

# 青森県公害センター所報

NO.5

1981

青森県公害センター

# 目 次

○ 疾風型重合汚染における大気汚染濃度の評価に関する検討(1)	
吉田 毅・早狩 進・松尾 章 .....	1
○ むつ小川原地域における浮遊粒子状物質の特性	
工藤 精一・松尾 章・早狩 進 .....	10
○ 八戸市における浮遊粉じん及び重金属水溶性成分の粒径分布	
石塚 伸一・山田 良一 .....	20
○ 三点比較式臭袋法による悪臭測定結果と考察	
山田 良一・石塚 伸一・根岸 勝信 中島幸一郎・本間 秀一 .....	30
○ 富栄養に関する調査（その3）	
主成分分析法と富栄養化状態指標の比較検討	
今 武純・鹿原 正志・関野 正義 奈良 忠明・小山田久美子・野田 正志 田中 稔 .....	35
○ 富栄養に関する調査（その4）	
市柳沼の水質と懸濁物質の挙動	
奈良 忠明・小山田久美子・今 武純 .....	40
(資 料)	
○ 八戸地域のフッ素化合物による大気汚染（第3報）	
工藤 精一・根岸 勝信・松尾 章 西舘 亮介・成田 忠義・伊藤 正義 .....	46
○ マイクロコンピュータによる多変量解析法(1)	
高橋 昭則 .....	54
○ 八戸市及び六ヶ所村における土壌中ベンゾ(a)ピレン	
石塚 伸一・工藤 真哉 .....	72

○アルカリろ紙法による大気質測定における百葉箱とNASN型シェルターの比較	
根岸 勝信・工藤 精一 .....	74
○二酸化鉛法における百葉箱とシェルターを用いたときの測定値の相違	
工藤 真哉・山田 良一 .....	77
○悪臭追加三物質調査	
石塚 伸一・山田 良一 .....	80
○屋外における騒音の伝ば	
山田 良一・吉田 毅・早狩 進・高橋 昭則・根岸 勝信	
工藤 精一・松尾 章・石塚 伸一・鎌田 啓一 .....	83
○青森県南部のメチレンブルー活性物質(MBAS)	
小山田久美子・奈良 忠明・田中 稔	
安藤 一次 .....	87
○十和田湖周辺岩石の重金属(その2)	
野田 正志 .....	91
○岩石中の砒素の分析	
野田 正志 .....	96
○水質におけるアンモニア性窒素の定量	
早狩 敏男・奈良 忠明 .....	99
○BODの測定に関する二・三の検討	
田中 稔・奈良 忠明・小山田久美子 .....	103

# 疾風型重合汚染における大気汚染濃度の 評価に関する検討 (1) 特に気象現象と拡散モデル

The Evaluation of Air Quality by Multiple Sources under Gusty Condition (1)— Meteorological Analysis in Relation to the Diffusion Model

吉田 毅・早狩 進・松尾 章

## 1. はじめに

八戸地区の工業地帯に隣接している環境大気測定局の1つ、第二魚市場局では、昭和46年からSO<sub>2</sub>濃度の1時間値を測定してきたが、秋から冬にかけて、WNW系の強い風の時に高濃度が出現し、末だ環境基準の達成をみるには至っていない。

このため、風上に位置する大小複数のSO<sub>2</sub>ガス発生施設の中から、高濃度の汚染に寄与している特定の発生施設を判別し、早急に恒久的な対策を行う必要がある。

この作業の一環として、昭和55年度には大気拡散モデルを選定し、発生源データ、気象データを用いて、第二魚市場局におけるSO<sub>2</sub>濃度(1時間値)の再現がうまくいくかどうか、シミュレーションを行ったが、特に目的とする0.1ppmを超えるような高濃度の時の絶対値は、期待したほど良い結果が得られなかった。<sup>1)</sup>

本報では、改めて今まで得られた環境大気汚染、気象の立体調査等の知見をもとに、特定発生源の汚染寄与率をより精度の高いものにするため、大気拡散式を用いる場合での気象現象に関する諸問題について検討を加えたので報告する。

## 2. 大気汚染濃度の特徴

第二魚市場局におけるSO<sub>2</sub>濃度は、測定を開始した昭和46年度から見れば、その年平均値及び高濃度の出現率とも暫時、減少してきたが、今までの調査、解析の結果主に次のようなことが分ってきた。

- ①秋から冬にかけ、特定のWNW系の風向で、しかも強い風が吹く時、いわゆる“疾風型重合汚染”を呈している。<sup>2)</sup>
- ②このような高濃度をもたらす気圧配置は、移動性高気圧の前面や冬型、及び低気圧の通過直後等、相対的に西高東低の時に有意である。<sup>3) 4)</sup>
- ③風上にある複数の発生源の中から、発生源のSO<sub>2</sub>排出量と、第二魚市場局でのSO<sub>2</sub>濃度変化とから、大気拡散式を使用せずに、特定の発生施設を判別し、汚染の寄与度を求めることが可能である。<sup>5)</sup>

その後、昭和54、55年度の秋から冬にかけて、さらに汚染機構を明らかにするため、次のような3つの項目についての調査を行った。

### 2.1 測定高度のちがいによる濃度比較

第二魚市場局において、主にWNW系の風が卓越している時の、測定局の外気採取孔高さ(地上約24m)と、1階(約1.5m)でのSO<sub>2</sub>濃度の差を確かめるため、昭和54年11月7日～8日までの48hrにわたり、濃度の比較をした結果が図-1であり、ほとんど有意な差はみられなかった。

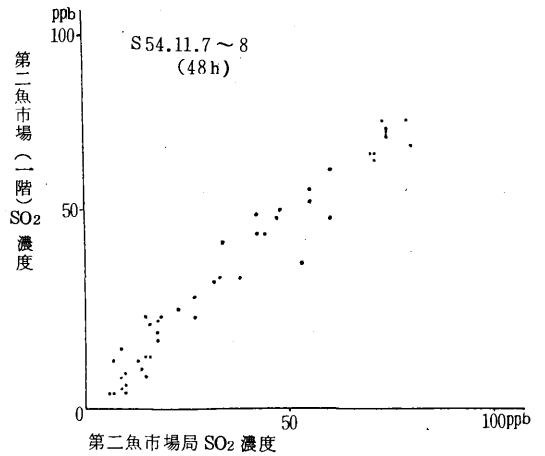


図1 第二魚市場測定局と1階との測定値の比較

このことは、第二魚市場局と同じぐらいの高度を持つ特定の施設だけから、特別な影響を受けていたわけではなかったこと、また、地上まで同じレベルの濃度ということは、建物背後のウェイクの中として均一なのか、またはすでに等濃度になるぐらい煙源が離れているか等、この現象だけでも色々な第二魚市場局の特徴をあらわしている。

### 2.2 第二魚市場局の風下方向への濃度減衰

テレメーター化して常時監視している第二魚市場局、八工大一高局を中心として、WNW方向をめぐりに臨時にSO<sub>2</sub>の自動測定機を図2のように配置し、風上、風下方向での濃度の様子を調査した。

図上の番号は測定地点番号である。

図3に昭和54年11月7日～12月12日までの1時間値13ケースをプロットした。なお、地点1のデータは東北電力八戸火力発電所で測定している値を使用させていただいたものである。

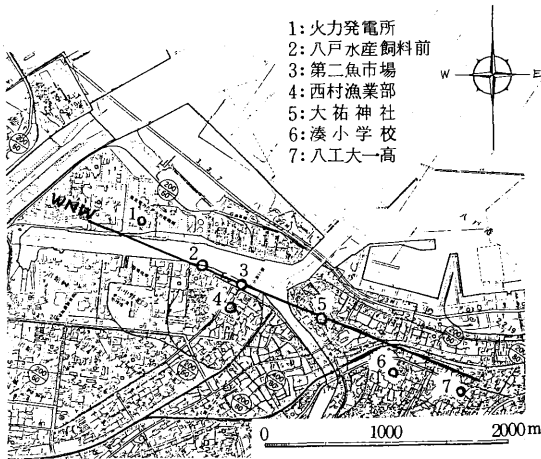


図2 環境調査地点図

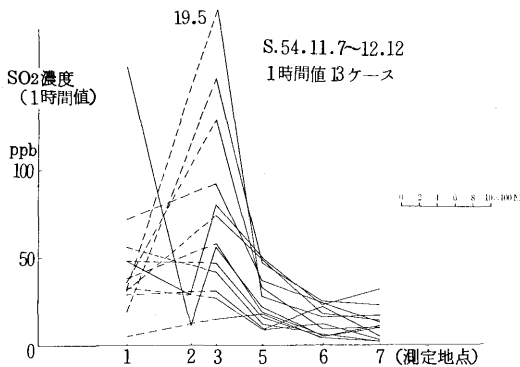


図3 第二魚市場でWNWの風向が継続している時のSO<sub>2</sub>濃度の距離減衰

第二魚市場局のWNW方向、風上約350mのところの地点2でのデータはトラブルのため、欠測の時には地点1と3を点線で結んであるが、第二魚市場局をピークにして約700m風下の地点5でほぼ $\frac{1}{2}$ ～ $\frac{1}{3}$ と大きく濃度が減衰しているケースが多いこと、また地点1でも濃度が高いときがあること等がわかる。

### 2.3 第二魚市場局と直角方向での濃度減衰

図2の第二魚市場局からWNW方向とほぼ直角方向に約200m離れている地点4で、昭和55年11月15日～12月20日までのWNWの風が吹いていた1時間値34ケースを図4にプロットした。

第二魚市場局で50 ppbぐらゐの時に $\frac{1}{3}$ ぐらゐしか濃度はあがらず、特に100 ppbを超えるような時には、さらに $\frac{1}{10}$ ぐらゐに減衰して別の動きをしている。

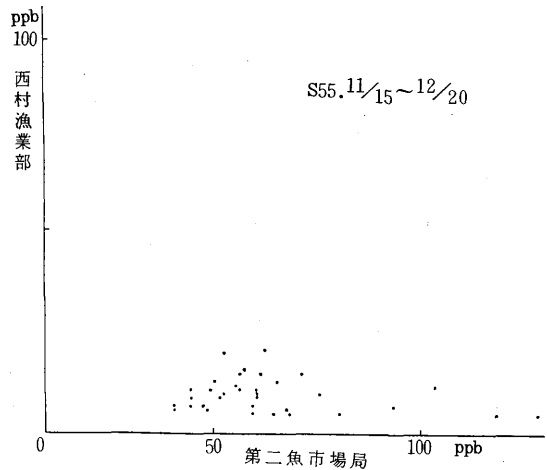


図4 第二魚市場局と西村漁業部の比較 (WNW卓越時のSO<sub>2</sub>濃度)

以上の大気汚染濃度の調査から、第二魚市場局では、やはり、周辺を考えても濃度としては高い地点を測定していることになるが、風向、風速の変化では、現在の大気汚染測定局以外にも高濃度の地点があっても不思議はなくむしろ、工業港上の可能性も強い。

### 3. 気象現象の特徴

八戸地区における大気汚染防止を目的とした気象に関する立体調査は、過去2回、特に夏期(昭和46年7月21～26日, 48年6月26～29日)に外部の気象協会へ委託して行われたが、それらの報告書<sup>6)7)</sup>の中味を要約すると次のような現象が明記されている。

- ①海風が内陸に侵入するにつれ、大気が“安定(逆転)”状態であった接地境界層が“てい減”状態へと変質してくること。
- ②安定層の中ではパイロットバルーンの上昇が押えられること。
- ③RH-ライダーによる八戸火力発電所の煙突(120m)からの煙流の観測では、風の強い時に建物の影響を受け、ノズルで排出速度を増している場合の定説では考えられないくらい地上へ煙流が下降した現象が確認されたこと。
- ④地形による流跡線の落込み現象(ダウンドラフト)からみて、それは強い風の時であるから、水面と気温差(調査時には気温>水温)での局地的な対流現象よりも、地表粗度の違いによる影響と考えられ、馬淵川の近傍で急激な流跡線の下降(約100m)等

の現象がみられた。

これらは、八戸地区の今後の大気汚染防止の上でも重要な調査であったが、秋から冬にかけて、第二魚市場局でのSO<sub>2</sub>濃度を高めるような気象現象の立体調査はその後行われなかった。

そこで、昭和54、55年度の2年間、WNWの風向の時の立体的な気象を行うため、当所では環境庁の委託を受けながらパイロットバルーン、ノンリフトバルーン、係留ゾンデ等を用いて調査を行った。

外部の民間機関へ委託せず、独自に行えたことのメリットは、前日に調査日を設定可能なため、ねらった現象を回数を重ねて調査できることであるが、デメリットとしては、人員、計器等に制約があるため、高濃度時に多角的、多目的な調査を行うわけにはいかず、調査項目を限定し、分断しながら行わなければならないことである。

今までに行った気象調査で次のような項目についての調査や解析を行った。

### 3.1 地上風向の同時性

風向、風速は正時10分前からの平均値が風向なら16方位に分割されて記録されるが、値は常に変動しているものであるから、定常ととらえることはむずかしく、変動した値を一定の平均化時間の中でのバラつきとして処理できるか、それとも、トレンドとしてとらえるかによって値の評価が変わってしまう。

昭和55年12月の第二魚市場局でWNWの風が吹いた時に、他の測定局で最多風向を示した方位を図5にプロットした。なお図中にある数字は12月の第二魚市場局での月平均風速4.9m/sとの風速比であり、相対的な風速の強さをあらわす。

一般に風速が弱いときには、風向の同時性は落ちるものであるが、この図に示した風向のズレは、この調査期間の主風向であったWSWの時に同様のズレを生じ、傾向は一致していた。

第二魚市場局に比べて根岸小局、八戸工業高校局の風速比が小さいので、それらの地点では風向風速計が周辺の建物等の影響を大きく受けている可能性も考えられるが、これによれば、第二魚市場局のWNWに対して、電力ではNW、八工大一高局ではWを示し、風がわん曲しているかのようにも見える。

もちろん、風向計の偏りがそのまま煙流の流跡線とは一致しないが、統計的な偏りがみられる時の原因にはおおむね次のようなものがあげられ、これらは定期的なチ

ェックをすることによって補正できるものもあるから、注意を要する。

- ① 風向計設置時の真北からのズレ
- ② 風向計内部のサーボモータの変調による表示のズレ
- ③ 測定地点の近くの建物等の影響を受けている場合のズレ
- ④ 地表粗度と測定高度からくる地衡風からのズレ

等、すぐには判別しがたいものもある。

ノンリフトバルーン(浮力を重力とつりあわせた気球)による流跡線の調査を重ねることにより、それは信頼のおけるものになるだろう。

大気拡散モデルを使用して、風下方向での濃度を評価する場合には、特に1時間のような短時間平均値の場合には、風向の偏りは結果を大きく左右する。

ちなみに、いま1,000m風下で風向が1方位(22.5°)だけズレているとすると中心からは約400mズレることになり、大きな誤差を生ずる。

もし、風向のズレが事実となれば、濃度が流跡線に沿って正規分布するように工夫されてある式を使用することになる。<sup>8) 9)</sup>

### 3.2 風向、風速 気温の鉛直分布

大気の接地境界層内での風向、風速、気温等は高さにより、また時間により変化する。

一般に風向は接地境界層の上部では気圧傾度により吹く地衡風と一致するが、地球の回転により、北半球では地上と時計方向に約20~30°ズレていることが多い。

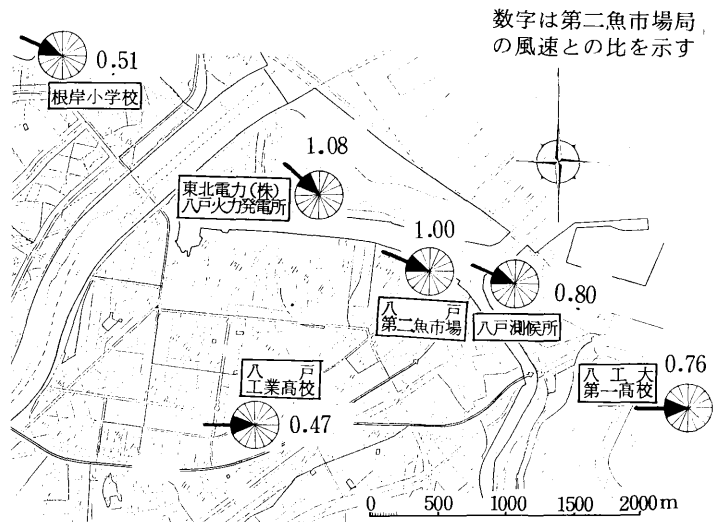


図5 第二魚市場局との風向の同時性 (WNWの場合)

しかし、本報であつかつてのような100~200mぐらいの鉛直方向での境界層内の風向のネジレは特殊な非正常なものが多いので、この際問題としない。夏場に発

達する海陸風のように、上層と低層で明らかに風向がネジレているような現象も冬期のWNWの風向の時は関係のないものとして、ここではやはりとりあつかわない。

一般に風速は高さとともに接地境界層上部まで増大し近似的には次のようなべき乗式であらわすことが多い。

$$U = U_h \times (Z/Z_h)^P$$

U : 求める高さ Z (m) における平均風速 (m/s)

U<sub>h</sub> : 高さ Z<sub>h</sub> (m) で実測した時の平均風速 (m/s)

P : 地表粗度, 大気安定度等によって変化する係数

ここで P は, 総量規制マニュアル<sup>10)</sup> によると  $\frac{1}{2} \sim \frac{1}{7}$  の範囲と言われている。

また気温は高さとともに低くなるから, 高度に関して不変な温位  $\theta$  を定義し, 次式のようにあらわす。

$$\frac{d\theta}{dz} = r_d + \frac{dT}{dz}$$

$\frac{d\theta}{dz}$  : 温位傾度 (°/m)

r<sub>d</sub> : 乾燥断熱減率 (0.98 °/100 m)

$\frac{dT}{dz}$  : 気温傾度 (°/m)

ここで  $\frac{d\theta}{dz} = 0$  (中立),  $> 0$  (安定),  $< 0$  (不安定) と大気の拡散にとって重要なパラメーターになっている。

このように, 鉛直分布をもつ風向, 風速, 気温の変動値は, 乱流の発生をうながし, 大気拡散を支配する気象因子となっている。

そこで, WNW系の風の場合には, これらの気象因子にどのような特徴が見られるかを係留ゾンデを用いて調べた。調査地点は, 第二魚市場局からWSWへ約1,000 mのところにある八戸市東部終末処理場敷地内の空地で行った。

調査概要等は以下のとおりであり, 測定データは資料集<sup>11)</sup> にまとめて掲載してある。

#### ◎ 機器の概要

係留小型ゾンデシステム (AIR製TS-2A型)

測定項目	レンジ	測定精度	測定機器
乾球温度	-50~	±0.5°C	サーミスター温度計
湿球温度	+50°C		
気圧差	0~100 mb	±1 mb	アネロイドストロンゲージ
風速 (水平成分)	0.5~20 m/s	±0.25 m/s	カップ型風速計
風向	0~360°	±5°	磁気コンパス

#### ◎ 調査方法

ヘリウムガスをつめた約3.5m<sup>3</sup>のプラスチック気球に12Vバッテリー内蔵の無線発信機をとりつけたセンサーをつりさげ, ウインチで昇降し, 約120 m以内での任意高度で約3分間以上係留し, 地上の受信機で時分割されたデジタル信号と風速変動のアナログ信号をあわせて記録した。

#### ◎ 調査月日

昭和54年 12月5日 (SW) 9日 (WNW)  
14日 (WNW)  
昭和55年 11月5日 (SW) 14日 (SW)  
21日 (NNE)  
12月18日 (WSW)

#### ◎ 調査結果

調査期間中, 強風の時やFM電波障害時等を除いたケースのうち, 第二魚市場に高濃度をもたらすWNW風向時は3回で, NNE風向時が2回, その他はSW風向時であった。

SW系の風の場合, 風速のべき乗則として  $\frac{1}{2} \sim \frac{1}{7}$  乗則があてはまるが, WNW系の場合は風速分布において40~80 mのところでは低風速域が観測され, 風速のべき乗をそのままあてはめることができない。そこでWNWの時の例について, それぞれ鉛直分布を記載する。

#### ・ 昭和54年12月9日の例

##### 気圧配置

北海道の東に低気圧があり, 大陸には停滞した高気圧があり, 西高東低のゆるい冬型。

日射量は少なく

気温は6~7°Cで

水温はAM9:00

で10.8°Cと水温の方が高い。

この日の風向, 風速, 気温の鉛直方向の平均値と標準偏差を図7に示す。

図中の—○—は平均値からの標準偏差をあらわす。

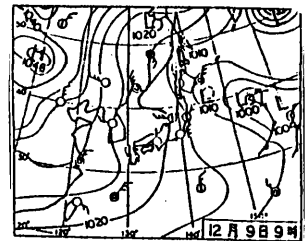


図6 1979 12.9

AM 9:00 の気圧配置

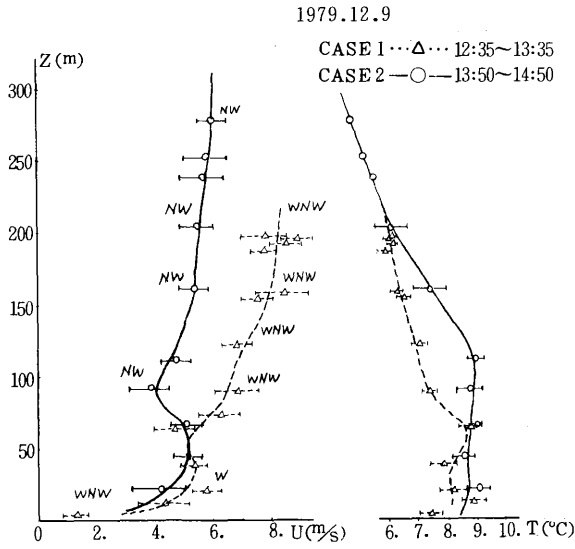


図7 風向, 風速, 気温の鉛直分布

CASE 1

風速は上空で強く, 係留ゾンの係留限界風速  $8 \text{ m/s}$  に近いが高度60mで風速が落ち, このときの気温分布からは安定層がみられる。気温の標準偏差が他の風向の場合には考えられないほど大きい。

CASE 2

風速は弱まってきたが, 90mの高さにさらに弱いところがあり, 気温分布からは, そこに安定層があり, 風速と気温は相乗作用をしいていることがわかる。

・昭和54年12月14日の例

気圧配置

前日までの冬型の気圧配置がゆるみ, 北海道東洋上にある大きな低気圧のため, 等圧線がたてじまになり北西の風が吹いている。

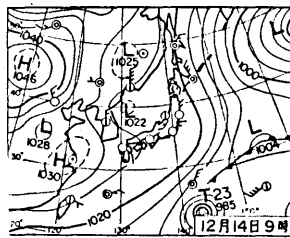


図8 1779 12.14

日射量は少なく, AM9:00の気圧配置  
気温は  $6^\circ\text{C}$  で水温はほぼ  $10^\circ\text{C}$  だから水温の方が高い。

この日の風向, 風速, 気温の鉛直分布を図9に示す。

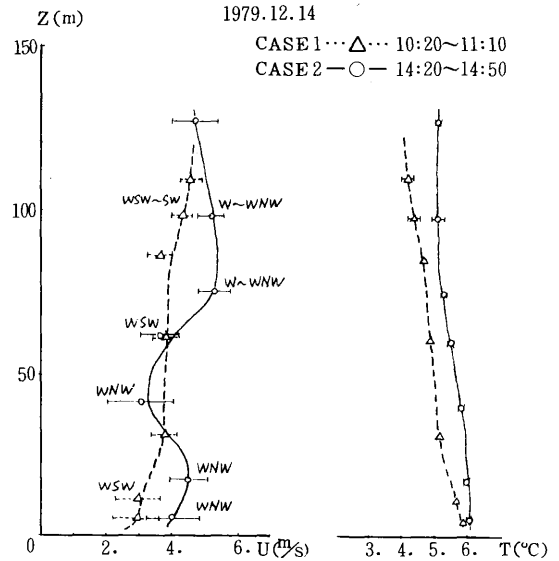


図9 風向, 風速, 気温の鉛直分布

CASE 1

WSWの風向で, 風速は,  $3 \sim 4 \text{ m/s}$  と比較的弱く,  $p$  は  $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{5}$ , 気温の乱れがきわめて少ない。

CASE 2

風速は高度40~60mのところでは弱くなっているが, 気温分布との対応はつかない。

風速の弱い部分での上層と下層では, 拡散に寄与する過スケールがちがうため, 乱流構造が大きくちがうことが推定される。

特に風向がWNWの場合のように, ベキ乗則があてはめられない風速分布のところでは, 不安定な波動による上下方向への乱れも生じ, 気流が大きく乱れている。

12月9日のような, 気温の鉛直分布が大きく乱れているのは他に例がなく, これなど, 工業港からの内部境界層(温度)の発達とも考えられる。

なお, 係留ゾンは八戸の場合, 120m以上の高さに係留させる場合には航空法に基づく特別許可の申請が必要となるので, 鉛直方向での風向のズレの確認は充分できなかった。

また, 気温の鉛直分布は係留ゾンのみでなく, 八戸火力発電所の集合煙突の支持ポールについている温度差計のデータ(6mの気温と45m, 76m, 118mとの温度差)からある程度の傾向はつかむことが可能である。

前出の報告書<sup>6)7)</sup>では, ヘリコプターによるサーミスター温度計での鉛直分布により, 高気圧におおわれた時には低層に放射性逆転, 高気圧の後面では沈降性逆転と考えられる逆転が生じ, パイロットバルーン等の上昇



を押える働きがあることが報告されていたが、風向がW NW系のように高気圧前面での強い風が吹いている時には低層では逆転層はおきず、 $\frac{d\theta}{dz}$ はマイナスを示し、強い不安定状態になっている<sup>4)</sup>ので、逆転層の拡散へ及ぼす影響は、今回の第二魚市場局のような疾風汚染に限っては考えなくてよい。

さらにこの時期には海水面温度が気温よりも高く、下層ではますます不安定にさせうる要因をもっていることにもなる。

今後、さらに風速、気温の瞬間値の連続記録からスペクトル密度を計算する方法<sup>12)</sup>等によりW NW風向時の乱流構造を解析する必要があるが、W NW風向時は風が強い場合が多く、係留ゾンデは風速8 m/s以上では危険なため測定上制約を受ける。今回も測定回数をあまり増やすことができなかった。

### 3.3 流跡線の上昇, 下降現象

第二工業港をはさむ2ヶ所の建物の屋上に各々、セオドライトをおき、第二魚市場局のW NWの風上方面にある馬淵川堤防上から浮力と重力をつりあわせた気球（ノンリフトバルーン）を放球し、それがどのように上昇、下降し、第二魚市場局周辺を通過するものかを知るためにバルーンの追跡調査を行った。

調査方法及び概要は以下のとおりであり、測定データは資料集<sup>11)</sup>にまとめて掲載してある。

#### ◎調査方法

デジタルプリンターつきセオドライトとカメラつきセオドライト計2台を使用し、10秒ごとにバルーンの流跡線を求めた。<sup>13)</sup>

ノンリフトバルーンは、浮力とつり合った砂袋をさげ、54年度は球型、55年度はテトラ型を用いて、パイロットバルーンで予定高度まで浮上させ、導火線により切り放す方法をとった。

#### ◎調査月日

昭和54年	9月11日 (W NW)	19日 (W NW)
	12月11日 (W NW)	
昭和55年	11月18日 (W NW)	26日 (W NW)
	12月19日 (W NW)	

なお、このうちでW NW風向時に第二魚市場で高濃度となった日は4日間である。

#### ◎調査結果

測定日を移動性高気圧の近づいてくる日としたため、6日間のうち5日間でW NW系の風を観測した。

ノンリフトバルーンは同じW NW系の風の場合でも複雑な動きをみせ、一定した傾向は見出せなかったが、第一工業港をこえると上昇する傾向にある。

これは、地表粗度が変わるためと、気温と水温との

差による熱のフラックスの影響を受けているものと思われるが、測定のねらいがW NW系の風の強い時であるため、第一工業港を横切る間での大気の変質よりもむしろ地形（地表粗度）等の影響の方が大きいと考えられる。

ここでは、典型的な冬型の時と、低気圧の通過のために相対的にW NWの風向になった日の例を記載する。

#### ・昭和54年12月11日の例

##### 気圧配置

本格的な西高東低の冬型。朝方は冷え込み、気温はマイナスを記録する。

この日はW NWの強い風のため、第二魚市場局でのSO<sub>2</sub>濃度も高く、日平均値

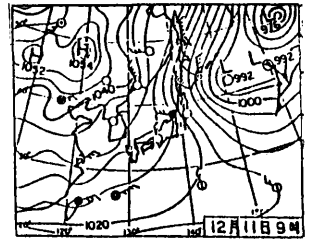


図10 1979.12.11

AM 9時の気圧配置

は32 ppbで15 hrには1時間値で80 ppbを示した。

ノンリフトバルーンを放球する前後に、上空での風向のネジレと大まかな風速をつかむ意味からパイロットバルーンの調査もあわせて行った。

図11にパイロット結果、図12にノンリフトの結果を示した。

#### ○パイロットバルーンでの上層の風向風速分布

11時~15時ぐらいまで、上層5~600 mまでは8~10 m/sの強いNW系の風であり、風向のネジレは見られない。

#### ○ノンリフトバルーンによる流跡線図

図12, 14での鉛直方向のスケールは上昇、下降を明

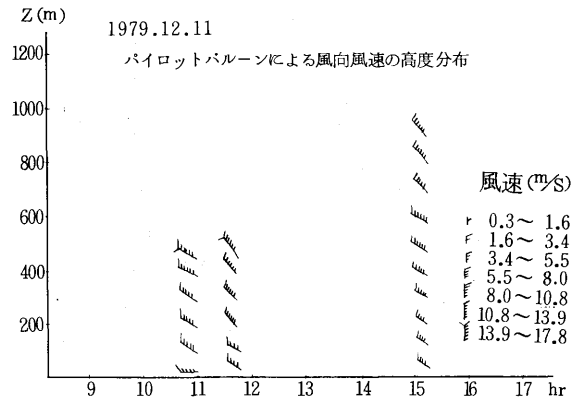


図11 1979.12.11 風向, 風速の高度分布

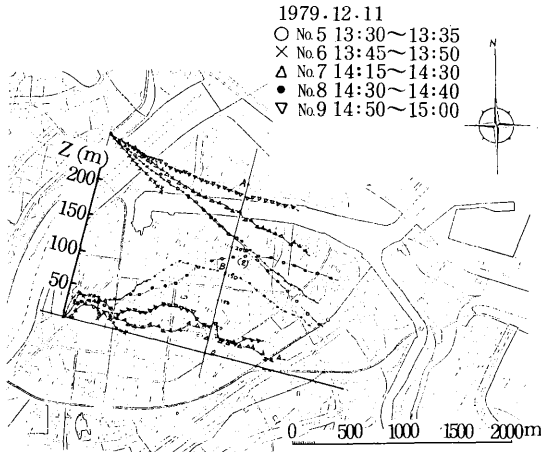


図12 ノンリフトバルーンによる上昇, 下降現象

確にするために水平方向の距離の5倍として強調してある。

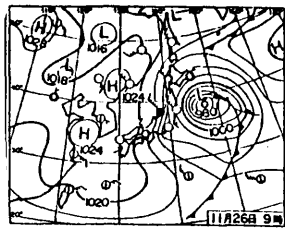
6ケースのうち3ケースは堤防を横切ってから工業港の上空にさしかかると流跡線が下降し、工業港をこえたと再びもとの高さにもどるものが見られた。しかし、3ケースほど、急激に上昇しているのがあるが、これなどは近くの工場からの屋外にすてている大量の熱鉱さいからの上昇気流にのったのかもしれない。

測定時の気温はほぼ5°Cで海水温の方が約5°C高かった。

・昭和55年11月26日の例

気圧配置

低気圧が三陸沖で発達し、移動性高気圧の前面でさらに強まったため、等圧線が密になり、WNW系の風が終日吹いた。



そのため、第二魚市場でのSO<sub>2</sub>濃度はAM9時の気圧配置配1時間値で99 ppbを記録し、この日は、日平均値は52 ppbとなり、翌日42 ppbになったことから2日連続し、環境基準を超えた日に相当する。ノンリフトバルーンの結果を図14に示した。

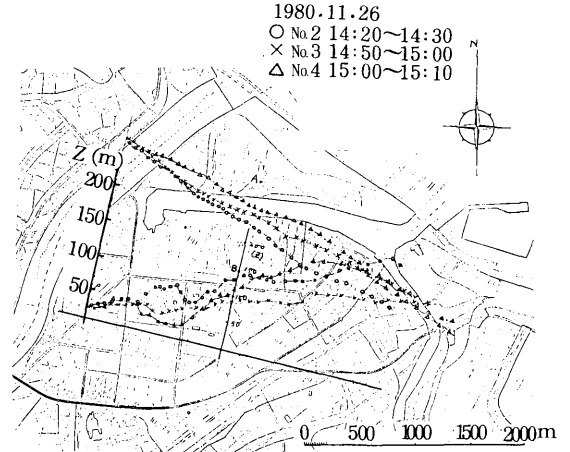


図14 ノンリフトバルーンによる上昇, 下降現象

○ ノンリフトバルーンによる流跡線図

3ケースとも工業港を渡り終えて、陸上に向うに従って全部上昇した。

測定時の気温は約11°Cで、海水温の方が約3°C高かった。

これら2日の例でも明確なように、ノンリフトバルーンによる流跡線の上昇下降は全く複雑に乱れている。

表1は、八戸測候所と東北区水産研究所の気温と海水温に関する温度差をあらわすが、11月頃になると気温の日較差を考慮しても水温の方が常に高い日が続く、かつ、冷たい高気圧におおわれたりするとなおさらであり、それだけで大気の下層は強い不安定状態を生じることになる。

表1 気温と海水温との差

	1979		1980	
	平均気温	平均水温	平均気温	平均水温
11月初旬	9.6	14.9	8.1	12.9
中旬	5.6	13.1	7.3	12.5
下旬	6.5	12.6	8.3	13.1
12月初旬	5.1	11.8	3.5	11.6
中旬	3.5	10.3	1.1	9.4
下旬	1.3	9.8	0.8	9.8

平均気温：八戸測候所データ

平均水温：東北区水産研究所データ

第二魚市場局の場合, 秋から冬にかけてWNWの風が吹く日は冷たい高気圧が張出して来る時だから, こうした気層が強制的に不安定状態にさせられるケースはかなり多いはずである。

この種の現象に関しては, LYONSとCOLE(1972)<sup>14)</sup>のミシガン湖における境界層内部でのいぶし現象や, 拡散モデルの工夫<sup>15)</sup>があるが, 第二魚市場局の場合, 海面(工業港)上での吹送距離が約150mと短く, 粗度の変化による新しい内部境界層の発達<sup>16)</sup>とのかねあいもあり, 乱れの生成される因子は十分に存在していると言える。

いずれにしても, この種の問題は, 接地境界層内部での乱流構造を理解しなければ単なるパラメーターさがしに終わってしまう危険性があり, 基礎的な拡散理論に基づいた応用が必要である。

### 3.4 大気安定度

大気汚染濃度の評価をする場合, もう一つの気象のパラメーターとして, 煙の拡がり示す拡散幅 $\sigma_y, \sigma_z$ の問題がある。

現在まで, このパラメーターに関して, 特に $\sigma_z$ に関しては都心部ではPasquillの分類よりも1ランク不安定側を使用した方があうというレポートがある<sup>17)</sup>が, 鉛直方向に煙源高さで使い分けたり, 接地境界層の中で分割する等, 工夫が必要である。

$\sigma_y$ に関しては風向の変動幅から求めた場合,<sup>18)</sup> Pasquillよりももっと不安定側でないこととあわないこと, 別の言い方をすればPasquillのランクよりも機械的な乱れが卓越しているところがあることをあげて計算したが, これにはもっとやっかいな現象の評価時間の問題があり, 実際に10分値の平均値を1時間値に評価することの係数にかなりの丸めこみが入らざるを得なくなる。

このことは, 拡散パラメーター $\sigma_y, \sigma_z$ の1時間値を求める工夫(例えば超音波風速計の乱流変動分)からのデータをつむことで解決されるだろう。

### 5. 今後の問題点

正規型プルームモデルの拡散式を用いて, 1時間平均値のSO<sub>2</sub>濃度をシミュレートする場合, モデルの組立てと, 実際の現象から得られる情報をどのように数値化するかによって, 当然, その精度は大きく変わってくる。

今後は, まず超音波風速計, 実際のトレーサー実験, Pasquillと, 3種の $\sigma_y, \sigma_z$ の相互比較をフィールドで数回行い, 評価時間と乱流強度の関係をもっと明確にさせておかななくてはならない。

さらに, この種の拡散モデルには当然, その求めた結果の精度評価が必要であり, 評価方法の検討<sup>19) 20) 21)</sup>

もあわせて行うことが必要である。

### 6. おわりに

本報には, 八戸測候所, 東北区水産研究所, 東北電力八戸火力発電所からデータを提供していただいた。ここに厚く感謝する。

なお, 本報は環境庁委託調査の一部としてまとめたものである。

### 文 献

- 1) 青森県: 昭和55年度排出基準等設定調査(環境汚染実態解析調査)報告書(昭和55年度環境庁委託調査) 昭和56年3月
- 2) 細川, 西沢他: 八戸地区におけるSO<sub>2</sub>濃度の解析 青森県公害センター所報 $\mu$ 1, 17~24 (1975)
- 3) 細川, 吉田他: 八戸地区におけるSO<sub>2</sub>濃度の解析—特に気圧配置との関係, 青森県公害センター所報 $\mu$ 3, 65~91 (1977)
- 4) 吉田, 早狩他: 気圧配置による大気汚染ポテンシャルの有意性に関する検討, 青森県公害センター所報 $\mu$ 4, 1~18 (1979)
- 5) 早狩, 吉田他: 疾風重合汚染の段階的な回帰分析法を用いた解析, 第20回大気汚染学会要旨集, 255 (1979)
- 6) 青森県: 八戸地区環境大気調査報告書 昭和47年2月
- 7) 青森県: 昭和48年度八戸地区環境大気調査報告書 昭和49年3月
- 8) 安達, 大田: 流線が定常なる場合の拡散方程式の解析解, 大気汚染予測制御システム(APMS) 開発関連成果研究論文集, 287~293 (1977)
- 9) 広尾, 林他: メソスケール領域におけるガウス型プルームモデル, 大気汚染学会誌第14巻第1号 (1979)
- 10) 環境庁: 総量規制マニュアル (1975)
- 11) 青森県公害センター: 大気汚染測定結果, 昭和54年, 55年度
- 12) 花房: スペクトル解析の方法と気象要素のスペクトル, 気象研究ノート, 1~60 (1977)
- 13) 谷川, 青柳: パイロットバルーンによる上層風観測誤差について, 新潟公害研報告 $\mu$ 3 (1978)
- 14) Walter A. Lyons and Lars E. Olsson: Mesoscale Air Pollution Transport in the Chicago Lake Breeze, Journal of the Air Pollution Control Association

- tion Volume 22, №11 876~881 (1972)
- 15) WALTER A. LYONS AND HENRYS, COLE: Humigation and Plume Trapping on the Shoeres of Lake Michigan During Stable Onshore Flow, Journal of Applied Meteorology Volume 12 494~510 (1972)
  - 16) 蒲生, 山本他: 海陸2境界面上に発達する内部境界層に関する飛行機観測, APMS (1977)
  - 17) 横山, 北林他: 環境アセスメント手法入門 (1975)
  - 18) 岡本, 横山: 準定常プルームモデルによる京浜地区SO<sub>2</sub>高濃度時の大気汚染シミュレーション, 公害, vol 14, №5.6, 61~71 (1979)
  - 19) (株)数理計画: 拡散計算の科学性 —— 調査データの確度とその計算値に及ぼす影響, 昭和50年3月
  - 20) (株)日立製作所: 大気質に係る環境影響評価手法向上化に関する調査研究報告書 昭和51年3月
  - 21) 水野: プルームモデルの精度評価に関する一考察, 公害 1977-9, 52~59

# むつ小川原地域における浮遊粒子状物質の特性

## Specific Characters of Suspended Particulate Matter in Mutsu-Ogawara Area

工藤 精一・松尾 章・早狩 進

### 1. 緒 言

大氣中に浮遊する粒子状物質の内、粒径が $10\mu\text{m}$ 以下のものは浮遊粒子状物質(S.P.M.)といわれており、1時間値の1日平均値が $0.10\text{mg}/\text{m}^3$ 以下で、かつ、1時間値が $0.20\text{mg}/\text{m}^3$ 以下であることと環境基準が設定されている。

昭和55年度の環境基準達成率は29.2%で、依然として低い達成率にとどまっている。<sup>1)</sup>

浮遊粒子状物質の自然発生源の粒子は、海塩粒子、土壌粒子等があり、人工発生源の粒子は、工場等からのばいじん、粉じん等があるといわれている。<sup>2)</sup>

浮遊粒子状物質の測定法は、昭和56年6月に圧電天びん法及びベータ線吸収法が加えられたが、ろ過捕集による重量濃度測定法が標準的に用いられている。

重量濃度測定法としては、ローボリウム・エア・サンプラー(L.V.)が用いられている。

著者らは、昭和53年9月以来、青森県北東部に位置するむつ小川原地域(六ヶ所村)の3地点で、ローボリウム・エア・サンプラーによる測定を継続している。

今回は、昭和54年1月から昭和56年3月までの測定結果をもとに、八戸地域の1地点である八戸市庁の結果とその特性(主に重金属)について比較検討したので報告する。

### 2. 測定方法

#### 2.1 測定地点

測定地点は、むつ小川原地域(六ヶ所村)の戸鎖小学校、尾駮小学校、千歳中学校の3地点であり、比較のために八戸市庁を選んだ。

各測定地点の位置を図1に示した。

尾駮小学校と八戸市庁は、約50km離れている。

#### 2.2 測定方法

捕集機器は、ローボリウム・エア・サンプラーでありむつ小川原地域はサイクロン型(新宅機械S-2型)、八戸市庁は多段型(柴田化学L-20型)を使用した。

捕集の周期は、むつ小川原地域は約15日間単位、八戸

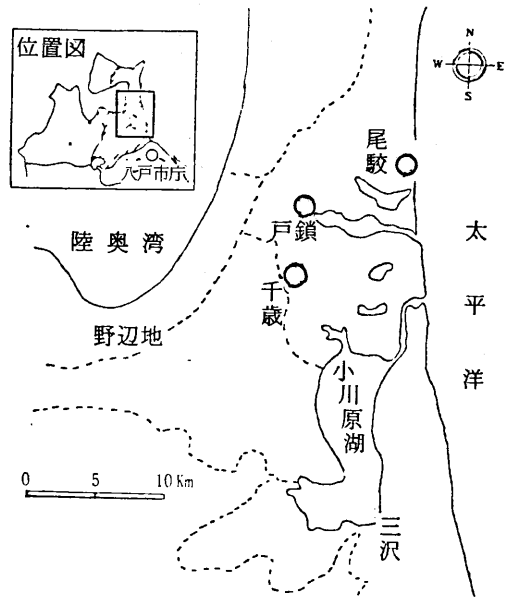


図1 測定地点

市庁は約5~10日間単位であった。

捕集ろ紙は、むつ小川原地域でメンブランフィルター(ミリポアRA)及び石英繊維フィルター(Pallflex 2500-QAST)を使用し、八戸市庁ではガラス繊維フィルター(GB-100R)を使用した。

測定項目は、浮遊粒子状物質質量及び重金属類であり、重金属類は1カ月分をまとめて分析した。

重金属類の分析は、メンブランフィルターについては硝酸一過塩素酸で分解後、また、石英繊維フィルター及びガラス繊維フィルターについては、王水で分解後、原子吸光分析法で行った。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 浮遊粒子状物質濃度及び重金属濃度のレベル

むつ小川原地域の浮遊粒子状物質濃度及び重金属濃度を、八戸市庁と比較して表1に示した。

八戸市庁の浮遊粒子状物質の濃度レベルは、全国的にみて平均値より多少低いレベルにあるが、むつ小川地域の浮遊粒子状物質濃度の各地点の平均値を八戸市庁と比較すると、0.43~0.51倍であった。各地点の平均値は16.3~17.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、範囲は、6.5~37.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり表2に示した日本各地におけるバックグラウンド値<sup>3)</sup>によると北海道野幌(1979.4)に類似のレベルであった。

重金属濃度は、Fe、Mnが父島のレベルに近かったがCu、Zn、Pbは表2にあげた地点より低い値であった。

重金属濃度の各地点の平均値を八戸市庁と比較するとPb、Cdは0.33倍、Feは0.26~0.39倍、Cuは0.21~0.31倍、Mnは0.19~0.24倍、Znは0.06倍、そしてNiは0.25倍以下であった。

また、真室らの日本各地のエアロゾルの多元素分析例<sup>4)</sup>と比較しても、むつ小川地域は浮遊粒子状物質濃度及び重金属濃度は、かなり低い値を示していることがわかる。

むつ小川地域3地点の内では、尾駸小が浮遊粒子状物質濃度及び重金属濃度とも、他の2地点に比較し、多少高い値を示した。

昭和54年度と昭和55年度の平均値の年度別変化をみると、むつ小川地域の石油備蓄基地の本格的工事が開始された昭和55年度は、浮遊粒子状物質濃度及びFe、Cu、Pb濃度が漸増する傾向にあった。

表1 浮遊粒子状物質濃度及び重金属濃度

地 点	Min~Max Av.	S.P.M. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Fe ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	Mn ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	Cu ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	Zn ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	Pb ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	Cd ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	Ni ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )
戸 鎖 小	Min~Max	7.2~29.0	30~600	1.2~16	0.8~4.2	4~27	7~26	0.2~1.2	< 10
	Av.	16.3	180	6.3	2.5	15	14	0.5	< 10
尾 駸 小	Min~Max	7.4~37.7	40~860	1.4~20	1.1~6.3	6~28	8~47	0.1~1.5	< 10
	Av.	19.5	270	8.0	3.3	17	17	0.5	< 10
千 歳 中	Min~Max	6.5~35.0	30~900	7.5~23	1.1~14	7~28	7~25	0.1~0.8	< 10
	Av.	17.3	250	7.5	3.7	17	15	0.5	< 10
八 戸 市 庁	Min~Max	26.4~65.7	290~1580	3.0~141	4.1~30	81~702	8~128	0.5~5.5	3~139
	Av.	38.2	700	33	12	259	46	1.5	41

表2 日本国内における大気エアロゾル組成濃度の例

場 所 時 期	総粉じん量 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Fe ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	Mn ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	Cu ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	Zn ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	Pb ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	Ni ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )
野 幌 (1979.4)	18	$9.4 \times 10^2$	17	< 5	57		1.9
綾 里 (1978.10)	11.5		9.4				
八丈島 (1981.1)		$3.3 \times 10^2$	15	44	37	$2.1 \times 10^2$	7.9
父 島 (1981.1)		$1.9 \times 10^2$	6.3	40	28	$1.6 \times 10^2$	5.7

表3 日本各地のエアロゾルの多元素分析例

項 目	S.P.M. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Fe ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	Mn ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	Cu ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	Zn ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	Pb ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	Cd ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	Ni ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )
最小値~最大値	4.1~95.9	47~12400	5.3~680	11~200	14~6800	19~1810	0.49~43	0.93~150
幾何平均値	33.9	553	40.2	54.5	101	116	2.90	10.4

しかし、むつ小川原地域の浮遊粒子状物質濃度及び重金属濃度は、工場など人工発生源の影響を受けていない全国の非汚染地域の濃度レベルである。

3.2 浮遊粒子状物質濃度

浮遊粒子状物質濃度の経月変化は、図2に示したごとくむつ小川原地域3地点とも類似した動きであった。

各地点間の浮遊粒子状物質濃度の相関を表5に示したが、むつ小川原地域の3地点は高い相関を示し、図2でみられた類似の変化をうらづけている。

6~10数km離れている3地点とも類似の変化を示すということは、局地的な汚染の影響を受けていないことを示唆している。

経月変化は、春季に高く、冬季に低くなる傾向を示した。特に、昭和55年4月及び昭和55年4月~5月に濃度

が高くなった。むつ小川原地域の浮遊粒子状物質は、後述するようにほとんど自然発生源の影響を受けていると推定され、春先の濃度の高くなる要因は、土壌の舞い上

表5 各地点間の相関

	戸鎖小	尾駸小	千歳中	八戸市庁
戸鎖小	1.00	0.88	0.86	0.51
尾駸小		1.00	0.91	0.59
千歳中			1.00	0.67
八戸市庁				1.00

$\alpha = 0.01 \quad r \geq 0.49 \quad n = 27$

表4 浮遊粒子状物質濃度及び重金属濃度の年度別変化\*

地点	年度	S.P.M. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Fe ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	Mn ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	Cu ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	Zn ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	Pb ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	Cd ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	Ni ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )
戸鎖小	54	15.1	160	6.1	2.3	18	11	0.5	<10
	55	17.8	210	6.6	3.0	12	17	0.6	<10
尾駸小	54	17.8	250	7.8	3.0	18	17	0.5	<10
	55	21.3	300	8.2	3.8	15	18	0.5	<10
千歳中	54	16.6	220	7.4	2.5	19	13	0.5	<10
	55	17.8	260	7.7	5.3	14	17	0.5	<10

\* 表中の値は平均値

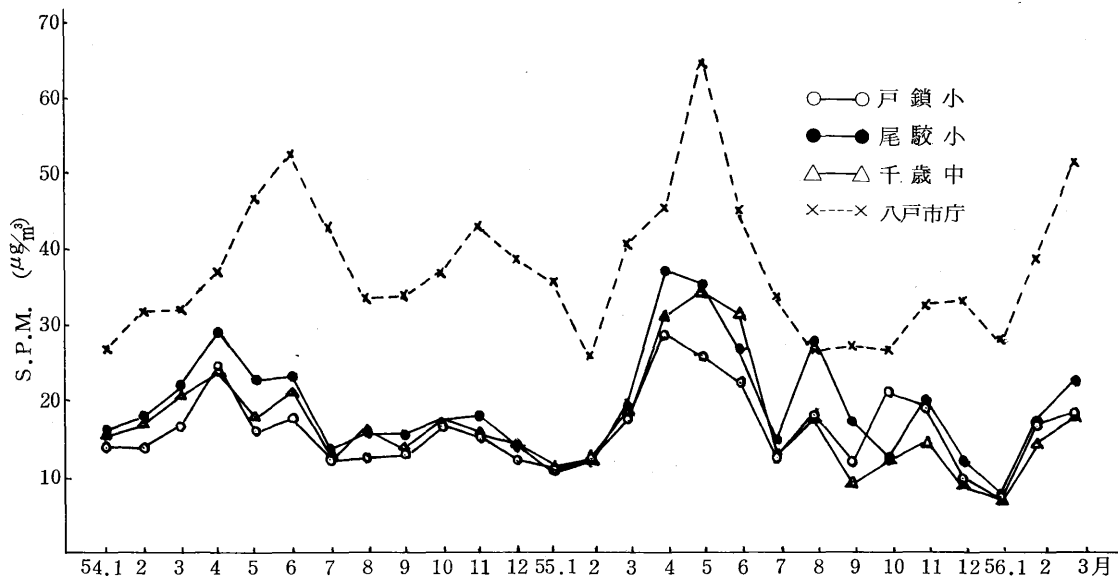


図2 浮遊粒子状物質濃度の経月変化

がり及び黄砂現象によるものと考えられる。

冬季に、浮遊粒子状物質濃度が低かったのは、雪や地上の凍結のため、土壌の舞い上がりが抑えられたと推定される。

さらに、昭和54年7月、昭和55年7月及び9月は、浮遊粒子状物質濃度が低かったが、これは梅雨や長雨のため、土壌の舞い上がりが少なかったためと考えられる。

### 3.3 Ft 値

Ft 値 (L.V. の測定値/光散乱デジタル浮じん計の測定値) の経月変化を図3に示した。

むつ小川原地域の Ft 値は、3 地点とも春季に高くなり、冬季に低くなる傾向にあった。

尾駸小の昭和54年4月～昭和56年3月までの Ft 値と、相対湿度との相関をとると、 $r = -0.149$  ( $n = 24$ ) で相関はあるとはいえないが、雪や地上の凍結の影響がある11月～3月を除いた相関をとると ( $r = -0.605$  ( $n = 14$ )) 危険率5%で有意) 比較的高い相関を示し、Ft 値に対する相対湿度の影響を示唆している。

4月に Ft 値が高くなる傾向は、黄砂によるものが考えられるが、6月に Ft 値が下がっていく要因は、霧の影響もあると推定される。

### 3.4 重金属濃度

重金属濃度の経月変化を図4～図9に示した。

むつ小川原地域の3地点における各重金属濃度の変動の傾向は次のとおりであった。

Fe, Mn は浮遊粒子状物質濃度に追従した動きを示し、春季に濃度が高く、冬季に低くなる傾向がみられた。特に、昭和54年7月及び昭和55年7月～8月の雨の多かった時期や冬季は低い濃度であった。

Cu は、千歳中で昭和55年4月～7月までの濃度が高くなっているが、八戸市庁と比較すると低く、他の2地点

では、季節的変動はみられなかった。

Zn は、昭和54年度は季節的変動はみられなかったが、昭和55年度は、春季に高く、夏季及び冬季に低い傾向がみられた。

Pb は、昭和54年8月の尾駸小が比較的高い濃度を示したが、全般的にみると、昭和55年4月～7月まで多少高くなる傾向がみられた。

Cd は、昭和54年度は季節的変動はみられないが、昭和55年度は、春季に多少高くなる傾向がみられた。

昭和54年度から55年度にかけての変化をみると、前述したように Fe, Cu, Pb の濃度が漸増し、Zn や Pb に多少季節的変動がみられるようになってきたことは、石油備蓄基地工事の影響を多少うけはじめたとも考えられる。

八戸市庁と比較すると、経月変化で動きの異なるものは、Cu, Zn, Pb, Cd であり、比較的動きの似かよっているものは Fe であった。

また、八戸市庁とむつ小川原地域の重金属濃度の差が著しいものは、Zn, Cu, Mn であったが、特に Zn の濃度に差がみられた。

Fe と Mn 及び Pb と Zn について、それぞれの関係を図10及び図11に示した。むつ小川原地域と八戸市庁の Fe-Mn, Pb-Zn の関係をみると、人工起源元素 (一般に、Br, Pb, V, W, Zn 等といわれている<sup>5)</sup>) とみられる Pb-Zn 関係の方に顕著な差がみられた。Fe-Mn の関係について、八戸市庁とむつ小川原地域を比較すると、八戸市庁の方が濃度が高いことがわかるが、Mn/Fe 比も大きくなっていることが注目される。すなわち、むつ小川原地域の Fe, Mn は土壌からのものと考えられるが、八戸市庁の Fe, Mn は、八戸地域に鉄鋼業の工場があるところから、土壌のほかにも工場からのものもあると推定される。

