

公害研資料

No. 87

ISSN 0915-0455

# 横浜市公害研究所報

ANNUAL REPORT OF  
YOKOHAMA ENVIRONMENTAL  
RESEARCH INSTITUTE

No. 13

第 13 号

1989年3月

横浜市公害研究所

YOKOHAMA ENVIRONMENTAL RESEARCH INSTITUTE

## は し が き

昭和51年4月に設立された横浜市公害研究所は、大気、騒音・振動、水質、地盤沈下、社会科学及び庶務の6部門に分かれ、公害行政の規制・指導等に資するための分析業務をはじめ、汚染物質の監視・測定のための自動測定機を校正・検定する業務、そして、公害・環境問題を科学的に解明するための調査・研究などさまざまな業務を行っています。

この所報は、各年度における公害研究所の活動状況を分類、整理して発刊しており、今回の第13号は、昭和62年度における活動状況を業務報告編、調査・研究編、及び、資料編に分けて取りまとめました。業務報告編は、工場・事業場の立入検査業務に伴う検体や市民からの苦情にもとづく検体の分析など日常的業務を整理した他、市民とりわけ若い世代に公害・環境問題に関心をもっていただくために開催した公害セミナーについても掲載しました。調査・研究編は、種々の研究テーマの中から20編を選定しましたが、テーマによっては関連部局や他の研究機関と共同で研究したものもあります。資料編は、当研究所の組織、人員、予算額や主要機器の一覧表の他、各学会で発表した論文名や雑誌に投稿した論文名を掲載しました。

何れにいたしましても、今日の公害・環境問題は、オゾン層の破壊、地球の温暖化、酸性雨などの地球的規模のものから、水質汚濁、近隣騒音、自動車走行に伴う大気汚染・騒音、地盤沈下などの地域的なものまで複雑・多岐な内容を持っており、また、先端技術の進展に伴う新たな汚染が懸念され、未規制の化学物質への適切な対応など広範囲にわたっております。これらの問題に対する知見の集積はもとより、科学的解明のための調査・研究は、ますます重要性を増しており、一層の研鑽を積みかさねてゆきたいと考えております。

関係各位の忌憚のないご高評とご叱正を賜わるようお願いします。

平成元年3月

横浜市公害研究所長

森 田 一 成

# 目 次

## I 業務報告編

大 気 部 門 .....	1
水 質 部 門 .....	1
公害セミナー .....	2

## II 調査研究編

### 大 気 部 門

○ 雨水中過酸化水素の定量分析 .....	5
○ 大気中の乾性降下物及び湿性降下物の各水溶性成分降下量について ...	11
○ 酸性降水に関する調査研究（第6報） .....	19
——高層ビルを利用した酸性降下物の鉛直分布(1)——	
○ 固定発生源から排出されるNO <sub>x</sub> のバッグを用いた簡易測定法 （第1報） .....	27
○ 高濃度NOからNO <sub>2</sub> の変換に関する反応速度 .....	39

### 騒音・振動部門

○ 地表面モデルによる過剰減衰 .....	49
○ 植樹帯による減音効果の研究（第4報） .....	57
——挿入損失としての物理的効果Ⅲ——	
○ 植樹帯による減音効果の研究（第5報） .....	65
——道路交通騒音の減衰——	

### 水 質 部 門

○ <i>Skeletonema costatum</i> の培養試験による横浜市沿岸域の 藻類増殖潜在能力の評価 .....	73
○ 横浜港における物質収支 .....	83

◦ 横浜港における底質汚染（第2報）	89
◦ 海水中の高級脂肪酸と <i>Skeletonema costatum</i> の増殖との 関係について	99
◦ 東京湾の水質観測へのランドサットデータの利用について	105
◦ 主成分分析法を用いた周期的時系列データの解析(I) ——COSINE関数モデルによる検証——	113
◦ 主成分分析法を用いた周期的時系列データの解析(II) ——河川水質への応用——	121
◦ 魚類へい死事故に関する調査（第2報） ——アカヒレを用いた大岡川河川水の濃縮毒性——	131
◦ 都市河川における自浄作用 ——鶴見川・境川——	139
◦ 横浜市内の事業所排水中の界面活性剤の調査結果	149
◦ 木炭及び礫による水質浄化効果の検討	157
◦ 水生植物と接触ばっ気法の組合せによる水質浄化法の検討 （第1報）	165

## ノ ー ト

### 騒音・振動部門

◦ 道路交通振動に関する研究 ——人工段差による実験結果——	177
-----------------------------------	-----

### 水 質 部 門

◦ 横浜港における水質の推移 ——横浜検疫所の1956年から1972年までの調査結果——	189
---	-----

## Ⅲ 資 料 編

1 人員及び組織	197
----------	-----

2	主要機器一覽表 .....	197
3	予算額 .....	199
4	学会等研究発表 .....	200
5	雑誌等投稿 .....	202
6	公害研究所発行資料（報告書） .....	204
7	公害研究所発行資料目録 .....	206

## I 大気部門

大気部門では、規制各課が行う工場・事業場に対する立入検査業務に伴って生じる検体および市民からの苦情に係る検体について迅速、正確に対処するために分析を実施している。昭和62年度に実施した各項目ごとの検体数及び延べ項目数は次のとおりである。

検体項目	検体数	項目数
重油中の硫黄分	354	354
重金属類等	4	4
指定物質	80	110
悪臭	142	147
炭化水素類	126	457
アスベスト、その他	445	760
合計	1,151	1,832

### 1. 重油中の硫黄分

重油中の硫黄分の分析は、JIS-K-2541に基づく燃焼管式（空気法）及び蛍光X線法で行った。

### 2. 重金属類等

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

### 3. 指定物質

神奈川県公害防止条例に規定される指定物質について実施した。本年度は、アンモニア及びふっ素化合物を対象に固定発生源の排出実態調査を行った。

### 4. 悪臭

三点比較式臭袋法及びガスクロマトグラフ等を用いて養豚、養鶏、油脂工場、印刷工場、食品工場等から排出される悪臭の臭気指数及び悪臭物質を測定した。

### 5. 炭化水素類

横浜市炭化水素系物質対策指導要綱に基づく各種化学工場、油槽所から排出される炭化水素類の測定及び悪臭検体中の炭化水素類の測定を行った。

### 6. その他

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

本年度は、アスベストによる環境汚染問題が顕在化し、環境中のアスベスト濃度測定や建材に含まれるアスベストの同定等を行った。

## II 水質部門

昭和62年度に実施した工場排水等の行政検体の分析結果は、次のとおりである。なお、行政検体数及び試験項目数を表-2に示した。

### 1. 工場立入調査に伴う検体の分析

昭和62年度に実施した工場立入調査とそれによって採取した検体数及び主な分析項目は、次のとおりである。

#### (1) 定期立入調査

工場排水1,638検体(延1,015事業場)……BOD, COD, 重金属他

#### (2) 東京湾岸自治体調査

工場排水35検体……COD, 窒素, リン

#### (3) 有機塩素化合物調査

工場排水96検体……TCE, PCE, TCET

### 2. 環境調査に伴う検体の分析

昭和62年度に実施した環境調査とそれによって採取した検体及び分析項目は、次のとおりである。

#### (1) 地下水汚染調査（環境庁受託）

井戸水50検体……クロルデン類5物質

#### (2) 公共用水域水質測定（クロスチェック）

河川水及び海水計32検体……BOD, COD, 界面活性剤

#### (3) 地下水汚染調査

井戸水等40検体……TCE, PCE, TCET

#### (4) 中小河川調査

河川水等110検体……BOD他

### 3. 除害施設の流入原水、処理水の分析

法令に基づき除害施設の排水管理のため毎月1回、原水、処理水等を採取し、BOD, COD, 重金属等の分析を行った。

### 4. 苦情処理等に伴う検体の分析

河川などにおける魚の浮上事故の原因調査に必要な魚の検査や水質分析を行った。

表-2

検体項目	検体数	項目数
工場立入調査	1,769	4,233
魚類調査	80	80
環境調査	232	590
除害施設	108	504
苦情処理等	135	270
合計	2,324	5,677

### Ⅲ 公害セミナー

#### 1. はじめに

当研究所では昭和52年度から「明日の都市環境を考える」を統一テーマに、公害・環境問題を市民とともに考えていく場として公害セミナーを開催している。昭和52年度から昭和60年度までは研究所の研究内容の紹介もかねて、一般市民を対象とした講演や研究発表を中心に行ってきたが、昭和61年度から、主に市内の小・中学生、高校生の作品を募集し、応募した小・中学生、高校生の作品発表を中心に開催している。昭和62年度も昭和61年度に引き続き、同様の企画内容で実施した。

「調べてみよう、身近な環境 — 水、みどり、まち…… — 」というテーマで、昭和62年11月22日(日)に県民ホール6階会議室で開催し、参加者は150名であった。

#### 2. 作品募集

開催に先立ち、上記テーマで、小・中学生、高校生の作品を募集した。個人、グループ等で24編の応募があり、内訳は小学生14編、中学生6編、高校生4編であった。作品の内容は多様であり、身近な環境を見聞きした体験とその感想や意見等や、身近な環境の観察・調査・研究などの結果や活動記録をまとめたものなどである。

これらは公募作品集としてまとめ、セミナー開催当日に参加者に資料として配布した。(公害研資料No.80第11回公害セミナー公募作品集 調べてみよう身近な環境 — 水、みどり、まち…… — 昭和62年11月発行)

#### 3. セミナーの開催

##### (1) 作品発表

渡部允氏(鶴かなしん出版)の司会進行により、映画、講演等をまじえながら、午前中に6編、午後には8編、発表時間5～15分で、それぞれ発表した。各々OHPやスライドを使用し、それぞれの発表内容に応じた発表方法であった。また、内容的にも、年代に応じた視点や調査方法など、豊かな感受性と日頃の調査研究活動の積み重ねを示すものであった。

発表作品、発表者は次のとおりである。

- ①「ごみ処理場を見学して」  
横浜市立西本郷小学校4年 小林尚司
- ②「春の植物を調べて」  
横浜市立石川小学校6年 奥山あさみ
- ③「石川小学校での愛鳥活動」

横浜市立石川小学校5年 松村有子、6年 工藤由希

- ④「学区の井戸調べ」  
横浜市立永谷小学校4年 松原洋介、内田稜、三森雄史、浜田英昌、岸泰徳
- ⑤「鶴見川の水質汚濁 — バックテストによる水質検査 — 」  
鶴見川子ども発見団カラスグループ
- ⑥「鶴見川と大気との関連調査」  
鶴見川子ども発見団カルガモグループ
- ⑦「帷子川の水を調べて」  
横浜市立坂本小学校5年 荒田優子
- ⑧「公害」  
横浜市立領家中学校3年 宮下哲哉
- ⑨「港北高校付近における鶴見川の野鳥」  
神奈川県立港北高校生物部
- ⑩「横浜のホタル」  
みずすましの会
- ⑪「瀬上沢の調査」  
横浜市立港南台第一中学校3年 花田啓久、村瀬道夫
- ⑫「舞岡谷戸における鳥類調査」  
横浜市立南高校野鳥研究部
- ⑬「茅ヶ崎中学校を中心とする学区付近の自然の研究」  
横浜市立茅ヶ崎中学校科学部
- ⑭「松葉気孔の汚染地図」  
神奈川県立港南台高校地学部

#### (2) 講評

作品発表①～⑥については横浜市文化財総合調査会委員・大内実氏、⑦～⑩については神奈川県立新栄高校教諭・高梨征雄氏、⑪～⑬については横浜市立新田中学校校長・小松田昭氏によって、それぞれ年代に応じた問題のとらえ方、調査方法、活動方法、今後の期待など適切な講評があった。

また、次のような要旨で総評が行われた。

公害・環境の調査研究は時間的にも空間的にもスケールが大きく、諸条件も複雑である。社会的な問題でもあり、また、科学的研究の課題でもある。このような問題を解決するためには大きな視点と小さな課題の解決を大切にする科学的態度の両方が必要である。小・中学生、高校生がこれらを備えていることは頼もしい。科学には再現性、予測性、公開性という特徴があり、科学を支える調査の注意事項には、条件を整えて調査をすること、数値が安定するまで回数を重ねること、結論を急がないことがあるが、これらに注意しながら

今後の研究を進めてほしい。

### (3) 講演

東京都目黒区主事・佐伯彰光氏により「身近な自然ウォッチング」という題で講演が行われた。以下に要旨を示す。

勤務先である東京都目黒区は過密化した住宅密集地であり、自然と触れ合う機会は少ない。自然の大切さは知識で学ぶだけではなく、自然と触れ合って理解できるものだから、自然は身近なところになければいけない。都会には自然がないといわれているが、生活の身近にある自然を意識して見直すと、自分たちの周りにも楽しい自然がある。身近な自然ウォッチングのコツは普通見ている範囲からちょっとはずれたところに視点をもってきて「意識して見る」こと、自分の身近なところで定期的に観察できる「ホームグラウンドを持つこと」である。

市街化した目黒区の街で見られる自然の例として、駐車場の1本のツクシ、ザルを巣にしたツバメ、ブロック塀のシジュウカラの巣、街路樹下のニオイスマレなど多数のスライドを紹介した。同じく横浜の自然も谷戸の風景、カタクリ、アケビ、オニヤンマ、ホテル等スライドで紹介した。

子供が遊べる場所も目黒と横浜ではちがっているが、子供は自然の豊かな環境で身近に日常的に自然と触れ

あってこそ自然の大切さを学んでいくのではないか。気長に自然を復活させ、街の中に、身近なところに生命たちの生きる場所を、子供達が自然と素直につき合える場所を増やしていきたい。

### (4) 映画

「横浜の赤レンガ」、 「ゲンジボタル」の2編を上映した。

### (5) アンケート結果

参加者150名中、69名から回答が寄せられた。

それぞれの作品の発表について関心が寄せられ、共感とともに、触発をうけたことが述べられていた。内容、発表方法ともに良い評価を受けている。

全体としては、参加者は熱心に視聴し、将来もこうした企画内容で開催を希望する意見が多かった。

以下は参加者の意見2例である。

「次代を継ぐ若い人達の熱心な観察に敬意を表するとともに、このセミナーの意義あることを再確認した。」

(75才 男性 自由業)

「私がおもっている以上にわかりやすく、努力すればなんでもできるということや、公害についていろいろよくわかった。来年も再来年もがんばって下さい。」

(12才 女性 小学生)

(公害研資料No82 第11回公害セミナー会議録 調べてみよう身近な環境 昭和63年3月発行)



## 雨水中過酸化水素の定量分析

太田 正雄\*

### 要 旨

雨水試料中の過酸化水素分析法を検討し、次のような分析条件が得られた。

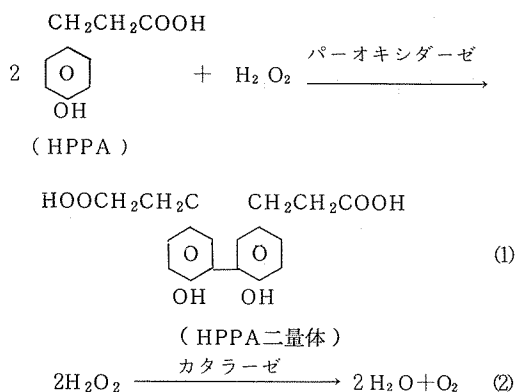
- (1) パーオキシダーゼを触媒として用い、過酸化水素、及び有機過酸化物と p-ヒドロキシフェニルプロピオン酸から生成した6,6'-ジヒドロキシ-3,3'-ビフェニルプロピオン酸のケイ光測定条件は、励起波長320nm、ケイ光波長47nmであった。
- (2) 最大ケイ光強度は反応溶液のpHが10以上で得られた。
- (3) 300 PPb の過酸化水素10mlを酸化還元二分子化するためには、パーオキシダーゼ60ユニット以上が必要であった。
- (4) 300 PPb の過酸化水素10mlを分解するためには、カタラーゼ250ユニット以上が必要であった。
- (5) 本法による過酸化水素の定量範囲は3~300 PPb であり、この範囲での相関係数  $r = 0.999$  であった。
- (6) 本法の実試料(雨水)による添加実験での再現性は、過酸化水素濃度300 PPb で変動係数 1.0% (n=8), 1 PPm で1.2% (n=7) と良好な結果であった。

### 1. はじめに

過酸化水素 ( $H_2O_2$ ) は、過酸化物質の最小物質であり、その生成は、燃焼系<sup>1)</sup>からの一次生成や、光化学反応の中間生成物  $HO_2$  の分解時に生成する二次生成がよく知られている<sup>2)</sup>。

$H_2O_2$  はヘンリー定数が  $1.8 \times 10^5 \text{ mol}/\ell \cdot \text{atm}$ <sup>3)</sup> と大きいため、大気中にガス状で存在しているものが降雨時には、雨滴に取り込まれやすい。雨水では、共存物質との反応性も高く、特にS(V) $\rightarrow$ S(VI)への酸化過程は注目されており、雨水中での酸化反応を促進する物質として、重要な役割りを果していると言われている<sup>4)</sup>。

$H_2O_2$  の測定方法は、従来よりルミノールと反応させ、その生成物質の化学発光量を測定する方法<sup>5)</sup>が用いられてきた。しかし、この手法は、 $H_2O_2$  への選択性に欠け、一部の有機過酸化物をも含めて測定することになり、 $H_2O_2$  を過大評価することになる。そこで、本法では Lazursら<sup>6)</sup>の方法に準じ、酵素を用いた差量法を、雨水中の  $H_2O_2$  測定法として検討した。酵素を用いる測定は、反応式(1)に示すように、パーオ



キシダーゼ (POD) を触媒として用いて、試料中の  $H_2O_2$ 、及び有機過酸化物を p-ヒドロキシフェニルプロピオン酸 (HPPA) と反応させ、生成する6,6'-ジヒドロキシ-3,3'-ビフェニルプロピオン酸 (HPPA二量体(I)) のケイ光強度をアルカリ側 (pH) 10 で測定する。次に、反応式(2)に示すように、試料中の  $H_2O_2$  をカタラーゼで選択的に分解した後に、(1)式と同様の

The study on quantitative analysis of hydrogenperoxide in rainwater

\* Masao Ohta 横浜市公害研究所大気部門

操作を行い、生成したHPPA二量体(II)のケイ光強度を測定し、HPPA二量体(I)とHPPA二量体(II)のケイ光強度の差から、試料中の $H_2O_2$ 濃度を求める方法である。ここでは、雨水中の $H_2O_2$ の定量に、本法を適用し、良好な結果が得られたので報告する。

## 2. 実験

### 2-1 実験装置と試薬

日立ケイ分光光度計 MPF-4

過酸化水素溶液、パーオキシダーゼ、p-ヒドロキシフェルニルプロピオン酸、カタラーゼは和光試薬特級を用いた。

### 2-2 励起・ケイ光波長

本法による $H_2O_2$ 、有機過酸化物の定量は反応式(1)に示すように、生成するHPPA二量体から求めるものである。定量の最適条件を求めため、300 PPbの $H_2O_2$ 水溶液10mlに0.03 Mのリン酸緩衝溶液(pH 7.0)で作った0.1% HPPA 1ml, 1000 ユニット/ml POD 1mlを加え、攪拌後、1N-NaOH 1ml加えた後に、励起・ケイ光スペクトルを測定した。スペクトルを図-1に示した。得られたスペクトルからHPPA二量体を定量するための励起・ケイ光波長の最適条件は 励起波長: 320 nm, ケイ光波長: 407 nm であることがわかった。

### 2-3 pHとケイ光強度

反応式(1)で生成した HPPA 二量体の溶液 pH と、ケイ光強度の関係を検討した。HPPA 二量体は pH の変化によりケイ光強度は大きく変化するため、pH 8.0 から 12.0 まで pH を 0.5 ずつ変化させた緩衝液を加えて、各 pH でのケイ光強度を比較した。ケイ光強度は図-2に示すように pH10からpH12の間で最大値を示すと同時に、一定のケイ光強度比を示した。これより pH10以上で安定したケイ光強度を測定出来ることがわかった。

### 2-4 HPPAとPOD添加量

反応式(1)における $H_2O_2$ と反応するHPPA量について検討した。300 PPb  $H_2O_2$  10ml, 1000 ユニット/ml POD 1mlに10PPmから1000PPmまで濃度を変えた HPPA 溶液を 1ml 加えた後、1N-NaOH 1ml を加え、ケイ光強度を比較したものを図-3に示した。HPPA濃度が、600 PPm 以上でケイ光強度は最大となり、かつ一定のケイ光強度を示した。また同様に、POD の添加量について検討し、図-4に示した。300 PPb  $H_2O_2$  10ml, 0.1% HPPA 1ml に1 から100 ユニット/ml まで濃度を変えた POD 溶液 1ml を加えた後、1N-

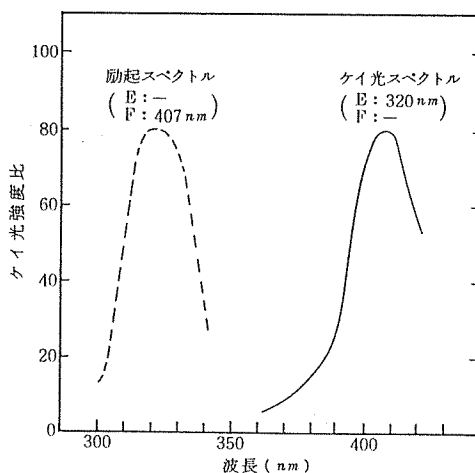


図-1 HPPA二量体の励起・ケイ光スペクトル

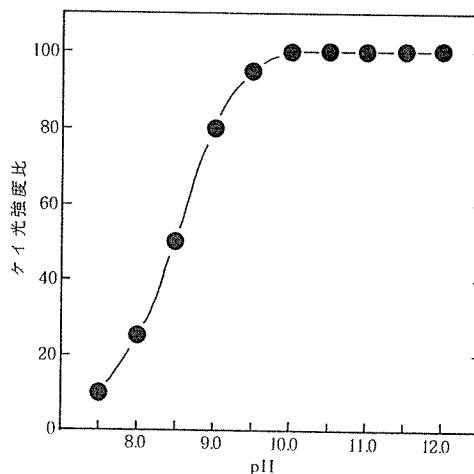


図-2 HPPA二量体の pH とケイ光強度比の関係

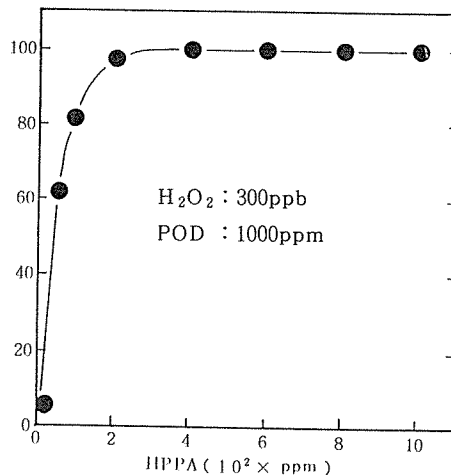


図-3 HPPA濃度とケイ光強度比の関係

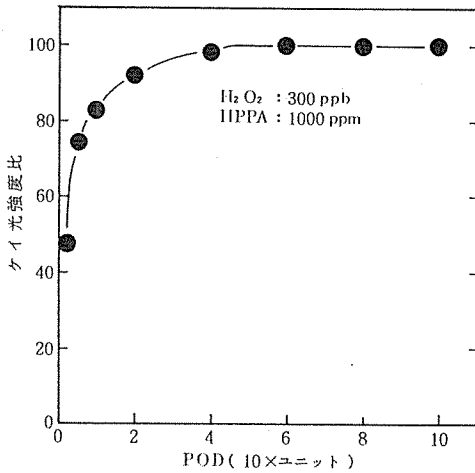


図-4 POD濃度とケイ光強度比の関係

NaOH 1 ml を加えた、ケイ光強度を比較した。POD60 ユニット/ml でケイ光強度が最大となり、それ以上の濃度でケイ光強度は一定となった。したがって、300 PPb H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 ml を定量的に反応させるには600 PPm以上のHPPA、60ユニット以上のPOD 1 ml を要することがわかった。

以上の測定条件を基に1987年8月から1988年7月までの1年間、1 ml ごとに雨を採取し、雨水中のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>及び有機過酸化物量をH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>換算として求め、各月の最高値を図-5に示した。濃度の変化は夏季に高く、冬季に低くなる傾向を示し、最高値は、4.2 PPm (5月)、最低値は、140 PPb (1月)であった。これより雨水中のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、及び有機過酸化物濃度を、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>換算値として、年間の最高値を5 PPmと仮定し、この濃度まで定量可能なフローチャート(I)を作製した。これは、雨水 2 ml に純水 9 ml を加え、0.03 M リン酸緩衝液 (pH 7.0) に溶解した 0.5 % HPPA 1 ml 100 ユニット/ml POD 1 ml を加え攪拌後、1 N-NaOH 1 ml を加え、ケイ光分光光度計により、励起波長 320 nm、ケイ光波長 407 nm でケイ光強度を測定するものである。

### 2-5 経時変化と共存物質の影響

成分の異なる実試料を用い、常温におけるH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>及び有機過酸化物の経時変化について検討した。試料は連続的に降った雨の中で、1 ml 目と13 ml 目のフラクションを用いた。採取時の電気伝導度、pH、過酸化物質のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>換算濃度は1 ml 目21.9 μS、5.85、610 PPb、13 ml 目12.6 μS、4.70、120 PPbである。放置条件は無遮光、室温で49時間まで放置した。ケイ光強度の減少を図-6に示した。異なる内容成分、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

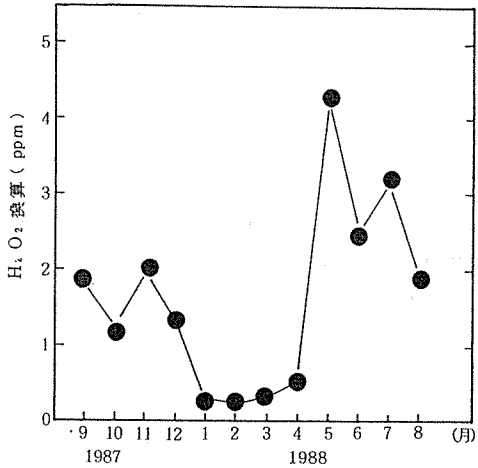
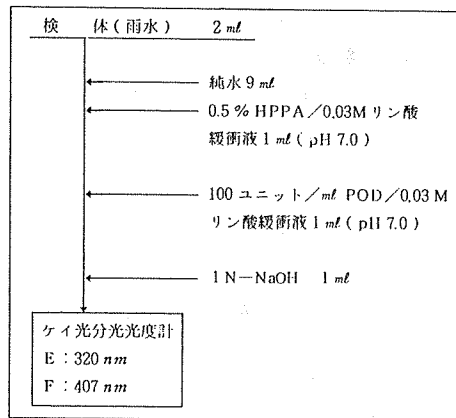
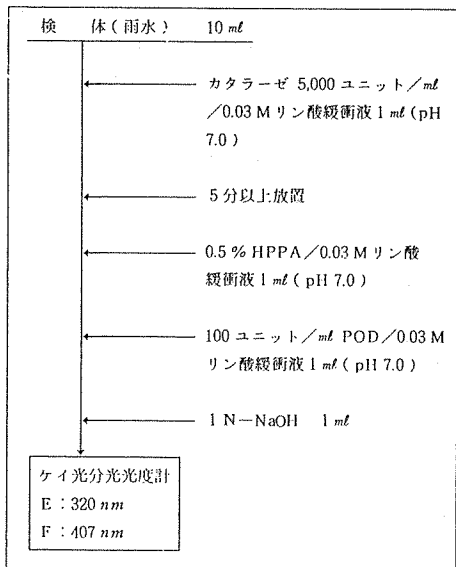


図-5 雨水中H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>最高濃度の経月変化



フローチャート (I)



フローチャート (II)

濃度にもかかわらず、類似した減少傾向を示し、放置24時間後で初期ケイ光強度の45%、49時間後で24~26%になり、分析は降雨後長時間放置せず、2時間以内に行えば、真値の90%程度の値が得られることがわかった。また、共存物質の定量性への影響を見るため、雨水に含まれるイオンのうち7種類を、実試料に加えた。各イオン濃度は、 $\text{NH}_4^+$  : 20,  $\text{K}^+$  : 20,  $\text{Na}^+$  : 20,  $\text{Ca}^{2+}$  : 20,  $\text{Mg}^{2+}$  : 10,  $\text{SO}_4^{2-}$  : 50,  $\text{NO}_3^-$  : 50,  $\text{Cl}^-$  : 50  $\mu\text{g}/\text{ml}$ である。これは1984年以後に降った雨の最高濃度<sup>7)</sup>以上に調整したもので、 $\text{SO}_3^{2-}$ イオンは除いた。添加後の $\text{H}_2\text{O}_2$ 量は無添加の場合とほとんど差がなく、この7種類のイオンは、定量性を阻害しないことがわかった。しかし、実試料には、 $\text{SO}_3^{2-}$ のように $\text{H}_2\text{O}_2$ と反応する物質も存在するので、アルデヒド類等を添加し、この反応を抑制することも検討が必要があると思われる。

### 2-6 検量線

フローチャート(I)に従い、反応式(I)の基質を $\text{H}_2\text{O}_2$ として、生成するHPPA二量体のケイ光強度から検量線の検討を行った。0~1.0PPmの $\text{H}_2\text{O}_2$ 水溶液を作製し、フローチャート(I)にしたがって、ケイ光強度を測定した。0~300PPbまでの濃度範囲では図-7に示すように直線関係が得られ、切片も小さく、相関係数 $r=0.999$ であった。しかし、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 濃度が300PPbを越えると直線からはずれる傾向を示した。また、定量限界の下限は3PPbであった。これより検液10ml中の $\text{H}_2\text{O}_2$ の定量範囲は、3~300PPbであり、濃度が300PPbを越える試料については、適宜希釈すれば、定量可能となることがわかった。さらに、実試料に $\text{H}_2\text{O}_2$ を添加し、再現性を調べた。 $\text{H}_2\text{O}_2$ 濃度300PPb ( $n=8$ )で変動係数1.0%、1PPm ( $n=7$ )で1.2%と良好な結果が得られた。

### 2-7 カタラーゼと $\text{H}_2\text{O}_2$ 分解量

カタラーゼは反応式(2)に示すように $\text{H}_2\text{O}_2$ を選択的に分解する酵素である。ここではカタラーゼのユニット数と $\text{H}_2\text{O}_2$ 分解量について検討した。カタラーゼを0.03Mリン酸緩衝液(pH7)に溶解し、1~500ユニット/mlに調整後、その1mlを300PPb $\text{H}_2\text{O}_2$ 10mlに添加攪拌した。5分以上放置後、フローチャート(I)にしたがって、操作を行い、生成したHPPA二量体(II)のケイ光強度から求めたカタラーゼのユニット数と $\text{H}_2\text{O}_2$ 分解量の関係を図-8に示した。300PPb、10mlの $\text{H}_2\text{O}_2$ は、カタラーゼ250ユニット/ml、1mlで完全に分解出来た。これより $\text{H}_2\text{O}_2$ 最高値を5PPmと仮定した時、5PPm、10mlの $\text{H}_2\text{O}_2$ を完全に分解し、

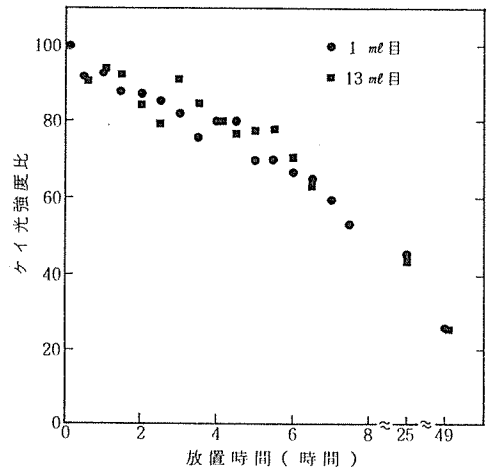


図-6  $\text{H}_2\text{O}_2$ の放置時間とケイ光強度比との関係

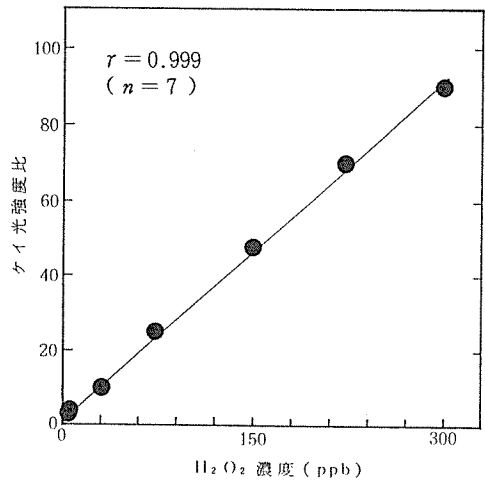


図-7  $\text{H}_2\text{O}_2$  検量線

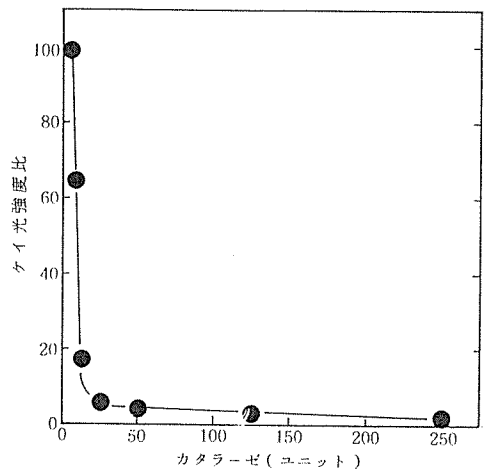


図-8 カタラーゼのユニット数とケイ光強度比との関係

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を除く、有機過酸化物量を測定するフローチャートⅣが得られた。

## 2-8 雨中のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度

フローチャートⅠにより H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> および有機過酸化物量が、また、フローチャートⅣにより有機過酸化物量が得られ、雨水中の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度は、次の差量法で求められる。

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O}_2 \text{ 濃度} &= \text{フローチャートⅠ} - \text{フローチャートⅣ} \\ &= \text{HPPA(Ⅰ)} - \text{HPPA(Ⅳ)} \end{aligned}$$

## 3. まとめ

雨水試料中の過酸化水素分析法を検討し、次のような分析条件が得られた。

- 1) パーオキシダーゼを触媒として用い、過酸化水素および有機過酸化物と p-ヒドロキシフェニルプロピオン酸から生成した 6,6'-ジヒドロキシー-3,3'-ビフェニルジプロピオン酸のケイ光測定条件は、励起波長 320 nm, ケイ光波長 407 nm であった。
- 2) 最大ケイ光強度は反応溶液の pH が 10 以上で得られた。
- 3) 300 PPb の過酸化水素 10 ml を酸化還元二分子化するためには、パーオキシダーゼ 60 ユニット以上が必要であった。
- 4) 300 PPb の過酸化水素 10 ml を分解するためには、カタラーゼ 250 ユニット以上が必要であった。
- 5) 本法による過酸化水素の定量範囲は 3 ~ 300 PPb であり、この範囲での相関係数  $r = 0.999$  であった。
- 6) 本法の実試料(雨水)による添加実験での再現性は、過酸化水素濃度 300 PPb で変動係数 1.0% (  $n = 8$  ), 1 PPM で 1.2% (  $n = 7$  ) と良好な結果であった。

## 4. おわりに

雨水中の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分析法を検討し良好な結果が得られた。今後は実試料について測定を行ない、大気中のガ

ス状 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> および共存物質であるアルデヒド類、低級脂肪酸類との比較を行う予定である。

## 文 献

- 1) Kunio Yoshizumi, Kazuyuki Aoki, Isamu Nouchi, Toshiichi Okita : Measurements of the Concentration in rain water and of the Heenry's Law constant of hydrogen Peroxide, *Atmospheric Environment*. 18, 395-401 (1984).
- 2) Gregory L.Kok, Karen R.Darnall, Arthur M. Winter and James N. Pitts, Jr : Ambient air measurements of hydrogen Peroxide in the California south coast air basin, *Environmental Science & Technology*. 12, 1077-1080 (1978).
- 3) 大喜多敏一, 太田幸雄, 内田政弘, 阿部潤一, 南部佳弘 : 低濃度の過酸化水素およびアルデヒドのヘンリー定数の測定, 大気汚染学会誌. 18, 491-495 (1983).
- 4) L.W.Richards, J.A.Anderson, D.L.Blumental, and J.A.McDonald: Hydrogen peroxide and sulfur (IV) in Los Angeles cloud water. *Atmospheric Environment*. 17, 911-914 (1983).
- 5) Gregory L.Kok, Tod P.Holler, Miguel B. Lopez, Howard A.Nachtrieb, and Mark Yuan : Chemiluminescent Method for Determination of Hydrogen Peroxide in the Ambient Atmosphere, *Environmental Science & Technology*. 12, 1072-1076 (1978).
- 6) A.L.Lazrus, G.L.Kok, N.Gitlin, J.A.Lind, S.E.McLaren : Automated fluorometric method for hydrogen Peroxide in atmospheric Precipitation, *Anal. Chem.* 57, 917-922 (1985).
- 7) 渡辺善徳, 草野一 : 横浜市における酸性降水, 横浜市公害研究所報, 第12号, 5-17 (1988).

# 大気中の乾性降下物及び湿性降下物の 各水溶性成分降下量について

草野 一\* , 渡辺 善徳\*

## 要 旨

横浜市内で大気中の乾性降下物及び湿性降下物を分別採取し、各水溶性成分降下量について整理した結果、次のことが明らかになった。

- (1) 乾性降下量は  $\text{SO}_4^{2-} \gg \text{Ca}^{2+} \approx \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ \approx \text{Na}^+$  , 湿性降下量は  $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- \approx \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$  の順であった。
- (2) 乾性降下量と湿性降下量の和に対する乾性降下量の割合は、 $\text{SO}_4^{2-}$  57%、 $\text{NO}_3^-$  33%、 $\text{Cl}^-$  43%、 $\text{NH}_4^+$  35%、 $\text{Na}^+$  39%、 $\text{Ca}^{2+}$  87%であった。
- (3) 乾性降下量の季節変化を成分ごとにみると、 $\text{SO}_4^{2-}$  は冬に多く夏に少なく、 $\text{Ca}^{2+}$  は冬から春にかけて多く、 $\text{NO}_3^-$  は年間を通しほぼ一定であった。

また、湿性降下量の季節変化は、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$  は夏に多く冬に少なく、 $\text{Ca}^{2+}$  はほぼ一定であった。

- (4)  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  比は、乾性、湿性降下量ともに、 $\text{SO}_2$  発生源に近い臨海部が内陸部よりも高く、特に湿性降下量で明確であった。
- (5) 本市と清浄な地域（岩手県綾里）の降下量を比べると、本市では人為発生源から排出される成分の降下量が非常に多かった。

## 1. はじめに

大気中の降下物には、降水に伴う湿性降下物（酸性雨等）と、降水にはよらず直接地表面や水表面等に沈着・吸着する乾性降下物（粒子状物質、ガス等）とがあり、ともに植物等の生態系に影響を及ぼす。ところが、これまでに日本の各地で行われてきた降下物調査の多くは湿性降下物<sup>1)</sup>、あるいは湿性降下物と乾性降下物を一括採取した全降下物<sup>2)</sup>に関するものであり、乾性降下物については、全降下物から湿性降下物を差し引いたものであった。

そこで、当研究所は昭和61年6月から磯子区滝頭で、また、62年からは緑区長津田を加えた2地点で乾性降下物及び湿性降下物を分別採取した調査を行ってきた。

ここでは両降下物の各水溶性成分降下量について整理した結果を述べる。

## 2. 調査内容

### 2-1 調査地点及び期間

調査は図-1、及び以下に示す2地点で行った。

磯子区滝頭 公害研究所（昭和61年6月～63年4月）

緑区長津田 東京工業大学長津田キャンパス（昭和62年5月～63年4月）

なお、磯子区滝頭は工業地帯に隣接する比較的臨海部の住宅地域にあり、緑区長津田は内陸部の田園地域にある。

### 2-2 採取方法

乾性降下物及び湿性降下物は、非降水時及び降水時の大気中降下物をそれぞれ選択的に分別採取できる自動採取装置（小笠原計器製作所R-500型）で採取した。乾性降下物の採取単位は1か月とし、装置上部の高さ

Water soluble constituents in dry and wet depositions at Yokohama.

\*Hazime Kusano, \*Yoshinori Watanabe, 横浜市公害研究所

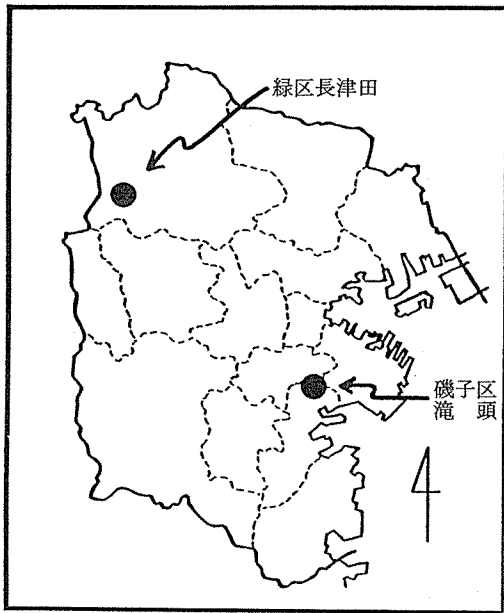


図-1 調査地点

約1 mの位置に設置した口径185mm、深さ140mmの円筒型ポリエチレン製容器中に採取した。なお、容器底部には捕集試料の風による飛散を防止するため、絶えずイオン交換水を張った。このため、試料中にはイオン交換水が吸収したガスも含まれている。また、試料容器回収後、容器内壁に付着した物質をできる限りかき落とし、これも試料中に含めた。一方、湿性降下物は毎降水単位で採取した。採取部のロートはステンレス（テフロンコート）製で、口径197mm、高さ1050mmであり、また貯水部はポリエチレン製容器である。なお、

表-1 分析項目及び分析方法

分析項目	分析方法
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	イオンクロマトグラフ法
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	"
Cl <sup>-</sup>	"
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	インドフェノール法
Na <sup>+</sup>	原子吸光光度法
Ca <sup>2+</sup>	"

厳密に言えば、降水時の試料中には湿性降下物の他に一部の乾性降下物も含まれてしまうが、これは無視した。

### 2-3 分析項目及び分析方法

乾性降下物試料はミリポアA A口紙（47 mm φ、0.8 μm）で口過し、その口液を、また、湿性降下物試料はその上澄液を分析に用いた。分析項目及び分析方法は表-1のとおりである。

## 3. 結果

### 3-1 乾性・湿性降下量及び総降下量中の乾性降下量

表-2の上段及び図-2に、磯子区滝頭における昭和61年6月～63年4月の月平均乾性降下量及び湿性降下量を示した。なお、湿性降下量は毎降水降下量の1か月積算値の月平均値である。乾性降下量はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ≧ Ca<sup>2+</sup> ≧ Cl<sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ≧ Na<sup>+</sup>の順であり、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>降下量（319mg/m<sup>2</sup>・月）が際だって多く、

表-2 月平均乾性降下量及び湿性降下量

（磯子区滝頭 昭和61年6月～63年4月）

	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
乾性降下量（mg/m <sup>2</sup> ・月）	319	79	119	37	36	120
湿性降下量（mg/m <sup>2</sup> ・月）※1	239	157	160	68	57	18
総降下量（mg/m <sup>2</sup> ・月）※2	558	236	279	105	93	138
乾性降下量／総降下量（%）	57	33	43	35	39	87
全降下量（mg/m <sup>2</sup> ・月）※3	297	186	207	63	68	81
全降下量／総降下量（%）	53	79	74	60	73	59

※1 毎降水の降下量1か月積算値の平均値

※2 乾性降下量と湿性降下量の和

※3 一括採取した降下物の量

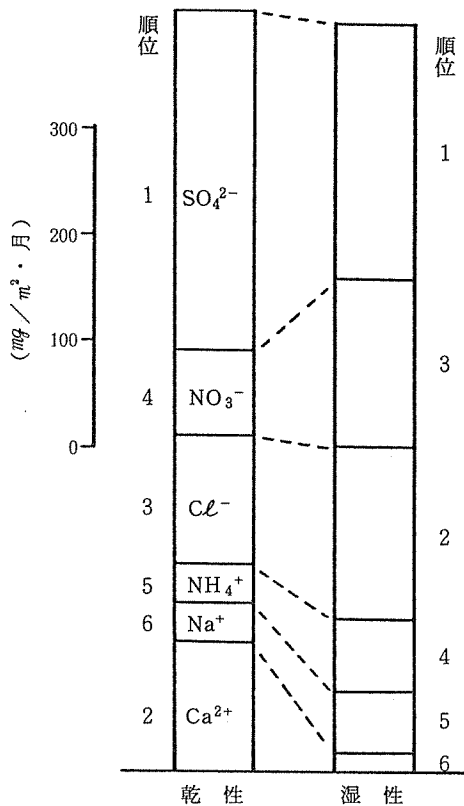


図-2 月平均乾性降水量及び湿性降水量 (磯子区滝頭)

次いでCa<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>降水量 (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>降水量に対し約37%)が多かった。一方、湿性降水量はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>Cl<sup>-</sup>≒NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>>Na<sup>+</sup>>Ca<sup>2+</sup>の順であり、乾性降水量に比べ、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>降水量(239 mg/m<sup>2</sup>・月)は最高であるものの、次のCl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>降水量 (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>降水量に対し約66%)との差は小さく、またCa<sup>2+</sup>降水量の順位は低く、逆にNO<sub>3</sub><sup>-</sup>降水量の順位が高かった。

そこで、湿性降水量に対する乾性降水量の比(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 1.33, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 0.50, Cl<sup>-</sup> 0.74, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 0.54, Na<sup>+</sup> 0.63, Ca<sup>2+</sup> 6.67)で両降水量を比較すると、両降水量ともに最高であったSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>降水量と、両降水量の順位が大きく異ったCa<sup>2+</sup>降水量は乾性降水量が湿性降水量を上まわり、特にCa<sup>2+</sup>降水量について著しかった。なお、Ca<sup>2+</sup>降水量は、主な発生源が土壌粒子<sup>3)</sup>とされており、非降水時の一時的な強風、及び大気が乾燥している冬から春にかけて連続して吹く強い季節風の影響を強く受けていると考えられた。また、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は乾性降水量が湿性降水量の半量しかなかった。

また、乾性降水量と湿性降水量の和、すなわち総降水量(前述の全降下物と区別する意味で、乾性降下物と湿性降下物を合せた降下物を総降下物とし、その量を総降水量とした)中の乾性降水量の割合はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>57%、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>33%、Cl<sup>-</sup>43%、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>35%、Na<sup>+</sup>39%、Ca<sup>2+</sup>87%となり、これらのことから、特に、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は湿性降水量、Ca<sup>2+</sup>は乾性降水量によって強く支配された結果が示された。

### 3-2 地点差

表-3に、磯子区滝頭と緑区長津田における昭和62

表-3 月平均乾性降水量及び湿性降水量 (昭和62年5月~昭和63年4月)

	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	
磯子区滝頭	乾性降水量 (mg/m <sup>2</sup> ・月)	307	84	118	35	37	128
	湿性降水量 (mg/m <sup>2</sup> ・月)	237	134	161	60	67	16
	乾性降水量/総降水量 (%)	56	39	42	37	36	89
緑区長津田	乾性降水量 (mg/m <sup>2</sup> ・月)	265	77	77	18	15	91
	湿性降水量 (mg/m <sup>2</sup> ・月)	254	211	172	60	42	18
	乾性降水量/総降水量 (%)	51	27	31	23	26	83

注) 欠測月を除く平均値

注) 磯子区滝頭の湿性降水量は、毎降水の降水量1か月積算値の平均値



年5月～63年4月の月平均乾性降下量及び湿性降下量を示した。緑区長津田の乾性降下量に対する礫子区滝頭の乾性降下量の比 ( $\text{SO}_4^{2-}$  1.16,  $\text{NO}_3^-$  1.09,  $\text{Cl}^-$  1.53,  $\text{NH}_4^+$  1.94,  $\text{Na}^+$  2.47,  $\text{Ca}^{2+}$  1.41) で両地点を比較すると、すべての成分について礫子区滝頭が緑区長津田を上まわっていた。また、工場等における化石燃料の燃焼施設を主な発生源とする  $\text{SO}_4^{2-}$  降下量、及び本市では自動車を主な発生源とする  $\text{NO}_3^-$  降下量の両地点の差は比較的小さいが、一般に海塩粒子の指標とされる  $\text{Na}^+$  降下量、及び  $\text{NH}_4^+$  降下量の両地点の差は大きかった。

一方、湿性降下量 ( $\text{SO}_4^{2-}$  0.93,  $\text{NO}_3^-$  0.64,  $\text{Cl}^-$  0.94,  $\text{NH}_4^+$  1.00,  $\text{Na}^+$  1.60,  $\text{Ca}^{2+}$  0.89) については、乾性降下量とは逆に緑区長津田が礫子区滝頭を上まわる成分が多く（乾性降下量の場合に両地点の差が大きかった  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  を除く成分）、また、地点差は  $\text{NO}_3^-$  を除けば乾性降下量の場合よりも小さかった。

なお、総降下量中の乾性降下量の割合は礫子区滝頭 ( $\text{SO}_4^{2-}$  56%,  $\text{NO}_3^-$  39%,  $\text{Cl}^-$  42%,  $\text{NH}_4^+$  37%,  $\text{Na}^+$  36%,  $\text{Ca}^{2+}$  89%) がすべての成分について、緑区長津田 ( $\text{SO}_4^{2-}$  51%,  $\text{NO}_3^-$  27%,  $\text{Cl}^-$  31%,  $\text{NH}_4^+$  23%,  $\text{Na}^+$  26%,  $\text{Ca}^{2+}$  83%) を上まわっていた。

### 3-3 季節変化

#### 3-3-1 乾性降下量の季節変化

図-3に乾性降下量の季節変化を示した。 $\text{SO}_4^{2-}$  降下量は冬に多く夏に少ない傾向であり、 $\text{NO}_3^-$  降下量の季節変化は小さかった。また、 $\text{Ca}^{2+}$  降下量は冬から春にかけて多い傾向であった。これは、 $\text{Ca}^{2+}$  の主な発生源は土壌粒子であり、大気が乾燥している冬から春にかけて吹く季節風の影響を受けるためと考えられた。なお、 $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$  降下量については特徴的な季節変化はみられなかった。

#### 3-3-2 湿性降下量の季節変化

図-4に湿性降下量の季節変化を示した。 $\text{SO}_4^{2-}$  降下量は夏に多く冬に少ない傾向で、乾性降下量の場合とは逆の傾向であった。なお、昭和62年3月の降下量が多くなったのは、この月の降水量<sup>4)</sup>が異常に多かったためである。 $\text{NH}_4^+$  降下量も夏に多く冬に少ない傾向で、 $\text{SO}_4^{2-}$  降下量とよく似た季節変化であった。また、 $\text{Ca}^{2+}$  降下量は明確な季節変化を示さず、降下量そのものも少なかった。これは、大気中の  $\text{Ca}^{2+}$  は土壌からの寄与が大きいと考えられるが、降水時には土壌表面が湿ってしまうため、その寄与が大巾に小さくなるのが原因と考えられる。

なお、 $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  降下量については特徴

的な季節変化はみられなかった。

### 3-4 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比

代表的な大気汚染物質である  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  を生成源とする  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  降下物の相互の係りあいを見た。

図-5に、乾性降下量の  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  比の季節変化を示した。 $\text{SO}_4^{2-}$  降下量は四季を通して  $\text{NO}_3^-$  降下量よりも多く、それが冬に大きく夏に小さい傾向

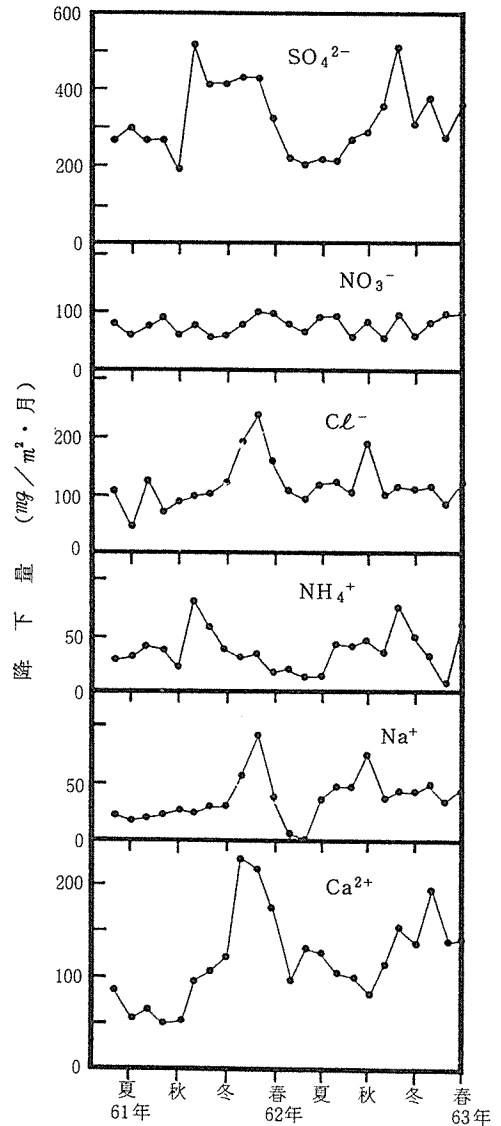


図-3 乾性降下量の季節変化 (礫子区滝頭)

であった。

また、図-6に湿性降下量の $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比の季節変化を示した。夏が冬よりもわずかに高い傾向で

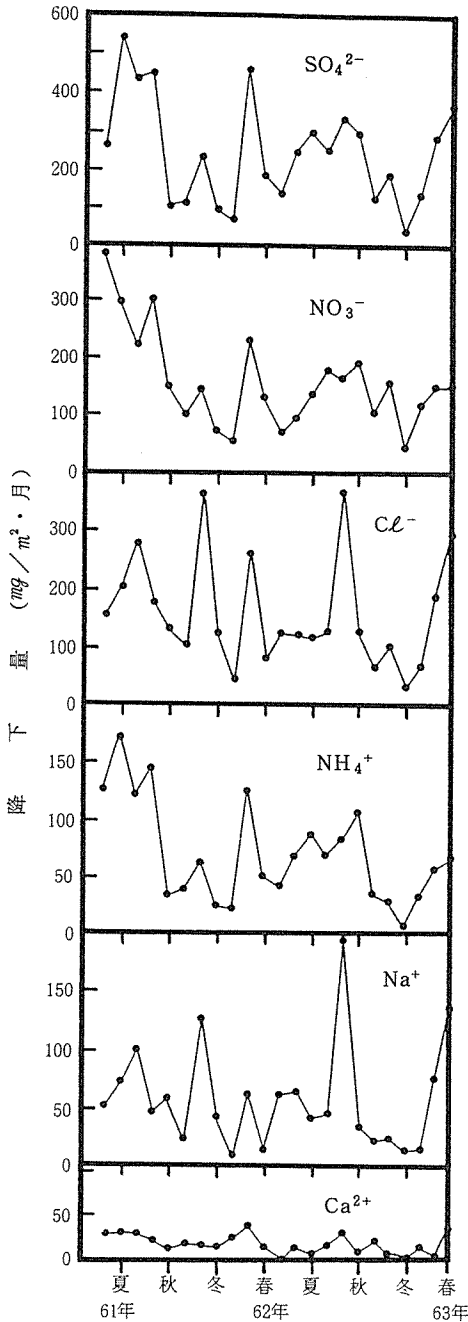


図-4 湿性降下量の季節変化  
(磯子区滝頭)

あるものの、その差は小さかった。

一方、磯子区滝頭と緑区長津田の $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比は乾性、湿性降下量とも同様の変化であったが、昭和62年5月～63年4月の平均値は、乾性降下量の場合、磯子区滝頭 3.65、緑区長津田 3.44、湿性降下量の場合、磯子区滝頭 1.77、緑区長津田 1.20で、ともに磯子区滝頭が緑区長津田よりも高かった。この地点差は、 $\text{SO}_2$ 発生源からの両地点の隔りのちがいで(磯子区滝頭は $\text{SO}_2$ 発生源に比較的近い)によって生じたと考えられ、乾性降下量の場合よりも湿性降下量の場合に明確であった。

### 3-5 清浄な地域の降下量との比較

世界気象機構(WMO)が提唱した大気バックグラウンド汚染観測網の、日本における測定地点である綾里(岩手県)では、本市と同様に、大気中の降下物を乾性降下物及び湿性降下物に分別して採取している。綾里は日本における比較的清浄な地域として代表された地域である。そこで、大都市であり、また大工業地帯が立地している本市と綾里の降下量とを比較検討した。

表-4に、本市磯子区滝頭と綾里<sup>5)</sup>における乾性降下量及び湿性降下量を示した。なお、磯子区滝頭のデ

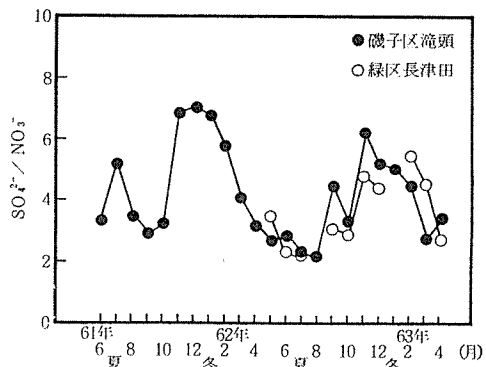


図-5 乾性降下量の $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比の季節変化

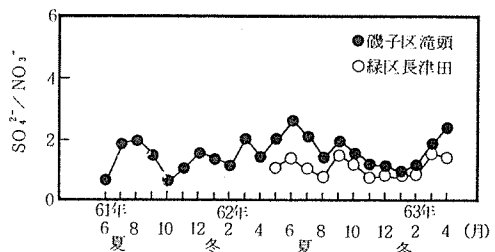


図-6 湿性降下量の $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比の季節変化

表-4 磯子区滝頭と綾里（岩手県）の降下量

		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
乾性降下量 (mg/m <sup>2</sup> ・月)	磯子区滝頭	319	79	119	37	36	120
	綾里（岩手県）	93	15	128	—	73	44
	磯子／綾里	3.4	5.3	0.9	—	0.5	2.7
湿性降下量 (mg/m <sup>2</sup> ・月)	磯子区滝頭	239	157	160	68	57	18
	綾里（岩手県）	118	44	251	10	137	18
	磯子／綾里	2.0	3.6	0.6	6.8	0.4	1.0
総降下量 (mg/m <sup>2</sup> ・月)	磯子区滝頭	558	236	279	105	93	138
	綾里（岩手県）	211	59	379	—	210	62
	磯子／綾里	2.6	4.0	0.7	—	0.4	2.2

注) 磯子区滝頭は昭和61年6月～63年4月のデータ  
綾里（岩手県）は昭和59年1月～12月のデータ

ータは昭和61年6月～63年4月のものであるのに対し、綾里のデータは昭和59年1月～12月のものであり、厳密な比較はできないが、両地点の特徴を比較する上での支障は小さいと考えた。綾里における乾性降下量は Cl<sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Na<sup>+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の順であり、磯子区滝頭の場合と比べて、海塩起源の成分 (Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>) 降下量の順位が高く (綾里は三陸沿岸の地域にある)、人為起源の成分 (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 降下量の順位は低かった。両地点の降下量を比べると、磯子区滝頭は綾里に対し、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> は3.4倍、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> は5.3倍であり、磯子区滝頭における人為発生源の強い影響が示された。また、Ca<sup>2+</sup> も2.7倍であり、磯子区滝頭においてCa<sup>2+</sup>の発生源は自然土壌よりもアスファルト道路等人為構造物に関する土壌が主であることが考えられた。なお、湿性降下量についても同様のことが示され、加えてNH<sub>4</sub><sup>+</sup>降下量は磯子区滝頭が綾里に対し6.8倍であり、6成分の中では最も人為発生源の影響が強かった。

### 3-6 総降下量と全降下量

大気中の降下物は乾性降下物と湿性降下物であり、分別採取した各降下物の量の和が総降下量、一括採取した降下物の量が全降下量<sup>2)</sup> (調査の詳細については本公害研究所報第11号に述べている) で、本来両降下量は一致した値を示すはずである。ところが、表-2の下段に示したように、両降下量は異った値を示した。つまり、同一期間の総降下量に対する全降下量の比は

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0.53, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 0.79, Cl<sup>-</sup> 0.74, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 0.60, Na<sup>+</sup> 0.73, Ca<sup>2+</sup> 0.59で、すべての成分について総降下量が全降下量を上まわり、特に乾性、湿性降下量とともに最多であったSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>について著しかった。

このように、採取法の違いにより大きな差異が生じるということは、サンプリング法や保存法等にいくつかの問題があるため、今後こうした基本的な事項に対する検討も必要と思われる。

## 4. まとめ

本市の磯子区滝頭と緑区長津田で大気中の乾性降下物及び湿性降下物を分別採取し、各水溶性成分降下量について整理した結果、次のことが明らかになった。

- 1) 乾性降下量はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ≫ Ca<sup>2+</sup> ≒ Cl<sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ≒ Na<sup>+</sup>、湿性降下量はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Cl<sup>-</sup> ≒ NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > Ca<sup>2+</sup> の順であった。
- 2) 乾性降下量と湿性降下量の和に対する乾性降下量の割合は、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 57%、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 33%、Cl<sup>-</sup> 43%、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 35%、Na<sup>+</sup> 39%、Ca<sup>2+</sup> 87%であった。
- 3) 乾性降下量の季節変化を成分ごとにとみると、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> は冬に多く夏に少なく、Ca<sup>2+</sup> は冬から春にかけて多く、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> はほぼ一定であった。

また、湿性降下量の季節変化は、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> は夏に多く冬に少なく、Ca<sup>2+</sup> はほぼ一定であった。

- 4) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>比は、乾性、湿性降下量ともに、SO<sub>2</sub>発生源に近い臨海部が内陸部よりも高く、特に

湿性降下量で明確であった。

5) 本市と清浄な地域(岩手県綾里)の降下量を比べると、本市では人為発生源から排出される成分の降下量が非常に多かった。

## 文 献

1) 例えば、関東地方公害対策推進本部大気汚染部会、一都三県公害防止協議会：湿性大気汚染調査報告書，昭和61年度(1987)。

2) 例えば、草野 一，渡辺善徳，鶴田治雄：酸性降

水に関する調査研究(第4報)——酸性降下物の環境への負荷——，横浜市公害研究所報，10，17—27(1987)。

3) 横浜市公害研究所：浮遊粉じん・ばいじんに関する総合調査報告書(1983)。

4) 日本気象協会横浜支部：神奈川県気象月報(1987)。

5) 鶴田治雄，草野 一，渡辺善徳：大気バックグラウンド汚染観測地点(岩手県綾里)における降水および乾性沈着物質中の水溶性成分の挙動，横浜市公害研究所報，10，25—33(1985)。

# 酸性降水に関する調査研究（第6報）

## —高層ビルを利用した酸性降下物の鉛直分布(1)—

渡辺善徳\*，草野 一\*

### 要 旨

都市域における酸性降下物の実態を明らかにするため、横浜市内で、昭和60年9月～昭和63年3月の期間、河過式採取装置により酸性降下物の平面調査及び高層ビル屋上（地上から約110m, 80, 30, 5）を利用した鉛直調査を実施した。その結果、次の事がわかった。

(1) 高層(地上から110m)でのpHの年平均値は4.6～4.8と低く、都市域で酸性化が進んでいることを示していたが、地上付近（地上から5m）では、道路ダスト等の $Ca^{2+}$ の影響によりpHは見かけ上高い値（pH 5.6）となって示された。このような状況は市内全域でみられた。

(2) 高層でのpHは、1年を通じほぼ5以下と低い値を示すが、1～2月時には高層でも5以上となる周期的な変化を示した。これは上層からの $Ca^{2+}$ の影響を示すものと考えられ、1～2月時には降水量が少ないために、上層からの $Ca^{2+}$ の影響が特に顕著に示されるものと考えられた。

(3) 高層の $SO_4^{2-}/NO_3^-$ の濃度比が1.3に対し、地上付近は2.0と高い。一方、 $SO_4^{2-}/NO_3^-$ 比の平面分布は内陸部が1.3に対して、臨海部が1.7～2.0と高い。この原因は臨海部の地上付近の $SO_4^{2-}$ が高いためと考えられた。

### 1. はじめに

北米やヨーロッパにおいて、酸性雨は湖沼や森林等の生態系に深刻な影響を与え、また、建造物の腐蝕等の被害<sup>1)～3)</sup>をもたらし、国際的な環境問題となっている。我が国においても、最近、関東地方を中心とした地域でスギの枯死被害が酸性雨等の酸性降下物によるのではないかと指摘<sup>4)</sup>され問題化している。

このため、本市では、昭和59年度より、市内数地点において、都市域の酸性降下物の実態を明らかにするため、酸性降下物の調査を実施してきた。平面的な分布については、既に昭和59, 60年の結果から、内陸部に比較して、臨海部で $Ca^{2+}$ 、 $SO_4^{2-}$ の降下量が多く、また $SO_4^{2-}/NO_3^-$ の組成比が大きいこと等を報告した<sup>5)</sup>。なお、環境庁でも、昭和59年9月～昭和60年8月に、関東甲越地域（本市も参加）で酸性降下物の調査を実施しており、臨海部で $Ca^{2+}$ 、 $SO_4^{2-}$ の降下量が多く $SO_4^{2-}/NO_3^-$ 比が大きい等、本市と同様の結果を報

告<sup>6)</sup>している。

今回は、平面調査に加え、これら $Ca^{2+}$ 、 $SO_4^{2-}$ の降下量の多い臨海部（横浜駅周辺）の高層ビル屋上を利用した酸性降下物の鉛直調査を実施したので、その測定結果について報告する。

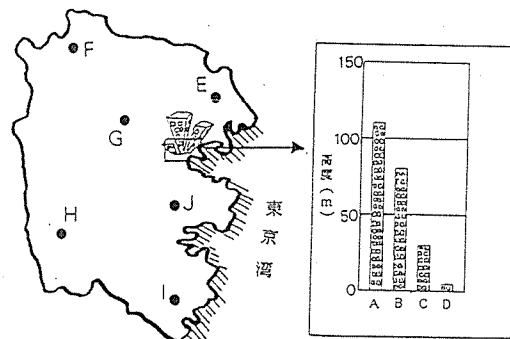


図-1 測定地点

Field Studies on acid Precipitation in Yokohama City. (Report 6)

— Vertical distribution of acid deposition in urban (part 1) —

\*Yoshinori Watanabe, \*Hazime Kusano 横浜市公害研究所

表-1 調査地点

記号	調査地点	測定場所	測定期間
鉛直地点	A 天理ビル(西区)	地上約110m	昭和60年9月～昭和63年3月
	B 東海プラザ(神奈川区)	地上約80m	"
	C 日本生命ビル(西区)	地上約30m	"
	D 住友信託銀行(西区)	地上約5m	昭和62年4月～昭和63年3月
平面地点	E 鶴見保健所(鶴見区)	2階屋上	昭和61年4月～昭和63年3月
	F 桐蔭学園(緑区)	3階屋上	"
	G 池上小学(神奈川区)	4階屋上	"
	H 汲沢小学校(戸塚区)	常時監視局舎上(地上約3m)	"
	I 東京電力(株)金沢営業所(金沢区)	4階屋上	"
	J 横浜市公害研究所(磯子区)	5階屋上	"

2. 調査内容

2-1 調査地点

高層ビル屋上の鉛直地点(A(地上から約110m), B(約80m), C(約30m), D(約5m))及び平面地点(E, F, G, H, I, J)を図-1及び表-1に示す。なお、鉛直地点相互の位置関係は、CはAの隣のビル、DはAから150m離れた場所であり、A, C, D地点はいずれも、同一の道路に面している。また、B地点は、A地点から北東に2km離れた場所に位置する。

2-2 調査期間

鉛直地点は、昭和60年9月～昭和63年3月(ただし、Dは昭和62年4月～昭和63年3月の1年間)、平面地点は昭和61年4月～昭和63年3月。

2-3 採取方法

酸性降下物の採取は環境庁指針に準じた自製の河過式採取装置<sup>5)</sup>による1ヵ月単位の採取法で実施した。

2-4 分析項目

測定物質及びその分析方法を、表-2に示す。

表-2 測定物質及び分析方法

測定物質	分析方法
pH	イオン電極法
EC	導電率法
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	インドフェノール法
Na <sup>+</sup>	原子吸光度法
Ca <sup>2+</sup>	"
Mg <sup>2+</sup>	"
K <sup>+</sup>	"
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	イオンクロマトグラフ法
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	"
Cl <sup>-</sup>	"
非水溶性物質総量	重量法
Fe	原子吸光度法
Al	"
Mn	"
Na	"
Ca	"
Mg	"
K	"
Zn	"
Pb	"

3. 結果および考察

3-1 鉛直分布

ここでは、A(以下高層とする)、B(以下80m付近とする)、C(以下30m付近とする)、D(以下地上付近とする)地点のデータがそろった昭和62年4月～昭和63年3月の期間を解析の対象とした。

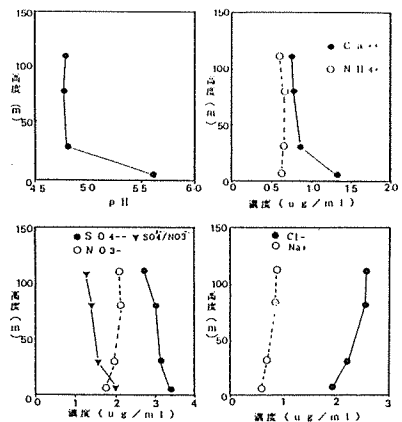


図-2 各成分の鉛直分布

表-3 酸性降下物の鉛直分布(年平均濃度)

地点	降水量	pH	EC	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sub>eqs</sub>	Ca <sub>eqs</sub>	SO <sub>4</sub> <sub>eqs</sub>	SO <sub>4</sub> <sub>eqs</sub> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
A	1377	4.79	26.6	.58	.10	.88	.75	.17	2.75	2.14	2.61	1.29	1.96	1.18	2.53	1.18
B	1264	4.77	27.6	.69	.11	.89	.77	.16	3.02	2.18	2.61	1.39	1.98	1.28	2.80	1.28
C	1260	4.80	26.1	.64	.09	.70	.86	.14	3.13	2.04	2.24	1.53	1.88	1.45	2.95	1.45
D	1273	5.62	21.6	.62	.11	.61	1.32	.13	3.38	1.73	1.94	1.95	1.53	1.87	3.23	1.87

### 3-1-1 水溶性成分

表-3に各成分の鉛直地点における年平均濃度を、また、図-2にそれらの主な成分の鉛直分布を示す。これらの結果から、次の事がわかった。

- (1) 年降水量は、高層では1377mmであるのに対し、地上付近が1273mmと高層に比べて、降水量がやや少なかったが、表-3にみられるように、それ以外の各地点(B, C, D)間では大きな相違はなかった。
- (2) 高度が30m以上の地点(A, B, C)でのpHは約4.8であったが、地上付近のpHは5.6で、他の地点に比べて高い値を示した。
- (3) pHを高める主因子と考えられている $Ca^{2+}$ ,  $NH_4^+$ のうち、 $Ca^{2+}$ 濃度は高層が0.75( $\mu g/ml$ )、80m付近が0.77( $\mu g/ml$ )、30m付近が0.86( $\mu g/ml$ )、地上付近が1.32( $\mu g/ml$ )と地上に近いほどその濃度が高く、地上付近の $Ca^{2+}$ 濃度は高層の約2倍であった。一方、 $NH_4^+$ は、高層と地上付近との差はほとんどみられなかった。
- (4)  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ は $Ca^{2+}$ と比較すると、高度による濃度差はそれほど大きくなかったが、 $SO_4^{2-}$ 濃度は高層が2.75( $\mu g/ml$ )、30m付近が3.13( $\mu g/ml$ )、地上付近が3.38( $\mu g/ml$ )というように地上に近くなるほど濃度が高くなる傾向があり、地上付近は高層の約1.2倍の濃度を示した。一方、 $NO_3^-$ は地上付近で濃度がやや低い傾向がみられた。またこれらの濃度比( $SO_4^{2-}/NO_3^-$ 比)は高層が1.29、30m付近が1.53、地上付近が1.95と地上に近い地点ほど大きかった。
- (5)  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$ は高層で高く、地上付近で低くなる傾向がみられた。 $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ は、海塩成分の指標としてよく用いられており、また、その相関も強い(図-3)ことから、 $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ は海塩の影響が大きいものと考えられた。この $Na^+$ がすべて海塩起源であると仮定して、海塩以外の成分を算出したものを表-3に示した。 $SO_4^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$ は大部分(約95%)が海塩以外の成分であり、また、 $Cl^-$ は約4割が海塩以外の成分であった。

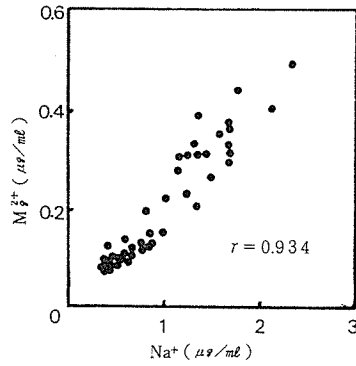


図-3  $Na^+$  と  $Mg^{2+}$  の分布図

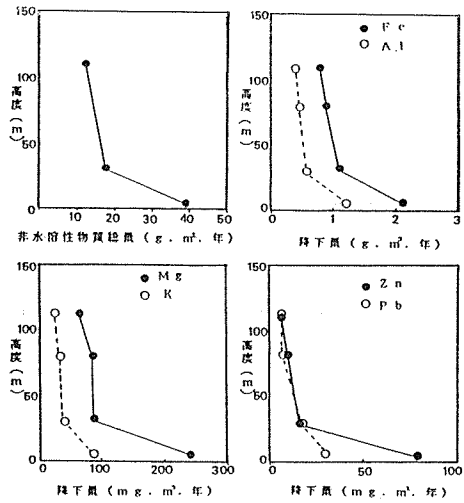


図-4 不溶解成分の鉛直分布

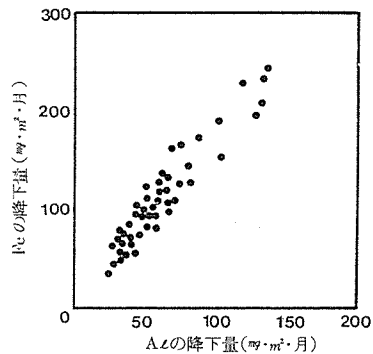


図-5 Al と Fe の散布図

表-4 非水溶性成分の鉛直分布 (年降水量)

地点	非水溶性成分総量	Al	Mn	Fe	Na	Ca	Mg	K	Zn	Pb
	g. m <sup>2</sup> . 年									
A	12.25	427	12	811	10	6	65	27	7	7
B	20.01	502	19	893	10	8	87	36	10	7
C	17.50	585	16	1116	14	7	87	41	18	19
D	38.59	1227	44	2104	31	53	240	92	79	31

### 3-1-2 非水溶性成分

表-4 に非水溶性物質総量及びその中に含有する成分の降下量を鉛直別に示す。また、図-4 にそれらの主な成分の鉛直分布を示す。これらの結果から次の事がわかった。

- (1) 地上付近の非水溶性物質総量及びそれに含有していた9成分の降下量は高層に比べて3~10倍多かった。
- (2) 含有していた9成分のうち、特に多く含まれていたものはAl, Feであった(表-4)。Al, Feは土壌成分の指標物質としてよく用いられており、また、その相互の相関も強い(図-5)ことから、Al, Feは土壌からの影響が大きいと考えられた。
- (3) そこで、このAlを指標物質として、地上付近での各成分の土壌の寄与をみるために、濃縮係数(E・F)を次式より求め、これを図-6に示した。

$$E \cdot F = \frac{(X/Al)_{\text{地上付近の成分}}}{(X/Al)_{\text{自然土壌 or 道路ダスト}}}$$

X : Fe, Mn, K, Mg, Ca, Na, Zn, Pb

ここで自然土壌の数値は神奈川県内の平均的な自然土壌の分析値<sup>7)</sup>(K, Mg, Zn, Pbについては地殻<sup>8)</sup>の値)、道路ダストの数値については神奈川県内の平均的な道路端の表層土壌の分析値<sup>7)</sup>を用いた。また、地上付近のCa, Mg, Na, Kの値は全降下物(非水溶性+水溶性)の値を用いた。

その結果、自然土壌を対照にした場合には、Fe, Mn, K, Mgの濃縮係数(E・F)は1に近い値であったが、Ca, Na, Zn, PbのE・F値は10~130と大きく、土壌以外の寄与が大きいことを示した。一方、道路ダストを対照にした場合には、Fe, MnのE・F値は自然土壌の時とはほぼ同様1に近い値を示し、Caも自然土壌の時とは異なり、1に近い値を示した。また、Na, Zn, PbのE・F値は自然土壌の時よりもその係数は小さい値となった。これらの事からAl, Fe, Mnは土壌あるいは道路ダストの質に近く、Caは土壌よりも道路ダストの質に近いと考えられた。なお、Naの濃縮係数が大きいのは、前述したように海塩の影響が強いためである。

(4) Alの降下量を高層と30m付近、地上付近の地点で比較すると、それぞれ1.4, 2.9倍となり、土壌あるいは道路ダストの影響は地上付近で特に大きい、30m付近でもその影響がやみられた。

(5) 濃縮係数の結果から、E・F値が大きく土壌以外の寄与が大きいと考えられたZn, Pbの鉛直分布も、高層に比べて、地上付近で多くなる傾向を示した。Zn, Pb

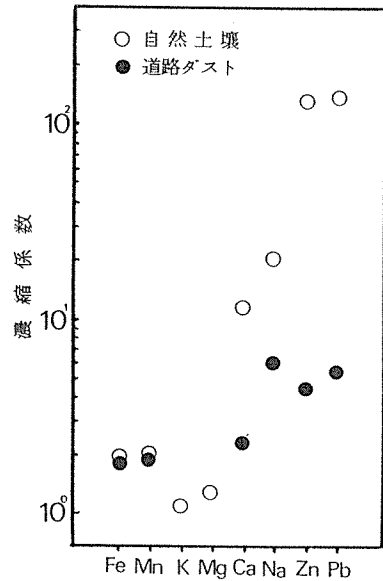


図-6 Alを指標とした各成分の濃縮係数

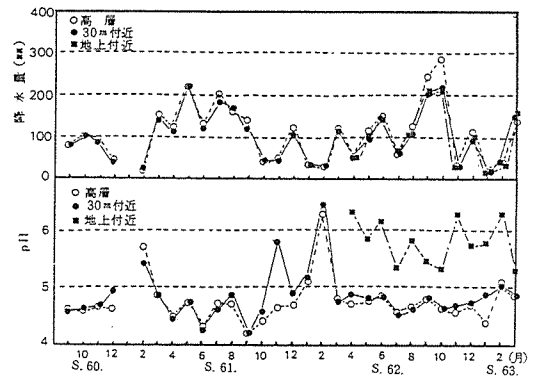


図-7 降水量及びpHの経月変化

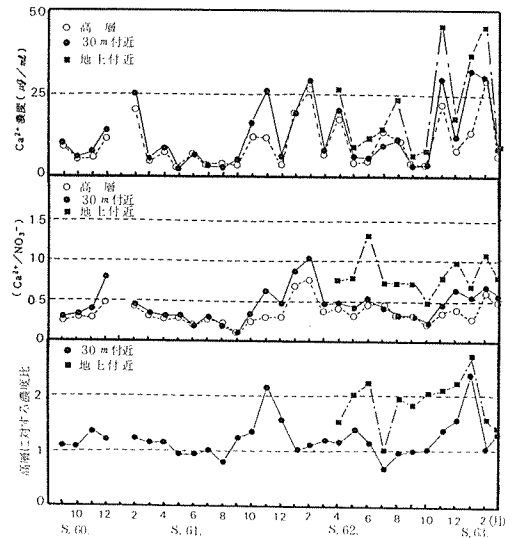


図-8 Ca<sup>2+</sup>の経月変化



を高層と30m付近、地上付近の地点で比較すると、Znはそれぞれ2.6、11.3倍、Pbはそれぞれ2.7、4.4倍となり、Zn、Pbは、地上付近で特に多く、30m付近でもかなり強い影響を受けていることがわかった。

(6) このように地上付近で、Zn、Pbが増大する原因としては、Znが潤滑油中にジアルキルジチオリン酸亜鉛<sup>9)</sup>として、Pbがプレミアムガソリンに四アルキル鉛として添加されていることから、自動車排ガスの影響が、またZnについてはゴムタイヤ、路面上の白線ペイントなどにも含まれていることから自動車走行に伴う影響も考えられる。

以上の事から、この地域の降水物は、土壌、道路ダスト及び自動車排ガスの影響が大きく、その影響は地上から30m付近まで及んでいることが推測された。

### 3-2 経月変化

#### 3-2-1 降水量

図-7に高度別の降水量及びpHの経月変動を示す。降水量は、1年を通じ、高度による差はほとんどなく、また、その季節変化は夏に多く冬に少ない傾向であった。

#### 3-2-2 pH

図-7に示すように、高層のpHは、1年を通じほぼ5以下であったが、1~2月にpHが5以上となる周期的な変化を示した。また、30m付近のpHも高層の挙動とほぼ類似していたが、61年11月、63年1月時にみられるように冬期に、高層よりpHが高くなる違いもみられた。一方、地上付近のpHは、高層、30m付近と明確に異なり、1年を通じ、5以上であった。

#### 3-2-3 $Ca^{2+}$

図-8に高度別の $Ca^{2+}$ 濃度の経月変化を示す。 $Ca^{2+}$ 濃度は、降水量の多い夏に低く、降水量の少ない冬に高く、降水量に大きく左右され、そのままで季節の特徴をつかみにくい。そこで、 $Ca^{2+}$ の季節変化をみるために、 $Ca^{2+}$ を $NO_3^-$ で規準化して、 $Ca^{2+}/NO_3^-$ として、相対的な $Ca^{2+}$ の季節変化をみた(図-8)。高層の $Ca^{2+}/NO_3^-$ はpHの挙動に類似し、pHが高くなる1月~3月の時期にその値が大きくなる変化を示した。この季節変化の原因は、Caの発生源と考えられる土壌粒子の大気中での挙動と強く関連していると考えられる。すなわち、冬から春にかけて季節風が強くなり、また、大気が乾燥しているために、土壌粒子は大規模な鉛直方向の混合により、広範囲に舞い上がる。このため、1月~2月時には降水量が少ないこともあり、黄砂等にみられるような高濃度の $Ca^{2+}$ が高層においても特に顕著に観測されたと考えられる。

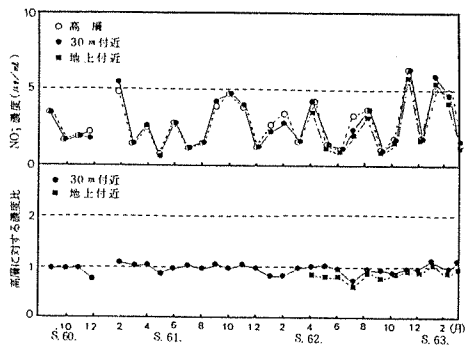


図-9  $NO_3^-$ の経月変化

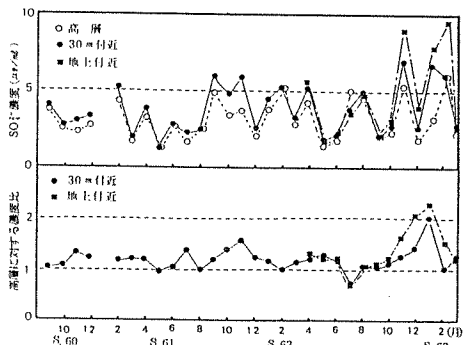


図-10  $SO_4^{2-}$ の経月変化

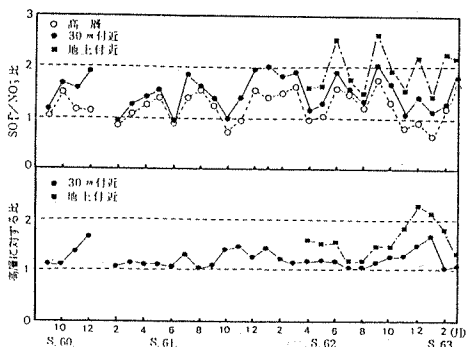


図-11  $SO_4^{2-}/NO_3^-$ の経月変化

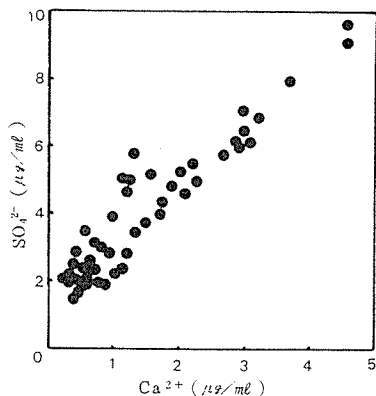


図-12  $Ca^{2+}$ と $SO_4^{2-}$ の散布図

表-5 降水及び非降水時のSO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>の月平均濃度(横浜市商業高校)

単位: ppb

年月	降 水 時				非 降 水 時				A/B
	時間数	SO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	(A) SO <sub>2</sub> /NO <sub>2</sub>	時間数	SO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	(B) SO <sub>2</sub> /NO <sub>2</sub>	
84.05	66	4.0	34.3	.12	677	6.9	28.2	.24	.50
84.06	209	4.5	30.5	.15	504	5.8	23.9	.24	.63
84.07	107	3.7	21.3	.17	637	6.5	20.4	.32	.53
84.08	46	1.4	13.2	.11	698	2.9	16.2	.18	.61
84.09	106	3.5	35.4	.10	614	5.2	30.0	.17	.56
84.10	82	3.2	33.5	.10	624	7.3	32.4	.23	.43
84.11	23	8.0	44.5	.18	692	10.8	46.0	.23	.78
84.12	62	7.4	41.1	.18	679	10.8	40.8	.26	.69
85.01	20	6.4	35.6	.18	720	8.9	36.6	.24	.75
85.02	132	4.2	35.6	.12	536	9.6	36.6	.26	.46
85.03	178	5.0	31.2	.16	556	10.0	37.2	.27	.59
平均	94	4.4	31.6	.14	631	7.7	31.7	.24	.58

30m付近は1月~3月の時期にCa<sup>2+</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>が大きくなる高層の変化と類似していたが、この挙動に加えて、11月~1月にもその値が大きくなった。この挙動は、高層に対する30m付近のCa<sup>2+</sup>濃度の比(図-8)でみると、いっそう明確となる。30m付近のCa<sup>2+</sup>濃度は、高層に比べて、11月から1月にかけてその濃度比が大きくなり、最高では2.4倍となった。この季節変化の主な原因は、冬期には大気が安定化するため、大気拡散が弱まり、その結果、大気中のCa<sup>2+</sup>濃度が、上がるためと考えられる。一方、地上付近は、調査期間が短く、季節変化は明確でないが、道路ダスト等の影響を直接受けるため、高層に対する濃度比は1年を通じ常に大きかった。

このように都市域でのCa<sup>2+</sup>の降下物には大きく分けて、1~2月にみられた広範囲で大規模なものと冬期に特に顕著となって示される地上付近で特に影響の強い道路ダスト等の局地的なもの2つのものがあると考えられる。

### 3-2-4 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>及びSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は、図-9に示すように、1年を通じ、高度による差はほとんどみられなかった。これに対し、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>はNO<sub>3</sub><sup>-</sup>と異なり、季節によって高度による濃度の違いがみられ(図-10)、冬期には高層に対する濃度比は、30m付近で、最高2.0倍、地上付近で、最高2.3倍になった。また、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の濃度比もこのような挙動をするSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の影響により、冬期になると、その濃度比は、30m付近で最高1.8倍、地上付近で2.0倍となった(図-11)。このようなSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の挙動は前述の道路ダストが主な発生源と考えられるCa<sup>2+</sup>と挙動が類似し、その相関(図-12)は非常に強かった。

幹線道路周辺地域における粒子状物質調査結果<sup>10)</sup>

によれば、道路近傍では、2μm以上のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Ca<sup>2+</sup>の濃度が高く、しかもそれらは道路端からの距離減衰が認められ、また、道路近傍の表層土壌中ではSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Ca<sup>2+</sup>が異常に高いことが報告されている。これらのことから、冬期に高層に比べ、地上付近のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度が高くなるのは、自動車から排出された、SO<sub>2</sub>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>によって汚染された推積物がその走行によって巻き上げられた道路ダストの影響がかなり大きいものと考えられる。

一方、その他の原因としては雨水によるSO<sub>2</sub>の取り込みも考えられる。表-5は横浜市内でのSO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>濃度を降水時と非降水時に分けて示したものである。NO<sub>2</sub>は降水、非降水時ともそれほど濃度は変わらないが、これに対して、SO<sub>2</sub>は非降水時に比べ明らかに降水時に濃度が減少しているのがわかる。この違いは、SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>の水に対する溶解度の違いと考えられる。

冬期にはSO<sub>2</sub>濃度が高くなり、しかも道路周辺地域のSO<sub>2</sub>濃度は高いことから、冬期に高層に比べ地上付近のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が高くなる原因として、降水による地上付近のSO<sub>2</sub>の取り込みも可能性として考えられる。

### 3-3 水溶性成分の重回帰分析

海塩成分を除いた各成分濃度を当量濃度に換算後、H<sup>+</sup>を目的変数、各成分を説明変数として、変数増減法により重回帰分析(F検定(5%F値)による追加の打ち切りを行った。)を行った。その結果を次に示す。

$$[H^+] = 0.25 \times [SO_4^{2-} \bar{x}_s] + 0.49 \times [NO_3^-] - 0.43 [Ca^{2+}_s] + 1.55 (R^2 = 0.82)$$

重回帰係数R<sup>2</sup>は0.82であった。この重回帰分析の結

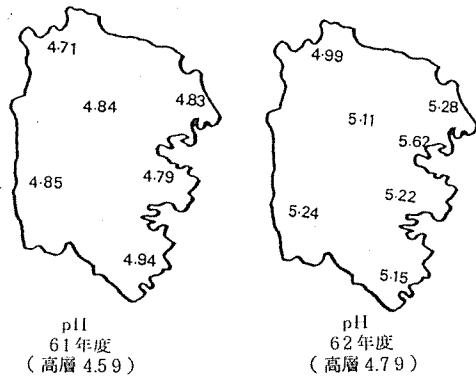


図-13 pHの市内分布

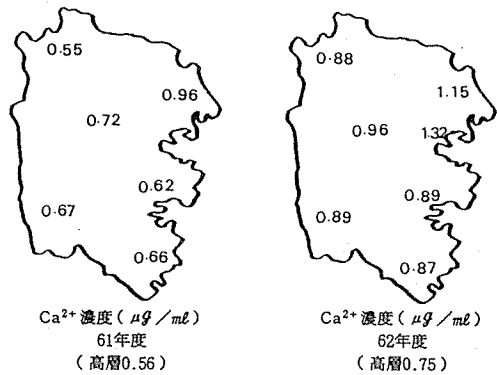


図-14 Ca<sup>2+</sup>の市内分布

果から  $\text{SO}_4^{2-}$  と  $\text{NO}_3^-$  が pH を低め、 $\text{Ca}^{2+}$  が pH を高める主因子であることがわかった。また、 $\text{NO}_3^-$  の増加の方が  $\text{SO}_4^{2-}$  の増加よりも pH を低める作用が大きいことがわかった。

以上の結果より、降水の pH を低める主因子である  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  の1年間での平均濃度は前述したように高度による差はそれほど大きくないことから、降水の酸性化は主として、高層よりもっと上層、すなわち、雲粒中で起こっているものと推測される。なお、このことについては、鶴田<sup>11)</sup>が梅雨期にカイツーンを用い、雲粒、雲底部の雨水及び地上の雨水を採取し、各成分の組成を比較することにより詳細に解析している。このように酸性化された雨水は、それが落下中、あるいは落下後地上付近の道路ダスト等による  $\text{Ca}^{2+}$  の影響により、その pH が高められ、またその影響は、一年を通じ地上付近で特に大きい、冬期には30m付近でも  $\text{Ca}^{2+}$  の強い影響を受けていると考えられる。

一方、1～2月では、高層ですでに  $\text{Ca}^{2+}$  が高く、pH も高いことから、上層からの  $\text{Ca}^{2+}$  の影響も強いと考えられる。

なお、冬期には高層に比べ地上付近で  $\text{SO}_4^{2-}$  が高くなる傾向があることから、地上付近で  $\text{SO}_2$  が降水水中に取り込まれ降水の酸性化の役割を果している可能性も考えられる。

### 3-4 平面分布

図-13～図-15に昭和61,62年度の降水量で重みづけした高層及び市内各地点での pH、 $\text{Ca}^{2+}$  及び  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  の年間平均値を示した。

#### 3-4-1 pH

昭和61年度の市内の地上における pH は 4.71～4.94 の範囲にあり、高層が 4.59 に対し、かなり高い値であった。この傾向は昭和62年度においても同様で、高層

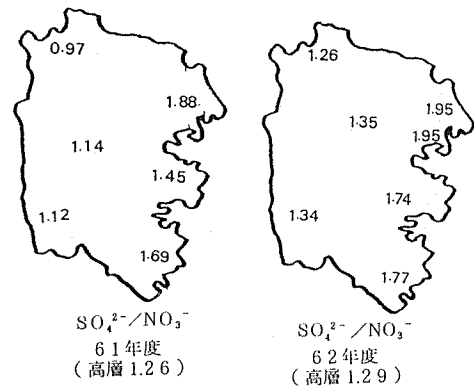


図-15  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  の市内分布

が 4.79 であるのに対し、地上では 4.99～5.62 と高い値であった。

#### 3-4-2 Ca<sup>2+</sup>

$\text{Ca}^{2+}$  の平面分布は昭和61・62年度とも、臨海部で高く、内陸部で低い傾向であった。一方、高度による比較をすると、昭和61年度の高層の  $\text{Ca}^{2+}$  が  $0.56(\mu\text{g}/\text{ml})$  であるのに比べて、地上が  $0.55\sim 0.96(\mu\text{g}/\text{ml})$  とほぼ市内全域で高く、昭和62年度についても高層が  $0.75(\mu\text{g}/\text{ml})$  に対し、市内が  $0.88\sim 1.32(\mu\text{g}/\text{ml})$  と高い値であった。

都市域では、交通量が多く、特に臨海部で多いことから、このような  $\text{Ca}^{2+}$  の分布をしているものと考えられ、上層で酸性化された雨水はそれが落下してくる途中、地上付近の  $\text{Ca}^{2+}$  の影響により市内全域で緩衝されているものと考えられる。

#### 3-4-3 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$

$\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  の平面分布は61,62年とも臨海部で大きく、内陸部で小さい傾向を示した。また高層との比較では61年の高層が 1.26 に対し、内陸が  $0.97\sim 1.14$  と同程度の値なのに対し、臨海部は  $1.45\sim 1.88$  と高い値

を示した。この傾向は62年度も同様で、高層が1.29に対し、内陸が1.26~1.34, 臨海部が1.45~1.88と臨海部の地上付近だけが高い値を示した。このように臨海部の地上付近の $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ だけが大きな値を示すのは前述したように臨海部の地上付近の $\text{SO}_4^{2-}$ が高いためと考えられる。

#### 4. まとめ

横浜市内で、沓過式採取装置による酸性降下物の平面調査及び高層ビル(地上から約110m, 80, 30, 5)を利用した鉛直調査を昭和60年9月~昭和63年3月まで実施した。その結果、次の事がわかった。

- (1) 高層におけるpHは地上部におけるpHにくらべ低く、地上付近では $\text{Ca}^{2+}$ の影響によりpHが高い値を示した。今回の調査では高層のpH 4.6~4.8に対し、地上付近では5.6であった。
- (2) 高層でのpHは1年を通じ、ほぼ5以下を示したが、1~2月時に5以上となる周期的な変化を示した。これは、上層からの影響が原因と考えられる。
- (3) 30m付近の $\text{Ca}^{2+}$ は高層と比べて、冬期にその濃度比が大きくなる周期的な変化を示した。この原因は、道路ダストの影響と考えられた。この影響により、冬期には30m付近でもpHが高くなる結果がみられた。
- (4)  $\text{NO}_3^-$ は1年を通じ高度による濃度の違いはほとんどみられなかったが、 $\text{SO}_4^{2-}$ は季節により違いがみられ、冬期になると高層に比べて30m付近、地上付近の濃度が大きくなった。また、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ の濃度比も $\text{SO}_4^{2-}$ と同様の挙動がみられた。
- (5)  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比は、高層が1.3であるのに比べて、地上付近は2.0と高かった。一方、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比の平面分布は内陸部が1.3であるのに比べて、臨海部が1.7~2.0と高かった。この原因は臨海部の地上付近の $\text{SO}_4^{2-}$ が高いためであると考えられた。

以上のように都市域では、高層と地上付近での降下物の性状はかなり異なっているため、都市域で雨水成分を観測していくには、地上付近だけでなく高層においても同時に観測していく必要があると考えられる。

