

第1回 福岡県保健環境研究所研究終了報告会
(平成13年度研究終了課題)

講演要旨集

平成14年6月14日

福岡県保健環境研究所

保健環境研究所研究終了報告会

プログラム

日 時：平成14年6月14日（金） 13：00～17：00

場 所：保健環境研究所 2階講堂

（ 研 究 課 題 ）

（ 研 究 代 表 者 ）

保-1．食品及び人体試料中の毒劇物迅速分析法の開発 （生活化学課 中川礼子）

保-2．ダイオキシン類による食品汚染実態調査研究 （保健科学部長 飯田隆雄）

環-1．有害大気汚染物質に関する研究 （大 気 課 柳川正男）

環-2．福岡県における酸性降下物に関する調査研究 （大 気 課 大石興弘）

環-3．陸水の酸性化に関する研究 （研究企画課 永淵 修）

環-4．シュロガヤツリ及び炭入りコンクリートの水質浄化能の実証化研究
（水 質 課 中村融子）

環-5．福岡県における環境放射能の調査研究 （水 質 課 檜崎幸範）

環-6．RDF焼却灰の有効利用等における安全性の評価に関する研究
（廃棄物課 鳥羽峰樹）

環-7．自動車騒音対策に関する研究 遮音壁の改良に関する研究
（情報管理課 松本源生）

食品及び人体試料中の毒劇物迅速分析法の開発

研究期間（平成11年度～13年度）

中川礼子*・芦塚由紀*・飯田隆雄*

要 旨

地方衛生研究所は健康被害が発生した際、健康被害の原因をいち早く明かにするという重要な責務を有している。ヒ素入りカレー事件やアジ化ナトリウム入り茶事件を始めとして、世情不安に陥らせた健康被害事例が近年発生していることから、特に万全の対処法を構築しておくことが強く求められている。そのため、被害事例に対して、迅速にかつ冷静に着手できるように、被疑毒物に関する情報及び分析方法を整理するとともに、新たな分析法の開発や実験データの追補を行って、付加価値のあるマニュアル作成が必要であると考えられた。健康被害の原因になる化学物質はヒ素やアジ化ナトリウムの他にも殺虫剤（農薬）、漂白剤、防腐剤、重金属など多種に及んでいるが、本研究では緊急性を要するシアン、亜ヒ酸、農薬（リン剤・カーバメート剤などコリンエステラーゼ阻害作用のあるもの、及びパラコート・ジクワット剤）、アジ化ナトリウム及びキノコ毒について、その毒性の強度、毒性の作用機作、中毒症状、試験方法を一部デジタル写真で示すことによる、マニュアル化を試みた。

[キーワード : 食中毒, 毒劇物, 迅速分析法]

1 はじめに

グローバル化による流通拡大と大量消費によって、世界中の食品が誰でも手に入る時代となった。

しかし、その便利さと引き替えに、一旦、毒劇物の混入などの事件が生じた時の被害も今までの予想を越えるような甚大な規模のものとなるのがこれまでの事例で既に明らかとなっている。和歌山でのヒ素入りカレー事件直後、これを模したアジ化ナトリウムや青酸カリ混入事件の発生や、害虫やカビなどの異物混入等の苦情が相継いだことは記憶に新しい。衛生研究所は、事件を早期解決に導いて県民の不安を解消させるため、健康被害事例の原因究明を速やかに行うことが最大の任務である。健康被害発生時に活用できるシステムは全国的には中毒情報センターのシステムが構築されつつあるが、衛生研究所・保健所では、検査機器は大きく差異があることから、全国標準を参考として、事件解明のためのシステムを個々に構築する必要がある。著者らは、平成11年度から13年度まで本研究課題に取り組み、迅速分析法の開発と原因究明のための情報を収集整理し、パソコンデータとして収録し、新たな健康被害の解明の迅速化を図った。

本研究の成果物である、「毒劇物混入による食中毒のための原因究明マニュアル」は、ヒ素、農薬、シアン、アジ化ナトリウム及び毒キノコについて、その毒性や一般常識、分析法（簡易キットに及び機器を用いた迅速分析法）を収録している。作成にはホームページ作成ソフトを使用し、実務担当者にわかりやすいように、図表や写真等を出るだけ多く挿入した。内容は、オリジナルなものの外に、インターネットや、文献からも引用している。本マニュアルの概要について以下に紹介する。

2 研究方法 機器及びソフト 1) コンピュータ：Power Macintosh G3 2) ネットスケープ 3) デジタルカメラ：カシオ QV-2000UX

3 結果及び考察

3-1 初動検査では何を優先させるのか

検査は健康被害の所見を参考に、検体に混入したと考えられる被疑化学物質が揮発性が難揮発性かにより、図1に示したフローに従って検索を行うのが正攻法であるが、健康被害事例では最初に猛毒性の農薬、シアン、ヒ

*福岡県保健環境研究所

(〒818-0135 福岡県太宰府市大字向佐野39)

素について簡易キット法やその他の迅速分析法を使用し、それらの存在の有無を確認する必要がある。

3 - 2 農薬の検出キットの問題点と開発した迅速分析法の実際の使用例

平成13年6月発生した口のしびれ等の健康被害事例を通して農薬の簡易キットの使用に注意すべき点があることが明らかとなった。農薬の簡易キット AT-10を使用する時は、液状の試料では、飲料水試験法（写真1左端、陽性）ではなく、ジュース試験法（写真1中央、陰性）で行う必要があること。しかし、コーヒーのように強く着色した試料はジュース試験法でも検査不能であった。このように、共存物質の多い食品試料は直接簡易キットでの検査にかけられないため、別の迅速分析法で確認することが必要である。我々は短時間に農薬をスクリーニングできる分析法を開発

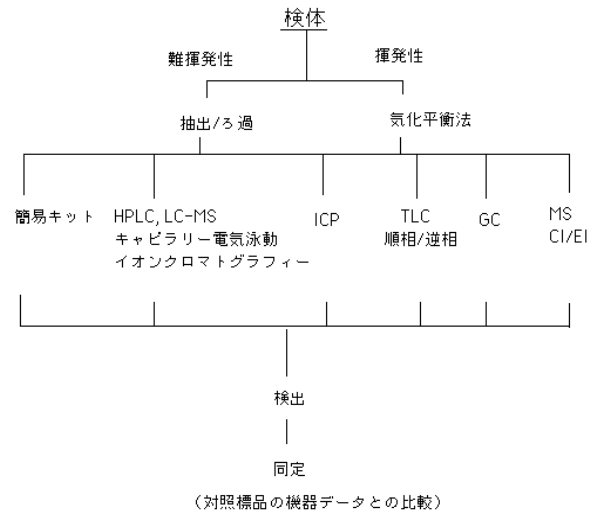


図1. 被疑食品からの食中毒原因物質検索模式図

しており、苦情ウーロン茶についても本法を一部適用し、農薬の存在を否定した経緯があった。図2はその際のGC/MS クロマトグラムであるが、図2上は苦情ウーロン茶抽出物の、下は対照ウーロン茶抽出物のSCANモードでのマスクロマトグラムをそれぞれ示している。両者とも全く同様のパターンを示し、農薬のピークは検出されなかった。なお、15分のピークはカフェインであり、カフェイン自体も簡易キットでの酵素反応を妨害することが判明した。



写真1 苦情ウーロン茶についての農薬簡易キットによる検査結果

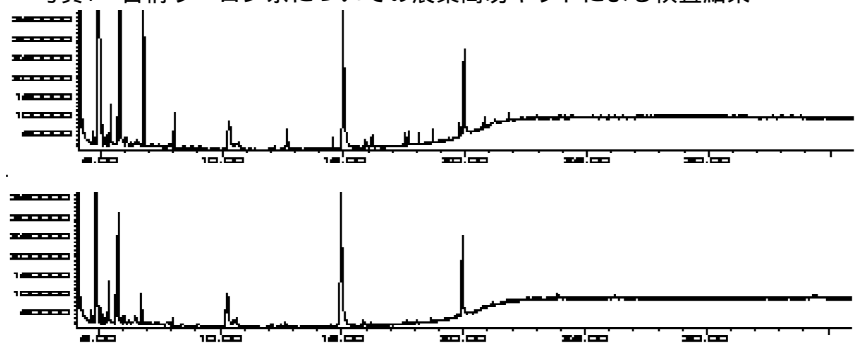


図2 ウーロン茶（上：苦情品、下：対照品）のGC/MSクロマトグラム

3 - 3 その他

その他の試験についても、試験結果の写真を多く掲載し、検査担当者の実際の試験や判定の参考となることを目指した。実例紹介では、本県で健康被害が報告された事例（キノコ中毒）について収録した。

4 まとめ

食品（サプリメントも含まれる）への薬物混入による健康被害はインターネットによる個人輸入の増加などが一因となって、多くなる傾向が見られる。その内容には薬物の種類、また、食品・飲料水など汚染された試料自体の違い等もあることから、特に未経験な物質・試料に遭遇した場合の対応策は困難になるおそれがある。初動検査を支障なく進めるに当たっては、我々地方衛生研究所や保健所は中毒情報センター（TEL0990-50-2499）や厚生労働省のホームページ（<http://www.mhw.go.jp>）を利

用して情報を入手することは最優先事項であるが、しかした、一方で現場に則した解明のためのマニュアルを逐次充実させることにより、迅速な対応を常に心掛けなければならない。

謝辞：本研究を遂行するに当たり、福岡市保健環境研究所の方々に農薬標品の提供及びご助言頂きましたことを深謝します。

引用文献

1) 中川礼子他 「食品及び人体試料中の迅速分析法の開発」研究報告書(CD付き)、2002。

ダイオキシン類による食品汚染度実態調査研究

研究期間（平成12年度～13年度）

飯田隆雄^{*}，堀 就英^{*}，中川礼子^{*}，芦塚由紀^{*}，竹中重幸^{*}，
平川博仙^{*}，飛石和大^{*}，豊田正武^{**}

要 旨

食事経路のダイオキシン類暴露状況並びに個別食品中のダイオキシン類汚染度を調べた。県内に在住する4名の成人より連続7日間の食事試料の提供を受け、試料中のダイオキシン類濃度を分析して摂取量を算出した（陰膳方式）。見積もられた食事経路のダイオキシン類平均摂取量は、体重1kgあたり0.87～1.4ピコグラム（陰膳方式）の範囲であった。一方「トータルダイエット方式」を用いて行った全国調査においても、耐容1日摂取量（TDI）の4ピコグラムを上回る例は認められなかった。個別食品の汚染度は、米、野菜、果実類等の植物性食品に対して、魚介類中の濃度が高く、さらに肉、乳製品を含めた動物性食品において濃度、頻度ともに高く検出される傾向が認められた。ほうれん草の可食部（葉及び茎部）中のダイオキシン類濃度は、非可食部（根部）に比べて低く（葉部はひげ根部の約1/20）、また検出されたダイオキシン類の異性体組成を解析した結果、可食部の汚染の大部分は大気由来であることが示された。また、一般的な調理操作により、食品に含まれるダイオキシン類は、小松菜で約70%、サバで15～30%、牛肉では約40%減少し、日常の調理により食品のダイオキシン含有量は低減することがわかった。

[キーワード：ダイオキシン，P C B，食品，摂取量，調理]

1 はじめに

平成11年に厚生省研究班によりダイオキシン類の耐容1日摂取量が4ピコグラム（体重1kgあたり）に見直されたことを受け、ダイオキシン類と生活環境に関わる厳密な安全性評価が求められている。ダイオキシンのリスク評価及びリスクマネージメントは、精密な科学データによる根拠、裏付けに基づかなければならない。ダイオキシンのヒトへの曝露は主に食品を介しており、食品汚染度は健康リスク評価に直結する重要な指標と考えられるが、食品中のダイオキシン類濃度及びその食品を介した曝露量に関する調査は依然として限られている。

本調査研究は、食品中のダイオキシン汚染度と食事経路の曝露量に関してその実態と推移を科学的に解明し、県民、国民の健康保持と食品衛生上の安全確保に資することを目的とした。まず、食事経路のダイオキシン摂取量を求めるために、陰膳方式とトータルダイエット方式による調査を実施した。また、国内に流通する農作

物中のダイオキシン類汚染状況を把握するため、モニタリング調査を実施した。さらに食品のダイオキシン汚染のメカニズムを探る目的で、個別食品モデルを用い、ダイオキシン類の部位別濃度、調理による消長について検討した。

2 研究方法

2 - 1 ダイオキシン類摂取量調査研究

2 - 1 - 1 陰膳方式による実際の摂取量調査

平成12年9月～12月に福岡県内に在住する4名の成人から連続7日間の陰膳食事試料を採取した。試料は各日ごとに均一化し、試料中のダイオキシン類の分析を行い、摂取量の7日間平均値と日々の変動を調べた（提供者 A 及び B）。試料提供者 C 及び D については7日間の試料の一部ずつをとって混合して分析し、7日間の平均摂取量を求めた。

2 - 1 - 2 トータルダイエット方式による平均摂取量

*福岡県保健環境研究所（〒818-0135 福岡県太宰府市大字向佐野39）

**国立医薬品食品衛生研究所（〒158-8501 東京都世田谷区上用賀1-18-1）

調査

全国7地区16機関においてそれぞれ調製したトータルダイエット試料を用いて行った。各機関は厚生労働省の平成10年度国民栄養調査・食品群別摂取量表を参考にして約120品目の食品を購入し、食事形態に沿って調理したあと、14の食品種別ごとに混合し、分析試料とした。

2-2 個別食品中のダイオキシン類汚染度調査研究

全国から79種229検体の食品試料を集め、ダイオキシン類濃度を測定した。

2-3 ダイオキシン類の食品汚染機構と調理による消長に関する調査研究

2-3-1 小松菜の調理実験

露地栽培の小松菜(約10kg)を生産者より直接購入した。小松菜に付着した土、泥等を払い落とし、根部を切り落とした可食部を調理実験に用いた。試料全体を無作為に約500g ずつ15の群に分け、調理前試料(未洗浄試料)、水洗浄した試料及び水洗浄後に煮沸処理した試料(沸騰水中3分間)の各5検体を調製した。試料はフードプロセッサを用いて細切均一化し、分析試料とした。

2-3-2 魚の調理実験

国内近海産サバを購入して調理実験に供した(体長20~30cm)。包丁で3枚におろし、片側の半身は生のまま均一化し対照試料とした。一方の半身は調理を施したのち均一化して分析試料とした。調理方法は、焼く(半身のまま8分程度焼く)、煮る(半身のまま10分間煮る)、つみれ(団子状にして煮る)の3種類である(試行数各3)。

2-3-3 肉の調理実験

食用牛肉(ヒレ肉ブロック、約1kgを3個)を購入して試料とした。端から約2mmにスライスし、スライスの順に4つに取り分け、ひとつを対照群とし、残りの3つについて煮る(スライスのまま5分間煮る)、焼く(焦げ目が付く程度に焼く)及びハンバーグ(ハンバーグに成形して両面を焼く)の調理試料を調製した(試行数各3)。

2-3-4 ほうれん草中のダイオキシン類の部位別濃度

ほうれん草(露地栽培品、約10kg)を購入した。土や泥等を払い落とし、水道水で十分に洗い水分を切った。続いて無作為に約2.5kg ずつ4つの群に分け、各群を葉、茎、赤茎、根、ひげ根の5つの部位に分離した後、部位ごとに均一化し、分析試料とした(試行数各4)。

2-4 各食品試料中のダイオキシン類の分析同定と毒性評価

本調査におけるダイオキシン類分析方法は、平成11年に厚生省食品衛生調査会・精度管理分科会が検討、作成した「食品中のダイオキシン類及びコプラナー PCBs の

測定方法暫定ガイドライン」(以下「ガイドライン」)に準拠した。

また本研究では、緑色野菜や動物性食品試料の分析時に顕著な妨害成分(脂肪族炭化水素類)を効果的に取り除くための前処理法として、「アセトニトリル・ヘキサン分配」を採用した。本方法を適用するに当たり、事前にその精製効果を検討するとともに、ガイドラインの条件(定量性、回収率等)を満たすことを確認した¹⁾。

ダイオキシン類29異性体の同定・定量には、高分解能ガスクロマトグラフ/質量分析計(Micromass Autospec-Ultima)を用いた。求めた各異性体の実測濃度は、1998年に世界保健機関(WHO)が設定した2,3,7,8-TeCDD 毒性等価係数(TEF)を用いて毒性当量(TEQ)に換算した。

3 結果及び考察

3-1 陰膳方式によるダイオキシン類摂取量(実際の摂取量)調査

表1に陰膳提供者4名のダイオキシン類摂取状況をまとめた。4名のダイオキシン類平均摂取量は体重あたり0.87~1.4pg TEQ/日の範囲であって、いずれも耐容1日摂取量(4 pg TEQ/kg 体重/日)を下回っていた。また、このことは我々が平成10年にトータルダイエット方式で行った九州地区における摂取量調査結果と一致していた²⁾。

また、ダイオキシン類摂取状況において、コプラナーPCBの摂取割合がPCDDやPCDFよりも大きく、中でも最も毒性的寄与の大きい異性体が3,3',4,4',5-pentaCBであること(提供者4名中3名)は、トータルダイエット方式における傾向とよく一致していた。

ダイオキシン類の摂取量算出値は、検出下限未満(ND)となる化合物が多いほど不確かとなり、NDをどのように取り扱うかによって変動や誤差を伴うことが知られている(調査例によっては、総摂取量の算出値が約60%変動することが報告されている)。陰膳試料中のダイオキシン異性体の大部分を検出するためには、従来の個別食品分析の場合よりも10倍程度下の検出下限が達成されなければならない。自ずと5~10倍の抽出試料量が必要と考えられた。そこで、陰膳の提供者には、あらかじめ食事試料を固形物(牛乳等の脂肪性食品を含む)と液状物(お茶やその他の飲料)に分けて採取するよう依頼し、実験室で固形物と液状物を別々に抽出した後これらを合わせ、食事試料約500gに相当する抽出液を得た。

