

都市環境の汚染計測・防除に関する研究概要

Outlines of Studies on the Detection and Prevention of Pollution in Urban Environment

河添 邦太郎*・早野 茂夫*・鈴木 基之*

Kunitaro KAWAZOE, Shigeo HAYANO and Motoyuki SUZUKI

都市環境の汚染計測・防除に関する本研究は本所の臨時事業の一環としてこれまで3年間実施されてきた。今後に残された問題も少なくなく研究が完全に終了したということではないが、一応予算的には52年度までであるので、これまでの研究を振り返りその概要をまとめて報告したい。

本研究は都市の生活環境を物質汚染から守り、都市機能の維持をはかるという目的で約20名の共同研究として行われた。その実施に当たっては、

(1) 各種汚染物質の発生源における分析法および環境における汚染物質の計測法の開発と評価。(計測班)

(2) 汚染物質の環境における拡散状況、環境における汚染物質の物理的・化学的变化、環境の物質汚染に対する応答などの解明と解析。(環境班)

(3) 環境への負荷低減のための無機・有機汚染物質の発生源における回収、除去、無害化の研究、これらの防除法の環境モデルに基づく評価。(防除班)

の3グループに分かれて研究を進めると共に、また一方では汚染防除システム、計測システム、環境モデルに基づくそれぞれの評価等の問題について、共同的に検討した。グループ別に研究概要を述べるとつぎのようである。

1. 汚染の迅速微量計測法の開発と 汚染計測法のシステム化の研究

計測班の目的としては、まず第1に汚染物質の現況把握に必要な迅速・微量分析ならびに連続計測などの手法の開発である。各種の分析機器の応用、計測原理の検討などを中心に研究が行われたが、それと共に汚染物質の防除、拡散などの研究過程においても、必要な濃縮法、検出法などの検討が進められた。

1) 大気中の微量窒素酸化物の捕集定量に関する研究^{1,4)}

環境大気中の二酸化窒素を定量するために、種々の有機溶媒について捕集剤としての可能性を検討した結果、ジメチルホルムアミド (DMF) はほぼザルツマン試薬と同様に二酸化窒素を捕集することが分かった。またDMF、ジメチルスルホキシド (DMSO) 中の二酸化窒素は、微分パルスポーラログラムに濃度に比例したピー

クを生じ、定量できることが明らかになった。微分パルスポーラログラフィーの感度は吸光光度法を用いるザルツマン法の感度と同程度なので、酸素や二酸化硫黄などの他成分の影響を除くことができれば、DMFに捕集し微分パルスポーラログラフィーで定量する方法で、環境大気中の二酸化窒素を分析することが可能である。二酸化窒素0.01 ppm含有の大気を試料として測定する場合、ザルツマン法と同じ条件、すなわち吸収液 (DMF) 10 ml, 流速 400 ml/min とすると、微分パルスポーラログラフィーの感度 4×10^{-7} mol/l, DMF への吸収率90%で、約30分の通気濃縮が必要である。実用分析法として上記の方法を用いる場合には、有機溶媒中の不純物、特に水分の含有量が二酸化窒素測定値に及ぼす影響が問題となる。水分含有量ならびに二酸化硫黄の影響は現在検討中である。なお、公害要因を伴い易い水銀を電極の代りとなるものとして、白金電極 (酸化反応の解析用) およびグラッシーカーボン電極 (還元反応の解析用) を回転ディスク電極として用い、基礎的データを取っており、ゆくゆくは実用的検出器として使用したいと考えている。

2) 自動車排ガス中微量硫黄化合物の分析法の研究⁶⁾

固定相液体としてポリフェニルエーテルを用い、テフロンカラムによって自動車排ガス中の硫黄化合物をガスクロマトグラフ的に分離し、フレイム光度検出器 (FPD) により定量を行った。モデルエンジンとしてはホンダの発電機用ガソリンエンジン2種およびヤンマーの農耕用小型ジーゼルエンジンを選んだ。ガソリンエンジンについては、市販のレギュラーガソリン (全硫黄分20~37 ppm) に各種の硫黄化合物を500 ppmまで添加し、運転条件と排ガス中の硫黄化合物の含有量との関係を求めた。無負荷運転で空気/燃料比が14、回転数3,000 rpmの場合には、添加硫黄化合物量の増加とともに排ガス中の硫化水素、二酸化硫黄はそれぞれ0.2~1.2 ppm, 3~17 ppmというようにはほぼ直線的に増加する。ところが空気/燃料比が12、回転数2,200 rpmになると、硫化水素の量が0.2~5 ppmというようにやや増加し、二酸化硫黄は逆に0.1~4 ppmとなり大幅に減少する。これは燃料過濃状態になると燃焼中間生成物の酸化が抑えられるためであると理解される。燃料中の全硫黄分に対する硫化水素、二酸化硫黄の排出の割合は、亜硫酸ジメチルが比較的高く、チオフェンは低い。硫黄分を全く含まないイソオクタンを燃料にすると、1,000 rpm付近で硫化水

