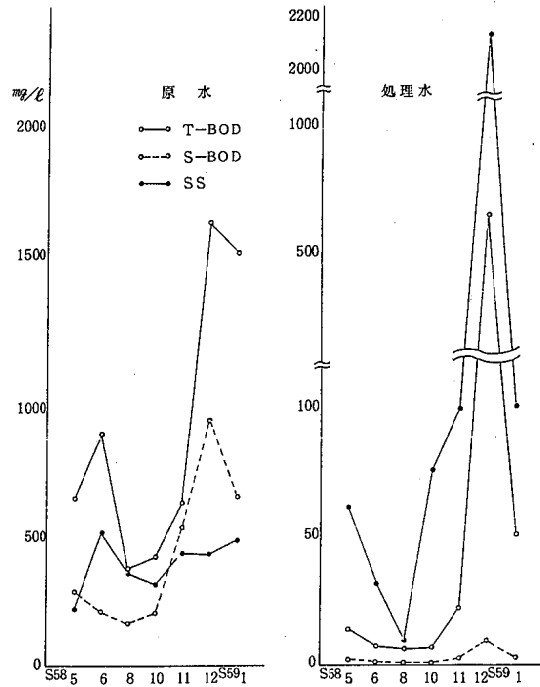


図3 豆腐製造工場の原水および処理水のBOD, SS

特に12月には大量の汚泥が放流水に混入していた。これはMLSSが増加したため沈降が不十分のまま越流したことによるものである。水温は冬期に5℃まで低下しており、汚泥の沈降性を悪化させる原因の1つになっている。

図4に示すように、冬期に処理水のBOD溶解性成分比が低下したが、前述のとおり固液分離の不良によるものである。BOD除去率は12月に60%であったが、これ以外はすべて96%以上であった。

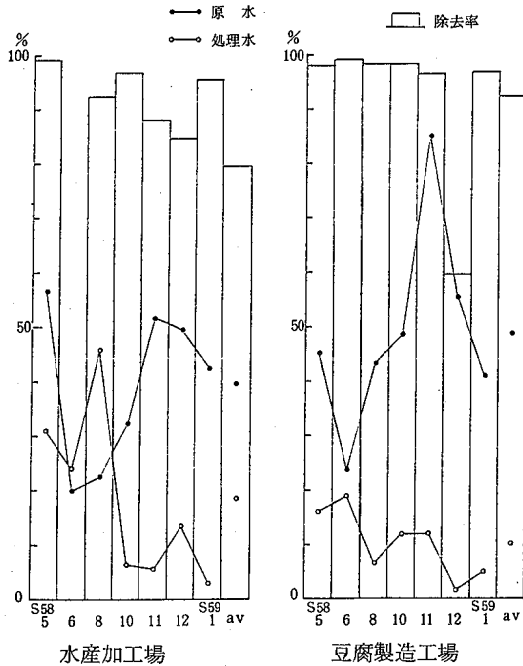


図4 BOD溶解性成分比および除去率の変化

図5に活性汚泥の凝集沈降特性をあらわすSV<sub>30</sub>-MLSS曲線を示す。

MLSS 2700 mg/ℓ ~ 3000 mg/ℓの間に非線形部があらわれている。山本ら<sup>4)</sup>によれば、この非線形性は汚泥の構造的な不安定性によってあらわれ、これが汚泥の沈降に大きな影響を与えるとしている。すなわち、

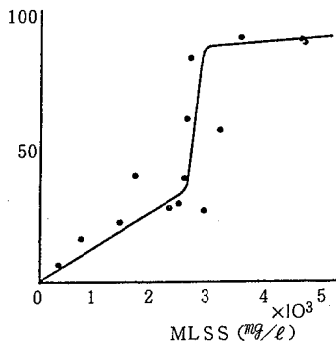


図5 豆腐製造工場のSV<sub>30</sub>-MLSS曲線

沈降において初期遅れ区間が明瞭に表われる場合にみられる現象であり、糸状菌の介在によって起こる場合とそうでない場合がある。今回のものは糸状菌がそれほど多くないことから後者によるものと思われる。この対策としてはMLSSを非線形部以下に管理すれば解決できるものと考えられる。

4.2 水産加工場

排水処理フローシート、および施設の概要を図6、表4に示す。処理能力120 m<sup>3</sup>/日に対し最大136 m<sup>3</sup>/日 ~ 最小29 m<sup>3</sup>/日(平均91 m<sup>3</sup>/日)と変動が大きく、BOD容積負荷もその影響を受けて、最大1.09 kg/m<sup>3</sup>・日 ~ 最小

0.04 kg/m<sup>3</sup>・日(平均0.53 kg/m<sup>3</sup>・日)という結果になっている。これは7~9月の3か月間、原魚処理工程が稼働せず、その分、水の使用量、および汚濁物質の減少につながったものと思われる。ちなみに、今回の調査によれば、原魚処理量の3.3%が汚濁物質となり、その時に使用する水量は魚1 t当たり約43 m<sup>3</sup>であった。すなわち、有機物として767 mg/ℓということになる。原魚処理は通常2~3.5 t/日であるが、この期間中は全く処理を行わない日が多い。

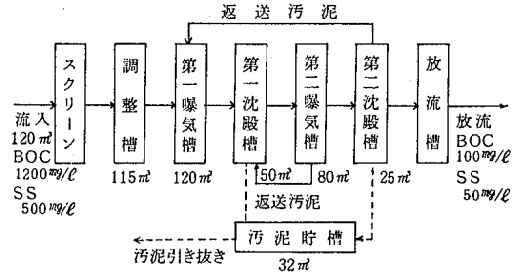


図6 水産加工場排水処理フローシート

表4 水産加工場排水処理施設の概要

主要施設	設計条件	稼働状況
調整槽	滞留時間: 23 hr	30 hr max 94 min 20
第一曝気槽	滞留時間: 24 hr BOD容積負荷: 0.61 kg BOD/m <sup>3</sup> ・d (第1, 第2合計)	32 hr 98 ~ 21 0.53 kg BOD/m <sup>3</sup> ・d 1.09 ~ 0.04
第一沈殿槽	滞留時間: 5 hr 水面積負荷: 20 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ・d	6, 5.6 hr 20 ~ 4.4 15 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ・d 11 ~ 2.4
第二曝気槽	滞留時間: 16 hr BOD容積負荷:	21 hr 66 ~ 14
第二沈殿槽	滞留時間: 2.5 hr 水面積負荷: 34 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ・d	3.2 hr 10 ~ 2.2 26 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ・d 39 ~ 8.4
汚泥貯槽	滞留日数: 13 day	

