

13. 酸性雨自動測定結果（第3報）

— pH, ECによる雨水性質の表現—

仁平 明* 百川 和子 小島 秀行**
氏家 愛子 齋藤 達夫***

主成分分析によれば、雨水の基本的な性質は H^+ 以外のイオン成分の存在量を表す汚染度と、 H^+ の量を表す酸性度に集約される。前者は大気汚染状態を反映する能動因子であり、後者はイオン成分の組成によって決まる受動因子と考えることができる。 Ca^{2+} 等の中和成分が少なければ雨水の酸性度は汚染度に関係する。 Ca^{2+} が多いと両者は独立した特性になるので、この場合のpHの評価には注意を要する。汚染度はECpとして、酸性度はpHとして、それぞれ測定値から近似的に求められるので、汚染度と酸性度による雨水の性質はpH-EC図上に表現できる。

1. はじめに

酸性雨自動採取分析装置は雨水を自動採取するとともに、0.5mm降雨ごとにpH, EC（一部機種では1mmごとに SO_4^{2-} , NO_3^- ）を自動測定する。時々刻々の自動測定データを評価するには、pH, ECが表す一般的な化学的性質に加え、雨水中でのイオン組成やその挙動との関連などの実際的な特性を知っておく必要がある。

前報¹⁾では、国設仙台、国設箕岳で自動採取した雨水のイオン成分データを主成分分析し、第1主成分に汚染度、第2主成分に酸性度を抽出した。そして、第1、第2主成分は近似的にECp, pHとして、pHとECの測定値から得られることを示した。pH, ECによって雨水の基本的な性質が表現可能なことが示唆されたため、本報では国設仙台と国設箕岳の結果が他地域にも拡張できるのか検証するとともに、pH-EC図上で汚染度と酸性度を表現する方法について検討した。

2. 方法

環境庁が全国規模で実施した第1次酸性雨対策調査の結果が報告されている²⁾。このうち、酸性雨自動採取分析装置と同様の方式で雨水を採取した北海道鶴川町、宮城県大河原町、東京都江東区、名古屋市南区、大阪府池田市、広島県庄原市、長崎県長崎市の自動採取装置による測定値を用いて主成分分析を行った。対象としたのは、 H^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ の9成分濃度で、昭和59年度～62年度までの月平均値である。

pH-EC図上での雨水性質の表現に関しては、前報で解析した国設仙台、国設箕岳のデータも使用した。国設仙台は仙台市街地の県庁屋上、国設箕岳は仙台市の北東約40kmで周囲が田園地帯の箕岳山々腹（標高165m）に位置する測定局である。

3. 結果と考察

3.1 他地域の主成分分析

第1次酸性雨対策調査²⁾で自動採取装置を用いた全国7地点についての主成分分析結果は、図1に例示した東京都江東区、大阪府池田市の第1、第2主成分因子負荷量分布のとおり、前報¹⁾の国設仙台又は国設箕岳の場合と同様であった。即ち、いずれの調査地点でも H^+ 以外の成分と第1主成分は相関が強い。 H^+ は、北海道鶴川町、宮城県大河原町、東京都江東区が、国設仙台と同様に第1主成分とは相関がなく、第2主成分とのみ強い相関がある。名古屋市南区、大阪府池田市、広島県庄原市、長崎県長崎市は国設箕岳に似ており、 H^+ は第1、第2主成分の両方と相関がある。

第1主成分と相関があるイオン成分のうち、人為由来といわれる SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ と、海水の寄与が大きい Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} が、第2主成分軸上で逆の相関になっていることも、国設仙台、国設箕岳の結果と同じであった。 Ca^{2+} は基本的には第1主成分の変動に支配されているが、第2主成分に関してみると、東京都江東区のように、 Na^+ 等のグループに属する場合や、大阪府池田市のように SO_4^{2-} 等のグループに近い場合があり、他の成分に比べて地域差がみられる。

このように、各地点の雨水成分の主成分分析結果は、 H^+ のふるまいによって2つの型に分類できる。1つは H^+ が他のイオン成分と独立した変化を示す場合（以後「独立型」という。）であり、もう1つは H^+ の変化が他のイオン成分とも関係する場合（以後「依存型」という。）である。

第1、第2主成分については、各地点の因子負荷量分布が国設仙台又は国設箕岳と同様であったことから、前報で検討したとおりそれぞれ汚染度、酸性度と解釈できる。ここで補足すれば、依存型の第2主成分は独立型の場合と異なり酸性度そのものではない。第2主成分と相関が大きいのが H^+ であり、後述のように依存型は独立型の特別な場合とみられるので、依存型も含めて酸性度と言っている。又、図1にも示されているように、第2

* 現・宮城県大崎保健所

** 現・宮城県消費生活センター

*** 現・宮城県塩釜保健所

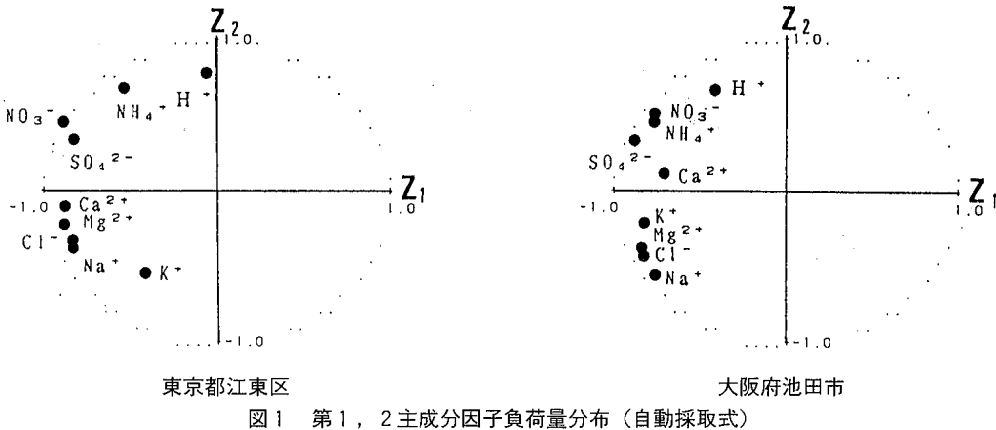


図1 第1, 2主成分因子負荷量分布 (自動採取式)

主成分方向での SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ と Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} との分離に着目し, 第2主成分は発生源寄与を表す因子と解釈される場合^{3, 4)}が多いが, 前報では H^+ が第2主成分と最も相関が強いことに着目し, 酸性度と解釈した。 SO_4^{2-} 等と Na^+ 等が分離していることについては, SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ が H^+ と正の相関関係にあることから, 酸性度が高まったときはこれらの成分が増加していることを表すと考えている。

以上のように, 雨水中の性質は第1に汚染度, 即ちイオン成分の存在量で特徴付けられる。次の性質は酸性度であり, イオン成分の組成に係わる。大気汚染の観点からいえば, 汚染度は大気汚染状態を反映する能動因子であり, 酸性度は雨水に含まれるイオン成分の組合せによって決定する受動因子であると言える。主成分分析の手法は, 第1主成分と相関がないように第2主成分を抽出する。つまり, 独立型の地点では酸性度は汚染度と無関係なのである。酸性雨調査では pH 値が報告されるが, これは酸性度を表現しているだけであって, 必ずしも大気汚染の状況を表すものではない。大気汚染と結び付けるには, イオン成分濃度を評価するか, 鶴田⁵⁾がいう酸性度ポテンシャル, 中和ポテンシャル等の配慮が必要である。

3.2 独立型と依存型

各地点の雨水成分は, 汚染度と酸性度が独立している場合と, 関係がある場合があった。松本⁴⁾は奈良市で初期雨水と後続雨水に分けて主成分分析を行ったが, 初期雨水は典型的な独立型であり, 後続雨水は弱い依存型である。

このような汚染度と酸性度の差異は何に基づくのであろうか。図2には, H^+ と汚染度成分の1つである SO_4^{2-} との相関係数と, Ca^{2+} と SO_4^{2-} の平均当量濃度の比の関係を示した。これによると, 依存型 (●印) は H^+ と SO_4^{2-} の相関係数がある程度大きい場合である。 SO_4^{2-} に比して Ca^{2+} が多いところでは H^+ と SO_4^{2-} の相関係数が小さく, 独立型 (○印) を示す傾向がある。

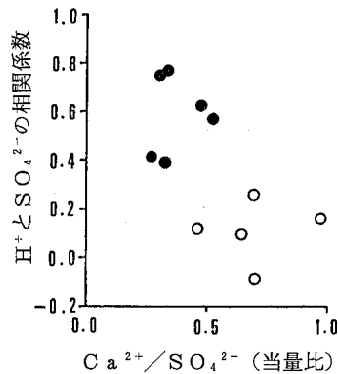


図2 H^+ - SO_4^{2-} の相関係数と $\text{Ca}^{2+} / \text{SO}_4^{2-}$ の関係
●: 依存型, ○: 独立型
データは第1次酸性雨対策調査²⁾, 国設仙台, 国設箕岳, 奈良市⁴⁾による

次に, H^+ 濃度に関して, 鶴田⁵⁾は非海塩成分で酸性度ポテンシャル, 中和ポテンシャルを定義し, 佐藤⁶⁾は SO_4^{2-} , NO_3^- の和と, H^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} の和とのバランスを基本として, pH を考察している。又, 平井⁷⁾は雨水中の陽イオン NH_4^+ , Na^+ , Mg^{2+} の和と陰イオン NO_3^- , Cl^- の和がバランスしていることを示し, このことから H^+ , Ca^{2+} の和と SO_4^{2-} はほぼイオンバランスすることに注目すべきと述べている。

図3に, 主成分分析を行った9地点全部の, H^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} の和と SO_4^{2-} , NO_3^- の和の関係を (a) に, NH_4^+ , Na^+ , Mg^{2+} の和と NO_3^- , Cl^- の和の関係を (b) に, H^+ , Ca^{2+} の和と SO_4^{2-} の関係を (c) にそれぞれ示した。図3の (a) と (b) の関係は良好であり, それぞれのイオン成分の組合せでバランスが認められる。図3 (c) は全体では散布幅が大きいが, 地点別にみると $\text{H}^+ + \text{Ca}^{2+}$ と SO_4^{2-} がバランス (・印), 或いは SO_4^{2-} がやや過剰 (×印) 又はやや不足 (+印) でまとまっており, 1つの要因としては両者のバランスは

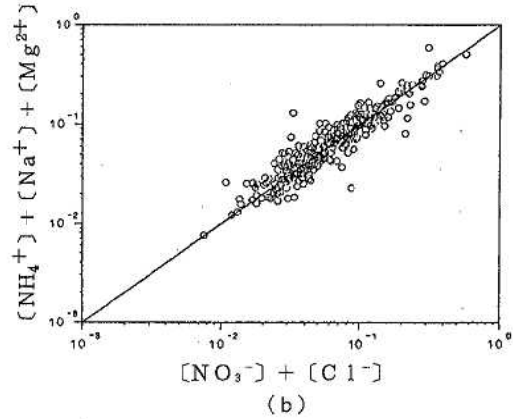
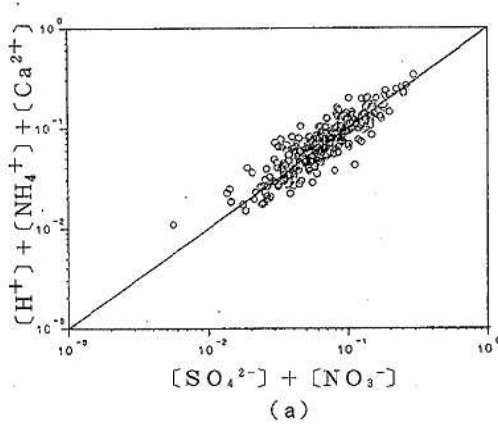
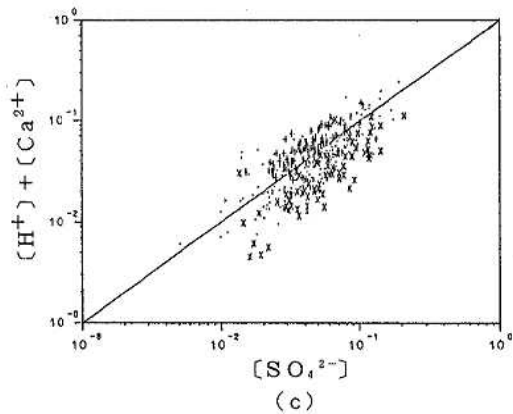


図3 イオン成分の組合せによる
陽イオンと陰イオンのバランス
(単位: $\mu\text{eq}/\text{ml}$)

(c)で +印: 宮城県大河原町, 大阪府池田市
・印: 北海道鶴川町, 東京都江東区,
名古屋市南区, 長崎県長崎市,
国設箕岳
×印: 広島県庄原市, 国設仙台



作用しているようである。

図1に示したように、独立型、依存型の各地点とも NH_4^+ は SO_4^{2-} 、 NO_3^- と相関が高いことから、 NH_4^+ による中和は各地点それぞれで恒常的に作用していると考えられる。 Ca^{2+} は地域差が大きく⁸⁾、降雨による除去が速やかである⁹⁾ ため、一括採取の雨水中の濃度は降雨量にも左右される(図4)。したがって、図3(a)のバランスを想定したにしても、(c)の関係を仮定したにしても、中和成分として H^+ の地域差に直接影響するのは Ca^{2+} と思われる。

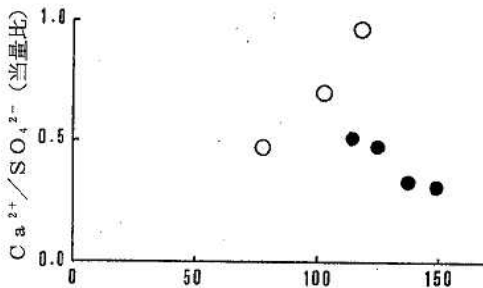


図4 $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ と降雨量の関係
データは第1次酸性雨対策調査²⁾による

以上のことを総合すると、 SO_4^{2-} や NO_3^- の増加は雨水を酸性化するが、 Ca^{2+} が存在するとその中和作用により、物質の総量即ち汚染度と酸性度は関係がでない(独立型)。 Ca^{2+} 濃度が小さければ酸性度は汚染度に関係する(依存型)。独立型と依存型の差は Ca^{2+} の汚染状況や降雨量という外的条件によって生じるのであり、雨水の汚染度と酸性度の2特性からみれば、依存型は独立型の特別な場合と考えられる。

3.3 自動採取式とろ過式

酒井ら⁹⁾ は地域差の検討として、名古屋市内5ヶ所のろ過式採取法による雨水データを主成分分析した。自然が残っている丘陵地帯のゴルフ場CCは依存型を示し、その他の地点は独立型の因子負荷量分布をみせている。

主成分分析の項に記述したが、自動採取装置を用いた名古屋市南区は依存型を示し、酒井らの結果と矛盾するようにみえる。図1と同一地点のろ過式によるイオン成分の主成分分析因子負荷量分布を図5に示すが、自動採取では依存型であった大阪府池田市は、図5のろ過式では独立型になっており、名古屋市南区と同じ傾向であった。東京都江東区はいずれも独立型であるが、ろ過式の方がより強調されている。

ろ過式は乾性降下物の可溶性成分も捕集するため、自動採取式に比べpHで0.1~0.2高め、 Ca^{2+} 濃度はかなり大きいといわれる¹⁰⁾。独立型、依存型の差にとって

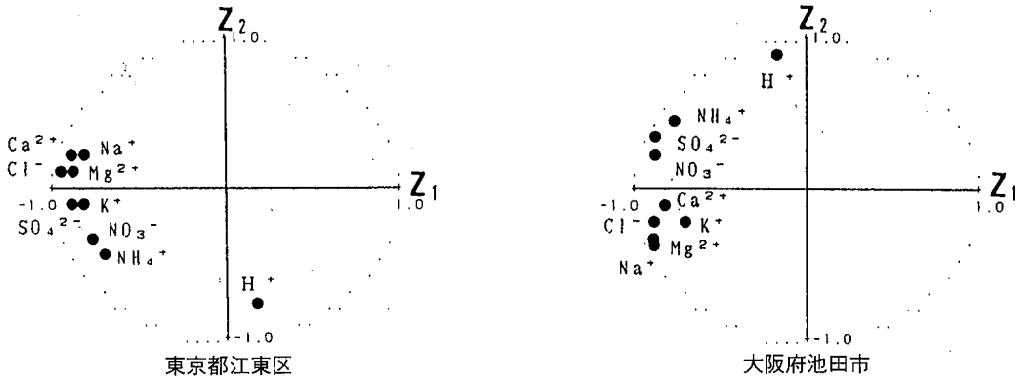


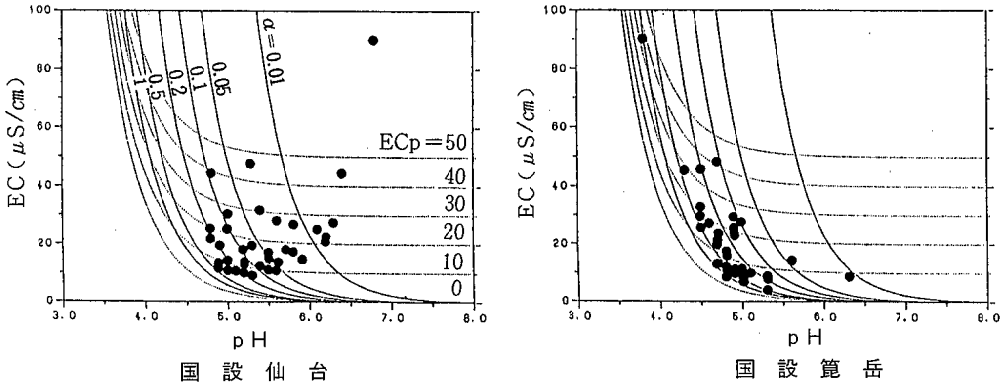
図5 第1, 第2主成分因子負荷量分布 (ろ過式)

Ca²⁺の影響は大きい。このために、名古屋市南区、大阪府池田市で自動採取ろ過式の差異が生じたのである。ろ過式は簡便法として広く普及しているが、特に雨水成分間の相関関係を検討する場合は、雨水だけのときよりも独立型的になる傾向があるので注意したい。

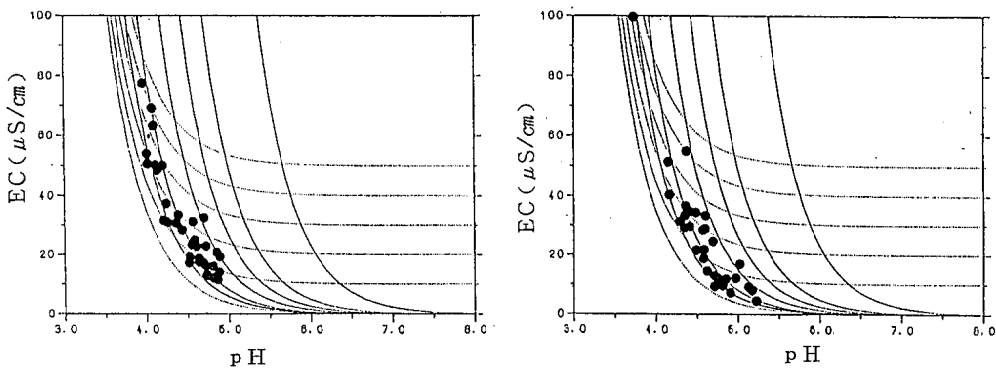
3.4 pHとECの関係

前報で検討したように、雨水の特性を表す汚染度はEC_pとして、酸性度はH⁺濃度として、近似的にpH、ECの実測値から得られるので、この2つの特性はpH—EC図上に表現できる。

EC_pの定義式は、H⁺の極限当量伝導率をλ_Hとすると



(a) 実測値



(b) Ca²⁺をH⁺とみなした計算値

図6 pH—EC図

$$EC_p = EC - \lambda_H \cdot [H^+] \quad (1)$$

である。図6のpH-EC図に、 EC_p が0, 10, 20, 30, 40, 50 $\mu S/cm$ の場合を破線で示した。一番下側が $EC_p = 0$ の曲線であり、ここからのEC軸方向への偏差が EC_p になる。同じpHでもECが大きい雨水は EC_p が大きく、 H^+ 以外の成分を多量に含んでいることを表す。

$EC_p = 0$ の曲線は H^+ のみが示すECであるが、実際の雨水中では H^+ は単独に存在し得ない。図7の EC_p と SO_4^{2-} の散布図によれば、両者の相関は良く

$$EC_p = a \cdot [SO_4^{2-}] \quad (2)$$

の関係がある。ここで、 a は EC_p と SO_4^{2-} の比例定数で、極限当量伝導率と同じ単位を持つ。この比例定数は測定地点ごとの経験的な数値であり、国設仙台、国設箕岳の場合とは、上限530, 下限230, 中央350, 即ち、 $a = 350$ で、ファクタ1.5とみられた。なお、図7で国設仙台は $a = 350$ 付近、国設箕岳は $a = 530$ 付近の散布が多く、国設仙台の方が EC_p に占める SO_4^{2-} の割合が大きい。

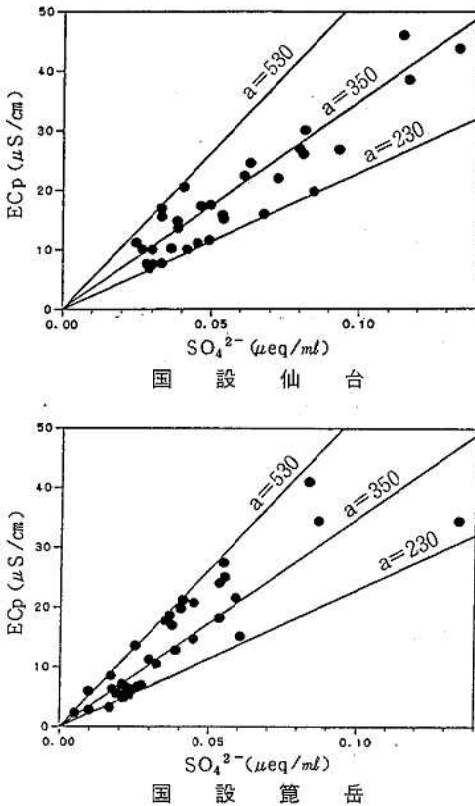


図7 EC_p と SO_4^{2-} の関係

次に、図3(c)の関係にもとづき、 H^+ の相手はすべて SO_4^{2-} と考える。ただし、 SO_4^{2-} の存在形態としては H_2SO_4 のほかに $CaSO_4$ や $(NH_4)_2SO_4$ 等があ