* 東京大学生産技術研究所 第4部

素、二酸化硫黄の排出は見られず、2,000～3,000rpm にかけて最大0.1 ppmの排出が認められる。この原因はシリンダー内に混入した微量のエンジン油の燃焼に基づくと考えられる。ジーゼルエンジンの場合は燃料として用いた軽油の全硫黄分は4,200 ppmであった。ジーゼルエンジンでは燃料に対する空気の過剰率が大きいので硫化水素の排出はなく、1,000～3,000rpmでそれぞれ40～50ppmの二酸化硫黄を検出した。これまでの研究は無触媒車から発生する二酸化硫黄の分析法の検討を主体とするものであるが、これに引きつづいて触媒車から発生する三酸化硫黄の分析法の研究を行う予定である。

3) 流出油処理剤の生分解度測定方法の研究^{2,3)}

石油海洋汚染事故の急激な増加ならびにその広域化により、流出油処理剤の需要が高まり、海洋環境保全の見地から安全性の高いものが要求されるに至った。その評価基準の一つとして海洋環境中における生分解性を持たなければならないという問題がある。昭和49年9月運輸省船舶局より公示された油処理剤性能試験基準は、それまでの技術水準をふまえたものであるが、主要成分として着目している非イオン界面活性剤の分析方法が比較的複雑であって、かつ大量成分である有機溶媒の分解は捕捉できないという短所があった。そこで、昭和49年度より2年間にわたり全有機炭素 (TOC) を、油処理剤生分解度の測定指標として採用し満足すべき結果を得た。現在も種々の分解条件における妥当性を検討中であり、他の公的機関との共同研究が継続されている。

4) 海洋フミン物質の分離ならびに特性化の研究⁵⁾

フミン物質は難分解性の有機物として陸上では腐植土の成分として大量に存在するものである。海洋中には陸上より流入したものと海洋生物によって産出したものと2種類が存在している。海洋環境におけるフミン物質の役割は明らかにされていないが、流出油を分散安定化するいわゆる保護コロイド作用を有するとの推測が一部で行われている。海洋フミン物質の分子量分布、化学構造をいかにとらえるかといった問題の解明は重要である。当研究室では昭和50年度より海底堆積物よりフミン物質中のいわゆるフルボ酸を抽出し、ゲルクロマトグラフィーによる分画を実施している。抽出条件による分子量分布の相違に関し、かなりの成果が得られているが、引きつづき単一成分に関する物理的・化学的性質を研究している。

5) その他

本臨時事業の実施期間中に、関連研究として都市下水汚泥中油分の定量方法の研究 (東京都公営企業下水道局より受託) を昭和50年度に実施した。また広域にわたる環境の観測体系としての広域計測システムが、環境班の成果に基づき環境での汚染物質の挙動の観点から検討された。

2. 物質汚染の拡散過程の研究 と自然の浄化作用の評価

河川・沿岸海域など都市水域における汚染物質の拡散過程は、混合、沈降等の移動現象、凝集、吸着等の界面現象、微生物による分解、酸化・還元反応など種々多様である。これらを解明し自然浄化作用を評価することを目的として多摩川を例にとり、汚染物質の拡散過程、底質の吸着現象などについて調査し検討を加えた。

1) 多摩川における水質、底質の汚染観測

都市近郊河川の一つの典型とみられる多摩川において昭和49年以後10回の観測を行い、さらに継続観測中である。多摩川は下流部で日流量120万ton程度であり、その流量の半分以上を事業場の排水に依っている。また残りの流量中に占める都市下水の割合も多く、有機汚濁の進行は中流域においてコイ・フナがやっとな棲息する状態になっている。