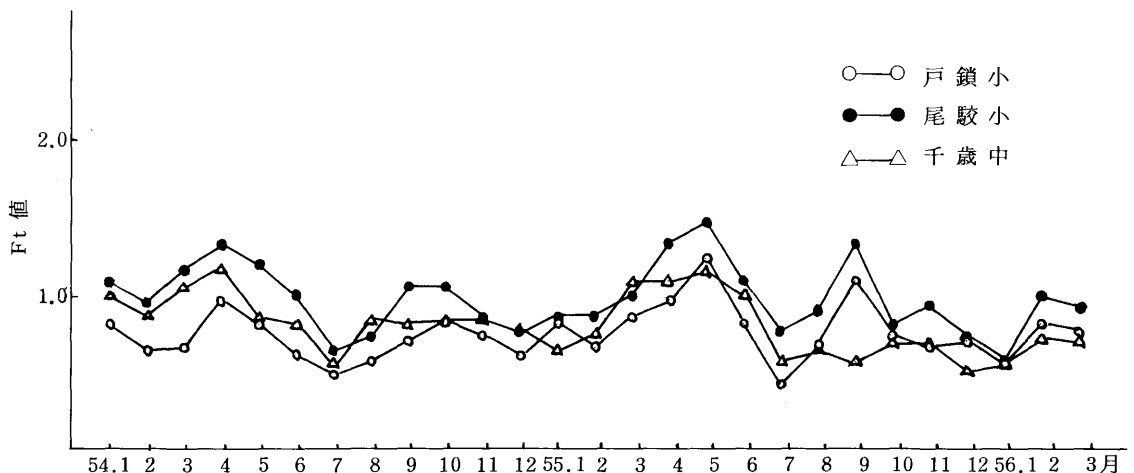


図3 Ft 値の経月変化



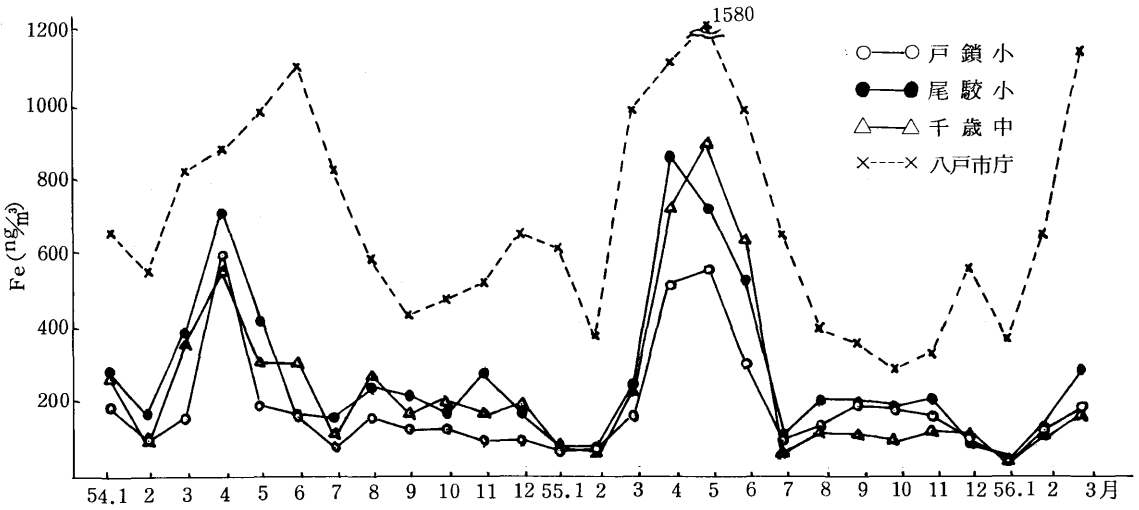


図4 Fe濃度の経月変化

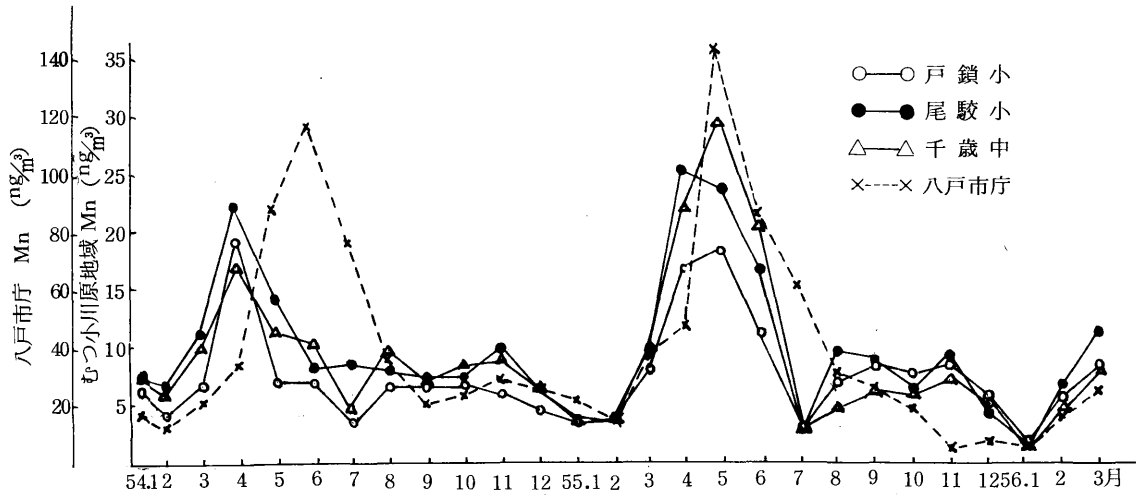


図5 Mn濃度の経月変化

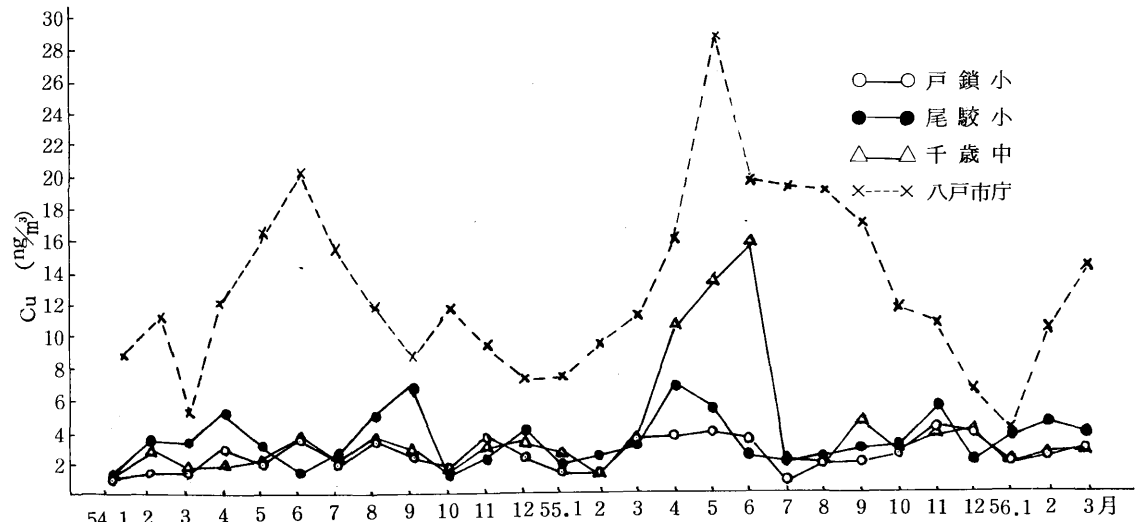


図6 Cu濃度の経月変化

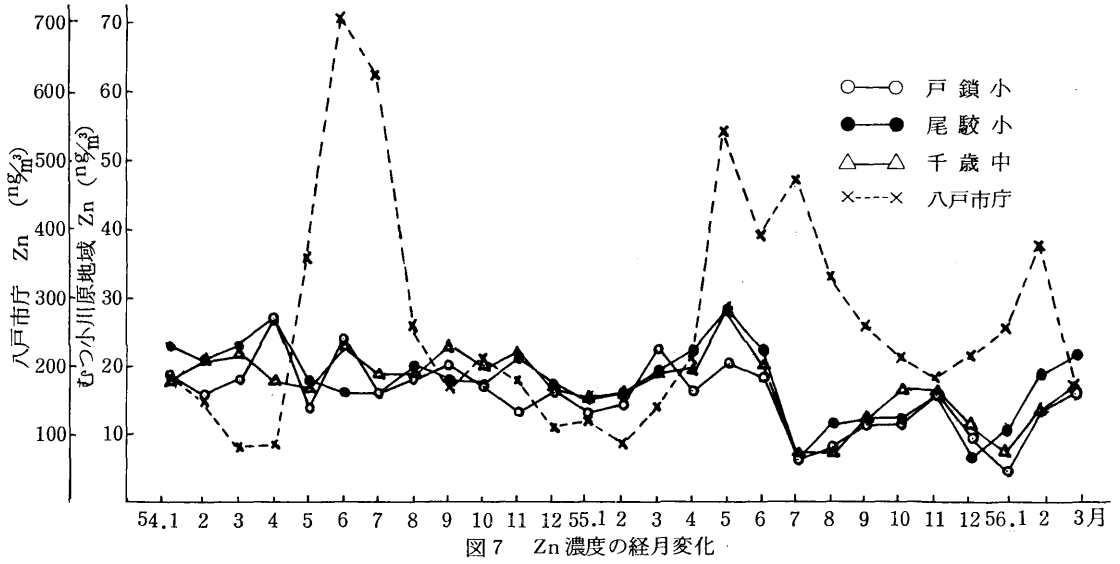


図7 Zn濃度の経月変化

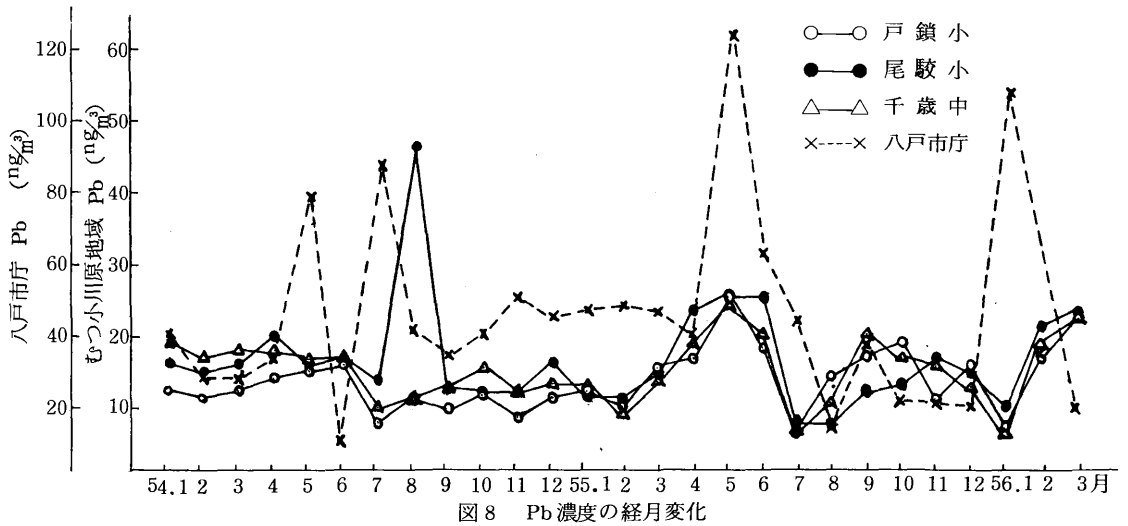


図8 Pb濃度の経月変化

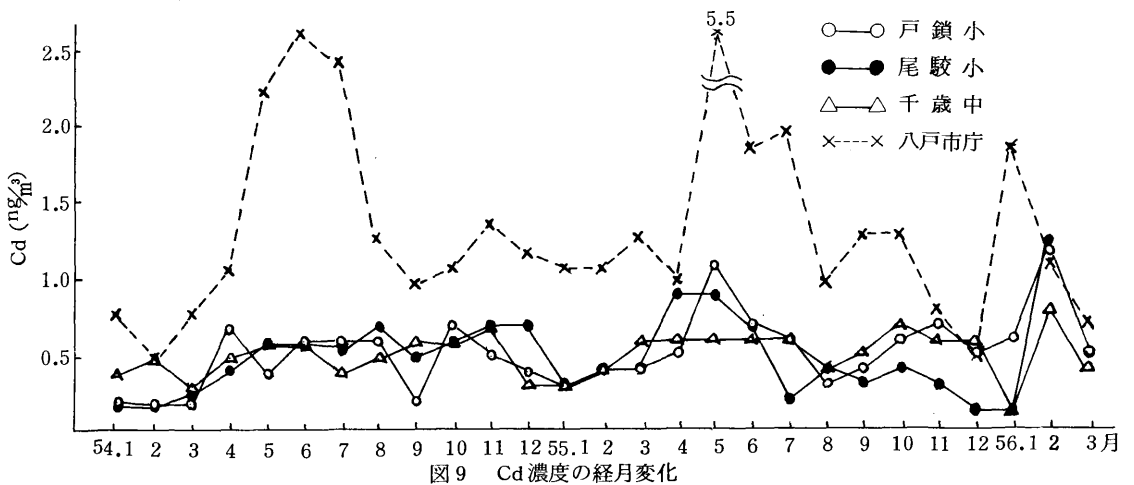


図9 Cd濃度の経月変化

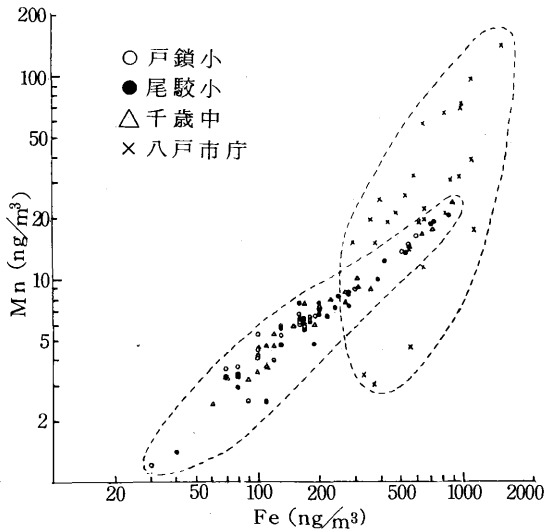


図10 Fe濃度とMn濃度の関係

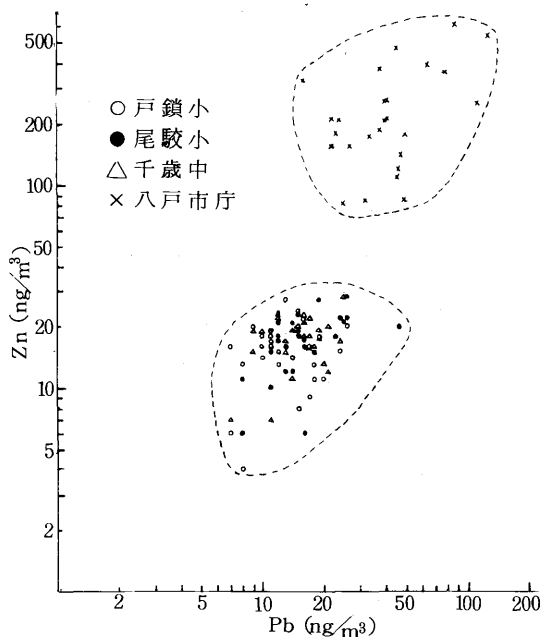


図11 Pb濃度とZn濃度の関係

むつ小川原地域の最も非汚染的地点の戸鎖小及び八戸市庁について、重金属濃度及び浮遊粒子状物質濃度の相関を表6、表7に示した。

戸鎖小で高い相関 ( $r > 0.80$ ) を示したものは、S.P.M.-Fe, S.P.M.-Mn, Fe-Mnであり、むつ小川原地域の他の2地点でも同じ傾向がみられた。八戸市庁ではS.P.M.-Fe, Mn-Cu, Mn-Cdが高い相関を示し、むつ小川原地域で高い相関を示さないMn-Cd, Cu-Cd,

Zn-Cd, Pb-Cd, Mn-Ni, Zn-Niにも比較的高い相関 ( $r > 0.70$ ) を示した。

すなわち、むつ小川原地域の浮遊粒子状物質は、八戸市庁のように人工発生源からとみられる重金属の相関が高くないこと及び土壌起源とみられるFe, MnとS.P.M.の相関が高いことから、ほとんど土壌等の自然発生源からのものであると考えられる。

表6 戸鎖小の各項目間の相関

	S.P.M.	Fe	Mn	Cu	Zn	Pb	Cd
S.P.M.	1.00	0.85	0.87	0.46	0.48	0.59	0.39
Fe		1.00	0.98	0.38	0.54	0.51	0.36
Mn			1.00	0.39	0.63	0.50	0.29
Cu				1.00	0.13	0.55	0.52
Zn					1.00	0.13	0.04
Pb						1.00	0.41
Cd							1.00

$\alpha = 0.01 \quad r \geq 0.49 \quad n = 27$

表7 八戸市庁の各項目間の相関

	S.P.M.	Fe	Mn	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni
S.P.M.	1.00	0.89	0.79	0.63	0.51	0.37	0.67	0.50
Fe		1.00	0.77	0.62	0.41	0.33	0.60	0.46
Mn			1.00	0.86	0.75	0.50	0.90	0.71
Cu				1.00	0.71	0.31	0.77	0.63
Zn					1.00	0.33	0.71	0.73
Pb						1.00	0.72	0.19
Cd							1.00	0.54
Ni								1.00

$\alpha = 0.01 \quad r \geq 0.49 \quad n = 27$

### 3.5 重金属含有率

浮遊粒子状物質の重金属含有率 ( $\mu\text{g}/\text{mg}$ ) を表8に示した。

むつ小川原地域3地点の平均含有率は、Feについては八戸市庁の0.67倍であり、あまり差がないが、人工起源元素のZnは、0.15倍でかなり差があり、浮遊粒子状物質の資的な違いを明らかにしている。また、R.Damsらのダストの全元素分析結果<sup>6)</sup>と比較しても、むつ小川原地域の浮遊粒子状物質の重金属濃度は低く、特に人工起源元素のZnは0.14倍、Pbは0.16倍と低いレベルであった。

Fe含有率と、Zn含有率の経月変化を図12及び図13に示した。

Feは、むつ小川原地域及び八戸市庁とも春季に高い傾向があった。ただ、むつ小川原地域が夏季の7月や冬季

表8 浮遊粒子状物質の重金属含有率

( $\mu\text{g}/\text{mg}$ )

地点	Min~Max Av.	Fe	Mn	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni
戸鎖小	Min~Max	4.2~24.0	0.17~0.64	0.06~0.39	0.44~1.55	0.52~1.73	0.01~0.08	< 0.3
	Av.	10.2	0.37	0.16	0.97	0.87	0.03	
尾駸小	Min~Max	5.4~24.1	0.16~0.63	0.07~0.51	0.39~1.42	0.28~2.96	0.01~0.09	< 0.4
	Av.	12.7	0.39	0.19	0.95	0.94	0.03	
千歳中	Min~Max	4.6~25.7	0.15~0.67	0.07~0.50	0.38~1.63	0.54~2.33	0.01~0.07	< 0.8
	Av.	12.4	0.41	0.21	1.05	0.96	0.03	
八戸市庁	Min~Max	10~25.4	0.10~2.14	0.14~0.62	2.22~1.41	0.15~3.92	0.01~0.08	0.10~3.58
	Av.	17.9	0.79	0.31	6.73	1.21	0.04	1.02

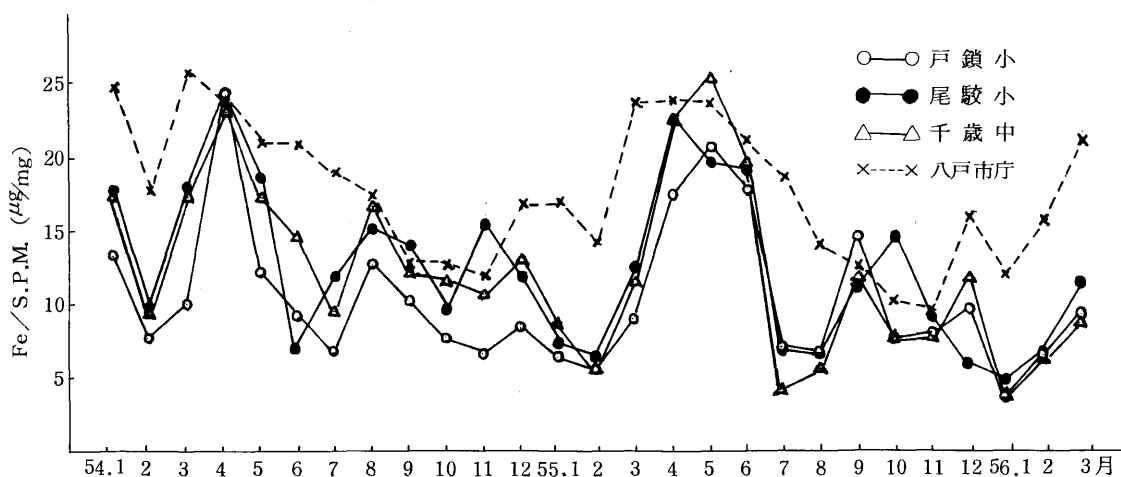


図12 Fe含有率の経月変化

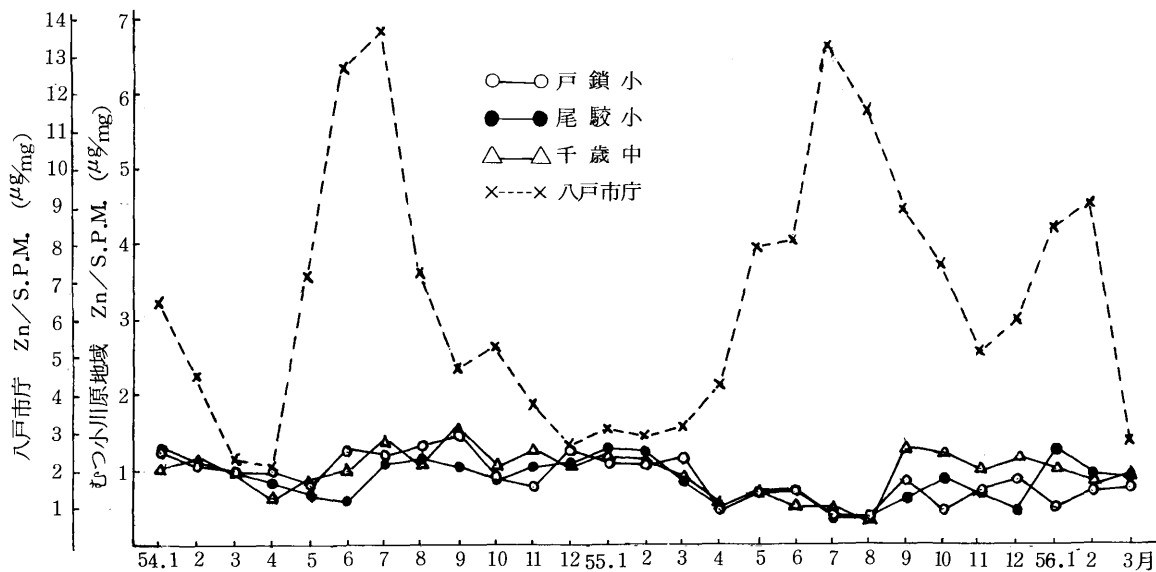


図13 Zn含有率の経月変化

の1月に低い含有率であるのに対し、八戸市庁は夏季及び冬季の含有率は、それほど低くはなかった。

Znの経月変化は、むつ小川原地域と八戸市庁で明らかな違いがあり、八戸市庁は昭和54年6月～7月、昭和55年7月～8月に高い含有率を示したのに対し、むつ小川原地域は、昭和55年4月～8月に多少低くなった程度である。八戸市庁の経月変化は、人工発生源の影響をうかがわせる。

すなわち、重金属含有率及びその経月変化からみてもむつ小川原地域の浮遊粒子状物質は人工起源元素の含有率が少なく、自然発生源の影響をうけている非汚染地域

であるといえる。

### 3.6 黄砂現象

今回、調査対象期間とした昭和54年1月～昭和56年3月までの間に、北日本に影響を与えたとみられる黄砂現象は、昭和54年4月11日、4月15日～16日、昭和55年4月20日～22日、5月5日であったことが知られている。<sup>7)8)9)</sup>

むつ小川原地域における約15日間単位の浮遊粒子状物質濃度は、黄砂現象のあったときを測定期間内に含んでいる場合は、その前後の期間より高い濃度を示した。例として昭和54年4月の測定結果を表9に示したが、3地点とも黄砂現象のあった月の前半が高い濃度であった。

また、図2の浮遊粒子状物質濃度の経月変化にみられるように、黄砂現象のあった昭和54年4月、昭和55年4月、5月の濃度は高くなった。

これは、北日本では西日本のように黄砂現象は強いが、むつ小川原地域のような非汚染地域では、黄砂現象時の高濃度は平均化されても、約15日間単位及びその月の濃度は高くなることを示している。

また、表9のFt値をみると、黄砂現象のあったときの値は、3地点とも高くなった。これは、黄砂現象のような一時的な高濃度に対するローボリューム・エア・サンプラーと光散乱デジタル粉じん計の追従性の相違によるものと考えられる。

表9 浮遊粒子状物質濃度及びFt値

地 点	測 定期間	S.P.M. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Ft 値
戸 鎖 小	54.3.29 ~ 4.16	32.4	1.19
	54.4.16 ~ 4.27	17.0	0.71
尾 駁 小	54.3.29 ~ 4.16	35.4	1.52
	54.4.16 ~ 4.27	20.2	1.00
千 歳 中	54.3.30 ~ 4.16	30.6	1.48
	54.4.16 ~ 5. 1	17.9	0.82

表10 重 金 属 濃 度

( $\text{ng}/\text{m}^3$ )

地 点	測 定期間	Fe	Mn	Cu	Zn	Pb	Cd
戸 鎖 小	54.3.29 ~ 4.16	910	23.5	3.7	33	14	0.8
	54.4.16 ~ 4.27	250	8.0	1.1	20	13	0.5
尾 駁 小	54.3.29 ~ 4.16	910	22.9	5.9	30	24	0.3
	54.4.16 ~ 4.27	400	11.4	2.0	24	10	0.5
千 歳 中	54.3.30 ~ 4.16	830	20.7	2.0	20	22	0.4
	54.4.16 ~ 5. 1	260	7.7	1.4	16	11	0.5

表11 重 金 属 含 有 率

( $\mu\text{g}/\text{mg}$ )

地 点	測 定期間	Fe	Mn	Cu	Zn	Pb	Cd
戸 鎖 小	54.3.29 ~ 4.16	28.1	0.73	0.11	1.02	0.43	0.02
	54.4.16 ~ 4.27	14.7	0.47	0.06	1.18	0.76	0.03
尾 駁 小	54.3.29 ~ 4.16	25.7	0.65	0.17	0.85	0.68	0.01
	54.4.16 ~ 4.27	19.8	0.56	0.10	1.19	0.50	0.02
千 歳 中	54.3.30 ~ 4.16	27.1	0.68	0.07	0.65	0.72	0.01
	54.4.16 ~ 5. 1	14.5	0.43	0.08	0.89	0.61	0.03

昭和54年4月の重金属濃度を表10に、重金属含有率を表11に示した。(重金属類は、原則として1カ月分をまとめて分析したが、昭和54年4月分は、約15日間単位で捕集したものを分析した)。

黄砂現象のあった4月前半の重金属濃度は平均化されているが、Fe、Mnについては、黄砂現象のなかった昭和54年4月後半と比較し、いずれの地点でも濃度が高くなっているのがわかる。Feは、通常濃度の3~4倍、Mnは通常濃度の2~3倍であった。

また、重金属含有率をみると、Feは、通常の2~3倍、Mnは、通常の1.5~2倍であった。

すなわち、むつ小川原地域のような非汚染地域では、黄砂現象のあったときは、Fe、Mn濃度及びFe、Mn含有率の高くなる現象がみられた。

#### 4. 結 語

- 1) むつ小川原地域の浮遊粒子状物質濃度及び重金属濃度とも非汚染地域の濃度レベルであった。
- 2) むつ小川原地域の浮遊粒子状物質は、重金属濃度及び重金属含有率からみて、人工発生源の影響はみられず、土壌、黄砂等の自然発生源に由来すると考えられる。
- 3) むつ小川原地域におけるFt値は、雪や地上の凍結の影響がある11月~3月を除くと、相対湿度との関係がみとめられた。

- 4) 黄砂現象があったときは、非汚染地域のむつ小川原地域では、浮遊粒子状物質濃度、Ft値、Fe濃度、Mn濃度、Fe含有率、Mn含有率が高くなった。

#### 文 献

- 1) 環境庁大気保全局大気規制課：昭和55年度一般環境大気測定局測定結果報告、61~65(昭和56年12月)
- 2) 磯野謙治編，“大気環境の科学2、大気汚染物質の動態”：小野晃、エアロゾル、85~141、東京大学出版会(1979)
- 3) 橋本芳一：環境技術10(9)、323~328(1981)
- 4) 真室哲雄ほか：大気汚染学会誌、13、357(1978)
- 5) 田中茂、田村定義、橋本芳一、大歳恒彦：第22回大気汚染学会講演要旨集、232(1981)
- 6) 鈴木武夫編，“環境科学特論、大気汚染の機構と解析”：橋本芳一、大気エアロゾルの成分と挙動、115、産業図書(1980)
- 7) 気象庁監修：気象 ㊟266 16~17(1979)
- 8) 同 上：同上 ㊟278 16~17(1980)
- 9) 同 上：同上 ㊟279 16~17(1980)

# 八戸市における浮遊粉じん及び重金属、 水溶性成分の粒径分布

## Size Distributions of Atmospheric Suspended particulates, Heavy Metals and Water-soluble Components in Hachinohe City

石塚 伸一\*・山田 良一

### 1. 緒 言

浮遊粒子状物質は、SO<sub>x</sub>やNO<sub>x</sub>などとともに代表的な汚染物質の一つであり、人や健康及び生活環境を阻害する物質であるにもかかわらず、環境基準を達成しているのは、全国の測定局のうち3割にも満たない状況である。

八戸市においても環境基準をクリアしていない。<sup>1)</sup>

また、ハイボリによる大気中Ni, Cd, Pb, Zn濃度は、非汚染地域である六ヶ所村より約10倍高い状況にある。<sup>2)</sup>

そこで、浮遊粉じんの実態把握を深めるために、従来から調査されている浮遊粉じん及び浮遊粉じん中の重金属、水溶性成分濃度の他に、これらの粒径分布を調査した。粒径分布は、ガス状物質にはない浮遊粉じん特有のものであり、発生源推定、人体への取り込みなどについて重要な情報を与えるものである。

### 2. 調査方法

#### 2.1 調査時期

昭和55年4月～昭和56年3月

#### 2.2 調査場所

八戸市庁及び八戸第二魚市場の屋上。

なお、八戸市には、火力発電、Ni製錬、Cd、Pb、Zn製錬、鉄鋼、化学肥料、セメント、パルプ工場等が立地している。

#### 2.3 試料採取方法

捕集機器：アンダーセンエアサンプラー

(ダイレックAN-200, 吸引量28.3ℓ/m)

捕集ろ紙：各ステージ、バックアップフィルターとも石英繊維ろ紙(QAST-2500)

捕集期間：連続約10日間

ここで、捕集材に石英繊維ろ紙を用いたのは、ガラス板よりBounce off effect(再飛散)の小さいこと、酸性ガスの吸着が少ないこと、含有重金属の少ないことによる。

また、十分秤量されるくらいの粉じんが捕集され、かつ各分級ステージのノズルの目詰りが起こらないことを考慮し、捕集期間を約10日間とした。

#### 2.4 分析方法

捕集用ろ紙は、50% CaCl<sub>2</sub>水溶液デシケーター中に48時間以上放置後秤量した。

重金属は2ヶ月、水溶性成分は1ヶ月分を各ステージごとに合して分析した。

重金属：各ステージごとに合したフィルターを200mlのコニカルビーカーに入れ、(1+1)HNO<sub>3</sub> 100ml, 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10mlを加え、時計皿をかぶせた後、水溶上で3時間加温する。この間30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10mlを2回追加する。冷後、桐山ろ紙NO5Cでろ過後ホットプレート上で乾固直前まで濃縮、(2+98)HNO<sub>3</sub> 5~10mlで溶解の上、試料液とした。

水溶性成分：各ステージごとに合したフィルターを100mlのコニカルビーカーに入れ、蒸留水50mlを加える。パラフィルムをかけ、超音波洗浄槽に10分間浸し、水溶上で3時間加温する。冷後、桐山ろ紙NO5Cでろ過50mlにメスアップの上、試料液とした。

Fe, Mn, Zn, Cd, Pb : 原子吸光度法  
Ni, Cu, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> : 原子吸光度法  
Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> : 炎光光度法  
Cl<sup>-</sup> : チオシアン酸第二水銀法  
SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> : 塩化バリウム比濁法  
NO<sub>3</sub><sup>-</sup> : Cd-Cuカラム還元法  
NH<sub>4</sub><sup>+</sup> : インドフェノール法  
F<sup>-</sup> : イオン電極法

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 浮遊粉じん

浮遊粉じん測定結果は、大気汚染測定結果<sup>3)</sup>のとおりである。

\* 青森県公害調査事務所

3.1.1 浮遊粉じんの粒径分布

各季節ごとの浮遊粉じんの粒径分布を、図1に示す。図において横軸は粒径、縦軸は $\Delta m / \Delta \log d$ である。ここで、 $\Delta m$ ：各ステージの質量濃度

$\Delta \log d$ ：対数変換した粒径の幅である。

実際の質量濃度は、ある粒径範囲と粒径分布曲線で囲まれた面積であらわされる。<sup>4)</sup>

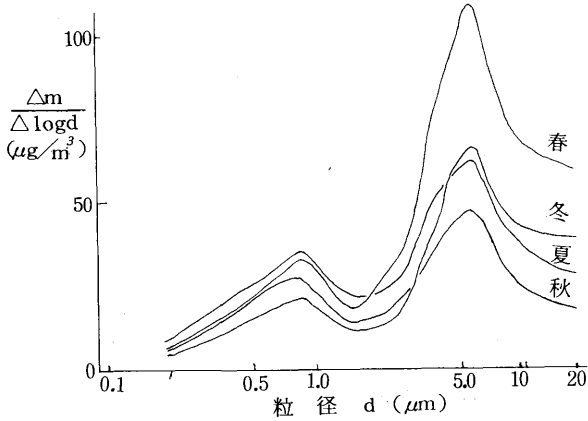


図1・1 浮遊粉じんの粒径分布, 市庁, 55年度

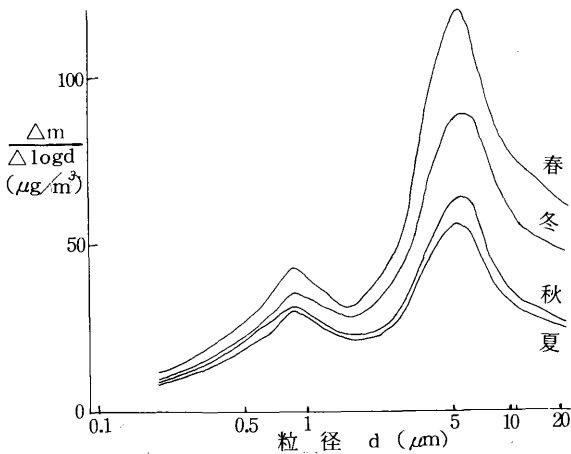


図1・2 浮遊粉じんの粒径分布, 第二魚市場, 55年度  
市庁, 第二魚市場とも、5.5 μmと0.85 μm前後をピークとし、1.5 μm付近を谷とする二山型分布であった。

そこで、ステージ0～4：粗大粒子、5～8：微小粒子と大別すると、浮遊粉じんは、粗大粒子と微小粒子の二つの異なる粒子群より成り立っていると考えられる。このことは、後述する重金属、水溶性成分の粒径分布からもいえることである。

藤村らによれば、粗大粒子は、主として自然界に発生源を持つものであり、風による土壌粒子の舞い上り、海塩粒子や機械的摩擦により生成した粒子より成り立っているのに対し、微小粒子は、主として人為的な活動に発生源を持つものであり、燃焼状態を経て生成した粒子、大

気化学反応による二次生成粒子より成り立っているとされている。<sup>5)</sup>

次に、粒径と人体への取り込みの関係については、次のようにいわれている。<sup>6)</sup>

10 μm以上の粒子状物質は、鼻腔および咽頭部でほとんど捕捉されるが、5 μmまでは90%が気道および肺胞に沈着し、5 μm以下の粒子については、0.5 μmまでは沈着率は次第に減少し、0.5 μmで20～30%の沈着率を示す。これより小さい粒子については沈着率は再び増加する。また、肺胞沈着率は、2～4 μmの間の粒子が最も大で、0.4 μmの粒子で最低となる。そして、0.4 μm以下の粒子の沈着率は再び増加すると考えられる。なお、この呼吸器沈着率は、呼吸量と呼吸数によって影響を受ける。

3.1.2 浮遊粉じん濃度と粗大粒子濃度・微小粒子濃度

石英繊維ろ紙上に捕集された粒子を見ると、概して粗大粒子は茶褐色、微小粒子は黒色を呈していた。

図2に浮遊粉じん濃度と粗大粒子、微小粒子濃度の関係、図3に粗大粒子濃度と微小粒子濃度の関係を示す。

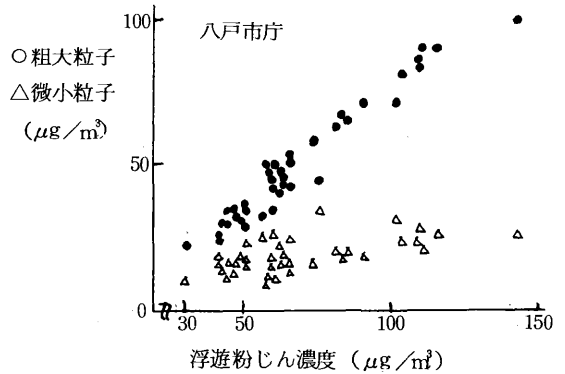


図2・1 浮遊粉じんと粗大粒子、微小粒子濃度

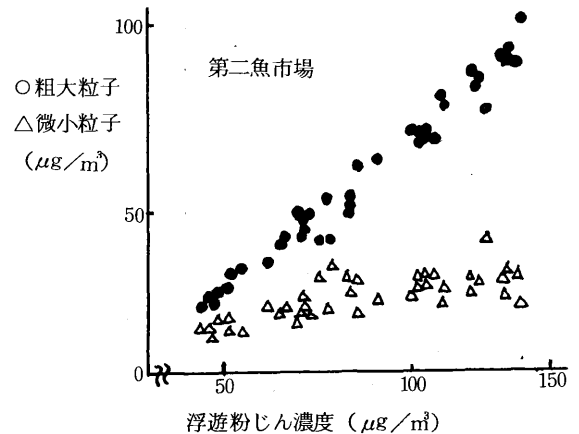


図2・2 浮遊粉じんと粗大粒子、微小粒子濃度



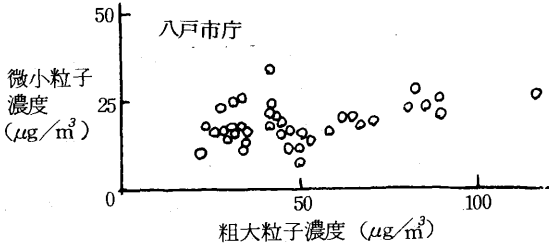


図3・1 粗大粒子濃度と微小粒子濃度

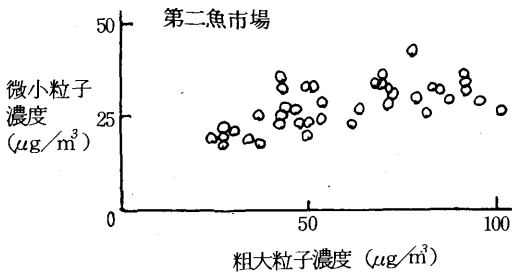


図3・2 粗大粒子濃度と微小粒子濃度

市庁においては、微小粒子濃度は10~30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、粗大粒子濃度は20~90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、第二魚市場においては、微小粒子濃度は20~40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、粗大粒子濃度は、25~100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。両地点とも、微小粒子濃度はほぼ一定しているのに対し、粗大粒子濃度は変動が大きかった。

市庁、第二魚市場とも粗大粒子濃度は微小粒子濃度より常に多く、浮遊粉じんに占める粗大粒子・微小粒子の割合は、それぞれ約70%、30%であった。

浮遊粉じん濃度は、粗大粒子濃度によって大きく左右されていた。

粗大粒子濃度の季節変化をみると、春に高くなっていた。春の雪どけあとの地表は乾燥しており、土壌粒子が舞い上がりやすい状況にあるためと考えられる。また、西日本ほど顕著でないにしても、黄砂の影響を受けている可能性も考えられる。

### 3.2 重 金 属

重金属濃度を表1に示す。

市庁と第二魚市場を比較すると、夏のNiを除いて、第二魚市場の方が濃度が高く、なかでも春のNi、Mn及び、秋のMnが数倍、冬のNi、Znが10倍、Mnが20倍濃度が高かった。これは、第二魚市場の方がNi製練工場の影響を受けやすい位置にあるためと考えられる。

表1・1 大気中重金属濃度 市庁 (ng/m<sup>3</sup>)

	Fe	Mn	Ni	Pb	Cd	Cu	Zn
春	粗大粒子	2431	63	16	25	0.6	8.4
	微小粒子	135	13	4	34	1.0	6.5
	Total	2566	76	20	59	1.6	14.9
夏	粗大粒子	1698	99	41	34	1.0	112
	微小粒子	155	30	8.8	53	1.7	185
	Total	1853	129	49.8	87	2.7	297
秋	粗大粒子	996	40	9.4	28		74
	微小粒子	99	16	2.00	35		108
	Total	1015	56	11.4	63		182
冬	粗大粒子	1205	32	3.5	57	1.0	45
	微小粒子	45	3.2	1.0	45	1.1	34
	Total	1250	35.2	4.5	102	2.1	79

表1・2 大気中重金属濃度 第二魚市場 (ng/m<sup>3</sup>)

	Fe	Mn	Ni	Pb	Cd	Cu	Zn
春	粗大粒子	4018	311	86	41	1.1	17
	微小粒子	648	157	14	67	1.7	15
	Total	4666	468	100	108	2.8	32
夏	粗大粒子	1619	98	21	28	0.7	111
	微小粒子	217	70	6	50	1.3	151
	Total	1836	168	27	78	2.0	262
秋	粗大粒子	1702	204	22	35		192
	微小粒子	467	162	5	57		342
	Total	2169	366	27	92		534
冬	粗大粒子	2885	391	32	79	1.4	20
	微小粒子	862	288	9	185	3.0	29
	Total	3747	679	41	264	4.4	49

#### 3.2.1 重金属の粒径分布

市庁における重金属の粒径分布を図4に示す。

Feは5.5 $\mu\text{m}$ 付近をピークとする一山型、Mn、Niは5.5 $\mu\text{m}$ 付近に大きいピーク、0.85 $\mu\text{m}$ 前後に小さいピークを持つ二山型、Cd、Pb、Znは0.85 $\mu\text{m}$ 付近に大きいピーク、3 $\mu\text{m}$ 前後に小さなピークを持つ二山型、Cuは5.5 $\mu\text{m}$ と0.85 $\mu\text{m}$ 付近にほぼ同じピークを持つ二山型分布であった。

ただし、冬期のCd、Pb、Znは他の季節と様子が異なり、Cd、Pbは3 $\mu\text{m}$ 前後をピークとする一山型、Znは3 $\mu\text{m}$ 前後に大きいピーク、0.85 $\mu\text{m}$ 付近に小さなピークを持つ二山型分布であった。

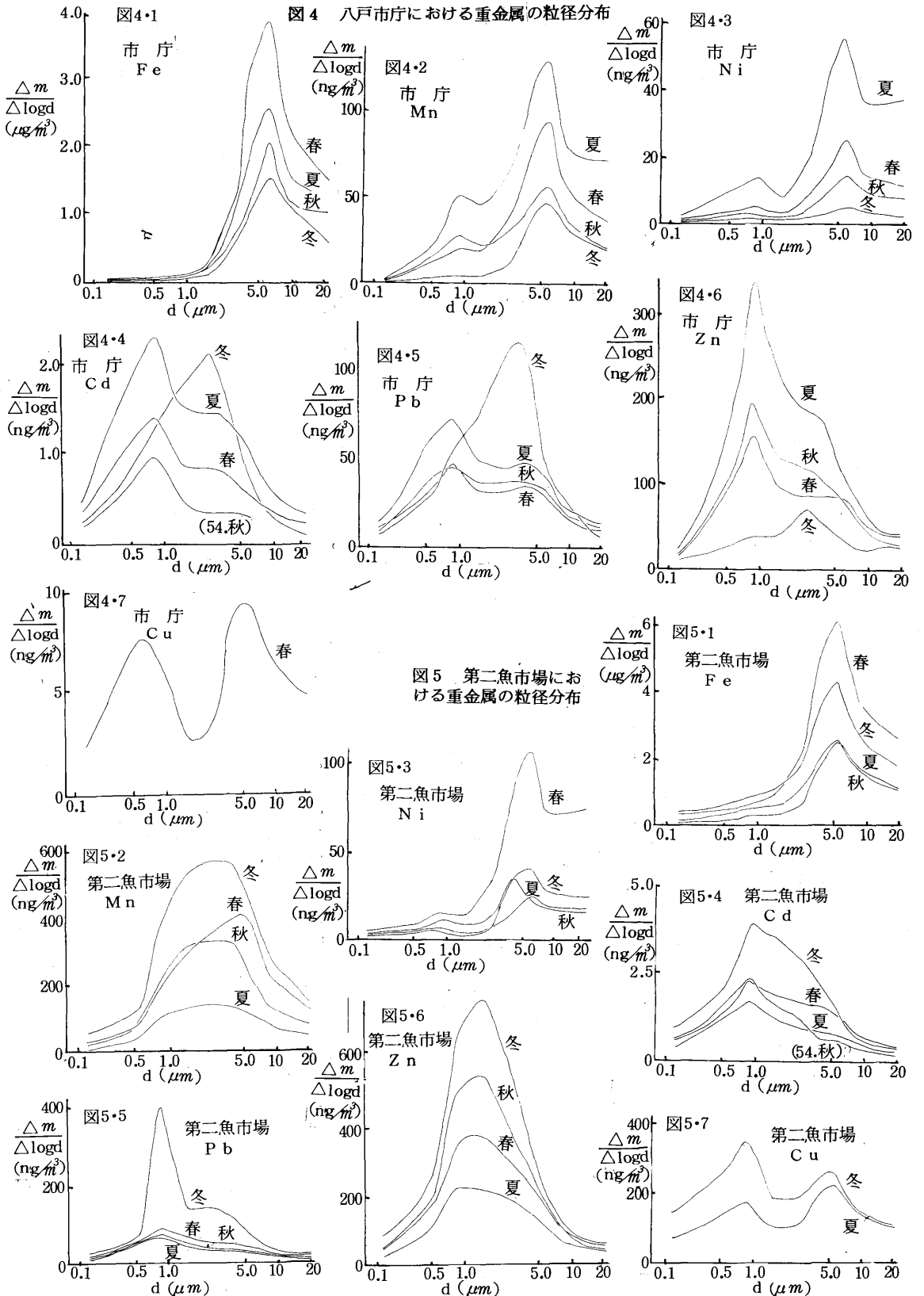
第二魚市場における重金属の粒径分布を図5に示す。

Fe、Ni、Cd、Pbは、市庁とほぼ同じ粒径分布パターンであるが、Mn、Znについては、粒径分布が異なっていた。すなわち、Znは1.5 $\mu\text{m}$ 付近をピークとする一山分布、Mnは2~4 $\mu\text{m}$ をピークとする一山型分布であった。

ここで、浮遊粉じんの粒径分布と重金属の粒径分布を比較してみると、多くは浮遊粉じんのピークと重金属のピークが一致するが、なかには、市庁の冬のCd、Pb、Zn、第二魚市場のZn、Mnのように、浮遊粉じんでは谷となっている1~3 $\mu\text{m}$ の粒径にピークを持つものもあった。

ここで、重金属は、その粒径分布から、次の三つのグループに大別される。

図4 八戸市庁における重金属の粒径分布



- ①粗大粒子に多く存在するもの：Fe, Mn, Ni
- ②微小粒子に多く存在するもの：Cd, Pb, Zn
- ③両方にほぼ等しく存在するもの：Cu

表2に重金属の粗大粒子と微小粒子に存在する割合を示す。

表2 重金属の粗大粒子と微小粒子に存在する割合(%)

		第二魚市場				市 庁			
		春	夏	秋	冬	春	夏	秋	冬
Fe	粗大粒子	86	88	78	77	95	92	91	96
	微小粒子	14	12	22	23	5	8	9	4
Mn	粗大粒子	67	58	56	58	83	77	71	91
	微小粒子	33	42	44	42	17	23	29	9
Zn	粗大粒子	41	42	36	35	44	38	41	57
	微小粒子	59	58	64	65	57	62	59	43
Ni	粗大粒子	87	77	82	79	81	82	83	77
	微小粒子	13	23	18	21	19	18	18	23
Cd	粗大粒子	40	34		32	36	37		46
	微小粒子	60	66		68	64	63		54
Pb	粗大粒子	38	35	38	30	42	40	44	56
	微小粒子	62	65	62	70	58	60	56	44
Cu	粗大粒子	54			41	56			
	微小粒子	46			59	44			

市庁において、Fe, Mn, Niは粗大粒子にそれぞれ、90~95%、70~90%、80%存在し、一方Cd, Pb, Znは微小粒子に約60%存在していた。

第二魚市場において、Fe, Mn, Niは粗大粒子にそれぞれ、80~90、60、80%存在し、一方Cd, Pb, Znは微小粒子に60~70%存在していた。

次に第二魚市場と市庁の重金属濃度を粗大粒子、微小粒子別に比較すると表3のとおりであった。

粗大粒子：夏では、各重金属とも市庁と第二魚市場はほぼ同じか市庁の方が若干多いが、春、秋、冬では第二魚市場の方が多く、Feは2倍、Mnは5~10倍、Niは2~10倍、Cdは2倍、Pbは1.5倍、Znは2.5~6倍であった。

表3 第二魚市場と市庁の重金属濃度の比率  
(第二魚市場/市庁)

		Fe	Mn	Ni	Cd	Pb	Zn
		春	粗大粒子	1.7	4.9	5.5	1.9
	微小粒子	4.8	11.7	3.8	1.6	2.0	2.7
夏	粗大粒子	1.0	1.0	0.5	0.7	0.8	1.0
	微小粒子	1.4	2.3	0.7	0.7	1.0	0.8
秋	粗大粒子	1.7	5.1	2.3		1.2	2.6
	微小粒子	4.7	9.9	2.4		1.6	3.2
冬	粗大粒子	2.4	12	9.4	1.5	1.4	5.8
	微小粒子	19	90	8.5	2.6	4.1	14

微小粒子：夏のNi, Cd, Znは市庁の方が若干多いがそれ以外では第二魚市場の方が多く、特に冬には、Mnが90倍、Feは19倍、Znは14倍、Niは8.5倍であった。また、春・秋のMnは10倍であった。

### 3.2.2 重金属の浮遊粉じん中含有率

重金属の浮遊粉じん中粒径別含有率を図6、図7に示す。

含有率の多いものから並べると、

市庁： 粗大粒子 Fe>Mn, Zn>Pb>Ni>Cd  
微小粒子 Fe>Zn>Pb>Mn>Ni>Cd

であり、

第二魚市場：粗大粒子 Fe, Mn>Zn>Ni, Pb>Cd  
微小粒子 Fe>Zn>Mn>Pb>Ni>Cd

であった。

すなわち、粗大粒子と微小粒子では重金属組成が異なっており、これら粒子の質が異なっていることを示している。

次に、市庁では、Fe, Mnは粗大粒子側で含有率が高く、一方Cd, Pbは微小粒子側で含有率が高かった。なお、Znは1.5μm付近が含有率が高くなっていた。

第二魚市場は、Fe, Cd, Pb, Znが、それぞれ市庁と類似し、Feは粗大粒子側、Cd, Pbは微小粒子側で含有率が高く、Znは1.5μm付近が最も高くなっていた。しかし、Mnについては市庁と違い、1.5μm付近が最も含有率が高い。

表4に第二魚市場と市庁の浮遊粉じん中重金属含有率の比較を示す。大気中重金属濃度同様、第二魚市場の方が含有率が高い。第二魚市場の粗大粒子中Fe, Niの含有率は、それぞれ4~5%、400~1000μg/gであり、Mnは、1.5μm付近で0.9~2%であった。

表4 第二魚市場と市庁の浮遊粉じん中重金属含有率の比率  
(第二魚市場/市庁)