#### 文 献

- 1) 農業環境技術研究所：第4回農業環境シンポジウム - 「酸性雨の農業生態系への影響評価」に関する展望 - (1987)。
- 2) 藤田八暉：酸性雨対策について、かんきょう, 37-41 (1983)。
- 3) 平石尹彦：酸性雨問題の把握、公害と対策, 20(1), 47-51 (1984)。
- 4) 関口恭一, 原 善彦, 氏家淳雄：関東地方における酸性降下物とスギ枯れについて、第26回大気汚染学会講演要旨集, 431 (1985)。
- 5) 草野一, 渡辺善徳, 鶴田治雄：酸性降水に関する調査研究(第4報) - 酸性降下物の環境への負荷 - 横浜市公害研究所報, 第11号, 17-27 (1986)。
- 6) 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, 3)。
- 7) 神奈川県臨海地区大気汚染調査協議会：神奈川県臨海地区大気汚染調査報告書 (1983)。
- 8) 東京天文台編集：理科年表 (1981)。
- 9) 横浜市公害研究所：浮遊粉じん, ばいじんに関する総合調査報告書 (1983)。
- 10) 新井久雄, 鈴木正雄, 太田正雄, 渡辺善徳：自動車排出ガスによる道路周辺での大気汚染に関する研究(第8報), 横浜市公害研究所報, 第8号, 39-51 (1983)。
- 11) 鶴田治雄, 草野一, 渡辺善徳, 太田正雄, 平野耕一郎：大気汚染物質の雲粒, 雨滴によるとりこみ機構と酸化反応(第一報), 横浜市公害研究所報, 第12号, 37-56 (1988)。

## 固定発生源から排出されるNO<sub>x</sub>のバッグを用いた 簡易測定法（第1報）

佐 俣 満 夫<sup>\*</sup>，太 田 正 雄<sup>\*</sup>  
小 林 善 雄<sup>\*\*</sup>，数 野 賢 治<sup>\*\*</sup>

### 要 旨

固定発生源からの排ガスを1次スクリーニングすることは規制上重要である。また大気汚染物質中NO<sub>x</sub>は最も規制の徹底が望まれている物質である。そこで排ガス中のNO<sub>x</sub>についてバッグを用いて簡易に測定する方法を検討した結果、以下の知見が得られた。

- (1) バッグ中のNO<sub>x</sub>は経時的に徐々に減衰し、その減衰はO<sub>2</sub>が%オーダー以上存在するとO<sub>2</sub>の影響は受けなが水分によって減衰は大きくなる。
- (2) バッグ中のNO<sub>x</sub>の減衰傾向は、NO<sub>x</sub> 100 ppmを境に、100 ppm以下では直線的に、100 ppm以上では対数関数的に減衰した。
- (3) 実験及びボイラでの実測からバッグ法による推定式が得られ、排ガス採取後0～10 hr、NO濃度0～500 ppm、NO<sub>2</sub>濃度0～50 ppmの範囲で簡易に測定でき、推定NO<sub>x</sub>濃度の相対誤差は±10%以下であることがわかった。

### 1. はじめに

近年、固定発生源から排出される大気汚染物質について規制上の1次スクリーニングとしての簡易測定法が検討されている。そのうちNO<sub>x</sub>は規制上最も重要と思われる。排ガス中のNO<sub>x</sub>の測定ではケミルミ計等の自動連続測定器が広く用いられている。しかし、これを現場に移動して測定するとかなりの時間もかかり作業も繁雑である。そこでNO<sub>x</sub>の連続測定器をそのまま室内等で稼働させておき、現場ではバッグを用いて短時間で排ガスを採取し、一定時間後持ち帰ったバッグ中のNO<sub>x</sub>を連続測定器で測定できればNO<sub>x</sub>の効率的な測定にきわめて有効と考えられる。これらのことよりバッグとケミルミ計を用いたNO<sub>x</sub>の簡易測定法の実験的検討を行うとともに、ボイラ7施設を用いて実測し有効な推定式を導いた。

### 2. 実験及び調査方法

高純度ガスを用いた実験と現場でボイラ排ガスによる調査を行った。高純度ガスを用いた実験の実験装置の概念図を図-1に示す。NOガスはNO160及び490 ppmのN<sub>2</sub>バランスの高純度標準ガスを用い、O<sub>2</sub>及びN<sub>2</sub>についてもそれぞれ高純度ガスを用いた。

これらのガスを所定の流量に設定することによって任意の混合ガスをバッグ中に充填することができた。水分の影響をみるための加湿器は超音波式ミスト発生器（オムロンNE-U06）を用い、0.1 μm程度の水滴エアロゾルを発生させた。NO<sub>x</sub>測定にはケミルミ法自動連続測定器（柳本ECL-77A）を用いた。この測定器はバルブ切り替えによりNOとNO<sub>x</sub>が別々に測定できる。NO<sub>x</sub>用のコンバータは加熱触媒によりNO<sub>2</sub>をNOに変換する方式である。使用にあたって予めコンバータの劣化のないことを確かめて使用した。実験

The simplified measurement of NO<sub>x</sub> by use of bag sampling for stationary sources  
(Part I)

\* Mitsuo Samata, Masao Ohta, 横浜市公害研究所大気部門

\*\* Yosio Kobayashi, Kenji Kazuno, 横浜市公害対策局大気課

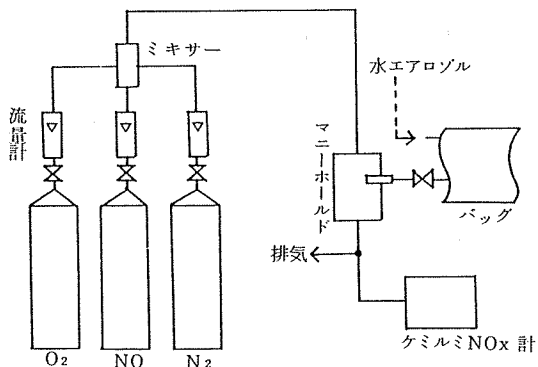


図-1 実験装置の概要

に必要な  $\text{NO}_2$  の値はケミルミ計で測定した  $\text{NO}$  と  $\text{NO}_x$  の値から、 $\text{NO}_2 = \text{NO}_x - \text{NO}$  として計算した。またバッグによる経時的な  $\text{NO}_x$  の減衰率 (%)  $y$  は  $t$  時間後に測定した  $\text{NO}_x$  濃度 (ppm) を  $x$ 、初期  $\text{NO}$  (あるいは  $\text{NO}_x$ ) 濃度 (ppm) を  $A$  とし次式で求めた。

$$y = \frac{A - x}{A} \times 100$$

$\text{O}_2$  濃度は磁気力式酸素計 (柳本 EMG-77B) を用いて測定した。バッグは3-2.の結果より主に30ℓテドラバッグ (50cm×70cm) を用いた。30ℓのバッグを用いて3回測定するとバッグ中のガスはほぼ2/3ほど消費された。そこで経時変化の実験では予

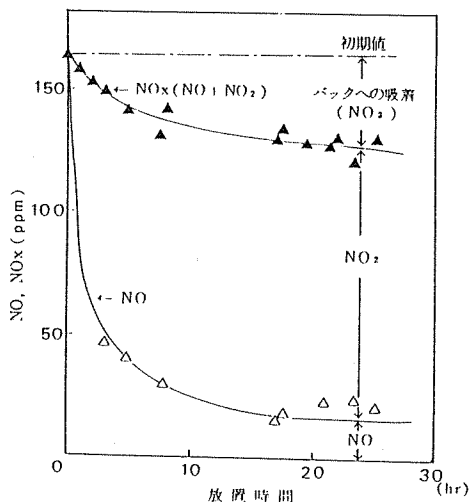


図-3 放置時間による  $\text{NO}$  及び  $\text{NO}_x$  の減衰変化

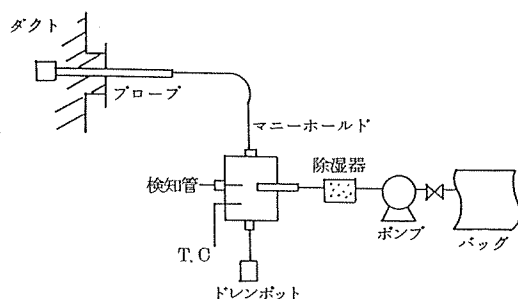


図-2 現場での採取装置の概要

め同じ組成の混合ガスを4~6個バッグに充填し、直ちに初期濃度を測定した後逐次1個のバッグで2回づつ測定した。現場測定でも同様の方法で行った。

次に現場測定で使用したボイラは、すべて中小規模のボイラであり、燃料としては都市ガス③、灯油②、A重油②の7施設とした。これらの施設での測定には図-2に示す採取方法を用いて排ガスをバッグに採取し現場で経時的に測定した。

### 3. 結果と考察

#### 3-1 バッグ中での $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_x$ 及び $\text{O}_2$ の減衰傾向

3-2. で述べるように最も  $\text{NO}_x$  の吸着の少ない

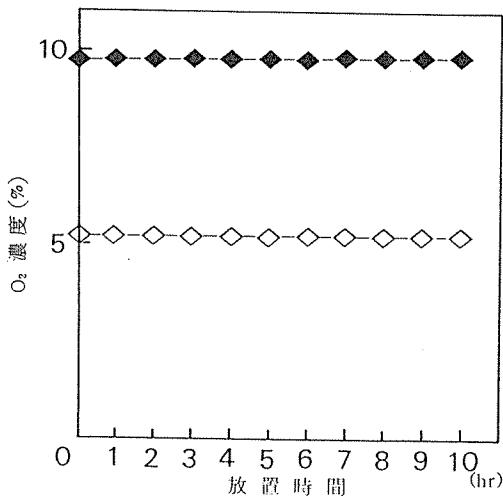


図-4 放置時間による  $\text{O}_2$  濃度の変化

と思われるテドラーバッグを用いて、初期NO濃度160 ppm, O<sub>2</sub> 5%の場合のNO, NO<sub>x</sub>の経時変化を図-3に示す。バッグ中ではNO, NO<sub>x</sub>ともに経時的に減衰し、NOの減衰は著しい。このNOの減衰は筆者らの研究<sup>7)</sup>によると2NO+O<sub>2</sub>→2NO<sub>2</sub>による、いわゆるthermal reactionと呼ばれる反応によるものであり、バッグ中に初めはNOだけだったものが時間の経過と共にNOは減少し、NO<sub>2</sub>が増加してくる様子が図-3からもわかる。また3-5で述べるようにバッグ中でのNOの吸着は殆ど無視できるとすれば、図-3のNO<sub>x</sub>の経時的減衰はNO<sub>2</sub>の吸着によると推定される。したがってバッグ中のNO<sub>x</sub>の測定には、NOのみの測定だけでなく、NO<sub>x</sub>(NO+NO<sub>2</sub>)として測定しなければならない。また図-4よりO<sub>2</sub>濃度の経時変化を見ると、ほとんどO<sub>2</sub>濃度の変化は見られない。しかし、詳細にみると10hrで0.1~0.2%程度の濃度上昇の傾向がみられた。これはバッグ中でのO<sub>2</sub>濃度より、外部の空気中のO<sub>2</sub>濃度の方が高いためにフィルムを通して透過してくるためと考えられる。そこで、この程度のO<sub>2</sub>の変化は簡易上無視できるものとすれば、O<sub>2</sub>濃度は0.1%以上のオーダーであればこの時点で測定しても同じ値とみなすことができる。

### 3-2 各種のバッグによるNO<sub>x</sub>の減衰

悪臭物質や炭化水素の調査には従来よりテドラー、マイラー、ポリエチレン、ポリエステル等のバッグが使用されている<sup>3, 4, 5, 6)</sup>。またオゾンあるいは光化学反応用としてはテフロン、テドラー等が使用されている<sup>1, 2)</sup>。

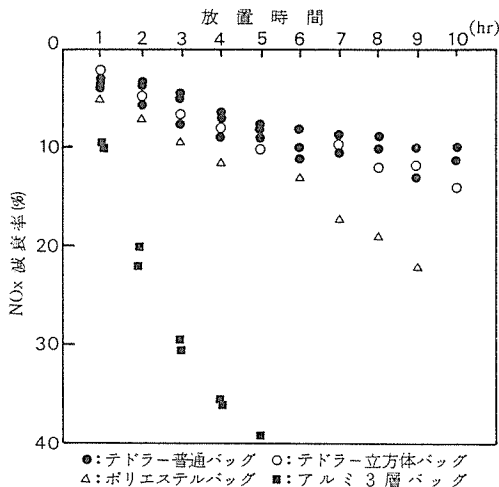


図-5 各種のバッグによるNO<sub>x</sub>減衰の変化

さらに最近ではバッグフィルムへのガス状物質の透過作用を抑えるためアルミニウムを含む多重層構造をもったバッグが使用されるようになってきた<sup>2, 4)</sup>。しかし、いずれのバッグとも対象物質による良否、あるいは材質の加工性など一長一短がある。これらのバッグ中で最も吸着あるいは透過性が少ないと思われるのがテフロンであるが<sup>1, 2, 3)</sup>、フィルムの加工が難しく現在一般には市販されていない。そこで、今回の実験ではテフロンと同程度の吸着性と思われるテドラー (polyvinyl fluoride) とポリエステル及びアルミ3層バッグ (外側ポリエチレン, 中間アルミニウム, 内側ポリエステル) の3種類のバッグを使用して、それぞれNO<sub>x</sub>の経時的減衰傾向を調べた。その結果を図-5に示す。これより、いずれも減衰するが最も減衰の少ないものはテドラーであり、次にポリエステルであった。アルミ3層バッグは最も減衰が大きかった。このアルミ3層バッグの結果をみると、アルミ3層バッグはNO<sub>2</sub>に関してはフィルム内への透過性は小さいと推定されるにもかかわらず、NO<sub>x</sub>の減衰が特に大きいのは内側に使用している素材によるNO<sub>2</sub>の吸着が極めて大きいことによると推定される。

この結果により、これ以後の実験及び調査にはテドラーバッグを用いた。また、3-11. に述べるテドラー立方体バッグについても合わせて図-5に示すが、普通形テドラーバッグとほぼ同じ結果が得られた。

### 3-3 O<sub>2</sub>濃度及び水分によるNO<sub>x</sub>の減衰

一般に排ガス中にはO<sub>2</sub>が3~20%程度、水分も1~15%程度存在する。したがってO<sub>2</sub>濃度や水分が、

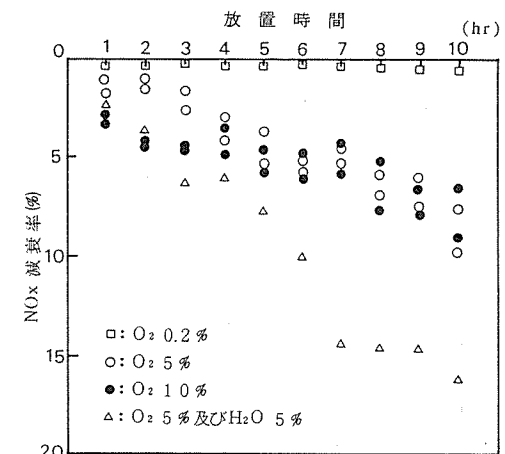


図-6 O<sub>2</sub>濃度及び水分によるNO<sub>x</sub>減衰率の影響

NOxの減衰に影響を及ぼすことが考えられる。そこで初期NO濃度70ppmにO<sub>2</sub>5%と10%、さらにO<sub>2</sub>5%にH<sub>2</sub>O5w%(0.1μm程度のエアロゾル)を導入してNO<sub>2</sub>の減衰を調べた。その結果を図-6に示すがO<sub>2</sub>濃度による影響としてはO<sub>2</sub>5%と10%でのNOxの減衰はほぼ同じ傾向を示した。これはNO<sub>2</sub>がある程度以上存在すればバッグ中への吸着はほぼ平衡に達するため、O<sub>2</sub>が5%でも10%でもNOxの減衰量はほぼ変わらなくなると考えられる。そしてNO<sub>2</sub>の生成量から考えて<sup>6)</sup>、O<sub>2</sub>が%オーダー存在するとNO<sub>2</sub>の吸着傾向は変わらなくなると考えられる。次に、O<sub>2</sub>濃度によるNOxの減衰量は、初期1~4hrではO<sub>2</sub>濃度が高いほどその減衰量が大きい、4hrではともに同じ減衰傾向となった。これは筆者らのNOの反応速度の研究<sup>7)</sup>より、経時的に生成するNO<sub>2</sub>の減衰によって説明し得る。初期の4hr以前ではO<sub>2</sub>濃度によって同じ初期NO濃度でもNO<sub>2</sub>の生成量は異なり、O<sub>2</sub>濃度が高い方がNO<sub>2</sub>の生成量が多い。しかし、それ以後になると反応は逐次平衡に達するようになる。したがって図-6に示す初期のNOxの減衰傾向の差は初期のNO<sub>2</sub>の生成量による差に起因すると考えられる。

次に水分の影響をみると同じO<sub>2</sub>5%でもH<sub>2</sub>Oが5w%含まれると1.5~2倍NOxの減衰量が大きくなる。これは主にガス中の水分が凝縮した水滴にNO<sub>2</sub>が吸収されるためと考えられる。したがって、バッグに排ガスを採取する場合、NOxの減衰は排ガス中のO<sub>2</sub>濃度によっては変化しないと考えられるが、バッグ中に水滴が生じると大きな減衰の原因となるので、予め水分を除去しバッグ中には水滴を生じさせるよう

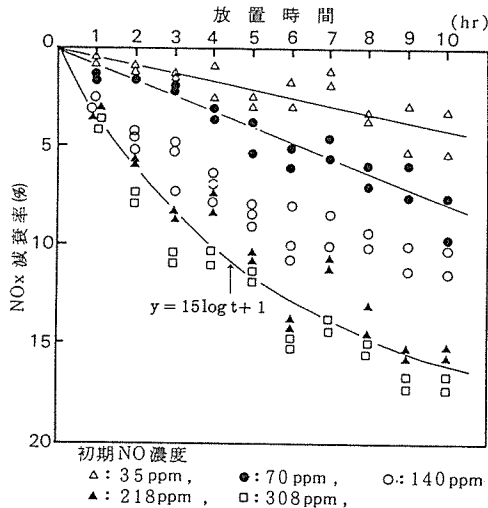


図-7 各初期NO濃度によるNOx減衰率の変化

な水分の導入はしないようにすることが必要である。

### 3-4 初期NO濃度によるNOx減衰の変化

初期NO濃度35,70,218,308ppmでそれぞれO<sub>2</sub>5%でのテドラーバッグによる実験結果を図-7に示す。NOxの減衰傾向は初期NO濃度100ppmを境に100ppm以下では直線的に減衰を示し、100ppm以上では対数関数的に減衰した。そこで初期NO濃度100ppm以下では、yをNOxの減衰率(%), tを放置時間(hr), Aを初期NO濃度(ppm)とすると

$$y = \left(\frac{A}{100}\right) \cdot t \dots\dots\dots (1)$$

でまとめられ、初期NO濃度が低くなるほど減衰率も小さくなる傾向がみられた。さらに初期NO濃度が100ppm以上ではNOが高濃度になるとほぼ同じ減衰率を示す傾向がみられた。そこで初期NO濃度218及び308ppmについて、減衰率と時間とを片対数プロットしたものを図-8に示すが、これより直線相関がみられ②式としてまとめられた。

$$y = 15 \log(t) + 1 \dots\dots\dots (2)$$

ここで、yはNOxの減衰率(%), tは放置時間(hr)である。

同じバッグを繰り返し使用してもほぼ同じ結果を得たので、バッグは破損あるいは内面が汚れるまで繰り返し使用できることが確認された。

### 3-5 NO及びNO<sub>2</sub>のテドラーバッグへの吸着

ここではNO及びNO<sub>2</sub>のテドラーバッグへの吸着について実験的及び理論的に考察する。バッグ中での

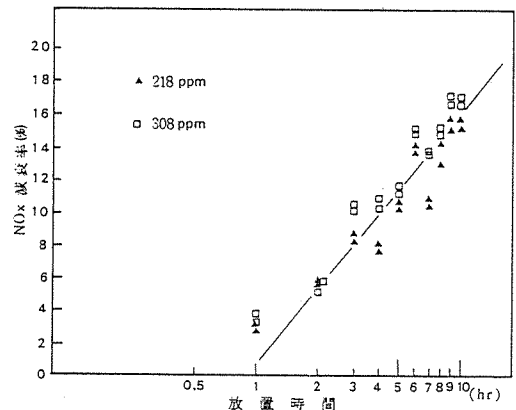


図-8 初期NO濃度218及び308ppm O<sub>2</sub>5%でのNOx減衰率と放置時間との関係



NOxの減衰には、主にバッグ表面での吸着（反応を含む場合もある）とフィルム中への浸透が考えられ、大気中でのNOx（ppb）では主にフィルム中への透過によるとされている<sup>2)</sup>。NOの吸着のみをみるためには、バッグ中で3-1で述べたO<sub>2</sub>による酸化反応をおこさなくする必要がある。そこでバッグ内をN<sub>2</sub>で数回置換したがバッグ中からO<sub>2</sub>を完全に除去することは困難であった。図-6にO<sub>2</sub> 0.2%でのNOxの変化を示す。これより10 hrでNOxの減衰は0.1~0.2%程度であった。この減衰はバッグ中に残った若干のO<sub>2</sub>によってNOがNO<sub>2</sub>に変換し、そのNO<sub>2</sub>の吸着による減衰と考えられる。また、次のような脱着試験を行った。初期NO濃度490 ppmでO<sub>2</sub> 5%をテドラーバッグに24 hr充填し、その後十分に空気で置換（5回以上）した後、ただちに空気を充填し経時的にNO及びNOxを測定した。その結果30 min後の測定でNOxが1 ppm、NOは不検出、3 hr後でNOxが2 ppm、NOは0.1 ppm程度検出された。また30 min後の測定後、ただちに新鮮な空気で置換後さらに測定すると、NOx及びNOともに不検出であった。これらの実験より、バッグ中でのNOxの減衰は主にNO<sub>2</sub>のバッグへの吸着によるものであり、NOの吸着はきわめて小さいことがわかった。また脱着実験よりNO<sub>2</sub>の脱着は1~2 ppm程度と考えられる。

次に吸着速度について考察する。バッグ表面へのガスの吸着はかならずしも単純なものではなく、一旦フィルム表面へガスが吸着後フィルム内へ固層内拡散し、その後外表面での脱着の過程が考えられる<sup>8)</sup>。ここでは、NO<sub>2</sub>が内表面へ吸着した場合のみを考えた見かけの吸着速度式について考察する。図-5, 6, 7はそれぞれの条件でのNOx（ここではNO<sub>2</sub>と考えるとよい）の時間による吸着量の変化を表しているともてよい。そこでテドラーバッグを用いた場合、初期NO濃度100 ppm以下ではNOxの減衰傾向は(1)式で表されるから、(1)式はそのまま吸着速度を表しているとみてよい。wをt時間後のNOxの吸着量(ppm)、tを放置時間とすると2.よりy = 100 · (w/A)であるから、これを(1)式に代入してwをtで微分すると(3)式のような吸着速度式が得られる。

$$-\frac{dw}{dt} = k_1 \dots\dots\dots (3)$$

ここで、見かけの吸着速度定数k<sub>1</sub>は

$$k_1 = \frac{A^2}{10^4}$$

であり、Aは初期NO濃度である。これより初期NO

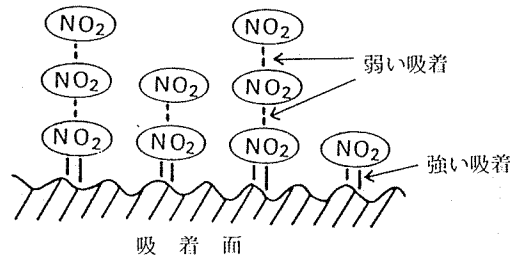


図-9 フィルム吸着面へのNO<sub>2</sub>の吸着モデル

濃度100 ppm以下では、その吸着速度はバッグ中のNO<sub>2</sub>の濃度によらず一定であることがわかる。100 ppm以上ではNOxの減衰は(2)式で表されるので、同様な方法で吸着速度式を求めると(4)式を得る。

$$-\frac{dw}{dt} = k_2 \frac{1}{t} \dots\dots\dots (4)$$

ここで、見かけの吸着速度定数k<sub>2</sub>は

$$k_2 = \frac{15A}{100}$$

である。この場合の吸着速度は時間とともに反比例することがわかる。そこで(3)式よりバッグ中に生成したNO<sub>2</sub>が比較的低濃度の場合では吸着能が強く、吸着面表面へのNO<sub>2</sub>の被覆はほぼ完全に近いと推測できる<sup>9)</sup>。したがってNO<sub>2</sub>の吸着機構はNO<sub>2</sub>が低濃度の段階で、吸着表面へNO<sub>2</sub>の単分子層の強い吸着がおこり、高濃度になると更にその上にNO<sub>2</sub>同士の比較的弱い吸着が多重層に生じると考えられる。これを概念的に示すと、図-9のようになり、初期NO濃度100 ppm以下では、吸着初期では吸着面へのNO<sub>2</sub>の吸着が支配的となり、100 ppm以上の場合には吸着初期では吸着面へのNO<sub>2</sub>の吸着、そして後期ではNO<sub>2</sub>同士の吸着が支配的となると考えられる。そこでさらに次のような実験を行った。まず初期NO濃度490 ppm、O<sub>2</sub> 5%のガスを24 hrバッグ中に充填した後、一旦空気で完全に置換し、ただちに初期NO濃度70 ppm、O<sub>2</sub> 5%のガスを充填してNOxの経時変化を調べた。10 hr後でもNOx濃度は殆ど変化しなかったが、さらに同様な方法で初期NO濃度70 ppmのかわりに160 ppm、O<sub>2</sub> 5%のガスを充填して経時変化をみたところ、その減衰傾向は通常の場合のおよそ1/2程度だった。また初期NO濃度490 ppm、O<sub>2</sub> 5%を24 hr充填後このガスを抜きバッグ中をカラにして12 hr放置し、その後初期NO濃度160 ppm O<sub>2</sub> 5

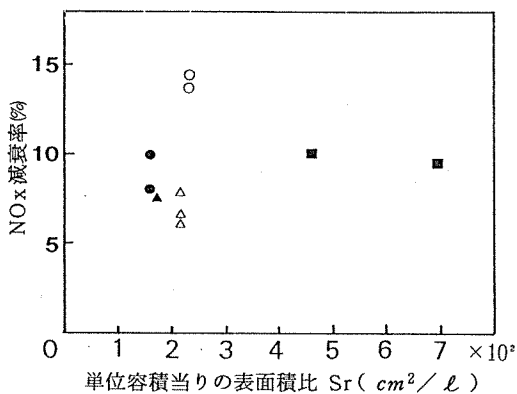


図-10 表面積比によるNOx減衰率の変化

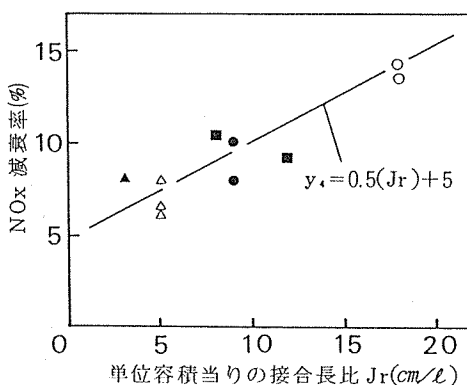


図-11 接合長比によるNOx減衰率の変化

%のガスを充填し経時変化を調べたところほぼ通常と同じ減衰傾向となった。これよりNO<sub>2</sub> 同士の吸着力は弱いためバッグ中のNO<sub>2</sub> 濃度が低くなるとただちに解離して脱着をおこすが、フィルム吸着面とNO<sub>2</sub> との単分子層の吸着力は強く、その脱着にはかなり時間がかかることが推測される。したがって、初期NO濃度70 ppmではNO<sub>x</sub>が変化しないのは、はじめの高濃度のNO(実際はNO<sub>2</sub>)によってすでに吸着面との間に単分子層吸着が生じているため、この程度の濃度ではさらに吸着がおこらないためと考えられる。160 ppmでの小さな減衰はNO<sub>2</sub>の単分子層の上に生じたNO<sub>2</sub> 同士の吸着によると考えられる。しかし、吸着面上の強い単分子層の吸着も時間とともに徐々に脱着し、12 hr後にはかなり脱着する。したがってバッグ内が汚れないかぎりテドラーバッグは毎日使用できることが確認された。

次に吸着がフィルム上のどの部分で生じるかは重要な問題なので、その吸着場について考察する。吸着現象の場合、一般にLangmuir吸着にみられるように吸着被覆率が問題となり、同じガス濃度でも吸着面の大きさによって全体の吸着量は変わり得る<sup>9,10)</sup>。そこで内容量10~50 lのバッグを用いて初期NO濃度160 ppm, O<sub>2</sub> 5%での4 hr後のNO<sub>x</sub>の減衰率を調べた。吸着がフィルム表面でおこる場合を仮定して、単位容積当たりの表面積比  $Sr(\text{cm}^2/\ell) = (\text{バッグの内表面積}/\text{充填ガス容積})$  とすると、結果は図-10に示すようになった。これよりほぼ同じ表面積比でもNO<sub>x</sub>の減衰率はかなり異なる場合や3倍以上のSr比の差があってもNO<sub>x</sub>の減衰率は同じ場合がみられ、表面積比とNO<sub>x</sub>の減衰率の間には相関はみられなかった。次に吸着が主にフィルム同士の接合部分でおこる場合を仮定し、単位容積当たりの全接合部分長比(以下接合長比と呼ぶ)を Jr比  $(\text{cm}/\ell) = (\text{全接合長さ}/\text{充填ガス容積})$  として図-10をプロットし直すと図-11が得られる。これよりNO<sub>x</sub>の減衰率(%)と Jr比との間には良い直線関係が認められ、4 hr後のNO<sub>x</sub>の減衰率を  $y_1$  とすると⑤式で表された。

$$y_1 = 0.5(Jr) + 5 \dots\dots\dots (5)$$

これらの結果より、ガスの単位容積当たりの表面積が大きくても小さくても吸着量は影響を受けず、むしろ単位容積当たりのバッグの接合長が長くなるほど吸着量は増えることがわかった。そしてNO<sub>2</sub>の吸着はフィルム表面よりも主に接合部分でおきるという興味深い結果を得た。テドラーバッグの場合、フィルムの接合は加熱圧着方式により接合されているので、その接合部は原子配列が乱れ、当然吸着活性も大きくNO<sub>2</sub>の固層内拡散も大きいと考えられる。

以上に考察したような吸脱着を示すとすれば、新しいバッグや1か月以上放置しておいたバッグではNO<sub>x</sub>の減衰率が大きくなる可能性がある。そこで繰り返し使用中のバッグと新しいバッグでの初期NO濃度160 ppm, O<sub>2</sub> 5%における減衰率の比較の一例を図-12に示す。これより新しいバッグではほぼ1.5倍程度NO<sub>x</sub>の減衰率が大きくなった。またガスを抜いて1か月以上放置しておいた場合でもほぼ同様な結果が得られた。しかし、これらの場合での減衰はかなりバラツキが大きかった。これは吸着面とNO<sub>2</sub>の単分子層との脱着に時間がかかるために起こる現象であり、通常の使用期間では脱着しきらない前に使用されるので、このような場合に比べて減衰が小さいと思われる。そ

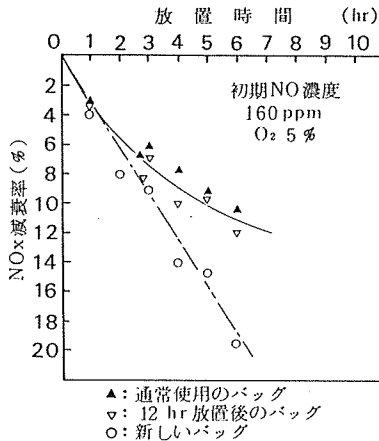


図-12 通常使用のバッグと新しいバッグとのNOx減衰変化の比較

して繰り返し使用することによって吸着場の活性が安定するものと考えられる。

### 3-6 ボイラ排ガスによるNOxの減衰

中小のボイラ7施設について測定した10hrまでのNOxの減衰率を図-13に示す。ここで3-7で述べるように測定にはバッグの前に除湿器を取り付けてあるのでNO<sub>2</sub>はすべてここで除去されると考えられる。これよりNOxが100ppmをこえたのはLSA 焚きボイラ1施設のみで、その他はすべて10~90ppmの範囲であった。この結果より、NOxの経時的減衰率の変化はボイラの形式、大きさ、燃料の種類等にはよらず、排ガス中のNOx濃度のみ影響されることがわかった。減衰率の変化は100ppmを境に、tを放置時間、yをt時間後のNOxの減衰率(%)とすると、100ppm以下ではyは時間(hr)とともに増大し、yとtの間には直線関係が認められほぼ(6)式でまとめられた。

$$y = t \dots\dots\dots (6)$$

測定値のバラツキはほぼ±30%程度でありこの範囲を示すと図-13中の破線のようになる。図中、放置時間の初期にこの範囲から外れるものが見られるが、この原因としては、NOx濃度がきわめて低いこと、または、負荷変動が大きいための誤差によることなどが考えられる。初期NO濃度100ppm以下において実験では(1)式が得られたが、実排ガスの測定では(6)式が得られたことについては、実験ではすべて高純度の標準ガスを使用した。実排ガスでは種々のガスが混在するとともに粒子やミストの影響も考えられる。したがって、テドラバッグでのNOxによる厳密な意味で

の吸着特性は(1)式のようなになるが、排ガス中では種々の影響により(6)式のようなになると考えられる。

NOx 100ppm以上の場合、NOx濃度125ppm程度の1施設のみであったが、初期NO濃度100ppm以上の実験の結果とはほぼ同じ減衰率を示し、回帰式としては $y = 13 \log t + 2$ で表された。これより100ppm以上では実験値も実測値もほぼ同じ減衰率の変化がみられたので、簡易法としての推定式はまとめて(2)式で表すことができる。これらの結果より、バッグによる簡易測定を行う場合NOx 100ppm以下の実測値をもとに、100ppm以上の実験値で補足すれば初期値の推定が可能となった。

### 3-7 除湿器による影響

バッグ法を実際に用いる場合排ガス中の水分がバッグの中で冷却され水滴となり、その水滴にNOxが吸収されNOxの減衰は大きくなる。そのため、バッグの前端に除湿器を設け水滴が生じない程度まで水分を除去する必要がある。しかしこの場合除湿剤により、NOxが吸収される恐れがあるので、除湿剤によるNOxの吸収実験を行った。使用した除湿剤はシリカゲルとモリキュラシープであり、NOとNOxの通過率を測定し、NO<sub>2</sub> = NOx - NOとして求めた。これよりガスの通過速度を1ℓ/min程度とした場合、NOはシリカゲル及びモリキュラシープともに吸収はみられなかったが、NO<sub>2</sub>はモリキュラシープで70~100%、シリカゲルではほぼ100%吸収された。そしてこれらの傾向は除湿剤の充填量にはよらなかった。この結果により、モリキュラシープではNO<sub>2</sub>の吸収にバラツキがあるので、むしろ安価で入手しやすいシリカゲルを用いて

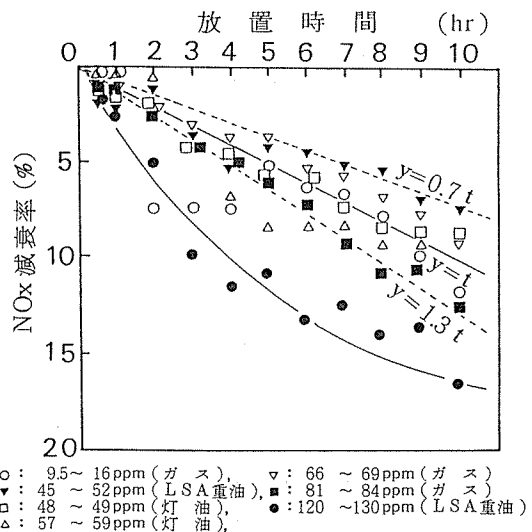


図-13 ボイラ排ガスによるNOx減衰の変化

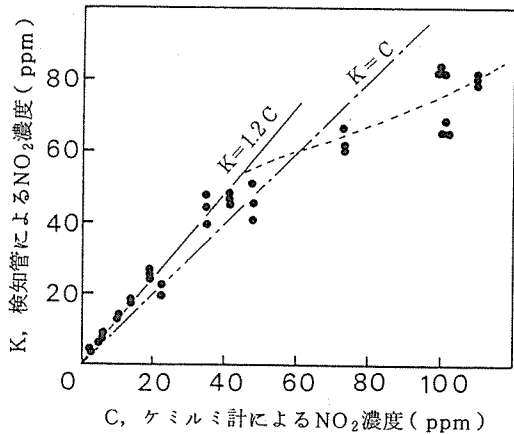


図-14 検知管 NO<sub>2</sub> とケミルミ NO<sub>2</sub> との比較

バッグの前段で水分と NO<sub>2</sub> をほぼ完全に除去し、その代わり排ガス中の NO<sub>2</sub> は検知管等で測定する必要があることがわかった。

### 3-8 検知管による NO<sub>2</sub> の測定

一般に排ガス中の NO<sub>x</sub> には 0~5% 程度の NO<sub>2</sub> が含まれており、施設によっては 20% 以上になる場合もある。そこで NO<sub>2</sub> のみの簡易的測定法として検知管法を検討した。使用した NO<sub>2</sub> の検知管（ガステック製）はメーカ仕様では 0~120 ppm まで検出可能である。テドラーバッグ中に種々の濃度の NO 及び O<sub>2</sub> の混合ガスを作り、一定時間放置後バッグ中に生成した NO<sub>2</sub> を用いて実験した。バッグ中の NO<sub>2</sub> を NO<sub>2</sub> 検知管とケミルミ計を用いて測定した結果を図-14 に示す。なおケミルミ計での NO<sub>2</sub> の値は NO<sub>2</sub> = NO<sub>x</sub> - NO として計算した。これより NO<sub>2</sub> 濃度 50 ppm までは、K を検知管による NO<sub>2</sub> 濃度 (ppm)、C をケミルミ計による NO<sub>2</sub> 濃度 (ppm) とする K と C の間には直線関係がみられたが、K=C とはならず、K=1.2C で表された。さらに 50 ppm 以上では図に示すように、直線から大きくはずれた。したがって、ケミルミ計による NO<sub>2</sub> の値を真値とすれば、現状では NO<sub>2</sub> の検知管による測定では 50 ppm 以上は使用できず、50 ppm 以下について K=1.2C の式を変換して (7) 式で補正して用いる必要がある。

$$C = 0.8 K \dots\dots\dots (7)$$

### 3-9 初期 NO 濃度の推定式

ここでは、これまでの結果を用いて一定時間後のバッグ中の NO<sub>x</sub> を測定した場合の初期の NO<sub>x</sub> 濃度の

推定法について述べる。バッグの前段に除湿器を設けるとすれば、バッグの測定のみによって推定された値は初期 NO 濃度であり、これに NO<sub>2</sub> 検知管より測定した NO<sub>2</sub> 濃度を加えるものとする。バッグにはテドラーバッグを用い、バッグ容量の小さいものを用いると NO<sub>x</sub> の減衰は大きくなるので<sup>7)</sup>、30ℓ 以上のものを用いることにする。推定式には NO<sub>x</sub> の 100 ppm 以下では現場での実測値による (6) 式、100 ppm 以上では実験値による (2) 式を用い、さらに排ガス中に NO<sub>2</sub> が共存する場合には (7) 式を加えることにした。バッグ中での放置時間は 0~10 hr とし、適用濃度は NO が 0~500 ppm、NO<sub>2</sub> が 0~50 ppm とした。

初期 NO 濃度の推定式は以下のようなになる。

Y : 採取時での初期 NO<sub>x</sub> 濃度 (ppm)

x : t 時間後にバッグより測定した NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub>) 濃度 (ppm)

t : バッグ中での放置時間 (小数点以下四捨五入)

K : NO<sub>2</sub> 検知管での NO<sub>2</sub> 濃度 (ppm)

$$Y = \frac{100 \cdot x}{100 - B} + 0.8 K$$

ここで

$$x \leq 100 \text{ ppm では } B = t$$

$$100 < x < 500 \text{ ppm では } B = 15 \cdot \log(t) + 1$$

である。

これをさらに簡易にすると表-1 と (9) 式より容易に初期 NO<sub>x</sub> 濃度が求められる。

$$Y = T \cdot x + 0.8 K \dots\dots\dots (9)$$

x ≤ 100 ppm では表-1 より T = T<sub>1</sub> とし

100 < x < 500 ppm では表-1 より T = T<sub>2</sub> とする。

表-1

x (hr)	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>
0	1.0	1.0
1	1.010	1.010
2	1.020	1.058
3	1.031	1.089
4	1.042	1.111
5	1.053	1.130
6	1.064	1.145
7	1.075	1.158
8	1.087	1.170
9	1.099	1.184
10	1.111	1.190

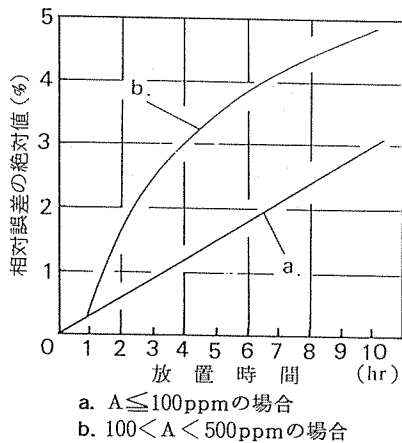


図-15 バッグ測定での推定NO<sub>x</sub>値の誤差

### 3-10 バッグ法による誤差の推定

バッグによる測定及びNO<sub>2</sub>検知管による測定のそれぞれの推定式による相対誤差を $E_1$ 、 $E_2$ とすると、推定によって得られたNO<sub>x</sub>濃度の相対誤差 $E$ は、 $E = E_1 + E_2$ となる。バッグによるNO<sub>x</sub>の減衰は、100 ppm以下でボイラの実測の場合(6)式のようになり、その変動幅は±30%ある(3-6参照)。これより100 ppm以下では $E_1 = \pm 0.3t$ となる。また100 ppm以上の場合でも同様に±30%のバラツキをもつとすれば、 $E_1 = \pm 0.3(15 \cdot \log(t) + 1)$ となり、これを図-15に示す。したがって、バッグ測定による相対誤差は放置時間が長くなるほど大きくなり、10hr後では100 ppm以下で±3%であり、100 ppm以上では±5%程度である。しかし実際の排ガス中では共存ガス等の種々の影響が考えられるので、この相対誤差の2倍程度の誤差をみこむ必要がある。通常の施設では安全をみて相対誤差は±10%以下とみておくべきであろう。さらに、NO<sub>2</sub>の共存する場合は、NO<sub>2</sub>検知管の値のバラツキは±20%程度みられるので、NO<sub>2</sub>が多く含まれているほど全体の誤差は大きくなることに注意しなければならない。しかし、通常の測定で相対誤差が±10%以下であれば簡易測定法としては極めて有用であると考えられる。

### 3-11 バッグ用排ガス採取装置と立方体バッグの開発

簡易測定法とは測定の準備や後の計算を含めて簡易でなければならず、特に発生源の場合搬送する装置が軽量でかつ未熟練者でも容易に確実に使用でき、安価なものではなくてはならない。本測定法で問題となるのは30ℓ用の普通バッグ(50 cm × 70 cm)は少々大き

く作業上不便であること、また現場でサンプリングシステムを組むのに時間がかかり、そのための技術も必要となってくることである。そこでこのような問題を解決すべく立方体バッグ(以下キュービックバッグと呼ぶ)とバッグ用排ガス採取装置を新たに開発試作した。この概念図を図-16,17に、写真を写真-1,2にそれぞれ示す。キュービックバッグは30ℓ用の場合一辺が30 cmの立方体であり、上部の一辺に取手、および左右の面にそれぞれ採取口がついている。排ガスを30ℓ充填すると完全な立方体となり、またガスを抜いてカラにすると簡単に折りたたむことができる。このキュービックバッグの減衰特性はすでに3-2で述べた通り、普通形バッグとほとんど変わらなかった。バッグ用排ガス採取装置は図-17に示したように、まずサンプリングプローブ及び導管を通して吸引された排ガスは除湿用マニホールドで粗大水滴を分離後、シリカゲルの吸湿器を通してバッグへ送られる。また排ガス中のNO<sub>2</sub>は別にマニホールド上部の検知管採取口より測定できるようになっている。この装置を様々な固定発生源で使用することにより、きわめて簡易にかつ確実に排ガスを採取できることを確かめた。

## 4. おわりに

バッグを用いた煙道排ガス中のNO<sub>x</sub>の簡易測定法について検討し、併せて使用可能なことを確かめた。この測定法の利点は(イ)バッグ中のNO<sub>x</sub>の測定値はかならず減衰傾向を示すので測定値が規制値を越えていれば、排ガス中のNO<sub>x</sub>は規制値以上であること、(ロ)測定値が規制値以下である場合、推定式によって±10%以内で排ガス中のNO<sub>x</sub>を推定できること。(ハ)NO<sub>x</sub>の連続測定器さえあればそれを移動することなく1日に多数の測定が可能で、しかも同じバッグは何回でも使用できることである。そこで得られた知見を以下に述べる。

- (1) 種々のバッグ中テドラールバッグが最もNO<sub>x</sub>の減衰が少なかった。
- (2) バッグ中のNO<sub>x</sub>の減衰傾向は共存するO<sub>2</sub>の濃度が%オーダー以上であればO<sub>2</sub>濃度の影響は受けませんが、バッグ中に水滴が生じるとその水滴にNO<sub>2</sub>が吸収されて通常より減衰が大きくなる。
- (3) テドラールバッグへの吸着は主にNO<sub>2</sub>によるものであり、その吸着はフィルム表面ではなく主に接合部でおきる。
- (4) バッグによる実験値、ボイラでの実測値及びNO<sub>2</sub>の検知管試験より排ガス中のNO<sub>x</sub>を推定する有効な

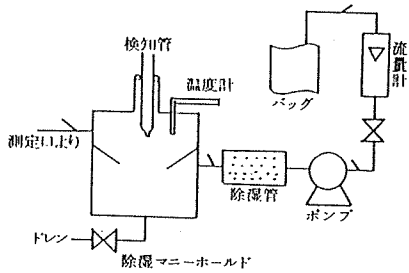


図-16 バッグ用排ガス採取装置の概要

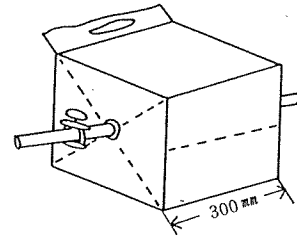


図-17 30ℓ用立方体テドラーバッグの概要

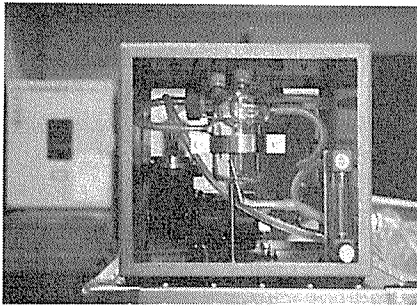


写真-1

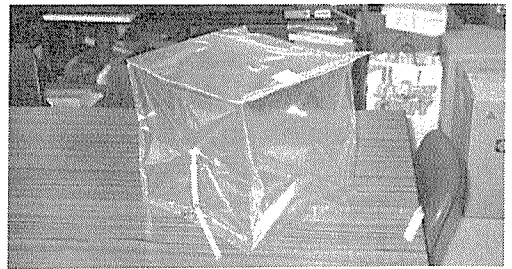


写真-2

推定式を導いた。また、その推定値の相対誤差は±10%以下と考えられた。

⑤ バッグでの測定をより簡易で確実に行うためバッグ用排ガス採取装置及び立方体テドラーバッグを開発試作することによって有用な結果を得た。

## 謝 辞

キュービックバッグの開発に当たり種々のご協力を頂いた東京デオドラント㈱に対し、感謝の意を表します。

## 文 献

1) Lonneman.W.A, Bufalini.J.J, Kuntz.R.L, Meeks.S.A: Contamination from fluorocarbon films, *Environ.Sci. and Technol.*, 15, 1, 99-103 (1981).

2) Kelly.N.A: The contamination of fluorocarbon-film bags by hydrocarbons and nitrogen oxides, *J.Air Pollut. Cont. Assoc.*, 33, 2, 120-125 (1983).

3) Kelly.N.A: Characterization of fluoro-

carbon-film bags as smog chamber, *Environ. Sci. and Technol.*, 16, 11, 763-770 (1982).

4) Polasek.J.C and Bullin.J.A: Evaluation of bag sequential sampling technique for ambient air analysis, *Environ.Sci. and Technol.*, 12, 6, 708-712 (1978).

5) Leonardos.G, Sullivan.F, Levine.S.P, Stordeur.R.T, Harvey.T.M, Schuetzle.D: A comparison of polymer absorbent and bag sampling techniques for paint bake oven odorous emissions, *Air Pollut. Cont. Assoc.*, 30, 1, 22-29 (1980).

6) Schuetzle.D, Prater.T.J, Ruddell.S.R: Sampling and analysis of emissions from stationary sources. I odor and total hydrocarbons, *J. Air Pollut. Cont. Assoc.*, 25, 9, 925-932 (1975).

7) 佐俣満夫, 太田正雄: 高濃度NOからNO<sub>2</sub>への変換に関する反応速度, 横浜市公害研究所報, 13, 39-47 (1989).

- 8) 柳井弘：吸着工学要論，共立出版，（1977）
- 9) Barrow.G.M：Physical Chemistry, 703-721, Mcgaraw-hill (1961).
- 10) 玉井康勝，富田彰：固体化学 II，朝倉書店，（1974）

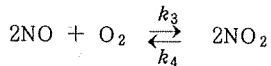
高濃度NOからNO<sub>2</sub>への変換に関する反応速度

佐 俣 満 夫\*, 太 田 正 雄\*

## 要 旨

大気中のNOからNO<sub>2</sub>への変換過程は、近年かなり研究がなされている。しかし、発生源のような高濃度のNOからNO<sub>2</sub>への反応については未だ十分とはいえない。そこで本研究では煙道排ガスを想定して初期NO濃度30~500ppm, O<sub>2</sub>濃度1~22%の範囲で高濃度NOのNO<sub>2</sub>への変換反応について実験した結果、次のような知見を得た。

実験濃度範囲でのNOからNO<sub>2</sub>への反応は、次のような thermal reaction と呼ばれる反応によることがわかった。



この反応は可逆3次反応速度式でよく実験結果と一致し、速度定数は  $k_3 = 0.8 \times 10^{-9} \text{ppm}^{-2} \text{min}^{-1}$  (20°C),  $k_4 = 3 \times 10^{-7} \text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$  (20°C) を得た。NOの酸化反応の反応機構としては、従来から検討されているNO<sub>3</sub>を中間生成物とする速い前段階平衡を含む二段階反応でよく説明できた。また実際の煙道中でのNO→NO<sub>2</sub>への変換率を解析結果より試算すると1%以下であると推定された。

## 1. はじめに

大気環境中でのNOからNO<sub>2</sub>への変換反応については光化学反応スモッグ等の解明も含み種々の研究が行なわれている。しかし発生源排ガス中にはNOが10~500ppm前後存在するが、このような高濃度NOについての反応の報告は少ない。またNO→NO<sub>2</sub>の酸化反応は大気汚染の視点とは別にその特異な反応機構により、従来から種々の研究がなされている<sup>6, 7, 8)</sup>。しかし、得られた反応速度式や速度定数には常に条件及び適応範囲があり、すべての場合に適用できるものではない。さらに同じNO→NO<sub>2</sub>への酸化反応の速度定数でも異なった値が報告されている場合もしばしばみられる<sup>3, 4, 5)</sup>。そこで本研究では煙道中の排ガスを想定して、初期NO濃度30~500ppm, O<sub>2</sub>濃度1~22%の範囲でテドラーバッグを用いて、NOからNO<sub>2</sub>への反応についての実験を行うとともに、反応速度理論に基づく解析を試みた。

## 2. 実験方法

実験装置は簡易測定法の研究<sup>10)</sup>に示す装置と同じ装置を用い実験はすべて室温(20°C)で行った。使用したガスは160, 490ppmのNO標準ガス(N<sub>2</sub>バランス), 高純度O<sub>2</sub>ガス及び高純度N<sub>2</sub>ガスを用い、所定の濃度に調整後混合器により十分に混合してテドラーバッグに導入した。測定はバッグ中のNOとO<sub>2</sub>について経時的に行った。NOの測定はケミルミ計(柳本ECL-77A)を用い、O<sub>2</sub>の測定は磁気力式連続計(柳本EMG-77B)を用いた。使用したバッグは最もNOの吸着性の少ないと思われるテドラーバッグを用いた。バッグの大きさは50cm×70cmの長方形であり、ガス導入時の内容積が30ℓ程度のものを用いた。また、予備実験においてNOのバッグへの吸着実験を行った。バッグ中のO<sub>2</sub>を完全にゼロとすることはきわめて難しく、N<sub>2</sub>で十分に置換してもわずかなO<sub>2</sub>が残った。そこでO<sub>2</sub>0.2%以下でのNOのバッグへの吸着について実験したところ、3~10hrでほとんど変化はみられず、本実験にはほぼ

Kinetics for oxidation reaction of high concentration NO

\*Mitsuo Samata, Masao Ohta, 横浜市公害研究所大気部門



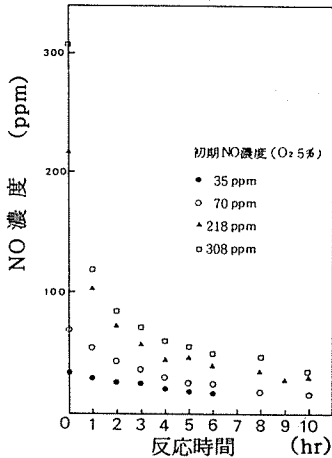


図-1 各濃度でのNOの経時変化

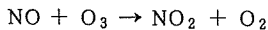
影響ないものと考えられた<sup>10)</sup>。実験は主にNOの減衰量を測定し、その結果をNOの時間的消費量として解析した。

### 3. 結果と考察

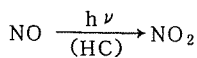
#### 3-1 NO濃度の変化

初期NO濃度35, 70, 218, 308ppmで、それぞれO<sub>2</sub> 5%での0~10hrまでのNO濃度の変化を図-1に示す。NOは初期濃度が高いほど急激に減衰し、初期2hrまでに5%以上が消費され、その後減衰はゆるやかとなった。O<sub>2</sub>濃度は0~10hrの間ではほぼ0.1%以上の変化は認められなかった。

そこで大気中でのNOからNO<sub>2</sub>への変換反応には次のようなオゾンによる反応が考えられる。



しかしこの場合、NOに対し等モルのオゾンが必要とするが、今回の実験条件では、このような多量のオゾンがバッグ中に存在することは考えられない。次に光化学反応によるNOのNO<sub>2</sub>への変換が考えられるがこの反応は次のようになる。



この場合には、適量の炭化水素の存在と、光エネルギーの照射が不可欠となる。そこで室内(蛍光灯下)での実験と反作用バッグを黒色ビニール袋で覆い完全に光を遮断して実験し、図-2に示すような結果を得た。NOの消費量は遮断した場合と遮断しない場合とで、ともに違いはみられなかった。これより高濃度でのNOの反応は大気中での反応のようにオゾンや光エネルギーによるものではなく、次のような

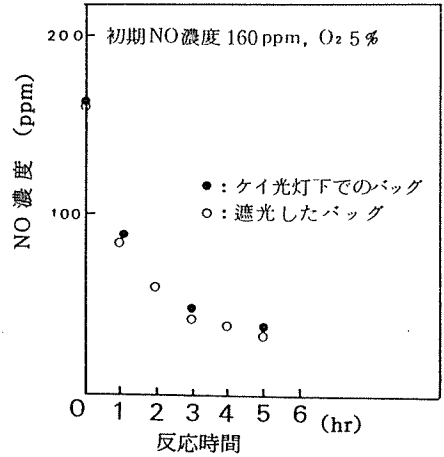


図-2 光を遮断した場合のNOの経時変化

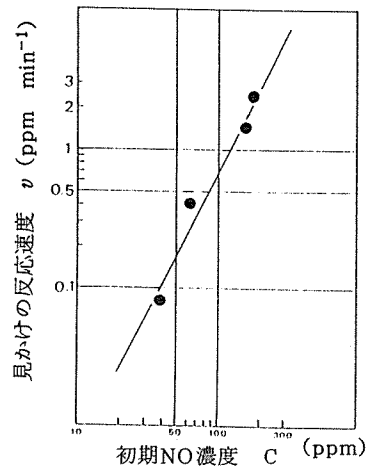
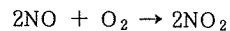


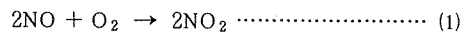
図-3 NOの初期値とNOについての反応速度との関係



いわゆる thermal reaction と呼ばれるNOの酸化反応によると推測された。以下この反応について考察する。

#### 3-2 NOの初期速度

(1)式で示されるNOの酸化反応は、従来よりかなり研究がなされており<sup>6, 7, 8)</sup>、低濃度ではかなり反応が遅いのが特徴である<sup>1, 2)</sup>。



一般に、反応機構や反応速度定数は、反応物質の濃度や他の条件によりその適用範囲を持っているのが普通である。そこで、反応速度の解析では初期速度の解明は真の反応次数を決定する上で重要であるため、まず初期速度法によってNOについての反応次数を調べた。O<sub>2</sub>濃度が5%で初期NO濃度がそれぞれ34, 65,

160, 183ppmのガスについて初期20分間でのNOの連続した消費量を測定した。 $x$ をNOの消費量(ppm),  $t$ を反応時間とすると、反応速度式は微分型として次のようになる。

$$\frac{1}{2} \frac{dx}{dt} = k_1 C^n$$

ここで

$$\frac{dx}{dt} = v$$

これを積分形に変換すると次式を得る。

$$\log v = \log(k_1) + n \log C \dots\dots\dots (2)$$

ここでC:初期NO濃度(ppm),  $v$ :NOの反応速度(ppm/min),  $k_1$ :見かけの反応速度定数,  $n$ :NOについての反応次数である。測定値を両対数グラフ上にプロットすると図-3に示すような直線が得られた。これより $n=2$ ,  $k_1=3.3 \times 10^{-5}$ (20°C)を得て、(1)式の反応のNOについての真の反応次数は2であり、これよりNOの2次反応であることがわかる。これと(2)式よりNOについての初期速度式として次式を得た。

$$v = 3.3 \times 10^{-5} C^2 \quad (20^\circ\text{C})$$

### 3-3 NO及びO<sub>2</sub>の反応速度式

#### 3-3-1 NOによる反応

(1)式の反応がNOについての2次反応であるならば、NOの初期値を $a$ (ppm), 消費量を $x$ (ppm)とすると、反応速度理論よりNOについての反応速度式として次式が成り立つはずである。

$$\frac{x}{a(a-x)} = k_2 t \dots\dots\dots (3)$$

そこでO<sub>2</sub> 5%でのNOの初期値35, 70, 218, 308 ppm及びO<sub>2</sub> 10%でのNOの初期値70ppmの実験結果より、各時間での(3)式の左辺を計算したものと時間 $t$ とをプロットしたものを図-4に示す。図中の直線の傾きはそれぞれ見かけの反応速度定数  $k_2$  を表わしている。これよりO<sub>2</sub> 5%ではNOの35と70ppmはほぼ直線であるが、218, 308ppmでは時間が増加するほど直線からはずれる傾向を示している。これは初期NO濃度が高くなるほど速度式は(3)式より外れることを意味し、NOが高濃度になると(1)式の反応中に中間物質が生成し、この生成物による抑制作用が生ずることを示唆している。またO<sub>2</sub>濃度により $k_2$ の値は変わりNO初期値が70ppmでO<sub>2</sub> 5%の場合の速度定数  $k_2$  は  $0.8 \times 10^{-4}$  ppm<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>であるが、O<sub>2</sub> 10%では  $1.4 \times 10^{-4}$  ppm<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>が得られた。これは反応速度論よりすれば見かけの速度定数  $k_2$  の中にO<sub>2</sub>の反応項を含んでいるからと考えられる。

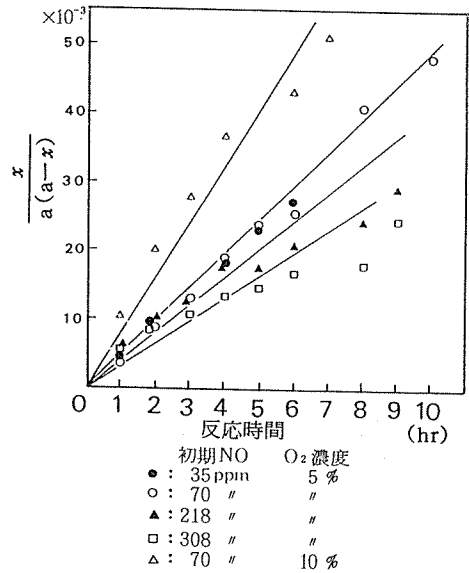


図-4 反応時間と(3)式の左辺の値との関係

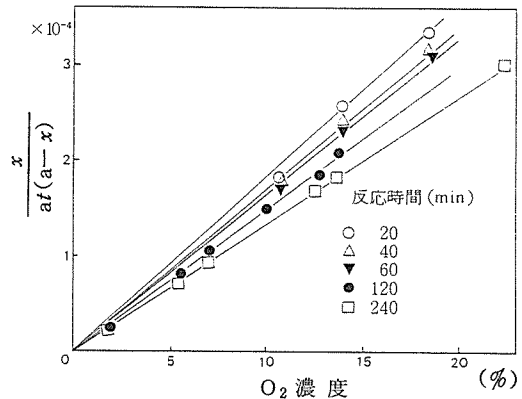


図-5 O<sub>2</sub>濃度と(5)式の左辺の値との関係

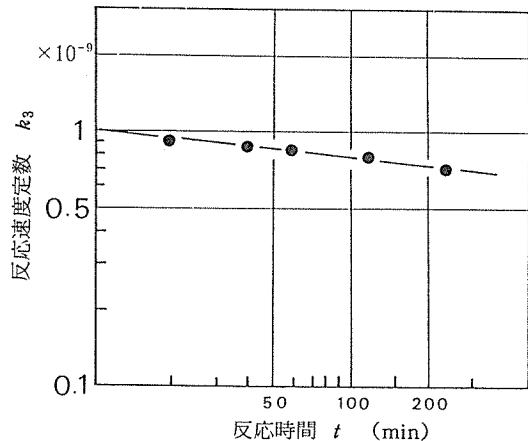


図-6 反応速度定数 $k_3$ と反応時間 $t$ との関係

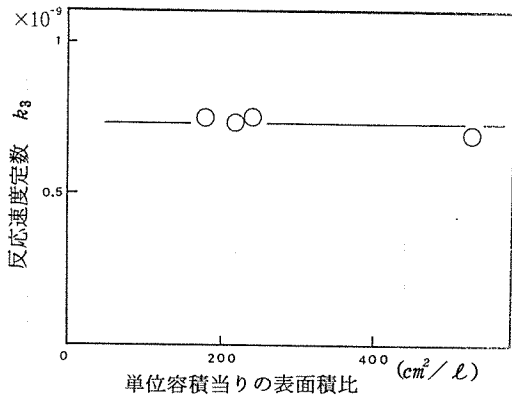


図-7 単位容積当りの表面積比による反応速度定数 $k_3$ の変化(初期NO濃度160 ppm,  $O_2$  5%)

### 3-3-2 $O_2$ による反応

見かけの速度定数 $k_2$ 中に $O_2$ の反応項を含むものと考えれば(1)式のNOと $O_2$ の化学量論比を考慮して

$$k_2 = 2k_3 [O_2] \dots\dots\dots (4)$$

とおける。ここで $[O_2]$ は初期 $O_2$ 濃度である。この(4)式と(3)式より次式を得る。

$$\frac{x}{at(a-x)} \propto 2k_3 [O_2] \dots\dots\dots (5)$$

そこで初期NO濃度160ppmで $O_2$ 濃度が2~22%の場合について時間 $t$ が20~240minの範囲で測定した。その結果(5)式の左辺の値と $O_2$ 濃度をプロットすると図-5に示すように、得られた直線の傾きはそれぞれ $2k_3$ の値を示している。そして図中の直線より(5)式の反応速度式が成り立つことがわかる。さらに図-5で得られた速度定数 $k_3$ を $t$ に対してプロットすると図-6を得る。 $k_3$ は $0.7 \sim 1.0 \times 10^{-9} \text{ ppm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ の範囲であるが $t$ が増大するほど小さい値となる。これは(1)式が見かけの反応式でありさらに素反応に分解され得ることを示していると考えられる。しかし速度理論より $k_3$ を定数とすれば得られた $k_3$ を平均して速度定数 $k_3 = 0.8 \times 10^{-9} \text{ ppm}^{-2} \text{ min}^{-1}$  (20°C)を得る。ここで $O_2$ の初期濃度を $[O_2] = b$ (ppm)として、これと(5)式より次のような反応速度式を得る。

$$\frac{x}{2ab(a-x)} = k_3 t \dots\dots\dots (6)$$

ここで

$$k_3 = 0.8 \times 10^{-9} \text{ ppm}^{-2} \text{ min}^{-1} \text{ (20°C)} \dots\dots (7)$$

(6)式はNOについての2次反応, そして $O_2$ については1次反応であり, 反応全体として3次反応であることを表わしている。

### 3-4 気相反応の証明

次にこの反応が気相中のみで起きているのか, バッグ表面等で起きているのかといった反応場を明確にすることは反応機構を考える上で重要である。ここでもしバッグの表面積比( $\text{cm}^2/\ell$ )=バッグの内表面積/気体容量, の相違により(6)式の数値定数 $k_3$ が変化すれば, バッグ表面での反応の影響が考えられる。そこで種々の大きさのバッグを用い, NO初期値160ppm,  $O_2$  5%で実験し, (6)式より $k_3$ を求め, 図-7に示した。図-7よりバッグの表面積比による $k_3$ の変化はみられなかった。これより(1)式による反応はほぼ気相中でおこなることがわかった。

### 3-5 3次反応速度式の適用

(1)式の反応が3次反応であるとする, 反応速度論より $x$ をNOの消費量(ppm)とした速度式は次のようになる。

$$\frac{1}{2} \frac{dx}{dt} = k_3 (a-x)^2 (b-x) \dots\dots\dots (8)$$

これを積分すると次式を得る<sup>6)</sup>。

$$\frac{1}{2b-a} \left( \frac{1}{A} - \frac{1}{a} \right) + \frac{1}{(2b-a)^2} \ln \frac{bA}{aB} = k_3 t \dots\dots\dots (9)$$

ここで,  $a$ : NOの初期濃度(ppm),  $b$ :  $O_2$ の初期濃度(ppm),  $A$ :  $t$ 時間後のNO濃度(ppm),  $B$ :  $t$ 時間後の $O_2$ 濃度(ppm)である。

(9)式と(6)式とはかなり異った式にみえるが, 今回の実験条件ではNO(30~400ppm)と $O_2$ (3~22%)の濃度差はかなり大きく $b \gg a$ とおけるため, この条件の

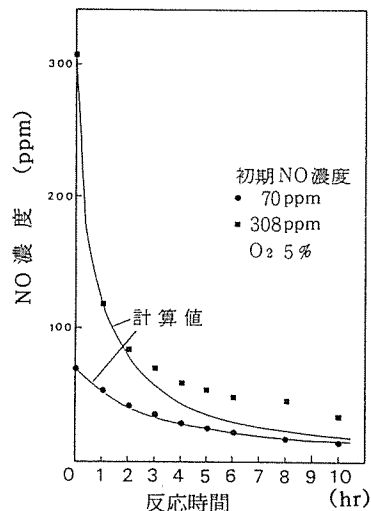
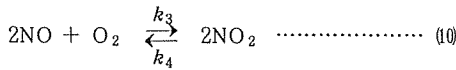


図-8 (7)及び(9)式より計算した値(実線)と実験値との比較

下で(9)式を近似すると(6)式を得る(Appendix)。即ち(6)式はO<sub>2</sub>が高濃度であるという条件の下での(9)式の近似式であることを示している。これより筆者らの実験条件でも厳密には(1)式の3次反応速度式として(9)式が成り立つことがわかった。そこで図-1に示す実験結果と(9)式と(7)式より計算したグラフとの比較を図-8に示す。これよりNO初期値が70ppm以下ではほぼ実験値と一致した傾向を示すが、218ppm以上では2~3hr以後は一致しなくなる。これは3-3-1で述べた結果と同様、NOが高濃度になるほど(1)式の生成反応に関する速度式のみでは適応できなくなることを示しており、(1)式の可逆反応についてもさらに考察しなければならないことを示唆している。

### 3-6 可逆反応の速度定数

(1)式の可逆反応は次のように表わされる。



(10)式の反応での反応速度式は  $x$  をNOの消費量,  $a$  をNOの初期値,  $b$  をO<sub>2</sub>の初期値とすれば次のように表わされる。

$$\frac{1}{2} \frac{dx}{dt} = k_3(a-x)^2(b-x) - k_4(2x)^2 \quad \text{..... (11)}$$

右への反応( $k_3$ )は3次反応であり、左への反応( $k_4$ )は2次反応である。ここで(10)式の逆反応の速度定数 $k_4$ は文献<sup>6)</sup>より計算して20°Cで $1.4 \times 10^{-15} \text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$ を得てこれを $k_4'$ とおく。この値と3-3-2で得た $k_3$ の(7)式を(11)式に代入する。(11)式は複雑な微分式となっており、このままでは積分が難しい。そこで(11)式を微

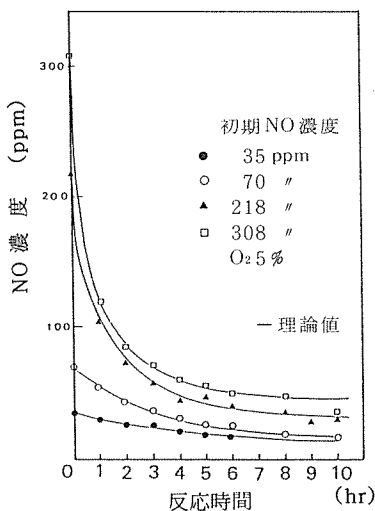


図-9 可逆反応による反応速度式より計算した理論値(実線)と実験値との比較

分方程式としてルンゲ・クッタ法を用いて解き、 $x$ と $t$ を求めると図-8とほぼ同じ結果が得られた。この結果は逆反応の速度定数の値が小さすぎ、そのため逆反応による反応の抑制効果が評価されていないためと考えられる。そこで(11)式に(7)式の $k_3$ を入れ、これに適当な $k_4$ を与えて試行錯誤法を用いてルンゲ・クッタ法で解き実験データと比較することによって、実験値とよく一致する $k_4$ を算出した。これより次の値を得た。

$$k_4 = 3 \times 10^{-7} \text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1} (20^\circ\text{C}) \quad \text{..... (12)}$$

(7)式の $k_3$ と(12)式の $k_4$ をそれぞれ代入した(11)式をルンゲ・クッタ法で解いて得られたNOの減衰量と実験値との比較を図-9に示すがよく一致した。ここで可逆反応の平衡定数 $K_1$ は次のようになる。

$$K_1 = \frac{k_3}{k_4} = 2.7 \times 10^{-3} (\text{ppm})(20^\circ\text{C}) \quad \text{..... (13)}$$

さらに解析によって得られた速度定数 $k_4$ と文献<sup>6)</sup>によって得られた $k_4'$ とを比較すると

$$(k_4) 3 \times 10^{-7} \gg (k_4') 1.4 \times 10^{-15}$$

となりかなりの差がみられる。この差はどこから生じるのであろうか。そしてこのことは $k_4'$ はNO<sub>2</sub>の単一な交換反応による初期速度定数と考えられるから、これより可逆反応での逆反応による速度定数 $k_4$ の方がはるかに大きいことを示している。したがってこれは(1)式の反応は速度論的には(11)式によって説明し得るが、その反応機構としては中間生成物を含むより複雑なことを示唆している。

### 3-7 NOからNO<sub>2</sub>への反応機構

NOからNO<sub>2</sub>への酸化反応機構としては次のようなNO<sub>3</sub>を中間体とする速い前段平衡を含む2段階反応が従来より考えられている<sup>6,7)</sup>。

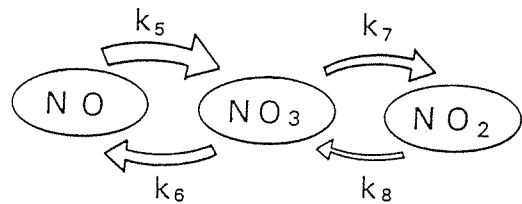
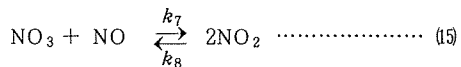
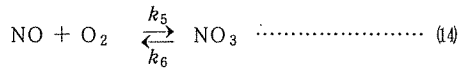


図-10 NO<sub>3</sub>を中間生成物とする反応機構の概念

ここではこの反応機構によってこれまで述べてきた解析結果がうまく説明できるか考察する。そこで3-6までの解析のうちこの考察に必要と思われる結果を次にまとめて示す。

(f)  $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$ への反応より $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ への反応の方がはるかに速い。

(g)  $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ への反応で初期反応より、より時間が経過した後の反応の方が遅い。

(h)  $\text{NO}_2$ の単一な交換反応の速度定数 $k_4'$ より逆反応の速度定数 $k_4$ の方がはるかに大きい。

これらの結果を基にして(14)、(15式における $k_5$ 、 $k_6$ 、 $k_7$ 、 $k_8$ のそれぞれの相対的大きさの関係を考察する。

まず、(f)の条件より(14)、(15式において逆反応の方が遅いから、 $k_6$ もしくは $k_8$ が反応の律速と(最も遅い)考えられる。次に(14式で生じた $\text{NO}_3$ はその一部が $k_7$ によって $\text{NO}_2$ になり、他の一部は $k_6$ によって $\text{NO}$ へと戻るとする。ここで条件(f)による初期と時間経過後の速度差は、主に中間生成物の抑制作用によると考えると、直接 $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$ への反応によるのではなく、 $\text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}$ という(14式)の $k_6$ によると考えられる。これは $k_6$ は速く、生じた $\text{NO}_3$ は $k_6$ と $k_7$ の相対的な速度差によってそのまま $\text{NO}_2$ へ変換するものと、 $\text{NO}$ へ戻るものが生じることを示している。この場合 $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ の正反応の律速は $\text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2$ の反応、即ち $k_7$ と考えられ $k_6$ は比較的速いものと考えられる。これより(14)、(15式の各速度定数の大きさを相対的に比較すると次のようになる。

$$k_5, k_6 > k_7 \gg k_8 \dots\dots\dots (16)$$

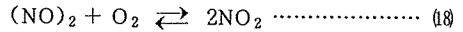
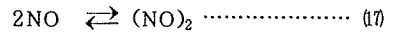
これにより(14)、(15式による反応過程を概念的に図示すると図-10のようになる。

この概念に基づきさらに条件(f)について考察する。まず単一な $\text{NO}_2$ の交換反応では $k_8$ が律速となり、 $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$ の生成はきわめて遅くなる。しかし $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ の反応過程では(10式中)の逆反応の中に $k_6$ 、 $k_8$ が含まれ、反応時間とともに $k_6$ の影響が大きくなるため見かけ上(10式中)の $k_4$ を大きくしていると考えられる。したがって、 $k_4'$ より $k_4$ の値が大きいのは主に $\text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}$ の過程によるためであり、条件(f)といは同じ理由に基づいていることがわかる。これはまた可逆反応の速度式(11式)に $k_4'$ を代入して計算すると図-8に示すように(10式)の正反応のみで計算した場合に一致し、 $k_4$ より(11式)を計算すると図-9のようになることから推測できる。

ここで(14式)の平衡定数 $K_2$ より、(14)、(15式)による見かけの3次速度定数 $k_3$ は $k_3 = (k_5/k_6)k_7 = K_2k_7$ となる。文献<sup>5)</sup>より $k_7 = 2.8 \times 10^4 \text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$ となり、これを $k_3 = K_2k_7$ に代入し、これと(7式)より、 $K_2 = 0.29 \times 10^{-13}$

$\text{ppm}^{-1}$  (20°C)を得る。この平衡定数はきわめて小さく、(14式)の平衡がきわめて速いことを推測させる。

さらに $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ への反応機構は(14)、(15式とは別に次のような反応も考えられている<sup>7, 10)</sup>。



この(17)、(18式)も(14)、(15式と同様の概念で説明できるが、後者は(14式)でまず $\text{NO}$ と $\text{O}_2$ が等モルで反応するが、前者では $\text{O}_2$ が存在しなくても $\text{NO}$ どおしの反応から始まる。2.ですすでに述べたように $\text{O}_2$ が存在しなければ、 $\text{NO}$ は消費されないことが推測されるので、(17)、(18式)より(14)、(15式の方が今回の解析からも説明しやすいことがわかる。

### 3-8 生成反応のみを考慮した擬似反応速度式

筆者らの実験範囲において、反応速度式が積分形の式でかつ生成反応の速度定数のみで近似的に表わされれば、煙道中での $\text{NO}$ の変換を種々に検討するに当り都合が良い。ここではこのような観点より近似的な速度式を導出する。ここで得られた式はかならずしも厳密な意味での反応速度理論に基づくものではないので擬似速度式と呼ぶことにする。図-6より実験で得られた $k_3$ と時間 $t$ の間には両対数的に直線関係がみられる。これは初期 $\text{NO}$ 濃度が高くなると $k_3$ の値が変化し得ることを示唆している。そこで実験で得られた初期 $\text{NO}$ 濃度70、160、218、308、410ppmでの時間 $t$ における(6式)より求めた $k_3$ の値を $t$ に対してプロットすると図-11を得る。これより初期 $\text{NO}$ 濃度の100ppm以下では $k_3$ の値は $0.8 \times 10^{-9} \text{ppm}^{-2}\text{min}^{-1}$ 程度で変わらないが、 $\text{NO}$ 濃度が高くなるほど $k_3$ の変化は大きくなりまた早い時間で変化しはじめる。そして $k_3$ と $t$ と

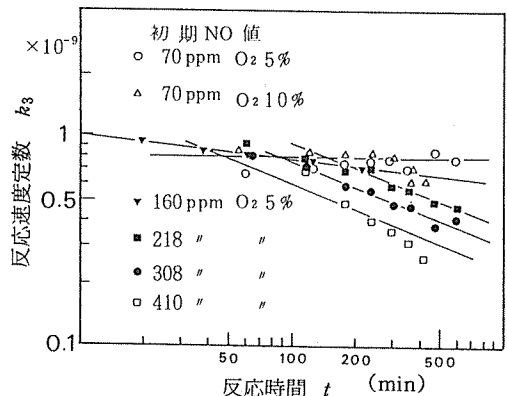


図-11 各NO初期値での(6式)より計算した $k_3$ と反応時間 $t$ との関係

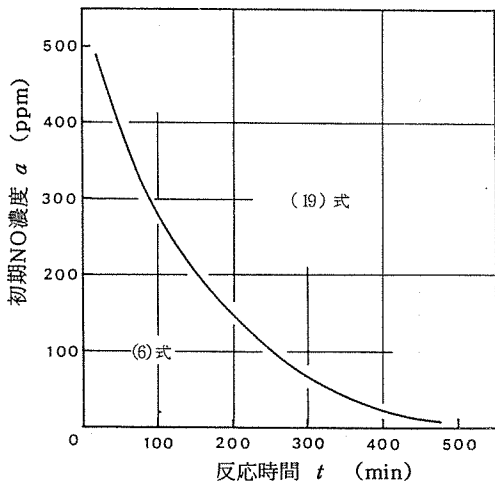


図-12 初期NO濃度と反応時間による(6)式及び(19)式の適用範囲

を両対数プロットすると直線関係が認められる。100 ppm以上で得られた $k_3$ の値が $0.8 \times 10^{-9}$ より異なる傾向は主に逆反応による影響を表わしていると考えられる。そこで図-11より100ppm以上について、 $k_3$ と $t$ との関係をまとめると近似的に次式を得る。

$$\frac{x}{2ab(a-x)} = (80 - 0.11a) 10^{-10} t^{0.61} \quad (20^\circ\text{C}) \quad \dots\dots (19)$$

(19)式は初期NO及び $O_2$ 濃度 $a$ 、 $b$ によってのみきまる擬似反応速度式として表わされている。(19)式は初期NO濃度100ppm以上に適用されるが時間 $t$ によってその適用範囲は変化する。そこで(6)式と(19)式の境界を求めため、(6)式及び(19)式のそれぞれの右辺を等しいとおくと

$$0.8 \times 10^{-9} t = (80 - 0.11a) 10^{-10} t^{0.61} \quad \dots\dots (20)$$

となる。これより $t$ と $a$ との関係を図-12に示すと得られた曲線は(6)式と(19)式を適用する境界線を示している。そこで初期NO濃度308ppmについて(6)、(19)式によって計算したNOの減衰率と実験値の比較を図-13に示す。これより今回の実験範囲では(19)式は可逆反応による効果を近似的によく表わしていると思われた。

### 3-9 煙道中での $NO_2$ 変換への適用

ここでは実際の煙道中でのNOがどの程度 $NO_2$ に変換するかについて若干の考察を試みる。これまでの解析はすべて室温としての $20^\circ\text{C}$ の場合についてのみ述べてきた。しかし、実際の煙道では $20 \sim 400^\circ\text{C}$ 程度に加熱されている場合が多い。反応の温度依存性としては一般にアーレニウス則が成り立ち頻度因子 $A_0$ と活性化エネルギー $E$ の関数として

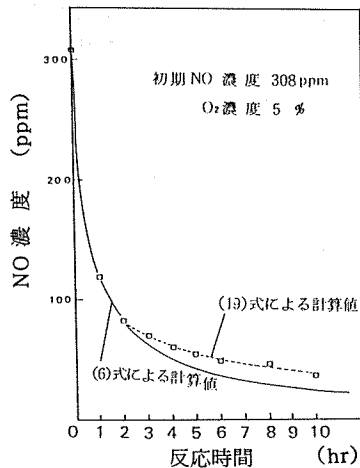


図-13 (6)式及び(19)式より計算した計算値と実験値との比較

$$k = A_0 \exp(-E/RT)$$

でまとめられる。ここで $k$ は速度定数、 $R$ はボルツマン定数、 $T$ は絶対温度である。(1)式の反応の速度定数として文献<sup>6)</sup>より、 $\log A_0 = 3.0 \text{ mol}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ 、 $E = -1.1 \text{ Kcal mol}^{-1}$ が得られる。この反応は負の活性化エネルギーをもち低温になるほど反応が速くなるという特徴がある。この値を単位換算して $20^\circ\text{C}$ について求めると、速度定数は $0.8 \times 10^{-9} \text{ ppm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ となり(7)式の $k_3$ と一致する。これより、この $A_0$ と $E$ の値は使用できるものとして(6)式に代入すると次のような温度に関する速度式を得る。

$$\frac{x}{2ab(a-x)} = 1.2 \times 10^{-10} \exp(1100/RT) t \quad \dots\dots (21)$$

初期NO濃度50及び200ppmで $O_2$  5%のとき、そのうち20%及び50%がそれぞれ $NO_2$ に変換するための所要時間を(21)式より計算したグラフを図-14に示す。これよりNOがより低濃度でかつ $NO_2$ への変換率が増すほど反応時間は長くなることがわかる。

次に(21)式を用いて実際の煙道中を仮定して $NO \rightarrow NO_2$ への変換について試算した。ここで簡略のため燃焼施設から排出されたNOは(1)式により $O_2$ とのみ反応し、排ガス中の水分、ばいじん及びその他の共存ガスによる影響は無視するものとする。そこで発電ボイラの例を考えてダクト長は煙突を含めて250m、ボイラ出口(ダクト入口)温度 $200^\circ\text{C}$ 、煙突出口温度 $100^\circ\text{C}$ 、流速10m/s、 $O_2$  5%、さらに、ダクト中での温度は均一に低下すると仮定し、ボイラ出口でのNOをそれぞれ100, 200, 500ppm(この時点で $NO_2$ は含まないとする)とすると、煙突出口でのNO、 $NO_2$ の濃度は表-1のよ

表-1 実際の煙道中を仮定した場合のNOからNO<sub>2</sub>への変換率の推定

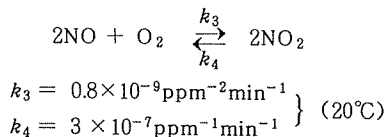
ダクト入口NO濃度 (ppm)	100	200	500
煙突出口NO (ppm)	99.8	199	495
〃 (ppm) NO <sub>2</sub>	0.19	0.75	5.1
出口変換率NO <sub>2</sub> /NO (%)	0.19	0.37	1.0

うになる。これより煙道中でのNOからNO<sub>2</sub>への変換率は1%以下と推測される。これは実際のほとんどの発生源では排ガスのダクト中での滞留時間、つまりNOの高濃度時間が1min以下と短いととらえられる。しかし、実際のボイラ等では排ガス中に5~20%程度のNO<sub>2</sub>を含む場合がみられるが、これは主に燃焼過程中に生成したものと考えられる。

#### 4. おわりに

固定発生源排ガスを仮定して初期NO濃度10~500ppm、O<sub>2</sub>濃度1~22%について反応速度論に基づく解析を行った。その結果従来から研究されているthermal reactionとしての反応機構とよく合致し、合せて20℃での速度定数を求めることができた。以下に得られた知見を述べる。

- (1) 実験結果は初期NO濃度が高くなるほどNOからNO<sub>2</sub>への変換は速く、初期NOが200ppm以上では2hr程度でNOは50%以上消費される。
- (2) 今回の実験範囲ではNOの消費は2NO+O<sub>2</sub>→2NO<sub>2</sub>の反応によって起こり、この反応は気相反応の3次反応速度式として表される。
- (3) 初期NO濃度が100ppm以上になると反応時間とともに可逆反応による反応抑制効果が認められ、次のような反応式及び速度定数を得た。



- (4) この反応の反応機構としては実験結果よりNO<sub>3</sub>を中間生成物とする速い前段平衡を含む2段階反応機構として説明できた。
- (5) 近似式として生成反応のみを考慮した擬似反応速度式を導出するとともに実際の煙道中でのNO→NO<sub>2</sub>への変換率を推定したところほぼ1%以下であった。

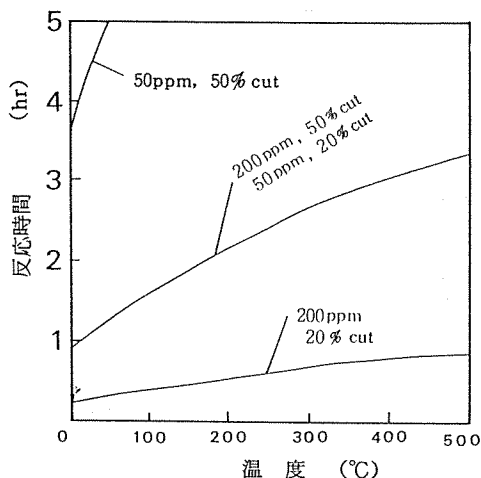
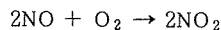


図-14 初期NO 50及び200ppmでのNOが20及び50%消費されるための反応時間と温度の関係 (O<sub>2</sub> 5%)

#### Appendix

<反応速度論に基づく3次反応速度式からの近似>

次の反応において



この反応が3次反応であるとすれば速度理論より、 $x$ をNOの消費量とすると速度式として次式が成り立つ。

$$\frac{1}{2} \frac{dx}{dt} = k_3(a-x)^2(b-x) \dots\dots\dots (\text{A-1})$$

これを積分して次式を得る。

$$\frac{1}{2b-a} \left( \frac{1}{A} - \frac{1}{a} \right) + \frac{1}{(2b-a)^2} \ln \frac{bA}{aB} = k_3 t \dots\dots\dots (\text{A-2})$$

ここで、 $a$ : NOの初期値、 $b$ : O<sub>2</sub>の初期値、 $A$ : NOの $t$ 時間後の濃度、 $B$ : O<sub>2</sub>の $t$ 時間後の濃度である。これは本文(8), (9)式と同じ式である。そこで実験範囲では、O<sub>2</sub>は%オーダーであるから

$$b \approx B \text{ となり}$$

$$\ln \frac{bA}{aB} = \ln \frac{A}{a} \text{ となる。}$$

また条件より、 $b \gg a$  となるから

$$\frac{1}{2b-a} \gg \frac{1}{(2b-a)^2} \text{ となり、}$$

実験濃度の範囲では、

$$(\text{A-2}) \text{ 式中の } \frac{1}{(2b-a)^2} \ln \frac{bA}{aB} \text{ の項は無視し得る。}$$

そこで(A-2)式は近似的に次式となる。

$$\frac{1}{2b-a} \left( \frac{1}{A} - \frac{1}{a} \right) = k_3 t \dots\dots\dots (A-3)$$

さらに、 $b \gg a$  より、 $2b-a \approx 2b$  となって

$$\frac{1}{2b} \left( \frac{1}{A} - \frac{1}{a} \right) = k_3 t \dots\dots\dots (A-4)$$

を得る。ここで  $A = a - x$  であるから、これと (A-4) 式より

$$\frac{1}{2b} \left( \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) = \frac{x}{2ba(a-x)} = k_3 t$$

となり

$$\frac{x}{2ab(a-x)} = k_3 t \dots\dots\dots (A-5)$$

を得る。この (A-5) 式は本文(6)式と同じ式である。本文で使用した記号

- $x$  : NOの消費量 (ppm)
- $a$  : NOの初期濃度 (ppm)
- $b$  : O<sub>2</sub>の初期濃度 (ppm)
- $A$  : NOの  $t$  時間後の濃度 (ppm)
- $B$  : O<sub>2</sub>の  $t$  時間後の濃度 (ppm)
- $t$  : 反応時間 (s, min, hr)
- $v$  : 初期反応でのNOの反応速度 (ppm min<sup>-1</sup>)
- $C$  : 初期反応でのNOの初期値 (ppm)
- $n$  : 反応次数 (-)
- $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6, k_7, k_8$  : 反応速度定数 (min<sup>-1</sup>, ppm<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>, ppm<sup>-2</sup>min<sup>-1</sup>)

- $K_1, K_2, K_3, K_4$  : 反応平衡定数
- $A_0$  : 頻度因子 (mol<sup>-2</sup>sec<sup>-1</sup>)
- $E$  : 活性化エネルギー (Kcal mol<sup>-1</sup>)

## 文 献

- 1) Calvert, J.G. : SO<sub>2</sub>, NO and NO<sub>2</sub> oxidation mechanisms, Butterworth publishers (1984).
- 2) Finlayson-Pitts, B.J. : Atmospheric chemistry, 30-31, John Miley and sons (1986).
- 3) Tuesday, C.S. : Chemical reactions in urban atmospheres, 55-56, Elsevier (1971).
- 4) Russell, R.D and Stedman, D.H. : Precision of NO<sub>2</sub> Photolysis rate measurements, *Environ. Sci. and Technol.*, 14, 10, 1261-1262 (1980).
- 5) Rosen, A. : *Atmos. Environ.*, 17, 18, 1395-1398 (1983).
- 6) 笛田高之 : 化学反応論, 朝倉書店 (1975)
- 7) キース, J. レイドラー : 化学反応速度論(I), 産業図書 (1965).
- 8) Barrow, G.M. : Physical Chemistry, 419-450, McGraw-hill (1961).
- 9) 加藤敬二, 永田勝也, 氷見康二 : NO<sub>x</sub>への挑戦, 109, 日本エネルギー技術協会 (1976).
- 10) 佐俣満夫, 太田正雄, 小林善雄, 数野賢治 : 固定発生源から排出されるNO<sub>x</sub>のバッグを用いた簡易測定法 (第1報), 横浜市公害研究所報, 13, 27-37 (1989).