本研究はその第1部^{7),11)}において多摩川の支流部におけるメッキ工場、電気機器工場等より排出される重金属特にカドミウムに着目し、河川流域にどのようにして濃縮蓄積され、現在流域中にどれ位の量が存在するかの推定を試みた。その結果、底質中のカドミウムは、底質に含まれる有機物の量を示す Ignition Loss (灼熱減量) と良好な相関を有し、多摩川本流中の底質に対しては、単位重量の Ignition Loss 当り 35×10^{-6} (g/g) のカドミウムが存在することが解った。支流部では、府中用水のように流域に電気工場を有する近傍ではこの値が 60×10^{-6} (g/g)、また有機物の流入の多い部分では 10×10^{-6} (g/g) 程度の値となる。以上の結果より第2部⁹⁾においては、多摩川の有機質による汚染を把握すると共に別に多摩川の底質によりカドミウムの吸着実験⁸⁾ (後述) を行い水中と底質間の分配平衡及び速度の検討に進んだ。さらに第3部においては底質の分析法として放射化分析⁴⁾ を適用する可能性について検討を加えた。

第2部⁹⁾では多摩川全流域の水質の測定及び、野川合流部の経時変化の観測を行った。流域に沿った水質観測から、特にTOC(全有機炭素)及び E_{210} (210nmにおける吸光度) を用い、 E_{210} を硝酸イオンの目安とすることにより水質を三つのパターンに分けて考えられることを示した。グループ(I)としてはTOC、 E_{210} 共に相対的に小さく、上流部の下奥多摩橋、羽村堰、秋川下流多摩大橋等の清澄な流域がこのグループに属する。グループ(II)は中・下流域の水で、TOC、 E_{210} が共に高い値となっている。グループ(I)、(II)共にほぼ $TOC(mg/l) = 20 \times E_{210}$ (10mmセルによる210nm・absorbance)の関係を満たす。グループ(II)には日野橋、関戸橋、多摩原橋、上河原堰、東急ゴルフ場、丸子橋付近の水が属する。もう一つのグループ(III)は E_{210} に比してTOCが高い値を示

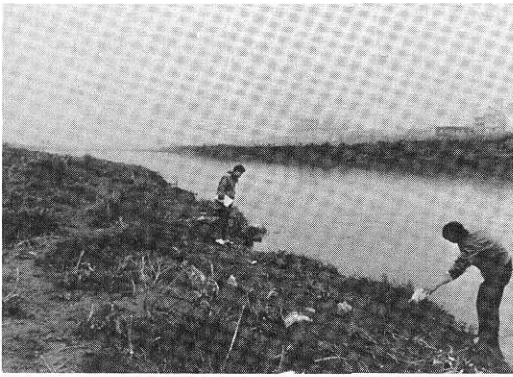


図1 多摩川岸における底質の採取

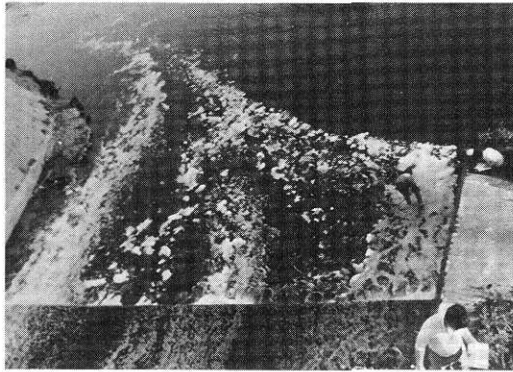


図2 仙川(手前)・野川の合流部

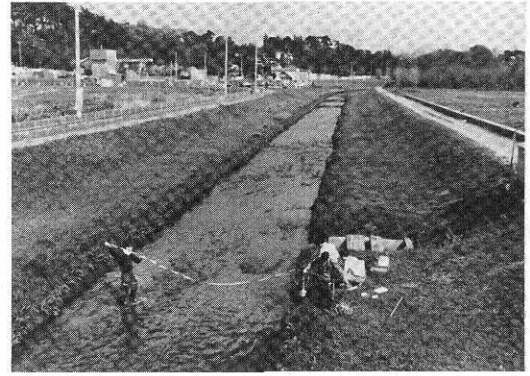


図3 野川・小金井付近にて

し、 E_{210} が硝酸イオンの目安となるための条件 $E_{210}/E_{220} \geq 1.75$ を満たさぬ水が多い。このグループは野川、府中用水など汚染状況の極めて高い水域に対応している。このグループが、本流の水質に影響を与え、本流中のTOCの増大、及びそれに遅延して硝酸イオンの増大を起因することが、この水質のグループ分けによりある程度明らかとなった。この結果より、支流の代表例として野川を取り上げて、その清浄化を目的とした検討を進めることとした。