	Fe	Mn	Ni	Cd	Pb	Zn
粗大粒子	2	4	5	2	1	1
微小粒子	5	4	2	1	1	1

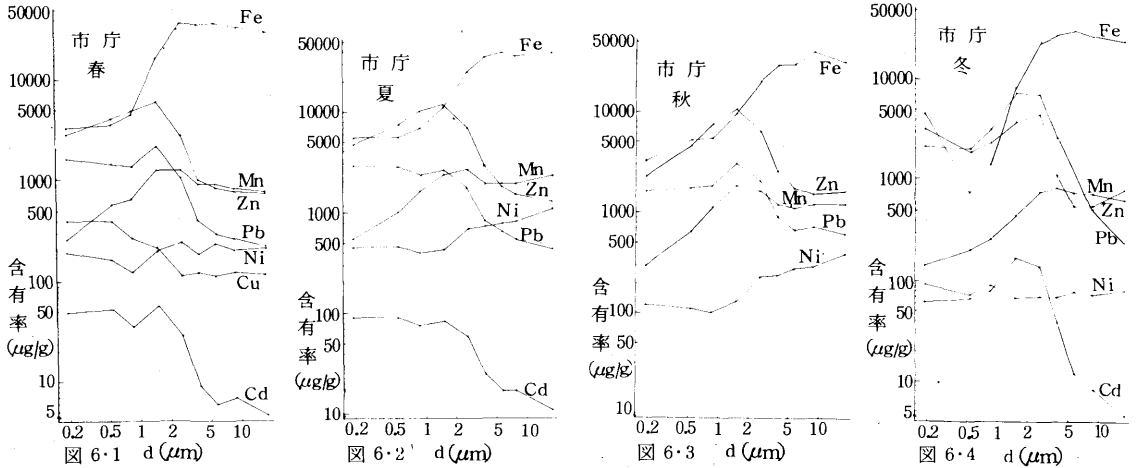


図6 重金属の浮遊粉じん中含含有率 八戸市庁

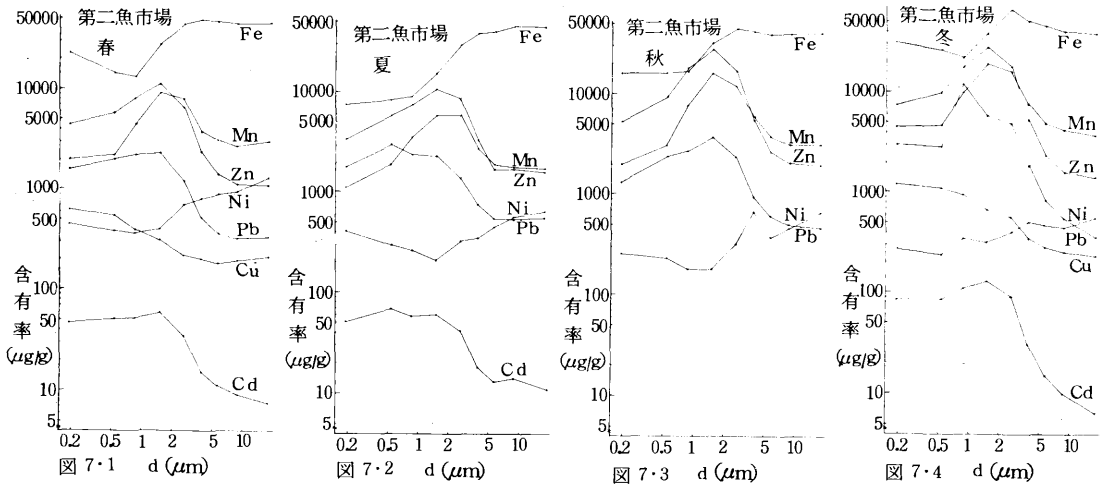


図7 重金属の浮遊粉じん中含含有率 第二魚市場

3.2.3 粗大粒子中の重金属含有率と土壌中の重金属含有率

八戸市における土壌中Fe含有率は3~4%, Mn/Fe=0.02, Ni/Fe=0.001であり, 市庁における粗大粒子中のFe含有率は3~4%, Mn/Fe=0.03~0.05, Ni/Fe=0.01~0.02である。

粗大粒子中のFe, Mnの含有率と土壌中のFe, Mnの含有率がほぼ同じであることは, 粗大粒子は, 風により舞い上がった土壌粒子に由来するものが大部分であることを示唆している。一方, Niについては, 粗大粒子中含含有率が, 土壌中含含有率のほぼ10倍であることから, 土壌粒子以外に発生源があり, これは風によるNi 鉱石の舞い上りによるものと考えられる。

先に述べたように, 第二魚市場における粗大粒子中, Ni, Mn, Fe含有率が, 市庁よりもそれぞれ, 5倍, 4倍, 2倍であることは, 第二魚市場における粗大粒子中のNi, Mn, FeがNi製錬工場の影響を強く受けているためと考えられる。

3.2.4 Cd, Pb, Zn

Cd, Pb, Znは微小粒子に多く存在し, 燃焼等高エネルギー状態を経て排出されるものと思われる。すなわち人為的汚染によるところが大きいものと考えられる。

Cd, Pb, Znの粒径分布のパターンは類似しており, Cd, Pb, Zn濃度比は, ほぼ1:35:100であった。

以上、重金属によって粒径分布が異なり、浮遊粉じんは粗大粒子と微小粒子で粒子の質が違うこと、粗大粒子中の重金属は、土壌粒子、風によるNi 鉱石の飛散等によること、微小粒子中の重金属は、燃焼等高エネルギー状態を経て排出されたものであることがわかった。また第二魚市場の方が市庁より重金属濃度が高く、工場の影響を強く受けていることを思わせた。

3.2.5 水溶性重金属

水溶性重金属の分析にあたっては、一旦溶出した重金属がフィルターに吸着することに留意しなければならないが、ここでは一応、水溶性成分試料液について分析したものを水溶性重金属とした。

粒径分布を図8に示す。

水溶性Feの大部分は微小粒子に存在し、水溶性Mnは、1.5μm付近をピークとする一山型分布、水溶性Znは、0.9μm付近をピークとする一山型分布であった。

酸可溶性重金属とは粒径分布が異なっていた。

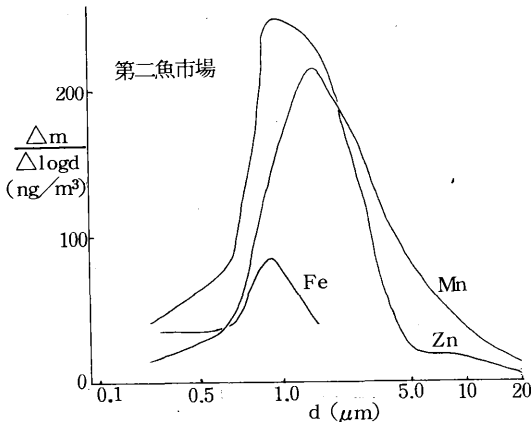


図8 水溶性重金属の粒径分布

3.3 水溶性成分

水溶性成分の測定結果を表5に示す。

3.3.1 水溶性成分の粒径分布

各成分の粒径分布を図9に示す。

Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>は4~5μm付近をピークに大部分は粗大粒子側に存在し、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は0.85μm前後をピークに大部分が微小粒子に存在していた。またNO<sub>3</sub><sup>-</sup>は、4μmと0.6~0.8μm付近にピークを持ち、粗大粒子側に多く存在する二山型分布であった。一方、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, K<sup>+</sup>は4~5μmと0.85μm付近にピークを持ち、微小粒子側に多く存在する二山型分布であった。

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は粗大粒子、微小粒子において最も多く存在し

表5.1 水溶性成分測定結果 市庁 (ng/m<sup>3</sup>)

	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
春 粗大粒子			4900	113	1160				
春 微小粒子			7030	1851	273				
春 Total			11930	1964	1433				
夏 粗大粒子	894	754	3886	106	300	24.1	96		
夏 微小粒子	183	0	5245	1422	38	0.7	230		
夏 Total	1077	754	9131	1528	338	24.8	326		
秋 粗大粒子	910	973	1454	0	649	7.6	86		
秋 微小粒子	84	0	3548	1114	209	0	223		
秋 Total	994	973	5002	1114	858	7.6	309		
冬 粗大粒子	618	940	3045	28	485	14.9	43	92	309
冬 微小粒子	193	0	5000	1708	374	0	158	44	110
冬 Total	811	940	8045	1736	859	14.9	201	136	419

表5.2 水溶性成分測定結果 第二魚市場 (ng/m<sup>3</sup>)

	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
春 粗大粒子			6950	227	1065				
春 微小粒子			7840	2148	225				
春 Total			14790	2375	1290				
夏 粗大粒子	1621	1308	4593	171	345	19.7	130		
夏 微小粒子	242	0	6226	1880	47	2.1	234		
夏 Total	1863	1308	10819	2051	392	21.8	364		
秋 粗大粒子	1199	994	5333	282	547	94	224		
秋 微小粒子	297	64	5840	1555	329	17	316		
秋 Total	1496	1058	11173	1837	876	111	540		
冬 粗大粒子	920	1085	7809	980	513	115	155	238	488
冬 微小粒子	290	379	6900	2682	563	39	193	146	130
冬 Total	1210	1464	14709	3622	1076	154	348	384	618

その含有率はそれぞれ、約10%、約20~30%であった。

各成分濃度を多い順に並べると、市庁では、

夏: 粗大粒子 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Na<sup>+</sup> > Cl<sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > F<sup>-</sup>

微小粒子 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > F<sup>-</sup>

秋: 粗大粒子 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Cl<sup>-</sup> > Na<sup>+</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > F<sup>-</sup>

微小粒子 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > Cl<sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > K<sup>+</sup> > F<sup>-</sup>

冬: 粗大粒子 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Cl<sup>-</sup> > Na<sup>+</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > K<sup>+</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > F<sup>-</sup>

微小粒子 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Cl<sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > F<sup>-</sup>

であった。

粗大粒子と微小粒子では粒子の組成が異なっており、水溶性成分からみても、粗大粒子と微小粒子の質が違っていることがわかる。

次に第二魚市場と市庁を比較すると、表6に示すように、第二魚市場では、冬の粗大粒子のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>が市庁の35倍、秋、冬の粗大粒子のF<sup>-</sup>が市庁の8~12倍であるのを除けば、他の市庁の1~2倍であった。

表6 第二魚市場と市庁の水溶性成分濃度の比率  
(第二魚市場/市庁)

	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>
春	粗大粒子		1.4	2.0	0.9		
	微小粒子		1.1	1.2	0.8		
夏	粗大粒子	1.8	1.7	1.2	1.6	1.1	0.8
	微小粒子	1.3	1.2	1.3	1.2	3.2	1.0
秋	粗大粒子	1.3	1.0	3.7	0.8	12	2.6
	微小粒子	3.5	1.6	1.4	1.6	1.6	1.4
冬	粗大粒子	1.5	1.2	2.6	3.5	1.1	7.7
	微小粒子	1.5	1.4	1.6	1.5	1.5	1.2

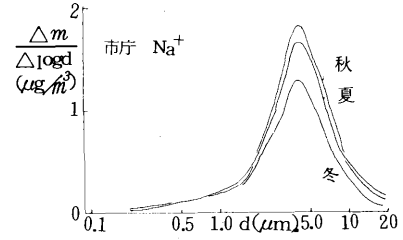


図9・1

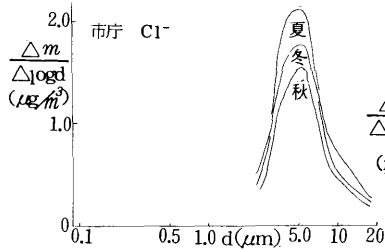


図9・2

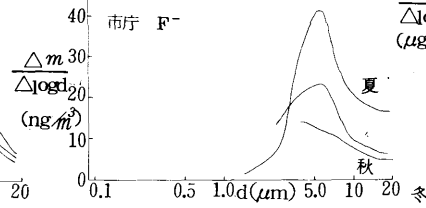


図9・3

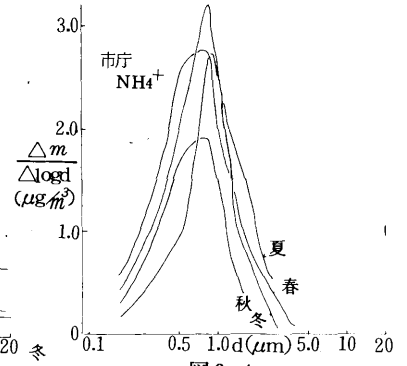


図9・4

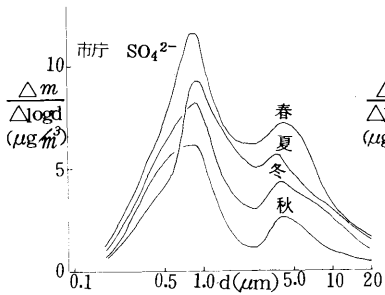


図9・5

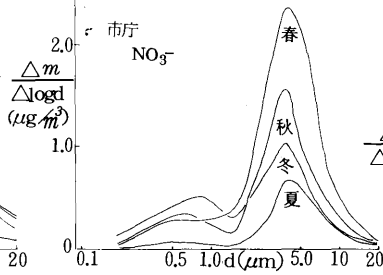


図9・6

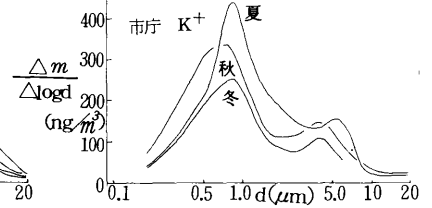


図9・7

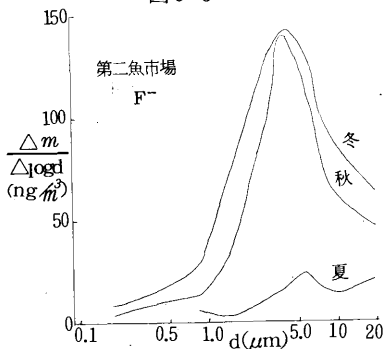


図9・8

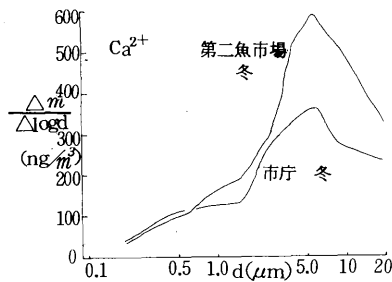


図9・9

図9 水溶性成分の粒径分布

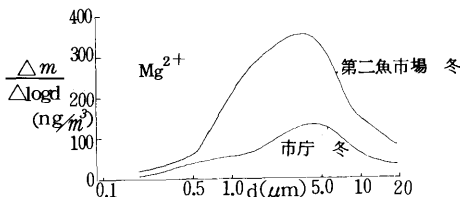


図9・10

3.3.2 水溶性成分の粗大粒子濃度と微小粒子濃度  
表7に水溶性成分の粗大粒子, 微小粒子に存在する割合を示す。

Na<sup>+</sup> は粗大粒子に80~90%存在していた。

Cl<sup>-</sup> は粗大粒子にほぼ100%存在していた。

Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> は粗大粒子に70~80%存在していた。

表7 水溶性成分の粗大粒子と微小粒子に存在する割合 (%)

		第二魚市場				市 庁			
		春	夏	秋	冬	春	夏	秋	冬
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	粗大粒子	47	42	48	53	41	42	29	38
	微小粒子	53	58	52	47	59	58	71	62
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	粗大粒子	<b>83</b>	<b>88</b>	63	47	<b>81</b>	<b>89</b>	<b>76</b>	56
	微小粒子	17	12	37	53	19	11	24	44
Cl <sup>-</sup>	粗大粒子	<b>100</b>	<b>94</b>	<b>74</b>		<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
	微小粒子	0	6	26		0	0	0	0
F <sup>-</sup>	粗大粒子	<b>90</b>	<b>85</b>	<b>75</b>		<b>97</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	
	微小粒子	10	15	25		3	0	0	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	粗大粒子	10	8	15	27	6	7	0	2
	微小粒子	<b>90</b>	<b>92</b>	<b>85</b>	<b>73</b>	<b>94</b>	<b>93</b>	<b>100</b>	<b>98</b>
Na <sup>+</sup>	粗大粒子	<b>87</b>	<b>80</b>	<b>76</b>		<b>83</b>	<b>92</b>	<b>76</b>	
	微小粒子	13	20	24		17	8	24	
K <sup>+</sup>	粗大粒子	36	41	44		29	28	21	
	微小粒子	64	59	56		<b>71</b>	<b>72</b>	<b>79</b>	
Mg <sup>2+</sup>	粗大粒子				62				68
	微小粒子				38				32
Ca <sup>2+</sup>	粗大粒子				<b>79</b>				<b>74</b>
	微小粒子				21				26

F<sup>-</sup> は第二魚市場で80~90%, 市庁でほとんど 100% が粗大粒子に存在していた。

一方, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> は第二魚市場で70~90%, 市庁で90~100% 微小粒子に存在していた。

K<sup>+</sup> は第二魚市場で60%, 市庁で70~80% が微小粒子に存在していた。

また, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> は市庁で60~70%, 第二魚市場で50~60% が微小粒子に存在していた。

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の粗大粒子に存在する割合は, 春, 夏では80~90% であるのに対し, 冬には約50% であった。

水溶性成分の粒径分布から, 各成分は次の四つのグループに大別できる。

粗大粒子に大部分存在するもの: Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>

微小粒子に大部分存在するもの: NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

両方に分布し, 微小粒子の方に多く存在するもの: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, K<sup>+</sup>

両方に分布し, 粗大粒子の方に多く存在するもの: NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

### 3.3.3 粗大粒子中の水溶性成分と海塩粒子

粗大粒子中のNa<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>の比率は海水中の比率にほぼ近く, Na<sup>+</sup>を基準にした Enrichment factor は, E(Cl<sup>-</sup>)=0.5~0.8, E(K<sup>+</sup>)=2~5, E(Mg<sup>2+</sup>)=1~2であった。粗大粒子中のNa<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>の大部分は海塩粒子に由来するものと考えられる。

Cl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup>が1.8より小さいのは, 大気光化学反応によるCl<sup>-</sup> lossによって, Cl<sup>-</sup> poorになったのか, 土壤粒子等のNa<sup>+</sup>によってNa<sup>+</sup> richになったのかは, 今後の検討課題である。

### 3.3.4 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の粒径分布の季節変化

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の微小粒子濃度/粗大粒子濃度は, 夏の0.2に対し, 冬では1.1であった。これが大気光化学反応によるのかどうか, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>等の粒径分布の季節変化を継続調査することにより, 今後の検討が必要である。

### 3.3.5 粗大粒子中のF<sup>-</sup>

F<sup>-</sup>については, リン酸肥料工場からの影響を受けているものと思われるが, 今後水溶性F<sup>-</sup>の他に難溶性F<sup>-</sup>の分析等により調査を深める必要がある。

### 3.3.6 微小粒子中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>

微小粒子中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は化石燃料燃焼等により生成したSO<sub>2</sub>が酸化されて生成し, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は, 燃焼によって生じたNO<sub>x</sub>がNO<sub>3</sub><sup>-</sup>に変化したものと考えられる。また, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>については, NH<sub>3</sub>がH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCl等と反応して生成したものと思われる。

微小粒子中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の濃度比を表8に示す。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>=3~4で, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>の存在が推測される。

微小粒子中K<sup>+</sup>は廃棄物焼却等の燃焼に由来するものであろう。

表8 微小粒子中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

Stage №	第二魚市場				市 庁			
	春	夏	秋	冬	春	夏	秋	冬
5	6.3	3.9	4.9	3.5	6.6	3.8	4.4	4.2
6	3.8	2.8	3.7	2.5	4.3	3.4	3.3	2.5
7	3.2	4.0	3.4	3.0	2.9	4.3	3.2	3.2
8	2.4	3.0	3.2	1.8	2.5	3.8	2.5	2.6

微小粒子中の水溶性成分は, いずれも人為活動に伴って生成するものが多いと考えられる。

これまで述べてきた水溶性成分の粒径分布からも, 粗大粒子と微小粒子では粒子の質が異なっていることがわかる。すなわち, 海塩粒子は粗大粒子に多く分布し, 人為活動によって生成した粒子は微小粒子に存在していた。

K<sup>+</sup>を例にとると, 海塩粒子に由来するものは粗大粒子に, 燃焼に由来するものは微小粒子に存在しており, その起源の違いによって, 粒径の異なっていることがわかる。

## 4. 結 語

八戸市における浮遊粉じん, 重金属, 水溶性成分の粒径分布を調査し, 次の知見を得た。

1. 浮遊粉じんの粒径分布は, 5.5 μmと0.85 μm前後

をピークとし、1.5 μm付近を谷とする二山型分布であった。

2. 浮遊粉じんは、1.5 μm付近を境として粗大粒子と微小粒子の二つの粒子群に大別できる。重金属、水溶性成分分析結果から、粗大粒子は、土壌粒子や海塩粒子等から成り、微小粒子は、燃焼等により生成したものから成り立っていた。

3. 浮遊粉じん濃度は、粗大粒子濃度によって大きく左右されていた。粗大粒子濃度は、微小粒子濃度より常に多く、粗大粒子濃度：微小粒子濃度=7：3であった。

4. 重金属は、その粒径分布から次の三つのグループに大別できた。

- ①粗大粒子に多く存在するもの：Fe, Mn, Ni
- ②微小粒子に多く存在するもの：Cd, Pb, Zn
- ③両方にほぼ等しく存在するもの：Cu

5. 粗大粒子中のFe, Mn, Niと土壌粒子中のそれらの含有率を比較することにより、粗大粒子中のFe, Mnは土壌粒子に由来し、Niは風によるNi 鉱石の舞上がり由来のものであることがわかった。また、第二魚市場では、Niの他にFe, Mnも工場の影響を受けていた。

6. 微小粒子中のCd, Pb, Znは、燃焼等人為活動に由来するものと考えられる。

7. 水溶性成分は、その粒径分布から次の四つのグループに大別できた。

- ①粗大粒子に多く存在するもの：Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>

②微小粒子に多く存在するもの：NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

③両方に分布するが粗大粒子に多く存在するもの：NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

④両方に分布するが微小粒子に多く存在するもの：SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, K<sup>+</sup>

8. 粗大粒子中と海水中のNa<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>濃度比を比較することにより、粗大粒子中のこれらの成分は海塩粒子に由来するものであることがわかった。

9. 微小粒子中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は、燃焼に由来し、人為的燃焼活動に由来するものと考えられる。

この結果については第22回大気汚染学会に発表した。

## 文 献

- 1) 青森県公害センター：業務年報，昭和54年度，30
- 2) 同 上 57
- 3) 青森県公害センター：大気汚染測定結果，昭和54，55年度，印刷中
- 4) 藤村 満，橋本芳一：アンダーセンサンプラーによるエアロゾルの粒度分布の解析，分析化学，24，36（1975）
- 5) 藤村 満，橋本芳一：粒度分布測定による大気エアロゾル中微量元素の発生源の推定，日本化学会誌，1977（6），902～906（1977）
- 6) 生活環境審議会公害部会浮遊粉じん環境基準専門委員会：浮遊粒子状物質による環境汚染の環境基準に関する専門委員会報告，昭和45年12月25日



# 三点比較式臭袋による悪臭測定結果と考察

## Results and Examination of Odor by Sensory Test

山田 良一・石塚 伸一\*・根岸 勝信  
中島幸一郎\*\*・本間 秀一\*\*

### 1. 緒 言

昭和47年に、悪臭防止法が施行されて以来、県内でも悪臭物質の規制は、特定の物質ごとにその濃度を測定する機器分析法により行われている。しかしこの方式では、指定物質を含まない悪臭成分には対処できない。あるいは、低濃度、多成分の複合悪臭に対しては、多成分間の相乗作用等により、感覚上の実際の臭気と物質濃度とは対応しない事が多い。そのため悪臭物質の測定値と住民苦情の間にずれがあること等、悪臭公害に十分対処できないことが指摘されてきた。

そのため、人間の感覚量を評価する官能試験法は、全ての悪臭公害に対処でき、複合悪臭を広幅性の面から総合的に評価できると考えられる。

各種の官能試験法の中で、東京都公害研究所が開発した三点比較式臭袋法が評価方法として優れている。

環境庁においても、三点比較式臭袋法を中心とした官能試験法の検討を進めてきた。この国の動向をふまえ、今後の悪臭測定方法に資するため、三点比較式臭袋法により、悪臭を測定した。

本報では、八戸市内にあるクラフトパルプ工場とS P肥・飼料工場について調査を行ったので、その結果を報告する。

### 2. 調査方法

#### 2.1 三点比較式臭袋法<sup>1)</sup>

- ① 試料をバッグあるいは真空ビンに採取する。
- ② 所定の希釈倍数に調整した1個の臭気袋と、無臭空気を満たした2個の袋を作製する。
- ③ パネルは3個のうち、臭いのする袋を嗅ぎ分ける。
- ④ パネルは、平均的な正常者の嗅力を有していればよく、その人数は6名である。
- ⑤ 試料の臭気が感じられなくなるまで行い、その時の無臭空気で希釈した場合の希釈倍数を臭気濃度とする。

#### 2.2 機器分析法

環境庁告示第9号および第47号に準じて、ガスクロマトグラフ法および比色法で定量した。

試料の採取はS化合物では、排出口はバックで採取し敷地境界では真空ビンで採取した。

アンモニアは、排出口では、ホウ酸溶液で捕集し、敷地境界は硫酸ろ紙捕集法を用いた。

トリメチルアミンは、排出口では、硫酸溶液で捕集し敷地境界は硫酸ろ紙捕集法を用いた。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 三点比較式臭袋法測定結果

今回調査したクラフトパルプ(K P)工場とS P肥・飼料工場の官能試験法の結果を表1、表2に示す。

K P工場における敷地境界では30~270と気象条件によってはかなり高い臭気濃度が測定された。

K P工場と、S P肥・飼料工場における排出口では1,000~100,000であった。特にK P工場の酸化塔において高い臭気濃度が測定された。

東京都、埼玉県、草加市では三点比較式臭袋法を条例にとり入れており、表3に東京都の規制基準を示す。

この基準を適用してみると、ほとんどの場合、臭気濃度は基準をオーバーしている。しかし、機器分析法ではK P工場の敷地境界を除いては基準をクリアしていた。<sup>2)</sup>

#### 3.2 Odor Emission Rate (O.E.R.)

$O.E.R. (Nm^3/分) = 臭気濃度 \times 排ガス量 (Nm^3/分)$  とすると、O.E.R.は排出口からの排出ガスを臭いが感じられなくなるまで希釈するために要する1分当りの無臭空気量を表わしている。工場における各排出口のO.E.R.の総和をTotal O.E.R.とすると、M製紙工場では、 $10^{8\sim9} (Nm^3/分)$ 、H水産飼料では $10^{7\sim8} (Nm^3/分)$ と推定される。

重田ら<sup>3)</sup>のTotal O.E.R.と悪臭公害の起り具合を表4に示す。

各測定項目の第1主成分 $Z_1$ 及び第2主成分 $Z_2$ に対する因子負荷量を座標上に表示すると図1、図2のとおりである。

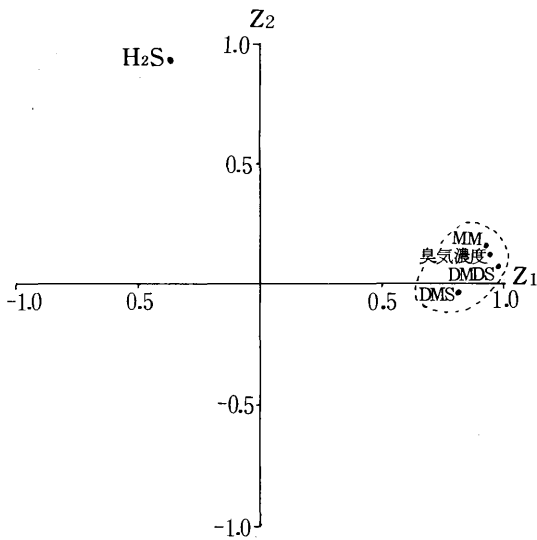


図1 クラフトパルプ工場における因子負荷量の分布

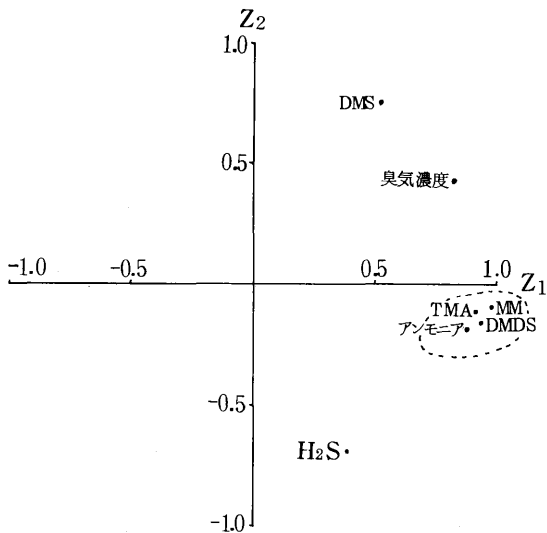


図2 S P 肥・飼料工場における因子負荷量の分布

図1のクラフトパルプ工場においては、臭気濃度は硫化水素を除く他のS化合物と密接な関係にあり、1つのグループを形成している。

次に図2のS P 肥・飼料工場においては、トリメチルアミン、メチルメルカプタン、アンモニア、二硫化メチルは、お互いに関係があり、1つのグループを形成しているが、臭気濃度は、個々の物質濃度にあまり影響されていない。

3・3・3 重回帰分析

説明変数として個々の物質濃度の $X_i$ を用いて、臭気濃度を予測するのに最もあてはまりの良い回帰式を推定するものである。本報では、臭気濃度を統計的に説明するのに有意な説明変数を選択するように変数増減法により変数を選択し、重回帰式を求めた。

これは主成分分析法により、個々の $X_i$ と臭気濃度との関係を確認した上で、重回帰分析を行い、臭気濃度を推定するのにどの変数を選択するのを見るためのものである。

表10に回帰式と説明変数として選択された物質名、重相関係数を示す。

クラフトパルプ工場では硫化メチルだけを説明変数として選択した。これは、図1の主成分分析の結果で述べたように硫化水素を除く、他のS化合物がお互いに密接な関係にあるために硫化メチルだけを変数として、選択したものと考えられる。

すなわち、メチルメルカプタン、硫化メチル、二硫化メチルのいずれかが高い時は、臭気濃度も高く、その代表的指標として、硫化メチルがあげられる。

S P 肥・飼料工場においては、アンモニア、トリメチルアミン、硫化水素、硫化メチルの4個の説明変数を選択した。これは、主成分分析の結果に示したように臭気濃度は個々の物質とは関連がないために、臭気濃度を説明するのに、多くの説明変数を必要とするためと考えられる。

すなわち、S P 肥・飼料工場における臭気は多くの物質が相互に関連して、臭気として感じられる。そのため個々の物質の濃度が低くても、お互いの相乗作用により、強い臭気として感じられる複合悪臭と推定される。

表10 重回帰式と変数選択された物質

業 種	回 帰 式	変数選択された物質	重相関係数	サンプル数
クラフトパルプ工場	$Y = 1.46 X_3 + 0.740$	硫 化 メ チ ル	0.990	12
S P 肥・飼料工場	$Y = 0.115 X_1 + 0.777 X_3 - 0.379 X_5 + 0.856 X_6$	硫化水素、硫化メチル アンモニア、トリメチルアミン	0.995	9

臭気濃度と悪臭物質濃度との関係は特定の業種内に限って、ある程度の対応がみられるが、全ての業種に共通する対応はむずかしいと考えられる。

本報では、2つの業種に限って行ったが、さらに多くの業種での調査が必要と思われる。

#### 4. 三点比較式臭袋法の留意点

- ①パネルが臭いを嗅ぐ部屋や、試料調整室を必要とする。今回は当所会議室を使用した但当所は工専地域の中にあり、発生源が近くにあるため、臭いの少ない清浄な部屋を必要とする。
- ②約9名の人員を確保しなければならない。オペレーター1名、試料調整者2名、パネル6名人員を確保するために事前に計画を立てなければならない。
- ③操作に時間がかかる。1日3検体程度しか処理できない。
- ④臭袋と栓自体に臭いがあるというパネルからの苦情があるため、臭袋は無臭空気で良く洗う必要がある。

#### 5. 結 語

- ①三点比較式臭袋法で測定した結果、敷地境界で10～200, 排出口で1,000～100,000の臭気濃度を測定した。
- ②臭気濃度からT.O.E.R.を算出することにより、悪臭の起り具合を推定することができる。
- ③臭気濃度と悪臭物質との関係を解析した結果、クラ

フトパルプ工場では、臭気濃度を表す、代表的な指標として硫化メチルがあげられる。また、SP肥・飼料工場における臭気は多くの物質が相互に関連して臭いとして感じられる。そのために、個々の濃度が低くても、お互いの相乗作用により、強い臭気として感じられる複合悪臭と推定される。

- ④三点比較式臭袋法は悪臭を広幅性の面から総合的に評価できるもので、全工場に適用できる方法と考えられる。

本調査にあたりパネルとして御協力をいただいた青森県公害センター職員及び八戸市公害対策課職員の方々に感謝いたします。

#### 文 献

- 1) 環境庁大気保全局：昭和52年度 官能試験法調査報告書
- 2) 青森県公害センター：業務年報，昭和55年度，印刷中
- 3) 重田芳廣，森口実，佐野雅之：悪臭アセスメントの適用への考え方（その1），第20回大気汚染学会講演要旨集，152（昭和54年）
- 4) 岡安信二，永田好男，長谷川隆，重田芳廣：悪臭調査における物質濃度と官能試験値との関係 Bull. Jap. Env. Saint. Cent., 16, 89～96 (1979)
- 5) 沖津正樹，草野一，安藤浩之：三点比較式臭袋法による悪臭測定結果，横浜市公害研究所報第5号，37～48（1980）

## 富栄養に関する調査(その3)

## —主成分分析法と富栄養化状態指標の比較検討—

A Survey on the Eutrophication in Closed  
Water Area (Ⅲ)—Comparitive study on Principal  
Component Analysis and Trophic  
State Index in lakes—

今 武純・鹿原 正志・関野 正義・奈良 忠明  
 小山田久美子・野田 正志・田中 稔

## 1. はじめに

近年湖沼の富栄養化現象が各地で進行し大きな問題となっている。人間活動に伴う栄養塩類の増加と、植物プランクトンの増殖に代表される富栄養化現象の関係を定量的に把握することは非常に困難であり、またその機構は湖沼の地理的条件等により異なると思われる。富栄養化現象の機構は湖沼によって異なるとしても、富栄養化現象の状態を示す簡単な指標の作成が望まれるところである。最近Carlson<sup>1)</sup>によって透明度 (Secchi Disk Transparency, SD) から計算される富栄養化状態指標 (Trophic State Index, TSI) TSI (SD) が提案され、大規ら<sup>2)</sup>によって日本の調和型湖沼への適用が報告されている。また相崎ら<sup>3)</sup>によってクロロフィル-a (Ch-a) 濃度から計算するTSI (Ch-a)が提案されている。

今回、当所が環境庁の依頼事業として青森県自然保護課からの依頼により昭和54年7～8月に実施した青森県東部18湖沼の調査結果について、主成分分析法及び前記のTSIを適用した結果を報告する。

## 2. 調査方法

## 2.1 調査時期

昭和54年7～8月

## 2.2 調査地点

図1のとおり

## 2.3 調査項目

透明度 (SD) ・水温 ・pH ・DO ・COD ・SS ・クロロフィル-a (Ch-a) ・ $PO_4-P$  ・ $T-P$  ・ $NH_4-N$  ・ $NO_2-N$  ・ $NO_3-N$  ・ $Org-N$  ・ $SO_4^{2-}$  ・ $Cl^-$  ・ $Na^+$  ・ $K^+$  ・ $Ca^{2+}$  ・ $Mg^{2+}$  ・M-アルカリ度 ・P-アルカリ度 の23項目について、湖心・表層水を分析した。

## 3. 結果および考察

## 3.1 主要無機成分による水質組成

調査した18湖沼についてキーダイアグラムを作成した(図2)。アルカリ土類非炭酸塩型で火山の影響が大きいⅢの領域には、八甲田山中に位置する葛沼・赤沼・長沼の3湖沼が属している。またアルカリ非炭酸塩型で海水の影響が大きいⅣの領域には太平洋岸に位置する小沼・鷹架沼・尾駮沼・内沼・小川原湖が属するが、小沼・鷹架沼はⅤの中間的組成に属するといつてよいので、Ⅳの領域には海跡湖・汽水湖の尾駮沼・内沼・小川原湖の3湖沼が含まれる。これら以外の湖沼は全て中間的組成のⅤの領域に属している。

## 3.2 富栄養化について

## 3.2.1 主成分分析法

富栄養化に関係すると思われる11項目(表1参照)について主成分分析法<sup>4),5)</sup>を行った。(Ing-N= $NH_4-N+NO_2-N+NO_3-N$ , Ing-P= $PO_4-P$ , Org-P= $T-P-PO_4-P$ として求めた)項目間の相関係数をみると(表1), CODとSS, CODとCh-a, CODとOrg-N, SSとCh-a, SSとOrg-N, Ch-aとOrg-Nの間で相関が高い。

さて、主成分分析法を適用するに際しては富栄養化に関係する項目を抽出し、それに基づいて湖沼の富栄養化状態の順位付けを試みるという方針をたてて行った(表2)。

CASE-1は11項目全てを変数として使用して主成分分析を行った結果である。第1主成分はSDと負の相関、COD, SS, Ch-a, Org-N, Org-Pと正の相関があることから、富栄養化の状態を表わす因子と考えられる。CASE-2はCASE-1で第1主成分と相関の低いDO, Ing-N, および元のデータでは定量下限値以下の値が多いIng-Pの3項目を除いて主成分分析法を行った結果である。CASE-1と同様第1主成分に富栄

\* 八戸保健所

\*\* 青森県下水道課

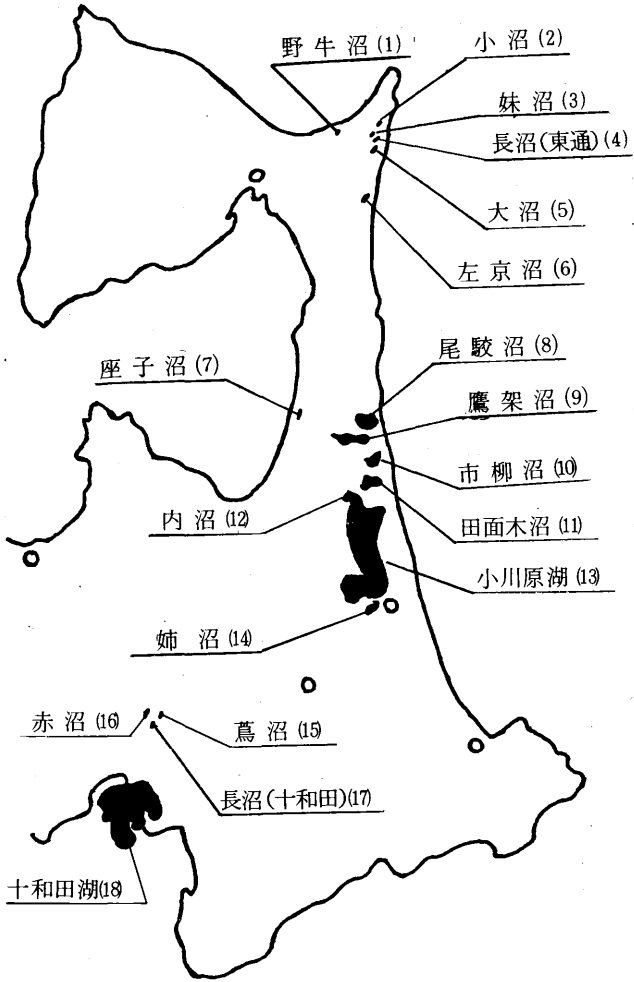
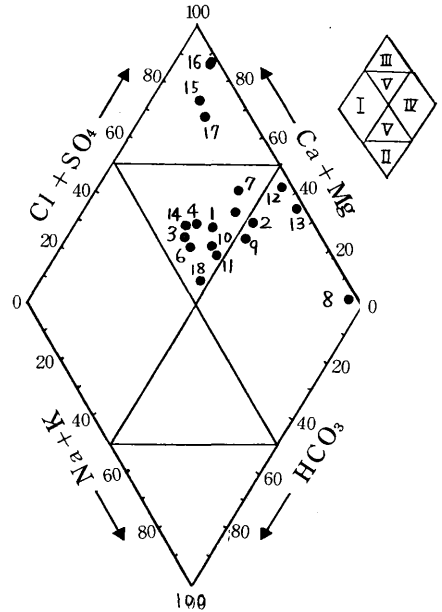


図1 調査地点

養化状態を表わす因子が抽出されており、累積寄与率もCASE-1より大きな値となっている。CASE-3は、CASE-2からさらに季節要因・地域特性の影響が大きいと思われる水温とpHの2項目を除いて主成分分析を行った結果である。CASE-1, CASE-2と同様に第1主成分に富栄養化状態に関する因子が抽出された。第1主成分の累積寄与率は約70%とCASE-2よりも高くなっており、因子負荷量(Z1と元の項目との相関係数)も高いことから富栄養化の状態を表わすには、CASE-3で用いた6項目で十分であると思われる。

Z1の得点を求める式は、



- I : アルカリ土類重碳酸塩
- II : アルカリ重碳酸塩
- III : アルカリ土類非碳酸塩
- IV : アルカリ非碳酸塩
- V : 中間的組成

図2 キーダイアグラム

$$\begin{aligned}
 Z1 = & -0.30 (SD)' + 0.45 (COD)' \\
 & + 0.46 (SS)' + 0.43 (Ch-a)' \\
 & + 0.45 (Org-N)' + 0.32 (Org-P)' \\
 & \dots\dots\dots(1)
 \end{aligned}$$

但し ( )' は基準化した値

である。(1)式はSDが大きく、SD以外の項目の値が小さいとZ1の得点は小さくなることからZ1の得点が小さい程湖沼は清澄であることを示している。(1)式に基づいて各湖沼の得点を求め、順位付けを行った(表3)。

八甲田山中にある赤沼・長沼・蔦沼は富栄養化されておらず中でも赤沼は調査湖沼中最も清澄であった。十和田湖は第2位となった。一方、富栄養化されている湖沼は太平洋岸に多く、市柳沼は最も富栄養化が進んでいる。

### 3.2.2 富栄養化状態指標

Carlson<sup>1)</sup>はSDに関する考察から(2)式による富栄養化状態に関する指標を提出している。

$$TSI(SD) = 10 \times \left( 6 - \frac{\ln(SD)}{\ln 2} \right) \dots\dots\dots(2)$$

また、SDとCh-a, SDとT-Pの関係から

表1 相関係数行列

	SD	水温	pH	DO	COD	SS	Ch-a	Ing-N	Org-N	Ing-P	Org-P
S D	1.00	-0.15	-0.43	-0.05	-0.56	-0.44	-0.39	0.07	-0.47	-0.45	-0.32
水 温	-0.15	1.00	0.74	-0.07	0.38	0.34	0.43	-0.51	0.65	0.42	0.63
p H	-0.43	0.74	1.00	0.35	0.37	0.41	0.57	-0.31	0.63	0.37	0.49
D O	-0.05	-0.07	0.35	1.00	-0.18	-0.05	0.28	-0.08	0.14	-0.12	-0.14
C O D	-0.56	0.38	0.37	-0.18	1.00	0.88	0.76	-0.27	0.76	0.49	0.56
S S	-0.44	0.34	0.41	-0.05	0.88	1.00	0.88	-0.23	0.83	0.44	0.48
Ch-a	-0.39	0.42	0.57	0.28	0.76	0.88	1.00	-0.30	0.83	0.22	0.40
Ing-N	0.07	-0.51	-0.31	-0.08	-0.27	-0.23	-0.30	1.00	-0.41	-0.06	-0.34
Org-N	-0.47	0.65	0.63	0.14	0.76	0.83	0.83	-0.41	1.00	0.59	0.60
Ing-P	-0.45	0.42	0.37	-0.12	0.49	0.44	0.22	-0.06	0.59	1.00	0.65
Org-P	-0.32	0.63	0.49	-0.14	0.56	0.48	0.40	-0.34	0.60	0.65	1.00

表2 主成分分析結果

変数	因子負荷量							
	CASE-1			CASE-2		CASE-3		TSI (T-P) <sup>II</sup>
	Z1	Z2	Z3	Z1	Z2	Z1	Z2	
S D	-0.58	-0.19	-0.32	-0.58	0.29	-0.61	-0.72	$= 10 \times (2.46 + \frac{6.71 + 1.15 \ln(T-P)}{\ln 2.5})$ 指標として何れの項目・式を用いるか検討を要するところである。(2), (3)式は定義のような形で提出された指標の式であるのに対してそれ以外の式は対象としたデータの中での換算式であり, データが異なれば式も変わってくる。そこで, SD, COD, SS, Ch-a, T-P, T-Nの関係をプロットした(図3.1~3.9)。Ch-aとSD, SDとSSが相関係数が0.9以上, Ch-aとT-N, SDとT-N, SDとCODが相関係数0.8
水 温	0.70	-0.22	-0.58	0.68	0.67	-	-	
p H	0.73	-0.45	-0.14	0.73	0.47	-	-	
D O	0.06	-0.81	0.37	-	-	-	-	
C O D	0.84	0.33	0.24	0.86	-0.36	0.92	0.03	
S S	0.84	0.19	0.36	0.87	-0.39	0.93	-0.23	
Ch-a	0.82	-0.21	0.41	0.86	-0.24	0.88	-0.32	
Ing-N	-0.44	0.38	0.39	-	-	-	-	
Org-N	0.94	-0.07	0.08	0.93	-0.01	0.92	-0.11	
Ing-P	0.64	0.39	-0.22	-	-	-	-	
Org-P	0.74	0.19	-0.41	0.71	0.33	0.66	0.21	
国 有 値	5.48	1.46	1.33	4.94	1.21	4.14	0.72	
累積寄与率(%)	49.8	63.1	75.3	61.7	76.8	69.1	81.2	

$$TSI (SD) = 10 \times (6 - \frac{2.04 - 0.68 \ln(Ch-a)}{\ln 2})$$

$$TSI (T-P) = 10 \times (6 - \frac{\ln(48/T-P)}{\ln 2})$$

一方, 相崎ら<sup>2)</sup>は考察の出発点をCh-aに置き, これまでの知見から(3)式による富栄養化状態に関する指標を提出している。

$$TSI (Ch-a) = 10 \times (2.46 + \frac{\ln(Ch-a)}{\ln 2.5}) \dots (3)$$

また, Ch-aとSD, Ch-aとT-Pの関係から

$$TSI (SD)^{II} = 10 \times (2.46 + \frac{3.69 - 1.53 \ln(SD)}{\ln 2.5})$$

以上となっている。Carlsonや相崎らの報告の中で, TSIの指標として用いられているT-Pは, SD, Ch-aのどちらとも相関係数が小さく指標として用いるのは危険であると判断された。これは汽水湖, 酸性湖, 腐植栄養湖と湖沼の分類が異なるのを同一の対象としたためと思われる。SDとCh-aの間には0.95の高い相関関係にあることから, TSI(SD)としてCarlsonの(2)式TSI(Ch-a)として相崎らの(3)式を用いてTSIを計算し(表3)その結果を図4.1~図4.3に示した。TSI(SD)とTSI(Ch-a)の関係をみるとTSI(Ch-a)の方がTSI(SD)より高い値を示している(図4.1)。Z1とTSI(SD)(図4.2), Z1とTSI(Ch-a)(図4.3)の相関係数は0.94, 0.91と高く, 良

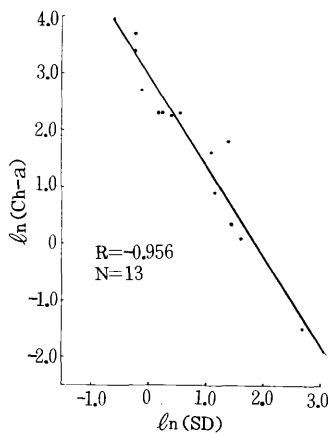


図 3.1 SDとCh-aの関係

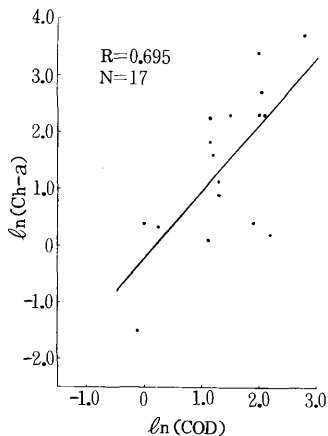


図 3.2 CODとCh-aの関係

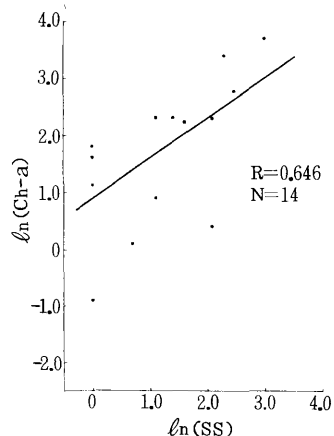


図 3.3 SSとCh-aの関係

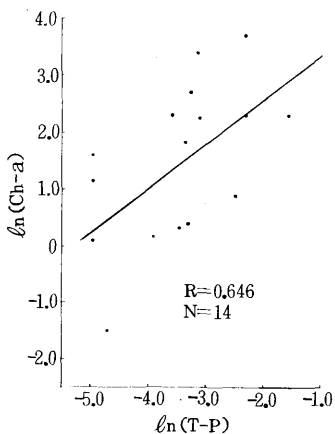


図 3.4 T-PとCh-aの関係

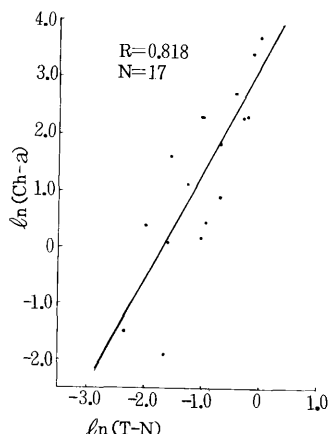


図 3.5 T-NとCh-aの関係

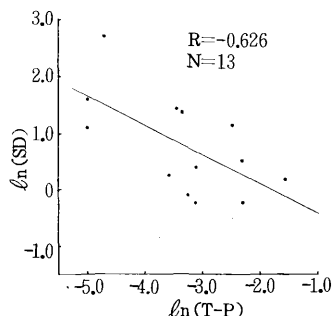


図 3.6 T-PとSDの関係

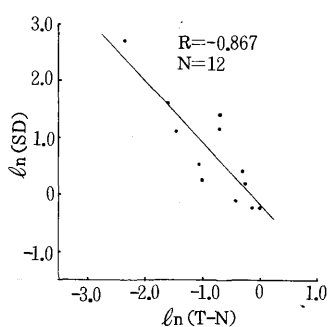


図 3.7 T-NとSDの関係

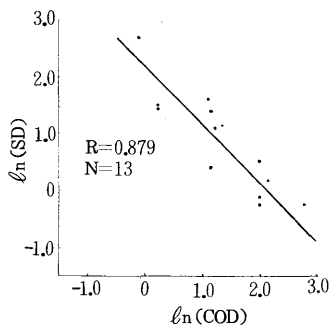


図 3.8 CODとSDの関係

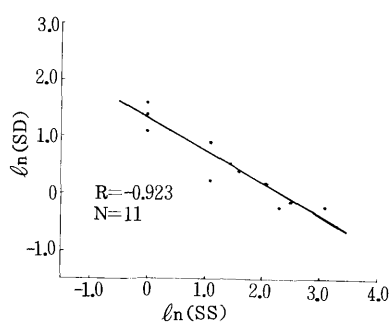


図 3.9 SSとSDの関係

く一致している。しかし表3では小沼と野牛沼の順位がZ1の得点による順位と一致せず、かけ離れている。Z1に富栄養化状態の基準をおくならばTSI(Ch-a)は富栄養化の状態を正確に表現していないことになる。この2つの湖沼について原データに戻って考えると、水

深は浅く、SDは湖底まで観測され、Ch-a濃度からの推定値と一致せず、中栄養湖(野牛沼)、腐植栄養湖(小沼)と比較的富栄養化されている(表4)。他方、SDが湖底まで観測されてもZ1による順位とTSI(Ch-a)による順位が一致しているのは赤沼、長沼(十和

表3 Z1およびTSIの得点

湖沼名	CASE 3 の Z1 の 因子得点	TSI (SD)	TSI (Ch-a)
赤沼	-2.89	-	3.9
十和田湖	-2.59	20.9	8.1
長沼(十和田)	-1.87	-	29.0
蔦沼	-1.76	39.3	28.3
長沼(東通)	-1.40	36.8	25.6
妹沼	-1.09	-	36.9
大沼	-1.06	44.1	42.2
小川原湖	-0.74	40.0	44.5
小沼	-0.16	-	26.6
尾駸沼	-0.08	43.2	34.6
左京沼	-0.07	56.2	49.7
野牛沼	0.04	-	29.0
内沼	0.51	54.1	49.2
田面木沼	0.74	52.3	49.7
座子沼	1.72	61.5	54.1
姉沼	2.49	63.2	61.7
鷹架沼	2.62	57.4	49.7
市柳沼	5.59	63.2	64.8

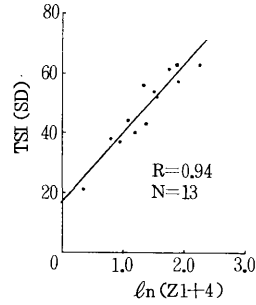


図4.2 Z1と TSI (SD) の関係

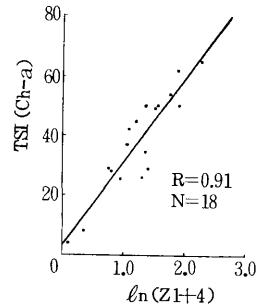


図4.3 Z1と TSI(Ch-a) の関係

4. まとめ

昭和54年7～8月に実施した湖沼調査結果に主成分分析法, TSIを適用した結果, 次の知見が得られた。

1. 主成分分析法を行った結果, 富栄養化の状態を知る項目としてSD, COD, SS, Ch-a, Org-P, Org-Nが有効であり, Z1の得点による順位付けでは最も清澄な湖沼として赤沼, 第2位に十和田湖, また最も富栄養化されているのは市柳沼であった。
2. TSIによる富栄養化状態の判断には, SD, Ch-aが有効であり, T-Pを指標として用いるのは危険であると判断された。しかしSDが湖底まで観測されている場合にはTSIの適用には検討を要する。

文 献

- 1) Carlson, R.E: A trophic state index for lakes. Limnol. Oceanogr., 22, 361-369 (1977)
- 2) 大槻 晃・相崎守弘・河合崇欣・福島武彦: カールソン富栄養化状態指標の我国調和型湖沼群への適応性の検討とその問題点, 国立公害研究所報告, 23, 3-12 (1981)
- 3) 相崎守弘・大槻 晃・福島武彦・河合崇欣・細見正明・村岡浩爾: 修正カールソン富栄養化状態指標の日本湖沼への適用と他の水質項目との関係, 国立公害研究所報告, 23, 13-31 (1981)
- 4) 奥野忠一・久米 均・芳賀敏郎・吉沢 正: 多変量解析法, 日科技連 (1971)
- 5) 高橋昭則: マイクロコンピュータによる多変量解析法, 青森県公害センター所報, №5 (1982)

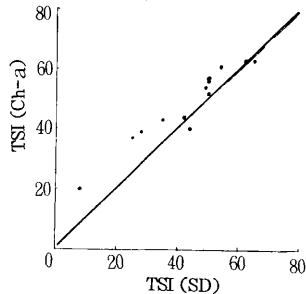


図4.1 TSI (SD) と TSI (Ch-a) の関係

表4 水深と透明度

湖沼名	水深 (m)	透明度 (m)	Ch-aからの推定透明度(m)
赤沼	18	18	17.7
長沼(十和田)	1.7	1.7	4.8
妹沼	3.0	3.0	3.1
野牛沼	0.3	0.3	4.8
小沼	1.5	1.5	3.0

田), 妹沼である。この中で赤沼, 妹沼はCh-a濃度からの推定されるSDが水深と一致すること, 長沼(十和田)は富栄養の状態にあるためと思われる。従ってSDが湖底まで観測されている場合には, TSIの適用を慎重に検討する必要がある。

