

# DOメータを利用した雨水中過酸化水素の簡易測定法

## A Simple Method with Dissolved-Oxygen-Meter for Hydrogen-Peroxide in Rain-Water

佐藤 信俊 中村 栄一 野村 保\*  
北村 洋子 鈴木 康民

Nobutoshi SATO, Ei-ichi NAKAMURA, Tamotsu NOMURA  
Yoko KITAMURA, Yasutami SUZUKI

キーワード：DOメータ，過酸化水素，雨水，カタラーゼ

Key Words : Dissolved-Oxygen-Meter, Hydrogen-Peroxide, Rain-Water, Catalase

雨水試料をDOピンに採り，DOメータで溶存酸素濃度を測定しながらカタラーゼを加え，過酸化水素 ( $H_2O_2$ ) を選択的に分解して生じる酸素を溶存酸素の増加量として求める簡易測定法を新たに開発した。過酸化水素の標準品 (3 ppm) の分解回収率は101%，繰り返し測定による変動係数は5.2%であった。

本法を用いて県内全市町村一斉調査で採取した降水中の過酸化水素濃度を測定したところ，0.19~0.96ppmの範囲で過酸化水素が検出され，pHとの有意な相関と地域的な濃度の差が認められた。

### 1 はじめに

大気中の二酸化イオウや窒素酸化物は，気相中や液相中あるいはSPMなどの固体微粒子表面で酸化されて硫酸や硝酸になることが知られている<sup>1)</sup>。この中で雲水または降水中での酸化反応 (液相系) ではOHラジカルから生じる過酸化水素が重要な役割を果たしている。

過酸化水素の測定については，p-ヒドロキシフェニル酢酸蛍光法<sup>2)</sup> やp-ヒドロキシフェニルプロピオン酸蛍光法<sup>3)</sup> がある。しかし，これらの方法は操作が煩雑であり，フィールドでの利用や迅速測定には難がある。

そこで今回，食品中の過酸化水素測定法<sup>4)</sup> を参考にし，携帯式のDOメータを用いた簡易測定法を検討したところ，良好な結果を得たので報告する。

また，県内一斉調査 (全市町村で実施) の試料の一部について測定を試みたので，その結果についても報告する。

### 2 実験方法

#### 2.1 試薬及び装置

- ・ 過酸化水素水溶液：原子吸光用約30.0% (関東化学KK製) を用時蒸留水で希釈した。
- ・ カタラーゼ溶液：牛肝臓製カタラーゼ5,000~13,000units/mg (和光純薬工業KK製) を蒸留水で希釈し約500units/lとする。
- ・ 溶存酸素計：酸素電極式DOメータ (東亜電波KK製)

\* 現 環境対策課

DO-25A, 温度補償付き)

#### 2.2 測定原理及び操作法

図1のように，試料をDOピンに約100ml採取し，DOメータの電極とともに酵素 (カタラーゼ) 注入用のテフロンチューブを嚙ませるようにセットする。テフロン製キャピラリーには酵素溶液を入れたプラスチック製の医療用市販注射筒 (5ml用) をセットする。

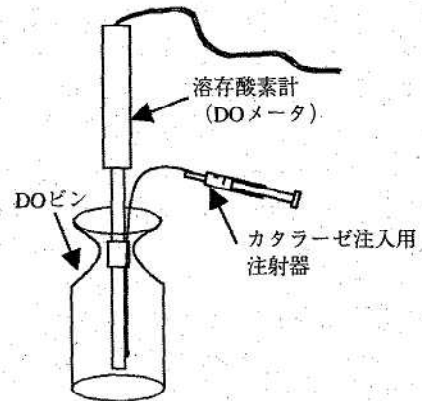


図1 過酸化水素簡易測定装置

スターで攪拌しながらDOメータの指示値が安定した後，酵素溶液を一定量 (0.5ml) 注入する。

注入してDOメータの表示値が安定したところで (約3分間後) 溶存酸素濃度を読み取り，酵素処理による増加分を過酸化水素濃度に換算する。

### 3 結果及び考察

#### 3.1 酵素溶液の注入量と反応時間

酵素の必要量を検討するため、6ppmの過酸化水素水100mlに対し、カタラーゼ溶液を0.1, 0.5, 1.0ml注入し、発生する溶存酸素の時間変化を測定した。図2に結果を示したが、1.0ml注入の場合、1分程度で反応が終了し、0.1mlでも約7分で終了した。

また、測定試料量がDOビンによって異なることから、カタラーゼ溶液の注入量は少ない方が望ましいこと等から、十分な余裕を見て、その後の実験では酵素溶液の注入量を0.5mlとし、反応時間は3分とした。

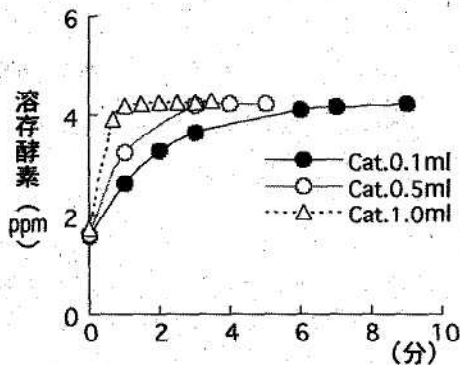


図2 カタラーゼ注入量と反応時間

なお、実験中の水温は、22.1~24.2℃であった。

#### 3.2 分解回収率及び繰り返し精度

DOメータの校正は、常法に従い大気中の酸素分圧によって行った。一方、分解回収率を求めるための過酸化水素の標準溶液は、市販の試薬をイオン交換水で3.0ppmに希釈し、試験溶液として用いた。また、実際の降水ではほとんどがpH=4~5であることから、硫酸を加えpH=4に調整して用いた。

本法による過酸化水素の分解回収率及び繰り返し測定の結果を表1に示したが、平均回収率は、101.3%、CV%は、5.15%と良好であった。

以上のことから、化学的に不安定な過酸化水素の標準を必要とする他の方法と比較し、本法で用いるはDOメータの校正が大気中の酸素によって行うことができる点で極めて有利であると言える。

なお分解回収率は過酸化水素

表1 繰り返し測定精度

	測定値(ppm)	回収率(%)
1	1.57	111.2
2	1.34	94.9
3	1.48	104.8
4	1.37	97.0
5	1.45	102.7
6	1.38	97.8
7	1.40	99.2
8	1.45	102.7
平均	1.43	101.3
σ	0.07	
CV%	5.15	

注) ・H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3 ppm (O<sub>2</sub>換算1.41ppm)  
 ・カタラーゼ溶液0.5ml注入  
 ・pH=4で測定

が分解して発生する酸素すべてが試験溶液中で溶存酸素になるものとして次式により計算した。

$$\text{分解回収率} = \frac{\text{溶存酸素濃度の増加分}}{\text{過酸化水素濃度} \times 16 / 34} \times 100$$

#### 3.3 反応速度と酵素活性

カタラーゼによる過酸化水素の分解反応速度は、酵素濃度が高いほど大きく、逆に基質である過酸化水素濃度が高いほど小さい。すなわち、試料中の酵素濃度と基質濃度の比が反応速度を決定することが予想される。

種々の酵素濃度及び基質濃度における初期の反応速度係数を求め、酵素溶液注入量と基質濃度の比(ml/ppm)に対してプロットすると、良い直線関係が見られ上述を支持する。(図3)

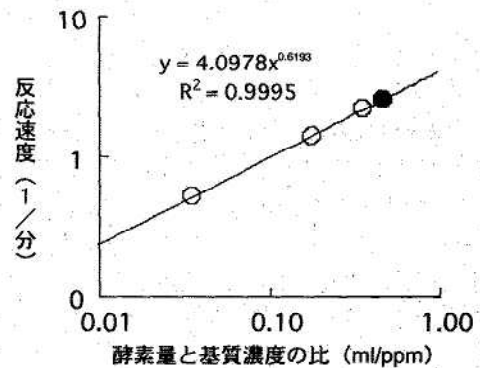


図3 反応速度に対する酵素量/基質濃度比の影響

●: 6℃以下で14日間保存後に酵素使用

また、水に懸濁したウシ肝臓カタラーゼ溶液は極めて安定であり、室温で12ヶ月は有効であるとされる<sup>6)</sup>。今回は、酵素溶液を冷蔵庫内6℃で14日間保存した後に同様の分解回収実験を行ったが、図3中(●)に示したように他の結果と同一直線状にプロットできた。

このことから、カタラーゼ溶液の保存は冷蔵庫内とし、保存期間の違いについては特に配慮する必要がないものと考えられる。

#### 3.4 酵素活性のpH依存性

一般に、酵素タンパクはpH、温度、塩濃度などのわずかな変化でその高次構造に変化が起り、活性が失われる場合が多い。この中で、今回の分析対象が雨水であることを考慮し、pH依存性について検討した。

実験に用いた試験溶液は、過酸化水素を約3ppm、pHが4段階(pH=3~6)となるように、それぞれ過酸化水素300ppm溶液及び硫酸溶液を適当に加えて蒸留水で希釈調整したのち、pHメータで確認した。

この試験溶液について3.1項の方法に従い、カタラーゼによる溶存酸素増加濃度を測定した。結果は図4に示したように、pH=3で最も低く、pH=5で最大となった。しかし、実際の酸性雨調査では、ほとんどの試料がpH=

4~6であり、本法による測定値への影響は小さいものと思われる。

従って、操作の簡便性を考慮し、今後の調査では緩衝液等によるpH調整は行わないこととした。

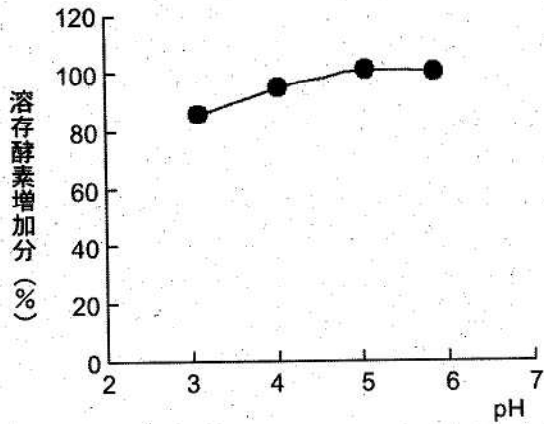


図4 pHの影響

### 3.5 窒素ガス通気によるBG溶存酸素の除去

本法ではカタラーゼ注入後のDO値から注入前のDO値(BG値)を引いて求めるている。従って、一般的にはこのBG値が低いほどDOメータの感度・精度は高い。また、雨水中の溶存酸素はほとんどが飽和状態に近いことから、カタラーゼ注入後の値が測定範囲を超えることも予想される。つまり測定範囲を広くするためには、BG値を低くする必要がある。

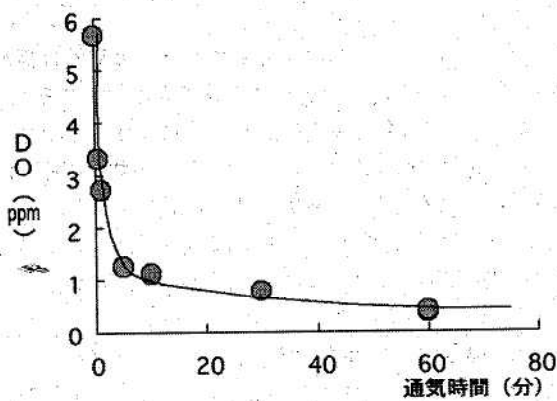


図5 窒素ガス通気時間によるDO測定値の関係

図5は、溶存酸素濃度が6 ppm程度の実際の雨水をDOピンに採り、窒素ガス通気時間と溶存酸素濃度についてプロットしたものである。

溶存酸素濃度はバブリング開始直後から急激に減少するが、5~10分程度で1 ppmとなり、その後は徐々に減少していくことが分かる。なお、窒素ガス通気にはガラスフィルター付バブラーを用いた。