また野川合流部における24時間観測の結果、多摩川本流中における光合成活動の活発さを認めると共に、野川においても微生物による有機物分解効果が十分認められることを確認している。

本研究の第3部¹⁰⁾においては、底質中の重金属を多成分のまま容易に検出できる方法として、非破壊の放射化分析の適用を試みた。第1部において採取した底質試料の一部を用い、立教大学原子炉において熱中性子束 5×10^{11} n/cm²・secにより短時間(1分)、長時間(6時間)の二通りの照射方式を用い、 γ 線計測を経時的に行い、波高解析により核種のサンプル中濃度を算出した。短時間照射より、K, Na, Mg, V, Mn, Baを求め、長時間照射からCr, Sc, Znを求めることができた。Cd, Hgについては熱中性子束を高めることにより検出する

可能性があることが解った。

2) 底質と水中のCd吸着平衡の検討^{8,11)}

多摩川の観測から底質中のCdの蓄積が、底質中の有機物の示標であるIgnition Lossによって支配されるらしいとの結果を得た。このため実験室的にこのことを確認し、さらに精度よい分配関係を確立するために、本研究では、多摩川より採取された種々の底質サンプルを用い比較的高濃度のカドミウム水溶液($10^{-2} \sim 10$ mg/l)における回分吸着実験を行い吸着平衡関係を求めた。

底質は15サンプルを用い、各々の吸着平衡を求めた後吸着Cd量を底質中のIgnition Loss当りの固定Cd量に換算して整理したところ次式により相関された。

$$q_{IL} = k \cdot C^{1/n} \quad k = 27 (\text{mg/g}_{IL}) (\text{mg/l})^{-1.5} \\ n = 1.5$$

さらに有機質を除いた底質との比較から、Cd吸着に関して有機質、無機質の容量はほぼ90倍の差があること、吸着速度は数十分のオーダーで吸着完了し、底質粒子内の細孔拡散が支配となるとして算出した粒子内拡散係数は 1.1×10^{-6} cm²/sec (25°C) とほぼ妥当な値となることを示した。

3) 野川における有機質汚染の検討¹²⁾

多摩川に対する有機汚濁負荷のうち、主として生活排水を集めて流入する支流の典型例が野川である。野川は国分寺駅近傍の湧泉に端を発し、調布市、世田谷区を通り18Km流れ、二子橋において多摩川に合流する。流量は河口で約11万ton、この内 $\frac{1}{2}$ は河口近くで合流する仙川に依っており、仙川も野川同様に生活系の排水を集めて流れている。野川は河川規模からも地域住民生活との密接な結び付きを有し、その環境保全は地域における河川の占める意味を考えていく上で単なる治水以上のものがあると言える。本研究では野川の現状を把握し、さらに浄化を目的とした技術開発の手法を検討し、都市近傍の生活排水による汚濁河川の再生技術について考察を加える。本研究の第一段階は本号の別稿¹²⁾により報告する。

3. 無機系および有機系環境汚染物質の除去法の研究

環境に対する無機・有機汚染物質の負荷を低減するため大気および水質における汚染物質の排出防止、回収、除去、無害化などの研究を行った。汚染物質別の研究と同時に多種類の汚染物質を含む工場廃水、都市下水の処理システムに関しても研究が行われた。

1) 物質別の除去法の研究

a. 水中の有機物質の除去……オゾン処理¹³⁾、アルカリ分解¹⁴⁾、活性炭吸着^{15-21), 45)}、生物処理²²⁾について個々の特性を比較検討し、水処理においてこれら除去操作の果たす役割分担を明らかにした。この研究においては、純物質に対する特性がフェノール、安息香酸、ABS、PNP、PEG、PVA、グルコース、CMCなどを用いて調べられると共に、実排水についても分子量分画を行い各画群についての特性が検討された。また活性炭吸着に関連して使用済み活性炭の再生²³⁻²⁶⁾についての研究が、活性炭の性能回復と吸着物質の挙動の両面から進められた。

b. N, Pの除去……アルミナ工場廃棄物の赤泥利用によるリン酸除去、FCC シリカアルミナ触媒廃棄物からのアンモニウムイオン除去材料の製造²⁷⁾、天然ゼオライトのアンモニウムイオン除去などの研究が行われた²⁸⁾