この中で赤沼, 妹沼はCh-a濃度からの推定されるSDが水深と一致すること, 長沼(十和田)は富栄養の状態にあるためと思われる。従ってSDが湖底まで観測されている場合には, TSIの適用を慎重に検討する必要がある。



# 富栄養に関する調査(その4)

## —市柳沼の水質と懸濁物質の挙動—

A Survey on the Eutrophication in Closed Water Area (IV)  
 — Seasonal Change of Water Quality and Particulate  
 Matters in Lake Ichiyagi —

奈良忠明・小山田久美子・今 武純

### 1. はじめに

近年湖沼などの閉鎖性水域で、光合成植物プランクトン(藻類)の増殖による二次汚濁が問題となっている。市柳沼はこれまでの調査から、夏から秋にかけてpH, COD等が本県において最も高い値になっている<sup>1)</sup>ので、その汚濁特性を知ることは水質保全上からも重要と思われる。しかし、藻類との関係から汚濁現象を論ずる場合、現在使用されているCOD等の総括的な指標だけでは十分説明できない。<sup>2-3)</sup>

今回、水質のCOD, 窒素及びリンを形態別に把握し、藻類との関係を論ずるとともに、底質との関連を考察したので報告する。

### 2. 調査方法

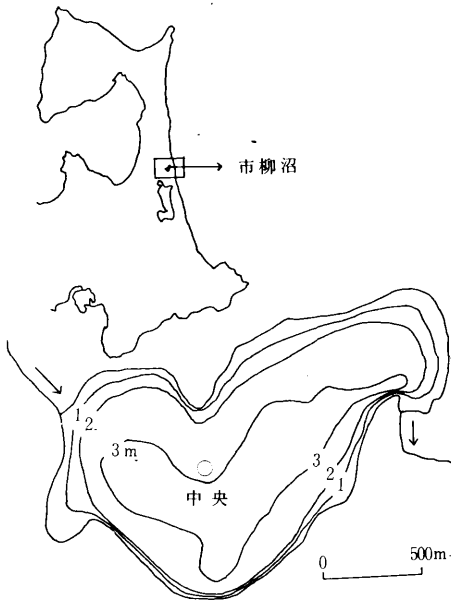


図1 調査地点

表1 調査方法

項目	方 法
全 COD <sub>Mn</sub>	酸性KMnO <sub>4</sub> 法
溶存性 COD <sub>Mn</sub>	1.0μGFPによるろ液のCOD <sub>Mn</sub>
懸濁性 COD <sub>Mn</sub>	全COD <sub>Mn</sub> - 溶存性COD <sub>Mn</sub>
全 COD <sub>Cr</sub>	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 法
溶存性 COD <sub>Cr</sub>	ろ液についてのK <sub>2</sub> CrO <sub>7</sub> 法
懸濁性 COD <sub>Cr</sub>	全COD <sub>Cr</sub> - 溶存性COD <sub>Cr</sub>
クロロフィル a	アセトン抽出後吸光度法
アンモニア性窒素	インドフェノール法
亜硝酸性窒素	ナフチレンジアミン法
硝酸性窒素	カドミウム・銅カラム還元法
尿素態窒素	ジアセチル・尿素反応法
全有機態窒素	ケルダール窒素 - アンモニア性窒素
懸濁性有機態窒素	ろ別した残渣のケルダール窒素
溶存性有機態窒素	ケルダール窒素 - (アンモニア性+懸濁性窒素)
リン酸性リン	アスコルビン酸・モリブデン青法
溶存性有機態リン	ろ液の全リン - リン酸性リン
懸濁性有機態リン	ろ別した残渣の全リン
全 リン	硝酸・過塩素酸分解
懸濁性炭水化物	ろ別した残渣のアンスロン法
溶存性ケイ酸	ろ液のモリブデン黄法

水質は1976年5月~1978年11月の間、湖心において表層水を採取し、午前中に終了するようにした。

底質は1979年8月湖心で採取し、有機炭素及び窒素は土壤養分分析法<sup>4)</sup>、りんは改良Mehta<sup>5)</sup>法、クロロフィル分解物は環境測定分析参考資料<sup>6)</sup>、粒度分布は衛生化学<sup>7)</sup>の湿式篩法によった。

### 3. 湖盆形態

市柳沼は東西方向に長く、湖岸線は比較的平滑な湖面を展開している淡水湖である。平均水深は約1.5mと浅いため(表2)、夏期においても顕著な水温躍層の形成はみられない<sup>8)</sup>。利水として内水面漁業、農業用水がある。

表2 湖盆形態

湖岸線延長 (km)	6.67
表面積 (km <sup>2</sup> )	1.75
容積 (10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> )	3.81
最大深度 (m)	3.6
平均深度 (m)	1.49
肢節量	1.42

4. 結果

4.1 水質の経月変化

水温の上昇に伴い春から秋にかけて pH, DO飽和度が高く、水温が最大となる夏期に pH10, DO飽和度130%となり、藻類の増殖が活発に行われていると推定される。COD及びSSも同様な動きを示す (図2)。しかし、pH, DO飽和度は秋になると急激に低くなるのに対し、CODとSSは比較的高い値が続き、両者に差違がみられる。秋期は藻類以外のデトリタスなどの有機物が多くなること、また強風により沼水がかく拌されることにより、底質からの舞い上がりが考えられる。

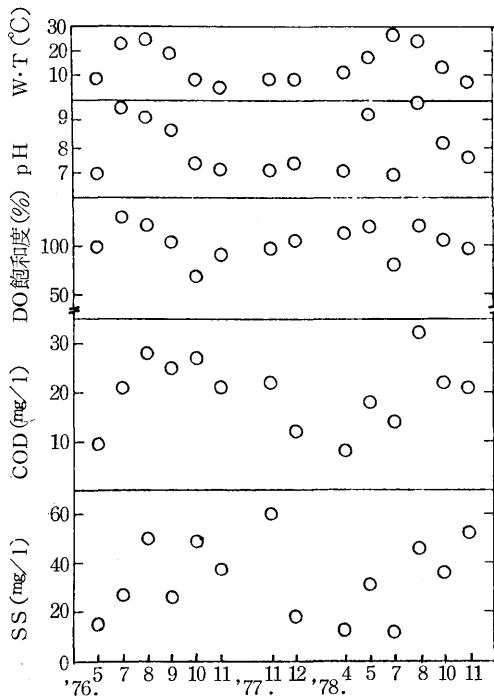


図2 水質の経月変化

経月変化で、藻類増殖が活発と推定される '78年7月に pH, DO飽和度が急に低くなっているのが注目され、後

述するクロロフィル a と窒素及びリンの挙動からもわかるように、増殖よりも分解の方が大きくなった結果と考えられ、何らかの要因で増殖と分解が交互に行われていることを示している。

4.2 クロロフィル a と窒素、リン及び溶存性ケイ酸の挙動

水質の経月変化で pH, DO飽和度等が大きく変化したので、藻類の現存量を表わすクロロフィル a と窒素、リン及び溶存性ケイ酸との関連をみた (図3, 4, 5, 6)。

窒素及びリンの形態別変化は、調査期間を通して両者とも95%以上が有機態の形で、藻類に直接利用される無機性の窒素 (アンモニア性, 亜硝酸性, 硝酸性及び尿素態窒素の合和) 及びリンはほとんど存在しない。したがって、市柳沼における藻類の増殖は、底質からの栄養塩の溶出と藻類等の分解による溶出を考慮しなければ説明できない。

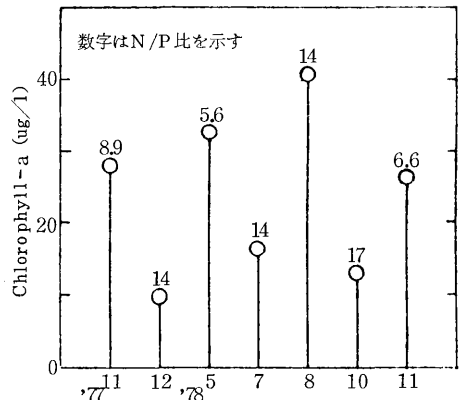


図3 クロロフィル a の経月変化

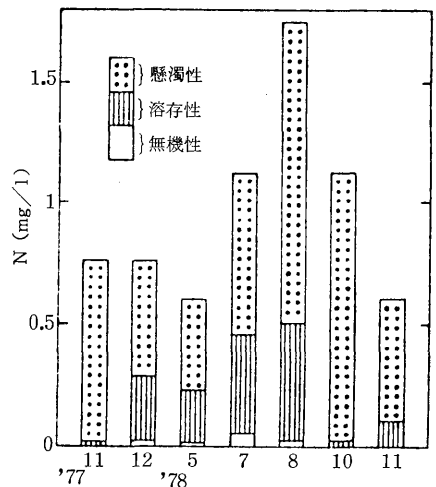


図4 窒素の経月変化

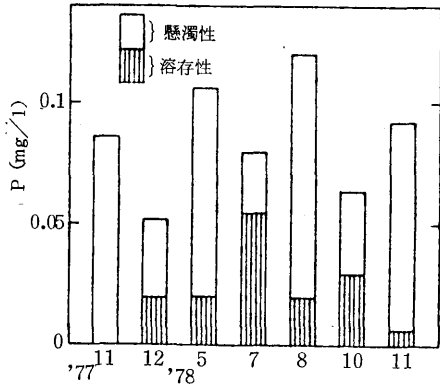


図5 リンの経月変化

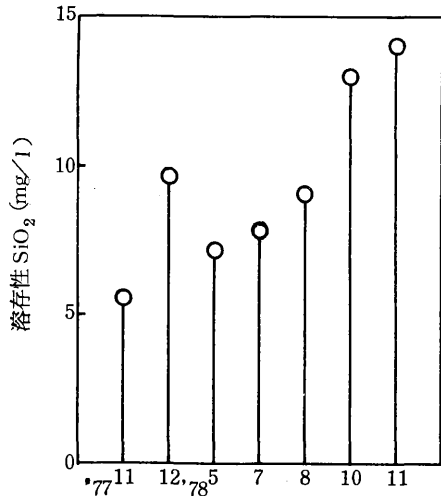


図6 溶解性ケイ酸の経月変化

溶存性ケイ酸は春期に低く、夏から秋にかけて増加する傾向にあり、'78年の5月にはAsterionellaの増殖がみられた。ケイ酸は存在量が多いため藻類増殖の制限因子になりにくいと思われるが、ケイ藻類が優先種となっている場合は相当利用される<sup>9)</sup>ので注目に値する。

次にクロロフィルaとの関連はリンがよりよく、クロロフィルaが高くなると、懸濁性有機態リンは増加し、逆にクロロフィルaが低い時、懸濁性有機態リンの可溶化が起これ、溶存性有機態リンが多くなるので、リンを形態別に把握することは藻数の増殖と分解過程を知るよい方法と考えられる。

### 4.3 藻類の増殖・分解度定数

4・2の結果から、窒素及びリンの形態別把握と、坂本<sup>10)</sup>のN/Pが10~25の範囲であれば窒素及びリンとクロロフィル量に直線関係が成り立つという見解を進展さ

せた下式を考え、藻類の増殖・分解度定数を求めてみた。

$$\frac{(N/P)P}{(N/P)T} = K$$

(N/P)P : 懸濁物質中のN/P

(N/P)T : 全窒素/全リン

その結果、Kはクロロフィルaが高い時は1以下、'78年7月のように分解が進んでいる場合は1以上に区分できた(図7)。

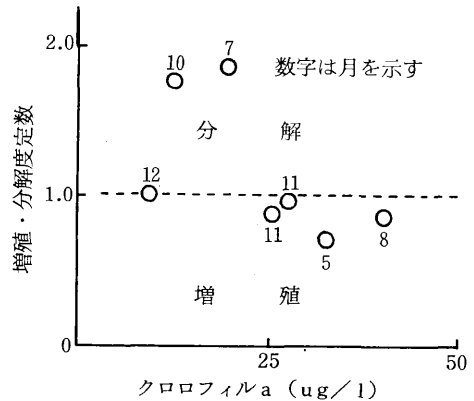


図7 クロロフィルaと増殖・分解度定数の関係

今後リン化合物を加水分解するアルカリホスファターゼ<sup>11~12)</sup>などの関係から、増殖並びに分解度を数値化することが可能になると思われる。

### 4.4 CODの形態別変化

クロロフィルaの増加により有機物の生産が考えられた(図2, 3)ので、有機物量の指標であるCOD<sub>Mn</sub>を用いて形態別に区分してみた(図8)。懸濁性CODは大

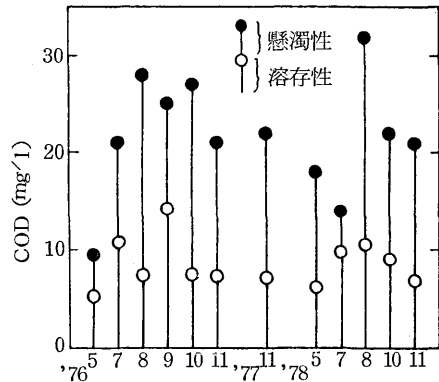


図8 CODの形態別変化

大きく変化し、全CODに占める割合も30~74%で夏期に最高となり、懸濁性の窒素及びリンと同様の傾向がみられる。

溶存性CODの変化は小さいが、懸濁性CODと同様夏期に高い傾向がある。伊藤<sup>13)</sup>は琵琶湖において分子量分画を行い、クロロフィルaと溶存有機炭素と相関があることを認めており、市柳沼においても藻類の増殖時に代謝物を放出<sup>14)</sup>している可能性がある。

#### 4.5 COD<sub>Mn</sub>とCOD<sub>Cr</sub>の関係

COD<sub>er</sub>はCOD<sub>Mn</sub>に比較し、有機物を完全に酸化するという利点がある。したがって、現在一般に使用されているCOD<sub>Mn</sub>が有機物量をどの程度測定しているかを知る必要がある。COD<sub>Mn</sub>とCOD<sub>er</sub>の関係をみると(図9)・

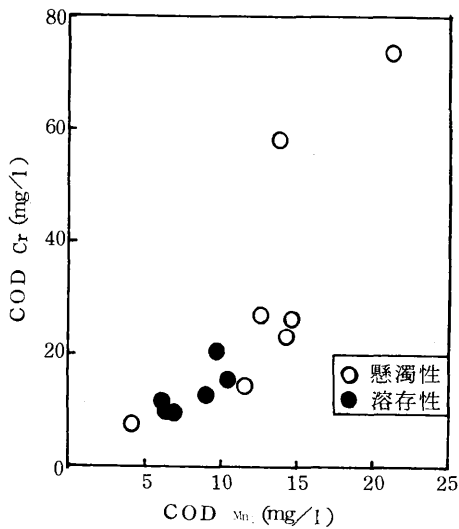


図9 COD<sub>Mn</sub>とCOD<sub>Cr</sub>の関係

COD<sub>Mn</sub>が15mg/lくらいまではCOD<sub>Mn</sub>/COD<sub>Cr</sub>は1/2とほぼ一定しているが、さらに多くなると1/3~1/4と低くなり、COD<sub>Mn</sub>が完全に有機物質を測定していないことがわかる。

#### 4.6 懸濁物質に占める藻類の割合

藻類を含む懸濁物質が水質に大きく影響することが明らかとなったので、懸濁物質に占める藻類量を知る必要がある。

ここでは須藤<sup>15)</sup>、田井<sup>16)</sup>ら、津野<sup>17)</sup>らにより藻類の純粋及び混合培養した値から計算された下式を用いて、懸濁物質に占める藻類の存在割合を算出した(表3)。

$$SS = \frac{COD}{0.46} \quad (1)$$

$$SS = \frac{\text{クロロフィル}a}{0.042} \quad (2)$$

$$\text{藻類中窒素} = 7.2 \text{クロロフィル}a \quad (3)$$

(1)式のCODから求められた値は、(2)及び(3)式のクロロフィルaから求められた値より3~4倍高く、市柳沼は藻類以上に懸濁性CODを高める物質の存在を示しており湖沼学的な成因からの調査が必要と思われる。

表3 懸濁物質に占める藻類の割合

算出式	1977年		1978年					平均
	11月	12月	5月	7月	8月	10月	11月	
(1)式	54	—	87	70	92	79	68	75
(2)式	11	13	26	36	19	9	14	18
(3)式	26	14	66	21	23	8	37	27

### 6. 考 察

市柳沼における水の成分を把握するため、全蒸発残留物を求め、溶解性と不溶解性成分(懸濁物質)に区分すると、後者は少なく、その割合は11~30%であった(図10)。しかし、これまでの調査から市柳沼の水質は懸濁

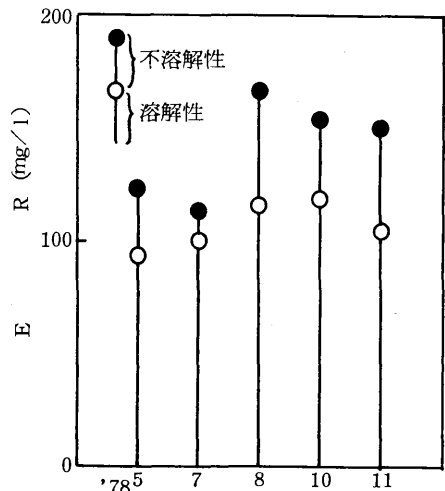


図10 蒸発残留物の変化

物質によって決定されているので、どのような成分から構成されているかを知るため、懸濁物質を550℃で1時間焼成した結果、有機物(550℃で揮散した量)が71~90%を占め、クロロフィルaの高い夏期に最大となった(図11)。

植物プランクトンは炭酸ガス、水、栄養塩類及び光エネルギーから有機物を生産する。したがって、富栄養化

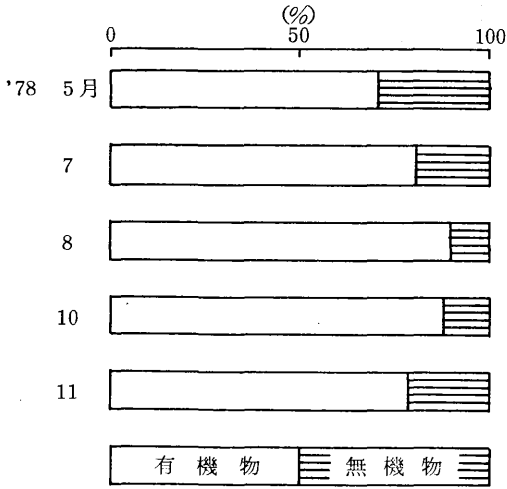


図11 懸濁物質の組成

に伴う水質の汚濁は藻類の増殖による有機物の増加と理解されるため、藻類などの有機物の主要構成成分である炭水化物を測定し、クロロフィルaとの関連をみた(図12)。クロロフィルaの増加につれて懸濁性炭水化物も

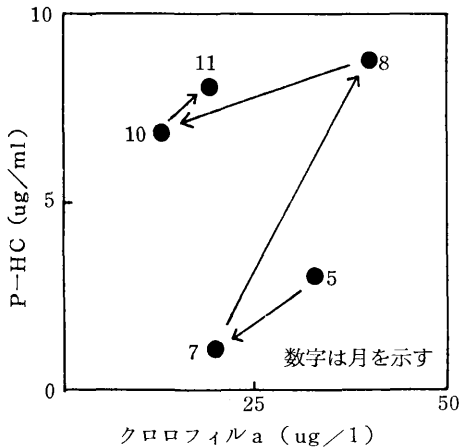


図12 クロロフィルaと懸濁性炭水化物

増加するが比例関係にはない。また、秋期でクロロフィルaが低い場合でも炭水化物は比較的高い値で残っていることから、炭水化物はクロロフィルaより分解しにくい、又は藻類以外の外来性炭水化物の存在が考えられる。

懸濁物質は水中で分解を受けながら沈降、堆積することから、底質は水質の総合的な結果を反映していると推定されるので底質との関連をみた(表4)。

クロロフィル分解物は、比較的清浄である小川原湖の湖心より低い値<sup>18)</sup>で、市柳沼の水深が浅いことから分解が進んでいると考えられる。

窒素はほとんど有機態で、アンモニア性窒素は存在しない。逆にリンは有機態が3割と少なく、クロロフィルa同様分解されていると考えられる。

底質の有機炭素、有機態窒素及び有機態リンの比は、植物プランクトンの組成として使用されている106:16:1<sup>19)</sup>よりリンが低いため、367:42:1となった。

次に、粒度分布からみた窒素及びリンの濃度は粒径による差はあまりなく、存在量は粒度分布によって決定されていた(図13)。

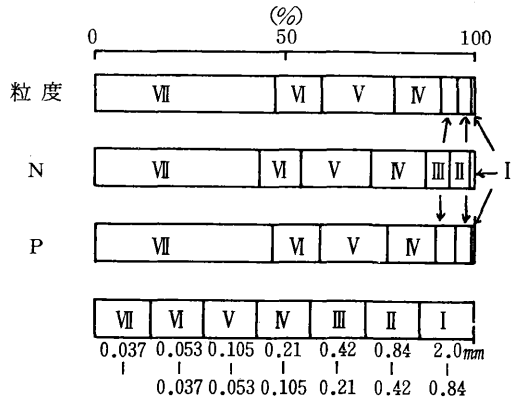


図13 粒度分布、窒素及びリンの存在割合

今後粒度別による炭素、窒素及びリンの存在形態を把握するとともに、水質と底質の中間に位置する新生堆積

表4 底質の窒素、リン及び有機物量

窒素(%)	リン (ug/g)					有機物(%)		クロロフィル分解物 (SCDPU)	
	アンモニア性	有機態	Ca型	Al型	Fe型	難溶性	有機態		
0.00	1.03	44	256	150	100	240	24	8.82	678
(0.0)	(100)	(5.6)	(32.4)	(19.0)	(12.7)	(30.4)	(-)	(-)	(-)

( ) は%を表す

物の挙動から、底質への影響を考察する必要がある。

## 7. ま と め

市柳沼水質汚濁現象を藻類量と窒素、リン及びCODの形態分析並びに底質との関連から考察し、以下の知見を得た。

1. 水温の上昇に伴い水質は大きく変化し、水温が最高となる夏期にpH10、DO飽和度130%となり藻類の増殖が活発に行われていると考えられる。
2. 窒素及びリンは95%以上が有機態で、無機態の窒素及びリンは存在しないことから、藻類の増殖は底質からの栄養塩の溶出によると考えられた。
3. 藻類の増殖・分解過程を知るにはリンの形態別把握が有効で、窒素/リン比から増殖・分解度定数を試みた結果、1.0を境とし、増殖と分解に区分できた。
4. COD<sub>Mn</sub>を懸濁性と溶解性に区分した結果、前者は30~74%を占め夏期に最高となり、懸濁性有機態窒素及びリンと同様の傾向がみられた。
5. COD<sub>Mn</sub>とCOD<sub>Cr</sub>の両者について有機物の酸化力を比較した結果、前者は後者の半分以下となり、COD<sub>Mn</sub>の酸化力に問題が残された。
6. 懸濁物質に占める藻類の割合を算出した結果、藻類以上にCOD<sub>Mn</sub>を高める物質の存在を示し、湖沼学的な成因調査の必要を認めた。
7. 底質調査の結果、植物プランクトンの組成として使用されるC:N:Pは367:42:1となり、リンの分解、溶出が考えられる。
8. 粒度分布の結果、粒径による窒素及びリンの濃度に差はみられず、その存在量は粒度分布に依存した。

## 文 献

- 1) 青森県：公害白書，70，昭和53年版（1979）
- 2) 今 武純・奈良忠明・小山田久美子・高橋克雄・高橋昭則・野田正志：青森県南部における公共用水域の水質汚濁特性，青森県公害センター所報，№4，98-109（1979）
- 3) 奈良忠明・小山田久美子・今 武純・西沢陸雄：富栄養に関する調査（その1）小川原湖・姉沼について，青森県公害センター所報，№4，128-134（1979）
- 4) 土壤養分測定法委員会編：土壤養分分析法 120-224，養賢堂（1980）
- 5) G. Anderson: Factors Affecting the Estimation of Phosphate Esters in Soil, J. Sci. Food Agric., 11, September, 497-503 (1960)
- 6) 環境庁企画調整局研究調整課：環境測定分析参考資料（補遺）22-23（1979）
- 7) 衛生化学：粒度分布，Vol 22，№3，166-167（1976）
- 8) 青森県：第2回自然環境保全基礎調査，湖沼調査報告書，63-67（1979）
- 9) 奈良忠明・小山田久美子・今 武純・西沢陸雄：富栄養に関する調査（その2）八戸港の富栄養化について，青森県公害センター所報，№4，135-140（1979）
- 10) 坂本 充：水圏の富栄養化と水産増養殖，9-28，日本水産学会編（1923）
- 11) M. J. Perry: Alkaline Phosphatase Activity in Subtropical Central North Pacific Waters Using a Sensitive Fluorometric Method, Marine Biology, 15, 113-119（1972）
- 12) J. G. Jones: Studies on Fresh Water micro-Organisms-Phosphatase Activity in Lakes of Differing degrees of Eutrophication, J. Ecol 60（1972）
- 13) 伊藤 保：琵琶湖におけるクロロフィルaと溶解有機炭素の季節変化，陸水学雑誌，Vol 39，2，75-81（1978）
- 14) F. Jüttner and T. Matuschek: The Release of Low Molecular Weight Compounds by the phytoplankton in an Eutrophic Lake, Water Research, Vol 12, 251-255（1978）
- 15) 須藤隆一：水域の富栄養化とその防止対策，発酵と工業，Vol 37，№1，41-47（1979）
- 16) 田井慎吾・針生 晋・岡田光正・須藤隆一：富栄養化の評価ならびに制御指標の検討-COD<sub>Mn</sub>について，水処理技術，Vol 19，5，29-43（1978）
- 17) 津野 洋・合田 健：藻類の増殖過程における基質の摂取ならびに代謝に関する動力学モデル，水質汚濁研究，Vol 1，№1，49-62（1978）
- 18) 未発表
- 19) 例えば中西 弘・浮田正夫・宇野良治：海域におけるCOD生産量について，用水と廃水，Vol 17，6，43-53（1975）

# 八戸地域のフッ素化合物による大気汚染 (第3報)

工藤 精一・根岸 勝信・松尾 章  
西館 亮介\*・成田 忠義\*\*・伊藤 正義\*\*\*

## 1. はじめに

フッ素化合物は、大気中濃度が数ppb～10ppbレベルで、植物に対し顕著な被害を及ぼし、その体内に蓄積する。被害の程度が著しい場合には、樹木の立枯れ、稲の減収等をおこし、二次的なものとして、汚染された植物を飼料とする動物に慢性中毒症状を起こすといわれている。

フッ素化合物を排出する主な発生源工場としては、アルミニウム製錬工場、磷酸肥料工場、ガラス工場等があげられるが、最近、中小の瓦工場が注目され、調査報告がなされている。<sup>1) 2) 3)</sup>

八戸地域のフッ素化合物の大気汚染については前報<sup>4) 5)</sup>で述べたが、螢石を使用する電気炉が廃止されたこともあり、発生源の状況に変化がみられ、現存する主な発生源工場は、磷酸肥料工場、非鉄金属精錬工場、セメント製造工場等である。

著者らは、昭和53年度から昭和54年度にかけ、発生源からの排出状況調査及び環境調査を行ったので報告する。

## 2. 測定方法及び調査施設

### 2.1 測定方法

#### 2.1.1 発生源フッ素化合物

##### (a) 排ガス中のガス状フッ素化合物

JIS K105に定めるとおり試料ガスを採取し、吸収液を濃縮した後、水蒸気蒸留を行い、イオン電極法で分析した。

##### (b) 排ガス中の粒子状フッ素化合物

JIS Z8808に定めるとおり排ガス中のダストを採取し、水蒸気蒸留を行い、イオン電極法で分析した。ここで測定した粒子状フッ素化合物は、水溶性及び難溶性フッ素化合物の合計量である。

#### 2.1.2 環境中のフッ素化合物

##### (a) アルカリろ紙法によるフッ素化合物(以下、アルカリろ紙法をATP法と略す。)

アルカリろ紙を約1カ月間大気中に放置し、ガス状

フッ素化合物を捕集したものを溶出後、イオン電極法により分析した。

##### (b) 降下ばいじんの溶解性成分中のフッ素化合物

デポジットゲージ法(以下、DG法と略す)により捕集された試料をろ過し、その溶解性成分中のフッ素化合物をイオン電極法により分析した。

## 2.2 発生源調査施設及び環境調査地点

八戸地域の主なフッ素化合物の発生源とみられるN工場、S工場、T工場及びH工場の位置を図1に示した。臨海部にN工場、S工場及びT工場が、近い距離で位置し、H工場は少し内陸部に位置している。

また、それぞれの工場の調査施設を規模等とともに、表1に示した。表1に示した施設の内、N工場の反応施設1号、2号のみが大気汚染防止法(以下、法と略す)規制対象施設である。

環境調査地点は図1に示したが、№1～№29地点はATP法による測定地点であり、№1～№11地点は、ATP法及びDG法の併設測定地点である。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 発生源調査

昭和53年度から昭和54年度にかけて発生源調査を行った結果を表2に示した。測定結果は、2～3個の試料を測定したものの平均値である。

ガス状フッ素化合物(以下、ガス状Fと略す)の排出濃度は、 $< 0.03 \sim 2.72$  (mg/Nm<sup>3</sup>)であり $0.2 \sim 0.4$  (mg/Nm<sup>3</sup>)の範囲の値が多かった。

また、粒子状フッ素化合物(以下、粒子状Fと略す)の排出濃度は、 $< 0.03 \sim 0.58$  (mg/Nm<sup>3</sup>)で $0.07$  (mg/Nm<sup>3</sup>)以下の値が多かった。

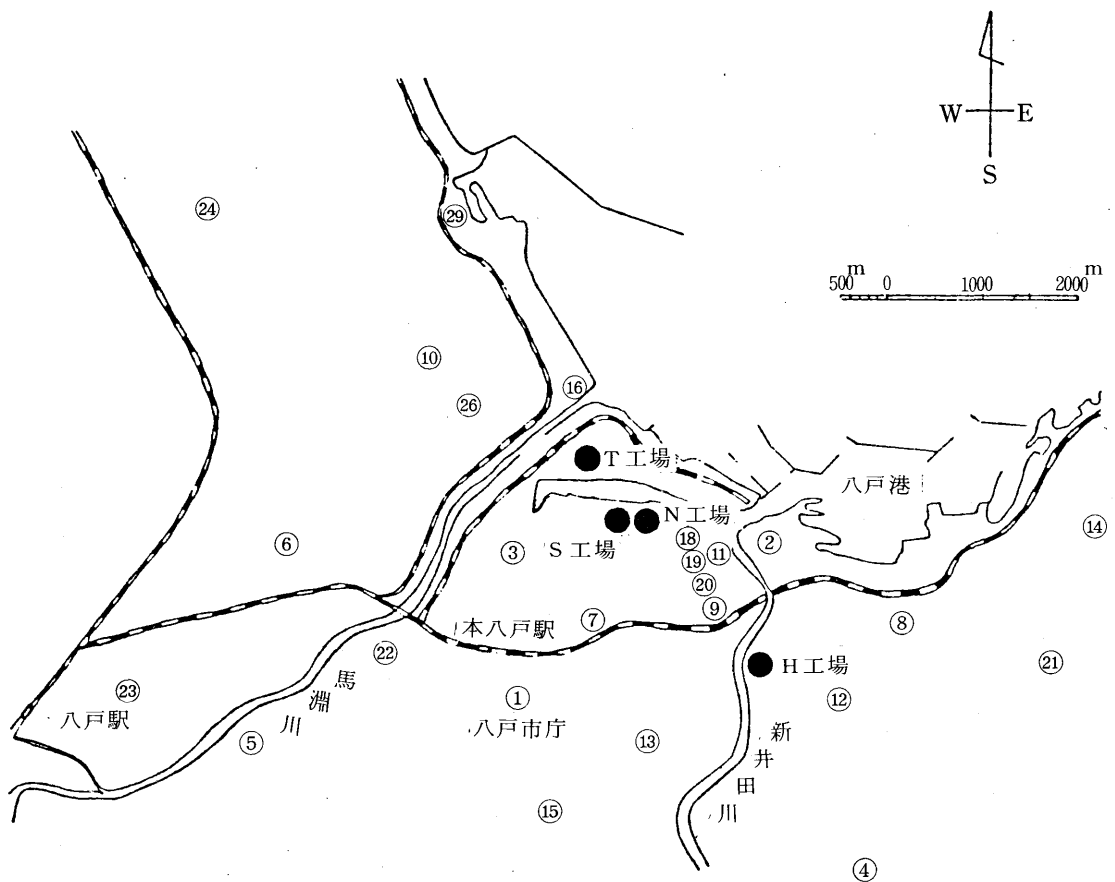
前報<sup>5)</sup>のガス状Fの値と比較し、最大値は $2.72$  (mg/Nm<sup>3</sup>)で低かった。

ガス状Fの値が高い施設は、S工場焼成炉4号(昭和54年度)及びS工場乾燥炉(昭和53年度)であった。しかし、ガス状Fの排出濃度は、今までに報告された瓦工場の値<sup>1) 2) 3)</sup>と比較するとかなり低い値であった。

\* 青森県公営企業局 \*\* 八戸市公害対策課 \*\*\* 八戸市下水道施設課

表1 発生源調査施設の規模及び処理施設

工場名	施設名	規 模	処 理 施 設	排出口の高さ(m)
N	反応施設 1号	磷 鉍 石 100 (t/day)	多孔板式棚 + 充てん塔	28
N	反応施設 2号	磷 鉍 石 150 (t/day)		
N	乾燥炉 1号	C 重油 535 (l/h)	バックフィルター	30
N	乾燥炉 2号	C 重油 420 (l/h)	バックフィルター	25
N	乾燥炉 3号	C 重油 440 (l/h)	衝突集じんスクラバー + 充てん式洗浄塔	30
S	焼成炉 4号	C 重油 230 (l/h)	サイクロン + バックフィルター	20
S	乾燥炉	C 重油 360 (l/h)	サイクロン + バックフィルター	25
T	転 炉	溶 湯 30 (t/回)	ベンチュリースクラバー	20
H	セメント焼成炉	C 重油 19,800 (l/h)	電 気 集 じ ん 機	78



- |               |                 |                 |               |
|---------------|-----------------|-----------------|---------------|
| ① 八 戸 市 庁     | ⑧ 八 工 大 一 高     | ⑮ 吹 上 小 学 校     | ⑳ 八 戸 合 同 庁 舎 |
| ② 八 戸 測 候 所   | ⑨ 小 中 野 小 学 校   | ⑯ 衛 生 处 理 場     | ㉑ 桔 梗 野 小 学 校 |
| ③ 県 金 属 試 験 所 | ⑩ 第 二 千 葉 幼 稚 園 | ⑰ 宮 崎 宅         | ㉒ 根 岸 小 学 校   |
| ④ 旭 ヶ 丘 小 学 校 | ⑪ 第 二 魚 市 場     | ⑱ 吉 田 漁 業 部     | ㉓ 公 害 セ ン タ ー |
| ⑤ 司 法 セ ン タ ー | ⑫ 青 潮 小 学 校     | ㉔ 中 田 第 二 冷 蔵 庫 |               |
| ⑥ 下 長 農 協     | ⑬ 第 三 中 学 校     | ㉕ 白 銀 中 学 校     |               |
| ⑦ 八 戸 工 業 高 校 | ⑭ 鮫 小 学 校       | ㉖ 第 二 中 学 校     |               |

図1 発生源調査工場及び環境調査地点



表2 発生源調査結果

測定年度	工場名	施設名	負荷率 (%)	排ガス温度(°C)	水分 (%)	湿りガス量 (Nm <sup>3</sup> /h)	乾きガス量 (Nm <sup>3</sup> /h)	ばいじん濃度(Nm <sup>3</sup> /h)	F濃度 (mg/Nm <sup>3</sup> ) ガス状	粒子状
54	N	反応施設 1号	130	20	4.3	7,040	6,740	<0.01	0.29	0.03
53	N	反応施設 2号	133	8	1.1	9,400	9,300	0.02	0.44	0.02
54	N	乾燥炉 1号	56	69	3.4	140,000	135,000	0.02	0.34	0.56
53	N	乾燥炉 2号	57	77	2.5	100,000	97,500	0.01	0.15	0.01
54	N	〃	70	95	3.2	118,000	114,000	0.02	0.22	0.03
53	N	乾燥炉 3号	84	44	8.5	46,100	42,000	0.02	0.20	0.42
53	S	焼成炉 4号	100	120	21	6,250	4,900	0.17	0.38	0.53
54	S	〃	55	140	25	4,870	3,640	0.14	2.72	0.58
53	S	乾燥炉	100	126	19	16,300	13,200	0.20	1.43	0.06
54	S	〃	53	113	12	15,100	13,300	0.19	0.92	0.05
53	T	転 炉	93	40	7.9	26,300	24,000	0.06	<0.03	<0.03
54	T	〃	105	43	7.7	30,900	28,500	0.01	0.32	0.04
54	H	セメント焼成炉	75	110	4.9	284,000	245,000	0.05	0.59	0.07

表3 フッ素化合物発生物質

工場名	施設名	施設数	フッ素化合物発生物質
N	磷酸製造用反応施設	2	磷 鉍 石
N	磷酸肥料製造用乾燥炉	3	磷 酸
S	石 膏 焼 成 炉	4	副生石膏
S	石 膏 乾 燥 炉	1	副生石膏
T	非鉄金属製練転炉	1	螢 石
H	セメント焼成炉	1	粘 土

粒子状Fは、S工場焼成炉4号(昭和54年度、昭和53年度)及びN工場乾燥炉1号で0.53~0.56 (mg/Nm<sup>3</sup>)の高い値を示したが、この値は瓦工場の値と比較しても高い値であった。

ガス状Fと粒子状Fの両方の濃度が高い施設は、S工場焼成炉4号(昭和54年度)及びN工場乾燥炉1号であった。

ガス状Fと粒子状Fの濃度を比較すると、ガス状Fが高い値を示した施設が多かったが、N工場乾燥炉1号及び乾燥炉3号では、粒子状Fが高い値を示した。

また、昭和53年度、昭和54年度に、1度ずつ測定している施設の内、N工場乾燥炉2号及びS工場乾燥炉ではその値にあまり違いがみられなかったが、S工場焼成炉4号及びT工場転炉では違いがみられた。

これらの要因は、表3に示したフッ素化合物発生物質の相違、操炉状況の相違(例えば、T工場転炉ではバッチ式のため原料の投入時期)及び処理施設の種類とその稼動状況の相違によるものと考えられる。

各施設のフッ素化合物の時間排出量及び年度間排出量の推定値を表4に示した。

これによると、排出濃度ではあまり値の高くなかったH工場セメント焼成炉のガス状Fが高い値となった。また、N工場乾燥炉1号も高い値を示した。セメント焼成炉のガス状Fの時間排出量は、瓦工場のトンネル窯のレベルである。

セメント焼成炉からの時間排出量が多い原因は、焼成温度が1,000℃以上であり、大量に使用する粘土からガス状Fが発生するためと考えられる。

粒子状Fの時間排出量は、N工場乾燥炉1号が高い値を示した。これは、表3に示したように、磷酸によるものと考えられるが、N工場乾燥炉2号との相違は、1号が湿式肥料製造法であるのに対し、2号が乾式肥料製造法であることによるものと推定される。

また、年度間排出量をみても、N工場乾燥炉1号が、ガス状F及び粒子状Fとも大きな値を示し、H工場セメント焼成炉が、ガス状Fで大きな値を示した。

ガス状Fと粒子状Fの時間排出量及び年度間排出量を比較すると、ガス状F>粒子状Fの施設が多かった。

排出濃度、時間排出量の結果からみて、充てん塔等の湿式処理施設を使用している施設が、バックフィルター等の乾式処理施設を使用している施設よりも低い値を示しており、その処理効率の違いを示唆している。

八戸地域のフッ素化合物発生源施設の特徴は、法則制対象施設である磷酸製造用反応施設より他の施設のガス状F及び粒子状Fの排出濃度、排出量の値が大きいことがあげられる。さらに、瓦工場のトンネル窯のような、ガス状Fが高濃度を示すものでないが、H工場セメント

焼成炉やN工場乾燥炉1号のように規模が大きく、施設としての排出量が大きくなることあげられる。

3.2 環境調査

3.2.1 ATP法及びDG法によるフッ素化合物の汚染状況の把握

昭和53年度及び昭和54年度のATP法及びDG法によるフッ素化合物の年度別平均値を表5に示した。

ATP法では、ガス状フッ素化合物を捕集し、DG法では主に粒子状フッ素化合物の内の水溶性のものとガス状フッ素化合物の一部を捕集しているとみられる。

ATP法では、№11地点で最高値を示し、臨海部の発生源であるN工場、S工場及びT工場に近い地点で特に高い値を示した。

DG法でも同じような傾向を示し、№3、№11地点で特に高い値を示した。

すなわち、局地的汚染の傾向があることがわかる。

昭和53年度と昭和54年度のATP法及びDG法の値は昭和53年度の方が、多少高い値を示していた。

№11地点のDG法の値は、北九州市の高濃度地域の値よりは低かったが<sup>6)</sup>、島根県の安来地域の値<sup>7)</sup>より高かった。

ATP法及びDG法とも、昭和50年度からの推移をみても、大きな増減傾向はみられていない。

昭和53年度及び昭和54年度のATP法による汚染状況を図2及び図3に示した。

汚染度曲線からみると、各地点が風向により臨海部の発生源（H工場を除くN工場、S工場、T工場）からの影響をうけていることがうかがえる。特に、やませとよばれる偏東風の影響と考えられる昭和54年7月は図4に示したように内陸部まで汚染がみられた。

表5 環境調査結果

測定地点	アルカリろ紙F ( $\mu\text{g}/\text{day}/100\text{cm}^2$ )		降下ばいじんF ( $\text{kg}/\text{km}^2/\text{month}$ )	
	53年度	54年度	53年度	54年度
① 八戸市庁	0.3	0.2	4	4
② 八戸測候所	0.5	0.5	9	9
③ 県機械金属試験所	1.7	1.1	15	12
④ 旭ヶ丘小学校	0.3	(0.2)	4	3
⑤ 司法センター	0.3	0.3	4	4
⑥ 下長農協	0.5	(0.3)	5	6
⑦ 八戸工業高校	0.9	0.5	7	6
⑧ 八戸工大一高	0.4	0.3	5	5
⑨ 小中野小学校	0.4	0.3	6	5
⑩ 第二千葉幼稚園	0.5	(0.3)	6	5
⑪ 第二魚市場	3.4	2.1	25	24
⑫ 青潮小学校	0.2	0.1	5	4
⑬ 第三中学校	0.1	0.1	—	—
⑭ 鮫小学校	0.4	0.4	7	7
⑮ 吹上小学校	(0.1)	0.1	—	—
⑯ 衛生処理場	0.5	0.5	—	—
⑰ 宮崎宅	1.4	1.0	—	—
⑱ 吉田漁業部	1.7	1.6	—	—
⑲ 中田第二冷蔵庫	0.7	0.6	—	—
⑳ 白銀中学校	0.2	0.1	—	—
㉑ 第二中学校	0.8	(1.2)	—	—
㉒ 八戸合同庁舎	0.4	(0.4)	—	—
㉓ 桔梗野小学校	0.2	0.1	—	—
㉔ 根岸小学校	0.6	0.3	—	—
㉕ 公害センター	—	—	5	7

表4 フッ素化合物排出量

測定年度	工場名	施設名	F 排出量 (g/h)		F 排出量 (kg/y)	
			ガス状	粒子状	ガス状	粒子状
54	N	反応施設1号	2.0	0.2	10	1
53	N	反応施設2号	4.1	0.2	25	1
54	N	乾燥炉1号	46	76	244	405
53	N	乾燥炉2号	15	1	71	5
54	N	〃	25	3	130	16
53	N	乾燥炉3号	8.4	18	41	88
53	S	焼成炉4号	1.9	2.6	10	14
54	S	〃	9.9	2.1	56	12
53	S	乾燥炉	19	0.8	126	5
54	S	〃	12	0.7	76	4
53	T	転炉	<0.7	<0.7	<4	<4
54	T	〃	9.1	1.1	65	8
54	H	焼成炉	145	17	406	48

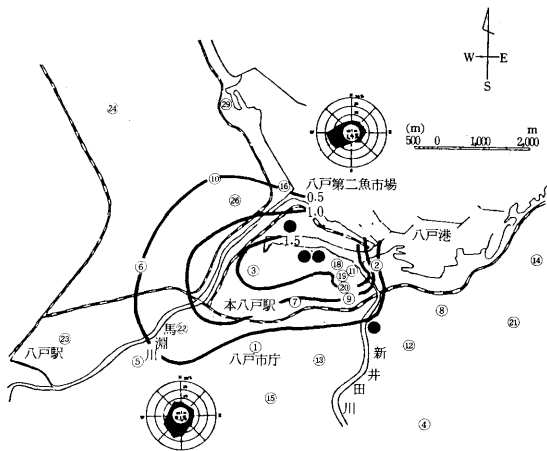


図2 昭和53年度の汚染図  
(ATP法,  $\mu\text{g/day}/100\text{cm}^3$ )

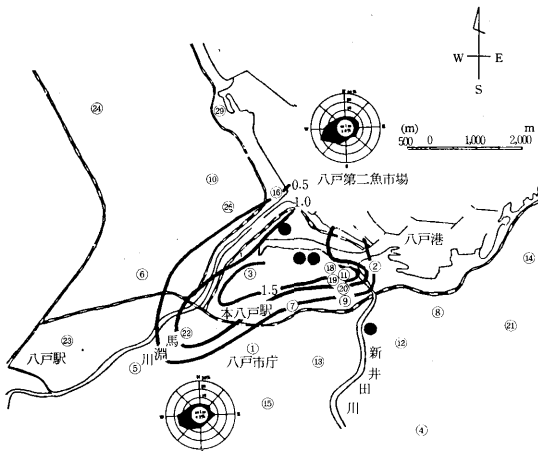


図3 昭和54年度の汚染図  
(ATP法,  $\mu\text{g/day}/100\text{cm}^3$ )

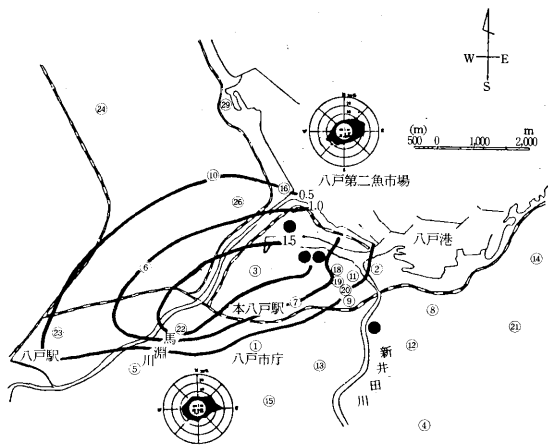


図4 昭和54年7月の汚染図  
(ATP法,  $\mu\text{g/day}/100\text{cm}^3$ )

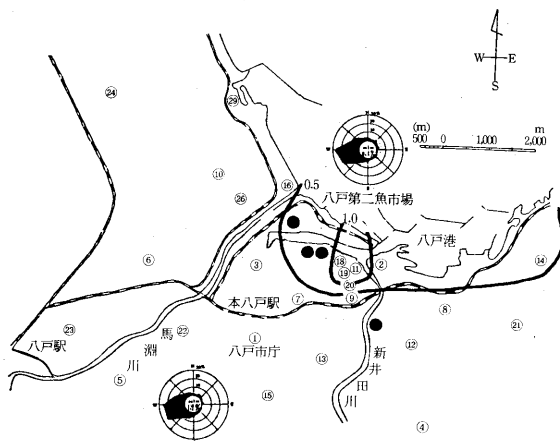


図5 昭和55年1月の汚染図  
(ATP法,  $\mu\text{g/day}/100\text{cm}^3$ )

これとは逆に、西の風向ひん度が多かった昭和55年1月は、東の $\text{No}14$ 地点の方向に汚染がみられた。

3.2.2 ATP法及びDG法によるフッ素化合物測定値の経月変化

臨海部の発生源より西側内陸部（以下、西側と略す）の地点及び臨海部の発生源より東側（以下、東側と略す）の地点を選び、ATP法による経月変化を図6及び図7に、DG法による経月変化を図8及び図9に示した。

図6及び図8の経月変化にみられるように西側の地点ではATP法及びDG法による値とも5月～7月頃にかけて高く、10月～2月頃まで低いという類似の傾向を示し、距離減衰の傾向を示した。ただ、図6の $\text{No}22$ 地点のATP法による経月変化は、内陸部としては高い濃度を示しているのが注目される。

また、東側の地点では、図9のDG法による経月変化で、 $\text{No}11$ 地点と $\text{No}14$ 地点の動きに類似性がみられたほかは、図7のATP法による経月変化にも類似性はみられなかった。

3.2.3 ATP法及びDG法によるフッ素化合物測定値の相関

ATP法及びDG法による各地点の測定値の相関を表6に示した。表6の $\text{No}3$ ,  $\text{No}1$ ,  $\text{No}5$ の地点は臨海部発生源の西側の地点であり、 $\text{No}11$ ,  $\text{No}8$ ,  $\text{No}12$ ,  $\text{No}14$ の地点は東側である。

表6の結果は、図6～図9の経月変化をうらづけていた。

すなわち、ATP法どおしの相関では、西側のA3-A1, A3-A5, A1-A5の間で高い相関( $r > 0.70$ )がみられた。

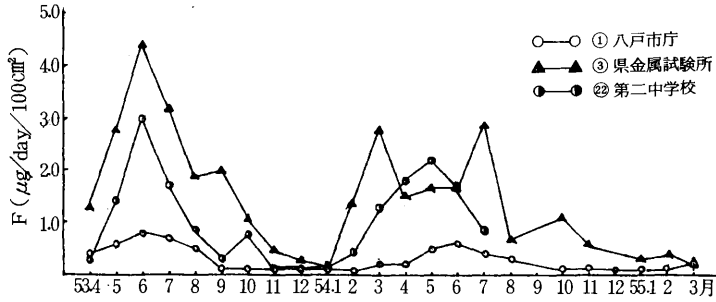


図6 ATP法によるフッ素化合物の経月変化

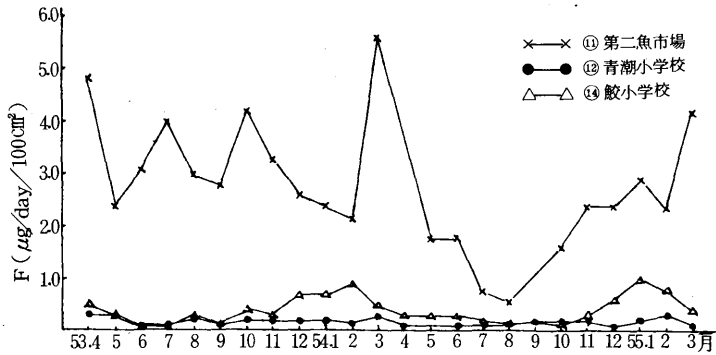


図7 ATP法によるフッ素化合物の経月変化

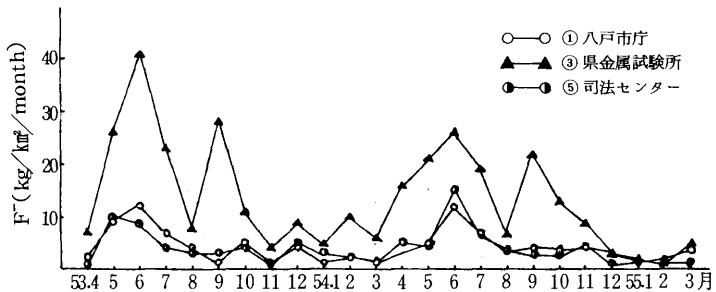


図8 DG法によるフッ素化合物の経月変化

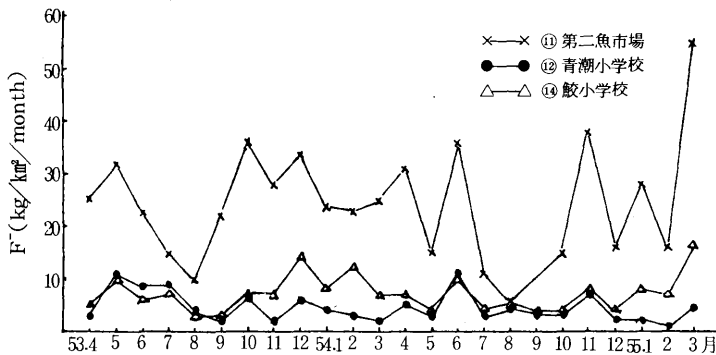


図9 DG法によるフッ素化合物の経月変化

表6 ATP法及びDG法の各地点の相関

	A 3	A 1	A 5	A 11	A 8	A 12	A 14	D 3	D 1	D 5	D 11	D 8	D 12	D 14
A 3	1.000	0.798	0.756	0.131	-0.366	-0.126	-0.456	0.805	0.662	0.499	-0.249	0.341	0.483	-0.266
A 1		1.000	0.919	-0.021	-0.358	-0.227	-0.500	0.736	0.812	0.652	-0.241	0.496	0.631	-0.209
A 5			1.000	0.083	-0.247	-0.334	-0.412	0.704	0.797	0.560	-0.036	0.564	0.624	-0.038
A 11				1.000	0.303	0.428	0.229	-0.152	-0.215	-0.377	0.425	0.112	-0.038	0.186
A 8					1.000	0.475	0.204	-0.262	-0.155	-0.137	0.545	0.220	0.085	0.206
A 12						1.000	0.365	-0.396	-0.284	-0.246	0.137	-0.123	-0.122	0.051
A 14							1.000	-0.521	-0.450	-0.358	0.396	-0.134	-0.330	0.626
D 3								1.000	0.801	0.741	-0.057	0.572	0.695	-0.151
D 1									1.000	0.916	0.060	0.789	0.843	0.047
D 5										1.000	0.100	0.768	0.821	0.097
D 11											1.000	0.579	0.319	0.771
D 8												1.000	0.895	0.457
D 12													1.000	0.281
D 14														1.000

( $\alpha=0.01$   $r \geq 0.537$   $n=22$ )

A：アルカリろ紙法 D：デポジットゲージ法  
数字は測定地点の番号

DG法どおしの相関は、西側のD3-D1, D3-D5, D5-D1の間で高い相関を示し、東側ではD11-D14, D8-D12で高い相関を示した。

ATP法とDG法との相関は、A3-D3, A1-D1, A1-D3, A5-D3, A5-D1の間で高い相関を示した。

西側と東側の相関のあるものは少なかったが、D1-D8, D1-D12, D5-D8, D5-D12に高い相関を示したことが注目される。

一般的にみて、西側では、各地点において、ATP法とDG法の間で相関がみられるものが多いが、東側では相関がみられるものが少ないことがわかる。

以上の結果より、臨海部の発生源の西側では、ガス状F及び粒子状Fが、風向、風速等の気象因子の影響を受け、ATP法及びDG法のフッ素化合物の値を変動させているとみられるが、東側では、特にATP法の値が地点ごとに異なる動きをしていることから、気象因子とともに、ガス状Fから粒子状Fへの転化等も考慮する必要がある。