このような抽出方法の改善により、「ガイドライン」の標準的検出下限値に対し、最大で10倍程度下の検出下限を達成することができた。結果として、NDに検出限界

表1 陰膳方式による食事経由のダイオキシン類摂取量調査結果

(単位: pgTEQ/日)

化合物名	陰膳提供者 (性別 / 年齢 / 体重(kg))			
	A	B	C	D
	男/32/84.5	女/52/55.5	男/52/56.0	女/52/55.7
2,3,7,8-TetraCDD	4.49	1.98	3.36	2.78
1,2,3,7,8-PentaCDD	12.21	8.72	27.18	10.91
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	0.30	1.66	0.53	0.51
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	1.13	1.37	1.18	1.03
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	0.44	0.42	0.77	0.46
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0.37	0.76	0.32	0.42
OctaCDD	0.03	0.04	0.02	0.03
2,3,7,8-TetraCDF	5.50	1.33	1.38	1.50
1,2,3,7,8-PentaCDF	0.77	0.67	0.45	0.42
2,3,4,7,8-PentaCDF	19.12	6.71	8.46	8.14
1,2,3,4,7,8-HexaCDF	0.74	0.72	1.21	1.09
1,2,3,6,7,8-HexaCDF	0.79	0.70	1.16	0.74
1,2,3,7,8,9-HexaCDF	0.00	0.04	1.95	0
2,3,4,6,7,8-HexaCDF	0.83	0.37	0.86	0.64
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	0.12	0.20	0.11	0.13
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0	0.01	0	0
OctaCDF	0	0	0	0
3,4,4',5'-TetraCB (#81)	0.02	0.02	0.004	0.004
3,3',4,4'-TetraCB (#77)	0.13	0.07	0.04	0.07
3,3',4,4',5'-PentaCB (#126)	59.12	17.91	19.56	25.40
3,3',4,4',5',5'-HexaCB (#169)	1.39	0.47	0.48	0.65
2,3,3',4,4'-PentaCB (#105)	1.74	0.67	1.00	0.93
2,3,4,4',5'-PentaCB (#114)	0.63	0.22	0.56	0.51
2,3',4,4',5'-PentaCB (#118)	5.28	1.95	2.98	2.57
2',3,4,4',5'-PentaCB (#123)	0.10	0.04	0.09	0.06
2,3,3',4,4',5'-HexaCB (#156)	3.14	1.12	1.93	1.56
2,3,3',4,4',5',5'-HexaCB (#157)	0.85	0.30	0.51	0.39
2,3',4,4',5',5'-HexaCB (#167)	0.05	0.01	0.09	0.06
2,3,3',4,4',5,5'-HeptaCB (#189)	0.06	0.02	0.05	0.04
Total Dioxins	119.35	48.51	78.80	61.07
Total Dioxins (体重1kgあたり)	1.41	0.87	1.41	1.10
Total Dioxins (ND=LOD/2)	129.40	55.47	81.01	65.13

*ND = 0として計算.

表2 トータルダイエツト方式による全国調査結果 (平成12年度)

(単位: pgTEQ/kg 体重/日)

地区名	ダイオキシン類 摂取量
北海道	0.84
東北 A	1.10
東北 B	1.92
関東 A	1.30
関東 B	1.72
関東 C	1.48
中部 A	1.44
中部 B	1.41
中部 C	1.80
関西 A	2.01
関西 B	1.43
関西 C	2.01
中四国 B	0.98
中四国 C	1.40
九州 A	1.55
九州 B	0.86

値の1/2を当てはめた場合 (ND=LOD/2) の摂取量は, NDを摂取量ゼロと計算する場合 (ND=0) の摂取量に対して, 提供者 A で8.4%, B で14%, C で6.7%, D で2.9%の増加にそれぞれ留まっていた.

提供者 A 及び B について求めた7日間のダイオキシン類摂取量の変動は, 提供者 A で体重1kgあたり0.34~3.8pgTEQ (平均1.4pgTEQ), 提供者 B では0.18~2.4pgTEQ (平均0.87pgTEQ) の範囲であり, 7日間平均値または各日ごとの摂取量をみても耐容1日摂取量を上回る例は認められなかった. さらに, コプラナー PCB はダイオキシン総摂取量の日々の変動においても, 主たる変動要因になりうる事が示唆された.

3-2 トータルダイエツト方式による摂取量 (地域平均摂取量) 調査

表2にトータルダイエツト方式で求めたダイオキシン摂取量を示す. 全国平均値は, 1日あたり72.66pgTEQ (範囲42.1~100.5pgTEQ) と見積もられた. 日本人の平均体重を50kg と仮定し, 体重あたりの摂取量に換算すると, 平均1.45pgTEQ (範囲0.84~2.01pgTEQ) となり, 耐容1日摂取量4ピコグラム以下となっていた. 摂取量全体に対する寄与の大きさを食品種別にみると, 大きい順に, 魚介類, 肉・卵類, 乳・乳製品であって, ND=0及び ND=LOD/2で算出した場合のいずれにおいてもこの

傾向は変わらなかった.

3-3 国内流通食品中のダイオキシン類濃度

表3に個別食品試料中のダイオキシン類分析結果を示す. 調査食品中のダイオキシン類濃度を種別ごとに比較すると, 魚介類中濃度が高く, 平均1.593pgTEQ/gであった. 次いで魚加工品の0.398pgTEQ/g, 乳・乳製品 (牛乳, 粉乳, チーズ等) 0.174pgTEQ/g, 肉類 (牛肉, 豚肉, 鶏肉等) 0.128pgTEQ/g であった. 一方, 野菜類等は平均0.012pgTEQ/g, 穀類・豆類は0.001pgTEQ/g 未満であって, 動物性食品に対する植物性食品の汚染度は明らかに低かった.

3-4 調理における食品中ダイオキシン類の消長

小松菜に含まれるダイオキシン類は, 水洗いにより平均0.058pgTEQ/g から平均0.026pgTEQ/g へ, 引き続き煮沸操作により平均0.019pgTEQ/g へ減少した (減少率約70%). 一方, サバを用いた実験では調理により15~30%, 牛肉では約40%減少した.

3-5 緑色野菜中ダイオキシン類の部位別濃度

ほうれん草中のダイオキシン類の部位別濃度を比較したところ, 葉部のダイオキシン類平均濃度は0.068pgTEQ/g, 茎部は0.017pgTEQ/g, 赤茎部0.028pgTEQ/g, 根部0.14pgTEQ/g, ひげ根部1.5pgTEQ/g であり, 可食部の葉に含まれるダイオキシン類はひげ根に対して約

表3 個別食品中のダイオキシン類調査結果（平成12年度抜粋）

（単位：pgTEQ/g）

食品名	例数	濃度	平均濃度	食品名	例数	濃度	平均濃度
牛肉（国産）	5	0.107～1.687	0.465	アジ	2	3.164～3.551	3.358
牛肉（輸入）	6	0.001～0.252	0.066	牛乳	6	0.015～0.042	0.031
豚肉（国産）	5	0.005～0.015	0.009	米（輸入）	4	<0.001	<0.001
豚肉（輸入）	6	<0.001～0.018	0.007	ほうれん草	7	0.002～0.154	0.046
タイ（マダイ）	2	1.122～1.916	1.519	にんじん	3	<0.001	<0.001
タチウオ	3	0.669～6.332	4.101	みかん	3	<0.001	<0.001

1/20であった。また、可食部に検出されたダイオキシン類の異性体パターンは、大気試料のそれとよく一致しており、ほうれん草可食部の汚染は主に大気経由によることが示唆された。

4 まとめ

「陰膳方式」により見積もられた食事経由のダイオキシン平均摂取量は、体重（kg）あたり0.87～1.4ピコグラムであり、耐容1日摂取量（4ピコグラム）を下回っていた。トータルダイエット方式で求めた「地域平均量」は、陰膳方式で求めた「実際量」で実証された。総合的にみると、現在のダイオキシン類の食事経由の平均摂取量は耐容1日摂取量を下回っており、概ね世界保健機関（WHO）が提唱している将来目標値（1ピコグラム）付近にあるものと推察された。

一方、個別食品試料の分析結果では、食品種別では、魚介類中濃度が最も高く、次いで肉類、乳製品と、総じて動物性食品において相対的に濃度、頻度ともに高く検出された。これに対して、主食の米や野菜、果実類等の植物性食品の汚染度は低くなっていた。限られたサンプリング数ではあるが、本調査により国内に流通する主要な食品について、ダイオキシン汚染の実態と傾向が明らかになった。

調理による食品のダイオキシン類含有量の変化や汚染機構に関する知見は、食品からのダイオキシン類摂取量の正確な推定に必須である。小松菜、サバ及び牛肉を調理したところ、食材中のダイオキシン類は明らかに減少していた。一方、緑色野菜中ダイオキシン類の部位別の分布状況について調べたところ、可食部（葉）と非可食部（ひげ根）ではダイオキシン類の残留度に約20倍の差があった。従って、食品汚染調査データの比較において、例えば「可食部のみを対象とした計測値」と「非可食部を含めた計測値」とを直接比較することは不適切であり、その際には試料の試験法や採取方法等の背景を含めて考察する必要がある。

食事経由のダイオキシン摂取量調査から得られた知見の中で、コプラナー PCB が PCDD や PCDF よりも摂取

寄与率が高いことは改めて記すべきことであり、焼却炉等のダイオキシン発生源の管理のみならず、PCBを含む産業廃棄物の保守管理の徹底が今後一層推進されるべきと考えられる。

5 行政的意義、貢献

ダイオキシン類の食品汚染に関しては、従来から数例が報告されていたが、調査例数が限られ、地域も限定されており、行政資料としては不十分であった。本研究は食品のダイオキシン汚染実態を全国規模でかつ継続的に調べた初めての例である。本調査は、食品中のダイオキシン分析に関する標準的試験方法（ガイドライン）に基づき、試料採取から測定に至るまで徹底した信頼性確保と精度管理のもとに行われた。よって本研究の成果は、例数、信頼性ともに高い水準を確保しており、ダイオキシン政策のための行政資料として十分に活用し得るものと考えられる。

謝辞

本研究の一部は厚生科学研究費補助金（生活安全総合研究事業）により行われた³⁾。

参考文献及び報告書

- 1) Ashizuka, Y., Hori, T., Takenaka, S., Tobiishi, K., Nakagawa, R., and Iida, T. Improvement of the Methods for Analyzing Mono-ortho PCBs in Food. *Organohalogen Compounds*, 50, 146-149 (2001)
- 2) Hori, T., Iida, T., Matsueda, T., Nakamura, M., Hirakawa, H., Kataoka, K., and Toyoda, M. Investigation of Dietary Exposure to PCDDs, PCDFs, and Dioxin-like PCBs in Kyushu district, Japan. *Organohalogen Compounds*, 44, 145-148 (1999)
- 3) 平成12年度厚生科学研究「ダイオキシン類の食品経由総摂取量調査研究」研究報告書。

有害大気汚染物質に関する研究

研究期間 (平成11年度～13年度)

柳川正男^{*}, 池浦太荘^{*}, 久富啓次^{*}, 力 寿雄^{*}

要 旨

本県では、大気中の多様な有害大気汚染物質(HAPs)のモニタリングを平成9年度後半から4地点で毎月継続実施している。これまでの調査結果の集計、解析を行った。また、ホルムアルデヒドの測定方法(公定法)に問題があったため、測定方法の検討、改良を行った。さらに揮発性有機化合物(VOC)の長期間簡易捕集法開発のための検討を行い、良好な結果が得られた。

[キーワード：有害大気汚染物質，環境大気調査，簡易測定法，機器分析法]

1 はじめに

各種産業の発展に伴い、大気中に放出されてきた多種多様な有害化学物質に多くの人々が暴露されている。これらの物質による発がん等の長期慢性的な健康リスクを低減するために、環境庁(当時)の指針により、平成9年度後半から全国的にほぼ同時期に有害大気汚染物質のモニタリング調査が開始された。本県でも平成9年10月から調査を開始したが、11年度からはキャニスター GC/MS や水銀の測定装置による測定分析も開始した。この報告は、これまでの調査結果の集計、解析、測定方法の改良及び開発等、有害大気汚染物質に関する調査および検討結果である。

2 方法

2・1 モニタリング調査

1) 調査地点(地域分類)

- 1 柳川市立図書館(一般環境)
- 2 宗像局(一般環境)
- 3 久留米市民会館(発生源周辺)
- 4 香春局(沿道)

2) 調査の実施方法

環境庁の指針¹⁾及び測定方法マニュアル²⁾によった。
測定日時：毎月一回の24時間測定

3) 調査対象物質

平成9年度後半の調査開始時には、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロホルム、ホルムアルデヒド^{*}、アセトアルデヒド^{*}、マンガンおよびその化合物(マンガン)、ニッケル化合物(ニッケル)、ペリリウムおよびその化合物(ペリリウム)、ヒ素及びその化合物(ヒ素)、合

計10物質を対象として調査を開始した。その後ベンゼン、ジクロロメタン、アクリロニトリル、1,3-ブタジエン、塩化ビニル、1,2-ジクロロエタン、水銀を追加し、現在は合計17物質を調査対象としている。

2・2 アルデヒド類測定法(公定法)の改良

オゾンスクラバーの改良、及びGC/MS等による妨害物質の同定と生成経路の推定、分析条件の検討等を行った。実験方法は文献⁴⁾参照。

2・3 VOC用長期間簡易捕集器(PS)の開発検討

分析方法は環境庁マニュアル²⁾の溶媒抽出-GC/MS法を使用した。検討したPSは、捕集用容器として、市販のガラスびん(外形15mm、高さ47mm)の穴明きキャップ付きを用いた。充填材は、スバル製加圧セル564を精製し、その0.5gを使用し、キャップにテフロ製フィルターを丸く切って挿み密栓する。びんの外側はアルミ箔で覆い、紀本製のシキル内にフィルター部を下向きにセットする。これを用いて太宰府局で約一ヶ月間の測定を市販のサンプラー(柴田製、PGT)と並行して行い性能を比較した。

3 結果と考察

1) モニタリング調査

ベンゼン等の環境基準項目について、現在まで、年平均値が環境基準を超えた地点はない。³⁾ベンゼンについては図1に示すように、4地点とも全国平均レベルかそれ以下であり、全国的な傾向と同様、濃度は徐々に低くなる傾向にある。図2に、ベンゼンの月毎の濃度推移を示す。主に冬～春に久留米や柳川で環境基準(3 μ g/m³)以上の高濃度がみられた。

*福岡県保健環境研究所

(〒818-0135 福岡県太宰府市大字向佐野39)

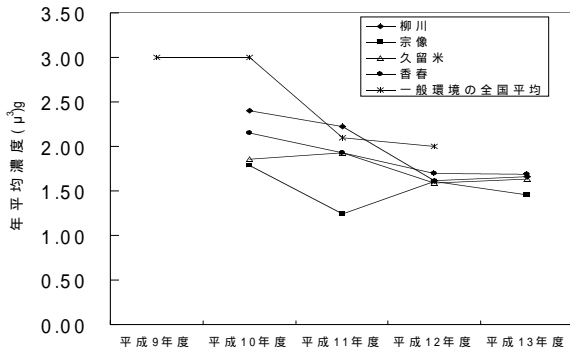


図1 ベンゼン濃度の経年変化

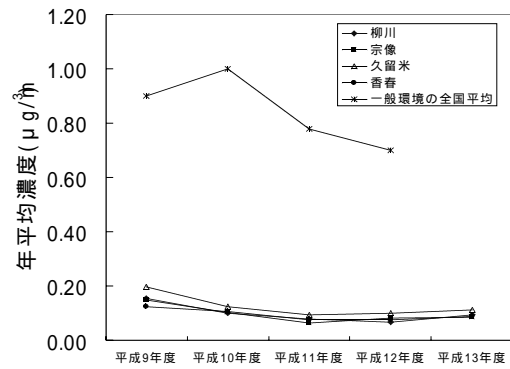


図4 テトラクロロエチレンの経年変化

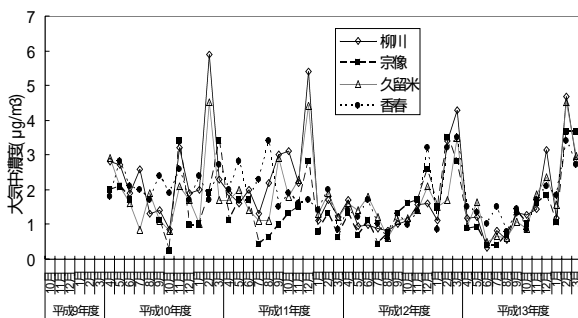


図2 ベンゼン濃度の推移

また、図3～図4にトリクロロエチレン、テトラクロロエチレンの経年変化を示す。各地点とも環境基準(2物質とも $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$)以下であり、柳川市のトリクロロエチレンを除き何れも全国平均の1/4以下であった。

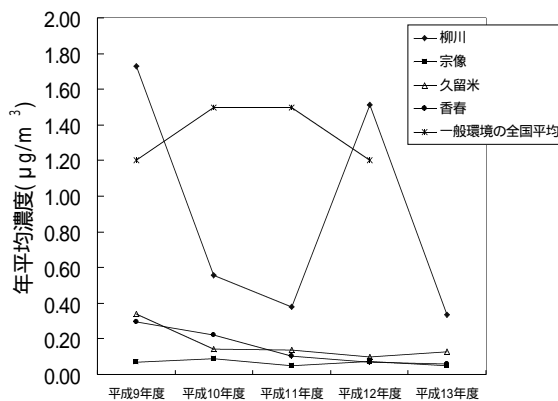


図3 トリクロロエチレンの経年変化

次にジクロロメタンの経年変化を図5に示す。

各地点とも、環境基準($150 \mu\text{g}/\text{m}^3$)以下であり、久留米以外は全国平均の1/2以下であった。久留米は、全国平均より高く、測定地点周辺に発生源の存在が推定される。