原水、および処理水BOD、SSを図7に示す。前述のとおり、夏場に原水BODが低下しているのがわかる。6月の処理水が極端に悪いのは、糸状性バルキングによるもので、SV<sub>30</sub>は100と全く沈降を示さず、沈殿槽で全く固液分離せずそのまま越流したことに起因する。生物相はいつもの活性汚泥性生物、中間活性汚泥性生物、および非活性汚泥性生物が混在している状態と異なり、糸状菌と非活性汚泥性生物がほとんどであった。

秋から冬にかけて処理水のSSが増加する傾向がある。図4に示すとおり、BOD溶解性成分比をみると、原水では冬場に高くなっているにもかかわらず、処理水では逆に低下している。これは生物相の年間変動がそれほど大きくないことから、汚泥の沈降が水温の影響を受け、水温の低下に伴い沈降性が悪化するためと思われる。

7回のサンプリングのうち、3回までpHが3.8 ~

3.9と低い値を示した。この時の放流水のNO<sub>3</sub>-Nをみると66mg/l~82mg/lと非常に高く、工程上酸の流入等が考えられないことから、硝化の進行によるものと思われる。

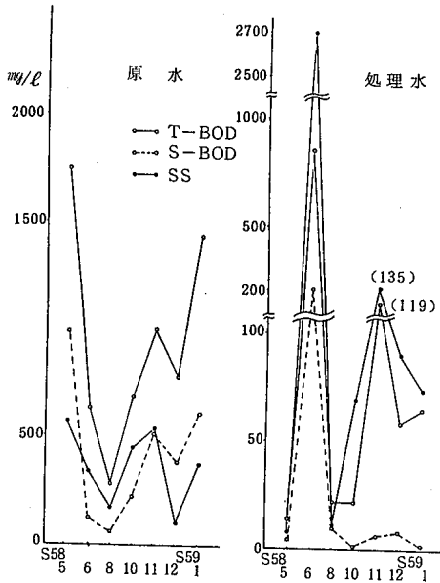


図7 水産加工場の原水および処理水のBOD, SS

#### 4.3 MLSSと遠沈容積との関係

前報<sup>1)</sup>と同様に汚泥の圧密性の指標として遠沈容積を用い、MLSSと遠沈容積との相関を工場毎に求めた。豆腐製造工場を図8に示す。相関係数0.970と非常に高い相関が認められた。これは昨年の研究<sup>1)</sup>同様MLSSの管理に遠沈容積が使用できることを示している。次に水産加工場を図9に示す。相関係数は豆腐製造工場と比較すると、かなり低い数値であった。

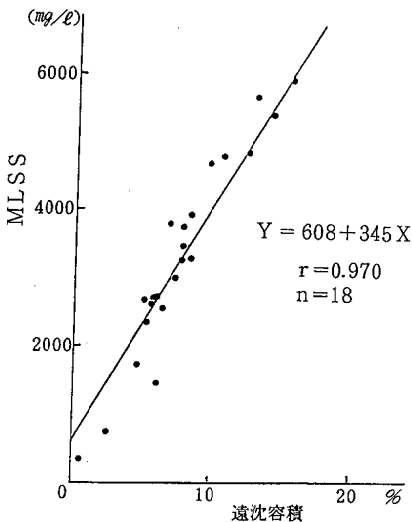


図8 豆腐製造工場のMLSSと遠沈容積の関係

調査の結果によれば、当工場の曝気槽DOは0mg/l~6.3mg/lと変動巾が広く、低DO状態の運転が多くみられた。このことから、MLSS/遠沈容積と曝気槽DOの相関を求めたところ図10に示すように相関係数0.638と5%有意で寄与率41%であった。すなわち、汚泥の圧密性は曝気槽DOと関係があることを示唆している。

#### 4.4 室内実験

##### 4.4.1 MLSSと遠沈容積との関係

汚泥の圧密性と曝気槽DOの関係を明らかにするため、次の実験を行った。BOD1000mg/lの合成廃水を定量ポンプで1日

当たり1ℓ連続的に添加し、約1か月にわたってMLSSと遠沈容積を測定した結果を図11に示す。全体の相関を求めると、相関係数0.586と1%有意であるが、前報および豆腐製造工場と比較すれば低い数値となっている。そこでRan1とRan2, 3の連続曝気、合成廃水添加後2週間以上経過したもので相関を求めると相関係数0.969, 又Ran2, 3の曝気停止1週間経過のものとの相関を一サンプル数が少ないので問題はあるかと思うが一求めたところ、相関係数0.999と非常に高い結果が得られた。このことにより、十分酸素を供給しておけば、圧密性の高い汚泥とな

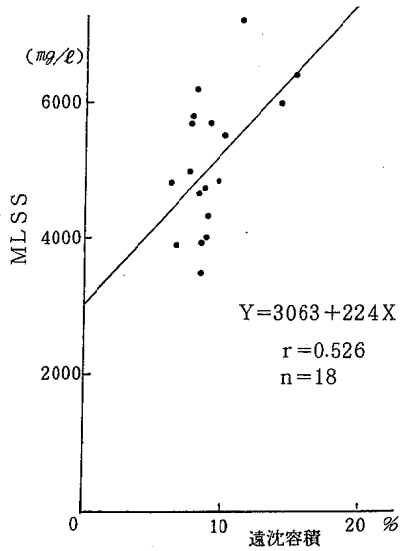


図9 水産加工場のMLSSと遠沈容積の関係

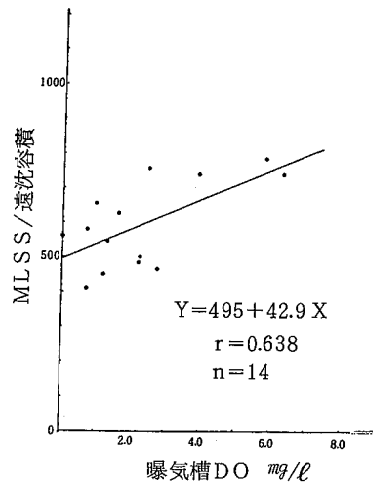


図10 MLSS/遠沈容積と曝気槽DOとの関係

り、酸素不足になれば圧密性が低下することが確認できた。又、いったん圧密性が低下すると十分酸素を供給し続けても回復まで2週間かかることがわかる。

4.4.2 曝気量とpH  
種汚泥は硝

化菌の存在する汚泥であり  
Ran 2, 3の  
曝気量を制限,あるいは全く止めることによるpHの変化,その場合のNO<sub>3</sub>-N, NH<sub>4</sub>-Nの変化を図12に示す。