## 地表面モデルによる過剰減衰

鹿島教昭<sup>\*</sup>，田村明弘<sup>\*\*</sup>

### 要 旨

植樹帯による減音効果を物理・心理の両面から明らかにしていく過程<sup>1, 2, 3)</sup>において、物理的効果として植樹帯による挿入損失を求めると挿入損失がマイナスとなる増幅現象が生じた。これはほぼ地表面による音の過剰減衰が原因と考えられる。このような現象を生起する実際の地表面上での実験を縮尺模型実験で代替することが可能であれば、騒音の伝播に与える風の影響等の自然現象による異常伝播を取除くことができ、実験は非常に容易なものとなる。そこで5種類の材料を用いた地表面モデルを設定し、それらの地表面による騒音の過剰減衰を測定し、その測定値と理論式による計算値との比較を行った結果、ここに選定した地表面モデルは、実際の地表面上で騒音が伝播する現象をかなり忠実に再現することが明らかとなった。従って屋外における大がかりな実験をせずに、縮尺模型実験によって様々な地表面上における騒音の伝播を研究することが可能である。

### 1. はじめに

騒音が大気中を伝播していく場合に様々な要因がその伝播に影響を与え、結果としてある受音点における音圧レベルは大きく変動する。それらの要因には空気による吸音、音速に影響する大気温度と風、伝播経路中にある建物や樹林等の障害物、音の反射率に関する地表面の性状等が挙げられる。これら各種の要因については多くの研究がなされ、その影響も徐々に明らかにされている。それらの中で最近急速に研究が進んだ領域として、騒音が地表面近くを伝播して行く際に生じる地表面による音の過剰減衰の研究があり、様々な地表面上での騒音の伝播を理論式でほぼ表現できるようになっている。しかしこれらの実験は殆ど実際の地表面を利用したものであるため、地表面による影響だけを得るには上記の温度や風等の気象条件や、地形等の自然条件を極力均一にコントロールしなければならず、実験に伴う制約が多くなる。このような屋外実験ではなく、ある地表面モデルを考案しそれを用いた縮尺模型実験が実際の地表面を用いた実験結果と同等の結果を得られるならば、実験は非常に簡単になるとともに、風向、風速及び温度等が制御可能となり、か

つモデルの組合せによって複雑な地表面を考案できるようになり、研究は更に発展すると思われる。本報では5種類の材料を用いた地表面モデルによる過剰減衰の測定値と、理論式による計算値との比較を行い、実際の地表面上における騒音の伝播が地表面モデルを使用した縮尺模型実験で再現できることを報告する。

### 2. 地表面による音の過剰減衰の理論

音源Sが自由空間(大気中)にある場合には、音源から距離 $r_1$ だけ離れた受音点Rにおける音圧 $P_0$ は時間項と音圧振幅を除いて次式で表わされる。

$$P_0 = \frac{e^{ik_1 r_1}}{r_1} \dots\dots\dots (1)$$

$k_1$  : 大気中における波長定数

$$k_1 = 2\pi / \lambda$$

$\lambda$  : 波長

しかし受音点Rにおける音圧は、現実には式(1)だけでは表現されず、既に述べたように種々の要因により大きく変動する。特にSとRが図-1に示すような地

Excess attenuation of sound over model ground surfaces

\* Noriaki Kashima 横浜市公害研究所騒音振動部門

\*\* Akihiro Tamura 横浜国立大学工学部建築学教室

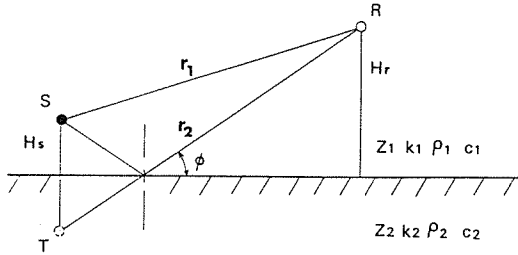


図-1 地表面上の音源と受音点の関係

表面近くに配置されている場合には地表面の性状が大きく影響する。

図-1のような場合、受音点Rでの音圧はSからの直接波に虚音源Tから到達するとみなせる反射波が重なりあい、複雑な様相を示す。この現象を一般に地表面による過剰減衰(または超過減衰)と呼ぶ。地表面が完全反射面であれば、過剰減衰を示す周波数 $f_n$ (干渉周波数)は経路長TR( $r_2$ )とSR( $r_1$ )の差が半波長の奇数倍に等しいとすることによって求められ $f_n$ は次式となる。

$$f_n = \frac{2n+1}{2} \cdot \frac{c}{\delta} \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2)$$

$c$  : 大気中の音速

$\delta$  : 経路差  $r_2 - r_1$

式(2)で与えられる周波数における過剰減衰と、それに起因して植樹帯による挿入損失がマイナスとなる音圧レベルの増幅現象については、文献1)と3)で詳しく述べた。

一方、地表面が完全反射でなくある有限なインピーダンス $Z_2$ を持つ場合は更に複雑となり、受音点における音圧振幅を求める式としてWeyl-Van der Pol解を応用した近似式がIngard<sup>4)</sup>やRudnick<sup>5)</sup>等によって求められている。また川井ら<sup>6, 7)</sup>は他の方法によって求めている。Ingard<sup>4)</sup>やRudnick<sup>5)</sup>等によると、受音点における音圧 $P$ を求める音場計算式は音圧振幅と時間項を除くと次式で示される。

$$P = P_0 + Pr + Ps \quad \dots \dots \dots (3)$$

$$= \frac{e^{ik_1 r_1}}{r_1} + R \frac{e^{ik_1 r_2}}{r_2} + (1-R) F(w) \cdot \frac{e^{ik_1 r_2}}{r_2} \quad \dots \dots \dots (4)$$

$$= \frac{e^{ik_1 r_1}}{r_1} + Q \frac{e^{ik_1 r_2}}{r_2} \quad \dots \dots \dots (5)$$

$$Q = R + (1-R) F(w) \quad \dots \dots \dots (6)$$

$Pr$  : 反射波による音圧

$Ps$  : 表面波と地盤波による音圧

$R$  : 平面波の反射係数

$F(w)$  : 境界損失係数

$Q$  : 虚音源強度

$w$  : 数値距離

なお図-1の他の記号は次のとおりである。

$k_i$  : 媒質*i*における伝搬定数

$\rho_i$  : 媒質*i*の密度

$c_i$  : 媒質*i*中の音速

平面波の反射係数 $R$ は地表面の取扱いによりその定義は異なるが、Chessell<sup>8)</sup>や井清<sup>9)</sup>、Embleton<sup>10)</sup>らが実用的であるとして使用しているものはRudnick<sup>5)</sup>が採用した次の式である。

$$R = \frac{\sin \phi - (Z_1/Z_2) \sqrt{1 - (k_1/k_2)^2 \cos^2 \phi}}{\sin \phi + (Z_1/Z_2) \sqrt{1 - (k_1/k_2)^2 \cos^2 \phi}} \quad (7)$$

ここで  $|k_1/k_2| \ll 1$  とすると式(7)は：

$$R = \frac{\sin \phi - (Z_1/Z_2)}{\sin \phi + (Z_1/Z_2)} \quad \dots \dots \dots (8)$$

となってIngard<sup>4)</sup>が採用した平面波の反射係数となる。

数値距離 $w$ はEmbleton<sup>10)</sup>らが良く使用する式(9)で示される。これは先ずRudnick<sup>5)</sup>が定義し、その後係数4が2に修正された。

$$w = 2i \frac{k_1 r_2}{(1-R)^2} \left( \frac{Z_1}{Z_2} \right)^2 \left( 1 - \frac{k_1^2}{k_2^2} \cos^2 \phi \right) \quad \dots \dots \dots (9)$$

次に境界損失 $F(w)$ はAttenborough<sup>11)</sup>によると次式で示される。

$$F(w) = 1 + i\sqrt{\pi w} e^{-w} \operatorname{erfc}(-i\sqrt{w}) \quad \dots \dots (10)$$

$\operatorname{erfc}(z)$  は補誤差関数である、

数値計算のために $F(w)$ を漸近展開すると次の2式となる。

$|w| \leq 10$  のとき

$$F(w) = 1 + i\sqrt{\pi w} e^{-w} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-2w)^n}{1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (2n-1)} \quad \dots \dots \dots (11)$$

$|w| \geq 10$  のとき

$$F(w) = - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (2n-1)}{(2w)^n} + 2i\sqrt{\pi w} e^{-w} \cdot H\{-\operatorname{Im}(\sqrt{w})\} \quad \dots \dots \dots (12)$$

ここで $H(t)$ はHevisideの階段関数を示す。但し $\sqrt{w}$ の偏角は次式を満足し、また $H\{-\operatorname{Im}(\sqrt{w})\} =$

0 となる<sup>6,7)</sup>。

$$-\frac{\pi}{4} < \arg(\sqrt{w}) < \frac{3}{4}\pi \quad \dots\dots\dots (13)$$

(7), (8), (9)式中の地表面の音響インピーダンス $Z_2$ と伝搬定数 $k_2$ を与えるものとして, DelanyとBazley<sup>12)</sup>が吸音性の繊維材で実験したモデル式が良く用いられる。 $Z_2=R_2+iX_2$ ,  $k_2=\alpha_2+i\beta_2$ とすると各々の実部と虚部は以下の式で表わされる。

$$R_2/(\rho_1 c_1) = 1 + 9.08 (f/\sigma)^{-0.75} \quad \dots\dots\dots (14)$$

$$X_2/(\rho_1 c_1) = 11.9 (f/\sigma)^{-0.73} \quad \dots\dots\dots (15)$$

$$\alpha_2/k_1 = 1 + 10.8 (f/\sigma)^{-0.70} \quad \dots\dots\dots (16)$$

$$\beta_2/k_1 = 10.3 (f/\sigma)^{-0.59} \quad \dots\dots\dots (17)$$

ここで $f$ は周波数であり,  $\sigma$ は単位厚さ当りの流れ抵抗と呼ばれている。 $\sigma$ はcgs単位が多く採用されており, その単位はrayls/cmであるが, しばしば“流れ抵抗”として, 或は“effective flow resistivity<sup>10)</sup>”として単位にrayls(cgs units)として表現されている。

結局, 地表面による過剰減衰 $Le$ は式(1)と(3)から次式で求められる。

$$Le = -10 \log \left| \frac{P}{P_0} \right|^2 \quad \dots\dots\dots (18)$$

本報告では平面波の反射係数として式(7)を採用し, 地表面による過剰減衰を計算して実験との比較を行う。

### 3. 実験方法

実験は文献3)と同じく無響室内で同じ実験機材を用いて行った。

#### 3-1 地表面モデルの選定

地表面モデルとして先ず完全反射面<sup>3)</sup>を選び, 次に吸音率の高いグラスウールを採用した。その中間的存在として入手しやすい3種類の材料を地表面モデルとして選んだ。それらを以下に示す。

- 1) 完全反射面 厚さ21mmのベニヤ合板の両面に厚さ1.2mmのメラミン板を接着した板。
- 2) シーツ 木綿100%で厚さを0mmと見なした。
- 3) 発泡スチロール 厚さ3mm。
- 4) 毛布 厚さ7mm。
- 5) グラスウール 厚さ30mm, 密度24kg/m<sup>3</sup>。

2)~5)の材料は完全反射面上に敷きつめて実験を行った。

### 3-2 過剰減衰の測定方法

選定した地表面モデル上で図-1のようにジェットノズル<sup>13)</sup>の点音源(S)とマイクロホン(R)を配置し,  $Hs=Hr=0.1m$ として,  $r_1$ を0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.6mと変化させ音の距離減衰を測定した。測定では, 圧縮空気を無響室内に導き調圧弁で一定圧(0.4MPa)とし, ジェットノズルでジェット音を発生させ, マイクロホンで受音し1/3オクターブバンドパスフィルタで周波数分析し音圧レベルを求めた。分析対象とした周波数は2kHzから100kHzである。各地表面による過剰減衰は自由音場における音圧レベルから各地表面上で得た音圧レベルを引いて求めた。

なお, この縮尺模型実験では縮尺率として10分の1を想定しているから, 距離と周波数を実寸に換算すると, 距離は実験距離の10倍, 周波数は実験周波数の10分の1となる。

### 4. 実験結果と考察

各地表面による過剰減衰を図-2から図-6に示す。図中の丸印は測定値である。また, 図中の破線は純音に対する過剰減衰の理論値を式(18)より求めてから1/3オクターブに換算した値であり, 実験結果に良く合うように単位厚さ当りの流れ抵抗( $\sigma$ )が選ばれている。 $\sigma$ は実寸に換算した場合の値であり, 横軸の周波数は10分の1, パラメータの距離は10倍した場合に相当する。

図-2は完全反射面による過剰減衰である。 $\sigma = 20000$  cgs unitsを代入した過剰減衰の計算値と実測値は, その絶対値に差はあるものの, 過剰減衰が生じる第1と第2の干渉周波数は良く一致している。例えば, 距離1.6mの結果を見ると, 第1の干渉周波数は計算値, 測定値共に12.5kHzとなっている。但し実寸換算では距離16m, 周波数1.25kHzである。同様に第2の干渉周波数は計算値も測定値も40kHzと, これまた明瞭である。しかし, 第3の干渉周波数は, 測定値の場合にはそれほど明らかではなく周波数のずれも認められる。そして音源と受音点の距離が短くなるに従って過剰減衰が生じる干渉周波数は低域へと移動する。

表-1 式(2)から求めた干渉周波数

周波数 kHz	音源からの距離 m						
	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.6
$f_0$	1.4	2.0	3.6	5.2	6.9	8.5	13.6
$f_1$	4.1	6.1	10.7	15.6	20.6	25.6	40.7
$f_2$	6.8	10.2	17.9	26.0	34.3	42.6	67.8

次に完全反射面の干渉周波数を与える式(2)から求めた干渉周波数(表-1)と計算値を比較しても、第1( $f_0$ )、第2( $f_1$ )及び第3( $f_2$ )番目まで過剰減衰が生じる周波数は良く合致している。

地表面モデルがシート( $\sigma=2000$ )、発泡スチロール( $\sigma=1200$ )、毛布( $\sigma=50$ )、グラスウール( $\sigma=10$ )となるに従い、言い換えれば、地表面が軟らかくなるに従い、干渉周波数は低周波数側に移動している。毛布とグラスウール以外は音源からの距離

0.6m位でも10~20kHzの中周波数域に明瞭な過剰減衰が認められ、自由音場を与える地表面とは言えない。また、毛布やグラスウールにしても距離が大きくなると過剰減衰も大きくなり、これらも自由音場とは言い難い。

以上の地表面モデルを実際の地表面を用いて実験した結果<sup>9,10)</sup>に相当させると表-2のようになる。地表面モデルとしての完全反射面は、非常に硬く滑らかな表面を持ったコンクリートやアスファルトの地表面に

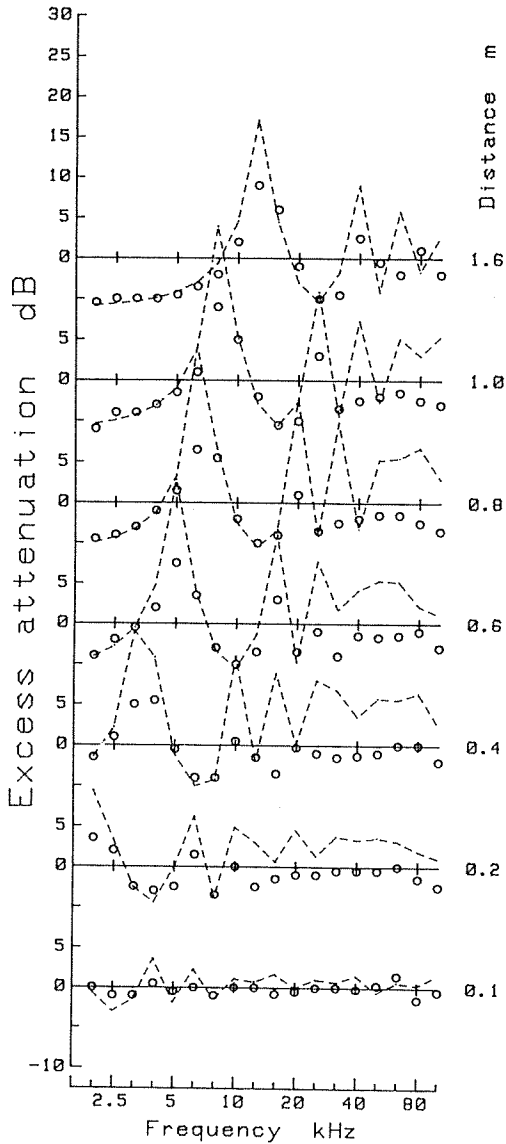


図-2 完全反射面による過剰減衰  
 $\sigma=20000$  cgs units

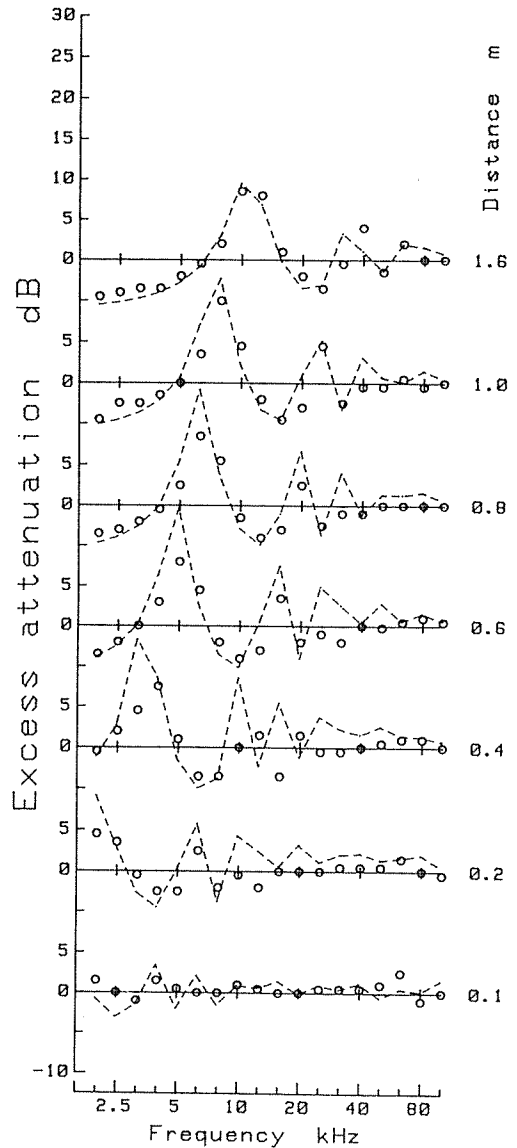


図-3 完全反射面+シートによる過剰減衰  
 $\sigma=2000$  cgs units

相当し、グラスウールは非常に軟らかで吸音率の大きな雪面に相当している。その他の地表面モデルは上記両者の中間に位置しており、選定した5種のモデルは実際に存在する地表面をかなりカバーしている。これらのことから、実際の地表面を使用しなくとも、適当な地表面モデルを選定すれば屋外における音の伝播状況を屋内の縮尺模型実験で再現できると言える。これは非常に好都合な点であり、屋外では常に問題となる風による音伝播への影響を排除できることになる。ま

表-2 地表面モデルと実際の地表面との対応

地表面モデル	$\sigma$ cgs units	実際の地表面
完全反射面	20000	コンクリート、アスファルト、粉状の石が車で強固に圧密された表面
完全反射面+シート	2000	硬い土、車で圧密された砂状のシルト
完全反射面+発泡スチロール	1200	軟らかい土、同上
完全反射面+毛布	50	雪(厚さ30mm)、しもざらめ雪(sugar snow)、松やアメリカツガの林地
完全反射面+グラスウール	10	雪(厚さ2m)、積雪0.4mの上に0.1m積った乾いた新雪

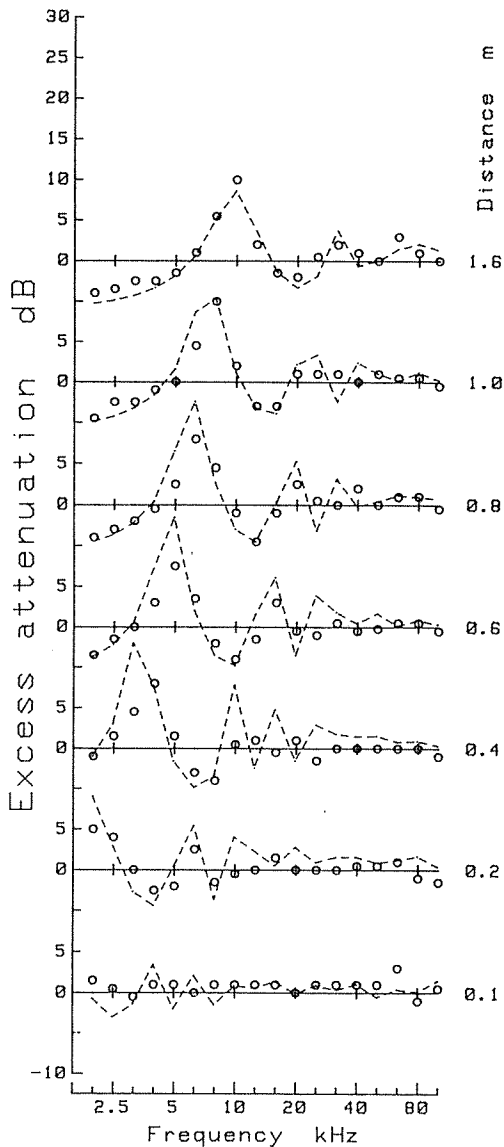


図-4 完全反射面+発泡スチロールによる過剰減衰  $\sigma=1200$  cgs units

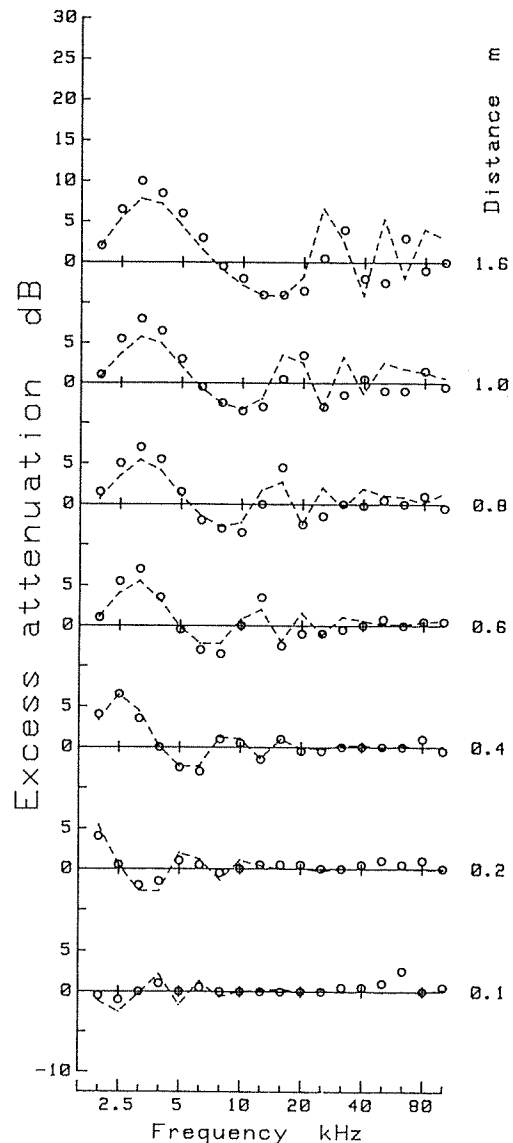


図-5 完全反射面+毛布による過剰減衰  $\sigma=50$  cgs units

た、逆に風向や風速を制御しながら実験を行うことも可能となる。但し、今回選定したモデルでは、草地 ( $\sigma = 3000$ )<sup>9)</sup>や砂利 ( $\sigma = 150$ )<sup>9)</sup>等の地表面を再現できていない。これらも含め、今後さまざまな地表面に相当するモデルを考案すれば、屋内の縮尺模型実験でより現実的な騒音の伝播状況を研究できると思われる。

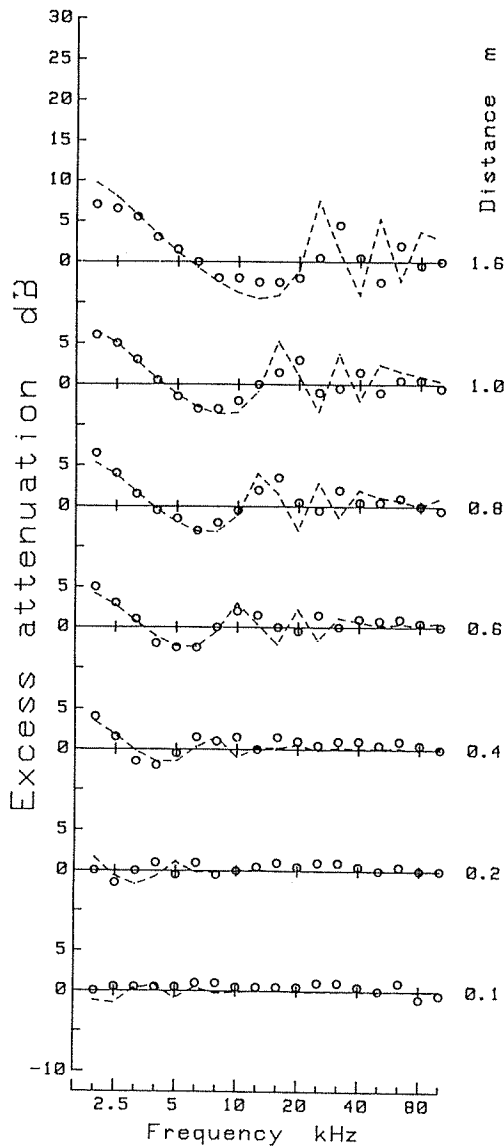


図-6 完全反射面+グラスウールによる過剰減衰  $\sigma = 10$  cgs units

## 5. まとめ

屋内の縮尺模型実験において実際の地表面を再現することを目的とし、5種類の材料を用いた地表面モデルによる過剰減衰を求め、その値と過剰減衰を求める理論式による計算値との比較を行った結果次のことが判明した。

厚さ21mmのベニヤ合板の両面に厚さ1.2mmのメラミン板を接着した完全反射面による過剰減衰は計算値 ( $\sigma = 20000$  cgs units)より小さな値となるが、過剰減衰を生じる周波数はほぼ完全に一致していた。この完全反射面はコンクリートやアスファルトの地表面に相当する。

完全反射面上にシート(厚さ0mm)、発泡スチロール(同3mm)、毛布(同7mm)、グラスウール(同30mm)を敷きつめた地表面モデルは、各々、硬い土( $\sigma = 2000$ )、軟らかい土( $\sigma = 1200$ )、30mmの積雪または林地( $\sigma = 50$ )、2mの積雪( $\sigma = 10$ )に相当する。

これらの地表面モデルでは表現できない実際の地表面について更にモデルを考案すれば、屋内の縮尺模型実験を利用して音の伝播に関する研究が容易に発展すると思われる。また、それらのモデルを組合せることによって、複雑な地表面上での音の伝播の解明も可能になると考えられる。

## 謝 辞

本研究の実施に際し無響室を使用させていただいた神奈川県公害センターの方々、並びにジェットノズルを借用させていただいた東京大学生産技術研究所の方々、またジェットノズルの使用に関して種々御教示いただいた同研究室の吉久光一氏(現名城大学)、更に実験に参加された横浜国立大学の鈴木裕氏(現日本生命不動産部)、同湯本克彦氏(現東洋情報システム)、以上の皆様に深く感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) 鹿島教昭, 中村俊亮, 田村明弘: 植樹帯による減音効果の研究(第1報) — 挿入損失としての物理的効果 —, 横浜市公害研究所報第9号, 73-83(1984)。
- 2) 鹿島教昭, 田村明弘: 植樹帯による減音効果の研究(第2報) — 心理的減音効果 —, 横浜市公害研究所報第11号, 45-56(1986)。
- 3) 鹿島教昭, 田村明弘: 植樹帯による減音効果の研究(第3報) — 挿入損失としての物理的効果II —, 横浜市公害研究所報第12号, 57-71(1987)。
- 4) U.Ingard: On the reflection of a spherical

- sound wave from an infinite plane, *J. Acoust. Soc. Am.*, 23(3), 329-335 (1951).
- 5) I. Rudnick: The propagation of an acoustic wave along a boundary, *J. Acoust. Soc. Am.*, 19(2), 348-356 (1947).
- 6) 川井孝雄, 日高孝之, 中島立美: locally reacting な境界面上の音の伝搬, 音響学会誌, 38(2), 82-90 (1982).
- 7) 川井孝雄: Locally reacting な境界面上の音の伝搬に関する考察, 音響学会誌, 39(6), 374-379 (1983).
- 8) C.I. Chessell: Propagation of noise along a finite impedance boundary, *J. Acoust. Soc. Am.*, 62(4), 825-834 (1977).
- 9) 井清武弘: 騒音伝搬に与える地表面の影響, 音響学会誌, 38(5), 270-276 (1982).
- 10) T. F. W. Embleton, J. E. Piercy, G. A. Daigle: Effective flow resistivity of ground surfaces determined by acoustical measurements, *J. Acoust. Soc. Am.*, 74(4), 1239-1244 (1983).
- 11) K. Attenborough: Propagation of sound above a porous half-space, *J. Acoust. Soc. Am.*, 68(5), 1493-1501 (1980).
- 12) M. E. Delany, E. N. Bazley: Acoustical properties of fibrous absorbent materials, *Applied Acoustics*, 3, 105-116 (1970).
- 13) 橘 秀樹, 石井聖光: 音響模型実験における相似則と実験手法, 音響学会誌, 32(10), 621-630 (1976).

## 植樹帯による減音効果の研究(第4報)

## —挿入損失としての物理的効果Ⅲ—

鹿島教昭<sup>\*</sup>, 田村明弘<sup>\*\*</sup>, 鈴木弘之<sup>\*\*</sup>

## 要 旨

本研究の目的は、市街地の一般道路に設置される植樹帯の減音効果について、物理的な面と心理的な面から究明することであり、これまでの研究成果を第1報から第3報にまとめた<sup>1,2,3)</sup>。物理的効果として植樹帯による挿入損失を求めてきたが、公園等にある植樹帯を利用しても、また、完全反射面に設置した模型の植樹帯を使用しても、本来植樹帯が無ければ生じる地表面による過剰減衰を植樹帯が妨げるために、求めた挿入損失がマイナスとなる見かけ上の増幅現象があった。植樹帯による真の挿入損失を求めるには、この過剰減衰が生じない自由空間で実験を行わなければならない。本報では過剰減衰が生じにくい地表面としてグラスウールを用い、縮尺模型実験で植樹帯の挿入損失を求め次の結果を得た。植樹帯は音を通す厚さのある障害物として取扱うことが可能である。その挿入損失は、植樹帯の葉が大きいほど低い周波数から生じ、単位体積当りの葉面積  $F$  と音が植樹帯を通過する距離  $L$  との積からなる無次元数の葉面積係数  $FL$  に正比例し、比例係数は周波数が高くなるに従い大きくなる。また、挿入損失は波長定数  $k$  と葉の大きさ  $a$  との積からなる無次元数の散乱係数  $ka$  と  $FL$  で整理出来るから、計算で予測することが可能となる。

## 1. はじめに

筆者らは、市街地の一般道路から伝播する道路交通騒音対策として、植樹帯を設置した場合を想定し、その植樹帯の減音効果を物理・心理の両面から明らかにすることを目的として、一連の研究結果を報告してきた<sup>1,2,3)</sup>。第1報では、公園等にある実際の植樹帯による挿入損失を詳細に測定し、その減音機構を定性的に明らかにするとともに、植樹帯が在る場合には無い場合よりも騒音レベルが増幅する現象も報告した。第3報では、縮尺模型実験手法を用い、現場で認められた挿入損失に関して起きる諸現象が模型実験で再現できることを検証し、かつ挿入損失は植樹帯の物理量に比例することを確認した。しかし、その挿入損失は植樹帯が地表面による過剰減衰を打消すために生じる見かけの増幅分を含み、真の挿入損失ではない。

渡辺ら<sup>4)</sup>は、この植樹帯による増幅の原因は地表面

によるものだけではなく、他にも種々考えられるが今のところ結論は出せないとしている。しかし筆者らの研究結果から、この増幅現象はほぼ地表面に起因すると考えられる。従って、植樹帯による真の挿入損失を求めるには、地表面による過剰減衰が生じない場を考察し、その場のなかで研究を進める必要があるが、ここでは、模型の植樹帯を設置することが可能で、かつ極力自由空間に近い距離減衰特性を示す地表面としてグラスウールを選び、植樹帯による挿入損失を縮尺模型実験で求めた。

## 2. 実験方法

実験は第3報と同じ無響室内で、同一の実験機材及び測定器を用いて行った。

図-1に測定系列を示す。圧縮空気を無響室内に導き調圧弁で一定圧(0.4 MPa)にし、ジェットノズル<sup>5)</sup>

Study on effect by planting belts on noise attenuation (4th Report)

— Physical effect as insertion loss Ⅲ —

\* Noriaki Kashima: 横浜市公害研究所騒音振動部門

\*\* Akihiro Tamura, Hiroyuki Suzuki: 横浜国立大学工学部建築学教室



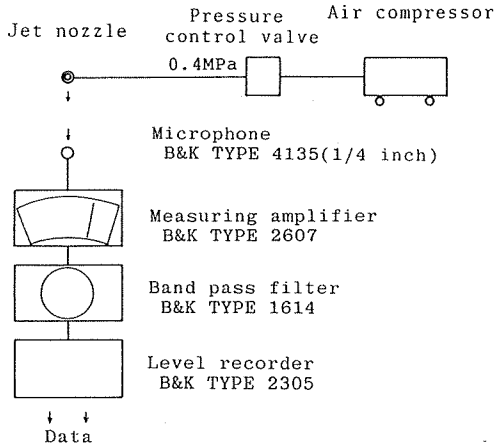


図-1 測定系列

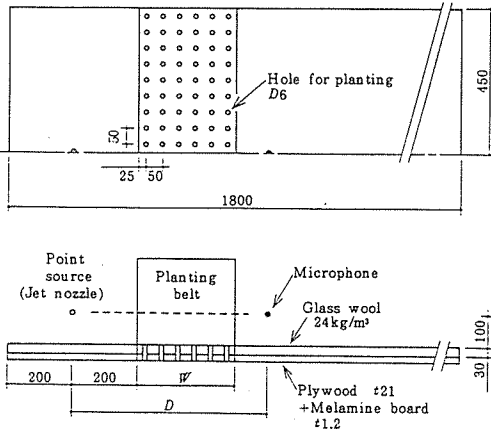


図-2 模型実験の方法

表-1 植樹帯の物理特性

樹種	アメリカツゲ	ヒサカキ	クサツゲ
樹高 mm	280	280	220
総葉数 枚/本	413.9	327.5	397.3
通過部分葉数 枚/本	168.3	126.5	246.2
葉の長径 mm	17.5	46.8	18.7
葉の短径 mm	10.7	18.7	7.6
葉の面積 mm <sup>2</sup>	121.7	568.9	92.4
$F$ m <sup>-1</sup>	20.5	72.0	22.8
サンプル数 本	10	12	12

- 通過部分葉数は、受音点の高さの上下0.05mずつの計0.1mに含まれる一本当りの葉数
- 葉の長径、短径および面積はサンプル内での平均値
- $F$ は植栽密度1本/0.01m<sup>2</sup>の場合の単位体積当りの葉面積

でジェット音を発生させ、マイクロホンで受音し、1/3オクターブバンドパスフィルタで周波数分析した。

植樹帯の挿入損失は無響室内に1/10縮尺模型を設置して求めた。図-2に模型実験の方法を示す。挿入損失は植樹帯が無い場合の音圧レベルから、植樹帯がある場合の音圧レベルを引いて求めた。植樹帯はグラスウール(厚さ30mm、密度24kg/m<sup>3</sup>)上0.1mの音源から0.2m離れた位置に設け、音源と同等の高さにあるマイクロホンで音圧レベルを測り、植樹帯の挿入損失を求めた。地表面として完全反射面<sup>3)</sup>上にグラスウールを敷きつめたものを使用した理由は、地表面からの反射音を極力少なくし、地表面による過剰減衰の影響を排除するためである<sup>6)</sup>。

植樹帯の幅 $W$ は、0.15、0.30、0.45、0.60mとし、幅が0.60mの場合に音源とマイクロホンの距離 $D$ を0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.6mと変え距離減衰を測定した。

表-1に実験に用いた樹種の物理特性を示す。樹種は葉面積を考慮し3種類としたが、大きい方からヒサカキ(*Eurya japonica*)、アメリカツゲ(*Buxus sem pervirens*, 別名ストウツゲ)、クサツゲ(*Buxus microphilla*)である。樹高はグラスウール面上の高さであり、植栽密度は0.01m<sup>2</sup>当り1本、2本、4本とした<sup>3)</sup>。なお、以下の記述では植栽密度の「0.01m<sup>2</sup>当り」を省略する。また第3報ではストウツゲの名称を用いたが、アメリカツゲの方が一般的のようなので、本報からはアメリカツゲの名称を使用する。

### 3. 結果と考察

#### 3-1 音源からの距離と挿入損失

##### 3-1-1 植樹帯内部の挿入損失

各樹種による植栽密度別挿入損失と、音源からの距離との関係を代表的な周波数ごとに示したものが図-3~5であり、植樹帯は距離0.2m~0.8mの間にある。図-3に示したアメリカツゲの結果を見ると、周波数5kHzではさほど明瞭ではないが、10kHz以上になると、植樹帯内部における植栽密度別挿入損失は距離に対して傾きを持った直線で表わされ、しかも植栽密度が大きいほどその傾きも大きくなっている。また同一の植栽密度で比較すると、この傾きは周波数の増加に伴って大きくなる。ヒサカキ(図-4)の場合は5kHz以上で上述した事実が認められる。クサツゲ(図-5)の場合には、10kHz~16kHz位から傾きを持つようだがあまり明瞭ではなく、植栽密度による差も明白ではない。しかし、25kHz以上となると

植栽密度別の傾きも挿入損失もはっきりとした差を持って現われている。

植栽密度の増大、及び音源からの距離の増大即ち植樹帯の幅の増大は、両者共に植樹帯の物理量の増大に他ならない。従って植樹帯内部の挿入損失は音の通過

経路中の植樹量に比例し、その比例係数は周波数と共に大きくなっていく。

### 3-1-2 植樹帯外部の挿入損失

音は光と異なり進行方向に全く音を通さない(透過率ゼロ)厚みを持った障害物があっても、障害物の裏

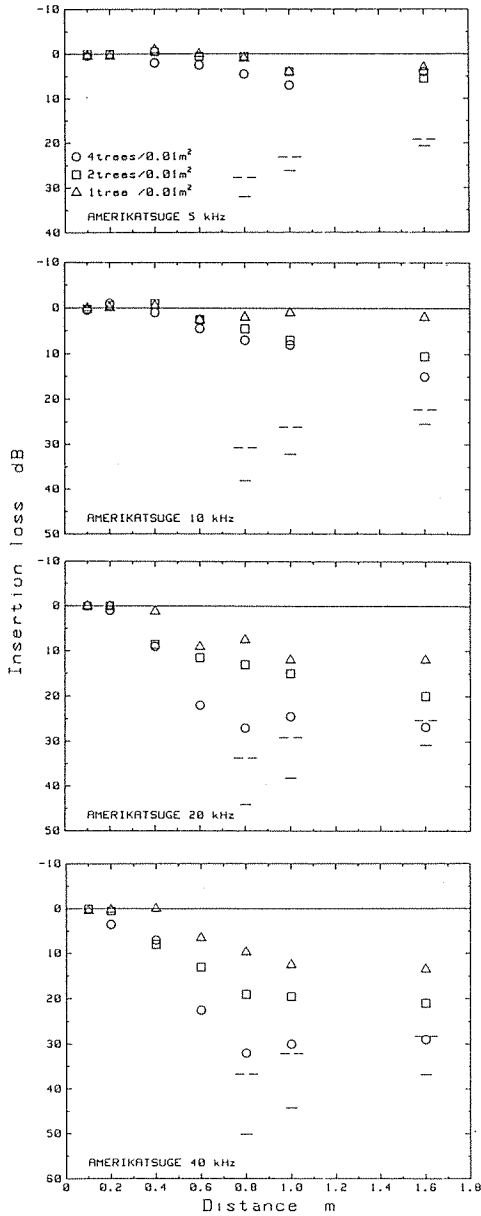


図-3 植栽密度別挿入損失  
アメリカツゲ

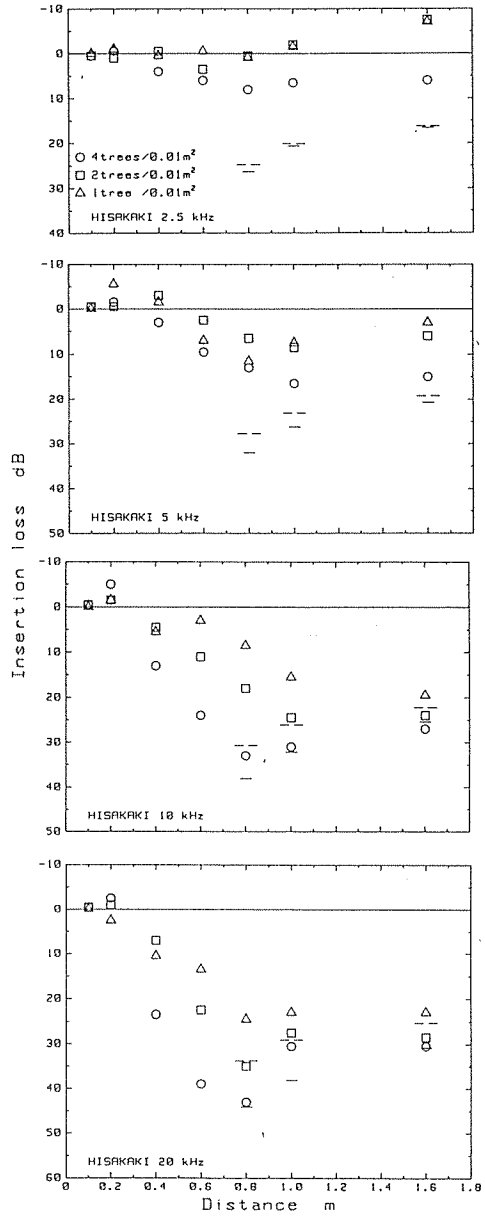


図-4 植栽密度別挿入損失  
ヒサカキ

側にまで到達する。そして障害物の裏側では音は大きく減衰する。このような厚みを持った障害物の挿入損失を簡単に計算する方法として、障害物を一枚の薄い壁と想定して前川チャート<sup>7)</sup>を利用するものとKurzeの近似理論式<sup>8)</sup>を適用するものがある。先の図-3

～5に両方法による植樹帯外部の挿入損失を、距離0.8, 1.0, 1.6mについて、破線(薄い壁)と実線(Kurze)で示してある。例としてヒサカキ(図-4)の20kHzの図で説明する。植栽密度1本の場合、植樹帯外部の距離1mや1.6mの挿入損失は植樹帯後面(距離0.8m)の挿入損失にほぼ等しく、植栽密度が大きい場合は、植樹帯後面の挿入損失より小さくなっていく。これは、植栽密度1本の場合には植樹帯の音の透過率が大きく、距離1mでも1.6mでもその位置の音は透過音でほぼ決定され、植樹帯の上部からくる回折音にあまり影響されないが、それに対し植栽密度が大きい場合には植樹帯の透過音が小さくなり過ぎ、かえって回折音の影響を受けていると考えられる。植樹帯後面と植樹帯外部においては、植栽密度4本の挿入損失と実線で示したKurzeの近似理論式による計算値がほぼ等しい。従って、植栽密度4本のヒサカキは透過率がゼロに近い植樹帯と考えられ、これと透過率1との間で、植樹帯は音が透過する厚みのある障害物として取り扱える。

### 3-2 葉面積と挿入損失

#### 3-2-1 葉面積係数と挿入損失

植樹帯の単位体積当りの葉面積を $F$ とし、音が植樹帯を通過する距離を $L$ とすると、音が通過する経路中に単位断面積当り $FL$ の総葉面積があることになる。但し、 $L$ は植樹帯の中で実際に葉が在る部分を通過する距離の総和である。ここに $FL$ は無次元数である。この $FL$ を第3報で“葉面積係数”と名付けた。音源からの距離が0.4, 0.6, 0.8mにある受音点は、各々 $L=0.2, 0.4, 0.6$ mの植樹帯の挿入損失を測定する位置に相当する。

図-6が各位置の挿入損失 $IL$ と既に示した表-1の $F$ を用いて計算した葉面積係数 $FL$ の関係であり、周波数2.5, 5, 10, 20kHzを例示してある。但し挿入損失が大きくなりすぎ暗騒音の影響を受けたデータは除いてある。2.5kHzではヒサカキだけが葉面積係数に対して傾きを持っており、5kHzでアメリカツゲも傾き始める。この5kHzの図でヒサカキの傾きに大( $FL$ が10~40)と小( $FL$ が20~180)があるが、傾きの大きい方は後述するように植栽密度が1本の場合である。10kHzになるとアメリカツゲもヒサカキもほぼ1本の直線となり、20kHzではクサツゲも明確に傾きを持ち、全体的に1本の直線で表現できると考えられる。つまり、ある周波数以上では挿入損失は葉面積係数に正比例し1本の直線で表現できることになる。

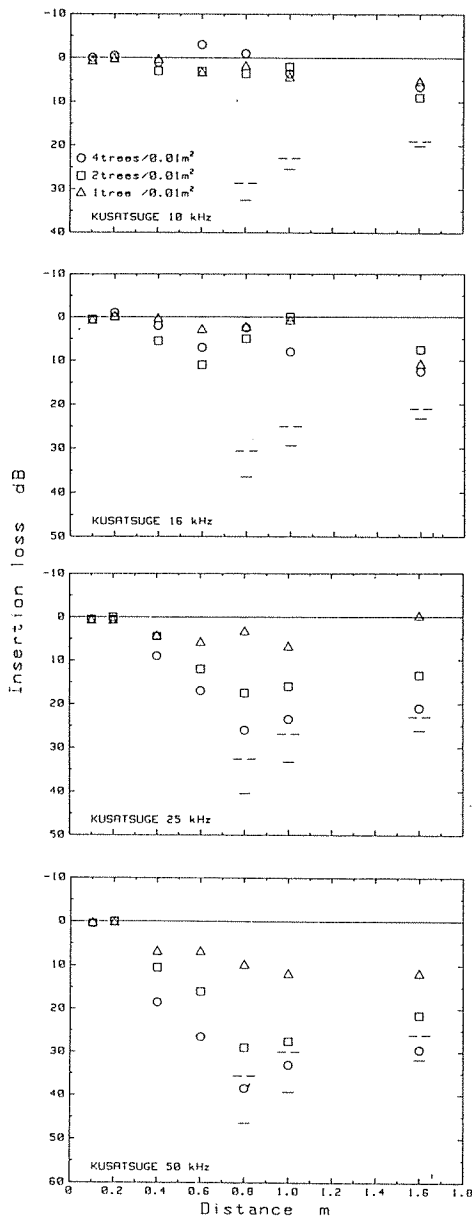


図-5 植栽密度別挿入損失  
クサツゲ

### 3-2-2 単位葉面積係数当りの挿入損失

図-7は図-6に示した3樹種のうち、クサツゲの挿入損失をその葉面積係数で割った値、即ちクサツゲの傾きを周波数に対して示したものである。この値は単位葉面積係数当りの挿入損失であり、以下、 $IL / (FL)$ と記す。 $IL / (FL)$ は低い周波数ではゼロの近辺に集中しているが、ある周波数以上では周波数の対数值に比例して大きくなっている。図-5に示したように、植樹帯の中では、音源からの距離が同じであれば植栽密度の大きい方が挿入損失は大きくなっていた。しかし図-7を詳しく見ると、この $IL / (FL)$ は植栽密度1本の方が同4本より大きく、その間に植栽密度2本が入ってくる傾向にある。この理由は、植栽密度が大きい場合には葉が狭い空間に密に存在してしまい、数枚の葉が重なって1枚の葉面積程

度に相当して音を散乱するためと考えられる。従って、同じ葉面積係数 $FL$ を持つ植樹帯であるならば、単位体積当りの葉面積 $F$ を大きくするよりは、植樹帯の幅 $L$ を大きくした方が効果的だということになる。即ち、狭い空間に多量の樹を植栽するよりは、同量の樹を広々と植えた方が良い効果を得る。

更に考慮する点は、植樹帯が無い場合は当然の如く挿入損失はゼロであるが、植栽密度を高めていくと、即ち葉の数を増やしていくと、葉一枚が音を散乱する効率の総和が増え挿入損失も大きくなるが、ある植栽密度を超えると、挿入損失そのものは大きくなるもの

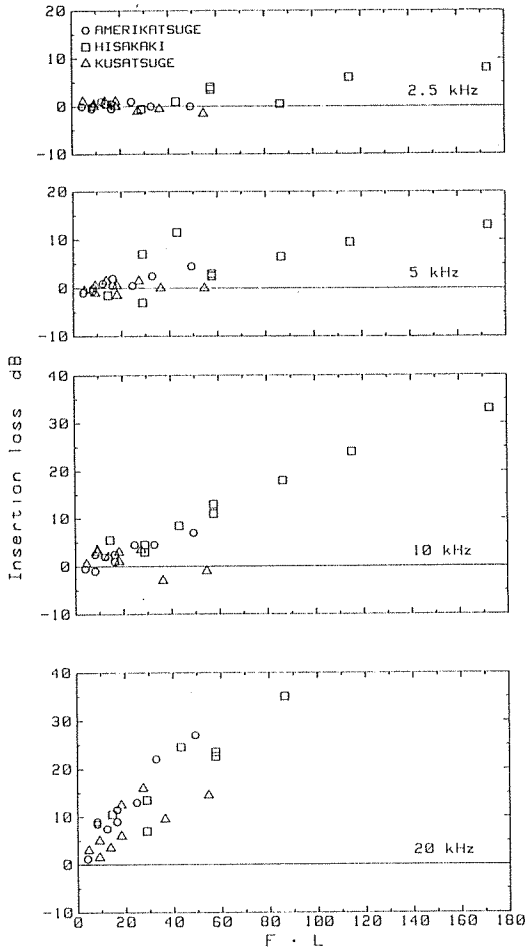


図-6 植樹帯内部の挿入損失と葉面積係数

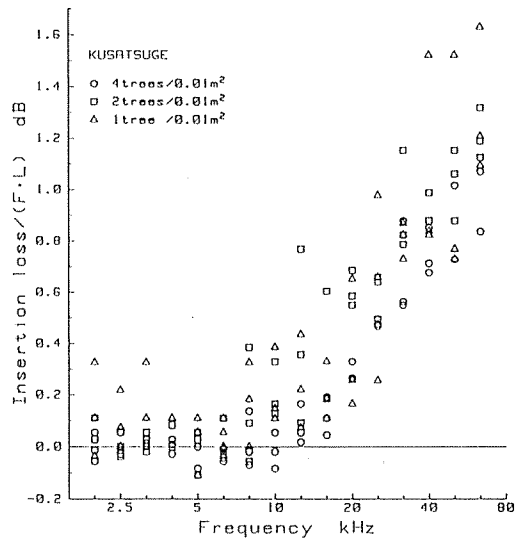


図-7 単位葉面積係数当りの挿入損失クサツゲ

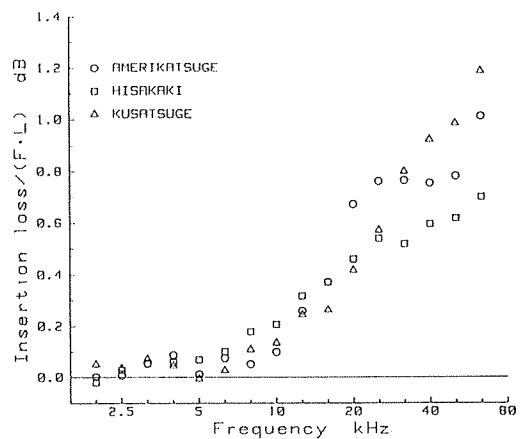


図-8  $IL / (FL)$ の樹種別平均値

の葉一枚当りの散乱効率は小さくなることである。この事実は最適植栽密度の存在を示唆している。

ここで植栽密度による挿入損失の細かな差を無視して求めた  $IL/(FL)$  の樹種別平均値が図-8である。平均値が傾き始める周波数を見ると、ヒサカキが5 kHz 辺り、アメリカツゲとクサツゲは8~10 kHz 辺りであり、これは葉の大きさの順になる。つまり葉が大きいほど低い周波数から減音効果が生じると言えるであろう。参考までにヒサカキについて5 kHz以上の、アメリカツゲでは8 kHz以上、クサツゲでは10 kHz以上の各平均値を用いて回帰式を求めると次式のようなになる。

$$\text{ヒサカキ} \quad IL/(FL) = 0.5861 \log(f) - 2.103 \quad \dots (1)$$

$$\text{アメリカツゲ} \quad IL/(FL) = 1.0341 \log(f) - 3.946 \quad \dots (2)$$

$$\text{クサツゲ} \quad IL/(FL) = 1.3531 \log(f) - 5.341 \quad \dots (3)$$

### 3-2-3 単位葉面積係数当りの挿入損失と散乱係数

図-9は図-8の周波数を無次元化した  $ka$  で整理したものであり、 $k$ は波長定数、 $a$ は葉面積を円と考えた場合の直径である。第3報で葉面積係数  $FL$  を定義したように、ここでは  $ka$  を“散乱係数”と名付けておく。各樹種の  $a$  はアメリカツゲ12.4mm、ヒサカキ26.9mm、クサツゲ10.8mmである。結局、植樹帯の挿入損失は葉面積係数  $FL$  と散乱係数  $ka$  で整理できることになる。そして、単位体積当りの葉面積  $F$  と音が植樹帯を通過する距離  $L$ 、及び葉の平均の大きさ  $a$  は計測可能であり、波長定数  $k$  は周波数で決定されるから、図-9より植樹帯の挿入損失が計算できることになる。

図-9に示した結果は樹種に無関係に1本の線になることが望ましいが、そうはなっていない。クサツゲとアメリカツゲは散乱係数が7位までは1本の線であるが、それ以上ではアメリカツゲの結果が素直な線ではない。これには測定上の問題があると思われる。ヒサカキだけは特に小さな値となっているが、これは単位体積当りの葉面積  $F$  が極端に大きかったためであろう。実用上はクサツゲやアメリカツゲの線が適当と考えられる。

ここでヒサカキの全データ、 $ka$  が7以上のアメリカツゲのデータ及び挿入損失がマイナスとなるデータを除いて、1次と2次まで多項式回帰を行って次式を得ている。なお式の計算結果は図-9に示してある。

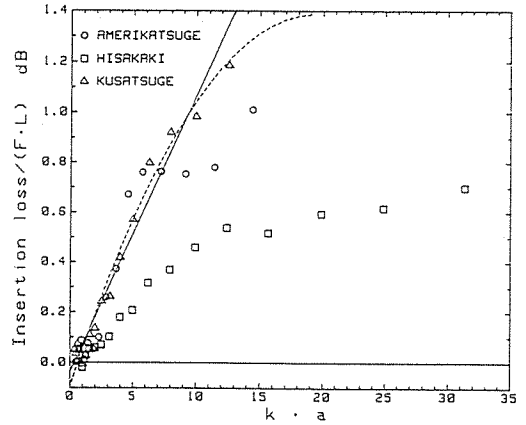


図-9  $IL/(FL)$  と  $ka$  の関係  
(計算チャート)

$$IL/(FL) = -0.039 + 0.1103(ka) \quad \dots (4)$$

$$IL/(FL) = -0.100 + 0.1542(ka) - 4.001 \times 10^{-3}(ka)^2 \quad \dots (5)$$

式(4)の相関係数は0.971、また式(5)の重相関係数は0.980と非常に高い数値であるが、 $IL/(FL)$ の平均化に際して植栽密度を無視したことや  $ka$  の範囲等の問題があり、回帰式については更に検討を加える必要があると考える。

### 3-2-4 実際の植樹帯の挿入損失と計算値

図-10に実際の植樹帯を対象に測定した挿入損失を白丸で示し、また図-9のほぼクサツゲの結果から求めた計算値を黒丸で示す。植樹帯は高さ1.8m、幅3mのツバキ (*Camellia japonica*) と、高さ1.5m、幅3mのキンモクセイ (*Osmanthus fragrance*) であり、共に音源(スピーカ 地上高さ0.3m)から2m離れた位置から5mの位置までである<sup>1)</sup>。実測値は植樹帯後面、つまり音源から5m離れた地上1.5mの測定値である。計算に用いた数値はツバキの場合に  $F$  が  $10.3\text{m}^{-1}$ 、 $a$  が41.2mm、キンモクセイの場合  $F$  が  $7.2\text{m}^{-1}$ 、 $a$  が39.4mm、そして共に  $L$  は3mである。計算値は実測値より多少低めとなるようだが、1kHz以上ではほぼ予測することができる。なお、1~2kHzに見られる実測値の凹凸は地表面から反射した音の影響を受け、挿入損失がマイナスとなったものである<sup>1, 3)</sup>。

## 4. まとめ

- (1) 植樹帯は音を通す厚さのある障害物として取り扱える。
- (2) 植樹帯の葉が大きいほど低い周波数から挿入損失

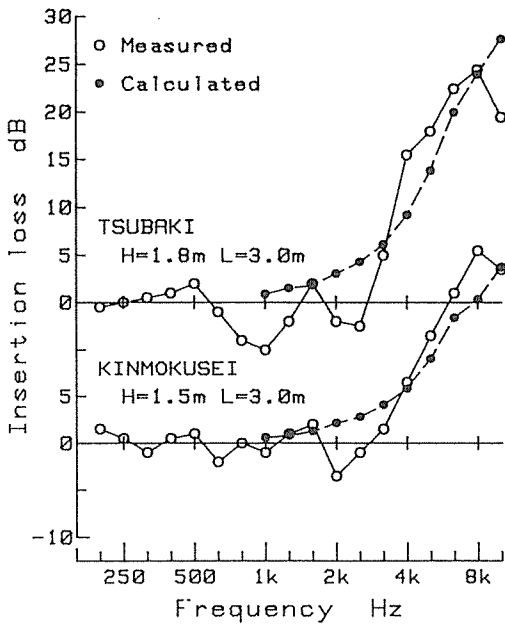


図-10 挿入損失の比較  
実測値と計算値

が生じる傾向がある。

(3) 植樹帯の挿入損失は単位体積当りの葉面積  $F$  と、音が植樹帯の葉のある部分を通過する距離  $L$  との積からなる無次元数の“葉面積係数”  $FL$  とに比例し、その比例係数は周波数が高くなるに従い大きくなる。

(4) 挿入損失は葉面積係数  $FL$  と、波長定数  $k$  と葉面積を円と考えた時の直径  $a$  との積からなる無次元数の“散乱係数”  $ka$  で整理でき、計算で予測することができる。その予測値は実際の植樹帯の挿入損失に比較して低めになるようだがほぼ等しい。

(5) 挿入損失は主に植樹帯の葉が音を散乱することから生じるが、その散乱効率を最大とする最適植栽密度の存在が予想される。

## 5. おわりに

植樹帯の減音機構の基本的な部分はほぼ明らかにできたと考えるが、最適植栽密度や挿入損失を求める計算チャートの数式化等の問題があり、これらは今後の課題である。最近、他の研究機関でも緑の心理的効果について研究を始めているのでその点について一言述べる。筆者らの実験から言えば、緑の量にもよるが2~4 dBAの効果が期待できる<sup>9)</sup>。また、筆者らとは実験方法が異なるが、千葉大学の三沢ら<sup>10)</sup>は3~5 dBAの効果が、同、白子ら<sup>11)</sup>は2~5 dBAの効果があ

るとしている。同程度の数値に興味を持たれる。

## 謝 辞

最後になりましたが、本研究の実施に際し無響室の使用を快く御承諾下さいました神奈川県公害センターの石井貢氏はじめ同センターの方々、また音源のジェットノズルを借用させていただいた東京大学生産技術研究所の橋研究室の方々、並びにジェットノズルの使用に関して種々御教示いただいた吉久光一氏（現名城大学）、更に実験に御協力いただいた横浜国立大学の鈴木裕氏（現日本生命不動産部）、同湯本克彦氏（現東洋情報システム）に深く感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) 鹿島教昭, 中村俊亮, 田村明弘: 植樹帯による減音効果の研究(第1報) - 挿入損失としての物理的効果 -, 横浜市公害研究所報第9号, 73-83(1984).
- 2) 鹿島教昭, 田村明弘: 植樹帯による減音効果の研究(第2報) - 心理的減音効果 -, 横浜市公害研究所報第11号, 45-56(1986).
- 3) 鹿島教昭, 田村明弘: 植樹帯による減音効果の研究(第3報) - 挿入損失としての物理的効果II -, 横浜市公害研究所報第12号, 57-71(1987).
- 4) 渡辺敏夫, 山田伸志: 植物模型による音の散乱, 音響学会誌, 43(11), 845-850(1987).
- 5) 橋 秀樹, 石井聖光: 音響模型実験における相似則と実験手法, 音響学会誌, 32(10), 621-630(1976).
- 6) 鹿島教昭, 田村明弘: 地表面モデルによる過剰減衰, 横浜市公害研究所報第13号, 49-55(1989).
- 7) 日本音響材料協会編: 騒音振動対策ハンドブック, 1版, 技報堂, 216(1982).
- 8) 日本音響材料協会編: 騒音振動対策ハンドブック, 1版, 技報堂, 234-235(1982).
- 9) 横浜市公害研究所: 道路周辺の植樹帯による物理的及び心理的減音効果に関する研究 - 総合報告 -, (1985,3).
- 10) 三 沢 彰, 斎藤庸平: 樹木の騒音に対する心理的減音効果に関する実験的研究, 造園雑誌, 48(5), 85-90(1985).
- 11) 白子由起子, 田端貞寿: 交通騒音に対する住民意識と沿道植栽地の心理的効果に関する研究, 造園雑誌, 48(5), 324-329(1985).

# 植樹帯による減音効果の研究（第5報）

## — 道路交通騒音の減衰 —

鹿島教昭<sup>\*</sup>、岡澤信一<sup>\*\*</sup>、中村明世<sup>\*\*</sup>、佐藤 斎<sup>\*\*</sup>  
 村瀬幸子<sup>\*\*</sup>、田村明弘<sup>\*\*\*</sup>、鈴木弘之<sup>\*\*\*</sup>

### 要 旨

横浜市内の緑化を推進している横浜市緑政局は昭和60年度と61年度の2ケ年にわたって、市内でも交通量が多く大型車混入率も高い「産業道路」とよばれる道路の歩車道間沿いに連続する植樹帯を設けた。同緑政局は、61年度事業の際に道路交通騒音対策の効果を高め、市民に好まれる植樹帯の形態等について、横浜市公害研究所に意見を求めた。それを受け同公害研究所が主となって、植樹帯による道路交通騒音の減衰量を測定し、次の事実が明らかとなった。

- (1) 高さが約1.5m、幅が0.4m～1.0mの小規模で単純な植樹帯ではあるが、挿入損失が認められ連続植樹帯は道路環境の改善に資するものと考えられる。
- (2) 挿入損失は周波数の高まりに伴い大きくなる。この結果は公園の植樹帯を対象とした実験や縮尺模型実験の結果と全く同一である。
- (3) 模型実験で得た挿入損失を計算するチャートを用いた計算値と実測値はほぼ等しく、現在の計算チャートは改善点はあるものの概ね有効である。
- (4) 葉の寸法を一枚々々計量せずとも葉の質量から葉面積を算出する式を提示したが、データを収集し更に精度の良い式にすれば挿入損失の予測は非常に簡便になる。

### 1. はじめに

都市の環境騒音を増大させる原因は道路交通騒音と言って過言ではないであろう。最も肝腎な対策は音源である自動車騒音を低下することであるが、遅々としてその効果は現われていないようである。

横浜市公害研究所と道路環境研究会（横浜国立大学工学部建築学教室内）は、市街地を通過する幹線道路沿道地域における道路側の騒音公害対策の一手法として、歩車道間に設ける植樹帯に着目し、植樹帯による物理的及び心理的減音効果の研究を進めその結果を報告書<sup>1)2)</sup>にまとめ、更に詳細な検討を実施し報告してきた<sup>3-6)</sup>。

一方、横浜市緑政局では、市の事業として緑化を推

進しており、昭和60年度から61年度にかけて、磯子区森1丁目を南北に通過する「市道磯子方面561号線」（通称産業道路）を対象に植樹帯を設置する計画を立案し、60年度にJR磯子駅前から350m南にある森新橋まで緑化工事を実施した。この植樹帯は主たる樹種にアラカシを用いた高垣の連続した植樹帯（樹高約1.5m）であり、横浜市としては非常に稀な例であった。緑政局は61年度に森新橋から更に150m南の新森橋まで緑化する計画であったが、その緑化延伸事業の前に前記報告書に注目し、現場における植樹帯の物理的・心理的減音効果をより高めるような植樹帯の設計指針について、公害研究所と共同で研究することを求めた。公害研究所と道路緑化研究会（前記研究会を発展解消）

Study on effect by planting belts on noise attenuation(5th Report)

— Road traffic noise attenuation —

\*Noriaki Kashima:横浜市公害研究所騒音振動部門, \*\*Shin'ichi Okazawa, Akiyo Nakamura, Itsuki Satō, Sachiko Murase:横浜市緑政局緑化推進課, \*\*\*Akihiro Tamura, Hiroyuki Suzuki:横浜国立大学建築学教室

は、過去実施してきた研究結果を実際の現場に適用し検証発展させる良い機会と判断し、緑政局を含めた三者で植樹帯設置前後における物理的効果を測定するとともに、アンケート調査で心理的効果を調査し、植樹帯設置が市民生活に与える影響を研究することにした。

本報では植樹帯の物理的効果として、模型実験から得た植樹帯の挿入損失を予測するチャート<sup>6)</sup>から計算した値と、実際の道路沿いに植えられた植樹帯による挿入損失とを比較検討する。

## 2. 調査方法

### 2-1 調査時期

緑政局の昭和61年度緑化延伸事業は62年3月に施工された。植樹帯の挿入損失の測定は、新植したアラカシが活着するまで一年間の余裕をとり、昭和63年3月9日に実施した。

### 2-2 調査対象の道路

図-1に植樹帯を設置した道路を示す。この道路は図右上のJR磯子駅近くのマツザカヤ前を起点とし、国道16号線にほぼ平行して南下し、磯子区杉田4丁目

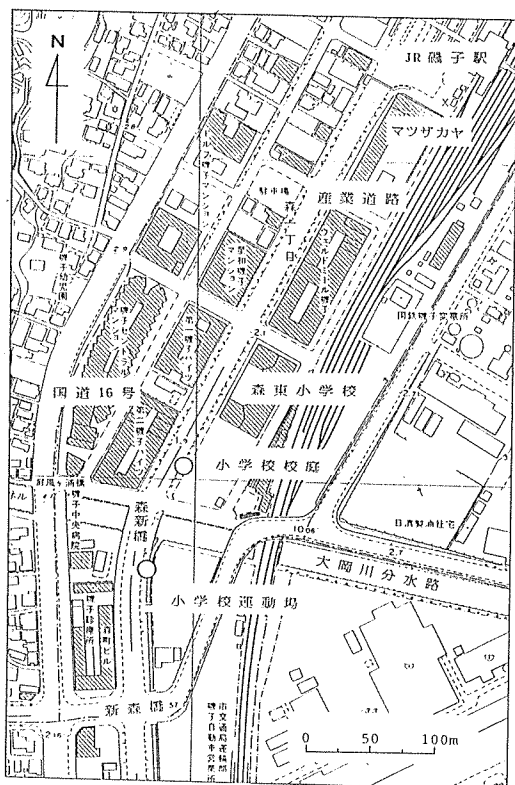


図-1 調査対象の道路と測定点(O)

で国道16号線と一緒に「市道磯子方面561号線」である。これは車道幅員16mの上り2車線、下り2車線の道路で通称『産業道路』と呼ばれている。音圧レベルを測定した当日の交通量、平均車速及び大型車混入率を表-1に示す。交通量は15分間の交通量から1時間の値を求めている。平均車速は15分間に通過する自動車を上下各20台程度を対象に、一定距離を通過する時間から算出している。計時した自動車は信号で停止状態となっていないものであるから、都市域を長距離移動する平均速度に比べ速めになっていると思われる。また大型車混入率はいずれの時間帯も20%を超えており非常に高い。昭和62年度の12時間交通量調査<sup>7)</sup>と比較しても、横浜市を通る都市間幹線道路である国道1号線や国道16号線なみの交通量、大型車混入率であると言えよう。

### 2-3 測定対象の植樹帯

挿入損失を得るために選んだ植樹帯は、60年度事業のもの(既設植樹帯とする)と61年度事業のもの(新設植樹帯とする)である。実際に測定を行った既設植樹帯の位置を図-1で説明する。図のほぼ中央東西に大岡川分水路が流れており、その川に産業道路が通る森新橋が懸かっている。この森新橋の北東にある森東小学校の校庭前が既設植樹帯の位置である。同様に新設植樹帯の位置は大岡川分水路の南にある同小学校運動場の前である。

既設植樹帯の概要を図-2に示す。この植樹帯はアラカシ(*Quercus glauca*)、アオキ(*Aucuba japonica*)及びサツキ(*Rhododendron indicum*)の3層各1列で構成されている。アラカシは高さが歩道上1.6m、幅0.65m、道路に沿って1m当り3株植栽され、同様に、アオキは高さが1m、幅0.35m、1m当り2株、またサツキは高さが0.4m、幅0.5m、1m当

表-1 市道磯子方面561号線の交通量等

時間	上下別	交通量 台/時	平均車速 km/s	大型車混入率 %
14:15	上	964	42.1	27.8
14:30	下	892	45.9	35.0
14:55	上	1044	34.5	28.7
15:10	下	1028	42.9	47.5
15:48	上	944	42.0	22.0
16:03	下	968	34.9	38.0



り5株植栽され全体として長さ50m程の連続植樹帯であり、対面側の見透しはアラカシの場合はかなり見にくい程度、アオキの場合は殆ど見えない。なお、ここに示した植樹帯の寸法は次の例も含め大略のものであるが、マイクロホンの位置は正確に測ってある。

新設植樹帯の概要を図-3に示す。この植樹帯はアラカシとサツキからなる2層各1列である。アラカシは高さが歩道上1.55m、幅0.4m、1m当り3株植栽され、サツキは高さが歩道上0.45m、幅0.55m、1m当り5株植えられ、全体として長さ35mの連続植樹帯となっている。このアラカシは未だまばらな感じで対面側もよく見える。

植樹帯の緑量を調査するため、マイクロホン高さ辺りで一辺が0.2mの立方体に含まれる葉を各植樹帯から採取した。但し採取したのはアラカシとアオキであり、マイクロホンの高さを考慮して挿入損失に無関係と思われるサツキは採取していない。

#### 2-4 音圧レベルの測定方法

道路交通騒音の音圧レベルは、騒音計内蔵の2チャンネルのオープンリール式のデータレコーダ(NAGRAM-SJ)に、テープ走行速度19.05cm/sで録音した。まず植樹帯がない位置において、歩車道境界にマイクロホン1(CH-1)を車道上1.2mの高さに設定し、マイクロホン2(CH-2)を歩道上でマイクロホン1と水平レベルで同等の高さとし、マイクロホン1と

マイクロホン2の水平距離を1.00mとして植樹帯が無い場合の音圧レベルを15分間測定した。

次に、2つのマイクロホンの配置を上記と同じように保ちつつ、両マイクロホンの間に植樹帯を挟んで同様に15分間音圧レベルを測定した。従って植樹帯による挿入損失は、植樹帯が在る場合の音圧レベル差から植樹帯が無い場合の音圧レベル差を引くことによって求められる。なお植樹帯の有無に関係なく、道路沿道に音を反射する建物がない歩道側を選び、建物からの反射音を排除して測定を行った。

#### 2-5 音圧レベルの分析方法

音圧レベルの周波数分析は1/3オクターブバンドで行った。図-4に分析のブロック図を示す。データレコーダから来る信号を25Hz~20kHzの中心周波数を持つ1/3オクターブ周波数分析器に通し、サンプリング時間0.5秒で40個サンプリングし、時定数0.12秒で分析した。分析結果を一旦計算機のフロッピーディスクに落し、その後に統計値の中央値(L<sub>50</sub>)やエネルギー平均である等価騒音レベル(L<sub>eq</sub>)を算出した。分析対象は音圧レベルが85dB~90dBとなる部分であるが、周波数分析器が1チャンネルのためデータレコーダのCH-1とCH-2を同時に分析することは不可能である。しかし、録音時に入れた測定開始のタイムマークから一定時間後に分析を開始しているから、CH-1とCH-2は事実上同時分析と言える。

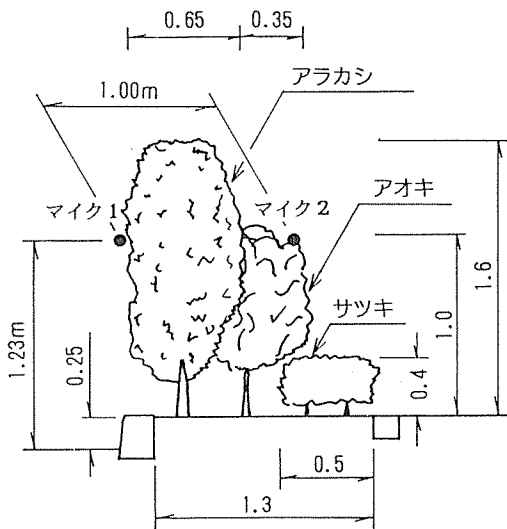


図-2 既設植樹帯の概要

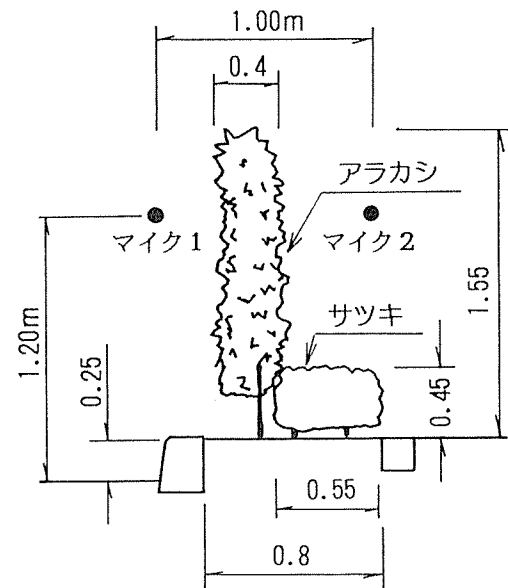


図-3 新設植樹帯の概要

### 3. 結果と考察

#### 3-1 植樹帯の物理特性

葉はビニールの袋に採取し、葉が乾燥しないように保存しつつ早めに一枚ずつ葉の長径( $l$ )、短径( $s$ )を定規で最小0.5 mmまで測り、同様に葉の質量( $w$ )は0.01 mgまで測った。葉面積( $A$ )は葉を方眼紙にコピーし方眼紙の面密度から算出した。植樹帯の物理特性として葉一枚当りの平均値で表-2に示すが、アラカシの場合は既設、新設共にサンプル数50枚から、アオキの場合はサンプル数24枚から求めたものである。なお、ここで言う平均値はあくまでこのサンプルに限った平均であって、いつでもどこでも通用する平均値ではないことは、樹木の成長度やサンプル時期等を考えれば明らかであろう。しかし表中の単位体積当りの葉面積( $F$ )は表に示した葉面積の平均値から求めている。

#### 3-2 葉面積の別の求め方

葉面積を求める場合に一枚毎に算出するのは甚だ面倒であり、簡単に求める方法があれば便利である。そこで既設植樹帯のアラカシの各物理特性間の相関行列を表-3に示す。これを見ると葉面積と他の物理特性との相関は非常に高く、どれを採ってみても葉面積の算出に有効のようであるが、長径 $l$ や短径 $s$ は葉一枚毎に計量しなければならないのに対して、質量 $w$ は何枚かをまとめて計量することが可能である。従って総質量とその枚数が分っていれば回帰式から葉面積を求められ非常に簡単になる。但し、数枚の葉の面積を算出する場合には、面積の定義からも $l \times s$ より求めた方が精度は良い。ここでは両者の回帰式を次に示す。

$$A = 4.7386 \times w + 165.12 \quad r = 0.987$$

$$A = 0.6617 \times ls + 63.98 \quad r = 0.994$$

$$A : \text{葉面積} \quad \text{mm}^2/\text{枚}$$

$$w : \text{質量} \quad \text{mg}/\text{枚}$$

$$ls : \text{長径} \times \text{短径} \quad \text{mm}^2/\text{枚}$$

$$r : \text{相関係数}$$

同様に、アオキと新設したアラカシの回帰式を以下に示す。

$$\text{アオキ} \quad A = 3.2679 \times w + 667.33 \quad r = 0.980$$

$$A = 0.6608 \times ls + 217.01 \quad r = 0.997$$

$$\text{アラカシ} \quad A = 4.5842 \times w + 264.11 \quad r = 0.958$$

$$A = 0.6452 \times ls - 6.82 \quad r = 0.991$$

新設したアラカシの相関係数が低めであるが、これは相対的に葉面積に比し質量が小さめだったためではないだろうか。また、葉面積の質量に対する回帰の場合にかなりの大ききで定数項が残っているのも問題であるが、今後正確なデータを多数収集すれば回帰式も

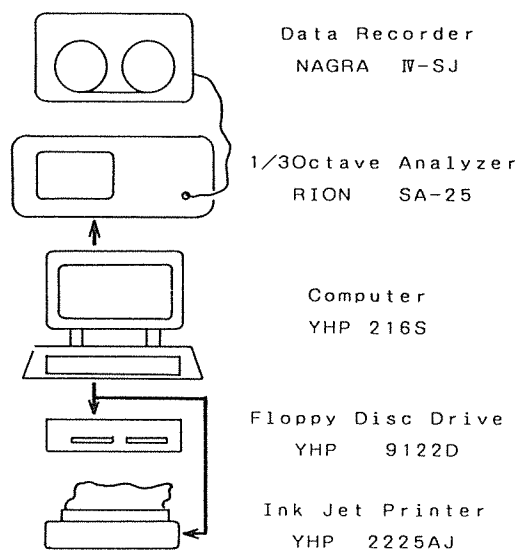


図-4 分析のブロック図

表-2 植樹帯の物理特性

植樹帯 樹種	既設植樹帯		新設植樹帯 アラカシ
	アラカシ	アオキ	
長径 $l$ mm	71.9	118.7	67.4
短径 $s$ mm	27.4	52.5	24.7
$l \cdot s$ mm <sup>2</sup>	2121.2	6470.4	1713.5
質量 $w$ mg	247.98	1170.58	182.05
葉面積 $A$ mm <sup>2</sup>	1340.2	4492.7	1098.6
総葉数 枚	67	24	85
総質量 g	15.43	28.09	15.15
$F$ m <sup>-1</sup>	11.22	13.48	11.67

アラカシのサンプル数は50

$F$ : 単位体積当りの葉面積

表-3 既設アラカシの物理特性の相関

特性	短径	質量	$l \cdot s$	葉面積
長径	0.891	0.926	0.947	0.940
短径		0.968	0.977	0.978
質量			0.985	0.987
$l \cdot s$				0.994

改善できると考える。なお、同じアラカシについて式を2つ出す必要もないが、ここではサンプル内の結果として記しておく。

### 3-3 植樹帯による挿入損失の実測値と計算値

#### 3-3-1 植樹帯による挿入損失の計算方法

第4報に植樹帯による挿入損失( $IL$ )を求める計算チャートを報告したが細かな計算手順は示していない。ここにその計算チャートを図-5に、また定義した葉面積係数と散乱係数及び記号を再掲し、実際の計算例を示す。なお挿入損失は次式で求められる。

$$IL = FL \times f(ka)$$

葉面積係数  $FL$  : 単位断面積当りの、音が通過して行く経路中に実際に存在する総葉面積 [無次元]

散乱係数  $ka$  : [無次元]

$F$  : 単位体積中の総葉面積 [L<sup>-1</sup>]

$L$  : 音が通過する植樹帯の幅 [L]

$k = 2\pi/\lambda$  : 波長定数 [L<sup>-1</sup>]

$a$  : 葉面積を円とした時の直径 [L]

$\lambda = c/f$  : 波長 [L]

$c = 340 \text{ m/s}$  : 大気中の音速 [L · T<sup>-1</sup>]

$f$  : 周波数 [T<sup>-1</sup>]

実際に植樹帯の挿入損失を計算で求めるには、まず散乱係数  $ka$  の値を用い、図-5の計算チャート上で単位葉面積係数当りの挿入損失  $IL/(FL)$  を求め、その値に葉面積係数を乗じて挿入損失を計算する。

ここで計算例として既設植樹帯の挿入損失を求める。但し、 $ka$  が7以下ではクサツゲ及びアメリカツゲの実

験結果を、また  $ka$  が7以上ではクサツゲの実験結果を実用的として使用する。

[計算例]

葉の平均的大きさ  $a$  は、葉面積  $A$  を円と考えた場合の直径だから、表-2から各植樹帯の  $a$  は次のようになる。

アラカシ :  $A = 1340.2 \text{ mm}^2 \rightarrow a = 41.31 \text{ mm}$

アオキ :  $A = 4492.7 \text{ mm}^2 \rightarrow a = 75.63 \text{ mm}$

次に音が通過する植樹帯の幅  $L$  であるが、先の図-2に示したようにアラカシの幅が0.65m、アオキの幅が0.35mであった。しかし、陽の当たらない植樹帯内部には葉がないため、ここでは現場の測定結果から葉が存在する長さ  $L$  を次のようにとった。

アラカシ :  $L = 0.40 \text{ m}$     アオキ :  $L = 0.25 \text{ m}$

従って、表-2の  $F$  と、上記  $L$  から葉面積係数  $FL$  は以下の通りである。

アラカシ :  $FL = 4.49$     アオキ :  $FL = 3.37$

アラカシの場合に周波数4000Hzを適用すると、散乱係数  $ka$  は

$$\begin{aligned} ka &= 2\pi a/\lambda = 2\pi fa/c \\ &= 2 \times 3.1416 \times 4000 \times 41.31 \times 10^{-3} / 340 \\ &= 3.05 \end{aligned}$$

この  $ka = 3.05$  の値をクサツゲ、またはアメリカツゲの線に当てはめると  $IL/(FL) = 0.30$  が求まるから、 $IL$  は

$$IL = 0.30 \times FL = 0.30 \times 4.49 = 1.35 \text{ dB}$$

となる。

挿入損失は低い周波数では殆どゼロとなるので、周波数630Hz以上について計算した挿入損失を表-4に示す。既設の植樹帯全体の挿入損失はアラカシの挿入損失とアオキの挿入損失の和となる。

#### 3-3-2 実測値と計算値の比較

図-6に今回測定した植樹帯による挿入損失を白丸で示し、計算で求めた挿入損失を黒丸で示す。上段が新設の、下段が既設の植樹帯である。

新設したアラカシ1列の植樹帯では中が空洞になるほどではないので、 $L = 0.40 \text{ m}$ 、 $a = 37.40 \text{ mm}$  を用いて挿入損失を計算した。

周波数が高くなるに従い挿入損失が大きくなるのはこれまでの屋外実験及び模型実験と全く同じである。

次に計算値が実際の挿入損失より小さくなるのは、第4報と同一結果である。この理由は、模型実験では狭い空間に大きな葉面積を持つことになってしまった

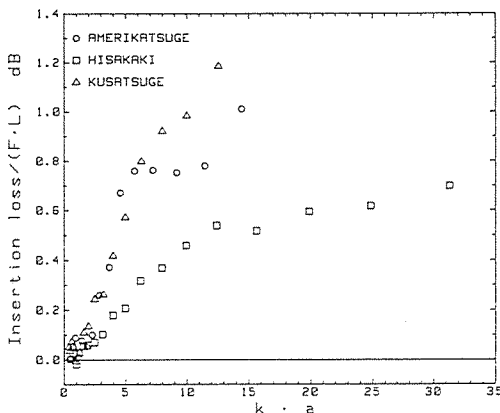


図-5 挿入損失を計算で求める図

が、実際の植樹帯がそのような葉面積を持って繁茂することは不可能で、葉一枚々が十二分に音を散乱するためと考えられる。この辺りに植樹帯の挿入損失を計算で求める時の問題点があり、研究を一層進展させる必要がある。

それにしても単純で規模の小さい植樹帯ではあるものの、挿入損失が認められたことは予想以上であり、これは今後道路環境を改善する方法を発展させること

につながると思われる。

次に、騒音全体では植樹帯によって、どの程度レベルが低下したのかを表-5に示す。騒音レベルの低下量自体は非常に小さいものである。しかし、音圧レベルの等価騒音レベル( $L_{eq}$ )を除きレベルが低下する傾向にあることもまた事実である。騒音レベルをどれほど小さくするかは、植樹帯の挿入損失のみならず、植樹帯も含めた植樹帯全体の設計方法に関係する問題と思われる。

### 3-4 挿入損失がマイナスとなる増幅現象

前報までの屋内の模型実験やスピーカを使用した屋外実験では、500Hz~2kHzに挿入損失がマイナスとなる増幅現象が認められた。この現象を筆者らは、植樹帯が無い場合には音源から直接来る音波と地表面で反射して来る音波とが干渉して、地表面による過剰減衰が生じ、距離減衰以上に音は減衰するが、植樹帯が在ると音波の位相が乱され過剰減衰が生じにくくなり、植樹帯が無い場合の音圧レベルから植樹帯が在る場合の音圧レベルを引くと、見かけ上増幅することになると説明してきている。しかしこの図-6では明白な増幅は認められない。もっとも植樹帯の挿入損失が小さい、即ち植樹帯の音の散乱効果が強くないならば増幅も小さくなる傾向はある。だが、他の原因として音源が自動車で常にマイクロホンの前を通過し、かつ音源とマイクロホンとの距離が刻々変化して音波の位相が乱れ、従って地表面による過剰減衰が生じにくいことも考えられる。渡辺ら<sup>8)</sup>は葉を長方形模型として室内実験を行った結果、挿入損失がマイナスになる原因は種々考えられるが、今のところ特定できないとしている。これらも含めこの増幅現象の解明が今後の課題と言えよう。

表-4 計算による既設植樹帯の挿入損失

機種	アラカシ $FL=4.49$			アオキ $FL=3.37$		
	$f$ Hz	$ka$	$IL/(FL)$ dB	$IL$ dB	$ka$	$IL/(FL)$ dB
630	0.48	0.02	0.09	0.88	0.04	0.13
800	0.61	0.02	0.09	1.12	0.06	0.20
1000	0.76	0.03	0.13	1.40	0.09	0.30
1250	0.95	0.05	0.22	1.75	0.11	0.37
1600	1.22	0.06	0.27	2.24	0.19	0.64
2000	1.53	0.10	0.45	2.80	0.25	0.84
2500	1.91	0.14	0.63	3.49	0.37	1.25
3150	2.40	0.20	0.90	4.40	0.59	1.99
4000	3.05	0.30	1.35	5.59	0.74	2.49
5000	3.81	0.45	2.02	6.99	0.85	2.86
6300	4.81	0.65	2.92	8.81	0.97	3.27
8000	6.11	0.78	3.50	11.18	1.08	3.64
10000	7.63	0.90	4.04	13.98	1.22	4.11

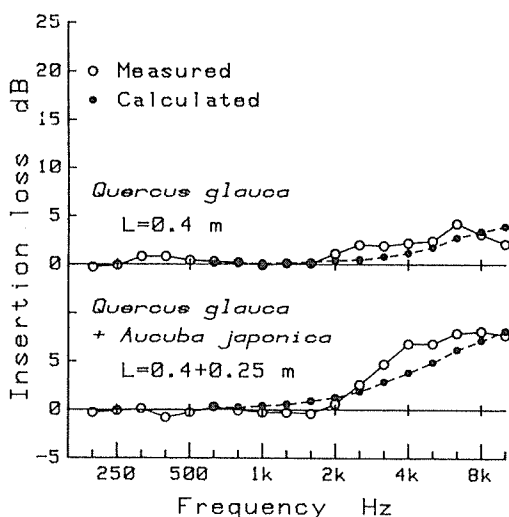


図-6 挿入損失の実測値と計算値

## 4. まとめ

横浜市緑政局がアラカシやアオキ等を用いた連続植樹帯で「市道磯子方面561号線」の道路緑化を実施し

表-5 騒音の低下量

植樹帯	音圧レベル dB		騒音レベル dBA	
	$L_{50}$	$L_{eq}$	$L_{50}$	$L_{Aeq}$
既設	0.2	-0.2	0.4	0.4
新設	0.5	0.3	0.8	0.6

た際に、植樹帯の減音効果として挿入損失を測定した結果次のことが判明した。

- (1) 高さが約1.5m、幅0.4m～1.0mの小規模の植樹帯ではあるが、挿入損失が認められ、連続植樹帯は道路の騒音環境の改善に役立つと思われる。
- (2) 周波数が高まるに従い挿入損失が大きくなる事実は、これまでの模型実験やスピーカを用いた屋外での実験結果と全く同一である。
- (3) 計算による挿入損失は実際の植樹帯のそれより小さめになる傾向がある。これは樹木の植栽方法の問題である。つまり、葉が狭い空間に密にあるよりは粗にある方が葉一枚が効率よく音を散乱することになる。計算で挿入損失を予測する現在のチャートの改善点がここにあると考える。しかし模型実験で得た計算チャートは現場の植樹帯に対しても概ね有効である。
- (4) 模型や屋外の実験では500Hz～2kHzの範囲において挿入損失がマイナスになる増幅が存在したが、今回自動車を音源とした挿入損失には顕著な増幅は認められなかった。これが挿入損失自体が小さいためか、或は音源の差異か、移動音源のためか、または音源とマイクロホン間の距離が一定ではないためなのか、これらも今後の研究課題である。
- (5) 葉の寸法を一枚々々計測せずとも葉の質量から葉面積を求める式を提示したが、これもデータを集め改善する必要がある。

## 5. おわりに

今回新設した植樹帯の植樹ますの幅（奥行）は0.8mと既に計画決定されており、歩道幅員との関係から

も調査段階でその変更が自由にならず、結果として単一の幅を持った植樹帯を調査するに終わっている。今後は、植樹帯の高さや幅を大きく変化させ得る現場において、調査を積み重ねる必要があると考える。

## 文 献

- 1) 横浜市公害研究所：道路周辺の植樹帯による物理的及び心理的減音効果に関する研究 - 中間報告 -，公害研資料No.49（1983,3）。
- 2) 横浜市公害研究所：道路周辺の植樹帯による物理的及び心理的減音効果に関する研究 - 総合報告 -，公害研資料No.66（1985,3）。
- 3) 鹿島教昭，中村俊亮，田村明弘，：植樹帯による減音効果の研究（第1報）-挿入損失としての物理的効果-，横浜市公害研究所報第9号，73-83（1984）。
- 4) 鹿島教昭，田村明弘：植樹帯による減音効果の研究（第2報）-心理的減音効果-，横浜市公害研究所報第11号，45-56（1986）。
- 5) 鹿島教昭，田村明弘：植樹帯による減音効果の研究（第3報）-挿入損失としての物理的効果Ⅱ-，横浜市公害研究所報第12号，57-71（1987）。
- 6) 鹿島教昭，田村明弘，鈴木弘之：植樹帯による減音効果の研究（第4報）-挿入損失としての物理的効果Ⅲ-，横浜市公害研究所報第13号，57-63（1989）。
- 7) 横浜市：昭和62年度交通量調査報告書，昭和63年3月。
- 8) 渡辺敏夫，山田伸志：植物模型による音の散乱，日本音響学会誌，43（11），845-850（1987）。

## *Skeletonema costatum*の培養試験による 横浜市沿岸域の藻類増殖潜在能力の評価

福 嶋 悟<sup>\*</sup>

### 要 旨

東京湾で代表的に出現する植物プランクトンの *Skeletonema costatum* を用いて、横浜市沿岸域の表層における藻類増殖潜在能力と、藻類増殖の制限因子について検討した。

藻類増殖潜在能力は沖合部に比べて沿岸部で大きく、特に鶴見川より流入する水の影響を強く受ける鶴見川河口付近で大きい傾向が認められた。

金沢湾では窒素が、他の地点ではリンが制限因子になる傾向が大きかった。風の影響により表層水とリン濃度が高い底層水とが混合された時には、全地点とも表層の制限因子は窒素となった。そして、全溶存態の窒素とリンの比が10以上の時はリンが、それ以下の時には窒素が制限因子になることが明らかになった。

公共用水域水質測定結果の窒素とリンの比は、5月から10月までの間においては、表層ではリンと同様に窒素も制限因子になることが極めて多いことを示している。

### 1. はじめに

東京湾には東京、横浜、川崎等の人口密集地域から排出される生活排水や産業排水が直接あるいは河川を通して流入している。そのため海域の富栄養化は著しく進行し、春から秋にかけてしばしば赤潮が発生する。また夏期の成層期には底層水の酸素がバクテリア等によりほとんど消費され、底生動物や魚類へい死の原因となる無酸素水塊が形成される。富栄養化対策として排水の濃度規制に加えてCODの総量規制、リン、窒素の削減指導等が行われているが、水質の回復はほとんど進んでいない。

水質の悪化と、コンクリート化された水辺は、住民と水とを分断してしまっていたが、都市生活に快適さを求める住民意識の高まりのなかで、水路や護岸の改修、親水公園の設置等のさまざまな水辺空間の整備事業が進められている。その一環として横浜市では金沢区の人工海浜を海水浴場として、1988年より利用を開始し、また、みなとみらい21事業（都心臨海部総合整備

事業）でも、帷子川河口と大岡川河口との間の臨海部を親水機能に豊む構造とする計画が進められている。

富栄養化の評価は、透明度、クロロフィル量、溶存酸素、リン・窒素に代表される栄養物質、COD等を指標として行われてきたが、最近では藻類培養試験による藻類増殖の潜在能力の測定も評価法として用いられるようになってきた。また、培養試験は潜在能力と共に藻類増殖の制限因子を明らかにできる点に、他の評価法とは異なる特徴がある。

著者は富栄養化対策の研究の一環として、横浜市区及び隣接地域を流れて東京湾に流入する鶴見川、帷子川、大岡川、宮川、侍従川そして鰐取川を対象として *Nitzschia palea* の培養試験による富栄養化の評価を行った<sup>1)~3)</sup>。その結果、各河川の感潮域に設定した最下流測定地点における藻類増殖潜在能力は、夏期に900~1300 Chl. a  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  であるのに対して、冬期には900~2900 Chl. a  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  となり、冬期にほとんど

Estimation of algal growth potential with cultivation test of *Skeletonema costatum*  
at Yokohama City coast within Tokyo Bay

\*Satoshi Fukushima 横浜市公害研究所水質部門

の地点で大きい傾向が認められた。また夏期の藻類増殖の制限因子は窒素であるのに対し、冬期の場合はリン及び窒素以外の物質であることが明らかになった。

本報はそれらの調査研究に引き続き、これら河川の受水域である東京湾の横浜市沿岸域における藻類増殖の潜在能力とその制限因子を明らかにするため、赤潮プランクトンの代表種である *Skeletonema costatum* の培養試験を行った。

## 2. 調査地点と時期

調査地点は図-1に示したように沖合部と沿岸部にそれぞれ3地点の計6地点設定した。沖合部の地点はSt.1(中の瀬北), St.3(中の瀬南), St.5(第3海堡東)で、沿岸部の地点は鶴見川河口のSt.2(鶴見川河口先), 根岸湾のSt.4(磯子沖), 金沢湾のSt.6(平潟湾沖)である。ここでカッコ内に示した地点名は近接した公共用水域水質測定地点名である。

調査は1986年7月23日, 1987年1月13日, 6月18日, そして同年7月には6日と23日の計5回実施し, 各調査時共それぞれの地点から表層水を採水し, 藻類培養試験及び水質の分析に供した。

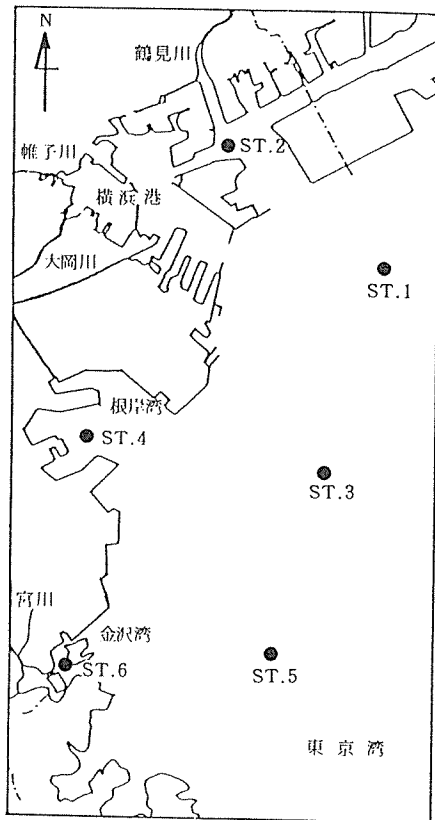


図-1 調査地点

## 3. 測定分析方法

### 3-1 水質項目

- 全無機態窒素(TIN):  $\text{NH}_4\text{-N} + \text{NO}_2\text{-N} + \text{NO}_3\text{-N}$ 。
- アンモニア態窒素( $\text{NH}_4\text{-N}$ ): インドフェノールブルー比色法。
- 亜硝酸態窒素( $\text{NO}_2\text{-N}$ ): ナフチルエチレンジアミン-スルファニルアミド比色法。
- 硝酸態窒素( $\text{NO}_3\text{-N}$ ): カドミウム-銅カラム還元後  $\text{NO}_2\text{-N}$  として測定。
- 全溶存態窒素(TDN): 水酸化ナトリウム・過硫酸カリウム分解後,  $\text{NO}_3\text{-N}$  の定量法により測定。
- リン酸態リン( $\text{PO}_4\text{-P}$ ): アスכולビン酸還元モリブデンブルー比色法。
- 全溶存態リン(TDP): 過硫酸カリウム分解後,  $\text{PO}_4\text{-P}$  として測定。
- クロロフィルa(Chl.a): Strickland and Parsonsの方法。

### 3-2 藻類培養試験項目

- 供試藻類: 国立公害研究所微細藻類系統保存株NIES-16の *Skeletonema costatum* を培養試験のための供試藻として用いた。*S. costatum* は東京湾の赤潮に関する記録がされ始めた初期から赤潮プランクトンとして出現している<sup>4)</sup>。また, 近年の東京都による調査でも, 1977年から1985年の間のほとんどの年で *S. costatum* が代表種となる赤潮の発生回数が最も多かったことが報告されている<sup>5)</sup>。東京湾における *S. costatum* の生産量が多いことは横浜港より得られた底質柱状試料分析結果にも示され, 1955年前後以降に堆積した部分から検出された珪藻に本種が占める割合は急激に増加し, 最も多い場合には約70%を占めていた<sup>6)</sup>。また, 東京湾のみならず, *S. costatum* について我が国の周辺水域からの出現報告は多数あり, 例えば Isouchi らの調査では本州沿岸を6海域に分けるとそのうちの5海域で代表種として出現し<sup>7)</sup>, 四国の太平洋岸にある浦の内湾でも植物プランクトンの代表種となり<sup>8)</sup>, 九州の博多湾においても多く出現したことが記録されている<sup>9-10)</sup>。これらの他にも沿岸域における *S. costatum* の出現を報告している例は数多い。我が国以外でも大韓民国のナクトン川河口域<sup>11)</sup>, 中国のボッ海湾<sup>12)</sup>, 香港沿岸域<sup>13)</sup>, オーストラリアのシドニー沿岸域<sup>14)</sup>, チリ南部のクイール川河口周辺海域<sup>15)</sup>, カナダのセントローレンス川河口域<sup>16)</sup>, 米国の東海岸等の沿岸域<sup>17-23)</sup>, ノルウェー北部の沿岸域とフィヨルド<sup>24)</sup>, 黒海西岸<sup>25)</sup>, アドリア海北部<sup>26)</sup>, フランスのフ

表-1 S-5 培地組成

NaNO <sub>3</sub>	100 mg
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	10 mg
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	10 mg
FeCl <sub>3</sub>	1 mg
Thiamin-HCl	0.2 mg
Biotin	0.1 mg
Vitamin B <sub>12</sub>	0.1 mg
Sea water	750 ml
Distilled water	250 ml

オス湾<sup>27)</sup>で *S. costatum* が植物プランクトンの代表種として出現したことや、ブルームを形成したことが報告されている。

*S. costatum* の生育最適塩分濃度は9~16‰<sup>28)</sup>、あるいは17~25‰<sup>29)</sup>、陸水の影響により塩分濃度が外洋に比べて低い内湾の環境に適応している。それに加えて栄養物質として有機態リン及び有機態窒素を利用でき<sup>30)</sup>、富栄養化した海域に適応した栄養様式を有している。適応塩分濃度範囲と栄養様式の両者の特徴は、*S. costatum* が東京湾のような富栄養化した内湾や沿岸域に広く分布する種であり、このような環境の藻類増殖の潜在能力や制限因子を調べるための供試藻として適していることを示している。

○培地：供試藻の前培養には表-1に示した組成のS-5培地を用いた。なお、培地は予め個別に作成した各成分をメンブランフィルター（ミリポア・HAタイプ）でろ過した海水に添加し、蒸留水で定量にメスアップして、培養容器（L型培養管、三角フラスコ）に分注した後、オートクレーブで滅菌して作成した。

○培養条件：温度及び照度等に関する矢木らの検討では、20℃で増殖量が最大となり、500~8,000 luxと幅広い照度範囲で高い増殖量を示し、毎分70および90回

転の振盪培養ではフロックを形成し、最大増殖量が小さくなることから静置培養を行っている<sup>31)</sup>。しかし、毎分30回のモノ型振盪培養ではフロックの形成は認められなかった。そのため、本報の実験における培養は温度20℃、培養管外面における照度4,000 luxで14時間間10時間暗サイクルでモノ型振盪により行った。