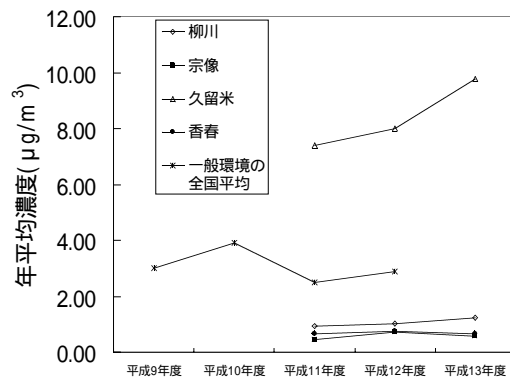


図5 ジクロロメタンの経年変化

その他の物質については、香春町のホルムアルデヒド、ニッケル、ヒ素、マンガンが全国平均を超える場合を除いて、すべて全国平均レベルと同等または、以下であった。香春町については、今後の動向に留意する必要がある。

以上の結果から、本県の測定地点のHAPsは、環境基準以下であり、一部を除き概して低い汚染状況と言える。

2) アルデヒド類公定法の改良

高湿度時にオゾンスクリーンに水が凝縮し、吸引流量が低下したり、溶解したヨウ化カリウムがDNPH捕集管に到達し、GC/FTD法で測定不能になる現象については、ミストラップ付オゾンスクリーンを自作し解決した。また、DNPHとNO₂の反応により多くの化合物が生成し、その中の2,4-ジニトロコリンがGC/FTD法においてホルムアルデヒドの定量を妨害している事を確認した。ホルムアルデヒドの分析時の妨害は、キャビ

リ-カムを微極性から無極性ものに変え，GCの昇温条件を調整することで解決した．また，NO₂除去のための方法として，セライトに3,3-ジメチルブタンジオールを被覆したカートリッジが有効であった．4)

3) VOC用長期間簡易捕集器の開発検討

以前から70種類や有機塩素化合物の長期間捕集用として試作，検討していたVOC用のパツプサンプラー(PS:CBX法)⁵⁾をベンゼン等の測定に適用する検討を行った．図6にサンプラー時の図を示す．

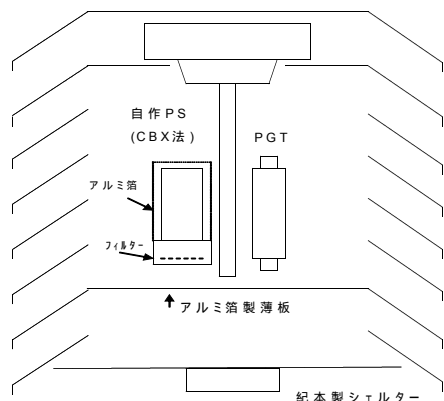


図6 サンプラーと設置方法

このPSの特長は，(1)調製が簡易で自作可能，(2)低コストで，多数地点の長期平均濃度の測定が可能，(3)一部の材料(フィルター)を除き，すべて再利用可能であることである．ベンゼンの場合，図7に示すように一ヶ月後までほぼ直線的に吸着された．また，同時に並行して行った捕集管法(公定法)との比較結果でも図8に示すように良好な相関関係があった．したがって，長期捕集用のPSとしての有用性が確認できた．市販のPGTについてもほぼ同様の良好な結果($R^2 = 0.9729$)が得られた．

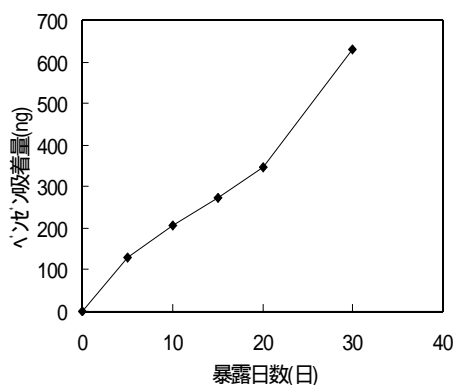


図7 暴露日数とベンゼン吸着量(CBX法)

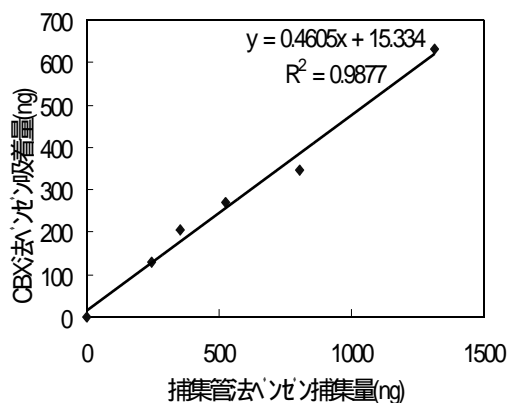


図8 CBX法と捕集管法の相関

4 まとめ

- (1) モニタリング調査結果は，本県の測定点での環境基準超過はなかったが，月別ではベンゼンの環境基準($3 \mu\text{g}/\text{m}^3$)を超える測定結果もなおみられるため，今後も調査を継続していく必要がある．また，未実施のベンゾ(a)ピレンや酸化エチレンの測定も開始する必要がある．
- (2) アルヒド類測定法の改良のための検討を行い，測定法の問題を解決した．
- (3) PSの開発では，ベンゼンの一ヶ月間の長期間捕集に応用できることが分かった．今後，発生源周辺や一般環境に適用する実証試験を行う計画である．

5 行政的意義

HAPsのモニタリング調査は，都道府県等の各自治体とも行政主体の調査であり，関連の調査研究の実施により，行政施策形成のための基礎資料が収集できる．

参考文献

- 1) 環境庁大気保全局，「有害大気汚染物質モニタリング指針」平成9年2月．
- 2) 環境庁大気保全局大気規制課，「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」平成9年2月，同9年10月，同10年3月．
- 3) 福岡県，「平成10～13年版環境白書」．
- 4) 池浦太荘他，2,4-ジニトロフェニルヒドリン含浸シリカゲル法によるヒムアルヒド測定における二酸化窒素の影響，大気環境学会誌，36，4，2001．
- 5) 柳川正男他，パツプサンプラーによる揮発性有機塩素化合物の測定，第37回大気環境学会年会講演要旨集，457，1996．

福岡県における酸性降下物に関する調査研究

研究期間（平成11年度～13年度）

大石興弘^{*}，下原孝章^{*}，濱村研吾^{*}，久富啓次^{*}

要 旨

酸性雨問題は、主に都市汚染、火山等の自然汚染、長距離輸送される越境汚染を起源とする硫酸化物、窒素酸化物等の酸性・酸化性物質によるものである。湿性沈着、乾性沈着（ガス・エアロゾル）の調査を行い、これらの汚染物質の動態について検討した。湿性沈着において、pH はこの13年間4.8前後で推移し、降水は依然として酸性化していた。また SO_4^{2-} の沈着量は横這いであるのに対し、 NO_3^- の沈着量はやや増加しており、都市汚染の影響が大きくなる傾向にあった。乾性沈着（ガス・エアロゾル）において、全 NO_3^- （粒子状 NO_3^- とガス状 HNO_3 の和）濃度が高くなっていること、 SO_4^{2-} と Ca^{2+} 濃度が春季に高く、また増加していること、 O_3 についても春季、冬季に増加傾向にあること等の特徴が見られた。 SO_4^{2-} の高濃度は南高北低の気圧配置の場合に多く、大陸起源の SO_4^{2-} は西寄りの風により移流され西日本域を広く覆うことが考えられた。この SO_4^{2-} の広域的挙動については長崎県五島と太宰府との同時調査でも認められ、また五島では酸性粒子である NH_4HSO_4 の存在が推測された。併せて、ガス・エアロゾル濃度から年間乾性沈着量を算出し、年間湿性沈着量と合わせた年間総沈着量を推定した。また、フィルタ・パック法とデニュ・ダ法との捕集法の比較検討を行い、フィルタ・パック法の問題点であるア・ティファクト（ろ紙上での変質）について検討した。

[キ - ワ - ド : 酸性雨, ガス, エアロゾル, デニュ - ダ法]

1 はじめに

酸性雨等環境の酸性化は、温暖化と同様、主に化石燃料の燃焼に起因している。健康被害及び森林衰退との関連が注目された1980年代以降、全国各地で酸性雨調査が行われ、降水の酸性化が明らかにされた。東アジア地域は、酸性雨原因物質である硫酸化物及び窒素酸化物の排出量が多く、大気環境に与える負荷の大きい地域である。これらの酸化物の排出量は今後も増加することが予想されており、酸性・酸化性物質による広域的・長期的な環境酸性化及び酸性降下物による生態系への影響が懸念されている。本研究は、湿性・乾性の酸性・酸化性物質の実態を把握し、環境酸性化の要因を検討することにより、生態系影響評価及び酸性雨対策の基礎資料とするものである。データは、主に国設筑後小郡酸性雨測定局（以下小郡）における酸性雨調査、福岡県保健環境研究所（以下太宰府）におけるガス・エアロゾル調査によるもので、湿性沈着及び乾性沈着の季節変化、経年変化及び大陸からの長距離輸送等について検討した。

2 方法

湿性沈着の各成分濃度は、小郡において1988年度から自動雨水採取装置により2週間毎に採取分析されたものである。ガス・エアロゾル中各成分濃度は、太宰府において1998年度から3年間フィルタ・パック法を用い、2～3 L/min で1週間毎に試料を捕集分析したものである。フィルタ・パック法では、3段ろ紙（F1：PTFEろ紙、F2：6%炭酸カリウム含浸ろ紙、F3：5%リン酸含浸ろ紙）及び1段ろ紙（ナイロンろ紙）を用いた。 NH_4^+ 及び NH_3 濃度はインドフェノール法で、その他の各成分はイオンクロマトグラフ法を用いて分析した。 O_3 濃度は小郡においてオゾン自動測定器（dasibi 1006A）により測定されたものである。

3 結果及び考察

3・1 湿性沈着の経年変化

小郡における1988年度から2000年度までのpH及び各成分沈着量の経年変化を図1～図3に示す。pHの年平均値は4.6～5.0の範囲にあり、1990年前後にやや低い値と

*福岡県保健環境研究所

(〒818-0135 福岡県太宰府市大字向佐野39)

なっているが、それ以降は4.8前後で推移している。

nss-SO₄²⁻ (非海塩由来のSO₄²⁻)の年間沈着量は1990, 1991年度にやや多くなっているが、それ以降 3g/m²/year 前後でほぼ横這い状態にある。NO₃の年間沈着量はやや増加する傾向にあり、1.5g/m²/year を越える値となっている。このため、NO₃/nss-SO₄²⁻の当量比は1996年度以降0.4以上と大きくなる傾向にあり、酸性化に対して都市汚染に由来するNO₃の寄与が大きくなっている。NH₄⁺及びnss-Ca²⁺の年間沈着量に明確な経年的傾向は見られていないが、NH₄⁺の沈着量は、nss-Ca²⁺の沈着量より多く、降水の酸性化抑制としてNH₄⁺が大きく寄与している。しかしこの2,3年春季にnss-Ca²⁺の沈着量が増加し、nss-Ca²⁺/NH₄⁺の当量比が大きくなっており、nss-Ca²⁺の寄与が大きくなる傾向にある。

3・2 乾性沈着

(1)ガス・エアロゾル中成分の経年変化

太宰府における1998年度から3年間のガス・エアロゾル中成分の経年変化を図4に示す。nss-SO₄²⁻濃度は約5.5 μg/m³で、横這いか、やや減少傾向にあるのに対し、ガス状HNO₃と粒子状NO₃を合わせたt-NO₃は約4 μg/m³で増加傾向にある。このためにt-NO₃/nss-SO₄²⁻の当量比は、降水同様高くなる傾向にある。また、ガス・エアロゾルはt-NO₃/nss-SO₄²⁻当量比が0.7で降水の0.4に比べ高く、都市汚染であるNO₃の寄与が大きくなっている。各成分の季節別経年変化を図5～図6に示す。nss-SO₄²⁻濃度は、夏季、秋季、冬季に減少傾向にあるが、春季は濃度が高く、また増加傾向にある。Ca²⁺濃度も、最近黄砂が多くなっており、同様に春季に増加傾向にある。nss-SO₄²⁻と黄砂は同様の気象パターンで大陸から移流することが考えられ、春季におけるnss-SO₄²⁻とCa²⁺濃度の増加はこれを反映しているものと考えられる。粒子状NO₃濃度は春季、冬季に高く、特に春季は増加傾向にある。これに対し、ガス状HNO₃濃度は夏季に高く、また増加傾向にある。このようにt-NO₃は暖候季に高くなる傾向を示している。次にO₃濃度の季節別経年変化を図7に示す。O₃濃度は夏季、秋季に横這いであるのに対し、冬季、春季にはわずかながら増加傾向が見られており、大陸からの移流による可能性が考えられる。

(2)nss-SO₄²⁻濃度と気圧配置

nss-SO₄²⁻の高濃度は主に、寒冷前線の通過後、移動性高気圧が東シナ海を東進する南高北低の気圧配置、あるいは九州南海上の梅雨前線の北側を高気圧が通過する気圧配置であった。これに対し、低濃度は、九州付近に前線が停滞した気圧配置、太平洋高気圧に覆われた夏型の気圧配置、及び強い冬型の気圧配置であった。nss-SO₄²⁻濃度が高濃度となる春季は南高北低の気圧配置が多く、

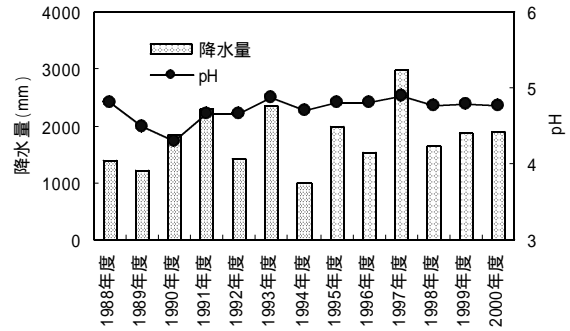


図1 pH及び降水量の経年変化

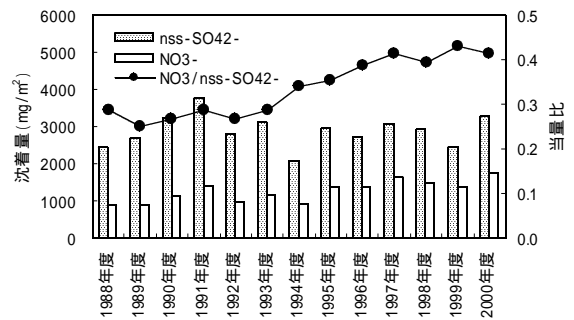


図2 nss-SO₄²⁻、NO₃⁻沈着量及びNO₃⁻/nss-SO₄²⁻当量比の経年変化

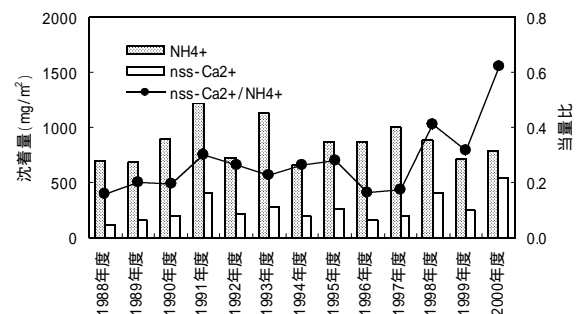


図3 NH₄⁺、nss-Ca²⁺沈着量及びnss-Ca²⁺/NH₄⁺当量比の経年変化

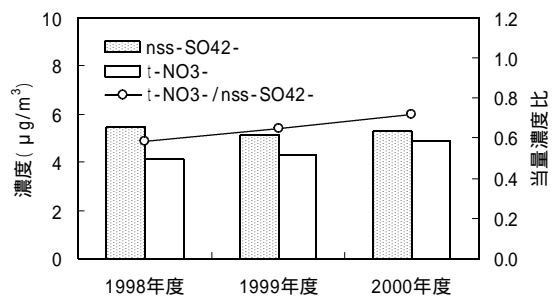


図4 nss-SO₄²⁻とt-NO₃濃度の経年変化

この時の高層風は西寄りであり、流跡線は中国中北部からの移流を示している。数値シミュレーションしたnss-SO₄²⁻の濃度分布を図8に示す。nss-SO₄²⁻は、鶴野ら¹⁾によって報告されているように、寒冷前線の通過後、高気圧の北

側の北西から西寄りの風により移流され、移動性高気圧の東進とともに、大陸起源の $nss-SO_4^{2-}$ が朝鮮半島から西日本域を広く覆うことが示唆された。

(3) 長崎県五島と太宰府におけるガス・エアロゾルの同時調査

五島と太宰府における $nss-SO_4^{2-}$ 濃度の経時変化を図9に示す。五島と太宰府は約200Km 離れているが、ほぼ同じ濃度で類似した変動を示した。特に2/7~2/11の高濃度は、移動性高気圧がゆっくり東進して続いたもので、前述した南高北低の気圧配置であった。これは $nss-SO_4^{2-}$ の広域的挙動と、また大陸の寄与が大きいことを示している。 NO_3 は五島と太宰府で濃度差が見られており、太宰府では地域的な汚染が大きいことを示している。しかし NO_3 についても $nss-SO_4^{2-}$ の高濃度時にやや高い値となっており、移流の影響が見られている。

