

山口県公害センター年報

Annual Report of Yamaguchi Prefectural
Environmental Pollution Research Center

第 4 号

(昭和53年版)

山口県公害センター

発刊のことば

山口県公害センターは、発足以来本年1月に満5周年を迎えました。

この間、本県における環境汚染の現況は、環境保全のための基本的な法令整備と行政体制の確立による諸施策の推進ならびに環境保全に対する社会意識の高揚等により、近時、著しく改善されてきました。また、当センターは、これらの環境行政における調査研究機関として業務を円滑、迅速に果すよう努力してきました。

しかし、光化学スモッグ、赤潮等その発生のメカニズムは複雑で、これらを防止するため解明を要するものや窒素、リン等の海域における栄養塩類、自動車排ガス等、今後とも公害防除技術の開発に努力を要するものなど数多くの問題をかかえています。

5年を経過した現在、私達は蓄積されたデータの解析を行ない、公害の未然防止を図ることにより健康で住みよい生活環境を実現するため今後またゆまぬ努力を続けてゆく所存でありますので関係各位の変らぬ御支援をお願い申し上げます。

なお、本号は前号に引続き当センターの運営、業務、研究報文および参考資料を加えて編集しました。御批判、御指導を賜わりますれば幸に存じます。

昭和54年3月1日

山口県公害センター

所長 綾井政雄

山口県公害センター年報(第4号)

目 次

I 運 営 概 要

1 沿 革	1
2 機構と業務	1
3 予 算	2
4 施設・設備	3

II 業 務 概 要

1 監 視 業 務	5
2 指導相談および研修業務	8
3 情報管理業務	9
4 試験検査業務	11
5 調査研究業務	12

III 研 究 報 告

1 オキシダント濃度予測における数量化の方法について	13
2 ハロゲン炭化水素による大気汚染に関する調査研究(第1報) —— 塩素炭化水素について ——	22
3 農薬工場から発生する悪臭の実態とその評価	32
4 アセトアルデヒド関連工場における悪臭の発生状況と環境への影響	47
5 合成ゴム工場におけるスチレンの排出状況調査	54
6 都市ごみ焼却場における塩化水素排出状況調査	60
7 業種別工場排水中の有害成分に関する調査研究(第1報) —— 砕石場における酸性廃水について ——	70
8 公共用水域の汚濁に関する調査研究(第1報) —— 最近5ヶ年間の徳山湾の水質調査結果の検討 ——	89

9 公共用水域の汚濁に関する調査研究 (第2報)	
—— 徳山湾の水質調査結果 ——	96

IV 資 料

1 研究発表状況	113
2 職員名簿	114
3 人事異動	114

I 運 營 概 要

I 運 営 概 要

1 沿革

- 昭和44年4月 山口県衛生研究所に公害部設置
- 昭和45年4月 衛生部公害課に、テレメーター装置による大気汚染監視網完成、中央監視局を県庁内に設置
- 昭和46年4月 衛生部公害課にテレメーター係設置
- (昭和47年4月) (本庁機構、衛生部公害局(公害対策課、公害規制課)となり、テレメーター係は公害規制課に配置)
- 昭和49年1月 衛生研究所公害部および公害規制課

- テレメーター係を母体とし、総務部門を加えて「山口県公害センター」を設立、大気汚染中央監視局を公害センターへ移設
- (昭和50年4月) (本庁機構、環境部(公害対策課、大気保全課、水質保全課)となる。)
- 昭和51年4月 企画監視課企画調整係を総務課へ設置替えするとともに、企画監視課を監視課と改称、総務課管財係を総務係に統廃合

2 機構と業務



図 1

3 予 算 (昭和52年度公害センター費決算状況)

表1

(単位 千円)

科目, 事業名	昭和52年度決算額				説 明
	金額	左の財源内訳			
		国庫	諸収入	一才	
(目) 公害センター費	242,742	1,700	724	240,318	
・ 職員給与費	125,734	—	—	125,734	・職員 33人
・ 一般管理運営費	32,475	—	—	32,475	・公害センター管理運営費
・ 企画調整費	78	—	—	78	・試験研究機関相互の公害に関する技術的業務の円滑な運営 ・公害対策関係機関との連絡調整
・ 情報管理費	400	—	—	400	・公害に関する情報および資料の収集管理 ・公害関係図書の整備
・ 技術研修および指導相談事業費	279	—	—	279	・公害関係測定技術等の研修 ・公害防止技術等の指導相談
・ 行政関係試験処理費	410	—	—	410	・行政依頼検査(保健所→公害センター)
・ 依頼検査処理費	724	—	724	0	・一般依頼による公害にかかる測定, 試験検査
・ テレメーター監視管理費	11,863	—	—	11,863	・テレメーターによる大気汚染状況の監視 ・中央観測局1中継局5 観測局30のテレメーター施設の保守点検 ・大気汚染状況のデータ整理および電算処理
・ 自動観測施設保守管理費	57,258	—	—	57,258	・大気汚染観測局34局(131台)の保守管理
・ 大気汚染測定車運営費	1,352	—	—	1,352	・大気汚染測定車おおぞら号による調査測定
・ 悪臭に関する調査研究費	675	—	—	675	・農業工場から排出される悪臭物質の測定法及びその汚染の実態を把握するための調査研究 調査地域 小野田市 調査項目 測定法の検討, 実態調査
・ 有害物質の測定法に関する調査研究費	253	—	—	253	・ごみ焼却場における塩化水素の実態調査 調査地域 山口市 調査項目 排ガス中の塩化水素濃度
・ 有機ハロゲン化合物による大気汚染に関する調査研究費	566	—	—	566	・有機ハロゲン化合物の測定及びその実態を把握するための調査研究 調査地域 徳山市 調査項目 試料採取法の検討, 分析法の検討
・ 公共用水域の汚濁に関する調査研究費	900	—	—	900	・徳山萩海域におけるCOD濃度と他の汚濁物質の相関並びにCOD成分についての調査, 汚濁物質の性状の解析
・ 業種別工場排水中の有害成分に関する調査研究費	675	—	—	675	・碎石場における酸性廃水の原因究明とその対応策についての調査研究
・ 施設整備事業費	9,100	1,700	—	7,400	・試験検査用機器の整備

4 施設・設備

(1) 庁舎の位置

所在地 山口市大字朝田字蛭田 535 番地 (〒753)

電話 山口 (08392) ④-3670 番 (代表)

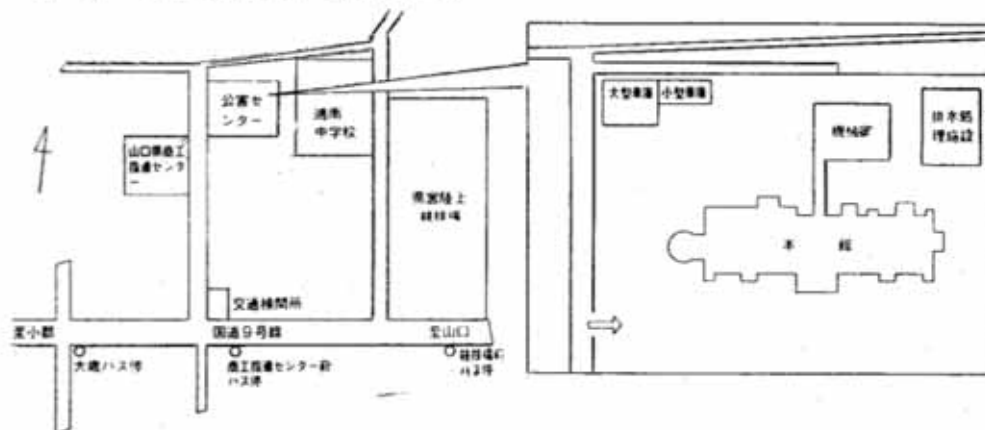


図 2

(2) 主要設置機器 (単価 50万円以上)

表 2

(53. 3. 31 現在)

品名	数量	品名	数量
試験機	1	公害測定装置	1
道道	1	騒音測定装置	1
料道	1	用振動測定装置	1
硫酸道	1	動測定装置	1
式	1	記録装置	1
起	1	計器	1
式	1	精密解析用電子計算機	1
式	1	ガス発生装置 (標準ガス希釈装置)	1
式	1	T O C 分析装置	1
式	1	大気汚染観測用	5
式	10	CO 分析装置	14
式	1	Ox 分析装置	5
式	1	HC 分析装置	25
式	1	NOx 分析装置	55
式	1	風向風速計	8
式	1	SO ₂ 計	41
式	3	SO ₂ ガスト	2
式	3	湿度計	1
式	1	日光計	1
式	2	水素発生装置	4
式	1	テレメーター	28
式	2	緊急時通報受信装置	38
式	1	粉じん計	1
式	1	デジタル計	1
式	2	較正装置	1
式	2	G E 水素発生装置	1
式	1	オゾン発生装置	1
式	1	オゾン発生装置	1
式	1	オゾン発生装置	1
式	5	車両	1
式	1	大特	1
式	1	気汚染測定車	1
式	1	各種用途車	2
式	1	バ	1
式	1	ト	2

Ⅱ 業 務 概 要

Ⅱ 業 務 概 要

1 監 視 業 務

(1) 大気汚染監視システム

本県では、早くから大気汚染防止のため、各地に大気汚染自動観測局を設置し、さらに主要工業地域を中心にテレメーターシステムを導入するなど、大気汚染に係る常時監視体制を整備してきた。

公害センターの発足(49年1月)と同時に中央監視局を、県庁から新設された当センターに移すとともにデータ処理装置の増強を行なった。

観測局のテレメーター化は、44年度の8局をはじめとして52年度までに、移動測定車を含めた34観測局のうち31局について実施してきた。また、おもな保健所および主要な工場のうち38工場に受令局を設置し、中央監視局と無線で結び警報等の発令、ばい煙等の減少措置の協力要請勧告または命令が出せるようになっている。

また、本県岩国市と広島県大竹市とは隣接した工業地域であるため、警報等の発令は、両県同時に行なうことになっている。このため、データ交換システムにより、岩国市のデータは広島県へ、大竹市のデータは本県へ、自動的に伝送されるように整備した。また、下関市が設置している7観測局のデータも中央監視局に伝送されるようになっている。

監視システムの回線系統および観測項目は図1および表1のとおりである。

(2) 大気汚染の常時監視および緊急時の措置の連絡

硫酸酸化物と光化学スモッグ(オキシダント)について、別に定められている「要綱」に基づき、汚染度が一定濃度以上になった場合の緊急時の措置連絡を表2のと

おり行なった。

なお、大気汚染の進行が予想される4月～10月の間は、とくに休日当番員を勤務させるなど監視体制の万全を図った。

(3) 大気汚染状況のデータ整理および電算処理

移動観測局を除く33観測局から収集した毎時間ごとのデータをもとに、各測定項目に係る「測定結果一覧表」等の帳票約40種を毎月作成公表した。その内訳は、表3のとおりである。

(4) 自動観測機器ならびにテレメーター設備の保守管理

大気汚染の環境監視を的確に行なうためには、自動測定機器およびテレメーターシステムの正常な稼働が前提となるので、これらについての詳細な「保守管理業務実施要領」を定め、これに基づきそれぞれ専門業者にこれを委託した。

また、テレメーターシステムに係る中継局および観測局のテレメーター装置ならびに受令局の受令装置の点検業務は、公害センターが直接実施した。これらの実施状況は、表4のとおりである。

(5) テレメーター観測施設等の整備

室積公民館観測局をテレメーター化し、光地区の観測体制を強化した。

また、自動測定機器の老朽化により、SOx計14台、NOx計3台、風向風速計16台の更新を行なった。この内容は、表1のとおりである。

表1 観測項目一覧表 (53.3.31現在)

設置主体	観測局	SOx DUST	NOx	CO	Ox	HC	WD WS	温湿 日射	テレ化年度
山	和木公民館	●	○		○		●	○	44
	岩国市装束	●					●		45
	岩国市役所	●	●	○	○	○	○	○	44
	岩国小学校	●					●		46
	愛宕小学校	●	○		○	○	●	○	45
	室積公民館	○					○		52年度テレ化
	光市役所	●	○		○		●	○	48
	浅江中学校	○	○				○		48
	豊井小学校	●	○				●		46
	下松市民館	●	○		○		○	○	45
	大海水源地	○					●		45
	柳ヶ浜支所	○	○				○		44
	徳山工業高校	○	○				●		45
	徳山市役所	○	○	○	○	○	○	○	44
	浦山送水場	●	○				●		46
	新南陽公民館	●	●	○	○	○	○	○	44
	新南陽市役所	●					●		45
	国府中学校	○					○		48
	防府公会堂	○					○		51
	防府市役所	○	○			○	●	○	48
	華浦小学校	○	○				○		48
	中関小学校	○					○		未 未
	公害センター	○	○			○	○	○	未 未
宇部岬小学校	○	○				○		45	
宇部市役所	○	●	○	○	○	○	○	44	
宇部記念病院	○					●		46	
鶴島小学校	●					●		45	
厚南支所	●	○			○	○		44	
竜王中学校	●	○				●		45	
小野田消防署	○	○			○	●	○	44	
伊佐中学校	○					○		49	
美祢工業高校	○					○		未 未	
美祢市役所	○	○			○	○	○	50	
計		33	21	4	13	5	33	12	
移動観測局		○	○	○	○	○	●	○	45
下関市	小月消防署	○					○		
	長府第3保育園	○					○		
	豊浦小学校	○	○		○	○	○		
	勝山小学校	○					○		48
	山の田中学校	○	○		○	○	○	○	
	下関保健所	○					○		
西山小学校	○					○			
計		7	2		2	2	7	1	

○ 51年度までに設置 ● 52年度に更新

表2 緊急時措置連絡状況 (昭和52年度)

(単位:回)

地区	物質	硫酸化物	オキシダント
和木町	岩国市北部	0	(3) 41
岩国市	南部	0	(1) 40
光下	松山市	0	1
徳新	山形市	0	1
防府	防府市	0	4
宇部	宇部市	0	0
小美下	小野田	2	1
	美祿	0	3
	美祿	0	0
	美祿	0	1
	美祿	0	(1) 1
計		2	(5) 93

注 1) オキシダントの()は、注意報で外数、他は情報である。
 2) 情報とは一応緊急事態の取扱いではあるが、汚染濃度としては大気汚染防止法に定める注意報(硫酸酸化物 0.2ppm, オキシダント 0.12ppm)にならないよう県が独自に採用している予防的措置であり、この場合の汚染濃度は、硫酸酸化物 0.15ppm, オキシダント 0.08ppm 以上になったときである。

表4 観測局等テレメーター装置保守点検状況

(単位:回)

区分	定期保守	障害復旧	その他	計	
中継局・副中継局	8	2	1	11	
観測局	岩国・和木地区	2	0	2	4
	光・下松・徳山・新南陽地区	11	0	3	14
	防府地区	1	1	2	4
	宇部・小野田地区	3	0	1	4
	美祿地区	2	0	0	3
受令局	岩国・和木地区	0	3	0	3
	光・下松・徳山・新南陽地区	0	0	0	0
	防府地区	0	0	1	1
	宇部・小野田地区	0	2	0	2
	美祿地区	0	1	0	1

表3 データ処理内訳

項目	SO ₂	DUST	NO	NO ₂	NO _x	Ox	Ox noon	CO	HC	WD	WS	TEM	HUM	SUN
測定結果一覧表	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
環境基準値適合状況表	○	○		○			○	○						
風向別濃度分布表	○	○	○	○	○	○								
風速別濃度分布表	○	○	○	○	○	○								
風向風速別濃度分布表	○	○	○	○	○	○								
風向分布表										○				
風速分布表											○			
風向風速分布表										○	○			

2 指導相談および研修業務

(1) 指導相談業務

各種公共機関、団体、工場等からの相談や要請に応じて、公害防止技術、調査分析技術等の指導や、講習会、研究会等への講師派遣を行なうとともに、行政部門の依頼に係る調査結果説明会等を実施した。

また、一般住民、事業所からの苦情相談に対して、必

要な助言や、所管機関への紹介など、各種相談事業についても対応した。

(2) 技術研修

公害センターは、公害に関する技術の専門機関として高度な技術と機器を備え、多様な形態の調査対象、分析試料について調査、研究、測定、検査等を実施し、公害行政上必要な各種のデータを提供しているが、これらの技術、機器を有効に活用して公害行政の第一線機関であ

る保健所および市町村の公害担当職員を対象に各種の専門技術研修を実施し、県下の公害行政全般の機能強化を図った。

昭和52年度における技術研修の実施状況は表5-1のとおりである。

なお、おもな技術研修の研修科目は表5-2～表5-4のとおりである。

表5-1 技術研修実施状況

年月日	研修の名称	担当 部 科	受講者		
			保健所	市町村	計
52.8.9~10	水質関係分析技術研修	水質部	15		15
52.9.7~11	環境大気調査分析技術研修	大 気 第2科	2		2
52.10.10~11	大気汚染広域調査分析技術研修	大 気 第2科	5		5
53.1.18~20	悪臭測定分析技術研修	大 気 第2科	12	12	24
53.2.20~21	汚水処理技術研修	水質部	22	15	37
計	5回		56	27	83

表5-2 水質関係分析技術研修(2日間)

科 目	講 師 等
一般項目および油分の分析技術を中心に実施	
1 分析法説明	上田水質部長
2 モデル実験	"
3 分析技術(実習)	水質部研究員
4 事例検討会	"

表5-3 悪臭測定分析技術研修(3日間)

科 目	講 師 等
1 悪臭行政について	大気保全課 水沼技術補佐 (大気部職員)
2 測定法概論	北川部長
1) 総論	古谷研究員
2) アンモニア, トリメチルアミン	貞兼研究員
3) 硫黄化合物全般	早田専門研究員
4) アセトアルデヒド	田辺研究員
5) スチレン	大気部研究員
3 硫黄化合物とスチレン(モデル実験)	
4 アンモニア標準液調製(実習)	"
5 アンモニアのサンプリングと分析(実習)	"

表5-4 汚水処理技術研修(2日間)

科 目	講 師 等
1 排水処理概論(物理化学処理)	公害センター 綾井所長
2 凝集剤について	東洋曹達工業㈱開発研究所 宮之原 勲 開発室長
3 油水分離施設について	神鋼ファウドラー㈱公害防止事業部 園 欣弥 技師長
4 固液分離について	公害センター 上田水質部長
5 食品工場の排水処理について	東レ・エンジニアリング㈱大阪支店 宮内慶夫 設備課長

3 情報管理業務

(1) 図書資料等の収集管理

公害の防止や測定、分析等に関する新しい技術やデータ等をいち早くキャッチし、調査研究、試験検査業務の中に入力して効率化を図ることはきわめて重要な業務であり、当センターとしては、発足当初から各方面の協力を得て図書、文献その他資料の収集に努めてきたが、昭和53年9月末現在2,514点の図書・資料等を保有するところとなった。

これらの資料等は、主として全国の公害関係行政機関・試験研究機関における調査結果、試験研究結果等の報告書、公害に関する調査分析方法等の参考文献、専門学会等の機関誌および内外の専門雑誌等であり、これらの資料等は、利用者の便宜と管理の適正化のため、独自の分類表を作成し、体系的整理を行なった。

現在までに収集した図書資料等の点数、専門雑誌購読状況および専門学会等への入会状況は表6-1~表8のとおりである。

ア 図書・資料等収集状況

表6-1 収集方法・種類別資料等点数 (53.9.30現在)

区分	参考図書	資料	雑誌 (製本分)	新聞 (製本分)	計
既保有分	(4) 480	(6) 1,578	(30) 190	3	(40) 2,251
新規 収集 分	購読 寄贈 提供 学会等 配布	(3) 79 1 152	(4) 13 11	1	(7) 94 153 16
	小計	(3) 80	(4) 24	1	(7) 263
	計	(7) 560	(6) 1,736	(34) 214	4

(注) () は洋書で内数

表6-2 分類区分別資料等点数

分類区分	既保有分 (52.9.30)	新規 収集分	計	
日本十進分類法	674	103	777	
公 害	K00 公害総記	350	35	385
	K10 公害一般	444	75	519
	K20 大気汚染	258	6	264
	K30 水質汚濁	237	12	249
	K40 騒音振動	57	1	58
	K50 悪臭	14	4	18
	K60 産業廃棄物	19	2	21
	K90 その他の公害	5	0	5
	公害小計	1,384	135	1,519
	Z00 雑誌・新聞 (製本分)	193	25	218
合計	2,251	263	2,514	

(注) この分類法は、日本十進分類法に準拠しながら、公害問題に関しては独自の分類法を採用したものである。

イ 専門雑誌・新聞購読状況

表7-1 国内雑誌

雑誌名	刊行区分	発行所
公害の対策	月刊	公害対策技術同友会
A & R	"	朝産業開発社
用水と廃水	"	産業用水調査会
科学	"	朝岩波書店
公害研究	季刊	"
化学の領域	月刊	朝南江堂
公害	隔月刊	朝公害資源研究所
P P M	月刊	朝日本工業新聞社
M O L	"	朝オーム社
標準化ジャーナル	"	(財)日本規格協会
環境保健レポート	季刊	(社)日本公衆衛生協会
Isotope news	月刊	(社)日本アイソトープ協会
海洋科学	"	朝海洋出版
環境公害新聞	週刊	朝環境公害新聞社
14種		13社

表7-2 外国雑誌

雑誌名	刊行区分	発行所
Analytical Chemistry	月刊	The American Chemical Society (米)
Environmental Polluton	"	Applied Science Publishers (英)
Journal of the Air Pollution Control Association	"	Air Pollution Control Association (米)
3種		3社

ウ 専門学会等入会状況

表8

学会等の名称	機関誌名	刊行区分
(社)日本分析化学会	分析化学	月刊
"	ぶんせき	"
(社)日本化学会	日本化学会誌	"
"	化学と工	"
環境技術研究会	環境技術	"
日本公衆衛生学会	日本公衆衛生	"
(社)産業公害防止協会	産業公害	"
日本衛生学会	日本衛生学雑誌	隔月刊
(社)日本産業衛生学会	産業医学	"
(社)日本業学会	衛生化学	"
悪臭公害研究会	悪臭の研究	"
公害対策研究センター	官公庁公害専門資料	"
全国公害研協議会	全国公害研会誌	年2回
11学会	13種	

(2) 情報伝達および提供活動

情報管理業務は、情報・資料の収集活動とともに、収集した資料等の有効な活用を図ることが必要である。

昭和49年度から引き続き行政部門向けに「図書資料等収集速報」を毎月2～3回発行し、あわせて行政部門からの要請により必要なデータ、論文等のコピーの提供や資料の貸出し等を行なった。

一方、山口文献情報連絡会や山口県試験研究機関連絡協議会等において情報交換活動を行ない、加入機関による資料の有効活用を図った。

また、昭和51年度における公害センターの運営、業務、研究の全般にわたる業績、成果を集録した「山口県公害センター年報」第3号を発行し、関係機関に配布した。

4 試験検査業務

公害センターは、県における公害の調査分析の技術的中枢機関として、公害行政の遂行上必要な基礎データを提供することが最も重要な任務の一つである。

そのため、県環境部の計画に従って実施する環境あるいは公害発生源における汚染状況等の調査、分析ならびに結果の報告等、いわゆる行政依頼検査業務の処理に大部分の時間を傾注しているところである。

また、一方、市町村や一般県民からの依頼検査についても、業務の状況に応じて実施する態勢をとっており、昭和52年度においても行政依頼検査とともに若干の一般依頼検査を実施した。

昭和52年度における試験検査業務の件数および内容は表9-1～表9-5のとおりである。

表9-1 依頼調査試験等件数

担当部 検査区分	水質部	大 気 部				計	
	水質・底質	大気関係	悪臭関係	騒音・振動	計		
行政依頼	14	9	4	4	17	31	
内訳	環境部	12	9	4	4	17	29
	保健所	2	—	—	—	—	2
一般依頼(市町村その他)	—	—	1	—	1	1	
計	14	9	5	4	18	32	

表9-2 水 質 関 係

調査区分	件数 (事業数)	健康項目	P C B	特殊項目	ノルマルヘキサン 抽出物質(油分)	その他の 項目	合計
水質	13	2,093	35	1,385	755	913	5,181
底質・土壌	1	22	—	—	—	—	22
計	14	2,115	35	1,385	755	913	5,203

表9-3 大 気 関 係

事業区分	件数 (事業数)	調査試験 対象数	測定箇所 数又は 検体数	測定検査項目 (延数)								交通量	
				粒子状 物質	粒度 分布	金属	鉱物 組成	ガス状 物質	燃料 試験	気象	その他 の項目	地点数	延回数
発生源調査	2	21工場	98箇所	22	—	83	—	313	—	—	—	—	—
環境調査	3	7地域	13地点	95	7	88	—	—	—	—	16	—	—
自動車排ガス調査	1	9地域	9地点	106	—	18	—	1,057	—	489	—	35	350
燃料検査(重油中 S分等)	3	61事業所	81検体	—	—	—	—	—	81	—	—	—	—
計	9	82事業所	81検体	223	7	189	—	1,370	81	489	16	35	350
		16地域	120箇所										

表9-4 悪 臭 関 係

調査区分	件数 (事業数)	調査 地域数	調査 対象数	機器分析		官能試験	
				検体数	分 析 目 数	測 定 地 点 数	延 回 数
発生源臭気	5	5	5工場	93	110	33	44
環境臭気	—	—	5地域	65	90	33	60
計	5	5	10	158	200	66	104

表9-5 騒 音・振 動 関 係

調査区分	件数 (事業数)	調査 地域数	工場関係		道路交通関係		建設作業関係		新幹線関係		計	
			測定点	延回数	測定点	延回数	測定点	延回数	測定点	延回数	測定点	延回数
騒音	1	延19	—	—	—	—	—	—	40	800	40	800
振動	3		48	48	3	24	12	12	20	400	83	484
計	4	19	48	48	3	24	12	12	60	1,200	123	1,284

5 調査研究業務

行政部門から要請された各種の調査分析業務は、その量の増加とともに、調査対象、分析試料もまた多様なものとなっており、これに応じて、求められた各種データを正確かつ迅速に提供するためには、平素の試験検査業務を通じて調査法の改良、効率的分析法の研究開発等、つねに技術水準向上への努力を続ける必要があり、また新しい公害現象や汚染物質に対しても地域的特殊性等を考慮し、その発生機構や汚染実態の解明にあたるなど、環境情勢に即応した調査研究態勢を整えることも、当セ

ンターとしての使命である。

このような観点から、当センターでは発足初年度から大気、水質各部門に研究テーマを設定して調査研究を続けてきたが、昭和52年度においてもつぎの5項目のテーマにより研究を行ない、一応の成果を得た。これらの研究結果は、次節において詳述する。

- (1) 悪臭に関する調査研究
- (2) 有害物質の測定方法に関する調査研究
- (3) 有機ハロゲン化合物による大気汚染に関する調査研究
- (4) 業種別工場排水中の有害成分に関する調査研究
- (5) 公共用水域の汚濁に関する調査研究

Ⅲ 研 究 報 告

Ⅲ 研 究 報 告

1 オキシダント濃度予測における数量化の方法について

古谷長蔵, 末田昭雄, 北川良雄

1 はじめに

大気汚染の解析および予測手法には物理モデルや統計モデルなどいろいろな手法がある。硫黄酸化物(SOx)などの一次汚染物質については、物理モデルによる汚染の解析が効果をあげている。しかし、オキシダント(Ox)は光化学反応にもとづく二次汚染物質であるため、その生成メカニズムも未解明の問題が多い。したがって、Ox予測、解析には物理モデルによるものよりも、因果関係がブラックボックスのまま扱うことのできる統計的手法の方が適していると考えられる。そこで、ここでは数量化理論第Ⅰ類を用いて、午前中の大気汚染物質や気象の各種データから日中最高Ox濃度の予測を試みた。

2 解析方法

解析に用いたデータは本県下でOxが比較的高濃度となりやすい広島県境近くの和木公民館(図1)に設置したテレメーター観測局における昭和51年4月~9月の80日間のOx, その他の大気汚染物質, 天気図型(図2), 気象の観測値, 同期間の広島県の大気汚染予報気象および福岡大気汚染気象センターの予報気象の各資料で、数量化

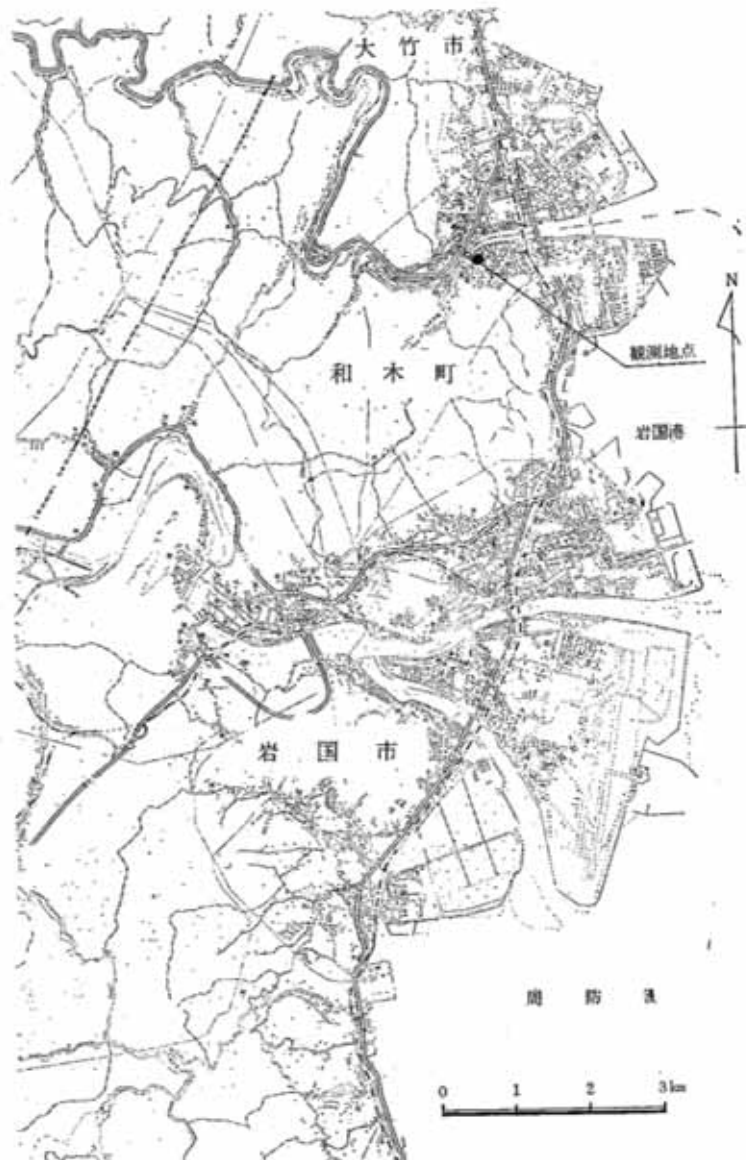


図1 和木・岩国地域の概要ならびに調査地点

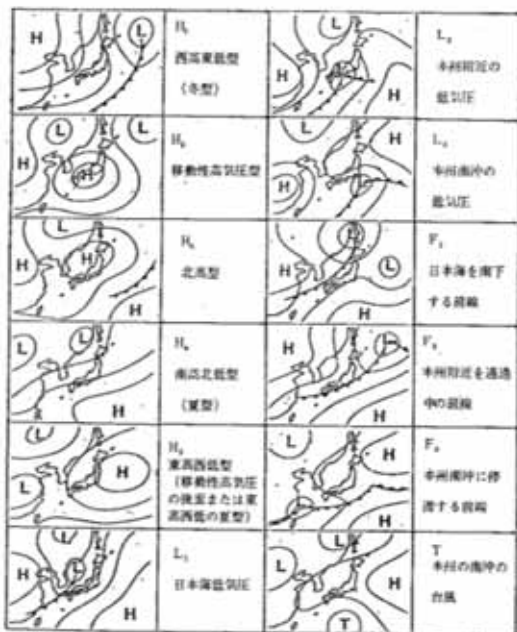


図2 天気図型分類
—12種の天気図型モデル—
注. 日本気象協会による。
H: 高気圧 L: 低気圧 T: 台風

理論第I類および重回帰分析によって解析した。
統計解析に用いられるデータには各種のものがあるが、大別すると、定性的なもの(定性的要因, 質的変数)と定量的なもの(定量的要因, 量的変数)に分けられる。一般的には、定性的要因とは、たとえば、風向、逆転層の有無などのように数量としては扱えないものである。従来から用いられてきた重回帰分析などによる方法は定量的要因についてのみ適用できるものであり、定性的要因を用いての数量化による解析は統計学上の制約が多い



図3 目的による多変量解析法の分類
注. 柳井晴夫, 岩坪秀一による。

ため十分解析されているとはいえない。しかし、最近の統計学の発達により、定性的要因の扱いに適した各種の多変量解析法が提唱されてきた。

本報では、これらの手法のうち、定性的要因についての検討、ならびに定性的および定量的要因について同時に検討できる数量化理論第I類を用いた。

数量化理論^{1)~12)}は、林により開発されたもので、定性的属性の各カテゴリーに適切な数値を与えて、定量的変数と同様に多変量解析を施す理論である。結果的にはダミー変数法^{13)~16)}ときわめて類似したものであり、定量的変数を属性として扱うこともできる。この数量化理論は大きく4つに分けられ、それぞれ第I類、第II類、第III類、第IV類と通称されている¹²⁾。

数量化理論第I類は重回帰分析^{17)~22)}と同じように量の推定(予測)を行なうものである。しかし、重回帰分析がその説明変数として定量的要因のみを扱うのに対して、数量化理論第I類は説明変数として定量的要因の外に、定性的要因をもモデルに組み込むことができる。一般に、大気汚染の解析や予測には汚染質の濃度ばかりでなく、気象条件も大きく影響することがわかっているのので、説明変数としてこのような定性、定量いずれの要因をも用いることのできるこのモデルは非常に有効であると考えられる。また、基準値との比較をみるような汚染の解析には予測値が数量として得られるので、それを階級分けすればよい。

なお、参考のため多変量解析法の分類を図3に示す。

3 解析結果

3.1 定量的要因による予測解析

表1に示した前日最高Ox濃度、NO₂ピーク濃度、その時の風速、午前9時のSO₂、NO、NO₂、NOx、Oxの各濃度および風速、気温、湿度、最大混層高度(MMD)、予測最高気温、予測最大風速の定量的15要因を説明変数とし、日中最高Ox濃度を基準変数として重回帰分析を行なった。

なお、各要因のデータはいずれも対数正規分布を示したので、解析にあたっては対数変換をして用いた。累積度数分布を平均風速について図示したものを図4に例示する。ただし、湿度(%)のみは正規分布を示したので変換はしなかった。

重回帰分析の結果を表2に示す。重相関係数 $r=0.832$ ($\alpha=0.1\%$ 有意)、従属変数の全変動のうち、この回帰によって説明された部分の割合を変わらず決定係数 $r^2=0.692$ であった。独立変数

表1 説明変数一覧表

		説明変数	
要因(アイテム)		カテゴリー数	カテゴリー
定性的要因	NO ₂ ピーク濃度時の風向	15*	N, NNE, NE, ENE, E, ESE, SE, SSE, S, SSW, SW, WSW, W, WNW, NW, NNW(NWなし)
	午前9時の風向	15*	" (SSEなし)
	日射量	3	弱(0~0.19 cal/cm ²), 中(0.20~3.69 cal/cm ²), 強(0.70 cal/cm ² 以上)
	天候	4	晴, 晴のち曇, 曇時々雨, 雨
	気圧配置	12	日本気象協会の12種の天気図型 H1, H2, H3, H4, H5, L1, L2, L3, F1, F2, F3, T
	予測日射量	3	弱(0~299 cal/day), 中(300~499 cal/day), 強(500 cal/day以上)
	海陸風	2	無, 有
	中層逆転層	3	無, 弱, 強
	接地逆転層	2	無, 弱
定量的要因	前日最高Ox濃度(ppb)		
	当日NO ₂ ピーク濃度(ppb)		
	NO ₂ ピーク濃度時の風速(m/s)		
	午前9時のSO ₂ 濃度(ppb)		
	" NO濃度(ppb)		
	" NO ₂ 濃度(ppb)		
	" NO _x 濃度(ppb)		
	" Ox濃度(ppb)		
	" 風速(m/s)		
	" 気温(°C)		
	" 湿度(%)		
	最大混合層高度(MMD)(m)		
	予測最高気温(°C)		
	予測平均風速(m/s)		
	予測最大風速(m/s)		

注. 1) * NO₂ピーク濃度時および午前9時の風向のカテゴリー数が15であるのは、解析データ中に該当風向がない()で示す)のが各々1風向あったため。
 2) 接地逆転層は3カテゴリー分類(無, 弱, 強)であるが、強の該当例がないため2分類で解析した。
 3) 炭化水素については当観測局に測定器が設置されていないので含めていない。

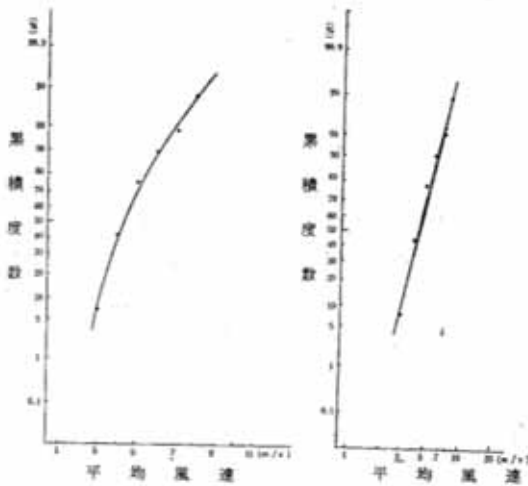


図4 平均風速の累積度数分布

(エ)の従属変数(y)に対する規定力の大きさを表す規準化偏回帰係数をみると、寄与度の大きい正のものでは、当日NO₂ピーク濃度が0.6953で最大であり、次いで9時のNO濃度(0.5204)、SO₂濃度(0.4187)、予測最高気温(0.4092)、9時のOx濃度(0.3921)などであった。また、負のものでは、9時のNO_x濃度が

表2 重回帰分析結果

N=80

項 目	相関係数	偏相関係数	規準化偏回帰係数	重相関係数
前日の最高Ox濃度	0.560**	0.441**	0.3487	0.832
当日NO ₂ ピーク濃度	0.216	0.457**	0.6953	
NO ₂ ピーク濃度時風速	0.265	-0.013	-0.0338	
午前9時SO ₂ 濃度	0.436**	0.512**	0.4187	
NO濃度	-0.002	0.154	0.5204	
NO ₂ 濃度	0.225	0.045	0.3487	
NO _x 濃度	0.123	-0.183	-1.3399	
Ox濃度	0.480**	0.408**	0.3921	
風速	0.166	0.187	0.1931	
気温	0.025	-0.037	-0.0581	
湿度	-0.445**	-0.277*	-0.2993	
最大混合層高度(MMD)	0.468**	0.029	0.0561	
予測最高気温	0.048	0.205	0.4092	
予測平均風速	-0.044	-0.095	0.0721	
予測最大風速	-0.040	0.074	-0.0018	

注. ** 危険率0.5%有意, * 危険率5%有意を示す。

-1.3399で絶対値が大であり、NO_xはいわゆる抑制変数として作用しているものと考えられる。従来より当所のOx解析において、午前中NO₂ピーク濃度は当日最高Ox濃度とかなり高度の順相関を示すことがわかっているが²³⁾、本解析結果はそれをよく表わしている。

また、前日最高Ox濃度は当日最高Ox濃度と高度の順相関を示すことがわかっており²⁴⁾、偏相関係数0.441、単相関係数0.560でいずれも危険率0.5%で有意であり、それを裏づけている。しかし、規準化偏回帰係数は0.3487で、さほど大きくない。

なお、その他の要因で偏相関係数が危険率0.5%で有意のものは、NO₂ピーク濃度、午前9時のSO₂濃度およびOx濃度であり、危険率5%で有意のものは午前9時の湿度であった。

3.2 定性的要因による予測解析

表1に示したNO₂ピーク濃度時の風向、午前9時の風向、日射量、天候、気圧配置、予測日射量、海陸風、中層逆転層、接地逆転層の9定性要因を説明変数とし、

日中最高Ox濃度を外的基準変数として数量化理論第I類により解析を行なった。なお、日射量および予測日射量は本来定量的要因として扱われるものであるが、図5に示すように累積度数分布をとり、各種の変換を行なってその正規性を検討したところ、適当な変換法が見出せなかった。そして、このようなものに対して有効な手法である階級分けを行ない、定性的要因として取り扱った。この場合、日射量の〔強〕、〔中〕、〔弱〕がそれぞれ〔晴〕、〔曇〕、〔雨〕にはほぼ対応している。解析結果は表3に示すとおりで、日中最高Ox濃度に対する重相関係数 $r=0.890$ ($\alpha=0.1\%$ 有意)、決定係数 $r^2=0.793$ が得られた。これは従来解析されていない風向、気圧配置などの定

表3 定性的要因による解析結果

要因	カテゴリー	回帰係数	スコア	偏相関係数
NO ₂ ピーク濃度時の風向	N	1.78539	-0.09871	0.761***
	NNE	1.75088	-0.13322	
	NE	1.88059	-0.00351	
	ENE	1.79936	-0.08474	
	E	2.01147	0.12737	
	ESE	1.93688	0.04276	
	SE	1.87100	-0.01310	
	SSE	1.91899	0.03489	
	S	2.04607	0.16197	
	SSW	1.97197	0.08787	
	SW	1.69725	-0.18685	
	WSW	1.41906	-0.46504	
	W	2.01736	0.13326	
	WNW	1.92166	0.03756	
NNW	2.42751	0.54341		
午前9時の風向	N	-0.04563	0.03897	0.685***
	NNE	-0.06723	0.01737	
	NE	-0.03131	0.05329	
	ENE	-0.03088	0.05372	
	E	-0.03804	0.05656	
	ESE	-0.08410	0.00050	
	SE	0.00000	0.08460	
	S	-0.37776	-0.29316	
	SSW	-0.15700	-0.07240	
	SW	-0.13793	-0.05333	
	WSW	-0.33429	-0.24979	
	W	0.01531	0.09991	
	WNW	0.05014	0.13474	
	NW	-0.05909	0.02551	
NNW	-0.16872	-0.08412		
9日時の量	強	0.00000	-0.12222	0.438***
	中	0.16641	0.04419	
	弱	0.13996	0.01774	
天候	晴	-0.07706	-0.03399	0.189
	晴のち曇	-0.04679	-0.00372	
	曇時々雨	-0.02042	0.02265	
	雨	0.00000	0.04307	
気圧配置	H _v	-0.00754	-0.09336	0.669***
	H _h	0.14383	0.05801	
	H _l	0.11585	0.03003	
	H _h	-0.05887	-0.14449	
	H _h	0.07112	-0.01470	
	L _h	0.13776	0.05194	
	L _h	0.18830	0.10248	
	L _h	0.00000	-0.08582	
	F _h	0.22099	0.13517	
	F _h	0.10752	0.02170	
	F _h	0.10300	0.01718	
T	-0.28738	-0.37320		
予測日射量	強	-0.14448	-0.10143	0.448***
	中	0.00543	0.04848	
	弱	0.00000	0.04305	
海陸風	無	0.00000	-0.01748	0.141
	有	0.02742	0.00994	
中層転層	無	-0.16113	-0.04093	0.416***
	弱	-0.10503	0.01517	
	強	0.00000	0.12020	
陸地転層	無	-0.03814	-0.00286	0.124
	有	0.00000	0.03528	

注 ***危険率 0.5% 有意を示す。

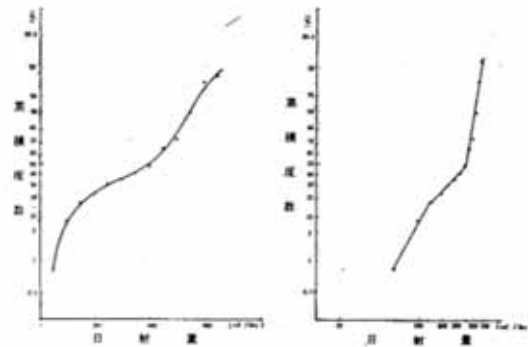


図5 予測日射量の累積度数分布

性的な気象要因とOx濃度との間にもかなり深い関係があることを示しており、これらの要因によってもOx濃度の数値予測がかなりの精度で可能である。

つぎに、日中最高Ox濃度の推定精度を示す各要因の偏相関係数をみると、最も大きいものはNO₂ピーク濃度時の風向で、以下、午前9時の風向、気圧配置、予測日射量、中層逆転層の順であり、いずれも危険率0.5%で有意であった(図6)。ただし、今回用いた各要因のデータについて、たとえば、気圧配置の分類は現在の分類法より客観的な方法を考える必要があることなど、精度上の問題があり、実際にはこれらの順に必ずしも日中最高Ox濃度に対する寄与度が大きいとはいえない。

また、各要因のカテゴリーのスコア(図7)をみると、風向については、NO₂ピーク濃度時においては、E、ESE、SSE、S、SSW、W、WNWがプラスであり、SW、WSW、SE、N、NNE、NE、ENEがマイナスである。

9時の風向はNO₂ピーク濃度時の風向と負の相関関係($r=-0.424$)を示しており、そのスコアもNO₂ピーク濃度時と正負が逆転しているものが多く、外的変数に対して重回帰分析でいう抑制変数として作用している

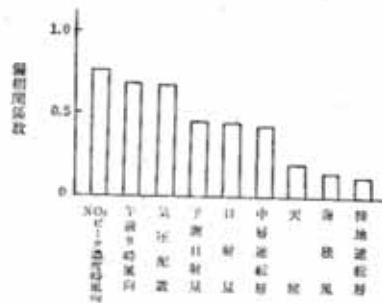


図6 日中最高Ox濃度に対する各要因の偏相関係数

見掛け上そのようなパターンとなると考えられる。しかし、この解析結果のように、全体としては多要因の相互効果が大いことが考えられる。

海陸風の有無については、〔有〕がプラス、〔無〕がマイナスであったが、寄与度はあまり大きくない。これは、海陸風のデータが予測によるものであり、現地の状況を必ずしも正確に反映しているものではないことが寄与度を小さくしている原因であろう。

逆転層の有無は「中層」、「接地」いずれも〔有〕がプラスであり、寄与度は中層逆転層の方が大であった。

3.3 定量的および定性的要因による予測解析

表1に示す定量的要因および定性的要因とを合わせた計24要因を説明変数とした場合の数量化理論第1類による解析結果を表4に示す。このとき重相関係数 $r=0.965$ ($\alpha=0.1\%$ 有意)、決定係数 $r^2=0.930$ であり、定性的、定量的両要因を合わせて解析することの有用性が伺える。

各要因の予測値に対する寄与尺度として偏相関係数をみると、図9に示すとおりであった。寄与度の大きいものから順に挙げると、気圧配置、前日最高Ox濃度、NO₂ピーク濃度時の風向、天候、午前9時の風向、日射量およびOx濃度、NO₂ピーク濃度、中層逆転層などで、これらはいずれも危険率0.5%で有意であった。この場合は定量的要因と定性的要因を別々に解析した場合と寄与度の順序は全般的にはおおむね一致しているが、いくぶん変っているものもある。前述の3.1項で定量的要因のみを用いて重回帰分析した場合に、標準化偏回帰係数がさほど大でなかった前日最高Ox濃度、ならびに3.2項の定性的要因のみを用いて数量化理論第1類により解析した場合に寄与度がさほど大でなかった天候などが、定量的、定性的両要因を用いた場合には大きい寄与度を示している。この場合に偏相関係数の大きい因子は、日中最高Ox濃度に対していずれも重要である。また、気象因子、汚染物質因子のいずれにおいても、日中最高Ox濃度に対してとくに大きい寄与度を示すものはないが、偏相関係数の大きい因子が総合的に関係していることが伺える。

定量的要因と定性的要因とのOx濃度に及ぼす影響度合いをみるために、実測値と予測値の適合度から比較してみると、表5、図10に示すとおり、定量・定性両要因を用いて数量化理論第1類により解析したものが最も効果的であった。