### 3.2.4 発生源からの影響

表4のフッ素化合物排出量をみると、H工場セメント焼成炉からのガス状Fの排出量が多いことから、この発生源に近い№12地点のATP法による値が高くなることが予想されるが、図7の№12地点のATP法による経月変化をみると、低い濃度で推移している。また、H工場から№12地点より少し遠い距離にある№8地点の濃度も表5にみられるように低い値を示した。

この要因として次のことが考えられる。H工場セメン

ト焼成炉の測定を行ったのが昭和54年11月で、レポール式からN.S.P.式への転換がなされ、規模を大きくした(昭和54年9月移動開始)後だったため、昭和54年度前年までの排出量をもっと低い値だったと推定されること及び表1に示したように、セメント焼成炉の煙突高さが78mと他の発生源施設と比較して高いため、ガス状Fの拡散が広い範囲になされ、高い濃度としてあらわれないと考えられる。

次に、表4のフッ素化合物の排出量から、年度間のフッ素化合物排出量を推定すると、臨海部のN工場、S工場及びT工場のガス状Fは593(kg/y)、粒子状Fは543(kg/y)で(S工場は焼成炉が4基あるので焼成炉4号の値より推定)、粒子状は、H工場の11倍、ガス状FもH工場よりは大きな値となる。しかも、N工場、S工場及びT工場のフッ素化合物発生源施設の煙突高さは、20~30mであること、これら発生源の近くの地点のATP法及びDG法の値が局地的に高い値を示すこと等からみて、N工場、S工場及びT工場が、環境濃度に大きな影響を与えていることが考えられる。

N工場、S工場及びT工場の内でも、排出量からみて特に、N工場の各乾燥炉、S工場の焼成炉及び乾燥炉の環境濃度への寄与が大きいのではないかと推定される。

昭和50年度からのATP法によるフッ素化合物の濃度変化をみると、螢石を使用していた電気炉が廃止されたにもかかわらず環境濃度に顕著な減少傾向がみられないため、今後も調査を継続する必要があると考える。

## 4. ま と め

- 1) 発生源からの排出濃度のガス状Fは、S工場焼成炉4号、S工場乾燥炉で高い値を示し、粒子状Fは、S工場焼成炉4号、N工場乾燥炉1号で高い値を示した。
- 2) フッ素化合物の時間排出量のガス状Fは、H工場セメント焼成炉が大きな値を示し、粒子状Fは、N工場乾燥炉1号が大きな値を示した。
- 3) ガス状Fと粒子状Fの排出濃度及び排出量をみるとガス状F>粒子状Fの施設が多かった。
- 4) 法規制対象施設である磷酸製造用の反応施設のフッ素化合物排出濃度及び排出量よりも、法規制対象外施設の排出濃度及び排出量の値の大きなものが多い。
- 5) 八戸地域のフッ素化合物発生源施設の特徴は、H工場セメント焼成炉のように規模が大きいため、排出濃度があまり高い値を示さなくても、排出量は大きくなる施設が多い。
- 6) ATP法及びDG法による測定値とも、№11地点(第二魚市場)が最高値を示し、せまい範囲での局地的汚染の傾向を示した。
- 7) 臨海部発生源から西側内陸部では、ATP法及びDG法の経月変化に類似性がみられたが、東側ではあまり類似性がみられなかった。
- 8) フッ素化合物の環境濃度に大きな影響を与えている工場は、主にN工場、S工場であると推定される。

## 文 献

- 1) 中尾 允・田中丈夫・橋 親男・深田和美・林喬一郎・斉藤孝一：瓦工場周辺におけるフッ化物による大気汚染，全国公害研究会誌，5(2)，45～55(1980)
- 2) 平 哲宣・西川孝蔵・北村守次・桐元俊武：瓦工場周辺のフッ素化合物による大気汚染，石川県衛生公害研究所年報，第16号，62～67(1979)
- 3) 正通寛治・坪内 彰・内田利勝・小玉博英・安井 新：瓦工場周辺におけるフッ化物による大気汚染について，4(1)，21～28(1979)
- 4) 細川可興・和泉四郎・珍田雅隆・関 格・成田忠義・大野晴治：八戸地区におけるフッ化物汚染について青森県公害センター所報，第1号，60～64(1975)
- 5) 細川可興・和泉四郎・吉田 毅・梅原 茂・関 格・成田忠義：八戸地区におけるフッ化物汚染(第2報)，青森県公害センター所報，第2号，88～91(1976)
- 6) 臼木正幸・中藺としえ・下原健一：北九州における降雨水中のフッ素化合物濃度について，北九州市環境衛生研究所報，第6号，70～71(1978)
- 7) 橋 親男・田中丈夫・中尾 允：昭和54年度のフッ素化合物汚染に係る環境大気調査結果，島根県衛生公害研究所報，第21号，123～130(1979)
- 8) 根岸勝信・松尾 章・上藤孝宣：アルカリろ紙法による大気汚染調査，青森県公害センター所報，第4号，56～68(1979)

## マイクロコンピュータによる多変量解析法(1)

高橋 昭則

### 1. はじめに

大気汚染・水質汚濁などの大量のデータを用いて種々の解析を行う場合に、多変量解析法は有力な一方法である。この解析を行うにはコンピュータが不可欠であり、当所ではこれまでテレメータシステムのミニコンや県庁の大型コンピュータなどを使用してきた。しかしデータの作成や修正に時間がかかるなど、制約が多く思うように利用できない状態であった。

昭和55年度にPC-8000システムが備えられたのを機会に、多変量解析をより簡易に應用できる方策を考え、これまでデータファイル作成プログラム、主成分分析法プログラム、レジオマッチング法プログラムの作成を終えた。

これらのプログラムはデータファイルを共用するというファイル主体であること及び各部分が独立しているため全体に何ら影響を及ぼすことなく開発・改良ができるという特徴を持つ。

### 2. 機器構成

図1のとおり。

### 3. プログラム

- a データファイル作成プログラム
- b 主成分分析法 2種類
- c レジオマッチング法 2種類
- d 相関係数行列・回帰直線

### 4. データファイル形式

多変量解析法等に用いるデータファイルを作成する場合、手法によってそれぞれファイル形式が異なることは使用者には負担であり同じ形式の方がよいことは明らかである。

またシステムの能力からみて、あまり多量のデータを扱うとは考えられないためファイルの大きさは、ディスク1枚を限度とすることにした。

手法の中には反復計算をするものも多いため、ファイル内のデータは10進数16桁倍精度で記録する。

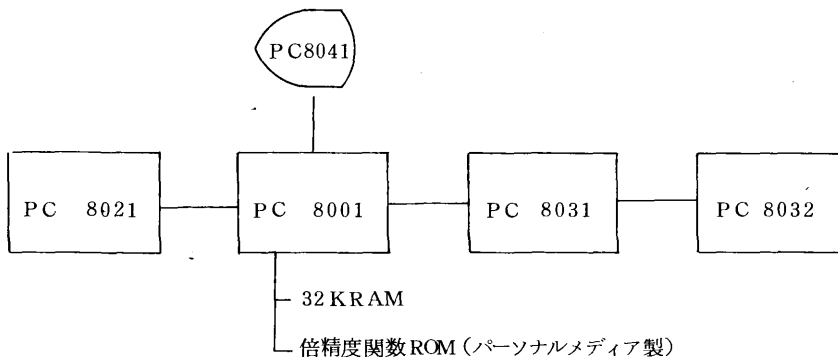


図1 機器構成

### 4.1 データファイル仕様

データファイル仕様は以下の通りである。

- ファイル形式      ランダムファイル
- ファイル名        " DATA "
- 最大サンプル数    540 組/メディア
- 最大項目数        30 個/サンプル
- タイトル          40 字以内
- サンプル名        12 字以内
- 項目名            8 字以内
- 数値データ        倍精度10進数16桁

### 4.2 入力データ帳票形式

入力データ帳票は表1.1, 表1.2を基本とする。

表1.1 入力データ帳票 (配置表)

サンプル数 :  $n n (\leq 540)$   
 項目数 :  $n (\leq 30)$

サンプル	項目 1	項目 2	.....	項目 n
1	X11	X12	.....	X 1.n
2	X21	X22	.....	X 2.n
3	X31	X32	.....	X 3.n
4	X41	X42	.....	X 4.n
5	X51	X52	.....	X 5.n
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
n n	X nn.1	X nn.2	.....	X nn.n

表1.2 入力データ帳票 (例)

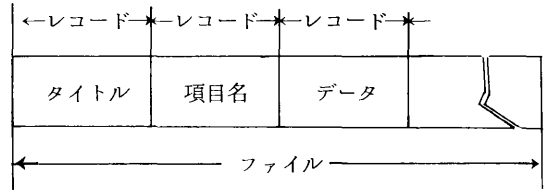
タイトル : サンプル用データ (底質分析結果)  
 サンプル数 : 23地点  
 項目数 : 10個

サンプル名	項目名	Fe	Ni	T-Hg
16	1	3.0	52.0	0.54
	2	2.6	2.8	0.21
	3	2.6	26.0	0.29
	4	2.6	23.0	0.27
	5	3.7	37.0	0.53
	6	2.8	45.0	0.09
	7	2.9	30.0	0.15

### 4.3 ファイル・レコード構造

各演算ルーチンにおける入力部はすべてこのファイル構造, レコード構造を基本にして作成する。

#### a ファイル構造



#### b レコード構造

レコード1, 2がそのファイルの内容を持ち, レコード3以降にサンプルデータを割り当てる。

##### レコード1

タイトル	項目数	サンプル数
	n	nn

Dimensions: 40文字 (Title), 2文字 (Item count), 2文字 (Sample count)

##### レコード2

(スペース)	項目1	項目2	項目3	...

Dimensions: 15文字 (Space), 8文字 (Item 1), 8文字 (Item 2), 8文字 (Item 3)

##### レコード3

サンプル	1	X 11	X 12	X 13	...

Dimensions: 15文字 (Sample), 8文字 (X 11), 8文字 (X 12), 8文字 (X 13)

##### レコード4

サンプル	2	X 21	X 22	X 23	...

以下同じ



## 5. データファイル作成プログラム

### 5.1 目的

多変量解析法を実行する際の入力データとして用いるデータファイルを、4のデータファイル形式に基づいて作成する。

### 5.2 機能

表4に機能別分類を示した。

#### A ファイル作成

本プログラムの基本ルーチンでもあり、ここで作成したファイルは常にサンプル単位でデータ入力を中断した形になっている。そのためファイルに余裕があるかぎり、データの追加が可能である。

#### B 詳細なメニュー

表4に相当する分類表をプリンターに印字する。

#### C ファイルの内容出力

データファイルの内容をプリンターかCRTに出力する。

プリンターにおける印字例を表3に示した。

#### D ファイル編集

データファイルの項目またはサンプルに対し、追加等の編集を行う。

コピーは、編集によりデータファイルが変化するので、そのバックアップに用いる。

#### E データ訂正

データファイルの内容を訂正する。

#### F データ加工

ファイルに対し、項目単位に数値変換や演算を行う。

#### G 実行

指定した解析プログラムに制御を渡す。

#### H 終了

本プログラムの使用を終了する。

### 5.3 使用法

本プログラムをrunさせると表2がCRTに表示されるので、コマンドを入力して機能を選択する。

表2 CRTに表示されるメニュー

```
***** タンリョウ カイセキ データファイル *****
***** サクセイ プログラム ver 3.1 *****
                          1981.02 by A.TAKAHASHI
```

```
ファイル/ サクセイ  --- RETURN
ファイル/ ウチタビ  --- P
ファイル/ ショウ  --- h
データ/ デイセイ  --- t
データ/ カコウ  --- k
メニュー/ メニュー  --- m
スクリーン/ ショウコウ  --- j
オワリ  --- e
```

コメント ?

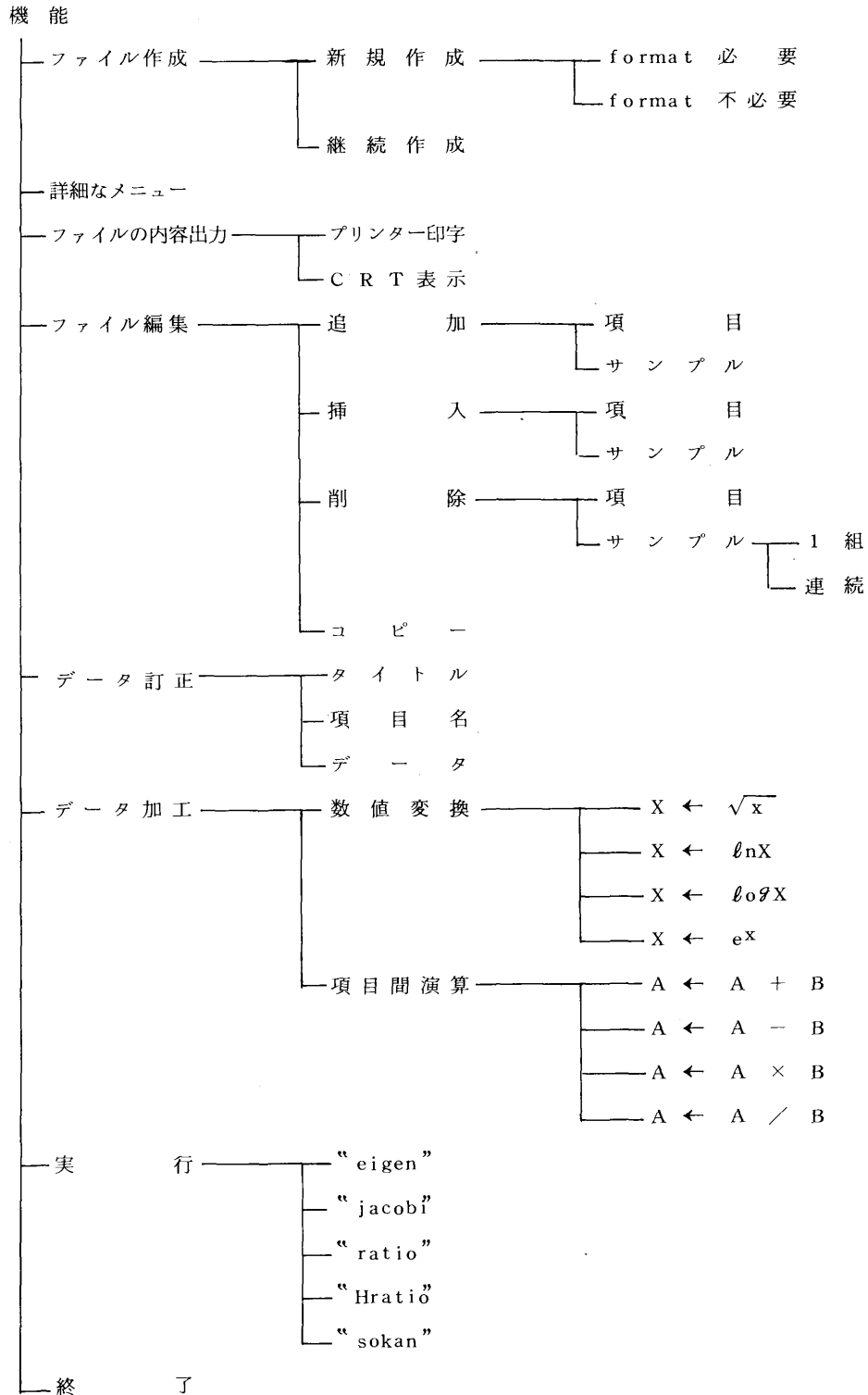
以後コメントやメニューに従って操作する。表2の状態に戻る時には、特に指示がないかぎりRETURNキーを押すとよい。

表3 データファイル出力例 (部分)

サンプル数 N= 10      サンプル数 NN= 23

	1 Fe	2 Ni	3 Hg	4 As	5 Pb
1 チテン 1	3.0000E+00	5.2000E+01	5.4000E-01	8.9000E+00	7.4000E+01
2 チテン 2	2.6000E+00	2.8000E+00	2.1000E-01	9.1000E+00	5.7000E+01
3 チテン 3	2.6000E+00	2.6000E+01	2.9000E-01	8.3000E+00	5.6000E+01
4 チテン 4	2.6000E+00	2.3000E+01	2.7000E-01	9.3000E+00	4.2000E+01
5 チテン 5	3.7000E+00	3.7000E+01	5.3000E-01	9.6000E+00	5.0000E+01
6 チテン 6	2.8000E+00	4.5000E+01	9.0000E-02	1.0000E+01	8.4000E+01
7 チテン 7	2.9000E+00	3.0000E+01	1.5000E-01	7.4000E+00	4.2000E+01
8 チテン 8	3.2000E+00	7.7000E+01	7.5000E-01	1.2000E+01	9.4000E+01
9 チテン 9	3.0000E+00	3.1000E+01	3.3000E-01	1.0000E+01	4.5000E+01
10 チテン 10	2.9000E+00	5.0000E+01	3.0000E-01	1.2000E+01	5.5000E+01
11 チテン 11	3.2000E+00	1.6000E+02	7.5000E-01	1.1000E+01	1.4000E+02

表4 機能別分類表



6. 主成分分析法プログラム(1)

6.1 目的

データファイルを入力データとして, Givens-Householder 法—QL法により固有値等を求める。

6.2 計算方法

固有値等の求め方に関しては, 文献1を参照のこと。

6.3 使用法

データファイル作成プログラム内の実行コマンドから "eigen" を指定することにより, 本プログラムは起動する。以後CRTに表示されるコメントに従う。

6.4 実行例

表3のデータに本プログラムを用いた例を表5.1, 表5.2に示す。なお基礎統計量, 相関係数行列も出力するが, それは表7.1と同じである。表5.2でスコアを6個ずつ出力しているが, 実際に用いる場合はこの例ならば多くて2個しか出力しないように指定する。

7. 主成分分析法プログラム(2)

7.1 目的

データファイルを入力データとして, Jacobi 法により固有値等を求める。

7.2 計算方法

固有値等の求め方に関しては, 文献2, 3を参照のこと。

7.3 使用法

データファイル作成プログラム内の実行コマンドから "jacobi" を指定することにより, 本プログラムは起動する。以後CRTに表示されるコメントに従う。

7.4 実行例

6と全く同じ表5.1, 表5.2, 表7.1を出力する。

表5.1 固有値等出力例(部分)

```

***** コロワクトルイベキベクトル コロワクトルベキベクトル *****

```

成分	Z 1	Z 2	Z 3	Z 4	Z 5	Z 6
コロワクトル	7.62815	0.91647	0.57722			
ベキベクトル	0.76281	0.85446	0.91218			
1 Fe	0.33884	0.93583	-0.16151	-0.15462	0.19575	0.14872
2 Ni	0.35482	0.97998	0.07786	0.07454	-0.12774	-0.09705
3 Hg	0.30880	0.85287	-0.17645	-0.16892	0.46762	0.35528
4 As	0.32306	0.89227	0.00856	0.00820	0.30377	0.23079
5 Pb	0.34689	0.95807	0.09627	0.09216	-0.23393	-0.17773
6 Cu	0.20679	0.57114	-0.76931	-0.73647	-0.04861	-0.03693
7 Cd	0.34957	0.96547	-0.01826	-0.01748	-0.18752	-0.14247
8 Zn	0.35300	0.97496	0.04757	0.04554	-0.09895	-0.07518
9 Mn	0.30544	0.84359	0.22124	0.21180	-0.57969	-0.44042
10 Cr	0.23743	0.65575	0.53292	0.51017	0.44309	0.33664

表5.2 スコア計算値

```

***** スコア計算値 *****

```

成分	サンプル	Z 1	Z 2	Z 3	Z 4	Z 5	Z 6
1	1	-0.810	1.249	0.770	1.047	-0.050	0.163
2	2	-1.762	0.339	0.166	-0.081	-0.089	0.214
3	3	-1.591	0.408	-0.017	-0.051	-0.148	0.167
4	4	-1.606	0.556	0.471	0.141	0.030	0.212
5	5	-1.090	0.512	0.563	0.253	0.316	-0.276
6	6	-1.430	-0.007	-0.364	-0.619	-0.093	-0.083
7	7	-1.752	0.103	-0.201	-0.263	0.051	0.061
8	8	-0.029	1.450	0.950	1.359	0.157	0.309
9	9	-1.730	-0.481	-0.128	-0.677	0.048	-0.248

## 8. レシオマッチング法 (1)

### 8.1 目 的

データファイルを入力データとして、レシオマッチング法を行い、累積度数分布表を出力する。

### 8.2 制 限

中間計算結果用にドライブ3を用いるため次の制限を受ける。

- a 最大サンプル数 70組
- b 最大項目数 16項目/サンプル

### 8.3 使 用 法

データファイル作成プログラム内の実行コマンドから“ratio”を指定することにより起動する。以後コメントに従って行う。

### 8.5 実 行 例

表3のデータに本プログラムを用いた例を表6・1、表6・2に示す。

表6・1は出力結果をつなぎ合わせると行列の右上半分となる。

表6・2は累積度数分布図の出力例である。

## 9. レシオマッチング法 (2)

### 9.1 目 的

前記8のプログラムがドライブ3を用いる関係上、小容量にならざるを得なかったが、本プログラムはその制限を取り除いて計算を実行する。

### 9.2 計 算 方 法

前記8のプログラムでは地点内の計算をすべて行った後で、地点間の計算をするが、本プログラムではプリンター用紙1枚におさまる部分を単位として地点内及び地点間の計算を行い、また中断・再開ができるようにした。従って前記8・2の制限を受けない。

### 9.3 使 用 法

データファイル作成プログラム内の実行コマンドから“Hratio”により起動する。

基準値を入力するとプリンター用紙1枚分のデータをデータファイルから入力し、出力することを繰り返す。出力は表6・1のイメージで行い、全出力結果をつなぎ合わせると行列の右上半分になる。

大容量であると計算に非常に時間がかかるため、一時中断及び再開が可能である。

- a 一時中断：STOPキーにより中断する。
- b 再 開：最初に出力単位の行と列の値を指定する。

表6・1 地点類似度行列例 (部分)

	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	0.444	0.556	0.578	0.778	0.622	0.400	0.778	0.400	0.511	0.267
2		0.644	0.489	0.533	0.356	0.489	0.400	0.289	0.578	0.311
3			0.578	0.578	0.378	0.333	0.533	0.144	0.533	0.333
4				0.756	0.400	0.422	0.422	0.444	0.511	0.289
5					0.467	0.378	0.533	0.533	0.578	0.333
6						0.356	0.378	0.444	0.400	0.178
7							0.422	0.356	0.489	0.244
8								0.422	0.533	0.467
9									0.644	0.311
10										0.356
11										
12										
13										
14										

10. 相関係数行列・回帰直線

10.1 目的

基礎統計量・相関係数行列・傾き行列・切片行列を求める。

10.2 出力形式

傾き及び切片行列のX, Yの関係は次のとおりである。

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{|c}
 \hline
 Y \\
 \hline
 \end{array} \\
 \begin{array}{|c}
 \hline
 X \\
 \hline
 \end{array}
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 a \text{ (または } b) \\
 a' \text{ (または } b')
 \end{array}$$

$$Y = a X + b \quad ; \quad X = a' Y + b'$$

10.3 使用法

データファイル作成プログラム内の実行コマンドから“sokan”により起動する。

10.4 実行例

表7のデータに本プログラムを用いた例を表7・1, 表7・2に示す。

11. おわりに

マイクロコンピュータが備えられた時点で取りあえずこれまで行ってきた主成分分析法などのプログラムを開発し, 随時使用を可能にした。またプログラム使用者はデータファイルさえつくっておけば多種類の解析を行い得るし, データ作成と解析実行を連続させなくともよいので時間を有効に使うことができる。

現在各解析プログラムの起動をデータファイル作成プログラムから行っているが, 将来解析プログラムが10個程度になったならば, 実行ルーチンを独立させて多変量解析プログラムとしデータファイル作成プログラムは, それに含まれることになる。

以上6種のプログラムについて簡単な説明を述べたがまだ不備が点が多く, 今後解析プログラムの充実とともに現プログラムの改良も行いたい。

文 献

- 1 戸川隼人著; マトリクスの数値計算  
オーム社; (1979)
- 2 宇野利雄著; 計算機のための数値計算  
(応用数学講座14): 朝倉書店: (1973)
- 3 篠崎壽夫・松下祐輔編; 工学のための応用数値計算  
法入門(上); コロナ社; (1976)

表6・2 累積度数分布表

\*\*\*\*\* ルイヒトクマウ フランプヒョウ \*\*\*\*\*

サンプルヒョウ データ(5イシツ フランプヒョウ)

コソクノク N = 10

サンプルヒョウ NH = 25

0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	ヒノズク (%)	ルイヒトクマウヒョウ (%)	ルイヒトクマウヒョウ (%)
0.00											0	0	0.00
-0.05											0	0	0.00
-0.10											0	0	0.00
-0.15	*										2	2	0.79
-0.20		*									32	34	13.44
-0.25			*								28	62	24.51
-0.30				*							24	86	33.99
-0.35					*						30	116	45.85
-0.40						*					46	162	64.03
-0.45							*				22	184	72.73
-0.50								*			24	208	82.21
-0.55									*		16	224	88.54
-0.60										*	18	242	95.65
-0.65										*	6	248	98.02
-0.70										*	0	248	98.02
-0.75										*	1	249	98.42
-0.80										*	4	253	100.00
-0.85										*	0	253	100.00
-0.90										*	0	253	100.00
-0.95										*	0	253	100.00
-1.00										*	0	253	100.00

キソコソク = 1.5

表7・1 基礎統計量, 相関係数行列 例(部分)

\*\*\*\*\* 相関係数行列 \*\*\*\*\*

	1 Fe	2 Ni	3 Hg	4 As	5 Pb	6 Cu
1 Fe	3.48696E+00	6.10000E+00	2.20000E+00	1.11328E+00		31.93
2 Ni	9.51217E+01	5.10000E+02	2.80000E+00	1.22104E+02		128.37
3 Hg	3.79609E+00	3.60000E+01	9.00000E-02	8.54703E+00		225.15
4 As	1.24261E+01	3.80000E+01	5.00000E+00	7.77143E+01		62.54
5 Pb	1.17522E+02	5.00000E+02	4.20000E+01	1.16970E+02		90.53
6 Cu	1.41696E+02	8.20000E+02	1.80000E+01	1.90970E+02		134.73
7 Cd	1.72174E+00	9.40000E+00	3.00000E-01	2.16954E+00		126.01
8 Zn	4.17340E+02	1.70000E+03	8.90000E+01	4.02336E+02		96.44
9 Mn	4.07826E+02	1.80000E+03	1.60000E+02	3.64039E+02		80.27
10 Cr	1.43478E+02	2.90000E+02	5.00000E+01	6.30676E+01		49.04

\*\*\*\*\* 相関係数行列 \*\*\*\*\*

NO.0	1 Fe	2 Ni	3 Hg	4 As	5 Pb	6 Cu
1 Fe	1.00000	0.89458	0.83741	0.87113	0.82427	0.62882
2 Ni	0.89458	1.00000	0.77745	0.85927	0.95575	0.49658
3 Hg	0.83741	0.77745	1.00000	0.86202	0.78137	0.51460
4 As	0.87113	0.85927	0.86202	1.00000	0.78489	0.41951
5 Pb	0.82427	0.95575	0.78137	0.78489	1.00000	0.47790
6 Cu	0.62882	0.49658	0.51460	0.41951	0.47790	1.00000
7 Cd	0.89099	0.95864	0.77563	0.80752	0.94282	0.55840
8 Zn	0.87984	0.98400	0.79522	0.82530	0.96473	0.52519
9 Mn	0.69478	0.86462	0.53330	0.69483	0.89389	0.34884
10 Cr	0.57946	0.63280	0.40983	0.55356	0.60666	0.14336

表7・2 傾き, 切片行列 例(部分)

\*\*\*\*\* 傾き, 切片 \*\*\*\*\*

NO.0	1 Fe	2 Ni	3 Hg	4 As	5 Pb	6 Cu
1 Fe	1.00000	98.11647	6.42900	6.08108	86.60454	107.82991
2 Ni	0.00816	1.00000	0.05442	0.05469	0.91357	0.77639
3 Hg	0.10908	11.10678	1.00000	0.78379	10.70033	11.49111
4 As	0.12472	13.50075	0.24805	1.00000	11.81560	10.00534
5 Pb	0.00785	0.99770	0.05713	0.05215	1.00000	0.77998
6 Cu	0.00367	0.31761	0.07304	0.01708	0.29281	1.00000
7 Cd	0.45720	53.95295	3.05562	2.09257	50.83210	49.13537
8 Zn	0.00243	0.29363	0.01689	0.01594	0.20049	0.24920
9 Mn	0.00213	0.28999	0.01252	0.01475	0.20635	0.18293
10 Cr	0.00923	1.10590	0.03992	0.06157	1.01565	0.39171

\*\*\*\*\* 傾き, 切片 \*\*\*\*\*

NO.0	1 Fe	2 Ni	3 Hg	4 As	5 Pb	6 Cu
1 Fe	0.00000	-247.00611	-18.62182	-0.77030	-184.46452	-234.30254
2 Ni	2.71112	0.00000	-1.38045	7.22398	30.43102	67.84367
3 Hg	3.07290	-52.95945	0.00000	9.45075	76.90237	98.06301
4 As	1.93027	-72.63981	-7.98444	0.00000	-24.27500	13.64064
5 Pb	7.36499	-22.12354	-2.91811	6.29765	0.00000	50.03133
6 Cu	2.96746	50.11722	0.53156	10.00030	76.43120	0.00000
7 Cd	7.69977	2.22834	-1.46490	7.44584	30.60212	57.09737
8 Zn	2.47000	-29.51132	-3.25431	5.77301	0.46604	37.69155
9 Mn	2.61708	-23.14369	-1.31000	6.41192	0.49735	67.09302
10 Cr	2.17143	-62.44563	-4.74153	3.65330	-27.18030	85.88000

```

100 CLEAR 1000:DEFDBL C-Z:DEFINT I-N:DIM D(30),K(30):KEY1,"SURU"+CHR$(13)
110 WIDTH 40:PRINT CHR$(12):"***** タテヨウ カイキ テーザファイル *****"
120 PRINT "***** カテイ プログラム ver 3.1 *****"
130 PRINT TAB(15):"1981.02 by A.TAKAHASHI":PRINT:PRINT
140 PRINT "   ファイル カテイ   --- RETURN":PRINT "   ファイル ウチクシ   --- P"
150 PRINT "   ファイル ヘソクウ   --- H":PRINT "   テーザ タイセイ   --- t"
160 PRINT "   テーザ カコウ   --- K":PRINT "   プレイ エニュー   --- n"
170 PRINT "   スク ショウコ   --- J":PRINT "   オウリ   --- e":PRINT
180 C0$="DATA":INPUT C0$:" ":C0$:PRINT:PRINT:I=INSTR("nDPthkje"),LEFT$(C0$,1)
190 ON I GOTO 500,1000,2000,3000,4000,5000,6000,7000
200 BEEP:GOTO 100
500 LPRINT:LPRINT:LPRINT:LPRINT:LPRINT
510 LPRINT CHR$(14):"   ***** エニュー *****":LPRINT:LPRINT:LPRINT
520 LPRINT "   ** ファイル カテイ   シキ   ティズク format ヲク"
530 LPRINT TAB(23):"ハイソク":LPRINT:LPRINT "   ** ファイル ウチクシ   プリンター"
540 LPRINT TAB(23):"ヒョウシ":LPRINT
550 LPRINT "   ** ファイル ヘソクウ   ツイカ   コウモク マダ サンプル"
560 LPRINT TAB(23):"ソクモク   コウモク   マダ   サンプル"
570 LPRINT TAB(23):"サクモク   コウモク   マダ   サンプル(サンプルの1つをマダのプログラム)"
580 LPRINT TAB(23):"コヒ":LPRINT:LPRINT "   ** テーザ タイセイ   コメント"
590 LPRINT TAB(23):"コウモク":LPRINT TAB(23):"テーザ":LPRINT
600 LPRINT "   ** テーザ カコウ   スウチ   ヘソク   ハイソク":LPRINT TAB(36):"ln (x)"
610 LPRINT TAB(36):"log (x)":LPRINT TAB(36):"e ** x"
620 LPRINT TAB(23):"エンサク   ヲサク":LPRINT TAB(36):"ヒキサン"
630 LPRINT TAB(36):"カクサン":LPRINT TAB(36):"カリサン":LPRINT
640 LPRINT "   ** ショウコ   キリウイリウ":LPRINT TAB(23):"ソクカ   キョウレク"
650 LPRINT TAB(23):"シユクヤク   フラック":LPRINT TAB(23):"レボ   マチンク"
660 LPRINT TAB(23):"ショウカキ   フラック":LPRINT:LPRINT
670 LPRINT "   ** オウリ":LPRINT CHR$(12):GOTO 110
1000 PRINT:PRINT "   *** テーザファイル カテイ ルーチン ***":PRINT
1010 PRINT "   シキ   -- RETURN":PRINT "   ハイソク   -- c"
1020 C0$="NEW":INPUT C0$:IF ASC(C0$)=&H63 THEN GOSUB 8400:C0$=CX$:N=CUI(NX$):
    NT=CUI(NV$):GOSUB 8900:GOTO 1200
1030 IF ASC(C0$)>&H4E THEN BEEP:GOTO 1020
1040 PRINT:PRINT "   プログラムの テーザファイル ティズク イロ":GOSUB 8000
1050 PRINT "   ティズク format ヒョウシ   シキ   -- RETURN"
1060 PRINT "   ヒョウシ   -- F-1"
1070 C0$="NO":INPUT C0$:IF ASC(C0$)=&H53 THEN GOSUB 8100:GOTO 1090
1080 IF ASC(C0$)>&H4E THEN BEEP:GOTO 1070 ELSE GOSUB 8200
1090 PRINT:PRINT "   ファイル ツル コメント(40バイト)ヲ イロ":INPUT C0$:PRINT
1100 INPUT "   コメント(30バイト)ヲ イロ":N:NT=0:PRINT
1110 LSET CX$=LEFT$(C0$+SPACE$(40),40)
1120 LSET NX$=MKI$(N):LSET NV$=MKI$(NT):PUT #1,1:GOSUB 9700
1200 NT=NT+1:BEEP:PRINT CHR$(12):"NO.":NT:PRINT
1210 PRINT "   サンプル(12バイト)ヲ イロ":PRINT "   オウリ halt":C0$="sample":INPUT C0$
1220 IF LEFT$(C0$,4)>"halt" THEN GOSUB 9300:WIDTH 40
    :IF NT>539 THEN BEEP:PRINT "   ファイル カコウ":GOTO 140 ELSE 1300
1230 GOSUB 8600:LSET NV$=MKI$(NT-1):PUT #1,1:GOTO 110
2000 PRINT:PRINT "   *** ファイル プリント ルーチン ***":GOSUB 8400
2010 C0$=CX$:N=CUI(NX$):NN=CUI(NV$):GOSUB 8900:PRINT
2020 PRINT "   プリンター   --- P":PRINT "   ヒョウシ   --- d":PRINT "   オウリ   --- RETURN"
2030 K$(0)="E":INPUT K$(0):IF ASC(K$(0))=&H64 GOTO 2200
2040 IF ASC(K$(0))>&H70 THEN BEEP:GOSUB 8600:GOTO 110
2100 I=0:J=0:FOR I=1 TO (N+4)*5:KX=I+5-4:KY=KX+4:IF KY>N THEN KY=N
2110 FOR II=1 TO (N+54)*5:JX=II*5-54:JY=JX+54:IF JY>NN THEN JY=NN
2120 GOSUB 9100:I0=I0+3:LPRINT TAB(17):
2130 FOR K=KX TO KY:LPRINT USING " ## &      & ":K:K$(K):NEXT K:LPRINT:LPRINT
2140 FOR J=JX TO JY:GET #1,J+2:LPRINT USING "### &      & ":J:NX$:
2150 FOR K=KX TO KY:B=CUD(MID$(NV$,K+8-7,0))
2160 LPRINT USING " ##.###^":B:NEXT K:I0=I0+1:LPRINT:NEXT J
2170 NEXT II:NEXT I:LPRINT CHR$(12):GOTO 110
2200 PRINT:PRINT "   ショウカ   --- RETURN":PRINT "   ショウコ   --- ツリ サンプルのプログラム"
2210 I=1:INPUT I:IF I<1 OR I>NN THEN BEEP:PRINT "   NN":NN:PRINT:GOTO 2020
2220 WIDTH 80:FOR NT=1 TO NN:GOSUB 9000:GOSUB 9500:BEEP
2230 PRINT "   テーザ   テーザ   --- RETURN":PRINT "   オウリ   --- e"
2240 K$(0)="NEXT":INPUT K$(0):IF ASC(K$(0))=&H4E THEN NEXT NT:GOTO 2260
2250 IF ASC(K$(0))>&H65 THEN BEEP:GOTO 2240
2260 WIDTH 40:GOTO 100

```

付図1.1 データ作成プログラム

```

3000 PRINT:PRINT "      *** データ 入力用 ***":PRINT:GOSUB 8400
3010 GOSUB 8700:PRINT "コメント 入力 ー c":PRINT "コメント 入力 ー k"
3020 PRINT "終了 入力 ー d":PRINT "オウリ ー RETURN":PRINT
3030 CO#="END":INPUT CO#:I=INSTR("ckdE",LEFT$(CO#,1))
3040 ON I GOTO 3100,3200,3300,110
3050 BEEP:GOTO 3030
3100 CO#=CX#:PRINT "コメント":PRINT "I":CO#:"":INPUT CO#
3110 LSET CX#=CO#:PUT #1,1:GOTO 3010
3200 GOSUB 8900:GOSUB 9720:GOTO 3010
3300 GOSUB 8900:WIDTH 80
3310 PRINT "入力 ー ー 終了":PRINT "  ナ ー RETURN"
3320 NT=0:INPUT NT:IF NT=0 THEN WIDTH 40:GOTO 3010
3330 IF NT>NN THEN BEEP:PRINT "NN=":NN:GOTO 3320
3340 GOSUB 9000:GOSUB 9330:PRINT "ウチ 入力":GOTO 3310
3350 REMOVE2:PRINT "ウチ-データセット トライアル イレ":GOSUB 8000
3510 PRINT "ウチ-データセット トライアル イレ":GOSUB 8000:PRINT "スタート コピー カウント 0"
3520 GOSUB 8000:GOSUB 8200:MOUNT3:OPEN "3:DATA" AS #2
3530 FIELD #2,40 AS BX#,2 AS MX#,2 AS MY#:GET #2,1:N=CUI(MX#):NN=CUI(MY#)
3540 LSET CX#=BX#:LSET NX#=MX#:LSET NY#=MY#:PUT #1,1
3550 FIELD #1,255 AS CX#:FIELD #2,255 AS BX#
3560 FOR I=0 TO NN:GET #2,1+2:LSET CX#=BX#:PUT #1,I+2:NEXT I:BEEP:RETURN
4000 PRINT "      *** ファイル 作成用 ***":PRINT:GOSUB 8400
4010 PRINT:PRINT " * コメント *":GOSUB 8700:GOSUB 8900:GOSUB 8600
4020 PRINT "ウチ ー a":PRINT "ウチ ー i":PRINT "ウチ ー d"
4030 PRINT " ー ー c":PRINT "オウリ ー RETURN":PRINT
4040 CO#="END":INPUT CO#:I=INSTR("Endid",LEFT$(CO#,1)):KA=0:KB=0:KT=0:NT=0
4050 ON I GOTO 4100,4200,4400,4500,4600
4060 BEEP:GOTO 4040
4100 LSET NX#=MKI$(N):LSET NY#=MKI$(NN):PUT #1,1:GOTO 110
4200 PRINT:PRINT " * ウチ ー *":GOSUB 9900
4210 ON I GOTO 4010,4230,4240
4220 BEEP:GOTO 4200
4230 CO#=CX#:NT=NN:GOSUB 8900:GOTO 1200
4240 IF N>29 THEN BEEP:PRINT "ウチ カウント":BEEP:GOTO 4010
4250 PRINT:PRINT " コメント":PRINT:GOSUB 9800
4260 N=N+1:SET NX#=MKI$(N):PUT #1,1:GOSUB 8900
4270 PRINT "ウチ カウント イレ":INPUT K$(N)
4280 CO#="":FOR I=1 TO N:CO#=CO#+LEFT$(K$(I)+",8"):NEXT I:
LSET NY#=CO#:PUT #1,2
4290 DIM DK(NN):PRINT "ウチ カウント 終了 イレ"
4300 PRINT "ウチ カウント 終了"
4310 FOR I=1 TO NN:PRINT I:INPUT DK(I):NEXT I:BEEP
4320 FOR NT=1 TO NN:N=N-1:GOSUB 9000:N=N+1:D(N)=DK(NT):GOSUB 9400:NEXT NT
4330 BEEP:ERASE DK:PRINT "入力 ー t":PRINT "  ナ ー RETURN"
4340 CO#="END":INPUT CO#:IF ASC(CO#)=8H74 THEN 3010 ELSE 4200
4400 PRINT:PRINT " * コメント *":BEEP:GOSUB 3500
4410 PRINT "コメント":PRINT :CLOSE #2:REMOVE3:GOSUB 8700:GOTO 4010
4500 PRINT:PRINT " * ウチ ー *":GOSUB 9900
4510 ON I GOTO 4010,4530,4600
4520 BEEP:GOTO 4500
4530 IF NN>540 THEN BEEP:PRINT "ウチ カウント":GOTO 4010
4540 PRINT :INPUT "ウチ カウント ウチ カウント イレ":NT:IF NT<1 GOTO 4010
4550 IF NT>NN THEN BEEP:PRINT "NN=":NN:GOTO 4540
4560 FIELD #1,255 AS CX#:FOR I=NN TO NT STEP -1:GET #1,I+2:PUT #1,I+3:NEXT I
4570 GOSUB 8600:NN=NN+1:LSET NY#=MKI$(NN):PUT #1,1:GOSUB 8900
4580 PRINT "NO.":NT:PRINT:CO#="":INPUT "ウチ カウント イレ":CO#
4590 GOSUB 9300:WIDTH 40:GOTO 4500
4600 IF N>29 THEN BEEP:PRINT "ウチ カウント":GOTO 4010
4610 GOSUB 9800:INPUT "ウチ カウント ウチ カウント イレ":KT
4620 IF K<1 THEN 4010 ELSE IF K>N THEN BEEP:GOTO 4610
4630 N=N+1:LSET NX#=MKI$(N):PUT #1,1:GOSUB 8900
4640 INPUT "ウチ カウント イレ":K$(0)
4650 CO#=LEFT$(NY#,KT*8-8)+LEFT$(K$(0)+",8")+RIGHT$(NY#,248-KT*8)
4660 GOSUB 9750:GOSUB 8910
4670 DIM DK(NN):PRINT "ウチ ー":PRINT "ウチ カウント"
4680 FOR I=1 TO NN:PRINT I:INPUT DK(I):NEXT I:BEEP
4690 FOR I=1 TO NN:GET #1,I+2
4700 CO#=LEFT$(NY#,KT*8-8)+MKD$(DK(I))+RIGHT$(NY#,248-KT*8)
4710 LSET NY#=CO#:PUT #1,I+2:NEXT I:GOSUB 8600:ERASE DK:GOTO 4500

```

付図 1.2 データ作成プログラム



```

4800 PRINT:PRINT " * カウチョ ルーチン *":PRINT
4810 GOSUB 9900:ON I GOTO 4810,4830,4930
4820 BEEP:GOTO 4810
4830 CO#="END":PRINT:PRINT "カウチョズル カウチョルチンカウチョ イレヨ":PRINT "1 23 --- XX"
4840 PRINT "カウチョ --- XX-YY : (XX,YY)カウチョ":INPUT CO#
4850 IF CO#="END" THEN 4810 ELSE I=INSTR(CO#,"-")
4860 IF I>0 THEN KA=VAL(LEFT$(CO#,I-1)):KB=VAL(MID$(CO#,I+1)):GOTO 4880
4870 KA=VAL(CO#):KB=KA
4880 IF KB=0 THEN 4810 ELSE IF KA>KB OR KB>NN THEN BEEP:GOTO 4830
4890 IF KB=NN THEN LSET NY#=MKI$(KA-1):PUT #1,1:GOTO 4970
4900 KB=KB+1:FIELD #1,255 AS C#:NT=NN-KB+1
4910 FOR I=1 TO NT:GET #1,KB+I+1:PUT #1,KA+I+1:NEXT I
4920 GOSUB 8600:LSET NY#=MKI$(NT):PUT #1,1:GOTO 4970
4930 KT=0:GOSUB 9800:INPUT " カウチョズル カウチョルチンカウチョ イレヨ":KT:IF KT<1 GOTO 4810
4940 IF KT>N THEN BEEP:GOTO 4930 ELSE N=N-1:LSET NX#=MKI$(N):PUT #1,1
4950 GOSUB 8800:FOR I=0 TO NN:GET #1,I+2:CO#=(LEFT$(NY#,KT*8-8)+MID$(NY#,KT*8+1))
4960 LSET NY#=CO#:PUT #1,I+2:NEXT I:BEEP:GOSUB 0900
4970 GOSUB 8700:PRINT "カウチョズル N=":N:PRINT "カウチョルチン NN=":NN:PRINT:GOTO 4800
5000 PRINT " *** テーブルカウチョルチン ***":PRINT:GOSUB 8400
5010 PRINT:PRINT " * カウチョ *":GOSUB 8700:GOSUB 8900:GOSUB 8600
5030 PRINT " カウチョ --- h":PRINT " カウチョ --- e"
5040 PRINT " オウリ --- RETURN":PRINT:PRINT
5050 CO#="END":INPUT CO#:I=INSTR("heE",LEFT$(CO#,1)):KA=0:KB=0:KT=0:NT=0
5060 ON I GOTO 5100,5300,110
5070 BEEP:GOTO 5050
5100 PRINT:PRINT " * カウチョルチン *":PRINT:PRINT "カウチョ"
5110 PRINT " カウチョ --- n":PRINT " ln(x) --- n":PRINT " log(x) --- l"
5120 PRINT " ** x --- e":PRINT " オウリ --- RETURN":PRINT
5130 CO#="END":INPUT CO#:I=INSTR("nleE",LEFT$(CO#,1))
5140 ON I GOTO 5160,5170,5180,5190,5010
5150 BEEP:GOTO 5100
5160 DEFUSR0=&H6108:GOTO 5200
5170 DEFUSR0=&H6107:GOTO 5200
5180 DEFUSR0=&H610C:GOTO 5200
5190 DEFUSR0=&H6217
5200 GOSUB 9800:INPUT "カウチョズル カウチョルチンカウチョ イレヨ":KT:IF KT<1 GOTO 5010
5210 IF KT>N THEN BEEP:GOTO 5200 ELSE GOSUB 8900
5220 FOR N1=1 TO NN:GOSUB 9000:D(KT)=USR0(D(KT)):GOSUB 9400:NEXT NT
5230 BEEP:GOTO 5100
5300 PRINT:PRINT " * カウチョルチン *":PRINT
5310 PRINT " カウチョルチンカウチョ --- f-1":PRINT " カウチョ --- OK"
5320 CO#="NOT":INPUT CO#:IF LEFT$(CO#," ",2)="OK" GOTO 5350
5330 IF ASC(CO#)>&H53 THEN BEEP:GOTO 5320
5340 PRINT "カウチョルチンカウチョ":PRINT:PRINT:GOSUB 3500
5350 PRINT "カウチョルチンカウチョズル":PRINT
5360 PRINT "カウチョ A=A+B --- +":PRINT "カウチョ A=A-B --- -"
5370 PRINT "カウチョ A=A*B --- *":PRINT "カウチョ A=A/B --- /"
5380 PRINT " オウリ --- RETURN":PRINT
5390 CO#="END":INPUT CO#:I=INSTR("+-*/E",LEFT$(CO#,1))
5400 ON I GOTO 5420,5430,5440,5450,5010
5410 BEEP:GOTO 5300
5420 DEFNDX(KA,KB)=D(KA)+D(KB):GOSUB 9800:PRINT "カウチョ":GOTO 5460
5430 DEFNDX(KA,KB)=D(KA)-D(KB):GOSUB 9800:PRINT "カウチョ":GOTO 5460
5440 DEFNDX(KA,KB)=D(KA)*D(KB):GOSUB 9800:PRINT "カウチョ":GOTO 5460
5450 DEFNDX(KA,KB)=D(KA)/D(KB):GOSUB 9800:PRINT "カウチョ"
5460 PRINT:INPUT "カウチョズル カウチョ イレヨ":KA:IF KA<1 GOTO 5350
5470 IF KA>N THEN BEEP:PRINT "N=":N:GOTO 5470
5480 INPUT "カウチョズル カウチョ イレヨ":KB:IF KB<1 GOTO 5350
5490 IF KB>N THEN BEEP:PRINT "N=":N:GOTO 5490
5500 GOSUB 8900:PRINT:PRINT KA:K$(KA):" カウチョ --- カウチョズルカウチョ"
5510 PRINT " カウチョ --- RETURN":INPUT K$(KA):GOSUB 9740
5520 FOR NT=1 TO NN:GOSUB 9000:D(KA)=FNDX(KA,KB):GOSUB 9400:NEXT NT:GOTO 5350
6000 PRINT:PRINT " *** カウチョルチン ***":PRINT
6010 PRINT " * カウチョルチンカウチョ --- eigen"
6020 PRINT " * カウチョルチン --- ratio"
6030 PRINT " * JACOBI カウチョ --- Jacobi"
6040 PRINT " * カウチョルチン(HIGH) --- Hratio"
6050 PRINT " * カウチョ カウチョ --- sokan"
6060 PRINT

```

付図 1.3 データ作成プログラム

```

6100 CO#="NO":INPUT CO#:IF ASC(CO#)=8H4E THEN BEEP:GOTO 6100
6110 CLOSE #1:REMOVE1,2:MOUNT1:RUN CO#
7000 CLOSE #1:REMOVE2:PRINT:PRINT:PRINT "   --- オウリ ---":END
8000 BEEP:PRINT "OKカラ TABヲ 4セ"
8010 IF INKEY#="" THEN 8010 ELSE PRINT:RETURN
8100 REMOVE:FORMAT2:FIELD #0,128 AS NX#,128 AS NY#
8110 LSET NX#=STRING$(128,255):LSET NY#=STRING$(128,255)
8120 FOR I=1 TO 12:DSK0# 2,18,I:NEXT
8130 LSET NX#=STRING$(6,255)+STRING$(2*15,255)+STRING$(2,254)+STRING$(90,255)
8140 FOR I=14 TO 16:DSK0# 2,18,I:NEXT
8150 LSET NY#=STRING$(128,0):LSET NY#=STRING$(128,0):DSK0# 2,18,13
8200 REMOVE2:MOUNT2:OPEN "2:DATA" AS #1
8300 FIELD #1,40 AS CO#,2 AS NX#,2 AS NY#:RETURN
8400 PRINT "カフルニイ テイアリ --- カフルニイ"
8500 GOSUB 8000:GOSUB 8200
8600 GOSUB 8300:GET #1,1:RETURN
8700 GOSUB 8000:N=CUI(NX#):NN=CUI(NY#):RETURN
8800 FIELD #1,15 AS NX#,240 AS NY#:RETURN
8900 GOSUB 8000:GET #1,2
8910 FOR I=1 TO N:K#(I)=MID$(NY#,I*8-7,8):NEXT I:RETURN
9000 GET #1,NT+2:FOR J=1 TO N:D(J)=CUI(MID$(NY#,J*8-7,8)):NEXT J
9010 CO#NX#:RETURN
9100 IF I0=0 GOTO 9200
9110 IF I0+NN>60 THEN I0=0:GOTO 9200
9120 LPRINT:LPRINT:LPRINT:LPRINT:I0=I0+4:RETURN
9200 LPRINT CHR$(12):LPRINT:LPRINT TAB(65):
9210 IF IP#1:LPRINT USING "--- ### ---":IP
9220 LPRINT TAB(15):CO#:LPRINT TAB(20):"カフルニイ N=":N
9230 LPRINT "   カフルニイ NN=":NN:LPRINT:I0=5:RETURN
9300 PRINT CHR$(12):PRINT USING "####   ":NT:PRINT CO#:PRINT:CONSOLE 2,18
9310 FOR J=1 TO N:PRINT USING " ## &      &":J:K#(J):INPUT D(J):NEXT J:BEEP
9320 WIDTH 80:CONSOLE 0,20
9330 PRINT "NO.":NT:CO#:PRINT:PRINT "カフルニイ テイアリ --- カフルニイ"
9340 PRINT "   カフ --- RETURN":INPUT CO#:SET NX#=CO#
9350 GOSUB 8000:GOSUB 8600
9400 CO#="" :FOR J=1 TO N:CO#=CO#+MKD$(D(J)):NEXT J:LSET NY#=CO#:PUT #1,NT+2
9410 RETURN
9500 PRINT CHR$(12):"NO.":NT: " ":CO#:PRINT:JX=(N+1)*2:FOR J=1 TO JX
9510 PRINT USING "   ## &      & ##.###^" :J:K#(J):D(J):
      :IF J+JX>N THEN PRINT:GOTO 9530
9520 PRINT USING "### &      & ##.###^" :J+JX:K#(J+JX):D(J+JX)
9530 NEXT J:PRINT:RETURN
9600 PRINT "カフルニイ テイアリ --- カフルニイ":PRINT "   カフ --- RETURN":CHR$(7)
9610 J=0:INPUT J:IF J>0 THEN IF J>N THEN BEEP:GOTO 9610
      ELSE PRINT CHR$(30):J:K#(J):D(J):INPUT D(J):GOTO 9600 ELSE RETURN
9700 GOSUB 8000:PRINT "カフルニイ(80)テイアリ"
9710 FOR I=1 TO N:PRINT "I=":I:INPUT K#(I):NEXT I:BEEP
9720 GOSUB 8000:PRINT "テイアリ --- カフルニイ":PRINT "   カフ --- RETURN"
9730 J=0:INPUT I:IF I>0 THEN IF I>N THEN BEEP:GOTO 9730
      ELSE INPUT "カフルニイ ":K#(I):GOTO 9720
9740 CO#="" :FOR I=1 TO N:CO#=CO#+LEFT$(K#(I)+",",8):NEXT I
9750 LSET NY#=CO#:PUT #1,2:RETURN
9800 PRINT CHR$(12):"カフルニイ":JX=(N+1)*2:FOR I=1 TO JX
9810 PRINT USING"### &      & ":I:K#(I):IF I+JX>N THEN PRINT:GOTO 9830
9820 PRINT USING"### &      & ":I+JX:K#(I+JX)
9830 NEXT I:PRINT:RETURN
9900 PRINT:PRINT "カフ --- K":PRINT "カフル --- S":PRINT "オウリ --- RETURN"
9910 CO#="END":INPUT CO#:I=INSTR("Esk",LEFT$(CO#,1)):RETURN