藻体の接種は、同一条件で保存培養した藻類の増殖量がほぼ最大となった後、リンと窒素濃度を低く調整したS-5培地で前培養したものを、培養実験開始時の藻類濃度が5 Chl·a μg·l<sup>-1</sup>前後となるように行った。

○試水：培養実験に用いた試水は、河川水の実験と同様に採水後ただちにメンブランフィルターで加圧ろ過し、冷暗所に保存したものを実験開始時に無菌的に再度加圧ろ過したものである。試水をクリーンベンチ内でL型培養管に0.5 lずつ分注して藻類増殖量測定用とした。また制限因子の検討のため、K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>とNaNO<sub>3</sub>溶液をそれぞれ添加し、リンが0.1 mg·l<sup>-1</sup>、窒素が1.0 mg·l<sup>-1</sup>多くなるように試水を調整した。

○増殖量：藻体の増殖量は、実験を開始して2日後から1日に1回、明条件になって5~6時間後に各培養管から50 mlの試水を無菌的に分取し、クロロフィル a 濃度を測定することにより行った。

## 4. 結果と考察

### 4-1 藻類増殖潜在能力

各調査地点から採水された表層水を用い、*S. costatum* の培養試験を行い、その最大増殖量を藻類増殖潜在能力（AGP）として表-2に示した。沖合部のSt.1のAGPは52~110 Chl·a μg·l<sup>-1</sup>（以下単位省略）、St.3では7~87、St.5では8~100の範囲で、各地点の平均値はそれぞれ75、39そして44であった。また、沿岸部のSt.2のAGPは130~560、St.4で

表-2 *Skeletonema costatum* の最大増殖量

時 期	地 点					
	ST.1	ST.2	ST.3	ST.4	ST.5	ST.6
1986年7月23日	53	560	23	18	21	220
1987年1月13日	78	130	87	150	100	140
6月18日	52	390	48	97	49	75
7月6日	80	320	7	39	8	280
7月23日	110	230	31	130	43	100

単位：Chl·a μg·l<sup>-1</sup>



は18~150, St. 6では75~220の範囲で, 各地点の平均値はそれぞれ330, 87, 160であった。

沖合部と沿岸部のAGPを比べると沿岸部で大きい傾向があり, 沿岸部の3地点のAGP平均値はいずれも沖合部の地点の平均値より大きい。沖合部の3地点間では, 最も湾奥部に位置するSt.1で7月の3回の調査時にAGPが大きかった。また, 沿岸部の3地点間では, 6月と7月の4回でSt.2のAGPが他の2地点より大きかった。沖合部と沿岸部の6地点の内, St.2のAGPが最も大きかった。St.2は鶴見川河口付近に位置しているため, 鶴見川より流入する水の影響を強く受け, 他の沿岸部の地点に比べてリン, 窒素濃度が高くなっている(二宮ら, 未発表資料)ことがAGPを大きくしている要因と考えられる。

季節的な特徴としては, 6月と7月にはAGPの地点間のばらつきが大きいのに対して, 1月にはばらつきが小さいことがあげられる。6月や7月のように水温が高い時には, 藻類生産量は増大する。しかし, 赤潮の分布がパッチ状であることに示されているように, 地点間の生産量は異なる。たとえば, 陸水の影響をあまり受けない地点の生産量が増大すると, 栄養物質濃度は低下する。それに対して陸水の影響を強く受ける地点では絶えず栄養物質が供給されている。そのため未利用の栄養物質濃度に相違が生じ, それは当然AGPの相違となって現われる。このようなことが6月と7月のAGPのばらつきを大きくした原因のひとつと推察される。

#### 4-2 藻類増殖の制限因子

藻類の増殖は最少律の法則に従い, 最も不足する物質が制限因子となり増殖量は支配される。ここでは制限因子を明らかにするため, AGP測定のための培養試験と平行して, リンを添加した試水と窒素を添加した試水の培養試験を行った。制限因子の評価は添加した試水の最大増殖量がAGPより10%以上大きくなることを基準に行った。

AGP測定結果及び窒素とリンを添加した試水における*S. costatum*の最大増殖量を図-2に示した。St.1~St.5の5地点では4回の調査時でリンを添加した試水の最大増殖量がAGPより大きくなり, リンが制限因子であった。しかし, 1987年7月23日のみ窒素が制限因子になっていた。St.6ではSt.1~St.5と異なる傾向が認められ, それらの地点で窒素が制限因子になった調査時と, 他に3回の調査時の計4回で窒素が制限因子になり, リンが制限因子になったのは1回のみであった。

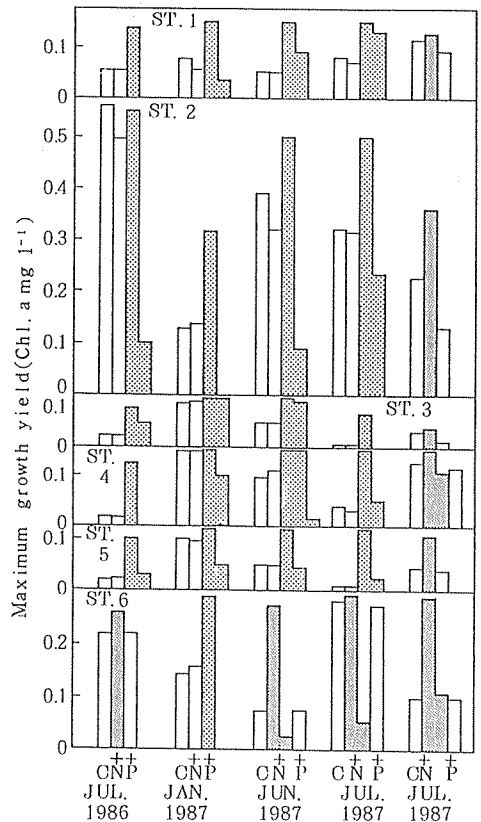


図-2 窒素とリンを添加した試水における *Skeletonema costatum* の最大増殖量の変化

C: 無添加(AGP), +N: 窒素添加, +P: リン添加

成層期には水温躍層により底層から溶出した栄養物質の表層への移動が妨げられている。しかし, 1987年7月23日には表-3に示したように, かなり強い陸からの風が吹いていた。そのため底層水と表層水とが混合された結果, 当日は他の調査時とは異なり, 表層水のリン濃度が高くなったため, 全調査地点で窒素が制限因子になったと考えられる。底層水と表層水の混合があったことは, 陸水の影響を受ける沿岸部の地点の塩分濃度が沖合部の地点とほぼ同濃度であったことから明らかである(二宮ら, 未発表資料)。

東京湾の横浜市沿岸域ではリン以外に, 窒素も制限因子になることが認められたが, 多摩川河口沖合の表層水を用いた *S. costatum* の培養試験では, リンが制限因子になることが多く, 窒素が制限因子となることはなかった<sup>32,33)</sup>。

東京湾以外の海域における制限因子に関する報告で

表-3 調査日における最多風向と平均風速

時期	最多風向	平均風速 (m/s)
1986年7月23日	南南東	1.8
1987年1月13日	北西	3.8
6月18日	南西	3.3
7月6日	南南西	3.5
7月23日	西南西	7.3

横浜地方気象台測定（神奈川県気象月報より引用）

は、たとえば名古屋港では上層はリン、下層は窒素が制限因子となっていた<sup>34)</sup>。三河湾の表層水の制限因子は、成層期には窒素とリン、循環期には窒素と鉄であった<sup>35)</sup>。矢木らによれば茨城県大洗、新潟港、島原湾、気仙沼ではいずれもリンが、また、広島湾の表層はリン、下層は窒素とリンの両者が、播磨灘ではリン、窒素以外の物質が制限因子になっていた<sup>31)</sup>。林らは広島湾表層水の制限因子が矢木らの結論と同様にリンであることを報告している<sup>36)</sup>。また博多湾では年間を通してリンが制限因子となり<sup>37)</sup>、大村湾の海水に窒素とリンを添加した実験ではリンと窒素の両者が制限因子になっていた<sup>38)</sup>。これらの報告は、本報の実験結果と同様に、リンと窒素が制限因子になりやすい物質であることを示している。

#### 4-3 藻類増殖とリン、窒素の関係

制限因子とはならない栄養物質がいくら多くなっても藻類の増殖に影響を及ぼすことはない。栄養物質濃度とAGPの関係を探るために、リンが制限因子になった試水について、*S. costatum*が増殖に利用する有機態リンを含むTDP濃度とAGPを、また、窒素が制限因子になった試水についても、TDN濃度とAGPを図-3に示した。その結果、リン制限の試水では、相関係数  $r = 0.92$  で  $AGP (\text{Chl. a } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}) = 2.52 \text{ TDP } (\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}) - 0.07$  の関係式が得られ、また、窒素制限の試水では、相関係数  $r = 0.96$  で  $AGP (\text{Chl. a } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}) = 0.23 \text{ TDN } (\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}) - 0.08$  の関係式が得られた。つまり、制限因子がリン、窒素のいずれの場合にも、TDPあるいはTDN濃度の増加に伴い、AGPはほぼ直線的に増加している。関係式よりTDP 0.1mgに対してAGPは180Chl.a  $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 、TDN 1mgに対してAGPは150Chl.a  $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ となる。

また、試水のNP比と制限因子との関係は図-4に示されているように、TDN濃度がTDP濃度の10倍以上になるとリンが制限因子となり、反対に10倍以下の

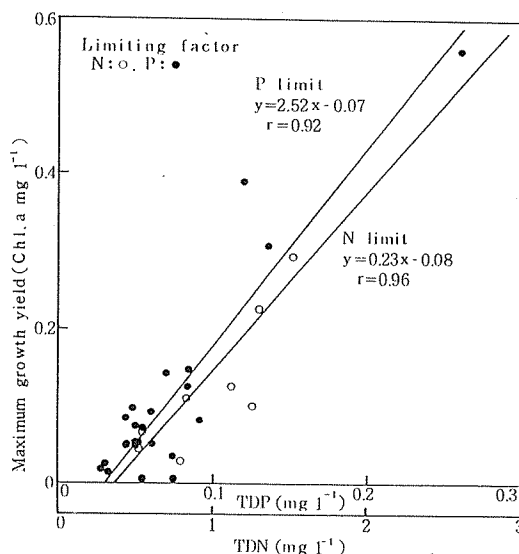


図-3 制限因子になった物質の濃度と最大増殖量の関係

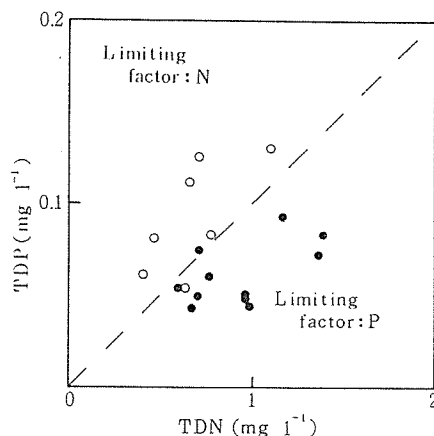


図-4 NP比と制限因子の関係

場合には窒素が制限因子になる。しかし、このような関係は、TDNがおおよそ  $1.5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  で、TDPがおおよそ  $0.15 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  以下の時に認められた関係であり、これより高濃度の場合には、リン、窒素以外の物質が制限因子になる可能性もある。

#### 4-4 公共用水域水質測定結果からみた藻類増殖の制限因子

本報の調査が実施されたのは前述のように1月と6月に各1回、7月に3回の計5回である。各調査時にTDN、TDPと共にTIN、 $\text{PO}_4\text{-P}$ も測定したが、両者の濃度比と制限因子との関係を見ると、TINが $\text{PO}_4\text{-P}$ の16倍以上ではリン制限、11倍以下では窒素制限

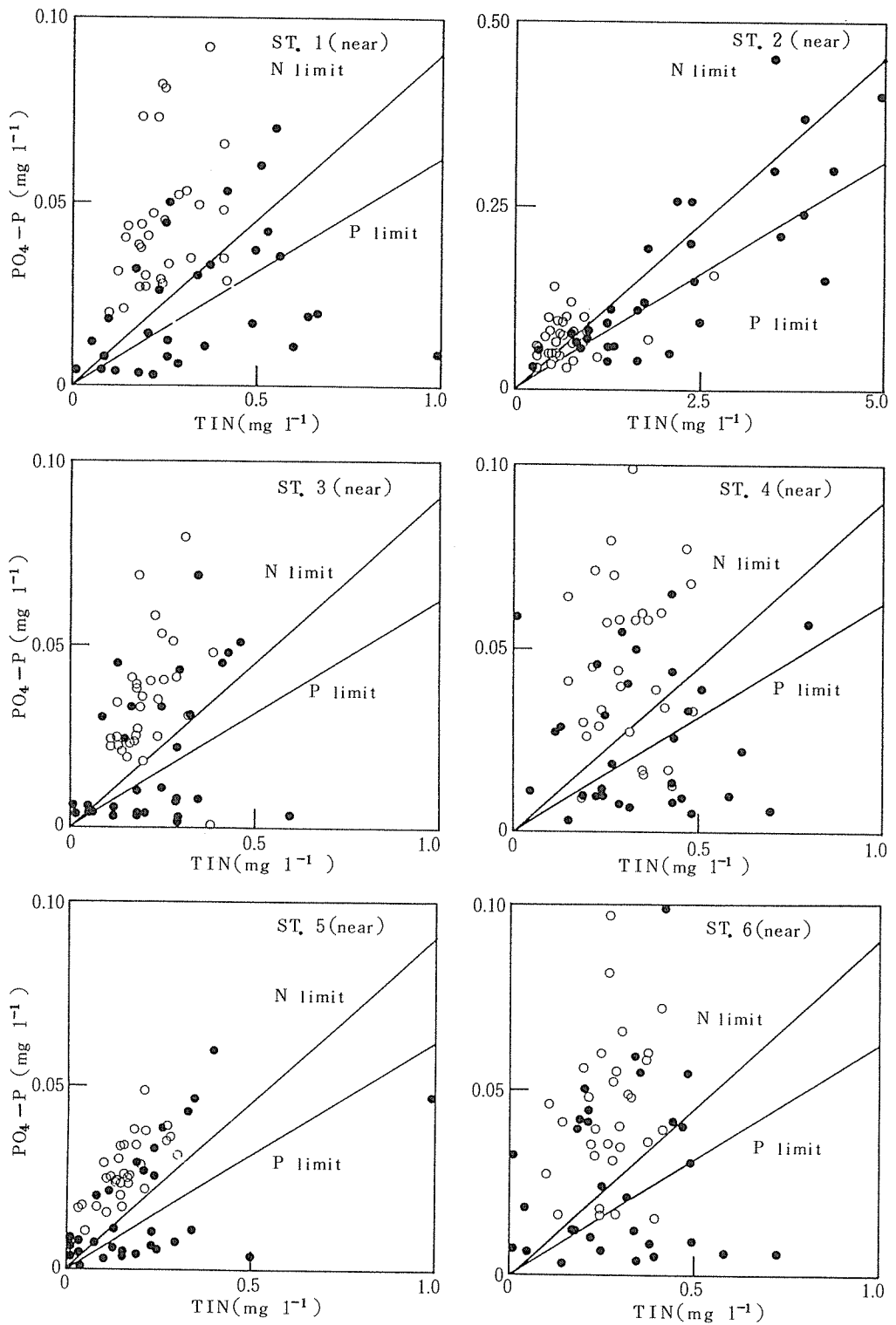


図-5 1981年から1985年の各年の5月から10月における  
 公共用水域水質測定結果のN P比と制限因子との関係  
 ● : 表層 ○ : 底層

表-4 1981年から1985年までの公共用水域水質測定結果におけるNP比

公共用水域 水質測定地点	調査地点番号	表 層		底 層	
		N/P : 16 ≤	N/P : ≤11	N/P : 16 ≤	N/P : ≤11
中の瀬北	ST. 1	16	9	0	27
鶴見河口先	ST. 2	10	8	6	18
中の瀬南	ST. 3	14	14	1	28
磯子沖	ST. 4	13	13	6	22
第三海堡東	ST. 5	13	16	0	30
平潟湾沖	ST. 6	11	15	2	26

1981年から1985年までの間の5月から10月までの公共用水域水質測定結果による。

$N = NH_4 - N + NO_2 - N + NO_3 - N$  (TIN),  $P = PO_4 - P$ ,

11~16倍ではリン制限と窒素制限の両方の場合がある。赤潮が発生する期間中の藻類増殖の制限因子を詳細に把握するため、本報の調査地点に近接した公共用水域水質測定地点で、1981年から5年間の毎年5月から10月までの6ヶ月間に測定された表層水と底層水のT

IN,  $PO_4 - P$ 濃度を図-5に示した。黒丸は表層、白丸は底層の測定値で、図中の傾きの小さい直線とX軸との間はリン制限、傾きの大きい直線とY軸との間は窒素制限である。図中の黒丸の分布は、公共用水域水質測定結果のうち全地点の表層でリンと共に窒素も

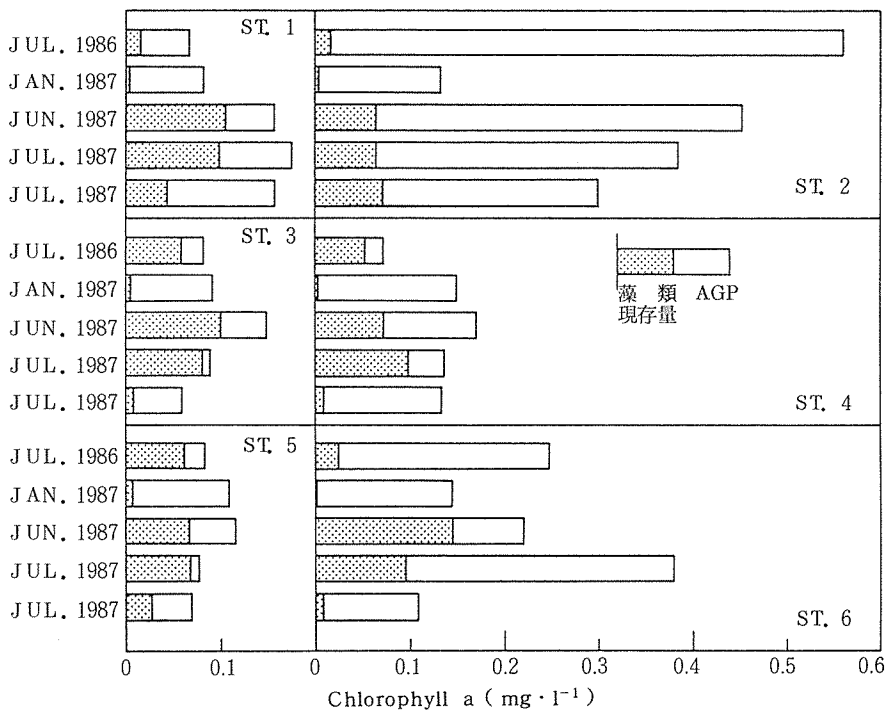


図-6 全藻類増殖能力

制限因子となることが多いことを示している。また、調査時の水質測定結果にみられるように、底層の無酸素状態の進行に伴い、底泥からのリン溶出量が増加し、窒素に比べてリン濃度の割合が大きくなり、その結果、底層では全地点とも窒素が制限因子になる傾向が極めて大きくなることが認められる。

表-4には図-5に示した各地点の表層と底層におけるNP比が16以上になった回数と、11以下になった回数をまとめた。これは上記のようにリンあるいは窒素が制限因子になった回数に当たる。表層ではSt.1において窒素に比べてリンが制限因子になることがやや多く、St.6はその逆で窒素が制限因子になることがやや多い傾向が認められる。St.2~St.5の4地点はリンもしくは窒素の場合がほぼ同程度となっている。また、底層の制限因子は全地点とも窒素となることが圧倒的に多いが、St.2とSt.4の2地点ではリンが制限因子になることもある程度はあることが認められる。

#### 4-5 全藻類増殖能力

水中の栄養物質の一部は藻類生産に利用されている。そのため、水的全藻類増殖能力は、生産された藻類の現存量と、生産に利用されていない栄養物質による増殖能力であるAGPとの和と考えられる。

そこで、クロロフィルaとして測定された藻類現存量とAGPの和を図-6に示した。全藻類増殖能力はAGPと同様に沖合部に比べて沿岸部の地点で大きく、特にSt.2で大きい傾向が認められる。また、全藻類増殖能力に対するAGPの割合は、藻類現存量の少ない1月に大きく、藻類現存量の多くなる6月と7月にはSt.2を除く5地点で小さくなっている。St.2では鶴見川から流入する栄養物質が多いため、6月と7月においてもAGPの割合が大きくなっている。沖合部の地点の全藻類増殖能力と藻類現存量、AGPの割合から明らかのように、陸水の影響を直接に受けない地点では、藻類現存量あるいはAGPの変化に対して、全藻類増殖能力の変化は小さいことが認められる。

### 5. ま と め

横浜市沿岸域から採水した表層水を用い、*Skeletonema costatum* の培養試験を行った結果、次のことが明らかになった。

(1) 藻類増殖潜在能力(AGP)の各調査時の平均値は、沖合部の地点で $39\sim 75\text{Chl}\cdot\text{a}\ \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 、沿岸部の地点では $87\sim 330\text{Chl}\cdot\text{a}\ \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ で、沖合部に比べて沿岸部で大きい傾向が認められた。また、沖合部の地点間では最も湾奥の地点で大きく、沿岸部の地点間では

鶴見川より流入する水の影響を強く受ける鶴見川河口付近の地点で大きかった。

(2) リンが藻類増殖の制限因子となることが多かったが、金沢湾では窒素が制限因子になる傾向が大きかった。また、風の影響により表層水とリン濃度が高い底層水とが混合された時には、全地点で窒素が制限因子になった。リンが制限因子になった試水のTDP濃度と藻類増殖潜在能力には直線的な関係が認められ、窒素が制限因子になった試水のTDN濃度と藻類増殖潜在能力にも同様に直線的な関係が認められた。また、TDN濃度がTDP濃度の10倍以上になるとリンが制限因子となり、10倍以下になると窒素が制限因子になることが明らかになった。

(3) 公共用水域水質測定結果の窒素とリン濃度の比をみると、表層ではリンと同様に窒素が制限因子になることも多いことを示している。それに対して底層では、窒素が制限因子になることが極めて多いことを示している。

(4) 藻類現存量と藻類増殖潜在能力の和である全藻類増殖能力は、藻類増殖潜在能力と同様に沖合部に比べて沿岸部で大きく、特に鶴見川河口付近の地点で大きい。全藻類増殖量に対する藻類増殖潜在能力の割合は、藻類現存量の少ない1月に大きくなっている。陸水の影響を直接には受けない地点では、藻類現存量あるいは藻類増殖潜在能力の変化に対して、全藻類増殖能力の変化は小さい傾向が認められる。

### 謝 辞

本研究の培養試験に用いた*Skeletonema costatum* (NIES-16株)を提供していただいた国立公害研究所に対して深く感謝します。

### 文 献

- 1) 福嶋 悟: *Nitzschia palea* (Kütz.) W. Smith の培養試験による鶴見川の藻類増殖潜在能力の調査, 横浜市公害研究所報, 9, 119-128 (1984).
- 2) 福嶋 悟: *Nitzschia palea* (Kütz.) W. Smith の培養試験による帷子川と大岡川の藻類増殖潜在能力の調査, 横浜市公害研究所報, 10, 119-127 (1985).
- 3) 福嶋 悟: 平潟湾流入河川の水質調査, 平潟湾・金沢湾周辺水域環境調査報告書, 横浜市公害研究所, 公害研資料, 68, 57-66 (1986).
- 4) 菅原兼男・佐藤正春: 東京湾の赤潮, 水産海洋研究会報, 9, 116-133 (1966).

- 5) 東京都環境保全局水質保全部：昭和60年度・東京都内湾赤潮調査報告書，101 pp. (1987).
- 6) 白柳康夫・石井哲夫・二宮勝幸・飯塚貞男・福嶋悟：底質柱状試料からみた横浜港の汚染の変遷，横浜市公害研究所報，12, 73-84 (1988).
- 7) Isouchi, T., Y. Mine, I. Yamazi : Summer distribution of plankton communities in the surface water surrounding Honshu Island (Japan), *J. Tokyo Univ. Fish.*, 65, 53-75 (1987).
- 8) 大野正夫・岡田久美・井本成彬・井本善次：高知県浦の内湾の海況と植物性プランクトンの周年変化，高知大学海洋生物教育研究センター研究報告，6, 75-86 (1984).
- 9) 西田政司・高田文子：博多湾における植物プランクトンの出現状況 (昭和58年度)，福岡市衛試報，9, 94-102 (1984).
- 10) 高田文子・西田政司：博多湾における植物プランクトンの出現状況 (昭和59年度)，福岡市衛試報，10, 96-103 (1985).
- 11) Chung, Y. H. : The flora and standing-crops of phytoplankton from estuaries of the Nagdong River Korea, *Proc. Coll. Nat. Sci.*, 9, 61-70 (1984).
- 12) Jingzhong, Z., D. Liping, Q. Baoping : Preliminary studies on eutrophication and red tide problems in Bohai Bay China, *Hydrobiologia*, 127, 27-30 (1985).
- 13) Thompson, G. B., J. Ho. : Some effects of sewage discharge upon phyto plankton in Hong-Kong, *Mar. Pollut. Bull.*, 12, 168-173 (1981).
- 14) Hallegraeff, G. M. : Seasonal study of phytoplankton pigments and species at a coastal station off Sydney Australia importance of diatoms and the nano plankton, *Mar. Biol. (Berl.)*, 61, 107-118 (1981).
- 15) Toro, J. E. : Seasonal fluctuations of phytoplankton abundance and biomass in the Queule River estuary Chile IX region, *Rev. Biol. Mar.*, 20, 23-38 (1984).
- 16) Cardinal, A., P. E. Lafleur : Summer phyto plankton of the St. Lawrence estuary Canada, *Bull. Soc. Phycol. Fr.*, 22, 150-160 (1977).
- 17) Marshall, H. G. : Phyto plankton distribution along the eastern coast of the USA part 1 phyto plankton composition, *Mar. Biol. (Berl.)*, 38, 81-89 (1976).
- 18) Mahoney, J. B., J. J. A. McLaughlin : The association phytoflagellate blooms in lower New York Bay USA with hypertrophication, *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 28, 53-66 (1977).
- 19) Staker, R. D., S.F. Bruno : An annual phyto plankton study in coastal waters off Eastern Long Island Block Island sound USA, *Bot. Mar.*, 21, 439-450 (1978).
- 20) Watling, L., D. Bottom, A. Pembroke, D. Maurer : Seasonal variations in Delaware Bay USA phyto plankton community structure, *Mar. Biol. (Berl.)*, 52, 207-216 (1979).
- 21) Marshall, H. G. : Seasonal phyto plankton composition in the lower Chesapeake Bay and old plantation creek Cape Charles Virginia USA, *Estuaries*, 3, 207-216 (1980).
- 22) Marshall, H.G., K.K. Nesius, S.T. Cibik : Phyto plankton studies within the Virginia USA Barrier Island 2. Seasonal study of phyto plankton within the Barrier Island Channels, *Castanea*, 46, 89-99 (1981).
- 23) Marshall, H.G. : Phytoplankton assessment of the Duplim River Georgia USA, *Castanea*, 50, 187-194 (1985).
- 24) Eilertsen, H.C., B. Schei, J.P. Taasen : Investigations on the plankton community of Balsfjorden northern Norway, the phyto plankton 1976-1978 abundance species composition and succession, *Sarsia*, 66, 129-142 (1981).
- 25) Roukhiyainen, M.I., L.G. Senichkina : Luminescence analysis of phyto plankton of the Black Sea, *Gidrobiol. Zh.*, 21, 12-16 (1985).
- 26) Revelante, N., M. Gilmartin : Temporal succession of phyto plankton in the northern Adriatic, *Neth. J. Sea Res.*, 10, 377-396 (1976).
- 27) Blanc, F., M. Leveau, M.C. Bonin : Hydrobiological situation of the Gulf of

- Fos France in 1969, Rev. Int. Oceanogr. Med., 41-42, 41-75 (1976).
- 28) 柳田友道：赤潮，講談社サイエンティフィック，198pp. (1976).
- 29) 大野正夫：汽水域の藻類の生態，内田老鶴圃，347-370 (1986).
- 30) 西田政司・高田文子：*Skeletonema costatum* の各態窒素・リンの利用能について，福岡市衛試報，10，47-49 (1985).
- 31) 矢木修身・須藤隆一・今岡務・寺西靖治：海水の赤潮生物生産能力の評価，国立公害研究所研究報告，30，289-302 (1982).
- 32) 曾田京三・菊地幹夫・津久井公昭・安藤晴男・川原浩：東京湾の富栄養化に関する研究（そのⅠ），東京都公害研究所年報 1984，89-94 (1984).
- 33) 安藤晴夫・菊地幹夫・津久井公昭・曾田京三・川原浩：東京湾の富栄養化に関する研究（そのⅡ），東京都公害研究所年報 1985，109-120 (1985).
- 34) 鎌田敏幸・村上哲生・榊原靖・土上ふみ・成瀬洋児・安藤良：名古屋港の植物プランクトンによる二次汚濁とその増殖に及ぼす要因について，名古屋市公害研究所報，13，89-95 (1983).
- 35) 近藤正夫・山本甫・荒川幸夫・高井義治：藻類の生理と富栄養化（第Ⅰ報）藻類培養試験による内湾における富栄養化の評価，愛知県公害調査センター所報，7，29-36 (1979).
- 36) 林光則・葉山八千代・秋山広子・永井史郎：海洋プランクトンの栄養要求と藻類培養試験による海水の富栄養化に関する研究，水質汚濁研究，1，199-202 (1978).
- 37) 吉武和人・西田政司：博多湾の富栄養化の現状。Ⅰ. 藻類の生理特性と生物培養試験による富栄養化の把握，福岡市衛試報，7，64-71 (1982).
- 38) 西村昇・香月幸一郎・川口治彦：大村湾における内部生産量調査，長崎県衛生公害研究所報，25，41-46 (1983).

# 横浜港における物質収支

白柳 康夫\*, 大場 栄次\*

## 要 旨

横浜港の内港地区におけるリン、亜鉛、浮遊物質の物質収支について検討を行った。流入負荷量については主として公共用水域水質測定結果を用いて、底質への移行量については堆積速度と表層濃度との積から求めた。その結果、流入負荷量に対して堆積量と流出量との和が大きくなり、流入負荷量の算定には精度の高いデータを用いる必要があること、また栄養塩類などは特に生産、分解などの水域内での動態を考慮しなければならないことがわかった。

堆積量の計算結果から横浜港の内港地区においては Zn が  $116\text{kg/day}$ 、T-P が  $224\text{kg/day}$ 、SS が  $164\text{ton/day}$  で堆積していくことがわかった。

また、内港地区における港内水は約41日で1交換することがわかった。

## 1. はじめに

東京湾や伊勢湾などの閉鎖性水域においては水質汚濁が大きな問題となっている。その要因としては水域が閉鎖的なため、内陸部から流入した汚濁物質が長い時間滞留すること、さらには外洋の比較的水質の良好な水との交換が遅いことなどが考えられる。このように閉鎖性水域における水質汚濁問題に関してはその系における流入汚濁物質、堆積量、流出汚濁物質などの物質収支を把握することは、水質汚濁対策を検討する上で重要な課題となっている。

東京湾は先述したように外海とのつながりが剣崎から洲崎という非常に閉鎖的な系であり、流入汚濁物質および堆積量は比較的扱い易く、リンや重金属元素の物質収支の報告<sup>1, 2)</sup>などが見られる。

我々がさらに簡単に扱える系として横浜港の内港地区を考えてみた。横浜港の内港地区は流入する河川としては大岡川と帷子川が大きなものであり、また流出部は防波堤の切れた部分だけであり、非常に閉鎖的な系である。筆者が行った底質汚染調査<sup>3, 4)</sup>でもこの水域の底質は非常に汚染されていることが確認されており、汚濁負荷量などの物質収支を把握することは、この水域における浚渫や覆砂などの水質汚濁対策に関し

ては重要な課題である。そこで内港地区に流入してくる物質、底質への移行量、系外への流出量から物質収支についての検討を行った。流入量の算出は河川流量と水質濃度との積から求め、底質への移行量は筆者が先に求めた堆積速度と底質表層部の濃度との積から、流出量は水理計算から求めた流出水量と水質濃度との積から求めた。また、対象とした元素は赤潮の発生に関係するといわれるリンと、環境水中での濃度レベルが比較的高いために扱いやすいZnの2元素と浮遊物質（以下SSとする）とした。

## 2. 物質収支計算

図-1に今回の収支計算の対象とした横浜港の内港地区を示した。先述したように非常に閉鎖的な系であることがわかる。この水域面積は約 $3.4\text{km}^2$ 、平均水深は約 $10\text{m}$ 、容量約 $3.4 \times 10^7\text{m}^3$ である<sup>5)</sup>。また図-2に物質収支の概略図を示した。ミクロ的には底質からの溶出、内部生産および分解などの問題もあるが、とりあえずはマクロ的に据えて扱うことにした。この系に流入する汚濁負荷にしても、河川からの流入の他に大気からのフォールアウト、船舶からの直接的な流入など

Elements Balance in Port of Yokohama.

\*Yasuo Shirayanagi, \*Eiji Ohba 横浜市公害研究所水質部門



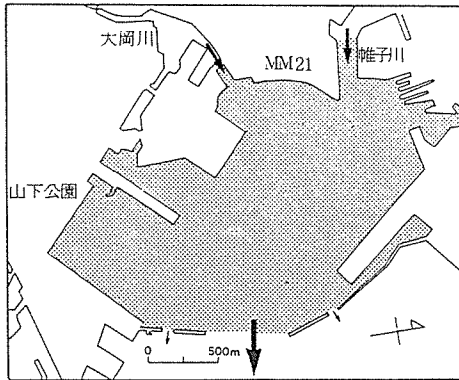


図-1 収支計算対象水域

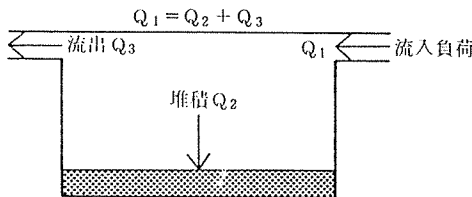


図-2 物質収支の概略

も考えられるが、河川からの負荷に比較するとかなり小さいと考えられるので今回は無視することにした。収支計算を行うにあたって問題になるのは流入河川からの汚濁負荷量の計算方法である。水質に関しては比較的データが揃っているが、水量に関する情報が非常に乏しい。今回用いたデータも降雨時における負荷については考慮していないなどの問題はあるが、大略的な状況は把握できると考えられる。

流入河川の概況は、帷子川が総延長28km、流域面積57.7km<sup>2</sup>、流域人口47万3千人であり、大岡川が総延長23.8km、流域面積93km<sup>2</sup>、流域人口68万6千人である<sup>6)</sup>。両河川の流域の下水道普及率は大岡川では90%以上であるが、帷子川では正確な数字ではないが約50%程度である。また、大岡川については下流部において分水路が設けられており、横浜港に流入する水量は少なくなっている。

## 2-1 流出入負荷量計算

### 2-1-1 流出入水量

この系からの流出部としては図-1に示したように防波堤の切れ目の部分のみである。しかし、この水域は汽水域であり潮の干満など水理構造は複雑である。そこで流出水量の計算はこれらのことを考慮して、密度拡散を含む2層レベルモデル(吹送流)<sup>5)</sup>を使用し

表-1 流況計算条件

格子間隔	125 m
コリオリ系数	$f=2W, \sin\phi, W=2\pi / (24 \times 3600),$ $\phi=35.40$
内部摩擦係数	0.0013
海底摩擦係数	0.0026
渦動粘性係数	$2 \times 10^5$
計算層	2層
上層厚	5 m

た。このモデルは潮汐流だけでなく、潮汐残差流、密度流、吹送流の恒流成分を考慮しており、海域における物質の分散を扱うには適している。今回の計算に用いた係数<sup>5)</sup>を表-1に示した。

流入水量に関しては帷子川と大岡川の水量を把握すればよい。両河川とも公共用水域水質測定が行われており、帷子川に関しては水道橋において、大岡川は清水橋において水量測定が行われており、そこでのデータ<sup>7)</sup>を用いることとした。しかしこのデータは先述したとおり平常時のものであり、降雨時の出水はカバーできない。水道橋は河口からの距離が約2km、清水橋は約3.5kmでありともに感潮域である。

流出入水量の結果を表-2に示した。

表-2 流出入水量

	帷子川	大岡川	合計m <sup>3</sup> /day
流出水量	—	—	$8.32 \times 10^5$
流入水量	$5.07 \times 10^5$	$3.59 \times 10^4$	$5.43 \times 10^5$

### 2-1-2 流出入水質

流入水の水質に関しても、帷子川は公共用水域の水質測定点となっている水道橋での結果を、大岡川はやはり測定点である清水橋での結果を用いた。公共用水域の水質測定は毎月行われており平均値を用いた。Znに関しては測定結果がほとんど定量限界以下(0.1mg/l)であるため、昭和59年から60年にかけて季節別に独自に調査をした結果を用いることとした。分析法としては酸分解後、溶媒抽出し原子吸光度法により行い、定量限界値を0.005mg/lとした。その結果を表-3に示したが、両河川で大きな違いはない。

流出水の水質に関しては、やはり公共用水域水質測定の結果を用いたが、測定場所としては横浜港内の上層データとした。Znに関してはやはりほとんどが定量

限界以下なので独自に調査を行った。SSに関しては測定が行われておらず、また河川水に比較して海水におけるSS濃度はかなり低いと考えられるので、無視した。

流出入水の水質を表-3に示した。

表-3 流出入水質

	T-P (mg/l)	Zn (mg/l)	SS (mg/l)
流出水質	0.097	0.0057	—
流入水質 帷子川	0.51	0.014	14
大岡川	0.51	0.012	10

## 2-2 堆積量計算

流入した汚濁物質の底質への移行量は、底質の堆積速度から求めることができる。横浜港における底質の堆積速度は筆者<sup>3, 8)</sup>が先に5地点における値を求めている。その時に求めたものは見かけ上の値であったが、大岡川の河口付近で2.2cm/y、港奥の中央部で5cm/y、港中央部で3.4cm/y、山下公園前面で5.1cm/y、防波堤付

近で2.2cm/yであった。この値を重量ベースに換算するために、港内14地点における含水比%と単位体積重量g/cm<sup>3</sup>の平均値<sup>9)</sup>を用いて、見かけ上の堆積速度から重量ベースの堆積速度に換算を行った。単位体積重量は1cm<sup>3</sup>当りの重量であり、1cm<sup>3</sup>当りの高さ1cmの重量を表している。これから水分量を差し引けば乾燥泥重量が求められる。その結果、大岡川河口付近で1.056g/cm<sup>3</sup>/y、港奥の中央部で2.40g/cm<sup>3</sup>/y、港中央部で1.632g/cm<sup>3</sup>/y、山下公園前面で2.448g/cm<sup>3</sup>/y、防波堤付近で1.056g/cm<sup>3</sup>/yの値となった。東京湾の中央部での値<sup>10)</sup>が0.5g/cm<sup>3</sup>/y程度であるので、横浜港においては約2~5倍の値となっている。

この値をもとに港内全域での堆積速度を算出するわけであるが、先に求めた5地点における堆積速度のうち大岡川河口付近と山下公園前面を除く3地点を用いて、帷子川の河口からの距離との関数で表すことにした。これは先の報告<sup>8)</sup>で重金属濃度と河口からの距離が対数関数で表せたことによる。ポイントが3地点と少ないが、よい直線関係が得られた。そして港内を250m格子のメッシュに区分し、各メッシュにおける堆積速度を算出した。その結果を図-3に示した。このうち大岡川河口付近の地点に隣接したメッシュは大

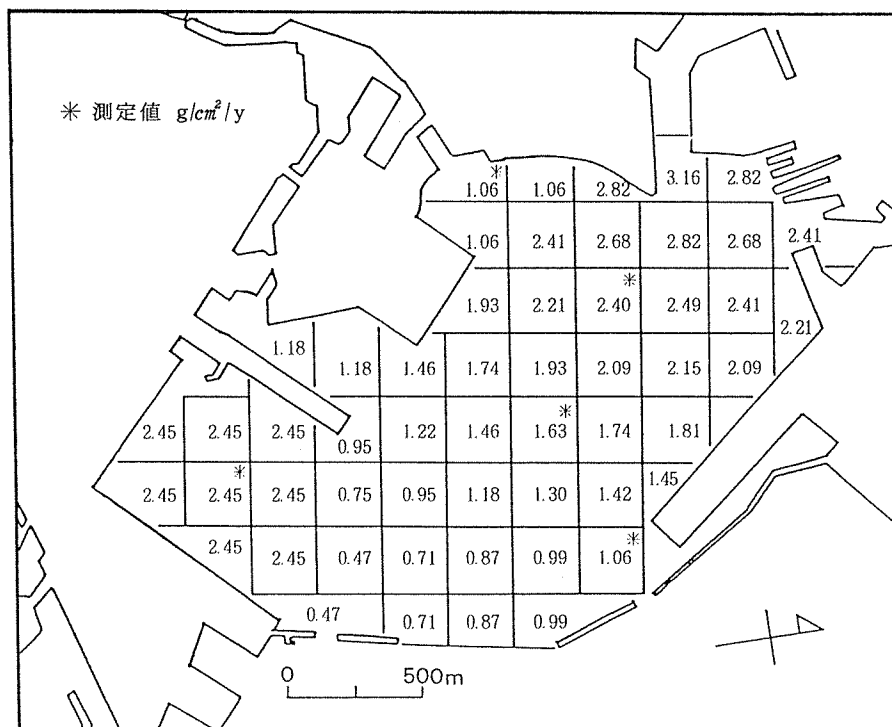


図-3 底質の堆積速度

岡川河口の値を用い、また山下公園前面についても同様に処理した。これは大岡川の影響は帷子川に比較して非常に小さいこと、また山下公園前面は水理構造的に下降流が大きく<sup>9)</sup> 堆積速度も大きくなっているためである。

SSについては堆積速度とメッシュ面積との積から堆積量を算出した。

次に底質表層部におけるZn濃度であるが、これは先に示したように河口からの距離との関数で表せるので、14地点におけるZn濃度と河口からの距離から求めた回帰式から、各メッシュにおけるZn濃度を算出した。大岡川河口付近と山下公園前面に関しては堆積速度の場合と同様に処理した。この値と各メッシュ面積との積からZn堆積量を算出した。

次に底質表層部におけるP濃度であるが、PはZnのように河口からの距離との規則性が見られないので、港内25地点における値<sup>3)</sup>を用いて双一次補間による内挿法によって求めた。

この値と各メッシュ面積との積からP堆積量を算出した。

### 2-3 物質収支

表-4に流入水量、流入水質及び堆積量から算出した物質収支を示した。

表からわかるように、流入負荷量に比較して堆積量と流出量の和が大きくなっている。この傾向はSSとZnで著しく、流入量に対して堆積量+流出量がSSで約22倍、Znで16倍にもなっている。Pについては約1.1倍であった。この結果は先述したように、降雨時の影響がまったく考慮されていないことが大きな原因と考えられ、全負荷量に対して降雨時に発生する負荷量が80%を超えるという報告<sup>11)</sup>もみられる。降雨時の影響は流出量にも影響してくるが、堆積量はこれらの影響をすべて含んだものとなっているからである。また今回用いた流入水量と流入水質のデータが感潮域での値であり、流入負荷量を算出するのに適切かどうかの問題がある。それは感潮域では塩析効果などにより水中の懸濁物質などが沈降し易くなることにより水

表-4 物質収支

	T-P (kg/day)	Zn (kg/day)	SS (ton/day)
流入負荷量	277	7.5	7.5
堆積量	224	116	164
流出量	81	4.7	—

質値が小さくなること、また潮汐により正確な水量が把握しにくいことなどによる。

一方、見方を変えれば堆積量の値が大きすぎるとすることもできるわけであるが、堆積速度の値は東京湾の中央部の値に比べて2~5倍であり、沿岸に極近い水域での値としてはそれほど大きすぎるとは考えられない。

このように流入負荷量を正確に算出することは非常に困難であり、近年は非特定汚染源の問題などに関連して負荷量算定の種々の方法が試みられている。

流入量に関してはともに平常時の値であると考えると、Znは7.5kg流入して4.7kg流出していることになり、流入量に対して37%が堆積していることになる。同様にPは71%が堆積していることになり、この結果からはPの方が堆積し易いことになる。東京湾における同様な収支計算の結果<sup>12)</sup>からは、Znなどの重金属元素は堆積し易く、Pなどの栄養塩類は流出し易いとされている。横浜港は沿岸に非常に近く、東京湾全体とは物質の挙動が異なることは十分に考えられるが、流入水質の用い方の問題の方が大きいと考えられる。

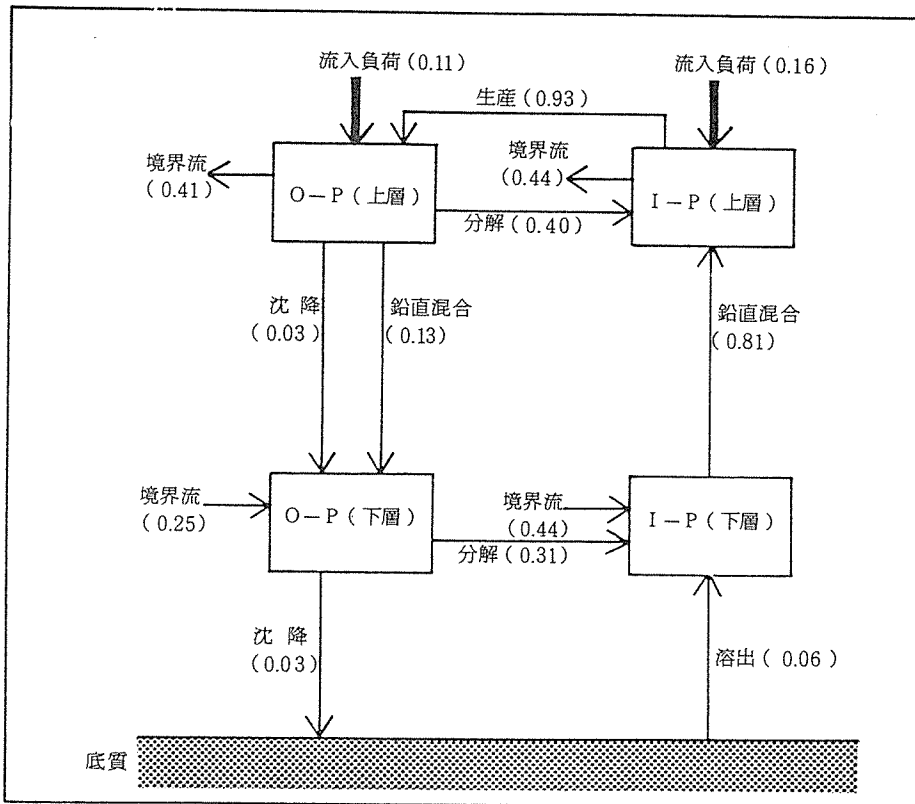
先述したように、ミクロ的には底質からの溶出や内部生産などの問題があり、特に栄養塩類のPについては大きく関与してくると考えられる。そこでPについては富栄養化モデルを用いて収支計算を行ってみた。このモデルは有光層(上層)と無光層(下層)の2層モデルとし、生産、分解、沈降、溶出を考慮して拡散方程式を解くモデルである<sup>5)</sup>。その結果を図-4に示した。図から横浜港のように生物活動の盛んな水域では、生産、分解の占める割合が大きいことが分かる。また堆積する割合は11%と小さい値となった。

### 2-4 港内水の交換率

水域の閉鎖性を表すものに、水の交換率がある。すなわち交換率が低いほど閉鎖性が高いわけである。交換率を港内水の全水量÷流出水量で1交換に要する日数とすると、横浜港の内港地区は41日を必要とすることになる。東京湾における同様な数値は0.13年<sup>12)</sup>とされており、約47日を必要とする。この結果から横浜港の内港地区は東京湾と同程度の閉鎖性を有する水域といえる。

## 3. まとめ

今回の物質収支の計算結果から、流入負荷量の算定には用いるデータの精度及び汚濁機構を考慮することが要求されることがわかった。また、栄養塩類のPなどは生産、分解などのファクターが大きいこと、特



O-P：有機体P，I-P：無機体P，単位：ton/day

図-4 富栄養化モデルを用いたPの収支

に横浜港のように小さな系ではその要因が大きいことがわかった。

堆積量の計算結果から横浜港の内港地区においてはZnが116kg/day，T-Pが224kg/day，SSが164ton/dayで堆積していくことがわかった。

また，内港地区における港内水は約41日で1交換することがわかった。

今後はさらに精度を高めたデータの収集及び汚濁機構を考慮した計算方法について検討する予定である。

## 謝 辞

収支計算を行うにあたり，ご協力頂いた物新日本気象海洋 蔵木氏に感謝する。

## 文 献

- 1) 大山準一：東京湾におけるズズの収支(II)，1987年度日本地球化学会年会講演要旨集，136-137(1987)。
- 2) 松本英二：東京湾における物質収支，1987年度日

本地球化学会年会講演要旨集，138-139(1987)。

3) 白柳康夫：横浜港における底質汚染(第1報)，横浜市公害研究所報，12，85-96(1988)。

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

5) 横浜市港湾局：昭和62年度横浜港水質浄化調査(その2)報告書，(1988)。

6) 横浜市下水道局河川工事課資料。

7) 神奈川県・横浜市・川崎市・横須賀市・藤沢市・相模原市：公共用水域測定結果，昭和59年度版(1986)。

8) 白柳康夫，二宮勝幸，飯塚貞男，福嶋悟：底質柱状試料からみた横浜港の汚染の変遷，全国公害研会誌，13(2)，14-20(1988)。

9) 横浜市港湾局：昭和61年度横浜港水質浄化調査報告書，(1987)。

10) 松本英二：東京湾の底質環境，地球化学，17，27-32(1983)。

11) 環境庁水質保全局：非特定汚染源による汚染防止

対策調査検討会報告書，81-82（1987）。

12) 松本英二：重金属の挙動，海の環境科学，恒星社  
厚生閣，174-177（1983）。

## 横浜港における底質汚染（第2報）

白 柳 康 夫<sup>\*</sup>

### 要 旨

横浜港における底質汚染状況を把握するため、外港地区（防波堤の外側）22地点において金属類、強熱減量、全窒素及び全炭素の調査を行った。うち8地点においては柱状試料についての調査を行った。その結果、次のことが明らかとなった。

- (1) 防波堤で囲まれた閉鎖的な内港地区に比較して、外港地区では汚染物質の濃度レベルが低く、平均値において有意差が認められた。
- (2) 外港地区8地点における柱状試料は浚渫などのかく乱を受けており、成層構造を示さなかった。
- (3) 主成分分析により底質汚濁を総合的に評価し、その結果から底質汚濁マップを作成したところ、内港地区および鶴見川河口などの運河部で汚染度の高いことがわかった。

### 1. はじめに

前報<sup>1)</sup>では横浜港の内港地区における底質汚染について報告した。その結果、内港地区に流入する汚濁物質の負荷として帷子川からの影響が大きいこと、また主成分分析による総合的評価から全域で汚染度が高く、その汚染された底質が50~80cmの深度まで存在することがわかった。そして深度分布の結果から底質の堆積速度として2.2~5.1cm/yの値を得た。このように横浜港の内港地区における底質汚染は東京湾中央部<sup>2)</sup>に比較すると、堆積速度で約2~4倍の値と激しいものである。そこで今回は、内港地区からの影響が周辺水域にどのように及んでいるか、またその汚染状況を明らかにするため、京浜運河から本牧埠頭まで調査範囲を広げて合計47地点（内港地区25地点を含む）での底質汚染状況調査の結果について報告する。また横浜港における底質の汚染度を表すために、主成分分析による総合的評価結果から底質汚濁マップを作成した。

### 2. 調査方法

試料の採取および分析は前報<sup>1)</sup>に従って行った。

調査地点を図-1に示した。このうちSt.2, 4, 10, 17, 19, 25, 27, 29, 30, 35, 38, 42, 43, 47, の14地点

において柱状試料の採取を行った。

St.1から25は内港地区であり、防波堤で囲まれた非常に閉鎖的な水域で、港奥からは帷子川と大岡川が流入している。この水域は250 mメッシュで調査地点を設定した。St.26~47は500 mメッシュで調査地点を設定したが、航路部分は停泊禁止であるため調査から除外した。St.26付近からは入江川、St.32付近からは大岡川派川堀川、St.44からは鶴見川が流入している。またSt.31は恵比須運河、St.37は大黒運河である。

### 3. 結果と考察

前報<sup>1)</sup>において内港地区のSt.1~25の結果については報告したので、今回はSt.26~47の結果について内港地区と比較して考察した。またSt.26~47の水域を便宜上、外港地区と呼ぶこととする。

#### 3-1 表層試料

##### 3-1-1 濃度分布

結果の1例として強熱減量（I.L.）、Zn, S, 全炭素（T-C）、全窒素（T-N）の濃度分布を図-2から6に示した。

I.L.は内港地区に比較して外港地区では全般的にや

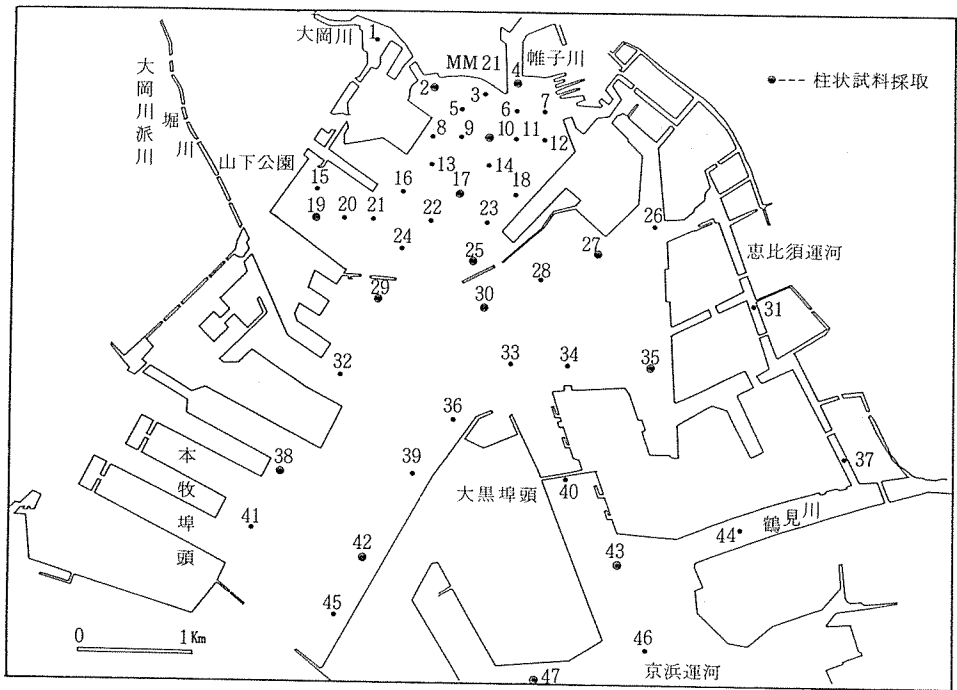


図-1 調査地点

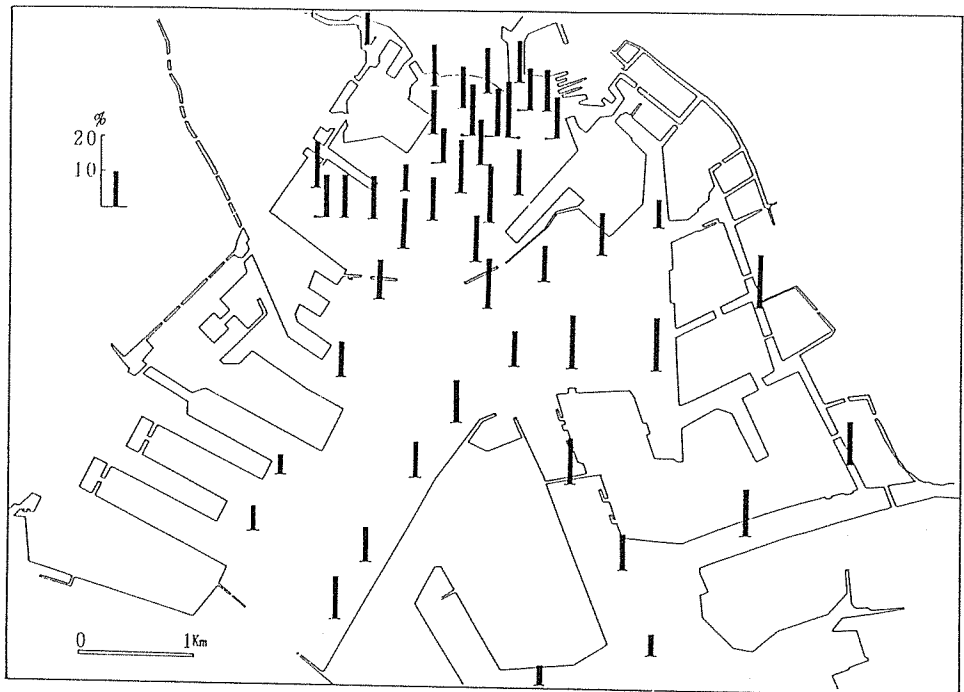


図-2 I.L. の濃度分布

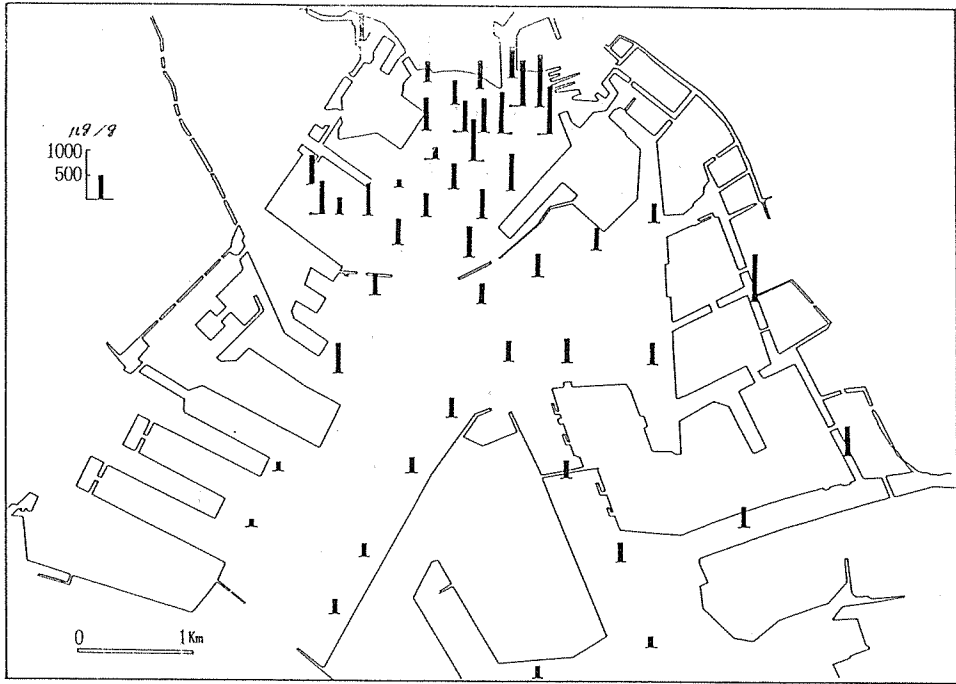


図-3 Znの濃度分布

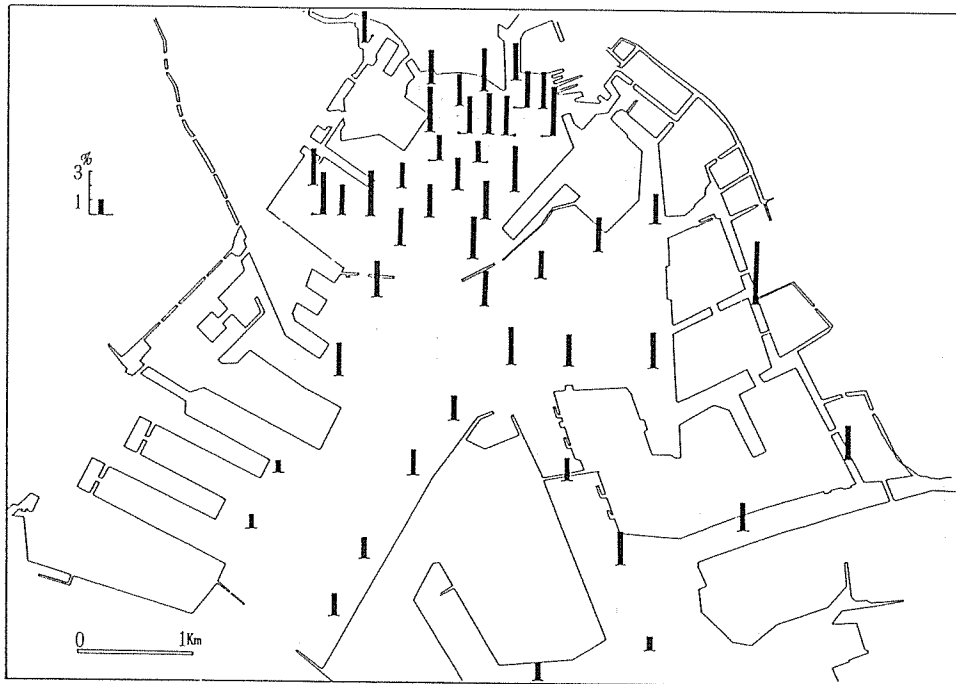


図-4 Sの濃度分布



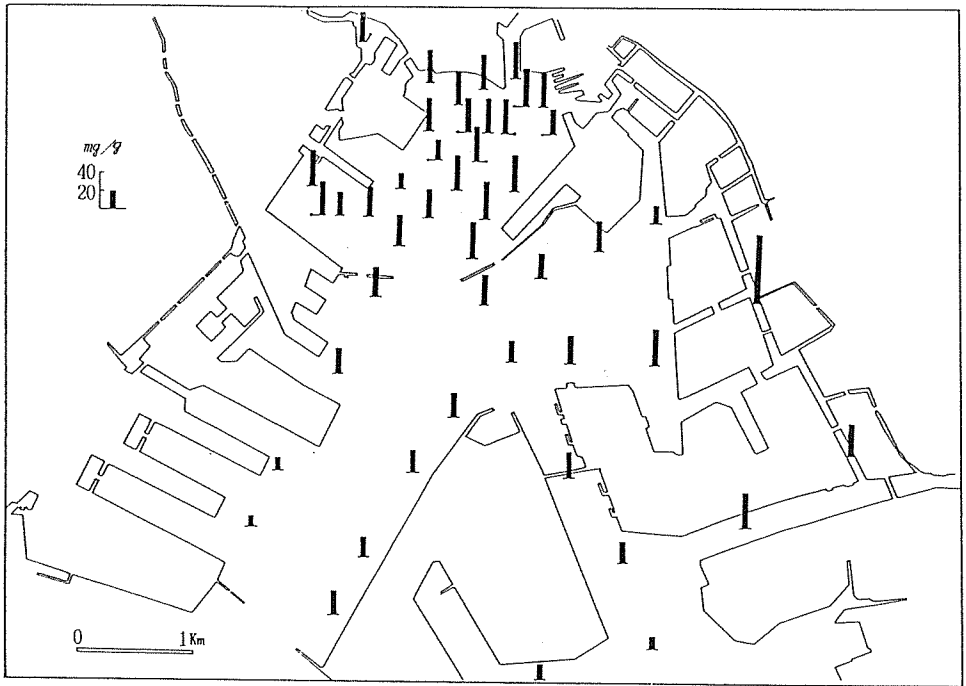


図-5 T-Cの濃度分布

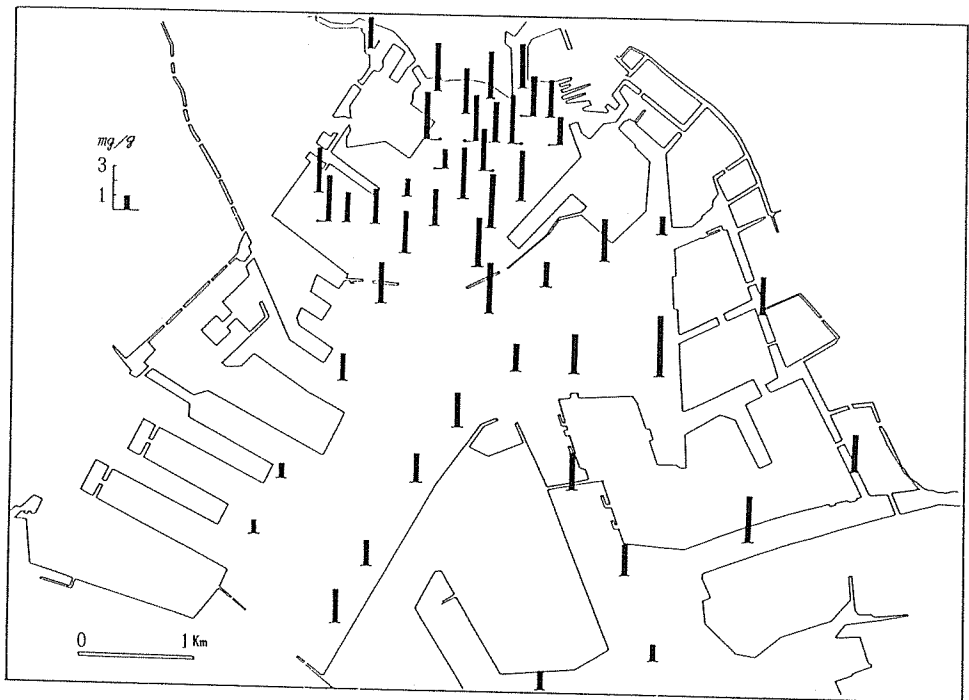


図-6 T-Nの濃度分布

や低くなっていた。運河部と鶴見川河口部は海域へ拡散する手前の地点であるが、他の海域の地点と同程度の値であった。鶴見川からの拡散状況としては、濃度レベルからみるとSt.40, 43の両地点がSt.46, 47に比較して高濃度になっており、St.40, 43の方向へ向っているように見える。しかし、横浜市港湾局<sup>2)</sup>が行った横浜港における流況シミュレーションの結果は、恒流の方向としてはSt.46, 47の方へ向って流れている。その様子は昭和54年11月の大雨後に撮影された航空写真<sup>3)</sup>にもはっきりと表われていた。また同シミュレーション結果から、St.40の付近は流速が極端に小さくなっており、底質が堆積し易い状況にあると考えられ、St.46, 47に比較して高濃度になったと考えられる。

Znの濃度分布図をみると、内港地区で高濃度を示しており、外港地区では運河部を除いてはかなり低い値を示している。Znなどの重金属は前報<sup>1)</sup>でも示したとおり河口部分からの距離とともに濃度は減少し、沿岸に近い部分で堆積すると考えられる。鶴見川からの拡散に関してはI.L.の場合と同様と考えられる。

SはほぼZnと同様な濃度分布であった。Sは河川からの拡散というよりも、その地点における酸化還元状態に大きく影響されると考えられる。底質の堆積し易い場所は流速も小さいので底層における水の交換率が小さくなり、還元状態になり易く、S濃度が高くなると考えられる。しかし河口部前面付近は、一度河口部で堆積し還元状態の進んだ底質が大雨時などに再流出して負荷される影響も大きいと考えられる。

T-CとT-NもほぼZnやSと同様な濃度分布状況であり、鶴見川からの拡散に関しても同様と考えられる。

以上、5項目の状況について述べてきたが、5項目とも内港地区に比較して外港地区の方が濃度レベルが低い傾向が認められた。これを統計的に確認するため、内港地区25地点と外港地区22地点とに分割して、平均

値の有意差検定を行った。なお、外港地区のSt.31(恵比須運河)の値は平均値土(標準偏差の3倍)から外れていたため、異常値と判断し、棄却した。

その結果を表-1に示した。5項目とも分散には有意差が認められなかった。また、5項目とも平均値に

表-1 地区別の平均値の検定

	分散比	t 値
I. L.	2.38	2.90
Zn	2.96	4.53
S	1.26	4.32
T-C	1.66	4.24
T-N	1.71	2.49
有意水準(5%)	3.32	2.02

関して有意差が認められた。この結果、外港地区は内港地区に比較して濃度レベルが明らかに低いと言える。

### 3-1-2 地区別の挙動特徴

前項で内港地区と外港地区との濃度レベルの差が認められたので、両地区における汚染物質の挙動の特徴について考えてみる。

表-2に地区別のI.L., Zn, S, T-C, T-Nの相関係数を示した。表からわかるように、外港地区は各項目間で全般的に高い相関が認められる。これに対して内港地区ではZn-I.L., Zn-T-N, S-他の4項目間の相関が低くなっている。この関係を表わす散布図を図-7と8に示した。図-7はZnとSとの散布図であるが、前項でも述べたように外港地区は低濃度側に片寄っていることがわかる。また内港地区のポイントで( )でくくった点が全体から離れているため、このポイントが相関係数に大きく影響していると考えられるので、除外して計算したところ $r=0.697$ と高い相関係数が得

表-2 地区別の相関係数

	I. L.	Zn	S	T-C	T-N
I. L.		0.633	0.674	0.899	0.907
Zn	0.398		0.828	0.748	0.549
S	0.363	0.491		0.761	0.679
T-C	0.669	0.621	0.375		0.940
T-N	0.770	0.357	0.389	0.885	

上段：外港地区

下段：内港地区

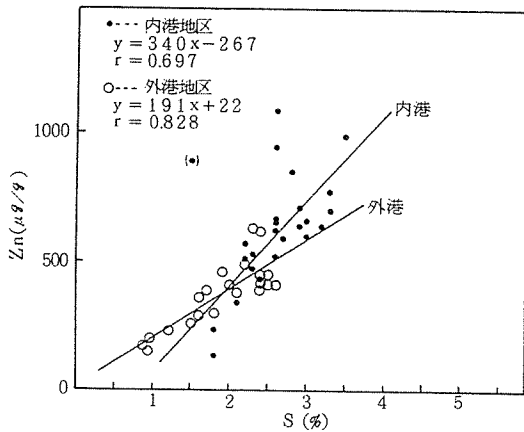


図-7 ZnとSの散布図

られた。外港地区の回帰直線はほぼ原点を通るものであり、ZnとSが非常に類似した挙動をしていると考えられる。これに対して内港地区はバラツキが大きく、原点からも大きくはずれている。これは先述したように、内港地区は河口部で一度堆積して還元状態の進んだ底質が大雨時に再流出して負荷されることなどが原因と考えられる。

図-8はT-CとSとの散布図であるが、この図からも外港地区が低濃度側に片寄っていることがわかる。内港地区はバラツキが大きく相関係数も小さいが、外港地区は比較的高い相関性を示した。T-CとSの挙動を直接的に結び付けて考えることはむずかしいが、一般に有機性汚濁が進行すると底質も酸化状態から還元状態へと向うことが考えられ、T-CとSの相関性が高くなったと考えられる。

Sと重金属のZnおよび有機物質のT-Cという3項目間の関係から、内港地区は、河川からの影響すなわち汽水域としての複雑な条件下であり、これに対して外港地区は、鶴見川の河口前面を除けば、このような影響もあまり大きくなく、汚濁物質の挙動としても比較的単純系として扱えると考えられる。

### 3-2 柱状試料

柱状試料は14地点において採取したが、内港地区の6地点についてはすでに報告済みなので省略する。以下に外港地区における8地点の概要について述べる。

#### 3-2-1 外観および浚渫状況

○ St. 27

鈴繁埠頭の前面であり、水深9m。明確な浚渫記録はなかったが、埠頭に近いため水深維持のための浚渫の可能性はある。柱状試料の外観としては表層から40

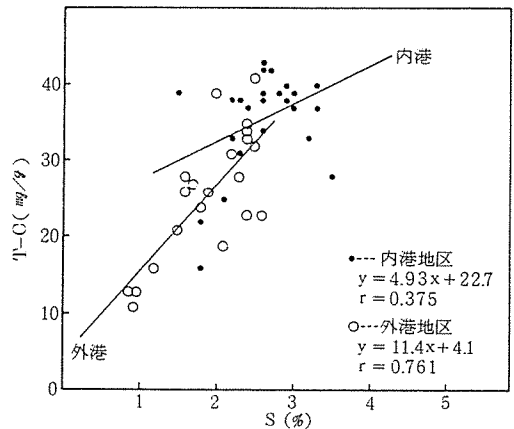


図-8 T-CとSの散布図

cm位までは黒色のヘドロ質、40cm以深は暗緑色のシルト質が混在していた。

○ St. 29

山下埠頭の前面で、水深11m。浚渫が実施された明確な記録はなかったが、ある記録<sup>4)</sup>によると山下埠頭は1953年に着工され1963年に完成しており、この間に航路、泊地浚渫が実施されているが、区域等は明確でない。柱状試料の外観としては表層から60cmまでが黒色のヘドロ質、60cm以深は暗緑色のシルト質であった。

○ St. 30

防波堤の外側にあたり、水深13m。この地点は1973年から74年にかけて3~4mの浚渫が実施されていた<sup>5)</sup>。柱状試料の外観としては表層から60cmまでが黒色のヘドロ質、60cm以深は暗緑色のシルト質であった。

○ St. 35

宝町の前面にあたり、水深22m。宝町付近は京浜工業地帯であり、自動車工場、石油工場などが存在する。浚渫が実施された記録はなかった。柱状試料の外観としては表層から10cmが黒色のヘドロ質、10cmから30cmまでが砂まじりの暗緑色のシルト質、30cmから70cmまでが砂質、70cmから78cmまでが再び暗緑色のシルト質であった。

○ St. 38

本牧埠頭の前面にあたり、水深11m。浚渫は1968年および1986年に実施されているが<sup>5, 6)</sup>、除去深度は不明である。柱状試料の外観は表層から75cmまで暗緑色のシルト質であった。

○ St. 42

大黒埠頭の西側で、水深16m。浚渫が実施された記録はなかった。柱状試料の外観は表層から20cmまでが

黒色のヘドロ質，20cm以深は暗緑色のシルト質であった。

○ St. 43

鶴見川の河口前面にあたり，水深12m。浚渫は1977年に実施されているが<sup>6)</sup>，除去深度は不明である。柱状試料の外観は表層から20cmまでが黒色のヘドロ質，20cmから60cmまでが暗緑色のシルト質，60cm以深は砂質であった。

○ St. 47

大黒埠頭の東側で，水深12m。浚渫が実施された明確な記録はなかったが，ライナーバース造成に伴い浚渫が実施された可能性は高い。柱状試料の外観は表層から80cmまで暗緑色のシルト質であった。

以上，柱状試料採取地点の浚渫工事などの外的要因について述べてきたが，横浜港においては古くは1921年から航路および泊地の浚渫が実施されており，その後も随所で行われている。柱状試料の解析を行うにあたってはこれらの要因を十分に考慮する必要がある。

### 3-2-2 深度分布

前記の外港地区8地点（St. 27, 29, 30, 35, 38, 42, 43, 47）におけるI.L., Zn, S, T-C, T-Nの深度分布を図-9に示した。

柱状試料の解析において重要なことは，堆積過程におけるかく乱の影響をどう判断するかである。かく乱などの影響がなかった場合の柱状試料における汚濁物質の深度分布の特徴は，横浜港<sup>7)</sup>や東京湾<sup>8)</sup>の例から，表層部から深くなるに従い濃度が上昇していき，20～40cm層で最大値を示し，その後は減少していくというパターンである。この特徴は有機物質よりも重金属類に顕著に表われる。今回の8地点におけるZnの深度分布図には，このような特徴はみられなかった。

St. 30, 38, 43は浚渫工事の影響を受けていることがはっきりしているが，その影響が深度分布にはっきりと表われていない。St. 43の30～100cm層における深度分布は先述した特徴を示しているが，浚渫の影響がどの深度に表われているか特定できない。

St. 27は5項目ともほぼ一定値を示し，規則的なパターンはみられない。濃度レベルとしては比較的高い値を示しており，特にI.L.は全深度で10%を超えている。

St. 29は50～70cm層でZn濃度が特異的に高くなっていた。図には示していないがCu, Pb, Crも同様な傾向が表われていた。原因等については特定できない。

St. 35は0～10cm層のみがヘドロ質で，10cm以深は横浜港におけるバックグラウンド値<sup>1)</sup>程度の値となっていた。単純に考えると，近年浚渫が行われ表層から

汚染の影響のない層まで除去され，その上に新たにヘドロ層が10cm堆積したようにみられる。今回の浚渫に関する調査では，この地点における浚渫の記録は得られなかったがさらに詳しく調査する必要がある。

以上，外港地区8地点における柱状試料の深度分布の特徴について述べたが，今回の8地点における柱状試料は何らかの外的要因によるかく乱の影響を受けていると考えられる。前報<sup>1)</sup>においては深度分布のパターンや，かく乱の影響を鍵として堆積速度を推定したが，今回の結果からは推定不可能であった。原因としては，試料の採取位置が航路との関係で埠頭に近い場所に設定されたため，浚渫や船などによるかく乱を強く受けたことによると考えられる。

### 3-3 主成分分析による評価

底質の汚染を総合的に評価するため，前報<sup>1)</sup>にしたがって主成分分析を適用して解析を行った。

主成分分析に用いた項目は，重金属汚染に関連してZnを，有機汚濁に関連してT-Cを，富栄養化に関連してT-Nを，酸化還元状態に関連してSを，そして底質の一般的な項目として良く用いられるI.L.の5項目とした。

解析の対象としては表層および柱状試料のすべてであり164サンプルとした。まず異常値の棄却であるが，平均値から標準偏差の3倍以上離れた数値としたところ，T-CでSt. 31が，ZnでSt. 29の50～60cmと60～70cmの3試料が該当したので棄却した。その後の解析は161サンプルで行った。次に正規分布に近似させるためのデータ変換であるが，平方根変換，対数変換をして比較したところ，5項目とも無変換データが正規分布に近似していた。

そこで5項目の無変換データを用いて行った主成分分析の結果を表-3に示した。第1主成分の寄与率は82%と非常に高かった。なお各地点の総合指標（以下SPIとする）は，第1主成分スコアの算出式である

表-3 主成分分析結果（第1主成分のみ）

固有ベクトル	
I. L.	0.4600
Zn	0.4282
S	0.4159
T - C	0.4761
T - N	0.4532
固有値	4.1200
寄与率	82.4%

下式によった。

$$SPI = \left( \sum_{i=1}^5 Ki \times ((Xi) - Av_i) \div \sigma_i \right) + 5$$

ただし

Ki : i 項目の固有ベクトル

Xi : i 項目の X 地点の値

Av\_i : i 項目の平均値

$\sigma_i$  : i 項目の標準偏差

なお5を加算したのは数値の比較をし易くするためである。

### 3-4 底質汚濁マップの作成

前報<sup>1)</sup>ではSPIを地図上に棒グラフで表わしたが、さらに視覚的にわかり易い底質汚濁マップを作成することを検討した。

前項で求めたSPIの統計値は、最大値8.17、最小値0.28、平均値5.0(5を加算しているため)、標準偏差2.0であった。平均値と標準偏差はデータを規準化しているため、このような値となっている。そこで1ランクの幅を標準偏差の値とすると、5ランクに分級することができる。すなわち0~2、2~4、4~6、

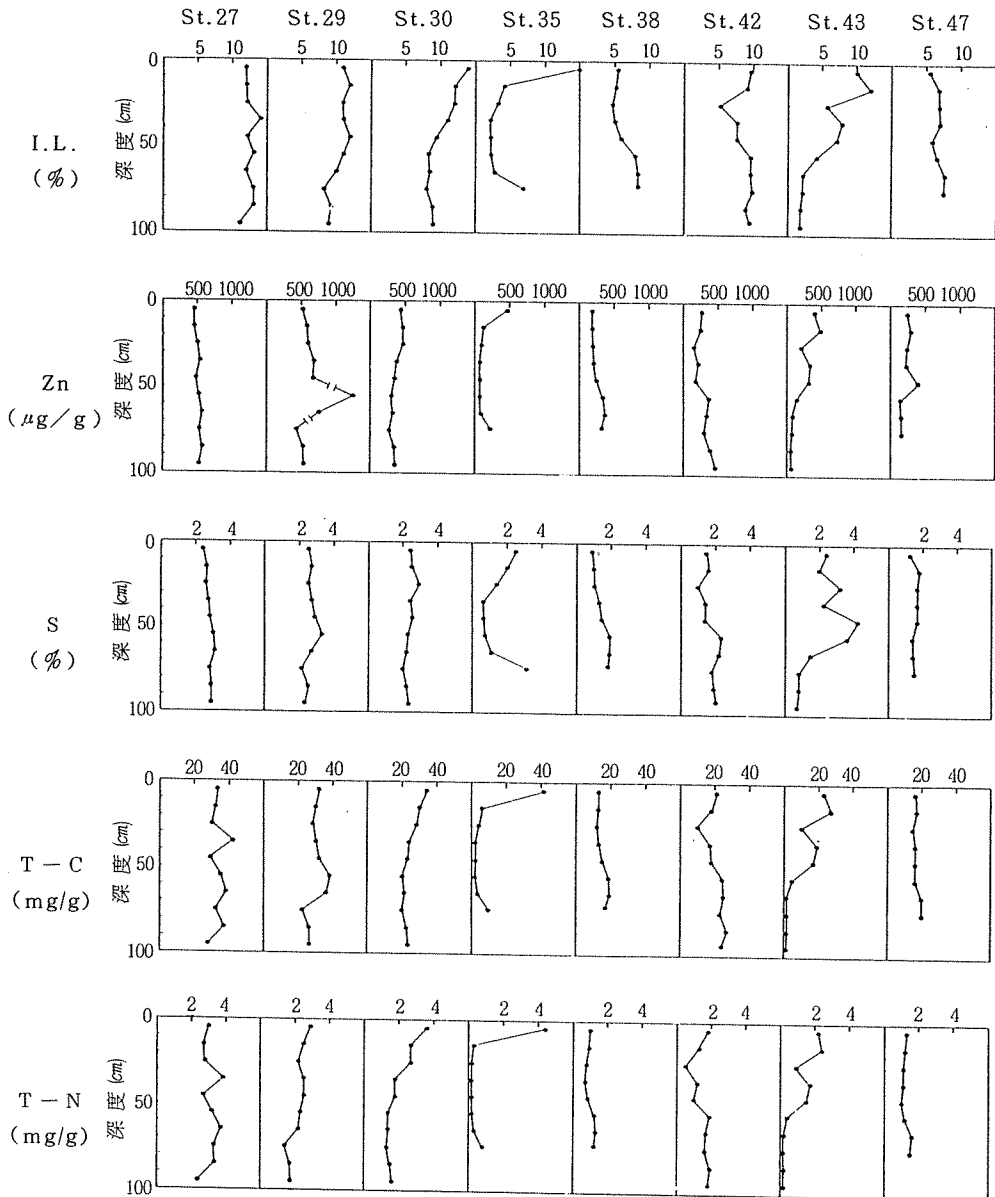


図-9 I.L., Zn, S, T-C, T-Nの深度分布



図-10 底質汚濁マップ（表層）

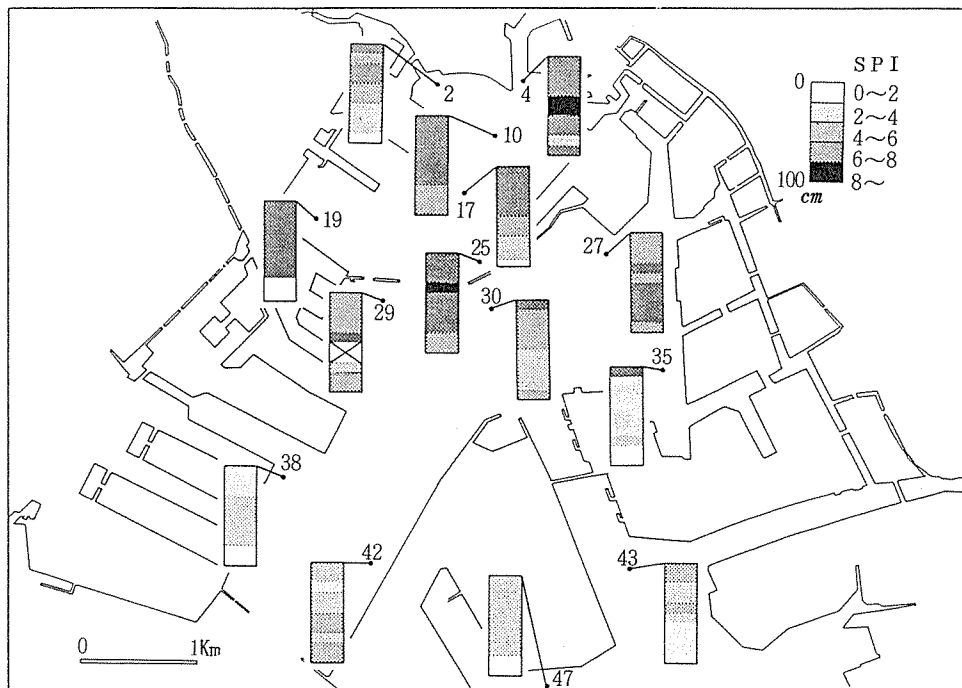


図-11 底質汚濁マップ（深度別）

6～8, 8～10の5段階である。SPIの値が大きくなると汚染度が高くなるので、このランク付で作成した底質汚濁マップを図-10, 11に示した。なお調査を実施していないメッシュについては双一次補間による内挿法によって求めた値を用いた。

図-10からわかるように表層部においては、内港地区の汚染度が高く、外港地区では内港地区からの出口付近および鶴見川の河口部の汚染度が高くなっている。

図-11は深度別に表わしたものであるが、汚染度の最も高いランクは表層部ではなく30～60cmに表われている。また下層部分においても内港地区の方が汚染度が高いことがわかる。

次にSt.2における柱状試料に関しては、筆者ら<sup>7)</sup>が<sup>210</sup>Pbを用いた年代測定などで、各深度における年代を把握しているので対比させてみた。それによれば60cm以深は1950年以前の人為的影響のほとんどなかった時代のものであるが、SPIは2～4のランクとなっている。SPIが0～2のランクとなっているのは、St.35の10～70cm層、St.38の0～30cm層とSt.43の60～100cm層であり、先の外観と対比させるとSt.38と43はいずれも砂質となっている部分である。St.38は試料採取の直前に浚渫が実施されていたためと考えられる。このことから考えるとSPIが0～2のランクは砂質または人為的影響を受けていない状態であり、2～4は人為的影響はやや受けているものの汚染度は高くない状態と言える。そして4～6, 6～8と汚染度が高くなっていき、8以上の状態は表層部では表われておらず、1970年代の水質汚濁の最も激しかった頃の、中でも汚染が激しかった地域の状態であると考えられる。

#### 4. ま と め

横浜港における底質汚染調査を実施し、次の結果が得られた。

- (1) ZnやT-Cなどの汚染物質は、内港地区に比較して防波堤より外側の外港地区においては濃度レベルが低く、平均値において有意差が認められた。
- (2) 鶴見川からの海域への拡散状況は、河口から大黒埠頭と扇島との間の鶴見航路の方へ向って拡散している

ことがわかった。

- (3) Zn, S, T-C, T-N, I.L.の各項目間の相関係数は外港地区においては全般的に高い値であったが、内港地区においては河川からの影響度などの違いによりSに対する相関が小さくなっていた。
- (4) 外港地区8地点における柱状試料は浚渫などのかく乱を受けており、成層構造を示さなかった。
- (5) 主成分分析による底質汚濁の総合的評価結果を用いた底質汚濁マップを作成したところ、底質の総合的な汚濁も、内港地区の方が高いことがわかった。また表層部よりも30～60cm層の方が汚染度が高い地点もみうけられた。

今回の調査結果から、横浜港における底質汚染状況に関しては把握することができた。今後は底質汚染の機構や、水質への影響について検討していく予定である。

#### 謝 辞

底質試料の提供を受けた横浜市港湾局企画課に、また浚渫工事に関する資料の提供を受けた運輸省京浜港工事事務所、横浜市港湾局港湾工事事務所ならびに横浜港埠頭公社に感謝する。

#### 文 献

- 1) 白柳康夫：横浜港における底質汚染（第1報）、横浜市公害研究所報, 12, 85-96(1988)。
- 2) 横浜市港湾局：昭和62年度横浜港水質浄化調査（その2）報告書, 28-29(1988)。
- 3) 日本交通公社：航空写真地図3空から見た横浜・鎌倉, 日本交通公社出版事業局, 46-47(1980)。
- 4) 横浜市：横浜港二十年の歩み, 87(1968)。
- 5) 運輸省京浜港工事事務所資料。
- 6) 横浜港埠頭公社資料。
- 7) 白柳康夫, 二宮勝幸, 飯塚貞男, 福嶋悟：底質柱状試料からみた横浜港の汚染の変遷, 全国公害研会誌, 13(2), 14-20(1988)。
- 8) 松本英二：東京湾の底質環境, 地球化学, 17, 27-32(1983)。

# 海水中の高級脂肪酸と *Skeletonema costatum* の増殖との関係について

大場 栄次\*, 福嶋 悟\*\*

## 要 旨

海域における高級脂肪酸の消長を検討するため、珪藻の *Skeletonema costatum* の培養実験により脂肪酸濃度と *Skeletonema costatum* との関係を検討した。*Skeletonema costatum* の増殖により脂肪酸が生成された。脂肪酸は海水中でその濃度が減少した。また脂肪酸が存在する海水中では *Skeletonema costatum* の増殖が阻害された。

## 1. はじめに

昭和61年度から62年度にかけて横浜港周辺海域及びそこに流入する帷子川、大岡川の水中の脂肪酸濃度について調査し、その結果を報告し、そこでつぎのようなことを指摘した。すなわち、総脂肪酸濃度は各河川の河口部で高く、港内では低いことが認められた。港内の濃度は河口部から遠ざかるにつれて低くなった。ところが、6月のように赤潮の発生が認められるときには河口部よりも、むしろ河口部から遠ざかった横浜港内中央付近の脂肪酸濃度が高くなるがあった。また、河口部と港内における濃度の季節的な変動の傾向は異なり、河口部では冬季に高く夏季に低くなり、港内では夏季に高く冬季に低くなった<sup>1)</sup>。これらの事実から海水の脂肪酸は単に陸域から流入するばかりでなく、海域でも生成されていることが示唆された。

そこで、海域における脂肪酸の生成、分解などに関する要因を明らかにするため、赤潮生物として東京湾でもっとも代表的な珪藻である *Skeletonema costatum* の培養試験により脂肪酸の消長について検討した。

## 2. 実験方法

### 2-1 供試脂肪酸

試験に供した脂肪酸は生活系排水に比較的多く見いだされ、天然の動植物油中存在する  $C_{12}$  から  $C_{18}$  まで

の直鎖あるいは枝鎖の脂肪酸である、ラウリン酸、リノール酸、ミリスチン酸、オレイン酸、ステアリン酸及びパルミチン酸の6種とした。

ラウリン酸 ( $C_{12}H_{24}O_2$ ) は一塩基性飽和脂肪酸である。リノール酸 ( $C_{18}H_{32}O_2$ ) は一塩基性直鎖不飽和脂肪酸であり、多くの植物油中に存在する。ミリスチン酸 ( $C_{14}H_{28}O_2$ ) は一塩基性直鎖飽和脂肪酸であり、広く動植物油中に存在する。オレイン酸 ( $C_{18}H_{34}O_2$ ) は直鎖飽和脂肪酸でありほとんどあらゆる動植物油中に存在する。ステアリン酸 ( $C_{18}H_{36}O_2$ ) は直鎖飽和脂肪酸であり、天然動植物油中に存在する。そして、パルミチン酸 ( $C_{16}H_{32}O_2$ ) は直鎖飽和脂肪酸であり動植物油一般に存在する。

実験にあたって、脂肪酸はつぎのように調整して使用した。ステアリン酸、パルミチン酸はエタノール溶液、その他の脂肪酸はメタノール溶液とし、高速液体クロマトグラフィーにより分析したときの記録紙上のピーク高さがおおよそ同じになるようにラウリン酸、リノール酸、ミリスチン酸、オレイン酸、ステアリン酸及びパルミチン酸溶液を混合し標準原液とした。これをメタノールで段階的に希釈し、その適量を取り水で100倍に希釈し、添加用脂肪酸溶液とした。

### 2-2 供試藻類

供試藻類は珪藻の *Skeletonema costatum* である。これは国立公害研究所微細藻類系統保存株 NIES-16

Relationship between fatty acids and growth of *Skeletonema costatum* (Bacillariophyceae)

\*Eiji Ohba, \*\*Satoshi Fukushima

横浜市公害研究所水質部門



である。実験には予めS-5培地<sup>2)</sup>で前培養し、増殖量が最大値を示してから2日後の藻体を用いた。

### 2-3 試水の調製

横浜港で採水した海水をメンブランフィルター(ミリオアHAタイプ)で加圧ろ過したものに、硝酸ナトリウム( $\text{NaNO}_3$ )溶液及びリン酸二カリウム( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ )溶液を試水に対しN 1.0 mg/l, P 0.1 mg/lの割合で加えたものを試水とした。

### 2-4 実験条件

実験は、無菌状態を維持するためにすべての操作をクリーンベンチ内で行った。また、各実験に用いた試水は、実験期間中恒温室内において、温度20℃、照度4000 Luxで、14時間明、10時間暗のサイクル、毎分30回のモノ型振とう条件を保持した。

### 2-5 藻類濃度の測定

試水50 mlをメスシリンダーに分取し、Strickland and Parsonsの方法でクロロフィルa濃度を測定した。

### 2-6 脂肪酸濃度の測定

試水を各測定時に50 mlずつ分取し、図-1に示す高液相色谱法により各脂肪酸濃度を測定し<sup>3)</sup>、各脂肪酸の和を総脂肪酸とした。

## 3. 実験

実験1 脂肪酸の生成を検討するため、試水600 mlに藻類懸濁液10 mlを添加した。

実験2 脂肪酸の非生物的な分解について検討するため、試水600 mlに脂肪酸溶液10 mlを添加した。

実験3 脂肪酸による増殖阻害を検討するため、試水600 mlに脂肪酸溶液10 ml及び藻類懸濁液10 mlを添加した。

これらの実験において藻類懸濁液を添加した試水の実験開始時の藻類濃度は16 Chl. a  $\mu\text{g/l}$ であった。また、脂肪酸を添加した試水の実験開始時の脂肪酸濃度はラウリン酸316  $\mu\text{g/l}$ 、リノール酸914  $\mu\text{g/l}$ 、ミリスチン酸279  $\mu\text{g/l}$ 、オレイン酸949  $\mu\text{g/l}$ 、ステアリン酸4850  $\mu\text{g/l}$ 及びパルミチン酸3300  $\mu\text{g/l}$ であった。総脂肪酸は10600  $\mu\text{g/l}$ であった。

## 4. 実験結果

### 4-1 脂肪酸の生産

脂肪酸を添加しない試水で藻類を培養した実験1の結果を表-1及び図-2に示した。培養開始後S. *costatum*の増殖は急速に進み、7日目に415  $\mu\text{g/l}$ と最大に達し、その後10日目には114  $\mu\text{g/l}$ と減少し

た。脂肪酸濃度の変化もクロロフィルaの濃度変化と同様で7日目にピークとなり、その後減少した。このことはS. *costatum*の増殖過程で脂肪酸が生成されていることを示している。また、分析した6種類の脂肪酸の濃度をみると、リノール酸がもっとも多く、最大濃度となった7日目には1270  $\mu\text{g/l}$ となり総脂肪酸1830  $\mu\text{g/l}$ の69%を占めた。次いで多く生成されたのはパルミチン酸で7日目に396  $\mu\text{g/l}$ であった。ラウリン酸、ミリスチン酸、オレイン酸、ステアリン酸の濃度も増加したがリノール酸とパルミチン酸に比べてその量は少なかった。

### 4-2 脂肪酸の分解

試水に脂肪酸のみを添加した実験2の結果を表-2、図-3に示した。脂肪酸の濃度は2日目にオレイン酸が増加したのを除いて、いずれも濃度は減少した。実

試水(50 ml)

- リン酸(1+1) pHメーターでpH 2
- 分液ロートに移す
- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (10 ml)で振とう抽出
- 静置分離後、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 層分取
- 再度 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (10 ml)で振とう抽出
- 静置分離後、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 層分取し
- 先の $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 層と合わせる
- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ で脱水

KD濃縮器で濃縮(2 ml)

- 
- ミニバイアル瓶に移し、80℃以下の条件で
- $\text{N}_2$ 気流を用いて乾固
- 
- NBD I ( $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$ ) 1 W/V%の $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 溶液
- 1 mlを加え充分に姿をして80℃で2.5時間反応
- 
- クリーンアップ、1 cmφ×10 cmの
- フロリジルカラム(フロリジル4 g)
- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  60 mlで溶出

KD濃縮(2 ml)