今回解析したOx濃度予測式を用いて、図11に示すようにして、毎早朝公害センターに集められたデータを卓

表4 定性、定量的要因による解析結果

要因	カテゴリ	回帰係数	偏相関係数
NO ₂ ピーク濃度時の風向	N	-0.53877	0.690**
	NNE	-0.43859	
	NE	-0.37914	
	ENE	-0.41524	
	E	-0.31697	
	ESE	-0.39143	
	SE	-0.42339	
	SSE	-0.26051	
	S	-0.21181	
	SSW	-0.30652	
	SW	-0.40860	
	WSW	-0.52152	
	W	-0.25156	
WNW	-0.39536		
NNW	-0.27212		
午前9時の風向	N	0.09251	0.675**
	NNE	-0.01390	
	NE	0.07472	
	ENE	0.08145	
	E	0.06064	
	ESE	0.03807	
	SE	0.00000	
	S	-0.12731	
	SSW	0.01308	
	SW	-0.00807	
	WSW	-0.03538	
W	0.05626		
WNW	0.19434		
NW	0.03909		
NNW	-0.23533		
9日時の量	弱	0.00000	0.645**
	中	0.18148	
	強	0.13804	
天候	晴	-0.28104	0.680**
	晴のち曇	-0.22557	
	曇時々雨	-0.22386	
	雨	0.00000	
気圧配置	H ₁	0.10349	0.820**
	H ₂	0.15913	
	H ₃	0.10218	
	H ₄	-0.08394	
	H ₅	-0.03563	
	L ₁	0.11961	
	L ₂	0.11048	
	L ₃	0.00000	
	F ₁	0.31909	
	F ₂	0.06690	
F ₃	0.09644		
T	-0.22734		
日射量	弱	-0.07055	0.251
	中	0.00968	
	強	0.00000	
海陸	無	0.00000	0.095
	有	0.01590	
中層逆転層	無	-0.12277	0.508**
	弱	-0.06387	
	強	0.00000	
接地逆転層	無	0.00020	0.106
	有	0.00000	
その他	前日日中最高Ox濃度	0.40317	0.750**
	NO ₂ ピーク濃度	0.24849	0.548**
	NO ₂ ピーク濃度時風速	0.02241	0.109
	午前9時のSO ₂ 濃度	-0.00032	-0.233
	* NO	0.17061	0.349*
	* NO ₂	0.35958	0.325
	* NOx	-0.58921	0.399*
	* Ox	0.11647	0.574**
	* 風速	-0.00104	0.163
	* 気温	-0.09028	0.123
	* 湿度	0.00021	-0.020
	最大混層高度(MMD)	0.02436	0.012
	予測最高気温	0.92960	0.415*
	予測平均風速	-0.04796	0.134
予測最大風速	0.07716	0.147	

注 **危険率0.5%有意、*危険率5%有意を示す。

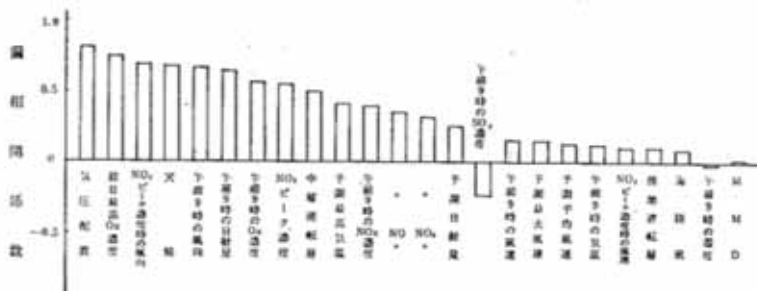


図9 日中最高O₃濃度に対する定性、定量両要因の偏相関係数

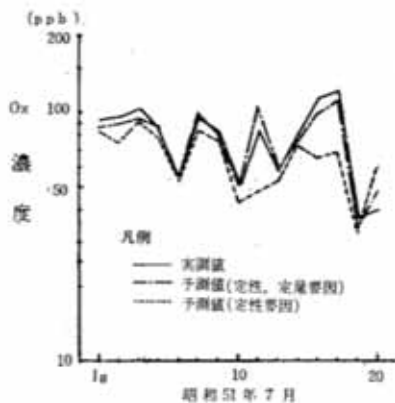


図10 日中最高O₃濃度の実測値と予測値(例示)

上計算機に入れ、簡単な四測計算を行なうことにより、日中最高O₃濃度の予測値を求めることができる。

4 まとめ

近年統計学の進歩にともない、種々の統計手法が開発されてきた。とくに数量化理論の出現によって、従来統計の対象とすることが困難であった定性的要因を定量的要因と同等に評価することが可能となり、広範囲の現象に対して統計解析を行なうことができるようになった。ことに定性的要因の大きく関与する大気汚染の解析においては数量化理論の応用面は非常に多い。

この数量化理論および重回帰分析法により、定量的要因のみを用いた場合、および定量・定性両要因を合わせて用いた場合の日中最高O₃濃度について解析を行なった結果、いずれも精度のよい予測式を得ることができたが、定量・定性両要因を用いた数量化理論第I類により解析した結果が最も良好であった。このことは数量化第I

表5 3解析法の比較

解析方法	要因	重相関係数
数量化理論第I類	定性・定量要因	0.965
数量化理論第I類	定性要因	0.890
重回帰分析	定量要因	0.832

注. 重相関係数はいずれも危険率0.1%で有意。

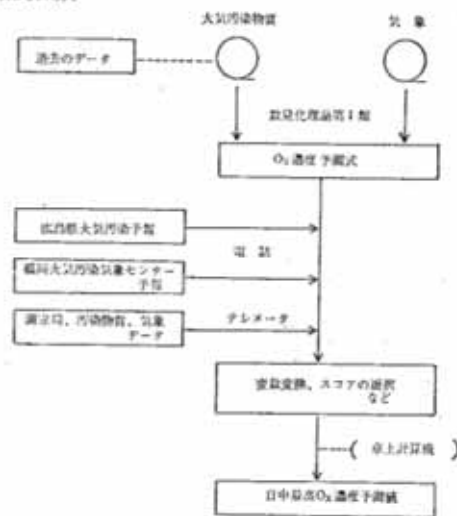


図11 日中最高O₃濃度予測フロー

類による解析法が有効な手段であることを示している。

なお、数量化理論第I類によるO₃濃度予測を実施するにあたっては、気圧配置の分類における場合のように、データの客観性や精度の向上をはかるとともに、重回帰分析に用いるようなステップワイズの方法などにより、要因数の縮小をはかることなどが必要である。

また、今回の解析においては、ダミー変数法も検討したが、数量化理論第I類と同じ結果であった。

最後に、この解析にあたってご協力をいただいた山口県衛生研究所、松村健道研究員に深謝いたします。

なお、本報の要旨については第18回大気汚染研究全国協議会大会(1977)において発表した。

文 献

1) C. Hayashi: On the Prediction of Phenomena from Qualitative Data and the Quantification

- of Qualitative Data from the Mathematico-Statistical Point of View, Ann. Inst. Stat. Math. Vol. II, No. 2, 1952
- 2) C. Hayashi: Multidimensional Quantification with the Applications to Analysis of Social Phenomena, Ann. Inst. Stat. Math. Vol. V, No. 2, 1954
 - 3) 林知己夫: 数量化と予測に関する根本概念, 統計数理研究所集報, 7-1 (1959)
 - 4) 林知己夫: 数量化理論とその応用例 (V), 統計数理研究所集報, 8-2 (1961)
 - 5) 林知己夫, 村山孝喜: 市場調査の計画と実施, 日刊工業新聞社 (1967)
 - 6) 鮎戸弘: 数量化理論—社会行動研究における適用の効用と限界について—, 年報社会心理学, 5 (1964)
 - 7) 植松俊夫: 数量化理論 (I)~(IV), オペレーションズ・リサーチ, 17-5, 6, 7, 8 (1972)
 - 8) 柳井晴夫, 高根芳雄: 多変量解析法, 朝倉書店 (1977)
 - 9) 駒澤勉: 多次元データ分析の基礎, 朝倉書店 (1978)
 - 10) 林知己夫, 樋口伊佐夫, 駒澤勉: 情報処理と統計数理, 産業図書 (1970)
 - 11) 竹内啓, 柳井晴夫: 多変量解析の基礎, 東洋経済新報社 (1972)
 - 12) 安田三郎: 社会統計学, 丸善 (1969)
 - 13) 青山博次郎: ダミー変数と数量化理論への応用, 統計数理研究所集報, 13-1 (1965)
 - 14) 青山博次郎: ダミー変数と数量化法への応用の訂正, 統計数理研究所集報, 13-2 (1965)
 - 15) Johnston, J.: Econometric Methods, New York, McGraw Hill, (1963)
 - 16) 森田優三: 統計概論, 日本評論社 (1956)
 - 17) 森田優三: 統計数理入門, 日本評論社 (1968)
 - 18) 佐藤良一郎: 数理統計学概説, 培風館 (1950)
 - 19) 芝祐順: 行動科学における相関分析法, 東大出版会 (1967)
 - 20) Draper N. R., H. Smith: Applied Regression Analysis, Wiley (1966), 中村慶一訳: 応用回帰分析, 森北出版 (1968)
 - 21) B. W. Bolch, C. J. Huang: Multivariate Statistical Methods for Business and Economics, Prentice-Hall (1974), 中村慶一訳: 応用多変量解析法, 森北出版 (1976)
 - 22) 鈴木栄一: 環境統計学, 環境情報科学センター (1975)
 - 23) 古川暁, 早田寿文, 他: 山口県公害センター年報, 1, 35~47 (1976)
 - 24) 北川良雄, 末田昭雄, 他: 山口県公害センター年報, 2, 21~39 (1977)

2 ハロゲン化炭化水素による大気汚染に関する 調査研究（第1報）

— 塩素化炭化水素について —

早田寿文，古谷長蔵，貞兼康伸
田辺 泰，末田昭雄，北川良雄

1 はじめに

ハロゲン化炭化水素は溶剤，熱媒体，エアロゾル噴射剤，フロン原料，金属洗浄剤などその用途は広く，また，生産量も逐年増加の傾向にある。

しかし，数年前，クロロフルオロメタンが成層圏を汚染して，オゾン層を破壊する可能性が，米国において指摘されて以来，それらの研究が急激に活発化し，現在ではクロロフルオロメタンだけでなく，その他のハロカーボンも影響しているのではないかと考えられるようになり，塩素化メタン，不飽和塩素化エチレンなどの塩素化炭化水素も，地表だけでなく，低層，高層においてもそれらの測定が行なわれている。

また，これより先，塩素化炭化水素のいくつかは，その有害性が問題とされ，たとえばディルドリンが昭和46年，BHCおよびDDTが昭和47年，PCBが昭和48年にそれぞれ製造，販売が禁止された。これらは芳香族塩素化炭化水素であるが，最近，脂肪族塩素化炭化水素の中でも，その発がん性などが問題になった物質もある。

環境大気中の塩素化炭化水素による被害として，とりあげられた事例はまだないものの，これらの諸情勢から，塩素化炭化水素による環境汚染の実態を把握しておく必要があると思われる。

そこで，本年度は山口県下で製造されている炭素数2以下の塩素化炭化水素を主体として，その測定法の検討を行ない，さらに，これらの物質が比較的多種類製造されている徳山市と，これらの製造工場のない山口市および鹿地町を対照地区としてえらび，これらの地区において大気汚染の実態を調査した。

2 測定法の検討

塩素化炭化水素の測定法については，真空びんに大気試料を採取し，ガスクロマトグラフ（GC）およびガスクロマトグラフ-質量分析計（GC-MS）を用いて分析する方法について検討を行なった。

今回，測定法の検討を行なった塩素化炭化水素は表1に示すように，周南地区で製造されている7物質（塩化

表1 塩素化炭化水素の物性および周南地区における製造工場

物質名	化学式	分子量	沸点 (°C)	比重	主な用途	周南地区における 製造工場名
塩化メチル	CH ₃ Cl	50.49	-24	d ₄ ²⁰ 1.00	溶媒，エアロゾル (スプレー)	T曹達(徳山市)
塩化メチレン	CH ₂ Cl ₂	84.94	37.75	d ₄ ²⁰ 1.33	溶媒，くん蒸剤，エ アロゾル(スプレー)	T曹達(徳山市)
クロロホルム	CHCl ₃	119.39	61~62	d ₄ ²⁰ 1.48	溶媒，フロン原料	T曹達(徳山市)
四塩化炭素	CCl ₄	153.82	76.7	d ₄ ²⁰ 1.59	溶媒，フロン原料	T曹達(徳山市)
1,1-ジクロロエタン	CH ₃ CHCl ₂	98.97	57~59	d ₄ ²⁰ 1.18	中間体	S化学(徳山市) Y曹達(新南陽市) S石油化学(徳山市) Y曹達(新南陽市)
1,2-ジクロロエタン	CH ₂ ClCH ₂ Cl	98.97	83~84	d ₄ ²⁰ 1.26	中間体	
1,1,1-トリクロロエタン	CH ₃ CCl ₃	133.42	74.1	d ₄ ²⁰ 1.35	溶媒	
1,1,2-トリクロロエタン	CH ₂ ClCHCl ₂	133.42	113~114	d ₄ ²⁰ 1.44	溶媒	
トリクロロエチレン	CHCl=CCl ₂	131.40	85.7	d ₄ ¹⁵ 1.47	金属洗浄剤，溶媒	T曹達(徳山市)
パークロロエチレン	CCl ₂ =CCl ₂	165.80	121.1	d ₄ ¹⁵ 1.62	溶媒，熱媒体，ドラ イクリーニング剤	

メチル、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、パークロロエチレン) および溶剤などとして一般に比較的広く用いられている3物質(1,1-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン)の合計10物質である。それらの物性、用途等についても同表に示した。

2.1 試料採取方法

試料採取方法としては、真空びん、マイラーバッグ等の容器に採取する方法¹⁾、テナックスGC、活性炭等の吸着剤に吸着採取する方法²⁾および大量濃縮装置を用いて冷却採取する方法³⁾などが報告されている。この中で真空びん法は採取操作の簡便なこと、同一試料から濃度や分析機器の感度に応じて任意の試料量を分取できること、また、容器内での試料濃度の減衰がもっとも少ないこと¹⁾などの長所があるので、今回は真空びんによる採取方法について検討した。

2.1.1 標準試料による回収実験

真空にした真空びんに高純度窒素ガスを常圧になるまで入れた後、びん内のガスの全量をU字管に低温濃縮し、マスフラグメント(GC-MF)法によりブランク試験を行ない、この試験に合格した真空びんを用いて標準試料による回収実験を行なった。すなわち、この真空びんに既知量の塩化メチル、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタンを入れ、これを高純度窒素ガスで希釈した後、ブランク試験の場合と同様にU字管に低温濃縮した後、GC-MF法により測定し、回収率を求めた。その結果は表2に示すとおりで、回収率はいずれも98.8%以上であった。

表2 真空びんによる試料回収率

物質名	試料濃度 (ppb)	回収濃度 (ppb)	回収率 (%)
塩化メチル	0.570	0.567	99.5
	14.3	14.2	99.3
塩化メチレン	0.0339	0.0335	98.8
	0.847	0.837	98.8
1,2-ジクロロエタン	0.485	0.480	99.0
	7.27	7.18	98.8

2.1.2 採取容器内の試料濃度変化

真空びん2個に、それぞれ塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタンの各1,000 ppmのガスの一定量を入れ、清浄空気希釈してそれぞれの濃度を9~22 ppmに調製した。その1個

を恒温室内の暗所(約20°C)に置き、他の1個を日光が当たる屋上に置いて、いずれも100時間にわたって逐時、ガスタイトシリンジで内容ガスの一定量を抜きとり、FID付ガスクロマトグラフ(GC-FID)法により分析し、それらの濃度の経時変化を検討した。この結果を図1に示した。

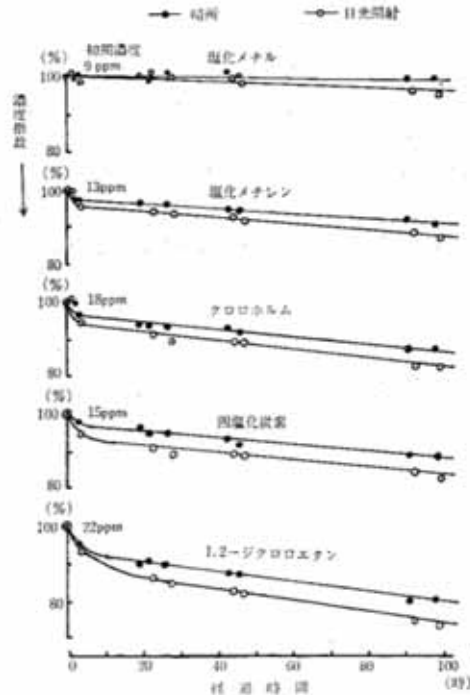


図1 真空びん中における塩素化炭化水素濃度の経時変化

試料調製後6時間以内は濃度の減衰がかなりあり、それ以後はゆるやかな濃度減衰を示している。6時間以内における濃度変化を日光照射の場合と、暗所の場合について比較してみると、前者の濃度減衰がやや大きく、日光照射の影響がいくぶんみられた。たとえば1,2-ジクロロエタンでは、6時間後における濃度は日光照射の場合、初期濃度の93%、暗所の場合は95%であった。物質別に濃度減衰度を比較してみると、一般に分子量が小さいものほど、濃度減衰度が小さい傾向が認められた。

これらの結果から、試料採取中や採取後の試料容器は光を遮断するとともに、採取当日中に分析することが望ましいことがわかった。

また、同様の実験を1,1-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、パークロロエチレンについても行なったが、ほぼ類似の結果が得られた。

2.2 分析方法の検討

分析方法としては大別して、GCを用いる方法とGC

-MSを用いる方法がある。前者には、炭化水素に高感度を示す水素炎イオン化検出器(FID)と親電子系化合物に高感度を示す電子捕獲型検出器(ECD)が一般に用いられており、後者には、特定質量数を固定して測定するGC-MF法がある。そこで、これらの各分析法について検討した。

2.2.1 カラム充填剤

カラム充填剤の適否を検討するため、前述の10種類の塩素化炭化水素を窒素ガスで希釈して各々10ng/mlの濃度の標準試料を調製し、各種の充填剤を用いてGC-MSによりTICクロマトグラムをかかせると同時に、各々のピークのマスペクトルグラムをとり、その化合物を確認し、ピークの分離状態を検討した。その結果のうち、6例を図2に例示した。充填剤としては、このほかにもSilicone OV-17, KG-02などについても検討したが、分離能は全般的にTCPがもっともよく、次いで1,2,3-TCEPがよいことがわかった。しかし、TCPでは四塩化炭素と1,1,1-トリクロロエタンのピークが重なり、1,2,3-TCEPではこの2物質は分離するが、クロ

ロホルムとパークロロエチレンのピークが重なる。したがって、この2つのカラムを併用すれば上記10物質の定量が可能である。また、1,1,1-トリクロロエタンは四塩化炭素に比べて一般環境大気中には少なく、また、GC-ECD法による感度が低いので、GC-ECD法で四塩化炭素を分析する場合、1,1,1-トリクロロエタンが妨害となるほど存在しないことを確認しておけば、TCPだけでも分析が可能である。

2.2.2 検出感度

塩素化炭化水素の分析法として、GC-FID法、GC-ECD法ならびにGC-MF法について、標準試料を用いて検量線を作成し、検出感度について比較検討した。

1) GC-FID法

下記の分析条件によって、10種類の塩素化炭化水素の検量線を作成し、最高感度($10^3 \times 4$)におけるピーク高10mmに対応する量を検出限界として表3に示した。保持時間が短い塩化メチルで4ngであったが、保持時間が長い1,1,2-トリクロロエタンでも40ngであった。

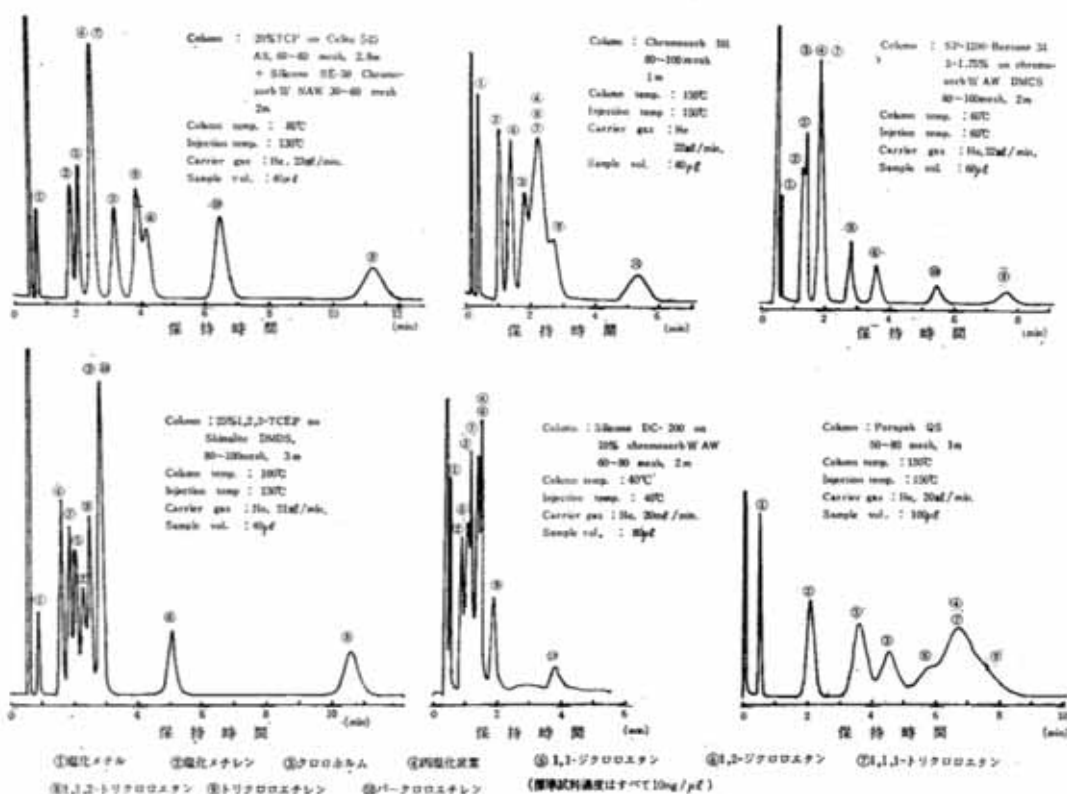


図2 塩素化炭化水素のTICクロマトグラム例

〔分析条件〕

GC : Shimadzu GC-4 BM
 Column : 20% TCP on Celite 545
 AS, 3mmφ×3 m
 Column temp. : 80°C
 Injection temp. : 150°C
 Carrier gas : N₂ 40ml/min.

も感度が低い塩化メチルでは 40 ng で GC-FID 法とほぼ同程度であった。

〔分析条件〕

GC : Shimadzu GC-5 A
 Column : TCP on Celite 545 AS,
 3mmφ×2 m
 Column temp. : 110°C
 Injection temp. : 160°C
 ECD temp. : 150°C
 Carrier gas : N₂ 50 ml/min.

表3 試料直接導入法による検出限界

(単位: ng)

物質名	GC-FID法	GC-ECD法	GC-MF法 (m/e)
塩化メチル	4	40	0.05 (49)
塩化メチレン	6	5	0.005 (49)
クロロホルム	30	0.014	1 (49) 0.005 (83)
四塩化炭素	30	0.0005	8 (49)
1,1-ジクロロエタン	6	—	—
1,2-ジクロロエタン	10	20	0.04 (49)
1,1,1-トリクロロエタン	8	0.3	0.008 (99)
1,1,2-トリクロロエタン	40	—	0.04 (83)
トリクロロエチレン	12	0.02	0.008(130)
パークロロエチレン	30	0.003	0.02 (164)

また、GC-ECD 法の検量線の例を図3に示す。これからわかるように、塩素化炭化水素の検量線の直線範囲は狭く、その範囲をこえると急激に勾配が変わってくる。したがって、GC-ECD 法により定量する場合には、検量線の直線範囲を確認し、その範囲内で分析するように試料量を調整する必要がある。なお、GC-ECD 法では検出器が汚れやすいため、ゼロベースが次第に上ったり、あるいは不安定となりやすい。したがって、試料中には

表4 塩素化炭化水素のマスフラグメント

物質名	分子イオンピーク	フラグメント (m/e)
塩化メチル	50	50, 15, 52, 49, 47, 48, 35
塩化メチレン	84	49, 84, 86, 51, 47, 88, 48
クロロホルム	118	83, 85, 47, 87, 35, 48, 49
四塩化炭素	152	117, 119, 121, 47, 35, 82, 49
1,1-ジクロロエタン	98	63, 27, 65, 83, 95, 98, 85
1,2-ジクロロエタン	98	62, 27, 49, 64, 63, 98, 51
1,1,1-トリクロロエタン	132	97, 99, 61, 117, 26, 27, 119
1,1,2-トリクロロエタン	132	83, 97, 61, 85, 99, 26, 96
トリクロロエチレン	130	95, 130, 132, 60, 97, 134, 60
パークロロエチレン	164	166, 164, 129, 131, 168, 47, 94

2) GC-ECD法

GC-ECD 法は塩素化炭化水素に対して高感度を示し、一般に一分子中に含まれる塩素原子数が多い程感度が高い傾向を示す。

下記の分析条件によって、8種類の塩素化炭化水素の検量線を作成し、最高感度 (10²×2) におけるピーク高 10 mm に対応する量を検出限界として表3に示した。感度はGC-FID法に比べて物質による感度差が大きい。塩素原子数が多い四塩化炭素では、もっとも感度が高く、0.5 pgとGC-FID法に比べて60,000倍であり、もっと

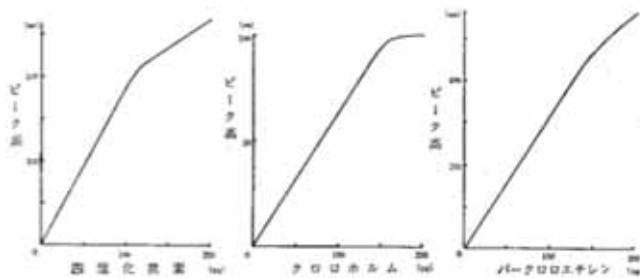


図3 GC-ECD法による塩素化炭化水素の検量線例

水分や高沸点分などの不純物をできるだけ少なくし、U字管冷却濃縮の場合は、とくに、キャリアガスの精製などに注意を要する。

3) GC-MF法

GC-MF法については、GC-ECD法で感度が低い塩素化炭化水素を主として検討を行なった。塩素化炭化水素のマスフラグメントの相対強度をその強さの順に示したのが表4である。主要化合物の質量数、カラム充填剤

のバックグラウンドの影響、試料中の水分や炭化水素等の影響などを検討した結果、カラム充填剤としてはTCPがもっともよいことがわかった。とくに、TCPのm/e 49, 83においてはバックグラウンドの影響は少なかった。エレクトロンエネルギーは、20 eVのときS/N比がもっとも大であった。下記の分析条件により、塩素化炭化水素の検量線を作成し、最高感度 (Gain 90, Coarse 11) におけるピーク高 10 mm に対応する量を検出限界として表 3 に示した。m/e 49で塩化メチレン、m/e 83でクロロホルムを分析する場合のように、その化合物のマスフラグメントの相対強度が最大のm/eに設定した場合には、検出限界はpgオーダーであった。

また、m/e 49に設定した場合、塩化メチル、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタンが同時に分析でき、大気試料 200 ml 程度を濃縮した場合には、水分や他の炭化水素等の妨害をうけずに低濃度試料の分析が可能であった。

〔分析条件〕

GC-MS	: Shimadzu LKB-9,000
GC部 Column	: 20% TCP on Celite 545 AS, 3mm φ × 2.8m + Silicone SE-30 Chromosorb W NAW, 0.2m
Column temp.	: 70°C
Injection temp.	: 100°C
Separator temp.	: 180°C
Carrier gas	: He 20ml/min.
MS部 Ion Source temp.	: 290°C
Electron energy	: 20eV
Gain	: 3~11 (MS), 9 (PM)
Noise filter	: 20 Hz
Slit	: 0.2 mm (In), 0.3 mm (Out)

2.2.3 試料量と検出限界濃度

試料 1 ml を直接ガスタイトシリンジで導入した場合の検出限界濃度を表 3 より計算すると、GC-FID法ではほぼppmのオーダーであり、GC-MF法ではマスチャートの最高ピークのm/e (塩化メチレン49, クロロホルム83, 1,1,1-トリクロロエタン99) に固定した場合に、ほぼppbのオーダーであった。GC-ECD法では物質により感度が著しく異なり、もっとも感度の高い四塩化炭素では 80 ppt, 次いでパークロロエチレンで 0.5 ppb, クロロホルムおよびトリクロロエチレンで ppb のオーダーであった。もっとも感度が低い塩化メチルが 20 ppm であり、GC-FID法よりもかえって低い物質もある。

つぎに試料を濃縮して測定する場合、GC-FID法では炭化水素等の影響があるものもあり、また、GC-ECD法では、四塩化炭素、パークロロエチレンなどは他の塩素化炭化水素に比べて大気中に比較的多く、しかも感度が高いので、量的に少なく、また、検出感度が低い他の塩素化炭化水素を定量するために濃縮を行なった場合には、四塩化炭素やパークロロエチレンなどの濃度が高くなりすぎて妨害となることがしばしばある。GC-MF法では、炭化水素の妨害がほとんどなく、200mlの大気試料を濃縮すれば脱水しなくても水分の影響はなく、ほとんど ppb オーダー以下の濃度でも定量できる。

2.2.4 大気試料の測定方法

上述の測定方法についての検討結果から、大気試料はつぎに記述する方法によって測定することとした。

- (1)真空びんにより試料 1 l 採取
- (2)GC-MS によりクロマトグラムのピークを示す物質の確認
- (3)高濃度試料の場合
GC-FID法分析: 試料 1 ml 以下
- (4)低濃度試料の場合
ア) GC-ECD法分析: 試料 1 ml 以下
(四塩化炭素, クロロホルム, トリクロロエチレン, パークロロエチレン)
イ) GC-MF法分析: 試料 5 ml 以下 (直接導入)
試料 20 ~ 200 ml (U字管導入)
m/e 49 塩化メチル, 塩化メチレン, 1,2-ジクロロエタン
m/e 99 1,1,1-トリクロロエタン
(ただし, 必要に応じて m/e 83 でクロロホルムも分析)

3 塩素化炭化水素製造地区および対照地区の環境濃度調査

塩素化炭化水素が比較的多種類製造されている徳山地区において、それらの製造工場周辺および一般環境、ならびにそれらの製造工場のない山口市、徳地町を対照地区として選び、環境大気中の塩素化炭化水素濃度を測定して比較検討した。

3.1 調査時期および調査地域

徳山地区は昭和52年12月20日、昭和53年2月14日、22日および3月30日の4日間、また、対照地区は昭和53年

2月23日, 24日, 3月30日の3日間にわたってそれぞれ調査した。

3.2 調査地区の概要

徳山市は周南工業地帯の中心に位置し, 石油化学, 石油精製, 繊維化学, 合成ゴム, 曹達工業等の工場群が一大コンビナートを形成しており, これらの工場群の北側に商業地域, 住居地域があり, さらに, その北側には標高200~300mの山岳を控えている。

今回, 調査の対象とした塩素化炭化水素を製造しているT曹達工場とS化学工場は図4に示すように, コンビナートの一環をなし, 徳山市の中央部の海岸地帯に隣接して立地している。



図4 調査対象地区の概要

T曹達工場においては敷地内北東部の有機工場(N有機工場)でエチレン, プロピレン, 塩素を原料として四塩化炭素とパークロエチレンを製造(合計700~1,000トン/月)し, また, 南西部の有機工場(S有機工場)においてはメタノールと塩化水素を原料として塩化メチルを製造しており, さらに, これに塩素を反応させて塩化メチレンおよびクロロホルムを製造(合計1,200~1,500トン/月)している。また, この製造工程中で四塩化炭素を循環使用している。

S化学工場では塩化ビニルモノマーおよびポリマーを製造しており, これらの中間体として1,2-ジクロロエタンを製造(約15,000トン/月)している。

一方, 対照地区として選んだ山口市は商業都市で, 徳地町は山間部にある農村地区であり, とともに化学工場は

ない。

3.3 調査方法

3.3.1 調査地点

環境大気中の塩素化炭化水素の濃度分布および影響範囲を把握するため, 主として製造工場の風下地区で測定したが, 工場の風上, 工場より遠く離れた地点および製造工場のない山口市, 徳地町などでも測定し, 一般環境大気中のバックグラウンド濃度の推定をも試みた。

3.3.2 調査方法

清浄空気および高純度窒素ガスにより, 十分清浄にした真空びんに窒素ガスを入れ, ブランク試験を行ない, それに合格した真空びんを減圧にして, 現地で大気試料を瞬間採取し, 前述の2.2.4の項で既述した方法に従って各塩素化炭化水素を測定した。

3.4 調査結果

環境大気中の塩素化炭化水素濃度の測定は徳山市で製造されている6物質(四塩化炭素, パークロエチレン, 塩化メチル, 塩化メチレン, クロロホルム, 1,2-ジクロロエタン)およびその他の一般大気中に比較的多いと思われる2物質(1,1,1-トリクロロエタン, トリクロロエチレン)について行なった。

測定結果を徳山地区では製造工場の風下, 風上別に, 工場周辺, 市街地, 郊外に分け, また, 対照地区では山口市, 徳地町に分けて表5に示した。

また, 徳山地区において製造されている塩素化炭化水素についてはそれぞれの物質別の濃度分布および測定時の風向, 風速を図5に示した。

さらに, これらの物質の濃度と製造工場からの距離との関係を図6に示した。

3.4.1 四塩化炭素

四塩化炭素はT曹達工場のN有機工場で製造され, また同工場のS有機工場でも製造工程で使用されている。

工場風下においてはN有機工場から0.3~0.4km離れた工場敷地境界で54ppbが検出され, その他工場周辺で22および19ppbが検出された。風下0.9kmのところでは4.7ppb, 1.3kmの市街地で2.5ppb, 2.7km離れた金剛山中腹で0.42ppb, 徳山湾を隔てた南西方向

表5 塩素化炭化水素測定結果

測定地点		四塩化炭素	パークロロエチレン	塩化メチル	塩化メチレン	クロロホルム	1,2-ジクロロエタン	1,1,1-トリクロロエタン	トリクロロエチレン
徳山地区	工場周辺 (工場より1km未満)	10.0 54~1.0 17	5.7 33~0.7 10	10.7 56~1.3 17	10.4 91~0.18 17	14.5 83~1.8 10	21.1 110~4.3 12	0.22 0.42~0.12 4	ND ND~ND 17
	市街地 (工場より1~2.5km)	2.5 — 1	2.8 — 1	7.5 19~1.4 4	9.5 20~0.28 4	4.2 7.8~0.65 4	33 — 1	0.18 — 1	ND — 1
	郊外 (工場より2.5~4.5km)	0.60 0.95~0.42 5	ND ND~ND 5	2.3 3.5~1.1 5	0.76 2.1~0.17 5	1.1 — 1	3.9 6.5~1.3 5	0.15 — 1	ND ND~ND 5
工場風上	工場周辺 (工場より0.7km未満)	0.55 1.1~0.09 5	0.4 0.7~ND 4	1.8 2.4~1.0 4	0.51 0.73~0.24 4	1.1 1.4~0.71 2	3.2 5.2~1.9 3	0.16 0.17~0.15 2	ND ND~ND 5
	市街地 (工場より0.6~1.5km)	0.47 0.54~0.39 2	ND ND~ND 2	1.4 1.7~1.1 2	0.15 0.19~0.10 2	—	2.7 3.0~2.4 2	—	ND ND~ND 2
対照地区	山口市	0.51 0.78~0.31 3	ND ND~ND 3	0.3 0.8~ND 3	0.10 0.12~0.06 3	0.26 — 1	ND — 1	0.12 — 1	ND ND~ND 3
	徳地町	0.50 — 1	ND — 1	1.1 — 1	0.12 — 1	0.23 — 1	0.12 — 1	0.10 — 1	ND — 1

注. 1) 各欄の上段は平均値 ppb, 中段は範囲(最高値~最低値) ppb, 下段は例数。

2) NDは検出限界未満(単位 ppb)。()内は分析方法。

四塩化炭素<0.08 (GC-ECD), パークロロエチレン<0.5 (GC-ECD), 塩化メチル<0.2 (GC-MF), 塩化メチレン<0.01 (GC-MF), クロロホルム<0.02 (GC-MF), 1,2-ジクロロエタン<0.08 (GC-MF), 1,1,1-トリクロロエタン<0.01 (GC-MF), トリクロロエチレン<4 (GC-ECD)

3.2~3.5 kmの風下地点で 0.95~0.44 ppbが検出された。一方、工場風上地点においてはほぼ1 ppb以下で、対照地区においても0.8ppb以下であり、両者の間にはほとんど差異は認められなかった。また、工場の風下となる場合でも約3 km以上離れたところでは、工場風上や対照地区とほぼ同じ濃度であった。

3.4.2 パークロロエチレン

パークロロエチレンはT曹達工場のN有機工場で製造されており、また、市内のドライクリーニング事業場においても使用されている。

工場風下においてはN有機工場から0.2 km離れた敷地境界で33 ppbが検出され、その他、工場周辺では5.7, 7.5, 3.6 ppbなどが検出された。1.3 km離れた市街地で2.6 ppbが検出されたが、北東方向約3 km離れた丘陵中腹や南東方向約3 km離れた海岸では検出限界(0.5 ppb)未満であった。

一方、工場風上においては、工場から0.5 km以内のところでは1.3~0.5 ppbが検出されたが、0.5 km以上離

れると検出されなかった。また、対照地区の一般環境でも検出されなかった。しかし、パークロロエチレンを使用しているドライクリーニング事業場(山口市)前では5.3 ppbが検出された。

3.4.3 塩化メチル

塩化メチルはT曹達工場のS有機工場で製造されており、同工場のN有機工場とは約0.5 km離れている。

工場風下においては、S有機工場から0.7 kmの地点で56 ppb, 0.6 kmの地点で53 ppb, 0.5 kmの地点で23 ppb, 0.8 kmの地点で23 ppbがそれぞれ検出された。市街地では1.2 kmの地点で19 ppb, 1.8 kmの地点で1.5 ppbであった。北東方向3.2 km離れた丘陵中腹で2.6 ppb, 南東方向3.5~3.8 km離れた海岸で3.5~1.1 ppbが検出された。

一方、工場風上においては工場から1 km以上離れると2~1 ppbの濃度であった。対照地区では1.1 ppb~ND(0.2 ppb未満)であった。

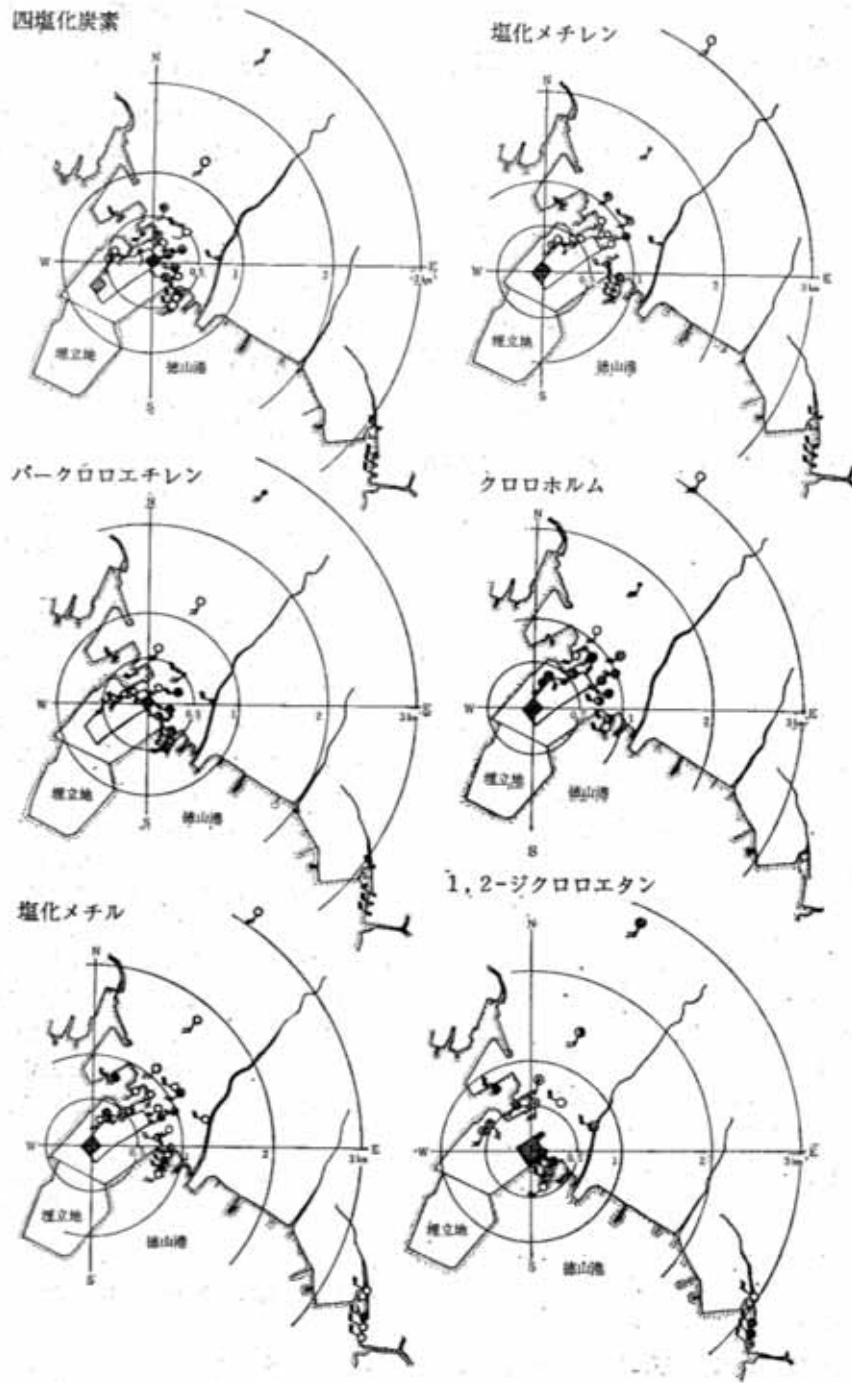


図5 徳山地区における塩素化炭化水素濃度分布

- 注. 1) 塩素化炭化水素濃度 (ppb)
 ● 100以上 ○ 99~30 ⊙ 29~10 ⊕ 9.9~3.0 ○ 2.9~1.0 ◦ 1.0未満
 2) 風速 (m/s)
 矢羽根1枚: 2未満 矢羽根2枚: 3.9~2.0 太矢羽根: 4.0以上

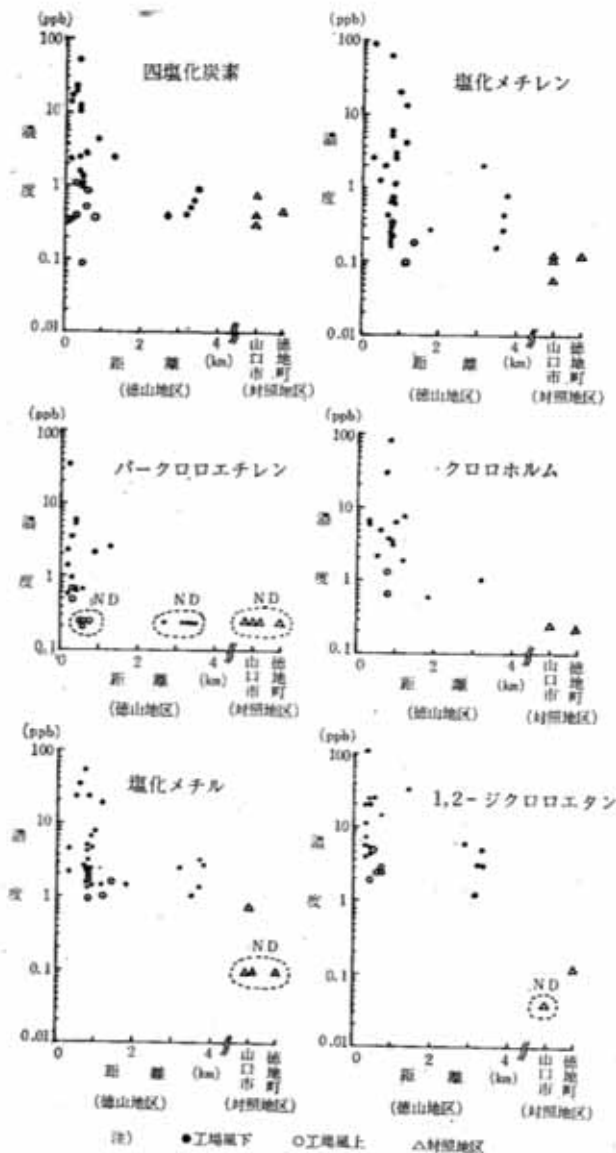


図6 製造工場からの距離別にみた塩素化炭化水素濃度

3.4.4 塩化メチレン

塩化メチレンは塩化メチルと同様にT曹達工場のS有機工場で製造されている。工場風下においてはS有機工場から0.3kmの地点で91ppb、0.7kmの地点で69ppbが検出された。工場から1.2km離れた地点で13ppb、4.7km離れた地点で2.1ppbが検出された。

一方、工場風上地点においては0.8~0.1ppbが検出されたが、対照地区では0.12~0.06ppbであり、徳山

地区に比べてやや低い濃度を示した。

3.4.5 クロロホルム

クロロホルムは塩化メチル、塩化メチレンと同様にT曹達工場のS有機工場で製造されている。

工場風下においては、0.8km地点で83ppb、0.7km地点で30ppbが検出された。1.2km地点で8.0ppb、3.2kmの丘陵中腹で1.1ppbが検出された。

一方、工場風上地点においては1.4~0.71ppbが検出され、対照地区で0.26、0.23ppbが検出され、塩化メチレンと同様に徳山地区に比べて、やや低い濃度を示した。

3.4.6 1,2-ジクロロエタン

1,2-ジクロロエタンはS化学工場で製造されている。

当工場風下においては0.3km地点で最高濃度110ppbが検出され、工場周辺1km未満の地域における12地点の平均値は21ppbであった。また、工場より1.4km離れた市街地で33ppbが検出され、2.8km離れた丘陵中腹で6.5ppb、3.3km離れた海岸で5.4ppbが検出された。

一方、工場風上地点においては5.2~1.9ppbが検出されたが、対照地区では0.12ppb~ND(0.08ppb未満)であり、徳山地区と対照地区とはあきらかに濃度差がみられた。

上述のとおり徳山市で製造されている6物質はいずれも、製造工場風下地点では距離が遠ざかるにつれて濃度が減衰している。このことは工場の影響があることを示していると思われる(図6)。また、これらの中で工場風下地点と対照地区との濃度差が大きいものは1,2-ジクロロエタンであった。また、その差が小さいものは四塩化炭素で、対照地区でも他の物質に比べて比較的濃度が高かった。

3.4.7 1,1,1-トリクロロエタン

1,1,1-トリクロロエタンは徳山地区では製造されていないが隣接する新南陽市では製造されており、その工場はT曹達工場N有機工場から北西約4kmのところにある。

本調査においては、徳山地区で0.42~0.12ppb、対照地区で0.12、0.10ppbと両地区ともに低濃度であり、その差はほとんどないものと思われる。

3.4.8 トリクロロエチレン

トリクロロエチレンも徳山地区では製造されていないが、金属洗浄剤として一般に鉄鋼関係の工場で使用されており、また、東京都¹⁾やその他の都市における環境大気中濃度の測定値が報告されているので、本調査においても測定したが、徳山、対照両地区ともに検出されなかった(4 ppb 未満)。

以上のとおり徳山市で製造されていない2物質の大気中濃度はいずれも低く、また、工場群の風下地区と風上地区との間に濃度差は認められず、当市で製造されている6物質とは様相を異にしていた。

4 まとめ

徳山地区で製造されている炭素数2以下の塩素化炭化水素を主体に、測定法の検討を行ない、その結果を用いて、徳山地区と製造工場のない山口市および徳地町を対照地区として環境大気についての調査を行ない、つぎの事項を認めた。

(1) 大気中の塩素化炭化水素は1/真空びんで試料を採取し、GC-FID法によって、高濃度試料を分析でき、GC-ECD法およびGC-MF法によって低濃度試料を分析することができた。

(2) 徳山地区で製造されている塩素化炭化水素(四塩化炭素、パークロロエチレン、塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン)はそれらの製造工場風下地区では、工場から遠ざかるにつれて濃度が減衰

し、工場の影響が認められた。しかし、約3km以上離れると風上地区における濃度とはほぼ同じであった。

なお、工場風下地点と対照地区の濃度を比較すると、濃度差が大きいものは1,2-ジクロロエタンであった。また、濃度差が小さいものは四塩化炭素であったが、これは対照地区でも他の物質に比べて比較的濃度が高かった。

(3) 徳山地区で製造されていない1,1,1-トリクロロエタンおよびトリクロロエチレンは徳山地区、対照地区ともに濃度が低く、地区による差はほとんど認められなかった。

(4) 対照地区を主体に塩素化炭化水素のバックグラウンド濃度を推定すると、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタンは0.1 ppb以下、四塩化炭素、塩化メチルは1 ppb以下であり、クロロホルムはその中間程度と思われ、これらの塩素化炭化水素のバックグラウンドは全般的にみて0.1 ppbのオーダー以下であると推察される。

文 献

- 1) 石井邦彦, 他: 岡山県環境保健センター年報1, 45~48 (1977)
- 2) 奥野年秀, 他: 第18回大気汚染研究全国協議会大会講演要旨集, p.326 (1977)
- 3) 加藤龍夫, 他: 横浜国立大学環境科学研究センター紀要, 2(1), 21~36 (1976)
- 4) 多田宇宏, 他: 東京都衛生研究所年報, 27-1, 242~246 (1976)