また、窒素ガスの通気時間を変えたときの過酸化水素の保存性について検討した。図6に示すように、酵素の

注入前も注入後も窒素ガスの通気時間が5~10分で一定値に近づいており、図5と同様に比較的短時間で溶存酸素を除去できることがわかる。

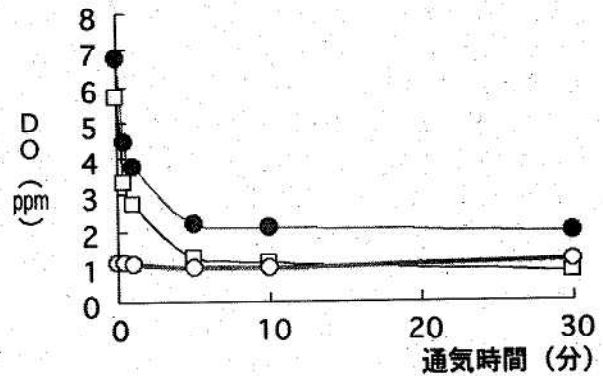


図6 酵素注入によるDO値の変化と窒素ガス通気時間の変化

—□— 注入前 —●— 注入後 —○— ΔO2

また、酵素注入前後の差 $\Delta O_2$ はあらかじめ添加した過酸化水素濃度に相当し、通気時間とは無関係に一定値を示している。

以上のことから、窒素ガス通気5~10分程度で溶存酸素のBGを十分に下げることが可能であり、その間の過酸化水素のロスはないことを示している。

## 4 雨水試料の測定結果

酸性雨県内一斉調査として2000年7月17~18日に採取した幾つかの試料について、本法による過酸化水素濃度の測定を行った。

### 4.1 降雨の状況

寒冷前線の通過に伴う降雨で、7月17日夜から降出し、夜半から翌朝にかけては、一時止むところもあったが、再び降出し夕刻まで降り続いた。図7に示すように県南西部で降水量が多く、最高は柴田町で43mmであった。

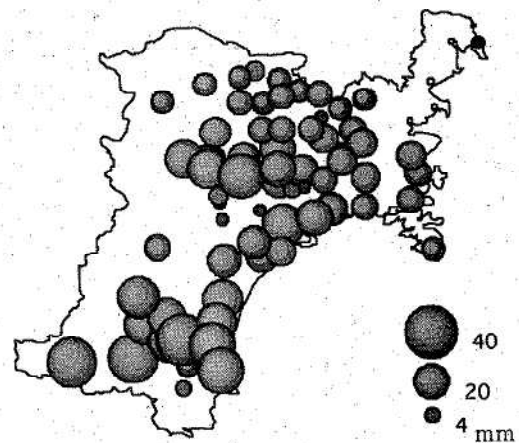


図7 全県一斉調査における降水量分布 (2000.7.17~18)

4.2 項目間の相関及び過酸化水素濃度の地域差

今回実施した県南部地域26箇所における降水中の過酸化水素測定結果を地域毎にまとめたが、表2に示すように石巻地区は県南内陸部及び仙塩地域に比べ低い傾向が見られた。

表2 降水中の過酸化水素測定結果

地域名	件数	最大	最小	平均
県南内陸部	8	0.87	0.23	0.51
県南海岸部	4	0.47	0.47	0.64
仙塩地域	5	0.43	0.43	0.69
石巻地域	9	0.19	0.19	0.41
合計	26	0.96	0.19	0.53

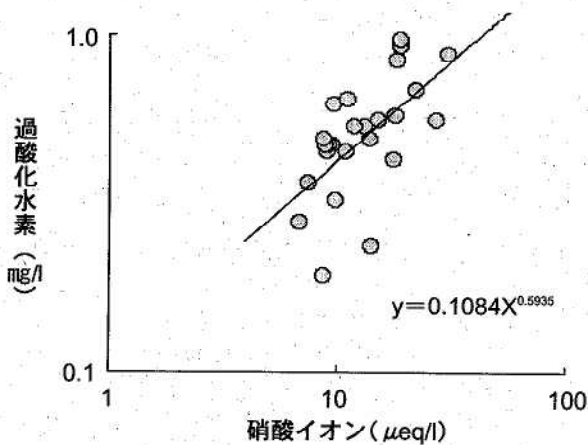


図8 測定項目間の相関

また、表3には各項目間の単相関係数を示したが、過酸化水素濃度とアンモニウムイオンや硫酸イオン、硝酸イオン濃度の間に有為な相関関係が見られた(図8)。

これまでの全県一斉調査では、硫酸、硝酸濃度は降水量と深く関係しており、過酸化水素濃度についても同様の結果が期待された。しかし、今回は、県北部における過酸化水素測定を実施しなかったこともあり、降水量との関係を評価することはできなかった。

5 まとめ

過酸化水素の測定に小型のDOメータを用いることでフィールドでの測定が可能となった。また、操作が容易であることから、今後の酸性雨現象の把握に貢献できるものと期待している。

全県一斉調査で採取した一部の試料について、過酸化水素濃度を測定し、アンモニウムイオン及び硝酸イオンとの間に相関が認められた。

参考文献

- 1) 「酸性雨」編集委員会, (社)ゴルファーの緑化促進協力会編:「新版酸性雨」, 60 (1996)  
L. W. Richards et. al: Atmospheric Environment, 17, 911-914 (1983)
- 2) Guilbault G. G.: Anal. Chem., 39, 271 (1967)
- 3) A. L. Lazrus et. al: Anal. Chem., 57, 917 (1985)  
太田正雄:横浜市公害研究所報, 13, 5 (1989)
- 4) 豊田正武:食品衛生研究, 32, 9 (1982)  
厚生省環境衛生局食品化学課編:「食品中の食品添加物分析法」, 24 (1982)
- 5) 講談社サイエンティフィック:「酵素分析法」:30, (1977)

表3 降水中成分間の相関係数

	pH	EC	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub>	Cl	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
pH	1.00										
EC	-0.85**	1.00									
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-0.65**	0.61**	1.00								
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0.75**	0.88**	0.52	1.00							
NO <sub>3</sub>	-0.71**	0.89**	0.65**	0.91**	1.00						
Cl	-0.15	0.18	0.00	0.04	0.08	1.00					
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0.58	0.71**	0.66**	0.85**	0.90**	0.10	1.00				
Ca <sup>2+</sup>	-0.57	0.74**	0.27	0.76**	0.66**	0.33	0.54	1.00			
Mg <sup>2+</sup>	-0.38	0.55	0.20	0.54	0.57	0.41	0.50	0.71**	1.00		
K <sup>+</sup>	-0.47	0.70**	0.34	0.84**	0.78**	0.09	0.70**	0.78**	0.61**	1.00	
Na <sup>+</sup>	-0.50	0.68**	0.39	0.78**	0.75**	0.02	0.64**	0.70**	0.58	0.90**	1.00
降水量	-0.04	-0.16	-0.02	0.02	-0.13	-0.27	0.02	-0.24	-0.28	-0.35	-0.27

n=26

\*\* : p<0.001



# 宮城県における酸性雨—全県一斉調査の結果から—

## Simultaneous Survey of Acid Rain throughout Miyagi Prefecture

北村 洋子 佐久間 隆 木戸 一博  
 小野 研一 中村 栄一 野村 保\*1  
 佐藤 信俊 鈴木 康民

Yoko KITAMURA, Takashi SAKUMA, Kazuhiro KIDO  
 Ken-ichi ONO, Ei-ichi NAKAMURA, Tamotsu NOMURA  
 Nobutoshi SATO, Yasutami SUZUKI

キーワード：酸性雨，一斉調査，ECp，rH

Key Words: Acid Rain, Throughout Survey, ECp, rH

本県では県内における酸性雨の実体を把握するために平成4年度から県内各市町村72地点で年2回の一斉調査を実施している。従来、全地点ではpHとECのみ、その内の10地点ではイオン成分の測定を行っていた。平成12年度は全地点においてイオン成分の測定を実施し、ECp、rH等の指標やバックトラジェクトリーチャートを参考に解析を試みた。その結果、7月と9月の降雨ではその性状に際違った違いが認められ、その成因の違いを推定することが出来た。

### 1 はじめに

本県では酸性雨の状況及び地域特性を明らかにする事を目的として、県内全市町村で同時に一降水を採取する全県一斉酸性雨調査を平成4年度から年2回づつ実施してきた。

これまで、pH、ECは全地点で、イオン成分については10地点でのみ測定していた。平成12年度は全地点でのイオン成分を測定し、これまでの報告<sup>1, 2, 3)</sup>をふまえ、主要成分の動向を考察した。

### 2 方 法

#### 2.1 調査地点及び調査箇所

調査地点：県内全域（71市町村，72地点）

調査箇所：市町村役場屋上等，大倉ダム駐車場脇，保健環境センター前庭

調査地点を図1に示す。

#### 2.2 調査期間

第1回：平成12年7月18日～7月19日

第2回：平成12年9月5日～9月6日

#### 2.3 採取容器

直径28.5cm，高さ40cmのポリエチレンバケツを使用

#### 2.3 調査項目

pH，電気導電率，貯水量，イオン成分（Na<sup>+</sup>，K<sup>+</sup>，Ca<sup>2+</sup>，Mg<sup>2+</sup>，NH<sub>4</sub><sup>+</sup>，Cl<sup>-</sup>，NO<sub>3</sub><sup>-</sup>，SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>）

なお，本調査の降水量はすべて採取試料から換算した

\*1 現 環境対策課

値である。

ただし，第1回目の調査では気仙沼地域の5地点について，試料不足のためイオン成分の分析は出来なかった。

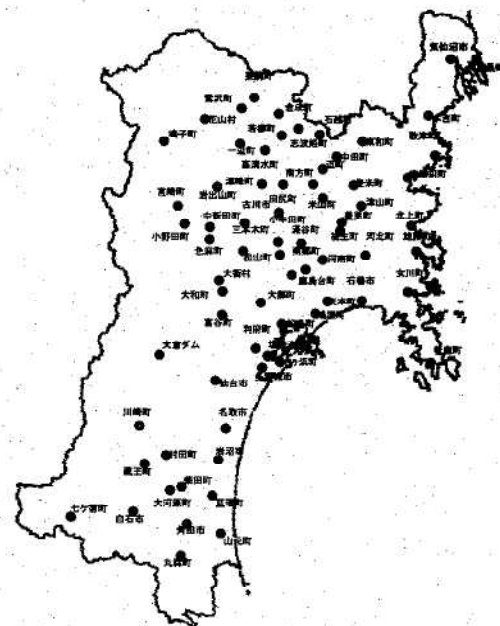


図1 測定地点

### 3 結果及び考察

#### 3.1 降雨状況

第1回の調査を実施した平成12年7月18日～19日の降

雨は津軽海峡から日本海にのびている梅雨前線上を低気圧が通過する事によりもたらされたもので、アメダスの記録によると県内の早いところで17日21時から降雨が観測されている。サンプリング時間は7月17日14:30~7月18日18:00であった。「ひまわり」の赤外画像と地上天気図を図2に示す。全県下に降雨が観測されたものの、降雨時間、強度、降水量等は地点により差があり、降水量は気仙沼地域で少なく、仙南地域で多い状況であった。範囲は0.3mm(志津川町)~42.7mm(柴田町)、平均値は13.7mmであった。

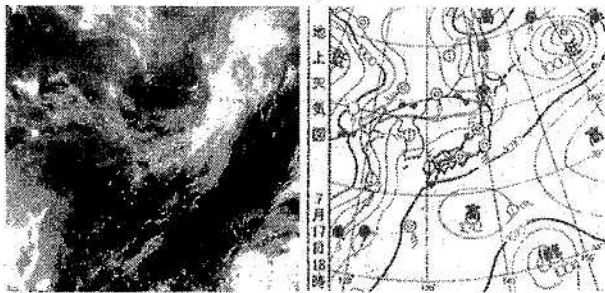


図2 天気図(第1回調査)

第2回の調査を実施した平成12年9月5日~6日にかけての降雨は前線が三陸沖から本州南岸にのび、関東の南海上にある発達中の低気圧の北上によりもたらされたもので、調査期間中県内ではほぼ同時に観測されている。「ひまわり」の赤外画像と地上天気図を図3に示す。サンプリングの時間は9月5日8:30~9月6日10:20であった。降水量の範囲は1.3mm(東和町)~22.1mm(丸森町)、平均値は11.3mmであり、県北地域で5mm以下と少なかった。

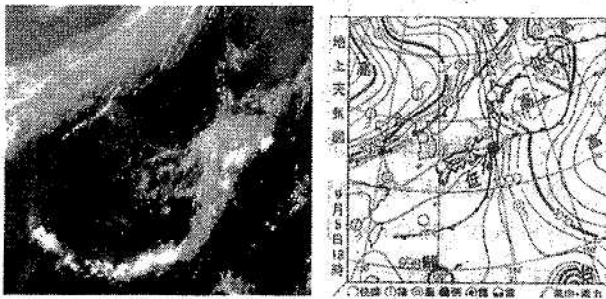


図3 天気図(第2回調査)