- 
- 1~5  $\mu\text{l}$ をHPLCに注入し
- (UV 280 nm)で分析

図-1 脂肪酸の分析フロー

験開始時に総脂肪酸10600  $\mu\text{g/l}$ であったものが7日目3200  $\mu\text{g/l}$ , 10日目2100  $\mu\text{g/l}$ となり, 実験開始時の濃度に対して約70%, 80%の減少を示した。

#### 4-3 脂肪酸による藻類の増殖阻害

脂肪酸を添加した試水で藻類を培養した実験3の結果を表-3, 図-4に示した。実験期間中, 藻類の増殖はわずかしら認められず, 2日目の45.6Chl.a  $\mu\text{g/l}$ が最大でその後減少した。この時の最大増殖量は脂肪酸を添加しない試水における最大増殖量の10%程度に過ぎなかった。この結果は *S. costatum* の増殖が阻害されていることを示している。

脂肪酸濃度の変化をみると, 実験開始時の総脂肪酸濃度が10600  $\mu\text{g/l}$ であったのに対して, 2日目には約30%減少し7000  $\mu\text{g/l}$ となりその後も減少が続き, 10日目には2400  $\mu\text{g/l}$ と約80%の減少となった。各脂肪

酸の中でもっとも減少率が高かったオレイン酸と, 減少率をもっとも低かったステアリン酸の10日目における減少率はそれぞれ87%と73%であった。本実験における各脂肪酸濃度及び総脂肪酸の減少率は, 脂肪酸のみを添加した試水中での減少率とほぼ一致していた。

#### 5. 考 察

藻類は種々の有機物を生成し, 体外に代謝している。脂肪酸についても例外ではなく, 緑藻類と藍藻類の培養によりその生成が確認されている<sup>4)</sup>。本報の実験では, 東京湾の赤潮プランクトンとして代表的な *S. costatum* による脂肪酸の生成が確認された。生成される脂肪酸は分析を行った種類のほかにもあると考えられる。分析したラウリン酸, リノール酸, ミリスチン酸, オレイン酸, ステアリン酸及びパルミチン酸

表-1 脂肪酸無添加の試水で *S. costatum* を培養したとき(実験1)の濃度変化

	ラウリン酸	リノール酸	ミリスチン酸	オレイン酸	パルミチン酸	ステアリン酸	総脂肪酸	Chl.a
0日目	1.3	10.1	0.5	2.1	14.3	8.2	36.5	16.0
2日目	19.1	75.9	6.7	37.2	102	96.7	338	186
4日目	24.5	657	11.7	29.8	225	39.5	988	264
7日目	32.1	1270	25.3	56.8	396	53.4	1830	415
10日目	21.5	314	23.7	34.0	158	44.6	596	114

単位:  $\mu\text{g/l}$

表-2 脂肪酸を添加した試水を放置したとき(実験2)の濃度変化

	ラウリン酸	リノール酸	ミリスチン酸	オレイン酸	パルミチン酸	ステアリン酸	総脂肪酸
0日目	316	914	279	949	3330	4850	10600
2日目	153	495	176	1500	1800	3130	7300
4日目	103	342	116	339	1230	2220	4400
7日目	73.6	256	77.1	219	858	1670	3200
10日目	48.7	164	54.5	150	582	1100	2100

単位:  $\mu\text{g/l}$

表-3 脂肪酸を添加した試水で *S. costatum* を培養したとき(実験3)の濃度変化

	ラウリン酸	リノール酸	ミリスチン酸	オレイン酸	パルミチン酸	ステアリン酸	総脂肪酸	Chl.a
0日目	317	924	280	950	3310	4860	10600	16.0
2日目	186	623	623	514	2050	3480	7000	45.6
4日目	108	404	404	276	1250	2170	4300	30.2
7日目	79.2	296	296	218	902	1580	3100	30.5
10日目	43.9	199	199	120	659	1310	2400	3.95

単位:  $\mu\text{g/l}$

でもっとも生成量が多かったのはリノール酸とパルミチン酸である。横浜港内から採水した海水の分析結果ではパルミチン酸の濃度をもっとも高く、次いでステアリン酸、リノール酸の順であった。また、横浜港等に流入する河川の河口部ではステアリン酸の濃度も

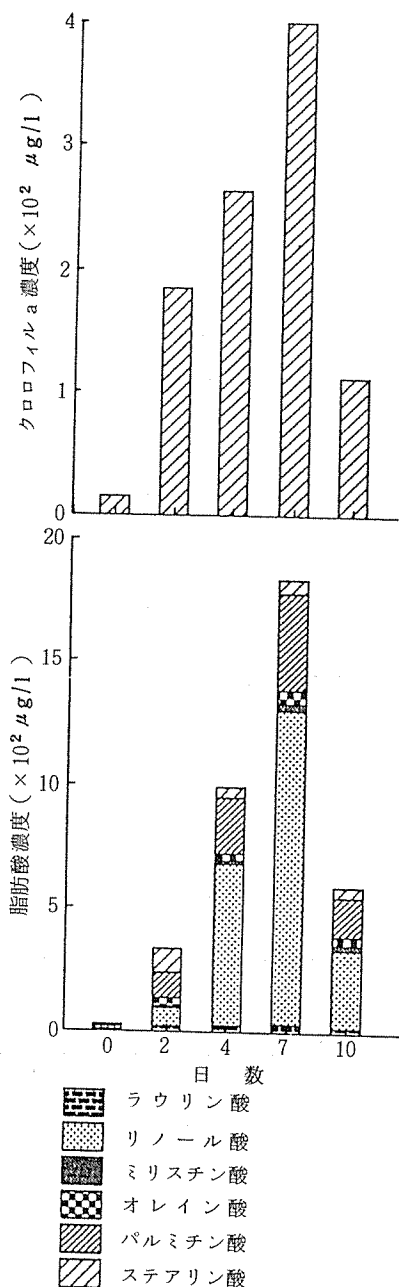


図-2 脂肪酸無添加の試水で *S. costatum* を培養したとき(実験1)の濃度変化

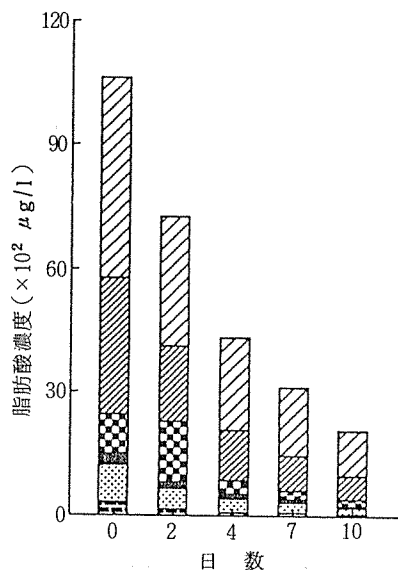


図-3 脂肪酸を添加した試水を放置したとき(実験2)の濃度変化  
脂肪酸の説明は図-2に同じ

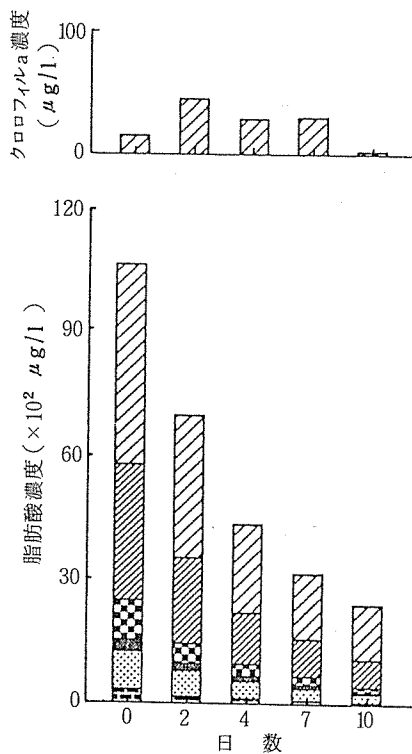


図-4 脂肪酸を添加した試水で *S. costatum* を培養したとき(実験3)の濃度変化  
脂肪酸の説明は図-2に同じ

っとも高く、次いでパルミチン酸であり、リノール酸は4番目に高かった。ここに示した濃度順位を比較すると、河口部では河川から流入する生活系排水の影響を強く受けているため、藻類が生成する脂肪酸の濃度順位とはかなり異なる傾向を示していると考えられる。それに対して、横浜港内では生活系排水に含まれる脂肪酸と、港内において藻類により生成された脂肪酸の両者が存在するため、藻類が生成する脂肪酸の濃度順位に類似した傾向を示していると考えられる。横浜市沿岸域でも、脂肪酸の濃度順位は横浜港内におけるそれとほぼ同じときが多いが、調査時によっては沖合い部の地点でパルミチン酸とリノール酸の濃度が1位もしくは2位となった(未発表資料)。これは、藻類が生成する脂肪酸の寄与が極めて強いことを示唆している。

脂肪酸は *S. costatum* により生成されると同時に、試水中での減少も認められた。環境中では不飽和脂肪酸と C<sub>19</sub> 以下の飽和脂肪酸はバクテリアによる分解作用を受けやすい<sup>5)</sup>。本報の実験で認められた脂肪酸の減少は、バクテリアの混入は考えられないことから、バクテリアの分解によるものではなく、そのほかの要因により起こったと考えられるが、今後検討を要するところである。

本報の実験で測定された *S. costatum* が生成した見かけの脂肪酸量は、総生成量から分解された量を差し引いた量であり、総生成量は測定された脂肪酸量よりも多い。しかし、本報の検討範囲では *S. costatum* による生成量を確定するには至らなかった。

また、*S. costatum* の増殖期間中の脂肪酸生成量は 1.8~4.4 μg/Chl. a μg である。横浜市沿岸域で赤潮の発生がみられたときのクロロフィル a 濃度は約 100 Chl. a μg/l であったとき、6種類の総脂肪酸は 30 μg/l 及び 43 μg/l という結果が得られた。そのときのクロロフィル a 1 μg に対する脂肪酸量は約 0.3 μg 及び 0.4 μg となる。これらの値は、*S. costatum* 増殖期間中の脂肪酸生成量に比べて少ない。その要因として、水中のバクテリアによる分解作用の影響を受けていることがあげられよう。また、赤潮生物の活性の相違に伴う脂肪酸の生成能力の変化も考えられる。

脂肪酸濃度が約 10000 μg/l のとき *S. costatum* の増殖阻害が認められた。60%の脂肪酸を含む石鹸の藻類に対する影響を検討した例を見ると、珪藻類 *Thalassiosira pseudonana* は 10000 μg/l で初期増殖

が遅れ、その10培の濃度では増殖が阻害されている。また、緑藻類の *Chrorella pyrenoidosa* は 10000 μg/l では増殖阻害が認められず、その10培の濃度でも初期増殖の遅れが認められたのみである<sup>6)</sup>。これらの結果は、藻類の種類により増殖に影響を受ける脂肪酸濃度は異なることを示している。

## 6. 今後の課題

本報の実験は、海域における脂肪酸の消長を検討するため、予備的な実験を行ったものである。その結果、*Skeletonema costatum* による脂肪酸の生成、海水中での脂肪酸の濃度減少、脂肪酸による *Skeletonema costatum* の増殖阻害が確認された。

今後は種々の条件下における脂肪酸の生成、分解、藻類に対する増殖阻害についての検討が必要になる。また、環境中ではバクテリアによる生分解の影響も大きいと考えられ、生分解についての検討も必要である。更に、*Skeletonema costatum* のみでなく、東京湾で代表的なほかの種類藻類を用いた実験もあわせて行うべきであろう。

## 謝 辞

培養実験に用いた *Skeletonema costatum* (NIES-16株)の提供を受けた国立公害研究所に感謝する。

## 文 献

- 1) 大場栄次：横浜港水域の高級脂肪酸濃度，横浜市公害研究所報，12，137-141(1987)。
- 2) 矢木修身，須藤隆一，今岡寺，寺西靖治：赤潮生物による都市下水のAGP，国立公害研究所研究報告，63，231-242(1984)。
- 3) 大場栄次：市内河川における脂肪酸濃度分布について，横浜市公害研究所報，9，145-150(1984)。
- 4) Piorreck M. and Pohl P.：Formation of biomass, total protein, chlorophylls, lipids and fatty acids in green and blue algae during one growth phase, *Phytochemistry*, 23, 217-233(1984)。
- 5) 森田勝久：水汚染の機構と解析，日本地球化学会編，産業図書，東京(1978)。
- 6) 近藤正夫，山本甫，荒川幸夫：藻類の増殖と生理活性に及ぼす洗剤の影響，水質汚濁研究，7，570-575(1984)。

## 東京湾の水質観測へのランドサットデータの 利用について

水尾寛己\*, 鶴田治雄\*, 二宮勝幸\*, 零石雅美\*<sup>2</sup>  
多賀保志\*, 大隅 昇\*,<sup>4</sup> 岸野洋久\*,<sup>4</sup> 田口時夫\*<sup>4</sup>

### 要 旨

ランドサットデータによる東京湾の水質の推測方法について検討した。昭和57年4月26日、及び昭和61年8月6日の2日についてランドサットデータと定点観測データについて突き合わせて、相関分析を行った。

その結果、東京湾の水質を推定する上で、ランドサットデータの有効利用の可能性を示した。

### 1. はじめに

本研究はランドサットデータを利用して東京湾の水質の状況を推測する方法を確立し、それに基づいて定点観測点の配置を検討し(最適計画: Optimal Designを適用して)、さらに水質などのサーベランス・システム(リモートセンシングデータ利用による)の合理的設計を行うことを目的<sup>1)</sup>として行った。

調査対象の東京湾は、千葉県、東京都、神奈川県に面しており、湾の有機的汚濁は、主として荒川、多摩川、江戸川、鶴見川等の内陸各都県水系を通じて流入している。他に沿岸の工場排水や船舶排水等が加わる。

現在、湾の水質測定は水質汚濁防止法に基づき、千葉、東京、神奈川の各自治体が毎月1回の調査を実施しており、測定結果の報告書<sup>2~5)</sup>がだされている。また、数年前から春、夏、秋、冬の各1回については、1都2県同日観測が行われ、空間的に水質の状況を把握する方向で取り組まれている。しかし、限られた地点数での調査であること、経時的に数時間のずれを生じることから、このデータを用いて東京湾の、ある同一時刻のデータとして把握することにはかなり無理がある。

近年、地球観測衛星ランドサットによるリモートセンシングデータの水質への応用が盛んになってきているが、いまだ試行段階である。

リモートセンシングデータ(例えば、MSS、TMなどのセンサー)は物質の種類により光などの電磁波の反射や放射の波長及び強さがちがう性質を利用したもので、植生分布や土地利用など多方面に応用されている<sup>6)</sup>。

水質については、可視光線(波長0.4~0.7 $\mu$ m)の反射強度と濁度、SS、クロロフィルaとの比較、遠赤外線放射強度から水温の推定などが行われているが、気象(日照、風向、風速など)や大気中のダストなどによる“データの汚れ”が含まれているなどの問題があり、解析を難しくしている。リモートセンシングデータの水質への利用については、国外では、イリノイ州のいくつかの湖<sup>7)</sup>やオンタリオ湖<sup>8)</sup>、国内では琵琶

表-1 使用データ

観測日	ランドサット			潮時(晴海埠頭)	
	種類	センサー	通過時刻	干潮時	満潮時
1982年 4月26日	3号	MSS	9:40	0:19 12:36	5:59 19:10
1986年 8月6日	5号	TM	9:40	11:33 23:52	4:43 18:17

Water quality observations of Tokyo Bay by Landsat data

\*Hiromi Mizuo, \*Haruo Tsuruta, \*Katsuyuki Ninomiya, \*<sup>2</sup>Masami Shizukuishi, \*<sup>3</sup>Yasushi Taga,

\*<sup>4</sup>Noboru Ohosumi, \*<sup>4</sup>Hirohisa Kishino, \*<sup>4</sup>Tokio Taguchi

\*横浜市公害研究所水質部門, \*<sup>2</sup>株式会社パスコ, \*<sup>3</sup>横浜市立大学, \*<sup>4</sup>統計数理研究所

湖<sup>9,10</sup>、霞が浦の調査<sup>11</sup>)やほりまなだの赤潮水質解析例<sup>12</sup>)があり、東京湾についてもいくつかの解析例<sup>13,14</sup>)がある。

観測の方法も昭和59年以前はMSS(マルチスペクトルスキヤナ)であったが、ランドサット5号よりTM(セマティックマップ)<sup>10</sup>)及びMSSで測定が行われるようになり、解像力は80mから30mに向上していることもあり、今後はより水質への応用技術の開発が進むと思われる。

ランドサットデータの有効利用が可能になれば、湾内の水質状況の把握、汚濁機構の解明にも新たに道が開かれるものと考えられる。

今回の解析においては、既存の湾上の定点観測データの中から、ランドサット通過日のもので湾内上空に雲がない条件のものを選び、その中、昭和57年4月26日及び昭和60年8月6日の2シーンを用いて、ランドサットデータと水質との関係について検討した。

## 2. 解析範囲及び使用データ

### 2-1 解析範囲

東京湾(図-1)

### 2-2 使用データ及び観測時期

観測時期は、過去のデータから、ランドサット衛星が調査海域上の通過した日と同日に現地観測を行って、晴天時の条件に合致する次の2時期を選択した。

ランドサットデータは、昭和57年4月26日09:40のMSSデータと昭和61年8月6日09:40のTMデータを用いた(表-1)。

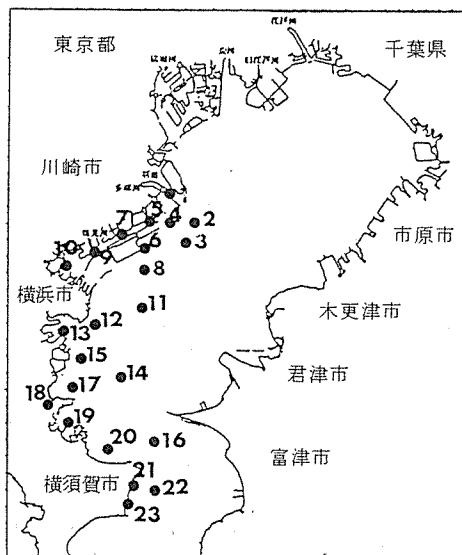


図-1 水質測定地点図

また、現地観測データは、東京湾で定期的に観測が行われている水質調査地点(神奈川県、東京都、千葉県)のデータを使用した。

### 2-3 観測時の気象条件(横浜地方気象台より)<sup>15,16)</sup>

#### (1) 昭和57年4月26日の気象

降雨の状況について述べると4月21日15.5mm, 22日16.5mmで、23日から晴天が続いていた。26日の天候は、午前中は晴れで午後になり薄曇りで気温は平均17.3℃(最高22.6℃, 最低13.3℃), 風向はSSEで、平均風速は2.9m/s(最大風速5.5m/s)であった。

#### (2) 昭和61年8月6日の気象

降雨の状況は8月4日において台風の影響(瞬間風速23.9m/s, 最大風速6.1m/s, 風向NNW)で、152.5mmの大雨があった。翌日5日には晴れ、観測日の6日は日中、快晴であり、気温は27.7℃(最高32.3℃, 最低23.8℃)で風向はNNE, 平均風速は3.4m/s(最大風速は6.2m/s)であった。観測日6日における各河川の流量は、荒川で1,700~2,000m<sup>3</sup>/s(平常時40m<sup>3</sup>/s), 江戸川及び旧江戸川で565m<sup>3</sup>/s(平常時66m<sup>3</sup>/s, 治水橋付近), 多摩川で113m<sup>3</sup>/s(平常時26m<sup>3</sup>/s 石原付近), 鶴見川で10m<sup>3</sup>/s(平常時5.6m<sup>3</sup>/s, 亀の子橋)と鶴見川

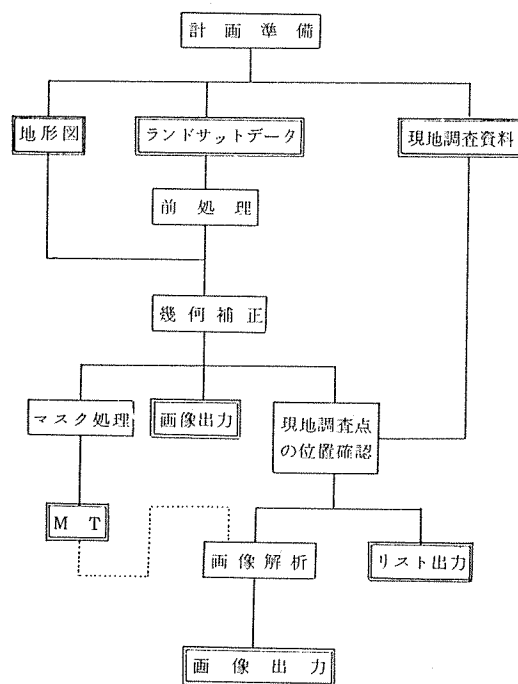


図-2 前処理及び画像解析フロー

表-2 使用データ(昭和57年4月26日)

調査点	水				質				ランドサットデータ(MSS:5×5)			
	水温 ℃	透明度 m	クロロフィルa mg/l	COD mg/l	T-P mg/l	T-N mg/l	pH	塩分 ‰	バンド4	バンド5	バンド6	バンド7
1	19.0	0.5	17.0	6.4	0.37	8.8	7.8	19.33	23.24	20.12	16.36	2.96
2	16.4	3.0	10.0	3.9	0.11	3.0	8.2	23.60	19.24	15.56	11.40	1.20
3	16.5	3.0	15.0	4.1	0.08	2.1	8.2	30.50	18.88	15.32	11.24	1.20
4	16.8	2.5	17.0	4.0	0.09	2.9	8.1	30.32	20.72	17.28	13.52	2.32
5	16.3	3.5	11.0	3.8	0.08	2.7	8.2	30.23	21.72	17.92	14.20	2.44
6	15.4	3.5	8.4	3.5	0.09	0.5	8.2	30.84	19.60	16.24	12.00	1.32
7	16.5	3.2	10.0	4.2	0.09	2.2	8.3	29.90	21.16	27.80	14.32	2.52
8	16.0	4.5	9.3	2.8	0.05	1.3	8.3	31.09	19.12	15.36	11.28	1.32
9	17.3	2.1	5.3	6.4	0.2	5.5	8.0	22.30	21.12	17.60	13.16	1.88
10	16.2	2.3	8.8	4.8	0.1	2.1	8.1	29.06	18.16	14.40	10.48	0.92
11	15.6	6.0	3.7	3.5	0.03	1.8	8.1	31.83	18.44	14.60	10.43	0.96
12	15.8	7.5	4.4	2.5	0.04	1.2	8.2	31.72	20.40	16.40	12.60	1.52
13	16.4	5.0	5.0	3.2	0.1	1.8	8.0	31.24	17.96	13.30	10.48	0.60
14	16.2	5.0	6.6	2.7	0.03	1.1	8.3	31.83	18.48	14.48	10.88	0.92
15	16.5	6.5	2.5	2.3	0.05	1.0	8.1	31.89	18.32	13.68	10.76	0.68
16	16.0	6.0	1.1	1.9	0.03	0.9	8.0	33.34	19.32	14.96	12.00	1.04
18	17.3	2.0	1.2	4.0	0.19	2.3	8.0	29.39	20.52	16.96	14.32	2.68
19	16.2	6.8	1.0	2.1	0.05	1.2	8.0	31.99	17.88	13.36	10.40	0.64
20	15.8	9.0	3.2	2.0	0.04	1.0	8.1	32.47	19.40	15.84	13.76	2.48
21	16.8	10.0	0.5	1.1	0.03	0.9	8.0	33.49	17.88	13.84	10.96	0.80
22	17.1	14.0	0.9	2.0	0.03	0.9	7.9	32.89	19.48	15.60	12.96	2.00
23	17.8	4.0	1.5	2.3	0.13	2.0	7.9	31.04	20.76	17.44	13.60	2.16
平均値	16.5	5.0	6.5	3.3	0.09	2.1	8.1	30.24	19.63	15.64	12.33	1.57
標準偏差	0.8	3.1	5.3	1.4	0.08	1.8	0.1	3.35	1.42	1.72	1.66	0.75

注) 調査点17のランドサットデータは異常値のため除去した。

表-3 水質・ランドサットデータの相関係数(MSS; 昭和57年4月26日)

	水温	透明度	クロロフィルa	COD	T-P	T-N	pH	塩分	バンド4	バンド5	バンド6	バンド7
水温	1.000	-0.273	0.198	0.440	0.798	0.753	-0.679	-0.671	0.598	0.592	0.619	0.540
透明度		1.000	-0.639	-0.779	-0.649	-0.591	-0.150	0.648	-0.453	-0.490	-0.275	-0.260
クロロフィルa			1.000	0.648	0.425	0.548	0.294	-0.517	0.458	0.509	0.313	0.327
COD				1.000	0.786	0.830	-0.066	-0.898	0.534	0.622	0.423	0.413
T-P					1.000	0.914	-0.482	-0.922	0.693	0.710	0.637	0.554
T-N						1.000	-0.409	-0.958	0.710	0.710	0.600	0.517
pH							1.000	0.314	-0.198	-0.171	-0.301	-0.206
塩分								1.000	-0.668	-0.682	-0.539	-0.464
バンド4									1.000	0.985	0.936	0.880
バンド5										1.000	0.931	0.899
バンド6											1.000	0.967
バンド7												1.000

表-4 使用データ(昭和61年8月6日)

調査点	水 質								ランドサットデータ(TM:13×13)						
	水 温	透明度	クロロフィルa	C O D	T - P	T - N	pH	塩 分	バンド1	バンド2	バンド3	バンド4	バンド5	バンド6	バンド7
	℃	m	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l		‰							
1	23.1	0.3	3.2	4.3	0.290	2.9	7.4	3.40	92.72	43.26	45.65	14.17	5.29	146.89	2.29
2	23.6	0.9	3.9	4.9	0.210	3.0	7.7	10.79	89.76	40.63	55.95	9.07	4.17	146.13	1.87
3	24.1	2.4	2.3	4.2	0.170	2.3	7.9	11.48	83.62	36.04	30.41	8.17	3.57	147.05	1.41
4	24.7	1.5	21.0	4.8	0.180	2.2	3.1	15.82	69.64	24.35	19.27	8.05	5.92	146.32	2.98
5	25.3	2.4	29.0	5.4	0.130	1.9	8.3	22.36	71.18	25.47	20.86	9.61	7.52	148.73	3.60
6	24.1	2.3	12.0	4.4	0.140	1.5	8.2	13.09	70.09	26.03	20.57	8.39	5.80	147.26	2.91
7	25.2	2.8	26.0	4.8	0.130	2.2	8.3	22.13	68.91	24.09	19.62	8.90	5.93	150.03	2.74
8	23.5	1.2	15.0	4.9	0.150	2.3	8.1	14.65	73.50	28.93	23.20	8.31	5.43	145.70	2.62
9	27.7	2.6	12.0	3.9	0.120	2.2	7.8	23.20	73.12	27.28	22.53	9.06	6.01	150.51	2.93
10	25.2	2.0	30.0	5.1	0.097	1.4	8.3	24.11	67.75	22.94	18.51	9.18	7.30	149.12	3.36
11	24.8	2.1	38.0	5.3	0.089	1.5	8.3	24.00	65.76	22.83	17.96	7.60	5.93	147.24	2.98
12	25.7	2.0	41.0	5.0	0.076	1.5	8.4	24.10	67.31	22.60	18.73	8.59	7.01	148.21	3.58
13	24.0	2.0	53.0	4.2	0.078	1.5	8.3	24.67	67.43	23.20	19.36	9.11	7.35	148.11	3.61
14	25.3	1.5	37.0	5.0	0.087	1.4	8.4	25.43	65.91	22.69	18.18	8.02	6.65	147.34	3.26
15	25.1	2.3	51.0	4.5	0.063	1.1	8.4	26.85	67.41	23.30	19.44	8.75	7.49	147.73	3.90
平均値	24.8	1.9	25.3	4.8	0.194	1.9	8.2	19.41	72.94	27.58	23.35	8.99	6.09	147.79	2.94
標準偏差	1.12	0.7	16.4	0.45	0.262	0.6	0.3	6.791	8.65	6.811	7.941	1.53	1.18	1.359	0.68

表-5 水質・ランドサットデータの相関係数(TM;昭和61年8月6日)

	水 温	透明度	クロロフィルa	C O D	T - P	T - N	pH	塩 分	バンド1	バンド2	バンド3	バンド4	バンド5	バンド6	バンド7
水 温	1.000	0.696	0.156	-0.047	0.577	-0.344	0.306	0.581	-0.418	-0.453	-0.472	-0.349	0.265	0.756	0.274
透明度		1.000	0.326	0.073	0.121	-0.589	0.661	0.679	-0.616	-0.634	-0.679	-0.530	0.323	0.694	0.335
クロロフィルa			1.000	0.032	-0.396	-0.739	0.681	0.822	-0.757	-0.760	-0.681	-0.326	0.810	0.235	0.841
C O D				1.000	-0.580	-0.144	0.461	0.029	-0.083	-0.082	-0.157	-0.364	-0.124	-0.245	-0.155
T - P					1.000	0.347	-0.526	-0.057	0.197	0.178	0.167	0.170	-0.151	0.458	-0.145
T - N						1.000	-0.853	-0.807	0.814	0.801	0.774	0.515	-0.646	-0.244	-0.682
pH							1.000	0.759	-0.811	-0.806	-0.837	-0.713	0.492	0.199	0.522
塩 分								1.000	-0.906	-0.913	-0.892	-0.565	0.772	0.558	0.804
バンド1									1.000	0.997	0.976	0.634	-0.733	-0.387	-0.786
バンド2										1.000	0.978	0.619	-0.755	-0.432	-0.801
バンド3											1.000	0.758	-0.638	-0.380	-0.697
バンド4												1.000	-0.047	0.013	-0.155
バンド5													1.000	0.463	0.980
バンド6														1.000	0.393
バンド7															1.000



を除いて各河川とも平常時に比べて著しく多かった。

### 3. 前処理及び画像解析方法

ランドサットデータはリモートセンシング技術センターから入手し、データの前処理及び画像解析を図2のフローに従って行った。具体的作業としては、まず、ランドサットデータを地形図に合わせるために幾何補正を行った。次に各定点観測点を中心とする区域（ほぼ500m×500m）内のランドサットデータについて数種類の平均値を算出し、それらと定点観測データとを照合して相関分析を行った。それらの結果を基にMSSデータ（バンド5）とCOD、TMデータ（バンド6）と水温、TMデータ（バンド2）とクロロフィルaの画像を出力した。

### 4. 画像解析結果

水質との相関に用いるランドサットデータについてはデータの分布状態を検討し、MSSデータは5画素×5画素（25画素）の平均値、TMデータは9画素×9画素（81画素）の平均値を使用した。

水質解析は、ランドサットデータと水質データ、水質データ同士の相関分析を行い、相互の関係を検討した。

#### 4-1 昭和57年4月26日の結果（表-2,3）

##### 1) 水質測定項目間の相関

水質測定項目間の相関は、T-P、T-N、塩分間の相関係数（絶対値）が0.9以上と高く、水温とクロロフィル、透明度とpHの相関係数が0.1以下で低い結果を得た。水質内部相関で相関係数（絶対値）が0.6以上の組み合わせを以下に示す。

- a) 相関係数の絶対値が0.6以上0.7未満の項目  
（水温↔pH、塩分）、（透明度↔クロロフィルa、T-P、塩分）、（クロロフィルa↔COD）
- b) 相関係数の絶対値が0.7以上0.8未満の項目  
（水温↔T-P、T-N）、（透明度↔COD）
- c) 相関係数の絶対値が0.8以上の項目  
（COD↔T-N、塩分）、（T-P↔T-N）

塩分は、T-P、T-N、水温との間で負の相関係数が高かった。これは、東京湾へT-P、T-Nと関係のある多量の有機懸濁物が河川水に含まれて流入しているためと考えられる。また、水温は、海水よりも河川水の方が高くなっていた。

##### 2) ランドサットデータの内部相関

ランドサットによるMSSデータの内部相関は、す

べての組み合わせで相関係数が0.880以上であり、高い正の相関を示した。

##### 3) 水質測定値とMSSデータの相互相関

MSSデータと水質の相関は、最大でT-Pとバンド5、T-Nとバンド4、5との相関係数が0.7以上（絶対値）であり、pHとバンド4、5で相関係数が0.2以下（絶対値）であった。水質とMSSデータとの相関係数が0.6以上（絶対値）の組み合わせを以下に示す。

- a) 相関係数の絶対値が0.6以上0.7未満の項目  
（水温↔バンド6）、（COD↔バンド5）、  
（T-P↔バンド4）、（T-N↔バンド6）、  
（塩分↔バンド4、5）
- b) 相関係数の絶対値が0.7以上0.8未満の項目  
（T-P↔バンド5）、（T-N↔バンド4、5）

MSSデータは、T-P、T-Nと強い正の相関が見られた。これは水質内部相関の結果から見て、有機懸濁物が河川水に多量に含まれているためと思われる。

#### 4-2 昭和57年4月26日の結果の考察

4-1 昭和57年4月26日の結果より、水質項目相互の関係は、T-N、COD濃度が高いと、クロロフィルaは高いが、透明度、塩分濃度は低く、逆にT-N、COD濃度が低いとクロロフィルaも低くなるが、透明度、塩分濃度は高くなる関係を示した。

塩分濃度の低いところでCOD、クロロフィルaが高いことから、これらの関係は河川水及びクロロフィルaとの関連を示していると思われる。

次に水質とMSSデータとの関係を検討すると、透明度とバンド4、5、6、7は負の相関があり、T-P、T-N、クロロフィルa、CODについてはバンド4、5、6、7との相関は強くないが正の相関を示している。このことから、クロロフィルaとバンドとの関連がCOD値とMSSデータに反映した可能性が考えられる。以上の関係を考慮してCODについての推定画像を作成した（写真1(i)）。CODの推定画像の結果からは、CODの分布は湾口から湾奥に向かって高くなっていることが推定され、この分布はクロロフィルaと関連していると思われる。

#### 4-3 昭和61年8月6日の結果（表-4,5）

##### 1) 水質測定値の相関

水質項目相互の相関はT-NとpH、T-Nと塩分の相関係数が0.8以上であり、水温とクロロフィルa、透明度とT-P、CODとT-Nの相関係数が0.2以下（絶対値）であった。水質測定値の相関で相関係数

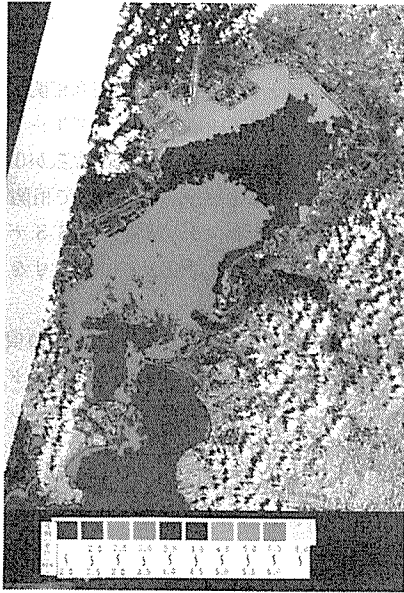


写真 1 (1) 東京湾COD 推定画像  
(昭和57年 4月26日)



写真 1 (2)  
ランドサットデータによる  
東京湾の衛星画像  
降雨による影響で河川から濁水が湾へ流入し  
ているのがわかる。



写真 1 (3)  
東京湾クロロフィルa 推定画像  
(昭和61年 8月6日)

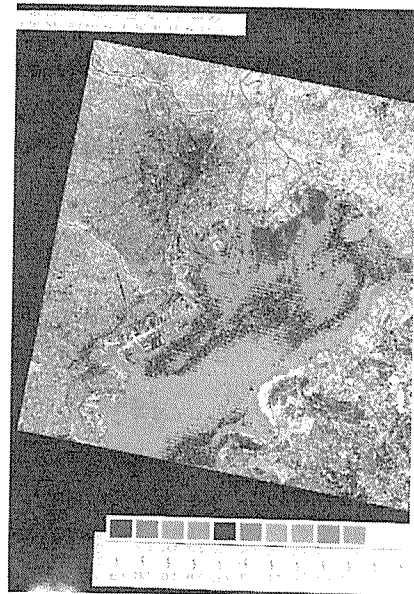


写真 1 (4)  
東京湾表面水温カラー画像  
(昭和61年 8月6日)

が0.6以上（絶対値）の組み合わせを以下に示す。

- a) 相関係数の絶対値が0.6以上0.7未満の項目  
（水温↔透明度），（透明度↔pH，塩分），  
（クロロフィルa↔pH）
- b) 相関係数の絶対値が0.7以上0.8未満の項目  
（クロロフィルa↔T-N），（pH↔塩分）
- c) 相関係数の絶対値が0.8以上  
（クロロフィルa↔塩分），（T-N↔塩分，  
pH）

クロロフィルaは、塩分と正の強い相関がみられ、クロロフィルaは塩分の高い海域ほど高い傾向を示した。

#### 2) TMデータ内部相関

可視光の観測波長帯（バンド1，2，3），近赤外の波長帯（バンド5，7）内部での相関係数は、0.9以上の正の相関を示した。

#### 3) 水質とTMデータとの相関

TMデータと水質との相関は、塩分とバンド1，バンド2で0.9以上（絶対値）であった。相互相関で相関係数が0.6以上（絶対値）の組み合わせを以下に示す。

- a) 相関係数の絶対値が0.6以上0.7未満の項目  
（透明度↔バンド1，2，3，6），（クロロフィルa↔バンド3），（T-N↔バンド5，7）
- b) 相関係数の絶対値が0.7以上0.8未満の項目  
（水温↔バンド6），（クロロフィルa↔バンド1，2），（T-N↔バンド3），（pH↔バンド4），（塩分↔バンド5）
- c) 相関係数の絶対値が0.8以上  
（クロロフィルa↔バンド5），（T-N↔バンド1，2），（pH↔バンド1，2，3），  
（塩分↔バンド1，2，3）

塩分はバンド1，2，3と高い負の相関を示した。可視光を観測するバンド1，2，3は、写真1(2)でわかるように、東京湾に流入する河川水の濁りの影響を反映していると考えられる。

### 4-4 昭和61年8月6日の結果の考察及びクロロフィルa、水温の推定画像の作成について

4-3の結果より、水質項目相互の関係は先の昭和57年4月26日の結果と異なり、クロロフィルaとCODの相関(0.073)は弱く、塩分及び透明度とクロロフィルaとの間において正の相関が見られた。この理由としては、気象条件で述べたように、観測日の2日前

に大雨があり、又干潮の2時間前であることなどから、河川水の濁りの影響により、透明度と塩分との間に正の相関が見られ、そのことから、クロロフィルaとの関連にも強く影響したのではと思われる。

次に水質とTMデータとの関係について検討すると塩分とバンド1，2，3は強い相関を示し、透明度とバンド1，2，3，4で負の相関、クロロフィルaとバンド1，2，3も同様に負の相関を示した。クロロフィルaとバンド1，2，3の相関は、塩分とクロロフィルaでの正の相関から考え、河川水の影響との関連が考えられた。

このことからクロロフィルa等水質項目とランドサットデータとの関係については、河川水の影響の大、小に区分した解析やTM画像からの構造解析などを行い、菱田<sup>13)</sup>が行ったように、海域の構造の特徴で区分することによるランドサットデータと水質データとの比較や観測時間、潮流等も含めて検討する必要があると考える。

クロロフィルaの推定画像はすでに報告<sup>1)</sup>しているが、この時点での解析は、河川の影響の大・小等詳しい検討が不足している。河川の影響の大・小に区分して水質とTMデータについて検討した結果<sup>17)</sup>では、河川の影響の大きいと思われる水域については、今までの結果と同様な傾向を示したが、河川の影響の小さいと思われる水域については、透明度とクロロフィルaは負の相関を示し、透明度とバンド1，2，3は負の相関で、クロロフィルaとバンド1，2，3は正の相関を示した。このことより、河川の影響の大・小により、透明度とクロロフィルaとの関係、クロロフィルaとランドサットデータとの関係が異なっている可能性を示した。

すでに報告<sup>1)</sup>のクロロフィルa推定画像は写真1(3)に示すとおりで、この結果からは、河川水の影響を受けて、クロロフィルaは河川水の影響の大きい水域で少なく、湾中央部で多い関係を示した。

水温の推定画像については、実測水温とバンドとの相関をもとに写真1(4)に示す画像を作成した。

水温推定画像からは、水温分布は湾口から湾奥に向かって、高温から低温に変化を概ねしていた。低温域は湾奥の荒川河口であり、この水域で湧昇流が発生すること<sup>18)</sup>も知られており、それとの関連も考えられた。

## 5. ま と め

昭和57年4月26日および昭和60年8月6日の2日間のランドサットデータを用いて東京湾の水質の実測デ

ータとそれと対応するランドサットデータ(MSSとTM)を入手して、相関分析を行い、東京湾全域の水質の分布の推定を試みた。

その結果、以下のことが考えられた。

- (1) 昭和57年4月26日の結果から、水質内部相関において、塩分とT-N, T-P, 水温が強い相関を示し、河川水の影響を受けやすい海域であると推定された。
- (2) CODの推定画像の結果からは、CODの分布は湾口から湾奥に向かって高くなっていることが推定され、この分布はクロロフィルaとの関連が考えられた。
- (3) 昭和61年8月6日のTMデータと水質データとの相互相関において、塩分とバンド1, 2, 3に強い負の相関が見られ、バンド1, 2, 3をもとに作成した画像から8月6日において河川水の濁りの海域への影響の強いことが推定できた。
- (4) クロロフィルa推定画像からは、クロロフィルaは河川水の影響のある海域で少なく、湾中央部で多い関係を示したが、河川の影響等に関する詳細な検討が必要と思われた。
- (5) 水温推定画像からは、隅田川から荒川河口部に低温域が見られた。

## 謝 辞

本研究は、統計数理研究共同研究(62共研95)として実施されたもので、現在、潮流等も含めて例数を増やして検討中である。本報告をまとめるに際して、画像処理及び基礎データ解析作業に協力してくれたk.パスコの加藤洋一氏、岡本晴人氏、島村秀樹氏、実測データで協力して下さった東京都環境科学研究所の安藤晴夫氏、曾田京三氏、東京都環境部の宇田川富男氏、千葉県環境部の杉山寛氏、神奈川県環境部の松本隆氏に厚くお礼申し上げる。

又、流量についてご協力くださった京浜工事事務所流域調整課、江戸川工事事務所調整課並びに荒川上流工事事務所調整課の方々に厚くお礼申し上げる。

## 文 献

- 1) 統計数理研究所・横浜市立大学・横浜市公害研究所：自然環境に関する標本調査法の研究(62共研95)昭和62年度統計数理研究所共同研究報告書, p1~45, (1988)。
- 2) 神奈川県：昭和57年度神奈川県水質調査年表(1983)。
- 3) 神奈川県：昭和61年度神奈川県水質調査年表(1987)。

4) 東京都環境保全局：昭和61年度公共用水域の水質測定結果(資料編)(1987)。

5) 千葉県環境部：昭和61年度公共用水域測定結果(1987)。

6) 吉野文雄, 吉谷純一：リモートセンシングの水文観測への応用, 土木技術資料, 30(6), 323-329, (1988)。

7) SCHAEFFER D.J, CLARKE R.P, SEFTON D.F, BOLAND D.H.P; Assesment and classification of selected Illionis lakes through the application of space technology. *Satell Hydrol(USA)*, 641-648, (1981)

8) FALCONER A, DEUTSCH M, MYERS L; Lake Ontario dynamics and water quality observations using thematically enhanced Landsat data, *Satell Hydrol(USA)*, 655-661 (1981)

9) 三菱商事株式会社社会環境室, 東京理科大学リモートセンシング研究所：リモートセンシングによる琵琶湖の水域環境調査, 1-174, (1987)。

10) 加藤洋一, 島村秀樹, 零石雅美：ランドサットTMデータの水環境への利用, 日本写真測量学会要旨, 105-108 (1985)。

11) MIYAZAKI T; Measuring the water quality of Lake Kasumigaura by LANDSAT remote sensing, 国立公害研究所報告, 1-81 (1986) (1986)。

12) 小田 弘, 大村 繁, 菊地 章：リモートセンシングによるはりまなだの赤潮水質解析, 電気学会システム・制御研究会資料, 1-10 (1983)。

13) 菱田昌考：MSSデータ等による東京湾の自浄作用の解明について, 水路部技報, 70-74 (1984)。

14) 高村 啓, 鬼塚正光, 太田一之, 寒川 強：海洋汚染の隔測データによる調査手法に関する研究, 環境保全研究成果集, 63.1-63.6 (1985)。

15) 財団法人日本気象協会横浜支部：神奈川県気象月報, 昭和57年4月, 1-10 (1982)。

16) 財団法人日本気象協会横浜支部：神奈川県気象月報, 昭和61年8月, 1-12 (1986)。

17) 水尾寛巳, 鶴田治雄, 二宮勝幸, 零石雅美, 多賀保志：ランドサットリモートセンシングによる東京湾の水環境への利用, 日本リモートセンシング学会第8回講演論文集, (1988)。

18) 鬼塚正光, 寒川 強, 太田一之, 長岡克郎：1985年8月の青潮の海象に関する知見, 公害, 23(2), 1-21 (1988)。

# 主成分分析法を用いた周期的時系列データの解析(I)

## — COSINE 関数モデルによる検証 —

二 宮 勝 幸\*

### 要 旨

周期的時系列データに主成分分析法を適用した場合、どのような主成分分析結果が得られるのかを明らかにするため、周期的時系列をCOSINE関数モデルで表し、それとその主成分分析結果との関係を数学的に検証した。その結果、主成分分析法は多数の周期的時系列をまず周波数別に群分けし、次に各群について1以上の固有値を持つ主成分を一つ形成して、その主成分とその群に属する各時系列との位相差の余弦を各時系列の因子負荷量として与えることが明らかとなった。

### 1. はじめに

コンピュータの普及に伴い、いろいろな分野で多変量解析法が用いられるようになってきた。環境科学の分野においても、水質環境データの変動解析に多変量解析法の一つである主成分分析法が適用され、影響因子の抽出、変動構造の解明あるいは水質の総合評価等が試みられている<sup>1,2,3,4)</sup>。しかし、主成分分析法自体が抽象的でわかりにくいいため、その主成分分析結果の解釈は解析者の経験と主観によっているのが現状であろう。本来、主成分分析結果の解釈は客観的に行われることが望ましい。

一方、水質環境調査は水質の日周変動、季節変動などについて時系列的に行われることが多い<sup>1,2,3,5)</sup>。このような水質変動には、これらのほか、気象変化および人間活動に伴う周期的現象がみられる。例えば、河川水質の日周変動を調べる場合、その周期的成分には、水温などのように昼間に最高値を示す1日周期の波動成分と、CODなど人間の生活パターンに影響されて昼と夜の2回極大値を示す半日周期の波動成分等がある。そして、流達時間の違いや流下過程での物質変化等によって、波動成分が同一周期であっても、それらの成分間に時間的な進み・遅れが生じることもある。このように、日周変動には周期の異なる波動成分と同一周期でも位相の異なる波動成分が含まれている。こ

のような波動成分は、数学的にはさまざまな周期および位相をもつCOSINE関数として表すことが可能である<sup>6,7)</sup>。

そこで、本報告では、周期性を有する時系列データを例として、それとその主成分分析結果との関係を明らかにするため、COSINE関数モデルを用いて数学的に検証することを試みた。

### 2. 解析方法

前述したように、周期 $1/a$ (周波数 $a$ )、振幅 $A$ の波動成分の時系列 $x(t)$ は $0 \leq t \leq 1$ とすると一般に次式で表される。

$$x(t) = A \cos(2\pi at + \alpha) \quad (1)$$

実際の水質環境調査において、時系列 $x(t)$ は連続変量ではなく離散変量として得られる。例えば、河川のある地点の1日間の水質変動を調べる場合、ある時間間隔 $\Delta t$ で試料を採取し測定することによって離散型時系列データが得られる。1日のサンプリング回数を $n$ とすると、 $\Delta t = 1/n$ となる。よって、時間関数のCOSINE関数モデルを離散変量に変換すると、 $k$ 番目( $k=0, 1, 2, \dots, n-1$ )の試料の時系列は次式で表される。

$$x(k) = A \cos(2\pi ak/n + \alpha) \quad (2)$$

上式を簡易化するために、 $2\pi k/n = \theta$  とおく

Analysis of cyclical time series using principal components analysis (PCA) I

— Examination of PCA by cosine function model —

\*Katsuyuki Ninomiya 横浜市公害研究所水質部門

$$x(k) = A \cos(a\theta + \alpha) \quad (3)$$

例えば、(2)式において $n=24$ 回は1時間間隔で試料を採取することに相当し、 $k=11$ 、すなわち12番目の試料は12時間後に採取したものに相当する。また、位相 $\alpha = \pi/2$ は6時間進みを、周波数 $a$ は1日に $a$ 回周期変動することを表している。

ここでは、変数が2つ( $x_1, x_2$ )の場合について、各々を上記の離散型COSINE関数モデルで表し、その数学モデルに相関行列に基づく主成分分析法を適用することによって、その数学モデルと主成分分析結果との関係を調べた。また、変数が3つの場合についても言及した。

### 3. 結果と考察

#### 3-1 数学モデルの設定

COSINE関数モデルは実際の水質環境データに対応して、(1)変数が1つのCOSINE関数からなる数学モデル、(2)変数が2つのCOSINE関数の和からなる数学モデルの2つの場合が考えられる。前者は1日の中で変動する波動成分に各々1つのCOSINE関数をあてはめた場合である。後者は1日より長い期間において、河川水質の日周変動が例えば降雨等の気象変化によって影響される場合についてモデル化したものである。即ち、降雨に伴う水質変動が日周変動の波動成分と、降雨によって変化する日周変動よりも周期の長い波動成分から成ると考え、各波動成分に周波数の異なる2つのCOSINE関数をあてはめ、降雨前後の水質変動をそれらの合成関数で表した。

以下では、これらの2つの基本モデルに主成分分析法を適用した。

#### 3-2 変数が1つのCOSINE関数で表される数学モデル

このモデルの変数は周波数を各々 $a, b \geq b \geq 1$ を満たす正整数、位相を各々 $\alpha, \beta$  ( $0 \leq \beta \leq \alpha \leq 2\pi$ ) とすると次式で表される。

$$x_1(k) = \cos(2\pi ak/n + \alpha) \quad (4)$$

$$x_2(k) = \cos(2\pi bk/n + \beta) \quad (5)$$

##### 3-2-1 サンプルング回数と周波数の関係

(4), (5)式において、サンプルング回数 $n$ はスペクトル理論におけるNyquistの定理より、 $n \geq 2a$ になるように選ぶ必要がある<sup>8)</sup>。これは、想定したCOSINE関数が正しい周波数で表現されるためには、理論的に1サイクルに2回以上の割合でサンプルングすれば良いことを意味している。しかし、 $a=b$ の場合についてはサンプルング回数を $n=2a$ とすると相関係数が1と

なり、時系列変数を主成分分析する意味がなくなってしまうので、COSINE関数モデルに主成分分析法を適用するためには、 $n \geq 3a$ となるように $n$ を選ぶ必要がある。したがって、サンプルング回数と周波数の関係には、

$$1/3 \geq a/n \geq b/n \geq 1/n > 0 \quad (6)$$

という条件式が成り立つ。もちろん、実際の時系列データは完全にCOSINE関数モデルで近似できるわけではないので、より良い結果を得るためにはサンプルング回数をさらに多くするように留意すべきである。このモデルの基本統計量をAppendix 1に示した。

#### 3-2-2 主成分の導出

相関係数から出発した主成分分析において主成分を求める場合は変数を基準化する必要があるが、このモデルの変数 $x_1$ と $x_2$ はともに平均がゼロで、分散が等しいので、変数にかかる定数はともに等しくなる。従って、これ以降は計算を簡単にするため、基準化しない変数をそのまま計算に用いた。

相関係数から出発した主成分分析において第1主成分 $z_1$ 、第2主成分 $z_2$ を

$$z_1 = l_1 x_1 + l_2 x_2 \quad (7)$$

$$z_2 = m_1 x_1 + m_2 x_2 \quad (8)$$

そして、相関係数を $r$ とすると、一般に次の結果が得られる<sup>9)</sup>。

固有値 $\lambda$ は

$$\lambda = 1+r \quad \text{または} \quad 1-r$$

であり、固有ベクトル $(l_1, l_2)$ 、 $(m_1, m_2)$ は

$$\lambda = 1+r (r > 0) \text{ のとき}$$

$$(l_1, l_2) = (1, 1)/\sqrt{2}$$

$$\text{あるいは} \quad (-1, -1)/\sqrt{2}$$

$$(m_1, m_2) = (1, -1)/\sqrt{2}$$

$$\text{あるいは} \quad (-1, 1)/\sqrt{2}$$

$$\lambda = 1-r (r < 0) \text{ のとき}$$

$$(l_1, l_2) = (1, -1)/\sqrt{2}$$

$$\text{あるいは} \quad (-1, 1)/\sqrt{2}$$

$$(m_1, m_2) = (1, 1)/\sqrt{2}$$

$$\text{あるいは} \quad (-1, -1)/\sqrt{2}$$

となる。ただし、 $r=0$ の場合は、2変数は無相関であり、これ以上要約できない、即ち $z_1 = x_1, z_2 = x_2$ となる。

したがって、2変数の周波数が異なる場合、即ち(4)(5)式で $a \neq b$ の場合については、Appendix 1に示すように $r=0$ となるので、2次変数 $x_1$ と $x_2$ はこれ以上要約できない。2変数の周波数が同一な場合、例えば

表-1 各  $(\alpha - \beta)$  値に対応する固有ベクトル

$r$ $\alpha - \beta$	$> 0$ $0 \sim \pi/2$ または $3\pi/2 \sim 2\pi$	$0$ $\pi/2$ または $3\pi/2$	$< 0$ $\pi/2 \sim 3\pi/2$
主成分	$z_1$ $z_2$	$z_1$ $z_2$	$z_1$ $z_2$
固有値	$1+r$ $1-r$	1      1	$1-r$ $1+r$
$x_1$	$1/\sqrt{2}$ $1/\sqrt{2}$	1      0	$-1/\sqrt{2}$ $1/\sqrt{2}$
$x_2$	$1/\sqrt{2}$ $-1/\sqrt{2}$	0      1	$1/\sqrt{2}$ $1/\sqrt{2}$

(4)(5)式で  $a = b = 1$  の場合については、実際にその COSINE 関数モデルに主成分分析法を適用すると、相関係数  $r$  あるいは位相差  $(\alpha - \beta)$  のとる値によって各々異なる固有ベクトル値が得られた。それを表-1 に示した。表-1 に示すように、 $r = 0 (\alpha - \beta = \pi/2, \text{ または } 3\pi/2)$  の場合については、 $a \neq b$  のときと同様に2変数  $x_1$  と  $x_2$  は無相関であり、これ以上要約できない。次に  $r \neq 0$  の場合については、表-1 の固有ベクトル値から各主成分を求めるとその結果は次のようにまとめることができた。 $0 \leq \alpha - \beta < \pi/2$  または  $3\pi/2 < \alpha - \beta \leq 2\pi$  の時  $\lambda_1 = 1+r, \lambda_2 = 1-r$ , そして  $\pi/2 < \alpha - \beta < 3\pi/2$  の時  $\lambda_1 = 1-r, \lambda_2 = 1+r$  とすると、

①  $0 \leq \alpha - \beta < \pi/2$  の場合

$$z_1 = \sqrt{\lambda_1} \cos \{ a\theta + (\alpha + \beta)/2 \} \quad (9)$$

$$z_2 = \sqrt{\lambda_2} \cos \{ a\theta + (\alpha + \beta)/2 + \pi/2 \} \quad (10)$$

②  $\pi/2 < \alpha - \beta \leq \pi$  の場合

$$z_1 = \sqrt{\lambda_1} \cos \{ a\theta + (\alpha + \beta)/2 - \pi/2 \} \quad (11)$$

$$z_2 = \sqrt{\lambda_2} \cos \{ a\theta + (\alpha + \beta)/2 \} \quad (12)$$

③  $\pi \leq \alpha - \beta < 3\pi/2$  の場合

$$z_1 = \sqrt{\lambda_1} \cos \{ a\theta + (\alpha + \beta)/2 - \pi/2 \} \quad (13)$$

$$z_2 = \sqrt{\lambda_2} \cos \{ a\theta + (\alpha + \beta)/2 \pm \pi \} \quad (14)$$

④  $3\pi/2 < \alpha - \beta \leq 2\pi$  の場合

$$z_1 = \sqrt{\lambda_1} \cos \{ a\theta + (\alpha + \beta)/2 \pm \pi \} \quad (15)$$

$$z_2 = \sqrt{\lambda_2} \cos \{ a\theta + (\alpha + \beta)/2 + \pi/2 \} \quad (16)$$

(9)~(16)式から、第1主成分と第2主成分の振幅は、2変数  $x_1$  と  $x_2$  の振幅の各々  $\sqrt{\lambda_1}$  倍と  $\sqrt{\lambda_2}$  倍になった。このことは、第1主成分の振幅は1よりも大きな値を、そして、第2主成分の振幅は1よりも小さな値をとることを意味している。次に、位相に着目すると、 $0 \leq \alpha - \beta < \pi/2$  の場合については第1主成分の位相は  $(\alpha - \beta)/2$  即ち変数  $x_1$  と  $x_2$  の位相の平均値となり、第2主成分の位相はその平均位相より更に  $\pi/2$  進みとなった。以下同様に、 $(\alpha - \beta)$  のとる値によって平均位相あるいは平均位相から  $\pm \pi/2$  および  $\pm \pi$  の位相が各主成分の位相となった。

同一な周波数をもつ変数  $x_1, x_2$  とその主成分  $z_1, z_2$  との関係进行を明らかにするため、一例として(4)(5)式において  $a = b = 1$  で  $\alpha = \pi/3, \beta = 0$  の2変数  $x_1, x_2$  の場合について、変数とその主成分の時系列を図-1に示した。図-1-2に示すように、第1主成分と第2主成分の振幅は、変数の振幅の各々  $\sqrt{1 + \cos \pi/3} = 1.22$  倍と  $\sqrt{1 - \cos \pi/3} = 0.707$  倍となった。また、第1主成分の位相は2変数の位相の平均  $\pi/6$  とな

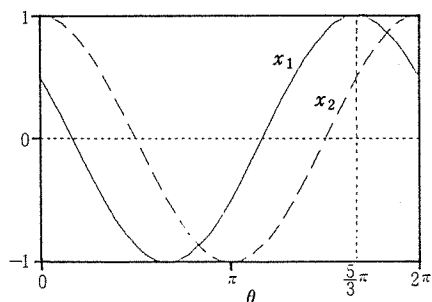


図-1-1  $x_1$  (位相  $\pi/3$ ) と  $x_2$  (位相 0) の時系列

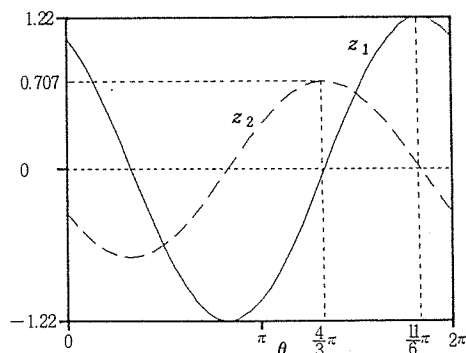


図-1-2 2変数  $x_1, x_2$  に対応する  $z_1, z_2$  の時系列

り、第2主成分の位相は第1主成分の位相より $\pi/2$ 進みの $2\pi/3$ となった。さらに、位相が $\pi/6$ の変数を加えた3変数の場合についても検討したところ、2つの主成分に要約され、その第1主成分の位相は3変数の平均位相 $\pi/6$ となった。このように、実際の環境データに主成分分析法を適用すると、各変数の位相の平均値が重要な意味をもつと考えられる。そして、周波数の同一な変数が複数個含まれている場合は、その周波数に対応する $\lambda > 1$ および $\lambda < 1$ を満足する2つの主成分が存在し、それらの主成分は位相差 $\pm \pi/2$ の直交関係にあるわけである。

次に、異なる周波数をもつ変数とその主成分との関係を明らかにするため、周波数がともに1で位相が $\pi/3$ と0の2変数 $x_1$ と $x_2$ (図1-1-1)に、さらに周波数が2で位相が0のCOSINE関数 $x_3$ を加えた3変数について、主成分分析法を適用した。その結果を表-2に、その時系列を図-2に示した。図-2-2に示すように、その第1・第3主成分は2変数 $x_1$ 、 $x_2$ だけの場合(図-1-2)と同じ時系列に要約されるが、周波数2の変数 $x_3$ はそのまま第2主成分として表された。このように、周波数の異なる変数は各々

表-2 周波数1の2変数 $x_1$ (位相 $\pi/3$ )、 $x_2$ (位相0)と周波数2の変数 $x_3$ (位相0)の固有値と固有ベクトル

主成分 固有値	$z_1$	$z_2$	$z_3$
$x_1$	$1/\sqrt{2}$	0	$1/\sqrt{2}$
$x_2$	$1/\sqrt{2}$	0	$-1/\sqrt{2}$
$x_3$	0	1	0

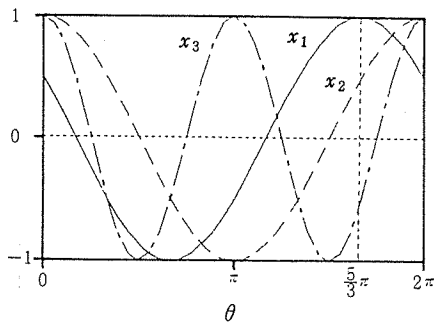


図-2-1 周波数が1の変数 $x_1$ (位相 $\pi/3$ )  
 $x_2$ (位相0)と周波数が2の変数  
 $x_3$ (位相0)の時系列

異なる主成分に要約された。また表-2に示すように、変数 $x_3$ だけに対応する第2主成分の固有値 $\lambda_2$ は1となった。これらのことから、もし、ある1つの変数 $x_i$ が他のすべての変数と異なる周波数をもつならば、 $\lambda = 1$ をもつ主成分がどこかで現れ、それは $x_i$ 自身になると考えることができる。言い換えると、様々な周波数をもつ時系列変数に主成分分析法を適用すると、その全ての周波数に関する情報は $\lambda \geq 1$ を満足する主成分の中に含まれており、各主成分に各々1つの周波数が対応しているわけである。

### 3-2-3 因子負荷量の導出

各主成分と各変数との関係を見るためには、各主成分と各変数との相関係数 $r(z_i, x_j) = \sqrt{\lambda_i} l_{ij}$ で表される因子負荷量を用いることが多い。ここでは、周波数が同一な変数間において固有ベクトルが $(l_1, l_2) = (1, 1)/\sqrt{2}$ の場合について述べる。

Appendix 1でも明らかなように、2つのCOSINE関数の相関係数はそれらの位相差の余弦で表された。このことをこの例について適用すると、第1主成分 $z_1$ と変数 $x_1$ の位相は各々 $(\alpha + \beta)/2$ と $\alpha$ であるから、それらの因子負荷量 $r(z_1, x_1)$ は次のようにして求められる。

$$\begin{aligned} r(z_1, x_1) &= \cos\left\{\frac{(\alpha + \beta)/2 - \alpha}{2}\right\} \\ &= \sqrt{\frac{1 + \cos(\alpha - \beta)}{2}} \\ &= \sqrt{\frac{(1 - r)}{2}} \\ &= \sqrt{\lambda_1/2} \\ &= \sqrt{\lambda_1} l_{11} \end{aligned} \quad (17)$$

このように、周期的時系列において、因子負荷量は主成分と変数の位相差に基づく類似度を示し、その位相差が0の時1、そしてその位相差が $\pm \pi$ 即ち逆位相

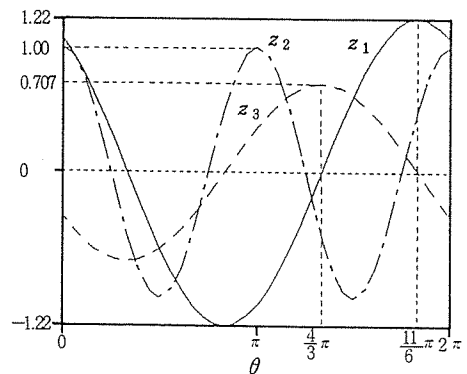


図-2-2 3変数 $x_1, x_2, x_3$ に対応する  
 $z_1, z_2, z_3$ の時系列



の時-1となることが明かとなった。

先の $\alpha = \pi/3$ と $\beta = 0$ の2変数 $x_1, x_2$  (図-1-1)に主成分分析法を適用すると、表-3に示す因子負荷量が得られた。表-3に示すように、変数 $x_1$ の第1主成分に対する因子負荷量は第1主成分の位相 $\pi/6$ と変数 $x_1$ の位相 $\pi/3$ の差の余弦 $\cos(-\pi/6) = 0.866$ で、また変数 $x_2$ のそれも $\cos(\pi/6) = 0.866$ で表された。さらに、位相が $\pi/6$ の変数を加えた3変数の場合についても検討したところ、上記と同様にして因子負荷量は求められた。このように、因子負荷量は主成分と各変数の関係を位相差の余弦で区別するものであった。

### 3-2-4 主成分軸座標による変数の分類

変数が各主成分にどのくらいの因子負荷量で寄与しているかによって、変数自身を分類することができる。具体的には、主成分軸座標上における変数の位置を調べることになる<sup>9)</sup>。いままで述べてきたように、COSINE関数モデルでは周波数と位相に基づく変数と主成分の関係から、主成分軸座標上における変数の位置を推定することができる。ここでは、周波数がともに1で位相が $\pi/3$ と0の2変数 $x_1$ と $x_2$ に、さらに周波数が2で位相が0の変数 $x_3$ を加えた3変数の場合について、考察した。

図-3には、 $z_1, z_2$ 座標における3変数の位置を示した。図-3に示すように、 $z_1, z_2$ 座標上では $x_1$ と

表-3 周波数1の2変数 $x_1$ (位相 $\pi/3$ )、 $x_2$ (位相0)の固有値と因子負荷量

主成分 固有値	$z_1$	$z_2$
$x_1$	0.866	0.500
$x_2$	0.866	-0.500

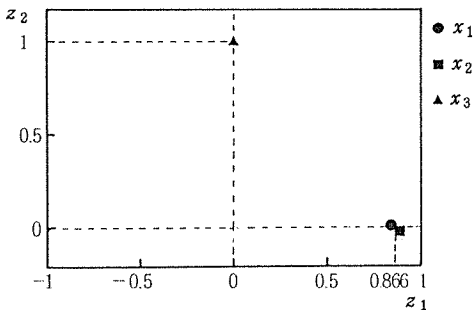


図-3  $z_1, z_2$ に対する因子負荷量

$x_2$ はともに $z_1$ 軸上の $0.866 = \cos(\pm\pi/6)$ に、そして、 $x_3$ は $z_2$ 軸上の $1 = \cos(0)$ にあった。これは、変数はそれと同じ周波数をもつ主成分の軸上に存在し、その主成分軸の値は因子負荷量であることを意味している。このように、主成分軸座標を用いると、周波数と位相に基づく変数相互および変数と主成分の関係を比較的簡単に把握できることが明かとなった。

### 3-3 変数が2つのCOSINE関数の和で表される数学モデル

周波数を $a_1, a_2, b_1, b_2$  ( $a_1, b_1 > a_2, b_2 \geq 1$ を満たす正整数)とすると、その数学モデルは次式で表される。

$$x_1(k) = A_1 \cos(a_1\theta + \alpha_1) + A_2 \cos(a_2\theta + \alpha_2) \quad (18)$$

$$x_2(k) = B_1 \cos(b_1\theta + \beta_1) + B_2 \cos(b_2\theta + \beta_2) \quad (19)$$

3-1の項で述べたように、このモデルは河川水質の日周変動が日周変動よりも周期の長い降雨などによって影響される場合を想定したものであり、(18)(19)式中では各変数の日周変動に対応する周波数を $a_1, a_2$ 、そして降雨影響に対応する周波数を $b_1, b_2$ としている。このモデルの基本統計量はAppendix 2に示した。

#### 3-3-1 主成分の導出

このモデルの場合、(18)(19)式から主成分を求めると非常に複雑になり解釈が難しくなるので、各変数の振幅 $A_1, B_1$ と $A_2, B_2$ のどちらが相対的に大きい値をとるかで場合分けして検討した。

① 2変数とも周波数の大きいCOSINE関数の振幅 $A_1, B_1$ が、周波数の小さいCOSINE関数の振幅 $A_2, B_2$ より充分大きい場合、言い換えると降雨量が少なく降雨影響の変動が小さい場合は次のように近似できる。

$$x_1(k) \approx A_1 \cos(a_1\theta + \alpha_1) \quad (20)$$

$$x_2(k) \approx B_1 \cos(b_1\theta + \beta_1) \quad (21)$$

(20)(21)式は(4)(5)式と一致し、3-2の項で得られた結果に帰着される。即ち、周波数の大きい日周変動のCOSINE関数だけについて考えれば良いことになる。

② ①とは逆に振幅 $A_2, B_2$ の方が振幅 $A_1, B_1$ より大きい場合は

$$x_1(k) \approx A_2 \cos(a_2\theta + \alpha_2) \quad (22)$$

$$x_2(k) \approx B_2 \cos(b_2\theta + \beta_2) \quad (23)$$

と近似できる。これは、周波数の小さいCOSINE関数についてだけ考えれば良いことになる。

実際には、各変数の振幅は①と②の間で様々な値を

とると考えられるが、振幅の値が相対的にどちらが大きいかを知らば、各変数と主成分の関係を比較することは可能であろう。

#### 4. ま と め

周期性を有する時系列データに主成分分析法を適用して得られた結果を客観的に解釈できるようにするため、COSINE関数モデルとその主成分との関係を数学的に検証した。本研究の結果をまとめると以下のとおりである。

- 1) 周波数の異なる変数は無相関であり、各々の周波数に対応する主成分に要約された。そして、固有値が1以上の主成分について調べれば、データに含まれるすべての周波数成分が把握できることが示唆された。
- 2) 同一周波数をもつ2変数間では、その相関係数はそれらの位相差の余弦で表され、その主成分の位相はそれらの変数の位相の平均、あるいは、その平均位相から $\pm \pi/2$ および $\pi$ の位相となった。また、因子負荷量は変数と主成分の位相差の余弦で表された。
- 3) 2つ以上のCOSINE関数の和で表される変数の場合については、その主成分は、各変数の周波数成分に対応する振幅の値によっていろいろに変化した。

以上のことを要約すると、主成分分析法は多数の周期的時系列をまず周波数別に群分けし、次に各群について1以上の固有値をもつ主成分を1つ形成し、その主成分とその群に属する各時系列の位相差の余弦を因子負荷量として与えることを示した。ただし、各時系列が2つ以上の周波数成分の和で表される場合については、各周波数成分の振幅がとる値によって主成分はいろいろに変化することに留意する必要がある。

#### APPENDIX 1 単一関数の基本統計量

$$\begin{aligned} \text{〔合計〕 } T_1 &= \sum x_1(k) \\ &= \sum \cos(a\theta + \alpha) \\ &= \sum \operatorname{Re} \{ \exp[i(a\theta + \alpha)] \} \\ \text{ここで } \operatorname{Re} \{ \} &\text{は} \{ \} \text{の実数部をとる}^{10)}. \\ &= \operatorname{Re} \{ \exp(i\alpha) \\ &\quad \sum \exp(i2\pi ak/n) \} \\ &= 0 \end{aligned}$$

$$\text{同様に, } T_2 = 0$$

$$\text{〔平均〕 } \bar{x}_1 = T_1/n = 0, \quad \bar{x}_2 = 0$$

$$\begin{aligned} \text{〔平方和〕 } S_{11} &= \sum \{ x_1(k) - \bar{x}_1 \}^2 \\ &= \sum x_1(k)^2 \\ &= (1/2) \sum \{ 1 + \cos 2(a\theta + \alpha) \} \\ &= n/2 + \\ &\quad (1/2) \sum \operatorname{Re} \{ \exp[i(a\theta + \alpha)] \} \end{aligned}$$

$$= n/2$$

$$\text{同様に, } S_{22} = n/2$$

$$\begin{aligned} \text{〔積和〕 } S_{11} &= \sum \{ x_1(k) - \bar{x}_1 \} \{ x_2(k) - \bar{x}_2 \} \\ &= (1/2) \sum \{ \cos[(a+b)\theta \\ &\quad + (\alpha + \beta)] + \cos[(a-b)\theta \\ &\quad + (\alpha - \beta)] \} \end{aligned}$$

$$S_{12} = 0 \quad (a \neq b \text{ のとき})$$

$$S_{12} = n \cos(\alpha + \beta) / 2 \quad (a = b \text{ のとき})$$

$$\text{〔分散〕 } V_{11} = S_{11} / (n-1) = n/2(n-1)$$

$$V_{22} = n/2(n-1)$$

$$\text{〔共分散〕 } V_{12} = 0 \quad (a \neq b \text{ のとき})$$

$$V_{12} = n \cos(\alpha - \beta) / 2(n-1) \quad (a = b \text{ のとき})$$

$$\text{〔相関係数〕 } r = 0 \quad (a \neq b \text{ のとき})$$

$$r = \cos(\alpha - \beta) \quad (a = b \text{ のとき})$$

2変数の周波数が異なる場合( $a \neq b$ )は、その相関係数は2変数もっている位相とは無関係に0となるが、2変数の周波数が同一である場合( $a = b$ )は、その相関係数は2つの時系列変数( $x_1, x_2$ )の位相差( $\alpha - \beta$ )の余弦で表される。

#### APPENDIX 2 合成関数の基本統計量

$$\text{〔合計〕 } T_1 = 0, \quad T_2 = 0$$

$$\text{〔平均〕 } \bar{x}_1 = 0, \quad \bar{x}_2 = 0$$

$$\text{〔平方和〕 } S_{11} = (A_1^2 + A_2^2) n / 2$$

$$S_{22} = (B_1^2 + B_2^2) n / 2$$

〔積和〕

$$\begin{aligned} S_{12} &= \sum \{ A_1 B_1 \cos(a_1\theta + \alpha_1) \cos(b_1\theta \\ &\quad + \beta_1) + A_2 B_2 \cos(a_2\theta + \alpha_2) \\ &\quad \cos(b_2\theta + \beta_2) \} \end{aligned}$$

ここで、 $\delta_i = 1 (a_i = b_i)$ 、 $\delta_i = 0 (a_i \neq b_i)$  とすると、 $S_{12} = (n/2) \sum_i \delta_i A_i B_i \cos(\alpha_i - \beta_i)$  となる。

〔相関係数〕

$$r = \frac{\sum_i \delta_i A_i B_i \cos(\alpha_i - \beta_i)}{\sqrt{\sum A_i^2 \sum B_i^2}}$$

合成関数を構成している各COSINE関数の周波数がすべて異なる( $a_i \neq b_i$ )場合については、その相関係数は0となる。

#### 文 献

- 1) 近藤邦男, 清家 泰, 伊達善夫: 主成分分析法を用いた汽水湖中海下層の水質解析, 水質汚濁研究, 8 (12), 808-815 (1985)。

- 2) 古武家善成：加古川水系の水質変動解析，水質汚濁研究，6(6)，415-423(1983)。
- 3) 岡 敬一，吉見 洋，井口 潔，小森谷廣子：総合水質指標による神奈川県内河川水質の解析，水質汚濁研究，6(6)，407-413(1983)。
- 4) 廣崎昭太：多変量解析法の水質評価への応用，工業用水，319，33-45(1985)。
- 5) 福島 博，小市佳延，大場英次，福島 悟：鶴見川中流域における水質の周日変動，横浜市公害研究所報，10，129-140(1985)。
- 6) 鈴木栄一：気象統計学，地人書館(1975)。
- 7) 岩井重久，住友 恒，松岡 譲：水質データの統計的解析，森北出版(1982)。
- 8) 日野幹雄：スペクトル解析，朝倉書店(1979)。
- 9) 奥野忠一，久米 均，芳賀芳郎，吉沢 正：多変量解析法，日科技連出版社(1971)。
- 10) 田島一郎，近藤次郎，渡部隆一，宮崎 浩，遠藤静男：改訂 工科の数学 複素関数，培風館(1984)。

## 主成分分析法を用いた周期的時系列データの解析(II)

### 一 河川水質への応用 一

二 宮 勝 幸\*, 水 尾 寛 己\*

#### 要 旨

大岡川中流域において夏期に降雨日を含む8日間、水質の連続調査を行い、得られたデータに主成分分析法を適用して水質の変動特性を解析した。その結果、晴天時の日周変動については、pHやNO<sub>3</sub>-N等は1日周期の変動を、COD等は半日周期の変動を示した。降雨影響がみられる8日間の水質変動については、降雨以前よりもそれ以後の方がほとんどの水質測定項目の濃度は低くなり、それらの日周変動幅も小さくなった。その他に、降雨による直接影響だけではなく、日中においても日照と温度の低下という気象変化に伴う、晴天時の日周変動パターンとは異なる水質変化も認められた。

#### 1. はじめに

河川の水質汚濁について考える場合、汚染物質の濃度レベルとともにその変動特性を把握しておくことは重要である。河川水質の変動には、日周変動や季節変動のように、周期的な変動が含まれている<sup>1)</sup>。この他に、降雨等の気象変化に伴う数時間から数日間程度の変動もある。降雨は不規則に発生し必ずしも周期的であるとは言い難いが、一降雨前後の狭い時間幅についてみると、降雨に伴う水質変動も周期的現象とみなすことができる。このように、河川水質は周期の長い季節変動とともに日周および降雨影響の短周期変動をあわせもっている。これら3つの周期変動に人間活動による影響が加わって、河川の水質変動が形成されているわけである。河川水質の変動特性を把握するためには、基本的にこれら3つの周期特性を調べておく必要がある。

このような周期性を有する時系列に対する解析手法はいろいろあるが<sup>2,3)</sup>、主成分分析法も有用な方法の一つである。前報<sup>4)</sup>では、cosine関数モデルを用いて主成分分析法を数学的に検証した結果、主成分分析法は多数の周期的時系列をまず周波数別に群分けし、次に各群について1以上の固有値をもつ主成分を形成して、主成分とその群に属する各時系列との位相差の余

弦を因子負荷量として与える方法であることを明らかにした。

そこで、本報告では、河川水質の3つの周期変動の中、日周および降雨影響の変動特性を把握するため、夏期に大岡川を対象として連続調査を行い、その測定結果に主成分分析法を適用して解析した。

#### 2. 方 法

##### 2-1 調査地域の概況と調査地点

大岡川は総延長約24km、流域面積約93km<sup>2</sup>、下水道普及率90%以上の河川であり、中流部で分岐し、横浜港及び根岸湾に流入する。上流部は比較的自然が残っているが、中・下流部は市街地の中にある。図-1に調査地点を示した。この調査地点は、大岡川中流部に位置する越戸橋(St.1)であり、潮汐による影響のない地点である<sup>5)</sup>。そのほか、St.2は神奈川県横浜治水事務所の梅田橋の水位測定点、St.3は大岡川源流域の水取沢の湧水地点、St.4は当公害研究所屋上の降雨採取地点である。

##### 2-2 水質調査方法

St.1において、1987年8月15日12時から8月23日8時までの8日間、内部を氷で冷却した自動採水器を用いて、4時間間隔で各1 l採取した。但し、8月19日

Analysis of cyclical time series using principal component analysis (PCA) II

—Application PCA to water quality in Ohoka River—

\*Katsuyuki Ninomiya, Hiromi Mizuo 横浜市公害研究所水質部門

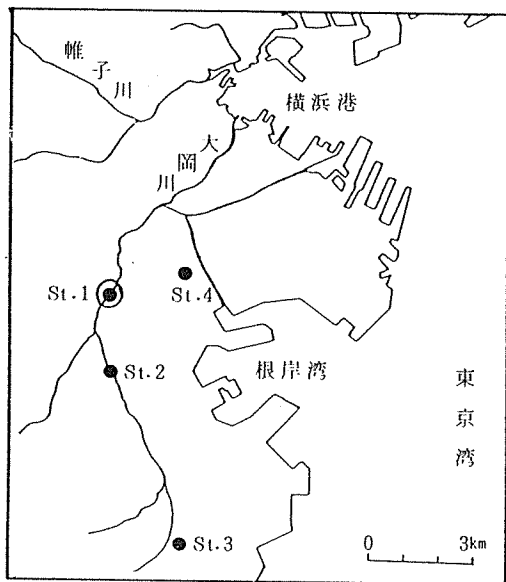


図-1 調査地点

4時, 8月21日24時, および22日4時の計3試料については, 自動採水器の誤動作等のため採取されなかった。毎日午前中に試料の回収を行い, 直ちに常法により, pH, 電気伝導率( EC ), COD, 溶解性COD( S-COD ), SS, T-P, PO<sub>4</sub>-P, T-N, NH<sub>4</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N, Cl, SO<sub>4</sub>-S を分析した。水温( TEMP )については自記式水温計を用いて測定した。水位( LEVEL )についてはSt. 2における測定データ<sup>6)</sup>を用いた。そのほか, 大岡川源流域の湧水中の成分濃度についてはSt. 3における測定データ<sup>7)</sup>を, 降雨中の成分濃度についてはSt. 4における測定データ<sup>7)</sup>を用いた。

### 2-3 解析方法

前報<sup>4)</sup>にしたがい, 水質測定結果に主成分分析法を適用するに際しては, データの正規性検定および変数変換を行わず, そのまま相関行列による主成分分析法を適用した。また, 主成分スコアについては, 各項目の測定値をその平均値と標準偏差によって標準化した値から求めた。

## 3. 結果と考察

### 3-1 調査期間中の気象状況と水質測定結果の概要

図-2に8月15日12時から8月23日8時までの水質変化を示した。気象の変化が河川水質に及ぼす影響は

大きいと考えられるので, まず調査期間中の気象状況<sup>8)</sup>についてみることにした。15日から17日にかけては太平洋高気圧に広くおおわれ, 晴れであった。しかし, 18日は寒冷前線が晩にかけて通過し, 曇り一時雷雨となり, 19日は前線が衰え, 曇りとなった。20日から22日前半にかけては再び太平洋高気圧におおわれ, 晴れとなったが, 22日夜半から雨となり, 23日まで続いた。降雨については, 18日20時から24時の間に降雨強度の大きい雷雨があり, その降雨量は12.5mmであった。その他に0.5~1.0mmの降雨が3回あり, 全調査期間中では, 合計15mmの降雨量があった(以下, 降雨とは18日夜間の雷雨のことをいう)。河川観察の結果, 18日までは河床に多数のコカナダモなどの水生植物がみられたが, 降雨後の19日にはそれらは一掃されており, 底質も改善されていた。

次に, 河川水質の変動については, 図-2に示すように, ECは18日まで500~600  $\mu S/cm$  の範囲で推移していたが, 18日夜間の降雨によって河川水が希釈されたためECは急速に減少し, その日の24時には最低値188  $\mu S/cm$  を示した。それ以降, ECは増加して, 19日20時には降雨以前の値程度まで戻った。しかし, NH<sub>4</sub>-NとPO<sub>4</sub>-P等については, 19日以降も降雨による希釈等の影響がみられ, 15日から17日までの晴天時の周期的日周変動と異なるパターンを示した。また, 河川水質との比較のため, 表-1に18日夜間の雨水中の成分濃度と7月~8月の水取沢湧水中の成分濃度を示した<sup>7)</sup>。

### 3-2 晴天時の水質の日周変動

晴天時の1日間の水質変動を把握するため, 降雨影響等が認められない時期として, 16日12時から17日12時までの一日間の調査結果を中心に考察する。なお, 図-2には, その期間を縦の点線の枠内で示した。

図-2の点線の枠内に示すように, 水温等は昼間高く夜間低くなるが, PO<sub>4</sub>-P等は逆に夜間に最大値を示した。また, COD等は人間の活動パターンに影響されて, 16時と24時の2回ピークを示した。このように, 各項目は様々な周期的変動特性をもつので, それら相互の関係を明らかにするため, その1日間のデータに主成分分析法を適用した<sup>4)</sup>。

表-2に固有値が1以上である第3主成分までの固有値, 因子負荷量, および寄与率を, 図-3には主成分スコアの時系列を, さらに図-4には第1および第2主成分に対する因子負荷量を示した。図-3に示すように, 第1主成分は4時に最小値, 12時から16時にかけて最大値をもつ1日周期の変動成分であり, 第2

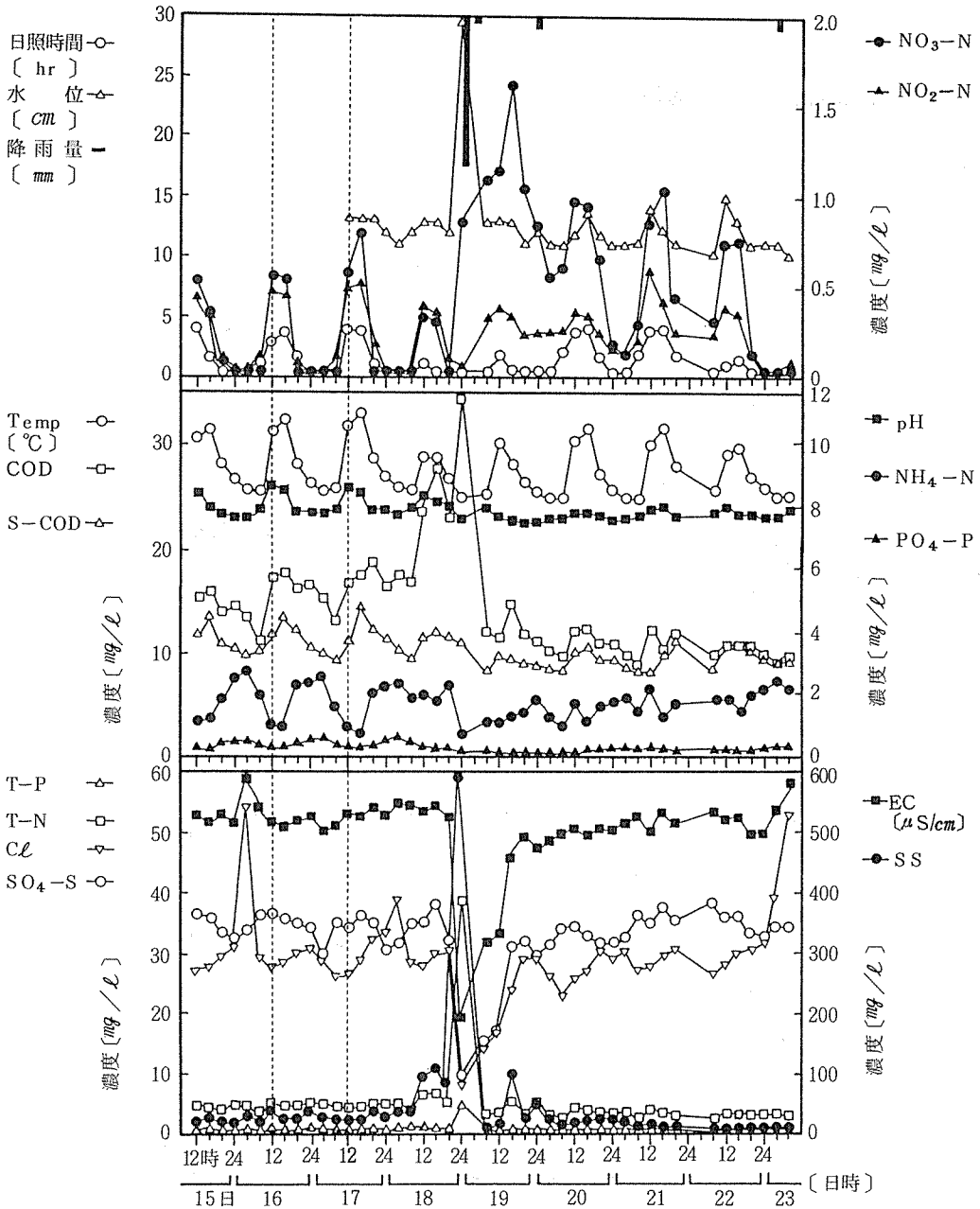


図-2 8日間の水質変化

表-1 雨水(18日24時)と湧水(7~8月)中の成分濃度(mg/l)

	pH	EC ( $\mu S/cm$ )	NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	Cl	SO <sub>4</sub> -S
雨水	4.2	49	0.96	0.74	2.2	1.6
湧水	8.3~8.4	365~412	0.02~0.03	1.12~1.14	16	14~15

表-2 1日間における主成分の固有値と因子負荷量

主成分 項目	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Z <sub>3</sub>
固有値	8.150	3.300	1.050
Temp	0.958	0.191	0.170
pH	0.965	0.075	0.187
EC	0.465	0.544	-0.472
COD	0.577	0.764	0.215
S-COD	0.678	0.418	0.072
SS	-0.006	0.783	-0.284
T-P	-0.887	0.409	0.086
PO <sub>4</sub> -P	-0.952	0.229	0.175
T-N	-0.217	0.862	0.209
NH <sub>4</sub> -N	-0.966	0.176	-0.028
NO <sub>2</sub> -N	0.972	0.022	0.184
NO <sub>3</sub> -N	0.945	0.101	0.247
Cl	-0.507	0.767	-0.071
SO <sub>4</sub> -S	0.725	-0.021	-0.667
寄与率(%)	58.2	23.6	7.5

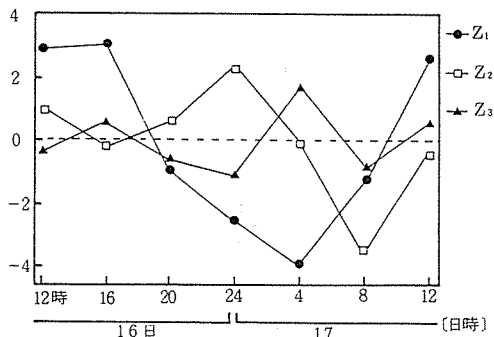


図-3 1日間の主成分スコアの  
の時系列

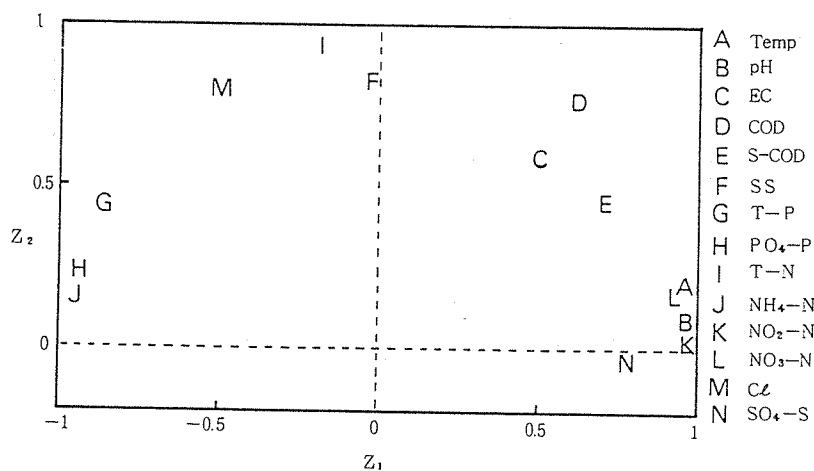


図-4 1日間の第1および第2主成分に対する因子負荷量

主成分は12時と24時に極大値をもつ半日周期の変動成分であった。第3主成分は第2主成分と同様半日周期であるが、それより約4時間遅れの位相をもつ変動成分であった。

第1主成分の変動と順に対応する項目はTEMP, pH, NO<sub>2</sub>-N, およびNO<sub>3</sub>-Nであり、それらの因子負荷量はいずれも0.9以上の値を示した。この理由として、日照強度の大きい昼間に水温が上昇し、それとともに水生植物等の光合成作用<sup>9)</sup>によってpHが高くなり、さらに硝化菌等の活性<sup>10)</sup>が高められたためNO<sub>2</sub>-NとNO<sub>3</sub>-Nが高い値を示したと考えられる。特に、NO<sub>3</sub>-NとNO<sub>2</sub>-Nは夜間にほとんど消失し、その日周変動幅がかなり大きいことを示していた。溶存酸素濃度もNO<sub>3</sub>-Nと同様な変動傾向を示すことから<sup>3)</sup>、夜間は還元状態にあると推定された。これらの項目と逆位相の変動を示すものはT-P, PO<sub>4</sub>-P, NH<sub>4</sub>-Nであり、それらの第1主成分に対する因子負荷量は-0.887 ~ -0.966の範囲にあった。PO<sub>4</sub>-PとNH<sub>4</sub>-Nが昼間より夜間に高い濃度を示す理由として、それらの物質はともに還元状態では底質から溶出しやすいという類似した物理化学的性質をもつことが考えられた。

前記の項目以外に第1主成分に対する因子負荷量の絶対値が大きく、しかも1日周期の項目はS-CODであった。その第1主成分の因子負荷量は0.678 $\approx$ COS( $\pm\pi/4$ )となり、S-CODの変動は第1主成分の変動より約3時間 $\approx\pm\pi/4$ の位相差があることを表していた<sup>4)</sup>。この調査は4時間間隔で採水を行っており、4時間 $\approx\pi/3$ 以下の時間について言及するには無理がある。しかし、8月16日~17日以外の調査期間中においても、S-CODの毎日の最低値は第1主成分のそれより4時間遅れの8時に現れていることから、S-CODは主として水生植物の光合成作用等に起因する第1主成分の変動より数時間程度の遅れがあると推察された。

第2主成分の因子負荷量大きい項目はT-N, SS, ClおよびCODであり、人間活動の影響が大きい半日周期の変動を示したと考えられる。CODについては、16時と24時に極大値がある半日周期の変動を示すが、16時の値の方が24時の値よりも大きかった(図-2)。その第1主成分と第2主成分に対する因子負荷量は各々0.577と0.764となり、両主成分でCODの全変動の約92%が説明された。これらのことから、CODの変動は、水生植物の光合成作用等に起因する1日周期の変動(第1主成分)と人間活動に起因する半日周期の変動(第2主成分)の和から成っていると考えら

れた。CODの変動が第1主成分の変動と関連するのは、水生植物を含めた河床附着性生物群由来の有機物量の変化<sup>11,12,13)</sup>に対応しているためと推察される。

第3主成分の因子負荷量大きい項目はSO<sub>4</sub>-SとECであるが、これらの項目はいずれも第1・第2主成分で全変動の50%以上が説明されており、明確な変動傾向が認められなかった。

### 3-3 降雨影響による水質変動

図-2において調査期間中を通してみると、SS等の懸濁成分は降雨流出時に急速に増加してから減少するが、栄養塩類等の溶解成分はそれらとは異なる変動を示した。そこで、各項目間相互の関係を調べるため、全調査期間のデータについて、3-2の項と同様に主成分分析法を適用した。

表-3に固有値が1以上を示す第3主成分までの固有値、因子負荷量および寄与率を、図-5には主成分スコアの時系列を、さらに図-6には第1および第2主成分に対する因子負荷量を示した。図-5に示すように、いずれの主成分も18日の降雨以後の方がそれ以前より低い値をとり、日周変動幅も小さくなった。第1主成分は毎日4時に極大値をもつが、18日24時の降雨流出時には最小値を示し、その後速やかに降雨以前の値にもどる変動成分であった。第2主成分は降雨影響をあまり受けない毎日4時に極大値を示す変動成分であり、第3主成分は降雨流出時に最小値を示した後漸増する毎日16時に極大値をもつ変動成分であった。

表-3 8日間における主成分の固有値と因子負荷量

主成分 項目	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Z <sub>3</sub>
固有値	5.760	3.860	2.310
Temp	-0.009	-0.829	0.415
pH	0.032	-0.593	0.654
BC	0.901	-0.032	0.297
COD	-0.881	0.304	0.328
S-COD	-0.049	-0.353	0.834
SS	-0.891	0.323	0.254
T-P	-0.786	0.428	0.419
PO <sub>4</sub> -P	0.551	0.544	0.426
T-N	-0.875	0.311	0.311
NH <sub>4</sub> -N	0.578	0.684	0.101
NO <sub>2</sub> -N	-0.156	-0.937	-0.017
NO <sub>3</sub> -N	-0.498	-0.637	-0.404
Cl	0.711	0.317	0.239
SO <sub>4</sub> -S	0.758	-0.261	0.272
寄与率(%)	41.2	27.6	16.5



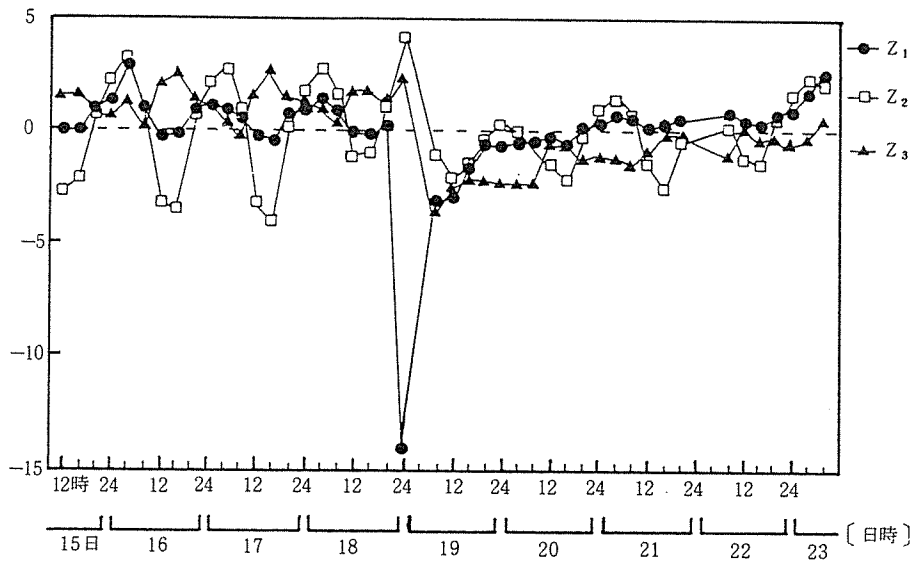


図-5 8日間の主成分スコアの時系列

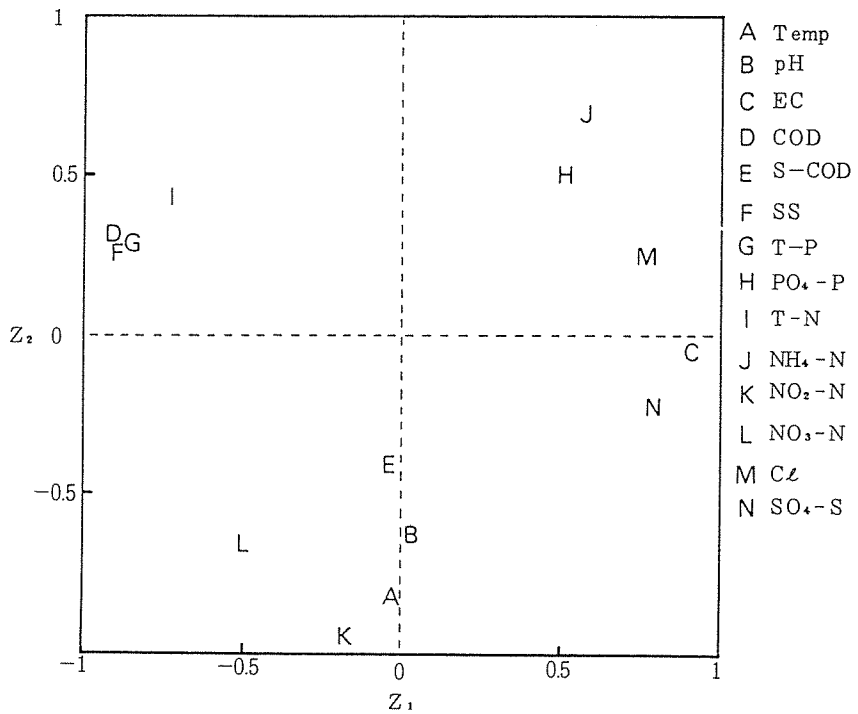


図-6 8日間の第1および第2主成分に対する因子負荷量

第1主成分の変動と順に対応する項目はEC,  $SO_4-S$ およびCLの溶解成分であり、それと逆位相の項目はSSとCODの懸濁成分およびT-NとT-Pであった。それらの第1主成分に対する因子負荷量はいずれも絶対値で0.7以上を示した。前者は降雨による希釈効果、後者は道路<sup>14)</sup>や河床に堆積した有機汚濁物質の掃流および河床附着性生物群<sup>11)</sup>の剥離流出によるためと考えられる。

次に、因子負荷量の絶対値が第1主成分に小さくかつ第2主成分に大きい項目は $NO_2-N$ とTEMPであった。TEMPについては、降雨当日に日最高水温は30℃を下回ったが、両項目とも大きな変動はみられなかった(図-2)。しかし、 $NO_2-N$ とTEMPの因子負荷量は各々-0.937と-0.829で負の大きな値を示した。この理由は、両項目とも降雨影響より日周の変動幅の方が大きく、しかも日周変動において第2主成分は夜間に極大値をもつのにに対し $NO_2-N$ とTEMPはそれとは逆位相の変動を示したためである<sup>4)</sup>。

第3主成分に対する因子負荷量が大きい項目はpHとS-CODであり、その値は各々0.654と0.834であった。これらの項目が第3主成分の変動と順に対応している理由として、まずpHについては低pH値の降雨(表-1)による直接的影響とともに<sup>15)</sup>、18日までは河床に多数の水生植物が見られたが降雨後にそれらは一掃され底質も改善されていたという観察結果からも推察さ

れるように、降雨後における水生植物等の光合成作用の低下が考えられる。次にS-CODについても底質の改善に伴う河床附着性生物群由来の溶解性有機物量の減少が考えられる。

一方、 $PO_4-P$ 、 $NH_4-N$ および $NO_3-N$ については、因子負荷量が1つの主成分だけに高くはなく、各主成分に分配されていた。この理由として、これらの項目の降雨影響による変動が他の項目とは異なっていたこと、特に、 $NO_3-N$ については中間流出成分であるため<sup>16)</sup>、その降雨影響は他項目より時間遅れで現れたこと等が考えられる<sup>4)</sup>。そこで降雨影響による変動をみるため、6項移動平均を行い日周変動を除去した。図-7に $NH_4-N$ 、 $NO_2-N$ および $PO_4-P$ について移動平均した時系列を示した。図-7に示すように、 $NO_3-N$ は17日まで安定的に推移していたが18日10時に減少した後増加傾向に転じて、中間流出によると考えられるピークがSSのピークより約10時間遅れの19日10時に現れた。それ以降は減少して21日22時頃に再び小さなピークが認められた。中間流出による河川水質の変動は晴天時の河川水質に雨水と湧水(表-1)の影響が加わったものと考えられる。表-4に16日12時から17日8時までの晴天時の1日間の平均濃度と19日10時の中間流出ピークの6項移動平均濃度を示した。表-1と表-4に示すように、19日10時の $NO_3-N$ 濃度は $1.10mg/l$ で、湧水中の $NO_3-N$ 濃度 $1.12\sim 1.14mg/l$ と

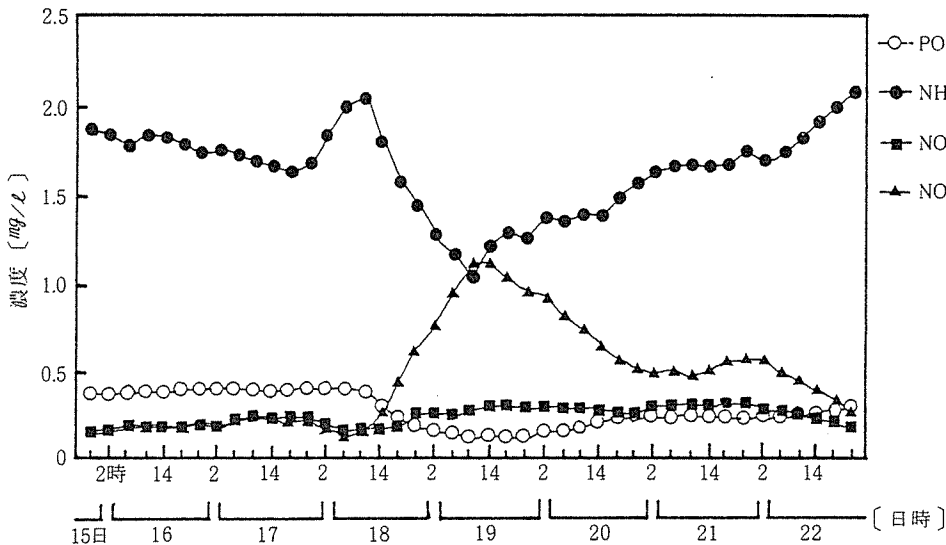


図-7 栄養塩の6項移動平均濃度の時系列

表-4 16~17日の平均濃度と19日10時の6項移動平均濃度 (mg/l)

	pH	EC ( $\mu S/cm$ )	NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	Cℓ	SO <sub>4</sub> -S
16~17日	8.0	515	1.57	0.19	28.3	34.2
19日10時	7.7	337	1.02	1.10	17.0	19.0

ほぼ一致した。これは、降雨によって地下水水位が上昇し、時間遅れで河川への流出が生じたため、湧水と同等な成分濃度をもつ地下水が河川水の成分濃度変化に大きく寄与したためと考えられる。また、降雨中のNO<sub>3</sub>-N濃度は0.74mg/lで、晴天時の1日間の河川水中平均濃度0.19mg/lに比べると約3倍高く、降雨に含まれるNO<sub>3</sub>-Nの河川水質への影響も無視できなかった。NO<sub>2</sub>-NもNO<sub>3</sub>-Nとほぼ同様な変動傾向を示した。NH<sub>4</sub>-NはNO<sub>3</sub>-Nとちょうど逆対称の変動を示すが、PO<sub>4</sub>-PについてはNH<sub>4</sub>-Nと異なり18日にピークは現れず、降雨の希釈効果だけが認められた。

図-7においてNH<sub>4</sub>-Nが降雨以前の18日10時に大きなピークを示した。これは、図-2に示すように18日におけるNH<sub>4</sub>-Nの変動は16, 17日の場合と異なり、NH<sub>4</sub>-N濃度が昼間に最低値を示さず夜間の濃度がそのまま推移したため、その6項移動平均濃度は相対的に高くなりピークとして現れたものである。18日におけるこれらの挙動は、TEMPとpHが18日12時以降はそれ以前の日周変動にくらべ低くなったことを考え合わせると(図-2)、次のように説明できる。18日には寒冷前線の通過とともに12時前から日照時間が少なくなり光合成作用が弱まったのでpHが低下した。そしてTEMPも低下し硝化菌の働きも弱まったためNO<sub>3</sub>-NとNO<sub>2</sub>-Nは減少し、相対的にNH<sub>4</sub>-Nは増加した。

#### 4. ま と め

河川水質の日周および降雨影響の変動特性を把握するため、大岡川の水質測定データに主成分分析法を適用し検討した。本研究の結果をまとめると以下のとおりである。

1) 日周変動については、TEMP, pH, NO<sub>2</sub>-N およびNO<sub>3</sub>-Nは昼間に高い値をとる1日周期の変動を示すが、T-P, PO<sub>4</sub>-PおよびNH<sub>4</sub>-Nはそれらとは逆位相の変動を示した。これは光合成および硝化菌の活性の強弱によるためであった。S-CODはTEMP, pH等より数時間遅れの位相をもつ1日周期の変動であった。また、CODは人間のパターンに影響されて半日周期の変動を示すが、昼間に河床付着性生物群が流出することによる影響も無視できなかった。

2) 降雨影響の変動については、ほとんどの項目は降雨以前よりそれ以後の方が低い値をとり、その日周変動幅も小さくなった。降雨流出時に最大濃度を示す項目はSS, COD, T-NおよびT-Pであり、それらとは逆に最小濃度を示す項目はECに代表されるSO<sub>4</sub>-SとCℓであった。NO<sub>3</sub>-Nについては、降雨流出時から10時間程度の遅れで中間流出のピークが現れたが、降雨に含まれるNO<sub>3</sub>-Nの河川水質への影響も無視できなかった。

3) そのほかに、前線の接近は日照と水温を低下させ、それに伴い硝化菌の活性が弱わるためNH<sub>4</sub>-Nは昼間も夜間とほぼ同じ濃度で推移する現象も認められた。

#### 文 献

- 1) 日本地球化学会編：水汚染の機構と解析－環境科学持論－，産業図書（1978）。
- 2) 岩井重久，住友 恒，松岡 譲：水質データの統計的解析，森北出版（1982）。
- 3) 二宮勝幸，水尾寛巳：魚類へい死事故に関する調査－柏尾川－，横浜市公害研究所報，12，97-108（1988）。
- 4) 二宮勝幸：主成分分析法を用いた周期的時系列データの解析（I）－COSINE関数モデルによる検証－，横浜市公害研究所報，13，113-119（1989）。
- 5) 細井由彦，村上仁士：感潮河川の水質におよぼす潮位振動の影響について，水質汚濁研究，6（1），23-30（1983）。
- 6) 神奈川県横浜治水事務所：横浜治水事務所資料
- 7) 渡辺善徳，草野 一，鶴田治雄：横浜市公害研究所資料
- 8) 日本気象協会横浜支部：神奈川県気象月報および日報（1987）。
- 9) 福島 博，小市佳延，大場栄次，福島 悟：鶴見川中流域における水質の日周変動，横浜市公害研究所報，10，129-140（1985）。
- 10) 須藤隆一：廃水処理の生物学，595-613，産業用水調査会（1977）。
- 11) 海老瀬潜一，宗宮 功，大楽尚史：市街地河川流達負荷量変化と河床付着性生物群（1），用水と廃水，

20(12), 1447-1459(1978).