3 農業工場から発生する悪臭の実態とその評価

貞兼康伸, 田辺 泰, 古谷長蔵
早田寿文, 末田昭雄, 北川良雄
宇部保健所

1 はじめに

山口県下には魚腸骨処理工場, クラフトパルプ工場, レーヨン工場等, 多くの悪臭発生源が存在する。そのうち, 悪臭防止法に定められている 8 物質で対応できる業種については, 昭和49年度以降, 悪臭に関する調査研究の対象にとりあげ, その実態をあきらかにしてきた。しかし, 未規制物質による悪臭を発生する業種については, いまだ排出物質すら明確にとらえられていない工場, 事業場も残されている。そこで, これらの未規制物質による被害の実態を知るために, 昭和52年度調査研究の一環として, 農業工場を対象に, 工場内より排出される未規制悪臭物質の測定法の検討を行ない, その成果を用いて, 農業工場による悪臭汚染の実態を把握するための調査を実施した。また, 複合臭中の臭の主原因物質を把握するため, 数量化理論を用いて悪臭評価を行なった。

2 測定方法の検討

2.1 調査の対象物質

対象とした農業工場からは, 原料, 溶媒をはじめ反応生成物質等, 数多くの有臭物質が排出されている。そこ

で, まず, 当工場より排出されている有臭物質 (後述の 3 の項を参照) を確認した後, 硫黄化合物等, すでに悪臭防止法で規制されている物質を除き, 当工場より排出されているものの中で主要なものであるベンゼン, トルエン, ジクロロベンゼンおよび製品であるエルサン (PAP: S-[α -(ethoxycarbonyl) benzyl] dimethyl phosphorothiolothionate) について, その測定法を検討した。これらの物質の物性を表 1 に示す。

2.2 試料採取法および分析方法検討結果

2.2.1 ベンゼン, トルエン, ジクロロベンゼン

悪臭物質の測定においては, 試料採取から分析までの間の試料濃度の経時変化が常に問題となるが, 一般に炭素数 6 以上の炭化水素には, これらの物質を定量的に濃縮捕集し, 捕集後の濃度の経時変化のほとんどないテナックス GC を用いて, 常温吸着法により試料を採取する方法が非常に有効である。今回対象としたベンゼン, トルエンおよびジクロロベンゼンはいずれも炭素数が 6 以上であることから, 常温吸着法で試料を採取し, GC-FID 分析により定量することが可能であると考えられる。そこで, これらの 3 物質について, GC 分析条件および常温吸着法による試料採取法についての検討を行なった。

なお, 現地調査に際しては, 高濃度試料は真空びんで採取するので, この方法についても濃度の経時変化を検討した。

1) 標準溶液の調製

ベンゼン, トルエン, o-, m-, p-ジクロロベンゼンをそれぞれ 1 g とり, ベンゼン, トルエンには N-N ジメチルホル

表 1 対象物質の物性

物質名	分子式	分子量	m. p (°C)	b. p (°C)	比重	臭の質
ベンゼン	C ₆ H ₆	78	5	81	d ₄ ¹⁵ 0.879	芳香臭
トルエン	C ₇ H ₈	92	-95	111	d ₄ ²⁰ 0.866	芳香臭
o-ジクロロベンゼン	C ₆ H ₄ Cl ₂	147	-18	181	d ₄ ²⁰ 1.306	すつとした臭
m-ジクロロベンゼン	C ₆ H ₄ Cl ₂	147	-25	173	d ₄ ²⁰ 1.288	すつとした臭
p-ジクロロベンゼン	C ₆ H ₄ Cl ₂	147	53	174	d ₄ ²⁰ 1.458	すつとした臭
エルサン	C ₁₆ H ₁₇ O ₄ S ₂ P	320	16	186/5 mmHg	— 1.226	芳香臭+消毒臭

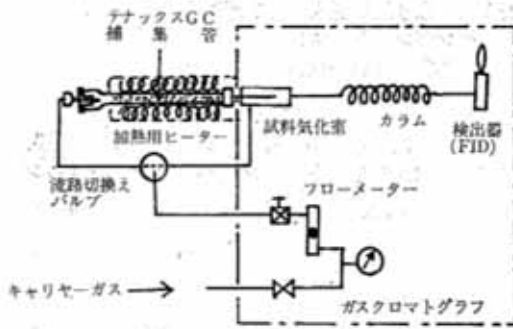


図1 テナックスGCによる試料捕集からGC導入までの操作図

ムアミドを、また、o-, m-, p-ジクロロベンゼンにはベンゼンをそれぞれ溶媒として用い、全量を 100 ml とし、これを順次希釈して 100 ng/ml の標準溶液を調製した。

2) 試料採取法

高濃度試料については、内部をアセトンおよび蒸留水で洗浄した 1 l 真空びんを用いて採取し、また、低濃度試料については、テナックスGCを用いて濃縮捕集した。

3) GC分析および検量線作成

真空びんに採取した高濃度試料については、その 0.2~1.0 ml を正確に分取し、直接GCに導入した。一方、テナックスGCで濃縮捕集した低濃度試料は、図1に示すように、試料捕集管にキャリアガスを通じながら、加熱炉の温度を常温から 250°C まで約 30 秒で昇温し、加熱追出しにより試料をGCに導入した。

ベンゼン、トルエンおよびジクロロベンゼンのGC分析条件は、つぎに示すとおりである。

[ベンゼン、トルエン分析条件]

GC : Hitachi 073
 Column : 5% SP-1200 + 1.75%
 Bentone 34 on Chromo-
 sorb W AW DMCS
 80~100 mesh, 2 m Glass

column

Detector : FID
 Column temp. : 80°C
 Injection temp. : 180°C
 Carrier gas : N₂ 50 ml/min, 0.9 kg/cm²

[ジクロロベンゼン分析条件]

GC : Hitachi 073
 Column : KG-02, 60~80 mesh
 2 m Glass column
 Detector : FID
 Column temp. : 120°C
 Injection temp. : 180°C
 Carrier gas : N₂ 50 ml/min, 0.7 kg/cm²

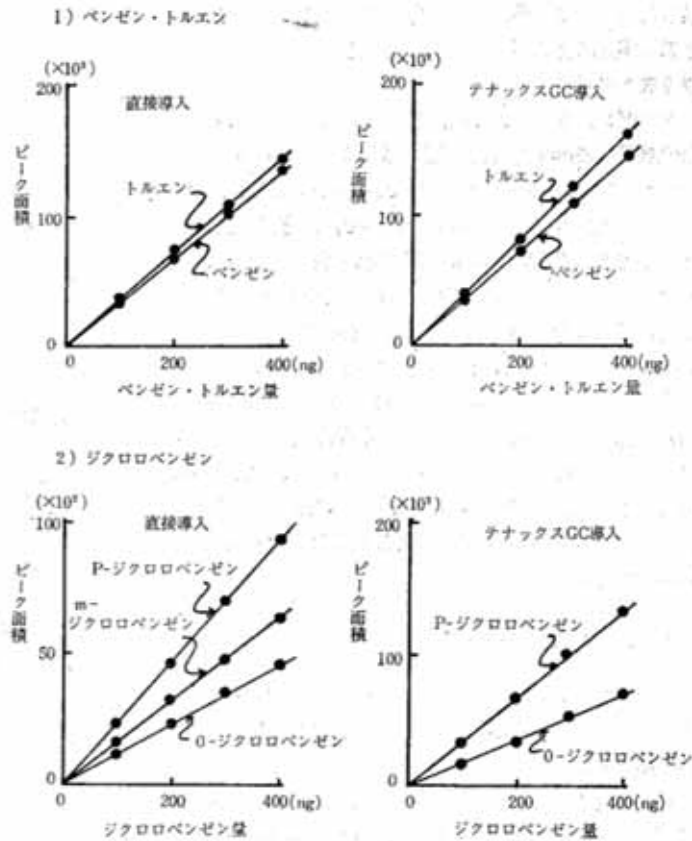


図2 ベンゼン、トルエン、ジクロロベンゼンの検量線

注. ピーク面積はインテグレーターのカウント数(以下同じ)。

この分析条件で、標準溶液を用いて作成した各物質の検量線を図 2 に示す。

4) 標準ガス試料による再現性の検討

ベンゼン、トルエンをそれぞれ3.7、4.4mlとり、減圧にした1 l真空びんに注入し、約100°Cに加熱して気化させた後、放冷し、窒素ガスを入れ常圧にして、1,000 ppmに調製する。つぎに、この中から25ml分取したものを別の1 l真空びんに、また、1 ml分取したものを内容積約25 lのマイラーバックに注入した後、窒素ガスを満たして、それぞれ約25 ppmおよび0.04 ppmに調製し、標準ガス試料とした。

また、o-, p-ジクロロベンゼンについては、ベンゼン、トルエンと同様の方法で、1 l真空びんにo-ジクロロベンゼン200 ppm、p-ジクロロベンゼン50 ppmの標準ガス試料を調製した。これらの標準ガス試料を用いて、直接GCに導入した場合とテナックスGCに濃縮捕集した後、GCへ導入した場合のそれぞれについて、繰り返し導入による再現性の比較検討を行なった。その結果を表 2 に示す。

ベンゼン、トルエンでは、テナックスGCを用いた場合の試料(25ppm)の繰り返し導入による変動係数は、ベンゼン1.0%、トルエン1.4%で、直接導入によるものは、ベンゼン0.7%、トルエン1.3%で、両方法の間にほとんど差はなく、いずれも非常によい再現性を示した。また、マイラーバックに調製した試料を、テナックスGCを用いて繰り返し導入した場合の変動係数もベンゼン4.4%、トルエン5.9%と比較的よい再現性を示した。

また、o-, p-ジクロロベンゼンもテナックスGCを用いて繰り返し導入した場合の変動係数は、o-ジクロロベンゼン2.2%、p-ジクロロベンゼン1.8%で、直接導入によるものは、o-ジクロロベンゼン2.6%、p-ジクロロベンゼン2.6%で、両方法による差はなく、いずれもよい再現性を示した。

5) 試料濃度の経時変化

ベンゼン、トルエン、ジクロロベンゼンの真空びんおよびテナックスGC中における試料濃度の経時変化について検討した。

試料は各物質とも、真空びんを用いて、再現性の検討に使ったものと同じ濃度に調製し、そのうちの一定量を時間をおいて直接GCに導入した場合と、いったん数本のテナックスGC捕集管に同時に移しかえたものを、時間をおいて1本ずつGCへ導入した場合の、それぞれの試料濃度の減衰をみた。その結果を図 3 に示す。ベンゼ

表 2 繰り返し導入による再現性

(1) ベンゼン、トルエン
イ. 真空びん調製試料

試料 No.	ピーク面積			
	直接導入		テナックスGC導入	
	ベンゼン	トルエン	ベンゼン	トルエン
1	3,635	3,133	3,861	3,357
2	3,580	3,069	3,812	3,352
3	3,574	3,031	3,906	3,373
4	3,584	3,046	3,812	3,278
5	3,557	3,007	3,807	3,264
6	3,560	3,029	3,869	3,261
平均	3,582	3,053	3,845	3,315
変動係数 (%)	0.7	1.3	1.0	1.4

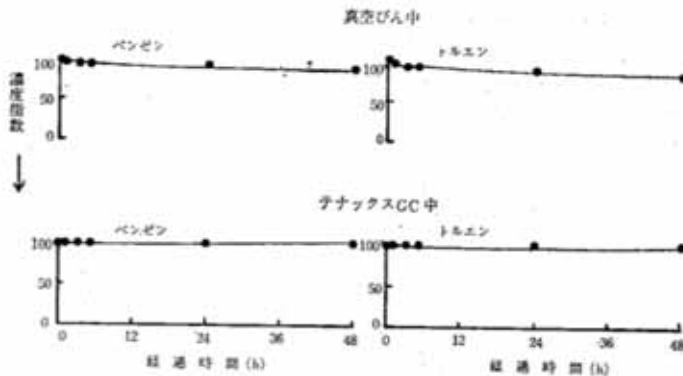
ロ. マイラーバック調製試料

試料 No.	ピーク面積	
	ベンゼン	トルエン
1	11,555	11,100
2	11,954	11,461
3	10,855	10,938
4	11,537	11,522
5	10,751	10,542
6	10,607	9,744
7	10,395	10,099
8	11,533	11,202
9	11,284	10,316
10	10,684	9,821
平均	11,116	10,675
変動係数 (%)	4.4	5.9

(2) ジクロロベンゼン
真空びん調製試料

試料 No.	ピーク面積			
	直接導入		テナックスGC導入	
	o-ジクロロベンゼン	p-ジクロロベンゼン	o-ジクロロベンゼン	p-ジクロロベンゼン
1	11,368	9,341	21,890	16,366
2	11,907	9,680	21,464	15,963
3	11,132	9,074	21,632	15,788
4	11,736	9,546	20,509	15,528
5	11,157	8,993	20,952	15,630
6	11,697	9,415	21,469	16,058
平均	11,499	9,342	21,315	15,889
変動係数 (%)	2.6	2.6	2.2	1.8

1) ベンゼン・トルエン



2) ジクロロベンゼン

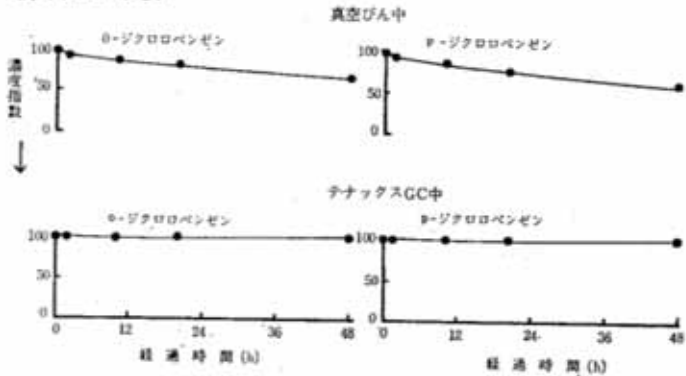


図3 試料濃度の経時変化

注. 濃度指数は試料調製時の濃度を100とした指数。

ン、トルエンは真空びん中では、24時間経過後、それぞれ9%、15%と濃度の減衰を示したのに対して、テナックスGC捕集管中では、48時間経過後でも減衰は認められなかった。

一方、ジクロロベンゼンは、真空びん中では、24時間経過後、o-ジクロロベンゼン35%、p-ジクロロベンゼン40%と大きく減衰したのに対して、テナックスGC捕集管中では、ベンゼン、トルエンと同様に、減衰は認められなかった。

2.2.2 エルサン

1) 標準試料の調製

エルサン原液 0.5g を正確に秤量し、溶媒としてn-ヘキサンを用い、全量を 25ml とする。さらに、4,000倍に段階的に希釈し、最終濃度 5 ppm (5 ng/μl) の標準溶液を調製した。

2) 試料採取方法

一般に農薬は沸点が高く吸着性が大きく、さらに、効力を発した後残留する毒性等を低減させるために、分解し易いものが多い。

今回調査の対象としたエルサンも沸点が高く、また、140℃以上で分解するため、捕集方法や試料濃縮法については、種々の検討を要する。

そこで、捕集方法としては、高沸点物質捕集用に広く用いられているグリセリンを被覆したフロリジルカラムを用いる方法と、グリセリンを塗布したる紙を用いる方法について検討した。

3) 分析方法

エルサンの分析には、FPD付ガスクロマトグラフ法を用いた。

以下にエルサンの分析条件を示す。

[エルサンの分析条件]

- GC : Hitachi 073
- Column : 3% Silicone DC 200 on Chromosorb W AW DMCS 60~80 mesh 2 m Glass column
- Detector : FPD

- Column temp. : 190℃
- Injection temp. : 240℃
- Photo. temp. : 140℃
- Carrier gas : N₂ 80ml/min, 1.95kg/cm²

4) 検量線

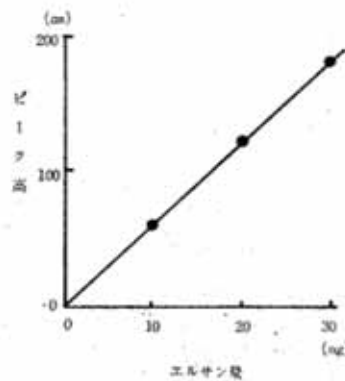


図4 エルサン検量線

上記の分析条件のもとに作成した検量線を図4に示す。

5) 試料の捕集効率および濃度の経時変化の検討

グリセリンを被覆したフロリジルカラムを用いた場

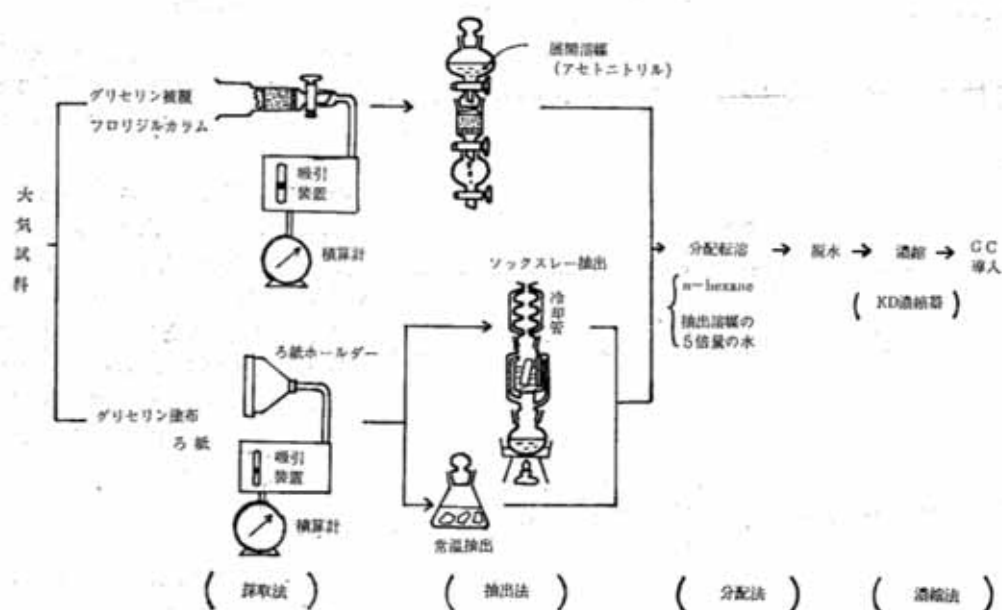


図5 大気試料の採取からGC導入までの操作

表3 ろ紙法とフロリジルカラム法による回収率の比較

項	目	濃度指数 (%)	吸引速度 吸引時間	備考	
分配、転溶および濃縮操作における回収率		98	—	—	
ろ	抽出操作別回収率	ソックスレー 100°C 5時間以上	<50	I	
		ソックスレー 100°C 5時間以内	50~70		
		三角フラスコ 20°C 10分間	96		
紙	塗布したグリセリン濃度別捕集効率	グリセリン濃度 10% 20%	79 88	5l/min 5分間	I
	採取後の経過時間別濃度 (指数) (20%グリセリン塗布ろ紙で採取) (21°Cの恒温室に放置)	放置 1時間 " 3 " " 6 " " 8 "	88 87 86 52	5l/min 5分間	I
フロリジルカラム法	展開溶媒量別回収率 (展開溶媒 アセトニトリル)	溶媒量 10ml 20ml 30ml	97 98 98	—	I
	被覆したグリセリン量別捕集効率	グリセリン量 5% 10%	90 100	5l/min 30分間	II
	採取後の経過時間別濃度 (指数) (10%グリセリン被覆フロリジルカラム) (で採取, 21°Cの恒温室に放置)	放置 1時間 " 6 " " 16 "	98 99 98	5l/min 30分間	IV

注. 備考欄の I~IV はそれぞれ次の濃度指数を示す。

I : 分配、転溶および濃縮操作をした場合の濃度を100とした指数

II : 20%グリセリン塗布ろ紙で5l/min, 5分間吸引した場合の濃度を100とした指数

III : 展開溶媒量20mlによって回収された濃度を100とした指数

IV : 10%グリセリン被覆フロリジルカラムで5l/min, 30分間吸引した場合の濃度を100とした指数

合と、グリセリンを塗布したろ紙を用いた場合の試料の捕集効率および保存による濃度の減衰等を検討した。なお、図5に示すように、この両法ともGC導入までに抽出、転溶、濃縮の一連の操作があるので、これらの各々の段階における試料の損失度合の検討を行なった。その結果を表3に示す。

ろ紙法では、20%グリセリンを塗布したろ紙に、一定量の標準試料を添加し、吸引速度5l/minで5分間通気した後、常温抽出を行ない、6時間以内に分析した場合の回収率は86%であった。一方、フロリジルカラム法では、10%グリセリンを被覆したフロリジルに、一定量の標準試料を添加し、吸引速度5l/minで30分間通気した後、展開溶媒20mlで溶出させて、16時間以内に分析した場合の回収率は98%であった。

この両法を比較すると、回収率が大いことや、取り扱いが簡便なことから、試料採取法としては、フロリジルカラム法が優れていると考えられる。なお、本調査における試料採取には10%グリセリンを被覆したフロリジルカラムを用いた。

2.3 本項のまとめ

調査対象工場より主に排出されているベンゼン、トルエン、ジクロロベンゼンおよび製品であるエルサンについて、その測定法を検討し、つぎの結果を得た。

1) ベンゼン、トルエン、ジクロロベンゼンについては、テナックスGCを用いて捕集した試料の繰り返し導入による濃度の変動係数は、直接導入によるものと差はなく、よい再現性を示した。また、テナックスGCを用いて捕集した試料は、24時間経過後も濃度の減衰はなかった。このことから、これらの物質の試料採取にテナックスGCを用いることの有用性が認められた。

2) エルサンについては、その捕集法として、グリセリンを被覆したフロリジルカラム法と、グリセリンを塗布したろ紙法について検討した結果、取り扱いが簡便で、回収率も大きいことから、フロリジルカラム法がろ紙法より優れていることが認められた。

3 N農業工場における調査

3.1 調査対象地域および工場概要

調査対象としたN農業工場は、図6に示すように小野田市の西部に位置し、北側と西側は有帆川下流域に面し、南側と南東側は野球場、プール、市民館等の公共施設を隔てて住宅、商業地域と接している。したがって、これらの地域では、当工場の風下側となる場合には、悪臭被害があるものと考えられる。

当工場の敷地面積は26.7万m²であり、各製品の製造工場は図7に示すように配置されている。

製品および生産能力についてみると、主要製品である有機りん系殺虫剤のエルサンとEPNが、それぞれ月産240tと135t、フェノキシ系除草剤の2,4-D (Ethyl 2,4-dichlorophenoxyacetate) とMCP (Ethyl [(4-chloro-o-tolyl)oxy]acetate) が、合わせて月産54t、カーバメイト系除草剤のスエップ (MCC: Methyl 3,4-dichlorocarbanilate) が月産150tである。

昭和52年度の月別生産量をみると、EPNは年間を通じてほぼ均等に生産されているが、他の製品について



図6 調査対象工場および周辺地域概要

は、需要による調整等のため、季節的な変動が大きい。
 各工程から排出される廃液（釜残）、排水は、当工場の西側地区の処理施設に集められ、廃液は焼却処理され、排水は、希釈した後、活性汚泥により処理されている。
 一方、排ガスについては、エルサン、EPN工程からのものは、図7の除害塔④から大気中へ排出され、2,4-D、MCP工程からのものは、除害装置⑤を経た後、廃

液焼却炉の二次燃焼空気として焼却処理され、煙突③から大気中に排出されている。

また、排水貯槽タンクのヘッドガスは、プロアで吸引され、活性炭吸着塔で処理された後、大気中に放出されている。

3.2 調査期間および調査方法

調査は昭和53年1月31日から3月23日の期間の5日間にわたって、工場内および周辺環境において、機器測定（GC-FID, GC-FPD, GC-MF）と官能試験を実施した。
 機器測定を行なった物質は、現行法によって規定されている硫黄化合物（硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル、二硫化メチル）のほかに、工程内の高濃度試料のGC-MS分析によって顕著に確認された物質のうち、さきの2の項で捕集法および分析法を検討したものについて行なった。

3.3 工場内調査結果

各工程のフローシートを図8、図9に示し、各物質の測定結果を表4、測定箇所を図10に

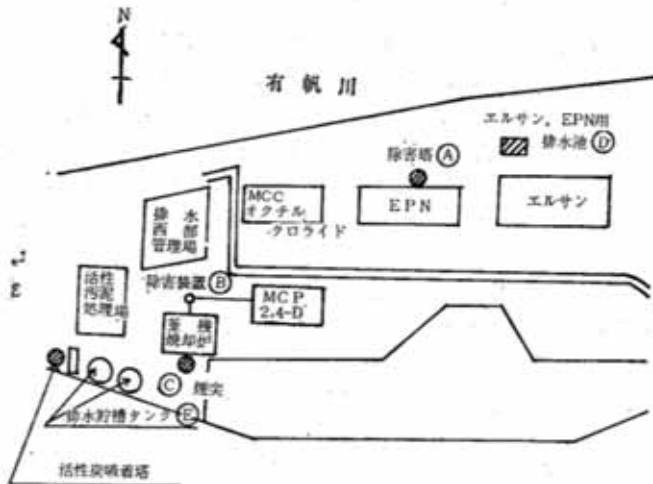


図7 調査対象工場配置図

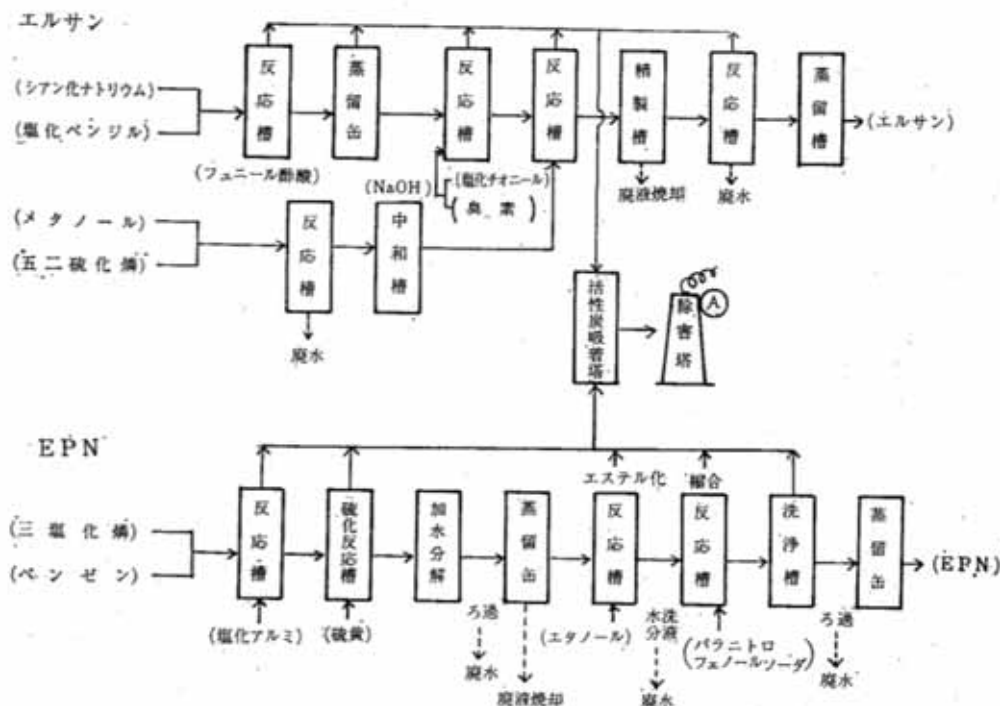


図8 エルサン、EPN製造工程

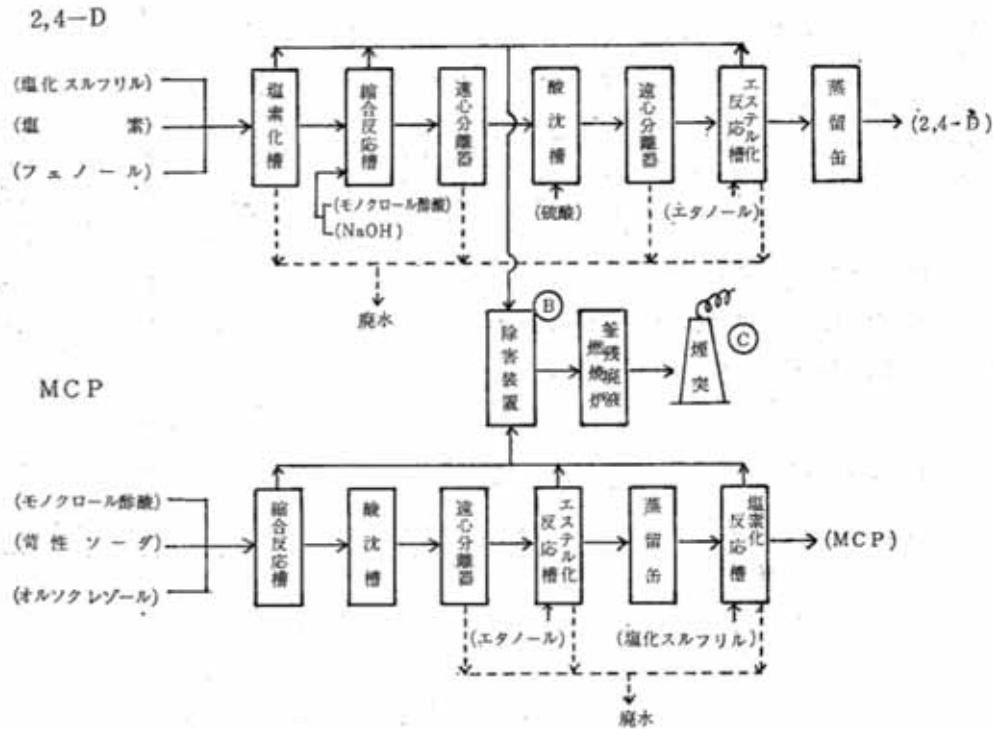


図9 2,4-D, MCP製造工程

示す。また、工場内の試料について行なったGC-MSによる分析結果を表5に示す。

3.3.1 エルサン, EPN工場

当工場の主要製品であるエルサン, EPNは図8に示す工程を経て製造されている。

エルサンの製造過程において、副生成物質として硫化水素が発生するが、この硫化水素を含む排ガスは、アルカリ洗浄塔および活性炭吸着塔で処理された後、除害塔④を経て、大気中に排出されている。

なお、この排ガス中には、溶媒として使用されているトルエンも含まれている。

一方、排水中には、洗浄水とともに精留塔、加水分解槽等からの副生物質が含まれており、硫化水素のほかに、メチルメルカプタン、硫化メチル、二硫化メチルおよび溶媒として使用されているトルエンや、加水分解槽から発生するアンモニア、さらには未反応のメタノール、エタノール等が含まれていると考えられる。

EPN工程からは、原料であるベンゼンの未反応分が除害塔④から排出されている。また、排水中には、エステル化に使用する未反応のエタノール等が含まれていると考えられる。

今回の調査において、エルサン, EPN両工程からの排水を集めている排水池⑤付近で、これらの物質の複合した嫌悪性の強い臭気を感じた。

2月28日と3月7日の除害塔④出口における測定結果では、ベンゼン、トルエンはかなり高濃度を示したが、この両日の測定値には、著明な変動はみられなかった。

一方、同時に測定した硫化水素は、2月28日に0.49 ppmであったのに対し、3月7日には45 ppmと高濃度を示し、この両日の排出濃度には、かなりの変動がみられた。

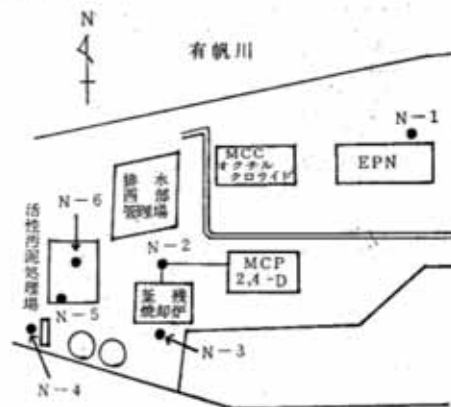


図10 測定箇所

表4 工場内測定結果

測定箇所		測定月日	有臭物質濃度 (ppm)									
番号	名称		エチルエーテル	硫化水素	メチルメルカプタン	硫化メチル	二硫化メチル	ベンゼン	トルエン	o-ジクロロベンゼン	m-ジクロロベンゼン	p-ジクロロベンゼン
N-1	エルサン・EPN除害塔出口	2.28 3.7	1.2 0.81	0.49 45	—	—	—	47 33	110 51	—	—	—
N-2	2,4-D, MCP除害装置出口	2.28	<0.001	—	—	—	—	2.4	<0.5	75	4.9	7.4
N-3	釜残焼却炉煙道排ガス	2.28	<0.001	—	—	—	—	0.58	<0.5	70	—	7.7
N-4	排液貯槽ヘッドガス	2.28	0.17	—	—	—	—	1.2	0.13	0.051	—	0.040
N-5	希釈原水ヘッドガス	2.28 3.7	1.1 1.2	0.64 0.89	0.052 0.73	— 0.10	1.1 0.57	73 78	50 150	41 72	—	4.8 8.3
N-6	活性汚泥槽上部	2.28 3.7	0.011 0.097	— 0.088	— 0.011	— 0.003	— 0.003	<0.5 0.96	<0.5 0.78	0.38 0.50	—	0.13 0.16

表5 GC-MSによる同定結果

工程	測定箇所	確認物質																			
		硫化水素	メチルメルカプタン	硫化メチル	二硫化メチル	エタノール	アリルアルコール	塩化ベンジル	臭化メチル	ジメチルエーテル	ジエチルエーテル	ベンゼン	トルエン	m-ジクロロベンゼン	p-ジクロロベンゼン	o-ジクロロベンゼン	o-クレゾール	2,4-ジクロロ	1-クロロプロペン	3-クロロプロペン	
エルサン EPN	中和槽周辺雰囲気ガス	○		○	○	△			△	○	○	○									
	除害塔出口	○						△		○	○	○									
2,4-D MCP	除害装置入口						△						○	○	○			○	○		
	除害装置出口						△						○	○	○	○		○	○		
排水処理	排液貯槽タンクヘッドガス					△	△				○	○	○	○	○						
	処理装置			○	○				△	○	○	○	△	△	△						
施設	希釈原水周辺雰囲気ガス	○	○	○	○					○	○	○	○	○	○						
	活性汚泥バッキ槽の風下	○									○	○									
釜残処理	廃液焼却炉出口(煙道)												○	○	○						

注. ○印は顕著に確認された物質
△印はわずかに確認された物質

3.3.2 2,4-D, MCP工場

フェノキシ系除草剤である2,4-D, MCPは図9に示すように、ほとんど同じ工程を経て製造されているため、製造装置は多少の工程の変更により共用されており、需要に応じて使い分けられている。本調査期間中

は、このプラントではMCPを製造していた。

GC-MS分析の結果では、除害装置⑧の入口と出口でジクロロベンゼンのほかに、o-クレゾール、アリルアルコール、2,4-ジクロロフェノールが、わずかではあるが確認された。その中でも、とくに顕著に確認されたo-ジクロロベンゼンについて、濃度測定を行なった結果、

除害装置⑩の出口で75ppmが検出された。なお、この場合、わずかに確認されたo-クレゾールは、MCPの原料として使用されているが、プラント周辺では、o-クレゾールは確認されなかった。

3.3.3 排水処理関係

当工場の各工程から排出される排水は、一括して廃水貯槽⑤に集められ、この槽内のヘッドガスは吸引され、活性炭吸着処理が行なわれた後、大気中に排出されている。2月28日の調査結果では、ベンゼンが1.2ppm検出されたほかは、他の物質は低濃度であった。また、この活性炭吸着塔出口では、今回の調査では測定しなかったアンモニアのかなり強い臭気が感知された。

一方、排水は約8倍量の水で希釈された後、活性汚泥処理されているが、この希釈原水のヘッドガスの臭気は、さきのエルサン、EPN工程の排水池⑥の周辺で感知されたものと同質のものであった。

GC-MC分析の結果、この臭気から、硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル、二硫化メチル、エチルエーテル、ベンゼン、トルエン、o-, m-, p-ジクロロベンゼンが確認された。

3.4 環境調査結果

環境における測定地点を図11、図12に、測定結果を表6、表7に示す。また環境において感知される種々の臭の質を工場内の各製造工程で感知される臭の質と対応させて、8種類に分類し、それに対応すると考えられる物質を一括して表8に示す。

3.4.1 エルサン測定結果

1月31日に工場南側および南東側の敷地境界付近のO-1~O-3地点で、臭気強度2.5前後で「すっとした臭」が感知された時、グリセリン-フロリジルカラムを用い、1l/minの流速で5分間大気を吸引して、エルサンについて測定を行なったところ、5回の測定値はすべて検出限界未満であった。

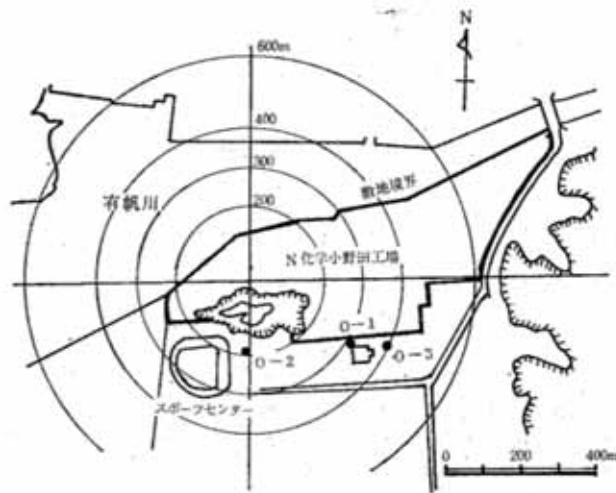


図11 エルサン環境測定地点
(昭和53年1月31日)

注：●印は測定地点を示す。(図12共通)

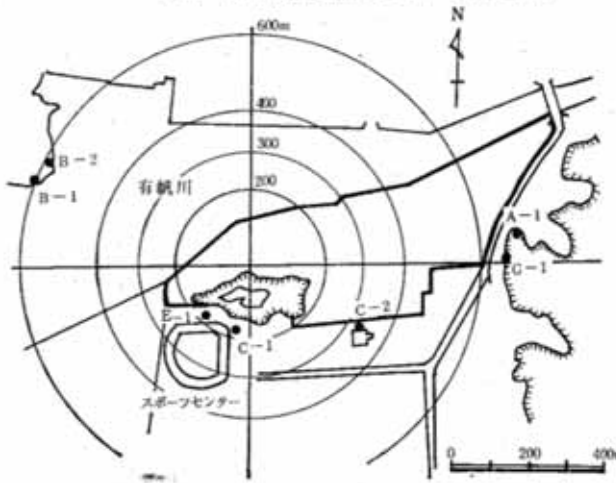


図12 環境測定地点
(昭和53年2月28日~3月23日)

表6 環境測定結果 (昭和53年1月31日)

測定地点 番号	測定地点 名称	測定 時刻	風向	エルサン	臭気 強度
				濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
O-1	小野田市民館裏	10:43	NW	ND	2.0
O-2	小野田プール横	10:53	NW	ND	3.0
O-2	"	12:56	NW	ND	3.0
O-2	"	13:47	NW	ND	3.0
O-3	小野田市民館裏	14:24	NW	ND	2.0

注：NDは検出限界 ($20\mu\text{g}/\text{m}^3$) 未満を示す。

表7 敷地境界および環境測定結果

測定地点 番号 名称	区分 敷地境界	測定 日	時 刻	風 向 区 分	発 生 源 の 距 離 (m)	臭 物 質 濃 度 (ppm)										臭 気 強 度				
						エ チ ル エ ー テ ル	硫 化 水 素	メ チ ル メ ル カ プ タ ン	硫 化 メ チ ル	二 硫 化 メ チ ル	ベ ン ゼ ン	ト ル エ ン	o- ジ ク ロ ベ ン ゼ ン	m- ジ ク ロ ベ ン ゼ ン	p- ジ ク ロ ベ ン ゼ ン					
A-1	N化学寮付近	○	2.28	14:06	風下	650	0.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.8
B-1	高泊漁港突堤	○	3.7	11:20	風下	600	0.16	—	—	—	—	0.013	0.74	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2.2
	"	○	"	11:46	"	"	0.19	0.032	ND	ND	ND	0.008	1.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2.8
	"	○	"	12:01	"	"	0.09	0.003	ND	ND	ND	0.020	2.1	0.003	ND	ND	ND	ND	ND	1.9
	"	○	"	13:20	"	"	0.09	ND	ND	ND	ND	0.042	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.4
B-2	高泊漁港突堤	○	"	13:47	"	600	0.06	0.002	ND	ND	ND	0.019	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2.1
	"	○	"	14:00	"	"	0.12	0.003	ND	ND	ND	0.046	1.0	0.005	ND	0.001	ND	ND	ND	1.2
	"	○	"	14:16	"	"	0.18	0.002	ND	ND	ND	0.026	1.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.6
B-1	高泊漁港突堤	○	"	11:34	"	600	—	0.29*	ND*	ND*	ND*	—	—	—	—	—	—	—	—	3.0
	"	○	"	11:40	"	"	—	0.18*	ND*	ND*	ND*	—	—	—	—	—	—	—	—	2.8
C-1	市営プール横	○	3.14	10:37	風下	150	—	ND	ND	ND	ND	0.002	0.006	0.001	ND	ND	0.001	ND	ND	2.3
	"	○	"	10:51	"	"	—	ND	ND	ND	ND	0.003	0.025	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.7
	"	○	"	11:12	"	"	—	ND	ND	ND	ND	0.003	0.040	0.001	ND	ND	ND	ND	ND	2.2
	"	○	"	11:22	"	"	—	ND	ND	ND	ND	0.002	0.035	0.001	ND	ND	ND	ND	ND	2.2
	"	○	"	11:46	"	"	—	ND	ND	ND	ND	0.002	0.024	0.001	ND	ND	ND	ND	ND	2.0
C-2	市民館裏	○	"	13:21	"	350	—	ND	ND	ND	ND	0.004	0.028	0.002	ND	ND	ND	ND	ND	1.5
	"	○	"	13:40	"	"	—	ND	ND	ND	ND	0.004	0.003	0.003	ND	ND	ND	ND	ND	2.2
B-1	高泊漁港突堤	○	"	12:45	風上	600	—	ND	ND	ND	ND	0.001	0.005	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0
	"	○	"	13:05	"	"	—	ND	ND	ND	ND	0.001	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0
E-1	市営球場裏	○	3.23	10:45	風下	150	—	ND	ND	ND	ND	0.024	0.002	0.002	ND	0.002	ND	0.002	ND	1.6
	"	○	"	10:58	"	"	—	ND	ND	ND	ND	0.005	0.006	0.002	ND	ND	ND	ND	ND	1.9
C-2	市民館裏	○	"	11:20	"	350	—	ND	ND	ND	ND	0.012	0.015	0.034	0.005	0.003	ND	0.003	ND	1.9
G-1	N化学寮付近	○	"	13:37	"	650	—	ND	ND	ND	ND	0.003	0.031	0.004	ND	0.001	ND	ND	ND	1.2
	"	○	"	13:48	"	"	—	ND	ND	ND	ND	0.004	0.031	0.001	ND	ND	ND	ND	ND	1.7
B-1	高泊漁港突堤	○	"	12:30	風上	600	—	ND	ND	ND	ND	0.001	ND	0.001	ND	ND	ND	ND	ND	0
	"	○	"	12:40	"	"	—	ND	ND	ND	ND	0.002	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0

注. 1) *印は瞬間サンプリング値で、他はすべて5分間サンプリング値。

2) **印の物質濃度はすべてppb単位。(GC-MF分析)

3) NDは検出限界未満を示す。

硫化水素 <0.002 ppm, メチルメルカプタン <0.001 ppm, 硫化メチル <0.001 ppm,
二硫化メチル <0.001 ppm, ベンゼン <0.001 ppm, トルエン <0.001 ppm,
o-, m-, p-ジクロロベンゼン <0.001 ppm

4) ※印は当工場のエルサン, EPN除害塔からの距離。

3.4.2 南側敷地境界付近における測定結果

3月14日と3月23日に測定を行なった工場の南側敷地境界付近のC-1, E-1の両地点は、排水処理施設の風下にあつたため、臭の質としては、活性汚泥臭や希釈原水の臭の複合したものであつた。

濃度測定の結果では、硫黄化合物(硫化水素, メチルメルカプタン, 硫化メチル, 二硫化メチル)については、

すべて検出限界未満であつた。他に測定したo-ジクロロベンゼンは、7検体中6検体から検出され、濃度は0.002~0.001 ppmであつた。

3.4.3 南東側(工場より350m)地区における測定結果

3月14日と3月23日に測定を行なったC-2の地点は、

表8 工場から発生する臭の質の分類

臭の質	略号	寄与物質
芳香・溶媒臭	芳(強,弱,無)	ベンゼン,トルエン
すっとした臭	すっと(#)	o-, m-, p-ジクロロベンゼン
消毒薬臭	消(#)	クレゾール, フェノール, ジクロロフェノール
活性汚泥臭	活(#)	—
アミン・アンモニア臭	ア(#)	アンモニア, トリエチルアミン
甘ずっぱい臭	甘(#)	エチルエーテル, アルコール類
ふん尿臭	ふん尿(#)	硫黄化合物, アンモニア, その他
硫黄化合物臭	S(#)	硫化水素, メチルメルカプタン, 硫化メチル

エルサン, EPN除害塔④や腐液焼却炉煙突⑤および廃水処理池⑥等の風下350m付近に当り, 当工場の各工程からの影響を全般的に受けやすい地点である。3月23日の測定結果でみると, 硫黄化合物については, すべて検出限界未満であったが, ベンゼン, トルエン, o-ジクロロベンゼンの測定値は, それぞれ, 0.012, 0.015, 0.034 ppmと他の測定地点の値に比べて, 全般的に濃度が高かった。

3.4.4 北西側(工場より800m)地区における測定結果

工場風下600mの測定地点は, 有帆川を隔てて工場の北西側に位置している。3月7日には, この地点で, 硫黄化合物, ジクロロベンゼン, ベンゼン, トルエン, エチルエーテルについて濃度測定を行なったが, 午前中の11時46分におけるサンプリングで, 硫黄化合物臭として臭気強度が2.8の時, 硫化水素濃度が32ppb, 瞬間サンプリングでは290~180ppbが検出された。これは, 工場内調査結果にみられるように, エルサン, EPNの除害塔④出口で45ppmが検出された時とほぼ時刻が一致している。また, 同時測定を行なったトルエンも1.0ppmが検出された。同日の午後の4回のサンプリングでは, 臭の質も, 硫黄化合物臭に溶媒臭, 消毒薬臭と, すっとした臭も混入し, 測定結果では, 硫化水素については検出限界近くの濃度であったが, トルエン濃度は4検体中2検体は午前中とほぼ同じ1.2~1.0ppmが検出された。

3.4.5 東側(工場より650m)地区における測定結果

当工場の東側は小高い丘(標高約50m)と接しており,

工場の影響を全般的に受けやすいものと思われる。しかし今回の測定地点であるA-1, G-1はこの丘の上であり, 平坦部の測定点とは違って風速もやや強く, 臭もかなり希釈される傾向にある。3回の測定結果では, 臭気強度1.2~1.8であり, 硫黄化合物についてはすべて検出限界未満であったが, トルエン濃度がやや高い値を示した。これは, この測定点が工場から国道を隔てた位置であり, 測定結果にみるベンゼン, トルエンの

値には, 自動車排ガスの影響があったものと思われる。

3.5 本項のまとめ

当工場は, 主に, 有機りん系農薬のエルサン, EPNを製造しており, この製品の原料や製造過程で生成する副生物質等が種々の臭を有しており, これらの複合した臭が環境に悪臭被害を及ぼしている。とくに, 今回の調査において, 除害塔④は, 当工場内ではもっとも高濃度の硫化水素を発生する箇所であり, 調査結果をみると, 通常1ppm以下の濃度が時として数十ppm程度に高まることもあり, この時, 環境においてもかなり高濃度を示している。このような場合の操業状態をチェックし, 今後の防止対策を進める必要があると考えられる。

ところで, 硫化水素以外の物質については, その濃度と臭気強度との間に直接的な対応がみられなかった。このことは, 工場内の施設ごとに発生する臭の質に差異があり, 風向等気象条件により環境における臭の質の変化が激しいこと, 臭の相乗, 相殺作用の評価が困難なためであり, さらに今回の調査が, 主に未規制物質について測定法の確立を行ない, その確認された物質について環境に及ぼす影響を調査することが主な目的であったため, 工程から発生するアンモニアなど, 一部の物質の測定ができなかったことなどにより, 環境における悪臭の影響度合を十分には掘り出さなかった。

そこで4の項において, 環境に強く影響を及ぼす臭の質の分類を行い, 機器測定法および臭気強度表示法等の悪臭評価法の結果を用いて, 数量化理論第Ⅱ類により悪臭評価を試みた。

4. 数量化理論による悪臭評価

4.1 解析法の概要

今回の調査研究では前述の如く農業工場から排出される主な悪臭物質、とくに未規制物質をGC-MSで同定し、確認された各々の物質についての分析方法を確立するとともに、工場からとくに顕著に排出される物質の環境における濃度分布を把握することが主な目的であった。しかし、環境測定結果にもみられるように、悪臭物質濃度と臭気強度の関係が、一部認められるものもあったが、他のほとんどの測定結果については、これらの間に顕著な関連性が認められなかった。