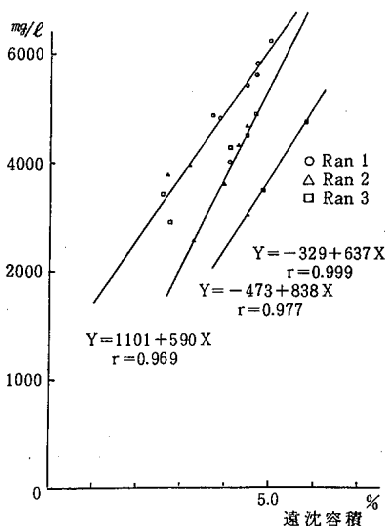


図11 室内実験によるMLSSと遠沈容積の関係

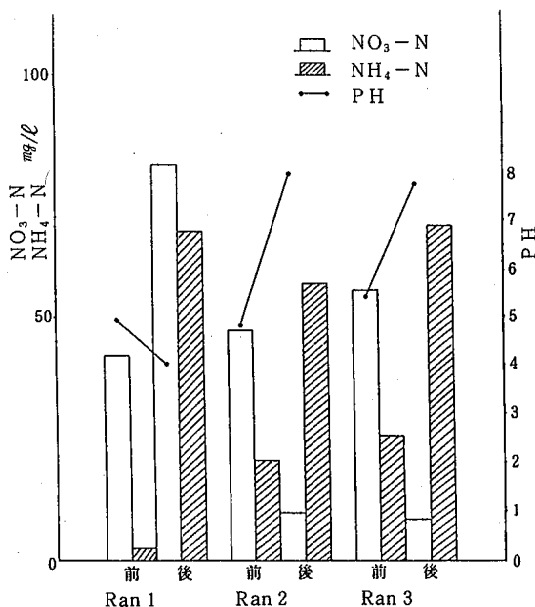


図12 合成廃水無添加時の曝気量によるpH, NO<sub>3</sub>-N, NH<sub>4</sub>-Nの変化

pHはRan 1で4.9から4.0に低下したのに対し, Ran 2, 3はいずれも4.8から7.9, 5.4から7.7と上昇した。NO<sub>3</sub>-NはRan 1で41.8 mg/Lから81.3 mg/Lと上昇し, 又Ran 2, 3は47.2 mg/Lから9.8 mg/L, 55.6 mg/Lから8.3 mg/Lと低下した。pHはNO<sub>3</sub>-Nが増すと低下

し, 減ると上昇することから, NO<sub>3</sub>-Nの影響によるものであることが確認できた。NH<sub>4</sub>-Nはいずれも上昇しており, 汚泥の分解により水中に溶出したもので, 好氣的, 嫌氣的にかかわらず増加した。

5. まとめ

今回, 業種の異なる二工場(豆腐製造工場, 水産加工場)について, 年間の季節的変動を調査した結果, 次のことが明らかになった。

- (1) 豆腐製造工場は非水量が比較的安定しており, 処理水BODは冬場のSSの増加に伴い悪化するものの, それ以外の季節は20 mg/L以下であった。平均浄化率は90%を越えた。
- (2) 豆腐製造工場のSV<sub>30</sub>-MLSS曲線を求めると, MLSS 2700 mg/L ~ 3000 mg/Lの間に非線形部がありこれ以上の濃度になると沈降性が極端に悪化することがわかった。
- (3) 水産加工場は排水量の変動がはげしく, 処理水BODはその影響を受け, 11.9 mg/L ~ 14 mg/Lであり, 平均浄化率は79%であった。
- (4) pHの低下が水産加工場でたびたびみられ, その時のNO<sub>3</sub>-Nは66 mg/L ~ 82 mg/Lと高濃度であった。室内実験から, 硝化菌の活動によるNO<sub>3</sub>-N生成の影響であることが確認できた。
- (5) 豆腐製造工場では, MLSSと遠沈容積に高い相関が得られたが, 水産加工場では, 低い結果となった。これは室内実験の結果, 曝気槽DOの影響であることが明らかになった。

最後に本調査にあたり, サンプルング等に御協力をいただいた岩沼保健所の環境公害課の職員の皆様に深く感謝致します。

参考文献

- 1) 斎藤善則 他: 宮城県保健センター年報No. 1 (1983)
- 2) 高橋正弘 他: 宮城県公害技術センター報告 10 (1982)
- 3) 須藤隆一 他: 活性汚泥法, 127, 思考社
- 4) 山本純雄 他: 第17回水質汚濁学会講演集 41 (1983)

## 33 人造湖における水質汚濁について (第3報)

## — AGPによる漆沢ダムの水質特性評価 —

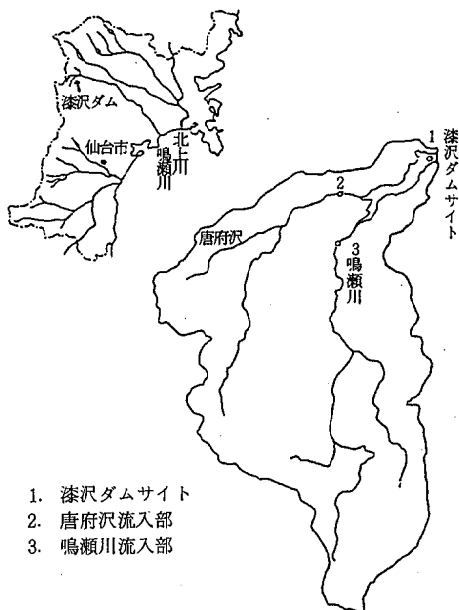
佐々木久雄 田中 和郎 伊藤 孝一  
齋藤 善則 鎌田 正弘

## 1. はじめに

著者らは前報で、漆沢ダムの自然的要因による水質汚濁の実態と湛水後3年間の水質変遷をとらえ報告した。これまでの調査では人為汚濁源がほとんどない人造湖であるにもかかわらず、CODやT-N、T-Pがやや高く、また流入河川、ダム湖のN/P比が5~10と他の湖沼に比較して小さい値を示し、湖内の藻類の増殖をNが制限している可能性があることがわかった。そこで、今回は藻類増殖特性を利用して、湖水等の富栄養化の程度や、制限栄養塩を推定するため、Algal Growth Potential (藻類増殖潜在能力、以下AGPと略す)試験を実施したので報告する。