ることから、 SO_4^{2-} のうち α ($= 0 \sim 1$)が H^+ と関係しているとする

$$[H^+] = \alpha \cdot [SO_4^{2-}] \quad (3)$$

となり、(1)~(3)式から

$$EC = \{(a/\alpha) + \lambda_H\} \cdot [H^+] \quad (4)$$

の関係が得られる。

図6で実線は、 a として国設仙台、国設箕岳局での下限値 ($= 230$) を与え、 α が1, 0.5, 0.2, 0.1, 0.05, 0.01の場合を示したものである。 α が小さくなり中和が進むにしたがって、pHは高くなる様子を説明している。

実際のpH, ECの散布の状態関係を図6(a)に示してある。依存型を示した丘陵地帯の国設箕岳では中和成分が少なく EC_p が存在している分pHは低下している。これに対して、独立型であった市街地の国設仙台では中和成分によって雨水が汚染されていることがわかる。ちなみに、 Ca^{2+} が存在せずその分 H^+ が SO_4^{2-} と関係していたとすると、そのときのpH-EC散布は図6(b)のようになる。国設仙台程度に SO_4^{2-} が在ればpHは国設箕岳よりも低くなり、pH4の雨が降ることは充分にあり得る。たまたま Ca^{2+} 等の中和成分があるために顕在化しただけなのである。

筆者らは第1報で0.5mmごとのpH, EC自動測定値から、pH-EC散布に下限曲線が存在し、ここからの偏差は降雨初期に大きいことを示した¹¹⁾。図6(a)はサンプル数が少なくわかりにくい、国設箕岳に下限の傾向が現れている。図8の0.5mmごとの自動測定データでは、この傾向は明瞭である。 H^+ が存在すれば、最低限 H^+ によるECがあるため、下限値が生じるのは当然だが、雨水中で H^+ が単独で存在することはあり得ない。(4)式において、 α を1とした曲線がこの下限の状態をよく説明している。下限曲線は、あるイオン組成のもとで中和成分がなく、最も酸化が進んだ状態といえる。

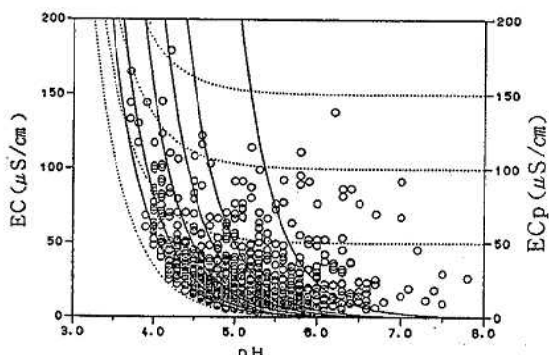
なお、自動測定データは $\alpha = 1$ の曲線を下回るものがあるが、これは(2)式の a の設定や、前報で比較した分析精度の関係と思われる。

4. まとめ

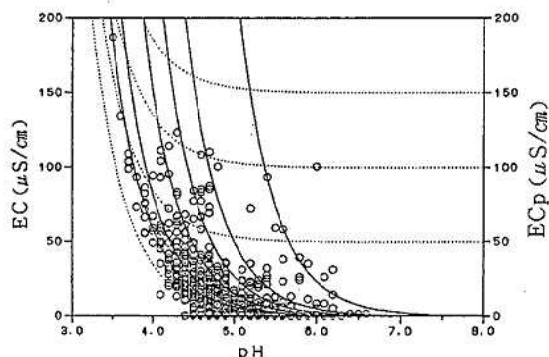
イオン成分の総合特性であるpH, ECによって雨水の性質を表現するために、雨水中のイオン成分測定データを主成分分析し、以下の結果を得た。

- (1) 雨水の性質は、 EC_p ($= EC - \lambda_H \cdot [H^+]$) で表わされる汚染度と、pHで表わされる酸性度によって、概ね表現できる。汚染度はイオン成分の存在量を表す能動因子であり、酸性度は存在するイオン成分の組合せによって決定する受動因子である。
- (2) 雨水の汚染度と酸性度は、測定地点によって互いに独立の特性を示す場合と、関連がみられる場合の2通りがある。 Ca^{2+} 濃度が小さいときは汚染度と酸性度は関係するが、 Ca^{2+} 濃度が SO_4^{2-} に比して大きいと、 H^+ と SO_4^{2-} とは無相関になり、汚染度と酸性度は独立した特性となる傾向がある。

- (3) Ca^{2+} の地域分布や降雨量への依存性によってpHは影響を受ける。又、 Ca^{2+} を過大評価するろ過式採取データもpHは影響を受けているので注意が必要である。
- (4) 汚染度と酸性度はpH-EC図に表現できる。これによれば、独立型の雨水はECpが大きく、中和されているため、下限曲線からの偏差が大きいところに散布する。依存型はpH-ECの下限付近の散布が多い。pH-EC図上の下限曲線は、あるイオン組成のもとで中和成分がなく、最も酸化が進んだ状態を表している。



国設 仙台



国設 麓

図8 pH-EC図 (自動測定)

参 考 文 献

- 1) 百川和子, 小島秀行, 仁平 明, 氏家愛子, 斎藤達夫: 宮城県保健環境センター年報, 9, 81~86(1991)
- 2) 酸性雨対策検討会大気分科会: 酸性雨対策調査報告書(1990)
- 3) 北村洋子, 小泉俊一, 加藤愛子, 安倍睦夫, 森 泰明, 幕田豊二郎: 宮城県公害技術センター報告, 8, 40~64(1979)
- 4) 松本光宏, 板野龍光: 大気汚染学会誌, 20, 1, 12~22(1985)
- 5) 鶴田治雄: 科学, 59, 5, 305~315(1989)
- 6) 佐藤通彦: 茨城公技研報, 2, 1~10(1990)
- 7) 平井英二, 宮崎元一, 丁子哲治, 北村守次, 大久保登, 中川千枝, F. J. Ecker: 衛生化学, 36, 6, 480~490(1990)
- 8) 渡辺善徳, 草野 一: 横浜市公害研究所報, 13, 19~25(1989)
- 9) 酒井哲男, 北瀬 勝, 大場和生, 伊藤英一: 名古屋市公害研究所報, 19, 21~36(1989)
- 10) 酸性雨対策検討会大気分科会: 酸性雨対策調査中間報告書(1987)
- 11) 百川和子, 小島秀行, 仁平 明, 斎藤達夫: 宮城県保健環境センター年報, 8, 102~108(1990)

14. 平成2年4月～9月における オキシダント測定結果について

小島 秀行* 百川 和子 仁平 明**
齋藤 達夫***

平成2年の夏は猛暑で経過した。Ox濃度は、梅雨が明けた7、8月の5日間で100ppb以上の高濃度になり、最高120ppbを記録した。特に、8月下旬～9月上旬に高まったのが本年の特徴である。春期は例年Ox濃度が高まる時期であるが、本年は100ppbまでは達しなかった。また、日中にOx濃度が増加する通常の1山型の日変化と異なり、夜間に増加したり、日中に急激に増減し2山型の変化をした例が観測された。

1. はじめに

光化学スモッグは、大気中の窒素酸化物と炭化水素が紫外線の作用で光化学反応を起こし、二次汚染物質を生成して種々被害をもたらす。このため、本県では夏期の7月15日から9月14日までの期間は特に強化して光化学スモッグの監視を行っている。

今年の県内の梅雨入り（6月15日）は平年より4日遅れ、気温はやや高めで経過した。梅雨明け（7月20日）は平年より1日早まった。オキシダント（以下Ox）濃度は例年であれば4月から5月に高濃度を記録していたが、本年は特異的に暑い夏であったため、梅雨明け後の7月と8月に濃度が高まるが多かった。これら環境大気中のOx測定結果及び特異的な濃度変化について検討を行ったので報告する。

2. 方 法

宮城県大気汚染テレメータシステムで収集した大気常時監視データをもとに、当所設置の汎用コンピューターACOS-3400で時系列図、濃度分布図等を作成し、解析した。

ここで、本県のOx測定網は図1のとおりである。

3. 結果及び考察

3.1 気象概況

仙台管区気象台における4月から9月までの日射量、最高気温等¹⁾の気象要素変化図を図2に示す。

近年当地方は冷夏で経過することが多かったが、今年梅雨明けとともに太平洋高気圧の勢力が強まり、連日暑い日が続いた。真夏日の日数は28日間もあり、しかも、7、8月の2ヵ月間で22日、また、9月も残暑となり久々の暑い夏であった。図3に真夏日日数の経年変化を示した。

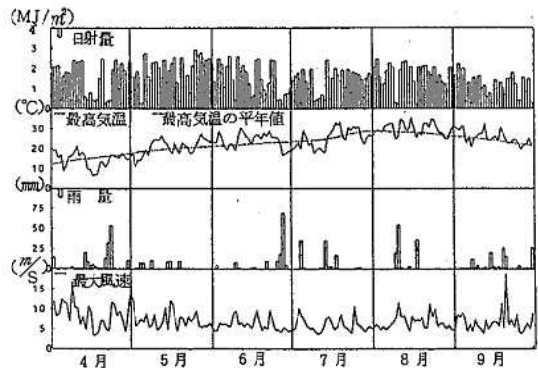


図2 気象要素変化図（仙台管区気象台、1990年）

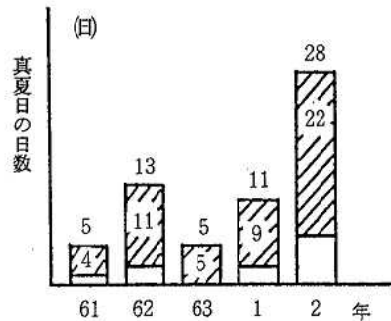


図3 真夏日日数の経年変化（4月～9月）
（斜線は7・8月の出現日数）

3.2 高濃度Ox出現と環境基準超過日数

昭和61年からのOx濃度100ppb以上の出現日数、及び平成2年4月から9月までの環境基準超過日数を表1、表2に示す。

Ox濃度100ppb以上の日数を月別にみると、平成元年までは4～5月に高濃度を記録することが多かったが²⁾、今年はずべて梅雨明け後に出現しており、例年とは異なっている。

今年の4月から9月までの183日間において、1基準測定点以上で環境基準60ppbを超過した日数は全部で67

* 現・宮城県消費生活センター

** 現・宮城県大崎保健所

*** 現・宮城県塩釜保健所

表3 O_x高濃度出現状況（平成2年4月～9月）

順位	日付	濃度 (ppb)	局名 (濃度(ppb) / 時刻)
1	2. 7. 22	120	多賀城(120/19), 矢本Ⅱ(114/19), 岩沼(114/19), 松島(102/19), 名取(102/19), 石巻(96/19) 塩釜(88/19), 中野(82/18)
2	2. 8. 20	109	松島(109/17), 国設箕岳(94/18), 塩釜(91/17), 石巻(85/17), 矢本Ⅱ(81/17)
2	2. 8. 31	109	多賀城(109/15), 松島(108/16), 岩沼(107/15), 榴岡(101/16), 国設箕岳(96/16), 塩釜(94/15) 名取(91/15), 多賀城Ⅱ(88/16), 石巻(85/16), 中野(82/16)
4	2. 8. 21	103	岩沼(103/16), 松島(101/16), 国設箕岳(92/16), 名取(92/16), 榴岡(89/16), 塩釜(89/16), 古川(82/18)
5	2. 7. 24	101	松島(101/13), 岩沼(85/16), 矢本Ⅱ(82/16), 国設箕岳(81/17)
6	2. 5. 30	95	岩沼(95/14), 松島(92/15), 国設箕岳(84/13), 古川(84/14), 塩釜(84/13), 白石(82/16), 榴岡(81/13)
6	2. 5. 10	95	松島(95/16), 矢本Ⅱ(89/16), 岩沼(85/17), 国設箕岳(84/18), 名取(83/17)
8	2. 5. 31	91	岩沼(91/15), 国設箕岳(88/16), 名取(84/15), 榴岡(81/16)
8	2. 9. 12	91	松島(91/17), 石巻(85/18), 矢本Ⅱ(84/16)
10	2. 8. 30	90	岩沼(90/17), 多賀城(83/17), 松島(82/19)
11	2. 5. 11	88	古川(88/13)
12	2. 4. 7	86	長町(86/15)
13	2. 5. 29	84	松島(84/17), 石巻(84/16), 岩沼(83/18)
14	2. 6. 12	83	古川(83/14), 白石(83/13), 岩沼(83/14), 松島(82/16)
14	2. 6. 4	83	岩沼(83/14)
16	2. 7. 25	82	古川(82/14)

岩沼局で103ppb, 8月31日多賀城局で109ppbを記録した。この5日間で10時間, 特に7月22日は3時間連続, 8月31日は4時間連続して100ppb以上のO_x濃度となった。

3.4 高濃度事例

今期最高のO_x濃度を記録した7月22日の濃度変化を図5, 図6に示す。この日は朝からO_x濃度が増加し, 塩釜から松島, 石巻, 国設箕岳局までの地域では, 11時～14時に一旦ピークを示した。その後, 海岸部の地域で15時頃から再びO_xが増加して18時～19時に日最高となり, 多賀城局で19時に120ppbを記録した。国設箕岳局では海岸部より1時間遅れた20時に日最高となったが, その濃度は海岸部より低かった。

内陸の古川, 白石局や仙台市山側部の中山局では, 夕方のO_x濃度増加はみられず, 海岸部でのみO_x濃度が

上昇した。

この日は, 太平洋高気圧に覆われて気温が高く, 日中は3m/s程度の弱い海風が吹き, 15時頃からこの海風はさらに弱まる状況であった。気象要素の変化を図7に示したが, 新仙台火力発電所の煙突塔における気温鉛直分布(12m, 45m, 100m, 160m)では, 高度100m～160m層に気温の上昇がみられ逆転層が形成されていた。これらのことから, 夕方のO_x濃度は, 海風が弱まって大気が安定し, 大気汚染質が拡散しにくくなったことにより増加したものと考えられる。

なお, 国設箕岳局の日最高値の出現が海岸部より遅い20時であり, しかも, 図5のようにSPMと同じ変化をしていることから, 海岸部の汚染大気が移送されたものと思われる。

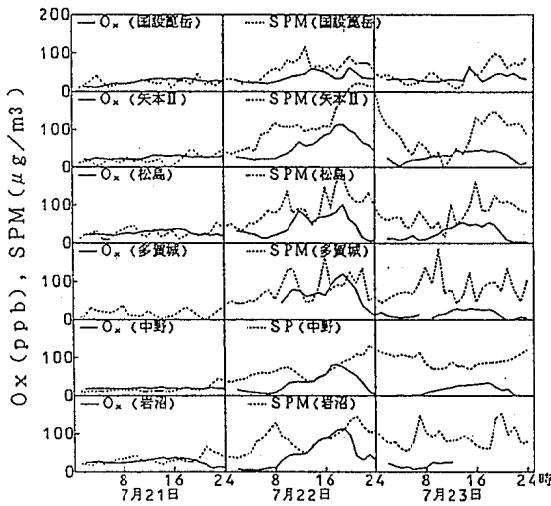


図5 O_xとSPMの濃度変化図(1990年)

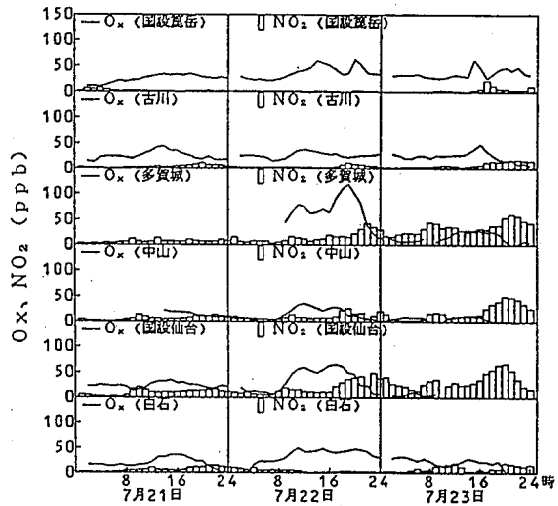


図6 O_x濃度変化図(1990年)

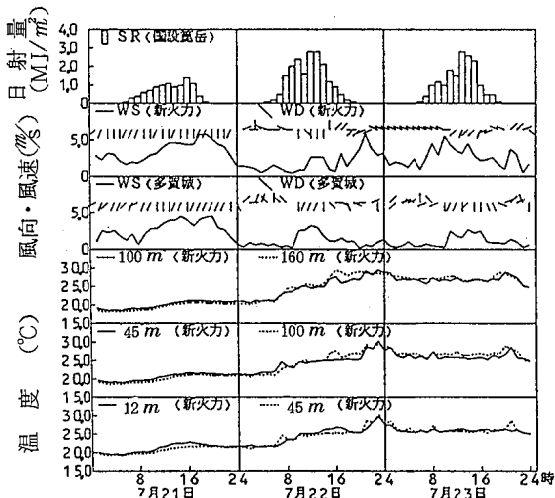


図7 気象要素変化図(1990年)

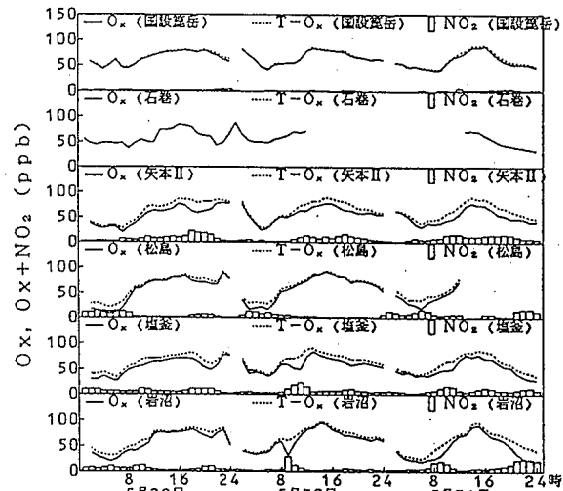


図8 O_xとT-O_xの濃度変化図(1990年)

3.5 特異事例(1)

図4のとおり、5月下旬は連日80ppbを超えるO_x濃度となり、30日は岩沼局で日最高濃度95ppbとなった。また、29日の夜には、O_x濃度が一時的に増加する現象がみられた。この時のO_x濃度の変化を図8に示したが、松島局で23時に90ppb、石巻局で30日1時に88ppbまで上昇し、松島局の29日の日中の最高濃度84ppbを上回った。

日没後であり、光化学反応は起きない。原因の1つとして、O₃とNOの酸化反応による見かけ上の変化がある。即ち、一次汚染質であるNOが増加すればO₃は分解されて減少するため³⁾、NOが増減を繰り返すとO_xは相対的にNOと逆の変化をする⁴⁾。酸化反応生成物であるNO₂とそのときのO_xの合計量をT-O_xとし、

これがもともと存在したO_x量と考え、図8に併せて示した。

また、図9には各測定局のT-O_x濃度変化を示したが、29日夜のT-O_xは地域ごとに同様な変化をしており、内陸部では減少、塩釜、岩沼局等の海岸部で夜間の増加がみられる。したがって、海岸部に生じた夜間のO_x濃度増加は、NOとの酸化反応の結果生じた見かけ上のものでなく、新たな供給があったものと考えられる。

次に、O_xの新たな供給源として、日中生成されたO_xの移流を検討する。図10に示した夜間の極大値出現域は、23時から翌日2時までの間に、海岸部から内陸部に北上している。しかし、この時間帯は風が弱く、O_x極大値出現域の移動方向に風は吹いていないことから、

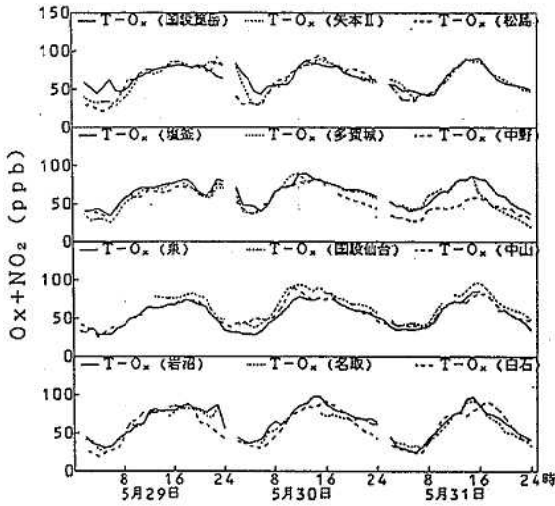


図9 T-Oxの濃度変化図(1990年)

Ox汚染気塊の移流による痕跡とは考えにくい。

図11の気象要素変化図によれば、29日夜の新仙台火力発電所煙突塔における気温鉛直分布に逆転層は形成されておらず、鉛直混合が起きやすい状況であった。図8に示した濃度変化でも、夕方のOx濃度の減少は緩やかであり、NO₂濃度はそれほど増加していないため、鉛直混合は起きやすかったものと思われる。