```

付図 1.4 データ作成プログラム

```

100 CLEAR 700:DEFDBL A-Z:DEFSNG B,U:DEFINT I-N:W#=SPACE$(30):DEFUSR0=&H6108
110 PRINT CHR$(12):" *****:SPC(27):"*****"
120 PRINT " ***** ヲモイフン フンヂキ フロウラ *****"
130 PRINT " ***** (Ver.2.0) *****"
140 PRINT TAB(15):"1981.02 by A.TAKAHASHI":PRINT:PRINT
150 CONSOLE 5,19,1,0:PRINT "ヒツケト ナマヲ 30ジイタイテ イロ":INPUT W#
160 LPRINT CHR$(11):CHR$(11):CHR$(11)
170 LPRINT CHR$(14):" *****"
180 LPRINT CHR$(14):" *****"
190 LPRINT CHR$(14):" ** **"
200 LPRINT CHR$(14):" ** ヲモイフン フンヂキ **"
210 LPRINT CHR$(14):" ** **"
220 LPRINT CHR$(14):" *****"
230 LPRINT CHR$(14):" *****"
240 CO#=LEFT$(W#,30):LPRINT TAB(35):CO#
250 PRINT CHR$(7):"トモイフン フンヂキ フロウラ イロ":PRINT "OKナラ TABヲ 枚"
260 IF INKEY#="" THEN 260 ELSE REMOVE?:MOUNT2:OPEN "2:DATA" AS #1
270 FIELD #1,40 AS CX#,2 AS NX#,2 AS NY#:GET #1,1
280 LPRINT:LPRINT:LPRINT:LPRINT TAB(20):CX#:N=CUI(NX#):NN=CUI(NY#)
290 LPRINT TAB(30) "コモモツカ N = ":N:LPRINT TAB(30) "サンブルクニスク NN = ":NN
300 DIM A(N+1,N+1),D(N+1),E(N),VA(N),UI(N),UD(N),UX(N),KO(N)
310 D(N+1)=1:A(N+1,N+1)=1:FIELD #1,15 AS NX#,240 AS NY#:GET #1,2
320 FOR I=1 TO N:KO(I)=MID$(NY#,I*8-7,8):NEXT I
330 FOR I=1 TO NN:GET #1,I+2:FOR J=1 TO N:D(J)=CUI(MID$(NY#,J*8-7,8)):NEXT J
340 FOR J=1 TO N
350 UX(J)=VA(J)+D(J):UD(J)=UD(J)+D(J)^2:IF I=1 THEN VA(J)=D(J):UI(J)=D(J)
360 IF VA > UD THEN VA(J)=D(J) ELSE IF UI(J)>D(J) THEN UI(J)=D(J)
370 FOR K=J TO N+1:A(J,K)=A(J,K)+D(J)*D(K):NEXT K,J,I
380 CO#=" ***** キリトウイロウ *****"
390 FOR I=1 TO N:D(I)=(SOR(CHH*UD(I)-UX(I)*UX(I)))/NN:UX(I)=UX(I)/NN:NEXT I
400 GOSUB 1200:LPRINT " イロチ サイグイ サイロウチ":
410 LPRINT " ヲモイフン フンヂキ フロウラ":LPRINT
420 FOR I=1 TO N:LPRINT USING "## ";I:LPRINT KO(I):
430 LPRINT USING " ##.##.##^0.00":UX(I):VA(I):UI(I):UD(I):
440 LPRINT USING " ###.###":UD(I)*100/UX(I):NEXT I
450 LPRINT:LPRINT:LPRINT:IQ=IQ+N+5
460 CO#=" ***** ヲモイフン フンヂキ フロウラ *****"
470 FOR I=1 TO N:X=A(I,N+1):XX=A(I,I)*NN-X*:A(I,I)=1
480 FOR J=I+1 TO N:Y=A(J,N+1):VY=A(J,I)*NN-Y*:Y
490 A(I,J)=A(I,J)+NN-X*Y/USR0(XX*VY):A(J,I)=A(I,J):NEXT J,I
500 IF N-IQ<56 THEN LPRINT CO#:LPRINT:LPRINT:IQ=IQ+3 ELSE IQ=0
510 FOR I=1 TO (N+5)/6:GOSUB 1400
520 LPRINT " キリトウイロウ ":KX=I*6-5:KY=I*6:IF KY>N THEN KY=N
530 FOR J=KX TO KY:LPRINT USING " ## ";J:LPRINT LEFT$(KO$(J),6):NEXT J
540 LPRINT:LPRINT:FOR J=1 TO N:LPRINT USING "## ";J:LPRINT LEFT$(KO$(J),6):
550 FOR K=KX TO KY:LPRINT USING "###.###":A(J,K):NEXT K:LPRINT:NEXT J
560 LPRINT:LPRINT:LPRINT:IQ=IQ+N+5:NEXT I:LPRINT:LPRINT:IQ=IQ+2
570 PRINT:PRINT "GIVENS-HOUSEHOLDERヲイロウ QLヲイロウチユウ"
580 FOR I=N TO 2 STEP -1:L=L-I-2
590 F=A(I,I-1):G=0:IF L>0 THEN FOR K=1 TO L:G=G+A(I,K)*A(I,K):NEXT K
600 H=G+F*F:IF G<10-30 THEN E(I)=F:H=0:GOTO 680
610 L=L+1:G=USR0(H):IF F>0 THEN G=-G
620 E(I)=G:H=H-F*G:A(I,I-1)=F-G:F=0
630 FOR J=1 TO L:A(J,I)=A(I,J)/H:G=0:FOR K=1 TO J:G=G+A(J,K)*A(I,K):NEXT K
640 IF J<L THEN FOR K=J+1 TO L:G=G+A(K,J)*A(I,K):NEXT K
650 E(J)=G/H:F=F+G*A(J,I):NEXT J
660 S=F/(H+I):FOR J=1 TO L:F=A(I,J):G=E(J)-S*F:E(J)=G
670 FOR K=1 TO J:A(K,K)=A(J,K)-F*E(K)-G*A(I,K):NEXT K,J
680 D(I)=H:NEXT I
690 D(I)=0:E(I)=0
700 FOR I=1 TO N:IF D(I)<10-15 AND D(I)>-10-15) OR I=1 GOTO 730
710 FOR J=1 TO I-1:G=0:FOR K=1 TO I-1:G=G+A(I,K)*A(K,J):NEXT K
720 FOR K=1 TO I-1:A(K,J)=A(K,J)-G*A(K,I):NEXT K,J
730 D(I)=A(I,I):A(I,I)=1:IF I>1 THEN FOR J=1 TO I-1:A(I,J)=0:A(J,I)=0:NEXT J
740 NEXT I
750 FOR I=2 TO N:E(I-1)=E(I):NEXT I:E(N)=0
760 FOR I=1 TO 60:P=D(N):C=1:S=0:FOR J=N-1 TO 1 STEP -1
770 R=USR0(P*P+E(J)*E(J)):G=C*E(J):H=C*P:E(J+1)=S*R:C=P/R:S=E(J)/R

```

付図 2.1 主成分分析法(1)

```

780 P=C*D(J)-S*G:D(J+1)=H+S*(C*G+S*D(J))
790 FOR K=1 TO N:H=A(K,J+1):A(K,J+1)=S*A(K,J)+C*H:A(K,J)=C*A(K,J)-S*H:NEXT K,J
800 E(1)=S*P:D(1)=C*P:NEXT I
810 DIM B(N,N),BD(N)
820 FOR I=1 TO N:FOR J=1 TO N:B(I,J)=A(I,N+1-J):NEXT J
825 BD(I)=D(N+1-I):IF BD(I)<0 THEN BD(I)=0
827 NEXT I
830 ERASE A,D,E:DEFSNG A,D-H:DIM A(N,N),D(N):G=0:FOR I=1 TO N:G=G+BD(I):NEXT I
840 H=0:FOR I=1 TO N:H=H+BD(I):VI(I)=H/G:F=0
850 FOR J=1 TO I:F=F+B(I,J)*B(I,J):VA(I)=F:NEXT J,I
860 FOR K=1 TO N:G=SQ(BD(K)):FOR I=1 TO N:A(I,K)=G*B(I,K):NEXT I,K
870 C0$="          ***** ユニオン 規格標準 ユニオン規格 標準 *****"
880 IF I0+N<60 THEN LPRINT C0$:LPRINT:LPRINT:I0=I0+3 ELSE I0=0
890 FOR I=1 TO (N+2)*3:GOSUB 1500:KX=I*3-2:KY=I*3:IF KY>N THEN KY=N
900 LPRINT "      ";
910 FOR K=KX TO KY:LPRINT USING "  Z##                ":K::NEXT K:LPRINT
920 LPRINT "      ";
930 FOR K=KX TO KY:LPRINT USING "###.######                ":BD(K)::NEXT K:LPRINT
940 LPRINT "      ";
950 FOR K=KX TO KY:LPRINT USING "###.######                ":VI(K)::NEXT K:LPRINT
960 LPRINT:FOR J=1 TO N:LPRINT USING "## ":J::LPRINT K0$(J):
970 FOR K=KX TO KY:LPRINT USING "  ##.######  ##.###### ":B(J,K):A(J,K):
980 NEXT K:LPRINT:NEXT J:LPRINT:LPRINT:LPRINT:I0=I0+N+4:NEXT I
990 LPRINT:LPRINT:I0=I0+2
1000 PRINT CHR$(7):"スクリプト オコナウ"
1010 KK=0:PRINT "ユニオン 規格標準 ユニオン規格 標準":CHR$(7)
1020 INPUT "ユニオン規格標準 イレバ":KK
1030 IF KK>N THEN PRINT CHR$(7):"オコナウ スクリプト オコナウ":GOTO 1010
1040 IF KK=0 THEN FOR I=N TO 1 STEP -1:IF BD(I)<1 THEN NEXT I ELSE KK=I
1050 C0$="          ***** スクリプト *****":I0=0
1060 FOR I=1 TO (KK+5)*6:KX=I*6-5:KY=KX+5:IF KY>KK THEN KY=KK
1070 FOR II=1 TO (NN+52)*53:JX=II*53-52:JY=JX+52:IF JY>NN THEN JY=NN
1080 GOSUB 1300:I0=I0+3:LPRINT "      ";
1090 FOR K=KX TO KY:LPRINT USING "  Z##                ":K::NEXT K:LPRINT:LPRINT "          "
1100 FOR J=JX TO JY:GET #1,J+2:FOR K=1 TO N:D(K)=CUD(MID$(NV$,K*8-7,8)):NEXT K
1110 FOR K=KX TO KY:H=0:FOR L=1 TO N:H=H+B(L,K)*(D(L)-UX(L))/UD(L):NEXT L
1120 VA(K)=H:NEXT K:LPRINT USING "  ## ":J::LPRINT LEFT$(K$,12):
1130 FOR K=KX TO KY:LPRINT USING "  ###.### ":VA(K)::NEXT K:LPRINT:I0=I0+1
1140 NEXT J,II,I:LPRINT CHR$(12):CLOSE #1:REMOVE2:CONSOLE 0,25,1,0:RUN "henshu"
1200 LPRINT CHR$(12):LPRINT:LPRINT:IP=IP+1:LPRINT TAB(65):
1210 LPRINT USING "---- ## ----":IP:LPRINT:LPRINT:LPRINT C0$:LPRINT:LPRINT
1220 I0=0:RETURN
1300 IF I0=0 OR I0+NN>56 THEN 1200 ELSE LPRINT:LPRINT:LPRINT:LPRINT:I0=I0+4:
RETURN
1400 IF I0=0 OR I0+NN>58 THEN 1200 ELSE RETURN
1500 IF I0=0 OR I0+NN>54 THEN 1200 ELSE RETURN

```

付図 2.2 主成分分析法(1)

```

100 CLEAR 700:DEFDBL A-W:DEFSNG B,U:DEFINT I-N:W$=SPACE$(30):DEFUSR0=&H6100
110 PRINT CHR$(12):"          *****":SPC(27):"*****"
120 PRINT "          ***** ユニオン 規格標準 ユニオン規格 標準 *****"
130 PRINT "          ***** (Ver.2.0) *****"
140 PRINT TAB(15):"1981.02  by A.TAKAHASHI":PRINT:PRINT
150 CONSOLE 5,19,1,0:PRINT "ユニオン規格標準 30分イナイテ イレバ":INPUT W$
160 LPRINT CHR$(11):CHR$(11):CHR$(11)
170 LPRINT CHR$(14):"          *****"
180 LPRINT CHR$(14):"          *****"
190 LPRINT CHR$(14):"          **                **"
200 LPRINT CHR$(14):"          ** ユニオン 規格標準 **"
210 LPRINT CHR$(14):"          **                **"
220 LPRINT CHR$(14):"          *****"
230 LPRINT CHR$(14):"          *****"
240 C0$=LEFT$(W$,30):LPRINT TAB(35):C0$
250 PRINT CHR$(7):"ユニオン規格標準 データリ ティンク イレバ":PRINT "OKナラ TABヲ 花"
260 IF INKEY$="" THEN 260 ELSE REMOVE2:MOUNT2:OPEN "2:DATA" AS #1
270 FIELD #1,40 AS CX$,2 AS NX$,2 AS NV$:GET #1,1

```

付図 3.1 主成分分析法(2)

```

280 LPRINT:LPRINT:LPRINT:LPRINT TAB(20);CX#:N=CUI(NX#):NN=CUI(NV#)
290 LPRINT TAB(30) "コウセツク      N = ";N:LPRINT TAB(30) "カウソウセツク      NN = ";NN
300 DIM A(N+1,N+1),D(N+1),UA(N),UI(N),UD(N),UK(N),K0#(N),P(N),N
310 D(N+1)=1:A(N+1,N+1)=1:FIELD #1,15 AS NX#,240 AS NV#
320 GET #1,2:FOR I=1 TO N:K0#(I)=MID$(NV#,I+8-7,8):NEXT I
330 FOR I=1 TO NN:GET #1,I+2:FOR J=1 TO N:D(J)=CUD(MID$(NV#,J+8-7,8)):NEXT J
340 FOR J=1 TO N
350 UX(J)=UX(J)+D(J):UD(J)=UD(J)+D(J)^2:IF I=1 THEN UA(J)=D(J):UI(J)=D(J)
360 IF UA(J)<D(J) THEN UA(J)=D(J) ELSE IF UI(J)>D(J) THEN UI(J)=D(J)
370 FOR K=J TO N+1:A(J,K)=A(J,K)+D(J)*D(K):NEXT K,J,I
380 C0#="      *****   コウソウセツク   *****"
390 FOR I=1 TO N:UD(I)=(SQR(NN*UD(I)-UX(I)*UX(I)))/NN:UX(I)=UX(I)/N:NEXT I
400 GOSUB 990:LPRINT "      アイソチ      サイソチ      さいせつち:"
410 LPRINT "      ヒョウケツヘンゲチ      ヘンゲツケツケツ:"LPRINT
420 FOR I=1 TO N:LPRINT USING "## ";I:LPRINT X0#(I);
430 LPRINT USING " ###.##### ^^^^":UX(I):UA(I):UI(I):UD(I);
440 LPRINT USING " ###.###.##":UD(I)+100*UX(I):NEXT I
450 LPRINT:LPRINT:LPRINT:IG=IG+N+5
460 C0#="      *****   コウソウセツク   *****"
470 FOR I=1 TO N:X=A(I,N+1):XX=A(I,I)*NN-X*A(I,I)+1
480 FOR J=I+1 TO N:Y=A(J,N+1):YY=A(J,J)*NN-Y*Y
490 A(I,J)=(A(I,J)+NN-X*Y)/USR0(KX#,I):A(J,I)=A(I,J):NEXT J,I
500 IF N<IQ<56 THEN LPRINT C0#:LPRINT:LPRINT:(0=IG/3 ELSE IG=0
510 FOR I=1 TO (N+5)*6:GOSUB 1030
520 LPRINT "   222   ";:KY=I*6-5:KV=I*6:IF KY>N THEN KY=N
530 FOR J=KX TO KV:LPRINT USING " ## ";J:LPRINT LEFT$(K0#(J),6):NEXT J
540 LPRINT:LPRINT:FOR J=1 TO N:LPRINT USING "## ";J:LPRINT LEFT$(K0#(J),6);
550 FOR K=KX TO KV:Z=A(J,K):LPRINT USING "###.##### ";Z:NEXT K:LPRINT:NEXT J
560 LPRINT:LPRINT:LPRINT:IG=IG+N+5:NEXT I:LPRINT:LPRINT:IG=IG+2
570 PRINT :PRINT :PRINT "JACOBIのイソレーション"
580 FOR I=1 TO N:FOR J=1 TO N:IF I=J THEN P(I,I)=1 ELSE P(I,J)=0:P(J,I)=0#
590 NEXT J,I
600 X=0:FOR I=1 TO N-1:FOR J=I+1 TO N:Y=ABS(A(I,J)):IF Y>X THEN X=Y:K=I:L=J
610 NEXT J,I:IF X<1E-30 GOTO 660
620 AK=A(K,K):AL=A(L,L):AM=A(K,L):W=AL-AK:L=USR0(W*W+4#*AM*AM):IF W<0 THEN D=D
630 C=USR0((W+D)/C+D):S=-AM/(C+D):W=AK:AL:A(K,K)=(W-D)/2#:A(L,L)=(W+D)/2#:
A(K,L)=0#:A(L,K)=0#:FOR I=1 TO N:R(A(I,K)+S):P(I,K)=AK+C:AL+S:
P(I,L)=AL+C-AK*S:IF I=K OR I=L GOTO 650
640 AK=A(I,K):AL=A(I,L):A(I,K)=AK+C:AL+S:A(I,L)=AL+C-AK*S:A(K,I)=A(I,K):
A(L,I)=A(I,L)
650 NEXT I:GOTO600
660 PRINT :PRINT "コウソウ   アイソレーション   ナン加"
670 DIM X(N),Z(N,N),M(N):Y=0:FOR I=1 TO N:X(I)=A(I,I):Y=Y+X(I):M(I)=I:NEXT I
680 FOR I=1 TO N-1:FOR J=I+1 TO N:IF X(I)<X(J) THEN SWAP X(I),X(J)
:SWAP M(I),M(J)
690 NEXT J,I:UI(0)=0:FOR J=1 TO N:M=M(J):V(J)=USR0(A(M,M)):UI(J)=UI(J-1)+X(J)/V
700 FOR I=1 TO N:Z(I,J)=P(I,M(J)):NEXT I,J
710 C0#="      *****   コウソウ   アイソレーション   ナン加   *****"
720 IF IG>NK60 THEN LPRINT C0#:LPRINT:LPRINT:IG=IG+3 ELSE IG=0
730 FOR I=1 TO (N+2)*3:GOSUB 1040:KX=I*3-2:KV=I*3:IF KV>N THEN KV=N
740 LPRINT "   アイソ   ";
750 FOR K=KX TO KV:LPRINT USING " Z##      ";K:NEXT K:LPRINT
760 LPRINT "   コウソ   ";
770 FOR K=KX TO KV:LPRINT USING "###.#####      ";X(K):NEXT K:LPRINT
780 LPRINT "   ナン加   ";
790 FOR K=KX TO KV:LPRINT USING "###.#####      ";UI(K):NEXT K:LPRINT
800 LPRINT:FOR J=1 TO N:LPRINT USING "## ";J:LPRINT K0#(J);
810 FOR K=KX TO KV:LPRINT USING " ##.##### ##.##### ";Z(J,K):Z(J,K)*Y(K);
820 NEXT K:LPRINT:NEXT J:LPRINT:LPRINT:LPRINT:IG=IG+N+4:NEXT I
830 LPRINT:LPRINT:IG=IG+2
840 PRINT CHR$(7):"コウソウ   アイソレーション   ナン加"
850 KK=0:PRINT "コウソウ   アイソレーション   アイソレーション   RETURN":CHR$(7)
860 INPUT "ソテイルル   ユリカス   イソ":KK
870 IF KK>N THEN PRINT CHR$(7):"材料選択終了   コウソウ   アイソ":GOTO 850
880 IF KK=0 THEN FOR I=N TO 1 STEP -1:IF B<I)<1 THEN NEXT I ELSE KK=I
890 C0#="      *****   コウソウ   アイソ   *****":IG=0
900 FOR I=1 TO (KK+5)*6:KX=I*6-5:KV=KX+6:IF KV>KK THEN KV=KK
910 FOR II=1 TO (NN+52)*53:JX=II*53-52:JV=JX+52:IF JV>NN THEN JV=NN

```

付図 3.2 主成分分析法(2)

```

920 GOSUB 1020: I0=I0+3: LPRINT " 成分 ";
930 FOR K=KX TO KY: LPRINT USING "   Z##   "; K: :NEXT K: LPRINT: LPRINT " 成分ID "
940 FOR J=JX TO JY: GET #1, J+2: FOR K=1 TO N: DOK= DUD(MID$(N$, J+8-7, 3)): NEXT K
950 FOR K=KX TO KY: H=0: FOR L=1 TO N: H=H+B(L, K)*(D(L)-UX(L))/UD(L): NEXT L
960 UAK=H: NEXT K: LPRINT USING " ## " : J: : LPRINT LEFT$(N$, 12):
970 FOR K=KX TO KY: LPRINT USING " ###.### " : UAK: : NEXT K: LPRINT: I0=I0+1
980 NEXT J, II, I: LPRINT CHR$(12): CLOSE #1: REMOUNT2=CONSOLE #2: V5=1: @RUL "Toshu"
990 LPRINT CHR$(12): LPRINT: LPRINT: IP=IP+1: LPRINT TAB(65):
1000 LPRINT USING " -- ### -- ": IP: LPRINT: LPRINT: LPRINT C0#: LPRINT: LPRINT
1010 I0=8: RETURN
1020 IF I0=0 OR I0+NN>56 THEN 990 ELSE LPRINT: LPRINT: LPRINT: LPRINT: I0=I0+4
: RETURN
1030 IF I0=0 OR I0+NN>58 THEN 990 ELSE RETURN
1040 IF I0=0 OR I0+NN>54 THEN 990 ELSE RETURN

```

付図3.3 主成分分析法(2)

```

100 DEFSNG A-Z: DEFINIT I-N: DIM B(20), C(20)
110 PRINT CHR$(12): "**** RAT10 - MATCHING METHOD ****": CONSOLE 3, 19, 1, 0
120 PRINT TAB(14) "1980.10.20 BY A. KAKIUCHI": PRINT : PRINT
130 INPUT "ヒック外 ナイア イロ "; C0#
140 LPRINT CHR$(11): CHR$(11): CHR$(11)
150 FOR I=1 TO 7: READ L#: LPRINT CHR$(14): L#: NEXT I
160 LPRINT : LPRINT TAB(40): C0#: LPRINT : LPRINT : LPRINT
170 PRINT "ヒック 2ニ テーグJ ティスルナ イロ"
180 PRINT "ヒック 3ニ ヲカクイイ ティスルナ イロ"
190 GOSUB 780: GOSUB 800
200 REMOUNT2= MOUNT2: OPEN "2: DATA" AS #1: MOUNT3: OPEN "3: WORK" AS #2
210 GOSUB 740: LPRINT CHR$(12)
220 DIM A(C)=(H-1)/2), C(NN*(NN-1)/2), X(C)=(I-1)/2)
230 FIELD #2, 250 AS N2#
240 FOR I=1 TO NN: GET #1, I+2
250 FOR J=1 TO N: X(J)=DUD(MID$(N$, J+8-7, 3)): NEXT J
260 L=0: FOR J=1 TO N-1: FOR K=J+1 TO NN: L=L+AC(L, X(J), X(K)): NEXT K, J
270 C0#="": IF N>11 GOTO 300
280 FOR J=1 TO L: C0#=C0#+MKS$(A(J)): NEXT J
290 LSET N2#=C0#: PUT #2, I: NEXT I: GOTO 320
300 FOR J=1 TO 60: C0#=C0#+MKS$(A(J)): NEXT J: LSET N2#=C0#: PUT #2, I+1: I=I+1: GOTO 310
310 FOR J=61 TO L: C0#=C0#+MKS$(A(J)): NEXT J: LSET N2#=C0#: PUT #2, I+2: NEXT I
320 K=0: FOR I=1 TO NN-1: IF N>11 GOTO 340
330 GET #2, I: FOR J=1 TO L: X(J)=CUD(MID$(N2#, J+4-3, 4)): NEXT J: GOTO 360
340 GET #2, I+2-1: FOR J=1 TO 60: X(J)=CUD(MID$(C02#, J+4-3, 4)): NEXT J
350 GET #2, I+2: FOR J=61 TO L: X(J)=CUD(MID$(N2#, J+4-2+3, 4)): NEXT J
360 FOR II=I+1 TO NN: KOSU=0: IF N>11 GOTO 380
370 GET #2, II: FOR J=1 TO L: Y=X(J)/CUD(MID$(N2#, J+4-3, 4)): GOTO 410
380 GET #2, II+2-1: FOR J=1 TO 60: Y=X(J)/CUD(MID$(N2#, J+4-3, 4))
390 IF XI<Y AND V<XA THEN KOSU=KOSU+1: NEXT J ELSE NEXT J
400 GET #2, II+2: FOR J=61 TO L: Y=X(J)/CUD(MID$(N2#, J+4-2+3, 4))
410 IF XI<Y AND V<XA THEN KOSU=KOSU+1: NEXT J ELSE NEXT J
420 K=K+1: C(K)=KOSU/L: NEXT II: NEXT I
430 LPRINT: LPRINT: LPRINT: LPRINT " ヒック 3ニ ヲカクイイ 成分ID = " : NN
440 GP=6: LPRINT : LPRINT : FOR I=1 TO (NN/3)*10
450 IF GP+NN>57 THEN LPRINT CHR$(12): CHR$(11)
460 LPRINT TAB(6): KX=I*10-8: KY=KX+9: IF KY>NN THEN KY=NN
470 FOR K=KX TO KY: LPRINT USING " ## " : K: : NEXT K: LPRINT : LPRINT
480 FOR J=1 TO NN-1: LPRINT USING " ### " : J: : KI=I*10-10: I=(NN+2-J)*(J-1)/2+1
490 FOR K=KX TO KY: KI=KI+1: IF KI<J THEN LPRINT SPC(7): : NEXT K: GOTO 510
500 LPRINT USING " #.### " : C(MK): : NEXT K
510 LPRINT : NEXT J: LPRINT : LPRINT : LPRINT : GP=GP+NN+5: NEXT I: LPRINT CHR$(12)
520 LPRINT CHR$(11): TAB(10) "***** ヒック 2ニ テーグJ ティスル *****": LPRINT : PRINT
530 ERASE A, X: DIM A(20), X(20): XI=0: FOR I=1 TO 20: XI=XI+.05: X(I)=XI: NEXT I
540 FOR I=1 TO (NN*(NN-1)/2): FOR J=0 TO 20
550 IF C(I)<X(J) THEN A(J)=A(J)+1: NEXT I ELSE NEXT J, I
560 XI=0: FOR I=0 TO 20: XI=XI+A(I): B(I)=XI*100/(NN*(NN-1)/2): D(I)=XI/B(XI) I
570 GOSUB 740: LPRINT : LPRINT " " : FOR I=0 TO 10: LPRINT USING " ### " : I+10:
580 NEXT I: LPRINT " ヒック 4ニ ヲカクイイ 成分ID "

```

付図4.1 レンソ・マッチング法(1)

```

590 LPRINT TAB(54) "(%)          トスク ヒコフソリツ"
600 LPRINT TAB(7):FOR I=1 TO 10:LPRINT "----*":NEXT I:LPRINT SPC(19)"(%) "
610 LPRINT " 0.00 ":IF B(0)>0 THEN LPRINT SPC(B(0)/2) "*";
620 LPRINT TAB(59):LPRINT USING "#.###  ###.###":A(0),D(0),B(0)
630 FOR I=1 TO 20:LPRINT USING "-#.## ":X(I);
640 IF B(I)>0 THEN LPRINT SPC(B(I)/2) "*";
650 LPRINT TAB(59):LPRINT USING "####  ###.###":A(I),D(I),B(I):NEXT I
660 LPRINT TAB(10) "オシユチ = ":XA:CHR*(12)
670 KEY1,"YES"+CHR*(13):CO#="E":INPUT "オシユチヲ 加ヘテモト ? 加ヘテ f・1ヲ オ
      オケテ RETURNオ オ":CO#
680 IF ASC(CO#)=&H59 THEN ERASE A,X:DIM A(N*(N-1)/2),X(N*(N-1)/2):GOSUB 800
      :GOTO 330
690 LPRINT CHR*(12)
700 CLOSE #1,#2:REMOVE 2,3:PRINT :PRINT "オシユチ トクシ ヲシ ヲモト":GOSUB 780
710 CONSOLE 0,25,1,0:PRINT CHR*(12):PRINT :PRINT :PRINT :PRINT :RESTORE
720 FOR I=1 TO 9:READ CO#:PRINT CO#:NEXT I
730 RUN "henshu"
740 FIELD #1,40 AS CX#,2 AS NX#,2 AS NY#:GET #1,1
750 CO#=CX#:N=CUI(NX#):NN=CUI(NY#):LPRINT TAB(15) CO#
760 LPRINT TAB(34) "コケツク N = ":N:LPRINT TAB(31) "オシユチニモト NN = ":NN
770 FIELD #1,15 AS CX#,240 AS NX#:RETURN
780 PRINT "オケテ TABオ オ":CHR*(7)
790 IF INKEY#="" THEN 790 ELSE RETURN
800 PRINT :PRINT "オシユチヲ イロ":CHR*(7)
810 INPUT XA:IF XA<1 OR XA>2 THEN 400 ELSE XI=1/XA:RETURN
820 DATA " *****"
830 DATA " *****"
840 DATA " ** **"
850 DATA " **  RATIO - MATCHING METHOD  **"
860 DATA " ** **"
870 DATA " *****"
880 DATA " *****"
890 DATA ""
900 DATA "          オウリ"

```

付図 4.2 レシオマッチング法(1)

```

1000 CLEAR 1000:DEFSNG A-Z:DEFINT I-N
1010 PRINT CHR*(12):" ***  RATIO - MATCHING METHOD  ***"
1020 PRINT TAB(14):"1981.04 by A.TAKAHASHI":PRINT:PRINT:CONSOLE 3,17
1030 PRINT "トクシニモトヲ トクシ トクシニモト オモト":PRINT "オケテ TABオ オ"
1040 IF INKEY#="" THEN 1040 ELSE MOUNT2:OPEN "2:DATA" AS #1
1050 FIELD #1,40 AS CX#,2 AS NX#,2 AS NY#:GET #1,1:N=CUI(NX#):NN=CUI(NY#)
1060 PRINT:XA=1.5:INPUT "オシユチヲ イロ":XA:IF XA<1 OR XA>2 THEN BEEP:GOTO 1060
1070 XI=1/XA:FIELD #1,15 AS CX#,240 AS NX#:LN=N*(N-1)/2
1080 DIM A(LN),C(NN),X(N)
1090 PRINT:IA=1:INPUT "オケテ RETURN,オケテオウリ オケテオウリヲ イロ":IA
1100 IF IA<1 OR IA>NN-1 THEN BEEP:PRINT "1ヲ-":GOTO 1090
1110 FOR I=IA TO NN-1:KA=0:LPRINT "NO ":I
1120 GET #1,I+2:FOR J=1 TO N:X(J)=CUI(MID$(NY#,J*8-7,8)):NEXT J
1130 L=0:FOR J=1 TO N-1:FOR K=J+1 TO N:L=L+1:A(L)=X(J)/X(K):NEXT K,J
1140 FOR II=I+1 TO NN:KO=0:PRINT II
1150 GET #1,II+2:FOR J=1 TO N:X(J)=CUI(MID$(NY#,J*8-7,8)):NEXT J
1160 L=0:FOR J=1 TO N-1:FOR K=J+1 TO N:L=L+1:D=A(L)*X(K)/X(J)
1170 IF XI<D AND D<XA THEN KO=KO+1
1180 NEXT K,J:KA=KA+1:C(KA)=KO/LN:NEXT II
1190 FOR J=1 TO KA:LPRINT USING "#.### ":C(J):IF (J MOD 10)=0 THEN LPRINT
1200 NEXT J:LPRINT:LPRINT:LPRINT:NEXT I:LPRINT CHR*(12):END

```

付図 5 レシオ・マッチング法(2)

```

100 CLEAR 700:DEFDBL A-Z:DEFSNG B,U:DEFINT I-N:W#=SPACE$(30):DEFUSR0=&H6100
110 PRINT CHR$(12):"*****";SPC(27);"*****"
120 PRINT "***** ソウカン キョウレツ プログラム *****"
130 PRINT "***** (Ver.1.0) *****"
140 PRINT TAB(15):"1981.12 by A.TAKAHASHI":PRINT:PRINT
150 CONSOLE 5,19,1,0:PRINT "ヒツヤク ナカレテ 30ジイナイテ" イレヨ":INPUT W#
160 LPRINT CHR$(11):CHR$(11):CHR$(11)
170 LPRINT CHR$(14):"*****"
180 LPRINT CHR$(14):"*****"
190 LPRINT CHR$(14):"** **"
200 LPRINT CHR$(14):"** ソウカン ケイソウ キョウレツ **"
210 LPRINT CHR$(14):"** **"
220 LPRINT CHR$(14):"*****"
230 LPRINT CHR$(14):"*****"
240 C0#=LEFT$(W#,30):LPRINT TAB(35):C0#
250 PRINT CHR$(7):"トウライク2ノ ケンケイ テキストヨ イレヨ":PRINT "OK"ヲ TAB(9)ニ
260 IF INKEY#="" THEN 260 ELSE REMOVE2:MOUNT2:OPEN "2:DATA" AS #1
270 FIELD #1,40 AS C0#,2 AS N0#,2 AS NY#:GET #1,1
280 LPRINT:LPRINT:LPRINT:LPRINT TAB(20):C0#:N0#:NY#:NN=CUI(NY#)
290 LPRINT TAB(30) "コトモツク N = ":N:LPRINT TAB(30) "ケツケルケツク NN = ":NN
300 DIM A(N+1,N+1),S(N+1,N+1),D(N+1),U(N),UI(N),UD(N),UX(N),KO(N)
310 D(N+1)=1:S(N+1,N+1)=1:FIELD #1,15 AS N0#,240 AS NY#:GET #1,2
320 FOR I=1 TO N:KO(I)=MID$(NY#,I*8-7,8):NEXT I
330 FOR I=1 TO NN:GET #1,I+2:FOR J=1 TO N:D(J)=CUI(MID$(NY#,J*8-7,8)):NEXT J
340 FOR J=1 TO N
350 UX(J)=UX(J)+D(J):UD(J)=UD(J)+D(J)^2:IF I=1 THEN UA(J)=D(J):UI(J)=D(J)
360 IF UA(J)<D(J) THEN UA(J)=D(J) ELSE IF UI(J)>D(J) THEN UI(J)=D(J)
370 FOR K=J TO N+1:S(J,K)=S(J,K)+D(J)+D(K):NEXT K,J,I
380 C0#="***** キリトウイヨウ *****"
390 FOR I=1 TO N:UD(I)=(SQR(NN*UD(I)-UX(I)*UX(I)))/NN:UX(I)=UX(I)/NN:NEXT I
400 GOSUB 1200:LPRINT " ケイチ サイバチ サイバチ:"
410 LPRINT " ヒョウケツヘンケイ ケツケルケツク":LPRINT
420 FOR I=1 TO N:LPRINT USING "## ":I:LPRINT KO(I):
430 LPRINT USING " ##.##.##.##.##.##":UX(I):UA(I):UI(I):UD(I):
440 LPRINT USING " ###.##":UD(I)*100/UX(I):NEXT I
450 LPRINT:LPRINT:LPRINT:I0=I0+N+5
460 C0#="***** ソウカン ケイソウ キョウレツ *****"
470 FOR I=1 TO N:X=S(I,N+1):XY=S(I,I)*NN-X*X:A(I,I)=1
480 FOR J=I+1 TO N:Y=S(J,N+1):A(I,J)=(S(I,J)*NN-X*Y)/USR0((X*(S(J,J)*NN-Y*Y))
490 A(J,I)=A(I,J):NEXT J,I:GOSUB 1000
500 C0#="***** ケツケル *****"
510 FOR I=1 TO N:X=S(I,N+1):XX=S(I,I)*NN-X*X
520 FOR J=I+1 TO N:Y=S(J,N+1):SZ=S(I,J)*NN-X*Y:A(I,J)=SZ/XX
530 A(J,I)=SZ/(S(J,J)*NN-Y*Y):NEXT J,I:GOSUB 1000
540 C0#="***** ケツケル *****"
550 FOR I=1 TO N:X=S(I,N+1):XY=S(I,I):SX=XX*NN-X*X:A(I,I)=0
560 FOR J=I+1 TO N:Y=S(J,N+1):XV=S(I,J):A(I,J)=(XX*Y-X*XY)/SX
570 A(J,I)=(S(J,J)*X-Y*XY)/(S(J,J)*NN-Y*Y):NEXT J,I:GOSUB 1000
580 LPRINT CHR$(12):CONSOLE0,25:RUN "henshu"
590 END
1000 IF N+I<56 THEN LPRINT C0#:LPRINT:LPRINT:I0=I0+3 ELSE I0=0
1010 FOR I=1 TO (N+5)*6:GOSUB 1400
1020 LPRINT " ケツケル ":KX=I*6-5:KY=I*6:IF KY>N THEN KY=N
1030 FOR J=KX TO KY:LPRINT USING "### ":J:LPRINT LEFT$(KO$(J),6):NEXT J
1040 LPRINT:LPRINT:FOR J=1 TO N:LPRINT USING "## ":J:LPRINT LEFT$(KO$(J),6):
1050 FOR K=KX TO KY:LPRINT USING "###.###.### ":A(J,K):NEXT K:LPRINT:NEXT J
1060 LPRINT:LPRINT:LPRINT:I0=I0+N+5:NEXT I:RETURN
1000 LPRINT CHR$(12):LPRINT:LPRINT:IP=IP+1:LPRINT TAB(65):
1210 LPRINT USING "---- ### --":IP:LPRINT:LPRINT:LPRINT C0#:LPRINT:LPRINT
1220 I0=8:RETURN
1400 IF I0=0 OR I0+N>58 THEN 1200 ELSE RETURN

```

付図6 基礎統計量・相関係数行列・回帰直線



# 八戸市及び六ヶ所村における土壤中の ベンゾ (a) ピレン

石塚 伸一\*・工藤 真哉

## 1. 緒 言

ベンゾ(a)ピレン (以下B(a)p) は、発がん性物質として注目されており、各地で大気中濃度が測定されている。青森県においても、八戸市、六ヶ所村等で大気中濃度が測定されてきた<sup>1)</sup>。

土壤中のB(a)p濃度は、大気のB(a)p汚染状況にある程度反映しているのではないかと考え、工場の立地している八戸市と、非汚染地域である六ヶ所村の土壤中B(a)p濃度を測定した。

## 2. 測定方法

### 2.1 試料採取年月日

昭和54年11月

### 2.2 試料採取地点

工業地域：八戸第二魚市場 (空地)  
八戸市 住宅地域：旭ヶ丘小学校 (校庭)  
車 道：八戸市庁前道路

六ヶ所村 : 二又小学校 (校庭)

### 2.3 試料採取方法

各測定地点から表層土を採取し、暗所で風乾後、63 $\mu$ m以下、63~210 $\mu$ m、210~420 $\mu$ mの粒径にフルイ分けした。

### 2.4 分析方法<sup>2)</sup>

採取しフルイにかけた土壌約20gを精秤し、100ml共栓付三角フラスコに入れ、ベンゼン40mlを加えた後、超音波洗浄槽内に30分放置した。上澄液を共栓付遠沈管に取り、遠心沈殿処理 (3000 rpm, 20分) し、その上澄液を試料液とした。

上澄液のB(a)pは、キーゼルゲールG (4×20cm)とアセチル化セルロース (11×20cm)とを有する二層薄層クロマトグラフィーを用いて分離した。

アセチル化セルロース層上で分離されたB(a)pスポットを手早くかきとり、共栓遠心管に入れ、これをDMSOに溶解させ、分光蛍光分析用検液とした。

\*青森県公害調査事務所

B(a)pの同定は、検液の蛍光、励起両スペクトルと、B(a)p標準溶液のスペクトルの対比により行った。定量はNarrow Base Line法を用いた。

## 3. 結果及び考察

測定結果を表1に示す。

B(a)pは、物質の不完全燃焼によって生成し、その大部分は人為活動によって生成されるものである。

土壤中のB(a)pは、降下ばいじん、浮遊粉じん、自動車の排ガス等に由来するものと考えられる。

今回の調査により、非汚染地域である六ヶ所村からも検出され汚染の広域化がうかがわれた。

八戸市内におけるB(a)p濃度は、工場からの影響を受けている八戸第二魚市場が最も高く、次いで八戸市庁前道路、郊外の旭ヶ丘小学校の順であった。

八戸第二魚市場では、降下ばいじん、浮遊粉じん中のB(a)pが地表に降下したものであり、八戸市庁前道路では、自動車排ガス中のB(a)pが土壤に吸着したものと思われる。

八戸市と六ヶ所村における土壤中B(a)p濃度を比較すると、八戸市の方が高く、八戸第二魚市場で約100倍、八戸市庁前道路で約50倍、旭ヶ丘小学校で約10倍であった。

なお、東京、川崎における土壤中B(a)p濃度は、工業地区で1010、商業地区で420、住宅地区で240、幹線道路で740、細街路で170、公園で150 (ng/g) という報告<sup>3)</sup>があり、これと比較すると、八戸市では東京川崎より低いレベルであった。

表1 土壤中 B(a)p濃度 (ng/g)

		~63 $\mu$ m	63~210 $\mu$ m	210~420 $\mu$ m
八戸市	第二魚市場	130	120	61
	八戸市庁前道路	70	43	30
	旭ヶ丘小学校	14	8.4	4.2
六ヶ所村	二又小学校	1.2	0.95	0.43

次に、土壤採取時期に測定した大気中B(a)p濃度は、八戸第二魚市場、八戸市庁、旭ヶ丘小学校、六ヶ所村、二又小学校で、それぞれ1.59, 0.78, 0.47, 0.02 (ng/m<sup>3</sup>)であり<sup>4)</sup>、これと土壤中B(a)p濃度を比較すると、大気中濃度の高い地点は土壤中濃度も高く、従って、土壤中B(a)p濃度は、大気中のB(a)p濃度状況にある程度反映しているものと思われる。

土壤サンプリングは、ハイボリウムエアースンプラー等を用いる大気サンプリングに比べてはるかに容易なため、土壤中B(a)p測定は、大気中B(a)p汚染状況を知る目安となりうるものと考えられる。

粒径別では、細かい方が粗い方の約2倍の濃度であった。

二又小学校で土壤中B(k)fを測定したところ、粒径、63 μm 以下、63 ~ 210 μm、210 ~ 420 μmで、それぞれ、0.91, 0.65, 0.38 (ng/g)であり、B(a)p同様細かい方が濃度が高かった。

#### 4. 結 語

工業都市である八戸市と、非汚染地域である六ヶ所村における土壤中B(a)p濃度を測定し、次の知見を得た。

1 八戸市、六ヶ所村の土壤中からB(a)pが検出され、その濃度はそれぞれ14 ~ 130, 1.2 (ng/g)であった。

2 八戸市におけるB(a)p濃度は、工場の影響を受けている八戸第二魚市場が最も高く、次いで自動車排ガスの影響を受けている八戸市庁前道路、郊外の旭ヶ丘小学校の順であった。

3 八戸市における土壤中B(a)p濃度は、六ヶ所村二又小学校より高く、八戸第二魚市場で約100倍、八戸市庁前道路で約50倍、旭ヶ丘小学校で約10倍であった。

4 粒径別では、細かい粒子が粗い粒子の約2倍濃度が高かった。

#### 文 献

- 1) 石塚伸一：八戸市における大気中のBenzo(a)pyrene, 第21回大気汚染学会講演要旨集, 167(1980)
- 2) 松下秀鶴, 嵐谷奎一, 小谷野道子：土砂中の多環芳香族炭化水素の簡易分析法, 大気汚染研究, 11(4), 352 ~ 359 (1977)
- 3) 松下秀鶴, 加藤幸彦, 久松由東：都市地区における土砂中のベンゾ(a)ピレンの分布, 大気汚染学会誌, 15(8), 36~40 (1980)
- 4) 青森県公害センター：大気汚染測定結果, 昭和54, 55年度, 印刷中

# アルカリろ紙による大気質測定における百葉箱とNASN型シエルターの比較

根岸 勝信・工藤 精一

## 1. 緒 言

大気質の長期的簡易指標のひとつとして、アルカリろ紙法は比較的多く使われている方法であるが、その測定条件は必ずしも統一されておらず、測定者がいろいろ工夫しながら測定を行なっているのが現状である。ろ紙を放置するシエルターの形状も測定条件のひとつであり、本県では百葉箱を使ったアルカリろ紙法により、県内各地で $\text{NO}_2$ -N、 $\text{NO}_3$ -N、 $\text{F}^-$ 及び $\text{Cl}^-$ の測定を続けている。しかし、昭和54年度の調査では一部の地点でNASN型シエルターを使用したため、以後2年間百葉箱との併設測定を行い比較検討を試みた。

## 2. 測定方法

### 2.1 捕集用シエルター

気象庁2号型百葉箱(内寸 $60 \times 60 \times 60 \text{ cm}$ )

NASN型シエルター

### 2.2 測定期間

昭和54年6月～昭和56年5月

### 2.3 測定地点

A地点 八戸工大第一高校屋上(4階建)

B地点 六ヶ所村尾駮小学校屋上(2階建)

### 2.4 測定項目

亜硝酸態窒素( $\text{NO}_2$ -N)

硝酸態窒素( $\text{NO}_3$ -N)

ふっ化物( $\text{F}^-$ )

塩化物( $\text{Cl}^-$ )

### 2.5 捕集方法

東洋ろ紙No.526を $5 \times 13 \text{ cm}$ に切り、 $30 \frac{\text{W}}{\text{V}}\%$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 水溶液に浸した後乾燥したものを併設した百葉箱とNASN型シエルター中につるす。約1ヶ月間放置した後回収して分析試料とする。

### 2.6 分析方法

回収したろ紙の $5 \times 10 \text{ cm}$ 分を細断して熱水で抽出し、東洋ろ紙No.6でろ過、熱水洗浄した後水で $100 \text{ ml}$ として各成分を次の方法で分析した。

$\text{NO}_2$ -N; N-ナフチルエチレンジアミン法<sup>1)</sup>

$\text{NO}_3$ -N; サリチル酸法<sup>2)</sup>もしくはカドミウム-銅カラム還元法<sup>2)3)</sup>

$\text{F}^-$ ; イオン電極法

$\text{Cl}^-$ ; チオシアン酸第2水銀法<sup>4)</sup>

## 3. 結果と考察

測定結果はろ紙 $5 \times 10 \text{ cm}$ (捕集面積 $100 \text{ cm}^2$ )に捕集された各成分量( $\mu\text{g}$ )を百葉箱とNASN型シエルターの相関図として図1から図4に表わした。

### 3.1 回収ろ紙の外観

回収したろ紙を観察したところ、粉じんの付着によるろ紙の汚れ具合はNASN型シエルターの方が顕著であった。また、測定中のろ紙は上からつるしただけで、風があると揺れるためNASN型シエルターではろ紙が円形ルーバーに接触し、一部を破損することが多く、固定方法を工夫する必要がある。回収日が雨天の日あるいは雨天の続いた後であった時は、百葉箱、NASN型シエルターにかかわらずろ紙はぬれた状態であった。このことから、ろ紙は測定期間中の天候により、湿潤と乾燥を繰り返しているものと思われ、それは雨滴あるいは高湿度によるものと考えられる。

### 3.2 $\text{NO}_2$ -N(図1)

相関性が非常に強く、ほとんど回帰直線付近に集中している。B地点で回帰直線の傾きが異なるのは、データ範囲が狭いため例外的1点が強く影響したもので、2地点を合わせるとその影響は消えている。全般にNASN型シエルターの方がやや高い値を示しており、おおむねその0.9倍が百葉箱の値に相当する。これは $\text{NO}_2$ -Nの起因物質としてほとんどが大気中 $\text{NO}_x$ と考えられるため、通気性の違いによるところが大きいと思われる。B地点でマイナスのデータが多いのは、非汚染地域のため $\text{NO}_2^-$ の捕集量より $\text{O}_3$ 等により $\text{NO}_2^-$ が酸化される量が多いからと考えられる<sup>5)</sup>

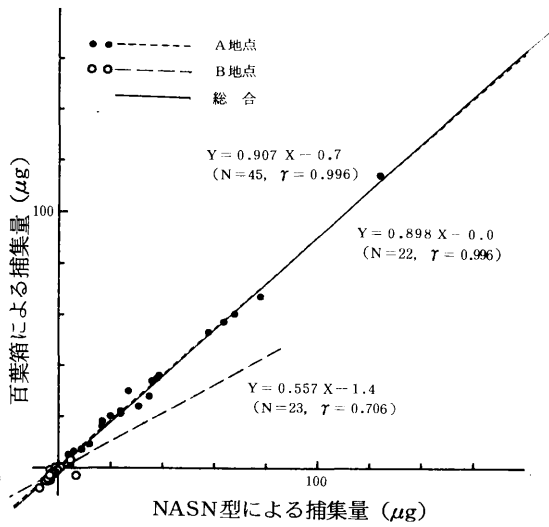


図1 NO<sub>2</sub>-Nの相関

### 3.3 NO<sub>3</sub>-N (図2)

ほとんどNASN型シェルターの方が大きい値であるが、ばらつきが大きく、全体では比較的強い相関性を示してはいるものの、地点別では相関性が弱く、B地点では有意性がない。粉じんや雨水はNO<sub>3</sub><sup>-</sup>も多く含んでいること<sup>6),7)</sup>から、NASN型シェルターはそれらの影響が強いと考える。

### 3.4 F<sup>-</sup> (図3)

大気中には比較的少ない物質でもあり、測定値の範囲は狭かったが、それでもNASN型シェルターがやや大きい値を示す傾向がある。粉じん等の影響が考えられよう。相関性は比較的強く、回帰直線の傾きも0.6前後で近い値を示しており、アルカリろ紙法の精度的な面を考慮し、百葉箱とNASN型シェルターによるデータの比較評価には大きな障害はないと考えるが、データ範囲がせまいこともあり、なお検討の余地を残すところである。

### 3.5 Cl<sup>-</sup> (図4)

この項目は元来、塩化水素を目的としているが粉じんはもとより、雨水中には海塩核微粒子等によるNaClが多量に取り込まれており<sup>7)</sup>アルカリろ紙法には大きな影響を与えているようである。百葉箱とNASN型シェルターの違いが最も大きく現われている。相関係数を見れば有意性を示しているし、回帰直線の軌跡も比較的近似している。しかしデータの較差が非常に大きく、A地点では百葉箱に対してNASN型シェルターが1.2~17.7倍、B地点ではほとんどが10倍以上で最高25倍の較差があった。このことは粉じんより雨水の影響が大きいものと考えられ、シェルターの基本的役割のひとつである“雨よけ”についてNASN型シェルターは十分機能していないものと思われる。A地点よりB地点の較

差が大きいのはB地点の方が雨量が多いことが一因と考えられる。

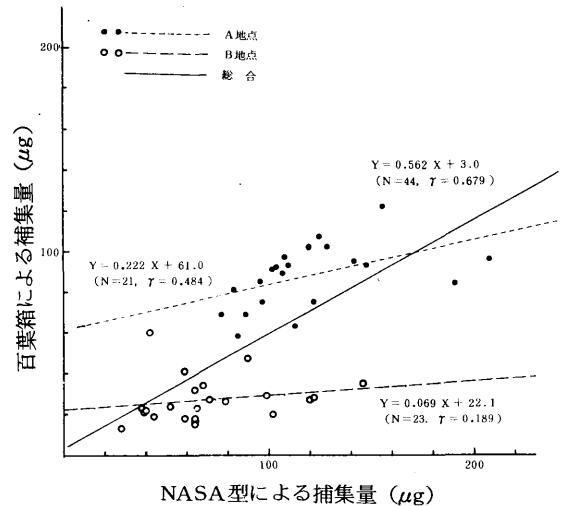


図2 NO<sub>3</sub>-Nの相関

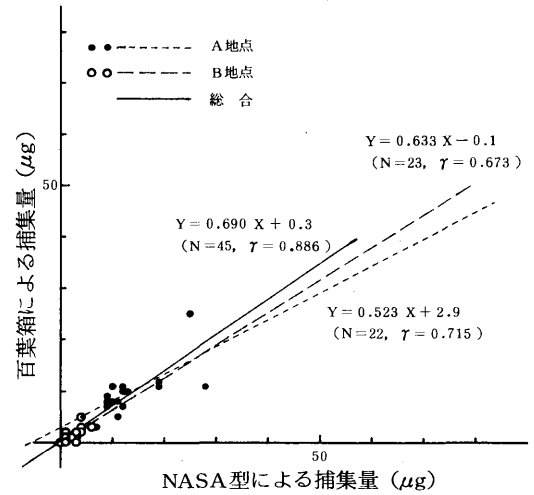


図3 F<sup>-</sup>の相関

## 4. まとめ

- (1) NASN型シェルターは百葉箱に比較し、粉じんの付着が多く、また“雨よけ”として十分機能していない。
- (2) NO<sub>2</sub>-Nは相関性が強く、NASN型シェルターの約0.9倍が百葉箱による測定値に相当する。
- (3) NO<sub>3</sub>-NはNASN型シェルターが大きい値を示し、ばらつきも大きく、粉じんや雨水の影響が強いと考えられる。
- (4) F<sup>-</sup>はNASN型シェルターの約0.6倍が百葉箱による測定値に相当すると考えられるが、なお検討の余地がある。
- (5) Cl<sup>-</sup>はNASN型シェルターが非常に高い値を示し、