### 3.2 pH及びEC

pHの範囲は7月が、4.32(迫町)~5.82(鳴子町)、平均値(単純平均値)は4.79、9月は4.46(柴田町)~6.47(東和町)、平均値は5.17であった。

酸性雨(pH5.6以下の降雨)の出現率は7月の降雨で97.2%(69/71)、9月の降雨については88.9%(64/72)であった。いずれの降雨でもpH3台の雨は観測されなかった。

ECの範囲は7月が3.9 $\mu$ S/cm(小野田町)~123 $\mu$ S/cm

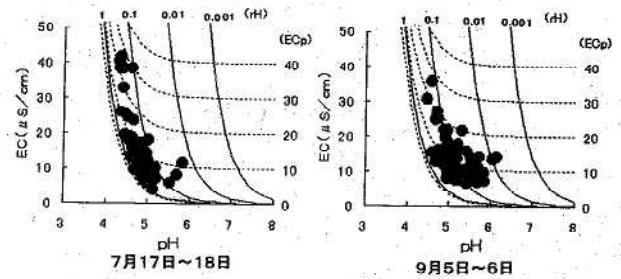
(石越町)、平均値(単純平均値)は16.2 $\mu$ S/cmであった。石越町の123 $\mu$ S/cmは特異的に高い値であった。気仙沼地域の4地点(気仙沼市、志津川町、本吉町、歌津町)では降水量が少なくECの測定は出来なかった。降水量が2mm前後と少ない地点(大和町、大郷町、富谷町、鹿島台町、南郷町)で、ECが30 $\mu$ S/cmを超える値を示した。

9月は6.6 $\mu$ S/cm(小野田町)~35.7 $\mu$ S/cm(大河原町)、平均値は13.2 $\mu$ S/cmであった。30 $\mu$ S/cmを超える値を示したのは、仙南地域の大河原町、柴田町の2地点であった。

### 3.3 評価指標による評価

pHとECの関係を図4に示す。ここで、 $EC_p$ は $H^+$ 以外のイオン成分が示す電気導電率で $EC_p = EC - \lambda_H [H^+]$ ( $\lambda_H$ は水素イオンの極限当量伝導度である)で表された汚染度合いの指標となるものである。またrH(水素イオン比率)は陽イオン中にしめる $H^+$ の割合を表し、中和の度合いの指標となるものである。これらの指標を用いることによりpHとECの項目のみの測定からでも、その降水の性質をある程度推定する事が可能である。

図4 pH-EC図



7月の降雨はrHが5地点(村田町、鳴子町、金成町、東和町、石越町)以外は1~0.1の間に分布しており比較的中和度が低い降水であった。また、rHと降水量との明確な関係は見いだされなかった。これに対し9月の降雨はrHが0.1未満に27地点が分布しており中和の高い降雨であった事が伺える。また $EC_p$ では7月の降雨の方が大きい値のところの分布が多く汚染度合いが高いものであった。

### 3.4 イオン成分について

各測定イオン成分の最大値、最小値及び平均値を表1に、平均値を図5に示す。7月と9月の降雨を比べた場合、 $ns\text{-}SO_4^{2-}$ 、 $K^+$ 、 $NH_4^+$ 、 $NO_3^-$ が7月が高く、 $Cl^-$ 、 $Na^+$ は9月が高い値であった。

$Na^+$ がすべて海塩由来であると仮定すると、 $Na^+$ が陽イオン総量にしめる割合は7月が0.02、9月は0.48で7月の降雨に比べ9月の降雨は海塩の影響をより受けていたものと考えられる。また、 $Cl^-/Na^+$ 、 $Mg^{2+}/Na^+$ を見ると、9月の降雨は海塩組成比係数上に分布していた。(図6)このことより7月の降雨は海塩の影響は少なかったが9月の降雨は海塩の影響を受けていたものと思われる。

### 3.5 主成分濃度と降水量の関係

表1 全県一斉酸性雨調査結果 (平成12年度)

		降水量 (mm)	pH	EC ( $\mu$ S/cm)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)	Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	Mg <sup>2+</sup> (mg/l)	K <sup>+</sup> (mg/l)	Na <sup>+</sup> (mg/l)
7月17日 ~18日	最大値	42.6	5.82	41.8	4.65	4.65	3.98	2.20	1.55	0.93	1.43	0.88	0.16
	最小値	0.3	4.32	3.9	0.23	0.23	0.43	0.03	0.16	0.03	ND	0.33	ND
	平均値	13.8	4.79	15.6	1.42	1.42	1.32	0.61	0.56	0.18	0.13	0.21	0.03
9月5日 ~6日	最大値	141.0	6.47	35.7	2.98	2.98	1.46	4.61	0.72	1.34	0.29	0.32	2.77
	最小値	1.3	4.46	6.6	0.65	0.65	0.25	0.34	ND	0.03	0.01	0.01	0.24
	平均値	13.1	5.17	13.2	1.31	1.31	0.50	1.43	0.32	0.18	0.10	0.08	0.84

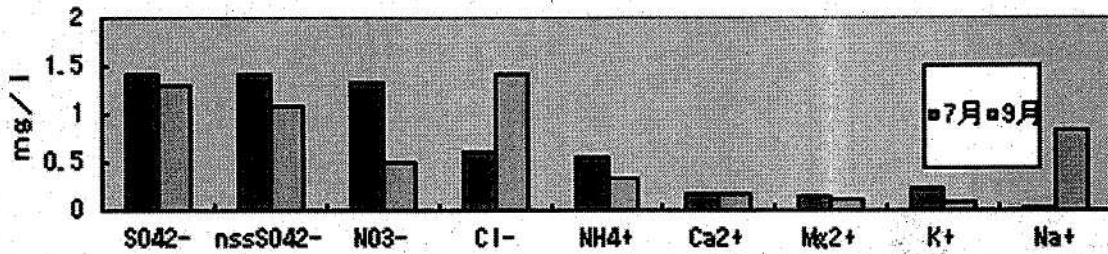


図5 イオン成分濃度結果

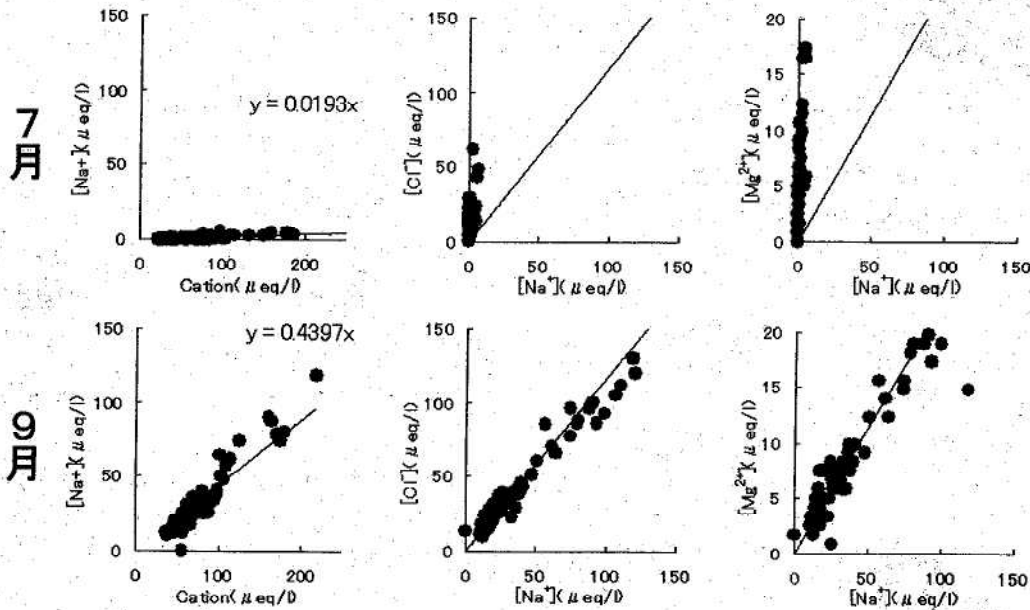
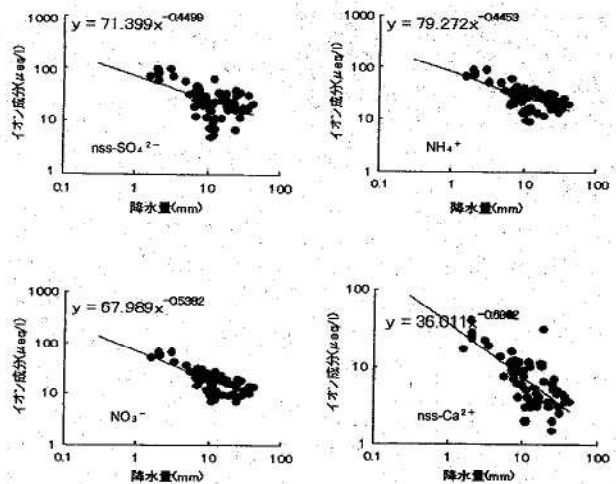


図6 海塩成分組成比

降水量と成分濃度との関係を見ると、pH成因とされているnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>及びnss-Ca<sup>2+</sup>のいずれの成分も降水量が多くなると濃度が低くなる傾向を示している。特に7月のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>及びnss-Ca<sup>2+</sup>で顕著であった。表2に7月の降雨での式Cm = D<sub>0</sub>R<sup>-a</sup> (Rを降水量、Cmを一降水平均濃度、D<sub>0</sub>をその初期濃度、aを減衰係数)より求めたD<sub>0</sub>、a及び相関係数Rを示す。図7には一例として7月の降雨のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>について示す。

表2 初期濃度及び減衰係数  
図7 主成分濃度と降雨量の関係

	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	nss-Ca <sup>2+</sup>
D <sub>0</sub>	71	68	79	36
a	0.450	0.538	0.445	0.969
R	-0.524	-0.761	-0.649	-0.690

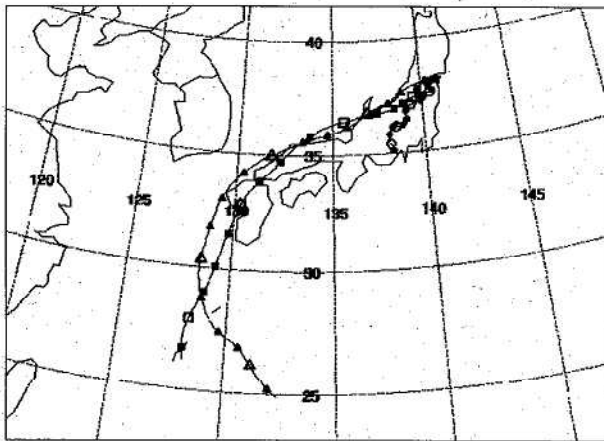


3.6 バックトラジェクトリーチャートより



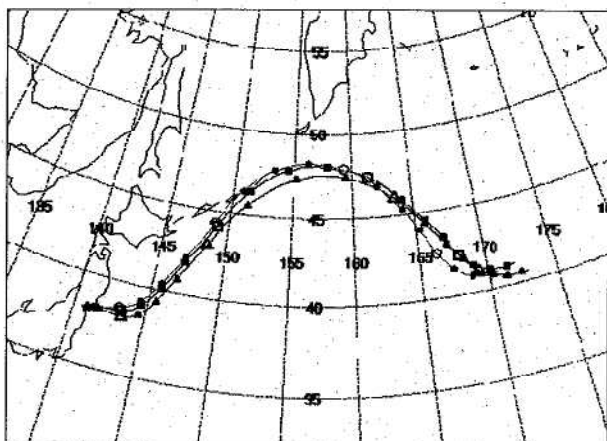
NOAA Air Resources Laboratoryが提供しているウェブサイト (<http://www.arl.noaa.gov/ready>) から得られた7月及び9月の降雨時のバックトラジェクトリーチャート(図8, 終点東経140.9, 北緯38.10, 20UTC17JUL00)によると7月は日本の本州上空を通過してきた気団による降雨であり, 降水中の主成分となる人為汚染由来成分は本州上空を通過している間に雨水中に取り込まれ, これが県内の汚染成分を取り込んで降下してきたものであろうと推定される。

図8 BTC (7月17日11:00)



一方, 9月の降雨は北太平洋上を通過してきたものであるということが分かり(図9, ♪, 08UTC05SEP00), 3.2.3の海塩組成比等から9月の降水は海塩成分を主成分とし, それに, 人為汚染由来の硫酸, 硝酸, アンモニウムイオン等が取り込まれて降下してきたものであったと思われる。