以上のことから、29日夜のOx濃度増加は、O₃分解による見かけ上の変化や移流性のものでなく、鉛直混合によって上部から取り込まれたものと推定される。

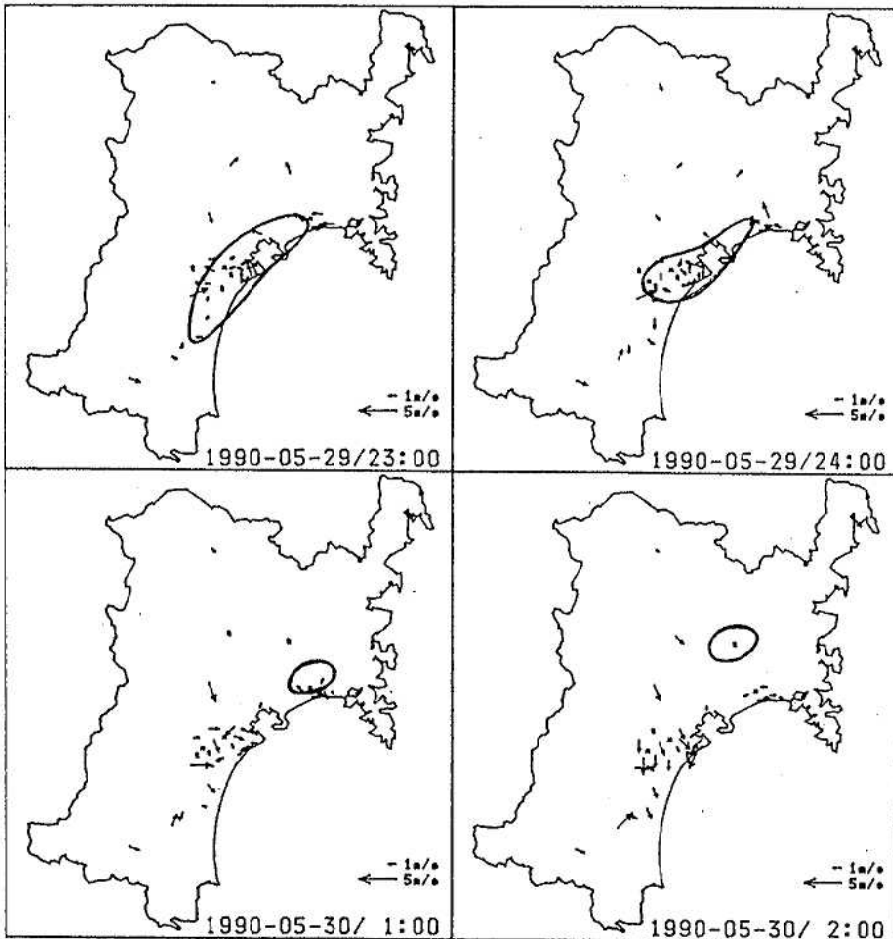


図10 Ox極大値出現地域

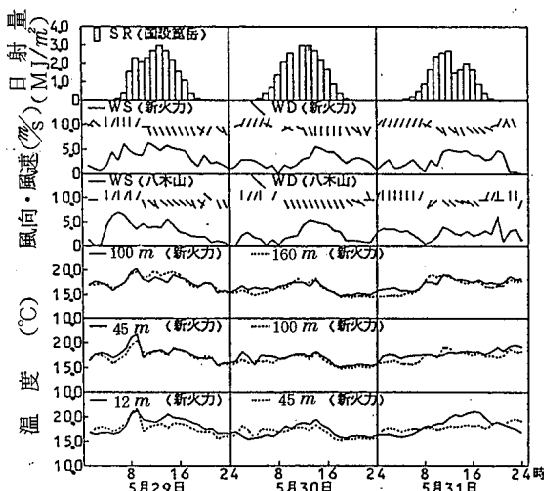


図11 気象要素変化図 (1990年)

3.6 特異事例(2)

9月12日は、図12の濃度変化のとおり、ほとんどの局で午前中にOx 50~70ppbの極大を示した後減少し、再び増加して、夕方15時から16時の1時間で松島局が50ppb、矢本Ⅱ局が47ppb増加する等、石巻~多賀城周辺の海岸地域で急激なOx濃度増加がみられ、16時に矢本Ⅱ局で日最高の84ppb、17時に松島局で91ppb、18時に石巻局で85ppbとなった。

Ox濃度の日変化は、日中に増加する1山型であることが多いが、このような2山型で、しかも急激に濃度増加をする例は極めて特異的なものである。

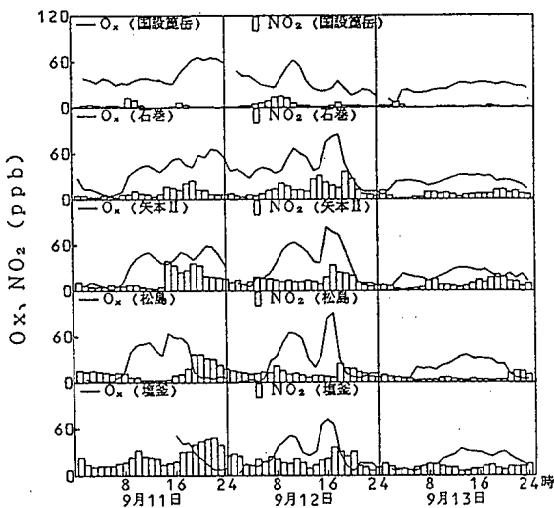


図12 Ox濃度変化図 (1990年)

4. ま と め

平成2年の夏は例年になく猛暑となり、100ppbを超える高濃度Oxの出現は、梅雨明け後の7月、8月に集中した。

4月から9月までの183日間において、1基準測定点以上で環境基準60ppbを超過した日数は67日間であった。低汚染地域で基準測定点となっていない国設富岳局でも42日間超過し、環境基準を満足した局はなかった。

また、7月22日、24日、8月20日、21日、31日の5日間で10時間が100ppb以上の高濃度となった。今期最高の120ppbを記録した7月22日は、風が弱く逆転層が形成され、大気汚染質が拡散されにくい状況となり、Ox濃度が増加したものと考えられる。

5月29日の夜に日中よりOx濃度が上昇したことや、9月12日に2山型で、しかも海岸地域でのみ短時間に急激なOx濃度増加を示す等、特異的な現象がみられた。

参 考 文 献

- 1) 日本気象協会東北本部：宮城県気象月報，平成2年4月～9月
- 2) 仁平 明他：宮城県保健環境センター年報，4,89(1986)
- 3) 鈴木武夫編：大気汚染の機構と解析，初版，156,産業図書(1980)
- 4) 宮城県保健環境部：昭和56年度宮城県公害資料〔大気編〕,172(1981)

15. β 線吸収式SPM計の精度管理に関する調査

氏家 愛子 仁平 明* 佐藤 博明
 斎藤 達夫**

現在、市販されている4社の β 線吸収式SPM計は、冬季のスパイクタイヤ粉じんのように、粗大粒子の多い粉じんの測定値に顕著な差が認められており、特に、3社のSPM計では、基準測定法であるLow-Vol法の値より低い値がでていることが確認されたことは、既に報告¹⁾したとおりである。このことは、粒径 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子をカットするために、SPM計に取り付けられているサイクロンの分級特性の違いに起因していると考えられた¹⁾。そこで、3社に粒子の透過率を増大するべく、サイクロンの改造を行ってもらい、スパイクタイヤ粉じんの発生する冬季に、SPM計の指示値が、基準測定法であるLow-Vol法と等価な値に改善されるか否か検証を行った。この結果、2社のSPM計について、良好な結果が得られ、現在使用されている4社のSPM計のうち3社のものが、基準測定法であるLow-Volとほぼ等価なものになったと認められた。

1. はじめに

現在、市販されている4社の β 線吸収式SPM計の測定値に顕著な差が認められ、主に、粒径 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子をカットする、サイクロンの分級特性の違いに起因していると考えられることは既に報告¹⁾したとおりである。

当県は冬季に、粗大粒子の多いスパイクタイヤ粉じんが発生するため、測定に使用する機種によって、同一場所の大気汚染の評価が異なる不都合が生じており²⁾、これを解決することが急務であった。このため、SPM計の測定値を、現在基準測定法となっているLow-Vol法と一致させることを目的として、各社に改造させたサイクロンを、従来のSPM計に取り付けて測定値の改善の有無の検証を行った。

2. 調査方法および使用機器

- 1) β 線吸収式SPM計
 - B社製 1台
 - C社製 1台
 - D社製 2台 (1台は従来のもの)
- 2) Low-Vol
 - 新宅機械製作所製 S II型 1台
 - FKS 2型 1台
- 3) アンダーセンエアサンプラー
 - 鶴ダイレック製 AN-200 1台

Low-Vol法と β 線吸収式SPM計との比較は、新宅製Low-VolS II型では1~2日間、FKS 2型では4~25日間サンプリングを行い、その期間平均値と各SPM計の期間平均値とで行った。

また、Low-Volと同一期間にサンプリングを行ったアンダーセンサンプラーによる粒度別累積濃度との対応では、各 β 線吸収式SPM計の改造後のサイクロンの分級程度を検討した。

3. 調査地点及び調査時期

比較試験は、国道4号線バイパス(12時間交通量約35,000台、スパイクタイヤ装着率の最高値2月26%)の西側の名取自排局で、SPM計のサンプリング管を、3社とも同一の長さに統一して測定を行った。

測定は、平成元年11月下旬から平成2年3月中旬の約4ヶ月間実施した。この間、スパイクタイヤ装着前の11月下旬からB社製およびD社製のSPM計(以下B-SPM計、D-SPM計)で測定を開始したが、3機種とも並行して測定を開始したのは、12月下旬以降であった。また、B-SPM計は、1月中旬以降、故障のため欠測となり、2月中旬から別機で測定が開始されている。名取自排局のSPM計として従来から設置されているD-SPM計は、12月21日~2月8日まで停止したが、その他の期間については、他の3機と並行測定を行った。前回の調査¹⁾でLow-Vol法と比較的良好一致をみたA社については、諸般の事情により、今回の調査から除外した。

4. 調査結果

4.1 β 線吸収式SPM計の指示値

4.1.1 指示値の平均値

各SPM計の指示値の月平均値等を表1に示した。B-SPM計およびC社製SPM計(以下C-SPM計)の指示値差は $\{3\sim 7\mu\text{g}/\text{m}^3\}$ であり、2社のSPM計の月平均値はほぼ一致した。また、D-SPM計は、従来のものとサイクロン改造後ものとの差がほとんど認められず、B-SPM計より $\{16\sim 24\mu\text{g}/\text{m}^3\}$ 、C-SPM計より $\{17\sim 19\mu\text{g}/\text{m}^3\}$ 低い値を示した。

4.1.2 指示値の1時間値

1時間値の2機種間の関係(平成2年2月)を図1に示した。

サイクロン改造後のSPM計の指示値の評価については、前回の調査及び今回の調査に共通して使用した従来のD-SPM計を基準(X軸)に、一時間値をデータとする一次回帰式を求めた。回帰式については、いずれ

* 現・宮城県大崎保健所

** 現・宮城県塩釜保健所

表1 SPM計各機種種の指示値の比較

	一時間値の月平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)					一時間値の月最高値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)					一時間値の月最小値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
	元年		2年			元年		2年			元年		2年		
	11月	12月	1月	2月	3月	11月	12月	1月	2月	3月	11月	12月	1月	2月	3月
B-SPM計	37	69	56	64	61	160	190	240	257	200	3	0	0	5	1
C-SPM計	-	62	51	61	64	-	192	263	248	242	-	4	3	6	2
D-SPM計	42	45	34	43	45	163	137	185	127	183	0	2	0	2	0
D-SPM計(従来)	42	-	-	45	46	143	-	-	141	172	0	-	-	0	1
[B-D]	-5	24	22	21	16	31	92	100	133	79	-65	-15	-15	-17	-64
[C-D]	-	17	17	18	19	-	82	107	124	109	-	-23	-19	-27	-72
[B-C]	-	7	5	3	-3	-	58	47	70	57	-	-35	-41	-72	-70
[D(従来)-D]	0	-	-	2	1	70	-	-	78	52	-35	-	-	-32	-90

注：[B-D]はB-SPM計値からD-SPM計値を差引いたもの、以下同様

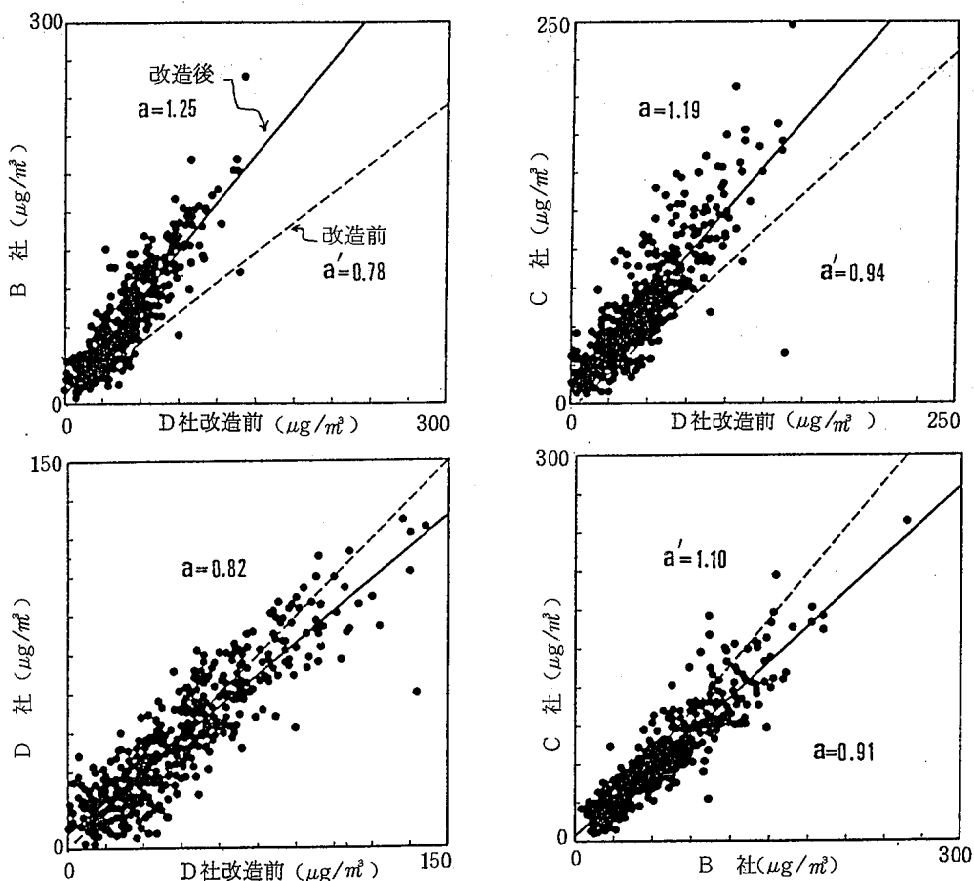


図1 2機種間の一時間値の関係

も、Y切片が0.7~12.2の範囲内にあったため、3社のサイクロン改造後の指示値の評価については、これ以後、従来のD-SPM計に対する傾きの値(a)で比較していくこととした。

はじめに、サイクロン改造後のB-SPM計(Y軸)

と従来のD-SPM計の一時間値をデータとした回帰式をみると、 $a=1.25$ の値を示したが、前回の調査では、改造前のB-SPM計が従来のD-SPM計の指示値に対して、 $a=0.78$ であったことと比べると、改造による指示値の増大が認められている。

また、C-SPM計についても、B-SPM計と同様に、改造後が $a=1.19$ 、前回調査時の改造前が $a=0.94$ であり、改造による指示値の増大が認められた。

しかし、改造後のD-SPM計は、従来のSPM計に対して $a=0.82$ であり、改造による指示値の改善は認められなかった。

一時間値の最高値についても、B-SPM計とC-SPM計では、この期間、環境基準の $200\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える $250\mu\text{g}/\text{m}^3$ 前後の値を示したが、D-SPM計では $185\mu\text{g}/\text{m}^3$ が最高であり、他2社の2/3程度の値しか出ていなかった。しかし、これも同一時刻に3機種とも最高値を示したのではなく、2機種間の指示値差について2月

例にみると、B-SPM計とD-SPM計とで最大 $133\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、C-SPM計とD-SPM計とで最大 $124\mu\text{g}/\text{m}^3$ の差を生じている。また、平均値が良い一致をみたB-SPM計とC-SPM計との差、D-SPM計の従来のものと改造後との差でも、それぞれ、最大 $72\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $78\mu\text{g}/\text{m}^3$ あり、一時間値毎に対応させると、3機種 of 指示値にかなり大きい差があることが判明している。

サイクロン改造後の2機種間の一時間値の差が、各SPM計の一時間値に対して一定の関係にあるかどうかをみるために、差をY軸に、一方のSPM計の指示値をX軸にとり、図2に示した。

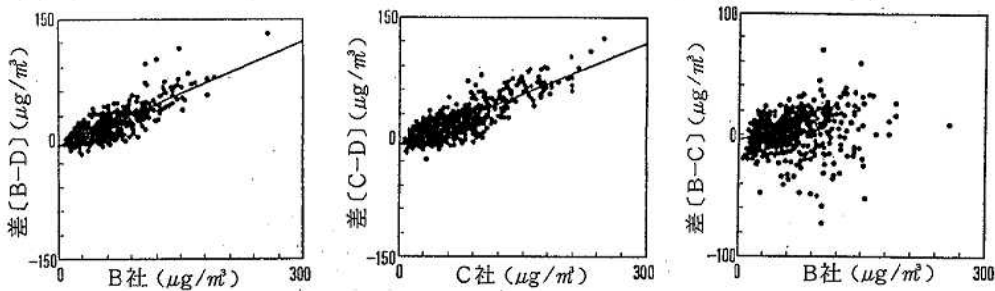


図2 2機種間の指示値の差とSPM計指示値との関係

B-, C-SPM計とD-SPM計との差は、B-, C-SPM計の一時間値が高い時に、2機種間の差が大きくなる傾向が認められている。これは、D-SPM計の粗大粒子側の粒子透過率が、他2社のものより小さいと考えられ、スパイクタイヤ粉じん発生時期のように、SPM濃度が高くなる（粒径が大きいものが増えてくる^{32,43}）と、濃度に追従できなくなってくるものと考えられた。

改造後、比較的良い一致をみたB-SPM計とC-SPM計では、一時間値の差は、C-SPM計の一時間値で約 $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下の場合、濃度に関係なくランダムにバラツキが認められたが、C-SPM計の一時間値が $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上になると、2機種間の差が大きくなる傾向が認められた。

4.2 Low-Vol法との比較

β 線吸収式SPM計の指示値と、基準測定法であるLow-Vol法による測定値との関係を図3に示した。参考に前回調査（改造前）分を白丸（○）で図中に示した。

B-SPM計は、故障による欠測のため4点の比較だけで、SPM濃度で $50\sim 80\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲に限定されるものの、サイクロン改造前より $Y=X$ の回帰に近づいている。C-SPM計は、B-SPM計と同様、改造前より $Y=X$ の回帰に近づいているが、SPM濃度で $50\sim 80\mu\text{g}/\text{m}^3$ を中心にその前後でバラツキが大きくなっている。特に、S II型で1日の平均値の比較を行った時に

は、Low-Vol法によるSPM濃度が約 $150\mu\text{g}/\text{m}^3$ の日があり、この高濃度時には、SPM計の指示値が約 $30\sim 40\mu\text{g}/\text{m}^3$ 低い値となった。

D-SPM計は、雪が降ってSPM濃度が低下した日（ $10\sim 40\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）には、良い対応を示したが、B-SPM計およびC-SPM計がLow-Vol法と良い対応をした $50\sim 80\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲では、Low-Vol法による値より、約 $20\sim 30\mu\text{g}/\text{m}^3$ 低い値となった。また、Low-Vol法によるSPM濃度が約 $150\mu\text{g}/\text{m}^3$ の日には、D-SPM計の指示値は約 $1/2\sim 3/5$ の値を示した。

4.3 アンダーセンサンプラーによる粒度別濃度との対比

アンダーセンサンプラーによる粒度別濃度とSPM計等による測定値の対比の一例（平成2年3月の4日間）を図4に示した。

新宅製Low-Volは、降雨、降雪のあった期間以外は、 $7.0\mu\text{m}$ 以下の累積濃度に対応しており、前回の調査と同じ結果であった。図に掲載しなかったが、1月の降雨、降雪のあった期間の測定では、 $1.1\sim 4.7\mu\text{m}$ 以下の比較的小さい粒子の累積濃度に対応していた。これは、湿度によりサイクロンの分級が平常と同じように行われていなかったためと推測され、基準測定法となっているLow-Vol法にも問題点があることが確認された。