12) Paul B Hamilton, Hamish C duthie : Relationship between algal drift, discharge and stream order in a boreal forest watershed, *Hydrobiol*, 110(2), 275-289 (1987).

13) 永田 司, 吉田多摩夫, 佐藤博雄: 植物プランクトンの分解に伴う有機物について, 第15回日本水質汚濁研究会年次学術講演会講演集, 98-99(1981).

14) Robert A Miller, Harold C Mattraw,

jr: Storm water runoff quality from three land-use area in South Florida, *Water Resources Bulletin*, 18(3), 513-519(1982).

15) 市木繁和: 酸性雨による水質劣化の可能性と影響評価, 第4回農業環境シンポジウム, 農業環境技術研究所(1987).

16) 海老瀬潜一: 面源負荷の流出に及ぼす水文条件の影響, 国立公害研究所報告, 95, 57-69(1986).

17) 横浜市公害研究所: 舞岡川源流域の水文調査, 公害研資料No.63(1984).

# 魚類へい死事故に関する調査（第2報）

## — アカヒレを用いた大岡川河川水の濃縮毒性 —

水尾 寛 己<sup>\*</sup>, 二宮 勝 幸<sup>\*</sup>

### 要 旨

魚類のへい死原因究明に関する研究の一環として、1986年の柏尾川調査に引き続き1987年に大岡川について調査を行った。その結果、柏尾川の場合と同様、毒性の強さは $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度と対応しており1日の中では24時頃、季節としては冬期に毒性が強いことが明らかとなった。

しかし、実際の河川の中においては、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度の高い夜間や冬期は相対的に水温とpHが低いので、遊離アンモニアの生成は毒性試験条件の場合に比べて少なく、そのため毒性も弱く、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度が魚のへい死に直接結びつく原因とはなっていないと考えられた。

### 1. はじめに

魚のへい死原因の究明手法としては、まず通常における水質を毒性との関連で把握しておく必要がある。

都市河川における魚のへい死事故原因としては、魚への影響物質を含む工場排水が河川へ流入してきて、その河川の水質が魚の生息のいき値を越えるような場合と、河川の汚濁が季節の変動等により酸欠や毒性として魚へ影響を及ぼす程度に汚濁が進行しておきる場合とが考えられる。

特に本市の場合、降雨後に魚がへい死する事例<sup>1)</sup>が多いため、1986年柏尾川についての調査<sup>2)</sup>では、降雨前後の調査を行い、降雨後の水質変化が著しいこと、数日後に $\text{NH}_4\text{-N}$ の上昇が見られることが明らかになっている。

本調査では大岡川の1地点においてオートサンプラーにより、水質及び濃縮毒性の日周変化及び季節変化について検討した。

### 2. 調査方法

#### 2-1 調査地域の概要と調査地点

調査地点を図1に示す。本調査河川は横浜市の中で下水道の普及率が一番進んでいる水域であるが、団地の浄化槽排水や一部の生活系排水の流入により汚染さ

れている。しかし、数年前に比べてかなり改善されてきている。その効果が河床にもあらわれていて、コカナダモやアイノコトイモの水草が見られる。この河川の生息魚種は、水質の良好な源流部の水取沢ではアブラハヤ、ホトケドジョウ、シマドジョウ、ヨシノボリなどが見られ、調査地点ではコイ、フナが優占的に生息し、その他モツゴ、ドジョウなどが見られる<sup>3)</sup>。

調査地点越戸橋は中流域に位置していて、護岸は二

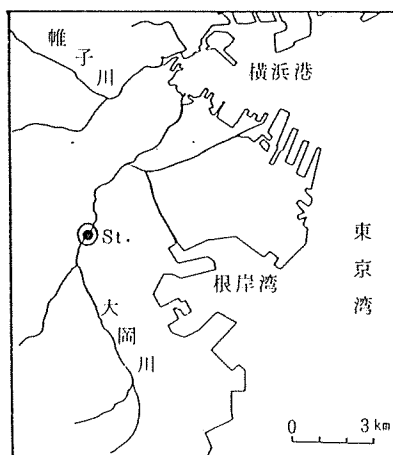


図-1 調査地点 (St.)

A study on fish kills caused by polluted river water. (Report II)

— Toxicity Tests of concentrated Ohoka River Water to *Tranichthis albonoubes* —

\*Hiromi Mizuo, \*Katsuyuki Ninomiya \*横浜市公害研究所水質部門

表-1 大岡川における水質及び濃縮毒性試験結果

変数名	TEMP	pH	EC (×1/100)	COD	S-COD	SS	T-P	PO <sub>4</sub> -P
サンプリング 2/06 12:00	17.000	7.400	5.400	16.000	12.500	20.000	0.691	0.459
16:00	18.000	7.300	5.450	14.800	11.900	11.700	0.656	0.422
20:00	12.600	7.300	5.100	16.100	12.600	12.300	0.735	0.483
2/07 24:00	10.700	7.400	5.400	20.900	17.900	17.000	1.161	0.832
2/07 04:00	8.200	7.300	5.200	14.000	12.600	5.300	0.838	0.603
08:00	7.400	7.400	5.350	10.300	9.200	6.000	0.637	0.451
4/15 12:00	17.000	8.100	3.800	33.200	31.200	7.700	0.575	0.401
16:00	18.000	8.200	6.060	28.800	27.200	4.300	0.463	0.316
20:00	12.600	7.700	6.500	24.400	23.600	4.300	0.537	0.404
4/16 24:00	10.700	7.700	6.740	27.200	35.600	11.700	1.440	0.956
04:00	8.600	7.700	6.650	14.200	13.600	3.300	0.692	0.523
08:00	8.200	7.900	6.080	14.800	11.600	3.300	0.395	0.271
6/01 12:00	25.800	8.400	5.730	14.800	12.400	5.300	0.489	0.307
16:00	26.600	8.600	6.000	18.800	16.000	8.300	0.493	0.277
20:00	21.600	7.900	6.040	14.400	12.000	3.000	0.373	0.244
12:50	15.500	7.800	7.600	26.600	23.200	7.700	1.050	0.807
6/02 04:00	18.900	7.800	6.620	16.400	14.000	10.000	1.093	0.800
08:00	19.700	8.000	6.200	11.600	9.200	7.300	0.501	0.286
8/22 08:00	25.600	7.800	5.280	10.000	8.300	6.000	0.309	0.225
12:00	29.000	8.000	5.170	11.000	10.600	8.000	0.410	0.231
16:00	29.400	7.800	5.200	10.700	10.300	6.700	0.313	0.209
20:00	27.000	7.800	4.880	11.000	10.000	5.000	0.321	0.225
24:00	26.000	7.700	4.900	10.100	9.500	7.000	0.403	0.324
8/23 04:00	25.000	7.700	5.270	9.200	9.000	6.700	0.462	0.372
08:00	25.100	7.900	5.750	9.800	9.300	6.000	0.435	0.343

変数名	T-N	NH <sub>4</sub> -N (×1/10)	NO <sub>2</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	CL	SO <sub>4</sub> -S	24hrLC <sub>50</sub>	96hrLC <sub>50</sub>
サンプリング 2/06 12:00	8.760				32.000	33.660	1.350	1.050
16:00	7.510	0.587	0.266	1.123	34.750	33.840	2.100	1.150
20:00	8.530	0.545	0.187	0.722	38.490	32.360	2.100	0.950
2/07 24:00	10.800	0.563	0.204	0.528	37.280	32.260	1.400	0.750
04:00	6.760	0.734	0.165	0.283	32.510	31.140	2.100	1.300
08:00	5.330	0.571	0.123	0.244	30.210	34.660	2.100	1.400
4/15 12:00	5.670	0.476	0.115	0.486	28.120	38.410	3.250	2.800
16:00	5.580	0.361	0.327	1.237	33.080	39.170	3.000	2.150
20:00	6.440	0.332	0.320	1.263	39.400	39.360	3.600	1.600
4/16 24:00	10.530	0.562	0.219	0.308	38.230	38.230	1.950	1.200
04:00	5.330	0.732	0.145	0.141	32.330	35.780	3.300	1.500
08:00	6.620	0.515	0.112	0.128	27.970	39.920	3.400	2.100
6/01 12:00	4.780	0.314	0.125	0.359	27.890	39.080	4.000	2.900
16:00	4.340	0.217	0.378	0.710	40.510	40.510	4.500	3.000
20:00	5.120	0.147	0.413	0.819	40.230	40.230	3.000	1.900
24:00	10.930	0.300	0.185	0.146	34.970	44.250	2.400	1.300
6/02 04:00	8.250	0.610	0.048	0.009	44.250	44.250	2.600	1.300
08:00	4.000	0.572	0.032	0.018	33.200	40.230	2.000	1.000
8/22 08:00	2.880	0.267	0.142	0.137	27.210	41.380	3.500	1.800
12:00	3.750	0.178	0.225	0.309	26.310	38.610	-	-
16:00	3.470	0.189	0.379	0.733	27.750	36.080	3.100	1.700
20:00	3.200	0.148	0.349	0.753	29.730	36.290	3.400	2.500
24:00	3.610	0.208	0.153	0.121	30.630	33.540	3.200	1.600
8/23 04:00	3.520	0.223	0.064	0.029	31.710	31.650	3.100	1.500
08:00	3.240	0.243	0.043	0.000	39.280	34.600	3.000	1.500
		0.223	0.083	0.004	55.500	34.390	2.200	1.500

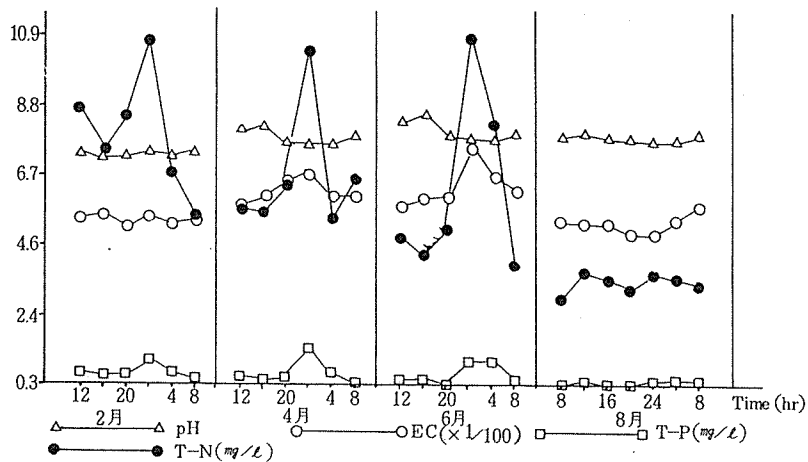


図-2-1 各時期における水質の日周変化(その1)

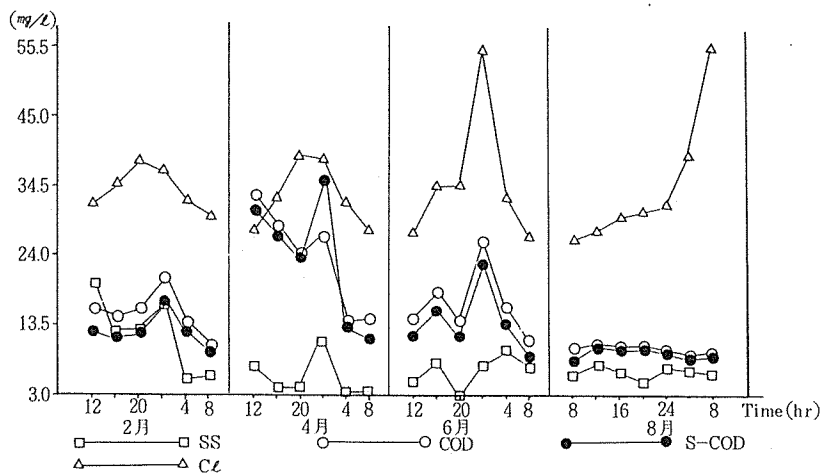


図-2-2 各時期における水質の日周変化(その2)

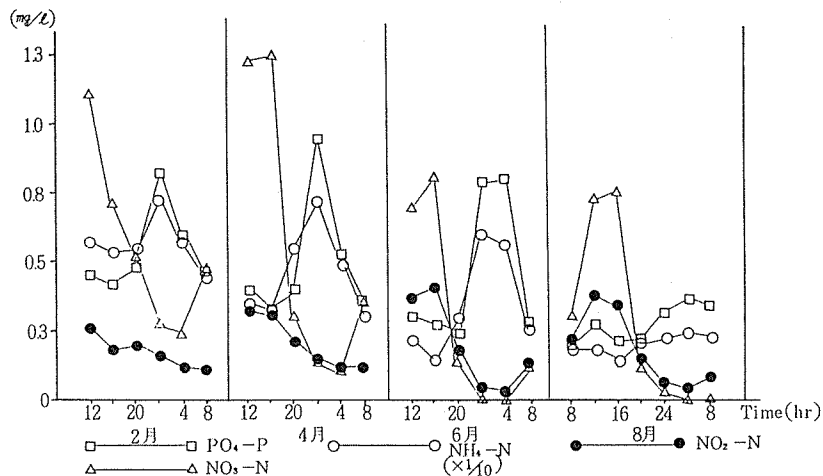


図-2-3 各時期における水質の日周変化(その3)

面コンクリートで河床から土手までの高さは約4mで、河幅は約10m、流速は0.16m/sと流れはゆるやかである。

## 2-2 調査時期

1987年2月6, 7日, 4月15, 16日, 6月1, 2日, 8月22, 23日の4回についておこなった。

## 2-3 調査方法

オートサンプラーにより、4時間でサンプリングできるようにセットした。オートサンプラーはサンプルの温度上昇に伴う水温の変化を防止するため、厚さ10mmの発泡スチロール板製のフタをし、機器の内部に水の入った2ℓポリ容器を入れるとともに、板と機器の間に冷却剤(アイスノン)を入れた。

サンプルは、24時間単位で回収し、直ちに常法でpH電導率、COD、S-COD、SS、T-P、PO<sub>4</sub>-P、T-N、NH<sub>4</sub>-N、NO<sub>2</sub>-N、NO<sub>3</sub>-N、Cl、SO<sub>4</sub>-Sを分析した。

水温については自記温度計により測定した。

濃縮毒性試験については、次の方法によった。

採水試料は回収後、直ちに凍結濃縮装置により濃縮を行い、1.0, 1.8, 3.2, 5.6…倍の濃縮倍率に濃度を調整した。試験は所定の濃度に調整した試料100mlをガラスシャーレ(直径120mm、深さ25mm)に入れ、その後約0.02gのアカヒレを各7尾入れて蓋をし、25℃の恒温槽で24時間、96時間のLC<sub>50</sub>試験を行った。

24hr LC<sub>50</sub>、96hr LC<sub>50</sub>については、片対数のグラフを用いて算出した。

## 3. 結果と考察

分析結果を表1に示した。

### 3-1 水質の日周変化と濃縮毒性

#### 3-1-1 水質の日周変化

水質の日周変化は、図-2-1~図-2-3に示すとおり2, 4, 6, 8月の各時期とも似たような傾向を示していた。しかし、8月時の日周変化が他に比べて変化に乏しかった。これは調査時の天候が2, 4, 6月は晴天に対し、8月は曇天で日照時間がきわめて少なかったことと関連すると思われる。全体の傾向としては日中は水温、pH、NO<sub>2</sub>-N、NO<sub>3</sub>-Nが上昇し、PO<sub>4</sub>-P、NH<sub>4</sub>-Nは下降し、夜間はそれと逆であった。COD、SSについては、夜間高くなるとともに、日中にもピークが見られた。

以上の結果については、大岡川の晴天時の水質の日周変動(8月)の内容<sup>4)</sup>と同じであり、晴天時における通年パターンと考えられる。変動の原因については

別報<sup>4)</sup>でも述べられているが、日中と夜間の日照条件の違いが大きくかかわっている。日照条件の違いが微生物等生物の活性に影響し、それが光合成量、呼吸量の違いとしてあらわれ、水中の酸素量、炭酸量の割合にも影響し、pH値も変わる。又、そのpH値の変化がアンモニアの形態にも作用するように日照条件が水質の日周変動に大きくかかわっている。また、CODが昼と夜の2回ピークが見られることについては、別報<sup>4)</sup>でも述べたように人間の生活パターンと関連しているとともに、河床付着性生物群の流出による負荷が関連していると考えられた。

### 3-1-2 濃縮毒性の日周変動について

すでに柏尾川水域において濃縮毒性試験<sup>2)</sup>を行った際にもNH<sub>4</sub>-Nと濃縮毒性との相関が強いことが明らかになっている。

各時期における濃縮毒性の日周変動を比較するとNH<sub>4</sub>-Nとの対応が見られた。(図-3)

各時期それぞれの水質について濃縮毒性との相関分析をおこなったところ、表-2に示すとおりT-P、PO<sub>4</sub>-P、NH<sub>4</sub>-Nが毒性との相関が強かった。この中、T-P、PO<sub>4</sub>-Pについては毒性はないことから、毒性の原因としてNH<sub>4</sub>-Nとの関連が考えられた。

### 3-2 季節による水質及び濃縮毒性の比較

#### 3-2-1 水質について

2, 4, 6, 8月の水質について、図-4-1~図-4-2にそれぞれの項目の平均値を示した。

水温については、冬期から夏期にかけて上昇し、それと逆の対応でNH<sub>4</sub>-N、NO<sub>3</sub>-N、T-N、PO<sub>4</sub>-P、T-Pの値は減少を示した。

COD、S-CODについては、4月にピークが見られ、その後下っている。4月において濃度が高かったのは、

表-2 T-P、PO<sub>4</sub>-P、NH<sub>4</sub>-NとLC<sub>50</sub>との相関性

毒性	項目	T-P	PO <sub>4</sub> -P	NH <sub>4</sub> -N
2月	24hrLC <sub>50</sub>	-0.5168	-0.4787	-0.7155
	96hrLC <sub>50</sub>	-0.6849	-0.6067	-0.8590
4月	24hrLC <sub>50</sub>	-0.8984	-0.8650	-0.6127
	96hrLC <sub>50</sub>	-0.6414	-0.6718	-0.8337
6月	24hrLC <sub>50</sub>	-0.7786	-0.8161	-0.9388
	96hrLC <sub>50</sub>	-0.7581	-0.7852	-0.9081
8月	24hrLC <sub>50</sub>	-0.6134	-0.6270	-0.5244
	96hrLC <sub>50</sub>	-0.6781	-0.7180	-0.9261



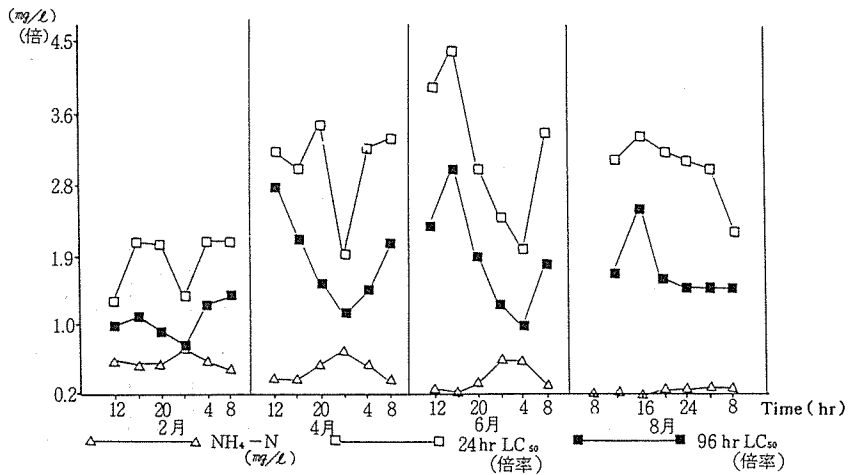


図-3 各時期における水質の日周変化と濃縮毒性

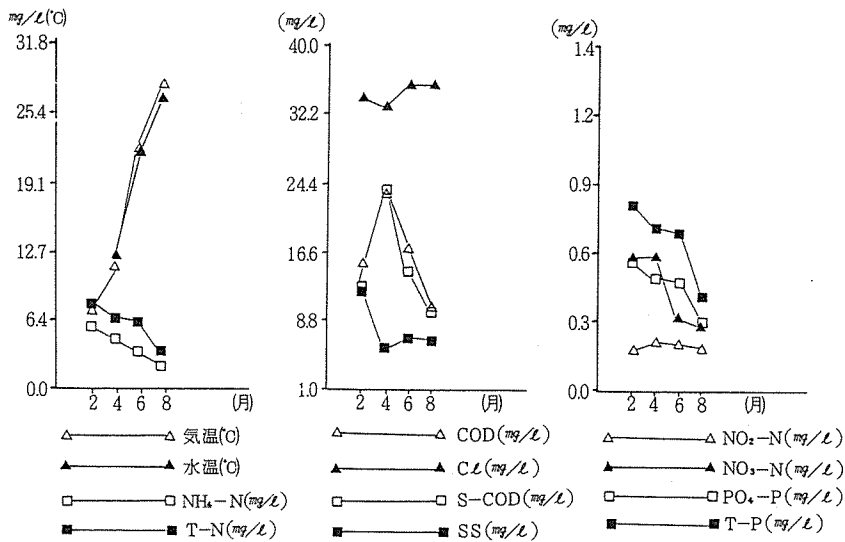


図-4-1 各時期における水質及び濃縮毒性(その1)

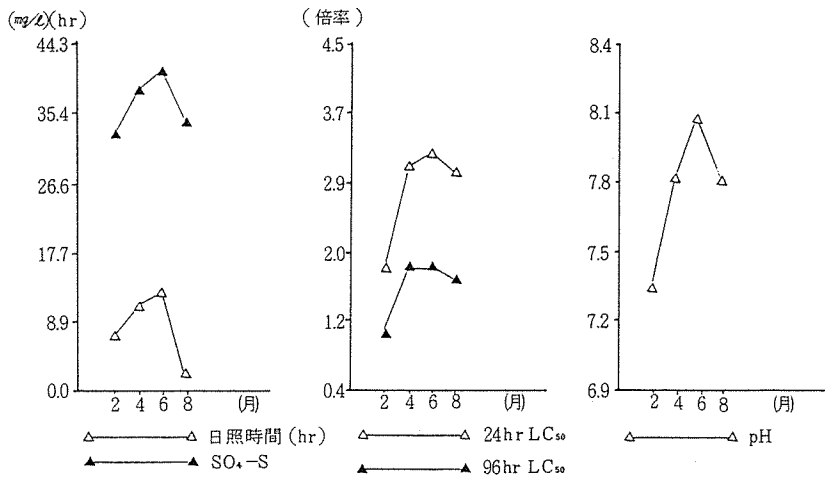


図-4-2 各時期における水質及び濃縮毒性(その2)

図-5に示すように4月の降雨量が平年の値に比べて大幅に少なかったこととの関連も考えられるが不明である。

pHについては、2、4、6月で上昇傾向が見られ、8月の調査時はpHがやや下がった。

pHの変動については、別報<sup>4)</sup>でも述べられているが、光合成による水中の炭酸量の動的变化が影響しており、光合成量は主に水温と日照条件により変動する。

日照時間は図-4-2に示すように、2月6日は7.1時間、4月15日は10.7時間、6月1日は12.6時間で、8月22日は2.1時間と短かった。

図-4-2のpHの変動は、水温の上昇及び日照量との関連で6月にピークとなり、8月は低くなっているが、これは調査時の日照時間が短かったために、日中の光合成量が他の時期に比べて少なかったため、pH値に反映したと考えられる。又、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{T-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、 $\text{T-P}$ が冬期から夏期になるにつれ減少しているが、微生物活動及び水生植物等により窒素、磷が利用されることと関連すると思われる。

### 3-2-2 濃縮毒性について

2、4、6、8月の濃縮毒性について図-4-2に示すように日周変化の平均値と比較した。2月に毒性が強く(濃縮倍率が低いほど毒性が強いことを示す)、4月、6月と毒性は弱まり、8月に少し毒性が増す傾向が見られた。 $\text{NH}_4\text{-N}$ は先に述べたように2、4、6、8月と徐々に濃度は低下しており、一方8月の濃縮毒性は強い傾向を示すが全体の傾向としては、 $\text{NH}_4\text{-N}$ と対応していると考えられる。

大岡川の濃縮毒性の季節変化については、すでに高橋ら<sup>5)</sup>が7地点調査し毒性解析しており、上流域の毒性については残留塩素との関連を示し、中、下流域については $\text{NH}_4\text{-N}$ との関連があることを明らかにしている。

又、柳茂<sup>7)</sup>や島田武憲<sup>8)</sup>らも都市河川の濃縮毒性の解析において $\text{NH}_4\text{-N}$ との関連を明らかにしている。

その中で、アンモニアの毒性は、pH、水温の他、炭酸量との相乗作用が明らかにされている。

今回の調査では炭酸については調べていないが、今後の検討課題である。

### 3-3 実際の河川中における $\text{NH}_4\text{-N}$ の動態と魚への作用についての考察

先の結果より、本調査河川においては、 $\text{NH}_4\text{-N}$ がpH及び水温の上昇に伴い、遊離の $\text{NH}_3$ を生成し、それが魚に対し影響することが推定できた。

しかし、凍結濃縮毒性試験の結果は、水温25℃で止

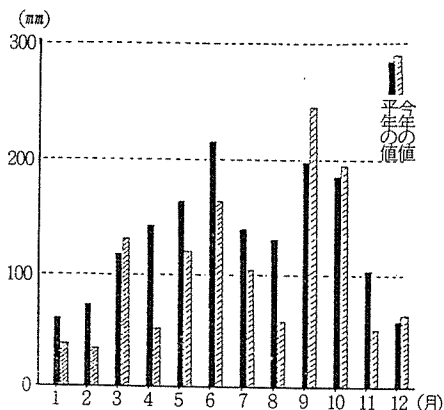


図-5 昭和62年横浜地方気象台降水量年変化図<sup>6)</sup>  
(平年値は1951-1980年の30年平均)

水条件下の室内試験の値であり、実際の河川の例えば冬期では、 $\text{NH}_4\text{-N}$ は高いが、水温も10℃以下、pHも夏期に比べて低くなるため遊離アンモニアの生成は夏期に比べて低くなり毒性も弱まる。

毒性の日周変化では、夜間毒性が強く、 $\text{NH}_4\text{-N}$ が昼間に比べ夜間高いのに対応していたが、これは室内試験の結果であり、実際の河川では、水温が昼間に比べ低くなるとともに、pH値も下がるため、遊離アンモニアの生成率は昼間に比べて少なくなる。そのためアンモニアによる毒性は室内試験条件に比べて弱く、魚への影響も少なくなる。

また、魚の生理的活性から見れば冬期や夜間のように水温の低い条件の時は夏期や昼間に比べて弱く、呼吸量も少なくなり、毒物に対する防衛もより可能と考えられる。

以上のように、水質の季節的変化及び日周変化が魚の生息にかかわりを持っていることがアンモニアの毒性との関連で明らかになった。

## 4. まとめ

魚類のへい死原因究明に関する研究の一環として1986年の柏尾川調査に引き続き、大岡川について2、4、6、8月の4回調査を行った。

水質の日周変化と濃縮毒性に関する結果では、各調査時とも $\text{NH}_4\text{-N}$ と濃縮毒性の対応が見られ、相関も高かった。

季節による水質及び濃縮毒性の比較結果では、2、4月と $\text{NH}_4\text{-N}$ が高く、6、8月と低くなっており、毒性は2月が強く、4、6月と弱まり、8月には少し毒性が強まる傾向を示したが、全体としては毒性と

NH<sub>4</sub>-N との関連が認められた。

しかし、実際の河川での毒性は、試験条件と異なって冬期や夜間は、それぞれ夏期や昼間に比べて水温が低いとともにpHも低いため、NH<sub>4</sub>-N濃度に比べ遊離アンモニアの割合は少なく、そのため毒性も試験条件よりは弱まることが考えられる。このことから、水質の日周変化は魚の生息に重要な役割を果たしていると思われる。

最後に、本研究に協力いただいた、前環境科学センターの高橋勤氏に厚くお礼申し上げます。

## 文 献

- 1) 二宮勝幸：横浜市における魚類へい死事故について、横浜市公害研究所報，11，161-167(1986)。
- 2) 二宮勝幸，水尾寛己：魚類へい死事故に関する調

査 - 柏尾川 - 横浜市公害研究所報，12，97-108 (1988)。

3) 横浜市公害対策局：横浜の川と海の生物(第4報)，57-83(1986)。

4) 二宮勝幸，水尾寛己：主成分分析法を用いた周期的時系列データの解析(II) - 河川水質への応用 - : 横浜市公害研究所報，13，(1989)。

5) 高橋 勤：(未発表)

6) 財団法人日本気象協会南関東センター(横浜)：昭和62年神奈川気象年報，1-16(1987)。

7) 柳 茂，大内習一，鎌田正弘，小泉俊一，斉藤善則，佐藤春雄：宮城県公害技術センター報告，10，74-80(1981)。

8) 島田武憲：アカヒレを用いた中小河川水の濃縮毒性試験及び毒性解析について，神奈川県公害センター研究報告，10，1-11(1988)。

# 都市河川における自浄作用

— 鶴見川・境川 —

小市佳延<sup>\*</sup>、福嶋悟<sup>\*</sup>、福島博<sup>\*\*</sup>

## 要 旨

- 横浜市域を流れる鶴見川と境川の中流域について、流下過程における自浄作用調査を行った結果、
- (1) 流下過程では物理的作用による懸濁態成分の変動が大きく、溶存態成分や栄養塩類の変動は小さい傾向が認められた。
  - (2) 懸濁態成分は川の蛇行部や湾曲部など流速差のあるところで沈降によって減少し、瀬や直線部などの流速の速いところで底質の巻き上げや河床付着物の剥離によって増加した。
  - (3) BODの自浄係数は $-1.0 \sim 4.1 \text{ day}^{-1}$ であり、調査の大半で流下に伴う浄化が認められた。

## 1. はじめに

公共用水域、特に都市河川の水質汚濁は産業系排水の法的規制によって、かつての危機的状況からは脱したものの、新たに生活系排水の汚濁に占める割合が増大してきた。下水道の普及はこの問題の有力な解決策であるが、現在主力となっている活性汚泥法ではBODや栄養塩等の削減には限界があり<sup>1,2)</sup>、放流先の河川水質はある程度以上には回復しないと思われる。

しかし、川には本来汚濁物質を自然に減少させる自浄作用があり、これを有効に活用できればさらに水質が浄化できることになる。自浄作用には、希釈・拡散・沈殿などの物理的浄化、酸化・還元・吸着・凝集などの化学的浄化、微生物による酸化分解などの生物学的浄化がある。一方、一旦沈殿した汚濁物質が再浮上したり、富栄養状態の河川では河床付着微生物群の生産が活発となり、生産された微生物が水質に移行する自濁作用がある。このような自浄作用や自濁作用が現在都市河川内のどのような箇所で行われているかを知ることは、将来の自浄作用を利用した水質の回復方法を考えるうえでの基礎資料になると思われる。

本報では横浜市域を流れる代表的な都市河川である鶴見川および境川において、流下過程における自浄作

用について水質の面から検討したので報告する。

## 2. 調査方法

### 2-1 調査対象地域

#### 2-1-1 鶴見川

鶴見川は東京都町田市に源を発し、横浜市鶴見区で東京湾に注ぐ流程42.5km、流域面積235km<sup>2</sup>の一級河川である。このうち横浜市内は支川を含めると総延長約70km、流域面積143km<sup>2</sup>であり、上流部は住宅地域、中・下流部は商工業地域、河口部は臨海工業地帯となっている。

調査対象地域は図-1に示すように、落合橋下流より小机堰までの約4.7kmの区間である。この区間では瀬と淵が交互に出現し、流下時間は約3hrである。川幅は30~50mあり、両岸はコンクリートで護岸されている。一方、河床はT1~T2が岩盤、T3が砂礫、T4~T7が砂泥で主に構成されている。

川向堰(T3)、小机堰(T6)は灌漑用可動堰で、通常5~8月の間はせきとめられる。今回の調査では両堰とも開放状態にあった。

#### 2-1-2 境川

境川は神奈川県津久井郡城山町より藤沢市片瀬河口

Study on self-purification in urban rivers — Tsurumi river and Sakai river —

\*Yoshinobu Koichi, Satoshi Fukushima 横浜市公害研究所水質部門

\*\*Hiroshi Fukushima (現)横浜市栄区役所

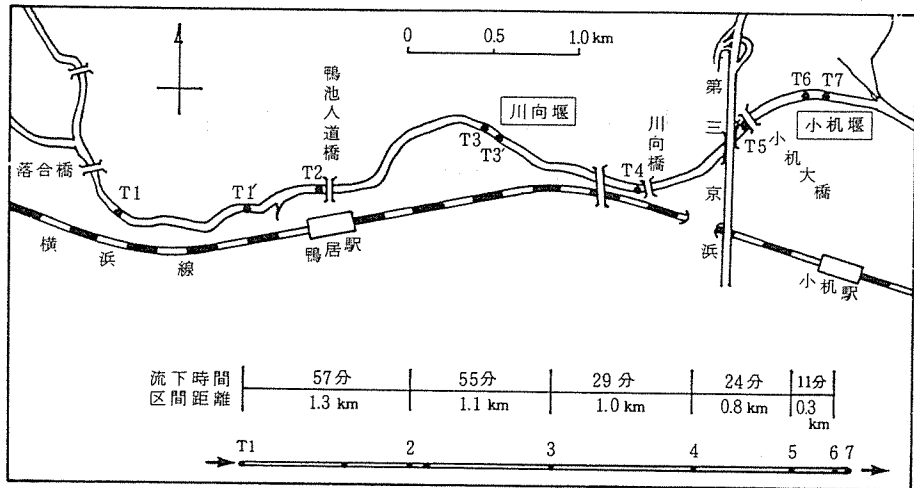


図-1 調査地点概略図(鶴見川)

まで5市1町にまたがり、流程68.7km、流域面積297 km<sup>2</sup>の2級河川である。横浜市内では鶴見川に次ぐ大きさで、市内部分の総延長38km、流域面積43km<sup>2</sup>であり、上流部は住宅・農地、中流部は農地が両岸に広がっている。

調査対象地域は図-2に示すように、新緑橋から高鎌堰までの約1.5kmの区間である。S1付近には団地があり、S4～S8は水田地帯となっている。堰開放時の流下時間は約30minであり、鶴見川に比べて2倍程度

速い。川幅は15～18m、両岸はコンクリート護岸、河床は礫・砂である。

上高倉堰(S3)、高鎌堰(S7)は共に水田灌漑用可動堰であり、通常5～10月の間はせきとめられる。今回の調査では上高倉堰は1986年10月、12月にせきとめられていたが、他の調査日は開放状態にあり、また高鎌堰はいずれの日も開放状態にあった。

## 2-2 調査期日

1986年10月～1987年11月の間に鶴見川・境川とも各各3回調査した。詳細な調査期日を表-1に示す。なお、水塊の流下時間を把握するための浮子による測定を調査の前にあらかじめ行った。

## 2-3 測定項目および分析方法

予備調査で得た水塊の流下時間に合わせて、調査地点で気温、水温、pHおよび流量等を測定し、採水した。

流量は川幅を1m間隔に区分し、各区分の中央における表面流速を測定し、河川断面積を乗じて算出した。

その他の理化学的測定項目の分析方法を以下に列挙する。なお、溶存態成分の測定項目は試水をガラス繊維濾紙で濾過した濾液について行った。

- 気温、水温：ガラス製棒状温度計
- pH：比色法
- 懸濁物質(SS)：ガラス繊維濾紙法

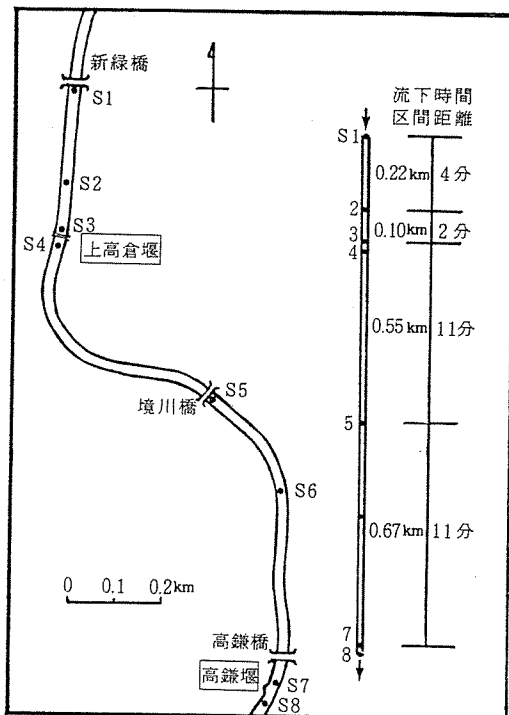


図-2 調査地点概略図(境川)

表-1 流下過程調査期日

調査地域	鶴見川	境川
調査期日	1986年10月20日 12月17日	1986年10月23日 12月18日
	1987年10月30日	1987年11月12日

- 溶存酸素 (DO) : ウィンクラー・アジ化ナトリウム変法
- 生物化学的酸素消費量 (BOD), 溶存態BOD (D-BOD) : ウィンクラー・アジ化ナトリウム変法による20℃, 5日間の溶存酸素消費量
- 懸濁態BOD (P-BOD) : BOD-D-BOD
- 化学的酸素消費量 (COD), 溶存態COD (D-COD) : 100℃ 酸性過マンガン酸カリウム法
- 懸濁態COD (P-COD) : COD-D-COD
- 全窒素 (T-N), 溶存態全窒素 (TDN) : アルカリ性過硫酸カリウム分解・紫外線吸光度法
- 懸濁態全窒素 (TPN) : T-N-TDN
- アンモニア態窒素 (NH<sub>4</sub>-N) : インドフェノール法
- 亜硝酸態窒素 (NO<sub>2</sub>-N) : N-(1-ナフチル)エチレンジアミン・スルファニルアミド法
- 硝酸態窒素 (NO<sub>3</sub>-N) : イオンクロマトグラフ法
- 全リン (T-P), 溶存態全リン (TDP) : 過硫酸カリウム分解・アスコルビン酸-モリブデン青法
- 懸濁態全リン (TPP) : T-P-TDP
- リン酸態リン (PO<sub>4</sub>-P) : アスコルビン酸-モリブ

デン

- 塩素イオン (Cl<sup>-</sup>) : イオンクロマトグラフ法
- クロロフィルa (Chl.a) : Strickland and Parsonsの方法<sup>3)</sup>

### 3. 結果と考察

#### 3-1 流下過程における自浄作用

##### 3-1-1 鶴見川

##### (1) 水質の変化

水質測定結果を表-2に, 一部を図-3に示す。

##### 1) 1986年10月20日

SSはT1で93mg/lと高かったが, T1~T3で著しく減少し, T3では31mg/lとなった。T3~T5間では逆に上昇し, T5では56mg/lとなったが, T5~T6間では再び減少した。T1でのSSが高かったのは落合橋上流で護岸工事を行っていたためと思われる。T1~T3間は緩やかに蛇行しているためにSSは沈降し, T3~T5間はその上流に比べて流速が速く, かつ河床が砂泥であることから底泥の巻き上げがあったものと思われる。T5~T6間では堰の上流にある河床が平坦になっているために, 流速が遅くなってSSが沈降したものと

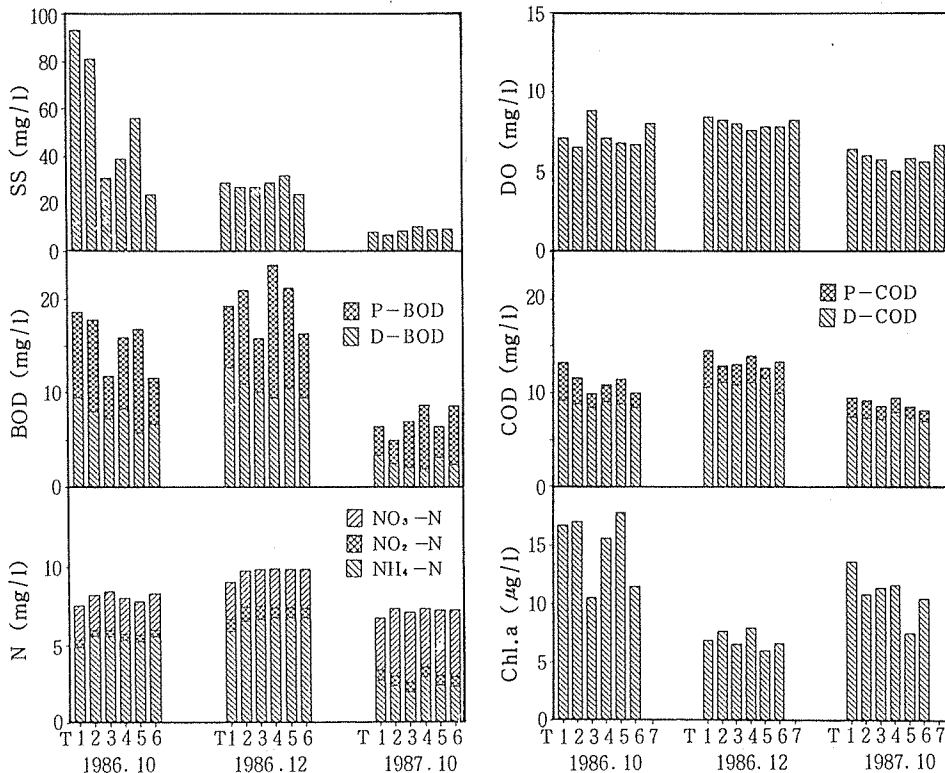


図-3 鶴見川における水質測定結果

表 - 2 鶴見川の水質

1986.10.20		流量 ( T 3 ) : 4.84 (m <sup>3</sup> /s)										
	気温	水温	pH	SS	DO	DO/DO <sub>0</sub>	BOD	D-BOD	P-BOD	COD	D-COD	P-COD
T 1	17.0	16.0	7.3	93	7.1	74%	18.6	9.5	9.1	13.2	9.2	4.0
T 2		16.5	7.2	81	6.5	68%	17.8	8.0	9.8	11.6	8.8	2.8
T 3	20.0	16.5	7.3	31	8.8	93%	11.8	7.2	4.6	9.9	8.4	1.5
T 4	19.0	17.5	7.3	39	7.1	76%	15.9	8.3	7.6	10.8	9.0	1.8
T 5	15.0	16.5	7.2	56	6.8	72%	16.8	5.7	11.1	11.4	8.8	2.6
T 6	18.0	17.5	7.2	24	6.7	72%	11.8	6.6	5.0	10.0	8.4	1.6
T 7					8.0	86%						

1986.12.17		流量 ( T 3 ) : 2.94 (m <sup>3</sup> /s)										
	気温	水温	pH	SS	DO	DO/DO <sub>0</sub>	BOD	D-BOD	P-BOD	COD	D-COD	P-COD
T 1	11.5	11.5	6.9	29	8.4	79%	19.2	12.6	6.6	14.6	10.6	4.0
T 2	12.1	11.5		27	8.2	77%	20.9	10.9	10.0	12.9	11.1	1.8
T 3	11.8	12.0	7.0	27	8.0	77%	15.8	10.0	5.8	13.1	10.9	2.2
T 4	8.8	11.5		29	7.6	72%	23.5	9.4	14.1	14.0	11.1	2.9
T 5	13.0	11.5		32	7.8	74%	21.1	10.4	10.7	12.7	11.6	1.1
T 6	8.8	12.5	6.9	24	7.8	74%	16.3	9.4	6.9	13.4	10.0	3.4
T 7					8.2	80%						

1987.10.30		流量 ( T 3 ) : 4.59 (m <sup>3</sup> /s)										
	気温	水温	pH	SS	DO	DO/DO <sub>0</sub>	BOD	D-BOD	P-BOD	COD	D-COD	P-COD
T 1	22.3	18.7	7.3	8.3	6.4	71%	6.4	3.2	3.1	9.6	7.5	2.1
T 2	21.4	19.0	7.2	6.7	6.0	67%	4.9	2.4	2.5	9.2	7.4	1.8
T 3	22.3	19.5	7.2	8.6	5.7	64%	6.8	2.0	4.9	8.7	7.2	1.5
T 4	22.3	19.5	7.2	10.	5.0	56%	8.6	1.9	6.7	9.6	8.0	1.6
T 5	21.8	19.3	7.2	9.2	5.8	65%	6.3	3.0	3.3	8.6	7.4	1.2
T 6	20.5	19.2	7.1	9.3	5.6	63%	8.5	2.3	6.2	8.2	7.0	1.2
T 7					6.6	74%						

表 - 3 境川の水質

1986.10.23		流量 ( S 8 ) : 2.38 (m <sup>3</sup> /s)										
	気温	水温	pH	SS	DO	DO/DO <sub>0</sub>	BOD	D-BOD	P-BOD	COD	D-COD	P-COD
S 4			7.6	6.2	7.9	85%	13.3	8.2	5.1	13.9	9.3	4.6
S 5			7.7	6.4	7.7	83%	12.2	9.7	2.5	10.6	10.4	0.2
S 7			7.7	7.0	8.0	86%	13.3	9.7	3.6	14.5	9.4	5.1
S 8	18.1	17.5			8.2	88%						

1986.12.18		流量 : 欠測										
	気温	水温	pH	SS	DO	DO/DO <sub>0</sub>	BOD	D-BOD	P-BOD	COD	D-COD	P-COD
S 4				15	9.2	87%	20.4	10.8	9.6	13.7	10.3	3.4
S 5				15	8.6	81%	19.8	10.5	9.3	13.4	11.7	1.7
S 7	5.7	11.5	6.9	16	8.4	79%	18.7	10.3	8.4	13.8	12.0	1.8
S 8					9.2	87%						

1987.11.12		流量 ( S 7 ) : 2.72 (m <sup>3</sup> /s)										
	気温	水温	pH	SS	DO	DO/DO <sub>0</sub>	BOD	D-BOD	P-BOD	COD	D-COD	P-COD
S 1		17.5	7.4	12	6.4	69%	9.2	6.1	3.1	14.7	9.2	5.5
S 2	18.5	18.5	7.6	14	6.5	71%	10.1	6.0	4.1	12.7	9.6	3.1
S 3		18.5	7.7	14	6.1	67%	9.3	5.6	3.7	12.7	10.0	2.7
S 5		18.0	7.6	14	5.9	64%	11.5	8.3	3.2	14.3	10.7	3.6
S 7	16.0	18.1	7.7	18	5.9	64%	8.1	6.2	1.9	11.9	9.5	2.4
S 8					5.8	63%						

測定結果

単位：気温・水温(℃), Chl.a (μg/l), その他(mg/l)

T-N	TDN	TPN	NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>2</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	T-P	TDP	TPP	PO <sub>4</sub> -P	Cl	Chl.a
9.84	9.00	0.84	4.92	0.44	2.22	0.88	0.60	0.28	0.53	43.3	16.7
11.3	9.12	2.18	5.62	0.39	2.24	0.89	0.64	0.25	0.58	44.5	17.0
9.66	9.18	0.48	5.59	0.39	2.50	0.74	0.65	0.09	0.56	46.1	10.5
9.96	8.64	1.32	5.38	0.38	2.31	1.02	0.82	0.20	0.75	44.5	15.6
11.2	9.06	2.14	5.30	0.38	2.18	0.92	0.73	0.19	0.64	44.1	17.8
9.90	8.94	0.96	5.60	0.38	2.35	0.83	0.73	0.10	0.64	44.1	11.5

T-N	TDN	TPN	NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>2</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	T-P	TDP	TPP	PO <sub>4</sub> -P	Cl	Chl.a
11.4	10.0	1.4	5.90	0.81	2.37	0.92	0.75	0.17	0.66	52.4	6.9
10.9	10.9	0.0	6.59	0.91	2.30	0.81	0.62	0.19	0.54	55.4	7.7
11.6	10.0	1.6	6.70	0.82	2.37	0.74	0.61	0.13	0.53	57.2	6.6
11.5	10.4	1.1	6.80	0.66	2.46	0.79	0.61	0.18	0.52	58.9	8.0
11.3	9.96	1.34	6.81	0.61	2.47	0.78	0.57	0.21	0.50	59.7	6.1
10.9	10.0	0.9	6.83	0.58	2.48	0.72	0.60	0.12	0.50	61.3	6.7

T-N	TDN	TPN	NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>2</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	T-P	TDP	TPP	PO <sub>4</sub> -P	Cl	Chl.a
7.50	7.14	0.36	2.77	0.68	3.30	0.71	0.64	0.07	0.59	40.8	13.7
8.52	8.28	0.24	2.38	0.63	4.34	0.70	0.62	0.08	0.57	43.8	10.9
8.58	8.10	0.48	2.01	0.62	4.49	0.70	0.60	0.10	0.56	44.0	11.4
8.28	7.98	0.30	3.00	0.62	3.72	0.74	0.61	0.13	0.55	43.9	11.7
8.28	8.04	0.24	2.45	0.63	4.18	0.66	0.57	0.09	0.52	45.6	7.6
8.52	8.22	0.30	2.36	0.62	4.27	0.64	0.55	0.09	0.50	46.2	10.5

測定結果

単位：気温・水温(℃), Chl.a (μg/l), その他(mg/l)

T-N	TDN	TPN	NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>2</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	T-P	TDP	TPP	PO <sub>4</sub> -P	Cl	Chl.a
14.4	12.4	2.0	9.66	0.45	1.73	1.39	1.27	0.12	1.10	56.2	6.5
14.4	11.8	2.6	9.06	0.52	1.72	1.42	1.32	0.10	1.12	57.0	6.0
13.6	12.7	0.9	9.42	0.55	1.76	1.40	1.25	0.15	1.10	56.6	6.0

T-N	TDN	TPN	NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>2</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	T-P	TDP	TPP	PO <sub>4</sub> -P	Cl	Chl.a
13.6	17.2	(-3.6)	7.47	0.52	3.74	1.04	0.80	0.24	0.67	66.1	12.3
13.1	12.2	0.9	7.57	0.53	3.68	1.00	0.79	0.21	0.69	67.7	7.8
13.6	11.7	1.9	7.59	0.53	3.77	1.05	0.88	0.17	0.73	66.7	18.3

T-N	TDN	TPN	NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>2</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	T-P	TDP	TPP	PO <sub>4</sub> -P	Cl	Chl.a
11.3	10.1	1.2	6.56	0.68	2.26	1.08	0.97	0.11	0.78	57.1	5.3
10.6	9.73	0.87	5.80	0.72	2.26	1.17	0.92	0.25	0.81	56.6	7.2
10.9	10.2	0.7	5.98	0.69	2.17	1.07	0.98	0.09	0.82	60.6	2.5
10.0	9.73	0.27	5.88	0.72	2.21	1.11	0.94	0.17	0.79	55.4	1.8
10.8	10.3	0.5	6.54	0.72	2.19	1.06	0.91	0.15	0.81	58.9	5.6



れる。

他の懸濁態成分であるP-BOD, P-COD, TPN, TPP, Chl.aの流下過程における変化もSSと類似の傾向が認められた。溶存態成分のD-BOD, D-COD等は懸濁態成分に比較して流下過程での変化が小さい。

### 2) 1986年12月17日

SSは10月に比べて各地点とも濃度が低く、流下過程での変化も小さくなっている。BODは10月より若干高く、流下過程での増減の様子は10月とほぼ同様であるが、水量が半減しているために負荷量としては10~37%減少している。

Chl.aは10月よりも濃度は低く、流下過程における変化も小さい。付着藻類の生産活動が水温・日照量低下により劣え、剥離量も減少したためと思われる。

溶存態成分の流下に伴う変化は10月と同様小さい。

### 3) 1987年10月30日

水質は前2回と比べて清浄であった。調査日の3~6日前に5~31mm/day, 合計56mmの降雨があり<sup>4)</sup>、河床に堆積していた汚濁物質が掃流されたためと思われる。NH<sub>4</sub>-N, NO<sub>3</sub>-Nは前2回の調査時には流下に伴う濃度・濃度比ともにほとんど変化がみられなかったのに対し、今回は変化がみられ、NH<sub>4</sub>-NはT1~T3間で減少し、T4で増加後減少した。一方、NO<sub>3</sub>-NはNH<sub>4</sub>-Nの変動と逆の増減傾向を示した。またNO<sub>3</sub>-Nの濃度はNH<sub>4</sub>-Nの濃度を上回っていることから、硝化作用が盛んであったと考えられる。有機物量が少ないほど硝酸菌が増加し、硝化率が向上するという実験報告があり<sup>5,6)</sup>、今回の現象もBODが低いことからこれにあてはまるものと思われる。

### (2) 項目間の比較

BOD, NH<sub>4</sub>-Nが生物分解、硝化作用等によって減少することはよく知られており、これらと他の項目との比、すなわちBOD/COD比やNH<sub>4</sub>-N/T-N比は分解作用等の進行度を推測する尺度として使われている<sup>7,8)</sup>。これらは比が小さいほど分解作用等が進んでいるとするもので、たとえば生活排水のBOD/COD比は2.2<sup>9)</sup>、下水処理放流水0.55<sup>9)</sup>、清澄河川0.09~0.43<sup>10,11)</sup>である。BOD/COD比を図-4に示す。

BOD/COD比は1986年12月には1.2~1.7と全体的に他の調査日より高く、水温の低いことが生物分解の進行を抑制しているものと思われる。BOD/COD比を溶存態、懸濁態別にみても、溶存態のD-BOD/D-COD比は流下に伴って小さくなり、1987年10月には0.24~0.43と清澄河川並みの値もみられることもあった。それに対して懸濁態のP-BOD/P-COD比

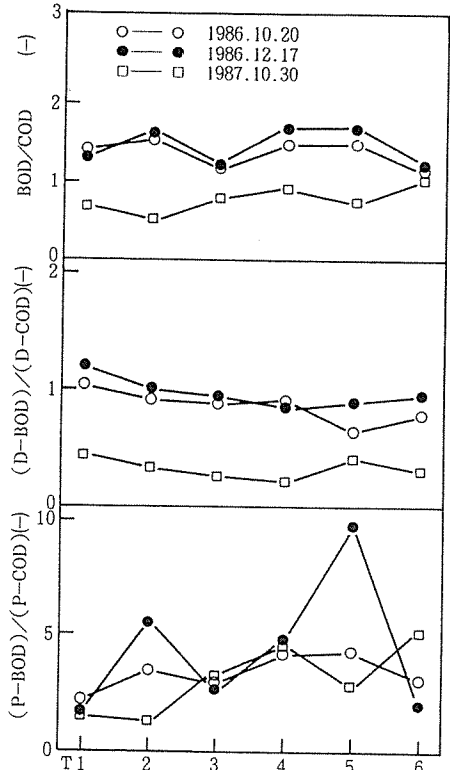


図-4 鶴見川におけるBOD/COD比

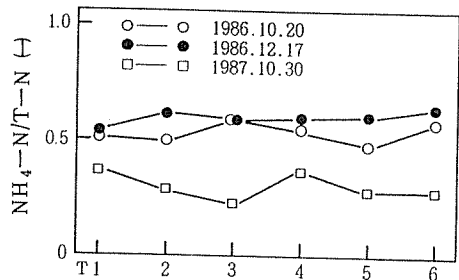


図-5 鶴見川におけるNH<sub>4</sub>-N/T-N比

は高く、生物分解があまり進行していなかったものと推測される。

NH<sub>4</sub>-N/T-N比を図-5に示す。NH<sub>4</sub>-N/T-N比についてもBOD/COD比と同様1986年12月が最も高い。1987年10月は前2回の調査より低く、また流下に伴う減少もみられる。生活排水のNH<sub>4</sub>-N/T-N比は約0.68<sup>9)</sup>であるから、1986年10月と12月には硝化はあまり進んでいなかったと考えられる。一方1987年10月にはT1でのNH<sub>4</sub>-N/T-N比が0.37であることより、T1

の時点で既にある程度硝化は進んでおり、流下の間さらに硝化作用が行われたと考えられ、前述の考察とも一致する。

SSを初めとしてP-BODやChl. a等の懸濁態成分は流下過程や調査日によって大きく変化する傾向がみられた。しかし、SSと他の懸濁態成分の変化は完全には一致せず、SSの構成物が流下過程や調査日によって異なっていることが推測される。そこでSSに対する各懸濁態成分の割合をみてみることにする。各懸濁態成分とSSの比を図-6に示す。各懸濁態成分の比率は1986年10月には全般に低く、一方1987年10月は高い傾向にある。1986年10月は上流の河川工事の影響で比重の大きな鉱物質のSSが多かったとみられ、これが河床剥離物等の有機物の比率を相対的に小さくした原因とみられる。また、P-BOD/SS比やChl. a/SS比は流下に伴って増加する傾向がみられるが、これは比重の大きいSSが流下の方に沈降し、相対的にP-BOD/SS比等が

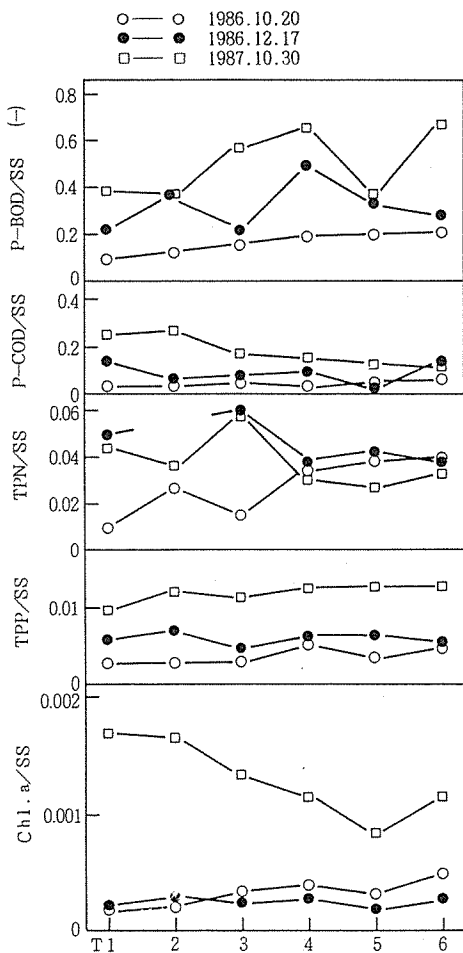


図-6 鶴見川における懸濁態成分の比率

増加したものである。1987年10月はChl. a/SS比が他の調査日より高いのが特徴的である。河床付着物の乾重量あたりのChl. aは0.54~2.4mg/gという報告<sup>12, 13)</sup>があり、河床付着物が水中に剥離したとすると、Chl. a/SS=0.05~0.24%となる。1987年10月はChl. a/SS比が0.08~0.17%と高いことから、付着藻剥離物がSSの大半を占めているものと思われる。

### 3-1-2 境川

#### (1) 水質の変化

水質測定結果を表-3に、一部を図-7に示す。

##### 1) 1986年10月23日

P-BOD, P-CODがS4~S5間で大きく減少するのを除いて、他の成分は流下過程での変化は比較的小さい傾向にある。

##### 2) 1986年12月18日

SSは各地点とも約15mg/lと10月の2倍以上高く、P-BOD, Chl. aも10月に比べて高い傾向にある。Chl. aはS4~S5間で減少後、S5~S7間で増加している。川が大きく湾曲するS4~S5間では沈降が、また流速の速いS5~S7間では河床付着藻の剥離が生じたものと思われる。

##### 3) 1987年11月12日

SS, Chl. aはS1~S2間, S5~S7間で増加しており、この区間は流速が速いために、付着藻等の剥離や巻き上げが起きていると思われる。有機汚濁成分のBOD, COD等はS3~S5で増加後、S5~S7で減少している。その他の項目は流下に伴う変化が小さい。

境川の調査区間S1~S8は1.5kmと短く、区間流速も鶴見川の約2倍速いため、このように各調査日ともほとんどの成分で減少率は変化が小さい傾向が認められた。その中において懸濁態成分のSS, P-BOD, P-COD, Chl. aは流下過程において大きな変動を示しており、懸濁態成分が変動する点では鶴見川と同様である。

#### (2) 項目間の比較

BOD/COD比を図-8に示す。BOD/COD比は水温の低い1986年12月が最も高く、鶴見川のとくと同様であった。一方、1987年11月は各地点とも0.7前後であり、他の調査日に比べてかなり生物分解が進んでいる状態であったと思われる。この時はD-BOD/D-COD比, P-BOD/P-COD比ともに他の調査日に比べて低い値となっている。

NH<sub>4</sub>-N/T-N比を図-9に示す。NH<sub>4</sub>-N/T-N比は1986年10月が0.65前後であり、最も高く、1986年12月, 1987年11月は0.57前後であった。生活排水の

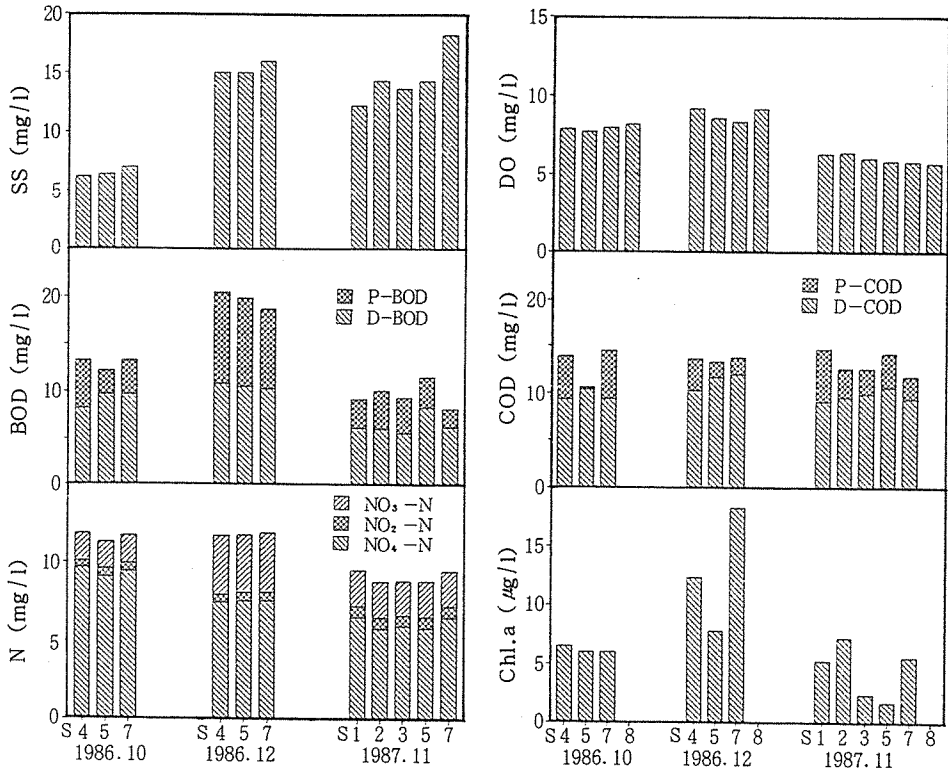


図-7 境川における水質測定結果

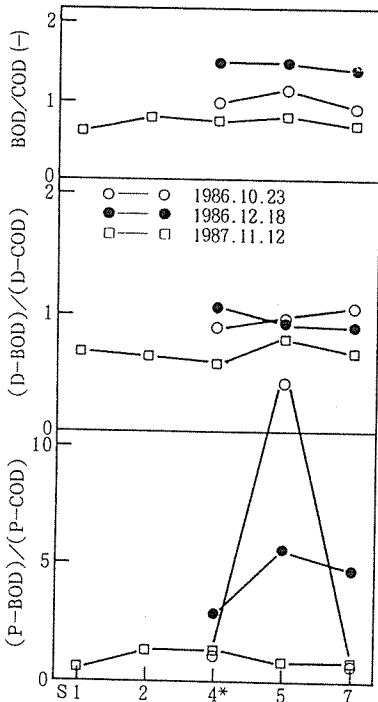


図-8 境川におけるBOD/COD比

\* : 1987.11はS3に変更

$\text{NH}_4\text{-N}/\text{T-N}$ 比0.68をわずかに下回っている程度であり、いずれの調査日もそれほど硝化は進んでいなかったと思われる。

懸濁態成分のSSに対する比率を図-10に示す。総じて1986年10月は値が高く、同時に地点間の変動が大きい。一方、1987年11月はTPP/SS比を除いて低い傾向にあり、窒物質のSSに占める比率が他の調査日より多くなっていたものと思われる。

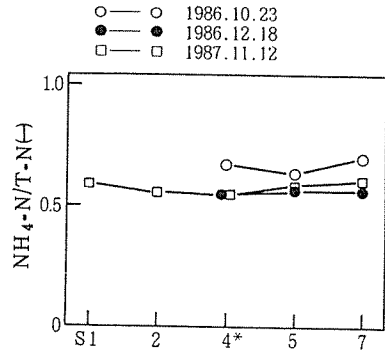


図-9 境川における $\text{NH}_4\text{-N}/\text{T-N}$ 比

\* : 1987.11はS3

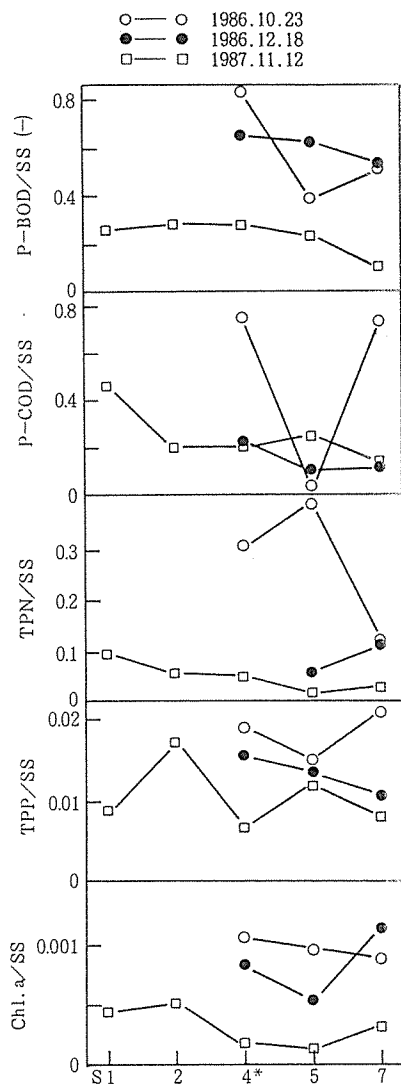


図-10 境川における懸濁態成分の比率  
\* : 1987.11 は S3

表-4 鶴見川における自浄係数K

項目	区 間 km	K (day <sup>-1</sup> )		
		1986.10	1986.12	1987.10
BOD	T1-T2 1.3	0.48	-0.93	2.93
	T2-T3 1.1	4.67	3.18	-3.73
	T3-T4 1.0	-6.44	-8.58	-5.07
	T4-T5 0.8	-1.43	2.80	8.09
	T5-T6 0.3	25.5	17.8	-20.6
BOD		1.69	0.59	-1.02
D-BOD		1.31	1.05	1.19
P-BOD	T1-T6 4.5	2.15	-0.16	-2.37
COD		1.00	0.31	0.57
D-COD		0.33	0.21	0.25
P-COD		3.29	0.58	2.01

### 3-2 自浄係数

河川における有機汚濁物の減少はStreeter-Phelpsの一次反応式  $L = L_0 \cdot 10^{-Kt}$  で近似される。(K: 自浄係数,  $L_0 \cdot L$ : 上・下流の汚濁負荷量, t: 流達時間(day))

これを今回の調査結果に適用し、自浄係数Kを算出してみた。鶴見川の値を表-4に、境川の値を表-5に示す。

鶴見川では、BODのK値はT3~T4間で各調査とも負の値となっており、この区間で自濁作用が、またT5~T6間では-20.6~25.5となり、調査日より値の変動が大きく、自浄若しくは自濁作用が大きいことを示している。いずれも河床からの巻き上げや沈殿によって値が大きくなったものと思われる。途中の過程を無視してT1~T6間のK値を算出すると-1.02~1.69となる。一般に日本の河川ではBODのK値は0.05~10であり<sup>14)</sup>、今回の調査でも1987年10月を除いておおよそこの範囲に入っている。BODに比べて自浄作用の小さいCODのK値は0.31~1.00である。多摩川のK値は0.58とされ<sup>15)</sup>、それに比べて鶴見川のK値は同程度である。BOD、CODのK値には真の自浄作用としての微生物分解の他に、沈殿、河床からの剥離・溶出等の要因が含まれている。懸濁態成分は流下の際にさまざまな物理的作用を受けるために増減が大きく、そのK値も調査日によって大きく変動している。これに対し、生物化学的作用を受ける溶存態成分のK値はD-BODで1.05~1.31、D-CODで0.21~0.33とほぼ一定の値となっている。

境川では、BODの地点間のK値は1986年10月と12月には-4.93~5.43であるのに対し、1987年11月には-13.4~22.4と変化の大きい値を示した。もう少し区間を広げてS4~S7間とすると、BODのK値は0~4.14であり、ほとんどが日本の通常の河川の範囲に入ってい

表-5 境川における自浄係数K

項目	区 間 km	K (day <sup>-1</sup> )		
		1986.10	1986.12	1987.11
BOD	S1-S2 0.22	-	-	-13.1
	S2-S3 0.10	-	-	22.4
	S4-S5 0.54	5.43	1.88	-13.4
	S5-S7 0.67	-4.93	3.27	20.0
	BOD		0	2.61
D-BOD		-5.03	1.42	-3.05(-0.37)
P-BOD	S4-S7 1.21	10.4	4.00	20.0( 11.1)
COD	(S1-S7)(1.54)	-1.27	-0.22	1.95( 4.78)
D-COD		-0.32	-4.58	1.54(-0.73)
P-COD		-3.09	19.0	3.53( 18.8)

る。1987年11月はS1～S7間の1.5kmで2.88であるが、これは鶴見川のT1～T6間4.7kmのK値よりも大きな値である。流れの速い境川でのBODのK値に大きく寄与しているのはP-BODの減少であり、P-BODのK値は4～20と大きな値となっている。またCODのK値は-1.27～4.78であり、BODよりも変動幅が大きく、この点でも鶴見川と異なっている。

#### 4. ま と め

横浜市域を流れる鶴見川と境川における中流域で、流下過程における自浄作用調査を行った。得られた主な知見を以下に列挙する。

- (1) 流下過程においては両河川とも懸濁態成分の変動が大きいが、溶存態成分の変動は小さく、特に栄養塩類の変動は小さい傾向が認められた。
- (2) 懸濁態成分は川の蛇行部や湾曲部など流速差のあるところで沈降によって減少し、瀬や直線部などの流速の速いところで底質の巻き上げや付着物の剥離によって増加した。
- (3) 連続降雨後水量の安定した鶴見川では、流下に伴って硝化作用がみられることから、河床堆積物の存在が水質を悪化させることを推測させた。
- (4) 流下過程におけるBODの自浄係数Kは短い区間ではP-BODの増減によって大きな数値が得られるが、全区間としては $K = -1.0 \sim 4.1 \text{ day}^{-1}$ であり、調査の大半で流下に伴う浄化が認められた。鶴見川ではD-BODのK値は1.2前後と一定の浄化傾向を示すのに対し、境川では負の値がみられた。

#### 文 献

- 1) 須藤隆一他：活性汚泥法，思考社，10-16(1980)。
- 2) 下水道設計資料研究会：下水道講座1-下水道計画の策定，鹿島出版会，268-270(1980)。
- 3) J. D. H. Strickland・T. R. Parsons：A Practical Handbook of Seawater Analysis, Bull. Fish, Res. Bd. Can. 167, 311pp(1968)。
- 4) 横浜地方気象台：神奈川県気象月報-昭和62年10月，日本気象協会南関東センター
- 5) 川崎重明，松本順一郎：付着生物膜の硝化作用に及ぼすグルコースの影響，第19回水質汚濁学会講演集，117-118(1985)
- 6) 稲森悠平，林 紀男，須藤隆一：水路浄化法に及ぼす温度の影響，国立公害研究所研究報告 第118号，9-38(1988)
- 7) 佐藤昌之：下水道工学，丸善，190-192(1980)
- 8) 五井邦宏，須貝敏英，杉崎三男，丸山由喜雄：都市河川の汚濁特性について(第3報)-霞川一，埼玉県公害センター年報，12，88-99(1985)。
- 9) 日本石鹼洗剤工業会：水質年報，第7号(1981)
- 10) 竹野裕治他：能登地域における河川の自浄作用-町野川を例として-，石川県衛生公害研究所年報，21，153-164(1984)
- 11) 片山靖夫他：水質汚濁機構に関する調査研究 第4報 河川上流域における自然汚濁調査，岡山県環境保健センター年報，9，109-113(1985)
- 12) 田口 哲，榎 美代子：河川の自浄作用に関する研究(第5報)-都市小河川における河床付着物の現存量について-，広島県環境センター研究報告，3，49-54(1982)
- 13) 大木貞幸他：河川の自浄作用について-小畔川-，埼玉県公害センター年報，13，77-86(1986)
- 14) (社)日本河川協会編：建設省河川砂防技術基準(案)調査編，山海堂，391-394(1977)。
- 15) 半谷高久，安部喜也：水質汚濁研究法，丸善，51(1972)

# 横浜市内の事業所排水中の界面活性剤 の調査結果

飯塚 貞男<sup>\*</sup>

## 要 旨

横浜市内の500の事業所の排水で、泡立ちがみられた144ヶ所の排水について界面活性剤の濃度を測定した。泡立った排水の数が最も多かったのは、車両洗浄業で以下、表面処理、クリーニング業等であった。排水中の陰イオン界面活性剤の平均値は13.7ppm、非イオン界面活性剤は、10.8ppmであった。

## 1. はじめに

界面活性剤による環境汚染が社会問題になって久しい。界面活性剤は、あらゆる分野の事業所や一般家庭で多く使用されている<sup>1)</sup>。そのため、横浜市内の河川にあっては下水道の普及と共に界面活性剤の濃度は、減少する傾向にあるが、まだ泡立ちがみられる河川も残っている。そこで今回横浜市内の事業所排水につき陰イオン界面活性剤及び非イオン界面活性剤の濃度を測定し、排出実態を調査したので報告する。

## 2. 実験方法

### 2-1 採水と測定

昭和62年6月から昭和63年2月までの期間に、横浜市内の500の事業所より採水した。採水後、検体をよく振って、泡立ちが見られた144の排水に限って測定した。従って界面活性剤を使用していると思われる事業所の排水でも泡立たないものは、測定から除外した。

### 2-2 測定方法

①陰イオン界面活性剤：硫酸銅-エチレンジアミン原子吸光法<sup>2)</sup>

硫酸銅、硫酸アンモニウム、エチレンジアミンの混合液10mlを検体100mlに加え、クロロホルムで抽出後、クロロホルム層の銅を0.1規定硝酸で抽出して、銅を測定する。その値から陰イオン界面活性剤を算出する。

②非イオン界面活性剤：臭化水素酸分解法<sup>3)</sup>

検体100mlを酢酸エチルで抽出し、酢酸エチルを除去後、内容物をアンプルに移し、臭化水素酸-酢酸混合液を加え、アンプルを封じて、150℃で3時間反応させる。生成した臭化エチレンをガスクロマトグラフィーで測定し、非イオン界面活性剤の濃度を算出する。

## 3. 結果及び考察

### 3-1 事業所排水中の界面活性剤の濃度

泡立ったすべての検体から、陰イオン界面活性剤または、非イオン界面活性剤が検出された。また業種は、界面活性剤を使用する工程が同様なものと同じ業種として次の12に分類した。つまり1)車両洗浄、2)表面処理、3)クリーニング、4)メッキ、5)捺染、染色、6)塗装、7)廃棄物処理、8)ガラス洗浄、9)容器洗浄、10)金属加工、11)食品製造、12)研究所である。この分類に従って、測定結果を表-1に示した。陰イオン界面活性剤の平均値は、13.7ppm、非イオン界面活性剤は10.8ppmであった。またそれぞれの界面活性剤の濃度分布を図-1、2に示した。この図より、陰イオン、非イオン界面活性剤ともに、0~2ppmの濃度範囲に入るものが最も多く、144検体中、陰イオン界面活性剤は79検体(55%)であり、非イオン界面活性剤は、72検体(50%)であった。泡立った検体の数が最も多かったのは、車両洗浄で30検体あった。続いて表面処

Survey of surfactants in industrial waste water of Yokohama City

\*Sadao Iizuka 横浜市公害研究所水質部門

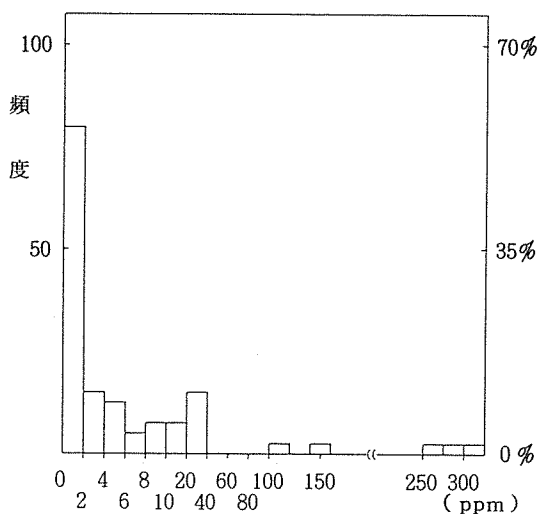


図-1 事業所排水中の陰イオン界面活性剤の濃度別度数分布表

理が25検体，クリーニングが23検体，メッキが18検体，そして捺染，染色が16検体となった。この5種類の事業所で全検体数の78%を占める。その他の事業所はすべて10検体以下となっている。表-1より平均値で最も高かった排水は，陰イオン，非イオン界面活性剤ともに容器洗浄排水であり，それぞれ，52.4ppm，34.9ppmであった。また最も高い濃度は，陰イオン，非イオン界面活性剤ともに表面処理排水で，陰イオン界面活性剤は302ppm，非イオン界面活性剤は214ppmであった。

表-1 各事業所の排水中の界面活性剤の濃度

事業所名	事業所の数	陰イオン界面活性剤			非イオン界面活性剤		
		平均値	最大値	最小値	平均値	最大値	最小値
車両洗浄	30	6.45	47.8	0.36	3.14	15.7	0.03
表面処理	25	26.1	302	ND	24.1	214	ND
クリーニング	23	19.5	44.2	0.23	11.8	89.0	0.04
メッキ	18	3.06	28.6	ND	7.70	37.0	0.07
捺染・染色	16	7.42	41.2	ND	10.3	52.7	0.34
捺 装	5	1.84	6.28	0.16	5.09	17.9	0.43
廃棄物処理	3	47.2	136	0.49	8.14	23.4	ND
ガラス洗浄	4	2.95	9.41	0.04	2.33	5.00	0.25
容器洗浄	6	52.4	270	0.05	34.9	180	0.08
金属加工	5	3.10	9.02	0.24	2.40	7.67	ND
食品製造	5	1.63	6.00	ND	0.12	0.26	ND
研究所	4	0.38	0.87	0.02	1.23	3.40	0.08
計	144	13.7	302	ND	10.8	214	ND

(ppm)

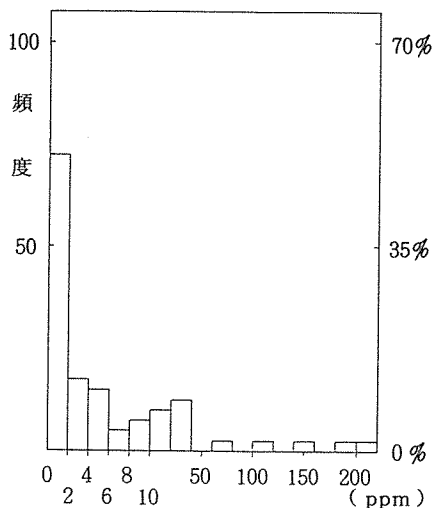


図-2 事業所排水中の非イオン界面活性剤の濃度別度数分布表

### 3-2 各事業所ごとの界面活性剤の濃度と排水処理法

車両洗浄，表面処理，クリーニング，捺染染色，メッキ事業所を中心として，界面活性剤の濃度と排水処理法との関連について調べた。

#### 3-2-1 車両洗浄排水

この区分には，自動車販売，ガソリンスタンド，電車の車体整備，コンテナ輸送等の事業所の排水を含めた。これらの事業所では，車両を洗浄する時に，界面活性剤を用いている。検体の数は30と最も多かった。その濃度別分布を表-2に示した。0～2ppmの範囲に入る検体の数は，陰イオン，非イオン界面活性剤ともに最も多く，陰イオン界面活性剤では12検体，非イオン界面活性剤は20検体であった。またこれらの事業所の排水処理法の内訳は，凝集沈殿法が12，油水分離法

表-2 車両洗浄排水中の濃度分布表

濃度 (ppm)	陰イオン	非イオン
0 ~ 2	12	20
2 ~ 4	5	2
4 ~ 6	5	3
6 ~ 8	1	1
8 ~ 10	3	1
10 ~ 20	1	3
20 ~ 40	3	0
TOTAL	30	30

表-3 車両洗淨排水の処理法別の平均値(ppm)

種 類	陰イオン	非イオン
油水分離法	8.45	3.79
凝集沈殿法	2.97	2.02

が18であった。各排水処理法別の平均値を表-3に示した。油水分離法が陰イオン、非イオン界面活性剤とも、凝集沈殿法より高い値を示した。また表-2で、陰イオン、非イオン界面活性剤が10ppm以上の検体は、油水分離法で処理されたものであった。

### 3-2-2 表面処理排水

この区分には、金属部分の研磨、自動車部品製造、ネームプレート製造、プラスチック製造、プリント配線板製造等さまざまな業種が含まれる。界面活性剤も、金属表面の脱脂をはじめとして、各種工程で使用されている。25検体の濃度別分布を表-4に示した。車両洗淨排水と同様に、0~2ppmの範囲には入る検体が最も多く、陰イオン界面活性剤は19検体(73%)、非イオン界面活性剤は14検体(56%)であった。また事業所によっては、非常に濃度の高い排水があり、2検体が陰イオン界面活性剤の濃度が300ppmを越えていた。平均濃度は、陰イオン界面活性剤で26.1ppm、非イオン界面活性剤で24.1ppmであった。各事業所は、それぞれ作業内容が異なるため、水質、水量も異なっている。そのため排水処理法も、凝集沈殿法、油水分離法、中和法、生物処理法など4つの種類があったが、25の事業所の中で17の事業所が凝集沈殿法であった。表-5に各排水処理法別の界面活性剤の濃度の平均値を

表-4 表面処理排水中の濃度分布表

濃度 (ppm)	陰イオン	非イオン
0 ~ 2	19	14
2 ~ 4	1	3
4 ~ 6	1	1
6 ~ 8	0	0
8 ~ 10	1	1
10 ~ 20	0	1
20 ~ 40	1	1
80 ~ 100		1
100 ~ 120		1
120 ~ 140		1
200 ~ 220		1
300 ~ 320	2	
TOTAL	25	25

表-5 表面処理排水の処理法別の平均値(ppm)

種 類	陰イオン	非イオン
凝集沈殿法	17.5	31.5
生物処理法	0.30	0.04
油水分離法	3.02	0.24
中和法	82.6	8.85

示した。凝集沈殿法の陰イオン界面活性剤の平均値が高くなっているが、これは、300ppmと非常に濃度が高い検体が1検体あるためで、これを除いた平均値では、1.17ppmと低い値となった。また生物処理法を2つの事業所が用いていたが、他の処理法と比較して低い値を示し、陰イオン界面活性剤が0.30ppm、非イオン界面活性剤が0.04ppmであった。その他中和法が2つあったが、陰イオン界面活性剤の濃度が302ppmと全検体中で最も高い値を示す検体があった。

### 3-2-3 クリーニング排水

クリーニング事業所の規模は、大きささまざまで、洗濯する物の種類も異なるため、水質、排水量が異なっている。排水量が1日50㎡未満の事業所が半数以上であった。泡立った23検体のすべてから、陰イオン及び非イオン界面活性剤がともに検出された。陰イオン界面活性剤は、20~40ppmの範囲には入るのが39%と最も多く、次で0~2ppmの範囲で30%であった。一方非イオン界面活性剤は0~2ppmの範囲に入るものが最も多く35%であった。また平均値は、陰イオン界面活性剤で19.5ppm、非イオン界面活性剤で11.8ppmであった。排水処理法別の濃度の平均値を表-7に示した。

表-6 クリーニング排水中の濃度分布表

濃度 (ppm)	陰イオン	非イオン
0 ~ 2	7	8
2 ~ 4	3	1
4 ~ 6	2	2
6 ~ 8	0	1
8 ~ 10	1	3
10 ~ 20	0	3
20 ~ 40	9	4
80 ~ 100	0	1
100 ~ 120	1	0
TOTAL	23	23



表-7 クリーニング排水の処理法別の平均値(ppm)