図9 BTC (9月4日23:00)



#### 4 ま と め

7月及び9月の降雨とも比較的汚染度が低い雨であった。

7月の降雨時には本州上空を北上してきた空気が流れ込んでおり, 硫酸, 硝酸, アンモニウムイオン等の人為汚染由来成分を主成分とした雨であった。

9月の降雨時には, 北太平洋上を移動してきた気塊が流れ込んでおり, 海水成分を主成分とする雨で, これに人為汚染成分が加わったため, 各測定地点におけるpHが比較的広範囲に分布したと思われる。

今後, 更に県内の各地点でのイオン成分の実体を把握し, 事例解析を重ねることにより県内で観測される降水中の汚染物質の由来等を推定することが, 可能になるものと思われる。

#### 5 謝 辞

調査にご協力をいただいた各市町村公害担当職員並びに大倉ダム管理事務所職員, 更に連絡調整, 分析等に関わりました, 保健所, 保健環境センター試験検査部並びに古川支所試験検査班の関係者に深謝いたします。

#### 参 考 文 献

- 1) 仁平 明他: 降水pHの評価に関する一考察, 宮城県保健環境センター年報, 16, 68~75 (1998)
- 2) 仁平 明他: 酸性雨の水平分布構造に関する考察, 宮城県保健環境センター年報, 17, 90~94 (1999)
- 3) 佐久間 隆他: 全県一斉酸性雨調査結果について, 宮城県保健環境センター年報, 18, 101~106 (2000)



# 宮城県における有害大気汚染物質調査

## Study on Volatile Organic Hazardous Air Pollutants in Miyagi Prefecture

木戸 一博, 佐久間 隆, 鈴木 滋  
小野 研一, 鈴木 康民

Kazuhiro KIDO, Takashi SAKUMA, Shigeru SUZUKI  
Ken-ichi ONO, Yasutami SUZUKI

キーワード：有害大気汚染物質，揮発性有機物質(VOCs)，ベンゼン，主成分分析

Key Words：Hazardous Air Pollutants, Volatile Organic Compounds(VOCs),  
Benzen, Principal Component Analysis

平成10年4月から平成12年3月までの2ヶ年間にわたり，一般環境，道路沿道，発生源における有害大気汚染物質の測定を実施した結果，環境基準が設定されている4物質のうちトリクロロエチレン，テトラクロロエチレン及びジクロロメタンは基準を達成していたが，ベンゼンについては平成10年度及び11年度にわたり道路沿道1地点で基準を超過した。ベンゼンの発生源については窒素酸化物等の大気汚染の指標を加えて検討したところ，主な発生源は自動車排気ガスであることが推定された。また各調査地点における主成分分析を行ったところ，第1主成分は自動車排気ガスや2次的に生成されるものを表す，第2主成分は事業場など発生源の種類に基づく因子であることが推察された。

### 1 はじめに

平成8年5月の大気汚染防止法の一部改正に伴い，有害大気汚染物質に該当する可能性のある物質234物質のうち，優先的に対策に取り組むべき物質(優先取組物質)として22物質が指定され，さらに平成9年4月にはトリクロロエチレン，テトラクロロエチレン，ベンゼンについて，平成13年4月にはジクロロメタンについての環境基準が定められた。宮城県では，優先取組物質22物質のうち，揮発性有機物質(以下VOCsと略する)9物質について平成9年10月より，アセトアルデヒド及びホルムアルデヒドについて平成10年7月より，ベンゾ(a)ピレンについては平成10年10月より実施しており，現在12物質について毎月1回モニタリングを実施している。今回は平成10年度及び11年度に実施したモニタリング結果について報告する。

### 2 方 法

#### 2.1 試料採取方法及び採取地点

試料は平成10年4月から平成12年3月まで県内4地点(一般環境2地点，道路沿道1地点，発生源周辺1地点)において毎月1回24時間採取した。採取地点の概要を表1及び図1に示した。

#### 2.2 調査方法

試料の採取及び測定方法は環境庁「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」<sup>1) 2)</sup>に従って実施した。以下概要

を示す。

#### 1) VOCs

大気試料を6Lキャニスター(Silico-Can™, RESTEX CORPORATION)を用いて約3ml/minの流速で24時間採取した。採取したキャニスターから大気試料導入装置(Tekmar製AUTOCAN)を用いて試料を導入し，HP社製HP6890+日本電子社製日本電子オートマスII 15型GC/MSを用いて分析を行った。

#### 2) アルデヒド類

大気試料を0.1l/minの流速で2,4-ジニトロヒドラジン含浸シリカゲルを充填した捕集管(DNPH捕集管)に24時間吸引して試料を捕集した。捕集した試料はアセトニトリルで溶離し，高速液体クロマトグラフ法で分析した。

#### 3) ベンゾ(a)ピレン

大気試料をハイボリュームエアサンプラーを用いて800ml/minの流速で24時間吸引し，石英ろ紙上に捕集した。捕集した石英ろ紙にジクロロメタンを加えて超音波抽出



図1 調査地点

表1 調査地点の概要

調査地点	分類	備考
大河原町	一般環境	仙南保健所屋上
名取市	道路沿道	自動車排気ガス測定局
塩釜市	発生源周辺	一般大気環境測定局
古川市	一般環境	一般大気環境測定局

後、アセトニトリルに転溶し、高速液体クロマトグラフ法により分析した。

### 3 結果と考察

#### 3.1 有害大気汚染物質の汚染状況

表2に平成10年度及び11年度のモニタリング結果を年間平均値で示した。さらに、表3に平成10年度及び11年度に実施した地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果<sup>3) 4)</sup>を示した。

表3 有害大気汚染物質調査結果

(単位:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

測定地点	分類	ベンゼン	トリクロロエチレン	テトラクロロエチレン	アクリロニトリル	塩化ビニルモノマー	クロロホルム
大河原町	一般環境	2.5	0.17	0.27	0.10	0.07	0.24
		1.8	0.43	0.19	0.05	0.05	0.21
古川市	一般環境	2.1	0.16	0.32	0.10	0.09	0.42
		1.9	0.17	0.19	0.07	0.04	0.69
名取市	道路沿道	3.9	0.51	0.55	0.10	0.10	0.29
		3.1	0.37	0.52	0.07	0.05	0.56
塩釜市	発生源周辺	0.87	0.09	0.43	0.10	0.10	0.33
		2.8	0.23	0.43	0.07	0.04	0.60
基準値	環境基準	3	200	200			
	WHO欧州事務局	1.7	23	250			
	E P A	1.3~4.5			0.1		0.4

測定地点	分類	1,2-ジクロロエタン	ジクロロメタン	1,3-ブタジエン	アセトアルデヒド	ホルムアルデヒド	ベンゾ(a)ピレン
大河原町	一般環境	0.22	1.1	0.30	1.7	2.7	0.00047
		0.18	1.2	0.34	2.0	2.4	0.00042
古川市	一般環境	0.22	0.93	0.32	1.2	1.6	0.00041
		0.17	0.84	0.27	1.9	2.1	0.00021
名取市	道路沿道	0.30	1.1	0.59	2.9	4.0	0.00073
		0.21	1.1	0.82	2.4	5.5	0.0006
塩釜市	発生源周辺	0.26	1.1	0.44	1.3	1.5	0.00048
		0.19	1.4	0.37	2.3	2.9	0.00027
基準値	環境基準		150				
	WHO欧州事務局						
	E P A	0.4	20	0.04	5	0.8	0.00011

上段:平成10年度  
下段:平成11年度

表3 平成10年度、11年度地方公共団体における有害大気汚染物質モニタリング調査結果

(単位:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

		ベンゼン	トリクロロエチレン	テトラクロロエチレン	アクリロニトリル	塩化ビニルモノマー	クロロホルム
一般環境	平成10年度	3.0	1.5	1.0	0.18	0.11	0.47
	平成11年度	2.1	1.5	0.2	0.20	0.11	0.32
道路沿道	平成10年度	4.4	1.3	1.0	0.19	0.10	0.34
	平成11年度	3.3	1.1	0.79	0.17	0.07	0.30
発生源局	平成10年度	3.2	3.2	0.96	0.34	0.63	0.54
	平成11年度	2.5	3.2	0.72	0.26	0.42	0.45
		1,2-ジクロロエタン	ジクロロメタン	1,3-ブタジエン	アセトアルデヒド	ホルムアルデヒド	ベンゾ(a)ピレン
一般環境	平成10年度	0.19	3.5	0.28	2.9	3.3	0.00076
	平成11年度	0.15	2.6	0.23	2.6	2.9	0.00040
道路沿道	平成10年度	0.18	3.2	0.56	3.6	4.7	0.00079
	平成11年度	0.13	2.9	0.52	2.8	3.6	0.00054
発生源局	平成10年度	0.39	3.6	0.37	3.1	3.6	0.00083
	平成11年度	0.22	3.4	0.34	2.9	3.1	0.00054

#### (1) ベンゼン

ベンゼンについては環境基準として  $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  が設定さ

れている。2ヶ年間の調査結果では、道路沿道である名取が平成10年度及び11年度の2ヶ年ともに基準を超過したが、他の3地点は下回っていた。また、ベンゼン濃度は全国平均値と比較していずれの地点も同レベルかそれ以下であった。

#### (2) トリクロロエチレン, テトラクロロエチレン, ジクロロメタン

環境基準としてトリクロロエチレン, テトラクロロエチレンについては  $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$  が, ジクロロメタンについては  $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$  が設定されている。トリクロロエチレン, テトラクロロエチレン及びジクロロメタンはいずれの調査地点でも環境基準を大きく下回った。また, 全国平均値と比較しても低い値であった。

#### (3) 塩化ビニルモノマー

上記4物質以外には環境基準が設定されていないので, 他の物質はアメリカ環境保護局(EPA)が設定したユニットリスクに基づく  $10^{-6}$  リスクレベル換算値, 及びWHO欧州地域事務局(1996改訂ガイドライン)が設定したユニットリスクに基づく  $10^{-6}$  リスクレベル換算値を基準として評価した。塩化ビニルモノマーは平成10年度はEPAの定める  $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  と同じ値であったが, 平成11年度はいずれの地点も下回った。また, 塩化ビニルモノマーは平成10年度及び11年度ともに全国平均値より低い値であり, 測定地点間による差も見られなかった。

#### (4) アクリロニトリル

いずれの地点も全国平均値より低い値であり, 測定地点間による差も見られなかった。

#### (5) クロロホルム

名取, 塩釜及び古川の3地点で, 平成11年度の値が, EPA基準を超過した。また, この3地点の値は全国平均値よりも高い値であった。

#### (6) 1,2-ジクロロエタン

いずれの地点も平成10年度及び11年度ともにEPAの基準を下回っていたが, 塩釜を除く3地点は全国平均値より高い値であった。

#### (7) 1,3-ブタジエン

いずれの地点も平成10年度及び11年度ともにEPAの基準を超過しており, 全国平均値より高い値であった。特に道路沿道の名取が高い傾向が見られた。

#### (8) アセトアルデヒド

いずれの地点も平成10年度及び11年度ともにEPAの基準を下回った。また, 全国平均値より低い値であった。

#### (9) ホルムアルデヒド

いずれの地点も平成10年度及び11年度ともにEPAの基準を超過した。特に道路沿道の名取が高い傾向が見られ, 平成11年度は全国平均値より高い値であった。

#### (10) ベンゾ(a)ピレン

いずれの地点も平成10年度及び11年度ともにEPAの基準を超過した。道路沿道の名取は全国平均値とほぼ同じ値であるが, 他の3地点は全国平均より低い値であった。

表4 測定項目間の相関行列

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
1 ベンゼン	1																			
2 トリクロロエチレン	0.483	1																		
3 テトラクロロエチレン	0.462	0.417	1																	
4 アクリロニトリル	0.001	0.088	0.130	1																
5 塩化ビニルモノマー	0.142	0.199	0.316	0.431	1															
6 クロロホルム	0.049	0.006	0.062	0.022	-0.033	1														
7 1,2-ジクロロメタン	0.322	0.266	0.477	0.352	0.239	0.032	1													
8 ジクロロメタン	0.542	0.355	0.495	-0.301	0.040	0.143	0.195	1												
9 1,3-ブタジエン	0.628	0.299	0.291	-0.070	0.195	0.204	0.424	0.327	1											
10 アセトアルデヒド	0.265	0.052	-0.024	0.118	-0.010	-0.061	0.230	0.023	0.094	1										
11 ホルムアルデヒド	0.399	0.443	0.243	0.074	0.024	0.297	0.258	0.201	0.472	0.481	1									
12 ベンゾ(a)ピレン	0.566	0.261	0.145	-0.040	0.367	-0.070	0.439	0.140	0.640	0.045	0.178	1								
13 NOx	0.531	0.324	0.215	-0.041	0.115	-0.172	0.330	0.092	0.606	0.241	0.490	0.634	1							
14 NO	0.493	0.324	0.191	-0.028	0.108	-0.142	0.319	0.067	0.606	0.230	0.487	0.636	0.993	1						
15 NO2	0.707	0.286	0.280	-0.084	0.130	-0.261	0.234	0.173	0.634	0.255	0.418	0.562	0.905	0.649	1					
16 SPM	0.641	0.352	0.225	0.197	0.211	-0.139	0.425	0.220	0.153	0.583	0.483	0.313	0.401	0.374	0.456	1				
17 トルエン	0.394	0.408	0.284	0.287	-0.025	-0.021	0.101	0.185	0.229	0.296	0.574	-0.027	0.230	0.230	0.203	0.462	1			
18 m,p-キシレン	0.036	0.040	-0.101	0.283	-0.010	0.175	0.077	0.009	-0.115	0.018	0.079	-0.125	-0.128	-0.113	-0.168	0.003	0.210	1		
19 o-キシレン	0.012	-0.036	-0.119	0.269	-0.003	0.129	0.062	0.007	-0.121	0.058	0.113	-0.113	-0.125	-0.112	-0.160	-0.012	0.174	0.254	1	