SPM計についてみると、B-, C-SPM計は、ほぼ新宅製Low-Volと同程度の粒子の分級をしており、

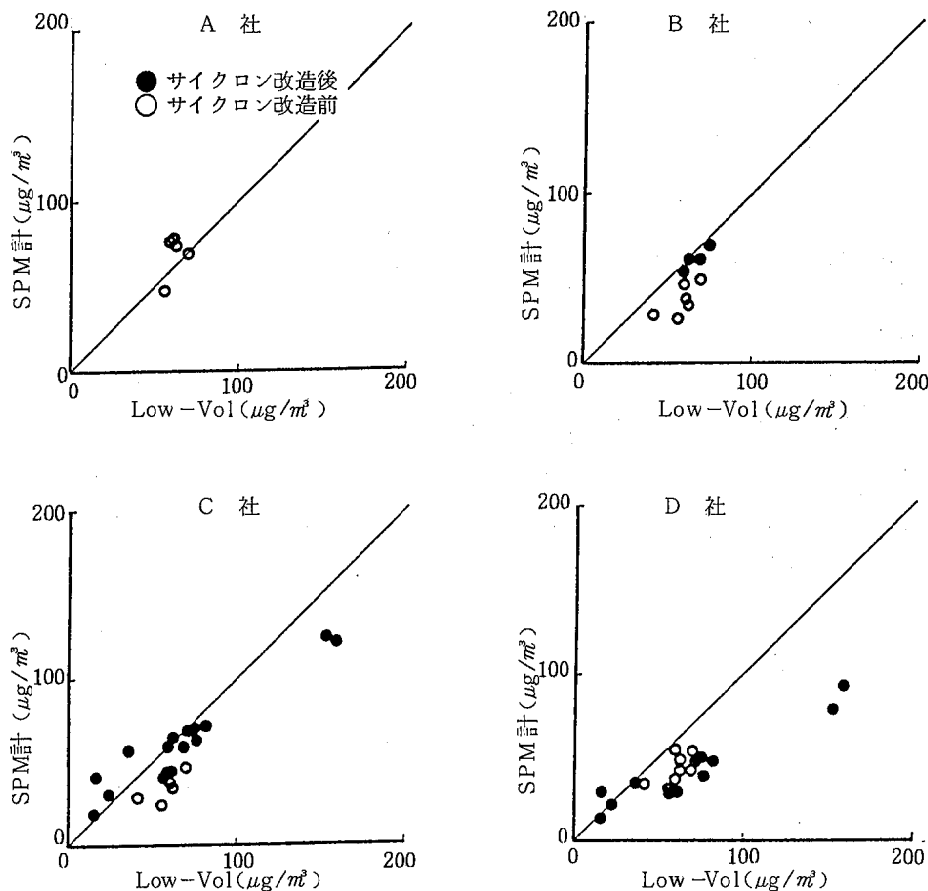


図3 Low-Vol法と各SPM計の関係

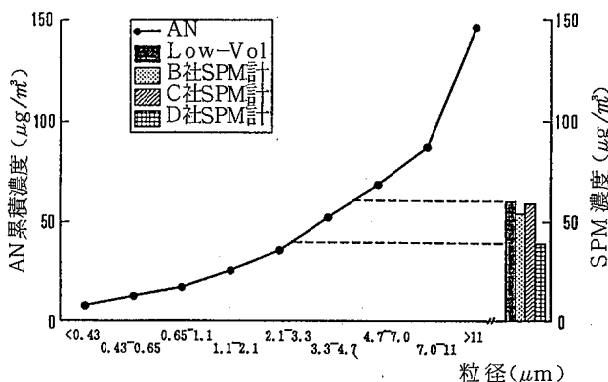


図4 アンダーセンサンプラーによる濃度と各SPM計の指示値との関係

Low-Volでみられた降雨、降雪時の分級の低下は認められなかった。また、D-SPM計は、他2社のSPM計より1ステージ小さい粒子までの累積濃度と対応しており、サイクロン改造前の結果と比較すると、3社のS

PM計の関係は逆転していた。

5. まとめ

基準測定法であるLow-Volにも、10μm以下の粒子を100%取込んでいないことや、降雨・降雪時のように湿度の高い時に、更に、分級粒子径が低下することの問題点があったが、サイクロン改造後のB社及びC社製のSPM計は、改造前に比べてLow-Vol法と良い対応を示した。しかし、SPM平均濃度で50~80μg/m³程度の時には、かなりよく一致したものの、高濃度時には、SPM計の指示値が十分に追従できないこと、低濃度時には、Low-Vol法より高濃度になることも確認された。このことは、Low-Vol、B社及びC社製のSPM計のサイクロン粒子分級曲線が、それぞれ、一致していないことに起因するものと考えられた。また、D社製SPM計については、サイクロン改造後の指示値の改善が認められず、むしろ、改造前のものよりサイクロンの分級粒子径が若干低下したのではないかと考えられた。

サイクロンの改造によって、A社に加えてB社、C社

のSPM計がLow-Volとほぼ等価な測定機と認められたが、SPM計の一時間値毎の対応については、回帰式に対する膨らみで明らかなように、各機種ともバラツキが大きく、依然、SPM測定上の問題点として残っている。

最後に、今回の調査でご協力戴いた各社の担当の方々に深謝致します。

参 考 文 献

- 1) 氏家愛子他, 保健環境センター年報, 7, P142~146, (1989)
- 2) 宮城県保健環境部, 宮城県公害資料 [大気編], P85~87, 昭和62年度
- 3) 宮城県保健環境センター, スパイクタイヤ装着地域における道路粉じん実態調査報告書 (中間報告), P 6, 昭和57年7月
- 4) 宮城県保健環境センター, スパイクタイヤ装着地域における道路粉じん実態調査報告書 (昭和57年度), P 6

16. 特定施設以外から発生する悪臭の実態調査

榎野 光永 佐々木俊行* 斎藤 達夫**

1. はじめに

本県では悪臭公害防止対策の一環として、公害防止条例で表1に示すように魚腸骨処理場等の飼料・肥料製造工場の乾燥施設等を悪臭に係る特定施設に指定し、これらの施設を設置する工場から排出される臭気について規

制・指導を行っている。しかし、該当する事業場では表1の特定施設以外の施設からも臭気が発生しており、敷地境界の臭気に影響を与えている可能性がある。そこで、特定施設を設置する魚腸骨処理場等の製品置場、排水処理施設及び排水口等の臭気の実態について調査を実施した。

表1 悪臭に係る特定施設及び規制基準

番号	施設の種類	許 容 限 度		
		工場又は事業場の臭気の排出口		工場又は事業場の敷地境界
		煙突の排出口	換 気 口	
1	飼料又は有機質肥料の製造の用に供する施設で次に掲げるもの（原料として、魚腸骨、鳥獣骨、フェザー又はこれらのソリュブルを使用するものに限る。） (1) 原料置場 (2) 原料処理加工施設 (3) 真空濃縮施設 (4) 乾燥施設 (5) 脱臭施設	臭気指数 30	臭気指数 25	臭気指数 10
2	有機質肥料の製造の用に供する施設で次に掲げるもの（1の項に掲げるものを除く） (1) 原料置場 (2) 原料処理加工施設 (3) 強制発酵施設 (4) 乾燥施設 (5) 脱臭施設	臭気指数 30	—	—

2. 調査方法

2.1 調査工場

魚腸骨処理場、鳥獣骨処理場、フェザー処理場の11工場で延べ30施設の調査を行った。

2.2 調査期間

平成元年8月から平成3年3月まで

2.3 測定方法

サンプリングは、製品置場では建屋場内又は換気口（窓）において、排水処理施設では、施設が屋内にある場合には建屋内又は換気口（窓）で、屋外にある場合には臭気の発生が大きいと思われる地点の風下側の施設上において、排水口等では風下側の施設（排水口、排水溝、排水ピット）上において行い、カートリッジ式のポンプを用いて、20位の臭袋に臭気を採取した。

採取した臭気は、五点比較式臭袋法により臭気指数を求めた。

3. 結果及び考察

製品置場の臭気指数を表2に示す。

製品置場では臭気指数はほとんど18前後の値で、製造施設のある建屋場内に比べるとやや低い値を示していた。又、フィッシュミール、ボーンミール等製品の違いによる臭気指数の差は認められなかった。

排水処理施設の臭気指数を表3に示す。

排水処理施設は、図1に示すように10施設中7施設で、換気口での規制基準25を上回っていた。又、その内4施設は屋外であるか屋内でも開放された状態であった。このように、排水処理施設は屋外、そして敷地境界近くにある場合が多く、施設から発生する臭気が敷地境界の臭気指数に影響を与える可能性が大きいと考えられる。

なお、業種別では鳥ガラ処理・吸着飼料製造業が高い値を示していた。

* 現・宮城県下水道課

** 現・宮城県塩釜保健所

表2 製品置場の臭気指数

No.	事業所名	業種	測定年月日	臭気指数	製品の種類
1	M魚糧工業㈱	魚腸骨処理	H1.10.5	19	フィッシュミール
2	S水産飼料㈱	"	H1.10.5	17	"
3	㈱S商店	"	H1.11.6	18	"
4	Sフィッシュミール㈱	"	H1.11.6	18	"
5	S飼料㈱	"	H2.1.17	11	"
6	O水産加工業(協)	"	H2.2.6	18	"
7	U商事㈱	鳥ガラ処理・吸着飼料	H1.11.15	18	ボーンミール
8	M飼料㈱	鳥ガラ・フェザー処理	H1.11.15	15	"
9	"	"	H1.11.15	18	フェザーミール
10	M化製事業(協)	獣骨処理	H2.2.21	18	ミートボーンミール

表3 排水処理施設の臭気指数

No.	事業所名	業種	測定年月日	臭気指数	排水処理施設の種類の
1	S飼料㈱	魚腸骨処理	H1.8.31	28	接触酸化(屋外)
2	"	"	H2.1.17	18*	"
3	"	"	H3.3.7	21	"
4	㈱S商店	"	H1.11.6	28	加圧浮上(屋内・開放)
5	"	"	H2.2.6	28	"
6	O水産加工業(協)	"	H2.2.6	35	pH調整(屋外)
7	U商事㈱	鳥ガラ処理・吸着飼料	H1.11.15	45	加圧浮上(屋内)
8	"	"	H2.2.6	38	"
9	"	"	H3.2.2	38	"
10	M化製事業(協)	獣骨処理	H2.2.21	25	活性汚泥法(屋外)

注) *脱臭塔出口で採取

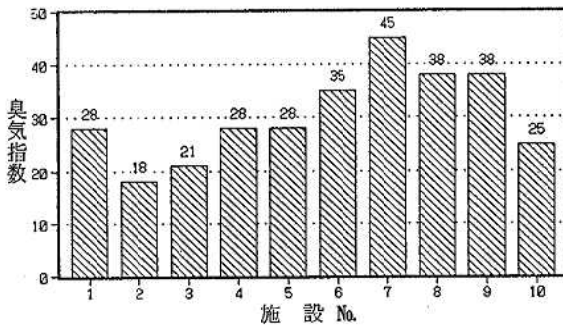


図1 排水処理施設の臭気指数

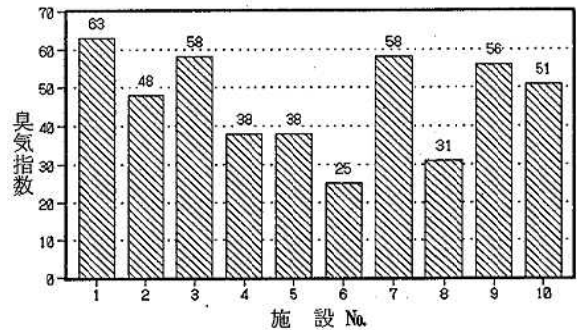


図2 排水口等の臭気指数

表4 排水口等の臭気指数

No.	事業所名	業種	測定年月日	臭気指数	採取場所
1	Sフィッシュミール㈱	魚腸骨処理	H2.9.5	63	排水口
2	T物産㈱	"	H3.2.27	48	排水口
3	"	"	H3.2.27	58	排水ピット
4	㈱Y	"	H3.2.27	38	排水溝
5	S飼料㈱	"	H3.3.7	38	排水口
6	S水産飼料㈱	"	H3.3.19	25	排水ピット
7	"	"	H3.3.19	58	排水口
8	M魚糧工業㈱	"	H3.3.19	31	排水ピット
9	M飼料㈱	鳥ガラ・フェザー処理	H2.9.5	56	排水口
10	U商事㈱	鳥ガラ処理・吸着飼料	H3.2.27	51	排水口

排水口等の臭気指数を表4に示す。

排水口等の臭気指数は、図2に示すように10施設中9施設が、換気口での規制基準値25を大きく上回っており、それらは、臭気指数31以上であった。排水は血水、洗浄水等を処理したもの、排ガスコンデンサー、濃縮装置からの凝縮水等で構成されており、特に凝縮水は冷却されないまま排水されているところもあり排水口に当たる流量計のところで臭気が漏れていた。これらの施設は、敷地境界に接しているので排水処理施設と同様に敷地境界での臭気指数に大きく影響を与えていると考えられる。

なお、業種による臭気指数の差は認められなかった。

4. ま と め

(1) 製品置場の臭気指数は、18前後の値であり、換気口での規制基準値25を越えるものはなかった。

(2) 排水処理施設及び排水口等での臭気指数は、換気口での規制基準値25を越えるものが、それぞれ7割、9割となっており、非常に高い値を示していた。これらの施設は敷地境界付近で、屋外にある場合が多く、さらに、開放又は開放に近い状態であるため、敷地境界の臭気に大きく影響を与えていると考えられる。

今後、これらの結果を踏まえた指導及び規制が必要となって来るのではないかと思われる。

最後に、本調査でサンプリング等に御協力をいただいた気仙沼、石巻、釜釜、宮黒保健所の皆様に厚くお礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 田代昌男：環境と測定技術，12，No.1，P.26～32（1985）

17. 有機リン系農薬の簡易一斉分析法

新垣 康秀 渡邊はるみ
佐藤 勤 氏家 顕

県内のゴルフ場で主に使用されている15種類の有機リン系農薬の一斉分析法について検討した。試料は環境庁の方法に準じて前処理を実施し、NPD-GCで定量した。一部の農薬で回収率の低いものもあったが、ほぼ満足する結果が得られた。

本法により、県内13箇所のゴルフ場排水等、合計27検体を測定したが、15種類の有機リン系農薬はすべて定量限界以下であった。

1. はじめに

近年、余暇の拡大やリゾート法制定による規制緩和等により、全国的にゴルフ場が急増している。しかし、一方でゴルフ場において芝等を管理するために使用される農薬による環境汚染の危険性も指摘されており、新たな環境問題となっている。

ゴルフ場で使用される農薬は主に殺虫剤、殺菌剤及び除草剤であり、昨年度、本県では約50種類もの農薬が使用され、使用量も1ゴルフ場当たり平均1トンになっている。

ゴルフ場の農薬分析については、昨年5月環境庁及び厚生省から21種類（有機リン系殺虫剤6、殺菌剤8、除草剤7）の分析法が^{1, 2)}示されただけであり、県内で使用されているその他の農薬については、まだ、分析法が確立されていない。

今回、県内のゴルフ場で主に使用されている有機リン系農薬の一斉分析法を検討し、併せて実際のゴルフ場排水等に適用してみたので報告する。

2. 実験方法

2.1 分析対象農薬

主に県内のゴルフ場で使用されている有機リン系殺虫剤15種類（イソキサチオン、イソフェンホス、クロルピリホス、ダイアジノン、DEP、MEP、DDVP、アセフェート、サリチオン、MPP、 α -CVP、 β -CVP、プロチオホス、EPN、ピリダフェンチオン）を対象物質とした。

2.2 試 薬

各農薬標準品：和光純薬工業の残留農薬試験用標準試薬を用いた。

各農薬標準原液：各農薬標準品50mgをアセトン50mlに溶解した（1mg/ml）。

15種類農薬混合溶液（A）：各農薬標準原液をGC感度に応じて適宜アセトンで希釈し、混合溶液を調整した。

15種類農薬混合溶液（B）：各農薬標準原液をGC感度に応じて適宜n-ヘキサンで希釈し、混合溶液を調整した。

2.3 装 置

ロータリーエバポレーター：東洋理科器械N-2

ガスクロマトグラフ：横川ヒューレットパッカード社 HP5890 (NPD-GC)

2.4 分析 方 法

回収率等を比較検討するため、次に示す2つの方法で実施した。

A法：環境庁通知による方法に準じて前処理を実施し、NPD-GCに2 μ lずつ注入して測定した（図1）。



図1 A法による分析法

B法：厚生省通知による方法によって前処理を実施し、以下A法と同様に測定した（図2）。

2.5 ガスクロマトグラフィ条件

1) カラム：DB-1 (0.53mm×30m, 1.5 μ m), カラム温度：130℃ (2min) $\xrightarrow{20^\circ\text{C}/\text{min}}$ 200℃ $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$ 290℃ (8min), 注入口温度：225℃, 検出器温度：295℃, キャリアガス：N₂70ml/min, メークアップガス：N₂30ml/min

2) カラム：DB-17 (0.53mm×15m, 1.0 μ m), カラム温度：110℃ (2min) $\xrightarrow{15^\circ\text{C}/\text{min}}$ 200℃ $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$ 275℃ (3min), 注入口温度：225℃, 検出器温度：280℃, 以下1)と同じ

試料 1 l

振とう抽出 (5 min)	NaCl 50 g
	CH ₂ Cl ₂ 100ml (× 2回)
濾過	脱水 (Na ₂ SO ₄)
	減圧濃縮 (40℃以下)
5 ml	n-hexane 50ml
	減圧濃縮 (40℃以下)
5 ml	N ₂ 揮散 (室温)
	1 ml (n-hexane)

NPD-GC
2 μl 注入

図2 B法による分析法

3) カラム: DB-1701 (0.53mm×15m, 1.0μm)
カラム温度: 110℃ (2min) $\xrightarrow{1.5^\circ\text{C}/\text{min}}$ 200℃
 $\xrightarrow{1.5^\circ\text{C}/\text{min}}$ 225℃ (20min), 注入口温度: 225℃, 検出器温度: 255℃, 以下1)と同じ

3. 結果と考察

3.1 キャピラリーカラムによる分離条件

15種類の有機リン系農薬のなかで, DEPは熱分解しやすい物質であり, この物質の分析法には2つの方法が考えられる。1つは強制的に熱分解させ, その生成物を測定する方法 (スプリットレス注入法)。もう1つは熱分解しないような条件で測定する方法 (オンカラム注入法) である。

今回は, 実際の検体においてクリーンアップ操作を省略したので, カラムの保護等の面からスプリットレス注入法で行った。この方法ではDEPが注入口付近で熱分解し, 分解生成物 (主にジメチルホスファイド, DDVP) を生ずるが, 注入口の温度を比較的高くすることによって, 図3に示すようにジメチルホスファイドの生成比率をかなり高めることができた (ピーク比 ジメチルホスファイド: DDVP=4:1)。

図4, 5及び6にDB-1, DB-17, DB-1701を用いたときの15種類の有機リン系農薬のガスクロマトグラムを示した。

DB-1を用いたとき, イソフェンホスとβ-CVPが, それぞれ同一ピークとして検出された。又, DB-17を用いたとき, MPPとα-CVPが同一ピークとして検出された。

一方, DB-1701を用いたとき, 15種類の有機リン系農薬は, すべて分離することができた。

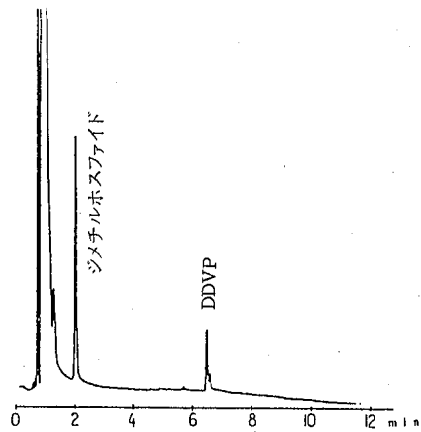


図3 DEPのガスクロマトグラム

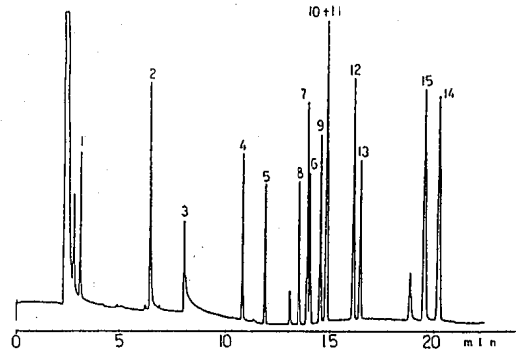


図4 DB-1によるガスクロマトグラム

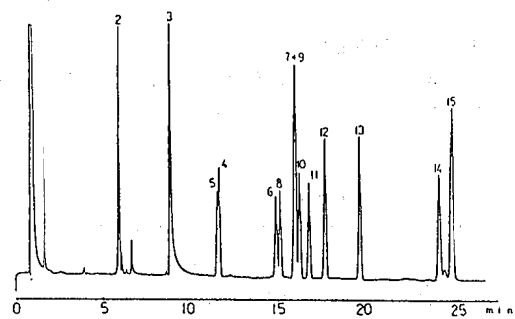


図5 DB-17によるガスクロマトグラム

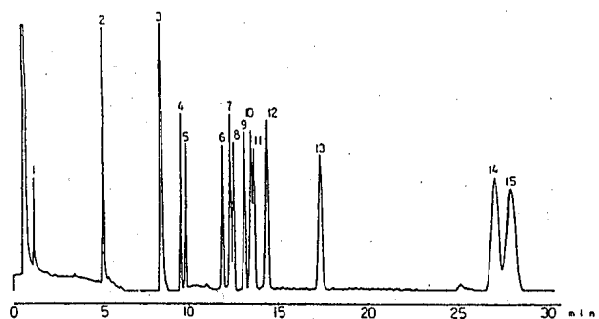


図6 DB-1701によるガスクロマトグラム

以上の結果から実際の検体においては、DB-1とDB-1701又はDB-17を併用することによって、15種類の有機リン系農薬の分離定量が可能である。

注) 図4, 5及び6のピーク番号は表1の農薬番号と同じ

3.2 各ピーク面積の再現性

DB-1701に15種類農薬混合溶液を2μlずつ3回注入し再現性を求めた。

表1に示すようにアセフェートで変動係数がやや大きかったが、その他は8%以下と良好であった。

表1 DB-1701によるピーク面積の再現性

No	農薬名	濃度 (μg/ml)	ピーク面積 ±標準偏差	変動係数(%)
1	D E P	0.20	14,700± 630	4.3
2	D D V P	0.26	26,300± 1,800	6.8
3	アセフェート	2.00	20,600± 2,300	11.2
4	サリチオン	0.10	16,200± 280	1.7
5	ダイアジノン	0.10	14,100± 330	2.3
6	クロルピリホス	0.14	15,700± 70	0.4
7	M P P	0.11	21,900± 230	1.1
8	M E P	0.16	14,400± 1,000	6.9
9	α-C V P	0.20	21,500± 670	3.1
10	イソフェンホス	0.21	23,100± 480	2.1
11	β-C V P	0.20	22,700± 350	1.5
12	プロチオホス	0.24	29,200± 600	2.0
13	イソキサチオン	0.47	19,700± 1,400	7.1
14	E P N	0.40	41,700± 3,300	7.9
15	ピリダフェンチオン	0.62	43,000± 1,700	4.0