B地点ではほとんどが百葉箱の10倍以上で雨の影響が大きいと考えられる。

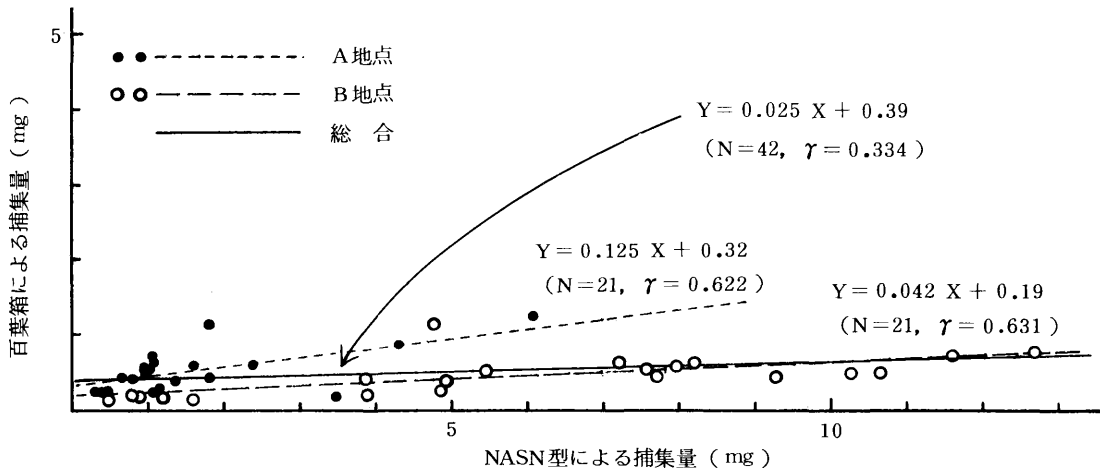


図4  $ClO_3^-$ の相関

文 献

- 1) 日本薬学会；衛生試験法注解，水質試験法，705～708，（1973）
- 2) 奈良忠明；硝酸態窒素の定量，青森県公害センター所報No.4，125～127，（1979）
- 3) 森下有輝；水道水中の硝酸性及び亜硝酸態窒素定量方法の迅速化の検討，水道協会雑誌第545号，38～41，（1980）
- 4) 環境庁大気保全局大気規制課；環境大気調査測定方法等指針，ガス状総ハロゲン，47～51（1974）
- 5) 早川守彦，北瀬勝；アルカリ法による大気汚染調査結果について，名古屋市公害研究所報第7号，13～16（1978）
- 6) 青森県公害センター；業務年報，浮遊粉じん及び重金属等の測定調査，（昭和52年度，昭和53年度）
- 7) 玉置元則，平木隆年；都市部の後背地における雨水中のイオン組成，環境技術，Vol. 9 No.11，865～871，（1980）

# 二酸化鉛法における百葉箱とシェルターを用いたときの測定値の相違

工藤 真哉・山田 良一

## 1. 緒 言

大気中のSOx測定法の1つであるPbO<sub>2</sub>法は、一定期間捕集材料を大気中に放置してその汚染度を測定する方法で、SOx濃度の短期評価には適さないが、長期的動向をみるうえで有効な方法である。また、比較的労力を必要とせず数多くの広範囲の地域で測定できるという利点がある。<sup>1), 2)</sup>

著者らは、シェルターの形状が異なると通気性の差異から測定値に差を生ずるとの観点にもとづき<sup>3)</sup>、2地点において百葉箱とNASN型シェルターを用いて併行試験を行った。その結果、得られたデータよりシェルターの形状の違いによるSOx濃度の差に関する若干の比較検討を行ったので報告する。

## 2. 測定方法

### 2.1 測定地点

八戸市八戸工大一高屋上と六ヶ所村尾駮小学校屋上の2地点にNASN型シェルターを設置し百葉箱との併行試験を行った。

### 2.2 測定方法

使用した百葉箱は、気象庁2号型(W60cm×D60cm×H60cm)であり、シェルターはNASN型である。

PbO<sub>2</sub>粉末はD.S.I.R標準品を用い、PbO<sub>2</sub>シリンダーを大気中に約1ヶ月放置後、重量法により定量した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 百葉箱の値とシェルターの値の比較検討

百葉箱の値とシェルターの値との比較を行い、両者の一次回帰式を求め表1に示した。

八戸工大一高においては百葉箱とシェルターの両者間に $r = 0.924$ の高い正の相関が得られた。しかし、尾駮小においては両者のばらつきが大きく八戸工大一高に比べて $r = 0.782$ と相関が低かった。この原因としては、SOx濃度の低い非汚染地域である尾駮小では、測定値が小さくそのため過等の分析段階における誤差の影響

が大きく関与していると考えられる。

表1 百葉箱の値とシェルターの値との関係

地点名	回 帰 式	相関係数	データ数
八戸工大一高	$Y = 1.249 X + 0.014$	0.924	24
尾 駮 小	$Y = 1.034 X + 0.022$	0.782	24
全 2 地点	$Y = 1.236 X + 0.016$	0.971	48

X : 百葉箱の値(mgSO<sub>3</sub>/day/100cm<sup>2</sup>PbO<sub>2</sub>)

Y : シェルターの値(mgSO<sub>3</sub>/day/100cm<sup>2</sup>PbO<sub>2</sub>)

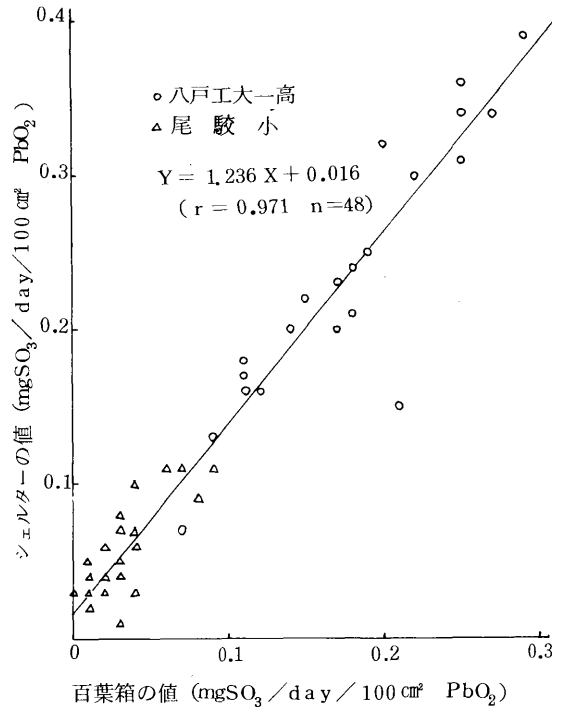


図1 百葉箱の値とシェルターの値との関係

図1より、シェルターの値が百葉箱の値より高いのがわかる。また、八戸工大一高において測定値の比（シェルターの値/百葉箱の値）の平均は1.34であった。一方PbO<sub>2</sub>法と併行して調査しているアルカリろ紙法によるSO<sub>3</sub>量も同様にシェルターの方が高い値を示した。このようにシェルターの値が百葉箱の値より高いのは、シェルターの方が通気性がよく、暴露される大気量が多いためと考えられる。また、百葉箱より雨等の影響を受けやすく、PbO<sub>2</sub>シリンダーが雨にぬれると乾燥したものに比べSO<sub>x</sub>と反応しやすくなるということも一つの要因と考えられる<sup>3)</sup>。

百葉箱の値とシェルターの値との相関が非常に高いことから、百葉箱の設置できない地点での測定に十分シェルターを代用できると考えられる。また、シェルターは百葉箱に比べて安価であり経済面でも有利である。

### 3.2 風速の影響

百葉箱及びシェルターの通気性ということに着眼して測定値に及ぼす風速の影響を検討した<sup>4)</sup>。

図2は、八戸工大一高における百葉箱及びシェルターの値と風速の経月変化を示したものである。なお、この風速は気象計の月平均風速であるが、百葉箱、シェルターの設置地点が屋上であることにより、ほぼ等しいとみなせる。また、この測定期間における八戸工大一高局の

自動連続測定機によるSO<sub>x</sub>濃度の月間値のほとんどが0.007~0.009ppmの範囲にあり、夏期冬期の季節変化は見られず大気中のSO<sub>x</sub>濃度は年間を通してほぼ一定であった。これを考慮して図2を見てみると、風の強い冬期間は測定値が高く、逆に比較的風の弱い夏期は低いという結果より、風速の変化が測定値に何らかの影響を与えていることがわかる。そこで風速と測定値との関係をプロットしたのが図3である。この図より百葉箱及びシェルターの値と風速との相関は、危険率5%で有意であったが、プロットのばらつきが大きくあまり明確な関係はみられなかった。また、同じ風速ではシェルターの値が大きいくことより、百葉箱内の風速とシェルター内の風速を比較した場合、後者が大きいと考えられる。つまりシェルターの方が、百葉箱より風のしゃへい効果が小さく通気性がよいことがわかる。

次に、風速と百葉箱に対するシェルターのPbSO<sub>4</sub>の生成増加率{(シェルターの値/百葉箱の値)-1}との関係を図4に示した。プロットのばらつきが大きく明確な関係はみられないが、風速が大きくなるにつれて、シェルターの増加率が小さくなる傾向があると推定される。すなわち、微風状態のときは、グリッドの形状による通気性の影響が大きい、逆に強風状態では、グリッドの形状にはあまり左右されずに、百葉箱内の風速はシ

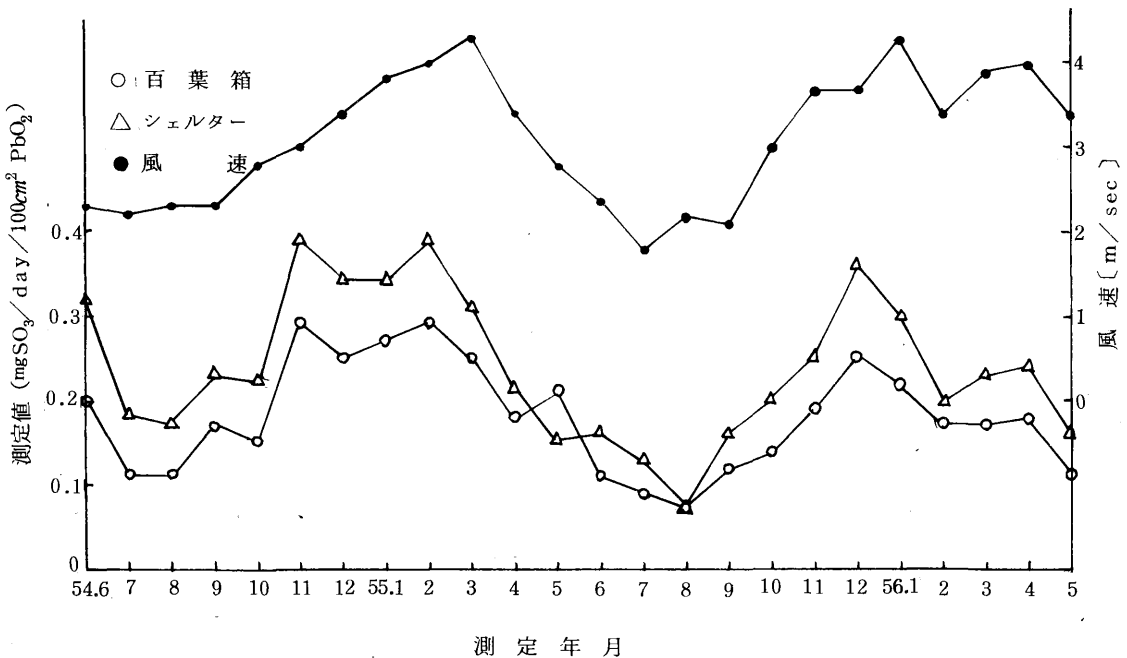


図2 八戸工大一高における測定値と風速の経月変化

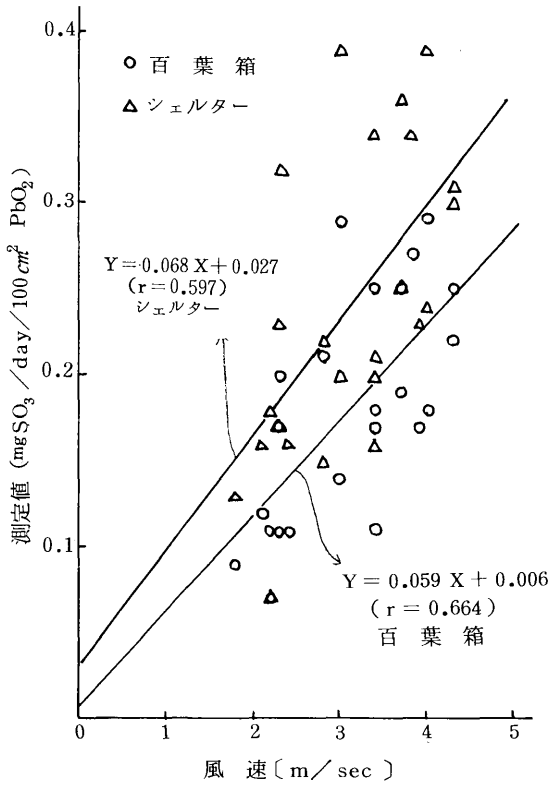


図3 風速と測定値との関係

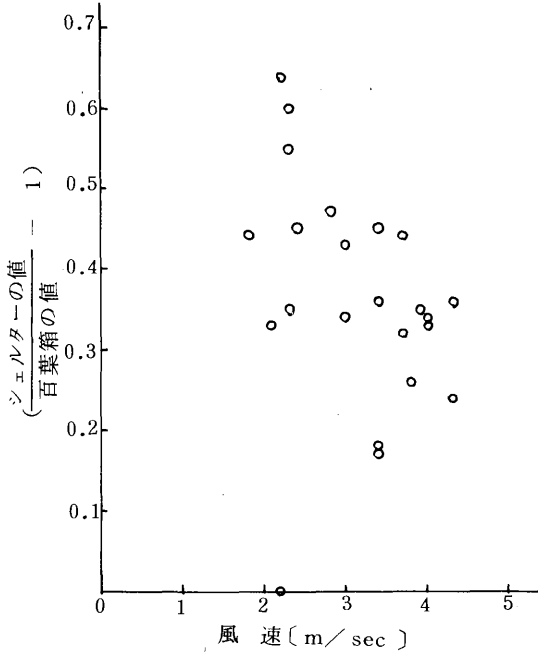


図4 風速と  $\left(\frac{\text{シェルターの値}}{\text{百葉箱の値}} - 1\right)$  との関係

エルター内の風速にはほぼ等しくなるのではないかと考えられる。

昭和56年6月より当所ではこのような風の影響を受けにくくするため、ACファン付強制通風型シェルターを3地点に設置して百葉箱との併行試験を実施し、その評価を検討中である。<sup>5)</sup>

#### 4. 結 語

PbO<sub>2</sub> 法における百葉箱とシェルターを用いたときの測定値の相違について次の知見を得た。

1)百葉箱の値とシェルターの値との間に高い相関があった。(r = 0.971) また、百葉箱1に対してシェルターは、1.34と大きかった。これは百葉箱よりシェルターの方が通気性がよいためと考えられる。

2)測定値と風速の影響を検討した結果、百葉箱、シェルター両者ともプロットのばらつきが大きかったが風速が大ほど測定値も大きかった。

3)風速と百葉箱に対するシェルターのPbSO<sub>4</sub>の生成増加率との関係を検討したところ、明確な因果関係は見いだせなかったが、風速が大になるにつれて、増加率が減少する傾向があった。

#### 文 献

- 1)坂本正昭；二酸化鉛法の暴露に関する一考察，青森県公害調査事務所報No.4，29～30（1980）
- 2)星川秀彦・阿部幸史・関敏彦；大気汚染に関する調査研究（第8報），仙台市衛生試験所報No.3，135（1970～1971）
- 3)寺部本次；大気汚染測定法の実際，78～82（1969）
- 4)山田良一・鹿原正志・吉田毅・早狩進・工藤精一・石塚伸一；気象因子を考慮した場合のPbO<sub>2</sub>法と、溶液導電率法によるいおう酸化物濃度の再評価(1)，青森県公害センター所報No.4，69～75（1979）
- 5)植弘澄子・功刀正行・松本茂・溝口次夫（国立公害研究所），風速の影響を考慮した二酸化鉛法による亜硫酸ガスの測定，第21回大気汚染学会講演要旨集，319，（1980）



## 悪臭追加三物質調査

石塚 伸一\*・山田 良一

### 1. 緒 言

昭和51年9月18日、悪臭防止法施行令及び施行規則が改正され、新たにスチレン、二硫化メチル、アセトアルデヒドが悪臭物質として追加された。この改正に伴ない、当管内におけるこれら三物質規制基準制定のための基礎資料とするため、実態調査を実施した。

### 2. 調査方法

#### 2.1 調査時期及び調査場所

昭和53年9月～10月、八戸市

#### 2.2 測定方法

測定方法は環境庁告示に従った。

その概要は次のとおりである。

スチレン：テナックスGCを用いて常温吸着採取後、G

C分析。SP1200 5%+Bentone 34

17.5% Chromosorb W, AW, DMCS,

60/80 3mm×2m ガラスカラム。

二硫化メチル：真空ビンにより採取後、GC分析。

1.2.3- TCEP25%, Chromosorb W

AW, DMCS, 80/100, 3mm×3m

ガラスカラム。

アセトアルデヒド：50ℓテドラーバッグに採取後、2.4

-DNP溶液に吸収させ、CCl<sub>4</sub>で抽出、濃縮後GC分析。

OV-17 5%, Chromosorb W

AW, DMCS, 60/80, 3mm×2m

ガラスカラム。

### 3. 結果及び考察

測定結果は大気汚染測定結果<sup>1)</sup>に示すとおりであり、その概要を表. 1に示す。

#### 3.1 スチレン

スチレンを排出する可能性のある次の三業種について調査した。

①FRP<sup>\*1</sup>製品製造業

②SBR<sup>\*2</sup>関連業

③ポリスチレン加工業

##### 3.1.1 FRP製品製造業

原料に、スチレンの含まれている不飽和ポリエステル樹脂を用い、ハンドレイアップ法により、FRP船の擬装や、サイロ、タンク等を製造している五工場について調査した。

その作業工程は、次のとおりである。

型準備→ゲルコート→ガラスマット張付け→樹脂塗装→ガラス繊維張付け→積層→キュアリング(硬化)→脱型→仕上→製品

ここで、ハンドレイアップ法とは、木型あるいは金型に離型材を施し、この上にガラス繊維をおき、その上から樹脂を刷毛、あるいはローラーで塗装し、さらにガラス布を重ねながら塗装をくり返し、常温または加熱して硬化させ、型から取り外す方法である。

樹脂に重合開始剤を加えた後にガラス繊維に塗布すると、重合反応が進み、その反応熱によってスチレンが揮散する。

硬化には、自然硬化と加熱して硬化させる強制硬化があり、強制硬化の方が高濃度のスチレンが揮散する。

今回の調査には樹脂塗装時の測定ができず、いずれも硬化作業時の測定である。

測定の結果、スチレンは敷地境界線上で0.004～0.009ppm、工場内で0.028～0.92ppmであった。

敷地境界線上のスチレン濃度は低く、問題のないレベルであったが、工場内では、臭気強度3に対応するくらいのスチレンが検出された。

なお、今回測定できなかった樹脂塗装時には、硬化作業時より濃度が高いと推定される。

\*1 FRP: Fiberglass Reinforced Plastics

\*2 SBR: Styrene Butadiene Rubber

\* 青森県公害調査事務所

3.1.2 SBR関連工場

原料に約30%のSBRを含む合成ゴムを用いて、古タイヤの再生を行っている工場を測定した。

作業工程は次のとおりである。

古タイヤ→表面研磨→穴のうめ込み→ゴム張付け→型枠→水蒸気加熱→成型→製品

ゴム張付けの工程でSBRが用いられている。

スチレン濃度は、敷地境界線上で0.004ppm、工場内で0.009～0.011ppmであり、問題のないレベルであった。

3.1.3 発泡スチロール製品製造工場

原料にスチロポールを用い、魚箱に使用される発泡スチロール製の箱を製造している工場を測定した。

その作業工程は次のとおりである。

スチロール顆粒→水蒸気加熱→膨張→型枠→水蒸気加熱→成型→製品

スチレン濃度は、敷地境界線上で0.001ppm、工場内で0.003～0.010ppmであり、問題のないレベルであった。

以上、三業種についてスチレン濃度を測定したところ、敷地境界線上では、臭気濃度1に対応する濃度より低く、問題のないレベルであった。

しかし、FRP製品製造工場が住宅の近くに立地すれば、苦情の出現することが予想されるので、今後十分な監視、指導が必要である。

3.2 二硫化メチル

二硫化メチルを排出している可能性のある次の四業種について調査した。

- ①クラフトパルプ工場
- ②魚腸骨処理場
- ③し尿処理場
- ④下水処理場

表1 悪臭追加三物質測定結果

測定物質	工場名	業種	規模	測定結果			
				風速 (m/s)	気温 (℃)	工場内or発生源 (ppm)	敷地境界線 (ppm)
スチレン	K工業㈱ K製函 Nエンジニアリング サービス HM商会 H造船	古タイヤ再生	古タイヤ処理 15本/日	<0.5	23	0.009～0.011	0.004
		ポリスチレン加工	ポリスチレン箱 1万箱/日	<0.5	23	0.003～0.010	0.001
		FRP製品	樹脂使用量 70～200kg/日	<0.5	21	0.22～0.92	0.009
		"	" 3～4t/年	1.5	24	0.028～0.75	0.004
		"	" 1.5t/年	<0.5	24	0.57	0.004
アセトアルデヒド	A水産 S水産加工所 M水産㈱ H水産飼料㈱	魚腸骨処理	原料処理量 250t/日	4.4	21	-	<0.002
		"	" 500t/日	4.4	21	<0.002	<0.002
		"	" 300t/日	3.0	15	<0.002	<0.002
		"	" 250t/日	1.1	17	<0.002	<0.002
二硫化メチル	八戸市終末処理場 八戸地区衛生処理場 A水産 H化成工場 S水産加工所 R化成㈱ H水産飼料㈱ M製紙㈱八戸工場	下水処理場	処理量 23,000m <sup>3</sup> /日	<0.5	21	-	<0.0003
		し尿処理場	" 206kl/日	1.9	21	-	<0.0003
		魚腸骨処理	原料処理量 250t/日	1.9	21	-	<0.0003 ～0.0003
		"	" 350t/日	1.9	21	-	0.0004 ～0.0006
		"	" 500t/日	1.9	21	-	<0.0003
		"	" 240t/日	1.9	21	-	<0.0003
		"	" 250t/日	1.4	21	-	<0.0003
		クラフトパルプ	BKP558t/日, CGP85t/日	-	25	0.036～180	0.0037 ～0.0301

備考 敷地境界線における規制基準の範囲  
 スチレン 0.4～2ppm  
 アセトアルデヒド 0.05～0.5ppm  
 二硫化メチル 0.009～1ppm

### 3.2.1 クラフトパルプ工場

クラフトパルプ工場については、これまで発生源、工場内、敷地境界線上、周辺環境における含硫黄悪臭物質が測定されてきた。<sup>2)</sup>

敷地境界線上で、臭気強度2.5に対応する濃度を超える二硫化メチルが検出された。

また、発生源ではルーツブローアで180ppm、酸化塔で11ppm、ウォッシュャーフォームファンで8ppmの二硫化メチルが検出された。

クラフトパルプ工場に対する悪臭苦情が多数あるため、硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチルと合わせて、二硫化メチルによる規制も必要と考えられる。

### 3.2.2 魚腸骨処理場、し尿処理場、下水処理場

敷地境界線上の二硫化メチル濃度は、 $< 0.0003 \sim 0.0006$  ppmであり、問題のないレベルであった。

以上、四業種について、二硫化メチルを測定したところ、クラフトパルプ工場を除いては問題のないレベルであった。

## 3.3 アセトアルデヒド

アセトアルデヒドを排出している可能性のある魚腸骨処理場四工場について調査した。

工場内、敷地境界線上におけるアセトアルデヒド濃度は、いずれも臭気強度1に対応する濃度より低く、問題のないレベルであった。

なお、これらの調査結果をふまえ、昭和55年3月27日、八戸市における追加三物質の規制基準値が、次のとおり設定された。

スチレン	: 0.4 ppm
二硫化メチル	: 工業専用地域 0.03 ppm
	〃 以外 0.009 ppm
アセトアルデヒド	: 0.05 ppm

## 4. 結 語

新たに悪臭物質として追加された、スチレン、二硫化メチル、アセトアルデヒドの排出実態調査を実施し、次の結果を得た。

1. スチレンは、FRP製品製造工場内で、硬化作業時に、臭気強度2.5に対応する程度の濃度が検出された。今後、住宅に近接して工場が立地する場合には、苦情の出ることが予想されるので、十分な監視指導が必要である。

SBR関連工場、発泡スチロール製品工場では、問題のない濃度レベルであった。

2. 二硫化メチルは、クラフトパルプ工場の敷地境界線上で、臭気強度2.5に対応する濃度を超えて検出された。

魚腸骨処理場、し尿処理場、下水処理場では、問題のない濃度レベルであった。

3. アセトアルデヒドは、魚腸骨処理場で検出されず、問題のない濃度レベルであった。

## 文 献

- 1) 青森県公害センター：大気汚染測定結果、昭和52、53年度
- 2) 石塚伸一、中島幸一郎：クラフトパルプ工場から排出される悪臭物質調査、青森県公害センター所報、4、36～43（1979）

# 屋外における騒音の伝ば

山田 良一・吉田 毅・早狩 進・高橋 昭則・根岸 勝信  
 工藤 精一・松尾 章・石塚 伸一・鎌田 啓一\*\*

## 1. 緒 言

屋外での騒音の伝ばの状況を把握することは騒音予測計算を行う上で必要な資料である。

特にパワーレベルの大きい音源からの広範囲の地域にわたる騒音は影響も大きく、その伝ばの状況をとらえるためには地理的条件や、気象条件の影響を考慮する必要があるため、予測が困難である。

八戸市の海上自衛隊八戸飛行場におけるエンジンの早朝試運転時に発生する騒音は、影響の範囲も広く、飛行する航空機からの騒音とともに、環境騒音を高める要因となっている。

今回、海上自衛隊の協力により、航空機のエンジンを音源とする騒音の伝ば状況を調査する機会を得たので、その結果を報告する。

## 2. 調査方法

### 2.1 測定地点

音源の航空機は飛行場中央のランナップエリア内に位置し、測定地点は南東側に直線上に5地点任意に選んだ。最も音源に近い地点で30m、最も遠い地点で2kmの距離にある。その他に3地点、違う方向に任意に選んだ。

測定地点の概要図を図1に示す。

### 2.2 測定時刻

昭和55年8月28日 午前8:00 ~ 8:30  
 他の環境騒音の影響の少ない早朝時に行った。

### 2.3 音 源

対潜哨戒機 P2J 1機  
 プロペラ用ターボエンジン2基  
 補助ジェットエンジン2基

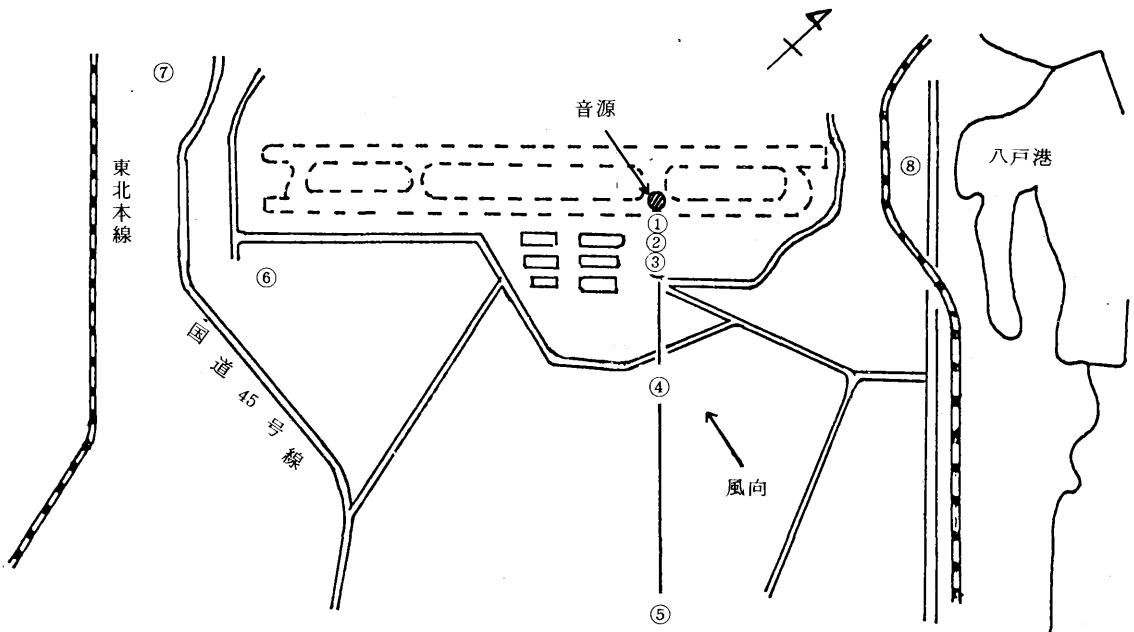


図1 測定地点概要図

\* 青森県公害調査事務所

\*\* 青森県公害課

表1 各地点における測定結果〔dB(A)〕

測定地点	発生源からの方向	発生源からの距離	測定時刻		
			8:15	8:25	8:27
①	SE	30 m	108	107	107
②	SE	80 m	103	105	102
③	SE	300 m	75	68	72
④	SE	700 m	52	54	53
⑤	SE	2,000 m	44	44	44
⑥	SSW	1,400 m	72	73	77
⑦	WSW	2,300 m	70	71	79
⑧	NE	1,200 m	62	63	63
ターボエンジン負荷〔%〕			99	99	65
ジェットエンジン負荷〔%〕			0	40	99

2.4 測定方法

No.1の30m地点では航空機が試運転時にはこの距離の中には一般人が入れないため、延長マイクロホンコードを有するデジタル騒音計により、0.5秒おきの瞬時値を打ち出した。

No.2~No.8の地点では普通騒音計、レベルレコーダーにより騒音レベルを測定した。また、No.2の地点では $\frac{1}{3}$ オクターブ分析器により周波数分析を行った。

2.5 測定機器

本測定で使用した測定機器は次のものである。

- 騒音計：普通騒音計NA-20, NA-76
- 精密騒音計NA-60, デジタル騒音計NA-30
- レベルレコーダー：LR-04, LR-03
- 周波数分析器：SA-59A

2.6 気象条件

天候：小雨 風向：E 風速：4m/sec  
 気温：15℃ 湿度：97%

3. 結果及び考察

3.1 測定結果

約30分間の騒音レベルを測定したが、エンジンの負荷状態で、騒音レベルが変わるため、表1に示す各時刻における各ピーク値を測定結果とした。表1に各時刻、各地点におけるピーク値とエンジンの負荷状態を示す。

それぞれのエンジンの負荷状態が変化しても、音源に最も近いNo.1の地点ではほとんど変化がなかった。

3.2 周波数分析結果

音源より80m離れたNo.2の地点における $\frac{1}{3}$ オクターブ周波数分析結果を図2に示す。周波数スペクトルは300Hzと3000Hzに2つのピークを持つ2山型であり、こ

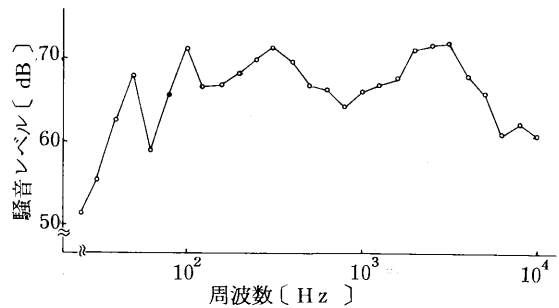


図2  $\frac{1}{3}$ オクターブ周波数分析結果

れは、低周波成分の多いターボエンジンと高周波成分の多いジェットエンジンの両者の騒音が合成された結果と思われる。

3.3 距離減衰の推定

3.3.1 推定の計算手法

航空機騒音の分布予測の際に、簡易な予測手法の1つに1地点で測定したデータより、距離による減衰および空気吸収による減衰を考慮して、航空機騒音の距離減衰の推定を試みたものがある<sup>1)</sup>。

この手法の確認も含めて、地上における騒音の伝ばに当てはめてみた。

音波がまわりに広がる時は距離の2乗に比例して、そのエネルギーを失う。いま音源を点音源とすると、音源からr〔m〕の音圧レベルは次式で表わされる<sup>1)</sup>。

$$L = PWL - 20 \log r - \sum Aei - C \dots \dots \dots (1)$$

PWL : 音源のパワーレベル〔dB〕

Aei : 余剰減衰係数〔dB〕

r : 音源からの距離〔dB〕

C : 音場係数(定数)

したがって音源から  $r(m)$  の点の音圧レベルおよび余剰減衰の推定値から音源のパワーレベルを求めることによって、音源から  $r'(m)$  の点の音圧レベル  $Lr'$  は、距離減衰とその点の余剰減衰を与えることにより得られる。

本報では、No.2 の地点で得られた音圧レベルをもとにして、距離減衰の推定を試みた。いま、余剰減衰  $Aei$  が 0 の時、距離によるエネルギーの広がりだけによる減衰を図3の鎖線で示し、各測定値もプロットした。

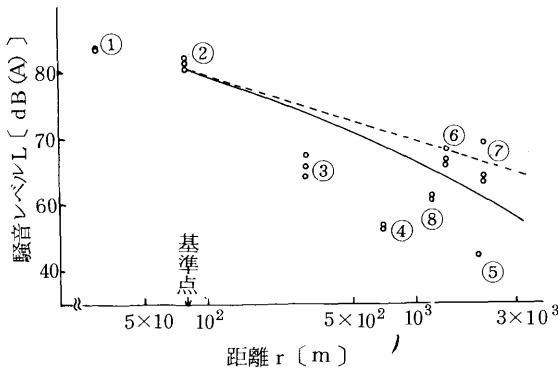


図3 測定値と距離減衰

実際の減衰曲線は、図1の鎖線上の値より、 $\sum Aei$  の余剰減衰が加わるものであり、余剰減衰には、空気吸収、地表面の吸収、樹木、建物等による影響、風による音波の屈折があげられる。

ここでは空気吸収による余剰減衰のみを考慮した。

### 3.3.2 空気吸収

音は大気中を伝ばするとき、空気にエネルギーを与えるために減衰する。

強さ  $I_0$  の平面波が距離  $r$  を伝ばすると、その強さ  $I$  は次の式で示される<sup>2)</sup>

$$I = I_0 e^{-mr} \dots\dots\dots (2)$$

$m$  : 単位長さを伝ばするときの空気中の減衰係数 $(m^{-1})$   
 $m$  は空気の熱伝導および粘性によって波動のエネルギーを失う古典吸収と空気中の酸素分子の運動による分子の吸収の2つの部分より成り立ち、前者は周波数の2乗に比例し、後者は、周波数、温度、湿度によって変化する。ここでは、次のような実験式を用いた。<sup>3)</sup>

$$m = (33.0 + 0.2t)f^2 \times 10^{-12} + \frac{42.8 \times 10^{-4} f}{a} / (b + \frac{1}{b}) \dots\dots\dots (3)$$

$$b = \frac{2\pi f}{k} \quad k = 1.92 h^{1.3} \times 10^5 \quad h = 2.31 \times 10^{-2} \times \varphi$$

$\varphi$  : 相対湿度 [%]       $f$  : 周波数 [Hz]  
 $t$  : 温度 [°C]       $a$  : 音速 [m/s]

いま、空気吸収による余剰減衰  $Aei$  は距離に比例するとして、次のように表す。

$$Aei = Kr \dots\dots\dots (4)$$

$K$  : 単位長さ当りの空気吸収による減衰  $(dB/m)$

$K, m$  は各周波数ごとに異なり、 $\frac{1}{3}$  オクターブ帯域毎の  $K$  を  $Ki, m$  を  $mi$  とすると

$$Ki = Li (1 - e^{-mi}) \dots\dots\dots (5)$$

$$Aei = \sum Ki \cdot r \text{ [dB(A)] (エルルギー加算)}$$

空気吸収による余剰減衰の計算手法を示す。

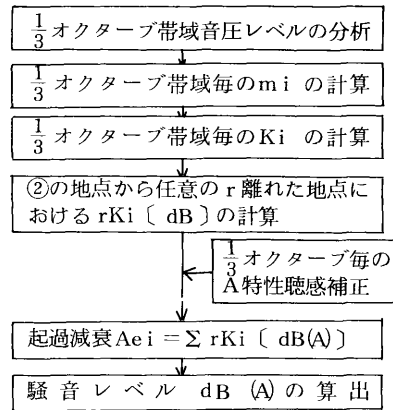


図4 距離減衰の推定の計算手法

ここで用いた  $\frac{1}{3}$  オクターブバンドレベルは、No.2 の地点で測定した、分析結果を用いた。

図4の計算手法により求めた  $Aei$  を図3の鎖線で示される値より差し引いて、任意の点の騒音レベルが求められる、その減衰曲線が図3の実線となった。

この減衰曲線は、無風状態での距離減衰である。八戸飛行場内で、航空機が試運転をした際、無風状態では、60 [dB] 以上の騒音の広がりが 2.5km 四方に及ぶと推定される。

### 3.3.3 風の影響

風は一般に上空の風速は大きいので、風下では音は下方に屈折し、風上では上方に屈折する。このため風による影響は風上で著しく減衰し、風下ではやや増加する傾向にある。図1より、No.6, No.7 の地点は風下に位置し推定された距離減衰より、高い値を示した。また、No.3 No.4, No.5 の地点は風上に位置し、推定された距離減衰より、かなり低い値を示した。

屋外における騒音の伝ばは、風の影響が大きく、風速を考慮した場合について、多くの研究<sup>3),4)</sup>があるが、いずれも解析には、風速の垂直分布のパラメータが必要と

なっている。したがって、風の影響を定量的に推定することはむずかしい。

しかし、風洞実験等で得られた結果によると、音源に対して風上側では負に、風下側では正に影響し、音源から距離が遠くなる程、風の効果を大きく受ける<sup>5)</sup>。

図3の結果は、ほぼ同様な傾向を示している。

超過減衰は、空気吸収、風の影響の他に、地表面による吸収、障壁、樹木等の遮音による減衰、温度こう配による減衰があり、測定当日は降雨状態であったため、雨による減衰も考えられる。

#### 4. 結 語

航空機エンジンを音源とする、屋外での騒音の伝ばを調査した。音源より80m離れた地点のデータをもとにして、空気吸収による減衰のみを考慮した場合の距離減衰の推定を試みたところ、八戸飛行場内で、航空機が試運転をした際、無風状態では、60〔dB〕以上の騒音の広がりか2.5km四方に及ぶと推定される。

風下側の地点では、推定された距離減衰より、高い値を示し、風上側の地点では、かなり低い値を示した。音源から距離が遠くなる程、風の効果を大きく受ける。

広範囲にわたる屋外での騒音の伝ばを予測もしくは、評価する上で、風の影響を十分に考慮する必要がある。

#### 文 献

- 1) 大沼保憲, 藤生正:一地点録音法による航空騒音の距離減衰の推定, 航空公害通巻6号, 57~65(1976)
- 2) 日本音響学会編:騒音・振動(上):子安勝, 空気による音の吸収, 139~142, コロナ社(1978)
- 3) 斉藤保夫, 赤松克児ら:屋外の騒音伝搬予測, 三菱重工技報Vol. 10, 229~241(1973)
- 4) 安藤啓, 麦倉喬次:音響伝搬に及ぼす気象条件の影響, 日本音響学会講演論文集, 211~212(1976)
- 5) 住友聡一, 北村弘行:自動車騒音伝搬における風の影響について, 兵庫県公害研究所研究報告13号, 43~47(1981)
- 6) 大島潤一, 鶴飼正保ら:屋外を伝ばする騒音の減衰について, 愛知県公害調査センター所報第5号, 109~114, (1977)

# 青森県南部のメチレンブルー活性物質 (MBAS)

小山田久美子・奈良 忠明・田中 稔・安藤 一次\*

## 1. はじめに

合成洗剤が石けんの生産量を上回り、一般家庭で多量に使用されるようになってから約20年になる。その間に家庭排水などが集まる水域、例えば多摩川などでの発泡現象に始まり、生体への催奇、毒性等の問題が起った。最近では、閉鎖性水域での富栄養化が問題となり、環境への影響が懸念されていることから、今回環境水（河川、湖沼、海域）、事業場排水、家庭雑排水等の汚染状況を把握するため、合成洗剤に主として使用されている陰イオン界面活性剤をメチレンブルー法で測定し、水質汚濁との関連を考察した。

## 2. 調査方法

### 2.1 調査地点

(図1)

### 2.2 試料水

環境水、都市下排水、事業場排水は直接採取し試料とした。家庭雑排水はし尿を除く1日の排水を全量回収し、100ℓ貯まる毎に1ℓ分取、2ℓで1試料とした。いずれも直ちに分析できない場合は、アジ化ナトリウムを0.1%になるように添加保存し、早めに分析に供した。

### 2.3 分析方法

#### 2.3.1 陰イオン界面活性剤の分析方法

昭和49年度環境庁委託業務による化学物質環境調査分析方法のメチレンブルー法に準拠した。なお、工場排水試験方法 (JIS K0102-1974) との相異点を表1に示す。

表1 分析方法の相異

試験方法項目	JIS K0102法	49年度環境庁法
検水量	100mlを越えない量	200mlを越えない量
pH調整	(4W/V%) NaOH又は(1+3.5)H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> で約7にする	pH調整なし
抽出時間	1分	3分 (検討後) → 1分
測定波長	650nm付近	653nm
標準品	スルホコハク酸ジ-2-エチルヘキシルナトリウム	n-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム
測定範囲	0.001 ~ 0.2mg	0.006 ~ 0.20mg

\* 三沢市環境保健課

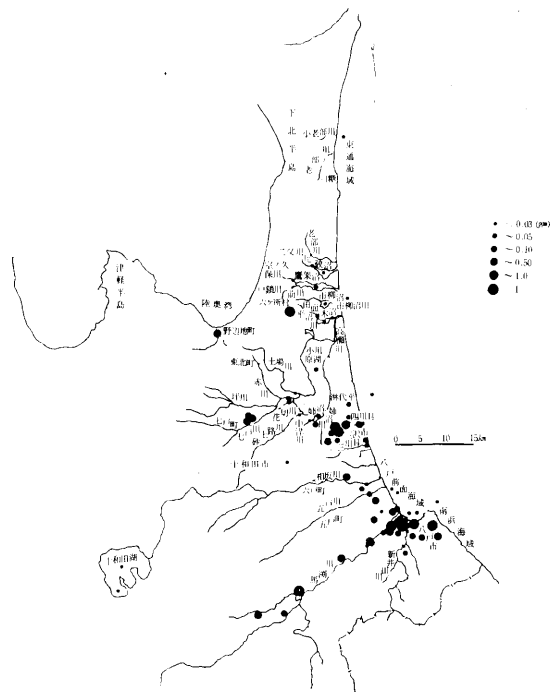


図1 調査地点とMBAS濃度

#### 2.3.2 全りん (T-P) の分析方法

硫酸酸性で過硫酸カリウム分解 (電気式ホットプレート上 130℃) 後、アスコルビン酸法で定量した。

#### 2.3.3 生物化学的酸素要求量 (BOD) の分析方法

工場排水試験方法による。

## 3. 結果と考察

### 3.1 MBAS濃度

河川水のMBAS濃度は、 $< 0.03 \sim 0.12$  ppmと低く、定量限界以下は49%を占めた。比較的汚染されている新



井田川についてみると、長館橋<0.03ppm、塩入橋0.06ppm、湊橋0.12ppmと下流にいくに従って濃度が高くなった。その他の河川では、最下流地点で測定しているが、花切川や姉沼川のように川幅が狭く、生活排水が集る地点で高い。また、湖沼は生活排水の流入が少ないためか、全般的に濃度が低く、定量限界以下が67%を占めた。海域では、家庭排水や事業場排水が多く流入し、かつ、閉鎖性水域となっている第一工業港で0.08ppmと高い。岸から500m程離れた地点では0.03ppm以下となることから希釈効果が大いと考えられる。三沢市用水域は、河川と都市下水道の2つの性質を持つため、<0.03ppm~5.3ppmと高濃度であった。

事業場水は、<0.03~6.0ppmで、排水処理施設で分解、吸着されていると考えられ、あまり高濃度な例はみられない。

合成洗剤の使用量は家庭用が圧倒的に多く、その約88%を占めているといわれている。家庭雑排水中の濃度は0.3~91と高濃度で、平均で20ppmとなり、水産環境基準に記載されているLASの淡水域値0.2ppmの100倍に相当する(表2,3,4,5)。

表3 三沢市用水域のMBAS (ppm)

水 域 名	測 定 年 月	
	56.6	56.9
市 下 水 路	5.3	3.6
三 川 目 南	0.03	< 0.03
古 間 木		0.29
市 幹 線	0.04	< 0.03
五 川 目 堤	0.04	< 0.03
基地マンホール	1.9	2.2
姉 沼 橋	0.03	0.07
四 川 目	0.22	0.19
駒 沢	0.04	0.10
浜 三 沢	0.80	0.59
三 川 目 北	0.04	< 0.03
淋 代	0.05	< 0.03

表5 家庭雑排水中のMBAS (ppm)

		最 小	最 大	平 均
F	家	10	36	20.5
W	家	0.3	31	17.3
N	家	1.4	91	39.8
S	家	0.8	32	10.4
T	家	3.6	15	8.6
三 沢 公 舎	A	1.4	54	20.6
	B	10	39	19.7
八 戸 公 舎		10	31	22.3

表2 環境水のMBAS (ppm)

水 域 名	測 定 年 度		
	54	55	56
花 切 川 (河 口)	0.07 0.03	0.04	0.03 0.10
姉 沼 川 (姉沼流入前)	0.04 0.05 0.12 0.06	<0.03 0.04	<0.03 0.05 0.03
相 坂 川 (開運橋)		<0.03	<0.03
五 戸 川 (市川橋)		<0.03 0.04	<0.03
馬 淵 川 (櫛引橋)		<0.03	0.04 <0.03 <0.03 <0.03
(尻内橋)			<0.03 <0.03
新 井 田 川 (長館橋)		<0.03	<0.03
(塩入橋)		<0.03	0.06
(湊 橋)	0.08 <0.03 <0.03	0.03	<0.03
平沼川(田面木沼流入前)		0.04	0.12 0.03 <0.03
尾 駁 沼 (中 央)			<0.03 <0.03
鷹 架 沼 (中 央)			<0.03 <0.03
市 柳 沼 (中 央)			<0.03 0.03 <0.03
田 面 木 沼 (中 央)			<0.03 <0.03
内 沼 (中 央)			<0.03
小 川 原 湖 (No 1)			0.03
(No 4)	0.04		<0.03
(No 6)			<0.03
姉 沼 (中 央)	0.03 0.04 0.04		0.03 <0.03
十 和 田 湖 (全地点)			<0.03
八 戸 前 面 海 域 (No 1)	0.05 <0.03	0.04	0.03 0.05
(No 2)	0.05 0.08	<0.03 0.04	0.04 0.06
(No 3)	<0.03 0.04		0.07 <0.03 <0.03
(No 6)	0.04 <0.03 <0.03	<0.03	<0.03 <0.03 <0.03
(No 9)			(n=3) <0.03
(No 11)			<0.03 (n=3)
南 浜 海 域 (No 2)			<0.03
東 通 海 域 (No 3,8)			<0.03
尾 駁 前 面 海 域 (C, D, E)			<0.03
(F-1)	0.12		
(F-2)	0.07		

表4 事業場のMBAS

事業場	( ppm )
F 村 A 処理場	0.31
H市A団地汚水処理場	0.10
〃 Ko 〃	0.05
〃 Ka 〃	0.06
〃 Ta 〃	0.05
〃 Ma 〃	0.13
〃 Ne 〃	0.08
A 隊し尿処理場	0.37
N 〃	<0.03
M基地 〃	0.46
後久保 〃	0.44
H市第2環境整備組合	0.18
S 町衛生センター	1.1
〃 食肉 〃	0.25
H市食肉処理場	0.29
T市 〃	0.13
T市経済連食鶏処理場	0.09
T市K食鶏処理場	0.21
T(株)食品部処理工場	6.0
H 水 産	0.04
八戸地区S清掃工場	0.17
T市清掃センター	<0.03
K モ ウ ル ド	0.23
H 機 関 区	0.14
S 農 機	0.06
S 浄 水 場	0.03

3.2 MBASとBOD及びT-Pとの関係

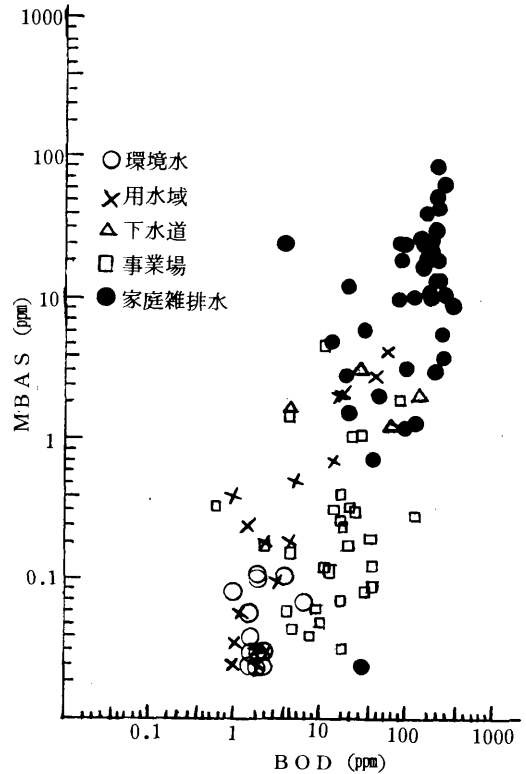


図2 MBASとBODの関係

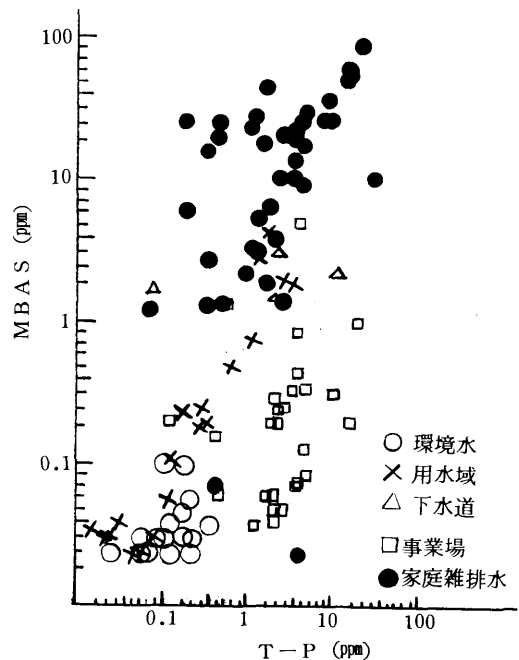


図3 MBASとT-Pの関係

近年の水質汚濁は産業排水に加えて、生活排水の影響が大きいといわれている。また、3・1で家庭雑排水のMBAS濃度が非常に高いことから、水質への影響を知るため、水質汚濁の代表的な指標であるBODと、合成洗剤の中にビルダーとしてトリポリリン酸塩が含まれているのでT-PとMBAS濃度とどのような関係にあるかをみた(図2, 3)。

環境水は、流入する汚濁源が種々であり、希釈分解されているためか、BOD, T-Pとも相関がなかった。

生活排水が直接流入している三沢市の用水域は、BODで相関係数 $r = 0.979$  ( $n = 18$ )、T-Pは $r = 0.702$  ( $n = 18$ )と高い相関が得られた。

事業場排水は、BOD, T-Pともあまり良くなかった。

家庭雑排水は、T-Pは $r = 0.814$  ( $n = 44$ )と非常に良いが、BODは $r = 0.375$  ( $n = 44$ )と低く、合成洗剤由来のBOD以外の炊事等の影響が考えられた。

表6 処理場でのMBAS, BOD及びT-P除去率

施設名	MBAS			BOD			T - P		
	原水 (ppm)	処理水 (ppm)	除去率 (%)	原水 (ppm)	処理水 (ppm)	除去率 (%)	原水 (ppm)	処理水 (ppm)	除去率 (%)
H市終末処理場	5.2	0.07	99	170	5.6	97	3.5	0.61	83
H市団地汚水処理場	8.8	0.07	99	210	9.7	95	5.1	2.6	48
T市終末処理場	6.5	0.40	94	1000	24	98	16	5.3	67
R村新市街地し尿処理場	6.0	1.40	77	170	6	97	3.8	0.66	83
Aクリーナス(接触曝気方式)	2.2	0.39	82	540	39	93	26	10	62

3.3 処理場におけるMBAS等の除去効果

MBAS, BOD, T-P がどの程度分解除去されているかを知るため、家庭排水等が流入している汚水処理場と洗剤を使用しているクリーニング業について、その除去効果をみた(表6)。

処理施設でのMBASの除去は非常に良く、平均が90%でBODとの対応がみられる。しかし、T-Pは前二者に比較し除去率が悪く、その対策が望まれる。

参 考 文 献

- 1) 須藤隆一：合成洗剤と下水処理，用水と廃水，Vol 22, No.4, 413-420, (1980)
- 2) 近藤邦成：合成洗剤の動向と将来，用水と廃水，Vol 22, No.4, 467-476, (1980)
- 3) 坂田元三：合成洗剤と水質問題，生態化学，Vol 2, No.2, 95-104, (1979)

4. ま と め

青森県南部の環境水，事業場排水及び家庭雑排水について，MBASを調査し以下の知見を得た。

1. 環境水は<0.03 ~ 0.12 ppmで，49%が定量限界以下であった。
2. 家定雑排水の平均濃度は20ppmと高く，水産環境基準に記載されているLASの淡水域値の100倍に相当した。
3. 終末処理場での除去率がよく，BODの除去率と対応していた。しかし，T-Pの除去率は悪かった。

# 十和田湖周辺岩石の重金属(その2)

野田 正志

## 1. はじめに

十和田湖の底質及び周辺土壤に、高濃度の重金属を含む地域のある事はすでに知られているが<sup>1)2)</sup>、その要因が、環境汚染か否かについては、地域のバックグラウンドデータがない事から明らかではない。

そこで、前報<sup>3)</sup>に引き続き、十和田湖周辺岩石の重金属調査を行ない、地域のバックグラウンドデータとして、岩石中の重金属濃度の採用が適当であるかを確認、底質及び周辺土壤への影響について調査検討した。

## 2. 調査方法

### 2.1 試料

#### 2.1.1 岩石試料

十和田湖周辺で地質図<sup>4)</sup>に基づき、昭和52年8月(No. 1~15)と、昭和53年6月(No.16~25)に風化を受けていない岩石25種類を採取し、鉄製ボールミルで粉碎し、風乾後、ナイロン製フルイ(木杓100メッシュ)を通して試料とした。

#### 2.1.2 底質資料

湖内15ヶ所より、昭和54年9月に採取し、105℃で乾燥後、乳鉢で粉碎し、試料とした。

### 2.2 分析方法

表1の方法で行った。

表1 試料の分析方法

項目	分解法		定量法
	岩石	底質	
Cu, Zn, Pb, Cd, Mn, Ni, Co	HClO <sub>4</sub> +HCl +HF	HNO <sub>3</sub> +HCl O <sub>4</sub>	除鉄後原子 吸光法(D DTC抽出)
Fe	"	"	原子吸光法 (直接法)
As	HClO <sub>4</sub> +HNO <sub>3</sub> +HF+KMnO <sub>4</sub>	"	DDTC-Ag プルソン- CHCl <sub>3</sub> 法
T-Cr	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 融解法		比色法