このことは、①この農業工場から排出される有臭物質が多種類であり、濃度測定を行なわなかった物質が残されていること（たとえば、アンモニア、メタノール、エタノール、未確認有臭物質等）、②規制8物質以外の物質について、濃度に対応する臭気強度の評価が十分なされていないこと、③におい物質相互の相乗、相殺作用の評価が困難であること、等のため、質の異なる種々の物質を排出する事業所を対象とした環境における複合臭の総合評価を困難なものにしている。そこで、工場内で感知された臭の質と臭気強度、不快度の悪臭評価尺度による官能試験結果などを用いて、環境に影響を及ぼす悪臭物質の把握を試みた。

官能試験としては、測定地点で測定時間内に感知した8種類の臭の質のすべてについて、強、弱、無に分け、この3ランク中の適合する欄に○印を記入し、同時に、臭気強度と不快度も記録する方法をとった。これらの臭の質と4カテゴリーに分けた悪臭評価データ（表8、

表8 臭気強度の分類

略号	6段階臭気強度
臭強①	0 ~ 1.5 未満
" ②	1.5 ~ 2.0 未満
" ③	2.0 ~ 2.5 未満
" ④	2.5 ~ 3.5

注. 臭気強度3.6以上は該当がないため表より省略

表10 不快度の分類

略号	9段階不快度
不快①	0 ~ -0.5 未満
" ②	-0.5 ~ -1.0 未満
" ③	-1.0 ~ -1.5 未満
" ④	-1.5 ~ -2.0

注. 不快度-2.1以上は該当がないため表より省略

表9、表10)を数量化理論第Ⅲ類により解析した。

なお、数量化理論第Ⅲ類とは、世論調査等のごとく、回答が「Yes」、「No」とか「A」、「B」、「C」という選択肢のいずれかを選ぶといった質的な反応で現象がとらえられている場合、それらの項目間の相関を知ることによって現象を説明するために使用される手法である。

4.2 解析結果

4.2.1 特性の第1相関と第2相関

1) 軸の意味づけ

ランク分けした臭気強度について散布図(図13)をみると、臭強①と臭強③、③と臭強④は第2相関軸に対応している。一方、ランク分けした不快度についてみると、不快①、②と不快③と不快④は第1相関軸に対応している。このことから、第1相関軸は不快度を説明する因子であり、第2相関軸は臭気強度を説明する因子であると考えられる。

2) グループ分け

臭気強度、不快度を説明する第1、第2相関軸や各特性を考慮して、図13に示す〔Ⅰ〕～〔Ⅲ〕のグループ分けを行なった。

〔Ⅰ〕のグループは甘強、芳強、すつと強、消強とふん尿なし、Sなしの各要因を含んでいる。このグループはカテゴリー分けした臭気強度や不快度を含んでおらず、この2つの悪臭評価尺度にはあまり影響を与えない臭の質の集まりと思われる。

〔Ⅱ〕のグループは臭気強度①、③、不快度①、②の要因を含んでおり、臭の質としては硫黄化合物臭、活性汚泥臭がとくに代表的なものであり、次いで、ふん尿臭がやや寄与をしている。

〔Ⅲ〕のグループは臭気強度③、④、不快度③、④の要因を含んでおり、臭の質としては、ふん尿臭とそれに対応するアミン・アンモニア臭が代表的なものであり、硫黄化合物臭、活性汚泥臭がやや寄与をしている。

3) 複合臭の評価

〔Ⅰ〕～〔Ⅲ〕にグループ分けされたものから環境における複合臭の評価を試みた。

まず、当工場から発生する複合臭のうちで、臭気強度、不快度に強く影響を及ぼす臭の質は、〔Ⅲ〕のグループに含まれる臭気であり、その中ではふん尿臭やそれに対応するアミン・アンモニア臭がもっとも大きく寄与し、

次いで、硫黄化合物臭、活性汚泥臭が寄与している。

この解析法で検索された環境にもっとも影響を及ぼすふん尿臭は、工場内の工程中ではエルサン、EPNの排水処理池⑩付近と活性汚泥処理施設入口の希釈原水で感じられる臭の質と同質である。

また、〔Ⅰ〕のグループを代表する硫黄化合物臭は、エルサン、EPN除害塔から排出される硫化水素に起因するところが大きいと考えられる。

すなわち、エルサン、EPNの排水中に含まれるいわゆるふん尿臭やアンモニア臭は、環境においてもっとも悪臭を及ぼす原因臭気である。この排水処理池⑩は処理槽が大気に直接接しており、また、この排水は各工程の排水とともに再び排液貯槽に集められ、希釈された後、活性汚泥処理が行なわれている。この活性汚泥ばき槽もまた、大気と直接接しており、これらの排水が原因となって、環境への悪臭被害をひき起す原因となっている。このことは、環境における悪臭の影響を低減するためには、エルサン、EPN工場からの排水中に含まれる悪臭物質を原排水の段階で除去する必要があることを示している。

また、除害塔④から排出される硫化水素は通常1ppm以下と思われ、実際に環境における臭の質としての硫黄化合物臭は、〔Ⅰ〕のグループである臭強①、②

のランクに含まれているが、実測値にみられるように、時として数十ppm程度の高濃度が検出されることもあるため、排ガス経路の脱臭装置の見直しが必要であると考えられる。

4.2.2 測定地点別の第1相関、第2相関

図14に示すように、測定地点は図13の散布図を考慮して、大きく「A」、「B」、「C」の3グループに分けられる。さらに、グループ「A」は工場の南側地区(A-1)と東、南東側地区(A-2)、グループ「B」は工場の東・南東側地区(B-1)と北西側地区(B-2)に部分分割できる。

とくに、工場から150m地点のサンプルは図13の〔Ⅰ〕のグループと対応している。このことは、この地点が工場の西側の排水処理施設の風下敷地境界付近であり、臭の質は活性汚泥臭および硫黄化合物臭の影響が強いことを示唆している。

一方、工場の東側および南東側測定地点は、図13で示した工場からの悪臭の影響がもっとも大きいグループと対応しており、調査当日、実際にこれらの地点は工場の各プラントの風下方向に当たっていたことから、この方向の風が吹くときは、当工場からの悪臭の影響が高まるものと推察される。

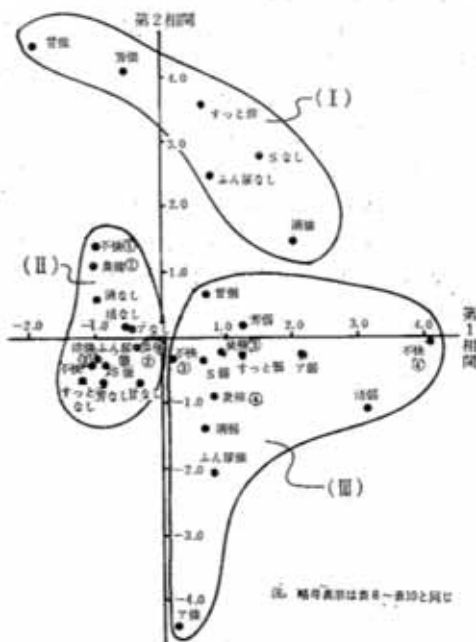


図13 特性の第1, 第2相関の散布図

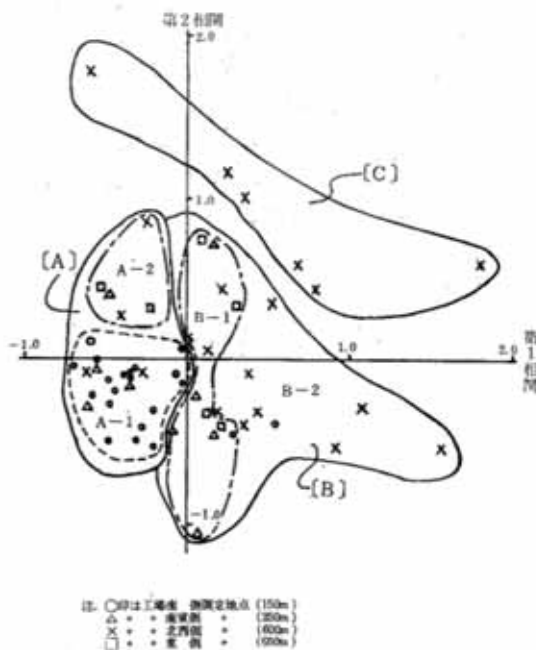


図14 測定地点別第1, 第2相関の散布図

ところで、当工場の風下 600 m の地点は各グループにランダムに入り込んでいるが、これは、工場と測定地点の間に有帆川があり、川風の影響もあって臭の質も経時的にかなり変化しており、これが原因となって方位別、距離別の特徴が現われなかったものと思われる。

今回の調査においては、測定点が機器分析との対応上あまり多く設定できなかったが、今後、工場周辺 1 km 範囲内の環境において、かなり詳細なメッシュ分けを行ない、できるだけ多くのサンプルを集積し、数量化理論第Ⅲ類により解析すれば、方位別、距離別の臭の質の分類や影響度合について、より詳細な把握ができるものと思われる。

4.3 本項のまとめ

数量化理論による悪臭評価法によっては握された諸事実のまとめと、今後の活用方法を以下に記述する。

1) 臭気の原因を分類することにより、複合臭中のもっとも嫌悪性を示す臭の質および物質を検索することができる。

2) 環境に影響を及ぼす原因物質を把握することにより、臭気発生施設のチェックが容易となり、より具体的な防除対策の指針を得ることができる。

3) 気象条件等を考慮した距離別、方位別の臭の質の影響範囲をつかむことができる。とくに、住宅商業地域等への影響を及ぼす臭の質を把握し、影響の強い要因物質から順次防除対策を行なうことが可能となる。

4) 単一業種から排出される複合臭中の嫌悪性を高める要因のは掘だけでなく、多種類の悪臭発生事業所が隣接する地域における臭の質の区分けも可能になる。

5) 現在、とくに評価が難しいといわれる臭の相乗、相殺作用の評価にも利用が可能と考えられる。

5 まとめ

今回、調査の対象とした農業工場からは、ガス質量分

析計によって多種、多様の有臭物質が排出されていることがわかった。それらのうち、法規制対象物質以外のもので、とくに顕著に確認されたベンゼン、トルエン、ジクロロベンゼンおよび製品であるエルサンについて測定方法の検討を行なった。その結果、ベンゼン、トルエン、ジクロロベンゼンについては、テナックスGCによる試料捕集、GC-FID分析が、エルサンについては、グリセリン塗布フロリジルカラムによる試料捕集、GC-FPD分析がもっとも精度よく測定できる方法であることが判明した。

これらの検討結果などを用い、工場内および周辺環境において濃度測定を行なった結果、工場内ではエルサン、EPNの除害塔では硫化水素、ベンゼン、トルエン、釜残焼却炉では、ジクロロベンゼン、排水処理施設の希釈原水入口ではベンゼン、トルエン、ジクロロベンゼンがかなり高濃度を示した。一方、敷地境界および環境においては、エルサンは検出限界以下であったが、他の測定物質については、場所によっては比較的高濃度を示した。しかし、これらの物質の測定濃度と臭気強度との間に相互関連性が認められたものもあったが、他のほとんどの試料については、関連性が認められなかった。このことは、これらの有臭物質濃度が、気象条件等により著しく変動することや、臭の相乗、相殺作用の影響が強いことなどのためと考えられる。

そこで、官能試験により得られた測定データを数量化理論第Ⅲ類を用いて解析した結果、工場より排出している悪臭のうち、環境に強く影響を及ぼす臭の質の分類を行なうことができ、その原因臭を検索することができた。また、このことにより工場内の臭気発生施設のチェックが容易になることが判明した。

なお、この手法は、質的な反応で現象がとらえられているデータの解析に、使用されるものであり、アンケート調査等の集計、解析にも、有効な手段になり得るものと思われる。

4 アセトアルデヒド関連工場における悪臭の発生状況と環境への影響

古谷長蔵, 早田寿文, 田辺 泰
貞兼康伸, 末田昭雄, 北川良雄
環境部大気保全課, 徳山保健所
新南陽市市民経済部

1 はじめに

昭和51年9月, アセトアルデヒド, 二硫化メチル, スチレンの3物質が悪臭防止法に追加指定された。これにともない, 昭和52年度事業の一環としてアセトアルデヒドおよびスチレンについて実態調査を行なった。本報では新南陽市にあるアセトアルデヒドを製造し, さらにそれを原料として酢酸, 酢酸エチル等を製造するT石油化学工場において, アセトアルデヒドの排出実態および周辺地区に及ぼす影響について検討した。なお, 当工場の悪臭はアセトアルデヒドのみによるものではなく, 酢酸エチル, 酢酸などの有臭物質の複合臭と考えられるので, これらの物質についてもあわせて検討した。

2 調査方法

昭和52年5月26日~6月13日のうちの4日間にわたって当工場内の各工程, 排出口および周辺地区において機器測定により各物質の濃度測定を行ない, あわせて官能試験(6段階臭気強度表示法)を実施した。機器測定はアセトアルデヒド, 酢酸についてはガスクロマトグラフ(GC)法, 酢酸エチルについてはマスフラグメント(GC-MF)法によった。それぞれの分析条件を表1に示す。

3 調査結果

3.1 調査対象工場および周辺地区の概要

調査対象のT石油化学工場のある新南陽市には, 図1に示すように, 海岸部には当工場を含む工場群(周南コンビナート)が立地し, その南側

表1 GCおよびGC-MS条件

アセトアルデヒド分析条件	
GC	: Shimadzu GC-5 A
Column	: Shilicone OV-17, DMCS, 80~100 mesh, 3φ×2 m Glass
Column temp.	: 235°C
Injection temp.	: 255°C
Carrier gas	: N ₂ 42ml/min
酢酸分析条件	
GC	: Shimadzu GC-4 BM-PF
Column	: Porapak QS, 50~80 mesh, 3φ×1 m Glass
Column temp.	: 180°C
Injection temp.	: 210°C
Carrier gas	: N ₂ 40ml/min
酢酸エチル分析条件	
GC-MS	: Shimadzu GC-MS LKB-9000
GC部	
Column	: Porapak QS, Shimalite, 50~80 mesh, 3φ×1 m Glass
Column temp.	: 180°C
Injection temp.	: 200°C
Carrier gas	: He 26ml/min
Separator temp.	: 210°C
MS部	
Ion Source temp.	: 290°C
m/e	: 88
Slit	: In 0.2mm Out 0.3mm
MF Gain	: 5.0
Noise filter	: 20Hz



図1 T石油化学工場立地条件

は富田湾に面しており、北側は山陽本線ならびに国道2号を隔てて商業住宅地域を形成している。さらにその北側には海拔100~200m級の丘陵を控えている。T石油化学工場から発生する悪臭が住民に影響を及ぼす地域としては、海を隔てた工場の北側、工場群を隔てた北東側および東側地域が考えられる。

工場の敷地面積は約10万m²で、アセトアルデヒド製造プラントを主体とし、ここで得られたアセトアルデヒドを原料として、酢酸(2系列)、酢酸エチル、ブタノールを製造する各プラントより成っており、それぞれ年産10万トン、6万トン、2.6万トン、1.8万トンの能力を有している。主な製品の製造工程を図2~図5に示す。

3.2 工場内調査結果

当工場の排ガスの大部分は燃焼炉などの燃焼空気として用いるほか、フレアスタックにより焼却処理されているが、一部はスクラバーを通したのみで、大気中に放出されているものもある。今回の調査では、これらの焼却処理されていない排出口を対象とした。なお、工程各所にある排気口やシールポットなども周辺地区に及ぼす影響が無視できないと考えられるので、これらの一部についても調査を行なった。

工場内の測定箇所を図2~図7に、測定結果を表2に示す。

3.2.1 気体排出口

まず、排ガス中のアセトアルデヒド濃度をみると、アルデヒドプラントの触媒再生スクラバー出口(A-1)では7,600~3,300ppmと、パーセントオーダーに近い値を示し、排出濃度と排ガス量から算出した排出量も今回調査した施設のうちでもっとも大であった。これに次いで、酢酸プラントの反応塔スクラバー出口(A-10)の310~78ppm、酢酸エチルプラントの触媒反応槽スクラバー出口(A-7)36ppmの順に高く、ブタノールプラントの反応塔スクラバー出口(A-4)および排水処理

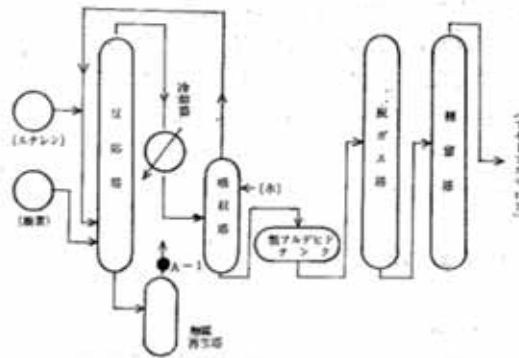


図2 アセトアルデヒド製造工程
注: ●印は測定箇所を示す。(以下同)

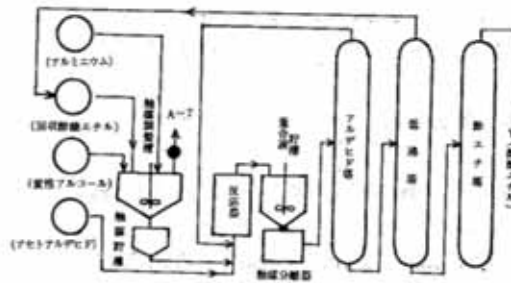


図3 酢酸エチル製造工程

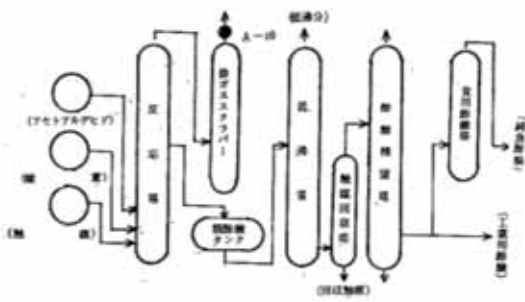


図4 酢酸製造工程

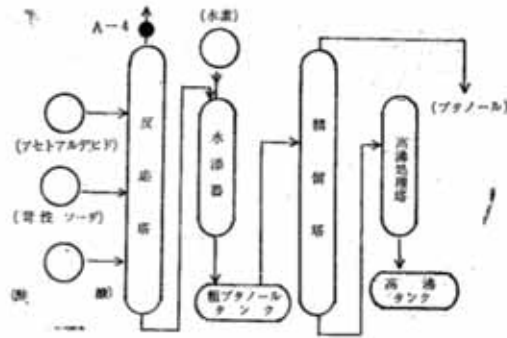


図5 ブタノール製造工程

理施設のスラッジ乾燥スクラバー出口 (A-15)ではそれぞれ 2.6ppm, 7.0ppm と比較的 low 濃度であった。

つぎに酢酸エチルの測定結果についてみると、酢酸エチルプラントの触媒反応槽スクラバー出口 (A-7) で 2,700 ppm と非常に高濃度が検出されたが、その他の排出口ではこのプラントの室内換気排出口 (A-9) で 5.2 ppm, 酢酸プラントの反応塔スクラバー出口 (A-10) で 0.11 ~ 0.07 ppm, 排水処理施設のスラッジ乾燥スクラバー (A-15) で 0.15 ppm と低い値であった。

また、酢酸は、酢酸プラントの反応塔スクラバー出口 (A-10) で 5.7 ppm が検出されたほか、触媒焼成炉より 10m 風下の地点 (A-16) で酢酸臭が強く 3.8 ppm が検出された。この焼成炉の排出口における実測はできなかったが、かなり高濃度の酢酸が排出されているものと思われる。

なお、主な排気口に設置されているスクラバーについて、入口と出口における排ガス中のアセトアルデヒド濃度からその除去効率を算出してみると、ブタノールプラントの反応塔スクラバーではほぼ 100% で、酢酸プラントの反応塔スクラバーでは 90.9 ~ 97.7% であった。

3.2.2 工程周辺

工程周辺において、アセトアルデヒド濃度が高濃度を示したのは廃液中和槽付

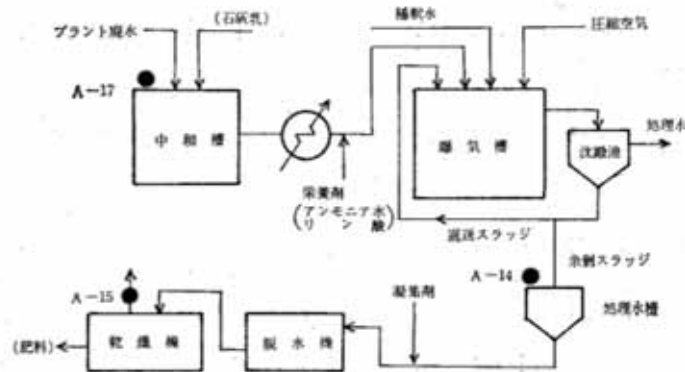


図6 廃水処理工程

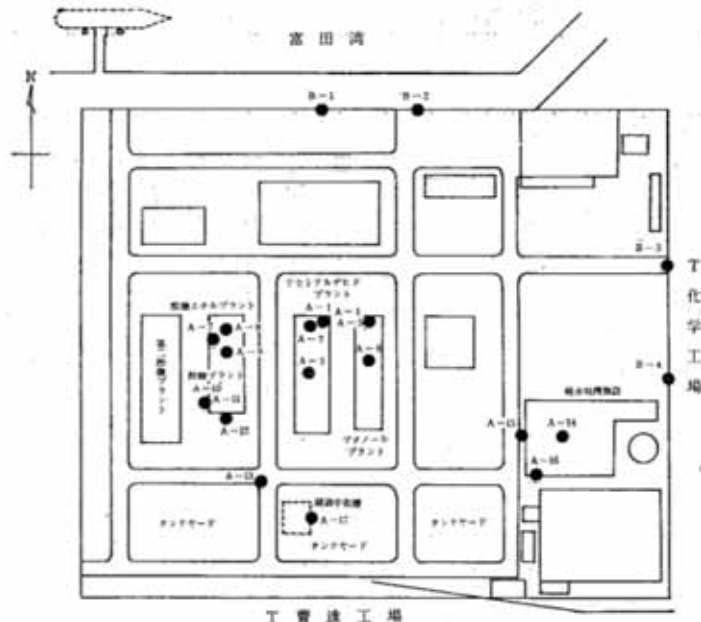


図7 工場内および工場敷地境界測定箇所

表2 工場内における悪臭物質測定結果

プラント 名称	測定箇所		測定 月日	時刻	悪臭物質濃度 (ppm)			臭気強度*	排ガス 温度 (°C)	排出口 高さ H ₀ (m)	排ガス量 (m ³ /h)	アセトアルデヒド 排出量 (m ³ /h)
	番号	名称			種類	アセトアルデヒド	酢酸エチル					
アセトアルデヒド	A-1	触媒再生スクラバー出口	排出口	6.6 13:52 6.8 14:05 6.13 11:37	3,300 — 7,600	<0.002 — —	— — —	— — —	30	33.0	220	0.72 1.7
	A-2	1 階	工程周辺	5.26 15:50 6.6 13:10	— 0.16	— —	ND —	2.5 1.8	—	—	—	—
	A-3	2 階	工程周辺	6.6 13:21	0.14	—	—	3.5	—	—	—	—
ブタノール	A-4	反応塔スクラバー出口	排出口	6.6 11:15	2.6	—	<0.1	—	80	21.0	3	0.0000078
	A-5	反応塔スクラバー入口	工程内	6.6 11:35	14,000	—	—	—	25	—	—	—
	A-6	1 階	工程周辺	6.6 14:04	0.042	—	—	2.5	—	—	—	—
酢酸エチル	A-7	触媒反応槽スクラバー出口	排出口	6.8 13:24	36	2,700	—	—	30	16.0	15	0.00054
	A-8	2 階	工程周辺	6.8 13:45	0.19	0.79	—	2.8	—	—	—	—
	A-9	室内換気排出口	排出口	6.8 13:32	0.13	5.2	—	2.3, 2.8	—	—	—	—
酢酸	A-9	屋上	工程周辺	5.26 15:43	—	—	ND	2.7	—	—	—	—
	A-10	反応塔スクラバー出口	排出口	6.8 11:04 6.13 13:40 6.13 13:45	310 80 78	0.070 — 0.11	5.7 — —	— — —	25	36.0	48	0.015 0.0038 0.0037
	A-11	入口	工程内	6.8 11:35	3,400	—	—	—	—	—	—	—
その他	A-12	1 階	工程周辺	6.8 11:47	0.29	0.14	—	2.5, 2.0	—	—	—	—
	A-13	酢酸タンクより10m(風下)	工程周辺	6.8 14:10	0.044	—	0.4	0.8, 2.3	—	—	—	—
	A-14	排水処理槽横	工程周辺	6.8 14:56	0.14	0.041	—	3.8	—	—	—	—
その他	A-15	スラッジ乾燥スクラバー出口(風下)	排出口	6.13 10:56	7.0	0.15	—	—	80	8.0	9600	0.067
	A-16	触媒焼却炉より10m(風下)	工程周辺	6.13 11:12	0.082	0.54	3.8	3.1, 2.5, 3.0	—	—	—	—
A-17	廃液中和槽横(風下)	工程周辺	6.8 14:20	2.9	0.35	—	3.0	—	—	—	—	—

注. 1) NDは検出限界未満(0.05 ppm以下)を示す。
 2) *臭気強度欄において、数値を2つ以上示したもののうち、*1印はアセトアルデヒド濃度測定時、*2印は酢酸エチル濃度測定時、*3印は酢酸濃度測定時におけるそれぞれの臭気強度を示す。(表3共通)

近(A-17)で 2.9 ppm であったが、その他の測定地点では酢酸プラント1階(A-12) 0.29 ppm, 酢酸エチルプラント2階(A-8) 0.19 ppm, アルデヒドプラント1階(A-2) 0.16 ppm, 同2階(A-3) 0.14 ppm, 排水処理槽横(A-14) 0.14 ppmと、比較的低濃度であった。

酢酸エチルについても、酢酸エチルプラント2階(A-8)で 0.79 ppm, 触媒焼成炉より 10 m の風下地点(A-16)で 0.54 ppm, 廃液中和槽横の風下地点(A-17)で 0.35 ppmと、工場内環境としては低濃度とみなされる。なお、A-16 地点の測定結果より推定して、焼成炉の排出口からは、かなり高濃度の酢酸エチルも排出されているものと思われる。

また、酢酸タンク周辺で酢酸臭があり、その風下 10 m 地点(A-13)で測定したところ 0.4 ppm の酢酸が検出された。

3.3 工場敷地境界および工場周辺環境調査結果

当工場の影響を調べるため、工場敷地境界および周辺環境において、主として工場の風下地点において、工場から約 1,000 m の範囲について機器測定および官能試験を行なった。なお、比較のため風上の地点においても測定した。測定地点を図 8 に、測定結果を表 3、表 4 に示す。また、調査日における気象の測定結果を表 5 に示す。

当工場からの臭気は「アセトアルデヒド臭」、「酢酸エチル臭」、「酢酸臭」などの複合臭として感知され

た。以下、工場敷地境界、周辺環境に分けて記述する。

3.3.1 工場敷地境界

各測定地点とも当工場の風下になったときに測定したところ、工場敷地境界の B-1 地点で 6 月 8 日に臭気強度 2.5 のアセトアルデヒド臭がしたとき、大気中のアセトアルデヒド濃度は 0.69 ppm と規制基準(0.1 ppm)を超える高濃度を示したのに対し、6 月 6 日の同地点での測定結果は 0.087~0.005 ppm で、時間による変動が著しいが、いずれも規制基準値以下であった。その他の地点では 6 月 6 日の B-3 地点の 0.076 ppm がもっとも高く、B-4 地点の 0.007 ppm がもっとも低い値で、全般的に低濃度であった。ただし、これらの B-1 以外の測定地点では測定回数が少ないが、これらの地点でも B-1 地点程度の変動は起り得るものと考えられる。

つぎに、酢酸エチルは全般的に濃度が低く、工場の風下時に B-3 地点で 0.041 ppm が検出されたのが最高で、他は 0.037 ppm~ND であった。

なお、酢酸は B-1 地点で測定したが、検出限界未満であった。

3.3.2 工場周辺環境

工場周辺環境における大気中アセトアルデヒド濃度は、いずれも工場の風下地点において、工場より 880 m 離れた C-9 地点で 0.051 ppm, 770 m 離れた C-1 地点で 0.049 ppm を示した。ここに工場より 600~1,000 m の地点における測定値は 0.049~0.016 ppm で、工場に近い 200~600 m の地点の 0.020~0.007 ppm より全般的に高濃度を示したことが注目される(表 4)。このことは、当工場のように高煙突から悪臭物質を排出する場合においては、敷地境界における規制だけでは十分ではないことを示しているとも考えられる。

また、酢酸エチルは、工場の風下で工場より 770 m 離れた C-1 地点で最高 0.010 ppm が検出され、他に 690 m の C-8 地点で 0.005 ppm, 400 m の C-3 地点で 0.003 ppm が検出され、その他の地点ではすべて検出限界未満であった(表 4)。

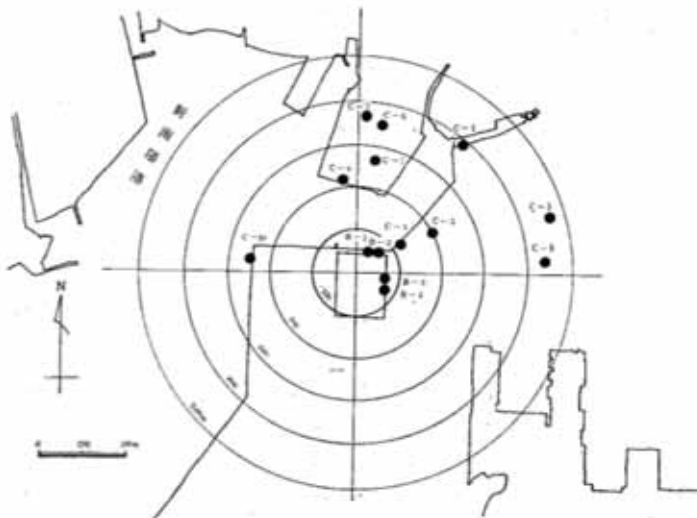


図 8 工場周辺地区における悪臭測定地点

表3 工場周辺地域における悪臭物質測定結果

区分	測定地点 番号	主排気 口から の距離 (m)	測定 時刻 月日	悪臭物質濃度 (ppm)		臭気強度	臭 気 の 質	気 象 条 件			
				アセトアル デヒド	酢 酸 エチル			天候	風 向	風 速 (m/s)	
工場敷地境界(風下)	B-1		6.6 11:49	0.087	0.037	2.4, 2.0 ^{*1 *2}	酢酸エチル臭, 酢酸臭 アセトアルデヒド臭	曇	S	2.6	
			6.6 13:56	0.058	0.028	2.5 ^{*1 *2}	アセトアルデヒド臭	晴	S	3.0	
			6.8 13:45	0.69	ND	2.5, 3.5 ^{*1 *2}	アセトアルデヒド臭	晴	SW~W	3.5	
			6.13 14:41	0.005	—	1.5	酢酸エチル臭	曇	W~WNW	3.0	
	B-2		6.8 10:53	0.062	0.004	2.0 ^{*1 *2}	アセトアルデヒド臭, 酢酸エチル臭, 酢酸臭	晴	S	3.8	
			6.13 10:38	0.038	0.004	2.5, 3.0 ^{*1 *2}	酢 酸 臭				
	B-3		6.6 10:57	0.076	0.041	1.9, 3.0 ^{*1 *2}	酢酸エチル臭 アセトアルデヒド臭	晴	W	1.5	
	B-4		6.13 14:50	0.007	0.004	1.6, 1.5 ^{*1 *2}	アセトアルデヒド臭 酢酸エチル臭	曇	W	3.4	
	環 境 (風下)	C-1	770	6.6 13:30	0.049	0.010	2.0, 2.5 ^{*1 *2}	酢酸エチル臭 アセトアルデヒド臭	晴	SW	3.0
				6.6 15:00	0.016	—	1.8	—	晴	S	3.1
		C-2	730	6.6 15:00	0.016	—	1.8	—	晴	S	3.1
		C-3	400	6.8 11:10	0.017	0.003	0.5	—	晴	SW	4.0
6.8 13:03				0.018	—	2.0	—	晴	SW	3.0	
C-4		250	6.8 13:15	—	ND	2.0	酢酸エチル臭				
C-5		730	6.8 13:28	0.028	—	1.0	—	晴	W	3.0	
C-6		430	6.13 14:00	0.020	—	2.5	アセトアルデヒド臭	曇	S	2.2	
C-7		530	6.13 13:35	0.013	ND	2.5	酢酸エチル臭	曇	S	2.2	
C-8		690	6.13 13:42	0.017	—	2.0	酢 酸 臭	曇	S	2.2	
	6.13 13:52		—	0.005	2.0						
C-9	880	6.13 14:37	0.051	—	1.8	酢酸エチル臭 アセトアルデヒド臭	曇	W	3.4		
		6.13 14:45	—	ND	1.0						
環 境 上	C-10	480	6.13 10:55	0.016	ND	0	—	晴	S	4.0	

注. 1) 試料採取法: アセトアルデヒド 5分間サンプリング, 酢酸エチル 瞬間サンプリング。

2) NDは検出限界未満(酢酸エチル<0.002ppm)。(以下同)

表4 風向別, 距離別悪臭物質濃度分布

風	測定地点	濃度 (ppm)	
		アセトアル デヒド濃度	酢酸エチル 濃度
風 下	工場敷地境界 (m)	0.087~0.005 (8)	0.041~ ND (7)
	発生源より200~400	0.018~0.017 (2)	0.003~ ND (2)
	" 400~600	0.020~0.013 (2)	ND (1)
	" 600~800	0.049~0.016 (3)	0.010~0.005 (2)
	" 800~1,000	0.028~0.016 (2)	ND (1)
風上	" 400~600	0.016 (1)	—

注. ()内は例数

4 まとめ

アセトアルデヒドを主体としたT石油化学工場の悪臭の排出実態および周辺地区への影響について調査し, つぎの事項を認めた。

(1) 当工場の悪臭はアセトアルデヒド, 酢酸エチル, 酢酸など多種類の有臭物質の複合したものであり, 多様な臭気として周辺地区に影響を及ぼしている。

(2) 周辺地区へ影響を及ぼす気体排出口としては, アセトアルデヒドについては, アルデヒドプラントの触媒再生スクラバー出口, 酢酸エチルについては触媒反応槽スクラバー出口がもっとも大きく寄与していると考えられ

表5 気象測定結果

月日(曜) 時刻	6月6日(月)					6月8日(水)					6月13日(月)				
	風向	風速 (m/s)	温度 (°C)	湿度 (%)	日射量 (cal/cm ²)	風向	風速 (m/s)	温度 (°C)	湿度 (%)	日射量 (cal/cm ²)	風向	風速 (m/s)	温度 (°C)	湿度 (%)	日射量 (cal/cm ²)
9	WSW	1.0	25.1	81.5	0.18	W	2.8	23.9	84.2	0.70	W	2.2	24.8	71.7	0.77
10	W	2.2	24.8	84.1	0.35	WSW	3.5	25.1	80.2	0.99	SW	1.8	26.4	58.8	0.96
11	WNW	2.4	25.8	78.4	0.93	W	3.5	25.4	79.2	1.09	SSW	4.0	28.3	46.6	1.03
12	S	2.5	26.4	73.5	1.00	WSW	3.5	26.0	75.6	1.15	W	3.3	25.3	79.1	1.19
13	SW	2.5	—	—	—	W	3.3	27.0	70.6	1.09	SW	2.5	26.4	60.8	0.74
14	S	3.0	27.9	67.5	1.01	SW	3.5	27.2	70.4	0.99	SSW	2.2	26.0	67.2	0.52
15	SSE	3.1	27.8	67.1	0.64	SW	2.5	27.3	69.0	0.82	SW	3.4	26.3	64.3	0.65
16	S	3.6	28.2	68.0	0.64	WSW	2.4	27.9	67.6	0.62	SSW	—	—	—	—

注. 風向, 風速はT石油化学, 温度, 湿度, 日射量は新南陽公民館における測定値。

る。

(3) 主な気体排出口に設置されているスクラバーは、アセトアルデヒドについてはかなりの除去効果(100~91%)をあげているが、酢酸エチルなどについては、今後検討を要するものと考えられる。

(4) 工場敷地境界における大気中のアセトアルデヒド濃度は工場風下の1地点で1回だけ0.69ppmと高濃度を示したが、他は各測定点とも比較的低濃度(0.087~0.007ppm)であった。

(5) 工場周辺地区における環境大気中のアセトアルデヒド濃度は0.051~0.013ppm, 酢酸エチルは0.010ppm~NDと比較的低濃度であった。しかしながら、発生源から600~1,000mの風下地点において悪臭物質濃度が比較的高いことは注意を要する。

なお、本調査後、行政指導により、当工場は本調査結果に基づき「悪臭防止対策に関する改善計画書」を提出し、種々の悪臭防止対策を講じている。

5 合成ゴム工場におけるスチレンの排出状況調査

田辺 泰, 貞兼康伸, 早田寿文
古谷長蔵, 未田昭雄, 北川良雄
環境部大気保全課, 徳山保健所
徳山市市民生活部

1 はじめに

スチレンは合成ゴム, 合成樹脂等の原料や樹脂加工における溶剤など, その用途はかなり広範囲にわたっているが, これらのスチレンを使用する工場, 事業場は, 悪臭苦情の対象となることが少なくない。

そこで, 当センターではスチレンによる悪臭の問題をとりあげ, すでに合成樹脂工場を対象に調査し, その結果はすでに報告¹⁾したところである。

その後, 昭和51年9月, 悪臭防止法の改正によりスチレンが規制物質として追加指定されたことにともない, スチレンによる環境汚染の実態をさらに詳しくするために, 山口県下でスチレンの使用量をもっとも多いN合成ゴム工場におけるスチレンの排出状況ならびに工場敷地境界, 周辺環境の大気中スチレンについて調査を行なったので, 本報ではその結果について検討した。

2 調査方法

昭和52年5月24日および6月20～27日のうちの4日計5日間にわたって, 工場内の最終気体排出口, ダクト, 工程周辺, 工場内環境, 工場敷地境界および周辺環境で試料を採取し, ガスクロマトグラフ(GC)法によってスチレン濃度を測定するとともに, 官能試験(6段階臭気強度表示法)を実施した。なお, 試料採取法は, 気体排出

口, ダクトの高濃度試料については真空びん法により, 工程周辺, 工場内環境, 工場敷地境界および周辺環境の低濃度試料については主に常温吸着法によった。

3 調査結果

3.1 調査対象工場および周辺地区の概要

N合成ゴム工場は, 図1に示すように周南石油化学コンビナートの一環として, 徳山市の南部を東西に走る海岸線の中央部に位置し, 工場の北側は住宅と隣接し, 東側は山陽本線, 新幹線を隔てて市の繁華街になっている。



図1 N合成ゴム工場の立地条件

また、南側は海岸に面し、西側は下水道終末処理場や化学工場と隣接している。

当工場は、敷地面積約21万m²でブタジエン抽出、スチレン・ブタジエンゴム (SBR) 製造、ブタジエンゴム (BR) 製造およびハイスチレンゴム (HSR) 製造の4施設を有し、それらの年間生産能力はブタジエン30万トン、SBR 18万トン、BR 3.5万トン、HSR 1.56万トンである。

3.2 工場内調査結果

本調査はスチレンを原料として使用しているSBR、HSR両製造施設を中心に実施した。

調査当日のこれらの施設の稼働状況は表1に示すとおりである。

3.2.1 SBR製造施設

SBR製造施設の製造工程および排ガス経路を図2に、工程周辺の測定箇所を図3に、また調査結果を表2に示す。

この製造施設は、重合、回収、凝固・乾燥の3工程よりなっており、まず重合工程で原料のスチレンとブタジエンを乳化重合させてラテックスをつくり、回収工程で未反応の原料を回収している。

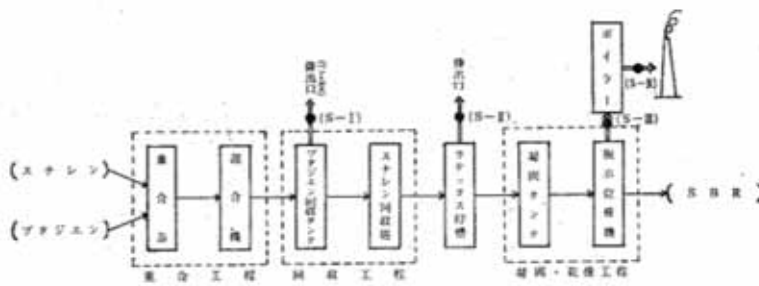
重合工程で得られたラテックスは、いったん貯留槽にためた後、凝固・乾燥工程を経てSBRを製品として取り出している。これらの工程のうち、スチレンを含む気体を大気中に排出する施設は回収工程の回収ブタジエンタンク、ラテックス貯槽および凝固・乾燥工程の乾燥機である。

乾燥機は、当工場の中で排ガス量をもっとも多く、以

表1 調査日におけるSBR、HSR製造施設稼働状況

測定日	S B R				H S R			
	ラテックス		ゴ ム		ラテックス		ゴ ム	
	生産量 (t/日)	稼働率 (%)	生産量 (t/日)	稼働率 (%)	生産量 (t/日)	稼働率 (%)	生産量 (t/日)	稼働率 (%)
5月 24日	276	51	442	81	—	—	—	—
6月 20日	269	50	295	54	52	108	60	125
22日	269	50	281	52	52	108	54	112
24日	135	25	324	61	52	108	54	112
27日	177	33	322	70	48	108	48	100

注. 稼働率は公称能力を100%としたときの比率。



● 緑は測定箇所を示す。(以下同じ)

図2 SBR製造工程および排ガス経路

前はこの排ガスを未処理のまま排出していたので、当工場の悪臭の主発生源となっていたが、現在では当工程の排ガスをプロワーで吸引し、悪臭物質を焼却処理するために、ボイラーの燃焼空気として使用している。本調査時に、このボイラーの入口(S-V)と出口(S-VI)で同時サンプリングを行ない、スチレン濃度を測定したところ、入口では38~16ppm、出口では4.1~1.4ppmで、燃焼による除



図3 製造施設周辺および工場内環境測定箇所

表2 SBR製造施設および工程周辺測定結果

測定箇所 名称	測定箇所 番号	測定 月日	時刻	スチレン 濃度	臭気 強度	排ガス量 (m ³ /h)		
				(ppm)				
気体 排出口・ ダクト	ブタジエン回収ベントガス	S-I	5.24	13:56	3.6	4.0	2.5	
			6.20	10:55	2.1	4.0	2.5	
	ラテックス貯槽排気口	S-II	5.24	14:04	0.84	2.0	—	
			6.20	11:37	130	—	—	
	乾燥機排ガスボイラー入口	S-III	6.20	13:24	29	—	—	
			6.22	10:57	16	—	—	
	#	ボイラー出口	S-IV	6.20	13:43	1.4	—	30,000
				6.22	11:10	1.5	—	60,000
				6.24	11:26	4.1	—	90,000
	工 程 周 辺	重合缶付近(2階)	S-1	6.20	11:12	0.003*	0	—
重合缶回収タンク中間付近		S-2	6.20	11:23	0.006*	0	—	
ラテックス貯槽上部		S-3	6.20	11:37	0.42*	2.8	—	
凝固タンク付近		S-4	6.20	11:47	1.7	—	—	
			6.20	11:47	0.93*	3.8	—	
乾燥機出口付近		S-5	6.20	11:54	ND	—	—	
			6.20	11:54	0.019*	2.3	—	

注. 1) NDは検出限界(0.002 ppm)未満を示す。(以下同じ)
2) *印を付したものは常温吸着法によるサンプリング値。(表3共通)

去効率は90%前後であった。当工場に対する悪臭苦情は、この焼却処理を始めた昭和45年頃を境に著しく減少したが、住宅が工場に隣接している東側および北側の地区では現在もお悪臭苦情の訴えがある。

ブタジエン回収タンクのベントガス(S-I)は、強い臭気があったが、臭の質から推定して、これは主としてブタジエンによるものと考えられ、実測の結果でもスチレン濃度は、3.6~2.1 ppmとベントガスとしては低い濃度を示した。

ラテックス貯槽は、中に送り込まれるラテックス量によって上層の空気が調節できるように、各槽の上部に直径15 cm程度の通気口が設けられている。この通気口内部(S-II)の空気についてスチレン濃度を測定したところラテックス量が比

較的少ないときには0.84 ppm、ラテックスが重合工程から送りこまれた直後で、その量が多いときには130 ppmと大幅な差異がみられた。このように高濃度のときもあるが、自然放出をさせているので、大気と接触している部分は通気口のみで、その口径も小さく、貯槽内温度も常温に近いことなどから、発生する臭気は少なく、この臭気が一般環境に及ぼす影響は、きわめて少ないものと考えられる。なお、ラテックス貯槽上約1 mのところ(S-3)で、スチレン濃度を測定したところ、0.42 ppmであった。

つぎに、工程周辺の測定結果についてみると、凝固タンク付近(S-4)で臭気が強く(臭気強度3.8)、スチレン濃度も1.7~0.93 ppmと比較的高い値を示したが、重合・回収工程

辺 (S-1, S-2) や乾燥機出口付近 (S-5) では、0.019 ppm~ND と低い値であった。このことは、凝固タンクが大気に直接開放されているばかりでなく、その周辺施設からのもれガスが多いのに対し、重合工程はほとんど密閉式であること、また、乾燥機からの排ガスをブロワーで吸引しているため、乾燥機からの臭気のもれがほとんどないことなどによるものと考えられる。

3.2.2 HSR製造施設

HSR製造施設の製造工程および排ガス経路を図4に、工程周辺の測定箇所を前掲図3に、また、調査結果を表3に示す。

この施設では、スチレンとブタジエンをほとんど完全

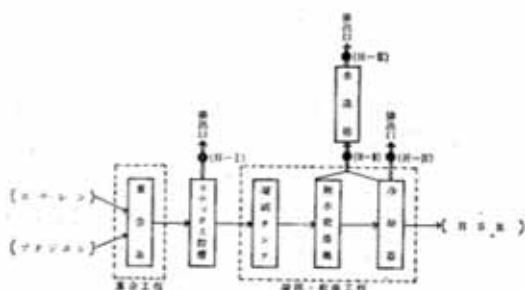


図4 HSR製造工程および排ガス経路

表3 HSR製造施設および工程周辺測定結果

測定箇所 名称	番号	測定時刻		スチレン濃度 (ppm)	臭気強度	排ガス量 (m³/h)	
		月日	時刻				
気体排出口・ダクト	ラテックス貯槽排出口	H-1	6.22	11:34	25	—	150
			6.24	11:30	36	—	150
	乾燥工程排ガス水洗処理前	H-II	6.22	11:23	12	—	—
			6.22	11:23	12	—	250
	" 水洗処理後	H-III	6.24	11:30	8.5	—	250
			6.22	13:42	0.65	—	250
冷却器排出口	H-IV	6.24	11:40	1.2	—	250	
工程周辺	重合缶付近 (2階)	H-1	6.22	14:00	0.007*	1.0	—
	凝固タンク付近	H-2	6.22	13:25	3.7	3.5	—
			6.22	13:25	4.8*	3.5	—
	乾燥機付近	H-3	6.22	11:32	1.3*	3.5	—
製品倉庫内環境	H-4	6.22	13:48	ND*	0.5	—	

に反応させるので、SBR製造施設とは異なり回収工程がなく、重合、凝固・乾燥の2工程からなっている。この施設から排出される主な気体は乾燥工程排ガス、ラテックス貯槽ヘッドガス、冷却用空気である。

乾燥工程では、脱水乾燥機から出た製品を運ぶベルトコンベアが開放型であるため、未反応のスチレンが室内に自然放出されるので、作業環境保全の目的で、ベルトコンベア周辺の室内空気をブロワーで吸引し水洗した後、大気中に放出している。この水洗処理施設の前夜 (H-I, H-II) で、排ガス中のスチレン濃度を同時に測定したところ、いずれも12 ppmで、水洗による除去効果はまったく認められず、排出濃度も高かった。

ラテックス貯槽排出口 (H-I) は、貯槽のヘッドガスを強制排気するためのもので、この排ガス中のスチレン濃度は36~25 ppmと高かったが、冷却器出口 (H-IV) では1.2~0.65 ppmと、比較的低い値を示した。このように、HSR製造施設では高濃度のスチレンが排出されている排出口もあるので、排ガス量は非常に少ないものの、風向によっては、当工場に近接する住宅地区に悪臭被害を及ぼすこともあり得るものと考えられる。

3.2.3 工場内環境

工場内環境の測定箇所を図3に、測定結果を表4に示

す。工場内環境についてみると、HSR製造施設風下約80mの南門付近 (A-5, A-6) で0.048, 0.039 ppmと、やや高値を示したほかは、スチレンタンク付近 (A-1) で0.017 ppm, SBR凝固工程建屋付近 (A-4) で0.012 ppmと全般的に低濃度であった。

なお、当工場の排水処理施設は、SBR, HSR両製造施設の凝固工程からの排水を処理しているため、排水中にスチレンが多く含まれていると考えられるので、排水処理槽上約10cmのところ (A-7, A-8) で測定したところ、臭気強度3.8~3.0, スチレン濃度