3.3 添加回収実験

河川水300ml及び1ℓに15種類の有機リン系農薬を1μg及び3μgずつ添加し、A法及びB法で回収率(n=3)を求めた。

表2 有機リン系殺虫剤の回収率

農薬名	回収率(%)	
	A法	B法
D E P	82.5±24.6	68.3±7.0
D D V P	76.9±1.9	45.2±0.4
アセフェート	47.3±2.5	3.3±0.1
サリチオン	70.2±13.3	71.9±11.2
ダイアジノン	89.7±12.4	68.7±10.9
M E P	85.7±8.0	68.7±10.9
M P P	87.4±16.7	63.0±12.2
クロルピリホス	93.5±12.0	74.5±6.3
α-C V P	119±18.6	98.2±1.9
β-C V P	97.9±3.8	113±17.0
イソフェンホス	87.7±10.1	71.1±9.6
プロチオホス	72.9±2.6	72.8±2.6
イソキサチオン	106±7.9	83.5±4.7
ピリダフェンチオン	104±27.6	90.0±24.6
E P N	90.9±7.9	87.0±5.0

表2に示すようにA法の回収率は47.3~119%, B法は3.3~113%であり、前法の方が若干回収率は良かった。

なお、アセフェートの回収率(3.3%)がB法で特に低かったのは、当該物質が水に非常にとけやすく(溶解度50g/100g H₂O)、さらに前法に比べて抽出の際に塩化ナトリウム及びジクロロメタンの割合が少ないため、回収率が低くなったものと推定される。

以上の結果から、実際の検体においてはA法で分析することにした。

3.4 ゴルフ場排水等の測定結果

平成2年7月から8月にかけて県内13箇所のゴルフ場排水及び公共用水域水、合計27検体を測定したが、15種類の有機リン系農薬は、すべて定量限界(アセフェート2μg/l, その他0.2μg/l)以下であった。

図7及び8に代表的なガスクロマトグラムを示すが、特に定量を妨害するようなピークは存在しなかった。

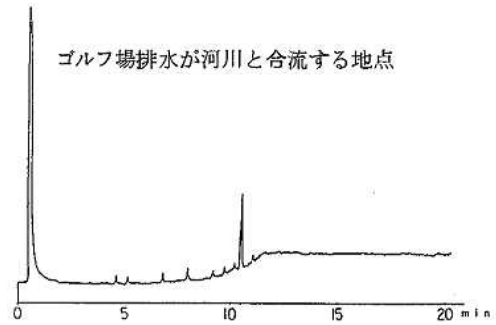


図7 Aカントリークラブ(公共用水域)

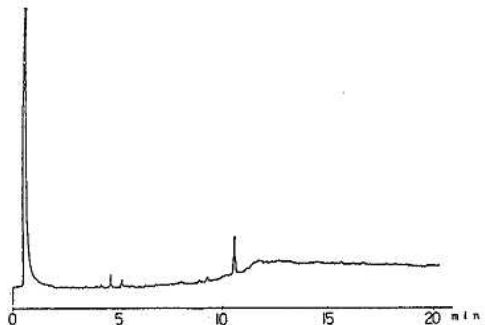


図8 Bカントリークラブ(調整池流出水)

4. まとめ

県内で主に使用されている15種類の有機リン系農薬の簡易一斉分析法を検討し、実際のゴルフ場排水等に適用してみた。

比較的きれいな検体であったこともあり、クリーンアップ操作なしに分離定量することができた。しかし、今回検討した有機リン系農薬の中には、回収率が低いものもあったので、今後前処理操作等について、さらに検討していきたいと考えている。

参 考 文 献

- 1) ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係る暫定指導指針について(平成2年5月24日, 環水第77号)
- 2) ゴルフ場使用農薬に係る検査方法について(平成2年5月31日, 環水第153号)

18. 河川局（低濃度域）における塩素イオンモニターの検討

清野 茂* 高橋 誠幸 氏家 顕

1. はじめに

本県では3河川（阿武隈川・白石川・迫川）及び2海域（石巻工業・松島湾）において、水質自動測定局を設置して、水質の連続測定を行っている。（図1）。



図1 水質自動測定局設置場所

内陸部における3河川の塩素イオン濃度は、5～20ppm（年平均値）である。白石川船岡局では昭和50年度から測定を開始し、塩素イオン濃度は、6～10ppm（年平均値）である。塩素イオン電極法による塩素イオン濃度の測定下限値が3ppmであることから、精度の高いデータを確保・維持するためには、保守点検・電極交換等を計画的に実施しなければならない。

しかしながら、本県では、水質自動測定局の保守管理が当センター職員により行われている。近年の業務の増加と局管理の往復時間に約3時間を要することから、昭和60年度から、職員による保守点検頻度を2週間に1回から3週間に1回へ変更した。

この頃から、電極部のブラシ洗浄方式の故障の頻繁化、プラスのドリフト傾向の顕著化、ゼロ・スパン校正の不調等が発生し、モニターデータと手分析値の差が

20%を超えることが多くなり、電極交換の頻度を多くしたり、変換器の修理等を実施したものの、依然として改善が認められないために、昭和62年11月に塩素イオンモニターを停止した。

そこで、塩素イオンモニターの製作メーカーである東亜電波工業㈱と共同で検討を開始した。今回は、その検討結果について報告する。

2. 経過

2.1 移動率の変遷

3河川局における昭和54年度から63年度までの稼働率を図2に示す。白石川船岡局では、62年11月に塩素イオンモニター検討するために撤去したことにより、62年度の稼働率は44%へ低下し、63年度には18%となった。阿武隈川江尻局は62年11月、迫川若柳局は62年4月に塩素イオンモニターを撤去している。

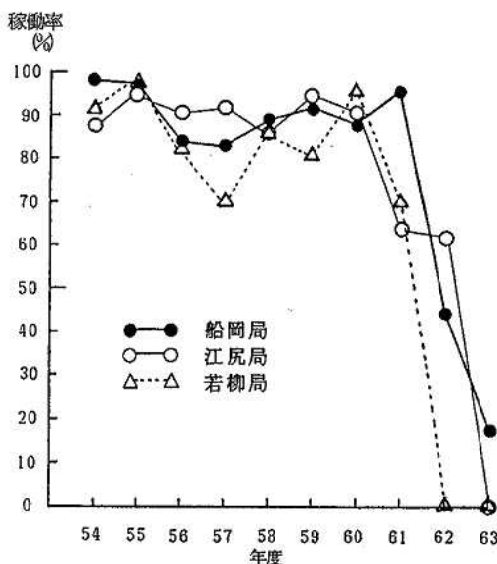


図2 稼働率（河川局）の変遷

2.2 保守管理の状況

水質自動測定局の保守管理は当センター職員により2週間に1回行われていたが、昭和60年度からは、点検頻度を3週間に1回へ変更した。変更の理由は、3週間に1回の管理でも測定精度を十分に確保できると考えたためである。

* 現・宮城県仙南保健所

2.3 塩素イオンモニターの限界

2.3.1 測定下限値

現在の塩素イオンモニター（東亜電波工業㈱製）は、塩素イオン電極法による塩素イオン濃度の測定下限値が3ppmであることから、2点校正の標準液（低濃度10ppm、高濃度100ppm）では、精度の高いデータを確保するためには高度な管理技術を必要とする。

2.3.2 点検頻度

保守点検マニュアルでは、イオン電極の清掃は1週間毎となっている。点検頻度を3週間に1回に変更したために、イオン電極の汚れが激しくなり、それに伴い従来のブラシ洗浄方式では汚れを取ることができなくなり、ブラシやモーター作動に過負荷がかかり、ブラシ洗浄の故障を発生させたためと推定される。

2.3.3 ブラシ洗浄方式

ブラシによる洗浄方式では、ブラシがイオン電極部を直接に擦るためにイオン電極部の摩耗損傷があったものと推定され、そのため電極の劣化が促進され、電気応答の遅延によるドリフトと2点校正不調が頻繁に起こったものと推定される。

2.3.4 イオン電極

新しいイオン電極に取替えても、依然として2点校正の不調が発生し、イオン電極自体の問題が推定された。

3. 検討内容

3.1 モニターデータと手分析値との比較

点検頻度の変更によって、保守点検入局時の検水のモニターデータと手分析値と差がどの程度になったかについて、昭和54年度から62年度まで調べた。その結果を図3に示した。

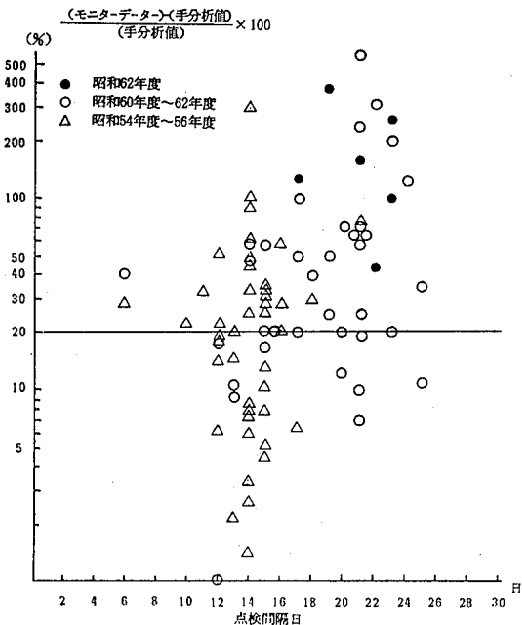


図3 モニターデータと手分析値の差

点検頻度が2週間に1回の昭和54年度から56年度まで（△印）と3週間に1回の60年度から62年度（○印）では、モニターデータと手分析値との差が20%を超える割合をみると、60年度から62年度の方が多。特に、塩素イオンモニターを停止した62年度（●印）をみると、すべて20%を超えていた。

3.2 洗浄方式

従来のブラシ洗浄方式（図4）について、検討、改善した。その結果、電極表面を洗浄するには、ブラシ等の直接洗浄ではイオン電極部先端の結晶部が摩耗損傷されることがわかった。そこで、図5に示すように、プロペラによって水の回転を与え、回転ジェット水で電極表面を洗浄するプロペラ回転水ジェット洗浄方式を検討した。同時に、イオン電極部をセラミック製のビーズ中に浸漬させ、回転するビーズで電極表面を洗浄するビーズ洗浄方式も検討した（図6）。ビーズ洗浄方式は、保守に手間がかかることと電極先端部の劣化が認められること理由で不採用とした。したがって、洗浄方式としては、プロペラ回転水ジェット洗浄方式を採用することとした。

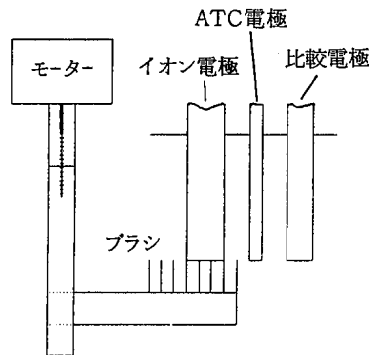


図4 ブラシ洗浄方式

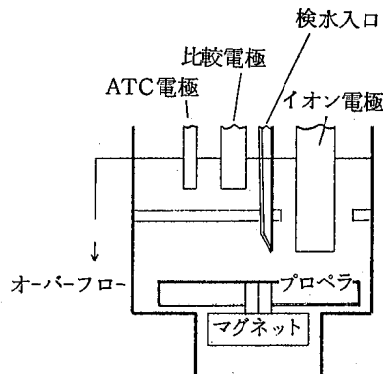


図5 プロペラ回転水ジェット洗浄方式

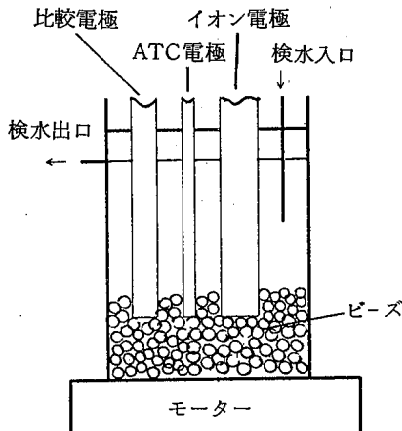


図6 ビーズ洗浄方式

3.3 電極と変換器

塩素イオン電極は、イオン電極、比較電極、自動温度補償電極から構成されている。イオン電極と比較電極の間には約2 P C L当たり120mVがかかっている。

イオン電極が汚れてくると、電位の低下が生ずる(約

60mV→約50mV)。また、電極自体に初期起電力のバラツキが認められた(45mV~65mV)。このことから、イオン電極の変換器のSPAN RV可変範囲を図7のように改良した。

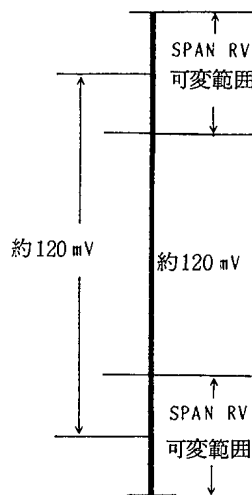


図7 変換器のSPAN RV可変範囲

表1 イオン強度調整剤添加量 (ISA-CL) と起電力の関係

ISA-CL 添加量	標準液 Cl ⁻				電位差 [5 ppm-50ppm] 起電力
	5 ppm		50ppm		
	電導度	起電力	電導度	起電力	
0 ml	30 μs	231 mV	170 μs	190 mV	41 mV
0.1	280	240	380	191	49
0.2	410	241	580	191	50
0.5	1,000	242	1,200	192	50
1.0	1,900	242	2,000	193	49
5.0	8,800	245	8,800	195	50
10.0	16,300	244	16,600	196	48

比較電極は内筒内部液 (K c l) と外筒内部液 (K N O₃) を使用している。保守点検時において、両内部液の減少が顕著であったことから試薬タンクを設け、かつ1 ml/日程度の流出速度の落差とした。

3.4 校正方法と標準液

従来実施していた塩素イオン標準液10ppm(ゼロ)と高濃度100ppm(スパン)の2点校正方法について、低濃度域の精度を確保するために、低濃度5ppmと高濃度50ppmの2点校正とした。この際、標準液5ppmの校正時に電極起電力に約±5mVのふらつきが認められた。また、蒸留水で希釈した標準液間には表1に示すように、イオン電極の起電力(1 P C L当たり60mV程度)を有していなかった。これは、両液の電導度すなわちイオン強度が異なるためであることがわかった。そこで、イオン強度調整剤 (ISA-CL) を添加した標準液を使用したところ、所定の電位差が得られ、かつ標準液5ppmの校正時において電極起電力も安定したことから、塩素イ

オン標準液の調整には、蒸留水にイオン強度調整剤を添加したものを使用することとした。

3.5 測定範囲等の変更

昭和56年度からの測定結果(表2)をみると、時間平均値の最大値が100mg/lを超えることが全くみられないこと、また時間平均値の最小値が測定下限値3ppmとなっていることから、従来の測定範囲3~300mg/lから1~100mg/lへ変更すると共に指示計を対数スケールからリニアスケールとした。

3.6 塩素イオンモニターの独立

プロペラ回転水ジェット洗浄方式を採用したことにより、塩素イオンモニター専用の自己洗浄型測定セルを設置する必要が生じたため、ポール自立架とした(図8)。また採水系においても、塩素イオンモニター専用ラインを設けた。

表2 塩素イオン測定結果（昭和56年度～63年度）白石川・船岡局（mg/l）

年 度	56	57	58	59	60	61	62	63
有効日数	310	302	328	338	297	344	162	68
年平均値	6	6	8	8	7	7	9	6
月平均値の最大	12	8	11	12	11	11	12	7
月平均値の最小	4	4	6	6	5	4	5	6
日平均値の最大	16	12	14	15	14	18	22	11
日平均値の最小	3	3	4	5	4	3	4	3
時間平均値の最大	16	13	17	17	15	21	25	13
時間平均値の最小	3	3	4	5	4	3	8	3

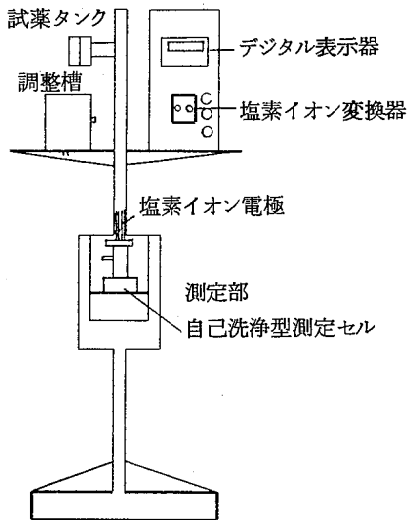


図8 塩素イオンモニター

4. ま と め

昭和62年11月に白石川船岡局の塩素イオンモニターを停止して以来、種々の検討を行って得られた結果の要点は次のとおり。

- (1) プロペラ回転水ジェット洗浄方式を採用したことにより、洗浄部の故障がなくなった。
- (2) イオン電極と比較電極の改良によって、プラスのドリフト傾向が鈍化した。
- (3) 塩素イオンモニターのポール自立架により、ゼロ・スパン調整及び電極洗浄等の保守管理が迅速かつ効率的に実施できるようになった。しかしながら、塩素イオンモニターには、未だ問題点が残されていることから、今後とも改良・改善を行っていく予定である。

参 考 文 献

- 1) 宮城県 公共用水域測定結果 昭和54年度～63年度
- 2) 環境庁水質保全局 水質モニター維持管理マニュアル 昭和59年10月

19. 白鳥の給餌等に伴う迫川河川水への影響

高橋 誠幸 大庭 和彦* 渡邊はるみ
八木 純 氏家 顕

若柳町を流れる迫川には、毎冬白鳥・カモ類が飛来し、愛鳥家によって給餌が続けられている。しかし、2.5km下流で上水道水源として取水している石越町の住民からは、食べ残しの餌や糞により汚染され、原水としての水質悪化を懸念する声も出ている。このため、給餌のシーズンに水質調査を実施し、影響の度合を把握した。

白鳥飛来前の10月、給餌時期の12月と1月の計4回、給餌地点の上・下流8地点で、理化学項目(pH, DO, BOD, COD, SS, Cl, 電気伝導度, NH₄-N, NO₂-N, NO₃-N, T-N, PO₄-P, T-P)と細菌項目〔糞便性大腸菌(MFC), 大腸菌群数〔デソキシコール酸平板培養(DES0), BGLB液体培地(MPN)〕〕の検査を行った。また白鳥の餌(しいな, 酒米ぬか, 食パンの耳, 端)と排泄物についても同様の検査を行った。

その結果、迫川本流のBOD, T-N, T-P, MFC等で、給餌に伴う目立った水質の悪化はなかった。また、負荷量を試算したところ、餌の食べ残しと排泄物による負荷よりも、流入下水による負荷の方が大きい。

1. はじめに

伊豆沼・内沼は、日本国内で第2番目のラムサール条約の指定登録湿地であり、白鳥やガン類は毎年全国一の飛来数を記録している。付近の河川にも白鳥類・カモ類が飛来しており、若柳町市街地を貫流する迫川にも調査期間中、最大、白鳥類700羽、カモ類2,700羽ほど飛来している。

若柳大橋付近では、18年前から愛鳥家により給餌が続けられ、飛来数は10倍に増加したと言われている。シーズン中、白鳥やカモはほとんど、採餌のための移動はせず河川敷内に留まる。

給餌地点の下流2.5km左岸に石越町簡易水道の取水場がある。4~5年前に石越町サイドから、給餌の食べ残しや排泄する糞等が水道原水に及ぼす影響を懸念する声があり、石越町建設課で迫川の数地点の水質を調査したところ、影響はみられなかったという経緯がある。

これらを踏まえて、迫川河川水、流入下水、餌及び糞等の分析を行い、影響の度合を把握した。

2. 調査・分析方法

2.1 調査年月日

平成2年10月4日	事前調査
10月11日	飛来前の採水調査
12月3日	飛来中の採水調査
平成3年1月7日	飛来中の採水調査
1月30日	飛来中の採水調査、餌と糞の採取

2.2 調査地点

	取水場までの距離
地点1: 給餌地点の上流	4,100 m
地点2: 流入下水(無処理)	3,600 m
地点3: 下水流入点の下流	3,480 m

地点4: 給餌地点の下流	2,560 m
地点5: 流入下水(都市下水路末端で生物処理)	2,550 m
地点6: 石越町簡易水道大巻取水場	0 m
地点7: 地点4の対岸(白鳥まつり会場)	
地点8: 若柳大橋と地点2の間のたまり水	

(注) 迫川は、水面幅が50~60mあり、水深も深いため流量測定は行わず、採水は左岸から採水ポリバケツで行った。

2.3 分析項目及び分析方法

pH, DO, BOD, COD, SS, Cl: JISK 0102。

COND: 導電率計。

NH₄-N, NO₂-N, NO₃-N, T-N, PO₄-P, T-P: JISK 0102, 環境庁告知59号(T-N, T-Pは過硫酸カリによる同時分解), 吸光度測定はオートアナライザーによる。但し、餌・糞のT-N, T-Pは低質調査法と実験農芸化学によった。

MFC: 海水浴場に係る環境庁通知法。

DES0: デソキシコール酸平板培養による方法(下水試験法)。

MPN: BGLB液体培地による最確数法(上水試験法)。

2.3.1 餌の前処理

ボールミルで細粉化(十分1mm以下)した後、2g湿重を500mlポリビンに取り、蒸留水を加えて200mlにし2時間振とうする。50mlをろ過(ろ紙: 5B)、ろ液を溶出量測定を試料とし、他の50mlを成分量測定を試料とする。残り100mlは、120℃, 20分オートクレーブにかけ、同様に処理して試料とする。

2.3.2 糞の前処理

5g湿重を取り、以下餌の前処理と同様の処理を行った。

* 現・宮城県保健環境部環境管理課

2.4 資料データの収集

2.4.1 白鳥の飛来数(迫川の若柳大橋付近の飛来数)

平成2年11月9日 白鳥類369(コハクチョウ 369)
鴨類674(マガモ 46)(オナガガモ 628)

平成3年1月16日 白鳥類678(オオハクチョウ 78)
(コハクチョウ 600) 鴨類 2,717(マガモ 326)(オナガガモ 2,391)