## 2. 調査概要

調査地点を図1に示す。宮城県中北部を山形県境から流下する鳴瀬川に昭和55年に完成した 沢ダムとそれに流入する鳴瀬川、唐府沢川の2河川の合計3地点で、昭和58年4月、8月、9月及び10月に調査を実施した。



1. 漆沢ダムサイト
2. 唐府沢流入部
3. 鳴瀬川流入部

図1 調査地点図

## 3. 実験方法および分析方法

## 3.1 培養器

内容量800mlのL字型培養管を用いた。

## 3.2 接種藻類

AGP試験の標準種の一つとされている緑藻類 *Scenedesmus capricornutum* を、東北大学工学部水道工学研究室から分株し、それを無菌的に継代培養して、実験に用いた。

## 3.3 前培養と接種

表1に示すM-11培地にGaffronの微量元素を添加したものを培地として用い、25℃1,300Lux、100回/min水平振とう培養を行った。

対数増殖期に入った約10日後に一時培養を停止し、藻体内に畜積されている。余剰なPを排出させるため、Pを涵濁させたM-11培地で再び2日間培養した。

接種は1mg/lのNaHCO<sub>3</sub>で洗浄した藻体を5,000個/mlになるよう試水に接種した。

表1 M-11培地の組織

NaNO <sub>3</sub>	100 mg (N: 16.47 mg)
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	10 mg (P: 1.778 mg)
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	75 mg
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	40 mg
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20 mg
FeC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·XH <sub>2</sub> O	1 mg
Na <sub>2</sub> ·EDTA·2H <sub>2</sub> O	1 mg
Distilled Water	1 l
PH	8.0

## 3.4 試水の前処理

採取した試水は、オートクレーブ(120℃、15分間)処理した後、メンブランフィルター(0.45μm)で濾過した。

## 3.5 実験条件と藻類量の測定

実験手順の概略を図2に示した。培養条件は前培養時と同様25℃、1,300Lux 100回/min水平振とうで行った。

それぞれの試水は、無添加のものを基本として、表2に示すN、P、Fe、EDTA及びNとPを同時に添加したものをを用い、制限因子について推定した。

藻類量は、吸光度(5cmセル、500nm)で測定し、コーンターカウンターで測定した個体数と対応させた。吸

光度の測定は、実験開始から7日目までは2日に1度、最大増殖期に近づく8日目から毎日実施し、最大増殖量を求めた。図3に、吸光度とコールターカウンターで測定した個体数との関係を示した。

表2 添加試験に使用した栄養塩類

N	NaNO <sub>3</sub>	1.0 mg N/ℓ
P	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.1 mg P/ℓ
Fe	FeCl <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> O	0.2 mg Fe/ℓ
EDTA	Na <sub>2</sub> ・EDTA・2H <sub>2</sub> O	0.1 mg /ℓ

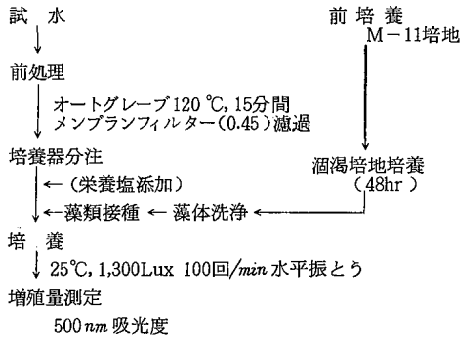


図2 AGP試験の概要

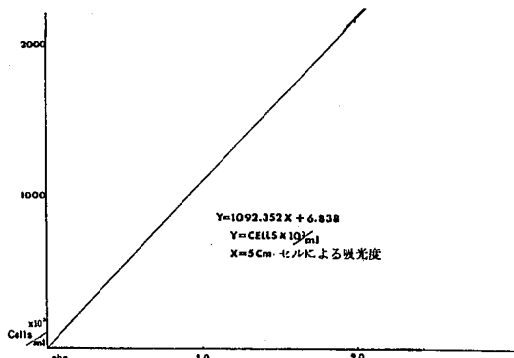


図3 吸光度と個体数の相関

3.6 分析方法

試水の分析は表3の方法で実施した。

表3 水質分析方法

項目	分析方法	備考
PH	ガラス電極法	JIS K0102
COD	100℃における酸性過マンガン酸カリウム法	"
NH <sub>4</sub> -N	インドフェノール法	"
NO <sub>3</sub> -N	Cu-Cd還元法	海洋観測指針
T-N	Cu-Cd還元法	分解アルカリ性ペルオキシ
PO <sub>4</sub> -P	アスコルビン酸還元法	二硫化ナリウム
T-P	アスコルビン酸還元法	分解ペルオキシ二硫化カリウム

4. 実験結果及び考察

漆沢ダムサイトの試水に藻類を接種した後の、吸光度の変化を図4-1, 4-2に示した。

いずれの場合も採水時期による最大増殖量の大きさに差はあるものの、正常な増殖曲線を描き、ほとんどの場合7~8日、増殖量が大きくなるN添加の場合でも14日目には最大増殖量に達している。

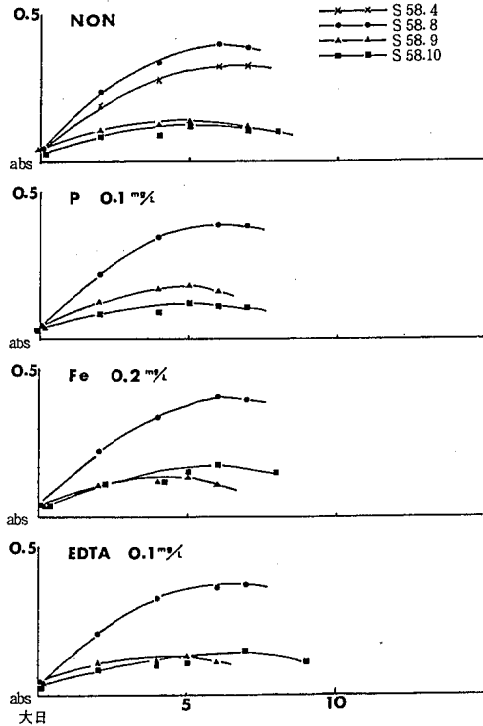


図4-1 栄養塩添加試験 (ダムサイト)