種 類	陰イオン	非イオン
凝集沈殿法	9.40	7.54
生物処理法	2.38	1.72
中和法	33.8	18.2
無処理	17.8	14.5

### 3-2-4 メッキ排水

界面活性剤は、メッキをする前に金属についているさびや油を落とす工程に使用されている。業種としては、圧倒的に自動車部品と弱電部品製造業が多い。18検体の濃度分布を表-8に示した。陰イオン、非イオン

表-8 メッキ排水中の濃度分布表

濃度 ( ppm )	陰イオン	非イオン
0 ~ 2	11	7
2 ~ 4	3	4
4 ~ 6	3	3
10 ~ 20	0	2
20 ~ 40	1	2
TOTAL	18	18

ン界面活性剤ともに、表面処理排水等にみられたような極端に高い濃度はなく、陰イオン、非イオン界面活性剤ともに0~40ppmの範囲であった。平均値は、陰イオン界面活性剤で3.06ppm、非イオン界面活性剤で7.70ppmであった。排水処理法は、シアンや重金属が排水に含まれるため、すべて凝集沈殿法が採用されていた。

表-9 メッキ排水の処理法別の平均値(ppm)

種 類	陰イオン	非イオン
凝集沈殿法	3.06	7.70

### 3-2-5 捺染・染色排水

捺染、染色関係の事業所は、横浜市の地場産業として古くからある。作業内容は、精練、染色、捺染それと水洗である。界面活性剤は、それぞれの工程で使用されている。16検体の濃度別分布を表-10に示した。陰イオン、非イオン界面活性剤ともに極端に高い濃度はなく、平均値は、陰イオン界面活性剤で、7.42ppm、非イオン界面活性剤で10.3ppmであった。陰イオン界面活性剤では、半数以上の検体が、0~2ppmの範囲に入っていた。排水処理法は、ほとんどが凝集沈殿法であったが、生物処理法が1ヶ所あった。その結果を表-11に示した。

表-10 捺染・染色排水中の濃度分布表

濃度 ( ppm )	陰イオン	非イオン
0 ~ 2	9	5
2 ~ 4	0	3
4 ~ 6	0	2
6 ~ 8	1	1
8 ~ 10	0	0
10 ~ 20	5	2
20 ~ 40	0	2
40 ~ 60	1	1
TOTAL	16	16

表-11 捺染・染色排水の処理法別の平均値(ppm)

種 類	陰イオン	非イオン
凝集沈殿法	7.94	11.5
生物処理法	0.49	ND
無処理	7.50	2.52

### 3-2-6 塗装排水

この事業所は、電気製品や家具、事務機などの金属製品に塗装するまえに表面についてる油などを落とす工程に界面活性剤を使用する。検体数は5検体と少なかった。その濃度別分布を表-12に示した。陰イオン界面活性剤は4検体、非イオン界面活性剤は3検体が0~2ppmの範囲であった。又すべて凝集沈殿法を用いていた。その平均値は、陰イオン界面活性剤で1.84ppm、非イオン界面活性剤で5.09ppmであった。染色事業所と同様に非イオン界面活性剤の方が高い傾向にあった。

表-12 塗装排水中の濃度分布

濃度 ( ppm )	陰イオン	非イオン
0 ~ 2	4	3
2 ~ 4	0	0
4 ~ 6	0	1
6 ~ 8	1	0
10 ~ 20	0	1
TOTAL	5	5

表-13 塗装排水の処理法別の平均値(ppm)

種 類	陰イオン	非イオン
凝集沈殿法	1.84	5.09

### 3-2-7 金属加工排水

この事業所は、電機や機械の製品の仕上げの工程で界面活性剤を使用している。検体数は5検体であった。濃度別分布を表-14に示した。濃度範囲は、陰イオン、非イオン界面活性剤ともに0~10ppmの中にあり、平均の濃度は、陰イオン界面活性剤が3.10ppm、非イオン界面活性剤が2.40ppmであった。又排水処理法は、凝集沈殿法、油水分離法、沈殿法があった。それぞれの処理法の濃度を表-15に示した。

表-14 金属加工排水中の濃度分布表

濃度 ( ppm )	陰イオン	非イオン
0 ~ 2	3	3
2 ~ 4	0	0
4 ~ 6	0	1
8 ~ 10	2	1
TOTAL	5	5

表-15 金属加工排水の処理別の平均値(ppm)

種 類	陰イオン	非イオン
凝集沈殿法	0.58	5.66
油水分離法	2.66	0.01
沈 殿 法	9.02	0.68

### 3-2-8 廃棄物処理事業所排水

この事業所は、廃油、廃酸などを処理する事業所で、界面活性剤はこれらの中に含まれており、特別に使用していない。検体数は3検体と少なかった。結果を表-16に示した。事業所での作業内容が異なるため、濃

表-16 廃棄物処理排水中の濃度分布表

濃度 ( ppm )	陰イオン	非イオン
0 ~ 2	1	2
2 ~ 4	0	0
4 ~ 6	1	0
20 ~ 40	0	1
120 ~ 140	1	0
TOTAL	3	3

度差が出ている。又排水処理法も3事業所とも異なっており、表-17に示したように油水分離法での濃度が陰イオン、非イオン界面活性剤とも高く、逆に生物処理では低いという結果であった。

表-17 廃棄物処理排水の処理法別の平均値(ppm)

種 類	陰イオン	非イオン
油水分離法	136	23.4
凝集沈殿法	5.0	1.02
生物処理法	0.49	ND

### 3-2-9 ガラス洗浄排水

この事業所では、ガラスビン、ガラス製品、レンズ等を洗浄又は磨く時に、界面活性剤を使用する。表-18に示したように濃度範囲は、陰イオン、非イオン界面活性剤ともに0~10ppmであった。又排水処理法は中和法及び生物処理法であった。その結果を表-19に示した。

表-18 ガラス洗浄排水中の濃度分布表

濃度 ( ppm )	陰イオン	非イオン
0 ~ 2	2	2
2 ~ 4	1	1
4 ~ 6	0	1
8 ~ 10	1	1
TOTAL	3	3

表-19 ガラス洗浄排水の処理法別の平均値(ppm)

種 類	陰イオン	非イオン
中 和 法	3.92	3.01
生物処理法	0.04	0.25

### 3-2-10 容器洗浄排水

この事業所は、ドラム缶等を洗浄する時に界面活性剤を使用している。検体数は6検体であった。表-20に示したように濃度差が大きく、陰イオン界面活性剤は0~280ppm、非イオン界面活性剤は0~180ppmの範囲であった。又排水処理法は、5事業所で凝集沈殿法、1事業所で中和法を用いていた。その結果を表-21に示した。

表-20 容器洗浄排水中の濃度分布表

濃度 (ppm)	陰イオン	非イオン
0 ~ 2	4	1
2 ~ 4	0	1
4 ~ 6	0	2
10 ~ 20		1
40 ~ 60	1	0
160 ~ 180	0	1
260 ~ 280	1	0
TOTAL	6	6

表-21 容器洗浄排水の処理法別の平均値(ppm)

種 類	陰イオン	非イオン
凝集沈殿法	8.92	41.0
中和法	270	5.00

### 3-2-11 食品製造排水

市内には、食品事業所が数多くあるが、排水が泡立ったのは、5事業所であった。事業内容としては、メン製造、シウマイ製造等さまざまである。濃度別分布を表-22に示した。濃度範囲は、陰イオン界面活性剤で0~6 ppm、非イオン界面活性剤ではすべて0~2 ppmであった。排水処理法は、生物処理法と中和処理法を用いていたが、無処理が2事業所あった。その結果を表-23に示した。

表-22 食品製造排水中の濃度分布表

濃度 (ppm)	陰イオン	非イオン
0 ~ 2	3	5
2 ~ 4	1	0
4 ~ 6	1	0
TOTAL	5	5

表-23 食品製造排水の処理法別の平均値(ppm)

種 類	陰イオン	非イオン
生物処理法	3.01	0.13
中和法	ND	0.14
無処理	1.06	0.12

### 3-2-12 研究所排水

4つの研究所からの排水が泡立った。濃度は低く、陰イオン界面活性剤は4検体とも0~2 ppmの範囲であり、非イオン界面活性剤は0~4 ppmの範囲であった。表-24、25にその結果を示した。

表-24 研究所排水中の濃度分布表

濃度 (ppm)	陰イオン	非イオン
0 ~ 2	4	3
2 ~ 4	0	1
TOTAL	4	4

表-25 研究所排水の処理法別の平均値(ppm)

種 類	陰イオン	非イオン
中和法	0.44	0.16
凝集沈殿法	0.31	2.31

以上が、各事業所の排水中の陰イオン、非イオン界面活性剤の濃度であった。それぞれの排水処理は有機物や油分の除去、pH調整等を目的としており、界面活性剤を除去することを目的としていないが、参考のため、排水処理法と界面活性剤の濃度の関係のみをみた。表-26に144検体の排水処理法別の平均値を示した。最も多い排水処理法は、凝集沈殿法で83検体、続いて油水分離法の23検体、中和法の21検体、そして生物処理法の10検体となっていた。凝集沈殿法では、一般的に非イオン界面活性剤は除去されにくいとされているが<sup>4)5)</sup>、今回の測定結果でも除イオン界面活性剤と比較して高い値を示した。特に凝集沈殿法を用いている擦染、染色とメッキ排水にこの傾向が強く出ている。一方生物処理法は、凝集沈殿法と比べて陰イオン、非イオン界面活性剤とも濃度が、他の処理法と比較して低く、特に非イオン界面活性剤の平均値は低かった。次に油水分離法、中和法及び沈殿法は、その原理から考えて、界面活性剤の除去に適していないと思われる。特に中和法を多く用いているクリーニング、油水分離法を多く用いている車両洗浄排水ではこの傾向があらわれた。

今後の検討課題としては、各排水処理法の界面活性剤の除去効果を、原水、処理水を測定することにより、調査していこうと考えている。

表-26 排水処理法別の平均値(ppm)

種 類	数	陰イオン	非イオン
凝集沈殿法	83	7.76	14.3
生物処理法	10	1.66	0.75
中和法	21	45.3	11.0
油水分離法	23	13.2	4.35
沈殿法	1	9.02	0.68
無処理	6	8.79	5.69

#### 4. ま と め

横浜市内の144の事業所の排水中の界面活性剤を測定して次のことがわかった。

1) 界面活性剤の濃度範囲は、陰イオン界面活性剤で0～302ppm、非イオン界面活性剤で0～214ppmであり、平均値はそれぞれ13.7ppm、10.8ppmであった。

2) 泡立った144検体中、最も数の多かった検体は車両洗浄排水であり、以下表面処理、クリーニング、メッキ、捺染・染色の排水であった。

#### 文 献

- 1) 吉川サナエ他：川崎市内の事業所排水中の陰イオン界面活性剤の調査結果，水質汚濁研究，11 No.3 194-196（1986）
- 2) 飯塚貞男：事業所排水中の非イオン界面活性剤の分析法，横浜市公害研究所報，5，79-84（1980）
- 3) 飯塚貞男：事業所排水中の陰イオン界面活性剤の分析法，横浜市公害研究所報，7，89-92（1982）
- 4) 横浜市公害対策局編：捺染・染色工業の排水処理処分について，公害資料 50 29-40（1974）
- 5) 茂利 晃：界面活性剤排水の処理，化学工場 20 107-109（1977）

# 木炭及び礫による水質浄化効果の検討

大 矢 昌 弘<sup>\*</sup>，遠 田 和 雄<sup>\*</sup>

## 要 旨

木炭及び礫を用いた河川等の水質浄化対策の基礎資料を得る目的で、固定床式接触ばっ気装置に木炭（オガタン、カラマツ炭、ナラ炭）、礫（伊勢砂利、抗火石）及び人工礫（NS81、NS8）をそれぞれ充填して室内実験を行い浄化効果を検討した。その結果、オガタン系が最も安定な生物膜を形成し剥離も少なく浄化効果も全般的に良好であった。一方、礫表面が平滑なNS81及びNS8系は、伊勢砂利系と同様に生物膜の付着性が低く剥離が起り易く浄化効果も劣った。しかしいずれの系も最後には閉塞状態に至ったことから木炭及び礫による浄化能力には限度があり、実際に河川等の浄化対策として採用するに当っては①対象とする水質が木炭及び礫による浄化能力で対応できるか②目詰まり対策をどうするか、等慎重に検討する必要がある。

## 1. はじめに

市内の川や海の水質汚濁に対して、現在まで主として下水道の整備、事業場等の排水規制をはじめとする発生源対策が推進されてきた結果、有害物質については環境基準を満足するまでに水質が改善した。しかし有機性汚濁は一部の水域を除いてここ数年横ばい状況にあり、特に下水道整備が遅れている河川の中流域や支川で目立っている<sup>1)</sup>。

これは全国的な傾向で、各地でいろいろな対策が講じられているもののなお改善の余地がある<sup>2)</sup>。この有機性汚濁の改善策の一つとして、河川・水路等に自然の浄化力を利用した比較的簡易な水質浄化施設を設置する事例が増加しつつある<sup>3)</sup>。これらの施設は、水路等を利用した接触酸化法（以下水路浄化法と略）、水生植物を利用した方法等に分類される<sup>4)</sup>。これらのうち、水路浄化法は河川の自浄作用を応用し、水路内に充填した接触材に生物膜を付着させることによって水質浄化を図る方法で<sup>5)</sup>、施設の設置・維持管理が比較的容易なことから採用されることが多い。接触材としては礫がよく用いられる<sup>6)</sup>。最近になって各地で木炭の利用が試みられているが<sup>7)</sup>、その浄化効果には不明な点が多く実験的検討が必要である。また、当所で開発した微生物活性化材は三相流動層実験において高い処理

効果を示すことから<sup>8)</sup>、これより作製した人工礫についても比較検討する必要がある。

そこで今回は河川等の浄化対策の基礎資料を得る目的で、これらの木炭、礫及び人工礫について固定床式接触ばっ気装置を用いて室内実験を行い浄化効果を検討した結果、若干の知見を得たので報告する。

## 2. 実験方法

### 2-1 実験装置

本実験で用いた装置の概略図を図-1に示す。装置は接触ばっ気槽と沈殿槽から構成されている。接触ばっ気槽は有効容量約8.0ℓで、固定床部分（容積5.4ℓ）に接触材を充填し、底部片側に散気管を設置し通気量約90ℓ/hrで連続的にばっ気を行った。定量ポンプにより接触ばっ気槽へ供給された原水は、エアリフトにより槽内を循環しこの間に接触材と接触する。接触ばっ気槽の流出水は沈殿槽で固液分離された後、処理水として排出される。なお、原水の固定床滞留時間は約4.5hrであった。

### 2-2 実験方法

本実験のフローシートを図-2に示す。原水は当所の実験室排水を用いたが、1次貯槽内にミジンコの発生が認められたので、必要最小限量の次亜塩素酸ナト

Effects of charcoal and gravel on water purification in the submerged filter apparatus

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

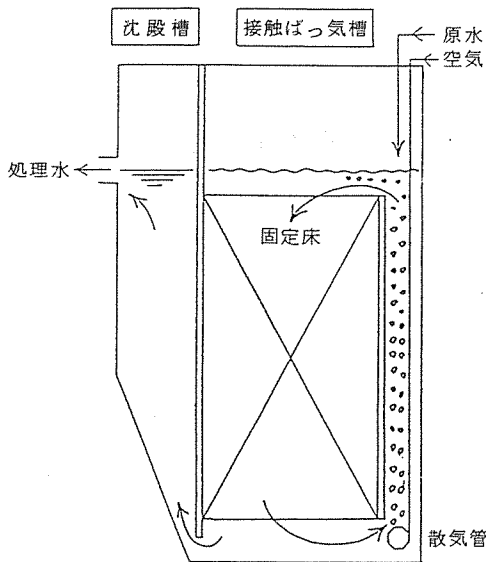


図-1 実験装置概略図

リウム溶液を添加して殺菌後、十分に攪拌し遊離塩素を消滅させてから、ろ過槽、2次貯槽を経て装置に供給した。装置は全体を、水道水を通水したタンクに浸漬して装置内の水温の変動を抑えるとともに、日光を遮へいして藻類の増殖による影響を極力排除した。また冬期にはヒーターで加温し水温の低下を防いだ。

### 2-3 木炭、礫及び人工礫

本実験で接触材として用いた7種の木炭、礫及び人工礫は表-1、写真-1~7に示すとおりである。木炭は表面の粗いオガタン<sup>9)</sup>と比較的平滑なカラマツ炭(黒炭<sup>10)</sup>)及びナラ炭(黒炭)の3種類を取り上げた。

礫は、表面の平滑な伊勢砂利が浄化効果が低いと予想されたので対照として取り上げ、表面の粗い抗火石は使用実績もあり<sup>11)</sup>比較的浄化効果の高い礫として取り上げた。人工礫は当所で開発した微生物活性化材より作製した礫NS81及びNS8を取り上げた。NS81及びNS8はいずれも表面が平滑であったが、CaOを含有しているためそのまま充填すると装置内のpHが強アルカリ性を呈するので、予め希りん酸に浸漬後水洗してpHがほぼ中性を示すように調整したものをを用いた。木炭及び礫はいずれも粒径5~20mmの不定形で、人工礫はほぼ球形(ただしNS8は途中で不定形に交換した)であった。

### 2-4 測定方法

測定項目は以下に示すとおりである。ただしNO<sub>2</sub>-N及びNO<sub>3</sub>-Nは試料水をろ過(ろ紙No. 東洋ろ紙GS25)したろ液について測定を行った。

- ① 水温：JIS-K0102-7.2, ガラス製棒状温度計
- ② 透視度：JIS-K0102-9, 透視度計
- ③ 水素イオン濃度(pH)：JIS-K0102-12, ガラス電極法
- ④ 化学的酸素消費量(COD)：JIS-K0102-17, 100℃における過マンガン酸カリウム消費量
- ⑤ 生物化学的酸素消費量(BOD)：JIS-K0102-21, ウィンクラー・アジ化ナトリウム変法
- ⑥ 全窒素量(T-N)：JIS-K0102-45.4, 銅・カドミウムカラム還元法
- ⑦ アンモニア性窒素量(NH<sub>4</sub>-N)：JIS-K0102-42.2, インドフェノール青吸光度法
- ⑧ 亜硝酸性窒素量(NO<sub>2</sub>-N)：JIS-K0102-43.1,

表-1 木炭、礫及び人工礫

No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7
伊勢砂利	抗火石	オガタン	カラマツ炭	ナラ炭	NS81	NS8
礫			木炭		人工礫	

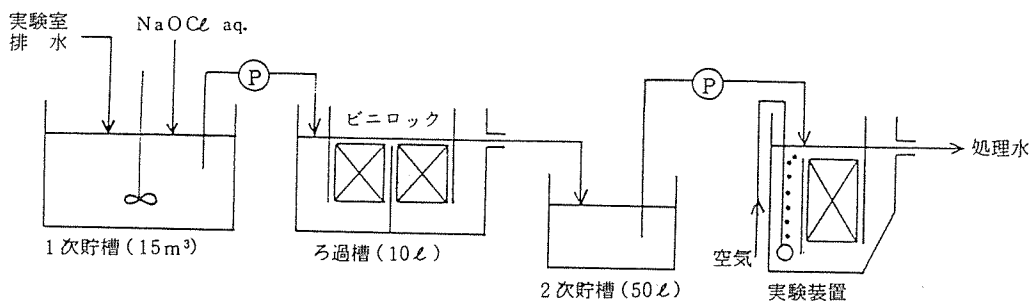


図-2 実験フローシート

ナフチルエチレンジアミン吸光光度法

- ⑨ 硝酸性窒素量 ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ) : イオンクロマトグラフ法
- ⑩ 全りん量 (T-P) : JIS-K0102-46.3.1, ペルオキシ二硫酸カリウム分解
- ⑪ 大腸菌数 : JIS-K0102-72.3, 大腸菌群試験

### 3. 実験結果

#### 3-1 実験経過及び観察結果

実験は昭和62年7月30日から12月23日まで行った。  
実験開始当初は塩素殺菌を行わなかったため約1週間

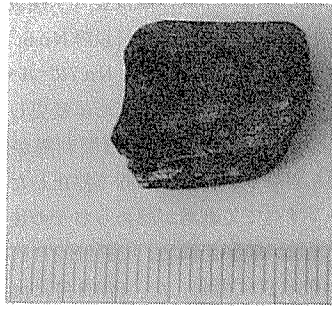


写真-4 カラマツ炭(木炭)

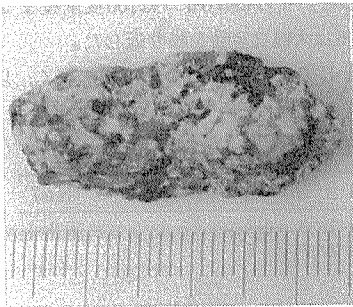


写真-1 伊勢砂利(礫)

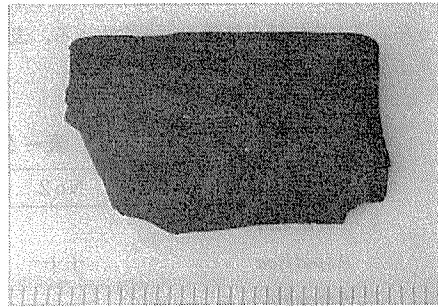


写真-5 ナラ炭(木炭)

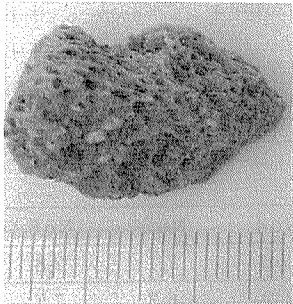


写真-2 抗火石(礫)

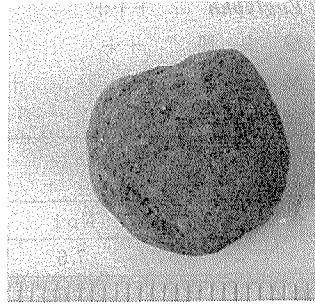


写真-6 NS81(人工礫)

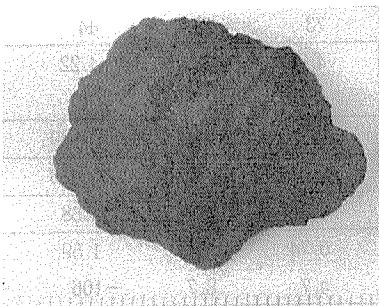


写真-3 オガタン(木炭)

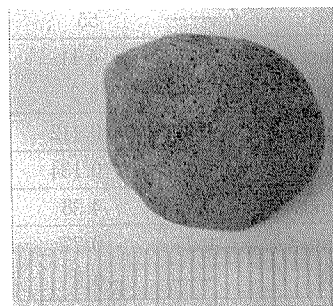


写真-7 NS8(人工礫)

後にミジンコの発生をみた。そこで塩素殺菌を始めたところ、約2週間で木炭、礫及び人工礫表面への生物膜の形成が認められた。36日目以降No6.7で生物膜のかなりの剥離が認められた。No7については43日目には人工礫の形状を球形から不定形に変更したところ剥離は停止したが、No6では約2週間剥離が続いた。No1.4.5でも剥離したが約1週間で停止した。71日目にはNo1~7すべてで剥離が認められその後No1.5.7で頻りに剥離が観察された。実験は92日目にいったん停止し、103日目に再開した。113日目にはNo1.3.4.5.7で剥離が認められ、その後No2.6でも剥離した。

No1~7いずれも頻りに剥離を繰り返しつ次第に生物膜の厚みを増し、実験終了時には接触材間の空隙が生物膜で覆い尽くされほとんど閉塞状態を呈するに至った。また生物膜の検鏡を行ったところ、表-2に示すような微小動物が観察された。

表-2 生物膜の検鏡結果

生物名	No1	No2	No3	No4	No5	No6	No7
<i>Vorticella</i>			++	+++	+		+++
<i>Aspidisca</i>		++				++	++
<i>Amoeba</i>			++			++	
<i>Arcella</i>					++		
<i>Euglypha</i>	+++			++	+++		++
輪虫類	++					++	++
<i>Nematoda</i>		+					
貧毛類	++				++	++	++

### 3-2 水質測定結果

水質測定結果を表-3に示す。

#### 3-2-1 水温

水温の経日変化を図-3に示す。装置内の水温は最低15℃、最高28℃で生物処理には支障のない温度範囲であった。

#### 3-2-2 透視度

透視度の経日変化を図-4に示す。原水の透視度は最低24度、最高100度以上と大きく変動した。

処理水の透視度は実験開始後急激に増加し、No2.3.5.6で2週間後、No1.4.7で3週間後に100度以上に達した。しかしNo6.7は36日目以降急激に低下し、43日目には最低になった。またNo4も43日目に19度まで低下した。その後No4.7は100度前後まで上昇したが、No6は大幅な変動を繰り返した。

全体としてはNo3の透視度が最も高く、以下No2.

表-3 水質測定結果

項目	原水	No1	No2	No3	No4	No5	No6	No7
pH	7.5	7.6	7.6	7.7	7.6	7.7	7.8	7.9
COD (mg/L)	9.6	7.6	6.8	5.4	6.9	6.3	7.7	7.0
除去率%	—	21	29	44	29	34	20	27
BOD (mg/L)	9.7	4.3	3.3	2.3	2.6	3.2	5.5	4.2
除去率%	—	55	66	76	73	67	44	57
T-N (mg/L)	4.25	4.11	3.88	3.64	4.09	3.71	4.22	4.13
除去率%	—	3.3	8.7	14.4	3.8	12.7	0.7	2.8
NH <sub>4</sub> -N(mg/L)	0.410	0.112	0.129	0.084	0.162	0.115	0.120	0.112
NO <sub>2</sub> -N(mg/L)	0.276	0.134	0.132	0.029	0.044	0.035	0.058	0.071
NO <sub>3</sub> -N(mg/L)	4.15	4.38	4.41	4.06	4.46	4.21	4.58	4.56
T-P (mg/L)	0.77	0.77	0.69	0.69	0.74	0.71	1.59	1.80
除去率%	—	-0.3	11.1	10.5	4.7	8.7	-106	-132
大腸菌(個/ml)	4700	2500	2400	890	2800	2500	2100	6000
除去率%	—	46	48	81	41	48	55	-29



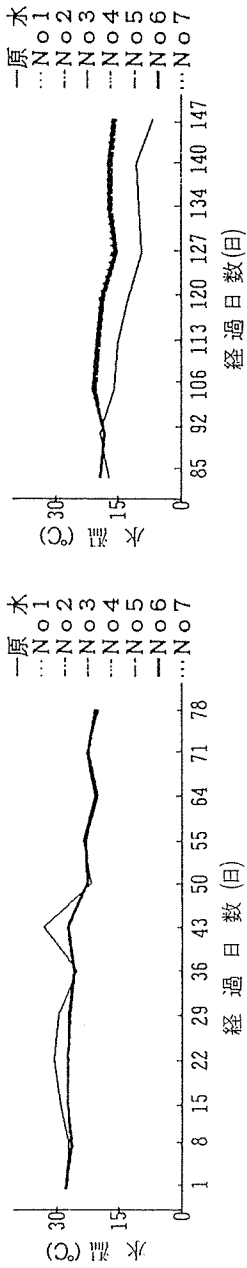


図-3 水温の経日変化

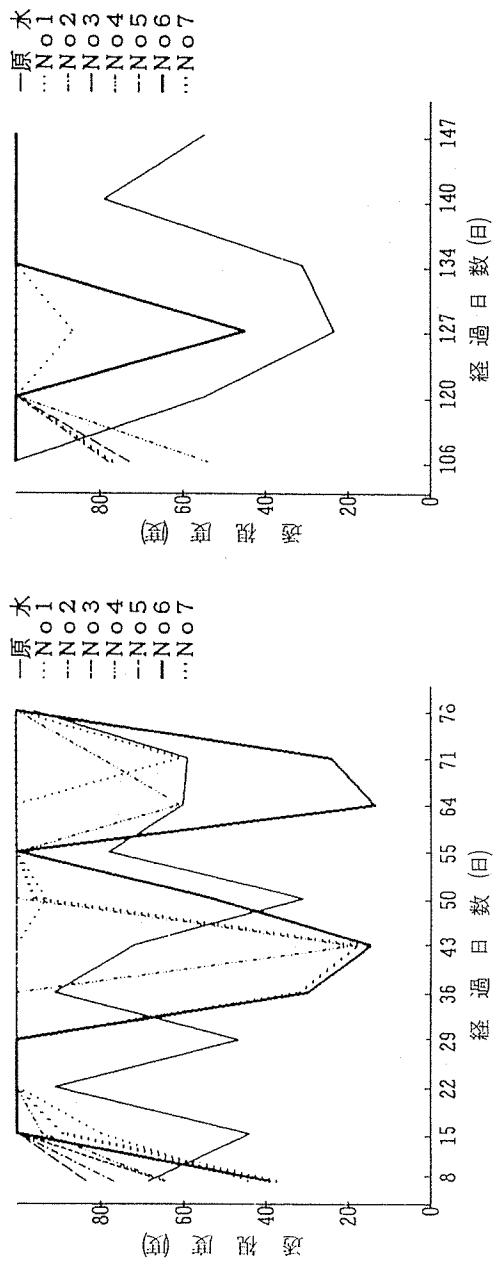


図-4 透視度の経日変化

5. 1. 4. 7. 6の順に低下し、No6では原水の値を下回る場合も比較的多かった。

### 3-2-3 pH

pHは原水7.5が処理水7.6~7.9にわずかに上昇した。

### 3-2-4 COD

CODは原水9.6mg/l, 処理水5.4~7.7mg/lであった。除去率はNo3が最も高く、以下No5.2.4.7.1.6の順に低下した。

### 3-2-5 BOD

BODは原水9.7mg/l, 処理水2.3~5.5mg/lであった。除去率はNo3が最も高く、以下No4.5.2.7.1.6の順に低下した。

### 3-2-6 窒素

T-Nは原水4.25mg/l, 処理水3.64~4.22mg/lであった。除去率はNo3が最も高く、以下No5.2.4.1.7.6の順に低下した。

NH<sub>4</sub>-Nは原水0.410mg/l, 処理水0.084~0.162mg/lであった。処理水ではNo3が最も低く、以下No1.7.5.6.2.4の順に上昇したがいずれも原水の値を下回った。

NO<sub>2</sub>-Nは原水0.276mg/l, 処理水0.029~0.134mg/lであった。処理水ではNo3が最も低く、以下No5.4.6.7.2.1の順に上昇したがいずれも原水の値を下回った。

NO<sub>3</sub>-Nは原水4.15mg/l, 処理水4.06~4.58mg/lであった。処理水ではNo3が最も低く、以下No1.2.4.7.6の順に上昇し、No3を除きいずれも原水の値を上回った。

### 3-2-7 リン

T-Pは原水0.77mg/l, 処理水0.69~1.80mg/lであった。除去率はNo2が最も高く、以下No3.5.4.1.6.7の順に低下し、No1.6.7では除去効果が認められなかった。

### 3-2-8 大腸菌

大腸菌数は原水4700個/ml, 処理水890~6000個/mlであった。除去率はNo3が最も高く、以下No6.2.5.1.4.7の順に低下し、No7では除去効果が認められなかった。

## 4. 考 察

### 4-1 生物相

No1~7すべてで生物膜の形成が認められたが生物膜中の微小動物の組成は各々異なった。

全体として、No6.7は生物相が比較的豊富で、実験に用いた人工礫が微小動物の生息に適した接触材で

あると推察された。

### 4-2 透視度と生物膜付着性

処理水の透視度は生物膜によるSSの捕捉効果と微細な生物膜の剥離・流出の程度によって左右されると考えられる。実験開始後2~3週間でNo1~7すべてで透視度が100度以上に達したことは、No1~7いずれも生物膜が良好に形成されSSの捕捉効果が高いことを示している。したがって36日目以降の処理水の透視度の変動は、主として生物膜の剥離・流出によるものと考えられる。このことは処理水の透視度の低下の時期と生物膜の剥離の時期とがほぼ一致することからも裏付けられた。透視度の測定結果から、生物膜の剥離はNo3で最も少なく、以下No2.5.1.4.7.6の順に増加する傾向がみられた。接触材の生物膜付着量は表面粗度が高くなると増加することから<sup>12)</sup>、表面の粗いオガタン及び抗火石は生物膜付着性が高いと考えられる。一方NS81及びNS8は表面が比較的平滑でありまた表面からのアルカリ溶出による影響も考えられ、生物膜付着性が低いと考えられる。その結果として、No3.2では生物膜の剥離が少なくNo6.7では多くなると推察された。

### 4-3 COD及びBOD

COD及びBODの除去率はNo3が最も高くNo6が最も低かった。これは4-2で述べたようにNo3では生物膜付着性が高いために、有機物除去性能が高く生物膜の剥離による水質悪化が小さかったと考えられる。またNo6では生物膜付着性が低いために、除去性能が低く剥離による水質悪化が大きかったと考えられる。

### 4-4 窒素

NH<sub>4</sub>-NはNo1~7いずれも、原水に比べて処理水の値が40%以下と比較的低く、硝化はある程度進行していると考えられる。

NO<sub>2</sub>-N及びNO<sub>3</sub>-Nは、No3が最も低く次いでNo5が低い値を示した。これは生物膜内である程度脱窒が進行しているためと考えられ、この結果T-N除去率においてもNo3.5が比較的高い値を示したものと考えられる。

### 4-5 リン

T-P除去率はNo2.3が比較的高い値を示した。これは4-2で述べたようにNo2.3では生物膜付着性が高いために、生物膜によるリンの取り込み量が多く剥離による水質悪化が小さかったと考えられる。

No6.7で除去効果が見られなかったのは、人工礫がCaOを含有しているために予めpH調整として希りん酸を用いて前処理を行った結果、礫表面にりん酸カル

シウムの薄膜が形成され、その溶出によって処理水中にりん酸イオンが混入したことによる考えられる。

## 5. ま と め

固定床式接触ばっ気装置に木炭（オガタン，カラマツ炭，ナラ炭），礫（伊勢砂利，抗火石）及び人工礫（NS81，NS8）をそれぞれ充填して水質浄化実験を行った結果，以下のことが明らかとなった。

1) 実験開始後2～3週間ですべての系で生物膜の形成が認められ，処理水の透視度も100度以上に達したが，36日目以降は生物膜が剥離・流出したことにより処理水の透視度は変動した。

全体として，処理水の透視度はオガタン系が最も高く，以下抗火石系，ナラ炭系，伊勢砂利系，カラマツ炭系，NS8系，NS81系の順に低下した。またいずれの系も，最後には空隙が生物膜で覆い尽くされ閉塞状態に至った。

2) COD除去率はオガタン系が最も高く，以下ナラ炭系，抗火石系，カラマツ炭系，NS8系，伊勢砂利系，NS81系の順に低下した。また，BOD除去率はオガタン系が最も高く，以下カラマツ炭系，ナラ炭系，抗火石系，NS8系，伊勢砂利系，NS81系の順に低下した。

3) 処理水のNH<sub>4</sub>-Nは，いずれの系も原水の40%以下であり硝化の進行が認められた。T-N除去率はオガタン系が最も高く，以下ナラ炭系，抗火石系，カラマツ炭系，伊勢砂利系，NS8系，NS81系の順に低下した。

4) T-P除去率は抗火石系が最も高く，以下オガタン系，ナラ炭系，カラマツ炭系，伊勢砂利系，NS81系，NS8系の順に低下した。

5) 大腸菌除去率はオガタン系が最も高く，以下NS81系，抗火石系，ナラ炭系，伊勢砂利系，カラマツ炭系，NS8系の順に低下した。

6) 水質浄化効果の違いについては，オガタン系が一般的に最も成績が良く，抗火石系，カラマツ炭系，ナラ炭系がこれに次ぎ，伊勢砂利系，NS81系，NS8系は成績が劣った。

人工礫（NS81，NS8）系の生物膜に安定性が見られなかった原因については，対照として取り上げた伊勢砂利系と同様に礫表面が平滑なために生物膜の付

着性が低かったのか，あるいは人工礫表面からのアルカリ溶出のために生物膜が剥離し易かったのか断定するに至らず，今後の検討課題として残された。

7) 木炭及び礫による浄化能力には限度が見られたので，実施への適用に当っては①対象とする水質が木炭及び礫による浄化能力で対応できるか②目詰まり対策をどうするか，等慎重に検討する必要がある。また接触材の選定についても，その取り扱い易さ，機械的強度，価格等なお検討すべき課題が残された。

## 謝 辞

本実験に際し，木炭の提供を受けた木材炭化成分多用途利用技術研究組合（土井恭次理事長）に深謝いたします。

## 文 献

- 1) 横浜市公害対策局：横浜環境白書，62年度版，82（1987）。
- 2) 環境庁：環境白書，昭和63年版，233-235（1988）。
- 3) 同 上，248。
- 4) 原沢英夫，中杉修身，内藤正明：自然浄化機能を活用した処理システム選定のフレームワーク，国立公害研究所研究報告，98，85-99（1986）。
- 5) 稲森悠平，林紀男，須藤隆一：水路における浄化とその意義，国立公害研究所研究報告，97，5-33（1986）。
- 6) 中村栄一，酒井憲司：礫間浄化法による汚濁水の浄化，土木技術資料，29（10），26-31（1987）。
- 7) 杉浦銀治，古谷一剛：木炭はよみがえる，全国林業改良普及協会，130-135（1988）。
- 8) 藤江幸一，久保田宏他：污泥焼却灰固化粒子を用いた流動層による廃水処理操作(1)，水処理技術，29（9），527-533（1988）。
- 9) 農林水産省林業試験場：木材工業ハンドブック，改訂3版，丸善，909（1982）。
- 10) 同 上，885-886。
- 11) 原正登，杉山昌：抗火石による汚水浄化の効果，PPM，14(6)，37-47（1983）。
- 12) 北尾高嶺：浸漬ろ床法，生物膜法(岩井重久監修)，産業用水調査会，221-253（1980）。

# 水生植物と接触ばっ気法の組合せによる 水質浄化法の検討(第1報)

遠田和雄\*, 大矢昌弘\*

## 要 旨

池や小河川等比較的小規模な水域の水質浄化方法の一つとして、SSの除去を目的とした固定床式接触ばっ気装置と修景効果のある水生植物を植栽した人工水路との組合せによる処理実験を実際の池水で行ったところ、SSの除去率80%以上、処理水の透視度100度以上の結果が得られた。また、池水中の全窒素、全りん濃度は低かったが、この実験装置により、それぞれ36%、73%の除去率が得られ、池の富栄養化防止効果も期待できることが判明した。

## 1. はじめに

水生植物による水質浄化法は、外国ではかなり以前より実施されており<sup>1,2)</sup>、特にオランダおよびドイツにおいてその歴史が古い。

近年日本では飲用水源としての湖沼等が生活雑排水等で汚染され<sup>3,4)</sup>、又都市部の河川や水路の水質が人口の密集により悪化したため、これらの水域の水質浄化が重要な課題となっている。

河川の浄化には礫による方法(礫間浄化法)が試行的に実施され<sup>5,6)</sup>、湖沼ではホテイアオイ<sup>7)</sup>や湖岸の休耕田に生えたアシにより<sup>8)</sup>、又水路ではプラスチック製接触材<sup>9)</sup>やホテイアオイによる水質浄化法が検討されている。

筆者らは都市部の公園内の池や小河川などの比較的小規模な水域の水質浄化方法の一つとして、SSおよび水溶性有機物の除去を目的とした固定床式接触ばっ気装置と窒素及びりんを除去を目的とし、修景効果のある抽水植物を水耕法に植栽した人工水路との組合せにより水質浄化実験を試み、若干の見解を得たので報告する。

## 2. 実験方法

### 2-1 水生植物の種類及び入手先

本実験で使用した水生植物はいずれも抽水植物に属

するアシ、ガマ、マコモおよびフトイで、入手先はアシ、ガマ、マコモは神奈川県茅ヶ崎市千の川鳥井戸橋付近で採取し、フトイは千葉県佐原市佐原市営水生植物園で譲り受けた。

### 2-2 実験場所

実験場所として市内戸塚区矢部町の矢部池を選定した。当池はほぼ長方形で、三方向をなだらかな岡や林に囲まれた谷戸に位置し、元は水田のかんがい用に利用されていた溜池である。池の面積は昭和60年までは約1900m<sup>2</sup>あったが昭和61年始めに $\frac{1}{2}$ が埋立てられたために現在約1200m<sup>2</sup>に減少している。池は埋立ての影響で約 $\frac{1}{2}$ は10~15cmの浅場と化し、残りの $\frac{1}{2}$ が1.5~2mの深場を形成している。池に生息する生物は、コイ、フナ、モツゴ、メダカ、ヨシノボリ、タナゴ等であった。

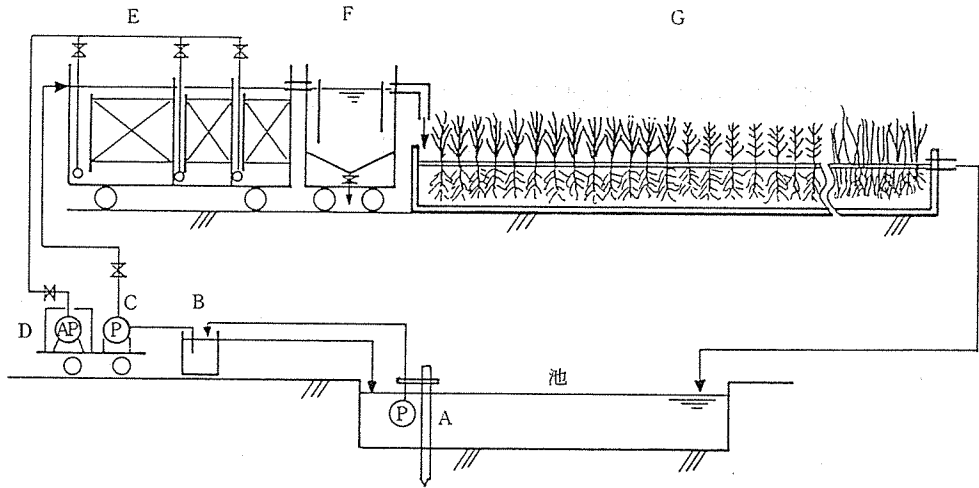
この池には附近の山の絞り水が若干流入しているが家庭排水等の汚濁水の流入は殆どない。したがって池の水質は比較的良好であり、降雨時に埋立て後の盛土が池内に流入して濁度の増加原因となるほか、子供達の投げ捨てた釣りエサによる若干の有機性汚濁が目につく程度である。

### 2-3 実験装置

本実験に使用した装置は図-1に示すとおりである。水面下約30cmに杭で固定した水中ポンプ(A)で汲み上げ

A study on water purification by the combination of contact aeration unit and aquatic plants in an artificial water pass. (Part 1)

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



A 揚水ポンプ B 中継槽 C 定量ポンプ D エアポンプ  
E 接触ばっ気槽 F 沈殿槽 G 植栽水路

図-1 実験装置

た池水は一旦中継タンク(B)に入り、ここで水位を一定に保持しながら定量ポンプ(C)で一定水量を接触ばっ気槽(E)へ送水する。さらに沈殿槽(F)で汚泥を分離したあと植栽水路(G)へ送る。水路を流下した処理水は、水路の末端より池へ放流される。なお、接触ばっ気槽(E)にはエアポンプ(D)により空気を送り、ばっ気を行った。

#### 2-4 人工水路の構造及び植物の植え付け

人工水路は巾0.5m×長さ10m×深さ0.4mの合板製の箱に水漏れしないように溶接加工して作製したプラスチックのカバーで覆い末端部に排水口を設けた。実水深は約17cmである。水面下1cmに4cm×4cmの角目のプラスチック製ネットを張り、これに植物の根を固定した。

植物は10mの水路の全水面をほぼ均等に覆うように植えた。しかし入手した植物の量が均等でないために、植物の種類によって水路の占有面積は異なり、マコモ $\frac{1}{2}$ 、アシ $\frac{1}{2}$ 、ガマ $\frac{1}{2}$ 、フトイ $\frac{1}{6}$ の割り合いであった。

#### 2-5 実験方法

実験装置の運転は連続通水方式で行った。実験期間は昭和61年4月9日に植物を植え付けてから同年10月23日までであった。この間植物が安定したと見られた6月10日より1週間に1回の頻度で水質測定を行った。水質測定項目および分析方法は以下に示すとおりである。

- ①水温 JIS K0102-7・2 ガラス製棒状温度計
- ②水素イオン濃度(pH) JIS K0102-12 ガラス

電極法

- ③透視度 JIS K0102-9 1~50度, 1~100度の透視度計
- ④懸濁物質(SS) JIS K0102-14・1, ガラス繊維ろ紙法
- ⑤化学的酸素要求量(COD) JIS K0102-17, 100℃における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量
- ⑥全窒素(T-N) JIS K0102-45・2 紫外線吸光度法
- ⑦全りん(T-P) JIS K0102-46・3・1 ペルオキソニ硫酸カリウム分解法

### 3. 結果及び考察

池水、接触ばっ気処理水(植栽水路流入水)及び植栽水路流出水各水質の最小値, 最大値, 平均値及び除去率は表-1に示したとおりである。

#### 3-1 流量および滞留時間

流量は中継タンク~接触ばっ気槽間のホース(内径15mm)が池水中のSSにより目詰まりを起こしたために調節直後と1週間後の採水時では60~70%の流量低下がみられた。したがって装置内の滞留時間も変化し、接触ばっ気槽2~30時間, 植栽水路3~39時間であった。

#### 3-2 水温

表-1より, 装置各部の水温は池水15.0~29.0℃(平

表-1 水質測定値および除去率

	池水	接触ばっ気処理水	植栽水路流出水	除去率 (%)		
	平均(最小-最大)	平均(最小-最大)	平均(最小-最大)	接触ばっ気槽	水路	総合
水温(℃)	23.6 (15.0-29.0)	23.9 (15.0-30.0)	23.8 (15.0-29.0)	-	-	-
透視度(度)	22.6 (16-29)	(52-100<)	(79-100<)	-	-	-
pH	8.0 (7.6-8.3)	8.2 (7.8-8.7)	8.3 (7.6-8.9)	-	-	-
SS (mg/l)	20 (14-34)	5 (0-21)	2 (1-6)	70	55	87
COD (mg/l)	10 (5-18)	(5>-10)	(5>-8)	-	-	-
T-N (mg/l)	1.43 (1.17-1.92)	1.08 (0.68-1.75)	0.92 (0.51-1.54)	24.5	14.8	35.7
T-P (mg/l)	0.09 (0.04-0.11)	0.04 (0.03-0.05)	0.02 <sup>3</sup> (0.01-0.03)	55.6	37.7	73.0
D-TN (mg/l)	0.87 (0.44-1.35)	0.98 (0.68-1.72)	0.86 (0.48-1.49)	-13	12	1.1
D-TP (mg/l)	0.02 <sup>2</sup> (0.02-0.03)	0.02 <sup>1</sup> (0.01-0.04)	0.01 <sup>5</sup> (0.01-0.03)	-1.4	22.9	31.9

均23.6℃), 接触ばっ気処理水(植栽水路入口)15.0~30.0℃(平均23.9℃), 植栽水路流出水15.0~29.0℃(平均23.8℃)で各工程間の変動は小さかった。

### 3-3 水素イオン濃度(pH)

表-1より池水, 接触ばっ気処理水, 植栽水路流出水の各pHはそれぞれ7.6~8.3(平均8.0), 7.8~8.7(平均8.2), 7.6~8.9(平均8.3)であった。pHは池水が弱アルカリ性であり, 処理が進むにつれて若干上昇する傾向がみられた。

### 3-4 透視度

透視度の経日変化は図-2に示したとおりである。表-1及び図-2より, 池水の透視度は16~29度(平均22.6度)であった。接触ばっ気処理水は実験開始60日目頃より安定し, 120日目前後に降雨や台風の影響で悪化した以外は100度以上の良好な状態が続いた。また植栽水路流出水は60日目以後実験終了まで100度以上の良好な状態が安定して続いた。

### 3-5 懸濁物質(SS)

SSの経日変化は図-3に示したとおりである。表-1及び図-3より, 池水のSSは実験開始40日目頃まで24~34mg/lの高値が多かった。その原因は埋立てによる盛土が雨水で洗われて池に流入したため, 梅雨が明けた49日目以後は14~19mg/lの低値に落ち着いた。70~85日目頃に再び若干の上昇がみられるが, これは8月中旬~9月初旬に相当する時期で池水中の植物性プランクトンの増殖によるものと思われる。一方, 接触ばっ気処理水のSS濃度は実験開始49日目までは4~21mg/lと比較的高く, 59日目(8月7日)より102

日目(9月19日)までは1~2mg/lと低値で安定し, 107日目(9月24日)より実験終了の136日目(10月23日)までは3~9mg/lと再び上昇した。植栽水路流出水は1~6mg/l(平均2mg/l)と良好で, 植物の根が十分に成長した6月末以後は3mg/l以下の低値で安定した状態が続いた。

SSの除去率は接触ばっ気槽70%, 植栽水路55%, 総合で87%と良好な処理効果を示した。

SS除去率の経日変化は図-4に示したとおりである。接触ばっ気槽におけるSS除去率は実験開始当初および10月に入ってから低値が見られるが, 夏期の7月初旬~9月下旬までは76~93%の高い除去率を示した。特に8~9月の2カ月間の測定値は全て90%以上の除去率であった。また, 10月に入ってから接触ばっ気槽のSS除去率は低下したが植栽水路の除去率は逆に高くなったため総合のSS除去率は88%以上の高値を維持した。実験期間を通して総合のSS除去率をみると, 6月下旬の1回の低値(65%)以外はすべて80%以上の高値であった。

表-2はSS除去率を滞留時間別に示したものである。滞留時間が接触ばっ気槽5.4時間, 植栽水路7.5時間の場合SS除去率は接触ばっ気槽, 植栽水路及び総合でそれぞれ83%, 62.5%, 90.7%で最も良好であった。また接触ばっ気槽2.1時間, 植栽水路3.1時間の滞留時間の場合, 除去率はそれぞれ67.7%, 39.2%, 83.3%で一応良好であった。しかしながら, 接触ばっ気槽30時間, 植栽水路39時間の滞留時間の場合には植栽水路および総合の除去率はそれぞれ78.6, 89.7%と良好で

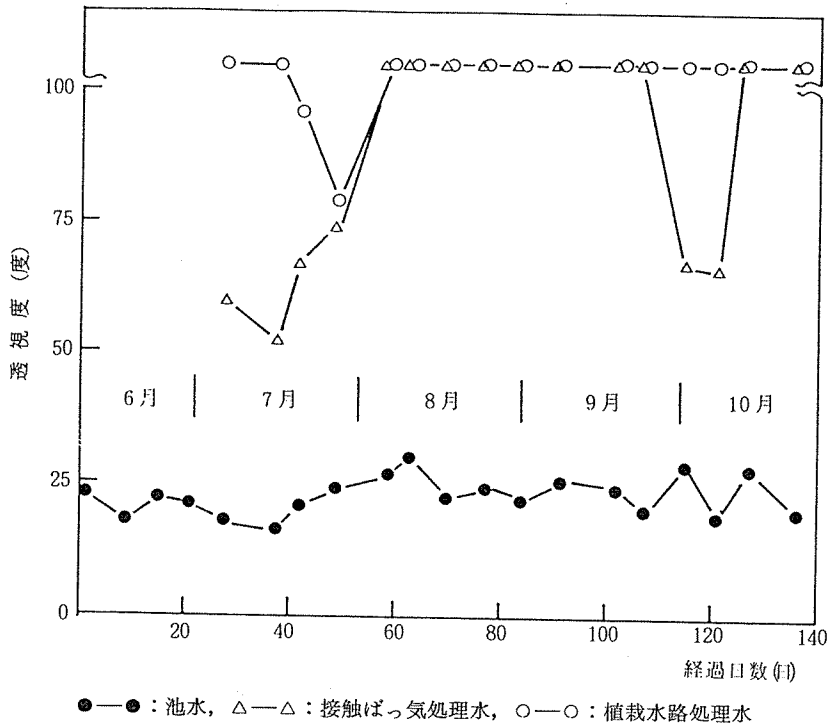


図-2 透視度の経日変化

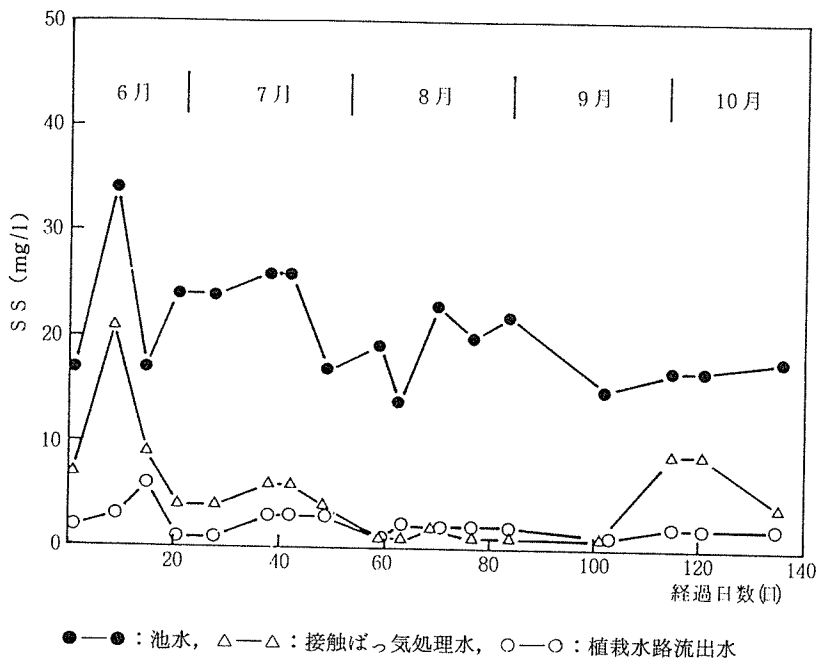


図-3 SSの経日変化

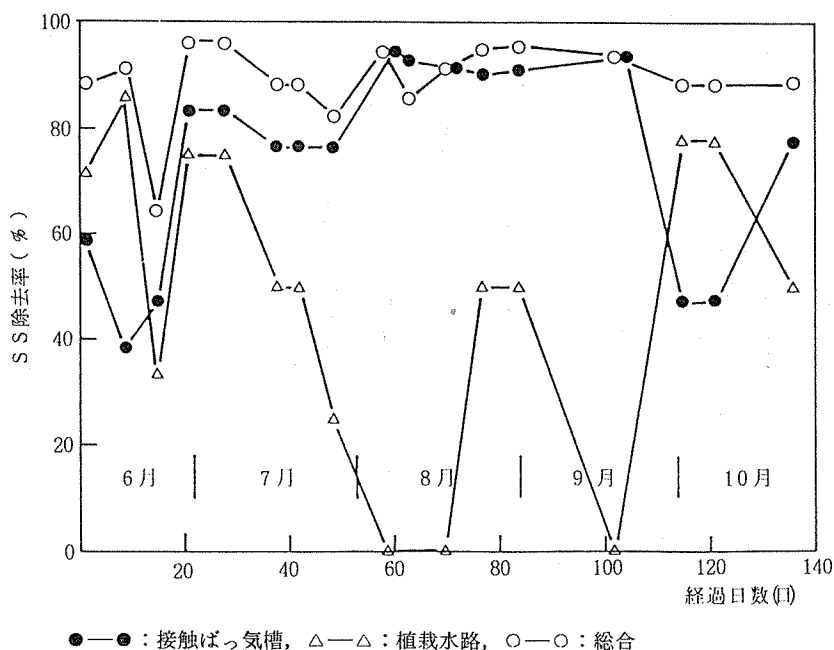


図-4 SS除去率の経日変化

表-2 滞留時間とSS除去率

滞留時間(時間)		原水の濃度 (mg/l)	除去率 (%)		
固定床	植栽水路		固定床	植栽水路	総合
2.1 ± 0.4	3.1 ± 0.5	17.9 ± 2.6	67.7 ± 22.7	39.2 ± 28.6	83.8 ± 10.1
5.4 ± 1.1	7.5 ± 1.4	22.3 ± 4.2	83.0 ± 6.6	62.5 ± 12.5	90.7 ± 3.8
30 ± 14.7	39 ± 17.7	25.5 ± 8.5	48.5 ± 10.3	78.6 ± 7.2	89.7 ± 1.5

数値はすべて平均値±標準偏差

あったが接触ばっ気槽の除去率は48.5%と低値を示した。このことからSSの除去率と接触ばっ気槽における滞留時間とは必ずしも比例しないことがわかった。

### 3-6 化学的酸素要求量(COD)

CODの測定値は表-1に示したとおりである。池水は5~18mg/l(平均10mg/l)であった。10mg/lを超える高値はいずれも夏期の7月中旬~9月初旬に記録された。池水のCODとしては比較的高い値であるが、原因として子供達が釣りに使ったエサの影響と植物性プランクトンの増殖が考えられる。接触ばっ気処理水は定量限界値(5mg/l)以下~10mg/lまで低下した。特に8月初めより9月末までは全数値が定量限界値以下であった。接触ばっ気処理においては夏期は微生物の働きが活発なため<sup>10</sup>生物酸化によりCODが低下したものと推定される。植栽水路流出水のCODは定量限界値以下~8mg/lであった。流入水の数値が低いこ

と及び、接触ばっ気処理水に比べて数値が若干上まわった場合もあり、植栽水路におけるCODの処理効果は明確には認められなかった。

### 3-7 全窒素(T-N)及び溶解性全窒素(D-TN)

T-Nの濃度の経日変化は図-5、除去率の経日変化は図-6に示したとおりである。池水のT-Nは1.17~1.92mg/l(平均1.43mg/l)であった。また1.5mg/l以上の高値が出現したのは7月中旬より8月下旬の間に集中しているが、これは植物性プランクトンの増殖による影響と推定される。

接触ばっ気処理水は0.68~1.75mg/l(平均1.08mg/l)植栽水路流出水は0.51~1.54mg/l(平均0.92mg/l)であった。表-1よりT-Nの除去率は、接触ばっ気槽で24.5%、植物植栽水路で14.8%、総合で35.7%であった。図-6から、接触ばっ気槽におけるT-Nの除



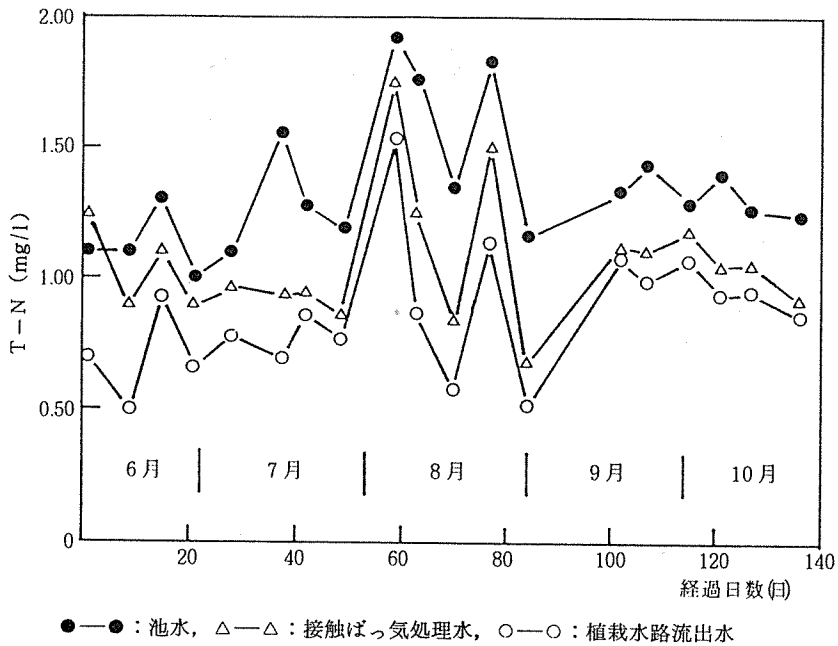


図-5 T-Nの経日変化

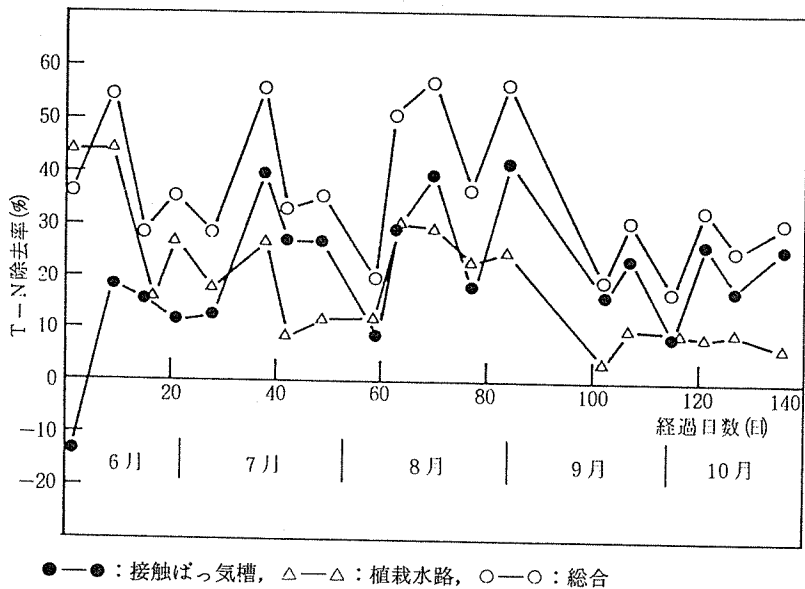


図-6 T-N除去率の経日変化

去率はかなりの変動は見られるが7月中旬～9月中旬の夏期に高値を示した。この時期は水温が23～30℃と高く、接触材に形成されたスライム状の生物膜の活性が高く<sup>11)</sup>かつ安定しており、池水中のSSが吸着され

易く、さらに生物酸化や一部脱窒反応を受けているためと推定される。一方、植栽水路におけるT-Nの除去率は、変動が見られるものの実験を開始した6月初めより9月上旬までは、11～44%の比較的高値を示し

た。この時期は植物の栄養成長期<sup>12)</sup>に相当し窒素の吸収が盛んに行われたためと推定される。しかし、9月中旬以降は10%以下の低値を推移し、植栽水路におけるT-N除去率は次第に低下した。これは植物が種子形成を行うための生殖成長期<sup>12)</sup>に入ったためと思われる。

る。

一方D-TNの濃度の経日変化を図-7, D-TNの除去率の経日変化を図-8に示した。表-1及び図-7より、池水のD-TNは0.44~1.35mg/l (平均0.87mg/l)であったが、接触ばっ気処理水は0.68~1.72mg

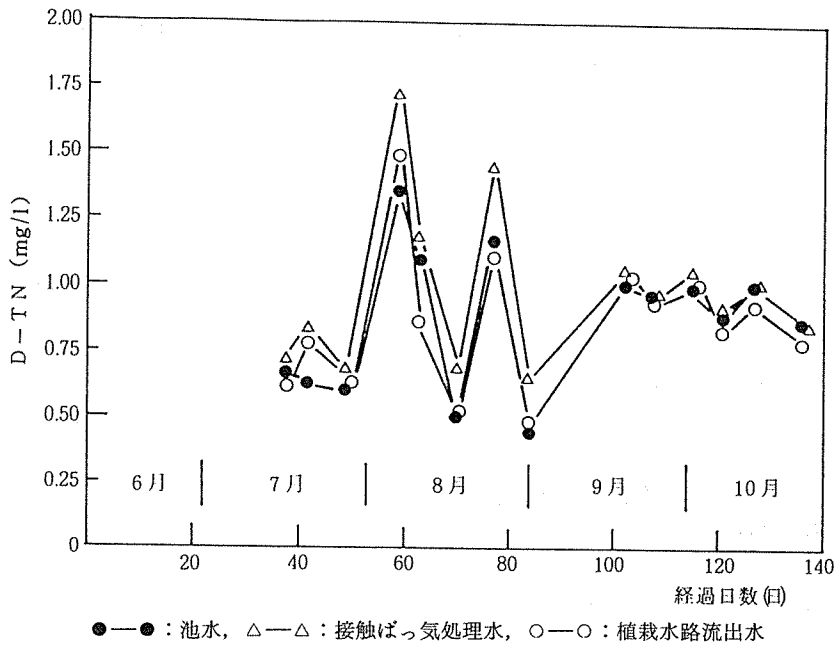


図-7 D-TNの経日変化

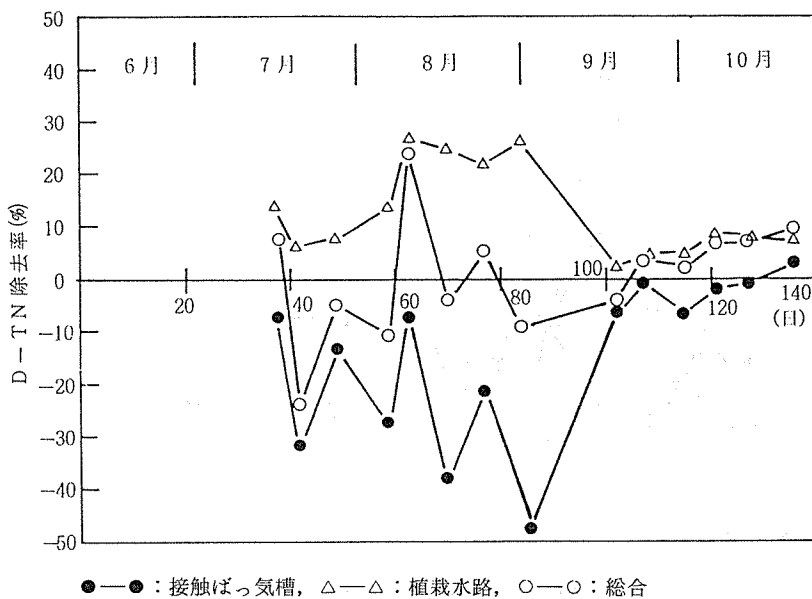


図-8 D-TN除去率の経日変化

/l (平均0.98mg/l) に上昇し、植栽水路流出水では0.48~1.49 mg/l (平均0.86mg/l) に低下した。池水のD-TN濃度に対して接触ばっ気処理水の濃度が上昇したのは、池水中の有機態窒素が接触ばっ気槽で生物酸化されて溶解性窒素 ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) に変化したためと推定される。

図-8から、接触ばっ気槽におけるD-TN濃度は7月中旬~8月下旬の間7~48% (平均24.3%) の範囲で増加しており、生物酸化が活発に行われたことを示している。しかし9月中旬以後は接触ばっ気処理水のD-TN増加率は7%以下に低下し、生物酸化活性が急に低下したことを示唆している。一方、植栽水路におけるD-TNの除去率は7月中旬~9月初めの間6~26% (平均17.6%) の範囲で推移しており、この間D-TNは植物の成長とともに根から活発に却収されていることを示している。しかし9月中旬以降の植栽水路におけるD-TN除去率は1.9~8.8% (平均5.8%) に低下し、植物が生殖成長期に入ったために窒素の吸収が低下したと思われる。

### 3-8 全リン(T-P)及び溶解性全リン(D-TN)

T-Pの濃度及び除去率の経日変化はそれぞれ図-9, 図-10に、D-TPの濃度及び除去率の経日変化

は図-11, 図-12に示したとおりである。

表-1より、池水の全りん濃度は0.04~0.11mg/l (平均0.09mg/l)、接触ばっ気処理水は0.03~0.05mg/l (平均0.04mg/l)、植栽水路流出水0.01~0.03mg/l (平均0.02mg/l) であった。池水中の濃度はあまり高くないが、除去率は接触ばっ気槽55.6%、植栽水路37.7%、総合73%で、懸濁物質(SS)に次いで高い除去率を示した。

図-10より、T-P除去率の経日変化は実験開始より梅雨明けの48日目までは変動が著しい。これは接触ばっ気槽の生物膜の状態が不安定であったためと推定される。はじめは植栽水路のT-P除去率の方が良かったが、梅雨明け後は接触ばっ気槽のT-P除去率が上昇し、63日目(8月11日)を境にして逆転しその後は接触ばっ気槽のT-P除去率の方が良好となった。これは水温の上昇とともに生物膜の活性が進み、安定したスライム状の生物膜が形成されたために主としてSSに含まれるT-Pが生物膜によって捕捉され易くなったためと推定される。

図-12よりD-TPの除去率は8~9月中旬の間は概ね植栽水路において高く、接触ばっ気槽においては殆ど除去されなかった。しかし9月下旬以後は逆に接触ばっ気槽における除去が主となり植栽水路では全く

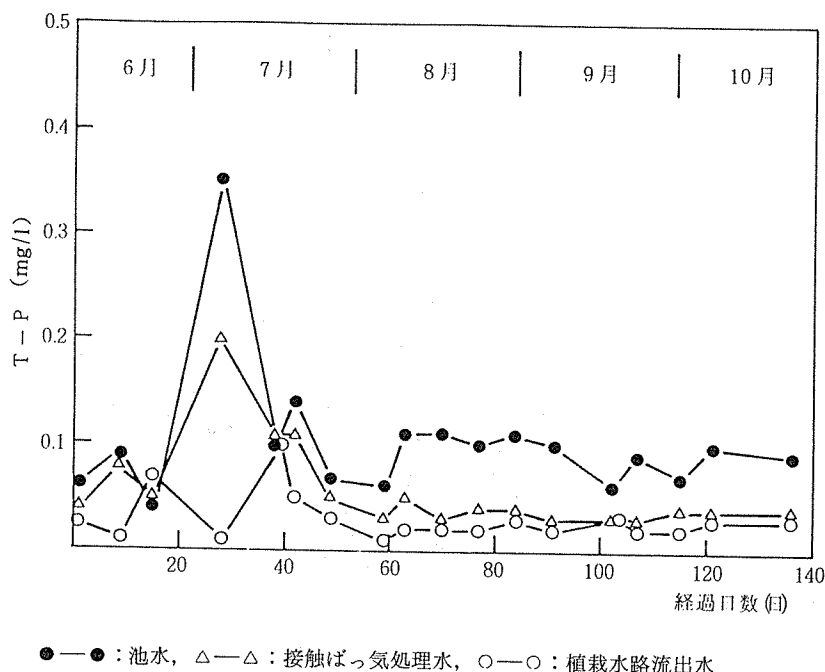


図-9 T-Pの経日変化

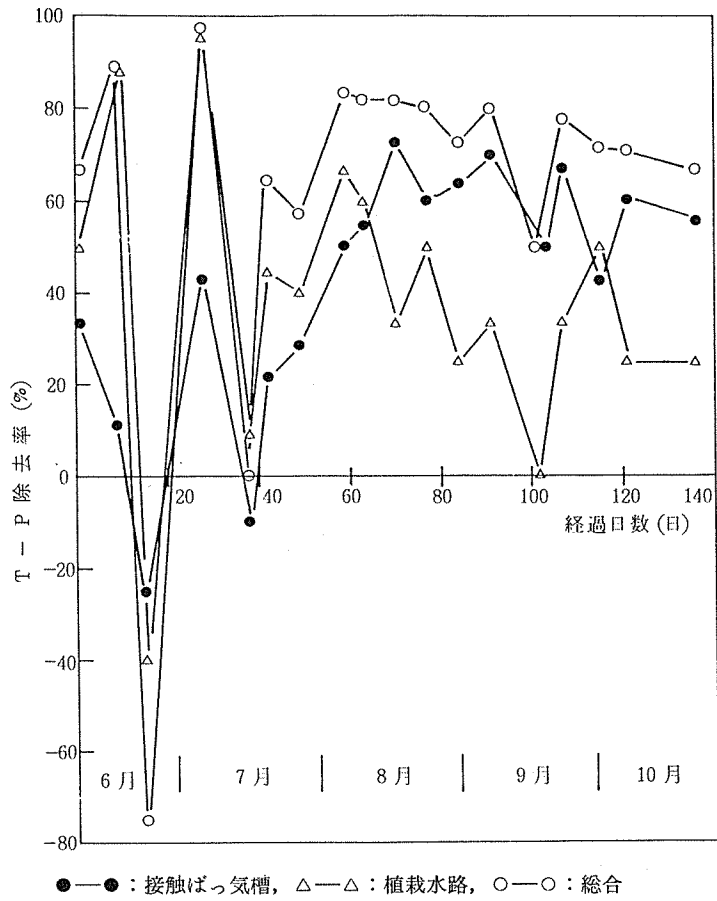


図-10 T-P除去率の経日変化

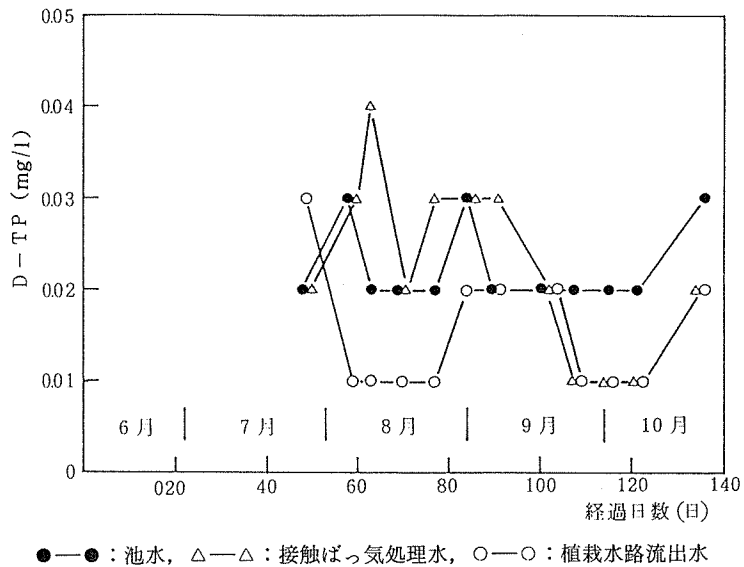


図-11 D-TPの経日変化

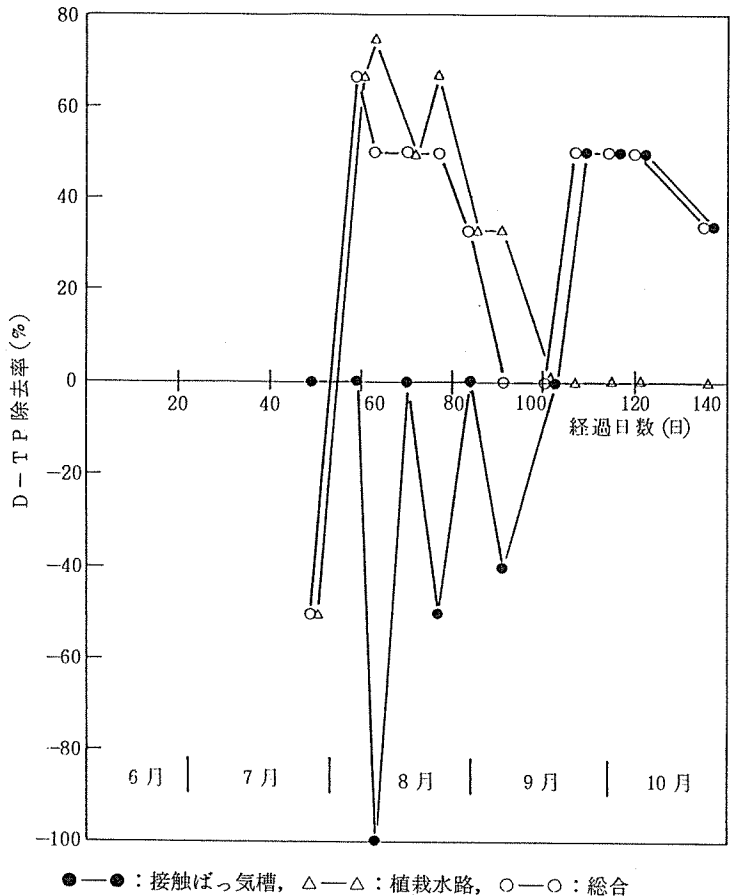


図-12 D-TP除去率の経日変化

除去されなくなった。このD-TPの除去傾向の理由は植物の成長や生物膜の性状等に関係があると思われるがはっきりしない。

### 3-9 植物の成長

植物の成長の概要は表-3に示したとおりである。また、実験終了時の植物の状態は写真-1に見られるとおりである。4種類の植物のうち、ガマの成長速度

が最も速く、草丈は190cmまで伸びたが、7月末になると枯れ始めた。本実験で使用したガマは穂が発生しなかったが、自然に自生しているガマは7月には穂が発生し、成長が停止するようである。ガマの株の分けつは他の3種に比べて最も少なかった。また、根の発達にはマコモやアシと同様順調であったが、葉が肉厚のために地上部が重くなり水耕栽培法では倒伏し易い欠

表-3 植物の成長状況

植物種	成長の速さ	草丈 (cm)	株の分けつ	草体の特徴	根の発達
マコモ	コンスタントに成長	50 ~ 106	最多	葉肉薄く風強い	良好
アシ	春~夏不良 9月以後良好	35 ~ 82	多	根元~茎強く風強い	良好
ガマ	春~夏成長 7月末枯れ始める	90 ~ 190	最少	葉肉厚く倒伏し易い	良好
フトイ	コンスタントに成長	73 ~ 110	少	葉細く折れ易い	劣る

点がある。マコモは草丈の成長はあまり良くなく25～90cmであったが順調な分けつを示し、根の発達も良好であった。マコモは稲に似て葉肉が薄く風により倒伏しにくいいため水耕方式の栽培に適していると考えられる。アシは春から夏にかけて葉にレンガ色の斑点が発生しさらにそれが高じて枯れ葉も生じたが、9月に入ると緑葉が復活した。草丈は15～90cmと低かったが、緑葉が出てからは株の分けつも活発になり、実験終了時には根の発達状況は4種の中で最も良かった(写真-1)。アシは根の発達が良く上に、茎が硬く、葉肉は薄いため全体に安定性があり、マコモと同様水耕方式による栽培に適していると考えられる。

植物の成長状況を全体的に見ると、草丈はガマ以外の3種は1m前後と低く、良好な成長とは言えなかった。植物を植え付けて約1カ月間の順養期間が過ぎる頃、マコモの葉の一部が黄化し、さらに進んで枯れる葉が生じた。アシの葉にはレンガ色の斑点が生じ、その後葉全体に広がった。しかしアシの葉は9月に入ると緑色に変り活性を取り戻した。フトイは8月になると葉の先端が枯れる現象がみられた。これらの現象の出現した原因は、池水中のN、Pやミネラル等植物栄養素の不足によるものと推定される。

#### 4. ま と め

固定床式接触ばっ気装置と水生植物を植栽した人工水路との組合せにより実際の池水の水質浄化実験を行

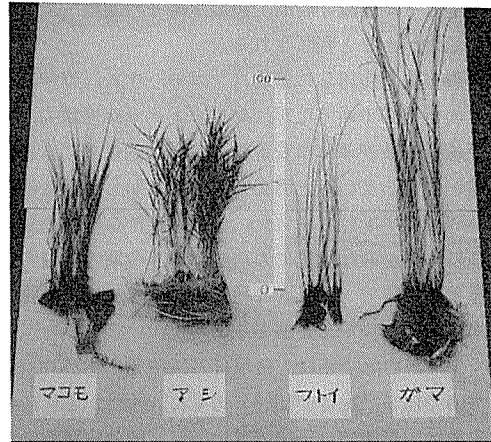


写真-1 実験終了時の植物の成長状況

った結果、以下のことが明らかとなった。

1) 固定床式接触ばっ気装置及び水生植物植栽水路はそれぞれ、SSの捕捉に効果があり、総合処理水のSS除去率は平均87%であった。その結果、処理水の透視度は100度以上の良好な状態を維持することができた。

2) 実験装置の処理滞留時間と除去率との関係からみると(表-4、5、6)、全体的には滞留時間が長くなる程水質浄化効果は上るが、自然景観を重視する場所での水処理装置ができるだけコンパクトであること

表-4 滞留時間とT-N除去率

滞留時間(時間)		原水の濃度 (mg/l)	除去率 (%)		
固定床	植栽水路		固定床	植栽水路	総合
2.1 ± 0.4	3.1 ± 0.5	1.26 ± 0.14	24.1 ± 9.9	15.1 ± 10.1	33.2 ± 12.3
5.4 ± 1.1	7.5 ± 1.4	1.50 ± 0.34	21.0 ± 10.4	20.7 ± 7.6	37.0 ± 11.5
30 ± 14.7	39 ± 17.7	(1.1) ± 0	(18.2) ± 0	44.2 ± 0.2	45.5 ± 9.1

数値は平均値±標準偏差

表-5 滞留時間とT-P除去率

滞留時間(時間)		原水の濃度 (mg/l)	除去率 (%)		
固定床	植栽水路		固定床	植栽水路	総合
2.1 ± 0.4	3.1 ± 0.5	0.08 ± 0.02	41.8 ± 30.2	27.5 ± 24.2	55.3 ± 44.4
5.4 ± 1.1	7.5 ± 1.4	0.14 ± 0.10	36.5 ± 24.1	55.9 ± 25.5	67.8 ± 31.8
30 ± 14.7	39 ± 17.7	0.075 ± 0.015	22.2 ± 11.1	68.8 ± 18.8	77.8 ± 11.1

数値は平均値±標準偏差

が望ましいことを考慮すると、処理滞留時間は固定床式接触ばっ気装置2時間、植栽水路3時間程度でも十分に効果があると判断される。

3) 本実験で使用した植物はマコモ、アシ、ガマ、フトイの4種類であったが、マコモとアシが増殖力、根の発達状況及び草体の安定性など総合的にみて水耕式の栽培に適していると考えられる。しかし、全体に植物の成長は不十分であった。今後N、Pなど植物栄養塩類の不足がちな水質にも適応でき、冬期の低温時にも緑葉を維持できるような種類を選択し、水質浄化力の向上維持を図る必要がある。

4) T-Nの除去率は、接触ばっ気槽で平均25%、植栽水路で15%、総合で36%であった。また、T-Pの除去率は、接触ばっ気槽で平均56%、植栽水路38%、総合73%であった。T-Pの除去率は一応良好であったが、T-Nは低い数値にとどまった。

以上のように、固定床式接触ばっ気装置と水生植物植栽水路とを組合わせた処理方式では、処理滞留時間を接触ばっ気装置約2時間、植栽水路約3時間とした場合、SSおよびT-Pの除去率が高く、透視度の改善に有効であるが、T-Nの除去にはそれほど大きな期待は持てないことがわかった。しかし、池のような封鎖水域では、繰り返し循環処理を行うことによりT-Nの除去においても効果を発揮できると思われる。

## 文 献

1. 神奈川新聞社：緑のヨーロッパ，135～141，1976，合同出版
2. 名取 真：水生植物による排水処理（ドイツ），環境技術，7，9，87（1978）。
3. 環境庁：環境白書，昭和63年版，233～235（1988）。
4. 須藤隆一，稲森悠平：湖沼水質保全のための生活雑排水対策，用水と廃水，28，8，55～65（1986）
5. 名古屋市公害対策局土木局：河川直接浄化方法の試行結果について（中間報告）（1983）
6. 建設省京浜工事事務所，(株)日本水道コンサルタント：多摩川浄化実験報告書 その3（1976）～その6（1979）7，茅野秀則他：バイオフィルターシステムについて・水生植物による水域浄化システム，PPM，2～9，8，1986
8. 細見正明他：アシ原の自然浄化能を活用した雑排水処理，国立公害研究所研究報告第119号，7～17，1988
9. 麻生昌則：下水溝を利用した水質改善，用水と廃水 24，1，78～86（1982）
10. W. W. Eckenfelder, JR., D. J. O'Connor., 岩井重久訳：廃水の生物学的処理，66～68，コロナ社
11. 洞沢 勇他：生物膜法，206～207（1982），思考社
12. 高橋英一：作物栄養の基礎知識，54，（1982），農村漁村文化協会

# 道路交通振動に関する研究

## 一人工段差による実験結果一

中村 俊亮\*, 鹿島 教昭\*

### 1. はじめに

日本の経済発展とともに自動車の保有台数も増加し、横浜市内においても保有台数が61年度で96万7千台<sup>1)</sup>に達している。このような保有台数の増加は自動車の総走行距離、総走行台数を増加させることになり、道路沿道における騒音・振動問題を深刻化させている。

本市によせられる道路振動に対する苦情は年間23件(61年度)<sup>2)</sup>を数えており、未然に振動公害を発生させないようにするためにも、道路交通振動を交通量、路面状態等から予測することが求められている。しかし、道路交通振動の予測は、一部研究機関<sup>3)</sup>から発表されているものの、条件等の制約も多く、確立されているとはいえない。そこで、道路交通振動を予測するための一環として、道路の段差が道路振動に与える影響を把握するための実験を行った。実験は、道路に設置した人工段差上に試走車(3車種)を走行させることにより行った。

### 2. 測定方法

測定場所は、鶴見区大黒埠頭内の道路(以下、大黒)及び、緑区港北ニュータウン内の道路(以下、港北)の2カ所で、いずれも未供用の状態である。測定を実施した道路の路面性状を図-1に示す。

試走車は表-1に示す2000cc乗用車(以下、乗用車)、2トントラック(以下、2トン車)、10トントラック(以下、10トン車)の3車種であり、乗用車、10トン車は大黒、港北とも同一車であるが、2トン車は別の車を用いた。

振動の測定点は走行車線の中心から5m、10m、20m、30mの4地点に設けたが、暗振動のため港北の30mはデータとして採用しなかった。

人工段差にはベニヤ板(厚さ9mm)を用い、これをガムテープで道路面に固定した。設定した段差厚は、

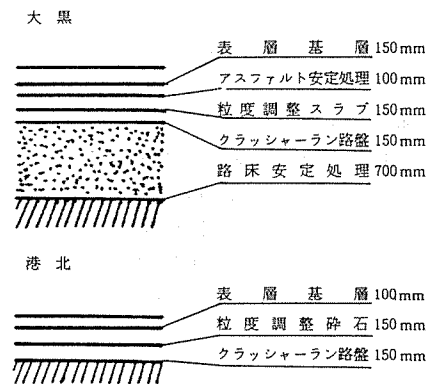


図-1 測定した道路の路面性状

表-1 試走車の概要

車種	メーカー	積載量	自重
乗用車(2000cc)	三菱	—	1.2トン
2トントラック(大黒)	いすゞ	2トン	2.5トン
2トントラック(港北)	いすゞ	2トン	2.9トン
10トントラック	ニッサンディーゼル	10トン	9.8トン



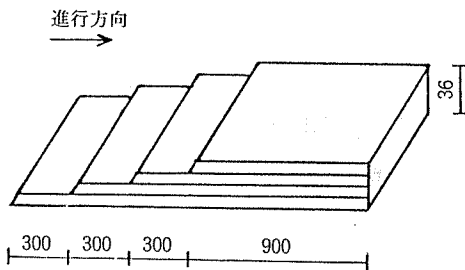


図-2 人工段差の形状  
(図は4枚重ねの状態, 単位はmm)

段差なしの状態, 段差9mm(ベニヤ板1枚), 段差18mm(同2枚重ね), 段差36mm(同4枚重ね)の4種類とした。人工段差の形状を図-2に示す。

測定方法は, 各段差ごとに試走車(3車種)を20km/h, 40km/h, 60km/hの各速度で走行させ, この時の各測定点の振動を振動計を通して, データレコーダに振動加速度モードで収録した。解析はデータレコーダを再生させ, 試走車通過時のピーク値を1/3オクターブ実時間分析器を用いて分析した。測定系及び解析系を図-3に示す。また, 使用機器を以下に示す。

- 3ch公害用振動レベル計 リオン VM16 2台
- 14chデータレコーダ ソニーUN61430W 1台
- 1/3オクターブ実時間分析器 リオン SA-25 1台

### 3. 測定結果

#### 3-1 振動加速度レベル測定結果

表-2~7に大黒及び港北における各測定点の振動加速度レベルの測定結果を車種別に示す。

##### 3-1-1 段差厚による違い

図-4に大黒の5m地点における速度と振動加速度

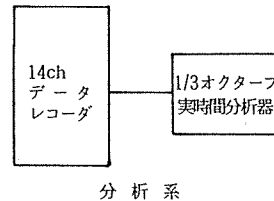
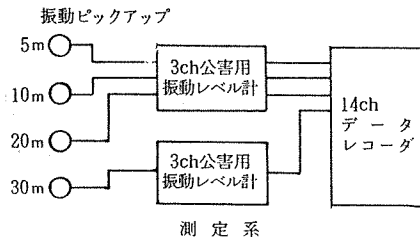


図-3 測定系と分析系

レベルの関係を各段差厚ごとに示す。

各車種とも段差がない場合には, 速度が上昇すると振動加速度レベルも大きく上昇している。しかし, 段差9mm~36mmでは速度が上昇しても振動加速度レベルはあまり大きく変化しない。このことは, 段差がある場合は速度が低い領域でも振動加速度レベルが高いことを示している。

図-5は港北における速度と振動加速度レベルの関係であるが, ほぼ大黒(図-4)と同様な傾向を示している。

図-6に大黒(5m地点)における段差と振動加速度レベルの関係を示す。特に2トン, 10トン車の速度の低い場合(20km/h)に顕著であるが, 段差0mmから段差9mmに変わると振動加速度レベルは大きく上昇するのに対し, 段差が9~36mmまででは, 段差が増えても振動

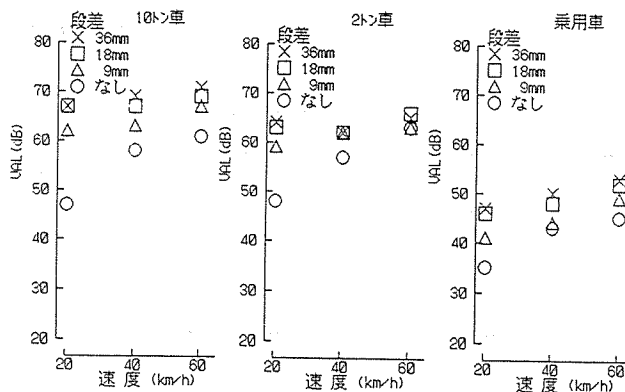


図-4 大黒(5m地点)における各段差の振動加速度レベル

表-2 大黒(乗用車)の測定結果

段 差	速 度	振動加速度レベル (dB)			
		距離 5 m	距離10m	距離20m	距離30m
0mm	20km/h	35	30	—	—
	40km/h	43	38	31	—
	60km/h	45	39	31	—
9mm	20km/h	41	36	30	31
	40km/h	44	39	32	—
	60km/h	49	45	37	—
18mm	20km/h	46	41	34	—
	40km/h	48	44	37	31
	60km/h	52	47	39	32
36mm	20km/h	47	43	36	31
	40km/h	50	46	39	33
	60km/h	53	48	40	33

表-3 大黒(2トン車)の測定結果

段 差	速 度	振動加速度レベル (dB)			
		距離 5 m	距離10m	距離20m	距離30m
0mm	20km/h	48	41	34	—
	40km/h	57	51	43	34
	60km/h	63	56	47	38
9mm	20km/h	59	54	46	38
	40km/h	62	56	48	40
	60km/h	63	58	49	42
18mm	20km/h	63	58	50	41
	40km/h	62	57	49	41
	60km/h	66	60	52	44
36mm	20km/h	64	58	50	40
	40km/h	62	57	49	41
	60km/h	65	58	49	41

表-4 大黒(10トン車)の測定結果

段 差	速 度	振動加速度レベル (dB)			
		距離 5 m	距離10m	距離20m	距離30m
0mm	20km/h	47	45	38	32
	40km/h	58	55	46	39
	60km/h	61	56	47	41
9mm	20km/h	62	58	50	42
	40km/h	63	59	51	44
	60km/h	67	63	54	47
18mm	20km/h	67	63	55	47
	40km/h	67	62	55	46
	60km/h	69	64	55	49
36mm	20km/h	67	63	55	47
	40km/h	69	65	57	49
	60km/h	71	67	59	52

表-5 港北(乗用車)の測定結果

段差	速度	振動加速度レベル (dB)			
		距離5m	距離10m	距離20m	距離30m
0mm	20km/h	38	36	—	—
	40km/h	47	38	—	—
	60km/h	51	44	42	—
9mm	20km/h	48	39	35	—
	40km/h	53	44	38	—
	60km/h	56	47	42	—
18mm	20km/h	52	43	38	—
	40km/h	57	48	42	—
	60km/h	61	51	45	—
36mm	20km/h	55	47	41	—
	40km/h	59	50	44	—
	60km/h	61	51	46	—

表-6 港北(2トン車)の測定結果

段差	速度	振動加速度レベル (dB)			
		距離5m	距離10m	距離20m	距離30m
0mm	20km/h	51	43	42	—
	40km/h	59	51	53	—
	60km/h	62	54	58	—
9mm	20km/h	66	58	52	—
	40km/h	69	61	55	—
	60km/h	70	61	57	—
18mm	20km/h	70	62	56	—
	40km/h	71	62	56	—
	60km/h	73	65	59	—
36mm	20km/h	72	63	58	—
	40km/h	72	63	56	—
	60km/h	72	65	59	—

表-7 港北(10トン車)の測定結果

段差	速度	振動加速度レベル (dB)			
		距離5m	距離10m	距離20m	距離30m
0mm	20km/h	55	49	49	—
	40km/h	65	57	56	—
	60km/h	66	57	59	—
9mm	20km/h	66	58	53	—
	40km/h	73	62	59	—
	60km/h	74	62	59	—
18mm	20km/h	69	61	55	—
	40km/h	72	64	58	—
	60km/h	77	68	62	—
36mm	20km/h	73	64	58	—
	40km/h	76	67	61	—
	60km/h	80	71	67	—

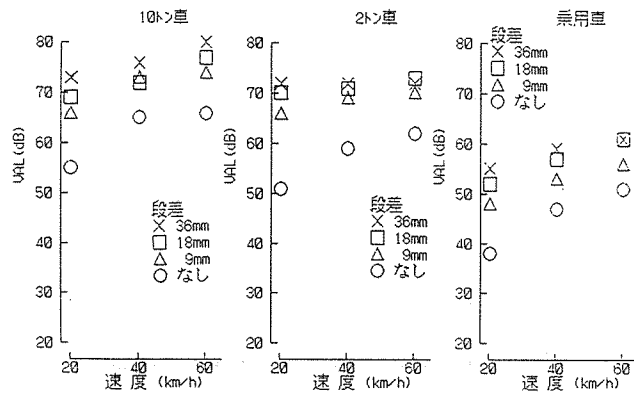


図-5 港北(5m地点)における各段差の振動加速度レベル

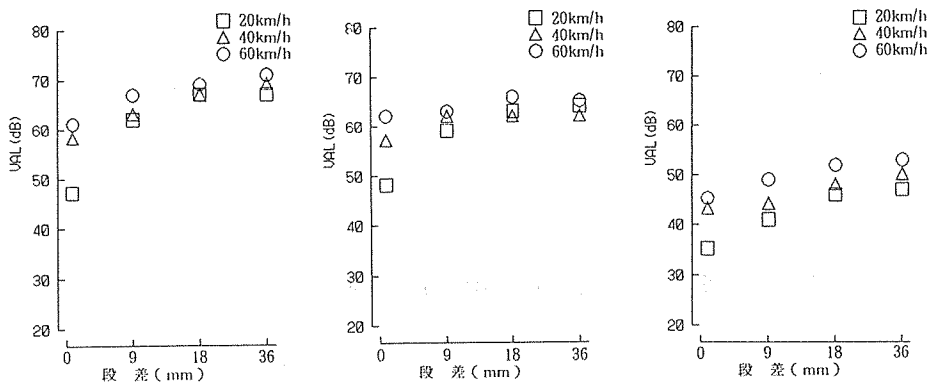


図-6 大黒(5m地点)における段差と振動加速度レベル

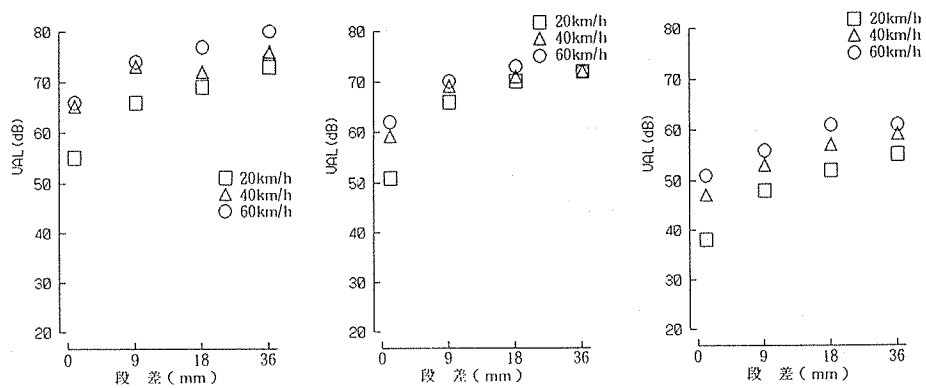


図-7 港北(5m地点)における段差と振動加速度レベル

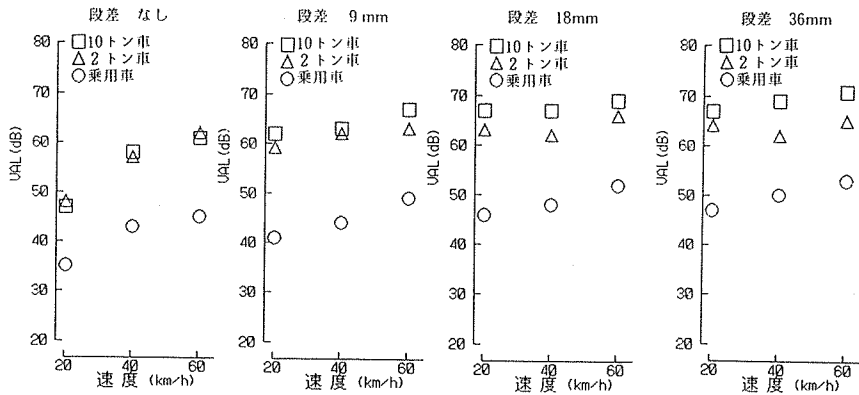


図-8 大黒(5m地点)における各車種と振動加速度レベル

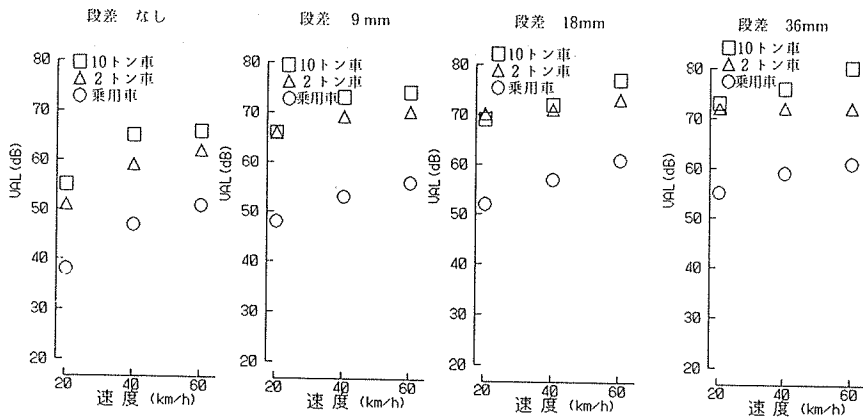


図-9 港北(5m地点)における各車種と振動加速度レベル

加速度レベルの変化が前者に比べて小さい。また、速度の高い場合は、段差による振動加速度レベルの変化が速度の低い場合ほど大きくない。

図-7に示した港北における段差と振動加速度レベルの関係も、ほぼ大黒(図-6)と同様な結果を示している。

### 3-1-2 車種による違い

図-8に大黒の5m地点における速度と振動加速度レベルとの関係を車種別に示した。

段差9mm~36mmでは乗用車、2トン車、10トン車の順に振動加速度レベルが高くなるが、乗用車の振動加速度レベルは低く、2トン車と10トン車の振動加速度レベルの差は少ない。段差がない場合は、10トン車と2トン車の振動加速度レベルはほぼ等しく、2トン車の方が高いレベルとなる場合もある。このことから、2トン車は10トン車に近い高い振動加速度レベルの振動を発生させていることがわかる。