2.4.2 給餌の種類と量

給餌している愛鳥家の話によると、4ヶ所で1日2回、11時と16時に給餌。しいな(中身のない糶):60kg/日。酒米の糠・粉(酒米から削り落とした部分):60kg/日。食パンの耳・端:20kg/日。

2.4.3 糞の排泄量

白鳥類の平均体重は5.8kgであり、マガンの平均体重は2.3kgである¹⁾。マガンの排泄する糞の量¹⁾から体重で換算し、白鳥:体重6kg, 排泄量90g。鴨:体重2kg, 排泄量30gの数字を設定し、負荷量計算に使用した。

2.4.4 下水流入量, 迫川の流量

下水流入量の測定は、地点2については三角堰を、地点5については流量計を使用した。地点2には34戸分の生活雑排水が流入する:34戸×(5人/戸)×(200ℓ/人・日)。地点5には、都市下水処理施設として生物膜ろ過槽(処理能力500m³/日, 処理水BOD20ppm, SS20ppm)が設置してある。集水人口が1900人, 集水面積が59.5haであり、設置者は町役場である。迫川の流量は実測できなかったため、上流の花山ダム・栗駒ダムの放流量と流達時間から推定し負荷量計算に使用した。

3. 分析結果

3.1 河川水・流入下水等

分析結果を表1及び図1(迫川本流の地点のみ)に示した。12月までは台風などの大雨による濁質が続きSSとCODが高く推移し、流量は1月に入り減少しpHとDOが高くなっている。

3.2 給餌の餌, 排泄した糞

分析結果を表2に示した。白鳥の糞は水生植物等を食べたときは緑色で、しいな等を食べたときは淡褐色を呈し、人間の親指ほどの大きさである。MFCは10³個/g乾重ほどで、ちなみに人のMFCは(10⁵~10⁶)個/g湿重²⁾である。

3.3 負荷量計算

3.3.1 下水からの分

(1) 地点2

濃度は4回の平均、水量は34戸×(5人/戸)×(200ℓ/人・日)として、BOD:18(kg/日), T-N:0.435(kg/日), T-P:0.065(kg/日), MFC:10.03×10⁶(個/日)

(2) 地点5

濃度は4回の平均、水量は処理能力500m³/日として、BOD:9.3(kg/日), T-N:3.385(kg/日),

T-P:0.475(kg/日), MFC:46.78×10⁶(個/日)

3.3.2 給餌に伴う分

濃度はオートクレーブを使わない溶出量, 鴨3,000羽と白鳥500羽として,(餌の食べ残り10%)+{(鴨の糞全量)+(白鳥の糞全量)}

BOD:1.55+{0.37+0.2}=2.12(kg/日)

T-N:0.054+{0.189+0.047}=0.29(kg/日)

T-P:0.053+{0.068+0.007}=0.128(kg/日)

MFC:{4,328×10⁶+0.310×10⁶}=4,638×10⁶(個/日)

ただし、MFCのみ成分量の濃度を使用。

3.3.3 迫川本流水

地点1の1月7日と1月30日の負荷量の平均として、BOD:310(kg/日), T-N:101.1(kg/日), T-P:6.113(kg/日), MFC:343×10⁶(個/日)

3.3.4 負荷量の寄与率(%)

	下水からの分	給餌に伴う分
BOD	8.1	0.6
T-N	3.6	0.3
T-P	8.0	1.9
MFC	14.1	1.1

3.4 河川濃度の押上

3.4.1 下水からの分

3.3.1の負荷量が流量3m³/sに流入するので{負荷量(kg/日)×10³}/{3(m³/s)×60×60×24}=0.00386を乗じて河川濃度の押上分を算出した。

3.4.2 給餌に伴う分

(1) 餌の食べ残り(給餌量の10%残すと仮定)

濃度はオートクレーブを使わない溶出量とする。1日2回の給餌で、1回の給餌に30分間かかり、流量3m³/sに混入する。{負荷量(kg/日)×10³×10³/2}/{流量(m³/s)×60×30×10³}(mg/ℓ)

(2) 排泄した糞

濃度はMFCのみ成分量とし、他はオートクレーブを使わない溶出量とする。白鳥はしいな等を採餌した500羽と鴨3,000羽とする。これらが1日のうち12時間(日中)に計5回排泄し、流量3m³/sに混入する。{負荷量(kg/日)×10³×10³}/{流量(m³/s)×60×60×12×10³}(mg/ℓ)

3.4.3 河川濃度の押上分

(1) 濃度

餌(30分×2回)と糞(12時間)

BOD(mg/ℓ) 0.14+0.016=0.16

COD(mg/ℓ) 0.14+0.023=0.16

T-N(mg/ℓ) 0.005+0.003=0.008

T-P(mg/ℓ) 0.005+0.001=0.006

MFC(個) 0+4.12×10⁵

地点2(24時間)と地点5(24時間)

BOD(mg/ℓ) 0.070+0.036=0.105

COD(mg/ℓ)

T-N(mg/ℓ) 0.002+0.013=0.015

T-P (mg/l) 0.0003+0.002 =0.0023

MFC (個) 0.39×10⁵+1.8×10⁵=2.2×10⁵

(2) 濃度の加算値に占める割合 (%)

餌 (30分×2回) と糞 (12時間)

BOD 11.1+1.3=12.6

COD 4.9+0.8= 5.6

T-N 1.1+0.7= 1.8

T-P 13.5+2.7=16.2

MFC 3.3

地点2 (24時間) と地点5 (24時間)

BOD 5.5+2.8= 8.3

COD

T-N 0.4+2.9= 3.3

T-P 0.8+5.4= 6.2

MFC 0.33+1.4= 1.7

4. 考 察

(1) 地点3と地点4では毎回、地点2の流入下水の影響が見られる。しかし、この2地点の負荷量を計算して、地点1と地点6の負荷量と比較すると収支が合わなくなっている。よって地点3と地点4の濃度は迫川本流水質を代表していない。これは、下水が左岸から流入しており、採水も流心ではなく左岸で行ったことから、十分な拡散混合が行われていないためと思われる。

(2) 迫川本流の地点1と地点6のBOD、T-N、T-P、MFC等で目だった水質の差はない。つまり、給餌に伴う食べ残しの餌や排泄する糞及び流入下水による目だった水質の悪化はなかった。

(3) 地点1の上流に若柳町水道取水場があり、県設置の迫川若柳水質自動測定局もある。調査当日データでC1、COD等に日周変化があるかどうか調べたところ、12月3日のC1は朝にピークがあり、CODは夕方にピークがあるが、他はピークが無い。上流の各地点から生活排水が流入し、流達時間がずれるためピークが無い例が多いと思われる。地点6でも迫川本流の水量が多いため、水質変動が少なく見込まれる。

(4) 調査当日の迫川若柳水道自動測定局のデータと、地点6の水質分析結果には、ほとんど差がない。つまり石越町水道原水は若柳町のそれと同程度の水質であり、水道水の水質基準と比較しても特に問題はない。

(5) 1日の負荷量を試算したところ、総負荷量に対し地点2と地点5の下水からの増加分は、BOD8.1%、T-N3.6%、T-P8.0%、MFC14.1%である。給餌に伴う増加分はBOD0.6%、T-N0.3%、T-P1.9%、MFC1.1%である。給餌による負荷よりも下水による負荷が10倍程度となる。

(6) 1回の給餌に30分間かかるとし、12時間のうちに糞を排泄するとした場合、3者を合計した濃度に対し、下水による河川濃度の押上分は、BOD8.3%、T-N3.3%、T-P6.2%、MFC1.7%である。給餌に伴う河川濃度の押上分はBOD12.6%、T-N1.8%、T-P16.2%、MFC3.3%である。給餌の時間帯について、T-Nは同じ程度で、他の項目は給餌による押上分が下水による押上分の2倍程度となる。

(7) 地点2からの下水の負荷は日変動が大きく、時間帯によっては下水の負荷は更に大きくなる。ただし、地点5からの下水は、調整池があり自動排水となっているので平準化されると思われる。

(8) 河川での糞便性大腸菌の存在比は、日野らによる石狩川の報告⁹⁾では幾何平均値MFC/MPN=0.135、MFC/DESO=0.171である。河川類型としてはAA類型からB類型までを選択しており、21地点を計4回採水したデータである。

迫川については、地点1と地点6の平均値MFC/MPN=0.09、MFC/DESO=0.10でA類型である。「糞便性大腸菌の占有する比率は10~20%程度しかない」日野らの報告とはほぼ同様の結果が得られた。

(9) 地点2のMFCは菌数が最も多い。角田¹⁰⁾が、下水道の整備が遅れている都市部の中小河川で、汚濁要因を生活雑排水か工場・事業場からか検討した調査の、集落の生活排水と同じレベルである。

(10) 給餌地点の2.5km下流で上水道水源として取水している。この間、流達時間は(1~3)時間程度であり、低水温と合いまって自浄作用は期待できず、希釈、混合、沈降の割合が大きいと思われる。流達時間を考慮した採水により、給餌・下水等による河川濃度押上と自然浄化等を検討し、また、食べ残しの餌の沈澱・腐敗に関連して底質調査を行うことが望ましい。

最後に、本調査を実施するに当りご協力、ご支援をいただいた栗原保健所、築館土木事務所、築館農林事務所、若柳町都市計画課の皆様に感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 宮城県保健環境部環境保全課；伊豆沼・内沼環境保全学術調査報告書(1988)
- 2) 光岡知足；腸内細菌の話、岩波新書
- 3) 日野修次他；河川水中のふん便性大腸菌群と総大腸菌群の挙動およびその汚濁指標性、全国公害研会誌、Vol. 15, No.1 (1990)
- 4) 角田智子他；大腸菌群とBODからみた中小都市の汚濁要因、青森県公害調査事務所所報, No.9 (1988)

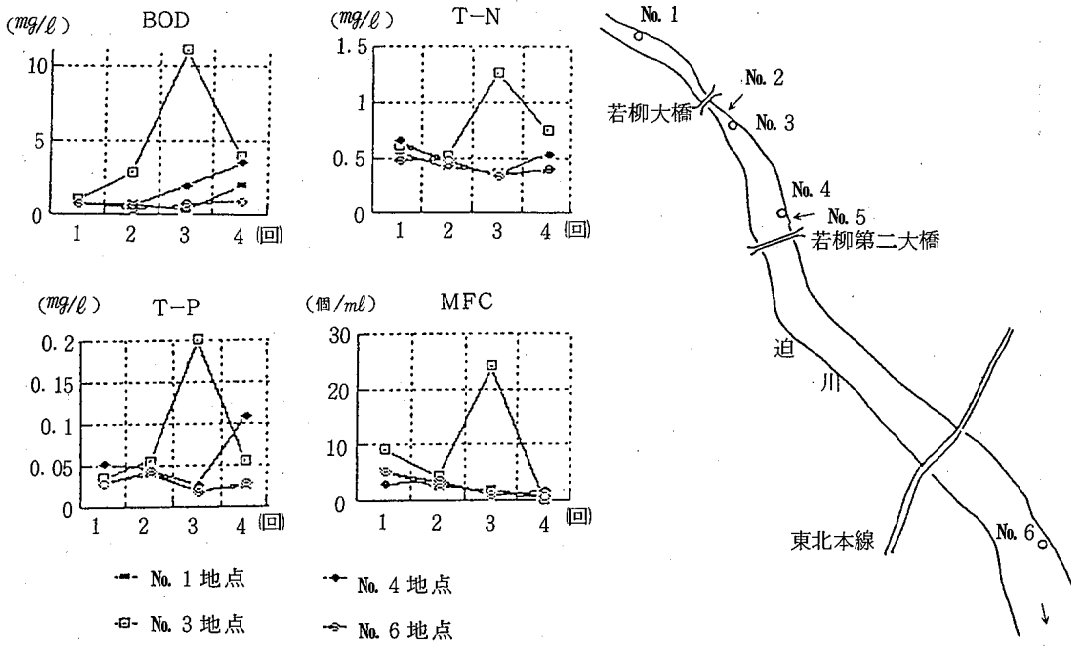


図1 採水地点と迫川本流の水質分析結果

表1 河川水、流入下水等の水質分析結果

年月日	地点	時刻	気温	水温	透明度	流量	P II	DO	BOD	COD	SS	NH4-N	NO2-N	NO3-N	T-N	PO4-P	T-P	C ℓ	COND	MFC /ml	DES0 /ml	MPN /ml
H 2.10.11	1	10:35	17	14	30	18.3	6.94	10.2	0.8	2.5	14	.041	.004	.338	.562	.012	.032	5.9	148	5	19	21
	2	10:58		17		6E-05	6.51	1.3	520	230	120	2.00	.027	.003	9.84	.460	1.12	27	395	500	25000	14000
	3	11:10		14	29	18.3	6.96	10.2	1.0	2.1	14	.050	.004	.376	.611	.010	.035	5.6	144	9	21	33
	4	11:20		15	28	18.3	6.90	10.1	0.8	2.4	14	.042	.004	.427	.651	.013	.052	5.6	147	3	16	23
	5	11:25		17	27	0.0382	6.86	3.9	2.3	11	22	2.90	.063	.467	3.53	.044	.436	34	398	46	530	230
	6	12:10		15	28	18.3	6.94	9.9	0.8	2.3	16	.026	.003	.420	.480	.008	.028	5.6	147	5	14	33
	7																					
	8																					
H 2.12.3	1	10:11	8.5	9.0	14	33.5	6.93	10.6	0.8	4.3	47	.055	.003	.294	.406	.004	.040	5.6	128	2.2	110	54
	2	11:32		12	9	3.8E-06	6.65	1.4	277	170	61	.547	.007	.148	2.94	.300	.505	40	438	330	9000	24000
	3	10:25	7.6	8.9	13	33.5	6.93	10.9	2.8	5.1	44	.042	.003	.331	.504	.006	.056	5.6	134	4.2	160	330
	4	10:34	7.6	9.2	14	33.5	6.96	10.8	0.6	3.9	42	.047	.004	.310	.431	.006	.046	5.6	131	3.5	17	35
	5	11:16		11	20	0.00578	6.85	4.0	8.1	8.9	22	1.71	.026	.271	9.10	.028	1.42	29	356	13	740	540
	6	10:51	7.2	9.0	14	33.5	6.97	10.7	0.4	3.8	23	.051	.004	.325	.476	.007	.044	5.9	129	3	41	28
	7																					
	8																					
H 3.1.7	1	10:30	1.0	1.0	50<	3.2	7.11	13.4	0.3	2.0	7	.055	.004	.229	.360	.009	.020	6.2	199	1.9	11	7
	2	10:55		6.0		0.00024	7.71	2.6	470	276	94	2.31	.008	.093	13.5	1.44	2.90	20	639	150	12000	16000
	3	10:45	2.5	50<		3.2	7.29	12.4	11	15	12	.103	.004	.274	1.26	.073	.200	7.3	222	24	65	110
	4	11:10	1.5	50<		3.2	7.42	13.4	2.0	2.4	7	.042	.004	.229	.945	.011	.026	6.2	195	0.95	19	79
	5	11:20	5.5	50<		0.00578	7.03	6.1	33	25	18	3.67	.037	.011	4.96	.268	.876	40	438	12	110	68
	6	11:40	1.5	50<		3.2	7.16	13.3	0.7	2.0	5	.042	.004	.229	.331	.006	.018	5.9	199	1	6	14
	7	12:00	1.5	38		3.2	7.18	13.3	0.8	2.5	19	.061	.004	.233	.363	.008	.027	5.9	188	1.5	20	110
	8																					
H 3.1.30	1	10:19	2.0	2.7	50<	3.1	7.06	13.2	2.0	1.9	8.6	.061	.004	.202	.383	.009	.025	7.6	213	0.6	15	39
	2	10:40	5.5	5.5		0.000101	6.33	3.1	850	433	54	3.86	.026	.153	25.0	1.13	3.10	32	490	200	4500	5400
	3	10:33	3.8	50<		3.1	7.01	13.2	3.9	3.3	7.6	.098	.006	.228	.732	.013	.054	7.6	215	0	100	220
	4	11:38	3.0	2.7	36	3.1	7.10	13.6	3.5	6.2	25	.066	.004	.196	.535	.020	.109	6.5	203	1.5	10	24
	5	11:43	5.6	5.6	23	0.022	7.18	6.1	31	22	26	7.87	.025	.042	9.52	.259	1.07	43	477	12	200	240
	6	12:05	4.6	2.6	50<	3.1	7.23	13.5	0.9	1.7	7.3	.127	.003	.195	.398	.014	.029	6.2	207	0.6	13	23
	7																					
	8	11:10		0.0		0	7.44	1.6	28	36	27	.112	.000	.004	4.28	.007	.480	38	730	1	14	49
平均	2	11:01	6.8	6.8		14.5	7.01	11.9	1.0	2.7	19	.053	.004	.226	.428	.009	.029	6.33	172	2.43	38.75	30.25
	3	10:43	7.4	10		0	6.80	2.1	529	277	82	2.18	.017	.099	12.8	.83	1.91	29.8	491	295.0	12625	14850
	4	11:10	7.1	7.1		14.5	7.05	11.7	4.7	6.3	19	.073	.004	.302	.777	.026	.086	6.53	179	9.30	86.5	173.25
	5	11:26	9.6	9.6		14.5	7.10	12.0	1.7	3.7	22	.049	.004	.291	.491	.013	.058	5.98	169	2.24	15.5	40.25
	6	11:41	7.0	7.0		0.0	6.98	5.0	19	17	22	4.04	.038	.198	6.78	.150	.951	36.5	417	20.75	395	269.5
	7	12:00	1.5	1.5		14.5	7.08	11.9	0.7	2.5	13	.062	.004	.292	.421	.009	.030	5.9	171	2.40	18.5	24.5
	8	11:10	0.0	0.0		3.2	7.18	13.3	0.8	2.5	19	.061	.004	.233	.363	.008	.027	5.9	188	1.50	20	110
						0.0	7.44	1.6	28	36	27	.112	.000	.004	4.28	.007	.480	38	730	1.00	14	49

表2 給餌の餌，排泄した糞の分析結果

成分量 (mg/g 乾重)

	水分 (%)	0.2g中 供試量	乾重 (g)	成 分						検 液 濃 度 (mg/l)									
				BOC	COD	NH4-N	NO2-N	NO3-N	T-N	P04-P	T-P	MFC	DESO	MPM	BOD	COD	MFC/ml	DESO/ml	MPN/ml
しいな	7.0	2.00	1.86	920	1039				3.94						8560	9660			
酒米ぬか・粉	35.5	2.00	1.29	834	912				15.4						5380	5880			
端パン・パン耳	11.5	2.00	1.77	1582	1288				23.9						14000	11400			
鴨の糞	71.9	5.00	1.41	74	111				11.2						520	780	120	800	560
白鳥の糞 (シイナ等食)	61.7	4.87	1.86	33	57				5.01						304	530	16.8	72	920
白鳥の糞 (自然食)	66.7	4.15	1.38	110	114				16.8						760	790	1040	31600	11200
しいな (AC)	7.0	2.00	1.86	1151	938										10700	8720			
酒米ぬか・粉 (AC)	35.5	2.00	1.29	1099	924										7090	5960			
端パン・パン耳 (AC)	11.5	2.00	1.77	1695	1492										15000	13200			
鴨の糞 (AC)	71.9	5.00	1.41	130	156										914	1100			
白鳥の糞 (シイナ等食)(AC)	61.7	4.87	1.86	55	100										513	930			
白鳥の糞 (自然食)(AC)	66.7	4.15	1.38	215	163										1490	1130			

溶出量 (mg/g 乾)

	水分 (%)	0.2g 中 乾重 (g)	溶出量 (mg/g 乾)						検査濃度 (mg/l)								
			BOD			COD			NH4-N			NO2-N			NO3-N		
			供試量	BOC	NH4-N	NO2-N	NO3-N	T-N	P04-P	T-P	BOD	COD	NH4-N	NO2-N	NO3-N	T-N	P04-P
しいな	7.0	2.00	87.7	86.3	0.28	.001	.007	3.7	1.44	3.72	816	803	2.62	.006	.063	34.4	34.6
酒米ぬか・粉	35.5	2.00	208	205	0.62	.001	.000	7.49	2.6	7.6	1340	1320	4.02	.005	.003	48.3	49.0
端パン・パン耳	11.5	2.00	147	147	0.04	.000	.002	2.6	0.93	1.32	1300	1300	.34	.004	.022	23.0	11.7
鴨の糞	71.9	5.00	14.1	13.6	3.8	.004	.000	7.47	1.51	2.7	103	95.6	26.70	.030	.003	52.5	19.0
白鳥の糞 (シイナ等食)	61.7	4.87	11.6	7.96	1.56	.005	.000	2.73	0.12	0.42	108	74.2	14.50	.050	.003	25.4	3.9
白鳥の糞 (自然食)	66.7	4.15	1.38	20.5	29.8	0.76	.004	5.57	0.93	1.34	142	206	5.28	.030	.070	38.5	9.3
しいな (A.C)	7.0	2.00	190	202	0.34	.002	.002	5.09	1.31	5.32	1768	1880	3.18	.015	.015	47.3	49.5
酒米ぬか・粉 (A.C)	35.5	2.00	239	302	1.11	.007	.002	14.7	3.75	9.15	1540	1960	7.16	.044	.016	94.8	59.0
端パン・パン耳 (A.C)	11.5	2.00	177	282	0.24	.002	.004	4.97	1.07	1.53	2500	2420	2.08	.022	.038	44.0	13.5
鴨の糞 (A.C)	71.9	5.00	1.41	20.5	28.3	2.86	.003	8.11	1.72	2.69	144	199	20.10	.020	.010	57.0	18.9
白鳥の糞 (シイナ等食) (A.C)	61.7	4.87	1.86	17.2	23.2	1	.006	4.13	0.41	0.79	160	216	9.33	.058	.032	38.5	7.4
白鳥の糞 (自然食) (A.C)	66.7	4.15	1.38	34	51.8	0.7	.018	8.1	1.11	2.33	235	358	4.83	.125	.003	56.0	16.1