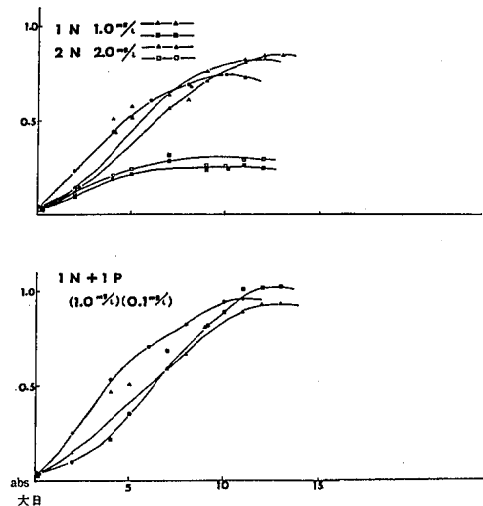


図4-2



無添加の時の最大増殖量を、その試水のもつ本来のAGPと呼ぶが、図5に個体数で各地点のAGPを示した。漆沢ダムサイトでは $3.5 \times 10^4$ 個/ml $\sim 2.3 \times 10^5$ 個/ml、鳴瀬川では $1.2 \times 10^5$ 個/ml $\sim 1.4 \times 10^6$ 個/ml、唐府沢では $9.0 \times 10^4$ 個/ml $\sim 2.2 \times 10^5$ 個/mlを示した。S. Capricornutumの1個当たりの乾重量を $1.9 \times 10^{-8}$ mg<sup>2)</sup>として換算し、他の湖沼と比較したのが表4<sup>3), 4)</sup>である。これによれば、季節的变化はあるものの、琵琶湖の北湖等とほぼ同程度の値を示し、中栄養に属することが確認できた<sup>5)</sup>。

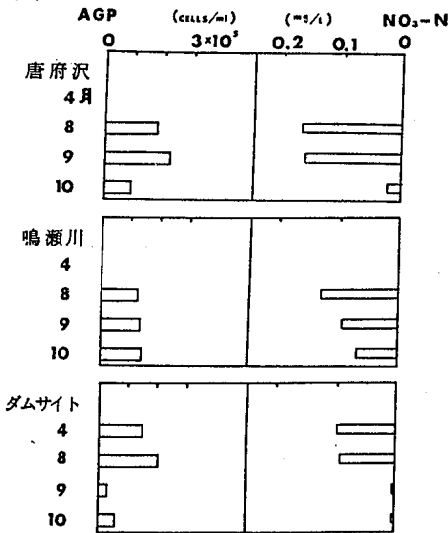


図5 AGPとNO<sub>3</sub>-N濃度

表4 各地湖沼等のAGP値の比較

貧栄養 <1mg/l	中栄養 1~10 mg/l	富栄養 5~50 mg/l
然別湖 0.08	奥多摩湖 5.0	河口湖 16
支笏湖 0.06	白樺湖 5.0	赤城大沼 15
糖平湖 0.23	琵琶湖(北湖) 4.0	多摩川(二子橋) 114
ウトナイ湖 0.11	多摩川(羽村) 5.0	琵琶湖(南子) 74
	漆沢ダム 0.5~3.8	阿武隈川(岩沼) 34
	鳴瀬川 2.3~2.8	白石川(白幡) 25
	唐府沢 1.7~3.4	霞が浦 65

栄養塩の添加試験は一般に制限因子になりやすいといわれている。N, P, Feについて実施した。また同時にEDTAの添加試験も行い、Zn, Cd等の粗害因子についても、その有無を推定した。その結果を図6に示す。いずれの地点でもNおよびNとPと組み合わせて添加した場合の最大増殖量が大きく、Nによく反応していることが分かる。このことから、Nが藻類増殖の制限因子になっていることが確認できた。またEDTAを添加したものについても、PやFe同様無添加の試水とほぼ同程度の

増殖量を示しており、Zn等の藻類増殖に対する阻害因子は存在していないことが分かる。

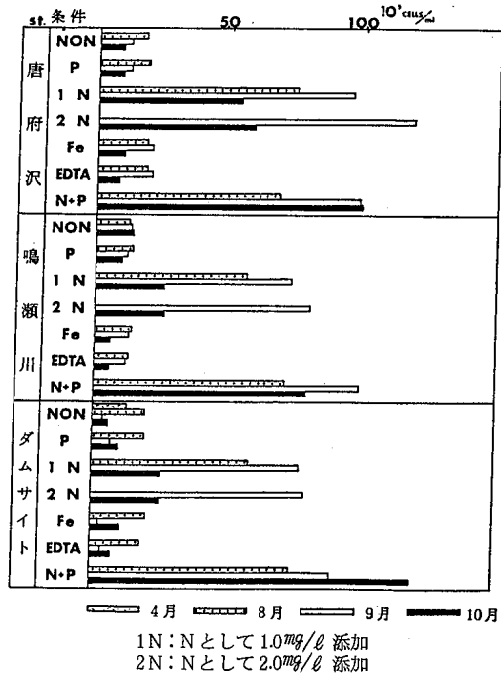


図6 栄養塩添加試験結果

図7~図10にサンプリング時の試水のT-N, NO<sub>3</sub>-N, T-P及びPO<sub>4</sub>-Pの濃度とAGPの関係を示した。これによれば、PよりもNに、特にNO<sub>3</sub>-Nには相関係数が0.828という良い相関が認められ、このことから藻類の増殖がNによって制限されていることが裏付けられた。