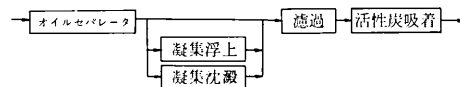
c. 重金属、無機塩類の除去……砒素の沈澱法による除去²⁹⁾、シリカコロイドへの重金属の吸着³⁰⁾、有機水銀の無機化³¹⁾、電気透析あるいは逆浸透用の膜の開発などの研究が行われた。

d. その他……大気汚染に関連して光化学オキシダント生成への一重項酸素の寄与³²⁾、低濃度炭化水素の排出防止³³⁾、環境汚染による金属の腐食³⁴⁾が研究された。また水中の微量成分分離のための高分離能高速液体クロマトグラフィの装置の試作³⁵⁾も行われた。

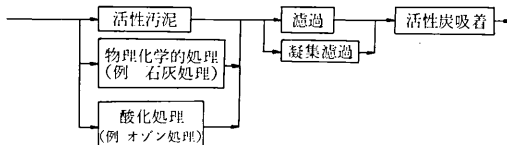
2) 産業廃水処理システムの研究

石油化学、精製糖工場、パルプの廃水について処理システムの研究が行われた。水処理は図4の例のごとくそれぞれの目的に合致するよう幾つかの単位処理工程を組み合わせて行われる。廃水を精製して冷却水などとして再利用するような場合は、通常は図4の(a), (b), (c)を含

(a) 油分除去



(b) BOD, COD 除去



(c) 無機塩類の除去

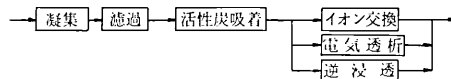


図4 単位処理の組合せから成る水処理システム

むような処理システムで無機・有機諸物質の殆んどを除去して再利用される。単位処理の組合せ方式、汚染物質の負荷分担などがシステムに関する研究対象として取り上げられた。

主なる成果をつぎに述べる。

a. 精製糖工場排水^{36)~38)}……負荷変動が激しく不純物も多種多様であるが、分子量が100~400の比較的低分子量のTOC物質に対しては生物処理が有効であり、UV感知物質に対しては生物処理よりも活性炭処理が有効である。

b. パルプ排水について^{39)~42)}……分子量分布を一つの測度として処理前後の変化から処理効果やシステムを検討した。(1)硫酸バンドによる凝沈は高分子有機物に対し効果的で、その高分子除去により他の有機物の活性炭吸着特性は著しく向上する。(2)石灰処理によるアルカリ分解では低分子化と凝沈が同時に進行するが、Zuckermanらの下水の場合程の著しい加水分解効果は見られなかった。

c. 石油化学廃水について^{43), 44)}……実験室ならびにパイロットプラントにおいて、図4(b), (c)のごとき組合せて活性汚泥処理水のCOD除去、無機塩類の除去が検討された。パイロットプラントでの平均水質は表1のご

表1 石油化学廃水の高高度処理試験における平均水質

	原水(活性汚泥処理水)	砂濾過処理水	活性炭濾過水	脱塩前処理水	逆浸透脱塩水	電気透析処理水	工業用水の例
pH	8.3	8.3	8.3	6.0	5.8	5.8	6.8
濁度 ppm	30	15	5	0.1	0.1	0.1	1
SS ppm	20	10	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
導電率 μΩ/cm	4,000	4,000	4,000	4,300	100	500	200
TDS ppm	3,000	3,000	3,000	3,200	60	300	174
COD _{Mn} ppm	60	50	15	10	2	8	2.3
全硬度 ppm	60	60	60	60	< 1	10	77

とくで、脱塩水の水質は工業用水と同程度である。この研究を通して得られた成果を挙げると、(1)活性炭処理のスケールアップに際し現在とられているカラムテストの代用として、細かい粒径、小さな層高の活性炭層を用いるミニカラムテストが短期間で様な結果が得られ有効である。(2)活性炭の負荷能力はその物性から推算でき、ミクロ孔容積1 cm³当りの溶解COD_{Mn} 吸着量は0.3~0.4 gである。(3)石油化学廃水処理炭の再生に関しては再生温度は比較的低温で良い。再生前の酸処理は性能回復に効果的である。