表4 工場内環境測定結果

測定箇所 名称	番号	測定時刻 月日	スチレン濃度	臭気強度
			(ppm)	
スチレンタンク付近	A-1	6.20 13:55	0.017	2.3
製品倉庫付近	A-2	6.20 14:16	0.007	1.8
グラウンドバックネット横	A-3	6.20 14:30	ND	0
SBR凝固工程建屋付近	A-4	6.24 13:51	0.012	1.5
南門入口	A-5	6.22 14:31	0.039	2.0
南門付近	A-6	6.24 14:38	0.048*	3.0
排水処理施設 中和槽	A-7	6.22 14:18	2.4	3.8
※ 加圧浮上槽	A-8	6.24 14:31	2.0	3.0
※ 活性汚泥処理槽	A-9	6.24 14:15	0.084	2.5

注. *印を付したものは真空びん法による瞬間サンプリング値。



図5 工場敷地境界および周辺環境測定地点

表5 工場敷地境界測定結果

測定地点 工場からの方位	番号	測定時刻 月日	風向別分類		スチレン濃度 (ppm)	臭気強度	風向
			SBR製 施設	HSR製 施設			
東側	B-1	6.20 11:24	風下	その他	0.004	0.5	SSW~SW
		6.20 11:42	風下	その他	0.068*	2.0	SSW
	B-2	6.20 14:37	風下	その他	0.008	1.2	SW
		6.20 14:46	風下	その他	0.018*	2.2	SW
北側	B-3	6.24 10:44	その他	その他	0.006	0	C
		6.22 14:16	風下	その他	0.008	0.8	ESE
		6.22 14:30	風下	その他	0.014*	2.0	ESE
		6.24 14:43	その他	その他	ND	0.5	C
西側	B-4	6.24 15:17	その他	その他	0.002	0.5	C
		6.22 14:45	風下	風下	0.009	2.0	ESE
	B-5	6.22 14:55	風下	風下	0.019*	2.5	ESE
		6.24 11:28	風下	風下	0.010	1.0	E~SE
B-6	6.24 11:37	その他	風下	0.21*	2.5	SE	
	6.22 10:47	その他	風下	0.012	1.0	SE~S	
B-6	6.22 11:52	その他	風下	0.014*	2.0	SE	
	6.22 11:47	その他	風下	0.007	1.2	SE	
		6.22 11:35	その他	風下	0.046*	3.0	SE

注. 1) *印を付したものは真空びん法による瞬間サンプリング値。
2) ※印はSBR製造施設, ※※印はHSR製造施設をそれぞれ発生源とした場合の風向別分類。(以下同じ)

2.4~2.0 ppmと、かなり高濃度を示した。

3.3 敷地境界および周辺環境

工場敷地境界およびその周辺環境における測定箇所を図5に、また測定結果を表5および表6に示す。

敷地境界および周辺環境の測定箇所を、当工場と鉄道を隔てて住宅の密集している工場の東側地区(B-1, B-2, C-1, C-2, C-3)、直接住宅と接している北側地区(B-3)および下水道終末処理場と接している西側地区(B-4, B-5, B-6, C-4)の3ブロックに分けて調査を行った。

まず、敷地境界の測定結果をみると、東側(B-1, B-2)と北側(B-3)地区が、それぞれ工場の風下になったときには、スチレン濃度は、0.008~0.004 ppmで、規制基準の0.8 ppmよりはるかに低い値であった。このことは、今回の調査時には、SBR製造施設の影響を受ける風向であり、この施設のスチレンの主な排出源である乾燥機からの排ガスが焼却処理されていることが大きな理由であると考えられる。

一方、HSR製造施設に近い工場西側の南門付近(B-4, B-5, B-6)で、工場の風下になったとき、他の測定箇所と比べてやや高い値を示し、また、真空びん法を用いた瞬間サンプリング値ではあるが、0.21 ppmと

比較的高い値を示した。このことは、工場内環境調査結果において既述したように、南門およびその付近では、近くにあるHSR製造施設の影響を受けたためと考えられる。

つぎに、周辺環境については、工場東側地区でSBR乾燥機排ガス排出口より300~350m離れたC-1, C-2地点では、風下になったときでも、スチレン濃度は0.005 ppm~NDと、敷地境界における測定値に比べさらに低い値であった。

また、工場西側地区で、HSR製造施設から500m離れたC-4地点では、風下でもス

表6 工場周辺環境測定結果

工場からの方位	測定箇所 主要スチレングス 排出口からの距離	番号	測定時刻		風向別分類		スチレン濃度 (ppm)	臭気強度	風向
			月日	時刻	SBR施設	HSR施設			
東側	SBR乾燥機排ガス 排出口より 300m	C-1	6.27	10:36	風下	その他	0.005	1.0	S
	" 350m	C-2	6.27	10:46	風下	その他	ND	0.3	S
	" 200m	C-3	6.27	10:25	その他	その他	ND	0.5	S
西側	HSR製造施設より 500m	C-4	6.22	13:16	その他	風下	ND	0	SE
			6.24	13:24	その他	その他	ND	0	NE

チレン濃度は検出限界未満であった。

なお、各測定箇所が風下をはずれた場合の測定では、敷地境界のB-2、B-3でスチレン濃度が0.006、0.002 ppmと、わずかに検出されたほかは、すべて検出限界未満であった。

4 まとめ

今回調査を行なったN合成ゴム工場は、その生産規模、スチレン使用量等からみて、環境への影響がかなりあるものと予想されたが、調査時における工場敷地境界の大気中スチレン濃度は規制基準値よりもはるかに低く、また、周辺環境でもいずれも低値であった。このことは、当工場においてスチレン排出量のもっとも多いSBR製

造施設の乾燥機からの排ガスが焼却処理されていること、また、他の排出口の排ガスは高濃度のものもあるが排ガス量が少なく、そのため、スチレンの総排出量が少ないことなどの理由によるものと考えられる。しかしながら、南門付近の敷地境界での調査結果にみられるように、排ガス量が少ない場合でも、スチレン濃度が高ければ周辺環境への影響を無視することはできないと考えられ、とくにHSR製造施設の排ガス対策が望まれる。

文 献

- 1) 田辺 泰, 貞兼康伸, 早田寿文, 古谷長蔵, 末田昭雄: 山口県公害センター年報, 3, 43~47 (1977)

6 都市ごみ焼却場における塩化水素排出状況調査

西田義秀, 中村圭佑, 伊藤正敏
寿恵村隆太郎, 北川良雄

1 はじめに

プラスチックはすぐれた物理化学的特性を持っているため、近年この普及がめざましく、とくに塩化ビニールは容器、包装等多方面に使用され、かつ、低廉であることとあいまって使用後廃棄されることが多い。したがって、この都市収集ごみ中に含まれるプラスチック廃棄物の混入率が逐年高まり、いろいろな問題を生じているが、とくにその中でも塩化ビニールの占める割合が多く、この燃焼によって、ごみ焼却場から排出される塩化水素について社会的関心が高まっている。

そこで、当所では、都市ごみ焼却場における塩化水素排出の現状を把握するため、塩化水素を中心とした調査を実施したので、本報ではその結果について検討した。

2 山口県におけるごみ排出量の推移と質的变化

昭和40年度以降の山口県における人口1人1日当りの都市ごみ排出量(表1)を全国と対比して検討すると、

山口県は全国とおおむね類似の推移を示し、47年度までは逐年増加し、48、49年度はわずかに減少し、49年度以降は横ばい状態となっている。これは経済の発展にともなう生活様式の変化によって、排出ごみ量が増加したことを示し、48年度以降減少または横ばい状態となっているのは、石油ショックの影響や都市ごみに対する社会の関心が深まってきた結果であると考えられる。また、この都市ごみ中に含まれるプラスチック廃棄物の混入率も、東京都の例では表2に示すように、40年度から45年度にかけて増加の一途をたどり、46年度はわずかに減少してはいるが、ごみ総量に対して8%にも及んでいる。このような状態は現在も継続しているものと考えられており、かつ、このプラスチック廃棄物中には塩化ビニールが大量に含まれていることがプラスチック生産量²⁾等からも類推され、その割合は25%³⁾⁴⁾程度と考えられている。現在のプラスチック類の流通状況等から考えて山口県においてもこの傾向は東京都と大差ないものと考えられる。

この塩化ビニール類は燃焼によって塩化水素を発生す

表1 山口県におけるごみ排出量の年次推移

区分		年度												
		昭和40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	
ごみ排出量 (g/人/日)	山口県*1	400	510	623	716	863	888	916	937	856	752	774	714	
	全国*2	695	712	755	815	870	909	841	908	891	765	781	776	

注. *1) 昭和40~45年度は山口県衛生部編「山口県の公害 昭和47年版」、46~51年度は山口県環境整備課「一般廃棄物実態調査」から引用。

*2) 昭和40~44年度は厚生省編「公害白書 昭和46年版」、45~51年度は環境庁編「環境白書 昭和47~53年版」から引用。

表2 プラスチック混入率の年次推移¹⁾

(東京都)

年 度		昭和						
		40	41	42	43	44	45	46
プラスチック混入率 (%)		3.8	5.4	4.6	7.3	9.7	10.3	8.0

るので、ごみ焼却場の排ガス中には塩化水素が含まれ、他の燃焼排ガスとともに煙突から大気中に放出されるため、大気汚染の要因の一つとなることが考えられる。

3 調査対象ごみ焼却場の概要

調査の対象としたMごみ焼却場は昭和47年7月に竣工した県内ごみ焼却場の中では比較的新しい施設をもつ焼却場で、能力60t/24hの連続燃焼式焼却炉2基を有し、人口10万の商業都市および農村的性格を持つ隣接3町の都市ごみの焼却を行なっている。当焼却場は図1に示すとおり市街地の南東約2.5kmの山間にあり、三方を山に囲まれ、南西方向のみ開けた谷間に位置し、この方向にごみ搬入用の道路が付設されている。当焼却場の昭和51~52年度の運転実績の概略を表3に示す。なお、焼却場を中心として半径600m以内の地域には住宅は存在しない。

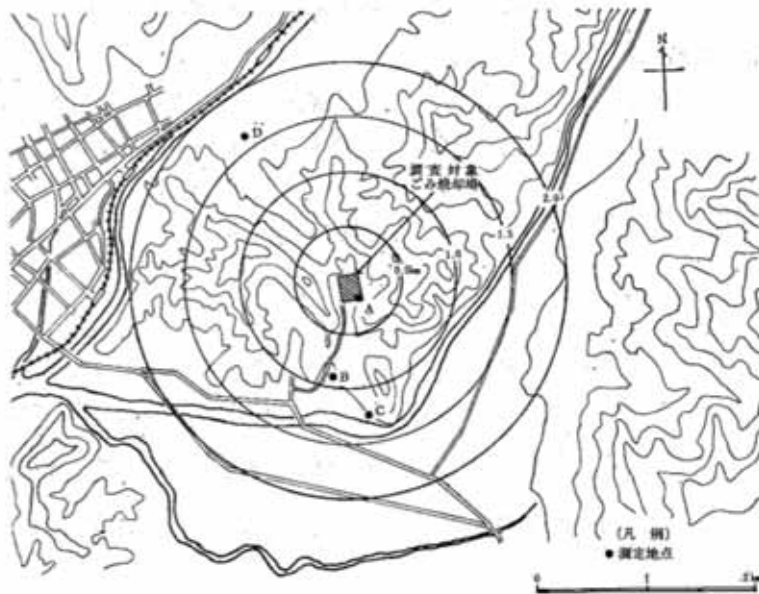


図1 Mごみ焼却場付近の地形および環境測定位置図

4 調査方法

発生源と環境について昭和53年1月に調査を実施した。それぞれの調査項目、分析方法等は表4に、測定箇所は図1、図2に示すとおりである。なお、この他に焼却場で使用している水、使用後の水および灰についても試料(表5参照)を採取し、PHおよび化学成分(カリウム(K⁺)、ナトリウム(Na⁺)、カルシウム(Ca²⁺)、塩素(Cl⁻)および硫酸(SO₄²⁻)の各イオン)について測定した。

表3 調査対象ごみ焼却場の運転実績

年度	ごみ焼却量			残灰量		稼働時間 (h/月)
	1ヶ月当 (t/月)	1日当 (t/日)	1時間当 (t/h)	1ヶ月当 (t/月)	比率* (%)	
昭和51	1,251	61.0	4.56	271.7	22	549
52	1,367	63.3	4.56	214.1	16	598

注. 1) M焼却場調

2) *比率は焼却ごみ量に対する残灰比率(%)

5 調査結果および考察

表4 調査および試験の方法等

測定箇所	調査期日	測定項目	採取方法	分析方法
発生源 (煙道等)	1月11日, 20日 25日, 30日	排ガス中の塩化水素 排ガス中の水分, 残留酸素濃度, 排ガス 温度, 流速および流量	JIS K 0095 JIS Z 8808	JIS K 0107 —
発生源 (灰出污水 ピット等)	1月20日	冷却水, 残灰等の塩素イオン " 硫酸イオン " カリウム, ナトリウム およびカルシウムイオン	—	チオシアン酸第二水銀法 比濁分析法 炎光光度法
環境	1月30日	環境大気中の塩化水素	インピンジャー法	チオシアン酸第二水銀法

表5 水および灰の採取試料

試料の種類	試料名	試料の概要
水	冷却清水	ごみ焼却場敷地内にある井戸からくみ上げたもので焼却場の使用水としており、水噴射にも補充用水として使用している水
	循環冷却水	燃料排ガス冷却用として用いられ、灰、粉じん等の固形物は沈殿分離後、上澄液を循環再利用している水
	冷却後の汚水	排ガス冷却後の水および残灰、マルチサイクロンダスト、電気集塵機ダストが混入した汚水
	ごみ汚水	収集ごみに付着して搬入される水分で塵芥漆の底にたまった汚水
灰	残灰	焼却場から搬出される状態のもので水分を多量に含んでいる灰
	マルチサイクロン(MC)ダスト	マルチサイクロンで捕集されたダスト(乾燥物)
	電気集塵機(E.P)ダスト	電気集塵機で捕集されたダスト(乾燥物)

5.1 発生源

ごみ焼却工程と塩化水素の試料採取箇所を図2に示した。

ごみ焼却炉の燃焼排ガスは1, 2号炉ともに、炉出口を出て、燃焼空気予熱機と排ガス温度を下げるための水噴射装置にわかれて、それぞれの装置を通過した後、再び一緒になり、マルチサイクロン(MC)に入る。マルチサイクロンで除塵された1, 2号炉の排ガスは集合して電気集塵機(E.P)に入り、さらに除塵され、温水交換機、誘引通風機を経て、高さ59mの煙突から大気中に排出されている。なお、調査を実施した4日間の焼却場の稼働状況を表6に示す。

塩化水素の測定箇所は燃焼排ガスが1, 2号炉のそれぞれ空気予熱機に入る前の未処理の排ガスを採取できる箇所①(1号炉)、②(2号炉)と予熱機または水噴射装置を経てマルチサイクロンを通過後、1, 2号炉

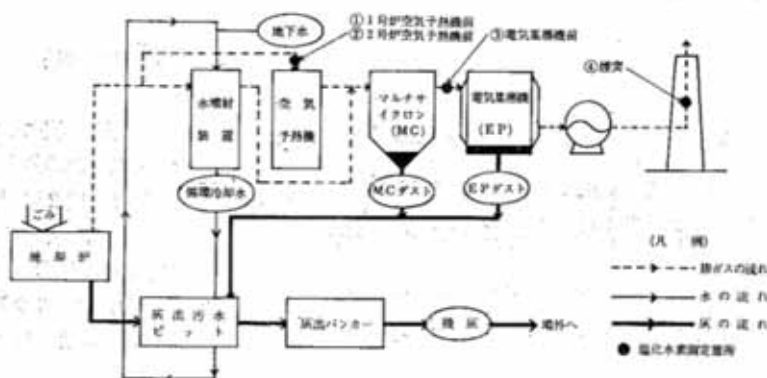


図2 ごみ焼却工程および塩化水素測定箇所

表6 測定日の施設稼働状況

測定日	1月11日	1月20日	1月25日	1月30日	
稼働時間(h)	14.0	13.6	15.8	15.7	
稼働時刻	8:45~22:45	8:50~22:25	8:55~24:40	8:50~24:30	
ごみ焼却量(t/日)	1号炉	24.7	28.6	36.8	34.8
	2号炉	25.7	28.1	36.8	35.2
	合計	50.4	56.7	73.6	70.0
稼働率(%)	71	85	93	89	
重油使用量(助燃用)(l/日)	450	380	530	720	

の排ガスが合流して電気集塵機に入る前の箇所③、および処理後の最終排出口煙突④の計4箇所である。また、箇所④では水分、残存酸素濃度、排ガス温度および排ガス流量も測定した。これらの測定結果を一括して表7に示す。

5.1.1 排ガス中の塩化水素

(1) 1月11日

空気予熱機前(①、②)における未処理の排ガス中の塩化水素濃度は時間的に変動が比較的大きく、1号炉では8.6~35 ppm、2号炉では19~28 ppmの範囲にあり、平均値ではそれぞれ24 ppm、23 ppmであった。時間による濃度の変動は投入ごみ中に含まれる塩化ビニールの含有量の差異にもとづくものと考えられる。しかし、空気予熱機前とはほぼ同時時間帯の電気集塵機前(③)における塩化水素濃度の平均値は68 ppmであり、空気予熱機前における濃度より高い。これは後述するように排ガス温度を下げるために行なう水噴射に使用される循環冷却水中の塩素イオンが21,900 ppmと比較的高濃度であることが一因と考えられる。最終排出口(④)における塩化水素濃度の平均値は28 ppmで、電気集塵機前における測定値と比べて約60%減少していた。この原因として、電気集塵機、温水交換機、誘引通風機等を通過する時、外部から流入する空気によって塩化水素が希釈されること、また、塩化水素がばいじん等に吸着されることなどが考えられる。

(2) 1月20日

1号炉および2号炉の空気予熱機前(①)における塩化水素濃度の平均値はそれぞれ30 ppm、16 ppmであった。ほぼ同一時間帯における両箇所の測定値の差異は、2号炉に投入されたごみ中に含まれる塩化ビニールの含有量の差異に支配されるためと考えられる。電気集塵機前(③)における測定平均値は35 ppmで、1号炉、2号炉の空気予熱機前における測定平均値より高く、1月11日の測定結果と同じ傾向を示しているが、11日の電気集塵機前における値よりも低くなっていた。また、最終排出口(④)における測定平均値は34 ppmで、電気集塵機前における値よりもわずかに低い値となっていた。

(3) 1月25日および1月30日

1月25日、同30日の最終排出口煙突(④)における排ガス中塩化水素濃度の測定平均値はそれぞれ25 ppm、15 ppmで、1月11日および同20日の測定値に比べてや

や低い値であった。

要するに、最終排出口における排ガス中の塩化水素濃度は調査期間を通じて15~34 ppm(24~55 mg/m³)と低濃度であった。

5.1.2 排ガス中の水分、残存酸素濃度、温度および排ガス流量

排ガス中の水分、残存酸素濃度、温度および排ガス流量について、煙突(④)において測定した結果は表7に示すとおりで、それぞれ17.4~31.7%、12.7~15.5%、125~236℃、20,400~27,800 m³/h(湿りガス)の範囲にあった。水分、残存酸素濃度および温度の三者間にはつぎのような関係があった。すなわち、水分と残存酸素濃度との間には正の相関関係が、水分と温度との間、および残存酸素濃度と温度との間には、それぞれ負の相関関係が認められた。これらの関係は、ごみ付着水分の多少に起因するものと考えられる。ちなみに、ごみ付着水分が多い場合には排ガス中の水分も増加し、ガス温度は低下し、燃焼状態は悪くなり、残存酸素濃度も高くなる。これに対し、ごみ付着水分が少ない場合には、上述と逆の現象が生じるものと考えられる。

5.1.3 使用水の成分

ごみ焼却場における塩素の収支を検討するために、工程で使用される水および使用後の污水について分析した結果を表8に示す。

冷却清水は各成分イオンともにその濃度は低いが、循環冷却水中の濃度はカリウム6,800 ppm、ナトリウム7,400 ppm、カルシウム5,800 ppm、塩素21,900 ppmで、冷却後の污水もカリウム6,300 ppm、ナトリウム6,300 ppm、カルシウム4,800 ppm、塩素18,300 ppmであり、両者とも各成分イオンを多量に含有していた。硫酸イオンは少なく、それぞれ598 ppm、1,570 ppmで冷却後の污水がやや高い濃度を示していた。なお、pHは循環冷却水5.7、冷却後の污水12.4であった。これらの結果から排ガス中の塩化水素、硫酸化合物、残灰中のカリウム、ナトリウム、カルシウムが冷却水中に溶けこんでいることがわかる。すなわち、水噴射装置で使用される冷却水は排ガス中の塩化水素、硫酸化合物を吸収するとともに灰中のカリウム、ナトリウム、カルシウムも水に溶出し、これらは相互に反応してアルカリ性金属の塩化物や硫酸塩を生成するものと考えられる。このような塩化物、硫酸塩を含む冷却水は固形物を沈殿分離後、

表7 排ガス中の塩化水素濃度等測定結果

測定期日	測定箇所	塩 化 水 素 (ppm) *						平均	水分 (%)	残存酸素 (%)	ガス温度 (°C)	平均流速 (m/s)	排ガス流量 (m³ N/h)	気温 (°C)
		I	II	III	IV	V	VI							
1月11日 (水)	① 1号炉 空気予熱機前	13:56~14:11 35	14:20~14:34 25	14:43~14:58 17	15:03~15:18 8.6	15:23~15:37 29	15:43~15:58 32	24	—	680	—	—	—	
	② 2号炉 空気予熱機前	14:05~14:20 20	—	14:34~14:49 25	15:07~15:22 28	—	15:37~15:52 19	23	—	650	—	—	5~12	
	③ 電気集塵機前	13:50~14:05 55	14:15~14:37 74	14:45~15:04 76	—	15:12~15:32 56	15:40~15:55 80	68	—	230	—	—	—	
	④ 煙 突	13:53~14:11 34	14:14~14:35 27	14:39~14:58 23	—	—	—	28	31.7	15.5	125	—	—	—
	① 1号炉 空気予熱機前	13:20~13:38 15	13:45~14:04 21	14:14~14:40 27	15:00~15:27 53	—	15:34~16:06 34	30	—	—	520~680	—	—	—
	② 2号炉 空気予熱機前	—	14:01~14:15 27	14:25~14:40 12	15:09~15:20 22	15:35~15:45 10	15:45~15:59 9.8	16	—	—	560~700	—	—	4~7
1月20日 (金)	③ 電気集塵機前	—	14:00~14:19 66	14:23~14:41 26	15:10~15:19 29	15:35~15:47 24	35	—	—	235	—	—	—	
	④ 煙 突	—	13:58~14:16 23	14:24~14:44 40	15:08~15:13 34	15:13~15:33 39	34	29.7	13.2	168	4.0	25,200	17,700	
1月25日 (水)	④ 煙 突	13:43~13:54 48	14:00~14:21 21	14:26~14:45 17	15:10~15:14 21	15:14~15:34 18	25	20.0	13.5	217	3.6	20,400	16,300	
1月30日 (月)	④ 煙 突	13:12~13:27 19	13:30~13:45 14	13:50~14:05 13	14:09~14:26 12	—	15	17.4	12.7	236	5.1	27,800	23,000	

注. 1) *塩化水素の各層の上段は測定時刻, 下段は塩化水素濃度(ppm)を示す。
2) I, II, III, IV, V, VIは測定回数を示す。

再度、排ガス冷却用水として循環使用されているため、冷却水中にはこれらの物質が徐々に濃縮されて濃くなっているものと考えられる。

5.1.4 残灰、ダストに含まれる水溶性成分

残灰、マルチサイクロンダストおよび電気集塵機ダストの水溶性物質について、カリウム、ナトリウム、カルシウム、塩素および硫酸の各イオンについての分析結果を表8に示す。これらの5成分のいずれについても、残灰、マルチサイクロンダスト、電気集塵機ダストの順に濃度が高くなっている。とくに電気集塵機ダストにおいてはカリウム、ナトリウム、塩素の3成分はそれぞれ約16、13、35%と非常に高い含有率を示した。このように、焼却場のマルチサイクロンや電気集塵機で捕集された微細粒子ダストには、カリウム、ナトリウム、塩素が多量に含まれていることは他の報告¹⁰⁾にもみられる。

なお、後述の焼却場における塩素の収支を検討するため、残灰中の水溶性物質抽出後の残渣をアルカリ溶融して、塩素について分析した結果、残渣からは検出されなかった。

これらのダスト中のカリウム、ナトリウム、カルシウム、塩素がどのような形態で存在するかは化学分析の結果のみでは不明であり、これらについての他の報告も見当らない。そこでX線回折装置を用いて乾燥した残灰、マルチサイクロンダストおよび電気集塵機ダストについて、下記の測定条件で走査し、同定を試みた。その結果を図3に示す。

(X線回折条件)

Target	Cu
Filter	Ni
Voltage	30 kV
Current	15mA
Time Const.	1 sec
Detector	SPC

残灰については方解石 (CaCO₃) と珪石 (α-SiO₂) の鮮明なピークおよび塩化カリウム (KCl)、塩化ナ

表8 使用水の成分

試料の種類	pH	化学成分 (ppm)				
		K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
冷却清水	6.5	2	11	2	15.7	ND*
循環冷却水	5.7	6,800	7,400	5,800	21,900	598
冷却後の汚水	12.4	6,300	6,300	4,800	18,300	1,570
ごみ汚水	6.1	2,800	3,200	4,900	964	—

注. *NDは検出限界 (2.6ppm) 未満を示す。

表9 残灰、ダストの水溶性物質の成分

試料の種類	化学成分 (%)				
	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
残灰 (含水物基準)*	0.39	0.38	0.18	0.93	0.063
マルチサイクロンダスト (乾燥物基準)	2.97	2.97	3.46	9.22	2.97
電気集塵機ダスト (乾燥物基準)	16.31	12.61	4.70	34.87	6.06

注. *含水率 45.8 %

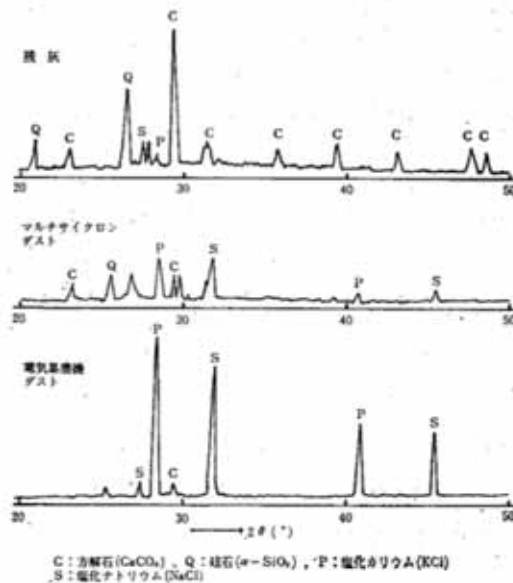


図3 ごみ焼却炉ダストのX線回折図

トリウム (NaCl) の弱いピークが認められた。この方解石は動物性厨芥、貝殻等に起因するカルシウム分が燃焼排ガス中の炭酸ガス (CO₂) と焼却中に反応して生成したもの、珪石はごみ中の土石類に由来したものと考え

られる。マルチサイクロンダストについては、塩化カリウム、塩化ナトリウムの鮮明なピークおよび方解石と矽石の弱いピークが認められた。また、電気集塵機ダストについては、塩化カリウム、塩化ナトリウムのピークが一層鮮明にあらわれ、かつ、方解石の弱いピークも認められた。

そこでつぎに、マルチサイクロンダスト、電気集塵機ダスト中の塩化カリウム、塩化ナトリウムの含有量を知るために、標準物質として酸化マグネシウム (MgO) を選び、酸化マグネシウムは面間隔 2.10 Å、塩化カリウムは 3.13 Å、塩化ナトリウムは 2.81 Å を用いて X 線回折による定量分析⁷⁾を試みた。その結果、マルチサイクロンダスト、電気集塵機ダスト中の塩化カリウムの含有量はそれぞれ 5%、18%、また塩化ナトリウムはそれぞれ 7%、19%であった。

上述のことから、ごみ中の塩化ビニール類の焼却によって発生する塩化水素はその全量が煙突から排出されるのではなく、一部の塩化水素は排ガスの温度を下げる目的で使用される循環冷却水に吸収され、植物性厨芥、落葉、雑草、木竹、葉等に由来し、また、その他の塵芥にともなうカリウム、ナトリウム、カルシウムなどと焼却工程中、または高温排ガス中において相互に反応して、塩化カリウム、塩化ナトリウム等の塩化物となり、ダストとして集塵機に捕集されていることがわかった。また、ダスト中の硫酸根 (SO₄) は助燃用重油中および塵芥中の硫黄分が燃焼して生じた硫酸化合物 (SO₂, SO₃) に由来し、これが焼却灰中のカリウム、ナトリウム、カルシウム等と反応して生成したものと考えら

れ、図 3 の未解析のピークはこれらの硫酸塩によるものと考えられる。

なお、焼却炉残灰中の化学成分の含有量を比較検討するため草木灰、土壌等のカリウム、ナトリウム、カルシウム、塩素、硫酸根の含有量を一括表示したのが表 10 である。これによれば系外に搬出される残灰中のカリウム、硫酸根の含有量は水稲藁灰と同程度であり、また、ナトリウム、塩素は水分量を合わせ考えれば、人糞、人尿よりもはるかに少ない。この残灰は埋立処理されているが、全廃棄ごみ中に占める当焼却場残灰の割合は約 1/4 程度であり、かつ、上記の成分の含有量がこの程度であれば、これらの成分が植物等に悪影響を及ぼすとは考えられない。

5.1.5 ごみ焼却場における塩素の収支

ごみ焼却場から排出される塩化水素を調査する場合、ごみ焼却場全体の塩素の収支を検討することが重要であると考えられる。そこで、塩化水素等の測定を実施した 4 日間の当焼却場における塩素の収支について試算してみると、表 11 に示すような結果を得た。投入塩素量と排出塩素量は、本来等しくなるはずであるが、本試算結果では排出塩素量は投入塩素量の 43~47% となった。このように両数値間に大きな差異が生じた原因としては、測定当日のごみ含水率、プラスチック含有率、塩化ビニール含有率等のデータがなかったため、表 11 の注に示すように、当焼却場から提示された測定データ (表 12, 表 13) および文献^{2), 4)}による値を使用して試算せざるを得なかったことによるものと考えられる。今後このような調査を実施するに当たっては、焼却場の全面的な協力を得て、ごみ質分析、ごみ物理組成分析、噴射水量、循環水量等の測定も同時に実施することが必要と思われる。

5.2 環境

1 月 30 日に当焼却場の周辺の 4 地点 (図 1) において環境大気中の塩化水素濃度を測定した。その結果は表 14 に示すとおりである。なお、調査当日の天候は晴で、北西の 3 m/s 前後の風があった。

焼却場敷地境界の A 地点で 0.010 ppm の塩化水素を検出したが、これは図 4 に示すように、当焼却場の

表 10 残灰と草木灰、土壌等の化学成分量の比較

物質名	水分 (%)	化学成分 (%)					
		K	Na	Ca	Cl	SO ₄	
残灰	45.8	0.39	0.38	0.18	0.93	0.063	
草木灰 ⁸⁾	水稲藁	0	0.71	0.97	0.19	—	0.12
	冬蒭小麦藁	0	0.52	0.04	0.19	0.08	0.13
	赤松葉	0	0.11	0.03	1.14	—	0.07
土壌 ⁹⁾	花崗岩類	0	0.174	0.138	0.358	—	—
	火山岩類	0	0.104	0.165	0.541	—	—
人糞 ¹⁰⁾	88.6	0.28	0.24	0.04	0.37	0.06	
人尿 ¹⁰⁾	95.2	0.16	0.32	0.02	0.58	0.24	
海水 ¹¹⁾	96.5	0.04	1.06	0.04	1.90	0.27	

表11 ごみ焼却場塩素収支計算

収支の別	投入の部				排出の部					排出の比率 投入					
	ごみ 焼却量 (t/日)	乾燥 ごみ量*1 (t/日)	塩 プラスチック 量*2 (t/日)	塩化ビニール に起因する 塩化ビニール 中のCl 量*4 (t/日)	塩化ビニール に起因する 塩化ビニール 中のCl 量*4 (t/日)	投入Cl量 (t/日)	残灰量 (t/日)	残灰中 Cl量*6 (t/日)	HCl 濃度 (ppm)		排ガス 流量 (m ³ /h)	稼働 時間数 (h)	排ガス中 のCl量 (t/日)	排出Cl量 (t/日)	排出Cl量 投入Cl量 ×100 = $\frac{[c]}{[C]}$ (%)
1月11日	50.4	13.104	1.061	0.265	0.105	0.036	0.141	5.820	0.054	28	19,000	13.9	0.012	0.066	47
1月20日	56.7	14.742	1.194	0.299	0.119	0.040	0.159	6.548	0.061	34	17,700	13.5	0.013	0.074	47
1月25日	73.6	19.136	1.550	0.388	0.154	0.053	0.207	8.499	0.079	25	16,300	15.7	0.010	0.089	43
1月30日	70.0	18.200	1.474	0.369	0.147	0.050	0.197	8.084	0.075	15	23,000	15.7	0.009	0.084	43

注.

塩素収支計算に際してはそれぞれ下記の数値を使用した。

- * 1 ごみ含水率：74% (表12)。
- * 2 プラスチック含有率：8.1% (表13)。
- * 3 プラスチック中の塩化ビニール含有率：25% (文献3,4)。
- * 4 塩化ビニール中のCl含有率：39.76% (文献3,4)。
- * 5 Cl濃度：964 ppm (表7)。
- * 6 Cl含有率：0.93% (表8)。
- * 7 乾き排ガス流量：1月20日、25日、30日の測定値の平均を使用。

表12 ごみ質分析表

項 目	測 定 値
気 温 (°C)	7.8
水分含有率 (%)	74
可燃物含有率 (%)	22.3
灰 分 (%)	3.7
推定低発熱量 (kcal/kg)	671
見 掛 比 重 (t/m ³)	0.41

注. 1) M焼却場調。
 2) 試料採取日時 昭和53年1月9日
 9:00~10:30。
 天候 当日：曇時々雪、前日：晴、
 前々日：曇。

煙が煙突から約100mのところにある山に当たり、その一部が下降して敷地境界における大気中塩化水素の測定値に影響を及ぼしたものと推察される。実際に、このような煙の流れの状況を当日数回観察した。また、発生源から1.0~1.3km離れた風下のB、C地点では、塩化水素は検出されなかった。発生源の風上1.6kmのD地点においては0.005ppmの塩化水素が検出されたが、これは当日の風向等からみて当焼却場の影響とは考えられず、試料採取が長時間(9:44~21:55の約12時間)にわたったため、測定地点付近の住宅のごみ焼却等によって発生した塩化水素に起因するものと推察される。

なお、環境大気中の塩化水素濃度について、当焼却場の煙源データを用いて、サトンの拡散式により拡散計算を行なった。計算は気象条件が「弱い逆減または中立状態」と「弱い逆減状態」の2種類の場合について行なった。前者は測定当日の気象条件に比較的合致してお

表13 ごみ物理組成表

分 類	重量(g)	比率(%)
可 燃 物	紙・セロファン類	500.0 33.3
	せんい類	48.8 3.3
	植物性厨芥類	362.2 34.1
	動物性厨芥類	38.8 2.5
	ビニール・プラスチック類	122.5 8.1
	木竹類	47.0 3.1
	薬類	2.9 0.1
	落葉・雑草類	101.0 6.7
	ゴム類	0 0
	小計	1223.2 81.5
不 燃 物	金属類	80.5 5.3
	ガラス・陶器・石類	10.4 0.7
	卵殻	15.4 1.0
	貝殻	38.5 2.5
小計	144.8 9.7	
そ の 他	5mm角以下雑物	71.5 4.7
	5mm角以上雑物	60.5 4.0
	小計	132.0 8.8
総 合 計	1500.0 100.0	

注. 1) M焼却場調。
 2) 試料採取日時 昭和52年8月6日。

表14 環境大気中の塩化水素濃度

測定地点	発生源からの方位、距離(m)	採取時刻	塩化水素(ppm)	気象条件
A*1	SSE 58	9:59~17:00	0.010	天候 : 晴
B	SSW 980	10:25~22:29	ND*2	最多風向 : NW
C	S 1,260	11:08~17:13	ND*3	平均風速 : 2.9 m/s
D	NW 1,600	9:44~21:55	0.005	

注. *1 焼却場敷地境界。
 *2 NDは0.004ppm未満(通気量3,000l)。
 *3 NDは0.008ppm未満(通気量1,600l)。



図4 ごみ焼却場敷地境界測定位置図

り、後者は一般的な拡散計算に使用される気象条件¹²⁾である。計算結果は両条件の場合とも発生源の風下のA、B、Cの3地点において、いずれも0.000 ppmであった。

6. まとめ

都市ごみ焼却場において、ごみ中に混入する塩化ビニール類の燃焼によって発生する塩化水素の排出状況等の実態を把握するため、Mごみ焼却場を対象として発生源および焼却場周辺の環境大気について塩化水素を中心として調査し、つぎの事項を認めた。

(1) 当焼却場の排出口から排出される塩化水素濃度は日、時間により変動が比較的大であるが、調査期間を通じての日別平均値では15~34 ppm (24~55 mg/m³N)と低濃度であった。

(2) 当焼却場の敷地境界における大気中の塩化水素濃度は、測定の結果、0.010 ppmと比較的低濃度であった。また、焼却場の風下1.0~1.3 kmの住宅地の2地点では塩化水素は検出されず、焼却場の影響は認められなかった。

(3) 塩化ビニール類に起因する排ガス中の塩化水素の一部は、排ガス温度を下げる目的で、噴射する水に吸収され、この冷却水が循環使用される間に、植物性厨芥、落葉、雑草、木竹、藁等に起因する焼却灰中のカリウム、ナトリウム等と反応して、塩化カリウムや塩化ナトリウム等を生成しているものと考えられ、これらの塩化物は循環水中に溶解しているか、一部残灰の付着水として残灰と共に系外に搬出されている。この残灰は埋立処理されているが、カリウム、ナトリウム、塩素等の含有量は草木灰、人糞、人尿等に類似しており、かつ他の不燃廃棄物とともに廃棄されているので、これらの成分が植物等に悪影響を及ぼすとは考えられない。

(4) 排ガス中の水分と残存酸素濃度との間には正の相

関関係、水分とガス温度との間、および残存酸素濃度とガス温度との間には負の相関関係がそれぞれ認められた。

(5) 今後、ごみ焼却場の塩化水素を調査する場合には焼却場における塩素の収支計算が重要であるので、排ガス中の塩化水素濃度測定と同時に、ごみ質分析、ごみ物理組成分析、循環水量、噴射水量等も合わせ測定して、検討することが必要であると考えられる。

文 献

- 1) 佐藤正人：都市と廃棄物，3(7)，24~30 (1973)
- 2) 通商産業大臣官房調査統計部編：プラスチック製品統計年報，通商産業省 (1965~1977)
- 3) 柏山三郎，入江登志男：都市と廃棄物，4(3)，15~19 (1974)
- 4) 都市ごみ焼却処理施設排出ガス(塩化水素)規制検討委員会編：同委員会報告書，環境庁，p.43~72 (1975)
- 5) 厚生省環境整備課：都市と廃棄物，3(8)，51~56，(1973)
- 6) 高橋竹夫：都市と廃棄物，5(2)，34~39 (1975)
- 7) 日本化学会編：実験化学講座4，p.227，丸善 (1956)
- 8) 瀧田隆一：肥科学大要，p.182，207，養賢堂 (1937)
- 9) 森田修二：土壤学汎論，p.131，養賢堂 (1961)
- 10) 丹羽正治，他：人体成分サンプリング 排泄液，p.3，講談社 (1972)
- 11) 小山忠四郎，他：湖水・海水の分析，p.230，講談社 (1972)
- 12) 公害防止の技術と法規編集委員会編：公害防止の技術と法規(大気編)，p.122~130 産業公害防止協会 (1974)

7 業種別工場排水中の有害成分に関する調査研究 (第1報)

— 砕石場における酸性廃水について —

重田道正, 杉山邦義, 松田義彦
守田史郎
水質保全課, 厚狭保健所

1 はじめに

山口県山陽町のK砕石場では場内廃水がpH4前後と低く、また、鉄・マンガン・硫酸イオンなどを多く含有していることから環境問題としての苦情が寄せられている。これらの対策については都度改善措置が講じられてはきたが、なお充分な管理が行なわれない等の問題もあり最終的な解決には到っていない。

そこで、砕石場内や周辺的环境調査を実施し、酸性廃水の原因やそのメカニズムについても検討した。さらにこの砕石場における有効な廃水処理方法についても試験したので報告する。

2 調査地域の概要

砕石場の位置およびその概略は図1~2に示したとおりである。

砕石場内には2か所の湧水があり、これらを集めて(第6沈殿池)洗石作業を行なっている。これから出る濁水は沈殿池(第7沈殿池)で懸濁物質が軽減され、苛性ソーダでpH調整されて第5沈殿池に流入する。そして、第2, 第3, 第4の沈殿池を経て排出されるが、充分な管理がなされないため、水質汚濁防止法違反(pH)が過去において数回記録されている。

また、砕石場廃水の流入する柳川にも湧水があり、これもpHが低く、下流のpHを低下させる原因になっている。柳川は砕石場排水が合流した後、下流の古開作溜池へ流入している。この溜池の水が農業用水等に利用されており、水稻に影響を及ぼすのではないかなどについて苦情が生じている。この柳川流域の水質の特徴は、pHが低いこと、硫酸・鉄イオンが多いことがあげられる。

なお、本調査結果に基づき指導がなされ、砕石場の廃水処理施設の改善措置が講じられた結果、現状においては適正に廃水処理がなされるようになっている。



図1 試料採取地点

3 調査方法

3.1 砕石場および周辺的环境調査

3.1.1 調査期間

昭和51年9月~昭和53年4月の間、4回の調査を実施した。

3.1.2 調査地点

調査地点は、表1, 図1~2に示したとおりである。各調査時により地点数は異なる。

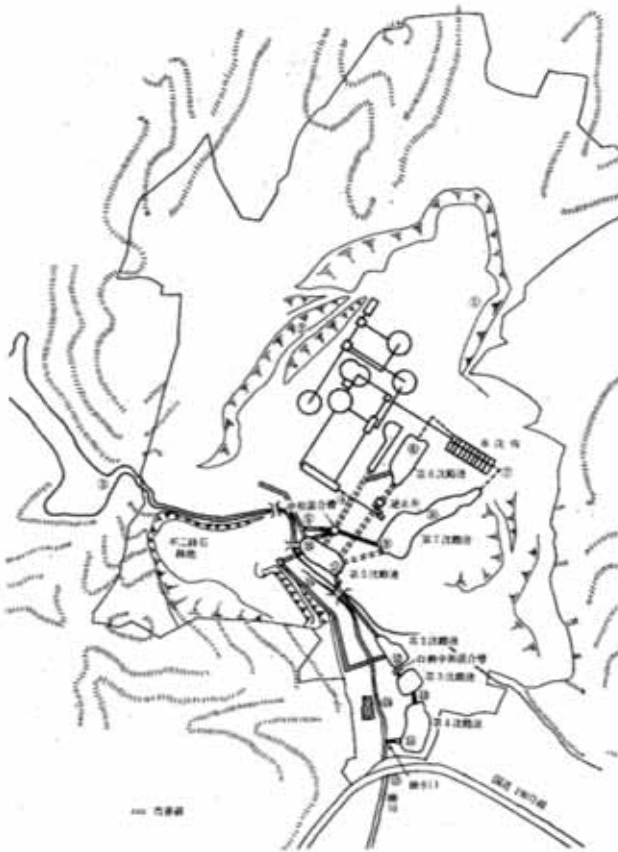


図2 試料採取地点

表1 採水地点

採水地点番号	採水場所
No.1	砕石場 右奥湧水
No.2	" 左奥湧水
No.3	旧不二砕石 上溜池
No.4	砕石場 右奥湧水 中和前
No.5	" 左奥湧水 中和前
No.6	" 第6沈殿池出口(水洗原水)
No.7	" 水洗施設出口(第7沈殿池入口)
No.8	" 第7沈殿池中央部
No.9	" 第7沈殿池出口
No.10	" 第5沈殿池入口(中和混合槽出口)
No.11	" 第5沈殿池出口
No.12	" 第2沈殿池出口
No.13	" 第3沈殿池出口
No.14	" 排水口(第4沈殿池出口)
No.15	柳川 湧水
No.16	柳川 事務所下付近
No.17	柳川 国道190号線下
No.18	柳川 中流(厚陽団地下)
No.19	柳川 下流(小学校前)
No.20	古開作溜池(中)神社前
No.21	" (東)出口

3.2 調査項目および試験方法

水質の調査項目および試験方法は表2に示したとおりである。土壌および石の分析に関しては、神奈川県の方法(公害関係の分析法と解説)および、底質調査方法(環境庁)による。

3.3 酸性廃水の原因に関する調査

3.3.1 各水質の鉄(Ⅰ), 鉄(Ⅱ)イオンについて

各水質のpHと鉄(溶解性)イオンの存在状態との関係について調べるために、鉄(Ⅰ), 鉄(Ⅱ)イオンをそれぞれ測定した。

3.3.2 各水質のpH特性について

各試料を放置, 加熱, 曝気, 光照射等によるpHの変化を調べ, これらと鉄との関係についても調べた。

3.3.3 土壌および石からの溶出とpHとの関係について

土壌および石からの鉄, マンガン, 硫酸イオン等の溶出とpHの低下との関係について調べた。また, 鉄(Ⅱ)イオンを添加した場合のpHの変化についても調べた。

3.4 砕石場廃水の処理方法について

砕石場内の洗石廃水の処理について, 水酸化ナトリウム, 水酸化カルシウム(石灰乳), 炭酸カルシウムによる中和処理実験を行なった。また, それぞれの沈降特性を調べ, 砕石場における沈殿池との関係について検討した。

4 結果と考察

4.1 砕石場および周辺の環境調査について

表2 調査項目および試験方法

調査項目	試 験 方 法	
PH	JIS K 0102	8.1 による方法
DO	"	24.3 "
硫酸イオン	"	32.1 "
鉄	"	47.2 "
マンガン	"	46.2 "
カドミウム	"	40.2 "
鉛	"	39.2 "
銅	"	37.2 "
亜鉛	"	38.2 "
全クロム	"	51. 1.2 "
塩素イオン	"	25.1 "
アルミニウム	"	50.1 "
懸濁物質	グラスファイバーろ紙によるろ過(重量法)	
硫酸イオン	JIS K 0101	29 による方法
鉄(Ⅰ)(定性)	フェリシアン化カリウム(10%)溶液を添加した	
鉄(Ⅱ)(定性)	フェロシアン化カリウム(10%) "	
鉄(Ⅰ)(定量)	O-フェナントロリン法による方法	
鉄(Ⅱ)(定量)	チオシアン酸塩による方法	

4.1.1 水質関係

調査結果は表3~8に示したとおりである。過去においてはPH制御装置の管理等が徹底せず、排水口(Na14)におけるPHの変動がみられた。これは、従来第2沈殿池と第3沈殿池との間の1か所で苛性ソーダを投入していたが、水量の変動(降雨量)等に対応する管理が充分でなかったことが原因と考えられ、現在では更に第5沈殿池の前に中和混合槽が増設され、排水口において安定したPHが保たれるようになっている。

PHは、場内湧水は低くなく、水洗施設を経て第7沈殿池の出口にいくにつれて著しい低下がみられた。これは、湧水そのものがPHの低下の原因とする自然原因説を否定するものであり、砕石場における洗石作業がPHの低下に寄与していることをはっきりさせている。

柳川水域では、湧水のPHが著しく低く、このため下流までこの影響を受けPH5以下であった。その後、古開作溜池に流入してからは徐々に回復し、出口ではPH7前後となっていた。しかしながら、この柳川上流の水質は降雨時といえども低いPH値を示すと思われ、従来は砕石場からの排水も加わって古開作溜池のPHを低下させていたのではないかと考えられる。

表3 調査結果 (調査日: 昭和51年9月16日)