五島における非海塩性の陰イオン濃度と陽イオン濃度を図10に示す。五島では測定された陰イオン量が陽イオン量より多く、酸性粒子である NH_4HSO_4 あるいは H_2SO_4 の存在が推測され、薄膜法により NH_4HSO_4 の存在が認められた。

(4) 乾性沈着量の推定

大気中のガス・エアロゾルが直接、土壌あるいは樹木に沈着する乾性沈着量も湿性沈着量に匹敵すると言われている。乾性沈着量の推定は、主に代理表面法及びインファレンシャル法が用いられるが、最近ではガス・エアロゾル中成分濃度と沈着速度から算出されるインファレンシャル法が一般的である²⁾。沈着速度は気象条件、地表面の性状あるいは樹木により異なる。ここでは沈着速度として、 SO_2 : 0.35cm/s, SO_4^{2-} : 0.25cm/s, HNO_3 : 2.5 cm/s, NO_3^- : 0.25cm/s を用い、乾性沈着量を次式により算出した。

$$F = V_D \times C$$

F: 乾性沈着量 V_D : 沈着速度 C: 成分濃度

硫酸化物は、 SO_2 の濃度が冬季に高いため、沈着量が冬季に多くなる。これに対し、窒素酸化物の沈着量は、ガス状 HNO_3 の沈着速度が大きく、また春季、夏季に濃度が高いことから、暖候季に多くなる。年間乾性沈着量、年間湿性沈着量を表1に示す。乾性沈着量は、粒子状成分 (SO_4^{2-} , NO_3^-) よりガス状成分 (SO_2 , HNO_3) の方が多く、特にガス状 HNO_3 の沈着量が大きかった。湿性沈着量と比較した場合、硫酸化物の場合、湿性沈着量の方が多いのに対し、窒素酸化物では、乾性沈着量の方が多かった。硫酸化物及び窒素酸化物の総沈着量はそれぞれ4.21, 3.14g/m²/年であった。ただし、裸地、農地、広葉樹、針葉樹等に対する沈着速度はそれぞれ異なるため、乾性沈着量は沈着表面により異なることになる。

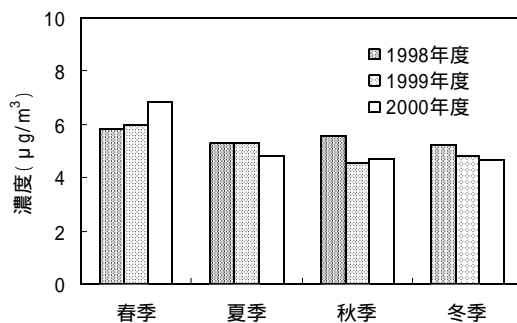


図5 $nss-SO_4^{2-}$ 濃度の季節別経年変化

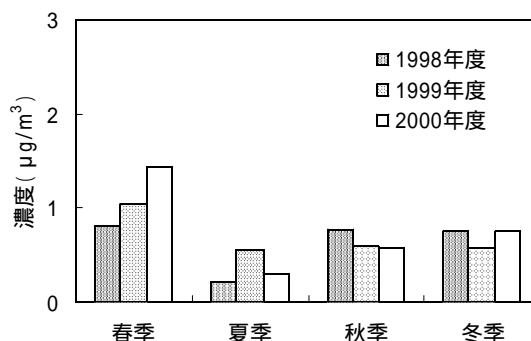


図6 Ca^{2+} 濃度の季節別経年変化

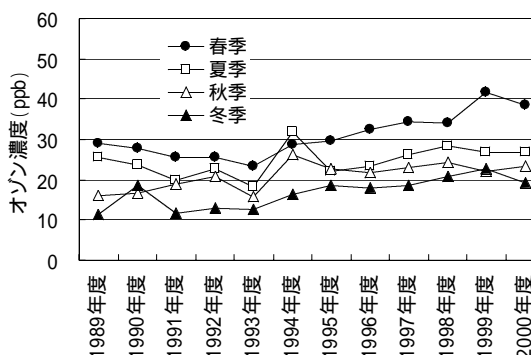


図7 オゾン濃度の季節別経年変化

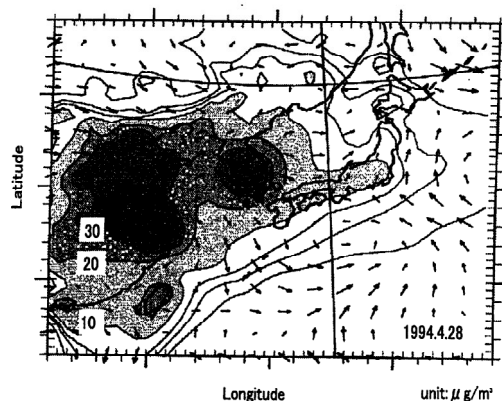
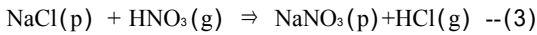
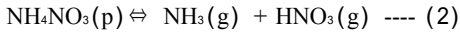


図8 シミュレーションによる $nss-SO_4^{2-}$ の濃度分布

3・3 拡散デニュ - ダ法とフィルタ - パック法による捕集法の検討

ガス・エアロゾルの捕集法である拡散デニュ - ダ法とフィルタ - パック法についてガス・エアロゾル中成分濃度の比較を行い、ア - ティファクト(ろ紙上での粒子、ガス成分の反応変質)について検討した。フィルターパック法は、簡便な方法なため広く用いられているが、ア - ティファクトについて問題点が指摘されている³⁾。特に粒子状 NO_3^- 、ガス状 HNO_3 については(2)、(3)式の反応が考えられ、大気中の濃度とは異なると言われている。



デニュ - ダ法は、ガス成分をろ紙捕集の前に捕集するためにガス成分と粒子状成分とのろ紙上での反応が少ないと言われており、この両法による濃度を比較した SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 及び Na^+ 粒子濃度は、両法でほぼ等しく、濃度差は20%以下であった。これに対し NO_3^- 、 HNO_3 や NH_4^+ 、 NH_3 は(2)の反応により NH_4NO_3 がガス化し、両法で濃度が異なる。 NO_3^- 粒子の場合、気温の低い季節には濃度差は20%以下に抑えられるが、20℃を越えると50%以上がガス化し HNO_3 となる。 NH_4^+ 、 NH_3 も同様であるが、ア - ティファクトによる濃度差の割合は小さい。これは NH_4^+ 粒子は $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ としての濃度が高いことによる。(3)の反応については、両法による粒子状 Cl^- の濃度差が小さいことから、大気中で起こっていることが考えられる。また SO_4^{2-} は主に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ として存在しているが、 NaCl 、 CaCO_3 がある場合、気温の高い春季、夏季に Na_2SO_4 、 CaSO_4 の形態が見られ、ろ紙上で NaCl 、 CaSO_4 と $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ とが反応するア - ティファクトが考えられる。

フィルタ - パック法によりガス・エアロゾル調査を行う場合、気温の高い季節にはガス状の HNO_3 、 NH_3 濃度を高く評価する等のア - ティファクトを考慮する必要がある。

4 行政的意義

上述したように都市汚染、大陸からの長距離輸送等による環境酸性化の現状を明らかにした。本研究は、都市汚染等大気汚染の原因解明及び対策の資料となると共に、今後も酸性雨等のモニタリング調査により、都市汚染、長距離輸送等の影響を長期的に把握していく必要性を示した。

文 献

- 1) 鶴野, 村野, 若松, 大気環境学会誌33, 164-178 (1998).
- 2) 松本, 村野, 日化誌, 1998(7).
- 3) 阿相, 金子, 天野, 大気環境学会誌25, 30-40 (1990).

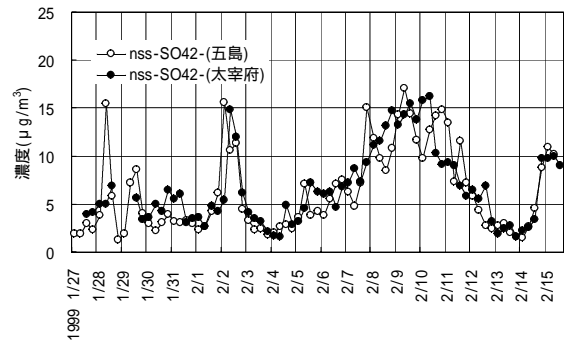


図9 太宰府及び五島のnss-SO₄²⁻濃度の経日変化

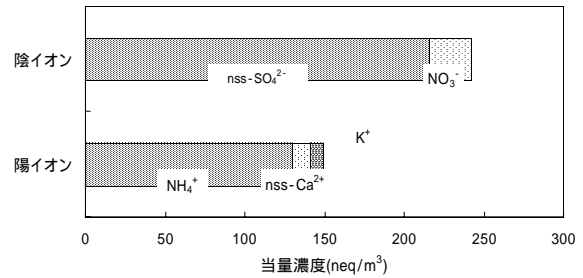


図10 五島における非海塩性の陰イオンと陽イオンの組成

表1 年間乾性・湿性沈着量

	nss-SO ₄ ²⁻	SO ₂	NO ₃ ⁻	HNO ₃
乾性沈着量	420	910	210	1400
計	1330		1610	
湿性沈着量	2880		1530	
総沈着量	4210		3140	

単位: mg/m²/year 調査期間: 1988-2000年度

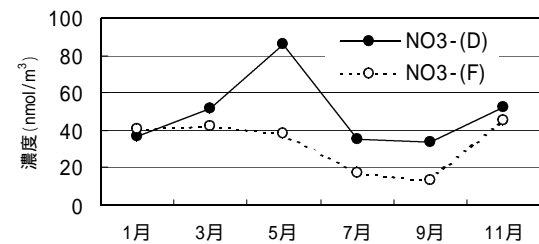
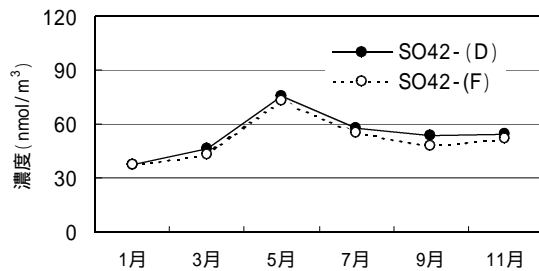


図11 デニュ - ダ法とフィルタ - パック法の比較

陸水の酸性化に関する研究

研究期間 (平成8年度～13年度)

永淵 修, 阿久根卓*, 吉村和久*, 海老瀬潜一**

要 旨

屋久島は周囲を黒潮が流れているため海水の蒸発が活発であり、さらに急峻な山岳のため降雨量が非常に多い。このため、北欧や米国北東部と同様に土壌層が薄い。また、母岩が花崗岩であることも類似している。屋久島は化石燃料使用量が增大している東アジア諸国の東側に位置しているため、越境汚染してくる酸性降水による陸水影響を検討する最適のサイトである。なぜなら、北半球の中緯度地域の主な風は西風である。さらに、豊富な降水により豊かな森林が発達している。ここでは酸性降水による陸水酸性化が発現しているかどうか。また、この森林が酸性降水物と渓流水質の仲介者としてどのように機能しているかも併せて検討した。

降水のpHと SO_4^{2-} は明確な季節変動を示した。すなわち、冬季にpHは低く、 SO_4^{2-} は高濃度になっている。これは明らかに大陸からの影響があることを示唆している。渓流水質は中央山岳の源流部では降水に非常に近い値であった。これは降水がそのまま流出していることを意味しており、酸性降水物の陸水への影響が懸念される。さらに、島西部の渓流河川群のイオン濃度が特異的に高濃度であった。この原因として、密な樹冠による濃縮が考えられた。さらに、その影響による土壌・母岩の化学風化が示唆された。

[キーワード：酸性降水物，渓流水，アルカリ度，ケイ酸イオン，化学風化]

1 はじめに

大気中に放出された硫黄酸化物 (SO_x) や窒素酸化物 (NO_x) を含むガス状物質や粒子状物質が雨や霧に溶け込み、地表へ降下してくるものを酸性雨と呼び、これら酸性物質の長距離移流は、国を超えた越境汚染として国際的な問題である。屋久島のような大気環境からみればバックランド地域と考えられるところでも年平均 pH4.6 の雨が降っており、その酸性物質の由来は、著者らの研究で大陸からの長距離移流によるものであることが明らかになっている¹⁾⁻²⁾。

土壌、地層中には、地表面付近を除いて CaCO_3 に代表される炭酸塩鉱物が存在している。これらの炭酸塩は他の鉱物に比較して H^+ と反応しやすく酸性降水物を短時間で中和する。しかし、炭酸塩の分布量が少ない場合は短時間で消失しやすい。屋久島は、大部分花崗岩に覆われた島であり、また山岳では年間降雨量10,000mmを超え

るほどの多雨であるため土壌の流出が激しく、したがって土壌層はうすいため炭酸塩は少なく、それによる酸性降水物の中和は多く望めない。

土壌粒子の表面は一部の土壌を除いて大部分はマイナスに帯電しており、この部分に Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{2+} , K^{2+} などの塩基性陽イオンが吸着している。これらが土壌水中の H^+ とのイオン交換により中和作用を示すが、前記したように屋久島は土壌層が他の地域に比べて薄い上に花崗岩地域であるため酸に対する中和能力は低い。森林地帯での降水は、その一部は樹冠にて遮断されたり大気中へ蒸発する。それ以外の大部分が地表面に到達する。地表面に到達した降水は、滞留時間の短い土壌水や滞留時間の長い基岩内部にまで浸透した基岩水となる。渓流水の水質はこれらの単純混合であり、渇水期においては基岩水の影響が大きくなることが以前の研究で明らかにされている。したがって酸性降水物による土壌や陸水の水

福岡県保健環境研究所 (〒818-0135 福岡県太宰府市大字向佐野39)

*九州大学大学院理学研究科 (〒810-0044 福岡市中央区六本松4-2-1)

**摂南大学工学部土木工学科 (〒572-8508大阪府寝屋川市池田中町17-8)

質形成過程に与える影響は大きいものと考えられる。

本研究では、照葉樹林帯を流域とする屋久島西部地域において、その渓流水の水質形成にどのような鉱物が関与するかを、化学風化する水 - 二酸化炭素 - 岩石相互作用から考察した。さらに、長距離移流による酸性物質が酸中和能の低い花崗岩地域にどのように影響するかを検討した。

2 研究方法

2.1 調査対象地域

本研究の調査は九州本土の最南端佐多岬から南へ60km、北緯30度20分、東経130度30分に位置する屋久島の西部地域で行った。屋久島の一部は1993年白神山地とともに、日本で初めて世界遺産条約による自然遺産としてユネスコにより認定登録され、西部地域もそれに含まれている。調査地点は屋久島西部地域の国割岳を源流部とする、流域面積1.54km²の川原1号溪流であり、調査は晴天時と降雨時に行った。

2.2 実験方法

採取した試料は、現場で水温、ECを測定し、研究室に持ち帰った試料はただちに0.45μmのメンブレンフィルターによりろ過し、渓流水中の溶存成分濃度は、Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺、Cl⁻、NO₃⁻及びSO₄²⁻についてはイオンクロマトグラフィー、SiO₂についてはモリブデン黄吸光度法、HCO₃⁻については酸塩基滴定により求めた。また、1年間の物質の移動量を求めるために必要な河川流量をプロペラ式のプライス流速計を用いて測定し、降水量は転倒楯式雨量計にデータロガーを接続して観測した。

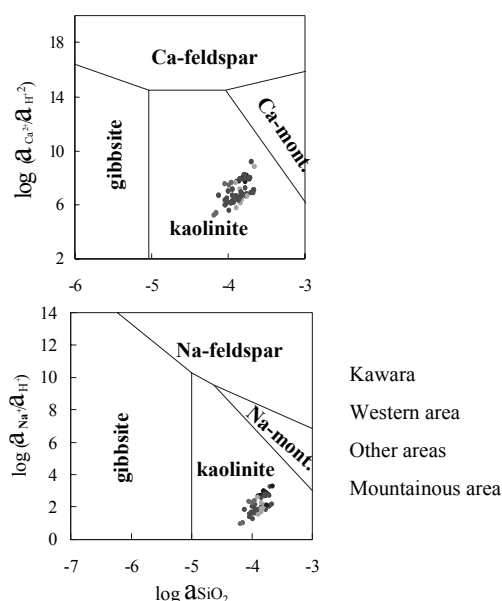
3 結果及び考察

3.1 渓流水の形成過程

降雨が森林の樹冠に到達すると、一部は遮断されるが、大部分は林内雨と樹冠流に分かれる。樹冠を通過する降水は、樹冠上の乾性沈着物を洗い流したり、樹冠上での蒸発や葉面上での反応を経て地表面に到達し、一部はそのまま流出する。これを表面流出水と呼ぶ。また流出しなかった一部は、基岩内部にまで浸透し溜められ、化学風化により一次鉱物を二次鉱物へと変化させる。その時、アルカリ金属やアルカリ土類金属が溶出する。このような水は基岩水と呼ばれ、基底流出水は基岩水の影響を色濃く受けるため基底流出水は化学風化由来の渓流水質成分と考えることができる。渓流水の水質はこの表面流出水と基底流出水との単純な混合であると理解されている。

3.2 風化安定図

採取した渓流水の溶存成分分析の結果からその測定値を風化安定図中にプロットした。風化安定図をFig. 1に示した。この図は、基岩内部での化学風化における平衡反応を表したものである。実際の渓流水の測定値を用いて、水 - 鉱物間化学平衡計算プログラムであるWATEQを用いて活量を計算した。屋久島の花崗岩中には、石英の次に斜長石が多く、また渓流水中のカリウムイオンの濃度が低いことからカリ長石の風化による影響は、斜長石に比べると無視できるとし、化学風化を受ける一次鉱物としては、Ca長石(Anorthite)とNa長石(Albite)の固溶態である斜長石を考えた。この風化安定図における線は



Activity diagram showing the chemical composition of mountain streams and river waters collected from Yakushima Is.