3.2 測定項目の多変量解析結果

各測定地点の有害大気汚染物質による、汚染の特徴を把握するため主成分分析を行った。解析はモニタリング項目の他に、自動車等の影響を把握するために大気汚染指標及びトルエン、キシレンを加え、合計19項目で解析を行った。なお、大河原については近くに大気汚染観測局が無いため、解析からはずし、名取、塩釜、古川の3つの測定所を対象として解析を行った。

各測定項目の相関行列を表4に、主成分の固有値、寄与率及び累積寄与率を表5に示した。第1第2主成分までの累積寄与率は約46%で第5主成分までの累積寄与率は75%であった。

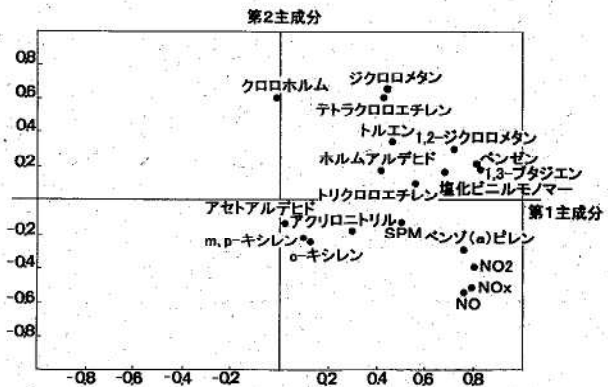


図2 因子負荷量散布図

表5 主成分の固有値、寄与率及び累積寄与率

	第1主成分	第2主成分	第3主成分	第4主成分	第5主成分
固有値	6.151	2.529	0.2176	2.008	1.461
寄与率	0.323	0.133	0.115	0.106	0.077
累積寄与率	0.323	0.456	0.571	0.677	0.754

主成分と変量の相関を表6に、散布図を図2に示した。

表6 主成分と変量との相関

	第1主成分	第2主成分
ベンゼン	0.811	0.221
トリクロロエチレン	0.554	0.100
テトラクロロエチレン	0.427	0.619
アクリロニトリル	0.297	-0.171
塩化ビニルモノマー	0.678	0.172
クロロホルム	-0.014	0.607
1,2-ジクロロメタン	0.714	0.305
ジクロロメタン	0.436	0.673
1,3-ブタジエン	0.821	0.192
アセトアルデヒド	0.015	-0.130
ホルムアルデヒド	0.410	0.174
ベンゾ(a)ピレン	0.758	-0.293
NOx	0.789	-0.512
NO	0.760	-0.527
NO2	0.803	-0.393
SPM	0.498	-0.125
トルエン	0.462	0.348
m,p-キシレン	0.094	-0.214
o-キシレン	0.122	-0.248
固有値	6.151	2.529
寄与率	0.323	0.133
累積寄与率	0.323	0.456

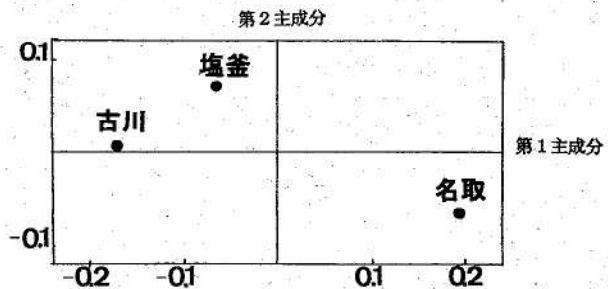


図3 因子得点散布図

第1主成分に対してはベンゼン、1,3-ブタジエン、ベンゾ(a)ピレン、NOxなどの自動車排気ガスに関係すると思われる成分が高い正の相関を示し、逆にクロロホルムやアセトアルデヒドなどは低い値となっている。第2主成分に対してはクロロホルムやテトラクロロエチレン、ジクロロメタンなどが高い正の相関を示し、逆にNOx、NO、NO2などは負の相関を示した。

これらのことから、第1主成分は自動車あるいは事業場などから直接排出されるもの、あるいは二次的に生成されるものかを表す因子と推察された。第2主成分については固定発生源や自動車排気ガスなどの移動発生源から排出されるもの等発生源の種類に基づく因子と推察された。各測定地点の因子得点散布図(図3)から、各調査地点の特徴を考察すると、名取の発生源は自動車等か



ら直接排出されるものの寄与率が高く、塩釜は自動車等よりも事業場等の発生源の寄与率が高く、古川は自動車等と事業場等の寄与率がほぼ等しい傾向にあることが推察され、各々の測定地点の特徴を反映しているものと思われた。

#### 4 ま と め

平成10年度及び11年度に宮城県で実施した有害大気汚染物質モニタリングをまとめたところ、以下のことが明らかとなった。

- (1) ベンゼンは全国と同様に道路沿道の名取で平成10年度及び11年度ともに環境基準を超過したが、他の一般環境及び発生源周辺においては環境基準を下回った。
- (2) ベンゼン以外のトリクロロエチレンやテトラクロロエチレン及びジクロロメタンについては全地点で平成10年度及び11年度ともに環境基準を大きく下回った。
- (3) 有害大気汚染物質及び大気汚染指標等を用いた主成分分析の結果、第1主成分は車や事業場から直接排出されるものか、あるいは2次的に生成されるものかを表す因子と推察された。また、第2主成分は事業場の発生源の種類に基づく因子と推察された。

#### 参 考 文 献

- 1) 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（1997）
- 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（1998）
- 3) 環境庁大気保全課：平成10年度地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果（1999）
- 4) 環境庁大気保全課：平成11年度地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果（2000）

# 道路に面する地域における環境騒音測定方法に関する検討 — 測定時期について —

## Examination on the Measurement Method of the Environmental Noise in Roadside — On the Measurement Time —

菊地 英男 高橋 誠幸 鈴木 康民

Hideo KIKUCHI, Seiko TAKAHASHI, Yasutami SUZUKI

キーワード：環境騒音，沿道騒音，等価騒音レベル，測定時期

Key Words : Environmental Noise, Roadside Noise, LAeq, Measurement Time

平成10年9月に改定された「騒音に係る環境基準」において等価騒音レベル (LAeq) が採用され、平成12年4月に環境庁から示された技術的な助言である「騒音に係る環境基準の評価マニュアル」により測定・評価することとなっている。現在我々は、当該マニュアルに定める測定方法の詳細について検討を行っており、今回は過去に測定した自動車交通騒音の通年測定結果を用いて、測定時期の妥当性の検討を行った。その結果、LAeqの年平均値に対して影響を与えない程度のレベルとして許容差を±1.0dB(A)程度とすれば、9月～11月の火曜日～金曜日の平日に騒音測定を行う必要があることが判明した。

### 1 目 的

平成10年9月に「騒音に係る環境基準」が改定され、評価手法が従来の中央値(L50)から等価騒音レベル(LAeq)に変更になり翌年4月から施行されている。

また、平成12年4月には環境庁から技術的な助言として「騒音に係る環境基準の評価マニュアル」(以下マニュアルと言う。)が示され、このマニュアルに基づき環境騒音の測定・評価を行うこととなっている。

しかし、当該マニュアルは測定の詳細について不明確な部分があるため、測定方法に関して現在検討を行っており、今回は測定時期の妥当性について検討を行ったので報告する。

### 2 検 討 方 法

過去に、県内の幹線道路沿道において自動車交通騒音の通年測定を行ったデータを用いて検討した。騒音計はA特性、Fastを用い、騒音レベルは2.5秒間隔で1時間当たり1,000個のデータをサンプリングし、集計処理され1

時間のデータとしてLAeq, 1hが算出されている。

マニュアルにおいては、環境騒音の測定は「年間の平均的な騒音レベルを代表する時期として、天候が安定している秋季に実施することが望ましい」としている。しかし、騒音レベルは日々変動しており、曜日や月によるバラツキも異なると思われるため、各月や曜日毎にLAeqのパワー平均を求め、年間平均LAeqと比較することにより、その差がどの程度になるか検討した。

### 3 対象道路の概要

対象道路は、本県を南北に貫いている国道4号と仙台市から福島県の海岸部を通過する国道6号及び内陸部を東西に横断している国道346号の3路線を対象とした。道路の概要は表1のとおりで、平成6年度の道路交通センサスによる交通量は12時間当たり12,148台～22,219台、大型車混入率は13.3%～26.8%、車線数は2車線及び4車線、規制速度は40～60km/hであった。

表1 対象道路の概要

道路名	測定場所	測定期間	道路状況		交通量等 (12時間)		車道からの距離 (m)
			車線数	規制速度 (km/h)	交通量(台)	大型混入率(%)	
国道 6 号	亘理町	平成5年度	2	50	13,602	25.5	4.4
国道 346 号	中田町	平成6年度	2	40	12,148	13.3	3.8
国道 4 号	柴田町	平成7年度	4	60	22,219	26.8	7.6

#### 4 結果と考察

##### 4.1 対象道路の騒音レベルの経日変化

初めに、毎時間測定した $L_{Aeq}$ について、1年間の傾向を見るために求めた1日毎の $L_{Aeq, 24h}$ は図1のとおりである。この図から、日曜、休日は騒音レベルが低下し、

特に8月の盆と1月の正月の時期は路線に関係なく騒音レベルが低下することが判る。

なお、国道6号よりも交通量の多い国道4号の騒音レベルが低いのは、車道からマイクロホンまでの距離によるレベルの減衰効果によるものと思われる。

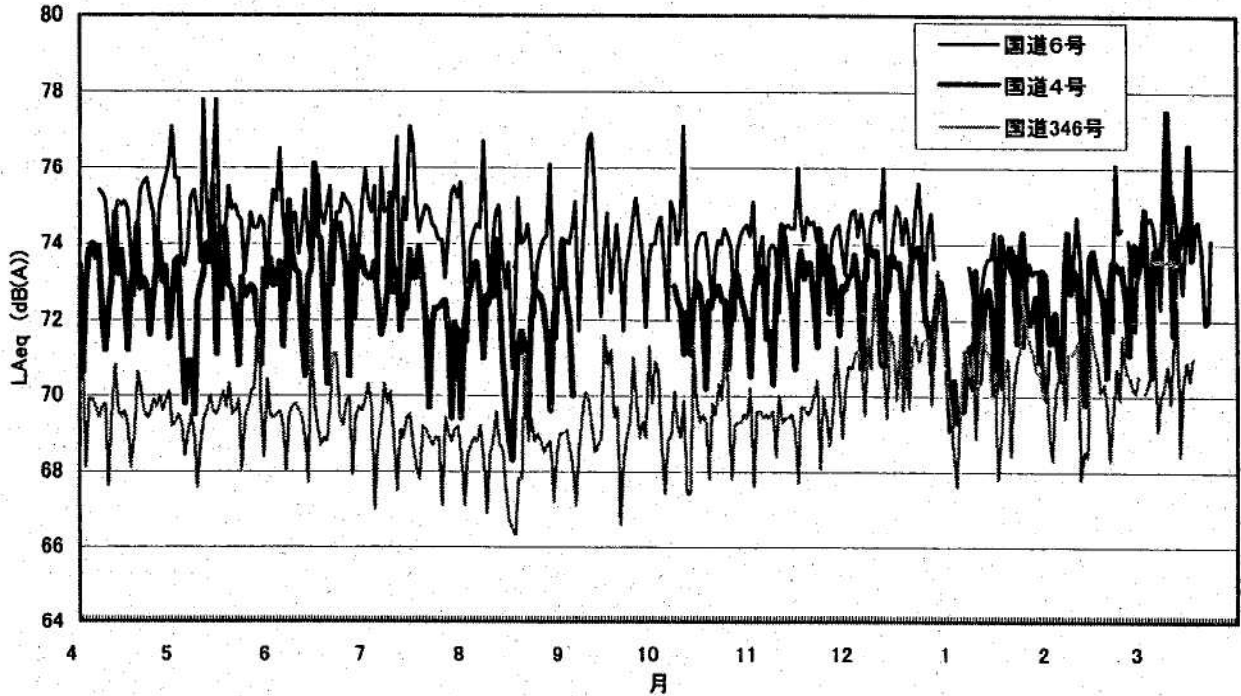


図1 沿道騒音レベルの経日変化 ( $L_{Aeq, 24h}$ )