図-9は港北における車種別の速度と振動加速度レ

ベルとの関係である。港北においても、大黒と同様に2トン車と10トン車の振動加速度レベルの差が少なく、乗用車だけが低い振動加速度レベルとなっている。

### 3-1-3 距離による減衰

図-10, 11に大黒における各段差厚ごとの振動加速度レベルの距離減衰を示す。

いずれの速度、車種についても一様な距離減衰がみられ、段差9mm~36mmではいずれの距離においても振動加速度レベルは10トン車、2トン車、乗用車の順となっているが、段差0mm 60km/hのケースでは、この順が明瞭にみられず、5m地点では10トン車より2トン車のほうが振動加速度レベルがわずかではあるが高い結果が得られた。また、段差がある場合では段差厚による距離減衰の大きな違いは見られなかった。

図-12, 13に港北における振動加速度レベルの距離減衰を示す。段差0mm 60km/hにおいて、距離20mでは10トン車、2トン車が減衰せずに若干増幅する傾向が見られるが、段差9~36mmでは、各車種ともほぼ一

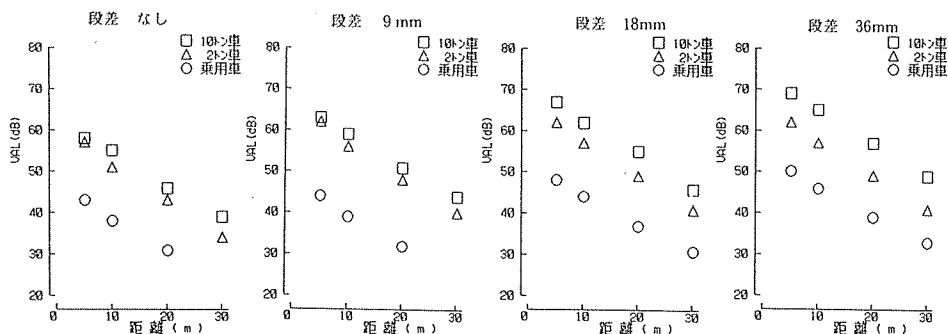


図-10 大黒における距離減衰 (40km/h)

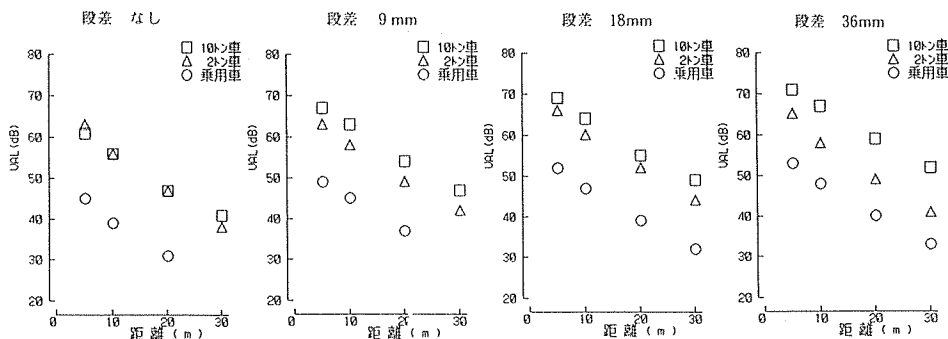


図-11 大黒における距離減衰 (60km/h)

様に距離減衰している。

### 3-2 周波数分析結果

図-14~17に大黒の5m地点と20m地点の周波数分析結果を示す。

段差0mm, 5m地点(図-14)においては, 各車種とも速度が上昇すると10Hzから31.5Hzの周波数でレベルが上昇し, 乗用車と10トン車の場合には, ピークの周波数も(20km/hでは12.5Hzが60km/hでは25Hzというように) 高域側に移行している。また, 段差0mm 20m地点では, 速度によりレベルが上昇する周波数は8~25Hzと5m地点に比べ低域にあり, ピークとなる周波数も10~20Hzの範囲内にある。

段差9mm, 5m地点(図-15)では, ピークとなる周波数が10~16Hzの狭い周波数域に集中しており, 速度の変化によるピークの周波数の移行も少ない。20m地点においてもほぼ同様な傾向を示している。

段差18mm, 5m地点(図-16)でも, 段差9mmの場合と同様, ピークの周波数は各車種とも10~16Hzとなり, 20m地点でもほぼ同様な結果となっている。

また, 段差36mm, 5m地点(図-17)ではピークとなる周波数は10~20Hzと, 段差9~18mmと同様な傾向を示しているが, 50~63Hzの周波数域のレベルも高い値を示している。しかし, 20m地点では50~63Hzの周波数域は大きく減衰しており, ピークとなるのは10~

20Hzの周波数だけである。

以上から, 大黒では段差のない場合, 5m地点では速度, 車種によりピークとなる周波数が変化する傾向があるが, 段差がある場合は車種, 速度にかかわらずピークは10~20Hzの周波数域に集中している。しかし, 20m地点では段差がある場合ない場合ともにピークとなる周波数は10~20Hzの範囲内にある。

図-18~21に港北の5m地点と20m地点の周波数分析結果を示す。

段差0mm, 5m地点(図-18)において, 20km/hの時は各車種とも20Hz以下の周波数がピークとなるが, 速度が上昇すると10Hz~40Hzの比較的広い周波数域でレベルが上昇し, ピークとなる周波数も高域に移行する。20m地点では, 速度が上昇すると12.5Hz~25Hzの周波数域でレベルが上昇し, 5m地点と比べると周波数の範囲が狭くなっている。また, ピークも12.5Hz~20Hzの狭い周波数域に集中している。

段差9mm~36mm(図-19~21)の5m地点では, いずれも速度が上昇すると10Hz~40Hzの広い範囲の周波数で高いレベルとなるが, 段差がある場合とない場合とで特徴的な大きな違いは見られない。また, 20m地点ではピークとなる周波数が10~20Hzの範囲にあり, 段差のない場合とほぼ同様な傾向を示した。20m地点においては, 大黒, 港北とも段差厚, 車種, 速度にか

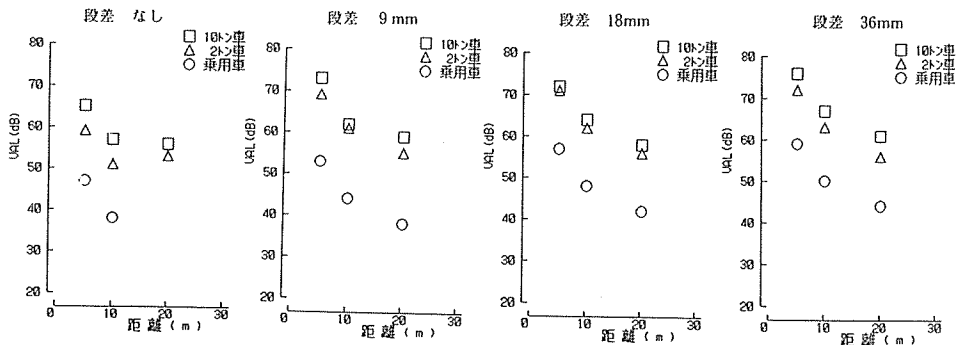


図-12 港北における距離減衰 (40km/h)

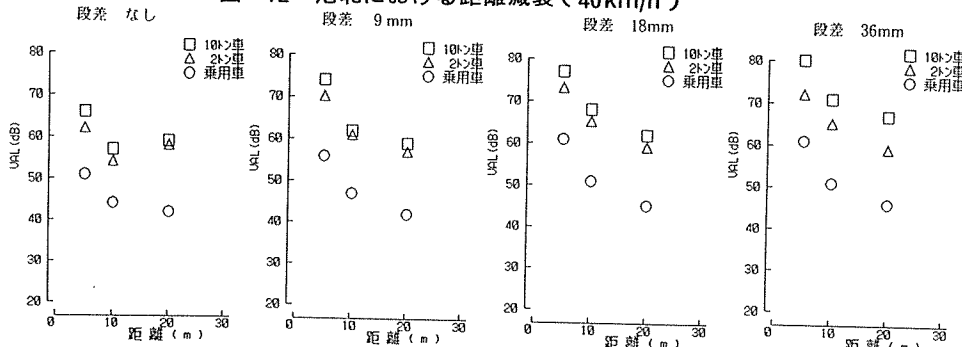


図-13 港北における距離減衰 (60km/h)

かわらずピークは10~20Hzの狭い周波数域に集中している。

本実験は61年度から実施している道路交通振動に関する研究の一環として実施しており、本実験以外にも実際の道路における振動調査を行っている。今後は、その結果もあわせて解析を加え報告する予定である。

#### 4. まとめ

道路の段差が道路振動に与える影響を知ることを目的に試走車(乗用車, 2トン車, 10トン車)を用いて2カ所(大黒, 港北)で人工段差を用いた実験を行った。その結果をまとめ、以下に示す。

- 1) 段差がない場合、速度が上昇すると振動加速度レベルも大きく上昇するが、段差がある場合は速度が低い領域でもレベルが高く、速度が変化してもレベルは大きく変化しない。
- 2) 速度が低い場合、段差のない状態から段差9mmになると振動加速度レベルが大きく上昇するが、段差が9mmから36mmまで増えても、レベル変化はそれほど大きくならない。また、速度が高い場合は、段差によるレベルの変化は速度の低い場合ほど大きくない。
- 3) 各車種で比べると、一般的には乗用車, 2トン車, 10トン車の順に振動加速度レベルが高くなるが、2ト

ン車と10トン車のレベル差は少なく、2トン車のレベルが高くなる場合もあった。

- 4) 車線から5m地点における周波数分析結果では、大黒では段差のない場合、速度が上昇すると10~31.5Hzのレベルが上昇し、ピークとなる周波数も高域に移行する傾向が見られたが、段差がある場合はピークとなる周波数は10~20Hzの範囲内にあった。
- 5) 港北における5m地点の周波数分析結果では、段差のある場合、ない場合ともに速度が上昇すると10~40Hzのレベルが上昇し、両者の明確な違いは見られなかった。
- 6) 車線から20m地点の周波数分析結果では、大黒, 港北の2カ所とも車種, 車速, 段差厚にかかわらず、ピークとなる周波数は10~20Hzの範囲内にあった。

#### 文 献

- 1) 横浜市企画財政局: よこはま市民生活白書 昭和63年, 155, 昭和63年3月
- 2) 横浜市公害対策局: 横浜環境白書 昭和62年版, 71, 昭和63年2月
- 3) 例えば, 建設省土木研究所: 交通振動に関する試験調査報告書, 昭和60年10月

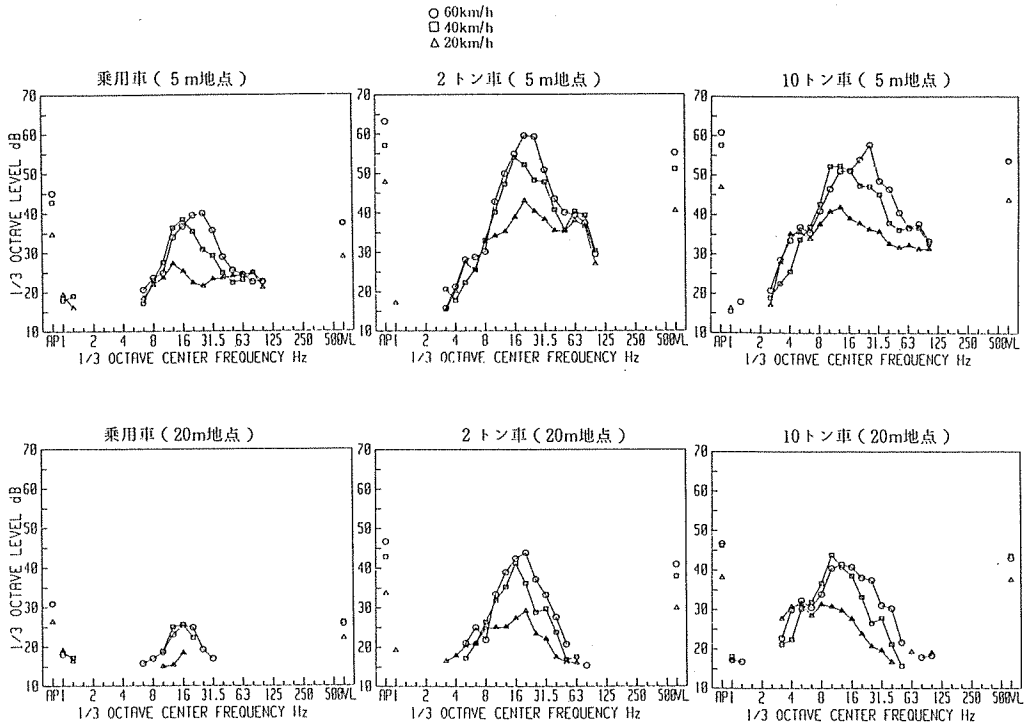


図-14 周波数分析結果 (大黒, 段差なし)

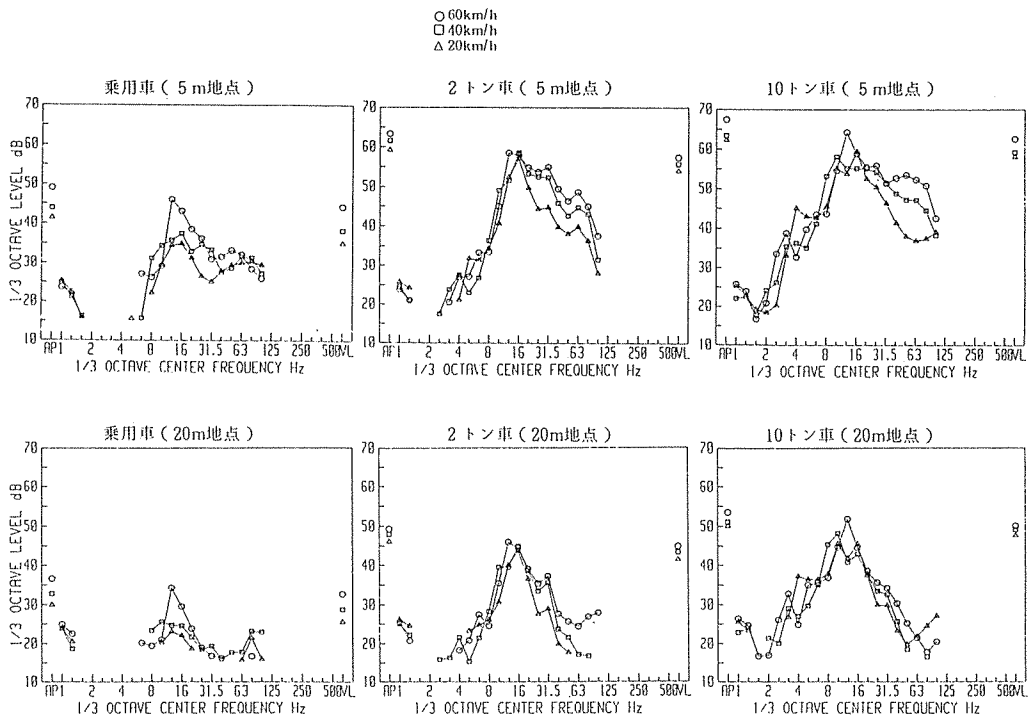


図-15 周波数分析結果 (大黒, 段差9mm)



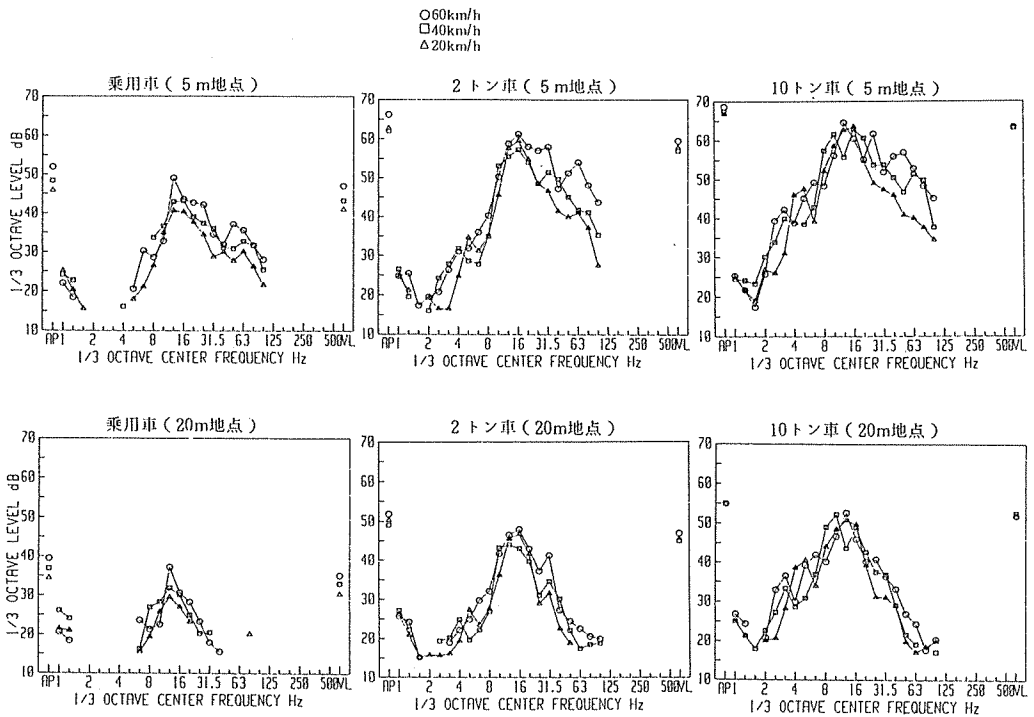


図-16 周波数分析結果(大黒, 段差18mm)

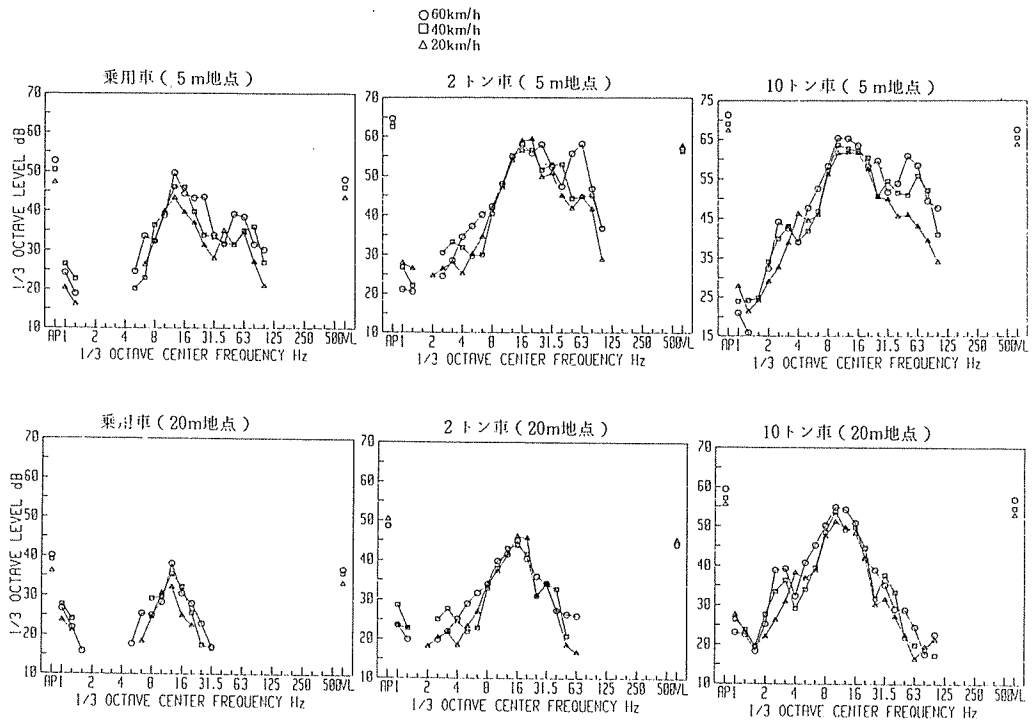


図-17 周波数分析結果(大黒, 段差36mm)

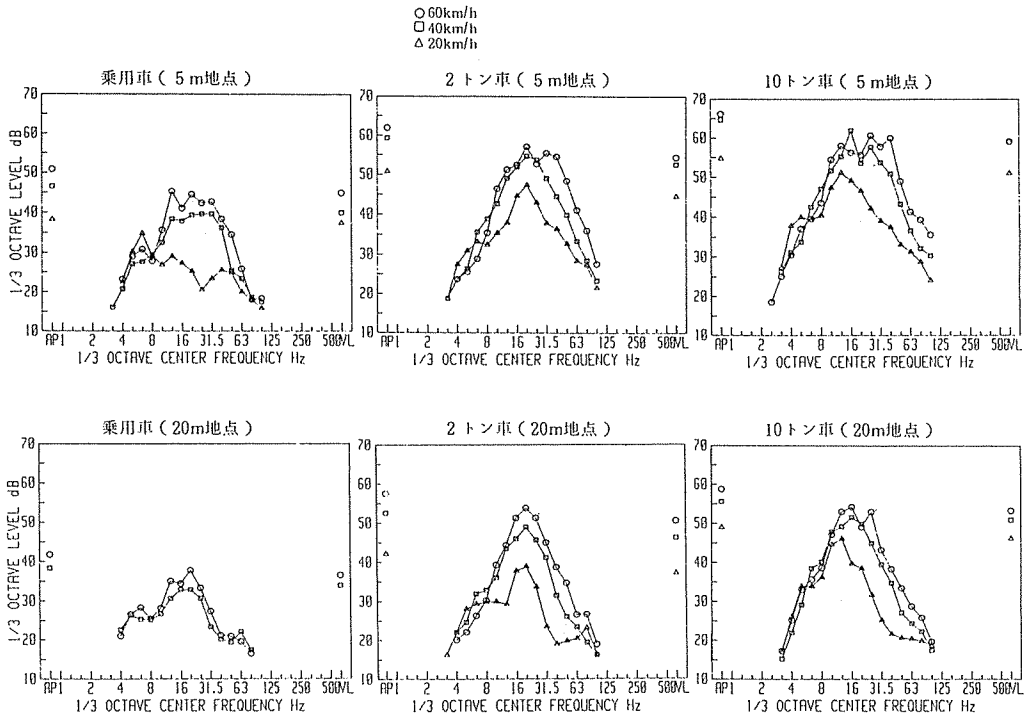


図-18 周波数分析結果(港北, 段差なし)

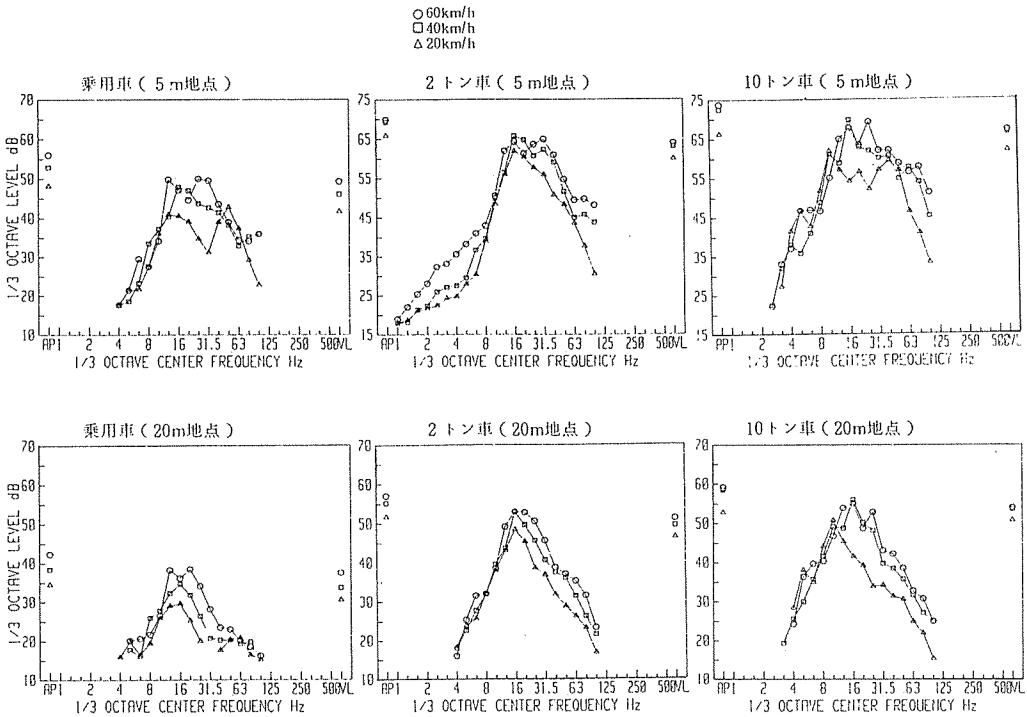


図-19 周波数分析結果(港北, 段差9mm)

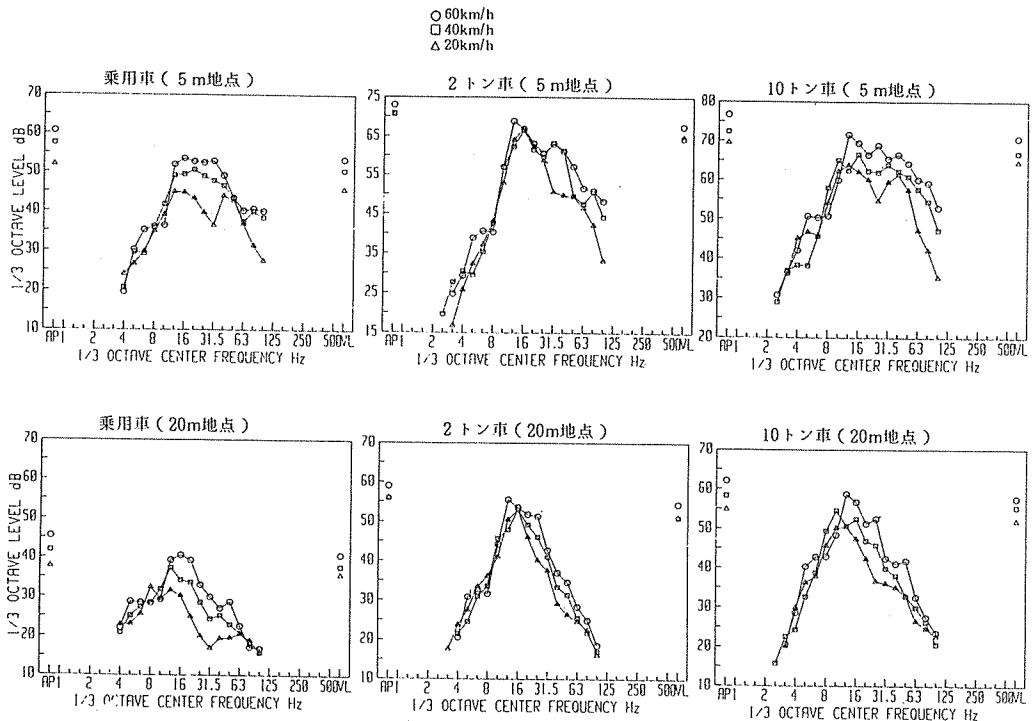


図-20 周波数分析結果 (港北, 段差18mm)

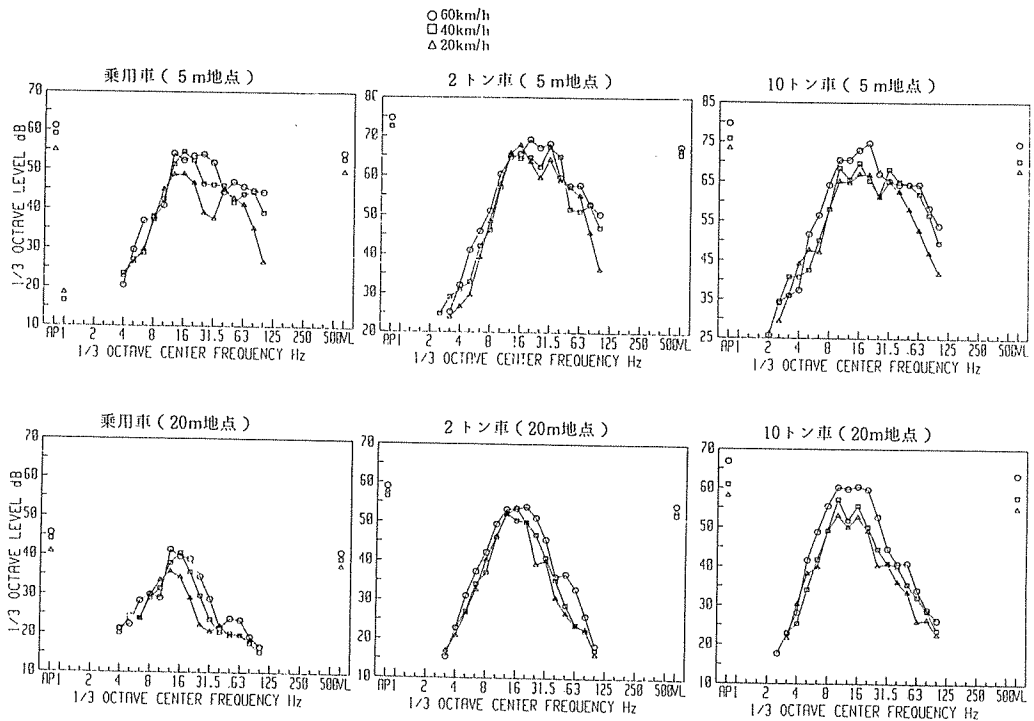


図-21 周波数分析結果 (港北, 段差36mm)

# 横浜港における水質の推移

## —横浜検疫所の1956年から1972年までの調査結果—

白柳 康夫\*

### 要 旨

横浜検疫所が行った1956年から1972年までの、横浜港4地点における水質調査結果を解析した。

その結果、過マンガン酸カリウム消費量の濃度は1956年に比較して、1958年には約2倍に、1965、66年には約6倍にも増加しており、経済の高度成長に伴い水質汚濁が進行していった状況をよく表わしていた。アンモニア性窒素は全体としては増加傾向を示していた。また、沿岸域における一般細菌数と大腸菌群数は河川水の影響度と水温に大きく左右されることがわかった。

### 1. はじめに

我国における公害問題は、戦後の経済の高度成長にともない顕在化していった。水質汚濁に関しては、各地で魚のへい死、有害物による汚染などで、死の海と呼ばれるまでに至った。神奈川県内における水質汚濁に関する公害問題取扱件数も1959年頃から急激に増加している<sup>1)</sup>。しかし、公害問題が発生する以前の時代からの体系的な水質データはほとんどみられず、東京湾における水産試験場のデータがあるくらいである。横浜港においては水質汚濁防止法による公共用水域水質測定結果が、1972年からみられるのみである。しかし、横浜検疫所が1956年から海水の調査を継続的に行っていたため、人為的な影響の比較的少なかった時代から急激な経済成長による水質汚濁の発生した時代の状況を示すデータが存在していた<sup>2, 3)</sup>。横浜検疫所のデータは防疫を主眼としたものであるが、環境的立場においても利用可能である。またこのような比較的的人為的影響の少なかった時代のデータはバックグラウンド(非汚染地点)的データとしての利用価値もある。そこで今回は、横浜検疫所の協力を得て1956年から1972年までの、横浜港4地点における過マンガン酸カリウム消費量(化学的酸素要求量と同義)、アンモニア性

窒素、大腸菌群数などの水質データから、横浜港における水質の経緯について、データの紹介を兼ねて若干の考察を行った。

### 2. 調査概要

#### 2-1 調査地点

調査地点を図-1に示した。St.1山の内は帷子川、大岡川が流入している内港地区であり、表層水においては流入河川水の影響が大きいと考えられる地点である。St.2本牧は本牧埠頭前面、St.3検疫区は検疫区域であり、この両地点は河川水の影響はあまりないと考えられる。またSt.3が設定されている検疫区域は大黒埠頭の埋立工事に伴い、現在は移設されている。St.4鶴見川河口は鶴見川の河口前面で、St.1山の内と同様に河川水の影響が大きいと考えられる地点である。

前述したように、図-1に示してある大黒埠頭は1971年から工事に着手されており、検疫所がデータを取った時点では存在していなかった。

#### 2-2 調査方法

調査は原則として毎月1回実施されている。採水は水面下1mにおいてハイロート採水器を用いて行っている。

Change of Water Quality in Port of Yokohama.

—Data Analysis of Water Quality determined by Yokohama Quarantine Station from 1956 to 1972—

\*Yasuo Shirayanagi, 横浜市公害研究所水質部門

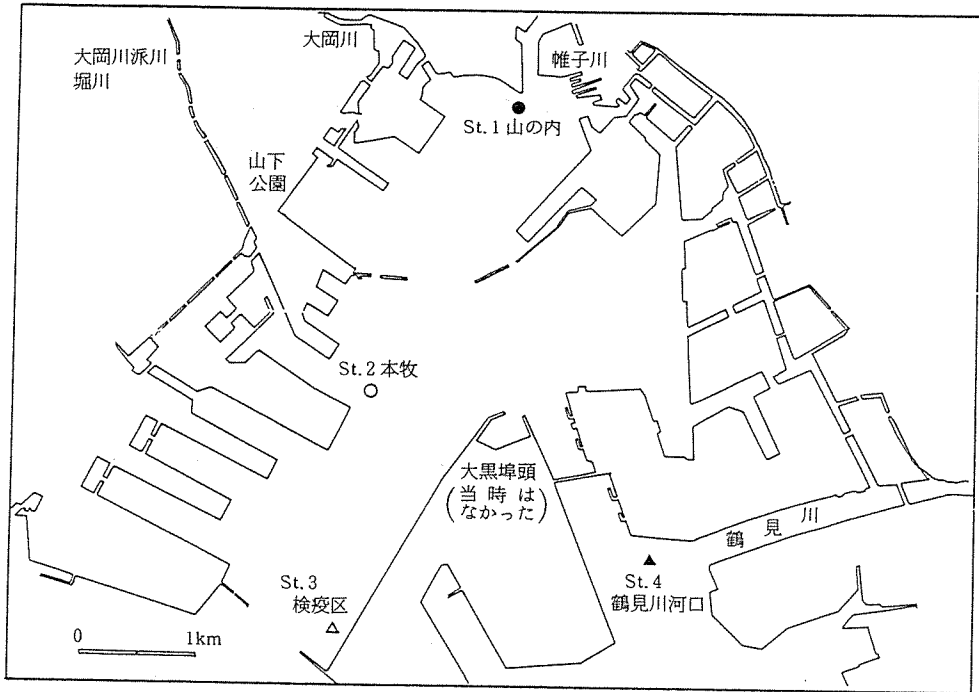


図-1 調査地点

調査項目としては、水素イオン濃度(pH), 過マンガン酸カリウム消費量(KMnO<sub>4</sub>消費量), アンモニア性窒素(NH<sub>4</sub>-N), 亜硝酸性窒素(NO<sub>2</sub>-N), 硝酸性窒素(NO<sub>3</sub>-N), 水温, 一般細菌数および大腸菌群数などである。

分析方法は厚生省編衛生検査指針(N)<sup>4)</sup>に準じて実施されている。以下にその概要を示す。

- KMnO<sub>4</sub>消費量：アルカリ性においてN/100KMnO<sub>4</sub>を酸化剤として、10分間煮沸(または沸騰水浴上30分)した後、希硫酸を加え、N/100 Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>で反応を停止し、N/100 KMnO<sub>4</sub>で滴定する。
- NH<sub>4</sub>-N：アルカリ性ヨウ化水銀カリウム(ネスラー試薬)による比色法。
- NO<sub>2</sub>-N：グリース・ロミン試薬による比色法。
- NO<sub>3</sub>-N：臭素によりNO<sub>2</sub>-NをNO<sub>3</sub>-Nに酸化し、グリース・ロミン硝酸試薬によりNO<sub>3</sub>-Nを比色定量し、先に求めたNO<sub>2</sub>-Nの値を差し引く。
- 細菌類：一般細菌数は普通寒天培地(栄研)37°C, 48時間培養により、大腸菌群数は試験管法により最確数を求める。

以上であるが、項目によっては現在の公共用水域水質測定に用いられている分析法と異なるため、分析値

をそのまま比較することはできない。

### 3. 水質の経年変化

今回用いたデータは1956, 58年のものは年平均値であり、1963年からは毎月の分析値により解析した。なお、1972年からは公共用水域水質測定結果のデータが存在すること、およびKMnO<sub>4</sub>消費量が1972年から化学的酸素要求量(COD)に変更(分析法も含めて)されているため、1956~71年のデータのみを用いた。また、ひと月に2回の調査が行われている場合は平均値を用いた。

#### 3-1 年平均値の経年変化

図-2にKMnO<sub>4</sub>消費量の年平均値の経年変化を示した。図からわかるように、1956年は10mg/l程度の値であったものが、1958年には20mg/l程度になり、その後も増加傾向を示し、1965, 66年には60mg/l程度にまで上昇しており、経済の高度成長に伴い水質汚濁が進行していく状況が良くわかる。その後は減少傾向に転じており、30mg/l程度の値にまで減少している。この傾向は、横浜港において筆者ら<sup>5)</sup>が底質柱状試料からみた汚濁の変遷とはほぼ一致している。1970年の値は、後にも触れるが春から夏にかけての赤潮発生が

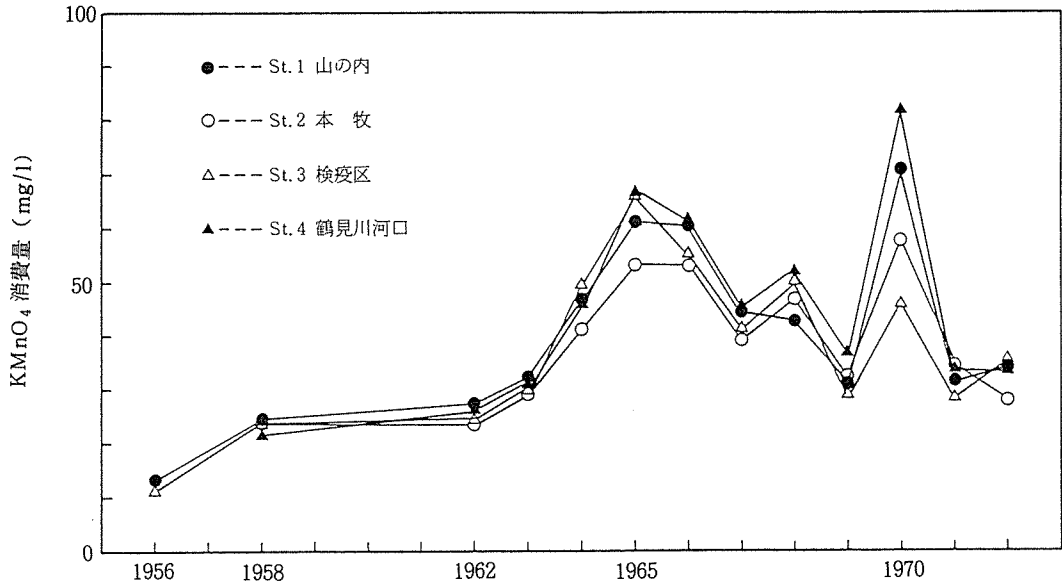


図-2  $\text{KMnO}_4$  消費量の経年変化

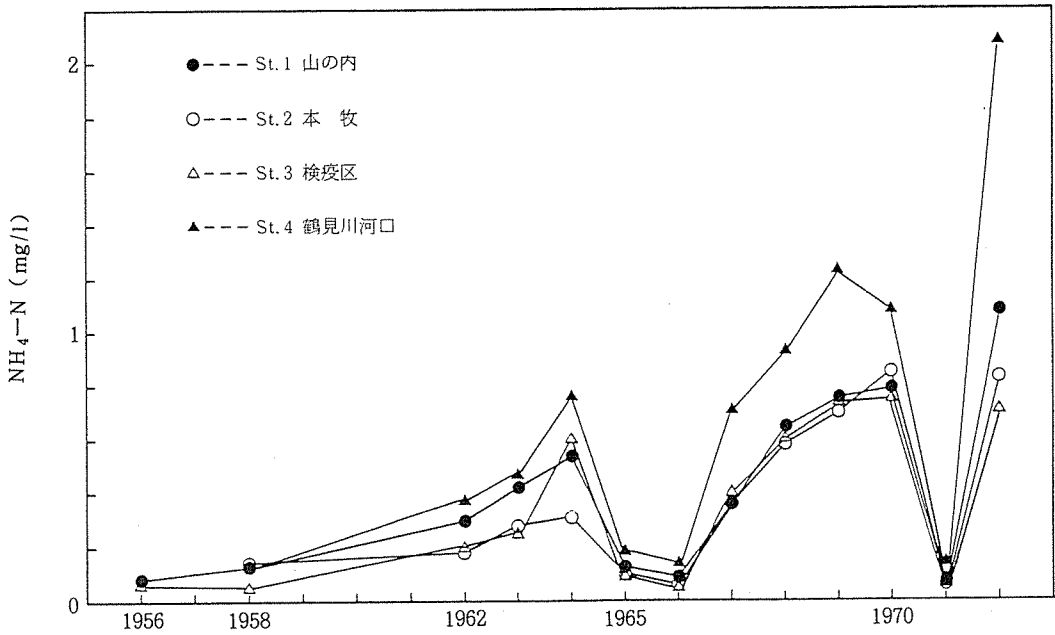


図-3  $\text{NH}_4\text{-N}$  の経年変化

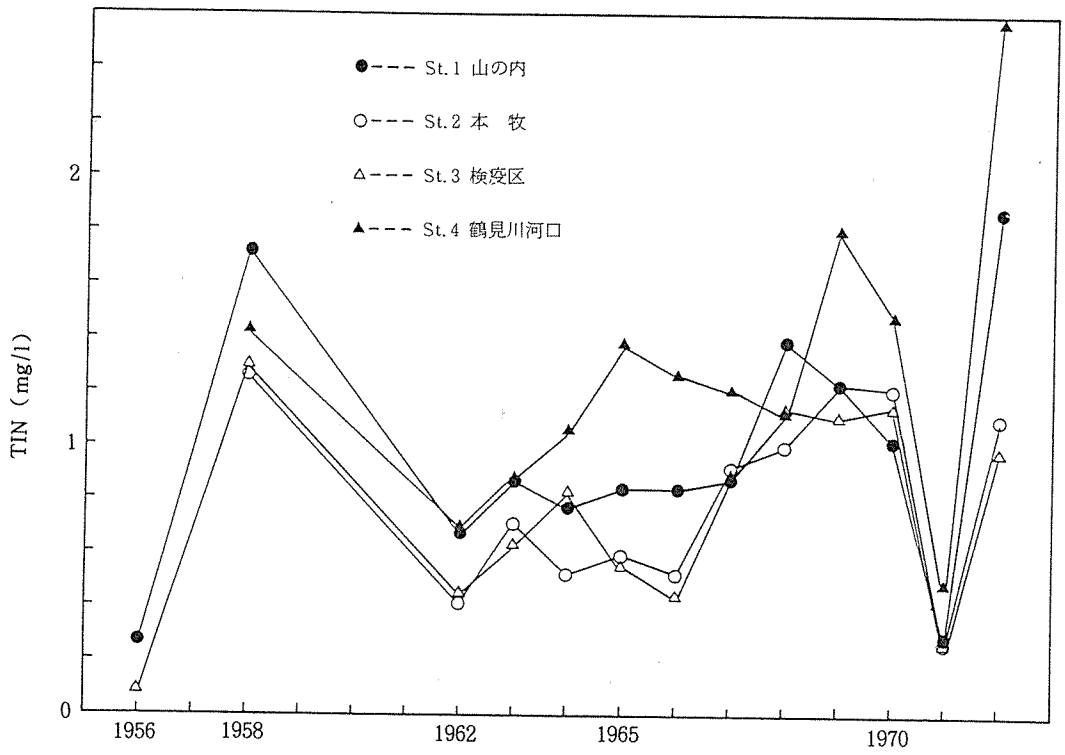


図-4 TIN(全無機体窒素)の経年変化

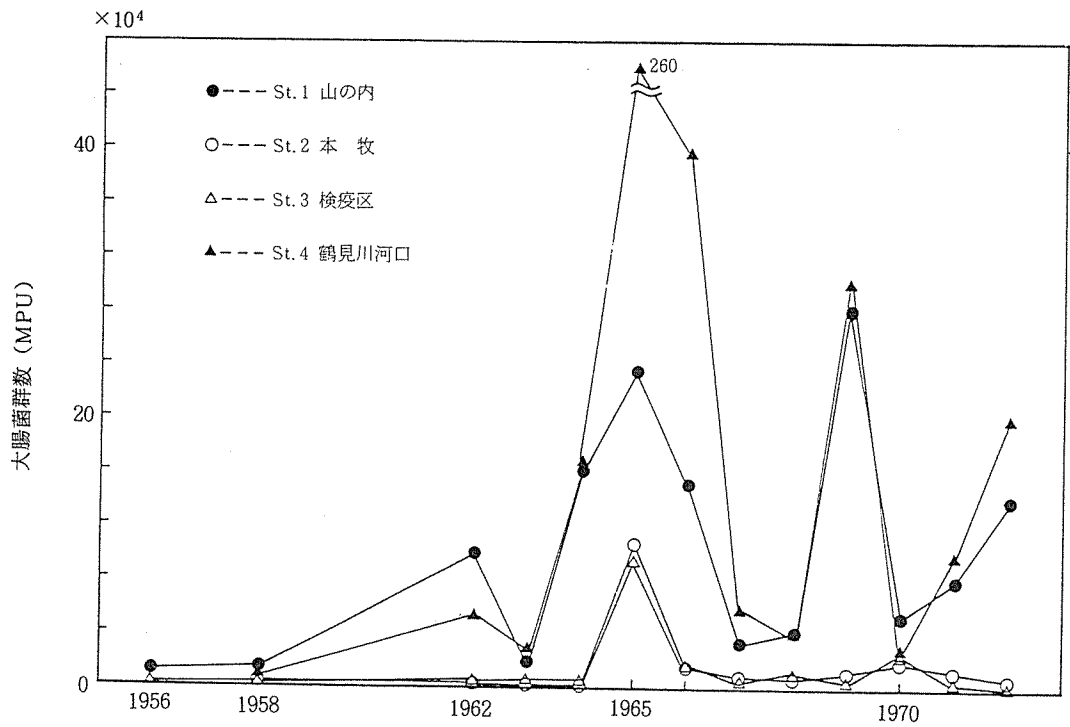


図-5 大腸菌群数の経年変化

大きく影響したものと考えられる。調査地点による濃度差は顕著には認められないが、河川水の影響があるSt.1とSt.4がやや高くなっているようである。

図-3にNH<sub>4</sub>-Nの年平均値の経年変化を示した。1956年には0.1mg/l程度であった値が、年々増加傾向を示し、1964年には0.4mg/l程度にまで増加している。その後も、急減している年も認められるものの全体としては増加傾向が認められ、1970年には0.8mg/l程度の値にまで増加している。その中で1965、66年と1971年の値が低くなっている。この要因として考えられることは、1965、66年においてはKMnO<sub>4</sub>消費量の値が高くなっており、これがプランクトンの増殖によるものとすれば、プランクトンの増殖に伴うN、Pなどの栄養塩類の消費による濃度減少を考慮することもできるが、1971年は必ずしもKMnO<sub>4</sub>消費量の値は高くなく、今回解析に用いたデータからは先の要因であるとは特定できない。東京湾におけるNH<sub>4</sub>-Nの経年変化もほぼ同様な傾向を示している<sup>6)</sup>。NH<sub>4</sub>-Nも河川水の影響のあるSt.1とSt.4の濃度がやや高くなっている。

図-4に全無機体N(NH<sub>4</sub>-N、NO<sub>2</sub>-N、NO<sub>3</sub>-Nの値を加算したもので、以下TINとする)の年平均値の経年変化を示した。先のKMnO<sub>4</sub>消費量やNH<sub>4</sub>-Nと比較して、顕著な傾向を示していない。NH<sub>4</sub>-Nは1965、66年に低値を示していたが、TINにすると顕著でなくなり、Nの形態変化に影響を及ぼす要因があったと考えられる。

図-5には大腸菌群数の年平均値の経年変化を示した。河川水の影響があるSt.1とSt.4の値が、影響のほとんどないSt.2とSt.3と比較して大きくなっており、沿岸域における大腸菌群数の値は河川水に大きく影響されると考えられる。大腸菌群数も全体的に顕著な傾向は認められないが、1956、58年頃に比較して、1962年以降はかなり高い値を示している。

### 3-2 水質の月別変化

年平均値の経年変化において、KMnO<sub>4</sub>消費量については1956年からの増加傾向が1965、66年にピークに達し、その後は減少傾向に転じていた。この平均値の変動を詳細にみるために、図-6と図-7にSt.1とSt.2におけるKMnO<sub>4</sub>消費量の月別変化を示した。図から、1965~67年においては秋から冬期にかけてKMnO<sub>4</sub>消費量の値が大きくなっていることがわかる。また、1970年頃と比較すると、全般的に高値になっている。その後1967~68年にかけては秋、冬期に逆に低値を示している。そして1970年には夏期における赤潮の発生

が原因と思われるKMnO<sub>4</sub>消費量の異常高値を示している。またこの年は10~12月の値が欠測しているため、先の年平均値の経年変化の図-2において高値を示したと考えられる。海域におけるCODの季節変化としては、一般に春から夏期にかけてのプランクトンの増殖などによる濃度上昇、秋から冬期にかけては低値を示す<sup>7,8)</sup>。1970年はこのパターンとなっているが、1965~67年は逆のパターンとなっている。この逆のパターンは一般に都市河川におけるCODの季節変化に多くみられるものである<sup>7,9)</sup>。これらのことから推察すると、1965~67年にかけての秋、冬期におけるKMnO<sub>4</sub>消費量の濃度上昇は、プランクトンの増殖などによる生物学的な要因ではなく、河川水の影響が大きく出たものと思われる。また、1960年代の年平均値の増大は年間を通じて全般的に値が高かったことと、秋から冬期にかけて河川水の影響が大きかったことが要因と考えられる。

次に図-8と図-9に一般細菌数と大腸菌群数の月別変化を示した。図から一般細菌数、大腸菌群数がともに6から9月にかけて高値を示していることがわかる。値としては前述したように河川水の影響度が大きいSt.1の方が10倍程度大きくなっている。細菌の環境水中での消長としては増殖または死滅であり、それを支配する因子としては水温が大きく影響していると考えられる。結局、沿岸域における細菌数は河川水の影響度と水温に大きく左右されると言える。

### 3-3 項目間の相関係数

表-1にSt.1山の内データを用いて求めた項目間の相関係数を示した。なお相関係数を求める際に、平均値から標準偏差の3倍以上離れたデータは異常値として棄却した。用いたデータ数は96個で、統計的には危険率1%で0.267以上は有意である。

表から、当然のことながら水温と気温は相関性が高い。またpHと大腸菌群数は水温に対して比較的高い相関を示している。pHについては先述したように水温の上昇とともにプランクトンの増殖が活発になり、これに伴いpHが上昇するものと考えられる。大腸菌群数についても、月別変化で触れたように水温に大きく影響されると考えられる。

TINに対してNH<sub>4</sub>-NとNO<sub>3</sub>-Nが高い相関性を示しているが、これはTINに対する寄与率が大きいためと考えられる。またNO<sub>2</sub>-NはpHと負の相関を示しているが、NO<sub>2</sub>-Nは不安定な形態であり、単純にその挙動と結びつけて考えるのはむずかしい。



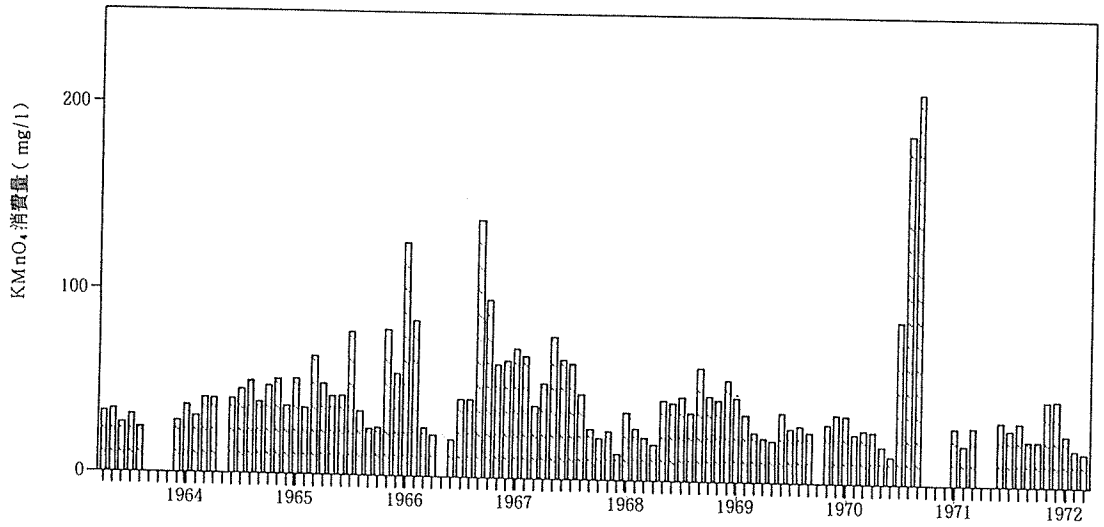


図-6 St.1 山の内における $\text{KMnO}_4$ 消費量の月別変化

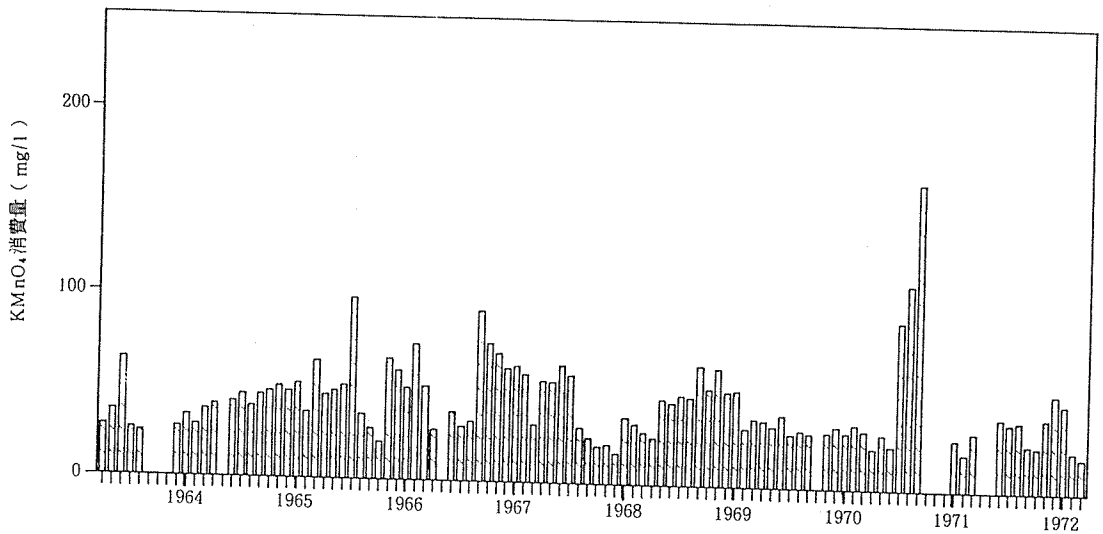


図-7 St.2 本牧における $\text{KMnO}_4$ 消費量の月別変化

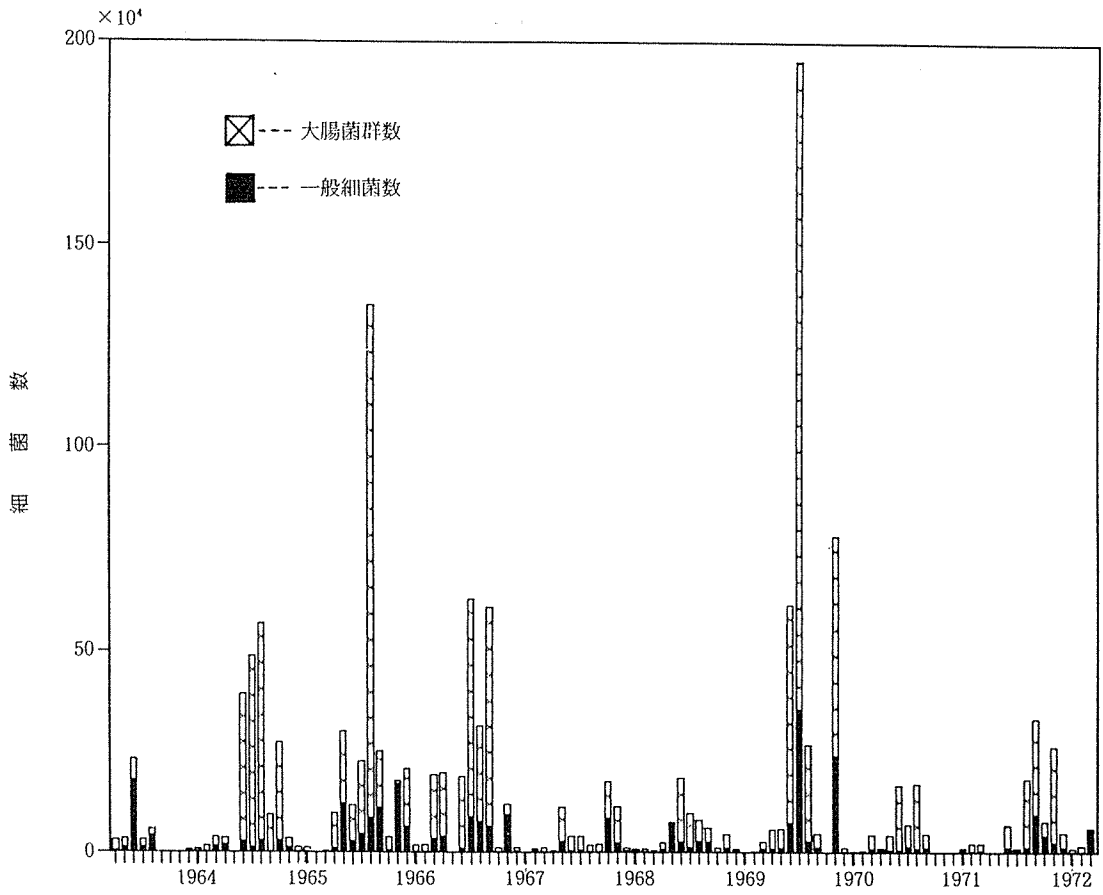


図-8 St.1山の内における細菌数の月別変化

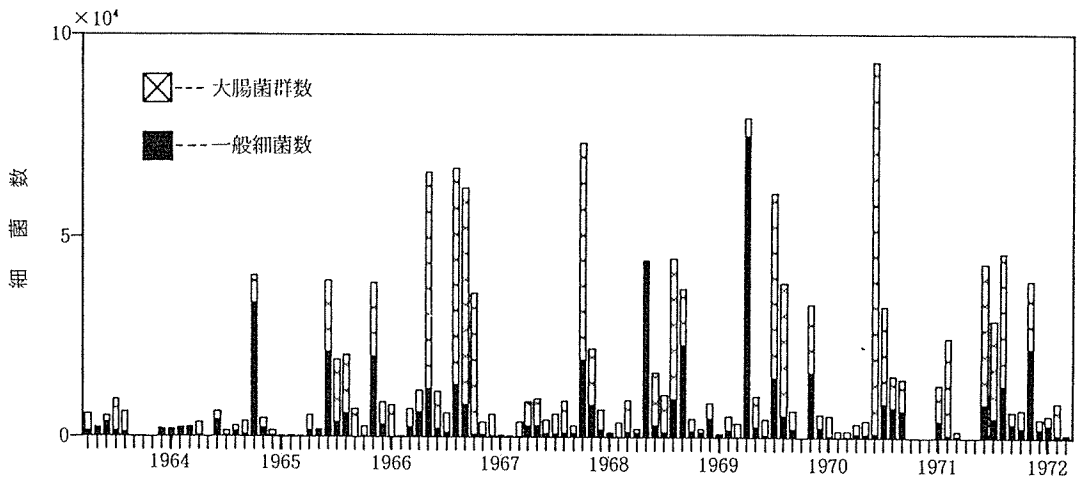


図-9 St.2本牧における細菌数の月別変化

表-1 項目間の相関係数

	W.T.	A.T.	pH	KMnO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>2</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	TIN	一般細菌数	大腸菌群数
W.T.	1.000									
A.T.	0.901	1.000								
pH	0.407	0.331	1.000							
KMnO <sub>4</sub>	0.095	0.090	-0.018	1.000						
NH <sub>4</sub> -N	0.033	-0.095	0.324	-0.283	1.000					
NO <sub>2</sub> -N	-0.326	-0.131	-0.503	-0.122	-0.217	1.000				
NO <sub>3</sub> -N	0.160	0.048	0.266	0.009	0.004	-0.058	1.000			
TIN	0.112	-0.047	0.387	-0.212	0.726	-0.129	0.688	1.000		
一般細菌数	0.300	0.329	-0.018	0.005	-0.186	-0.098	0.099	-0.076	1.000	
大腸菌群数	0.454	0.428	0.022	0.095	-0.008	-0.071	0.047	0.021	0.402	1.000

n=96

#### 4. ま と め

1956年からの横浜港における水質の経緯について述べてきたが、KMnO<sub>4</sub>消費量のデータは水質汚濁の変遷をよく表わすものであった。今回のように、目的や立場は異なるが、扱うデータは横浜港に関する環境データと言う意味では一致しており、これを有効に利用することは有意義なことと考えられる。我々とは異なる視点から調査された環境データは他にも存在すると考えられるので、今後ともこのようなデータを有効に利用すべきだと考える。

#### 謝 辞

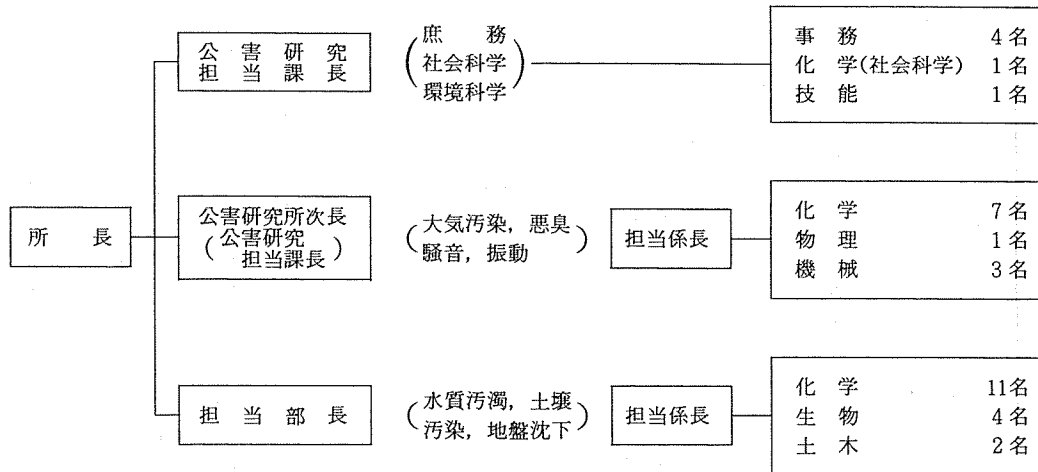
本報告に際して、横浜港の水質データを提供して下さった横浜検疫所に感謝する。

#### 文 献

1) 横浜市立大学経済研究所：京浜工業地帯公害年表第1集，240(1982)。

- 2) 横浜検疫所：横浜・川崎港港湾区域衛生対策実施報告書，昭和37年度版～昭和41年度版(1962～1966)。
- 3) 横浜・川崎港衛生管理運営協議会：横浜・川崎港衛生年報，昭和42年度版～昭和56年度版(1967～1981)。
- 4) 厚生省編：衛生検査指針(N)，協同医書出版社，41～145(1950)。
- 5) 白柳康夫，二宮勝幸，飯塚貞男，福嶋悟：底質柱状試料からみた横浜港の汚染の変遷，全国公害研究会誌，13(2)，14～20(1988)。
- 6) 日本科学者会議編：東京湾の水質の汚濁，東京湾，大月書店，28(1979)。
- 7) 横浜市公害対策局：横浜市公共用水域水質測定結果報告書，昭和61年度版(1988)。
- 8) 畠中潤一郎：平潟湾および金沢湾の水質調査結果，平潟湾・金沢湾周辺水域環境調査報告書，28(1986)。
- 9) 福島博：水域環境指標I—主成分分析による水質評価—，横浜市公害研究所報，11，69～81(1987)。

## 1. 人員及び組織



(昭和63年11月1日現在)

## 2. 主要機器一覽表

品名	規格	数量	配置
ガスクロマトグラフ質量分析計	日本電子GC-MS DX303	1式	第二機器分析室
走査型電子顕微鏡	日立S-550型	1式	電子顕微鏡室
同上用X線分析装置	The keveX 5100	1式	"
蛍光X線分析装置	理学電機MODEL 4053A3	1式	第二機器分析室
原子吸光光度計	日電バリオンAA-1150A 外	4式	第一機器分析室
ガスクロマトグラフFID他	島津GC-6AMPTF他	14式	第三機器分析室
液体クロマトグラフ	島津LC-4A, LC-6A	2式	第二機器分析室
赤外分光光度計	日本分光3A	1式	恒温室
光化学反応実験装置	600A スモークチャンパー	1式	"
分光光度計	ダブルビーム自記 日立200-10型外	4式	第二水質実験室
分光蛍光光度計	日立MPF-4	1式	放射能研究室
水銀分析計	柳本AMD	1式	第一機器分析室
二次導函数数量ガス分析装置	LEAR SIEGLER MODEL400	1式	恒温室
超軟X線発生装置	SOFTEX-CSM-2	1式	第二機器分析室
標準粒子発生装置	東京高周波電気炉SRF-305W	1式	工学実験室
標準ガス精密希釈装置	製鉄化学工業SDS-401	1式	恒温室
窒素酸化物自動記録計	MONTIOR RABS MODEL-8440外	3台	第二大気実験室
オキシダント自動記録計	電気化学	1台	"
オゾンメータ	京都電子工業OX-21	1台	"
風向風速計	海上電機WA-200外	2台	"

品 名	規 格	数 量	配 置
イオン濃度測定装置	オリオン801A型	1台	第二大気実験室
多チャンネルデジタル騒音計	リオンSV-70型の改良型	1台	騒音研究室
データレコーダ	NAGRAIV-SJ型	1台	"
騒音振動解析装置	YHP5420型	1式	"
データ処理装置	YHP310AJ	1式	"
魚に対する慢性毒性試験装置	関東工機製作所製外	2式	生物研究室
波高分析機	東芝USC-1 MODEL10	1式	放射能研究室
電子計算機	ACOS 250 (賃借)	1式	電子計算機室
微粒子自動計測器	ロイコ社 MODEL 226	1式	第二大気実験室
攪拌実験装置	佐竹化学機械工業製	1式	処理実験室
標準圧密試験器(3連型)	丸東S43-3UL-1	1台	地盤沈下研究室
ソイルミキサー	" SE-27	1台	"
一軸圧縮試験装置	" SG-2033	1式	"
核磁気共鳴装置	日立製作所R-600型	1式	第二機器分析室
凝縮核モニター	日本科学工業 MODEL 3020	1台	第二大気実験室
14チャンネルデータレコーダ	ソニーUN61430W	1台	騒音研究室
イオンクロマトグラフ	ダイオネックス社MODEL 10	1台	第三水質実験室
全有機炭素分析計	ベックマンMODEL915-B	1台	第一機器分析室
高精度NOx計	ダイレック社DY8400型	1台	第二大気実験室
高精度オゾン計	紀本電子工業製	1台	"
高精度弾性波速度測定装置	丸東製作所製	1台	地盤沈下実験室
炭素・水素・窒素(CHN)分析計	柳本CHNコーダーMT-3型	1台	第二大気実験室
クロロフィルメータ	ターナーデザイン社MODEL 10-00OR	1台	生物研究室
電気炉	西村工業製	1台	第一水質実験室
三軸圧密試験記録装置	理研電子製	1式	地盤沈下実験室
1/8オクターブ実時間自動分析装置	リオンSA-25	1式	騒音研究室
凍結濃縮装置	大洋科学工業 FC-6	1台	第二水質実験室
水生植物による水処理実験用装置	公害研究所設計	1式	処理実験室
煙道用水銀連結分析計	日本インスツルメンツ DM-C1	1式	工学実験室
圧密自動記録装置	理研電子 MODEL DACT-6	1式	地盤沈下実験室
風向別制御装置	日本公害防止技術センターWDP-100	1式	屋 上
パーソナル・ダストモニタリングシステム	柴田科学 PDS-1	1式	恒温室
コンポジット・サンプラー	日科機 S-4081	1式	第一機器分析室
データ収録解析装置	理研電子製	1式	地盤沈下研究室

### 3. 昭和62年度 予算額

(単位：千円)

科 目	金 額	付 記
共 済 費	216	社会保険料
賃 金	5,175	
報 償 費	1,694	
旅 費	2,154	普通旅費
需 用 費	86,516	消耗品費 28,812
		燃 料 費 177
		食 糧 費 604
		印刷製本費 4,799
		光熱水費 38,964
		修繕料 13,160
役 務 費	3,022	通信運搬費 1,251
		手 教 料 1,651
		筆耕翻訳料 120
委 託 料	38,292	調査委託料 16,002
		清掃その他委託料 22,290
使用料及び 賃 借 料	27,930	
工事請負費	1,900	雑工事費
備品購入費	20,000	
負担金補助 及び交付金	230	会費及び負担金
公 課 費	0	
計	187,129	

管理運営費	98,910
試験検査費	10,867
主要機器維持 管理運営費	13,252
調査研究事業費	39,000
機器等整備 事業費	20,000
施設改修工事費	4,000
公害教育啓発等 その他事業費	1,100
計	187,129

#### 4. 学会等研究発表表

学会大会名	年月	題名	発表者・共同研究者
気象学会(春季)	62. 5	沿岸域から内陸域への大気汚染物質の輸送および変質過程(その4) — 光化学汚染気塊の輸送過程のモデル化 —	○鶴田治雄
気象学会(春季)	62. 5	日本における対流圏オゾンの挙動(第1報) — 季節および緯度変化 —	○鶴田治雄, 溝口次夫(国公研), 新谷光三(日本気象協会), 小川利紘(東大理)
土質工学研究発表会(第22回)	62. 6	横浜の軟弱地盤構造と地盤沈下特性	○杉本実・梅原順造
神奈川県公害研究機関協議会公害研究合同発表会(第11回)	62. 6	時系列データを用いた軟弱地盤の沈下予測について	○杉本実・梅原順造
神奈川県公害研究機関協議会公害研究合同発表会(第11回)	62. 6	道路トンネル坑口周辺における騒音調査	○中村俊亮
神奈川県公害研究機関協議会公害研究合同発表会(第11回)	62. 6	沿岸都市域及び内陸域におけるアルデヒド類の挙動	○太田正雄
合成洗剤シンポジウム(第11回)	62. 8	非イオン系界面活性剤の魚毒性について	○水尾寛己
全国公害研協議会関東甲信静支部水質専門部会	62. 10	下水汚泥焼却灰を利用した流動媒体の製造方法	○下村光一郎・野木一男・米山悦夫, 石井哲夫(下水道局)
気象学会(秋季)	62. 10	日本でのメタン濃度の季節および経年変化	○鶴田治雄
気象学会(秋季)	62. 10	沿岸域から内陸域への大気汚染物質の輸送と変質過程(その5) — 光化学反応による汚染物質の変質過程 —	○鶴田治雄
大気汚染学会(第28回)	62. 10	活性炭フェルトを用いた環境大気中有機塩素ガスサンプラーの検討	○前田裕行・平野耕一郎
大気汚染学会(第28回)	62. 10	酸性雨の生成機構に関する調査研究(その1) — カイツーンで採取した雲底部の雲水と雨水中の水溶性成分の測定 —	○鶴田治雄・草野一・渡辺善徳・太田正雄・平野耕一郎
大気汚染学会(第28回)	62. 10	日本における対流圏オゾンの季節および緯度変化の気象学的解析(その2)	○鶴田治雄, 溝口次夫(国公研), 新谷光三(日本気象協会), 小川利紘(東大理)
大気汚染学会(第28回)	62. 10	沿岸域から内陸域への大気汚染物質の輸送と変質過程(VI) — 光化学汚染気塊の輸送過程のモデル化 —	○鶴田治雄
大気汚染学会(第28回)	62. 10	降水の汚染機構に関する調査研究	○鶴田治雄
大気汚染学会(第28回)	62. 10	道路沿道におけるNOx濃度平均値モデルの検討	○平野耕一郎
大気汚染学会(第28回)	62. 10	酸性雨の生成機構に関する調査研究(その2) — 雲水・雨水中不溶性粒子の形態的特徴 —	○平野耕一郎・鶴田治雄・草野一・渡辺善徳・太田正雄

学会大会名	年月	題名	発表者・共同研究者
大気汚染学会(第28回)	62. 10	長期暴露型NO, NO <sub>2</sub> 同時測定用サンプラーの試作	○平野耕一郎・前田裕行, 松田啓吾(公害対策局大気課)
大気汚染学会(第28回)	62. 10	降水成分に関する調査研究(VI) — 夏期降水に及ぼすHNO <sub>3</sub> ガスの影響 —	○渡辺善徳・草野一
大気汚染学会(第28回)	62. 10	降水成分に関する調査研究(VI) — SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 降下量への大気中SO <sub>x</sub> 濃度の係りについて —	○草野一・渡辺善徳
大気汚染学会(第28回)	62. 10	道路周辺地域における浮遊粉じんの挙動 — 自動車排出粒子の影響について —	○新井久雄・白砂裕一郎・太田正雄・渡辺善徳
大気汚染学会(第28回)	62. 10	道路周辺地域における浮遊粉じんの挙動 — 年末年始時期における浮遊粉じんと含有成分の挙動について —	○新井久雄・白砂裕一郎
大気汚染学会(第28回)	62. 10	ダスト測定における非等速吸引の影響(III)	○佐俣満夫
Japan society of air pollution (The third joint conference of air pollution studies in asian areas)	62. 11	Precision, Accuracy and Maintenance of Monitoring Equipments for Air Pollution.	○K.Hirano
環境科学シンポジウム 1987	62. 11	大気汚染物質の雲粒および雨滴によるとりこみ過程と酸化反応(第1報)	○鶴田治雄・草野一・渡辺善徳・太田正雄・平野耕一郎
The tenth US-Japan Conference on photochemical air pollution	63. 1	Seasonal variation of tropospheric ozone in remote area of Japan	○H.Tsuruta, T.Mizoguchi, M.Shinya, T.Ogawa
環境保全・公害防止研究発表会(第14回)	63. 1	底質柱状試料からみた横浜港の汚染の変遷	○白柳康夫, 石井哲夫(下水道局) 二宮勝幸, 飯塚貞男・福嶋悟
日本地質学会関東支部シンポジウム	63. 1	ボーリングコア分析による横浜の地下地質	○杉本実
水質汚濁学会(第22回)	63. 3	横浜市内河川の凍結濃縮毒性について	○水尾寛己・二宮勝幸
水質汚濁学会(第22回)	63. 3	下水汚泥焼却灰を利用した流動媒体の製造方法	○野木一男・下村光一郎, 石井哲夫(下水道局), 米山悦夫



## 5. 雑誌投稿

雑誌名	発行年月	執筆者	題名
水域における生物指標の問題点と将来	1987年7月	福島 悟	重金属汚染河川に形成される付着藻類群落

### (要旨)

銅鉱山から排出される水により汚染された河川における付着藻類の特徴種、群落構造について検討した。また、汚染河川における群落の周年調査結果から、特徴種についても季節的出現傾向も認められた。汚染河川と非汚染河川の群落の入れ換え実験は、耐性の有無にかかわる変化は急激であるのに対して、種間競争による変化はゆるやかであることを示した。入れ換え実験により推察された耐性順位とほぼ同様な結果が河川でも認められている。

雑誌名	発行年月	執筆者	題名
水質汚濁研究 Vol.10, No.10	1987年10月	川原浩(都環科研), 岡田光正(農工大), 武藤敦彦(日環衛セ), 福島悟	小水路維持用水としての下水処理水の利用 —野火止用水水質の評価—

### (要旨)

水辺環境の復活のため、砂ろ過した下水の2次処理水のみを大量に流下させた野火止用水を対象として、放流開始時より2年半にわたって河川環境の変化を調査し、水路維持用水としての下水処理水の評価を試みた。水路の底質、河岸がむき出しの土壌であったため、その侵食により、流下にとまらぬSS濃度の顕著な増加が認められた。また、時折であったが、わずかな下水臭や発泡が観察された。ただし、長期的な変動傾向は認められなかった。流下時間が3-6時間と短いため、顕著な自浄作用が認められなかった。しかし、下水の水温が高いため、冬期でも水路内での硝化が認められた。

雑誌名	発行年月	執筆者	題名
水生生態系に及ぼす有害汚染物質の影響評価に関する研究 (国立公害研究所研究報告114)	1988年3月	畠山成久・佐竹潔(国公研), 福島悟	重金属汚染河川(梯川水系)における底生生物相の回復過程に関して

### (要旨)

水中の重金属分析値は1975年の値と比べ鉱山に近い上流区では低かったが中流区では大きな差異はなかった。付着藻類では以前には記録されてなかったラン藻の*Homoeothrix janthina*が重金属濃度が減少する中流区から採取された。しかし、全般に種数はいまだ極めて少なく、特に珪藻は上流区では100%、中流区でもおよそ80%が重金属耐性種である*Achnantes minutissima*によって占められていた。

水生昆虫も上流の強汚染区から中流区まで、非汚染河川と比べ種数も少なく、そのほとんどがユスリカまたは重金属耐性種のコカゲロウの*Baetis thermicus*によって占められていた。

雑 誌 名	発行年月	執 筆 者	題 名
水界生態系に及ぼす有害汚染物質の影響評価に関する研究 (国立公害研究所研究報告114)	1988年3月	島山成久・宮下 衛・ 佐竹 潔・安野正之(国公研), 福島 悟	四国の吉野川・仁淀川水系の 重金属汚染河川における付着 藻類群集

(要 旨)

付着藻類群集の種類数と多様性指数は、銅濃度の増加に伴って減少する傾向が認められた。銅濃度が低い地点から $100\mu\text{g l}^{-1}$ 以上の広い範囲まで分布し重金属に高い耐性を示した種は *Chamaesiphon minutus*, *Homoethrix janthina*, *Achnanthes minutissima*, *Stigeoclonium tenue* などである。*Achnanthes minutissima* と *Stigeoclonium tenue* は銅濃度が $10\sim 50\mu\text{g l}^{-1}$ の地点に比較的多く分布したのに対して、*Homoethrix janthina* と *Chamaesiphon minutus* は $10\mu\text{g l}^{-1}$ 以下の低濃度と $50\mu\text{g l}^{-1}$ 以下のより広い濃度範囲とに多く分布していた。

雑 誌 名	発行年月	執 筆 者	題 名
Acta Biologica Hungarica 38 (1)	1987年	M.Yasuno(国公研) and S.Fukushima	ATTACHED ALGAL FLORA IN THE RIVERS RECEIVING EFFLUENT FROM COPPER MINES IN JAPAN

(要 旨)

河川水中の銅濃度の増加に伴ない藻類種類数が減少する傾向が認められた。日本の汚染河川では *Achnanthes minutissima* が最も一般的に出現し、本種の全珪藻に占める割合は重金属汚染の指標として利用できることが明らかになった。また、本種以外にも藍藻類の *Phormidium luridum*, *Chamaesiphon minutus*, *Hydrurus foetidus* も重金属汚染に耐性があることが認められた。

## 6. 横浜市公害研究所発行資料（調査研究等報告書）

公害研資料	報 告 書 名	発 行 年 月
No. 80	第11回公害セミナー公募作品集 調べてみよう身近な環境 — 水、みどり、まち…… —	昭和62年11月

### （要 旨）

第11回公害セミナーの開催にあたり、当日発表する小・中学生、高校生の作品、調査研究等を公募した。小学生14編、中学生6編、高校生4編の応募作品を収録した。

公害研資料	報 告 書 名	発 行 年 月
No. 82	第11回公害セミナー会議録 調べてみよう身近な環境 — 水、みどり、まち…… —	昭和63年3月

### （要 旨）

昭和62年11月22日(日)上記テーマで第11回公害セミナーを開催した。本報告書は当日の発表、講演等をまとめたものである。内容は小学生7編、中学生3編、高校生4編の発表とその講評（横浜市文化財総合調査委員・大内実氏、横浜市立新田中学校長・小松田昭氏、神奈川県立新栄高校教諭・高梨征雄氏）、講演「身近な自然ウォッチング」（東京都目黒区主事・佐伯彰光氏）等である。

公害研資料	報 告 書 名	発 行 年 月
No.78,83,84	横浜市軟弱地盤層調査報告書（軟弱地盤構造と地盤沈下特性）	昭和63年3月

### （要 旨）

地盤沈下防止対策等の基礎資料を得るため、市内のボーリング資料約7,000本を収集、整理し、2冊のデータ図集と7枚の地盤環境図及び軟弱地盤構造と地盤沈下特性についてまとめた冊子を公表した。

データ図集の内容は土質試験結果の整理と精密水準測量データの整理等から構成されている。また、地盤環境図は横浜の地質と地盤沈下特性図、軟弱地盤層等厚線及びボーリング位置図、粘性土層等厚分布図、砂質土層と腐植土層等厚分布図、地質断面図と地質柱状図で構成されている。軟弱地盤構造と地盤沈下特性についてまとめた冊子は第1章が調査目的、内容及び地盤環境図の概要を述べ各々について説明を加えている。第2章は横浜の地形・地質概要について述べ、沖積低地及び埋立地の地史的な形式過程に触れ、第三紀から第四紀の地層をそれぞれ考察している。第3章は主に鶴見川、帷子川、大岡川、柏尾川及び金沢の低地をそれぞれ分類整理し、各々の堆積環境を検討した上で地質層序を明らかにしている。第4章は土質工学的性質について触れ、各々の低地における土質特性を明らかにしている。第5章は地下水位と間隙水圧の分布を検討し、地盤沈下地帯の間隙水圧の減少と建設工事前後の間隙水圧の分布及び地下水位の変動を検討している。第6章は全国の地盤沈下の現況と本市の地盤沈下の特徴について触れ、地盤沈下の予測手法を検討している。

なお、これらの報告書は今後、地盤沈下対策、地下水保全、環境影響評価など本市の総合的な地盤環境の保全対策に広く活用されるものと思われる。

公害研資料	報 告 書 名	発 行 年 月
No. 85	植樹帯による歩道環境改善効果に関する調査研究	1988年3月

### (要 旨)

横浜市緑政局は、昭和60年度から61年度にかけて、磯子区森1丁目の産業道路を対象にアラカンを中心とした連続植樹帯の設置事業を実施した。横浜市公害研究所、同緑政局及び道路緑化研究会は、61年度分の施工に際し、植樹帯が居住者の意識及び歩行者の意識と行動に及ぼす影響を調査し、併せて道路交通騒音の減音効果として植樹帯の挿入損失を実測した。

意識と行動調査の結果から植樹帯が設置されたことによって、緑が増えたことが認識されるが、歩道幅員の減少からくる圧迫感は現れず、歩行空間が有効に利用されることが明らかとなった。特に地域住民においては、歩行空間の喧騒感が緩和され、歩行の安全性に対する意識も向上している。また、歩行に対する要求の高い人は緑化された歩道を選択して歩行している。従って、緑化未整備道路にも樹高1.5m程度で植栽密度を十分に高くしたアラカンを基本とする植樹帯設置事業を拡大し、更に花木を要所に設置すれば、JR磯子駅から森町公園までの全長750mにわたる一連の緑道が形成され、地域のシンボルとなるであろう。

高さが約1.5m、幅が0.4m～1.0mの小規模な植樹帯ではあるが、植樹帯による挿入損失が認められる。これまでの模型実験やスピーカを用いた屋外実験の結果と同様に、周波数が高まるに従い挿入損失が大きくなり、植樹帯を音が通過するとやわらかな音となる。このように連続する植樹帯は道路騒音環境の改善に役立つものと思われる。また、模型実験から得た植樹帯の挿入損失を予測する計算チャートは、現場の植樹帯に対しても概ね有効である。

## 7. 横浜市公害研究所発行資料目録

1988年3月末現在

資料番号	件名	発行年月	体裁等
No. 1	明日の都市を照らす	1977. 3	A4. 16頁 (パンフレット)
1	窒素酸化物特殊発生源調査報告書(環境庁大気保全局委託調査)	1977. 3	B5. 49頁
2	横浜市公害研究所報創刊号	1977. 11	B5. 56頁
3	公募論文集・クルマ社会をどうするか — 明日の都市環境を考える —	1977. 11	B5. 136頁
4	第1回公害セミナー会議録・クルマ社会をどうするか — 明日の都市環境を考える —	1978. 3	B5. 96頁
5	昭和52年度環境庁委託業務結果報告書 非特定重大障害物質発生源等対策調査(アスベスト発生施設)	1978. 3	B5. 36頁
6	横浜市公害研究所報第2号	1978. 8	B5. 236頁
7	中間報告・横浜市における自動車公害に関する基礎研究	1978. 8	B5. 195頁
8	横浜市公害研究所報第3号	1978. 12	B5. 156頁
9	第2回公害セミナー会議録・合成洗剤	1979. 3	B5. 89頁
10	自動車公害に関する意識調査 — 国道一号線三ツ沢・松本地区, 1978年3月実施 単純集計結果(第1報) —	1979. 3	B5. 112頁
11	大気中の炭化水素濃度調査及び各種発生源施設からの排出実態調査結果	1979. 3	B5. 66頁
12	第3回公害セミナー論文集・川, よこはまに水辺をもとめて	1979. 8	B5. 85頁
13	横浜市における自動車公害に関する基礎研究	1979. 9	B5. 201頁
14	横浜市公害研究所報第4号	1980. 3	B5. 204頁
14	第3回公害セミナー会議録・川, よこはまに水辺をもとめて	1980. 5	B5. 72頁
15	横浜市地域環境大気調査報告書(昭和54年度環境庁委託調査)	1980. 3	B5. 72頁
16	非特定重大障害物質発生源等対策調査(ベンゼン取扱施設)	1980. 3	B5. 31頁
17	沿道環境整備対策のための基礎調査報告書 — 三ツ沢地区対象 —	1980. 12	B5. 84頁
18	魚類の健康評価に関する研究(1)(昭和53年度)	1981. 2	B5. 20頁
19	魚類の健康評価に関する研究(2)(昭和54年度)	1981. 2	B5. 51頁
20	横浜市公害研究所報第5号	1980. 12	B5. 236頁
21	帯水層々序確定のための地質調査	1981. 3	B5. 32頁 付図4枚
22	第4回公害セミナー資料提言要旨	1981. 3	B5. 18頁
23	第4回公害セミナー資料・調査研究事業のあらまし	1981. 3	B5. 41頁
24	—		
25	地域交通環境に関する意識調査 — 金沢4区, 1980年11月実施 —	1981. 3	B5. 46頁

資料番号	件名	発行年月	体裁等
No. 26	第4回公害セミナー会議録・80年代の環境政策の課題	1981. 3	B5. 115頁
27	低周波空気振動実態調査報告書	1981. 3	B5. 163頁
28	有機ハロゲン化合物の分解と消長 — 有機塩素化合物特にPCBの環境中における動態について —	1981. 3	B5. 98頁
29	第5回公害セミナー公募論文集・よこはまに自然をもとめて	1981. 8	B5. 150頁
30	横浜市公害研究所報第6号	1981. 12	B5. 211頁
31	横浜市自動車問題研究会第二報告書 — 横浜の物流と自動車公害に関する調査研究 —	1981. 12	B5. 227頁
32	排水処理技術維持管理マニュアル — 凝集処理編 —	1982. 3	B5. 116頁
33	固定発生源から排出されるばいじん（粒度分布）調査報告書	1982. 3	B5. 133頁
34	第5回公害セミナー会議録・よこはまに自然をもとめて	1982. 3	B5. 123頁
35	魚類の健康評価に関する研究(3)	1982. 3	B5. 34頁
36	魚類指標による排水評価のための技術要領	1982. 3	B5. 30頁
37	横浜市深層地下水調査中間報告書	1982. 3	B5. 44頁 付図2枚
38	横浜市自動車問題研究会第一報告書 — 地域交通環境とまちづくり —	1982. 3	B5. 124頁
39	横浜市緑区及び戸塚区における道路交通騒音と交通量調査報告書	1982. 3	B5. 440頁
40	会下谷の雑木林の生物相とその季節変化 （横浜の旧市街に残る小雑木林）	1982. 3	B5. 11頁
41	自動車騒音公害対策模型実験 — 車線内遮音壁 —	1982. 7	B5. 87頁
42	第6回公害セミナー資料 大気汚染 — 青空はよみがえったか、この横浜に —	1982. 8	B5. 31頁
43	会下谷の雑木林の生物相とその季節変化 （横浜の旧市街に残る小雑木林）	1982. 11	B5. 143頁
44	横浜市公害研究所報第7号	1982. 11	B5. 105頁
45	第6回公害セミナー会議録 大気汚染 — 青空はよみがえったか、この横浜に —	1983. 1	B5. 99頁
46	浮遊粉じん・ばいじんに関する総合調査報告書	1983. 1	B5. 187頁
47	南関東地域での光化学大気汚染に関する総合調査報告書	1983. 2	B5. 177頁
48	こども自然公園環境調査報告書	1983. 2	B5. 155頁 付図4枚
49	道路周辺の植樹帯による物理的及び心理的減音効果に関する研究 — 中間報告 —	1983. 3	B5. 106頁
50	横浜市南部沿岸地域の軟弱地盤調査図 付図1-5	1983. 3	B2.
51	調査研究事業のあらまし	1983. 3	B5. 34頁
52	都市自然に関する社会科学研究	1983. 11	B5. 226頁

資料番号	件名	発行年月	体裁等
No. 53	第7回公害セミナー公募論文集 身近な水辺とまちづくり — 「よこはまの川と池」再発見 —	1983. 11	B5. 149頁
54	横浜市公害研究所報第8号	1983. 12	B5. 157頁
55	排水処理施設維持管理マニュアル — 生物処理編 —	1983. 12	B5. 132頁
56	魚類の健康評価に関する研究(4)	1984. 1	B5. 67頁
57	円海山・港北ニュータウン地区生態調査報告書	1984. 2	B5. 183頁
58	第7回公害セミナー会議録 身近な水辺とまちづくり — 「よこはまの川と池」再発見 —	1984. 2	B5. 135頁
59	横浜市南部沿岸地域軟弱地盤調査報告書	1984. 2	B5. 付図6枚
60	横浜のホテル生息地(1983年度版)	1984. 3	B5. 49頁
61	第8回公害セミナー公募論文集 いま 横浜の海は — 水質, 生物, 水ぎわ… —	1984. 11	B5. 105頁
62	横浜市公害研究所報第9号	1984. 12	B5. 193頁
63	横浜南部丘陵 舞岡川源流域の水文調査	1984. 12	B5. 120頁
64	排水処理施設維持管理マニュアル — イオン交換処理編 —	1985. 1	B5. 134頁
65	第8回公害セミナー会議録 いま 横浜の海は — 水質, 生物, 水ぎわ… —	1985. 2	B5. 133頁
66	道路周辺の植樹帯による物理的及び心理的減音効果に関する研究 — 総合報告 —	1985. 3	B5. 173頁
67	横浜市公害研究所報第10号	1985. 12	B5. 190頁
68	平潟湾・金沢湾周辺水域環境調査報告	1986. 3	B5. 149頁
69	魚類指標による工場排水規制手法に関する研究	1986. 2	B5. 192頁
70	第9回公害セミナー会議録 静かなまちづくりをめざして — 道路緑化と騒音 —	1986. 2	B5. 179頁
71	ホテルの生息環境づくり ～技術マニュアル試案～	1986. 2	B5. 121頁
72	第10回公害セミナー公募作品集 調べてみよう, 身近な環境 — 水・みどり・まち… —	1986. 11	B5. 174頁
73	横浜市公害研究所報第11号	1987. 3	B5. 216頁
74	円海山・港北ニュータウン地区生態調査報告書・第2報	1987. 3	B5. 275頁
75	排水処理施設維持管理マニュアル — 汚泥処理編 —	1987. 3	B5. 132頁
76	10年のあゆみ・横浜市公害研究所設立10周年記念誌	1987. 3	B5. 203頁
77	第10回公害セミナー会議録 調べてみよう, 身近な環境 — 水, みどり, まち… —	1987. 3	B5. 127頁
78	横浜市軟弱地盤層調査報告書 土質試験データ図集 付図1～4	1987. 3 1987. 3	B5. 217頁 B2.(付図1),A0

資料番号	件名	発行年月	体裁等
No. 79	横浜市公害研究所資料室図書目録	1987. 3	B5. 328頁
80	第11回公害セミナー公募作品集 調べてみよう, 身近な環境 — 水, みどり, まち… —	1987. 11	B5. 89頁
81	横浜市公害研究所報第12号	1988. 3	B5. 161頁
82	第11回公害セミナー会議録 調べてみよう, 身近な環境 — 水, みどり, まち… —	1988. 3	B5. 139頁
83	横浜市軟弱地盤層調査報告書 (軟弱地盤構造と地盤沈下特性)	1988. 3	B5. 103頁
84	横浜市軟弱地盤層調査報告書 (縦断面地質柱状図, 水準点変動図集)	1988. 3	B5. 162頁
85	植樹帯による歩道環境改善効果に関する調査研究 — 横浜市磯子区産業道路沿道植樹帯設置事業のケーススタディ —	1988. 3	B5. 148頁



## ◇ 編 集 後 記 ◇

研究所発足以来、毎年刊行してまいりました所報もここに「第13号」をとりまとめることができました。

内容構成は従来と同じく「業務報告編」、「調査研究編」、「資料編」及び「ノート」からなっております。今回からISSN（国際標準逐次刊行物番号）とISBN（国際標準図書番号）を表示しております。

今後ともより一層充実した所報を発行することをめざして努力を続ける所存です。皆様の御意見，御助言等をお寄せいただければ幸いです。

所報第13号編集委員会

佐 俣 満 夫  
平 野 耕 一 郎  
畠 中 潤 一 郎  
杉 本 実  
黒 田 剛  
永 田 珠 恵