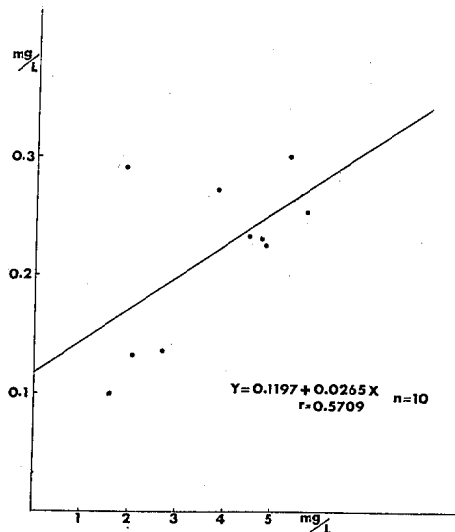


図7 T-NとAGPの関係

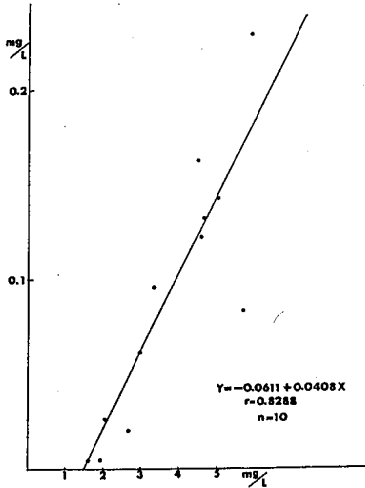


図 8 NO<sub>3</sub>-NとAGPの関係

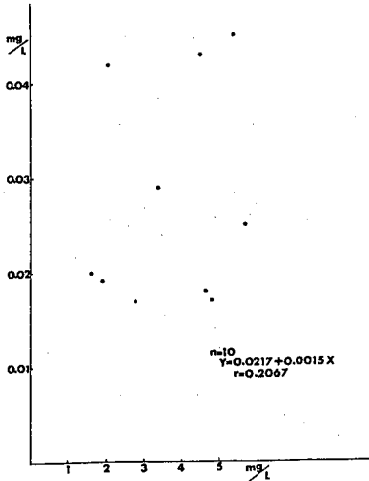


図 9 T-PとAGPの関係

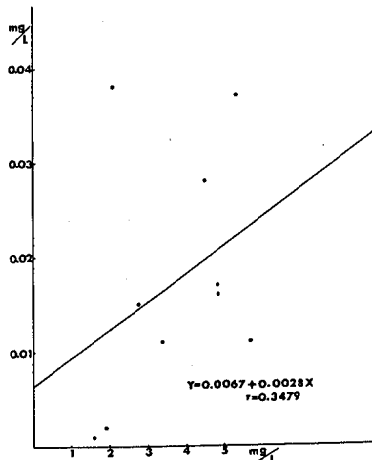


図 10 PO<sub>4</sub>-PとAGPの関係

また、図11には、実験終了時の増殖量と、CODの関係を示した。増殖量とCODとの間には相関係数が0.99以上の良い相関が得られ、内部生産によって環境水のCODの値が高められることを示唆している。漆沢ダムサイトのAGP値をこの図に対応させると、CODが2.5～6.0mg/lとなり、条件さえ整えば、内部生産のみで現在の2～3倍のCOD値を示す可能性があるかと推察される。

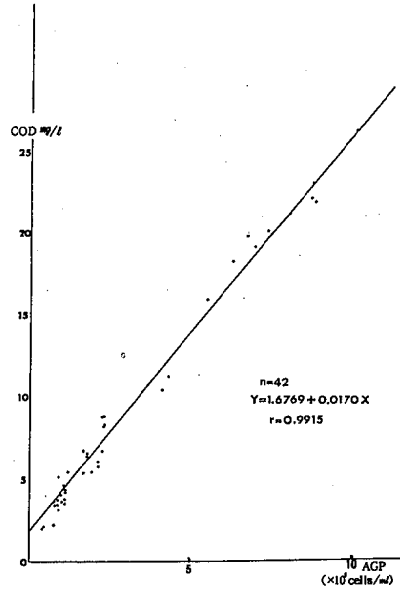


図 11 CODとAGP (cells) の関係

表5には、実験前の試水中のT-N、NO<sub>3</sub>-N、T-P及びPO<sub>4</sub>-Pの濃度と、実験終了後にメンブランフィルター(0.45μ)で濾過した試水のそれぞれの濃度を示した。

表 5 実験前後の試水中のN・P濃度

		S.59. 8. 23		S.59. 9. 12		S.59. 10. 25	
		前	後	前	後	前	後
ダムサイト	T-N	0.251	0.100	0.290	0.150	0.104	0.102
	NO <sub>3</sub> -N			0.003	0.001		
	T-P	0.025	0.005	0.019	0.002	0.020	0.005
	PO <sub>4</sub> -P			0.006	0.001		
鳴瀬川	T-N	0.232	0.186	0.275	0.107	0.127	0.124
	NO <sub>3</sub> -N			0.096	0.008		
	T-P	0.018	0.003	0.029	0.002	0.017	0.002
	PO <sub>4</sub> -P			0.009	<0.001		
唐府沢	T-N	0.301	0.190	0.235	0.235	0.136	0.106
	NO <sub>3</sub> -N			0.163	0.002		
	T-P	0.045	0.004	0.043	<0.001	0.042	0.001
	PO <sub>4</sub> -P			0.027	<0.001		

なお、NO<sub>3</sub>-N、PO<sub>4</sub>-Pについては、昭和58年9月12日採水した試水についてのみ実施している。これによれば、Pについては、T-P、PO<sub>4</sub>-Pともに終了後にかなり減

少しているものの、T-Nの減少が小さい。これは一度体内に吸収されたPについては、細胞から排出された時点で再び増殖に利用されやすい形であるが、Nについては、特に無菌的条件下では、再利用されにくい形のまま試水中に溶存しているものと推察される。<sup>6)</sup>

## 5. ま と め

漆沢ダムについては、昭和55年に湛水を開始して以来、継続して水質等の調査を実施してきたが、前報では、その水質をもとにN/P比が5~10であり、藻類増殖の制限因子がNであること、T-Nが0.1~0.3mg/l、T-Pが0.01~0.04mg/lと中栄養に属すること等を推察した。今回、それらの推察を実証するため、AGPを利用した実験を行った。その結果を要約すると次のようになる。

(1) 漆沢ダムとそれに流入する河川のAGPは、 $3.5 \times 10^4$ 個/ml (0.5mg/l) ~  $2.3 \times 10^5$ 個/ml (3.8mg/l) の範囲であり、中栄養に属することが確認された。

(2) 栄養塩等の添加試験では、N添加のもので増殖量が大きくなることから、漆沢ダムとその流入河川における藻類の増殖は、Nによって制限されていることが判明した。

(3) ダム湖のCODは、環境条件によっては内部生産のみで、現在の2~3倍の2.5mg/l ~ 6.0mg/lになる潜在性を保有していることが推察される。

(4) 一度、体内に吸収されたPは試水中に再溶出されたとき、短時間のうちに再び利用されるが、Nは再利用されにくいと推察される。

以上のように、AGPの手法は富栄養化の指標として、県内の湖沼にも十分応用できることが分かったが、今後は、

(1) N濃度の段階的添加実験によるN制限の程度の把握。

(2) 漆沢ダムに現存するプランクトンによるAGPの評価。

(3) AGPを利用した、内部生産によるCODの増加についての検討。

(4) 底質、濁質および上流土壌のAGPに与える影響等について検討を加えていく必要があると考える。

最後に、本実験を行うにあたり、全般にわたって熱意ある御指導、御協力をいただきました。東北大学工学部水道工学研究室の千葉先生をはじめ、皆様に厚く御礼申しあげます。

## 参 考 文 献

- 1) 佐々木俊行他：宮城県保健環境センター年報，1，135，1983
- 2) 須藤隆一：生物による水質試験 4，国立公害研修所教材，1981
- 3) 岡田光正，須藤隆一：用水と廃水 20，7，8，1977
- 4) 大庭和彦他：宮城県公害技術センター報告 6，40，1977
- 5) 岡田光正，須藤隆一：用水と廃水 20，7，8，1977
- 6) 鈴木誠：水質評価のための Selenastrun，SP の特性に関する研究・東北大学工学部卒論 89，1984