##### 4.2 平日と休日の騒音レベルの変動

路線ごとに1年間の休日(土曜日及び日曜祭日を言う)と平日の騒音レベルを時間毎にパワー平均した結果は図2のとおりである。3路線とも休日よりも平日の騒音レベルが高く、騒音レベルが最大となる時間は、平日では早朝5時~8時、休日では路線によって大きく異なり国道6号が10時、国道346号が15時、国道4号が8時となっており、休日の活動時間が遅いことが判る。反対に騒音レベルが最低になる時間は平日の0時~1時、休日の23

時~3時といずれも夜間であった。

また、路線別に求めた時間毎の標準偏差は図3のとおりである。路線に関係なく平日、休日とも昼間より夜間にバラツキが大きく、標準偏差が大きくなるのは平日の深夜1時~2時にかけて2 dB(A)程度、又休日では早朝5時の3 dB(A)程度であった。標準偏差が大きくなる原因としては、沿道騒音を支配する自動車の走行が、特に夜間は間欠的に発生するため騒音レベルの変動が大きくなるためと思われる。

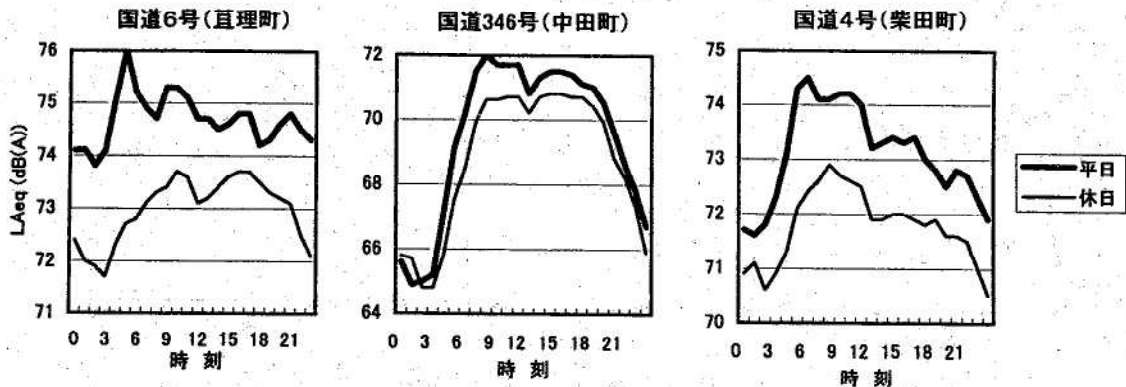


図2 休日と平日の $L_{Aeq}$ の経時変化



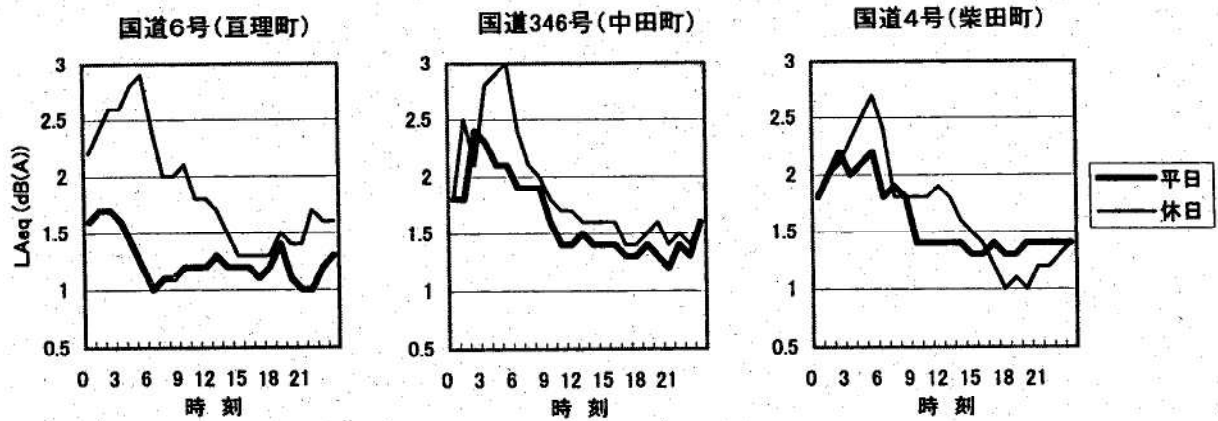


図3 平日と休日の標準偏差の経時変化

### 4.3 月毎の騒音レベルの変動

各月の平日における時間毎のLAeqをパワー平均し、年間の平日における時間毎のLAeqのパワー平均と比較した結果は表2のとおりである。年平均よりレベル差が最も大きくなるのは国道6号では1月に-2.3dB(A)、国道346号で12月に2.2dB(A)、国道4号で3月に-2.5dB(A)と

冬季にレベル差が大きくなっているが、全体的に見ると夏季と冬季にレベル差が大きくなる傾向がある。これらの結果から、LAeqの年平均値に対する騒音レベルの許容差を±1.5dB(A)とすれば8月を除く4月～11月、又許容差を±1.0dB(A)とすれば9月～11月に騒音測定を行えば良いことが判明した。

表2 平日におけるLAeq年平均値に対する各月の最大レベル差

対象道路	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
国道6号	●	○	●	○	●	●	●	●	●	×	○	●
国道346号	●	○	○	○	△	●	●	●	×	△	○	×
国道4号	○	●	○	○	○	欠	●	●	●	×	●	×

注) ●±1.0dB(A) ○±1.5dB(A) △±2.0dB(A) ×±2.5dB(A)以上

### 4.4 曜日毎の騒音レベルの変動

これまでの結果から、ここでは年間における平日のLAeqパワー平均値に対する騒音レベルの許容差が±1.0dB(A)以内である9月～11月について曜日毎に集計し、平日のLAeqパワー平均値と比較した結果は図4のとおりである。月曜日を除き各曜日ともバラツキが小さく±

1.0dB(A)の範囲内にある。

しかし、月曜日については深夜0時～2時にかけてLAeqが2.1～2.7dB(A)低下しているが、朝6時頃からは他の曜日と同じバラツキになっている。深夜にLAeqが低下する原因は、平日に比べ日曜日は早めに生活活動が低下し、自動車の走行台数が減少するためと思われる。

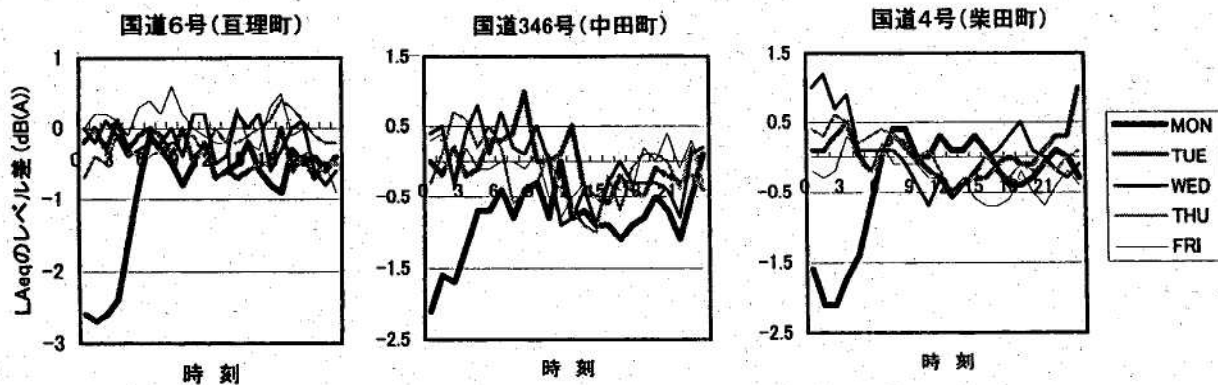


図4 曜日毎の年間平均値からのレベル差

## 5 ま と め

県内の代表的な幹線道路を対象として、過去に測定したデータを用いて検討した結果、休日は平日に比べて生活活動の低下に伴い騒音レベルが低下する。

また、等価騒音レベル (LAeq) の年平均値に対して影響を与えない程度の許容差を $\pm 1.0\text{dB(A)}$ 程度とすれば9月～11月の火曜日～金曜日の平日に測定を行う必要がある。ただし、月曜日については朝6時以降のデータを使用すれば他の曜日と同様に扱うことが出来ることが判明した。

# 道路に面する地域における環境騒音測定方法に関する検討（第2報） — 騒音測定時間と交通量観測時間について —

## Examination on the Measurement Method of the Environmental Noise in Roadside (2nd Report) — On the Measuring Time of LAeq and Observation Time of Traffic Density —

菊地 英男 高橋 誠幸 鈴木 康民

Hideo KIKUCHI, Seiko TAKAHASHI, Yasutami SUZUKI

キーワード：環境騒音，沿道騒音，除外音，LAeq測定時間，交通量観測時間

Key Words：Environmental Noise, Roadside Noise, Exclusion Noise, Measuring  
Time of LAeq, Observation Time of Traffic Density

平成10年9月に改定された「騒音に係る環境基準」において等価騒音レベル（LAeq）が採用され、平成12年4月に環境庁から示された技術的な助言である「騒音に係る環境基準の評価マニュアル」により測定・評価することとなっている。現在我々は、当該マニュアルに定める測定方法の詳細について検討を行っており、今回は、除外音の影響、観測時間に対する実測時間の時間代表性及び1時間交通量に換算するための観測時間について検討を行った。その結果、LAeq, 1hに対して1dB(A)以上のレベル変動を引き起こす要因は突発的に発生する騒音が主であり、道路端において85dB(A)以上の音であった。また、観測時間である1時間のLAeqとの差を1dB(A)以内にするための実測時間は20分以上必要である。なお、LAeq, 1hに影響を与えない程度の誤差で1時間交通量に換算する場合の観測時間は最低20分間必要であることが判明した。

### 1 目 的

平成10年9月に「騒音に係る環境基準」が改定され、評価手法が従来の中央値（L50）から等価騒音レベル（LAeq）に変更になり、翌年4月から施行されている。

また、平成12年4月には環境庁から技術的な助言として「騒音に係る環境基準の評価マニュアル」（以下マニュアルと言う。）が示され、これに基づき環境騒音の測定・評価を行うこととなっている。

このマニュアルを運用するにあたり、これまで測定時期等について検討を行ってきたが、今回は観測時間である1時間を代表させるために必要な実測時間及び1時間交通量を換算するために必要な観測時間について検討を行ったので報告する。

### 2 調査方法

県内の主要な道路沿道57地点（測定：H9.11～H12.12）において、積分型騒音計（リオンNL-06）を用い、Fast特性により200ms間隔で1時間連続測定し、10分間隔のLAeq及びLxを求めた。

また、併せて車線別・車種別（大型、小型）に10分間隔で1時間連続の交通量を観測すると共に、車線別に10台ずつの車両についてスピードガンにより走行速度を計

測した。

### 3 調査結果

#### 3.1 測定データの概要

高速道路沿道4地点、国道4号等の国直轄国道22地点、一般国道17地点、県道等14地点の計57地点についての測定結果は表1に示すとおりである。1時間連続測定したLAeqは概ね高速道路沿道が高く、国道、県道等と生活に密着した道路ほど低くなっている。