Kaolinite is the stable phase.

Fig. 1 Activity diagram showing chemical composition of small stream waters collected Yakushima Is.

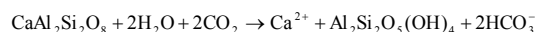
鉱物間と水の平衡関係より求め、それぞれの鉱物と水との反応式は3.3に示した。Fig. 1より、採取した渓流水は晴天時、降雨時にかかわらず、カオリナイトの安定領域に存在することが確認された。九州大学付属福岡演習林で行われた研究では、湯水期においては、Ca-モンモリロナイトとカオリナイトの間の溶解平衡により、Caの濃度が制御されているという結果が得られた。一般に基底流出水においては基岩水の化学的性質が顕著に示され、例えばCa-montmorillonite - Kaoliniteのような溶解平衡が成立すると考えられる。しかし、本研究の対象地域である屋久島西部地域の渓流河川群は、国割岳をそ

の源流部とする急峻な（平均斜度 20°）河川である．そのため帯水層のタンクが他の非石灰岩地域に比較すると小さいので滞留時間が短く演習林のような溶解平衡が成り立たず、カオリナイトの生成の方向に化学風化は進行しているということが明らかになった．

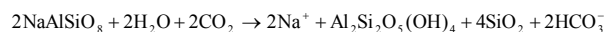
3.3 化学風化によって生成した炭酸水素イオンとケイ酸

化学風化とは土壌中の二酸化炭素と鉱物、水の反応である．Ca 長石及び Na 長石の化学風化によってカオリナイトが生成する場合の反応式は以下ようになる．

Anorthite – Kaolinite



Albite – Kaolinite



この式から考えられる化学風化によって生成した HCO_3^- に対する SiO_2 の渓流水中への最大溶出量は、Albite が Kaolinite への化学風化のみを考えた場合であり、 SiO_2 は HCO_3^- の 2 倍であることが分かる．そこで、実際の測定値の HCO_3^- 濃度と SiO_2 濃度を Fig. 2 にプロットした．この結果より、 HCO_3^- に対して明らかに多くの SiO_2 が溶出

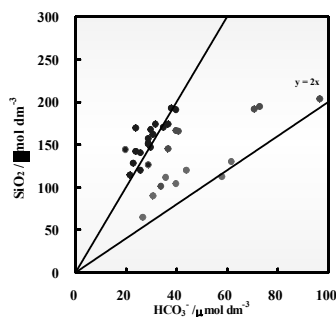


Fig. 2 Relationship between the concentration of SiO_2 and HCO_3^- in Yakushima Is.

していることが分かる．この結果より化学風化へ、何らかの形で酸が関与していることが示唆された．

3.4 非海塩性硫酸の化学風化への関与

Fig. 3 に渓流水中の SO_4^{2-} 濃度から、海からの巻き上げにより渓流水中に添加する海塩由来の SO_4^{2-} 濃度（sea salt : ss-SO_4^{2-} ）を除いた、非海塩由来の SO_4^{2-} （non sea salt : nss-SO_4^{2-} ）と HCO_3^- の当量の和を SiO_2 に対してプロットした．

nss-SO_4^{2-} は以下の式により計算した．

$$[\text{nss-SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{sample}} - [\text{Cl}^-]_{\text{sample}} * \frac{[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{sea}}}{[\text{Cl}^-]_{\text{sea}}}$$

渓流水中の Cl^- 濃度と ss-SO_4^{2-} 濃度は海水中の比と等し

い、という考えからこの式は成り立っている．

この結果、 nss-SO_4^{2-} と HCO_3^- の当量の和に対して SiO_2 はその 1.4 倍になることが分かった．斜長石中の Albite

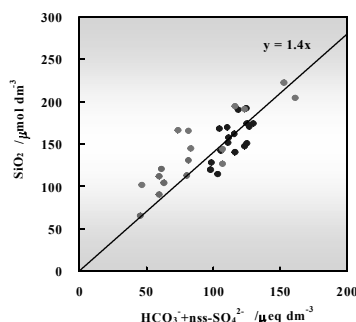


Fig. 3 Relationship between the concentration of SiO_2 and the equivalent concentration of $\text{HCO}_3^- + \text{nss-SO}_4^{2-}$ for surface waters in Yakushima Is.

のみの化学風化によって SiO_2 が渓流水中に溶出してくる際には、前記したとおり nss-SO_4^{2-} と HCO_3^- の当量の和に対して SiO_2 は 2 倍になると考えられるが、実際には Anorthite や黒雲母等のような鉱物の化学風化も関与しているため、この値は妥当であると考えられる．この結果より、化学風化に何らかの形で nss-SO_4^{2-} が関与していること示唆された．

3.5 化学風化への関与方法

それでは、この nss-SO_4^{2-} が風化にどのような過程で関与するのだろうか．まず第一に考えられるのは nss-SO_4^{2-} から供給される H^+ が直接風化に影響することが考えられる．化学風化では土壌 CO_2 と H_2O から H^+ が供給され、この H^+ が風化に用いられるが、硫酸などの酸性物質が多い場合であるところの酸性物質から供給される H^+ が優先的に風化に関与していると考えられる．

次に、化学風化に伴って生成した HCO_3^- が酸性物質からの H^+ を中和することも考えられる．しかし、これら二つのうちどちらのメカニズムで風化が進行するかは今のところ明らかにできていないため、この部分は今後研究の余地がある．

いずれにせよ、化学風化に用いられる H^+ の比率では 70% ~ 80% が nss-SO_4^{2-} であるという結果が得られた（Fig. 4）．この結果、酸性降水物の中和が化学風化に関連して行われているということが明らかになった．

長野県天竜川支川の小流域の調査報告のように日本国内の流域では、化学風化に用いられる H^+ の供給源の大部分は CO_2 の溶解によるものであり、また酸性降水物を含むこれらの H^+ は鉱物の化学風化により中和され、短期間で陸水が酸性化することはないという報告が出されている．しかし、本研究において対象とした屋久島西部地域では、 H^+ の供給源の大部分が酸性降水物による

ものであり、これらの酸性降水物の流域への負荷が増え続けるのであれば、短期間のうちに渓流水の酸性化が起こることが示唆された。

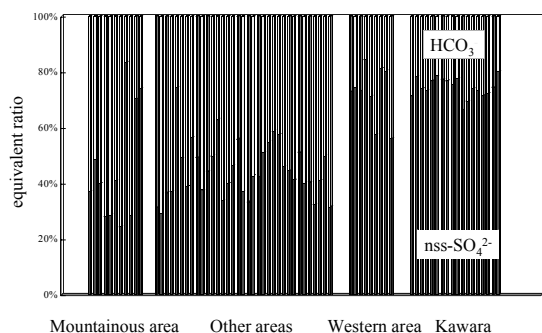


Fig. 4 The equivalent ratio of nss-SO₄²⁻ and HCO₃⁻ relatively to chemical weathering

今回の調査地域である屋久島西部地域において化学風化に伴う炭素消費量は 0.0008 kg m⁻² y⁻¹であった。この値は石灰岩地域の 1/20 であり、他の非石灰岩地域と比べても小さい値であった。しかし、SiO₂ の溶出量は炭素消費量に比較して多い。Fig. 1 に示すように、SiO₂ 濃度は HCO₃⁻ と nss-SO₄²⁻ イオン濃度に対して直線関係を示した。屋久島西部地域における化学風化の特徴の一つは、風化に関与する H⁺ の供給が土壌 CO₂ だけでなく酸性降水物によることが初めて明らかになった。

4 結論と今後の課題

本研究では、酸性物質の中和能に乏しいと考えられる屋久島西部地域内川原 1 号流域内において、化学風化に関連して行われる、長距離移流により飛来するとされる酸性物質の中和機構を検討した。以下に本研究での成果と今後の課題を示す。

屋久島西部地域川原 1 号流域において、化学風化によって生じる HCO₃⁻ 濃度と SiO₂ 濃度の関係から、斜長石の化学風化から予想されるよりも大きな SiO₂ の溶出が確認された。この結果より、土壌 CO₂ からの H⁺ 以外にも、風化に関与する H⁺ の存在が示唆され、その供給源としては nss-SO₄²⁻ によるものであると理解された。このことにより、酸性降水物が風化のメカニズムに関連して中和されていることが明らかになった。また、nss-SO₄²⁻

が化学風化に寄与する割合は H⁺ 供給源の 70% から 80% を占めており酸性降水物による渓流水質への影響は大きく、今後短期間のうちに渓流水の酸性化が起こることが示唆された。しかし、nss-SO₄²⁻ によって放出される H⁺ を化学風化に関連してどのように中和しているのかは本研究中では不明なため、屋久島内の他の流域調査によって明らかにすべきである。

5 行政的意義

酸性雨の陸水影響をモニタリングする上で最適と考えられる屋久島において、人為的酸性降水物による潜在的な陸水の酸性化現象を明らかにしたことは意義がある。すなわち、環境汚染の系が複雑な地点では陸水の酸性化がこのようなシンプルに発現しないであろうし、おそらくこの現象を他の地点で見いだすことは不可能であろう。しかし、この結果は環境汚染の系が複雑な地点の解析に大いに役立つと考える。

文 献

- 1) O. Nagafuchi, R. Suda, H. Mukai, M. Koga and Y. Kodama: Analysis of long-range transported acid aerosol in rime founded at Kyushu Mountainous regions, Japan, War. Air Soil Poll., 85, 2351-2356(1995).
- 2) O. Nagafuchi, H. Mukai and M. Koga: Black acidic rime ice in the remote island of Yakushima, a world natural heritage area. War Air Soil Poll., 130, 1565-1570(2001).
- 3) 生原喜久雄: 森林流域における渓流水質の形成, 現代の林学 6 「森林水文学」, p218(1992)
- 4) 池田英史, 宮永洋一: 鉱物の化学風化による酸性降水物中和作用の評価法, 電力中央研究所報告, U96017(1996)
- 5) 一國雅巳: ケイ酸塩の風化とその生成物, 日本科学会編, 化学総説 4, 土の化学, p11 (1989).

シュロガヤツリ及び炭入りコンクリートの水質浄化能の実証化研究

- その1 - シュロガヤツリによる環境の再生

研究期間（平成11年度～13年度）

中村 融子^{*}，土田大輔^{*}，緒方健^{*}，徳永隆司^{**}，世利桂一^{***}

要 旨

本研究敷地内池にシュロガヤツリを植栽し、水質浄化効果などについて検討した。シュロガヤツリは水耕栽培が可能であり、冬期でも夏期の1/10ではあるが生長することが分かった。シュロガヤツリによるT-N及びT-P除去量は0.363及び0.089g/m²・dで、植栽面積6割で、流入負荷量に対するシュロガヤツリに固定されたN及びPは、6及び15%であった。また、植栽前の池水のpHは、夏期に10以上まで上昇することがあったが、植栽後、常に排水基準値を満足したことから、水質改善効果が確認された。水生昆虫は、6年間で、トンボ類など30種確認し、シュロガヤツリの植栽は、多数の水生昆虫の定着を促すことが分かった。

[キーワード：シュロガヤツリ，水質浄化，窒素，リン，富栄養化]

1 はじめに

これまで、植物植栽による水質浄化は、安価で容易であることから、多く検討されてきた¹⁾⁻²⁾。その代表的なものにホテイアオイ、ヨシ、キショウブなどがあるが、耐寒性、生長力及び再利用の面から、これらに代わる新しい植物としてシュロガヤツリ (*Cyperus alternifolius* L.)³⁾に注目した。

シュロガヤツリは、マダガスカル島原産と言われている多年草の植物で、現在、日本では一部野生化している。その特徴は、株分けで容易に増やすことができること、水耕栽培³⁾が可能であること、非木材紙などへの再利用ができることである。

本研究敷地内池は、施設排水が流入する池で、夏季には、池水が植物プランクトンの増殖によって緑化し、透視度が低下するとともにpHが10以上まで上昇する現象が観測された。また、このとき、水生生物もほとんど生息していない状況であった。そこで、水質の改善と生態系を回復することを目的として、シュロガヤツリを植栽し、その効果について検討した。

2 方法

2・1 実験池及び植栽方法

実験に使用した池（本研究敷地内池）は、水深0.45 m、面積270m²でコンクリート製である。施設本館の雑排水とし尿が処理施設を通過後、池に流入する。滞留時間は約5日である。

植栽方法は土壌を使用しない水耕栽培方式で、植栽面積は池面積の約6割を占めた。

2・2 生長率及び栄養塩の除去量

生長率は、以下の式に従って求めた。

$$Y_t = Y_0(1+X)^t \quad (1)$$

ここで、Y_tはt日後のシュロガヤツリの重量、Y₀は植栽したシュロガヤツリの重量、tはY₀からY_tになるまでの日数、Xは生長率である。

シュロガヤツリは、水面より60cmの高さで刈り取り、その乾燥重量を測定し、単位面積、1日あたりの刈り取り量を求めた。この刈り取り量にシュロガヤツリの窒素(N)及びリン(P)の含有量を乗じて、刈り取りによる栄養塩の除去量を算出した。

2・3 水質分析

水質測定項目は、水温、pH、溶存酸素(DO)、電気伝導率(EC)、化学的酸素要求量(COD)、全窒素(T-N)、全リン(T-P)及びクロロフィルa量(Chl-a)である。

*福岡県保健環境研究所

(〒818-0135 福岡県太宰府市大字向佐野39)

**リサイクル総合研究センター

(〒808-0135 福岡県北九州市若松区ひびきの2番1号)

***福岡県商工部新産業・技術振興課

(〒812-8577 福岡県福岡市博多区東公園7番7号)

池からの流出水については、Chl-aを除く項目は、1997年7月から1998年8月まで、毎月1回採水し、分析した。Chl-aはこの期間に5回測定した。流入水については、1997年11月、1998年2月、5月及び8月に、土、日及び祝日を除く連続5日間、9時から17時まで2時間おきに採水し、分析を行い、その平均値をその月の流入水の水質とした。

2・4 水生昆虫の調査

1997年10月から2002年5月に、14回調査した。D-フレームネットを用い、根際や底質（沈殿物）をランダムにすくい、水生昆虫を採取した。

3 結果及び考察

3・1 シュロガヤツリの生長

式(1)に従って生長率を求めると、夏季の生長率は平均で4.3%、冬季では0.5%であり、年間を平均すると、1.6%であった。同じ池を用いてホテイアオイの生長率を測定した結果⁴⁾と比較すると、シュロガヤツリの生長率は、夏季にはホテイアオイのほぼ5割であったが、冬季にはホテイアオイは枯死することから、一年を通して考えると、冬季でもわずかに生長するシュロガヤツリの方が、水質浄化には有利といえる。

3・2 水質浄化効果

測定結果を図に示す。流出水のpH値は、植栽直後の1997年7月に9.0と高い値であったが、それ以降は、常に排水基準の8.6以下であった。流出水のT-Nは、1997年10月から11月及び1998年5月から7月にかけて低い値を示した。1997年10月から11月では、T-Pも同様に低い値を示し、また、シュロガヤツリの生長率が大きな時期で、繁殖するに十分なスペースがあったことから、シュロガヤツリの吸収効果が大きいことによるものと考えられた。1998年5月から7月は、T-Pは減少しておらず、D0も飽和度に換算して5.7%から14%であったことから、シュロガヤツリの繁殖が圧密状態になり、吸収効率が著しく低下したのと考えられ、T-Nの減少は、脱窒によるものと推察された。

3・3 栄養塩の除去量

シュロガヤツリのN及びP平均含有量は、茎葉部で1.30%及び0.32%、根部で1.34%及び0.29%であった。また、シュロガヤツリ全体に対する茎葉部の割合は38%であった。

水面より60cmでの刈り取り量は、年間平均で28g/m²・d（夏季：53.5g/m²・d、冬季：2.7g/m²・d）であった。よって、T-N及びT-Pの除去量は、年間平均0.363g/m²・d（夏季：0.695g/m²・d、冬季：0.035g/m²・d）及び0.089g/m²・d（夏季：0.171g/m²・d、冬季：0.008g/m²・d）となった。1998年3月に刈り取ったときの生育量は1,320g/m²であることから、全刈り取りは81,200gとなる。よって、T-Nの

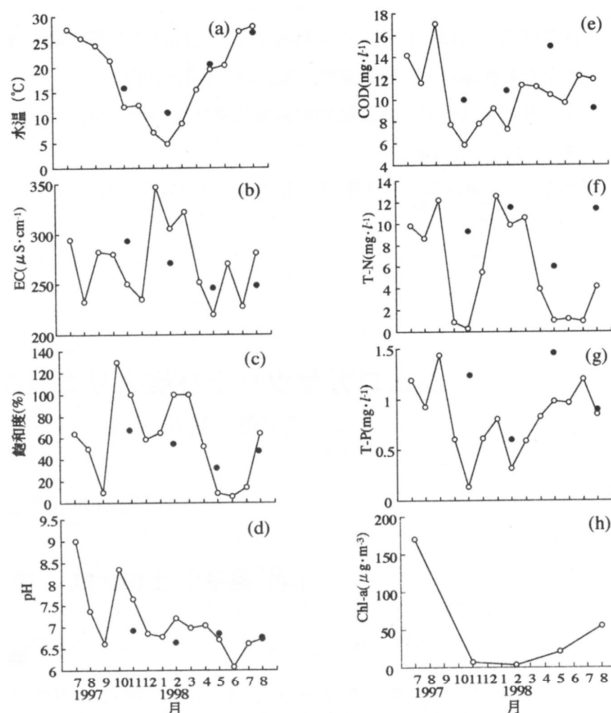


図 池の水質調査結果

○：流出水， ●：流入水

除去量は1,055g、T-Pが259gと計算された。一方、この9カ月間に池に流入した栄養塩の負荷量は、T-Nが40,600g、T-Pが4,390gであることから、刈り取りによる栄養塩の除去率はT-Nで2.5%、T-Pで5.8%となるが、根部を含めると、T-Nで6%、T-Pで15%がシュロガヤツリに固定されたことになる。