注) (A.C) はオートクレープ20分前処理

注) 溶出率100%以上は分析法の差

白鳥飛来期は10/9~3/23の166日

給餌は11時と16時の2回

	溶出率 (%)						飛来数	体重	排泄量
	BOD	COD	NH4-N	NO2-N	NO3-N	T-N			
しいな	9.5	8.3				93.0	鳥	369	678
酒米ぬか・粉	24.9	22.4				48.6	モ	674	2,717
端パン・パン耳	9.3	11.4				10.9			
鴨の糞	19.8	12.3				66.7			
白鳥の糞 (シイナ等食)	35.5	14.0				54.4			
白鳥の糞 (自然食)	18.7	26.1				33.1			
しいな (A.C)	16.5	21.6				93.9			
酒米ぬか・粉 (A.C)	21.7	32.7				48.6			
端パン・パン耳 (A.C)	16.7	18.3				10.9			
鴨の糞 (A.C)	15.8	18.1				66.7			
白鳥の糞 (シイナ等食) (A.C)	31.2	23.2				54.4			
白鳥の糞 (自然食) (A.C)	15.8	31.7				33.1			

20. 宮城県の海水浴場に関する若干の考察

清野 茂* 氏家 顕

1. はじめに

宮城県の海岸線総延長は約854km（主な島の海岸線を含む）、その中央部は牡鹿半島が突出し、海岸が分割され、北部は三陸南沿岸、南部は仙台湾沿岸であり、6市16町にわたっている。このことから、海水浴場を有する市町村は4市12町である。海水浴場は夏の手軽なレジャーとして利用されているものの、その実態や水質特性等についての知見がみられないことから、若干の考察を行ったので、その結果を報告する。

2. 資料

宮城県が昭和45年度から63年度までに公表した環境白書、公共用水域水質測定結果、各種の統計書、事業概況、実態調査結果そして所内データを用いた。

3. 結果と考察

3.1 実態

3.1.1 分布

海水浴場（昭和63年度現在）は33あり、その分布（図1）は三陸南沿岸18、仙台湾沿岸15となっている。

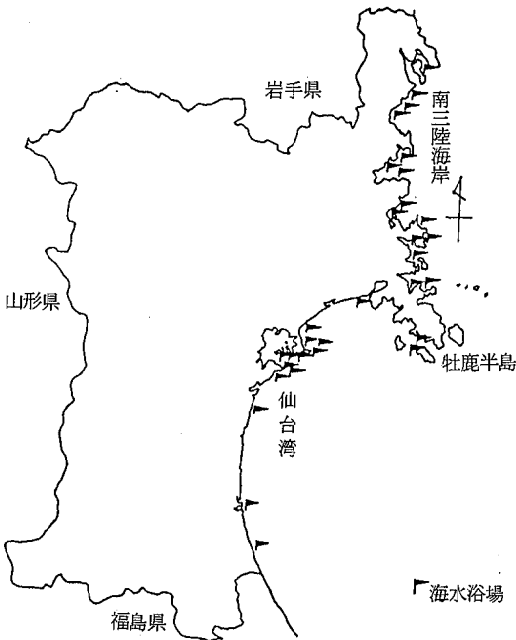


図1 宮城県の海水浴場の分布

3.1.2 推移

海水浴場数について、昭和45年度と63年度を比較した結果（表1）をみると、年間利用者数5万人以上では変わらないものの、5万人未満では3ヶ所増加となっており、その内訳は廃止8、開設11である。

表1 海水浴場数の比較

	昭和45年度	昭和63年度	昭和63年度 昭和45年度	備考
計	30	33	1.10	
利用者数	5万人以上	13	1.00	
	5万人以下	17	1.17	廃止8 開設11

3.1.3 海岸線等の状況

海水浴場の状況は、まず汀線の長さでは500m未満が全体の約60%を占め、平均汀線は600mとなっている（図2）。次に砂巾は50m未満が約60%を占め、平均砂巾は57m（図3）。海水浴場へ交通機関を利用した場合に要する時間は60分未満が約80%を占め、平均37分となっている（図4）。

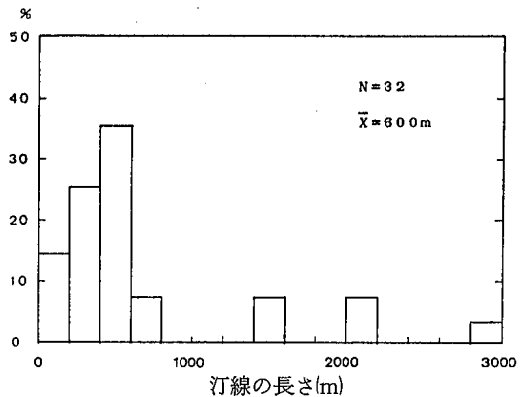


図2 汀線の長さの分布

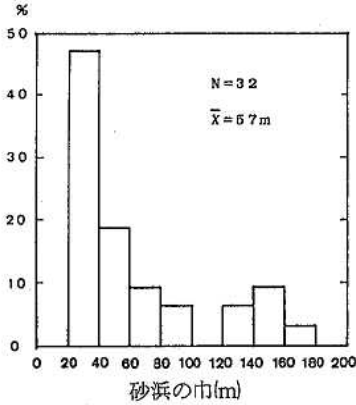


図3 砂浜の巾の分布

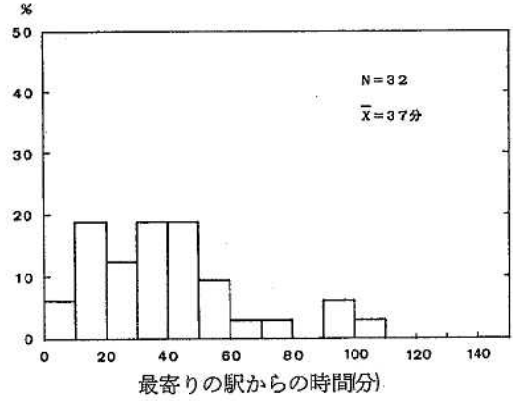


図4 海水浴場へ交通機関を利用して要する時間の分布

3.2 水質特性

3.2.1 判定基準

海水浴場の水質基準は、海水浴場水質保全対策要綱（昭和45年6月23日閣議決定）に基づき設定されている。その水質基準の推移を表2に示す。水質基準に基づく判

定結果について、遊泳期間前と遊泳期間中に分けて経年変化を図5、図6に示す。45、46年度において暫定基準により不適となり、遊泳禁止となった海水浴場があったものの、48年度以降では不適当な海水浴場はない。

表2 判定基準の推移

No.	1			2			3			
通知	昭和45年6月8日 環衛第80号 厚生省環境衛生局環境衛生課長			昭和46年12月28日 環境庁告示第59号			昭和59年4月16日 環水管第74号 環境庁水質保全局長			
判定	目標基準	暫定基準	快	適	不適当	快	適	不適当		
検査項目	MPN	1,000以下 /100ml	1,000 ~10,000 遊泳適 10,000 ~50,000 遊泳好ましくない 50,000~ 遊泳禁止	1,000以下 /100ml	1,000 ~50,000	50,000 をこえるもの	M F C	100個以下 /100ml	100個 ~1,000個	10,000個 をこえるもの
	油分等	油膜認めない		検出せず 油膜が認められない	検出される 常時油膜が認められない	常時油膜が認められる	油分等	検出されず 油膜が認められない	検出される 常時は油膜が認められない	常時油膜が認められる
	COD	2mg/l 以下		2ppm以下	2ppmをこえるもの		COD	2mg/l 以下	2mg/lをこえるもの	
	透視度	30以上		30cm以上	30cm未満		透視度	透視度1m以上	左記以下	

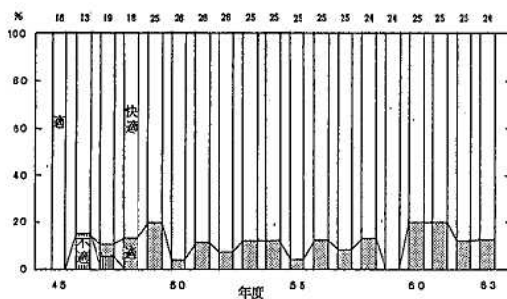


図5 判定結果の経年変化（遊泳期間前）

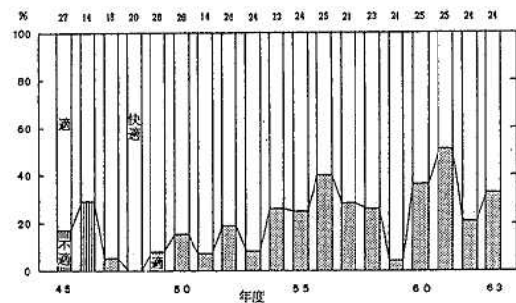


図6 判定結果の経年変化（遊泳期間中）

3.2.2 水質の経年変化

水質検査データが15年以上を有する24海水浴場について、遊泳期間前中別の経年変化を図7、図8に示す。遊泳期間中COD及びMFCが漸増傾向にある。

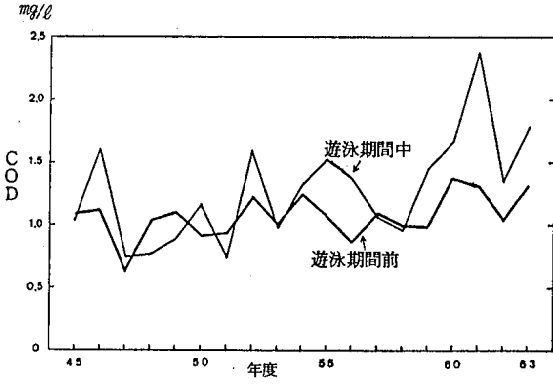


図7 CODの経年変化

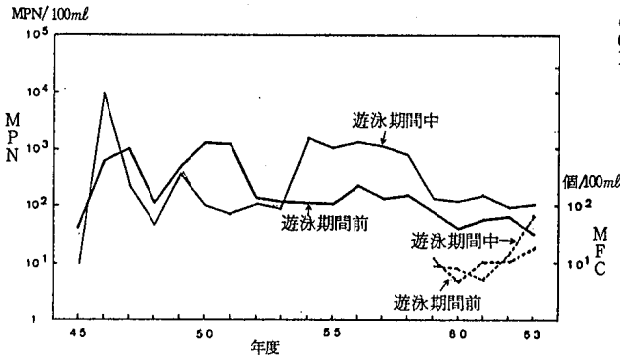


図8 MPNの経年変化

3.2.3 流入河川の影響

海水浴場へ流入する河川の有無別に、遊泳期間前中のCODとMPNの分布図を図9、図10に示す。また、CODの経年変化を遊泳期間前中別に図11、図12に示す。

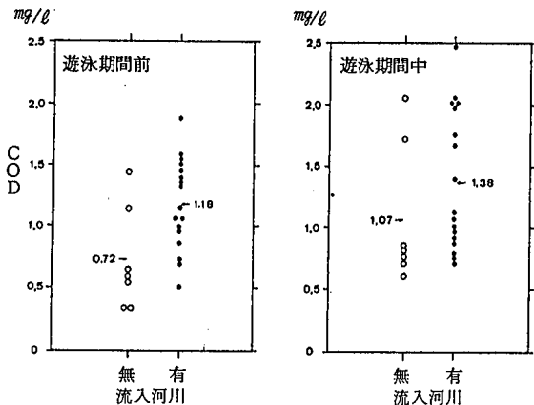


図9 流入河川有無別CODの分布

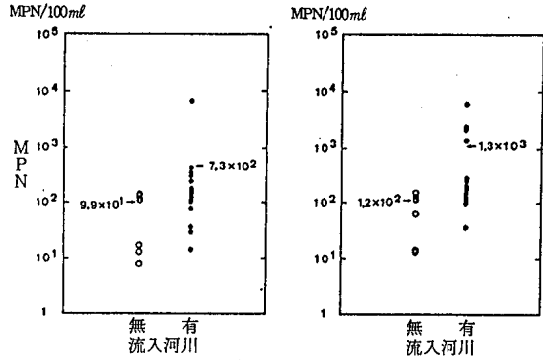


図10 流入河川有無別MPNの分布

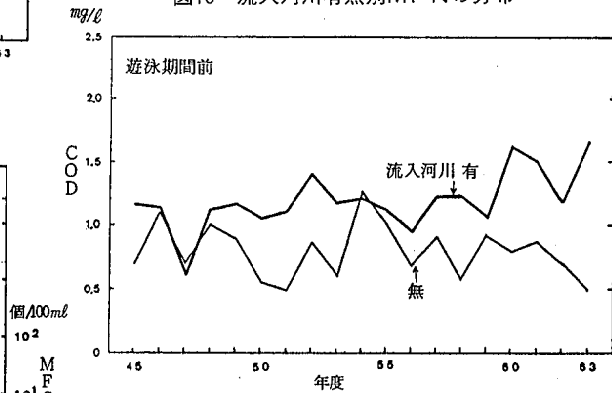


図11 流入河川有無別CODの経年変化 (遊泳期間前)

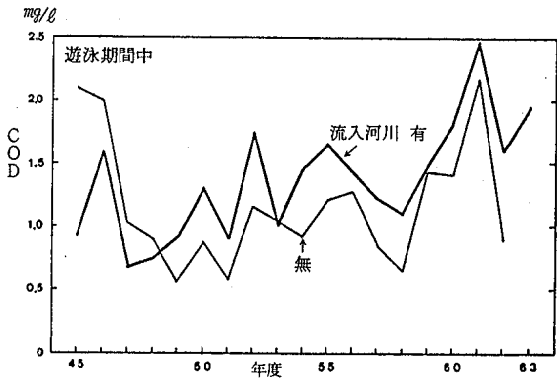


図12 流入河川有無別CODの経年変化 (遊泳期間中)

遊泳期間前のCODと遊泳期間中のMPNにおいて、流入河川の有無別で平均値に有意な差 ($\alpha=0.05$) が認められた。また、CODの経年変化をみると、流入河川を有する海水浴場群が遊泳期間前中ともに漸増傾向にある。

3.2.4 地域特性

海水浴場について三陸沿岸と仙台湾沿岸に分けた地域別の水質 (COD, MPN, MFC) の分布図を遊泳期間前中別に図13、図14、図15に示す。また、CODの経年変化を遊泳期間前中別に図16、図17に示す。

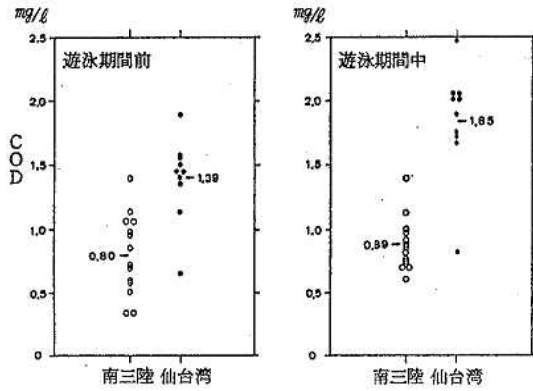


図13 地域別CODの分布

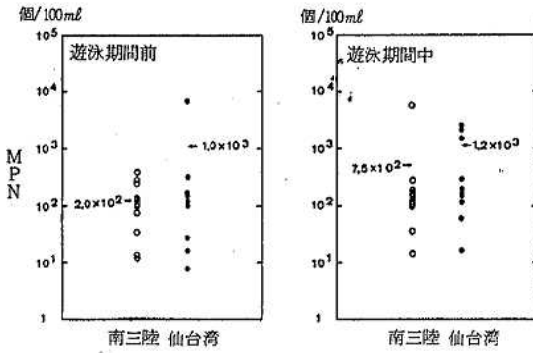


図14 地域別MPNの分布

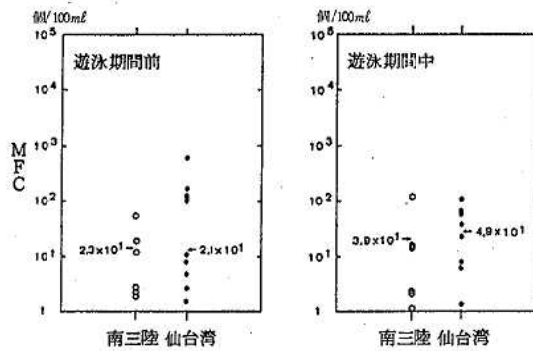


図15 地域別MFCの分布

CODの地域別で、遊泳期間前及び遊泳期間中ともに平均値に有意な差 ($\alpha=0.01$) が認められた。MPN及びMFCでは有意な差は認められなかった。また、CODの経年変化をみると、仙台湾群が三陸南群に比らべ増加傾向が著しい。

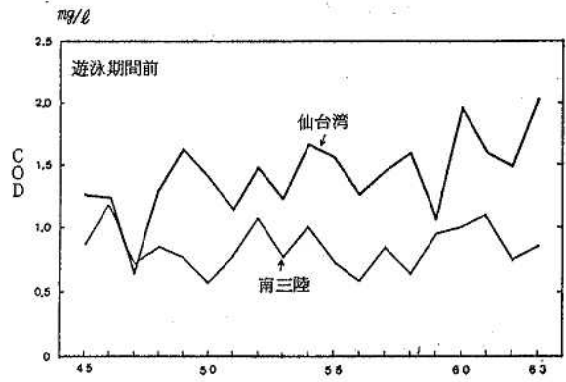


図16 地域別CODの経年変化 (遊泳期間前)

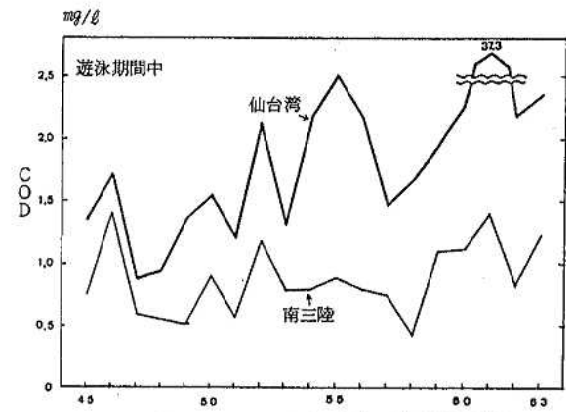


図17 地域別CODの経年変化 (遊泳期間中)

3.3 年間利用者と気象等の関係

3.3.1 年間利用者の推移と気象

海水浴場の年間利用者の統計は、昭和45年度から集計されている。その経年変化 (図18) と7、8月の気象 (最高気温、最低気温、日照時間合計、降水量合計) の年次変化 (図19) を対比すると、利用者の変動はこれらの気象に影響されていることがわかる。

19年間の海水浴場の年間利用者と4つの気象の相関係数を表3に示す。

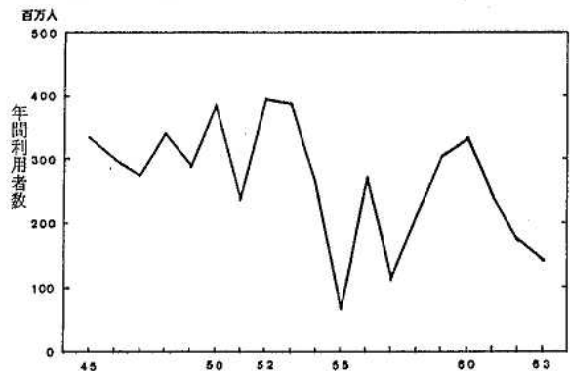


図18 海水浴場の年間利用者の経年変化

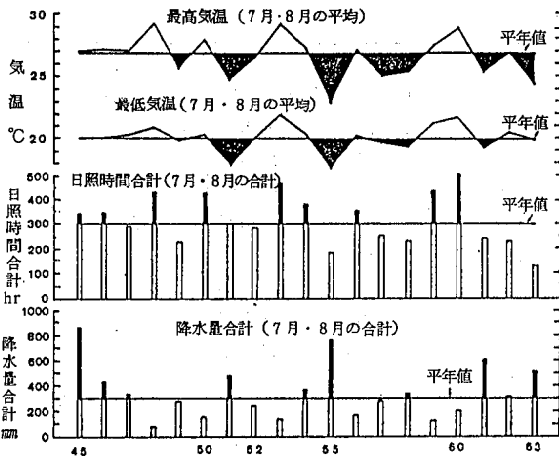


図19 7, 8月における気象の年次変化

表3 年間利用者と気象の相関係数

降水量合計	日射時間合計	最高気温	最低気温
-0.472*	0.760**	0.798**	0.670**

*危険率 5%有意 **危険率 1%有意

3.3.2 昭和60年度の年間利用者の検討

昭和60年の海水浴場の年間利用者が、この年の記録的な高温多照少雨にもかかわらず、52年度の年間利用者を超えていない現象について検討を行った。

すなわち、45年度から53年度まで(ただし、51年度を除く)の年間利用者から、一回帰式で60年度の年間利用者の推定数を算出した。この推定利用者数(A)と実利用者数(B)との差約150万人の行方を検討した(表4)。

表4 52年度と60年度の年間利用者の検討

A	45年度から53年度までの年間利用者数による60年度の推定数	4,852,177	回帰式 $Y = 2,769,377 + 130,175X$ $r = 0.7317$ $n = 8$ (ただし、51年度を除く)
B	60年度の年間利用者数	3,349,018	
A - B		1,503,159	
60年度のプール利用者数		1,640,773	(1) 60年度プール実態調査から求めた各プール平均利用者数×30日 (2) 仙台市のプール利用者数の推定

ここで、宮黒保健所は都市化が進む地域を管轄し、石巻保健所は管内に9海水浴場を管轄している。

以上より算出した仙台市のプール利用者の推定数約60万人と海水浴場を有する4保健所(岩沼、塩釜、石巻、気仙沼)を合計すると、約160万人となる(表5)。

これはAとBの差約150万人とほぼ同数であり、このことから52年度と60年度の海水浴場の年間利用者の差はプール利用者分であることが推定された。

本県のプール保有率の経年変化(図20)をみると、小中学校及び市町村立のプールともに増加している。このことから、身近にあるプールを利用した人数がAとBの差ではないかというので、県内9保健所別と仙台市内のプール利用者の推定を行った。