採水地点	現場測定		生				試				料		Na5C		ろ		過		0.45μ MF		ろ		過	
	PH	PH	PH	硫酸イオン	硫酸イオン	鉄	マンガン	懸濁物質	鉄	マンガン	マンガン	鉄	マンガン	鉄	マンガン	硫酸イオン	鉄	マンガン	硫酸イオン	鉄	マンガン	硫酸イオン	鉄	マンガン
Na3	6.1	6.17	ND	10	0.05	0.44	0.05	6.4	0.25	0.02	0.25	0.02	8	0.25	0.02	6.92	10	0.09	10	0.09	ND	10	0.09	ND
Na13	6.0	6.29	ND	580	5.3	28	5.3	220	0.13	3.4	0.13	3.4	20	0.13	3.4	6.90	520	0.13	520	0.13	3.4	520	0.13	3.4
Na14	5.7	6.57	ND	470	2.4	0.77	2.4	7.8	0.12	2.2	0.12	2.2	18	0.12	2.2	6.80	460	0.08	460	0.08	2.2	460	0.08	2.2
Na15	3.3	3.67	ND	660	8.3	1.4	8.3	1.4	19	8.2	19	8.2	11	19	8.2	3.22	600	3.3	600	3.3	6.4	600	3.3	6.4
Na16	4.4	4.68	ND	82	0.85	5.8	0.85	26	3.8	0.79	3.8	0.79	8	3.8	0.79	4.14	82	0.05	82	0.05	0.79	82	0.05	0.79
Na17	5.1	5.30	ND	230	1.4	3.8	1.4	8.2	1.9	1.4	1.9	1.4	12	1.9	1.4	4.86	220	0.11	220	0.11	1.4	220	0.11	1.4
Na18	5.3	5.40	ND	190	1.4	3.7	1.4	23	1.8	1.4	1.8	1.4	12	1.8	1.4	4.90	190	0.15	190	0.15	1.4	190	0.15	1.4
Na19	5.9	6.21	ND	180	1.2	2.8	1.2	19	1.1	1.2	1.1	1.2	12	1.1	1.2	6.02	170	0.05	170	0.05	1.2	170	0.05	1.2
Na20	5.5	5.81	ND	170	1.3	1.1	1.3	3.6	0.72	1.3	0.72	1.3	12	0.72	1.3	6.20	170	0.72	170	0.72	1.3	170	0.72	1.3
Na21	3.8	4.10	ND	99	0.92	0.30	0.92	1.9	0.08	0.87	0.08	0.87	12	0.08	0.87	4.29	97	0.03	97	0.03	0.87	97	0.03	0.87

注) 1 PHの現場測定には、日立一掃場D-5型ポータブルPHメーターを用い、実験室における測定には、日立一掃場F-7型PHメーターを用いた。

表4 調査結果 (調査日: 昭和52年11月26日)

項目	生					試					Na5Cろ過			0.45μ MFろ過		
	PH	鉄 ppm	マンガン ppm	硫酸 イオン ppm	カドミ ウム ppm	鉛 ppm	銅 ppm	亜鉛 ppm	クロム ppm	アルミ ニウム ppm	鉄 ppm	マンガン ppm	硫酸 イオン ppm	鉄 ppm	マンガン ppm	硫酸 イオン ppm
採水 地点 No.9	4.05	33	8.7	1,000	ND	ND	0.01	0.4	0.02	12	16	8.7	1,000	7.3	8.6	1,000
No.11	—	21	3.2	300	ND	ND	ND	0.2	ND	0.50	19	3.2	280	16	3.2	280
No.12	4.90	26	4.4	500	ND	ND	0.01	0.3	ND	2.9	22	4.4	490	13	4.3	490
No.14	6.35	6.2	3.9	600	ND	ND	ND	0.2	ND	0.17	4.1	3.9	580	3.1	3.8	580
No.15	3.91	120	6.5	650	ND	ND	ND	0.2	ND	7.8	82	6.5	650	8.0	6.4	650
No.16	3.46	58	7.7	850	ND	ND	ND	0.2	ND	10	49	7.7	850	35	7.7	850
No.19	5.90	5.8	3.3	490	ND	ND	ND	0.2	ND	0.46	2.2	3.3	450	0.09	3.3	450
No.20	6.14	5.8	3.5	530	ND	ND	ND	0.1	ND	0.20	2.9	3.5	490	1.9	3.5	490
No.21	8.14	0.49	0.1	260	ND	ND	ND	ND	ND	0.06	0.13	0.1	230	0.02	ND	230

表5 調査結果 (調査日: 昭和52年12月26日)

項目	生					試					Na5Cろ過			0.45μ MFろ過		
	PH	鉄 ppm	マンガン ppm	硫酸 イオン ppm	カドミ ウム ppm	鉛 ppm	銅 ppm	亜鉛 ppm	クロム ppm	アルミ ニウム ppm	鉄 ppm	マンガン ppm	硫酸 イオン ppm	鉄 ppm	マンガン ppm	硫酸 イオン ppm
採水 地点 No.1	6.52	11	0.2	41	ND	ND	ND	ND	ND	ND	9.7	0.2	1,000	3.9	0.2	1,000
No.2	6.21	11	1.5	270	ND	ND	0.03	0.3	ND	5.5	5.5	1.4	280	0.25	1.4	280
No.9	4.04	57	3.6	900	ND	ND	ND	0.4	ND	17	52	3.5	580	17	3.5	580
No.11	6.78	16	0.79	240	ND	ND	ND	ND	ND	0.12	1.3	0.69	650	0.12	0.69	650
No.12	8.77	4.6	0.48	200	ND	ND	ND	ND	ND	0.08	0.6	0.37	450	0.08	0.37	450
No.14	6.92	8.3	1.1	290	ND	ND	ND	ND	ND	2.2	4.7	1.1	490	2.2	1.1	490
No.15	3.89	110	3.3	760	ND	ND	ND	C.3	ND	8.4	100	3.3	490	8.4	3.3	490
No.16	3.37	65	3.5	830	ND	ND	ND	0.2	ND	37	59	3.5	490	37	3.5	490
No.17	4.08	19	1.7	420	ND	ND	ND	0.2	ND	5.6	14	1.7	230	5.6	1.7	230

硫酸イオンは、ほとんど溶解性であり容易に沈殿除去されない。砕石場内においては、湧水中には少なく第7沈殿池の出口で約1000ppmに達したことは、洗石することにより石に付着している硫酸根が溶出してくると考えられる。柳川水域では、湧水に硫酸イオンが多く砕石場排水とともに下流に高濃度の硫酸イオンを生じさせる原因となっている。

鉄、マンガンについては、場内湧水にも検出されるが、硫酸イオンと同様に洗石作業による溶出増加がはっきりとみられる。柳川湧水にも多量の鉄イオンが含まれるが、水量が少ないため酸化され易いことや、砕石場排水

表6 調査結果 (調査日;昭和53年4月26日)

採水 地点	項目		生 試 料					No.5 C ろ 過		
	採水 時間		pH	鉄 ppm	マンガン ppm	硫酸 イオン ppm	溶 存 酸 素 ppm	pH	鉄 ppm	マンガン ppm
No.1	午後	前後	6.60	15	0.54	160	—	6.66	14	0.54
			6.70	12	0.52	92	5.2	6.75	11	0.52
No.2	午後	前後	6.83	8.3	0.22	70	—	6.70	5.2	0.22
			6.93	6.8	0.27	68	3.7	6.90	6.1	0.20
No.3	午	前	7.00	0.13	0.00	5	—	6.80	0.05	0.00
No.4	午後	前後	4.35	11	3.6	680	—	4.40	8.0	3.6
			5.10	15	2.4	460	8.1	4.79	3.8	2.3
No.5	午後	前後	6.37	15	1.9	350	—	6.42	12	1.9
			6.56	33	4.1	740	5.5	6.65	14	3.6
No.6	午後	前後	5.59	14	4.5	780	—	5.19	14	4.3
			5.52	15	4.2	740	7.3	5.16	15	4.2
No.7	午後	前後	4.90	62	6.0	850	—	4.90	32	6.0
			4.73	39	5.9	780	—	4.50	33	5.9
No.8	午	前	3.98	52	7.1	800	—	4.06	52	7.0
No.9	午後	前後	3.42	36	7.7	780	—	3.45	35	7.7
			3.68	37	6.5	840	4.1	3.69	35	6.5
No.10	午後	前後	—	13	2.7	480	—	6.40	6.5	2.7
			7.24	33	5.4	820	6.4	6.99	0.13	3.4
No.11	午後	前後	6.40	6.7	2.6	490	—	6.54	4.1	2.6
			—	8.3	4.3	780	6.1	—	6.8	4.1
No.12	午後	前後	5.11	9.5	5.9	810	—	4.92	8.8	5.7
			5.35	9.0	5.0	840	8.2	5.01	8.2	4.9
No.13	午後	前後	7.76	1.4	3.5	840	—	7.71	0.07	3.5
			8.79	1.4	2.8	850	9.2	8.32	1.4	2.5
No.14	午後	前後	7.59	0.82	2.5	710	—	7.01	0.15	2.4
			6.95	0.77	2.5	850	9.8	7.65	0.06	2.5
No.15	午	後	3.88	90	7.3	720	0.65	3.86	89	7.3
No.17	午後	前後	3.70	16	4.5	770	—	3.75	14	4.5
			3.68	14	4.4	770	8.3	3.72	12	4.4
No.18	午後	前後	3.99	8.0	3.8	700	—	4.03	4.8	3.8
			3.90	6.5	4.0	710	8.7	3.90	4.3	4.0
No.19	午後	前後	4.81	3.5	3.3	660	—	4.83	2.8	3.3
			4.87	2.0	3.2	600	8.5	4.76	1.7	3.2
No.20	午後	前後	5.50	0.67	2.7	640	—	5.50	0.39	2.7
			5.82	0.65	2.5	580	11	5.45	0.32	2.5
No.21	午後	前後	7.00	0.32	0.76	330	—	7.57	0.11	0.69
			6.92	0.32	0.74	460	10	7.10	0.11	0.73

による中和効果等により徐々に除去され、下流に行くにつれて鉄イオン濃度は減少している。第7沈殿池に多量に含まれる鉄イオンは、苛性ソーダ投入による中和処理で沈殿除去され、現在では通常の場合ほとんど工場排水口では検出されなくなっている。

カドミウム、鉛、銅、亜鉛、クロム等の重金属は、各測定点の水からはほとんど検出されなかった。

アルミニウムについても鉄と同様の傾向を示すことから洗石により溶出するものと考えられるが、場内においては中和除去されている。

遊離の硫酸イオンをメチレンブルー法で測定したが検出されなかった。また、塩素イオンは、どの地点もほぼ同様の数値でありpHへの影響はないと思われる。

溶存酸素については測定上の妨害で飽和度を越えたものもあるが、柳川湧水が極端に低かった。これは鉄(Ⅱ)イオンが溶存酸素を消費したためと思われる。

4.1.2 土壌および石について

含有試験結果を表7に示した。この結果より、含有される重金属類の中では鉄が極端に多く10%前後にも達している。沈殿池には、中和沈殿した鉄が堆積しているためにさらに多く鉄が検出された。

柳川水域では、湧水に含まれる多量の鉄イオンが酸化され沈殿したと思われ、事務所下付近では酸化鉄と思われる赤褐色の堆積物が多くみられ、測定の結果これに鉄が27%含有されていた。

また、古開作溜池に多く堆積する沈殿物中にも鉄が多く検出された。

鉄以外ではマンガンが多く検出されたが、その他の重金属類はあまり検出されなかった。

溶出試験結果は表8～13に示したとおりである。表10～11からわかるように、第4沈殿池ののスラッジは安定であり再び鉄が溶出することはないと思われる。しかし

表7 土壌および石の含有試験結果

採取年月日	試料の種類	鉄	マンガン	カドミウム	鉛	銅	亜鉛	総クロム	
		%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
51年9月16日	堆積物	22	690	ND	86	110	130	46	第4沈殿池排水口付近のスラッジ 碎石場内の石
	石	3.7	540	ND	29	36	79	99	
52年11月26日	堆積物	7.9	810	ND	38	71	130	150	第7沈殿池 スラッジ
	"	27	450	ND	20	52	100	63	柳川・事務所下付近
	"	11	3,700	3	40	140	620	110	第4沈殿池 スラッジ
	"	12	670	2	43	62	540	73	溜池・神社前 スラッジ
53年4月26日	石	11	1,000	ND	23	94	140	60	旧不二探石後 奥部
	土 壌	5.0	330	ND	9	22	46	37	" 中央部
	土 壌	5.9	290	ND	9	27	51	52	" 広場の中央
	石	11	390	ND	10	66	150	180	水洗施設 横
	石	9.8	2,030	ND	19	22	120	100	右奥湧水付近
	土 壌	11	680	ND	6	21	86	34	表土
	石	5.8	620	ND	13	34	76	59	右奥部
	石	6.1	820	ND	11	45	80	87	中央部
	石	9.7	830	ND	21	92	110	120	左奥部
	石	6.2	540	ND	11	37	54	92	洗石後の小石
	堆積物	12	2,500	ND	18	86	600	94	第4沈殿池 スラッジ

注) 1) カドミウムについては2ppm未満をNDとした。
2) 表中の数字はすべて乾重量当りの濃度で表わしてある。

ながら、硫酸イオンは溶解性であるために降雨等により溶出すると思われる。また、古開作溜池の沈殿物は第4沈殿池のスラッジと比較して鉄、マンガンが多く溶出しているが、これらは柳川上流の影響と考えられる。

砕石場内の土壌および石の溶出試験結果によれば、採取地点により性質に違いがみられ、pHの低下とともに鉄、マンガンが多く溶出しているものや、pHの変化も

なく鉄、マンガンもほとんど溶出しにくいものもあった。さらに、これらの溶出試験より石に泥の付着していたものは、鉄、マンガンの溶出量が多くpHの低下も著しいが、泥の付着していないものは、鉄、マンガンの溶出量が少なくpHの低下も小さいことがわかった。

また、表8～9に示したように泥を除いた石そのものからの溶出は、ほとんどないことから考えて、すでに何

表8 石の溶出試験結果

大きさ	項目	pH	硫酸イオン	鉄	マンガン	備 考
1680μ	以上	5.70	ppm 0.0	ppm 0.11	ppm 0.00	1) 溶出に用いたイオン交換水のpH=5.46
590	～ 1680μ	6.00	0.2	0.13	0.00	2) 標準フルイを用いて分別した試料3gを、それぞれ、300ml 共栓付三角フラスコに入れ、これにイオン交換水100mlを加え、24時間振とうした。
350	～ 1680μ	6.11	0.6	0.15	0.00	
350μ	以下	5.70	2.1	0.32	0.01	

表9 石の溶出試験結果

大きさ	項目	pH	硫酸イオン	鉄	マンガン	備 考
1680μ	以上	5.47	ppm 3.0	ppm 0.12	ppm 0.00	1) 溶出に用いたイオン交換水のpH=5.57
350	～ 1680μ	5.22	5.2	0.23	0.01	2) 標準フルイを用いて分別した試料3gを、それぞれ、300ml 共栓付三角フラスコに入れ、これにイオン交換水100mlを加え、30時間(4時間で)振とうした。
350μ	以下	4.62	21	0.40	0.13	

注) 1. 表8, 9中の分析結果は混合試料をろ紙No.5Cでろ過後、0.45μメンブランフィルターでろ過したものの値である。

表10 間隙水の試験結果

試料名	項目	pH	硫酸イオン	鉄	マンガン	備 考
柳川・事務所下付近		4.06	ppm 1,200	ppm 230	ppm 10	1) 試料をグラスファイバーろ紙(whatman GF/B)を用いて吸引ろ過し、ろ液を間隙水とした。
第4沈殿池スラッジ		7.24	640	0.0	1.9	
溜池・神社前		6.90	450	52	4.6	

表11 堆積物の溶出試験結果

試料名	項目	pH	鉄	マンガン	硫酸イオン	カドミウム	鉛	銅	亜鉛	総クロム	アルミニウム
第7沈殿池スラッジ		4.84	ppm 6.1	ppm 0.6	ppm 56	ppm 0.00	ppm 0.0	ppm 0.00	ppm 0.1	ppm 0.00	ppm 0.02
柳川・事務所下付近		3.50	7.6	2.2	290	0.00	0.0	0.19	0.8	0.00	4.3
第4沈殿池スラッジ		7.21	0.0	0.7	180	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.00
溜池・神社前		6.79	0.1	1.6	120	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.00

備考 1) 溶出に用いたイオン交換水のpH=6.00
2) 各試料を12g(乾泥)500ml分液ロートにとり300になるようにイオン交換水を入れ、約4時間振とうした。遠心分離した後ろ紙No.5Cで吸引ろ過したのについて分析した。

表12 塩酸性による溶出試験結果

試料名	条件	カドミウム	鉛	銅	亜鉛	総クロム	備考
		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
旧不二砕石後奥部(石)	10g/100ml	0.04	0.3	1.8	5.9	0.03	1) 300ml共栓付三角フラスコを用い、30°C 1時間水平振とうした。
中央部(土壌)	20g/100ml	0.00	1.3	0.4	1.0	0.00	2) 溶出液は0.1N HCl 溶液を用いた。
広場の中央(土壌)	20g/100ml	0.00	0.5	0.6	0.7	0.00	
表土(土壌)	20g/100ml	0.02	0.4	0.7	3.8	0.28	3) 振とう後No.5 Bを用いてろ過し溶出液とした。
中央部(石)	10g/100ml	0.00	0.8	0.3	0.8	0.02	
洗石後の小石(石)	10g/100ml	0.00	0.1	0.5	2.3	0.29	4) 使用した石、および土壌は20mesh(840μ)の標準フルイを通したものをを用いた。
第4沈殿池(堆積物)	30g(wet)/100ml	0.10	0.1	1.3	2.3	0.13	

表13 砕石場内の土壌および石の溶出試験結果

試料名	条件	pH	鉄	マンガン	備考
			ppm	ppm	
旧不二砕石後奥部(石)	100g/100ml	3.44	42	32	1) 300mlビーカーを用い、時々攪拌しながらクセノライトによりキセノランプを約40時間照射した。
中央部(土壌)	50g/100ml	3.92	0.15	15	
広場の中央(土壌)	50g/100ml	4.48	0.24	2.2	
水洗施設横(石)	50g/100ml	3.44	29	4.9	2) 石については約1cm以下にハンマーで砕き水洗せず(泥の付着したまま)そのまま用いた。
右奥湧水付近(石)	50g/100ml	4.17	26	2.8	
表土(土壌)	50g/100ml	4.93	0.06	0.18	3) 鉄、マンガンについては、ろ紙No.5 Cでろ過した後測定した。
右奥部(石)	33.2g/100ml	3.47	59	2.1	
中央部(石)	50g/100ml	5.42	0.22	0.03	
左奥部(石)	100g/100ml	4.02	56	4	
洗石後の小石(石)	100g/100ml	3.43	230	7.5	

らかの化学作用により硫酸鉄等に変化したものが石に付着しているものと考えられる。そして、このことは水質測定結果よりあきらかなように洗石によるpHの低下、鉄の増加に結びついていくと思われる。さらに、この事実は降雨時の対策上重要であると思われ、降雨により場内各所からpH4前後の鉄を多く含有する水が出てくる事が予想される。

4.2 酸性廃水の原因に関する調査

4.2.1 各水質の鉄(Ⅰ)、鉄(Ⅱ)イオンについて

各水質の鉄(Ⅰ)、鉄(Ⅱ)イオンの分別試験結果は表14に示したとおりである。試料中の鉄イオンは、運搬および保存中に変化しやすく完全に現場と一致した数値は得られないが、傾向としては十分信頼できる結果と考

えられる。

砕石場内の湧水には鉄(Ⅰ)イオンが多く、これらが第6沈殿池に集まるため、水洗原水中の鉄の大部分は鉄(Ⅰ)イオンである。水洗施設を経て第7沈殿池へ流入すると、鉄量も増加し鉄(Ⅱ)イオンで徐々に増えてくる。第7沈殿池で大部分の鉄(Ⅰ)イオンは酸化されて鉄(Ⅱ)イオンとなり、中和混合槽で中和され第5沈殿池で沈殿除去される。湧水の余りと完全に酸化されなかった鉄(Ⅰ)イオンは中和により除去されず第2沈殿池に流入する。そして、第2沈殿池の出口までに多くは鉄(Ⅱ)イオンに酸化され、再度中和処理され第3および第4沈殿池で沈殿除去され排水口では鉄は検出されなかった。

これに対して柳川水域では、湧水中の鉄の大部分は鉄(Ⅰ)イオンで、水量が少ないために徐々に酸化され沈殿するが、約7割は中流から下流へ流れ込んでいる。(砕

表14 鉄(Ⅰ)、鉄(Ⅱ)の分別試験結果
(調査日 昭和53年4月26日)

採水地点	項目 採水時間	定性		定量	
		Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺
				ppm	ppm
No.1	午前	±	+	7.2	2.5
	午後	+	±	7.0	1.5
No.2	午前	—	—	2.6	1.2
	午後	—	—	4.3	1.5
No.3	午前	—	—	0.0	0.0
No.4	午前	+	±	5.9	1.0
	午後	+	±	4.9	0.7
No.5	午前	+	+	6.8	1.4
	午後	+	+	6.8	1.1
No.6	午前	++	+	16	1.5
	午後	++	++	16	2.9
No.7	午前	++	++	13	13
	午後	++	++	23	2.6
No.8	午前	++	++	5.9	20
No.9	午前	++	++	5.5	22
	午後	++	++	7.3	18
No.10	午前	±	+	6.6	0.9
	午後	—	—	0.1	0.1
No.11	午前	+	±	5.8	1.0
	午後	+	+	6.2	0.3
No.12	午前	++	++	6.4	1.1
	午後	++	++	6.2	0.3
No.13	午前	—	—	0.0	0.0
	午後	—	—	0.0	0.0
No.14	午前	—	—	0.0	0.0
	午後	—	—	0.0	0.0
No.15	午後	++	++	90	7.6
No.17	午前	++	++	6.3	1.9
	午後	++	+	6.7	1.7
No.18	午前	++	+	6.0	1.1
	午後	++	±	5.5	0.5
No.19	午前	+	+	3.7	0.7
	午後	±	—	1.6	0.2
No.20	午前	—	—	0.4	0.0
	午後	—	—	0.3	0.0
No.21	午前	—	—	0.0	0.0
	午後	—	—	0.0	0.0

備考 1) 定性、定量試験とも現場でろ紙、No.5 Cでろ過した試料を用いた。

石場排水 800 t/dag, 柳川 200 t/dag として計算) そして、下流にいくにつれて徐々に酸化され沈殿しながら鉄量は減少し、古開作溜池ではほとんど検出されなかった。

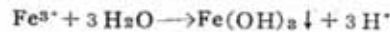
4.2.2 各水質のpH特性について

表15~16に各水質のpH特性試験結果を示した。表15から各水質のpHおよび鉄濃度が採水後保存中に変化していることがわかる。採水後、各水質の鉄はポリエチレンビン中で徐々に酸化され、やがてポリエチレンビンの器壁に黄褐色の沈殿物となって付着する。

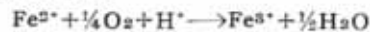
この酸化速度は室温で光の当たる所に放置していた場合、暗所、冷蔵庫中(約5°C)に保存していた場合と比較して非常に大きかった。

各水質のpHはほとんど保存中に低下する傾向を示すが、場内湧水および第3、第4沈殿池の出口の水質は変化がみられなかった。また、生試料のまま保存した場合は、ろ過試料を保存した方がpHの低下は小さかった。

一般に、水中に鉄(Ⅱ)イオンが存在すると水酸化鉄を生成することによりpHは低下する。



また、鉄(Ⅰ)イオンが存在すると酸素を消費して鉄(Ⅱ)イオンになる。



したがって、水中に鉄(Ⅱ)イオンが多く存在すると水酸化鉄の沈殿生成にともないpHは低下する。逆に鉄(Ⅰ)イオンが多い場合は、酸化される際に水素イオンを消費するので鉄(Ⅱ)イオンに比べてpHの低下は小さくなる。

そこで、各水質を加熱、酸素曝気、クセノライト照射(標準白色光源、クセノンランプ使用)してpH、鉄、マンガン等の変化を調べた。表15に示した生試料を加熱した場合、No.6、7、8、9、11、12、15、17、18、19にはっきりとしたpHの低下がみられたが、No.1、2、4、5、10、13ではpHの低下はみられなかった。これに対して鉄は全体に減少していたが、著しい減少はNo.8、9にみられるだけであった。これは表14からわかるように、No.8、9は鉄(Ⅱ)イオンが多く鉄(Ⅰ)イオンは加熱により水酸化物を生成するのに対し、鉄(Ⅰ)イオンは加熱のみでは鉄(Ⅱ)イオンに酸化され水酸化物を生成し難いためと思われる。

表16に示したろ過試料の場合、加熱、曝気、クセノラ

表15-1-1 各水質のPH特性試験結果

採水地点	採水時間	生試料		ろ過試料 (No.5Cろ過)						採水後2週間経過した生試料を加熱した後、No.5Cでろ過					
		採水直後		採水直後		採水直後		採水直後		採水直後		採水直後		採水直後	
		PH	PH	鉄 ppm	マンガン ppm	PH	鉄 ppm	マンガン ppm	Fe ⁺	Fe ⁺	PH	鉄 ppm	マンガン ppm	Fe ⁺	Fe ⁺
No.1	午前	6.60	6.46	14	0.54	7.07	3.0	0.54	-	-	7.55	—	—	-	-
	午後	6.70	6.76	11	0.52	6.90	3.3	0.52	-	-	7.29	0.47	0.11	-	-
No.2	午前	6.83	6.89	5.2	0.22	7.53	0.96	0.23	-	-	8.28	0.50	0.00	-	-
	午後	6.93	7.09	6.1	0.20	7.26	2.3	0.22	-	-	8.08	1.9	0.08	-	-
No.4	午前	4.35	3.66	8.0	3.6	3.70	0.80	3.4	±	±	3.60	0.46	3.3	±	-
	午後	5.10	4.16	3.8	2.3	4.16	0.55	2.3	-	-	3.91	—	—	±	-
No.5	午前	6.37	5.85	12	1.9	4.79	7.0	1.9	±	±	4.67	4.4	1.8	±	-
	午後	6.56	6.19	14	3.6	6.47	1.6	3.2	-	-	6.86	0.29	2.7	-	-
No.6	午前	5.59	5.89	14	4.3	4.97	18	4.0	±	±	4.12	11	3.7	±	±
	午後	5.52	4.95	15	4.2	4.66	18	3.8	±	±	4.08	12	3.8	±	±
No.7	午前	4.90	5.50	32	6.0	5.24	15	5.7	±	±	4.91	11	6.1	±	±
	午後	4.73	4.81	33	5.9	4.53	25	6.4	±	±	4.45	24	5.9	±	±
No.8	午前	3.98	3.20	52	7.0	3.23	20	6.5	±	±	2.95	2.0	6.1	±	±
	午後	3.42	3.20	35	7.7	3.24	23	7.1	±	±	2.90	2.1	6.9	±	±
No.9	午前	3.68	3.26	35	6.5	3.31	23	6.0	±	±	2.96	1.8	5.8	±	±
	午後	—	5.41	6.5	2.7	4.80	2.3	2.6	±	±	5.16	1.3	2.5	±	±
No.11	午前	6.40	6.30	4.1	2.6	6.12	3.9	2.5	+	+	4.83	1.1	2.3	±	±
	午後	—	6.05	—	6.8	4.1	6.02	5.2	±	±	4.58	2.7	3.7	±	-
No.12	午前	5.11	4.46	8.8	5.7	4.36	5.2	5.7	±	±	4.23	4.7	5.2	±	±
	午後	5.35	4.63	8.2	4.9	4.46	5.8	4.7	±	±	4.22	5.2	4.5	±	±

備考 1) ゼリびんに採水後冷蔵庫に2週間保存しておいたものである。

2) 加熱にはホットプレートを用い、約半分に容量が減少するまで加熱した。

表15-2 各水質のPH特性試験結果

項目	生試料		ろ過試料 (No.5 Cろ過)						採水後2週間経過した生試料を加熱した後, No.5 Cでろ過						
	採水直後		採水直後		採水直後		採水直後		採水直後		採水直後		採水直後		
	PH	PH	PH	鉄 ppm	マンガン ppm	PH	鉄 ppm	マンガン ppm	Fe ³⁺	PH	鉄 ppm	マンガン ppm	Fe ³⁺	Fe ³⁺	
採水地点															
時間															
No.13	午後	8.79	8.55	8.32	1.4	2.5	7.87	0.22	2.4	--	--	7.23	0.25	0.68	--
No.15	午後	3.88	3.59	3.86	89	7.3	3.62	86	7.0	卅	卅	3.35	79	6.7	卅
No.17	午前	3.70	3.43	3.75	14	4.5	3.71	4.6	4.2	卅	+	3.24	1.7	4.0	士
	午後	3.68	3.41	3.72	12	4.4	3.45	3.4	4.1	士	+	3.23	0.18	3.9	--
No.18	午前	3.99	3.67	4.03	4.8	3.8	3.71	1.2	3.6	士	--	3.50	0.28	3.4	士
	午後	3.90	3.65	3.90	4.3	4.0	3.68	1.3	3.8	士	--	3.50	0.39	3.4	--
No.19	午前	4.81	4.49	4.83	2.6	3.3	4.37	0.33	3.2	--	--	4.01	0.29	3.1	--
	午後	4.87	4.82	4.76	1.7	3.2	4.66	0.21	3.2	--	--	4.26	0.27	3.0	--

表16-1 各水質のpH特性試験結果

採水地点	採水時間	①ろ過試料		②を加熱		③を酸素曝気		④をクセノライト照射		⑤を暗所1夜放置				⑥を暗所1週間放置				⑦を暗所1週間放置	
		形状	pH	形状	pH	形状	pH	形状	pH	形状	pH	形状	pH	Fe ppm	Mn ppm	pH	pH	pH	pH
No.1	午前	濁りあり	6.63	黄沈多	9.05	黄沈多	7.50	黄沈多	7.61	黄沈多	—	—	7.46	1.3	0.57	7.28	7.20		
	午後	濁りあり	6.70	中濁	8.72	黄沈多	7.50	黄沈多	7.30	中濁	—	—	7.30	1.5	0.50	7.10	7.10		
No.2	午前	濁り	6.93	黄沈	9.14	中濁	8.06	中濁	8.01	中濁	—	—	7.95	5.1	0.24	7.90	7.84		
	午後	濁り	6.85	中濁	9.06	中濁	8.36	中濁	7.82	中濁	—	—	7.80	5.1	0.21	7.70	7.74		
No.3	午前	無	6.69	無	8.40	無	7.95	無	7.41	—	—	7.42							
No.4	午前	無	3.97	無	3.65	微濁	3.96	微濁	3.69	微濁	3.97	3.97	3.59	0.60	4.3	3.72	3.61		
	午後	無	4.53	微濁	4.17	微濁	4.54	微濁	4.08	微濁	4.37	4.37	3.89	0.20	2.6	3.94	3.89		
No.5	午前	微濁	6.10	黄沈	4.20	中濁	5.42	中濁	5.06	微濁	5.93	4.78	8.9	2.6	4.45				
	午後	濁りあり	6.55	多濁	7.75	多濁	7.10	黄沈多	7.02	黄沈多	—	—	6.94	0.38	3.3	6.96	6.99		
No.6	午前	無	4.95	中濁	3.93	微濁	4.70	微濁	4.51	微濁	4.69	3.47	0.63	4.3	3.50	3.45			
	午後	無	4.80	中濁	3.92	微濁	4.66	中濁	3.78	中濁	4.50	3.45	0.54	4.1	3.43	3.40			
No.7	午前	無	4.72	微濁	4.15	無	4.54	微濁	4.13	微濁	4.53	3.22	3.4	6.2	3.22	3.16			
	午後	無	4.46	微濁	3.96	無	4.44	中濁	3.88	中濁	4.44	3.19	3.3	6.3	3.16	3.17			
No.8	午前	無	3.50	微濁	3.16	中濁	3.36	黄沈多	3.19	黄沈多	3.38	3.05	9.2	6.8	3.07	2.97			
No.9	午前	無	3.32	多濁	2.84	多濁	3.18	黄沈多	3.07	黄沈多	3.25	3.03	10	7.5	3.04	2.94			
	午後	無	3.62	中濁	3.33	微濁	3.55	黄沈多	3.26	黄沈多	3.64	3.11	5.2	6.8	3.11	3.01			
No.10	午前	微濁	5.99	黄沈	4.29	微濁	5.42	微濁	5.20	微濁	5.79	4.40	2.2	3.1	4.10	4.00			

備考 1) ろ過試料は採水時にろ紙No.5 Cでろ過してガラスびんに保存しておいたものを用いた。

2) 加熱はホットプレートを用い液量が約半分になるまで加熱した。

3) 酸素曝気は約3ℓ/minで10~15分行なった。

4) クセノライト照射は100mlビーカーを用い(試料50ml)約15時間行なった。

表18-2 各水質のpH特性試験結果

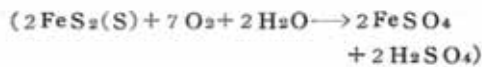
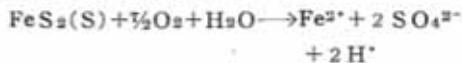
項目	ろ過試料		①を加熱		①を酸素曝気		①をクセノライト照射		①を前所：週間放置				③を前所：1週間放置	
	①		③		③		④		形状	pH	Fe Ppm	Mn Ppm	pH	pH
	形状	pH	形状	pH	形状	pH	形状	pH						
採水地点	採水時間													
	午前	午後	中濁	4.50	微濁	5.76	微濁	5.39	微濁	4.28	0.30	2.7	4.26	4.27
No.11	無	6.33	無	4.27	微濁	5.64	微濁	5.54	微濁	3.47	3.1	4.2	3.94	3.92
	無	6.26	中濁	4.27	微濁	5.64	微濁	5.54	微濁	3.47	3.1	4.2	3.94	3.92
No.12	無	4.29	微濁	4.00	中濁	4.19	中濁	3.77	中濁	3.61	0.44	8.3	3.75	3.63
	無	4.65	無	4.19	微濁	4.61	中濁	3.91	中濁	3.72	0.28	5.1	3.68	3.61
No.13	無	7.42	微濁	8.40	無	7.66	無	7.15	無	7.24	—	—	—	—
	無	7.36	無	8.64	無	8.03	無	7.30	無	7.31	—	—	—	—
No.14	無	3.73	微濁	3.31	微濁	3.87	微濁	3.70	微濁	2.99	33	7.6	2.89	2.89
	無	3.65	微濁	3.36	無	3.75	無	3.58	中濁	3.29	1.5	5.0	3.28	3.24
No.17	無	3.62	微濁	3.34	無	3.76	微濁	3.54	微濁	3.35	1.3	4.3	3.36	3.29
	無	3.93	無	3.61	無	4.02	無	3.88	無	3.58	0.39	4.3	3.67	3.57
No.18	無	3.80	無	3.55	無	3.97	無	3.76	無	3.60	0.39	4.1	3.62	3.51
	無	4.83	無	3.91	無	4.78	無	4.60	無	4.04	0.62	3.5	4.11	4.02
No.20	無	5.71	微濁	5.16	無	5.66	無	5.67	無	5.55	0.44	3.1	5.72	5.59
	無	7.00	微濁	8.36	無	7.38	無	7.00	無	7.00	—	—	—	—
No.21	無	7.00	微濁	8.36	無	7.38	無	7.00	無	7.00	—	—	—	—

イト照射とも、pHの低下がみられたが、その低下率の大きさは加熱、クセノライト照射、曝気順であった。また、No.1～5(場内湧水関係)はいずれの場合もpHの低下はみられなかった。つぎに、試料を室温で放置した場合、加熱等よりpHの低下が大きく鉄も多く減少した。このことは、鉄(Ⅰ)イオンから鉄(Ⅱ)イオンへの酸化が非常に遅いためと考えられる。No.8, 9の場合から鉄(Ⅱ)イオンの沈殿除去は加熱による方が効果が大きい、No.15の場合から鉄(Ⅰ)イオンの除去は長時間放置の方が効果が大きいことがわかった。このことから場内湧水および柳川湧水の鉄除去に際しては、多くの沈殿池を作りできるだけ長く放置して鉄(Ⅱ)イオンに変化させた後に中和処理すれば良いことがわかる。

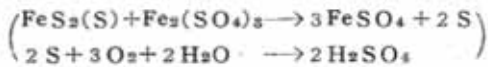
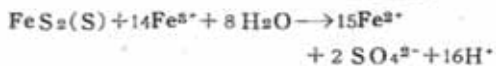
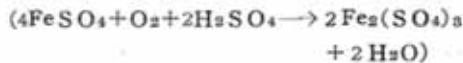
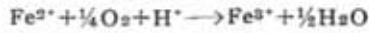
4.2.3 土壌および石からの溶出とpHとの関係について

表8, 9, 13より碎石場内の土壌および石から鉄、マンガン、硫酸イオン等が溶出しpHが低下することがわかった。

一般に黄鉄鉱(FeS₂)は化学的に酸化され硫酸第1鉄を生じることが知られている。



また、鉄(Ⅰ)イオンは酸化されて鉄(Ⅱ)イオンを生じ、鉄(Ⅱ)イオンは黄鉄鉱と反応して鉄(Ⅰ)イオンを生じ、これらの反応が繰り返されると言われている。



そこで、溶出試験によるpHの低下が何に起因するかを調べるため、碎石場内の小石を用いて溶出試験を行ないその結果を表17に示した。

これによると、pHの低下は小石に水を加えて混合することにより直ちに生じ、その後放置することにより徐々に低下していくことがわかった。また、硫酸イオンに比べて鉄の溶出は少なく、これらの溶出物質は石に付着している細かい泥の中に多く、それらを標準ふるいで分別した後ではpHの低下は小さかった。表13に示したよ

うに、pHの低下の著しいものの中にも鉄の溶出の多いものも少ないものもみられる。このようなことから考えて、溶出試験におけるpHの低下は工場および石中(付着している泥を含めて)の硫酸鉄の溶解によると思われる。しかしながら、硫酸イオンによりpHが低下するのか、あるいは鉄イオンの反応によりpHが低下するのかが明確でない。碎石場および周辺の水質の環境調査結果より各水質の硫酸イオン量とpHとの間に関係はみられない。これに対して、pH特性試験等より鉄イオンの反応とpHの間には密接な関係がみられる。以上のことから考えて、碎石場におけるpHの低下は鉄イオンに起因していると思われ、石に付着している硫酸鉄等が主源と思われる。

つぎに黄鉄鉱に鉄(Ⅱ)イオンが作用することによるpHの低下が考えられるので、土壌および石に鉄(Ⅱ)イオンの添加実験を行ない表18にその結果を示した。土壌および石が鉄(Ⅱ)イオンと接触することにより、はっきりとしたpHの低下はみられなかった。

4.3 碎石場湧水の処理方法について

碎石場内の第7沈殿池出口の水を用いて、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム(石灰乳)、炭酸カルシウムによる中和処理実験を行なった。

250ml有栓メスシリンダーに試料を200mlとり、これに各中和剤を所定量注入し250mlにメスアップした後よく混合し静置した。つぎに、それぞれにおいて生じた沈殿量を求め(グラスファイバーろ紙—東洋GS-25—によるろ過)上澄み液のpH、硫酸イオン等を測定した。それぞれの中和剤による試験結果より中和曲線と求め図3～5に示した。これによるとpHの上昇とともに懸濁物質も増加しpH11付近まで懸濁物質の増加率が高いことがわかる。これは、鉄(Ⅰ)イオン、マンガン、アルミニウムイオンなどが沈殿物を生成してくるためと考えられる。今回の試験に用いた第7沈殿池の鉄は、ほとんどが鉄(Ⅱ)イオンであると思われるものの中和剤においても、処理後鉄は検出されなかった。硫酸イオンは試料中に約1000ppm存在するが、中和処理では除去されなかった。3種類の中和剤のうち水酸化ナトリウムに水酸化カルシウムは、ほぼ同様の結果を示したが炭酸カルシウムは異った結果を示した。炭酸カルシウムの場合、過剰に加えてもpH7までしか上昇せず、pH制御という点では使いやすいが固体のまま使用することや、溶解度が小さいために中和反応が遅いことなどから不適当と思われる。

表17 碎石場内の小石の溶出試験結果

実 験 方 法	経過時間	PH	硫 酸 イオン ppm	鉄 ppm	マンガン ppm	アルミ ニウム ppm
3ℓガラスびんに小石Aを0.5kg入れ、これにイオン交換水1.5ℓを加え、よく混合した後、静置した。	10日後	3.66				
	11日	3.70	160	4.6	0.4	
	12日	3.51	220	15	0.5	
	14日	3.51	220	10	0.6	
	15日	3.49	230	7.2	0.6	
	24日	3.55				5.8
3ℓガラスびんに小石Bを0.5kg入れ、これにイオン交換水1.5ℓを加え、よく混合した後、静置した。	10日後	3.79				
	11日	3.78	370	6.4	0.8	
	12日	3.51	420	3.3	1.0	
	14日	3.54	420	3.1	1.0	
	15日	3.56	420	1.7	1.0	
	24日	3.55				8.4
5ℓガラスびんに小石Aを0.5kg入れ、これにイオン交換水3ℓを加え、よく混合した後、静置した。	10分後	3.89	75	0.4	0.2	
	1日	3.86	78	0.5	0.2	
	2日	3.53	100	0.2	0.3	
	4日	3.63	120	0.3	0.3	
	5日	3.67	130	0.3	0.3	
	14日	3.62				4.6
1ℓ分液ロートに小石Aを0.2kg入れ、水1ℓを加えて4時間振とうした後静置し、1分後の上澄み液を1ℓガラスびんに移し静置した。	20分後	3.94				
	1日後	3.82	150	0.3	0.3	
	3日	3.69	160	0.2	0.3	
	4日	3.71	160	0.3	0.4	
	13日	3.63				5.6
1ℓガラスびんに小石Aを0.2kg入れ、これにイオン交換水1ℓを加え、よく混合した後、静置した。	3時間後	3.93	80	0.1	0.2	
	1日	3.82	90	0.3	0.2	
	3日	3.63	140	0.5	0.3	
	4日	3.62	150	0.5	0.4	
	13日	3.62				5.2
350μmの標準フルイの上に小石Aを0.2kg入れ、イオン交換水1ℓでよく洗浄した。この洗浄水を1ℓガラスびんに入れ混合した後静置した。	4時間後	3.91	90	0.2	0.2	
	1日	3.80	93	0.2	0.2	
	3日	3.70	98	0.5	0.2	
	4日	3.69	100	0.2	0.2	
	13日	3.50				4.8
上記のフルイの上の小石を、さらにイオン交換水2ℓで洗浄し、350μm以上の小石を1ℓガラスびんに入れ、水1ℓを加えてよく混合した後静置した。	4時間後	4.20	6.7	0.4	0.0	
	1日	4.06	10	0.2	0.0	
	3日	3.83	31	0.1	0.0	
	4日	3.81	33	0.1	0.0	
	13日	3.82				0.8
840μmのフルイの上に小石0.2kgを入れ、イオン交換水6ℓでよく洗浄し、840μm以上の小石を1ℓガラスびんに入れ水1ℓを加えてよく混合した後静置した。	10分後	4.60				
	1日	4.29	5.6	0.0	0.0	
	2日	4.03	15	0.0	0.0	
	3日	3.99	17	0.0	0.0	
	13日	3.96				0.2

表18 3価鉄添加による石・土壌の溶出試験

試料	条件	暗所放置		クセノライト照射後		備考
		pH	pH	p p m	p p m	
旧不二砕石後 奥部 (石)	100 g / 100 ml	3.64	3.94	2.9	2.7	1) 試料のうち土壌については新しく20gを採取し、石については溶出試験 (表13) に用いた試料を水洗した後使用した。 2) 添加したFe ₂ (SO ₄) ₃ 溶液は、10 p p mであり、この初期のpH=3.82であった。 3) 反応時間は暗所に2日間、およびクセノライト照射2日間である。 4) 鉄、マンガンについては、ろ紙No.5Cでろ過した後、測定した。
" 中央部 (土壌)	20 g / 100 ml	4.10	4.22	0.33	8.7	
" 広場の中央 (土壌)	20 g / 100 ml	4.66	4.69	0.06	0.40	
水洗施設横 (石)	50 g / 100 ml	3.73	3.59	14	0.29	
右奥湧水付近 (石)	50 g / 100 ml	4.54	4.54	7.6	0.40	
表土 (土壌)	20 g / 100 ml	3.99	4.80	0.11	0.19	
右奥部 (石)	33.2 g / 100 ml	3.86	3.67	12	0.13	
中央部 (石)	50 g / 100 ml	5.24	5.00	8.5	0.10	
左奥部 (石)	100 g / 100 ml	4.08	4.06	0.30	0.47	
砕石後の小石 (石)	100 g / 100 ml	3.74	3.59	61	0.39	
Fe ₂ (SO ₄) ₃ 10 p p m 溶液	100 ml	3.23	3.32	0.87	0.01	

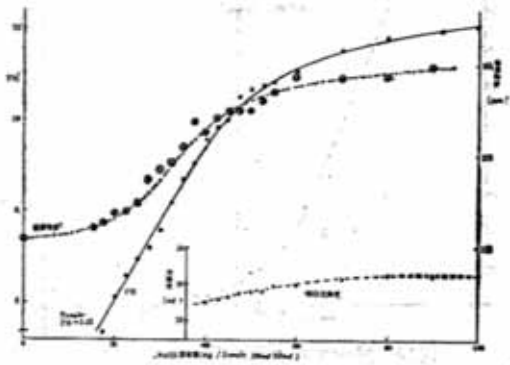


図3 NaOHによる中和実験

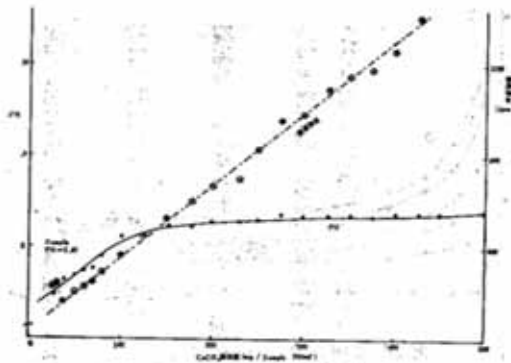


図5 CaCO₃による中和実験

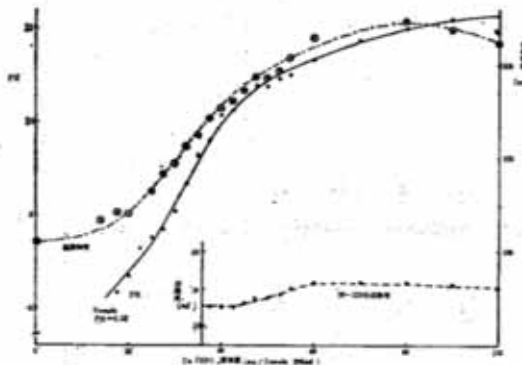


図4 Ca(OH)₂による中和実験

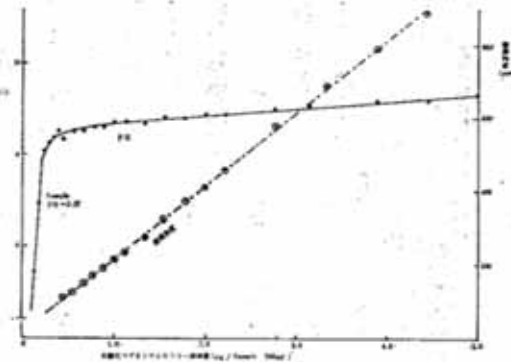


図6 水酸化マグネシウムスラリーによる中和実験

また、産業廃棄物の利用という立場から水酸化マグネシウムスラリーを用いて、同様の中和処理実験を行ないその結果を図8に示した。このスラリーの主成分は $Mg(OH)_2$ と $CaCO_3$ であり、中和特性は炭酸カルシウムの場合とほぼ同様の傾向を示した。

つぎに、水酸化ナトリウムおよび水酸化カルシウムによる pH の変化にともなう沈降試験を行ない、その結果を図7~8に示した。両者とも、ほぼ同様の傾向を示したが、沈降が速く上澄み液の清澄度が良いのは pH11 以上であった。pH11 以下では生じる沈殿が多くないので、見かけ上の沈降は速いが一定時間経過後の上澄み液の清澄度は pH11 以上の方がよかった。さらに、水酸化ナトリウムによる沈降特性を詳細に調べるために1ℓ有栓メスシリンダーを用いて同様の試験を行ないその結果の一例を図9に示した。沈降界面を形成しその界面の沈降する割合をメスシリンダーの容積で表示した。また、用いたメスシリンダーの高さから各時間毎の沈降速度を算出した。これによると、沈降初期には pH の上昇ととも

に沈降は速く、約10分後からは pH の上昇にもかかわらずほぼ同様の沈降速度であった。

降雨時には多量の懸濁物質を含んだ濁水が碎石場内に発生する。降雨時における場内の廃水処理対策の基礎資料とするため沈降試験を行なった。土壌および石の溶出試験結果より降雨時には鉄、硫酸イオン等を多量に含んだ濁水が発生し、その pH は4前後と低くなると考えられる。このため、場内において単に懸濁物質を除去するだけでなく中和処理を行なう必要がある。

懸濁物質のみの自然沈降による沈降特性曲線を図10に示した。また、この結果より滞流時間と水深との関係を算出し図11に示した。これによると、懸濁物質のみの沈降は速く、上澄水の懸濁物質濃度を低く抑えるには滞流時間を長くとる必要がある、このためには大容量の沈殿池が必要である。