また、交通量については、県道等に非常に交通量の多い路線（1路線）が入っているため見掛け上交通量が多くなっているが、この地点を除くと高速道路以外ではLAeqの場合と同様に直轄国道、一般県道、県道等になるに従い大型車、小型車とも交通量が概ね少なくなる傾向があり、走行速度については、高速道路を除くとあまり大きな差は見られなかった。

なお、自動車交通騒音以外の音である除外音は、高速道路では発生していなかったが、県道等、一般県道、直轄国道の順に多くなっていた。

#### 3.2 騒音レベルに対する除外音の影響に関する検討

マニュアルでは、自動車交通騒音以外の音である除外音の種類として以下の5種類を提示している。



表1 測定データの概要

道路区分	測定地点数	LAeq, 1h (dB(A))	交通量 (台/時)			走行速度 (km/h)	除外音発生回数
			大型車	小型車	計		
高速道路	4	70.0~77.9	176~457	649~1,451	825~1,908	98~112	0
直轄国道	22	68.3~80.7	86~811	59~2,325	277~3,136	39~67	82
一般国道	17	65.7~75.4	33~221	194~1,441	227~1,587	47~64	93
県道等	14	63.6~73.3	23~467	180~1,724	209~2,191	50~67	120
合計	57	63.6~80.7	23~811	59~2,325	209~3,136	39~112	295

- ① 他の方法により評価する騒音 (航空機騒音, 鉄道騒音等)
- ② 建設作業に係る騒音
- ③ 平常でない自然音 (LAeqの測定値に影響を与える鳥の鳴き声, 虫の声, 木の葉擦れの音等)
- ④ 通常は発生しない音 (改造車の爆音, 消防車・救急車等のサイレンの音)
- ⑤ 測定による付加的な音 (測定をすることにより発生する音)

しかし, 今回の調査において上記の種類では分類し難い音 (犬の鳴き声等) が存在したため, ここでは「⑥その他の音」を追加して集計した。その結果, ⑤の測定による付加的な音は観測されなかったが, 他の種類の除外音は表2に示すとおり全体では295回観測された。最も

多かったのは航空機・鉄道騒音の他の方法により評価する騒音の87回 (29.5%), 次いで自然音73回 (24.7%), 犬の鳴き声, 車のドア等のその他の音61回 (20.7%) の順となっていた。これらの音が実測時間10分間のLAeq (LAeq, 10min) に影響を与える程度を見ると, 342実測時間 (57地点×6実測時間 (1時間当たり10分間隔で6回測定)) 中で除外音を含むのは125実測時間 (36.5%) であったが, LAeq, 10minに1dB以上影響を与えたのは11実測時間 (3.2%) であった。この内, レベルを低下させたのは2実測時間であり, 作業音とヘリコプター騒音等が影響していた。反対にレベルを増加させたのは9実測時間であり, その原因は救急車のサイレンや宣伝カーのスピーカー音, 時報のチャイム, 改造車の爆音, 航空機騒音でそのピークレベルは85dB(A)以上であった。

表2 除外音の種類毎の発生回数等

項目	他で評価	建設作業	自然音	突発音	その他	合計
データ数 (%)	87 (29.5)	23 (7.9)	73 (24.7)	51 (17.3)	61 (20.7)	295(100)
ピークレベル平均値 (dB(A))	68.2	61.9	54.7	79.5	59.8	64.6
ピークレベル最大値 (dB(A))	91.1	84.2	78.6	97.8	89.7	97.8
ピークレベル最小値 (dB(A))	46.5	49.0	43.7	51.8	46.5	43.7

### 3.3 観測時間を代表する騒音レベルに対する実測時間に関する検討

測定した57地点から, 除外音の影響によりLAeq, 10minに1dB(A)以上影響があった9地点を除く48地点のデータを用いて, 観測時間である1時間を代表するために必要な実測時間について検討した。1時間連続測定値 (LAeq, 1h) を基準として10分から50分まで10分単位で測定時間を延長した場合のLAeqとLAeq, 1hとのレベル差を求め, 0.5dB間隔で求めた度数分布及び平均値と標準偏差から求めた理論分布を図1に示す。ここでは実測時間が長くなればなるほどバラツキが小さくなりLAeq, 1hに近づいてくる。この理論分布は平均値を中心にきれいな正規分布を呈しており,  $\chi^2$ 検定により危険率5%で正規性が確認された。

また, 今回検討に使用したデータ数が少ないため, こ

の理論分布を基にして, LAeq, 1hと各測定時間から得られたLAeqとのレベル差の絶対値を許容差とし, その許容差内に含まれる累積度数を達成率とみなして, 許容差と達成率の関係を図2に示す。この図から, LAeq, 1hに対して影響を与えないレベル差である $\pm 1.0$ dBを許容差として, 測定時間毎の達成率を見ると10分では約80%, 20分では約95%, 30分以上であればほぼ100%の達成率が得られることが判る。

### 3.4 1時間交通量を推定するための観測時間に関する検討

マニュアル及びASJモデル1998により沿道におけるLAeqを予測するパラメータの1つである車種別交通量については, 1時間交通量を使用することになっている。しかし, これまで1時間交通量に換算するための観測時間等に関してほとんど検討されていなかった。そこで1

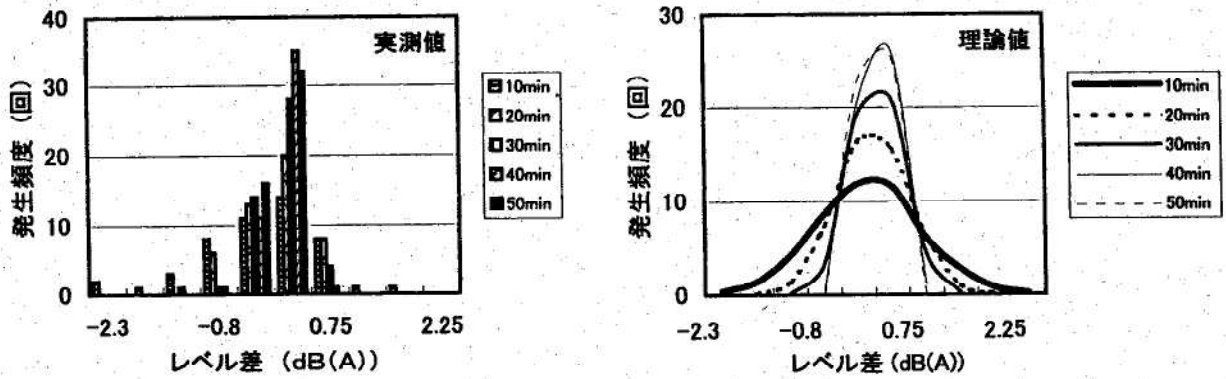


図1 LAeq, 1hに対する各実測時間から求めたLAeqとのレベル差の頻度分布

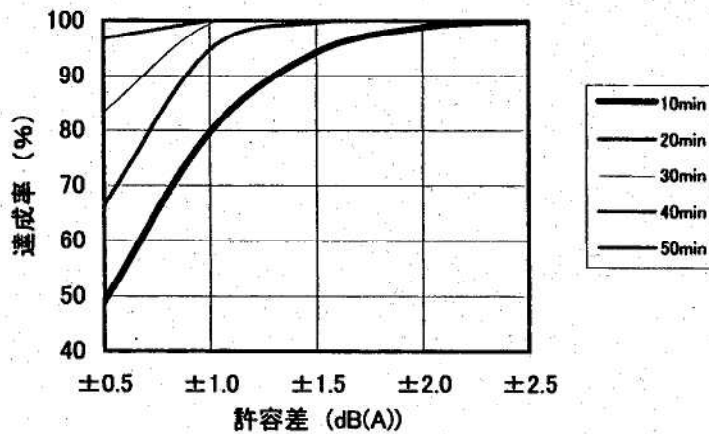


図2 LAeq, 1hに対する各測定時間の許容差と達成率の関係

時間連続した騒音レベルの測定と同時に10分間隔で連続1時間観測した交通量を車種別に10分から50分まで10分単位で観測時間を延長した場合の観測値から1時間交通量を換算したデータと、1時間連続で観測したデータとの比から求めた平均値と標準偏差により求めた理論分布を図3に示す。この図から、大型車よりも小型車のバラツキが小さく、大型・小型とも観測時間が長くなるほど当然ながらバラツキが小さくなる傾向がある。

次に、騒音レベルの変化が1 dB以内とするための交通量の変化を求める。音のエネルギーが2倍及び1/2倍になれば音圧レベルが3 dB変化することから、騒音レベルの変化が1 dB以内であるためには、交通量の変化率を約20%以内にする必要がある。

ここで、1時間交通量について、大型車と小型車の1時間連続した観測値に対する観測時間毎の1時間換算値の比の絶対値を許容率とする。その許容率内に含まれる

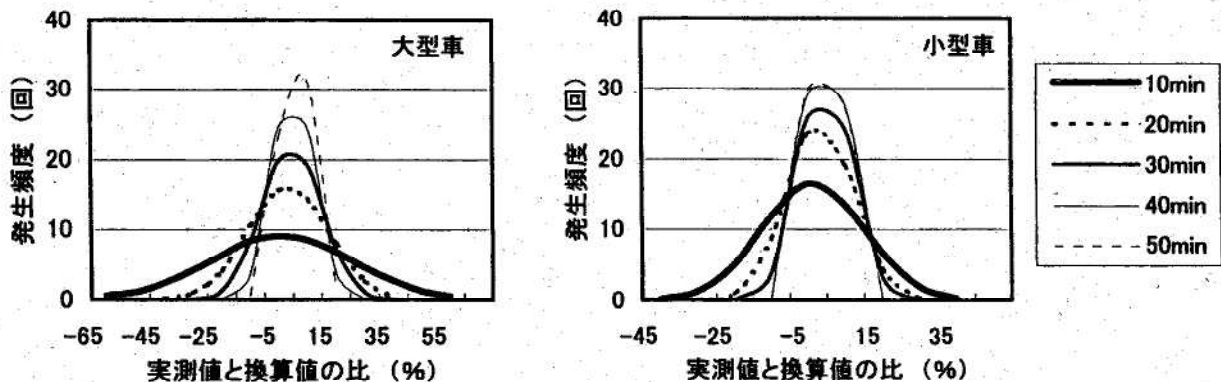


図3 実測値と換算値の比の頻度分布

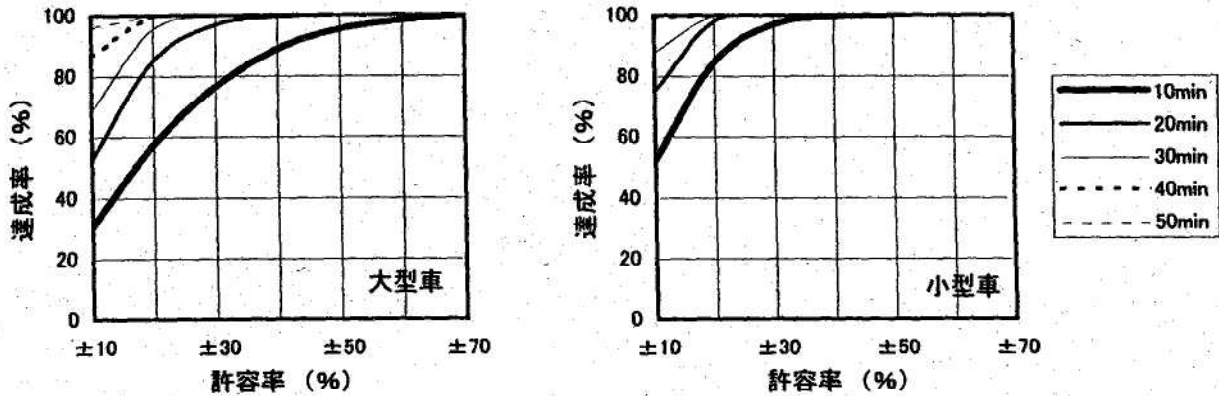


図4 1時間交通量に対する測定時間毎の許容率と達成率の関係

累積度数を達成率と見なし、許容率と達成率の関係を図4に示す。この図から、1時間交通量の観測値に対する換算値の許容率を20%として、観測時間毎の達成率を求めると、小型車については10分間測定で85%、20分間で98%であるが、大型車では観測時間を10分間とすると58%、20分間で85%の達成率が得られることが判明した。これは、1時間交通量に換算する場合 $L_{Aeq}$ を1 dB以内に抑えるためには、20分間観測する必要があることを意味している。