60年度遊泳用プール実態調査結果から、9保健所内の約560ヶ所のプール利用者数(7月中旬～8月中旬)について、学校プールとその他のプール別に算出した。仙台市については、統計書から他のプール利用者数は判明したものの、学校プール利用者数のデータがないために、次式により推定した。

$$\begin{aligned} & \text{(保健所別の1人当たりのプール利用回数)} \\ & = \frac{\text{(学校プール利用者数)}}{\text{(小中学校在学者数)}} \quad \text{--- ①} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{(仙台市の小中学校プール利用者数)} \\ & = \text{(①で求めた宮黒及び石巻保健所の幾何平均)} \\ & \times \text{(仙台市の小中学校在学者数)} \quad \text{--- ②} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{(仙台市のプール利用者数)} = \text{②} + \text{(他のプール利用者数)} \quad \text{--- ③} \end{aligned}$$

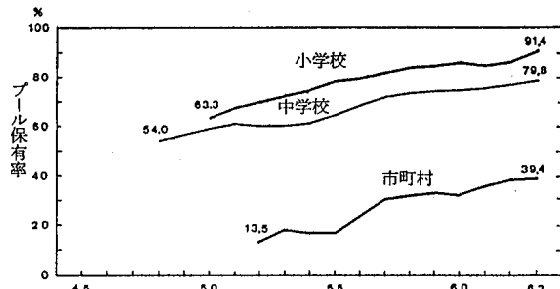


図20 プール保有率の経年変化

4. まとめ

- (1) 宮城県内の海水浴場は33ヶ所あり、その分布は三陸南海岸18、仙台湾沿岸15である。
- (2) 海岸線等の状況を見ると、県内の平均的な海水浴場は汀線の長さが600m、砂巾が57m、交通機関利用に要する時間37分となっている。
- (3) 24の海水浴場の水質の経年変化は、遊泳期間前中ともに、COD及びMFCが漸増傾向にある。
- (4) 流入河川を有する海水浴場群では、CODが遊泳

表5 プール利用者の推定（昭和60年度）

	プール数			プール利用者数（7月中旬～8月中旬）人			小 中 校 在学者(B)	A B	
	計	学校	他	計	学 校 (A)	他			
保 健 所	仙 南	91	82	9	495,810	468,390	27,420	26,502	17.6
	宮 黒	85	72	13	255,440	194,240	61,200	34,539	5.6
	大 崎	82	78	4	324,253	314,278	9,975	29,761	10.5
	栗 原	48	47	1	152,552	152,552	—	11,996	12.7
	登 米	47	42	5	176,229	162,249	13,980	12,455	13.2
	岩 沼	42	38	4	273,074	247,874	25,200	19,878	12.4
	塩 釜	40	33	7	354,930	317,850	37,080	22,832	13.9
	石 巻	85	83	2	203,080	172,480	30,600	36,602	4.7
	気 仙 沼	35	35	0	172,116	172,116	0	17,135	10.0
	小 計	555	510	45	1,003,200			211,700	
仙 台 市	115	111	4	637,573	472,082	165,491	92,565	5.1	
計	670	621	49	1,640,773			304,265		

幾
何
平
均
値

期間前中ともに経年的に漸増傾向にある。

(5) 三陸南沿岸と仙台湾沿岸に分けた地域別において、CODで有意な差が認められた。

(6) 海水浴場の年間利用者と気象（最高気温、最低気温、日照時間合計、降水量合計）の間に相関関係が認められた。

(7) 60年度の年間利用者がこの年の記録的な高温多照少雨にもかかわらず、52年度の利用者を越えていない現象を検討した結果、両年度の差はプール利用者分であることが推定された。

参 考 文 献

- 宮城県、宮城県観光便覧，昭和45年度～昭和63年度
- 宮城県、公害白書，昭和48年度～昭和51年度
- 宮城県、環境白書，昭和52年度版～平成元年度版
- 宮城県、宮城県統計年鑑，昭和48年度版～平成元年度版
- 仙台市、仙台市統計書，昭和45年度版～平成元年度版
- 宮城県環境衛生課，昭和60年度水浴に供される公共用水域等の実態調査について（未発表）
- 宮城県環境衛生課，事業概況，昭和45年度～昭和63年度
- 宮城県，1980年冷水害の記録，昭和56年7月
- 宮城県農政部，昭和63年度異常気象災害の記録，平成元年3月
- 宮城県農政部，昭和53，56，58年農業気象災害の記録（昭和58年度版）
- 仙台管区气象台，異常気象調査報告，昭和48年12月28日
- 宮城県教育委員会，宮城県教育年報，昭和48年度～昭和63年度
- 宮城県，市町村要覧，昭和48年度～昭和63年度
- 海水浴場水質保全対策要綱，昭和45年6月23日閣議決定
- 海水浴場の判定基準，環境庁告示第59号，昭和46年12月28日
- 水浴に供される公共用水域の水質等の実態調査について，環境庁水質保全局長通知，昭和59年4月16日，平成2年4月20

21. 平成2年度県内環境測定分析統一精度管理調査結果

清野 茂* 氏家 顕

1. はじめに

本調査は県内で日常環境測定分析に従事している分析機関（民間を含む）が共通の試料について一定の方法で分析して得られた結果を検討し、環境測定に関する信頼性の確保と精度の向上に資することを目的とする。

平成2年度は、平成元年度に引き続き鉄、マンガン、亜鉛そして鉛の4項目を分析項目として、実試料を用いて精度管理を実施したので報告する。

2. 調査方法

2.1 試料配布日の及び共通試料の概要

試料の配布日は、平成2年8月31日とした。配布した共通試料の概要を表1に示す。

表1 共通試料の概要

名称	配布量	容器	個数	備考
共通試料	2,000ml	ポリエチレン瓶2ℓ	1個	河川水

2.2 共通試料

2.2.1 試料の調製等

共通試料は実試料とし、河川水である。試料の調製は、河川水約100ℓを水中ポンプで採水し、90ℓポリ容器にて一昼夜放置した後、別の90ℓポリ容器に移し換え、十分に攪拌した後、硝酸を添加し約1W/V%とした。これを十分に攪拌しながら、4項目の元素の標準液（1,000ppm、市販）を添加し、更によく攪拌しながら、2ℓポリエチレン瓶に分取し、共通試料とした。各元素の濃度は表2に示す値を目安に調整した。

表2 各元素の調整濃度

分析項目	単位 mg/ℓ			
	鉄	マンガン	亜鉛	鉛
調製濃度	0.1	0.1	0.05	0.1

2.2.2 試料間のばらつきに関する検討

試料間のばらつきを検討するために、共通試料から無作為に3本抽出し、各分析項目について、3個の平行測定を行い、分散分析によって試料間のばらつきを推定した。その結果、ばらつきの推定値は0%~8.3%であった。各分析項目の変動係数（試料間の精度）については表3に示した。なお、分析はどの項目も直接噴霧原子吸光法で行った。

表3 試料間のばらつき（共通試料）

分析項目	鉄	マンガン	亜鉛	鉛
C V %	0	0.3	8.3	0

2.3 分析方法

分析方法は、特に指定せず、各機関が日常実施している方法で行うこととした。

3. 調査の結果

3.1 調査参加機関と回答数

参加機関は国関係1、県関係8、市関係9、民間12の計30機関である。全回答数の内訳を分析方法別に表4に示した。

表4 分析方法別による回答数

分析項目	回答 合計	分 析 方 法			
		原子吸光法		発 光 分 光 法	比 色 法
		直 接 噴霧法	溶 媒 抽出法		
鉄	30	26	0	1	3
マンガン	31	28	1	1	1
亜鉛	31	23	6	1	1
鉛	32	20	10	1	2

3.2 分析結果に関するヒストグラム

分析結果の平均値を用いて、分析項目別に異常値棄却前後のヒストグラムを作成した結果を図1~図4に示す。また、ヒストグラムは、横軸には、分析結果の平均値を1とした場合の相対値、縦軸には各階級の度数の回答数に対する割合(%)を示した。

異常値棄却後の分析精度としては、鉛、マンガン、亜鉛そして鉄の順で良く、その最大度数は分析結果の平均値に対する相対値「0.95以上1.05未満」の階級にある。また同階級における回答数の全回答数に対する割合は、鉛では81.0%、マンガン64.0%、亜鉛50.6%、いずれの場合も50%以上を示し、分布はほぼ正規型を示した。鉄は、前3項目よりも多少広がるが、最大度数は相対値が「0.95以上1.05未満」のレベルにあり、全回答数に対する割合は、40.8%で、分布は正規型を示した。

3.3 異常値の検定

分析結果のうち、次の項目に該当するものを異常値として棄却することとした。

- (イ) 明らかに誤りと判断されるもの。
- (ロ) 3回の平行測定を行っていないもの。

* 現・宮城県仙南保健所

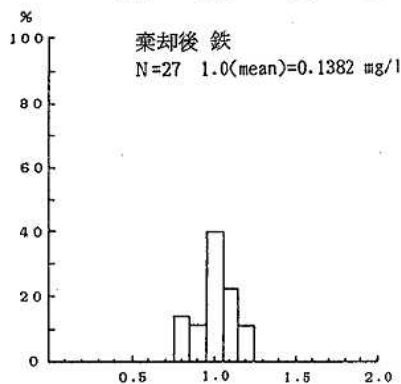
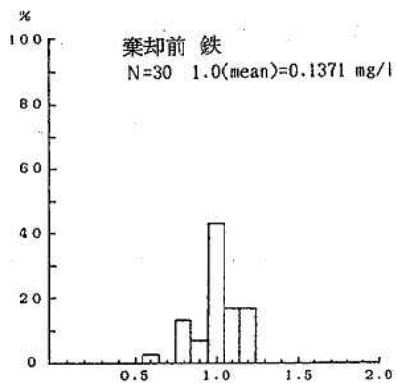


図1 ヒストグラム (鉄)

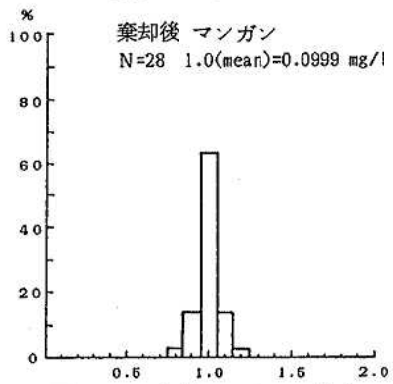
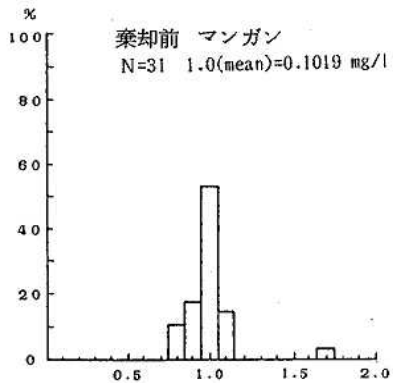


図2 ヒストグラム (マンガン)

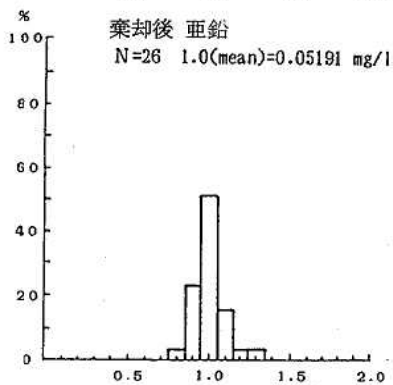
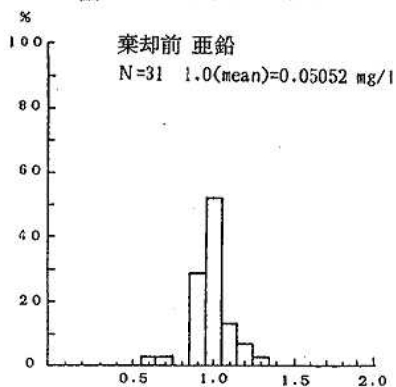


図3 ヒストグラム (亜鉛)

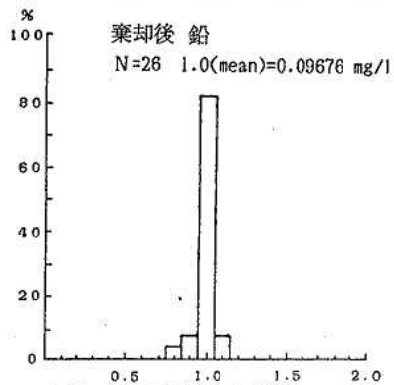
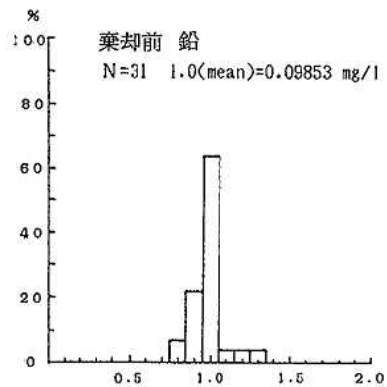


図4 ヒストグラム (鉛)

(イ) 結果が「ND」「0.05mg/l未満」等で示されているもの。

以上(イ), (ロ), (ハ)について該当するものを除いた後に,

(ニ) 範囲RがD₄Rを超えるもの。

(ホ) 平均値×がGrubbsの方法により, 両側確率5%で棄却されるもの。

以上の方法によって棄却された回答数を表5, 棄却前後の平均値及び精度を表6に示す。

表5 異常値等の棄却率

分析項目	回答数	棄却数	棄却率%	分析 方 法									
				原 子 吸 光 法						発光分光法		比 色 法	
				直 接 噴 霧 法			溶 媒 抽 出 法			回答数	棄却数	回答数	棄却数
				回答数	棄却数	棄却率%	回答数	棄却数	棄却率%				
鉄	30	3	10.0	26	2	7.6	0	-	-	1	0	3	1
マンガン	31	3	9.6	28	2	7.1	1	0	0	1	0	1	1
亜鉛	31	5	16.1	23	4	17.1	6	0	0	1	0	1	1
鉛	32	6	18.1	20	4	20.0	10	1	10.0	1	0	1	1

注: 棄却率 = (棄却数 / 分析数) × 100

表6 棄却前後の平均値及び精度

項目	棄却	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度		室間準精度		室内平行精度	
				S. D.	CV%	S. D.	CV%	S. D.	CV%
鉄	前	30	0.1371	0.01514	11.0	0.01214	8.8	0.01514	11.0
	後	27	0.1382	0.01588	11.4	0.01568	11.3	0.01588	11.4
マンガン	前	31	0.1019	0.01118	10.9	0.008803	8.6	0.01118	10.9
	後	28	0.09999	0.007449	7.4	0.007389	7.3	0.007449	7.4
亜鉛	前	31	0.05052	0.004847	9.5	0.003754	7.4	0.004847	9.5
	後	26	0.05191	0.004806	9.2	0.004732	9.1	0.004806	9.2
鉛	前	32	0.09853	0.003582	3.6	0	0	0.003582	3.6
	後	26	0.09676	0.005727	5.9	0.005431	5.6	0.005727	5.9

4. 分析結果の解析

用い, 4分析項目毎に表7に示す要因別の分散分析を行い解析した。

分析結果については, 異常値等を棄却した後の結果を

表7 解析に使用した要因と水準の一覧

要 因	水 準
1 分析者の経験度	
(1) 経験年数	2年未満 2以上5未満 5以上10未満 10以上
(2) 昨年度の検体数	50検体未満 50以上100未満 100以上500未満 500以上
2 分析方法	直接噴霧原子吸光法 溶媒抽出原子吸光法 発光分光法 比色法
3 室内測定精度	2%未満 2以上5未満 5以上10未満 10以上
4 前処理	直接噴霧原子吸光法における試料濃縮の有無
5 試料の分解	直接噴霧原子吸光法・溶媒抽出原子吸光法別に, 硝酸 塩酸/硝酸 塩酸/硝酸/過塩素酸 硝酸/過塩素酸 硝酸/王水/塩酸
6 加熱方式	直火 電熱器 ホットプレート等 その他
7 加熱時間	1時間未満 1以上2未満 2以上5未満 5以上
8 抽出溶媒	溶媒抽出原子吸光法における DDT C-酢酸ブチル DDT C-MIBK ジチゾン-CCl ₄ ジチゾン-MIBK
9 バックグラウンドの補正方法	直接噴霧原子吸光法・溶媒抽出原子吸光法別に, 未補正 D ₂ ランプ別時補正 D ₂ ランプ同時補正 偏光ゼーマン法

各機関の精度（空間精度，空間準精度，室内平行精度）の推定値は，J I S Z 8402に従って算出し，それらを要因別に表にまとめ，J I S Z 8402-附属書に準じて，平均値の差についてはt検定，精度の違いについてはF検定をそれぞれ両側危険率5%で行った。

4.1 分析回答数

分析方法でみると，直接噴霧原子吸光法が最も多く，鉄については全回答数のうち86%，マンガン90%，亜鉛74%そして鉛62%が直接噴霧原子吸光法を採用していた。溶媒抽出原子吸光法を行った機関はマンガン1機関，亜鉛6機関そして鉛10機関であった。また，1機関が4項目とも発光分光法を行った。比色法は鉄について3機関，マンガンを，亜鉛そして鉛について1機関があった。なお，1機関が4項目とも比色法で行った。

4.2 ヒストグラムと精度

異常値棄却後のヒストグラムをみると，4項目ともほぼ正規分布に近かった。

異常値棄却後の空間精度の変動係数は，鉛5.9%，マンガン7.4%，亜鉛9.2%そして鉄11.4%の順で良好であった。

4.3 異常値の検定

異常値の検定の結果，棄却された回答についてみると，鉄は30回答のうち3回答が棄却された。1回答は3回の平行測定を行っていなかったため，1回答は D_4R を超えたため，残り1回答はGrubbs法で棄却された。マンガンは，31回答のうち3回答が棄却された。1回答は3回の平行測定を行っていなかったため，1回答は D_4R を超えたため，残り1回答は D_4R とGrubbs法と両法で棄却された。亜鉛は，31回答のうち5回答が棄却された。1回答は3回の平行測定を行っていなかったため，2回答は D_4R を超えたため，残り2回答は3個のデータの平均値が全体の平均値に比べてかなり小さかった。鉛は，32回答のうち6回答が棄却された。1回答は3回の平行測定を行っていなかったため，2回答は D_4R を超えていたため，残り2回答は3個のデータの平均値が全体の平均値に比べてかなり大きく，Grubbs法で棄却された。

4.4 分析者の経験度

経験年数に関する解析では，マンガンについて「5以上10未満」の空間精度（CV8.4%）が大きく，一部の水準との間に有意差が認められた。他の分析項目については，有意差は認められなかった。

また，昨年度に分析を行った検体数の解析では，亜鉛の「50未満」の平均値（0.0538mg/l）及び鉛の「50以上100未満」の空間精度（CV9.4%）が大きく，一部の水準との間に有意差が認められた。

4.5 分析方法

分析方法の解析では，「直接噴霧原子吸光法」，「溶媒抽出原子吸光法」そして「発光分光法」について検討したが，いずれの分析項目でも有意差は認められなかった。

4.6 室内測定精度

室内測定精度に関する解析では，鉄について「5以上10未満」の平均値（0.1220mg/l）が小さく，また室内平行精度（CV6.1%）が大きく，他の水準との間に有意差が認められた。他の分析項目については有意差は認められなかった。

4.7 前処理

前処理に関する解析として，直接噴霧原子吸光法での試料濃縮の有無について検討したが，いずれの分析項目でも有意差は認められなかった。

4.8 試料分解

原子吸光法における試料の分解法に関する解析では，直接噴霧原子吸光法と溶媒抽出原子吸光法について検討した。

鉄は，直接噴霧原子吸光法と溶媒抽出原子吸光法について検討した。

鉄は，直接噴霧原子吸光法において，室内平行精度で「硝酸」（CV3.0%）と「塩酸/硝酸」（CV10.1%）との間に有意差が認められた。

亜鉛では，直接噴霧原子吸光において，空間精度で「硝酸」（CV10.4%）と「塩酸/硝酸」（CV2.6%）との間に有意差が認められた。

鉛については，室内平行精度で，直接噴霧原子吸光法の「硝酸」（CV4.2%）と溶媒抽出原子吸光法の「塩酸/硝酸」（CV1.0%）との間に有意差が認められた。

マンガンでは，有意差は認められなかった。

4.9 加熱方式

試料を分解するための加熱方式別の解析では，マンガンの室内平行精度「直火」（CV3.0%）と「ホットプレート等」（CV1.2%）との間に有意差が認められた。また，亜鉛の空間精度で「電熱器」（CV3.1%）が小さく，他の方式との間に有意差が認められた。鉄及び鉛では有意差は認められなかった。

4.10 加熱時間

試料を加熱分解するための時間別に解析した。鉄では室内平行測定精度で「1以上2未満」（CV12.5%）が大きく，他の水準との間に有意差が認められた。マンガンは，室内平行精度において「2以上5未満」（CV2.0%）と「5以上10未満」（CV0.8%）との間に有意差が認められた。鉛は，「1未満」が空間精度でCV10.5%と大きく，「2以上5未満」（CV3.9%）との間に有意差が認められ，一方，室内平行精度はCV2.4%と小さく，他の水準間で有意差が認められた。亜鉛では有意差は認められなかった。

4.11 抽出溶媒

亜鉛及び鉛の溶媒抽出原子吸光法における抽出溶媒の種類別に解析した。亜鉛では有意差は認められなかったが，鉛では室内平行精度において「DDTC-酢酸ブチル」（CV3.9%）と「DDTC-MIBK」（CV1.2%）との間に有意差が認められた。

4.12 バックグラウンドの補正

原子吸光法測定におけるバックグラウンド補正方法別に解析した。鉛において、直接噴霧原子吸光法の「ゼーマン法」で室間精度がCV15.7%と大きく、他の方法との間に有意差が認められた。他の分析項目では有意差は認められなかった。

参 考 文 献

- 1) 宮城県環境測定分析統一精度管理委員会, 平成2年度県内環境測定分析統一精度管理調査結果報告書