さらにこれらの実験結果に基づき5,000 m³/日の規模の処理装置について造水コストが試算された。

む す び

以上本臨時事業における研究内容と研究成果について概要を述べたが、システム、環境モデル関係の研究はいずれも現在進行中であり、さらに時間をかけてつめたいと考えている。最後に関係各位の長期間にわたるご協力に対し深く感謝の意を表したい。(1977年10月12日受理)

参 考 文 献

- 1) 早野：生産研究, 27, 102 (1975)
- 2) 早野： " 27, 196 (1975)
- 3) 早野 " 28, 85 (1976)
- 4) 篠塚, 柄山, 早野：生産研究, 29, 71 (1977)
- 5) 齊藤, 早野：生産研究, 29, 75 (1977)
- 6) 李, 早野：生産研究, 29, 544 (1977)
- 7) 鈴木, 山田, 宮崎, 河添：生産研究, 27, 108 (1975)
- 8) 鈴木, 山田, 河添：生産研究, 28, 92 (1976)
- 9) 鈴木, 川島, 河添： " , 29, 79 (1977)
- 10) 鈴木, 佐藤, 鈴木, 河添：生産研究, 29, 85 (1977)
- 11) Suzuki, M., T. Tamada, T. Miyazaki, K. Kawazoe: IFAC, Environment Symposium, AZ-4, 1977 (Kyoto)
- 12) 鈴木, 川島, 河添：生産研究, 29, No11, (1977)
- 13) 鈴木, 宮崎：化学工学協会第41年会講演要旨集, 212 (1976)
- 14) 鈴木, 多田, 河添：生産研究, 28, 313 (1976)
- 15) 河添, 鈴木, 杉山： " , 27, 104 (1975)
- 16) 鈴木, 多田, 河添： " , 28, 30 (1976)
- 17) 河添, 鈴木, 杉山： " 29, 110 (1977)
- 18) 河添：化学工学, 39, 414 (1976)
- 19) Suzuki, M., K. Kawazoe: J. Chem. Eng. Japan, 8, 379 (1975)
- 20) Suzuki, M., T. Kawai, K. Kawazoe: " 9, 203 (1976)
- 21) 河添：化学工学, 40, 390 (1976)
- 22) 鈴木：生産研究, 29, 60 (1977)
- 23) Suzuki, M., D. M. Misic, O. Koyama, K. Kawazoe: Chem. Eng. Sci., 32, (1977)
- 24) 河添, 大沢：生産研究, 28, 109 (1976)
- 25) 河添, 大沢： " , 29, 25 (1977)
- 26) 鈴木：化学工学, 40, 408 (1976)
- 27) 高橋, 西村：生産研究, 28, 100 (1976)
- 28) 高橋, 三箇： " , 29, 92 (1977)
- 29) 増子, 浜田： " , 28, 104 (1976)
- 30) 増子, 虫明： " , 29, 96 (1977)
- 31) 齊藤：生産研究, 29, No11 (1977)
- 32) 鋤柄： " , 29, 87 (1977)
- 33) 河添： " ; 29, No11 (1977)
- 34) 増子： " , 29, No11 (1977)
- 35) 三井, 高井, 熊野路, 山辺：生産研究, 28, 96 (1976)
- 36) 鈴木, 多田, 河添：水処理技術, 17, No 4, 21 (1976)
- 37) " : 生産研究, 27, 37 (1975)
- 38) " : " , 27, 346 (1975)
- 39) 鈴木, 多田：生産研究, 29, 101 (1977)
- 40) 鈴木：PPM, 10, 16 (1976)
- 41) 鈴木, 多田, 河添：水処理技術, 18, No 6, 21 (1977)
- 42) Suzuki, M., Y. Tada, K. Kawazoe: II nd PACHEC (1977, Denver)
- 43) 河添：造水技術, 1, 17 (1975)
- 44) 河添, 園定：造水技術, 2, 17 (1976)
- 45) 鈴木：化学工学, 41, 290 (1977)

第二次臨時事業に関する生産研究特集号の発行リスト

第27巻 第3号	都市における災害・公害の防除に関する研究 小特集 その4	(50年)
第28巻 第3号	都市における災害・公害の防除に関する研究 特集	(51年)
第29巻 第3号	災害・公害からの都市機能防護とその最適化に関する研究 特集	(52年)