3・4 水生昆虫

1997年10月から2002年5月までの14回の調査で、カゲロウ目3種、トンボ目12種、カメムシ目7種、コウチュウ目8種の計30種確認した。このことから、シュロガヤツリの植栽は、多数の水生昆虫の定着を促すことがわかる。

4 まとめ

シュロガヤツリのT-N及びT-P除去量は0.363及び0.089g/m²・dであった。また、冬季にもわずかではあるが生長することから、安価で容易な水質浄化方法として、シュロガヤツリが使用可能であることが確認された。

（行政的意義、貢献）

県内各地で、シュロガヤツリを河川水や池水の水質浄化、事業場排水の3次処理等に使用する計画のある市町村または事業場等の指導にあたることにより、県内各地での環境再生に寄与している。

参考文献

- 1) 平野浩二 (1995) 花卉の水耕栽培による団地浄化槽二次処理水中の栄養塩除去, 資源環境対策, **31**, 1041-1050.
- 2) 徳永隆司 (1981) 水生植物の水質汚濁防止への利用, 用水と廃水, **23**, 127-135.
- 3) 縣和一, 宮崎彰, 青木則明, 宋祥甫, 児島安信, 日隈由安 (1998) ゴルフ場調整池における水面緑化, 水質浄化並びに植物生産のための水上栽培法に関する研究, 西日本グリーン研究所研究報告, **1**, 23-30.
- 4) 徳永隆司, 北喜代志, 北直子, 森本昌宏 (1978) ホテイアオイの生長と無機栄養元素の貯蔵, 日本水処理生物誌, **14**, 1-8

シュロガヤツリ及び炭入りコンクリートの水質浄化能の実証化研究

- その2 - 竹炭入りコンクリートによる水質浄化能の評価

研究期間 (平成11年度～13年度)

中村 融子^{*}, 土田大輔^{*}, 緒方健^{*}, 徳永隆司^{**}, 世利桂一^{***}

要 旨

炭入りコンクリートでは, Cr^{6+} が炭に吸着することにより, Cr^{6+} の溶出は, 炭の入っていないコンクリートと比較して, 1/10以下となった. 炭入りコンクリート及び炭の入っていないコンクリート試験片を本研究所敷地内池に3ヶ月間浸漬し, それら表面の生物付着量及び好気性従属栄養細菌数を測定したところ, 炭入りコンクリートの方が約3倍高かった. また, 人工下水を用いてBODの減少を観察したところ, 炭入りコンクリートを使用の方が炭の入っていないコンクリートより早くBODが低下した. これらのことから, 炭入りコンクリートの方が, 炭の入っていないコンクリートより, 水質浄化効果が高いことが期待された.

[キーワード : 炭, 間知ブロック, Cr^{6+} , BOD, 水質浄化]

1 はじめに

竹炭や木炭等の炭化物には, 水質の浄化能があることが報告されている¹⁾. しかし, これらは炭化物が有機汚濁物質を吸着する効果を利用したものであり, 吸着量が有限であるため, 飽和した後, 交換が必要となる. そこで, 浄化能を持続させるために, コンクリートに炭化物を含有させ, 微生物の付着を促し, 水質浄化に役立たせることを目的とした竹炭入りコンクリートを作製した²⁾. 本研究では, 作製した炭入りコンクリートの特性及び浄化能について検討した.

2 方法

2・1 六価クロム (Cr^{6+}) の溶出試験

Cr^{6+} の溶出は, 炭入りコンクリート及び炭の入っていないコンクリート試験片をそれぞれ蒸留水250mlに浸し, 20℃恒温室内で振とう攪拌 (80rpm) した. pH及びECが安定したところで, 試料を採取し, ジフェニルカルバジド吸光光度法によって測定し求めた. また, 0.1mg/lの

濃度の Cr^{6+} 溶液1lに炭 (竹炭) 10gを添加し, 経時変化をみた.

2・2 生物付着量及び好気性従属栄養細菌数

試験片を本研究所敷地内池に約3ヵ月間浸漬し, 一定面積から付着生物をハブラシで落とし, これを, 105℃で乾燥して単位面積あたりの重量として求めたものを生物付着量とした. また, PYG寒天培地表面に塗布して20℃で14日間培養し, 出現したコロニー数を好気性従属栄養細菌数とした.

2・3 水質浄化能

本研究所敷地内池で微生物を付着させた炭入りコンクリート及び炭の入っていないコンクリートの試験片5個をそれぞれ合成下水200mlに入れ, 20℃恒温室内で振とうし, 数時間おきに試験水 (合成下水) を採取し, BODを求めた.

3 結果及び考察

3・1 Cr^{6+} の溶出

溶出試験の結果では、炭の入っていないコンクリートでは、 Cr^{6+} が0.99mg/l検出された。しかし、炭入りコンクリートでは、0.06mg/lであり、炭の入っていないコンクリートと比較して非常に小さい値であった。炭を0.1 mg/lの濃度の Cr^{6+} 溶液に浸し、経時変化をみたところ、図1に示すように、徐々に減少していることから、炭が Cr^{6+} を吸着しているものと考えられた。

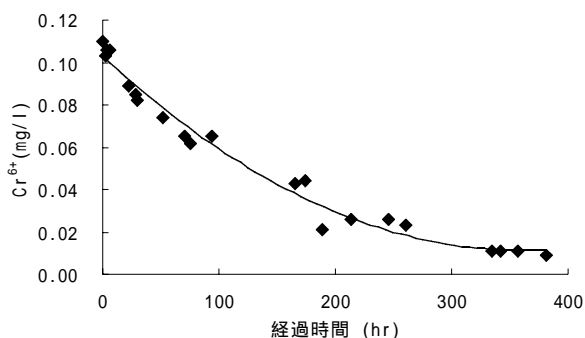


図1 Cr^{6+} の経時変化

3・2 生物付着量

生物付着量及び好気性従属栄養細菌数を表1に示す。炭入りコンクリートの生物付着量及び好気性従属栄養細菌数は、炭の入っていないものに比べ、約3倍であった。これは、コンクリートに炭を含有させたことにより、表面積が増したため、微生物などの付着量が増大したと推察された。

表1 生物付着量及び好気性従属栄養細菌数

種類	炭入りコンクリート	炭の入っていないコンクリート
生物付着量(mg/cm ²)	1.22	0.42
好気性従属栄養細菌数(×10 ⁶ CFU/cm ²)	14.5	5.20

3・3 水質浄化

池に3ヶ月間浸漬し生物が付着した試験片に、BODを調整した人工下水を加え、BOD残存率の経時変化を測定し、結果を図2に示す。BODが開始時の50%以下になるのに要する時間は、炭入りコンクリートの方が炭の入っていないコンクリートに比べ、約4時間速かった。よって、炭入りコンクリートの方が水質浄化能が高いと考えられた。

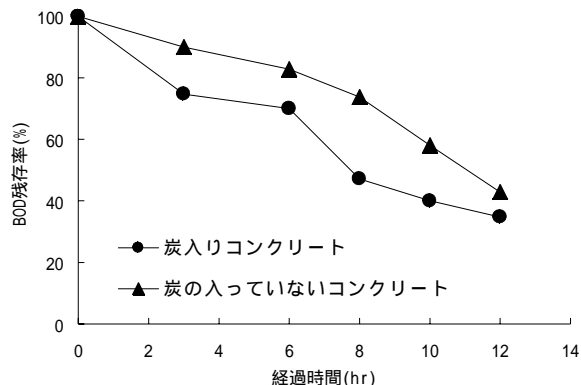


図2 BOD残存率

4 まとめ

河川護岸用間知ブロックに、炭を含有させることにより、コンクリート表面に微生物などがより多く付着し、BOD除去効果が增大することが期待された。

(行政的意義、貢献)

現在、福岡県では、竹林の増加や建築廃材の増加が問題となっている。それらの有効利用方法として、炭入りコンクリートを作製し、製品化するとともに、静脈産業といわれるリサイクル産業の育成に貢献した。

参考文献

- 1) 田中淳夫(1999) 伐って燃やせば森は守れる, 羊泉社, 108-114
- 2) 世利桂一, 徳永隆司, 中村融子, 野田和孝, 倉富伸一(2000) 植物系炭化物を混合した機能性コンクリートの調整と水質浄化特性, 第50回日本木材学会研究発表要旨集, 542

福岡県における環境放射能の調査研究

[地下公共施設におけるラドン濃度測定と線量評価]

-福岡市天神地下街-

研究期間 (平成12年度～平成13年度)

植崎幸範^{*1}, 床次眞司^{*2}

要 旨

福岡市にある天神地下街においてラドン濃度を測定した。ラドン濃度は $1.9 \sim 13.6 \text{Bq/m}^3$ に分布し、その平均値は算術平均で $6.9 \pm 2.4 \text{Bq/m}^3$ であった。ラドン濃度は深夜から午前中に高く、午後に低い日変動を示した。ラドンとラドン娘核種との関係を示す平衡ファクタは 0.21 ± 0.10 であり、エアロゾルの粒度別個数分布から求めたラドン娘核種の放射能中央径は 150nm 、経験式によって推定された非付着成分比は 0.025 であった。国連科学委員会(UNSCEAR)1993年報告の線量換算係数を用いて計算した、天神地下街に勤務する職業従事者のラドンによる年間実効線量は 0.024mSv/y と推定された。

[キーワード: ラドン濃度, ラドン娘核種, 天神地下街, 実効線量, 平衡ファクタ]

1 はじめに

地下公共施設におけるラドン濃度の実態を把握するため、福岡市天神地下街でのラドン濃度のレベル、空間分布及び時間的変動など、線量評価に関連した環境パラメータの計測を行った。

さらに、このような特殊環境下で働く人々のラドン及びラドン娘核種による年間実効線量を推定した。

2 方法

ラドン濃度の測定にはラドン濃度水準調査で使用されたパッシブ型ラドン濃度測定器を用いた。ラドン濃度測定器は唐草模様の金網で仕切られた高さ 3m の天井裏(深度 5m)に1か所に1台ずつ計15台を設置した。

測定期間は1998年4月～1999年6月までの1年3か月間とした。各測定器は1～3月(冬期), 4～6月(春期), 7～9月(夏期), 10～12月(秋期)の3か月ごとに交換した。

3 結果と考察

(1) 天神地下街(地点番号2～16)におけるラドン濃度は $1.9 \sim 13.6 \text{Bq/m}^3$, 算術平均値は $6.9 \pm 2.4 \text{Bq/m}^3$ であっ

た(表1)。

ラドン濃度は正規分布を示し、その90パーセンタイルは 10.2Bq/m^3 であった。

地下街のラドン濃度と地下2階のラドン濃度との間に有意差は認められなかった。

(2) 地下街における季節ごとの算術平均値は $5.9 \sim 7.7 \text{Bq/m}^3$ で、ラドン濃度に有意な季節変動は認められなかった。

(3) 地下街周辺の屋外ラドン濃度は $0.0 \sim 6.4 \text{Bq/m}^3$, 算術平均値は $3.3 \pm 2.0 \text{Bq/m}^3$ であった(表2)。

(4) 7月及び1月に中央広場(地点番号14)においてアクティブ型の測定器であるアルファガードを用い、1時間ごとにラドン濃度を測定した。ラドン濃度は8～12時及び23～24時に高く、13～22時に低くなる日変動を示した(図1)。

(5) 7月に中央広場においてWLメータを用い、平衡等価ラドン濃度を測定した。

ラドン娘核種濃度の指標となる平衡等価ラドン濃度は $0.9 \sim 9.3 \text{Bq/m}^3$ まで変動し、算術平均値は $3.3 \pm 2.3 \text{Bq/m}^3$ であった。

*1福岡県保健環境研究所 (〒818-0135 福岡県太宰府市向佐野39)

*2放射線医学総合研究所 (〒263-8555 千葉県稲毛区穴川4-9-1)

表 1 天神地下街におけるラドン濃度結果 (Bq/m³)

測定地点番号	1998年4月-1998年12月			1999年1月-1999年6月	
	春期	夏期	秋期	冬期	春期
1	12.4 ± 2.4	7.1 ± 1.8	9.0 ± 2.0	7.4 ± 1.9	4.4 ± 1.6
2	8.5 ± 2.0	6.8 ± 1.7	9.7 ± 2.1	7.8 ± 2.0	4.4 ± 1.6
3	7.4 ± 1.8	5.3 ± 1.6	4.0 ± 1.4	5.8 ± 1.8	6.0 ± 1.8
4	7.8 ± 1.9	3.8 ± 1.4	3.6 ± 1.4	7.8 ± 2.0	8.4 ± 2.1
5	8.9 ± 2.0	9.0 ± 2.0	5.5 ± 1.6	6.6 ± 1.8	5.2 ± 1.7
6	5.8 ± 1.6	4.2 ± 1.4	13.6 ± 2.5	7.8 ± 2.0	8.4 ± 2.1
7	5.8 ± 1.6	6.4 ± 1.7	4.8 ± 1.5	10.9 ± 2.3	6.4 ± 1.8
8	8.9 ± 2.0	9.3 ± 2.0	10.9 ± 2.2	6.2 ± 1.8	4.0 ± 1.5
9	8.5 ± 2.0	5.7 ± 1.6	7.1 ± 1.8	5.0 ± 1.7	2.4 ± 1.3
10	5.0 ± 1.5	4.9 ± 1.5	9.4 ± 2.1	5.8 ± 1.8	3.2 ± 1.4
11	8.2 ± 1.9	7.1 ± 1.8	6.3 ± 1.7	7.8 ± 2.0	5.6 ± 1.7
12	6.6 ± 1.7	8.6 ± 1.9	10.9 ± 2.2	10.9 ± 2.3	4.4 ± 1.6
13	6.6 ± 1.7	4.6 ± 1.5	4.8 ± 1.5	3.8 ± 1.5	8.0 ± 2.0
14	11.7 ± 2.3	4.2 ± 1.4	12.8 ± 2.4	9.3 ± 2.1	9.2 ± 2.1
15	8.9 ± 2.0	8.2 ± 1.9	7.1 ± 1.8	7.0 ± 1.9	9.2 ± 2.1
16	1.9 ± 1.0	6.4 ± 1.7	4.8 ± 1.5	7.0 ± 1.9	3.2 ± 1.4
地下街の平均値	7.4 ± 0.3	6.3 ± 0.2	7.7 ± 0.4	7.3 ± 0.2	5.9 ± 0.3

測定地点番号 1 は地下2階の中央制御室である。

表 2 天神地下街周辺の屋外ラドン濃度結果 (Bq/m³)

測定地点番号	1998年4月-1998年12月			1999年1月-1999年6月	
	春期	夏期	秋期	冬期	春期
17	2.7 ± 1.2	1.6 ± 1.0	2.9 ± 1.2	3.8 ± 1.5	0.0 ± 0.9
18	6.2 ± 1.7	4.6 ± 1.5	0.2 ± 0.7	5.0 ± 1.7	3.9 ± 1.6
19	4.3 ± 1.4	6.4 ± 1.7	1.7 ± 1.0	1.1 ± 1.1	4.8 ± 1.7
平均値	4.4 ± 1.8	4.2 ± 2.4	1.6 ± 1.3	3.3 ± 2.0	2.9 ± 2.5

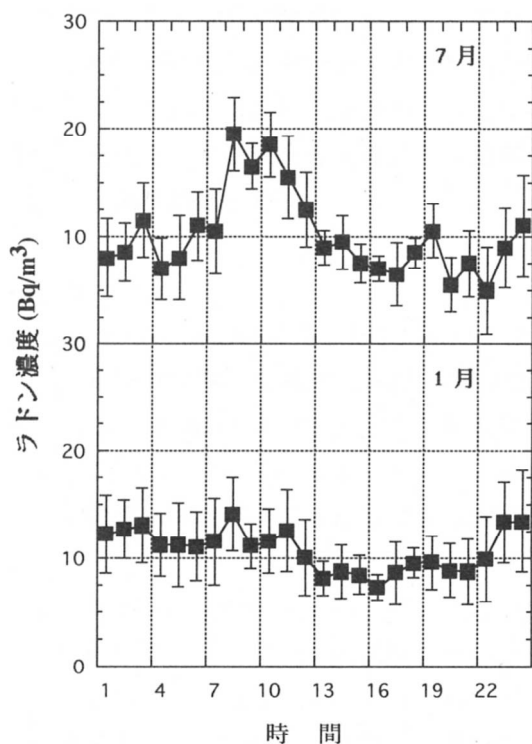


図 1 天神地下街(地点14)におけるラドン濃度の日変動

ラドン濃度とラドン娘核種濃度との関係を示す平衡ファクタは0.13~0.75まで変動し、営業時間帯(8~21時)の平衡ファクタは0.21±0.10であった(図2)。

(6) 天神地下街における職業従事者の実効線量を UN SCEAR1993の方式¹⁾により求めた結果、ラドンによる年間実効線量は0.024mSv/yと推定された。