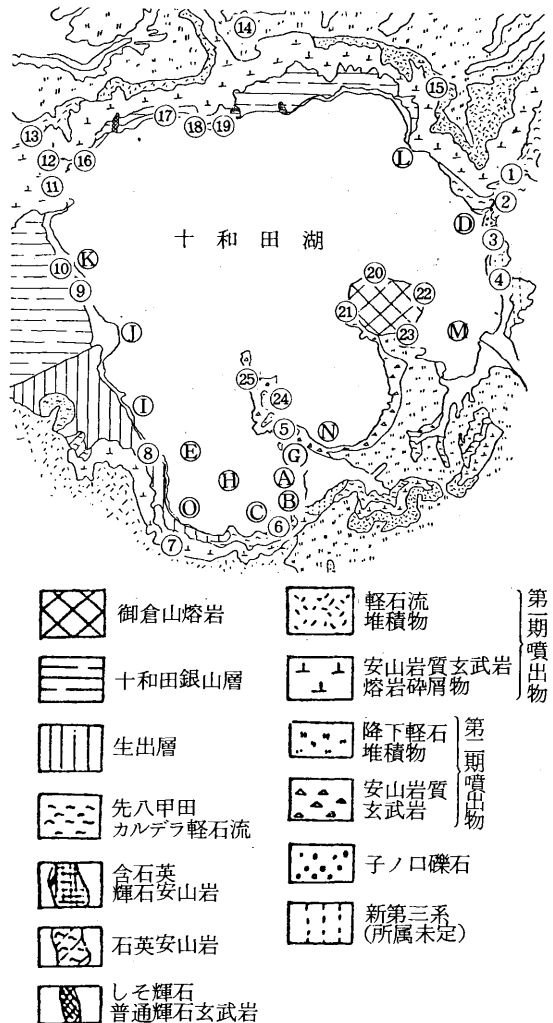


図1 岩石・底質採取地点

表2 岩石・底質中の重金属分析結果 (単位: Fe %他はppm)

地点	分類	Cu	Zn	Pb	As	Mn	Ni	Co	T-Cr	Fe	Cd
1	熔結凝灰岩	9.3	49	13	3.6	740	<2.5	4.6	3.4	1.7	<0.50
2	〃	28	66	17	3.3	630	〃	8.7	4.3	3.2	〃
3	凝灰岩	80	140	9.7	3.6	1,400	16	11	4.1	5.0	〃
4	〃	19	80	6.8	6.1	1,100	20	11	10	4.8	〃
5	輝石安山岩	42	85	7.1	2.8	1,100	9.2	21	16	5.6	〃
6	熔結凝灰岩	10	55	17	3.0	660	<2.5	6.1	9.1	2.4	〃
7	石英安山岩	13	100	6.8	4.4	1,200	〃	18	6.7	2.5	〃
8	〃	11	130	11	1.0	1,300	2.7	13	8.8	5.6	〃
9	安山岩	47	86	7.4	2.2	1,200	20	26	32	5.0	〃
10	浮石質凝灰岩	91	67	16	2.9	960	210	22	14	6.4	〃
11	泥岩(湖沼堆積分)	29	98	20	44	560	16	15	17	5.0	〃
12	〃	22	100	29	75	1,500	14	10	19	3.2	〃
13	浮石質噴出物	7.8	69	13	11	870	<2.5	4.3	4.8	2.2	〃
14	石英安山岩	35	100	13	20	1,500	2.9	22	3.2	7.3	〃
15	〃	55	100	5.5	2.2	1,500	7.3	28	18	7.3	〃
16	安山岩質玄武岩	130	130	18	2.2	1,000	77	22	12	2.5	〃
17	浮石質玄武岩	28	260	8.5	4.8	1,400	2.8	17	7.9	5.4	0.50
18	安山岩質玄武岩	43	100	7.7	3.0	1,600	9.3	20	3.2	2.3	<0.50
19	凝灰岩	80	93	13	7.3	550	6.4	<2.5	41	6.0	〃
20	御倉山熔岩	44	100	15	4.2	800	5.8	3.5	2.5	2.1	〃
21	安山岩質玄武岩	37	410	15	4.2	1,200	17	24	44	7.0	0.75
22	御倉山熔岩	84	100	17	13	720	4.6	3.1	37	6.0	<0.50
23	火山噴出物	97	110	11	2.6	1,100	50	18	5.3	1.2	〃
24	安山岩質玄武岩	58	150	12	6.0	1,500	15	25	9.1	6.0	0.55
25	〃	47	83	8.3	24	1,300	20	26	17	7.1	<0.50
A	底質	44	960	32	13	170	3.0	3.3	4	1.3	8.0
B	〃	32	400	52	15	170	3.5	1.0	7	1.4	4.6
C	〃	190	2,400	140	40	260	3.5	4.1	10	1.6	40
D	〃	220	2,100	100	40	250	5.8	4.2	8	1.5	40
E	〃	130	1,000	310	24	1,400	6.8	3.5	12	2.2	5.7
F	〃	79	1,300	54	20	190	4.9	2.3	8	1.5	14
G	〃	180	340	24	20	150	4.2	1.0	4	1.5	2.7
H	〃	42	830	240	43	580	3.3	1.0	3	1.9	5.4
I	〃	200	1,100	520	14	1,200	5.0	6.2	3	3.0	2.8
J	〃	26	160	16	2.5	830	4.5	7.2	18	3.4	0.64
K	〃	140	950	360	75	450	7.3	4.3	2	2.0	3.5
L	〃	8.4	98	6.9	2.1	230	4.6	2.7	4	1.5	0.37
M	〃	7.4	50	3.9	2.6	300	1.3	3.9	21	2.0	0.15
N	〃	13	110	10	2.6	190	2.4	2.4	42	1.7	0.58
O	〃	19	290	20	7.4	1,300	2.5	7.8	6	2.5	0.18

3. 結果及び考察

3.1 十和田湖周辺岩石の重金属について

試料の分析結果(表2)から、重金属濃度は、ほとんどクランク数付近にあり、あまり大きな差のない事がわかる。しかし、各重金属間の相関(表3)を見てみると、あまり相関のない事がわかる。

したがって、各岩石は個々に独立してバックグラウンドとなりうるものと思われる。

3.2 岩石と底質、土壌との関係

湖内の底質が、バックグラウンドとしての岩石を母材にしているかについて調べるために、各重金属間の相関(表4)をみた。

それによると、(Cu-Zn-Pb-Cd-As)のグループと(Mn-Co-Fe-Ni-T-Cr)のグループに分けられる事がわかる。2つのグループは、同一グループ内では正の相関、他グループ間では負の相関がある。

ただ、NiとT-Crについては、他の重金属とあまり有意な相関が認められない。

そこで、重金属10項目について主成分分析を行った。固有値は10個求められるが、その中で1以上の固有値は4個であった。(表5)

第1主成分は、固有ベクトルが正のCu-Zn-Pb-Cd-Asのグループと、固有ベクトルが負のMn-Ni-Co-T-Cr-Feのグループに分かれ、相関関係と同様の結果となった。

表3 岩石中の重金属の相関係数行列

	Cu	Zn	Pb	Cd	As	Mn	Ni	Co	T-Cr	Fe
Cu	1.000	0.044	0.055		-0.200	-0.020	0.549	0.227	0.246	0.125
Zn		1.000	-0.018		-0.092	0.309	-0.079	0.305	0.384	0.329
Pb			1.000		0.670	-0.349	0.163	-0.382	0.144	-0.206
Cd				1.000						
As		N = 25			1.000	0.086	-0.096	-0.098	0.124	0.039
Mn		P <sub>0.05</sub> = 0.398				1.000	-0.052	0.645	-0.188	0.289
Ni		P <sub>0.01</sub> = 0.312					1.000	0.295	0.017	0.109
Co								1.000	0.060	0.449
T-Cr									1.000	0.507
Fe										1.000

表4 岩石及び底質中の重金属の相関係数行列

	Cu	Zn	Pb	Cd	As	Mn	Ni	Co	T-Cr	Fe
Cu	1.000	0.706	0.582	0.618	0.349	-0.194	0.156	-0.154	-0.132	-0.189
Zn		1.000	0.557	0.917	0.479	-0.392	-0.143	-0.369	-0.199	-0.389
Pb			1.000	0.244	0.468	-0.056	-0.108	-0.314	-0.244	-0.261
Cd				1.000	0.383	-0.420	-0.100	-0.297	-0.137	-0.342
As					1.000	-0.180	-0.127	-0.254	-0.128	-0.185
Mn						1.000	0.123	0.712	-0.010	0.578
Ni		N = 40					1.000	0.372	0.051	0.232
Co		P <sub>0.05</sub> = 0.507						1.000	0.143	0.678
T-Cr		P <sub>0.01</sub> = 0.403							1.000	0.429
Fe										1.000

次に、第2主成分は、固有ベクトルがすべて負であるため、重金属量の多寡を示す因子と見ることができる。

第3、4主成分は、第1主成分で因子負荷量の低かったT-Cr、Niを示す因子である。

そこで、各地点について合成変数 $Z_1$ 、 $Z_2$ を求めて、座標上にプロットしてみると(図2)、 $Z_1$ が正の底質のグループと、 $Z_1$ が負の岩石のグループとに分かれるが、それらの一部が $Z_1$ が0の付近で重なっている事から、その地点(湖東部)の底質は、外観が砂状、礫状である事からも岩石を母材としている可能性がある。

表5 主成分分析表

	$Z_1$		$Z_2$		$Z_3$		$Z_4$	
固有値	4.009		1.759		1.157		1.003	
累積寄与率	0.4009		5.768		6.925		7.928	
	A	B	A	B	A	B	A	B
Cu	0.336	0.673	-0.426	-0.565	0.096	0.103	-0.133	-0.133
Zn	0.442	0.885	-0.230	-0.305	0.132	0.142	0.030	0.030
Pb	0.310	0.622	-0.257	-0.341	-0.372	-0.400	0.216	0.216
Cd	0.391	0.782	-0.183	-0.243	0.308	0.332	-0.067	0.067
As	0.287	0.574	-0.188	-0.250	-0.135	-0.145	0.393	0.394
Mn	-0.305	-0.611	-0.384	-0.509	-0.412	-0.443	0.167	0.167
Ni	-0.123	-0.246	-0.357	-0.473	0.206	0.221	-0.668	-0.669
Co	-0.337	-0.675	-0.451	-0.598	-0.039	-0.042	-0.064	-0.064
T-Cr	-0.164	-0.328	-0.042	-0.056	0.692	0.745	0.456	0.456
Fe	-0.334	-0.670	-0.389	-0.515	0.171	0.184	0.299	0.300

$Z_i$ : 合成変数    A: 固有ベクトル    B: 因子負荷量

しかし、十和田湖の底質の中で重金属濃度の高い湖西部の休屋前面から銀山川河口付近にかけての底質は、傾向が岩石とは反対である事から、成因は、周辺岩石を母材としていないと思われる。

次に、岩石と周辺土壌(図3、表6<sup>2)</sup>)とを比較してみると、宇樽部川河口付近と休屋湖岸付近とは、重金属濃度とほぼ同レベルなので、岩石を母材としていていると思われるが、鉛山川、銀山川河口付近では、岩石中の約10倍になっており、その成因が岩石によるものではないと思われる。

そこで、湖西部底質と周辺土壌とを比較してみると、休屋湖岸付近の土壌の重金属濃度が底質の1/10程度なので休屋湖岸付近の土壌の湖への流出についての可能性は考えられない。一方、鉛山川、銀山川河口付近の土壌は、湖西部底質と同一レベルの重金属を含むことから、何らかの関係のあることがうかがわれる。

鉛山川、銀山川上流には、鉛山鉱山、旧十和田鉱山があり、そこからの抗内水等が川へ流れ込み、十和田湖へ流出している。そのため、これら2河川の水質調査は以前から行なわれており<sup>1)5)6)</sup>、河川中の可溶性重金属の湖内での水酸化物生成による沈殿の可能性は、Cuについては可能性があるものの、Zn、Pb、Cdについては否定的である<sup>5)</sup>。また、湖内の懸濁物による重金属イオンの吸着、水中生物による体内濃縮の影響も少ないと言われる<sup>5)</sup>。

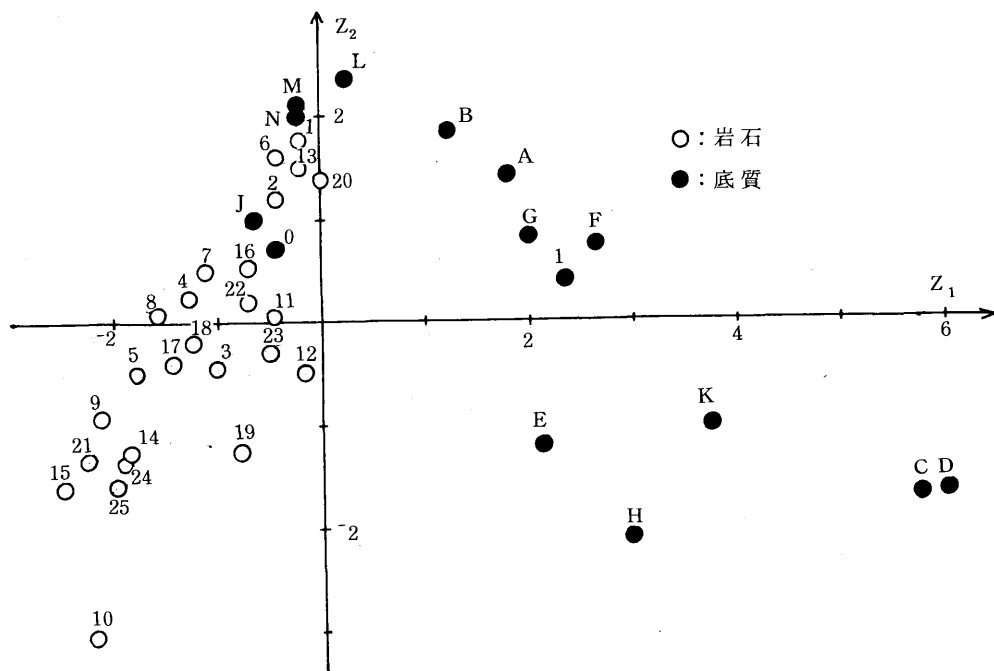


図2 合成変数 $Z_1$ - $Z_2$ の関係

このように、河川中の可溶性重金属による湖内底質への影響は、少ない様である。

しかし、降雨や雪解け等での、土砂などの河川への流入による懸濁物質として湖内へ運ばれる重金属についての報告はない。

したがって、今後、鉱山上流の土壌と、下流の土壌との比較とともに、鉛山川、銀山川からの懸濁物質の底質への堆積機構について調査を進めたい。

#### 4.まとめ

- ①十和田周辺岩石の重金属濃度を測定したところ、地域のバックグラウンドとして有効であることがわかった。
- ②湖西部の底質は、その主成分が岩石の主成分と異なり、岩石の母材としての可能性は低い、湖東部では、岩石を母材としている可能性がある。
- ③十和田湖周辺土壌は、宇樽部川河口付近、休屋湖岸付近は、岩石を母材としている可能性があるが、鉛山川、銀山川河口付近は、周辺岩石を母材としている可能性は低い。
- ④湖西部の底質と鉛山川、銀山川の河口付近土壌との間には共通性がある。

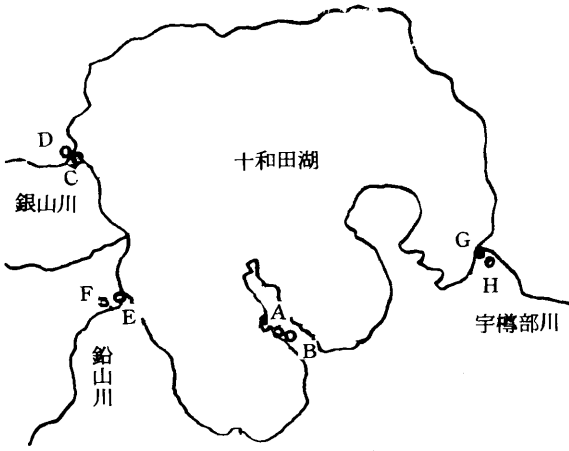


図3 土壌採取地点

表6 十和田湖周辺土壌の重金属濃度

記号	採取地点	層区分 (cm)	外観	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Cd (ppm)
A	休屋湖岸	0~5	砂	9.2	220	9.4	0.40
		5~14		9.2	220	9.8	0.50
		0~15	黒色土	11	170	28	0.48
B	休屋付近	15~30	(砂混合)	6.4	210	9.2	0.31
		30~45		7.6	200	10	0.16
C	銀山川河口	0~5		21	250	22	1.2
		5~10	緑灰色土	100	680	150	3.0
		0~15	黒色土	150	600	510	3.2
D	銀山川付近	15~30	(砂混合)	120	680	510	5.1
		30~45		150	500	510	3.8
E	鉛山川河口	0~5	黒色土	290	850	360	3.9
		5~10	(砂混合)	310	830	470	3.5
		0~15	黄褐色土	390	1,800	610	7.7
F	鉛山川付近	15~30	(砂混合)	380	1,100	910	3.6
		30~45		320	660	420	8.0
G	宇樽部川河口	0~5	黒色土	12	60	4.2	0.15
		5~18	(砂混合)	13	55	5.6	0.23
H	宇樽部川付近	0~15	黒色土 (砂混合)	12	40	5.8	0.18

#### 文 献

- 1) 細川可興, 珍田雅隆, 関野正義, 高橋克雄, 野田正志: 十和田湖に関する調査(第2報), 青森県公害センター所報No.2, 96~102 (1976)
- 2) 細川可興, 関野正義, 高橋克雄, 野田正志: 十和田湖に関する調査(第3報), 青森県公害センター所報No.3, 118~125 (1977)
- 3) 野田正志, 関野正義, 原子昭: 十和田湖周辺岩石の重金属(その1), 青森県公害センター所報No.4, 120~123 (1979)
- 4) 井上武, 蜂屋可典: 十和田湖地形地質調査報告書, 青森県, 1~12 (1962)
- 5) 半谷高久編: “水文学講座9, 汚染水質機構,” 森田良美, 鉱山活動と水質, 11~27, 共立出版(1973)
- 6) 細川可興, 和泉四郎, 関野正義, 内山日出夫, 奈良忠明, 小山田久美子, 今武純: 十和田湖に関する調査(第1報), 青森県公害センター所報No.1, 137~149 (1975)



# 岩石中の砒素の分析

## —— 岩石の分解方法の検討 ——

野田 正志

### 1. はじめに

岩石は、人為的汚染の影響がより少なく、土壌、底質の母材となっている事から、岩石に含まれる重金属濃度は、その地域を代表するバックグラウンド値として有効であるといわれる<sup>1)</sup>

岩石中の砒素の分析については、試料分解法として、硫酸-硝酸-フッ化水素酸-過マンガン酸カリウム、あるいは、過塩素酸-硝酸-フッ化水素酸-過マンガン酸カリウムによる分解が有効であるという報告<sup>2)3)4)</sup>がある。

今回、これらを含めた、岩石中の砒素の分析における分解方法について検討したので、その報告をする。

### 2. 試験方法

#### 2.1 試料

A, B, C, 3種類の岩石を、鉄製ボールミルで粉砕し、風乾後、ナイロン製フルイ(木杵100メッシュ)を通して、分析試料とした。

A: 熔結凝灰岩

B: 石英安山岩

C: 安山岩質玄武岩

また、工業技術院地質調査所より、標準試料, JB-1(北松浦玄武岩), JG-1(沢入花崗閃緑岩)の供与を受け、分析方法のチェックとした。

#### 2.2 分解方法

5種類の分解方法で行った(図1)。

#### 2.3 定量方法

ジエチルジチオカルバミン酸銀ブルシニコクロホルム法で行った(図2)。

#### 2.4 回収試験

分解方法①~⑤について、標準溶液を用いて、それぞれの回収率を求めた。

#### 2.5 標準試料の分析

分解方法⑤で、標準試料の分析を行ない、その繰り返し精度を調べた。

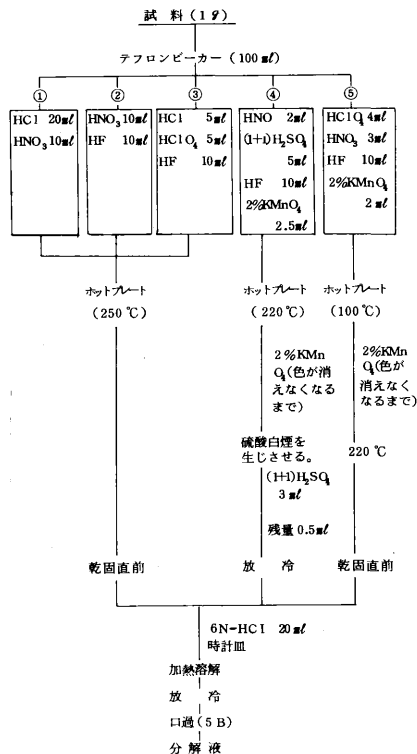


図1 岩石の分解方法

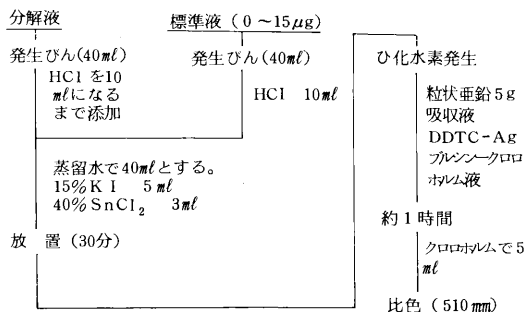


図2 定量方法

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 分解方法について

分解方法別の回収試験, A, B, C, 3種類の試料の分析結果を表1に示した。

回収率は, ①, ④, ⑤法で, ほぼ満足できる結果が得られた。特に, ⑤法では, 標準溶液を試料に添加した回収率でも, 岩石の種類に影響なく高い回収率が得られた。

②, ③法で回収率が低いのは, 砒素が分解中にフッ化物, 塩化物として揮散したためと思われる。

また, 3種類の試料の分析結果から, ①, ③法の分析値が低く, ⑤法では, 3種類とも高い分析値が得られた。

①法は, 王水による分解のため, ケイ酸塩が分解できず, 低い分析値に終わったと思われる。

②, ③法では, ケイ酸塩は完全に分解されていると思われるが, 分解中に, 砒素が, フッ化物, 塩化物として揮散したため, 試料の分析値が下がったと思われる。

④法は, これまで, 岩石中の砒素の分析に有効な方法といわれ, ⑤法と同等な結果が予想されたが<sup>4)</sup>, 分析結果は⑤法に劣った。

また, この方法は, 硫酸の揮散に時間がかかり, 迅速な分析を期待することができない。

⑤法は, 他の分解法に比べ, 試料の分析値, 回収率が岩石の種類に影響なく好結果が得られ, また, 分解に費やす時間も短かく, 岩石中の砒素の分析には, 有効な分解方法と思われる。

#### 3.2 標準物質の分析結果について

標準物質, JB-1, JG-1の分析結果(表2)より, 岩石中の砒素の分析には, 過塩素酸-硝酸-フッ化水素酸-過マンガン酸カリウムにより, テフロンビーカー, 分解温度 100 → 220℃で, ほぼ満足する結果が得られる。

なお, 実試料25検体について分析した結果, 変動係数は, 2~16%であった(図3)。

### 4. まとめ

岩石中の砒素を定量する場合, 岩石の分解方法として過塩素酸-硝酸-フッ化水素酸-過マンガン酸カリウムにより, テフロンビーカー, 分解温度 100 → 220℃で分解する方法が, 操作に費やす時間も短かく, 岩石の種類に影響を受けず好結果が得られた。

表1 分解方法別の分析結果

方法	試料	分取量 (g)	As (μg)		試料濃度 (ppm)	回収率 (%)
			添加量	回収量		
①	A	1.0	2.0	2.0	1.1	100
		1.0	2.0	2.8		85
	B	1.0		2.5	2.5	75
		1.0	2.0	4.0		
	C	1.0		1.6	1.6	85
		1.0	2.0	3.3		
②	A	1.0	2.0	1.2	1.8	60
		1.0	2.0	2.6		40
	B	1.0		3.2	3.2	25
		1.0	2.0	3.7		
	C	1.0		2.6	2.6	35
		1.0	2.0	3.3		
③	A	1.0	2.0	1.4	1.1	70
		1.0	2.0	2.8		85
	B	1.0		2.5	2.5	50
		1.0	2.0	3.5		
	C	1.0		1.5	1.5	50
		1.0	2.0	2.5		
④	A	1.0	2.0	1.7	2.2	85
		1.0	2.0	4.0		90
	B	1.0		3.5	3.5	70
		1.0	2.0	4.9		
	C	1.0		3.3	3.3	95
		1.0	2.0	5.2		
⑤	A	1.0	2.0	2.1	2.8	105
		1.0	2.0	4.7		95
	B	1.0		4.5	4.5	95
		1.0	2.0	6.4		
	C	1.0		4.4	4.4	110
		1.0	2.0	6.6		

表2 標準物質の分析結果

試料	n	$\bar{x}$	$\sigma$	Rs
JB-1	10	2.9	0.19	6.6
JG-1	5	<1.0	-	-

n: 測定回数       $\bar{x}$ : 平均値 (ppm)  
 $\sigma$ : 標準偏差      Rs: 変動係数 (%)

表3 実試料の分析結果

試料	分類	測定回数	平均値 (ppm)	標準偏差 (ppm)	変動係数 (%)
1	熔結凝灰岩	6	3.6	0.38	10.1
2	〃	5	3.3	0.18	5.5
3	凝灰岩	7	3.6	0.13	3.6
4	〃	5	6.1	0.41	6.7
5	輝石安山岩	6	2.8	0.32	11
6	熔結凝灰岩	6	3.0	0.18	6.0
7	石英安山岩	5	4.4	0.18	4.1
8	〃	6	1.0	0.16	16
9	安山岩	6	2.2	0.14	6.4
10	浮石質凝灰石	6	2.9	0.28	9.7
11	泥岩	6	44	3.0	6.8
12	〃	6	57	7.5	10
13	浮石質噴出物	7	11	0.50	4.5
14	石英安山岩	5	20	1.3	6.5
15	〃	6	2.2	0.16	7.3
16	安山岩質玄武山	7	2.2	0.11	5.0
17	浮石質凝灰石	6	4.8	0.21	4.4
18	安山岩質玄武岩	7	3.0	0.28	9.3
19	凝灰岩	7	7.3	0.48	6.6
20	御倉山熔岩	6	4.2	0.13	3.1
21	安山岩質玄武岩	6	4.2	0.10	2.4
22	御倉山熔岩	5	13	1.3	10
23	火山噴出物	5	2.6	0.17	6.5
24	安山岩質玄武岩	6	6.0	0.25	4.2
25	〃	6	24	1.3	5.4

文 献

- 1) 岡田啓, 山本徹, 高田由紀, 楠憲一, 宮久三千年, 曾我好郎: 環境バックグラウンド地図の提案と試案, 公害と対策, 13(1), 12 (1977)
- 2) 寺島滋: 水素化分離—原子吸光法によるケイ酸塩中の微量ヒ素およびアンチモンの定量, JAPAN ANALYST 23, 1331 (1974)
- 3) 寺島滋: 原子吸光法による岩石中のヒ素, アンチモン, スズ, カルシウムの定量, 地質調査所月報, 第26巻 第2号 (1975)
- 4) S. TERASHIMA: THE DETERMINATION OF ARSENIC IN ROCKS, SEDIMENTS AND MINERALS BY ARSINE GENERATION AND ABSORPTION SPECTROMETRY, Analytica Chimica Acta, 86, 43 ~ 51 (1976)
- 5) 伊藤和男: 名古屋港水域の底質の重金属, 公害と対策11(6), 28 (1975)
- 6) 長島引三: 岩石鉱物(鉱石)試料の分析, JAPAN ANALYST 21, 129 (1972)

# 水質におけるアンモニア性窒素の定量

早狩 敏男・奈良 忠明

## 1. はじめに

アンモニア性窒素の定量は、古くはし尿の影響など、衛生学的面から行われてきた<sup>1)</sup>。しかし、近年は、水域の富栄養化が問題となり、リン化合物と同様に重要視されている窒素化合物の中の一つとなった。その定量法にはネスラー法、インドフェノール法等<sup>2)</sup>がある。ネスラー法は水銀化合物を含むこと、JISのインドフェノール法は感度が低いことなどから一般に海洋観測指針<sup>3)</sup>のインドフェノール法が使用されている。しかし、海洋観測指針は塩素イオンが妨害するため、標準液に標準海水を添加する等操作が繁雑である、直線になりにくくなるなどいくつかの問題がある。今回Scheinerのインドフェノール法を検討した結果、海洋観測指針<sup>4)</sup>に比較しいくつかの点ですぐれていることが認められた。

## 2 分析方法

### 2.1 海洋観測指針のインドフェノール法 (以下A法とする)

### 2.2 Scheiner法 (以下B法とする)

試験操作は図1のとおり

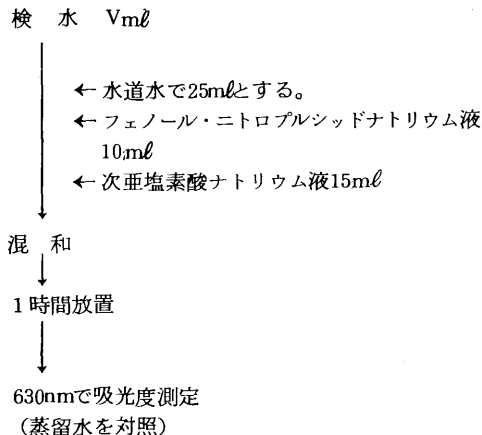


図1 Scheiner法のフローシート

## 試薬

### (1) 緩衝液

リン酸三ナトリウム ( $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) 30g, クエン酸三ナトリウム ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 30g, エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム ( $\text{EDTA} \cdot 2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 3g を水道水に溶かして1ℓとする。

### (2) フェノール・ニトロプルシッドナトリウム液

湯浴上で溶かしたフェノール60gを緩衝液約900mlに溶かした後、ニトロプルシッドナトリウム0.2gを加えて溶かし緩衝液で1ℓとし褐色ビンに貯蔵する。

### (3) 水酸化ナトリウム液

水酸化ナトリウム16gを水道水に溶かして400mlとする。

### (4) 次亜塩素酸ナトリウム液

有効塩素3~5%の次亜塩素酸ナトリウム30mlを水酸化ナトリウム液400mlに加え水道水で1ℓとし褐色ビンに貯蔵する。

### (5) アンモニア性窒素標準液

(a)標準原液 ( $\text{NH}_4\text{-N}$  100mg/ℓ)

塩化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) 0.382gを蒸留水で1ℓとする。

(b)標準液 (5mg/ℓ)

標準原液5mlを水道水で100mlとする。

(c)標準液 (0.5mg/ℓ)

標準液 (5mg/ℓ) 10mlを水道水で100mlとする。

### (検量線の作成)

アンモニア性窒素標準液 (0.5mg/ℓ) 0, 1, 2, 5, 10, 25ml及びアンモニア性窒素標準液 (5mg/ℓ) 5mlを50mlの比色管にとり水道水を加えて25mlとし、以下検水と同様に操作する。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 A法とB法との比較検討

標準海水を用いてA法とB法の検量線 (図2) をみると両者とも原点を通る直線性がみられる。しかし、感度

はB法が約2倍ほど高く直線性も良好であった。

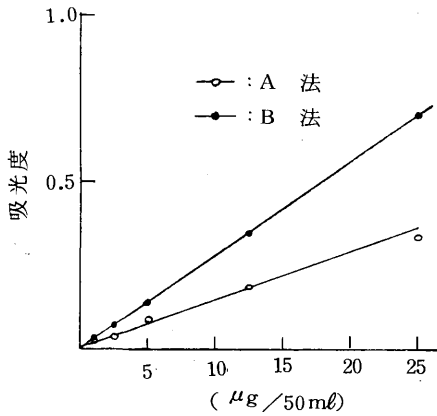


図2 検量線

### 3.2 A法とB法のくり返し実験

河川水, 海水及び産業廃水について, A法とB法とのくり返し実験をした結果(表1), 塩素イオンの少ない河川水及び産業廃水ではA法とB法に差はみられず, またバラツキも少ない。しかし塩素イオンが多くなるとA法の値が小さいうえにバラツキも大きくなる。

表1 A法とB法のくり返し実験

試料	N	A 法			B 法			$\text{Cl}^-$ ( $\text{mg}/\ell$ )	
		平均値 ( $\text{mg}/\ell$ )	標準 偏差 ( $\text{mg}/\ell$ )	変動 係数 (%)	平均値 ( $\text{mg}/\ell$ )	標準 偏差 ( $\text{mg}/\ell$ )	変動 係数 (%)		
H缶詰原水	6	264	1.79	0.7	245	2.47	1.0	—	
〃 処理水	6	30.8	0.68	2.2	30.8	0.37	1.2	250	
河川水	1	6	0.230	0.000	0	0.245	0.005	2.0	240
〃	2	6	0.256	0.004	1.6	0.331	0.008	2.4	1,700
海水	1	6	0.308	0.010	3.2	0.70	0.043	6.1	12,140
〃	2	6	0.206	0.012	5.8	0.250	0	0	17,270

### 3.3 塩素イオンの影響

3.2の結果より, 塩素イオンが多いとA法の値が低くなる傾向が認められたので, アンモニア性窒素標準液に塩素イオンを添加し, その影響をみた(図3)。A法は塩素イオン  $500\text{mg}/\ell$  以上で低くなった。しかし, B法は塩素イオンの影響を受けずほぼ一定した値が得られた。B法はアンモニア性窒素の少ない海域及び河口域で有効と思われる。

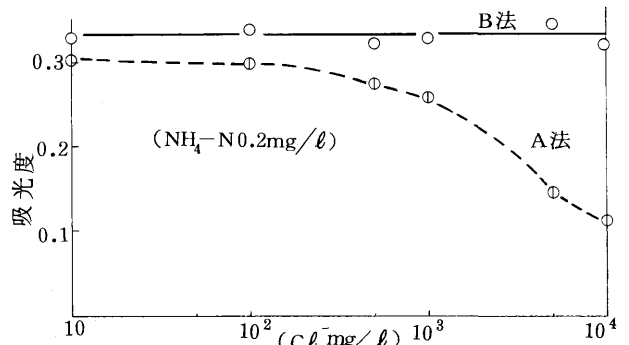


図3 塩素イオンの影響

### 3.4 検水量と定量値の関係

正しい定量をするためには適切な検水量の決定が必要となる。ここでは比較的粘性を帯びている水産加工場排水を例にとり検討した(図4)。A法は原水及び処理水とも検水量を多くすると定量値が低く, 特に原水は検水量を約10倍にすると定量値は  $1/5$  となり, 検水量に十分な注意が必要である。一方B法は検水量を多くすると原水は若干低くなる程度で, 処理水はほぼ一定した値が得られた。B法は高範囲の濃度についても適用可能と思われる。

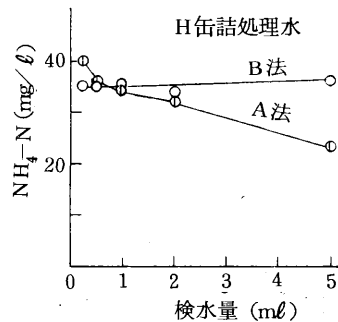
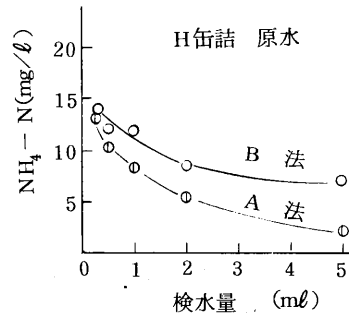


図4 検水量と定量値の関係

### 3.5 呈色の安定性

発色液の安定性を知るためA法とB法について, 呈色後の吸光度経時変化を調べた。両者とも48時間以内では安定であった(図5)。

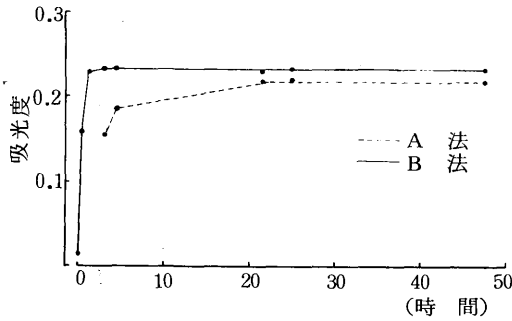


図5 呈色の経時変化

### 3.6 回収率の比較検討

これまでの結果からB法はいくつかの点ですぐれていることがわかったので、A法とB法の回収率を求めた(表2)。両者ともほぼ満足できる値であった。しかし、化学工業の処理水と海域の一部でA法の回収率の低いのが認められる。

表2 回収率

試料	A 法				B 法			
	NH <sub>4</sub> -N (mg/ℓ)	添加量 (μg)	回収量 (μg)	回収率 (%)	NH <sub>4</sub> -N (mg/ℓ)	添加量 (μg)	回収量 (μg)	回収率 (%)
M食肉処理場原水	13.4	15	12.7	85	12.8	15	14.5	97
〃 処理水	56.0	15	11.2	75	55.6	15	12.0	80
Mミート工場原水	5.0	15	14.5	97	4.8	15	14.5	97
M水産原水	15.0	10	9.2	92	11.0	10	9.5	95
〃 処理水	0.62	10	10.5	105	0.62	10	11.5	115
H缶詰原水	13.0	10	9.7	97	14.0	10	7.7	77
〃 処理水	40.0	10	9.7	97	35.0	10	11.0	110
S化学工業処理水	0.04	2.5	1.2	48	0.07	2.5	2.2	88
S農業用水	0.01	2.5	2.5	100	0.02	2.5	2.2	88
河川 1	1.75	10	9.5	95	1.65	10	10.2	102
〃 2	3.05	5	4.5	90	3.0	5	5.2	104
〃 3	0.11	2.5	3.0	120	0.10	2.5	2.7	108
海域 1	0.01	1	1	100	0.02	1	1	100
〃 2	0.01	10	5.5	55	0.02	10	10	100
〃 3	0.01	10	7.2	72	0.02	10	10	100
〃 4	0.30	10	12.5	125	0.70	10	12.2	122
〃 5	0.30	10	13.0	130	0.70	10	10.0	100

### 3.7 アンモニア性窒素の経日変化

アンモニア性窒素は変化しやすいといわれていることから河川水及び産業廃水の経日変化をみると(図6・7)、河川水はM橋、S橋とも漸増の傾向がみられる。一方産業廃水の原水は急激に増加する。これは有機態窒素の無機化によると考えられる。この傾向は有機物の多い試料ほど顕著で、すみやかに分析しなければならない。

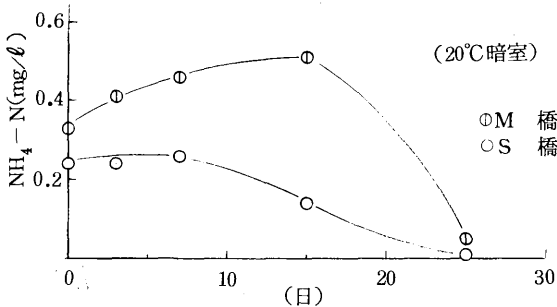


図6 アンモニア性窒素の経日変化

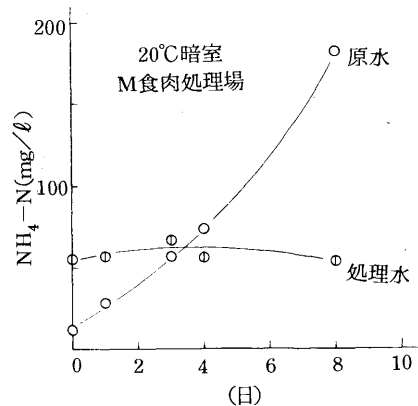


図7 アンモニア性窒素の経日変化

### 3.8 実試料におけるアンモニア性窒素の定量

河川水、海水及び産業廃水についてA法とB法によりアンモニア性窒素を定量した(表3)。化学工業排水、金属工業排水及び汚濁された海域で、A法に低い値が得られた。

表3 実試料におけるアンモニア性窒素の定量

試料	A法 mg/l	B法 mg/l	A/B	Cl <sup>-</sup> mg/l	
M食肉処理場原水	13	12	1.08	160	
M食肉処理場処理水	56	55	1.02	52	
Mミート工場原水	5.0	4.8	1.04	80	
S化学工業処理水	0.15	0.26	0.58	630	
T化学工業処理水	0.04	0.07	0.57	600	
N化学工業処理水	1.0	1.8	0.56	11	
T金属処理水	1.3	3.5	0.37	180	
N鋼業処理水	0.96	1.2	0.80	16	
T鋼業処理水	0.11	0.12	0.92	210	
T水産処理水	48	45	1.07	550	
H水産処理水	50	52	0.96	160	
M水産処理水	15	11	1.36	950	
H缶詰原水	13	14	0.93		
H缶詰処理水	40	35	1.14	250	
Y乳業処理水	2.6	2.8	0.93	-	
T食品処理水	0.09	0.09	1.00	-	
T市民病院処理水	2.5	2.5	1.00	-	
G町立病院処理水	6.2	6.7	0.93	-	
M市宿舎処理水	9.2	12	0.77	61	
M市基地処理水	10	10	1.00	-	
M市下水路	8.5	7.6	1.12	40	
M工業団地地下水	0.10	0.10	1.00	-	
河川					
〃	1	1.7	1.6	1.06	39
〃	2	3.0	3.0	1.00	58
〃	3	0.13	0.12	1.08	-
〃	4	0.08	0.08	1.00	-
〃	5	0.11	0.10	1.10	-
〃	6	0.10	0.09	1.11	-
〃	7	0.15	0.14	1.07	-
〃	8	0.04	0.05	0.80	-
〃	9	0.10	0.10	1.00	22
〃	10	0.35	0.35	1.00	270
〃	11	0.23	0.23	1.00	14
〃	12	0.43	0.42	1.02	22
〃	13	0.23	0.24	0.96	240
〃	14	0.25	0.33	0.76	1,700
S農業用水					
〃	1	0.04	0.03	1.33	330
〃	2	0.01	0.02	0.50	450
海 域					
〃	1	0.30	0.70	0.43	12,140
〃	2	0.24	0.26	0.92	17,980
〃	3	0.20	0.25	0.80	17,270
〃	4	0.12	0.11	1.09	17,440
〃	5	0.04	0.03	1.33	12,140
〃	6	0.35	0.46	0.76	15,530

#### 4 まとめ

海洋観測指針とScheiner法を用いて、アンモニア性窒素の定量を検討した結果、次の知見が得られた。

1. 標準海水を用いた場合Scheiner法は海洋観測指針の2倍の感度となった。
2. くり返し実験では両者に差はみられない。
3. 海洋観測指針は塩素イオンに影響され、塩素イオン500mg/l以上で低くなるがScheiner法はその影響を受けない。
4. Scheiner法は検水量に影響されないが、海洋観測指針ではその影響は大きく検水量に十分注意が必要である。
5. 実試料では化学工業排水、金属工業排水及び汚濁された海域で海洋観測指針法に低い値が得られた。

#### 参考文献

- (1) 日本薬学会：衛生試験法注解 740～741 (1980)
- (2) 日本工業標準調査会：工場排水試験法 JIS K0102 日本規格協会, 36～41 (1974)
- (3) 気象庁：海洋観測指針, 日本海洋学会 192～194(1981)
- (4) D.Scheiner: Determination of Ammonia and Kjeldahl Nitrogen by Indophenol Method, Water Research, Vol 10, 31～36(1976)

## BODの測定に関する二、三の検討

田中 稔・奈良 忠明・小山田久美子

### 1. はじめに

有機汚濁の代表的な指標である生物化学的酸素要求量 (BOD) は、河川の汚染指標並びに廃水の生物分解性の程度を評価するために用いられてきた<sup>1)</sup>

しかし、測定が生物化学的反応を利用した生物検定であるため、希釈倍率、有害物質の有無、経験的要素などにより、値にバラツキ、変動がみられることが指摘されている<sup>2) 3)</sup>。

そこで今回、検水量の推定、従属栄養細菌とのかかわり、植種と非植種との違いなどについて、若干の検討を行った。

### 2. 分析方法

BOD: JISK 0102による。

従属栄養細菌: ヘンリッチ培地で20°C, 5日間の培養

### 3. 結果および考察

#### 3.1 BOD試験における検水量の影響

BODの測定で最初の問題は、DO消費率が40~70%の範囲内とするには試料をどの程度にしたらよいかということがある。

BOD値は、検水量の違いにより大きく変化するとともに、検水量が微量になると誤差が大きくなると、いわれている<sup>4) 5)</sup> ことから、パルプ排水について検討を行った (図1)。

試料をJISに記載されているDO消費率が40~70%の範囲に入るように希釈した場合は、測定値に大差がなくなるので、適正なBODを測定するには数段階の希釈が必要となる。

#### 3.2 検水量の推定

3.1で、検水量の多少が測定値に大きく影響することがわかったので、BODを測定するために、試料のおよそのBOD値を推測しなければならない。

その1つとして比較的測定の容易なCODとの関係から推定する方法がある<sup>2)</sup> (表1)。

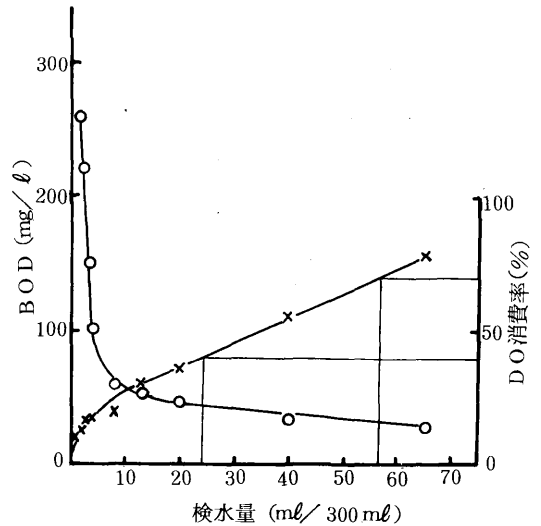


図1 BODと検水量の関係

表1 BODとCODの関係

業 種	検体数	BOD/COD		
		平均値	標準偏差	変動係数(%)
水産加工製造業 (BOD>160)	46	3.62	2.46	68.0
" (BOD≤160)	86	1.36	1.15	84.3
食品加工製造業 (BOD>160)	10	2.59	0.95	36.9
" (BOD≤160)	59	1.50	2.50	165
鉄 鋼 業	19	0.59	0.36	61.2
し 尿 処 理 施 設	34	0.73	0.60	81.2
旅 館 業	38	2.03	1.78	87.3
病 院 , 試 験 機 関	16	1.61	0.97	60.3
化 学 工 場	20	0.58	0.74	127
パ ル プ 製 造 業	13	1.02	0.35	34.3



BOD/COD値は業種によって違いがみられ、水産及び食品加工製造業などの有機質排水では1.0以上で、特に排水処理が不十分の場合は3.6となった。

しかし、し尿処理施設のように処理が完全に行われている試料については、BOD/CODは、1.0以下となり有機質排水の場合、処理過程を示す、良い指標となりうる<sup>7)</sup>。

また、鉄鋼業などの無機質排水は、0.5と低く変動も少ない。

以上のことからBOD測定の際、予め試料のCODを測定し、その値から適切な検水量を決定することが可能となる。

### 3.3 標準試料による植種液量の決定

BOD測定は生物化学的反応に基づくため、試料を希釈過ぎることにより、微生物が少なくなり生物の増殖に遅れが生ずる危険がある<sup>2)</sup>。

生物活性を適正に保持させるために植種を行うが、植種物質の種類、量などによって影響をうけるので標準物質(グルコース+グルタミン酸溶液)での確認が必要である。

ここでは好気性微生物が、比較的安定して存在していると思われる河川水を植種し、標準値(220 ± 10 ppm)との比較から4河川について検討した結果(図2)、G、K、Mの3河川については、標準値を満足し、良好な植種と思われたが、生活排水の流入しているA河川では標準値を大幅に越え、植種液の事前の検討が必要である。

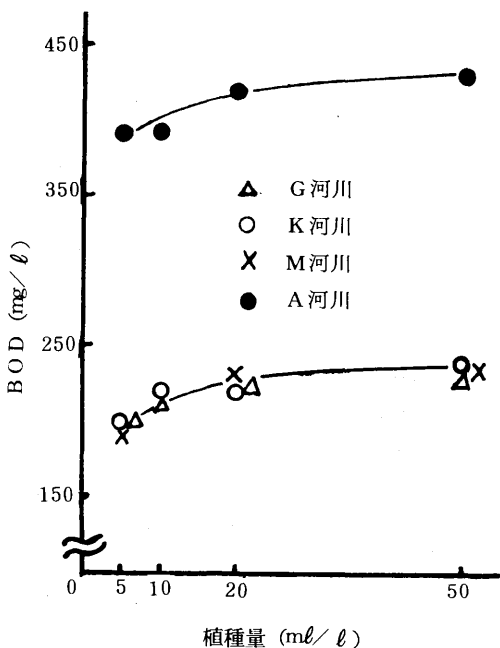


図2 BODと植種液

### 3.4 従属栄養細菌数とBOD

BOD測定が正しくなされているかどうかの確認は、通常3.3に示した標準液での比較を行うのが一般的であるが、BODには微生物が直接関与しているため微生物量によって測定値の変動が予想される。

そこで、有機物を栄養源とし、BODとの関係が密接であると考えられる従属栄養細菌<sup>6)</sup>と、植種BODに対する非植種BODとの関係をみた(図3)。

細菌数の多い時は、両者に差はみられないが、 $10^4$ 個/ml以下になると非植種試料では十分な酸化分解が行われていないことがわかる。

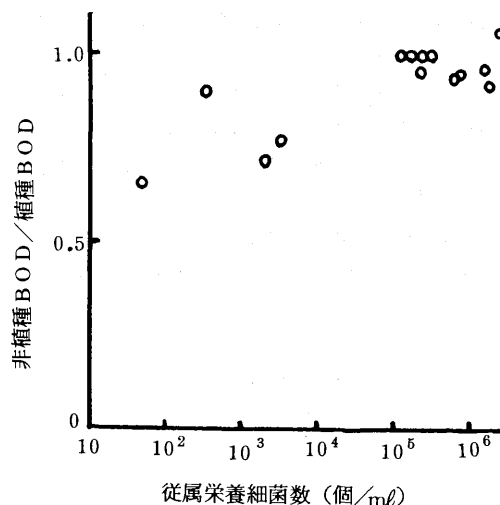


図3 BODと細菌数

### 3.5 実試料におけるBOD測定

これまでの比較、検討の結果に基づき、適切な植種BOD測定を行った値と、非植種BOD値についてどの程度の差が生じるか、比較した結果(図4)、有機排水、無機排水とも差はみられなかった。

しかし、し尿処理施設等で塩素滅菌を行っている試料では、非植種法に低い値が現われた。

次にくり返し精度をみると(表2)JISで定められているDO消費率40~70%の範囲の試料では、変動係数1.4~2.2と良好であった。

したがってBODの測定に大きく影響する原因は3.1の検水量と判断される。

4 ま と め

BODの測定法について検討した結果、以下の知見を得た。

1. 検水量の違いによりBOD値は大きく変化するので正しいBOD測定には、数段階の希釈が必要である。
2. 検水量は業種ごとに求められたBOD/COD値から、算出することができる。
3. 従属栄養細菌との関係から、正常なBOD測定には $10^4$ 個/ml以上の細菌数が必要となる。
4. 実試料におけるBOD測定の結果から、塩素滅菌した試料では、植種が必要である。

文 献

- (1) 竹本修明, 久下芳生, 中本雅雄: 海水のBOD測定, 水質汚濁研究, Vol.14, No.2 (1981)
- (2) 萩原耕一: 新版B.O.D. 試験法解説, 績文堂刊
- (3) 工場排水試験法: JIS K 0102 - 1974
- (4) 環境分析技術協議会: BODに関する共同実験について, 水処理技術, Vol.16, No.5 (1975)
- (5) 久下芳生: BOD計算における問題点, 水処理技術, Vol.19, No.6 (1978)
- (6) 日本水道協会: 上水試験方法 (1970)
- (7) 関野正義, 奈良忠明, 原子昭: 水産加工場の排水, 月刊「水」, Vol.122, No.297 (1980)

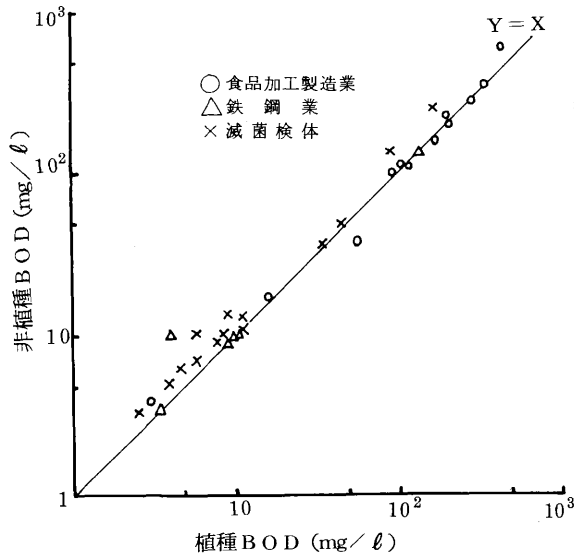


図4 植種と非植種とのBOD値の比較

表2 実試料による精度試験

事業場	測定値 (ppm)	DO消費率 (%)	平均値 (ppm)	標準偏差 (ppm)	変動係数 (%)
水産加工場	220	52	216	4.8	2.2
	220	51			
	210	50			
	220	53			
	210	50			
污水処理場	140	55	139	2	1.4
	135	53			
	140	54			
	140	54			
	140	56			
食品加工場	35	40	35	0.48	1.4
	35	40			
	34	39			
	35	40			
	34	40			
食品加工場	44	16	44	1.7	4.1
	42	16			
	46	17			
	42	15			
	46	17			
污水処理場	54	20	52	2.7	5.1
	48	18			
	52	20			
	56	21			
	54	20			
水産加工場	16	19	15	0.74	5.1
	14	16			
	15	18			
	14	17			
	15	16			

編集委員 古 川 貢  
工 藤 精 一  
今 武 純  
野 田 正 志

---

---

## 青森県公害センター所報

第 5 号

昭和 57 年 3 月 発行

〒031 八戸市大字河原木字北沼1の131  
編 集 所  
行 所  
青 森 県 公 害 セ ン タ ー  
電 話 八 戸 (0178) 28 - 6700

印 刷 所  
〒031 八 戸 市 大 字 町 組 町 12  
青 森 毎 日 新 聞 社 印 刷 局  
電 話 八 戸 (0178) 43 - 1621

---

---