つぎに、水酸化カルシウムによる中和処理実験結果を図12~13に示した。初期条件を設定しこれらを pH=7 に調整した時における沈殿物(懸濁物質)の沈降特性を

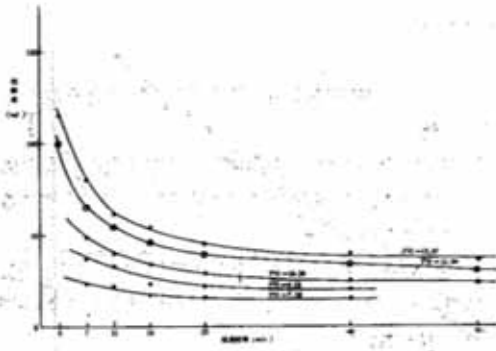


図7 沈降特性—NaOH

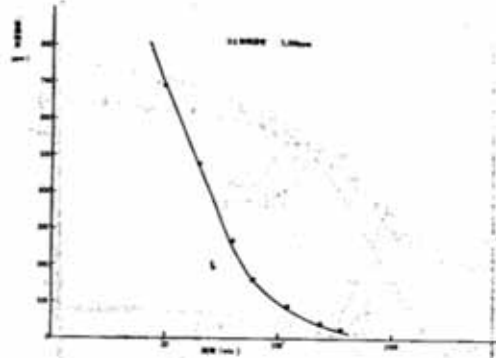


図10 懸濁物質の沈降特性

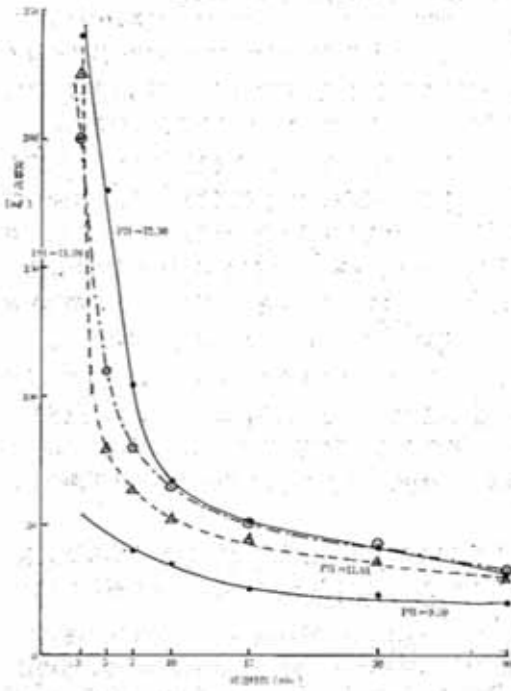


図8 沈降特性—Ca(OH)₂

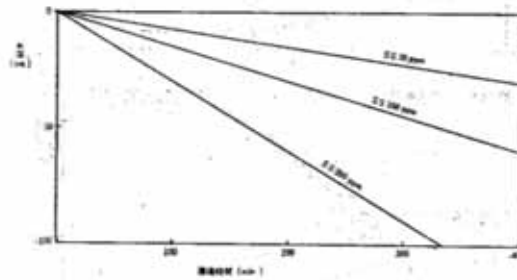


図11 懸濁物質の沈降特性—滞留時間との関係

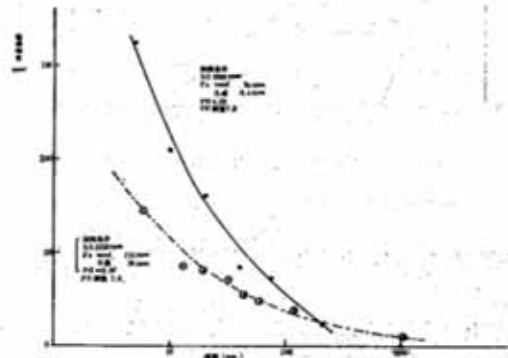


図12 水酸化カルシウムによる沈降処理実験

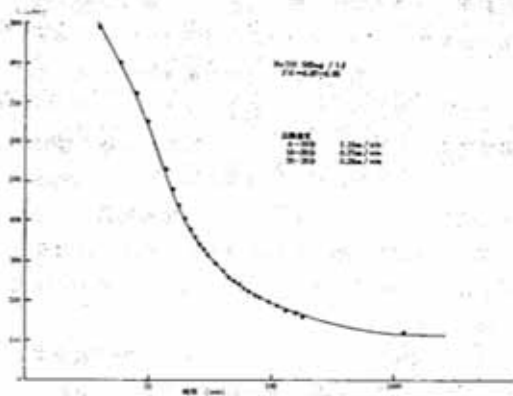


図9 沈降特性

求めたものであり、懸濁物質の初期濃度が高い場合を図12に、低い場合を図13に示した。これらの結果より、自然沈降と比較して中和処理した方が沈降が非常に速く上澄水も清澄になることがわかった。これは、水酸化鉄を生成することによる凝集沈殿効果のためと思われ、フロックを形成して沈降するのが観察された。このため、懸濁物質の初期濃度に関係なく鉄濃度の高い方が沈降特性は良好であった。また、滞留時間との関係を図14に示したが、懸濁物質の初期濃度が高い場合でも約2時間の滞

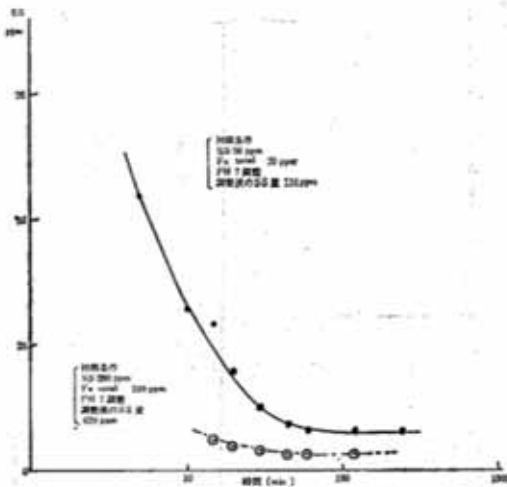


図13 水酸化カルシウムによる沈降処理実験

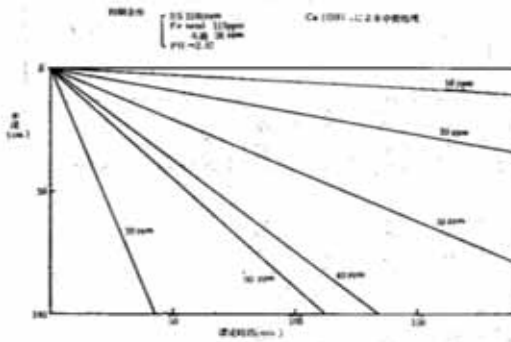


図14 沈降特性—滞留時間との関係

流時間があれば、上澄水の懸濁物質濃度は相当減少することがわかる。

以上の結果より、降雨時の濁水の処理に関する基本事項としてつぎのことがあげられる。

- 1) 沈砂池等を設けて短時間において懸濁物質濃度をできるだけ減少させること。
- 2) 中和混合槽等において中和処理をし、フロックを形成した後沈殿池へ入れること。

ただし、この場合中和施設に流入する懸濁物質濃度や鉄濃度の違いにより沈降特性が異なるので、降雨時に事前調査し傾向をはきしておくことが必要である。

5 まとめ

これまでの碎石場関係の調査結果より次のようなことが判明した。

- 1) 碎石場廃水のpH低下の主原因は場内湧水そのものであるのではなく、洗石作業（石に付着した泥が洗われること）にあると考えられる。
- 2) 碎石場およびその周辺の水質の酸性化の原因は鉄および硫酸イオンと考えられ、鉄イオンの酸化により一層pHは低下する。
- 3) 場内廃水中には多量の鉄が含有されており、これは碎石場内の石および土壌に起因するものである。
- 4) 碎石場内の石に含まれる鉄分は黄鉄鉱 (FeS_2) と考えられ、これが化学的酸化あるいは生物学的酸化（イオウ酸化細菌等）により硫酸鉄を生成し、水に触れて鉄、硫酸イオンを生じさせていると考えられる。
- 5) 碎石場内の鉄の流れは、鉄(Ⅱ)イオンを含有する水で洗石後、沈殿池において鉄(Ⅲ)イオンに徐々に酸化され、中和により沈殿除去される。これに対して、柳川水域では湧水に多量の鉄(Ⅱ)イオンが存在し、徐々に酸化され鉄(Ⅲ)イオンとなり沈殿するが、酸化が遅いため下流まで鉄(Ⅱ)イオンが残存している。
- 6) 碎石場内における廃水処理の基本は、鉄(Ⅲ)イオンを中和処理することであり、このためには鉄(Ⅱ)イオンの酸化時間が長くとれるように沈殿池を設ける必要がある。また、硫酸イオンは中和処理では除去されない。
- 7) 降雨時においても中和処理した方が濁水の処理に対して有効であり、短時間に清澄な上澄水を得ることができる。
- 8) 今後の対策について
柳川水域の水質を保全し維持していくためには、降雨時の対策は勿論のこと廃水処理施設の適正な維持管理を行なうとともに、洗石工程水の循環方式、それに使用する中和剤の検討も必要であろうと考える。
また、柳川の湧水も処理されることが、流域の水質保全により好影響が期待できるので、これの処理方法についても検討する必要があると考える。

8 公共用水域の汚濁に関する調査研究 (第1報)

— 最近5ケ年間の徳山湾の水質調査結果の検討 —

松崎幸夫, 古谷誠治
岡田三平, 泉 隆

1 はじめに

山口県海域の水質汚濁の現状は、COD (化学的酸素要求量) でみた場合、年々改善されているが、そのうち徳山湾の一部水域では横ばいしないしは悪化の地点もみられ、とくに湾奥部 (C類型水域) に比べ湾口部 (A, B類型水域) にかけての水質悪化が指摘されている。これに関連して中西ら¹⁾は徳山湾水域のCODの季節の変動は主としてその水域のプランクトン発生に由来すると指摘している。

このような水質汚濁の現象を的確には握し、汚濁機構をあきらかにするため、徳山湾の過去5ケ年間 (昭和48~52年度) の水質常時監視測定結果の資料をもとに、pH (水素イオン濃度)、DO (溶存酸素)、CODによってつぎの2点について検討した。

- 1) 汚濁の現況は環境基準からみてどのような特徴と経年変動を示しているか。
- 2) 水域におけるプランクトン発生に由来する汚濁の実態はどうか。

2 調査地点と資料

図1に示す徳山湾内13地点の常時監視地点の水質調査結果を用いた。

3 汚濁の経年変動

図2に主要地点 (A類型水域のT-D-4、B類型水域



図1 調査地点

のT-D-11、C類型水域のT-D-21)の5ケ年間のpH、CODの月別変動、図3に13地点のCODの年平均値と範囲を示した。

汚濁の動きをCOD年平均値で見ると、まず類型水域別ではA水域のT-D-1, 2, 3, 4はほぼCOD2.0~2.5ppmの範囲内の変動で横ばいの傾向、B水域のT-D-9, 10, 11, 19はCOD2.0~3.0ppmの範囲内で横ばいしないしは若干増大し、C水域のT-D-16は年変動大きく、T-D-17, 18, 21とともにやや減少の傾向である。

つぎに水域を地先別にみると、新南陽、徳山地先ともに湾奥部 (C類型) から湾口 (A類型) にかけて低くなる濃度傾斜で変動し、A, B, C水域間の汚濁差は新南陽地先が徳山地先にくらべて若干大きい。

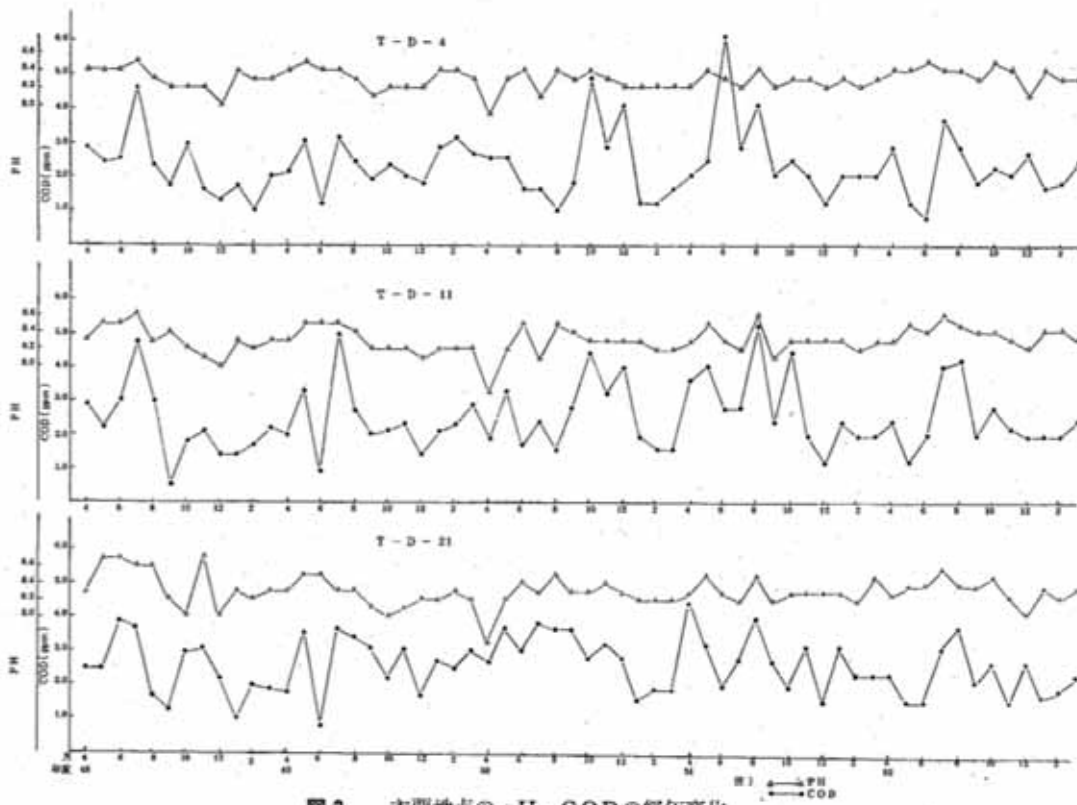


図2 主要地点の pH, CODの経年変化

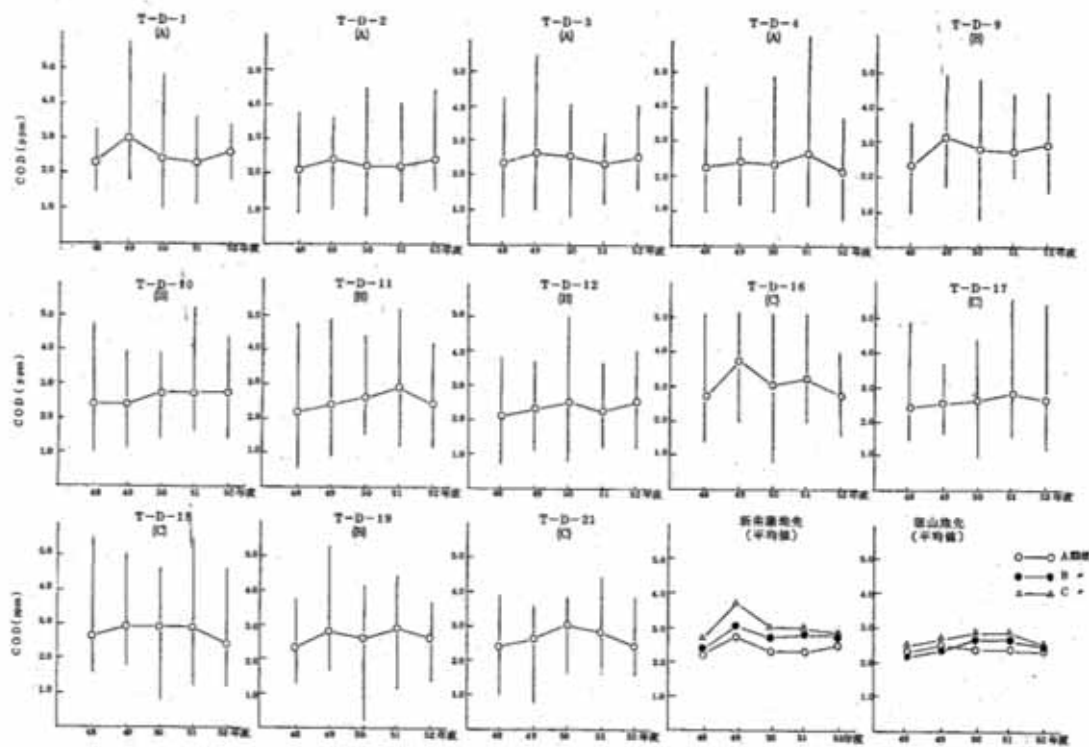


図3 CODの平均値と範囲の経年変化

また、類型別の代表地点として、T-D-4、11、21のpH、CODの周年の動きは、夏季を中心として高く、冬季に低くなる季節的な周期をもって変動している。

4 環境基準からみた汚濁

表1に5ヶ年間のpHの環境基準適合状況を、DO、CODとの関連で示した。

表1 環境基準適合状況

類型	地点	pH基準値	年度別不適合月				
			48	49	50	51	52
A	TD-1	8.3以下 7.8以上	5 ※※ 96 109	※※※※ 81 89 112	6 8 9 ※ 95	③ ⑧ ⑨ ⑩	④ ⑤ ⑥ ⑦ ※ 98 ⑩ ⑪
A	TD-2	#	⑤ ⑥ ※※ 92 100	④ ※ 87	8	⑤ ⑥ ⑧	④ ※ ⑤ 6 7 ⑧ ※ 11 92 100
A	TD-3	#	⑤ ※※ 93 103	4 ※ 6 ⑦ 96	6 8 ⑨	⑤ 6 ⑧ 10 3	④ 5 6 7 ⑧ ⑨ ⑩ 11 1 2 100 92
A	TD-4	#	④ ⑤ ※※ 89 90	④ ※ 6 ⑦ 94	6 8 ※※ 105 97	③ ⑧	④ 5 6 7 ⑧ ※ 11 96 92
B	TD-9	#	⑤ ⑥ ⑦ 8 11	4 ⑤ ⑥ ⑧	6 8 ⑨ ⑩	③ ⑧ ⑩	4 5 6 7 9 ⑩ ⑪ 1 2
B	TD-10	#	⑤ 6 ⑦ ⑧	⑤ 6 ⑦ 8	④ 6 8 ※ 130 ⑨	③ 8 ⑩	4 5 6 7 8 ⑨ 10 1 2 3
B	TD-11	#	5 6 ⑦ 9	⑤ 6 ⑦ 8	④ 6 8 9	③ ⑧	5 6 ⑦ ⑧ 9 10 1 2
B	TD-12	#	5 ⑥ ⑦	4 5 6 ⑦	④ 6 8 9 10	5 6 ⑧ 10	4 5 6 ⑦ ⑧ 9 10 11 2 3
B	TD-19	#	⑤ ⑥ 7 8 11 2	4 ⑤ ⑥ ⑧ 1	6 8 9	⑤ ⑥ ⑧ 10	④ 5 6 ⑦ ⑧ 9 ⑩ 11 1 2 3
C	TD-16	8.3以下 7.0以上	5 6 7 8 11	4 5 6 8 9	④ 6 8 9 11	5 6 8 10 3	4 5 6 7 8 9 10 11 2 3
C	TD-17	#	5 6 7	5 6	6 10	5 6 8	5 6 7 8 9 10 1 2 3
C	TD-18	#	5 6 7 9	5 6 7 9	6 12	5 6 8 10	4 5 6 7 8 9 10 2 3
C	TD-21	#	5 6 7 8 11	5 6	6 8 11	5 8	5 6 7 8 9 10 1 3

- 注 1) 数字は不適合月をあらわし○※印はそれぞれCOD、DOの不適合を示す。
 2) □印はpH 7.8未満の不適合を示す。
 3) 一印はCOD 3.1 ppm以上を示す。
 4) ※印の下の番号はDOの飽和度(%)を示す。

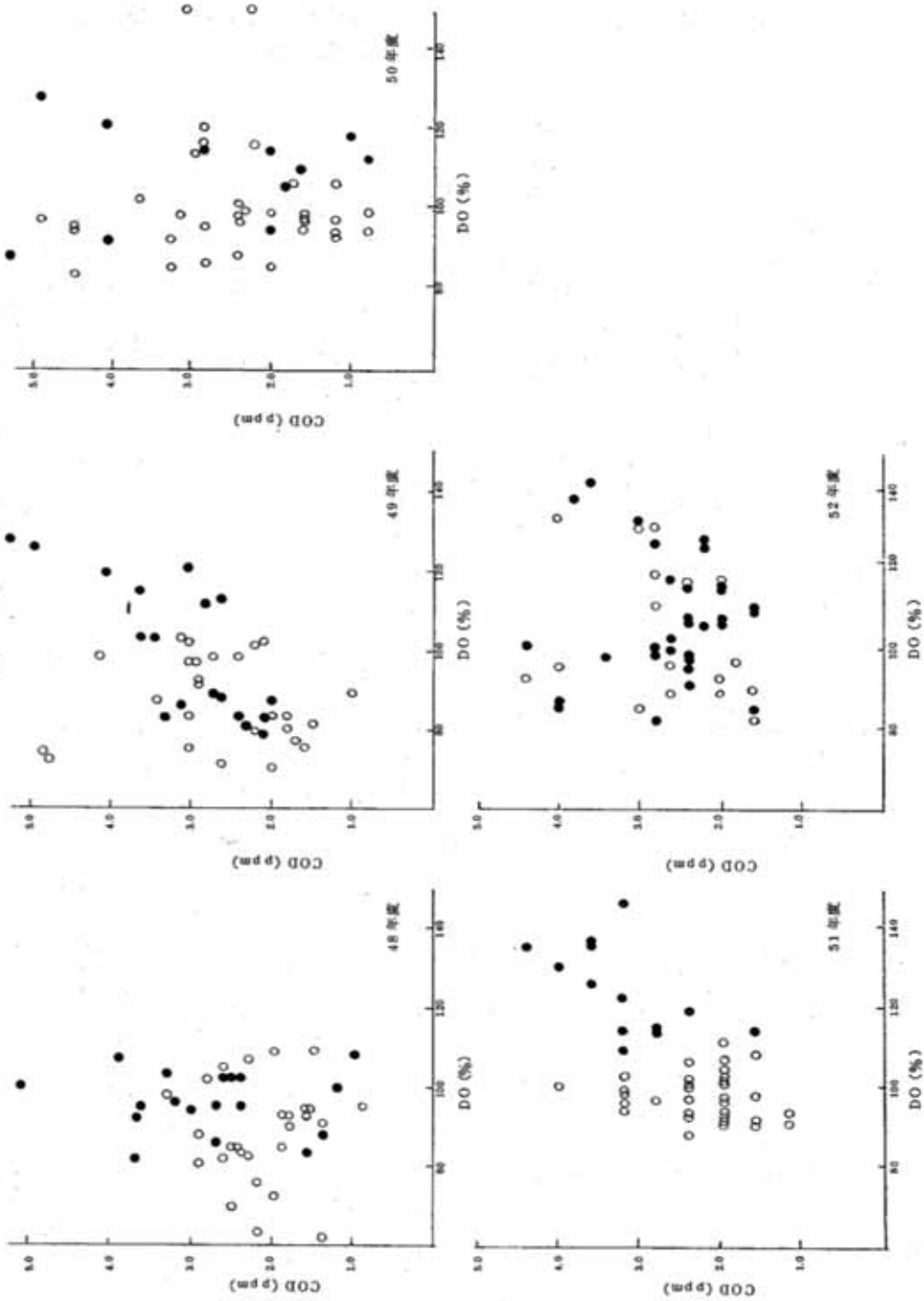


図4 pH, DO, CODの関係 (新南陽地先) 注, ●印は pH 8.4 以上

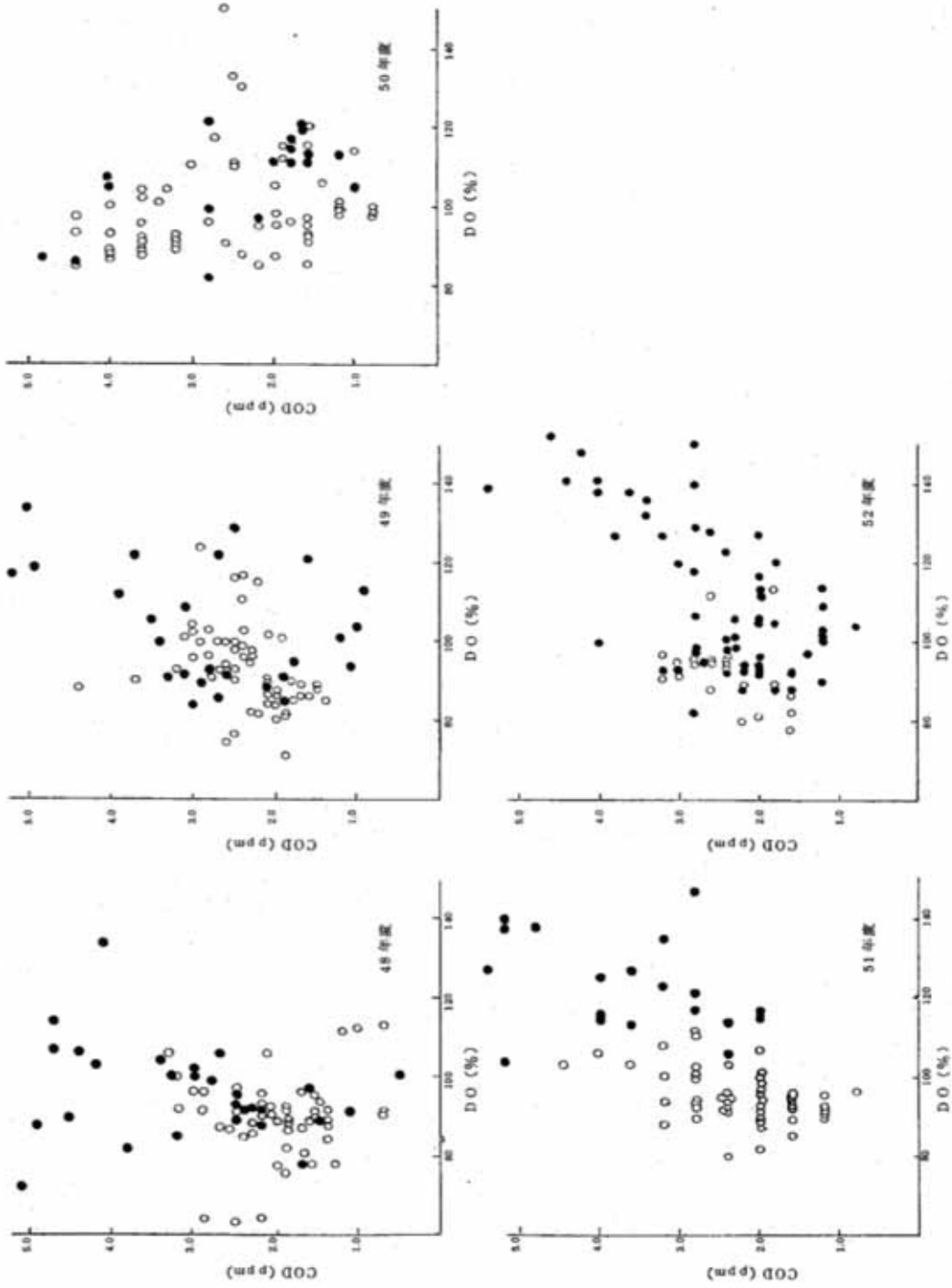


図5 pH, DO, CODの関係(徳山地先 注), ●印はpH 8.4以上

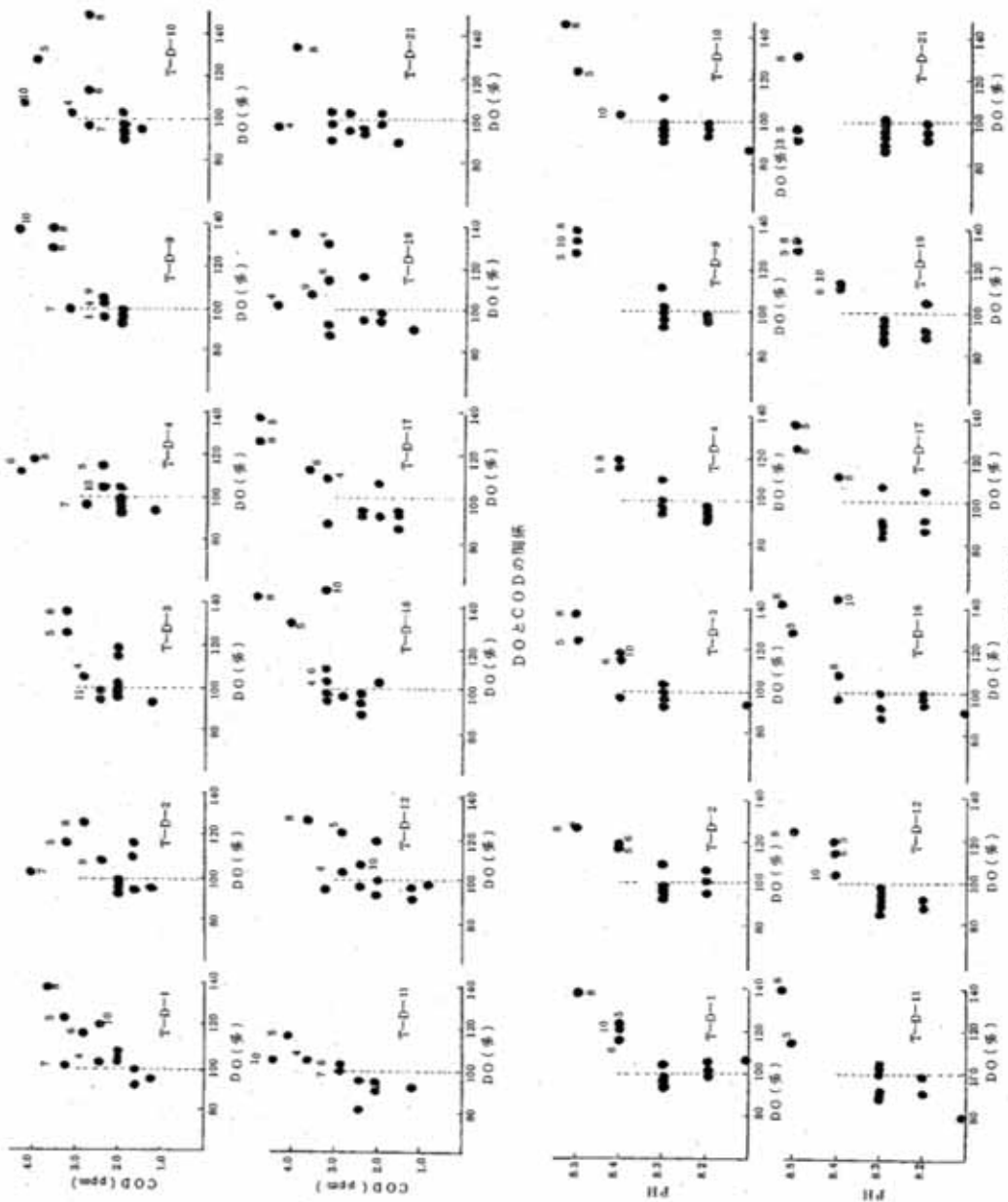


図 6 地点別DO, COD, pHの關係 (昭和51年度) 注) 数字は月をあらわす

pHの基準不適合月は、昭和52年度を除き春～秋季に集中し、pH 8.4以上での不適合である。これらのうち過半数はCODにおいてもA、B水域は不適合で、C水域でもCOD 3.1 ppm以上である。また、A水域でDOが不適合もあるがその場合の飽和度は81～120%の範囲にあり低酸素状態はみられない。

以上の現象はA、B、C水域を問わず全地点でみられるのが特徴的で、これは徳山湾の閉鎖性水域の性格と富栄養化にともなうプランクトン発生による二次汚濁の影響が大きいことが考えられる。

5 内部生産による汚濁

海域の内部生産による汚濁について、東京湾²⁾ではTOC、クロロフィルa、四日市海域³⁾、播磨灘⁴⁾ではpH、DO、別府湾⁵⁾ではCOD、AOU(みかけの酸素利用率)によってそれぞれプランクトンによる水質汚濁について報告がある。

そこで徳山湾水域の内部生産の実態を水質調査結果のうち表層水のpH、DO、CODの関係で考察を試みた。

図4、5、8にそれらの関係を示した。一般に富栄養化水域における植物プランクトンの発生(光合成)による水質の変化として、炭酸の取り込みによるpHの上昇、DOの過飽和、プランクトンとそれに起因する有機物によるCOD値の増大が考えられ、pH、DO、CODの関係をみるとあきらかに高いpH値、高いCOD値およびDOの過飽和の関係がみられ、とくに昭和49、51年度はこの傾向が顕著であり(図4、5)、かつ51年度は全地点で夏季に集中している。(図8)これはさきに述べた環境基準適合状況とも一致している。

以上のような徳山湾水質の状況であるが、徳山湾の赤潮発生に関する報告書⁶⁾によれば、徳山湾のプランクトンは、成層開始期の5月に植物プランクトンの増殖がはじまり、6月下旬～7月上旬にかけて盛期となり、9月に上下水の攪拌混合がはじまり、10月に植物プランクトンの大増殖が終了し、かつ光合成はほとんど表層で行なわれるとされ、また一般的に冬季にプランクトン発生は少なくなるものと考えられる。

これらのことから徳山湾の夏季を中心とした高pH、高CODおよびDOの過飽和現象は、プランクトン発生とそれに起因する有機物汚濁の寄与が大きいことが推察される。

しかしながら、この現象も、年による変動が考えられ、また工場排水等の汚濁量は季節的変動は少ないとしても、季節的河川水の流入、底泥からの汚濁負荷および海流による汚濁物の拡散等、変動する因子も多く、これら1次汚濁と2次汚濁(プランクトンによるもの)量をどのような手法で定量し、正確にとらえるかが、水質汚濁の評価と機構解明にあたって必要なことであり、徳山湾についてさらに調査を行ないあきらかにする予定である。

6 まとめ

- 1) 昭和48～52年度の水質常時監視測定結果による汚濁の経年変動からして、C海域は改善され、A、B海域は横ばいの傾向にあるといえる。
- 2) pHの環境基準適合状況とCOD、DOからみて、徳山湾水質汚濁の実態は夏季を中心に汚濁が著しいことがみられる。
- 3) そして、この水質汚濁はプランクトン発生にともなう有機物汚濁の寄与が大きいことが推察される。

文 献

- 1) 中西他; 用水と廃水, 17, 725 (1975)
- 2) 江角他; 東京都公害研究所年報, 8, 121 (1974)
- 3) 上田他; 三重県公害センター年報, 3, 134 (1975)
- 4) 芦田他; 兵庫県公害研究所年報, 7, 65 (1977)
- 5) 城井他; 大分県公害衛生センター年報, 4, 181 (1976)
- 6) 科学技術庁; 内海水域の赤潮に関する総合研究報告書 (1971)

9 公共用水域の汚濁に関する調査研究 (第2報)

—— 徳山湾の水質調査結果 ——

松崎幸夫, 古谷誠治, 岡田三平
 泉 隆, 上田義彦, 守田史郎
 松田義彦, 杉山邦義, 重田道正
 石田正明

1 はじめに

過去5ヶ年間の水質常時監視の結果から、徳山湾の水質汚濁は夏季を中心として著しく、プランクトン発生による2次汚濁が大きいことを指摘したが、さらにこれらの汚濁機構をあきらかにするため、時季的な汚濁を考慮し年4回の水質調査を実施した。

2 調査方法

2.1 調査内容

図1に示す徳山湾15地点、その沖合2地点の水深10m未満では0.5, 5m, 底層の3層, 10m以深では10, 15, 20mのあわせて5層について水質調査を行なった。

2.2 調査期日

昭和52年5月16日	9:30~11:55
〃 8月19日	10:00~14:00
〃 11月10日	9:00~12:55
昭和53年2月9日	10:00~18:55のいづれも下げ潮時

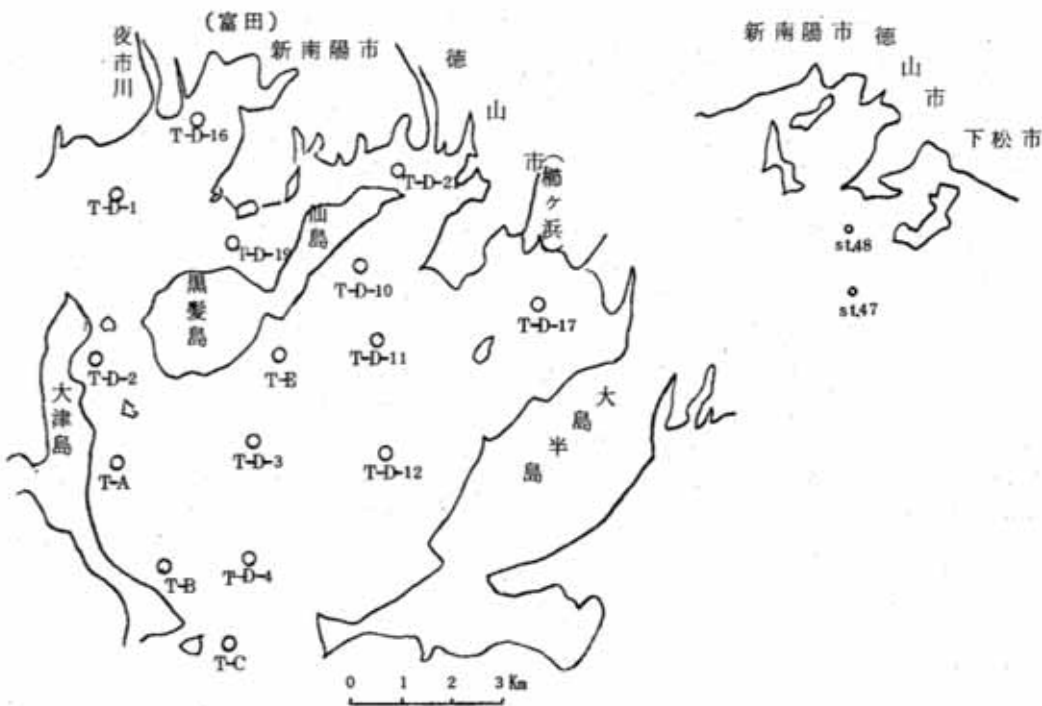


図1 調査地点

2.3 採水方法

試料は0.5 m層はポリバケツ、他の層はバンドーン式採水器、pH、溶存酸素用試料は北原式採水器でそれぞれ採水した。なお溶解性-COD、溶存態有機炭素量の試料は船上においてゲルマンろ紙(400℃, 1時間から焼きしたもの)でただちにろ過しガラス瓶に保管した。

2.4 調査項目

水温、透明度、pH(水素イオン濃度)、SS(浮遊物質)、DO(溶存酸素)、COD(化学的酸素要求量)、BOD(生物化学的酸素要求量)、SiO₂-Si(比色けい酸)、NH₄-N(アンモニア態窒素)、NO₃-N(硝酸態窒素)、NO₂-N(亜硝酸態窒素)、T-P(全りん)、PO₄-P(りん酸態りん)、TOC(全有機炭素)、DOC(溶存態有機炭素)、POC(懸濁態有機炭素)、Cl(塩素量)、クロロフィル a の分析および測定を行なった。

2.5 分析方法

- pH 環境基準に定める分析方法
 DO " "
 COD " "
 SS メンブランフィルターによる方法
 SiO₂-Si A Practical Handbook of Sea Water Analysisによる方法
 BOD JIS K 0102に準ずる方法
 T-N A Practical Handbook of Sea Water Analysisによる方法
 NH₄-N }
 NO₃-N } 広域水質汚濁総合調査のための水質等試
 NO₂-N } 験方法
 T-P }
 PO₄-P }
 クロロフィル a 吸光度法
 TOC 全炭素、有機炭素分析計(アンブル封入式)による方法
 Cl モールの銀滴定法

3 結果と考察

調査結果の総括は表1, 2に示す。以下主な項目について記述する。

3.1 水温

湾内では時期によって表・底層との水温に較差がみられ、5, 8月は2~5℃の差があり水温成層を形成し、11, 2月はその差がほとんどなくなり、上・下海水の混合期にあると言える。地点別ではT-D-17で各期とも高水温で、かつ8月は表・底層の較差が著しい。

3.2 pH

8.1~8.6の範囲にあり全体に高pH値であり各層別では5, 8月は表層に高く底層に低い。これら高pH値の要因はプランクトン発生にともなう結果と思われるが、さらに全炭酸等の関連をあきらかにする。

3.3 透明度

図2に透明度の分布を示す。湾内全調査地点では、5月2.0~4.5m, 8月1.7~4.0m, 11月2.0~5.0m, 2月2.1~4.0mの分布で、T-D-12, T-D-3およびT-Aを結ぶ線(湾内中央東西線)では、5月4.0m, 8月3.0m, 11月4.0~5.0m, 2月3.0~3.5mを示し時季的には夏季に小さくなり、地点別では湾奥部のT-D-16, T-D-17, T-D-19, T-D-21で全期をとおして2.0~3.0mと小さく、湾外は6.5~9.0mと大きく透明度からも汚濁差を認めることができる。

3.4 DO

飽和度でみると、水温と同じく5, 8月に表・底層の差があり、表層で過飽和ないし飽和量、底層で低酸素域がみられとくに8月にこの傾向が著しい。11月は飽和量にちかい値で、2月はやや飽和量以上がみられ海水の流動と攪拌の影響もあると考えられ、したがって表・底層差は小さくなっている。

3.5 Cl

Clの垂直分布を図3に示す。Clは水塊解析の有効な要素であり、平面分布をみると湾内中央東西線で、5月17.30%, 8月17.50%, 11月17.80%, 2月18.00%でやや冬季に高い。垂直分布はT-D-21, T-D-10, T-D-3, T-D-4およびT-Cを結ぶ線(湾内中央南北線)では5, 8月に表・底層差がT-D-3以北で0.3~0.7%, 11, 2月はほとんど差はなくなり、垂直分布の等Cl線は前者で横型、後者で縦型となっており、Clからみても成層期、循環期を認めることができる。

表1 徳山湾水質調査結果 (上段:平均値,下段:最小~最大値) 湾内14地点

項目	52. 5. 16				52. 8. 19				52. 11. 10				53. 2. 9			
	0.5	5	10	水深4m	0.5	5	10	水深4m	0.5	5	10	水深4m	0.5	5	10	水深4m
透明度 (m)	2.0~4.5	15.4	13.8	1.7~4.0	25.5	24.2	23.3	2.0~5.0	20.9	20.8	20.6	2.1~4.0	9.4	9.0	9.0	9.0
水温 (°C)	15.5~16.4	14.7~15.5	12.9~14.8	24.2~27.9	23.7~24.8	22.8~23.6	20.4~21.3	20.4~21.3	20.2~21.0	20.0~21.3	20.6	9.0~10.4	8.0~9.5	8.0~9.5	8.8~9.5	8.8~9.5
P H	8.54~8.58	8.46~8.53	8.39~8.54	8.20~8.34	8.07~8.23	8.04~8.16	8.40~8.53	8.39~8.52	8.45~8.53	8.36~8.52	8.47	8.48	8.48	8.48	8.48	8.48
S S (ppm)	1.4	3.5	2.7	4.1	4.0	5.0	5.3	3.5	5.0	6.3	6.3	3.5	4.2	4.2	4.7	4.7
D O (%)	103	101	89	109	86	75	94	107	94	89	106	106	106	106	104	104
SiO ₂ -Si (ppm)	0.62	0.36	0.43	0.55	0.62	0.69	0.40	0.40	0.37	0.45	0.18	0.18	0.18	0.18	0.17	0.17
Cl (%)	17.26	17.57	17.89	17.39	17.60	17.74	17.74	17.74	17.77	17.81	17.81	17.95	17.99	17.99	18.04	18.04
クロロフィルa (µg/l)	6.8	7.0	3.4	12.9	8.0	4.0	8.0	8.0	8.5	6.4	6.4	9.5	9.7	9.7	9.2	9.2
酸性法T-COD (ppm)	1.55	1.70	1.29	2.69	2.13	1.72	1.77	1.77	1.72	1.64	1.64	2.26	2.09	2.09	2.17	2.17
〃 D-COD (〃)	1.01	1.03	0.89	1.74	1.54	1.27	1.10	1.10	1.12	1.18	1.18	1.49	1.47	1.47	1.45	1.45
〃 P-COD (〃)	0.70	0.85	1.16	1.19	1.32	1.03	0.74	0.74	0.58	0.58	0.58	1.00	1.11	1.11	1.17	1.17
アルカリ性法T-COD (〃)	1.90	1.86	1.71	1.87	1.58	1.43	1.95	1.95	1.81	1.82	1.82	—	—	—	—	—
BOD ₅ (〃)	1.3	1.7	1.2	3.0	2.3	1.9	1.4	1.4	1.5	1.2	1.2	1.5	1.4	1.4	1.2	1.2
TOC (〃)	1.5	1.4	1.4	2.0	1.6	1.1	1.6	1.6	1.7	1.5	1.5	1.5	1.4	1.4	1.4	1.4
T-N (〃)	—	—	—	0.38	0.27	0.21	0.25	0.25	0.31	0.25	0.25	0.24	0.26	0.26	0.23	0.23
NO ₂ -N (〃)	ND~0.03	ND	ND~0.01	ND~0.02	ND~0.02	ND~0.02	ND~0.02	ND~0.02	ND~0.02	ND~0.02	ND~0.02	ND~0.02	ND~0.01	ND~0.01	ND~0.01	ND~0.01
NO ₃ -N (〃)	ND~1.1	ND~0.16	ND~0.29	ND~0.39	ND~0.08	ND~0.01	ND~0.05	ND~0.05	ND~0.05	ND~0.02	ND~0.02	ND~0.02	ND~0.16	ND~0.01	ND~0.01	ND~0.01
NH ₄ -N (〃)	ND~0.07	ND~0.02	ND~0.05	ND~0.13	ND~0.07	ND~0.07	ND~0.07	ND~0.07	ND~0.07	ND~0.07	ND~0.07	ND~0.07	ND~0.16	ND~0.01	ND~0.01	ND~0.01
T-P (〃)	0.01~0.03	0.01~0.03	0.01~0.03	0.01~0.05	0.01~0.04	0.01~0.05	0.02~0.05	0.02~0.05	0.02~0.05	0.02~0.06	0.02~0.06	0.02~0.05	0.02~0.05	0.02~0.05	0.02~0.05	0.02~0.05
PO ₄ -P (〃)	ND~0.01	ND~0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

注. 1) 検出限界 NH₄-N, NO₂-N, NO₃-N, PO₄-P, いずれも0.01ppm未満。

表 2 徳山湾沖合水質調査結果 (平均値) 沖合 2 地点 (st 48, st 47)

項目	調査期日			52. 8. 19			52. 11. 10			53. 2. 9 (st 47のみ)		
	0.5	5	20	0.5	5	20	0.5	5	20	0.5	5	20
透明度 (m)	6.5			6.5			8.0			9.0		
水温 (°C)	15.8	15.6	14.2	24.3	23.9	22.5	21.3	21.0	20.9	10.5		
pH	8.55	8.54	8.51	8.24	8.19	8.14	8.52	8.52	8.52	8.43		
SS (ppm)	ND	ND	ND	ND	2.5	3.0	1.4	—	2.8	0.2		
DO (%)	105	103	100	102	102	89	97	98	99	98		
SiO ₂ -Si (ppm)	0.19	0.25	0.18	0.32	0.43	0.29	0.28	0.60	0.32	0.18		
Cl (%)	17.79	17.83	18.02	17.79	17.81	17.92	17.97	18.03	18.13	18.32		
クロロフィル a (µg/l)	2.5	2.5	1.9	2.1	1.6	—	2.2	2.3	2.3	1.3		
酸性法T-COD (ppm)	1.18	1.31	1.03	1.60	1.59	1.58	1.35	1.28	1.23	1.56		
〃 D-COD (〃)	0.91	0.87	0.67	1.29	1.13	1.43	0.86	0.99	1.07	1.05		
〃 P-COD (〃)	0.28	0.45	0.35	0.31	0.46	0.16	0.49	0.29	0.16	0.51		
アルカリ性法T-COD (〃)	1.60	—	1.71	1.38	1.26	1.21	1.49	1.63	1.70	—		
BOD ₅ (〃)	1.2	1.5	1.3	2.0	2.0	1.3	0.6	0.3	0.6	0.6		
TOC (〃)	1.4	1.2	1.4	1.1	1.0	1.0	1.0	1.5	1.0	0.8		

3.6 クロロフィル a

垂直分布を図4に示す。湾内全調査地点の表層の平面分布では、5月3.5~7.8 $\mu\text{g}/\text{l}$ (平均6.8 $\mu\text{g}/\text{l}$)、8月5.4~25.0 $\mu\text{g}/\text{l}$ (平均12.9 $\mu\text{g}/\text{l}$)、11月2.9~16.3 $\mu\text{g}/\text{l}$ (平均8.0 $\mu\text{g}/\text{l}$)、2月3.7~16.5 $\mu\text{g}/\text{l}$ (平均9.5 $\mu\text{g}/\text{l}$)で5月を除き地点によって差があり、とくに8月はT-D-10、T-D-11の地点を中心に高いクロロフィル a 値がみられ、また11、2月でも湾奥部の富田、櫛ヶ浜地先で10 $\mu\text{g}/\text{l}$ 以上の高い濃度を示し、プランクトン発生が冬季においても行なわれたものと考えられる。垂直分布では8月に湾奥部で表・底層差が大きく、11、2月は無くな