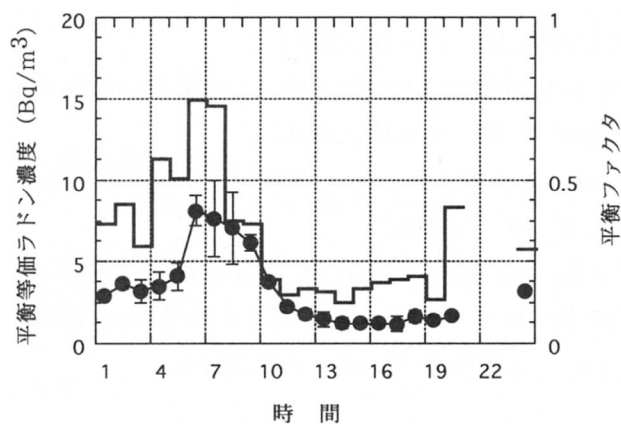


図 2 天神地下街(地点14)における平衡等価ラドン濃度及び平衡ファクタの日変動
平衡等価ラドン濃度(●:左軸)及び平衡ファクタ(ステップグラフ:右軸)を示す。

4 まとめ

天神地下街における平均ラドン濃度 6.9Bq/m^3 は屋外ラドン濃度の2倍程度とあまり高くなく、全国の屋内ラドン濃度の算術平均値²⁾ 15.5Bq/m^3 の1/2以下の濃度であった。ラドン濃度の空間的な分布によるばらつきは比較的小さく、季節による明らかな濃度変化は認められなかった。

ラドン及びラドン娘核種濃度は空調システムの稼働中は低く、停止すると上昇する傾向がみられた。

天神地下街における職業従事者の実効線量 0.024mSv/y は、わが国のラドンによる実効線量 0.46mSv/y に対し10%以下の割合であった。

本調査に当たって、測定器の設置等種々の便宜をはかって頂いた福岡地下街開発株式会社及び西鉄ビル管理株式会社の関係者各位へ深甚の意を表します。

5 行政的意義

本研究は、福岡県における放射能による被ばく線量の現状を明らかとする唯一の調査研究であり、自然放射線の変動^{3,4)}及び代表的な人工放射性核種¹³⁷Cs⁵⁾並びに天然放射性核種のラドン⁶⁾について環境中の濃度レベル、変動及び挙動等の実態を解明し、実効線量を推定することで、県民の安全と健康に寄与した。

参考文献

- 1)UNSCEAR ; Sources and effects of ionizing radiation, United Nations, New York(1993).
- 2)T.Sanada, K.Fujimoto, K.Miyano, M.Doi, S.Tokonami, M.Uesugi and Y.Takata ; Measurement of nationwide indoor radon concentration in Japan, J. Environ. Radioactivity, **45**, 129-137(1999).
- 3)榎崎幸範:連続モニタによる空間放射線量率の測定と解析,保健物理, **35**, 187 ~ 192(2000).
- 4) 榎崎幸範,加留部善晴:空間ガンマ線量率への黄砂の影響,保健物理, **36**, 123 ~ 129(2001).
- 5)榎崎幸範:森林内における土壌中¹³⁷Csの分布と特徴,保健物理, **37**, 28 ~ 36(2002).
- 6)榎崎幸範,床次眞司,真田哲也,菅野信行,山田裕司:地下公共施設におけるラドン濃度測定と線量評価-福岡市天神地下街-,保健物理, **35**, 435 ~ 442(2000).

R D F 焼却灰の有効利用等における安全性の評価に関する研究

研究期間（平成12年度～13年度）

鳥羽峰樹^{*}、永瀬誠^{*}、高橋浩司^{*}、土田大輔^{*}、石黒靖尚^{*}、松枝隆彦^{*}、徳永隆司^{**}

要 旨

RDF 焼却灰とその有効利用製品等の重金属類含有量及び環境庁告示46号の方法による溶出試験を行い、RDF 焼却灰の性状把握及び固化方法の違いによる有効利用製品の性状比較を行った。また、塩酸や酢酸を使用してpH4における溶出試験、pH依存性試験等を実施し、重金属類の溶出傾向を明らかにした。また、平成14年12月に運転を開始する大牟田 RDF 発電所から排出される焼却灰の処理方法の1つである水和固化体（ポゾテックR）の固化条件の検討に伴う環境安全性の確認のため、重金属類の溶出試験等を行った。その他、焼却灰をセメント原料として再利用するための脱塩技術の検討を行った。さらに、RDF 焼却灰等をセメントと混合し、コンクリート化する過程でのダイオキシン類の分解性を検討した。

[キーワード：RDF 発電，焼却灰，有効利用，安全性評価]

1 はじめに

廃棄物の処理については、現在、焼却後埋立処理が主であるが、新たな最終処分場建設は困難を極め、埋立可能容量はあと数年と言われ逼迫した状況である。そのため、廃棄物の有効利用及び広域的処理が求められており、県が推進している RDF 発電においても多量に発生すると予想される焼却灰等の有効利用方法が検討されている。本研究は、これら RDF 発電焼却灰等廃棄物の有効利用製品の環境に対する安全性を確認し、循環資源化を推進することを目的とする。

2 研究方法

RDF 焼却灰とその固化物の性状把握のため、RDF 焼却灰5種、その溶融物2種、溶融飛灰2種及び水和固化物2種の CaO、SiO₂及び Al₂O₃等の成分分析、重金属類（水銀、カドミウム、鉛、クロム、ヒ素、セレン、銅、亜鉛等）の含有量試験、環境庁告示46号による溶出試験を実施した。

また、重金属類の溶出特性を明らかにするため、塩酸及び酢酸を使用してpH4での溶出試験を行った。さらに、pHによる溶出傾向の違いを調べるため、pHコントローラーを使用して、pH依存性試験を実施した。

pHの調整には硝酸及び水酸化ナトリウムを用いた。

その他、リサイクル総合研究センターのプロジェクト研究である「焼却灰の土木資源化に関するプロジェクト研究」で九州大学島岡教授、三井鉱山(株)、電源開発(株)と共同でポゾテックRの環境安全性に関する検討を行った。また、同じくリサイクル総合研究センターの研究会の一つである「焼却残さの循環資源化研究会」で、九州大学島岡教授、麻生セメント(株)、(株)麻生、電源開発(株)、栗田工業(株)、リサイクル推進室、リサイクル総合研究センターと共同で、焼却灰の脱塩技術に関する検討を行った。

さらに、ダイオキシン類のコンクリート化による分解性の検討を行った。

3 結果及び考察

3・1 RDF焼却灰及びその固化体の性状把握

RDF 焼却灰の性状把握、重金属類含有量及び固化・溶融時の重金属類の挙動を明らかにした。RDF 焼却灰の基本性状は、表1に示すように CaO、SiO₂及び Al₂O₃で約70%を占めている。また、Cl 濃度は4.97～7.80%であった。RDF 焼却灰は、飛灰として捕集されるため法律上は「特別管理一般廃棄物」に分類されるが、重金属類

*福岡県保健環境研究所

(〒818-0135 福岡県太宰府市大字向佐野39)

**福岡県リサイクル総合研究センター

(〒808-0135 福岡県北九州市若松区ひびきの2番1号)

表1 RDF灰の基本組成(n=5)

	含有量(%)
CaO	24.6 - 31.9
SiO ₂	23.8 - 27.1
Al ₂ O ₃	14.4 - 16.6
MgO	1.83 - 2.73
SO ₃	1.84 - 2.57
Na ₂ O	3.25 - 3.64
K ₂ O	1.67 - 1.93
Cl	4.97 - 7.80
合計	84.6 - 90.4

の含有量は表2に示すとおり、これまでごみ焼却の主力であったストーカ炉から排出される飛灰に比べ低濃度であった。

次にRDF焼却灰の固化・溶融時の重金属類の挙動は、溶融時には、クロムを除いて溶融飛灰に濃縮された。特に鉛は、飛灰中に4900～6000mg/kgであった。また、水和固化物には原灰と同程度の濃度で存在した。

環境庁告示46号による溶出試験の結果、表3に示すようにRDF焼却灰から水銀、鉛、六価クロム及びセレン

が溶出したが、溶融物から溶出は見られなかった。水和固化体からは鉛等の溶出が見られたが、その濃度はRDF焼却灰と比較して低かった。

3・2 重金属類の溶出特性

3・2・1 pH4での溶出試験

溶媒として塩酸溶液及び酢酸溶液を使用し、試料に対して10倍量の溶媒を加えて6時間振とうした。その後、0.45μmのメンブランフィルターでろ過し、ろ液中に溶出した重金属類の濃度を分析した。最初に塩酸でpH4に調整したものを、塩酸で1時間ごとにpH4に調整したものを、最初に酢酸でpH4に調整したものを、及び酢酸で1時間ごとにpH4に調整したものを、の4種類の方法で溶出試験を行った。その結果、及びについては環境庁告示46号による溶出試験結果とほぼ同程度であった。最初にpHを調整しても、試料の緩衝能力によってpHが上昇することが原因であった。及びについては、溶出量が増加し、表4及び5に示すように、の場合、カドミウム、銅及び亜鉛の溶出量が高く、の場合、カドミウム、銅、亜鉛に加えて、鉛、ヒ素の溶出量が高かった。溶出量はに比較しての方が高かった。つまり、塩酸よりも酢酸の方が重金属類の溶出効果が高かった。

表2 都市ごみ焼却灰及びRDF灰中の重金属類含有量

単位:mg/kg

	水銀	カドミウム	鉛	クロム	ヒ素	セレン	
ストーカ飛灰*1	7.0	160	3300	440	34	-	
ストーカ主灰*1	0.61	11	1600	290	7.4	-	
流動床飛灰*2	0.30	21	1900	210	4.3	-	
RDF灰	原灰(n=5)	0.07-3.0	14-48	990-1800	480-950	2.1-5.3	0.9-1.1
	溶融物(n=2)	<0.01	<0.04	<2-150	220-9000	1.7-2.3	0.1-0.3
	溶融飛灰(n=2)	0.26-1.9	70-82	4900-6000	32-3600	5.7-15	0.9-4.0
	水和固化物(n=2)	0.04-4.81	11-14	360-1300	170-430	2.3-4.6	1.1-1.8

*1: 廃棄物研究財団「特別管理一般廃棄物ばいじん処理マニュアル」(化学工業日報社)より、連続燃焼方式(ボイラ式、150t以上)のデータを使用。

*2: 廃棄物研究財団「特別管理一般廃棄物ばいじん処理マニュアル」(化学工業日報社)より、連続燃焼方式のデータを使用。

表3 都市ごみ焼却灰及びRDF灰の重金属類溶出量

単位:mg/l

	水銀	カドミウム	鉛	六価クロム	ヒ素	セレン	
RDF灰	原灰(n=5)	<0.0005-0.0035	<0.001	<0.005-0.11	<0.04-0.51	<0.005	<0.002-0.002
	溶融物(n=2)	<0.0005	<0.001	<0.005	<0.04	<0.005	<0.002
	溶融飛灰(n=2)	0.0013-0.10	<0.001-0.026	<0.005-260	<0.04-6.0	<0.005	0.010-0.034
	水和固化物(n=2)	<0.0005	<0.001	<0.005-0.010	<0.04	<0.005	0.002-0.003

表4 塩酸で1時間ごとにpH4に調整し6時間溶出

単位: mg/l

		水銀	カドミウム	鉛	六価クロム	ヒ素	セレン
RDF 灰	原灰(n=5)	<0.0005-0.0013	0.25-2.0	0.27-0.64	<0.04	<0.005	0.010-0.041
	溶融物(n=2)	<0.0005	<0.001	<0.005-0.11	<0.04	<0.005	<0.002
	溶融飛灰(n=2)	0.022-0.096	0.30-2.4	9.6-160	<0.04	<0.005	0.003-0.010
	水和固化物(n=2)	<0.0005-0.0065	0.23-0.32	0.38-0.53	<0.04	<0.005	0.037-0.13

表5 酢酸で1時間ごとにpH4に調整し6時間溶出

単位: mg/l

		水銀	カドミウム	鉛	六価クロム	ヒ素	セレン
RDF 灰	原灰(n=5)	0.0008-0.0038	0.16-1.1	22-53	-	0.15-0.20	0.012-0.020
	溶融物(n=2)	<0.0005	0.006-0.04	0.30-2.1	-	<0.005-0.10	<0.002
	溶融飛灰(n=1)	0.022	2.4	20	-	0.33	0.026
	水和固化物(n=2)	<0.0005-0.0059	0.16-0.34	16-37	-	0.14-0.29	0.030-0.25

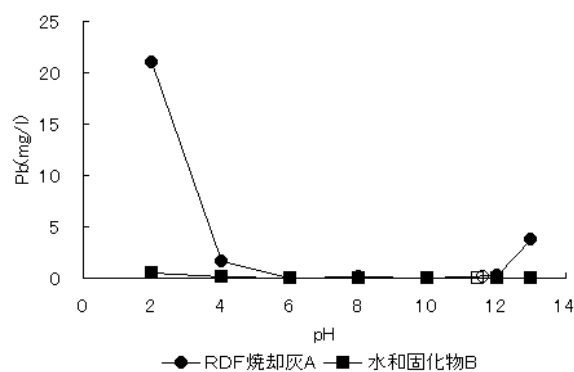


図1 pH依存性試験(Pb-1)

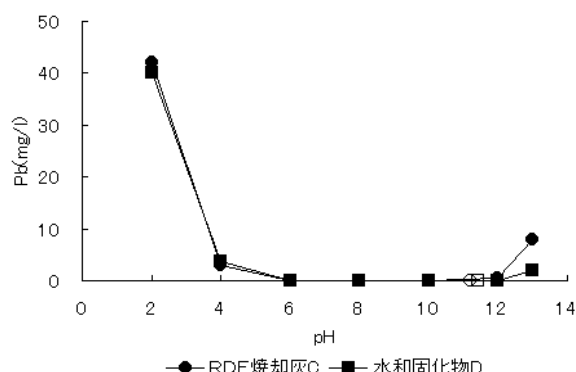


図2 pH依存性試験(Pb-2)

注) 白抜きのマーカーは環境庁告示46号による溶出試験結果

3・2・2 pH 依存性試験

pH 依存性試験を実施し、重金属類の溶出特性を明らかにした。金属は基本的には酸性で溶出量が多いが、種類によって溶出傾向は異なり、特に鉛は図1, 2に示すように pH12以上でも溶出量が増える。水和固化体の場合、環境庁告示46号による溶出試験方法によれば、検液の pH は12近くになることがあり注意を要する。しかし、固化条件によって、溶出を抑制できることが分かった。

3・3 ポゾテック R の溶出試験

平成14年12月に運転を開始する大牟田の RDF 発電所から出る焼却灰の一部をポゾテック R として利用することが決まっている。このため、平成14年6月までに(財)福岡県建設技術情報センターの民間開発技術審査証明事業で土木資材(主に路盤材)としての審査証明

を取得するために、プロジェクト研究グループで強度及び環境安全性を満足するために最適な配合比を検討した。このなかで、環境安全性の確認のため固化28日後のテストピースの環境庁告示46号による溶出試験を行った。配合の割合を検討したものは、RDF 灰種、セメント添加率、RDF 灰混和率及び脱硫スラッジ混和率であり、水銀、カドミウム、鉛、六価クロム及びヒ素の溶出は見られなかったが、セレンについて溶出が見られ、条件によっては土壤環境基準値を超過した。RDF 焼却灰の混和率が少ないほど、すなわち石炭灰混和率が多いほどセレン溶出量が多く、セレンが溶出する原因は、ポゾテック R に配合される石炭灰であることが分かった。今回の検討に使用した石炭灰は、たまたまセレン含有量の高いものであったが、石炭灰中のセレン濃度は、使用する石炭の銘柄、集塵機付近の温度に影響されるため、

実際にポゾテック R を製造するときにも、注意が必要である。一連の検討試験の結果、ポゾテック R の配合比が決定した。

また、配合比の決定したポゾテック R の一般環境での影響を観察するために、大牟田市内の県道において試験施工された。その現場コアを、1ヶ月後、3ヶ月後及び6ヶ月後の溶出試験を行った結果、重金属類の溶出はセレン以外見られなかった。セレンについても最高0.003 mg/l であり、土壤環境基準を満足していた。

3・4 焼却灰の脱塩技術の検討

焼却灰のリサイクルを考える上で、コンクリート骨材や路盤材のような二次製品の場合、需要に限られる。焼却灰の主成分がカルシウム、珪素及びアルミニウムであることを利用して、セメントの原料とする事が出来れば、無限の用途が広がる。しかし、焼却灰中には高濃度の塩素が含有しており、普通セメントの原料とするには洗浄等の工夫が必要である。そのため、「焼却残さの循環資源化研究会」において脱塩技術の検討を行った結果、水量、水温及び時間を変えても、水洗では、セメント原料に使用できる濃度まで脱塩することは不可能であり、難溶性の塩を分解する必要があることが示唆された。

3・5 ダイオキシン類のコンクリート化による分解性の検討

コンクリート骨材として RDF 焼却灰を利用し、コンクリート化の過程でのダイオキシン類分解性を検討した結果、分解する傾向が認められたが、十分な再現性が得られなかった。

4 まとめ

RDF 焼却灰の主成分は、CaO、SiO₂及び Al₂O₃であり、塩素含有量が4.97～7.80%であった。重金属類濃度は、ストーカ飛灰と比較して低濃度であった。環境庁告示46号による溶出試験の結果、RDF 焼却灰に比較して、その固化・溶融物からの重金属類の溶出は少なかった。

重金属類の溶出特性は、pHによって影響が大きく、基本的に酸性で溶出量が増えたが、鉛は pH12以上でも溶出量が増え、注意を要する。しかし、固化条件を適切に設定することにより、溶出を抑制できることが分かった。

RDF 発電所から出る焼却灰の一部を処理するために使用されるポゾテック R の材料配合比の検討、環境安全性の検討を行った。大牟田市内の県道に試験施工されたポゾテック R のコア抜きを1ヶ月後、3ヶ月後、6ヶ月後に行い、溶出試験を実施した結果、土壤環境基準を満足していた。今後、重金属類の溶出抑制メカニズムを解明することにより、溶出抑制のコントロールが可能となると考えられ、今後の課題である。