#### 4 まとめ

今回の検討結果から以下のことが明らかになった。

- ① 実測時間である10分間の $L_{Aeq}$ に対して1 dB(A)以上上げる要因は、通常発生しない音である救急車等のサイレンや宣伝カーのスピーカー、改造車による爆音等突発的に発生する音及び航空機騒音等他の方法によ

り評価する騒音であり、それらは道路端において85dB(A)以上の騒音であった。

- ② 観測時間である1時間の $L_{Aeq}$ を代表させるための実測時間として、マニュアルでは最低10分間測定することとしているが、 $L_{Aeq, 1h}$ との差を1 dB(A)以内にするための測定時間は20分以上測定する必要がある。
- ③ ASJモデル1998等を利用して $L_{Aeq}$ を予測する場合のパラメータの1つである車種別交通量は1時間値を使用することになっており、 $L_{Aeq, 1h}$ に1 dB以上影響を与えないで1時間交通量に換算する場合の観測時間は最低20分間必要である。

最後に、環境基準に定める観測時間は原則として24時間であることから、今後24時間連続測定した場合の自動車交通騒音以外の除外音について、適切な処理方法を検討する予定である。



# 臭気指数規制による悪臭の評価

## Evaluation of Offensive Odor using Odor Regulation by Odor Index

新垣 康秀 宮城 英徳 菊地 英男  
鈴木 康民 梶原 光弘\*

Yasuhide ARAGAKI, Hidenori MIYAGI, Hideo KIKUCHI  
Yasutami SUZUKI, Mitsuhiro KAJIWARA

キーワード：臭気指数，嗅覚測定法，物質濃度規制

Key Words : Odor Regulation by Odor Index, Odor Measurement Method by Olfaction,  
Odor Regulation by Offensive Odor Substances

悪臭防止法の規制地域が設定されている9市2町に立地する事業場を対象に、平成7年9月13日付け環大企第286号別表1に基づき、物質濃度規制または臭気指数規制で対応可能な施設数等を集計したところ、9割以上の事業場は臭気指数規制で対応可能であった。

また、同別表1から物質濃度規制で対応可能であると言われている13事業場を選定して測定したところ、敷地境界、気体排出口とも臭気強度2.5に相当する値を超過した割合は、嗅覚測定が特定悪臭物質濃度測定に比べて大幅に上回っていた。これらのことから、特定悪臭22物質のみで評価する物質濃度規制より、複合臭として捉える臭気指数規制が悪臭苦情に対し、より実態に即した方法であると考えられる。

### 1 はじめに

平成7年4月に悪臭防止法が一部改正され、これまでの物質濃度規制の他に嗅覚を用いた規制方式も導入することができるようになった。

これを踏まえ本県では、臭気指数規制導入のための基礎調査として、平成7年9月13日付け環大企第286号別表1<sup>1)</sup>に基づき、物質濃度規制または臭気指数規制で対応可能な施設数等を把握する事業場分布調査を行った。さらに、同別表1から物質濃度規制で対応可能な施設を選定し、採取臭気ガスについて、嗅覚測定と特定悪臭物質濃度測定を比較検討する悪臭測定調査を実施した。

### 2 方 法

#### 2.1 調査期間

平成10年4月～平成12年9月

#### 2.2 調査方法

##### 2.2.1 事業場分布調査

悪臭防止法の規制地域が設定されている9市2町（仙台市除く）に立地する全事業場を対象に、上記別表1に基づき、物質濃度規制で十分規制効果が見込まれるものまたは物質濃度規制では十分な規制効果が見込まれないもの（すなわち臭気指数規制で対応可能なもの）に区分けして集計した。

\* 現 環境省

#### 2.2.2 悪臭測定調査

##### 1) 調査対象事業場

本県において代表的な悪臭発生源である魚腸骨処理場等9事業場の中から5事業場、物質濃度規制で十分規制効果が見込まれる業種・施設の中で悪臭苦情が過去に発生した事業場、または悪臭苦情が発生しやすいと考えられる事業場の中から13事業場を抽出し、併せて18事業場を選定した。その内訳は表1のとおりである。

表1 調査対象事業場

業 種	項 目	事業場数	測定件数	備 考
飼料・肥料製造工場		5	7	魚腸骨処理場4
				フェザー処理場1
食 料 品 製 造 工 場		2	6	畜産食料品製造工場1
				コーヒー製造工場1
化 学 工 場		4	23	クラフトパルプ製造工場2
				石油化学工場1
				化学肥料製造工場1
その他の製造工場		3	4	木工工場1
				鉄骨製造工場1
				プリント基板製造工場1
サービス業・その他		4	6	下水処理場1
				自動車修理工場1
				水産加工排水処理施設2
合 計		18	46	

2) 調査地点

原則として、事業場の敷地境界（風下で臭気が一番強い地点）及び気体排出口で環境庁告示法に準拠して臭気ガスを採取した。

3) 測定項目及び測定方法

特定悪臭物質は地方公共団体研究機関の所報等の測定結果データを参考として、業種別に検出される頻度の高い物質を特定悪臭物質の測定の方法（昭和47年5月30日、環境庁告示第9号）に準拠して測定した。なお、魚腸骨処理場及びフェザー処理場については、上記別表1から物質濃度規制で十分規制効果が見込まれないことから測定しなかった。

一方、嗅覚測定は敷地境界では臭気指数、気体排出口では、排出口の高さに応じて臭気指数（15m未満）または臭気排出強度（15m以上）を臭気指数及び臭気排出強度の算定方法（平成7年9月13日、環境庁告示第63号）により算出した。

3 結果及び考察

3.1 事業場分布調査結果

表2に市町別の集計結果を示す。

9市2町で約3万9千の施設があり、そのうち物質濃度規制で対応可能な施設の割合は9市2町の平均で8%であり、残りの92%は全て臭気指数規制で対応可能であった。また、各市町間によって割合の差は余りなかった。

3.2 悪臭測定調査結果

表3に測定調査結果を示す。

臭気強度2.5に相当する値を超過していた特定悪臭物質（参考資料1）の割合は、敷地境界では、サービス業・その他が20%（5件中1件）、化学工場が10%（10件中1件）であり、その他の業種は超過していなかった。

一方、臭気強度2.5に相当する値を超過していた臭気指数（参考資料2）の割合は、サービス業・その他が100%（5件中5件）、化学工場が50%（10件中5件）、食料品製造工場が25%（4件中1件）であり、その他の業種は超過していなかった。

気体排出口では、特定悪臭物質に係る規制基準流量を全て満足していたが、臭気指数は飼料・肥料製造工場が75%（4件中3件）、食料品製造工場が50%（2件中1

表3 測定調査結果

業種	調査地点	測定項目	特定悪臭物質	嗅覚測定	
				臭気指数	臭気排出強度
飼料・肥料製造工場	敷地境界				
	気体排出口			3/4 (75)	0/3 (0)
食料品製造工場	敷地境界	0/3 (0)		1/4 (25)	
	気体排出口	0/1 (0)		1/2 (50)	
化学工場	敷地境界	1/10 (10)		5/10 (50)	
	気体排出口	0/5 (0)			4/5 (80)
その他の製造工場	敷地境界	0/3 (0)		0/3 (0)	
	気体排出口	0/1 (0)		0/1 (0)	
サービス業・その他	敷地境界	1/5 (20)		5/5 (100)	
	気体排出口	0/1 (0)		0/1 (0)	

1) 分子/分母は測定件数に対して、臭気強度2.5に相当する値を超過した件数である。また、( )は超過割合を示す。

件)であり、その他の業種は超過していなかった。また、臭気排出強度は飼料・肥料製造工場及び化学工場で測定したが、化学工場のみ80%（5件中4件）超過していた。以上のように敷地境界、気体排出口とも超過割合は、嗅覚測定が特定悪臭物質を大幅に上回っていた。

4 まとめ

(1) 平成7年9月13日付け環大企第286号通知の別表1に基づいて、物質濃度規制または臭気指数規制で対応可能な施設数等を集計したところ、物質濃度規制で対応可能な施設数の割合は1割弱であり、その他の事業場は全て臭気指数規制で対応可能であった。

表2 施設数等集計結果

区分	A市	B市	C市	D市	E市	F市	G市	H市	I市	J町	K町	合計
物質濃度規制	603	276	407	422	301	284	284	188	167	126	57	3,079
可能施設数(%)	(7)	(6)	(8)	(8)	(11)	(9)	(13)	(6)	(8)	(8)	(7)	(8)
臭気指数規制	8,600	4,358	4,587	4,810	2,432	2,836	1,623	2,685	1,892	1,381	763	35,967
可能施設数(%)	(93)	(94)	(92)	(92)	(89)	(91)	(87)	(94)	(92)	(92)	(93)	(92)
合計	9,203	4,634	4,994	5,232	2,733	3,120	1,871	2,873	2,059	1,507	820	39,046

(2) 同別表1から物質濃度規制で対応可能であると言われている業種でも、測定したところ、敷地境界、気体排出口とも臭気強度2.5に相当する値を超過した割合は、嗅覚測定が特定悪臭物質濃度測定に比べて大幅に上回っていた。

以上のことから、特定悪臭22物質で評価する物質濃度規制より、複合臭として捉えて評価する臭気指数規制が悪臭苦情に対し、より実態に即した方法であると考えられる。

参考文献

- 1) 平成7年9月13日付け環大企第286号別表1(平成12年11月廃止)

(参考資料2)

業種別悪臭の臭気強度と臭気指数の関係

業種	各臭気強度に対応する臭気指数			
		2.5	3.0	3.5
飼料・肥料製造業	魚腸骨処理場*	13	15	18
食料品製造工場	水産食料品製造工場	13	15	18
	コーヒー製造工場	15	18	21
	その他	12	14	17
化学工場	化学肥料製造工場	11	14	17
	石油化学工場	14	16	18
	クラフトパルプ製造工場	14	16	17
その他の製造工場	その他	14	17	20
サービス業・その他	下水処理場	11	13	16
	その他	13	15	18

\*フェザー処理場は該当する臭気指数がないので、魚腸骨処理場の値を用いた。

(出典 平成7年9月13日、環大企第286号 別表2から抜粋)

(参考資料1)

臭気強度と物質濃度の関係 (単位: ppm)

物質名	臭気強度	1	2	2.5	3	3.5	4	5
アンモニア	0.1	0.6	1	2	3	1×10	4×10	
メチルメルカプタン	0.0001	0.0007	0.002	0.004	0.01	0.03	0.2	
硫化水素	0.0005	0.006	0.02	0.06	0.2	0.7	8	
硫化メチル	0.0001	0.002	0.01	0.05	0.2	0.8	2	
二硫化メチル	0.0003	0.003	0.009	0.03	0.1	0.3	3	
トリメチルアミン	0.0001	0.001	0.005	0.02	0.07	0.2	3	
アセトアルデヒド	0.002	0.01	0.05	0.1	0.5	1	1×10	
スチレン	0.03	0.2	0.4	0.8	2	4	2×10	
プロピオン酸	0.002	0.01	0.03	0.07	0.2	0.4	2	
ノルマル酪酸	0.00007	0.0004	0.001	0.002	0.006	0.02	0.09	
ノルマル吉草酸	0.0001	0.0005	0.0009	0.002	0.004	0.008	0.04	
イソ吉草酸	0.00005	0.0004	0.001	0.004	0.01	0.03	0.3	
トルエン	0.9	5	1×10	3×10	6×10	1×10 <sup>2</sup>	7×10 <sup>2</sup>	
キシレン	0.1	0.5	1	2	5	1×10	5×10	
酢酸エチル	0.3	1	3	7	2×10	4×10	2×10 <sup>2</sup>	
メチルイソブチルケトン	0.2	0.7	1	3	6	1×10	5×10	
イソブタノール	0.01	0.2	0.9	4	2×10	7×10	1×10 <sup>2</sup>	
プロピオンアルデヒド	0.002	0.02	0.05	0.1	0.5	1	1×10	
ノルマルブチルアルデヒド	0.0003	0.003	0.009	0.03	0.08	0.3	2	
イソブチルアルデヒド	0.0009	0.008	0.02	0.07	0.2	0.6	5	
ノルマルパレルアルデヒド	0.0007	0.004	0.009	0.02	0.05	0.1	0.6	
イソパレルアルデヒド	0.0002	0.001	0.003	0.006	0.01	0.03	0.2	

(出典 環境庁大気保全局: 悪臭物質測定マニュアル, 217 (1994))