### 34 建屋臭気の意味するもの〔第二報〕

#### 一 養鶏場の建屋臭気を中心として

八木 純\* 氏家 国夫\*\* 佐藤 春雄

#### 1. はじめに

現在、公害苦情の中で最も多いのが騒音関係であり、次いで多いのが悪臭で全国、県内ともほぼ同じような傾向にある。特に窓を開ける機会の多い春から夏にかけて多発するのは当然のことと言える。県内で悪臭公害として特に問題となっている業種は、農産や畜産関係で全体の40%を占め、次いで飼肥料製造関係の14%となっているが、飼肥料製造工場の排出口からの臭気に対しては、十数年前より悪臭防止条例による排出口規制を行い、プラントの改良や改善を進め行政指導を行ってきたため、悪臭防止設備はほぼ100%近い状態にまで完備された。しかし、農地や畜産関係の防止設備は依然として不備の点が多く、全体の苦情件数の約半数近くを占めている状態である。主な発生要因としては、都市近郊の宅地の開発による農地や畜産施設と住宅との接近や、施設管理の不備によるものが多く、これ等の苦情に対処するために悪臭公害防止対策要綱により改善等の指導を行っているが、資金等の問題もあり短期間では解決出来ない現状である。

今回は、前年度に調査した特定の排出口を持った魚腸骨処理場の建屋臭気に引き続き、特定の排出口を持たない比較的臭気濃度の低い、しかも外部に対しての影響範囲も魚腸骨処理場程広くないと思われる養鶏場からの建屋臭気について、そこより排出または漏出している臭気濃度とO. E. R. (Odor Emission Rate 臭気排出強度=臭気濃度×排ガス量Nm<sup>3</sup>/min)を求め、悪臭公害の起り具合や、季節的にはどのような変動をしているか、又、地域住民に対してはどのような様な環境影響を与えているかを調査した。

#### 2. 調査対象事業所

県内に小は数十羽から大は数百万羽までの養鶏場が多々あるが、今回は平均的な規模の採卵養鶏場であり住宅地の中にあるA採卵養鶏場、もう一つは住宅地より離れた山の中にあるB採卵養鶏場を選んで調査を行った。以下にA、B採卵養鶏場の概略を示す。

A採卵養鶏場：図1に示すような開放式の鶏舎で、住宅地の中にあり、半径100m以内に民家が70軒程散在している。羽数は全体で3000羽程度で、糞の処理は週一回収集し、トラックで農家に搬出し、一部は畑に還元している。糞の収集後はオガクズ等をまき、糞の水分除去に努め悪臭ガスの発生を防止している。

B採卵養鶏場：

図2に示す様な開放式の新築後まもない内部もきれいな鶏舎であり、開口部はすべてビニールシートの上下により通気量を調節出来る方式となっている。

周囲は林で囲まれ、半径100m以内には民家はわずか16軒程である。

羽数は全体で約4000羽であり、糞の処理は年4回程度堆積した時点で収集し、山中に投棄、一部は畑に還元している。臭気に対する防止対策は特に行っていない。

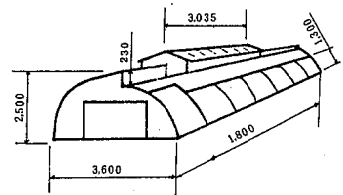


図1 A採卵養鶏場

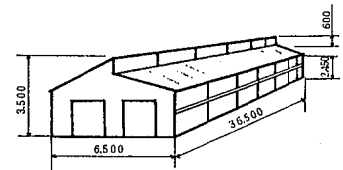


図2 B採卵養鶏場

#### 3. 測定方法

##### 3.1 採取用機材

採取ポンプ：近江オドエアサービス社製

フレックスポンプAC型

採取用袋：近江オドエアサービス社製

3ℓフレックスンプラー

導 管：内径5mmのテフロン管で先端に防塵用グラスウールフィルターを取付けたもの

##### 3.2 採取方法

図3に略図を示す。風下の開口部に12組セットし、フレックスンプラーを取付けない状態で

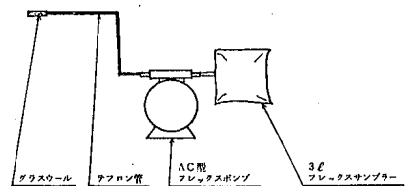


図3 採取装置

\* 現 宮城県工業立地調査課

\*\* 現 宮城県仙塩流域下水道事務所

5分程度空引きした後、3ℓフレックサンプラーを取付け、袋に対する吸着を防ぐため1回以上検体臭気で共洗いをした。その後再びフレックサンプラーをセットし、12組を同時に動かし検体臭気を採取した。

3.3 風向測定

ビラム型風向計

3.4 風速、温度測定

柴田化学製サーモアネモメーター ISA-8型

3.5 臭気濃度測定

5点比較式臭袋法(5-2法)による。

4. 結果および考察

表1にA採卵養鶏場の測定結果を示す。一般に湿度の高い梅雨時期は、糞も乾燥しにくいため硫黄化合物や低級脂肪酸等による悪臭がきつはずであったが、今回は比較的乾燥した日が続いたことや、測定の3日前に糞の処理をし堆積量が少なかったこと、しかも調査当日は最大3m/secの風があり、畜舎が開放式であること等が影響して臭気濃度が低く測定されたものと推定される。夏期の測定では外気温が31℃と高く、風速も最大0.5m/sec程度で、測定には適当な条件であった。糞の状態は、外気温が高く湿度も低いために表面がかなり乾燥した状態で、硫黄化合物や低級脂肪酸等による不快臭も余り感じられず、各測定点ともほぼ同じ臭気濃度であった。

表1 A採卵養鶏場建屋臭気のT. O. E. R.