焼却灰をセメント原料とすることは、非常に有効であるが、塩素の除去が課題である。適切な除去方法の開発が次の課題である。

5 行政的意義、貢献

循環型社会構築に向けてリサイクル技術の開発とリサイクル製品の環境安全性及び健康安全性の確認・確立に貢献できた。焼却灰の有効利用技術の開発に貢献でき、特に RDF 焼却灰の有効利用技術は、RDF 発電を成功に導く技術となった。焼却灰の有効利用技術が確立され、焼却灰の有効利用時の安全性が確認できれば、路盤材等への使用が促進される。すなわち、廃棄物の減量化に多大な効果をもたらす。

謝辞

本研究は、リサイクル総合研究センターのプロジェクト研究及び研究会のなかで、提供された焼却灰、固化体等を使用して行っており、関係者である九州大学島岡教授、電源開発(株)、三井鉱山(株)、麻生セメント(株)、(株)麻生、栗田工業(株)、リサイクル推進室及びリサイクル総合研究センターの方々に感謝いたします。

自動車騒音対策に関する研究 - 遮音壁の改良に関する研究 -

研究期間（平成12年度～13年度）

松本 源生^{*}，藤原 恭司^{**}，尾本 章^{**}

要 旨

騒音制御に有効な手段として広く用いられる遮音壁に関して、その減音効果は前川チャートに代表されるように騒音源の音響放射が全ての方向に一律な無指向性音源と仮定して算出している。しかしながら、実在する騒音源の音響放射には指向性音源があることが最新の調査研究により明らかとなった。そこで、本研究は音響放射の指向特性を考慮して、現在用いられているものより優れた減音効果の評価方法を確立した。具体的には、建造物などの大きさを無視できない指向性音源に対しては、減音効果を精度良く算出する数値計算モデルを開発し、音源としての大きさが無視できる指向性音源に対しては、減音効果の近似算出方法を開発した。

[キーワード：指向性音源，遮音壁，挿入損失，境界要素法]

1 はじめに

騒音に関する苦情は、毎年1万件以上におよび公害苦情のなかでも2割程度を占めており、騒音対策の徹底が強く求められている。道路交通騒音や工場騒音の制御に対しては、遮音壁が有効な手段として広く用いられている。遮音壁の効果は、その設置前後の音圧レベル差すなわち挿入損失によって評価することができる。この値が大きいほど減音効果が大きいこととなる。挿入損失は、実際の騒音制御に際して、無指向性音源の仮定のもとで前川チャート¹⁾により求めることが広く普及している。しかし、自動車を例にすれば、音響放射に水平方向に強い指向性があることが報告されている。更に、工場騒音に対しても、工場建屋の屋根より側壁に使用される材質の透過損失が6dB程度大きければ、鉛直方向に強い指向性が生じることが確認されている²⁾。

このように、実際の音源には指向性がある。ところで、水平方向への指向性が強いほど無指向性音源と比べて遮音壁の挿入損失は増し、鉛直方向への指向性が強いほど挿入損失は減少してしまう³⁾。従って、現在広く普及している前川チャートに頼る方法では、遮音壁設置前に減音効果を正確に知ることはできない。このことは、設置

後に予測した程の効果が得られないことによる苦情にも発展しかねない。

そこで、本研究テーマにおいては、騒音源の指向特性を組み込んだ上で、遮音壁による挿入損失の計算方法の開発を行った。

2 音源の指向特性を考慮した遮音壁効果の計算手法

検討に当たって、音源を遮音壁からみた音源サイズで分類した。すなわち、建造物などの大きさを無視できない指向性音源と、小型スピーカのように大きさを無視できる指向性音源とで分けて、音源の指向特性が遮音壁の遮音性能におよぼす影響を検討した。なお、指向性音源による挿入損失と無指向性音源による挿入損失の差を、以後「指向性挿入損失差」と呼ぶこととする。

2・1 大きさを無視できない音源に対する挿入損失

建造物から発生する騒音は、複数音源や面音源の場合もあり、それら全ての音源からの寄与を考慮しなくてはならない。例えば、工場建屋の外壁からの透過音は外壁全面を面音源とし、建物サイズが大きく、その大きさと比較すれば遮音壁までの距離は小さいことも多く、面音源からの伝搬は遮音壁エッジ地点で音が複雑に伝播する近接音場の範囲となる。大きさを無視できない音源とし

*福岡県保健環境研究所

(〒818-0135 太宰府市大字向佐野39)

**九州芸術工科大学 芸術工学部

(〒815-8540 福岡市南区塩原4丁目9-1)

て、このような工場建屋透過音を例にとり、挿入損失の計算手法を検討した。ここで、検討に用いた遮音壁は、一般的に使用されている直壁である。

2・1・1 開発した数値計算手法

騒音の発生源が多数存在している建物内部は、拡散音場と考え、この内部音場から外壁面に音響エネルギーが入射し、透過していく。透過音を外部音場の音源と考え、外壁の外音場側は多数の線音源が等間隔で連続的に分布していると想定した。そこで、任意の受音点における音圧レベルは、それぞれの線音源からの寄与をエネルギー加算することより求めることができる。ただし、屋根と側壁から放出される音響パワーの差は、屋根上の線音源からの寄与をエネルギー加算する際に、屋根と側壁の透過損失(壁に音が入射するときの、入射音と透過した音との音圧レベル差)の差を加えることにより調整した。外壁に位置する各線音源からの寄与は CHIEF(Combined Helmholtz Integral Equation Formulation の頭文字を取ったもの⁴⁾)を適用した境界要素法⁵⁾により求めた。この数値計算手法を用いて、遮音壁設置前後の音圧レベル差を算出することにより、挿入損失を求めることが可能となる。

本数値計算手法による音場計算の精度を確認するため、1/10スケールの模型を作成し、実寸にして遮音壁背後20m 地点までの測定を行った(図1)。模型実験と数値計算による挿入損失の差の最大値は、2.0dBであった。遮音壁から6~12mにかけての地面に近い領域において、このような差違が見られたが、この領域は受音点が地面に近く干渉による誤差が現れやすい位置であったことが影響していると考えられる。この点を除けば、両者の挿入損失分布は良い一致を示していた。従って、建物内部を拡散音場と考え、外壁透過音による寄与を音響理論に基づく計算により求め、それらの寄与をエネルギー加算する数値計算手法を用いて、挿入損失が精度良く計算されることがわかった。



図1 半無響室における1/10縮尺模型による測定

2・2 大きさを無視できる音源に対する挿入損失

既に示した数値計算手法によれば、精度よく遮音壁の効果を算出することができる。しかし、計算量が多く、高性能コンピュータでも数時間の計算時間を要し、専門的なプログラム言語コーディング技術も必要であるため、騒音制御の実務担当者向きではない。そこで、簡易な近似計算手法を開発することとした。

小型のスピーカなどは、2m程度の距離でも指向性が安定している。更に、乗用車などでも遮音壁の距離であれば指向性は安定している。このように、遮音壁から見て音源の大きさが無視できる程度に小さい指向性音源について、挿入損失を検討した。

2・2・1 半無限障壁に対する指向性の影響

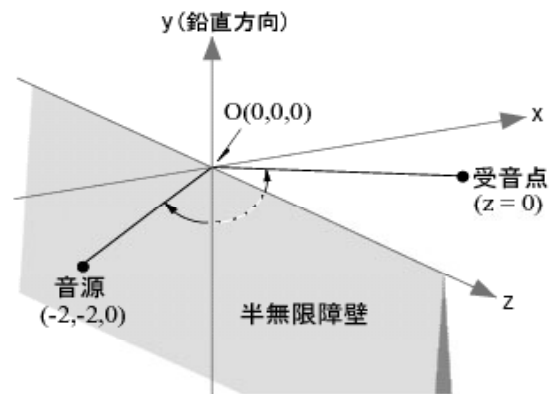


図2 位置関係

まず、地面が存在しない空間において、音響的に完全反射な表面を持つ半無限障壁により検討を行った。半無限障壁とは、図2に示すように先端部を持つが高さは無限大におよび、無限小な厚さを持つ壁のことである。半無限障壁はz軸に沿ってそのエッジがy=0にあるように置いた。また、音源は(-2,-2,0)の位置とし、受音領域と同様にz=0面に置いた。音源としては、点音源列を用いて⁶⁾図3で示すような水平方向に音響放射が強い指向性音源を作成した。この指向性音源は、1000Hzの周波数では音源中心から0.82m以上の距離において、指向性が安定するという特徴を持つ。無限に薄い完全反射な

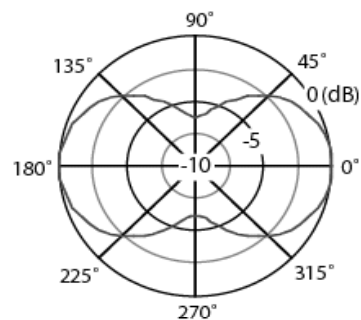


図3 検討に用いた音源の指向特性

半無限障壁による回折場の音圧計算には、Clemmow⁷⁾が開発した高精度な式を適用した。なお、音源から受音点をのぞむ角度は仰角である。障壁が無いときに、音源を中心としたエッジまでの距離の同心円上における、受音点方向とエッジ方向の地点での音圧レベル差を、「指向性音圧レベル差」と呼ぶこととした。

指向性挿入損失差の分布を描いたのが、図4である。指向性挿入損失差は、音源高さ面 $y=-2$ に対してほぼ対称で、仰角に依存する分布となり、その中心は音源位置である。また、指向性音圧レベル差と指向性挿入損失差を比較したところ、仰角が小さいほど良く一致しており、仰角が大きくなりエッジ向きの角度である45度を超えると両者の差は大きくなっていった。しかし、実際に遮音壁を設置するとき、騒音を制御したい受音点は地面近傍であることが多く、仰角は大きくはならない。従って、指向性挿入損失差を定量的に示すものとして、指向性音圧レベル差を指標として用いても誤差は小さい状況が多いと考えられる。

水平方向に強い指向性に関する結果しか示していないが、鉛直方向に強い指向性音源の場合、および、水平方向から鉛直方向にかけて極大値と極小値が繰り返されるような、複雑な指向性音源の場合も検討したところ、音源からエッジまでの距離で指向性が安定すれば、指向性挿入損失差は音源から受音点をのぞむ仰角に依存すること、および、指向性挿入損失差と指向性音圧レベル差との一致性は確認できた。従って、障壁の存在によって音源が見えない領域であれば、指向性挿入損失差は指向性音圧レベル差により近似され、特に、仰角が小さくなるほどその近似精度は高くなることがわかった。

2・2・2 一般的な条件における検討

地面が存在する場合についても検討した。その結果、エッジまでの距離で指向性が安定するならば、水平方向に強い指向性の場合や、鉛直方向に強い指向性の場合でも、また極大値と極小値が繰り返されるような複雑な指向性の場合でも、指向性音圧レベル差により指向性挿入損失差が表現され仰角が小さくなるほど、その近似精度は高くなることが同様な手順で確認できた。

以上の検討は、遮音壁の厚さは無視してきた。しかし、実際の遮音壁には厚みがあり、最もよく用いられている統一型遮音壁に関しては0.1mの厚さがある。また、統一型防音壁は音源側にグラスウールを入れているため、吸音性能を有する。このケースについては、境界要素法⁵⁾を用いて遮音壁背後の音場をシミュレーションし、指向性挿入損失差を算出した。その結果、指向性挿入損失差は、指向性音圧レベル差により精度良く近似されることが確認できた。

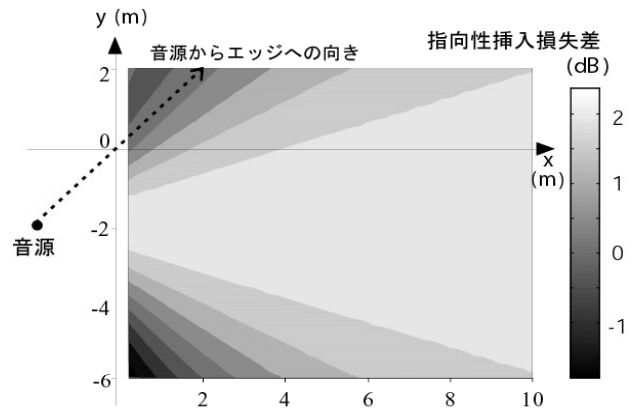


図4 指向性挿入損失差の分布 (z=0面)

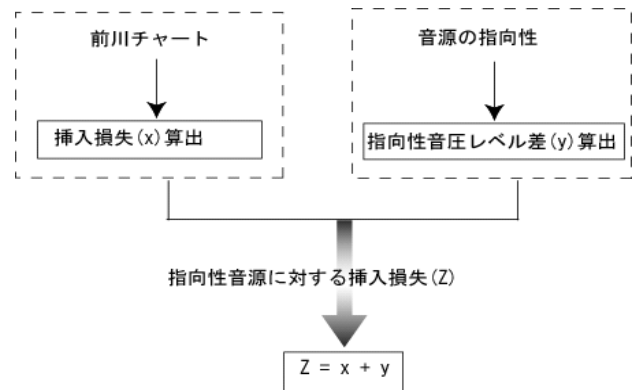


図5 挿入損失の算出手順

2・2・3 挿入損失の算出手順

音源としての大きさが無視できるほど小さいため遮音壁エッジまでの距離で指向性が安定するような音源が、地面または地面近傍に置かれたときの挿入損失は、図5に示す手順で求めることができる。ただし、指向性音圧レベル差が指向性挿入損失差と完全に一致するわけではない。しかし、これまでの検討から、仰角が小さくなるほどその近似精度は高くなり、地面近傍の受音点では問題ない精度となることは保障されている。

3 まとめ および 今後の課題

音源の指向特性を考慮して、遮音壁の挿入損失を検討した。その結果、複数の面音源を持つ構造物からの音響放射など、大きさを無視できない指向性音源に対しては、境界要素法を適用する2次元音場計算モデルを開発し、遮音壁の挿入損失の算出を可能とした。乗用車など遮音壁のエッジまでの距離で指向性が安定する指向性音源に対しては、遮音壁の減音量を簡易に導出する高精度な近似式を開発した。前者による計算は専門的な知識を要するが、後者の計算は極めて容易である。

平成14年度からは、これまで行った遮音壁に関する減音効果の近似計算法や境界要素法などの技術を活用し

て、減音効果の優れた新型遮音壁の開発に取り掛かる。ところで、工場や交通機関から発生する騒音に関しては騒音制御技術の向上により苦情件数は減少傾向にあるが、80Hz以下の周波数帯にある低周波音に起因する睡眠障害や、建具ガタツキなどの苦情が増加している。低周波音による苦情を訴えている住民にとっては、有効な制御技術の確立が急務な課題である。そこで、低周波音を制御対象として、新型遮音壁を開発する方針である。

低周波音に対して、既存の直立型遮音壁による制御は遮音壁に非常に高さを要するため施工が困難となるうえ、周辺環境の日照悪化、圧迫感の問題があり実用的ではない。これまでの検討により、以下の3項目を基礎として開発する新型遮音壁によれば、低周波音にも有効に機能することがわかった。

遮音壁の壁面を音響的にソフトとする

低周波音波に対しては、遮音壁の壁面自体を音響的にソフトとすることにより、低い高さの遮音壁でも低周波音に対しても有効な遮音効果が得られる。

壁面を緩やかなスロープ面とする

壁面が直立しているものよりも、スロープのほうが面積が大きくなるため、ソフトな効果も向上する。

ソフトな特性を実現する手段として共鳴器を用いる現在、ソフトな特性を持つ素材は存在していない。

しかし、共鳴器を遮音壁の壁面に複数配置すれば、広い周波数に及ぶ遮音効果が実現可能である。

低周波音を遮音壁により制御するための上記3項目はまだ、基礎的なアイデア段階である。今後は、音響管やヘルムホルツ共鳴器などの共鳴器の形状・組み合わせの最適化、雨・ゴミ等の共鳴器への進入を防ぐ方策を、平成14年度から立ち上げるテーマ「低周波音を制御する防音壁の開発」として取り組む。

4 行政的意義

これまで自動車騒音などの低減のため遮音壁を設置する場合、設置前に予測した減音量ほどの性能が得られなかったことによる苦情が、ここで示した遮音壁の減音効果の高精度な計算手法を用いることにより、解消できる。

また、減音効果の大きい新型遮音壁が開発されれば、多くの音源に適用可能な汎用性の優れた、騒音制御が可能となり、環境改善に広く寄与することとなる。

参考文献

1) Z. Maekawa, "Noise reduction by screens, Appl. Acoust. 1, 157-173 (1968).

2) G. Matsumoto, K. Fujiwara and A. Omoto "Directivity of the Sound Radiated from a Factory Building,

" Acoust. Sci. & Tech. 22,6 434-436 (2001).

3) G. Matsumoto, K. Fujiwara and A. Omoto, "A study on the insertion loss of a noise barrier for a directional sound source," J. Acoust. Soc. Jpn. (E) 20. 4, 325-328 (1999).

4) H. A. Schenck, "Improved integral formulation for acoustics radiation problems," J. Acoust. Soc. Am. 44, 141-158 (1968).

5) R. Seznec, "Diffraction of sound around barriers: use of the boundary elements technique," J. Sound. Vib. 73 (2), 195-209 (1980).

6) 城戸健一, 音響工学 (コロナ社, 東京, 1982), pp.64-73.

7) J. J. Bowman, T. B. A. Senior and P. L. E. Uslenghi, Electromagnetic and Acoustic Scattering by Simple Shappes (North-Holland Publishing Co. , Amsterdam, 1969), pp.323-330.