っている。湾外は全期、全層をとおして1.3~3.5 $\mu\text{g}/\text{l}$ と湾内に比べ低い値である。

3.7 COD

酸性酸化法によって未ろ過海水(T-CODと表わす)、ろ過海水(D-CODと表わす)のCODをそれぞれ測定し、懸濁態COD(P-CODと表わす)を算出した。

T-CODの平面分布を図5、垂直分布を図6に示す。湾内平面分布の表層では5月1.2~1.6ppm、8月2.0~3.5ppm、11月1.0~2.4ppm、2月1.3~3.8ppmの範囲の分布を示し、8月は各地点とも2.0ppm以上

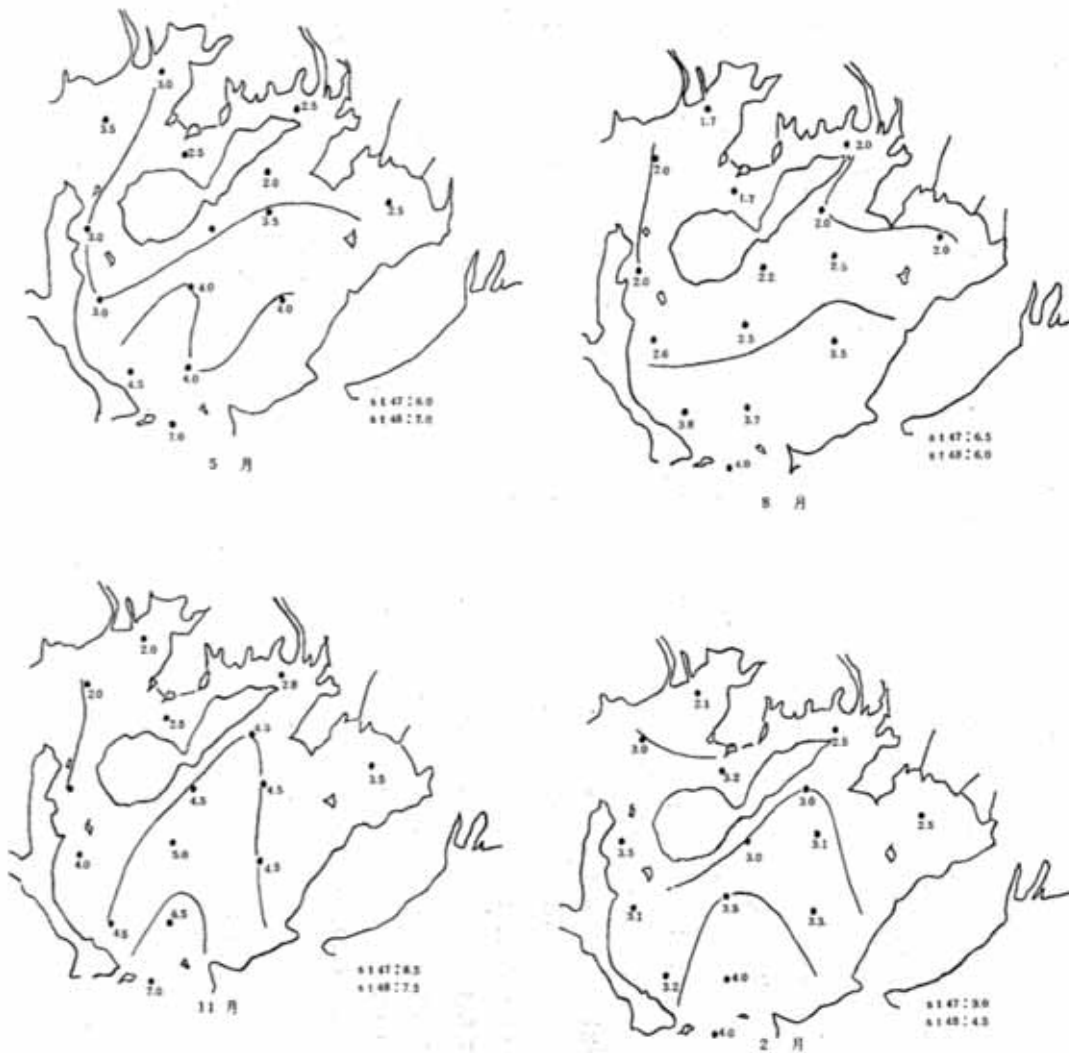


図2 透明度 (m)

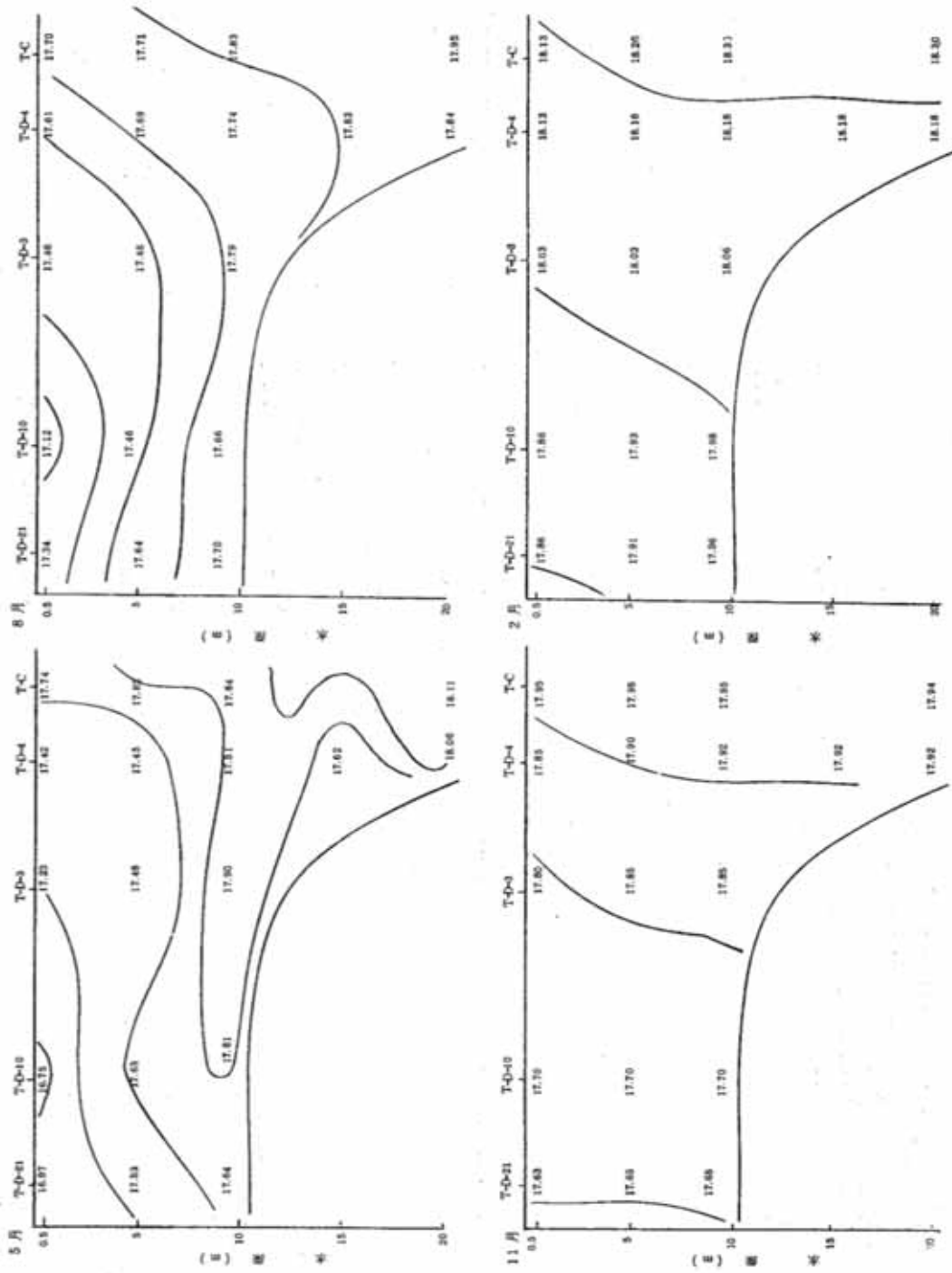


図3 CIの垂直分布 (%)

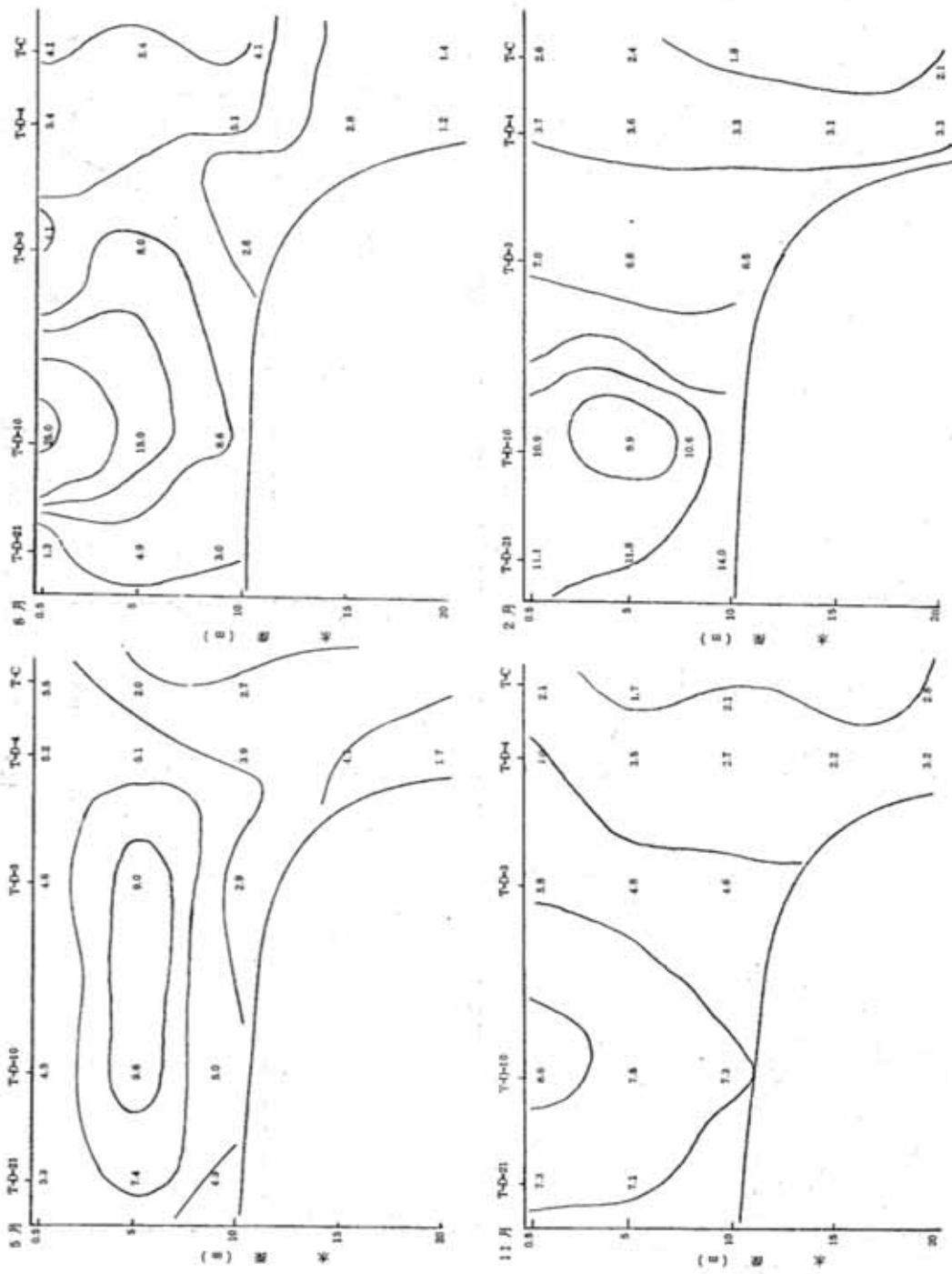


図4 クロロフィルaの垂直分布 (µg/l)



図 5 T-CODの分布 (ppm)
(表層)

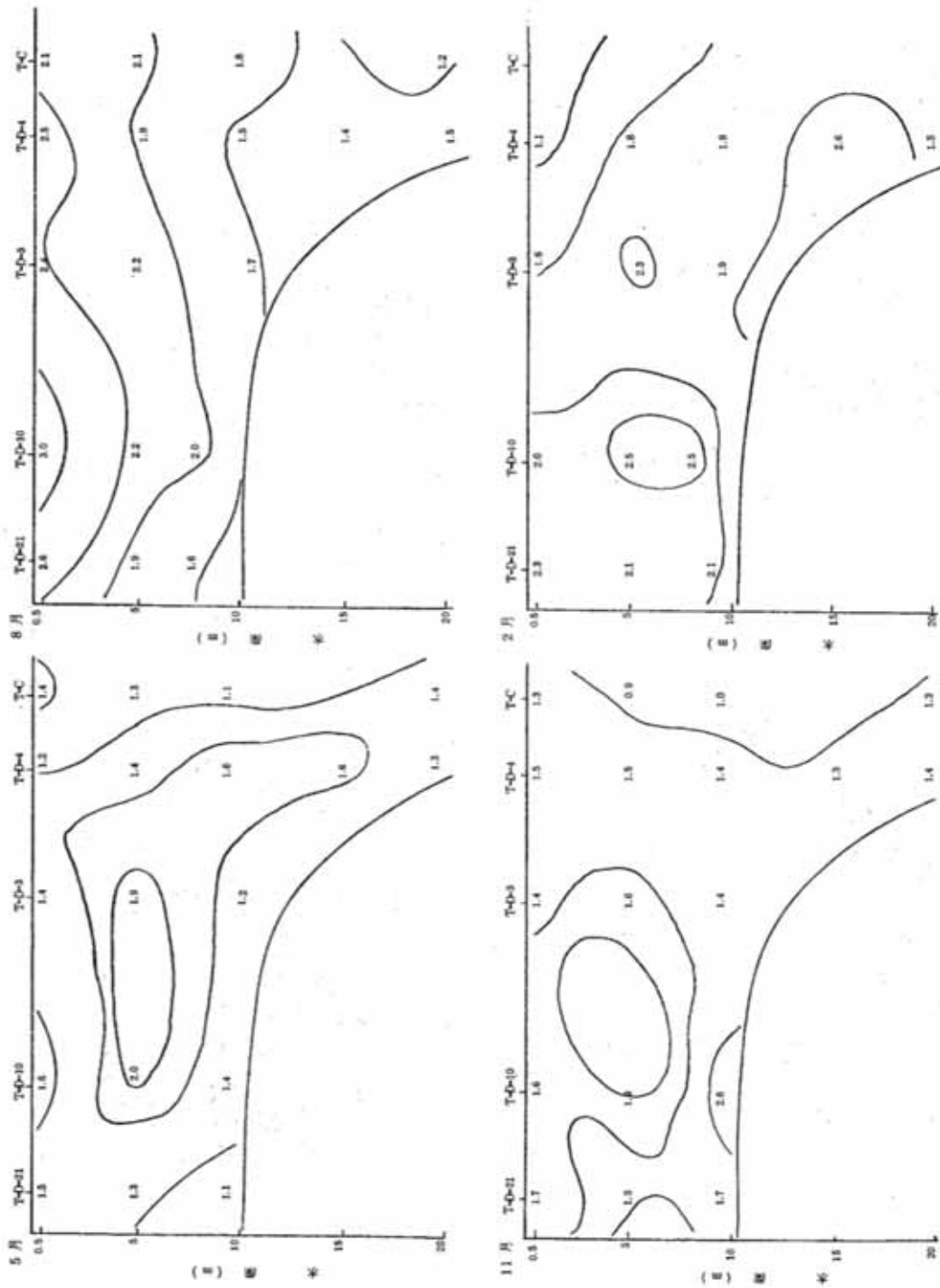


図8 T-CODの垂直分布 (ppm)

と高く、5、11月はほぼ1ppm台、2月は湾奥部から湾中央部にかけて2.0ppm以上、湾口部は1ppm台とそれぞれ季節による差がみられ、平面分布は透明度、クロロフィルaとはほぼ一致し湾奥部に高く湾口部にかけて低くなる濃度傾斜である。

垂直分布でもクロロフィルaと同じく8月に表・底層差が大きく、11、2月に小さくなり、また各期ともにT-D-10地点を中心に表層から5m層に高COD水塊がみられる。

これらの現象は徳山湾内の海況にともなう汚濁物質の集積と拡散、すなわち夏季成層期の工場排水等の停滞に加えてプランクトン発生に起因する有機物の増大、一方冬季循環期の海水の全層混合によって各指標値に湾奥部と湾口部あるいは表・底層間の拡大、縮小をもたらしたものと考えられる。

つぎにT-CODのうちP-CODの占める割合(P-COD/T-COD×100)は平均値でみると表3に示すように表層ではほぼ35%、垂直的には5、8月は底層にかけてクロロフィルaの減少にともない小さくなっている。このことはP-COD値への植物プランクトンの寄与が考えられ、これらの関連でプランクトンによるCOD汚濁量の推量ができるが、さらにプランクトン量、クロロフィルaおよびTOC(POC)の資料の集積によって徳山湾内の内部生産による水質汚濁の定量化を試みる予定である。

湾外のT-CODは全期、全層ともに1.5ppm以内と湾内に比べ低い値を示し時季的にはやや夏季に高い傾向であった。アルカリ性法-CODは酸性法-CODに比べると平均値で8月は低く、5、11月は高い値を示すように試料による差があり、時季的な汚濁内容のちがいを示唆している。

3.8 TOC

TOCの垂直分布を圖7に示した。5、8、11月はTOCのみ、2月はDOC、POCをあわせて測定した。TOCの湾内表層の平均値は5月1.5ppm、8月2.0ppm、11月1.6ppm、2月1.5ppmで、湾外はそれぞれ1.4ppm、1.1ppm、1.0ppm、0.8ppmと低い。2月のPOC、DOCについてみると、その比(POC/DOC)は地点別でT-D-16:1.6、T-D-21:0.8、T-D-10:0.5、T-D-3:0.5、St48:0.15、St47:0.3と湾奥部から湾口部、そして湾外と小さくなっており、沖合にかけて溶存態汚濁物の占める割合が大きいことがわかる。

3.9 栄養塩類

SiO₂-Si、T-N、NH₄-N、NO₃-N、T-Pの湾内濃度分布を圖8、9、10、11、12に示した。

SiO₂-Siは湾中央部の表層では5月0.4ppm、8月0.5ppm、11月0.3ppm、2月0.2ppmであり、5、8月は湾奥部に高く湾口部にかけて低くなっているが、11、2月には一定の傾向は認められない。なお、5月のT-D-21、T-D-10地点でそれぞれ1.05、2.0ppmと高濃度がみられるが、これはCl⁻が16.97、16.75%であることからして、河川水の影響もあると思われる。

T-Nは湾中央部の表層で8月0.3~0.35ppm、11月0.15~0.2ppm、2月0.2ppmであり、夏季にやや高い。平面分布は湾奥部に高濃度を示している。

NH₄-Nは表層で5、8月はほぼ湾中央部以北で0.01ppm以上の濃度で湾奥部で高濃度がみられ、2月はT-D-16、T-D-21の地点で0.01ppm以上であり、他はほとんど0.01ppm未満である。

NO₃-Nの分布状態はほぼNH₄-Nに似ており湾奥部から湾口部にかけて低濃度となっているが、5月のT-D-21の1.1ppm、8月のT-D-16の0.39ppmの高濃度であること、2月ではほぼ各地点で0.01ppm以上の

表3 表層のSS、クロロフィルa、T-NとT-CODの関係(平均値)

項目	月			5			8			11			2		
	水深(m)			0.5	5	10	0.5	5	10	0.5	5	10	0.5	5	10
SS (ppm)	1.4	3.5	2.7	4.1	4.0	5.0	5.0	5.3	6.3	3.5	4.2	4.7			
クロロフィルa (μg/l)	6.8	7.0	4.0	12.9	8.0	4.0	8.0	8.5	6.4	9.5	9.7	9.2			
T-N (ppm)	—	—	—	0.38	0.27	0.21	0.25	0.31	0.25	0.24	0.26	0.23			
P-COD/ T-COD×100 (%)	35	39	31	35	27	27	37	35	35	34	30	33			

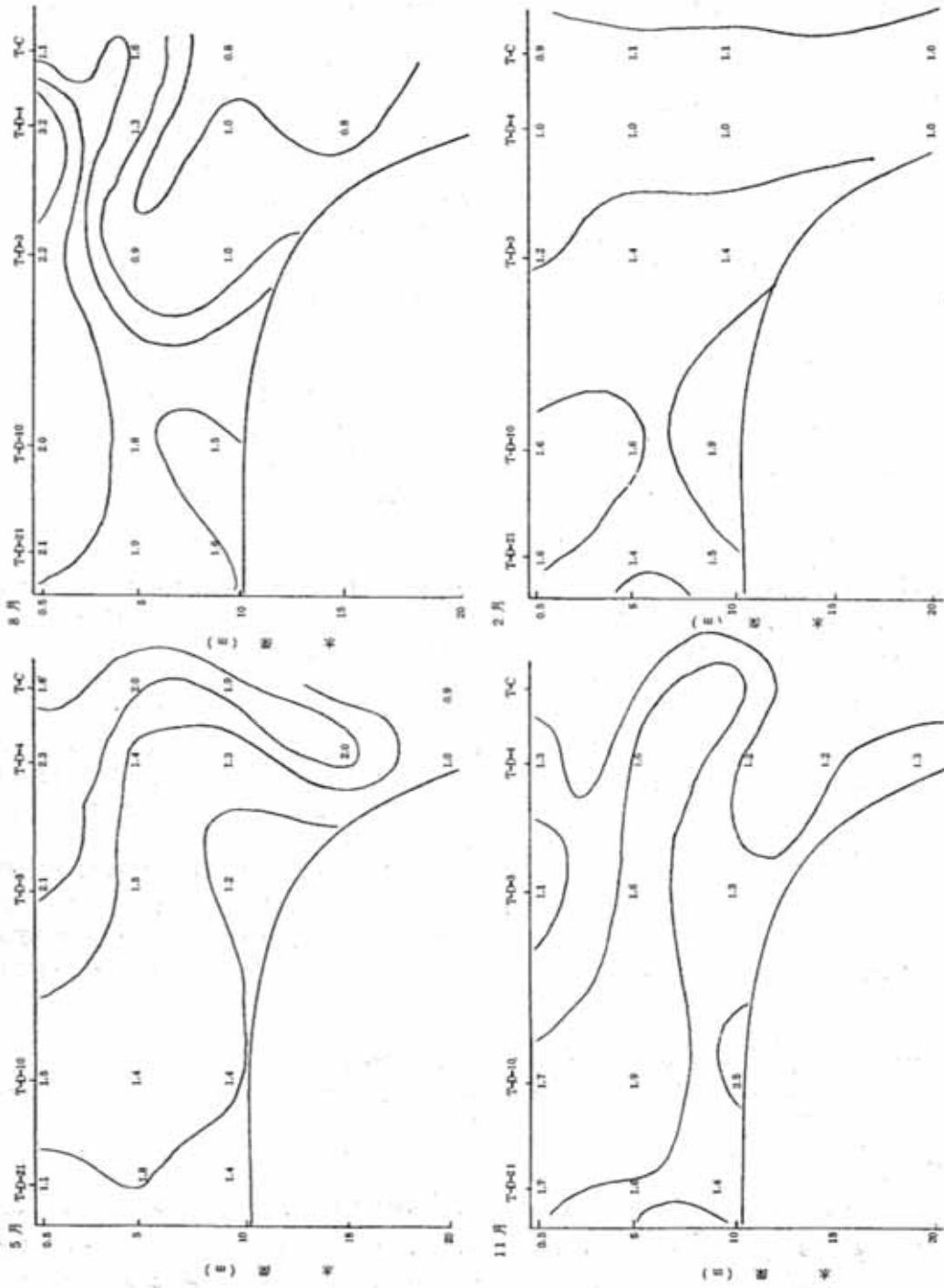


図7 TOCの垂直分布 (ppm)

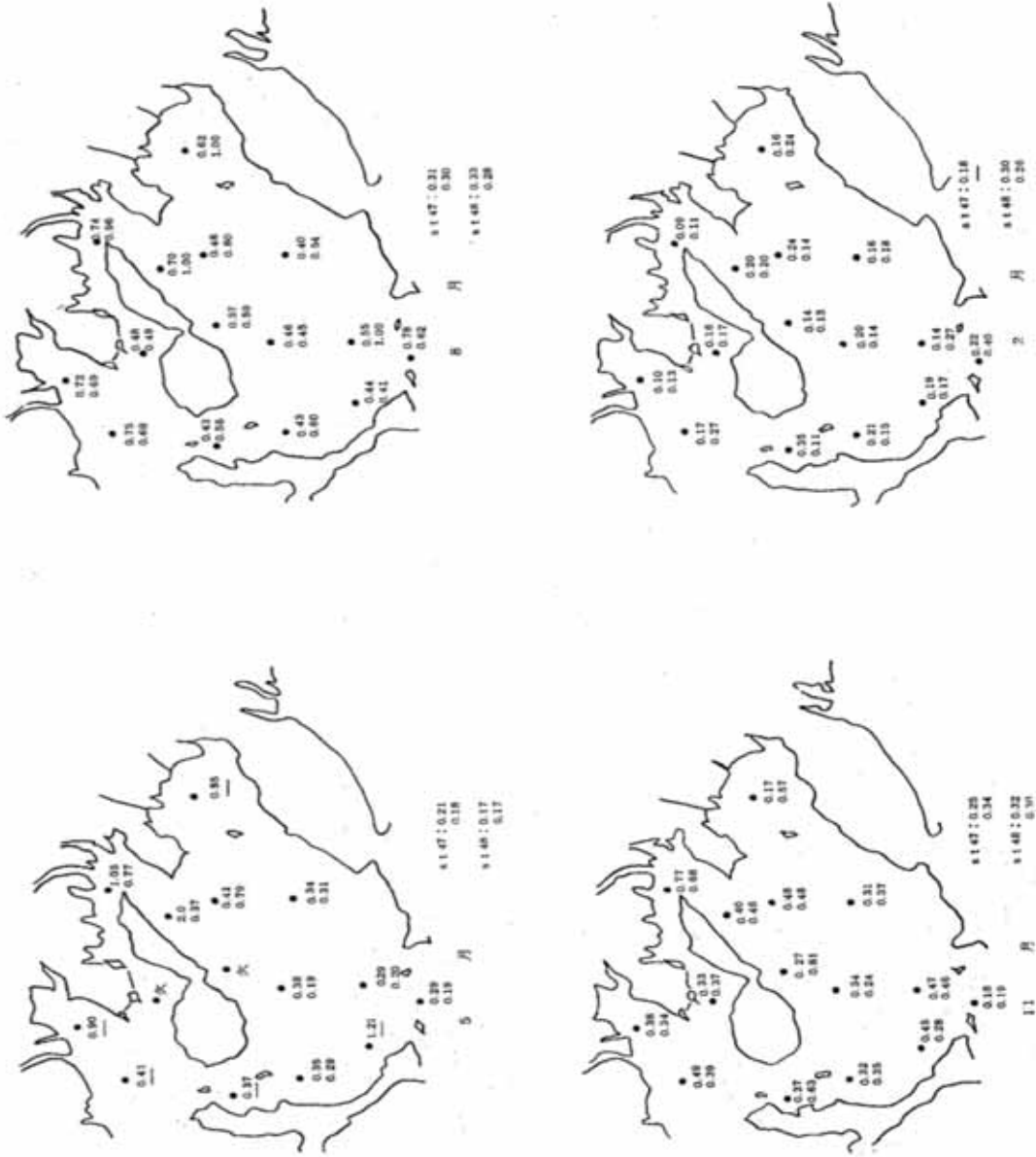


図 8 SiO₂-Si の 分 布 (ppm)
 注) 上段は表層, 下段は底層

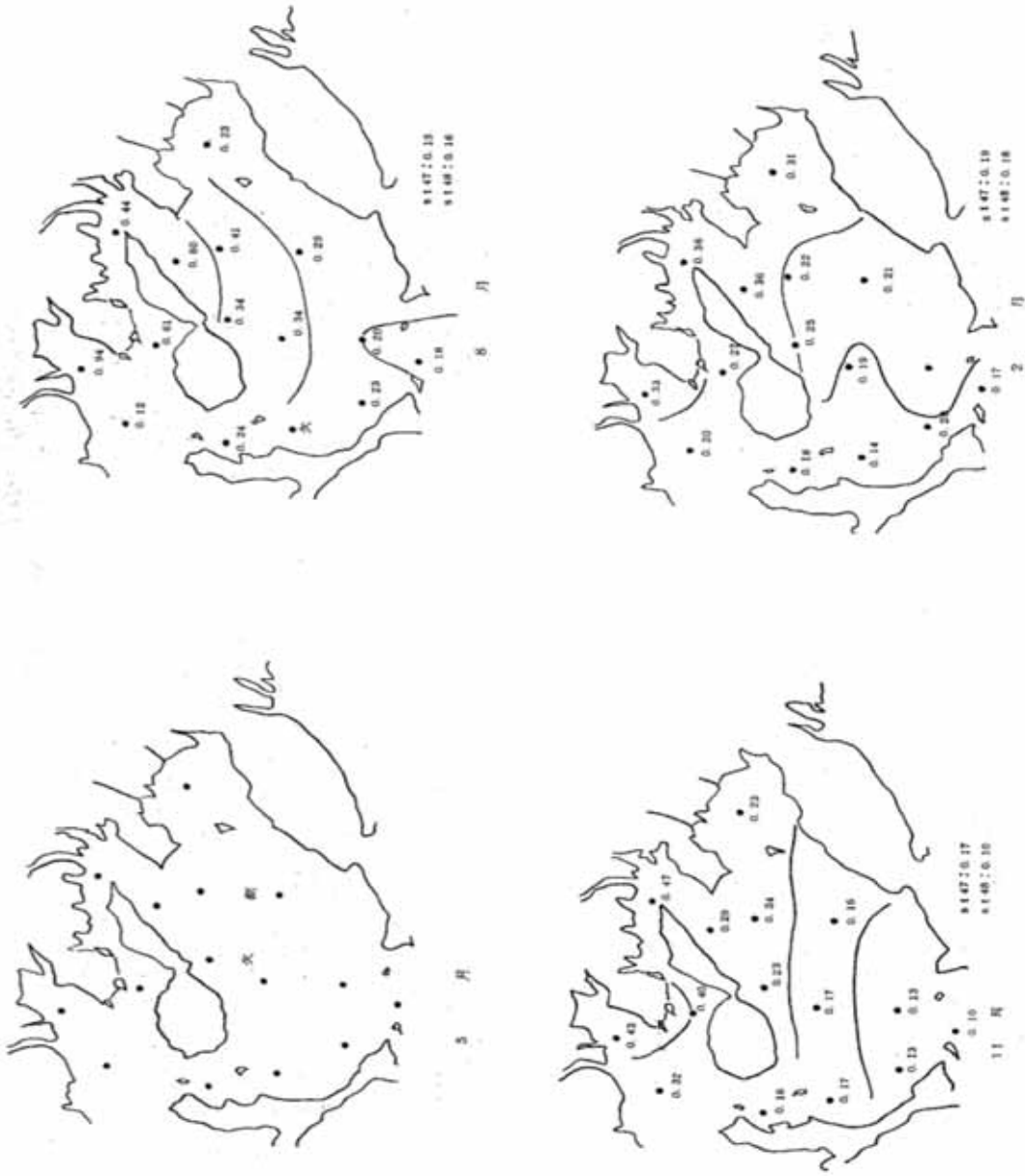


図9 T-N の分布 (ppm)
(表層)

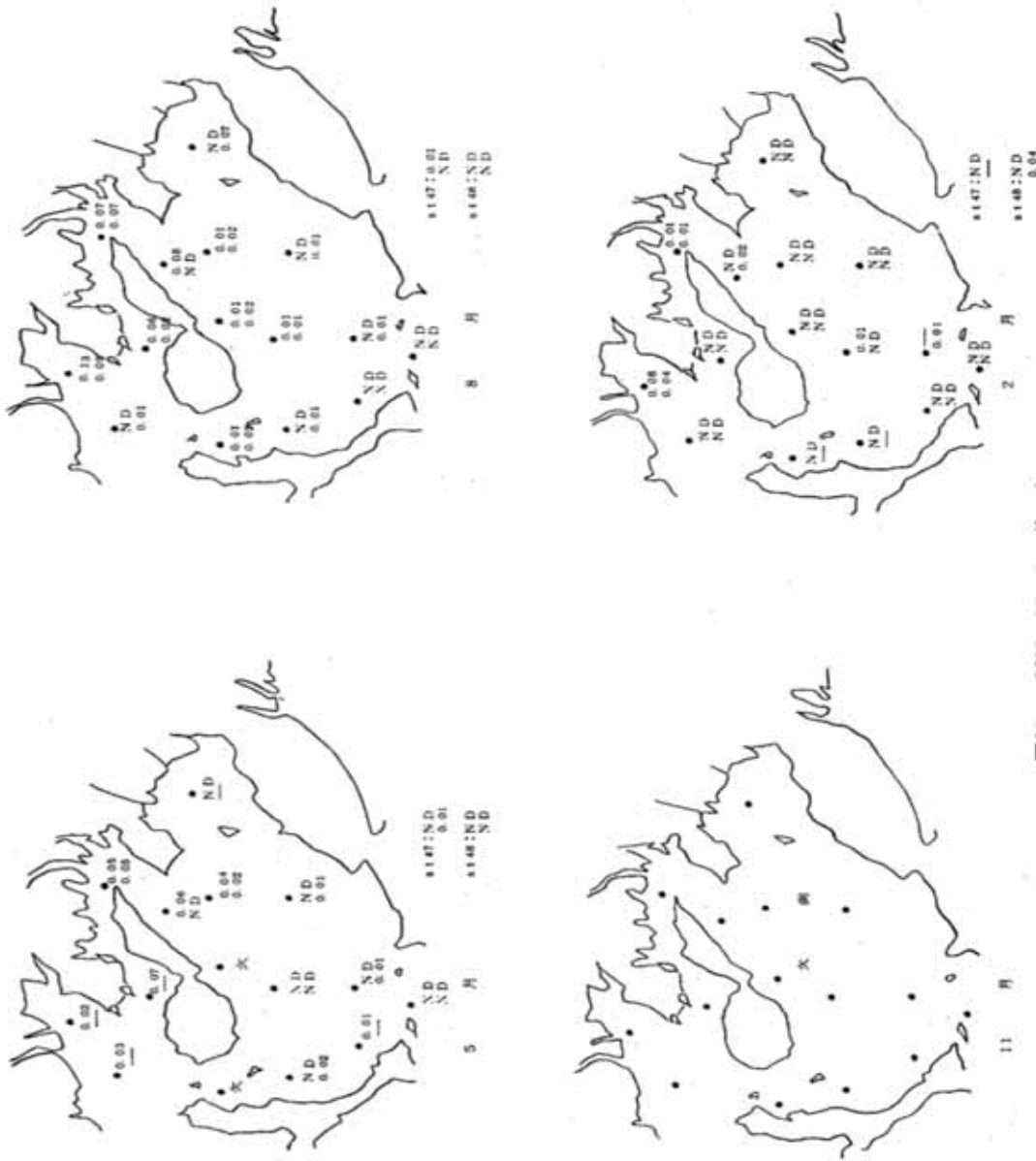


図10 NH₄-N の分布
注) 上段は表層, 下段は底層

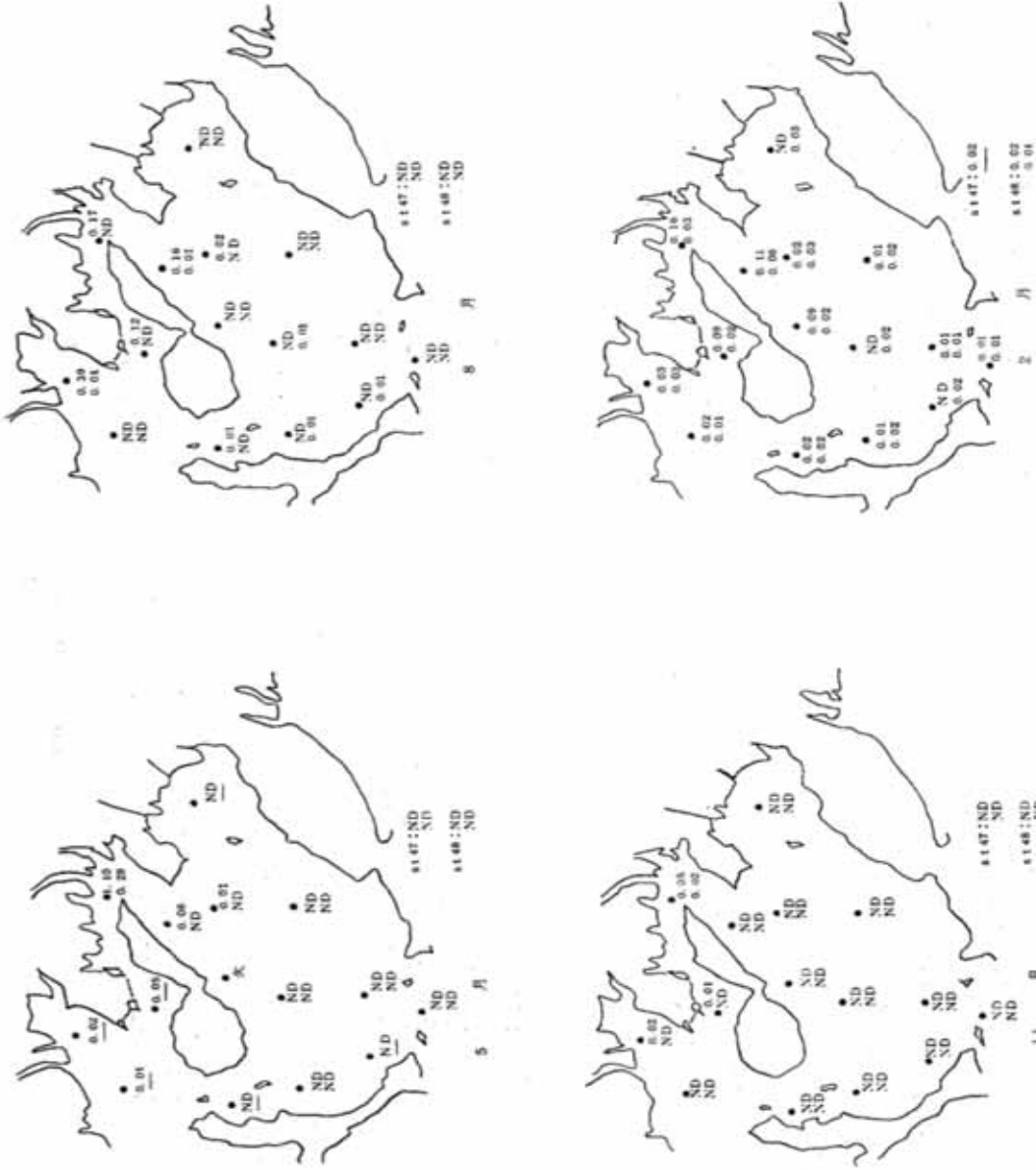


図11 NO₃-Nの分布 (ppm)
注) 上段は表層, 下段は底層

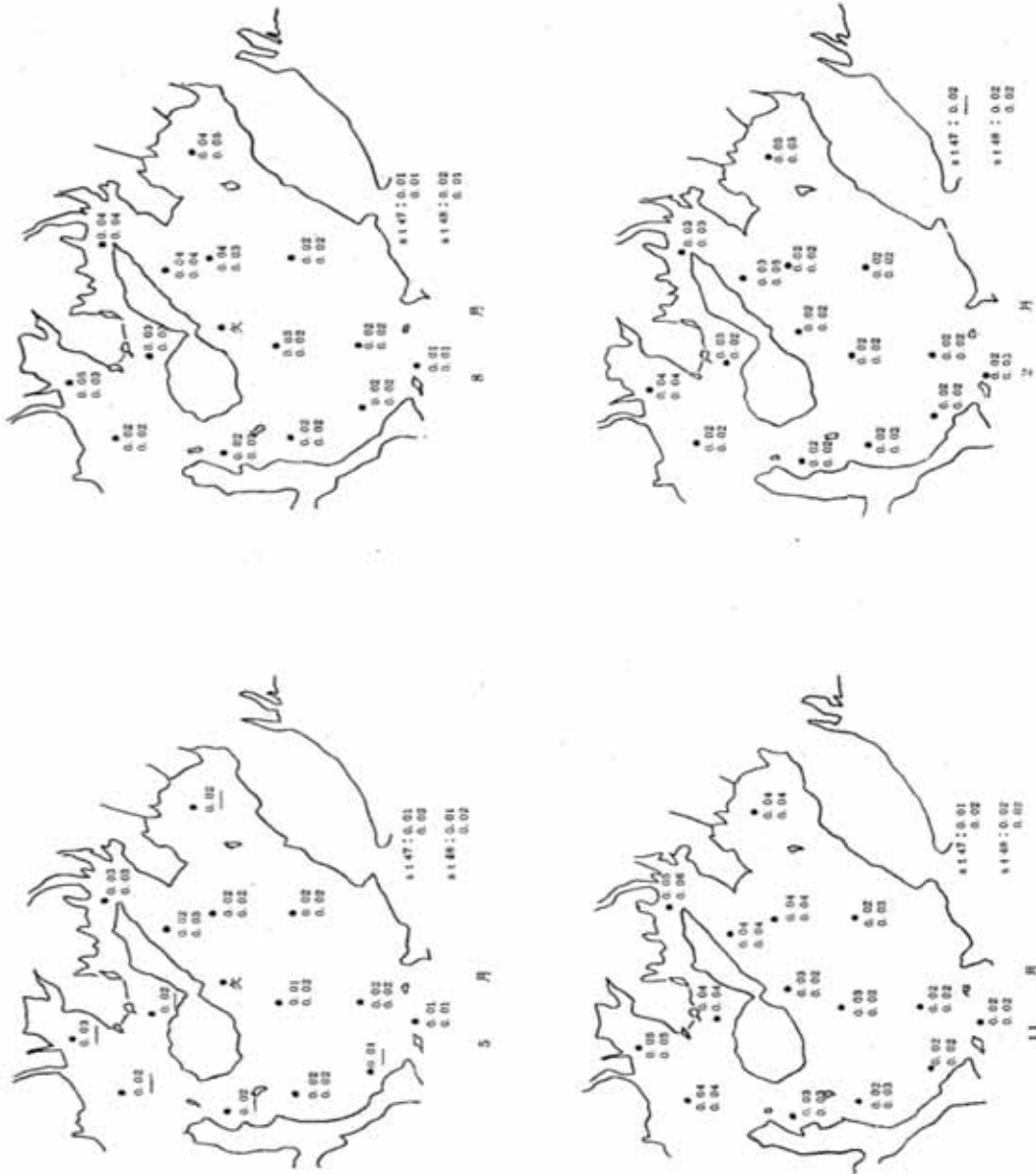


図12 T-P の分布 (ppm)
注) 上段は表層, 下段は底層

濃度分布であること、およびNH₄-Nとともに湾奥部のT-D-17地点で0.01ppm未満であるのが特徴的である。

T-Pは最高値は表層で5月0.03ppm、8月0.05ppm、11月0.05ppm、2月0.05ppmで時期によって著しい差はないが、平面分布はやや湾口にかけて低い分布を示している。

以上のような栄養塩類の4回の調査結果より、水質汚濁の解析には不十分であるが濃度分布はすでに記述した各汚濁指標と同様に湾奥部に高く、湾口にかけて低くなる分布傾向とほぼ一致しているといえるようである。

以上年4回の水質調査結果から汚濁の概要について記したが、まだ多くの問題点を残しており、53年度は各月の調査を実施しその結果とあわせて、各項目の詳細な解析と富栄養化にともなう汚濁量の定量化および汚濁機構を検討し報告する予定である。

3.10 まとめ

- 1) 徳山湾の海況は水温、Clからみて夏季に成層がみられた。
- 2) 透明度は年間をとおして湾奥部は2.0~3.0mであるが湾外は6.5~9.0mであった。
- 3) クロロフィルaの分布は夏季に高濃度がみられるが、冬季においても湾奥部で10 μ g/l以上の値がみられ、プランクトン発生もあることが考えられる。
- 4) CODからみた汚濁は、湾奥部から湾口部にかけて少くなる濃度分布で、垂直的には夏季に表・底層差が大きい。P-CODの割合は表層で大きく、底層にかけて小さい。
- 5) TOCに占めるPOCの割合は湾奥部から沖合にかけて少くなっており汚濁内容のちがいを示唆している。
- 6) 栄養塩類の濃度分布は他の汚濁指標とほぼ同様に湾口部、沖合にかけて低濃度であった。

IV 資 料

1 研究発表状況

○印は発表者 (○印のないものは誌上発表)

部 科	題 名	学会等又は投稿誌	場 所	発表年月日 又は巻号等	発 表 者
大気部	宇部地域における光化学オキシダントについて	山口県公衆衛生学会	柳井市	昭和 52. 6. 28	○早田寿文, 貞兼康伸 古谷長蔵, 田辺 泰 末田昭雄, 北川良雄
	悪臭としての硫黄化合物について (第1報) 一業種別にみた悪臭ガスの処理および 排出状況の実態一	"	"	"	○貞兼康伸, 古谷長蔵 早田寿文
	魚腸骨処理工場の悪臭防止対策とその 効果	"	"	"	古谷長蔵, 貞兼康伸 早田寿文
	Ox 濃度予測における数値化の方法に ついて その1, 定性的要因の数量化	大気汚染研究全国協 議会大会	福岡市	52. 11. 11	○古谷長蔵 北川良雄
	Ox 濃度予測における数値化の方法に ついて その2, 定量的および定性的要因に よる予測	"	"	"	○古谷長蔵 北川良雄
	レーヨン工場における悪臭物質の除去 効果と環境汚染(第1報) 一タカハックス脱硫装置使用工場に ついて一	「悪臭の研究」誌	—	Vol.6 No.29 (52.10.20)	貞兼康伸 古谷長蔵
	レーヨン工場における悪臭物質の除去 効果と環境汚染(第2報) 一脱硫法としてアルカリ洗浄法および 活性炭吸着法使用工場について一	"	—	Vol.6 No.30 (53. 1.20)	貞兼康伸 古谷長蔵
	レーヨン工場における悪臭物質の除去 効果と環境汚染について(第3報) 一都市の複合臭気中に占めるレーヨ ン工場と他の発生源の悪臭寄与率 の解析一	"	—	"	貞兼康伸 早田寿文
	合成ゴム製造工場におけるステレンの 排出実態と環境汚染について	環境保全公害防止研 究発表会(環境庁)	東京都	52. 12. 1	○田辺 泰, 貞兼康伸 早田寿文, 古谷長蔵 末田昭雄, 北川良雄
	クロロブレンによる大気汚染に関する 研究	"	"	"	○貞兼康伸, 古谷長蔵 早田寿文, 田辺 泰
	宇部地域における光化学オキシダント について	"	"	"	○早田寿文, 貞兼康伸 古谷長蔵, 田辺 泰 末田昭雄, 北川良雄
水質部	樺野川の水質調査について	山口県公衆衛生学会	柳井市	52. 6. 28	○古谷誠治 岡田三平 松崎幸夫
	リンの定量について	"	"	"	岡田三平
	汚濁物質除去に関する研究	"	"	"	上田義彦, 石田正明 守田史郎, 松田義彦 松崎幸夫

2 職員名簿

(53.5.1 現在)

部、課(科)係名	職名	氏名	備考
	所長	綾井政雄	
監理部	部長	山本修仙	
" 総務課	課長	神田信	
" " 総務係	係長	藤光恒彦	転入
" "	主任主事	末永トシ子	
" "	主事	田原和正	
" "	運転士	重枝正也	
" "	"	高杉賢二	
" " 企画調整係	係長	河上 昱	
" 監視課	課長	原田方郎	
" " 監視係	係長	山根信也	
" "	技師	三隅敏彦	
" "	"	仲谷直樹	採用
大気部	部長	北川良雄	
大気部 第一科	科長	寿恵村隆太郎	
" "	専門研究員	中村圭佑	
" "	"	西田義秀	
" "	研究員	伊藤正敏	
大気部 第二科	科長	末田 昭雄	
" "	専門研究員	早田 寿文	
" "	研究員	田辺 泰	
" "	"	貞兼 康伸	
" "	"	古谷 長蔵	

部、課(科)係名	職名	氏名	備考
大気部 騒音振動科	科長	北川良雄	(兼)
" "	研究員	岡村和夫	
水質部	部長	藤田隆人	転入
水質部 第一科	科長	守田史郎	
" "	研究員	松田義彦	
" "	"	杉山邦義	
" "	"	重田道正	
水質部 第二科	科長	松崎幸夫	
" "	専門研究員	古谷誠治	
" "	研究員	岡田三平	
" "	"	泉 隆	

3 人事異動

異動年月日	職名	氏名	異動の事由
53. 3. 31	水質部長	上田義彦	退職
53. 4. 1	総務係長	上田城一	教育研修所へ転出
53. 4. 1	研究員	石田正明	徳山保健所へ転出

山口県公害センター年報

第 4 号

(昭和53年版)

発行日 昭和 54 年 3 月 1 日

編集者 山口県公害センター
山口市大字朝田字蛭田535番地(〒753)
電話 08392-4-3670 (代表)

印刷 中央印刷社