採取月	気温(℃)	平均臭気濃度	風量(Nm <sup>3</sup> /min)	T. O. E. R
6月	27	17	1,370	0.2×10 <sup>5</sup>
8月	31	17	450	0.8×10 <sup>4</sup>
12月	10	17	260	0.4×10 <sup>4</sup>

夏期の気温の上昇は、養鶏に悪影響を与えるのはもちろん、アンモニア濃度によるストレスが産卵に影響を与えるとも言われており、それ等の簡単な防止対策として鶏舎を開放にし、通気を良くして温度等の調節を行っているため臭気は外気で希釈され、低濃度になっている。

冬期の測定では、外気温も10℃前後と低く、風速も0.2m/sec程度で、糞の状態も比較的水分が少なく乾燥した状態であった。

年間を通して臭気濃度には著しい変化はみられなかったが、6月の臭気排出強度は、0.2×10<sup>5</sup>と若干高く、表3によると、現在小規模の公害が起っているかその可能性を内在し、悪臭苦情も500m以内が中心となっていることが分る。今回のアンケート調査によってもある程

度理解出来る数値である。A養鶏場が養鶏を始めた頃は周囲には住宅が殆どなく、臭気に対する防止対策もさほど必要でなかったが、住宅が密集するようになってからは事業所でも悪臭に対する防止対策をいろいろ試み、週1回の定期的な糞の処理、ロール金網による糞の水分乾燥、防臭剤等の散布、オガクズの敷料等を行っている。

表3 T.O.E.R.と悪臭の起こりぐあい

臭気排出強度(Total OER) [Nm <sup>3</sup> /min]	悪臭公害の起こりぐあい	発生業種の代表例	備考
10 <sup>4</sup> 以下	特殊な場合を除いて起らない	パン工場 醸造工場	
10 <sup>5-6</sup>	現在、小規模の公害が起っているか、その可能性を内在している	塗料・塗装工場 印刷・インク工場 皮革工場 FRP工場 飼・肥料工場 下水処理場	悪臭の最大到達距離は1~2Kmで、悪臭苦情も500m以内が中心で、1Km以上はまずないといえる
10 <sup>7-8</sup>	小・中規模の公害が起っている	鋳物工場 し尿処理場 養豚・養鶏場 石油化学工場	悪臭の最大到達距離は2~4Kmで、悪臭苦情は1Km範囲内である
10 <sup>9-10</sup>	大規模の公害が起っている	KP工場 セロファン工場 へい獣処理場 レイヨン工場	悪臭の最大到達距離は10Km以内で、悪臭苦情は2~3Km範囲内である
10 <sup>11-12</sup>	最大の発生源でその例は少ない	公害対策をしていない大規模のKP工場	悪臭の最大到達距離は数十Kmに及び被害も4~6Kmの範囲に及ぶ

注) 日本環境衛生センターが過去10年間調査したTotal O.E.R.と悪臭公害の起こりぐあいを表にまとめたものである。

悪臭の防止には腐敗や分解の余地を与えないことが第1であるので、速やかな糞の処理や乾燥即ち水分の除去が大切である。オガクズ等の使用は、その多孔性表面構造によって適度な水分の保持が行われ、オガクズ自身の水分と糞尿中の水分により悪臭ガスの吸収、吸着が行われる。40%水分のオガクズは硫化水素やアンモニアを95%以上吸着すると言われ、乾燥オガクズでもアンモニアを約85%近く吸着すると言われている。又、オガクズはそれ自身の木の香りによるマスキング効果もあり、かなり有効な手段と言える。しかし、最近では需要が多いためか手に入りにくいという難点もある。

表2にB採卵養鶏場の測定結果を示す。この養鶏場は周囲を林で囲まれ、住宅も周囲100m以内に十数軒まば

らにある程度で、特に悪臭のための防止対策も必要としないような所であり、現にA養鶏場のような対策は何も行っていない事業所である。A養鶏場に比べ、6月、8月は若干濃度が高く測定されているが、割合温度が低く、糞の乾燥状態も良かったため悪臭の発生が少なかったものと思われた。

表2 B採卵養鶏場建屋臭気のT. O. E. R.

採取月	気温(℃)	平均臭気濃度	風量(Nm <sup>3</sup> /min)	T. O. E. R.
6月	23	21	1,580	0.3×10 <sup>5</sup>
8月	30	24	580	0.1×10 <sup>5</sup>
12月	5	17	420	0.7×10 <sup>4</sup>

現場での6段階臭気強度表示法によると、臭気強度3(何のにおいかに感知できるレベル)と判断され、日環センター調べの現場臭気強度Yと臭気濃度Xの関係式  $Y = 1.49 \log X + 1.10$  からも臭気強度はほぼ3が得られる。又6月から8月にかけての臭気排出強度は10<sup>5</sup>であり、A養鶏場と同じく小規模の公害の起る可能性を内在していることが分る。

次に、昭和58年2月A養鶏場を中心に行ったアンケート調査について述べる。

東西1Km、南北1Kmを100メッシュに細分し、1メッシュ3軒程度の解答を目標に、居住年数1年以上を対象として直接聞きとり調査を行ったが、実際には100m以遠では鶏舎の有無すら分らない状況であったので、範囲を100m以内にしばった結果、全戸数のうち約70%の有効回答数が得られた。

50m以内での感知率は80%と高く、臭気強度も6段階

臭気度表示法の4ないし5(強いにおいや強烈なにおい)で、不快度も極めて不快が多かった。50mから100m以内での感知率は20%と低く、臭気強度も3(案に感知できるにおい)程度で、不快度についてもやや不快、においの内容については余り気にならない程度であった。又、20%の感知率については、北側のゆるい斜面に沿って東西に伸びている道路沿いに拡がり、時期的にも6月から8月に集中していた。

全体的にみても、臭気濃度には余り大きな変化はないが、B養鶏場では、春から夏にかけて防止対策が余り良くないので、若干高めに測定されたが、管理の比較的良いA養鶏場においては、ほとんど差が認められなかった。

## 5. ま と め

今回の調査では、現場で感じた臭気濃度より判定結果の濃度が弱いように感じられたが、これはサンプリングに問題があったものと思われる。即ち、採取時間が約3分間だったためにその間の風向・風速の変化が影響し、希釈されたものと思われる。出来るなら開口部を細く区切り、風向等の影響を避るため瞬間的な採取が必要であるが、建屋等の構造からするとかなり困難があり、検討の必要がある。いづれにしても糞の処理を速やかに行うか、オガクズ等の敷料等により、糞の分解を押えることで季節的な悪臭の発生を充分に防ぐことが出来る。

## 参 考 文 献

- 1) 重田芳広：月刊下水道，2，8，42 (1979)
- 2) 氏家国夫：公害と対策，17，9，17 (1981)
- 3) 小瀬洋喜他：PPM，8，5，14 (1977)
- 4) 氏家国夫：宮城県公害技術センター報告，9 (昭和55年度)